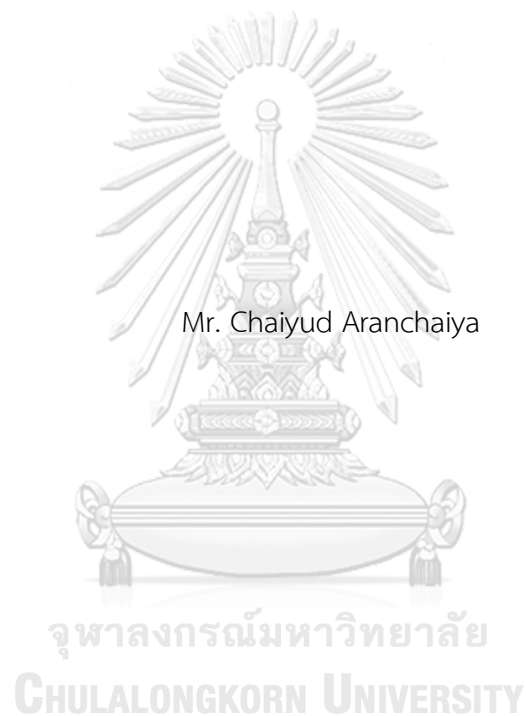


ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ที่มีโครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิล  
ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2561  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATION RESISTANCE OF 29Cr 8Ni FERRITIC STAINLESS STEEL AT 800, 900, 1000,  
1100 AND 1200 °C



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Metallurgical and Materials Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2018

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ที่มีโครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิลร้อยละ 8 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส

โดย

นายชัยยุทธ อรัญชัยยะ

สาขาวิชา

วิศวกรรมโลหการและวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐม วิสุทธิพิทักษ์กุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ) วิทยาลัย

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัญญาวัชร วัจยาว)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.ประทีป วงศ์บัณฑิต)

ชัยยุทธ อรัญชัยยะ : ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ที่มี  
โครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิลร้อยละ 8 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000,  
1100 และ 1200 องศาเซลเซียส. ( OXIDATION RESISTANCE OF 29Cr  
8Ni FERRITIC STAINLESS STEEL AT 800, 900, 1000, 1100 AND 1200 °C) อ.ที่  
ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์หล่อ  
29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการ  
ไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA) เวลา 35 ชั่วโมง  
ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (k) ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่  
อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส คือ  $1.115 \times 10^{-4}$ ,  $1.648 \times 10^{-4}$ ,  
 $7.577 \times 10^{-5}$ ,  $9.968 \times 10^{-5}$  และ  $1.957 \times 10^{-4} \text{ g} \times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}$  ตามลำดับ มีลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยา  
ออกซิเดชัน (n) เป็น 0.9513, 0.3093, 0.6153, 0.5507 และ 0.4284 ซึ่งมีกลไกการเกิด  
ออกซิเดชันแบบเชิงเส้น คิวบิก พาราโบลิก พาราโบลิก และ คิวบิก ตามลำดับ พบออกไซด์ของ  
เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังจากการทำออกซิเดชันประกอบด้วยออกไซด์ชนิด  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  และ  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันถูกนำมาเปรียบเทียบกับเหล็กกล้าไร้  
สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni และ AISI 309

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการและวัสดุ  
ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 5870134021 : MAJOR METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

KEYWORD: 29Cr-8Ni, ferritic stainless steels, oxidation test, TGA, air flow

Chaiyud Aranchaiya : OXIDATION RESISTANCE OF 29Cr  
8Ni FERRITIC STAINLESS STEEL AT 800, 900, 1000, 1100 AND 1200 °C.

Advisor: Prof. GOBBOON LOTHONGKUM, Dr.Ing.

This work investigates the isothermal oxidation behaviors of the cast 29Cr-8Ni ferritic stainless steel at 800, 900, 1000, 1100 and 1200 °C in air flow rate of 40 mL×min<sup>-1</sup> using thermogravimetric analysis (TGA) for 35 hrs. Rate constant (k) of the cast 29Cr-8Ni ferritic stainless steel at 800, 900, 1000, 1100 and 1200 °C were 1.115×10<sup>-4</sup>, 1.648×10<sup>-4</sup>, 7.577×10<sup>-5</sup>, 9.968×10<sup>-5</sup> and 1.957×10<sup>-4</sup> g×cm<sup>-2</sup>×s<sup>-1</sup> respectively, Oxidation rate order (n) of the cast 29Cr-8Ni ferritic stainless steel at 800, 900, 1000, 1100 and 1200 °C were 0.9513, 0.3093, 0.6153, 0.5507 and 0.4284, which were nearly linear rate law, cubic rate laws, parabolic rate law, parabolic rate law and cubic rate law respectively. Oxides of the cast 29Cr-8Ni after oxidation test composed of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. The oxidation behaviors were discussed to compare with those the cast 26Cr-16Ni and cast AISI 309 austenitic stainless steels.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Field of Study: Metallurgical and Materials Engineering Student's Signature .....

Academic Year: 2018 Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยการช่วยเหลือจากหลายฝ่าย ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ศ.ดร. กอบบญู หล่อทองคำ ซึ่งได้กรุณาให้ความช่วยเหลือและแนะนำแนวทางที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยด้วยดีตลอดมา รวมถึงกำลังใจ และความช่วยเหลืออื่นๆที่ไม่อาจกล่าวได้หมด งานวิจัยนี้คงไม่สำเร็จแน่นอนหากขาดแรงผลักดันจาก ศ.ดร. กอบบญู หล่อทองคำ

ผู้เขียนขอขอบคุณทุนจากโครงการแผนพัฒนาวิชาการจุฬาฯ สร้างเสริมพลังจุฬาฯ ก้าวสู่ศตวรรษที่ 2 ที่ให้ทุนสำหรับค่าใช้จ่ายอุดหนุนงานวิจัยในการศึกษาระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต บริษัท โพลีโค ไทยน็อกซ์ จำกัด (มหาชน) สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิม 304L เพื่อนำมาใช้ในงานวิจัยฉบับนี้ สถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือในการทำงานวิจัย บริษัท โคเอ็กซ์กรุ๊ปคอร์ปอเรชั่น สำหรับการให้ความช่วยเหลือการใช้งานและวิเคราะห์ผล SEM บริษัท เมทเลอร์-โทเลโด (ประเทศไทย) จำกัด สำหรับการให้ความช่วยเหลือการใช้งานเครื่องมือทดสอบ TGA/DSC 3+ เครื่อง Demo ในระหว่างที่เครื่อง TGA ที่สถาบันเหล็กเสีย รวมถึงคุณโบว์ที่เป็นธุระติดต่อ ประสานงานให้สามารถใช้งานได้ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ขอขอบคุณรศ. ดร. ปฐมมา วิสุทธิพิทักษ์กุล ผศ. ดร. ปัญญาวัชร ว่างยาว และ ดร. ประทีป วงศ์บัณฑิต ผู้อำนวยการศูนย์ทดสอบมาตรฐานระบบขนส่งทางราง ซึ่งเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่สละเวลาเพื่อเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และสำหรับคำแนะนำอันเป็นประโยชน์ต่อการเขียนวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบคุณพ่อแม่ และญาติพี่น้อง ที่ให้กำลังใจ คำแนะนำ ตลอดจนการสนับสนุนในทุกๆ เรื่องจนทำให้งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จด้วยดี ขอขอบคุณน้องๆ เพื่อนๆ และพี่ๆ ในห้องปฏิบัติการการกัดกร่อนและเทคโนโลยีพื้นผิว รวมถึงพี่พิรญา พิพัฒน์กุล ที่ช่วยให้คำแนะนำเรื่องการทำวิจัย การเตรียมตัวสอบ การเขียนเล่มรวมถึงกำลังใจอย่างดีมาโดยตลอด

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือเรื่องเอกสารและคำแนะนำประสานงานกับบริษัทภายนอกและขอบคุณทุกท่านที่เกี่ยวข้อง ที่ได้กล่าวถึงมา ณ ที่นี้ด้วยครับ ขอขอบคุณครับ

ชัยยุทธ อรัญชัยยะ

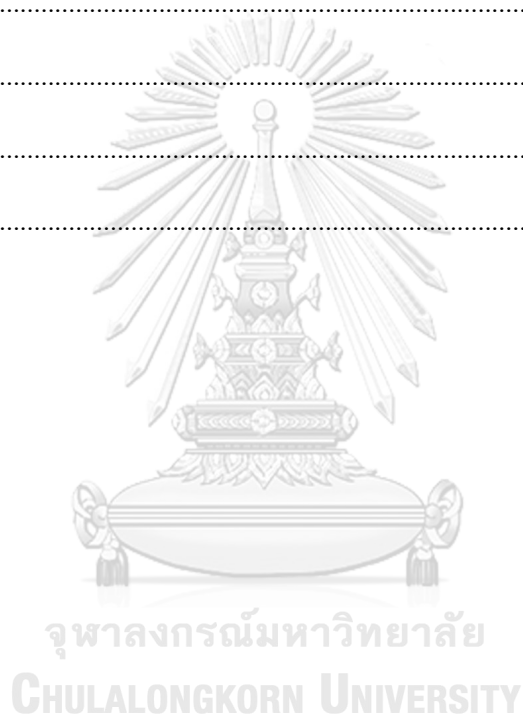
## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ปรีทอร์ศน์วรรณกรรม.....	3
2.1 เหล็กกล้าไร้สนิม.....	3
2.2 การเกิดออกซิเดชัน.....	4
2.2.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction).....	4
2.2.2 อุณหพลศาสตร์ของการออกซิเดชัน (Thermodynamic of oxidation).....	5
2.2.3 จลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชัน (Kinetics of oxidation).....	7
2.2.3.1 การเกิดออกไซด์แบบเส้นตรง (linear law).....	8
2.2.3.2 การเกิดออกไซด์แบบพาราโบลิก (parabolic rate law).....	9
2.2.3.3 การเกิดออกไซด์แบบลอการิทึม (logarithmic rate law).....	10
2.2.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบผสม (Combination of simple rate law).....	11

2.3 ออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิม.....	12
2.3.1 ออกซิเดชันของเหล็ก.....	12
2.3.2 ออกซิเดชันของนิกเกิล .....	14
2.3.3 ออกซิเดชันของโครเมียม.....	14
2.4 อิทธิพลของธาตุผสมที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน.....	17
2.4.1 ผลของธาตุโครเมียม.....	17
2.4.2 ผลของธาตุนิกเกิล .....	18
2.4.3 ผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิล .....	20
2.5 การตรวจสอบและระบุลักษณะของชั้นออกไซด์.....	24
2.6 การเกิดเฟสทุติยภูมิช่วง 400-1000°C.....	24
2.7 สารประกอบคาร์ไบด์.....	25
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	27
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดสอบ .....	27
3.2 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบ .....	27
3.3 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานทดสอบ.....	28
3.4 การทดสอบความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน .....	28
3.5 การวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี.....	29
3.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค.....	29
3.7 การตรวจสอบออกไซด์.....	30
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	31
4.1 ส่วนประกอบทางเคมี.....	31
4.2 อัตราการเกิดออกซิเดชัน .....	32
4.3 เปรียบเทียบอัตราการเกิดออกซิเดชันกับเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนดีท์หล่อ AISI309 และ เหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนดีท์หล่อ 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ....	37



4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค .....	39
4.5 การตรวจสอบชั้นออกไซด์ .....	48
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	52
สรุปผลการทดลอง .....	52
บรรณานุกรม .....	54
ภาคผนวก .....	56
ภาคผนวก ก .....	57
ภาคผนวก ข .....	59
ภาคผนวก ค .....	61
ประวัติผู้เขียน .....	66



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สรุปกลไกอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง .....	11
ตารางที่ 3.1 แสดงอุณหภูมิ อากาศและเวลาที่ใช้ในการทดลอง.....	29
ตารางที่ 4.1 ส่วนประกอบทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง.....	32
ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน 800-1200 องศาเซลเซียส.....	35
ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานเปรียบเทียบ 26Cr-16Ni ที่ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส.....	37
ตารางที่ 4.4 สรุปชนิดออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่ตรวจพบภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 35 ชั่วโมง .....	49
ตารางที่ 4.5 สรุปชนิดออกไซด์ที่ตรวจพบภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni กับ เหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนิต์ 26 Cr 16 Ni และ AISI 309 .....	51

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ผลของธาตุโครเมียมผสมในเหล็กต่ออัตราการกัดกร่อนในน้ำพ่นที่อุณหภูมิห้อง .....	3
รูปที่ 2.2 แผนภาพ Ellingham การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะ .....	6
รูปที่ 2.3 การเกิดออกไซด์แบบเส้นตรง (linear law) .....	8
รูปที่ 2.4 การเกิดออกไซด์แบบพาราโบลา (parabolic rate law) .....	9
รูปที่ 2.5 การเกิดออกไซด์แบบล็อกการิทึม (logarithmic rate law) .....	10
รูปที่ 2.6 แผนภูมิสมมูลของเหล็ก – ออกซิเจน .....	13
รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของเหล็กที่แสดงถึงการแพร่ของไอออน .....	13
รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงค่าคงที่พาราโบลาของโครเมียมออกไซด์ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ .....	15
รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการเกิดโครเมียมออกไซด์และการระเหยของโครเมียม .....	16
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของออกไซด์กับเวลาออกซิเดชันของโครเมียม .....	17
รูปที่ 2.11 แผนภูมิโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียมที่อุณหภูมิต่างๆ .....	18
รูปที่ 2.12 แผนภูมิโครงสร้างจุลภาคของเหล็กนิกเกิลที่อุณหภูมิต่างๆ .....	19
รูปที่ 2.13 แสดงผลของนิกเกิลต่อการกัดกร่อนบริเวณซอกในน้ำทะเลเป็นระยะเวลา 9.5 เดือน ....	19
รูปที่ 2.14 ผลกระทบจากการเติมนิกเกิลใน Fe-11Cr ต่อการเกิดออกซิเดชันในอากาศที่อุณหภูมิ 870 980 และ 1200 องศาเซลเซียส .....	20
รูปที่ 2.15 แผนภูมิสมมูลของโครเมียมและนิกเกิลต่อโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียมนิกเกิลที่มี ส่วนผสมเหล็ก 70 % ในสภาวะที่โครงสร้างจุลภาคเป็นเฟร์ไรท์ (F) และ ออสเทนไนต์ (A) .....	21
รูปที่ 2.16 แผนภูมิเชฟเฟเลอร์ (Schaeffler diagram).....	22
รูปที่ 2.17 การเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดออกไซด์ของเหล็กกล้าเมื่อทดสอบออกซิเดชัน 1000 ชั่วโมง .....	23
รูปที่ 2.18 ผลกระทบของนิกเกิลต่อความต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ .....	24
รูปที่ 2.19 บริเวณโครเมียมพร่องรอบโครเมียมคาร์ไบด์ในเหล็กกล้าไร้สนิม .....	25

รูปที่ 2.20 แผนภูมิ TTT ของการตกตะกอน $M_{23}C_6$ ที่ขอบเกรน ขอบทวิน และภายในเกรนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์ หลังการอบชุบที่อุณหภูมิ 1250 °C .....	26
รูปที่ 3.1 แสดงตัวอย่างการตั้งค่าการใช้งานเครื่อง TGA ทดสอบตัวอย่างที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส.....	29
รูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์ XRD ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ก่อนนำไปมาทดสอบออกซิเดชัน .....	32
รูปที่ 4.2 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิตั้งที่ 800 และ 900 °C .....	33
รูปที่ 4.3 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิตั้งที่ 1000 1100 และ 1200 °C.....	34
รูปที่ 4.4 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิตั้งที่ 800 900 1000 1100 และ 1200 °C.....	34
รูปที่ 4.5 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่เวลาใดๆภายใต้อุณหภูมิตั้งที่เปรียบเทียบ 26Cr-16Ni และ 309 ที่อุณหภูมิ 900°C .....	38
รูปที่ 4.6 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่เวลาใดๆภายใต้อุณหภูมิตั้งที่เปรียบเทียบ 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 1000 °C .....	38
รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ก่อนทำการทดสอบออกซิเดชัน 39	
รูปที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศา นาน 35 ชั่วโมง ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni .....	40
รูปที่ 4.9แผนภาพเฟสของเหล็ก Fe-29Cr-xNi หลังผ่านการคำนวณด้วย Thermal-cal.....	40
รูปที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	41
รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	42
รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	42

รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	43
รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	43
รูปที่ 4.15 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	44
รูปที่ 4.16 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	44
รูปที่ 4.17 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	45
รูปที่ 4.18 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	45
รูปที่ 4.19 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง.....	46
รูปที่ 4.20 (ก.-จ.)ลักษณะพื้นผิวของออกไซด์หลังการทดสอบที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 35 ชั่วโมง.....	47
รูปที่ 4.21 ผลวิเคราะห์ชั้นออกไซด์ภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 35 ชั่วโมง.....	49
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	
รูปที่ ก.1 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง.....	57
รูปที่ ก.2 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1000 ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง.....	58
รูปที่ ข.1 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง.....	59

- รูปที่ ข.2 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง..... 60
- รูปที่ ค.1 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.9651..... 61
- รูปที่ ค.2 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.787..... 62
- รูปที่ ค.3 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.9601.... 63
- รูปที่ ค.4 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.987..... 64
- รูปที่ ค.5 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.9674.... 65

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

การออกแบบวัสดุโครงสร้างของโลหะผสมที่อุณหภูมิสูงนับเป็นปัญหาที่ท้าทายที่วิศวกรวัสดุต้องเผชิญ ดังนั้นในการพัฒนาและปรับปรุงการออกแบบ จำเป็นจะต้องพิจารณาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันและการกัดกร่อน เพื่อประเมินความเสียหายที่เป็นผลจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากจะส่งผลโดยตรงกับอายุการใช้งาน [1] เหล็กกล้าไร้สนิมเป็นวัสดุหนึ่งที่ถูกเลือกนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากสมบัติความแข็งแรง (Strength) และความสามารถต้านทานการเกิดการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ (Scale spallation) และมีความสามารถในการสร้างชั้นโครเมียมออกไซด์ที่ต่อเนื่อง แน่นหนา และมีการเติบโตของออกไซด์อย่างช้าๆ เพื่อช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันและการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ชั้นออกไซด์ดังกล่าวยังมีความเสถียรทั้งทางเคมี ทางกล รวมถึงทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) [1, 2] โดยทั่วไปเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์ เป็นเหล็กที่สามารถผลิตได้ในราคาที่ถูกกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์เพราะผสมธาตุหลักคือโครเมียมเพียงธาตุเดียว ทำให้โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกลายเป็นเฟร์ไรต์ทั้งหมด การผสมปริมาณโครเมียมสูงขึ้นไปทำให้เหล็กมีสมบัติการสร้างฟิล์มโครเมียมออกไซด์ที่ผิวได้ง่าย เหล็กจึงมีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนและการถูกออกซิไดส์สูงขึ้น โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง [2, 3] นิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิมเป็นตัวช่วยในการเพิ่มความต้านทานการหลุดร่อนของออกไซด์ได้เนื่องจากนิกเกิลจะช่วยลดความแตกต่างค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างโลหะและชั้นออกไซด์เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของธาตุนิกเกิลหรือเพิ่มความต้านทานการยึดเกาะของชั้นออกไซด์บนพื้นผิวโลหะ [2-4] นอกจากนี้โครเมียมและนิกเกิลแล้วการเพิ่มความต้านทานการเกิดออกซิเดชันนั้นยังสามารถเติมธาตุซิลิคอนหรืออะลูมิเนียม แต่การเติมธาตุดังกล่าวจะส่งผลเสียต่อสมบัติทางกล [2] อย่างไรก็ตามมีอีกหลายงานวิจัยที่ทำการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์ เฟร์ไรต์ และเหล็กกล้าผสม Fe-Cr-Ni [5, 6]

จากงานวิจัยที่ได้ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มในน้ำทะเลเทียม (DIN50905 or ASTM D1411) ที่อุณหภูมิห้องของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์ พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์จะสามารถต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มได้ดีหากมีปริมาณโครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิลร้อยละ 8 [7] ในงานวิจัยนี้ จึงมุ่งเน้นที่การศึกษาการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิลร้อยละ 8 ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส คาดว่างานวิจัยนี้จะเป็นส่วนหนึ่งของการวิจัย และพัฒนาเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์ และอาจนำไปเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับงานวิจัย และกระบวนการพัฒนาต่อไปในอนาคต

## 1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาและเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิลร้อยละ 8 ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. หลอมชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 29 นิกเกิลร้อยละ 8 ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ด้วยเครื่องหลอมอาร์คสูญญากาศ รุ่น Single Arc, Model SA-200 โดยทำการอาร์คครั้งละ 10-15 วินาทีต่อหนึ่งรอบ ทำซ้ำทั้งหมด 3 ครั้งโดยในแต่ละครั้งจะพลิกกลับด้านเพื่อให้ชิ้นงานมีส่วนผสมสม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน

2. เปรียบเทียบการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 29 นิกเกิลร้อยละ 8 ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 35 ชั่วโมง ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) รุ่น TGA/DSC 3+

3. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานก่อนและหลังทำการทดสอบออกซิเดชัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical Microscope, OM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM)

4. ตรวจสอบลักษณะของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นหลังจากการทดสอบ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM) และตรวจสอบเพื่อระบุชนิดของออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

5. เปรียบเทียบการเกิดออกซิเดชันกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ ที่มีโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 กับ เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ AISI 309 ที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 35 ชั่วโมง ที่สภาวะการทดลองเดียวกัน

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงผลของอุณหภูมิในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาทีต่อความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 29 นิกเกิลร้อยละ 8

2. แนวทางการพัฒนาเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดใหม่

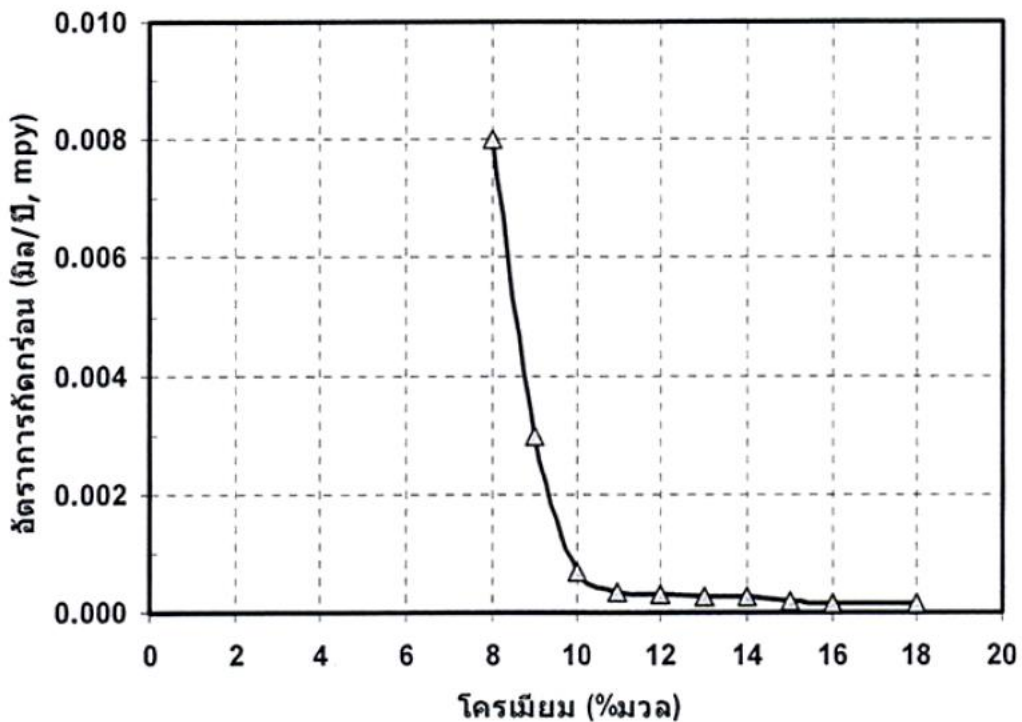


## บทที่ 2

### ปรีทรรศน์วรรณกรรม

#### 2.1 เหล็กกล้าไร้สนิม

เหล็กกล้าไร้สนิมคือเหล็กที่มีส่วนผสมของธาตุโครเมียมตั้งแต่ประมาณ 11% (มวล) ขึ้นไป จากการทำปฏิกิริยากันระหว่างออกซิเจนในอากาศกับโครเมียมในเนื้อเหล็กกล้าไร้สนิม เกิดเป็นฟิล์มบางของโครเมียมออกไซด์หนาประมาณ 100 Å ที่มีสีใส เคลือบผิวไว้ ทำหน้าที่ป้องกันการเกิดความเสียหายให้กับตัวเนื้อเหล็กกล้าไร้สนิมได้เป็นอย่างดี ไม่ชำรุดหรือสึกกร่อนง่ายอย่างโลหะทั่วไป และป้องกันการกัดกร่อน ในรูปที่ 2.1 แสดงอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมโครเมียมในน้ำพ่นที่อุณหภูมิห้อง จะเห็นว่าเหล็กกล้าผสมโครเมียมมีอัตราการกัดกร่อนต่ำกว่า 0.001 มิล/ปี เมื่อมีส่วนผสมโครเมียมตั้งแต่ 10-11 % (มวล) ขึ้นไป และนอกจากการเติมโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิม อาจมีการเติมธาตุอื่นเพื่อปรับปรุงสมบัติ เช่น นิกเกิล โมลิบดีนัม แมงกานีส และไนโตรเจน เป็นต้น ซึ่งจะทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมมีองค์ประกอบเคมีและสมบัติที่แตกต่างกันออกไป



รูปที่ 2.1 ผลของธาตุโครเมียมผสมในเหล็กต่ออัตราการกัดกร่อนในน้ำพ่นที่อุณหภูมิห้อง [8]

## 2.2 การเกิดออกซิเดชัน

การเกิดออกซิเดชันมีความสำคัญมาก เมื่อวัสดุที่เป็นโลหะใช้งานสัมผัสกับสภาวะบรรยากาศที่เป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง การเกิดออกซิเดชันของโลหะหรือโลหะผสมจะเกิดขึ้นเมื่อมีความร้อนในบรรยากาศที่มีสภาวะการเกิดออกซิเดชันสูง เช่น อากาศหรือแก๊สออกซิเจน การเกิดออกซิเดชันสามารถเกิดขึ้นในสภาวะแวดล้อมอื่นๆ เช่น ในบรรยากาศของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) ไอน้ำ คลอรีน และแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) ซึ่งมีศักยภาพการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation potential) ค่อนข้างต่ำ ในสภาวะการใช้งานของโลหะเมื่อผิวโลหะสัมผัสกับออกซิเจนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วทำให้เกิดเป็นชั้นออกไซด์ (Scale) ที่ผิวโลหะ อย่างไรก็ตามการเกิดออกซิเดชันขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างได้แก่ อุณหภูมิ ความดันไอ ปริมาณออกซิเจน [2]

### 2.2.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเริ่มจากการที่โมเลกุลของออกซิเจนในบรรยากาศถูกดูดซับเกิดเป็นฟิล์มออกไซด์และโตขึ้นเป็นชั้นออกไซด์ที่หนา โดยออกไซด์จะช่วยชะลอการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างโลหะกับสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามหากออกไซด์มีตำหนิ เช่น รูพรุน และรอยแตกขนาดเล็ก ทำให้ความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันลดลง ตัวอย่างการเกิดออกซิเดชันของโลหะ M ทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน (O<sub>2</sub>) ในบรรยากาศปกติ ดังแสดงในสมการที่ 2.1



โดย  $M$

คือ โลหะ

$O_2$

คือ แก๊สออกซิเจนในบรรยากาศปกติ

$M_xO_y$

คือ ออกไซด์ของโลหะจะเกิดอยู่บนพื้นผิวของโลหะซึ่งทำหน้าที่ป้องกันการ

เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างโลหะกับสิ่งแวดล้อม โดยที่สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของออกไซด์จะเป็นสิ่งที่กำหนดอัตราการออกซิเดชันและอายุการใช้งานของโลหะชนิดนั้นๆ [2]

## 2.2.2 อุณหพลศาสตร์ของการออกซิเดชัน (Thermodynamic of oxidation)

ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของโลหะจะถูกกำหนดจากค่าของพลังงานก่อดั้วอิสระในสภาวะสมดุล (The standard gibbs free energy,  $\Delta G^o$ ) ที่ลดลง ทำให้เกิดออกไซด์บนพื้นผิวของโลหะนั้น ๆ เมื่อความดันของแก๊สออกซิเจนในสิ่งแวดล้อมสูงกว่าความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน (Oxygen partial pressure) ในสภาวะสมดุลของออกไซด์ ความดันของแก๊สออกซิเจนในสภาวะสมดุลจะพิจารณาจากพลังงานอิสระ (The standard gibbs free energy,  $\Delta G^o$ ) โดยพิจารณาจากสมการที่ 2.2

$$\Delta G^o = -RT \ln(a_{MO}/a_M P_{(O_2)}) \quad 2.2$$

เมื่อ  $a_{MO}$  และ  $a_M$  คือ Activities ของ ออกไซด์ และ โลหะ ตามลำดับ

$P_{O_2}$  คือ ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน มีหน่วย พาสคัล (Pascal, Pa)

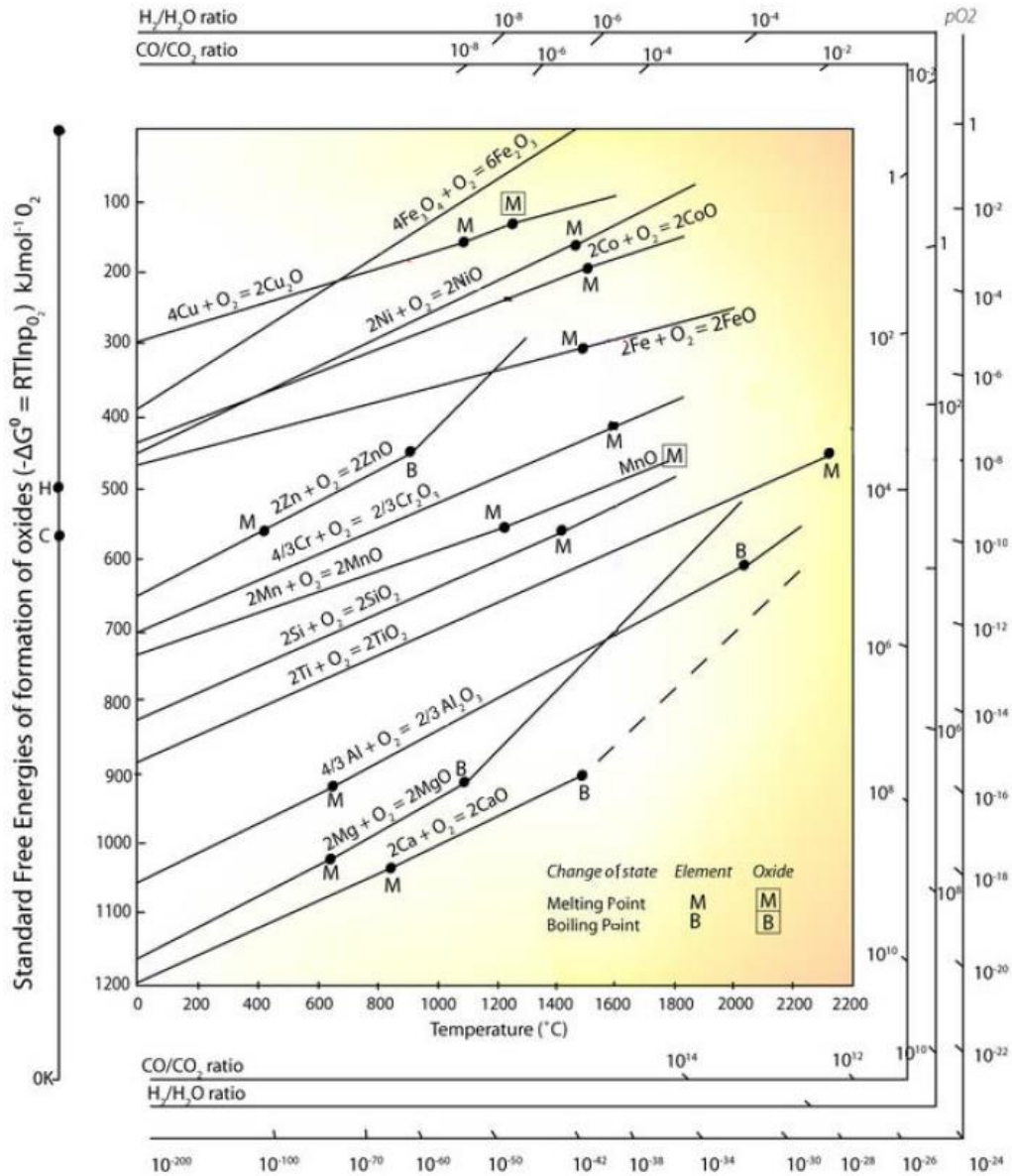
$R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน (J/K•mol)

$T$  คือ อุณหภูมิ มีหน่วย เคลวิน (K)

โดยทั่วไปค่า Activities ของธาตุในโลหะผสมนั้นหาได้จาก  $a_M = \gamma_M X_M$  โดยที่  $\gamma_M$  และ  $X_M$  คือค่า Activity coefficient และค่าสัดส่วนย่อย (Mole fraction) ของ M ในโลหะผสมตามลำดับ สำหรับค่า  $\gamma_M$  ของของแข็ง เช่น โลหะหรือ ออกไซด์จะมีค่าเท่ากับ 1 ทำให้สมการที่ 2.2 สามารถแปลงให้อยู่ในรูป

$$\Delta G^o = RT \ln p(O_2) \quad 2.3$$

หรือ  $p(O_2) = \exp(\Delta G^o / RT) \quad 2.4$



รูปที่ 2.2 แผนภาพ Ellingham การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะ [1]

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}^{1/2}$$

2.5

- เมื่อ  $P_{O_2}$  คือ ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน มีหน่วย พาสคัล (Pascal, Pa)  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน (J/K•mol)  
 $T$  คือ อุณหภูมิ มีหน่วย เคลวิน (K)

สมการที่ 2.5 ใช้คำนวณความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนในสภาวะสมดุลกับออกไซด์ จากพลังงานอิสระ (standard gibbs free energy,  $\Delta G^0$ ) ของการเกิดออกไซด์ เมื่อพล็อตค่าของพลังงานอิสระสำหรับการเกิดออกไซด์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเราเรียกแผนภาพนี้ว่า แผนภาพ เอลลิงแฮม (Ellingham diagram) ดังแสดงใน

รูปที่ 2.2 ซึ่งจะได้ข้อมูลของความดันย่อยที่สภาวะสมดุล (equilibrium partial pressure) ของแก๊สออกซิเจนที่จำเป็นสำหรับโลหะนั้น ๆ ในการเกิดออกไซด์ที่อุณหภูมิใด ๆ โดยออกไซด์ของโลหะที่แข็งแรงกว่าจะอยู่ส่วนล่างของแผนภาพและออกไซด์ของโลหะที่อ่อนแอกว่าจะอยู่ส่วนบนของแผนภาพ การหาความดันไอย่อยของออกซิเจนในหน่วยพาสคัลจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้อุณหภูมิต่างๆสามารถอ่านได้จากทางขวาของแผนภาพ [2]

### 2.2.3 จลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชัน (Kinetics of oxidation)

จากแผนภาพเอลลิงแฮมสามารถใช้เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสภาวะสมดุลภายใต้อุณหภูมิและความดันย่อย (Partial pressure) ของออกซิเจน แต่ไม่สามารถระบุถึงระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา บางครั้งก็เป็นไปได้ว่ากลไกของกระบวนการเกิดชั้นกระบวนการที่เกิดจากหลักการทางอุณหพลศาสตร์ใช้เวลาานมาก ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงไม่เกิดขึ้นและยิ่งไปกว่านั้นถ้ามีความเป็นไปได้ในการเกิดออกไซด์ของโลหะชนิดเดียวกันมากกว่า 1 ชนิด แผนภาพก็ไม่สามารถบอกได้ว่าจะเกิดออกไซด์ชนิดใด จึงจำเป็นต้องนำมาพิจารณาผสมผสานกันระหว่างกลไกทางอุณหพลศาสตร์และจลนพลศาสตร์เพื่อทำให้มีความเข้าใจในพฤติกรรมการเกิดออกไซด์ได้ดีขึ้น

จลนพลศาสตร์ถูกใช้เพื่อศึกษาหาเวลาสำหรับการเกิดออกซิเดชัน อัตราของการเกิดปฏิกิริยาและพฤติกรรมของออกไซด์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของโลหะหรือโลหะผสมขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ ชนิดของแก๊สในบรรยากาศ พื้นที่ผิว ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สออกซิเจนกับโลหะซึ่งแสดงด้วยอัตราการเกิดออกซิเดชัน อัตราการเกิดออกซิเดชันพิจารณาจากน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหน่วยพื้นที่ (weight change) หรือความหนาชั้นออกไซด์ (oxide thickness) เทียบกับระยะเวลา โดยทั่วไปแนวโน้มความเป็นไปได้ในการเกิดออกไซด์ของโลหะและโลหะผสมแบ่งเป็น การเกิดออกไซด์แบบเชิงเส้น (linear rate law) การเกิดออกไซด์แบบพาราโบลิก (parabolic rate law) และการเกิดออกไซด์แบบลอการิทึม (logarithmic rate law) หรือการผสมกันระหว่างกลไกทั้งสองหรือกลไกทั้งสาม [2, 9]

### 2.2.3.1 การเกิดออกไซด์แบบเส้นตรง (linear law)

อัตราของปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับเวลา และขึ้นอยู่กับปริมาณของแก๊สหรือโลหะที่ใช้ในปฏิกิริยา ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.6 [10]

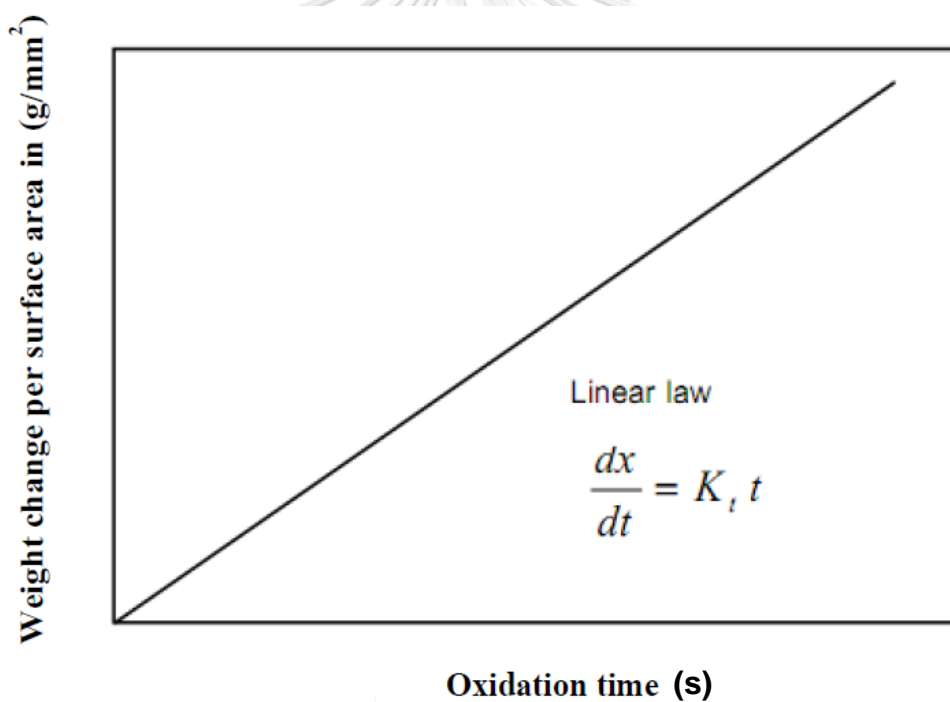
$$x = K_l t \quad 2.6$$

เมื่อ  $x$  คือ การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อหน่วยพื้นที่ มีหน่วยเป็น กรัม/ตารางเมตร

$t$  คือ เวลาการออกซิเดชัน มีหน่วยเป็น ชั่วโมง

$K_l$  คือ อัตราคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบเส้นตรง

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นทั้งที่ผิวหรือที่ขอบเฟส (phase boundary) เกี่ยวข้องกับ Steady state reaction และถูกจำกัดด้วยการดูดซับของสารตั้งต้นที่พื้นผิว หรือการแพร่ผ่านชั้นด้วยความหนาคงที่ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 [10]



รูปที่ 2.3 การเกิดออกไซด์แบบเส้นตรง (linear law) [10]

### 2.2.3.2 การเกิดออกไซด์แบบพาราโบลิก (parabolic rate law)

การเกิดออกไซด์แบบพาราโบลิก (parabolic rate law) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 [10] การเติบโตของออกไซด์ถูกควบคุมโดยการแพร่ของไอออนหรืออิเล็กตรอนผ่านออกไซด์ การเติบโตของออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องกับอัตราการเกิดออกไซด์ที่ลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนผกผันกับระดับความหนา (oxide thickness) หรือน้ำหนักของออกไซด์ (weight change) ที่เกิดขึ้น

$$dx/dt = K_p/x \quad 2.7$$

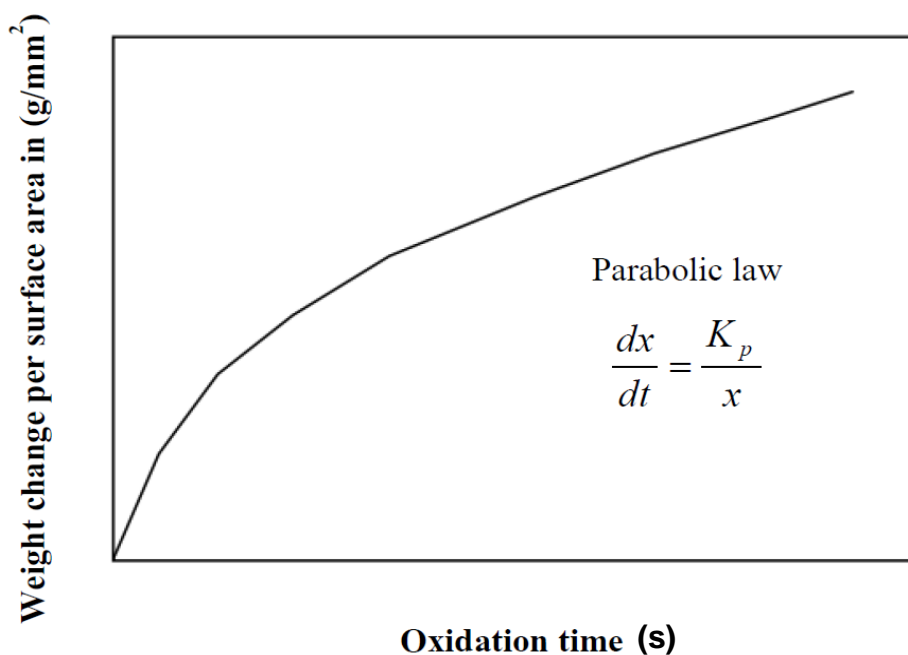
หรือ อินทิเกรต

$$x^2 = 2K_p t \quad 2.8$$

เมื่อ  $x$  คือ การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อหน่วยพื้นที่ มีหน่วยเป็น กรัม/ตารางเมตร

$t$  คือ เวลาการออกไซด์เตชัน มีหน่วยเป็น ชั่วโมง

$K_p$  คือ อัตราคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลิก



รูปที่ 2.4 การเกิดออกไซด์แบบพาราโบลิก (parabolic rate law [10])

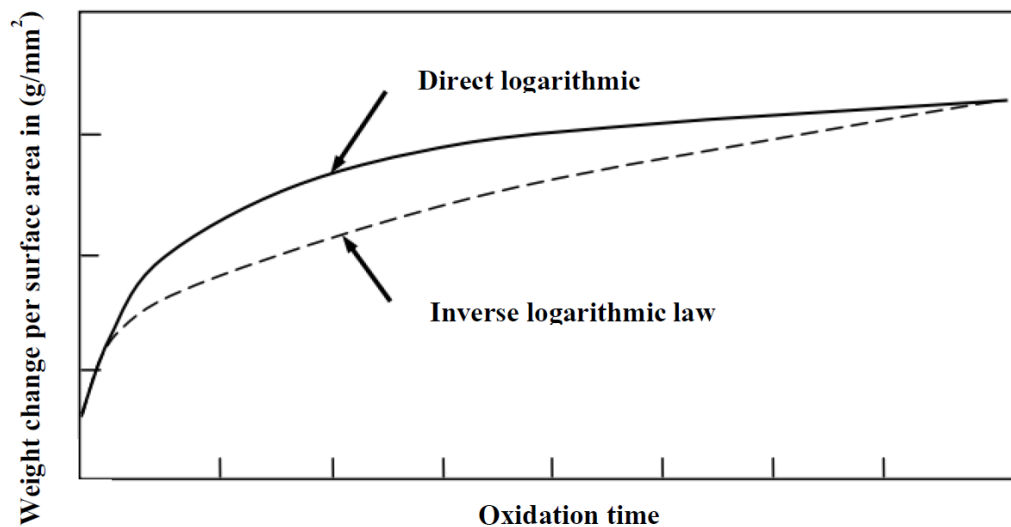
### 2.2.3.3 การเกิดออกไซด์แบบล็อกการิทึม (logarithmic rate law)

การเกิดออกไซด์แบบล็อกการิทึมแสดงการเกิดออกซิเดชันของชั้นออกไซด์บางในช่วงความร้อนของโลหะที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 300-400 องศาเซลเซียส) จากรูปที่ 2.5 โดยเริ่มต้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปอย่างรวดเร็วและเมื่อเวลาผ่านไปอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเนื่องจากความสามารถของไอออนที่เคลื่อนที่ผ่านชั้นออกไซด์ได้ยากขึ้น สำหรับการรายงานการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อหน่วยพื้นที่กับเวลาการเกิดออกซิเดชันเป็นไปตามสมการที่ 2.9 (Direct logarithmic) และสมการที่ 2.10 (Inverse logarithmic)

$$x = K \log t + A \quad 2.9$$

$$1/x = B + K' \log t \quad 2.10$$

เมื่อ	$x$	คือ การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อหน่วยพื้นที่ มีหน่วยเป็น กรัม/ตารางเมตร
	$t$	คือ เวลาการออกซิเดชัน มีหน่วยเป็น ชั่วโมง
	$K$ และ $K'$	คือ อัตราคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบล็อกการิทึม
	$A$ และ $B$	คือ ค่าคงที่ของการอินทิเกรต



รูปที่ 2.5 การเกิดออกไซด์แบบล็อกการิทึม (logarithmic rate law) [10]



### 2.2.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบผสม (Combination of simple rate law)

ในหลายกรณีที่ไม่สามารถระบุได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไปตามเงื่อนไขใดใน 3 กรณีที่กล่าวไปแล้วข้างต้นเช่น การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำของโลหะหลายชนิดพบการเกิดปฏิกิริยานั้นจะเป็นไปตามเงื่อนไขแบบคิวบิก (Cubic) ซึ่งเป็นกลไกผสมระหว่างลอกาลิทึมและพาราโบลา โดยจะพบอัตราการเกิดออกซิเดชันในช่วงเริ่มต้นเป็นแบบลอกาลิทึมและเปลี่ยนเข้าสู่แบบพาราโบลาเมื่อเวลาผ่านไปนอกจากนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงจะถูกควบคุมด้วยกลไกแบบพาลาไลเนียร์ (Paralinear) คือการผสมระหว่างกลไกแบบพาราโบลาและแบบเส้นตรง โดยการควบคุมด้วยพื้นผิว (Interface control) จะเกิดขึ้นในช่วงต้นของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้ได้กลไกแบบเส้นตรงหลังจากนั้นปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion control) ซึ่งเป็นไปตามกลไกแบบพาราโบลา ในบางกรณีการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลาจะเกิดก่อนปฏิกิริยาแบบเส้นตรงเช่นการเกิดรอยร้าวระหว่างชั้นออกไซด์บางส่วนทำให้ก๊าซสามารถแทรกซึมผ่านรอยแยกซึ่งทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากนั้นจะเข้าสู่กลไกการเกิดเชิงเส้น

ตารางที่ 2.1 สรุปกลไกอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง [2]

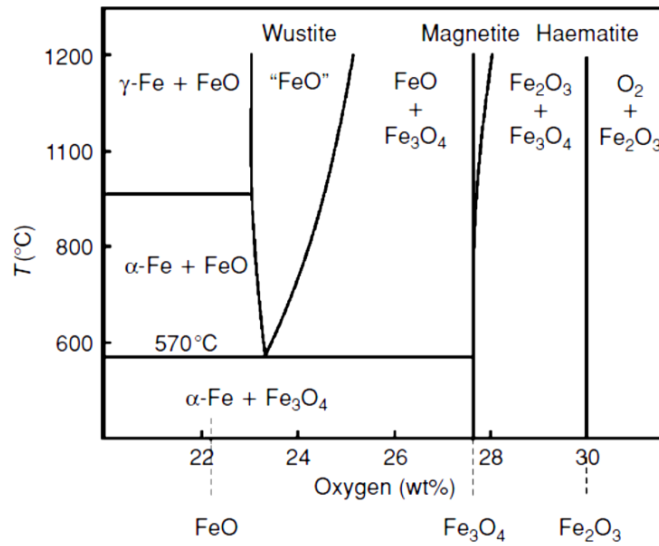
อัตราการเกิดปฏิกิริยา	อัตรากำหนดการเกิดปฏิกิริยา
แบบเชิงเส้น	การควบคุมด้วยพื้นผิว (Interface control) จากการที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้คงที่ตลอดการเกิดออกซิเดชัน โดยที่ไม่ขึ้นกับการแพร่ (Diffusion control)
แบบลือกการิทึม	ปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion control) แต่เนื่องจากจะเกิดการแพร่อย่างรวดเร็วมากในช่วงแรก แล้วเข้าสู่สภาวะสมดุลโดยไม่ถูกควบคุมด้วยพื้นผิว (Interface control)
แบบพาราโบลา	ปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion control) จากการที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้าจะเป็นตัวควบคุม ก่อนที่จะถูกควบคุมด้วยพื้นผิว (Interface control) เมื่อเกิดขึ้นได้ระยะเวลาหนึ่ง
แบบคิวบิก	เป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาผสมระหว่างแบบลือกการิทึม และแบบพาราโบลา โดยช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยาจะคล้ายกับแบบลือกการิทึมปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion control) เมื่อผ่านไประยะเวลาหนึ่ง จะถูกควบคุมด้วยพื้นผิว (Interface control)

## 2.3 ออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิม

จากการศึกษาของวิจัยของ Xiawei Cheng, Zhengyi Jiang, DongbinWei , 2014 [9] ศึกษาชั้นผิว Oxide scale และการเปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านการรีดร้อนของ เหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์เกรด 430 ในบรรยากาศแห้งและเปียก ที่  $1090^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ออกไซด์เกิดการแพร่ผ่านตามขอบเกรนทั้งในบรรยากาศแห้งและบรรยากาศเปียก ชั้นผิวชั้นงานที่พบว่าในบรรยากาศแห้งหลังทำการทดสอบ TGA พบชั้นของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  และ Fe-Cr spinel  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  บนผิวของชั้นงาน และผิวชั้นงานมีความเรียบผิวในลักษณะขรุขระสูง ซึ่งจะแตกต่างจาก ในบรรยากาศเปียกที่จะพบชั้นของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  FeO และ Fe-Cr spinel  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  บนผิวของชั้นงาน อีกทั้งผลจากการแพร่ผ่านขอบเกรนนี้น่าจะทำให้ชั้นออกไซด์  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  สามารถยึดเกาะกับผิวชั้นงานได้ดีทำให้ชั้นฟิล์มมีความเรียบผิวในลักษณะขรุขระน้อยกว่าบรรยากาศแบบแห้ง อีกทั้งยังทำให้ Fe-Cr spinel บนชั้นผิวของชั้นงานยากต่อการแตกหัก และมีความยืดหยุ่นที่ดีขึ้น สอดคล้องกับการทดสอบผ่านการรีดร้อน โดยชั้นที่มี  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็นส่วนประกอบหลักจะแสดงค่าความเหนียว (Ductility) ที่ดีที่สุดในการรีดร้อน แต่ที่ 46% reduction พื้นผิวเหล็กจะเกิดการแตกออกของชั้นออกไซด์สเกล ทำให้พื้นผิวมีความขรุขระสูง

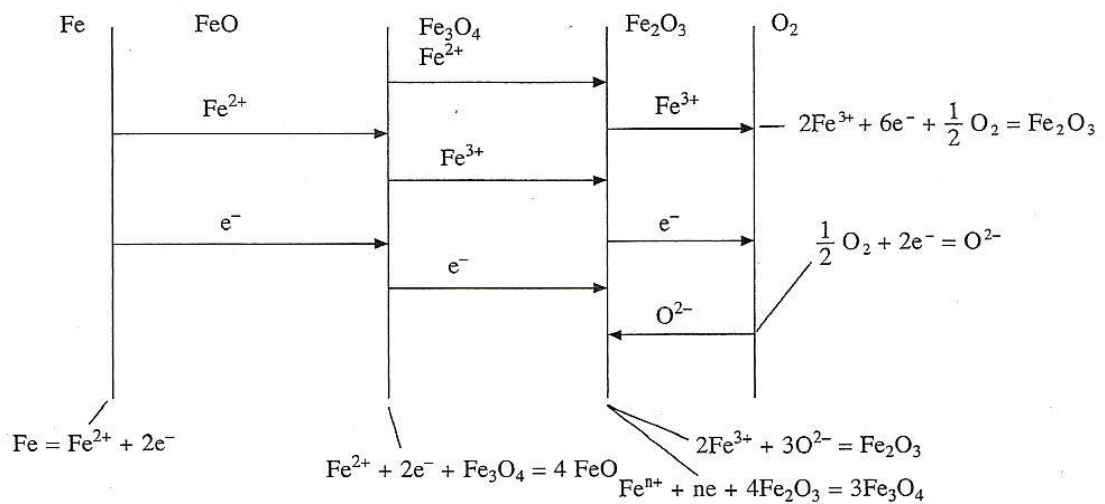
### 2.3.1 ออกซิเดชันของเหล็ก

โดยปกติเหล็กบริสุทธิ์ไม่เหมาะกับการใช้งานภายใต้อุณหภูมิสูงเนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายแม้จะอยู่ในอุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตาม Mild steel หรือเหล็กที่มีการเติมธาตุเจือ เช่น โครเมียม, โมลิบดีนัมและธาตุอื่นๆเล็กน้อยทำให้สามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิ 250 – 350 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการเกิดออกซิเดชันของเหล็กถือเป็นตัวอย่างที่ดีที่จะทำการศึกษาการเกิดออกไซด์หลายชั้นโดยปกติแล้วออกไซด์ของเหล็กที่เกิดขึ้นจะมีอยู่ 3 ประเภทด้วยกันคือ FeO (Wustite)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetite) และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Haematite) โดยจะขึ้นกับอุณหภูมิและความดันย่อยของออกซิเจน จากรูปที่ 2.7 แสดงให้เห็นว่า FeO นั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 570 องศาเซลเซียส แต่จะเกิด  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิมากกว่า 570 องศาเซลเซียสนั้นจะพบออกไซด์ทั้งสามชนิดโดย FeO จะอยู่ติดกับโลหะ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จะอยู่ติดกับ FeO และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  จะอยู่ชั้นนอกสุด [2]



รูปที่ 2.6 แผนภูมิสมดุลของเหล็ก - ออกซิเจน [2]

ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสนั้นจะพบ FeO ที่สัดส่วนที่แตกต่างกันเช่น Fe<sub>0.95</sub>O ถึง Fe<sub>0.88</sub>O เนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนเหล็ก สำหรับ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> นั้นจะมีไอออนของ Fe<sup>+2</sup> และ Fe<sup>+3</sup> แทรกตัวในช่องว่างแบบแทนที่ในตำแหน่งเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) และตำแหน่งออกตะฮีดรอล (Octahedral) ตามลำดับซึ่งไอออนเหล็กนั้นจะแพร่ออกสู่ภายนอกเช่นเดียวกับออกไซด์แบบ FeO และที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> จะถูกออกซิไดซ์กลายเป็น Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นได้ถูกอธิบายจาก รูปที่ 2.7 [2]



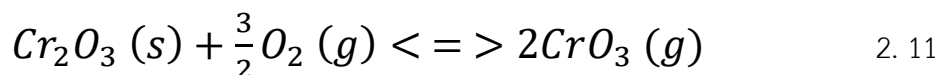
รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของเหล็กที่แสดงถึงการแพร่ของไอออน [2]

### 2.3.2 ออกซิเดชันของนิกเกิล

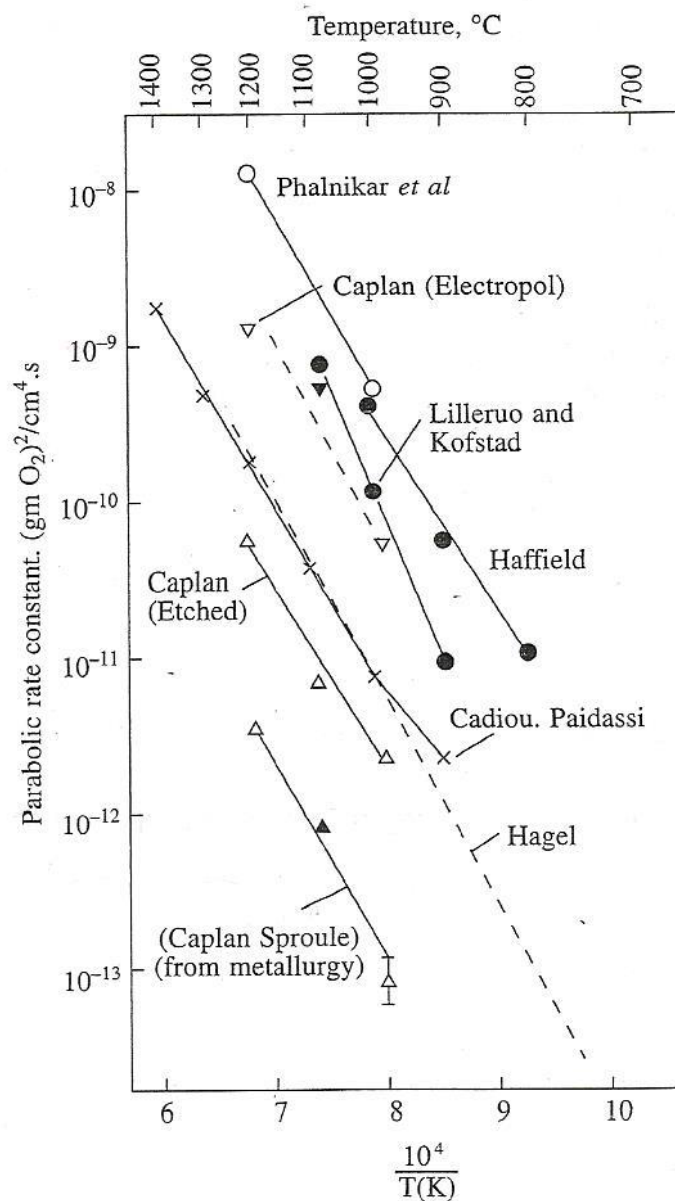
ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิและความดันปกติ นิกเกิลจะเกิดออกไซด์ในรูปแบบเดียวคือ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ซึ่งเป็นข้อบกพร่องกึ่งตัวนำแบบ p - type ทำให้นิกเกิลไอออนแพร่สู่ภายนอกและสร้างชั้นนิกเกิลออกไซด์ อย่างไรก็ตาม สารมลทิน (Impurity) ในโลหะจะมีผลกระทบอย่างมากต่อการเกิดออกซิเดชันของนิกเกิลจะเห็นได้จากค่าคงที่พาราโบลาที่สูงเมื่อสารมลทินมีปริมาณมากกว่าร้อยละ 0.002 นอกจากนี้ ค่าพลังงานกระตุ้นของนิกเกิลจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ 700 - 1300 องศาเซลเซียส นั่นเป็นสิ่งที่บ่งชี้ว่าการเกิดออกซิเดชันของนิกเกิลนั้นไม่ได้เปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด จากการตรวจสอบลักษณะของนิกเกิลออกไซด์พบว่าออกไซด์จะหนาแน่นและสามารถยึดเกาะได้ดีเมื่อนิกเกิลมีความบริสุทธิ์สูง โดยทำการศึกษาผ่านการทดลองออกซิเดชันด้วยเทคนิค marker ด้วยนิกเกิลที่มีสารมลทินและไม่มีสารมลทินนั้นพบว่าชั้นงานนิกเกิลที่มีสารมลทินจะเกิด NiO<sub>2</sub> ชั้นโดยออกไซด์ชั้นในจะมีลักษณะที่หนาแน่นน้อยกว่าออกไซด์ชั้นนอก ซึ่งนั่นเป็นการยืนยันถึงกลไกการแพร่ว่าไอออนนิกเกิลจะถูกแพร่ออกด้านนอกทำให้ออกไซด์ด้านนอกมีลักษณะที่แน่นและไอออนออกซิเจนจะซึมผ่านชั้นออกไซด์ทำให้เห็นลักษณะของออกไซด์ชั้นในที่มีความพรุนสำหรับชั้นงานนิกเกิลที่มีความบริสุทธิ์นั้นจะปรากฏชั้นนิกเกิลออกไซด์เพียงชั้นเดียว

### 2.3.3 ออกซิเดชันของโครเมียม

โครเมียมเป็นโลหะที่มีความสำคัญในการศึกษาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง แต่ไม่ได้ถูกใช้งานเป็นโลหะหลักแต่จะถูกใช้เป็นธาตุเจือที่เติมลงในโลหะ โดยหลักการพื้นฐานการเกิดออกซิเดชันของธาตุโครเมียมจะอธิบายในรูปแบบอย่างง่ายของการเกิดโครเมียมออกไซด์ (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เพียงชั้นเดียว เนื่องจากเป็นชั้นที่ทำหน้าที่ป้องกันการเกิดออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิสูงโครเมียมออกไซด์จะเกิดเป็นออกไซด์ของ Cr<sup>6+</sup> และระเหยกายเป็นไอซึ่งจะส่งผลต่อการปกป้องต่อโลหะและความหนาของชั้นออกไซด์จะลดลงเนื่องจากการระเหยของโครเมียมไดรอกไซด์ (CrO<sub>3</sub>) อีกด้วย ดังแสดงในสมการที่ 2.11 และเกิดการแตกเนื่องจากความเค้นแรงกด (Compressive stress)



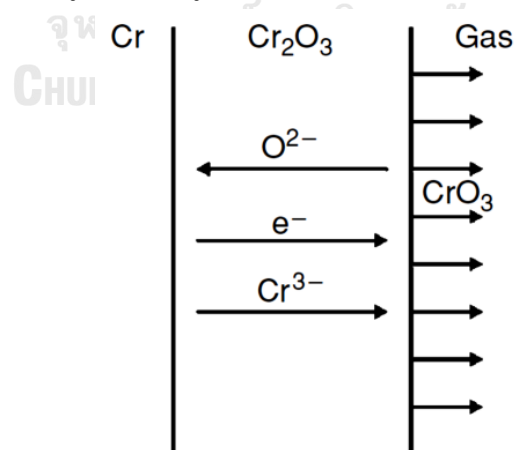
สำหรับการเกิดออกไซด์ของโครเมียมจะเริ่มจากโครเมียมถูกออกซิไดซ์ในออกซิเจนบริสุทธิ์ โดยการเคลื่อนที่ของไอออน  $Cr^{+3}$  ผ่านชั้นโครเมียมออกไซด์ออกมา ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดออกไซด์ชั้นจะเป็นไปตามพาราโบลา นานเท่าที่โครเมียมออกไซด์ยังสามารถยึดติดกับโลหะโดยปราศจากรอยแตก โดยจะทำให้กลไกเป็นไปตามพาราโบลาได้ถูกแสดงไว้ในสมการที่ 2.6 และจากแผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่พาราโบลาเทียบกับส่วนกลับของเวลาของปฏิกิริยาออกไซด์ชั้นของโครเมียมที่อุณหภูมิระหว่าง 700 - 1300 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันไอของออกซิเจนที่ 1 atm ตาม รูปที่ 2.8 ได้แสดงให้เห็นถึงค่าคงที่พาราโบลาที่ได้จากการทดลองของงานวิจัยที่แตกต่างกัน



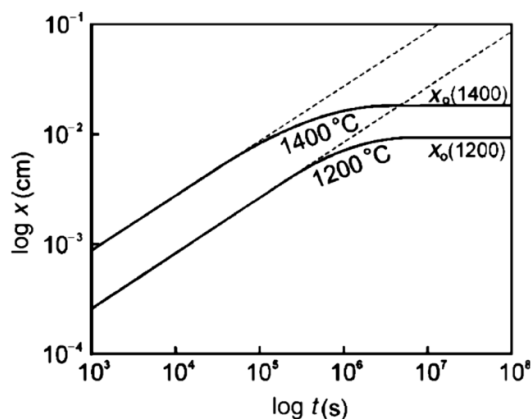
รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงค่าคงที่พาราโบลาของโครเมียมออกไซด์ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ [2]

ที่อุณหภูมิสูงภายใต้อากาศ (Air) โครเมียมออกไซด์ในอากาศเกิดขึ้นของโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) ขึ้นระหว่างโลหะและชั้นโครเมียมออกไซด์ อย่างไรก็ตามกระบวนการเกิด Nitriding จะสามารถเกิดขึ้นเร็วกว่าการเกิดออกไซด์ขึ้นทำให้ชั้นของไนไตรด์น่าจะเกิดขึ้นก่อนที่จะถูกชั้นออกไซด์ปกคลุม และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลาซึ่งคล้ายกลไกออกไซด์ในออกซิเจนซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาถูกควบคุมจากการแพร่ของโครเมียมไอออนผ่านชั้นไนไตรด์ นอกจากนี้ การหลุดร่อน (Spallation) ของชั้นโครเมียมออกไซด์ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาออกไซด์ขึ้นมากกว่า 800 องศาเซลเซียสนั้นเกิดขึ้นเนื่องมาจากการแพร่ของโครเมียมไอออนถูกขัดขวางทำให้โครเมียมไอออนไม่เพียงพอต่อการสร้างชั้นโครเมียมออกไซด์ที่สมบูรณ์และส่งผลให้ชั้นโครเมียมออกไซด์เกิดการหลุดร่อน นอกจากนี้ค่าคงที่พาราโบลาก็จะลดลง

การอธิบายกลไกการระเหยของโครเมียมไตรออกไซด์ ( $\text{CrO}_3$ ) ที่แสดงดังสมการที่ 2.9 จะมีความสำคัญมากที่อุณหภูมิและความดันไอของออกซิเจนสูง โดยรูปที่ 2.8 ได้แสดงถึงกลไกการสร้างชั้นออกไซด์ควบคู่กับการระเหยของโครเมียมไตรออกไซด์ ( $\text{CrO}_3$ ) ซึ่งการระเหยของโครเมียมไตรออกไซด์ ( $\text{CrO}_3$ ) จะส่งผลให้ความหนาของชั้นโครเมียมออกไซด์ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ลดลงหากการแพร่ของโครเมียมไอออนไม่เพียงพอ นอกจากนี้ปฏิกิริยาออกไซด์ขึ้นจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion) และการระเหยของโครเมียมไตรออกไซด์ ( $\text{CrO}_3$ ) จะไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาแต่อย่างใดเมื่อชั้นออกไซด์มีความหนาไม่มากนัก แต่หากความหนาของชั้นออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นนั้นไปขัดขวางการแพร่ของโครเมียมไอออนก็จะส่งผลให้ความสามารถในการระเหยของโครเมียมไตรออกไซด์ ( $\text{CrO}_3$ ) มีค่าเท่ากับอัตราการแพร่โครเมียมไอออนทำให้อัตราการเกิดออกไซด์ขึ้นเป็นไปตาม Parabolic สำหรับความหนาของชั้นออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆจะถูกควบคุมด้วยความหนาที่ค่าใดค่าหนึ่งดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการเกิดโครเมียมออกไซด์และการระเหยของโครเมียม [2]



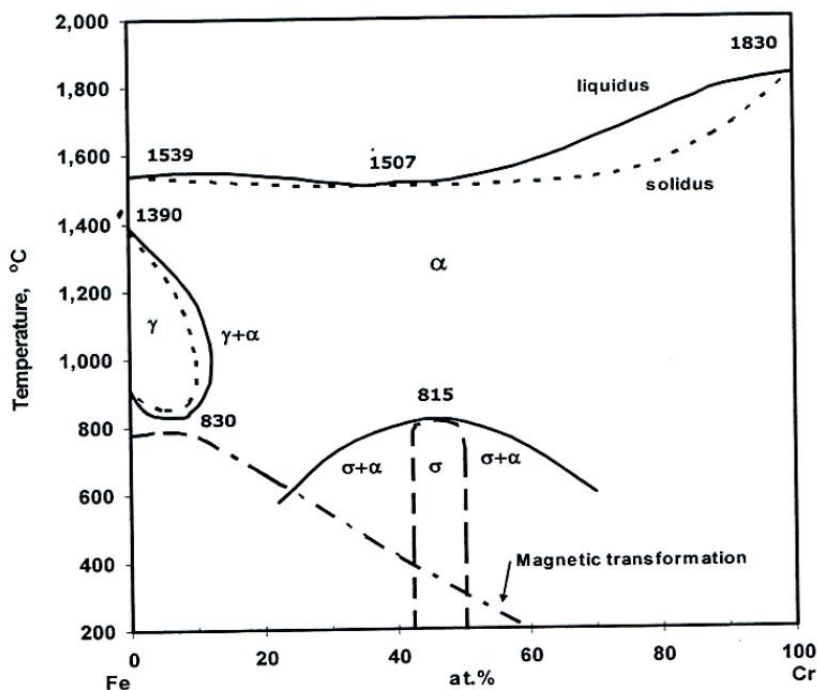
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของออกไซด์กับเวลาออกซิเดชันของโครเมียม [2]

## 2.4 อิทธิพลของธาตุผสมที่มีต่อพฤติกรรมที่เกิดออกซิเดชัน

ธาตุผสมหลักที่เติมในเหล็กกล้าไร้สนิม คือ ธาตุโครเมียมและนิกเกิล ซึ่งจะเป็นสองธาตุหลักที่นิยมเติมเพื่อเพิ่มความต้านทานที่อุณหภูมิสูง เช่น การต้านทานการเกิดออกซิเดชัน โดยที่ธาตุผสมหลักที่ทำให้เหล็กทนทานการกัดกร่อน คือ โครเมียม ส่วนธาตุผสมหลักนิกเกิลช่วยปรับปรุงคุณสมบัติกลของเหล็ก ธาตุผสมอื่นมีผลต่อคุณสมบัติเหล็กในทำนองเดียวกันกับโครเมียมหรือนิกเกิลเช่น ซิลิคอนและอะลูมิเนียมแต่การเติมธาตุดังกล่าวนี้จะส่งผลเสียต่อคุณสมบัติเชิงกล และยังมีการเติมธาตุบางชนิดเพียงเล็กน้อยในโลหะผสม Fe-Cr-Ni เพื่อเพิ่มคุณสมบัติบางประการ โดยในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงเพียงผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิลที่มีต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเท่านั้น

### 2.4.1 ผลของธาตุโครเมียม

การเติมโครเมียมในเหล็กนั้นจะเป็นธาตุหลักที่ทำให้โครงสร้างจุลภาคของเหล็กเป็นเฟร์ไรต์ การเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนเนื่องจากการสร้างฟิล์มโครเมียมออกไซด์ที่ผิวเหล็กหรือเรียกว่า ชั้นฟิล์มพาสซีฟ (Passive film) โดยชั้นฟิล์มดังกล่าวจะป้องกันสารละลายไม่ให้สัมผัสกับเนื้อโลหะโดยตรงทำให้ไม่เกิดการกัดกร่อน จากรูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ของปริมาณโครเมียมที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคพบว่าการเพิ่มปริมาณโครเมียมให้เหล็กจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคเนื่องจากโครเมียมจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Body center cubic (BCC) เปลี่ยนโครงสร้างจุลภาคของเหล็กที่เป็นตัวทำละลายให้เป็นโครงสร้างจุลภาคแอลฟาเฟร์ไรต์ ( $\alpha$ ) มากขึ้น ขณะเดียวกัน บริเวณแผนภูมิที่แสดงว่าเกิดโครงสร้างจุลภาคออสเทนไนต์หรือแกมมา ( $\gamma$ ) มีขนาดลดลง แสดงว่าโครเมียมทำให้โครงสร้างจุลภาคแอลฟาเสถียร (Ferrite stabilizer) และส่วนผสมโครเมียมระหว่างร้อยละ 20-80 โดยอะตอมนั้นจะทำให้เกิดเฟสซิกมา ( $\sigma$ ) ซึ่งเป็นสารละลายแบบกึ่ง (Intermediate Solid Solution) ที่แข็งและเปราะมีโครงสร้างผลึกเป็นเทตระโกนัล (Tetragonal) [1]



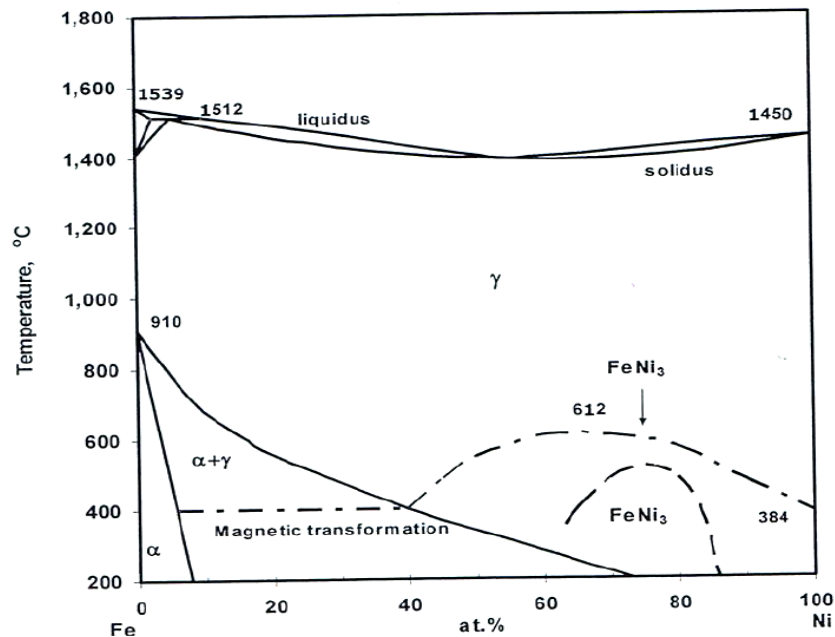
รูปที่ 2.11 แผนภูมิโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียมที่อุณหภูมิต่างๆ [1]

อย่างไรก็ตามการเกิดออกซิเดชันของเหล็กที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียสนั้นจะทำให้เกิดชั้นออกไซด์แบบ Wustite เป็นหลัก การเติมธาตุเจือบางชนิดจะเป็นการลดการเกิดออกซิเดชันของเหล็กเนื่องจากจะเป็นการลดการเกิดออกไซด์แบบ Wustite หากเติมโครเมียมในปริมาณน้อยจะพบโครเมียมในเหล็กออกไซด์ (Chromium-rich oxide) ควบคู่กับเหล็กออกไซด์ อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณของโครเมียมให้มีความมากกว่าความเข้มข้นวิกฤตนั้นจะช่วยให้รักษาชั้นโครเมียมออกไซด์ได้นานขึ้น เมื่อความเข้มข้นของโครเมียมมีค่าเกิดความเข้มข้นวิกฤต (มากกว่าร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก) การสร้างโครเมียมที่ชั้นนอกจะถูกสร้างขึ้นในตอนต้น และชั้นโครเมียมออกไซด์จะถูกทำลายเมื่อเวลาผ่านไปนาน การเติมโครเมียมในปริมาณสูง (มากกว่าร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) จะช่วยให้ชั้นโครเมียมออกไซด์ทนทานได้นานที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส [2]

#### 2.4.2 ผลของธาตุ निकิล

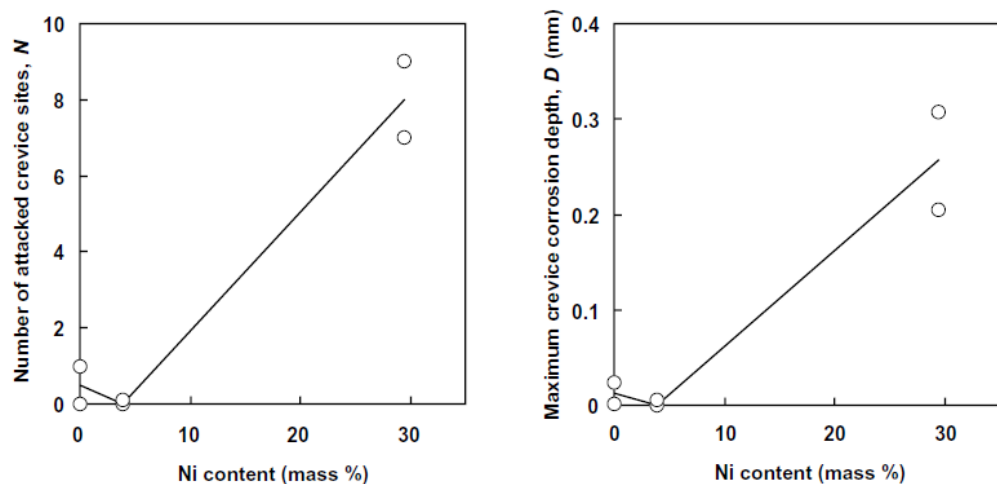
การเติมนิกิลลงในเหล็กนั้นโดยปกติไม่ได้มีวัตถุประสงค์หลักในการเพิ่มคุณสมบัติที่อุณหภูมิสูง แต่เป็นการเติมนิกิลลงใน Fe-Cr เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอไรต์ที่มีโครงสร้างแบบ Body center cubic (BCC) เป็นเฟสออสเทนไนต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Face center cubic (FCC) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกของเฟสออสเทนไนต์ทำให้ได้โครงสร้างออสเทนไนต์เสถียรที่อุณหภูมิสูงดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.12



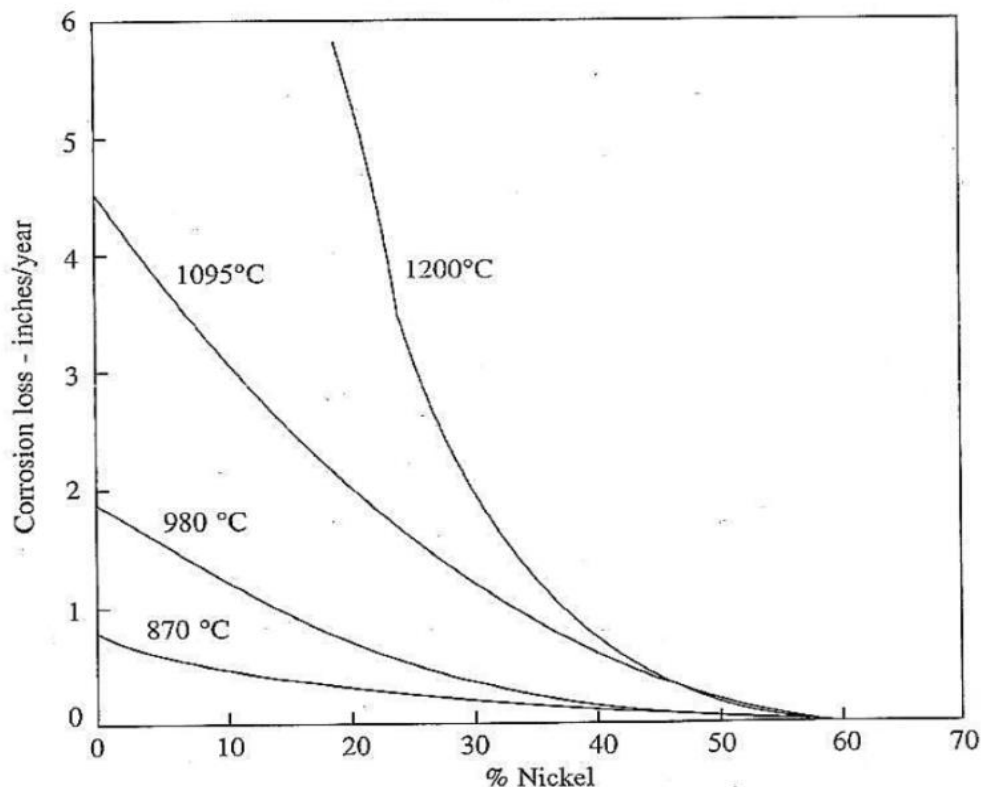


รูปที่ 2.12 แผนภูมิโครงสร้างจุลภาคของเหล็กนิกเกิลที่อุณหภูมิต่างๆ [11]

การเติมนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์นั้นนอกเหนือจากการทำให้เฟสออสเทนไนต์เสถียรเสถียรแล้ว ยังสามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนบริเวณซอก (Crevice corrosion resistance) ในน้ำทะเล จากการศึกษาของงานวิจัยของ S. Azuma, T. Kudo, H. Miyuki [5] ศึกษาผลของนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิม ที่มีต่อความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนบริเวณซอก โดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีส่วนประกอบทางเคมี 25%Cr 3%Mo ที่มี %Ni แตกต่างกันว่า 0% Ni , 4% Ni เฟอไรติก และ 30 %Ni ออสเทนไนต์ โดยทำการทดสอบตาม ASTM G78 พบว่าในน้ำทะเล เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 4% Ni มีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนบริเวณซอกสูงสุดตามรูปที่ 2.13 [1]



รูปที่ 2.13 แสดงผลของนิกเกิลต่อการกัดกร่อนบริเวณซอกในน้ำทะเลเป็นระยะเวลา 9.5 เดือน [1]



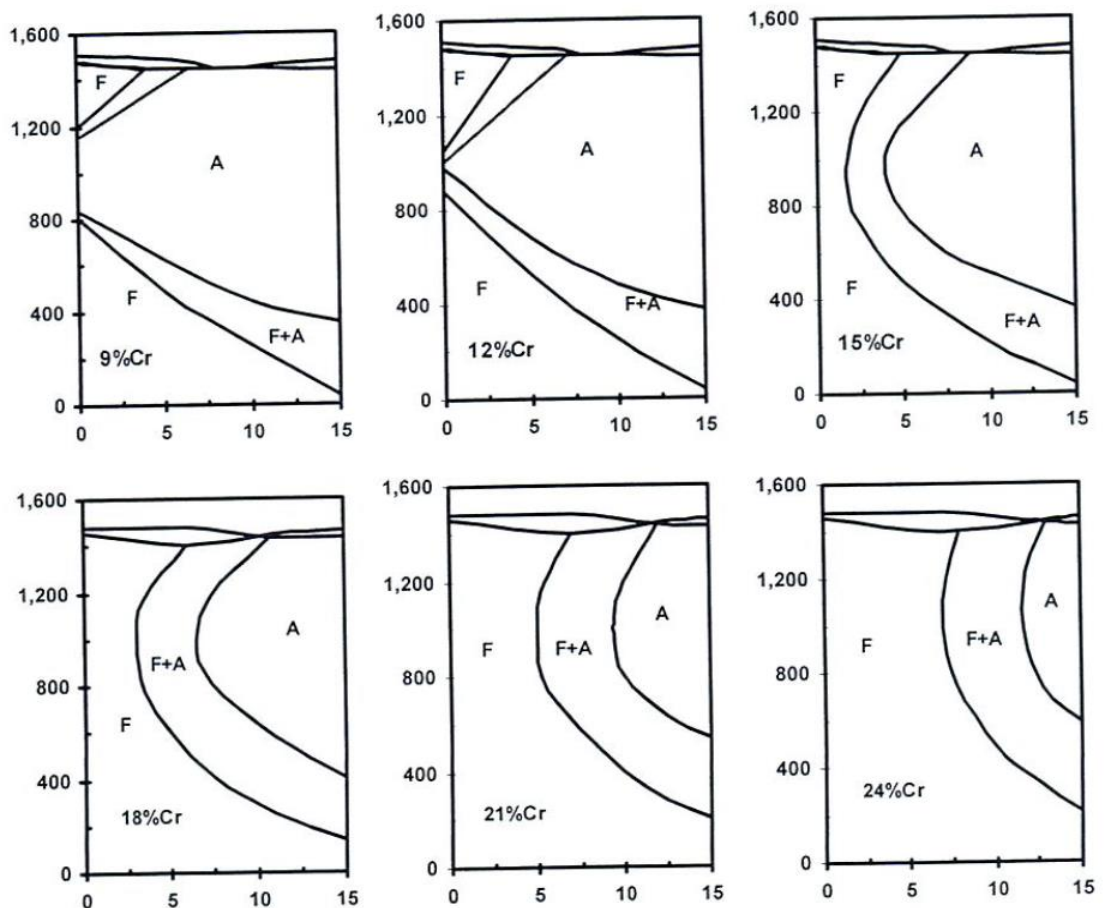
รูปที่ 2.14 ผลกระทบจากการเติมนิกเกิลใน Fe-11Cr ต่อการเกิดออกซิเดชันในอากาศที่อุณหภูมิ 870 980 และ 1200 องศาเซลเซียส [1]

จากรูปที่ 2.14 แสดงผลของปริมาณนิกเกิลในเหล็กที่มีโครเมียมร้อยละ 11 พบว่านิกเกิลสามารถลดอัตราการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างได้อย่างมีนัยยะ โดยการเติมนิกเกิลที่ร้อยละ 20 30 และ 50 โดยน้ำหนักจะเพิ่มความสามารถของการต้านทานการกัดกร่อนได้ที่อุณหภูมิ 870 980 และ 1200 องศาเซลเซียสลำดับ นอกจากนี้นิกเกิลยังเพิ่มความแข็งแรงการคืบ (Creep Strength) และต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์รวมไปถึงการต้านทานการกัดกร่อน [3]

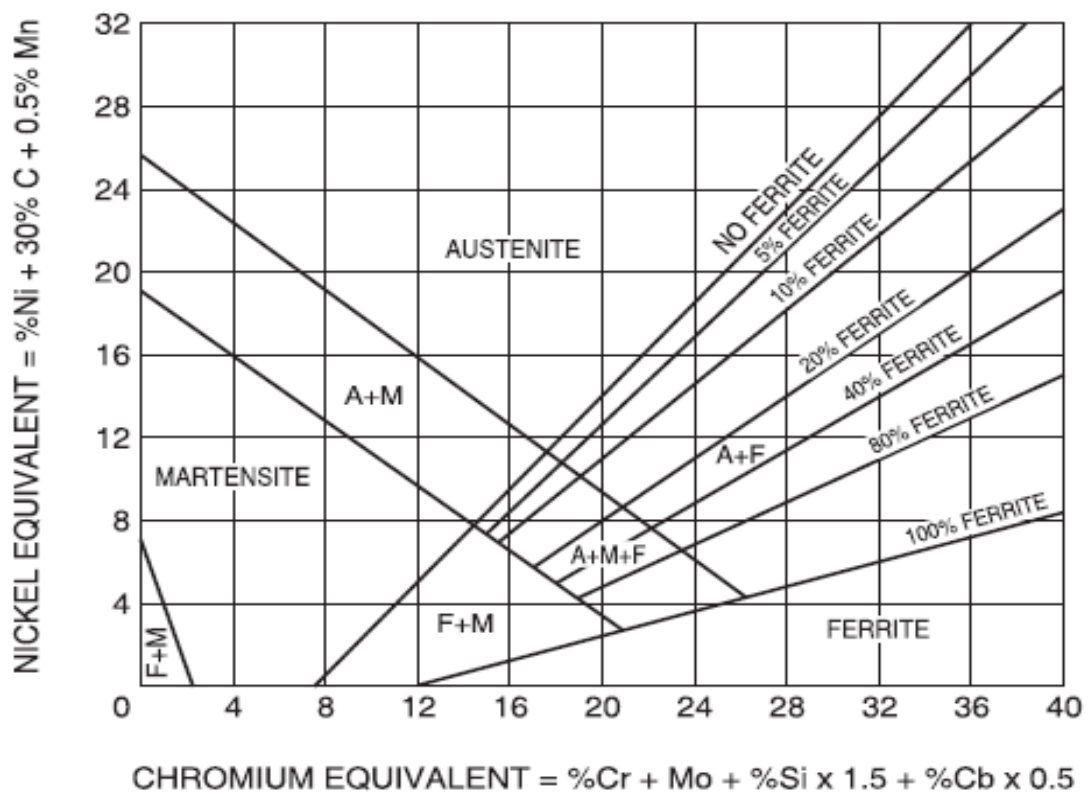
### 2.4.3 ผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิล

จากที่ทราบแล้วว่าโครเมียมเป็นธาตุที่ทำให้โครงสร้างจุลภาคของเหล็กเป็นเฟอร์ไรต์ ส่วนนิกเกิลเป็นธาตุที่ทำให้โครงสร้างจุลภาคของเหล็กเป็นออสเทนไนต์ เมื่อเหล็กมีธาตุทั้งสองผสมในแผนภูมิสมดุลจึงมีบริเวณที่แสดงโครงสร้างจุลภาคเฟอร์ไรต์ ออสเทนไนต์ และทั้งเฟอร์ไรต์ผสมออสเทนไนต์ ขึ้นอยู่กับธาตุใดมีปริมาณและผลมากกว่ากัน จากรูปที่ 2.15 ที่แสดงผลของโครเมียมและนิกเกิลต่อโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียมนิกเกิลที่มีส่วนผสมเหล็ก 70 % ในสภาวะสมดุลพบว่าจะได้โครงสร้างจุลภาคเป็นแอลฟา ( $\alpha$ ) เมื่อผลของโครเมียมมากกว่านิกเกิลและโครงสร้างจุลภาคเป็นแกมมา ( $\gamma$ ) เมื่อผลของนิกเกิลมากกว่าโครเมียม แต่ถ้าผลของธาตุทั้งสองก้ำกึ่งกันโครงสร้างจุลภาคจะมีทั้งแอลฟาและแกมมา ( $\alpha + \gamma$ ) ซึ่งเป็นโครงสร้างจุลภาคดูเพล็กซ์หรือผสม

เหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้งานกันจะมีธาตุที่ผสมมากกว่า 1 ชนิด ธาตุผสมอื่นนอกเหนือจากธาตุทั้งสองนี้จะจัดได้เป็นสองจำพวกคือ กลุ่มที่ทำให้โครงสร้างเฟอไรต์เสถียร (Ferrite stabilizer) จัดอยู่ในจำพวกเดียวกับธาตุโครเมียม เช่น โมลิบดีนัม ซิลิคอน และไนโอเบียม อีกกลุ่มหนึ่งที่ทำให้โครงสร้างออสเทนไนต์เสถียร (Austenite stabilizer) จัดอยู่ในจำพวกเดียวกับนิกเกิล เช่น แมงกานีส คาร์บอน และไนโตรเจน เพื่อความสะดวกในการพิจารณาของธาตุผสมต่อโครงสร้างจุลภาคจึงมีการจัดกลุ่มธาตุผสมออกเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่มีผลคล้ายกับโครเมียมโดยคิดคำนวณผลเทียบกับโครเมียมเป็นค่าโครเมียมเทียบเท่า (Chromium equivalent,  $Cr_{eq}$ ) และกลุ่มที่มีผลคล้ายกับนิกเกิลโดยคิดคำนวณผลเทียบกับนิกเกิลเป็นค่านิกเกิลเทียบเท่า (Nickel equivalent,  $Ni_{eq}$ ) สร้างเป็นแผนภูมิเชฟเฟเลอร์ (Schaeffler diagram) ดังปรากฏในรูปที่ 2.16 [2]



รูปที่ 2.15 แผนภูมิสมดุลของโครเมียมและนิกเกิลต่อโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียม-นิกเกิลที่มีส่วนผสมเหล็ก 70 % ในสภาวะที่โครงสร้างจุลภาคเป็นเฟอไรต์ (F) และ ออสเทนไนต์ (A) [11]

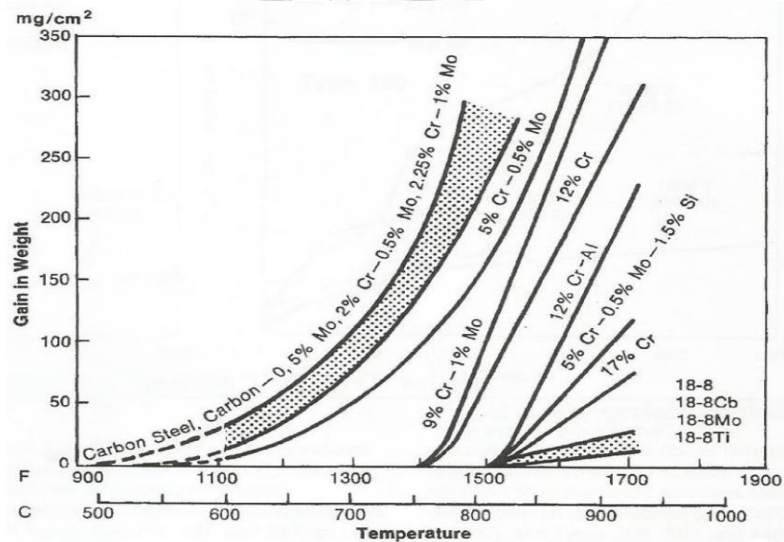


รูปที่ 2.16 แผนภูมิเชฟเลอร์ (Schaeffler diagram) [2]

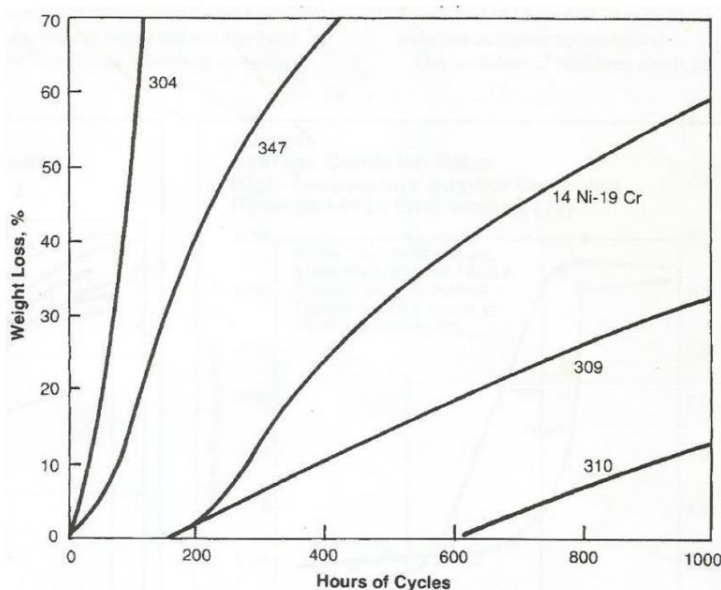
จากงานวิจัยของ O.T Goncel, D.P. Whittle และ J. Stringer [6] ศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของออสเทนไนต์ Fe-Cr-Ni ที่มีการกระจายตัวของเฟส พบว่าความต่อเนื่องของชั้นฟิล์มของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ใน เหล็ก Fe-Cr-Ni มากกว่า เหล็ก Fe-Cr ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากนิเกิลทำให้ชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์ติดแน่นกับผิวเหล็กได้ดี หรือชั้นฟิล์มอาจมีความหนาแน่นสูงเพราะเหล็กและนิเกิลเข้าแทนที่จุดบกพร่องของชั้นฟิล์มโครเมียมและเหล็กออกไซด์ ซึ่งจะช่วยลดระยะห่างระหว่างชั้น จึงช่วยให้นิวเคลียสของเฟสป้องกันออกไซด์ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ในกรณีนี้) จะเติบโตร่วมกันเพื่อสร้างชั้นต่อเนื่องก่อนที่จะมีการโตของฟิล์มออกไซด์ที่จะเกิดขึ้น เป็นผลต่อไปนี้ขนาดฟิล์มออกไซด์บางลง (แต่ความหนาแน่นมากขึ้น) โดยสิ่งที่สำคัญที่สุดเกิดจากนิเกิล คือช่วยเพิ่มการยึดเกาะของชั้นฟิล์มกับเหล็ก และเมื่อชั้นฟิล์มออกไซด์เกิดความเสียหายที่ไม่รุนแรงจะสามารถช่วยซ่อมแซมชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์ได้ (healing layer of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

สำหรับการใช้งานภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ของเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นพบว่าความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันหรือความต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์จะขึ้นกับปริมาณของโครเมียม เช่น เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครเมียมน้อยกว่าร้อยละ 18 นั้นจะสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 816 องศาเซลเซียส เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครเมียมระหว่างร้อยละ 18 - 20 นั้นจะสามารถใช้งาน

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 982 องศาเซลเซียสและเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครเมียมไม่น้อยกว่าร้อยละ 25 นั้นจะสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1093 องศาเซลเซียส เช่น เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 309 AISI 310 หรือ AISI 446 จากรูปที่ 2.17 นั้นได้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของปริมาณโครเมียมที่ส่งผลต่อความต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ ในหลายเงื่อนไขที่อุณหภูมิคงที่นั้นพบว่ากระบวนการดังกล่าวนี้ไม่สามารถรักษาอุณหภูมิให้คงที่ได้อย่างคงที่เสมอ นอกจากนี้ ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างพื้นโลหะและชั้นออกไซด์นั้นมีความแตกต่างกัน และการที่อุณหภูมิไม่คงที่นั้นจะทำให้เกิดการยึดและขยายของวัสดุที่ไม่เท่ากันซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ชั้นออกไซด์เกิดรอยร้าวและหลุดร่อนส่งผลให้เกิดออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามการต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ในเหล็กกล้าไร้สนิมจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของนิกเกิลเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.18 ซึ่งพบว่านิกเกิลนั้นจะช่วยลดความแตกต่างค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างพื้นโลหะและชั้นออกไซด์



รูปที่ 2.17 การเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดออกไซด์ของเหล็กกล้าเมื่อทดสอบออกซิเดชัน 1000 ชั่วโมง [12]



รูปที่ 2.18 ผลกระทบของนิกเกิลต่อความต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ [12]

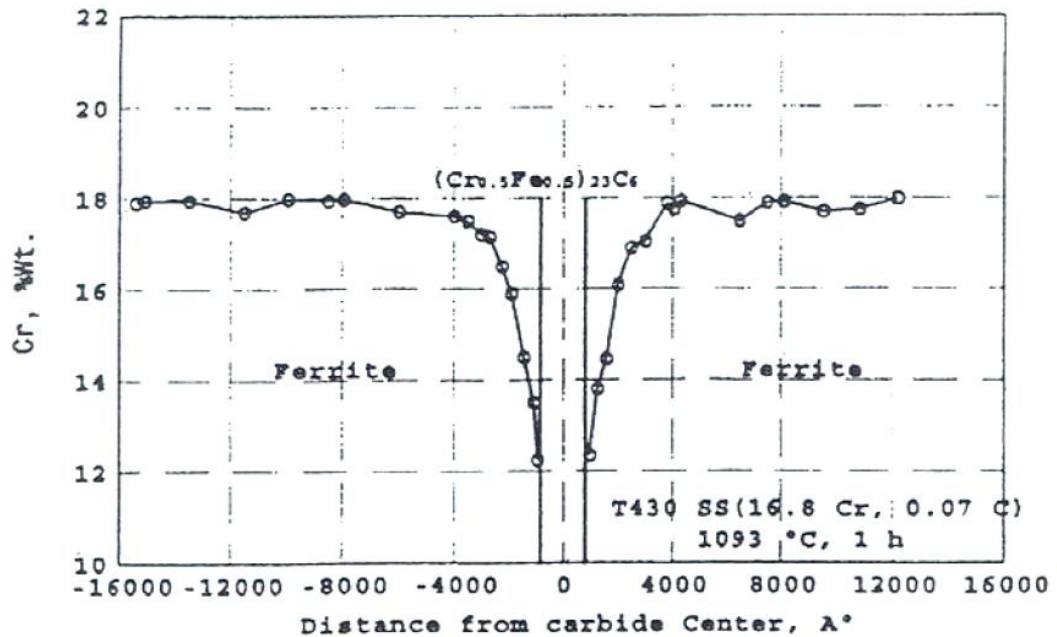
## 2.5 การตรวจสอบและระบุลักษณะของชั้นออกไซด์

การตรวจสอบจลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชันจะสามารถให้ข้อมูลได้ถึงความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและความสามารถต้านทานต่อสภาพแวดล้อมที่กำหนดในอุณหภูมิหรือสภาพแวดล้อมนั้นๆ การตรวจสอบรูปร่าง ลักษณะ โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของชั้นออกไซด์นั้นจะช่วยให้เพิ่มความเข้าใจถึงกลไกและพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันได้ชัดเจนขึ้น ยกตัวอย่างเช่น การตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงเพื่อตรวจสอบรอยแตกหรือการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ หรือตรวจสอบเพื่อระบุชนิดของออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) สำหรับการตรวจสอบภาคตัดขวางหรือลักษณะของชั้นออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM) ที่มีอุปกรณ์วิเคราะห์ค่าเคมี (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDAX) ต่อพ่วงจะทำให้ทราบรายละเอียดได้ชัดเจนขึ้น อย่างไรก็ตามการตรวจสอบภาคตัดขวางของชั้นออกไซด์ยังสามารถให้ข้อมูลที่สำคัญเกี่ยวกับลำดับชนิดออกไซด์ที่เกิดขึ้น องค์ประกอบทางเคมีของออกไซด์แต่ละชั้น การยึดเกาะ ความหนาแน่นของออกไซด์ในแต่ละชั้นและการกระจายตัวของธาตุแต่ละชนิด

## 2.6 การเกิดเฟสทุติยภูมิช่วง 400-1000°C

โครงสร้างจุลภาคทุติยภูมินี้ จะส่งผลลดสมบัติกลและคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนเนื่องจากสารประกอบเหล่านี้ มีคุณสมบัติแข็งและเปราะสารประกอบเหล่านี้ มีส่วนผสมธาตุโลหะเช่น โครเมียม โมลิบดีนัม เป็นส่วนใหญ่ ทำให้เกิดบริเวณโครเมียมพร่องรอบสารประกอบดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2.19 [13]

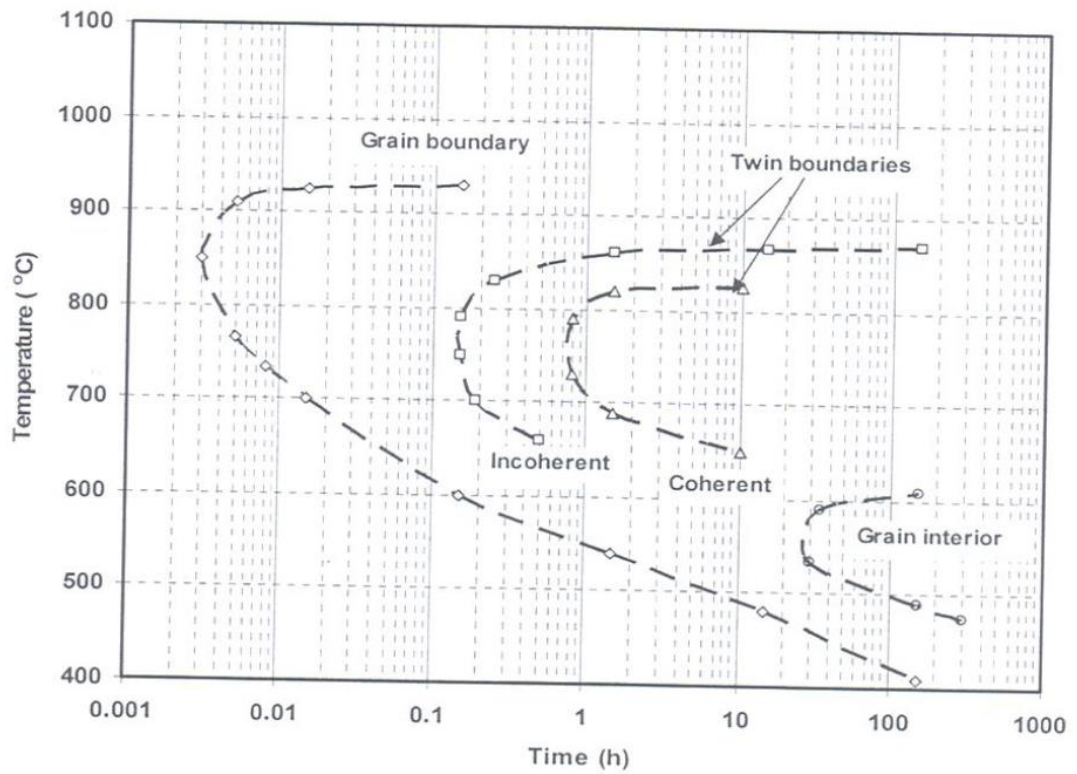




รูปที่ 2.19 บริเวณโครเมียมพร่องรอบโครเมียมคาร์ไบด์ในเหล็กกล้าไร้สนิม [13]

## 2.7 สารประกอบคาร์ไบด์

โดยส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบคาร์ไบด์ที่มีสูตรเป็น  $M_{23}C_6$  เช่น  $(Cr, Fe, Mo, Ni)_{23}C_6$  สำหรับสารประกอบคาร์ไบด์ที่มีสูตร  $M_7C_3$  มักจะพบในเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนไนต์ที่มีคาร์บอนผสมสูงกว่ามาตรฐาน  $C > 0.15\%$  ส่วนใหญ่จะตรวจพบตะกอนคาร์ไบด์ที่ขอบเกรน (Grain boundary) ขอบทวิน (Twin boundary) และภายในเกรน (Grain interior) ดังแสดงในรูปที่ 2.20 แสดงให้เห็นถึงเส้นของการเริ่มพบการตกตะกอนคาร์ไบด์ชนิด  $M_{23}C_6$  ซึ่งพบว่าอุณหภูมิประมาณ 850°C จะใช้เวลาสั้นที่สุดที่พบการตกตะกอน สำหรับการตกตะกอนยังขึ้นอยู่กับความสามารถการละลายของคาร์บอนในโครงสร้างอสเทนไนต์ การแพร่ของธาตุ เช่น คาร์บอน โครเมียม และเสถียรภาพจลนพลศาสตร์ หรือค่าพลังงานอิสระกิบส์ [14] ในรูปที่ 2.20 การตกตะกอนของคาร์ไบด์จะเริ่มต้นที่ขอบเกรน ต่อจากนั้นจะเริ่มตกตะกอนที่ขอบทวินกับเนื้อพื้นและขอบทวิน ส่วนการตกตะกอนในเกรนจะเกิดขึ้นหลังสุด การพิจารณาการละลายของคาร์บอนอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายพฤติกรรมการตกตะกอนตามแผนภูมิ TTT ได้ จากรูปที่ 2.20 การเริ่มตกตะกอนคาร์ไบด์  $M_{23}C_6$  ในช่วงอุณหภูมิ 400-850°C ใช้เวลาสั้นลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แสดงถึงการแพร่ที่เร็วขึ้นและเสถียรภาพทางจลนพลศาสตร์ มีผลต่อการตกตะกอนมากกว่าการละลาย ที่อุณหภูมิสูงกว่าประมาณ 850°C การเริ่มตกตะกอนใช้เวลานานขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแสดงว่าการละลายของคาร์บอนในโครงสร้างผลึกอสเทนไนต์ที่มากขึ้นและเสถียรภาพทางจลนพลศาสตร์มีผลต่อการตกตะกอนมากกว่าการแพร่ ถ้าปริมาณคาร์บอนสูงมากขึ้นเส้นแสดงการตกตะกอนจะเลื่อนไปเวลาที่เวลาน้อยลง [11]



รูปที่ 2.20 แผนภูมิ TTT ของการตกตะกอน  $M_{23}C_6$  ที่ขอบเกรน ขอบทวิน และภายในเกรนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์ หลังการอบชุบที่อุณหภูมิ 1250 °C [11]



### บทที่ 3

#### ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

##### 3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดสอบ

1. เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิต์เกรด AISI 304L
2. โครเมียมความบริสุทธิ์ 99.99
3. นิกเกิลความบริสุทธิ์ 99.98%
4. กระดาษทรายเบอร์ 180 - 2000

##### 3.2 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบ

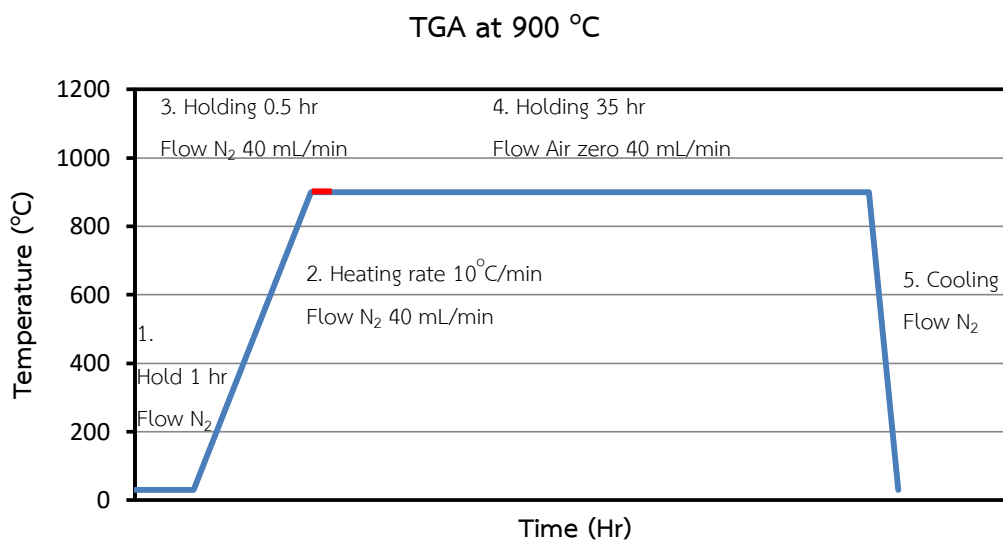
1. เครื่องหลอมอาร์กสัณฐานอากาศ รุ่น Single Arc, Model SA-200
2. เครื่องตัดชิ้นงานความละเอียดสูง
3. เครื่องซังน้ำหนักรีดิจิทัล 4 ตำแหน่ง
4. เครื่องล้างชิ้นงานระบบอัลตราโซนิค
5. ตู้ดูดความชื้น (Desicator)
6. เครื่องวิเคราะห์ส่วนผสมสเปกโตรแลป รุ่น Spectrolab M8, LAVWA 18A
7. กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical Microscope, OM)
8. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM)
9. เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)
10. เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) รุ่น TGA/DSC 3+

### 3.3 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานทดสอบ

เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อขึ้นรูปที่มีโครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิลร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก (As cast 29Cr-8Ni) โดยเริ่มจากนำเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์เกรด 304L (โครเมียมร้อยละ 18 และนิกเกิลร้อยละ 8) มาตัดเป็นชิ้น ผสมกับโครเมียม (เกล็ดโครเมียม) และ นิกเกิล (เส้นลวดนิกเกิล) โดยทำการคำนวณสัดส่วนน้ำหนักที่ต้องใช้เพื่อให้ได้ส่วนผสม โครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิลร้อยละ 8 จากนั้นนำไปหลอมอาร์มภายใต้เครื่องหลอมอาร์กสฤฎยอากาศ รุ่น Single Arc, Model SA-200 โดยการควบคุมพารามิเตอร์ในการหลอมอาร์ก คือ มีการใช้แก๊สปกคลุม (Shielding Gas) เป็นแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ 99.9% ความดัน 0.3 bar, 5 Lmin<sup>-1</sup> flow rate กระแสไฟ 180A และแท่งอิเล็กโทรด 2% Thoriated 2.4mm ซึ่งการอาร์กแต่ละครั้งจะเป็นการเกิดสปาร์คที่ผิวชิ้นงานกับแท่งอิเล็กโทรดทำให้เกิดการหลอมแล้วจึงอาร์กค้างไว้เป็นระยะเวลา 10-15 วินาทีต่อหนึ่งรอบ ทำทั้งหมด 4 ครั้งเพื่อให้ชิ้นงานมีส่วนผสมที่สม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน จากนั้นนำมาตัดให้ได้ขนาด 5 x 5 x 2 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องตัดชิ้นงานความละเอียดสูงและนำมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 80, 120, 400, 600, 800, 1000 จากนั้นล้างชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิคนาน 1 นาที เป่าชิ้นงานให้แห้ง แล้วนำชิ้นงานไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น

### 3.4 การทดสอบความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน

การทดสอบชิ้นงานตัวอย่างจะเริ่มจากเมื่อนำตัวอย่างเข้าเครื่อง TGA จะป้อนข้อมูลให้ป้อนก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อทำการไล่อากาศออกและป้องกันการเกิดออกซิเดชันก่อนอุณหภูมิที่จะศึกษาแล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยยังคงป้อนก๊าซไนโตรเจนปกคลุมจนกระทั่งอุณหภูมิของเครื่องทดสอบเข้าสู่อุณหภูมิที่ศึกษาจึงคงไว้อีกเป็นเวลา 30 นาที ก่อนที่จะเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่อง TGA เป็นอากาศจากท่ออัด (สัดส่วนออกซิเจนร้อยละ 21 และไนโตรเจนร้อยละ 79) ด้วยอัตราเร็ว 40 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อทดสอบครบ 35 ชั่วโมง ทำการลดอุณหภูมิลงให้ถึงอุณหภูมิห้องด้วยการปล่อยให้เย็นตัวลงในเครื่องและเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่อง TGA เป็นก๊าซไนโตรเจนขณะทำการลดอุณหภูมิ



รูปที่ 3.1 แสดงตัวอย่างการตั้งค่าการใช้งานเครื่อง TGA ทดสอบตัวอย่างที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3.1 แสดงอุณหภูมิ อากาศและเวลาที่ใช้ในการทดลอง

	Condition	Temperature (°C)	Time (Hr)	Flow rate (mL/min)
1	As cast 29Cr-8Ni	800	35	40
2	As cast 29Cr-8Ni	900	35	40
3	As cast 29Cr-8Ni	1000	35	40
4	As cast 29Cr-8Ni	1100	35	40
5	As cast 29Cr-8Ni	1200	35	40

### 3.5 การวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี

ทำการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง As cast 29Cr-8Ni โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ส่วนผสมสเปกโตรแลป รุ่น Spectrolab M8, LAVWA 18A

### 3.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

ทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบด้วยเครื่อง TGA ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด โดยจะทำการเตรียมชิ้นงานก่อนตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคจะนำชิ้นงานขึ้นตัวเรือนแบบเย็นด้วยอีพอกซีเรซิน (cold mounting) ทำการขัดหยาบชิ้นงานด้วยกระดาษทรายและขัดละเอียดด้วยผงเพชรขนาด 3 และ 1 ไมครอนตามลำดับ ทำการกัดกรดชิ้นงานด้วย Beraha's reagent (Beraha's reagent: 70 ml water, 30

ml HCl, 0.5g potassium metabisulfide) แล้วนำมาป้ายตรงผิวชิ้นงานทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 40 วินาที ก่อนที่จะล้างออกด้วยน้ำ DI แล้วนำมาเป่าให้แห้ง

### 3.7 การตรวจสอบออกไซด์

ชิ้นงานภายหลังการทดสอบด้วยเครื่อง TGA จะแยกการตรวจสอบชั้นออกไซด์ออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกจะทำการตรวจสอบบริเวณพื้นผิวของชั้นออกไซด์ (surface section) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ลักษณะของชั้นออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM) และตรวจสอบเพื่อระบุชนิดของออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) สำหรับส่วนที่สองจะทำการตรวจสอบภาคตัดขวางของชั้นออกไซด์ (Cross section) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM) ที่มีอุปกรณ์วิเคราะห์ค่าเคมี (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDAX) ต่อพ่วงให้ทราบรายละเอียดได้ชัดเจนขึ้น



## บทที่ 4

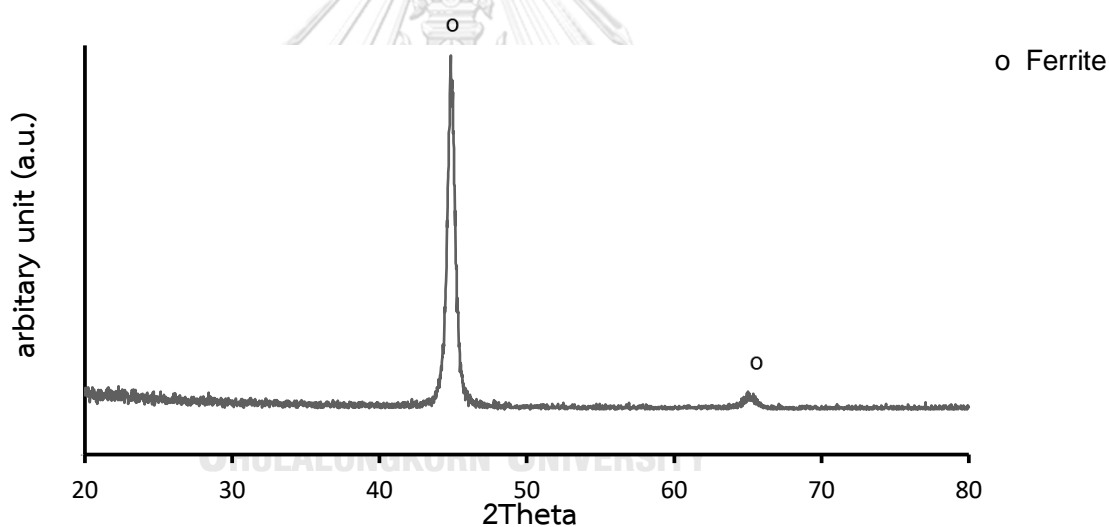
### ผลการทดลองและการอภิปราย

#### 4.1 ส่วนประกอบทางเคมี

การศึกษาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์หล่อที่มีโครเมียมร้อยละ 29 และนิกเกิลร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก (As cast 29Cr-8Ni) โดยชิ้นงาน As cast 29Cr-8Ni จะถูกเตรียมมาจากเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์แผ่น AISI 304 และเพิ่มโครเมียมและนิกเกิลโดยการหลอมอาร์มภายใต้เครื่องหลอมอาร์กสูงสุญญากาศ ซึ่งการอาร์กแต่ละครั้งจะเป็นการเกิดสปาร์คที่ผิวชิ้นงานกับแท่งอิเล็กโทรดทำให้เกิดการหลอมแล้วจึงอาร์กค้างไว้เป็นระยะเวลา 10-15 วินาทีต่อหนึ่งรอบ ทำทั้งหมด 3 ครั้งโดยจะมีการพลิกชิ้นงานในแต่ละรอบของการอาร์กเพื่อให้ชิ้นงานมีส่วนผสมที่สม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน หลังจากนั้นตัดชิ้นงานบางส่วนจากตัวอย่างมาทำการทดสอบหาค่าส่วนประกอบทางเคมี แล้วนำมาเฉลี่ยเพื่อเป็นตัวแทนของชิ้นงานทั้งหมดที่ใช้ทดสอบ โดยผลการทดสอบ OES (Optical Emission Spectrometer) พบว่าส่วนประกอบทางเคมีของชิ้นงานเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Spectrolab M8, LAVWA 18A เป็นไปตามตารางที่ 4.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าโครเมียมและนิกเกิลมีค่าเพิ่มขึ้นจากโครเมียมและนิกเกิลบริสุทธิ์ที่เติมเข้าไป ในขณะที่ส่วนผสมอื่นมีปริมาณลดลงโดยการทดสอบ OES แต่ละครั้งจะมีการทดสอบจากขั้นต่ำ 3 บริเวณแล้วนำค่าที่ได้มาเฉลี่ยเพื่อรายงานผล และเพื่อยืนยันผลว่าชิ้นงานที่ได้เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ จึงได้มีการนำตัวอย่างที่ตัดแบ่งจากชิ้นงานเดียวกับที่ส่งทดสอบ มาทำ XRD (X-ray Diffractometer) ดังรูปที่ 4.1 ได้ว่าพีคที่พบเป็นของเฟสเฟอไรต์เพียงอย่างเดียว ก่อนที่จะทำการทดสอบออกซิเดชันต่อไป

ตารางที่ 4.1 ส่วนประกอบทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง

Elements	C	Cr	Ni	Mn	P	S	Si	Ref
AISI 309	0.042	22.80	13.67	1.99	0.005	0.0003	0.41	[14]
26Cr-16Ni	0.054	26.56	16.56	0.71	0.020	0.0049	0.46	[14]
AISI 304	0.026	18.02	8.06	1.68	0.031	0.0084	0.32	งานนี้
29Cr-8Ni (1)	0.047	29.75	7.53	1.07	0.026	0.0127	0.30	งานนี้
29Cr-8Ni (2)	0.018	29.59	8.03	1.33	0.025	0.0017	0.26	งานนี้
29Cr-8Ni (Average)	0.0325	29.67	7.78	1.20	0.026	0.0072	0.28	งานนี้

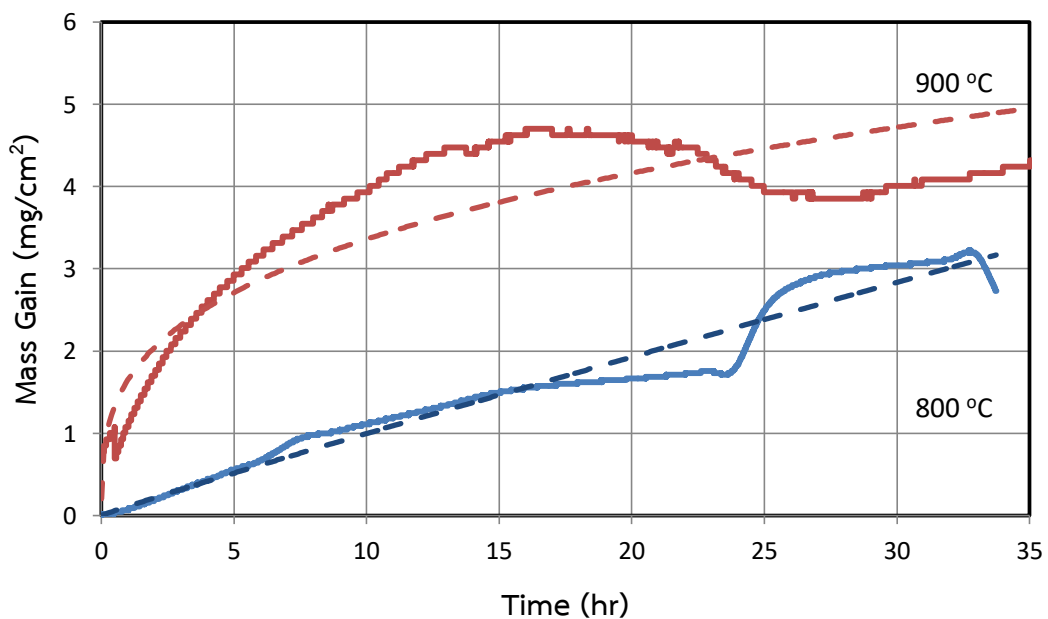


รูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์ XRD ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ก่อนนำไปมาทดสอบออกซิเดชัน

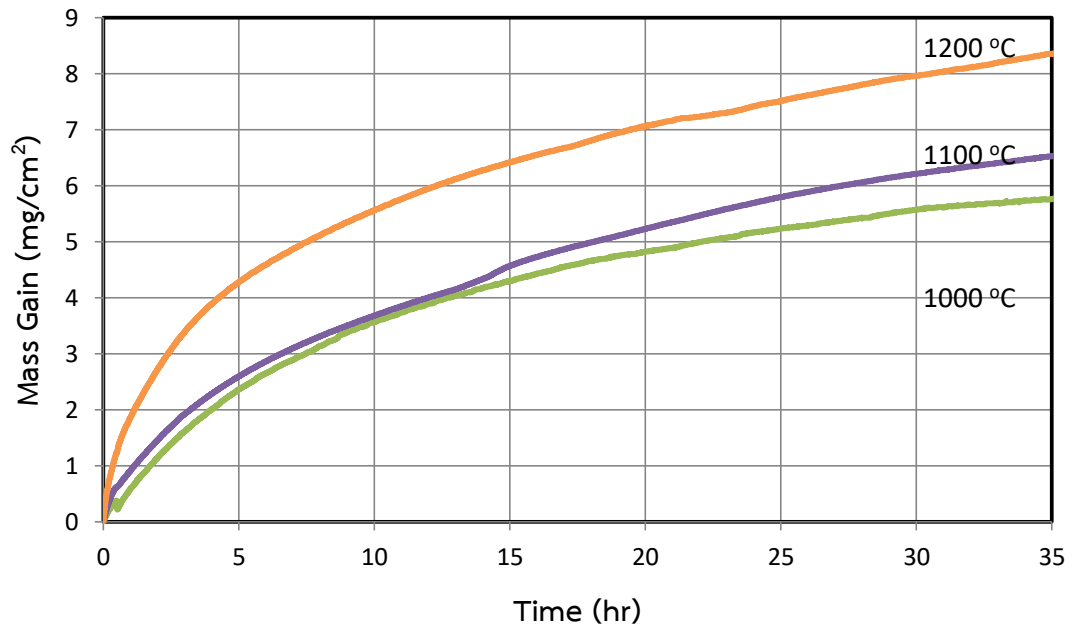
#### 4.2 อัตราการเกิดออกซิเดชัน

ในการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานภายใต้อากาศอัดต่อโดยทำการวัดน้ำหนักของชิ้นงาน ด้วยเครื่อง TGA ที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal) โดยช่วงเพิ่มอุณหภูมิ มีการไหลของแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการออกซิเดชันก่อนจะถึงอุณหภูมิที่กำหนด เมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนดจึงคงอุณหภูมิไว้เป็นระยะเวลา 30 นาทีก่อนที่จะเปลี่ยนระบบการไหลของอากาศจากท้ออัด (air zero) ที่มีอัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าเครื่อง TGA สำหรับศึกษาการเกิดออกซิเดชันเป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง โดยจะบันทึกข้อมูลน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปทุกๆ 4 วินาที

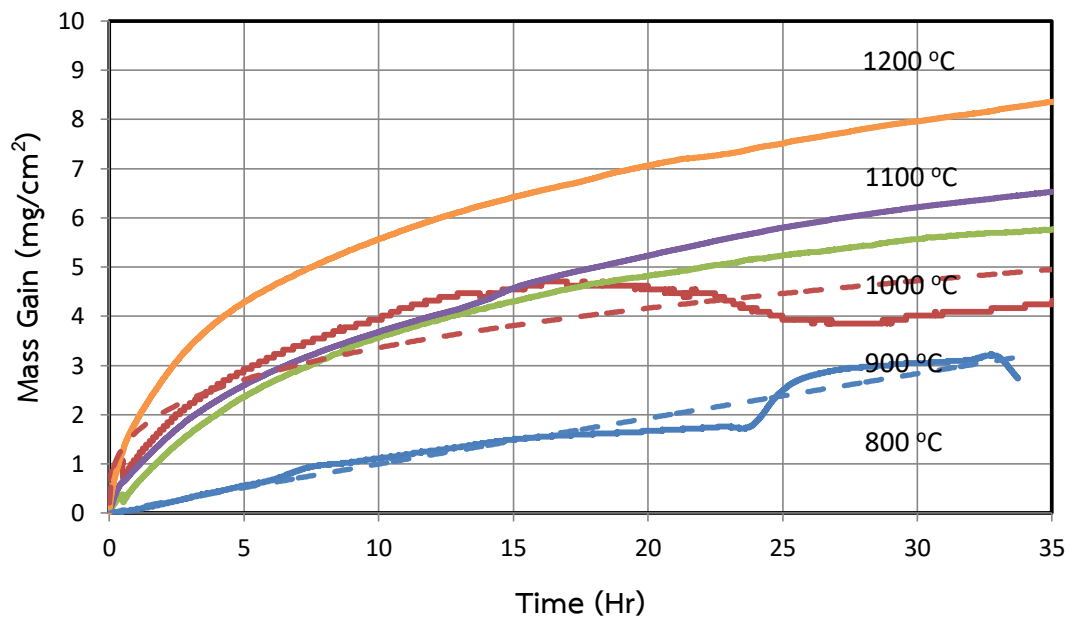
จากความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของชั้นงานที่เปลี่ยนแปลงเทียบกับเวลาในรูปที่ 4.2 พบว่า อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอโรโครม 29Cr-8Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ 800 การเกิดชั้นออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างคงที่ และมีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในบางช่วงเวลา แตกต่างกับที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงต้น และจะเริ่มเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป การแกว่งของเส้นกราฟที่เกิดขึ้น เป็นผลมาจากชั้นออกไซด์เกิดการหลุดร่อนหรือเกิดการแตกเป็นรอยร้าว [10] นอกจากนี้การหลุดร่อนของชั้นออกไซด์จะปรากฏขึ้นหากการระเหยของโครเมียมไอออนในชั้นออกไซด์มีค่ามากกว่าอัตราการแพร่ของโครเมียมไอออนเพื่อสร้างชั้นออกไซด์ [10, 15] จึงควรหลีกเลี่ยงการใช้งานที่อุณหภูมิช่วง 800 และ 900 องศาเซลเซียส ในรูปที่ 4.3 พบว่า อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอโรโครม 29Cr-8Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ 1000 1100 และ 1200 °C เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้น จากการที่ที่อุณหภูมิสูงเกิดการแพร่ของโครเมียมไอออนได้ดี ทำให้เกิดชั้นออกไซด์หนาขึ้น [10]



รูปที่ 4.2 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอโรโครม 29Cr-8Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ 800 และ 900 °C



รูปที่ 4.3 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ 1000 1100 และ 1200 °C



รูปที่ 4.4 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ 800 900 1000 1100 และ 1200 °C



ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน 800-1200 องศาเซลเซียส

Sample	Temp.(°C)	k (g cm <sup>-2</sup> s <sup>-n</sup> )	n	mechanism	R <sup>2</sup>
29Cr-8Ni	800	1.115x10 <sup>-4</sup>	0.9513	linear	0.9651
29Cr-8Ni	900	1.648x10 <sup>-4</sup>	0.3093	Cubic	0.787
29Cr-8Ni	1000	7.577x10 <sup>-5</sup>	0.6153	Parabolic	0.9601
29Cr-8Ni	1100	9.968x10 <sup>-5</sup>	0.5507	Parabolic	0.9871
29Cr-8Ni	1200	1.957x10 <sup>-4</sup>	0.4284	Cubic	0.9674

จากตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (k) และค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชัน (n) ของชิ้นงานที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เวลา 35 ชั่วโมง ในตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาการเกิดออกซิเดชันในเชิงจลนพลศาสตร์นั้นจะวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงต่อหน่วยพื้นที่(w) เทียบกับเวลา(t)

$$x = kt^n \quad 4.1$$

$$\log x = \log k + n \log t \quad 4.2$$

ในการรายงานข้อมูลในรูปแบบของความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงเทียบกับเวลา เพื่อตรวจสอบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบใดนั้น จะทราบได้จากค่า n จากสมการ 4.1 ซึ่งเป็นสมการพื้นฐานแสดงถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยที่ค่า k คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่า n คือ ค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชัน โดยที่ ค่า n จะได้มาจากความชันของกราฟเมื่อสร้างความสัมพันธ์ในรูปแบบลอการิทึมของน้ำหนักและลอการิทึมของเวลาดังแสดงในสมการ 4.2 ซึ่งจะสามารถทำให้ทราบได้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นเป็นไปตามกลไกใด [10]

หากค่า n มีค่า เข้าใกล้ 1 กลไกที่เกิดขึ้นจะเป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบเชิงเส้น

หากค่า n มีค่าเข้าใกล้ 0.5 กลไกการเกิดออกซิเดชันจะเป็นแบบพาราโบลา [10, 16, 17] ตามหลักการของ Wagner ความหนาของชั้นออกไซด์ภายใต้ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงนั้นจะถูกควบคุมโดยการแพร่ และการเพิ่มปริมาณโครเมียมจะลดอัตราการเกิดออกซิเดชันอย่างมีนัยยะ ซึ่งจะทำให้กลไกการเกิดออกซิเดชันเข้าใกล้เงื่อนไขแบบพาราโบลา

หากค่า  $n$  มีค่า 0.3-0.5 กลไกที่เกิดขึ้นจะเป็นไปตามกลไกการเกิดแบบคิวบิก ซึ่งหมายถึง การเกิดออกซิเดชันในรูปแบบผสมระหว่างกลไกแบบพาราโบลาและกลไกแบบลอกาลิทึม สำหรับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบคิวบิกนั้นจะเป็นกลไกที่ควบคุมโดยการถ่ายเทสนามไฟฟ้าของไอออนโลหะ ผ่านฟิล์มออกไซด์ p-type [16]

หากค่า  $n$  มีค่าเข้าใกล้ 0.3 กลไกการเกิดออกซิเดชันจะเป็นแบบลอกาลิทึม

จากการพิจารณาค่า  $k$  และ  $n$  ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ได้ถูกแสดงใน ตารางที่ 4.2 สำหรับค่า  $k$  เป็นค่าที่แสดงถึงความเร็วที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งมีความสัมพันธ์กับ ประจุ อิเล็กตรอน ชนิดของประจุ การส่งผ่านประจุและอิเล็กตรอน หรือที่รู้จักกันในชื่อสัมประสิทธิ์การแพร่ [10, 17] เมื่อพิจารณาค่า  $k$  และ  $n$  ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni พบว่า ที่ 900 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination;  $R^2$ ) เพียง 0.787 น้อยกว่า ช่วงอุณหภูมิอื่น ที่มีค่า  $R^2$  มากกว่า 0.95 จากการแกว่งของกราฟ ซึ่งเป็นผลมาจากมีการหลุดร่อนของ ชั้นสเกลออกไซด์

การที่น้ำหนักเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงต้นเกิดจาก อัตราการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงจะถูกควบคุมด้วยกลไกแบบพาลาเลียเนียร์ (paralinear) คือ การผสมระหว่างกลไกแบบพาราโบลา กับ แบบเส้นตรงด้วยการควบคุมด้วยพื้นผิว (interface control) จะเกิดขึ้นในช่วงต้นของการ เกิดปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้ได้กลไกแบบเส้นตรงหลังจากนั้นปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion control) ซึ่งเป็นไปตามกลไกแบบพาลาโบลา ส่วนการแกว่งของน้ำหนัก มาจากการหลุด ร่อนของชั้นออกไซด์สเกล ในบางกรณีการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลาจะเกิดก่อนปฏิกิริยาแบบ เส้นตรงในบางบริเวณ เช่น การเกิดรอยร้าวระหว่างชั้นออกไซด์บางส่วน ทำให้ก๊าซสามารถแทรกซึม ผ่านรอยแยกซึ่งทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากนั้นจะเข้าสู่กลไกการเกิด แบบเชิงเส้น [2]

สำหรับค่า  $n$  ที่หมายถึงค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันนั้นจะสามารถแสดงว่าปฏิกิริยา เกิดขึ้นภายใต้อิทธิพลใด ทำให้สามารถอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีอัตราการ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเชิงเส้น จากการที่ยังไม่ถึงจุดสมดุลหรืออาจจะต้องใช้เวลานานกว่านี้ เพื่อให้กราฟนิ่ง หรือกล่าวได้ว่าการเกิดและการสลายของโครเมียมออกไซด์มีค่าที่ใกล้เคียงกัน ซึ่ง สอดคล้องกับการแกว่งของเส้นกราฟในช่วงปลาย ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีอัตราการ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบคิวบิก แต่มีการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์สเกล ซึ่งสังเกตได้จากน้ำหนักที่ มีการแกว่งขึ้น-ลง และผลจะไปสอดคล้องจากภาพ SEM อีกครั้ง ที่อุณหภูมิ 1000-1100 มีอัตราการ

เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบพาราโบลิกที่ และเปลี่ยนเป็นกลไกการเกิดแบบคิวบิกที่ 1200 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศา

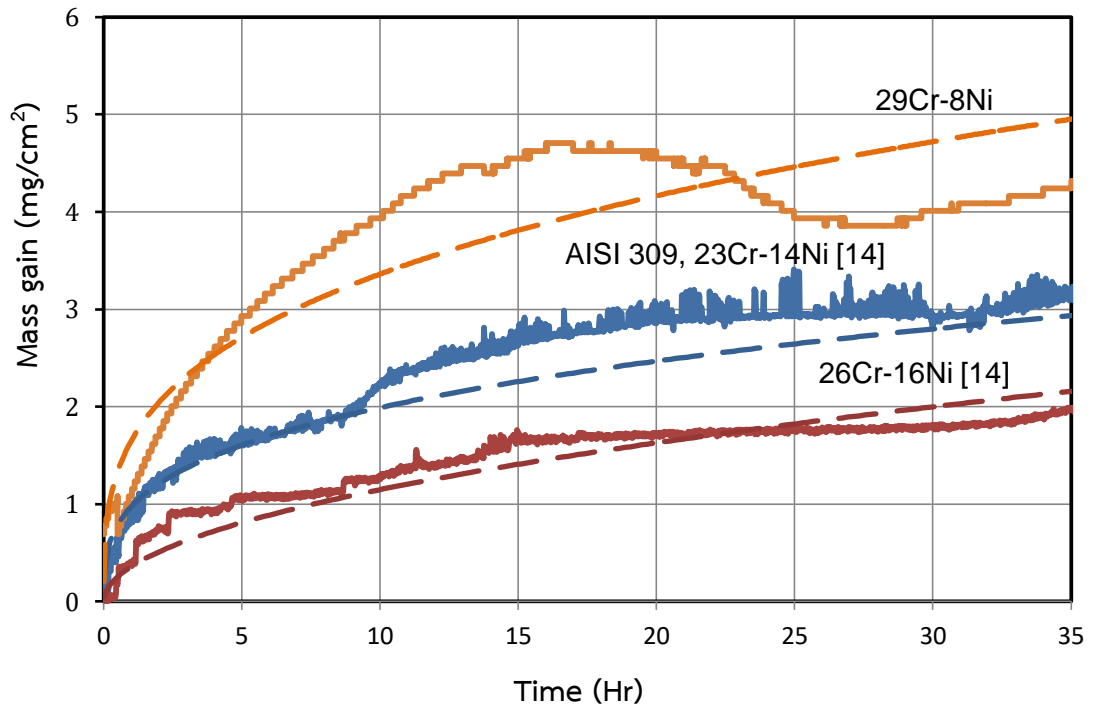
#### 4.3 เปรียบเทียบอัตราการเกิดออกซิเดชันกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ AISI309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.4 และรูปที่ 4.5 พบว่าน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni มีค่ามากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni และ AISI309 ที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง ซึ่งกล่าวได้ว่าเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni มีค่าความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่ต่ำกว่า แม้ว่าโดยปกติการเพิ่มปริมาณโครเมียมจะทำให้ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้น [2, 12, 18] เป็นผลมาจากการเติมนิเกิลที่มากเกินไปในเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ จึงควรแก้ไขได้ด้วยการลดนิเกิลและเพิ่มโมลิบดีนัมลงไปแทน เพื่อเพิ่มความต้านทานการหลุดร่อน [19]

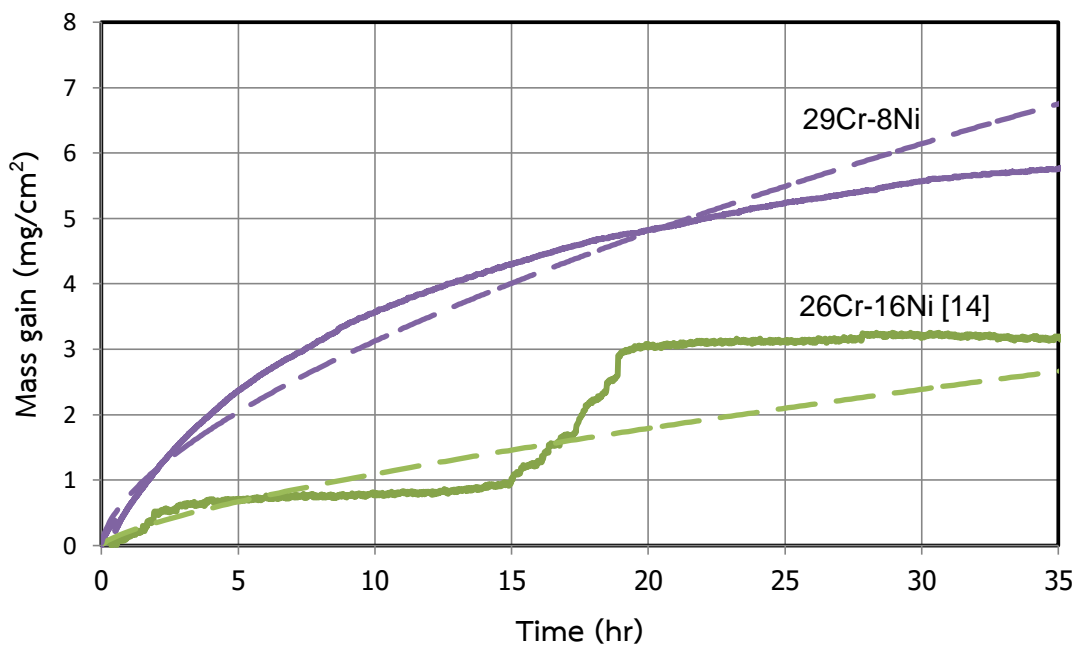
ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานเปรียบเทียบ 26Cr-16Ni ที่ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส

Sample	Temp (°C)	k (g cm <sup>-2</sup> s <sup>-n</sup> )	n	mechanism	Ref
AISI 309	900	9.746x10 <sup>-4</sup>	0.3101	Cubic	[14]
26Cr-16Ni	900	3.594x10 <sup>-4</sup>	0.5043	Parabolic	[14]
26Cr-16Ni	1000	2.213x10 <sup>-4</sup>	0.7104	linear	[14]
29Cr-8Ni	900	1.648x10 <sup>-4</sup>	0.3093	Cubic	งานนี้
29Cr-8Ni	1000	8.152x10 <sup>-4</sup>	0.5692	Parabolic	งานนี้

จากตารางที่ 4.3 แสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานเปรียบเทียบ 26Cr-16Ni ที่ 900 พบว่ากลไกการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni เป็นแบบคิวบิกเหมือนกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ AISI 309 ในขณะที่เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni เป็นแบบพาราโบลิก ส่วนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส กลไกการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni เป็นแบบพาราโบลิก ซึ่งยังสามารถใช้งานได้ ในขณะที่กลไกการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni เป็นแบบเชิงเส้นซึ่งไม่เหมาะสำหรับนำมาใช้งานเพราะยังคงสามารถเกิดชั้นออกไซด์ได้อีก



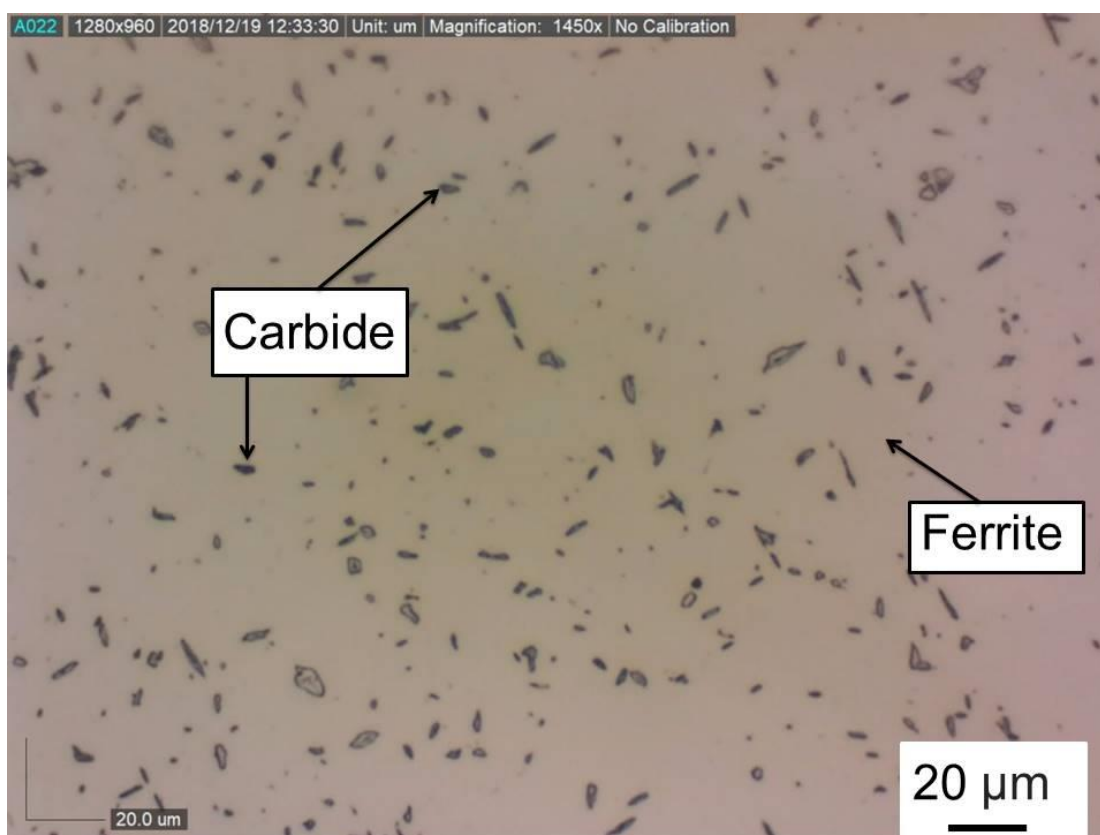
รูปที่ 4.5 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่เวลาใดๆภายใต้อุณหภูมิคงที่ที่เปรียบเทียบกับ 26Cr-16Ni และ 309 ที่อุณหภูมิ 900 °C [14]



รูปที่ 4.6 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่เวลาใดๆภายใต้อุณหภูมิคงที่ที่เปรียบเทียบกับ 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 1000 °C [14]

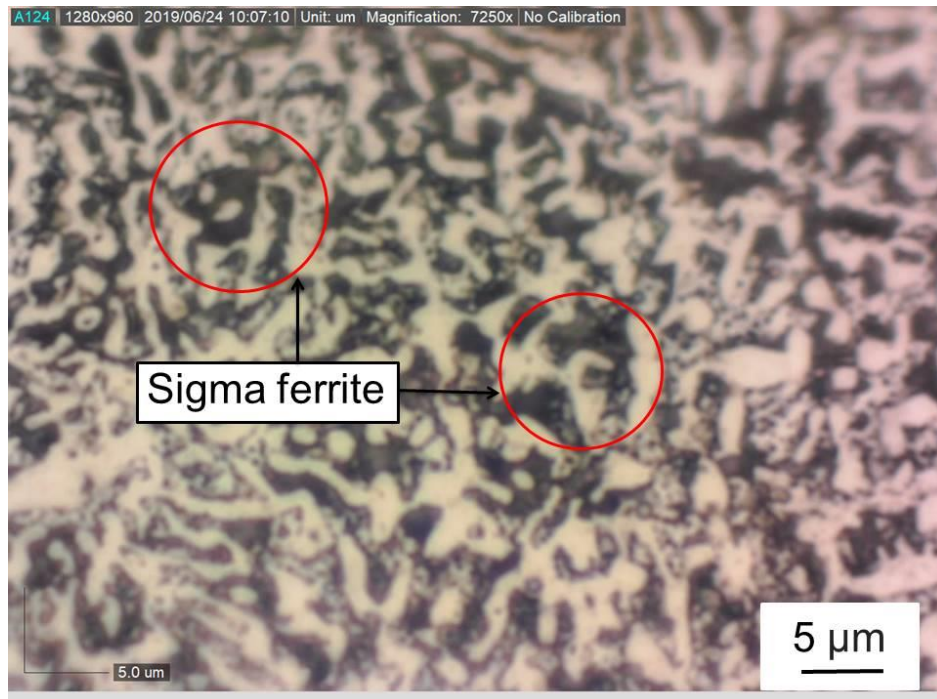
#### 4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

จากรูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคก่อนทำการทดสอบออกซิเดชัน เมื่อทำการกัดกรดชิ้นงานด้วย Beraha's reagent (Beraha's reagent: 70 ml water, 30 ml HCl, 0.5g potassium metabisulfide) แล้วนำมาป้ายตรงผิวชิ้นงาน ทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 40 วินาที ก่อนที่จะล้างออกด้วยน้ำดีไอ แล้วนำมาเป่าให้แห้ง พบว่ามีเนื้อพื้นเป็นเฟอไรต์ และมีคาร์ไบด์ขนาดเล็กกระจายตัวในเนื้อพื้นเฟอไรต์

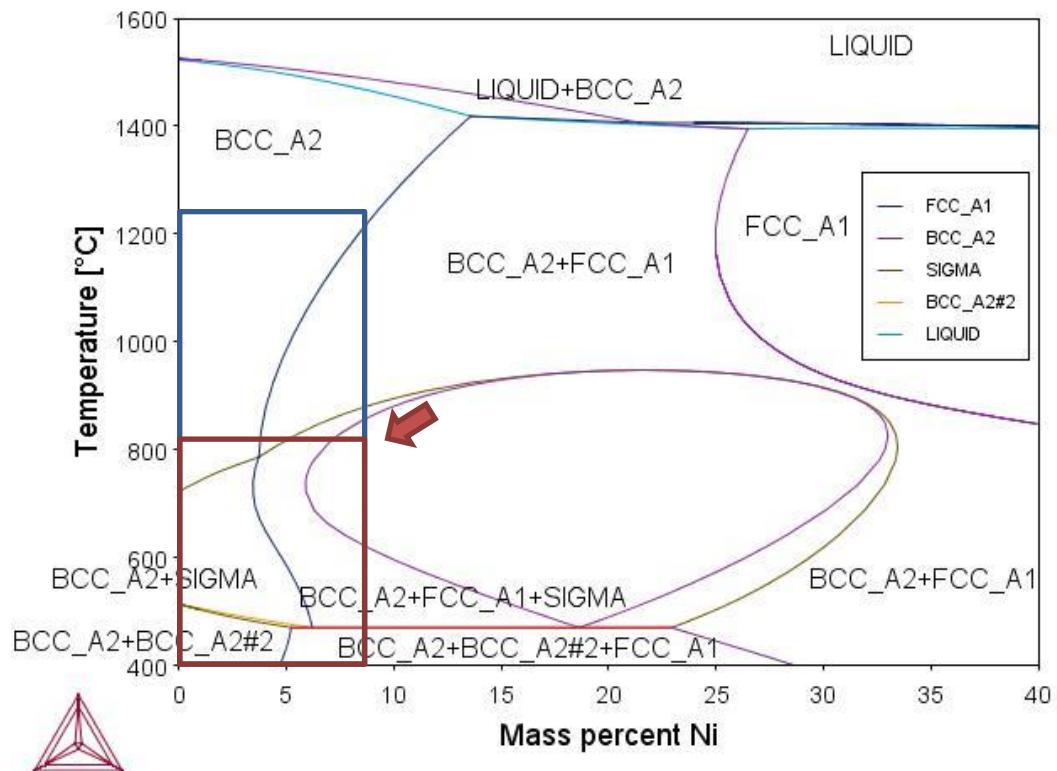


รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ก่อนทำการทดสอบออกซิเดชัน

จากรูปที่ 4.8 แสดงโครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง ด้วยกล้อง OM พบว่าอาจจะมีการเกิดซิกม่าเฟสของเฟอไรต์ โดยที่เฟอไรต์จะเกิดซิกม่าเฟสได้ง่ายที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และยืนยันผลโดย Thermal-cal จากรูปที่ 4.9 จะสังเกตได้ว่า ที่อุณหภูมิ 800 องศาจะเกิดเฟสออสเทนไนต์ เฟอไรต์ และ ซิกม่าเฟสของเฟอไรต์ ในขณะที่ เมื่อมีอุณหภูมิสูงเกินกว่า 900 องศาเซลเซียสจะพบเพียงเฟสเฟอไรต์และออสเทนไนต์



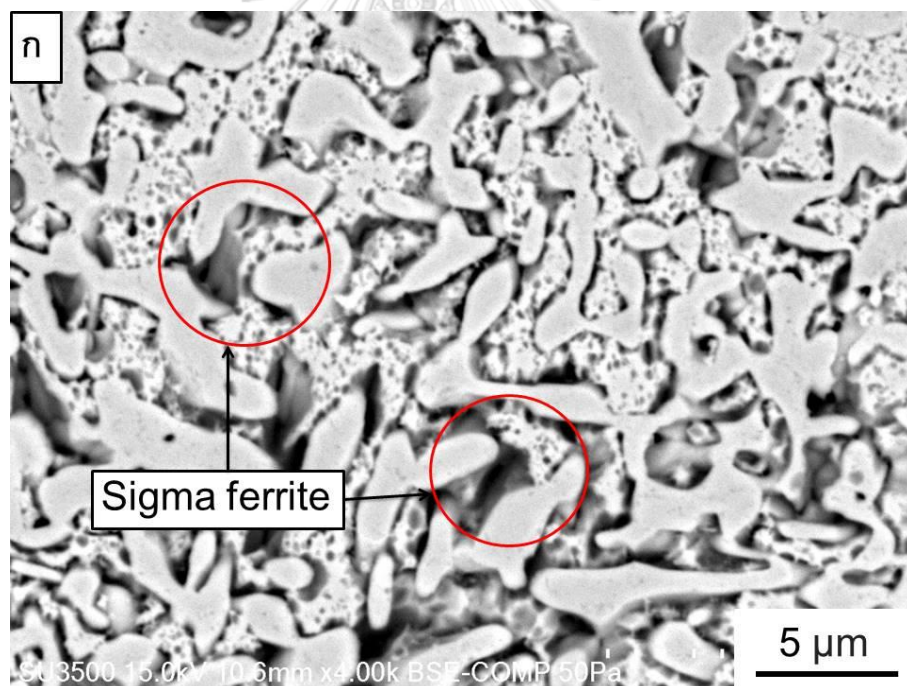
รูปที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศา นาน 35 ชั่วโมง ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni



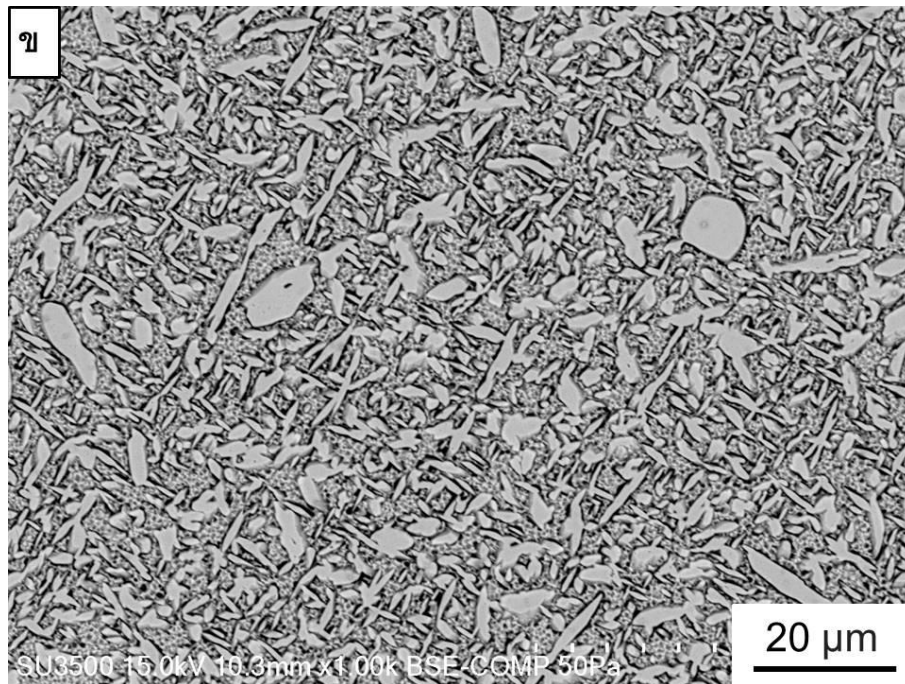
รูปที่ 4.9 แผนภาพเฟสของเหล็ก Fe-29Cr-xNi หลังผ่านการคำนวณด้วย Thermal-cal



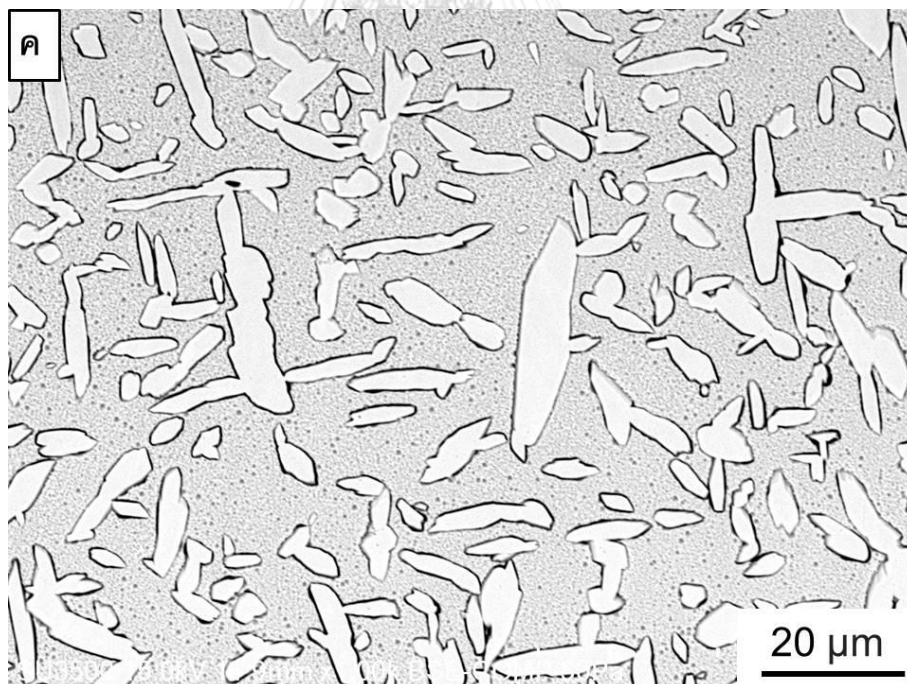
จากรูปที่ 4.10 แสดงโครงสร้างจุลภาคบริเวณกึ่งกลางของชิ้นงานหลังการทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 35 ชั่วโมง พบว่าภายหลังจากการทดสอบที่อุณหภูมิต่างๆที่ 800 องศาเซลเซียส พบเนื้อพื้นเฟร์ไรต์ (เนื้อพื้นสีเทา) ออสเทนไนต์ (สีขาว) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และยังมีซิกม่าเฟร์ไรต์ (สีดำ ระหว่างเนื้อพื้นเฟสเฟร์ไรต์และออสเทนไนต์)กระจายตัวบางๆตามขอบเกรน ซึ่งอธิบายได้จาก รูปที่ 4.9 แผนภาพเฟสของเหล็ก Fe-29Cr-xNi หลังผ่านการคำนวณด้วย Thermal-cal ที่จะพบว่าช่วง 800 องศาเซลเซียสจะสามารถพบซิกม่าเฟสของเฟร์ไรต์ได้ และภายหลังจากการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 ถึง 1200 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.11ถึง รูปที่ 4.14 พบเนื้อพื้นเฟร์ไรต์ (เนื้อพื้นสีเทา) ออสเทนไนต์ (สีขาว) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ อีกทั้งไม่พบเฟสของซิกม่าเฟร์ไรต์แล้ว ทั้งนี้ออสเทนไนต์ (สีขาว) ที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอมีขนาดใหญ่ขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นจากการแพร่ของโครเมียมไอออนที่เพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้โครเมียมแพร่ผ่านเข้าสู่ชั้นออกไซด์ที่มีปริมาณที่มากกว่าการระเหยของโครเมียมจึงทำให้ชั้นสเกลออกไซด์ของโครเมียมเกิดความเสถียรมากขึ้น [8, 10, 17]



รูปที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง

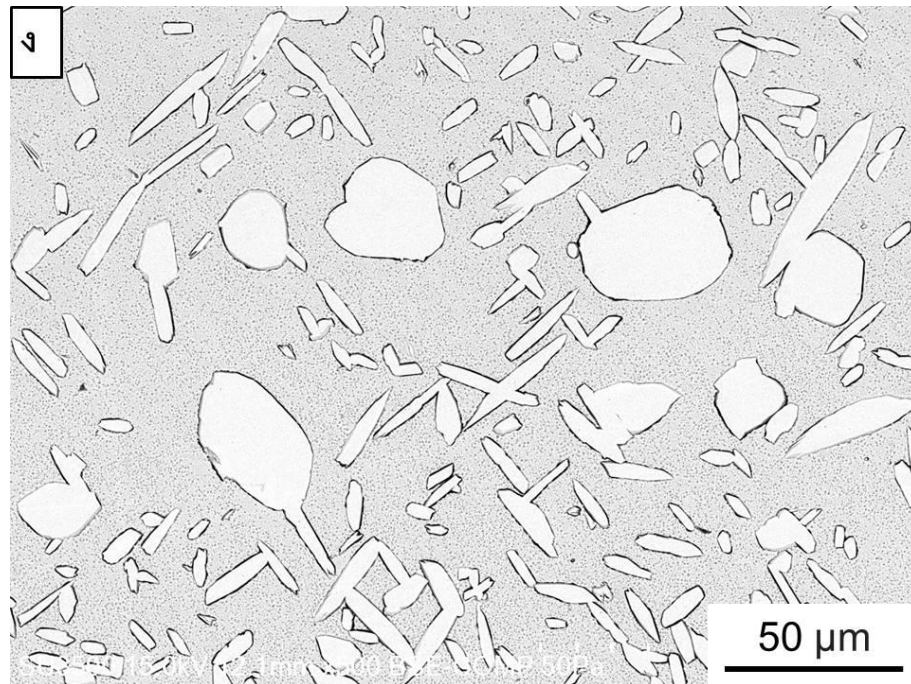


รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง

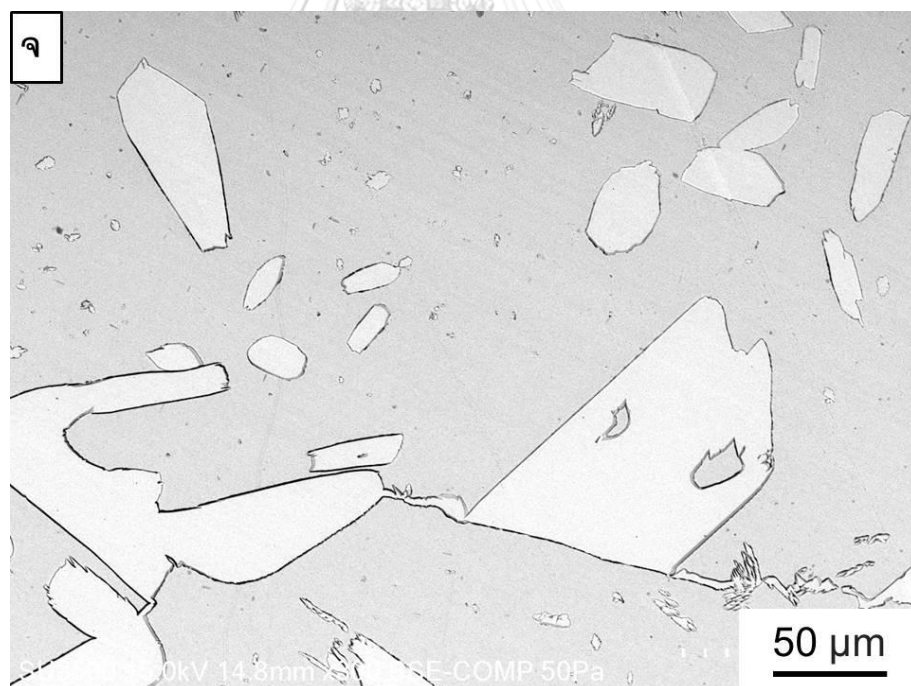


รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง

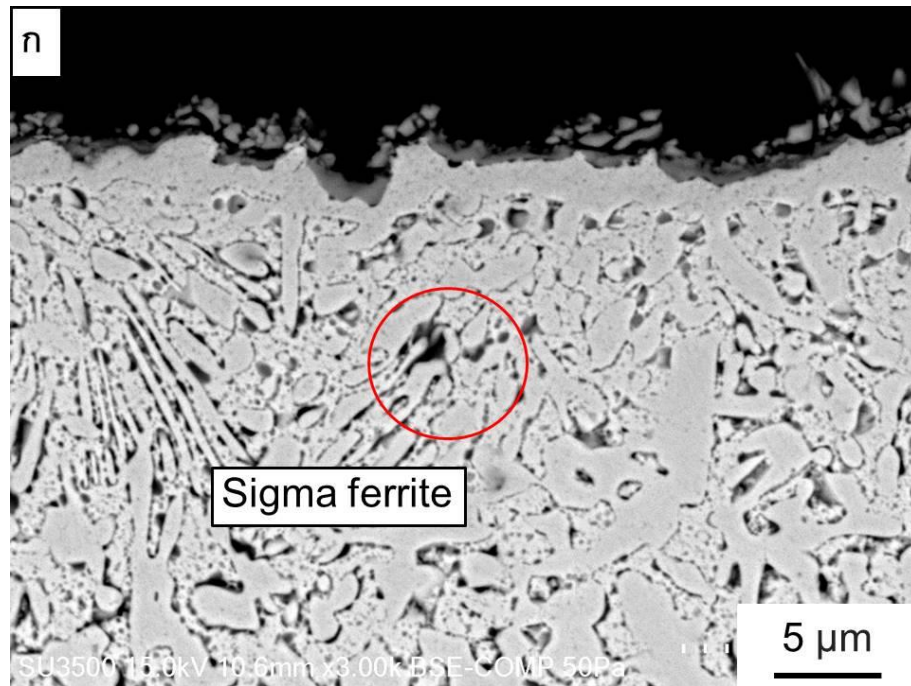




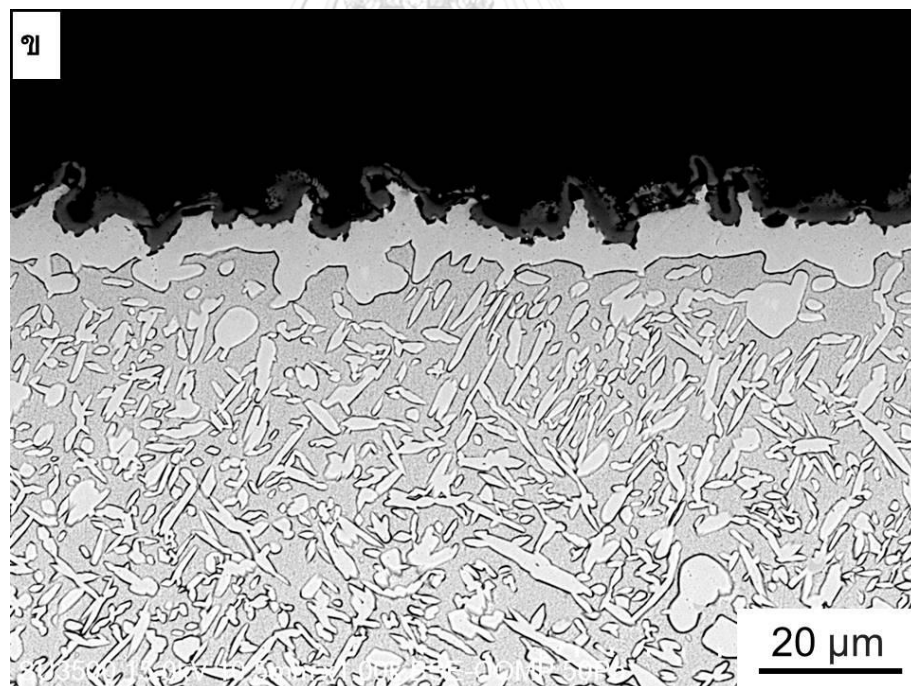
รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง



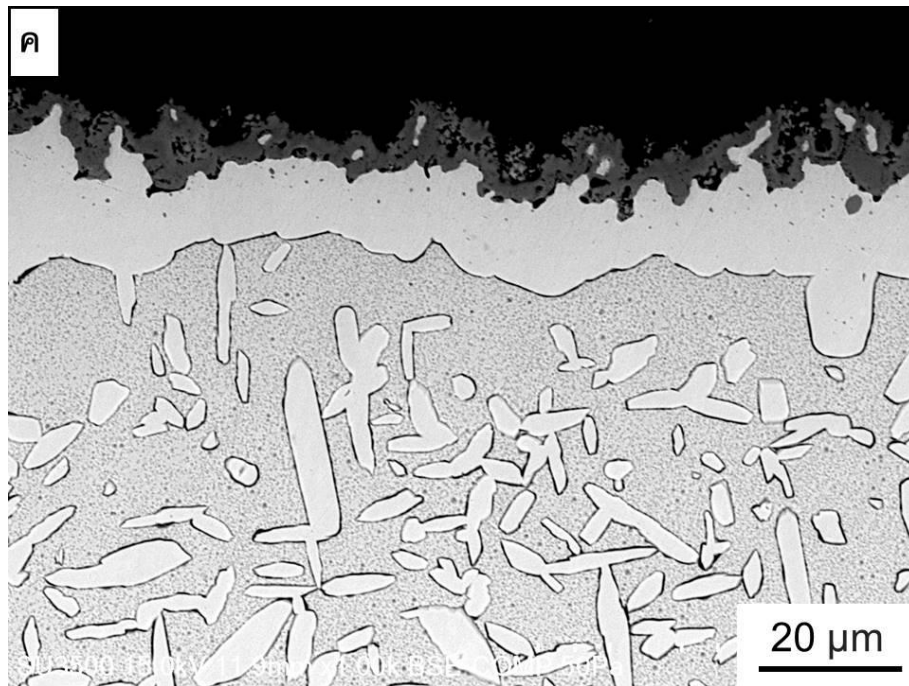
รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง



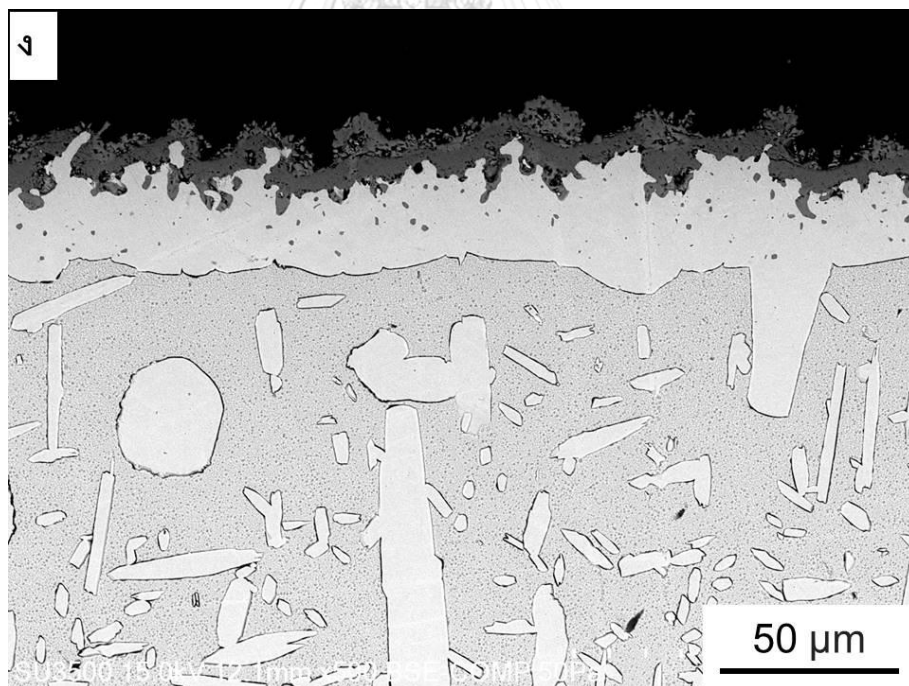
รูปที่ 4.15 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง



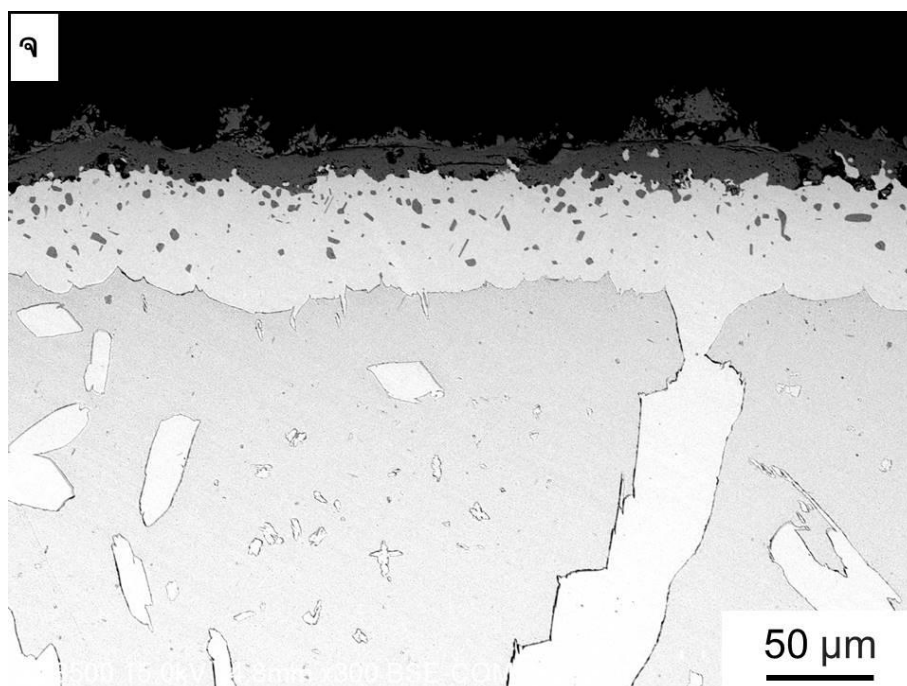
รูปที่ 4.16 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง



รูปที่ 4.17 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง



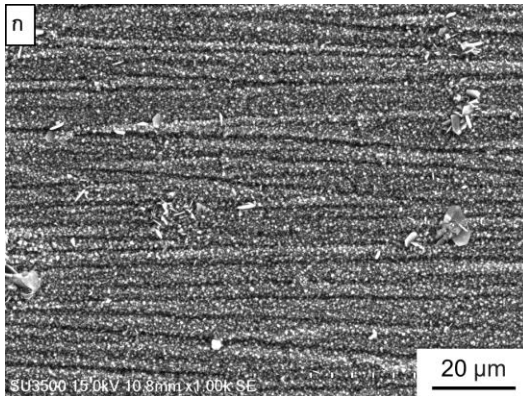
รูปที่ 4.18 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง



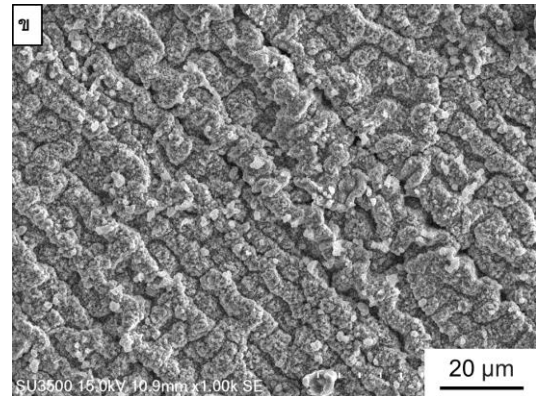
รูปที่ 4.19 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.15 แสดงภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์ 29Cr-8Ni หลังทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง พบว่ามีซิกมาเฟสอยู่บนเฟสออกไซด์ เป็นจุดสีดำกระจายตัวทั่ว หรือในบางบริเวณมีการรวมตัวกันเป็นเฟสใหม่ เนื่องมาจากที่อุณหภูมิ 800 องศา การแพร่ของโครเมียมออกไซด์ยังไม่เร็วมากนัก ทำให้โครเมียมไอออนบางส่วนถูกดักจับในเนื้อเฟสเพอร์ไรต์ เกิดเป็นซิกมาเฟสได้ง่าย [1] จากรูปที่ 4.16 พบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศา มีการพบซิกมาเฟสของเพอร์ไรต์บ้างเล็กน้อย และเมื่อสังเกตใน รูปที่ 4.17 พบว่าที่อุณหภูมิ 1000 องศาปฏิกิริยาการเกิดออกไซด์จะเกิดขึ้นได้ไวมาก ทำให้มีการแพร่ของโครเมียมไอออนที่ไวมากขึ้น จนในบางครั้งการเกิดออกไซด์ที่ผิว มีการเกิดผสมกันในชั้นผิวด้วย [9] ซึ่งจะเห็นเป็นจุดเล็กๆ จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค ESD พบว่ามีค่าส่วนผสมทางเคมีเป็นออกไซด์ของโครเมียมที่เกิดขึ้นบนผิว โดยจะเห็นได้ชัดขึ้น ที่อุณหภูมิสูงขึ้น จากรูปที่ 4.18 และรูปที่ 4.19 ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส จะพบว่า โครเมียมออกไซด์แพร่ไปเกิดในเฟสออสเทนไนต์มากขึ้น ปริมาณของชั้นออกไซด์หนาขึ้น ในขณะเดียวกันก็มีบางส่วนของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นภายในเฟสออสเทนไนต์ เห็นเป็นจุดสีดำ ซึ่งจากการตรวจสอบเป็นส่วนผสมเดียวกับโครเมียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นที่ผิว ซึ่งเกิดจากการที่มีปริมาณโครเมียมที่สูงกว่า 25 % (มวล) และที่อุณหภูมิสูงมีการแพร่ของไอออนโครเมียมมาก จนทำให้โครเมียมออกไซด์สามารถเกิดได้ในชั้นผิว [9]

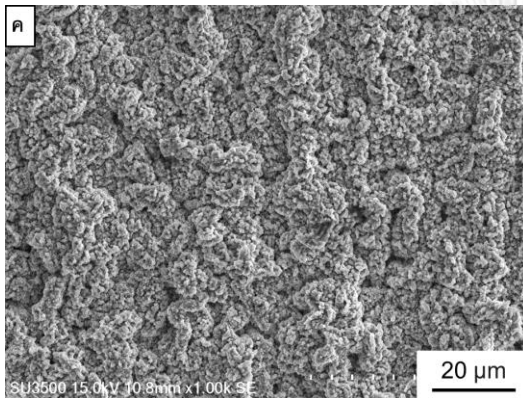




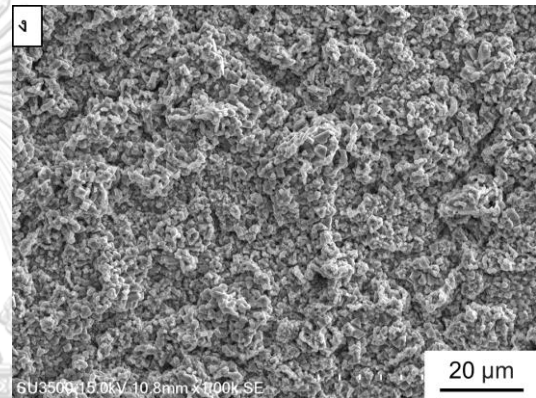
เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 29Cr-8Ni ที่ 800 องศา



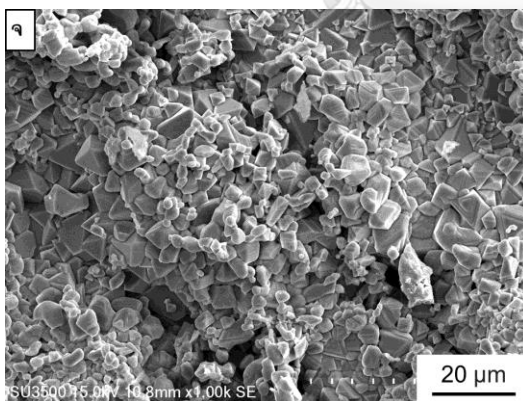
เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 29Cr-8Ni ที่ 900 องศา



เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 29Cr-8Ni ที่ 1000 องศา



เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 29Cr-8Ni ที่ 1100 องศา



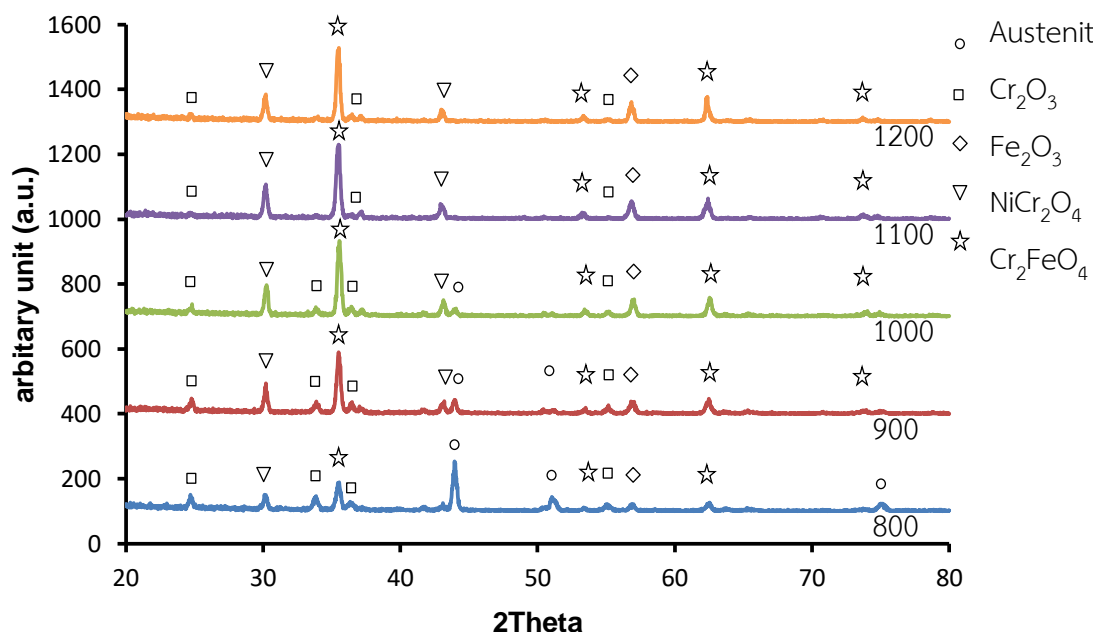
เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 29Cr-8Ni ที่ 1200 องศา

รูปที่ 4.20 (ก.-จ.) ลักษณะพื้นผิวของออกไซด์หลังการทดสอบที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 35 ชั่วโมง

#### 4.5 การตรวจสอบชั้นออกไซด์

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคบริเวณภาพตัดขวางของตัวอย่างชิ้นงานดังรูปที่ 4.15 ถึงรูปที่ 4.19 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบภาพ ก. ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบชั้นออกไซด์สเกลขนาดบาง สม่่าเสมอ และมีเนื้อพื้นของเฟอไรต์ และมีเฟสออสเทนไนต์เกิดขึ้นกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน โดยจะเกิดขึ้นเป็นชั้นบางๆของออสเทนไนต์ระหว่างออกไซด์สเกลและเนื้อพื้นของเฟอไรต์อีกด้วย ภาพ ข. ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบชั้นออกไซด์สเกลมีการหลุดร่อน ทำให้ชิ้นงานจะมีการสูญเสียความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันเมื่อชั้นออกไซด์เกิดการหลุดร่อนและเมื่อชิ้นงานสูญเสียชั้นออกไซด์ที่ทำหน้าที่ปกป้องชิ้นงานจะทำการสร้างชั้นออกไซด์ขึ้นใหม่ทดแทนชั้นออกไซด์ที่เกิดความเสียหายอีกครั้ง ส่งผลให้น้ำหนักของชิ้นงานแกว่งขึ้นอย่างรวดเร็ว [2, 20] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ TGA ก่อนหน้า และในภาพ ค.-จ. ที่อุณหภูมิ 1000 ถึง 1200 องศาเซลเซียส พบว่าผลที่ได้จะคล้ายกับที่พบที่ 900 องศาเซลเซียส แต่มีปริมาณออกไซด์สเกล และขนาดของเฟสออสเทนไนต์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

จากรูปที่ 4.20 ลักษณะพื้นผิวของออกไซด์หลังการทดสอบที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 35 ชั่วโมง ทำให้พบว่าที่ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ มีพื้นที่ผิวเรียบว้าง และยังสามารถเกิดชั้นออกไซด์สเกลเพิ่มขึ้นได้อีกที่เวลามากขึ้น แตกต่างจาก ที่อุณหภูมิ 900 - 1200 องศาเซลเซียส ที่พบชั้นออกไซด์สเกลกระจายตัวทั่วบริเวณ โดยขนาดเกรนของออกไซด์สเกลจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้นจากการแพร่ของโครเมียมไอออนในเนื้อพื้น [9] ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ชั้นออกไซด์สเกลจะมีการหลุดร่อนในบางบริเวณ เมื่อดูจากภาพตัดขวางในรูปที่ 4.16. แต่เมื่อส่องจากภาพด้านหน้ารูปที่ 4.20 ข. กลับพบว่าชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นเหมือนกับที่ 1000 - 1200 องศาเซลเซียส ทำให้เข้าใจได้ว่า มีการเกิดชั้นออกไซด์จนเต็มหน้าพื้นผิวเหมือนกัน แต่การเกาะกับผิวชิ้นงานไม่ติมากนักจึงมีการหลุดร่อนออก [9] แตกต่างจากรูปที่ 4.17 ถึงรูปที่ 4.19 ที่อุณหภูมิ 1000-1200 จะมีการเกิดชั้นออกไซด์สเกลที่หนาขึ้น สม่่าเสมอแล้วในบริเวณชั้นออสเทนไนต์ที่ติดกับสเกลออกไซด์ และพบบางส่วนของออกไซด์ปะปนอยู่



รูปที่ 4.21 ผลวิเคราะห์ชั้นออกไซด์ภายใต้การทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 35 ชั่วโมง ตารางที่ 4.4 สรุปรูปชนิดออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่ตรวจพบภายใต้การทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 35 ชั่วโมง

Temperature	Austenite	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>
800 °C	พบ	พบ	พบ	พบน้อย	พบ
900 °C	พบน้อย	พบ	พบ	พบ	พบ
1000 °C	พบน้อย	พบน้อย	พบ	พบ	พบ
1100 °C	ไม่พบ	พบน้อย	พบ	พบ	พบ
1200 °C	ไม่พบ	พบน้อย	พบ	พบ	พบ

การที่บรรยากาศมีออกซิเจน (O<sub>2</sub>) จะเป็นสาเหตุของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยที่ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะเป็นออกไซด์ที่สามารถเกิดขึ้นได้เป็นอันดับแรกเนื่องจากค่าพลังงานอิสระของ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีค่าน้อยกว่า FeO และ NiO [2, 10, 13, 21, 22] โดย Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะเกิดจากการแพร่ของ Cr<sup>3+</sup> ออกสู่ภายนอกและการแพร่ของ O<sup>2-</sup> เข้ามาภายในชิ้นงาน โดยจะแพร่ผ่านชั้น Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อีกทั้งออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นก๊าซ CrO<sub>3</sub> ที่สามารถระเหยได้ [17] นอกจากนี้ Cr<sup>3+</sup> จะทำหน้าที่ควบคุมการ

กลายเป็นไอของโครเมียมผ่านความหนาวิกฤตของชั้นออกไซด์ [17] ซึ่งจะทำให้ชั้นออกไซด์ของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ไม่เสถียรและไอออนของ Fe จะแพร่ออกมาทำปฏิกิริยาเกิดเป็น FeO ขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและชั้นออกไซด์ของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  หรือเหล็กออกไซด์จะเกิดในรูปแบบ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  จากความสัมพันธ์  $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}_2^- = \text{Fe}_2\text{O}_3$  [2, 12, 16-18, 22]

โดยทั่วไปการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมจะปรากฏชั้นออกไซด์ของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , FeO, NiO ที่ทำหน้าที่ต้านทานการกัดกร่อนและต้านทานการเกิดออกซิเดชัน [4, 15] การที่เหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni มีปริมาณโครเมียมและนิกเกิลในปริมาณสูงทำให้ไม่พบ FeO แต่เกิดออกไซด์ชั้นในรูปของ  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  ซึ่งมาจาก  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{FeO}_4$  และจากการตรวจสอบชั้นออกไซด์ไม่พบ NiO นั้นน่าจะเกิดจากที่ NiO ทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  กลายเป็นออกไซด์ของ  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ซึ่งมาจาก  $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$  [2] สำหรับชั้นออกไซด์  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  จะพบน้อยลงที่อุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  ในขณะที่เฟสออสเทนไนต์ที่ตรวจพบในช่วงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะพบน้อยลงจากความหนาของชั้นสเกลออกไซด์ที่หนามากขึ้น

อย่างไรก็ตาม เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับกันระหว่างเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni กับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni และ AISI 309 จะพบว่าในช่วงอุณหภูมิสูงเกิน 1000 ชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อจะตรวจพบได้น้อยลงจากการถูกทำลาย [14] ในขณะที่เหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์หล่อยังคงตรวจพบชั้นออกไซด์ตามปกติจนถึงอุณหภูมิ 1200 องศา



ตารางที่ 4.5 สรุปรูปชนิดออกไซด์ที่ตรวจพบภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni กับ เหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนไนต์ 26 Cr 16 Ni และ AISI 309 [14]

Sample condition	Austenite	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Fe <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>
AISI 309 900 °C	พบ	พบ	พบ	พบ	พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
26Cr-16Ni 900 °C	พบ	พบ	พบ	พบน้อย	พบน้อย	พบ	ไม่พบ
26Cr-16Ni 1000 °C	พบ	พบน้อย	ไม่พบ	ไม่พบ	พบน้อย	พบน้อย	ไม่พบ
29Cr-8Ni 900 °C	พบน้อย	พบ	ไม่พบ	พบ	พบ	ไม่พบ	พบ
29Cr-8Ni 1000 °C	พบน้อย	พบน้อย	ไม่พบ	พบ	พบ	ไม่พบ	พบ

จากผลการวิเคราะห์ชนิดของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นของชิ้นงานด้วยเทคนิค XRD นั้นได้ถูกแสดงในรูปที่ 4.21 โดยสามารถสรุปรูปชนิดของออกไซด์ที่ตรวจพบได้ดังตารางที่ 4.5 พบออกไซด์ชนิด Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, และ Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> และเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับระหว่างเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni กับ เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni และ AISI 309 ดังตารางที่ 4.5 พบว่าออกไซด์ชนิด Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> จะพบในเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni แต่ไม่พบในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni และ AISI 309 ในขณะที่ เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni จะพบออกไซด์ชนิด (Fe<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จากความแตกต่างกันของปริมาณโครเมียมที่เพิ่มมากขึ้น [14]

ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณโครเมียม จะทำให้ความหนาของชั้นออกไซด์ที่จะเพิ่มมากขึ้นจากการมีปริมาณไอออนโครเมียมมากขึ้น แต่ปริมาณโครเมียมออกไซด์ชนิด Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะลดน้อยลง และเกิดเป็นออกไซด์ของ (Fe<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> รวมถึง NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> แทน ในขณะที่ปริมาณนิกเกิลที่เพิ่มเข้าไป จะไม่ส่งผลกระทบต่อความหนาของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้น แต่จะไปช่วยเพิ่มความสามารถในการยึดติดระหว่างชั้นผิวของออกไซด์ อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความสามารถในการซ่อมแซมชั้นออกไซด์ที่เสียไปจากการหลุดร่อน (healing layer of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [6]

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### สรุปผลการทดลอง

การทดสอบการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni มีลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส นาน 35 ชั่วโมง สรุปผลดังนี้

1. ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (k) ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส คือ  $1.115 \times 10^{-4}$ ,  $1.648 \times 10^{-4}$ ,  $7.577 \times 10^{-5}$ ,  $9.968 \times 10^{-5}$  และ  $1.957 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$  ตามลำดับ

2. ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชัน (n) ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส คือ 0.9513, 0.3093, 0.6153, 0.5507 และ 0.4284 ตามลำดับ

3. กลไกการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นแบบเชิงเส้น, คิวบิก, พาราโบลิก, พาราโบลิก และ คิวบิก ตามลำดับ

4. ชั้นสเกลออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่ถูกตรวจพบ คือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , และ  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ .

5. ควรหลีกเลี่ยงการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาจากการเกิดซิกมาเฟส และการหลุดร่อนของชั้นสเกลออกไซด์

6. เหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni เมื่อเปรียบเทียบกับจะพบว่ามีความสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันน้อยกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni และ AISI 309 ที่อุณหภูมิ 900-1000 องศาเซลเซียส

7. เหล็กกล้าไร้สนิมเพอร์ไรต์หล่อ 29Cr-8Ni สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียสโดยที่ชั้นสเกลออกไซด์ยังคงไม่มีการหลุดร่อน ซึ่งเป็นข้อดีที่แตกต่างกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนต์หล่อ 26Cr-16Ni และ AISI 309 ที่ไม่ควรใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส

### ข้อเสนอแนะ

ทำการทดสอบออกซิเดชันที่เวลาต่างๆในช่วงอุณหภูมิเดียวกันเช่น อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ที่ช่วงเวลา 5, 10, 15 ชั่วโมง และเปรียบเทียบความแตกต่างของโครงสร้างจุลภาค และกลไกการเกิดออกซิเดชันในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน ที่ระยะเวลาแตกต่างกันว่าการใช้งานเพียงไม่นานจะส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคและกลไกการเกิดออกซิเดชันอย่างไร



## บรรณานุกรม

- [1] J. R. Davis, *ASM specialty handbook: heat-resistant materials*. Asm International, 1997.
- [2] A. S. Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*. ASM international., 2002.
- [3] A. Padilha, R. Lesley, and P. Rios, *Stainless steels heat treatment (Chapter 12)*. 2007, pp. 695-739.
- [4] S. R. J. Saunders, M. Monteiro, and F. Rizzo, "The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review," *Progress in Materials Science*, vol. 53, no. 5, pp. 775-837, 2008.
- [5] S. Azuma, T. Kudo, H. Miyuki, M. Yamashita, and H. Uchida, "Effect of nickel alloying on crevice corrosion resistance of stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 46, no. 9, pp. 2265-2280, 2004.
- [6] O. T. Goncel, D. P. Whittle, and J. Stringer, "The oxidation behaviour of austenitic Fe-Cr-Ni alloys containing dispersed phases," *Corrosion Science*, vol. 19, no. 5, pp. 305-320, 1979.
- [7] H. Hans and G. Lothongkum, "Effects of chemical composition of duplex stainless steel on microstructure and pitting corrosion after solution heat treatment and various weld simulation cooling cycles," vol. 33, pp. 91-96, 1994.
- [8] R. D. Doherty, *Diffusive phase transformation in the solid state*. 1996, pp. 1363-1505.
- [9] X. Cheng, Z. Jiang, D. Wei, L. Hao, J. Zhao, and L. Jiang, "Oxide scale characterization of ferritic stainless steel and its deformation and friction in hot rolling," *Tribology International*, vol. 84, pp. 61-70, 2015.
- [10] N. Birks, G. H. Meier, and F. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals, Second edition*. 2006, pp. 1-338.
- [11] P. Lacombe, B. Baroux, G. r. Béranger, L. Colombier, and J. Hochmann, *Structure and Equilibrium Diagrams of Various Stainless Steel Grades (Stainless steels)*. France: Les éditions de physique, 1993.

- [12] *High-temperature Characteristics of Stainless Steels* (Designers' handbook series). American Iron and Steel Institute: Committee of Stainless Steel Producers, American Iron and Steel Institute, 1979.
- [13] G. Lothongkum, S. Chaikittisilp, and A. W. Lothongkum, "XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels," *Applied Surface Science*, vol. 218, no. 1, pp. 203-210, 2003.
- [14] P. Pipatnukun, P. Wangyao, and G. Lothongkum, *Oxidation behavior of 26Cr-16Ni and AISI 309 austenitic stainless steels in air flow at 1,173 K*. 2015, pp. 597-601.
- [15] F. Toscan, L. Antoni, Y. Wouters, M. Dupeux, and A. Galerie, *Oxidation Kinetics and Scale Spallation of Iron-Chromium Alloys with Different Titanium Contents*. 2004, pp. 705-712.
- [16] P. Kofstad and C. Steidel, *High temperature oxidation of metals*. *Journal of The Electrochemical Society*. 1967.
- [17] D. J. Young, "Chapter 6 - Alloy Oxidation II: Internal Oxidation," in *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals (Second Edition)*, D. J. Young, Ed.: Elsevier, 2016, pp. 261-333.
- [18] P. Sotto Vangeli, B. Ivarsson, and R. Pettersson, *Comparative Behaviour of Specialty Austenitic Stainless Steels in High Temperature Environments*. 2013.
- [19] J.C. Bavay, P. Lacombe, B. Baroux, and G. Beranger, *The High Chromium and Molybdenum Ferritic Stainless Steel*, vol. 2, 1993.
- [20] D. Bramhoff, H. J. Grabke, and H. P. Schmidt, "The Role of Active Elements in the Oxidation Behavior of High Temperature Metals and Alloys," 1989, pp. 335-349.
- [21] K.H. Lo, C.H. Shek, and J. K. L. Lai, "Recent developments in stainless steels," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 65, no. 4, pp. 39-104, 2009.
- [22] B. Stellwag, "The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water," *Corrosion Science*, vol. 40, no. 2, pp. 337-370, 1998.

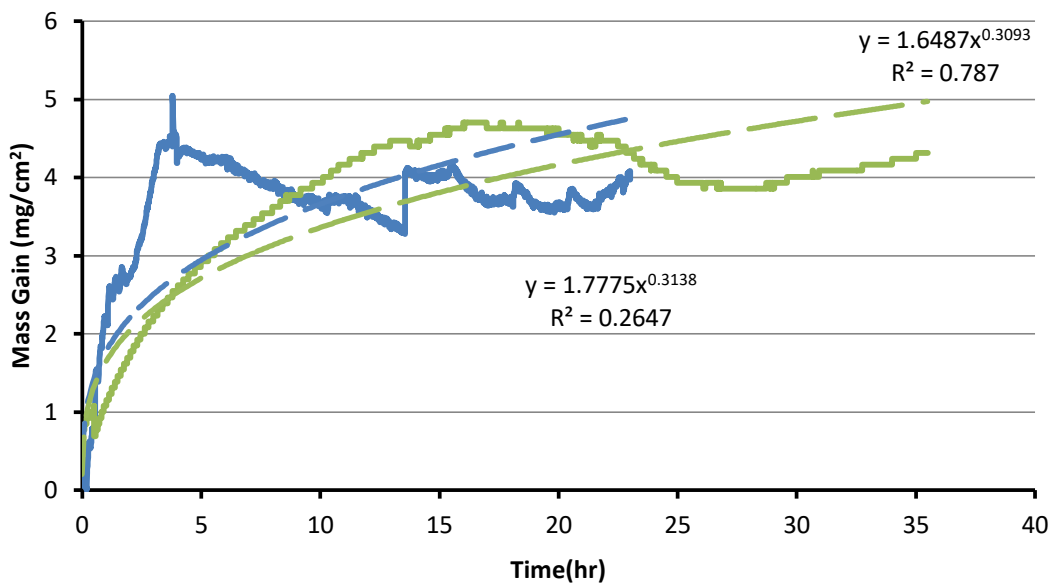
ภาคผนวก



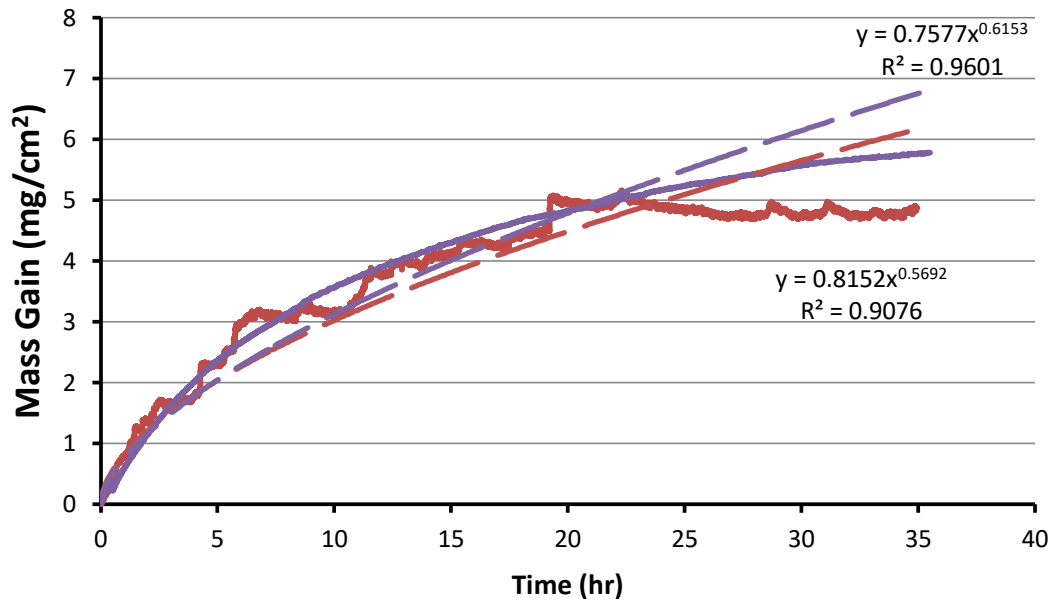
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

### ภาคผนวก ก แสดงผลการทดลองซ้ำ

ข้อมูลแสดงผลการทดสอบซ้ำของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ ก-1 และ ก-2 ซึ่งการทดสอบซ้ำจากการใช้เครื่อง TGA ต่างรุ่นกันเนื่องจากเครื่องแรกเสีย เมื่อนำผลการทดสอบที่ได้มาเทียบกัน พบว่ามีความแตกต่างของน้ำหนักชิ้นงานไม่เกิน 1 มิลลิกรัม



รูปที่ ก.1 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง

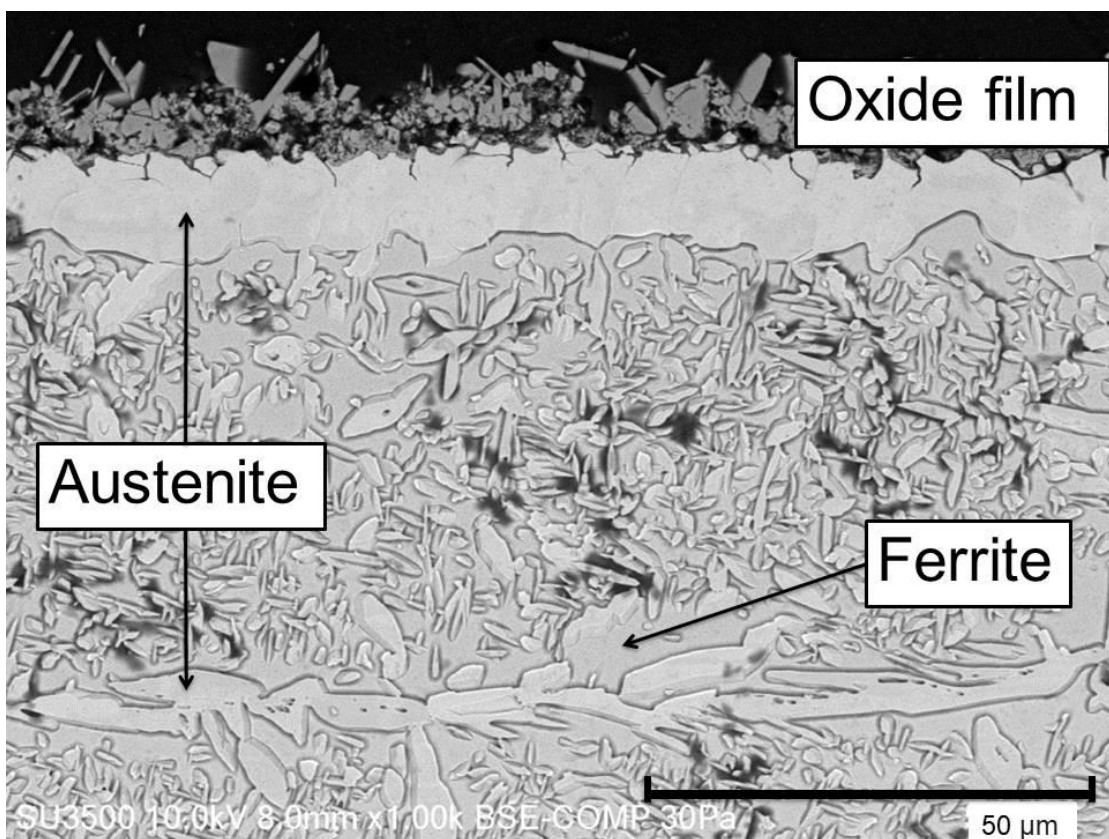


รูปที่ ก.2 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1000 ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง

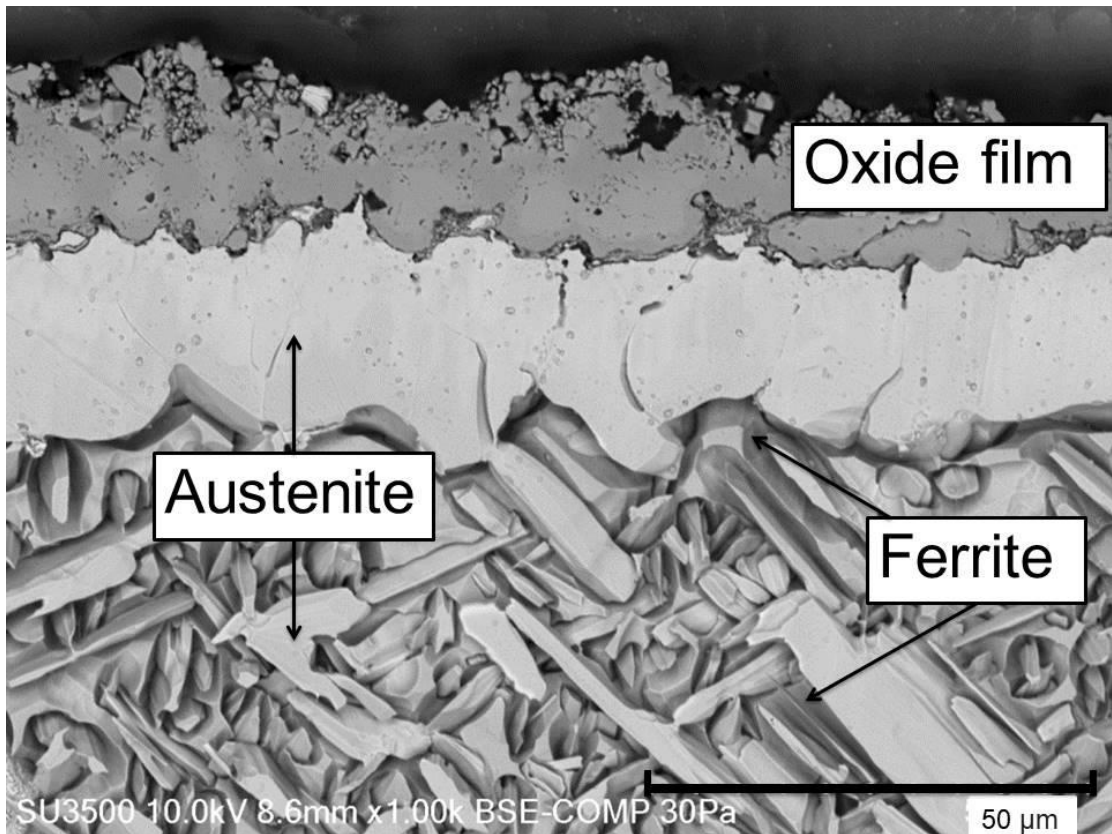


### ภาคผนวก ข โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเมื่อกัดกรดด้วยเทคนิคต่างๆ

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อ นาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง เมื่อกัดกรดชิ้นงานด้วยไฟฟ้า (Electrolytic Etching) ในสารละลายกรดออกซาลิก (Oxalic Acid) เข้มข้นร้อยละ 10 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 2.5 โวลต์ นาน 3 นาที โดยแสดงไว้ดังนี้

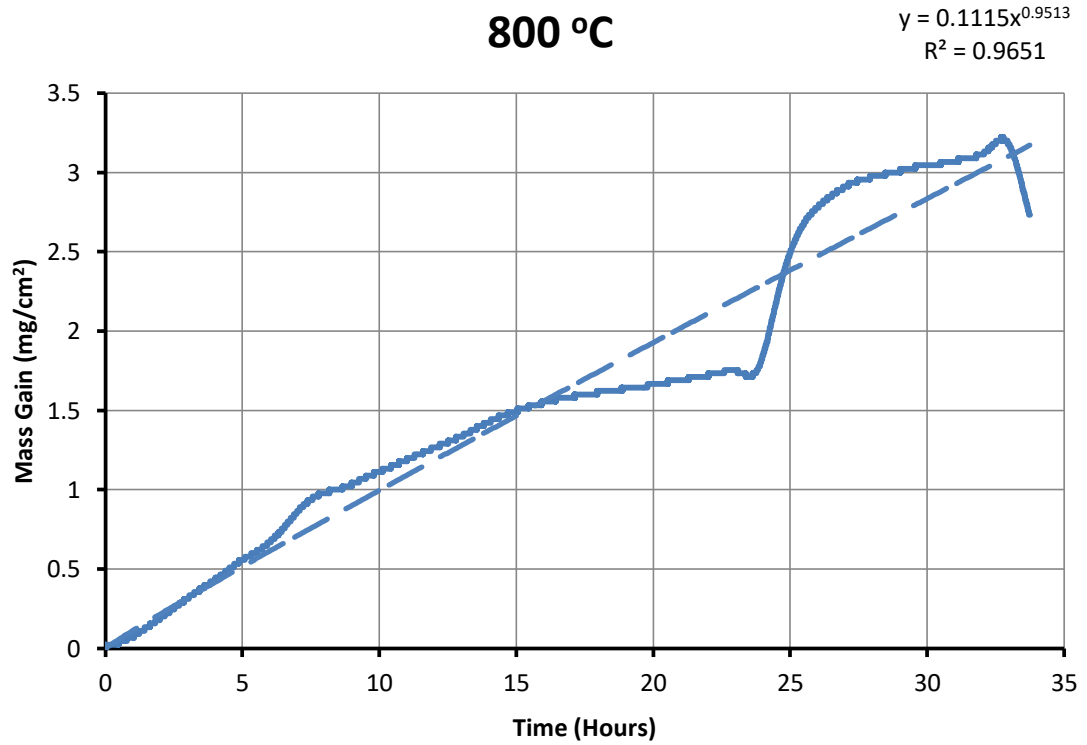


รูปที่ ข.1 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อ นาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง

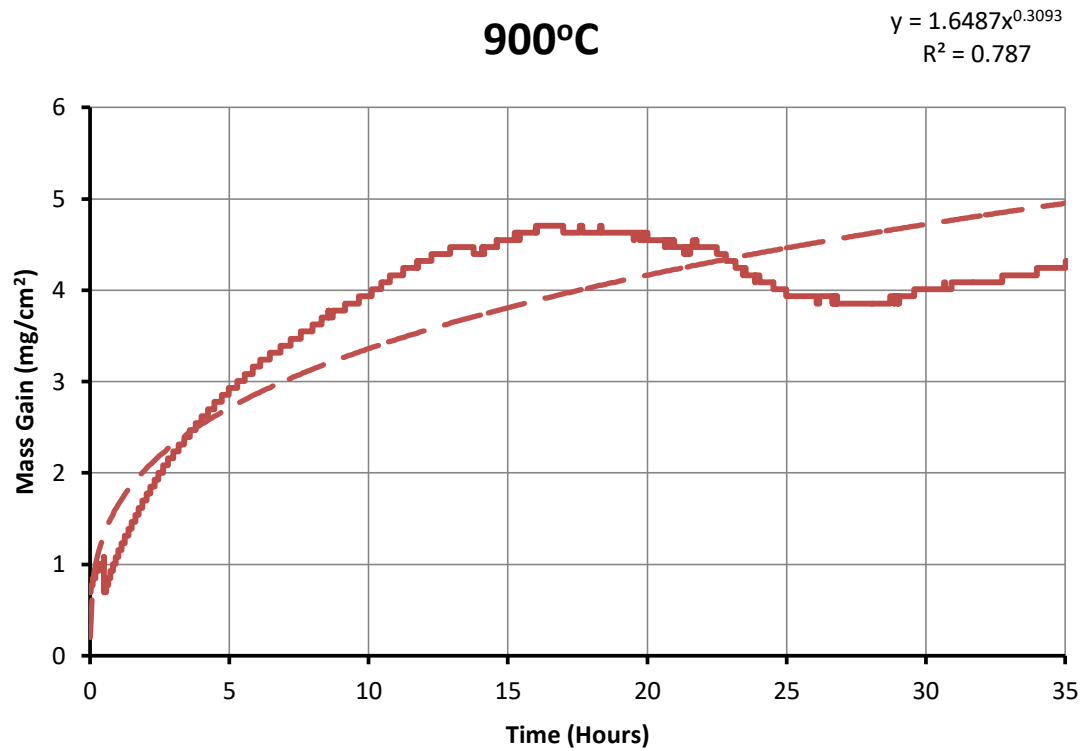


รูปที่ ข.2 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni เมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อ นาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง

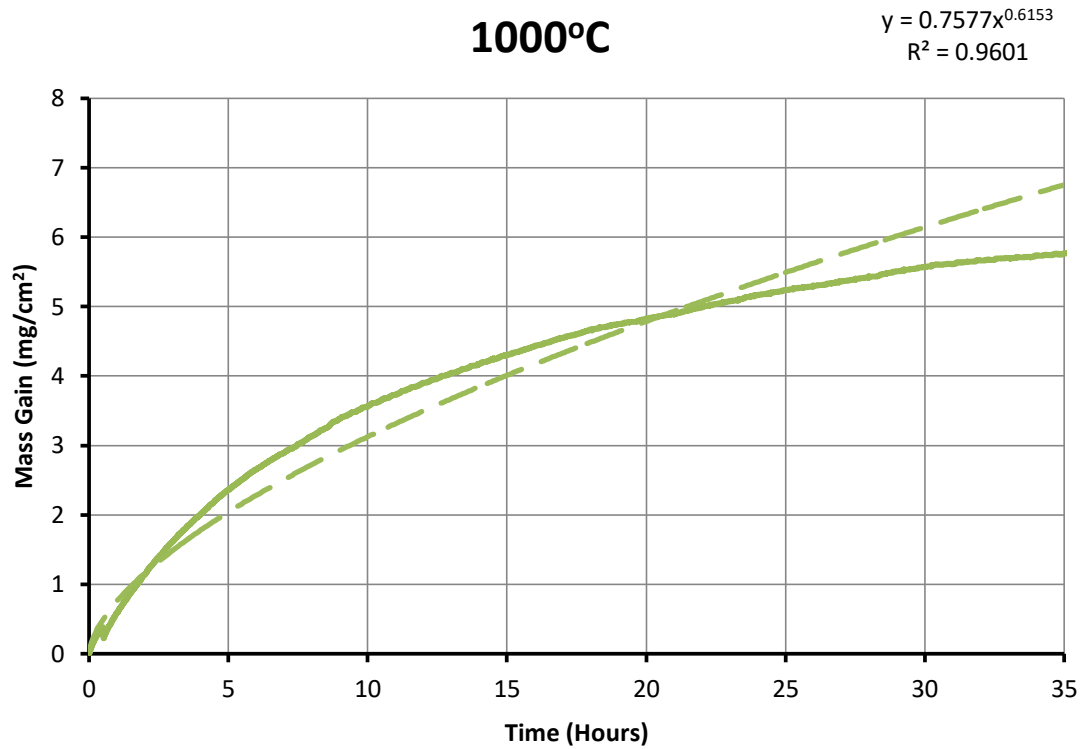
ภาคผนวก ค การหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน



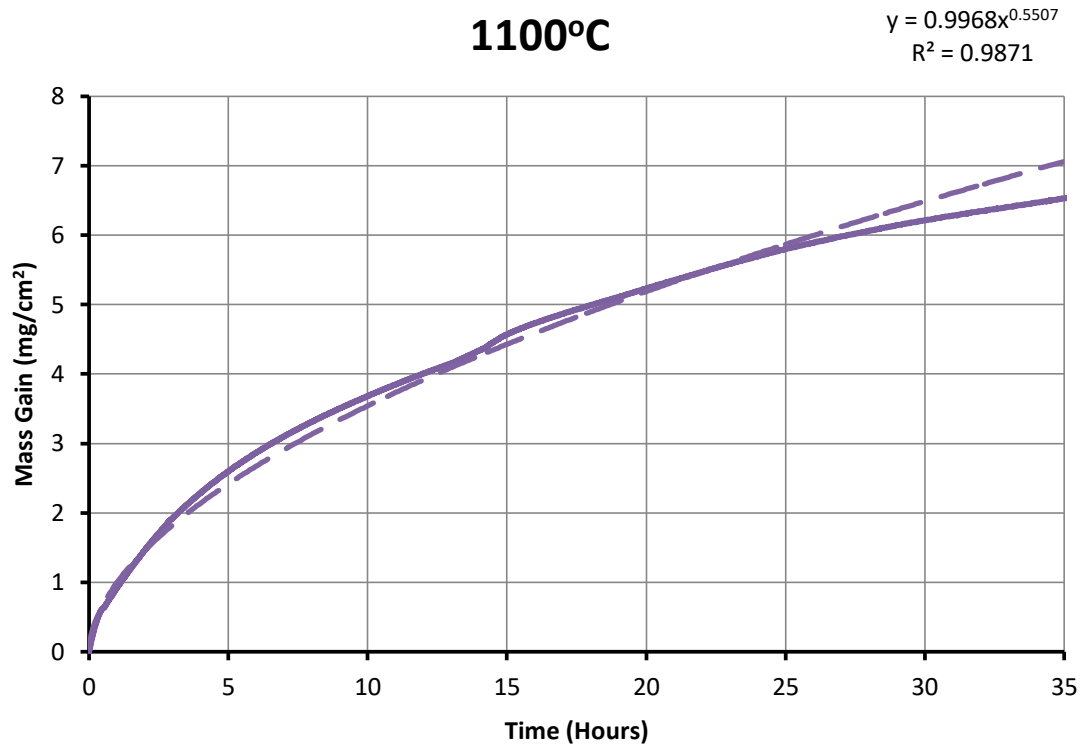
รูปที่ ค.1 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.9651



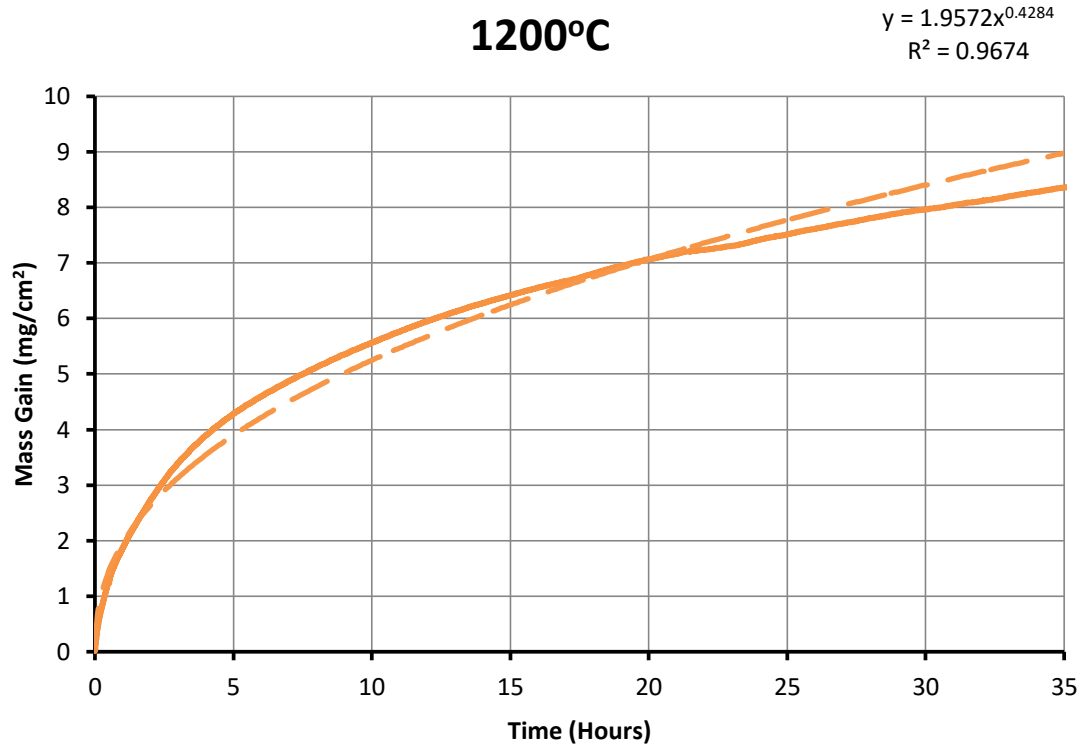
รูปที่ ค.2 แสดงผลการหาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.787



รูปที่ ค.3 แสดงผลการหาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.9601



รูปที่ ค.4 แสดงผลการหาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.987



รูปที่ ค.5 แสดงผลการหาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ 29Cr-8Ni ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ในอากาศที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 35 ชั่วโมง มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) เท่ากับ 0.9674

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นาย ชัยยุทธ อรัญชัยยะ
วัน เดือน ปี เกิด	17 ธันวาคม 2534
สถานที่เกิด	สงขลา
วุฒิการศึกษา	มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนหาดใหญ่วิทยาลัยสมบูรณกุลกันยา ปริญญาตรี วิศวกรรมวัสดุขั้นสูงและนาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	126 ถนนเพชรเกษม ตำบลหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY