

บทความวิชาการสำหรับการศึกษาต่อเนื่อง

รหัส : 5003-1-000-005-11-2560

หน่วยกิตการศึกษาต่อเนื่อง 2.5 หน่วยกิต

วันที่รับรองบทความ : 27 พฤศจิกายน 2560

วันที่หมดอายุ : 26 พฤศจิกายน 2561

เรื่อง

สแตนเลสในอุตสาหกรรมยา (Stainless steel in pharmaceutical industry)

ผู้เขียน

เกสัชกรหญิง อรุณช กลิ่นเพชร

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. เพื่อให้ทราบข้อมูลเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับสแตนเลส และสแตนเลสที่ใช้ในอุตสาหกรรมยา
2. เพื่อให้เกิดความเข้าใจที่ถูกต้องเกี่ยวกับสแตนเลสที่ใช้ในอุตสาหกรรมยา เพื่อให้สามารถเลือก ใช้งาน และบำรุงรักษาสแตนเลสได้อย่างเหมาะสม

คำสำคัญ

สแตนเลส, stainless steel, 304, 316, passive layer, passivation, electropolishing, surface finish

บทคัดย่อ

สแตนเลสเป็นวัสดุที่ใช้โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมยา ด้วยคุณสมบัติที่เหมาะสมหลายประการ โดยสแตนเลสแบ่งออกเป็น 5 กลุ่มตามโครงสร้าง คือ austenitic, ferritic, martensitic, duplex และเพิ่มความแข็งแรงโดยการตกผลึก ซึ่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาคือสแตนเลสกลุ่ม austenitic ได้แก่ 304, 304L, 316 และ 316L แต่ละชนิดมีส่วนประกอบทางเคมีที่ต่างกัน เช่น chromium, molybdenum, nickel, carbon เป็นต้น ทำให้สแตนเลสแต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่ต่างกัน และเหมาะกับงานที่ต่างกัน เช่น สแตนเลส 316 ด้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่า 304 และ L หมายถึง low-carbon จึงเหมาะกับงานที่ต้องเชื่อมด้วยอุณหภูมิสูง สแตนเลสสามารถเกิด chromium-oxide เกิดเป็นชั้นบาง ๆ ที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีที่เรียกว่า passive layer ซึ่ง surface finish มีความสำคัญสำหรับ wetted stainless steel ซึ่ง surface finish มี 2 แบบคือ mechanical polishing และ electropolishing โดย electropolishing จะให้ค่า roughness average (Ra) ที่น้อยกว่า พื้นผิวจึงมีความเรียบเนียนกว่า พื้นผิวที่เรียบเนียนจะทำให้เชื้อจุลินทรีย์เกาะอยู่บนพื้นผิวได้ยากกว่า การกัดกร่อนของสแตนเลสเกิดได้จากทั้งกระบวนการเชิงกล หรือทางเคมี ทำให้ชั้น passive layer บนพื้นผิวได้รับความเสียหาย การกัดกร่อนแบ่งเป็น 2 ประเภท : uniform corrosion และ localized corrosion เกิดเป็น rough และ pitting การฟื้นฟูสแตนเลสสามารถทำได้เพื่อรักษาหรือทำให้ชั้น passive layer เกิดขึ้นมาใหม่ เช่น acid wash, passivation, electropolishing เป็นต้น ดังนั้นการพิจารณาใดๆ ที่เกี่ยวข้องกับสแตนเลส จึงต้องมีความเข้าใจในคุณสมบัติของสแตนเลส ผลิตภัณฑ์ยา กระบวนการ และปัจจัยสิ่งแวดล้อมอื่นๆ และตัดสินใจบนพื้นฐานของการสร้าง และการรักษา passive layer ของ chromium oxide ของสแตนเลส เพื่อให้การเลือก การใช้ และการบำรุงรักษาสแตนเลส เป็นไปอย่างเหมาะสม

สแตนเลสในอุตสาหกรรมยา (Stainless steel in pharmaceutical industry)

เกศัชกรหญิง อรุณช กลินเพชร

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. เพื่อให้ทราบข้อมูลเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับสแตนเลส และสแตนเลสที่ใช้ในอุตสาหกรรมยา
2. เพื่อให้เกิดความเข้าใจที่ถูกต้องเกี่ยวกับสแตนเลสที่ใช้ในอุตสาหกรรมยา เพื่อให้สามารถเลือก ใช้งาน และบำรุงรักษาสแตนเลสได้อย่างเหมาะสม

บทคัดย่อ

สแตนเลสเป็นวัสดุที่ใช้โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมยา ด้วยคุณสมบัติที่เหมาะสมหลายประการ โดยสแตนเลสแบ่งออกเป็น 5 กลุ่มตามโครงสร้าง คือ austenitic, ferritic, martensitic, duplex และเพิ่มความแข็งแรงโดยการตกผลึก ซึ่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาคือสแตนเลสกลุ่ม austenitic ได้แก่ 304, 304L, 316 และ 316L แต่ละชนิดมีส่วนประกอบทางเคมีที่ต่างกัน เช่น chromium, molybdenum, nickel, carbon เป็นต้น ทำให้สแตนเลสแต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่ต่างกัน และเหมาะกับงานที่ต่างกัน เช่น สแตนเลส 316 ด้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่า 304 และ L หมายถึง low-carbon จึงเหมาะกับงานที่ต้องเชื่อมด้วยอุณหภูมิสูง สแตนเลสสามารถเกิด chromium-oxide เกิดเป็นชั้นบาง ๆ ที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีที่เรียกว่า passive layer ซึ่ง surface finish มีความสำคัญสำหรับ wetted stainless steel ซึ่ง surface finish มี 2 แบบคือ mechanical polishing และ electropolishing โดย electropolishing จะให้ค่า roughness average (Ra) ที่น้อยกว่า พื้นผิวจึงมีความเรียบเนียนกว่า พื้นผิวที่เรียบเนียนจะทำให้เชื้อจุลินทรีย์เกาะอยู่บนพื้นผิวได้ยากกว่า การกัดกร่อนของสแตนเลสเกิดได้จากทั้งกระบวนการเชิงกล หรือทางเคมี ทำให้ชั้น passive layer บนพื้นผิวได้รับความเสียหาย การกัดกร่อนแบ่งเป็น 2 ประเภท : uniform corrosion และ localized corrosion เกิดเป็น rough และ pitting การฟื้นฟูสแตนเลสสามารถทำได้เพื่อรักษาหรือทำให้ชั้น passive layer เกิดขึ้นมาใหม่ เช่น acid wash, passivation, electropolishing เป็นต้น ดังนั้นการพิจารณาใดๆ ที่เกี่ยวข้องกับสแตนเลส จึงต้องมีความเข้าใจในคุณสมบัติของสแตนเลส ผลิตภัณฑ์ยา กระบวนการ และปัจจัยสิ่งแวดล้อมอื่นๆ และตัดสินใจบนพื้นฐานของการสร้าง และการรักษา passive layer ของ chromium oxide ของสแตนเลส เพื่อให้การเลือก การใช้ และการบำรุงรักษาสแตนเลส เป็นไปอย่างเหมาะสม

บทนำ

การถูกสุขลักษณะเป็นสิ่งสำคัญในอุตสาหกรรมยา ดังนั้นวัสดุอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิต ไม่ว่าจะเป็นถังหรือท่อในกระบวนการผลิตหรือในระบบสนับสนุน เช่น water system จะต้องคงทนและทำความสะอาดได้ เพื่อให้มั่นใจว่าผลิตภัณฑ์ยาจะคงความบริสุทธิ์ และคงสภาพไว้ได้ไม่เสียหายจากการปนเปื้อนใด ๆ ซึ่งวัสดุนั้นจะต้องทนต่ออุณหภูมิ ความดัน และการกัดกร่อนจากกระบวนการ เช่น กระบวนการ cleaning และ sanitizing เป็นต้น ซึ่งทางเลือกแรกของวัสดุที่เหมาะสมสำหรับอุตสาหกรรมยา ก็คือ สแตนเลส จึงได้รวบรวมข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสแตนเลส และสแตนเลสที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมยา ได้แก่ ประเภทของสแตนเลส มาตรฐานสแตนเลส สแตนเลสที่ใช้ในอุตสาหกรรมยา Passive layer, Corrosion, Remediation การเลือก การใช้ และการบำรุงรักษาสแตนเลส เป็นต้น เพื่อให้รู้จักกับสแตนเลสมากขึ้นและ

ปฏิบัติต่อสแตนเลสได้อย่างถูกต้อง ซึ่งจะเป็นผลดีต่อทั้งผลิตภัณฑ์ฯ ต่ออายุการใช้งานของสแตนเลส และอาจลดการสูญเสียที่เกิดจากการปนเปื้อนได้ โดยมีเนื้อหาดังต่อไปนี้

ประเภทของสแตนเลส

โดยทั่วไปสแตนเลสแบ่งออกเป็น 5 กลุ่มตามโครงสร้างคือ Austenitic, Ferritic, Martensitic, Duplex และเพิ่มความแข็งแรงโดยการตกผลึก ซึ่งประมาณว่า 70% ของการผลิตสแตนเลสในโลกนี้เป็นสแตนเลสตระกูล austenitic หรือที่รู้จักกันใน “series 300”

Austenitic

ประกอบด้วย carbon อย่างน้อย 0.15% มีส่วนผสมของ chromium อย่างน้อย 16 % และ nickel ซึ่งช่วยปรับปรุงคุณสมบัติในการขึ้นรูปประกอบและเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อน บางเกรดจะมี manganese ผสมอยู่ด้วย โดยทั่วไปจะมี chromium 18%, nickel 10% และมักเรียกกันว่า 18/10 ซึ่งคล้ายกับ 18/0 และ 18/8

Ferritic

มีสมบัติดัดแม่เหล็ก มี chromium เป็นธาตุผสมหลักระหว่าง 10.5 – 27% บางเกรดผสม nickel ลงไปเล็กน้อย บางเกรดผสม molybdenum หรือ aluminium titanium

Martensitic

เป็นตระกูลที่มีความต้านทานการกัดกร่อนน้อยกว่า austenitic และ ferritic แต่มีความทนทานและแข็งแรงมากกว่า มีคุณสมบัติดัดแม่เหล็ก โดยทั่วไปจะมีส่วนผสมของ chromium 14%, molybdenum 0.2 – 1%, มี nickel 0 – 2% และมี carbon ผสมอยู่ประมาณ 0.1 – 1% ซึ่งสามารถชุบแข็งได้ด้วยการให้ความร้อน แล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว และอบคืนตัว โดยทั่วไปจะรู้จักกันใน “series -00”

Duplex

เนื่องจากมีโครงสร้างผสมระหว่าง โครงสร้าง ferrite และ austenite จึงทำให้มีความแข็งแรงมากกว่า austenitic และมีความทนทานต่อการกัดกร่อนชนิดรูเข็มและซอกอับ มี chromium เป็นธาตุผสมอยู่ระหว่าง 19 – 28%, molybdenum สูงกว่า 5% และมี nickel น้อยกว่าตระกูล austenitic ใช้งานในสภาพแวดล้อมที่มี chloride สูง

เพิ่มความแข็งแรงโดยการตกผลึก

มีความต้านทานการกัดกร่อนเทียบเคียงกับตระกูล austenitic มีความแข็งแรงมากกว่าตระกูล martensitic เกรด 17-4H ที่รู้จักกันทั่วไป มี chromium ผสมอยู่ 17 % และมี nickel 4 % copper และ niobium ผสมอยู่ด้วย เนื่องจากสแตนเลสชนิดนี้สามารถชุบแข็งได้ในคราวเดียวจึงเหมาะสำหรับทำแกน ปืน หัววาล์ว และส่วนประกอบของอากาศยาน¹

มาตรฐานสแตนเลส

ทั่วโลกมีองค์กรและระบบมากมายที่กำหนดมาตรฐานสแตนเลส เช่น

- ASTM (The American Society for Testing and Materials) ซึ่ง AMSE (The American Society of Mechanical Engineers) ใช้มาตรฐาน ASTM
- SAE (Society of Automotive Engineers) มีเกรดสแตนเลส เช่น 300 series, 200 series เป็นต้น
- JIS (Japanese Industrial Standards)
- UNS (Unified Numbering System) มีเลขสแตนเลส เช่น S30400, S31600 เป็นต้น
- CEN (European Committee for Standardization)

- ISO (International Standards Organization) เป็นต้น₂

มาตรฐานสแตนเลส ASTM กับ AISI ต่างกันอย่างไร

- AISI (the American Iron and Steel Institute) เป็นมาตรฐานของสถาบันเหล็กของสหรัฐอเมริกา กำหนดชื่อเรียกเป็นตัวเลข 3 ตำแหน่ง เช่น 304 หรือ 316 ซึ่งเป็นระบบที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ตัวอักษรพิเศษต่อท้าย ใช้กำหนดส่วนผสมตัวแปรเฉพาะที่ต้องการพิเศษ เช่น 304L, 316LN หรือ 310S
- ASTM (The American Society for Testing and Materials) เป็นมาตรฐานของสมาคมวิชาชีพทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ซึ่งกำหนดมาตรฐานซึ่งเป็นที่นิยมใช้ และเป็นที่ยอมรับกันทั่วโลก สมาคม ASTM จัดตั้งในสหรัฐอเมริกา สำหรับการเรียกสแตนเลสเกรดต่าง ๆ เช่น A240, A554, A270 เป็นต้น₃

หลายองค์กรมีระบบของตนเอง และระบบเหล่านี้ใช้มาตรฐานที่ไม่ค่อยเหมือนกัน ทำให้เกิดความสับสนอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ เช่น ในสแตนเลสชิ้นหนึ่งอาจจะมีเกรด SAE หนึ่ง และเลข UNS หนึ่ง แต่สแตนเลสอีกชิ้นหนึ่งซึ่งมีเกรด SAE เหมือนกัน อาจมีเลข UNS ต่างออกไปเพราะมีความต่างที่ละเอียดลงไปอีก₂

ตัวอย่างสแตนเลสซึ่งเทียบเคียงกันได้ในมาตรฐานต่างๆ

Stainless Steel	Country							
		Great Britain	Sweden	USA		Germany		Japan
	Standard							
	UNS	BS	EN	SS	AISI/SAE	W.nr.	DIN	JIS
304	S30400	304S15	58E	2332	304	1.4301	X5CrNi189	SUS304
316	S31600	316S16	58J	2347	316	1.4401	X5CrNiMo1810	SUS316

สแตนเลสที่ใช้ในอุตสาหกรรมยา

สแตนเลสถูกใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมยาเพราะความสามารถต้านทานการกัดกร่อนผิว ฉ่ำเยื่อ (ง่ายต่อการทำความสะอาด) และขึ้นรูปง่าย ถึงแม้ว่าเกรด 1.4401 (AISI 316) และอนุพันธ์ของมันถูกใช้อย่างกว้างขวางในโรงงานยา และได้รับการพิจารณาจากมาตรฐานอุตสาหกรรมมากมายให้เป็นวัสดุที่ถูกเลือกใช้ในงานที่ต้องต้านทานความกัดกร่อนในสิ่งแวดล้อมเฉพาะ การเลือกเกรดของสแตนเลสที่เหมาะสมต้องพิจารณา ระบบและสารที่ใช้ในการทำมาความสะอาดด้วย นอกจากนี้การปฏิบัติงานของโรงงาน (ไม่ว่าจะต่อเนื่องด้วยระบบ “clean in place” หรือปฏิบัติงานเป็นรุ่นการผลิตด้วยการหยุดเพื่อทำความสะอาด) อาจมีอิทธิพลต่อการเลือกวัสดุด้วย

สแตนเลส austenitic เกรด 1.4031 (AISI 304) และอนุพันธ์ของมันถูกใช้ในสิ่งแวดล้อมที่อ่อน ซึ่งมี chloride อยู่ต่ำกว่า 200 mg/l ซึ่งเกรด 1.4401 (AISI 316) และอนุพันธ์ของมันถูกใช้ที่มี chloride ได้สูงถึง 500 mg/l และโดยเฉพาะถ้ารวมกับการเพิ่มอุณหภูมิ สแตนเลส duplex เกรด 1.4462 (2205) และ 1.4362 (2304) ถูกใช้สำหรับต้านทานต่อ stress-corrosion-cracking สำหรับสิ่งแวดล้อมที่ก้าวร้าวกว่าอาจใช้ superaustenitic เช่น 1.4547 และ superduplex เช่น 1.4410 โดยทั่วไปการใช้งานสแตนเลสในการผลิตยา คือ กระบวนการและ reaction vessel, storage tank/vessel, pump, pipeline และ tube, heat exchanger, scrubber unit, tap และ valve₄

มีสแตนเลส 4 ชนิดหลักที่ถูกใช้เป็นอุปกรณ์ในโรงงานยา ได้แก่ 304, 304L, 316 และ 316L

- 304 เกรดที่พบมากที่สุดคือ สแตนเลส 18/8 ซึ่งมี strength, formability, fabricability และ ductility ที่ดีเยี่ยม
- 304L คล้ายเกรด 304 แต่ปรับให้เฉพาะสำหรับ welding และ fabricability
- 316 มี molybdenum และ nickel (10%) ที่สูงกว่า 304 molybdenum ซึ่งเชื่อมกับ chromium ให้การต้านทานที่สูงกว่าต่อสารเคมี และเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อน chloride เมื่อเทียบกับ 304 นอกจากนี้ nickel ช่วย repassivation ของ passive layer ในกรณีที่ได้รับเสียหาย
- 316L คือวัสดุที่ใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรมยา ความต้านทานการกัดกร่อนเหมือน 316 อย่างไรก็ตาม เกรด low-carbon (L) ใช้เพื่อหลีกเลี่ยง sensitization corrosion ซึ่งอาจเกิดขึ้นในการเชื่อม⁵

โดยสแตนเลส 316 และ 316L ถูกใช้เป็นอุปกรณ์ที่สัมผัสโดยตรงกับผลิตภัณฑ์ยา รวมถึงถังและท่อของระบบน้ำด้วย ในขณะที่ 304 ใช้กับส่วนที่ไม่ได้สัมผัสกับผลิตภัณฑ์ยา สแตนเลส 316 มีความต้านทานต่อกรด และต่างมากกว่า 304 กรดและต่างอ่อนไม่มีผลต่อสแตนเลส ทั้งคู่ไม่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก สแตนเลสเกรดที่มี L ด้วย (304L และ 316L) คือ มีปริมาณ carbon ต่ำ (0.03 %)⁶

เนื่องจากสแตนเลส duplex type 2205 ซึ่งมีส่วนประกอบทางเคมีของ ferrite และ austenite โกล่เคียงกัน มีความแข็งแรง สามารถทนต่อสิ่งแวดล้อมที่รุนแรงได้ และต้านทานการกัดกร่อนได้ดี โดยมี pitting และ crevice corrosion resistance ที่ดีกว่า 316L รวมทั้งยังสามารถทนต่อ stress-corrosion cracking (SCC) ได้ดี ทั้งในสารละลายเกลือที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึงได้รับการยอมรับในอุตสาหกรรมทางชีวภาพเมื่อไม่นานมานี้⁷

ส่วนประกอบและความแตกต่างระหว่างสแตนเลส 304, 304L, 316 และ 316L และ 2205^{6, 7}

SS Type	Stainless Steel Ingredients (%)								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N
304	0.08	2.0	0.75	0.045	0.03	18-20	8.0-10.5	-	-
304L	0.03	2.0	0.75	0.045	0.03	18-20	9.0-13.0	-	-
316	0.08	2.0	1.0	0.045	0.03	16-18	10.0-14.0	2.0-3.0	0.1
316L	0.03	2.0	1.0	0.045	0.03	16-18	12.0-15.0	2.0-3.0	0.1
2205	0.03	2.0	1.0	0.030	0.02	22-23	4.5-6.5	3.0-3.5	0.14-0.20

ธาตุเหล่านี้เติมลงไปเพื่อให้มีคุณสมบัติเฉพาะ chromium (Cr) เติมลงไปเพื่อให้ผิวหน้าของสแตนเลสมีความต้านทานต่อการกัดกร่อน oxidation และให้มีความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) manganese (Mn) 2% ช่วยเพิ่มความแข็งแรงในการใช้งาน (working strength) ที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่มากกว่า 2% จะเพิ่มความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) silicon (Si) ให้ความแข็งแรง และความต้านทานต่อกรดแก่ เช่น Sulfuric acid (กรดซัลฟูริก), nickel (Ni) ช่วยเพิ่มความต้านทานต่อสภาวะสิ่งแวดล้อมที่ร้อนและชื้น คุณลักษณะเหล่านี้ช่วยทำให้สแตนเลสมีความแข็งแรง และคงทน⁶

ธาตุที่เพิ่มเข้าไปทำให้สแตนเลส 316 มีความสามารถต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วผิว (General Corrosion) และการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Corrosion) ได้ดีกว่าเกรด 304 เช่น molybdenum ที่มีอยู่ในเกรด 316 ช่วยป้องกันการกัดกร่อนในสภาวะที่มี chloride สูง

Pipe joint

มี fitting joint 2 ชนิดที่รู้จักกันโดยทั่วไป ในระบบท่อที่ถูกสุญญากาศ คือ fusion-welded butt joint และ sanitary tri-clamp connection

สแตนเลส austenitic จะเกิดการตกตะกอน carbide ขณะเชื่อมที่อุณหภูมิ 800 - 1,600°F เนื่องจาก chromium และ carbide เป็นโครงสร้างพื้นฐานของ austenitic รวมกันเป็น chromium carbide ซึ่งเวลาในการเกิดขึ้นอยู่กับปริมาณ carbon ที่มีอยู่ จึงใช้ low-carbon ในระบบที่มีการเชื่อมต่อ

ท่อสำหรับกระบวนการทางเภสัชกรรมคือ orbitally/autogenously welded in place เป็นกระบวนการเชื่อมท่อที่ใช้ความร้อนโดยปราศจากการเติมโลหะไปที่รอยต่อระหว่าง 2 ชิ้นที่เหมือนกัน การเชื่อมนี้เร็ว หลีกเลี่ยงรอยแยกและโอกาสในการกัดกร่อนซึ่งพบได้ในแบบ mechanical ซึ่ง bacteria สามารถเจริญเติบโตและปนเปื้อนระบบได้

Orbital welding ทำให้บริเวณด้านในมีคุณสมบัติทางเคมีของ alloy ไม่สมดุล และไม่เหมาะในการต้านทานการกัดกร่อน การ passivation จึงจำเป็นเพื่อกำจัด manganese และปรับสัดส่วน chromium/iron ratio₅

Passive layer ของสแตนเลส

การมี chromium ในปริมาณสูงเป็นสิ่งหลักที่ทำให้สแตนเลสมีความต้านทานการกัดกร่อนได้ chromium เกิด oxide ได้เช่นกัน แต่ไม่เหมือน iron oxide โดย chromium oxide ไม่ปนเปื้อนในกระบวนการและง่ายในการทำความสะดวก

พื้นผิวของสแตนเลสซีรีส์-300 เกือบทั้งหมดเป็น chromium oxide เมื่อผิวนี้ถูกขูด chromium โลหะซึ่งมีเพียงพอที่จะเกิด chromium oxide อย่างรวดเร็วให้เป็น skin และซ่อมบำรุงตัวเอง chromium oxide skin นี้คือกลไกหลักของความต้านทานการกัดกร่อน

chromium oxide เกิดปฏิกิริยาได้น้อยกว่าส่วนประกอบอื่นของสแตนเลส ซึ่งนั่นคือ “passive layer”₂ ด้วยขนาดของ atom ของ chromium และ oxide ของมันมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน จึงทำให้เกาะกันได้อย่างแน่นบนผิวของโลหะ เกิดเป็นชั้นที่เสถียรด้วยความหนาเพียงไม่กี่ atom₈ สแตนเลสที่ไม่มีชั้น chromium oxide ที่ดีบางครั้งจะหมายถึง “active” steel และมีโอกาสที่จะเกิด ferrous oxidation เช่น สนิม (rust) หรือเกิดการกัดกร่อนอื่น ๆ ได้มากขึ้น การสร้างและการซ่อมบำรุงของ chromium oxide คือจุดสำคัญของกิจกรรมการบำรุงรักษาที่มากที่สุดของสแตนเลส₂

พื้นผิว chromium oxide ของสแตนเลส series-300 เป็นไปตามข้อกำหนดด้วยคุณสมบัติ cleanability, non-absorption และ non-additive ของ wetted component

การให้พื้นผิว chromium oxide ได้รับเกลือ halogen เช่น chlorine, fluorine และ bromine นั้นเป็นอันตรายต่อพื้นผิวเกลือ halogen ที่พบมากที่สุด คือ chlorine ถูกพบในสารละลายเกลือ hydrochloric acid และ sodium hypochlorite เช่น สารฟอกขาว halogen แทรกซึมเข้าพื้นผิว chromium oxide ได้ง่ายและกัดกร่อนโลหะอย่างรวดเร็ว ด้วยเหตุผลนี้พื้นผิวสแตนเลสที่ได้รับ halogen ควรล้างออกให้หมดโดยทันที₂

Surface finish

พื้นผิว macroscopic และ microscopic ของ wetted stainless steel สำคัญต่อกระบวนการที่พื้นผิว chromium oxide ในระดับโมเลกุล

พื้นผิว macroscopic โดยทั่วไปใช้การวัด “roughness average” (Ra) หน่วยของ Ra ใช้ μin หรือ μm ($1\ \mu\text{m} = 39.37\ \mu\text{in}$) Ra คือการวัดค่าเฉลี่ยของส่วนเบี่ยงเบนในแนวตั้งจากจาก “ideal”₂ หรือค่าเฉลี่ยระหว่าง microscopic peak และความลึกบนพื้นผิวของสแตนเลส₅หรือความเรียบเนียนของพื้นผิว ค่า Ra

ใหญ่ ระบุได้ว่าพื้นผิวนั้นมี “bump” ใหญ่ และวัสดุนั้นขรุขระกว่าพื้นผิวที่มีค่า Ra ต่ำกว่า roughness วัดได้ด้วย roughness meter ซึ่งเครื่องมือที่ใช้กันมากที่สุดคือ profilometer โดยเครื่อง probe ข้ามผ่านพื้นผิวที่จะวัด₂

สภาวะ surface finish มี 2 แบบ คือ mechanical polishing และ electropolishing ซึ่ง mechanical polished surface ยังคงมีส่วนประกอบพื้นฐานของ alloy อยู่ โดยธาตุลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ electropolished surface จะมีเพียง chromium และ iron₅

Finishing process ที่ใช้โดยทั่วไปมี 3 กระบวนการ ดังนี้

- Grinding, sanding และ honing คือ mechanical process ซึ่งใช้การขัดเพื่อเอาชิ้นส่วนโลหะที่อยู่ด้านนอกออก ความขรุขระเกิดจากผลโดยตรงของ “grit” ซึ่งสามารถเปลี่ยนได้ โดยทั่วไปการขัดใช้ grit ต่างกัน เช่น sanding ใช้ grit ที่ขรุขระกว่า grinding ในขณะที่ honing ใช้ grit ที่ละเอียดที่สุด grit ที่ละเอียดมากจะส่งผลให้ผิวเรียบกว่า การใช้วิธีนี้ทำให้ได้พื้นผิวที่มี Ra ต่ำถึง 4 μin
- Polishing หรือ buffing เป็น mechanical process อีกแบบหนึ่งที่ใช้การขัดเพื่อเอาชิ้นส่วนโลหะที่อยู่ด้านนอกออก polishing ใช้ polishing compound ในการขัดผิวเพื่อเอาพื้นผิวด้านนอกออก polishing ถูกใช้ในการทำให้พื้นผิวที่มี Ra ต่ำถึง 1 μin
- Electropolishing รู้จักกันว่า “anodic protection” ของสแตนเลส ใช้ประโยชน์จากกระแสไฟฟ้าบนผิวเหล็กเหนี่ยวนำให้เกิดเป็นชั้นผิว chromium oxide โดยสมบูรณ์ ในขณะที่ electropolish เพียงแค่ทำให้พื้นผิวเรียบเล็กน้อย แต่แสดงผลให้พื้นผิวมีความต้านทานการกัดกร่อนได้อย่างมากมาย₂ ซึ่ง oxygen เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการสร้างคุณสมบัติ electropolished surface โดยจะเพิ่มทั้งความลึกของ passive layer และผลิต true passive layer₅

การวัดและการวิเคราะห์พื้นผิว microscopic ไม่ได้ใช้กันโดยทั่วไป แต่มันมีความสำคัญในการที่จะทำให้อาณาจักรของ finishing process บน microsurface microsurface อาจใช้ตรวจสอบพื้นผิวที่ถูกลอกด้วย acetate เมื่อตรวจสอบภายใต้ microscope การลอกจะแสดงลายละเอียดในระดับที่ละเอียดมากกว่า roughness meter จะทำได้

แม้การวิเคราะห์ด้วย microscopic จะไม่เปิดเผยเส้นของพื้นผิวได้ทั้งหมด รอยแยกของพื้นผิวเล็ก ๆ ที่กว้างเพียงให้โมเลกุลของน้ำเข้าไปอยู่ และกักเก็บไว้เพียงไม่กี่โมเลกุล โมเลกุลเหล่านี้เกิดปฏิกิริยา hydrolytic กัดกร่อนพื้นผิวสแตนเลสได้₂

สำหรับท่อ surface finished เป็นปัจจัยสำคัญในการขยายพันธุ์ของจุลินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์สามารถเกาะบนผิวด้านในท่อ พวกมันสามารถเจริญเติบโตใน rough หรือรอยแยก เกิดเป็น biofilm บนผิวด้านในนำไปสู่ microbially induced corrosion (MIC) โดยจะเห็นเมื่อเชื้อสร้าง colony และเอาส่วนประกอบของท่อออกไป สร้างหลุมลึก โดยเปิดช่องรูซึมบนผิวด้านในท่อ ซึ่ง finish ที่เรียบกว่าจะทำให้เกิด biofilm ที่ผิวด้านในท่อได้ยากกว่า₅

Corrosion (การกัดกร่อน) และ Remediation (การฟื้นฟู)

การกัดกร่อนหรือการสลายตัวทางกายภาพ และการกำจัดโลหะ เป็นผลจากการบำรุงรักษาพื้นผิวสแตนเลสอย่างไม่ถูกต้อง กระบวนการ และผลิตภัณฑ์ ควรเข้าใจว่าการหลีกเลี่ยงการกัดกร่อน คือ เหตุผลหลักสำหรับการใช้สแตนเลส

การกัดกร่อน คือ การเอาวัสดุออกจากพื้นผิว การกัดกร่อนสามารถเป็นได้ทั้งกระบวนการเชิงกล หรือทางเคมี อัตราของการกัดกร่อนของพื้นผิวทั้งหมดบอกความต้านทานการกัดกร่อนของพื้นผิวนั้น อัตราการกัดกร่อนได้รับผลกระทบจากสารเคมีที่สัมผัสผิว อุณหภูมิ และตัวแปรอื่น ๆ ทาง electrophysical สแตนเลสมีอัตราในการกัดกร่อนต่ำ ในสัดส่วน μin ต่อปี สแตนเลสที่ passivate แล้วจะมีอัตราการกัดกร่อนที่ต่ำกว่า

การกัดกร่อนของสแตนเลสแบ่งเป็น 2 ประเภท: uniform corrosion และ localized corrosion uniform corrosion คือการเสื่อมสลายโดยทั่วไป ส่วนมากหรือทั้งหมดของพื้นผิว ในขณะที่ localized corrosion มีแนวโน้มที่ยังคงใกล้จุดต้นกำเนิดของการกัดกร่อน uniform corrosion คือตัวบ่งชี้ทั่วไปว่าพื้นผิวนั้นต้องการการบำรุงรักษาที่ตึกกว่านี้ หรือเปิดรับต่อสารเคมีที่มาทำความเสียหายให้น้อยลง ในขณะที่ localized corrosion เป็นการกระทำความเสียหายต่อพื้นผิว เช่น ขูด ความเสียหายจากความร้อน หรือปัญหาเฉพาะจุดอื่นๆ

Oxidative corrosion ของสแตนเลสเรียกว่า “rouge” หรือในภาษาฝรั่งเศสเรียก “red” เพราะพื้นผิว oxidized ferrous พบเห็นมากที่สุดซึ่งเป็นสีแดง หรือสีส้ม rouge คือ การ oxidation ของ iron และถูกกระตุ้นด้วยสภาวะสิ่งแวดล้อม ทำให้เสียหายต่อ passive layer ของสแตนเลส oxidize ของพื้นผิวสแตนเลส และ/หรือ การเสียหายเชิงกลของสแตนเลส uniform corrosion บ่อยครั้งจะเห็นเป็นชั้นบาง ๆ ของ rouge โดยปกติแบ่งเป็นประเภทดังนี้

- **Class I rouge** ผง iron oxide ซึ่งเกิดจากที่อื่นที่ใดที่หนึ่ง และถูกวางไว้บนผิว class I rouge ง่ายต่อการเช็ดออก และบ่อยครั้งถูกสร้างโดย pump, mechanical seal และส่วนของสแตนเลส ที่เคลื่อนไหว rouge อาจถูกวางบนพื้นผิวอื่นมากกว่าสแตนเลสและพบเห็นโดยทั่วไปบนผิว “Teflon”
- **Class II rouge** iron oxide ที่มีต้นกำเนิดบนพื้นผิวนั้น ซึ่งถูกสังเกตเห็น class II rouge ไม่สามารถเช็ดออกได้ ซึ่งเป็น localized corrosion เช่น pitting
- **Class III rouge** iron oxide สีดำหรือสีเทาเข้ม ที่เกิดจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น steam system, class III rouge รู้จักกันว่า “scale”

Localized corrosion บ่อยครั้งพบเหมือน pitting มีรอยแห้วเล็ก ๆ ลงในผิวของสแตนเลสโดยทั่วไป เปลี่ยนสีหลุมอย่างรวดเร็ว อาจเริ่มต้นด้วยการรวมเข้าไปในโลหะที่ passive layer ได้รับความเสียหายเชิงกล เช่น ข่วน หรือจากปัจจัยทางสิ่งแวดล้อมอื่น เช่น การเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ การทำลายทางเคมี เช่น ไอของ chloride เช่น จากกรด hydrochloric สามารถทำให้เกิดทั้ง uniform corrosion และ localized pitting

การฟื้นฟูของการกัดกร่อนทั้งแบบ uniform และ localized ขึ้นอยู่กับระดับการกัดกร่อนของสแตนเลสเทคนิคที่พบบ่อยมีดังต่อไปนี้

- **Acid wash** ทำความสะอาดพื้นผิวง่าย ๆ ด้วยสารละลายกรด ส่วนใหญ่สามารถกำจัด class I rouge และช่วยรักษาพื้นผิว passive ของ chromium oxide ได้ กระบวนการทำความสะอาดมากมายเกี่ยวข้องกับ acid wash มากเท่าที่จะทำความสะอาดสิ่งตกค้างจากกระบวนการ เพื่อรักษาส่วนประกอบของสแตนเลสไว้ กรดที่ใช้มากที่สุดคือ phosphoric และ citric ซึ่งจะต้องไม่รวมถึง halogen เช่น chlorine
- **Passivation** รุนแรงมากกว่า acid wash, passivation เป็นงานที่กำจัด class I rouge ได้ทั่วถึงมาก และมักจะเอา class II rouge ที่อ่อนออกได้ด้วย กรดที่ใช้โดยทั่วไปมีทั้ง กรด nitric หรือกรด citric กระบวนการ passivation โดยทั่วไปเกี่ยวข้องกับการเพิ่มอุณหภูมิ และขยายเวลาในการสัมผัสกรด กรดที่ใช้ใน passivation อาจจะเป็นของเหลวหรือเจล หรือ paste ที่ยอมให้สารที่ทำ

passivation อยู่บนพื้นผิวที่เจาะจงในแนวตั้ง₂ passivation มีความจำเป็นต่อการกำจัด nickel sulfite ที่เหลือตกค้าง และปรับอัตราส่วนของ chromium ต่อ iron₅

