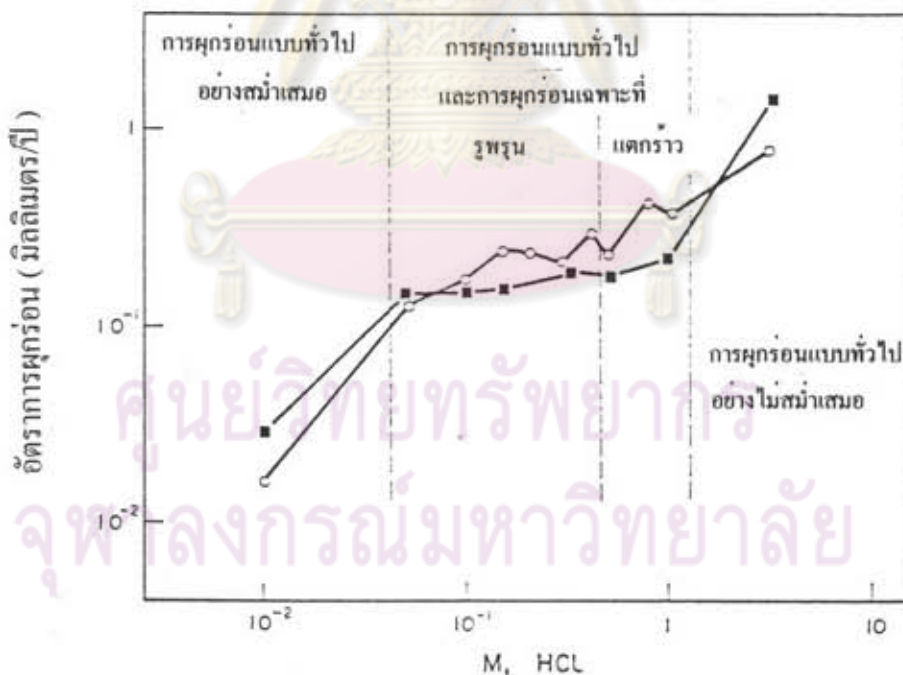


บทที่ 2

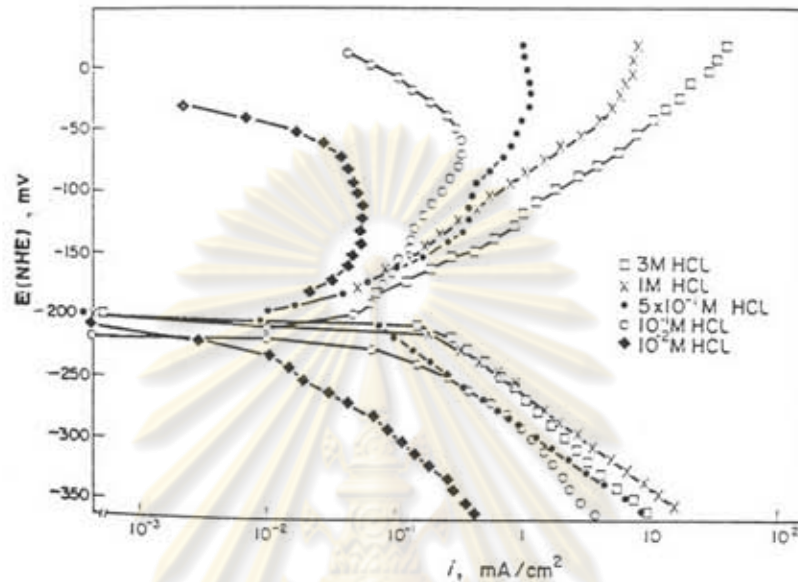
การปรีทัศน์วรรณกรรม

การศึกษาพฤติกรรมการผุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมใน สารละลายที่มีส่วนผสมของกรดไฮโดรคลอริก และ โซเดียมคลอไรด์ ได้เกิดขึ้นมาเป็นเวลาอันยาวนาน G. Biachi , F. Mazza และ S. Torchio ⁽²⁾ ศึกษาการเกิดการผุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ใน สารละลายกรดไฮโดรคลอริก พบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกสูงขึ้น อัตราการผุกร่อน จะเพิ่มดังผลที่แสดงในรูปที่ 2.1 นอกจากนั้นยังพบว่าที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ยังเกิดชนิดของการผุกร่อนแตกต่างกันออกไป โดยจะเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นในช่วงความเข้มข้น 0.5 - 1 โมล/ลิตร รูปที่ 2.2 แสดงผลการวัดเส้นโพลาไรเซชัน พบว่าความเข้มข้นของ กรดไฮโดรคลอริก มีผลในการเร่งปฏิกิริยาอะ โนดิก (anodic reaction)



รูปที่ 2.1 ผลของความเข้มข้นของ HCl ต่ออัตราการผุกร่อน และชนิดของการผุกร่อน ของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ⁽²⁾

■ ชิ้นงานที่รับแรงดึง ○ ชิ้นงานที่ไม่รับแรงดึง



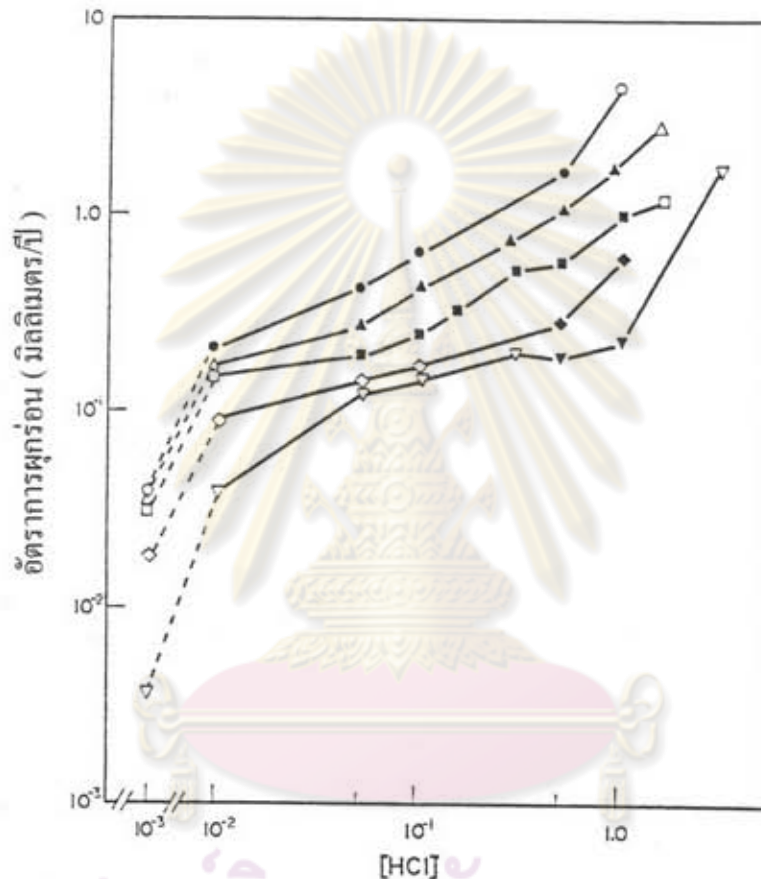
รูปที่ 2.2 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ในสารละลาย HCl ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ⁽²⁾

การศึกษาของ S. Torchio ⁽³⁾ ใช้เหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ในสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมคลอไรด์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโซเดียมคลอไรด์ทำให้อัตราการผุกร่อนเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.3 นอกจากนี้จากรูปที่ 2.4 พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายในช่วงต่างๆ จะเกิดการผุกร่อนที่ต่างชนิดกัน โดยเมื่อเพิ่มปริมาณคลอไรด์ ช่วงการเกิดการผุกร่อนแบบรูพรุน (pitting) และการผุกร่อนภายใต้ความเค้นจะเพิ่มขึ้น รูปที่ 2.5 แสดงผลของการวัดเส้นโพลาริเซชัน พบว่าคลอไรด์ไอออนมีผลในการเร่งปฏิกิริยาอะโนดิก แต่จะให้ผลในการยับยั้งปฏิกิริยาแคโทดิก (cathodic reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเกิดก๊าซไฮโดรเจน ต่อมา D.S. Min และ L. Hong ⁽⁴⁾ ได้ทำการทดลองในลักษณะเดียวกันในเหล็กกล้าไร้สนิม 0Cr18Ni9 ได้ผลในทำนองเดียวกัน

จากผลงานทั้งสามนี้ได้ข้อสรุปร่วมกัน คือ เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ซึ่งจุ่มในสารละลายที่ไม่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น จะแสดงช่วงพาสซีฟ (passive region) ที่กว้าง ส่วนเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ซึ่งจุ่มในสารละลายทำให้เกิด

การสุกก่อนภายใต้ความเค้นจะมีช่วงพาสซีฟที่แคบ หรือแสดงเฉพาะช่วงแอคทีฟ (active region) เท่านั้น

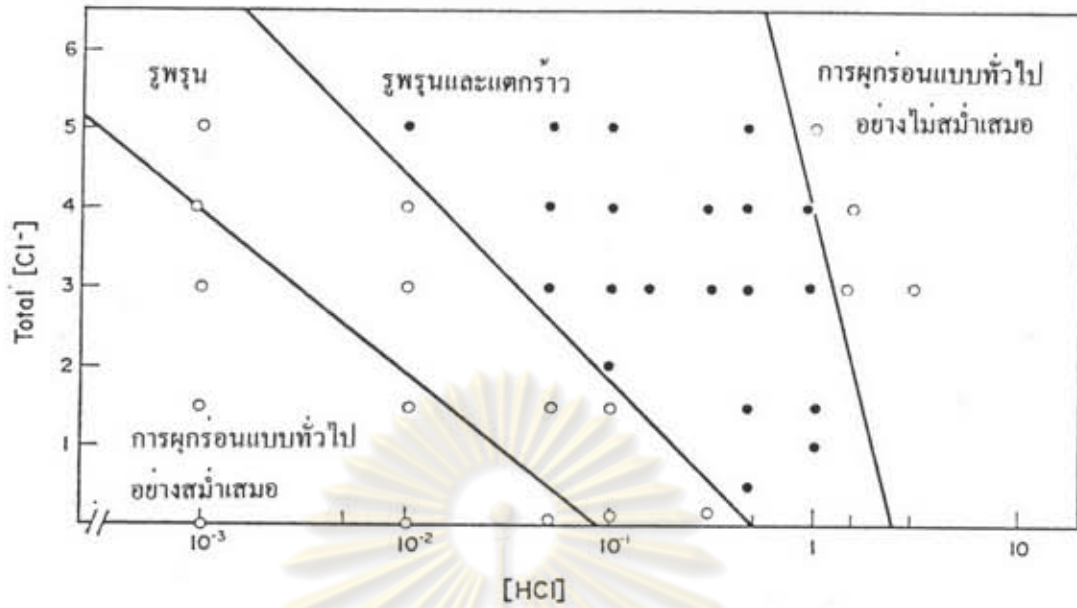
เนื่องจากมักจะมีการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง จึงมีการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อพฤติกรรมการสุกก่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม ในสารละลายที่มีส่วนผสมของกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมคลอไรด์ อันได้แก่ ผลงานของ R. Nishimura และ K. Kudo ⁽⁵⁾ และ ผลงานของ N. Azzeri , F. Mancina และ A. Tamba ⁽⁶⁾



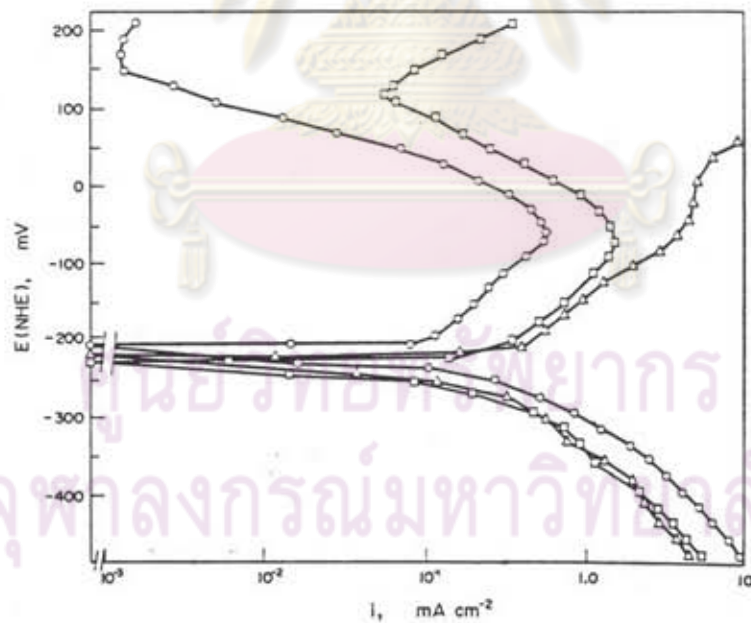
รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสุกก่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 กับความเป็นกรด (acidity) และ ปริมาณคลอไรด์ หลังจากจุ่มในสารละลายที่อุณหภูมิ 25 °C เป็นเวลา 150 ชั่วโมง ⁽³⁾

- ▽ = HCl
- ◻ = HCl + NaCl (Cl_{tot}⁻ = 3.0 M)
- = HCl + NaCl (Cl_{tot}⁻ = 5.0 M)
- ◇ = HCl + NaCl (Cl_{tot}⁻ = 1.5 M)
- △ = HCl + NaCl (Cl_{tot}⁻ = 4.0 M)

หมายเหตุ รูปบรรยายสีทึบแสดงการเกิดการสุกก่อน ภายใต้สภาวะความเค้น



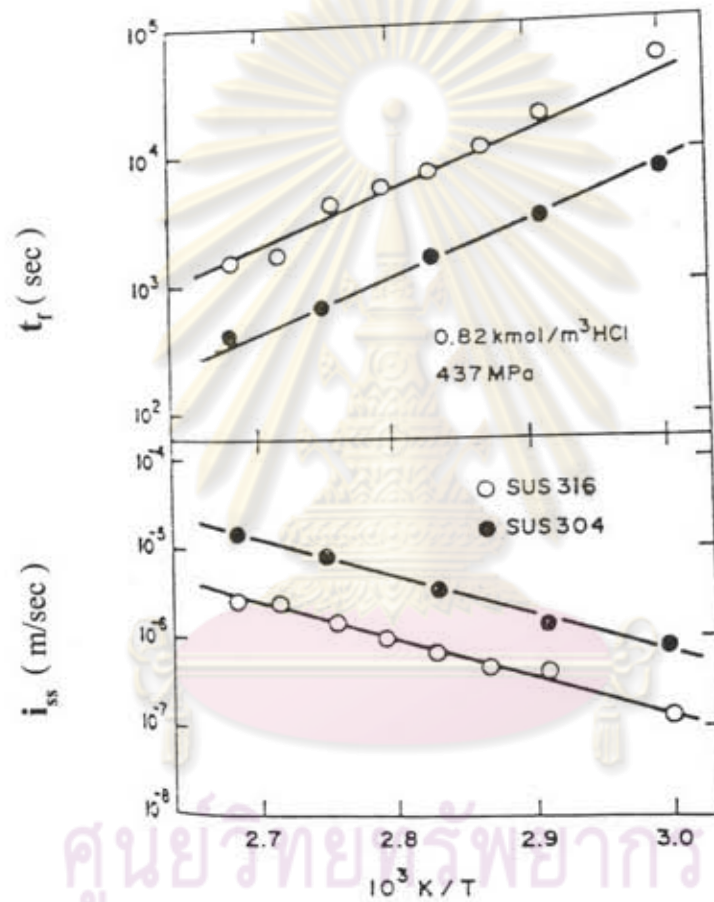
รูปที่ 2.4 ชนิดของการเกิดการผุกร่อนมีความสัมพันธ์กับความเป็นกรดและปริมาณคลอไรด์⁽³⁾



รูปที่ 2.5 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ในสารละลายผสมของ HCl และ NaCl⁽³⁾

- = 0.1 M HCl □ = 0.1 M HCl + 1.4 M NaCl
 △ = 0.1 M HCl + 2.9 M NaCl

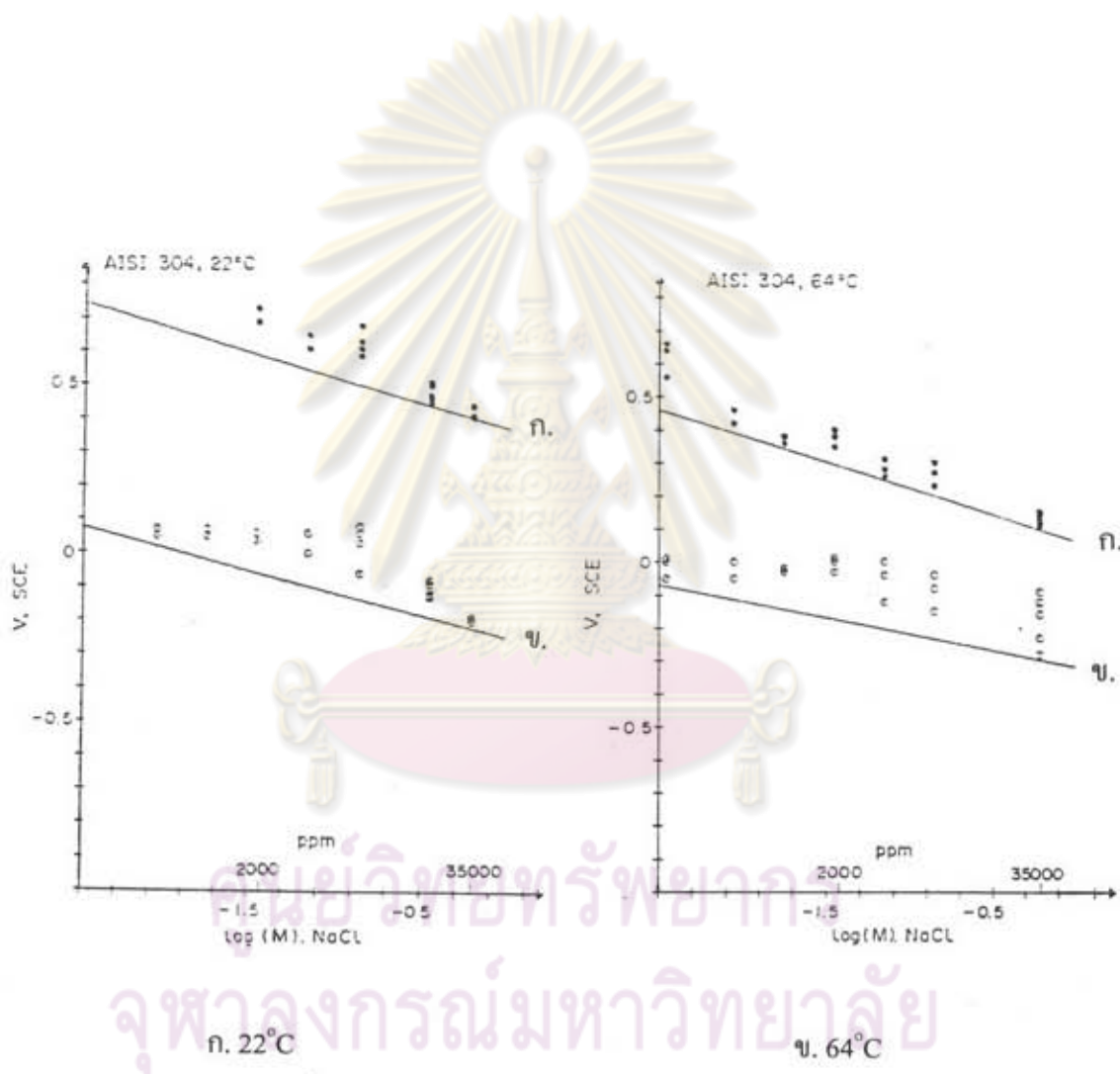
R. Nishimura และ K. Kudo⁽⁵⁾ ศึกษาการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นโดยใช้การทดสอบแบบใช้น้ำหนักคงที่ (constant loading) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.82 โมล/ลิตร พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 และชนิด 316 จะมีเวลาการแตกหักลดลง และ อัตราการยืดตัวในสภาวะคงตัว (steady-state elongation rate ; i_{ss}) จะเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.6



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิต่อเวลาการแตกหัก (t_r) และ อัตราการยืดตัวในสภาวะคงตัว (i_{ss}) ของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 และชนิด 316 ในสารละลาย HCl ความเข้มข้น 0.82 โมล/ลิตร ซึ่งรับความเค้น 437 เมกะปาสกาล⁽⁵⁾

จากผลการทดลองของ N. Azzeri , F. Mancina และ A. Tamba ⁽⁶⁾ ที่ศึกษาพฤติกรรมของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายหรืออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุน (pitting potential) และค่าศักย์ไฟฟ้าของการป้องกันการผุกร่อนแบบรูพรุน (protection potential) จะลดลงดังผลซึ่งแสดงในรูปที่ 2.7

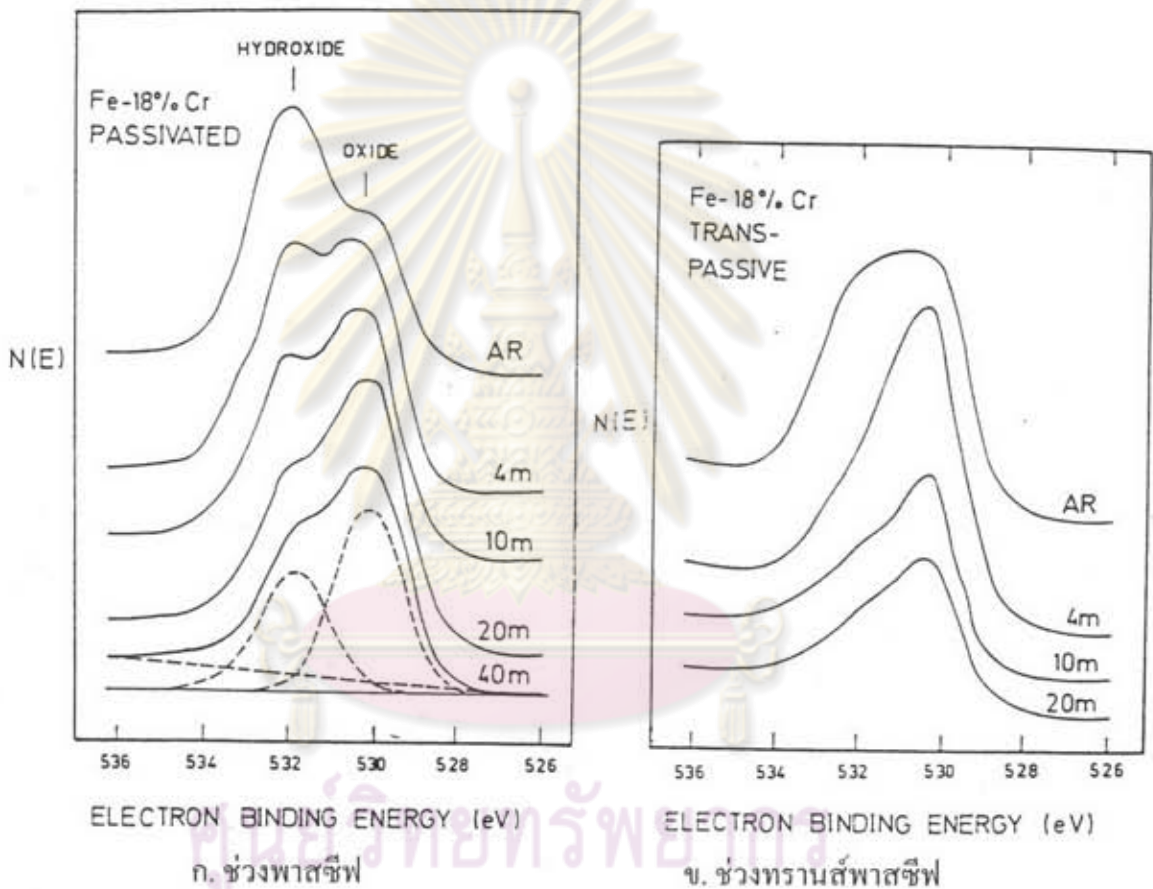


รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารละลาย NaCl กับศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุน และศักย์ไฟฟ้าของการป้องกันการผุกร่อนแบบรูพรุนของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ที่อุณหภูมิ 22 °C และ 64 °C ⁽⁶⁾

- = ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุน (เส้น ก.)
- = ค่าศักย์ไฟฟ้าของการป้องกันการผุกร่อนแบบรูพรุน (เส้น ข.)

ตั้งแต่มีเครื่อง XPS ก็ได้มีการนำเอาเครื่องมือวิเคราะห์ฟิล์มบนผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งผ่านสภาวะแวดล้อมลักษณะต่าง ๆ โดยพยายามที่จะหาความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะแวดล้อมและพฤติกรรมการผุกร่อนกับองค์ประกอบฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิม ผลที่ได้สามารถสรุปรวบรวมได้ดังต่อไปนี้

M. Ben-Haim, U. Atzmong และ N. Shamir⁽⁷⁾ ศึกษาพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนที่ฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก 18%Cr ซึ่งผ่านการทำให้โลหะไร้สนิมในสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 4 นอร์มอล ที่ช่วงพาสซีฟและช่วงทรานส์พาสซีฟ (transpassive region) พบว่าสัดส่วนของ M-OH ต่อ M-O ในช่วงพาสซีฟสูงกว่าช่วงทรานส์พาสซีฟ ดังแสดงในรูปที่ 2.8

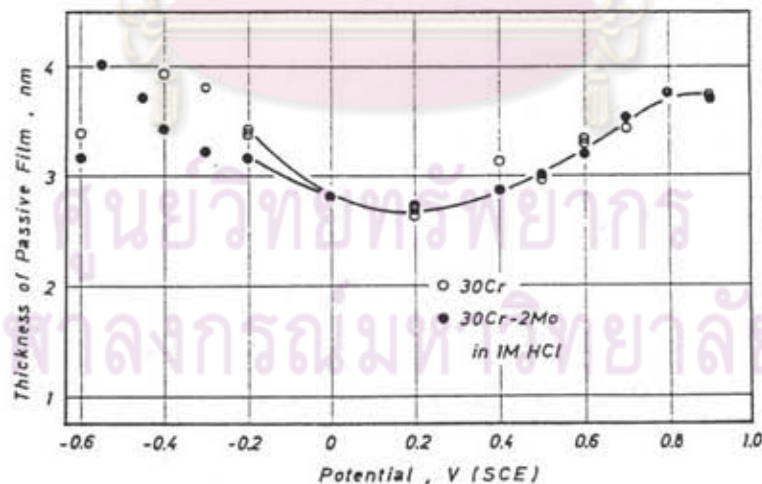


รูปที่ 2.8 ผลการวิเคราะห์ฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิม 18%Cr ซึ่งผ่านการทำให้โลหะไร้สนิมในสารละลาย HNO₃ ความเข้มข้น 4 นอร์มอล ที่ช่วงพาสซีฟ และช่วงทรานส์พาสซีฟ⁽⁷⁾

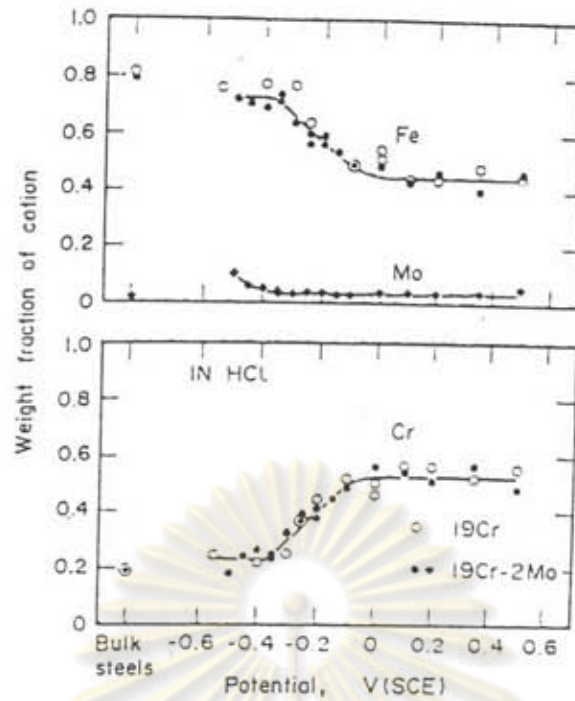
G. Fierro, G.M. Ingo และ F. Mancia⁽⁸⁾ ศึกษาพฤติกรรมการผุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมมาร์เทนซิติค 13%Cr ในสารละลายคลอไรด์ที่มีส่วนผสมของ CO₂ และ H₂S พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งมีชั้นฟิล์มที่ประกอบด้วยเหล็กออกไซด์และเหล็กซัลไฟด์สูง จะมีอัตราการผุกร่อนที่สูง ในขณะที่เหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งมีชั้นฟิล์มที่ประกอบด้วยโครเมียมที่สูง จะมีอัตราการผุกร่อนที่ต่ำ

W. Yang , G. Zhao , M. Zharh และ J. Congleton ^{(9) (10)} ศึกษาพฤติกรรม การผุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 เมื่ออยู่ในสารละลายของคลอไรด์ที่อุณหภูมิระหว่าง 200-300 °C พบว่าเมื่อประมาณคลอไรด์ในสารละลายเพิ่มขึ้น ความหนาของชั้นฟิล์ม และปริมาณ โครเมียมในชั้นฟิล์มที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องออร์เจอิลิكتروนสเปกโตรมิเตอร์ (Auger electron spectrometer ; AES) จะต่ำลง นอกจากนี้พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมในสภาวะดังกล่าวจะ มีความต้านทานต่อการผุกร่อนภายใต้ความเค้นที่ต่ำ

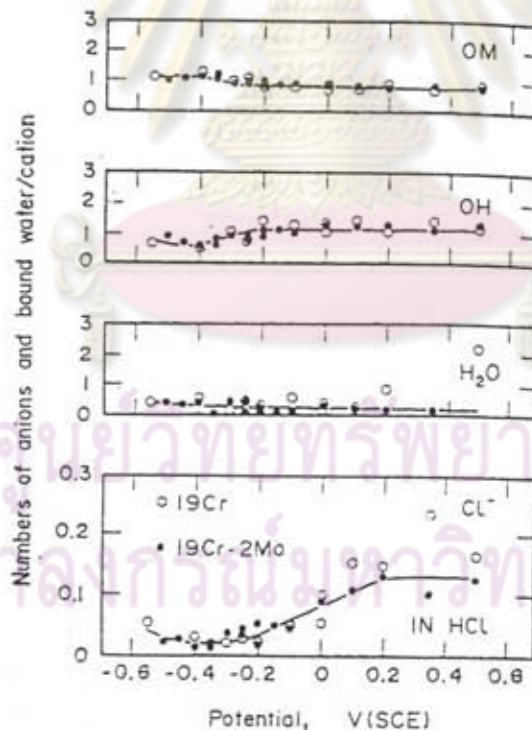
K. hashimoto , K. Asami และ K. Teramoto ^{(11) (12)} ศึกษาชั้นฟิล์มของ เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด 30Cr และ 30Cr-2Mo ซึ่งผ่านการทำให้โพลาไรเซชันที่ศักย์ไฟฟ้าค่า ต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมล/ลิตร พบว่าความหนาของ ฟิล์มมีความสัมพันธ์กับค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นรูปตัว U ดังรูปที่ 2.9 นอกจากนี้ได้ศึกษาฟิล์มของ เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด 19Cr และ 19Cr-2Mo ในสภาวะเดียวกันได้ความสัมพันธ์ของ ปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ กับค่าศักย์ไฟฟ้างแสดงในรูปที่ 2.10 และรูปที่ 2.11 จาก การทดลองดังกล่าวจึงได้สรุปสูตรทั่วไปของฟิล์มคือ $(Fe_2^{II} Fe_3^{III} Cr_2^{III} Mo_4^{VI}) O_4 (OH)_f Cl_x \cdot nH_2O$ และองค์ประกอบหลักของฟิล์มที่ป้องกันการผุกร่อน คือ องค์ประกอบของธาตุโครเมียม ซึ่งมีสูตร $CrO_x(OH)_{3-2x} \cdot nH_2O$ เรียกว่า ไฮเดรตโครเมียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (hydrated chromium oxy-hydroxide)



รูปที่ 2.9 แสดงความหนาของชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด 30Cr และ ชนิด 30Cr-2 Mo ซึ่งผ่านการทำให้โพลาไรเซชันที่ศักย์ไฟฟ้าค่าต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในสารละลาย HCl เข้มข้น 1 โมล/ลิตร ⁽¹¹⁾

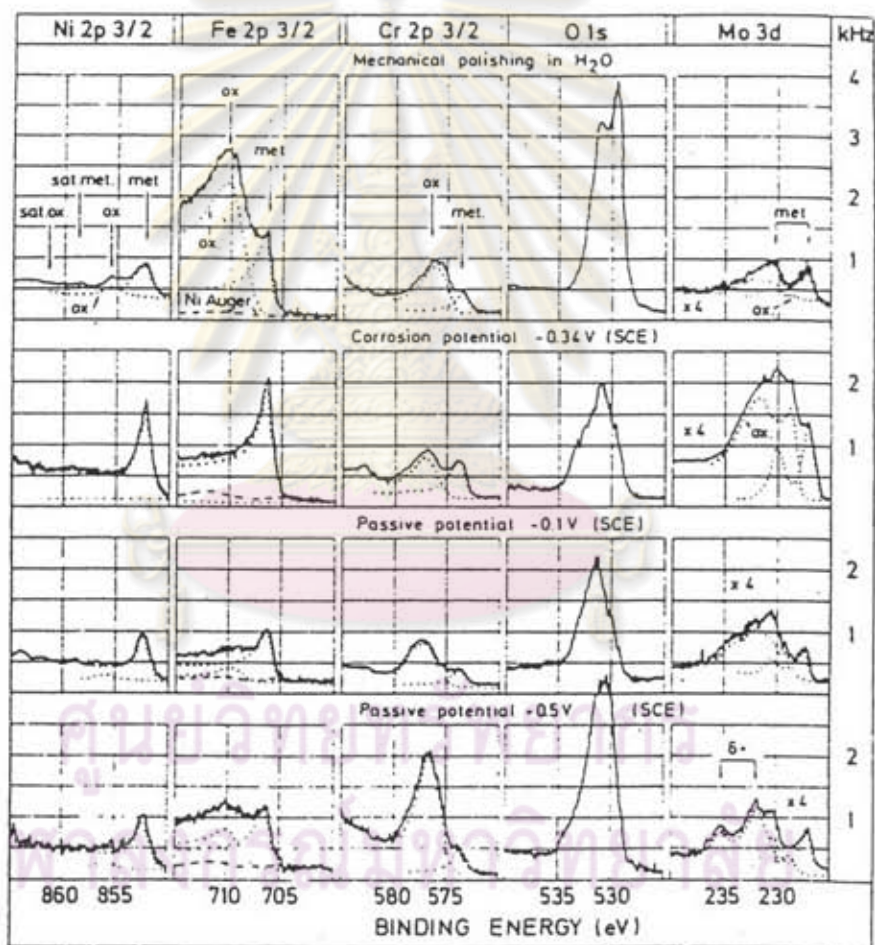


รูปที่ 2.10 แสดงปริมาณของไอออนบวกในฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด 19 Cr และ 19 Cr-2 Mo ซึ่งผ่านการทำโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้าค่าต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในสารละลาย HCl เข้มข้น 1 โมล/ลิตร ⁽¹²⁾



รูปที่ 2.11 แสดงปริมาณของ O^{2-} , OH^- , Cl^- และ น้ำ (bound water) ต่อจำนวนไอออนบวกในฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด 19Cr และ 19Cr-Mo ซึ่งผ่านการทำโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้าค่าต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในสารละลาย HCl เข้มข้น 1 โมล/ลิตร ⁽¹²⁾

I. Olefjord และ B.O. Elfstrom ⁽¹³⁾ ศึกษาฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติกผสมโมลิบดีนัมซึ่งผ่านการทำโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้าค่าต่างๆในช่วงแอคทีฟ และ ช่วงพาสซีฟ ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมล ผสมกับโซเดียมคลอไรด์ 0.4 โมล ใน สารละลาย 1 ลิตร พบว่านิกเกิลที่ผิวอยู่ในสถานะโลหะเป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่โครเมียมจะถูกออกซิไดซ์ นอกจากนี้โครเมียมและเหล็กจะถูกออกซิไดซ์มากขึ้น เมื่อผ่านการทำโพลาริเซชัน ในช่วงพาสซีฟ โดยจะอยู่ในรูปของออกไซด์และไฮดรอกไซด์ดังที่แสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงสเปกตรัมของเหล็กกล้าไร้สนิม 27.7 Cr - 17.3 Ni - 3.6 Mo หลังจากถูกขัดด้วย กระดาษทรายในน้ำ และหลังจากผ่านการทำโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้าค่าต่าง ๆ ในสารละลายผสมของ HCl 0.1 โมลกับ NaCl 0.4 โมล ในสารละลาย 1 ลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ⁽¹³⁾

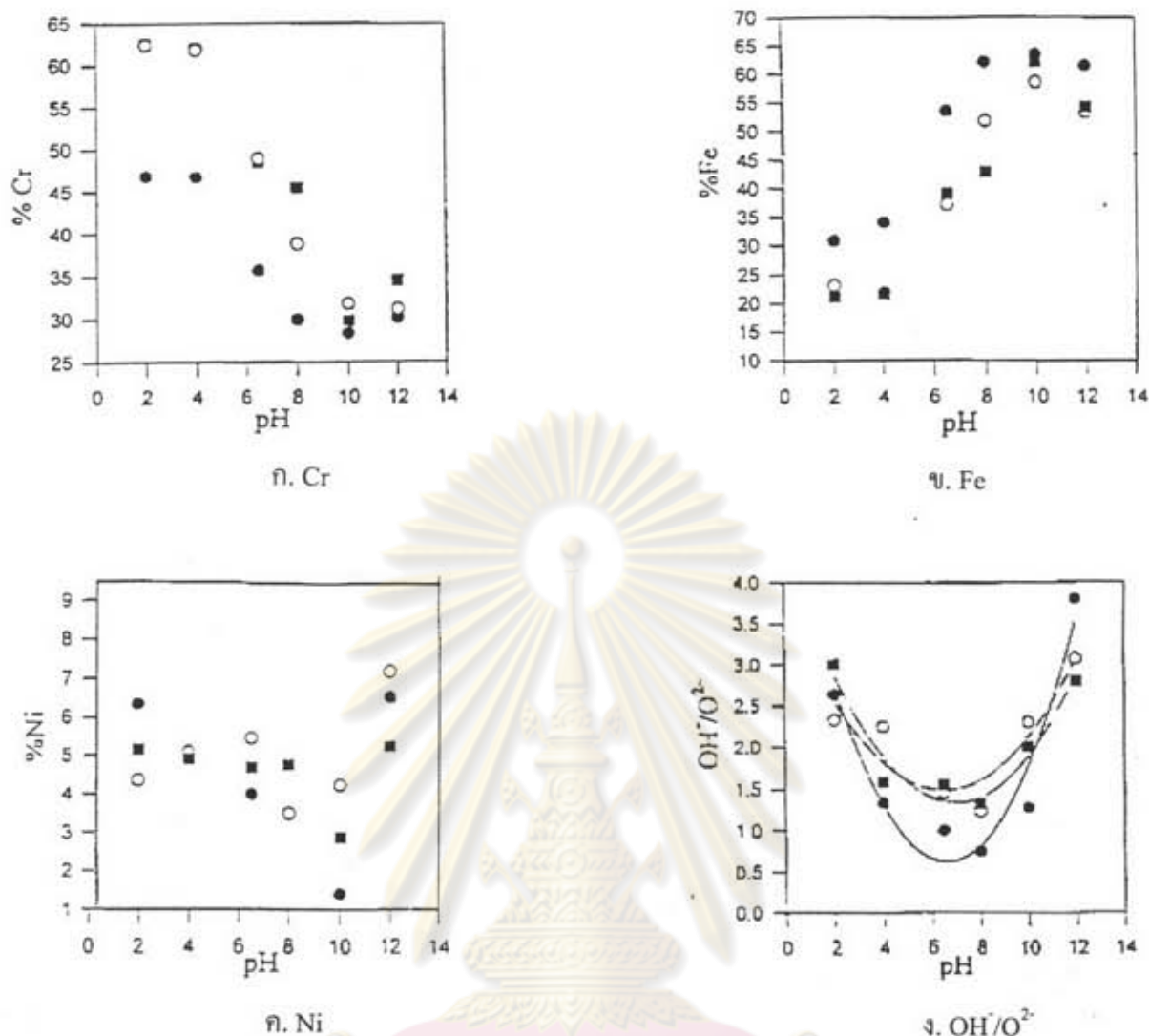
Z. Fang , Y. Wu , R. Zhu , B. Cao และ F. Xiao ⁽¹⁴⁾ ศึกษาชั้นฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ซึ่งผ่านการการทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลผสมกับ โซเดียมคลอไรด์ 1 โมลในสารละลาย 1 ลิตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มประกอบด้วยเหล็กในรูปของโลหะ และ Fe^{2+} โครเมียมอยู่ในรูปของออกไซด์ (Cr_2O_3) นิกเกิลอยู่ในรูปโลหะและออกไซด์ (Ni_2O_3) โดยมีความหนาของฟิล์มน้อยกว่า 60 \AA การพบออกซิเจนและคลอไรด์ที่ชั้นฟิล์มแสดงให้เห็นว่า ชั้นฟิล์มประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ของการผุกร่อนที่สามารถถูกดูดซับเข้าสู่ผิวโลหะได้ และพบว่าฟิล์มนี้มีความสามารถในการป้องกันการผุกร่อน (การละลาย) ของโลหะได้ แต่จะถูกทำลายในสภาวะการผุกร่อนภายใต้ความเค้น ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมที่ผิวชั้นต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงผลการวิเคราะห์ผิว (ร้อยละของอะตอม) ของ เหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 ซึ่งผ่านการการทำปฏิกิริยากับสารละลาย HCl 0.5 โมล ผสมกับ NaCl 1 โมล ในสารละลาย 1 ลิตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ⁽¹⁴⁾

ความลึก (A°)	Fe	Cr	Ni	Cl
20	45.56	27.32	8.48	18.63
30	44.60	30.52	5.87	18.01
60-70	75.65	20.85	3.5	-

A. M. Beccaria , G. Castello และ L. Chiaruttine ⁽¹⁵⁾ ศึกษาองค์ประกอบของฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 316L ที่ผ่านการการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 1 โมล/ลิตร ที่ pH ต่าง ๆ (ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการปรับค่า pH) เป็นเวลา 2 , 24 และ 120 ชั่วโมง พบว่าร้อยละของอะตอมของโครเมียม โมลิบดีนัม และนิกเกิลมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อ pH สูงขึ้น นอกจากนี้ยังแสดงผลของ pH ต่ออัตราส่วนของ OH^- ต่อ O^{2-} ที่ฟิล์มซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นรูปตัว U ดังผลซึ่งแสดงในรูปที่ 2.13

A.M. Beccaria และคณะ ยังได้ทำการทดลองวัดเส้นโพลาไรเซชัน พบว่าเมื่อ pH สูงขึ้น ค่าความหนาแน่นกระแสการผุกร่อน (i_{corr}) จะลด ดังนั้นจะพบข้อสรุปว่าเมื่อ pH สูงขึ้น อัตราการผุกร่อนจะลดลงในขณะที่ปริมาณโครเมียมที่ฟิล์มลดลง ซึ่งผลดังกล่าวขัดแย้งกับผลสรุปของ G. Fierro และคณะ ⁽⁸⁾ และผลของ W. Yang และคณะ ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ ซึ่งสรุปว่าอัตราการผุกร่อนจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณโครเมียมที่ฟิล์มลดลง



รูปที่ 2.13 แสดงผลของ pH ต่อ ปริมาณของ Fe , Ni , Cr และ OH⁻/O²⁻ ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิม ชนิด 316L ซึ่งผ่านการจุ่มในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 1 โมล/ลิตรที่เวลาต่าง ๆ
 ● - 2 ชั่วโมง , ○ - 24 ชั่วโมง , ■ - 120 ชั่วโมง

อย่างไรก็ตามการศึกษาฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งผ่านการจุ่มในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมคลอไรด์ด้วยเครื่อง XPS ที่ผ่านมา ยังให้ข้อมูลไม่ครอบคลุมทั้งช่วงความเข้มข้นของสารละลายที่มีรายงานกันว่าเกิดการผุกร่อน อีกทั้งยังขาดข้อมูลที่อุณหภูมิ นอกเหนือจากอุณหภูมิห้อง และเนื่องจากเทคโนโลยีการผลิตเหล็กกล้าไร้สนิมพัฒนาไปมาก แนวโน้มการใช้เหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304L ในประเทศจะเพิ่มขึ้น การศึกษานี้จึงมีส่วนช่วยให้เกิดความเข้าใจพฤติกรรมผุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมคลอไรด์ ซึ่งเป็นสารละลายที่ค่อนข้างรุนแรง นอกจากนี้ยังเป็นข้อมูลพื้นฐานเกี่ยวกับองค์ประกอบของฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิม