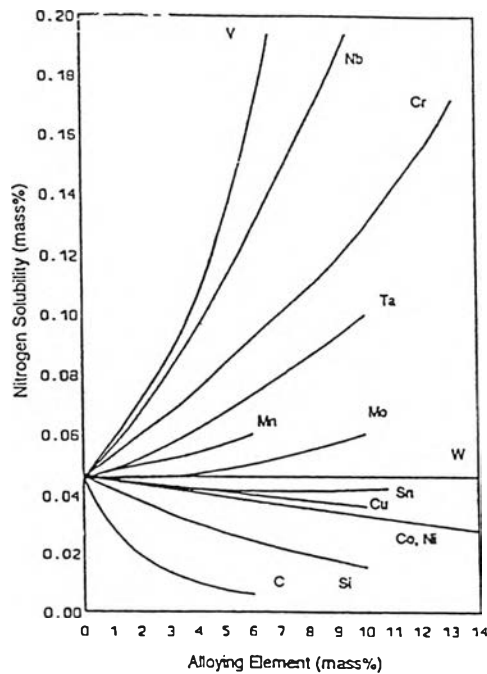


## บทที่ 2

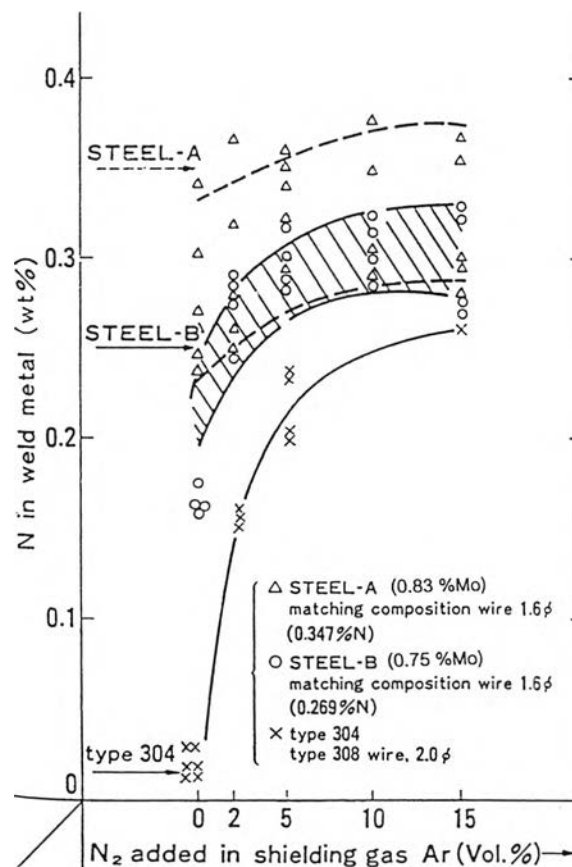
### การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

ไนโตรเจนเป็นธาตุที่เพิ่มเสถียรภาพให้ออสเทนไนท์เช่นเดียวกับนิกเกิล และมีราคาถูกกว่า จึงมีการผสมแก๊สไนโตรเจนลงไปในเหล็กกล้าไร้สนิม โดยเฉพาะเกรดออสเทนนิติก เพื่อเพิ่มความต้านทานแรงดึงของรอยเชื่อม ควบคุมปริมาณเดลต้าเฟอไรท์ในรอยเชื่อม และเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อน กล่าวกันว่า ความสามารถในการละลายของแก๊สไนโตรเจนในเหล็กยังขึ้นอยู่กับส่วนผสมของธาตุอื่น ๆ ในเหล็ก พบว่าโครเมียม ไนโอเบียม และวานาเดียม เป็นธาตุที่เพิ่มความสามารถในการละลายของแก๊สไนโตรเจน โดยเกิดเป็นสารประกอบไนไตรด์ การละลายของแก๊สไนโตรเจนจะลดลงถ้าเติมนิกเกิลลงไป แต่ถ้าเติมนิกเกิลในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้การละลายของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังพบว่า แมงกานีสเป็นธาตุที่นิยมเติมเข้าไปในเหล็กกล้าผสมไนโตรเจนสูงเพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายของไนโตรเจน และเพิ่มเสถียรภาพให้ออสเทนไนท์<sup>(1)</sup> ดังแสดงในรูปที่ 2.1



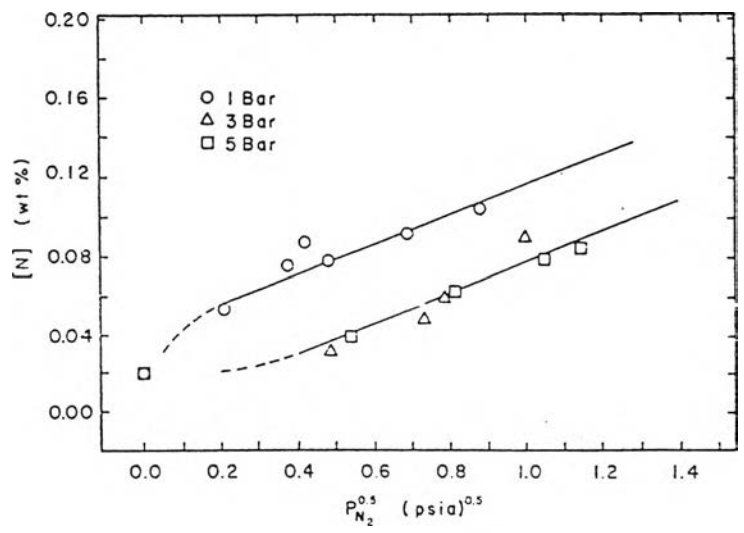
รูปที่ 2.1 อิทธิพลของธาตุผสมในเหล็กต่อการละลายของแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 1600 °C ความดันแก๊สไนโตรเจน 1 บรรยากาศ<sup>(1)</sup>

T. Ogawa , S. Aoki , T. Sakamoto และ T. Zaizen<sup>(2)</sup> ศึกษาผลการเติมแก๊สไนโตรเจนในแก๊สปกคลุมอาร์กอนในการเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก ด้วยวิธีการเชื่อมแบบทิก โดยมีลวดเชื่อมเติม พบว่า การเติมแก๊สไนโตรเจนในแก๊สปกคลุมอาร์กอนทำให้ปริมาณไนโตรเจนในเนื้อเชื่อมเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณการละลายของแก๊สไนโตรเจนในเนื้อเชื่อมจะขึ้นกับธาตุที่ผสมอยู่ในเนื้อเชื่อม ดังแสดงในรูปที่ 2.2 จะเห็นว่า เหล็ก A และ เหล็ก B มีโมลิบดีนัมอยู่ ทำให้ไนโตรเจนละลายในเนื้อเชื่อมได้ดีกว่าในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 ซึ่งไม่มีส่วนผสมของโมลิบดีนัม

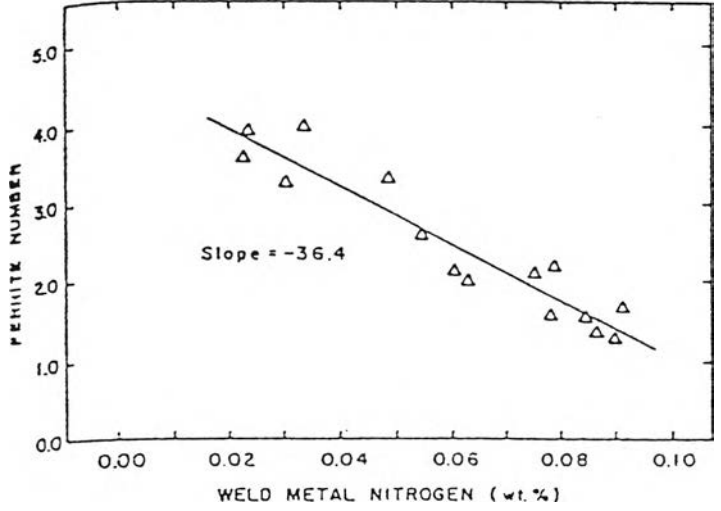


รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนในแก๊สปกคลุมอาร์กอน (%โดยปริมาตร) กับปริมาณไนโตรเจนในเนื้อเชื่อม (%โดยน้ำหนัก) ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่มีโมลิบดีนัมผสม และ ไม่มีโมลิบดีนัมผสม<sup>(2)</sup>