- Electropolish electropolishing คือเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพในการฟื้นฟูสำหรับ rouge บางอย่าง ในขณะที่ acid wash และ passivation รักษา passive layer ของ chromium oxide, electropolishing ทำให้เกิด passive layer ขึ้นใหม่ ถ้า passivation ไม่เพียงพอต่อ rouge อาจจะต้องใช้การรักษาดูแล เช่น grinding
- Grinding เมื่อหลุม รอยข่วน หรือพื้นผิว macroscopic เสียหายด้วยการกัดกร่อน วิธีการขัดถูกใช้เพื่อกำจัด oxide โลหะออก และคืนพื้นผิวที่มี roughness ที่เหมาะสม grinding ถูกใช้กับ rouging ลึก ๆ ได้ ซึ่งอาจจะไม่ง่ายในการกำจัดออกด้วยเทคนิคทางเคมี และไฟฟ้าเคมี grinding จึงต้องตามด้วย electropolishing เพื่อสร้าง passive layer ของ chromium oxide ขึ้นมาใหม่
- Pickling บางครั้งพื้นผิวที่มีชั้นบาง ๆ คลุม จำเป็นต้องกำจัดออกเพื่อเผยโลหะที่อยู่ด้านล่าง การกำจัดส่วนนอกของโลหะอาจต้องใช้กรดที่แรงมาก โดยทั่วไปใช้กรด nitric และกรด hydrofluoric, pickling ไม่ใช่เทคนิคโดยทั่วไปสำหรับการฟื้นฟู rouging, pickling ถูกใช้มากที่สุดในการรักษาบริเวณโลหะที่ถูกเชื่อมด้วยความร้อน หรือกระบวนการอื่นที่เป็นสาเหตุให้เปลี่ยนสี บริเวณที่เปลี่ยนสีมีระดับ chromium ลดลง ดังนั้น pickling ช่วยเผยให้โลหะมีส่วนประกอบแร่ที่เหมาะสม

Pickling ใช้โดยทั่วไปในการรักษาท่อ และพื้นผิวโลหะอื่นที่ไม่ง่ายในการ ground และ finish ภายหลังการขึ้นรูป กระบวนการ pickling จำเป็นต่อการปรับแต่งเกรดของสแตนเลสและการใช้งานเฉพาะ ไม่เหมือน passivation และ acid wash ถ้าระยะเวลาในการสัมผัสนานเกินไป โลหะจะถูกกัดกร่อน ส่วนประกอบกรดอาจเป็นของเหลวหรือ paste, paste ให้การสัมผัสที่เพียงพอต่อบริเวณเล็กที่ถูกเชื่อม ภายหลังการทำ pickling ควรตามด้วย electropolishing₂

Passive film จะเกิดขึ้นเองภายหลังการ pickling โดยเริ่มสร้างทันที แต่ใช้เวลาประมาณ 24 ชั่วโมง จึงจะมีประสิทธิภาพสูงสุด เมื่อส่วนประกอบแห้งในอากาศ

Processing consideration

กฎเกณฑ์ที่จะตัดสินใจสร้างกระบวนการที่ดีได้ต้องมีความเข้าใจในคุณสมบัติของสแตนเลส เมื่อตัดสินใจบนพื้นฐานของการสร้าง และการรักษา passive layer ของ chromium oxide แล้ว สแตนเลสจะได้รับการบำรุงรักษาที่จำเป็นเพื่อให้ฟังก์ชันยังคงอยู่ ความเข้าใจนี้ใช้ได้กับทุกกิจกรรมที่เกี่ยวข้องกับสแตนเลส₂

Selecting และ Specifying Steel

สแตนเลส 316L คือ gold standard สำหรับ wetted component ไม่ได้บอกว่า alloy อื่นไม่เหมาะสม แต่การตัดสินใจใด ๆ บนเกรดของสแตนเลสควรได้รับการพิจารณาจากความเข้าใจในกระบวนการสิ่งแวดล้อม การทำความสะอาด และความสามารถขององค์กรในการบำรุงรักษา ก่อนตัดสินใจเลือกสแตนเลส เช่น ถ้าเป็นกระบวนการทางชีวภาพ ซึ่งมีรายงานว่าเชื้อจุลินทรีย์ใช้สแตนเลสเป็นแหล่ง carbon จากการแยกของ passive layer ดังนั้นควรใช้ low-carbon สแตนเลสเช่น 316L และพื้นผิวที่มี Ra 20 µin ก็เพียงพอที่จะทำให้สารละลายไหลผ่านท่อหรือ vessel ได้อย่างไหลลื่น แต่อาจไม่เพียงพอสำหรับกระบวนการทางชีวภาพ โดยเฉพาะเมื่อใช้กับจุลินทรีย์ชนิดที่มีสมบัติยึดเกาะพื้นผิวที่แข็งแกร่ง ส่วนตกค้างของจุลินทรีย์ที่เกาะอยู่ยากที่จะทำความสะอาด ดังนั้นจึงอาจจำเป็นต้องใช้พื้นผิวที่เรียกว่า

ตัวย่อของ electropolishing คือ “EP” เช่น “316L SS 20Ra EP” หมายถึงสแตนเลส 316L มีความขรุขระเฉลี่ยน้อยกว่า 20 µin และถูก electropolishing แล้ว ซึ่งโดยทั่วไปค่าความขรุขระเฉลี่ยนี้จะวัดก่อน electropolishing, electropolishing ทำให้ความมันวาวของสแตนเลสลดลงเล็กน้อย ลดแสงสะท้อน

ภายในถึง แต่ electropolishing เหนียวนาให้เกิด passive layer ของ chromium oxide สำหรับ wetted surface ควรมีค่า Ra น้อยกว่า 20 µin

สำหรับชิ้นงานสแตนเลสใหม่ จะได้รับการตรวจสอบพื้นผิวด้วย roughness meter เช่น profilometer เพื่อยืนยัน surface finish ตรวจสอบ certificate ของ electropolishing และการทดสอบการเชื่อมด้วย boroscope เพื่อให้มั่นใจว่าไม่มีการเปลี่ยนสีหรือเกิดความเสียหายขึ้น หารอยข่วนที่อาจจะปรากฏขึ้นหลังการทำ surface finish เสร็จสมบูรณ์ หรือสัญญาณปัญหาอื่น ๆ การพบปัญหาตั้งแต่ต้นก่อนนำไปติดตั้งจะดีที่สุด

การเลือกสแตนเลสที่ใช้ในกระบวนการ จะต้องพิจารณาสิ่งแวดล้อม สารเคมีที่จะได้รับ กระบวนการทำความสะอาด และความสามารถในการทำความสะอาด แล้วเลือกสแตนเลสที่สามารถทนต่อสถานการณ์นั้นได้²

การใช้ การรักษา และการติดตามสแตนเลสอย่างเหมาะสม

สแตนเลสจะต้องได้รับการทำความสะอาดอย่างเหมาะสม ดังนั้นการทำความสะอาดจึงมีความสำคัญเป็นพิเศษ ถ้ากระบวนการทำความสะอาดเกี่ยวข้องกับสารละลายที่มีฤทธิ์กัดกร่อน เช่น น้ำยาฟอกขาว จะต้องกำจัดสารละลายนั้นให้ออกจากพื้นผิวโดยเร็ว เมื่อกระบวนการเสร็จสมบูรณ์

เป็นไปได้ที่จะรวมขั้นตอน acid wash ในการทำความสะอาดถึงหรือต่อเป็นประจำ สูตรการทำความสะอาดโดยทั่วไป คือ ล้างด้วย caustic detergent แล้วกลั้วให้ทั่ว ตามด้วยกรดหรือ acid detergent และกลั้วอีกครั้ง ถ้าถึงหรือต่อไม่ถูกต้องเป็นประจำ การล้างด้วยกรดเป็นประจำอาจมีความเหมาะสม การทำความสะอาดหรือ acid wash ควรทบทวนโดยผู้เชี่ยวชาญซึ่งจะยืนยันว่ากระบวนการนั้นมีความเหมาะสม และเพียงพอในการรักษาสแตนเลส

ควรมีการตรวจสอบเป็นประจำโดยผู้ปฏิบัติงานที่ได้รับการฝึกอบรมในการบ่งชี้แยกแยะการกัดกร่อน โดยทำเป็นกำหนดการตรวจสอบ หรือรวมการตรวจสอบ vessel ด้วยสายตาไว้ใน batch record

การใช้และการบำรุงรักษาสแตนเลสก่อนที่จะพบการกัดกร่อน และโปรแกรมการบำรุงรักษาที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสม จะทำให้การกัดกร่อนและการฟื้นฟูจะเป็นเหตุการณ์ที่พบได้ยาก²

บทสรุป

สแตนเลสที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาส่วนใหญ่อยู่ในกลุ่มสแตนเลส austenitic ได้แก่ 304, 304L, 316 และ 316L เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการรวมถึงความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนที่ดีด้วย ซึ่งผู้ผลิตยาเมื่อจะใช้สแตนเลสควรนำข้อมูลเกี่ยวกับสแตนเลส ผลิตกัณฑ์ยา กระบวนการ และปัจจัยสิ่งแวดล้อมอื่น ๆ มาพิจารณาร่วมกัน เพื่อเลือก ใช้งาน และบำรุงรักษาสแตนเลสได้อย่างถูกต้องเหมาะสม เพื่อรักษา passive layer ของสแตนเลสให้คงอยู่นานที่สุด และฟื้นฟูสภาพ passive layer ได้เมื่อได้รับความเสียหาย ทั้งนี้เพื่อไม่ให้ผลิตกัณฑ์ยาได้รับการปนเปื้อนใด ๆ จากความไม่สมบูรณ์ของสแตนเลส

เอกสารอ้างอิง

1. วารสารเพื่อการพัฒนาสแตนเลส TSSDA Forward. สมาคมพัฒนาสแตนเลสไทย. ปีที่ 16. ฉบับที่ 1. มกราคม 2560; น. 8.
2. Miller T.W. Stain steel in GXP processing: Use, maintenance and compliance consideration. Engineering for non-engineers. Journal of GXP compliance. Winter 2009; 13 (1): 10-22.

3. ข้อมูลสแตนเลส. สมาคมพัฒนาสแตนเลสไทย. (Accessed on march 2, 2017 at <http://www.tssda.org/index.php?actions=faqs>)
4. Newson T. Stainless steel for hygienic application. BSSA conference-Stainless solution for a sustainable future. Magna Science Adventure Centre, Sheffield, April 2003.
5. Sullivan K. Hygienic stainless steel upholds cleanliness requirements for HP water systems. Solid stage technology. (electoiq.com/blog/2008/10/hygienic-stainless-steel-upholds-cleanliness-requirements-for-hp-water-systems/)
6. Choudhary A. Different types of stainless steel for pharmaceuticals (Accessed on February 28, 2017 at www.pharmaguideline.com/2015/02/different-types-of-stainless-steel-for-pharma.html)
7. Fritz J. The use of 2205 duplex stainless steel for pharmaceutical and biotechnology applications. The International Molybdenum Association (IMOA) 2011; 1-7.
8. Stainless steel-Its use in pharmaceutical packaging (Accessed on February 28, 2017 at www.sepha.com/en/downloads/stainless-steel)