



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของธาตุโครเมียม นิกเกิล และไนโตรเจน
ต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

โดย รองศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ

ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ธันวาคม 2546



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของธาตุโครเมียม นิกเกิล และไนโตรเจน
ต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

โดย รองศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ

ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ธันวาคม 2546

สัญญาเลขที่ RSA/07/2544

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของธาตุโครเมียม นิกเกิล และไนโตรเจน
ต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

โดย รองศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ

ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยฝ่ายวิชาการที่ได้สนับสนุนการเงินผ่านทุนพัฒนานักวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้เกิดขึ้นและเสร็จสมบูรณ์ด้วยดี และขอขอบพระคุณ Prof. Dr.-Ing. Hans Hoffmeister สถาบันวิเคราะห์ความเสียหายของวัสดุ มหาวิทยาลัยกองทัพอากาศเยอรมันเมืองฮัมบูร์ก ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน ที่สนับสนุนตัวอย่างของการทดลองแนวทางแรก ขอขอบพระคุณทุนมูลนิธิฮิตาชิ (The Hitachi Scholarship Foundation) และ Prof. Dr. Tadashi Maki ภาควิชาวัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น ที่ให้การสนับสนุนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดลองแนวทางที่สองและการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ระดับสูงต่าง ๆ เช่น เครื่อง Transmission Electron Microscope นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ นักวิจัยร่วม นายสาริษฐ์ ชัยกิตติศิลป์ นางสาวพรวสา วงศ์ปัญญา นายชาญชัย สมานพิบูรณ์ และ นางสาวศิริกาญจน์ เรืองสุขอุดม นักวิจัยใหม่ สำหรับความร่วมมือการทดลอง การวิเคราะห์ผล และการเขียนบทความวิจัย จนทำให้โครงการนี้สำเร็จด้วยดี

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ RSA07/2544
ชื่อโครงการ ผลของธาตุโครเมียม นิกเกิล และไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์
ชื่อนักวิจัย รองศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ
สถาบัน ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กทม 10330
Email Address: Gobboon.L@chula.ac.th
ระยะเวลาโครงการ 1 ธันวาคม 2543 – 30 พฤศจิกายน 2546

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของธาตุโครเมียม นิกเกิล และไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์โดยส่วนผสมเคมีที่ศึกษาคิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คือ โครเมียม 20-39% นิกเกิล 4-29% และ ไนโตรเจน 0-0.34% แนวทางการวิจัยแบ่งเป็นสองแนวทางคือ แนวทางแรก ศึกษาผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิลต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเฟสเฟอร์ไรท์และเฟสออสเทนไนท์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ และแนวทางที่สอง คือ ศึกษาผลของธาตุไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียม 28% นิกเกิล 7% และไนโตรเจนผสม 0, 0.11, 0.23 และ 0.34% การทดลองแนวทางแรก ได้ใช้เครื่อง XPS วิเคราะห์ฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกและเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 20-39% และนิกเกิล 4-29% พบว่า เมื่อส่วนผสมเคมีมากขึ้นจะพบนิกเกิลอยู่ในฟิล์มโครเมียมออกไซด์ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาชั้นฟิล์มโครเมียมและเหล็กออกไซด์ที่ไม่พบนิกเกิลและส่วนผสมเคมีคล้ายกับรูปอักษรเอส (S) และคล้ายกับความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มกับส่วนผสมเคมี เหตุที่ความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มเพิ่มมากขึ้นอาจเป็นเพราะความหนาชั้นฟิล์มโครเมียมและเหล็กออกไซด์ที่ไม่พบนิกเกิลมากขึ้น เมื่อส่วนผสมเคมีมากขึ้น และอาจเป็นผลมาจากฟิล์มโครเมียมออกไซด์บนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมมีนิกเกิล การทดลองแนวทางสอง คือ การวัดความต้านทานการกัดกร่อนของตัวอย่างในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 3.5% โดยน้ำหนัก อิ่มตัวด้วยอากาศ ที่ค่าพีเอช 2, 7 และ 10 อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิคไฟฟ้าเคมี โดยวัดในรูปเส้นโพลาริเซชันและแปลความหมายเส้นเป็นความต้านทานการกัดกร่อน พบว่าตัวอย่างที่มีไนโตรเจนผสมจะเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็ม และความต้านทานการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ ที่ค่าพีเอชสารละลายเป็น 2 ส่วนที่ค่าพีเอชเป็น 7 และ 10 พบว่าความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มเพิ่ม ไนโตรเจนเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของเฟสออสเทนไนท์มากกว่าเฟสเฟอร์ไรท์ เมื่อเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์มีไนโตรเจนผสมจึงทำให้เฟสเฟอร์ไรท์ถูกกัดกร่อนแทนเฟสออสเทนไนท์

คำหลัก เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ความต้านทานการกัดกร่อน โครเมียม นิกเกิล ไนโตรเจน

ABSTRACT

Project Code: RSA07/2001

Project Title: Effects of Chromium, Nickel and Nitrogen on Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels

Investigator: Assoc. Prof. Dr.-Ing. Gobboon Lothongkum
Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering
Chulalongkorn University, Bangkok 10330

Email Address: Gobboon.L@chula.ac.th

Project Period: Dec.1, 2000 – Nov.30, 2003.

This work studies the effects of chromium, nickel and nitrogen on corrosion resistance of duplex stainless steels. The studied compositions are 20-39Cr, 4-29Ni and 0-0.34N. The experiments are divided into two parts. The first part is to investigate the effect of chromium and nickel on corrosion resistance of duplex stainless steels. The composition of tested steels are 20-39Cr and 4-29Ni. The second part is to investigate the effect of nitrogen on corrosion resistance of duplex stainless steel which has 28% chromium, 7% nickel and 0-0.34% nitrogen.

In the first experiment, the surface films of samples were investigated by XPS. Nickel was found in chromium oxide film, when both chromium and nickel compositions increase. The relation between the thickness of chromium and iron oxide film without nickel and alloy composition was found in good agreement with the relation between pitting corrosion resistance and alloy composition. This may be the reason for increasing of pitting corrosion resistance of the tested alloys. Participation of nickel in the chromium oxide film may enhance the corrosion resistance.

In the second part, the corrosion resistance of samples was measured in the 3.5% NaCl solution saturated with air at pH 2, 7, 10 and temperature of 27°C by potentiodynamic method. The polarisation curves of samples were measured and the corrosion parameters were evaluated from the polarisation curves for corrosion study. At pH 2, the general corrosion resistance and pitting corrosion resistance increase, when nitrogen content increases. At pH 7 and 10, the pitting corrosion resistance increases, when nitrogen content increases. The corroded phase was changed from austenite to ferrite, when the duplex stainless steel was alloyed by nitrogen, because nitrogen increases the pitting corrosion resistance of austenite.

Keywords: Duplex Stainless Steels, Corrosion Resistance, Chromium, Nickel, Nitrogen

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	3
บทคัดย่อภาษาไทย	4
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	5
สารบัญ	6
บทนำ	7
วัตถุประสงค์	11
วิธีการทดลอง	11
ผลการทดลองและวิจารณ์	13
สรุปผลการทดลอง	49
เอกสารอ้างอิง	50
ผลงานที่ได้จากโครงการวิจัย	52
ภาคผนวก ก	54
ภาคผนวก ข	82

1. บทนำ

เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์มีโครงสร้างจุลภาคประกอบด้วยเฟสออสเทนไนท์และเฟสเฟอร์ไรท์ มีส่วนผสมเคมีหลักคือ โครเมียมประมาณ 20-27% นิกเกิลประมาณ 5-8% โมลิบดีนัมประมาณ 3-5% ไนโตรเจนประมาณ 0.1-0.30% จุดเด่นของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดนี้คือ มีความต้านทานการกัดกร่อนที่มีแรงดันและความแข็งแรงสูงกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรดตระกูล 304 และ 316 ที่นิยมใช้กันทั่วไป เพราะโครงสร้างจุลภาคประกอบด้วย 2 เฟสและราคาไม่แพงเกินไปเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดพิเศษซึ่งมีส่วนผสมเคมีสูงกว่า มักจะเลือกใช้ในสภาวะที่เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรดตระกูล 304 และ 316 ไม่สามารถใช้ได้และการกัดกร่อนไม่รุนแรงจนเกินไป ในช่วงประมาณ 30 ปีที่ผ่านมา มีการพัฒนาเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดนี้กันมากทั้งการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนและความแข็งแรง [1] มีการจัดการประชุมทางวิชาการเฉพาะเหล็กเกรดนี้ทุก ๆ 3 ปี

สิ่งที่น่าสนใจประการหนึ่งของเหล็กเกรดนี้ คือ ปัญหาเรื่องส่วนผสมเคมีที่เหมาะสม จากผลงานของ H. Hoffmeister and G. Lothongkum [2] ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มในรูปของค่า Pitting Potentials ในสารละลายน้ำทะเลเทียม (DIN 50905) กับส่วนผสมเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีส่วนผสมเฉพาะสามธาตุคือ เหล็ก โครเมียม และนิกเกิล (Fe-Cr-Ni alloy) ดังในตารางที่ 1 ความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้แสดงในกราฟรูปที่ 1 จะเห็นว่า กราฟมีลักษณะคล้ายรูปอักษร S เมื่อส่วนผสมโครเมียมและนิกเกิลมากขึ้นความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มมากขึ้น ที่ส่วนผสมโครเมียมประมาณ 28% และนิกเกิลประมาณ 7% จะมีค่าความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มสูงสุด ที่ส่วนผสมเคมีต่ำกว่านี้จะเกิดการกัดกร่อนที่เฟสออสเทนไนท์ ที่ส่วนผสมสูงกว่านี้จะเกิดการกัดกร่อนที่เฟสเฟอร์ไรท์ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยทั่วไปเฟสเฟอร์ไรท์มีส่วนผสมโครเมียมมากกว่า ตามหลักการที่ว่าโครเมียมเป็นธาตุหลักที่เพิ่มความต้านทานการกัดกร่อน ดังนั้นเฟสเฟอร์ไรท์จึงมีความต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าเฟสออสเทนไนท์ ซึ่งเหตุผลนี้ใช้อธิบายกรณีที่ส่วนผสมโครเมียมน้อยกว่า 28% และนิกเกิลน้อยกว่า 7% ได้ว่าทำไมเฟสออสเทนไนท์จึงถูกกัดกร่อน แต่ที่ส่วนผสมสูงกว่านี้ไม่สามารถใช้เหตุผลดังกล่าวอธิบายได้ ในผลงานดังกล่าวยังอธิบายได้ไม่ชัดเจนว่า ทำไมที่ส่วนผสมโครเมียม 28% และนิกเกิล 7% จึงมีค่าความต้านทานการกัดกร่อนสูงสุด และเมื่อส่วนผสมเคมีสูงกว่านี้เฟสเฟอร์ไรท์จึงถูกกัดกร่อนแทนเฟสออสเทนไนท์ ผลการทดลองในรูปที่ 1 ได้ชี้ชัดว่า ยังสามารถพัฒนาส่วนผสมเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ให้มีความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มมากขึ้นได้ เฟสที่ถูกกัดกร่อนเป็นเฟสออสเทนไนท์หรือเฟอร์ไรท์ก็ยังไม่สามารถสรุปได้แน่ชัด เพราะตัวแปรที่มีผลมีทั้งส่วนผสมเคมีและสิ่งแวดล้อม [3]

สิ่งที่น่าสนใจอีกประการหนึ่ง คือ ส่วนผสมไนโตรเจน เนื่องจากมีการค้นพบมานานแล้วว่า ไนโตรเจนสามารถเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็ม [4-8] ได้ดังในสมการ Pitting resistance equivalent (PRE) หรือสมการ 1 [4] จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจว่าการผสมไนโตรเจนในเหล็กที่มีส่วนผสมโครเมียม 28% และนิกเกิล 7% จะช่วยให้ความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มมากขึ้น แต่ไนโตรเจนก่อให้เกิดปัญหาการตกตะกอนของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ที่บริเวณกระแทกร้อน (Heat Affected Zone) เมื่อเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์กระบวนการอาร์กไฟฟ้า มีงานวิจัยหลายงาน [2,10-12]

กล่าวว่า ส่วนผสมไนโตรเจนในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์เกรดทางการค้ายังไม่เหมาะสม แต่ไม่สามารถระบุให้ชัดได้ว่าควรเป็นเท่าไร เพราะการตกตะกอนของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ขึ้นอยู่กับส่วนผสมธาตุอื่นโดยเฉพาะโครเมียมและโมลิบดีนัมด้วย

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Ni} + 16\% \text{N}$$

1

PREN = ค่าตัวเลขแสดงความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Resistance Equivalent Number) % คิดค่าในหน่วย % โดยน้ำหนัก [4]

จากผลงานของ H. Hoffmeister และ G. Lothongkum [2] ทำให้เกิดความสนใจเกิดงานวิจัยต่อเนื่อง ในที่นี้ได้แบ่งงานวิจัยต่อเนื่องออกเป็นสองแนวทางคือ

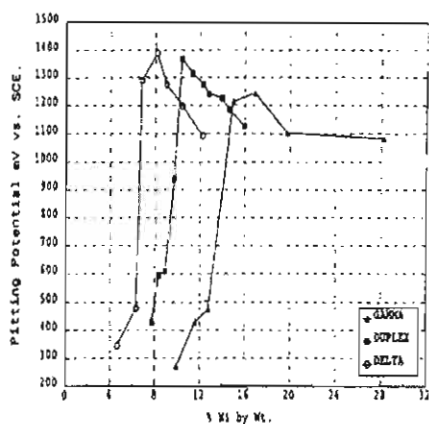
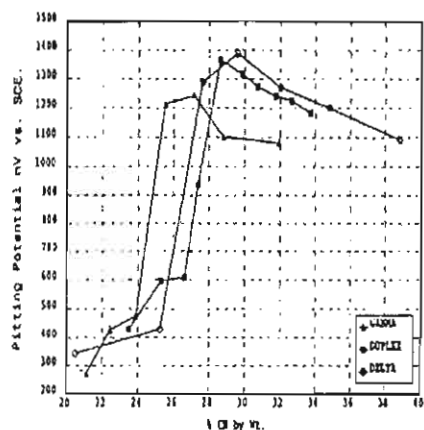
แนวทางแรกหาเหตุผลอธิบายผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 1 ว่าทำไมเมื่อส่วนผสมเคมี คือ ทั้งโครเมียมและนิกเกิลสูงขึ้นความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มจึงสูงขึ้นเป็นลักษณะกราฟรูปตัว S โดยทั่วไปแล้วยอมรับกันว่าโครเมียม โมลิบดีนัม และไนโตรเจนเท่านั้นที่มีส่วนเกี่ยวข้องโดยตรงกับความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็ม ดังความสัมพันธ์ในสมการ 1 เพราะทั้งสามธาตุมีส่วนเกี่ยวข้องกับฟิล์มออกไซด์ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมโดยตรง [13,14] งานวิจัยแนวทางนี้จึงตั้งสมมติฐานว่า นิกเกิลน่าจะมีส่วนเกี่ยวข้องกับฟิล์มออกไซด์ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเมื่อปริมาณนิกเกิลในเหล็กสูงเพียงพอ โดยอาศัยการวิเคราะห์ฟิล์มที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกและออสเทนนิติกที่มีส่วนผสมตามตารางที่ 1 ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ฟิล์ม คือ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) อาจจะได้หลักฐานช่วยพิสูจน์สมมติฐานนี้และสามารถนำไปอธิบายผลของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ซึ่งมีส่วนผสมเคมีของเฟสเฟอร์ไรต์และออสเทนไนท์ใกล้เคียงกับเกรดทดลองได้

งานวิจัยแนวทางที่สอง เป็นการพัฒนาส่วนผสมเคมีที่ให้ค่าความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มสูงสุดคือ ที่โครเมียม 28% และนิกเกิล 7% ต่อไปจากผลการทดลองในรูปที่ 1 โดยการผสมธาตุอื่นที่มีส่วนช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อน เช่น ไนโตรเจนและโมลิบดีนัม ให้เหมาะสม โดยอาจจะสามารถพัฒนานำมาใช้จริงได้ต่อไป เนื่องจากไนโตรเจนเป็นธาตุที่กำลังได้รับความนิยมกันมากในปัจจุบัน เพราะเพิ่มคุณสมบัติทั้งทางด้านการกัดกร่อนและคุณสมบัติกลของเหล็กกล้าไร้สนิม [13,14] มีราคาถูก และมีผลต่อการกัดกร่อนสูงกว่าโมลิบดีนัมดังสมการ 1 ในที่นี้จึงเลือกการผสมธาตุไนโตรเจนกับเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีส่วนผสมโครเมียม 28% และนิกเกิล 7% เพื่อศึกษาคุณสมบัติการกัดกร่อนก่อนเป็นอันดับแรก ส่วนการศึกษาผสมธาตุโมลิบดีนัมจะทำการทดลองต่อไป

ตารางที่ 1 ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้ในการทดลองวิเคราะห์ด้วยเครื่อง
Energy Dispersive X – Ray Spectroscopy [2]

ชนิดเหล็ก กล้าไร้สนิม	ชั้น ที่	ส่วนผสมทางเคมี (%โดยน้ำหนัก)			เฟอร์ไรท์ (%ปริมาตร)
		Fe	Cr	Ni	
เฟอร์ริติก “เดลต้า”	1	74.75	20.50	4.75	100
	2	68.36	25.24	6.40	100
	3	65.40	27.62	6.97	100
	4	62.13	29.58	8.29	100
	5	58.64	32.01	9.35	100
	6	54.39	34.79	10.82	100
	7	48.70	38.80	12.50	100
ดูเพล็กซ์ “ดูเพล็กซ์”	1	68.79	23.48	7.73	47
	2	66.34	25.30	8.36	55
	3	64.45	26.62	8.92	56
	4	62.92	27.39	9.69	57
	5	61.03	28.63	10.34	58
	6	58.88	29.85	11.28	59
	7	57.01	30.73	12.27	55
	8	55.50	31.75	12.75	56
	9	53.40	32.67	13.93	53
	10	51.67	33.71	14.61	59
	11	50.78	33.25	15.96	53
ออสเทนนิติก “แกมมา”	1	69.00	21.11	9.89	0
	2	66.00	22.43	11.57	0
	3	63.38	22.90	13.72	0
	4	59.95	23.49	16.56	0
	5	57.01	25.45	17.54	0
	6	52.39	27.65	19.96	0
	7	39.81	31.94	28.25	0

เหล็กทั้งสามเกรดมีโครงสร้างจุลภาคเฟอร์ไรท์และออสเทนไนท์



รูปที่ 1 ค่า Pitting Potentials ของเหล็กกล้าไร้สนิม Fe-Cr-Ni กับส่วนผสมโครเมียม หรือนิกเกิล ในสารละลายน้ำทะเลเทียม (DIN 50905) ที่ 25°C [2] Gamma = เกรดออสเทนนิติก Duplex = เกรดดูเพล็กซ์ Delta = เกรดเฟอร์ริติก



ก. Pit ที่เฟสออสเทนไนต์

ข. Pit ที่เฟสเฟอร์ไรต์

รูปที่ 2 เฟสของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ถูกกัดกร่อนเมื่อส่วนผสมเคมีต่ำ (ก) และสูง (ข) สีขาว คือ เฟสออสเทนไนต์ [2]

2. วัตถุประสงค์

2.1 แนวทางการวิจัยที่ 1 ศึกษาผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิลต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเฟสเฟอร์ไรต์และเฟสออสเทนไนต์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

ก. เพื่อศึกษาชั้นฟิล์มของผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกและเฟอร์ริติกที่มีส่วนผสมของธาตุโครเมียม 20 – 39 % โดยน้ำหนักและนิกเกิล 4 - 29 % โดยน้ำหนัก

ข. เพื่ออธิบายพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมของเฟสออสเทนไนต์และเฟสเฟอร์ไรต์ในช่วงเดียวกับเหล็กในข้อ ก.

2.2 แนวทางการวิจัยที่ 2 ศึกษาผลของธาตุไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียมและนิกเกิล

ก. เพื่อศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียมและนิกเกิลคงที่ และปริมาณไนโตรเจน 0-0.30% โดยน้ำหนัก

ข. เพื่อศึกษาผลของไนโตรเจนต่อกลไกการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของเฟสเฟอร์ไรต์และเฟสออสเทนไนต์

3. วิธีการทดลอง

3.1 แนวทางการวิจัยที่ 1 ศึกษาผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิลต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเฟสเฟอร์ไรต์และเฟสออสเทนไนต์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

3.1.1 หลอมเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีส่วนผสมเช่นเดียวกับส่วนผสมเคมีของเฟสเฟอร์ไรต์และเฟสออสเทนไนต์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ คือ ส่วนผสมตามเส้น Delta และ Gamma ดังแสดงในแผนภูมิสมดุรูปที่ 2 (ส่วนผสมเดียวกันกับเหล็กเดลต้าและแกมมาในตารางที่ 1) ด้วยเตาเหนี่ยวนำด้วยกระแสไฟฟ้าที่ควบคุมบรรยายกาศด้วยก๊าซอาร์กอน

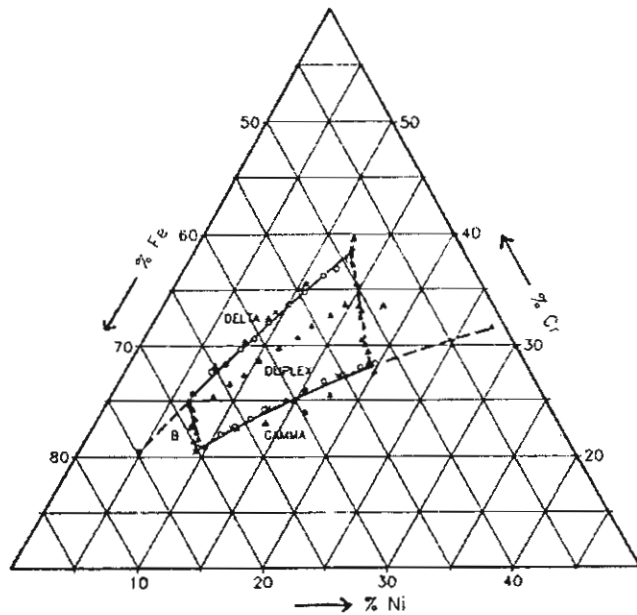
3.1.2 นำเหล็กที่ได้จากข้อ 1 มาอบที่อุณหภูมิ 1200°ซ เป็นเวลา 52 ชั่วโมงเพื่อให้ส่วนผสมเคมีกระจายทั่วชิ้นงานและเกิดเฟสเฟอร์ไรต์หรือเฟสออสเทนไนต์แล้วแต่ส่วนผสมแล้วชุบด้วยน้ำ

3.1.3 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยวิธีการ Metallography ว่าตัวอย่างมีโครงสร้างจุลภาคเป็นเฟสเฟอร์ไรต์หรือเฟสออสเทนไนต์ทั้งหมดหรือไม่ และตรวจสอบส่วนผสมเคมีด้วยเครื่อง Emission Spectroscopy หรือ X-Ray Fluorescence

3.1.4 ชัดผิวเหล็กตัวอย่างด้วยกระดาษทรายถึงเบอร์ 1200 ล้างให้สะอาด เก็บไว้ในดิสเคเตอร์เป็นเวลา 24 ชม. วิเคราะห์ฟิล์มผิวเหล็กด้วยเครื่อง XPS ตรวจวัดลักษณะและองค์ประกอบฟิล์มของเหล็กที่มีส่วนผสมในข้อ 1

3.1.5 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

หมายเหตุ ได้รับความอนุเคราะห์ตัวอย่างจาก Prof. Dr.-Ing. Hans Hoffmeister มหาวิทยาลัยกองทัพบเยอรมันเมืองฮัมบูร์ก โดยเป็นตัวอย่างเช่นเดียวกันกับผลงานในเอกสารอ้างอิง 2 จึงไม่จำเป็นต้องเตรียมตัวอย่างตามข้อ 3.1.1 และ 3.1.2



รูปที่ 2 แผนภูมิสมมูลเหล็ก โครเมียม นิกเกิล ที่อุณหภูมิ 1200°C จุดบนแนวเส้น Delta และ Gamma เป็นส่วนผสมที่ใช้หลอมตัวอย่าง [2]

3.2 แนวทางการวิจัยที่ 2 ศึกษาผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียมและนิกเกิล

3.2.1 ผสมและหลอมเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 20-28 % โดยน้ำหนัก นิกเกิล 4-7% โดยน้ำหนัก และไนโตรเจน 0-0.30% โดยน้ำหนัก ตามตารางที่ 3 ด้วยเตาหลอมโลหะ กระแสไฟฟ้าเหนี่ยวนำที่ควบคุมบรรยากาศด้วยก๊าซอาร์กอนและก๊าซไนโตรเจน

3.2.2 นำเหล็กที่ได้จากข้อ 1 มาอบที่อุณหภูมิ 900-1100°C ระยะเวลา 24-48 ชั่วโมง แล้วชุบด้วยน้ำ เพื่อให้ส่วนผสมสม่ำเสมอและเกิดเฟสเฟอไรต์และออสเทนไนท์ที่อัตราส่วนประมาณ 1:1

3.2.3 วัดส่วนผสมเคมีด้วยเครื่อง Emission spectroscopy และเครื่อง Oxygen/Nitrogen Determinator

3.2.4 ตรวจเช็คสัดส่วนเฟสเฟอไรต์และออสเทนไนท์ว่าเป็นสัดส่วน 1:1 หรือไม่ด้วยเทคนิค Point counting method

3.2.5 ชัดผิวเหล็กด้วยกระดาษทรายจนถึงเบอร์ 1200 วัดเส้นโพลาริเซชันของเหล็กตามข้อ 1 ในสารละลายที่มีโซเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 25°C ที่ค่าพีเอช (pH) 2, 7 และ 10 ด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี แปลความหมายจากเส้นโพลาริเซชันเป็นความหมายความต้านทานการกัดกร่อน

3.2.6 การปรับค่าพีเอชใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 6 M หรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 M อย่างละ 2-3 หยดในสารละลายทั้งหมด 400 มิลลิลิตร สารละลายอิมมิดด้วยอากาศ (ออกซิเจนเข้มข้น 7-8 พีพีเอ็ม (ppm))

3.2.7 เปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่ผ่านมาและวิเคราะห์ผล สรุปผลการทดลอง



ตารางที่ 3 ส่วนผสมเคมีของเหล็กตัวอย่างสำหรับการทดลองแนวทางที่ 2

เกรด	ส่วนผสม (%) โดยน้ำหนัก) ส่วนที่เหลือคือเหล็ก		
	โครเมียม	นิกเกิล	ไนโตรเจน
1	20	4	0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30
2	25	6	0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30
3	28	7	0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30

หมายเหตุ เนื่องจากไม่มีเตาหลอมโลหะใช้กระแสไฟฟ้าเหนี่ยวนำในประเทศและการเตรียมตัวอย่างเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์นี้มีราคาแพงมาก ทำให้ต้องขอความอนุเคราะห์ตัวอย่างจากต่างประเทศและได้รับความอนุเคราะห์ตัวอย่างเพียงเกรดที่ 3 ตามตารางที่ 3 บางตัวอย่างเท่านั้นโดยได้รับความอนุเคราะห์จาก Prof. Dr. Tadashi Maki ภาควิชาวัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยเกียวโต และ บริษัท Nisshin Steel Corporation จำกัด พร้อมกับการอบชุบด้วยความร้อนเพื่อควบคุมปริมาณเฟสเฟอร์ไรต์และเฟสออสเทนไนท์

4. ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 แนวทางการวิจัยที่ 1 ศึกษาผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิลต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเฟสเฟอร์ไรต์และเฟสออสเทนไนท์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ตัวอย่างจากต่างประเทศ (Prof. Dr.-Ing. Hans Hoffmeister สถาบันวิเคราะห์ความเสียหายของวัสดุ มหาวิทยาลัยกองทัพอากาศเมืองฮัมบูร์ก) ในที่นี้จึงตรวจสอบส่วนผสมเคมีซ้ำอีกครั้งบางตัวอย่างเท่านั้นด้วยเทคนิค X-ray Fluorescent ผลการตรวจสอบแสดงในตารางที่ 2

จากตารางที่ 2 ผลการวัดส่วนผสมเคมีของบางตัวอย่างซ้ำอีกครั้งให้ผลใกล้เคียงกัน ในที่นี้ใช้ค่าส่วนผสมเคมีเดิมที่วัดไว้ตามเอกสารอ้างอิง 2 หรือแสดงในตารางที่ 1 เป็นข้อมูลอ้างอิงต่อไปเพื่อการเปรียบเทียบผลการทดลอง

ตารางที่ 2 ส่วนผสมเคมีของเหล็กตัวอย่าง 14 ตัวอย่างสำหรับการทดลองแนวทางที่ 1

เหล็กกล้า ไร้สนิม	ชั้น ที่	ส่วนผสมเคมี (%โดยน้ำหนัก)			โครงสร้าง จุลภาค
		เหล็ก	โครเมียม	นิกเกิล	
เฟอร์ริติก	1	74.75 (75.42)*	20.50 (19.22)*	4.75 (5.36)*	เฟอร์ไรท์
	2	68.36	25.24	6.40	เฟอร์ไรท์
	3	65.40	27.62	6.97	เฟอร์ไรท์
	4	62.13	29.58	8.29	เฟอร์ไรท์
	5	58.64 (57.10)*	32.01 (31.56)*	9.35 (11.34)*	เฟอร์ไรท์
	6	54.39	34.79	10.82	เฟอร์ไรท์
	7	48.70	38.80	12.50	เฟอร์ไรท์
ออสเทนนิติก	1	69.00 (69.00)*	21.11 (21.31)*	9.89 (10.69)*	ออสเทนไนท์
	2	66.00	22.43	11.57	ออสเทนไนท์
	3	63.38	22.90	13.72	ออสเทนไนท์
	4	59.95 (59.59)*	23.49 (22.67)*	16.56 (17.74)*	ออสเทนไนท์
	5	57.01	25.45	17.54	ออสเทนไนท์
	6	52.39	27.65	19.96	ออสเทนไนท์
	7	39.81	31.94	28.25	ออสเทนไนท์

*ตรวจสอบซ้ำโดยเทคนิค X-ray Fluorescent

การวิเคราะห์ฟิล์มใช้เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy รูปที่ 3 แสดงเครื่องเอ็กซ์พีเอสที่ใช้ในการทดลอง ในที่นี้จะไม่ขอกล่าวถึงหลักการของเทคนิคนี้เพราะเป็นหลักการที่ทราบกันดีและได้กล่าวไว้โดยละเอียดในเอกสารอ้างอิง [9] สภาวะที่ใช้ทดลองเป็นดังนี้

- แหล่งกำเนิด X-ray

ศักย์การเร่ง (VX)

กระแสการเร่ง (IX)

- เครื่องวิเคราะห์พลังงานจลน์

พลังงานผ่าน (Pass Energy; ES)

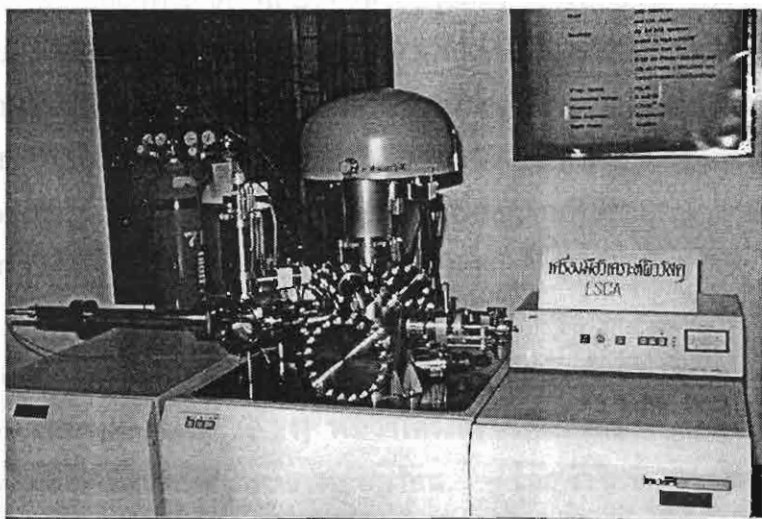
ความกว้างของช่วงวิเคราะห์ (SW)
- AlKα

10 กิโลโวลท์

20 มิลลิแอมป์

10 อิเล็กตรอนโวลท์

0.1 อิเล็กตรอนโวลท์



รูปที่ 3 เครื่องเอ็กซ์พีเอสที่ใช้ในการทดลอง

ในการวิเคราะห์ฟิล์มกระทำในแนวลึก คือ ลอกผิวฟิล์มออกแต่ละชั้น (Sputtering) ด้วยปืนอาร์กอนชนิดคอฟแมน (Argon Ion Sputtering Gun; Kaufman type) และวิเคราะห์ห้องค์ประกอบ โดยตั้งสภาวะทำงานของปืนอาร์กอนดังนี้

- ความดัน 0.03 ปาสคาล
- ความต่างศักย์เร่งไอออน 500 โวลท์
- อัตราการลอกผิว (Etching Rate) 30 เปอร์เซนต์

การคำนวณหาความหนาของฟิล์มต้องทราบว่อัตราการลอกผิว 30 เปอร์เซนต์นี้มีค่าในหน่วยความหนาต่อเวลาเท่าไร อัตราการลอกผิวจะเปลี่ยนไปตามชนิดของฟิล์ม ในที่นี้คำนวณหาอัตราการลอกผิวโดยประมาณโดยใช้ผิว SiO₂ ที่มีความหนา 1000 อังสตรอม และเปรียบเทียบกับอัตราการลอกผิวที่มีการตีพิมพ์ของ Commonwealth Scientific Co. Ltd. และ Hakuto Co.Ltd. [15] ซึ่งหาอัตราการลอกผิวโดยใช้ปืนอาร์กอนชนิดเดียวกัน ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 อัตราการลอกผิวโดยประมาณจากการคำนวณ

ชนิดของผิว	ผลการคำนวณอัตราการลอกผิว (อังสตรอมต่อนาที)
SiO ₂	87
Cr ₂ O ₃	17
Fe – Cr – Ni (เหล็กกล้าไร้สนิม 304)	87

จากตารางที่ 3 จะใช้อัตราการลอกผิวของโครเมียมออกไซด์ไปคำนวณหาความหนาของชั้นฟิล์มโดยประมาณต่อไป เพราะองค์ประกอบฟิล์มของตัวอย่างที่ทดลองโดยส่วนใหญ่คือ โครเมียมออกไซด์ เนื่องจากสเปกตรัมของอิเล็กตรอนที่ไดวิเคราะห์มาจากชั้นฟิล์มที่อยู่ลึกลงไป เพราะรังสีเอ็กซ์จะสามารถเดินทางจากผิวฟิล์มเข้าไปในเนื้อได้อีกเป็นระยะทางที่เรียกว่า Mean free path โฟโตอิเล็กตรอนที่สามารถตรวจจับได้จะมาจากฟิล์มที่ความหนาเท่ากับ Mean free path ด้วย การคำนวณความหนาชั้นฟิล์มจึงได้จากผลรวมค่าที่ได้จากอัตราการลอกผิวกับค่า Mean free path จากรายงานที่มีการตีพิมพ์ ในลักษณะเดียวกัน [16,17] ค่า Mean free path นี้มีค่า 15 อังสตรอม

4.1.1 ตัวอย่างองค์ประกอบของชั้นฟิล์มเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิด

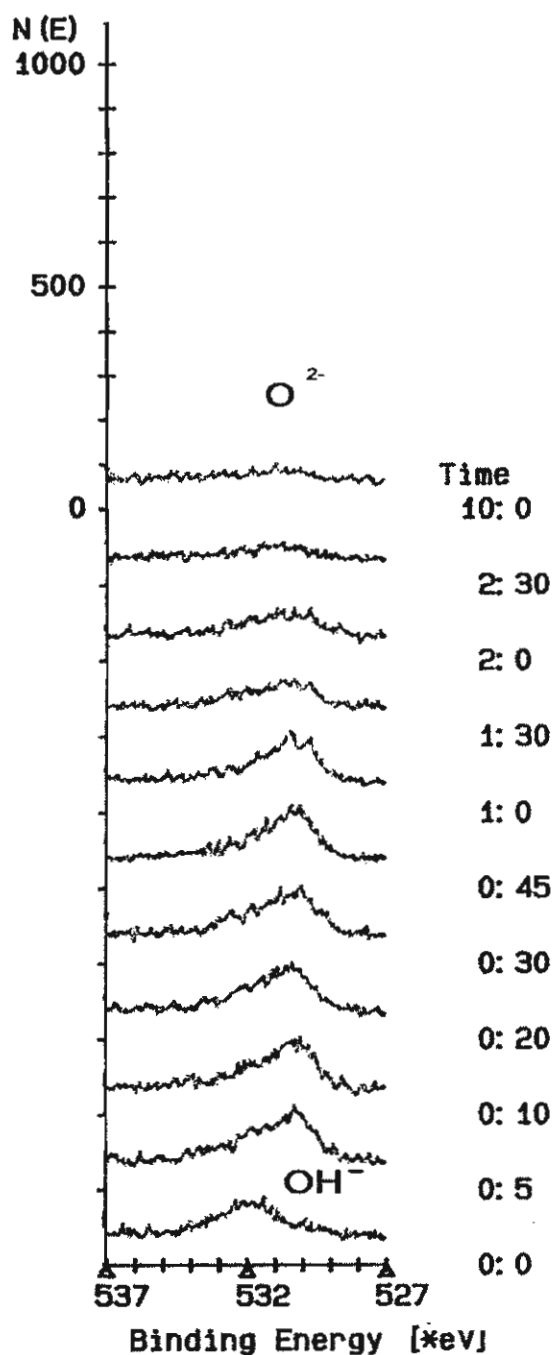
จากการศึกษาข้อมูลเบื้องต้น [16-21] พบว่าโครงสร้างและองค์ประกอบของชั้นพาสซีฟฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมจะมีผลต่อความต้านทานการกัดกร่อน โดยทั่วไปชั้นพาสซีฟฟิล์มมีส่วนประกอบแบ่งเป็น 3 ชั้นหลัก โดยชั้นนอกสุดเป็นส่วนประกอบของไฮดรอกไซด์ (บางครั้งอาจเรียกกันว่า ชั้นฟิล์มออกไซด์ไฮดรอกไซด์) ชั้นกลางเป็นส่วนประกอบของออกไซด์ของโครเมียมและเหล็ก และชั้นในเป็นฟิล์มที่มีส่วนประกอบในรูปของโลหะที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมก่อนจะถึงชั้นของเนื้อเหล็กกล้าไร้สนิม จากการทดลองพบว่าชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกและออสเทนนิติกมีโครงสร้างคล้ายกันและคล้ายกับการศึกษาเบื้องต้น ส่วนที่แตกต่างกันคือ ความหนาและปริมาณธาตุผสมในชั้นฟิล์ม ในที่นี้จะอธิบายตัวอย่างองค์ประกอบของฟิล์มจากสเปกตรัมเอ็กซ์พีเอสโดยแยกเป็นแต่ละธาตุ พร้อมกับวิเคราะห์องค์ประกอบชั้นฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนสเปกตรัมเอ็กซ์พีเอสของเหล็กเกรดอื่นจะแสดงในภาคผนวก ก

ผลการวิเคราะห์ฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิมในแนวลึก (Depth Analysis Technique) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอสหลังทิ้งไว้ในเดสสิเคเตอร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยลอกผิวด้วยปืนอาร์กอน (Argon Sputtering) เป็นเวลาต่างๆ ทำให้ทราบสภาวะเคมีของธาตุออกซิเจน โครเมียม เหล็ก และนิกเกิลในชั้นฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ระดับความหนาต่างกันโดยนำค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ได้เปรียบเทียบกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวมาตรฐาน [15] รูปที่ 4 - 12 แสดงตัวอย่างสเปกตรัมของธาตุออกซิเจน โครเมียม เหล็ก และนิกเกิลของเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิด

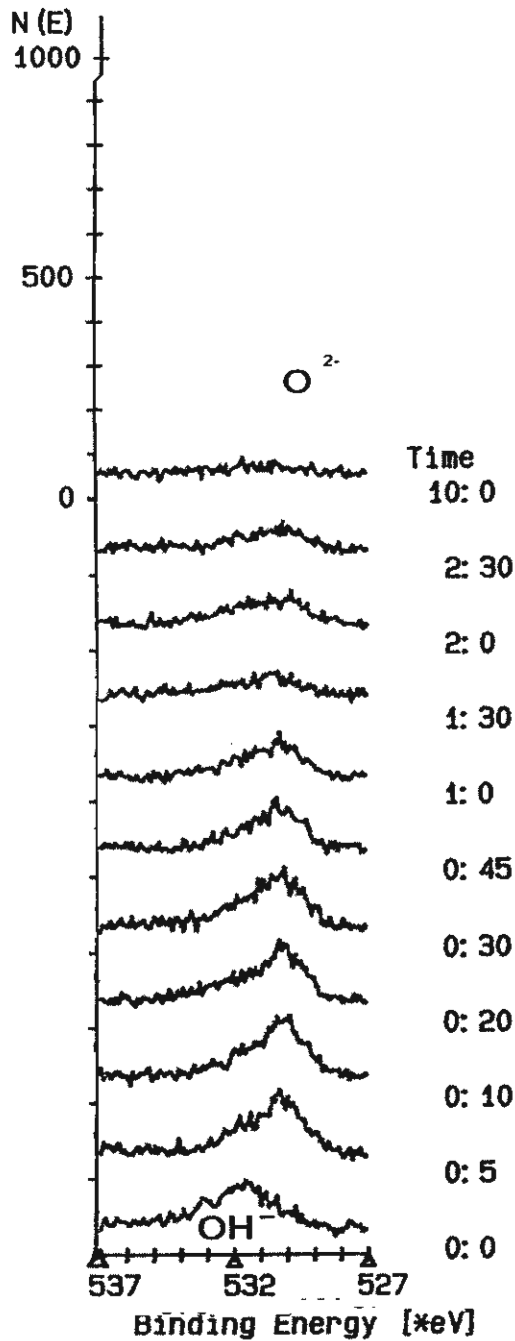
ในรูปที่ 4 และ 5 แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจนในชั้นฟิล์มเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ จากสเปกตรัมของออกซิเจนพบว่าที่ผิวชั้นนอกสุด (0 วินาที) มีพลังงานยึดเหนี่ยว 531.8 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อเทียบกับพลังงานยึดเหนี่ยวมาตรฐานพบว่าสภาวะทางเคมีของออกซิเจนอยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ ($M - OH$) ถือว่าเป็นชั้นของไฮดรอกไซด์แต่เป็นชั้นที่บางมากประมาณ 16.5 อังสตรอม ความหนาชั้นนอกสุดของเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิดอาจใกล้เคียงกัน

เนื่องจากชั้นฟิล์มนี้เกิดขึ้นในอากาศ ชั้นฟิล์มไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจจะเกิดจากขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน เมื่อทำการลอกผิวให้ลึกลงไป ตำแหน่งสเปกตรัมออกซิเจนจะเลื่อนไปที่พลังงานยึดเหนี่ยว 530.2 อิเล็กตรอนโวลต์เพียงอย่างเดียวเมื่อเทียบกับพลังงานยึดเหนี่ยวมาตรฐานแสดงให้เห็นว่าออกซิเจนอยู่ในรูปของออกไซด์และมีปริมาณในชั้นฟิล์มน้อยลงโดยดูได้จากความสูงของสเปกตรัม ที่เวลาการลอกผิว 150 วินาที (ความหนาประมาณ 58.5 อังสตรอม) สเปกตรัม ออกซิเจนจะหายไป ผลการวิเคราะห์แสดงว่าชั้นฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิดหลังจากปล่อยทิ้งไว้ในเดสซิเคเตอร์ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะประกอบด้วย ชั้น $M - OH$ ที่ชั้นนอกสุดมีความหนาน้อย และส่วนประกอบของ $M - O$ ที่ผิวชั้นใน ซึ่งจะมีปริมาณลดลงจนหมดไปเมื่อถึงเนื้อของโลหะ นั้นแสดงว่าส่วนประกอบเป็นชั้นฟิล์มออกไซด์อาจจะเป็นตัวควบคุมคุณสมบัติการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมเนื่องจากชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วยชั้นฟิล์มออกไซด์เป็นส่วนใหญ่

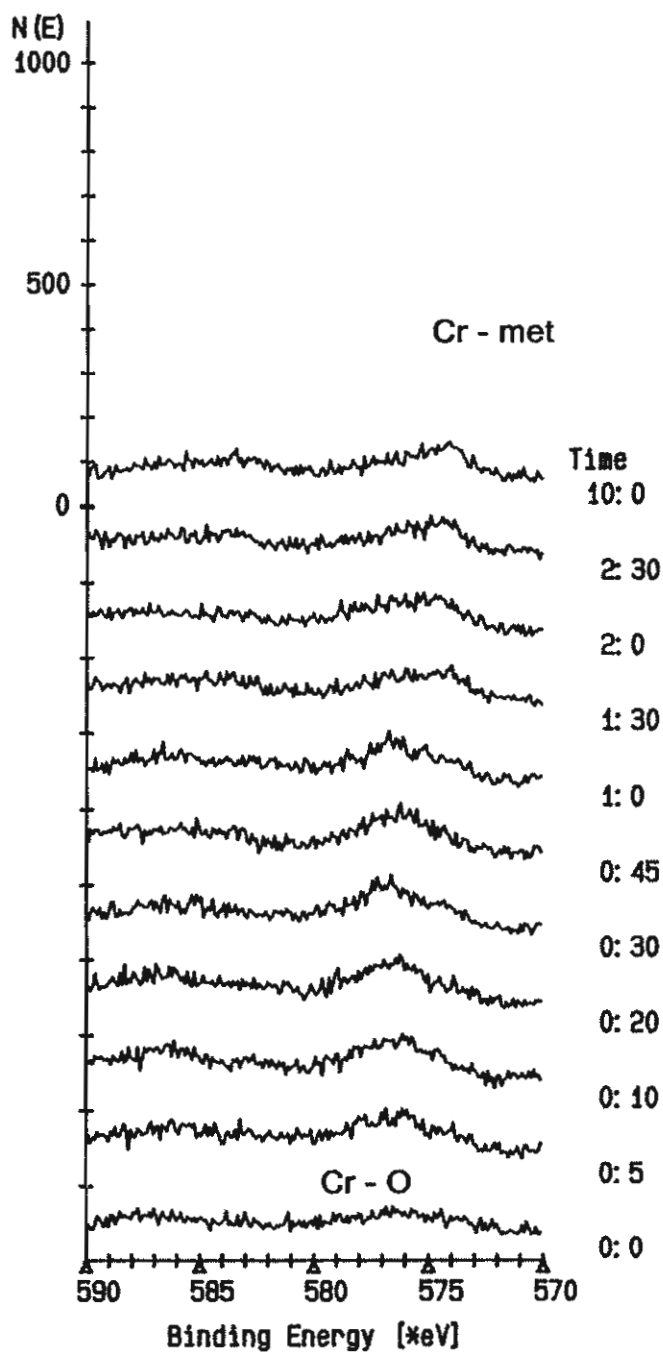
รูปที่ 6 และ 7 แสดงสเปกตรัมการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวของโครเมียมตามความลึกจากผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักตามลำดับ สำหรับสเปกตรัมโครเมียมของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดอื่นแสดงในภาคผนวก ก พบว่าโครเมียมที่ผิวนอกสุดมีปริมาณน้อยมาก ทำให้ยากที่จะบอกว่าโครเมียมที่พบอยู่ในสภาวะใดระหว่าง $Cr(OH)_3$ ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 577.3 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Cr_2O_3 ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวอยู่ที่ 576.6 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อพิจารณาร่วมกับสเปกตรัมของออกซิเจนในรูปที่ 4 และ 5 อาจกล่าวได้ว่า ที่ชั้นนอกสุดของชั้นฟิล์มพาสซีฟซึ่งมีความหนาน้อยมากโครเมียมมีสภาวะทางเคมีในรูปของไฮดรอกไซด์ หลังจากนั้นในชั้นฟิล์มที่ลึกลงไปโครเมียมจะอยู่ในรูปโครเมียมออกไซด์อย่างเดียวยุ่ที่ความลึกช่วงหนึ่ง หลังจากนั้นสเปกตรัมของโครเมียมออกไซด์จะมีปริมาณน้อยลงแล้วค่อยๆ หมดไปที่ความลึกค่าหนึ่ง ในขณะที่เดียวกันจะมีสเปกตรัมของโลหะโครเมียมเกิดขึ้นและมีปริมาณมากขึ้นตามเวลาการลอกผิวหรือเพิ่มความลึกจนกระทั่งเหลือสเปกตรัมของโลหะโครเมียมเพียงอย่างเดียวเมื่อถึงชั้นของเนื้อเหล็กกล้าไร้สนิม



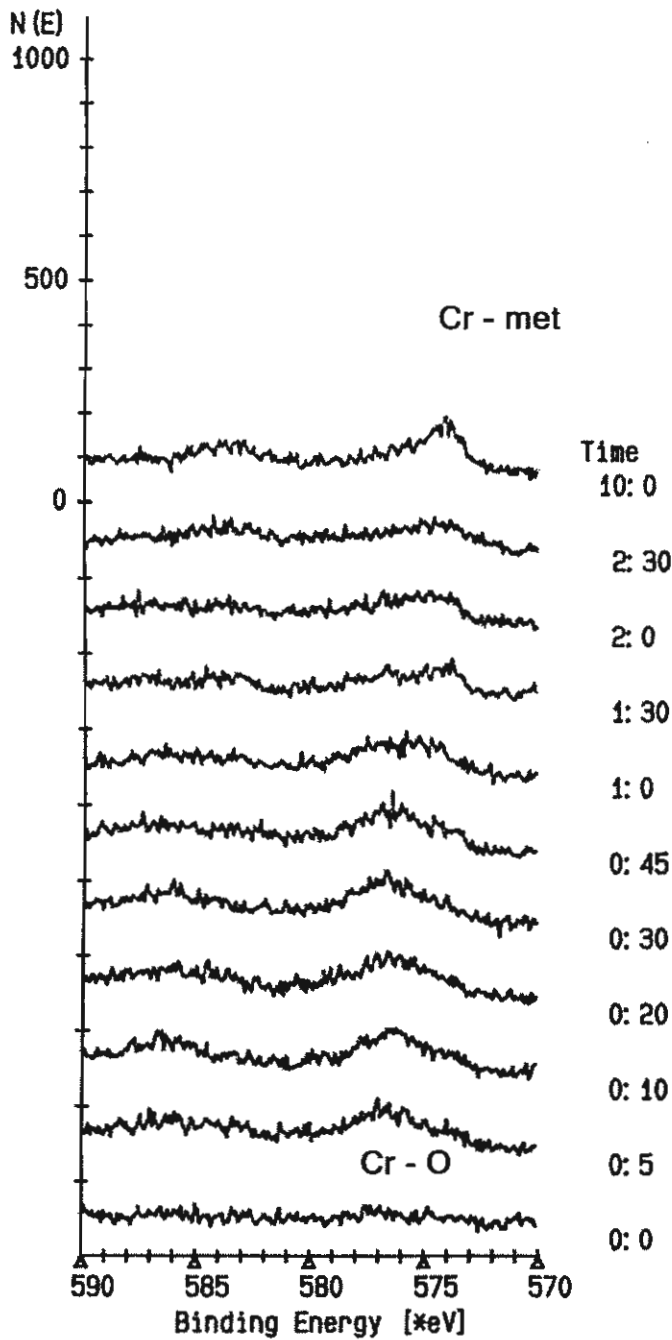
รูปที่ 4 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุออกซิเจน (O1s) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอส ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริก ที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่เวลาการลอกผิวต่างๆ อัตราการลอกผิว 17 องศาต่อวินาที หลังทิ้งไว้ในเตสซิเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 5 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุออกซิเจน (O1s) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอส ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติก ที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาการลอกผิวต่างๆ อัตราการลอกผิว 17 องศาต่อนาที หลังทิ้งไว้ในเดสซิเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



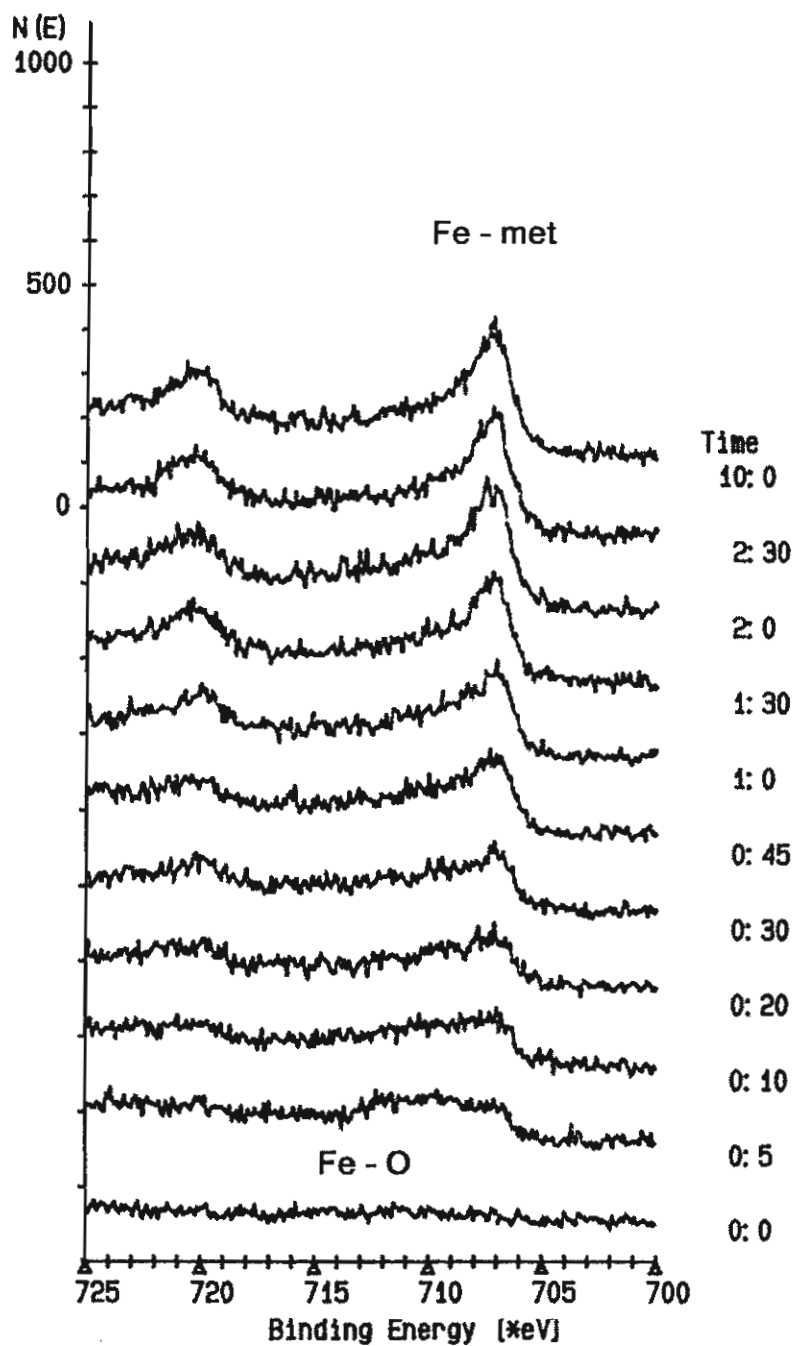
รูปที่ 6 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุโครเมียม (Cr2p) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอส ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่เวลาการลอกผิวต่างๆ อัตราการลอกผิว 17 องศาต่ออนาที หลังทิ้งไว้ในเตสซิเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



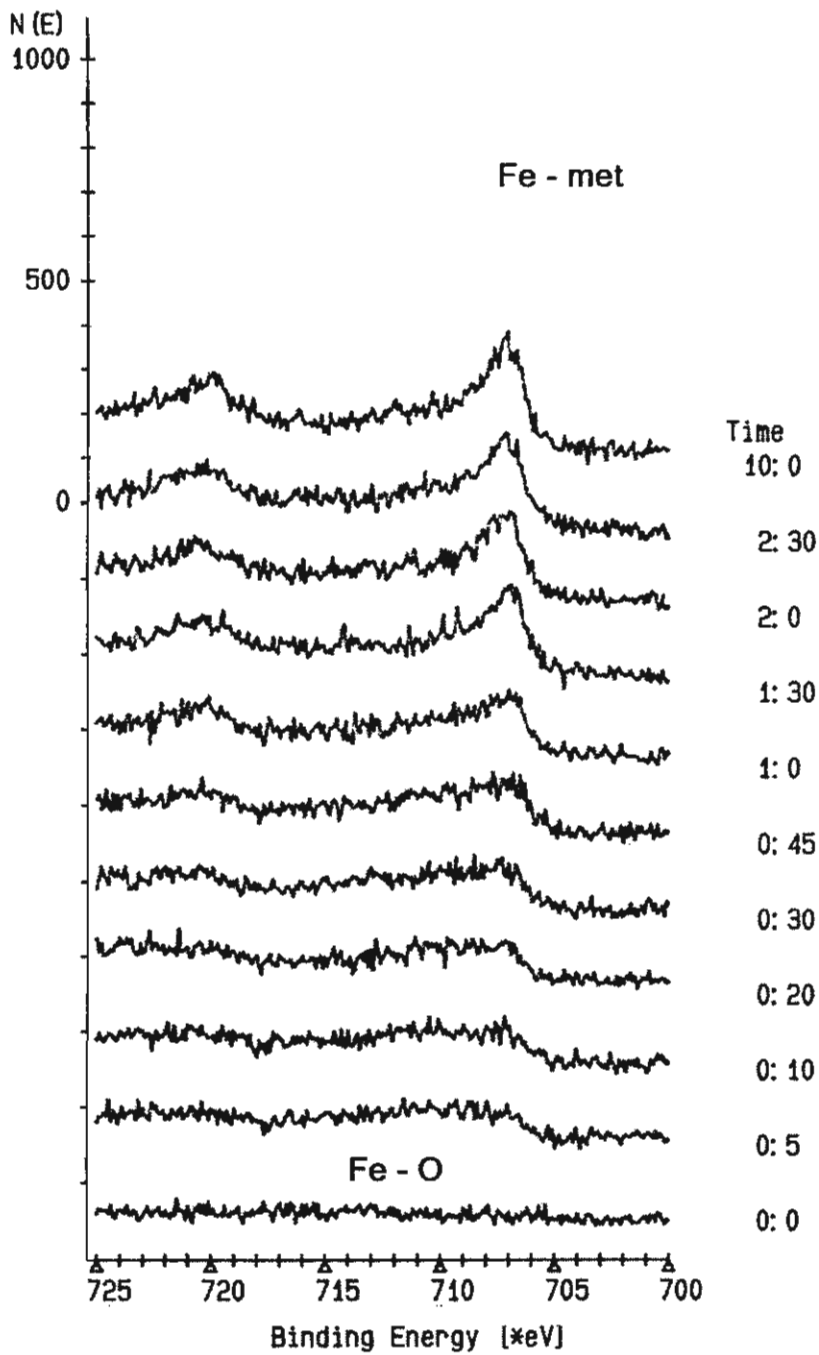
รูปที่ 7 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุโครเมียม (Cr2p) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอส ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาการลอกผิวต่างๆ อัตราการลอกผิว 17 องศาต่อวินาที หลังทิ้งไว้ในเดสซิเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ลักษณะสเปกตรากการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวตามความลึกของเหล็กในเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแสดงไว้ในรูปที่ 8 และ 9 ตามลำดับ พบว่าที่ชั้นฟิล์มนอกสุดจะมีเหล็กน้อยมากแต่จะมีปริมาณมากขึ้นในชั้นลึกเข้าไป ซึ่งเหล็กที่พบจะอยู่ในรูปถูกออกซิไดซ์ (มีพลังงานยึดเหนี่ยว 710.9 อิเล็กตรอนโวลท์) เมื่อลอกผิวลึกลงไปพบว่าปริมาณเหล็กออกไซด์จะลดลงพร้อมๆ กับพบเหล็กที่มีสถานะเดิมเป็นโลหะซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยว 706.9 อิเล็กตรอนโวลท์ แสดงว่าที่ผิวชั้นนอกสุดของชั้นฟิล์มจะมีเหล็กอยู่ในปริมาณต่ำมากอยู่ในรูปของเหล็กออกไซด์ ในชั้นฟิล์มที่ลึกเข้าไปเหล็กจะอยู่ในรูปของโลหะในปริมาณมากขึ้น ผลการวิเคราะห์อาจชี้ให้เห็นว่าชั้นฟิล์มออกไซด์ของเหล็กมีผลต่อการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมอย่างมาก สาเหตุที่พบเหล็กในรูปโลหะและโครเมียมออกไซด์ในชั้นฟิล์มมากกว่าเหล็กออกไซด์นั้นสามารถอธิบายได้จากความสามารถดึงดูดออกซิเจน (Oxygen Affinity) ของโครเมียมมากกว่าความสามารถของเหล็ก สำหรับสเปกตรัมเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดอื่นแสดงในภาคผนวก ก

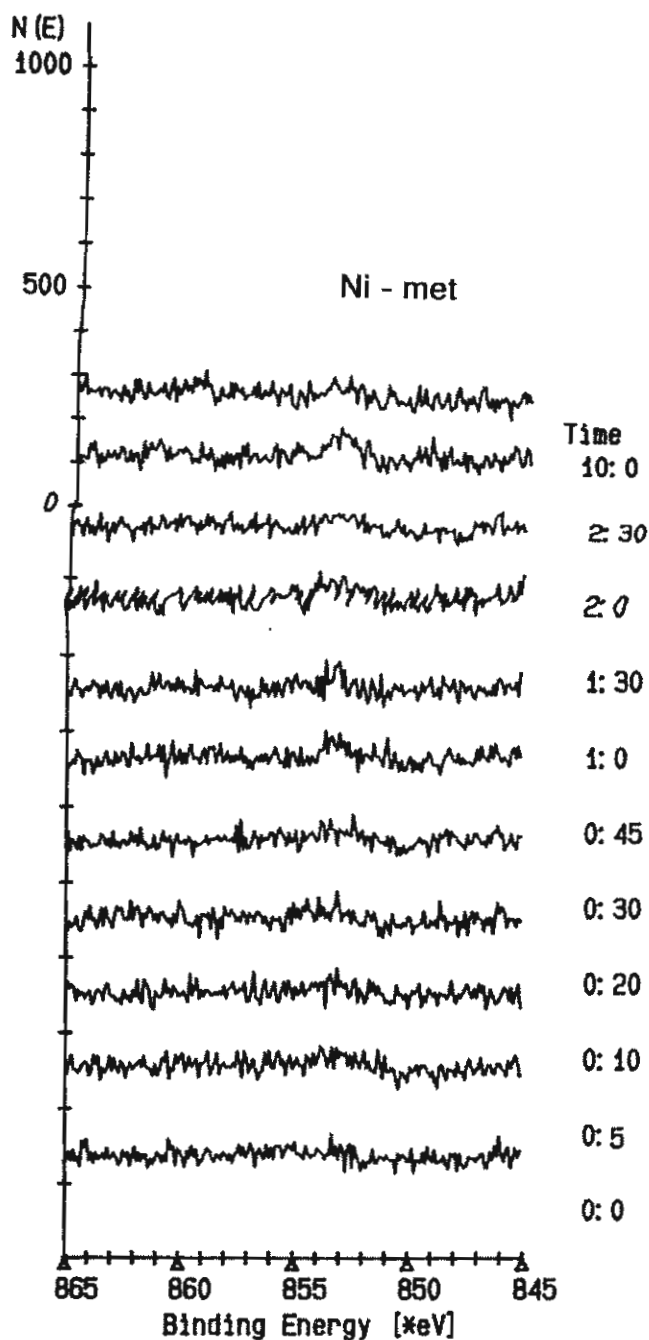
รูปที่ 10 และ 11 แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวของนิกเกิลตามความลึกของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ พบว่าในชั้นฟิล์มพาสซีฟของเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิดจะไม่พบนิกเกิลที่ชั้นนอกสุดของชั้นฟิล์ม (ชั้นไฮดรอกไซด์) แต่จะพบนิกเกิลในชั้นฟิล์มที่ลึกลงมา โดยอยู่ในรูปโลหะนิกเกิลซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวอยู่ที่ 853.1 อิเล็กตรอนโวลท์ และไม่พบนิกเกิลในสถานะเดิมอื่น และสเปกตรัมของโลหะนิกเกิลที่พบจะเริ่มปรากฏอยู่ในชั้นฟิล์มที่ความลึกต่างกันขึ้นอยู่กับส่วนผสมนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิม สำหรับสเปกตรัมนิกเกิลของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดอื่นแสดงในภาคผนวก ก



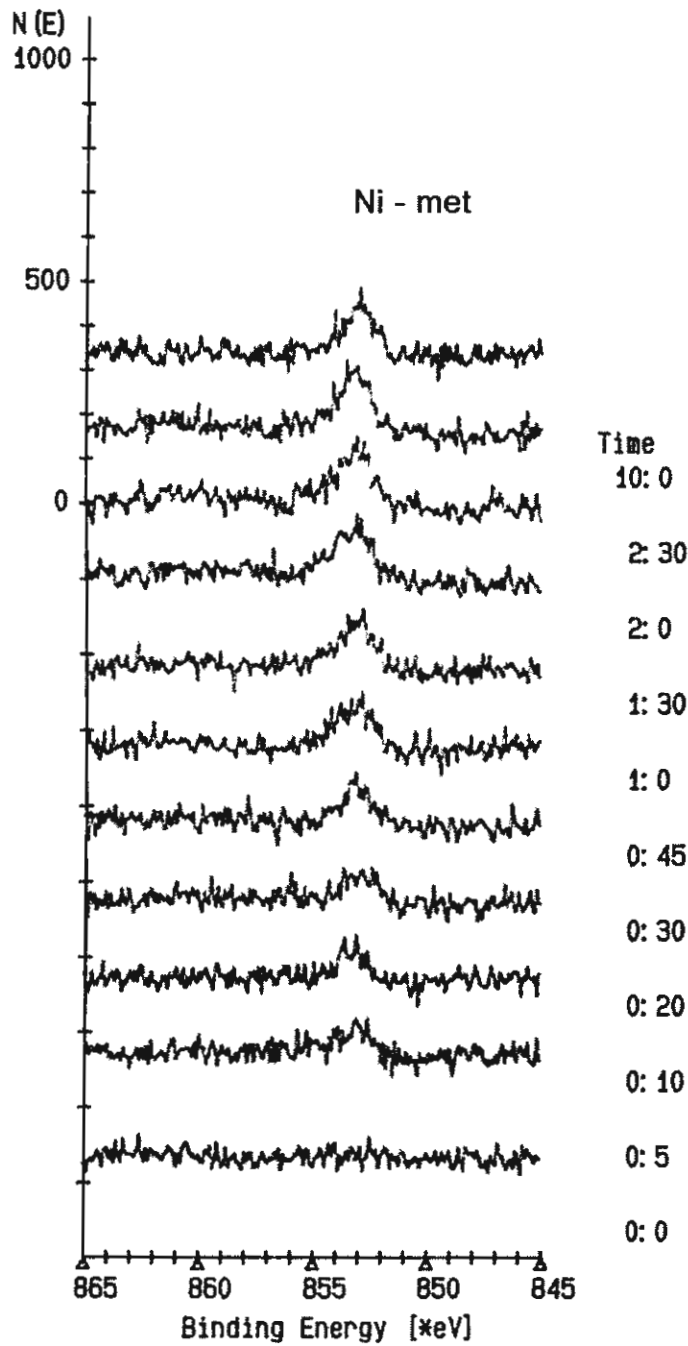
รูปที่ 8 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุเหล็ก ($\text{Fe}2p_{3/2}$) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอส ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ดิกที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่เวลาการลอกผิวต่างๆ อัตราการลอกผิว 17 องศาต่อนาที หลังทิ้งไว้ในเดสซิเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 9 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุเหล็ก (Fe2p_{3/2}) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอส ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาการลอกผิวต่างๆ อัตราการลอกผิว 17 องศาต่อวินาที หลังทิ้งไว้ในเดสซิเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 10 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุนิกเกิล ($\text{Ni } 2p_{3/2}$) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอส ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ดิกที่ผสมโครเมียม 38.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 12.50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่เวลาการลอกผิวต่างๆ อัตราการลอกผิว 17 องศาต่อนาที หลังทิ้งไว้ในเดสซิเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 11 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุนิกเกิล ($\text{Ni } 2p_{3/2}$) ด้วยเครื่องเอ็กซ์พีเอสที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 31.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 28.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาการลอกผิวต่างๆ อัตราการลอกผิว 17 องศาต่อวินาที หลังทิ้งไว้ในเดสซิเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ที่ผ่านมาพบว่าลักษณะของชั้นฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิมจะมีลักษณะคล้ายกัน แต่จะมีความแตกต่างกันในด้านความหนาขององค์ประกอบ ในที่นี้จะเสนอแบบจำลองไว้เป็นสังเขปเพื่อการศึกษาต่อไปดังรูปที่ 12 ชั้นฟิล์มที่ผิวเหล็กตัวอย่างประกอบด้วย 3 ส่วนหลัก ชั้นนอกสุดเป็นชั้นฟิล์มไฮดรอกไซด์ของโครเมียมมีความหนาประมาณ 16.5 อังสตรอม ชั้นกลางเป็นชั้นโครเมียมออกไซด์มีความหนาระหว่าง 40 - 70 อังสตรอม และชั้นสุดท้ายคือเนื้อโลหะผสม โดยชั้นโครเมียมออกไซด์จะแบ่งเป็นชั้นโครเมียมและเหล็กออกไซด์ที่มีโลหะเหล็กมีความหนาประมาณ 20 ถึง 40 อังสตรอม และชั้นโครเมียมออกไซด์ที่มีโลหะโครเมียม เหล็กและนิกเกิล ความหนาประมาณ 24 ถึง 50 อังสตรอม โดยความหนาของชั้นฟิล์มอาจเปลี่ยนแปลงได้ตามสภาวะแวดล้อม [16,17] การพบโลหะในชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์เพราะในชั้นฟิล์มมีส่วนที่เป็นจุดบกพร่องช่องว่าง (Point defect) ที่อะตอมโลหะสามารถแทรกตัวอยู่ได้ [22]

Chromium hydroxide ~ 16.5 Å		
Chromium and iron oxide + Iron + (Nickel) ~ 20-40 Å		
Chromium oxide + Chromium + Iron + Nickel ~ 24-50 Å		
Chromium	Iron	Nickel

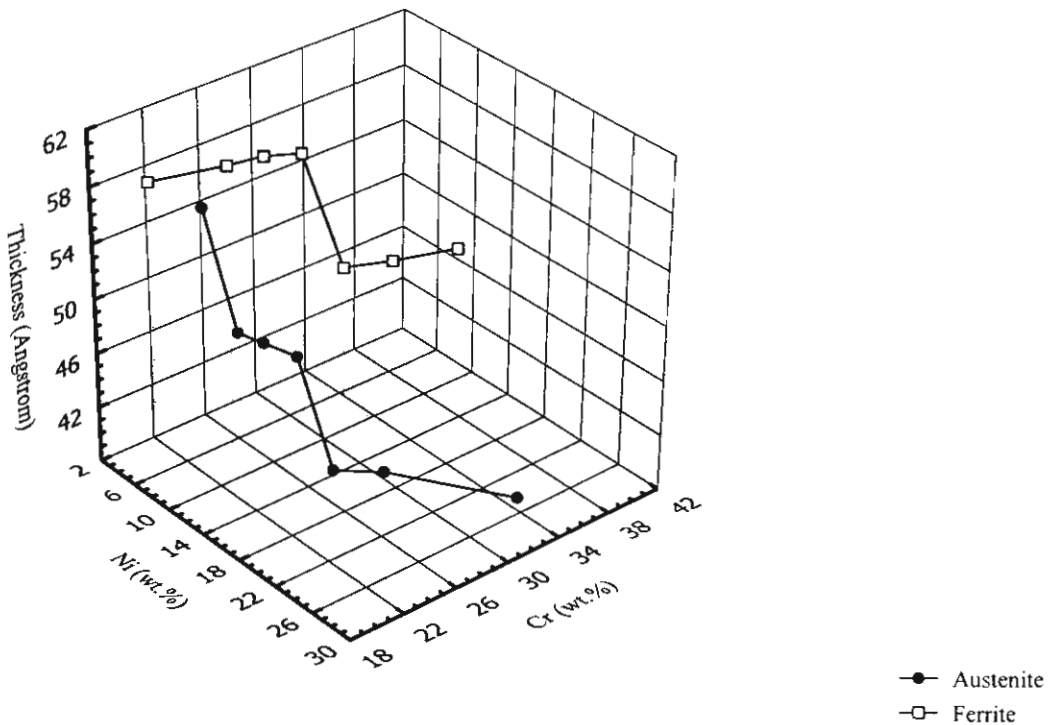
รูปที่ 12 แบบจำลองของชั้นฟิล์มที่ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกและออสเทนนิติกหลังจากเก็บไว้ในเดสลิเคเตอร์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง () = อาจจะพบขึ้นอยู่กับส่วนผสมเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิม

4.1.2 ความหนาของชั้นฟิล์มต่าง ๆ ในเหล็กกล้าไร้สนิมกับความต้านทานการกัดกร่อน

จากการทดลองหาส่วนประกอบของชั้นฟิล์มที่ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติก (เดลต้า) และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก (แกมมา) รวมกับผลการคำนวณหาอัตราการลอกผิวโดยประมาณสามารถที่จะประเมินความหนาของชั้นฟิล์มและองค์ประกอบของชั้นฟิล์มได้ ในที่นี้จะแบ่งการวิเคราะห์ในรูปความสัมพันธ์ความหนาของชั้นฟิล์มกับส่วนผสมเคมีเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกคือความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์ทั้งหมดกับปริมาณโครเมียมและนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิม ส่วนที่สองคือความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมและเหล็กออกไซด์ที่มีโลหะเหล็กกับปริมาณโครเมียมและนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิม และส่วนสุดท้ายคือความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์มก่อนพบโลหะนิกเกิลกับปริมาณโครเมียมและนิกเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิม การแบ่งการวิเคราะห์เป็นส่วนๆ นี้ เพื่อนำผลการวิเคราะห์ไปอธิบายความสัมพันธ์ความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูพหุคูณกับส่วนผสมเคมีที่แสดงในรูปที่ 1 ต่อไป

จากผลการวิเคราะห์ชั้นฟิล์มทางด้านลึกเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิดจะสามารถคำนวณความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์ได้ โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงสภาวะทางเคมีของโครเมียม

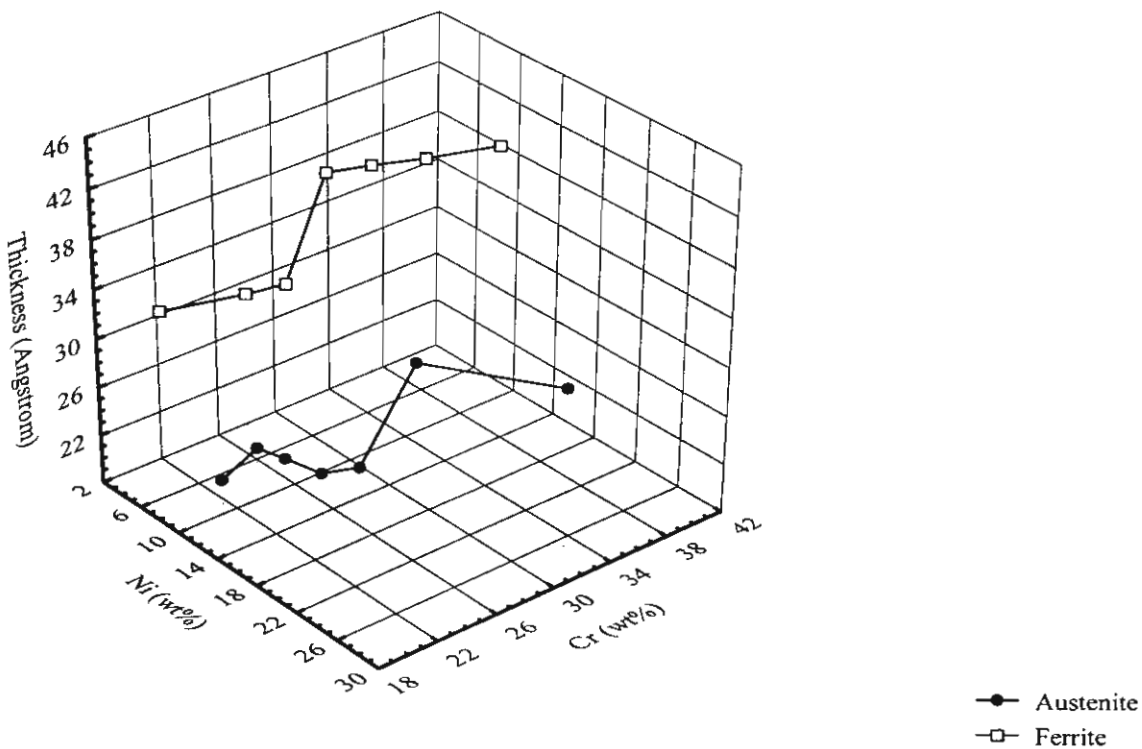
จากโครเมียมออกไซด์พลังงานยึดเหนี่ยว 576.6 อิเล็กตรอนโวลต์เป็นโลหะโครเมียมพลังงานยึดเหนี่ยว 574.2 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยสมบูรณ์ (ไม่มีสเปกตรัมโครเมียมออกไซด์เหลืออยู่) ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์กับปริมาณธาตุโครเมียมและนิกเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิดแสดงในรูปที่ 13 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียมและนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิดความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์กลับลดลงคล้ายเส้นโค้งรูปตัวแซด (Z Curve) ทั้งในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกและเฟอร์ริติก ซึ่งผลการทดลองมีแนวโน้มเช่นเดียวกับการศึกษาของ S. Jin และ A. Atrens [16,17] อาจเป็นไปได้ว่าเมื่อปริมาณโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิมมากขึ้นจะทำให้โครเมียมที่ผิวมีปริมาณมากและรวมตัวกับออกซิเจนเกิดเป็นชั้นออกไซด์ที่มีความหนาแน่นมากและมีจุดบกพร่องน้อย ทำให้ออกซิเจนไม่สามารถแพร่เข้ามาในเนื้อโลหะทำปฏิกิริยากับโครเมียมกลายเป็นโครเมียมออกไซด์ต่อไปได้ ความหนาของชั้นฟิล์มจึงลดลงเมื่อส่วนผสมโครเมียมและนิกเกิลมากขึ้น



รูปที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์กับปริมาณธาตุโครเมียมและนิกเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิด

จากผลการทดสอบทางด้านลึกของชั้นฟิล์มเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิด และคำนวณความหนาของชั้นฟิล์มที่มีองค์ประกอบเป็นโครเมียมออกไซด์ (พลังงานยึดเหนี่ยว 576.6 อิเล็กตรอนโวลต์) ซึ่งมีเหล็กออกไซด์ด้วย โดยที่ยังไม่พบโลหะโครเมียมแต่จะพบโลหะเหล็ก (ในรูปที่ 12 คือ ชั้นที่สองจากผิว) ได้ความสัมพันธ์ของความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมและเหล็กออกไซด์ที่มีโลหะเหล็กกับปริมาณโครเมียมและนิกเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมดังในรูปที่ 14 จะเห็นว่าความหนาของชั้นฟิล์ม

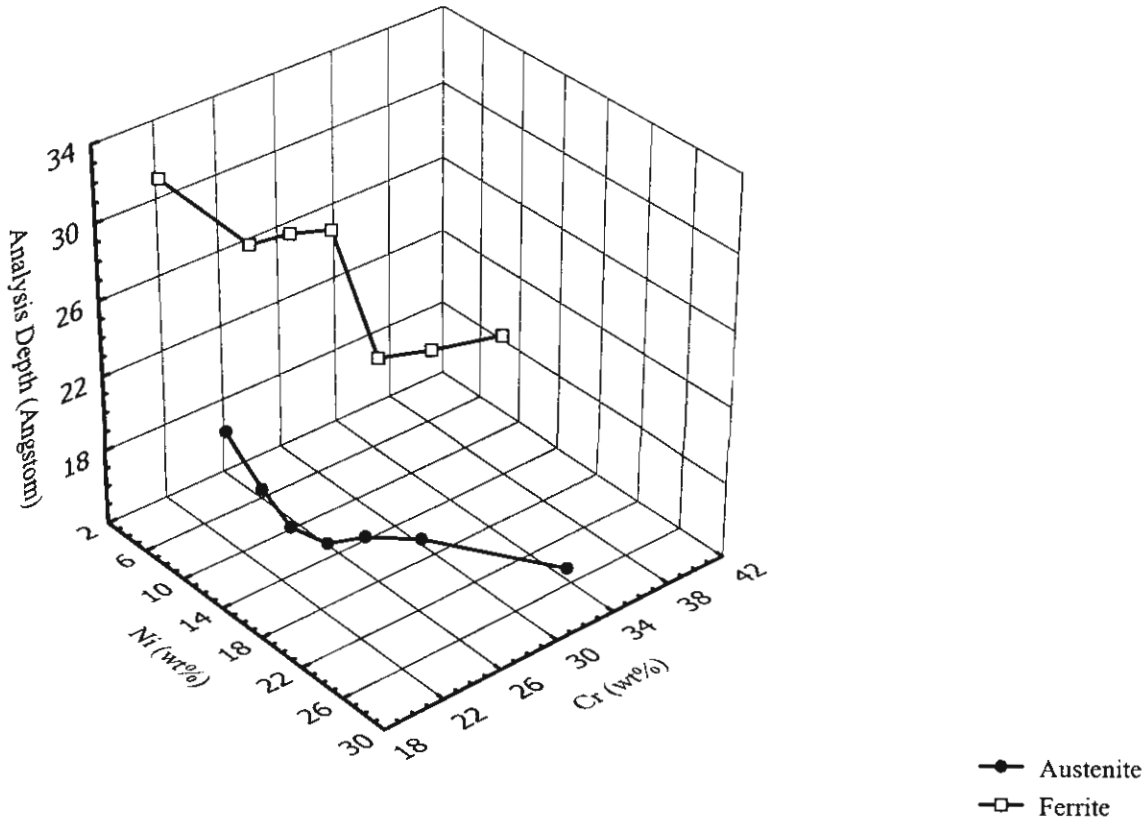
เพิ่มขึ้นตามส่วนผสมเคมี โดยมีความสัมพันธ์ในลักษณะเส้นโค้งรูปตัวเอส (S Curve) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าเมื่อปริมาณโครเมียมและนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิมมากขึ้นจะมีโครเมียมที่ผิวซึ่งพร้อมจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นโครเมียมออกไซด์มากขึ้นแต่ชั้นฟิล์มนี้มีจุดบกพร่องอยู่บ้างที่ออกซิเจนยังสามารถแพร่ต่อไปได้และโลหะเหล็กสามารถแทรกตัวอยู่ได้ความหนาชั้นฟิล์มนี้จึงมากขึ้น เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมและเหล็กออกไซด์ที่มีโลหะเหล็กบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิดพบว่าความหนาของชั้นฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกจะมีความมากกว่าความหนาชั้นฟิล์มเดียวกันบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกมีโครเมียมผสมมากกว่า



รูปที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์มออกไซด์โครเมียมและเหล็กพร้อมกับโลหะเหล็กกับปริมาณธาตุโครเมียมและนิกเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิด

หากพิจารณาความหนาของชั้นฟิล์มก่อนพบโลหะนิกเกิลในชั้นฟิล์มกับส่วนผสมเคมีดังในรูปที่ 15 พบว่า ความสัมพันธ์นี้มีลักษณะเป็นรูปกราฟตัวแซด เช่นเดียวกับรูปที่ 13 ความหนาชั้นฟิล์มก่อนพบโลหะนิกเกิลในชั้นฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งสองชนิดจะต่างกัน ความหนาของชั้นฟิล์มก่อนพบโลหะนิกเกิลในชั้นฟิล์มจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณนิกเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิม ดังนั้นความหนา

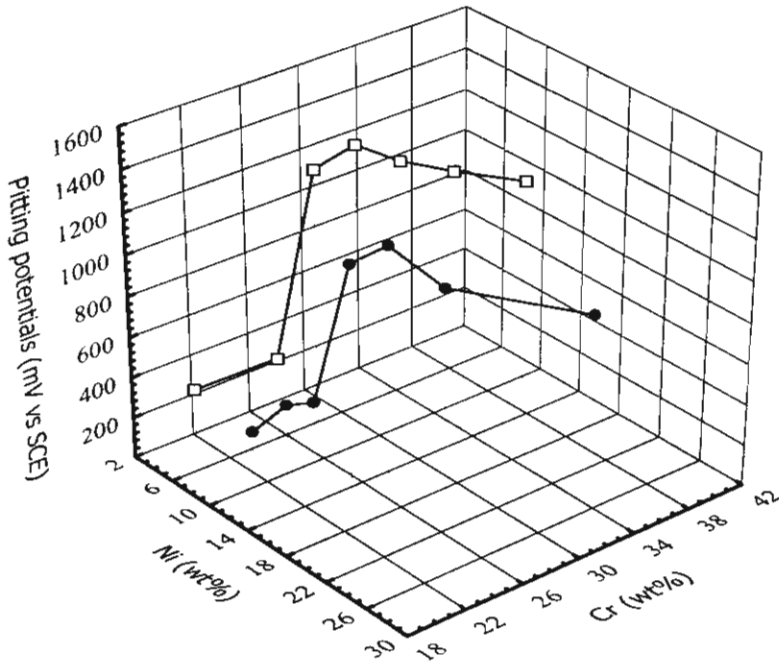
ของชั้นฟิล์มนี้บนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกจะน้อยกว่าบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก เพราะมีส่วนผสมนิกเกิลมากกว่า



รูปที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างความลึกที่เริ่มพบนิเกิลในชั้นฟิล์มกับปริมาณโครเมียมและนิเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิม

จากรูปที่ 15 เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกซึ่งผสมนิกเกิลในปริมาณสูง (13.72 - 28.25 %) จะพบนิเกิลปรากฏอยู่ในชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์ที่ความหนาไม่มากหรือความลึกการวิเคราะห์ประมาณ 16.5 อังสตรอมเท่านั้น

จากผลการทดลองในรูปที่ 13, 14 และ 15 เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับความสัมพันธ์ความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มกับส่วนผสมเคมีที่แสดงในรูปที่ 1 หรือในรูปที่ 16 [2] จะพบว่าความสัมพันธ์ในรูปที่ 14 จะใกล้เคียงกับรูปที่ 16 มาก ซึ่งอาจจะเป็นเหตุผลอธิบายได้ว่า เมื่อส่วนผสมโครเมียมและนิกเกิลมากขึ้นความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มของเหล็กกล้าไร้สนิมมากขึ้นเพราะความหนาของชั้นฟิล์มโครเมียมและเหล็กออกไซด์ที่มีโลหะเหล็กนี้มากขึ้น และความหนาชั้นฟิล์มนี้อาจจะมีความสัมพันธ์กันเป็นแบบเส้นตรงกับความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็ม



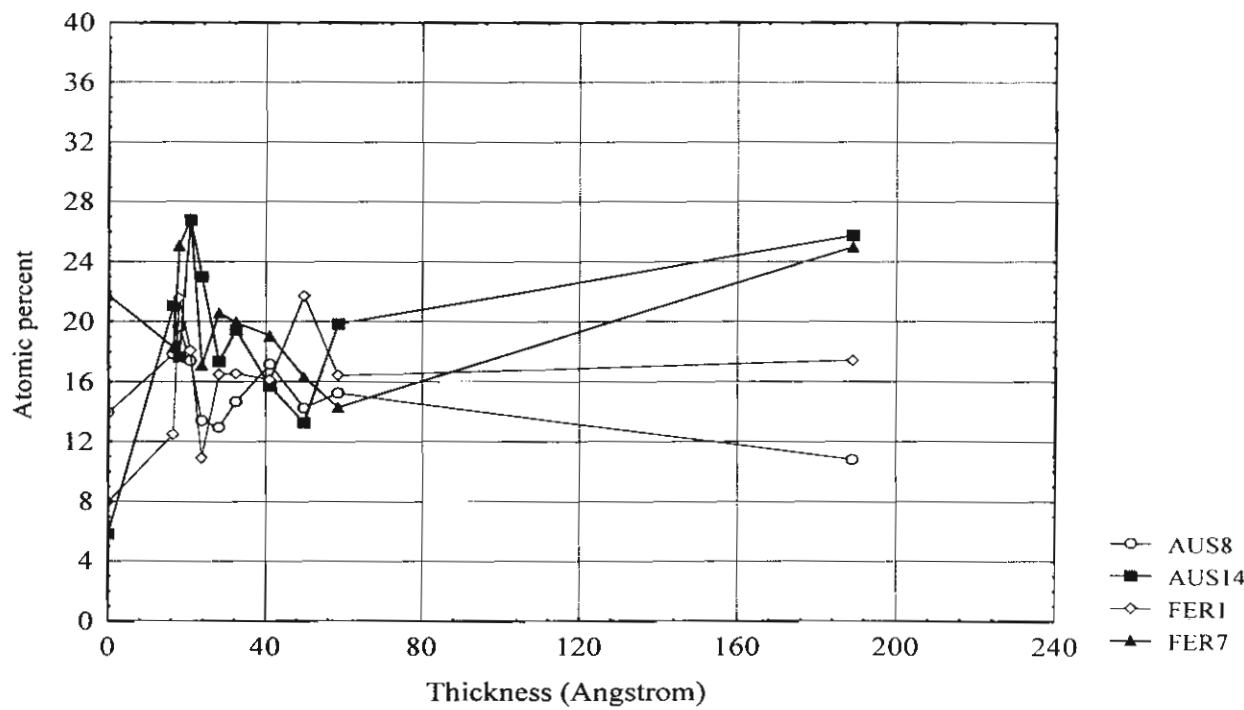
● Austenite
□ Ferrite

รูปที่ 16 ความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มในรูปค่า Pitting Potentials ของเหล็กกล้าไร้สนิม Fe-Cr-Ni กับส่วนผสมโครเมียมหรือนิกเกิล ในสารละลายน้ำทะเลเทียม (DIN 50905) ที่ 25°C [2]

จากสมการ 1 และการศึกษาจากผลงานวิจัยต่าง ๆ [16-18] นิกเกิลไม่มีผลต่อความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มโดยตรง และผลการศึกษาในที่นี้พบว่าฟิล์มโครเมียมออกไซด์อาจมีโลหะโครเมียมเหล็กและนิกเกิลผสมอยู่ ดังนั้นเมื่อส่วนผสมโครเมียมและนิกเกิลในเหล็กมากขึ้นอาจทำให้ฟิล์มโครเมียมออกไซด์มีความหนาแน่นมากขึ้นเพราะนิกเกิลอาจแทรกตัวอยู่ในจุดบกพร่องของฟิล์ม ฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่มีส่วนผสมนิกเกิลมากกว่าอาจจะหนาแน่นมากกว่าฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก ทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกมากกว่า แม้ว่าส่วนผสมโครเมียมจะน้อยกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก ในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ซึ่งประกอบด้วยสองเฟสคือเฟสเฟอร์ไรท์และเฟสออสเทนไนท์ หากส่วนผสมนิกเกิลสูงเพียงพอ ความต้านทานการกัดกร่อนของเฟสออสเทนไนท์จึงสูงกว่าเฟสเฟอร์ไรท์ ดังผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 2

จากผลงานการวิจัยในอดีต [19] ได้กล่าวว่าการที่เหล็กกล้าไร้สนิมทนทานการกัดกร่อนมากกว่าเหล็กกล้าคาร์บอน เพราะเมื่อส่วนผสมโครเมียมมากกว่า 11% ปริมาณโครเมียมที่ผิวเหล็กจะมากเกินไป (Chromium enrichment) ที่จะสร้างฟิล์มโครเมียมออกไซด์ซึ่งมีเสถียรภาพเพียงพอ ในที่นี้ได้สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณธาตุโครเมียมและความหนาฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิม 4 เกรด คือ เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 1 และ 7 ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกและออสเทนนิติก (ส่วนผสมเคมีสูงสุดและ

ต่ำสุดของแต่ละเกรด) ในตารางที่ 2 เพื่อเปรียบเทียบว่ามีปริมาณโครเมียมที่ผิวมากตามทีกล่าวหรือไม่
กราฟ ความสัมพันธ์แสดงในรูปที่ 17



รูปที่ 17 ปริมาณโครเมียม (เปอร์เซ็นต์อะตอม) กับความหนาของฟิล์มบนผิวเหล็ก FER1 (20.5%Cr, 4.75%Ni), FER7 (38.8%Cr, 12.5%Ni), AUS8 (21.11%Cr, 9.89%Ni) และ AUS14 (31.94%Cr, 28.25%Ni)

จากรูปที่ 17 จะไม่สามารถแยกความแตกต่างของเส้นกราฟเมื่อส่วนผสมโครเมียมเพิ่มมากขึ้น ได้อย่างชัดเจน ดังนั้นเหตุผลที่จะอธิบายผลการทดลองในที่นี้ คือ เมื่อส่วนผสมเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิม ที่ทดลองมากขึ้น ผิวเหล็กจะมีปริมาณโครเมียมมากเกินไป (Chromium enrichment) ทำให้เกิดฟิล์มโครเมียมออกไซด์ที่เสถียรภาพ ความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มจึงมากขึ้น ไม่สามารถนำมาใช้อธิบายได้

4.2 แนวทางการวิจัยที่ 2 ศึกษาผลของธาตุไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียมและนิกเกิล

ตารางที่ 4 แสดงส่วนผสมเคมีของเหล็กตัวอย่างที่ได้รับความอนุเคราะห์จาก Prof. Dr.-Ing. T. Maki ภาควิชาวัสดุศาสตร์และวัสดุวิศวกรรม มหาวิทยาลัยเกียวโต เนื่องจากสัดส่วนของเฟสออสเทนไนท์ในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์มีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อน [2,20] สัดส่วนเฟสออสเทนไนท์ที่

เหมาะสมคือ ประมาณ 40-60% โดยปริมาตร สำหรับการใช้งานในอุตสาหกรรมจึงจำเป็นต้องอบชุบด้วยความร้อนเพื่อควบคุมปริมาณเฟสออสเทนไนท์ สภาวะการอบชุบแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 4 ส่วนผสมเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ในการทดลองนี้

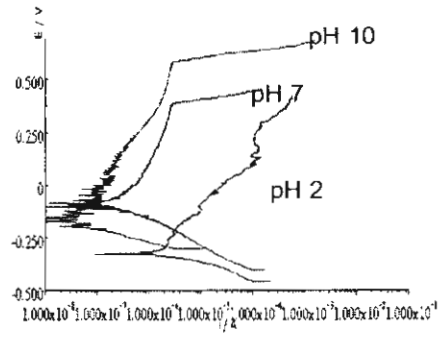
ชิ้นงาน	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	O	Al
K1	0.008	0.010	<0.01	0.003	0.0007	7.09	28.17	0.0018	0.0057	0.023
K2	0.005	0.020	0.01	0.002	0.0008	7.05	28.15	0.1100	0.0039	0.014
K3	0.007	0.040	0.01	0.002	0.0008	7.05	28.16	0.2300	0.0026	0.022
K4	0.010	0.050	0.02	0.002	0.0010	7.04	28.24	0.3400	0.0035	0.015

ตารางที่ 5 สภาวะการอบชุบด้วยความร้อนของตัวอย่างในตารางที่ 4

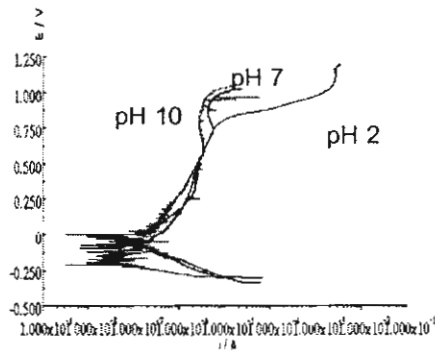
ชิ้นงาน	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)
K1	900	24
K2	900	24
K3	1050	24
K4	1100	24

ผลการทดลองเพื่อศึกษาผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไนโตรเจน 0.0018, 0.1100, 0.2300 และ 0.3400 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (K1-K4) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียสที่ค่าพีเอช (pH) 2, 7 และ 10 สรุปได้ดังนี้

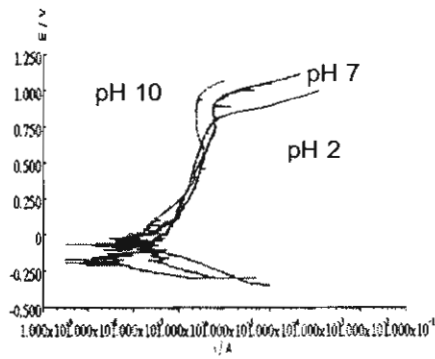
รูปที่ 18 แสดงตัวอย่างลักษณะเส้นโพลาริเซชันที่พีเอช 2, 7 และ 10 จากเส้นโพลาริเซชันสามารถนำมาหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion potential, E_{corr}) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density, I_{corr}) ค่าอัตราการกัดกร่อน (Corrosion rate, R_{mp}) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว (Passive current density, I_p) และค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (Pitting potential, E_p) (ตัวอย่างการหาค่าเหล่านี้ แสดงในภาคผนวก ข และตัวอย่างเส้นโพลาริเซชัน โปรดดูในหัวข้อการสร้างนักวิจัยใหม่ หัวข้อ 7.2.3) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 6 ค่าในตารางเป็นค่าเฉลี่ยจากข้อมูลอย่างน้อย 3 ค่า ค่าเหล่านี้นำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณไนโตรเจนในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์เพื่อศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนดังจะแสดงและวิจารณ์ในหัวข้อต่อไป โดยทั่วไปจะพบว่า เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีไนโตรเจนผสมจะมีแนวโน้มทำให้เส้นกราฟโพลาริเซชันมีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและค่าศักย์ไฟฟ้าแบบรูเข็มสูงขึ้น หรือกล่าวได้ว่าไนโตรเจนเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วไปและแบบรูเข็ม



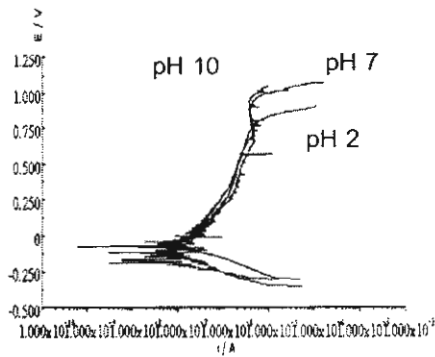
ก. K1 (0.0018 wt.%)



ข. K2 (0.1100 wt.%)



ค. K3 (0.2300 wt.%)



ง. K4 (0.3400 wt.%)

รูปที่ 18 ตัวอย่างเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4)

ตารางที่ 4.1 ค่าจากเส้นโพลาร์ไรเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 28 และ นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	pH 2					pH 7					pH 10				
	E_{corr}	I_{corr}	R_{mpy}	I_p	E_p	E_{corr}	I_{corr}	R_{mpy}	I_p	E_p	E_{corr}	I_{corr}	R_{mpy}	I_p	E_p
K1(0.0018wt%)	-0.312	0.262	0.1207	0.256	-0.033	-0.087	0.023	0.0106	0.122	0.390	-0.163	0.009	0.0041	0.116	0.633
K2(0.1100wt%)	-0.098	0.043	0.0196	0.170	0.828	-0.074	0.022	0.0101	0.228	0.970	-0.191	0.020	0.0093	0.138	1.019
K3(0.2300wt%)	-0.067	0.027	0.0123	0.122	0.832	-0.064	0.014	0.0065	0.163	1.000	-0.188	0.009	0.0042	0.157	1.042
K4(0.3400wt%)	-0.028	0.080	0.0368	0.178	0.820	-0.082	0.021	0.0097	0.215	0.970	-0.204	0.013	0.0059	0.132	1.005

หมายเหตุ: E_{corr} ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (โวลต์, Ag/AgCl)

I_{corr} ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) ที่ค่า E_{corr}

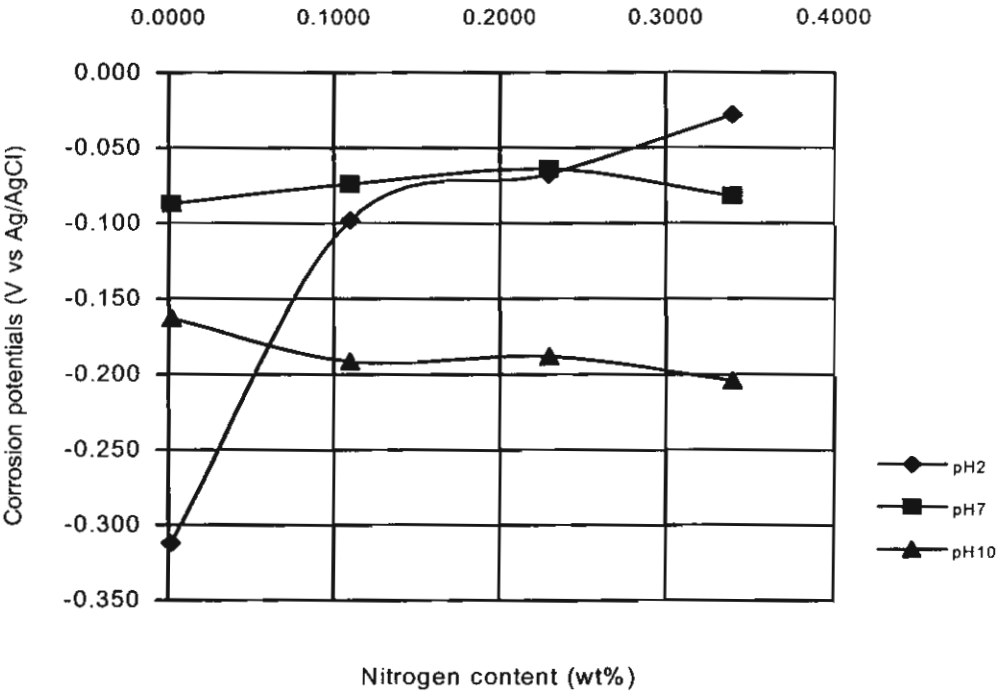
I_p ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)

E_p ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (โวลต์)

R_{mpy} ค่าอัตราการกัดกร่อน (มิลต่อปี)

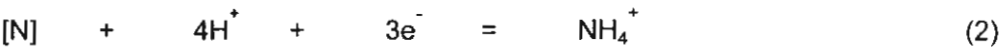
สารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 3.5% โดยน้ำหนัก อิ่มตัวด้วยอากาศ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส

4.2.1 ผลของไนโตรเจนต่อค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (E_{corr})



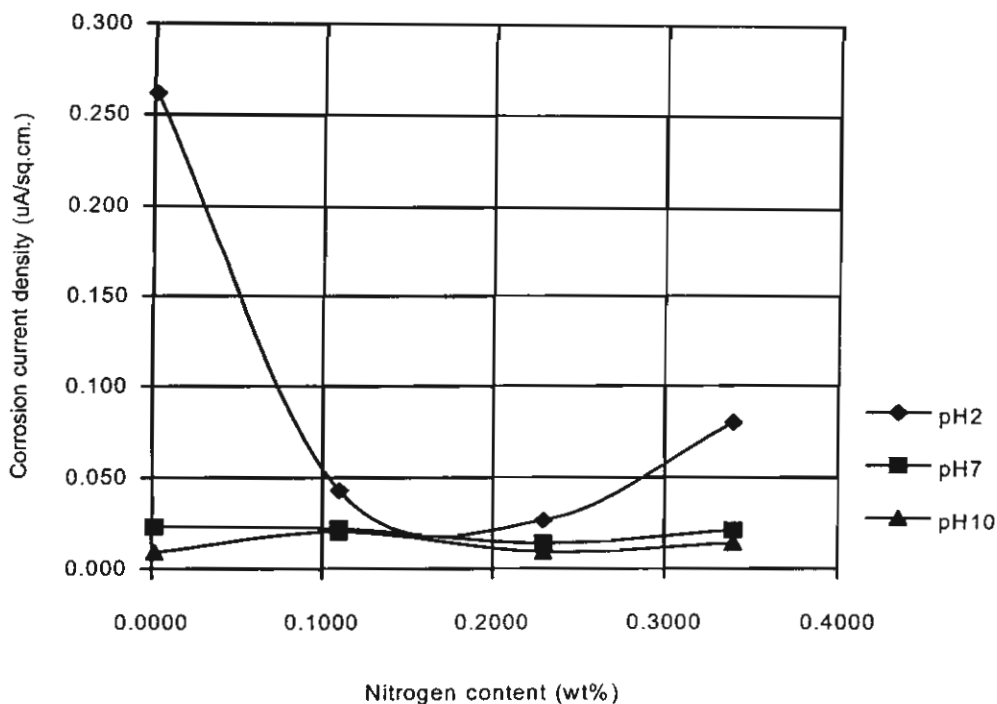
รูปที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของ K1-K4

รูปที่ 19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของ K1-K4 จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนจะเพิ่มขึ้นที่ค่าพีเอช 2 แสดงว่าไนโตรเจนเพิ่มความต้านทานการกัดแบบสม่ำเสมอ แต่ที่ค่าพีเอช 7 และ 10 การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนน้อยมากจนกล่าวได้ว่าผลของไนโตรเจนน้อยมากหรือไม่มีเลย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยผลของไนโตรเจนในเนื้อเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิม 316L [21] การที่ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนที่ค่าพีเอช 2 อาจเป็นผลจาก $[H^+]$ สูง ทำให้เกิดการละลายโลหะแบบแอโนดิกได้มาก ขณะเดียวกันไนโตรเจนในเหล็ก (Bulk metal) ก็จะละลายออกมาอยู่ในสารละลาย (Bulk solution) และรวมตัวกับโปรตรอน ดังสมการ 2 [22]



ผลจากสมการ 2 จะทำให้ค่าพีเอชเพิ่มขึ้น จากแผนภูมิโพแทสเซียมที่พีเอชสูงเหล็กจะเกิดรีพาสซิเวชันหรือสามารถสร้างฟิล์มได้ดีกว่าที่ค่าพีเอชต่ำ [22] ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในรูปที่ 19 ที่ค่าพีเอช 7 และ 10 ด้วยเหตุนี้ที่ค่าพีเอช 2 จึงพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนเปลี่ยนแปลงชัดเจนมากกว่าที่พีเอช 7 และ 10

4.2.2 ผลของไนโตรเจนต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (I_{corr}) และอัตราการกัดกร่อน (R_{mpy})



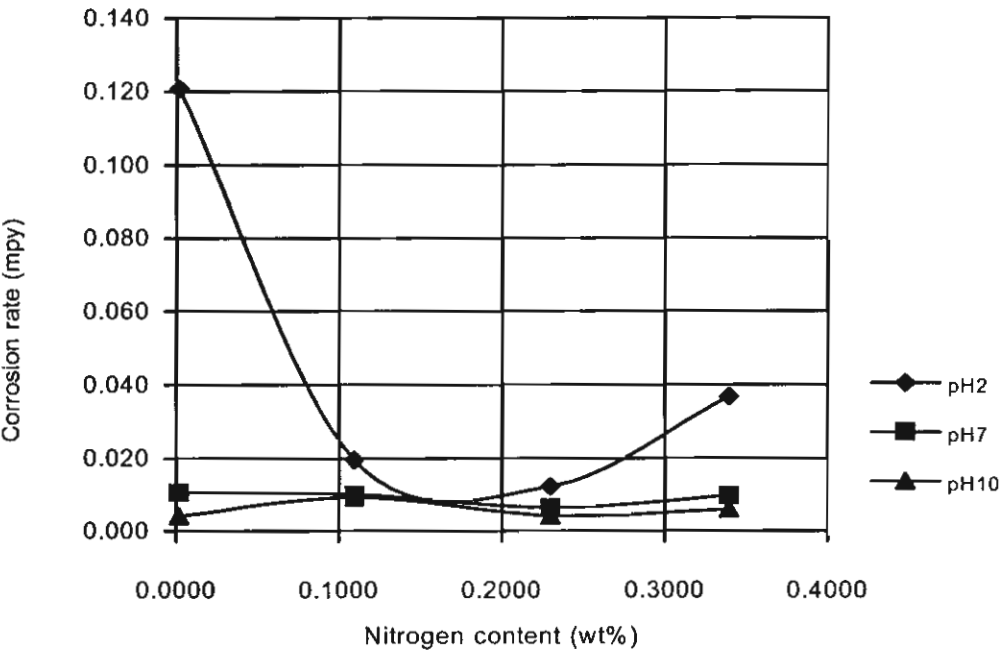
รูปที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนที่ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน และปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4

รูปที่ 20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4 จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) ที่ค่าพีเอช 2 ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ส่วนที่พีเอช 7 และ 10 มีแนวโน้มคล้ายกัน คือ เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับพีเอช 2 เนื่องมาจากที่ค่าพีเอช 2 ปริมาณโปรตรอนในสารละลายมากกว่าโลหะจะละลายออกมาได้มากกว่า [22] ที่ค่าพีเอช 7 และ 10 เมื่อปริมาณโปรตรอนลดน้อยลงเพราะเกิดแอมโมเนียไอออนตามสมการ 2 การละลายของโลหะจึงลดลง

จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนในรูปที่ 20 สามารถนำไปคำนวณหาอัตราอัตราการกัดกร่อนได้จากสมการ 3 [23] ผลการคำนวณค่าอัตราการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนในเหล็กแสดงในรูปที่ 21 ลักษณะความสัมพันธ์สอดคล้องกับรูปที่ 20 คือ ที่ค่าพีเอช 2 อัตราการกัดกร่อนลดลงอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ส่วนที่พีเอช 7 และ 10 เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอัตราการกัดกร่อนเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับพีเอช 2

$$R_{mpy} = [0.13 * I_{corr} * e] / \rho \quad (3)$$

เมื่อ	R_{mpy}	คือ	อัตราการเกิดการกัดกร่อน (มิลต่อปี) 1 มิลมีค่า 1/1000 นิ้ว
	I_{corr}	คือ	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
e		คือ	น้ำหนักกรัมสมมูลย์ของโลหะ ในที่นี้เท่ากับ 27.92
ρ		คือ	ความหนาแน่นของโลหะ ในที่นี้เท่ากับ 7.87 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



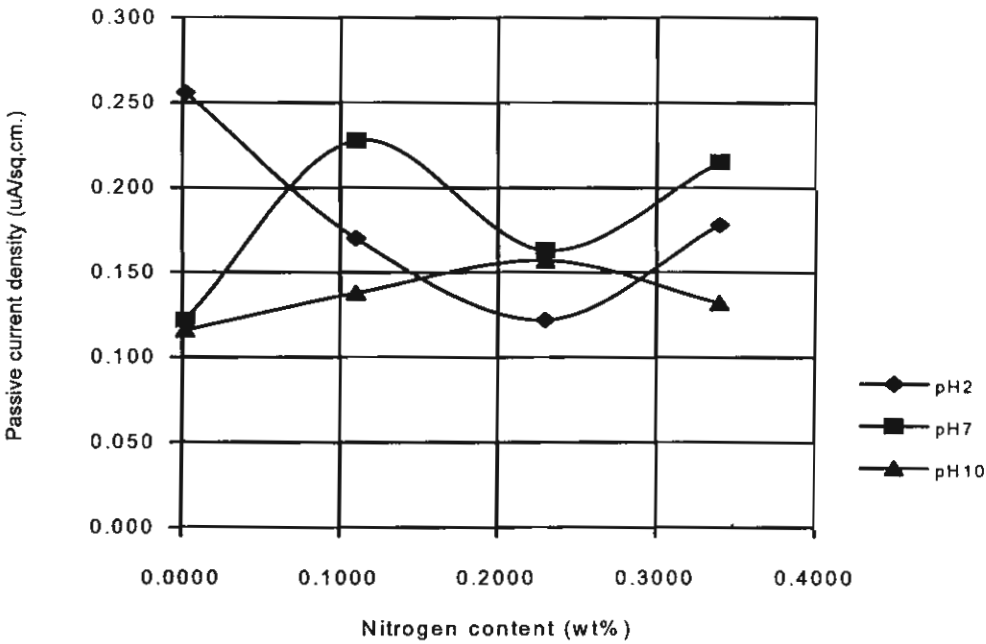
รูปที่ 21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการกัดกร่อนและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4

4.2.3 ผลของไนโตรเจนต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว (I_p)

จากรูปที่ 22 พบว่า ที่ค่าพีเอช 2 เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว (I_p) ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) ลดลง แสดงว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นยอมให้อิออนผ่านได้น้อยลงหรืออาจกล่าวได้ว่ามีความหนาแน่นมากขึ้น ส่วนที่ค่าพีเอช 7 และ 10 ให้ผลตรงกันข้าม คือ เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวเพิ่มขึ้น

การที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวมีพฤติกรรมที่แตกต่างกันที่แต่ละค่าพีเอช อธิบายได้ว่า อาจจะมีอิทธิพลจาก $[H^+]$ ที่ค่าความเป็นกรดสูงจะมี $[H^+]$ เป็นจำนวนมากเมื่อไนโตรเจนละลายออกมาจากเหล็กแล้วอยู่ในสารละลายรวมตัวกับโปรตรอนดังสมการ 2 ทำให้ค่าพีเอชเพิ่มขึ้นและส่งเสริมให้เหล็กเกิดรีพาสซิเวชันได้ง่ายขึ้นตามแผนภูมิโพแท [24] ดังนั้นที่ค่าพีเอช 2 จะพบ

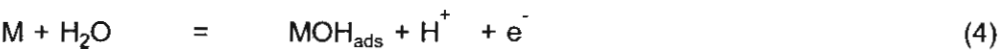
การเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวอย่างชัดเจนมากกว่าที่ค่าพีเอช 7 และ 10 กระบวนการเกิดฟิล์มที่ค่าพีเอช 2 ต้องแตกต่างจากกระบวนการเกิดฟิล์มที่ค่าพีเอช 7 และ 10 ซึ่งจากผลการค้นคว้ายังไม่พบว่าการเสนอกลไกการเกิดฟิล์มที่อธิบายผลนี้ได้ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลของโมลิบดีนัมต่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะเกิดฟิล์มที่ผิว [25]

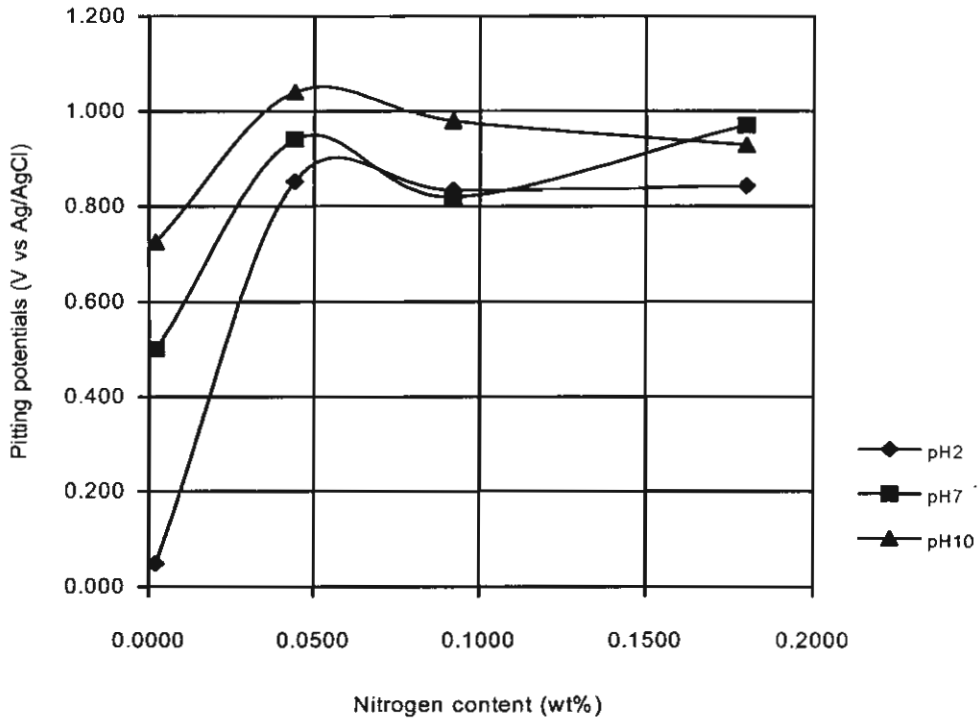
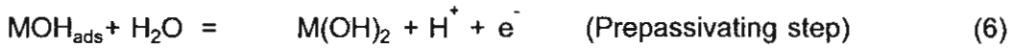


รูปที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิว และปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4

4.2.4 ผลของไนโตรเจนต่อค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (E_p)

รูปที่ 23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1 - K4 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ในสารละลายที่มีค่าพีเอช 2, 7 และ 10 มีแนวโน้มคล้ายกัน คือ จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนในช่วงไนโตรเจน 0.0018 ถึง 0.1100 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก และค่อนข้างคงที่ตั้งแต่ปริมาณไนโตรเจน 0.1100 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมในสารละลายที่ค่าพีเอช 2 จะต่ำกว่าที่ค่าพีเอช 7 และ 10 เพราะความเข้มข้นของโปรตรอนต่างกัน กล่าวคือ ที่พีเอช 2 ความเข้มข้นของโปรตรอนมากกว่าจะเร่งให้เกิดการละลายโลหะแบบแอโนดิกได้มากกว่า ในทางตรงกันข้ามไฮดรอกไซด์ (OH^-) มีผลต่อการซ่อมแซมของฟิล์มพาสซีฟ [26,27] คือ เป็นตัวเร่งทำให้เกิด $M(OH)_2$ ดังสมการ

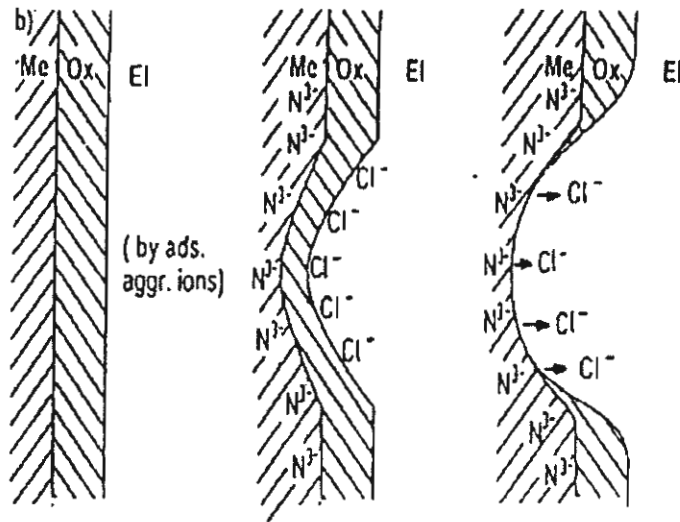




รูปที่ 23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมและปริมาณไนโตรเจนของชิ้นงาน K1-K4

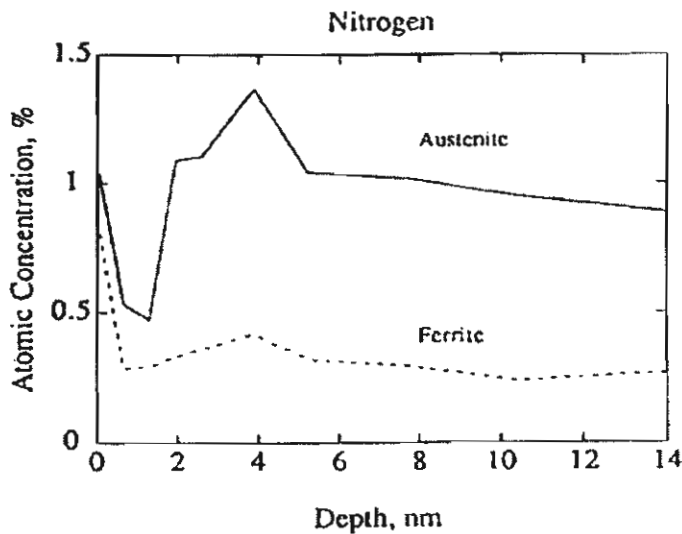
จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.2.1 – 4.2.4 ไนโตรเจนจะเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วไปและแบบรูเข็มของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ที่ผสมโครเมียมและนิกเกิล 28 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในที่นี้จะเสนอที่น่าจะใช้อธิบายการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของไนโตรเจน คือ กลไกการดูดซับดังรูปที่ 24 [28]

จากรูปที่ 24 เมื่อคลอไรด์ไอออนถูกดูดซับเข้าไปในฟิล์มโลหะออกไซด์จะรวมตัวกับโลหะกลายเป็นสารประกอบโลหะคลอไรด์และละลายออกมาสู่สารละลาย ขณะเดียวกันจะเกิดการแพร่ของโลหะจากเนื้อในเข้าสู่ฟิล์มออกไซด์ตามหลักการของกฎการแพร่ (Fick Law) เพราะปริมาณโลหะในฟิล์มออกไซด์ลดลง แต่ผลโดยรวมทำให้ฟิล์มบางลง เมื่อฟิล์มบางลงจนถึงรอยต่อระหว่างฟิล์มออกไซด์และเนื้อโลหะ คลอไรด์ไอออนที่ถูกดูดซับจะพบไนโตรเจนซึ่งสะสมอยู่ในรูป $\text{N}^{\delta-}$ ที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มออกไซด์และเนื้อโลหะ [29] และถูกผลักออกไปการละลายของฟิล์มจึงหยุด ขณะเดียวกัน $\text{N}^{\delta-}$ บางส่วนที่ละลายออกมาจากโลหะและอยู่ในสารละลายก็จะรวมตัวกับโปรตรอนดังสมการที่ 2 ทำให้ค่าพีเอชเพิ่มขึ้นและนำไปสู่กระบวนการรีพาสซิเวชันของโลหะดังได้กล่าวมาแล้ว ส่งผลให้เส้นโพลาไรเซชันมีช่วงพาสซีฟกว้างขึ้นค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุมจึงสูงขึ้น



รูปที่ 24 กลไกการดูดซับภายใต้สมมติฐานว่าไอออนไนโตรเจนในรูปประจุลบผลักไอออนของคลอไรด์ทำให้เกิดรีพาสซิเวชัน [28]

C-O A. Olssons [29] ได้ทดลองศึกษาฟิล์มพาสซีฟของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ 2205 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 1 โมลาร์ โดยการวิเคราะห์ผิวด้วย Auger electron spectroscopy (AES) ดังรูปที่ 25 พบว่ามีการสะสมของไนโตรเจนเป็นจำนวนมากที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มออกไซด์และเนื้อโลหะของบนเฟสออสเทนไนท์และเฟอร์ไรท์ การศึกษานี้ได้สนับสนุนว่ามีการสะสมตัวของ N^δ ที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มออกไซด์และเนื้อโลหะของเหล็กกล้าไร้สนิมจริง



รูปที่ 25 ปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มพาสซีฟที่ปรากฏบนผิวเฟสออสเทนไนท์และเฟอร์ไรท์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ 2205 ที่ความลึกต่าง ๆ ภายหลังจากการทำพาสซิเวชันที่ 600 มิลลิโวลต์ (SCE) วิเคราะห์ด้วย AES [29]

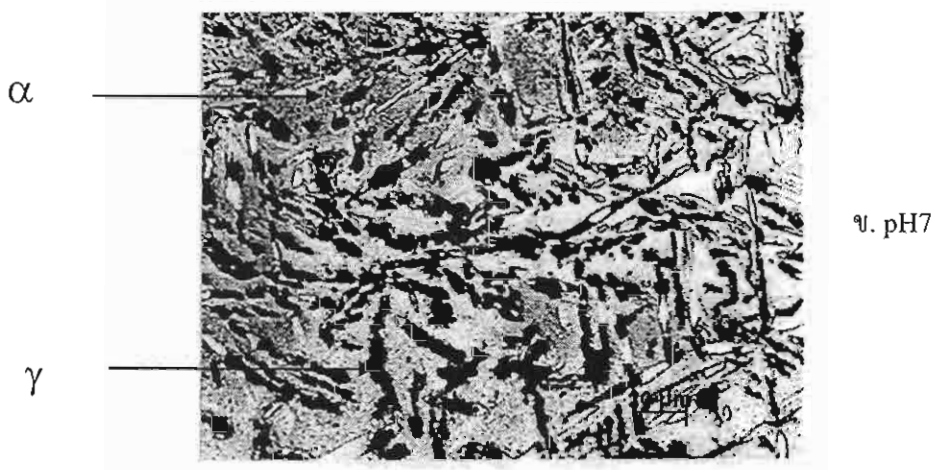
4.2.5 ผลของไนโตรเจนต่อบริเวณที่ถูกกัดกร่อนในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ

การศึกษาในที่นี้ทำการทดลองโดยให้ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (K1-K4) มีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ (เป็นเวลา 25 - 60 นาที) ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟเพื่อศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของโครงสร้างจุลภาคออสเทนไนต์และเฟอไรต์ ได้ผลดังในรูปที่ 26-29

จากรูปที่ 26-29 จะเห็นว่าบริเวณที่ถูกกัดกร่อนมีการเปลี่ยนแปลง คือ ชิ้นงาน K1 การกัดกร่อนเกิดที่เฟสออสเทนไนต์ที่ทุกค่าพีเอช ชิ้นงาน K2 การกัดกร่อนเกิดในเฟสเฟอไรต์ที่ทุกค่าพีเอช ส่วนชิ้นงาน K 3 และ K 4 การกัดกร่อนที่เฟสเฟอไรต์มากกว่าเฟสออสเทนไนต์ที่ทุกค่าพีเอช บริเวณที่ถูกกัดกร่อนแตกต่างกันเป็นผลจากส่วนผสมเคมีในแต่ละเฟส ส่วนผสมเคมีในเฟสเฟอไรต์และเฟสออสเทนไนต์มีส่วนกำหนดพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ โดยทั่วไปเฟสออสเทนไนต์มีส่วนผสมโครเมียมน้อยกว่าเฟสเฟอไรต์ดังผลการวัดด้วยเทคนิค EDX ในรูปที่ 30 เฟสออสเทนไนต์จะถูกกัดกร่อน ดังในชิ้นงาน K1 (รูปที่ 26) เมื่อเหล็กมีส่วนผสมไนโตรเจนเพิ่มขึ้น และไนโตรเจนจะละลายในเฟสออสเทนไนต์มากกว่าเฟสเฟอไรต์พร้อมกับเพิ่มเสถียรภาพให้กับเฟสออสเทนไนต์ จะพบว่าเฟสเฟอไรต์ถูกกัดกร่อนแทนดังในชิ้นงาน K2, K3 และ K4 (รูปที่ 27-29) แสดงว่าไนโตรเจนเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของเฟสออสเทนไนต์สอดคล้องกับผลงานวิจัยที่ผ่านมา [2, 4, 20-21] โดยกลไกที่ไนโตรเจนเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนดังได้กล่าวมาแล้ว



ก. pH2

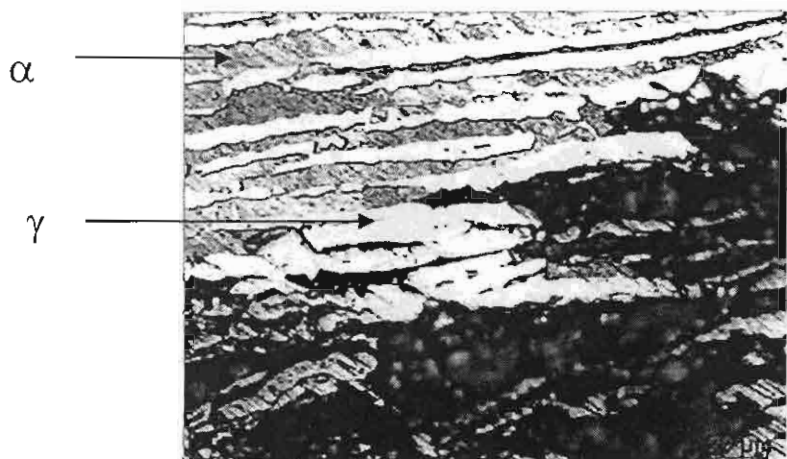


ข. pH7

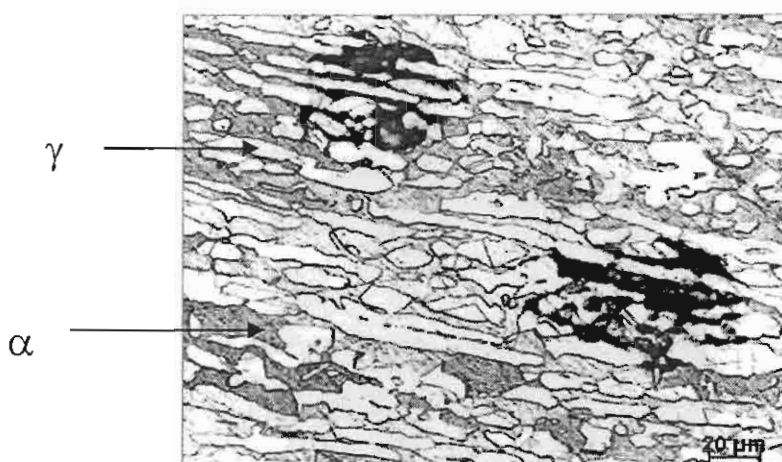


ค. pH10

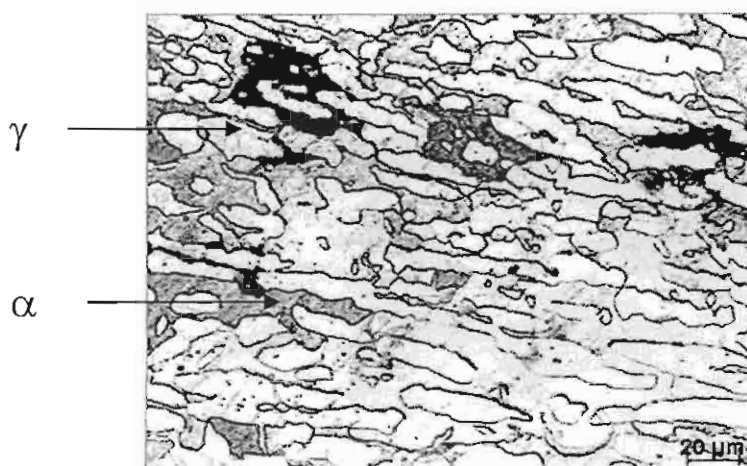
รูปที่ 26 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน K1 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.0018 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก
ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10



ก. pH2

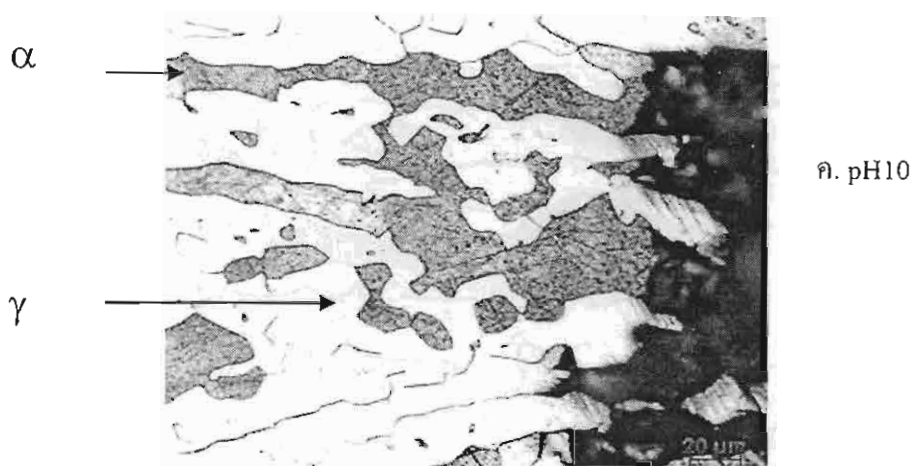
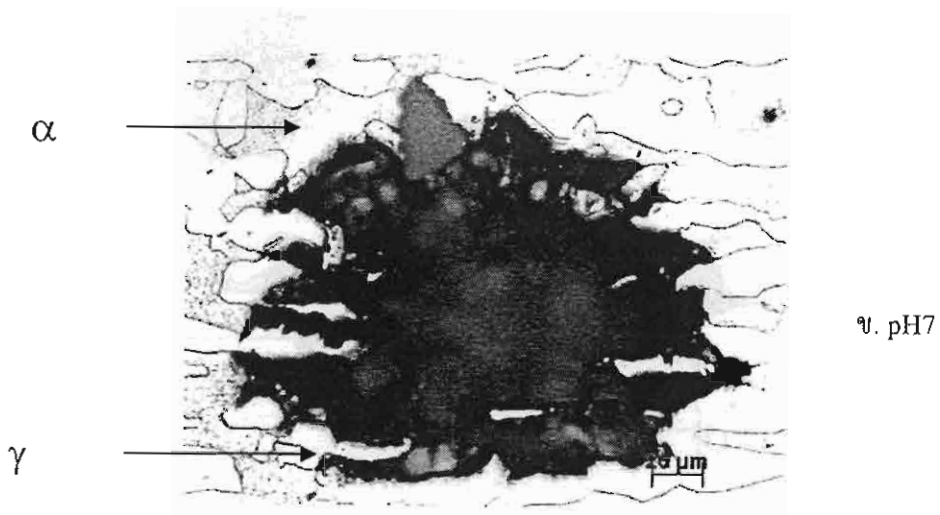


ข. pH7

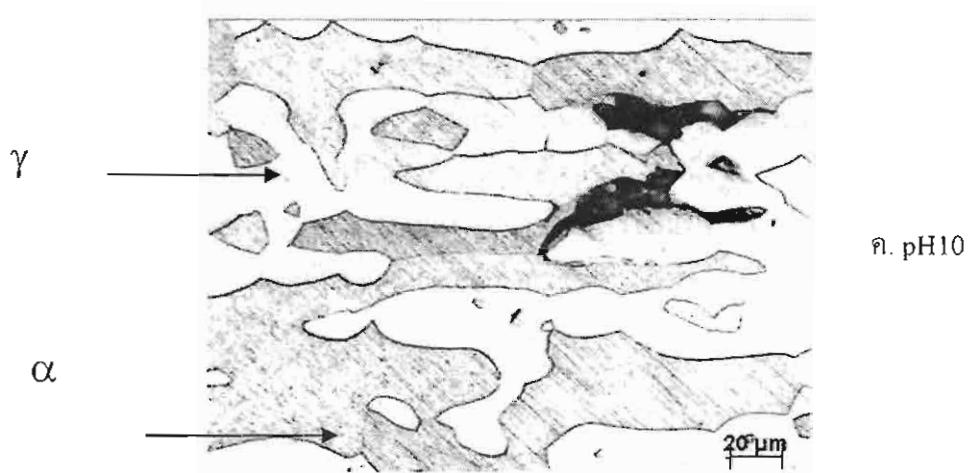
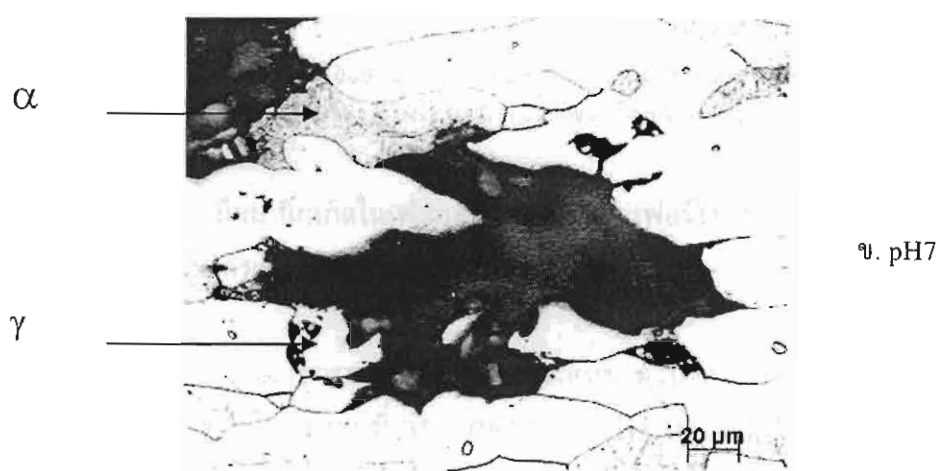


ค. pH10

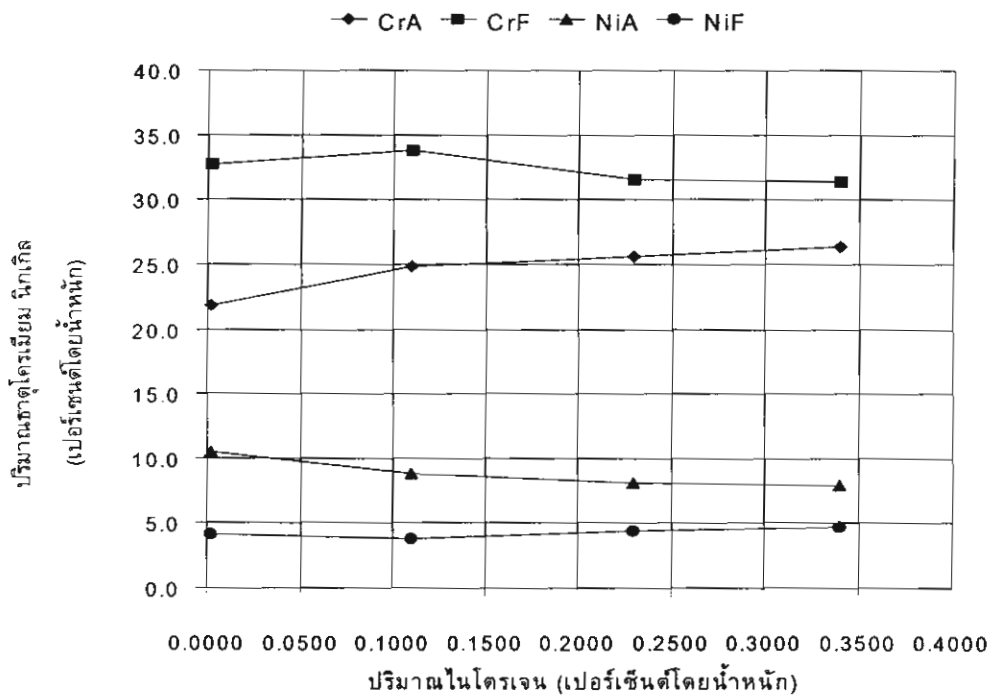
รูปที่ 27 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน K 2 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.1100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
 ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10



รูปที่ 28 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน K3 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.2300 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10

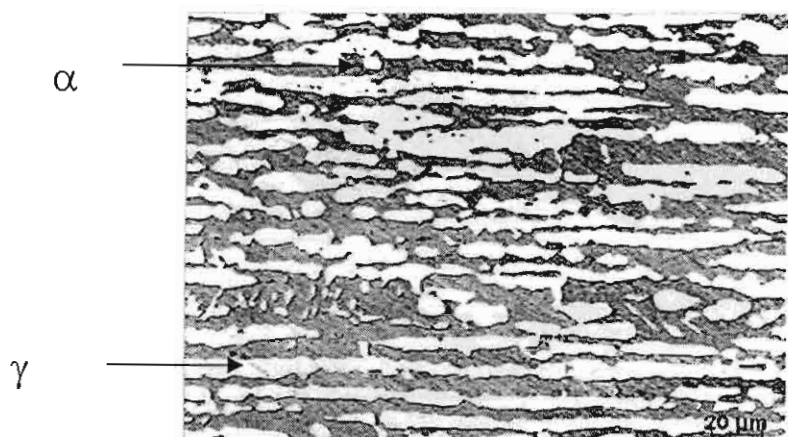


รูปที่ 29 บริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงาน K4 ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.3400 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ก. pH 2 ข. pH 7 ค. pH 10

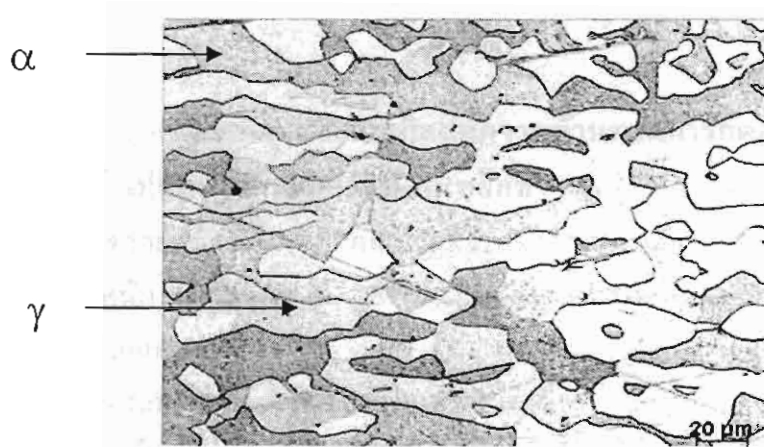


รูปที่ 30 ปริมาณโครเมียม นิกเกิลในเฟสออสเทนไนท์และเฟอร์ไรท์ของชิ้นงาน K1 - K4 ที่ ส่วนผสมไนโตรเจนต่างกันวิเคราะห์โดย EDX

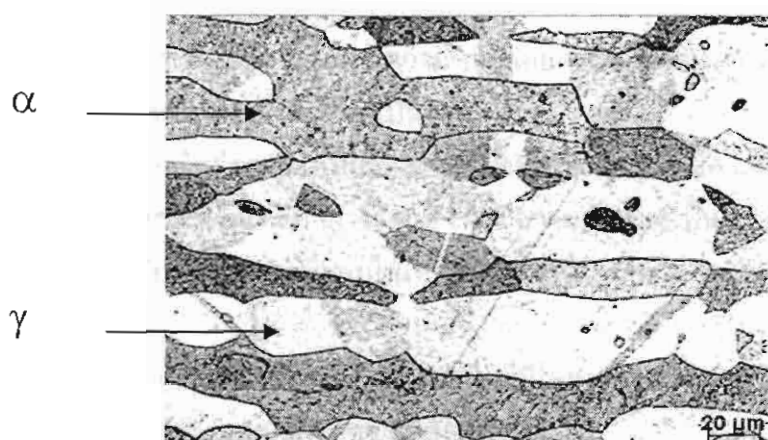
ข้อสังเกตประการหนึ่งในผลการทดลองนี้คือ การผสมธาตุไนโตรเจนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะรูปร่างของเฟสออสเทนไนท์ดังรูปที่ 31 กล่าวคือ ที่ปริมาณไนโตรเจนน้อย รูปร่างของเฟสออสเทนไนท์มีลักษณะยาวรีและพื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสเฟอร์ไรท์และเฟสออสเทนไนท์มีน้อย เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น รูปร่างของเฟสออสเทนไนท์มีแนวโน้มที่กลมโตขึ้น แสดงว่ามีพื้นผิวรอยต่อระหว่างเฟสน้อยลง รอยต่อเฟสอาจเป็นจุดเริ่มต้นของการกัดกร่อน (รูปที่ 32) เมื่อพื้นผิวรอยต่อเฟสลดลงจะทำให้จุดเริ่มต้นการกัดกร่อนลดลงแต่อาจจะส่งผลให้ค่าอัตราการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่ส่วนผสมไนโตรเจนมากจะพบว่าเฟสออสเทนไนท์โตขึ้นทำให้พื้นผิวรอยต่อระหว่างเฟสลดลงมาก และ ค่าอัตราการกัดกร่อนสูงขึ้น (รูปที่ 21) ข้อสังเกตนี้ได้มีการนำเสนอในงานวิจัยของ J. Son และคณะ [30] แต่ยังไม่มียุทธศาสตร์การศึกษายืนยันที่ชัดเจน อีกประการหนึ่งรูปร่างของขนาดเกรนไม่ได้มีผลจากส่วนผสมเคมีเท่านั้น แต่มีผลจากกระบวนการทางเทอร์โมแมคานิกส์ด้วย (Thermomechanical Treatment) การกล่าวอ้างจึงควรมีหลักฐานแน่นอน ซึ่งควรจะมีการทดลองศึกษาต่อไป



ก. K2

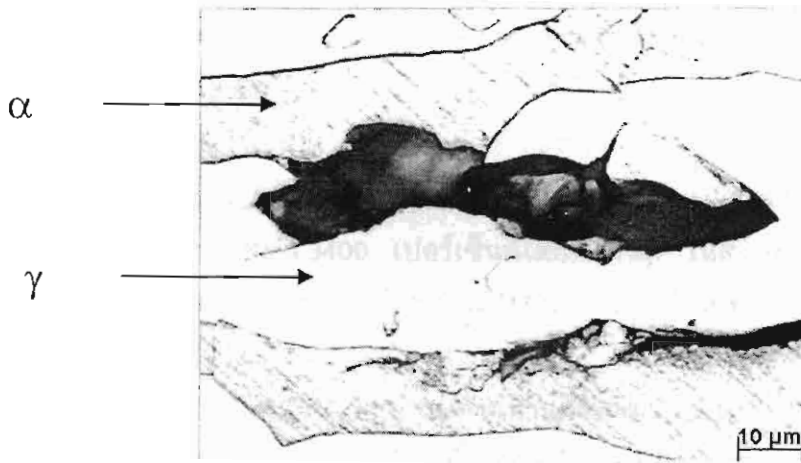


ข. K3



ค. K4

รูปที่ 31 ผลของไนโตรเจนต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเฟสออสเทนไนต์ในชิ้นงาน
 ก. K2 (0.1100wt%) ข. K3 (0.2300wt%) ค. K4 (0.3400wt%)



รูปที่ 32 จุดเริ่มต้นของการกักร้อนบริเวณรอยต่อเฟส

5. สรุปผลการทดลอง

5.1 ผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิลต่อความต้านทานการกักร้อนของเฟสเฟอร์ไรท์และเฟสออสเทนไนท์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

จากการวิเคราะห์ชั้นฟิล์มเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกและออสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 20 - 39 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนิกเกิล 4 - 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังทิ้งไว้ในเตาเคเคเตอร์ 24 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคเอ็กซ์พีเอสพบว่า

- ก. องค์ประกอบของชั้นฟิล์มแบ่งเป็น 3 ส่วนดังนี้
 - ชั้นไฮดรอกไซด์ของโครเมียมเป็นชั้นนอกสุด มีความหนา ~ 16.5 อังสตรอม
 - ชั้นออกไซด์ของโครเมียมและเหล็กที่มีโลหะเหล็กมีความหนา 20 - 40 อังสตรอม
 - ชั้นออกไซด์ของโครเมียมที่มีโลหะเหล็ก โครเมียม และนิกเกิล ความหนา 24 - 50 อังสตรอม
- ข. ชั้นฟิล์มโครเมียมออกไซด์จะมีความหนาน้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณธาตุโครเมียมและนิกเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นรูปเส้นโค้งตัวแอล
- ค. ชั้นฟิล์มออกไซด์ของโครเมียมและเหล็กที่มีโลหะเหล็กจะมีความหนามากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียมและนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิม โดยมีความสัมพันธ์เป็นรูปเส้นโค้งตัวเอส
- ง. เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลที่ผสมในเหล็กกล้าไร้สนิมจะทำให้ความหนาของชั้นฟิล์มก่อนพบนิกเกิลน้อยลง
- จ. ชั้นฟิล์มออกไซด์ของโครเมียมและเหล็กที่มีโลหะเหล็กและนิกเกิลในชั้นฟิล์มอาจจะมีผลต่อการต้านทานการกักร้อนแบบรูพรุนของเหล็กกล้าไร้สนิม
- ฉ. พฤติกรรมการกักร้อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์มีผลของฟิล์มในเฟสออสเทนไนท์และเฟสเฟอร์ไรท์ร่วมกัน

5.2 ผลของธาตุไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียมและนิกเกิลคงที่

การศึกษาผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไนโตรเจน 0.0018, 0.1100, 0.2300 และ 0.3400 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อิ่มตัวด้วยอากาศ ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส ที่ค่า pH 2, 7 และ 10 สามารถสรุปผลได้ดังนี้

ก. ที่ค่าพีเอช 2 ไนโตรเจนมีผลเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วไปและแบบรูเข็ม

ข. ที่ค่าพีเอช 7 และ 10 ไนโตรเจนมีผลเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม

ค. ที่ค่าพีเอช 2 แม้ว่าไนโตรเจนมีผลช่วยให้ฟิล์มพาสซีฟยอมให้อิออนผ่านได้ยากขึ้น

ง. การผสมไนโตรเจนในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ทำให้เฟสออสเทนไนต์ทนทานต่อการกัดกร่อนได้มากขึ้น และเฟสเฟอร์ไรต์ถูกกัดกร่อนแทน

จ. ส่วนผสมไนโตรเจนที่เหมาะสมสำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมโครเมียม 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คือ 0.2300 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

6. เอกสารอ้างอิง

[1] A. Desestret and J. Charles, "Duplex Stainless Steels", Stainless Steels, ed. by P.

Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, Les Editions de Physique Les Ulis, France, 1993.

[2] H. Hoffmeister and G. Lothongkum, Weld. World, 33, 2, (1994).

[3] S. Bernhardsson, Duplex Stainless Steels'91, Prof. Conf., Les Editions de Physique, Paris, France, 1991, pp. 185-210.

[4] E. Alfonsson and R. Qvarfort, Avesta Corrosion Management, 1 (1992), Avesta AB, Sweden.

[5] High Nitrogen Steels, Proc. of 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, Inst. Met., London, UK (1989).

[6] High Nitrogen Steels, Proc. of 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by G. Stein and H. Witulski, Stahl & Eisen, Duesseldorf, Germany, (1990).

[7] High Nitrogen Steels, Proc. of 3rd Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by V.G. Gavriljuk and V. M. Nadutov, Inst. Met. Phys., Kiev, Ukraine, (1993).

[8] High Nitrogen Steels, ISIJ international, 36, 7, (1996).

[9] High Nitrogen Steels, Proc. of 5th Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by H. Hänninen, S. Hertzman, and J. Romu, Espoo, Finland and Stockholm, Sweden, (1998).

[10] H. Hoffmeister and G. Lothongkum, Duplex Stainless Steels'94, Prof. Conf., TWI, Glasgow, England, 1994, paper No. 55.

- [11] J. Foct, T. Magnin, P. Perrot and J. B. Vogt, Duplex Stainless Steels'91, Prof. Conf., Les Editions de Physique, Paris, France, 1991, pp. 49-65.
- [12] H. Hoffmesiter, C. Eisenschmidt, G. Huismann, Duplex Stainless Steels'97, Prof. Conf., Stainless Steel World, The Netherlands, 1997, pp. 445-454.
- [13] I. Olefjord, H. Fischmester, Corrosion Science, 15, (1975), 697-707.
- [14] I. Olefjord and C.R. Clayton, ISIJ International, 3, No.2, (1991), pp.134-141.
- [15] N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, Y. Nagasawa, Handbook of X – Ray Photoelectron Spectroscopy, Tokyo, JEOL Ltd., 1991: p.7, Appendix 6, Appendix 9A – 2.
- [16] S. Jin and A. Atrens, Applied Physics A, 42 (1987), pp. 149-165.
- [17] S. Jin and A. Atrens, Applied Physics A, 50 (1990), pp. 287-300.
- [18] J. Subserree and G. Lothongkum, Proceedings of 13th International Corrosion Congress, Melbourne, Australia (1996), paper 363.
- [19] K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaria, Corrosion Science, 19, (1979), pp.1007-1017.
- [20] T. Ogawa and T. Koseki, Welding Journal: research supplements, 68, May (1989): 181s-191s.
- [21] K. Saenkiettiyut and G. Lothongkum, Proceedings of the 11th APCCC, Hojimin City, Vietnam, 1-5 Nov. 1999, pp.
- [22] I. Olefjord and L. Wegrelius, Corrosion Science 38, 7(1996): 1203-1220.
- [23] A. J. Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, 2nd ed., John-Wiley & Sons, New York, 1996.
- [24] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Bristol 3, Pergamon press, 1966.
- [25] G. P. Halada, D. Kim and C. R. Clayton, Corrosion 52, 1(Jan. 1996), pp. 36-46.
- [26] P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger, Stainless Steels, Les Editions de Physique Les Ulis, 1999.
- [27] P. Marcus and J. Oudar, Corrosion Mechanisms in the Theory and Practice, Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
- [28] H. J. Grabke, ISIJ international 36, 7(1996), pp. 777-786.
- [29] CLAES-OLOF A. Olsson, Corrosion Science 37, 3(1995), pp. 467-479.
- [30] J. Son, S. Kim, J. Lee and B. Choi, Metall. Mat. Trans A, Vol. 34 A (August, 2003), pp. 1617-1625.

7. ผลงานที่ได้จากโครงการวิจัย

7.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

7.1.1 G. Lothongkum, S. Chaikittisilp and A. W. Lothongkum, "XPS Investigation of Passive Film of High Cr-Ni Austenitic and Ferritic Stainless Steels", Applied Surface Science, 218 (2003), pp. 202-209.

7.1.2 G. Lothongkum, P. Vongpanya, "Investigation of the Effect of Nitrogen on Corrosion Resistance of 28Cr-7Ni Duplex Stainless Steels", Corrosion Science or Materials and Corrosion or Materials Science and Engineering A or ISIJ International (being submitted).

7.2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ในการเรียนการสอนหรือการสร้างนักวิจัยใหม่

7.2.1 สาริษฐ์ ชัยกิตติศิลป์ "การวิเคราะห์ชั้นฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกและเฟอริติกที่ผสมโครเมียมและนิกเกิลด้วยเอ็กซ์พีเอส" วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมโลหการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2544.

7.2.2 ชาญชัย สมานพิบูรณ์ และศิริกาญจน์ เรืองสุขอุดม "ผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียม 28% นิกเกิล 7% โดยน้ำหนักในสารละลายไฮเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส" วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2545. (ชนะเลิศรางวัล Thainox Metallurgy Awards ประจำปี 2545)

7.2.3 พรพสา วงศ์ปัญญา "กลไกของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียม 28% นิกเกิล 7% โดยน้ำหนักในสารละลายไฮเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก" วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมโลหการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2546.

7.3 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการนานาชาติ

7.3.1 G. Lothongkum, S. Chaikittisilp and A. W. Lothongkum, "XPS Investigation of Surface Film on High Cr-Ni Ferritic Stainless Steels, Proceedings of the 15th International Corrosion Congress, Gradana, Spain, 26-30 Sept. 2002, paper No. 305.

7.4 ผลงานการทดลองวิจัยต่อเนื่อง

จากงานวิจัยนี้สามารถสร้างงานวิจัยต่อเนื่องได้เป็น 2 งานวิจัย คือ

7.4.1 การศึกษาผลของธาตุไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมโครดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียมและนิกเกิลคงที่

เนื่องจากเหล็กกล้าไร้สนิมโครดูเพล็กซ์มีคุณสมบัติสูง คือ การยึดตัวดีมาก จึงเป็นที่น่าสนใจในอุตสาหกรรมการทำลวดเหล็ก การขึ้นรูป ทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมโครดูเพล็กซ์มีการประยุกต์ใช้งานมากขึ้น ในที่นี้จึงสนใจศึกษาผลของไนโตรเจนต่อความต้านทานการกัดกร่อนในเหล็กกล้าไร้สนิมโครดูเพล็กซ์ที่มีส่วนผสมใกล้เคียงกันมากและได้ทดลองศึกษาควบคู่ไปกับการศึกษาผลของธาตุไนโตรเจน

ต่อความต้านทานการกักตัวของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียมและนิกเกิลคงที่ และเสร็จสิ้นแล้ว คาดว่าจะนำเสนอตีพิมพ์ได้ ดังร่างบทความวิจัยในภาคผนวก ค

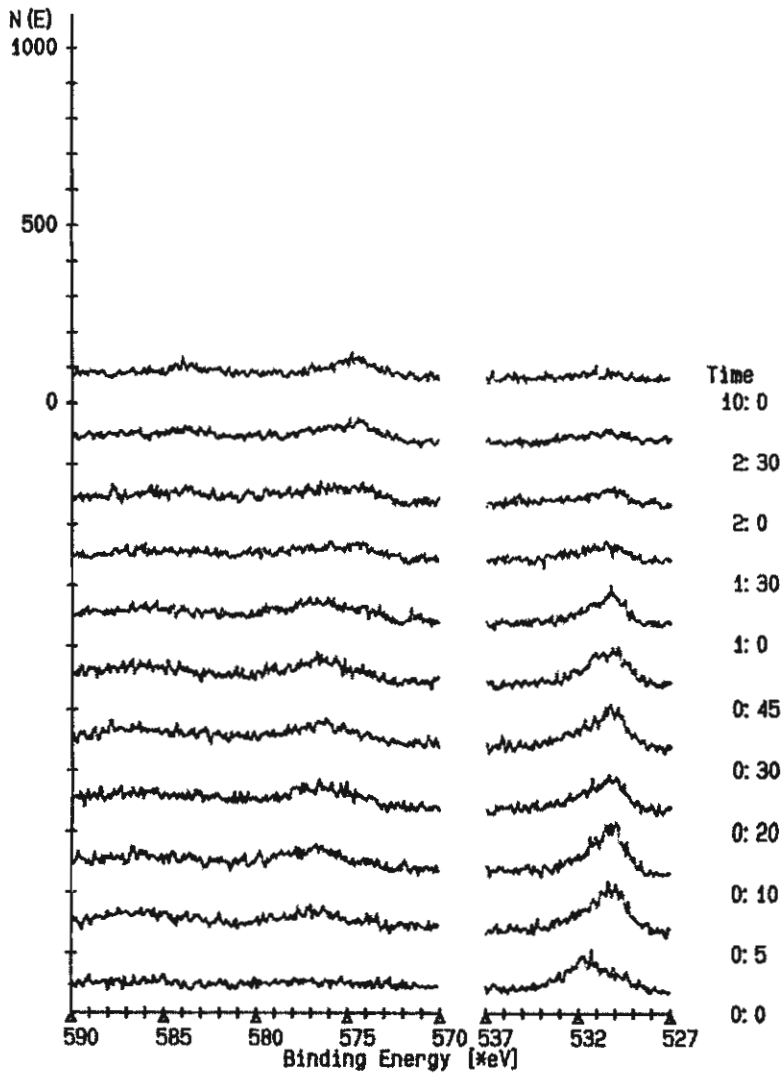
7.4.2 การศึกษาผลความร้อนจากการเชื่อมต่อการเกิดสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ผสมโครเมียม 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นิกเกิล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ ไนโตรเจน 0.0018, 0.1100, 0.2300 และ 0.3400 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ในการนำเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ไปใช้งาน ไม่สามารถหลีกเลี่ยงจากกระบวนการเชื่อมได้เสมอไป การเชื่อมก่อให้เกิดปัญหาการตกผลึกสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ในส่วนกระแทบร้อน ซึ่งจะเป็จุดก่อให้เกิดการกัดกร่อนบริเวณที่เกิดโครเมียมไนไตรด์ ในที่นี้จึงศึกษาทดลองเพื่อเป็นแนวทางการนำไปใช้งานจริงต่อไป การศึกษาในหัวข้อนี้กำลังอยู่ระหว่างการดำเนินการ

ภาคผนวก ก

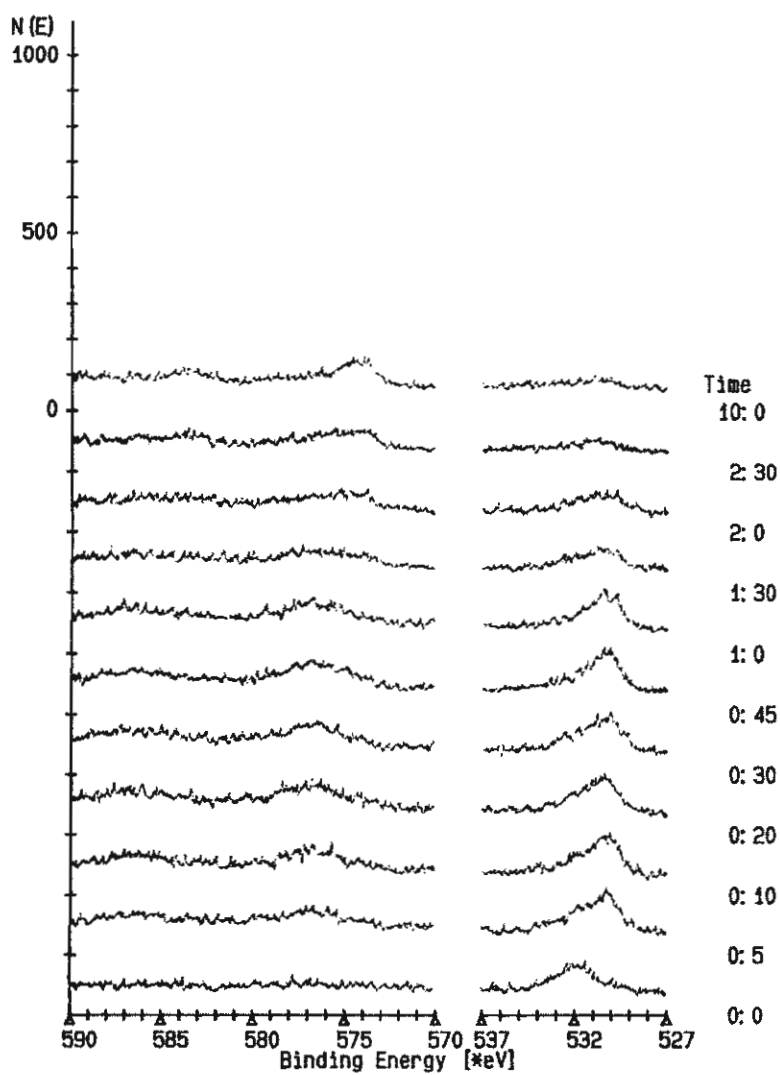
ก.1 สเปกตร้าของโครเมียมและออกซิเจน

เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริก

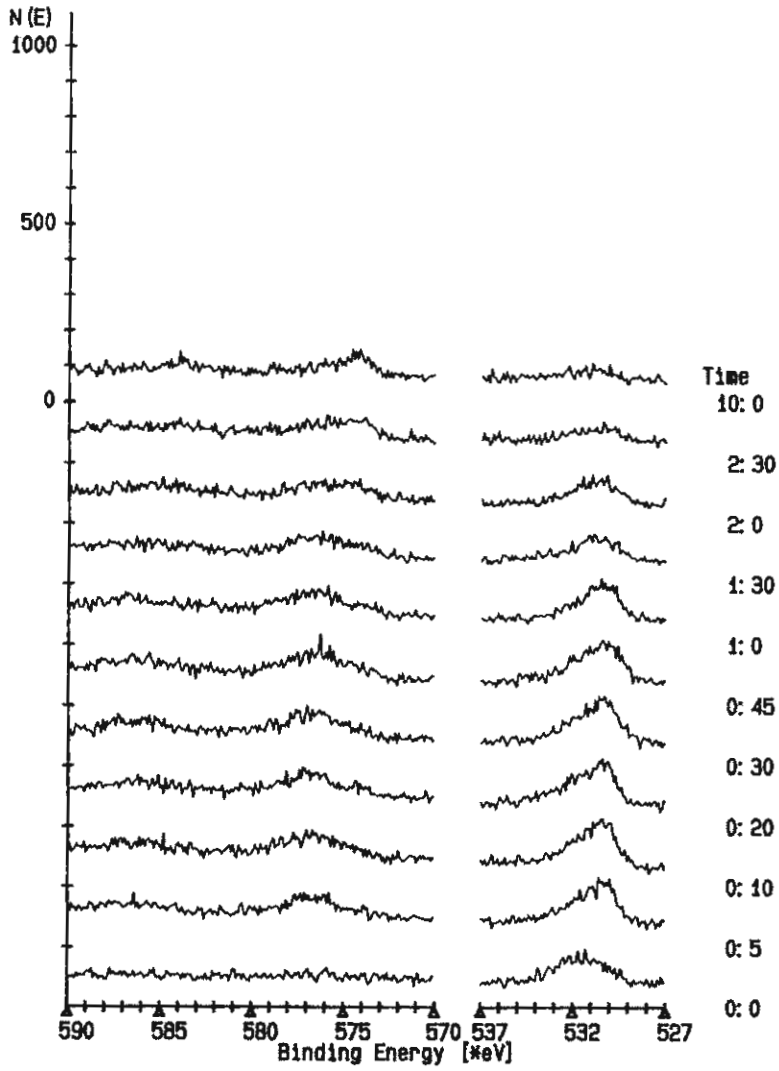


รูปที่ ก.1 สเปกตร้าของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริกที่ผสม

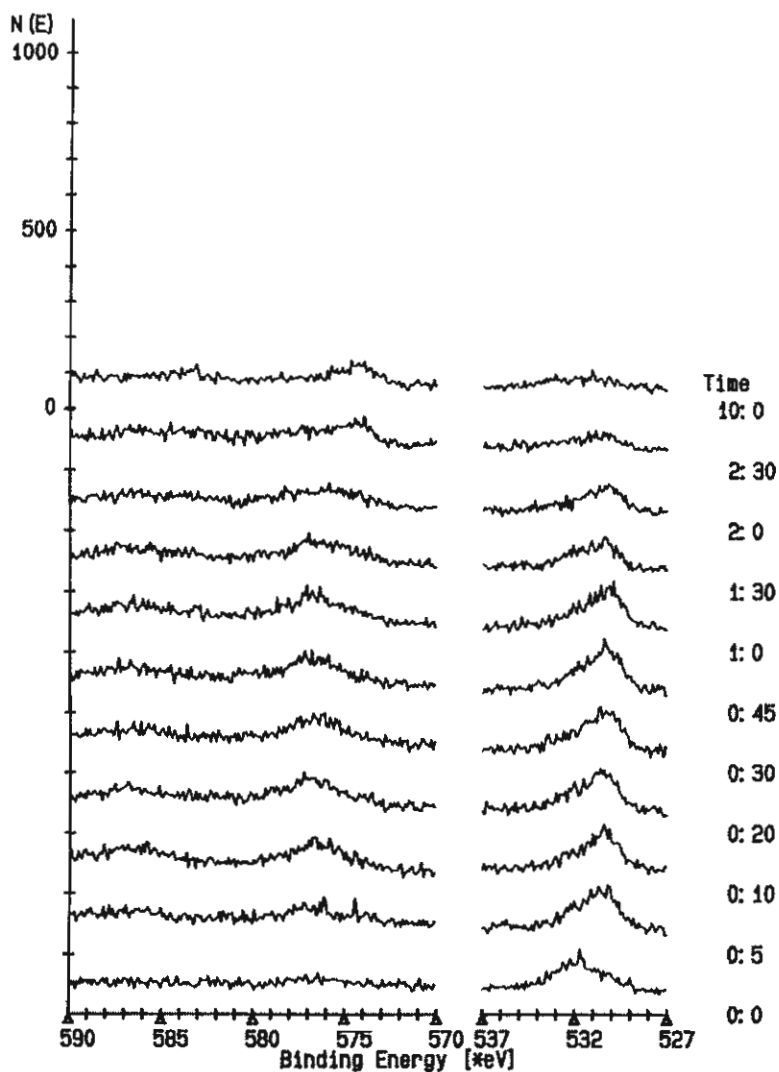
โครเมียม 20.50 % และนิกเกิล 4.75 % โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และด้านขวาเป็น
สเปกตร้าของออกซิเจน



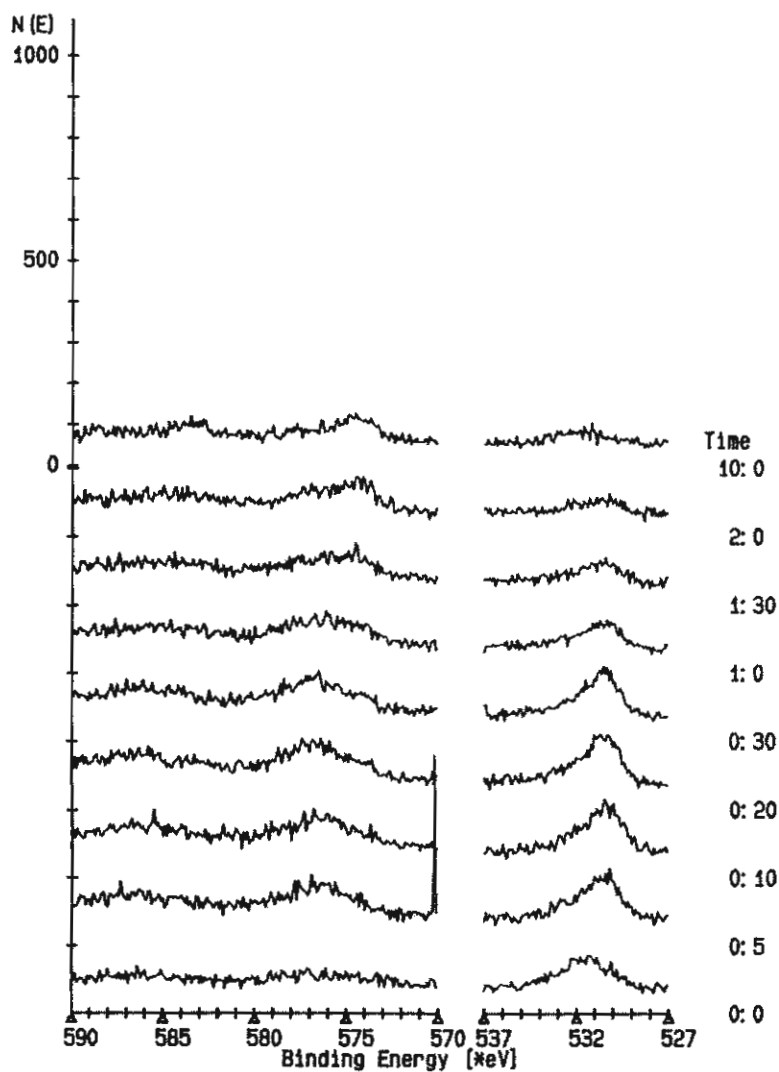
รูปที่ ก.2 สเปกตรารัชนีฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริกที่ผสมโครเมียม 25.24 %และนิกเกิล 6.40 % โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และด้านขวาเป็นสเปกตราของออกซิเจน



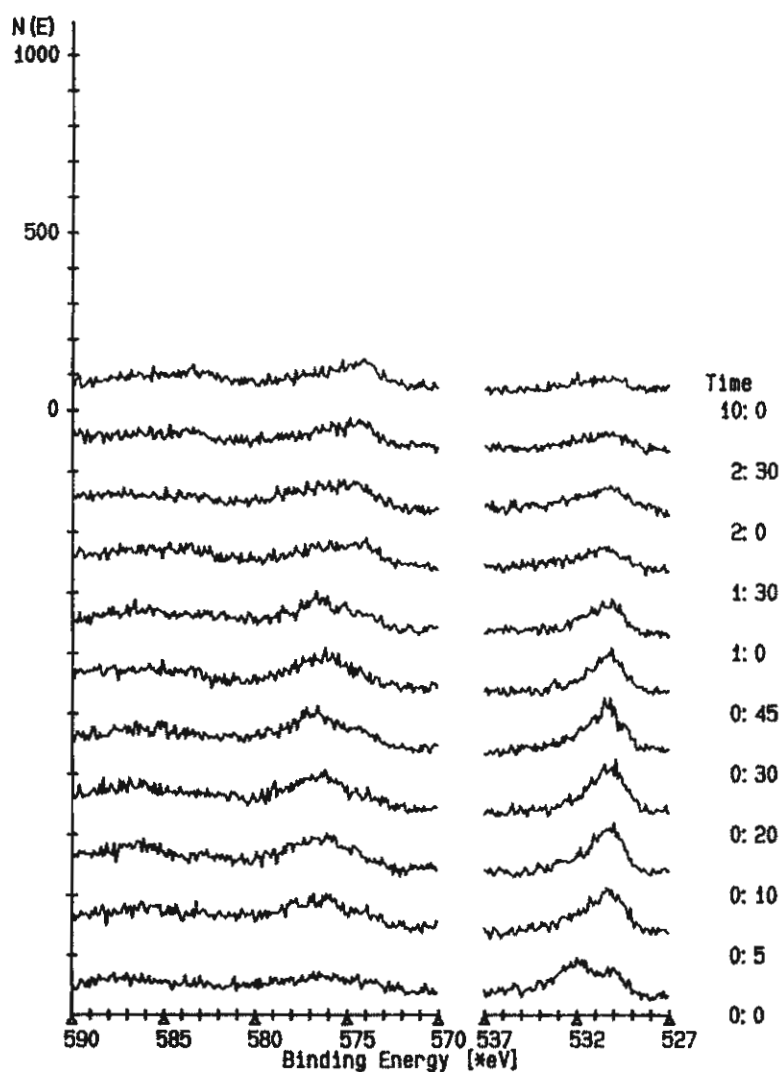
รูปที่ ก.3 สเปกตรารัชนีฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 27.62 %และนิกเกิล 6.97 %โดยดำนซ้ายเป็นโครเมียม และด้านขวาเป็นสเปกตรารัชนีของออกซิเจน



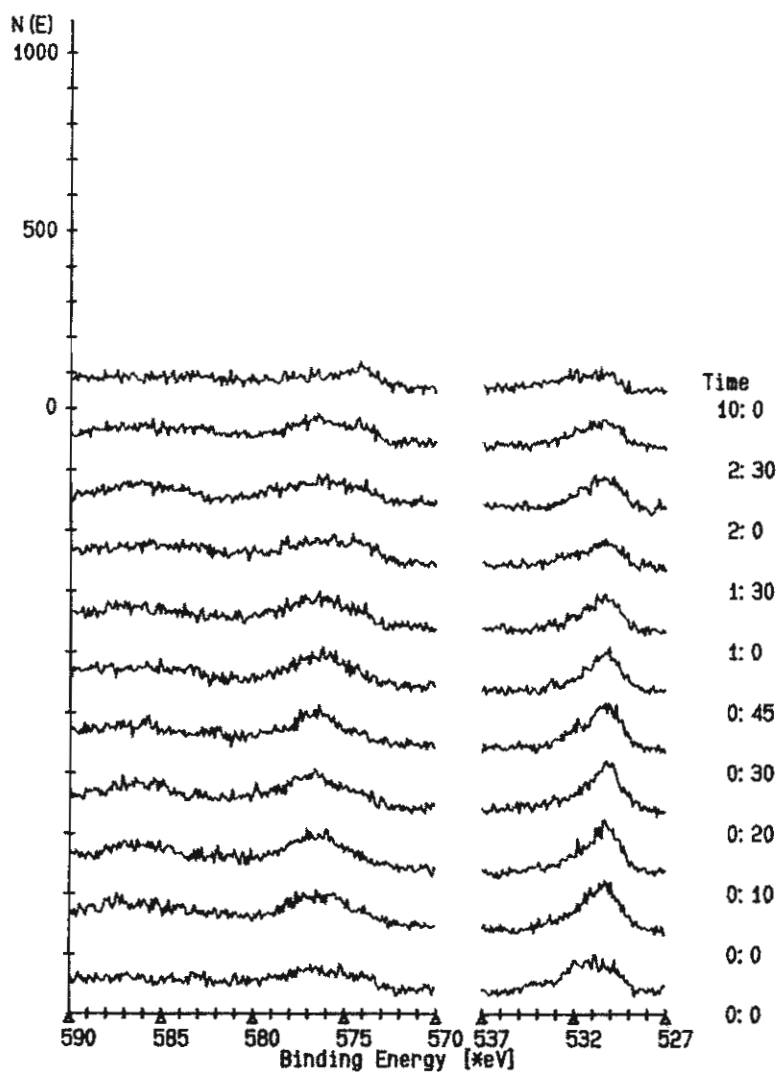
รูปที่ ก.4 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริกที่ผสมโครเมียม 29.58 %และนิกเกิล 8.29 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของออกซิเจน



รูปที่ ก.5 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริกที่ผสมโครเมียม 32.01% และนิกเกิล 9.35 % โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของออกซิเจน

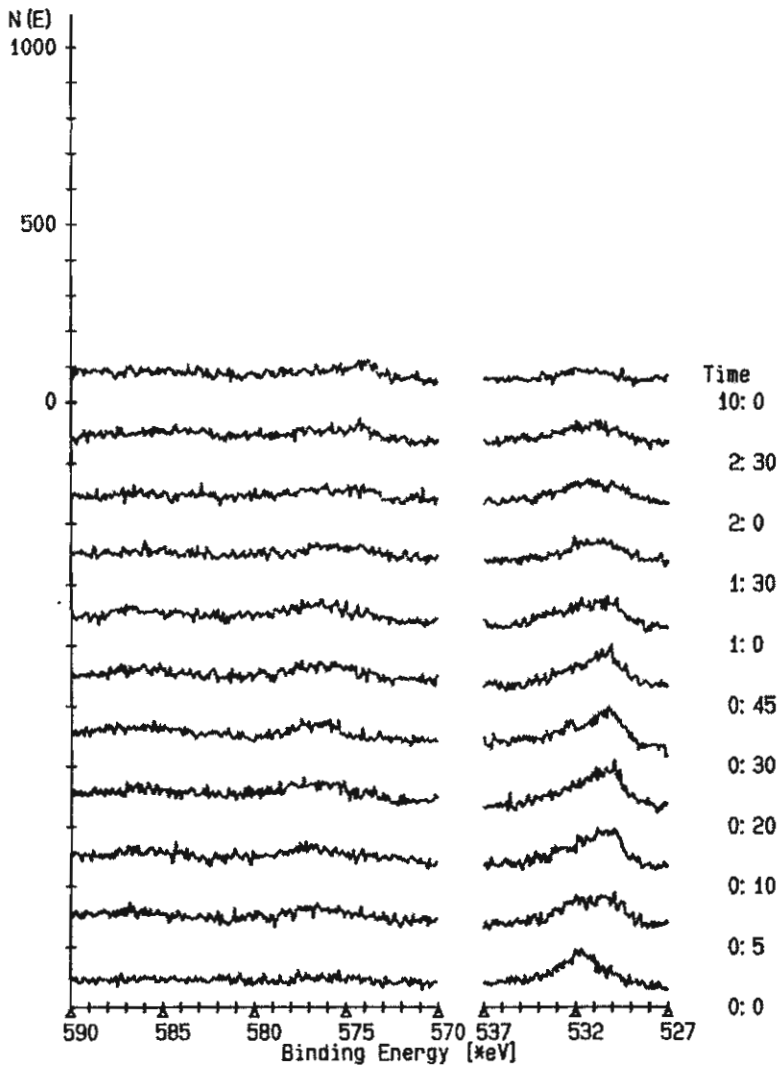


รูปที่ ก.6 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริกที่ผสมโครเมียม 34.79 %และนิกเกิล 10.82 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของออกซิเจน

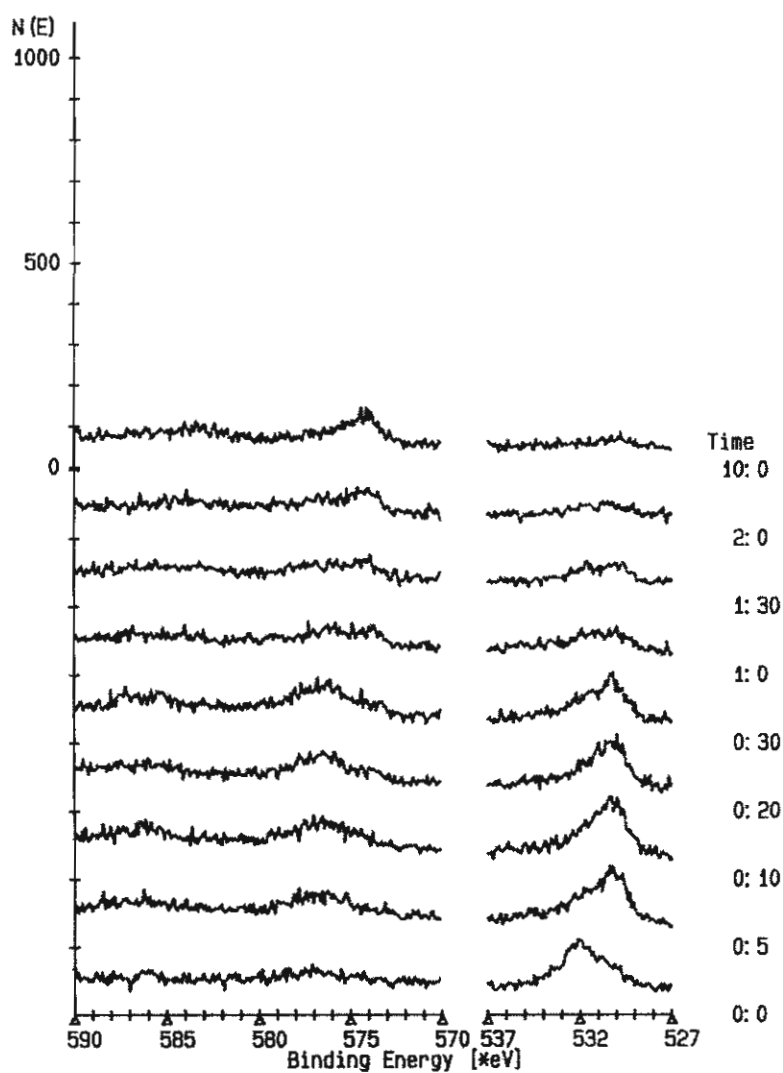


รูปที่ ก.7 สเปกตรารัชนีฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กลำไ้สนิมเฟอริดิกที่ผสมโครเมียม 38.80 %และนิกเกิล 12.50 % โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และด้านขวาเป็นสเปกตรารัชนีของออกซิเจน

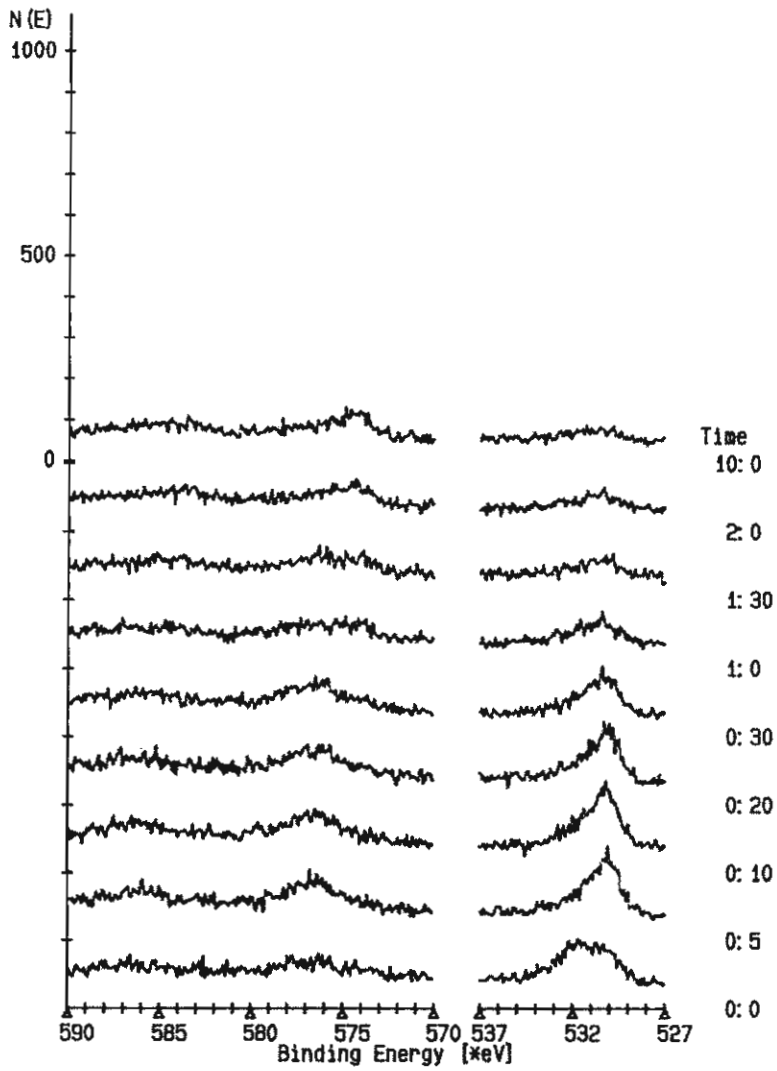
เหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนดิก



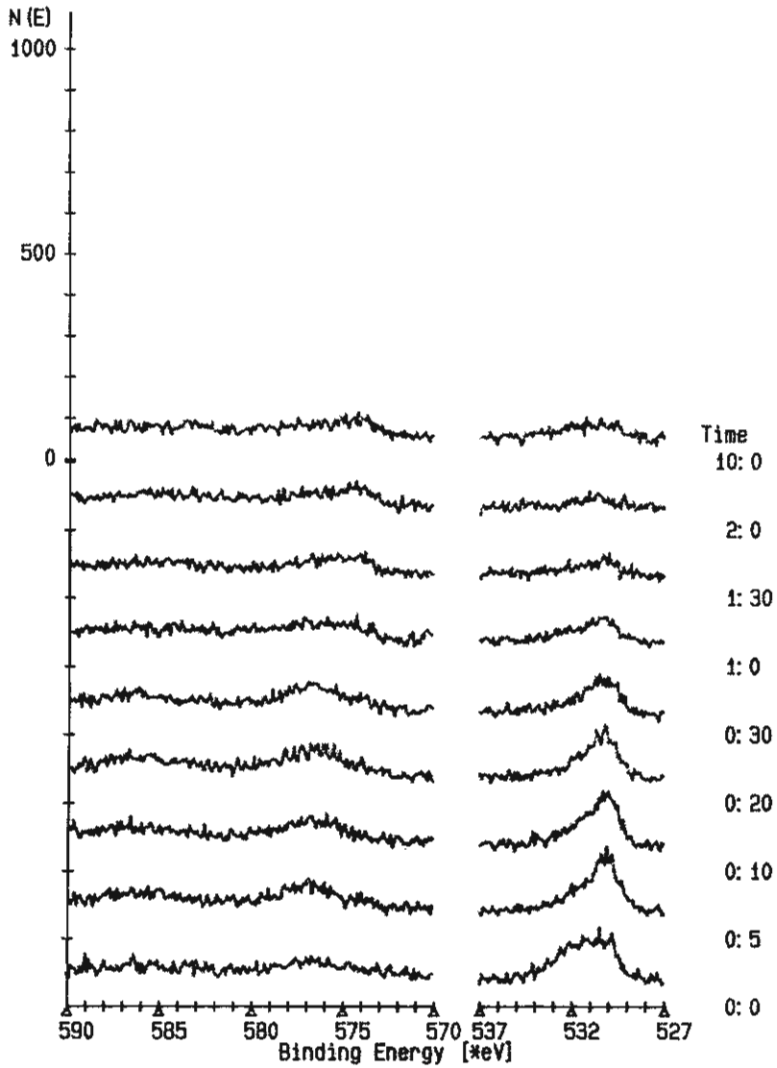
รูปที่ ก.8 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนดิก ที่ผสมโครเมียม 21.11 %และนิกเกิล 9.89 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียมและด้านขวา เป็นสเปกตร้าของออกซิเจน



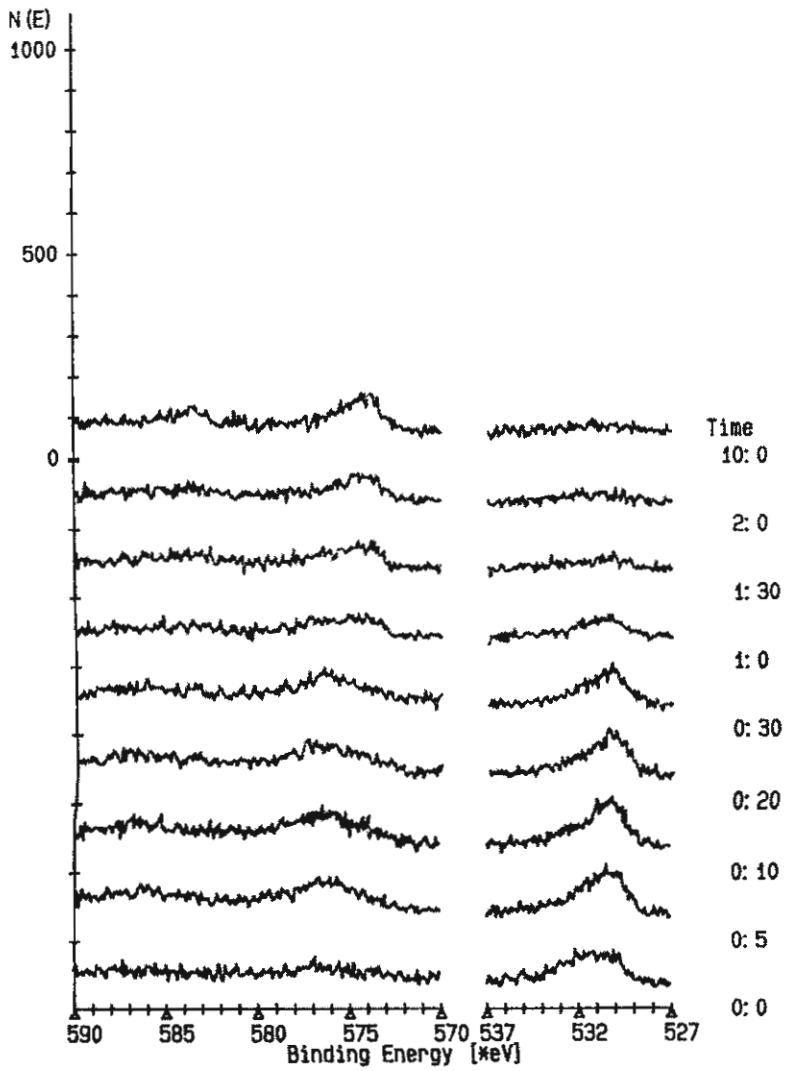
รูปที่ ก.9 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติก
ที่ผสมโครเมียม 22.43 %และนิกเกิล 11.57 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียมและ
ด้านขวาเป็นสเปกตร้าของออกซิเจน



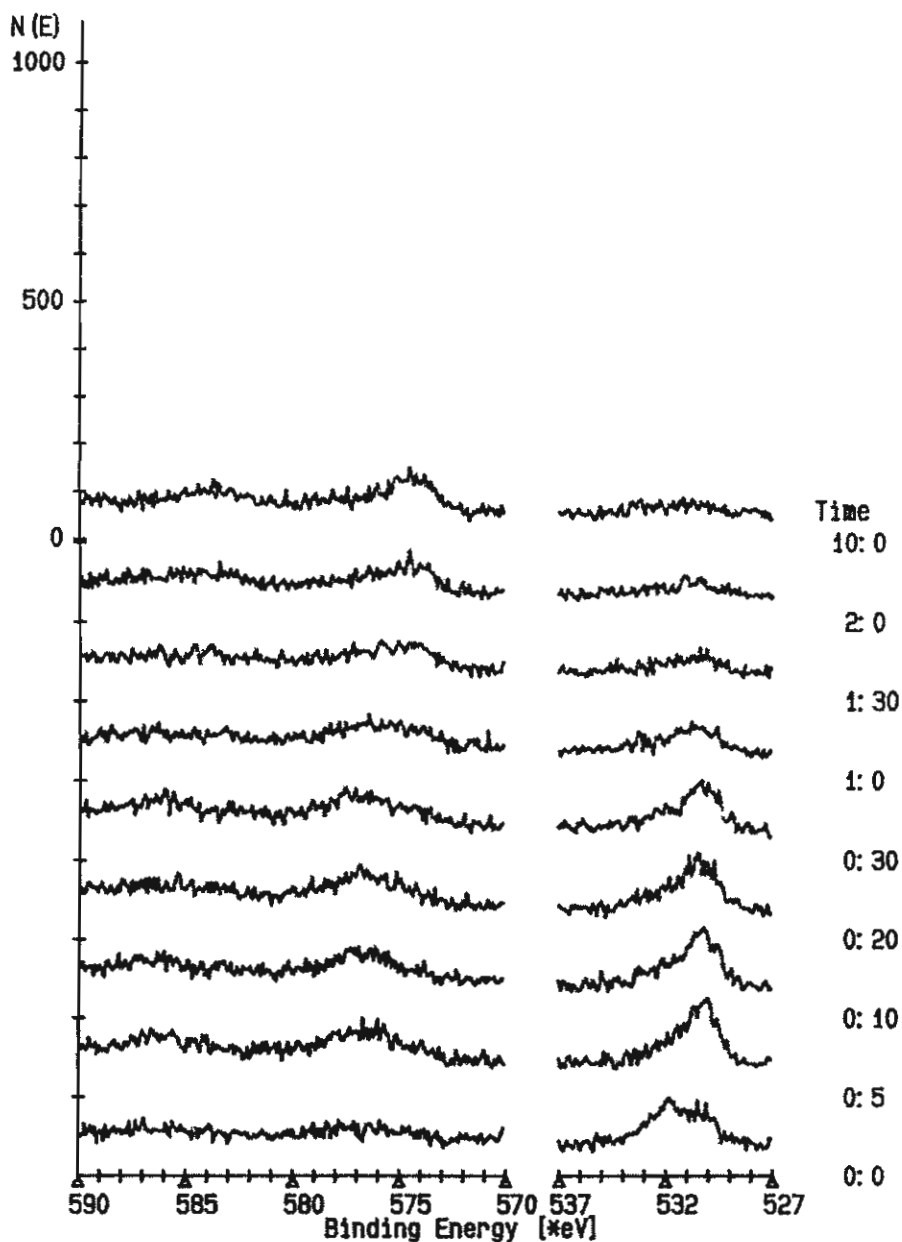
รูปที่ ก.10 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทน นิติกที่ผสมโครเมียม 22.90 %และนิกเกิล 13.72 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียมและ ด้านขวาเป็นสเปกตร้าของออกซิเจน



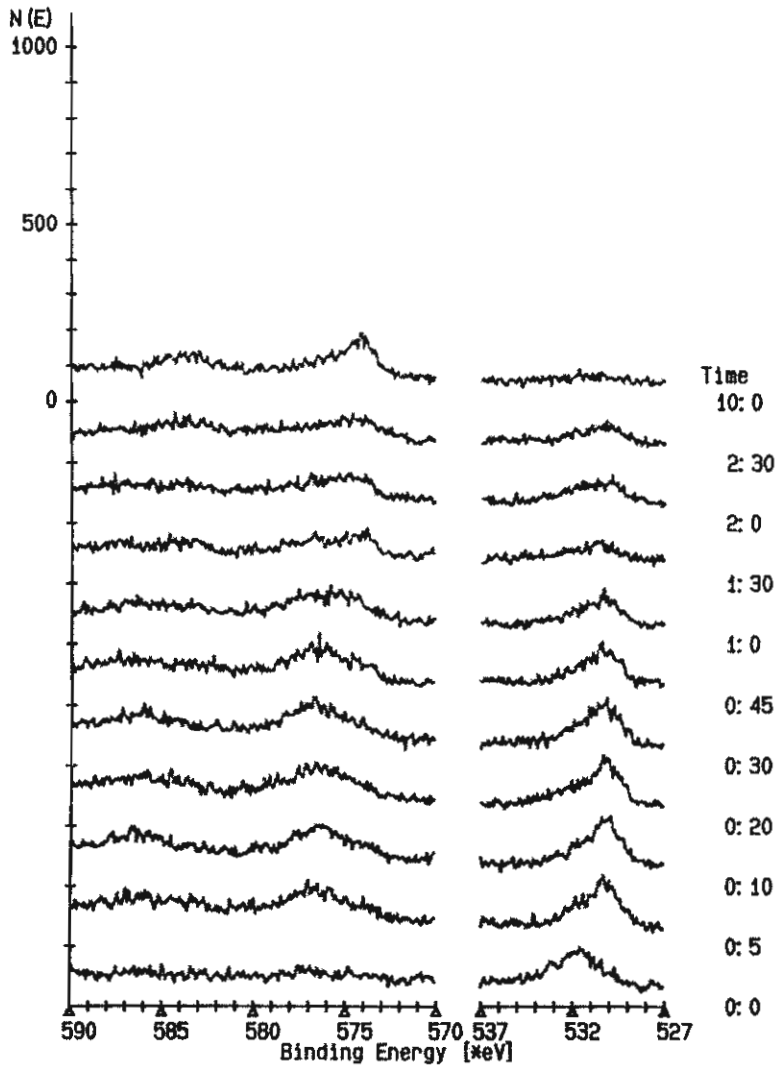
รูปที่ ก.11 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติก ที่ผสมโครเมียม 23.49 %และนิกเกิล 16.56 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และ ด้านขวาเป็นสเปกตร้าของออกซิเจน



รูปที่ ก.12 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติก
ที่ผสมโครเมียม 25.45 %และนิกเกิล 17.54 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และ
ด้านขวาเป็นสเปกตร้าของออกซิเจน

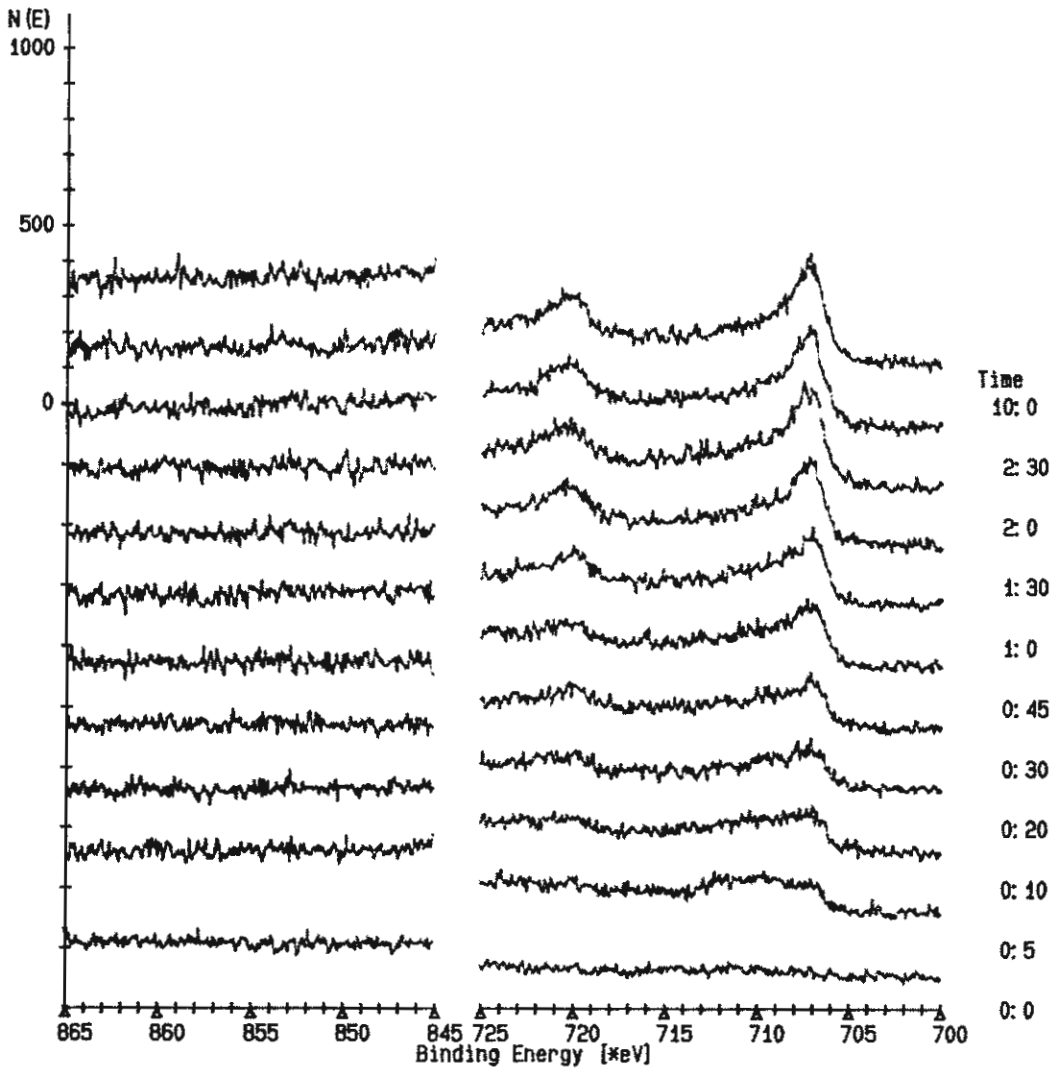


รูปที่ ก.13 สเปกตร้าชั้นฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติก
ที่ผสมโครเมียม 27.65 %และนิกเกิล 19.96 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และ
ด้านขวาเป็นสเปกตร้าของออกซิเจน

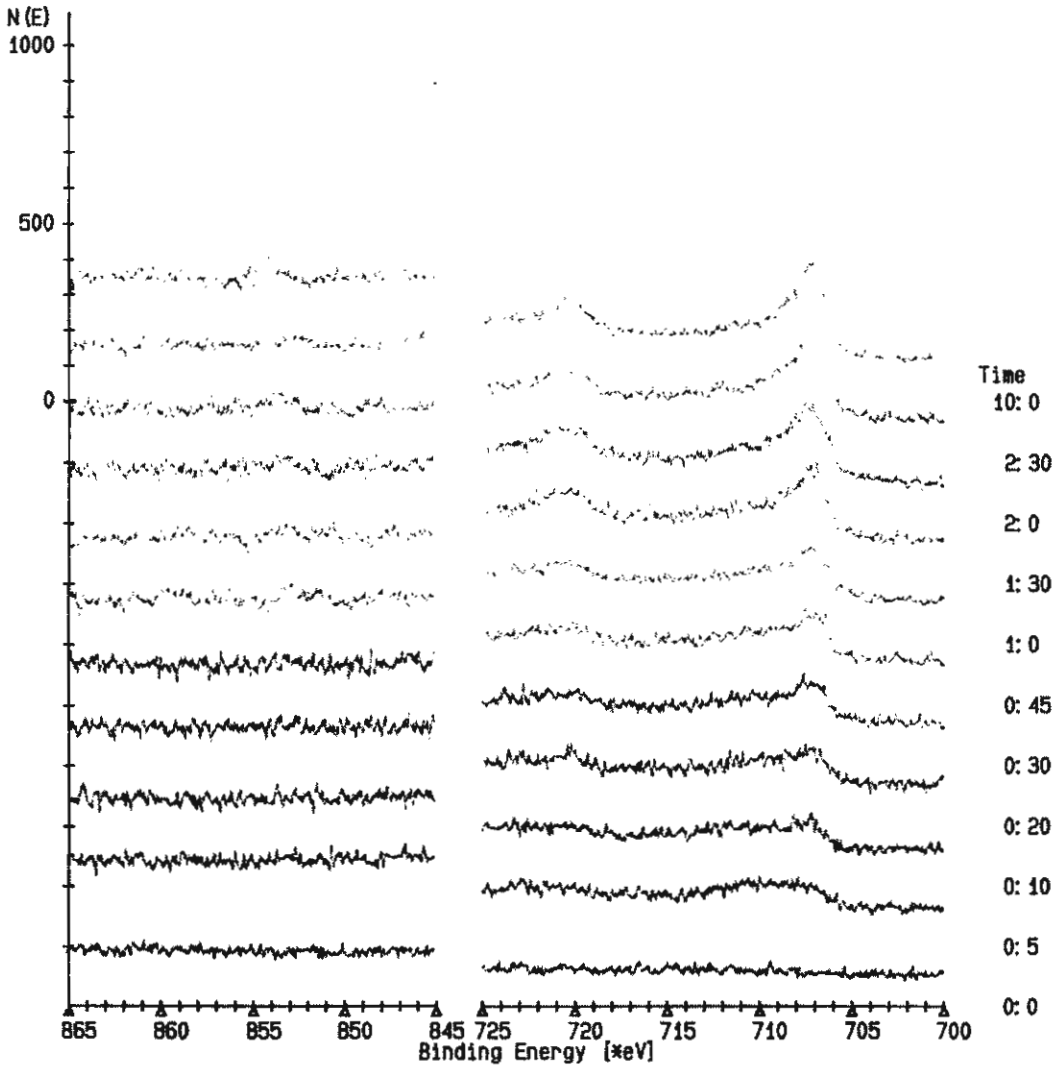


รูปที่ ก.14 สเปกตรารัชนีฟิล์มของธาตุโครเมียมและออกซิเจนของเปลือกกล้าไรสนิมอสเทนติด
ที่ผสมโครเมียม 31.94 %และนิกเกิล 28.25 %โดยด้านซ้ายเป็นโครเมียม และ
ด้านขวาเป็นสเปกตรารัชนีของออกซิเจน

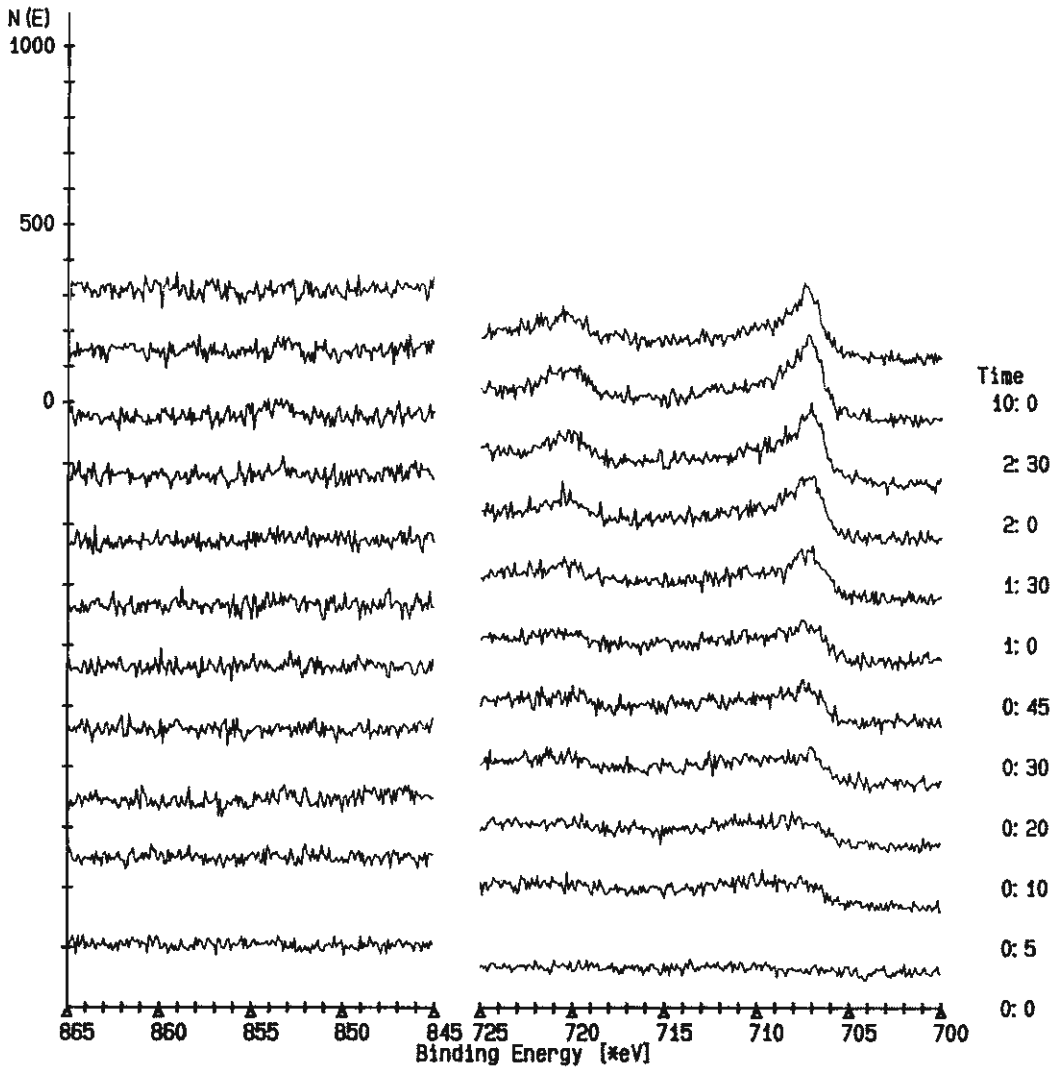
ก.2 สเปกตร้าของนิกเกิลและเหล็ก เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก



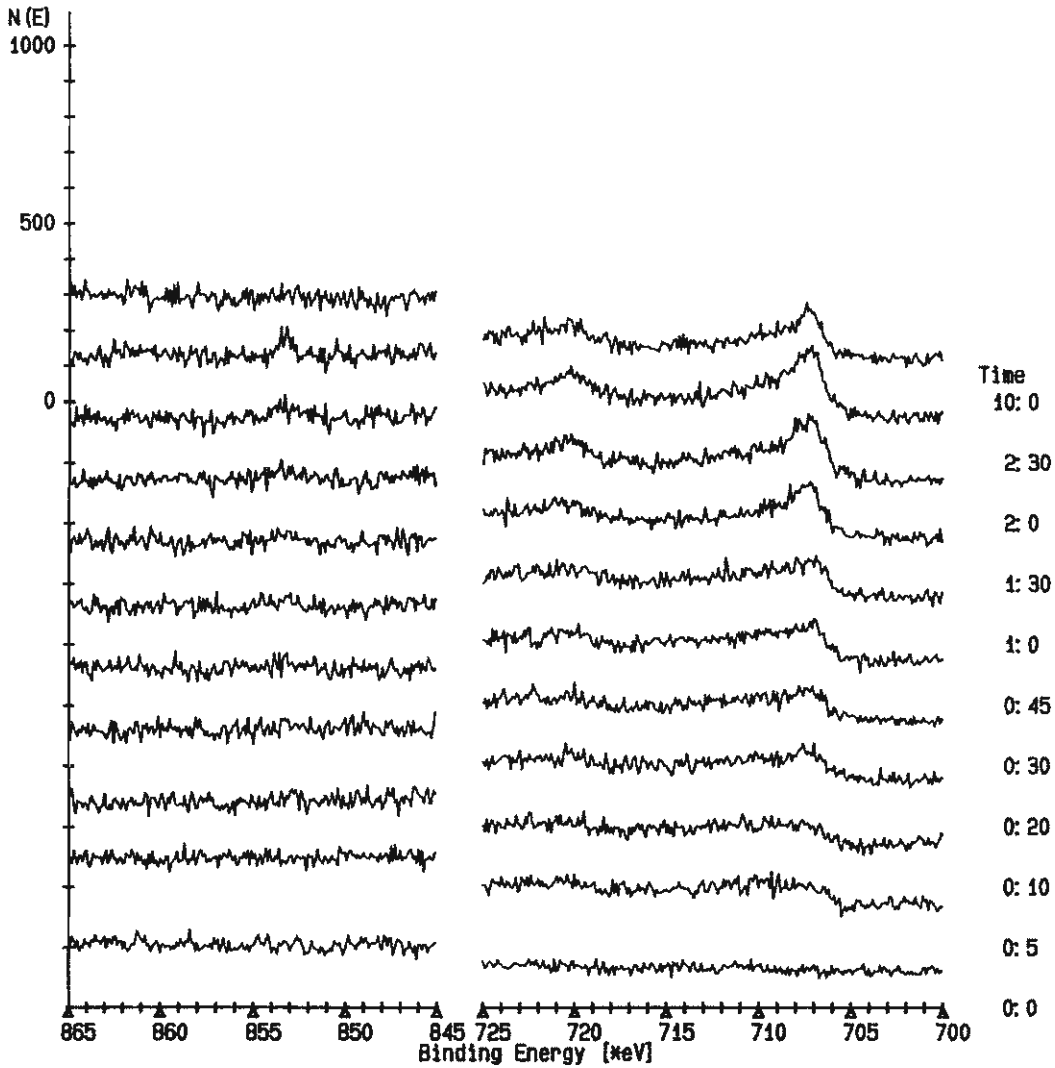
รูปที่ ก.15 สเปกตร้าของธาตุนิกเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 20.50 % และนิกเกิล 4.75 % โดยด้านซ้ายเป็นนิกเกิล และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก



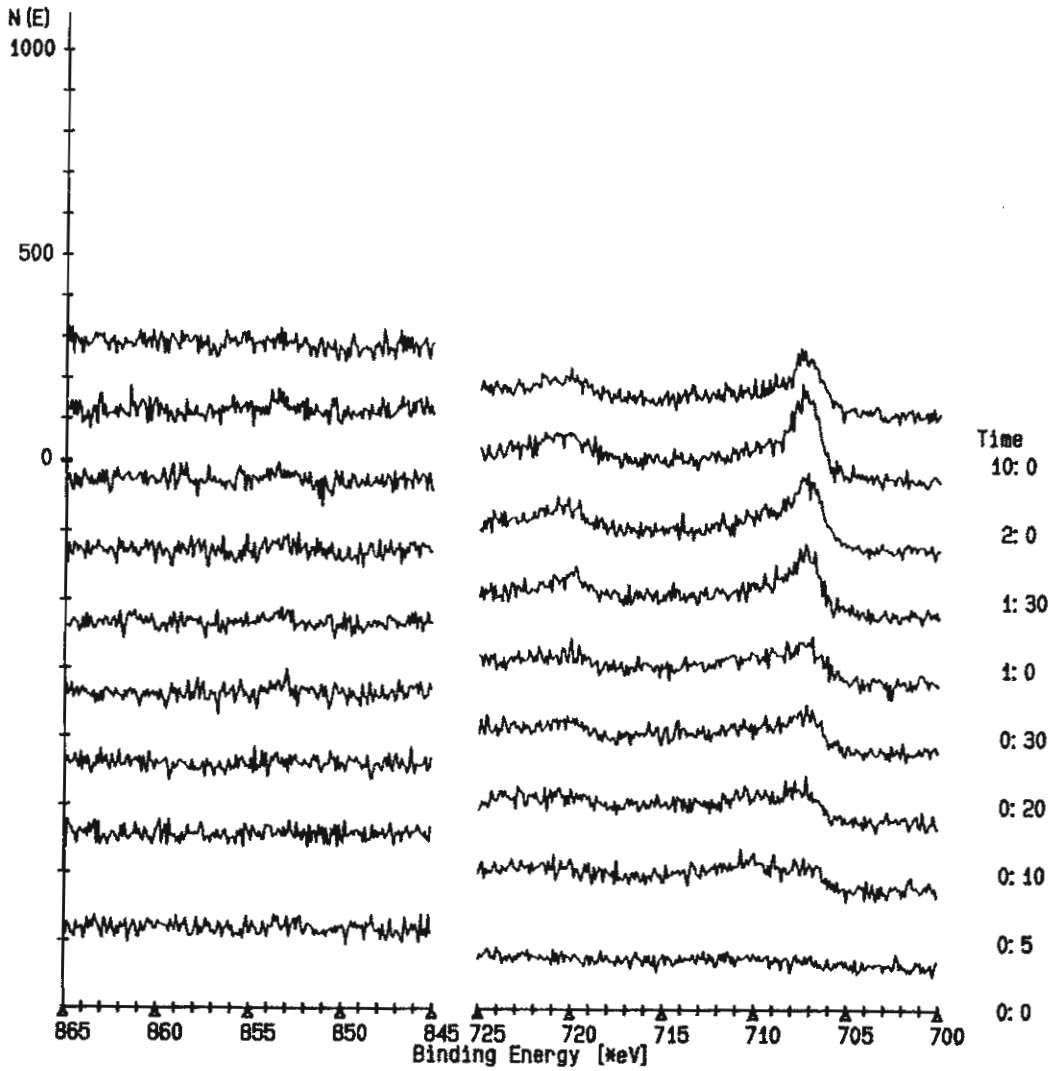
รูปที่ ก.16 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริกที่ผสมโครเมียม 25.24 %และนิเกิล 6.40 % โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิล และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก



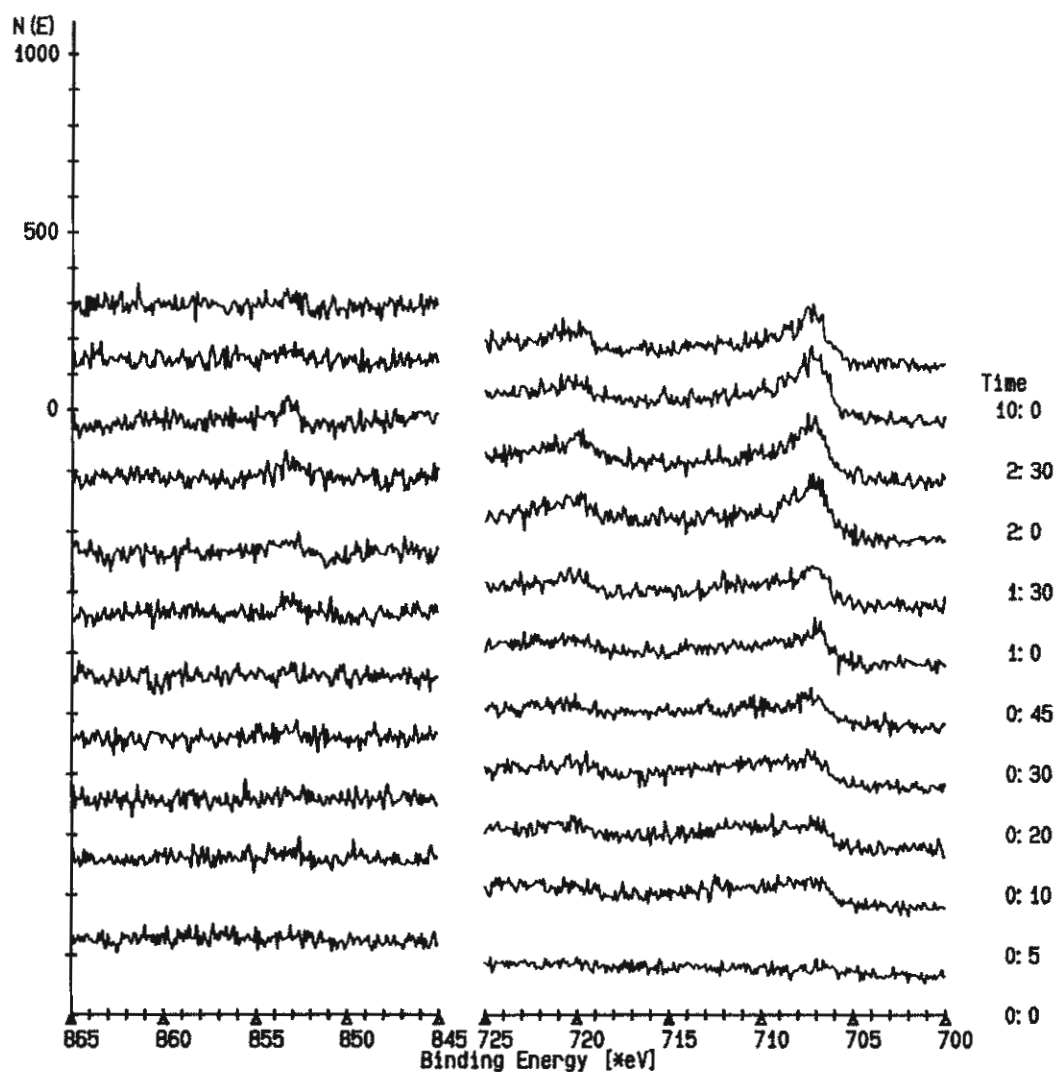
รูปที่ ก.17 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 27.62 %และนิเกิล 6.97 %โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิล และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก



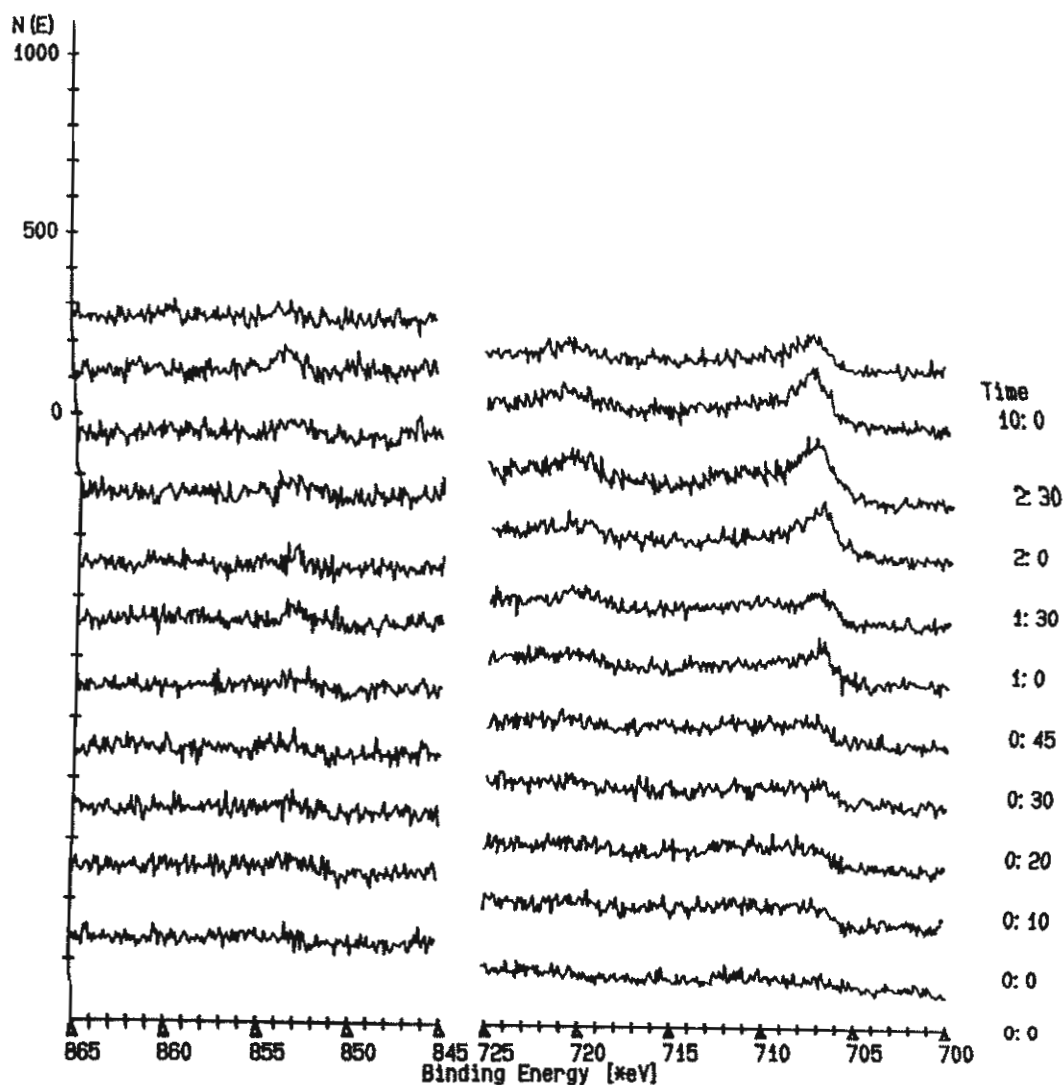
รูปที่ ก.18 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิม เฟอริติกที่ผสมโครเมียม 29.58 %และนิเกิล 8.29 %โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิล และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก



รูปที่ ก.19 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกที่ผสมโครเมียม 32.01 % และนิเกิล 9.35 % โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิลและด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก

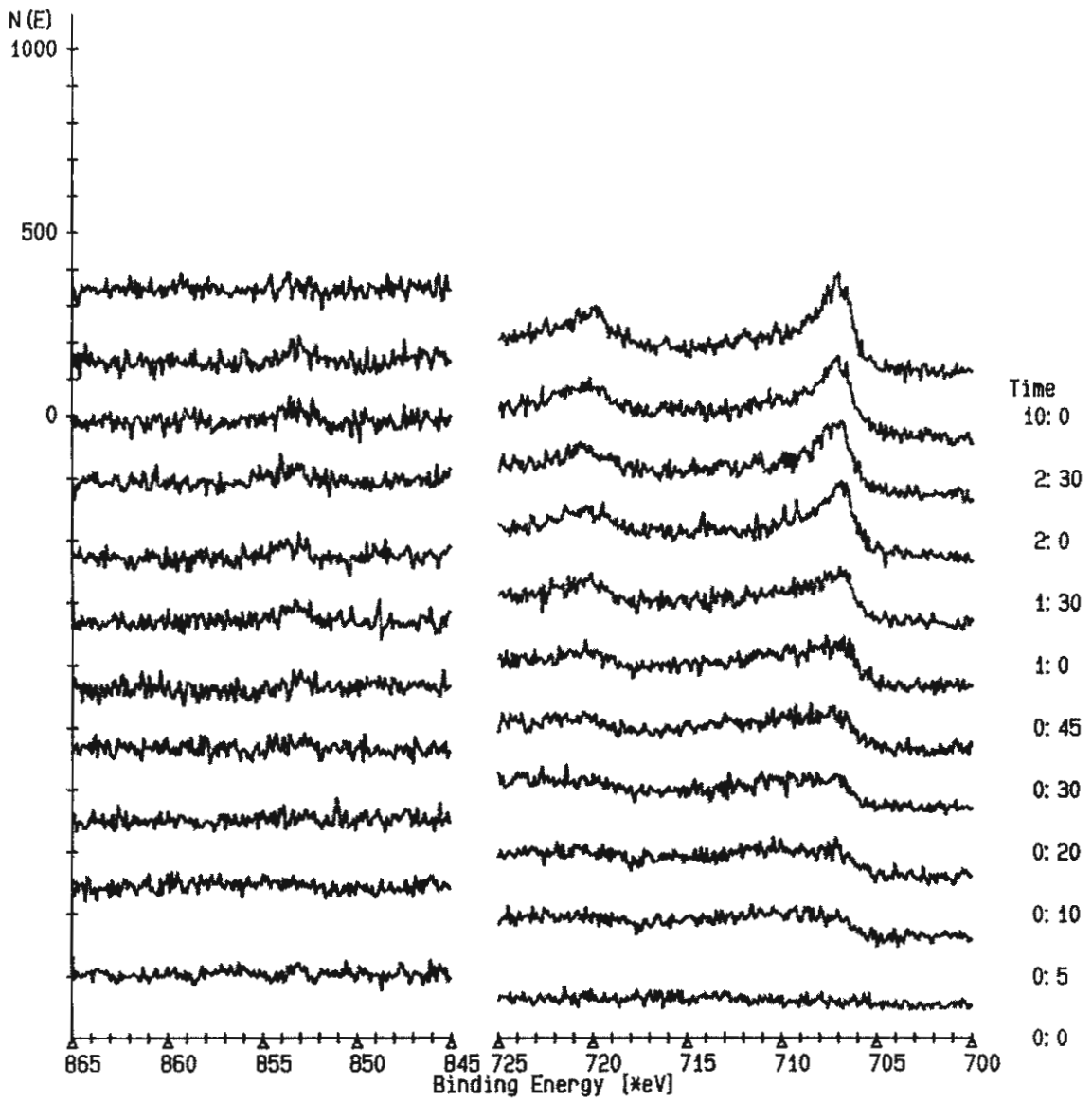


รูปที่ ก.20 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 34.79 %และนิเกิล 10.82 %โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิลและด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก

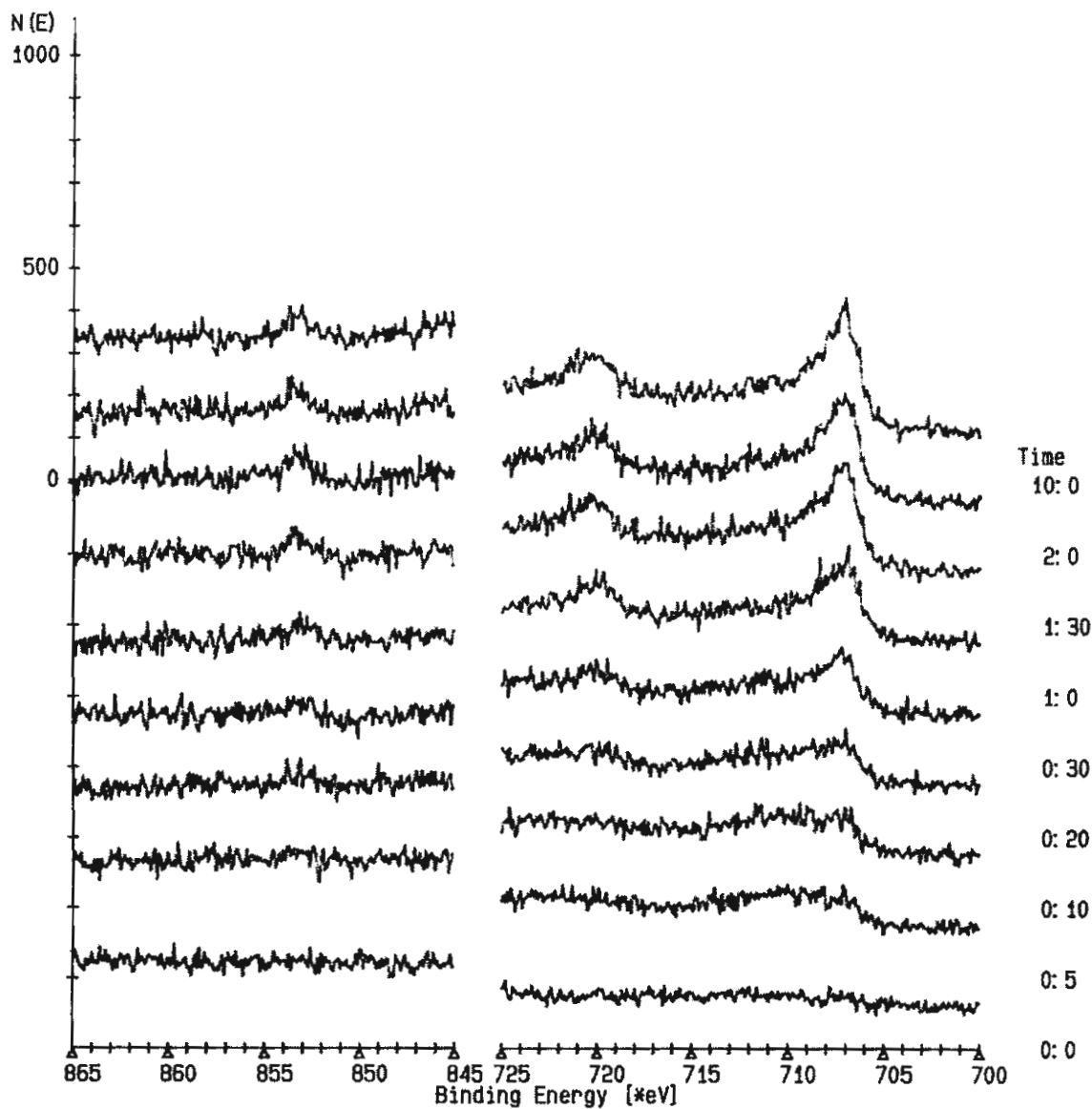


รูปที่ ก.21 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียม 38.80 % และนิเกิล 12.50 % โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิล และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก

เหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติก

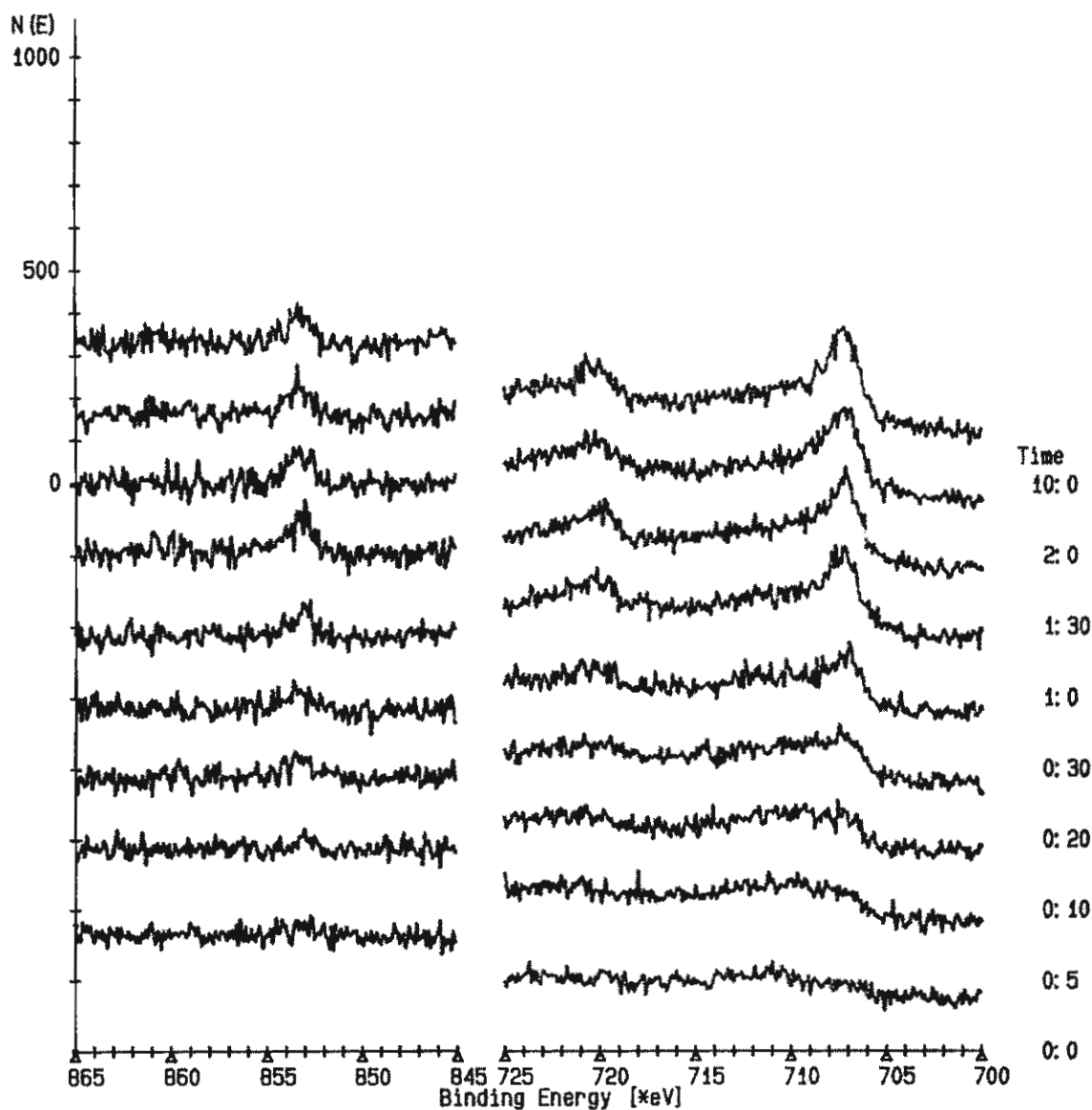


รูปที่ ก.22 สเปกตร้าของธาตุเหล็กและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 21.11 % และนิกเกิล 9.89 % โดยด้านซ้ายเป็นนิกเกิล และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก

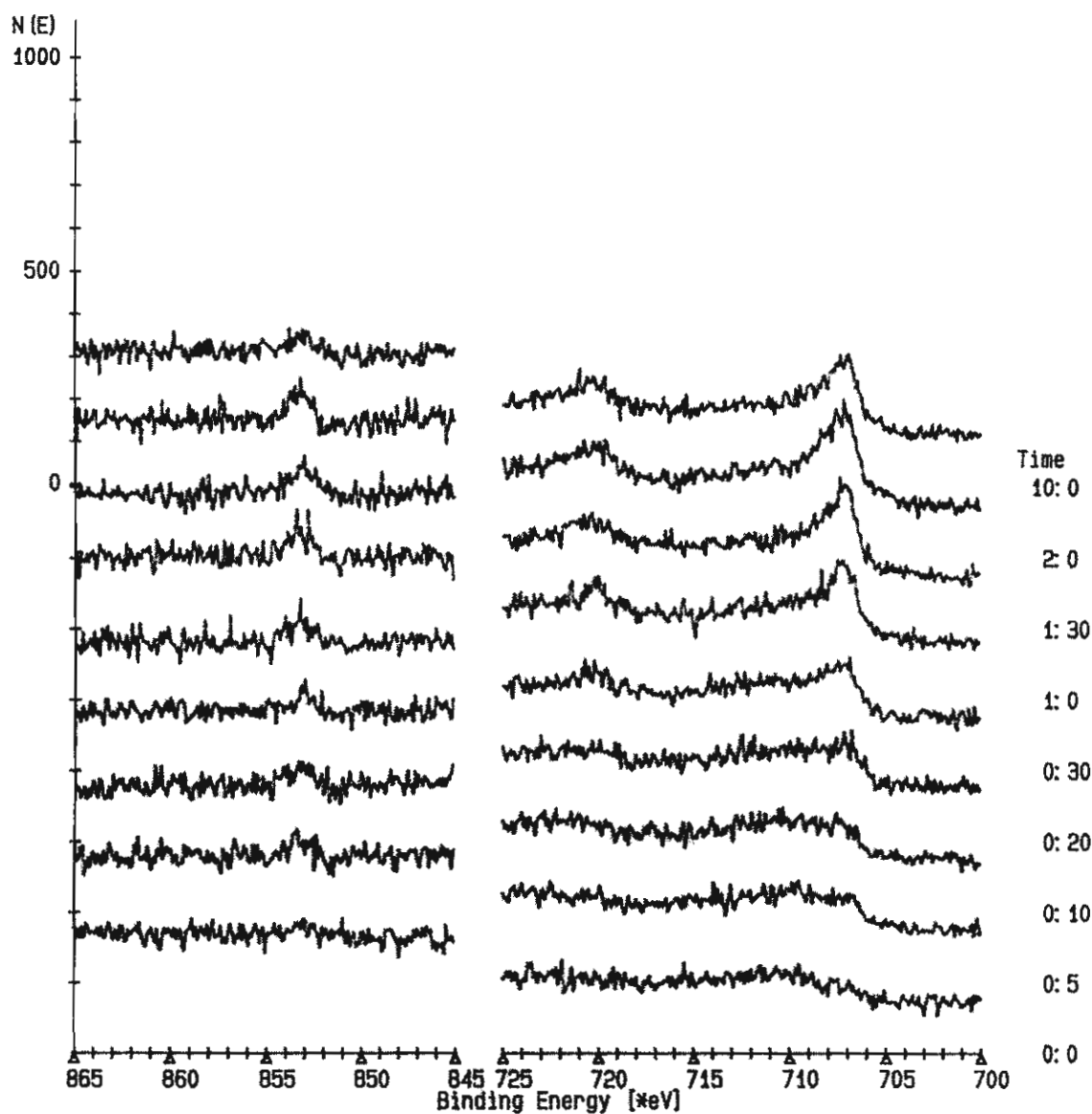


รูปที่ ก.23 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสม

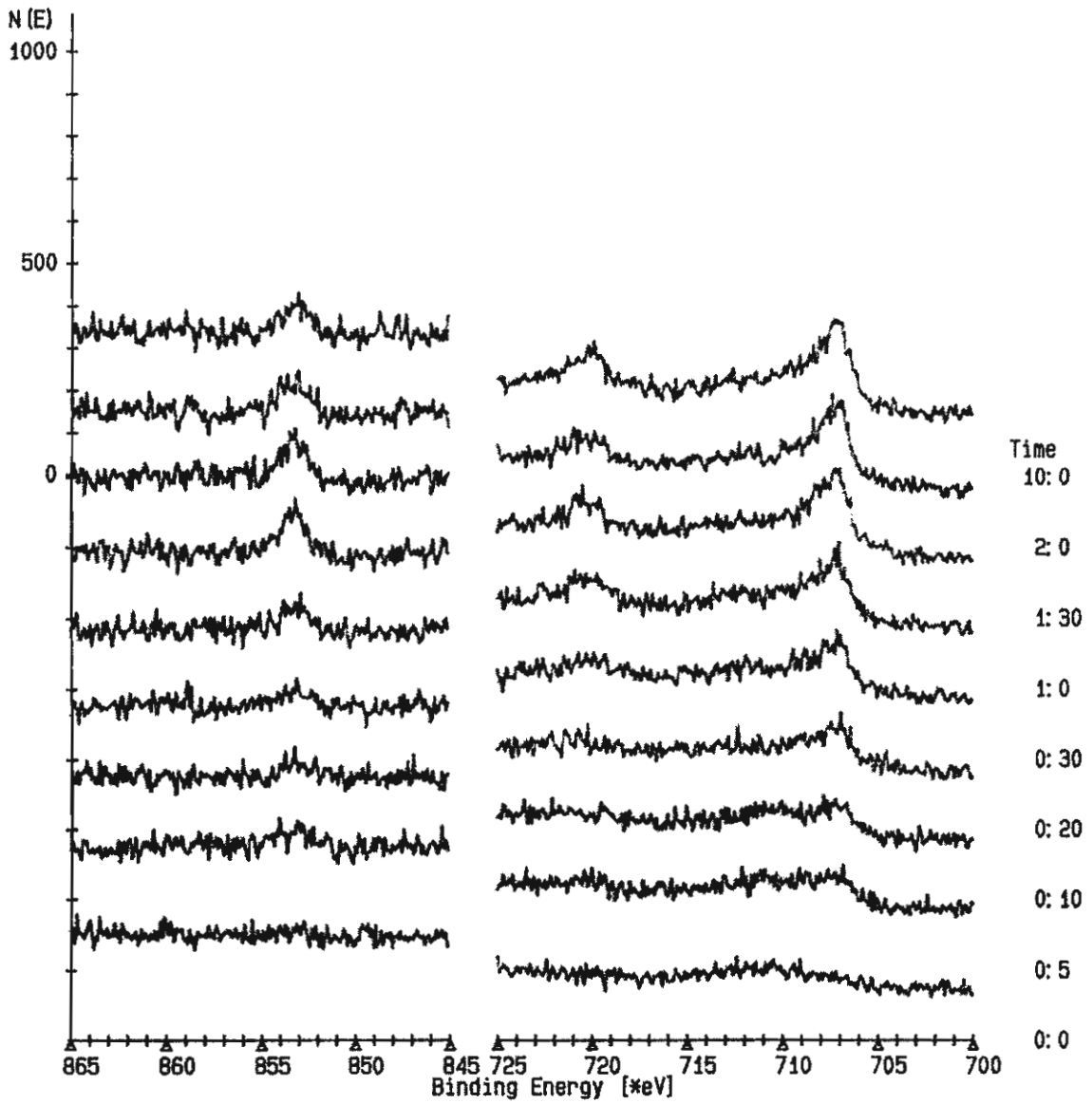
โครเมียม 22.43 %และนิเกิล 11.57 %โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิล และด้านขวาเป็น
สเปกตร้าของเหล็ก



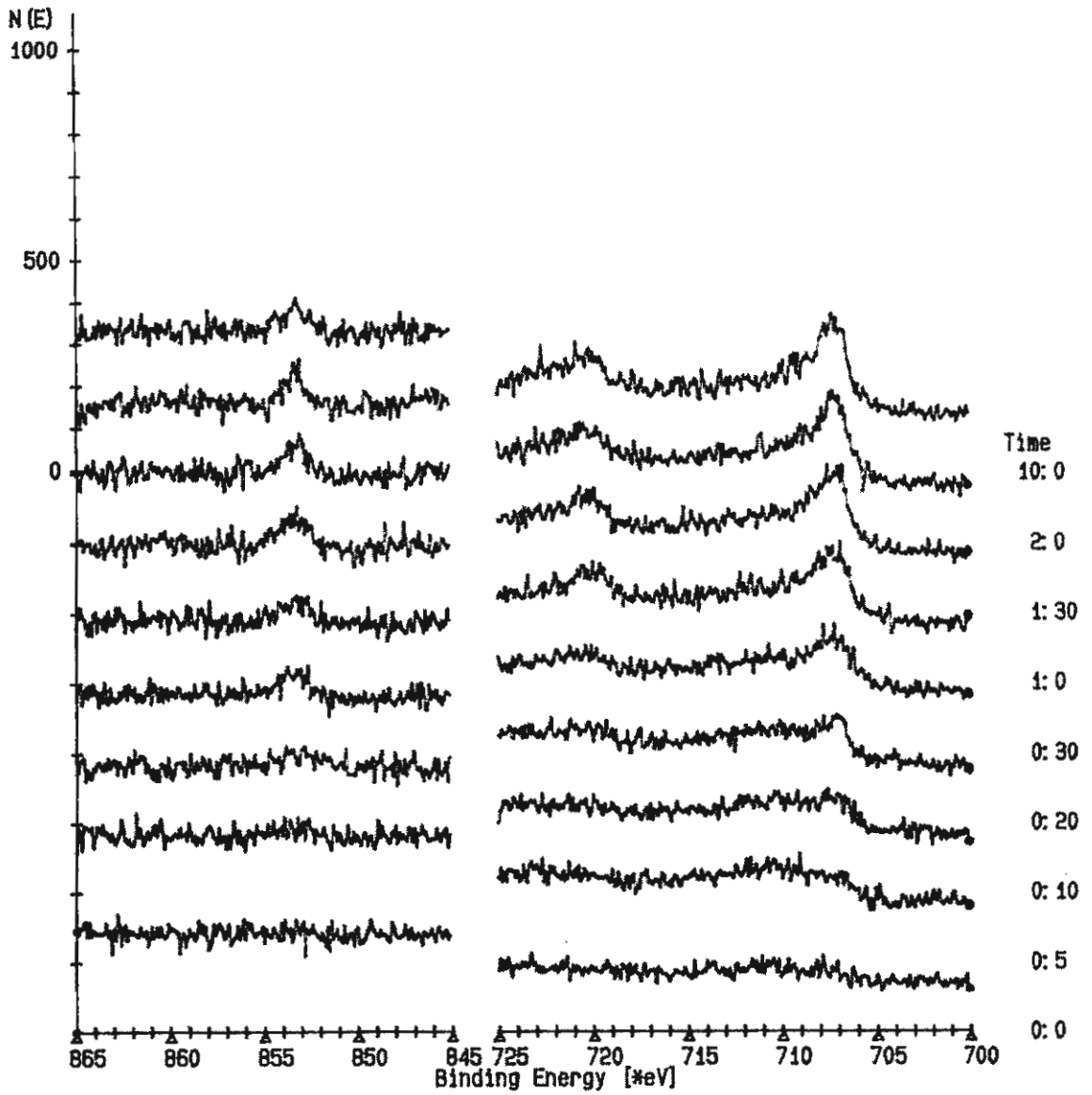
รูปที่ ก.24 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสม
โครเมียม 22.90 %และนิเกิล 13.72 %โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิล และด้านขวาเป็น
สเปกตร้าของเหล็ก



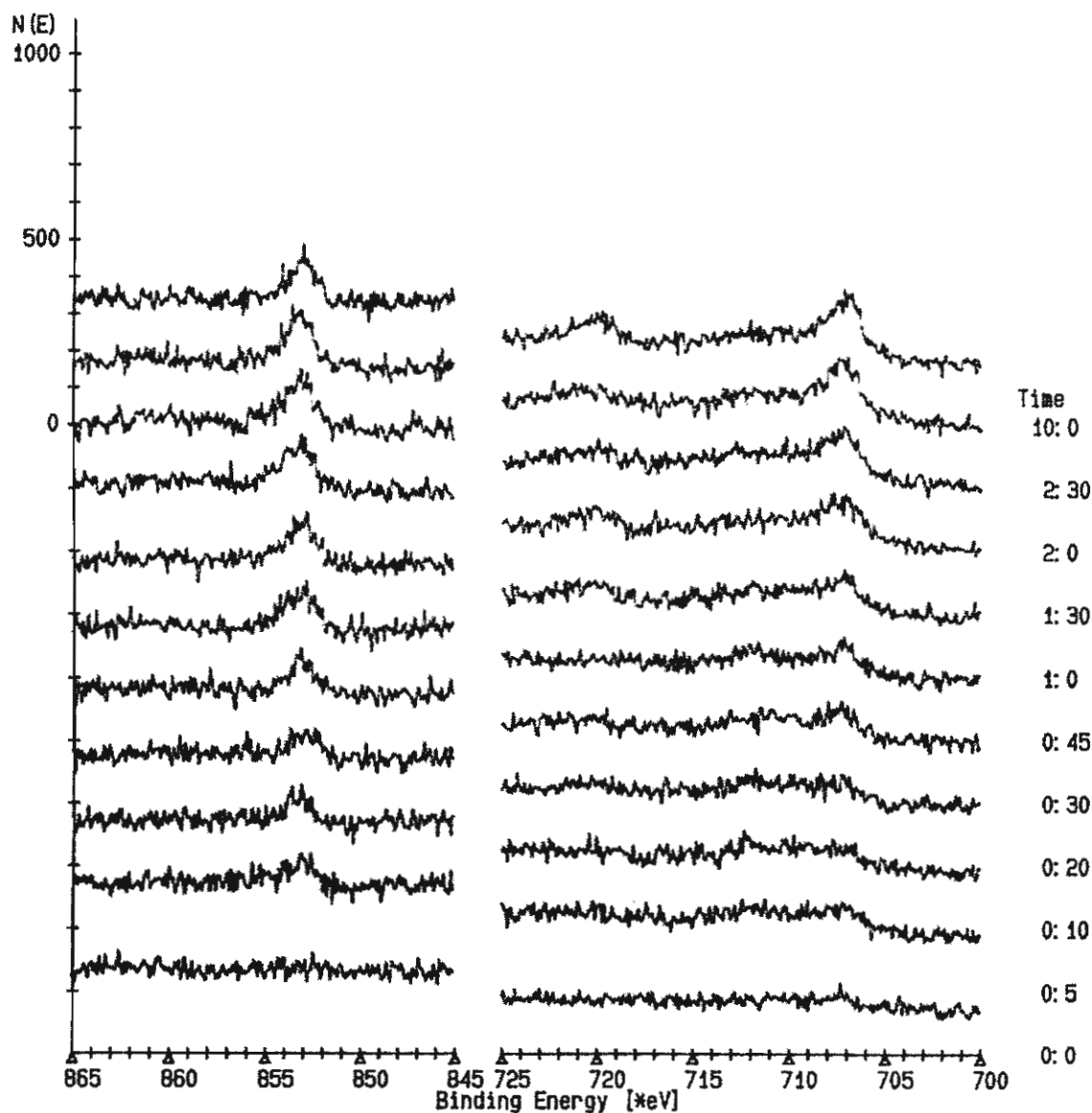
รูปที่ ก.25 สเปกตร้าของธาตุซิลิกอนและเหล็กของเถ้าขี้เถ้าข้าวสาลีที่ผสม
โครเมียม 23.49 %และซิลิกอน 16.56 %โดยด้านซ้ายเป็นซิลิกอนและด้านขวาเป็น
สเปกตร้าของเหล็ก



รูปที่ ก.26 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 25.45 % และนิเกิล 17.54 % โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิลและด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก



รูปที่ ก.27 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสมโครเมียม 27.65 %และนิเกิล 19.96 %โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิล และด้านขวาเป็นสเปกตร้าของเหล็ก

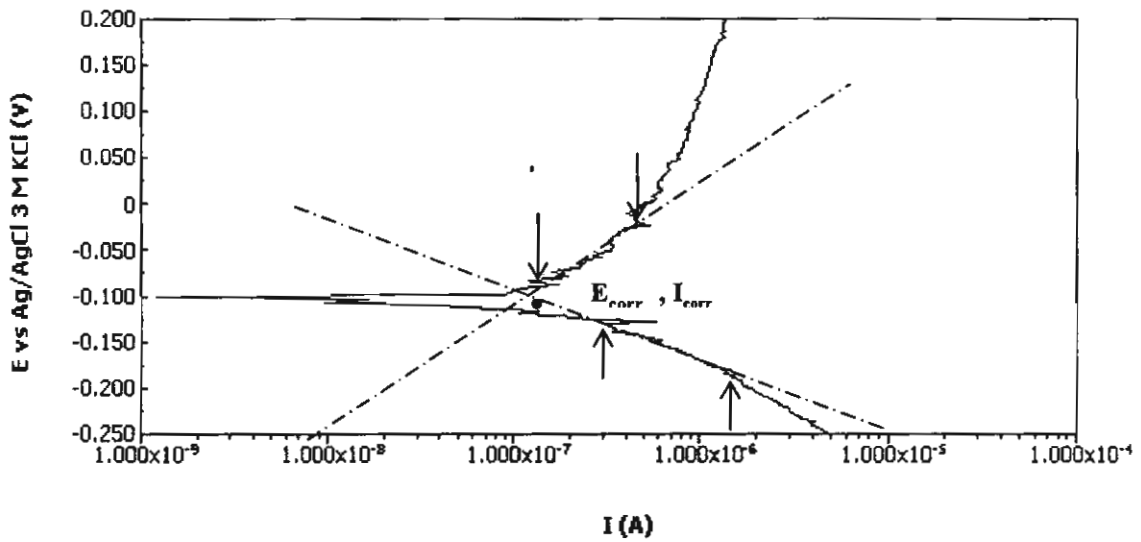


รูปที่ ก.28 สเปกตร้าของธาตุนิเกิลและเหล็กของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกที่ผสม
โครเมียม 31.94 %และนิเกิล 28.25 %โดยด้านซ้ายเป็นนิเกิลและด้านขวาเป็น
สเปกตร้าของเหล็ก

ภาคผนวก ข

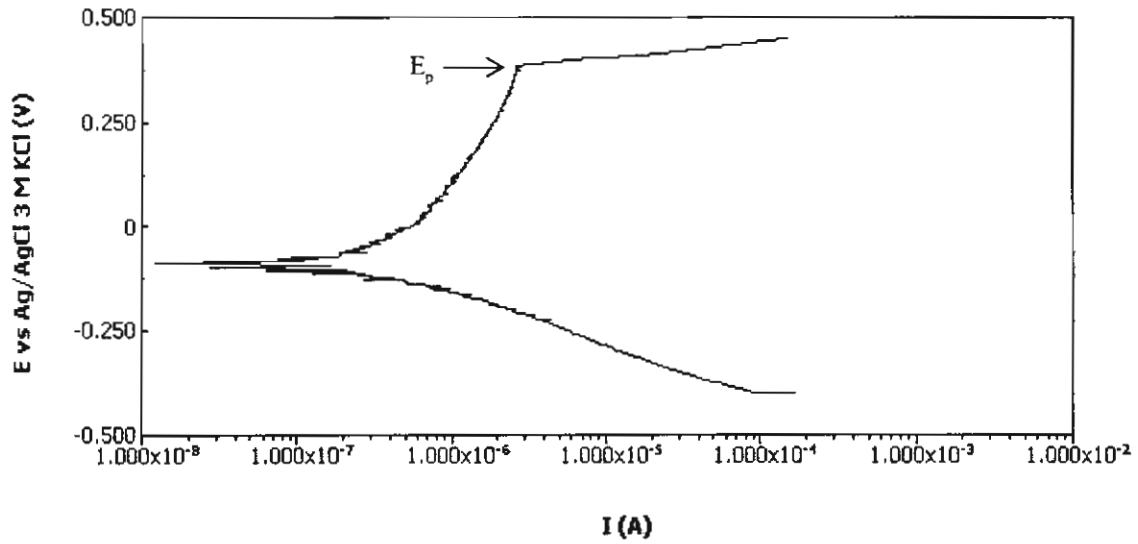
ข.1 ตัวอย่างการหาค่าตัวแปรการกัดกร่อนจากเส้นโพลาริเซชัน

-ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion potential, E_{corr}) และ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density, I_{corr})



รูปที่ ข.1 วิธีการหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน

- ค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (Pitting potential, E_p)



รูปที่ ข.2 วิธีการหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม

- ค่ากระแสไฟฟ้าขณะที่วัสดุเกิดฟิล์ม (Passive current)

เนื่องจากค่ากระแสไฟฟ้าขณะที่วัสดุเกิดฟิล์มนี้ขึ้นอยู่กับค่าศักย์ไฟฟ้า ดังรูปเส้นโพลาริเซชัน ข 1 และ 2 ในที่นี้ใช้วิธีหาค่าเฉลี่ยทางสถิติเป็นค่าตัวแทน

ภาคผนวก ค

ผลงานที่ตีพิมพ์และร่างบทความวิจัยที่ส่งตีพิมพ์

1. G. Lothongkum, S. Chaikittisilp and A. W. Lothongkum, "XPS Investigation of Passive Film of High Cr-Ni Austenitic and Ferritic Stainless Steels", *Applied Surface Science*, 218 (2003), pp. 202-209.
2. G. Lothongkum, S. Chaikittisilp and A. W. Lothongkum, "XPS Investigation of Surface Film on High Cr-Ni Ferritic Stainless Steels, *Proceedings of the 15th International Corrosion Congress*, Gradana, Spain, 26-30 Sept. 2002, paper No. 305.
3. G. Lothongkum, P. Vongpanya, "Effect of Nitrogen on Corrosion Resistance of 28Cr-7Ni Duplex Stainless Steels in 3.5wt% NaCl Solution", *Corrosion Science or Materials and Corrosion or Materials Science and Engineering A or ISIJ International* (being submitted).



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

applied
surface science

Applied Surface Science 218 (2003) 202–209

www.elsevier.com/locate/apsusc

XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels

G. Lothongkum^{a,*}, S. Chaikittisilp^a, A.W. Lothongkum^b

^aDepartment of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

^bDept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Received 19 November 2002; received in revised form 12 April 2003; accepted 14 April 2003

Abstract

The surface films of high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels, which have 21–39 wt.% chromium and 5–28 wt.% nickel, after grinding with SiC paper down to grit 1200, ultrasonic cleaning in acetone and 24 h exposure in a dessicator, were investigated by the XPS technique. The surface films were composed of chromium hydroxide at the top surface and chromium oxide at the bottom surface. The chromium oxide layer was considered to be divided into two sublayers, which are the layer of chromium oxide and iron oxide containing iron and nickel (depending on the nickel content; “Layer A”) and the layer of chromium oxide containing chromium, iron and nickel (Layer “B”). When the contents of chromium and nickel in the alloy increase, the thickness of the chromium oxide layer decreases. However, the thickness of Layer A increases. The thickness of Layer A in relation to chromium and nickel contents shows a S-shaped curve similar to the plot between pitting potentials and the contents of chromium and nickel. The influences of the thickness and nickel content of Layer A on the pitting corrosion resistance of the tested alloys are discussed. If nickel content in alloys is high, it may be found in Layer A and may increase the pitting corrosion resistance of the tested alloys.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: XPS; Surface films; High Cr-Ni stainless steels; Pitting corrosion resistance

1. Introduction

It is well known that stainless steels exhibit good corrosion resistance because of a passive film on the surface. Many works reported that the passive film of austenitic [1–9] and ferritic [10–12] stainless steels is composed of chromium hydroxide in the outermost layer and chromium oxide in the inner layer. The total film thickness is around 5–40 Å [2]. The film

thicknesses on SUS 304 and 316 stainless steels depended on the surface treatment method and change with storage time in a desiccator [12]. The film thickness is independent of exposure time for the 18–12 stainless steels and 29–4–2 stainless steels when they are immersed in a 0.1 M sodium chloride solution or exposed in air [1]. Alloys with a higher chromium content have a lower thickness of chromium oxide film [2,12]. The film thickness on 20–25 stainless steels increases when the molybdenum content increases [11]. The changes of oxy-hydroxide and oxide states when 304L and 316L stainless steels were immersed in HCl, HNO₃, and H₂SO₄ solutions were reported [5]. In nitric acid and sulfuric acid solutions, the amount of

*Corresponding author. Tel.: +66-221-86938;

fax: +66-221-86942.

E-mail addresses: gobboon.1@chula.ac.th, fmtglt@eng.chula.ac.th (G. Lothongkum).

metal oxy-hydroxide decreases but the amount of metal oxide increases. The opposite result was found in hydrochloric acid solution. Nickel was not found in the passive film of conventional austenitic stainless steels, but it was found in the passive film of 21–24 stainless steel [13]. This may imply that if the nickel content is high, it may be found in the film. The changes in the alloys in the surface film by heating in a vacuum up to 380 °C were studied. A remarkable enrichment of chromium in the surface films of alloys containing at least 13% chromium was reported [12]. However, the changes of film thickness and the chemical states of elements in the film with respect to the chemical composition of the alloy and their effects on corrosion resistance still need more examination.

The purpose of this study is to explain the results reported in previous work [13] that the high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels exhibited a S-shaped curve of pitting potentials in relation to chromium and nickel compositions. Similar results were also reported for Fe-Cr alloys having chromium content <30% [14]. The surface films of the high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels were investigated in depth profile by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The curves of the passive film thicknesses as a function of the chemical composition were plotted and discussed from the viewpoint of effects on the pitting corrosion resistance.

2. Experimental

The tested samples were prepared as described in a previous report [10]. The alloys were melted in a vacuum induction furnace and cast in a copper mold. Armco iron, electrolytic chromium and nickel were used as the raw materials. The samples were prepared in 11 mm × 25 mm × 25 mm dimensions and heat treated under argon atmosphere in the furnace at 1200 °C for 52 h and quenched in water. This heat treatment condition was selected due to the chemical equilibrium [15]. The sample microstructures were observed by metallography and X-ray diffraction (XRD) methods. The alloy compositions were analyzed by energy dispersive X-ray (EDX) and emission spectroscopy. Some alloys were selected to confirm compositions by X-ray fluorescence (XRF). Table 1 shows the chemical compositions of the tested alloys. For the XPS investigation, heat-treated samples of dimensions 10 mm × 10 mm × 2 mm were ground with SiC down to grit 1200, ultrasonically cleaned in acetone and kept in a desiccator for 24 h before the experiment. The X-ray source used the Al K α line and was set at 10 kV and 20 mA. An argon gun was used to etch the surface to study the film depth profile. The etching rate was 30% at 500 V, 0.03 Pa and calculated and compared with those reported by the Commonwealth Scientific Co. Ltd. and Hakuto Co. Ltd.

Table 1
The chemical compositions of the tested samples by EDX and emission spectroscopy

Stainless steels	No.	Composition (wt.%)								Microstructure by XRD
		C	Si	Mn	P	S	Fe	Cr	Ni	
Ferritics	1	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	74.75 (75.42)	20.50 (19.22)	4.75 (5.36)	Ferrite
	2	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	68.36	25.24	6.40	
	3	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	65.40	27.62	6.97	
	4	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	62.13	29.58	8.29	
	5	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	58.64 (57.10)	32.01 (31.56)	9.35 (11.34)	Ferrite
	6	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	54.39	34.79	10.82	
	7	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	48.70	38.80	12.50	Ferrite
Austenitics	8	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	69.00 (69.00)	21.11 (21.31)	9.89 (10.69)	Austenite
	9	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	66.00	22.43	11.57	
	10	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	63.38	22.90	13.72	
	11	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	59.95 (59.59)	23.49 (22.67)	16.56 (17.74)	Austenite
	12	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	57.01	25.45	17.54	
	13	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	52.39	27.65	19.96	Austenite
	14	0.02	0.01	0.01	0.006	0.004	39.81	31.94	28.25	

Confirmed by XRF is shown in parenthesis.

The calculated etching rate for the AISI 304 austenitic stainless steels and chromium oxide were 87 and 17 Å/min, respectively. The O 1s, Cr 2p, Fe 2p_{3/2}, and Ni 2p_{3/2} spectra (peak intensity versus binding energy (B.E.)) at different etching times were taken at the take-off angle of 90° for the study. The etching rate of 17 Å/min was chosen to determine the film thickness in this experiment, since the analyzed spectra were mostly chromium oxide spectra. The photoelectron intensities were plotted with the binding energy from which the chemical states of the elements were defined. The quantitative compositions of surface film were calculated by using the area sensitivity factor from the equipment handbook and elsewhere [1,16]. Peak deconvolution was not considered because the total amount of each element was calculated.

3. Results and discussion

The XPS spectra of the tested alloy films were similar to those reported in the literature [1–8], but the films have different thicknesses and chemical compositions. Fig. 1 shows the O 1s, Cr 2p, Fe 2p_{3/2}, and Ni 2p_{3/2} spectra of the surface film on sample No. 14. The etching time is shown on the right side in the figure. At the top surface at 0 s etching time, the oxygen was found in the hydroxide form (B.E., 531.8 eV). The hydroxide spectrum seems to have some peaks overlapping with the oxide spectrum (B.E., 530.2 eV). As the etching depth increased, the oxygen was found in the oxide form. The O 1s spectra were undetectable when the etching time was about 150 s corresponding to the calculated analysis depth of 42.5 Å. For the Cr 2p spectra (Fig. 1b), the spectra of chromium hydroxide (Cr³⁺, B.E., 577.3 eV) and chromium oxide (Cr³⁺, B.E., 576.6 eV) were almost undetectable at the top surface. The chromium hydroxide and chromium oxide peaks overlapped at the etching time of 5 s. At the 10 s etching time, the chromium hydroxide was not found. It is suggested here that the chromium hydroxide peak disappeared when the etching time was about 5 s, corresponding to an analysis depth of 1.42 Å. The chromium oxide peak disappeared at an etching time of around 150 s. The chromium spectra (B.E., 575 eV) were first detected at the etching time of 45 s corresponding to an analysis depth of 12.8 Å. Some parts of chromium and

chromium oxide spectra overlapped, which is same as the results found in the literature [1,3]. When the etching time is 10 min, only chromium is found in the bulk. In case of iron (Fig. 1c), the Fe 2p_{3/2} spectra showed no iron oxides (Fe²⁺ and Fe³⁺) at the top surface. At the etching time of 5 s, iron oxide (B.E., 710.9 eV) and iron (B.E., 708 eV) spectra were found, of which some parts overlapped. Thus, two iron forms, i.e. iron oxide and iron, participate in the surface film. Nickel was not detected in the top surface film but at an etching time of 10 s, it was found as shown in Fig. 1d. In some alloys having lower nickel content, nickel was found at a higher etching time. The results will be shown later in Fig. 8. This implies that if the nickel content is high, it will be found in the passive film.

From the XPS spectra results for surface films on all samples, we can schematically sketch the passive film model as shown in Fig. 2. The film is composed of two main layers. The chromium hydroxide layer with a thickness of about 16.5 Å is the top surface and the chromium oxide layer with thickness of about 40–58 Å is the bottom surface. As the XPS spectra involve the electron signal coming from within the material to a depth characterised by the escape depth (λ) or electron mean free path, the film thickness was calculated by the etching rate (17 Å/min) multiplied by etching time plus the mean escape depth. The estimated escape depths of Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p and Mo 3d metallic states are 11, 12, 10 and 15 Å, respectively; those of Fe 2p and Cr 2p oxide states are 15 and 16 Å; and that of O 1s is 17 Å [1]. A value of 15 Å for the means escape depth is assumed [1]. In the chromium oxide layer, we found some iron oxide, iron, chromium and nickel. The escape depths of iron, chromium and nickel are less than the calculated film thickness, and the XPS signals of their metallic states appear when the analysis time is 5 s, corresponding to the film near the top surface (see Fig. 1). It is then possible that iron, chromium and nickel are found in the film. At the interface of the film and the metal beneath, some signals of the iron, chromium and nickel might be subject to interference by the signal coming from within the material. For the later discussion with the pitting corrosion resistance, it is proposed that the chromium oxide layer has two sublayers. Chromium oxide and iron oxide containing iron and/or nickel makes up the first layer (Layer A) with a thickness of about 20–40 Å. Chromium oxide

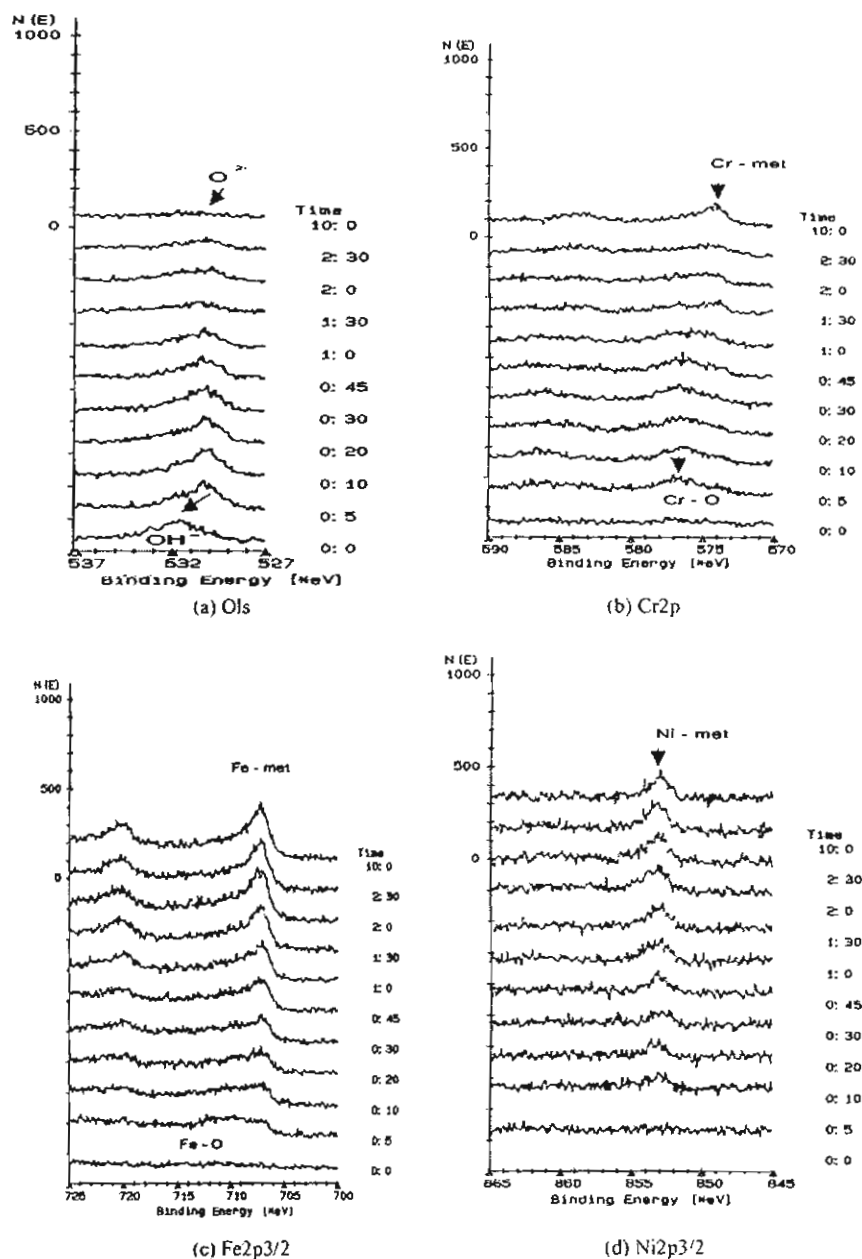


Fig. 1. The XPS spectra of the sample No. 14 passive film. (time, min:s).

containing chromium, iron and nickel makes up the second layer (Layer B) with a thickness of about 24–50 Å. The thickness of each layer depends on the alloy chemical composition. Nickel may or may not appear in the chromium oxide and iron oxide layer (Layer A) depending on the nickel content in the alloy.

The thickness of the chromium oxide layer decreased when the chromium and nickel contents of alloy increased as shown in Fig. 3. These results agree with those reported in the literature [2]. In general, an increase in chromium content of the alloys increases the corrosion resistance. The thickness of the chromium

Chromium hydroxide ~ 16.5 Å		
Chromium and iron oxide + Iron + (Nickel) ~ 20–40 Å		
Chromium oxide + Chromium + Iron + Nickel ~ 24–50 Å		
Chromium	Iron	Nickel

Fig. 2. Schematic sketch of the film components of the tested stainless steels; detected in some alloys are shown in parenthesis, depending on the nickel content.

oxide film may not be related to the corrosion resistance. Because of the high oxygen affinity of chromium, the passive film should be composed mostly of chromium oxide. By increasing the chromium content of the alloys, oxygen may react with chromium mostly on the outer surface. Consequently, the passive film has dense-packed atoms, which retards inward diffusion of oxygen, resulting in decreasing film thickness and more electrochemical resistance or more corrosion resistance.

In our previous work [13], plotting the pitting potentials at 25 °C in artificial seawater as a function of the alloy chemical compositions showed a S-shaped curve as in Fig. 4 for the present experiment, assuming that the change in film density due to an increase in alloy compositions is negligible. The thickness of Layer A was plotted versus chromium and nickel contents as shown in Fig. 5. The S-shaped curves

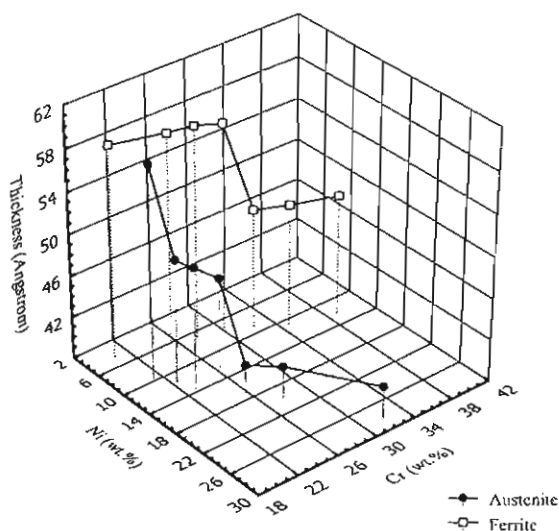


Fig. 3. The chromium oxide layer thickness and the alloy chemical content.

obtained are similar to those of pitting potentials in Fig. 4. The thickness of Layer A may play a role in the alloy pitting corrosion resistance. It may be stated that the greater the thickness of this layer in the tested alloys, the greater the corrosion resistance.

The atomic percent profiles of oxygen, chromium, iron and nickel in the films were determined. All tested alloys had similar profiles. Fig. 6 shows an example of

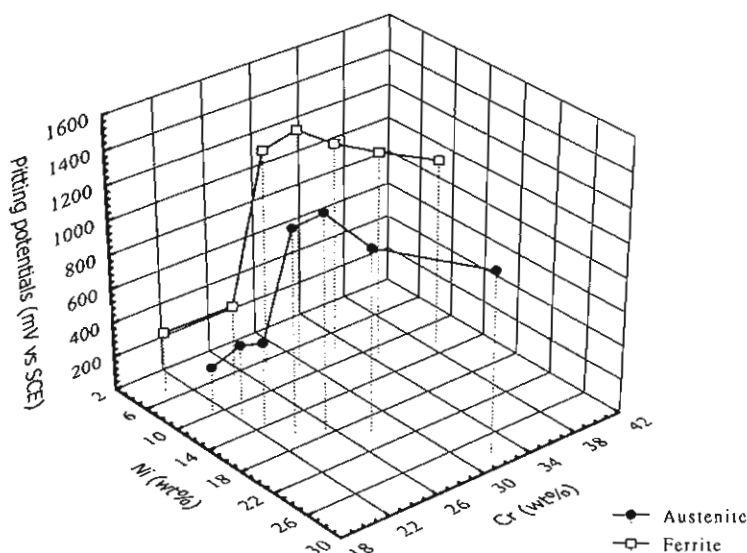


Fig. 4. Pitting potentials of the tested alloys with their chromium and nickel contents at 25 °C in artificial sea water [13].

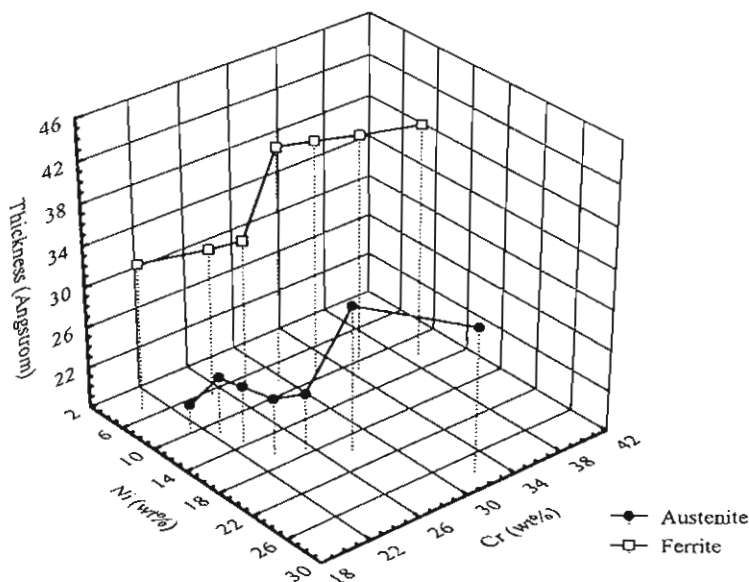


Fig. 5. Thickness of the chromium oxide and iron oxide layer containing iron and nickel and the alloy compositions.

the element atomic percent profiles of alloy No. 1, which has chromium 20.5%, nickel 4.75%. According to the error in the sensitivity factor method, the oxygen atomic percent profiles do not reduce to zero when the analysis depth reaches the bulk, which was also similarly found for 18–8 and 29–4–2 stainless steels [1]. Oxygen content is high at the top surface and reduces

when the analysis depth increases. The chromium atomic percent profile goes up to a maximum value and down to some constant when it reaches the bulk. This enrichment of chromium and oxygen in the surface film is the same as reported in the literature [1,12]. Fig. 7 shows the atomic percent profiles of chromium at the surfaces of ferritic alloy No. 1 (20.5% Cr, 4.75% Ni),

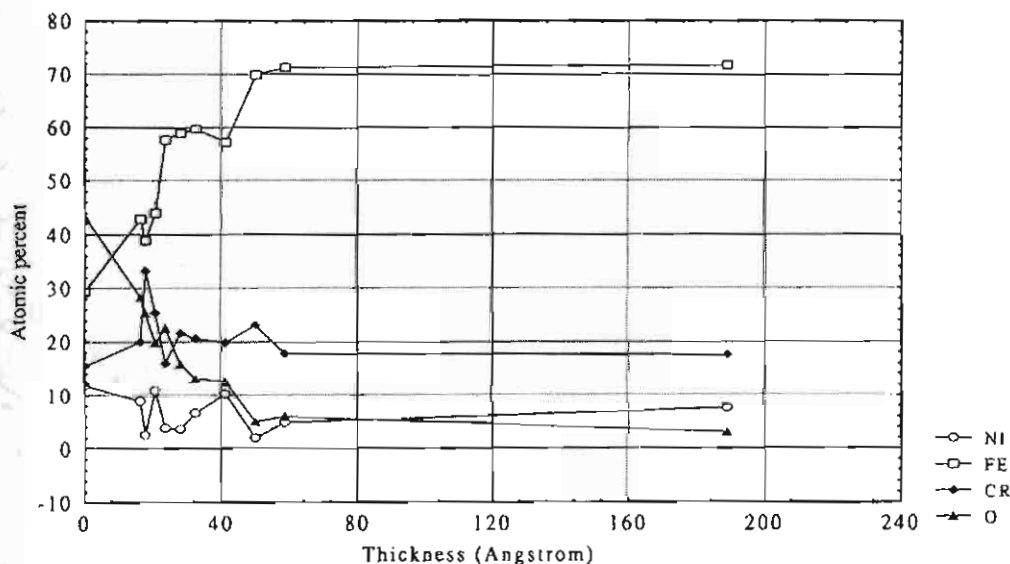


Fig. 6. Example of the element profiles in the film on alloy No. 1 (20.5% Cr, 4.75% Ni).

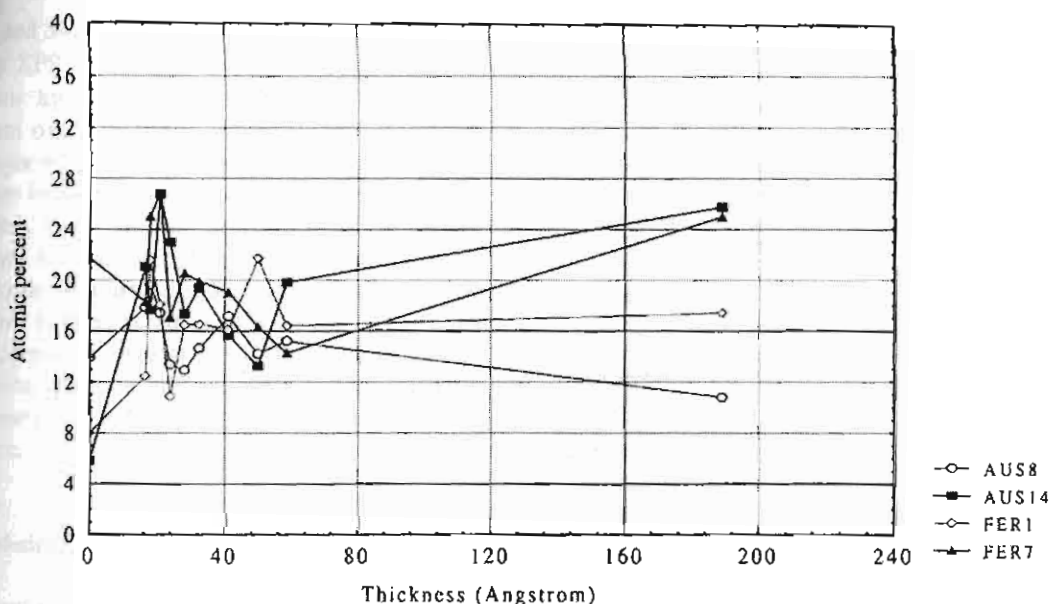


Fig. 7. The atomic percent profile of chromium in the film on FER1 (20.5% Cr, 4.75% Ni), FER7 (38.8% Cr, 12.5% Ni), AUS8 (21.11% Cr, 9.89% Ni) and AUS14 (31.94% Cr, 28.25% Ni).

ferritic alloy No. 7 (38.8% Cr, 12.5% Ni), austenitic alloy No. 8 (21.11% Cr, 9.89% Ni) and austenitic alloy No. 14 (31.9% Cr, 28.25% Ni). Alloys No. 1 and No. 7 represent the lowest and the highest chromium contents in the ferritic series, respectively, as do alloys No. 8 and No. 14 in the austenitic series. The chromium

enrichments in the surface films of the four tested alloys are similar as shown in Fig. 7. The drastic increase the pitting potential with respect to the chemical compositions as in Fig. 4 is not because of chromium enrichment. Nickel was found in the film, when its content was high enough. The analysis depth where nickel was found in the surface films of alloys of different chemical compositions is shown in Fig. 8. As the nickel and chromium contents in the tested alloys increased the analysis depth where nickel was found decreased. The curves are similar to the curves in Fig. 3. It looks like a Z-curve but not a S-curve. Because of the result in Fig. 8 and because the total film thickness decreases as the nickel and chromium contents increase as shown in Fig. 3, the film thickness where nickel was found with respect to chemical composition would be expected to show a S-curve. The nickel found in the film may enhance corrosion resistance of the film. It may retard the diffusion process in the film, because the vacancy density in the chromium oxide film is reduced.

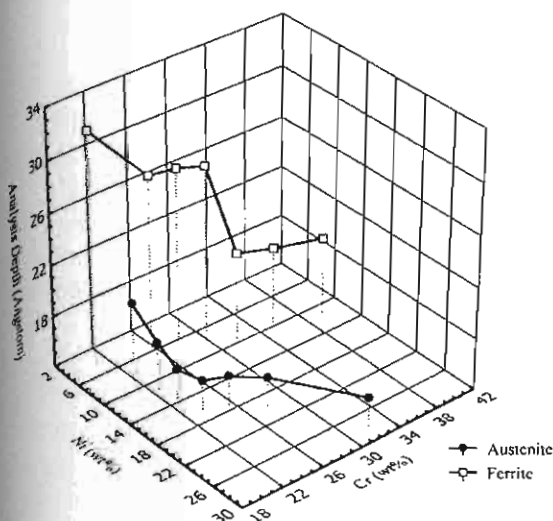


Fig. 8. The analysis depth where nickel was found with respect to the alloy chemical composition.

4. Conclusions

The surface films of high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels, which have 21–39 wt.% chromium

content and 5–28 wt.% nickel content, were investigated by XPS. The surface films were composed of chromium hydroxide in the outermost layer and chromium oxide in the inner layer. The chromium oxide layer was found to comprise two sublayers: a chromium oxide and iron oxide layer containing iron and nickel, and a chromium oxide layer containing chromium, iron and nickel. The thickness of chromium oxide and iron oxide layer containing iron and nickel is considered to play a role in the alloy pitting corrosion resistance. If the nickel content of stainless steels is high, nickel may be found in the surface films and may enhance the film corrosion resistance.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund, for the financial support the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand and Prof. Dr. -Ing.H. Hoffmeister at the Institute for Failure Analysis and Failure Prevention, University of the Federal Armed Forces, Hamburg, Germany, for the facilities.

References

- [1] S. Jin, A. Atrens, *Appl. Phys. A* 42 (1987) 149–165.
- [2] S. Jin, A. Atrens, *Appl. Phys. A* 50 (1990) 287–300.
- [3] I. Olefjord, C.R. Clayton, *ISIJ Int.* 3 (2) (1991) 134–141.
- [4] J. Subsee, G. Lothongkum, in: *Proceedings of the 13th International Corrosion Congress*, Melbourne, Australia, 1996, Paper no. 363.
- [5] G. Lothongkum, A. Klinkeson, P. Jivavibul, in: *Proceedings of the 14th International Corrosion Congress*, Cape Town, South Africa, 1999, pp. 531–538.
- [6] G. Fierro, G.M. Ingo, F. Mancia, *Corrosion* 45 (10) (1989) 814–823.
- [7] K. Hashimoto, K. Asami, K. Teramoto, *Corros. Sci.* 19 (1979) 3–14.
- [8] K. Hashimoto, K. Asami, *Corros. Sci.* 19 (1979) 251–260.
- [9] K. Hashimoto, et al., in: *Proceedings of the 14th International Corrosion Congress*, Cape Town, South Africa, 1999, Paper no. 400.
- [10] I. Olefjord, H. Fischmeister, *Corros. Sci.* 15 (1975) 697–707.
- [11] K. Sumimoto, Y. Sawada, *Corros. Sci.* 17 (1977) 425–445.
- [12] K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaria, *Corros. Sci.* 19 (1979) 1007–1017.
- [13] H. Hoffmeister, G. Lothongkum, *Weld. World* 33 (2) (1994).
- [14] W. Gysel, G. Dybowski, H.J. Wojtas, R. Schenk, in: *Proceedings of the International Conference on Duplex Stainless Steels*, The Hague, NL, 1986, pp. 98–108.
- [15] R. Mundt, H. Hoffmeister, *Arch. Eisenhuettenwes.* 54 (6) (1983) 253–256.
- [16] C.D. Wagner, et al., *Surf. Interface Anal.* 3 (211) (1981).

Investigation the Surface Film of High Cr-Ni Austenitic Stainless Steels by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

G. Lothongkum, S. Chaikittisilp and A. W. Lothongkum*

Dept. of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University
Bangkok 10330, Thailand

*Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of
Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Abstract

The surface films of Fe-Cr-Ni austenitic stainless steels, which have 21-32 wt% chromium and 10-28 wt% nickel, after 24-h exposure in air were investigated by XPS technique. The surface films compose of the chromium hydroxide and chromium oxide layers. The chromium oxide layer is considered as two sublayers, which are the layer of chromium and iron oxide having iron and nickel, and the layer of chromium oxide having chromium, iron and nickel. The total thickness of the chromium oxide layer decreases, however, the thickness of the chromium and iron oxide layer having iron and nickel increases, when the chromium content of alloys increases. The relation between chromium content and the thickness of the chromium and iron oxide having iron and nickel layer shows the S-shape curve which is similar to that between chromium content and pitting potentials. It may be concluded that the pitting corrosion resistant of the tested alloys is influenced by the thickness of the chromium and iron oxide layer having iron and nickel. Nickel may participate in the total chromium oxide layer, if its content is high, resulting in high corrosion resistant of Fe-Cr-Ni austenitic stainless steels.

Keywords: Surface film, High Cr-Ni austenitic stainless steels, XPS, Pitting corrosion resistant

Introduction

It is well known that the stainless steels perform good corrosion resistant because of its passive film on the surface. Many works reported that the passive film of conventional austenitic stainless steels [1-4] and some high Cr-Ni austenitic stainless steels [5-9] composed of iron and chromium hydroxide at the top layer, and chromium oxide in the inner layer. Nickel was not found in the film of the conventional austenitic stainless steels. It was reported that film thickness changed with time when the 18-12 stainless steel was immersed in the 0.1-M sodium chloride solution [1]. The changes between oxyhydroxide and oxide states when the 304L and 316L stainless steels immersed in the HCl, HNO₃, or H₂SO₄ solutions were found [5]. Asami et al. stated that when chromium content was more than 13%, the Fe-Cr alloy film was chromium-enriched [10]. The total film thickness decreased when chromium content increased [2, 10]. The changes of film thickness due to the chemical compositions need further discussions. The purpose of this work is to describe the results reported in the work of Hoffmeister and Lothongkum that the high Cr-Ni austenitic stainless steels performed the S-shape curve of pitting potentials relating to chromium and nickel compositions [11]. The similar results were also reported by Gysel et al. for Fe-Cr alloy, which contained chromium less than 30 wt.% [12]. In this study the surface films of high Cr-Ni austenitic stainless steels were investigated in depth profile by the XPS. The relation

between the thickness of passive film and the chemical composition was discussed for the pitting corrosion resistant.

Experimental

The tested samples were prepared as described in our previous work. [11] The alloys were melted in a high vacuum induction furnace and casted in a copper mold. The armco iron, electrolytic chromium and nickel were used as the raw materials. The samples of 11x25x25-mm dimension were prepared and heat treated in the furnace at 1200°C for 52 h under argon atmosphere, subsequently quenched in water. The sample microstructures were observed by the metallography method and chemically analyzed by the EDX and XRF techniques. Table 1 shows the chemical compositions of the tested samples. For the XPS investigation the heat-treated samples with the dimension of 10x10x2 mm were ground with SiC down to the grit 1200, ultrasonic cleaned in acetone and kept in a desiccator for 24 h before experiment. The X-ray source was AlK α line and set at 10 kV and 20 mA. The argon gun was used for etching to investigate the film in depth profile. The etching rate was 30% at 500 V, 0.03 Pa. The calculated etching rate was compared with those from the Commonwealth Scientific Co., Ltd. and the Hakuto Co., Ltd. The calculated etching rates of the AISI 304 austenitic stainless steels and chromium oxide were 87 and 17 Å/min, respectively. The spectra of O1s, Cr2p, Fe2p_{3/2} and Ni2p_{3/2} at different etching time were taken at the take-off angle of 90°. No different peak intensity was found by different take-off angles. According to the analyzed spectra were mostly composed of chromium oxide, the etching rate of 17 Å/min was chosen to determine the film thickness in this experiment. The photoelectron intensities were plotted against the binding energy of which the chemical states of elements were defined. The quantitative compositions of the passive film were also calculated by using the area sensitivity factor from the equipment manual and elsewhere [1, 13].

Results and Discussion

Although the XPS spectra of stainless steels surface were well established, in this experiment it would be worth to further discuss about some samples. Most spectra of the passive film of the tested samples are similar to those reported in the literatures [1-10]. However, the film has different thickness and chemical compositions. Fig. 1 shows the spectra of O1s, Cr2p, Fe2p_{3/2}, and Ni2p_{3/2} of the passive film of the sample No. 7. At the top layer without etching, the oxygen is found in the hydroxide form (B.E., 531.8 eV). The hydroxide spectrum seems to be overlapped with oxide spectrum (B.E. 530.2 eV). As the etching depth increases, the oxygen is found in the oxide form. When the etching time reaches 150 seconds, the O1s spectra are undetectable, corresponding to the calculated film thickness of 42.5 Å. For the Cr2p spectra (Fig. 1b), the chromium hydroxide (B.E. 577.3 eV) and chromium oxide (B.E. 576.6 eV) are negligible on the top surface. The chromium oxide (Cr³⁺) is found in the inner layer when the etched depth increases and disappears at the etching time around 90 seconds. The chromium spectra (B.E. 575 eV) were detected at the film thickness of about 43 Å. Some parts of chromium and chromium oxide spectra are overlapped, corresponding to the results found in the literatures [1,3]. In case of the iron (Fig. 1c), the Fe2p_{3/2} spectra show no iron oxide (Fe²⁺, Fe³⁺) on the top surface, but at some thickness relating to the etching times around 5-30 seconds, some iron oxide (B.E 710.9 eV) and iron (B.E.708 eV) are found. The iron was firstly detected at the etching time around 5

seconds. The iron and iron oxide spectra are overlapped. It shows that the iron forms, i.e., iron and iron oxide, participate in the film. Nickel is unable to find in the film near the top surface but at etching time around 10 seconds, it is found as shown in Fig. 1d. In the samples having lower nickel content than that contained in sample No. 7, the nickel is found at higher etching time.

From the results of the XPS spectra of all samples, the passive film was sketched as shown in Fig. 2. The film composes of two main layers. The chromium hydroxide layer with thickness of about 1.5 Å is on the top layer, and the chromium oxide with the maximum thickness totally about 41 Å is the inner layer. In this work it is purposed that the chromium oxide layer is divided into two sublayers, which are the chromium and iron oxide layer having iron and nickel, and the chromium oxide layer having chromium, iron and nickel. Of the two sublayers, the thicknesses of the former and latter layers are about 5-25 Å and 9-35 Å, respectively. The thickness of each sublayer depends on the chemical compositions.

The total thickness of the chromium oxide layer decreases as the chromium content increases as shown in Fig.3. The similar result of Fe-Cr alloy was reported [2]. Generally, the corrosion resistant increases with the increase in chromium content. Account for high oxygen affinity of chromium, the film might mostly compose of chromium oxide. By increasing the chromium content, the oxygen probably reacts with the chromium on the top surface resulting in higher film density. Consequently, it retards oxygen diffusion into the inner surface. Then, the total film thickness decreases. The high density film obstructs ions diffusion and performs high electrochemical resistant or high corrosion resistant. In this study it is assumed that the increase in chemical compositions has negligible effect on the film density. It is possible to plot the film thickness with the chemical compositions. The thickness of the chromium and iron oxide layer having iron and nickel was plotted with the chromium content shown in Fig. 4 as the S-shape which is similar to that obtained from the plot between the chromium content and pitting potentials (Fig. 5) in our previous work [11]. The thickness of the chromium and iron oxide layer having iron and nickel may play a role on the alloy pitting corrosion resistant. It is clear that alloys with thicker film have more corrosion resistant.

The atomic profiles of oxygen, chromium, iron and nickel in the passive film are also demonstrated. All tested samples show the similar element profiles. Figs. 6 and 7 show the examples of the element atomic percent profiles of samples No. 1 (21%Cr, 9.9%Ni) and No. 7 (32%Cr, 28%Ni), respectively. Due to the error of the sensitivity factor, the oxygen atomic percents are not reduced to zero when the depth reaches the bulk. However, it is possibly discussed. The oxygen content is high at the top surface and reduced as the analysis depth increases. The chromium atomic percent profile increases to the maximum value then decreases to the amount at the bulk composition. A few contents of the iron at the top surface are observed obtaining a parabolic curve and reach its bulk composition. In the case of nickel, it seems to participate in the passive film if its content is high enough as that of sample No. 7, which is difficult to observe in sample No. 1. Nickel may play a role to enhance the corrosion resistant of the film by increasing film toughness as known that the stainless steels having high nickel content have higher toughness.

Conclusions

The surface films of high Cr-Ni austenitic stainless steels which contain chromium content 21-32 wt% and nickel content 10-28 wt% were investigated by XPS. The surface film composes of the chromium hydroxide in the outermost layer and the chromium oxide in the inner layer. The chromium oxide is considered as two sublayers; the chromium and iron oxide layer having iron and nickel, and the chromium oxide layer having chromium, iron and

nickel. The thickness of chromium and iron oxide layer having iron and nickel is considered to play a role on the pitting corrosion resistant. The increase in nickel content in the passive film of stainless steels may enhance the film corrosion resistant.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund for the financial support, the Hitachi Scholarship Foundation and the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand for the facilities. Prof. H. Hoffmeister at the Institute for Failure Analysis and Failure Prevention, University of the Federal Armed Force Hamburg, Germany for supporting one of the authors to prepare samples.

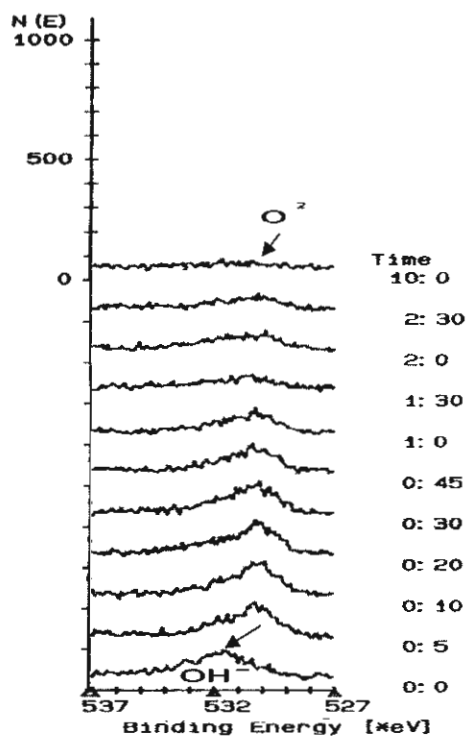
References

[1] S. Jin and A. Atrens, *Applied Physics A*, 42 (1987), pp.149-165.
 [2] S. Jin and A. Atrens, *Applied Physics A*, 50 (1990), pp.287-300.
 [3] I. Olefjord and C.R. Clayton, *ISIJ International*,3, No.2, (1991), pp.134-141.
 [4] J. Subsee and G. Lothongkum, *Proc. 13th International Corrosion Congress*, Melbourne Australia (1996), paper No. 363.
 [5] G. Lothongkum, A. Klinkeson, and P. Jivavibul, *Proc.14th International Corrosion Congress*, Cape Town, South Africa (1999), pp. 531 – 538.
 [6] G. Fierro, G.M. Ingo and F. Mancia, *Corrosion*, 45, 10 (1989), pp.814 – 823.
 [7] K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto, *Corrosion Science*, 19, (1979), pp. 3-14.
 [8] K. Hashimoto and K. Asami, *Corrosion Science*, 19, (1979), pp. 251 – 260.
 [9] K. Hashimoto, X.Y.Li, E. Akiyama, H. Habazabi, A. Kawashima, and K. Asami, *Proc. 14th International Corrosion Congress*, Cape Town, South Africa (1999), paper No. 400.
 [10] K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaria, *Corrosion Science*, 19, (1979), pp.1007-1017.
 [11] H. Hoffmeister and G. Lothongkum, *Welding in the world*, 33, 2 (1994).
 [12] W. Gysel, G. Dybowski, H.J. Wojtas and R. Schenk. *International conference on duplex stainless steels*, the Hague, N.L., (1986): pp. 98 – 108.
 [13] C.D. Wagner et al., *Surf. Interface Anal.*, 3, 211 (1981).

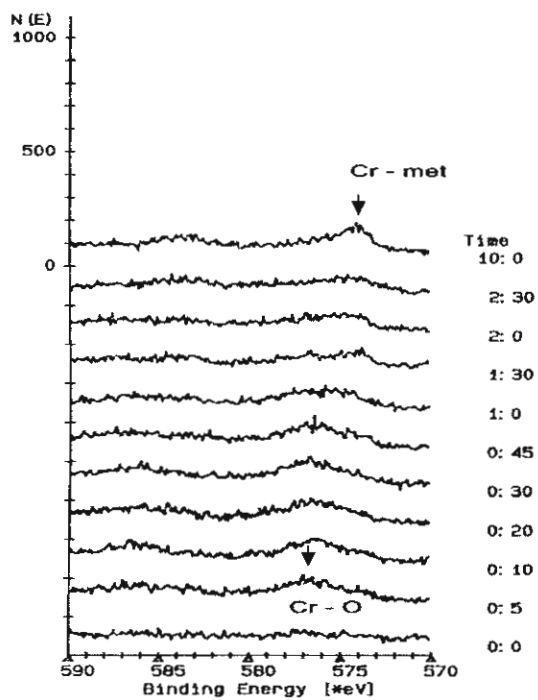
Table 1 The chemical compositions of the tested samples by XRD and XRF

No	Composition (wt%)			No	Composition (wt%)		
	Fe	Cr	Ni		Fe	Cr	Ni
1	69.00	21.11	9.89	4	59.95	23.49	16.56
	69.00*	21.31*	10.69*		59.59*	22.67*	17.74*
2	66.00	22.43	11.57	5	57.01	25.45	17.54
3	63.38	22.90	13.72	6	52.39	27.65	19.96
				7	39.81	31.94	28.25

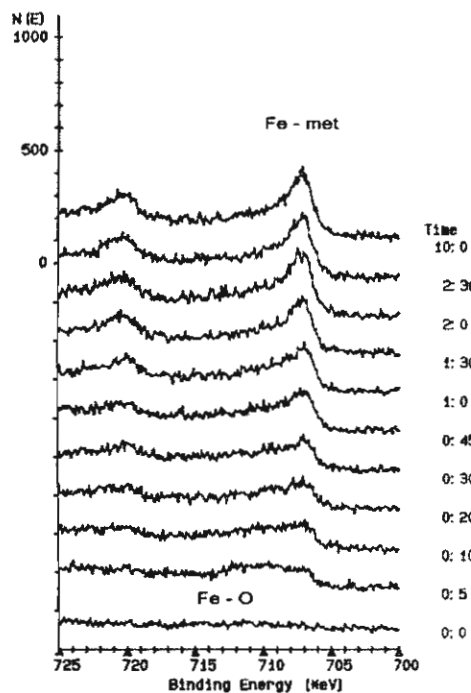
*To be confirmed by XRF



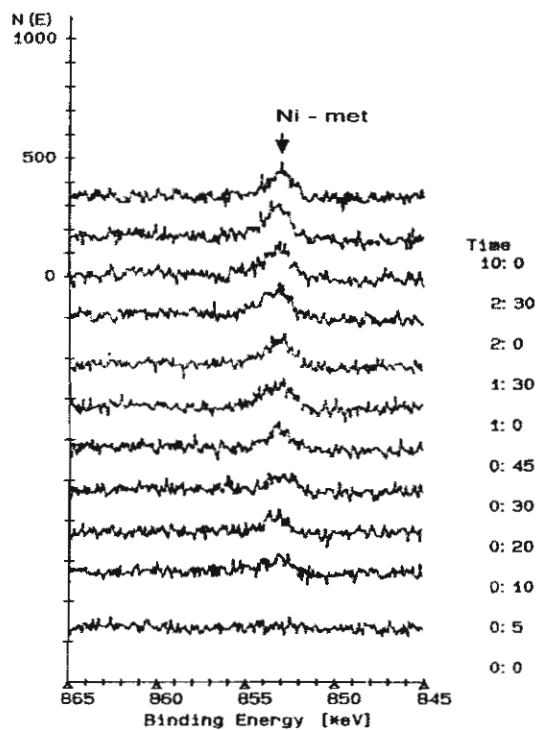
a) O1s



b) Cr2p



c) Fe2p3/2



d) Ni2p3/2

Fig. 1 The XPS spectra of the passive film of sample No. 7. Time [min:second]

Chromium hydroxide ~ 1.5 Å		
Chromium and iron oxide + Iron + (Nickel) ~ 5-25 Å		
Chromium oxide + Chromium + Iron + Nickel ~ 9-35 Å		
Chromium	Iron	Nickel

Fig. 2 Schematic sketch: the film component of the tested stainless steels
 () = can be detected in some alloys depending on the nickel content

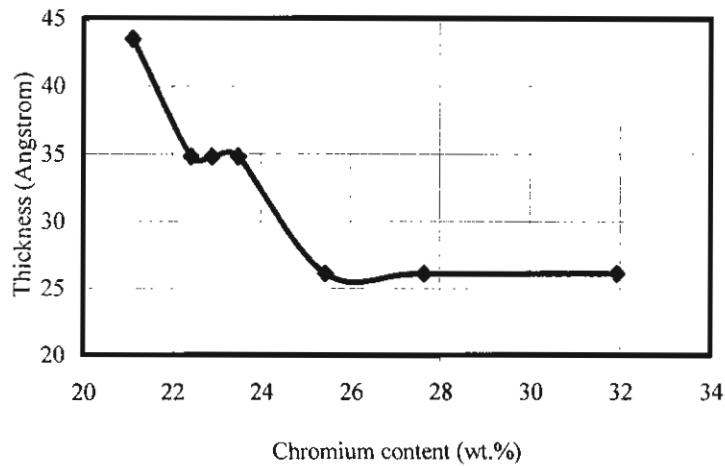


Fig. 3 The thickness of chromium oxide layer and the chromium content

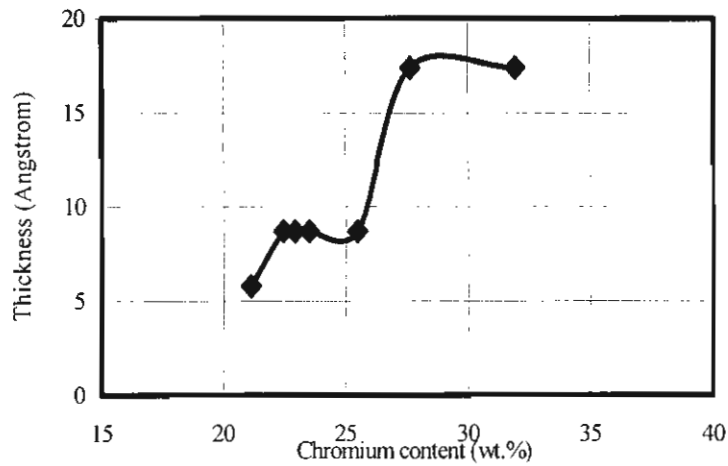


Fig. 4 The relation of thickness of chromium and iron oxide layer having iron and nickel and the chromium content

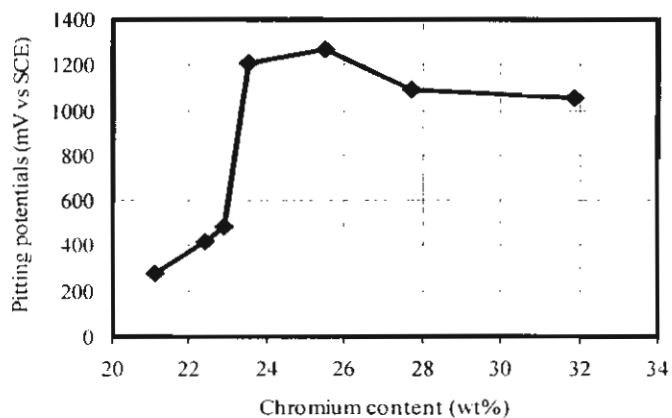


Fig. 5 Pitting potentials of the tested alloys at 25°C in artificial sea water and the chromium content [11]

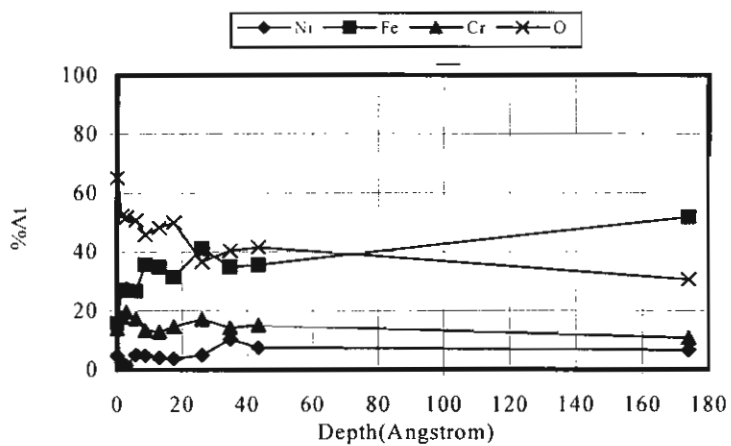


Fig. 6 Example of the element profiles in the film (Sample No. 1)

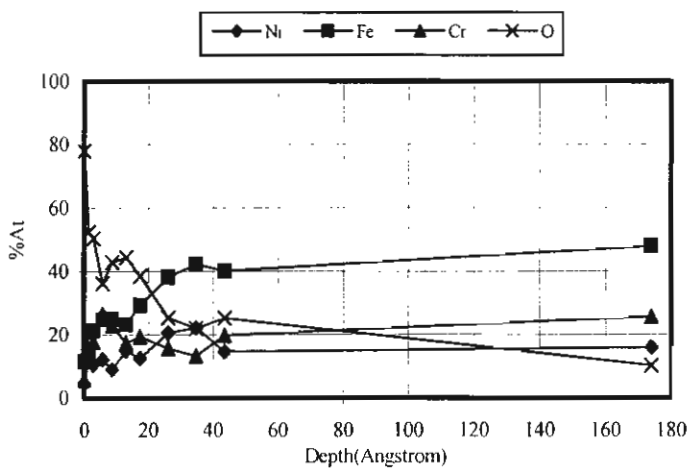


Fig. 7 Example of the element profiles in the film (Sample No. 7)

Title: Effect of Nitrogen on Corrosion Behavior of 28Cr-7Ni Duplex and Microduplex Stainless Steels in 3.5 wt% NaCl Solution

Authors: G. Lothongkum¹, P. Wongpanya¹, S. Morito², T. Furuhashi², T. Maki²

¹Dept. of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

²Dept. of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 Japan

Corresponding Author: Gobboon Lothongkum, Assoc. Prof. Dr.-Ing.

Address: Department of Metallurgical Engineering
Faculty of Engineering, Chulalongkorn University,
Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

Tel: 662-2186938, Fax: 662-2186942

Email: Gobboon.L@chula.ac.th, fmglt@eng.chula.ac.th

Abstract

The corrosion behaviors of 28Cr-7Ni-0-0.34N duplex stainless steels in 3.5-wt.% NaCl solution at pH 2, 7, 10 and 27°C were studied by potentiodynamic method. Two types of microstructures were investigated: the as-forged duplex and microduplex (average austenite grain size 5-16 μm) structures. The austenite volume fractions of the tested alloys are between 0.35-0.64. The nitrogen effect on corrosion behaviors of both duplex and microduplex are the same. At pH 2, the corrosion potentials increase when the nitrogen content increases, however, corrosion current densities as well as corrosion rates decrease. At pH 7 and 10, the effect of nitrogen on corrosion potentials and corrosion rate could not be observed. Corrosion potentials at pH 10 are lower than at pH 7. Pitting potentials increase when nitrogen content in the tested steels increases at all tested pH. For the nitrogen effect on the passive current density, it seems that only at pH 2, the average passive current densities reduce when the nitrogen content increases. Nitrogen may participate in the passive film or involve in the reaction to build up passive film. The dissolve nitrogen may combine with the hydrogen ions in solution to form ammonium ions, resulting in increasing solution pH. The steels can then easily repassivate, hence the corrosion potentials and pitting potentials increase. However, the ammonium formation mechanism could not explain the decreasing corrosion potentials in basic solution. In general, for the tested duplex and microduplex stainless steels, nitrogen increases the general corrosion resistances in acid solution and pitting corrosion resistance at all solution pH. From metallographic observation in both tested duplex and microduplex steels after pitting corrosion occurs at all tested pH, the observed corroded phase in the tested steels without nitrogen alloying is austenite, but those with nitrogen alloying is ferrite. Even though ferrite has higher chromium content than austenite but higher dissolved nitrogen in austenite than in ferrite may increase the pitting resistance equivalent number (PRE) of austenite to be higher than that of ferrite.

formation from the nitride dissolution, the nitrate formation, the anodic segregation of nitrogen at actively dissolving surfaces, the modification of the dissolution behavior of Fe, Cr or Mo, the salt film formation, the removal of free chlorine, and the synergistic effects of Mo and N. The frequently referred mechanisms are the ammonium formation and the adsorption or penetration mechanisms with nitrogen enrichment beneath the oxide surface film [12-14]. However, the exact nitrogen state beneath the passive film is difficult to identify. It may require a highly advanced technique. The ammonium formation mechanism was proposed because it was found in the solution during corrosion, resulting in increasing the solution pH and repassivation of steel [12-14]. A most detrimental effect of nitrogen in stainless steels is the chromium nitride precipitation in the heat affected zone of weld joint. Chromium nitride decreases the corrosion resistance [16], because it provides the chromium depletion zone which has chromium content lower than 12 wt%, resulting in the localized corrosion attack. The limiting amount of nitrogen alloying in each commercial stainless steels should be investigated, however, this is not an easy task, because there are so many commercial alloy compositions. The nitrogen contents of the duplex commercial alloys can be as high as 0.3-0.4 wt% [6]. The development of new duplex stainless steels for better corrosion resistance by increasing chromium, molybdenum and nitrogen contents [17] as well as for better mechanical properties by reducing the grain size such as microduplex alloy are still active [18]. The previous work [11], it showed that in the Fe-Cr-Ni alloy system, the highest pitting corrosion resistance in the artificial seawater (DIN 50905) should be at a chromium composition around 27-29 wt% and nickel around 6-8 wt% for ferritic, austenitic and duplex stainless steels. In this paper, extended work from previous research [11] is reported for the nitrogen effect on corrosion behavior of both 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels. The corroded phases after pitting corrosion occurred, in acid, neutral and basic 3.5 wt% NaCl solutions saturated with air were also studied. The results were also discussed with the published mechanisms regarding the nitrogen effect.

Experimental

The duplex alloys (K series) were supplied by the Nisshin Steel Corporation. Their compositions are shown in Table 1. They were melted and then hot forged at a starting temperature of 1150°C and finishing temperature of 1050°C for 1 h. From microstructure observation, their original austenite volume fractions were not between 0.4-0.6. This volume fraction range has been shown to provide a desirable balance between corrosion resistance and mechanical property quality [19, 20]. To control the austenite volume fraction between 0.4-0.6, the duplex alloys were heat treated at the appropriated temperatures and times. The heat treated temperatures were first calculated by Thermocal and then compared with the experiment. The calculation temperatures are a little bit higher than the experimental ones. This may be due to insufficient thermodynamic data of nitrogen at high temperatures. The heat treatment temperatures for controlling the austenite volume fraction to be around 0.4-0.6 increase, when the nitrogen contents increase, because nitrogen is an austenite stabilizer. Times for achieving the heat treatment equilibrium condition are 24 h.

To prepare the microduplex alloys (S series), the duplex alloys (K series) were first ferritized to get 100 vol% ferrite, then cold rolled for 70% reduction of thickness at room temperature, and finally heat treated for achieving an austenite volume fraction of about 0.5 at the same temperatures as the original K-series duplex alloys. During ferritization, some nitrogen was lost due to its low solubility in ferrite phase, hence the nitrogen content and austenite volume fraction of some microduplex S3 and S4 alloys are lower than the original duplex K3 and K4 alloys, respectively. Table 1 shows the compositions of the microduplex alloys. Their nitrogen content was determined by oxygen/nitrogen determinator. The Point counting method was used to determine the austenite volume fraction. Table 2 shows the summary of heat treatment conditions and austenite volume fractions for both K duplex and S microduplex alloys. The chromium and

nickel compositions in each phase were also determined by EPMA, which were confirmed by the calculation results using Thermocal software. The austenite grain sizes of K duplex alloys in the transverse direction are between 6–19 μm , and for S microduplex alloys, between 5–16 μm . These grain sizes were determined by the quantitative metallographic method according to ASM. The austenite grain sizes of K duplex alloys in the transverse direction are similar as those of S microduplex alloys. The austenite grain sizes of K duplex alloys in longitudinal direction are between 10–100 μm .

To study the corrosion behavior, the polarization curves (E vs I) of each sample at the scan rate of 0.1 mV/s was measured at least 3 times. The corrosion potentials (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) at corrosion potentials, average passive current density (I_p), and pitting potentials (E_p) were evaluated from the polarization curves. Examples of determination the E_{corr} , I_p and E_p are showed in Fig. 1a. The corrosion current densities at corrosion potentials, from which the corrosion rates were calculated by Faraday's law, and were evaluated by the Tafel plot technique. Because the passive current densities depend on the applied potentials, the average passive current density is drawn as a representative value for discussion. The Ag/AgCl and Pt were the reference and counting electrodes, respectively. The experiments were conducted in 3.5wt%-NaCl aqueous solution at pH 2, 7 and 10 and 27°C. The solution was saturated with air to control the unequal corrosion aggressiveness of the solution by different oxygen concentrations. Its oxygen content is measured to be around 6–8 ppm at 27°C. To adjust the solution pH at 2 and 10, about 2–5 drops of 6M- H_2SO_4 or 6M- NaOH solutions were added in the solution volumes of 300 ml, respectively. Sample areas of 4.0–4.5 cm^2 were immersed in the solution. The corroded phases of both K duplex and S microduplex stainless steels were investigated by metallographic method, after pitting corrosion occurred by holding the samples at the potentials above the transpassive or pitting potentials.

Results and discussion

Examples of the polarization curves (E vs I) of K1 and K3 alloys in air-saturated 3.5 wt.% NaCl solution at pH 2, 7 and 10 and 27°C are shown in Fig. 1. The other examples of polarization curves of the K duplex and S microduplex alloys are shown elsewhere [21]. It is obvious that at different pH levels the corrosion behaviors of the tested steels are different, especially for steel with 0.0018 wt% nitrogen. In Fig. 1a, at pH 10 the K1 steel has higher E_{corr} and E_p but lower I_{corr} and I_p than at pH 7 and 2. This means that the K1 steel had better general corrosion and pitting corrosion resistances at pH 10 than those at pH 7 and 2. Fig. 1 b shows that K3 steel has the nearly same E_{corr} , I_{corr} , I_p and E_p values at pH 2, 7 and 10, which means better corrosion behavior than the K1 steel.

An interesting point is that the passive film current increases, when the applied potentials increase, at a constant solution pH. This says that the passive film behaviors are dependent on the applied potentials. Its thickness, component, or structure may be dependent on the potentials. The XPS investigation showed that the passive film components of Fe18Cr14.3Ni2.5Mo (at %) at potentials of -100 and 500 mV in the deaerated 0.1M HCl + 0.4M NaCl solution were different [22]. The different passive film components and thickness in various environments, could be regarded as at different applied potentials, were summarized [23]. The results suggest that the passive film of nitrogen alloyed duplex stainless steels at different potentials should be further studied.

Effect of nitrogen on the corrosion potentials and corrosion rates

Figs. 2 and 3 show the corrosion potentials of the tested alloys in air-saturated 3.5 wt.% NaCl solution at pH 2, 7 and 10 at 27°C. Both K duplex and S microduplex alloys have similar corrosion potentials at each solution pH. It may be that for the tested alloys, the different austenite grain sizes have a very little effect on corrosion potentials. At pH 2, it appears that nitrogen enhances the corrosion potentials of both K duplex and S microduplex stainless steels, which

clearly means a better general corrosion resistance. However, it was argued that nitrogen had no effect on corrosion potentials in acid solution [24]. At pH 7 and 10, the effect of nitrogen on corrosion potentials could not be observed. The corrosion potentials of both K duplex and S microduplex alloys at pH 7 are higher than at pH 10.

Figs. 4 and 5 show the corrosion rate at the corrosion potentials depicted in Figs. 2 and 3. It is very clear that only at pH 2, the corrosion rates of the K duplex and S microduplex stainless steels having the nitrogen contents of 0.110 and 0.044 wt%, respectively, reduce to nearly the same rate at pH 7 and 10. This coincidental result is supported by the results at pH 2 in Figs. 2 and 3. It says that nitrogen enhances the general corrosion resistance of 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in acid solution, but does not in neutral and basic solutions.

Effect of nitrogen on the average passive current densities

The effect of nitrogen on average passive current densities of tested alloys is shown in Figs. 6 and 7. The results in Figs. 6 and 7 are similar. It is not so easy to say that nitrogen has an effect on the average passive current densities. It seems that at pH 2, nitrogen may reduce the average passive current densities. The passive film may exhibit a better corrosion resistance or more resistance for ion exchange through film. Nitrogen may be involved in the passive film formations or components. The XPS evidence showed that nitrogen participated in the passive film of high nitrogen austenitic stainless steels [14, 25]. However, the detailed mechanism of how nitrogen is involved in the passive film is not been clear.

Effect of nitrogen on the pitting potentials

Figs. 8 and 9 show the pitting potentials of the K and S alloys in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution at pH 2, 7 and 10 at 27°C. It appears that nitrogen in the K duplex and S microduplex alloys have a very similar effect on pitting potentials at all solution pH. The pitting potentials increase and reach a constant value at the nitrogen contents of 0.044 and 0.110 wt% in the S and K series alloys, respectively. At pH 2, the pitting potentials are lower than those at pH 7 and 10.

Similar results were also observed in the previous work [11] regarding both effects of nitrogen and ferrite volume fraction. From the results, it seems that only small nitrogen contents of the tested alloys is enough for a good pitting resistance of the tested alloys. From the metallographic observation in the K duplex and S microduplex steels after pitting corrosion occurred as some examples shown in Figs. 10 and 11, it can be seen that the corroded phase in the K1 (0.0018 wt% N) and S1 (0.0020 wt% N) steels is austenite, but the corroded phase in the nitrogen alloyed K3 (0.2300 wt% N) and S3 (0.1800 wt% N) steels is ferrite. This result has confirmed observations from the previous work [11]. From the EPMA measurements in K series alloys, which are same results calculated by Thermocal, as shown in Fig.12a and b, the ferrite phase has higher chromium contents than the austenite phase. Nitrogen is an austenite stabilizer and can dissolve as a solid solution element in austenite more than in ferrite [17, 26, 27]. With results in Figs. 10 and 11, it can be concluded that nitrogen increases the corrosion resistance of austenite more than chromium as stated in the pitting resistance equivalent number (PRE) [6, 8, 26, 27]. The PRE number of austenite in nitrogen alloyed duplex stainless steels may then be greater than that of ferrite. Hence, in the duplex alloys without nitrogen, the austenite will be corroded, but in those with nitrogen, the ferrite phase will be corroded.

Discussion on mechanism

From the results, the nitrogen alloying duplex and microduplex stainless steels had better general corrosion in the acid solution as well as the better pitting corrosion resistances in all solution pH, and a decrease in passive current densities in acid solution. The mechanisms involved may be the ammonium ion formation for the general and pitting corrosion considerations, and the adsorption mechanism with the nitrogen enrichment at the layer beneath the surface film for the pitting corrosion consideration. Nitrogen enrichment beneath the surface film and ammonium formation in the vicinity of steel surface were recently confirmed [28]. A good review of these

mechanisms has already been done [12-14]. However, it should be repeated and discussed with the observed results.

In acid solution, the steels have a high probability of being dissolved into solution. The ammonium ion is formed by the dissolute nitrogen and hydrogen ion in the solution as $[N] + 4H^+ + 3e^- = NH_4^+$, resulting in increasing the solution pH. In this experiment, during pitting corrosion by keeping the tested steels in the transpassive potentials, an increasing of solution pH was also observed. According to the Pourbaix diagram of iron [29], in the basic or high pH aqueous solution, iron can perform passivity. In the similar way, the tested alloys may easily form passive film in high solution pH. Then, the corrosion potentials as well as pitting potentials increase. However, this mechanism seems to be inapplicable for corrosion potentials in basic solution, because the corrosion potentials of the tested steels at pH 7 are higher than at pH 10, as in Figs 2 and 3. This explanation seems suitable for pitting corrosion, because a higher solution pH gives a higher pitting potentials of the tested duplex stainless steels, which is shown in Figs. 8 and 9.

By the AUGER measurement [15], it is found that nitrogen is enriched in the form of $N^{\delta-}$ in the layer beneath the surface film of nitrogen alloyed austenitic stainless steels. With this evidence and the adsorption mechanism, it could be possible to explain why the pitting potentials increase. In the concept of adsorption mechanism, the Cl^- ion was adsorbed on the surface film to form MCl compound and dissolute into solution. Pitting corrosion occurs. The film thickness decreases until a layer having nitrogen ($N^{\delta-}$) enrichment, at which point the Cl^- ion will be repelled. The pitting corrosion is then stopped or the steels are repassivated, resulting in increasing of pitting potentials. Fig. 13 shows the summary of the adsorption mechanism concept. However, the mechanism for NH_4^+ was not explained. It is found in the solution [12-14, 28].

Conclusions

This work investigates the effect of nitrogen on the corrosion behavior of 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in the air-saturated 3.5wt% NaCl solution at pH 2, 7 and 10 and 27°C. The following conclusions can be drawn from this work.

1. Both duplex and microduplex performed similar general corrosion and pitting corrosion resistances.
2. In acid solution, the corrosion potentials increase when the nitrogen content increases, however, in neutral and basic solutions, the corrosion potentials do not increase.
3. When the nitrogen content in the tested alloys increase, the pitting potentials at all solution pH are enhanced.
4. In the duplex and microduplex stainless steels without nitrogen, the corroded phase is austenite but those with nitrogen the corroded phase is ferrite. Nitrogen increases the corrosion resistance of austenite.
5. To explain the nitrogen effect, the ammonium formation is applicable consideration in increasing pitting corrosion in acid, neutral and basic solutions, but inapplicable consideration in corrosion potentials in basic solution.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund for the financial support and the Hitachi Scholarship Foundation for the support to cooperate this work with Prof. T. Maki and his staff, Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University.

References

- [1] High Nitrogen Steels, Proc. of 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, Inst. Met., London, UK (1989).
- [2] High Nitrogen Steels, Proc. of 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by G. Stein and H. Witulski, Stahl & Eisen, Duesseldorf, Germany, (1990).
- [3] High Nitrogen Steels, Proc. of 3rd Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by V.G. Gavriljuk and V. M. Nadutov, Inst. Met. Phys., Kiev, Ukraine, (1993).
- [4] High Nitrogen Steels, ISIJ international, 36, 7, (1996).
- [5] High Nitrogen Steels, Proc. of 5th Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by H. Hänninen, S. Hertzman, and J. Romu, Espoo, Finland and Stockholm, Sweden, (1998).
- [6] J. Charles, Duplex Stainless Steels' 91, Proc. Conf., Vol.1, Les Edition de Physique, Beaune, Bourgogne, France, 1991, pp. 3-48.
- [7] J. N. Tarboton, S. D. Muller, J. P. Wessels, and F. Motau, "The Corrosion Resistance of ChromaniteTM: A High Nitrogen Austenitic Stainless Steels", Proc. of the 14th ICC, Cape Town, South Africa, (1999).
- [8] S. Bernhardsson, Duplex Stainless Steels' 91, Proc. Conf., Vol.1, Les Edition de Physique, Beaune, Bourgogne, France, 1991, pp. 185-210.
- [9] H. Vannevik, J. -O. Nilsson, J. Frodigh and P. Kangas, ISIJ international, 36, 7, (1996): 807-812.
- [10] Chuan-Ming Tseng, Horng-Yih Liou and Wen-Ta Sai, Metall. Trans A, 34A, (2003): 95-103.
- [11] H. Hoffmeister and G. Lothongkum, Weld. World, 33, 2, (1994).
- [12] H.H. Strehblow, "Mechanisms of Pitting Corrosion", Corrosion Mechanisms in theory and Practice, ed. by P. Marcus and J. Oudar, Marcel Dekker., Inc., New York, 1995, pp. 201-237.
- [13] H. J. Grabke, ISIJ International, 36, 7 (1996): 777-786.

- [14] R. F. A. Jargelius-Pettersson, *Corrosion Science*, 41 (1999): 1639-1664.
- [15] C. A. Olsson, *Corrosion Science*, 37, 3, (1995): 467-479.
- [16] H. Hoffmeister and G. Lothongkum, *Duplex Stainless Steels'94*, Proc. Conf., TWI, Glasgow, England, 1994, paper No. 55.
- [17] A. Desestret and J. Charles, "Duplex Stainless Steels", *Stainless Steels*, ed. by P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, Les Editions de Physique Les Ulis, France, 1993.
- [18] T. Maki, T. Furuhashi, K. Tsuzaki, *ISIJ International*, 41, 6, (2001): 571.
- [19] T. Ogawa and T. Koseki, *Welding Journal: research supplements*, 68, May (1989): 181s-191s.
- [20] Y. Ishizawa and T. Inazumi, *International conference on duplex stainless steels*, the Hague, NL, 1986, paper No. 23.
- [21] P. Wongpanya, *Effect of nitrogen on corrosion resistance of 28Cr-7Ni duplex stainless steels in 3.5wt% NaCl solution.*, Master Thesis in Metallurgical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 2004.
- [22] I. Olefjord and C.R. Clayton, *ISIJ international*, 31, 2 (1991): 134-141.
- [23] S. Jin and A. Atrens, *Applied Physics A*, 50, (1990): 287-300.
- [24] V. G. Gavriljuk, *ISIJ International*, 36, 7 (1996): 738-745.
- [25] I. Olefjord and L. Wegrelius, *Corrosion Science*, 38, 7, (1996): 1203-1220.
- [26] E. Alfonsson and R. Qvarfort, *Avesta Corrosion Management*, 1, Avesta AB, Sweden, 1992.
- [27] Ch. Eckstein, H.-J. Spies and H. Zimdars, *Materials and Corrosion*, 54, (2003): 176-180.
- [28] L. Vehovar, A. Vehovar, M. Metikoš-Huković, M. Tandler, *Materials and Corrosion*, 53, 5, (2002) : 316-327.
- [29] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Bristol 3, Pergamon press, 1966.

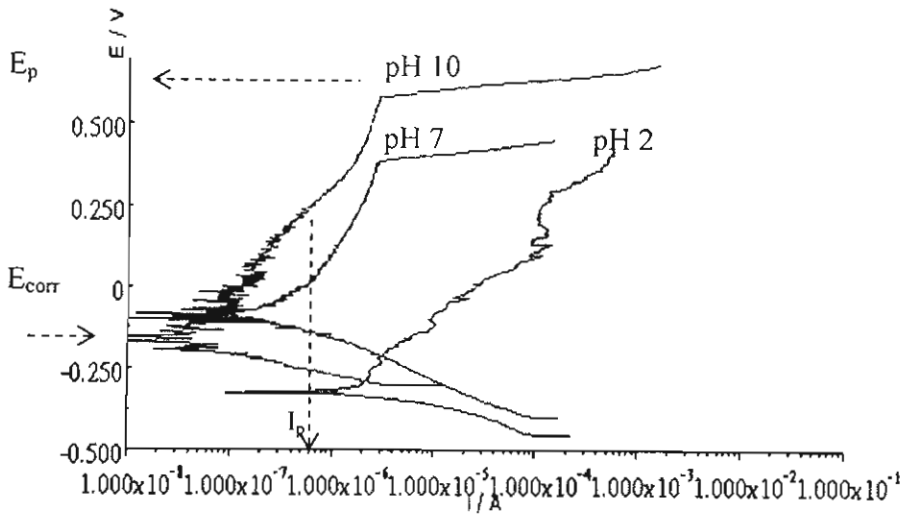
Table 1 The chemical compositions of the tested alloys

Alloys	No.	Composition (wt%)									
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	O	Al
Duplex	K1	0.008	0.010	<0.01	0.003	0.0007	7.09	28.17	0.0018	0.0057	0.023
	K2	0.005	0.020	0.01	0.002	0.0008	7.05	28.15	0.1100	0.0039	0.014
	K3	0.007	0.040	0.01	0.002	0.0008	7.05	28.16	0.2300	0.0026	0.022
	K4	0.010	0.050	0.02	0.002	0.0010	7.04	28.24	0.3400	0.0035	0.015
Microduplex	S1	0.008	0.010	<0.01	0.003	0.0007	7.09	28.17	0.0020	0.0057	0.023
	S2	0.005	0.020	0.01	0.002	0.0008	7.05	28.15	0.0920	0.0039	0.014
	S3	0.007	0.040	0.01	0.002	0.0008	7.05	28.16	0.1800	0.0026	0.022
	S4	0.010	0.050	0.02	0.002	0.0010	7.04	28.24	0.0440	0.0035	0.015

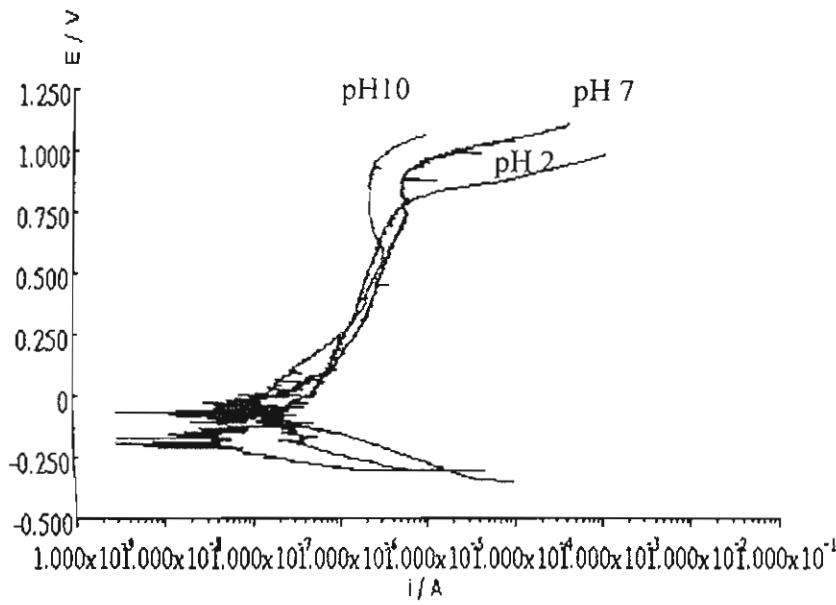
Table 2 Heat treatment condition and austenite content and grain size of the tested alloys

Alloys	No.	Ferritization		Heat treatment		Austenite	
		T (°C)	Time (mins)	T (°C)	Time (h)	Vol.%	Grain size (μm)
Duplex	K1	-	-	900	24	45	5.96*
	K2	-	-	900	24	50	10.52*
	K3	-	-	1050	24	51	14.50*
	K4	-	-	1100	24	64	18.80*
Microduplex	S1	1200	60	900	24	45	5.36
	S2	1250	60	900	24	59	5.73
	S3	1275	60	1050	24	58	8.08
	S4	1300	60	1100	24	35	15.75

*observed in the transverse direction



a) Alloy K1 (0.0018 wt%N)



b) Alloy K3 (0.2300 wt%N)

Fig. 1 Polarization curves of K1 and K3 alloys in air-saturated 3.5 wt.% NaCl solution at pH 2, 7 and 10 and 27°C

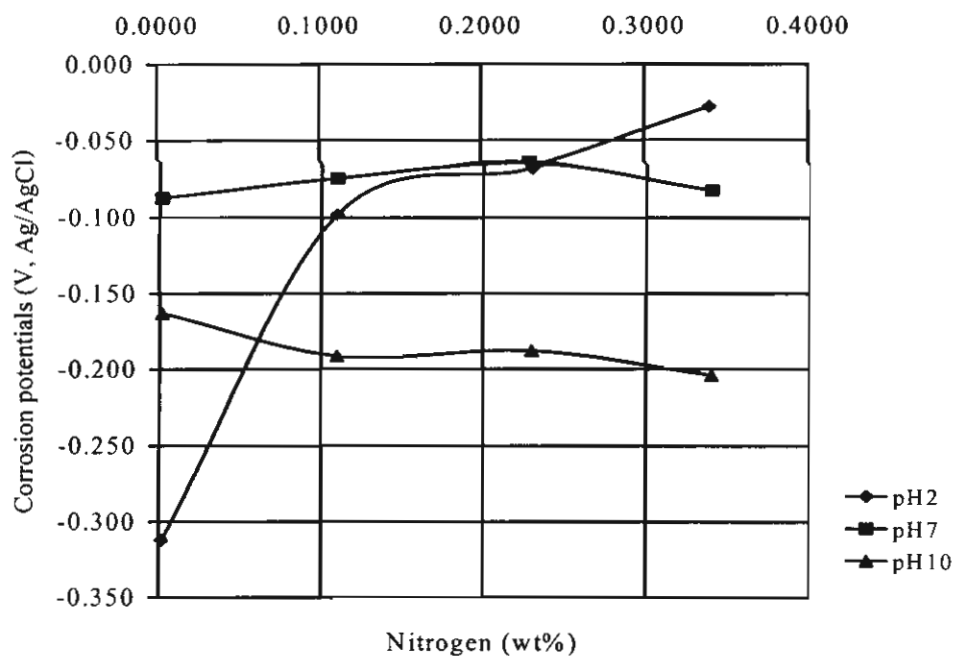


Fig. 2 Corrosion potentials of alloy K1-K4 having different nitrogen contents
Test solution: air-saturated 3.5 wt% NaCl, pH 2, 7 and 10, 27°C

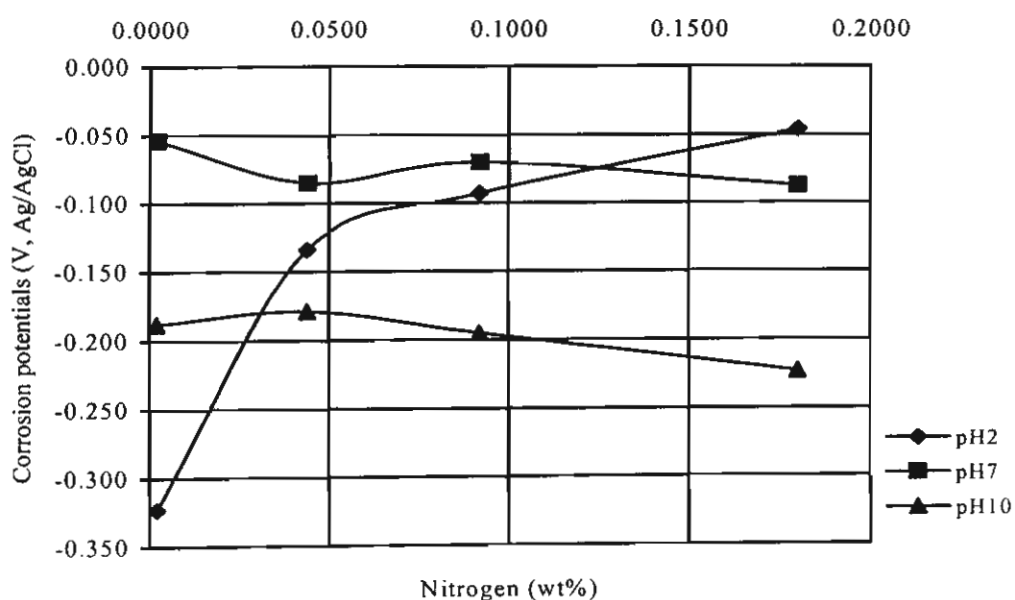


Fig. 3 Corrosion potentials of alloy S1-S4 having different nitrogen contents
Test solution: air-saturated 3.5 wt% NaCl, pH 2, 7 and 10, 27°C

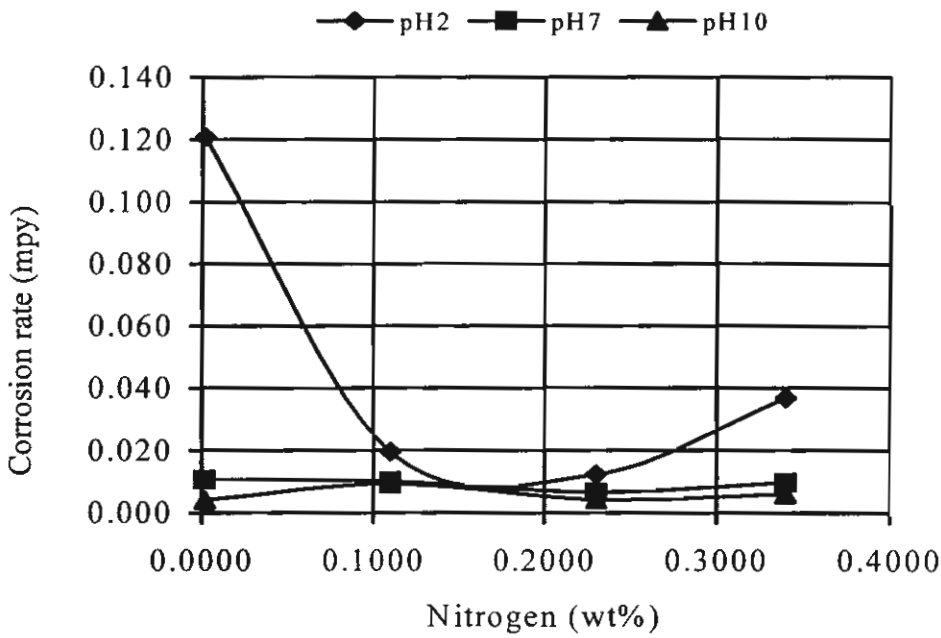


Fig. 4 Corrosion rates at corrosion potentials of alloy K1-K4 having different nitrogen contents
Test solution: air-saturated 3.5 wt% NaCl, pH 2, 7 and 10, 27°C

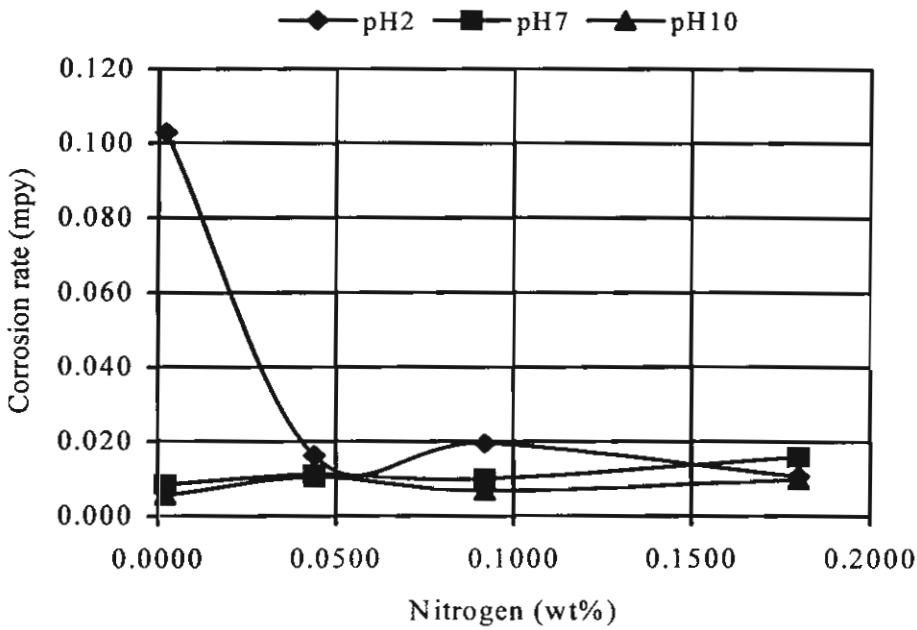


Fig. 5 Corrosion rates at corrosion potentials of alloy S1-S4 having different nitrogen contents
Test solution: air-saturated 3.5 wt% NaCl, pH 2, 7 and 10, 27°C

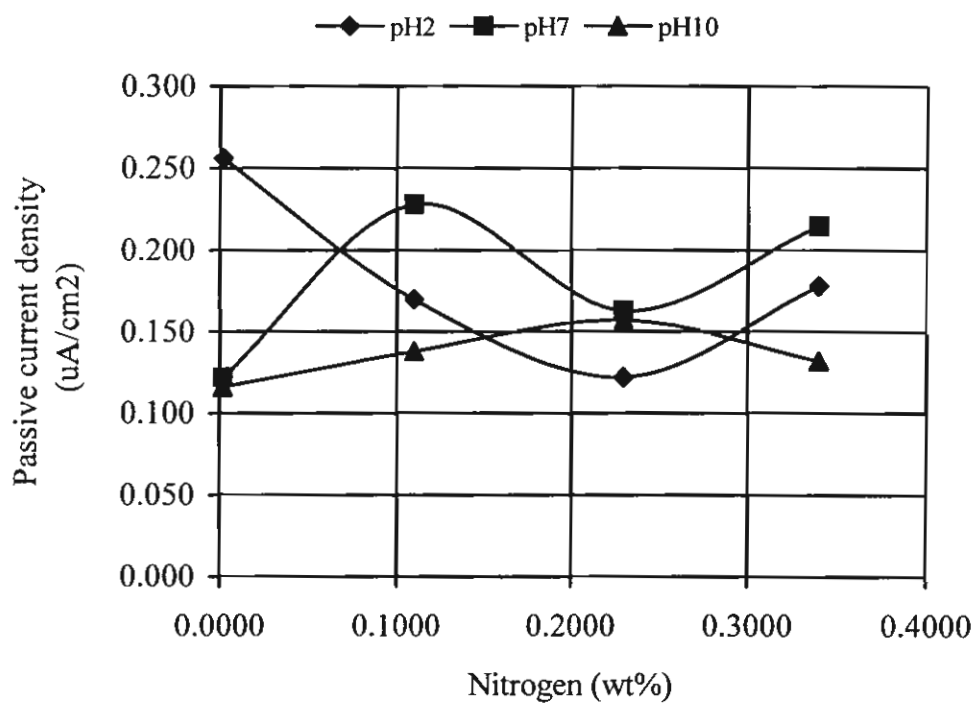


Fig. 6 Average passive current densities of alloy K1-K4 having different nitrogen contents
Test solution: air-saturated 3.5 wt% NaCl, pH 2, 7 and 10, 27°C

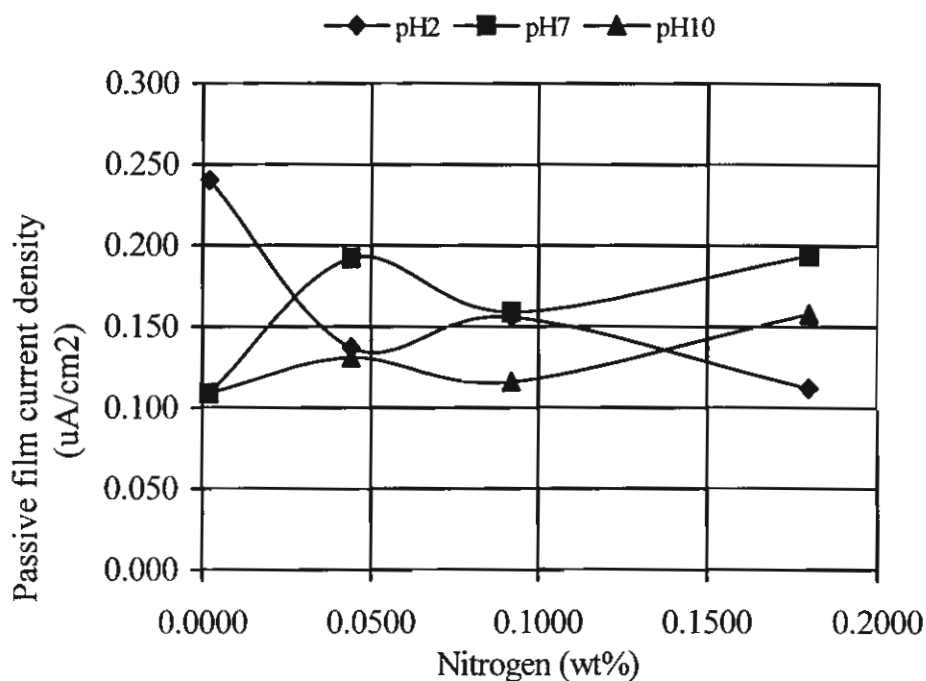


Fig. 7 Average passive current densities of alloy S1-S4 having different nitrogen contents
Test solution: air-saturated 3.5 wt% NaCl, pH 2, 7 and 10, 27°C

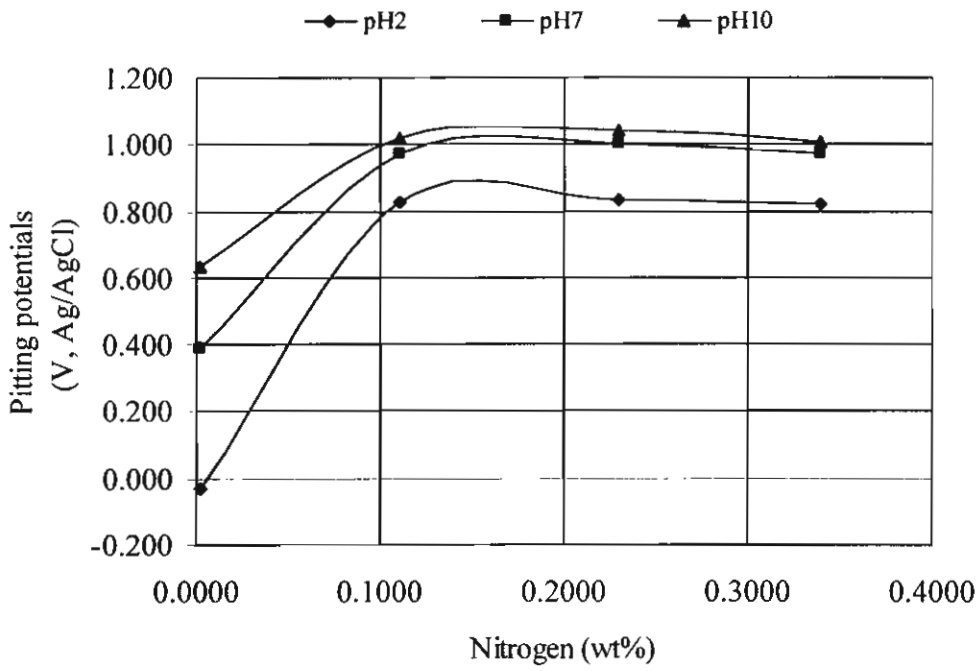


Fig. 8 Pitting potentials of alloy K1-K4 having different nitrogen contents
Test solution: air-saturated 3.5 wt% NaCl, pH 2, 7 and 10, 27°C

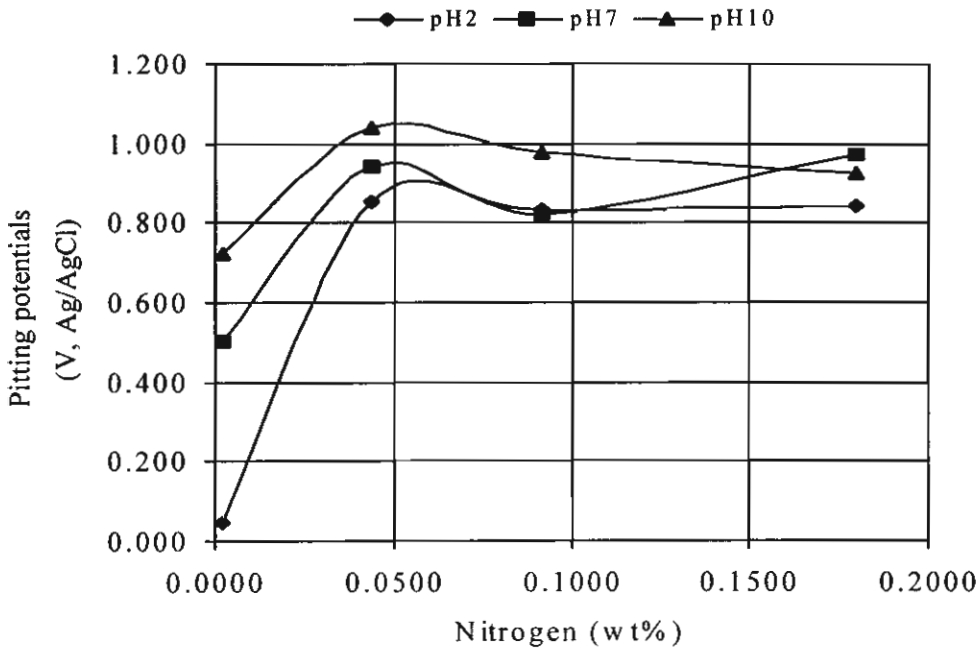
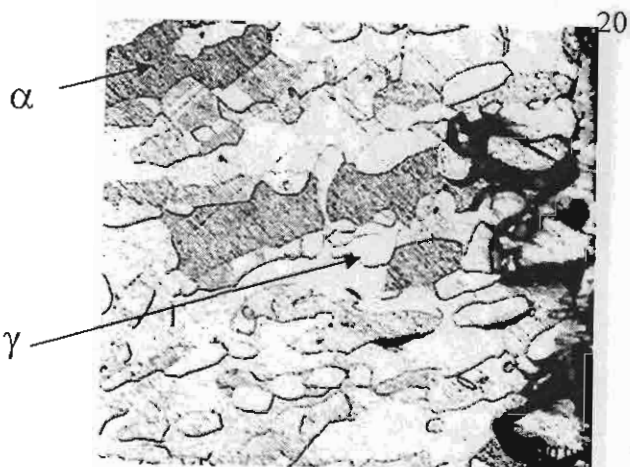


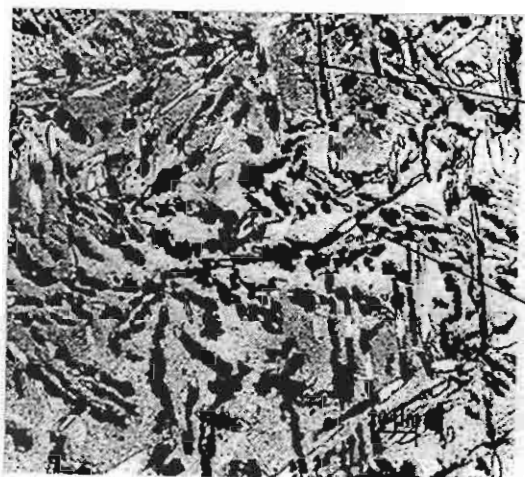
Fig. 9 Pitting potentials of alloy S1-S4 having different nitrogen contents
Test solution: air-saturated 3.5 wt% NaCl, pH 2, 7 and 10, 27°C



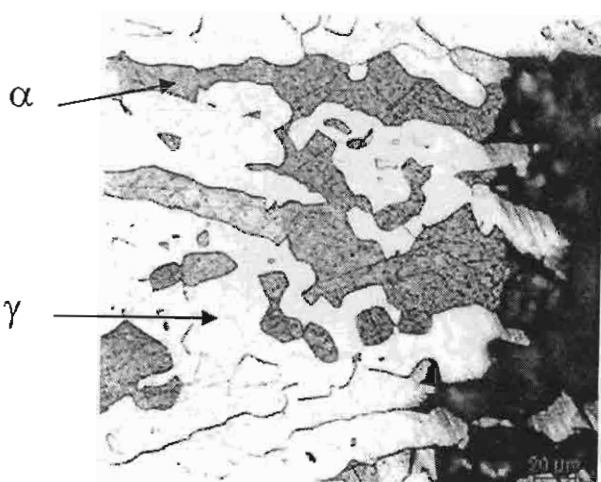
a. K1 pH 2



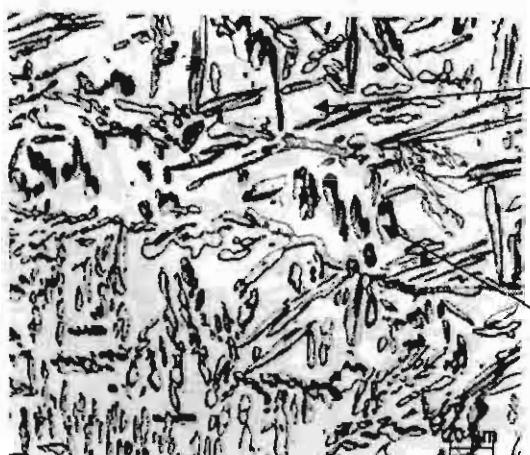
b. K3 pH 2



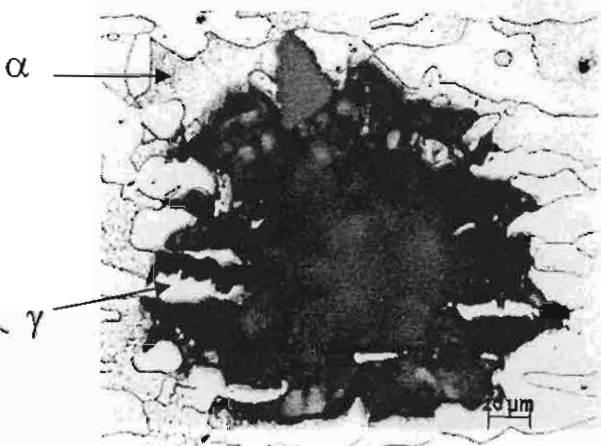
c. K1 pH 7



d. K3 pH 7

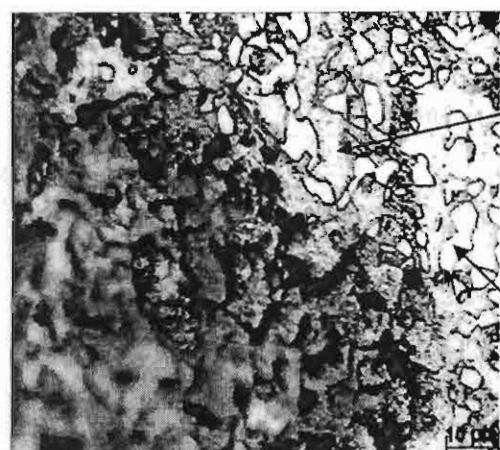


e. K1 pH 10

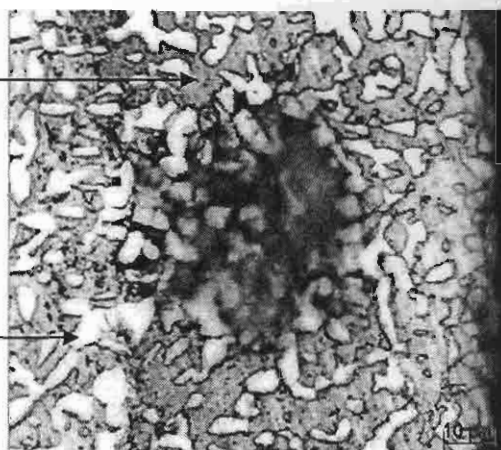


f. K3 pH 10

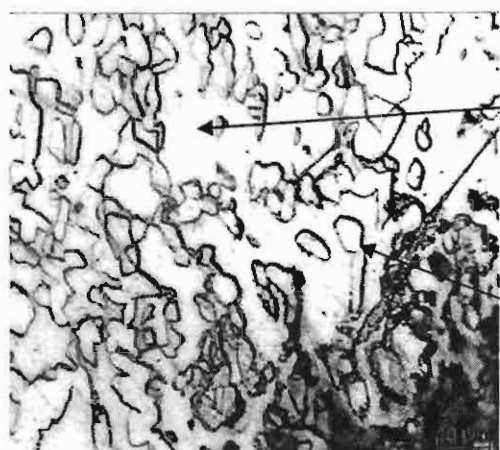
Fig. 10 Examples of the corroded phase in pitting corrosion of the K duplex stainless steels



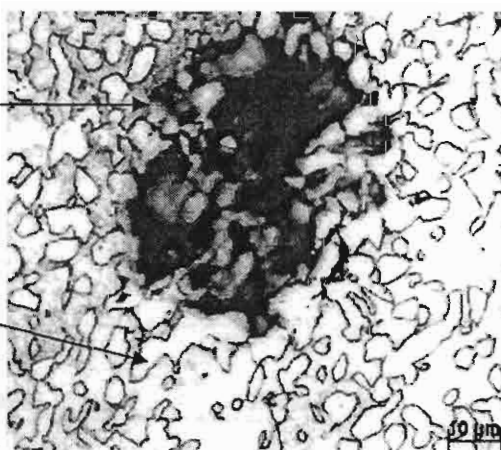
a. S1 pH 2



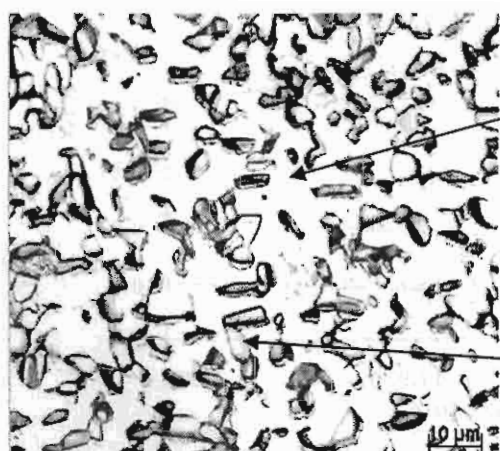
b. S3 pH 2



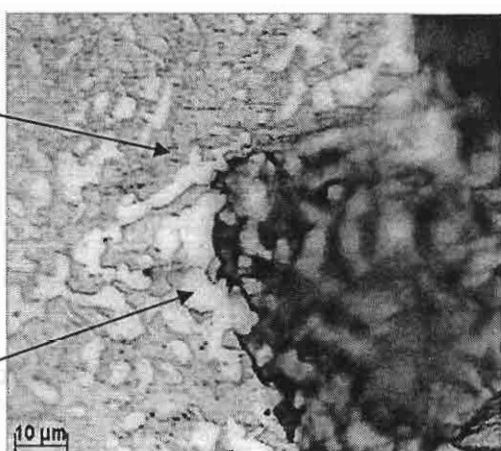
c. S1 pH 7



d. S3 pH 7

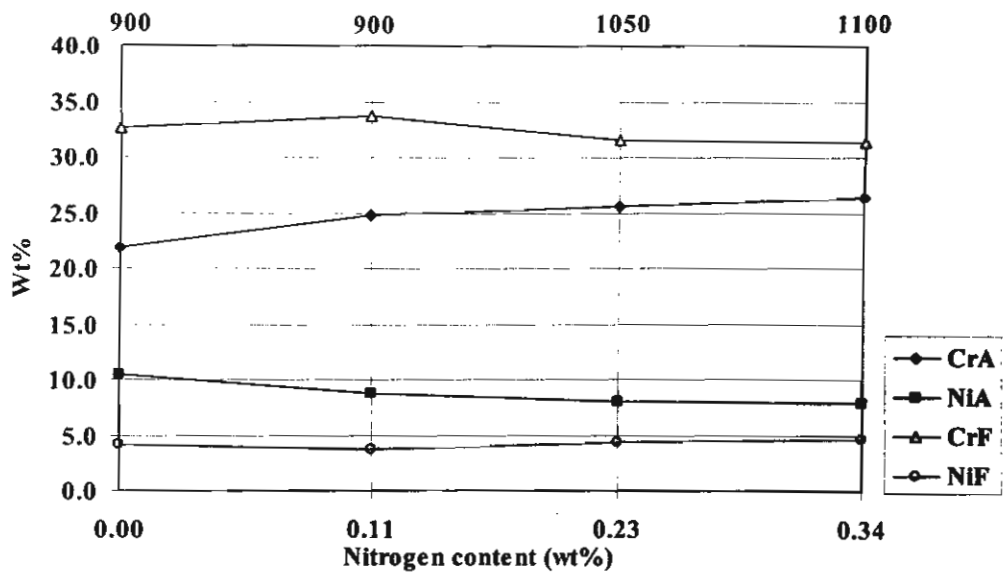


e. S1 pH 10

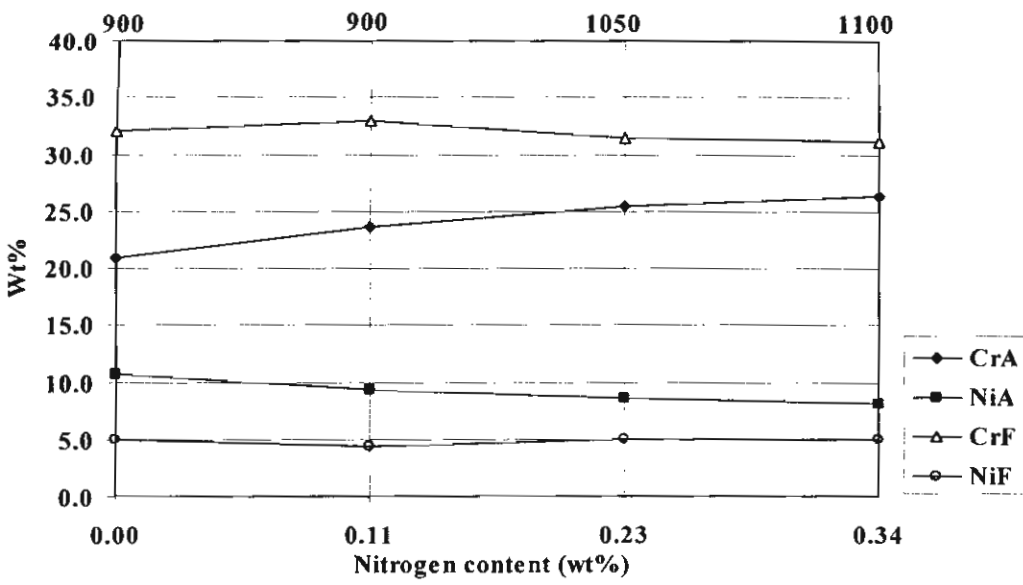


f. S3 pH 10

Fig. 11 Examples of the corroded phase in pitting corrosion of the S microduplex stainless steels



a) EPMA measurement



b) Calculation by Thermocal

Fig. 12 Chromium and nickel contents in austenite (A) and ferrite (F)

