

ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนดิกที่มี  
โครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ  
800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส



นางสาวพีรญา พิพัฒน์กุล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2557  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATION RESISTANCE OF  
26Cr-16Ni AUSTENITIC STAINLESS STEEL  
AT 800, 900 AND 1000°C

Miss Peeraya Pipatnukun



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

Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิม  
อสเทนิติกที่มีโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16  
โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศา  
เซลเซียส

โดย

นางสาวพีรญา พิพัฒน์กุล

สาขาวิชา

วิศวกรรมโลหการและวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ดร. ปัญญ์วิษุทธิ์ ว่างยาว)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ)

.....กรรมการ

(ดร. มาวิน สุประดิษฐ์ ณ อยู่ธยา)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. ประทีป วงศ์บัณฑิต)

พรีญา พิพัฒน์กุล : ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกที่มีโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส (OXIDATION RESISTANCE OF 26Cr-16Ni AUSTENITIC STAINLESS STEEL AT 800, 900 AND 1000°C) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ, หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศแห้งและอากาศเปียก โดยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA) เวลา 100 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni มีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันสูงกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อและรีดเย็น AISI 309 ทั้งในอากาศแห้งและอากาศเปียก เนื่องจากมีปริมาณโครเมียมและนิกเกิลสูงกว่า อัตราการเกิดออกซิเดชันในอากาศแห้งมีค่าต่ำกว่าอัตราการเกิดออกซิเดชันในอากาศเปียก ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศแห้งมีค่า  $n$  เท่ากับ 0.42 เข้าใกล้กลไกแบบพาราโบลาแต่ในอากาศเปียก  $n$  มีค่า 0.36 เข้าใกล้กลไกแบบคิวบิก ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 ในอากาศแห้งและอากาศเปียกมีค่า  $n$  เท่ากับ 0.32 และ 0.54 ตามลำดับ เข้าใกล้กลไกแบบคิวบิก ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 ในอากาศแห้งและอากาศเปียกมีค่า  $n$  มีค่า 0.29 และ 0.31 ตามลำดับ เข้าใกล้กลไกแบบคิวบิก ออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 ประกอบด้วยออกไซด์ชนิด  $Cr_2O_3$ , FeO,  $Fe_2O_3$ ,  $NiCr_2O_4$  และ  $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$  ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศแห้งที่อุณหภูมิ 800 และ 1000 องศาเซลเซียสคือ 0.66 และ 0.77 ตามลำดับ

ภาควิชา วิศวกรรมโลหการ  
สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการและวัสดุ

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2557

# # 5470309221 : MAJOR METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

KEYWORDS: STAINLESS STEEL / ISOTHERMAL / TGA / OXIDATION

PEERAYA PIPATNUKUN: OXIDATION RESISTANCE OF 26Cr-16Ni AUSTENITIC STAINLESS STEEL AT 800, 900 AND 1000°C. ADVISOR: ASSOC. PROF. GOBBOON LOTHONGKUM, Dr.Ing., pp.

This work studied oxidation behavior of as cast 26Cr-16Ni at 800, 900 and 1000°C in dry and wet air by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) for 100 hrs. Its oxidation behavior was compared with as cast AISI 309 and as cold rolled AISI 309. At 900°C, as cast 26Cr-16Ni performed higher oxidation resistance than as cast and as cold rolled AISI 309 in both dry and wet air due to the higher Cr and Ni contents. Oxidation rate in dry air is lower than in wet air. Oxidation rate order (n) of as cast 26Cr-16Ni in dry air is 0.42, which is nearly parabolic rate law but in wet air n is 0.36, which is nearly cubic rate law. Oxidation rate orders (n) of as cast AISI 309 in dry and wet air are 0.32, 0.54, respectively, which indicate nearly cubic rate laws. Oxidation rate orders (n) of as cold rolled AISI 309 in dry and wet air are 0.29, 0.31, respectively, which indicate nearly cubic rate laws. Oxides of as cast 26Cr-16Ni, as cast AISI 309 and as cold rolled AISI 309 composed of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (Fe<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The oxidation rate orders of as cast 26Cr-16Ni at 800 and 1000°C in dry air are 0.66 and 0.77, respectively.

Department: Metallurgical Engineering Student's Signature .....

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

Academic Year: 2014

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เริ่มต้นจากการที่อยากนำเครื่อง TGA ของสถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทยมาสร้างงานวิจัยในเชิงโลหะวิทยา ซึ่งสถาบันเหล็กฯ ได้ให้ความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือในการทำงานวิจัย และได้รับเกียรติจากรองศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ เป็นที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ในหัวข้อนี้ นอกเหนือจากความรู้และแนวทางในการทำงานวิจัยที่อาจารย์ได้มอบให้แล้วท่านยังให้คำแนะนำ กำลังใจ และความช่วยเหลืออื่น ๆ ที่ไม่อาจกล่าวได้หมด งานวิจัยนี้คงไม่สำเร็จแน่นอนหากขาดแรงผลักดันจากอาจารย์กอบบุญ นอกเหนือจากนี้ยังขอขอบคุณบริษัทแม่ น้ำสแตนเลสไวร์จำกัดและบริษัท โพลสโค ไทยน็อคซ์ จำกัด (มหาชน) ที่ให้เหล็กกล้าไร้สนิมในการทำวิจัย ขอขอบคุณบริษัท ไอทีเอส จำกัดสำหรับความช่วยเหลือในการแก้ไขปัญหาเครื่อง TGA ขอขอบคุณผศ.ดร.อิศรทัต พึ่งอัน และ รศ. ดร.ปฐมมา วิสุทธิพิทักษ์กุล ในการวิเคราะห์ผลทดสอบ XRD ขอขอบคุณสถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทยที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือทดสอบ ขอขอบคุณคุณประกาศิต เต็มรัตน์สำหรับการออกแบบและช่วยจัดหาอุปกรณ์สำหรับการทดสอบออกซิเดชัน ขอขอบคุณคุณสลิตา เพชรสังข์สำหรับคำแนะนำในการเขียนบทความ ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานแผนกทดสอบสถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทยในความช่วยเหลืออย่างล้นๆ และขอบคุณทุกท่านที่เกี่ยวข้องที่ไม่ได้กล่าวในที่นี้ด้วย ขอพระคุณอย่างสูงคะ

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญภาพ .....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่ 1     บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย .....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2     วรรณกรรมปริทัศน์.....	3
2.1 กลไกการเกิดออกซิเดชัน .....	3
2.2 จลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชัน (Kinetics of Oxidation).....	4
2.2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงเส้น (Linear rate law).....	5
2.2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลา (Parabolic rate law) .....	6
2.2.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบลอการิทึม (Logarithmic rate law).....	7
2.2.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบผสม (Combination of simple rate law).....	8
2.3 การรายงานข้อมูล.....	9
2.4 การตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยา.....	10
2.4.1 การตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบไม่ต่อเนื่อง .....	10
2.4.2 การตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง .....	11

2.4.2.1 การตรวจสอบน้ำหนัก .....	11
2.4.2.2 การตรวจสอบก๊าซ .....	13
2.5 การตรวจสอบและระบุลักษณะของชั้นออกไซด์ .....	13
2.6 ออกซิเดชันของโลหะบริสุทธิ์.....	14
2.6.1 ออกซิเดชันของนิกเกิล .....	15
2.6.2 ออกซิเดชันของเหล็ก.....	16
2.6.3 ออกซิเดชันของโครเมียม .....	17
2.7 อิทธิพลของธาตุผสมที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน .....	20
2.7.1 ผลของธาตุโครเมียม.....	20
2.7.2 ผลของธาตุนิกเกิล .....	22
2.8 เหล็กกล้าไร้สนิม.....	25
2.9 ประเภทของเหล็กกล้าไร้สนิม.....	26
2.10 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันและการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิสูง.....	27
2.11 โครงสร้างจุลภาคทุติยภูมิช่วงอุณหภูมิ 400-1000°C.....	31
บทที่ 3      ระเบียบวิธีวิจัย .....	33
3.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	33
3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานทดสอบ.....	33
3.1.2 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบ.....	33
3.2 การเตรียมตัวอย่าง.....	33
3.2.1 เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น AISI 309 (As cold rolled AISI 309).....	33
3.2.2 เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อขึ้นรูป AISI 309 (As cast AISI 309).....	34
3.2.3 เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อขึ้นรูปที่มีโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 โดย น้ำหนัก (As cast 26Cr-16Ni).....	34



3.3 การทดสอบความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน.....	34
3.3.1 ทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสภายใต้อากาศแห้ง.....	34
3.3.2 ทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสภายใต้อากาศเปียก.....	35
3.3.3 ทดสอบที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียสภายใต้อากาศแห้ง.....	35
3.4 การวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี.....	35
3.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค.....	35
3.6 การตรวจสอบออกไซด์.....	36
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	37
4.1 ส่วนประกอบทางเคมี.....	37
4.2 อัตราการเกิดออกซิเดชัน.....	38
4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและออกไซด์.....	45
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	54
.....	55
รายการอ้างอิง.....	55
ภาคผนวก ก ข้อมูลแสดงผลการทดสอบซ้ำ.....	61
ภาคผนวก ข โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเมื่อกัดกรดด้วยเทคนิคต่างๆ.....	62
ภาคผนวก ค การเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคเมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชัน.....	64
ภาคผนวก ง การหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	66
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	70

## สารบัญภาพ

รูปที่ 2.1	แผนภาพ Ellingham/Richardson .....	5
รูปที่ 2.2	กลไกการเกิดออกซิเดชันแบบพาราโบลา .....	7
รูปที่ 2.3	กลไกการเกิดออกซิเดชันแบบลอกาลิทึม .....	9
รูปที่ 2.4	แผนภาพแสดงลักษณะอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง .....	10
รูปที่ 2.5	แผนภาพแสดงกลไกการวัดน้ำหนักของชิ้นงานแบบต่อเนื่อง .....	12
รูปที่ 2.6	สมมติฐานของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเทียบกับเวลาเมื่อทำการตรวจสอบกลไกการเกิด.....	13
รูปที่ 2.7	แผนภูมิสมมูลของเหล็ก - ออกซิเจน .....	16
รูปที่ 2.8	แผนภาพแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของเหล็กที่แสดงถึงการแพร่ของไอออน .....	17
รูปที่ 2.9	แผนภาพแสดงค่าคงที่พาราโบลาของโครเมียมออกไซด์ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ .....	18
รูปที่ 2.10	แผนภาพแสดงการเกิดโครเมียมออกไซด์และการระเหยของโครเมียม .....	19
รูปที่ 2.11	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของออกไซด์กับเวลาออกซิเดชันของโครเมียม .....	19
รูปที่ 2.12	แผนภูมิสมมูลโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียมที่อุณหภูมิต่างๆ .....	20
รูปที่ 2.13	ผลกระทบของการเติมโครเมียมในเหล็กต่ออัตราการกัดกร่อนที่ .....	21
รูปที่ 2.14	แผนภูมิสมมูลโครงสร้างจุลภาคของเหล็กนิกเกิล .....	22
รูปที่ 2.15	ผลกระทบของการเติมนิกเกิลใน Fe-11Cr ต่อการเกิดออกซิเดชันในอากาศ .....	23
รูปที่ 2.16	แผนภูมิสมมูลโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียมนิกเกิลแสดงผลการเพิ่มส่วนผสม .....	24
รูปที่ 2.17	แผนภาพเซฟเฟอร์ .....	25
รูปที่ 2.18	ผลของธาตุโครเมียมผสมในเหล็กต่ออัตราการกัดกร่อนในน้ำพ่นที่อุณหภูมิห้อง .....	26
รูปที่ 2.19	แผนภูมิแสดงความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง .....	28
รูปที่ 2.20	แผนภูมิแสดงความแข็งแรงที่อุณหภูมิ .....	29
รูปที่ 2.21	การเปรียบเทียบพฤติกรรมเกิดการเกิดออกไซด์ของเหล็กกล้าเมื่อทดสอบ .....	30
รูปที่ 2.22	ผลกระทบของนิกเกิลต่อความต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ .....	31

รูปที่ 2.23 บริเวณโครเมียมพร้อมรอบโครเมียมคาร์ไบด์ในเหล็กกล้าไร้สนิม .....	31
รูปที่ 2.24 แผนภูมิ TTT ของการตกตะกอน $M_{23}C_6$ ที่ขอบเกรน ขอบทวิน และภายในเกรน .....	32
รูปที่ 4.1 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่เวลาใดๆภายใต้อุณหภูมิ .....	39
รูปที่ 4.2 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่เวลาใดๆภายใต้อุณหภูมิ .....	41
รูปที่ 4.3 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงาน As-cast 26Cr-16Ni ที่เวลาใดๆภายใต้ .....	42
รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาพของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบที่อุณหภูมิ .....	46
รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาพของชิ้นงานหลังการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส .....	47
รูปที่ 4.6 ลักษณะพื้นผิวของออกไซด์หลังการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมง .....	48
รูปที่ 4.7 ผลวิเคราะห์ชั้นออกไซด์ภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ .....	50
รูปที่ 4.8 ผลวิเคราะห์ชั้นออกไซด์ภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ .....	50
รูปที่ 4.9 ผลวิเคราะห์ชั้นออกไซด์ของชิ้นงาน As cast 26Cr-16Ni ภายหลังการทดสอบออกซิเดชัน .....	51

**สารบัญตาราง**

ตารางที่ 2.1 สรุปกลไกอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง ..... 8

ตารางที่ 4.1 ส่วนประกอบทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง ..... 38

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน As-rolled AISI 309, As-cast AISI 309 และ As-cast 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เวลา 100 ชั่วโมง..... 44

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานตัวอย่าง ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศเปียกเวลา 20 ชั่วโมง..... 44

ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน As-cast 26Cr-16Ni ในสภาวะ Dry air ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เวลา 100 ชั่วโมง ..... 45

ตารางที่ 4.5 สรุปชนิดออกไซด์ที่ตรวจพบภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมง ..... 52

ตารางที่ 4.6 สรุปชนิดออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิคหล่อ 26Cr-16Ni ที่ตรวจพบภายหลังการทดสอบออกซิเดชันนาน 100 ชั่วโมงในอากาศแห้ง ..... 53

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญของงานวิจัย

การออกแบบเชิงวิศวกรรมของชิ้นส่วนโลหะภายใต้สภาวะการใช้งานที่อุณหภูมิสูงจะมีการพิจารณาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันและความต้านทานการกัดกร่อนเนื่องจากจะส่งผลโดยตรงกับอายุการใช้งาน [1, 2] สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมเป็นวัสดุหนึ่งที่ถูกเลือกนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากสมบัติด้านความแข็งแรง (Strength) และความสามารถต้านทานการเกิดการหลุดร่อนของออกไซด์ (Scaling) อย่างไรก็ตามเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกจะถูกเลือกใช้งานที่อุณหภูมิสูงในสภาวะที่มีการกัดกร่อนสูงเนื่องจากมีสมบัติด้านความแข็งแรง (Strength) และความเหนียว (ductility) ที่เหมาะสม [1] สำหรับความต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง เช่นความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันหรือการเกิดออกไซด์จะแปรผันกับปริมาณของโครเมียมและนิกเกิลที่ถูกเติมเข้าไปในเหล็ก โดยทั่วไปแล้วส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกจะมีปริมาณโครเมียมและนิกเกิลสูง ซึ่งโครเมียมที่เติมนั้นจะทำให้เกิดการสร้างชั้นของโครเมียมออกไซด์ที่ทำหน้าที่ป้องกันการกัดกร่อนอย่างไรก็ตามหากชั้นโครเมียมถูกทำลายไปแล้วนั้นไอออนโครเมียมจะแพร่ออกมาเพื่อสร้างชั้นโครเมียมออกไซด์อีกครั้ง นอกจากนี้แล้วความเสถียรของชั้นโครเมียมออกไซด์จะแปรผันกับปริมาณของโครเมียมที่ถูกเติม เช่น การเติมโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติกส่วนใหญ่ไม่น้อยกว่าร้อยละ 18 โดยน้ำหนักทำให้สามารถนำไปใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง (900-950 องศาเซลเซียส) [1, 3] สำหรับนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิคินั้นจะเป็นตัวช่วยในการเพิ่มความต้านทานการหลุดร่อนของออกไซด์ได้เนื่องจากนิกเกิลจะช่วยลดความแตกต่างค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างโลหะและชั้นออกไซด์เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของธาตุนิกเกิลหรือเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะของชั้นออกไซด์บนพื้นผิวโลหะ [1, 3, 4] นอกจากนี้โครเมียมและนิกเกิลแล้วการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันนั้นยังสามารถเติมธาตุซิลิคอนหรืออะลูมิเนียมได้ แต่การเติมธาตุดังกล่าวจะส่งผลเสียต่อสมบัติทางกล [2] อย่างไรก็ตามมีอีกหลายงานวิจัยที่ทำการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกและกลไกการเกิดออกไซด์ที่มีหลายชั้น (Multi-layered) [5-8]

มีงานวิจัยที่ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มในน้ำทะเลเทียม (DIN50905) ที่อุณหภูมิห้องของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติก พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมจะสามารถต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มได้ดีหากมีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 [9] นอกจากนี้ยังไม่พบการศึกษาความต้านทานออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26

และนิกเกิลร้อยละ 16 จึงเป็นที่มาของงานวิจัยในการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส โดยทำการเปรียบเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 309 ที่นิยมใช้งานภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงเนื่องจากสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้ดีเป็นผลมาจากปริมาณโครเมียมและนิกเกิล (23Cr-13Ni) [10]

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ศึกษาและเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26 นิกเกิลร้อยละ 16 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 309 ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้อากาศแห้งและอากาศเปียกเป็นเวลานาน 100 ชั่วโมง

1.2.2 ศึกษาและเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ภายใต้อากาศแห้งเป็นเวลานาน 100 ชั่วโมง

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เปรียบเทียบการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26 นิกเกิลร้อยละ 16 กับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก AISI 309 ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 100 ชั่วโมง ภายใต้อากาศแห้งและภายใต้อากาศเปียก เมื่อทำการทดสอบด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

1.3.2 เปรียบเทียบการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26 นิกเกิลร้อยละ 16 ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เวลา 100 ชั่วโมง ภายใต้อากาศแห้ง เมื่อทดสอบด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

1.3.3 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบออกซิเดชัน

1.3.4 ตรวจสอบความหนาและลักษณะของออกไซด์ที่เกิดขึ้นภายหลังจากการทดสอบ

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบความแตกต่างความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26 นิกเกิลร้อยละ 16 และเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 309

1.4.2 แนวทางการพัฒนาเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดใหม่

## บทที่ 2 วรรณกรรมปริทัศน์

### 2.1 กลไกการเกิดออกซิเดชัน

ออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากโลหะหรือโลหะผสมสามารถเกิดออกไซด์ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน เช่น อากาศ (Air) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) หรือคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันถูกอธิบายผ่านปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับออกซิเจนเกิดเป็นชั้นออกไซด์ (Scale) ที่ผิวโลหะ โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเริ่มต้นจากการที่โมเลกุลของออกซิเจนในบรรยากาศถูกดูดซับเกิดเป็นฟิล์มออกไซด์และโตขึ้นเป็นชั้นออกไซด์ที่หนา อย่างไรก็ตามมีปัจจัยหลายอย่างส่งผลต่อพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันของโลหะที่ค่อนข้างซับซ้อนซึ่งรวมถึงการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ได้ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างโลหะ (M) และก๊าซออกซิเจน (O<sub>2</sub>) อธิบายได้ดังสมการที่ 2.1



ตามหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์การสร้างชั้นออกไซด์บนผิวของโลหะจะเกิดขึ้นได้เมื่อออกซิเจนในบรรยากาศมีค่ามากกว่าค่าความดันไอย่อยของออกซิเจน (Oxygen partial pressure) ในออกไซด์ที่สภาวะสมดุลโดยความดันของออกซิเจนในสภาวะสมดุลจะถูกกำหนดจากค่าพลังงานก่อดั้วอิสระในสภาวะสมดุล (The standard free energy of formation:  $G^\circ$ ) ของออกไซด์ตามสมการที่ 2.2

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( a_{MO_2} / a_M p(O_2) \right) \quad \text{สมการที่ 2.2}$$

เมื่อ  $a_{MO_2}$  และ  $a_M$  คือค่า Activity ของออกไซด์และโลหะตามลำดับ และ  $p(O_2)$  คือความดันไอย่อยของก๊าซออกซิเจน โดยทั่วไปค่า Activity ของธาตุในโลหะผสมนั้นจะหาได้จาก  $a_M = \gamma_M X_M$  โดยที่  $\gamma_M$  และ  $X_M$  คือค่า Activity coefficient และค่าสัดส่วนย่อย (Mole fraction) ของ M ในโลหะผสมตามลำดับ สำหรับค่า  $\gamma_M$  ของของแข็งเช่นโลหะหรือออกไซด์จะมีค่าเท่ากับ 1 ทำให้สมการที่ 2.2 กลายเป็นสมการที่ 2.3 หรือสมการที่ 2.4

$$\Delta G^\circ = RT \ln p(O_2) \quad \text{สมการที่ 2.3}$$

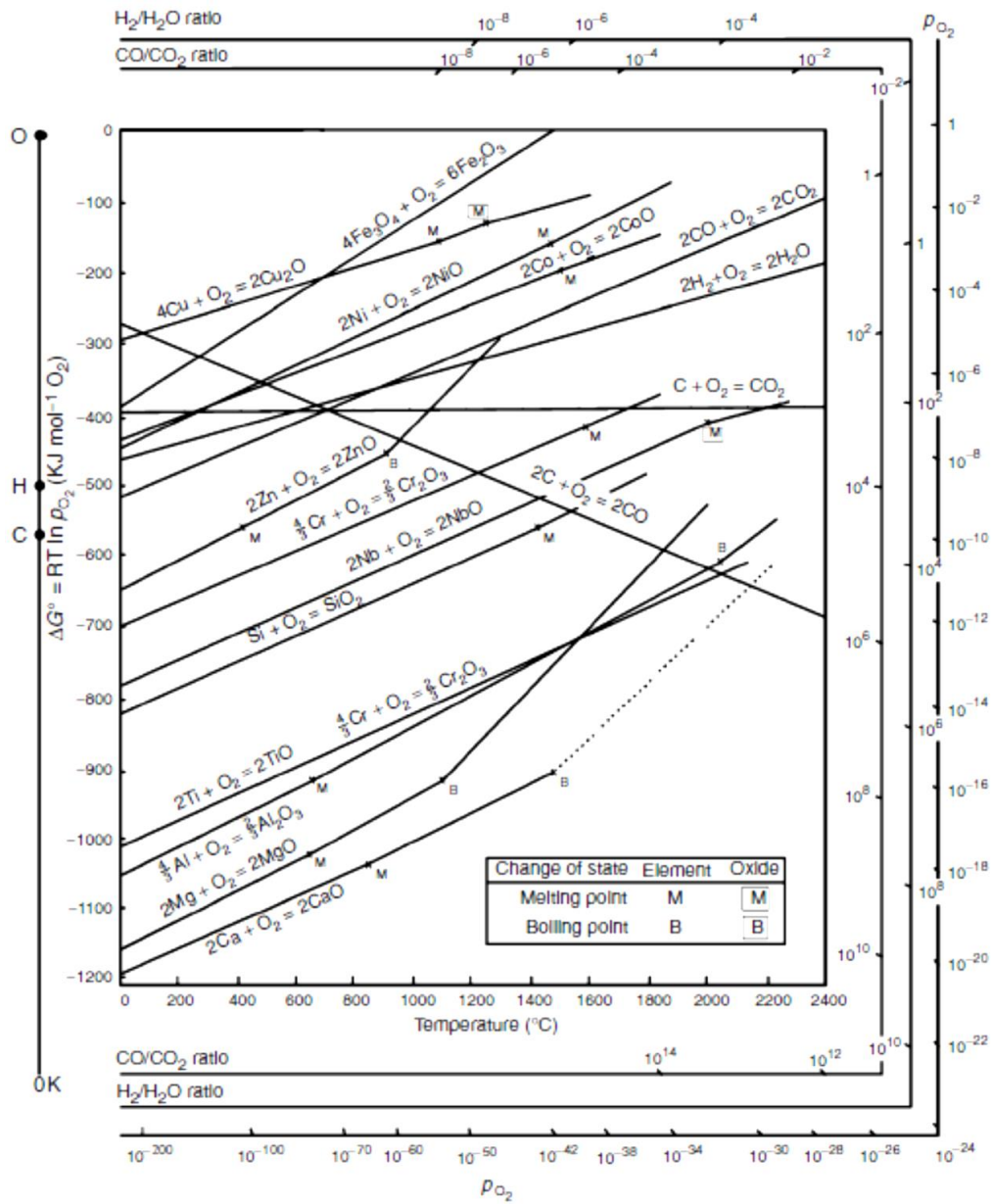
หรือ 
$$p(O_2) = \exp(\Delta G^\circ / RT) \quad \text{สมการที่ 2.4}$$

จากสมการที่ 2.4 ค่าพลังงานก่อดั้วอิสระในสภาวะสมดุลจะถูกกำหนดโดยค่าความดันไอย่อยของ ออกซิเจน และการสร้างแผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานก่อดั้วอิสระในสภาวะสมดุลที่จะทำให้เกิดออกไซด์เทียบกับอุณหภูมิหรือที่เรียกว่าแผนภาพ Ellingham/Richardson ดังแสดงในรูปที่ 2.1 นั้นสามารถใช้เป็นข้อมูลเพื่อหาค่าความดันย่อยของออกซิเจนที่จะทำให้โลหะเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันในอุณหภูมิต่างๆ อย่างไรก็ตามพฤติกรรมปฏิกิริยาของโลหะทุกชนิดควรมีความสัมพันธ์ แบบเชิงเส้น (Linear) โดยออกไซด์ของโลหะที่แข็งแรงนั้นจะอยู่ส่วนล่างของแผนภาพและออกไซด์ที่ อ่อนแอจะอยู่ส่วนบนของแผนภาพ การหาความดันไอย่อยของออกซิเจนที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันภายใต้อุณหภูมิต่างๆสามารถอ่านได้จากทางขวาของแผนภาพ [1]

## 2.2 จลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชัน (Kinetics of Oxidation)

เนื่องจากแผนภูมิของ Ellingham/Richardson นั้นสามารถใช้เพื่อประเมินความเป็นไปได้ใน การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสภาวะสมดุลภายใต้อุณหภูมิและความดันย่อย (Partial pressure) ของออกซิเจน แต่ไม่สามารถระบุถึงระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา บางครั้งก็เป็นไปได้ว่ากลไกของ กระบวนการเกิดซ้ำจนกระบวนการที่เกิดจากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ใช้เวลานานมาก ดังนั้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงไม่เกิดขึ้นและยิ่งไปกว่านั้นถ้ามีความเป็นไปได้ในการเกิดออกไซด์มากกว่า 1 ชนิด แผนภาพก็ไม่สามารถบอกได้ว่าจะเกิดออกไซด์ชนิดใด จึงจำเป็นต้องนำมาพิจารณาผสมผสาน กันระหว่างกลไกทางเทอร์โมไดนามิกส์และจลนพลศาสตร์เพื่อทำให้มีความเข้าใจในพฤติกรรมเกิด ออกไซด์ได้ดีขึ้น สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชันจะเป็นกล่าวถึงเวลาหรืออัตรา การเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะจะแปรผันกับปัจจัยที่ หลากหลายเช่น อุณหภูมิ ความดันไอของออกซิเจน การเตรียมผิวของชิ้นงาน (Surface preparation) และ การปรับปรุงผิวของโลหะ (Pre-treatment) เป็นต้น ในการออกแบบเชิง วิศวกรรมการประเมินอายุการใช้งานของชิ้นส่วนโลหะภายใต้สภาวะการใช้งานและอุณหภูมิต้องอาศัย ข้อมูลด้านจลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นสามารถ จำแนกออกเป็น 3 ประเภทหลักได้แก่ กลไกแบบเชิงเส้น (Linear) แบบพาราโบลา (Parabolic) และ แบบลอการิทึม (Logarithmic) หรือการผสมกันระหว่างกลไกหลักทั้งสาม (Combination) [1, 11, 12]





รูปที่ 2.1 แผนภาพ Ellingham/Richardson [2]

2.2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงเส้น (Linear rate law)

สำหรับอัตราการเกิดออกซิเดชันของโลหะบางชนิดนั้นจะมีค่าคงที่ โดยเวลาและปริมาณของก๊าซที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาก่อนหน้าไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับเวลาและสามารถอธิบายได้ตามสมการที่ 2.5 หรือ สมการที่ 2.6 โดย  $K_t$  คือค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาแบบเชิงเส้น

$$dx/dt = K_t t$$

สมการที่ 2.5

$$x = K_t t + D$$

สมการที่ 2.6

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาแบบเชิงเส้นนั้นจะเกิดขึ้นที่ผิวชิ้นงาน ยกตัวอย่างเช่นการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัว (Steady state reaction) ซึ่งอาจมีความเกี่ยวข้องกับความสามารถในการดูดซับ (Adsorption) ของสารตั้งต้น (Reactant) ที่ผิวถูกควบคุมโดยการเกิดออกไซด์คงที่ระหว่างรอยต่อของโลหะและออกไซด์หรือการแพร่ของก๊าซผ่านชั้นป้องกันที่มีความหนาคงที่ อย่างไรก็ตาม อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบเชิงเส้นสามารถพบได้ในโลหะบางชนิดเช่น โลหะกลุ่ม Alkali และโลหะกลุ่ม Alkaline earth เมื่อชั้นออกไซด์ที่ปกป้องเกิดรอยร้าว (Crack) หรือการหลุดร่อน (Spallation) ทำให้ก๊าซสามารถสัมผัสกับโลหะได้โดยตรงจะส่งผลให้อัตราการเกิดออกไซด์เพิ่มขึ้นและไม่เป็นไปตามกลไกแบบเชิงเส้น

### 2.2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลา (Parabolic rate law)

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลานั้นมีบทบาทสำคัญในการเกิดออกไซด์ชั้นของโลหะผสม เนื่องจากออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะทำอัตราการเกิดออกไซด์ชั้นลดลงอย่างต่อเนื่อง หรือกล่าวได้ว่าอัตราการเกิดออกไซด์ชั้นแปรผกผันกับความหนาของชั้นออกไซด์หรือน้ำหนักออกไซด์ที่เปลี่ยนแปลง ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.7 และสมการที่ 2.8 โดย  $K_p$  คือค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลา  $t$  คือเวลาและ  $x$  คือน้ำหนักของชิ้นงานหรือความหนาของชั้นออกไซด์ สำหรับรูปที่ 2.2 นั้นจะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $x$  กับเวลาเมื่อกลไกการเกิดเป็นไปตามพาราโบลา อย่างไรก็ตามโลหะส่วนใหญ่หรือโลหะผสมที่อุณหภูมิสูงนั้นจะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลา

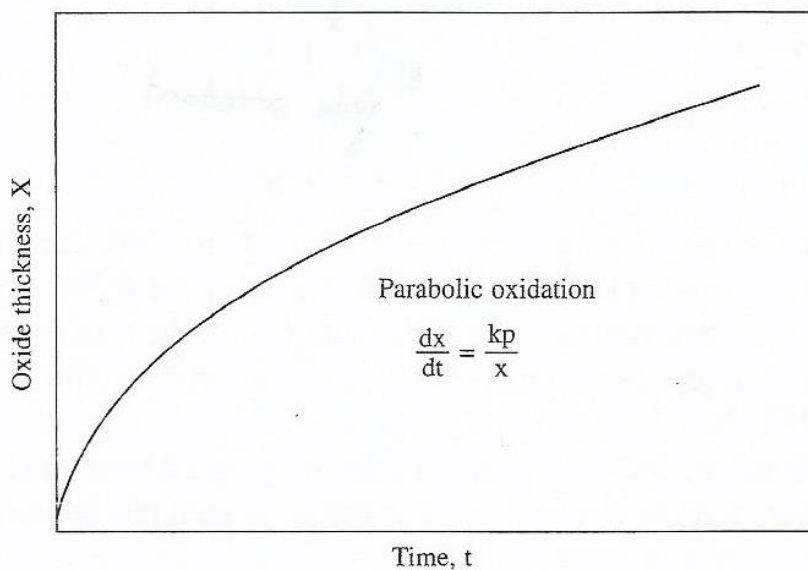
$$dx/dt = K_p/x$$

สมการที่ 2.7

หรืออินทิเกรต

$$x^2 = 2K_p t + C$$

สมการที่ 2.8



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดออกไซด์ชั้นแบบพาราโบลา [12]

### 2.2.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบลอการิทึม (Logarithmic rate law)

โลหะส่วนใหญ่ที่ถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 300-400 องศาเซลเซียส) นั้นจะทำให้ ออกไซด์เป็นชั้นบางประมาณ 20-40 อังสตรอมและพฤติกรรมเป็นไปตามลอการิทึม โดยเริ่มต้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปอย่างรวดเร็วและเมื่อเวลาผ่านไปอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง เนื่องจากความสามารถของไอออนที่เคลื่อนที่ผ่านชั้นออกไซด์ได้ยากขึ้น สำหรับการรายงานอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกไซด์ชั้นนั้นเป็นไปดังสมการที่ 2.9 (Direct logarithmic) และสมการที่ 2.10 (Inverse logarithmic) สำหรับค่า  $K$  และ  $K'$  คือค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบลอการิทึม  $A$  และ  $B$  คือค่าคงที่ของการอินทิเกรต  $t$  คือเวลาและ  $x$  คือน้ำหนักของชั้นงานหรือความหนาของชั้นออกไซด์หรือการใช้ออกซิเจนต่อหนึ่งหน่วยพื้นผิวของโลหะหรือจำนวนโลหะที่เปลี่ยนเป็นออกไซด์ จากรูปที่ 2.3 จะแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $x$  กับเวลาเมื่อกลไกการเกิดเป็นไปตามลอการิทึม

$$x = K \log t + A \quad \text{สมการที่ 2.9}$$

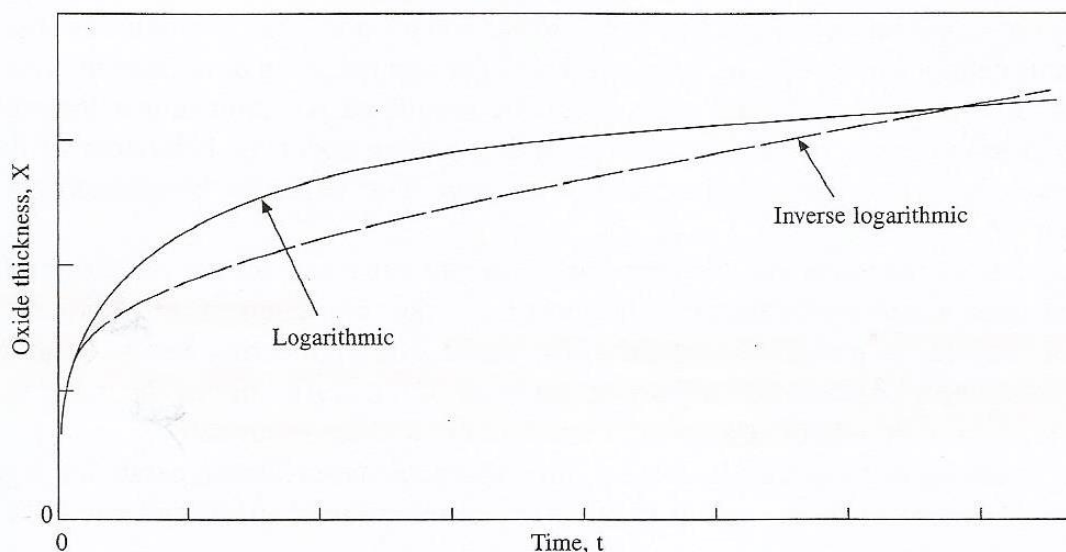
$$1/x = B + K' \log t \quad \text{สมการที่ 2.10}$$

## 2.2.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบผสม (Combination of simple rate law)

ในหลายกรณีที่ไม่สามารถระบุได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไปตามเงื่อนไขใดใน 3 กรณีที่กล่าวไปแล้วข้างต้นเช่น การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำของโลหะหลายชนิดพบการเกิดปฏิกิริยานั้นจะเป็นไปตามเงื่อนไขแบบคิวบิก (Cubic) ซึ่งเป็นกลไกผสมระหว่างลอกาลิทึมและพาราโบลา โดยจะพบอัตราการเกิดออกซิเดชันในช่วงเริ่มต้นเป็นแบบลอกาลิทึมและเปลี่ยนเข้าสู่แบบพาราโบลาเมื่อเวลาผ่านไป นอกจากนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงจะถูกควบคุมด้วยกลไกแบบพาลาไลเนียร์ (Paralinear) คือการผสมระหว่างกลไกแบบพาราโบลาและแบบเส้นตรง โดยการควบคุมด้วยพื้นผิว (Interface control) จะเกิดขึ้นในช่วงต้นของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้ได้กลไกแบบเส้นตรงหลังจากนั้นปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion control) ซึ่งเป็นไปตามกลไกแบบพาราโบลา ในบางกรณีการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลาจะเกิดก่อนปฏิกิริยาแบบเส้นตรงเช่นการเกิดรอยร้าวระหว่างชั้นออกไซด์บางส่วนหรือขนาดเล็กทำให้ก๊าซสามารถแทรกซึมผ่านรอยแยกซึ่งทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากนั้นจะเข้าสู่กลไกการเกิดเชิงเส้น

ตารางที่ 2.1 สรุปกลไกอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง [1]

Kinetic rate Equation	Rate-Determining processes
Linear	Adsorption on clean metal surfaces with constant sticking efficiency
Logarithmic or inverse	Electric field-induced transport of ions or electrons through thin oxide films; rate determining transport of electrons
Parabolic	Electric field-induced transport of metal ions or electrons through initially formed oxide scale or thin oxide films
Cubic	Electric field-induced transport of metal ions through thin p-conducting oxide films



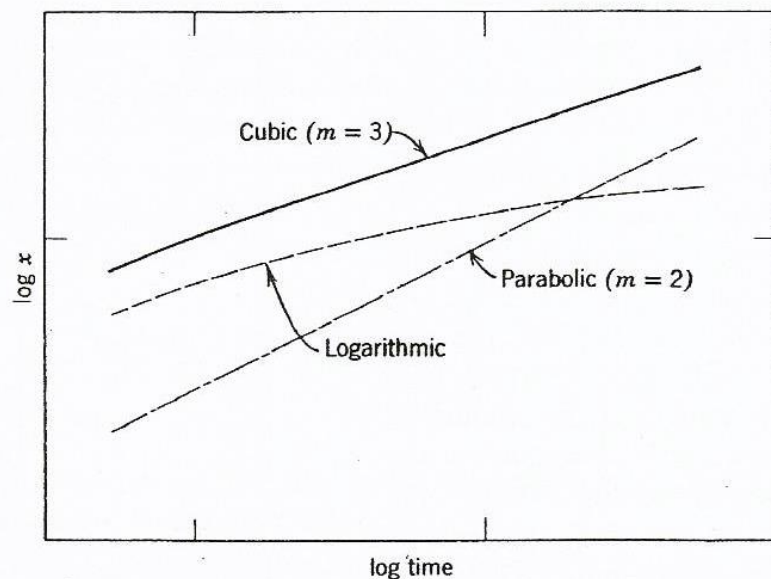
รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดออกไซด์ชั้นแบบลอการิทึม [12]

### 2.3 การรายงานข้อมูล

การรายงานข้อมูลให้รูปแบบของความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงเทียบกับเวลา เพื่อตรวจสอบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นไปตามกลไกใด พบว่าหากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามกลไกแบบเชิงเส้นนั้นจะสามารถระบุได้อย่างชัดเจนเนื่องจากจะได้กราฟเป็นเส้นตรงโดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาแบบเส้นตรงจะหาได้จากค่าความชันของเส้นกราฟ และจะทำให้เพียงทำนายหากกลไกเป็นไปตามลอการิทึมหรือแบบพาราโบลา อย่างไรก็ตามการรายงานความสัมพันธ์ระหว่างกำลังสองของน้ำหนักเทียบกับเวลาเมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามพาราโบลา และรายงานความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมของน้ำหนักเทียบกับเวลาในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นไปตามลอการิทึมในบางกรณีพบว่าการรายงานด้วยวิธีนี้มักจะไม่ให้ความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นในลักษณะของเส้นตรงแต่อย่างใด สำหรับสมการที่ 2.11 นั้นจะเป็นสมการพื้นฐานที่กล่าวถึงกลไกการเกิดออกไซด์ชั้นโดยที่ค่า  $k$  คือค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่า  $n$  คือค่าแสดงกลไกการเกิดออกไซด์ชั้น หากส่วนกลับของค่า  $n$  นั้นมีค่าเป็น 1, 2 และ 3 จะแสดงให้เห็นว่ากลไกที่เกิดขึ้นนั้นเป็นไปตามอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบเชิงเส้น พาราโบลาและคิวบิกตามลำดับ สำหรับวิธีการหาค่า  $n$  นั้นจะได้มาจากค่าความชันของกราฟเมื่อสร้างความสัมพันธ์ในรูปแบบลอการิทึมของน้ำหนักและลอการิทึมของเวลาดังแสดงในสมการที่ 2.12 ซึ่งจะสามารถทำให้ทราบได้ว่าปฏิกิริยาออกไซด์ชั้นเป็นไปตามกลไกใด โดยสามารถแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ดังกล่าวในรูปที่ 2.4

$$x = kt^n \quad \text{สมการที่ 2.11}$$

$$\log x = \log k + n \log t \quad \text{สมการที่ 2.12}$$



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงลักษณะอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log$  น้ำหนักกับ  $\log$  เวลา [12]

## 2.4 การตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยา

การศึกษาปฏิกิริยาและกลไกการเกิดออกไซด์ของชิ้นงานโลหะโดยการทดสอบภายใต้เงื่อนไขต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ความดัน ส่วนผสมของก๊าซ ฯลฯ เพื่อช่วยให้สามารถประเมินความเหมาะสมและอายุการใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามเทคนิคการทดลองเพื่อศึกษากลไกการเกิดออกซิเดชันนั้นจะสามารถตรวจสอบได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับความเหมาะสมในการเลือกใช้งาน ในที่นี้จะกล่าวถึงเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบดังนี้ [1, 11, 12]

### 2.4.1 การตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบไม่ต่อเนื่อง

การตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบไม่ต่อเนื่องด้วยวิธีการชั่งน้ำหนักของชิ้นงาน (Gravimetric) โดยการชั่งน้ำหนักในแต่ละช่วงเวลาด้วยตาชั่งที่มีความละเอียดสูงเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของชิ้นงานหรือน้ำหนักของชิ้นงานก่อนทดสอบเป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุด โดยที่ชิ้นงานจะถูกทำให้เย็นตัวก่อนทำการชั่งน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงด้วยการวัดน้ำหนักชิ้นงานทั้งชิ้น (รวมออกไซด์) หรือการวัดน้ำหนักของชิ้นงานที่สูญเสีย (ไม่รวมออกไซด์) หรือการวัดขนาดของชิ้นงานที่เปลี่ยนไปนั้น ซึ่งการชั่งน้ำหนักของชิ้นงานด้วยวิธีนี้จะเป็นการรวบรวมปฏิกิริยาออกซิเดชันและชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากชิ้นงานจะถูกทำให้เย็นตัวลงทุกครั้งที่มีการชั่งน้ำหนัก ทำให้พฤติกรรมการเกิดชั้นออกไซด์เปลี่ยนไปเช่น การเกิดรอยร้าว (Crack) การหลุดร่อนของออกไซด์ (Spallation) เนื่องจากความล้า

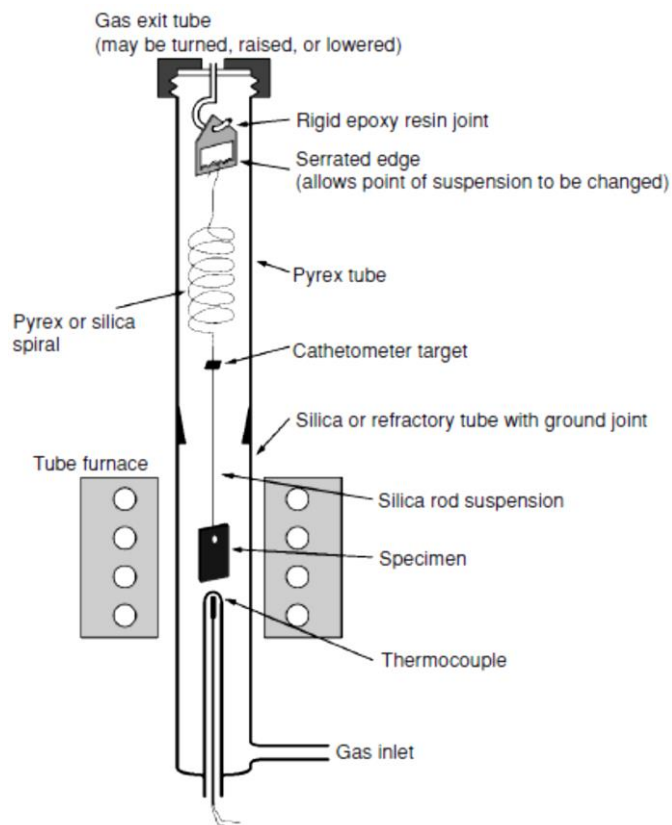
เมื่อชิ้นงานถูกเพิ่มและลดอุณหภูมิเป็นต้น อย่างไรก็ตามวิธีการนี้สามารถทำการทดสอบชิ้นงานตัวอย่างได้ครั้งละหลายชิ้นซึ่งจะทำให้สามารถชั่งน้ำหนักของชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงไปได้พร้อมกันและเป็นการเพิ่มความแม่นยำในการทดสอบ หากแต่ผลที่ได้จากการวัดของชิ้นงานแต่ละชิ้นอาจไม่เท่ากันและไม่สามารถสังเกตความต่อเนื่องของปฏิกิริยาได้ แต่วิธีการนี้มีข้อดีตรงที่สามารถทำได้ง่าย

## 2.4.2 การตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง

สำหรับการตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องนั้นสามารถทำได้หลายวิธีเช่นการชั่งน้ำหนัก การตรวจสอบปริมาณของออกซิเจนที่ใช้ การวัดความหนาของชั้นออกไซด์ด้วยวิธีทางโลหะวิทยาหรือการดูสีของออกไซด์ ในที่นี้จะขอกกล่าวถึงวิธีการตรวจสอบโดยการชั่งน้ำหนักและการตรวจสอบปริมาณก๊าซที่ใช้เท่านั้น

### 2.4.2.1 การตรวจสอบน้ำหนัก

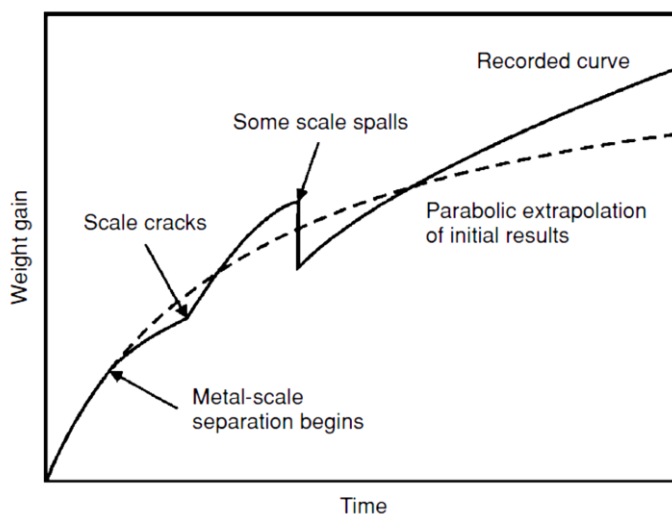
การชั่งน้ำหนัก (Gravimetric) เป็นวิธีการที่นิยมใช้มากในการวัดค่าจลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชัน (Oxidation Kinetics) โดยจะทำการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนไปเนื่องจากการเกิดออกซิเดชันและค่าดังกล่าวนี้มีความสัมพันธ์กับเวลา แผนภาพแสดงวิธีการทดสอบเมื่อนำชิ้นงานแขวนกับสปริงค (Spring balance) เพื่อเป็นการวัดน้ำหนักของชิ้นงานได้ถูกแสดงในรูปที่ 2.5 และชิ้นงานจะมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยการวัดน้ำหนักจะอาศัยกลไกของการเปลี่ยนแปลงระยะของสปริงเมื่อมีการเคลื่อนที่ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าซึ่งจะทำให้สามารถวัดน้ำหนักของชิ้นงานได้อย่างต่อเนื่อง สำหรับข้อดีของวิธีการนี้คือสามารถทราบถึงปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์โดยใช้ชิ้นงานทดสอบเพียงชิ้นเดียวและไม่เป็นการรบกวนการทดลอง อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ยังมีข้อจำกัดของความสามารถในการวัดค่าที่แม่นยำและความสามารถในการตอบสนองต่อน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงเนื่องจากการทดสอบชิ้นงานขนาดใหญ่จะให้ความแม่นยำสูงแต่สปริงที่มีความสามารถในการตอบสนองได้ดีนั้นไม่สามารถรับน้ำหนักของชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ได้อย่างเหมาะสม อย่างไรก็ตามหากออกไซด์ที่เกิดขึ้นเกิดการหลุดร่อน (Spallation) นั้นการรายงานผลของน้ำหนักชิ้นงานที่วัดได้จะเป็นไปตามรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงกลไกการวัดน้ำหนักของชิ้นงานแบบต่อเนื่อง [12]

ในการศึกษาการเกิดออกซิเดชันด้วยวิธี Isothermal นั้นจะทำการวัดน้ำหนักของชิ้นงานที่อยู่ในเตาที่อุณหภูมิคงที่ความสัมพันธ์กับเวลา ในการทดสอบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆนั้นจะทำให้หาค่าของพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ในการเกิดออกซิเดชันได้ และสำหรับการศึกษาการเกิดออกซิเดชันด้วยวิธี Cyclic Oxidation จะทำการทดลองโดยการวัดน้ำหนักของชิ้นงานต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงสลับกับอุณหภูมิต่ำโดยกำหนดช่วงเวลาไว้ที่ค่าหนึ่ง ซึ่งอาจทำการทดลองประมาณ 10-20 รอบ ถึง 100-200 รอบ โดยจะสามารถทำให้ทราบความเสถียรของชิ้นออกไซด์ภายใต้สภาวะที่มีความเค้นทางความร้อน (Thermal Stress) เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย





รูปที่ 2.6 สมมติฐานของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเทียบกับเวลาเมื่อทำการตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบต่อเนื่อง [12]

#### 2.4.2.2 การตรวจสอบก๊าซ

เนื่องจากการจำลองกลไกการเกิดออกซิเดชันนั้นจะมีการป้อนก๊าซเข้าไปในระบบซึ่งหากปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นนั้นจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของก๊าซที่ป้อนเข้าไป สำหรับการสังเกตการเปลี่ยนแปลงของก๊าซนั้นสามารถทำได้สองวิธีคือวัดความดันก๊าซที่เปลี่ยนแปลง หรือวัดปริมาณก๊าซที่เปลี่ยนแปลง ซึ่งข้อจำกัดของวิธีนี้คือหากปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นมีการใช้ก๊าซในปริมาณเล็กน้อยในขณะที่ความละเอียดในการวัดก๊าซนั้นไม่เพียงพอจะทำให้ไม่สามารถตรวจสอบค่าดังกล่าวได้อย่างแม่นยำ

#### 2.5 การตรวจสอบและระบุลักษณะของชั้นออกไซด์

การตรวจสอบจลนพลศาสตร์การเกิดออกซิเดชันจะสามารถให้ข้อมูลได้ถึงความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและความสามารถต้านทานต่อสภาพแวดล้อมที่กำหนดในอุณหภูมิหรือสภาพแวดล้อมนั้นๆ อย่างไรก็ตามการตรวจสอบรูปร่าง ลักษณะ โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของชั้นออกไซด์นั้นจะช่วยให้เพิ่มความเข้าใจถึงกลไกและพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันได้ชัดเจนขึ้น ในปัจจุบันการตรวจสอบดังกล่าวสามารถทดสอบได้หลายวิธี เช่นการตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงเพื่อตรวจสอบรอยแตกหรือการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ซึ่งเป็นวิธีการที่ง่ายหรือตรวจสอบเพื่อระบุชนิดของออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) สำหรับการตรวจสอบภาคตัดขวางหรือลักษณะของชั้นออกไซด์สามารถทำการทดสอบภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope,

SEM) ที่มีอุปกรณ์วิเคราะห์ค่าเคมี (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDAX) ต่อพ่วงนั้นจะให้ทราบรายละเอียดได้ชัดเจนขึ้น อย่างไรก็ตามการตรวจสอบภาคตัดขวางของชั้นออกไซด์ยังสามารถให้ข้อมูลที่สำคัญเกี่ยวกับลำดับชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้น องค์ประกอบทางเคมีของออกไซด์แต่ละชั้น การยึดเกาะ ความหนาแน่นของออกไซด์ในแต่ละชั้นและการกระจายตัวของธาตุแต่ละชนิด ซึ่งการเตรียมตัวอย่างเพื่อตรวจสอบภาคตัดขวางของชั้นออกไซด์นั้นจำเป็นต้องมีการปกป้องชั้นออกไซด์ด้วยวิธี Cold Mounting เนื่องจากหากทำการขัดชิ้นงานโดยไม่ได้ขึ้นตัวเรือนหรือเตรียมชิ้นงานด้วยวิธี Hot Mounting นั้นจะเป็นการทำให้ชั้นออกไซด์ที่ได้หลุดร่อนหรือแตกหักส่งผลให้การตรวจสอบมีความคลาดเคลื่อน อย่างไรก็ตามภายหลังจากการนำชิ้นงานไปทำ Cold Mounting และเตรียมผิวชิ้นงานโดยการขัดหยาบด้วยกระดาษทรายและขัดเงา (Polishing) ด้วยผงเพชรหรือผงอะลูมินาจึงสามารถนำชิ้นงานไปตรวจสอบภาคตัดขวางได้ต่อไป

## 2.6 ออกซิเดชันของโลหะบริสุทธิ์

การเกิดออกไซด์ของโลหะส่วนใหญ่ยกเว้นกลุ่มโลหะมีค่า (Noble Metal) ที่อุณหภูมิห้องจะแสดงให้เห็นรอยต่างหรือผิวหมองซึ่งนั้นเป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นถึงการเกิดออกซิเดชัน นอกจากนี้แล้วปฏิกิริยาออกซิเดชันจะมีความรุนแรงเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและปรากฏให้เห็นชั้นของออกไซด์ได้ สำหรับการจำแนกประเภทของโลหะจากพื้นฐานการเกิดปฏิกิริยานั้นสามารถทำได้ยากเนื่องจากกลไกการเกิดออกซิเดชันและชนิดของออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีความซับซ้อน อย่างไรก็ตามการจำแนกปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นอาจจะจำแนกได้จากความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันเช่นกลุ่มที่สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันสูงได้แก่ แพทตินัม (Pt) ทอง (Au) และพาลาเดียม (Pd) เป็นต้น กลุ่มความสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันปานกลางได้แก่ธาตุในกลุ่ม transition เช่น เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) เป็นต้น นอกจากนี้ธาตุในกลุ่ม alkali และ alkaline-earth จะไม่ถูกจัดอยู่ในกลุ่มต้านทานการเกิดออกซิเดชันเนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย หรือการจำแนกประเภทจากช่วงอุณหภูมิที่สามารถใช้งานได้เช่น กลุ่มการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้แก่ ทองแดง (Cu) อะลูมิเนียม (Al) สังกะสี (Zn) เป็นต้น กลุ่มการใช้งานที่อุณหภูมิปานกลางได้แก่ เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) เป็นต้น สุดท้ายคือกลุ่มการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเช่น ทังสแตน (W) โมลิบดีนัม (Mo) แพทตินัม (Pt) และพาลาเดียม (Pd) เป็นต้น หรือการจำแนกประเภทจากประเภทและลักษณะของชั้นออกไซด์ นอกจากนี้แล้วพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของโลหะยังขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพ (จุดหลอมเหลว โครงสร้าง molar volume) อย่างเช่นในกรณีการใช้งานที่อุณหภูมิสูงจุดหลอมเหลวของโลหะจะเป็นค่าที่จำกัดความสามารถในการใช้งาน อีกทั้งการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างและการขยายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างชั้นออกไซด์กับเนื้อพื้นเมื่อชิ้นงานถูกเพิ่มและลดอุณหภูมินั้นจะส่งผลต่อความสามารถในการยึดติดของออกไซด์ที่ผิว อย่างไรก็ตาม

พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของโลหะจะถูกอธิบายผ่านความสำคัญของชนิดออกไซด์เป็นหลัก โดยการอธิบายกลไกการเกิดออกซิเดชันของนิกเกิลนั้นจะเป็นตัวอย่างที่ดีที่สุดเนื่องจากออกไซด์ของนิกเกิลจะเกิดขึ้นเพียงชนิดเดียว

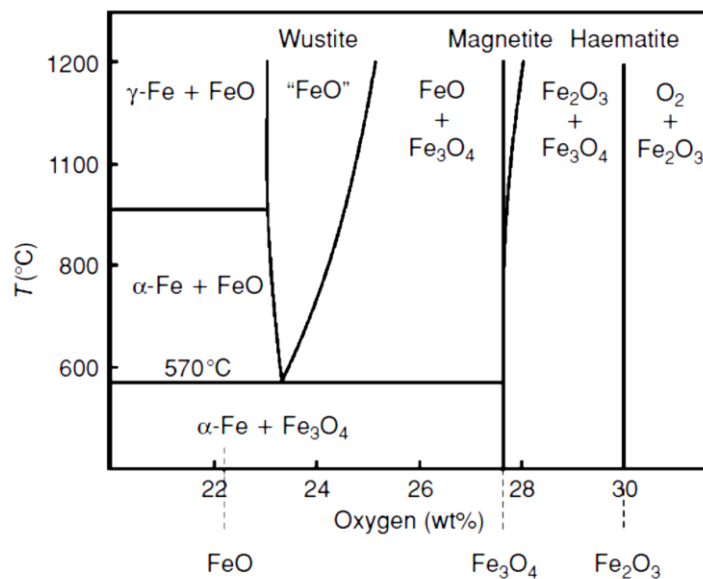
### 2.6.1 ออกซิเดชันของนิกเกิล

ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิและความดันปฏิกิริยานิกเกิลจะเกิดออกไซด์ในรูปแบบเดียวคือนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ซึ่งเป็นข้อบกพร่องกึ่งตัวนำแบบ p - type ทำให้นิกเกิลไอออนแพร่สู่ภายนอกและสร้างชั้นออกไซด์ในรูปแบบ NiO อย่างไรก็ตามสารมลทิน (Impurity) ในโลหะจะมีผลกระทบต่ออัตราการเกิดออกซิเดชันของนิกเกิลจะเห็นได้จากค่าคงที่พาราโบลาที่สูงเมื่อสารมลทินมีปริมาณมากกว่าร้อยละ 0.002 นอกจากนี้ค่าพลังงานกระตุ้นของนิกเกิลจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ 700 - 1300 องศาเซลเซียสนั้นเป็นสิ่งที่บอกว่ากลไกการเกิดออกซิเดชันของนิกเกิลนั้นไม่ได้เปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด จากการตรวจสอบลักษณะของนิกเกิลออกไซด์พบว่าออกไซด์จะหนาแน่นและสามารถยึดเกาะได้ดีเมื่อนิกเกิลมีความบริสุทธิ์สูง โดยทำการศึกษาผ่านการทดลองออกซิเดชันด้วยเทคนิค marker ด้วยนิกเกิลที่มีสารมลทินและไม่มีสารมลทินนั้นพบว่าชั้นงานนิกเกิลที่มีสารมลทินจะเกิด NiO 2 ชั้นโดยออกไซด์ชั้นในจะมีลักษณะที่หนาแน่นน้อยกว่าออกไซด์ชั้นนอก ซึ่งนั้นเป็นการยืนยันถึงกลไกการแพร่ว่านิกเกิลไอออนจะถูกแพร่ออกด้านนอกทำให้ออกไซด์ด้านนอกมีลักษณะที่แน่นและออกซิเจนไอออนจะซึมผ่านชั้นออกไซด์ทำให้เห็นลักษณะของออกไซด์ชั้นในที่มีความพรุนสำหรับชั้นงานนิกเกิลที่มีความบริสุทธิ์นั้นจะปรากฏชั้นนิกเกิลออกไซด์เพียงชั้นเดียว อย่างไรก็ตามค่าคงที่พาราโบลาที่ได้จากการทดสอบออกซิเดชันภายใต้อุณหภูมิต่ำจะมีค่าสูงเนื่องจากการแพร่บริเวณขอบเกรน (Grain boundary diffusion) ที่มีอิทธิพลมากกว่าการแพร่จากพลังงานแลตติส (Lattice diffusion) ทำให้เห็นว่าค่าคงที่พาราโบลาที่อุณหภูมิต่ำนั้นจะมีค่าที่มากกว่าการคำนวณของ Wagner แต่จะมีค่าใกล้เคียงเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตาม Atkinson และ Taylor ได้สร้างความสัมพันธ์จากพื้นฐานสมการของ Wagner เพื่อใช้ในการคำนวณการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำดังแสดงในสมการที่ 2.13 โดยที่  $D_v$  คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จากพลังงานแลตติส  $D_{gb}$  คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของขอบเกรนและ  $g$  คือขนาดเกรนของออกไซด์ที่ได้จากการวัดด้วย TEM วัดได้จะมีค่าที่

$$K_p = 6.4 \left[ D_v + 2 \left( \frac{D_{gb}W}{g} \right) \right] \quad \text{สมการที่ 2.13}$$

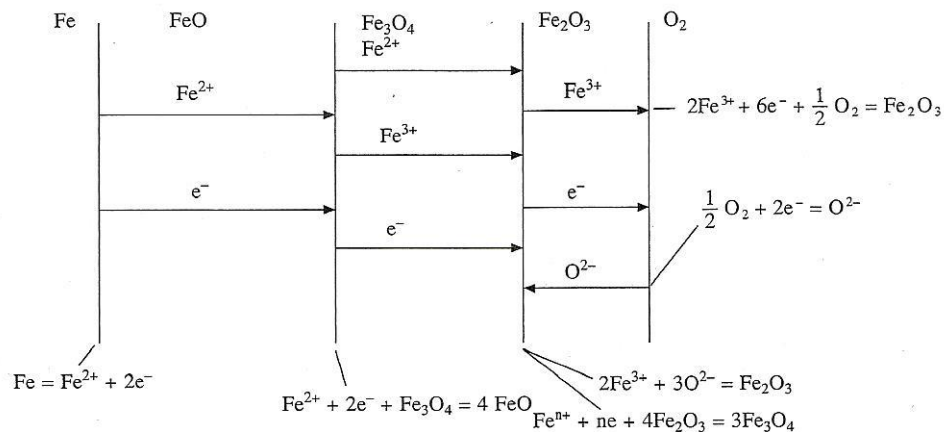
## 2.6.2 ออกซิเดชันของเหล็ก

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



รูปที่ 2.7 แผนภูมิสมดุลของเหล็ก – ออกซิเจน [1]

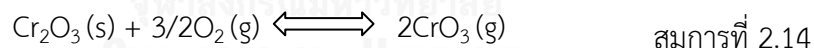
ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสนั้นจะพบ FeO ที่สัดส่วนที่แตกต่างกันเช่น  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$  ถึง  $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$  เนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนเหล็ก สำหรับ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  นั้นจะมีไอออนของ  $\text{Fe}^{+2}$  และ  $\text{Fe}^{+3}$  แทรกตัวในช่องว่างแบบแทนที่ในตำแหน่ง Tetrahedral และตำแหน่ง Octahedral ตามลำดับซึ่งไอออนเหล็กนั้นจะแพร่ออกสู่ภายนอกเช่นเดียวกับออกไซด์แบบ FeO และที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จะถูกออกซิไดซ์กลายเป็น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นได้ถูกอธิบายจากรูปที่ 2.8



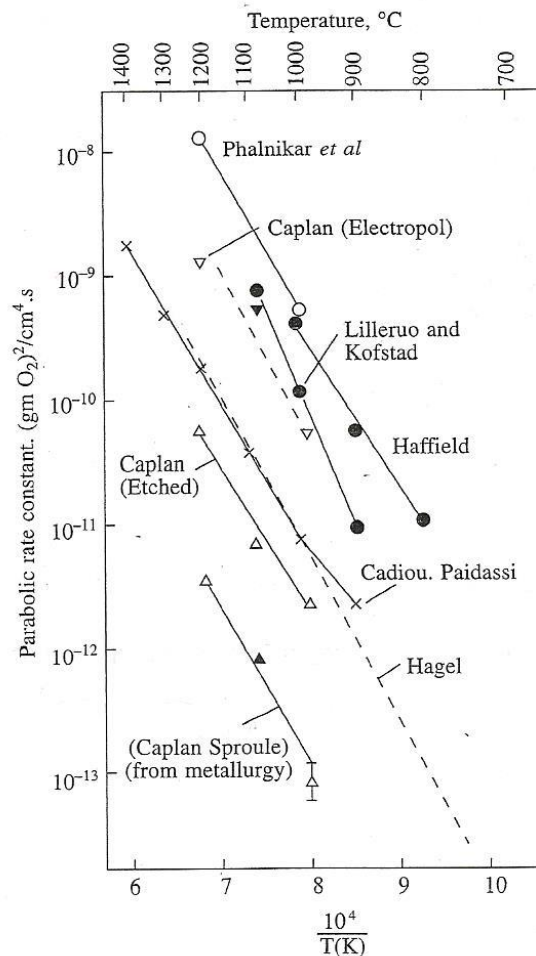
รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของเหล็กที่แสดงถึงการแพร่ของไอออน [1]

### 2.6.3 ออกซิเดชันของโครเมียม

โครเมียมจะเป็นอีกหนึ่งโลหะที่มีความสำคัญในการศึกษาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงแต่โครเมียมไม่ได้ถูกใช้งานเป็นโลหะหลักแต่จะถูกใช้เป็นส่วนเติมลงในโลหะ โดยหลักการพื้นฐานการเกิดออกซิเดชันของธาตุโครเมียมจะอธิบายในรูปแบบอย่างง่ายของการเกิดออกไซด์  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  เพียงชั้นเดียวเนื่องจากเป็นชั้นที่ทำหน้าที่ปกป้องการเกิดออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิสูงโครเมียมออกไซด์จะเกิดเป็นออกไซด์ของ  $\text{Cr}^{+6}$  และระเหยกกลายเป็นไอซึ่งจะส่งผลกระทบต่อปกป้องต่อโลหะและความหนาของชั้นออกไซด์จะลดลงเนื่องจากการระเหยกของ  $\text{CrO}_3$  อีกด้วย ดังแสดงในสมการที่ 2.14 และเกิดการแตกเนื่องจากความเค้นแรงกด (Compressive stress)



สำหรับการเกิดออกไซด์ของโครเมียมจะเริ่มจากโครเมียมถูกออกซิไดซ์ในออกซิเจนบริสุทธิ์ โดยการเคลื่อนที่ของไอออน  $\text{Cr}^{+3}$  ผ่านชั้นโครเมียมออกไซด์ออกมา ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันจะเป็นไปตามพาราโบลา นานเท่าที่โครเมียมออกไซด์ยังสามารถยึดติดกับโลหะโดยปราศจากรอยแตก โดยจะทำให้กลไกเป็นไปตามพาราโบลาได้ถูกแสดงไว้ในสมการที่ 2.8 และจากแผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่พาราโบลาเทียบกับส่วนกลับของเวลาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของโครเมียมที่อุณหภูมิตั้งระหว่าง 700 - 1300 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันไอของออกซิเจนที่ 1 atm ตามรูปที่ 2.9 ได้แสดงให้เห็นถึงค่าคงที่พาราโบลาที่ได้จากการทดลองของงานวิจัยที่แตกต่างกัน

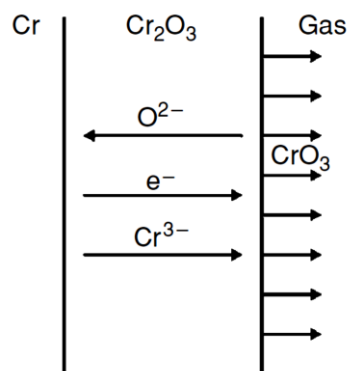


รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงค่าคงที่พาราโบลาของโครเมียมออกไซด์ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ [1]

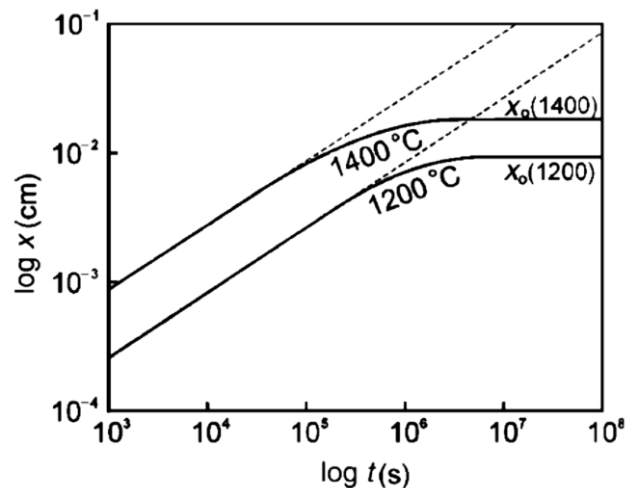
ที่อุณหภูมิสูงภายใต้อากาศ (Air) โครเมียมถูกออกซิไดซ์ในอากาศเกิดขึ้นของโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) ขึ้นระหว่างโลหะและชั้นโครเมียมออกไซด์ อย่างไรก็ตามกระบวนการเกิด Nitriding จะสามารถเกิดขึ้นเร็วกว่าการเกิดออกไซด์ชั้นทำให้ชั้นของไนไตรด์น่าจะเกิดขึ้นก่อนที่จะถูกชั้นออกไซด์ปกคลุม และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลาซึ่งคล้ายกลไกออกซิไดซ์ในออกซิเจนซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาถูกควบคุมจากการแพร่ของโครเมียมไอออนผ่านชั้นไนไตรด์ นอกจากนี้มีความเชื่อว่าการหลุดร่อน (Spallation) ของชั้นโครเมียมออกไซด์ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่า 800 องศาเซลเซียสนั้นเกิดขึ้นเนื่องมาจากการแพร่ของโครเมียมไอออนถูกขัดขวางทำให้โครเมียมไอออนไม่เพียงพอต่อการสร้างชั้นโครเมียมออกไซด์ที่สมบูรณ์และส่งผลให้ชั้นโครเมียมออกไซด์เกิดการหลุดร่อน นอกจากนี้ค่าคงที่พาราโบลาก็จะลดลง

การอธิบายกลไกการระเหยของ  $\text{CrO}_3$  ที่แสดงดังสมการที่ 2.14 จะมีความสำคัญมากที่อุณหภูมิและความดันไอของออกซิเจนสูง โดยรูปที่ 2.10 ได้แสดงถึงกลไกการสร้างชั้นออกไซด์ควบคู่

กับการระเหยของ  $\text{CrO}_3$  ซึ่งการระเหยของ  $\text{CrO}_3$  จะส่งผลให้ความหนาของชั้น  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ลดลงหากการแพร่ของโครเมียมไอออนไม่เพียงพอ นอกจากนี้ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion) และการระเหยของ  $\text{CrO}_3$  จะไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาแต่อย่างใดเมื่อชั้นออกไซด์มีความหนาไม่มากนัก แต่หากความหนาของชั้นออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นนั้นไปขัดขวางการแพร่ของโครเมียมไอออนก็จะส่งผลให้ความสามารถในการระเหยของ  $\text{CrO}_3$  มีค่าเท่ากับอัตราการแพร่โครเมียมไอออนทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันเป็นไปตาม Parabolic สำหรับความหนาของชั้นออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ จะถูกควบคุมด้วยความหนาที่ค่าใดค่าหนึ่งดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงการเกิดโครเมียมออกไซด์และการระเหยของโครเมียม [1]



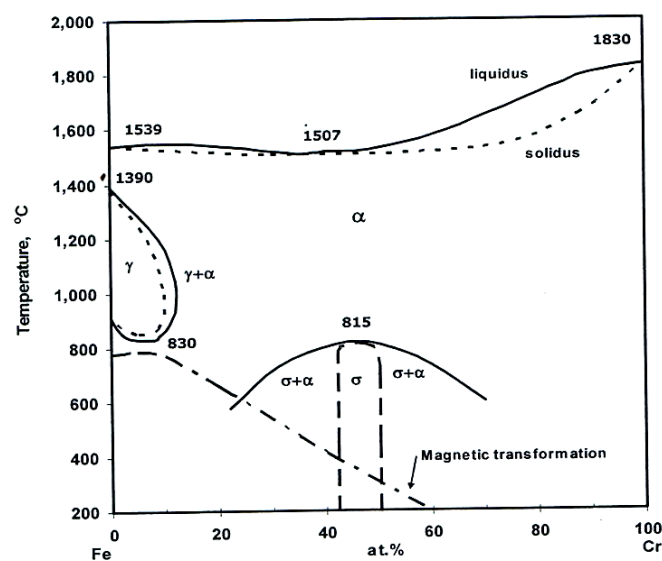
รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของออกไซด์กับเวลาออกซิเดชันของโครเมียม [1]

## 2.7 อิทธิพลของธาตุผสมที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน

การเติมโลหะผสม (Alloy) ในเหล็ก โดยธาตุนิเกิลและโครเมียมจะเป็นสองธาตุหลักที่นิยมเติมเพื่อเพิ่มความต้านทานที่อุณหภูมิสูงเช่น การต้านทานการเกิดออกซิเดชัน นอกจากโครเมียมและนิเกิลแล้วซิลิคอนและอะลูมิเนียมก็ยังถูกนำมาใช้เติมเพื่อเพิ่มความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันแต่การเติมธาตุดังกล่าวนี้จะส่งผลเสียต่อคุณสมบัติทางกล และยังมีการเติมธาตุบางชนิดเพียงเล็กน้อยในโลหะผสม Fe-Cr-Ni เพื่อเพิ่มคุณสมบัติพิเศษบ้างประการ สำหรับหัวข้อนี้จะกล่าวถึงผลกระทบของธาตุโครเมียมและนิเกิลที่มีต่อเหล็กเท่านั้น

### 2.7.1 ผลของธาตุโครเมียม

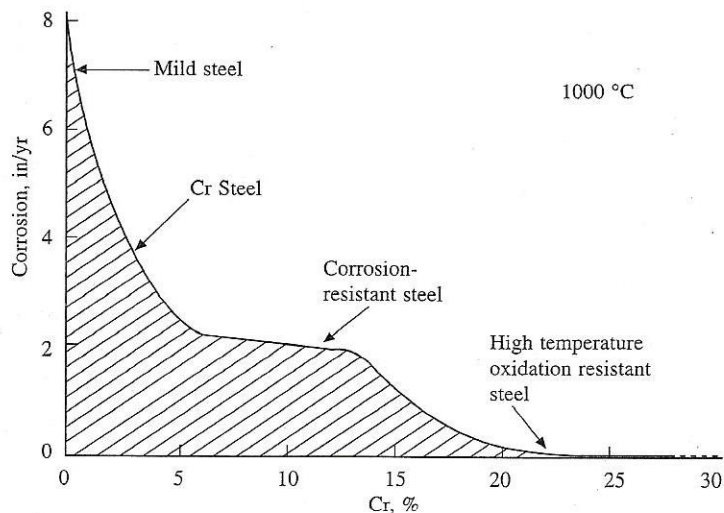
การเติมโครเมียมในเหล็กนั้นจะเป็นการเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนเนื่องจากการสร้างฟิล์มโครเมียมออกไซด์ที่ผิวหรือเรียกว่าชั้นฟิล์มพาสซีฟ (Passive film) สำหรับชั้นฟิล์มดังกล่าวจะป้องกันสารละลายไม่ให้สัมผัสกับเนื้อโลหะโดยตรงทำให้ไม่เกิดการกัดกร่อน จากรูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ของปริมาณโครเมียมที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคพบว่าการเพิ่มปริมาณโครเมียมให้เหล็กจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคเนื่องจากโครเมียมจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Body center cubic (BCC) เปลี่ยนโครงสร้างจุลภาคของเหล็กที่เป็นตัวทำละลายให้เป็นโครงสร้างจุลภาคแอลฟาเฟร์ไรต์ ( $\alpha$ ) มากขึ้น ขณะเดียวกันบริเวณแผนภูมิที่แสดงว่าเกิดโครงสร้างจุลภาคออสเทนไนต์หรือแกมมา ( $\gamma$ ) มีขนาดลดลง แสดงว่าโครเมียมทำให้โครงสร้างจุลภาคแอลฟาเสถียร (Ferrite stabilizer) และส่วนผสมโครเมียมระหว่างร้อยละ 20-80 โดยอะตอมนั้นจะทำให้เกิดเฟสซิกมา ( $\sigma$ ) ที่แข็งและเปราะ



รูปที่ 2.12 แผนภูมิสมดุลโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียมที่อุณหภูมิต่างๆ [2]



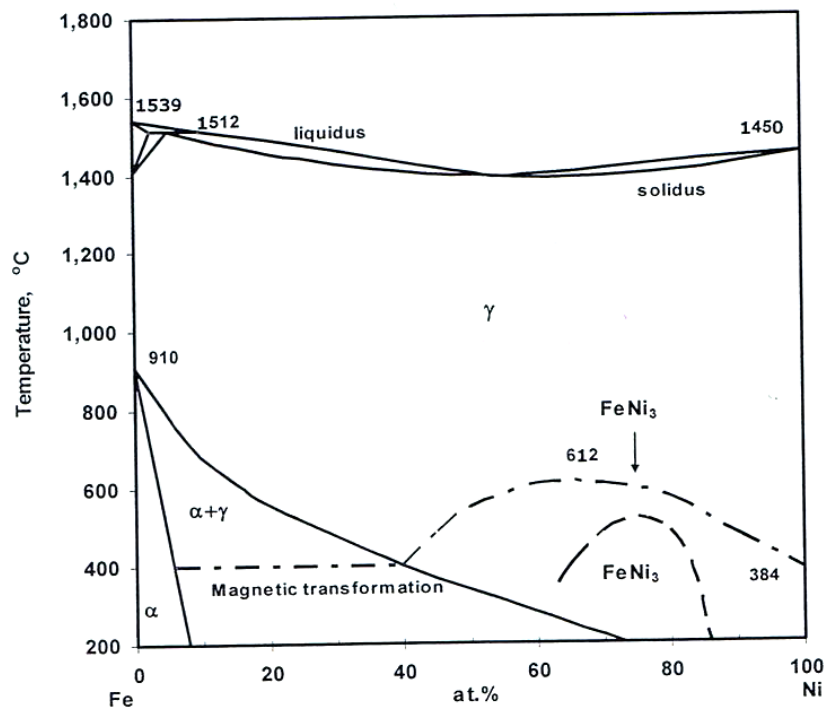
อย่างไรก็ตามการเกิดออกซิเดชันของเหล็กที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียสนั้นจะทำให้เกิดชั้นออกไซด์แบบ Wustite เป็นหลัก การเติมธาตุเจือบางชนิดจะเป็นการลดการเกิดออกซิเดชันของเหล็กเนื่องจากจะเป็นการลดการเกิดออกไซด์แบบ Wustite สำหรับผลกระทบที่มีต่อพฤติกรรม การเกิดออกซิเดชันเมื่อมีการเติมโครเมียมลงในเหล็กบริสุทธิ์หรือเหล็กกล้า นั้นถูกแสดงในรูปที่ 2.13 หากเติมโครเมียมในปริมาณน้อยจะพบโครเมียมในเหล็กออกไซด์ (Chromium-rich oxide) ควบคู่กับเหล็กออกไซด์ เมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียมจะส่งผลให้เกิดออกไซด์ของเหล็กและโครเมียมแบบ Spinel และออกไซด์ของ FeO ซึ่งจะทำให้ความหนาของชั้นออกไซด์  $Fe_3O_4$  ลดลง ในขณะที่ไอออน  $Fe^{+2}$  ถูกกีดขวางด้วย Spinel ออกไซด์ เมื่อเติมโครเมียมเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดชั้นออกไซด์ที่มีการผสมกันของ  $(Fe,Cr)_2O_3$  ส่งผลให้อัตราการเกิดออกซิเดชันลดลงเป็นไปตามกลไกแบบพาราโบลา อย่างไรก็ตาม ไอออนเหล็กจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นออกไซด์ได้ดีกว่าไอออนโครเมียม ( $Cr^{+3}$ ) จึงทำให้พบเหล็กที่ชั้นนอกของออกไซด์เมื่อเกิดออกซิเดชันเป็นเวลานาน อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณของโครเมียมให้ม ีค่ามากกว่าความเข้มข้นวิกฤตนั้นจะช่วยให้รักษาชั้นโครเมียมออกไซด์ได้นานขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโครเมียมมีค่าเกิดความเข้มข้นวิกฤต (มากกว่าร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก) การสร้างโครเมียมที่ชั้นนอกจะถูกสร้างขึ้นในตอนต้น และชั้นโครเมียมออกไซด์จะถูกทำลายเมื่อเวลาผ่านไปนาน อย่างไรก็ตามการเติมโครเมียมในปริมาณสูง (มากกว่าร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) จะช่วยให้ชั้นโครเมียมออกไซด์ทนทาน ได้นานที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส



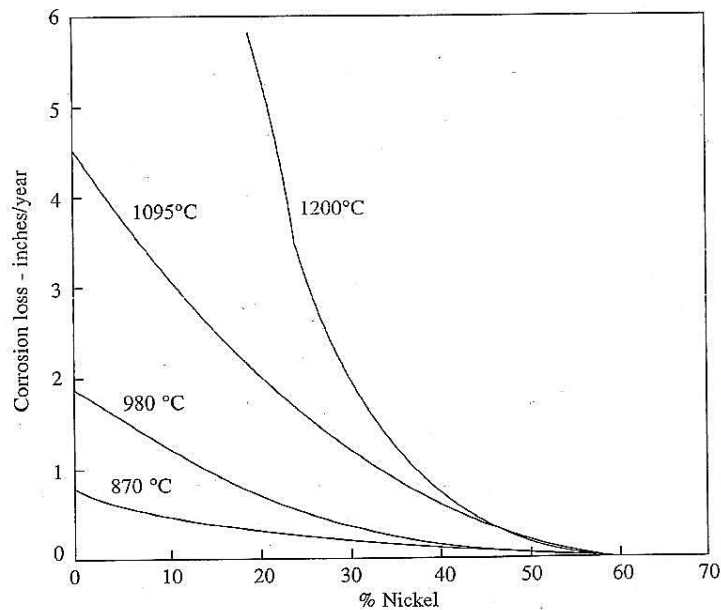
รูปที่ 2.13 ผลกระทบของการเติมโครเมียมในเหล็กต่ออัตราการกัดกร่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส [1]

## 2.7.2 ผลของธาตุนิเกิล

การเติมนิกเกิลลงในเหล็กนั้นไม่ได้มีวัตถุประสงค์หลักในการเพิ่มคุณสมบัติที่อุณหภูมิสูง แต่เป็นการเติมนิกเกิลลงใน Fe-Cr เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์ไรต์เป็นเฟสออสเทนไนต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Face center cubic (FCC) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกของเฟสออสเทนไนต์ทำให้ได้โครงสร้างออสเทนไนต์เสถียรที่อุณหภูมิสูงดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.14 และการเติมนิกเกิลนั้นจะไม่ทำให้เกิดโครงสร้างจุลภาคของซีกมาแต่จะเกิดสารประกอบ  $\text{FeNi}_3$  ที่ส่วนผสมนิกเกิลประมาณร้อยละ 75-77 โดยอะตอม จากรูปที่ 2.15 แสดงผลของปริมาณนิกเกิลในเหล็กที่มีโครเมียมร้อยละ 11 พบว่า นิกเกิลสามารถลดอัตราการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างได้อย่างมีนัยยะ โดยการเติมนิกเกิลที่ร้อยละ 20 30 และ 50 โดยน้ำหนักจะเพิ่มความสามารถของการต้านทานการกัดกร่อนได้ที่อุณหภูมิ 870 980 และ 1200 องศาเซลเซียสตามลำดับ นอกจากนี้นิกเกิลยังเพิ่มความแข็งแรงการคืบ (Creep Strength) และต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์รวมไปถึงการต้านทานการกัดกร่อน [3] อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณนิกเกิลจะทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนลดลง



รูปที่ 2.14 แผนภูมิสมดุลโครงสร้างจุลภาคของเหล็กนิกเกิล [13]

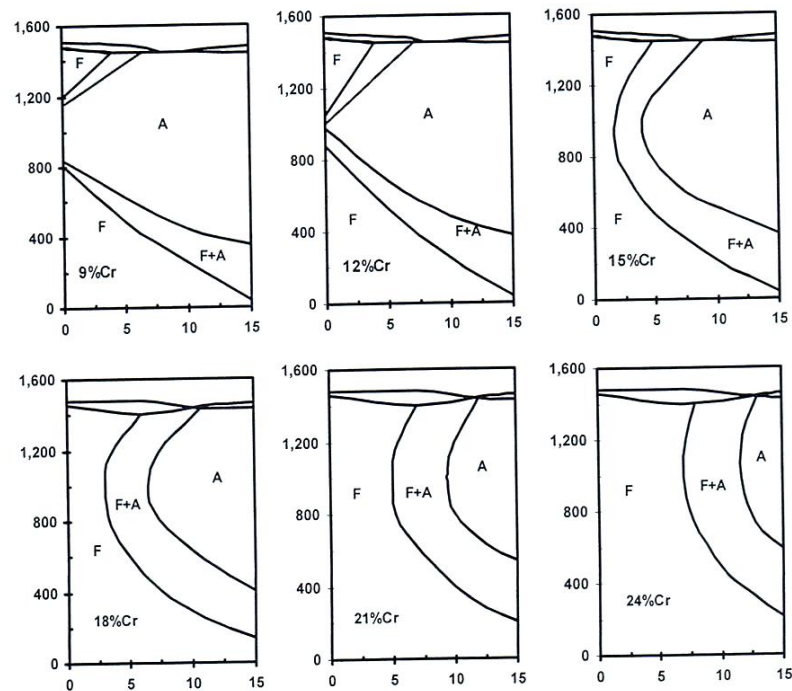


รูปที่ 2.15 ผลกระทบของการเติมนิกเกิลใน Fe-11Cr ต่อการเกิดออกซิเดชันในอากาศ ที่อุณหภูมิ 870, 980, 1095 และ 1200 องศาเซลเซียส [2]

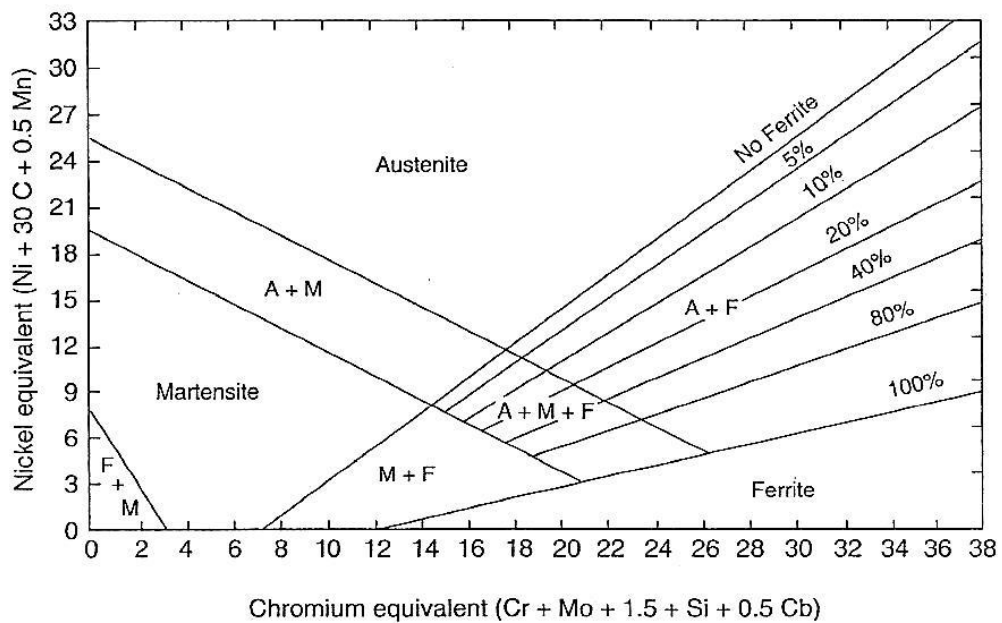
### 2.7.3 ผลของธาตุโครเมียมและนิกเกิล

จากที่ทราบแล้วว่าโครเมียมเป็นธาตุที่ทำให้โครงสร้างจุลภาคของเหล็กเป็นเฟอร์ไรต์ ส่วนนิกเกิลเป็นธาตุที่ทำให้โครงสร้างจุลภาคของเหล็กเป็นออสเทนไนต์ เมื่อเหล็กมีธาตุทั้งสองผสมในแผนภูมิสมดุลจึงมีบริเวณที่แสดงโครงสร้างจุลภาคเฟอร์ไรต์ ออสเทนไนต์ และทั้งเฟอร์ไรต์ผสมออสเทนไนต์ ขึ้นอยู่กับธาตุใดมีปริมาณและผลมากกว่ากัน จากรูปที่ 2.16 พบว่าจะได้โครงสร้างจุลภาคเป็นแอลฟาเมื่อผลของโครเมียมมากกว่านิกเกิลและโครงสร้างจุลภาคเป็นแกมมาเมื่อผลของนิกเกิลมากกว่าโครเมียม แต่ถ้าผลของธาตุทั้งสองก้ำกึ่งกันโครงสร้างจุลภาคจะมีทั้งแอลฟาและแกมมา ซึ่งเป็นโครงสร้างจุลภาคดูเพล็กซ์หรือผสมเมื่อปริมาณโครเมียมมากขึ้นโครงสร้างจุลภาคมีแนวโน้มเป็นโครงสร้างแอลฟา และในทางตรงข้ามเมื่อปริมาณนิกเกิลมากขึ้นโครงสร้างจุลภาคมีแนวโน้มเป็นโครงสร้างแกมมา ธาตุผสมอื่นนอกเหนือจากธาตุทั้งสองนี้จะจัดได้เป็นสองจำพวกคือ กลุ่มที่ทำให้โครงสร้างเฟอร์ไรต์เสถียร (Ferrite stabilizer) จัดอยู่ในจำพวกเดียวกับธาตุโครเมียม อีกกลุ่มหนึ่งที่ทำให้โครงสร้างออสเทนไนต์เสถียร (Austenite stabilizer) จัดอยู่ในจำพวกเดียวกับนิกเกิล เพื่อความสะดวกในการพิจารณาของธาตุผสมต่อโครงสร้างจุลภาคจึงมีการจัดกลุ่มธาตุผสมออกเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่มีผลคล้ายกับโครเมียมโดยคิดคำนวณผลเทียบกับโครเมียมเป็นค่าโครเมียมเทียบเท่า (Chromium equivalent,  $Cr_{eq}$ ) และกลุ่มที่มีผลคล้ายกับนิกเกิลโดยคิดคำนวณผลเทียบกับนิกเกิลเป็นค่านิกเกิลเทียบเท่า (Nickel equivalent,  $Ni_{eq}$ ) ดังปรากฏในรูปที่ 2.17

อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณโครเมียมขึ้นต้องมีความสอดคล้องกับปริมาณของออสเทนไนต์ สเตปีไลเซอร์ เช่นนิกเกิลได้เพื่อให้โครงสร้างสามารถเกิดเป็นออสเทนไนต์ที่มีความเสถียร สำหรับการลดปริมาณคาร์บอนนั้นจะเป็นการเพิ่มความสามารถในการสร้างชั้นของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  เนื่องจากคาร์บอนนั้นสามารถไปรวมตัวกับโครเมียมแล้วเกิดตกตะกอนเป็นโครเมียมคาร์ไบด์ขึ้นที่ขอบเกรนส่งผลให้ปริมาณของโครเมียมที่มีอยู่ในเนื้อโลหะลดลง



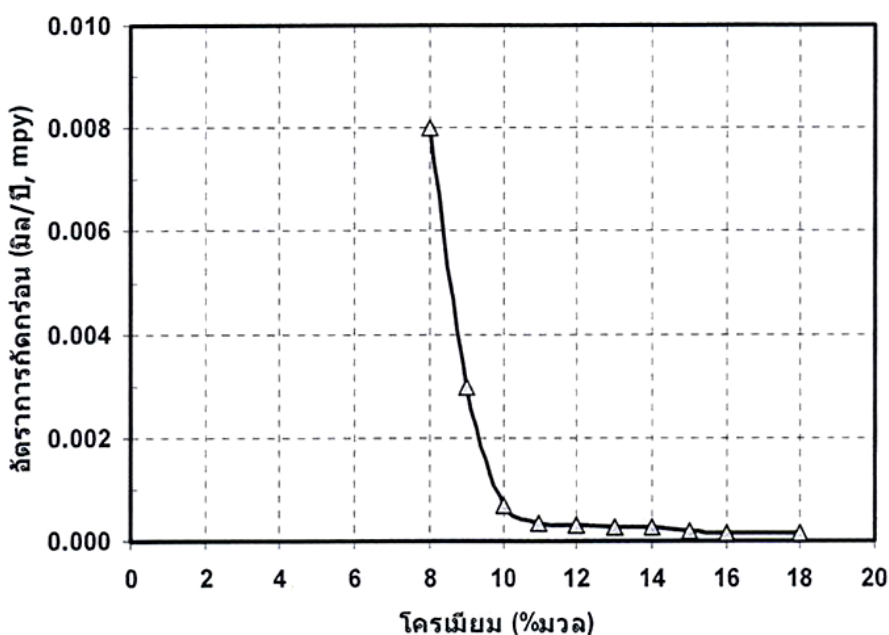
รูปที่ 2.16 แผนภูมิสมดุลโครงสร้างจุลภาคของเหล็กโครเมียมนิกเกิลแสดงผลการเพิ่มส่วนผสมโครเมียมต่อสถานะที่โครงสร้างจุลภาคเป็นเฟอไรต์ (F) และออสเทนไนต์ (A) [13]



รูปที่ 2.17 แผนภาพเซฟเฟอร์ [14]

## 2.8 เหล็กกล้าไร้สนิม

เหล็กกล้าไร้สนิมคือเหล็กที่มีส่วนผสมของธาตุโครเมียมตั้งแต่ประมาณ 11% (มวล) ขึ้นไป โดยสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดี เนื่องจากผิวของเหล็กที่มีการผสมโครเมียมลงไปซึ่งจะทำให้ผิวเหล็กเกิดฟิล์มบางของโครเมียมออกไซด์หนาประมาณ ไม่เกิน 100 Å ที่มีสีใส โดยฟิล์มนี้จะมีเสถียรภาพเพียงพอที่จะทนทานต่อสภาพแวดล้อมบรรยากาศที่ไม่รุนแรงมากนักจนถึงปานกลางเมื่อมีปริมาณโครเมียมมากกว่า 11% (มวล) ขึ้นไปดังแสดงในรูปที่ 2.18 และนอกจากการเติมโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิมอาจมีการเติมธาตุอื่นเพื่อปรับปรุงสมบัติ เช่น นิกเกิล โมลิบดีนัม แมงกานีส และไนโตรเจน เป็นต้น ซึ่งจะทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมมีองค์ประกอบเคมีและสมบัติที่แตกต่างกันออกไป



รูปที่ 2.18 ผลของธาตุโครเมียมผสมในเหล็กต่ออัตราการดูดซับในน้ำฝนที่อุณหภูมิห้อง [15]

## 2.9 ประเภทของเหล็กกล้าไร้สนิม

การแบ่งเกรดหรือเรียกชื่อเหล็กกล้าไร้สนิมมีหลายรูปแบบเช่น [2]

2.9.1 การแบ่งเกรดหรือเรียกชื่อตามส่วนผสมเคมี โดยจะเรียกตามธาตุหลักที่ทำการผสมลงไปเหล็กเช่นเหล็กกล้าไร้สนิมผสมโครเมียมร้อยละ 17 หมายถึงเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครเมียมผสมอยู่ร้อยละ 17 หรือ เหล็กกล้าไร้สนิมผสมโครเมียมร้อยละ 18 นิกเกิลร้อยละ 8 ซึ่งพบว่าการเรียกหรือแบ่งเกรดตามวิธีนี้จะไม่สามารถบ่งบอกส่วนผสมของธาตุอื่นที่สำคัญได้เช่น ธาตุโมลิบดีนัม แมงกานีส

2.9.2 การแบ่งเกรดหรือเรียกชื่อตามการใช้งานอุณหภูมิ เช่น เหล็กกล้าไร้สนิมทนความร้อน, เหล็กกล้าไร้สนิมใช้งานที่อุณหภูมิต่ำการซึ่งการแบ่งเกรดหรือเรียกชื่อแบบนี้ไม่สามารถครอบคลุมได้ทั่วทุกเกรด เนื่องจากบางเกรดไม่ได้จัดอยู่ในสองกลุ่มนี้

2.9.3 การแบ่งเกรดหรือเรียกชื่อตามสมบัติ เหล็กกล้าไร้สนิมบางเกรดถูกพัฒนาขึ้นมาโดยสนใจคุณสมบัติกลเป็นหลักเช่น เหล็กกล้าไร้สนิมทนการคืบ เหล็กกล้าไร้สนิมความแข็งแรงสูง และเหล็กกล้าไร้สนิมทนการกร่อน การเรียกชื่อแบบหรือแบ่งเกรดเช่นนี้มักจะใช้เรียกหรือแบ่งกลุ่มใหญ่มากกว่า ไม่บ่งบอกเกรดเฉพาะ

2.9.4 การแบ่งเกรดหรือเรียกชื่อตามโครงสร้างจุลภาค เป็นที่ทราบกันว่าเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นมีการเติมธาตุผสมเข้าไปเพื่อให้ได้สมบัติตามที่ต้องการซึ่งจะส่งผลให้โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นมีความแตกต่างกันออกไปตามหลักการทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) โดย

โครงสร้างจุลภาคหลักที่ตรวจพบในเหล็ก คือ มาร์เทนไซต์ (Martensite) เฟร์ไรต์ (Ferrite) ออสเทนไนต์ (Austenite) จึงนำมาใช้แบ่งเกรดเหล็กกล้าไร้สนิมด้วย เช่น

- เหล็กกล้าไร้สนิมแบบมาร์เทนซิติก (Martensitic stainless steel) คือเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครงสร้างหลักเป็นมาร์เทนไซต์

- เหล็กกล้าไร้สนิมแฟร์ริติก (Ferritic stainless steel) คือเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครงสร้างจุลภาคหลักเป็นเฟร์ไรต์

- เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก (Austenitic stainless steel) คือเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครงสร้างจุลภาคหลักเป็นออสเทนไนต์

- เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ (Duplex stainless steel) คือเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครงสร้างจุลภาคหลัก 2 แบบ คือ เฟร์ไรต์และออสเทนไนต์อย่างละ 50%

- เหล็กกล้าไร้สนิมผ่านการอบให้เกิดตะกอนสารประกอบในโครงสร้างหลักมาร์เทนไซต์หรือออสเทนไนต์ เพื่อเพิ่มความแข็ง (Precipitation hardening stainless steel) เหล็กกล้าไร้สนิมชนิดนี้มักเรียกชื่อย่อ เหล็กกล้าไร้สนิมเกรดพีเอช บางครั้งอาจเรียก เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีความแข็งแรงสูง

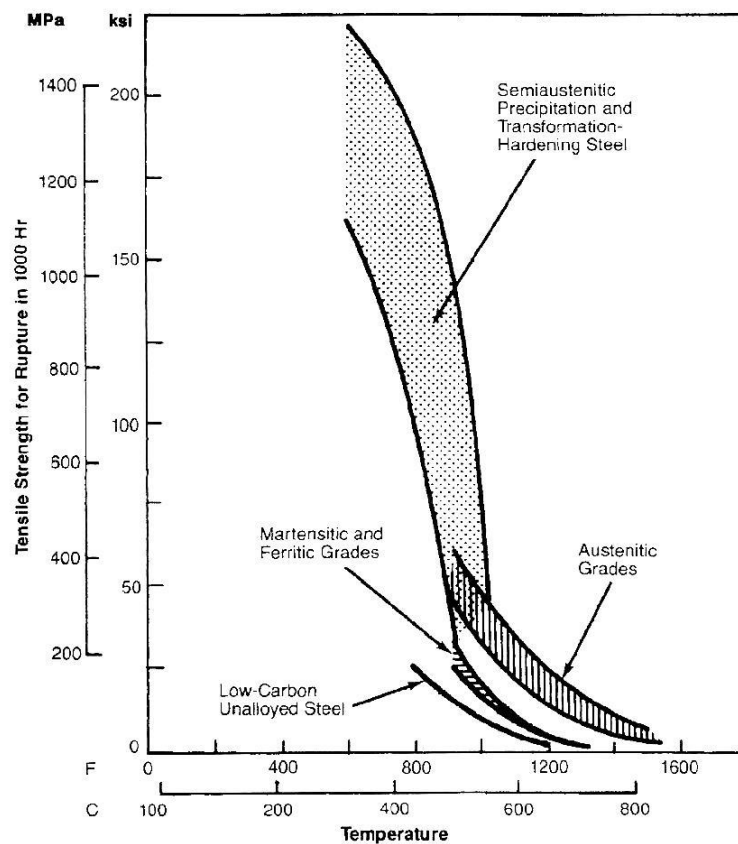
การแบ่งเกรดตามหลักการนี้ทำให้ครอบคลุมชนิดของเหล็กกล้าไร้สนิมได้มากกว่าวิธีอื่น เรียกว่าเกือบจะทั้งหมด เป็นหลักการเรียกชื่อที่นิยมใช้กันแต่อย่างไรก็ตามยังขาดการบ่งบอกส่วนผสมทางเคมี คุณสมบัติ การใช้งานและผลิตภัณฑ์ เช่นเดียวกับวิธีการต่างๆที่กล่าวมาแล้ว

## 2.10 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันและการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิสูง

ความสามารถในการใช้งานของเหล็กกล้าคาร์บอนและเหล็กกล้าผสมต่ำ (Low alloy steel) นั้นจะสามารถใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 370 องศาเซลเซียสเมื่อสภาวะการใช้นั้นไม่ได้พิจารณาปัจจัยด้านความแข็งแรงและความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชัน เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง เหล็กกล้าคาร์บอนและเหล็กกล้าผสมต่ำ (Low alloy steel) นั้นไม่สามารถทนการกัดกร่อนและความแข็งแรงลดลงอย่างมีนัยยะเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเหล็กกล้าไร้สนิมจะมีความสามารถต้านทานการกัดกร่อน ความสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชัน และความแข็งแรงที่มากกว่าเหล็กกล้าคาร์บอนและเหล็กกล้าผสมต่ำดังแสดงในรูปที่ 2.19 นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอีกหลายอย่างที่ส่งผลต่อสมบัติของวัสดุที่อุณหภูมิสูงเช่นความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน ลักษณะของชั้นออกไซด์ (Type of oxide scale) สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนและสัมประสิทธิ์การนำความร้อน เป็นต้น

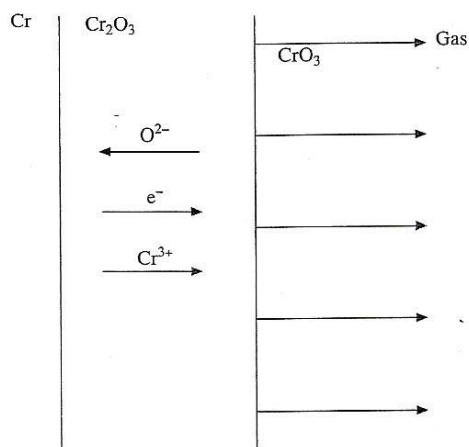
ที่อุณหภูมิสูงเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกจะมีความแข็งแรงที่เหมาะสมเมื่อเปรียบเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมกลุ่มอื่น ส่วนกลุ่มเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดพีเอชจะมีความแข็งแรงสูงที่อุณหภูมิต่ำและความแข็งแรงจะลดลงเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิมากกว่า 425 องศาเซลเซียส สำหรับการขึ้นรูปเย็นนั้นจะ

เป็นวิธีการเพิ่มความแข็งแรงให้เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกที่มีโครงสร้างผลึกแบบ face center cubic (FCC) ซึ่งได้มาจากการเติมนิกเกิลทำให้มีความเหมาะสมในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดอื่น เนื่องจากมีความแข็งแรง (Strength) ความยืดหยุ่น (Ductility) สูงรวมไปถึงความต้านทานการกัดกร่อนและความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่ดีกว่ากลุ่มมาเทนซิติกและเฟอร์ริติกไว้แล้วอย่างไรก็ตามความแข็งแรงของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกจะลดลงหากมีการใช้งานที่อุณหภูมิ 425-870 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน อีกทั้งยังสามารถเกิดการกัดกร่อนบริเวณขอบเกรนเนื่องจากเกิดการตกตะกอนของคาร์ไบด์ที่บริเวณขอบเกรน นอกจากนี้แล้วเหล็กกล้าไร้สนิมมาร์เทนซิติกจะมีความเหมาะสมในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเมื่อต้องการความแข็งแรงของวัสดุเป็นหลักเท่านั้น ในขณะที่เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกจะมีความต้านทานออกซิเดชันสูงเมื่อมีการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 640 องศาเซลเซียสเนื่องจากหากใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 640 องศาเซลเซียสแล้วนั้นความแข็งแรงของวัสดุจะลดลงอย่างมีนัยยะ โดยทั่วไปแล้วเหล็กกล้าไร้สนิมทุกชนิดจะต้องมีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนเนื่องจากการปกป้องของฟิล์มโครเมียมที่ผิว (มีโครเมียมอย่างน้อยร้อยละ 18) [1, 15-17]



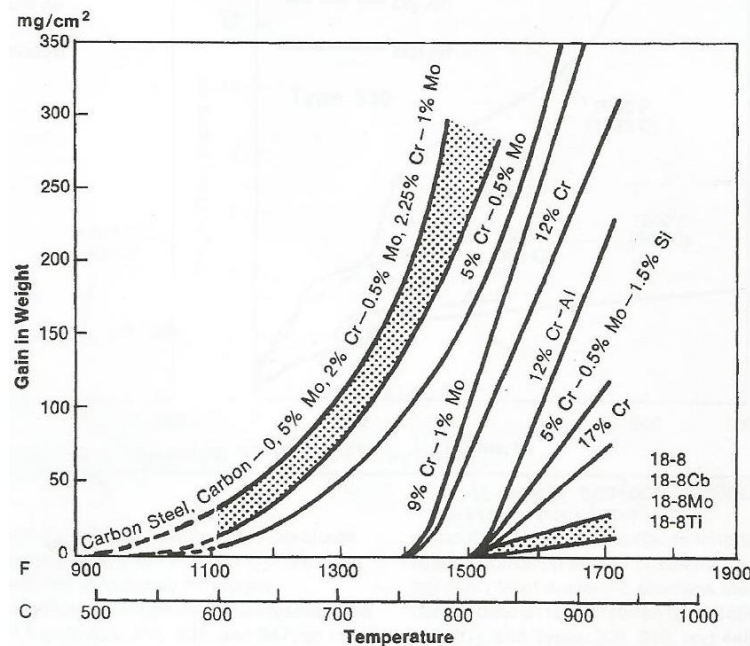
รูปที่ 2.19 แผนภูมิแสดงความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง [13]





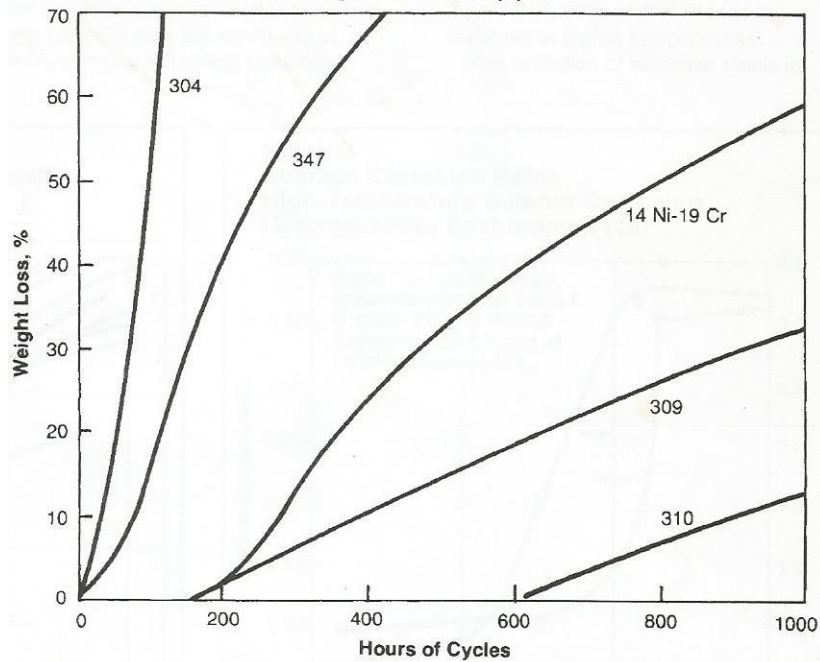
รูปที่ 2.20 แผนภูมิแสดงความแข็งแรงที่อุณหภูมิ [1]

อย่างไรก็ตามเหล็กกล้าไร้สนิมกลุ่ม 300 เป็นกลุ่มที่มีการเติมโครเมียมในปริมาณสูงและมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีเช่นเกรด 309 (25Cr-12Ni) นั้นสามารถใช้งานได้ถึงอุณหภูมิ 900-950 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ความสามารถในการปกป้องเหล็กกล้าไร้สนิมต่อการเกิดออกซิเดชันและการกัดกร่อนจะลดลงเมื่อมีการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 950 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากชั้นโครเมียมออกไซด์จะเริ่มสลายตัวเป็นไอของ  $\text{CrO}_3$  ดังแสดงตามรูปที่ 2.20 นอกจากนี้ในสภาวะที่มีการเผาไหม้เช่นน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีซัลเฟอร์ร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนักนั้นจะเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) คาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO}$ ) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นที่จะทำให้ชั้นโครเมียมออกไซด์หากเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นมีปริมาณโครเมียมน้อยกว่าร้อยละ 17 [4]



รูปที่ 2.21 การเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดออกไซด์ของเหล็กกล้าเมื่อทดสอบ ออกซิเดชัน 1000 ชั่วโมง [3]

สำหรับการใช้งานภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ของเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นพบว่าความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันหรือความต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์จะขึ้นกับปริมาณของโครเมียมเช่น เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครเมียมน้อยกว่าร้อยละ 18 นั้นจะการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 816 องศาเซลเซียส เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครเมียมระหว่างร้อยละ 18 - 20 นั้นจะการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 982 องศาเซลเซียสและเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครเมียมไม่น้อยกว่าร้อยละ 25 นั้นจะสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1093 องศาเซลเซียส เช่นเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 309 AISI 310 หรือ AISI 446 จากรูปที่ 2.21 นั้นได้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของปริมาณโครเมียมที่ส่งผลต่อความต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ ในหลายเงื่อนไขที่อุณหภูมิต่ำที่นั้นพบว่ากระบวนการดังกล่าวนี้ไม่สามารถรักษาอุณหภูมิให้คงที่ได้อย่างคงที่เสมอ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างพื้นโลหะและชั้นออกไซด์นั้นมีความแตกต่างกัน และการที่อุณหภูมิไม่คงที่นั้นจะทำให้เกิดการยึดและขยายของวัสดุที่ไม่เท่ากันซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ชั้นออกไซด์เกิดรอยร้าวและหลุดร่อนส่งผลให้เกิดออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามการต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ในเหล็กกล้าไร้สนิมจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของนิกเกิลเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.22 ซึ่งพบว่านิกเกิลนั้นจะช่วยลดความแตกต่างค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างพื้นโลหะและชั้นออกไซด์

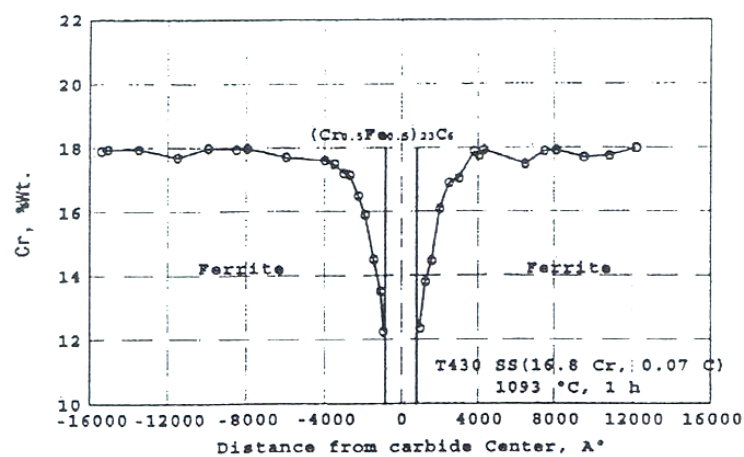


รูปที่ 2.22 ผลกระทบของนิกเกิลต่อความต้านทานการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์ [3]

## 2.11 โครงสร้างจุลภาคทุติยภูมิช่วงอุณหภูมิ 400-1000°C

โครงสร้างจุลภาคทุติยภูมินี้จะส่งผลต่อสมบัติกลและคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อน เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีคุณสมบัติแข็งและเปราะสารประกอบเหล่านี้มีส่วนผสมธาตุโลหะเช่น โครเมียม โมลิบดีนัม เป็นส่วนใหญ่ ทำให้เกิดบริเวณโครเมียมพร่องรอบสารประกอบดังกล่าวแสดงในรูปที่

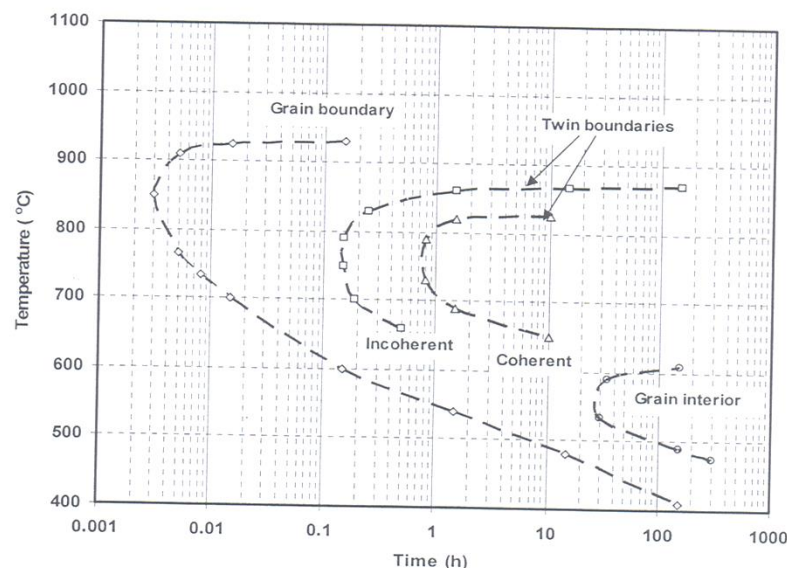
2.23



รูปที่ 2.23 บริเวณโครเมียมพร่องรอบโครเมียมคาร์ไบด์ในเหล็กกล้าไร้สนิม [18]

### 2.12.1 สารประกอบคาร์ไบด์

โดยส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบคาร์ไบด์ที่มีสูตรเป็น  $M_{23}C_6$  เช่น  $(Cr, Fe, Mo, Ni)_{23}C_6$  สำหรับสารประกอบคาร์ไบด์ที่มีสูตร  $M_7C_3$  มักจะพบในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนติกที่มีคาร์บอนผสมสูงกว่ามาตรฐาน  $C > 0.15\%$  ส่วนใหญ่จะตรวจพบตะกอนคาร์ไบด์ที่ขอบเกรน (Grain boundary) ขอบทวิน (Twin boundary) และภายในเกรน (Grain interior) ดังแสดงในรูปที่ 2.23 แสดงให้เห็นถึงเส้นของการเริ่มพบการตกตะกอนคาร์ไบด์ชนิด  $M_{23}C_6$  ซึ่งพบว่าอุณหภูมิประมาณ  $850^\circ C$  จะใช้เวลานั้นที่สุดที่พบการตกตะกอน สำหรับการตกตะกอนยังขึ้นอยู่กับความสามารถการละลายของคาร์บอนในโครงสร้างออสเทนไต การแพร่ของธาตุ เช่น คาร์บอน โครเมียม และเสถียรภาพจลนพลศาสตร์ หรือค่าพลังงานอิสระกิบส์ [13] ในรูปที่ 2.24 การตกตะกอนของคาร์ไบด์จะเริ่มต้นที่ขอบเกรน ต่อจากนั้นจะเริ่มตกตะกอนที่ขอบทวินกับเนื้อพื้นและขอบทวิน ส่วนการตกตะกอนในเกรนจะเกิดขึ้นหลังสุด การพิจารณาการละลายของคาร์บอนอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายพฤติกรรมการตกตะกอนตามแผนภูมิ TTT ได้ จากรูปที่ 2.24 การเริ่มตกตะกอนคาร์ไบด์  $M_{23}C_6$  ในช่วงอุณหภูมิ  $400-850^\circ C$  ใช้เวลานั้นลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แสดงถึงการแพร่ที่เร็วขึ้นและเสถียรภาพทางจลนพลศาสตร์ มีผลต่อการตกตะกอนมากกว่าการละลาย ที่อุณหภูมิสูงกว่าประมาณ  $850^\circ C$  การเริ่มตกตะกอนใช้เวลานานขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแสดงว่าการละลายของคาร์บอนในโครงสร้างผลึกออสเทนไตที่มากขึ้นและเสถียรภาพทางจลนพลศาสตร์มีผลต่อการตกตะกอนมากกว่าการแพร่ ถ้าปริมาณคาร์บอนสูงมากขึ้นเส้นแสดงการตกตะกอนจะเลื่อนไปเวลาที่เวลานั้นลดลง



รูปที่ 2.24 แผนภูมิ TTT ของการตกตะกอน  $M_{23}C_6$  ที่ขอบเกรน ขอบทวิน และภายในเกรนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนติก หลังการอบชุบที่อุณหภูมิ  $1250^\circ C$  [13]

## บทที่ 3

### ระเบียบวิธีวิจัย

#### 3.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

##### 3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานทดสอบ

- 3.1.1.1 เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304
- 3.1.1.2 เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 309
- 3.1.1.3 โครเมียมความบริสุทธิ์ 99.995%
- 3.1.1.4 นิกเกิลความบริสุทธิ์ 99.995%
- 3.1.1.5 เครื่องหลอมสุญญากาศแบบเหวี่ยงรุ่น Lifumat-Met-3, 3-VAC
- 3.1.1.6 เครื่องขัดกระดาษทราย
- 3.1.1.7 เครื่องล้างชิ้นงานระบบอัลตราโซนิค
- 3.1.1.8 ตู้ดูดความชื้น (Desicator)

##### 3.1.2 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบ

- 3.1.2.1 เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) รุ่น SETARAM Line96
- 3.1.2.2 เครื่องสเปกโตร รุ่น Spectrolab M8, LAVWA 18A
- 3.1.2.3 กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical Microscope)
- 3.1.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น JEOL model; 6380LV/ EDS model; OXFORD INCA
- 3.1.2.5 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น Bruker D8 Advance

#### 3.2 การเตรียมตัวอย่าง

ในการทดสอบเพื่อศึกษาความต้านทานการเกิดออกซิเดชันนั้นจะทำการทดสอบชิ้นงาน 3 ชนิดดังนี้

##### 3.2.1 เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น AISI 309 (As cold rolled AISI 309)

นำเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการรีดเย็นเกรด AISI 309 มาตัดให้ได้ขนาด  $10 \times 5 \times 5$  มิลลิเมตร ด้วยเครื่องตัดชิ้นงานความละเอียดสูงและนำมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 และ 1000

จากนั้นล้างชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิกในแอลกอฮอล์นาน 1 นาที เป่าชิ้นงานให้แห้งและนำชิ้นงานไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นนาน 1 วันก่อนทำการทดสอบ

### 3.2.2 เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อขึ้นรูป AISI 309 (As cast AISI 309)

นำเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการรีดเย็นเกรด AISI 309 ไปหลอมด้วยเครื่องหลอมสุญญากาศแบบเหวี่ยง หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการหล่อขึ้นรูปอบโฮโมจีไนเซชัน (Homogenization) ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมงแล้วทำให้เย็นตัวโดยการจุ่มน้ำ [2] จากนั้นนำมาตัดให้ได้ขนาด  $10 \times 5 \times 5$  มิลลิเมตรด้วยเครื่องตัดชิ้นงานความละเอียดสูงและนำมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 และ 1000 และล้างชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิกในแอลกอฮอล์นาน 1 นาที เป่าชิ้นงานให้แห้งและนำชิ้นงานไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นนาน 1 วันก่อนทำการทดสอบ

### 3.2.3 เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อขึ้นรูปที่มีโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก (As cast 26Cr-16Ni)

นำเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการรีดเย็น AISI 304 มาตัดเป็นชิ้น ผสมกับโครเมียมและนิกเกิล จากนั้นนำไปหลอมด้วยเครื่องหลอมสุญญากาศแบบเหวี่ยง นำชิ้นงานที่ผ่านการหล่อขึ้นรูปไปอบโฮโมจีไนเซชัน (Homogenization) ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมงแล้วทำให้เย็นตัวโดยการจุ่มน้ำ [2] จากนั้นนำมาตัดให้ได้ขนาด  $10 \times 5 \times 5$  มิลลิเมตรด้วยเครื่องตัดชิ้นงานความละเอียดสูงและนำมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 และ 1000 และล้างชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิกในแอลกอฮอล์นาน 1 นาที เป่าชิ้นงานให้แห้งและนำชิ้นงานไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นนาน 1 วันก่อนทำการทดสอบ

## 3.3 การทดสอบความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน

ในการทดสอบความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน จะทำการทดสอบชิ้นงานตัวอย่างโดยการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงเป็นเวลานาน 100 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิคงที่ (Isothermal) ด้วยเครื่อง Thermalgravimetry analysis (TGA) รุ่น SETARAM Line96 ซึ่งจะทำการทดสอบในสภาวะที่แตกต่างกันดังนี้

### 3.3.1 ทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสภายใต้อากาศแห้ง

ทดสอบชิ้นงานตัวอย่าง As cold rolled AISI 309, As cast AISI 309 และ As cast 26Cr-16Ni

การทดสอบชิ้นงานตัวอย่างจะเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีโดยป้อนก๊าซอาร์กอนปกคลุมจนกระทั่งอุณหภูมิของเครื่องทดสอบเข้าสู่อุณหภูมิที่ทำการศึกษาจึงเปลี่ยนก๊าซที่

ป้อนเข้าเครื่อง TGA เป็นอากาศอัดท้อ (สัดส่วนออกซิเจนร้อยละ 21 และไนโตรเจนร้อยละ 79) ด้วยอัตราเร็ว 40 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อทดสอบครบ 100 ชั่วโมง ทำการลดอุณหภูมิลงให้ถึงอุณหภูมิห้องด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีและเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่อง TGA เป็นก๊าซอาร์กอนขณะทำการลดอุณหภูมิ

### 3.3.2 ทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสภายใต้อากาศเปียก

ทดสอบชิ้นงานตัวอย่าง As cold rolled AISI 309, As cast AISI 309 และ As cast 26Cr-16Ni

การทดสอบชิ้นงานตัวอย่างจะเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีโดยป้อนก๊าซอาร์กอนปกคลุมจนกระทั่งอุณหภูมิของเครื่องทดสอบเข้าสู่อุณหภูมิที่ทำการศึกษาจึงเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่อง TGA เป็นอากาศอัดท้อ (สัดส่วนออกซิเจนร้อยละ 21 และไนโตรเจนร้อยละ 79) โดยให้อากาศผ่านน้ำที่อุณหภูมิห้องก่อนป้อนเข้าเครื่อง TGA ด้วยอัตราเร็ว 40 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อทดสอบครบ 100 ชั่วโมง ทำการลดอุณหภูมิลงให้ถึงอุณหภูมิห้องด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีและเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่อง TGA เป็นก๊าซอาร์กอนขณะทำการลดอุณหภูมิ

### 3.3.3 ทดสอบที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียสภายใต้อากาศแห้ง

ทดสอบชิ้นงานตัวอย่าง As cast 26Cr-16Ni

การทดสอบชิ้นงานตัวอย่างจะเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีโดยป้อนก๊าซอาร์กอนปกคลุมจนกระทั่งอุณหภูมิของเครื่องทดสอบเข้าสู่อุณหภูมิที่ทำการศึกษาจึงเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่อง TGA เป็นอากาศอัดท้อ (สัดส่วนออกซิเจนร้อยละ 21 และไนโตรเจนร้อยละ 79) ด้วยอัตราเร็ว 40 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อทดสอบครบ 100 ชั่วโมง ทำการลดอุณหภูมิลงให้ถึงอุณหภูมิห้องด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีและเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่อง TGA เป็นก๊าซอาร์กอนขณะทำการลดอุณหภูมิ

## 3.4 การวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี

ทำการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง As cold rolled AISI 309, As cast AISI 309 และ As cast 26Cr-16Ni โดยใช้เครื่องสเปกโตร รุ่น Spectrolab M8, LAVWA 18A

## 3.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

ทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบด้วยเครื่อง TGA ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด โดยจะทำการเตรียมชิ้นงาน

ก่อนตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคจะนำชิ้นงานขึ้นตัวเรือนแบบเย็นด้วยอีพอกซีเรซิน (cold mouting) ทำการขัดหยาบชิ้นงานด้วยกระดาษทรายและขัดละเอียดด้วยผงเพชรขนาด 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ ทำการกัดกรดชิ้นงานด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี (Electrolytic Etching) ในสารละลายออกซาลิก (Oxalic Acid) เข้มข้นร้อยละ 10 โดยใช้กระแสไฟฟ้า 2.5 Volts นาน 2 นาที

### 3.6 การตรวจสอบออกไซด์

สำหรับชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวของชิ้นงานภายหลังการทดสอบด้วยเครื่อง TGA นั้นจะแยกการตรวจสอบชั้นออกไซด์ออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกจะทำการตรวจสอบบริเวณพื้นผิวของชั้นออกไซด์ (Surface Section) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด (SEM) และเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) สำหรับส่วนที่สองจะทำการตรวจสอบภาคตัดขวางของชั้นออกไซด์ (Cross section) โดยตรวจสอบจากชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมในหัวข้อที่ 3.5 ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด (SEM)





## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการอภิปราย

#### 4.1 ส่วนประกอบทางเคมี

การศึกษาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 (As cold rolled AISI 309) เหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกหล่อ AISI 309 (As cast AISI 309) และเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกหล่อที่มีโครเมียมร้อยละ 26 และนิกเกิลร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก (As cast 26Cr-16Ni) พบว่า ส่วนประกอบทางเคมีของชิ้นงานเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตร รุ่น Spectrolab M8 LAVWA 18A เป็นไปตามตารางที่ 4.1 โดยชิ้นงาน As cast 26Cr-16Ni จะถูกเตรียมมาจากเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกรีดเย็น AISI 304 และเพิ่มโครเมียมและนิกเกิลโดยการหล่อขึ้นรูปภายใต้เครื่องหลอมสุญญากาศแบบเหวี่ยง model Lifumat-Met-3 3-VAC และจากเปรียบเทียบส่วนประกอบทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกหล่อ AISI 309 ที่ได้มาจากการหลอมเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 เทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 (As cold rolled AISI 309) พบว่าปริมาณของโครเมียมและนิกเกิลของชิ้นงานทั้งสองไม่ได้มีความแตกต่างอย่างมีนัยยะสำคัญ ทำให้สามารถเปรียบเทียบความต้านทานการเกิดออกซิเดชันเมื่อกรรมวิธีการผลิตแตกต่างกันได้ อย่างไรก็ตามการศึกษาเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีปริมาณโครเมียมและนิกเกิลร้อยละ 26 และ 16 ตามลำดับนั้นพบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีส่วนประกอบทางเคมีดังกล่าวไม่ได้มีการผลิตขายในอุตสาหกรรม สำหรับการเตรียมชิ้นงานจากวิธีการหล่อจึงเป็นวิธีอย่างง่ายที่สามารถสร้างชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาผลกระทบต่อการเกิดออกซิเดชันเมื่อส่วนประกอบทางเคมีเปลี่ยนแปลง และเป็นที่มาของการเตรียมเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกหล่อ AISI 309 โดยการหล่อขึ้นรูปเพื่อนำมาใช้ในการเปรียบเทียบอัตราการเกิดออกซิเดชัน ดังนั้นแล้วในการศึกษาการเกิดออกซิเดชันนั้นจะแบ่งการเปรียบเทียบชิ้นงานออกเป็น 2 ส่วน คือผลกระทบจากกรรมวิธีการผลิตและผลกระทบจากส่วนประกอบทางเคมีที่แตกต่าง

ตารางที่ 4.1 ส่วนประกอบทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง

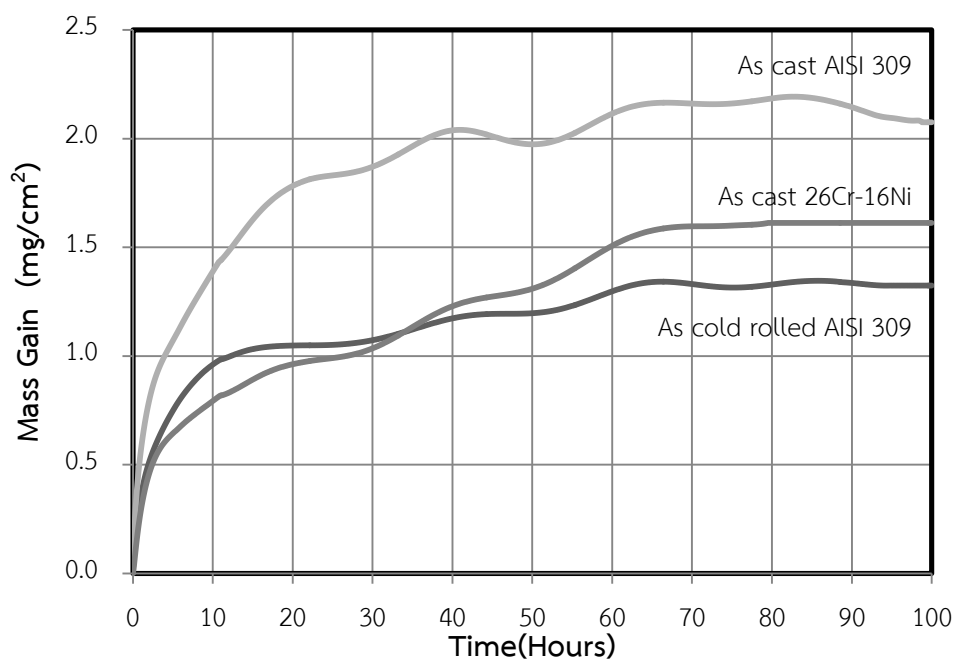
Element	C	Cr	Ni	Mn	P	S	Si
As cold rolled AISI 304	0.063	18.11	8.27	1.09	0.020	0.0085	0.42
As cold rolled AISI 309	0.035	22.98	13.52	1.97	0.017	0.0007	0.41
As cast AISI 309	0.042	22.80	13.67	1.99	0.005	0.0003	0.41
As cast 26Cr-16Ni	0.054	26.56	16.56	0.71	0.020	0.0049	0.46

#### 4.2 อัตราการเกิดออกซิเดชัน

ในการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานภายใต้อากาศโดยทำการวัดน้ำหนักของชิ้นงานนาน 100 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง TGA ที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal) 900 องศาเซลเซียส โดยป้อนอากาศอัดท่อหรือที่เรียกในเชิงอุตสาหกรรมว่า Air zero เข้าเครื่อง TGA สำหรับการศึกษาออกซิเดชันจะศึกษาการเกิดออกซิเดชันในอากาศแห้ง (Dry air) หมายถึงการป้อน Air zero เข้าเครื่อง TGA โดยตรงและศึกษาการเกิดออกซิเดชันในอากาศเปียก (Wet air) หมายถึงการให้ Air zero ผ่านน้ำที่อุณหภูมิห้องก่อนเข้าเครื่อง TGA

จากความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงเทียบกับเวลาในอากาศแห้งดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของทุกชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงต้นและเริ่มเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 65 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบเส้นกราฟของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 นั้นพบว่าโครงสร้างจุลภาครีดเย็นมีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันดีกว่าโครงสร้างจุลภาคหล่อ เมื่อพิจารณาน้ำหนักของชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อแกว่าเส้นกราฟของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรดซึ่งคาดว่า การแกว่งของเส้นกราฟที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากชั้นออกไซด์เกิดการหลุดร่อนหรือเกิดการแตกหรือเกิดรอยร้าวดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 2.6 [12] นอกจากนี้การหลุดร่อนของชั้นออกไซด์จะปรากฏขึ้นหากการระเหยของโครเมียมไอออนในชั้นออกไซด์มีค่ามากกว่าอัตราการแพร่ของโครเมียมไอออนเพื่อสร้างชั้นออกไซด์ [12, 19] จากการที่โครงสร้างจุลภาคจากการรีดเย็นมีขนาดเกรนที่เล็กกว่าโครงสร้างจุลภาคงานหล่อส่งผลให้โครงสร้างจุลภาคจากการรีดเย็นมีปริมาณของขอบเกรนที่มากกว่าซึ่งน่าจะทำให้ปริมาณการแพร่ของโครเมียมไอออนในโครงสร้างจุลภาคจากการรีดเย็นมากกว่าโครงสร้างจุลภาคงานหล่อ [15, 20-22] และน่าจะทำให้ชั้นออกไซด์ของโครงสร้างจุลภาครีดเย็นเกิดการแตกร้าวได้ยากกว่าโครงสร้างจุลภาคหล่อ ส่งผลให้เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อมีอัตราการเพิ่มน้ำหนักที่ไม่คงที่หรือเส้นกราฟมีการแกว่งมากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด นอกจากนี้ขนาดเกรนของโครงสร้างจุลภาครีดเย็นที่เล็กกว่านั้นน่าจะทำให้ชั้นออกไซด์สามารถยึด

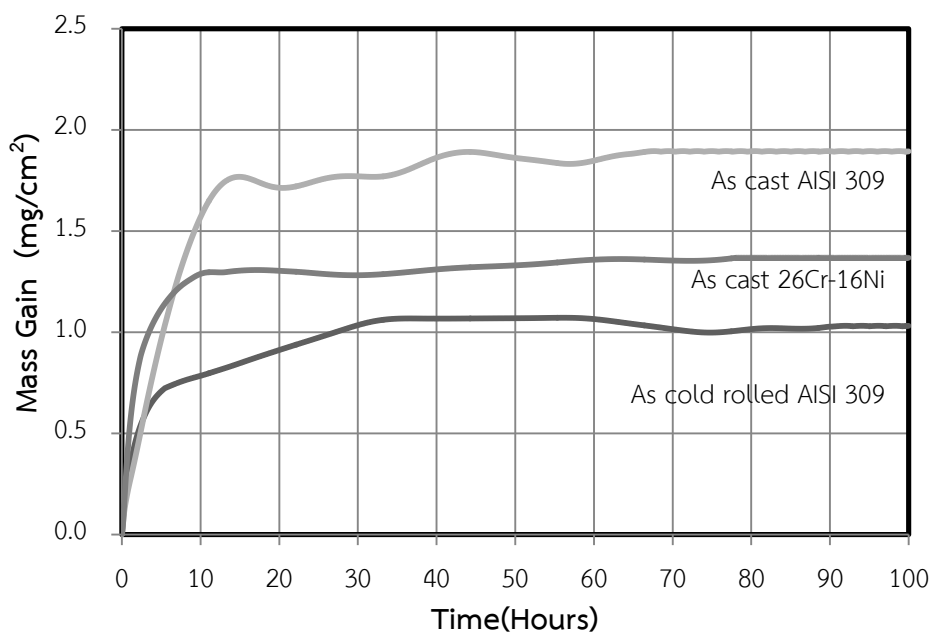
เกาะกับผิวชิ้นงานได้ดีกว่าโครงสร้างจุลภาคห่อ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการยึดเกาะออกไซด์ผ่านการแพร่ของออกไซด์ตามขอบเกรน [19, 23, 24] จากการเปรียบเทียบน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อเมื่อส่วนประกอบทางเคมีมีความแตกต่างของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อ AISI 309 (25Cr-12Ni) และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อ 26Cr-16Ni นั้นพบว่าน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อ AISI309 มีค่ามากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อ 26Cr-16Ni ซึ่งกล่าวได้ว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อ 26Cr-16Ni มีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมงในอากาศแห้งได้ดีกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อ AISI 309 ซึ่งเป็นที่ทราบทั่วไปว่าการเพิ่มปริมาณโครเมียมจะทำให้ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้น [1, 3, 16, 25, 26]



รูปที่ 4.1 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่เวลาใดๆภายใต้อุณหภูมิคงที่ 900 องศาเซลเซียสในอากาศแห้ง

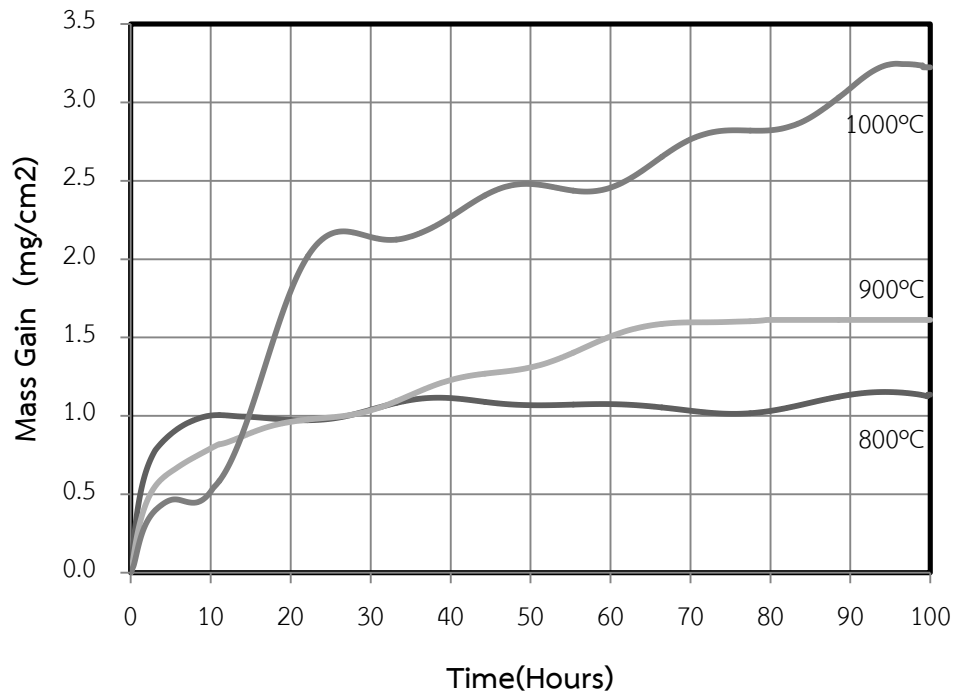
จากรูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงเทียบกับเวลาในอากาศเปียก พบว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงต้นและเริ่มเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 20 ชั่วโมง เมื่อทำการเปรียบเทียบเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อ AISI 309 พบว่าน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกห่อจะมีค่ามากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็นและพบการแกว่งของ

เส้นกราฟที่คาดว่า เป็นผลเนื่องมาจากชั้นออกไซด์เกิดการหลุดร่อนหรือเกิดการแตกหรือเกิดรอยร้าว ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 2.6 [12] จากการเปรียบเทียบผลของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกหล่อเมื่อมีส่วนประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกหล่อ AISI 309 (25Cr-12Ni) และเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกหล่อ 26Cr-16Ni พบว่าน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกหล่อ AISI309 มีค่ามากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกหล่อ 26Cr-16Ni ซึ่งกล่าวได้ว่าเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกหล่อ 26Cr-16Ni มีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมงในอากาศเปียกได้ดีกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกหล่อ AISI 309 เป็นที่ทราบทั่วไปว่าการเพิ่มปริมาณโครเมียมจะทำให้ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้น [1, 3, 16, 25, 26] เมื่อเปรียบเทียบผลภายหลังการทดสอบออกซิเดชันในอากาศแห้งดังแสดงในรูปที่ 4.1 เทียบกับผลภายหลังการทดสอบออกซิเดชันในอากาศเปียกดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าน้ำหนักของทุกชิ้นงานในอากาศเปียกมีค่าน้อยกว่าน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศแห้ง โดยทั่วไปแล้วการเกิดออกซิเดชันในอากาศเปียกจะมีความรุนแรงมากกว่าการเกิดออกซิเดชันในอากาศแห้งหรือการอัตราการเพิ่มน้ำหนักในอากาศเปียกมีค่าสูงกว่าอากาศแห้ง [3, 27, 28] ซึ่งนั่นเองจะทำให้ให้น้ำหนักของชิ้นงานในอากาศเปียกมีค่าสูงกว่าน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศแห้งหากพิจารณาน้ำหนักของชิ้นงานทดสอบนั้นไม่ได้สอดคล้องกับข้อมูลดังกล่าว อย่างไรก็ตามเมื่อทำการพิจารณาอัตราการเพิ่มน้ำหนักของชิ้นงานในช่วง 10 ชั่วโมงแรกของอากาศแห้งและอากาศเปียกกลับพบว่าอัตราการเพิ่มน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศเปียกมีค่าที่สูงกว่าน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศแห้ง และเมื่อเปรียบเทียบลักษณะของเส้นกราฟพบว่าเส้นกราฟของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกในอากาศเปียกมีการแกว่งน้อยกว่าเส้นกราฟของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกในอากาศแห้ง ซึ่งเป็นไปได้ว่าชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกที่เกิดขึ้นในอากาศเปียกยึดเกาะได้ดีกว่าชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นในอากาศแห้งคาดว่า เป็นเนื่องจากการแพร่ของไฮดรอกไซด์ไอออน  $\text{OH}^-$  (ในอากาศเปียก) ที่มีขนาดประมาณ 95 pm ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าไอออนของ  $\text{O}^{2-}$  (ในอากาศแห้ง) ที่มีขนาดประมาณ 140 pm ซึ่งน่าจะทำให้การแพร่ของ  $\text{OH}^-$  เข้าชั้นออกไซด์เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าส่งผลให้อัตราการเพิ่มน้ำหนักมีค่าสูงกว่าน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติกในอากาศแห้ง [4, 27, 29, 30]



รูปที่ 4.2 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่เวลาใดๆภายใต้อุณหภูมิคงที่ 900 องศาเซลเซียสในอากาศเปียก

จากรูปที่ 4.3 ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของชิ้นงานตัวอย่างต่อหน่วยพื้นที่เทียบกับเวลาของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni หล่อที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศแห้ง เวลา 100 ชั่วโมง พบว่าอัตราการเพิ่มน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสมีค่ามากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 องศาเซลเซียส หรือพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการเพิ่มน้ำหนักจะลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาลักษณะของเส้นกราฟที่อุณหภูมิต่างๆนั้นพบว่าการแกว่งของเส้นกราฟนั้นจะมีความรุนแรงมากที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส จากผลการทดสอบดังกล่าวนั้นคาดว่าเป็นผลมาจากการที่โครเมียมออกไซด์ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) จะมีอัตราการระเหยกกลายเป็นไอของ  $\text{CrO}_3$  เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและจะมีความรุนแรงมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส [1, 3, 16, 31, 32]



รูปที่ 4.3 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงาน As-cast 26Cr-16Ni ที่เวลาใดๆภายใต้ อุณหภูมิคงที่ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียสในอากาศแห้ง

สำหรับการพิจารณาการเกิดออกซิเดชันในเชิงจลนพลศาสตร์นั้นจะวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงต่อหน่วยพื้นที่ ( $w$ ) เทียบกับเวลา ( $t$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.11 โดย  $k$  คือค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและ  $n$  คือค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชัน จากการพิจารณาค่า  $k$  และ  $n$  ของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกหล่อ AISI 309 เหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิกรีดเย็น AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศเปียกและอากาศแห้งได้ถูกแสดงในตารางที่ 4.2 สำหรับค่า  $k$  เป็นค่าที่แสดงถึงความเร็วที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งมีความสัมพันธ์กับ ประจุ อิเล็กตรอน ชนิดของประจุ การส่งผ่านของประจุและอิเล็กตรอน หรือที่รู้จักกันในชื่อสัมประสิทธิ์การแพร่ [12, 31] เมื่อพิจารณาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเวลา 100 ชั่วโมงในอากาศแห้งพบว่าค่า  $k$  และ  $n$  ของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิกรีดเย็น AISI 309 เหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกหล่อ AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกหล่อ 26Cr-16Ni มีค่า  $4.02 \times 10^{-5}$   $4.35 \times 10^{-5}$  และ  $0.90 \times 10^{-5}$   $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-n}$  และ 0.29 0.32 และ 0.42 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเวลา 100 ชั่วโมงในอากาศเปียกพบว่าค่า  $k$  และ  $n$  ของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิกรีดเย็น AISI 309 เหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกหล่อ 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกหล่อ 26Cr-16Ni มีค่า  $4.59 \times 10^{-5}$   $2.02 \times 10^{-5}$  และ  $10.17 \times 10^{-6}$   $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-n}$  และ 0.26, 0.38 และ 0.22 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of

determination;  $R^2$ ) พบว่าความน่าเชื่อถือของการหาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเวลา 100 ชั่วโมงในอากาศเปียกมีค่าน้อยกว่า 0.7 ในที่นี้จึงพิจารณาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเวลา 20 ชั่วโมงพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจมีค่าสูงกว่า 0.7 และค่า  $k$  และ  $n$  แสดงในตารางที่ 4.3

สำหรับค่า  $n$  ที่หมายถึงค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันนั้นจะสามารถแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายใต้อิทธิพลใด เช่น  $n$  เท่ากับ 0.5 เมื่อกลไกการเกิดออกซิเดชันเป็นแบบพาราโบลา [8, 11, 12, 27, 31] ตามหลักการของ Wagner ความหนาของชั้นออกไซด์ภายใต้ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงนั้นจะถูกควบคุมโดยการแพร่ และการเพิ่มปริมาณโครเมียมจะลดอัตราการเกิดออกซิเดชันอย่างมีนัยยะ ซึ่งจะทำให้กลไกการเกิดออกซิเดชันเข้าใกล้เงื่อนไขแบบพาราโบลา อย่างไรก็ตามหาก  $n$  มีค่าอยู่ระหว่าง 0.3 ถึง 0.5 นั้นหมายถึงกลไกการเกิดออกซิเดชันนั้นจะเป็นไปตามกลไกการเกิดออกซิเดชันแบบคิวิคหมายถึงการเกิดออกซิเดชันในรูปแบบผสมระหว่างกลไกแบบพาราโบลาและกลไกแบบลอการิทึม สำหรับอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบคิวิคนั้นจะเป็นกลไกที่ควบคุมโดยการถ่ายเทสนามไฟฟ้าของไอออนโลหะผ่านฟิล์มออกไซด์ p-type [11] จากค่า  $n$  ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติก 309 มีค่าเข้าใกล้กลไกแบบคิวิคทั้งในอากาศแห้งและอากาศเปียกและเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็นและเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศแห้งนั้น  $n$  มีค่าเข้าใกล้กลไกแบบพาราโบลาคาดว่า การเพิ่มปริมาณโครเมียมและนิกเกิลทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันเข้าใกล้กลไกแบบพาราโบลา ซึ่งข้อมูลดังกล่าวมีความสอดคล้องกับงานวิจัยที่ศึกษาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียสของชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกที่มีโครเมียมร้อยละ 14-24 และนิกเกิลร้อยละ 15-18 ที่พบว่าความสามารถในการยึดเกาะของชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันลดลง [26] อย่างไรก็ตามค่า  $n$  ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศเปียกนั้นกลับมีค่าเข้าใกล้กลไกแบบคิวิค

จากข้อมูลในตารางที่ 4.4 แสดงค่า  $k$  และ  $n$  ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni เมื่อทำการทดสอบออกซิเดชันในอากาศแห้งที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 องศาเซลเซียสนั้นมีค่า  $6.79 \times 10^{-5}$   $0.90 \times 10^{-5}$  และ  $0.02 \times 10^{-5}$   $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-n}$  และ 0.24 0.42 และ 0.77 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) พบว่าความน่าเชื่อถือของการหาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเวลา 100 ชั่วโมงในอากาศแห้งมีค่า 0.56 ในที่นี้จึงพิจารณาค่า  $k$  และ  $n$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเวลา 10 ชั่วโมงพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจมีค่า 0.92 โดยค่า  $k$  และ  $n$  จะมีค่า  $3.07 \times 10^{-5}$   $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-n}$  และ 0.66 ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตได้ว่าค่า  $n$  ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสนั้นพบว่ากลไกการเกิดออกซิเดชันนั้นจะมีค่าเข้าใกล้กลไกแบบเส้นตรงหรือกล่าวได้ว่าการเกิดและการสลายของ

โครเมียมออกไซด์มีค่าที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งสอดคล้องกับการแกว่งของเส้นกราฟอนุกรม 1000 องศาเซลเซียสที่เกิดขึ้นอย่างรุนแรงเมื่อเทียบกับเส้นกราฟของอนุกรมที่ต่ำกว่าและโครเมียมออกไซด์จะเกิดการระเหยที่อุณหภูมิมากกว่า 900 องศาเซลเซียส [32-34] จากการพิจารณาผลการทดสอบออกซิเดชันในอากาศแห่งนั้นแสดงให้เห็นว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ไม่เหมาะที่จะใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน As-rolled AISI 309, As-cast AISI 309 และ As-cast 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เวลา 100 ชั่วโมง

ชิ้นงานตัวอย่าง	Dry air		Wet air	
	$k$ ( $\text{g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}^n$ )	$n$	$k$ ( $\text{g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}^n$ )	$n$
As-cold rolled AISI 309	$4.02 \times 10^{-5}$	0.29	$4.59 \times 10^{-5}$	0.26
As-cast AISI 309	$4.35 \times 10^{-5}$	0.32	$2.02 \times 10^{-5}$	0.38
As-cast 26Cr-16Ni	$0.90 \times 10^{-5}$	0.42	$10.17 \times 10^{-5}$	0.22

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานตัวอย่าง ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศเปียกเวลา 20 ชั่วโมง

ชิ้นงานตัวอย่าง	Wet air	
	$k$ ( $\text{g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}^n$ )	$n$
As-cold rolled AISI 309	$0.38 \times 10^{-5}$	0.31
As-cast AISI 309	$0.38 \times 10^{-5}$	0.54
As-cast 26Cr-16Ni	$5.24 \times 10^{-6}$	0.36



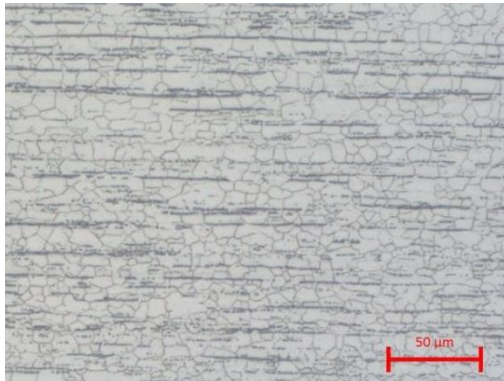
ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและค่าแสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน As-cast 26Cr-16Ni ในสภาวะ Dry air ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เวลา 100 ชั่วโมง

As-cast 26Cr-16Ni	Dry air	
	k (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s <sup>n</sup> )	n
800 °C	$6.79 \times 10^{-5}$	0.24
900 °C	$0.87 \times 10^{-5}$	0.42
1000 °C	$0.02 \times 10^{-5}$	0.77

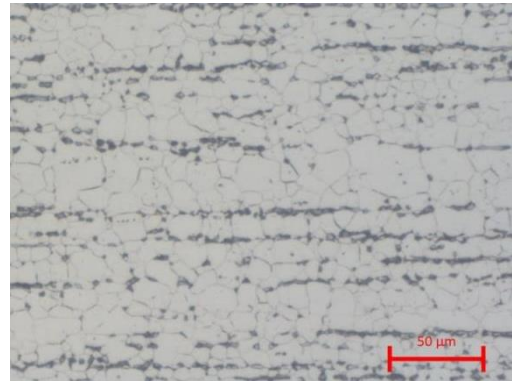
#### 4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและออกไซด์

จากรูปที่ 4.3 (ก-ฉ) แสดงโครงสร้างจุลภาคบริเวณกึ่งกลางของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 100 ชั่วโมงเมื่อทำการกัดกรดชิ้นงานด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี (Electrolytic Etching) ในสารละลายออกซาลิก (Oxalic Acid) เข้มข้นร้อยละ 10 โดยใช้กระแสไฟฟ้า 2.5 Volts นาน 2 นาที พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 ก่อนทดสอบพบเฟสออสเทนไนต์ (บริเวณสีขาว) และการกระจายตัวของเดลต้าเฟร์ไรต์ (บริเวณสีดำ) ตามทิศทางแนวรีดนอกจากนี้ยังพบขอบเกรนของออสเทนไนต์ ภายหลังจากทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสพบเฟสออสเทนไนต์และเดลต้าเฟร์ไรต์มีความหนาเพิ่มขึ้นและปรากฏในลักษณะการกระจุกตัวกันมากกว่าโครงสร้างจุลภาคก่อนการทดสอบ อย่างไรก็ตามภายหลังจากทดสอบพบว่าเกรนมีขนาดโตขึ้นเมื่อทำการเปรียบเทียบจากภาพที่กำลังขยายเดียวกัน สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 ก่อนทดสอบพบเฟสออสเทนไนต์ (บริเวณสีขาว) และการกระจายตัวของเดลต้าเฟร์ไรต์ (บริเวณสีดำ) อย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ไม่พบโพรงอากาศหรือรูพรุนเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างจุลภาคและภายหลังจากทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสพบว่าเดลต้าเฟร์ไรต์มีขนาดใหญ่ขึ้นสำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ก่อนทดสอบพบเฟสออสเทนไนต์ (บริเวณสีขาว) และการกระจายตัวของเดลต้าเฟร์ไรต์ (บริเวณสีดำ) อย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ไม่พบโพรงอากาศหรือรูพรุนเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างจุลภาค ภายหลังจากทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสพบว่าเดลต้าเฟร์ไรต์มีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคภายหลังจากทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 พบว่าเดลต้าเฟร์ไรต์และเกรนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni มีขนาดเล็กกว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบภาพจากกำลังขยายเดียวกัน นั้นอาจจะทำให้การแพร่ของโครเมียมไอออนในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni มากกว่าการแพร่ของเหล็กกล้าไร้

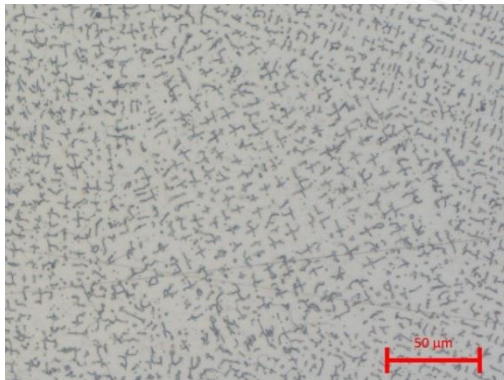
สนิมออกสเตนดิกหล่อ AISI 309 ซึ่งน่าจะทำให้โครเมียมที่แพร่ผ่านเข้าสู่ชั้นออกไซด์มีปริมาณที่มากกว่าการระเหยของโครเมียมจึงน่าจะทำให้ชั้นโครเมียมเกิดความเสถียรที่มากกว่า



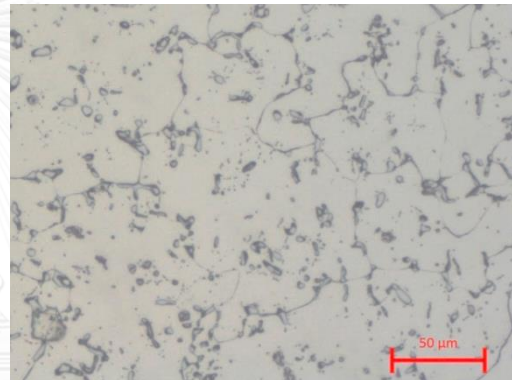
ก) เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น AISI 309 ก่อนทดสอบ



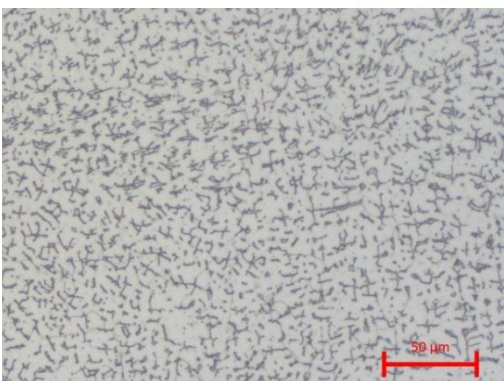
ข) เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น AISI 309 หลังทดสอบ



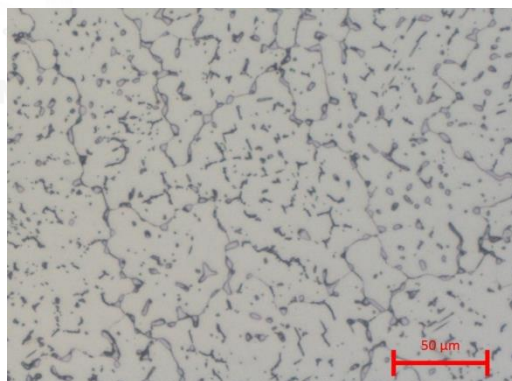
ค) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ AISI 309 ก่อนทดสอบ



ง) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ AISI 309 หลังทดสอบ

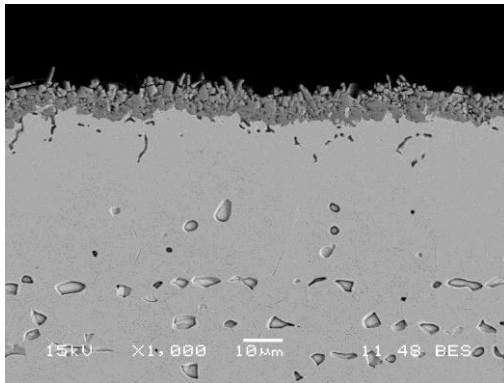


จ) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 26Cr-16Ni ก่อนทดสอบ

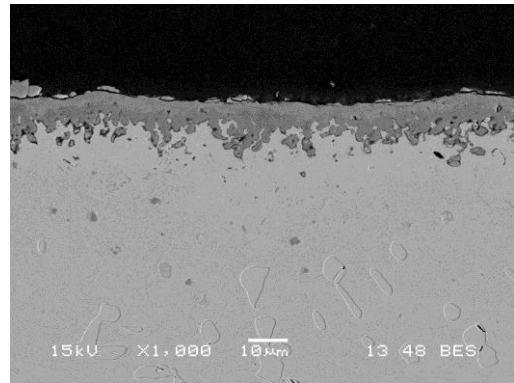


ฉ) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 26Cr-16Ni หลังทดสอบ

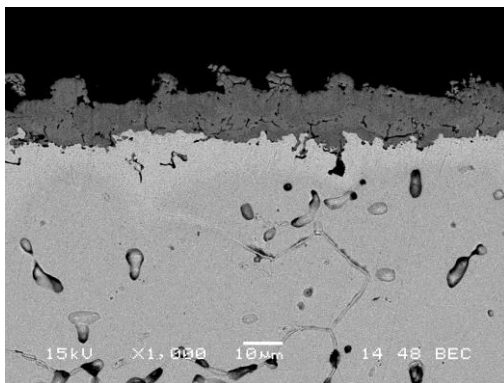
รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาพของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมง



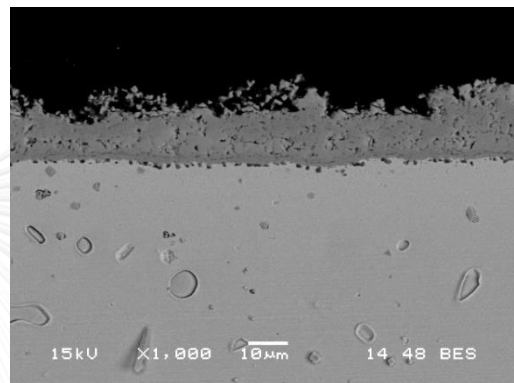
ก) เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น AISI 309 ในอากาศแห้ง



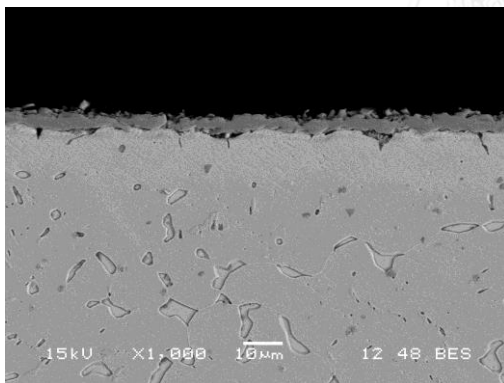
ข) เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น AISI 309 ในอากาศเปียก



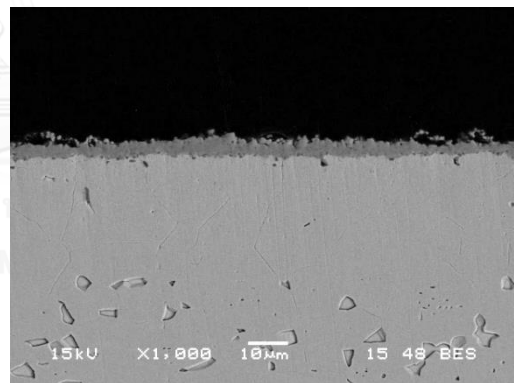
ค) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ AISI 309 ในอากาศแห้ง



ง) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ AISI 309 ในอากาศเปียก

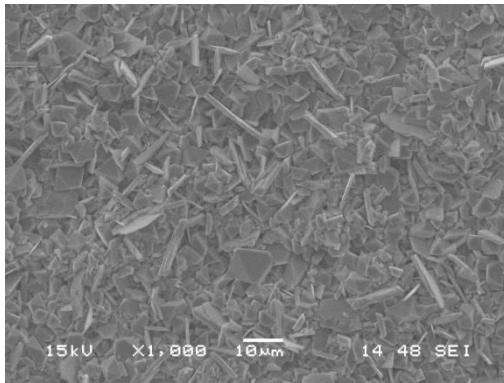


จ) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศแห้ง

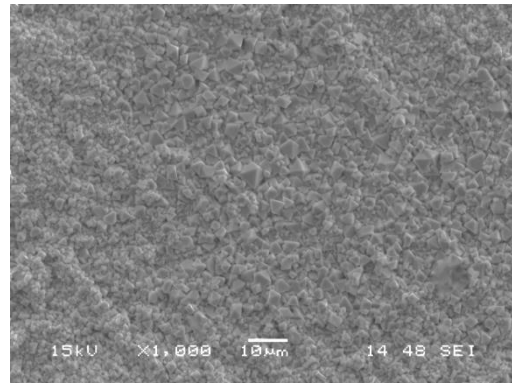


ฉ) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศเปียก

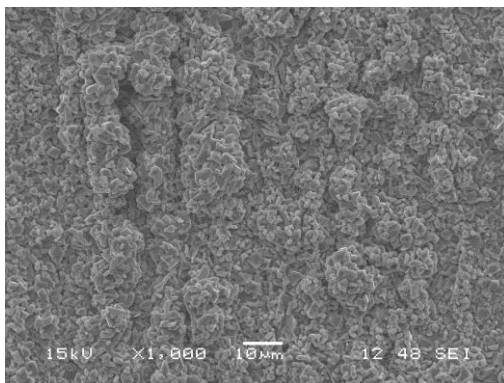
รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาพของชิ้นงานหลังการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 100 ชั่วโมง



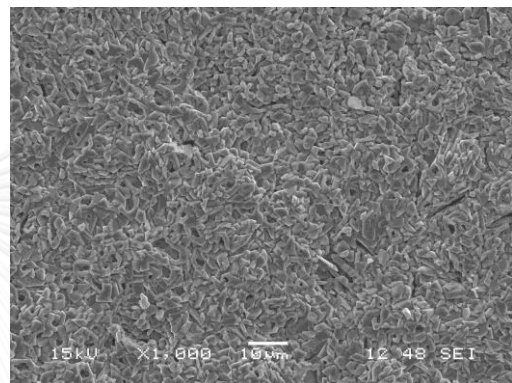
ก) เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น AISI 309 ในอากาศแห้ง



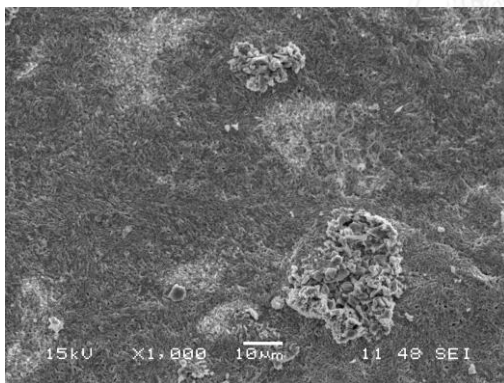
ข) เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น AISI 309 ในอากาศเปียก



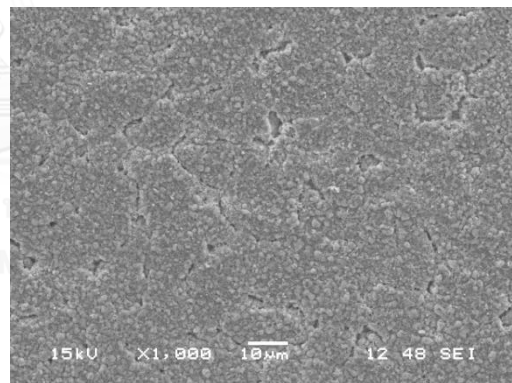
ค) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ AISI 309 ในอากาศแห้ง



ง) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ AISI 309 ในอากาศเปียก



จ) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศแห้ง

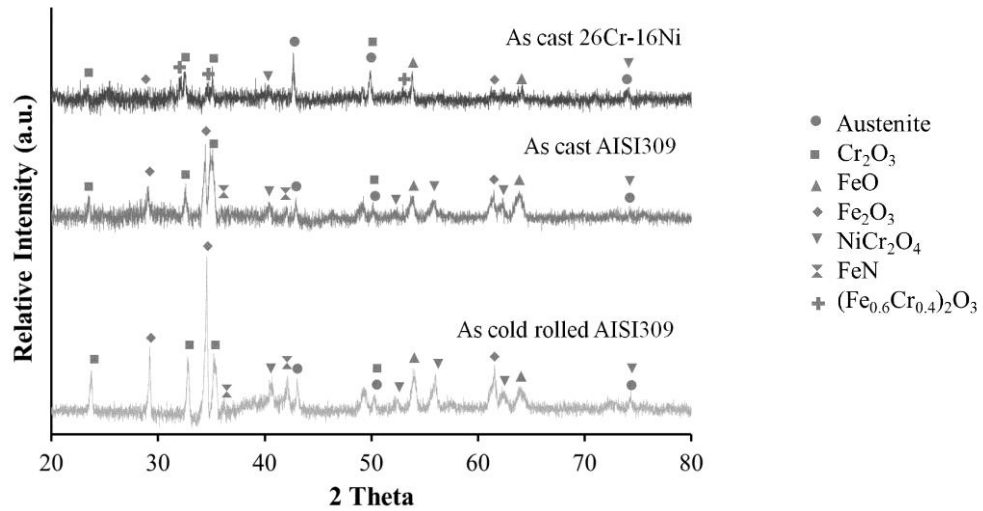


ฉ) เหล็กกล้าไร้สนิมหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศเปียก

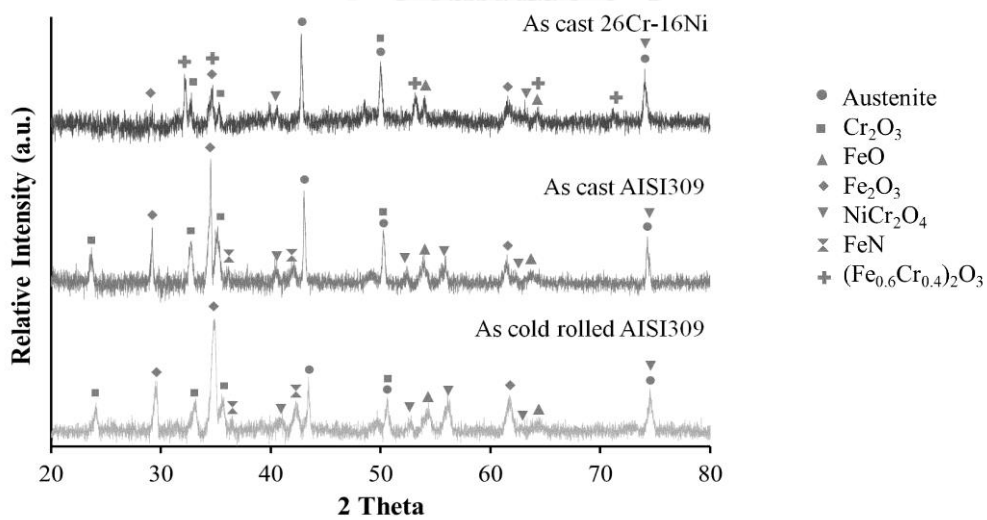
รูปที่ 4.6 ลักษณะพื้นผิวของออกไซด์หลังการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมง

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคบริเวณภาคตัดขวางของชิ้นงานตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ก-ฉ) พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 ที่ผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสในอากาศแห้ง (รูปที่ 4.5 ก) และอากาศเปียก (รูปที่ 4.5 ข) นั้นพบว่าออกไซด์เกิดการแพร่ผ่านตามของเกรนทั้งในอากาศแห้งและอากาศเปียก คาดว่าผลจากการแพร่ผ่านขอบเกรนนั้น น่าจะทำให้ชั้นออกไซด์สามารถยึดเกาะกับผิวชิ้นงานได้ดีซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการศึกษา

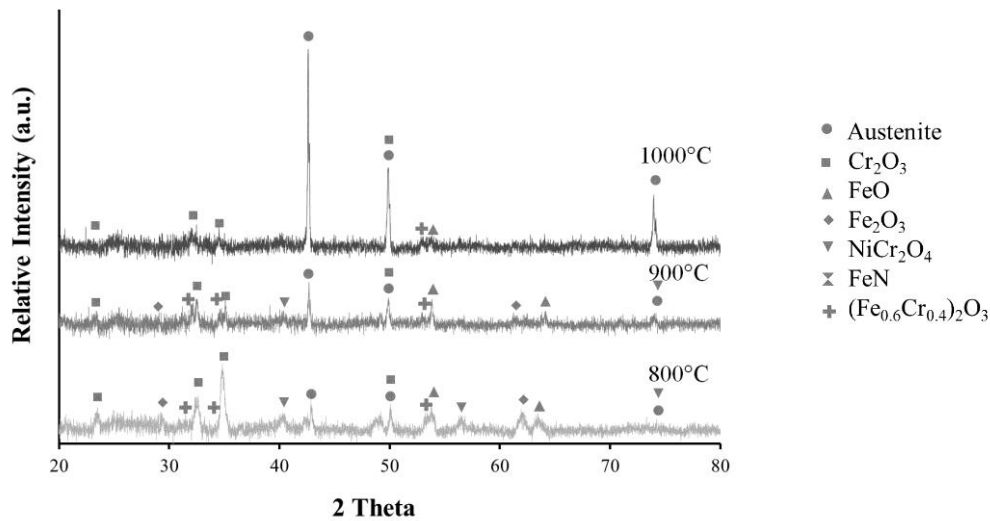
ออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง [19] นอกจากนี้ยังพบว่าชั้นออกไซด์ในอากาศแห่งนั้นมีความหนาแน่นน้อยกว่าชั้นออกไซด์ในอากาศเปียกเมื่อเปรียบเทียบกับภาพถ่าย สำหรับการยึดเกาะของชั้นออกไซด์เมื่อเกิดออกซิเดชันในอากาศเปียกนั้นจะดีกว่าการเกิดออกซิเดชันในอากาศแห้ง [30, 35, 36] ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดสอบนอกจากนี้คาดว่าเวลาที่ชั้นออกไซด์ของอากาศเปียกเกิดมีความหนาแน่นที่มากกว่านั้นน่าจะเป็นผลเนื่องจากไอออนของ  $\text{OH}^-$  ที่พบได้ในอากาศเปียกนั้นมีขนาดเล็กกว่าไอออนของ  $\text{O}^{2-}$  และทำให้ชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์และไอออนของโลหะไม่ต้องแพร่ผ่านชั้นออกไซด์และคาดว่า การส่งผ่านไอออนของโลหะผ่านชั้นออกไซด์นั้นจะทำให้เกิดโพรงหรือทำให้ชั้นออกไซด์มีความหนาแน่นน้อยกว่า [12, 37] สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 ที่ผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสในอากาศแห้ง (รูปที่ 4.5 ค) และอากาศเปียก (รูปที่ 4.5 ง) พบว่าชั้นออกไซด์ของอากาศเปียกมีความหนาแน่นมากกว่าชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นในอากาศแห้ง ซึ่งสอดคล้องกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 เมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะของชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 (รูปที่ 4.5 ก และ ข) และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 (รูปที่ 4.5 ค และ ง) พบว่าชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 นั้นมีความหนาแน่นน้อยกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 คาดว่าเป็นผลเนื่องมาจากเกรนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรดมีขนาดเล็กกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ ทำให้การส่งไอออนของโลหะผ่านชั้นออกไซด์ตามขอบเกรนมีปริมาณที่มากกว่าส่งผลให้ชั้นโครเมียมออกไซด์มีความเสถียร [12] นอกจากนี้ออกไซด์จะแพร่ผ่านตามแนวขอบเกรนเกิดการยึดเกาะกับชิ้นงานส่งผลให้เพิ่มความต้านทานในการหลุดร่อน [19] จึงทำให้พบว่าน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 จะมีค่าน้อยกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อจะมีเส้นกราฟที่แกว่งมากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด อย่างไรก็ตามชิ้นงานจะสูญเสียความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันเมื่อชั้นออกไซด์เกิดการหลุดร่อนและเมื่อชิ้นงานสูญเสียชั้นออกไซด์ที่ทำหน้าที่ปกป้องชิ้นงานจะทำการสร้างชั้นออกไซด์ขึ้นใหม่ทดแทนชั้นออกไซด์ที่เกิดความเสียหายอีกครั้งส่งผลให้น้ำหนักของชิ้นงานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว [1, 17, 28] เมื่อทำการเปรียบเทียบชั้นออกไซด์ของชิ้นงานที่มีส่วนประกอบทางเคมีแตกต่างกันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni พบว่าชั้นออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI309 (23Cr-14Ni) จะมีความหนาแน่นและความพรุนที่มากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติก 26Cr-16Ni อย่างไรก็ตามปริมาณโครเมียมและนิกเกิลที่สูงจะช่วยให้เพิ่มความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน [1, 2] จากการตรวจสอบลักษณะของพื้นผิวของออกไซด์ภายหลังการทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าลักษณะของออกไซด์ที่เกิดขึ้นในอากาศแห้งจะมีขนาดเกรนของออกไซด์ที่ใหญ่กว่าออกไซด์ที่เกิดในอากาศเปียก



รูปที่ 4.7 ผลวิเคราะห์ชั้นออกไซด์ภายใต้การทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมงในอากาศแห้ง



รูปที่ 4.8 ผลวิเคราะห์ชั้นออกไซด์ภายใต้การทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 100 ชั่วโมงในอากาศเปียก



รูปที่ 4.9 ผลวิเคราะห์ชั้นออกไซด์ของชิ้นงาน As cast 26Cr-16Ni ภายหลังจากทดสอบออกซิเดชัน 100 ชั่วโมงในอากาศแห้งที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส

โดยทั่วไปการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมจะปรากฏชั้นออกไซด์ของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$  ที่ทำหน้าที่ต้านทานการกัดกร่อนและต้านทานการเกิดออกซิเดชัน [4, 19] และจากผลการวิเคราะห์ชนิดของออกไซด์ที่เกิดขึ้นของชิ้นงานด้วยเทคนิค XRD นั้นได้ถูกแสดงในรูปที่ 4.5 ถึงรูปที่ 4.7 โดยสามารถสรุปชนิดของออกไซด์ที่ตรวจพบได้ดังตารางที่ 4.5 และตารางที่ 4.6 ไว้แล้วนั้นพบว่าออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni พบออกไซด์ชนิด  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ทั้งในอากาศแห้งและอากาศเปียก อย่างไรก็ตาม  $\text{FeN}$  นั้นจะพบในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 แต่ไม่พบในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni สำหรับออกไซด์ชนิด  $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$  จะพบในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni

อย่างไรก็ตามการที่บรรยากาศมีออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) และ ไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) นั้นจะเป็นสาเหตุของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  จะเป็นออกไซด์ที่สามารถเกิดขึ้นเป็นอันดับแรกเนื่องจากค่าพลังงานอิสระของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  มีค่าน้อยกว่า  $\text{FeO}$  และ  $\text{NiO}$  [1, 12, 18, 35, 38] โดย  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  จะเกิดจากการแพร่ของ  $\text{Cr}^{3+}$  สู่นอกและการแพร่ของ  $\text{O}^{2-}$  เข้าภายในชิ้นงาน โดยจะแพร่ผ่านชั้น  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  อย่างไรก็ตามออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  เป็นก๊าซ  $\text{CrO}_3$  ที่สามารถระเหยได้ [31] นอกจากนี้  $\text{Cr}^{3+}$  จะทำหน้าที่ควบคุมการกลายเป็นไอของโครเมียมผ่านความหนาวิกฤตของชั้นออกไซด์ [31] ซึ่งจะทำให้ชั้นออกไซด์ของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ไม่เสถียรและไอออนของ Fe จะแพร่ออกมาทำปฏิกิริยาเกิดเป็น  $\text{FeO}$  ขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและชั้นออกไซด์ของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  หรือเหล็กออกไซด์จะเกิดในรูปแบบ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  จาก





ตารางที่ 4.6 สรุปชนิดออกไซด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิคหล่อ 26Cr-16Ni ที่ตรวจพบภายหลังการทดสอบออกซิเดชันนาน 100 ชั่วโมงในอากาศแห้ง

Temperature	Austenite	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Fe <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeN
800 °C	Less	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No
900 °C	Yes	Yes	Yes	Less	Less	Yes	No
1000 °C	Yes	less	No	No	Less	Less	No



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

การทดสอบการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni เทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และการทดสอบการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียสสรุปผลดังนี้

1. เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันในอากาศแห้งและเปียกได้ดีกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309
2. โครงสร้างจุลภาคจากการรีดเย็นต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้ดีกว่าโครงสร้างจุลภาคงานหล่อ
3. ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศแห้งมีค่า  $n$  เท่ากับ 0.42 เข้าใกล้กลไกแบบพาราโบลา แต่ในอากาศเปียก  $n$  มีค่าเท่ากับ 0.36 เข้าใกล้กลไกแบบคิวบิก
4. ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 ในอากาศแห้งและอากาศเปียกมีค่า  $n$  เท่ากับ 0.32 และ 0.54 ตามลำดับ เข้าใกล้กลไกแบบคิวบิก
5. ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 ในอากาศแห้งและอากาศเปียกมีค่า  $n$  เท่ากับ 0.29 และ 0.31 ตามลำดับ เข้าใกล้กลไกแบบคิวบิก
6. ออกไซด์ชนิด  $Cr_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  และ  $NiCr_2O_4$  ถูกตรวจพบในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309 และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ภายหลังจากทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสทั้งในอากาศแห้งและอากาศเปียก ไม่พบ FeN แต่พบ  $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$  ในเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni
7. เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ไม่เหมาะสมที่จะใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส
8. ลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศแห้งที่อุณหภูมิ 800 และ 1000 องศาเซลเซียสมีค่า  $n$  เท่ากับ 0.66 และ 0.77 ตามลำดับ

รายการอ้างอิง



1. Khanna, A.S., *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*. 2002: ASM international.
2. Davis, J.R., *ASM specialty handbook: heat-resistant materials*. 1997: Asm International.
3. *High temperature characteristics of stainless steels*. A designers' Handbook 2004, NiDI: AISI.
4. Saunders, S., M. Monteiro, and F. Rizzo, *The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review*. *Progress in Materials Science*, 2008. 53(5): p. 775-837.
5. Budinski, K.G. and M.K. Budinski, *Engineering materials*. *Nature*, 2009. 25: p. 28.
6. Higginson, R., M. Jepson, and G. West, *Use of EBSD to characterise high temperature oxides formed on low alloy and stainless steels*. *Materials Science and Technology*, 2006. 22(11): p. 1325-1332.
7. Cheng, S.-Y., S.-L. Kuan, and W.-T. Tsai, *Effect of water vapor on annealing scale formation on 316 SS*. *Corrosion Science*, 2006. 48(3): p. 634-649.
8. Otsuka, N., Y. Nishiyama, and T. Kudo, *Breakaway oxidation of TP310S stainless-steel foil initiated by Cr depletion of the entire specimen in a simulated flue-gas atmosphere*. *Oxidation of metals*, 2004. 62(1-2): p. 121-139.
9. H. Hoffmeister, G.L., *Effects of chemical composition of duplex stainless steels on microstructure and pitting corrosion after solution heat treatment and various weld simulation cooling cycles*. *Weld world*, 1994. *Le Soudage Dans Le Monde* 33(2): p. 91-96.
10. Jepson, M. and R. Higginson, *In situ observation of the oxidation of S32101 duplex stainless steel at 900° C*. *Corrosion Science*, 2012. 59: p. 263-269.
11. Kofstad, P. and C. Steidel, *High temperature oxidation of metals*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1967. 114(7): p. 167C-172C.
12. Birks, N., G.H. Meier, and F.S. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals*. 2006: Cambridge University Press.
13. Lacombe, P. and G. Beranger. *'Structure and Equilibrium Diagrams of Various Stainless Steel Grades*. in *Stainless Steels*. 1993.

14. AL, S., *Constitution Diagram for Stainless-steel Weld Metal. 2. Schaeffler Diagram*. Metal progress, 1974. 106(1): p. 227-227.
15. Doherty, R., *Diffusive phase transformations in the solid state*. Physical metallurgy, 1996. 2: p. 1456-1458.
16. Vangeli, P.S., B. Ivarsson, and R. Pettersson, *Comparative Behaviour of Specialty Austenitic Stainless Steels in High Temperature Environments*. Oxidation of metals, 2013. 80(1-2): p. 37-47.
17. Lang, E., *The role of active elements in the oxidation behaviour of high temperature metals and alloys*. 2012: Springer Science & Business Media.
18. Lothongkum, G., S. Chaikittisilp, and A. Lothongkum, *XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels*. Applied Surface Science, 2003. 218(1): p. 203-210.
19. Toscan, F., et al. *Oxidation kinetics and scale spallation of iron-chromium alloys with different titanium contents*. in *Materials Science Forum*. 2004. Trans Tech Publ.
20. Gottstein, G. and L.S. Shvindlerman, *Grain boundary migration in metals: thermodynamics, kinetics, applications*. 2009: CRC press.
21. Fisher, G.W., *Nonequilibrium thermodynamics as a model for diffusion-controlled metamorphic processes*. American Journal of Science, 1973. 273(10): p. 897-924.
22. Balluffi, R. and J. Cahn, *Mechanism for diffusion induced grain boundary migration*. Acta Metallurgica, 1981. 29(3): p. 493-500.
23. Atkinson, A., R. Taylor, and A. Hughes, *A quantitative demonstration of the grain boundary diffusion mechanism for the oxidation of metals*. Philosophical Magazine A, 1982. 45(5): p. 823-833.
24. Wang, X., S.S. Yee, and W.P. Carey, *Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995. 25(1): p. 454-457.
25. Lillerud, K. and P. Kofstad, *On high temperature oxidation of chromium I. Oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800–1100 C*. Journal of the electrochemical society, 1980. 127(11): p. 2397-2410.

26. Srihakulung, O., et al. *Improvement of Oxidation Behavior at 1,073 and 1,173 K of Austenitic Stainless Steels by addition of Ni*. in *Advanced Materials Research*. 2014. Trans Tech Publ.
27. Peng, X., et al., *Effect of grain refinement on the resistance of 304 stainless steel to breakaway oxidation in wet air*. *Acta Materialia*, 2005. 53(19): p. 5079-5088.
28. Asteman, H., et al., *Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L; effect of chromium oxide hydroxide evaporation*. *Oxidation of Metals*, 2000. 54(1-2): p. 11-26.
29. Monteiro, M., S. Saunders, and F. Rizzo, *The effect of water vapour on the oxidation of high speed steel, kinetics and scale adhesion*. *Oxidation of metals*, 2011. 75(1-2): p. 57-76.
30. Jianian, S., Z. Longjiang, and L. Tiefan, *High-temperature oxidation of Fe-Cr alloys in wet oxygen*. *Oxidation of metals*, 1997. 48(3-4): p. 347-356.
31. Young, D.J., *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Vol. 1. 2008: Elsevier.
32. Yamauchi, A., K. Kurokawa, and H. Takahashi, *Evaporation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in atmospheres containing H<sub>2</sub>O*. *Oxidation of Metals*, 2003. 59(5-6): p. 517-527.
33. Graham, H.C. and H. Davis, *Oxidation/vaporization kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1971. 54(2): p. 89-93.
34. Asteman, H., J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, *Evidence for chromium evaporation influencing the oxidation of 304L: the effect of temperature and flow rate*. *Oxidation of metals*, 2002. 57(3-4): p. 193-216.
35. Stellwag, B., *The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water*. *Corrosion science*, 1998. 40(2): p. 337-370.
36. Chen, R. and W. Yeun, *Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen*. *Oxidation of metals*, 2003. 59(5-6): p. 433-468.
37. Fujii, C. and R. Meussner, *The Mechanism of the High-Temperature Oxidation of Iron-Chromium Alloys in Water Vapor*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1964. 111(11): p. 1215-1221.

38. Lo, K.H., C.H. Shek, and J. Lai, *Recent developments in stainless steels*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. 65(4): p. 39-104.

