

การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

2.1 นิยามและกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีของการกัดกร่อน {2}

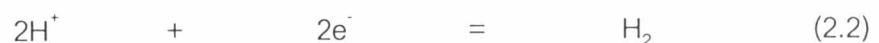
การกัดกร่อน คือ การสูญเสียเนื้อโลหะโดยการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับสิ่งแวดล้อม อาจเป็นปฏิกิริยาทางเคมี หรือปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี การกัดกร่อนเป็นปรากฏการณ์ทางธรรมชาติอย่างหนึ่ง กล่าวคือ สิ้นแร่ต่าง ๆ ที่มีอยู่บนพื้นโลกเป็นสภาพที่มีเสถียรภาพอยู่แล้ว เมื่อนำสิ้นแร่เหล่านี้มาดลึงให้ได้เนื้อโลหะบริสุทธิ์ทำให้โลหะอยู่ในสภาวะที่ไม่มีเสถียรภาพมากขึ้น โลหะที่ไม่มีเสถียรภาพจะพยายามกลับคืนสู่สภาพเดิม คือสิ้นแร่ตามธรรมชาติที่มีเสถียรภาพสูงกว่า ซึ่งก็คือกระบวนการกัดกร่อน จึงต้องใช้ความพยายามในการที่จะรักษาสภาพของโลหะเหล่านี้ให้เสื่อมสภาพเพราะการกัดกร่อนน้อยที่สุดและมีอายุการใช้งานนาน

ในกระบวนการการกัดกร่อนที่กำลังดำเนินอยู่นั้น โลหะ (M) จะเกิดการสูญเสียแรงยึดระหว่างอะตอมของโลหะนั้น แล้วอะตอมนั้นก็กลายเป็นไอออนหลุดเข้าไปในสิ่งแวดล้อมที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนดังสมการ



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) หรือปฏิกิริยาแอโนดิก (anodic reaction) ซึ่งเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด (anode) เพื่อให้เกิดสมดุลขึ้นภายในระบบ จะมีการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) หรือปฏิกิริยาแคโทดิก (cathodic reaction) ขึ้นที่ขั้วแคโทด (cathode) โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันแบ่งออกเป็น 4 แบบดังนี้

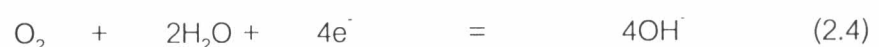
ก. มีไฮโดรเจนเกิดขึ้น (ภายในน้ำที่มีฤทธิ์เป็นกรด)



ข. เกิดรีดักชันของออกซิเจน (ภายในน้ำที่มีค่าพีเอชน้อยกว่า 5)



ค. เกิดรีดักชันของออกซิเจน (ภายในน้ำที่มีค่าพีเอชมากกว่า 5)



ง. เกิดรีดักชันของไอออนของโลหะ



ปฏิกิริยาแอโนดิกและปฏิกิริยาแคโทดิกอาจเกิดขึ้นบนตำแหน่งใกล้เคียงกันของผิวโลหะก็ได้ โดยส่วนมากแล้วปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดคนละตำแหน่งอย่างชัดเจน เนื่องจากความไม่สม่ำเสมอของผิวโลหะหรือของสารละลายที่สัมผัสอยู่บนผิวโลหะ

ความไม่สม่ำเสมอของเนื้อโลหะนั้นมีสาเหตุต่าง ๆ เช่น เกิดจากส่วนผสมทางเคมีของโลหะ โครงสร้างของโลหะ ทิศทางของการเกิดผลึก แรงเค้นที่หลงเหลืออยู่ อุณหภูมิที่ผิว ผิวฟิล์มที่เกิด การออกซิเดชัน คราบที่ติดอยู่บนผิวโลหะ และลักษณะของผิวโลหะ

ความไม่สม่ำเสมอของสารละลายที่สัมผัสอยู่กับผิวโลหะนั้นมีสาเหตุต่าง ๆ เช่น ความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ความเข้มข้นของก๊าซต่าง ๆ (O_2 , H_2 และ CO_2 เป็นต้น) อุณหภูมิของสารละลาย ความเร็วของการไหลของสารละลายนั้น

เมื่อเกิดการกัดกร่อนขึ้น ถ้าปฏิกิริยาแคโทดิกเป็นไปตามสมการ (2.2) เรียกว่าการกัดกร่อนแบบมีไฮโดรเจนเกิดขึ้น หากเป็นตามสมการ (2.3) หรือ (2.4) เรียกว่าการกัดกร่อนแบบที่ออกซิเจนถูกใช้ไป

หลังจากการเกิดปฏิกิริยาของการกัดกร่อนเบื้องต้น ต่อไปก็คือการรวมตัวของไอออนในสารละลาย ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อน ตัวอย่างเช่น ในกรณีเหล็กที่เกิดการกัดกร่อนในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกลาง ปฏิกิริยาของการกัดกร่อนทั้งหมดจะเป็นไปตามสมการ (2.1) และ (2.4) รวมกัน ทำให้เกิดสารประกอบของเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์ $Fe(OH)_2$ ขึ้นที่ผิวของเนื้อเหล็กตามสมการ



สารประกอบนี้ยังเกิดการออกซิเดชันได้อย่างรวดเร็วด้วย ออกซิเจนที่มีอยู่ในระบบ ทำให้เกิด $Fe(OH)_3$ ดังสมการ

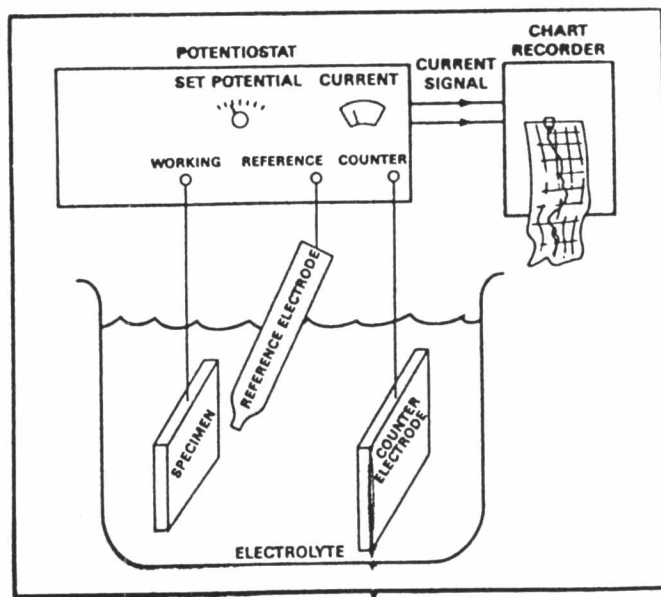


กระบวนการต่อไปก็คือ การที่สารประกอบนี้จะสูญเสียน้ำกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ คือ $FeOOH$ หรือ $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (สนิมเหล็กสีแดง) แต่ถ้าปริมาณออกซิเจนไม่เพียงพอปฏิกิริยาจะไม่ดำเนินไปจนได้ Fe_2O_3 แต่จะหยุดในรูปของ $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ (สนิมเหล็กสีดำ)

2.2 การวัดศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและ อัตราการกัดกร่อน

ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential, E_{corr}) คือ ศักย์ไฟฟ้าที่อัตรารวมของปฏิกิริยาแอโนดิกทั้งหมดเท่ากับอัตรารวมของปฏิกิริยาแคโทดิก โดยความหนาแน่นกระแสที่ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนเรียกว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density, i_{corr}) ซึ่งถือเป็นตัวบ่งชี้อัตราการกัดกร่อน

การวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน {3} สามารถทำได้โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตต (potentiostat) ซึ่งมีลักษณะการวัดดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ลักษณะการวัดกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน โดยเครื่องโพเทนชิโอสแตต {3}

อิเล็กโทรดที่ใช้มี 3 ชนิดคือ

- อิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) คือ Ag/AgCl (3M KCl)
- อิเล็กโทรดกระแส (counter electrode) คือ Pt หรือ คาร์บอน
- อิเล็กโทรดตัวอย่าง (specimen) คือ ชิ้นงานตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ

ค่าศักย์ไฟฟ้าจะได้รับการวัดเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดอ้างอิง กับอิเล็กโทรดตัวอย่าง

