

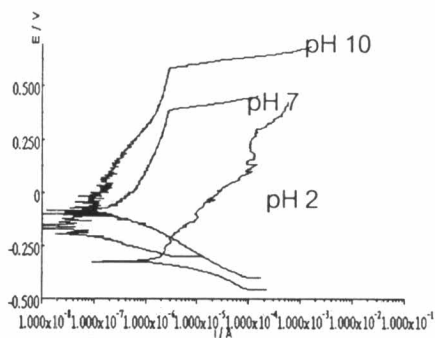
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

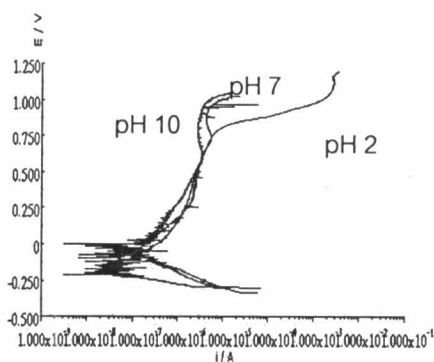
จากการทดลองผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไนโตรเจน 0.0018, 0.1100, 0.2300 และ 0.3400 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไนโตรเจน 0.0020, 0.0440, 0.0920 และ 0.1800 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (L1-L4) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส ที่ค่าพีเอช 2, 7 และ 10 ได้ผลการทดลองดังนี้

รูปที่ 4.1 และ 4.2 แสดงตัวอย่างเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ที่ได้จากการทดลอง

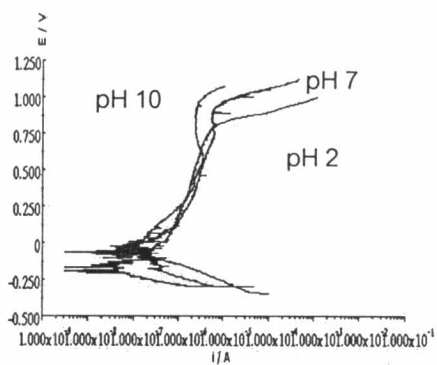
จากเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และไมโครดูเพล็กซ์ (เส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลอง แสดงในภาคผนวก ง) สามารถนำมาหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential,  $E_{corr}$ ) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density,  $I_{corr}$ ) ค่าอัตราการกัดกร่อน (corrosion rate,  $R_{mpy}$ ) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว (passive current density,  $I_p$ ) และค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (pitting potential,  $E_p$ ) (ตัวอย่างการหาค่าต่าง ๆ เหล่านี้ แสดงในภาคผนวก ค) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.1 ค่าต่าง ๆ เหล่านี้สามารถนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณไนโตรเจนในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ได้ดังจะแสดงและวิจารณ์ในหัวข้อต่อไป



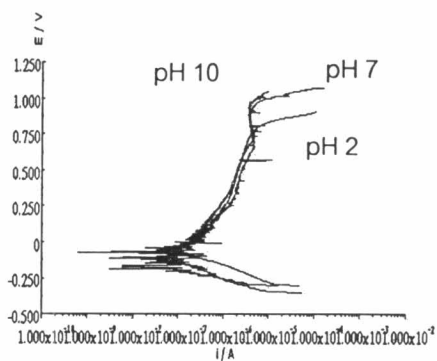
ก. K1 (0.0018 wt.%)



ข. K2 (0.1100 wt.%)

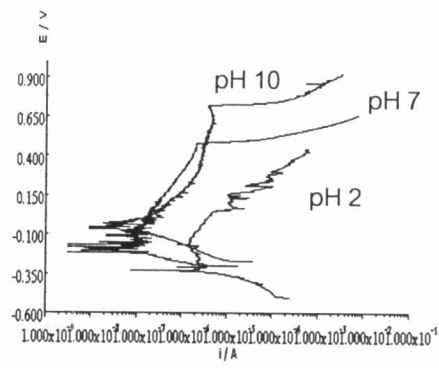


ค. K3 (0.2300 wt.%)

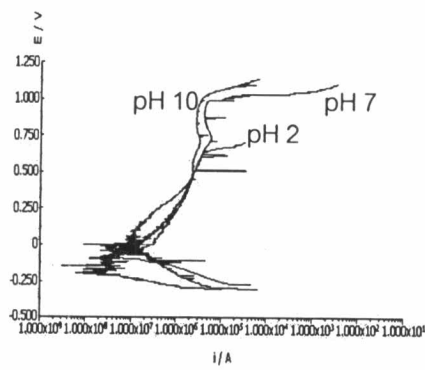


ง. K4 (0.3400 wt.%)

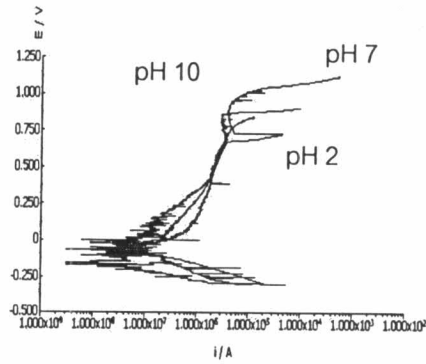
รูปที่ 4.1 ตัวอย่างเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) ที่ได้จากการทดลอง



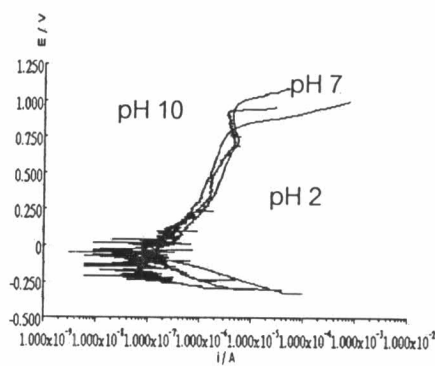
ก. L1 (0.0020 wt.%)



ข. L2 (0.0440 wt.%)



ค. L3 (0.0920 wt.%)



ง. L4 (0.1800 wt.%)

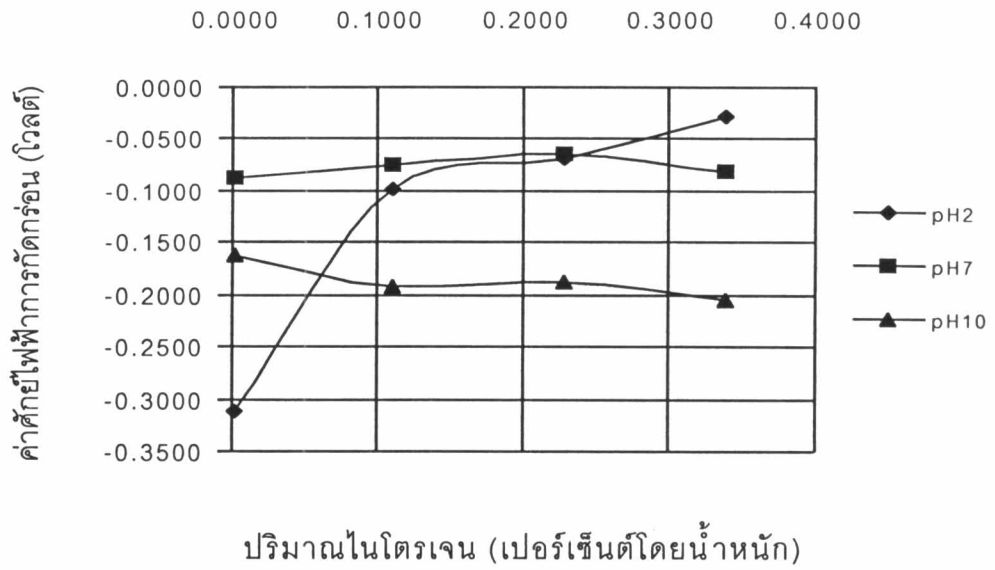
รูปที่ 4.2 ตัวอย่างเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) ที่ได้จากการทดลอง

ตารางที่ 4.1 ค่าที่ได้จากเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 28 นิกเกิล 7 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

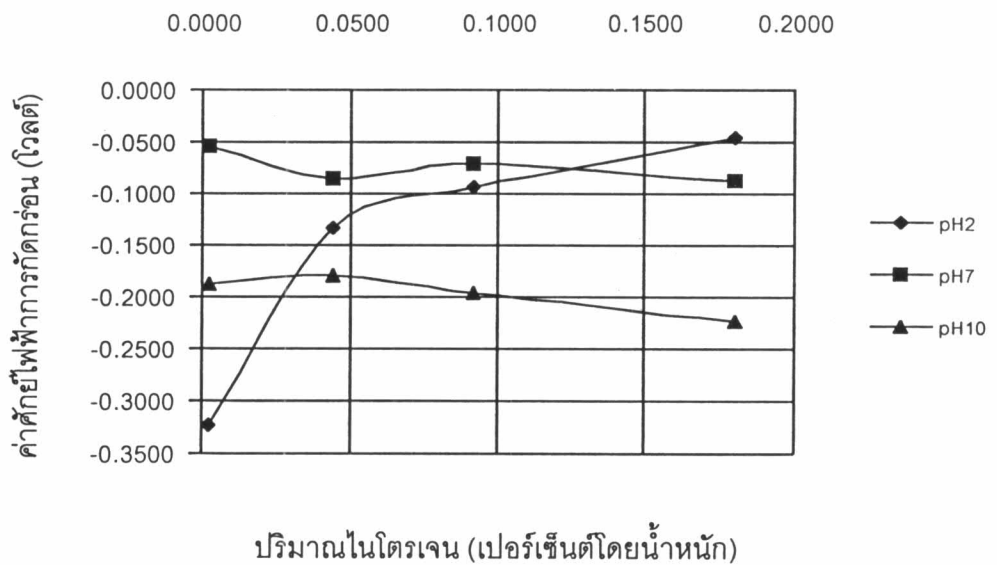
Samples	pH 2					pH 7					pH 10				
	$E_{corr}$	$I_{corr}$	$R_{mpy}$	$I_p$	$E_p$	$E_{corr}$	$I_{corr}$	$R_{mpy}$	$I_p$	$E_p$	$E_{corr}$	$I_{corr}$	$R_{mpy}$	$I_p$	$E_p$
K1 (0.0018 wt.%)	-0.312	0.262	0.1207	0.256	-0.033	-0.087	0.023	0.0106	0.122	0.390	-0.163	0.009	0.0041	0.116	0.633
K2 (0.1100 wt.%)	-0.098	0.043	0.0196	0.170	0.828	-0.074	0.022	0.0101	0.228	0.970	-0.191	0.020	0.0093	0.138	1.019
K3 (0.2300 wt.%)	-0.067	0.027	0.0123	0.122	0.832	-0.064	0.014	0.0065	0.163	1.000	-0.188	0.009	0.0042	0.157	1.042
K4 (0.3400 wt.%)	-0.028	0.080	0.0368	0.178	0.820	-0.082	0.021	0.0097	0.215	0.970	-0.204	0.013	0.0059	0.132	1.005
S1 (0.0020 wt.%)	-0.323	0.223	0.1029	0.240	0.049	-0.054	0.018	0.0084	0.109	0.500	-0.188	0.012	0.0056	0.109	0.725
S2 (0.0440 wt.%)	-0.134	0.035	0.0161	0.137	0.852	-0.085	0.024	0.0111	0.192	0.940	-0.179	0.023	0.0104	0.131	1.040
S3 (0.0920 wt.%)	-0.093	0.042	0.0194	0.156	0.834	-0.070	0.022	0.0099	0.159	0.820	-0.195	0.015	0.0067	0.116	0.980
S4 (0.1800 wt.%)	-0.046	0.023	0.0106	0.112	0.843	-0.087	0.034	0.0157	0.194	0.970	-0.223	0.021	0.0097	0.158	0.928

- หมายเหตุ :
- $E_{corr}$  ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (โวลต์, Ag/AgCl)
  - $I_{corr}$  ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
  - $I_p$  ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
  - $E_p$  ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (โวลต์)
  - $R_{mpy}$  ค่าอัตราการกัดกร่อน (มิลต่อปี)

