

บทที่ 2

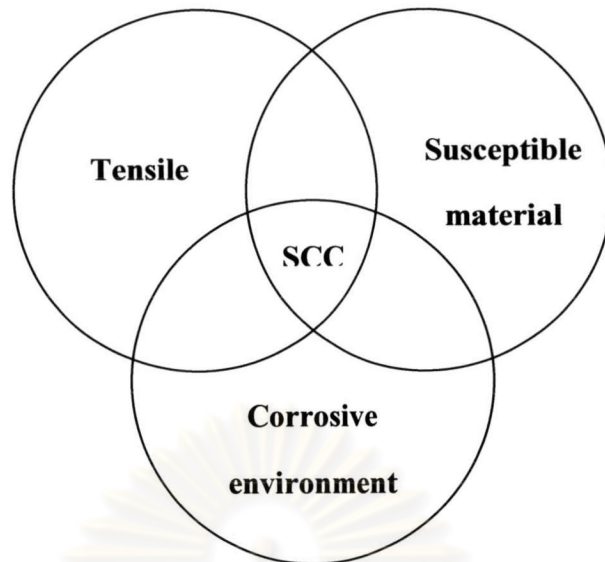
กลไกการแตกหักจากผลของความเค้นและการกัดกร่อน

เหล็กกล้าไร้สนิมโดยทั่วไปมีเหล็กเป็นองค์ประกอบหลักและมีโครเมียมผสมอยู่อย่างน้อย 11% โดยน้ำหนัก[1] จุดประสงค์หลักของการมีโครเมียมเป็นส่วนผสมคือ เพิ่มความสามารถด้านทานการกัดกร่อนให้กับวัสดุ สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 (304 SS) จะประกอบด้วยโครเมียม 18 % , นิกเกิล 8 %และเหล็ก ทำให้มีความสามารถด้านทานการกัดกร่อนได้มากในระดับหนึ่ง ที่สภาวะการใช้งานทั่วไป ด้วยคุณสมบัติดังกล่าวทำให้ 304 SS นิยมใช้เป็นวัสดุหลักอันดับต้น ๆ ในการเลือกใช้งานในสภาวะที่ต้องการความต้านทานการกัดกร่อน คุณสมบัติพิเศษที่ทำให้ 304 SS สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีเป็นผลมาจากการที่บริเวณผิวของวัสดุถูกปกคลุมด้วยฟิล์มบางที่เรียกว่า “Passive Film” ซึ่งเป็นผลจากโครเมียมที่มีอยู่ 18 % ดังนั้นการเพิ่มปริมาณโครเมียมที่เป็นส่วนประกอบจะช่วยเพิ่มความสามารถด้านทานการกัดกร่อนได้ในระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตาม การใช้งาน 304 SS ที่อุณหภูมิสูงหรือในสภาวะที่ต้องพบกับสารเคมียังคงพบปัญหาจากการแตกหัก อันเนื่องมาจากความเค้น

ในบทนี้จะกล่าวถึงภาพรวมของปัญหาที่เกิดขึ้นจากการใช้งาน 304 SS อันเป็นผลจากการแตกหักเนื่องจากผลของความเค้น โดยเน้นความสำคัญกับความเสียหายที่เกิดขึ้นที่บริเวณขอบเกรน อันเนื่องมาจากผลของการกัดกร่อนและการลดลงของปริมาณโครเมียมที่บริเวณขอบเกรนจากผลของการเกิดเซนซิไทเซชันร่วมกับความเค้นที่เกิดขึ้น ณ บริเวณดังกล่าว รวมทั้งความเสียหายที่เกิดจากสภาวะแวดล้อมการใช้งาน

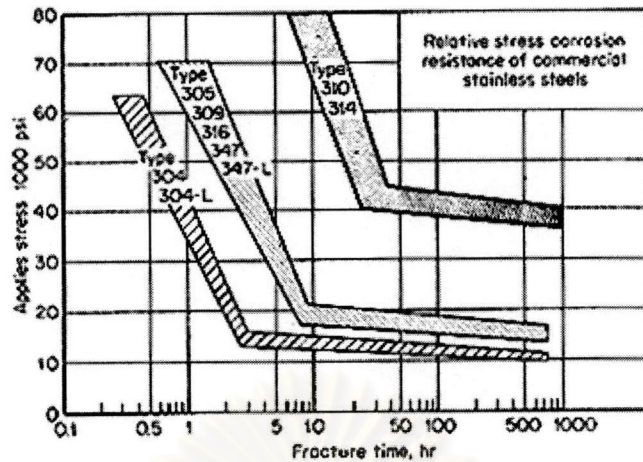
2.1 การกัดกร่อนด้วยผลของความเค้น

การเกิดการแตกหักอันเนื่องมาจากความเค้น (Stress Corrosion Cracking; SCC) โดยทั่วไปหมายถึงความเค้นที่ทำให้วัสดุเสียหายจากการเกิดและแพร่ขยายของรอยแตกบนวัสดุในสภาวะที่เกิดการกัดกร่อน นอกจากนี้ SCC จะทำให้เกิดความเสียหายแก่วัสดุในลักษณะคล้ายวัสดุที่มีความเปราะถึงแม้ว่าโดยปกติจะเป็นวัสดุที่มีความเหนียวก็ตาม และท้ายที่สุดวัสดุดังกล่าวจะเสียหายจากรอยแตกที่เกิดขึ้น สำหรับสาเหตุของการเกิด SCC จะเป็นการเกิดร่วมกันระหว่างวัสดุที่มีโครงสร้างไวต่อการเกิด SCC ความเค้นที่เกิดขึ้นในวัสดุ (ซึ่งอาจเป็นความเค้นที่เป็น residual stress หรือ applied stress) และสุดท้ายก็คือสภาวะที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน การเกิดร่วมกันระหว่างแต่ละองค์ประกอบนั้นสามารถแสดงดังแผนภาพรูปที่ 2.1

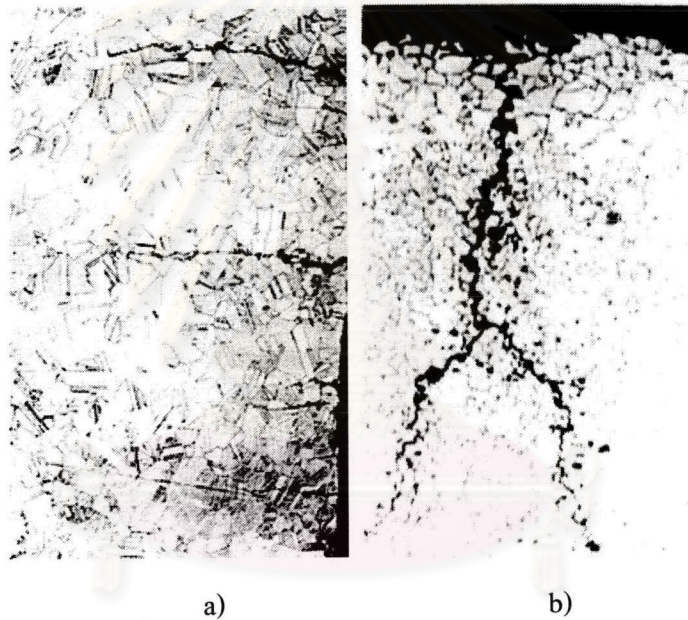


รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงองค์ประกอบที่สำคัญในการเกิด stress corrosion cracking [8]

แม้ว่าปกติแล้วทั้ง 3 องค์ประกอบตามรูปที่ 2.1 มักจะไม่พบเกิดขึ้นร่วมกัน แต่ด้วยเงื่อนไขของเวลาและสภาวะที่ยากต่อการคาดเดาในการใช้งานจริงมีส่วนสำคัญอย่างยิ่งในทำให้เกิดความสมบูรณ์ขององค์ประกอบทั้ง 3 ดังในกรณีตัวอย่างของระบบสารละลายที่ประกอบด้วยสารเคมีที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ซึ่งแม้ว่าในระบบดังกล่าวเมื่อเริ่มต้นจะมีสารละลายอยู่ในปริมาณเพียงเล็กน้อยก็ตาม แต่ในสภาวะการใช้งานจริงที่พบว่ามีการเดือดและเกิดการกลายเป็นไอของสารละลายนั้นมีผลอย่างยิ่งในการทำให้สารละลายเพิ่มความเข้มข้นจนกระทั่งทำให้เกิดสภาวะที่วิกฤตต่อการเกิด SCC เช่นเดียวกับในกรณีของ tensile stress ที่แม้ว่าจะมีค่าต่ำกว่าค่า yield ของวัสดุก็สามารถทำให้เกิด SCC ในน็อตและสลักยึดชิ้นงานได้ หรือกรณีที่วัสดุมีค่า thermal expansion ที่แตกต่างกันทำให้เกิด residual stress ที่เพียงพอต่อการเกิด SCC นอกจากกรณีดังกล่าวมาแล้วพบว่าความเค้นเพียงแค่ 10% ของ yield stress ของวัสดุก็เพียงพอต่อการเกิด SCC แต่ในบางกรณีกลับพบว่าความเค้นถึง 70% ของ yield stress ก็ไม่สามารถทำให้เกิด SCC ในวัสดุ[8] ตัวอย่างที่กล่าวมาทั้งหมดในข้างต้นแสดงถึงผลของระดับความเค้นต่อการเกิด SCC ที่ต่างสภาวะแวดล้อมและต่างวัสดุ ซึ่งระดับความเค้นที่ต่ำที่สุดในการทำให้แต่ละวัสดุเกิด SCC เรียกว่า “Threshold Stress” ค่าดังกล่าวขึ้นอยู่กับชนิดและสภาพแวดล้อมที่กระทำต่อวัสดุ สำหรับ Threshold Stress ของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดต่าง ๆ ในสภาวะสารละลาย 42% magnesium chloride แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 Threshold Stress ของเหล็กกล้าไร้สนิมแต่ละชนิดใน 42% magnesium chloride [19]



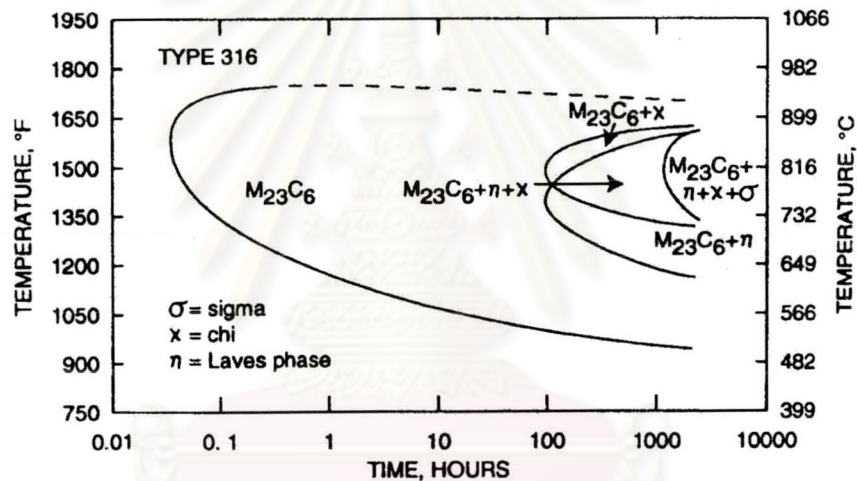
รูปที่ 2.3 ภาพถ่ายแสดงการเกิด SCC ในวัสดุ a) การเกิด TGSCC ในทองเหลือง และ b) การเกิด IGSCC ที่พบในเหล็กคาร์บอน [8]

ในเหล็กกล้าไร้สนิมที่พบการเกิด SCC นั้นลักษณะของรอยแตกที่พบสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดตามลักษณะของการแพร่ขยายของรอยแตกคือ การแตกแบบผ่าเกรน (Transgranular Stress Corrosion Cracking; TGSCC) ดังรูปที่ 2.3a. และการแตกแบบตามขอบเกรน (Intergranular Stress Corrosion Cracking; IGSCC) ดังรูปที่ 2.3b. โดยที่ลักษณะการแพร่ขยายของรอยแตกทั้งสองนั้นจะเกิดขึ้นในทิศตั้งฉากกับ tensile stress ที่วัสดุได้รับ สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ลักษณะของการเกิดรอยแตกจากผลของความเค้นที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเป็นแบบ IGSCC เนื่องจากการลดลงของปริมาณโครเมียมที่บริเวณขอบเกรนจากกระบวนการเซนซิไทเซชัน ทำให้บริเวณดังกล่าวไวต่อการ

กักร่อนมากกว่าบริเวณอื่นๆ ซึ่งสาเหตุและผลกระทบจากการเกิดกระบวนการเช่นซีไทเซชันตามกลไกในหัวข้อ 2.1 นั้นจะขอกกล่าวในหัวข้อที่ 2.2

2.2 การกักร่อนเนื่องจากผลของความเค้นที่บริเวณขอบเกรนในเหล็กกล้าไร้สนิม

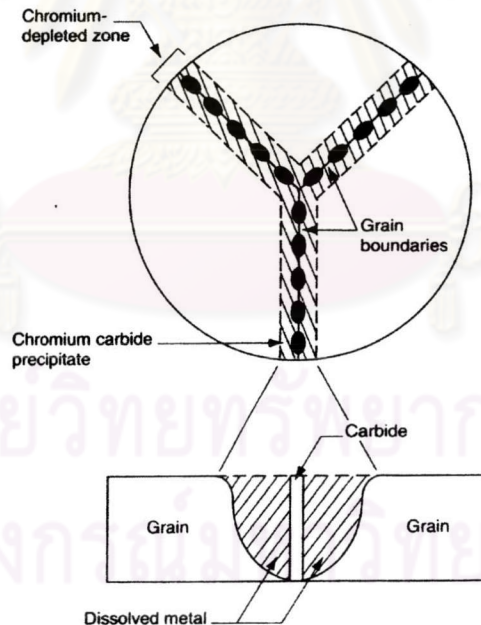
เหล็กกล้าไร้สนิมเป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นวัสดุหลักในอุตสาหกรรมที่ต้องการวัสดุในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงและทนสภาวะกักร่อนได้ดี เช่น โรงไฟฟ้านิวเคลียร์ในส่วนของ steam generator และระบบท่อ ระบบระบายความร้อนในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เป็นต้น แม้ว่าจะมีคุณสมบัติที่ทนการกักร่อนได้ดี แต่ในสภาวะการใช้งานดังกล่าวกลับพบว่าวัสดุส่วนใหญ่เกิดปัญหาการใช้งานจากความเสียหายแบบ SCC โดยเฉพาะการเกิด IGSCC ในเหล็กกล้าไร้สนิม 304



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง เวลา-อุณหภูมิ-การตกตะกอน ในเหล็กกล้าไร้สนิมออสติเนติกเกรด 316 (0.066%C) [1]

IGSCC นั้นเป็นความเสียหายที่เกิดขึ้นเมื่อวัสดุเกิดการกักร่อนและได้รับความเค้นทำให้วัสดุเกิดการเปราะแตก ลักษณะของรอยแตกส่วนใหญ่ที่พบมักจะเกิดตามขอบเกรน ซึ่งบริเวณดังกล่าวเป็นที่ทราบดีว่ามีความไม่สมบูรณ์สูงอันเกิดขึ้นจากองค์ประกอบหลายอย่าง เช่น ลักษณะการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันระหว่างเกรนหรือปริมาณสิ่งแปลกปลอมที่มีอยู่มากกว่าบริเวณอื่น เป็นต้น สาเหตุสำคัญซึ่งมีผลต่อการเกิด IGSCC มากที่สุดคือการเกิดโครเมียมคาร์ไบด์ ($Cr_{23}C_6$) ตกตะกอนที่ขอบเกรนเนื่องจากเกิดซีไทเซชัน การเกิดซีไทเซชันในเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นจะเกิดขึ้นเมื่อวัสดุได้รับอุณหภูมิที่อยู่ในช่วงระหว่าง 425 – 815 °C (800-1500 °F) ในช่วงระยะเวลาหนึ่งและก่อให้เกิดตะกอนขององค์ประกอบบางอย่างที่บริเวณขอบเกรน ซึ่งชนิดของตะกอนที่เกิดขึ้น อุณหภูมิและเวลา (time-temperature-precipitation; TTP) จะสัมพันธ์กันดังในรูปที่ 2.4 เป็นความสัมพันธ์ที่

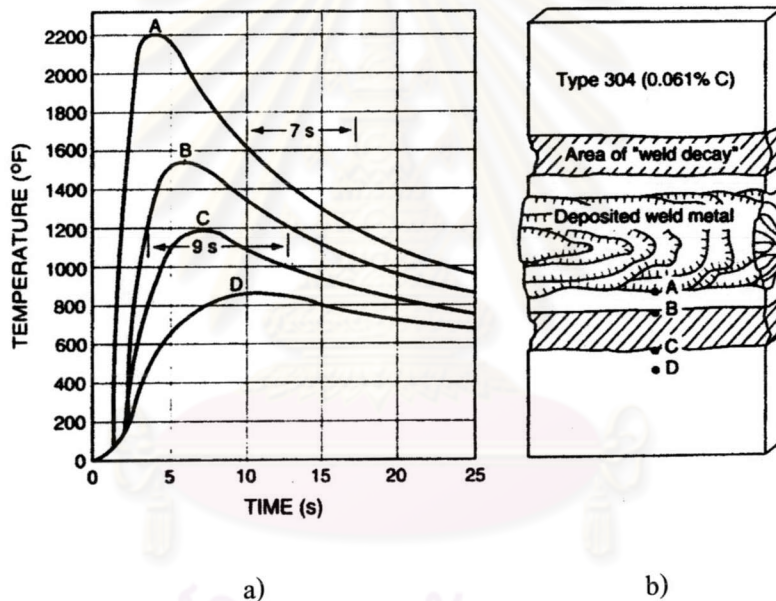
เกิดขึ้นในเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316 จากกราฟจะเห็นว่าตะกอนชนิดต่างๆ เกิดขึ้นเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ค่าหนึ่ง แต่สำหรับการเกิดตะกอนของคาร์ไบด์ (Cr_{23}C_6) นั้นสามารถเกิดขึ้นได้แม้ว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะเกิดขึ้นเพียงช่วงเวลาอันสั้น หรือในกรณีที่อุณหภูมินั้นลดลงอย่างรวดเร็วก็ตามซึ่งแตกต่างกับการตกตะกอนที่เกิดในตะกอนชนิดอื่น ด้วยเหตุดังกล่าวทำให้การเกิดตะกอนของคาร์ไบด์มีความสำคัญมากต่อการเกิดความเสียหายในเหล็กกล้าไร้สนิม สำหรับในช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเซนเซชันไทเซชัน จะทำให้วัสดุในบริเวณดังกล่าวมีปริมาณโครเมียมที่ขอบเกรนน้อยกว่าบริเวณอื่น มีผลให้ขอบเกรนง่ายต่อการเกิดรอยแตกเนื่องมาจากการกัดกร่อนและความเค้นที่ได้รับ (อาจเป็นความเค้นที่เป็น residual stress หรือ applied stress) ซึ่งลักษณะของการตกตะกอนของโครเมียมคาร์ไบด์บริเวณขอบเกรนแสดงดังรูปที่ 2.5 โดยช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า $815\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะทำให้เกิดการละลายของโครเมียมคาร์ไบด์ในขณะที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะทำให้อัตราการแพร่ของคาร์บอนไม่สามารถที่จะจับตัวกับโครเมียมได้เพียงพอในการที่จะเกิดเป็นโครเมียมคาร์ไบด์ ดังนั้นเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนิติกการเกิดเซนเซชันไทเซชันจึงทำให้วัสดุมีความไวต่อการเกิด SCC ในช่วงของอุณหภูมิที่กว้างและไวต่อสภาวะต่างๆ มากขึ้น [9-10]



รูปที่ 2.5 ภาพแสดงการตกตะกอนของโครเมียมคาร์ไบด์ที่บริเวณขอบเกรนจากผลของการเซนเซชันไทเซชัน ทำให้เกิด IGSCC ในเหล็กกล้าไร้สนิม [8]

นอกจากการที่วัสดุได้รับอุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดการเซนเซชันไทเซชันแล้ว อีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดการเซนเซชันไทเซชันในวัสดุคือ การที่วัสดุได้รับความร้อนในช่วงอุณหภูมิระหว่าง $425 -$

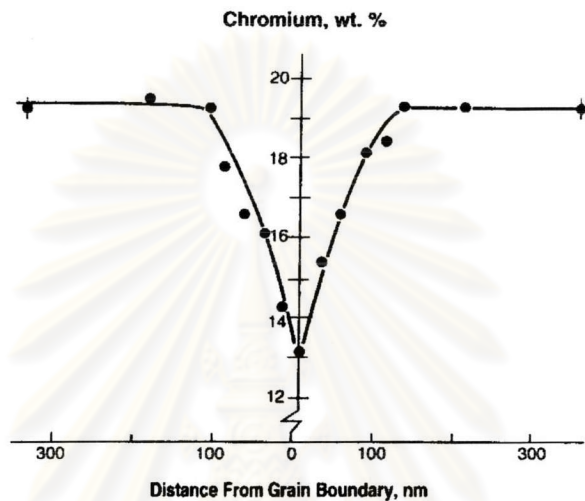
815 °C (800-1500 °F) ขณะที่ทำการเชื่อม การเกิดขึ้นดังกล่าวจะเรียกว่า weld decay โดยจะเกิดภายในบริเวณรอยเชื่อม และบริเวณที่ผลของความร้อนจากการเชื่อมแผ่กระจายถึงจะเรียกว่า “Heat Effect Zone; HAZ” อุณหภูมิดังกล่าวมีผลทำให้เกิด Intergranular Corrosion (IGC) สำหรับสาเหตุของการเกิด Weld decay นั้นเกิดจากการเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็วของอุณหภูมิวัสดุบริเวณ HAZ การเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็วของอุณหภูมิดังกล่าวเรียกว่า “Thermal Transients” ซึ่ง weld decay ที่เกิดขึ้นนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาดังแสดงในรูปที่ 2.6 เป็นผลให้บริเวณที่เกิด weld decay มีการต้านทานการกัดกร่อนลดลงเมื่อเทียบกับบริเวณที่ปราศจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่ง IGC ที่เกิดขึ้นนั้นจะสัมพันธ์กับการเกิด IGSCC ในเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสติเนติกที่เกิดการเซนซิไทเซชัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้งานในระบบระบายความร้อนที่ใช้ในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ และระบบที่เกี่ยวข้องกับกรดโพลิโทอินิกในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี [8]



รูปที่ 2.6 การลดลงอย่างรวดเร็วของอุณหภูมิจากบริเวณรอยเชื่อมของเหล็กกล้าไร้สนิม [8] a) ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา b) จุดที่ทำให้การเกิด weld decay

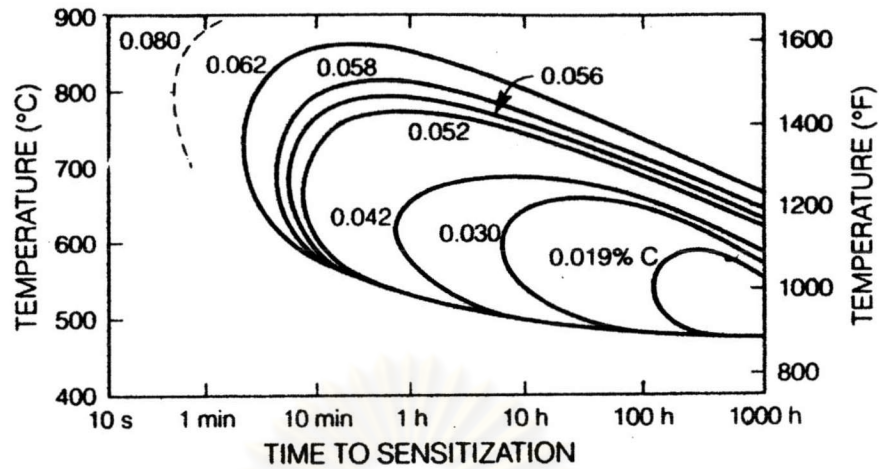
การที่เหล็กกล้าไร้สนิมมีคุณสมบัติที่โดดเด่นด้านการต้านทานการกัดกร่อนเป็นผลจากปริมาณโครเมียมที่มีอยู่ในส่วนประกอบหลัก ปริมาณโครเมียมดังกล่าวจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของวัสดุ ดังนั้นการลดลงของปริมาณโครเมียมทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมมีความไวต่อการกัดกร่อนเพิ่มมากขึ้น จากงานวิจัยของ Stawstrom และ Hillert [11] นำเสนอไว้ว่าการลดลงของปริมาณโครเมียมที่บริเวณขอบเกรนจนกระทั่งปริมาณที่เหลืออยู่น้อยกว่า 13% จะทำให้ขอบเกรนไวต่อการเกิด IGSCC ซึ่งสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดการลดลงของ

ปริมาณโครเมียมในวัสดุคือการที่วัสดุเกิดเซนซิไทเซชัน ในเหล็กกล้าไร้สนิมกระบวนการดังกล่าวจะทำให้ปริมาณโครเมียมที่มีอยู่บริเวณขอบเกรนลดลงเป็นอย่างมากดังในรูปที่ 2.7 แสดงให้เห็นการลดลงของปริมาณโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 เนื่องจากการตกตะกอนของ Cr_2C_6 ที่บริเวณขอบเกรนภายหลังได้รับอุณหภูมิสูง 700°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และในบริเวณที่มีการลดลงของโครเมียมอย่างรวดเร็วจากการเซนซิไทเซชันจะเรียกว่า “chromium depleted zone”

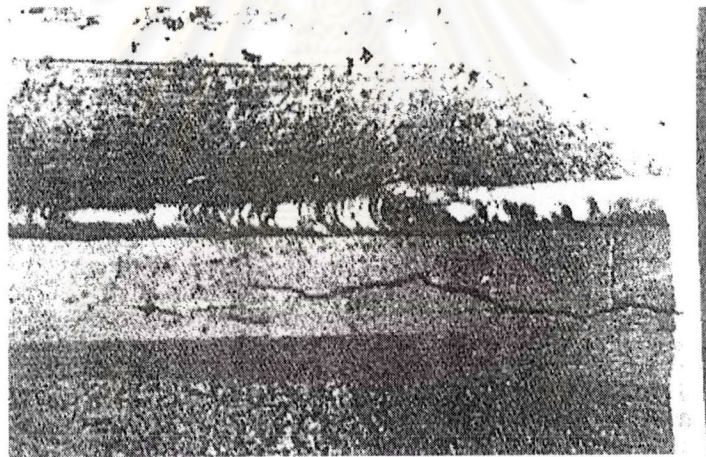


รูปที่ 2.7 กราฟแสดงปริมาณโครเมียมที่ลดลงบริเวณขอบเกรนเนื่องจากการเกิด Cr_2C_6 คาร์ไบด์ ในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 (0.039% C) หลังจากได้รับความร้อนที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง [1]

นอกจากการลดลงของปริมาณโครเมียมจะมีผลต่อความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนในเหล็กกล้าไร้สนิมดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้แล้ว ปริมาณคาร์บอนที่มักพบปะปนอยู่ในส่วนประกอบของวัสดุก็มีผลต่อความสามารถต้านทานการกัดกร่อนเช่นเดียวกัน โดยเฉพาะการเกิด IGSCC (เหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ใช้กันทั่วไปจะมีปริมาณคาร์บอนปะปนอยู่ประมาณ 0.08%) เนื่องจากปริมาณคาร์บอนที่ปะปนอยู่จะจับตัวกับโครเมียมในวัสดุเกิดเป็นตะกอนโครเมียมคาร์ไบด์ที่บริเวณขอบเกรน ดังนั้นการลดปริมาณคาร์บอนที่มีอยู่ในวัสดุให้ลดน้อยลงจะช่วยให้อายุการใช้งานสามารถต้านทานการเกิดเซนซิไทเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดีขึ้น ผลของปริมาณคาร์บอนที่มีต่อเวลาที่ใช้ในการทำให้เกิดเซนซิไทเซชันแสดงดังรูปที่ 2.8



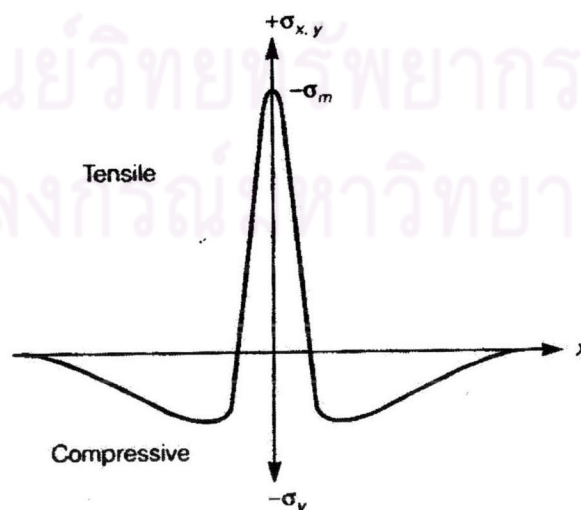
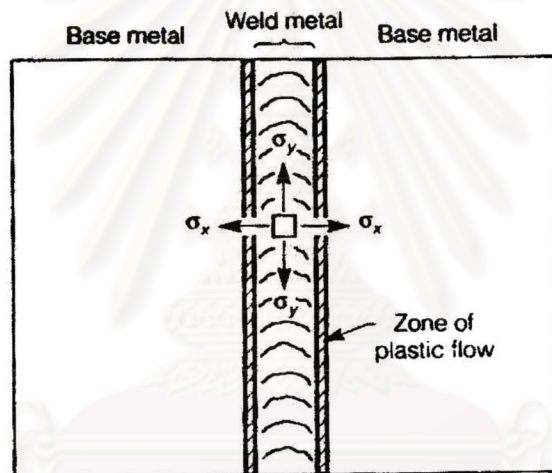
รูปที่ 2.8 กราฟแสดงการเกิดเซนซิไทเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิม 18Cr-8Ni ที่มีปริมาณคาร์บอนผสมอยู่ในระดับต่างๆ กัน [8]



รูปที่ 2.9 แสดงการเกิด SCC ในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ในสภาวะของกรดโพลิไทโอนิก จากภาพจะเห็นว่ารอยแตกที่เกิดขึ้นนั้นจะมีทั้งแนวที่ขนานและตั้งฉากกับรอยเชื่อม ซึ่งเกิดจากความเค้นที่ตกค้างจากการเชื่อมวัสดุ [8]

สาเหตุสำคัญอีกประการหนึ่งที่มีส่วนเพิ่มความไวของวัสดุต่อการเกิด IGSCC คือระดับความเค้นที่ตกค้างในวัสดุบริเวณรอยเชื่อม ตัวอย่างของการเกิดรอยแตกบริเวณรอยเชื่อมในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 จากผลของความเค้นที่ตกค้างจากการเชื่อมวัสดุที่อยู่ในสภาวะกรดโพลิไทโอนิก แสดงในรูปที่ 2.9 โดยระดับความเค้นที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิและการยึดออกของวัสดุระหว่างที่วัสดุได้รับการเปลี่ยนแปลงสภาวะต่างๆ เช่นการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ การหลอมเหลว

การแข็งตัวและการเย็นตัวลงของวัสดุบริเวณรอยเชื่อม ก่อให้เกิดการกระจายตัวของความเค้นรอบๆ บริเวณรอยเชื่อมต่อกันระหว่างวัสดุสองส่วนดังรูปที่ 2.10 [8] ระดับความเค้นสูง σ_x และ σ_y ที่ปรากฏในรูปแสดงถึงความสำคัญของความเค้นอัด (compressive stresses) ที่เกิดขึ้นบริเวณรอบๆ รอยเชื่อมจากวัสดุที่นำมาเชื่อม (base metal) เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะเกิดการขยายตัวและการอ่อนตัวลงของวัสดุในบริเวณดังกล่าว การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเพียงพอที่จะทำให้เกิด plastic deformation รอบๆ บริเวณที่เกิดการหลอมเหลวขึ้นในวัสดุที่นำมาเชื่อมต่อกัน หลังจากนั้นเมื่อมีการแข็งตัวและหดตัวของวัสดุจะทำให้เกิดแรงดึงจากความเค้นที่เพิ่มขึ้นทั้งภายในและบริเวณใกล้เคียง รอยเชื่อมที่แข็งตัว ความเค้นอัดที่เกิดขึ้นบริเวณรอบๆ รอยเชื่อมในวัสดุที่นำมาเชื่อมต่อกันนั้นเป็นสิ่งที่จำเป็นในการที่จะช่วยทำให้เกิดสถานะของความเค้นที่เป็นศูนย์ ณ บริเวณรอยเชื่อมภายหลังจากการเย็นตัวลงของอุณหภูมิที่เกิดจากการเชื่อม



รูปที่ 2.10 แสดงการกระจายตัวของความเค้นที่เกิดขึ้นรอบบริเวณรอยเชื่อมในเหล็กกล้าไร้สนิม [8]

ผลของการเกิดเซนซิไทเซชันที่เกี่ยวข้องกับความเสียหายที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมนิวเคลียร์ได้แก่ การลดลงของปริมาณโครเมียมที่ขอบเกรนของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ใน boiling water reactor ในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ เนื่องจากผลของอุณหภูมิ (288 °C) และปริมาณรังสีที่เกิดขึ้นในการใช้งาน[12] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Norihiko และคณะ[13] ที่กล่าวว่า การเกิด IGSCC บริเวณ HAZ ในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ใช้งานในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ นั้นมีผลเกี่ยวข้องกับปริมาณรังสีที่ได้รับระหว่างการใช้งาน

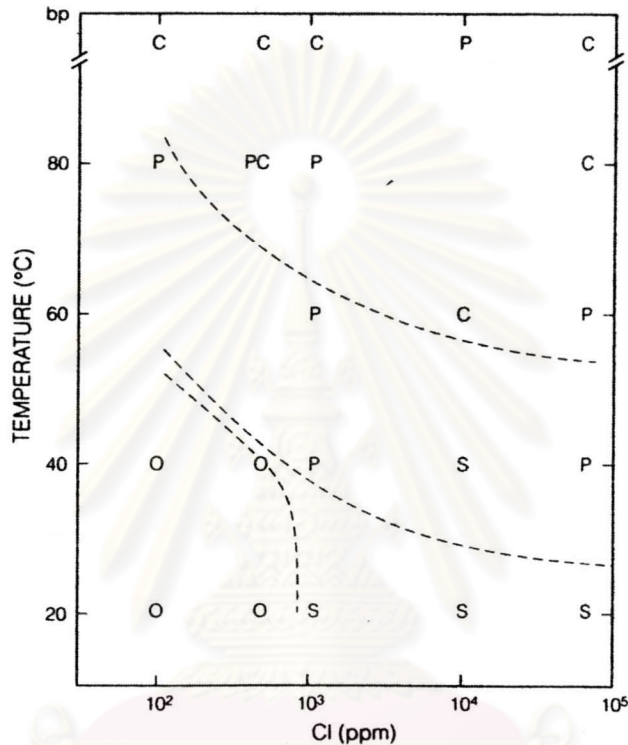
2.3 ผลของสภาวะแวดล้อมที่ประกอบด้วยคลอไรด์ไอออน สารประกอบซัลเฟตและสารละลายไทโอซัลเฟต ที่มีผลต่อการเกิดการกัดกร่อนด้วยผลของความเค็มในเหล็กกล้าไร้สนิม 304

เป็นที่ทราบโดยทั่วไปสำหรับการเกิด SCC นั้นจะต้องมีองค์ประกอบที่ร่วมกันอยู่ 3 องค์ประกอบ หนึ่งใน 3 นั้นก็คือสภาวะที่ทำให้เกิดความไวต่อการเกิด SCC ในวัสดุ เหล็กกล้าไร้สนิม 304 แม้ว่าในสภาวะทั่วไปจะมีความสามารถทนการกัดกร่อนได้ดีแต่สภาวะดังที่จะกล่าวต่อไปนี้นั้นมักเป็นสภาวะที่ทำให้วัสดุเกิดความเสียหายในการใช้งานจากผลของการเกิด SCC โดยเฉพาะเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ผ่านกระบวนการเซนซิไทเซชัน สภาวะดังกล่าวได้แก่สภาวะที่มีองค์ประกอบของคลอไรด์ ซัลเฟตและกรดโพลีไทโอนิก

2.3.1 สภาวะที่ประกอบด้วยคลอไรด์ไอออน

คลอไรด์เป็นธาตุที่สามารถพบได้ทั่วไปตามธรรมชาติ เช่น น้ำทะเล ภายในระบบของเหลวในร่างกายของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมหรือระบบไอน้ำในโรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น ดังนั้นในการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมจึงเป็นการยากที่จะหลีกเลี่ยงสภาวะแวดล้อมดังกล่าว สำหรับสภาวะของคลอไรด์แล้วปัญหาที่พบมากในการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมคือการใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยทั่วไปการเกิด SCC นั้นมักพบที่การใช้งานระหว่างช่วงอุณหภูมิ 60-200 °C [14] และบ่อยครั้งพบว่าความเสียหายที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากสารละลายที่มีปริมาณคลอไรด์เพียงเล็กน้อยในระดับ ppm หรือน้อยกว่านั้น [8] ซึ่งความไวของวัสดุต่อการเกิด SCC จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Truman [15] ที่ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความเข้มข้นของคลอไรด์ในการเกิด SCC นอกจากนั้นยังได้กำหนดขอบเขตของอุณหภูมิและปริมาณคลอไรด์ที่ทำให้เกิด SCC ในเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนิติกดังรูปที่ 2.11 [8] และจากรูปที่ 2.11 ยังแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง SCC กับการเกิด pit และ crevice corrosion โดยจะเห็นได้ว่า pit และ crevice corrosion ที่พบในสภาวะหนึ่งนั้น จะเป็นสิ่งบ่งชี้ได้เป็นอย่างดีถึงแนวโน้มที่จะเกิดตามมาของ SCC เมื่อวัสดุดังกล่าวได้รับสภาวะที่วิกฤต สำหรับในสภาวะคลอไรด์ธรรมชาตินั้นการเกิด SCC

ในเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสติเนติกที่ปราศจากการเซนซิไทเซชันจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60°C แต่เมื่ออยู่ในสภาวะการทดสอบ SSRT สิ่งที่เกิดขึ้นก็คือสามารถที่จะพบการเกิด SCC ได้ในสภาวะเดียวกัน ในส่วนของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ผ่านการ anneal เมื่อนำมาทดสอบ SSRT ที่อุณหภูมิ 50°C จะพบการเกิด SCC ได้ และ SCC สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้องเมื่อผ่านการเซนซิไทเซชัน [16]



รูปที่ 2.11 ผลของ SCC ที่เกิดจากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนในเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสติเนติก O, ไม่เกิดผล; S, จุดดำ (staining); P, pit; C, cracking. [8]

2.3.2 สภาวะที่ประกอบด้วยองค์ประกอบซัลเฟอร์

ซัลเฟอร์เป็นธาตุที่พบอยู่ทั่วไปทั้งบนพื้นโลกและในสิ่งมีชีวิต ในสภาวะสารละลายจะมีเลขออกซิเดชันขององค์ประกอบตั้งแต่ -2 ถึง $+6$ และเนื่องจากซัลเฟอร์มีจำนวนของเลขออกซิเดชันที่มากทำให้ซัลเฟอร์สามารถที่จะเกิดองค์ประกอบได้หลากหลาย องค์ประกอบที่มีอยู่เป็นจำนวนมากของซัลเฟอร์นั้นหลายชนิดมีผลทำให้เกิดการกัดกร่อนในวัสดุ สำหรับซัลเฟอร์และองค์ประกอบนั้นสามารถที่จะพบได้ทั่วไปในน้ำทิ้งจากบ้านเรือนและโรงงานอุตสาหกรรม ในอุตสาหกรรมพลังงานความร้อนได้พิภพ และอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เป็นต้น

หนึ่งในองค์ประกอบหลายชนิดของซัลเฟอร์ที่มักก่อให้เกิดปัญหาการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสติเนติกคือ กรดโพลีไทโอนิก (Polythionic Acids) เกิดขึ้นจากการรวมตัวกันระหว่างน้ำ ออกซิเจนและสารประกอบซัลไฟด์ โดยที่สารประกอบซัลไฟด์นั้นมักพบอยู่ทั่วไปในบริเวณผิวเหล็กกล้าไร้สนิมที่เป็นส่วนประกอบของเตาอบ (furnace) อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger) และระบบท่อต่างๆ ในโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งพื้นผิวดังกล่าวขณะใช้งานจะต้องสัมผัสกับความร้อนสูงและแก๊สซัลไฟด์ เช่น ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี [17] เมื่อระบบมีการหยุดการทำงานจะทำให้บริเวณผิวที่มีซัลไฟด์เกาะอยู่ทำปฏิกิริยากับไอน้ำและออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นกรดโพลีไทโอนิก ก่อให้เกิดความเสียหายอย่างรวดเร็วในวัสดุจากการเกิด SCC ที่บริเวณรอยเชื่อมดังรูปที่ 2.9 ที่แสดงไปก่อนหน้านี้

SCC ที่เกิดขึ้นจากสภาวะที่ประกอบด้วยองค์ประกอบซัลเฟอร์หรือกรดโพลีไทโอนิกนั้นสามารถก่อให้เกิดความเสียหายอย่างคาดไม่ถึง เช่น ในกรณีของโรงงานไฟฟ้านิวเคลียร์ที่ Three Mile Island Pennsylvania USA เมื่อปี 1981 ซึ่งความเสียหายที่เกิดขึ้นเกิดจากการรั่วอย่างรุนแรงในส่วนของ stream generator [8] หลังจากการสอบสวนพบว่าความเสียหายเกิดจาก intergranular cracking ที่เกิดขึ้นใน heat exchanger tube ที่ทำจาก Alloy 600 จากการที่วัสดุดังกล่าวเกิดการเซนซิไทเซชันจากกระบวนการ stress-relief annealing ในกระบวนการผลิต และพบสารประกอบของซัลเฟอร์อยู่ที่บริเวณรอยแตกและบริเวณผิวของท่อ นอกจากนี้ยังตรวจพบระดับของไทโอซัลเฟต 0.7 ppm ใน primary water ซึ่งบางครั้งอาจมาจากระบบน้ำฉุกเฉิน อย่างไรก็ตามสามารถสรุปได้ว่าความเสียหายที่เกิดขึ้นมาจากสาเหตุของปริมาณซัลเฟอร์ที่ทำให้เกิด SCC [18]

2.3.3 สภาวะที่ประกอบด้วยคลอไรด์ไอออนและกรดโพลีไทโอนิก

จากที่กล่าวมาในข้างต้นจะเห็นว่าการเกิด SCC ที่พบจากการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสติเนติกมีสาเหตุเกิดจากผลของสารประกอบซัลเฟอร์หรือสารประกอบคลอไรด์ที่มีอยู่ในสภาวะการใช้งานของวัสดุ สำหรับในสภาวะที่ประกอบด้วยทั้งซัลเฟอร์และคลอไรด์นั้นก็เป็นอีกสภาวะหนึ่งที่ทำให้เกิดความเสียหายแก่วัสดุอย่างมาก อัตราส่วนระหว่างซัลเฟอร์และคลอไรด์ที่วิกฤตสามารถเพิ่มความไวของวัสดุต่อการเกิด SCC ได้ แม้ว่าความเสียหายที่เกิดขึ้นนั้นส่วนใหญ่จะพบว่าเป็นเพียงแค่การเกิด pit ที่บริเวณผิวของวัสดุ ซึ่งการเกิด pit ดังกล่าวแสดงถึงการเริ่มต้นของความเสียหายแบบ SCC ที่จะเกิดตามมาจากหลังจากที่ pit ได้รับความเค้นที่วิกฤต เนื่องจากลักษณะความเสียหายที่พบภายใน pit นั้นคล้ายลักษณะของรอยแตกเพียงแต่มีขนาดเล็ก และเป็นไปตามที่ Mars G. Fontana ได้อธิบายไว้ว่า SCC ที่พบนั้นบ่อยครั้งสังเกตได้ว่ามีพื้นฐานเกิดขึ้นจาก pit [19]

การที่ pit สามารถพัฒนาไปสู่การเกิด SCC เมื่อได้รับสภาวะที่วิกฤตมากขึ้นทำให้สภาวะที่ทำให้เกิด pit ดังกล่าวมีผลต่อการเกิด SCC ในวัสดุ สำหรับตัวอย่างปัญหาที่พบมากในการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมคือการเกิด pit ในวัสดุที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษที่มีการปะปนของไทโอซัลเฟต [20] ซึ่งจากการทดลองในสภาวะดังกล่าวพบว่าไทโอซัลเฟตนั้นสามารถทำให้เกิด pit ขึ้นได้แม้ว่าปราศจากคลอไรด์ [21-22] จากการศึกษาของ H. S. Isaacs และคณะ [23] พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ผ่านการแช่ในโซลิวชันที่มีความไวเพิ่มมากขึ้นต่อการเกิด SCC เมื่ออยู่ในสภาวะที่ประกอบด้วยโซเดียมไทโอซัลเฟต นอกจากนั้นปริมาณโซเดียมไทโอซัลเฟตเพียง 0.1 ppm สามารถที่จะทำให้เกิด cracking ได้เท่ากับปริมาณซัลเฟอร์ 40 ppb

สำหรับในสภาวะที่มีไทโอซัลเฟตและคลอไรด์อยู่ร่วมกันนั้นอัตราส่วนระหว่างไทโอซัลเฟตและคลอไรด์ที่วิกฤตจะทำให้ไทโอซัลเฟตช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิด pit ของคลอไรด์ [20-21, 24] แต่ในสภาวะที่มีคลอไรด์เพียงอย่างเดียวเช่น N. J. Laycock [25] พบว่าไม่มีการเกิด pit ขึ้นบริเวณผิวของวัสดุที่ทดสอบด้วยวิธี scratching technique ซึ่งต่างจากวัสดุที่ทดสอบในสภาวะที่มีสารละลายผสมระหว่างไทโอซัลเฟตและคลอไรด์ที่พบว่ามี pit เกิดขึ้นในบริเวณ scratching technique จึงกล่าวได้ว่าสารประกอบซัลเฟอร์นั้นจะช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยา anodic dissolution บริเวณผิววัสดุที่ปราศจากการปกคลุมของ passive film (เช่นที่บริเวณที่ทำ scratching technique) ทำให้เกิด pit ที่บริเวณดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามสารประกอบซัลเฟอร์นั้นจะไม่มีส่วนช่วยในการทำให้เกิดความเสียหายของ passive film เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Duret – Thual. และคณะ [26] ที่แสดงให้เห็นว่าการช่วยเร่งให้เกิด anodic dissolution จากสารละลายไทโอซัลเฟตเริ่มจากการสร้าง adsorbed sulfur (S_{ads}) ขึ้นในบริเวณผิววัสดุที่ passive film เกิดความเสียหายจากผลของคลอไรด์ โดยทำให้เกิดรูพรุนบน passive film ซึ่งกลไกนี้เสนอเป็นครั้งแรกโดย Newman และคณะ [20] นอกจากนั้นในงานวิจัยของ T. Laitinen [27] ซึ่งศึกษาการเกิด pit กับเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304L ในสารละลายผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์ ไทโอซัลเฟตและกรดซัลฟูริก พบว่าไทโอซัลเฟตนั้นโดยลำพังไม่สามารถก่อให้เกิด pit บนผิวของวัสดุแต่จะทำให้ความสามารถในการที่จะป้องกันการกัดกร่อนของ passive film ลดลงได้ สำหรับคลอไรด์นั้นโดยลำพังมีความสามารถในการทำให้เกิด pit บนผิววัสดุ ดังนั้นเมื่อวัสดุอยู่ในสารละลายผสมไทโอซัลเฟตจะทำให้ประสิทธิภาพของ passive film ลดลงและง่ายต่อการที่คลอไรด์จะทำให้เกิด pit และนอกจากนั้นเมื่อภายหลังที่ passive film เกิดความเสียหายจากผลของคลอไรด์ ไทโอซัลเฟตก็จะทำให้เกิดการกัดกร่อนในบริเวณดังกล่าวอีกด้วย

2.4 กลไกการแตกหักจากผลของความเค้นและการกัดกร่อน

การเกิด SCC ในเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นก่อให้เกิดความเสียหายเป็นอย่างมากต่อโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้งานวัสดุดังกล่าว สำหรับสาเหตุและสภาวะของการเกิด SCC นั้นค่อนข้างจะเป็นที่รู้จักกันดีและพยายามที่จะหลีกเลี่ยงการใช้งานในสภาวะดังกล่าว ลักษณะสำคัญของวัสดุที่เกิด SCC คือความเปราะที่เกิดขึ้นในวัสดุเนื่องจากการเกิดรอยแตกขึ้นในโครงสร้างวัสดุทำให้ภายในโครงสร้างของวัสดุย่อยต่อการเกิดและการแพร่ขยายของรอยแตก กลไกดังกล่าวมีส่วนสำคัญอย่างยิ่งต่อการลดลงของคุณสมบัติเชิงกลในวัสดุ นอกจากนี้ยังมีผลจากปัจจัยภายนอกที่วัสดุได้รับ เช่น ความเค้นหรือสารเคมีที่มีส่วนทำให้เกิด SCC ในวัสดุเช่นเดียวกัน การเกิดขึ้นร่วมกันของแต่ละปัจจัยทำให้เกิดเป็นกลไกในการก่อให้เกิดความเสียหายขึ้นในวัสดุ ดังนั้นการเข้าใจกลไกที่เกิดขึ้นในวัสดุจะทำให้ทราบถึงความสำคัญของแต่ละปัจจัยในการมีส่วนร่วมทำให้เกิด SCC ซึ่งความรู้ที่ได้จากการเข้าใจกลไกความเสียหายที่เกิดขึ้นดังกล่าวจะมีความสำคัญอย่างยิ่งในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงไปของคุณสมบัติเชิงกลในวัสดุ

เนื้อหาที่จะกล่าวถึงในบทนี้ได้แก่กลไกการเกิดการกัดกร่อนด้วยผลของความเค้นซึ่งนำเสนอแบบจำลองความเสียหายที่เกิดขึ้นในแบบของ film rupture model ซึ่งเป็นแบบจำลองที่สอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุด [28-29] นอกจากนี้ยังกล่าวถึงผลของอัตราความเครียดซ้ำที่มีต่อความไวของวัสดุในการเกิดการกัดกร่อนด้วยผลของความเค้น และท้ายสุดคือผลของอัตราความเครียดซ้ำต่อความเสียหายของวัสดุในสภาวะที่ปราศจากการกัดกร่อน

2.4.1. กลไกการเกิดการกัดกร่อนด้วยผลของความเค้น

มีงานวิจัยเป็นจำนวนมากพยายามที่จะเข้าใจถึงกลไกการเกิด SCC ของเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งเป็นเหตุสำคัญที่ทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมเกิดความเสียหาย โดยการสร้างแบบจำลองขึ้นเพื่อใช้ในการอธิบายกลไกการเกิดความเสียหายของชิ้นงานที่พบในการทดลอง แต่การเกิด SCC ในแต่ละวัสดุนั้นขึ้นอยู่กับชนิดและสภาพแวดล้อมของวัสดุ ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่แบบจำลองหนึ่งสามารถที่จะอธิบายกลไกการเกิด SCC ในสภาวะใดๆ ได้ทุกสภาวะและในทุกวัสดุ ด้วยเหตุนี้เองแบบจำลองจำนวนไม่น้อยได้ถูกนำเสนอขึ้นเพื่อใช้อธิบายกลไกการเกิด SCC ในแต่ละสภาวะของวัสดุ ซึ่งแบบจำลองที่ได้รับการเสนอขึ้นนั้นสามารถจำแนกได้เป็นสองกลุ่มโดยพิจารณาจากกระบวนการแพร่ขยายของรอยแตกคือ การแพร่ขยายของรอยแตกที่เกิดจากปฏิกิริยา anodic dissolution และการแพร่ขยายที่เกิดจาก mechanical fracture สำหรับกลไกการเกิด SCC ในเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นแบบจำลองที่สามารถอธิบายสิ่งที่เกิดขึ้นได้ใกล้เคียงกับผลที่เกิดขึ้นมากที่สุดคือ

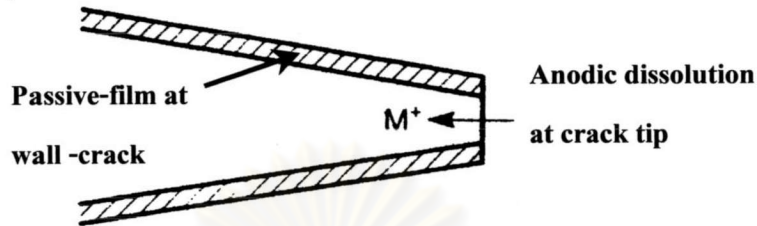
Film Rupture Model หลักการโดยสรุปของแบบจำลองแต่ละแบบที่ถูกนำเสนอแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แบบจำลองกลไกการแพร่ขยายของรอยแตกจากการเกิด Stress corrosion cracking

| |
|---|
| <p>Dissolution Model</p> <p>Film-rupture model. ลักษณะที่สำคัญของแบบจำลองคือ การเกิดความเสียหายของฟิล์มที่ปกคลุมบริเวณผิวของวัสดุ จากการเกิด localized plastic deformation ที่บริเวณส่วนปลายของรอยแตก จากเหตุดังกล่าวทำให้เกิดการแพร่ของรอยแตกจากการเกิดปฏิกิริยา anodic dissolution บริเวณผิววัสดุที่ปราศจากฟิล์มปกคลุม</p> <p>Mechanical-Fracture Model สามารถแบ่งย่อยได้ตามลักษณะความเสียหายที่เกิดขึ้นกับชิ้นงาน ได้ 2 ลักษณะคือ</p> <p>1) แบบจำลองวัสดุที่เกิดความเสียหายแบบ ductile fracture</p> <p>Tunnel Model. เป็นแบบจำลองที่สร้างขึ้นโดยอาศัยพื้นฐานจากการสังเกตลักษณะที่เกิดขึ้นของ fine corrosion tunnels ในสถานะของการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นจากความเค้นในวัสดุ การขยายตัวของรอยแตกถูกพิจารณาว่าเกิดจากความเสียหายของโครงสร้างแบบ ductile tearing ที่มีอยู่อย่างไม่ต่อเนื่องระหว่าง parallel tunnels</p> <p>2) แบบจำลองวัสดุที่เกิดความเสียหายแบบ brittle fracture</p> <p>Adsorption model. แบบจำลองนี้กล่าวถึงการจับตัวของไอออนที่พันธะของโครงสร้างบริเวณส่วนปลายของรอยแตกที่มีการยึดออก ทำให้พันธะบริเวณดังกล่าวมีความแข็งแรงพันธะลดลง และทำให้เกิดความเสียหายแบบ brittle fracture ที่ความเค้นระดับต่ำ</p> <p>Bulk-embrittlement models</p> <p>(i) Hydrogen embrittlement. มีหลายกลไกที่ได้รับการนำเสนอรวมทั้งแบบจำลองที่เกี่ยวกับการเกิดความเปราะ , stress induced hydrides และ decohesion (คล้ายคลึงกับแบบจำลอง Adsorption model เพียงแต่การเกิด embrittlement ถูกพิจารณาให้เกิดขึ้นในพันธะ)</p> <p>(ii) Selective dissolution. เคยได้รับการนำเสนอให้เป็นสิ่งที่ก่อให้เกิดความไม่ต่อเนื่องของรอยแตก(cleavage) อันเป็นผลจากบริเวณที่เกิดรูพรุน</p> <p>(iii) Tarnish rupture. นำเสนอเป็นพิเศษเฉพาะในระบบ brass-aqueous NH_3 system แต่สามารถนำมาใช้ได้กับระบบใดๆ ที่มีการเกิดขึ้นของฟิล์มที่บาง กล่าวถึงการจำกัดให้อยู่ในสถานะที่เปราะของรอยแตกซึ่งขยายเข้าไปในเนื้อโลหะด้านหน้าส่วนปลายของรอยแตก</p> |
|---|

The Film Rupture Model เป็นแบบจำลองที่ถูกนำเสนอเป็นครั้งแรกโดย Champion [28] และ Logan [29] เกิดขึ้นบนความรู้พื้นฐานที่ว่าฟิล์มที่ปกคลุมอยู่ที่บริเวณผิวของวัสดุจะถูกทำให้เกิดความเสียหายจากการเกิด localized plastic deformation ที่บริเวณส่วนปลายของรอยแตกทำให้เกิดปฏิกิริยา anodic dissolution ขึ้นอย่างรวดเร็วกับผิวของโลหะที่บริเวณส่วนปลายของรอยแตกซึ่ง

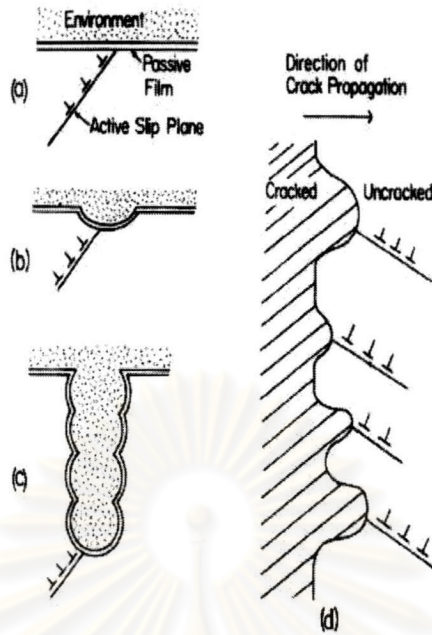
ปราศจากฟิล์มป้องกัน ในขณะที่บริเวณผนังของรอยแตกนั้นไม่ปรากฏความเสียหายและยังคงมีฟิล์มป้องกัน (passive film) ดังรูปที่ 2.12 และอัตราของการเกิดใหม่ของฟิล์ม (repassivation) ที่บริเวณผิววัสดุเป็นปัจจัยสำคัญในการที่จะแสดงถึงความไวของวัสดุต่อการเกิด SCC



รูปที่ 2.12 การเกิด anodic dissolution ที่บริเวณส่วนปลายของรอยแตกที่ปราศจากฟิล์มปกคลุม [8]

แม้ว่าจะเป็นแบบจำลองที่สร้างขึ้นจะมาจากแนวความคิดพื้นฐานของกลไกความเสียหาย แต่บางรายละเอียดในแบบจำลองนั้นยังคงไม่แน่ชัดและต้องอาศัยข้อมูลจากการศึกษาค้นคว้าต่อไป ยกตัวอย่างในกรณีของความคิดเห็นแตกต่างกันเกี่ยวกับบริเวณ crack tip ในกรณีที่ว่าจะมีการเกิดขึ้นของกระบวนการ repassivation ที่สมบูรณ์หรือไม่ขณะที่เกิดการแพร่ขยายของรอยแตก โดยตามแบบจำลองของ Champion [28] นั้นได้กล่าวไว้ในกรณีที่มีการเกิด repassivation อย่างสมบูรณ์ว่าการเกิดปฏิกิริยา anodic dissolution ที่บริเวณส่วนปลายของรอยแตกนั้นจะทำให้ความเค้นที่มีอยู่ในบริเวณดังกล่าวมากพอที่จะเกิดการดำเนินต่อไปของ plastic deformation ทำให้เกิดการแตกของฟิล์มในบริเวณที่เกิด plastic deformation ก่อนที่จะเกิด repassivation อย่างสมบูรณ์ในบริเวณดังกล่าว หรือไม่ก็คือวัสดุสามารถต่อทนการเกิดรอยแตกในสภาวะนั้นๆ ได้ โดยที่การเกิด anodic dissolution จะทำให้วัสดุตกความเป็น strain-hardened material ทำให้ crack tip สามารถแพร่ไปในบริเวณที่อ่อนมากขึ้นในวัสดุ และทำให้เกิดความเสียหายขึ้นแก่วัสดุ [30]

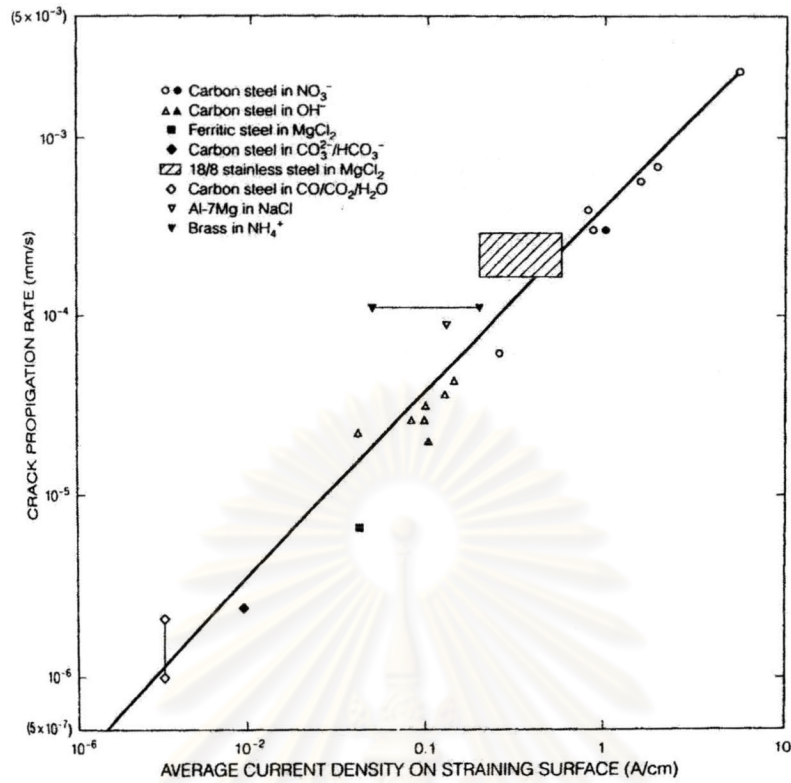
สำหรับในกรณีที่มีการเกิด repassivation ที่ไม่สมบูรณ์นั้น Champion [28] กล่าวว่า ระหว่างที่มีการแพร่ขยายของรอยแตกนั้นที่บริเวณส่วนปลายของรอยแตกจะไม่มีเกิดการเกิด repassivation ที่สมบูรณ์ และจะทำให้การแพร่ขยายของรอยแตกดำเนินไปอย่างต่อเนื่องจากการที่ปราศจากฟิล์มปกป้องที่สมบูรณ์ แนวคิดในส่วนนี้นั้นไม่สามารถอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นได้สอดคล้องกับสิ่งที่เกิดขึ้นจริงในวัสดุได้มากนักเนื่องจากการที่รอยแตกไม่สามารถที่จะสิ้นสุดได้ภายหลังจากที่เกิดขึ้น ทำให้แนวคิดดังกล่าวไม่ได้รับความสนใจในระยะเวลาต่อมา



รูปที่ 2.13 กลไกการเกิด SCC ในบริเวณที่เกิด slip plane a) เมื่อวัสดุเริ่มเกิด plastic deformation b) และ c) การเกิดขึ้นและแพร่ขยายของรอยแตก d) ภาพขยายที่บริเวณส่วนปลายของรอยแตกแสดงให้เห็นการเกิด slip plane จำนวนมาก และทิศทางการแพร่ของรอยแตก

ในกรณีที่มีการเกิด repassivation ที่สมบูรณ์นั้นต่อมา Staehle และคณะ [31-32] ได้อธิบายแนวคิดดังกล่าวเพิ่มเติมว่า การเกิดความเสียหายของฟิล์มที่ปกคลุมวัสดุนั้นเป็นผลมาจากการเกิด slip steps ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มเนื่องจากการเกิด plastic deformation โดยที่การเกิด slip steps จะเกิดขึ้นในช่วงเวลาเดียวกันกับช่วงเวลาที่มีการเกิดของฟิล์ม การเกิด slip steps นั้นจะดำเนินไปอย่างต่อเนื่องและตลอดเวลาที่มีการเกิด plastic deformation จึงทำให้ยากต่อการเกิด repassivation อย่างสมบูรณ์ขึ้นที่ผิวของวัสดุ ซึ่งกรณีนี้ Staehle กล่าวว่ามีความเป็นไปได้มากกว่าการที่วัสดุเกิด repassivation อย่างสมบูรณ์ และหลังจากนั้นจะมีการโตขึ้นของรอยแตกจากปฏิกิริยา anodic dissolution บนบริเวณผิวที่ปราศจากฟิล์มป้องกันดังรูปที่ 2.13 b และ 2.13 c

และจากการศึกษาของ Parkins [33] แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการขยายขนาดของรอยแตกและ anodic current density ดังรูปที่ 2.14 จากกราฟจะเห็นว่ากระแสเฉลี่ยที่ได้จากบริเวณที่ยึดตัวของวัสดุ (average current density on straining surface) จะเพิ่มขึ้นตามอัตราการแพร่ขยายของรอยแตก ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการโตขึ้นของรอยแตกเกิดขึ้นจากกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่บริเวณส่วนปลายของรอยแตก



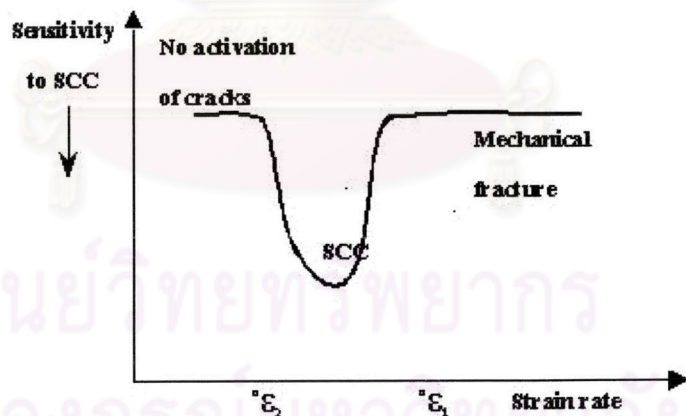
รูปที่ 2.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดรอยแตกกับ anodic dissolution current ที่บริเวณ straining electrode surfaces [33]

นอกจากนั้น Z.A. Foroulic [34] ได้แสดงความคิดเห็นไว้ว่า แบบจำลองของ champion [28] ซึ่งได้รับการปรับปรุงให้รวมถึงการเกิด rupture film ซึ่งเกิดจาก slip step เป็นแบบจำลองที่มีเหตุผลมากที่สุดในการที่จะอธิบายกลไกการแพร่ของรอยแตกในสารละลายที่ทำให้เกิดกระบวนการ repassivation รอยแตกที่เกิดขึ้นจะขยายขนาดอย่างต่อเนื่องเมื่อมองจากภาพรวม การเกิดดังกล่าวเป็นผลมาจากการเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากของ slip step และการเกิดอย่างรวดเร็วของปฏิกิริยา anodic dissolution ซึ่งจะกระจายตัวเกิดขึ้นรอบๆ crack front จากการสังเกตความเสียหายที่เกิดขึ้นจริงในวัสดุพบว่ารอยแตกที่เกิดขึ้นแบบ IGSCC นั้นลักษณะของรอยแตกจะมีความเรียบสูง ยกเว้นบางครั้งที่มีการเกิด slip steps สามารถอธิบายได้ว่าอัตราการเกิด repassivation ที่บริเวณขอบเกรนนั้นมีการเกิดที่ช้ากว่าบริเวณภายในเกรนจึงทำให้ crack path มีลักษณะที่เรียบและวิ่งไปตามขอบเกรน

2.4.2. ผลของอัตราความเครียดซ้ำต่อความไวของวัสดุในการเกิดการกัดกร่อนด้วยผลของความเค้น

โดยทั่วไปแล้วเป็นที่ยอมรับกันว่าระดับความเค้นที่วัสดุได้รับมีความสำคัญต่อความเสียหายของวัสดุแบบ SCC แต่ในความสัมพันธ์ของกลไกการเกิด SCC ไม่ใช่มีแค่เพียงระดับความเค้นเท่านั้นที่สำคัญ แต่หากอยู่ที่ว่าระดับความเค้นนั้นได้รับการทำให้เกิดผลต่อโครงสร้างวัสดุอย่างไร เช่น โดยอิทธิพลจากของอัตราความเครียดซ้ำจาก SSRT ที่ทำให้เกิดระดับความเค้นขึ้นในวัสดุ [35]

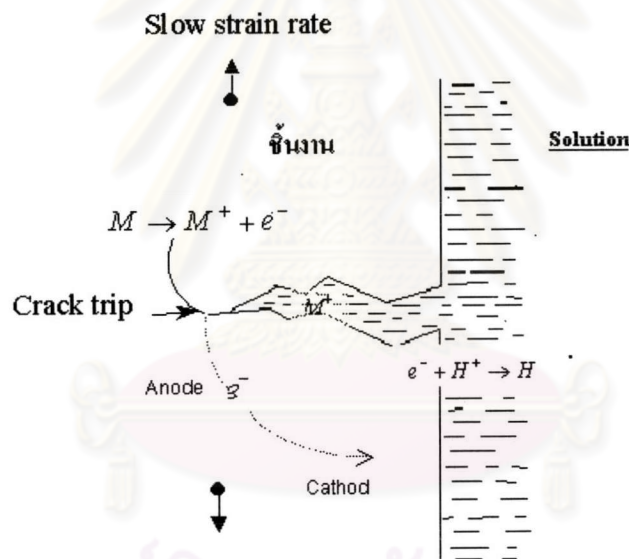
จากการศึกษาแบบจำลองการเสียหายจากอัตราความเครียด Gerber and Garud [3-4] ที่กล่าวไว้ว่า อัตราความเครียดซ้ำ (strain rate) เป็นสิ่งที่คอยเป็นแรงผลักดันให้เกิด SCC และจาก Strain-Rate Damage Model for Alloy 600 in Primary Water [5] ที่กล่าวไว้ว่าอัตราความเครียดซ้ำจะมีผลอย่างมากต่ออัตราการเกิดการผิครูปที่บริเวณขอบเกรนหรือบริเวณข้างเคียงซึ่งเอื้อให้เกิดการดำเนินไปของกระบวนการ SCC สำหรับในแต่ละระบบที่มีความแตกต่างกันนั้นการเกิด SCC สามารถที่จะเกิดขึ้นได้เพียงแค่อัตราความเครียดซ้ำที่วัสดุได้รับในแต่ละระบบนั้นมีค่าอยู่ในช่วงที่วิกฤต (critical range) ซึ่งค่าที่เกิดขึ้นจำกัดโดยอัตราความเครียดซ้ำที่เร็วที่สุด ($\dot{\epsilon}_1$) และอัตราความเครียดซ้ำที่ช้าที่สุด ($\dot{\epsilon}_2$) ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 กราฟแสดงผลของ strain rate ที่มีต่อความไวของวัสดุในการเกิด SCC [35]

เหตุที่อัตราความเครียดซ้ำมีผลต่อการเกิด SCC นั้นเนื่องจากการที่อัตราความเครียดซ้ำเป็นตัวแปรที่ควบคุมการเกิด plastic deformation ที่มีผลโดยตรงต่ออัตราการแตกของฟิล์มและการเกิด slip steps ที่ทำให้เกิด bare metal surface โดยเหตุนี้อัตราความเครียดซ้ำที่ทำให้วัสดุมีความไวต่อการเกิด SCC จึงถูกใช้ให้เป็นตัวแปรที่สำคัญในการทดสอบความไวของวัสดุต่อการเกิด SCC ในสถานะหนึ่งๆ ที่ได้รับการจำลองขึ้นในห้องทดลองโดยวิธีทดสอบ tensile testing ในการทดสอบ

นั่น tensile stress จะทำให้ชิ้นงานเกิด plastic deformation ทำให้เกิดการแตกของ passive film (film rupture) ที่บริเวณ slip band ซึ่งในบริเวณดังกล่าวเป็นบริเวณที่ไม่มี passive film (unfilm surface) และเกิดปฏิกิริยา anodic dissolution ; $M \rightarrow M^+ + e^-$ กับสารละลาย เมื่อใดที่อัตราการเกิดพื้นที่ unfilm surface จากการเกิด plastic deformation ในสารละลายมีอัตราที่เหมาะสมจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา anodic dissolution ที่บริเวณ unfilm surface เป็นไปอย่างรวดเร็วทำให้บริเวณ unfilm surface เปรียบเสมือนเป็นขั้วบวก (anode) ที่มีการสูญเสีย e^- จำนวนมากให้กับอะตอมอิสระของไฮโดรเจนและธาตุอื่นๆ ขณะเดียวกันที่บริเวณ unfilm surface (M) ก็จะแตกตัวเป็นอะตอมอิสระ (M^+) ทำให้เกิดการกัดกร่อนอย่างรวดเร็ว และเมื่อมีการเข้าร่วมของความเค้นจะทำให้เกิดรอยแตก (crack initiation) แสดงได้ดังรูปที่ 2.16 รอยแตกที่เกิดขึ้นจะมีการเกิดปฏิกิริยา anodic dissolution บริเวณ crack tip และเมื่อความเค้นกับปฏิกิริยา anodic dissolution เกิดขึ้นร่วมกันจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของ crack tip (crack propagation) ส่งผลให้ชิ้นงานเกิด SCC



รูปที่ 2.16 แสดงกระบวนการเกิด Stress corrosion cracking จากผลของอัตราความเครียดซ้ำที่วัสดุได้รับ

จากที่กล่าวมาในข้างต้นจะเห็นได้ว่าการทดสอบ tensile test โดยใช้อัตราความเครียดซ้ำค่าใดค่าหนึ่งในการทำให้เกิด plastic deformation ในชิ้นงานนั้น มีผลอย่างมากต่อการเกิด SCC ซึ่งถ้าอัตราความเครียดซ้ำมีค่ามากเกินไปจะทำให้ชิ้นงานที่ทดสอบเกิด ductile fracture หรือ mechanical failure เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างบริเวณ unfilm area กับสารละลายที่ใช้ในการทดลองไม่ทันเกิดการกัดกร่อนหรือเกิดการกัดกร่อนไม่มากพอที่จะทำให้เกิด SCC แต่ถ้าขนาดของอัตราความเครียดซ้ำที่ใช้ซ้ำมากเกินไปการเกิดปฏิกิริยาจะไม่เกิดขึ้นดังรูป เนื่องมาจากวัสดุสามารถที่จะ

สร้างออกไซด์ฟิล์มขึ้นใหม่ได้ทันก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อน ดังนั้นการใช้อัตราความเครียดที่วิกฤต (critical strain-rate) จะทำให้ได้รับข้อมูลที่แสดงถึงผลของการเปลี่ยนแปลงไปของคุณสมบัติเชิงกลในวัสดุจากการเกิด SCC ได้ชัดเจนที่สุด โดยทั่วไปอัตราความเครียดที่ใช้ทดสอบความไวของวัสดุต่อการเกิด SCC จะอยู่ระหว่าง 10^{-8} ถึง 10^{-4} วินาที⁻¹ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุและสภาวะแวดล้อมที่ทำการทดลอง [2]



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย