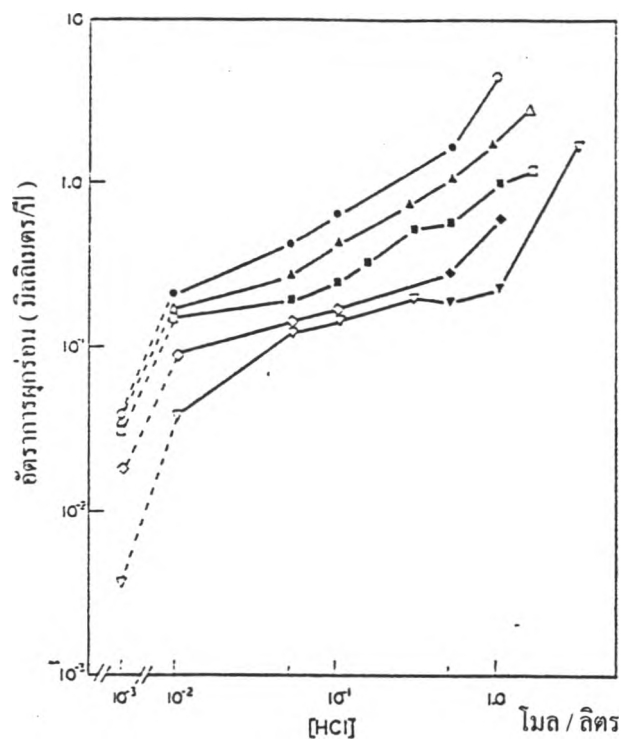


บทที่ 2 การปรีทัศน์วรรณกรรม

2.1 การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

S.Torchio [3] ได้ศึกษาการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 ที่อุณหภูมิห้อง (25°C) ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ ทดสอบการผุกร่อนภายใต้ความเค้นคงที่ โดยวิธี U-bend test ที่ระยะเวลาคงที่ 150 ชั่วโมงและวัดเส้นโพลาริเซชันด้วยเครื่องโพเทนทีโอสแตต (Potentiostat) สรุปผลการศึกษาดังนี้

2.1.1 อัตราการผุกร่อน (Corrosion rate) เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ตามรูปที่ 2.1

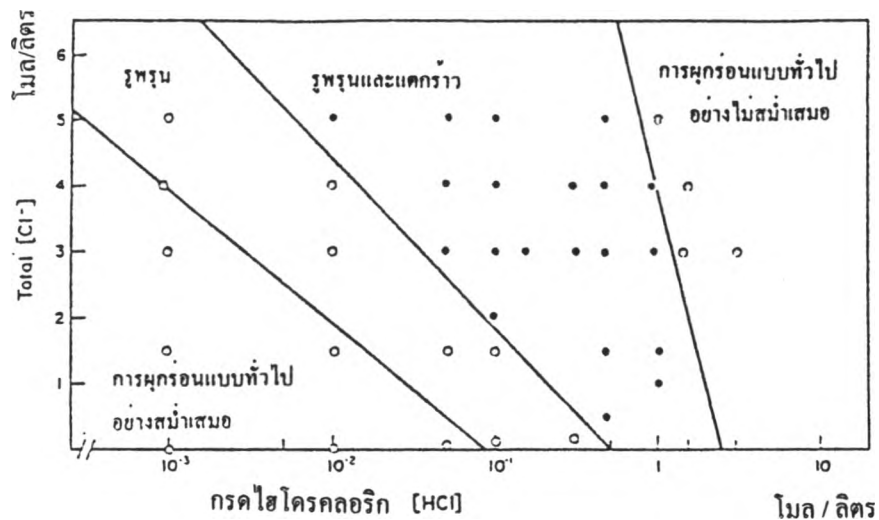


รูปที่ 2.1 แสดงอัตราการผุกร่อนที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง (25°C) เวลาแช่ 150 ชั่วโมง [3]

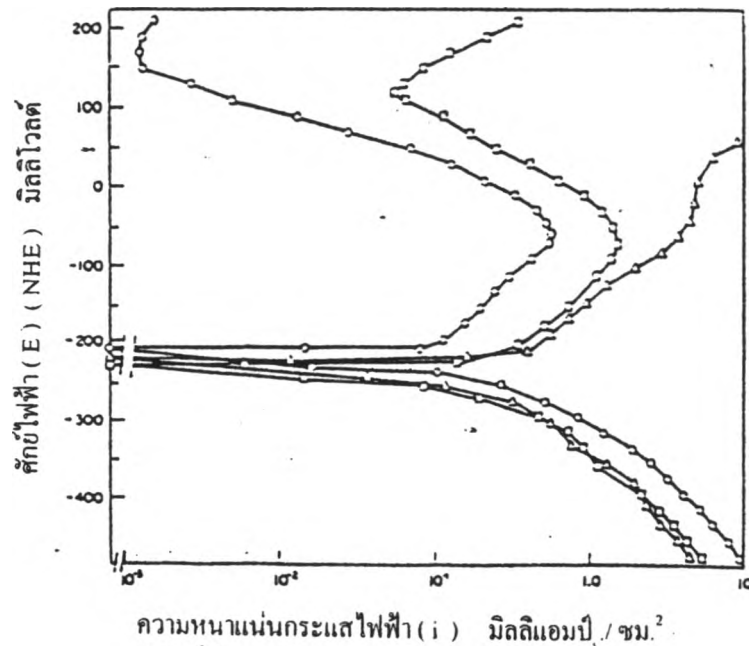
▽ = HCl ◆ = HCl + NaCl (Cl_{tot}⁻ = 1.5 M) ■ = HCl + NaCl (Cl_{tot}⁻ = 3.0 M)
 ▲ = HCl + NaCl (Cl_{tot}⁻ = 4.0 M) ● = HCl + NaCl (Cl_{tot}⁻ = 5.0 M)

2.1.2 จากแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะการผุกร่อนกับปริมาณกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์พบรอยแตกที่เกิดจากการผุกร่อนภายใต้ความเค้น ช่วงความเข้มข้นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น คือ บริเวณจุดดำ ● (ช่วงที่เกิดรอยแตกและรูพูน (Pitting)) ตามรูปที่ 2.2 ลักษณะรอยแตกเป็นแบบผ่าเกรน (TGSCC)

2.1.3 จากแผนภาพ รูปที่ 2.2 พบว่า เมื่อความเข้มข้นสารละลายผสมระหว่างเกลือโซเดียมคลอไรด์และกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้น จะทำให้ลักษณะการผุกร่อนเปลี่ยนไปเริ่มต้นจากการผุกร่อนแบบทั่วไป (Even general corrosion) การผุกร่อนแบบรูพูน (Pitting corrosion) และเกิดรอยแตกเร็ว การผุกร่อนทั่วไปแบบไม่สม่ำเสมอ (Uneven general corrosion) ตามลำดับ



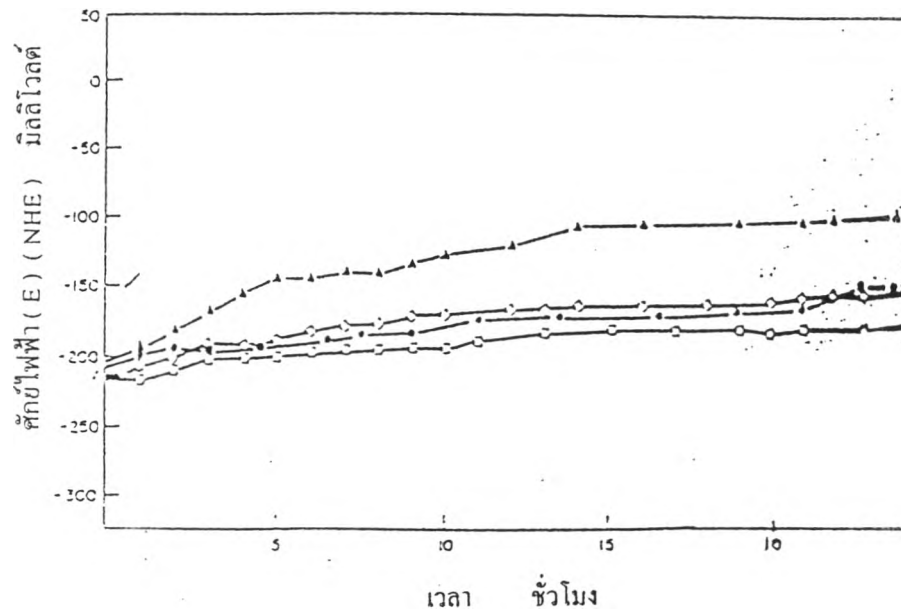
รูปที่ 2.2 แสดงแผนภาพการผุกร่อนภายใต้ความเค้น ช่วงความเข้มข้นต่างๆ ของสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 บริเวณจุดดำ ● เกิดรอยแตกและรูพูน (Crack and pitting) [3]



รูปที่ 2.3 แสดงเส้นโพลาริเซชันขั้วบวกและลบ (Anodic & Cathodic polarization curve) ของ เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมล/ลิตร และเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ [3]
 ○ = 0.1 โมล/ลิตร HCl □ = 0.1 โมล/ลิตร HCl + 1.4 โมล/ลิตร NaCl
 △ = 0.1 โมล/ลิตร HCl + 2.9 โมล/ลิตร NaCl

2.1.4 เมื่อศึกษาผลของเส้นโพลาริเซชัน ตามรูปที่ 2.3 โดยเพิ่มปริมาณคลอไรด์ อีออนรวมในสารละลายผสม ที่ให้ค่าความเป็นกรดคงที่ ($H^+ = 0.1$ โมล/ลิตร) พบว่าคลอไรด์อีออน จะยับยั้งปฏิกิริยาขั้วลบ (Cathodic reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเกิดแก๊สไฮโดรเจนบนผิวเหล็ก (เส้น โพลาริเซชันขั้วลบที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า -200 มิลลิโวลต์ (NHE)) แต่คลอไรด์อีออนจะเร่งอัตราการ ผุกร่อน เมื่อเหล็กเป็นขั้วบวก (เส้นโพลาริเซชันขั้วบวกมีความต่างศักย์มากกว่า -200 มิลลิโวลต์)

2.1.5 จากการทดลอง พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น (E_{SCC}) ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 อยู่ในช่วงแอคทีฟ คือ มีค่าอยู่ระหว่าง -200 และ -150 มิลลิโวลต์ (NHE) ตามรูปที่ 2.4 ซึ่งใกล้เคียงกับผลการทดลองของ Galvele และคณะ [4]

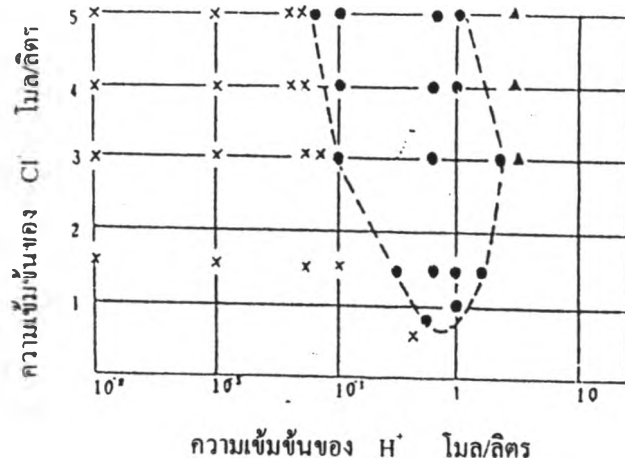


รูปที่ 2.4 แสดงศักย์ไฟฟ้า (E_{SCC}) ที่ทำให้เกิดการผุกร่อนบนเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ [3]

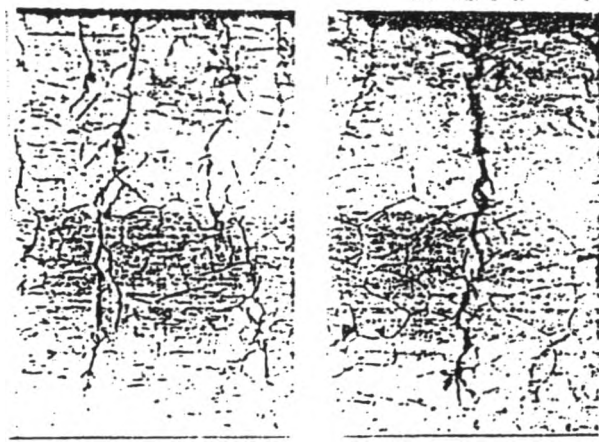
- ▲ = 0.1 M HCl ◇ = 0.1 M HCl + 1.4 M NaCl
● = 0.1 M HCl + 4.9 M NaCl □ = 0.1 M HCl + 2.9 M NaCl

Dai Sin Min, Liang Hong [5] ได้ศึกษาการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่มีส่วนผสมของธาตุหลัก คือ C = 0.07%, Cr = 18.54%, Ni = 8.72% โดยน้ำหนัก ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้อง ทดสอบด้วยวิธี U-bend test ที่ระยะเวลาคงที่ 150 ชั่วโมง. และทำการวัดเส้นโพลาริเซชันในระบบเช่นเดียวกันกับ S. Torchio สรุปผลการทดลองดังนี้

2.1.6 ช่วงความเข้มข้นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่ทำให้เกิดรอยแตกเนื่องจากเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น คือ ความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน = 1 - 5 โมล/ลิตร ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน = 0.07 - 1.5 โมล/ลิตร และค่า pH ของสารละลายผสมอยู่ระหว่าง -0.4 ถึง 0.4 รูปที่ 2.5 แสดงแผนภาพการผุกร่อนภายใต้ความเค้น ในบริเวณจุดดำ ● คือ บริเวณที่พบว่าเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น รอยแตกเป็นแบบผ่านเกรน (TGSCC) ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 แสดงแผนภาพลักษณะการผุกร่อนกับปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน และความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน [5] ● เกิดรอยแตกของการผุกร่อนภายใต้ความเค้น x เกิดการผุกร่อนทั่วไปแบบสม่ำเสมอ ▲ เกิดการผุกร่อนทั่วไปแบบไม่สม่ำเสมอ



(ก) ขยาย 300 เท่า

(ข) ขยาย 300 เท่า

รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะรอยแตกเป็นแบบผ่าเกรน ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง [5]

(ก) $[H^+] = 0.1 \text{ M} + [Cl^-] = 1 \text{ M}$ (ข) $[H^+] = 0.1 \text{ M} + [Cl^-] = 5.0 \text{ M}$

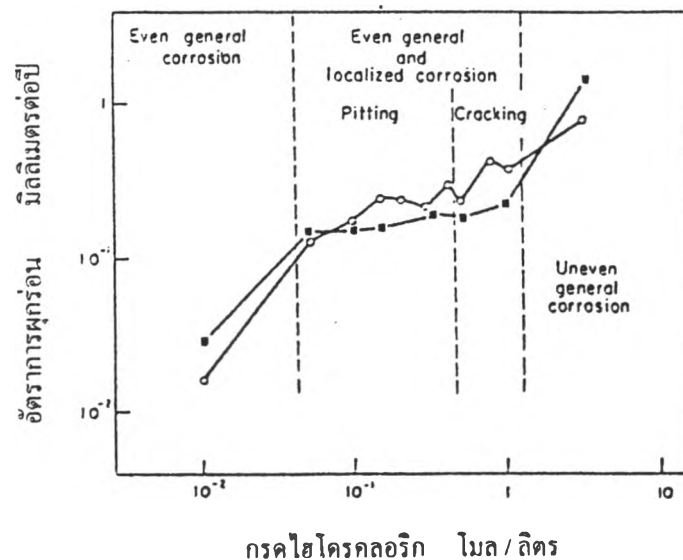
2.1.7 จากเส้นโพลาริเซชัน พบว่า ช่วงความเข้มข้นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นบนเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดนี้ จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วงแอคทีฟ คือ อยู่ระหว่าง - 410 ถึง - 350 มิลลิโวลต์ (SHE)

ลักษณะเส้นโพลาริเซชันและกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลา เป็นไปในทำนองเดียวกับกับผลการทดลองของ S. Torchio และคณะ

2.1.8 จากรูปที่ 2.5 สรุปได้ว่า คลอไรด์ไอออน และไฮโดรเจนไอออน มีบทบาทที่สำคัญมากต่อการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นและเกิดรอยแตก และมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะการผุกร่อน เมื่อปริมาณคลอไรด์ไอออนและไฮโดรเจนไอออนเพิ่มขึ้น ลักษณะการผุกร่อนจะเปลี่ยนแปลงจากการผุกร่อนทั่วไปแบบสม่ำเสมอเป็นการผุกร่อนภายใต้ความเค้นและเป็นการผุกร่อนทั่วไปแบบไม่สม่ำเสมอ ในที่สุด

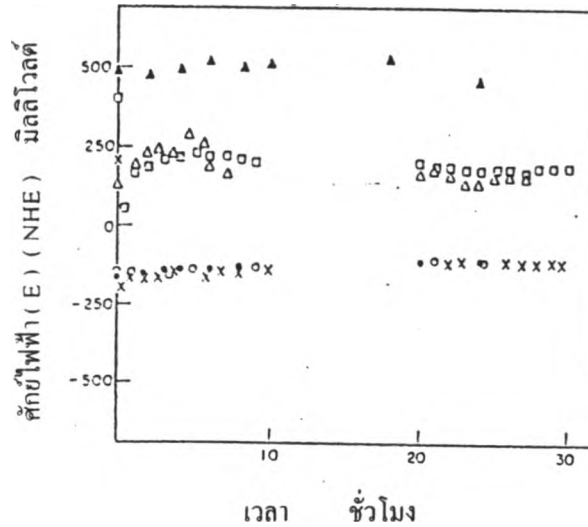
G. Bianchi , F. Mazza และ S. Torchio [6] ได้ศึกษาการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 ในกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิห้อง ทดสอบด้วยวิธี U - bend test ขนาดชิ้นทดสอบ 65 X 20 X 1 มิลลิเมตร เวลาทดสอบคงที่ 144 ชั่วโมง และทดลองวัดเส้นโพลาริเซชัน สรุปผลการศึกษาได้ดังนี้

2.1.9 ช่วงความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ทำให้เกิดรอยแตกจากการผุกร่อนภายใต้ความเค้น มีค่าอยู่ระหว่าง 0.5 - 1 โมล/ลิตร และเมื่อความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้น อัตราการผุกร่อนจะเพิ่มขึ้น และลักษณะการผุกร่อนจะเปลี่ยนแปลงไป มีระดับความรุนแรงมากขึ้น แสดงในรูปที่ 2.7



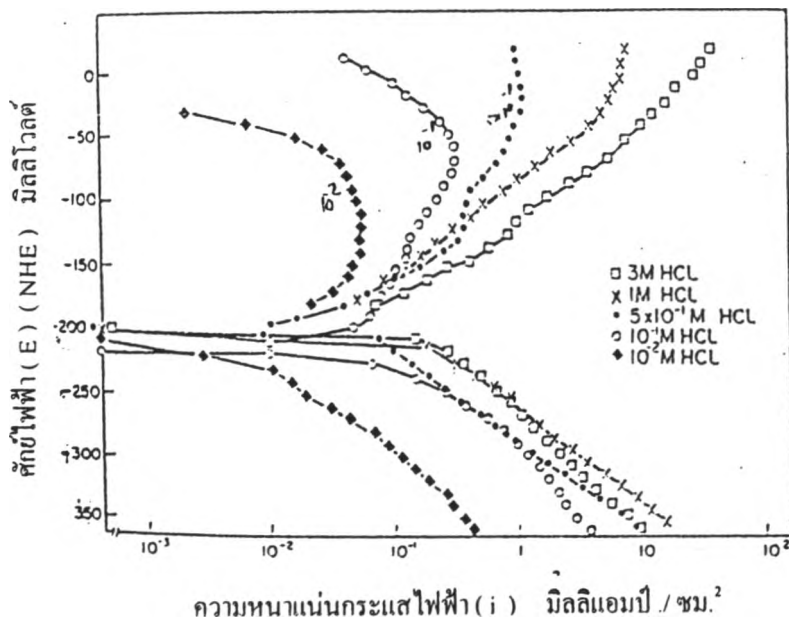
รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก กับอัตราการผุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 [6] ■ = ชิ้นงานที่มีความเค้น
○ = ชิ้นงานไม่มีความเค้น

2.1.10 จากเส้นโพลาริเซชัน พบว่า รอยแตกจากการผุกร่อนภายใต้ความเค้นเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วงแคโทด คือ ระหว่าง -100 ถึง -200 มิลลิโวลต์ ตามรูปที่ 2.8 ลักษณะรอยแตกเป็นแบบผ่ากรน



รูปที่ 2.8 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้า (E) บนเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 ที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น ในกรดไฮโดรคลอริก [6]

O = 1 โมล/ลิตรของกรดไฮโดรคลอริกและมีอากาศผสม ● = 1 โมล/ลิตรของกรดไฮโดรคลอริกและไม่มีอากาศผสม ส่วนที่เหลือไม่เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น



รูปที่ 2.9 แสดงเส้นโพลาริเซชันชั่วคราวและสขาของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 ในกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ [6]

2.1.11 ผลของคลอไรด์ไอออนต่อเส้นโพลาริเซชันในกรดไฮโดรคลอริก ก็เป็นไปได้ในทำนองเดียวกันกับผลการศึกษาของ S.Torchio ในระบบสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ คือ คลอไรด์ไอออน จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำวนทำให้เกิดการผุกร่อนเพิ่มขึ้น แต่คลอไรด์ไอออนจะมีแนวโน้มเป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยาซ้ำวน ตามรูปที่ 2.9

R. Nishimura และ K. Kudo [7] ศึกษาการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 และ 316 โดยการทดสอบแรงดึง 473 เมกะปาสกาล (MPa) (ซึ่งมากกว่าความเค้นจุดครากแต่น้อยกว่าความเค้นแรงดึงสูงสุด) ในกรดไฮโดรคลอริก 0.82 โมล/ลิตร และในกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) 0.82 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ $80^{\circ}C$ ได้ลักษณะกราฟระหว่างการยืดตัว (Elongation) กับเวลา คล้ายกันกับกราฟที่เกิดจากการทดสอบการคืบตัว (Creep test) (รูปที่ 2.10) โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ส่วนที่ 1 เกิดการยืดตัวเนื่องจากความเค้น ส่วนที่ 2 อัตราการยืดตัวคงที่ (i_{ss}) และเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น ส่วนที่ 3 เกิดการยืดตัวจนขาดเนื่องจากเกิดการผุกร่อน มีตัวแปรสำคัญ คือ t_r คือเวลาการแตกหักของชิ้นทดสอบ t_{ss} คือเวลาที่เปลี่ยนจากส่วนที่ 2 ไปส่วนที่ 3 และ i_{ss} คืออัตราการยืดตัวคงที่ในส่วนที่ 2 มีหน่วยเป็น เมตร/วินาที ผลการศึกษาทำให้ได้ข้อสรุปดังนี้

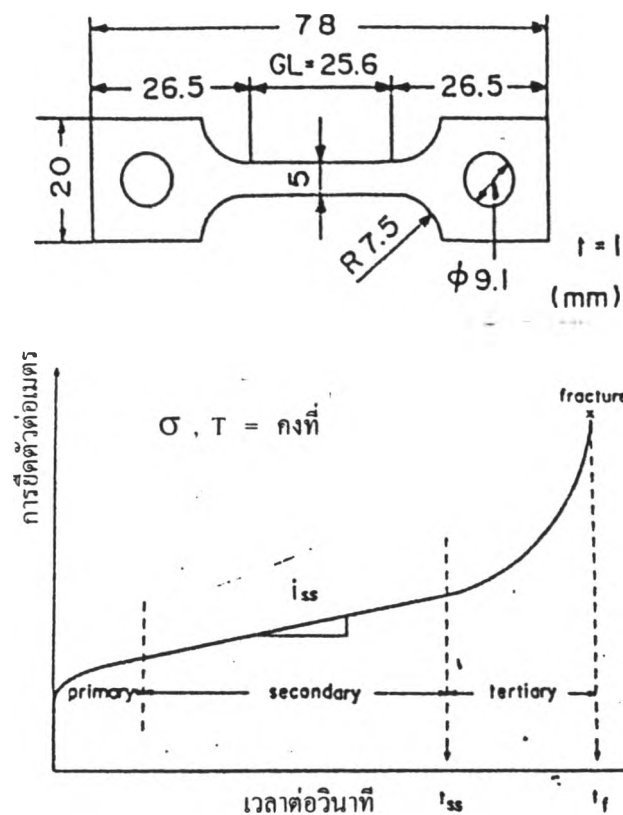
2.1.12 ที่ทุกค่าอุณหภูมิ ความเค้น และ สารละลายที่มีคลอไรด์ไอออนและซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) ที่ทำการทดสอบแล้วเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการยืดตัวกับเวลาจะเป็นไปตาม รูปที่ 2.10

2.1.13 ค่า i_{ss} เป็นตัวแปรสำคัญในการประเมินการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 และ 316 และสามารถหาได้จากสมการ 2.1 และ 2.2 ถ้าค่า $i_{ss} \leq 10^{-10}$ เมตร/วินาทีแล้ว เหล็กทั้ง 2 เกรด จะไม่เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นเลย

$$\log i_{ss} = \log t_r + C_1 \quad (2.1)$$

$$[100 < \sigma_{CON} < 490 \text{ MPa}], \quad \sigma_{CON} = 476 C_1 + 1,555 \quad (2.2)$$

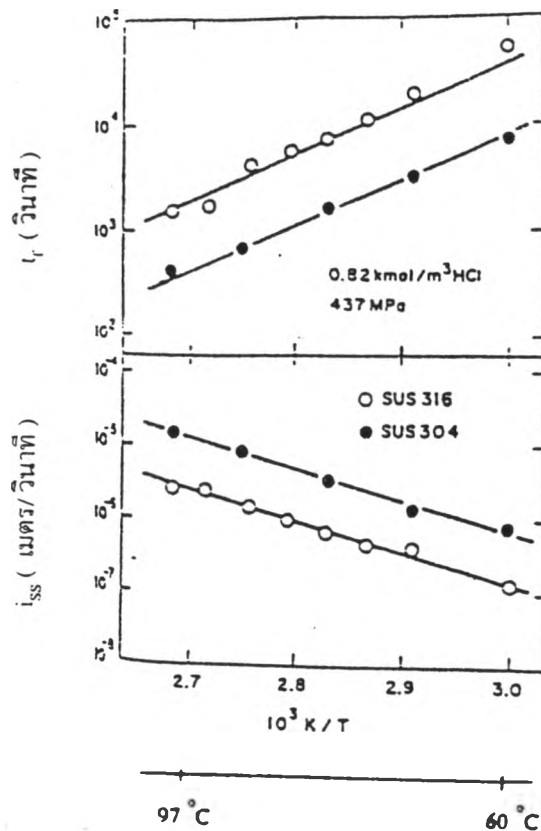
สมการข้างบนนี้ใช้ได้กับทุกอุณหภูมิทดสอบ ในกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดซัลฟูริกที่มีความเข้มข้น 0.82 โมล/ลิตร



รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะ ขนาดชิ้นทดสอบ และ กราฟระหว่างการยืดตัวกับเวลาในกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดซัลฟูริก 0.82 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 80°C ที่ความเค้นแรงดึงคงที่ 473 เมกะปาสกาล [7]

2.1.14 อุณหภูมิต่ำสุดที่ก่อให้เกิดการหุ่ร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติกเกรด 304 และ 316 ในกรดไฮโดรคลอริก 0.82 โมล/ลิตร ที่ค่าความเค้นแรงดึงคงที่ ในช่วง 100 - 490 เมกะปาสกาล คือ 270 K และ 282 K ตามลำดับ ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิต่ำสุดนี้ เหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองเกรด ในกรดไฮโดรคลอริกมีโอกาสเกิดการหุ่ร่อนภายใต้ความเค้นได้ง่าย

2.1.15 รูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ของค่า i_{ss} และ t_f กับอุณหภูมิทดสอบที่ค่าความเค้นคงที่ 437 เมกะปาสกาล ในกรดไฮโดรคลอริก 0.82 โมล/ลิตร เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งเกรด 316 และ 304 มีแนวโน้มที่จะเกิดการหุ่ร่อนภายใต้ความเค้นมากขึ้น (ค่า t_f น้อยลง แต่ค่า i_{ss} สูงขึ้น)



รูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ (T) กับเวลาที่แตกหัก (t_f) และอัตราการกัดตัวคงที่ (i_{ss}) ของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 และ 316 ที่แรงดึงคงที่ 437 เมกะปาสคาล ในกรดไฮโดรคลอริก 0.82 โมล/ลิตร [7]

R. Nishimura [8] ได้ทำการทดลองศึกษาการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองเกรด ในกรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟูริก 0.82 โมล/ลิตร ต่อจากงานวิจัยของ Nishimura และ K. Kudo ทำให้ได้ผลสรุปเพิ่มเติมดังนี้

2.1.16 ผลการทดลองทุกครั้ง เป็นไปตามกราฟ รูปที่ 2.10 โดยไม่มีอิทธิพลของค่า pH และความเข้มข้นของอไอออนลบ (Cl^- หรือ SO_4^{2-})

2.1.17 การประเมินรอยแตก SCC สามารถหาได้โดยตรงจากกราฟระหว่างการกัดตัวกับเวลา ในรูปที่ 2.10 โดยหาค่า i_{ss} ที่ 20% t_f เมื่อกำหนดให้ $t_f = 10^7$ วินาที ถ้าค่า $i_{ss} \leq 10^{-10}$ เมตร/วินาทีแล้ว จะไม่เกิดรอยแตกจากการผุกร่อนภายใต้ความเค้นเลย

2.1.18 ค่าความเป็นกรดต่ำสุด ($\text{pH})_{cn}$ และความเข้มข้นของอไอออนลบต่ำสุด คือ $[\text{Cl}^-]_{cn}$ และ $[\text{SO}_4^{2-}]_{cn}$ ที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นเป็นดังนี้

เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 0.036 \quad \text{โมล/ลิตร}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 0.20 \quad \text{โมล/ลิตร}$$

$$(\text{pH})_{\text{eq}} = 1.8$$

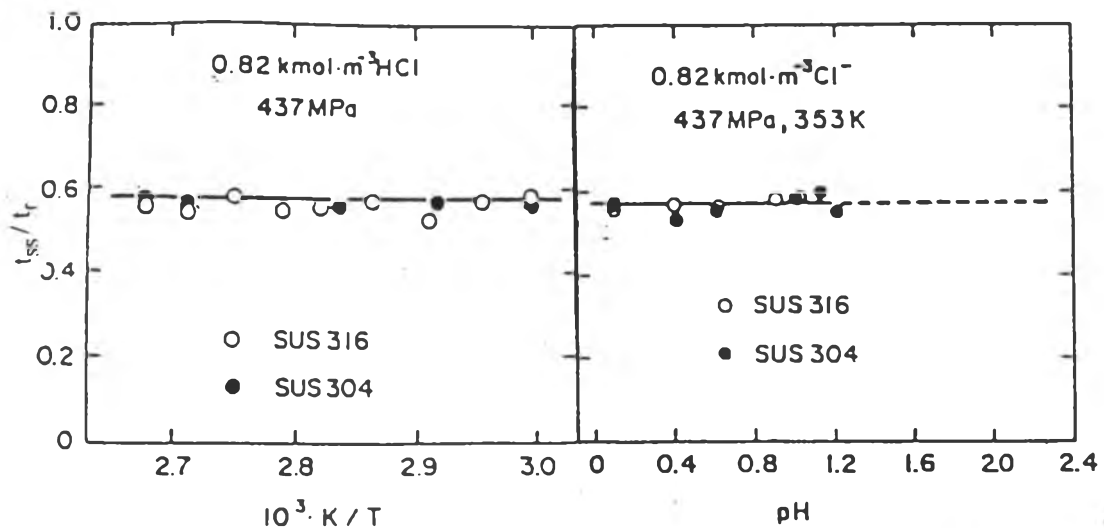
เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 0.077 \quad \text{โมล/ลิตร}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 0.48 \quad \text{โมล/ลิตร}$$

$$(\text{pH})_{\text{eq}} = 1.2$$

2.1.19 อัตราส่วนของ t_{ss}/t_f มีค่าคงที่เท่ากับ 0.57 ± 0.02 โดยไม่มีความสัมพันธ์กับค่า pH ชนิดไอออน ค่าความเค้นแรงดึงที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น และอุณหภูมิทดสอบ แสดงในรูปที่ 2.12

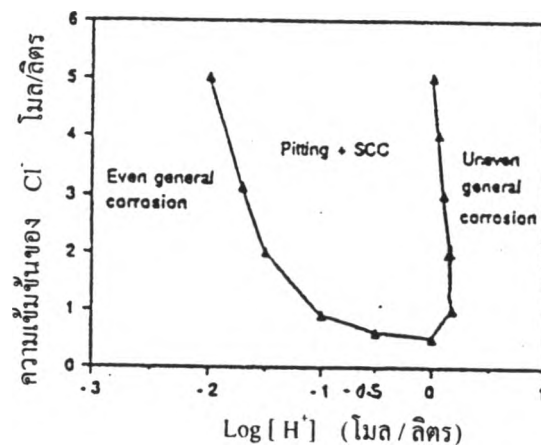


รูปที่ 2.12 แสดงความไม่สัมพันธ์กันระหว่างอัตราส่วน t_{ss}/t_f กับอุณหภูมิ ชนิดของเหล็ก (316/304) และ ค่า pH ในกรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟูริก 0.82 โมล/ลิตร ที่ความเค้นแรงดึงคงที่ 437 เมกะปาสคาล [8]

Y.S. Wu, Z. Fang, B. Cao, R.Z. Zhu. [9] ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของไฮโดรเจนไอออน และคลอไรด์ไอออน ต่อการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้อง

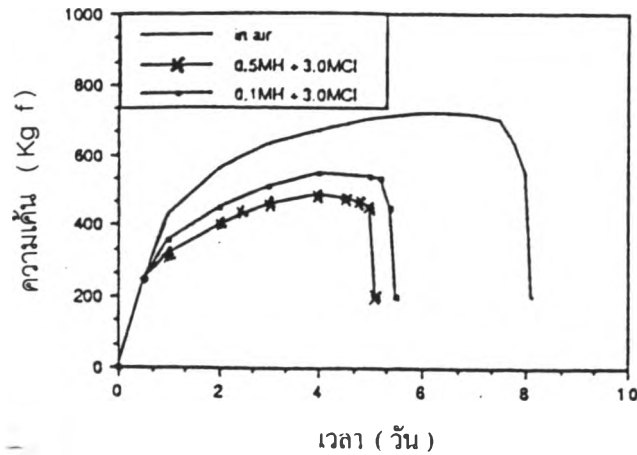
โดยวิธี Slow strain rate test (SSRT) จันททดสอบรูปทรงระบอบ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 X 25 มิลลิเมตร และวิเคราะห์ฟิล์มพาสซีฟบนผิวเหล็กด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS) ได้ข้อสรุปสำคัญดังนี้

2.1.20 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะการผุกร่อนกับปริมาณไฮโดรเจนไอออนผสมคลอไรด์ไอออน ดังรูปที่ 2.13 พบว่ามีช่วงกว้างของความเข้มข้นผสมระหว่างไฮโดรเจนไอออนและคลอไรด์ไอออน ที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นแบบรูพรุนและรอยแตก (Pitting + SCC) แสดงว่าทั้ง ไฮโดรเจนไอออน และคลอไรด์ไอออน มีส่วนเกี่ยวข้องที่สำคัญต่อการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นและเปลี่ยนแปลงลักษณะการผุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304



รูปที่ 2.13 แผนภูมิการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนนิติกเกรด 304 ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ ทดสอบด้วยวิธี SSRT ที่อุณหภูมิห้อง [9]

2.2.21 จากกราฟรูปที่ 2.14 ที่ได้จากการทดสอบ SSRT แสดงให้เห็นว่าในสภาพแวดล้อมที่เป็นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ทำให้เวลาแตกหักสั้นกว่าและค่าความเค้นแรงดึงต่ำกว่าในอากาศ เพราะว่าทั้งไฮโดรเจนไอออน และ คลอไรด์ไอออน ช่วยทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน แต่ความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนคงที่ (3 โมล/ลิตร) ค่าความเค้นแรงดึงและเวลาแตกหักก็ยิ่งสั้นลง เพราะว่า ไฮโดรเจนไอออนมีอิทธิพลมากกว่าคลอไรด์ไอออน ต่อการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304



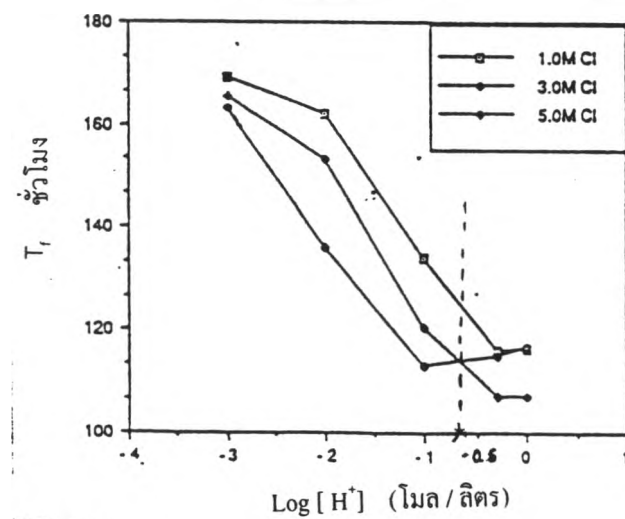
รูปที่ 2.14 แสดงกราฟระหว่างความเค้นแรงดึงกับเวลาแตกหักของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์เปรียบเทียบกับในอากาศ ทดสอบโดยวิธี SSRT ที่อุณหภูมิห้อง [9]

2.1.22 จากกราฟในรูปที่ 2.15 จะพบว่า ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนอออนน้อยกว่า 0.2 โมล/ลิตร ($\text{Log} [\text{H}^+] \approx -0.7$) เมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์อออนเพิ่มขึ้น เวลาการแตกหัก (t_f) ลดลง แต่ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนอออนมากกว่า 0.2 โมล/ลิตร และเพิ่มปริมาณคลอไรด์อออน ทำให้เวลาการแตกหักมีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้น สรุปได้ว่าคลอไรด์อออน มีผล 2 ลักษณะ คือ เป็นตัวช่วยให้เกิดฟิล์มบนผิวเหล็ก แต่ก็เป็นตัวทำลายสภาพของฟิล์ม เมื่อมีปริมาณคลอไรด์มากพอ

2.1.23 ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมของฟิล์มพาสซีฟในสารละลายผสมระหว่างเกลือโซเดียมคลอไรด์และกรดไฮโดรคลอริก ที่ความเข้มข้นระหว่างไฮโดรเจนอออน 0.5 โมล/ลิตร และความเข้มข้นของคลอไรด์อออน 1.5 โมล/ลิตร ซึ่งทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น ที่อุณหภูมิห้อง โดยวิธีเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS) พบว่าฟิล์มนี้ประกอบด้วยธาตุเหล็ก (Fe) ในรูปอะตอมและอออน (Fe , Fe^{2+}) โครเมียม ในรูปอะตอมและออกไซด์ (Cr , Cr_2O_3) นิกเกิลในรูปอะตอม ออกไซด์ (Ni , Ni_2O_3) และไฮดรอกไซด์ [$\text{Ni}(\text{OH})_2$] และพบคลอไรด์อออน อยู่ในฟิล์มด้วย (ตารางที่ 2.1) ที่ความหนาของฟิล์มบาง ๆ คือ ที่ความหนาน้อยกว่า 60°A วัดจากผิวนอกสุด พบว่า มีปริมาณของธาตุโครเมียม นิกเกิล และคลอไรด์อออน อยู่สูง ผลการวิเคราะห์ชี้ว่า มีการละลายของธาตุเหล็ก โครเมียม และนิกเกิล ออกมาจากผิวเหล็ก และคลอไรด์อออน เกี่ยวข้องกับการทำลายฟิล์มและการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้น

ตารางที่ 2.1 แสดงส่วนผสมของฟิล์มพาสซีฟที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนนิติกเกรด 304 หลังจากจุ่มในสารละลายผสมระหว่างคลอไรด์อออน 1.5 โมล/ลิตรและไฮโดรเจนอออน 0.5 โมล/ลิตร เป็นเวลา 2 วัน วิเคราะห์โดยเครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตสโคปี [9]

ระยะความลึกจากผิวเหล็ก (A°)	Fe	Cr	Ni	Cl ⁻
20	45.56	27.32	8.48	18.63
30	44.60	30.52	5.87	18.01
60 - 70	75.65	20.85	3.50	0



รูปที่ 2.15 แสดงผลของไฮโดรเจนอออนและคลอไรด์อออน ต่อเวลาการแตกหัก (t_r) ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ ทดสอบโดยวิธี SSRT ที่อุณหภูมิห้อง [9]

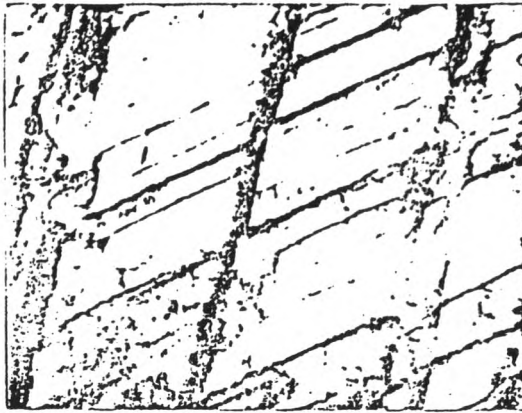
Z. Fang, Y. Wu, R. Zhu, B. Cao และ F. Xiao [10] ได้ทำการทดลองศึกษาการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นบนเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ ที่อุณหภูมิห้องโดยวิธี SSRT ขึ้นทดสอบรูปทรงกระบอกขนาด ϕ 3.5 x 25 มิลลิเมตร ความเร็วหัวจับ (Crosshead strain rate) 2.5×10^{-5} มิลลิเมตร/วินาที และวัดเส้นโพลาไรเซชันด้วยวิธี Potentiodynamic method ที่อัตราเร็วการเพิ่มความต่างศักย์ 20 มิลลิโวลต์/นาที สรุปผลการศึกษาได้ว่า

2.1.24 เมื่อขึ้นทดสอบอยู่ในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและเกลือโซเดียมคลอไรด์ในช่วงความเข้มข้นที่ทำให้เกิดการสุกร่อนภายใต้ความเค้น ค่าศักย์ไฟฟ้าของการสุกร่อน (E_{corr}) จะมีค่าเป็นลบ (สถานะแอคทีฟ) และเมื่อวิเคราะห์ฟิล์มที่ผิว พบว่า มีธาตุโครเมียม निकเกิด และคลอไรด์ไอออนอยู่มากที่ความหนาฟิล์มน้อยกว่า 60°A ซึ่งฟิล์มนี้จะช่วยป้องกันการสุกร่อนได้พอสมควร รอยแตกจากการสุกร่อนภายใต้ความเค้นเกิดขึ้นจากฟิล์มนี้ถูกทำลายโดยคลอไรด์ไอออนในสารละลายนั้น ทำให้จุดนั้นกลายเป็นขั้วอะโนดซึ่งเนื้อโลหะสุกร่อนออกไปรวมกับความเค้นที่มากกระทำทำให้เกิดรอยแตก

2.1.25 ผลของการยืดตัวแบบพลาสติก (Plastic strain) ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจุลภาคพื้นฐาน (Matrix) จากเดิมอสเตนไนต์ไปเป็นมาร์เทนไซต์ในบริเวณที่มีการยืดตัวร่วมกับผลการทำลายฟิล์มโดยคลอไรด์ไอออน ทำให้เกิดเซลล์ไฟฟ้าขึ้นโดยที่เฟสมาร์เทนไซต์เป็นขั้วอะโนดเกิดการละลายของโลหะที่ระนาบลื่นตัว (Slip plane) และบริเวณข้างเคียงที่เป็นเฟสอสเตนไนต์เดิมเป็นขั้วแคโทด รวมกับความเค้นที่มากกระทำ ทำให้เกิดรอยแตกเรียกกลไกการเกิดการสุกร่อนภายใต้ความเค้นแบบนี้ว่า Slip – dissolution จากรูปที่ 2.16 แสดงเฟสมาร์เทนไซต์ที่เกิดจากการยืดตัวตามด้วยรอยแตกจากการสุกร่อนภายใต้ความเค้น รอยแตกเป็นชนิดผ่าแกรน

T. Shibata, T. Haruma, S. Fujimoto [11] ได้ทำการทดลองศึกษาเรื่องการเกิดการสุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเตนนิติกเกรด 316L ในสารละลายผสมระหว่างเกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และเกลือโซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ส่วนผสมของเหล็กทดสอบคือ C : 0.029 %, Si : 0.70 %, Mn : 1.37 %, P : 0.032 %, S : 0.001 %, Ni : 12.09 %, Cr : 16.87 %, Mo : 2.06 % โดยน้ำหนัก ทำการทดสอบโดยวิธี SSRT ที่อัตราความเครียด 10^{-7} ถึง 10^{-4} วินาที⁻¹ ขนาดชิ้นทดสอบ คือ $\varnothing 4.0 \times 19.3$ มิลลิเมตร ในสารละลายผสมมาตรฐานที่มีส่วนผสมระหว่างเกลือโซเดียมคลอไรด์ 20% โดยน้ำหนัก และเกลือโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.01 โมล/ลิตร ที่ pH = 4 (การปรับค่า pH ทำโดยการเติมกรดไฮโดรคลอริกหรือเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์) อุณหภูมิทดสอบ 80°C เปรียบเทียบผลการทดสอบในน้ำมันซิลิโคนที่อัตราความเครียด (Strain rate) 8.6×10^{-7} วินาที⁻¹ อุณหภูมิเดียวกัน พร้อมวัดค่า E_{corr} ได้ผลดังรูปที่ 2.17 เมื่อตรวจสอบผิวชิ้นทดสอบภายหลังการแตกหัก พบว่า ชิ้นทดสอบในสารละลายมาตรฐานจะเกิดการสุกร่อนแบบรูพรุนและเกิดรอยแตกจากการสุกร่อนภายใต้ความเค้น แต่ชิ้นงานที่ทดสอบในน้ำมันซิลิโคนไม่เกิดการสุกร่อนแบบรูพรุนและไม่เกิดการสุกร่อนภายใต้ความเค้นเลย ในกรณีทดสอบในสารละลายมาตรฐาน ค่าความเครียด (strain) (e_{SCC}) = 12% และศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการสุกร่อนภายใต้ความเค้น (E_{SCC}) = - 370 มิลลิโวลต์ และในกรณีการทดสอบในน้ำมัน ค่า e_{oil} ประมาณ 45%

ตัวแปร c_{SCC} และ E_{SCC} แสดงถึง ความยากง่ายต่อการเกิดการรุกร่อนภายใต้ความเค้น (Susceptibility of SCC) นอกจากนี้สามารถสรุปผลการศึกษาของ T. Shibata และคณะได้อีกดังต่อไปนี้



(ก)



(ข)

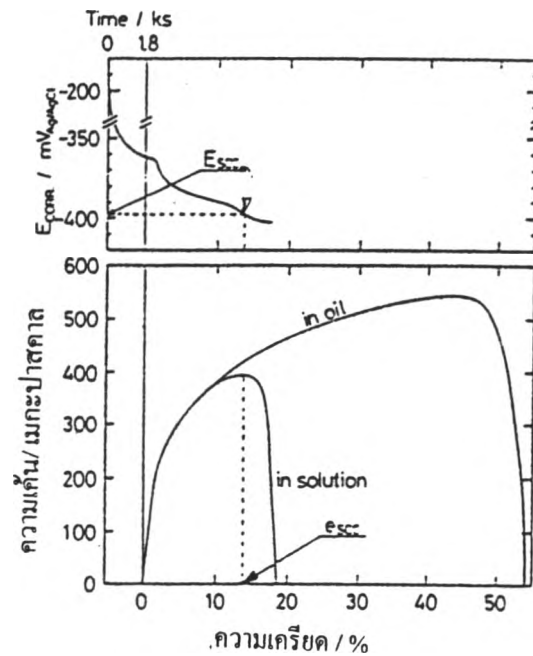


(ค)



(ง)

รูปที่ 2.16 ภาพถ่ายด้วยกล้อง TEM แสดง โครงสร้างมาร์เทนไซต์ และรอยแตกบนเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 ในสารละลายผสมระหว่างคลอไรด์ไอออน 1.5 โมล/ลิตร และ ไฮโดรเจนไอออน 1.0 โมล/ลิตร หลังทำ SSRT ที่อัตราการขีดตัว 2.5×10^{-5} มิลลิเมตร /วินาที [10] (ก) มาร์เทนไซต์ชนิด Lath และเฟส ϵ (ข) การขยายตัวของรอยแตกที่เฟสมาร์เทนไซต์ โดยวิธีการเลือกการละลาย (ค) รอยแตกเริ่มต้น (ง) รอยแตกชนิดผ่าแกรน

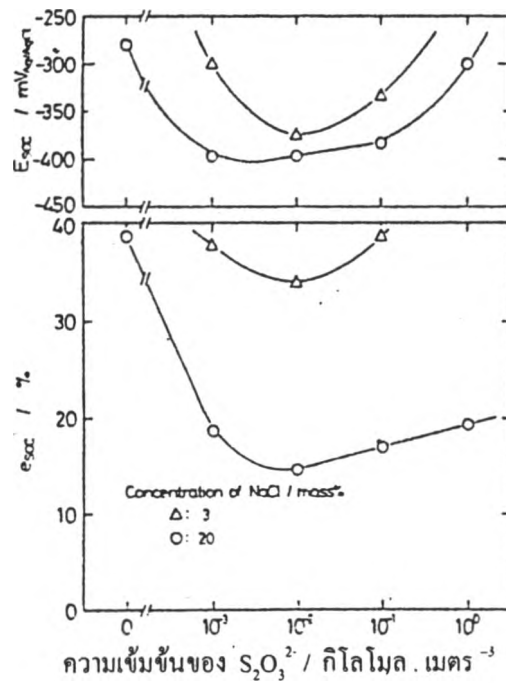


รูปที่ 2.17 แสดงการเปลี่ยนแปลงของความเคี้ยว-ความเคี้ยว และ E_{scc} ในระหว่างทำการทดสอบ SSRT ในสารละลายมาตรฐานกับในน้ำมันซิลิโคน [11]

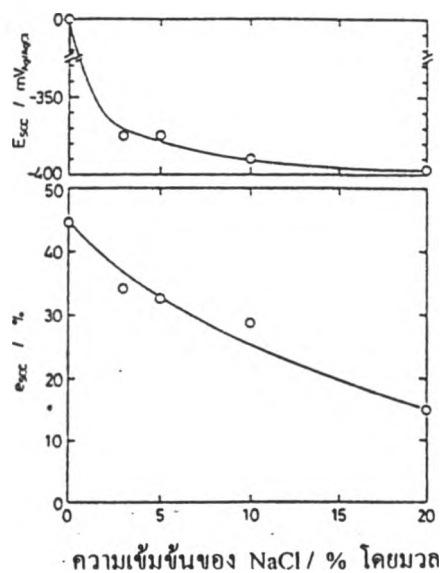
2.1.26 ผลของเกลือโซเดียมไทโอซัลเฟต (≤ 0.01 โมล/ลิตร) ที่เติมลงไป ในสารละลายมาตรฐานเกลือโซเดียมคลอไรด์ 20% โดยน้ำหนัก ที่ $pH = 4$ จะช่วยให้เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเคี้ยวได้ง่ายขึ้น เพราะว่า ไทโอซัลเฟตไอออน ($S_2O_3^{2-}$) ทำให้ค่า e_{scc} และ E_{scc} ลดต่ำลง ดังในรูปที่ 2.18 และสภาวะที่ทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเคี้ยวได้ง่ายที่สุด คือ ความเข้มข้นของไทโอซัลเฟตไอออน ($S_2O_3^{2-}$) = 0.01 โมล/ลิตร ผลการทดสอบที่อัตราความเคี้ยว 8.6×10^{-7} วินาที⁻¹ ในสารละลายเกลือโซเดียมคลอไรด์ 20% โดยน้ำหนัก และไม่ได้เติมเกลือไทโอซัลเฟต ที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ ผิวจักรงานภายใต้การแตกหักจะไม่พบการผุกร่อนแบบรุกรานและการผุกร่อนภายใต้ความเคี้ยว (จากกราฟในรูป 2.18 ค่า e_{scc} มีค่าใกล้เคียงกับ e_{oil})

2.1.27 ผลของคลอไรด์ไอออนต่อการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเคี้ยว รูปที่ 2.19 โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณเกลือโซเดียมคลอไรด์ในสารละลายมาตรฐาน พบว่า เมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนสูงขึ้น ค่า e_{scc} และ E_{scc} จะลดต่ำลง แสดงว่า คลอไรด์ไอออนช่วยให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเคี้ยวได้ง่ายขึ้น และที่เกลือโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก จะเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการทำให้เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเคี้ยว โดยมีค่า $e_{scc} = 20\%$,

$E_{SCC} = -400$ ถึง -370 มิลลิโวลต์ แต่ในสารละลายที่ไม่มีเกลือโซเดียมคลอไรด์จะไม่เกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นเลย

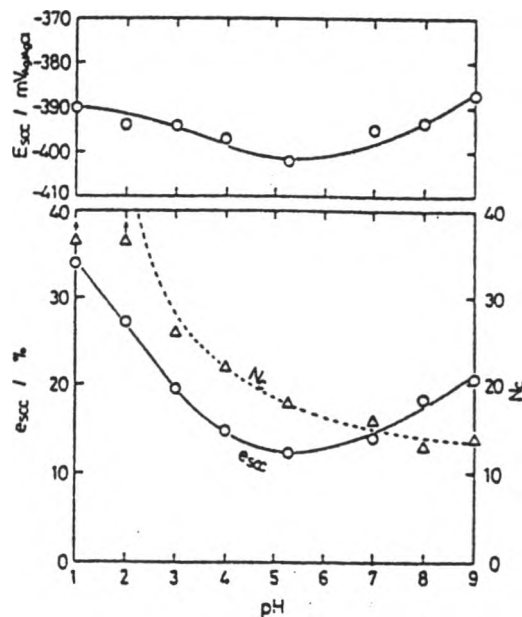


รูปที่ 2.18 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า e_{SCC} และ E_{SCC} ที่ความเข้มข้นของไทโอซัลเฟต ($S_2O_3^{2-}$) ต่าง ๆ ตั้งแต่ 0 - 1 โมล/ลิตร ในสารละลายมาตรฐานเกลือโซเดียมคลอไรด์ 20% และ 3% [11]



รูปที่ 2.19 แสดงการเปลี่ยนแปลง e_{SCC} และ E_{SCC} ที่ความเข้มข้นของเกลือโซเดียมคลอไรด์ ต่าง ๆ ในสารละลายมาตรฐาน [11]

2.1.28 ผลของ pH ต่อการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นโดยการปรับค่า pH ด้วยการเติมกรดไฮโดรคลอริกหรือด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายผสมมาตรฐาน ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 2.20 พบว่า เมื่อปรับค่า pH ให้ต่ำลงจากเดิม ($\text{pH} = 5.3$) จะทำให้ค่า e_{SCC} และ N_c (คือจำนวนรอยแตก) มีค่ามากขึ้น แสดงว่า pH ลดต่ำลงจะทำให้แนวโน้มของการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นเกิดขึ้นได้ยากขึ้นและมีจำนวนรูพรุนกระจายเพิ่มขึ้น สภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นง่ายที่สุด (ค่า E_{SCC} และ e_{SCC} ต่ำที่สุด) อยู่ที่ $\text{pH} = 5.3$ ที่ $\text{pH} \leq 2$ จะเกิดการผุกร่อนแบบทั่วไปและการผุกร่อนภายใต้ความเค้น ที่ $\text{pH} 3 - 5$ จะเกิดการผุกร่อนแบบรูพรุนร่วมกับการผุกร่อนภายใต้ความเค้น



รูปที่ 2.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า e_{SCC} N_c และ E_{SCC} ที่ค่า pH ต่าง ๆ (1 - 9) ในสารละลายมาตรฐาน [11]

2.1.29 จากหัวข้อที่ 2.1.26, 2.1.27, 2.1.28 ทำให้สรุปได้ว่าการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L ในสารละลายผสมระหว่างเกลือโซเดียมคลอไรด์และโซเดียมไทโอซัลเฟต ทดสอบวิธี SSRT จะเป็นฟังก์ชันของ อัตราความเครียด ความเข้มข้นของไทโอซัลเฟตไอออน ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ และค่า pH สภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการเกิดการผุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L คือ สารละลายผสมระหว่าง 20% โซเดียมคลอไรด์ และ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.01 โมล/ลิตร $\text{pH} = 5.3$ ที่อัตราความเครียด

2.2×10^{-7} วินาที⁻¹ โดยมีศักย์ไฟฟ้าของการสุกร่อนภายใต้ความเค้น (E_{sc}) อยู่ในช่วงระหว่าง -400 ถึง -370 มิลลิโวลต์ ขั้วไฟฟ้าวัดความต่างศักย์อ้างอิงเป็น Ag/AgCl แสดงในรูปที่ 2.17

2.1.30 ในการทดลองนี้ พบว่า เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ที่ทำการทดสอบ SSRT ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 20% เพียงอย่างเดียว ที่อุณหภูมิทดสอบ 80°C จะไม่เกิดการสุกร่อนแบบรูพรุน และไม่เกิดการสุกร่อนภายใต้ความเค้นเลย ตามรูปที่ 2.18 และจากการวิเคราะห์กราฟ ในรูปที่ 2.20 จะเห็นได้ว่าการเติมไฮโดรเจนอออน เพื่อปรับ pH ให้ลดลงจากเดิม 5.3 กลับทำให้การสุกร่อนภายใต้ความเค้นเกิดขึ้นมากยิ่งขึ้น ซึ่งแสดงโดยค่า e_{sc} และ N_c มีค่ามากขึ้น เป็นเพราะว่า รูพรุนที่เกิดขึ้นมีลักษณะกระจายตัวเป็นรูเล็ก ๆ จำนวนมากขึ้น จึงทำให้ความเข้มข้นของความเค้นต่ำเกินไป ที่จะเกิดเป็นรอยแตก

จากผลการศึกษางานวิจัยต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมานี้ จะเห็นได้ว่า มีงานวิจัยเรื่องการสุกร่อนภายใต้ความเค้นของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L พอสมควร แต่จะเป็นการวิจัยโดยใช้วิธีการทดสอบแบบ SSRT วิธีการดังกล่าวเป็นการทดสอบความต้านทานการสุกร่อนภายใต้ความเค้นโดยการเร่งอัตราความเครียด แต่ในการใช้งานจริง มีบางกรณีที่มีการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดนี้กระทำที่ความเค้นคงที่ และผลการศึกษาที่ผ่านมายังมีข้อมูลที่กล่าวถึงอิทธิพลของคลอไรด์อออนต่อลักษณะการสุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ไม่เพียงพอ โดยเฉพาะคลอไรด์อออนที่มาจากเกลือโซเดียมคลอไรด์อันเป็นส่วนประกอบหลักในน้ำทะเลประกอบกับการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ในประเทศมีมาก จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะศึกษาค้นคว้าลักษณะการสุกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดนี้ในสารละลายที่มีการเปลี่ยนแปลงคลอไรด์อออน และไฮโดรเจนอออนอย่างเพียงพอ ดังเช่น สารละลายผสมระหว่างเกลือโซเดียมคลอไรด์และกรดไฮโดรคลอริก เพื่อเป็นข้อมูลสามารถนำไปใช้ประกอบการเลือกใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดนี้แก่อุตสาหกรรมภายในประเทศต่อไป