

บทที่ 2

ทฤษฎี

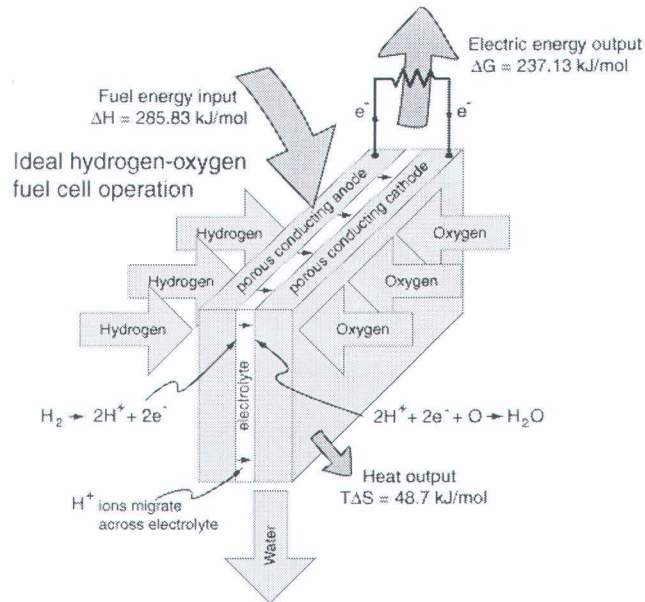
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) [1]

เซลล์เชื้อเพลิง คือเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งลักษณะการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่มีข้อดีกว่าแบตเตอรี่ตรงที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงในรูปของเหลวหรือก๊าซเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ และไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากผลที่ได้จากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงคือ น้ำ และความร้อน

เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุน คือ แอโนดและแคโทด สัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลว โดยการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเริ่มจากขั้วแอโนดได้รับเชื้อเพลิง ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ซึ่งโมเลกุลก๊าซไฮโดรเจนแตกตัวให้อิเล็กตรอน (e^-) กับ โปรตอน (H^+) ดังสมการที่ 1 โดยโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปยังขั้วแคโทดได้ เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์มีคุณสมบัติเป็นตัวนำโปรตอน อิเล็กตรอนอิสระจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกเพื่อไปยังขั้วแคโทด เมื่อขั้วแคโทดได้รับก๊าซออกซิเจนรวมตัวกับอิเล็กตรอนและโปรตอนแล้วจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ที่ขั้วแคโทดดังสมการที่ 2 ซึ่งผลจากปฏิกิริยาจะได้โมเลกุลของน้ำรวมทั้งเกิดความร้อนดังสมการที่ 3



การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถอธิบายได้โดยใช้ทฤษฎีอุณหพลศาสตร์ ที่เรียกว่า Thermodynamics Potentials โดยอาศัยความสัมพันธ์ของปริมาณต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์สามารถอธิบายการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ดังรูปที่ 2.1



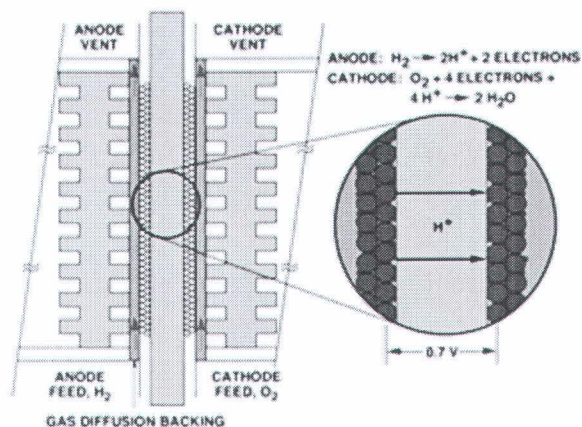
รูปที่ 2.1 แสดงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในเชิงอุณหพลศาสตร์ [45]

ปฏิกิริยาเคมีระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนเป็นปฏิกิริยาที่ปล่อยพลังงานออกมา ดังสมการที่ 4



2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน มีองค์ประกอบหลักที่สำคัญ คือหน่วยแผ่นเยื่อและขั้วไฟฟ้า (Membrane Electrode Assembly: MEA) ดังแสดงดังรูปที่ 2.2 MEA จะทำหน้าที่สร้างกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างเชื้อเพลิงก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และก๊าซออกซิเจน (O_2)



รูปที่ 2.2 แสดงภาพตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ [45]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประกอบด้วยแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ (Membrane) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ เพื่อเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนไอออนไฮโดรเจนหรือโปรตอน โดยที่แผ่นเยื่อดังกล่าวจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุน และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลตตินัมกระจายอย่างสม่ำเสมอ น้ำที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไฟฟ้าเคมีจะถูกดึงออกจากเซลล์พร้อมกับก๊าซที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาทางขั้วแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น (cooling system) การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องอาศัยความชื้นเป็นตัวกลางในการพาไฮโดรเจนไอออนให้เคลื่อนที่ผ่านแผ่นเยื่อจากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทด เนื่องจากแผ่นเยื่อมีคุณสมบัติในการนำไอออนได้ดีเมื่อมีความชื้น ดังนั้นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องเป็นก๊าซที่มีความชื้น (Humidified gases)

2.2.1 แผ่นเยื่อ(Membrane) [1]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ซึ่งอยู่ในสถานะของแข็งเป็นอิเล็กโทรไลต์ และเนื่องจากอิเล็กโทรไลต์นี้ค่อนข้างบางจึงถูกเรียกว่าเป็นแผ่นเยื่อ ซึ่งแผ่นเยื่ออิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ จะมีลักษณะเป็นแผ่นเยื่อพอลิเมอร์เหมือนพลาสติก โดยมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

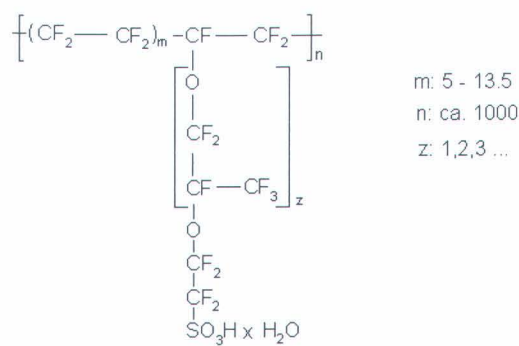
- (1) มีค่าการนำไอออนสูงแต่มีค่าการนำอิเล็กตรอนต่ำ
- (2) มีค่าการแพร่ของก๊าซและน้ำต่ำ
- (3) มีขนาดที่แน่นอน
- (4) มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง
- (5) มีความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำ (dehydration)
- (6) มีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน รีดักชันและกระบวนการแยกสลาย

ด้วยน้ำ(hydrolysis)

แผ่นเยื่อพอลิเมอร์มีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นโมเลกุลของ perfluorosulfonic acid (PTSA) ประกอบด้วยสามส่วนคือ polytetrafluoroethylene (PTFE) ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักสายโซ่ของ $-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-$ และกลุ่มของไอออนของ sulfonic acid ข้อดีของการใช้แผ่นเยื่อ PTSA ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ คือ มีความแข็งแรงและเสถียรในสภาพแวดล้อมที่เกิดออกซิเดชันและรีดักชัน นอกจากนี้ยังมีสมบัติการนำโปรตอนที่ดีเมื่ออยู่ในระดับความชื้นเหมาะสม เนื่องจากแผ่นเยื่อมีคุณสมบัติความเป็นกรด จึงจำเป็นต้องมีส่วนโมเลกุลของน้ำต่อไฮโดรเจนไอออน ที่ทำให้เกิดการนำไอออนได้ดีที่สุดคือประมาณ 3:1 ดังนั้นค่าการนำไอออนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์จึงขึ้นอยู่กับค่าความดันน้ำที่ตำแหน่งนั้นๆ ภายในเซลล์, อุณหภูมิเซลล์ และขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของความชื้นด้วย ปริมาณความต้องการความชื้นขึ้นอยู่กับ

ความหนาของแผ่นเยื่อ โดยแผ่นเยื่อบางจะมีความต้องการความชื้นน้อยกว่าแผ่นเยื่อที่หนากว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อใช้แผ่นเยื่อบางจะต้องการปริมาณน้ำน้อยมาก ทั้งนี้ เนื่องจากว่าความแตกต่างของความเข้มข้นของน้ำระหว่างขั้วคาโทดและแอโนดสูงมาก ดังนั้นจะเกิดการแพร่ของน้ำภายในเซลล์จากขั้วคาโทดไปยังแอโนด ทำให้ที่ขั้วแอโนดเกิดความชื้นขึ้นขึ้นมาได้ โดยไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์ทำความชื้นจากภายนอก เรียกกระบวนการนี้ว่า self humidifying ซึ่งจะเกิดเฉพาะแผ่นเยื่อบางเท่านั้น สำหรับแผ่นเยื่อที่หนาจำเป็นต้องอาศัยความชื้นที่เกิดจากเครื่องทำความชื้นภายนอก (Watanabe *et al.*, 1996)

วัสดุที่นำมาใช้ทำเยื่อแผ่นโดยทั่วไปใน PEMFC คือ Nafion® รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของ Nafion® ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า แต่สามารถนำไอออนไฮโดรเจนได้ดี



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของ Nafion® [1]

2.2.2 ไบโพลาร์เพลต (Bipolar Plates) [1]

ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวจะไม่มีสิ่งที่เรียกว่าไบโพลาร์เพลต จะเป็นเพียงเพลตสองแผ่นที่อยู่คนละข้างกับหน่วยแผ่นเยื่อและขั้วไฟฟ้าหรือ MEA เท่านั้น แต่ในเซลล์ที่ต่อกันเป็นหลายเซลล์แล้ว มีความจำเป็นที่จะต้องเชื่อมแอโนดของเซลล์หนึ่งไปสู่แคโทดของอีกเซลล์หนึ่ง ดังนั้นไบโพลาร์เพลตจึงมีบทบาทสำคัญสำหรับการต่อเซลล์เป็นอนุกรมหรือสแตคเซลล์ คุณสมบัติของไบโพลาร์เพลต ควรมีดังนี้

- (1) ไบโพลาร์เพลตเชื่อมต่อไฟฟ้าแบบอนุกรม ดังนั้นจึงควรเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดี
- (2) ไบโพลาร์เพลตแยกแก๊สสองชนิดไว้คนละข้าง ดังนั้นจึงควรมีค่าซึมผ่านของแก๊สต่ำ

- (3) ไบโพลาร์เพลตเป็นโครงสร้างของสแตกเซลล์ ดังนั้นจึงควรมีความแข็งแรงขณะเดียวกันก็ควรมีน้ำหนักเบาเช่นกัน
- (4) ไบโพลาร์เพลตนำความร้อนจากปฏิกิริยาของเซลล์และระบายความร้อนออกจากเซลล์ ดังนั้นจึงควรมีนำความร้อนได้ดี
- (5) ไบโพลาร์เพลตมีร่องทางเดินของไหล ดังนั้นจึงควรขึ้นรูปหรือทำให้เป็นร่องได้

ตาราง 2.1 Bipolar Plates Design Criteria

<i>Property</i>	<i>Requirements</i>	<i>Comment</i>
Electrical conductivity	$>100 \text{ S cm}^{-1}$	Bulk conductivity
Corrosion rate	$<16 \text{ A cm}^{-2}$	
Hydrogen permeability	$<2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	@80°C, 3 atm
Compressive strength	$>2 \text{ MPa}$	
Thermal conductivity	$>20 \text{ W/mK}$	Strong function of stack design – some designs may require higher thermal conductivity
Tolerance	$<0.05 \text{ mm}$	
Cost	$<\$10/\text{kW}$	
Weight	$<1\text{kg/kW}$	

นอกจากนี้ ไบโพลาร์เพลตควรต้านทานการกัดกร่อนจากสภาพแวดล้อมของเซลล์ แต่ไม่ใช่วัสดุหายากหรือวัสดุที่มีราคาสูงเกินไป เพื่อให้ต้นทุนของเซลล์ต่ำและง่ายต่อการผลิตจำนวนมากหรือในระดับอุตสาหกรรม

ข้อจำกัดที่ได้กล่าวข้างต้นอาจจะขัดแย้งระหว่างกัน ถึงแม้วัสดุที่นำมาทำไบโพลาร์เพลตจะไม่ได้มีคุณสมบัติด้านใดด้านหนึ่งดีที่สุด แต่เป็นค่าที่เหมาะสมซึ่งขึ้นอยู่กับว่าจะให้ความสำคัญกับคุณสมบัติใดมากที่สุด เช่น ควรได้ราคาต่อกิโลวัตต์ของกำลังไฟฟ้ามากในระดับที่กำหนดไว้ เป็นต้น ดังตาราง 2.1 ซึ่งเป็นเกณฑ์การออกแบบไบโพลาร์เพลต

2.3 คุณสมบัติของไทเทเนียม ไนโตรเจน และไทเทเนียมไนไตรด์

2.3.1 ไทเทเนียม (Titanium) [10]

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของไทเทเนียม

คุณสมบัติ	ชื่อและปริมาณ
Symbol:	Ti
Atomic Number:	22
Atomic Weight:	47.88
Element Classification:	<u>Transition Metal</u>
Discovered By:	William Gregor
Discovery Date:	1791 (England)
Name Origin:	Greek: titanos (Titans)
Density (g/cc):	4.54
Melting Point (K):	1933
Boiling Point (K):	3560
Appearance:	Shiny, dark-gray metal
Atomic Radius (pm):	147
Atomic Volume (cc/mol):	10.6
Covalent Radius (pm):	132
Ionic Radius:	68 (+4e) 94 (+2e)
Specific Heat (@20°C J/g mol):	0.523
Fusion Heat (kJ/mol):	18.8
Evaporation Heat (kJ/mol):	422.6
Debye Temperature (K):	380.00
Pauling Negativity Number:	1.54
First Ionizing Energy (kJ/mol):	657.8
Oxidation States:	4, 3
Electronic Configuration:	[Ar] 3d ² 4s ²
Lattice Structure:	1.588

2.3.2 ไนโตรเจน (Nitrogen) [11]

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของไนโตรเจน

คุณสมบัติ	ชื่อและปริมาณ
Symbol:	N
Atomic Number:	7
Atomic Weight:	14.00674
Element Classification:	<u>Non-Metal</u>
Discovered By:	Daniel Rutherford
Discovery Date:	1772 (Scotland)
Name Origin:	Greek: nitron and genes, (soda forming)
Density (g/cc):	0.808 (@ -195.8°C)
Melting Point (K):	63.29
Boiling Point (K):	77.4
Appearance:	Colorless, odorless, tasteless, and generally inert gas
Atomic Radius (pm):	92
Atomic Volume (cc/mol):	17.3
Covalent Radius (pm):	75
Ionic Radius:	13 (+5e) 171 (-3e)
Specific Heat (@20°C J/g mol):	1.042 (N-N)
Pauling Negativity Number:	3.04
First Ionizing Energy (kJ/mol):	1401.5
Oxidation States:	5, 4, 3, 2, -3
Electronic Configuration:	[He] 2s ² 2p ³
Lattice Structure:	Hexagonal (HEX)
Lattice Constant (Å):	4.039
Lattice C/A Ratio:	1.651



2.3.3 ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) [12]

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของไทเทเนียมไนไตรด์

คุณสมบัติ	ปริมาณและโครงสร้าง
Molecular formula	TiN
Molar mass	61.874 g/mol
Appearance	Coating of golden color
Density	5.40 g/cm ³
Melting point	2930 °C
Crystal structure	Cubic, cF8
Coordination geometry	Octahedral

ไทเทเนียมไนไตรด์ (Titanium nitride: TiN) เป็นเซรามิกที่มีความแข็งแรงมาก นิยมผลิตเป็นฟิล์มบางเพื่อนำไปเคลือบผิววัสดุที่มีส่วนประกอบประเภทไทเทเนียมอัลลอย สตีลคาร์ไบด์ และอลูมิเนียม เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับพื้นผิวที่ได้รับการเคลือบ หรือใช้เคลือบพื้นผิวที่เน้นระดับให้สวยงามในทางการแพทย์ เพราะสีของไทเทเนียมไนไตรด์มีสีทอง ความหนาของฟิล์มบางน้อยกว่า 5 μm

ไทเทเนียมไนไตรด์มีค่าออกซิไดซ์ที่ 800 °C ในบรรยากาศปกติ และค่อนข้างทนต่อปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิปกติ แต่ไม่สามารถรับได้กับกรดเข้มข้นที่อุณหภูมิสูง สะท้อนรังสีอินฟราเรดได้ดี ผลจากการสะท้อนจะช่วยให้สเปกตรัมที่เป็นสีทองเช่นเดียวกับสเปกตรัมของธาตุทองคำ มีค่า coefficient of friction ตั้งแต่ 0.4 ถึง 0.9 มักจะเกาะตัวกันเป็นคริสตัลแบบเดียวกับ NaCl ในอัตราส่วน 1:1 อย่างไรก็ตาม ส่วนประกอบของธาตุ TiN_x มักจะมีค่า x ตั้งแต่ 0.6 ถึง 1.2 ซึ่งจัดอยู่ในค่าที่เสถียร

การประยุกต์ใช้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์คือการนำไปเคลือบผิวเพื่อป้องกันการกัดกร่อนของเครื่องจักรกล เช่น ดอกสว่าน ใบมีดของเครื่องตัดหรือเครื่องบด ซึ่งสามารถยืดอายุการใช้งานของเครื่องมือได้ถึงสามเท่าหรืออาจมากกว่านั้น และการที่เป็นฟิล์มที่มีสีทอง บางคราวจึงใช้เคลือบผิวเครื่องประดับต่างๆ ได้ ไทเทเนียมไนไตรด์ นอกจากนี้ยังใช้ในอุปกรณ์การแพทย์ได้ เพราะได้รับการรับรองจาก FDA หรือองค์การอาหารและยา ว่าเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นพิษ อุปกรณ์การแพทย์ได้แก่ มีดผ่าตัดให้คงความคมไว้เป็นสิ่งที่สำคัญมาก

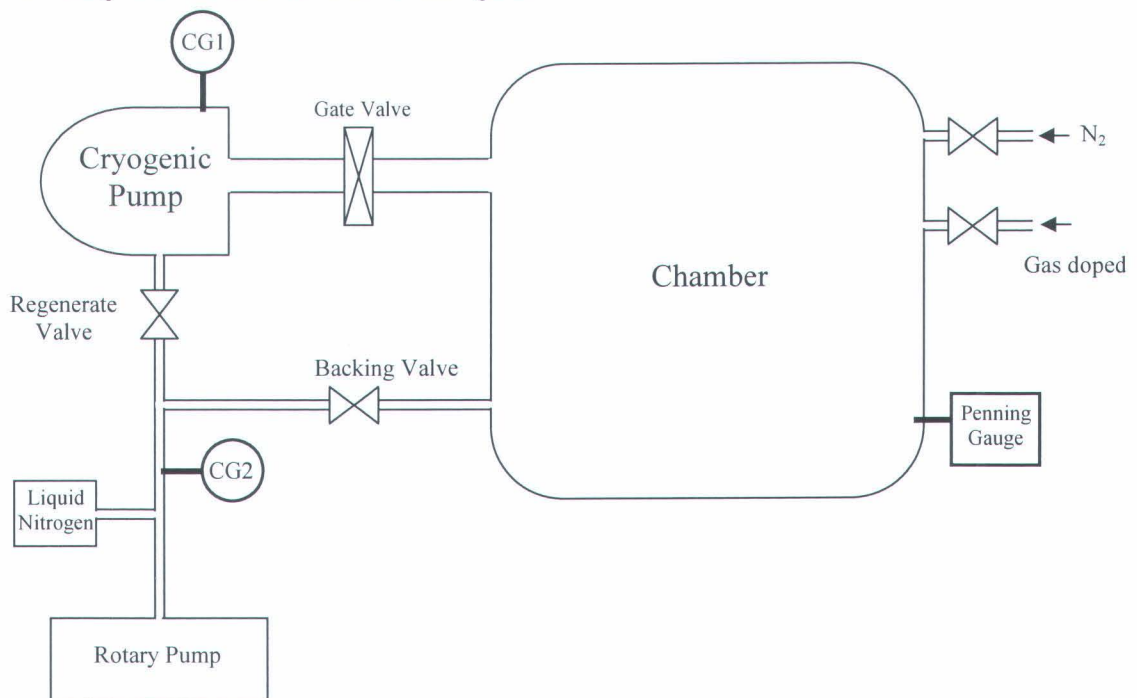
ไทเทเนียมไนไตรด์ยังใช้ในการเคลือบผิวอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กได้ เช่น ใช้เป็นกำแพงตัวนำกั้นระหว่างแอคทีฟกับโลหะ ฟิล์มจะเป็นสิ่งที่ป้องกันการกระจายตัวของโลหะ

ไปสู่ซิลิกอน เพราะมีค่านำไฟฟ้าเพียงพอ ($30\text{--}70\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$) จะใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ หรือ บางครั้งยังใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในไบโอิเล็กทรอนิกส์ได้อีกด้วย

2.4 หลักการของเครื่องฟیلเตอร์แคโทดิกอาร์ค (FCVA) [1, 13 – 14]

แหล่งกำเนิดพลาสมาแบบฟیلเตอร์แคโทดิกอาร์ค (Filtered Cathodic Vacuum Arc or FCVA) ชนิดไม่ใช้ทริกเกอร์อิเล็กทรอนิกส์ การกำเนิดพลาสมาจะเกิดได้ดีในระบบสุญญากาศ ดังนั้น ระบบจึงประกอบด้วยระบบสุญญากาศและระบบไฟฟ้า

พิจารณาภาพจำลองระบบสุญญากาศ ภายในอุโมงค์ (chamber) เป็นระบบปิดที่มีช่องทางสำหรับดูดอากาศออกโดยปั๊มสองชนิดดังรูป 2.4

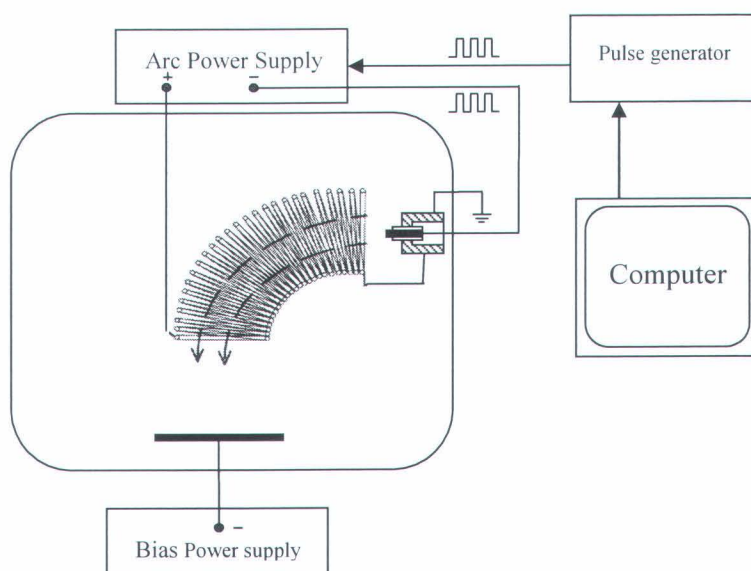


รูป 2.4 จำลองระบบสุญญากาศ

การทำงานของระบบสุญญากาศประกอบด้วยปั๊มโรตารี (rotary pump) และปั๊มไครโอเจนิก (cryogenic pump) ซึ่งสามารถดูดอากาศออกได้ถึงประมาณ 10^{-7} ทอร์ หลักการทำงานของปั๊มไครโอเจนิกคือการทำให้ก๊าซภายในหัวปั๊มควบแน่นเป็นของเหลวซึ่งมีความเย็นจัดจึงทำให้ก๊าซภายในอุโมงค์ทดลองถูกดูดมาไว้ในหัวปั๊ม และลดความดันภายในอุโมงค์ในที่สุด

และหากต้องการใช้ก๊าซร่วมในการเคลือบผิวก็สามารถปล่อยก๊าซเข้าได้ที่ช่องก๊าซร่วม (gas doped) และมีช่องสำหรับก๊าซไนโตรเจน (N_2) เข้าเพื่อปรับความดันภายในอุโมงค์ให้เท่ากับภายนอกเมื่อต้องการจะเปิดฝาอุโมงค์ทดลอง

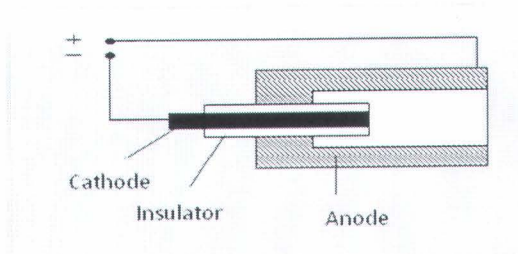
รูปที่ 2.5 เป็นภาพจำลองระบบไฟฟ้าของเครื่องกำเนิดพลาสมาแบบแคโทดิกอาร์ค ไอออนพลาสมากำเนิดมาจากสสารที่เป็นส่วนของแคโทด ซึ่งเป็นแท่งของแข็งของธาตุชนิดที่ต้องการนำมาทำเป็นฟิล์มบาง การทดลองนี้ใช้แท่งโลหะไทเทเนียม



รูปที่ 2.5 ไดอะแกรมแสดงการจัดการทดลองเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยแคโทดิกอาร์ค

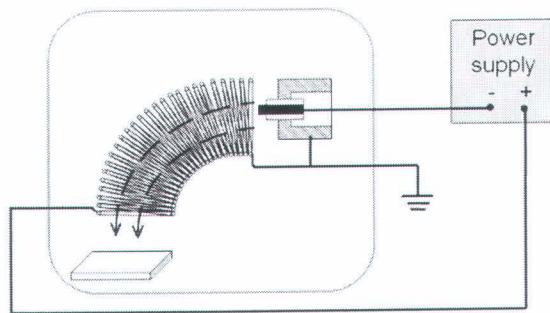
การทำงานจะเริ่มโดยการติดตั้งเครื่องมือในอุโมงค์ตามตำแหน่งดังรูป 2.5 แล้วเริ่มต้นจากการสั่งการด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ซึ่งสามารถกำหนดอัตราส่วนและความถี่ในการจ่ายสัญญาณพัลส์ระหว่างแหล่งกำเนิดทั้งสองได้ คอมพิวเตอร์จะสั่งการไปยังกล่องควบคุม ซึ่งจะควบคุมการทำงานของแหล่งจ่ายไฟให้สัมพันธ์กับระบบพัลส์ ซึ่งประกอบด้วยพัลส์ ฟอรัมมิ่ง เน็ตเวิร์ค จำนวน 10 ชั้น ความต้านทานภายในเท่ากับ 0.7 โอห์ม สามารถให้กระแสอาร์คเกิน 200 แอมป์ ขึ้นอยู่กับแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้กับพัลส์ ฟอรัมมิ่ง เน็ตเวิร์ค ซึ่งในการทดลองนี้ จ่ายแรงดันคงที่ขนาด 450 โวลต์ ได้กระแสอาร์คประมาณ 500 แอมแปร์ มีความกว้างของพัลส์ประมาณ 160 ไมโครวินาที และจะจ่ายกระแสไฟฟ้าไปยังแหล่งกำเนิดพลาสมา (plasma source) ภายในอุโมงค์

ลักษณะพิเศษของเครื่องกำเนิดพลาสมาแบบแคโทดิกอาร์คแบบมีฟิลเตอร์คือเป็นการสร้างพลาสมาจากของแข็งหรือแคโทด โดยมีหลักการทำงานโดยให้ขั้วแอโนดและแคโทด (แท่งของแข็งที่ต้องการพลาสมาชนิดนั้น) วางใกล้กันแต่กันด้วยฉนวนไฟฟ้างดรูปที่ 2.6 ในการทดลองนี้ใช้เซรามิกเป็นฉนวน เมื่อมีการให้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าที่มากพอจะทำให้เกิดการอาร์คระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ซึ่งจะเป็นตัวการให้สสารที่ผิวหน้าของแคโทดหลุดออกเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนเป็นลำพลาสมา



รูปที่ 2.6 โคอะแกรมแสดงภาคตัดขวางของแหล่งกำเนิดพลาสมา

เมื่อจ่ายแรงดันไฟฟ้าจากแหล่งจ่าย (arc power supply) พลาสมาอันประกอบด้วยไอออนบวกและอิเล็กตรอนก็จะหลุดออกจากผิวหน้าของแคโทดวิ่งไปภายในฟิลเตอร์หรือขดลวดฟิลเตอร์ แก๊สของสสาร มีรัศมีความโค้ง 10 เซนติเมตร ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขดลวดนั้นเท่ากับครึ่งเท่าของกระแสอาร์ค เนื่องมาจากการต่ออุปกรณ์ดังรูป 2.7 ซึ่งเป็นวงจรขนาน แบ่งกระแสไฟฟ้าผ่านขดลวดและลง ground ในปริมาณเท่ากัน

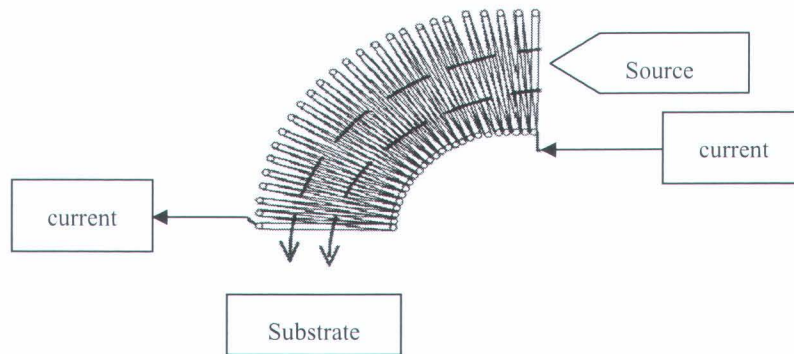


รูปที่ 2.7 วงจรไฟฟ้าระหว่างอุปกรณ์ต่างๆ

ดังนั้นกระแสไฟฟ้าผ่านขดลวดฟิลเตอร์มีค่าประมาณ 250 A เห็นยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าเบี่ยงเบนลำพลาสมาให้วิ่งไปตกบนแท่นรับหรือชิ้นงาน (substrate) เมื่อทำการคำนวณขนาดของสนามแม่เหล็ก โดยใช้กฎของแอมแปร์ $B \sim \frac{\mu_0 I N}{2\pi r}$ (เป็นการคำนวณโดยประมาณ ค่าที่ได้จริงจะน้อยกว่าค่าคำนวณ) เมื่อแทนค่า $I \sim 250$ A, $N = 12$ ได้สนามแม่เหล็กภายในขดลวด $B = 7.5 \times 10^{-4}$ T

หน้าที่ของฟิลเตอร์คือเป็นทางผ่านให้อนุภาคที่มีประจุวิ่งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กของสนามแม่เหล็ก เมื่อให้กระแสสู่ฟิลเตอร์ตามลูกศรในรูป 2.8 ภายในขดลวดจะเกิดสนามแม่เหล็กในทิศตามเส้นโค้ง เมื่ออนุภาคหลุดออกจากแหล่งกำเนิดหรือ Source เข้าสู่ฟิลเตอร์จะได้รับแรงกระทำเท่ากับ $\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B})$ ทำให้อนุภาคเคลื่อนที่วนแบบ helix เมื่อพิจารณาของ helix แรงเข้าสู่ศูนย์กลางมีค่าเท่ากับ $\vec{F}_c = \frac{mv^2}{r}$ ซึ่งยิ่งอนุภาคมีขนาดใหญ่หรือมวลมากก็ทำให้หลุดออกนอกวงโค้งของสนามแม่เหล็กกระเด็นออกนอกฟิลเตอร์ รวมทั้งอนุภาคที่มีประจุรวมเป็นกลาง จะไม่

สามารถวิ่งไปตามเส้นโค้งของฟิลเตอร์ได้เช่นกัน ดังนั้นจะได้ไอออนขนาดเล็ก (micro particle) ตกสะสมบนแท่นรับซึ่งมีการให้กระแสลบไว้ จากแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงศักย์สูงแบบต่อเนื่อง เพื่อดึงดูดไอออนบวกให้เข้ามาเคลือบฝัง



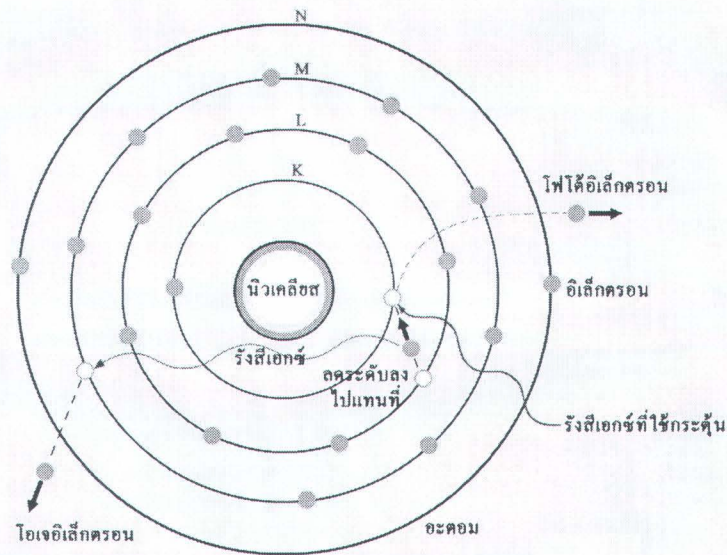
รูป 2.8 ฟิลเตอร์กรองอนุภาคขนาดใหญ่ (Macroparticle filter)

2.5 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X – ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) [15]

XPS เป็นตัวย่อของคำเต็มว่า X – ray Photoelectron Spectroscopy ที่อาจแปลเป็นไทยได้ว่า “สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์” ดังแสดงในรูปที่ 2.9 อิเล็กตรอนที่ได้รับอิสรภาพด้วยวิธีการแบบนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ไม่ว่าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นจะเป็นแสงธรรมดา รังสี UV หรือรังสีเอ็กซ์ก็ตาม

XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น นอกจากนั้นยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไปหลังถูกกระทบด้วยความร้อน สารเคมี ลำไอออน พลาสมา หรือรังสี UV เป็นต้น

เทคนิค XPS ใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลากหลายชนิด ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม เซมิคอนดักเตอร์ พอลิเมอร์ แก้ว เซรามิกส์ สี สารเคลือบ กระจก หมึก ไม้ เครื่องสำอาง ฟัน กระดูก ฯลฯ จึงมีอุตสาหกรรมหลายประเภทที่ต้องอาศัยเครื่อง XPS เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ แบตเตอรี่ สารเคมี คอมพิวเตอร์ เครื่องสำอาง ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ สิ่งทอ อาหาร แก้ว กาว น้ำมันหล่อลื่น หลอดไฟฟ้า บรรจุภัณฑ์ กระจกและไม้ พอลิเมอร์และพลาสติก สิ่งพิมพ์ โลหะ ฯลฯ



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงปรากฏการณ์ที่อาจเกิดขึ้นในอะตอมที่ถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์ [15]

2.5.1 หลักการทำงานโดยสังเขป

แผนภาพสรุปการทำงานหลักๆ ของเครื่อง XPS แสดงดังรูปที่ 2.9 จุดเริ่มต้นคือ การยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดียวใส่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์นี้จะทราบค่าพลังงานอย่างแน่นอน เพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดทำด้วยโลหะเบา เช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงาน 1486.6 eV แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1253.6 eV รังสีเอกซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในพวกที่เรียกว่า soft X – rays (โฟตอนมีพลังงานในย่าน 200 – 2000 eV) รังสีเอกซ์ที่ใช้ถ่ายภาพปอดตามโรงพยาบาลเป็นพวกที่เรียกว่า hard X – rays ที่มีพลังงานในเรือน 10,000 eV ผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดทำด้วยโลหะหนักจำพวกทังสเตนและไม่ได้ให้รังสีเอกซ์พลังงานเดียว

รังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ดังกล่าวแล้ว ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการเบื้องต้นดังนี้

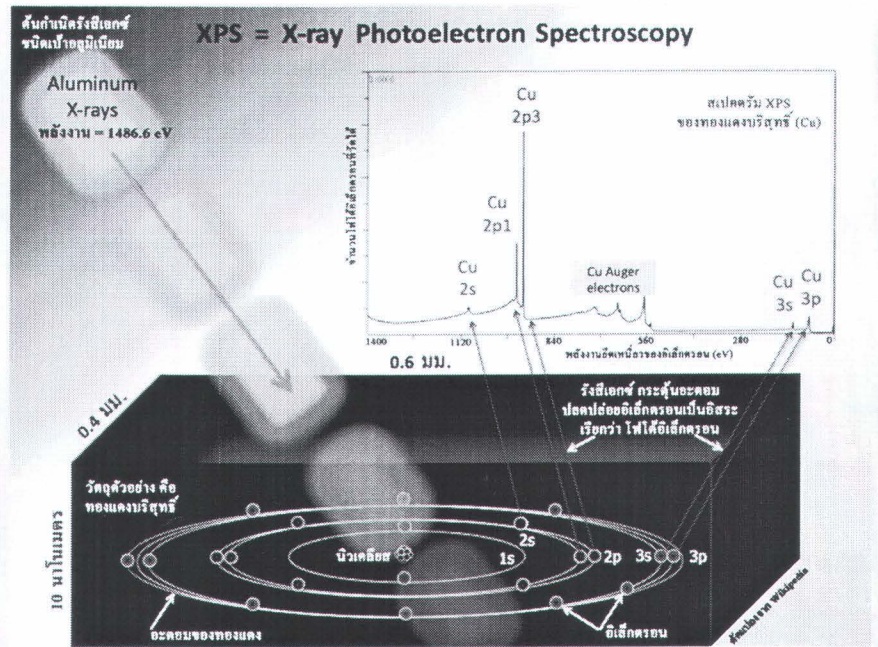
$$\begin{array}{ccccc} \text{พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน} & \cong & \text{พลังงานของรังสีเอกซ์} & - & \text{พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม} \end{array} \quad (5)$$

โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโพกัสไปที่รูปเปิดเล็กๆตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอน ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า ความยาวของชุดเลนส์นี้คือ ประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยแผ่นโลหะ

คู่ขนาน รูปครึ่งวงกลม ต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้งด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตร จนถึงแผงหัววัด วิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนแบบนี้ มีอำนาจการจำแนกพลังงานสูงมาก คือ มีค่าระหว่าง 0.25 – 0.5 eV เท่านั้น จากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ จากพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ทราบค่าแน่นอนและจากสมการที่ (5) ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยใช้ Software และ Data base ของเกือบทุกธาตุที่มีผู้ทำไว้แล้วช่วยในการวิเคราะห์ ฐานข้อมูลหนึ่งที่น่าสนใจเป็นของ National Institute of Standards and Technology (NIST) ของกระทรวงพาณิชย์แห่งสหรัฐอเมริกา (ดูที่ <http://srdata.nist.gov/xps/>) ที่กล่าวมานี้สรุปให้เห็นเป็นภาพได้ดังรูปที่ 2.10

รูปที่ 2.11 เป็นตัวอย่างของการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ ตำแหน่งของพีค (peak) ต่างๆ ในสเปกตรัม XPS เกิดมาจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนทั้ง 29 ตัว จัดเรียงตัวในแต่ละอะตอมของทองแดง ดังนี้ $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^1$ โดยมีค่าของพลังงานยึดเหนี่ยวที่นักฟิสิกส์ได้หาไว้ให้เป็นคลังข้อมูลก่อนหน้านี้แล้ว ดังนี้

สัญลักษณ์ของแต่ละวงโคจร (เฉพาะวงในๆ)		พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน ในวงโคจร(eV)
ระดับ K	$1s_{1/2}$	8981
ระดับ L	$2s_{1/2}$	1099
	$2p_{1/2}$	953
	$2p_{3/2}$	933
	$3s_{1/2}$	122
ระดับ M	$3p_{1/2}$	77
	$3p_{3/2}$	75

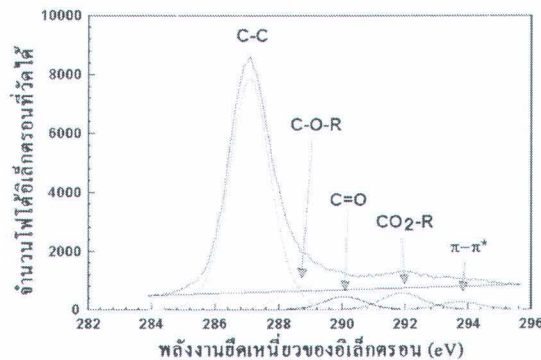


รูปที่ 2.10 แผนภาพสรุปการทำงานหลักๆ ของเครื่อง XPS (2) [15]

ในรูปที่ 2.10 จะเห็นว่าเมื่อมีฟลักของ Auger electron (โอเจอิเล็กตรอน) ปะปนอยู่ด้วย โอเจอิเล็กตรอนจะเกิดออกมาจากอะตอม เช่นเดียวกับโฟโตอิเล็กตรอน แต่ที่ต่างกัน ก็คือ กลไกของการถือกำเนิด ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 2.9 ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Auger effect เพื่อเป็นเกียรติแก่นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสที่ชื่อว่า Pierre Auger ที่ค้นพบปรากฏการณ์นี้ในปี 1923 (แต่อันที่จริงนั้น Lise Meitner นักฟิสิกส์หญิงเชื้อสายยิว ชาวออสเตรียนพบก่อน ในปี 1922) ต่อมาปรากฏการณ์นี้ได้รับการพัฒนาไปเป็นเทคนิควิเคราะห์ผิววัสดุเช่นกัน เรียกว่า Auger Electron Spectroscopy (AES) เทคนิค XPS และ AES มีความคล้ายคลึงกันมาก ในปัจจุบันจึงสามารถหาได้ในเครื่องเดียวกัน โดยเพียงแค่เพิ่มอุปกรณ์เฉพาะอีกบางอย่าง เช่น เทคนิค XPS ใช้รังสีเอกซ์เป็นตัวกระตุ้นดังกล่าวแล้ว แต่เทคนิค AES ใช้ลำอิเล็กตรอนเป็นตัวกระตุ้น

อย่างไรก็ตามเมื่ออะตอมหนึ่งไปมีพันธะกับอะตอมแปลกปลอมชนิดอื่น ตำแหน่งและลักษณะของฟลักในสเปกตรัม XPS จะเปลี่ยนไปจากเดิม อาจกล่าวได้ว่าเพราะสภาวะแวดล้อมของอะตอมดังกล่าวเปลี่ยนไป เมื่อวิเคราะห์ตรงนี้ให้ละเอียดทำให้รู้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลหรือชนิดพันธะทางเคมีใหม่ได้ดังเช่น ตัวอย่างในรูปที่ 2.11 ซึ่งเป็นสเปกตรัม XPS ของโพลีสไตรีน $[C_8H_8]_n$ ที่ถูกอบมาก่อนด้วยพลาสมาของก๊าซออกซิเจน โพลีสไตรีนก่อนอบพลาสมาดังกล่าวนั้น จะประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนเพียงสองชนิดเท่านั้น แต่หลังจากการอบด้วยพลาสมาออกซิเจนพบว่าสารประกอบดังกล่าวมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไป โดยสามารถ

พิจารณาได้จากพีค C1s ซึ่งพบว่ามีลักษณะเปลี่ยนไป เนื่องจากมีพันธะเคมีระหว่างคาร์บอนกับอะตอมอื่นๆ เกิดขึ้นหลายแบบดังแสดงในรูป



รูปที่ 2.11 ตัวอย่างการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของโพลีเอไธลีน $[C_2H_4]_n$ [15]

2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) [16]

การศึกษาสิ่งซึ่งมีขนาดเล็กๆ หรือที่เรียกว่า จุลทรรศน์ (Microscopy) นั้น นับว่าเป็นศาสตร์หนึ่งที่มีความสำคัญอย่างมากในวิทยาการหลายสาขาในปัจจุบัน เราอาจขยายภาพวัตถุในระดับ 10 เท่าโดยใช้แว่นขยายระดับ 10 – 1,000 เท่า โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (OM, Optical Microscope) และระดับ 10 – 1,000,000 เท่า โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (EM, Electron Microscope)

2.6.1 ข้อแตกต่างระหว่าง OM และ SEM

กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (OM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ต่างเป็นเครื่องมือทำงานด้านวิทยาศาสตร์แบบทุกสาขาจะเป็นต้องมีไว้ใช้งาน แต่ถึงแม้ว่าเครื่องมือทั้งสองจะใช้เพื่อการขยายภาพวัตถุต่างๆ เช่นเดียวกัน แต่หลักการทำงานต่างกันอย่างมาก

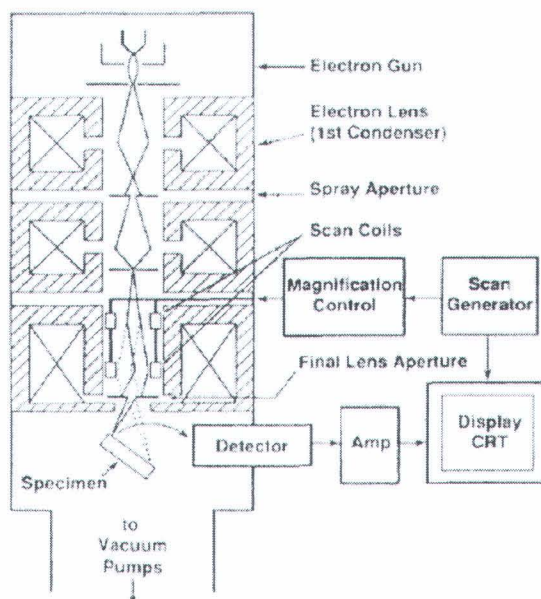
OM นั้นเป็นเครื่องมือที่มีการใช้งานมากกว่า เนื่องจากใช้งานง่าย สามารถศึกษาวัตถุหรือตัวอย่างในบรรยากาศปกติหรือในของเหลวเช่น น้ำ หรือน้ำมันได้ ภาพขยายของตัวอย่างที่ได้จะให้สีจริงตามธรรมชาติและสามารถขยายภาพของตัวอย่างได้ตั้งแต่ 10 – 1,000 เท่า ซึ่งปัจจุบันสามารถดูภาพผ่านจอทีวีหรือคอมพิวเตอร์ได้ ทำให้พิมพ์ภาพ หรือเก็บข้อมูลเพื่อใช้ประมวลผล เช่น การวัดขนาดอนุภาคได้สะดวกขึ้น แต่ OM ก็มีข้อจำกัดที่ ความชัดลึก (depth of field) ของภาพขยายยิ่งกำลังขยายมากขึ้น ระยะชัดลึกยิ่งน้อยลง

SEM มีจุดเด่น คือมีระยะชัดลึกมากกว่า และมีอำนาจแยกแยะเชิงระยะ (Spatial resolution) สูงกว่า OM ทั้งนี้เพราะอุปกรณ์ทั้งสองใช้แหล่งกำเนิดคลื่นซึ่งมีความยาวคลื่นต่างกันเป็นตัวสร้างภาพ OM ใช้คลื่นแสง (แสงที่ตามนุษย์มองเห็น) ซึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400 –

700 นาโนเมตร ทำให้ OM ไม่สามารถขยายวัตถุที่เล็กกว่า 0.2 ไมครอนได้ ส่วน SEM จะใช้คุณสมบัติคลื่นของอิเล็กตรอน ซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นกว่า ทำให้ SEM มีอำนาจแยกแยะเชิงระยะได้มากถึง 0.2 นาโนเมตร และด้วยความสามารถในการบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบๆ ได้ ทำให้ได้ภาพที่มีความชัดลึกสูง นอกจากนี้ SEM ยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) เพื่อให้ข้อมูลด้านองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างได้อีกด้วย

2.6.2 การทำงานของ SEM

ส่วนประกอบและหลักการทำงานโดยสังเขปของ SEM แสดงในรูปที่ 2.9 ส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพสุญญากาศ ด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) ในช่วง 0 – 30 kV (บางเครื่องอาจทำได้สูงถึง 50 kV) โดยทิศทางการเคลื่อนที่ที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) หรือช่องเปิด ซึ่งมีขนาดต่างๆ กัน ตามลักษณะการใช้งาน



รูปที่ 2.12 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของ SEM [16]

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกๆ ที่เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง

ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้ จะเกิดสัญญาณ (signal) ต่างๆ ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และ SEM จะมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่างๆ เหล่านั้น แล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพ แสดงบนจอภาพต่อไป ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้นนั้นได้แก่

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons, SE) สัญญาณชนิดนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุด ภาพที่ได้จากสัญญาณชนิดนี้เรียกว่า ภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons Image, SEI)

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons, BSE) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนประกอบทางเคมีบนผิวของตัวอย่าง และแสดงให้เห็นลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิว

นอกเหนือจากสัญญาณเหล่านี้แล้วยังมีสัญญาณอีกหลายชนิดที่เกิดขึ้น เช่น เอ็กซ์เรย์ (X-Ray), คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave), โอเจอิเล็กตรอน (Auger electron) เป็นต้น ซึ่งสัญญาณแต่ละชนิดจะให้ข้อมูลของตัวอย่างแตกต่างกันไป

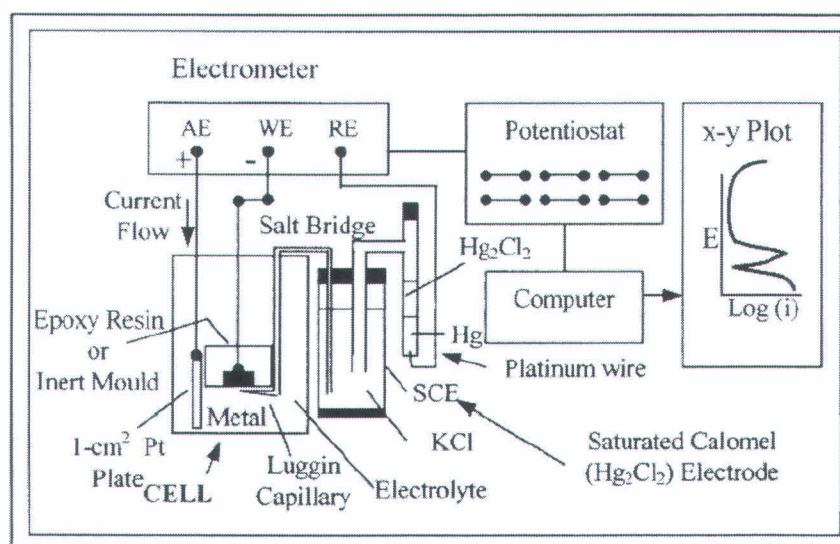
2.7 การทดสอบการกัดกร่อน (Corrosion Test) [17]

พฤติกรรมของการกัดกร่อนทางอิเล็กโทรเคมีของโลหะและอัลลอยบ่งบอกถึงลักษณะทางกายภาพและรายละเอียดพื้นผิวที่แตกต่างกัน ซึ่งศึกษาได้จากลักษณะของกราฟโพลาไรเซชัน ธรรมชาติของวัสดุประเภทโลหะจะค่อนข้างถูกกัดกร่อนในสิ่งแวดล้อมเพราะสิ่งแวดล้อมเป็นเหมือนอิเล็กโทรไลต์เข้มข้นสำหรับโลหะ ก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกเซเดชันได้ง่ายและจะสร้างสิ่งที่เรียกว่าพาสซีฟหรือออกไซด์ฟิล์มเพื่อป้องกันตัวเองจากการกัดกร่อน อย่างไรก็ตามในการทดสอบพฤติกรรมกัดกร่อนของโลหะจะเพิ่มศักย์ให้กับโลหะและบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าซึ่งกระแสไฟฟ้าจะแปรผันตามค่าศักย์ ฟิล์มออกไซด์ของโลหะเหล่านี้จะถูกกัดกร่อนจนกระทั่งทะลุถึงเนื้อโลหะดั้งเดิม หรือเรียกว่าเกิดการ "เบรกดาวน์" จากนั้นอัตราการกัดกร่อนจะเพิ่มขึ้น เรียกกราฟที่บันทึกที่กระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าว่า กราฟโพลาไรเซชัน

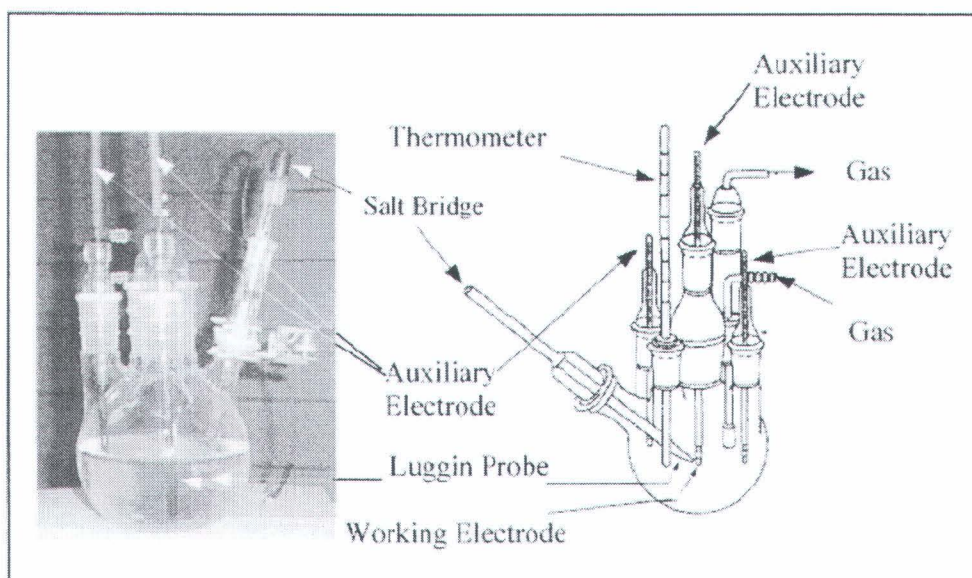
2.7.1 เครื่องมือในการทดสอบ (Instrumentation)

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบการกัดกร่อนทางอิเล็กโทรเคมี ออกแบบอุปกรณ์ดังรูป 2.13 พาวเวอร์ซัพพลายซึ่งเรียกว่า potentiostat ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมศักย์ไฟฟ้า และ galvanostat ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของกระแสไฟฟ้า การออกแบบนี้ให้ผลที่น่าพอใจเหมาะสำหรับชิ้นงานที่มีลักษณะแบนบาง เครื่องมือประกอบด้วยอิเล็กโทรดสามชนิดได้แก่ อิเล็กโทรดแรก

working electrode (WE) WE ซึ่งชิ้นงานจะถูกยึดกับลวดนำไฟฟ้าที่เคลือบด้วยเรซินซึ่งจะไม่กัดกร่อนในสารละลายที่ต้องการใช้ทดสอบ รูปที่ 2.14 เป็นเครื่องมือ ASTM G-5 Standard electrochemical cell ออกแบบโดย EG&G Princeton Applied Research รุ่น Model K47 เซลล์นี้ประกอบด้วย auxiliary graphite อิเล็กโทรดอีกสองชนิดที่จะใช้ตรวจสอบลักษณะของกระแสไฟฟ้าที่เกิดบริเวณผิวหน้าชิ้นงาน เซลล์นี้เป็นที่รู้จักในชื่อ เซลล์แบบสามอิเล็กโทรด (Three-electrode cell)



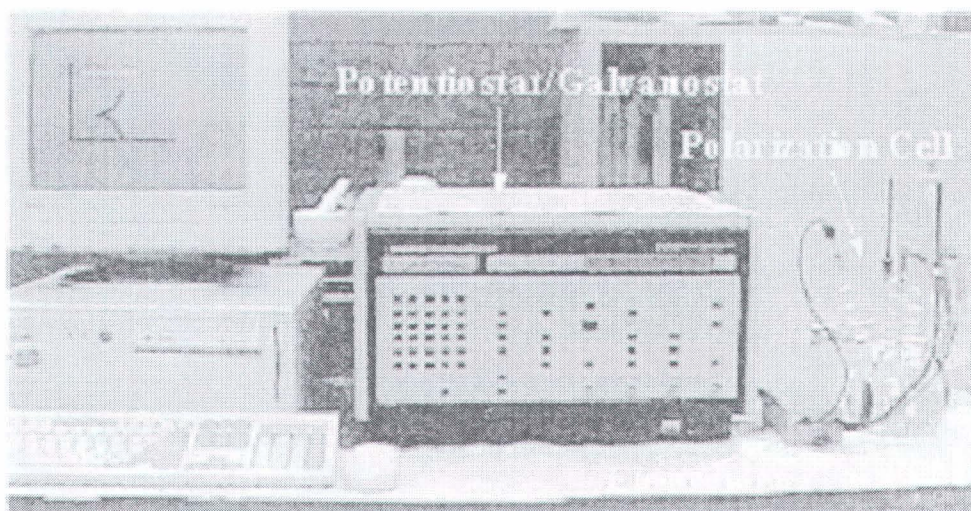
รูปที่ 2.13 แผนภาพอุปกรณ์ในการหาโพลาไรเซชัน [17]



รูปที่ 2.14 เซลล์อิเล็กโทรเคมี [17]

การศึกษาการกัดกร่อนจะดูจากศักย์กัดกร่อน (corrosion potential) กระแสไฟฟ้ากัดกร่อน (corrosion current) ความต้านทานโพลาไรซ์ (linear polarization resistance) ทาเฟลพล็อต (tafel plot) โพเทนติโอไดนามิก โพลาไรซ์เซชัน (potentiodynamics polarization) อัตราสแกน (scan rate) และ ไซคลิก โพลาไรเซชัน (cyclic polarization) เทคนิคปกติที่ใช้สำหรับทดสอบทางอิเล็กโทรเคมี ได้แก่เทคนิค potentiostatic, potentiodynamics, galvanostatics และ galvanodynamics โดยมากแล้วจะติดตั้งเครื่องมือเป็น potentiostat เมื่อจ่ายค่าศักย์ไฟฟ้าและวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ตอบสนอง หรือเป็น galvanostat เพื่อจ่ายกระแสไฟฟ้า แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ตอบสนอง เครื่องมือนี้เป็นที่นิยมในการศึกษาพื้นผิวที่ถูกเคลือบด้วยออกไซด์และในไตรศรัหหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

เครื่องมือติดตั้งตามรูปที่ 2.15 ในการทดลองนี้เป็นเครื่อง 273A potentiostat/galvanostat แผนภาพวงจรไฟฟ้าสำหรับโพเทนติโอสเตตพื้นฐานหาได้ทั่วไป หน้าที่หลักของโพเทนติโอสเตตคือควบคุมความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่าง working electrode (WE) และ reference electrode (RE) โดยการจ่ายกระแสผ่านทาง counter electrode (CE)



รูปที่ 2.15 ตัวอย่างการติดตั้งเครื่องมือสำหรับทดลองหาโพลาไรเซชัน [17]

2.7.2 ระบบสามอิเล็กโทรด (Three – electrode system)

แผนภาพในรูป 2.11 ความต่างศักย์ไฟฟ้าในชิ้นงานจะถูกวัดเทียบระหว่าง RE กับ WE กระแสจะจ่ายกระแสให้ไหลระหว่าง CE กับ WE

- แพลตตินัม เคนเตอร์อิเล็กโทรด เป็นตัวให้กระแสไหลผ่านไปสู WE เพื่อใช้ศึกษาต่อไป

- ลักกิน แคปิลารี เป็นหัววัดหรือหลอดเล็กๆ ที่ภายในบรรจุสารอิเล็กโทรไลต์ ในที่นี้ใช้ KCl ลักกินและสะพานเกลือเชื่อมต่อกับเซลล์ของ RE การต่อแบบแบบนี้ทำให้ความต้านทานระหว่าง WE และ AE ลดลง

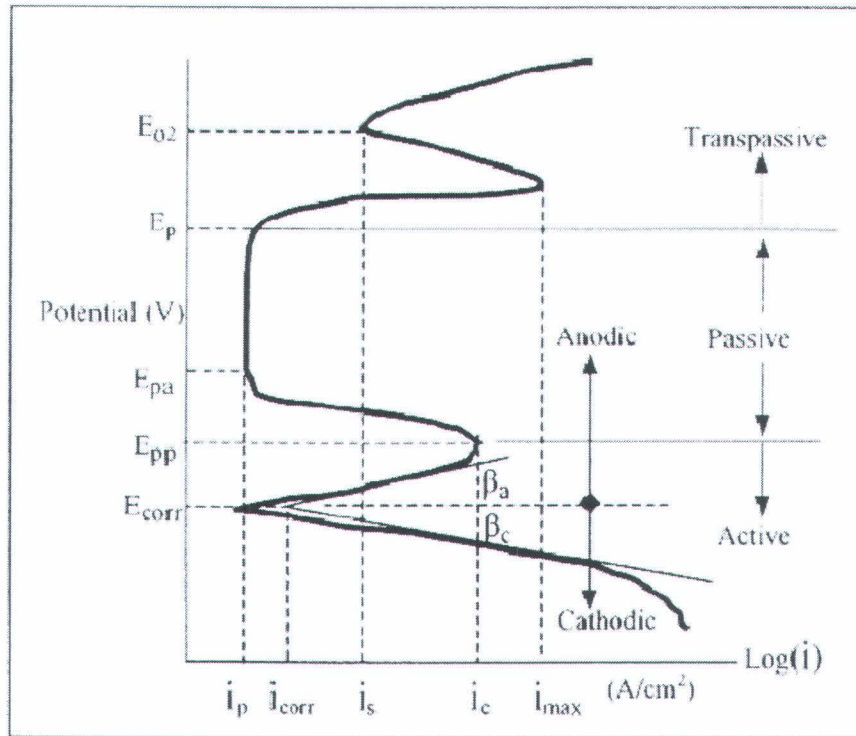
- WE เป็นอิเล็กโทรดที่เชื่อมต่อกับชิ้นงาน ซึ่งจะต้องมีพื้นที่ที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็นค่าคงที่ค่าหนึ่ง แนะนำพื้นที่ 1 cm^2 ระยะระหว่าง WE พื้นที่ผิวและปลายเข็มของหัววัดลักกินห่างกันในช่วง $1\text{mm} < x < 2\text{mm}$ เเรซินที่เคลือบกับสายโลหะซึ่งโยงจาก WE ไม่ควรเป็นสารที่เกิดปฏิกิริยากัดกร่อนเพราะจะทำให้ค่าแกว่ง เวลาที่ใช้ในการทดสอบควบคุมให้คงที่

- Potentiostat เป็นเครื่องมือสำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแส และพล็อตเป็นกราฟระหว่าง E กับ $\log I$ ได้ ควรใช้ร่วมกับมิเตอร์ไฟฟ้า ตัวแปลงค่าเป็นกระแสล็กการิทึม ตัวเก็บข้อมูล และควรเป็นเครื่องมือที่สามารถจ่ายศักย์ไฟฟ้าที่ต่อเนื่องต่อช่วงเวลา หรือเรียกว่ามี scan rate ที่คงที่ในช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ผู้ทดลองต้องการ ยกตัวอย่าง ต้องการทดลองในออคเตอร์ $-2\text{V} < x < 2\text{V}$ ได้กราฟโพลาริเซชันที่มีทั้งค่าของแอโนดิกและแคโทดิกในกราฟด้วย วิธีการดังกล่าวนี้เรียกว่าเทคนิค potentiodynamic polarization ทั้งนี้ตัวแปรของเวลาที่ใช้ในการรันทั้งช่วง steady-state และช่วงเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้ามีความสำคัญควรกำหนดให้เท่าๆ กัน

จากรูป 2.16 แสดงกราฟโพลาริเซชันของชิ้นงานอุดมคติ (ideal) และตัวแปรต่างๆ

2.7.3 กราฟโพลาริเซชัน (Polarization Curves)

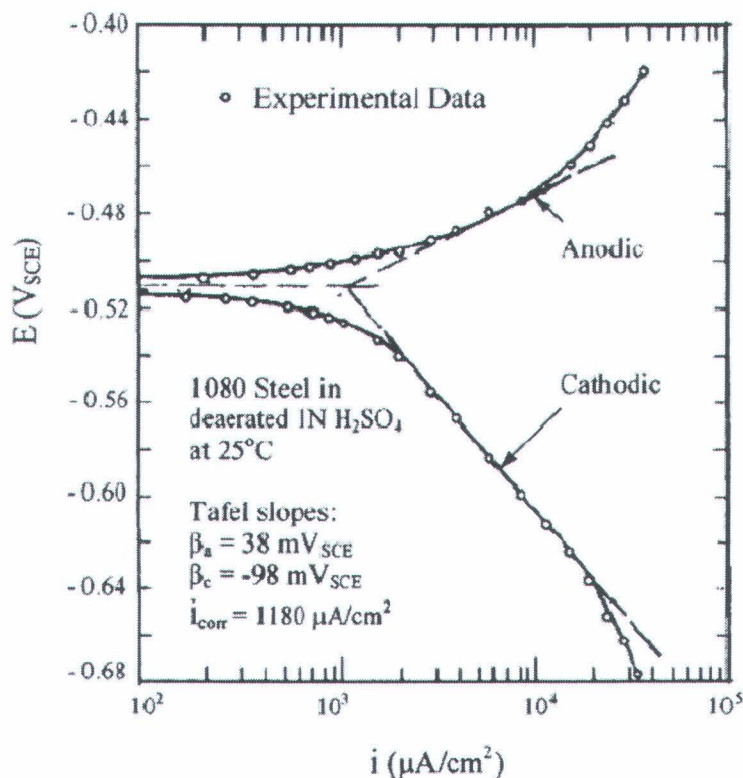
รูปที่ 2.17 แสดงกราฟโพลาริเซชันที่ระดับศักย์ไฟฟ้าค่าต่างๆ เป็นลำดับตั้งแต่ต่ำไปมากของ Eutectoid มีพื้นที่ของแคโนดิกและแอโนดิกอย่างชัดเจน และง่ายต่อการเขียน ทาเฟลสโลป (Tafel Slope) ซึ่งเป็นเส้นตรงที่ลากสัมผัสกับเส้นโค้งแคโทดิกและเส้นโค้งแอโนดิก จุดตัดของทั้งสองเส้นจะได้ค่าของศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนหรือ $V_{\text{corrosion}}$ และกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน หรือ $I_{\text{corrosion}}$ สังเกตว่า ข้อมูลในกราฟโพลาริเซชันครอบคลุมค่าของ ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนซึ่งเท่ากับ $-0.51 \text{ V}_{\text{SCE}}$ แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนในรูป 2.17 ต้องใช้ข้อมูลจำนวนมากในการพล็อตข้อมูลทั้งกระบวนการ ดังนั้นควรใช้ระบบการจัดเก็บข้อมูลเป็นอัตโนมัติจึงเหมาะสมสำหรับการทดสอบชนิดนี้



i_p = Passive current density	E_{pa} = Passive potential
i_{corr} = Corrosion current density	E_{corr} = Corrosion potential
i_s = Secondary current density	E_{o_2} = Oxygen evolution potential
i_c = Critical current density	E_{pp} = Primary passive potential
i_{max} = Maximum current density	E_p = Pitting potential

รูปที่ 2.16 กราฟโพลาไรเซชันของชิ้นงานอลูมิเนียม [17]

นอกจากนี้ลักษณะของกราฟโพลาไรเซชันยังบอกได้ว่าวัสดุชิ้นที่ใช้ทดสอบมีลักษณะเป็น “แอคทีฟ” หรือ “แพสซีฟ” หรือเป็นได้ทั้ง “แอคทีฟ-แพสซีฟ” ในสิ่งแวดล้อมที่เฉพาะเจาะจงแตกต่างกันไป วิธีการทดสอบแบบโพเทนติโอสแตติกและโพเทนติโอดินามิกเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบทั้งสองลักษณะ แต่วิธีโพเทนติโอดินามิกนั้นจะได้ผลดีขึ้นอยู่กับการปรับตั้งค่า scan rate (mV/s) ด้วย ค่า scan rate ที่ช้าหรือค่าน้อยจะทำให้ได้กราฟที่มั่นคง สม่าเสมอ และได้ค่าศักย์กักกร่อนที่คงที่ไม่แกว่งไปมา ทั้งนี้อิทธิพลที่มีผลต่อพฤติกรรมกักกร่อนของโลหะในการทดสอบนั้น ได้แก่ อุณหภูมิ, ความเข้มข้นของสารละลาย, scan rate, การนำพาหรือคายความร้อน รวมถึงความดันด้วย



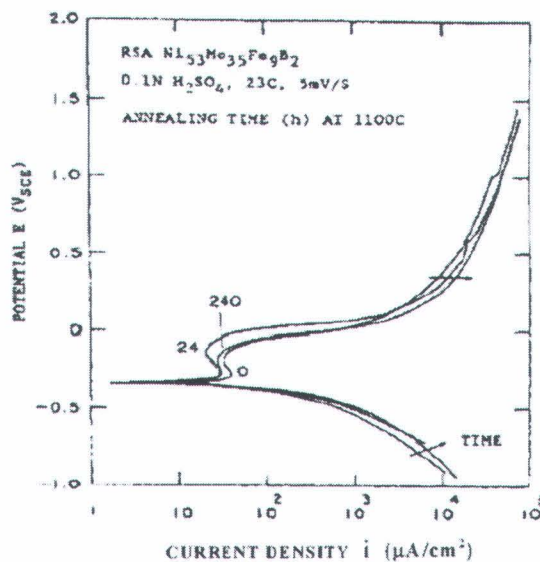
รูปที่ 2.17 กราฟโพลาไรเซชันที่ระดับศักย์ไฟฟ้าค่าต่างๆ ของ
1080 eutectoid steel ในสารละลายกรดซัลฟูริก 1N

2.7.4 ฟิล์มพาสซีฟออกไซด์ (passive oxide film)

กระบวนการแพสซีฟเป็นปฏิกิริยาเคมีที่จะเกิดบนผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับอิเล็กโทรไลต์ ผลที่ได้คือของแข็งบางเป็นฟิล์มที่เป็นสารประกอบของโลหะออกไซด์ กระบวนการนี้เป็นลักษณะ “แอโนดิก-แพสซีฟ” อาจเกิดขึ้นโดยธรรมชาติไม่มีสิ่งรบกวนจากภายนอก หรืออาจเกิดจากการกระตุ้นศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกก็ได้เช่นกัน ในที่นี้เราจะกล่าวถึงกระบวนการแพสซีฟที่เกิดจากการกระตุ้นจากศักย์ภายนอก ฟิล์มพาสซีฟออกไซด์เป็นของแข็งที่ผิวหน้าเพื่อป้องกันโลหะจากกระบวนการกัดกร่อนมีความหนาประมาณ 1 – 10 nm ซึ่งฟิล์มที่มีความบางประมาณ 1 – 2 nm จะมีคุณภาพมากกว่าฟิล์มหนาเนื่องจากมีผลกระทบระหว่างอะตอมต่ออะตอมน้อย แต่ฟิล์มแพสซีฟจะไม่เสถียรเมื่ออยู่ในศักย์หรือกระแสที่ขึ้นหรือลงแตกต่างกันมาก กล่าวคือโลหะจะไม่สามารถรักษาฟิล์มแพสซีฟได้หากถูกรบกวนโดยการทำให้ถูกกัดกร่อนเพิ่มขึ้น ฟิล์มนี้ก็จะเกิดรูและในที่สุดก็จะ “เบรกดาวน์” หรือฟิล์มแตก สิ่งรบกวนสามารถทะลุเข้าถึงเนื้อโลหะได้ในที่สุด

นอกจากนี้กระบวนการแพสซีฟทางเคมีเป็นสถานะที่ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาแคโทดิกบนผิวหน้าของโลหะ ในขณะที่กระบวนการแพสซีฟทางอิเล็กโทรเคมีจะขึ้นอยู่กับศักย์แอโนดิก

ภายนอกที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาแคโทดิก จากรูปที่ 2.13 บริเวณ $i_c - i_p$ บ่งบอกถึงการเปลี่ยนจากแอโนดที่ฟเป็นแคโทดที่ฟเหนือค่า E_{pp} แคโทดจะเริ่มจาก i_c และหยุดที่ i_p ดังนั้นกระบวนการสร้างฟิล์มจึงเกิดที่บริเวณนี้ ความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งศักย์เท่ากับ E_{pa} ที่ i_p สิ่งที่เป็นตัวควบคุมความหนา คือ ไอออนนำไฟฟ้าในสารละลาย ถ้าโลหะสร้างไอออนที่นำไฟฟ้าได้มากจะก่อให้เกิดฟิล์มแคโทดที่หนาขึ้น ดังนั้นสิ่งที่บ่งบอกความแข็งแรงของแคโทดฟิล์มคือความกว้างของช่วง $i_p - i_c$ ความเสถียรของฟิล์มแคโทดจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความกว้างของช่วงศักย์ที่ $E_{pa} < E < E_p$ ยิ่งมีความกว้างมากก็ยิ่งแสดงให้เห็นว่าโลหะสามารถสร้างฟิล์มแคโทดที่เสถียร ในรูป 2.18 แสดงกระบวนการแคโทดที่ไมเสถียรเพราะเมื่อเพิ่มศักย์เกินงานค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น นั่นหมายถึงเกิดการกัดกร่อนรุนแรงขึ้นตามไปด้วย



รูปที่ 2.18 กราฟโพลาไรเซชันของ RSA Ni – Mo base อัลลอยด์ ในสารละลายกรดซัลฟูริก

โลหะกับอัลลอยด์ส่วนใหญ่จะไม่ให้ผลเป็นอุดมคติดังเช่นกราฟในรูป 2.17 เพราะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยได้แก่ส่วนผสมของโลหะหรืออัลลอยด์ ซึ่งเป็นโพลีคริสตัลซึ่งเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนส่งผลต่อพฤติกรรมในการเกิดกระบวนการแคโทดด้วย รวมถึงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วย