ค่ากระแสไฟฟ้าจะได้รับการวัดเทียบระหว่างอิเล็กโทรดกระแส กับอิเล็กโทรดตัวอย่าง

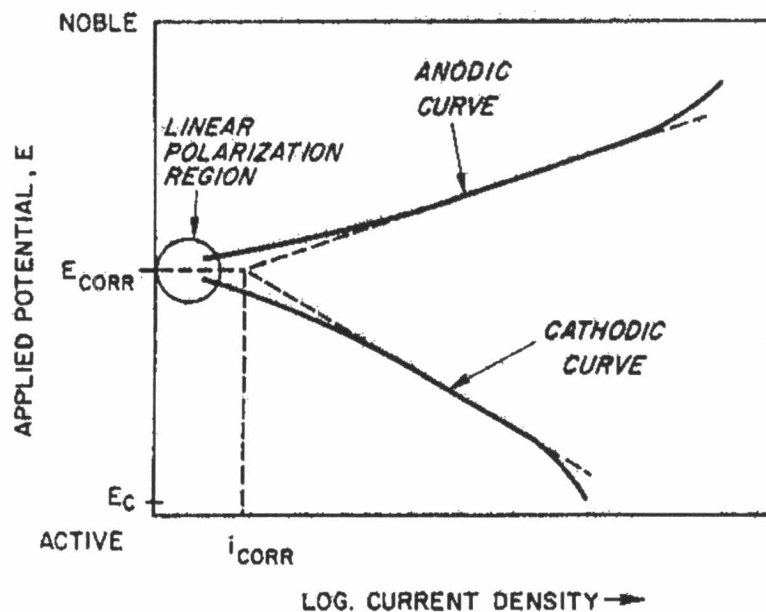
จากค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ เมื่อนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองจะได้กราฟที่เรียกว่า กราฟเส้นโพลาริเซชัน (polarization curve)

จากรูปที่ 2.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาแอโนดิก และปฏิกิริยาแคโทดิกบนพื้นผิวของโลหะที่กำลังเกิดการกัดกร่อน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่ผิว ความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังในเส้นกราฟแอโนดิก (anodic curve) และเส้นกราฟแคโทดิก (cathodic curve) ตามลำดับ โดยที่ความต่างศักย์ของแอโนดจะเปลี่ยนค่าไปในทางบวก ส่วนความต่างศักย์ของแคโทดจะเปลี่ยนค่าไปในทางลบ ในลักษณะเช่นนี้ แสดงถึงการเกิดโพลาริเซชันของขั้วทั้งสอง {4} สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนได้จากจุดตัดของเส้นความชันของเส้นกราฟแอโนดและเส้นกราฟแคโทด ดังรูปที่ 2.2

เมื่อทราบค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแล้วสามารถหาอัตราการกัดกร่อน {5} ได้จาก

$$R_{\text{mpy}} = 0.13 i_{\text{corr}} e / \rho \quad (2.8)$$

เมื่อ	R_{mpy}	=	อัตราการเกิดการกัดกร่อน (มิลต่อปี)
	i_{corr}	=	ความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อน (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
	e	=	น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะ
	ρ	=	ความหนาแน่นของโลหะ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.2 ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน {5}

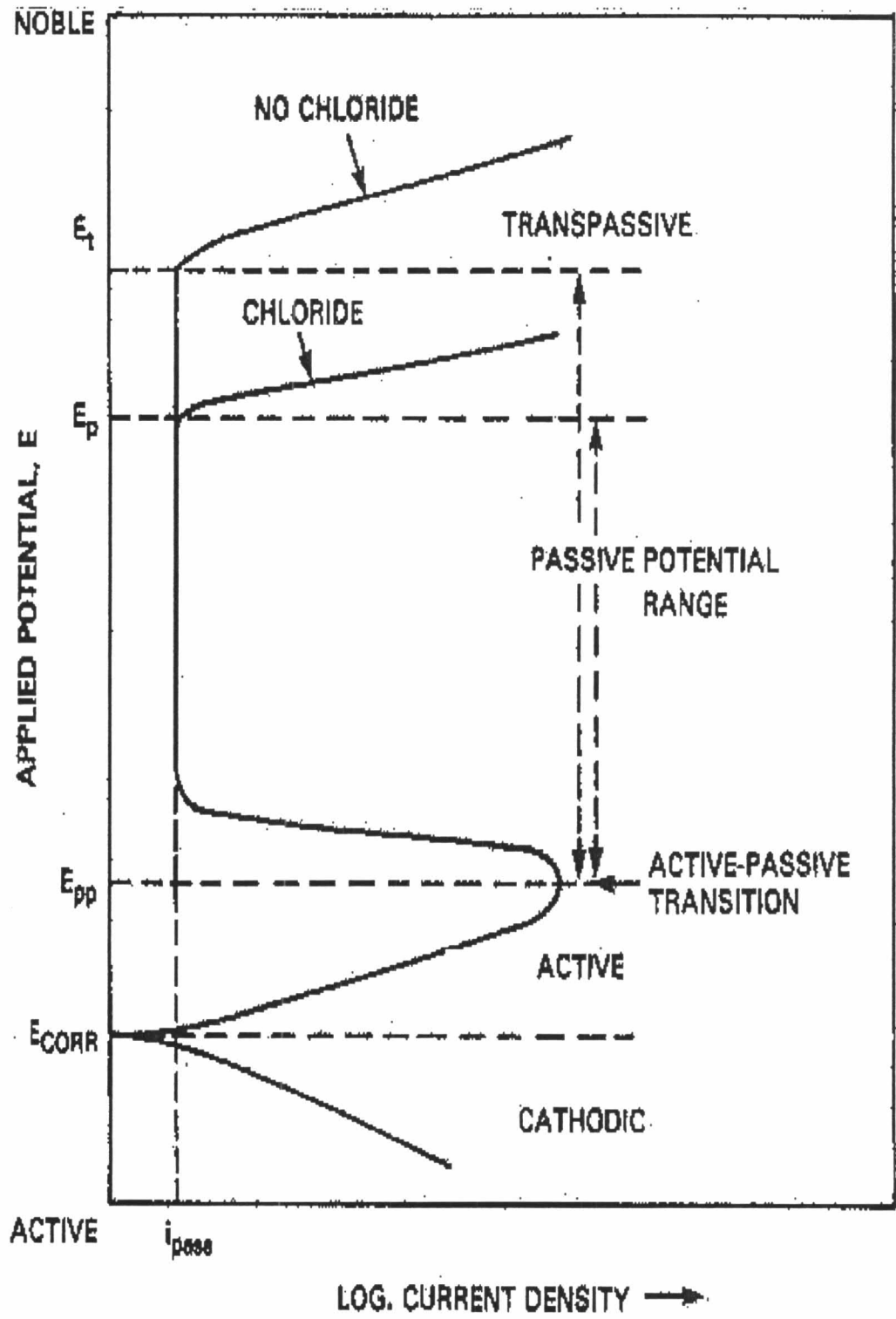
2.3 เส้นโพลาริเซชัน {3} (polarization curve)

การศึกษากลไกพาสซีวิตี (passivity) ของเหล็กกล้าไร้สนิม โดยศึกษาจากกราฟเส้นโพลาริเซชันเมื่อทำการทดลองต่อจากรูปที่ 2.2 โดยเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางโนเบิล (noble) จาก E_{corr} และบันทึกค่ากระแสที่ได้ จะได้ดังรูปที่ 2.3

จากกราฟรูปที่ 2.3 ทราบว่าจุดตัดของเส้นกราฟแคโทดิก และเส้นกราฟแอโนดิก คือ ค่าศักย์ไฟฟ้ากัลดกร่อนหรือ E_{corr} เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลงเนื่องจากเกิดชั้นฟิล์มพาสซีฟบนผิวโลหะ เรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นจุดการเปลี่ยนแปลงแอคทีฟ-พาสซีฟ (active-passive transition) และค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐม (primary passivation potentials) ใช้สัญลักษณ์ E_{pp} เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปกระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่งแม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปความหนาแน่นของกระแสก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสคงที่นี้เรียกว่าช่วงพาสซีฟ (passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์มบนผิวโลหะ ถ้ายังเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจนถึงค่าหนึ่งที่ชั้นฟิล์มพาสซีฟแตกทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียกช่วงที่เลยจุดนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (transpassive zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ ใช้สัญลักษณ์ E_t ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มกัลดกร่อนเฉพาะที่ คือ การกัลดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (pitting corrosion) ซึ่งหากป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า E_t จะเกิดการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้น และชั้นฟิล์มจุดที่แตกเดิมจะมีการขยายตัวของรูเข็มหรือหลุมใหญ่ขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองของโลหะตัวอย่างในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ และสารละลายที่มีคลอไรด์พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะให้ค่า E_t หรืออีกนัยหนึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ากัลดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (pitting potential) ใช้สัญลักษณ์ E_p ต่ำกว่า และมีความกว้างช่วงพาสซีฟแคบกว่าเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์

ตัวแปรที่มีผลต่อเส้นโพลาริเซชันได้แก่ ปริมาณออกซิเจนในสารละลาย, อัตราการสแกน, อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง, ความเข้มข้นของสารละลาย และอัตราการกวน กล่าวโดยทางอ้อมตัวแปรต่าง ๆ เหล่านี้มีผลต่อพฤติกรรมการกัลดกร่อนของชิ้นงานตัวอย่าง



รูปที่ 2.3 ส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน (6)

2.4 ผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม {3}

ไนโตรเจนเป็นธาตุที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของวัสดุจากกลไกการละลายแบบแทรกที่ (interstitial solid solution) และเพิ่มความต้านทานการเสียดสี (wear resistance) จากกลไกการเกิดสารประกอบไนไตรต์ และนอกจากนี้ไนโตรเจนยังมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม ทั้งความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วไป (general corrosion) การกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (pitting corrosion) การกัดกร่อนภายในซอก (crevice corrosion) และการกัดกร่อนที่มีความเค้น (stress corrosion cracking) ตัวอย่างผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมแสดงดังรูปที่ 2.4 จากรูปที่ 2.4 พบว่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนนิติก Fe-20Cr-20Ni-6Mo-0.011N (รูปที่ 2.4a) และ Fe-20Cr-20Ni-6Mo-0.2N (รูปที่ 2.4b) มีค่าใกล้เคียงกัน จุดที่มีการแกว่งของกระแสแสดงถึงการเริ่มเกิดรูเข็มหรือหลุม (pitting initiation) และการเกิดฟิล์มพาสซีฟใหม่ (repassivation) แต่ในเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณไนโตรเจนมากกว่าจะมีการแกว่งของกระแสต่ำกว่า จากรูปที่ 2.4c ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีไนโตรเจนผสมอยู่ถูกทำให้เกิดฟิล์ม แต่ความหนาแน่นของกระแสจะสูงกว่าที่อุณหภูมิ 22 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีไนโตรเจนน้อยกว่า เกิดฟิล์มในช่วง 10 วินาทีแรก หลังจากนั้นกระแสเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากการเกิดและขยายตัวของรูเข็มหรือหลุม (pit growth)

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา {3-20} มีการเสนอกลไกการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผสมไนโตรเจนด้วยดังนี้

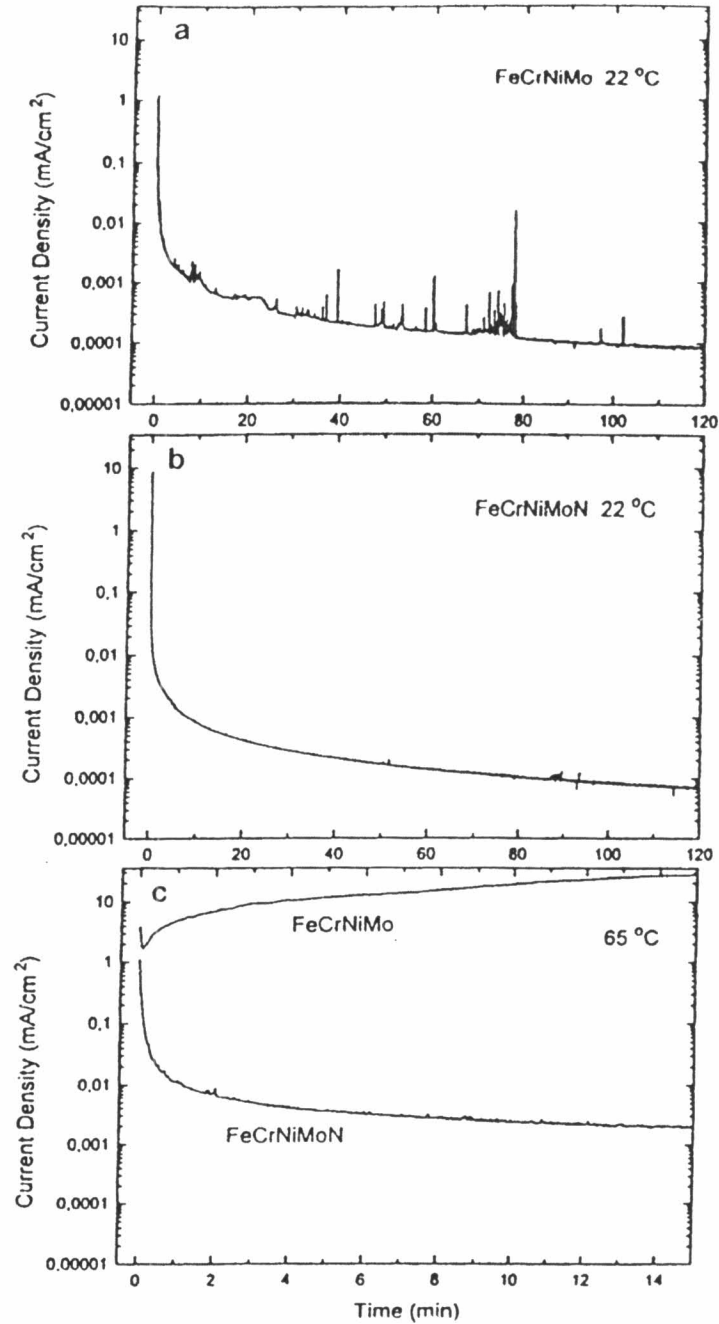
2.4.1 กลไกการเกิดแอมโมเนียมไอออนโดยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี

(electrochemical ammonium formation)

K. Osozawa และ N. Okato {7} เป็นนักวิจัยกลุ่มแรกที่พบแอมโมเนียมไอออนในสารละลายที่ได้จากการทดลองการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีไนโตรเจนผสมในสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น (FeCl₃)₂₀ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทั้งสองเสนอว่า ไนโตรเจนในเหล็กกล้าไร้สนิมละลายและทำปฏิกิริยากับโปรตอนที่อยู่ในรูเข็มหรือหลุม (pit) ทำให้ค่าพีเอชภายในรูเข็มหรือหลุมเพิ่มขึ้น และเป็นสาเหตุให้เหล็กกล้าไร้สนิมเกิดฟิล์มใหม่ (repassivation) โดยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของการละลายไนโตรเจนลงในสารละลาย คือ



ผลการทดลองของ R. F. A. Jargelius-Petterson (8) ก็ยืนยันว่าพบแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ในสารละลายที่ทำการทดลองและความเข้มข้นแอมโมเนียมไอออนในสารละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น



รูปที่ 2.4 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของโลหะผสม Fe-20Cr-20Ni-6Mo-0.2N และ Fe-20Cr-20Ni-6Mo-0.011N ที่ถูกโพลารไรซ์ที่ 500 มิลลิโวลต์ (Saturated Calomel Electrode, SCE) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ + โซเดียมคลอไรด์ 0.4 โมลาร์ เมื่อเวลาเปลี่ยนไปในอุณหภูมิ a) 22 องศาเซลเซียส b) 22 องศาเซลเซียส c) 65 องศาเซลเซียส {3}

นอกจากนี้ตรวจพบแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) หรือแอมโมเนีย (NH_3) ทั้งในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เป็นแอคทีฟ (active potential) พาสซีฟ (passive potential) และทรานพาสซีฟ (transpassive)

2.4.2 กลไกการเกิดไนเตรต (nitrate formation)

เป็นที่ทราบกันดีว่าไนเตรตยับยั้งและชะลอการกัดกร่อน J. E. Truman {9} เชื่อว่าเกิดไนเตรตระหว่างการละลายของเหล็กกล้าไร้สนิมจะยับยั้งการเติบโตของรูเข็มหรือหลุม (pit growth) ส่วน U. K. Mudali {10, 11} เสนอว่า NH_4^+ จากสมการ (2.9) สามารถฟอร์มตัวเป็นสารยับยั้ง (inhibiting species) พวกไนเตรต เช่น NO_2^- หรือ NO_3^- ดังสมการ



บทบาทของไนเตรตในการยับยั้งการกัดกร่อนในสารละลายที่เป็นกรดด้วยการทำปฏิกิริยากับโปรตอนเพื่อฟอร์มตัวเป็นแอมโมเนียมไอออน การใช้โปรตอนทำให้ความเป็นกรดของสารละลายลดลงดังแสดงในสมการ (2.11)



2.4.3 การเกิดแอมโมเนียจากการละลายของไนไตรด์

(ammonium formation from nitride dissolution)

R. D. Willenbruch, C. R. Clayton และ คณะ {12} ศึกษาผลของไนไตรด์ต่อสมบัติการต้านทานการกัดกร่อน โดยสร้างผิวที่เป็นไนไตรด์ขึ้นบนโครเมียม เหล็ก นิกเกิล และโมลิบดีนัมที่มีความบริสุทธิ์สูง และบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304, 317L, 904L และ Al-6X โดยกระบวนการ แคโทดิกชาร์จจิ้ง (cathodically charging) ในสารละลายโซเดียมไนเตรต (NaNO_3) ที่อุณหภูมิห้อง และใช้เอ็กซ์พีเอส (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ตรวจสอบผิวไนไตรด์ นักวิจัยกลุ่มนี้สรุปว่าผลของการสร้างผิวไนไตรด์ให้ผลต้านทานการกัดกร่อนที่ใกล้เคียงกับ ผลของการละลายไนโตรเจนในโลหะผสม ดังนั้นจึงสรุปว่า ไนโตรเจนปรับปรุงสมบัติการต้านทานการกัดกร่อน เนื่องจากการเกิดสารประกอบไนไตรด์ระหว่างกระบวนการกัดกร่อน โครเมียมไนไตรด์จะช่วยสร้างฟิล์มพาสซีฟ โดยทำให้เกิดการสะสมของ Cr^{3+} ที่ผิวโลหะ ดังสมการ



R. D. Willenbruch, C. R. Clayton และ คณะ {12} จึงเสนอว่าไนโตรเจนน่าจะเป็นตัวทำให้เกิดฟิล์มพาสซีฟโดยมีกลไกต่างๆที่สรุปได้ดังนี้

- การเกิดฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิมผสมไนโตรเจนสูง และเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีผิวไนโตรเจนจะเป็นผิวสองชั้น (duplex kinetic barrier) คือผิวชั้นนอกเป็นฟิล์มออกไซด์และผิวชั้นในเป็นสารประกอบไนโตรเจนแบบแทรก (interstitial nitride) (ที่เป็นไนโตรเจนของโครเมียม โมลิบดีนัม และนิกเกิล)

- ไนโตรเจนที่เกิดขึ้นส่งเสริมให้เกิดการละลายแบบเฉพาะที่ (selective dissolution) ของเหล็กและเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการทำไนโตรเจนหรือผสมไนโตรเจน

- ไนโตรเจนที่ฟอร์มตัวบนโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์ไม่มีอิทธิพลต่อกลไกการกัดกร่อนแอโนดิก (anodic kinetic) แต่ผู้วิจัยกลับสรุปว่านิกเกิลมีความสำคัญในฐานะที่เป็นส่วนประกอบของสารประกอบไนโตรเจนในเหล็กกล้าไร้สนิม โดยคาดว่านิกเกิลเพิ่มความแข็งแรงของพันธะโลหะ (intermetallic bonding) ระหว่างโครเมียมกับโมลิบดีนัม

2.4.4 ทฤษฎีกลไกการสะสมที่ผิว (surface enrichment theories)

ได้มีการรายงานกลไกการสะสมของไนโตรเจนระหว่างฟิล์มพาสซีฟและผิวโลหะในหลายงานวิจัย R. C. Newman และ คณะ {13} เป็นกลุ่มแรกที่เสนอทฤษฎีการสะสมที่ผิวโดยได้ทำการพาสซีเวทโลหะผสม 30-C ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ (Ar-saturated) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 V (SCE) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อวิเคราะห์ด้วยเออีเอส (Auger Electron Spectroscopy, AES) และเอ็กซ์พีเอส พบว่ามีการสะสมของไนโตรเจนที่ผิวซึ่งสรุปได้ว่า

- ส่วนนอกของฟิล์มเป็นส่วนผสมของ Cr-Fe-Ni oxide (หรือ hydroxide) แต่ไม่พบโมลิบดีนัมทั้งที่มีโมลิบดีนัมผสมถึง 6% โดยน้ำหนัก

- ไนโตรเจนสะสมอยู่ในช่วง 3 นาโนเมตรจากผิวโลหะ โดยมีปริมาณไนโตรเจนมากกว่าในเนื้อโลหะพื้นถึง 7 เท่า

- ประมาณ 75% ของไนโตรเจนที่สะสมอยู่ภายใน 1 นาโนเมตร ถัดจากรอยต่อระหว่างผิวโลหะและฟิล์มออกไซด์ อยู่ในรูปสารละลายของแข็ง (solid solution)

- ไม่พบไนโตรเจนในรูปที่ถูกออกซิไดซ์หรือถูกรีดิวซ์ (NO_2 หรือ NH_4^+) ในฟิล์มออกไซด์ หรือในเนื้อโลหะ แต่พบไนโตรเจนในรูปที่ไม่มีประจุซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีการเกิดแอมโมเนีย

อย่างไรก็ตามการทดลองต่อมาของ C. R. Clayton {14} พบว่ามีการสะสมของไนโตรเจนที่ฟิล์มออกไซด์และในเนื้อโลหะ แต่อยู่ในรูปประจุลบ เช่น ในรูปไนโตรเจน โดยพบว่าในระบบโลหะผสม Ni-Mo-N มีการเกิดไนโตรเจนที่ผิวในรูปของ $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

I. Olefjord และ L. Wagrelius {15} ทดสอบชั้นของสารประกอบโลหะ (intermetallic layer) ที่เกิดขึ้นที่ผิวโลหะใต้ฟิล์มพาสซีฟด้วยเอ็กซีเอสโดยเชื่อว่าการเกิดสารประกอบโลหะ (intermetallic layer) มีผลในการปรับปรุงความต้านทานต่อการกัดกร่อน I. Olefjord และ L. Wagrelius {15} เสนอว่า ไนโตรเจนเพิ่มความแข็งแรงแก่พันธะระหว่าง Ni-Mo และ Ni-Cr และพบว่าไนโตรเจนที่อยู่ระหว่างผิวโลหะและฟิล์มพาสซีฟจะมีประมาณ 10-12% ของปริมาณที่ผิวออก (atomic layer) แต่แย้งว่า ไม่มีการเกิดโครเมียมไนไตรด์ และ Ni_2Mo_3N เนื่องจากปริมาณโมลิบดีนัมที่วัดได้น้อยมาก

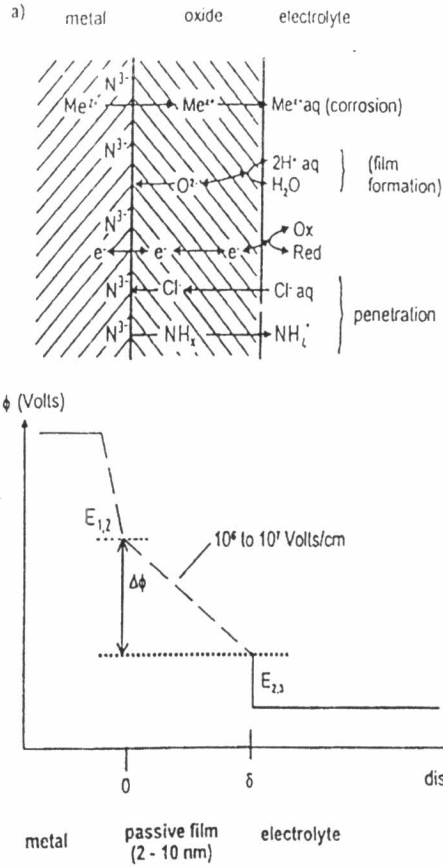
H. J. Grabke {16} ได้ศึกษา พบว่ามีการสะสมไนโตรเจนในรูปประจุลบ ($N^{\delta-}$) ที่บริเวณรอยต่อระหว่างผิวโลหะและออกไซด์ ซึ่งอธิบายได้ว่า เมื่อมี $N^{\delta-}$ จะทำให้ความแตกต่างของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (electrical potential gradient) ในฟิล์มพาสซีฟลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และเขายังพบอีกว่ามี NH_3 หรือ NH_4^+ ปรากฏในฟิล์มพาสซีฟ ซึ่งอธิบายได้ดังสมการ



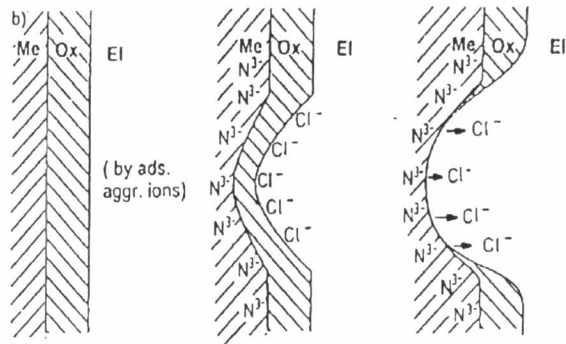
นอกจากนี้ H. J. Grabke {16} ยังได้เสนออีกว่า มีกลไกที่สำคัญที่ใช้ในการอธิบายการสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟ ซึ่งนำไปสู่จุดเริ่มต้นของการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (pit initiation) คือ

- กลไกการแทรกซึม (penetration mechanism) มีการถ่ายเทไอออนที่มีประจุลบ (การสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟ ปกติแล้วจะสัมพันธ์กับการเกิดไอออนที่มีประจุลบ เช่น Cl^- , F^- และ Br^- เป็นต้น) ผ่านฟิล์มพาสซีฟที่บริเวณรอยต่อระหว่างผิวโลหะและออกไซด์ ซึ่งอาจเป็นไปได้เนื่องจากสนามไฟฟ้าแรงสูง (high electric field) และมีความเข้มข้นของจุดบกพร่อง หรือ การเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบในฟิล์มพาสซีฟดังแสดงในรูปที่ 2.5 แต่เมื่อทำการวิเคราะห์โดยเออีเอส และเอ็กซีเอสกลับไม่พบไอออนที่มีประจุลบใด ๆ เลยในฟิล์มพาสซีฟ ดังนั้น H. J. Grabke {16} จึงได้เสนอว่า จุดเริ่มต้นของการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมน่าจะเกิดโดย

- กลไกการดูดซับ (adsorption mechanism) อธิบายว่า เมื่อไอออนประจุลบถูกดูดซับทำให้ความหนาของฟิล์มพาสซีฟลดลง เมื่อไอออนประจุลบ (ในที่นี้คือไอออนของคลอไรด์) พบกับ $N^{\delta-}$ ที่ผิววัสดุ จะทำให้เกิดการผลัดไอออนของคลอไรด์ออกไป ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดฟิล์มใหม่ (repassivation) ในเหล็กที่มีไนโตรเจนผสม



รูปที่ 2.5 กลไกการแทรกซึม เมื่อมีไอออนที่มีประจุลบสะสมที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มพาสซีฟและออกไซด์ทำให้ความแตกต่างของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าลดลง {16}



รูปที่ 2.6 กลไกการดูดซับ ภายใต้สมมติฐานว่าไอออนไนโตรเจนในรูปประจุลบ ผลักไอออนของคลอไรด์ทำให้เกิดฟิล์มใหม่ (repassivation) {17}

2.4.5 การแยกตัวแบบแอโนดิก (anodic segregation)

จากการทดลองของ C. R. Clayton และ คณะ {17} ใช้เอ็กซีเอสวิเคราะห์ผิวชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 และ 317L ที่ผ่านกระบวนการทำให้เกิดฟิล์ม (passivation) ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการกัดกร่อนทั่วไป (active corrosion) และการกัดกร่อนพาสซีฟ (passive corrosion) ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่าไนโตรเจนในเหล็กกล้าไร้สนิมเกิดปรากฏการณ์การแยกตัวแบบแอโนดิก (anodic segregation)

การแยกตัวแบบแอโนดิก คือ กระบวนการที่ธาตุมีการสะสมตัวบนพื้นผิวของบริเวณที่มีการละลายแบบแอโนดิก (anodic dissolution) และเป็นผลให้เกิดกระบวนการสร้างผิวที่เป็นเฟสใหม่ที่มีสมบัติต่างออกไป {17}

ในกรณีเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผสมไนโตรเจนพบว่าบริเวณผิวใหม่ที่เกิดขึ้นมีไนโตรเจนสะสมมากโดยอยู่ในรูปของไนไตรด์และการเกิดขึ้นของไนไตรด์ขึ้นอยู่กับความยากง่ายของการเกิดแอมโมเนีย (NH_3) และแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ในระหว่างการเกิดผิวใหม่ที่สัมผัสกับสารละลาย ซึ่งผลการทดลองนี้ขัดแย้งกับผลการวิเคราะห์ด้วยเอ็กซีเอสที่มีผู้วิจัยมาก่อนหน้าและกล่าวว่าจะไม่พบไนไตรด์ที่ผิว แต่พบไนโตรเจนในรูปที่ไม่มีประจุ

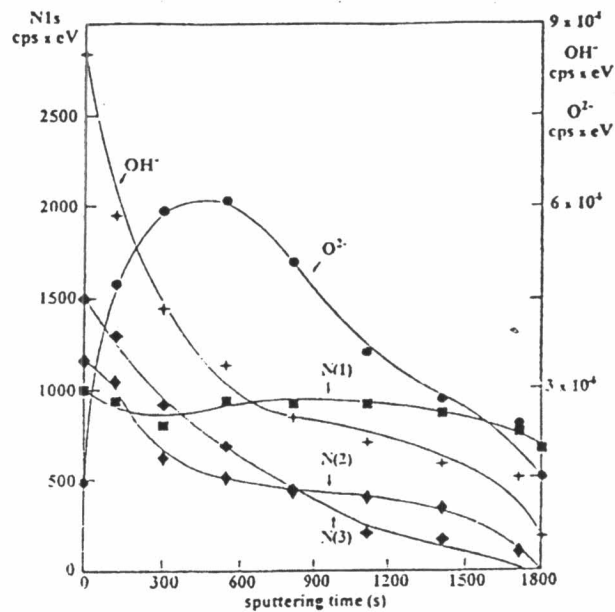
C. R. Clayton และ คณะ {17} เสนอว่าไนโตรเจนแยกตัวแบบแอโนดิกที่ทุก ๆ ศักย์ไฟฟ้าในช่วงแอคทีฟ พาสซีฟ และ ทรานพาสซีฟระหว่างการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า (potentiodynamic scan) ในช่วงพาสซีฟผิวหน้าของเหล็กจะเกิดการสะสมของแอมโมเนียมไอออนแต่ยังไม่ยืนยันว่าบริเวณใดที่เกิดการสะสมของไนโตรเจนเหล่านี้ แม้จะมีการพบไนโตรเจนที่ผิวบนสุดของฟิล์มออกไซด์ ในตัวฟิล์มออกไซด์และภายใต้ฟิล์มออกไซด์ การเกิดแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) และแอมโมเนีย (NH_3) ขัดแย้งกับผลของงานวิจัยที่เขาก่อนหน้านี้ ซึ่งพบไนโตรเจนที่ผิวโลหะในรูปที่ไม่มีประจุในช่วงทรานพาสซีฟพบที่มีการดูดซับไนโตรเจนและปริมาณแอมโมเนีย (NH_3) ลดลง

R. Bandy และ คณะ {18} เสนอเหตุผลเพื่อยืนยันว่าเกิดการสะสมของไนโตรเจนและโมลิบดีนัมระหว่างการละลายของผิว เนื่องจากธาตุทั้งสองมีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์มากกว่าเหล็ก และเป็นระบบที่ใช้หลายอิเล็กตรอน (multi electron process) จึงมีการละลายที่ช้ากว่า

R. C. Newman และ T. Shahrabi {19} เชื่อว่าปฏิกิริยาการละลายของไนโตรเจนเป็นปฏิกิริยาแอโนดิก ไนโตรเจนจะสะสมอยู่บริเวณผิวที่ถูกละลาย โดยอยู่บริเวณที่เป็นแอคทีฟ (active surface site) เช่น kink, step sites และ stiffle active dissolution

A. S. Vanini และ คณะ {20} ศึกษาฟิล์มพาสซีฟของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนนิติกเกรด Fe-17Cr-13Ni-0.15N และ Fe-18Cr-10Ni ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ โดยวิเคราะห์ผิวด้วยเอ็กซีเอส ภายหลังจากทำให้เกิดฟิล์ม (passivation) พบว่าเกิดไนโตรเจนสะสมที่ผิวเนื่องจากการแยกตัวแบบแอโนดิก (anodic segregation) ระหว่างการละลายและการ

ทำให้เกิดฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผสมไนโตรเจน ดังแสดงในรูปที่ 2.7 N(1) คือปริมาณไนโตรเจนที่มีอยู่ในเนื้อโลหะ N(2) คือ ไนโตรเจนที่อยู่ในรูป N-H หรือ N-O ส่วน N(3) คือปริมาณไนโตรเจนที่อยู่ในรูปแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) โดยตรวจพบไนโตรเจนที่อยู่ในรูป N(2) และ N(3) บนผิว เหล็กกล้าไร้สนิมที่ผสมไนโตรเจนภายหลังการทำให้เกิดฟิล์มเท่านั้น ส่วนเหล็กกล้าที่ไม่มีไนโตรเจนผสมอยู่พบไนโตรเจนในรูป N(2) และ N(3) ปริมาณน้อยมาก คาดว่าไนโตรเจนนี้มาจากไนโตรเจนที่มีอยู่เล็กน้อยในเนื้อเหล็กและในสารละลายอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 2.7 ปริมาณไนโตรเจนในผิวเหล็กกล้าไร้สนิม Fe-17Cr-13Ni-0.15N ที่ความลึกต่าง ๆ ภายหลังการทำให้เกิดฟิล์มที่ 650 มิลลิโวลต์ (SHE) ทดสอบด้วย XPS {20}

2.5 เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ {1}

เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ คือ เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครงสร้างจุลภาคประกอบด้วยโครงสร้างออสเตไนต์ (austenite) และโครงสร้างเฟอร์ไรต์ (ferrite) ซึ่งจะทำให้มีความแข็งแรงจุดครากสูง (yield strength) ความเหนียวอยู่ในเกณฑ์ดี (ductility) และมีความต้านทานการกัดกร่อนแบบต่าง ๆ ได้สูง นอกจากนี้เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์มีพฤติกรรม superplastic {34} (superplastic คือความสามารถในการยืดตัวได้ถึง 800 เปอร์เซ็นต์ โดยปราศจากคอขวด (necking) ในระหว่างการทดสอบแรงดึง) ที่อุณหภูมิสูง 800-1000 องศาเซลเซียส และอัตราความเครียดต่ำ 2-3 มิลลิเมตรต่อนาที superplastic เกิดได้เมื่อเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์มีขนาดโครงสร้างออสเตไนต์ 2-3 ไมครอน และเรียกเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีโครงสร้างที่ละเอียดนี้ว่า เหล็กกล้าไร้สนิม

ไมโครดูเพล็กซ์ อย่างไรก็ตามพบว่า เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีขนาดโครงสร้างอสเตไนต์ 10 ไมครอนยังมีพฤติกรรมเป็น superplastic โดยสามารถยืดตัวได้สูงถึง 300 เปอร์เซ็นต์ เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีพฤติกรรม superplastic ได้ต้องมีโครเมียม 26 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

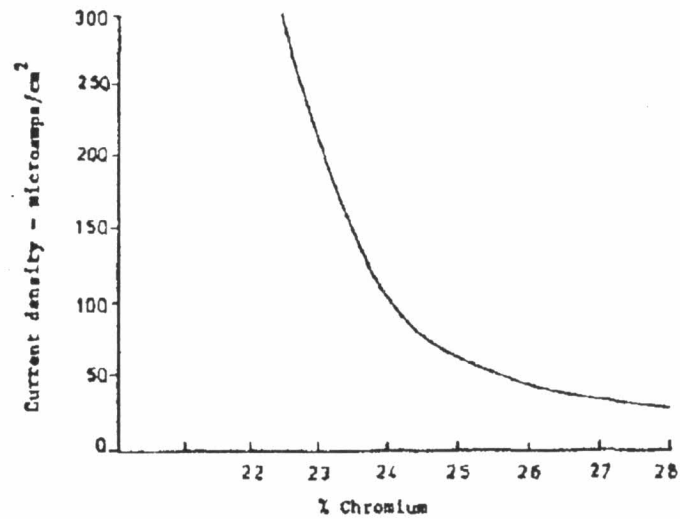
การผลิตเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ขึ้นเพื่อให้อีกทางเลือกหนึ่งในการนำวัสดุไปใช้งานแทนเหล็กกล้าไร้สนิมอสเตไนติก ในระยะเวลา 20 ปีที่ผ่านมาได้มีความพยายามในการพัฒนาเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ให้มีความต้านทานการกัดกร่อนและมีสมบัติทางกลที่ดีขึ้นโดยการเติมธาตุผสม ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่กำลังพัฒนาให้มีความต้านทานการกัดกร่อนและมีสมบัติทางกลที่ดีขึ้น {1}

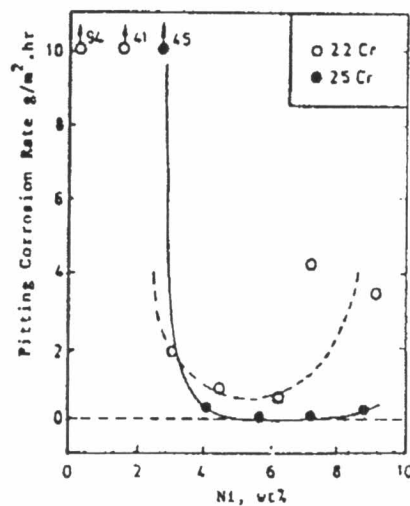
Composition wt. %							Application
N	Ni	Cr	Mo	Cu	Mn	Si	
0.10	4.00	23.0	0.20	1.50	1.50	0.50	Improved machinability, strength
0.40	2.50	22.0	2.20	-	7.00	0.50	Low Ni; structural stability in HAZ
0.30	6.50	25.0	4.00	1.40	1.50	0.50	High Mo, N; improved corrosion resistance
0.30	7.00	27.0	3.50	1.40	1.50	0.50	High Cr, N; improved corrosion resistance
0.15	5.00	22.0	0-2	-	1.50	2-4	High Si; corrosion, abrasion resistance

นอกจากนี้มีการศึกษาทั้งสมบัติทางกลและความต้านทานการกัดกร่อนมากมาย C. V. Roscoc และ K. J. Gradwell {21} ศึกษาถึงผลของธาตุผสมต่อสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ในสารละลายคลอไรด์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของโครเมียมจะสามารถลดอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ดังแสดงในรูปที่ 2.8 และการเติมนิกเกิลจะเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนดังแสดงในรูปที่ 2.9 จะเห็นได้ว่าที่ปริมาณนิกเกิล 4-8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีส่วนผสมโครเมียม 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และที่ปริมาณนิกเกิล 4-7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีส่วนผสมโครเมียม 22 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะมีอัตราการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมต่ำที่สุด อีกทั้งโครเมียมและ

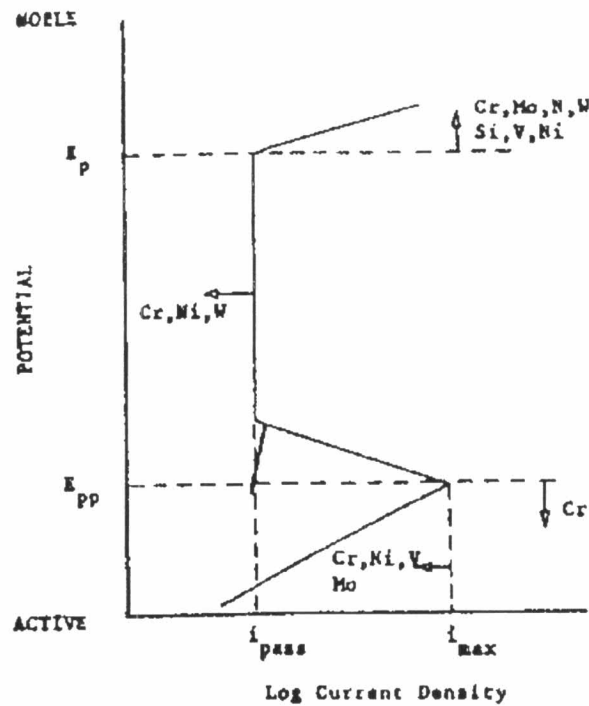
นิกเกิลยังช่วยให้ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมมีค่ามากขึ้นและช่วยลดอัตราการกัดกร่อนอีกด้วยดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยดูได้จากเมื่อเติมธาตุผสม ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวมีค่าลดลงซึ่งจะแปรผันกับอัตราการกัดกร่อน



รูปที่ 2.8 ผลของโครเมียมต่ออัตราการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส {21}

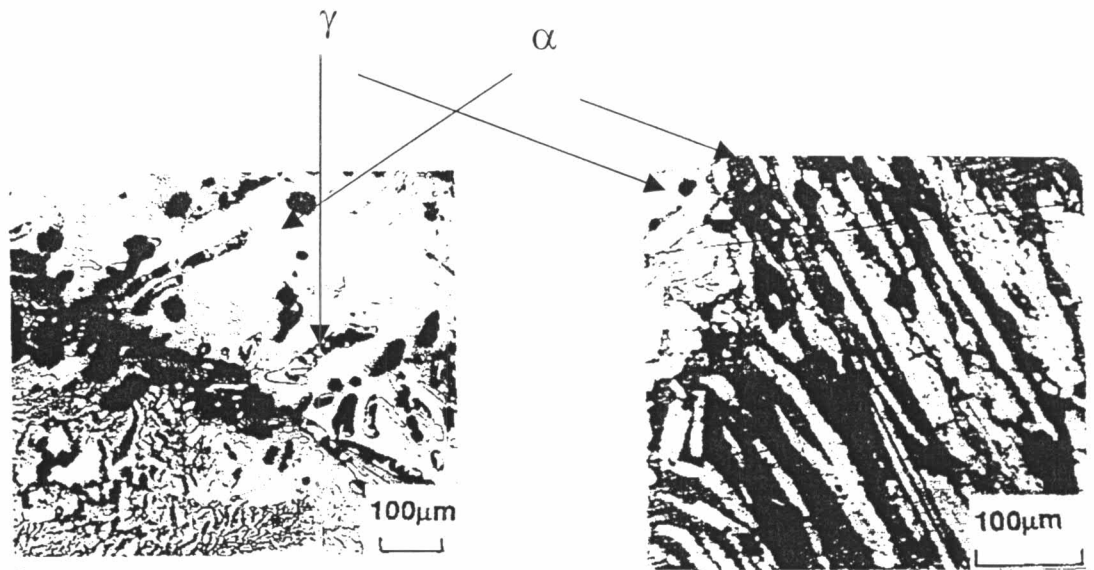


รูปที่ 2.9 อิทธิพลของนิกเกิลต่ออัตราการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 22 และ 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในสารละลายเฟอริกคลอไรด์เข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส {21}



รูปที่ 2.10 ผลของธาตุผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมต่อเส้นโพลาริเซชัน {21}

R. Sriram และ D. Tromaus {22} ศึกษาผลของธาตุผสมต่อสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผลิตโดยการหล่อ (โครเมียม 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, นิกเกิล 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, โมลิบดีนัม 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และไนโตรเจน 0.02 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และผ่านการขึ้นรูป (โครเมียม 22.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, นิกเกิล 5.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, โมลิบดีนัม 2.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และไนโตรเจน 0.14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ในสารละลายกรดที่มีคลอไรด์ผสม พบว่าความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของโครเมียมและโมลิบดีนัม และยังพบอีกว่าในชิ้นงานหล่อของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์จะเกิดการกัดกร่อนในบริเวณที่เป็นโครงสร้างออสเตไนต์ เนื่องจากโครงสร้างเฟอร์ไรต์มีปริมาณโครเมียมและโมลิบดีนัมสูงกว่าโครงสร้างออสเตไนต์ แต่ในชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปจะเกิดการกัดกร่อนในบริเวณที่เป็นโครงสร้างเฟอร์ไรต์ เพราะผลของปริมาณไนโตรเจนที่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้กับโครงสร้างออสเตไนต์ และมีส่วนช่วยป้องกันการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม ดังแสดงในรูปที่ 2.11ก. และ ข. ตามลำดับ



ก.

ข.

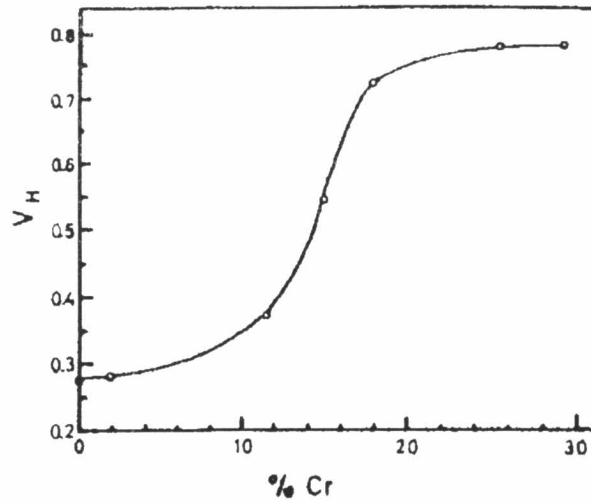
รูปที่ 2.11 การเกิดการก่อก่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ {22}

ก. การก่อก่อนที่โครงสร้างอสเตไนต์ในชิ้นงานเหล็กหล่อ

ข. การก่อก่อนที่โครงสร้างเฟอร์ไรต์ในชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูป

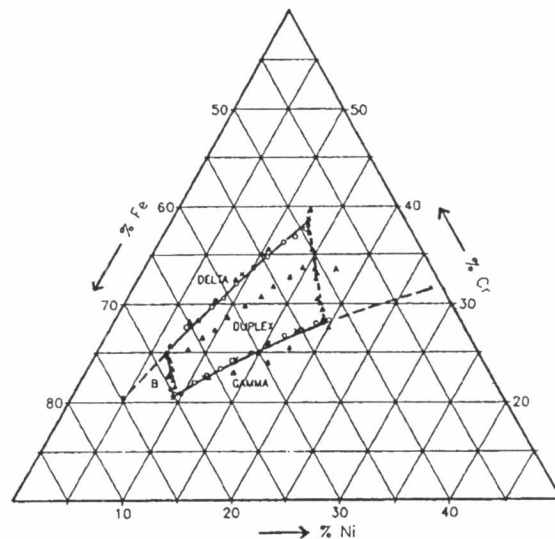
G. Hochoerler และ K. Kriszt {23} ได้ทดลองวัดศักย์ไฟฟ้าการก่อก่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ในสารละลายน้ำทะเลจำลอง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และในสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักผสมกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีธาตุผสมปริมาณต่ำ หรือมีการเติมธาตุที่ทำให้โครงสร้างเฟอร์ไรต์มีความเสถียรจะทำให้มีความต้านทานต่อการก่อก่อนต่ำ และจะมีความต้านทานการก่อก่อนสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณธาตุผสมสูงขึ้น

จากการศึกษาของ W. Gysel, G. Dybonski, H. J. Wojtas และ R. Schenk {24} พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีส่วนผสมโครเมียมมากกว่า 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักขึ้นไป จะไม่เกิดการก่อก่อนแบบรูเข็มหรือหลุมในการใช้งานในน้ำทะเลที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 2.12

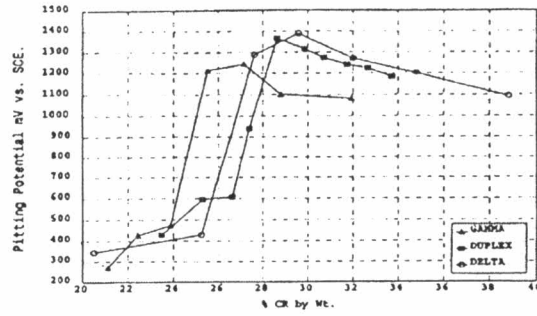


รูปที่ 2.12 ผลของปริมาณโครเมียมต่อความต้านทานการกัดกร่อนในน้ำทะเล
ที่อุณหภูมิห้อง {24}

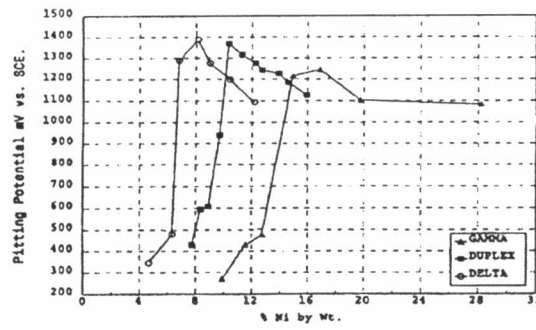
H. Hoffmeister และ G. Lothongkum {25} ทำการศึกษาเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเฟอริติก และดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.13 ผลที่ได้สอดคล้องกับการศึกษาของ W. Gysel และคณะ คือเมื่อเพิ่มปริมาณของโครเมียมและนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิมทั้ง 3 ชนิด พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมจะมีค่าสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.14 ก. ข. และ ค.



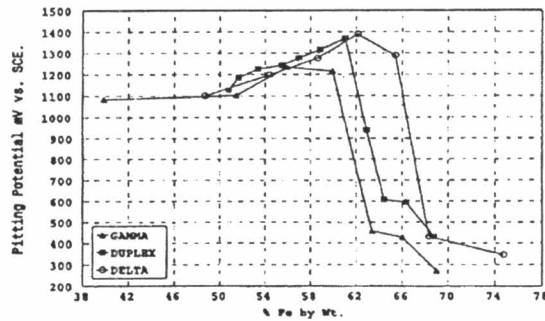
รูปที่ 2.13 แผนภูมิสมมูล 3 เฟส ของเหล็ก โครเมียม นิกเกิล ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส
แสดงส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมจากการศึกษาของ H. Hoffmeister
และ G. Lothongkum {25}



ก. ผลของโครเมียม



ข. ผลของนิกเกิล

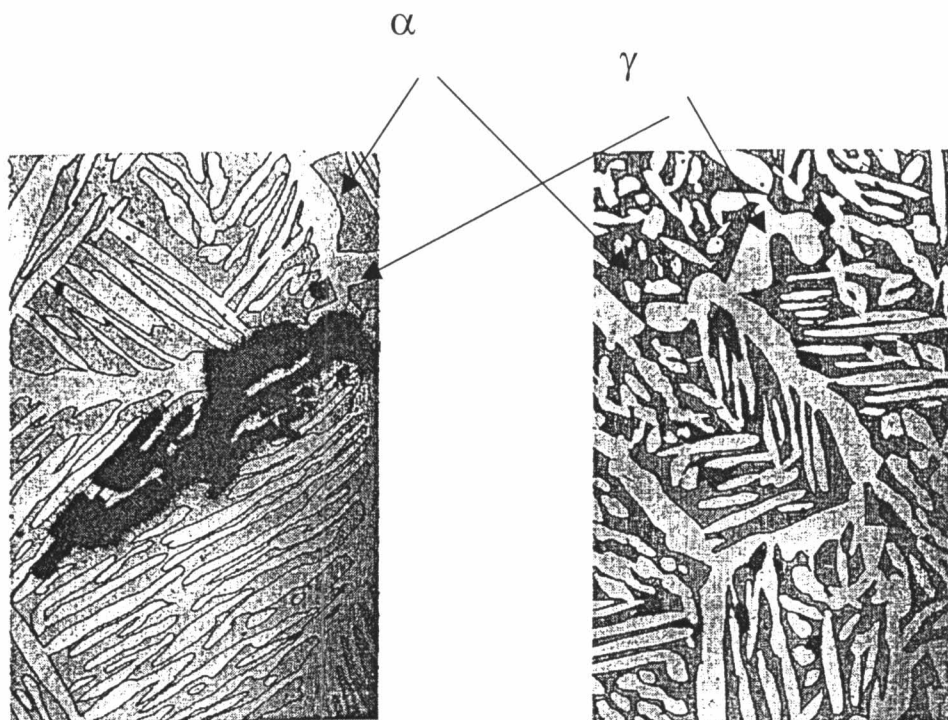


ค. ผลของเหล็ก

รูปที่ 2.14 ผลของปริมาณธาตุผสมต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติก, เฟอริติก และ ดิวเพล็กซ์ในน้ำทะเลจำลองตามมาตรฐาน DIN 50905 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส {25}

ก. ผลของโครเมียม ข. ผลของนิกเกิล ค. ผลของเหล็ก

นอกจากนั้น H. Hoffmeister และ G. Lothongkum ยังพบอีกว่า เกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมในบริเวณที่เป็นโครงสร้างออสเตไนต์ ในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีปริมาณธาตุผสมต่ำ (รูปที่ 2.13 บริเวณ A) แต่จะเกิดการกัดกร่อนในบริเวณที่เป็นโครงสร้างเฟอร์ไรต์ในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีธาตุผสมสูง (บริเวณ B รูปที่ 2.13) ดังรูปที่ 2.15ก. และ 2.15ข. ซึ่งให้เหตุผลไว้ว่าการเกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมที่โครงสร้างออสเตไนต์ ที่ปริมาณโครเมียมและนิกเกิลต่ำเนื่องจากบริเวณที่เป็นโครงสร้างออสเตไนต์จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมต่ำกว่าในบริเวณที่เป็นโครงสร้างเฟอร์ไรต์ และที่ปริมาณโครเมียมและนิกเกิลสูงค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของโครงสร้างทั้งสองจะมีค่าใกล้เคียง



- | | |
|---|--|
| ก. โครเมียม 23.48 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
นิกเกิล 7.73 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก | ข. โครเมียม 32.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
นิกเกิล 15.96 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก |
|---|--|

รูปที่ 2.15 การเริ่มต้นของการเกิดการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม {25}

- ก. การกัดกร่อนที่โครงสร้างออสเตไนต์ในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์
- ข. การกัดกร่อนที่โครงสร้างเฟอร์ไรต์ในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

จากการศึกษาขั้นต้น จะเห็นได้ว่าปริมาณธาตุผสมมีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปัจจุบันกำลังมีการพัฒนาเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์เกรดใหม่ที่มีส่วนผสมดังตารางที่ 2.1 (ที่มีส่วนผสมโครเมียม 27 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) การศึกษานี้เป็นการศึกษาผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมของไนโตรเจนตั้งแต่ 0.0018 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถึง 0.3400 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นที่ทราบกันดีว่าไนโตรเจนเป็นธาตุที่ส่งเสริมการเกิดโครงสร้างออสเตไนต์ {1} ดังนั้นจึงต้องมีการเติมโครเมียมถึง 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อให้เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ เมื่อผ่านกระบวนการอบชุบด้วยความร้อน (heat treatment) แล้วสามารถให้สัดส่วนโครงสร้างออสเตไนต์ต่อโครงสร้างเฟอร์ไรต์ ได้ประมาณ 1:1 และจากการศึกษาสำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผลิตในอุตสาหกรรมที่ผ่านมา {1, 4-5} พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีสัดส่วนโครงสร้างออสเตไนต์ต่อโครงสร้างเฟอร์ไรต์ ประมาณ 1:1 จะมีความต้านทานการกัดกร่อนดี