4.1 ผลของไนโตรเจนต่อค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ( $E_{corr}$ )



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน L1-L4

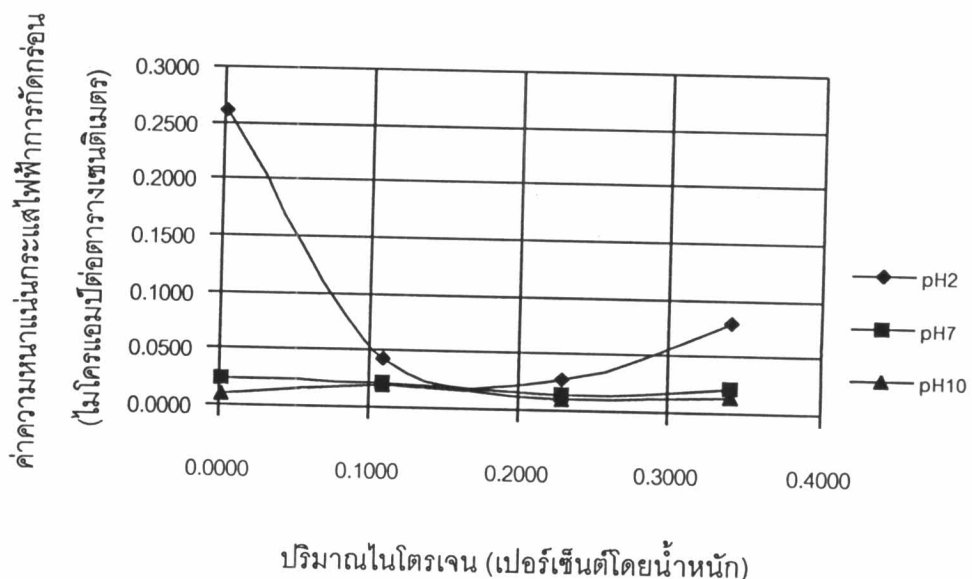
รูปที่ 4.3 และ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ จะเห็นว่าเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) มีลักษณะของค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนที่เหมือนกันเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณไนโตรเจน กล่าวคือที่ค่าพีเอช 2 เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้นค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนมากขึ้น ส่วนที่ค่าพีเอช 7 และ 10 ไนโตรเจนแทบจะไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนซึ่งสอดคล้องกับผลของไนโตรเจนต่อพฤติกรรมกัดกร่อนของเนื้อเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L [26] การที่ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนที่ค่าพีเอช 2 อาจเป็นผลจาก  $[H^+]$  สูง ทำให้เกิดการละลายแบบแอโนดิกได้มาก ขณะเดียวกันไนโตรเจนที่อยู่ในเหล็ก (bulk metal) ก็ละลายออกมาอยู่ใน สารละลาย (bulk solution) และรวมตัวกับโปรตรอน ดังสมการ



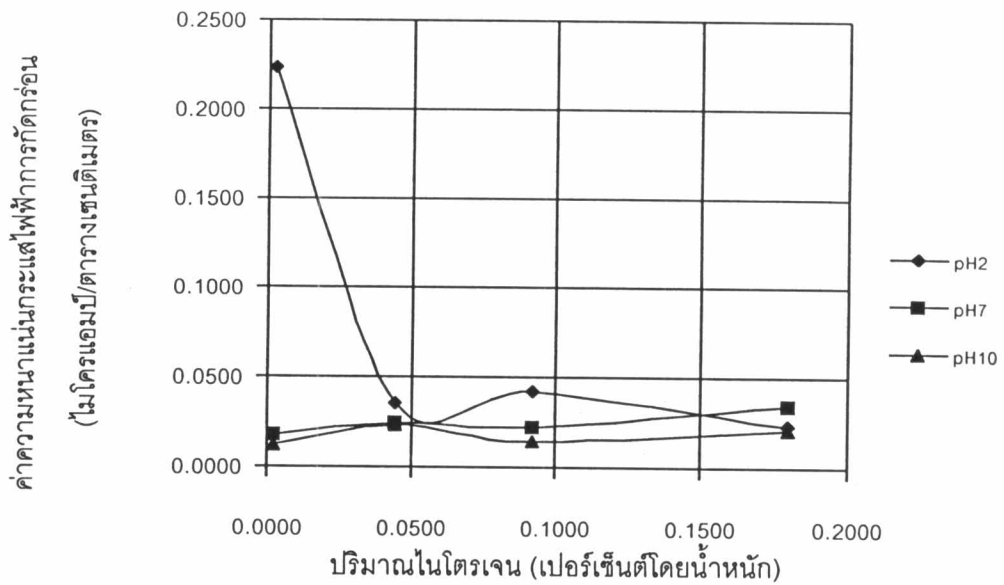
จากสมการที่ (4.1) จะทำให้ค่าพีเอชเพิ่มขึ้น ชัดขวางการโตขึ้นของรูเข็มหรือหลุม (pit growth) และส่งเสริมให้เกิดฟิล์มใหม่ (repassivation) [15, 16] ด้วยเหตุนี้ที่ค่าพีเอช 2 จึงพบการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนมากกว่าที่ค่าพีเอช 7 และ 10

ไนโตรเจนช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วไป (general corrosion) ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์

#### 4.2 ผลของไนโตรเจนต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ( $I_{corr}$ ) และอัตราการกัดกร่อน ( $R_{mpy}$ )



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน L1-L4

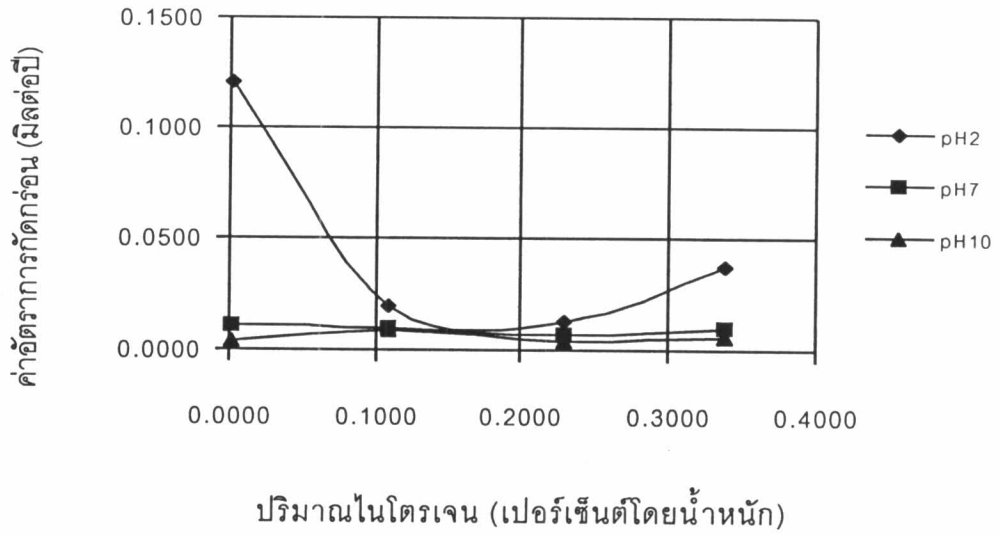
ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไม่โครดูเพล็กซ์แสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.6 จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไม่โครดูเพล็กซ์ (L1-L4) ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ส่วนที่ค่าพีเอช 7 และ 10 มีแนวโน้มที่เหมือนกันคือ เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับที่ค่าพีเอช 2

จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน สามารถนำไปคำนวณหาค่าอัตราการกัดกร่อนได้จากสมการ (5)

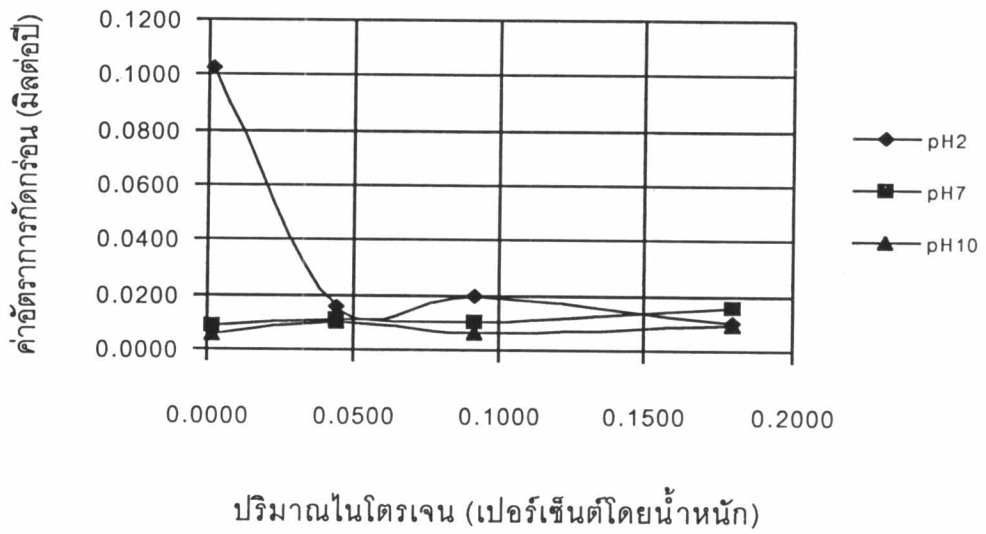
$$R_{\text{mpy}} = [0.13 * I_{\text{corr}} * e] / \rho \quad (4.2)$$

เมื่อ	$R_{\text{mpy}}$	คือ	อัตราการเกิดการกัดกร่อน (มิลต่อปี)
	$I_{\text{corr}}$	คือ	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (ไม่โครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$e$	คือ	น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะ ในที่นี้มีค่า 27.92
	$\rho$	คือ	ความหนาแน่นของโลหะ ในที่นี้มีค่า 7.87

ได้ผลดังรูปที่ 4.7 และ 4.8



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4



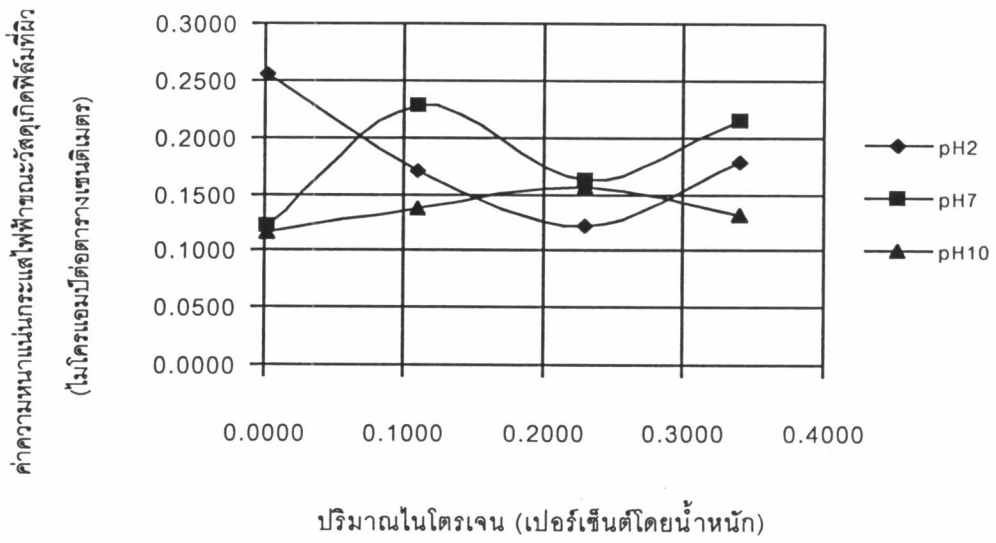
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน L1-L4



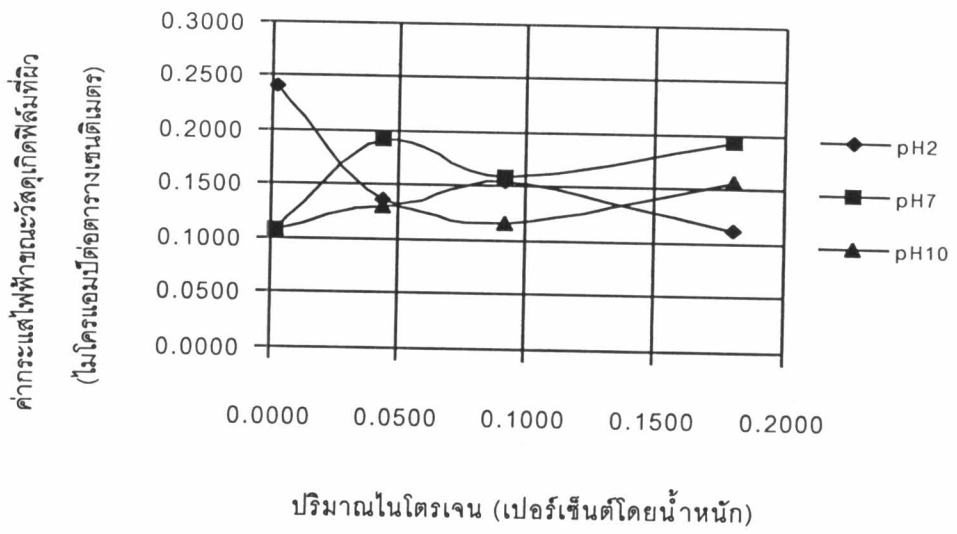
ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์แสดงในรูปที่ 4.7 และ 4.8 จะเห็นว่าค่าอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) มีค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นที่ค่าพีเอช 2 ส่วนที่ค่าพีเอช 7 และ 10 แทบจะไม่มีการเปลี่ยนแปลง ค่าอัตราการกัดกร่อนที่ได้มีพฤติกรรมเหมือนกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ทั้งนี้เพราะค่าอัตราการกัดกร่อนคำนวณจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ดังสมการที่ (4.2)

ไนโตรเจนช่วยลดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและค่าอัตราการกัดกร่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ค่าพีเอช 2 แสดงว่าเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์มีเสถียรภาพมากขึ้น สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนในหัวข้อ 4.1

### 4.3 ผลของไนโตรเจนต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว ( $i_p$ )



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว และปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน L1-L4

รูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว ( $I_p$ ) และปริมาณไนโตรเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ มีลักษณะที่เหมือนกันคือ ที่ค่าพีเอช 2 เมื่อปริมาณไนโตรเจนมากขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวลดลง ส่วนที่ค่าพีเอช 7 และ 10 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไนโตรเจนมากขึ้น

ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวใช้สำหรับวัดความมีเสถียรภาพของฟิล์มพาสซีฟ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวมีค่ามากแสดงว่าฟิล์มพาสซีฟมีรอยบกพร่องมาก ทำให้ไอออนเคลื่อนที่ผ่านได้ง่าย หรือกล่าวได้ว่าฟิล์มพาสซีฟมีเสถียรภาพต่ำ

ข้อควรพิจารณาประการหนึ่งจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวที่ได้จากการทดลองคือ เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น ที่ค่าพีเอช 2 และ 10 มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวน้อยกว่าที่ค่าพีเอช 7 แสดงว่าฟิล์มพาสซีฟที่ค่าพีเอช 2 และ 10 มีรอยบกพร่องน้อยกว่าที่ค่าพีเอช 7

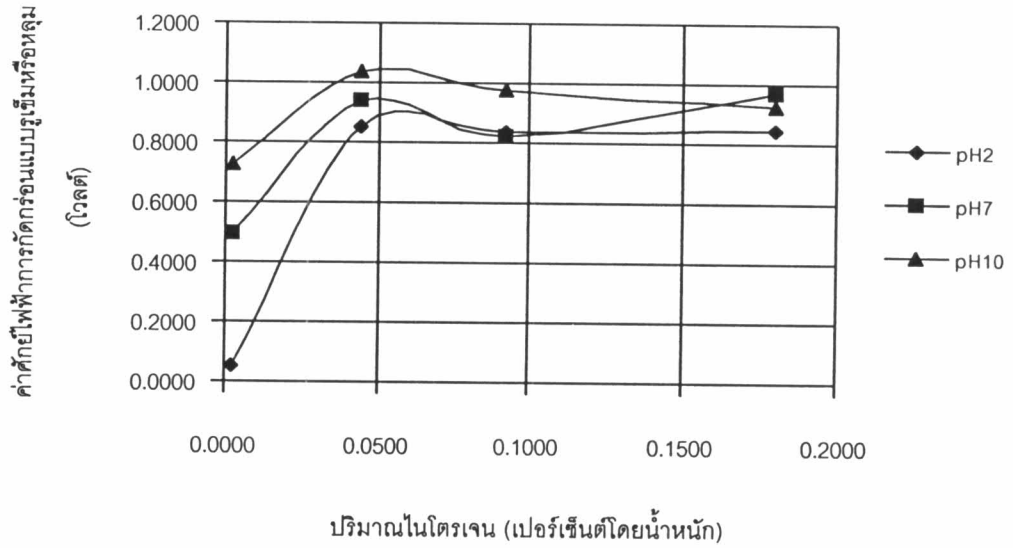
การที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว มีพฤติกรรมที่แตกต่างกันในแต่ละค่าพีเอช อธิบายได้ว่า

อิทธิพลจาก  $[H^+]$  ซึ่งจะมี  $[H^+]$  เป็นจำนวนมากที่ค่าความเป็นกรดสูง (ที่ค่าพีเอช 2) เมื่อไนโตรเจนมีการละลายออกจากเหล็ก (bulk metal) แล้วอยู่ในสารละลาย (bulk solution) {7} จะรวมตัวกับโปรตรอนดังสมการที่ (4.1) ทำให้ค่าพีเอชเพิ่มขึ้น และส่งเสริมให้เกิดฟิล์มพาสซีฟใหม่ (repassivation) {16, 17} ด้วยเหตุนี้ที่ค่าพีเอช 2 จึงพบการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว มากกว่าที่ค่าพีเอช 7 และ 10

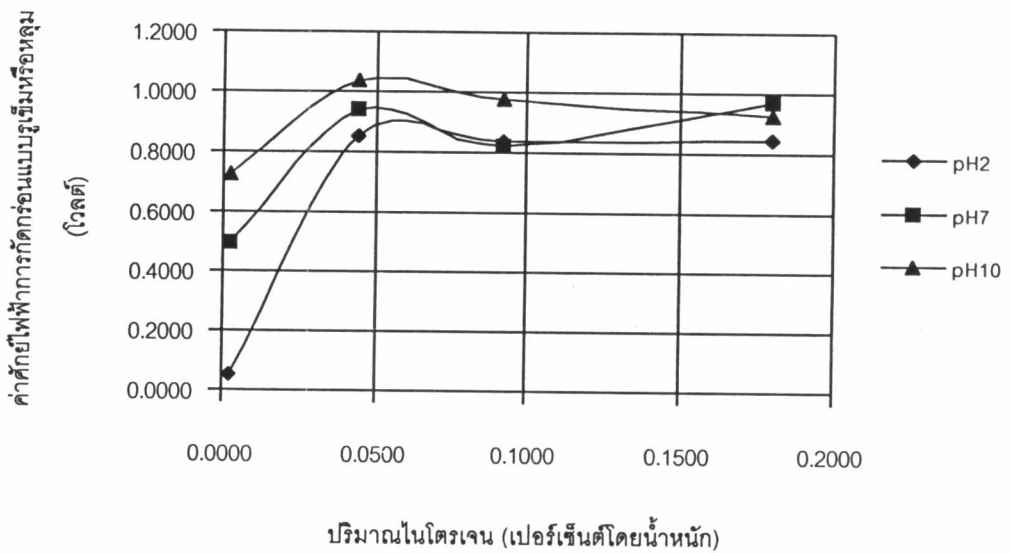
ผลจากชนิดของไอออนที่ปรากฏในสารละลาย กล่าวคือ ที่ค่าพีเอช 2 ทำการปรับค่าพีเอช โดยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6 โมลาร์ ทำให้มี  $SO_4^{2-}$  อยู่ในสารละลาย เมื่อเกิดการละลายแบบแอโนดิกของเหล็ก ทำให้เกิดฟิล์มของสาร  $FeSO_4$  {28} บนผิวของโครเมียมออกไซด์ (protective oxide layers,  $CrO_3 / Cr_2O_3$ ) ซึ่งโดยปกติฟิล์มโครเมียมออกไซด์นี้จะเป็นฟิล์มพาสซีฟหลักในการป้องกันฟิล์มจากการถูกทำลายด้วยแอนไอออน (ในที่นี้คือ คลอไรด์ไอออน) ที่ค่าพีเอช 10 ทำการปรับค่าพีเอช โดยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้มี  $OH^-$  (hydroxyl group) ซึ่งเป็นตัวเร่ง (catalyst) สำคัญทำให้เกิดฟิล์มพาสซีฟ {28} แต่เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ เมื่อปริมาณไนโตรเจนมากขึ้นพบว่า ที่ค่าพีเอช 10 มีค่ามากกว่าที่ค่าพีเอช 2 แสดงว่าฟิล์มพาสซีฟที่เกิดบนผิวโลหะในสารละลายที่ค่าพีเอช 10 มีรอยบกพร่องมากกว่าฟิล์มพาสซีฟที่เกิดในสารละลายที่ค่าพีเอช 2 (นอกจากนี้มีรายงาน {30} ว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวสูง แต่มีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมสูงขึ้น) แสดงว่า  $OH^-$  มีบทบาทในการเร่งให้เกิดฟิล์มพาสซีฟ {28} แต่ไม่ได้รวมถึงความมีเสถียรภาพของฟิล์มพาสซีฟ ดังนั้นควรมีการศึกษาต่อไปว่า  $OH^-$  และ  $H^+$  มีบทบาทอย่างไรต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มพาสซีฟอย่างไรก็ตาม ผลของไอออนที่ปรากฏในสารละลายเป็นเพียงการสันนิษฐานเบื้องต้นเท่านั้น เพราะปริมาณและความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการปรับค่าพีเอชน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณ  $Cl^-$  ที่อยู่ในสารละลาย

ไนโตรเจนช่วยเพิ่มความมีเสถียรภาพของฟิล์มพาสซีฟที่ค่าพีเอช 2 ส่วนที่ค่าพีเอช 7 และ 10 ความมีเสถียรภาพลดลงเมื่อไนโตรเจนมากขึ้น

4.4 ผลของไนโตรเจนต่อค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม ( $E_p$ )



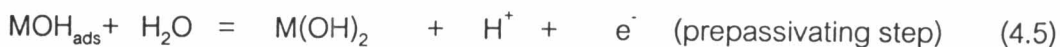
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม และปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม และปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน L1-L4

รูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) และปริมาณไนโตรเจน พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมมากขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อไนโตรเจนมากกว่า 0.1100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ และ 0.0440 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์

การที่ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมในสารละลายที่ค่าพีเอช 2, 7 และ 10 มีค่าต่างกัน อธิบายได้ว่าเป็นผลจากความเข้มข้นของจำนวนโปรตรอนต่างกัน กล่าวคือที่ค่าพีเอช 2 มี  $[H^+]$  มาก เร่งให้เกิดการละลายแบบแอนอดิกได้มากกว่าที่ค่าพีเอช 7 และ 10 {15, 16} ทำให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมต่ำกว่าที่ค่าพีเอช 7 และ 10 (ความเข้มข้นของโปรตรอนมีผลต่อการแตกของฟิล์มพาสซีฟ {1}) ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมมีความสัมพันธ์กับความกว้างของช่วงพาสซีฟ (ช่วงที่มีฟิล์มออกไซด์บนผิวโลหะ) ความกว้างของช่วงพาสซีฟจะแปรผันกับความสามารถในการซ่อมแซมตัวเองของฟิล์มพาสซีฟ {1, 27} เห็นได้ชัดเจนที่ค่าพีเอช 10 ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมสูงกว่าที่ค่าพีเอช 7 และ 2 เพราะมี  $OH^-$  (hydroxyl group) ซึ่งเป็นตัวเร่ง (catalyst) {28} ทำให้เกิดการซ่อมแซมตัวเองของฟิล์มพาสซีฟดังสมการ

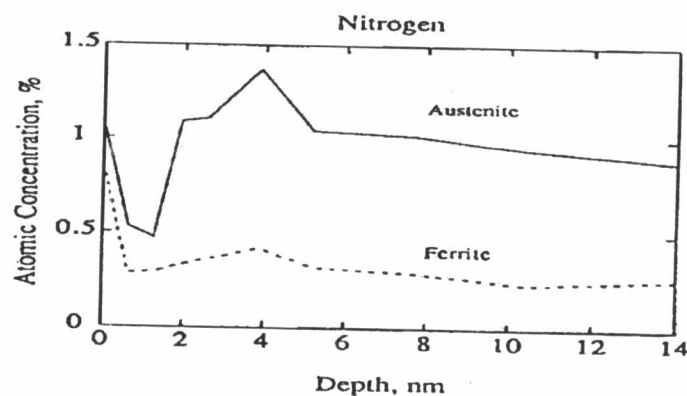


ปริมาณไนโตรเจนมากขึ้นทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์สูงขึ้น โดยไนโตรเจนมีส่วนช่วยในการขัดขวางการโตขึ้นของรูเข็มหรือหลุม (pit growth) โดยกลไกการเกิดแอมโมเนียมไอออนดังสมการ (4.1) และส่งเสริมให้เกิดการสร้างฟิล์มใหม่ (repassivation)

#### 4.5 กลไกที่เกี่ยวข้องในการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของไนโตรเจน

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.1-4.4 มีทางสรุปได้ว่า ไนโตรเจนช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนให้กับเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) ที่มีส่วนผสมโครเมียม 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในที่นี้ขอเสนอกลไกการสะสมตัวที่ผิว (surface enrichment theories) {16, 17} อธิบายผลของไนโตรเจนดังนี้

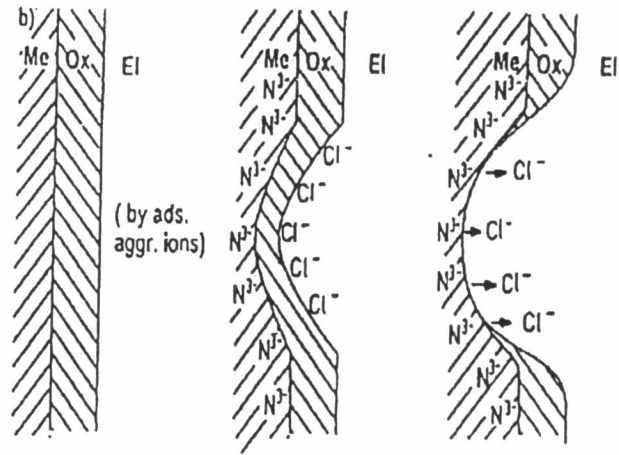
C. O. A. Olsson {29} ศึกษาฟิล์มพาสซีฟของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ 2205 ในสารละลายไฮเดียมคลอไรด์เข้มข้น 1 โมลาร์ โดยการวิเคราะห์ผิวด้วยเออีเอส (Auger Electron Spectroscopy, AES) ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.13



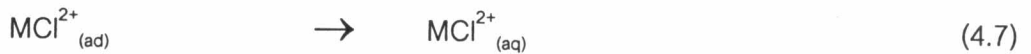
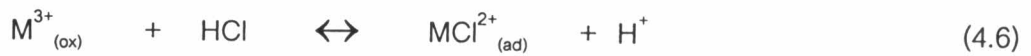
รูปที่ 4.13 ปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มพาสซีฟที่ปรากฏในโครงสร้างออกไซด์และโครงสร้างเฟอร์ไรต์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ 2205 ที่ความลึกต่าง ๆ ภายหลังจากทำให้เกิดฟิล์มที่ 600 มิลลิโวลต์ (SCE) ทดสอบด้วย AES {29}

พบว่ามีการสะสมของไนโตรเจนเป็นจำนวนมากที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มพาสซีฟและผิวโลหะทั้งในโครงสร้างออกไซด์และโครงสร้างเฟอร์ไรต์ จากการศึกษาข้างต้นจึงเป็นการสนับสนุนว่ามีการสะสมตัวของ  $N^{\delta-}$  บนผิวโลหะและเมื่อมีการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมซึ่งเกิดขึ้นโดยกลไกการดูดซับ (adsorption mechanism) ทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) มีความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมได้ดังแสดงในรูปที่ 4.14

จากรูปที่ 4.14 อธิบายได้ว่า เมื่อคลอไรด์ไอออนถูกดูดซับเข้าไปในฟิล์มออกไซด์ ทำให้เกิดการรวมตัวเป็นสารประกอบโลหะคลอไรด์ (MCl) ละลายออกไปในสารละลาย ฟิล์มออกไซด์จึงบางลงเรื่อย ๆ จนถึงบริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มออกไซด์และผิวโลหะ (31, 32, 33) ดังสมการ



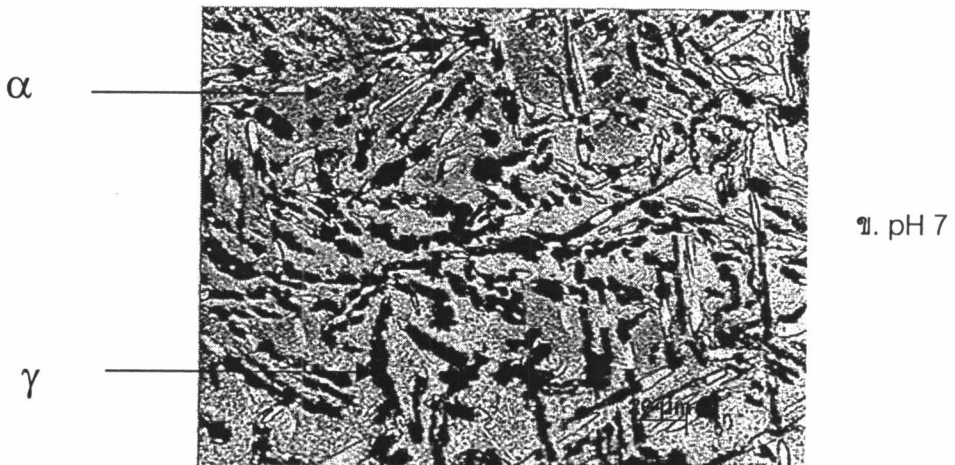
รูปที่ 4.14 กลไกการดูดซับ ภายใต้สมมติฐานว่าไอออนไนโตรเจนในรูปประจุลบผลักไอออนของคลอไรด์ทำให้เกิดฟิล์มใหม่ {16, 17}



เมื่อคลอไรด์ไอออนที่ถูกดูดซับเคลื่อนที่พบกับไนโตรเจนในรูปประจุลบ ( $N^{\delta-}$ ) ซึ่งสะสมตัวอยู่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มพาสซีฟและผิวโลหะ คลอไรด์ไอออนจะถูกผลักออกไป ขณะเดียวกัน  $N^{\delta-}$  บางส่วนที่อยู่ในสารละลายก็จะรวมตัวกับโปรตรอนดังสมการที่ (4.1) ทำให้ค่าพีเอชเพิ่มขึ้นและนำไปสู่กระบวนการเกิดฟิล์มใหม่ (repassivation) ได้ง่ายขึ้น ช่วงพาสซีฟของเส้นโพลาริเซชันกว้างขึ้นทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) มีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมสูงขึ้น

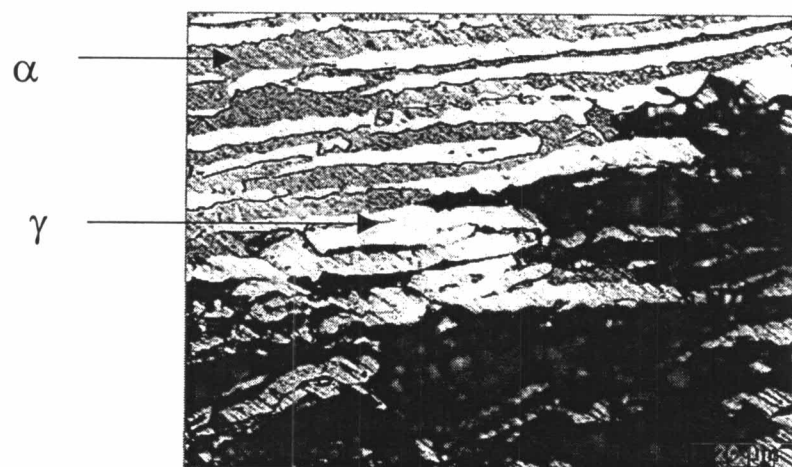
**4.6 ผลของไนโตรเจนต่อบริเวณที่ถูกกัดกร่อนในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ**  
 การศึกษาในที่นี้ทำการทดลองโดยให้ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) และเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ (เป็นเวลา 25 - 60 นาที) ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ แล้วตรวจดูโครงสร้างจุลภาคที่ถูกกัดกร่อน ได้ผลดังนี้

4.6.1 ผลของไนโตรเจนต่อบริเวณที่ถูกกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์  
(K1-K4)

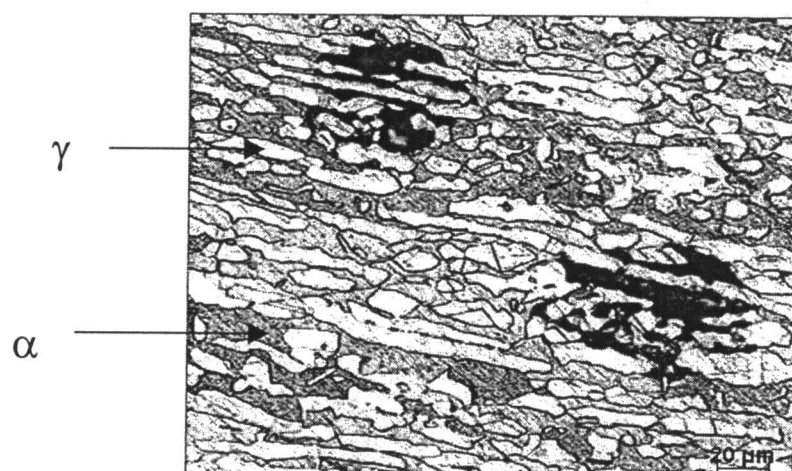


รูปที่ 4.15 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน K1 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.0018 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
ในสภาวะ ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10

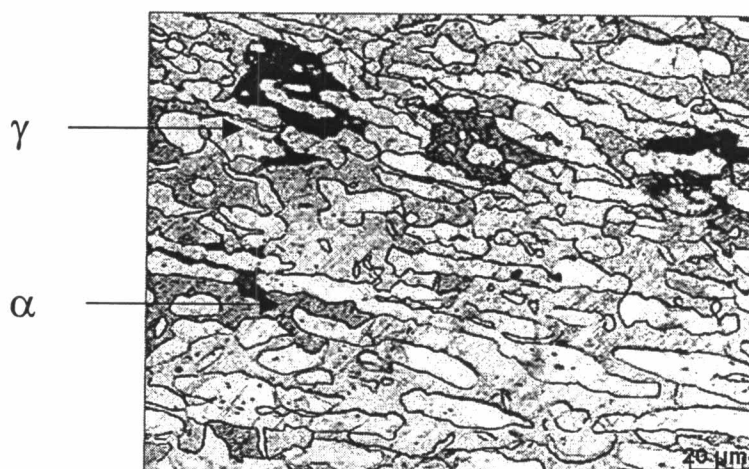




ก. pH 2

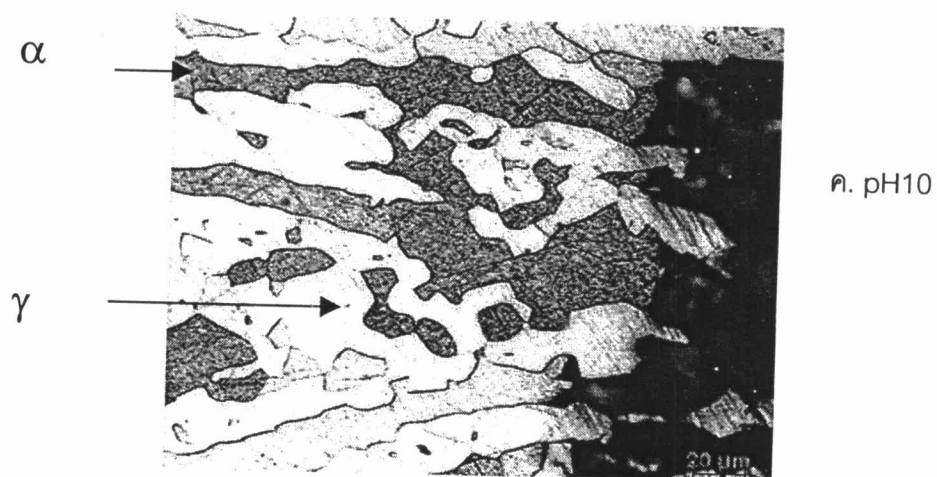
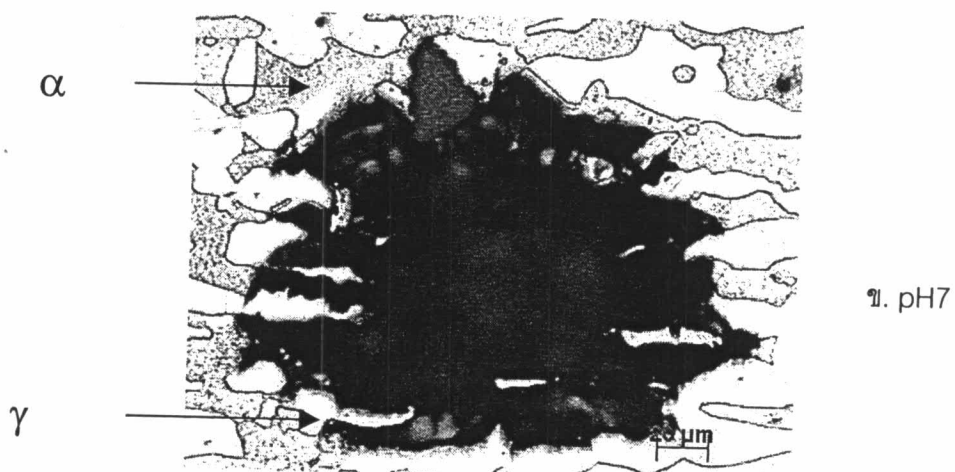
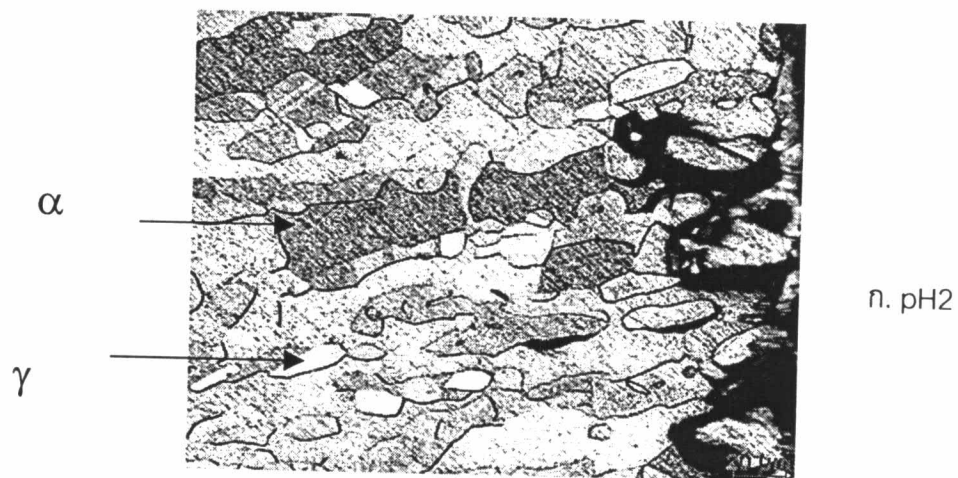


ข. pH 7

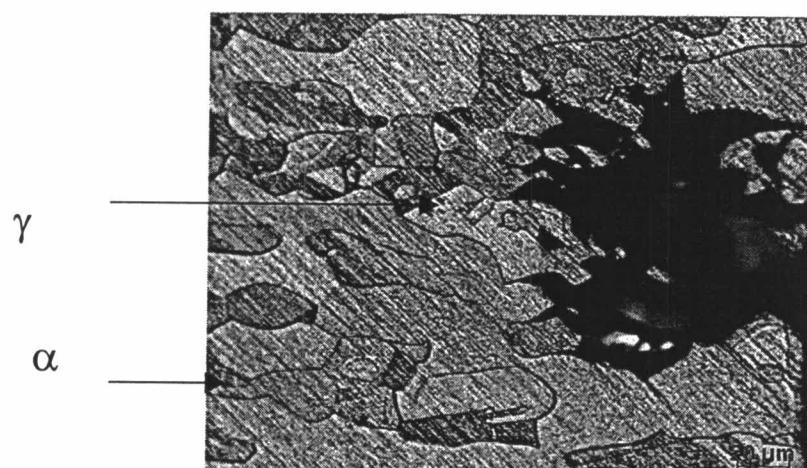


ค. pH 10

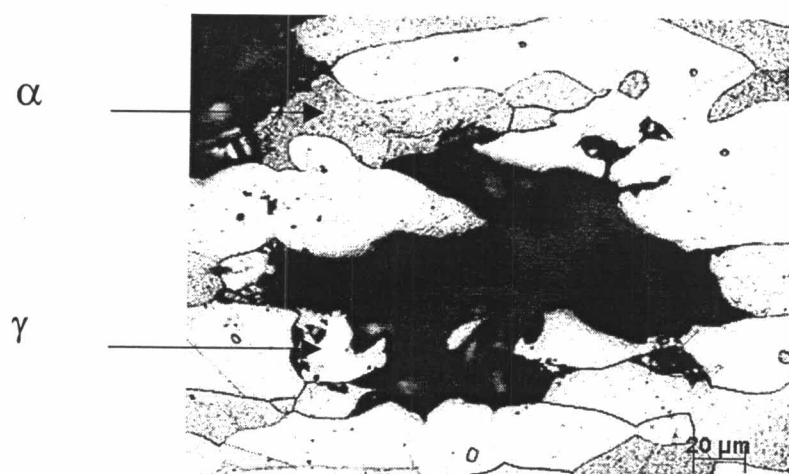
รูปที่ 4.16 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน K 2 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.1100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
ในสถานะ ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10



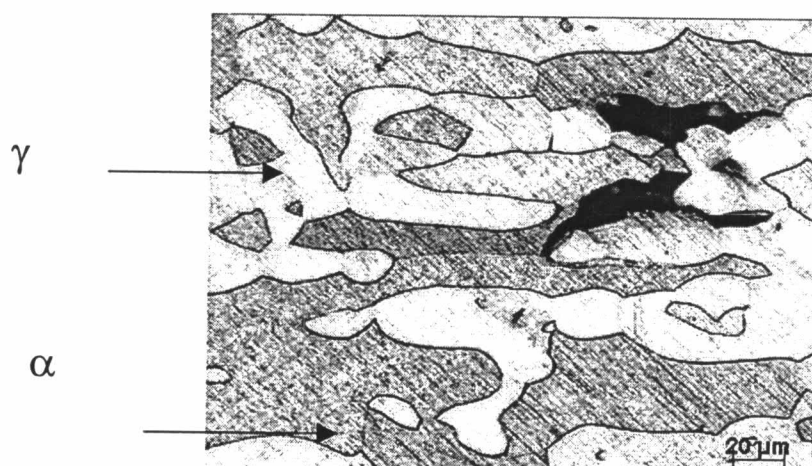
รูปที่ 4.17 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน K3 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.2300 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
ในสถานะ ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10



ก. pH2

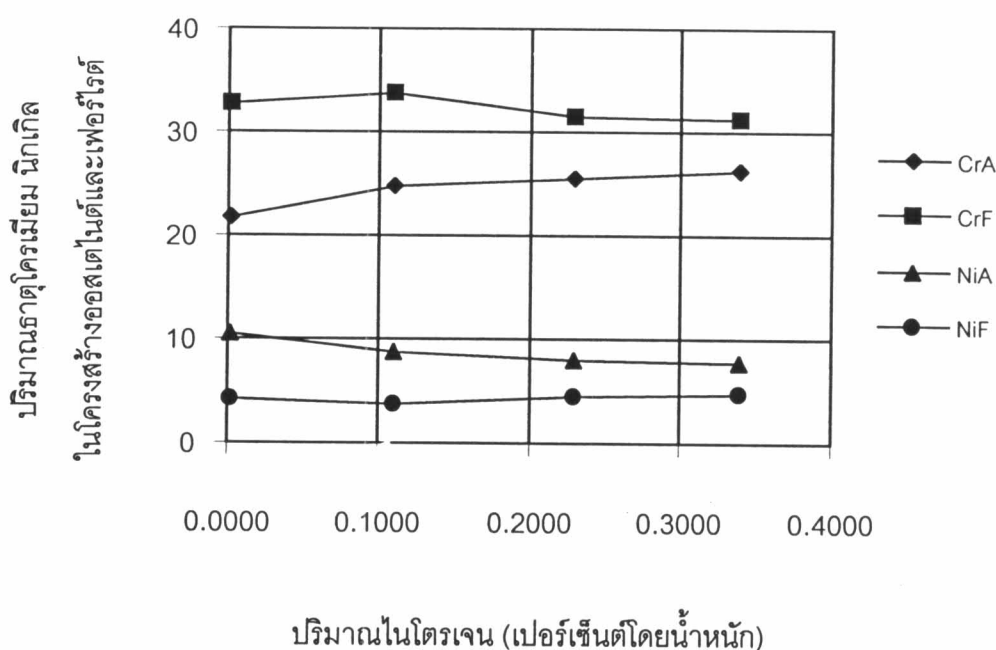


ข. pH7



ค. pH10

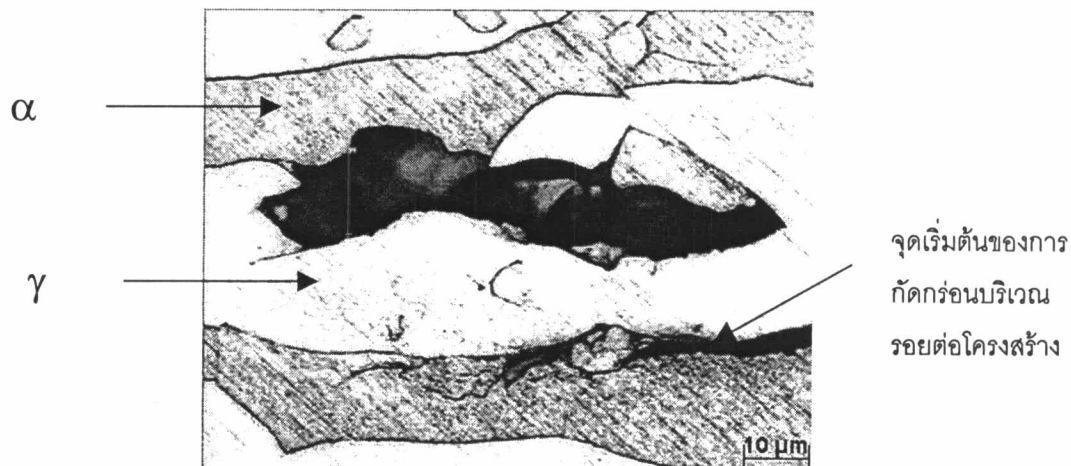
รูปที่ 4.18 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน K4 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.3400 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
ในสถานะ ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10



รูปที่ 4.19 ปริมาณโครเมียม นิกเกิล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ในโครงสร้างออสเตไนต์และโครงสร้างเฟอร์ไรต์ของชิ้นงาน K1-K4 ที่ส่วนผสมไนโตรเจนต่างกันวิเคราะห์โดย EDX

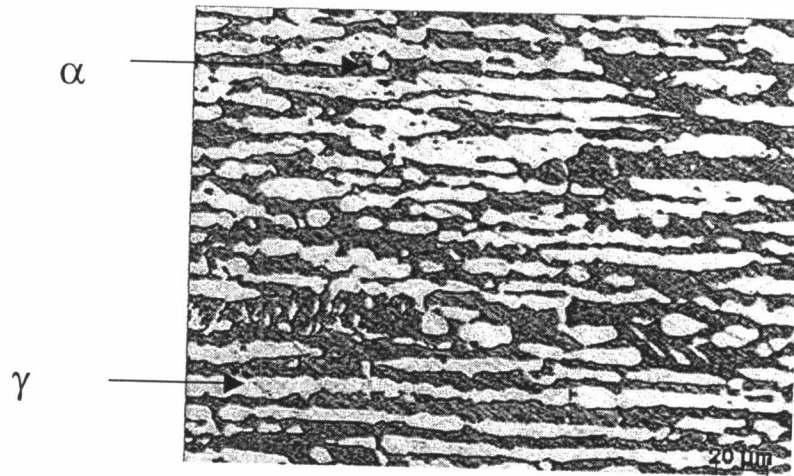
รูปที่ 4.15-4.18 แสดงบริเวณที่ถูกกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) ที่ค่าพีเอช 2, 7 และ 10 จะเห็นว่าบริเวณที่ถูกกัดกร่อนมีการเปลี่ยนแปลง คือ ในชิ้นงาน K1 ที่ทุกค่าพีเอช จะมีการกัดกร่อนในโครงสร้างออสเตไนต์ ชิ้นงาน K2 ที่ทุกค่าพีเอช จะมีการกัดกร่อนในโครงสร้างเฟอร์ไรต์ ส่วนชิ้นงาน K3 และ K4 ที่ทุกค่าพีเอช จะมีการกัดกร่อนที่โครงสร้างเฟอร์ไรต์มากกว่าโครงสร้างออสเตไนต์ การที่ชิ้นงาน K1-K4 มีบริเวณที่ถูกกัดกร่อนแตกต่างกันอธิบายได้ว่าเป็นผลจาก ส่วนผสมเคมีในแต่ละโครงสร้าง ส่วนผสมเคมีในโครงสร้างเฟอร์ไรต์และโครงสร้างออสเตไนต์มีส่วนกำหนดพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ โดยทั่วไปโครงสร้างออสเตไนต์มีส่วนผสมโครเมียมน้อยกว่าโครงสร้างเฟอร์ไรต์ (วิเคราะห์โดย EDX) ดังรูปที่ 4.19 ดังนั้นโครงสร้างออสเตไนต์จะถูกกัดกร่อนดังในชิ้นงาน K1 (รูปที่ 4.15) เพราะโครเมียมมีบทบาทสำคัญในการสร้างฟิล์มออกไซด์ เมื่อเหล็กมีส่วนผสมไนโตรเจนเพิ่มขึ้นไนโตรเจนจะละลายในโครงสร้างออสเตไนต์ได้มากกว่าโครงสร้างเฟอร์ไรต์และเพิ่มเสถียรภาพให้กับโครงสร้างออสเตไนต์และด้วยกลไกการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของไนโตรเจนดังแสดงในหัวข้อ 4.5 จะพบว่าโครงสร้างเฟอร์ไรต์ถูกกัดกร่อนแทนโครงสร้างออสเตไนต์ดังในชิ้นงาน K2, K3 และ K4 (รูปที่ 4.16-4.18)

ข้อสังเกตประการหนึ่งจากการทดลองนี้คือ พื้นผิวรอยต่อโครงสร้างมีความสำคัญมากเพราะเป็นจุดเริ่มต้นของการกัดกร่อนดังแสดงในรูปที่ 4.20

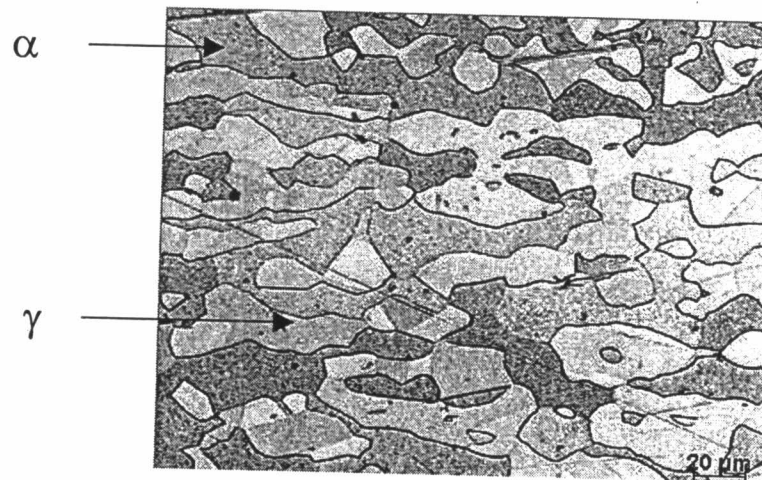


รูปที่ 4.20 จุดเริ่มต้นของการกัดกร่อนบริเวณรอยต่อโครงสร้างของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

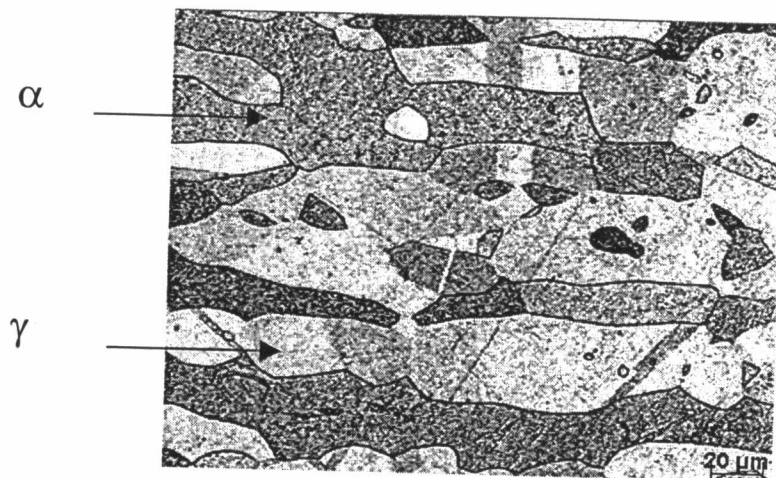
รูปที่ 4.21 แสดงรอยต่อระหว่างโครงสร้างของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ในชิ้นงาน K2-K4 เห็นได้ว่า ชิ้นงาน K2 มีพื้นผิวรอยต่อโครงสร้างมากทำให้มีอัตราการกัดกร่อนสูง เมื่อพื้นผิวรอยต่อโครงสร้างลดลงจะทำให้จุดเริ่มต้นการกัดกร่อนลดลง ดังนั้นค่าอัตราการกัดกร่อนจึงลดลงด้วย ซึ่งเห็นได้ชัดเจนในชิ้นงาน K3 (หลักฐานรูปที่ 4.17) ส่วนชิ้นงาน K4 มีค่าอัตราการกัดกร่อนสูงกว่าชิ้นงาน K3 อาจอธิบายได้ว่าเป็นผลจากไนโตรเจนช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้กับโครงสร้างออสเตไนต์ (โครงสร้างออสเตไนต์จึงเสถียรกว่าโครงสร้างเฟอร์ไรต์) และมีสัดส่วนของโครงสร้างออสเตไนต์มากจึงทำให้ค่าอัตราการกัดกร่อนสูงขึ้น



n. K2



ข. K3

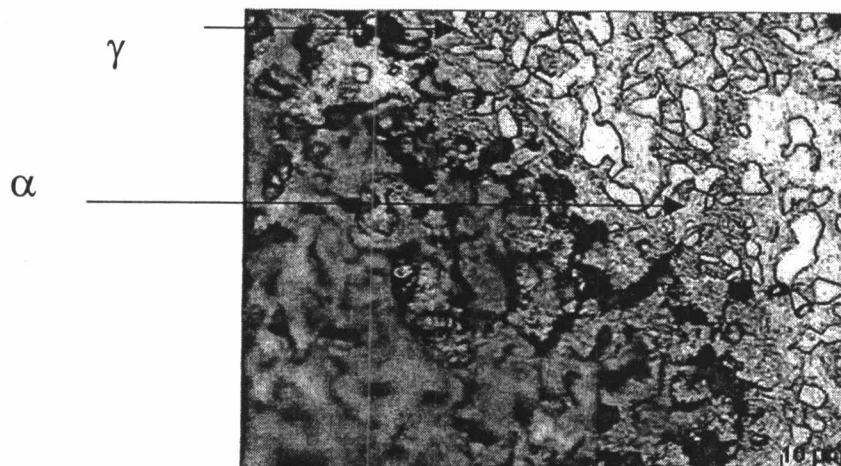


ค. K4

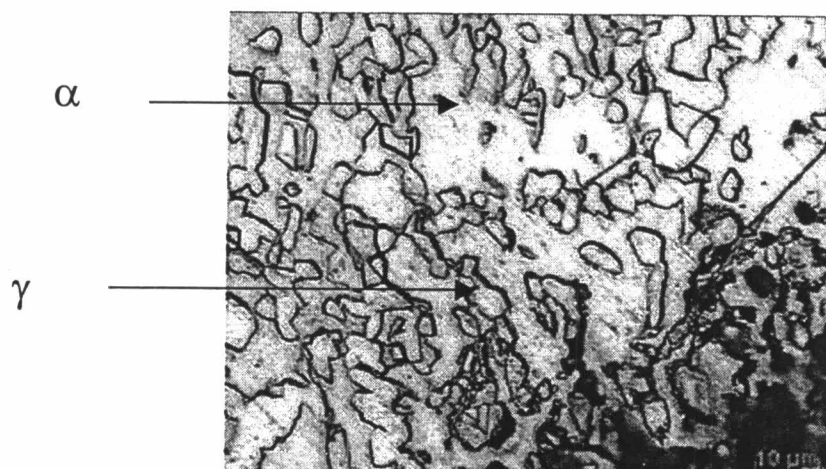
รูปที่ 4.21 รอยต่อระหว่างโครงสร้างออสเตไนต์และเฟอร์ไรต์ในชิ้นงาน

n. K2 (0.1100 wt.%) ข. K3 (0.2300 wt.%) ค. K4 (0.3400 wt.%)

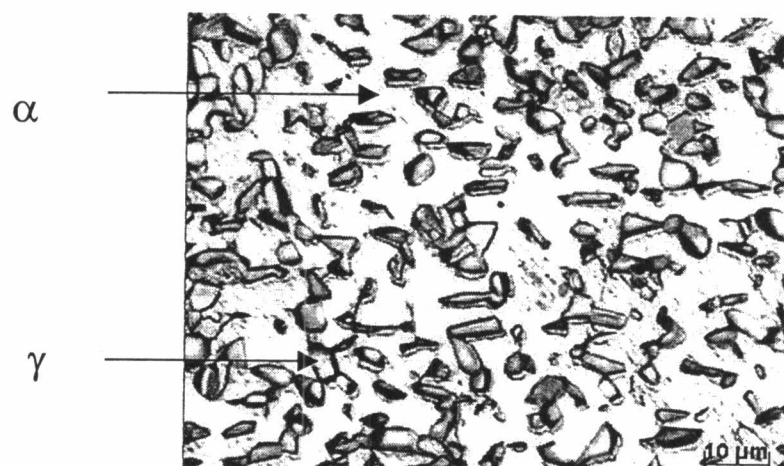
4.6.2 ผลของไนโตรเจนต่อบริเวณที่ถูกกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมไมโคร  
ดูเพล็กซ์ (L1-L4)



ก. pH 2

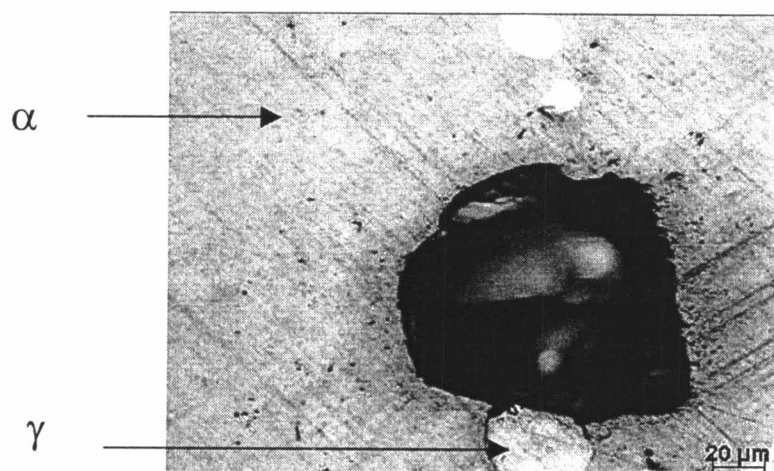


ข. pH 7

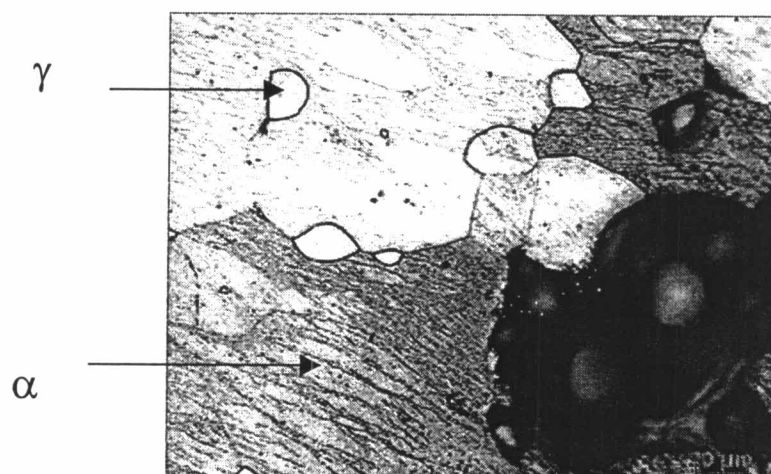


ค. pH 10

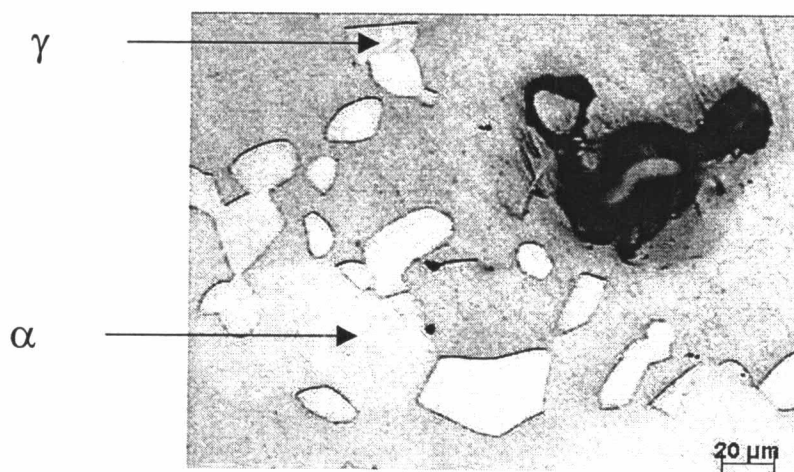
รูปที่ 4.22 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน L1 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.0020 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
ในสถานะ ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10



ก. pH 2



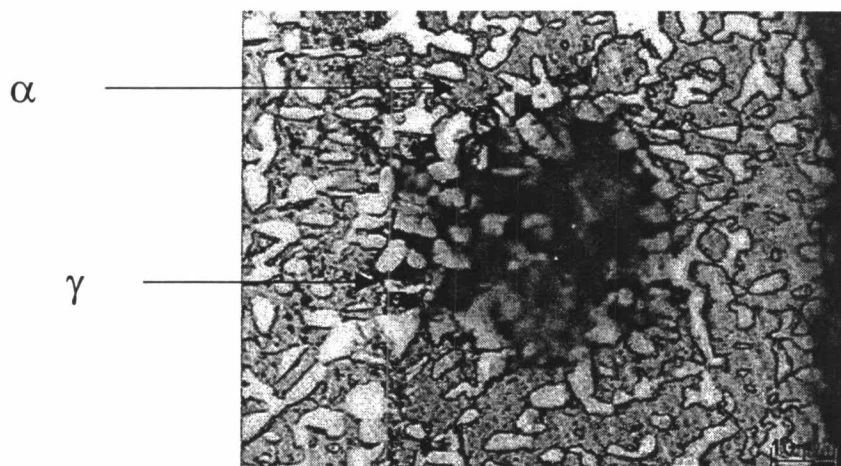
ข. pH 7



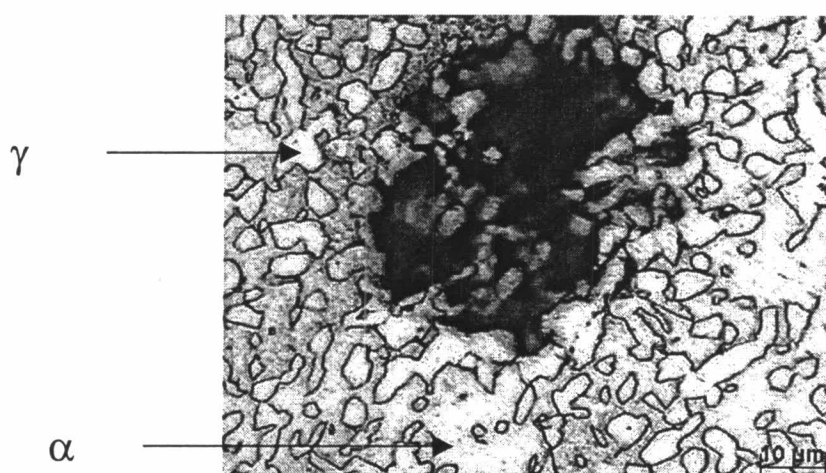
ค. pH 10

รูปที่ 4.23 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน L 2 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.0440 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
ในสภาวะ ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10

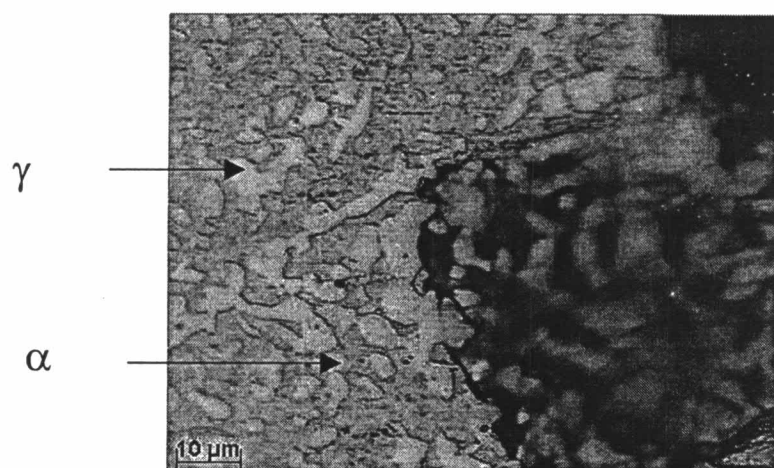




ก. pH 2

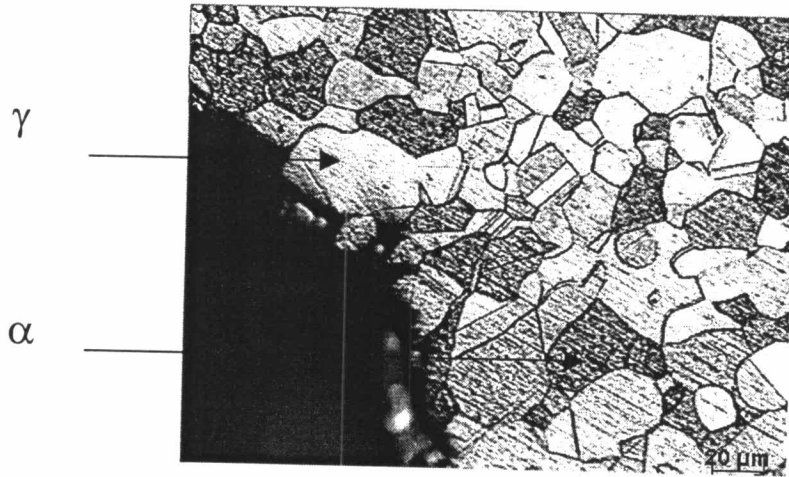


ข. pH 7

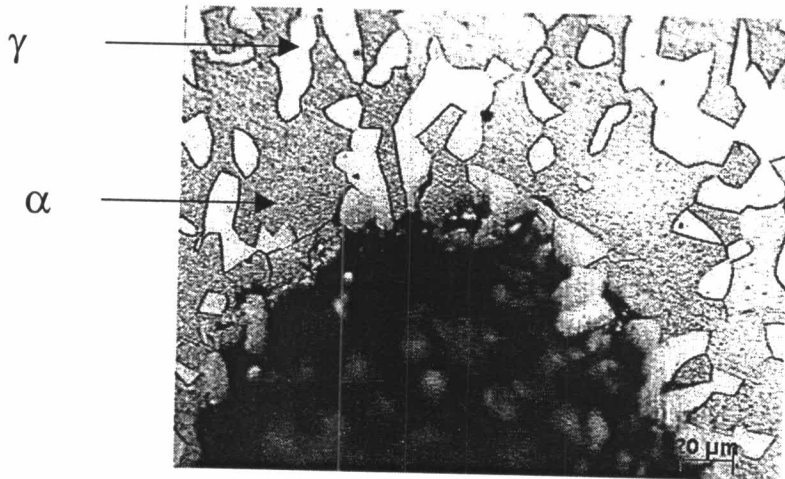


ค. pH 10

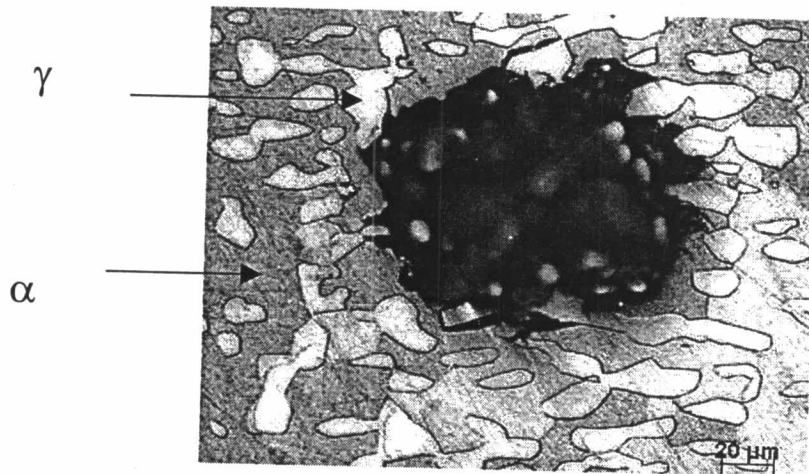
รูปที่ 4.24 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน L 3 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.0920 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
ในสถานะ ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10



ก. pH 2

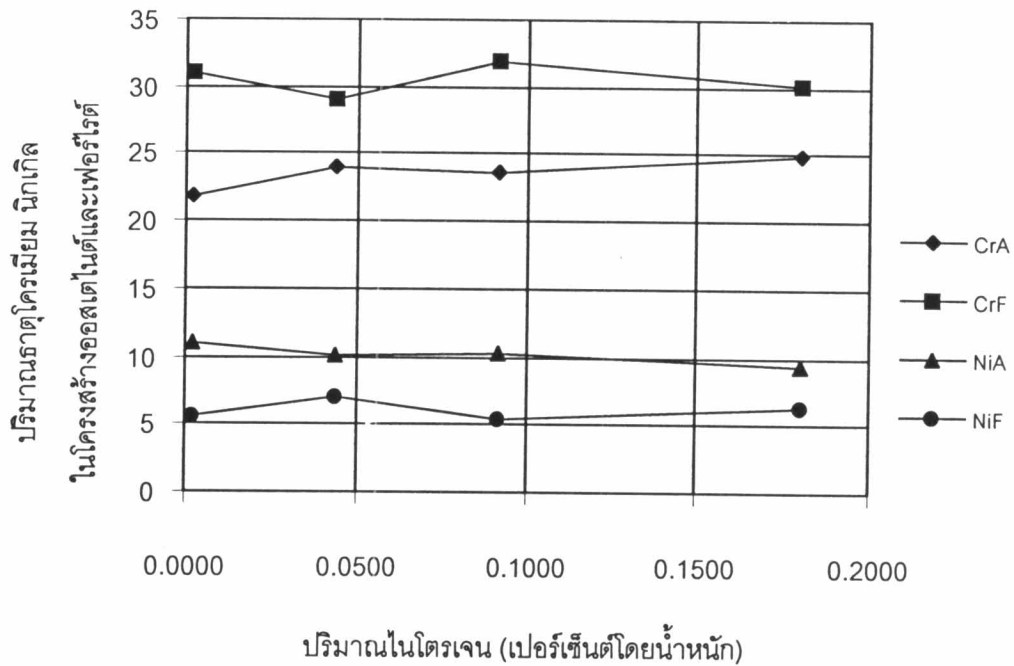


ข. pH 7



ค. pH 10

รูปที่ 4.25 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน L 4 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.1800 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
ในสภาวะ ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10

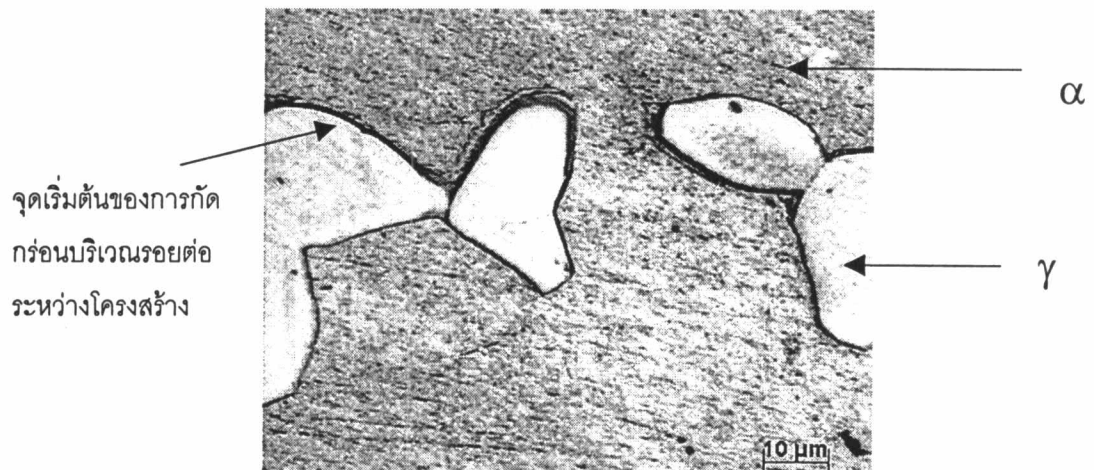


รูปที่ 4.26 ปริมาณธาตุโครเมียม นิกเกิล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ในโครงสร้างคอนกรีตและโครงสร้างเฟอร์ไรต์ของชั้นงาน L1-L4 ที่ส่วนผสมของไนโตรเจนต่างกันวิเคราะห์โดย EDX

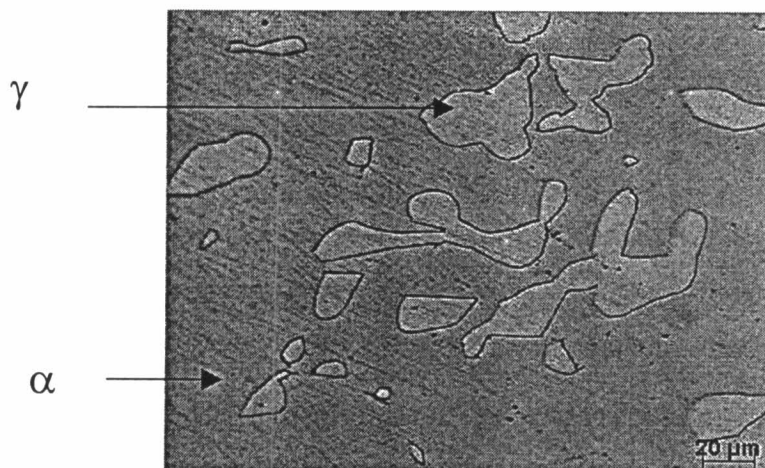
รูปที่ 4.22-4.25 แสดงบริเวณที่ถูกกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ (L1-L4) ที่ค่าพีเอช 2, 7 และ 10 พบว่าบริเวณที่ถูกกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์มีการเปลี่ยนแปลงคือ ที่ส่วนผสมไนโตรเจนน้อย ๆ (ชั้นงาน L1, 0.0020 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่ทุกค่าพีเอช โครงสร้างที่ถูกกัดกร่อนคือ โครงสร้างคอนกรีต เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นที่ทุกค่าพีเอช พบว่าโครงสร้างที่ถูกกัดกร่อนโดยส่วนใหญ่เป็นโครงสร้างเฟอร์ไรต์ ดังที่ปรากฏในชั้นงาน L2, L3 และ L4 ซึ่งอธิบายได้ในทำนองเดียวกันกับหัวข้อที่ 4.6.1 กล่าวคือ ส่วนผสมเคมีในโครงสร้างคอนกรีตและโครงสร้างเฟอร์ไรต์มีส่วนกำหนดพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดูเพล็กซ์ โดยทั่วไปโครงสร้างคอนกรีตมีส่วนผสมโครเมียมน้อยกว่าโครงสร้างเฟอร์ไรต์ (วิเคราะห์ด้วย EDX) ดังรูปที่ 4.26 ดังนั้นโครงสร้างคอนกรีตจะถูกกัดกร่อน ดังปรากฏในชั้นงาน L1 (รูปที่ 4.22) เพราะโครเมียมมีบทบาทสำคัญในการสร้างฟิล์มออกไซด์ เมื่อเหล็กมีส่วนผสมไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น ไนโตรเจนละลายในโครงสร้างคอนกรีตได้มากกว่าโครงสร้างเฟอร์ไรต์และเพิ่มเสถียรภาพให้กับโครงสร้างคอนกรีตและด้วยกลไกการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของไนโตรเจนดังแสดงในหัวข้อ 4.5 ดังนั้นโครงสร้างเฟอร์ไรต์จะถูกกัดกร่อนแทนโครงสร้างคอนกรีตดังในชั้นงาน L2, L3 และ L4 (รูปที่ 4.23-4.25)

ไนโตรเจนช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้กับโครงสร้างอสเตไนต์ ปริมาณไนโตรเจนมากขึ้นโครงสร้างเฟอร์ไรต์ถูกกัดกร่อนแทน

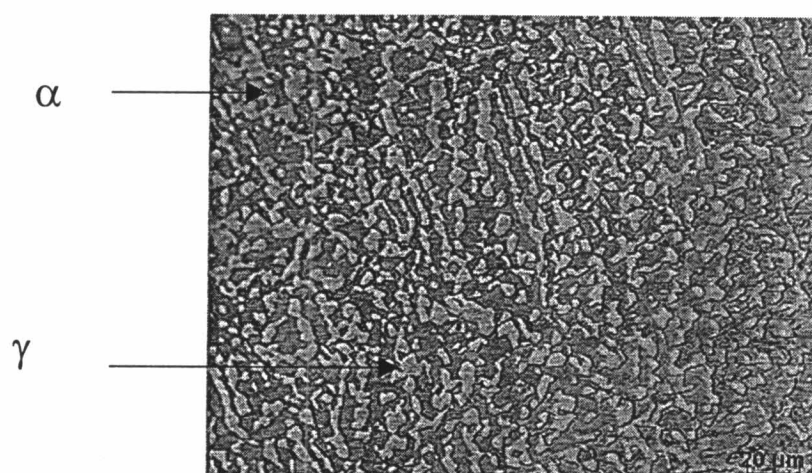
นอกจากนี้ พบว่าพื้นผิวรอยต่อระหว่างโครงสร้างมีบทบาทสำคัญเหมือนในชิ้นงาน K2-K4 คือ เป็นจุดเริ่มต้นการกัดกร่อนดังแสดงในรูปที่ 4.27 แต่การเปลี่ยนแปลงพื้นผิวรอยต่อระหว่างโครงสร้างในเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดิวเพิล็กซ์ไม่แสดงผลที่ชัดเจนต่อค่าอัตราการกัดกร่อนเหมือนในกรณีของเหล็กกล้าไร้สนิมดิวเพิล็กซ์



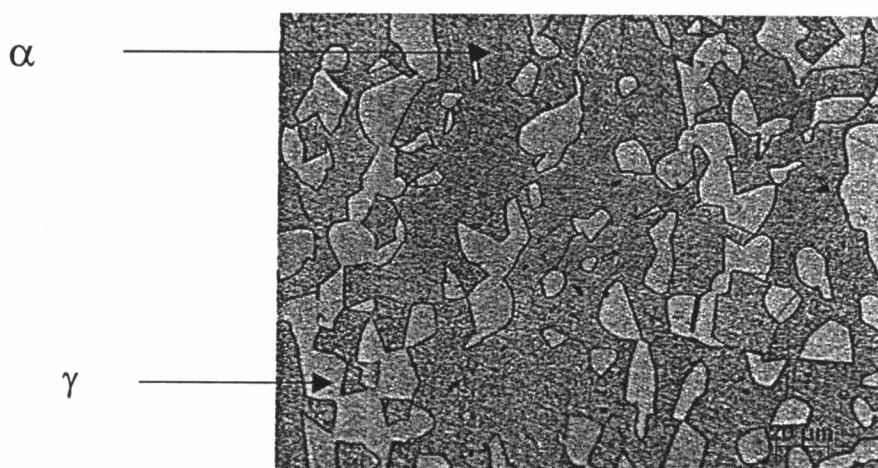
รูปที่ 4.27 จุดเริ่มต้นของการกัดกร่อนบริเวณรอยต่อโครงสร้างของเหล็กกล้าไร้สนิมไมโครดิวเพิล็กซ์



ก. L2



ข. L3



ค. L4

รูปที่ 4.28 รอยต่อระหว่างโครงสร้างออสเตไนต์และเฟอร์ไรต์ในชิ้นงาน

ก. L2 (0.0440 wt.%) ข. L3 (0.0920 wt.%) ค. L4 (0.1800 wt.%)