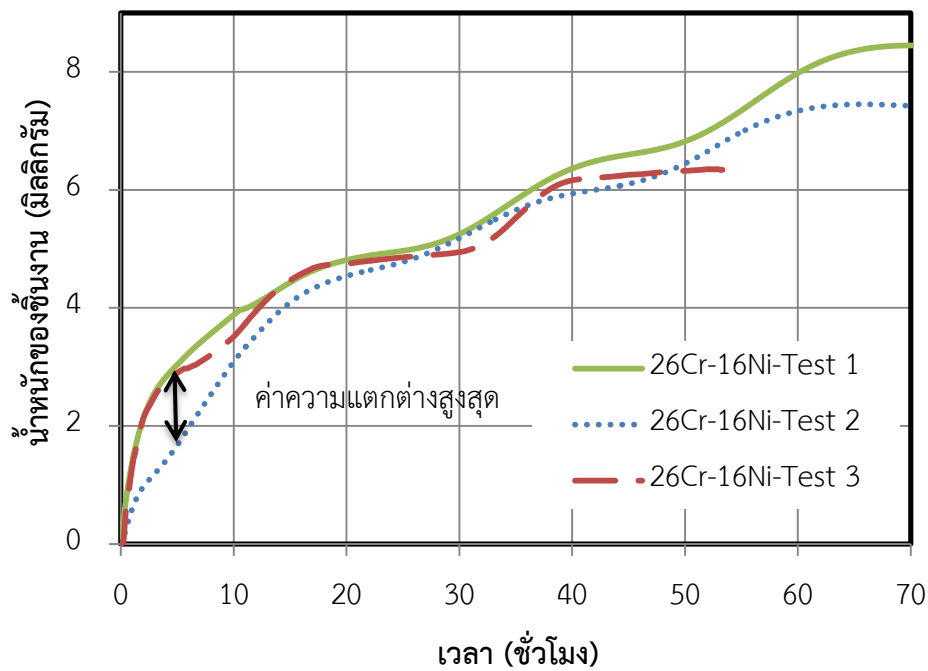






### ภาคผนวก ก ข้อมูลแสดงผลการทดสอบซ้ำ

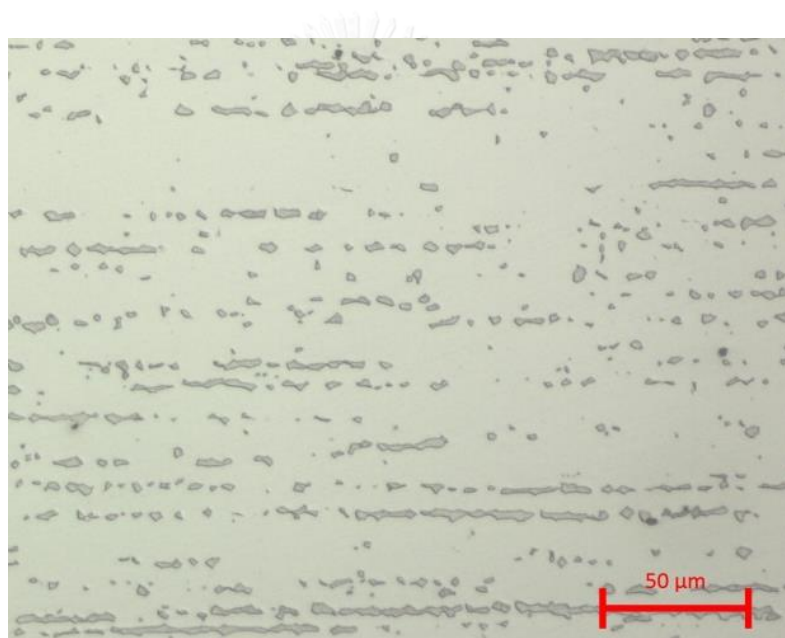
ข้อมูลแสดงผลการทดสอบซ้ำ 3 ครั้งของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสในอากาศแห้ง แสดงในรูปที่ ก-1 ซึ่งผลการทดสอบซ้ำมีค่าความแตกต่างของน้ำหนักชิ้นงานสูงสุดประมาณ 1 มิลลิกรัม



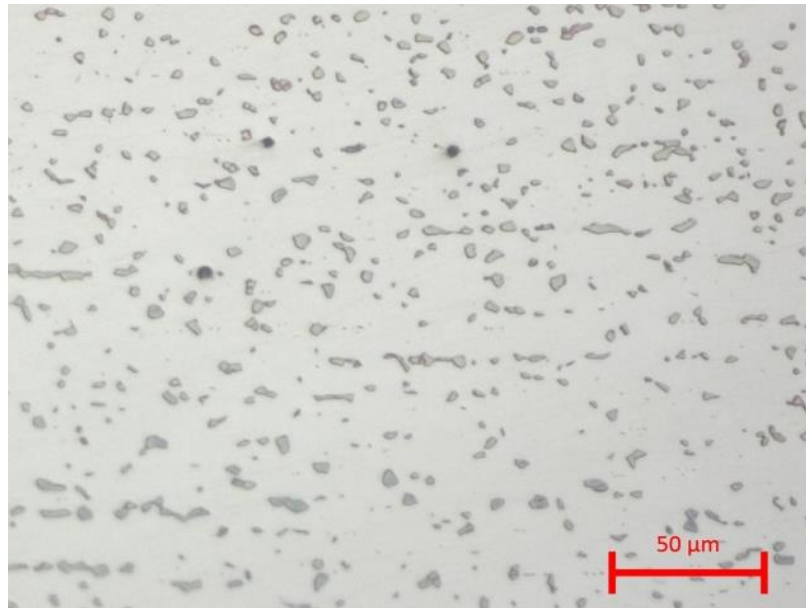
รูปที่ ก-1 อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ที่เวลาใดๆ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ 900 องศาเซลเซียสในอากาศแห้ง

## ภาคผนวก ข โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเมื่อกัดกรดด้วยเทคนิคต่างๆ

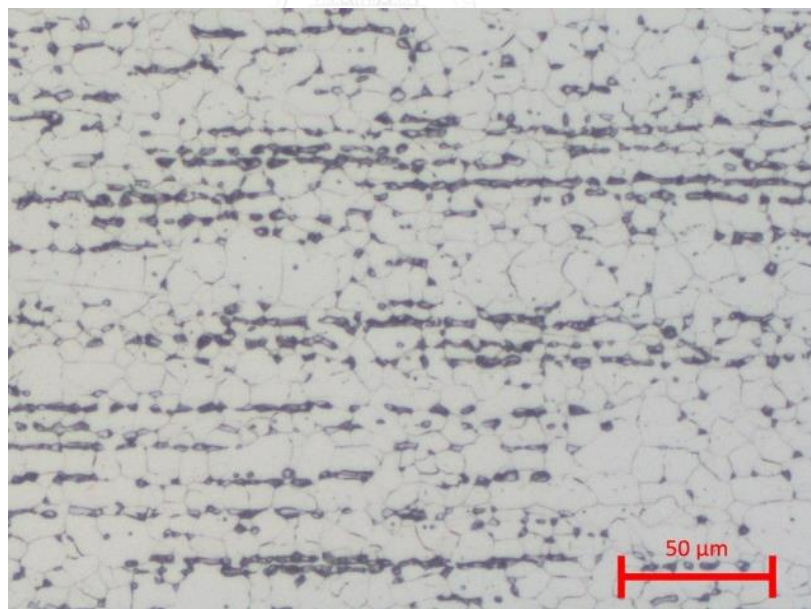
จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัวอย่างเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 10 ชั่วโมงในอากาศแห้งพบว่าเมื่อกัดกรดด้วยสารละลายที่แตกต่างกัน การแสดงรายละเอียดของโครงสร้างจุลภาค (เฟส) ที่ได้ก็จะแตกต่างกัน พบว่าการกัดกรดชิ้นงานด้วยไฟฟ้า (Electrolytic Etching) ในสารละลายกรดออกซาลิก (Oxalic Acid) ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 2.5 Volts นาน 2 นาทีนั้นจะแสดงรายละเอียดของเฟสต่างๆได้อย่างชัดเจน



รูปที่ ข-1 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกรีดเย็น AISI 309 เมื่อกัดกรดโดยใช้สารละลาย Aqua regia (1 HCl : 3 HNO<sub>3</sub>) จุ่มนาน 5 วินาที



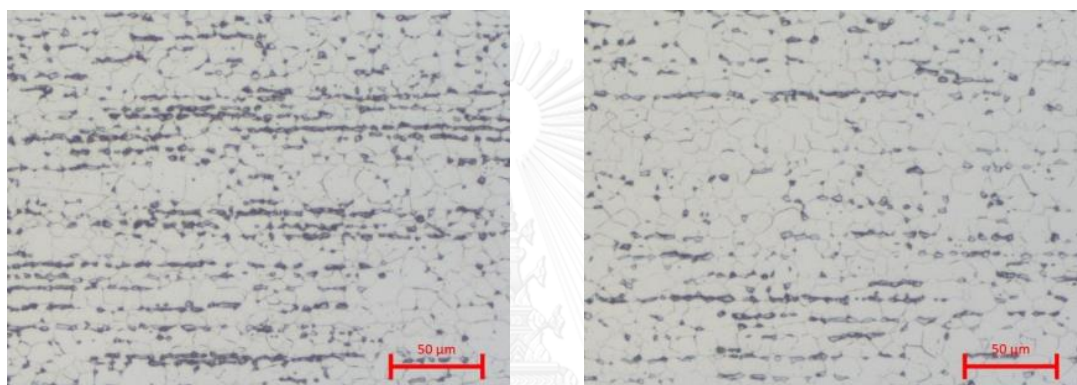
รูปที่ ข-2 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 เมื่อกัดกรวดโดยใช้สารละลาย 100 ml saturated aqueous  $\text{KMnO}_4$  + 4 g NaOH จุ่มนาน 10 วินาที



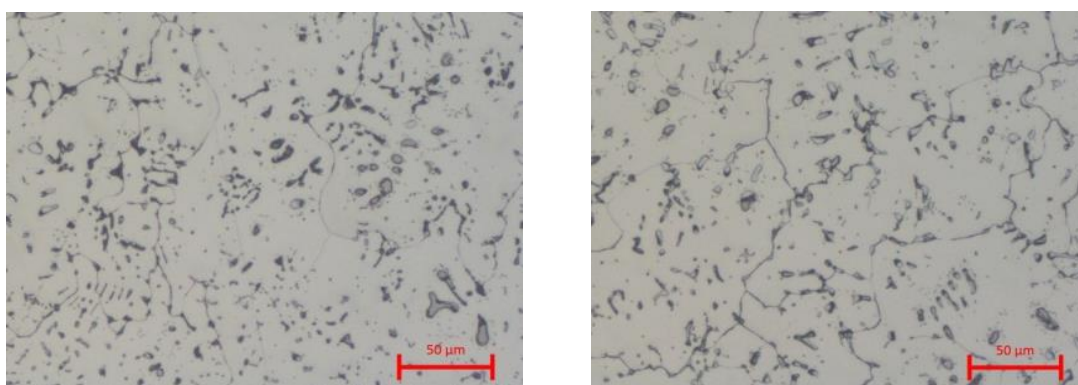
รูปที่ ข-3 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309 เมื่อกัดกรวดด้วยไฟฟ้าในสารละลายกรดออกซาลิก (Oxalic Acid) ความเข้มข้นร้อยละ 10 ที่ศักย์ไฟฟ้า 2.5 Volts นาน 2 นาที

### ภาคผนวก ค การเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคเมื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชัน

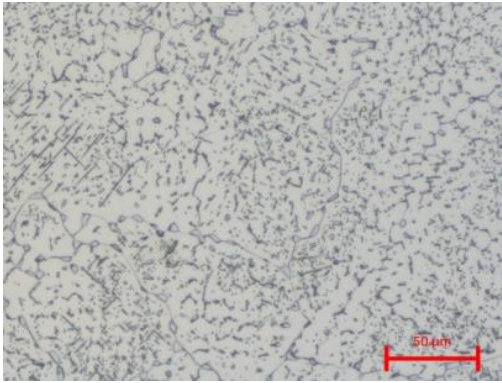
จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัวอย่างเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 100 ชั่วโมงในอากาศแห้งและอากาศเปียก เมื่อกัดกรดชิ้นงานด้วยไฟฟ้า (Electrolytic Etching) ในสารละลายกรดออกซาลิก (Oxalic Acid) เข้มข้นร้อยละ 10 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 2.5 Volts นาน 2 นาที โดยแสดงไว้ดังนี้



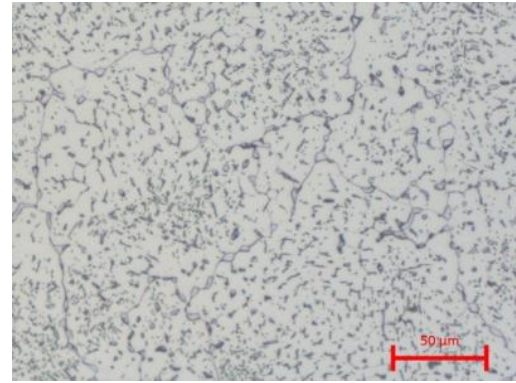
รูปที่ ค-1 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบออกซิเดชันในอากาศแห้งและเปียกของ เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 309



รูปที่ ค-2 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบออกซิเดชันในอากาศแห้งและเปียกของ เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกหล่อ AISI 309



อากาศแห้ง



อากาศเปียก

รูปที่ ค-3 โครงสร้างจุลภาคหลังทดสอบออกซิเดชันในอากาศแห้งและเปียกของ  
เหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิคหล่อ 26Cr-16Ni



### ภาคผนวก ง การหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

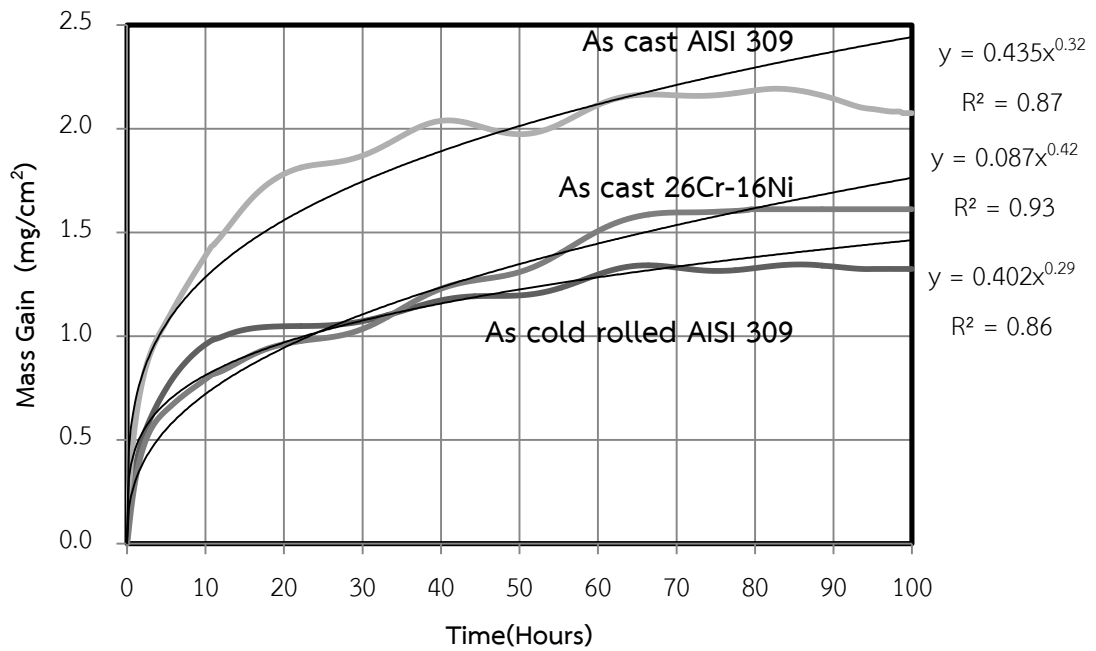
รูปที่ ง-1 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสในอากาศเป็นเวลา 100 ชั่วโมงค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) มีค่าระหว่าง 0.85 – 0.93

รูปที่ ง-2 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสในอากาศเป็นเวลา 100 ชั่วโมงค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) มีค่าระหว่าง 0.47 – 0.72

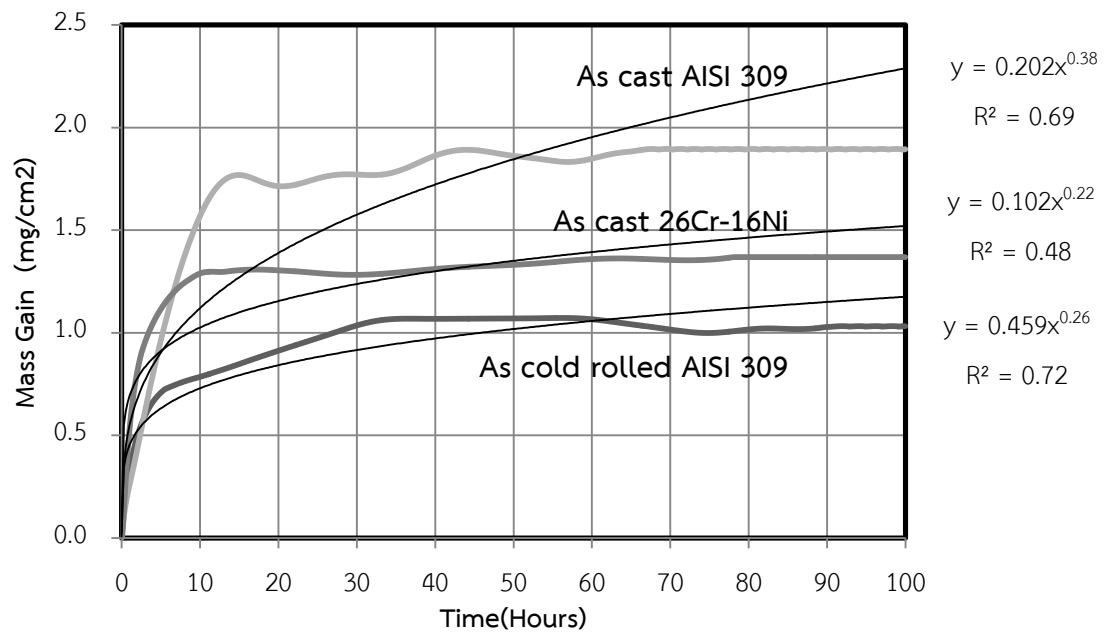
รูปที่ ง-3 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสในอากาศเป็นเวลา 20 ชั่วโมงค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) มีค่าระหว่าง 0.71 – 0.85

รูปที่ ง-4 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศเป็นเวลา 100 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) มีค่าระหว่าง 0.56 – 0.93

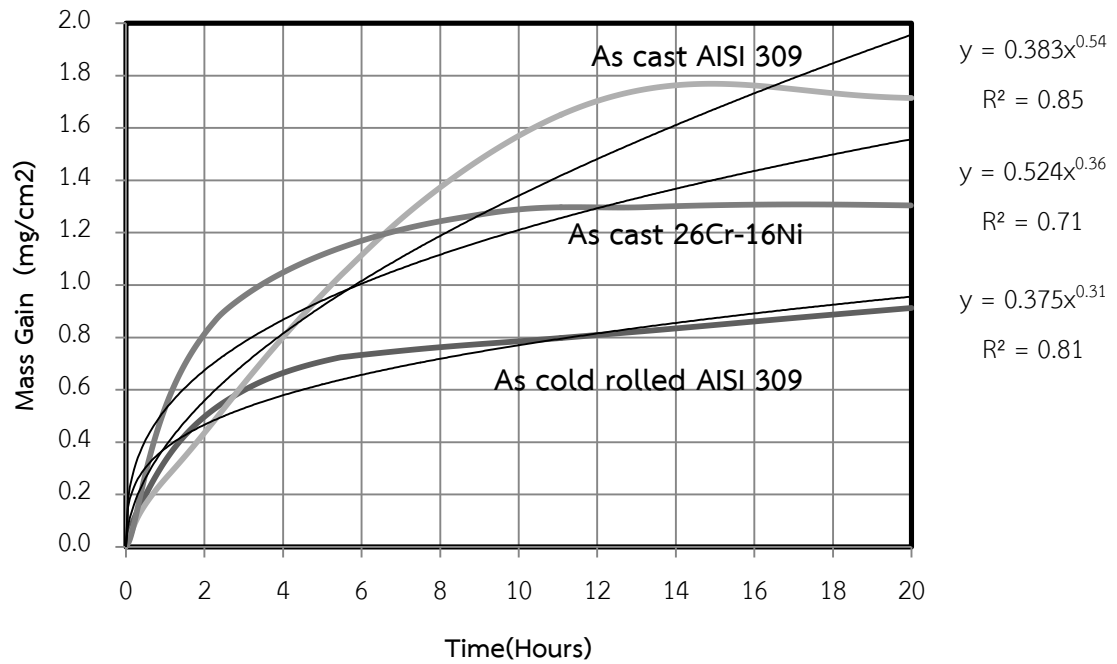
รูปที่ ง-5 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนิติกหล่อ 26Cr-16Ni ในอากาศเป็นเวลา 10 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination;  $R^2$ ) มีค่า 0.92



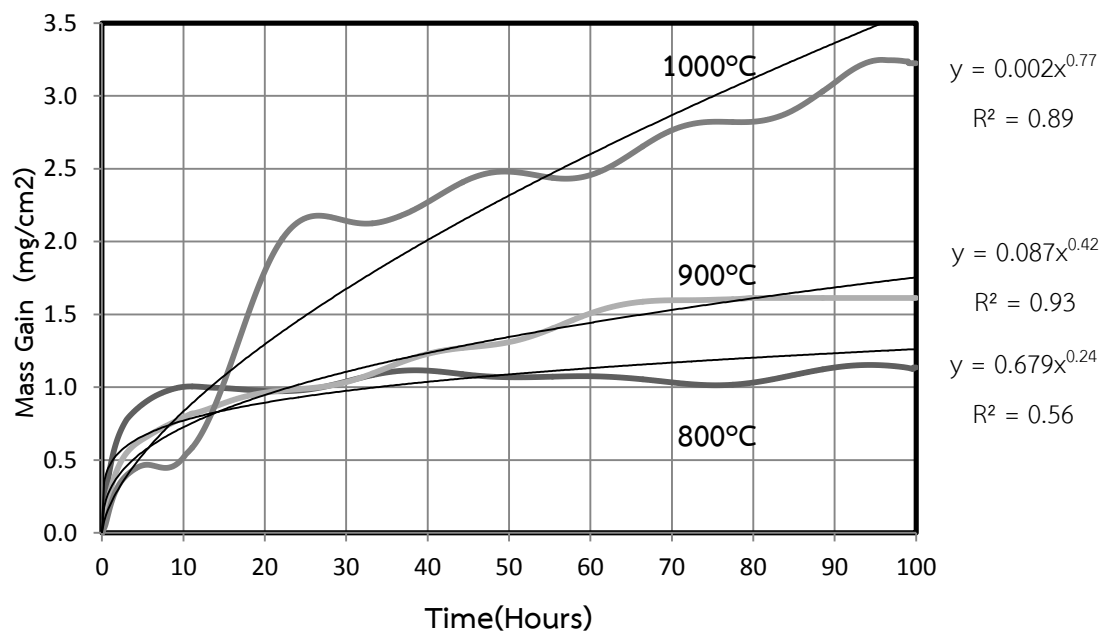
รูปที่ ง-1 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศแห้งเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ ง-2 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศเปียกเวลา 100 ชั่วโมง

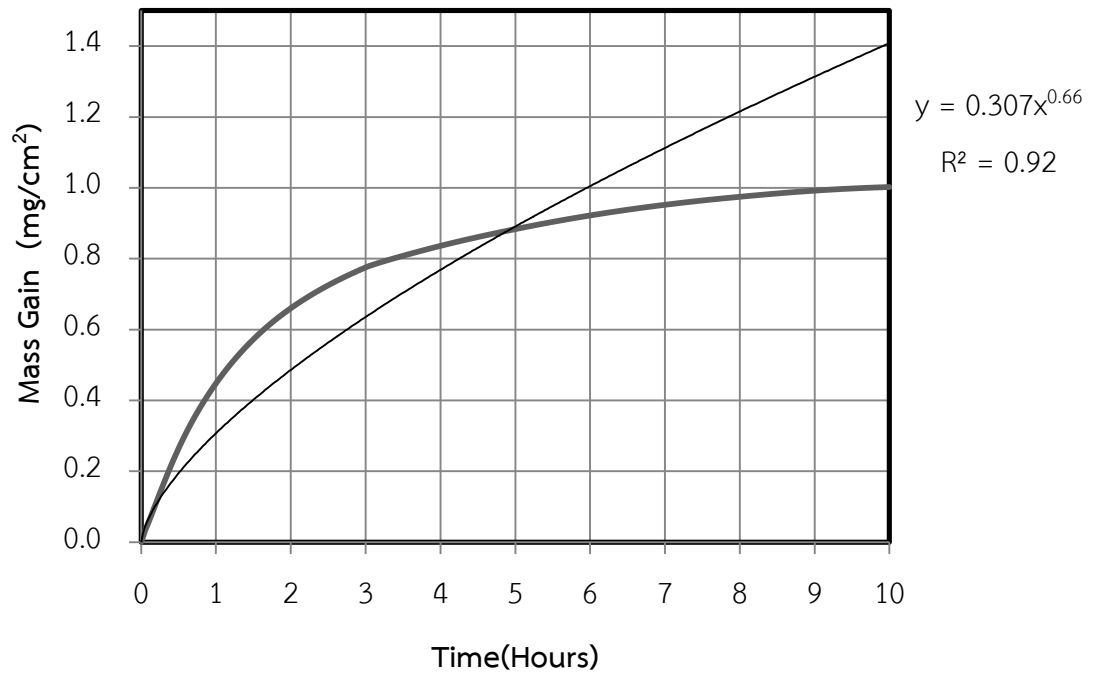


รูปที่ ง-3 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอากาศเปียกเวลา 20 ชั่วโมง



รูปที่ ง-4 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนิติก 26Cr-16Ni ในอากาศแห้งเวลา 100 ชั่วโมง





รูปที่ ๓-5 แสดงผลการหาค่า k และ n ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนติก 26Cr-16Ni ในอากาศแห้งที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเวลา 10 ชั่วโมง

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพีรญา พิพัฒน์กุล

เกิดวันที่ 13 พฤษภาคม พ.ศ.2529

ที่อยู่ 20/525 หมู่บ้านวรารักษ์ ถนนเลียบบคลองสอง แขวงสามวาตะวันตก  
เขตคลองสามวา กรุงเทพฯ

E-Mail peeraya\_13@yahoo.com

มัธยมศึกษาตอนปลาย วิทยุ-คณิต โรงเรียนบดินทรเดชา(สิงห์ สิงหเสนี)๒

ปริญญาตรี วิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

เข้าศึกษาระดับปริญญาโทบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยปีการศึกษา 2554



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