R.K. Okagawa, R.D. Dixon และ D.L. Olson <sup>(3)</sup> ศึกษาอิทธิพลของไนโตรเจนต่อโครงสร้างจุลภาคของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304L ด้วยวิธีการเชื่อมแบบทิกโดยใช้แก๊สอาร์กอนผสมแก๊สไนโตรเจนในอัตราส่วน 1-4 % โดยปริมาตรพบว่า ปริมาณไนโตรเจนในเนื้อเชื่อมเป็นฟังก์ชันของ (ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน)<sup>0.5</sup> หรือ  $(P_{N_2})^{0.5}$  แต่ถ้าใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สปกคลุม ปริมาณไนโตรเจนในเนื้อเชื่อมจะเท่ากับปริมาณไนโตรเจนในเนื้อโลหะเดิม (base metal) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณไนโตรเจนในเนื้อเชื่อมเพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณเดลต้าเฟอร์ไรท์ในเนื้อเชื่อมลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 ปริมาณไนโตรเจนในเนื้อเชื่อมเป็นฟังก์ชันของความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนที่ใช้เป็นแก๊สปกคลุม<sup>(3)</sup>



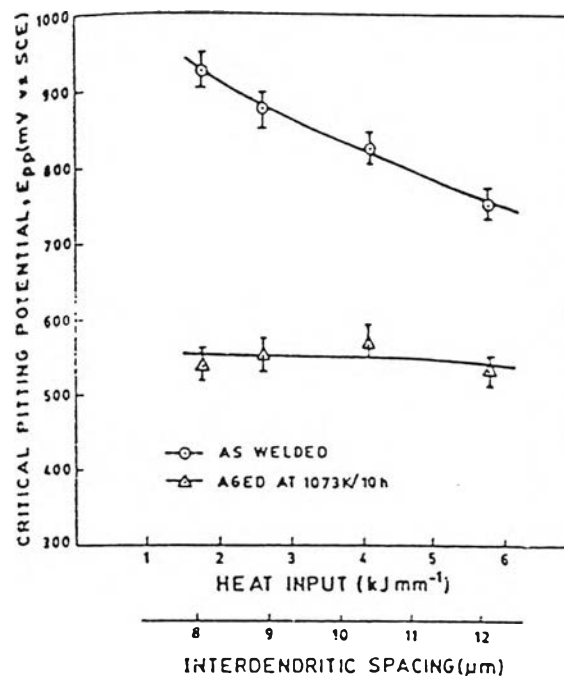
รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ของปริมาณเฟอร์ไรท์กับปริมาณไนโตรเจนในเนื้อเชื่อม<sup>(3)</sup>

C.V. Shirwaikar และ G.P.Reddy <sup>(4)</sup> ศึกษาผลการใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สปกคลุมด้านหลัง (backing gas) แทนการใช้แก๊สอาร์กอนในการเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 316 ด้วยวิธีการเชื่อมแบบทิก โดยไม่ใช้ลวดเชื่อมเติมเข้าไปในเนื้อเชื่อม หลังจากทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนในกรดออกซาลิกของรอยเชื่อมที่ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สปกคลุมด้านหลัง เปรียบเทียบกับรอยเชื่อมที่ใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สปกคลุมด้านหลังพบว่า ไม่ว่ารอยเชื่อมจะใช้แก๊สปกคลุมด้านหลังของไนโตรเจนหรืออาร์กอน จะเกิดการกัดกร่อนที่บริเวณรอยกระหีบร้อน (heat affected zone) เหมือนกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งสรุปได้ว่า สามารถใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สปกคลุมด้านหลังแทนแก๊สอาร์กอนได้

ตารางที่ 2.1 ผลการใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สปกคลุมด้านหลังแทนแก๊สอาร์กอนต่อบริเวณที่เกิดการกัดกร่อนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 316 ด้วยวิธีการเชื่อมแบบทิก โดยทดสอบการกัดกร่อนในกรดออกซาลิก ด้วยวิธี immersion corrosion test <sup>(4)</sup>

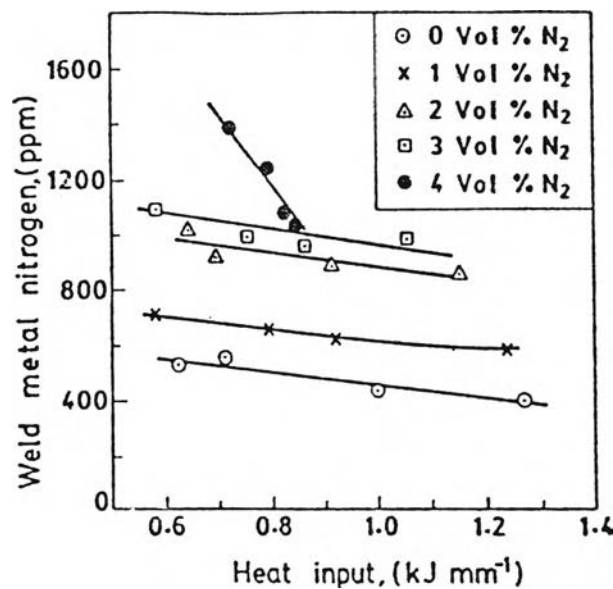
Sr. no.	Joint no.	Microstructural observations
1	1 N 2 N	Dual structure HAZ attack; grain boundaries partly surrounded by ditches, weld attack, interdendritic ditches
2	3 N, 17 Ar 4 Ar, 18 N 5 N, 19 N 6 N, 20 Ar	No HAZ attack; Weld attack by interdendritic ditches
3	7 Ar	Very slight HAZ attack; Weld attack by interdendritic ditches
4	10 Ar 11 N	HAZ attack, ditch structure, one or two grains completely surrounded by ditches, weld attack, interdendritic ditches, more in second pass
5	12 N 13 Ar	HAZ attack, ditch structure, more than one grain completely surrounded by ditches, weld attack, interdendritic ditches, more in second pass
6	14 N	HAZ attack feeble, dual structure, grains partly surrounded by ditches. Weld attack, interdendritic ditches
7	15 N	HAZ attack, ditch structure, more than one grain completely surrounded by ditches, weld attack, Interdendritic ditches
8	16 N	Heavy HAZ attack, ditch structures, grains completely surrounded by ditches, weld attack, Interdendritic ditches, more in second pass

T.P.S.Gill , U.Kamachi Mudali , V.Seetharaman และ J.B Gnanamoorthy<sup>(5)</sup> ศึกษาผลของความร้อนในการเชื่อมต่อโครงสร้างจุลภาค และการกัดกร่อนแบบรูพรุนของรอยเชื่อม เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 316L ด้วยวิธีการเชื่อมแบบใต้ฟลักซ์ (submerged arc welding) พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุน (critical pitting potential) ของรอยเชื่อมที่ไม่ผ่านการอบชุบ (เส้นแสดง as welded) มีค่าลดลงเมื่อความร้อนในการเชื่อมเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เพราะเกิดการตกผลึกของโครเมียมและโมลิบดีนัมที่เฟสเดลต้าเฟอร์ไรท์ และเกิดคาร์ไบด์ ( $M_{23}C_6$ ) ที่ขอบเกรนออสเทนไนท์กับเฟอร์ไรท์ ส่วนรอยเชื่อมที่ผ่านการอบคลายเคียว (stress relief) ค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนจะมีค่าน้อยกว่ากรณีรอยเชื่อมที่ไม่ผ่านการอบชุบ เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากเฟอร์ไรท์เป็นซิกมา ( $\sigma$ ) ในโครงสร้างพื้น (matrix) ที่เป็นโครงสร้างออสเทนไนท์



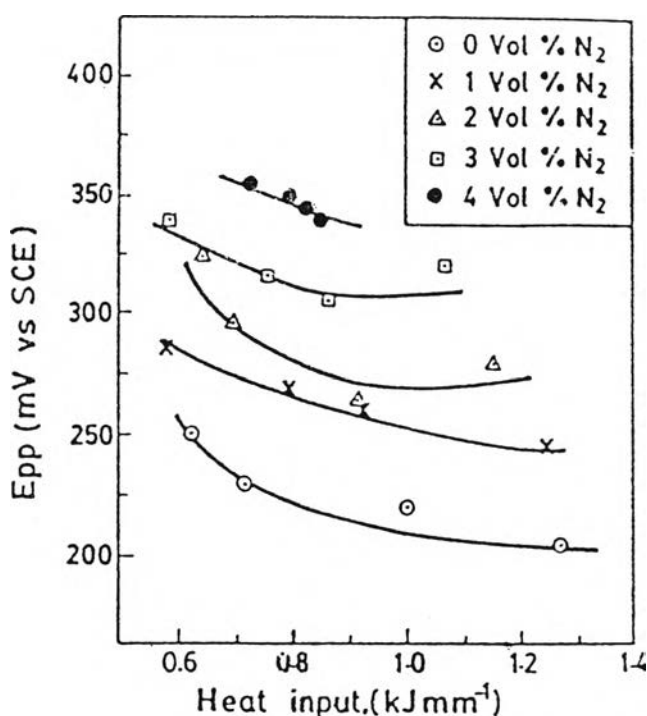
รูปที่ 2.5 อิทธิพลของความร้อนในการเชื่อม ด้วยวิธีการเชื่อมแบบใต้ฟลักซ์ (submerged arc welding) ต่อค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุน (vs SCE) ของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 316L<sup>(5)</sup>

U. Kamachi , Mudali , R.K. Dayal , T.P.S Gill และ J.B. Gnanamoorthy<sup>(6)</sup> ศึกษาบทบาทของไนโตรเจนที่ใช้ผสมในแก๊สปกคลุมอาร์กอน ต่อความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 ด้วยวิธีการเชื่อมแบบทิก พบว่าเมื่อความร้อนในการเชื่อมเพิ่มขึ้น ความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูพรุนจะลดลงเล็กน้อย การเติมแก๊สไนโตรเจนผสมในแก๊สปกคลุมอาร์กอนเป็นจะช่วยลดการแตกร้าวขณะร้อน โดยทั่วไปการกัดกร่อนแบบรูพรุนจะเกิดขึ้นที่บริเวณขอบเกรนออสเทนไนท์กับเดลด้าเฟอร์ไรท์ และที่บริเวณขอบเกรนออสเทนไนท์ นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ปริมาณเดลด้าเฟอร์ไรท์จะลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ R.K Okagawa และคณะ<sup>(3)</sup> และเมื่อความร้อนในการเชื่อมเพิ่มขึ้น ปริมาณไนโตรเจนในเนื้อเชื่อมจะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.6



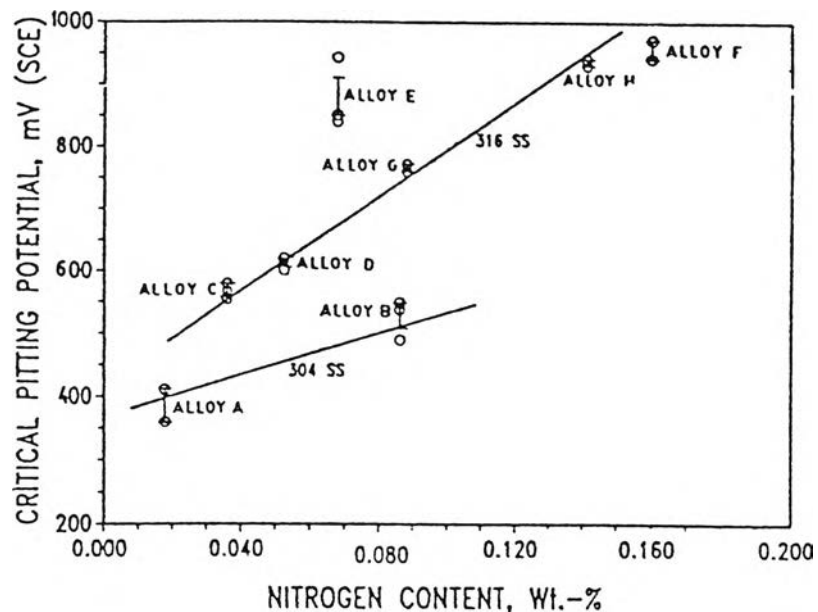
รูปที่ 2.6 ผลของความร้อนในการเชื่อมต่อปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อมของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 ที่เปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนในแก๊สปกคลุมอาร์กอนต่าง ๆ กัน<sup>(6)</sup>

นอกจากนี้ U. Kamachi และคณะยังพบว่า เมื่อความร้อนในการเชื่อมเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณไนโตรเจนในแก๊สปกคลุมคงที่ ค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนของรอยเชื่อมจะลดลง และเมื่อปริมาณไนโตรเจนในแก๊สปกคลุมอาร์กอนเพิ่มขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนจะเพิ่มมากขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ผลที่ได้จะเกี่ยวข้องกับโครงสร้างจุลภาคและอัตราการเย็นตัว กล่าวคือ ถ้าปริมาณไนโตรเจนต่ำจะเกิดการรวมตัวของเดลด้าเฟอร์ไรท์กลายเป็นโครงสร้างตาข่าย ทำให้การกัดกร่อนแบบรูพรุนเกิดขึ้นได้ง่าย แต่ถ้าปริมาณไนโตรเจนสูง(มากกว่า1200ppm) เดลด้าเฟอร์ไรท์ที่เกิดขึ้นจะหายไป เกิดโครงสร้างออกสเทนไนท์ ความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูพรุนจะเพิ่มขึ้นและค่อนข้างคงที่ที่ปริมาณความร้อนการเชื่อมสูงมากกว่า 1.0 kJ/mm ผลการทดลองของ U. Kamachi และคณะนี้ แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของไนโตรเจนต่อค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนชัดเจน โดยคิดว่ามีผลต่อโครงสร้างจุลภาคและส่งผลต่อการกัดกร่อนในภายหลัง



รูปที่ 2.7 ผลของความร้อนในการเชื่อมต่อค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนในเหล็กกล้าไร้สนิมออกสเทนนิติกเกรด AISI 304 ที่เปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนในแก๊สปกคลุมอาร์กอนต่าง ๆ กัน<sup>(6)</sup>

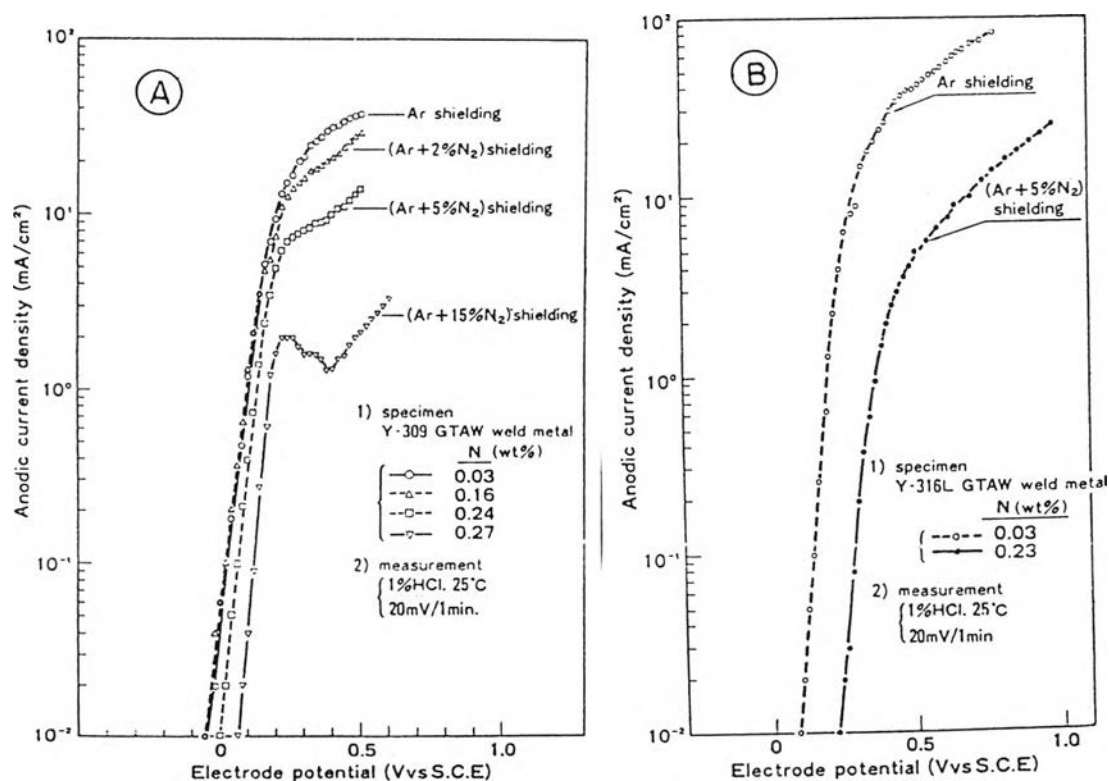
U. Kamachi , Mudali , R.K. Dayal , T.P.S Gill , J.B. Gnanamoorthy และ P.Rudriguez <sup>(7)</sup> ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูพรุนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 , AISI 316 , AISI 317 ที่มีไนโตรเจนผสม ในสารละลาย 0.5M NaCl และ 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ SCE (saturated calomel electrode) เป็นขั้วอ้างอิง (reference electrode) , อัตราการเพิ่มความต่างศักย์ (scan rate) 10 mV/min พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดยในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 316 และ AISI 317 ค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนจะมีค่ามากกว่าในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 เนื่องจากมีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคพบว่า การกัดกร่อนแบบรูพรุนจะเกิดที่บริเวณขอบเกรน , บริเวณสารฝังใน (inclusion) , บริเวณขอบเกรนระหว่างสารฝังในกับโครงสร้างแมทริก และบริเวณ triple point อย่างไรก็ตามยังไม่มีผลการแสดงเหตุผลอธิบายผลของไนโตรเจนต่อค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนอย่างชัดเจน



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจน (%โดยน้ำหนัก) กับค่าศักย์ไฟฟ้าวิกฤตของการเกิดรูพรุนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก <sup>(7)</sup>

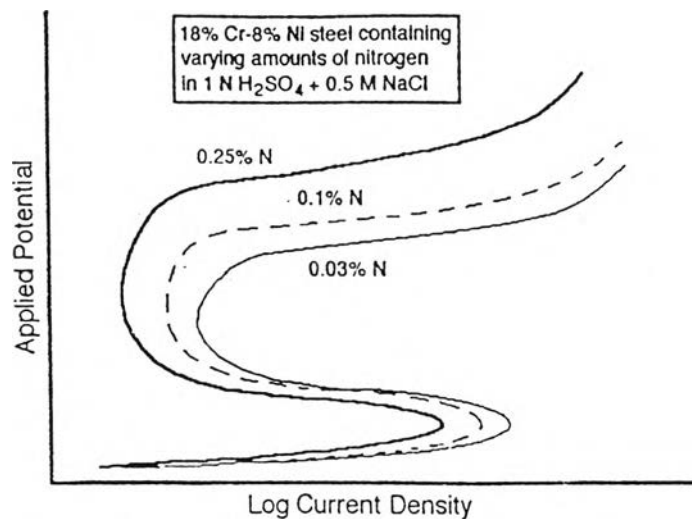


T. Ogawa , S. Aoki , T. Sakamoto และ T. Zaizen<sup>(8)</sup> ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 309 ( โลหะ A) และ AISI 316L (โลหะ B) ด้วยวิธีการเชื่อมแบบทิก โดยใช้ลวดเชื่อมเติม ใช้แก๊สอาร์กอนและแก๊สอาร์กอนผสมแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สปกคลุมพบว่า ไนโตรเจนทำให้เส้นโพลาริเซชันเคลื่อนไปในทิศทางที่ค่าความต่างศักย์เป็นบวก แสดงว่าไนโตรเจนเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูพรุนของรอยเชื่อม ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งแสดงผลการวัดเส้นโพลาริเซชันด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท ในสารละลายไฮโดรคลอริก 1 %โดยปริมาตร นอกจากนี้ยังพบว่า โครเมียมและโมลิบดีนัมเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกอีกด้วย



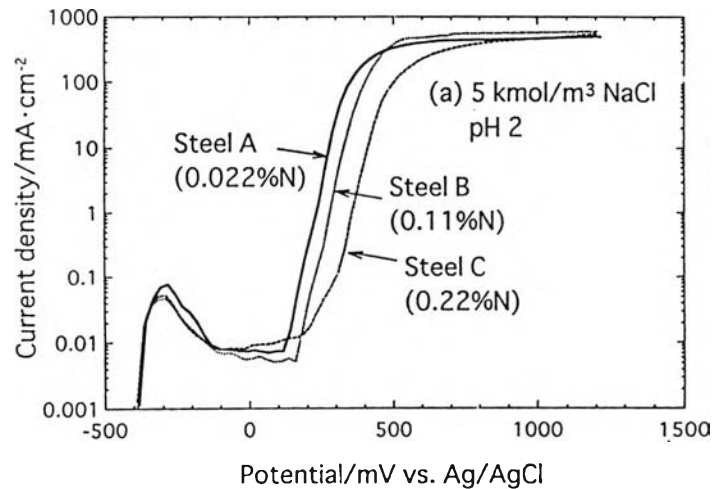
รูปที่ 2.9 ผลของไนโตรเจนต่อเส้นโพลาริเซชันของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 309 (โลหะ A) และ เกรด AISI 316L (โลหะ B)<sup>(8)</sup>

P.R. Levey และ A. Van Bennekom<sup>(1)</sup> ศึกษาผลของไนโตรเจนต่อการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 ที่มีปริมาณไนโตรเจนต่าง ๆ กัน ในสารละลายผสมของกรดซัลฟูริก 1 N กับโซเดียมคลอไรด์ 0.5 M พบว่าไนโตรเจนช่วยเพิ่มเสถียรภาพแก่ฟิล์ม คือ ถ้าปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นของกระแสในช่วงพาสซีฟจะลดลงหรือความเสถียรของฟิล์มเพิ่มขึ้น และค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุนจะเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.10 แต่ถ้ามีไนโตรเจนในปริมาณมากจะตกผลึกเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่ขอบเกรน ทำให้เกิดบริเวณที่มีปริมาณโครเมียมต่ำ (chromium depleted zone) ความต้านทานการกัดกร่อนจะลดลง



รูปที่ 2.10 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.03-0.25 % โดยน้ำหนักในสารละลาย 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.5 M NaCl <sup>(1)</sup>

T.Ujiro และ S.Satoh<sup>(9)</sup> ศึกษาบทบาทของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูพรุนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 5 kmol/m<sup>3</sup> พบว่าไนโตรเจนยับยั้งอัตราการละลายของกระแสนอก และทำให้อัตราการกัดกร่อนแบบรูพรุนลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ผลการทดลองในครั้งนี้ T.Ujiro และ S.Satoh ได้ให้เหตุผลอธิบายว่าไนโตรเจนเพิ่มความเหนียวของฟิล์มพาสซีฟ ทำให้ฟิล์มถูกทำลายได้ยาก ความต้านทานการกัดกร่อนจึงเพิ่มขึ้น ซึ่งเหตุผลดังกล่าวนี้ยังคงต้องอาศัยข้อมูลสนับสนุนอีกมาก



รูปที่ 2.11 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก ที่ปริมาณไนโตรเจนต่าง ๆ กัน ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์  $5 \text{ kmol/m}^3$  <sup>(9)</sup>

จากการศึกษาผลงานดังกล่าวมา แสดงให้เห็นว่า ไนโตรเจนมีอิทธิพลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุนของเหล็กกล้าไร้สนิมไปในทิศทางบวก อีกทั้งยังพบว่า การเพิ่มปริมาณไนโตรเจนจะทำให้ปริมาณโครเมียมในพาสซีฟฟิล์มเพิ่มขึ้น<sup>(7)</sup> โดยจะเกิดเป็นสารประกอบของโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ซึ่งไนไตรด์ที่เกิดขึ้นนี้จะยับยั้งการเกิดขึ้นของสารประกอบ  $\text{CrOOH}$  ทำให้ความต้านทานการแตกของฟิล์มในสภาวะที่มีคลอไรด์เพิ่มขึ้น และสร้างความแข็งแรงให้แก่พาสซีฟฟิล์ม แต่ยังไม่มียุทธวิธีที่ชัดเจนว่าทำไมจึงเป็นเช่นนั้น งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเพื่อยืนยันผลสรุปของไนโตรเจนต่อการกัดกร่อนแบบรูพรุนของเนื้อเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L พร้อมทั้งจะพยายามหาข้อสรุปถึงเรื่องนี้ให้ชัดเจน และเพื่อเป็นประโยชน์ต่อการศึกษากัดกร่อนแบบรูพรุนของเนื้อเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิม อีกทั้งยังสามารถใช้เป็นแนวทางในการป้องกันการกัดกร่อนและพัฒนาเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยไนโตรเจนได้ต่อไป