



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ทุนวิจัย  
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย  
เรื่อง

การสร้างแผนภูมิโพลีแบบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และ  
เหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสในสารละลายที่มีคลอไรด์โดยวิธีทางไฟฟ้าเคมี

โดย

กอบบุญ หล่อทองคำ

จพ  
วศ 15  
011345

เมษายน 2544

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

การสร้างแผนภูมิโพแบบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอน  
แมงกานีสในสารละลายที่มีคลอไรด์โดยวิธีทางไฟฟ้าเคมี

The Pourbaix diagram construction of the AISI 316L stainless steel and carbon  
manganese steel in the Cl<sup>-</sup> containing solutions by electrochemical technique

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ

เมษายน 2544

I 20241189

26 พ.ย. 2546

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความร่วมมือและการสนับสนุนจากหลายฝ่าย ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ กองทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนการเงิน บริษัท สหวิริยาสตีลอินดัสตรี จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์เหล็กตัวอย่าง นายประทีป วงศ์บัณฑิต และนางสาวอรยา วังศรี นิสิตปริญญาโท ที่ช่วยเก็บข้อมูล คณาจารย์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ รวมทั้งภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือวัดปริมาณออกซิเจนในสารละลาย

ผู้วิจัยหวังว่างานวิจัยนี้คงเป็นประโยชน์แก่การศึกษาและการวิเคราะห์ความเสียหายของวัสดุในอุตสาหกรรม



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่	คท ๑๕ 15
เลขทะเบียน	011345
วัน,เดือน,ปี	29 ต.ค. 45

โครงการ การสร้างแผนภูมิโพแบบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสในสารละลายที่มีคลอไรด์โดยวิธีทางไฟฟ้าเคมี

ผู้วิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ

เดือนปีที่ทำวิจัยสำเร็จ เมษายน 2544

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมีวัดเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายน้ำที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 50, 500 และ 5000 พีพีเอ็ม และของเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส 2 เกรด ในสารละลายน้ำที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 200, 400 และ 600 พีพีเอ็ม ที่ค่าพีเอช 2-12 อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากเส้นโพลาริเซชันหาค่าตัวแปรการกัดกร่อนและนำไปสร้างแผนภูมิโพแบบหรือแผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าพีเอช แผนภูมิโพแบบที่ได้แสดงบริเวณที่เหล็กคงสภาพไม่ถูกกัดกร่อน บริเวณที่เหล็กถูกกัดกร่อนแบบทั่วไปหรือรูเข็ม และบริเวณที่เหล็กไม่ถูกกัดกร่อนเนื่องจากเกิดฟิล์มพาสซีฟที่ผิว

แผนภูมิโพแบบของเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสในน้ำที่ได้จากการทดลองมีลักษณะคล้ายกับแผนภูมิโพแบบของเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ การเพิ่มความเข้มข้นคลอไรด์มีผลลดหรือจำกัดบริเวณของสภาวะค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าพีเอชที่เหล็กไม่ถูกกัดกร่อนเนื่องจากเกิดฟิล์มพาสซีฟที่ผิว ทั้งกรณีเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Project Title            The Pourbaix diagram construction of the AISI 316L stainless steel and carbon manganese steel in the Cl<sup>-</sup> containing solutions by electrochemical technique

Name of Investigator    Asst. Prof. Dr.-Ing. Gobboon Lothongkum

Year                        April 2001

### Abstract

In this work, the electrochemical technique was applied to determine the polarization curves of AISI 316L stainless steels in the aqueous solutions containing chloride 0, 50, 500 and 5000 ppm, and those of two carbon manganese steels in the aqueous solutions containing chloride 0, 200, 400 and 600 ppm in the pH ranges 2-12 and at 25°C. From the polarization curves, the corrosion parameters were evaluated to draw the Pourbaix or potential-pH diagrams of those steels. The diagrams showed several states of the tested steels; the immunity, the general or pitting corrosions, and the passivation.

In this work, the Pourbaix diagram of carbon manganese steel in water exhibits the states of the steel similar to that obtained in the Pourbaix diagram of pure iron in water by the thermodynamics calculation. When the chloride contents in the aqueous solution increases, the passivation condition in the Pourbaix diagrams of the tested steels decreases. The corrosion mechanism of the tested steels was also discussed.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	๗
บทคัดย่อภาษาไทย.....	๘
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	๙
สารบัญ.....	๑
รายการตารางประกอบ.....	๗
รายการภาพประกอบ.....	๗
รายการสัญลักษณ์.....	๘
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์.....	2
ขอบเขตงานวิจัย.....	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น.....	4
ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
เทคนิคการวัดเส้นโพลาริเซชัน.....	11
การใช้เส้นโพลาริเซชันสร้างแผนภูมิโพแบ.....	15
การวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพ.....	15
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	19
วัสดุอุปกรณ์.....	19
การทดลอง.....	21
การหาเวลาการเป่าอากาศที่ทำให้ออกซิเจนอิ่มตัวในสารละลาย.....	22
การหาอัตราการสแกนที่เหมาะสมสำหรับการวัดเส้นโพลาริเซชัน.....	22
การวัดเส้นโพลาริเซชันของเหล็กตัวอย่าง.....	22
การหาไอออนของโลหะขณะเกิดการกัดกร่อนทั้งแบบสม่ำเสมอหรือรูเข็ม.....	23

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปราย.....	25
การหาเวลาการเป่าอากาศที่ทำให้ออกซิเจนอิ่มตัวในสารละลาย.....	25
การหาอัตราการสแกนที่เหมาะสมสำหรับการวัดเส้นโพลาริเซชัน.....	25
การวัดเส้นโพลาริเซชันของเหล็กตัวอย่าง.....	30
แผนภูมิโพแบของเหล็กกล้า SPHT1.....	30
แผนภูมิโพแบของเหล็กกล้า SPHT2.....	33
แผนภูมิโพแบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L.....	35
ผลของความเข้มข้นคลอไรด์.....	38
บทที่ 5 ข้อเสนอแนะกลไกการกัดกร่อนและการนำแผนภูมิไปใช้งาน.....	39
บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป.....	44
เอกสารอ้างอิง.....	45
ภาคผนวก ก.....	47
ภาคผนวก ข.....	50
ภาคผนวก ค.....	55

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการตารางประกอบ

ตารางที่ 2.1 แสดงรีเอเจนต์ที่ใช้ในการทดสอบไอออนในองค์ประกอบของเหล็กกล้าไร้สนิม  
AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ตารางที่ 3.1 ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมี (% โดยน้ำหนัก) ของแผ่นเหล็กที่ใช้ในการทดลอง  
วิเคราะห์โดย Emission Spectroscopy

ตารางที่ 5.1 ตารางอนุกรมกัลวานิกของปฏิกิริยาที่เสนอ



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## รายการภาพประกอบ

- รูปที่ 2.1 แผนภูมิโพแบบเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์
- รูปที่ 2.2 ตัวอย่างแผนภูมิโพแบบเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์ที่ได้รับการแก้ไขใหม่ความเข้มข้นเหล็ก  $10^{-6}$  โมลาร์
- รูปที่ 2.3 ตัวอย่างแผนภูมิโพแบบโครเมียมบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์ที่ได้รับการแก้ไขใหม่ความเข้มข้นโครเมียม  $10^{-6}$  โมลาร์
- รูปที่ 2.4 ตัวอย่างแผนภูมิโพแบบนิกเกิลบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์ที่ได้รับการแก้ไขใหม่ความเข้มข้นนิกเกิล  $10^{-6}$  โมลาร์
- รูปที่ 2.5 แผนภูมิโพแบบของทองเหลือง (70Cu-30Zn) ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
- รูปที่ 2.6 แผนภูมิโพแบบของระบบโลหะผสม เหล็กโครเมียมและนิกเกิลโดยพิจารณาแยกแต่ละธาตุ
- รูปที่ 2.7 ตัวอย่างความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคไฟฟ้าเคมีเปรียบเทียบกับกราฟเปรียบเทียบที่ใช้ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้ารวม
- รูปที่ 2.8 การต่อวงจรสำหรับการศึกษากัดกร่อนโดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี ASTM G 5-94
- รูปที่ 2.9 ส่วนต่างๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน
- รูปที่ 2.10 ผลของอุณหภูมิต่อเส้นกราฟโพลาริเซชัน
- รูปที่ 2.11 ก) เส้นกราฟโพลาริเซชันมาตรฐานของเหล็กในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ และ ข) แผนภูมิโพแบบที่สร้างขึ้นจากข้อมูลในรูป 2.11 ก
- รูปที่ 2.12 ก) เส้นกราฟโพลาริเซชันมาตรฐานของเหล็กในสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม  $10^{-2}$  โมลาร์ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ และ ข) แผนภูมิโพแบบที่สร้างขึ้นจากข้อมูลในรูป 2.12 ก
- รูปที่ 4.1 ปริมาณออกซิเจนในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 600 และ 5,000 พีพีเอ็มที่เวลาการเป่าอากาศ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่าพีเอช 2 และ 12
- รูปที่ 4.2 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ค่าพีเอช 2 อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที 25 องศาเซลเซียส
- รูปที่ 4.3 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ค่าพีเอช 12 อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที 25 องศาเซลเซียส
- รูปที่ 4.4 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์ 600 พีพีเอ็มค่าพีเอช 2 อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.19 แผนภูมิโพแบบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น  
5000 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

รูปที่ ข.1 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ค่าพีเอช 12

รูปที่ ข.2 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 600 พีพีเอ็ม  
ค่าพีเอช 12

รูปที่ ข.3 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ค่าพีเอช 2

รูปที่ ข.4 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ค่าพีเอช 12

รูปที่ ข.5 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเตนิติก 316L ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์  
ค่าพีเอช 4

รูปที่ ข.6 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเตนิติก 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น  
5,000 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 8

รูปที่ ข.7 การหาค่า  $E_{pp}$  จากเส้นโพลาริเซชัน

รูปที่ ข.8 การหาค่า  $E_p$  จากเส้นโพลาริเซชัน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### รายการสัญลักษณ์

$E$	=	ศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ
$E^\circ$	=	ศักย์ไฟฟ้าที่ 25 องศาเซลเซียส
$2.3RT/F$	=	0.059 ที่ 25 องศาเซลเซียส
$n$	=	จำนวนโมลอิเล็กตรอน
$a_{ox}$	=	ค่าแอกติวิตี้ของสารตั้งต้น
$a_{re}$	=	ค่าแอกติวิตี้ของสารผลิตภัณฑ์
$E_{corr}$	=	ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน
$E_{pp}$	=	ค่าศักย์พาสซีเวชันปฐม
$E_t$	=	ศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ
$E_p$	=	ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม
$E_{pr}$	=	ศักย์ไฟฟ้าป้องกันการกัดกร่อนเฉพาะที่
$E_o$	=	ศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ



## ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในระยะเวลาที่ผ่านมา มีรายงานความเสียหายของท่อเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสที่ใช้เป็นท่อส่งน้ำประปา และท่อเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ที่ใช้เป็นท่อส่งน้ำบาดาลหรือน้ำที่มีคลอไรด์สำหรับใช้ในภาคอุตสาหกรรมมาก [1, 2] สาเหตุเพราะคลอไรด์ทำลายความต้านทานการกัดกร่อนน้ำบาดาลแต่ละแห่งมีความเข้มข้นของคลอไรด์ไม่เท่ากัน ในเขตกรุงเทพมหานคร พระประแดง และนนทบุรี พบว่า ค่าความเข้มข้นของคลอไรด์ในน้ำบาดาลอยู่ระหว่าง 5 - 5022 ppm [3] นอกจากนี้ยังมีส่วนผสมของอิออนอื่น ๆ เช่น  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ฯลฯ ในปริมาณระหว่าง 0 - 3000 ppm [3] สำหรับน้ำประปาความเข้มข้นของคลอไรด์มีค่าอยู่ระหว่าง 100 - 600 ppm [4]

เป็นที่ทราบกันว่าคลอไรด์สามารถทำลายฟิล์มบนผิวเหล็กกล้าและเหล็กกล้าไร้สนิมทำให้เหล็กกล้าและเหล็กกล้าไร้สนิมถูกกัดกร่อน ลักษณะการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นเป็นไปได้หลายรูปแบบ โดยส่วนใหญ่จะเป็นการกัดกร่อนเนื่องจากความเค้น (Stress Corrosion) การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Corrosion) การกัดกร่อนในซอกมุม (Crevice Corrosion) การกัดกร่อนแบบกัดเซาะ (Erosion Corrosion) การกัดกร่อนที่ขอบเกรน (Intergranular Corrosion) ของโครงสร้างจุลภาคที่บริเวณรอยเชื่อม การกัดกร่อนจะเป็นรูปแบบใดขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายประการ ในสารละลายที่มีคลอไรด์ตัวแปรหลักที่มีผลต่อการกัดกร่อนของเหล็กกล้าและเหล็กกล้าไร้สนิม คือ ความเข้มข้นของคลอไรด์ อุณหภูมิ ความเป็นกรดต่าง นอกจากนี้ความเข้มข้นของอิออนต่าง ๆ โดยเฉพาะอิออนของเหล็ก และปริมาณของออกซิเจนอาจมีผลโดยทางอ้อมต่อการกัดกร่อนของเหล็กกล้าและเหล็กกล้าไร้สนิม การส่งน้ำบาดาลหรือน้ำประปาแบบต่อเนื่องหรือไม่ต่อเนื่องอาจมีผลเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของอิออนต่าง ๆ ส่งผลต่อการกัดกร่อนของท่อเหล็กกล้าหรือเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้ แม้ว่าจะมีการป้องกันการกัดกร่อน เช่น การทาสี การป้องกันแบบแคโทดิก (Cathodic protection) การเลือกใช้ท่อเหล็กกล้าและเหล็กกล้าไร้สนิมที่คิดว่าเหมาะสมแล้ว แต่ยังไม่ปรากฏรายงานความเสียหายจากการกัดกร่อนโดยเฉพาะที่รอยเชื่อม ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการป้องกันไม่ดีพอเหมาะกับสภาวะแวดล้อมนั้น ๆ หรือการเลือกใช้เหล็กกล้าและเหล็กกล้าไร้สนิมยังไม่ถูกต้องกับสภาวะแวดล้อมนั้น ๆ

พื้นดินบางแห่งอาจมีน้ำใต้ดินที่มีคลอไรด์ความเข้มข้นมากเกินไป หรือความเข้มข้นคลอไรด์ในน้ำประปาเปลี่ยนแปลง การป้องกันการกัดกร่อนจึงไม่ได้ผล

การประเมินผลการกัดกร่อน การเลือกใช้เหล็กกล้าและเหล็กกล้าไร้สนิม และการอธิบายการกัดกร่อนของโลหะ สามารถใช้แผนภูมิของโพแบ (Pourbaix or pH-potential diagram) ประเมินผล หรือเลือกวัสดุ หรืออธิบายการกัดกร่อนได้ แผนภูมิโพแบที่มีการเผยแพร่เป็นแผนภูมิของโลหะบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์ [5] และได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ ในการใช้งานโลหะจริงจะเป็นการใช้โลหะผสมกับสภาวะแวดล้อมที่เป็นสารละลายหรือน้ำที่ไม่บริสุทธิ์ การนำแผนภูมิโพแบของโลหะบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์มาอธิบาย คัดเลือกวัสดุ หรือประเมินการกัดกร่อน ในงานจริงจึงไม่เหมาะสม การใช้แผนภูมิโพแบของระบบใกล้เคียงกับความความเป็นจริงจะให้ผลถูกต้องมากกว่า

เนื่องจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และท่อเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสเป็นท่อเหล็กที่ใช้ส่งน้ำบาดาล ท่อส่งน้ำประปา และท่อส่งสารเคมีอื่น ๆ ในอุตสาหกรรมมาก ประกอบเป็นท่อที่มีการผลิตภายในประเทศ นอกจากนี้ยังไม่พบการเผยแพร่แผนภูมิโพแบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสในสารละลายที่มีคลอไรด์ในช่วงความเข้มข้นที่จะศึกษา ในที่นี้จึงสร้างแผนภูมิโพแบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 50, 500, และ 5,000 พีพีเอ็ม และแผนภูมิโพแบของเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 200, 400 และ 600 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสเพื่อนำไปใช้งานด้านการกัดกร่อน การเลือกวัสดุให้เหมาะสม โดยการสร้างแผนภูมิในที่นี้ใช้วิธีการทางไฟฟ้าเคมีแทนการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ยุ่งยาก

## วัตถุประสงค์โครงการ

1. เพื่อสร้างแผนภูมิโพแบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสในสารละลายที่มีคลอไรด์ความเข้มข้น 5-5,000 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
2. เพื่อเป็นแนวทางการประยุกต์วิธีทางไฟฟ้าเคมีสร้างแผนภูมิโพแบสำหรับวิศวกรรมวัสดุ และการศึกษาการกัดกร่อนของโลหะ
3. เพื่อใช้แผนภูมิที่ได้เป็นแนวทางการทำนายหรืออธิบายปรากฏการณ์การกัดกร่อนและการป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส
4. เพื่อความเข้าใจในกลไกของการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมในสารละลายที่มีคลอไรด์
5. เพื่อสร้างนักวิจัยด้านการกัดกร่อนของโลหะในระดับปริญญาโท

## ขอบเขตการวิจัย

1. วัดเส้นโพลาไรเซชันของเหล็กตัวอย่างในสารละลายที่ศึกษา ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และแปลความหมายจากเส้นโพลาไรเซชันเป็นตัวแปรทางการกัดกร่อน
2. สร้างแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์ความเข้มข้น 0, 50, 500, 5,000 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากข้อมูลเส้นโพลาไรเซชัน
3. สร้างแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส ในสารละลายที่มีคลอไรด์ความเข้มข้น 0, 200, 400, 600 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากข้อมูลเส้นโพลาไรเซชัน
4. วิเคราะห์หีออนของโลหะ เช่น เหล็ก โครเมียม นิกเกิล แมงกานีส โมลิบดีนัม ในสารละลายที่สภาวะในแผนภูมิโพแทสเซียมซึ่งเกิดการกัดกร่อนด้วยวิธีทางเคมีคุณภาพ เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการอ้างอิงการวิเคราะห์หีออนถึงกลไกการกัดกร่อน
5. เสนอแนะสมการไฟฟ้าเคมีและกลไกที่เกี่ยวข้องในแผนภูมิโพแทสเซียม

## ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. แผนภูมิโพแทสเซียมที่ได้ สามารถนำไปใช้เป็นแนวทางการทำนาย การป้องกันการกัดกร่อน หรืออธิบายปรากฏการณ์การกัดกร่อน ของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส ในสารละลายที่มีคลอไรด์ตามความเข้มข้นที่ศึกษา
2. ข้อมูลพื้นฐานเรื่องกลไกของการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส ในสารละลายที่มีคลอไรด์
3. แนวทางการนำเทคนิคไฟฟ้าเคมีมาใช้ในการกัดกร่อนของโลหะ
4. เป็นแนวทางการเสนอแนะสมการไฟฟ้าเคมีและกลไกที่เกี่ยวข้องในแผนภูมิ
5. การสร้างบุคคลากรสำหรับงานวิเคราะห์ความเสียหายของโลหะเนื่องจากการกัดกร่อน



## บทที่ 2

### การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

#### ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แผนภูมิโพแบบเป็นแผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช (pH) ของสารละลาย และค่าศักย์ไฟฟ้า (Potential) ของโลหะ ในแผนภูมิจะแสดงขอบเขตของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของโลหะบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์ คิดขึ้นโดย ศาสตราจารย์ M. Pourbaix เมื่อปี 1938 เป็นครั้งแรก โดยคำนวณจากสมการของ ศาสตราจารย์ Nernst คือ สมการที่ 1

$$E = E^\circ + 2.3RT/nF [\log a_{ox}/a_{re}] \quad 2.1$$

โดยที่

E	=	ศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิและความเข้มข้นใด ๆ
$E^\circ$	=	ศักย์ไฟฟ้าที่ 25 องศาเซลเซียส (สภาวะมาตรฐาน)
$2.3RT/F$	=	0.059 ที่ 25 องศาเซลเซียส
n	=	จำนวนโมลอิเล็กตรอน
$a_{ox}$	=	ค่าแอกติวิตี้ของสารตั้งต้น
$a_{re}$	=	ค่าแอกติวิตี้ของสารผลิตภัณฑ์

ในการคำนวณอาศัยการกำหนดสมการเคมีที่เป็นไปได้ตามหลักวิชาเทอร์โมไดนามิกส์ และใช้สมการ 2.1 หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชของสารละลายและค่าศักย์ไฟฟ้า นำสมการไปเขียนกราฟเป็นแผนภูมิโพแบบ ดังตัวอย่างเช่น ระบบเหล็กกับน้ำ ยกตัวอย่างสมการที่เป็นไปได้ 4 สมการสามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่า ศักย์ไฟฟ้าและค่าพีเอชได้ดังนี้

- สมการ  $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$  จะได้

$$E = -0.44 - (0.059/2) \log [1/a_{Fe^{2+}}] = -0.44 + (0.0295) \log [a_{Fe^{2+}}] \quad 2.2$$

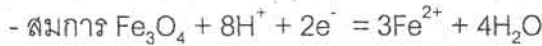
- สมการ  $Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- = 3Fe + 4H_2O$  จะได้

$$E = -0.085 - (0.059/8) \log \{[a_{Fe}^3 \cdot a_{H_2O}^4] / [a_{Fe_3O_4} \cdot a_{H^+}^8]\}$$

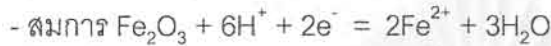


เพราะว่า  $a_{Fe} = a_{Fe_3O_4} = a_{H_2O} = 1$  และ  $-\log [a_{H^+}] = pH$  ดังนั้น

$$E = -0.085 - (0.059/8) \{-8\log [a_{H^+}]\} = -0.085 - 0.059pH \quad 2.3$$



$$E = -0.085 - (0.059/2) \{3\log [a_{Fe^{2+}}] - 8\log [a_{H^+}]\} \\ = -0.085 - 0.0885\log [a_{Fe^{2+}}] + 0.236pH \quad 2.4$$



$$E = -0.085 - (0.059/2) \{3\log [a_{Fe^{2+}}] - 8\log [a_{H^+}]\} \\ = -0.085 - 0.0885\log [a_{Fe^{2+}}] + 0.177pH \quad 2.5$$

สมการที่ 2.2-2.5 ไปเขียนกราฟจะได้กราฟความสัมพันธ์เส้นตรง รูปที่ 2.1 แสดงตัวอย่างของแผนภูมิโพแทสเซียมในน้ำบริสุทธิ์ ภายในแผนภูมิจะแสดงพื้นที่แตกต่างกัน 3 บริเวณ ได้แก่

- โลหะเสถียร (Immunity) หมายถึง บริเวณที่โลหะบริสุทธิ์มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ และถือกันว่าไม่เกิดการกัดกร่อน

- การกัดกร่อน (Corrosion) หมายถึง บริเวณที่ไอออนของโลหะมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ และโลหะจะถูกกัดกร่อน

- พาสซีวิตี (Passivity) หมายถึง บริเวณที่สารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับสารจากสิ่งแวดล้อมมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สารประกอบนี้จะอยู่บนผิวโลหะ เรียกว่า พิล์มพาสซีฟ โลหะจะไม่ถูกกัดกร่อนหรือถูกกัดกร่อนน้อยมาก

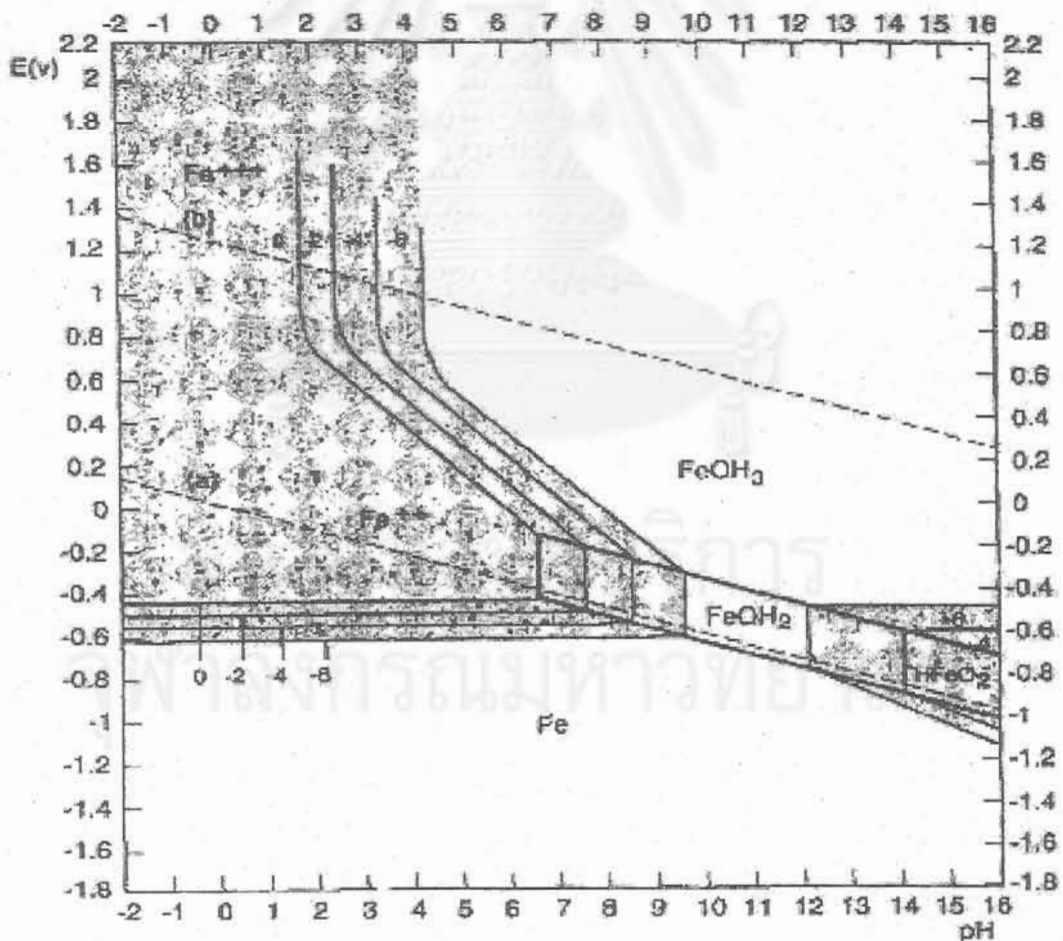
การนำแผนภูมิ โพแทสเซียม ไปใช้งานโดยหลัก ๆ มีดังต่อไปนี้ [5]

1. ทำนายทิศทาง ( Spontaneous Direction ) ของปฏิกิริยาการกัดกร่อน
2. ประเมินผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อน (Corrosion Product)
3. ทำนายการเปลี่ยนแปลงของสิ่งแวดล้อมเพื่อป้องกันหรือลดการกัดกร่อน
4. ประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรม เช่น Hydrometallurgy กระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และ เซลเชื้อเพลิง เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม แผนภูมิ โพแทสเซียม มีข้อจำกัดที่สำคัญ [6] ได้แก่

1. แผนภูมิส่วนใหญ่สร้างขึ้นในสภาวะสมดุลแต่ปัญหาที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ก็ไม่อยู่ในสภาวะสมดุล กล่าวคือ มักมีสภาวะเคลื่อนไหวซึ่งทำให้การนำแผนภูมิไปใช้ได้ผลที่คลาดเคลื่อน นอกจากนั้นการทำแผนภูมิไม่คำนึงถึงกลไกของปฏิกิริยา ทำให้ไม่อาจบอกอัตราการกัดกร่อนได้

2. แผนภูมิที่ตีพิมพ์เผยแพร่ส่วนใหญ่เป็นการสร้างจากโลหะบริสุทธิ์ในสารละลายอย่างง่ายไม่ซับซ้อน แต่ในสภาวะจริงมักเป็นโลหะผสมและสารละลายซับซ้อน
3. ค่าพีเอชที่ปรากฏบนแผนภาพไม่ใช่ค่าพีเอชของสารละลายเฉลี่ยรวม (Bulk Solution) แต่เป็นค่าพีเอชของสารละลายที่สัมผัสกับผิวโลหะ เช่น ในหลุม (Pit) หรือภายใต้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ณ บริเวณที่มีรูพรุน เป็นต้น
4. โลหะในพื้นที่ของพาสซีวิตี้อาจได้รับการปกป้องอย่างดีหรือไม่ก็ได้ขึ้นอยู่กับระดับความสมบูรณ์ (Degree of Perfection) ของชั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการกัดกร่อนหรือฟิล์มพาสซีฟที่ปกคลุม ซึ่งแผนภูมิไม่สามารถทำนายประสิทธิภาพของฟิล์มพาสซีฟที่เกิดบนผิวอิเล็กโทรด [7]
5. ความถูกต้องของแผนภูมิจากวิธีคำนวณขึ้นอยู่กับความถูกต้องและความครบถ้วนของข้อมูลเบื้องต้นซึ่งส่วนใหญ่ไม่ครบถ้วนและมักมีการเปลี่ยนแปลงอยู่เสมอ [8]

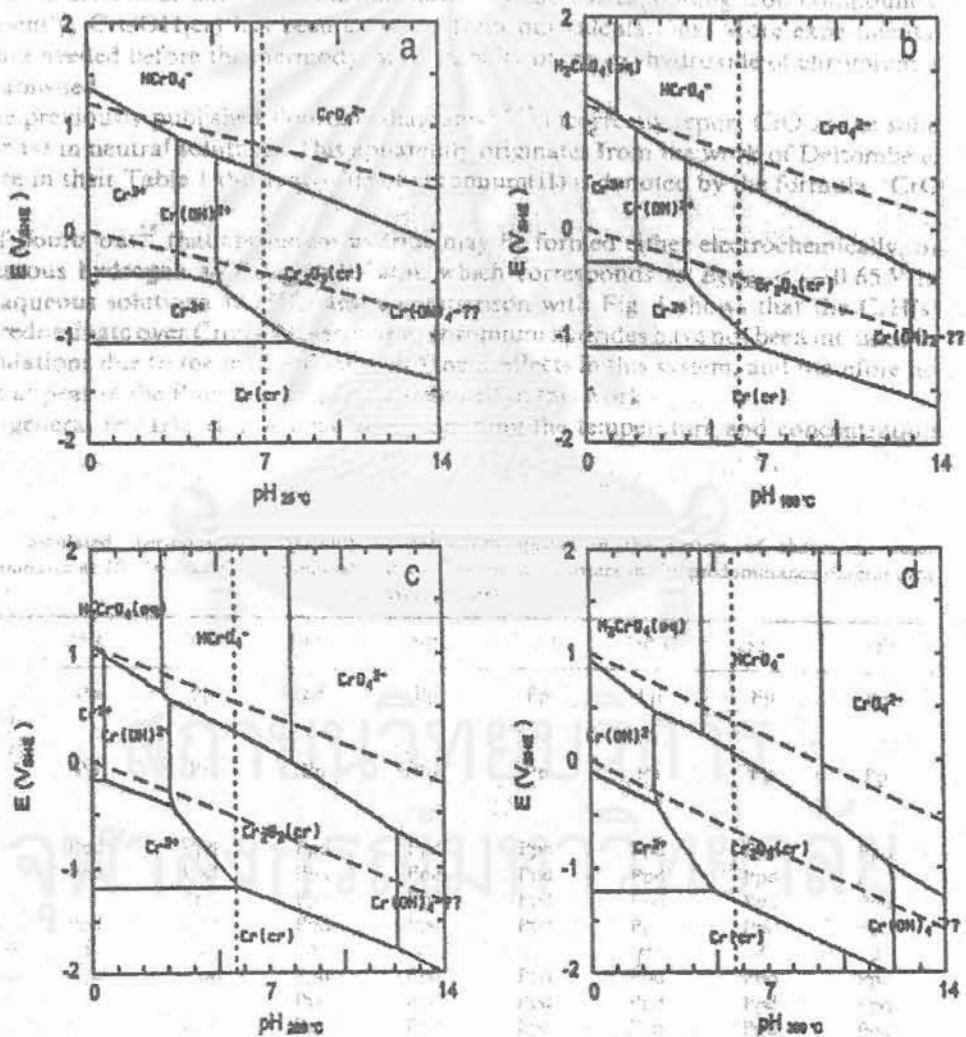


รูปที่ 2.1 แผนภูมิโพแทสเซียมบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์ (5)

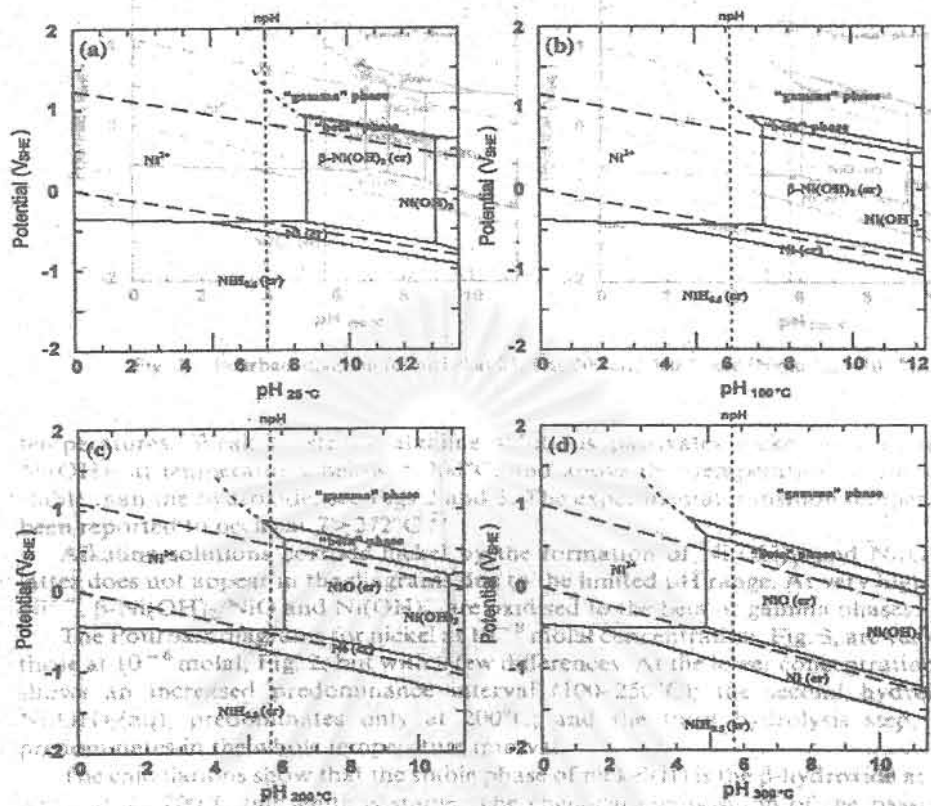


โรเซชันสำหรับสร้างแผ่นภูมิโพแบบ สำหรับแผ่นภูมิโพแบบของโลหะผสมที่มีการเผยแพร่มีไม่มากนัก ตัวอย่างได้แก่ แผ่นภูมิโพแบบของทองเหลือง [14] ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และ แผ่นภูมิโพแบบของเหล็กผสมโครเมียมและนิกเกิล [15] ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งพิจารณาแยกแต่ละธาตุ และให้ผลใกล้เคียงกับแผ่นภูมิโพแบบของเหล็ก โครเมียม และนิกเกิล ในรูปที่ 2.2-2.4

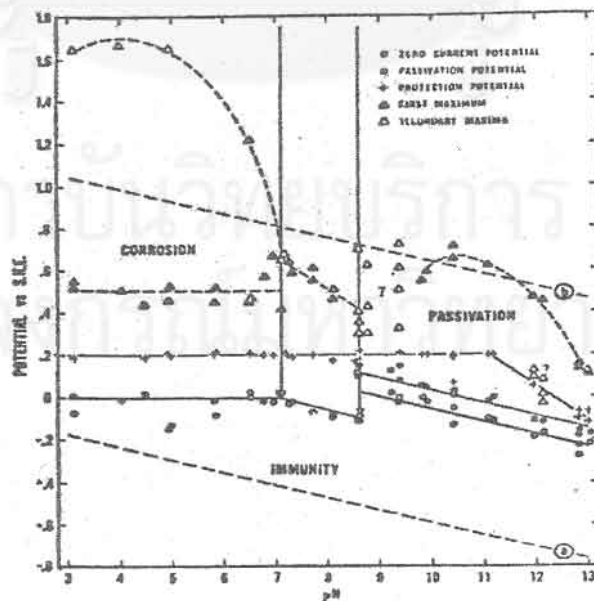
จากผลงานที่กล่าวมา พบว่า แผ่นภูมิโพแบบของโลหะอุตสาหกรรม เช่น เหล็กกล้าคาร์บอน แมงกานีส เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 หรือ 316 ไม่มีการตีพิมพ์เผยแพร่ แม้ว่าจะเป็นโลหะที่ใช้งานกันมาก



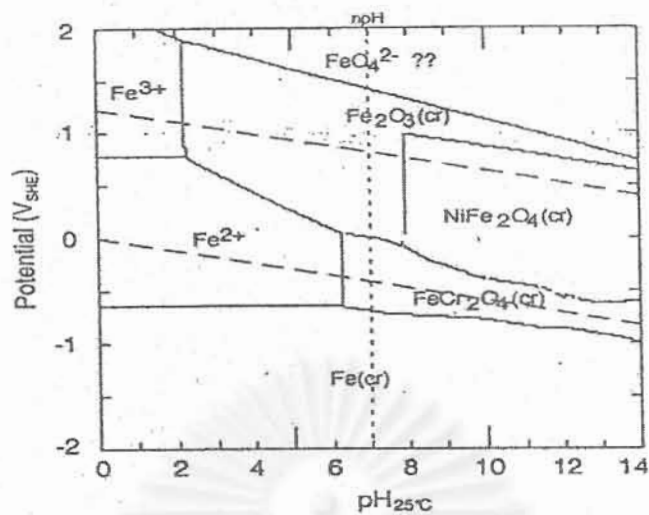
รูปที่ 2.3 ตัวอย่างแผนภูมิโพแบบโครเมียมบริสุทธิ์ในน้ำบริสุทธิ์ที่ได้รับการแก้ไขใหม่ ความเข้มข้นโครเมียม  $10^{-6}$  โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 25, 100, 200 และ 300 องศาเซลเซียส [12]



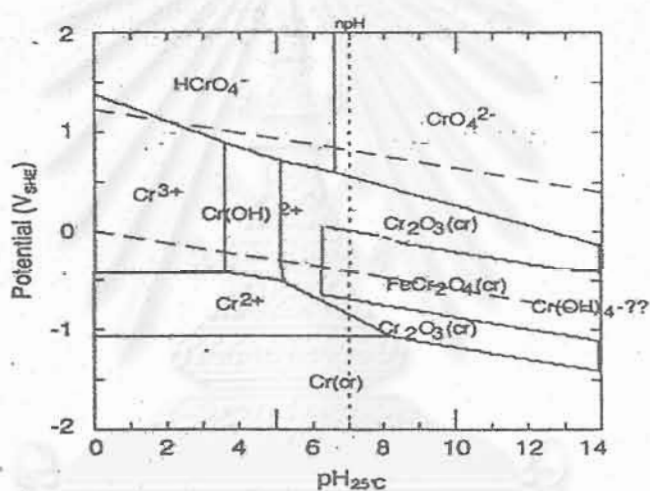
รูปที่ 2.4 ตัวอย่างแผนภูมิโพแบบนิกเกิลเกิดบริเวณในน้ำบริสุทธิ์ที่ได้รับการแก้ไขใหม่ ความเข้มข้นนิกเกิลเกิด  $10^{-6}$  โมลาร์ [13] ที่อุณหภูมิ 25, 100, 200 และ 300 องศาเซลเซียส



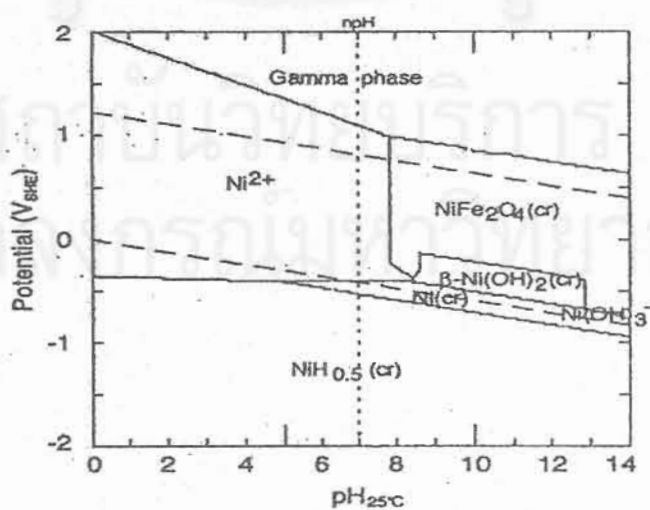
รูปที่ 2.5 แผนภูมิโพแบบของทองเหลือง (70Cu-30Zn) ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส [14]



ก เหล็ก



ข โครเมียม



ค นิกเกิล

รูปที่ 2.6 แผนภูมิโพแทสเซียมของโลหะผสม เหล็กโครเมียมและนิกเกิลโดยที่จาวณาแยกแต่ละธาตุ [15]



## เทคนิคการวัดเส้นโค้งโพลลาไรเซชัน

หลักพื้นฐานของการกัดกร่อนของโลหะคือ การเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ระบบจะประกอบด้วยขั้วแอโนดและขั้วคาโทดสัมผัสกันมีอิเล็กตรอนไหลผ่านระหว่างขั้วแอโนดและขั้วคาโทด และมีการนำไฟฟ้าผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยไอออน ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี ศึกษาการกัดกร่อนของโลหะได้ ทฤษฎีพื้นฐานสำหรับการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี คือ ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม (Mixed Potential Theory) [6] ซึ่ง Wagner และ Traud นำเสนอไว้อย่างเป็นทางการในปี ค.ศ. 1938 ทฤษฎีนี้ ประกอบด้วยสมมติฐานอย่างง่าย 2 ประการ ได้แก่

- ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีใดๆ สามารถแบ่งย่อยออกได้เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน ตั้งแต่ 2 ปฏิกิริยาขึ้นไป

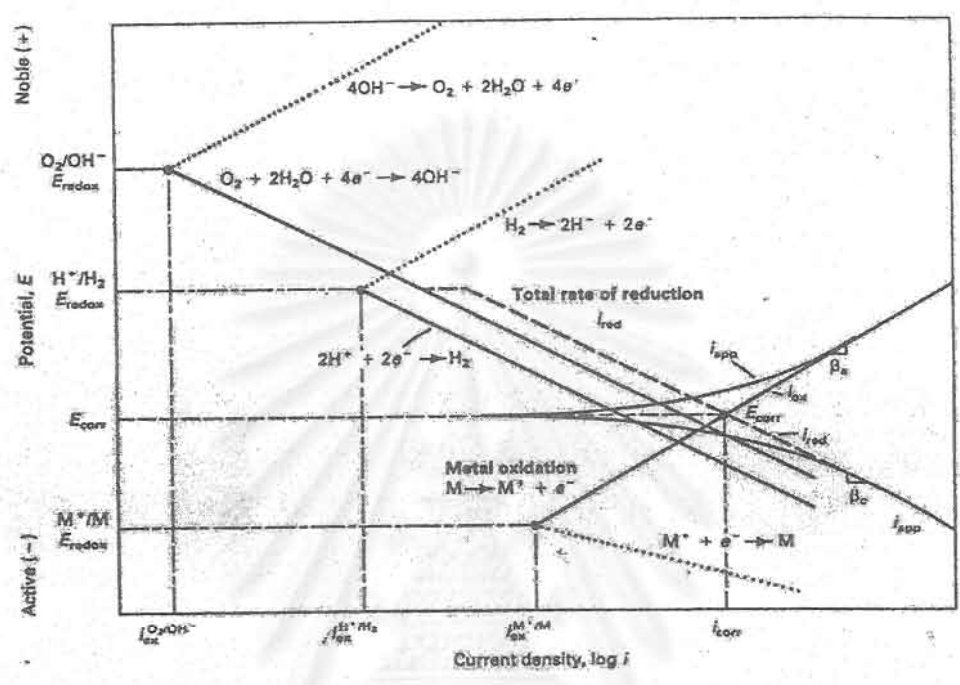
- ไม่มีการสะสมประจุไฟฟ้า ระหว่างเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วมใช้อธิบายการกัดกร่อนโลหะได้ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาการกัดกร่อนประกอบด้วยปฏิกิริยาคาโทด (รีดักชัน) 2 ปฏิกิริยา คือ  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$  และ  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  และปฏิกิริยาแอโนด (ออกซิเดชัน) 1 ปฏิกิริยา คือ  $\text{M} \rightarrow \text{M}^+ + \text{e}^-$  การกัดกร่อนเกิดขึ้นที่ค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาคาโทดเท่ากับค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาแอโนด ( $E_{\text{cor}}$ ) มีอัตราการกัดกร่อนในรูปค่ากระแสคือ  $i_{\text{cor}}$  ซึ่งสามารถแปลงเป็นค่าหน่วยน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง/เวลา หรือ ระยะลึก/เวลา ได้

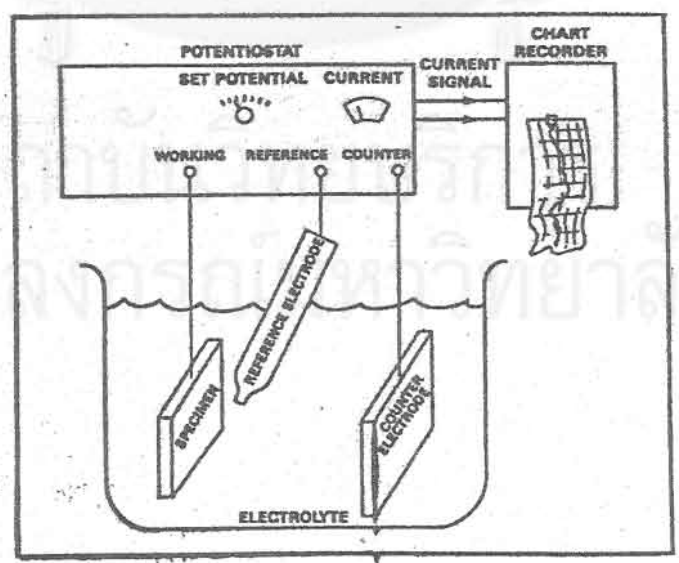
ในสภาวะการกัดกร่อนจริงปฏิกิริยาการกัดกร่อนอาจประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยคาโทดและปฏิกิริยาย่อยแอโนดหลายปฏิกิริยา แต่ละปฏิกิริยาก็อาจมีกลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน ทำให้การทำนายพฤติกรรมกัดกร่อนของโลหะเป็นไปได้ยาก แต่การทดลองโดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมีจะทำให้ได้ข้อมูลที่รวดเร็วและตรงความเป็นจริงมากกว่าการคำนวณ นอกจากนั้นเทคนิคนี้ยังสามารถใช้ศึกษาพฤติกรรมกัดกร่อนแบบต่าง ๆ ได้อย่างกว้างขวาง และยังสามารถศึกษาได้ในสภาวะการใช้งานจริง

เทคนิคทางไฟฟ้าเคมีชนิดที่นิยมใช้ศึกษาพฤติกรรมกัดกร่อนของโลหะ ได้แก่ เทคนิคโพเทนชิโอดนามิก (Potentiodynamic) และเทคนิคโพเทนชิโอสแตติก (Potentiostatic) อาศัยการวัดหาความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของโลหะตัวอย่างในสารละลายในรูปกราฟ โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท (รูปที่ 2.8) ป้อนพลังงานไฟฟ้าแก่เซลล์ที่ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว คือ ตัวอย่างทดสอบ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference Electrode) สำหรับใช้วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่าง และ ขั้วไฟฟ้าวัดกระแส (Counter Electrode) ของตัวอย่าง ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแส

ของตัวอย่างจะได้รูปกราฟมีลักษณะดังรูปที่ 2.9 ซึ่งจะวิเคราะห์พฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะ จากลักษณะกราฟที่ได้

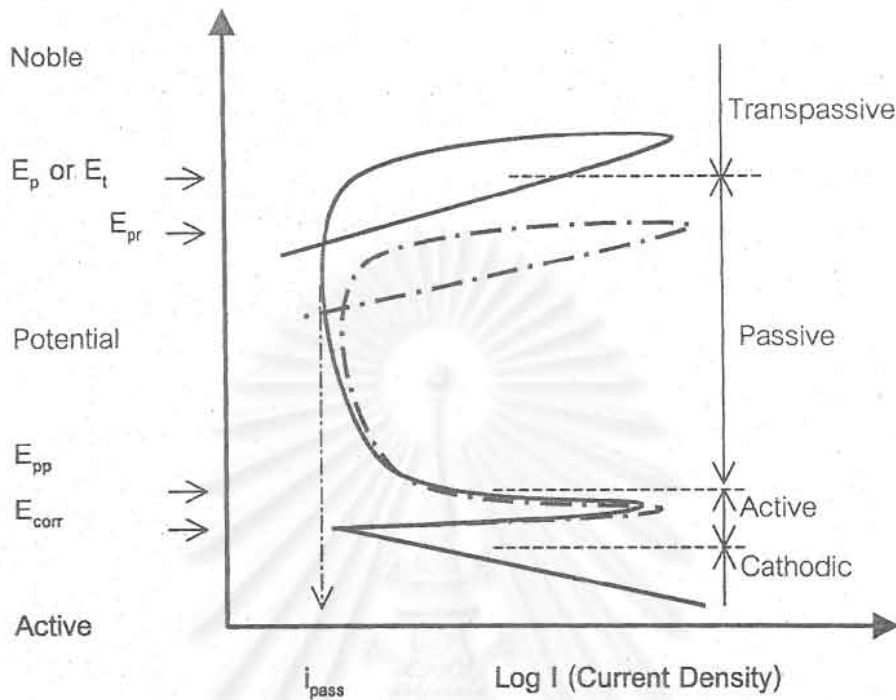


รูปที่ 2.7 ตัวอย่างความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีเปรียบเทียบกับการประยุกต์ใช้ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม [6]



รูปที่ 2.8 การต่อวงจรสำหรับการศึกษากการกัดกร่อนโดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี (ASTM G 5-94 ภาคผนวก ค)





รูปที่ 2.9 ส่วนต่างๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน [16] — — สารละลายที่มีคลอไรด์  
— สารละลายที่ไม่มีคลอไรด์

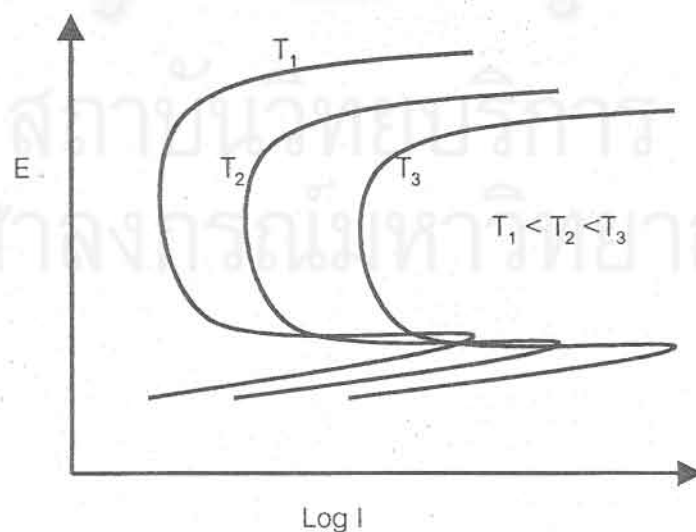
ในรูปที่ 2.9 ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนหรือ  $E_{corr}$  คือ จุดตัดของเส้นคาโทดิกและเส้นอโนดิก เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลงเนื่องจากเกิดชั้นฟิล์มพาสซีฟ เป็นจุดการเปลี่ยนแปลงสถานะของโลหะจากแอคทีฟเป็นพาสซีฟ (Active-Passive Transition) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ค่าศักย์พาสซีเวชันปฐม (Primary Passivation Potentials) ใช้สัญลักษณ์  $E_{pp}$  เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปกระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่งแม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปกระแสจะไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสคงที่นี้เรียกว่า ช่วงพาสซีฟ (Passive Zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์ม ถ้ายังเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจนถึงค่าหนึ่ง ชั้นฟิล์มพาสซีฟจะแตกสลายทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียกช่วงที่เลยจุดนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (Transpassive Zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ ใช้สัญลักษณ์  $E_t$  บางกรณีศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มถูกกัดกร่อนเฉพาะที่ คือ การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Corrosion) ซึ่งหากป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า  $E_t$  จะเกิดการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้น และชั้นฟิล์มจุดที่แตกเดิมจะมีการขยายตัวของรูเข็มใหญ่ขึ้น บางครั้งจึงเรียกค่าศักย์ไฟฟ้านี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Potential,  $E_p$ )

จากรูปที่ 2.9 เปรียบเทียบเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองของโลหะตัวอย่างในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ และสารละลายที่มีคลอไรด์พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะให้ค่า  $E_i$  ต่ำกว่า และมีความกว้างช่วงพาสซีฟแคบกว่าเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์

นอกจากนี้หากมีการสแกนศักย์ไฟฟ้ากลับหลังจากศักย์ไฟฟ้าเกินค่า  $E_i$  ดังแสดงในรูปที่ 2.11ก จะพบว่าเส้นกราฟที่ได้จะไม่กลับตามแนวเดิม แต่จะตัดกับเส้นกราฟเดิมที่จุด  $E_{pr}$  ซึ่งเรียกว่าศักย์ไฟฟ้าป้องกันกรัดกรอนเฉพาะที่ (Protection Potential) ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าค่า  $E_{pr}$  โลหะจะไม่เกิดรูเข็มใหม่และรูเข็มเดิมที่เกิดอยู่แล้วจะไม่ขยายตัวต่อไป แต่ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่านี้รูเข็มเดิมจะยังคงขยายตัวต่อไปได้แต่จะไม่มีการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟเพิ่มขึ้นจนกว่าจะถึงจุด  $E_i$

ในการวัดเส้นโพลาริเซชันจะใช้วิธีการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสให้แก่ตัวอย่างทดสอบและวัดค่าของตัวแปรตามที่ได้จากการทดลอง เช่น ถ้าเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างทดสอบจะวัดค่ากระแสที่เกิดขึ้น การวัดเช่นนี้จะทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอยู่ในสมดุลได้ยากเพราะเป็นการวัดที่ระบบไม่หยุดนิ่ง และจะมีตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อลักษณะเส้นโพลาริเซชัน ตัวอย่างของตัวแปรเหล่านั้น [6] ได้แก่

- ชนิดและความเข้มข้นของสารละลาย ดังตัวอย่างผลของไฮออนคลอไรด์ในรูปที่ 2.9
- อุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เส้นกราฟโพลาริเซชันเคลื่อนไปทางเพิ่มค่ากระแส ดังแสดงในรูปที่ 2.10
- อัตราการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสที่ให้แก่ตัวอย่างทดสอบ (อัตราการสแกน) การเพิ่มค่าจะทำให้เส้นกราฟโพลาริเซชันเคลื่อนไปทางเพิ่มค่ากระแส คล้ายกับผลของอุณหภูมิ



รูปที่ 2.10 ผลของอุณหภูมิ (T) ต่อเส้นกราฟโพลาริเซชัน [6]



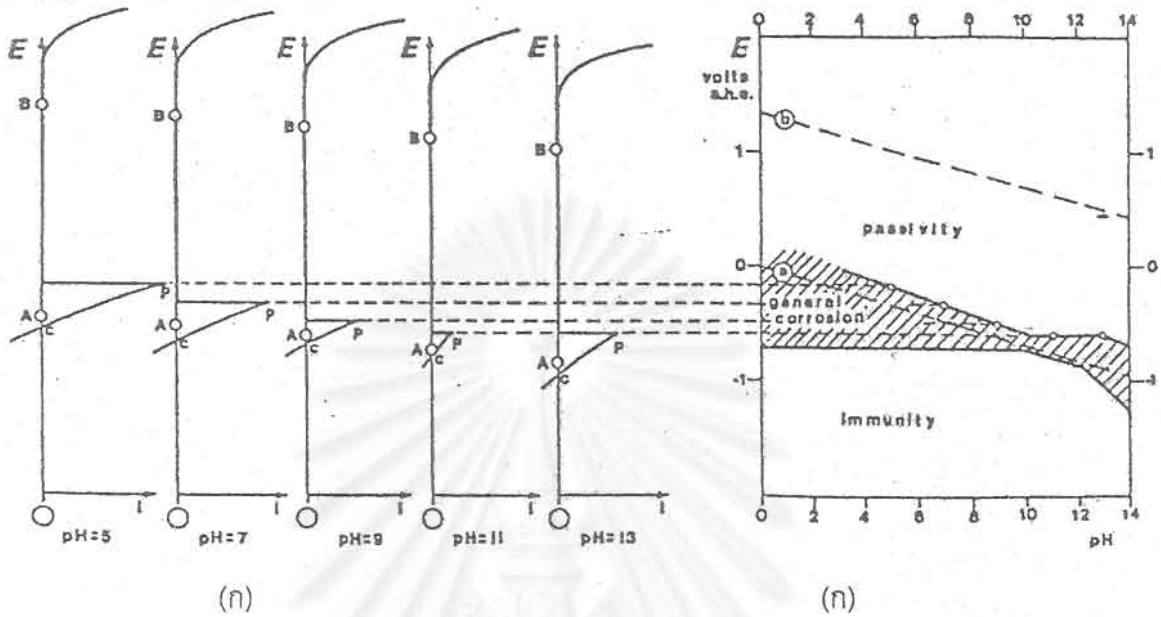
## การใช้เส้นโพลาริเซชันสร้างแผนภูมิโพแบ

E.D. Verink, Jr. [14] ได้ใช้วิธีทดลองการวัดทางไฟฟ้าเคมีเพื่อสร้างแผนภูมิโพแบได้ง่ายขึ้น โดยสามารถสร้างแผนภูมิของโลหะผสมในสารละลายสถานะต่าง ๆ ได้ ตัวอย่างการใช้วิธีการวัดทางไฟฟ้าเคมีของเหล็กที่ค่าพีเอชของสารละลายต่างกัน ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์แสดงดังรูปที่ 2.11ก และในสารละลายที่มีคลอไรด์แสดงดังรูปที่ 2.12ก ซึ่งสามารถนำข้อมูลไปสร้างเป็นแผนภูมิดังรูปที่ 2.11ข และ 2.12ข ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าแผนภูมิโพแบที่ได้จากการทดลองทางไฟฟ้าเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.12ข แสดงรายละเอียดพื้นที่การกัดกร่อนที่ต่างกัน เช่น การกัดกร่อนแบบทั่วไป การกัดกร่อนแบบรูเข็ม หรือ การเกิดพาสซีเวชันที่ไม่สมบูรณ์

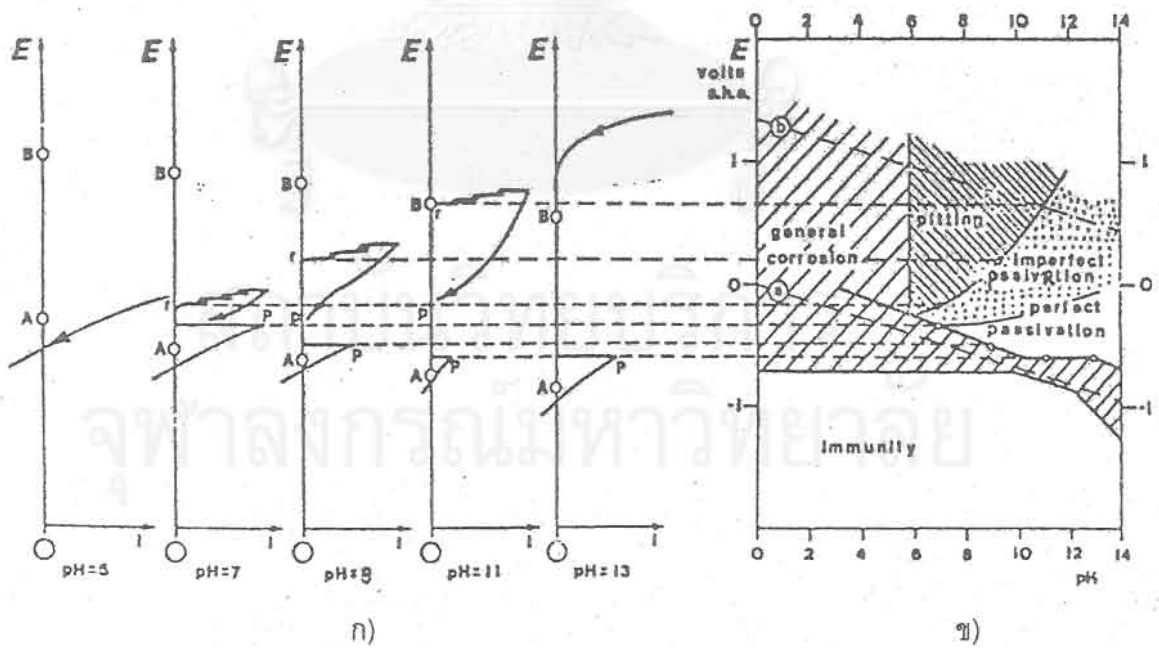
## การวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพ

การวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพเป็นสาขาเคมีหนึ่งซึ่งเกี่ยวข้องกับวิธีการวิเคราะห์สารเคมีที่ไม่ทราบชนิด (Unknown Substances) ที่ปะปนอยู่ในสารที่ตรวจสอบแต่ไม่ใช่ว่าหาปริมาณสารที่ไม่ทราบนั้น มีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดของสารหลัก วิธีที่ใช้หาสารปะปนในสารละลายที่สะตกและทราบผลได้อย่างรวดเร็วได้แก่ การใช้ตัวรีเอเจนต์ (Reagent) เข้าทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อให้เกิดสารประกอบตกตะกอนหรือเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสีต่างๆ ที่เห็นได้ชัดเจน

เนื่องจากระหว่างการทดลองวัดเส้นโพลาริเซชันของโลหะ จะมีการแตกตัวของโลหะกลายเป็นไอออนลงในสารละลายที่ใช้ในการทดสอบ การแตกตัวของโลหะจะเกี่ยวข้องกับกลไกการกัดกร่อน จึงต้องวิเคราะห์ตรวจสอบไอออนของโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลักในสารละลาย โดยวิธีเคมีเชิงคุณภาพ เช่น ถ้าโลหะนั้นเป็นเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เหล็ก โครเมียม นิกเกิล แมงกานีส และโมลิบดีนัม การวิเคราะห์ดังกล่าวจะเป็นแนวทางหาเหตุผลทางไฟฟ้าเคมีอธิบายความเป็นไปได้ของกลไกที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน สารเคมีและวิธีการตรวจสอบที่ใช้ในการตรวจสอบหาไอออนของธาตุองค์ประกอบหลักของเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสแสดงในตารางที่ 2.1 [17,18] และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 2.6 – 2.15



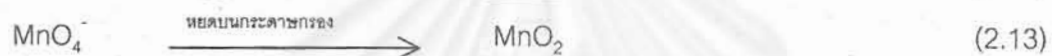
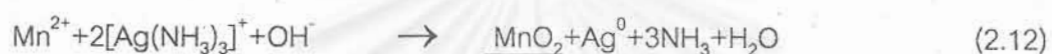
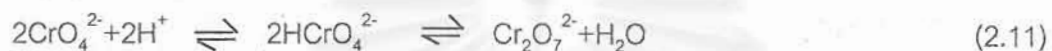
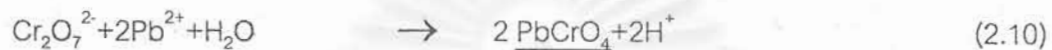
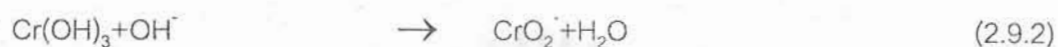
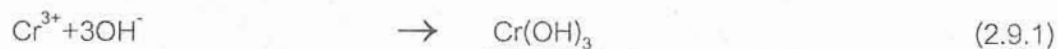
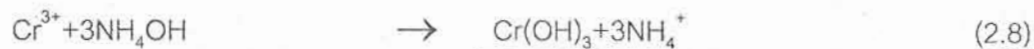
รูปที่ 2.11 ก) เส้นกราฟโพลาริเซชันมาตรฐานของเหล็กในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ และ ข) แผนภูมิโพแทสเซียมที่สร้างขึ้นจากข้อมูลในรูป 2.11 ก) [14]



รูปที่ 2.12 ก) เส้นกราฟโพลาริเซชันมาตรฐานของเหล็กในสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม  $10^{-2}$  โมลาร์ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ และ ข) แผนภูมิโพแทสเซียมที่สร้างขึ้นจากข้อมูลในรูป 2.12 ก) [14]

ตารางที่ 2.1 แสดงรีเอเจนต์ที่ใช้ในการทดสอบไอออนในองค์ประกอบของเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ไอออน	รีเอเจนต์ที่ใช้ตรวจสอบ	สภาวะการตรวจสอบ	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น	สมการ
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$	ต่าง	เกิดสารละลายสีแดงของ $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$	(2.6)
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	กรด	เกิดสารละลายสีฟ้าของ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	(2.7)
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{NH}_4\text{OH}$	สารละลาย น้ำ	เกิดตะกอนลักษณะเยลลี่สีขาวของ $\text{Cr}(\text{OH})_3$	(2.8)
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	ต่าง	เกิดสารละลายสีเหลืองของ $\text{CrO}_4^-$	(2.9.1)(2.9.2) (2.9.3)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	สารละลาย น้ำ	เกิดสารละลายสีเหลืองของ $\text{PbCrO}_4$	(2.10)
$\text{CrO}_4^-$	สารละลายอิ่มตัวของ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$	ให้ความ ร้อนสาร ละลายจน แห้ง	เกิดการตกตะกอนของ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$ เนื่องจากการเปลี่ยน $\text{CrO}_4^{2-}$ เป็น $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ จะใช้ $\text{H}^+$	(2.11)
$\text{Mn}^{2+}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	ต่าง	เกิดตะกอนสีดำของ $\text{MnO}_2$	(2.12)
$\text{MnO}_4^-$	กระดาษกรอง	กรดอ่อน หรือกลาง	เกิดสีดำหรือน้ำตาลบนกระดาษกรองเนื่องจากเซลลูโลสจะรีดิวซ์ $\text{MnO}_4^-$ กลายเป็น $\text{MnO}_2$	(2.13)
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$	ต่าง	เกิดตะกอนสีแดงของ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$	(2.14)
$\text{MoO}_4^{2-}$	เมททีลีนบลู(Methylene Blue) และ $(\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$	สารละลาย น้ำ	สารละลายสีฟ้าจะจางลงหรือหายไป เนื่องจาก เมททีลีนบลู กลายเป็นเมททีลีนไวท์ (Methylene White)	(2.15)



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### บทที่ 3

## วิธีดำเนินการวิจัย

### วัสดุและอุปกรณ์

#### 1. อุปกรณ์

##### 1.1 เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat)

เครื่องโพเทนชิโอสแตทที่ใช้ในการทดลองเป็นระบบใช้งานหลายวัตถุประสงค์ (General Purpose Electrochemical System; GPES) รุ่น PGSTAT 20 ของบริษัท ออกโต้แลป จำกัด มีช่วงการทดลอง คือ ศักย์ไฟฟ้า  $\pm 2000$  mV กระแสไฟฟ้าระหว่าง  $\pm 2$  A

##### 1.2 อิเล็กโทรด

- อิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference Electrode) คือ Ag/AgCl (3 M KCl) ของบริษัท Metrohm AG จำกัด ใช้สำหรับวัดศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่าง

- อิเล็กโทรดวัดกระแส (Counter Electrode) คือ แพลทินัม (Pt) ของบริษัท Metrohm AG จำกัด

- อิเล็กโทรดตัวอย่าง (Working Electrode) คือ ชิ้นงานทดสอบเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L หรือ เหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส SPHT1, SPHT2 ส่วนผสมเคมีแสดงในตารางที่ 3.1

##### 1.3 เครื่องกวน

เครื่องกวนใช้สนามแม่เหล็ก คือ เครื่องกวน VARIOMAG สามารถปรับอัตราเร็วการกวนและควบคุมอุณหภูมิของสารละลายได้

##### 1.4 เครื่องวัดปริมาณออกซิเจนในสารละลาย

เครื่องวัดปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำที่ใช้คือ ออกซิเจนมิเตอร์ รุ่น YSI

##### 1.5 เครื่องล้างชิ้นงานโดยใช้คลื่นอุลตราโซนิก (Ultrasonic Cleaning)

เครื่องล้างชิ้นงานโดยใช้เครื่องอุลตราโซนิกที่ใช้คือ Metason 60

#### 2. การเตรียมสารละลาย

##### 2.1 การเตรียมสารละลายสำหรับการวัดเส้นโพลาไรเซชัน

น้ำที่ใช้สำหรับการทดลองเป็นน้ำก่่าจัดแร่ธาตุ มีค่าความนำไฟฟ้าต่ำกว่า 0.2 ไมโครซีเมนต์ต่อเซนติเมตรนำไปเตรียมเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นของคลอไรด์ 0, 50, 200, 400, 500, 600 และ 5000 พีพีเอ็ม โดยใช้โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เป็นตัวปรับความเข้มข้น



และปรับค่าพีเอชที่ค่า 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ที่แต่ละค่าความเข้มข้นคลอไรด์ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น 10 โมลต่อลิตร และโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร

2.2. สารเคมีและสารละลายที่ใช้ตรวจสอบหาไอออนที่ละลายจากผิวโลหะใช้น้ำกำจัดแร่ธาตุเป็นตัวทำละลายสารละลายดังรายการต่อไปนี้

- 2.2.1 กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
- 2.2.2 สารละลายแอมโมเนีย (NH<sub>4</sub>OH) 30% โดยปริมาตร
- 2.2.3 สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 28% โดยปริมาตร
- 2.2.4 สารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์ 0.2 โมลต่อลิตร
- 2.2.5 สารละลายกรดตาร์ทาริก 1.0 โมลต่อลิตร
- 2.2.6 สารละลายอิมิตัวโซเดียมคาร์บอเนต
- 2.2.7 สารละลายอิมิตัวโซเดียมคาร์บอเนต
- 2.2.8 สารละลาย 1% ไดเมทิลไกลออกซิมในแอลกอฮอล์
- 2.2.9 สารละลายอิมิตัวของนิกเกิลไดเมทิลไกลออกซิม
- 2.2.10 สารละลาย 0.0012% เมททีลีนบลู
- 2.2.11 สารละลายโพแทสเซียมเฟอร์โรไซยาไนด์ 0.1 โมลต่อลิตร
- 2.2.12 สารละลายแอมโมเนียมคอลลิจิเวอรีนเตรท
- 2.2.13 สารละลายเลดทูไนเตรท 1 โมลต่อลิตร
- 2.2.14 ไฮดรอกซีซัลเฟต

2.3 สารละลายไอออนสำหรับเปรียบเทียบผลการทดสอบไอออนในการทดลอง

สารละลายดังรายการต่อไปนี้ใช้น้ำกำจัดแร่ธาตุเป็นตัวทำละลาย

- |                                       |     |          |
|---------------------------------------|-----|----------|
| 2.3.1 สารละลายเฟอร์รัสไนเตรท          | 1   | พีพีเอ็ม |
| 2.3.2 สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์         | 0.5 | พีพีเอ็ม |
| 2.3.3 สารละลายโครเมียมซัลเฟต          | 1   | พีพีเอ็ม |
| 2.3.4 สารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต      | 1   | พีพีเอ็ม |
| 2.3.5 สารละลายแมงกานีสซัลเฟต          | 1.0 | พีพีเอ็ม |
| 2.3.6 สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต | 5   | พีพีเอ็ม |
| 2.3.7 สารละลายนิกเกิลซัลเฟต           | 1   | พีพีเอ็ม |
| 2.3.8 สารละลายโพแทสเซียมโมลิบเดต      | 1   | พีพีเอ็ม |



### 3. ชิ้นงานทดลอง

3.1 นำแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 316L ความหนา 1.2 มิลลิเมตร มาตัดเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนาด 10 x 50 มิลลิเมตร ส่วนผสมทางเคมีของแผ่นเหล็กแสดงในตารางที่ 3.1

3.2 นำแผ่นเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสส่วนผสมเคมีดังตารางที่ 3.1 ความหนา 1.2 มิลลิเมตร มาตัดให้เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนาด 10 x 50 มิลลิเมตร เพื่อความสะดวกจะเรียกชื่อเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสในตารางที่ 3.1 เป็น เหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2

ตารางที่ 3.1 ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมี (% โดยน้ำหนัก) ของแผ่นเหล็กที่ใช้ในการทดลอง เปรียบเทียบกับแผ่นเหล็ก AISI 316L วิเคราะห์โดย Emission Spectroscopy

ชนิดเหล็ก	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	%Al	N
SPHT1*	0.043	0.011	0.012	0.008	0.238	-	-	-	0.067	-
SPHT2*	0.051	0.027	0.017	0.007	0.250	-	-	-	0.065	-
AISI 316L	0.03	0.023	0.002	0.55	1.62	17.44	11.05	2.09	-	0.032

\*SPHT เป็นเหล็กที่ใช้เรียกชื่อตามบริษัท สหวิริยาสตีลอินดัสตรี จำกัด (มหาชน) จัดอยู่ในมาตรฐาน JIS G3132

### การทดลอง

#### 1. การเตรียมผิวชิ้นงาน

1.1 นำแผ่นเหล็กที่ตัดได้ตามขนาดไปขัดผิวเพื่อทำความสะอาดด้วยกระดาษทรายหยาบ และละเอียดจนถึงเบอร์ 1200

1.2 ทำความสะอาดด้วยแอลกอฮอล์ เพื่อล้างคราบไขมันโดยใช้เครื่องทำความสะอาดคลื่นอุลตราโซนิค แล้วเก็บชิ้นงานไว้ในโถดูดความชื้น (Desiccator) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดชั้นฟิล์มที่เสถียร ก่อนการทดลอง

เนื่องจากในการทดลองวัดเส้นโพลาริเซชัน มีตัวแปรหลายประการที่มีผลต่อลักษณะของเส้นโพลาริเซชัน ในการทดลองจึงต้องกำหนดค่าตัวแปรที่ไม่ได้ศึกษาให้เหมาะสม เพื่อไม่ให้มีผลต่อลักษณะเส้นโพลาริเซชัน ยกเว้นตัวแปรที่ศึกษาเท่านั้น ตัวแปรที่ต้องกำหนดในการทดลอง ได้แก่ ปริมาณออกซิเจนในสารละลายซึ่งในที่นี้จะใช้ปริมาณออกซิเจนจากอากาศอ้อมตัวในสารละลาย เป็นค่าที่กำหนดที่คงที่ เนื่องจากออกซิเจนจะส่งผลต่อปฏิกิริยารีดักชัน อัตราการสแกนค่าศักย์

ไฟฟ้า (Scan Rate) เพราะจะต้องให้ปฏิกิริยาเกิดสมดุลหรือใกล้เคียงสมดุล หรืออัตราการเพิ่มศักย์ไฟฟ้า ในการทดลองนี้จึงต้องทดลองหาค่าเวลาการเป่าอากาศที่ทำให้ปริมาณออกซิเจนจากอากาศอิมตัวในสารละลาย และอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า ที่ไม่ทำให้เส้นโพลาริเซชันเปลี่ยนแปลง

## 2. การหาเวลาการเป่าอากาศที่ทำให้ออกซิเจนจากอากาศอิมตัวในสารละลาย

2.1 เตรียมสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม 0, 600 และ 5,000 พีพีเอ็ม ปริมาตร 400 ลูกบาศก์เซนติเมตร (เท่ากับปริมาตรสารละลายที่ใช้ในการทดลอง) ค่าพีเอช 2 และ 12

2.2 วัดค่าปริมาณออกซิเจนที่ละลายในสารละลายแต่ละตัวอย่าง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

2.3 ใช้เครื่องเป่าอากาศลงในสารละลาย จับเวลาและบันทึกค่าปริมาณออกซิเจนที่ละลายในสารละลายทุก ๆ 1 นาที อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จนกระทั่งมีค่าคงที่

2.4 นำผลการทดลองที่ได้ไปใช้สร้างแผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณออกซิเจนกับเวลา และเลือกเวลาที่ทำให้ออกซิเจนอิมตัวเพื่อนำไปใช้สำหรับการทดลองต่อ ๆ ไป

## 3. การหาอัตราการสแกนที่เหมาะสมสำหรับการวัดเส้นโพลาริเซชัน

3.1 เตรียมสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม 0, 600 และ 5,000 ppm ปริมาตร 400 ลูกบาศก์เซนติเมตรและเป่าอากาศนานเป็นเวลาเท่ากับผลการทดลองที่ได้ในข้อ 2 จนกระทั่งสารละลายมีปริมาณออกซิเจนอิมตัว จุ่มขั้วงานให้พื้นที่ของขั้วงานจุ่มในสารละลาย 4 ตารางเซนติเมตร และค่าพีเอช 2 และ 12 กวนด้วยอัตราการกวนสารละลาย 450 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ก่อนการวัดเส้นโพลาริเซชันของเหล็กตัวอย่างให้แช่ขั้วงานนานประมาณ 10 นาที เพื่อให้ผิวเหล็กเกิดสมดุลเคมีกับสารละลาย

3.2 วัดเส้นโพลาริเซชันของเหล็กตัวอย่างที่อัตราการสแกนเท่ากับ 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที เพื่อหาอัตราการสแกนที่เร็วที่สุดที่ให้ค่า  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_p$ ,  $i_p$  คงที่ หรือลักษณะของเส้นโพลาริเซชันไม่เปลี่ยนแปลงแม้จะเปลี่ยนอัตราการสแกนที่ช้ากว่านี้

3.3 เมื่อได้อัตราการสแกนที่เหมาะสมแล้ว ทำการทดลองซ้ำที่อัตราการสแกนนั้นอีก 2 ครั้ง เพื่อยืนยันว่าได้ค่าที่ถูกต้อง

## 4. การวัดเส้นโพลาริเซชันของเหล็กอย่าง

4.1 นำขั้วงานไปทดลองหาเส้นโพลาริเซชันในสารละลายที่ศึกษาด้วยวิธีโพเทนทิโอสแตติก โดยใช้ปริมาตรของสารละลาย 400 ลูกบาศก์เซนติเมตรและมีสภาวะการทดลองดังนี้

- ค่าพีเอช 2, 4, 6, 8, 10 และ 12
- ความเข้มข้นของคลอไรด์ 0, 50, 200, 400, 500, 600 และ 5,000 พีพีเอ็ม
- สารละลายอิมตัวด้วยออกซิเจนจากอากาศ

- อัตราการกลวงสารละลาย 450 รอบต่อนาที
- อุณหภูมิของสารละลาย 25 องศาเซลเซียส โดยวัดอุณหภูมิสารละลายด้วยเทอร์โมมิเตอร์ตลอดการทดลอง ภายในห้องควบคุมอุณหภูมิ
- พื้นที่ของอิเล็กโทรดวัดกระแสจุ่มในสารละลาย 4 ตารางเซนติเมตร
- พื้นที่ของชิ้นงานจุ่มในสารละลาย 4 ตารางเซนติเมตร
- อัตราการสแกน 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ได้จากการทดลองข้อ 3)
- สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L จะมีการสแกนกลับเมื่อกระแสมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 4 มิลลิแอมแปร์ (1 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร) เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าป้องกันการกัดกร่อน ( $E_{pr}$ ) สำหรับเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีสจะไม่หาค่าศักย์ไฟฟ้าป้องกันการกัดกร่อน เพราะการป้องกันการกัดกร่อนโดยวิธีนี้ไม่เหมาะสม

การปรับค่าพีเอชใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 10 โมลต่อลิตรหรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร ที่ค่า 8, 10 และ 12 จำเป็นต้องทำให้สารละลายมีสภาพคล้ายกับเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer) ในระหว่างการทดลอง โดยใช้กรดซัลฟิวริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปนอยู่ในอากาศจะละลายในสารละลายกลายเป็นกรดคาร์บอนิกทำให้ค่าความเป็นกรดลดลงได้และลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศที่จะใช้พ่นลงในสารละลาย โดยนำอากาศไปผ่านสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30 % โดยน้ำหนัก ก่อนพ่นลงในสารละลายที่ใช้ในการทดลอง ทำการทดลองซ้ำที่แต่ละสภาวะการทดลองอย่างน้อย 3 ครั้ง

4.2 นำข้อมูลที่ได้มาสร้างแผนภูมิโพแท โดยกำหนดจุด  $E_{corr}$ ,  $E_{pp}$ ,  $E_i$  และ  $E_{pr}$  วิธีการหาค่าเหล่านี้จากเส้นโพลาริเซชันแสดงในภาคผนวก ข

## 5. การหาไอออนของโลหะขณะเกิดการกัดกร่อนทั้งแบบสม่ำเสมอหรือแบบรูเข็ม

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง คือ สารละลายที่มีความเข้มข้นคลอไรด์ 0, 200, 400, และ 600 พีพีเอ็ม สำหรับเหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2 และสารละลายที่มีความเข้มข้นคลอไรด์ 0, 50, 500 และ 5,000 พีพีเอ็ม สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ที่ค่าพีเอช เท่ากับ 2, 6, 8 และ 12

### 5.1 การทดลองหาไอออนขณะเกิดการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ

5.1.1 แช่ชิ้นงานลงในสารละลายทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง แล้วตั้งค่าศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานทดสอบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยการปรับค่าที่เครื่องโพเทนชิโอสแตทไปที่ค่า  $E_{corr} + 100$  มิลลิโวลต์ และทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง

5.1.2 เก็บตัวอย่างสารละลายในขณะที่ยังป้อนศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์ทดสอบอยู่และนำไปตรวจสอบไอออนของโลหะตามวิธีที่อธิบายไว้ในภาคผนวก ก

5.1.3 จากผลการวิเคราะห์ไอออนที่ได้ระบุชนิดของไอออนในแผนภูมิโฟแบ

5.2 การทดลองหาไอออนขณะเกิดการกักกร่อนแบบรูเข็ม

5.2.1 ปรับตั้งค่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นงานทดสอบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงให้สูงกว่าค่า  $E_p$  ที่ได้จากการทดลองที่ค่าความเข้มข้นของคลอไรด์และค่าความเป็นกรดเดียวกัน 100 มิลลิโวลต์ โดยการปรับค่าที่เครื่องโพเทนชิโอสแตท

5.2.2 จุ่มขั้วงานลงในสารละลายและปรับค่ากระแสให้มีค่า 4 มิลลิแอมป์ (1 มิลลิแอมป์/ตารางเซนติเมตร) ทิ้งไว้ที่ค่านี้ 1 ชั่วโมง

5.2.3 ชักตัวอย่างสารละลายขณะยังให้ศักย์ไฟฟ้ากับเซลล์ทดสอบอยู่และนำไปตรวจสอบหาไอออน ตามวิธีที่อธิบายไว้ในภาคผนวก ก

5.2.4 จากผลการวิเคราะห์ไอออนที่ได้ ระบุชนิดของไอออนในแผนภูมิโฟแบ

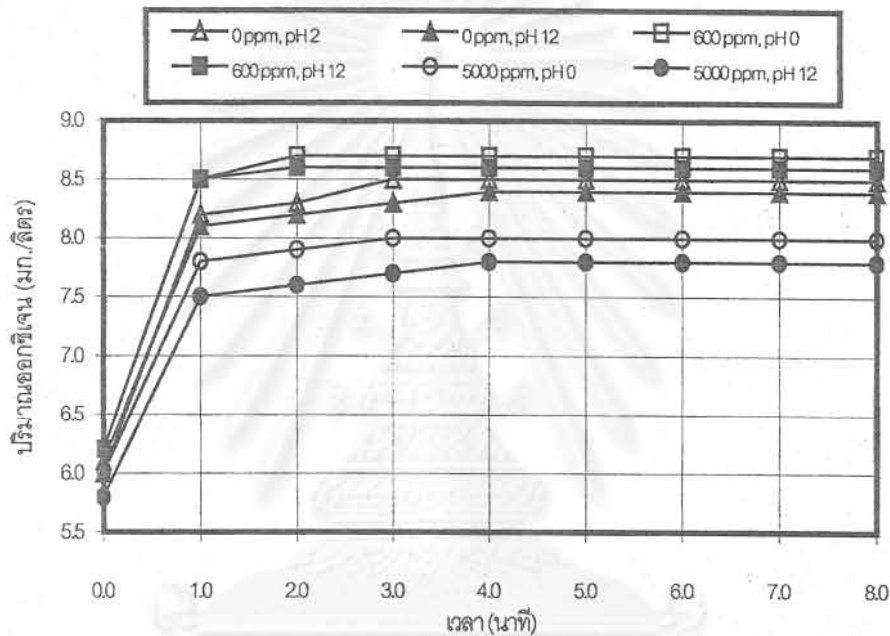


สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปราย

#### การหาเวลาการเป่าอากาศที่ทำให้ออกซิเจนอิ่มตัวในสารละลาย



รูปที่ 4.1 ปริมาณออกซิเจนในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 600 และ 5,000 พีพีเอ็ม ที่เวลาการเป่าอากาศ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่าพีเอช 2 และ 12

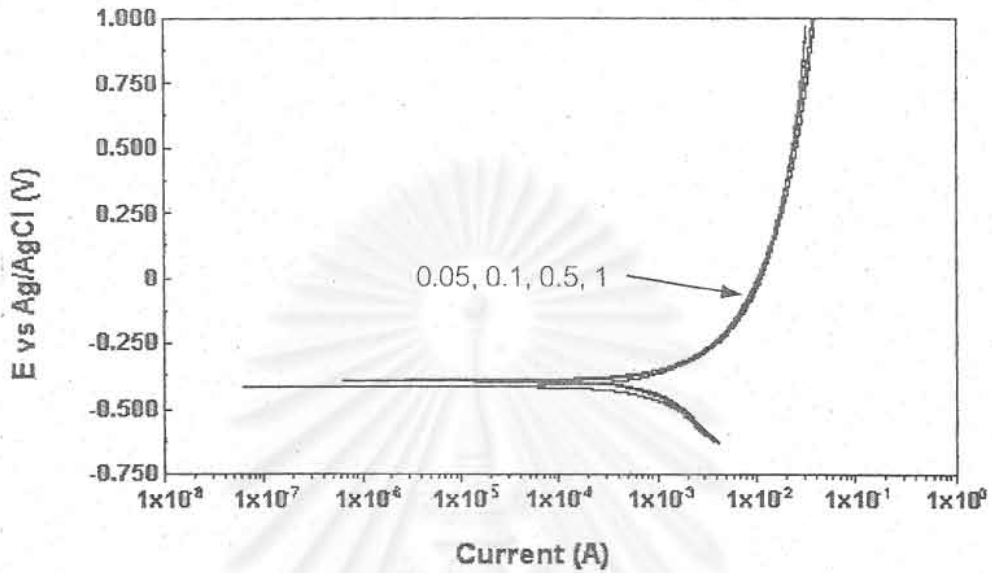
ผลการวัดปริมาณออกซิเจนในสารละลายที่เวลาการเป่าอากาศต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่า ต้องใช้เวลาอย่างน้อย 4 นาทีเพื่อเป่าอากาศเข้าไปในสารละลายที่มีคลอไรด์ความเข้มข้น 0, 600 และ 5,000 พีพีเอ็ม ที่ค่าพีเอช 2 และ 12 ปริมาณการละลายของออกซิเจนในสารละลายจึงเกือบจะคงที่ อาจกล่าวได้ว่าเป็นปริมาณออกซิเจนจากอากาศอิ่มตัวในสารละลายที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่มีการรายงานไว้ คือ 7.5-8.5 มก/ลิตร [19] ในการทดลองต่อไปจะเป่าอากาศเข้าสู่สารละลายที่ทดลองนานอย่างน้อย 4 นาทีจึงจะถือว่าปริมาณออกซิเจนจากอากาศในสารละลายที่ทดลองคงที่

## การหาอัตราการสแกนที่เหมาะสมสำหรับการวัดเส้นโพลาไรเซชัน

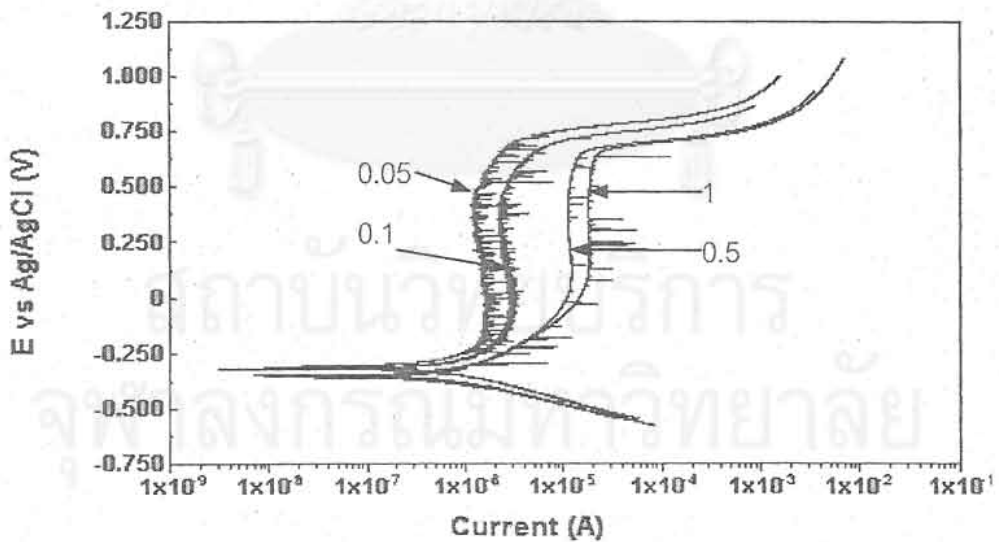
เนื่องจากเหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2 มีส่วนผสมเคมีใกล้เคียงกันการทดลองในที่นี้จึงเลือกใช้เหล็กกล้า SPHT1 เป็นตัวแทน และผลการทดลองของเหล็กกล้า SPHT1 สามารถนำไปใช้กับเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ได้เพราะว่า เหล็กกล้าไร้สนิมมีความสามารถเกิดฟิล์มพาสซีฟได้เร็วกว่าเหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2 เนื่องจากมีโครเมียมผสม ที่อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าค่าเดียวกันผิวเหล็กกล้าไร้สนิมจะเกิดสมดุลเคมีกับสารละลายทำให้เกิดฟิล์มได้เร็วกว่าผิวเหล็กกล้าคาร์บอน อัตราการสแกนที่ไม่มีผลต่อลักษณะเส้นโพลาไรเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมจะมีค่าสูงกว่าอัตราการสแกนที่ใช้กับเหล็กกล้าคาร์บอนในสารละลายเดียวกัน [16] สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L จะแสดงผลของอัตราการสแกนเฉพาะในสารละลายมีคลอไรด์เข้มข้น 5000 พีพีเอ็ม โดยแสดงเส้นโพลาไรเซชันส่วนที่เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนซึ่งว่องไวต่ออัตราการสแกนมากกว่าส่วนที่เกิดฟิล์มมาก

ผลการวัดเส้นโพลาไรเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ที่อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0 และ 600 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 2 และ 12 อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.2-4.5 และผลการวัดเส้นโพลาไรเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ที่อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลายที่มีคลอไรด์ 5,000 พีพีเอ็ม ค่าความเป็นกรด 2 และ 12 อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.6-4.7

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.2-4.7 พบว่า อัตราการสแกนที่เหมาะสมคือ 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที อัตราการสแกนที่ต่ำกว่านี้จะให้ลักษณะเส้นโพลาไรเซชันเกือบจะเป็นจุดเดียวกัน การเพิ่มอัตราการสแกนมากกว่า 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จะทำให้ลักษณะเส้นโพลาไรเซชันของเหล็กตัวอย่างเปลี่ยนแปลง ดังนั้นการทดลองขั้นต่อไปจึงกำหนดใช้ค่าอัตราการสแกนเพื่อวัดเส้นโพลาไรเซชันของตัวอย่างเป็น 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่งต่ำกว่าค่ามาตรฐานอันมีค่าเท่ากับ 0.167 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีที่กำหนดไว้ใน ASTM G5-94

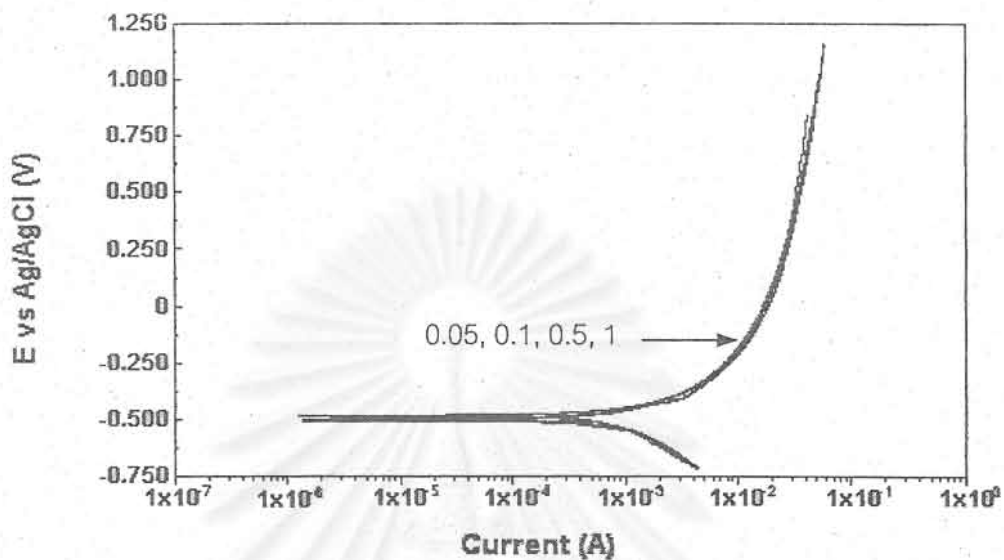


รูปที่ 4.2 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ค่าพีเอช 2 อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที 25 องศาเซลเซียส

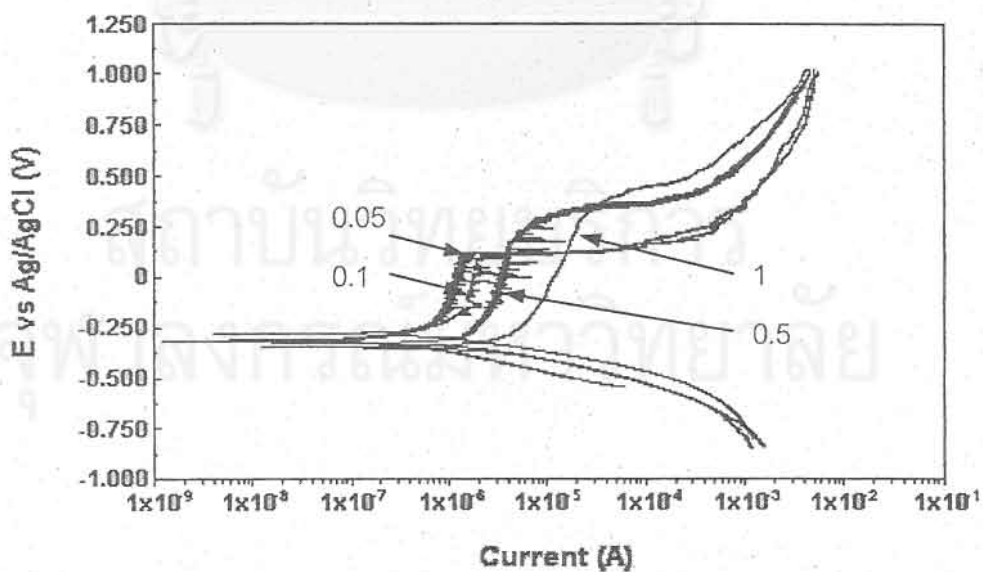


รูปที่ 4.3 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ค่าพีเอช 12 อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที 25 องศาเซลเซียส



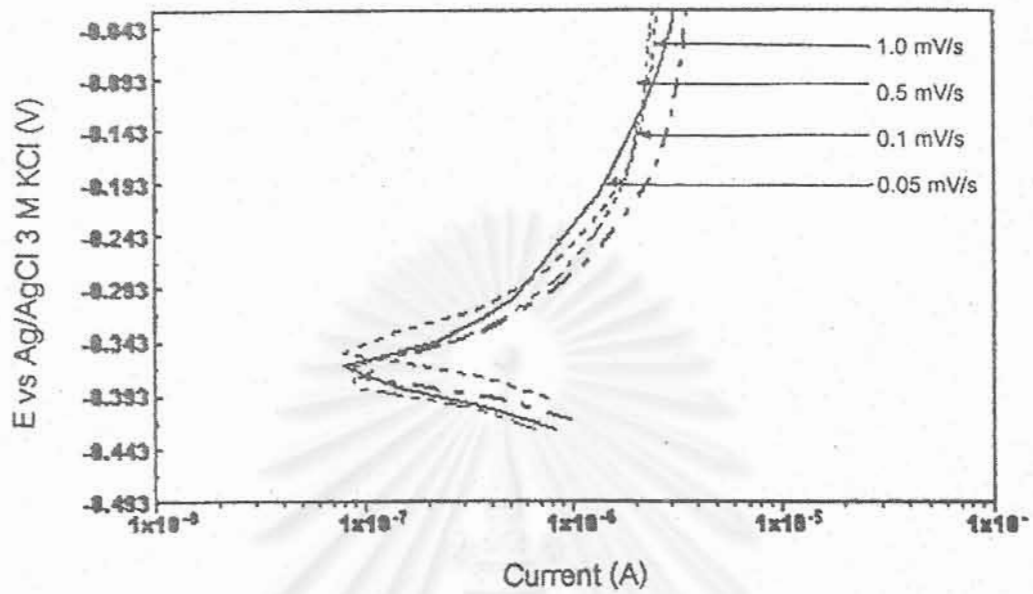


รูปที่ 4.4 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์ 600 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 2 อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที 25 องศาเซลเซียส

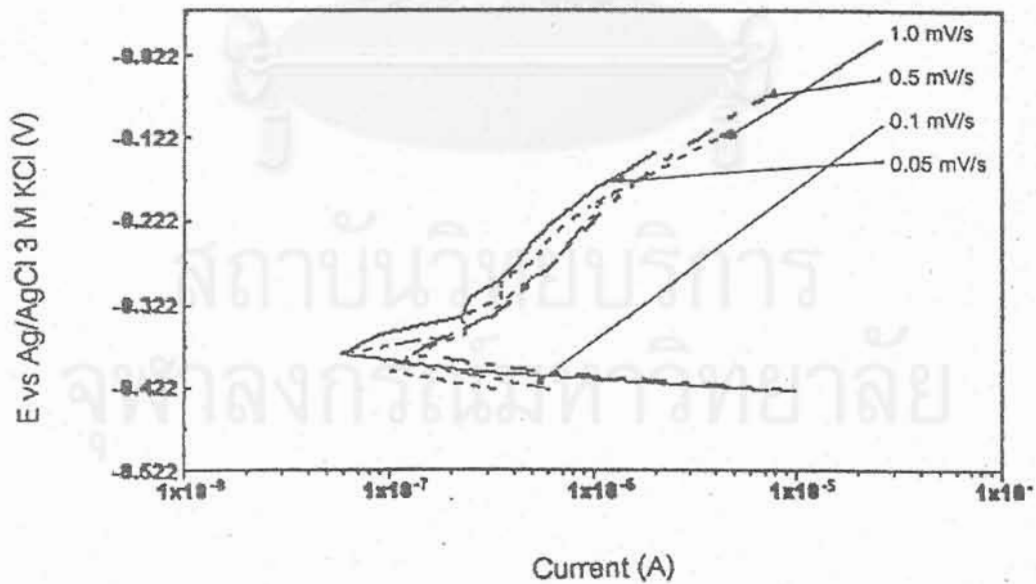


รูปที่ 4.5 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์ 600 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที 25 องศาเซลเซียส





รูปที่ 4.6 เส้นโพลาริเซชันเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 5000 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 2 อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที



รูปที่ 4.7 เส้นโพลาริเซชันเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 5000 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 12 อัตราการสแกน 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

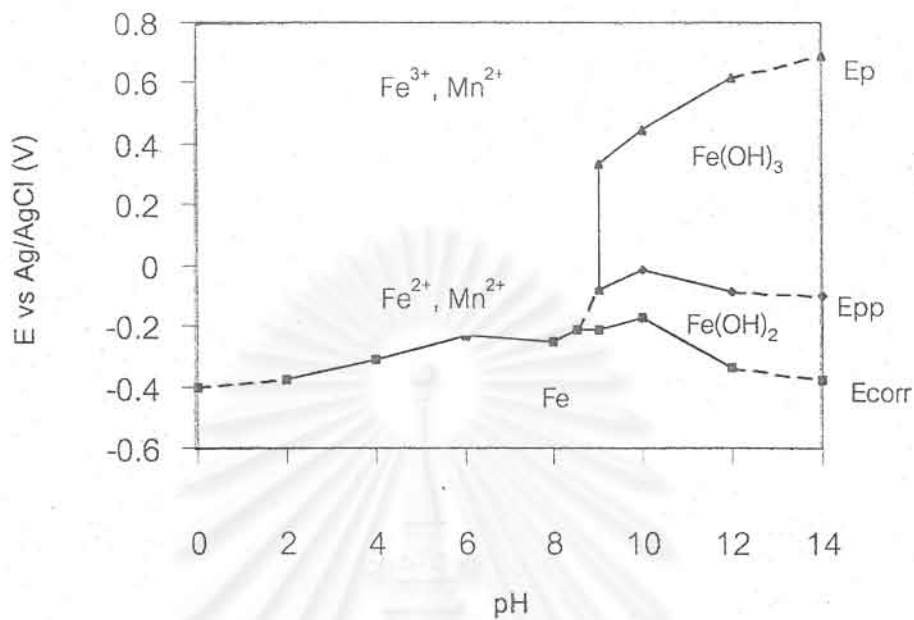
## การวัดเส้นโพลาริเซชันของเหล็กตัวอย่าง

ตัวอย่างเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2 และเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ในสารละลายที่ศึกษา เพื่อนำไปสร้างแผนภูมิโพแทสเซียม แสดงไว้พอดังเขปในภาคผนวก ข พร้อมวิธีการหาค่า  $E_{corr}$ ,  $E_{pp}$ ,  $E_i$  และ  $E_{pr}$  เพื่อนำไปสร้างแผนภูมิ ในที่นี้จะแยกการวิเคราะห์แผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กแต่ละเกรด

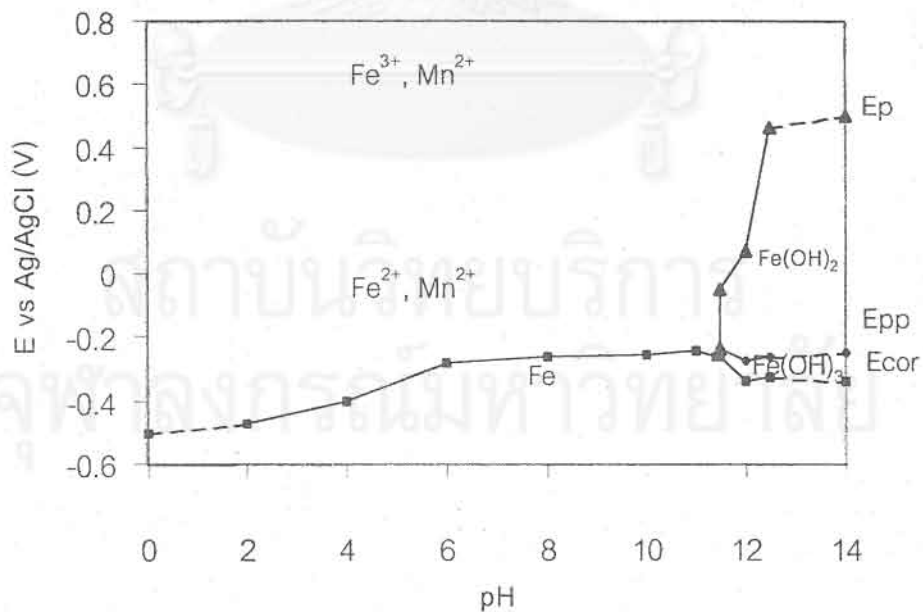
### แผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้า SPHT1

รูปที่ 4.8-4.11 แสดงแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 200, 400 และ 600 พีพีเอ็ม และอิออนที่ตรวจพบในบริเวณที่เกิดการกัดกร่อน ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบลักษณะแผนภูมิโพแทสเซียมที่ได้จากการทดลองของเหล็กกล้า SPHT1 ในน้ำ (รูปที่ 4.8) กับแผนภูมิโพแทสเซียมที่ได้จากการคำนวณของเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำ (รูปที่ 2.1) พบว่าแผนภูมิทั้งสองมีพื้นที่ส่วนหลัก ๆ คือ Fe (เหล็กไม่ถูกกัดกร่อน),  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$  เหมือนกัน (พื้นที่ของ  $HFeO_2^-$  จะไม่พิจารณาเนื่องจากค่าพีเอชที่ทดลองอยู่ในช่วง 2-12.5 แต่ค่าพีเอชในช่วงที่เกิด  $HFeO_2^-$  อยู่ในช่วง 13-16 บริเวณ  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ของแผนภูมิโพแทสเซียมที่ได้จากการทดลองจะมี  $Mn^{2+}$  เพิ่ม เนื่องจากเหล็กกล้า SPHT1 มีแมงกานีสเป็นส่วนประกอบ และพื้นที่ของ  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  และ  $Mn^{2+}$  ของแผนภูมิซึ่งได้จากการทดลองนี้มีขนาดกว้างกว่าพื้นที่เดียวกันของแผนภูมิโพแทสเซียมที่ได้จากการคำนวณ อาจเป็นข้อบ่งชี้ว่าเหล็กกล้า SPHT1 ในน้ำจะมีช่วงของการถูกกัดกร่อนกว้างกว่าเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบแนวเส้นขอบเขตบริเวณ Fe และบริเวณ  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ในแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้า SPHT1 ที่ได้จากการทดลองกับแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำที่ได้จากการคำนวณ (รูปที่ 2.1) พบว่ามีแนวโน้มเป็นเส้นตรงและมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ใกล้เคียงกันด้วย

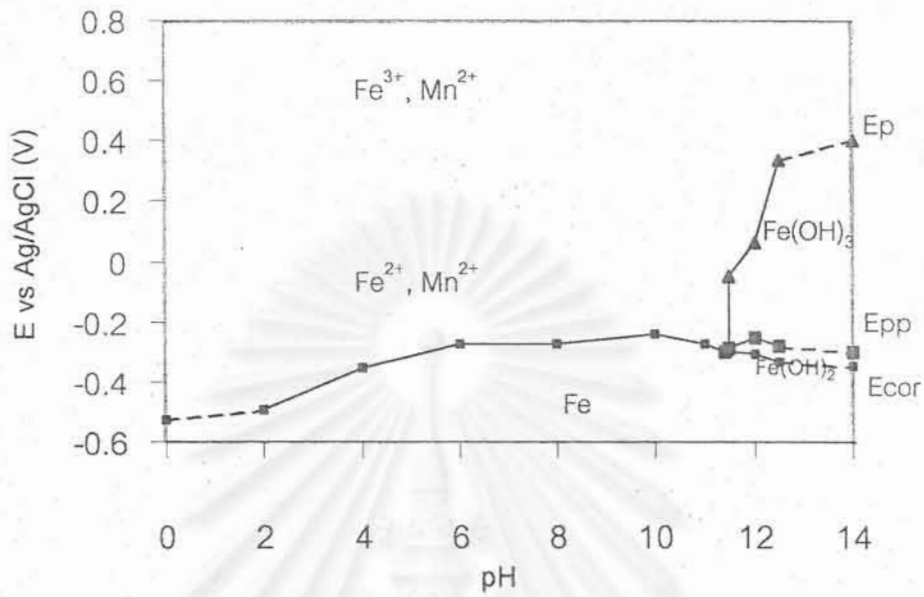
พิจารณาช่วงการเกิดฟิล์มพาสซีฟของแผนภูมิจากการทดลองและจากการคำนวณ พบว่าพื้นที่  $Fe(OH)_3$  ของแผนภูมิที่ได้จากการทดลอง (เกิดฟิล์มที่ช่วงพีเอชประมาณ 9-12.5) มีขนาดแคบกว่าพื้นที่  $Fe(OH)_3$  ของแผนภูมิที่ได้จากการคำนวณ (เกิดฟิล์มที่ช่วงพีเอชประมาณ 2-16) อาจมีความหมายว่าเหล็กกล้า SPHT1 ในน้ำจะมีช่วงของการเกิดฟิล์มพาสซีฟแคบกว่าเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำ



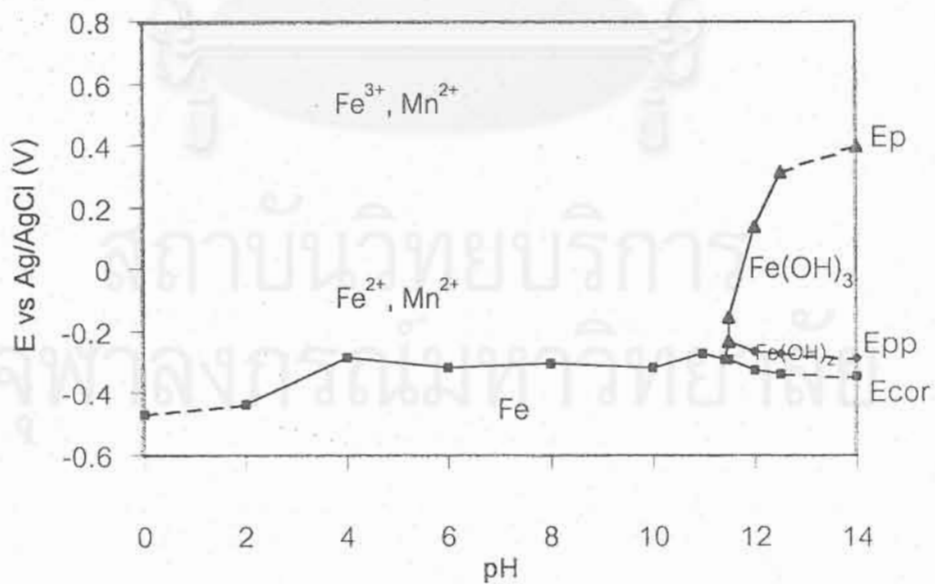
รูปที่ 4.8 แผนภูมิโพอแบบของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ( อ้างอิง  $\text{Fe(OH)}_2$  และ  $\text{Fe(OH)}_3$  จากรูปที่ 2.1 )



รูปที่ 4.9 แผนภูมิโพอแบบของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 200 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ( อ้างอิง  $\text{Fe(OH)}_2$  และ  $\text{Fe(OH)}_3$  จากรูปที่ 2.1 )



รูปที่ 4.10 แผนภูมิโพลแบบของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 400 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ( อ้างอิง  $\text{Fe(OH)}_2$  และ  $\text{Fe(OH)}_3$  จากรูปที่ 2.1 )

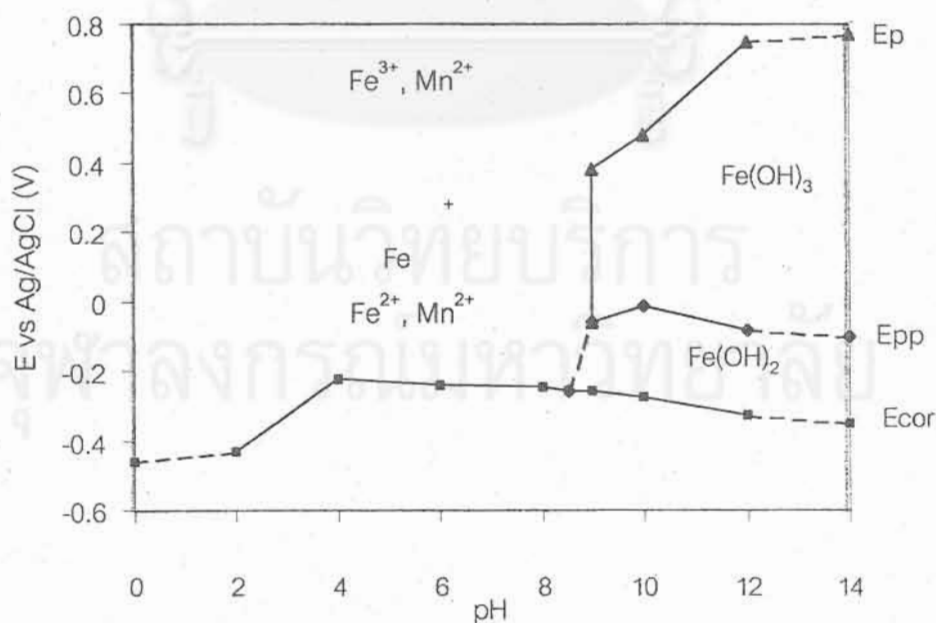


รูปที่ 4.11 แผนภูมิโพลแบบของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 600 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ( อ้างอิง  $\text{Fe(OH)}_2$  และ  $\text{Fe(OH)}_3$  จากรูปที่ 2.1 )

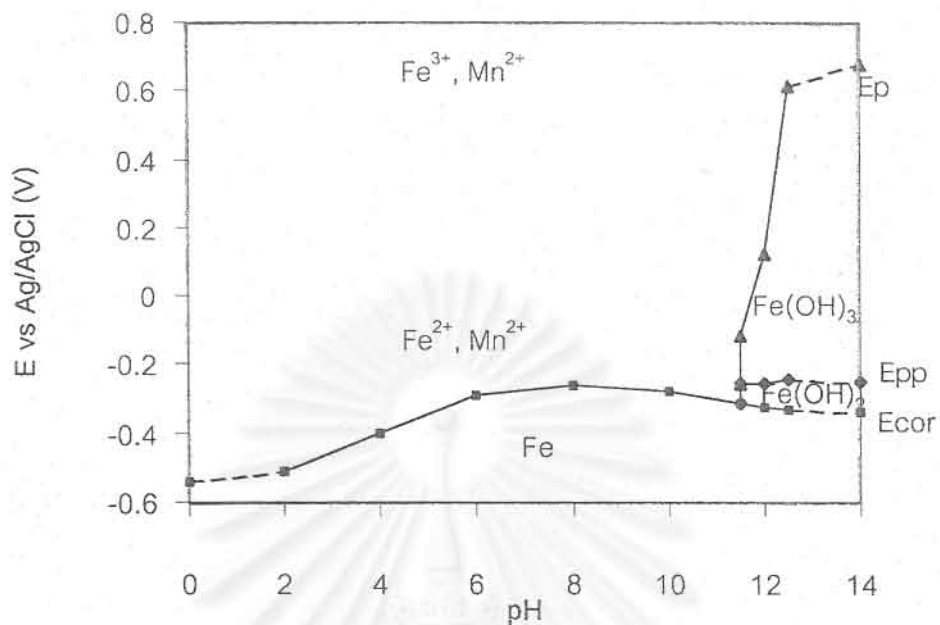
## แผนภูมิโพอเบของเหล็กกล้า SPHT2

รูปที่ 4.12-4.15 แสดงแผนภูมิโพอเบของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 200, 400 และ 600 พีพีเอ็ม และอิออนที่ตรวจพบในบริเวณที่เกิดการกัดกร่อน ตามลำดับในทำนองเดียวกันกับเหล็กกล้า SPHT1 แผนภูมิโพอเบที่ได้จากการทดลองของเหล็กกล้า SPHT2 ในน้ำ (รูปที่ 4.12) คล้ายกับแผนภูมิโพอเบที่ได้จากการคำนวณของเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำ (รูปที่ 2.1)

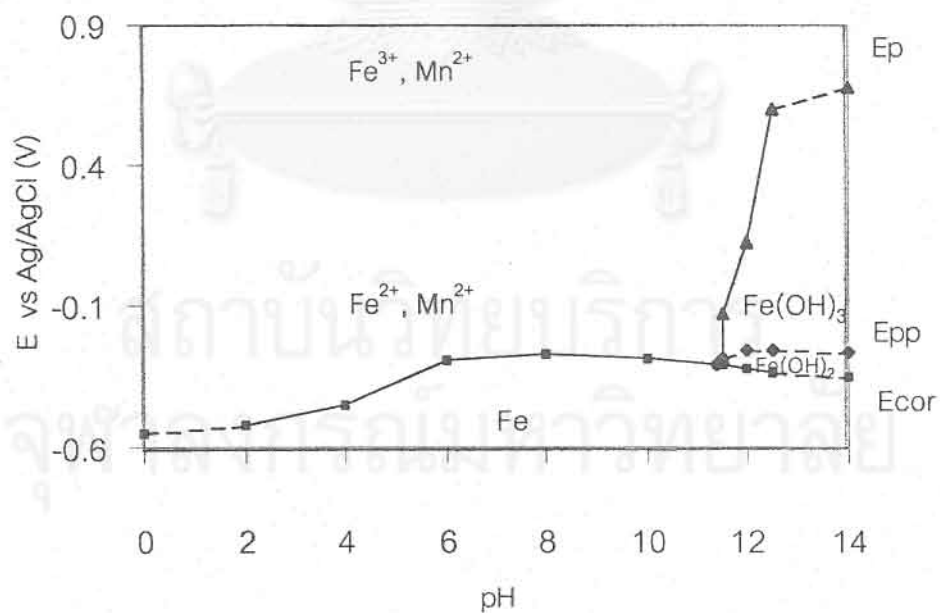
การที่แผนภูมิโพอเบที่ได้จากการทดลองกับแผนภูมิโพอเบที่ได้จากการคำนวณคล้ายกัน อาจจะสามารถสรุปได้ว่า สมการของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีย่อยทั้งหมดที่คาดการณ์เพื่อการคำนวณเกิดขึ้นจริงเป็นผลให้ผลรวมของปฏิกิริยาอะโนดิกและผลรวมของปฏิกิริยาแคโทดิกที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับผลรวมของปฏิกิริยาอะโนดิกและผลรวมของปฏิกิริยาแคโทดิกที่ได้จากการทดลอง หากสามารถวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ณ เวลาใด ๆ ในระหว่างการทดลองได้ อาจจะสามารถวิเคราะห์ปฏิกิริยาอะโนดิกและปฏิกิริยาแคโทดิกที่เกิดขึ้นขณะนั้น ๆ ได้ และสามารถวิเคราะห์แผนภูมิโพอเบที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณได้ถูกต้องยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตามอาจกล่าวได้ว่าแผนภูมิโพอเบของเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส SPHT1 และ SPHT2 จากการทดลองโดยวิธีไฟฟ้าเคมีให้ผลใกล้เคียงกับผลจากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์



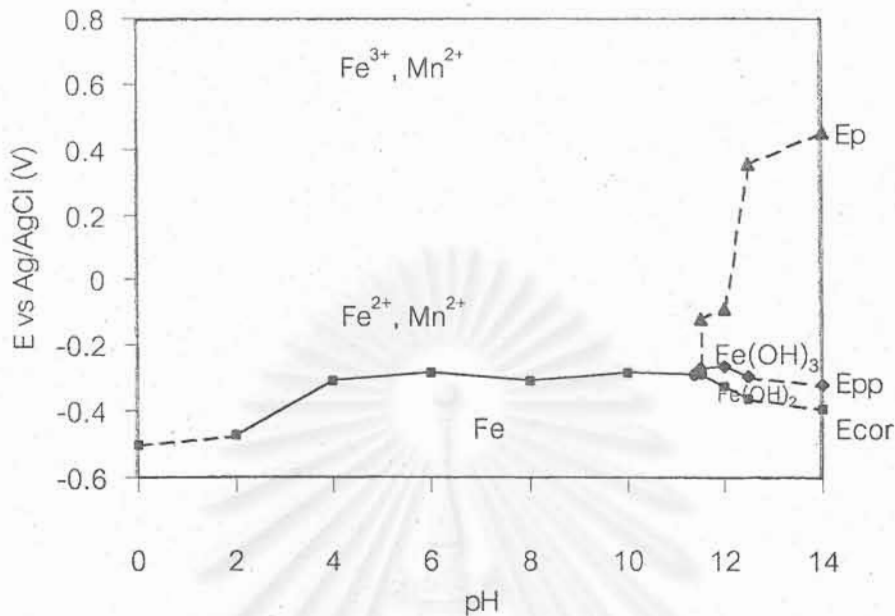
รูปที่ 4.12 แผนภูมิโพอเบของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ( อ้างอิง Fe(OH)<sub>2</sub> และ Fe(OH)<sub>3</sub> จากรูปที่ 2.1 )



รูปที่ 4.13 แผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 200 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ( อ้างอิง  $Fe(OH)_2$  และ  $Fe(OH)_3$  จากรูปที่ 2.1 )



รูปที่ 4.14 แผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 400 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ( อ้างอิง  $Fe(OH)_2$  และ  $Fe(OH)_3$  จากรูปที่ 2.1 )



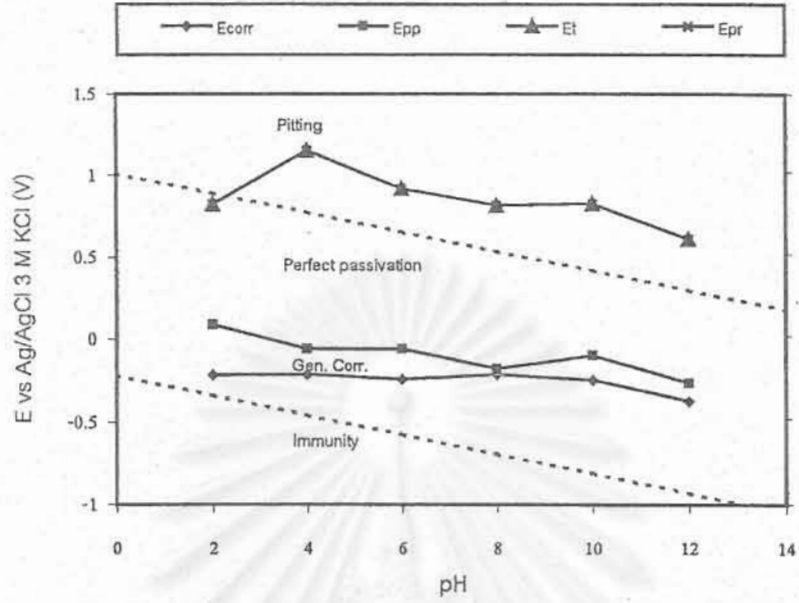
รูปที่ 4.15 แผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 600 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ( อ้างอิง  $\text{Fe(OH)}_2$  และ  $\text{Fe(OH)}_3$  จากรูปที่ 2.1 )

#### แผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L

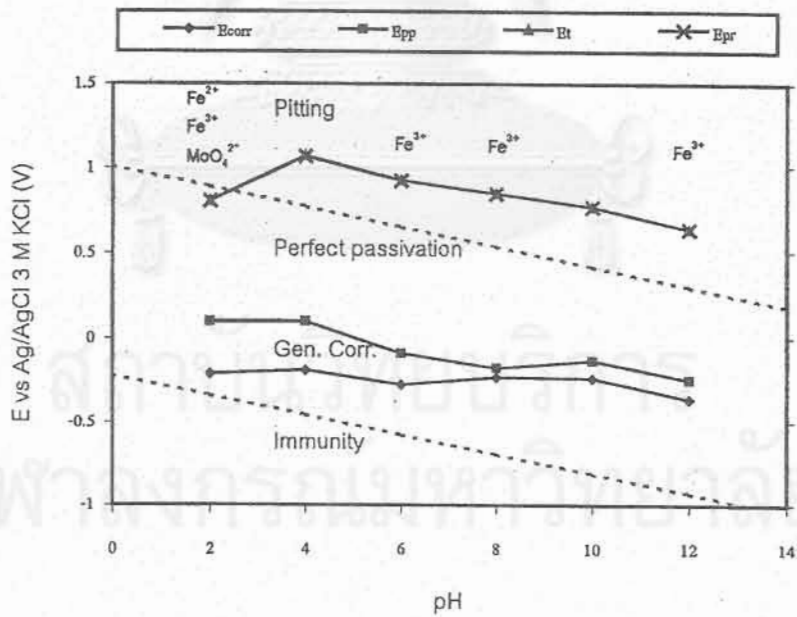
รูปที่ 4.16-4.19 แสดงแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 50, 500 และ 5000 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ลักษณะแผนภูมิที่ได้คล้ายกับผลงานที่มีการตีพิมพ์ในสารละลายที่มีคลอไรด์ความเข้มข้นช่วงใกล้เคียงกัน [20]

ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้นใกล้เคียงกันลักษณะแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L แตกต่างจากแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2 ในส่วนของบริเวณที่เกิดฟิล์มพาสซีฟอย่างชัดเจน เนื่องจากเหล็กกล้าไร้สนิม เกรด AISI 316L มีส่วนผสมโครเมียมและโมลิบดีนัมซึ่งเป็นที่ทราบกันว่าธาตุทั้งสองเป็นธาตุช่วยส่งเสริมการเกิดฟิล์มพาสซีฟ [7,16, 21] ในแผนภูมิแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าป้องกันการกัดกร่อน ( $E_p$ ) กรณีต้องการป้องกันการกัดกร่อนแบบอะโนดิก [7] ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้กับเหล็กกล้าไร้สนิมแต่อาจไม่ค่อยนิยมนักเนื่องจากราคาแพงและยากกว่าวิธีการอื่น [7,16] อีออนที่ตรวจพบมีทั้ง อีออนของเหล็ก ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) อีออนโครเมียม ( $\text{Cr}^{3+}$ ) อีออนโมลิบดีนัม ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) และอีออนนิกเกิล ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ผลของค่าพีเอชต่อบริเวณที่เกิดฟิล์มพาสซีฟจะเด่นชัดเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์สูงถึง 500 และ 5000 พีพีเอ็ม เหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L จะสามารถสร้างฟิล์มพาสซีฟได้ถ้าค่าพีเอชมากกว่าประมาณ 4 (รูปที่ 4.18 และ 4.19)

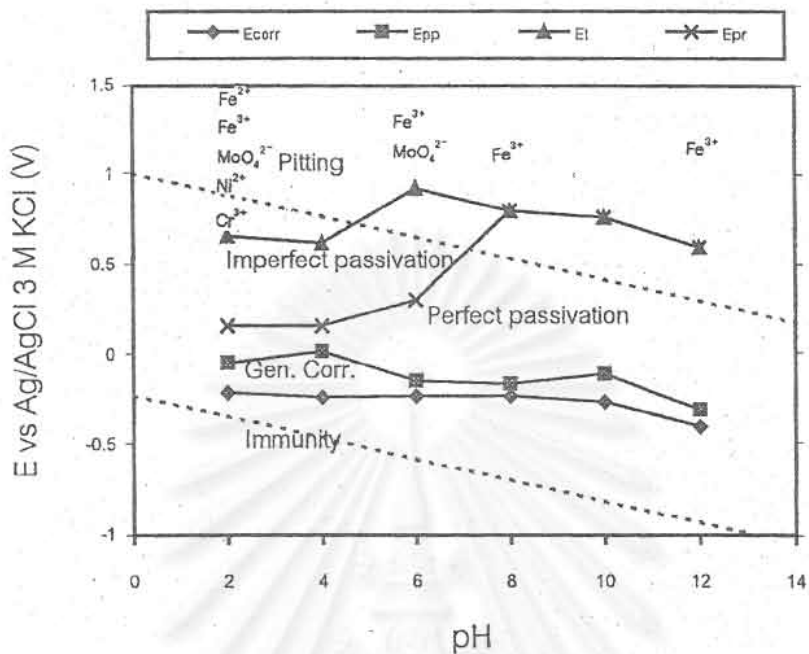




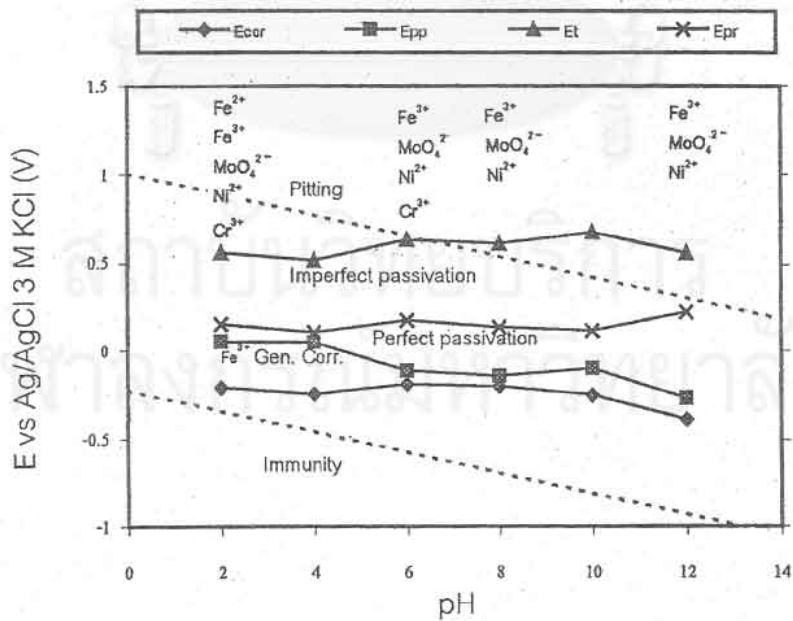
รูปที่ 4.16 แผนภูมิโพแทสเซียมคลอไรด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 แผนภูมิโพแทสเซียมคลอไรด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 50 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.18 แผนภูมิโพแทสเซียมคลอไรด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 500 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.19 แผนภูมิโพแทสเซียมคลอไรด์ของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 5000 พีพีเอ็ม อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

### ผลของความเข้มข้นคลอไรด์

การวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นคลอไรด์ต่อแผนภูมิโพแทสเซียม SPHT1 และ SPHT2 จะกล่าวถึงกรณีของเหล็กกล้า SPHT1 เป็นตัวแทน เพราะผลการทดลองคล้ายกัน จากการทดลองพบว่า คลอไรด์มีผลลดค่า  $E_{corr}$ ,  $E_{pp}$  และ  $E_p$  และทำให้บริเวณส่วนที่เกิดฟิล์มพาสซีฟโดยเฉพาะส่วนที่เกิดฟิล์ม  $Fe(OH)_2$  ลดลงอย่างมาก การเปลี่ยนแปลงค่า  $E_{corr}$ ,  $E_{pp}$  และ  $E_p$  มีน้อยมาก เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นคลอไรด์เพิ่มขึ้นในช่วง 200-600 พีพีเอ็ม ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ค่าพีเอชต่ำกว่า 8 เหล็กกล้า SPHT1 จะเกิดสนิมอย่างแน่นอน ในสารละลายที่มีคลอไรด์ต่ำกว่า 600 พีพีเอ็ม เหล็กกล้า SPHT1 จะเกิดสนิมที่ค่าพีเอชต่ำกว่า 11

สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์จะสร้างฟิล์มพาสซีฟได้ง่ายกว่า สารละลายที่มีคลอไรด์ เหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L จะสามารถทนการกัดกร่อนได้ในสารละลายไม่มีคลอไรด์ในช่วงค่าพีเอช 2-12 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้นไม่เกิน 5000 พีพีเอ็ม ค่า  $E_{corr}$  และ  $E_{pp}$  เปลี่ยนแปลงตามค่าพีเอชน้อยมาก คลอไรด์มีผลอย่างมากต่อการลดค่า  $E_p$  และ  $E_{pr}$  และลดช่วงค่าพีเอชที่เหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L สามารถสร้างฟิล์มพาสซีฟได้ อาจกล่าวได้ว่าคลอไรด์ทำลายฟิล์มพาสซีฟซึ่งกลไกที่เข้าใจกัน คือ คลอไรด์แทรกตัวเข้าไปในฟิล์มและรวมตัวกับโลหะกลายเป็นสารประกอบ  $MCl_3$  ละลายอยู่ในสารละลาย [16, 21, 22] พีเอชเกือบจะไม่มีผลต่อค่า  $E_{corr}$ ,  $E_{pp}$ ,  $E_{pr}$  และ  $E_p$  ในสารละลายที่มีคลอไรด์ 5000 พีพีเอ็ม แต่มีผลต่อค่า  $E_{corr}$ ,  $E_{pp}$ ,  $E_{pr}$  และ  $E_p$  ในสารละลายที่มีคลอไรด์ 0, 50 และ 500 พีพีเอ็ม พีเอชมีผลต่อค่า  $E_p$  และ  $E_{pr}$  มากกว่า  $E_{corr}$  และ  $E_{pp}$



## บทที่ 5

### ข้อเสนอแนะกลไกการกัดกร่อนและการนำแผนภูมิไปใช้งาน

#### ข้อเสนอแนะกลไกการกัดกร่อน

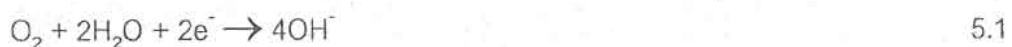
กลไกการกัดกร่อนเป็นพื้นฐานความรู้ความเข้าใจเรื่องปรากฏการณ์การกัดกร่อน ความเข้าใจกลไกจะช่วยให้สามารถค้นหาวิธีการป้องกันการกัดกร่อน การพัฒนาวัสดุที่ทนทานการกัดกร่อนมากขึ้น การศึกษากลไกปฏิกิริยาการกัดกร่อนที่ได้ผลใกล้เคียงความจริงหรือมีความถูกต้องควรจะมีการตรวจสอบหาไอออนหรือสารระหว่งการเกิดปฏิกิริยา ประกอบกับการตรวจสอบไอออนหลังปฏิกิริยาสิ้นสุด แล้วนำผลการตรวจมาเสนอแนวคิดกลไก การตรวจสอบหาไอออนหรือสารระหว่งการเกิดปฏิกิริยาทำได้ยากมาก เพราะอายุของไอออนหรือสารระหว่งเกิดปฏิกิริยาจะสั้นมาก ในที่นี้ได้ตรวจสอบไอออนในสารละลายหลังจากที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วเท่านั้น การเสนอแนะแนวคิดกลไกในที่นี้จึงอาจไม่ถูกต้องแต่จะขอแสดงพอเป็นสังเขปเพื่อการศึกษาต่อไป

#### 1. กลไกการกัดกร่อนของเหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2

จากผลการตรวจไอออนที่สภาวะต่าง ๆ ดังแสดงในแผนภูมิโพอแบบของเหล็ก SPHT1 และ SPHT2 ในรูปที่ 4.8-4.15 พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0-600 พีพีเอ็ม ตรวจพบไอออน  $Fe^{2+}$  และ  $Mn^{2+}$  เมื่อศักย์ไฟฟ้าต่ำใกล้เคียงกับศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน และจะตรวจพบไอออน  $Fe^{3+}$  และ  $Mn^{2+}$  เมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ( $E_{corr}$ ) จากหลักพื้นฐานไฟฟ้าเคมี และเนื่องจากสารละลายมีก๊าซออกซิเจนละลายอยู่ดังนั้นกลไกที่น่าจะเกิดขึ้นเป็นดังนี้

เมื่อศักย์ไฟฟ้าต่ำใกล้เคียงกับศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน

ปฏิกิริยาคาโทด [6, 23, 24] คือ

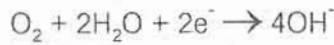


ปฏิกิริยาแอโนด คือ



เมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน

ปฏิกิริยาคาโทด คือ



ปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ



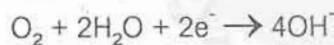
## 2. กลไกการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L

จากแผนภูมิโพแทสเซียมในรูปที่ 4.18-4.21 การกัดกร่อนของเหล็กชนิดนี้จะเกิดขึ้นเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารูเข็ม เนื่องจากคลอไรด์มีผลต่อลักษณะเส้นกราฟในแผนภูมิโพแทสเซียมของเหล็กชนิดนี้ ที่สารละลายมีคลอไรด์เข้มข้น 500 และ 5000 พีพีเอ็ม ลักษณะแผนภูมิโพแทสเซียมใกล้เคียงกัน ในที่นี้ใช้ผลการตรวจไอออนในสารละลายทั้งสองพิจารณารวมกันในการเสนอกัลไกที่สารละลายมีคลอไรด์เข้มข้นระหว่าง 500-5000 พีพีเอ็ม และใช้ผลการตรวจไอออนในสารละลายที่มีคลอไรด์ 500 พีพีเอ็ม เป็นตัวแทนในการเสนอกัลไกที่สารละลายเข้มข้นน้อยกว่า 500 พีพีเอ็ม จากหลักการไฟฟ้าเคมีและสารละลายมีออกซิเจนละลายอยู่ กัลไกที่อาจเป็นไปได้ คือ

สารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้นน้อยกว่า 500 พีพีเอ็ม

จากรูปที่ 4.19 ไอออนที่ตรวจพบ คือ  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{MoO}_4^{2-}$  ที่ค่าพีเอชน้อยกว่า 4 และตรวจพบ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่ค่าพีเอชมากกว่า 4 กัลไกที่อาจเป็นไปได้สำหรับที่ค่าพีเอชน้อยกว่า 4 คือ

ปฏิกิริยาคาโทด คือ

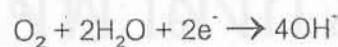


ปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ



ส่วนที่ค่าพีเอชมากกว่า 4

ปฏิกิริยาคาโทด คือ



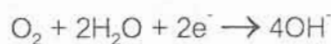
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ



สารละลายมีคลอไรด์เข้มข้นมากกว่า 500 พีพีเอ็ม

จากรูปที่ 4.20 และ 4.21 ไอออนที่ตรวจพบ คือ  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ที่ค่าพีเอชน้อยกว่า 4 ตรวจพบ  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ที่ค่าพีเอชระหว่าง 4-7 และตรวจพบ  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ที่ค่าพีเอชมากกว่า 7 กัลไกที่อาจเป็นไปได้สำหรับที่ค่าพีเอชน้อยกว่า 4 คือ

ปฏิกิริยาคาโทด คือ



ปฏิกิริยาแอโนด คือ



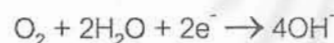
ส่วนที่ค่าพีเอชระหว่าง 4-7

ปฏิกิริยาคาโทดและแอโนดเหมือนกัน แต่อาจเป็นไปได้ที่อัตราเร็วปฏิกิริยา  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

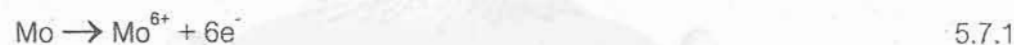
มากกว่าอัตราเร็วปฏิกิริยา  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  จึงตรวจไม่พบ  $\text{Fe}^{2+}$

ส่วนที่ค่าพีเอชมากกว่า 7

ปฏิกิริยาคาโทด คือ



ปฏิกิริยาแอโนด คือ



ปฏิกิริยาแอโนดที่เสนอเป็นไปได้หลายสมการ การพิจารณาว่าสมการปฏิกิริยาใดเกิดขึ้นง่ายกว่า อาจพิจารณาได้จากข้อมูลอนุกรมกัลวานิกดังตารางที่ 5.1

จากตารางที่ 5.1 ปฏิกิริยาที่มีค่า  $E_0$  ต่ำกว่าจะเป็นปฏิกิริยาแอโนดได้ยากกว่าปฏิกิริยาที่มีค่า  $E_0$  สูงกว่า ดังนั้นปฏิกิริยาของธาตุแมงกานีสจะเป็นปฏิกิริยาแอโนดได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาอื่นในตารางที่ 5.1 สำหรับปฏิกิริยา  $\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{6+} + 6\text{e}^-$  ไม่มีข้อมูลค่าศักย์ไฟฟ้าจึงใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าของสมการ  $\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$  แทนซึ่งไม่ถูกต้อง ปฏิกิริยาที่น่าสนใจคือ ปฏิกิริยาการเกิด  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  จะพบว่าปฏิกิริยาการเกิด  $\text{Fe}^{2+}$  ง่ายกว่าปฏิกิริยาการเกิด  $\text{Fe}^{3+}$  ในการทดลองของเหล็ก SPHT1 และ SPHT2 พบว่าตรวจพบไอออน  $\text{Fe}^{3+}$  ในสภาวะที่เป็นกรดและศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าสภาวะที่ตรวจพบ  $\text{Fe}^{2+}$  แสดงว่าผลการตรวจตรงกับค่า  $E_0$  ในตารางที่ 5.1 สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L ตรวจพบ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่สภาวะเป็นกรดและศักย์ไฟฟ้าสูงเท่านั้น อาจเป็นไปได้ว่าอัตราเร็วปฏิกิริยา

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  มากกว่าอัตราเร็วปฏิกิริยา  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  มาก จึงตรวจพบ  $\text{Fe}^{2+}$  การพิจารณาในที่นี้ไม่ได้คำนึงถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพราะต้องอาศัยข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ซึ่งวัดค่าได้ยาก

ตารางที่ 5.1 ตารางอนุกรมกัลวานิกของปฏิกิริยาที่เสนอ [6, 23, 24]

ปฏิกิริยา	$E_o^{\circ}$ (โวลต์)	หมายเหตุ
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$	-0.77	↑ ↓ ว่องไว
$\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3e^- (*)$	0.20	
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	0.25	
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	0.44	
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	0.74	
$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	1.18	

\*ใช้พิจารณาแทนปฏิกิริยา  $\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{6+} + 6e^-$  เพราะไม่สามารถหา  $E_o$  ได้

$E_o^{\circ}$  = ศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนที่ 25 องศาเซลเซียส

กลไกที่เสนอในที่นี้เป็นกลไกที่พิจารณาตามหลักการไฟฟ้าเคมี โดยคาดคะเนจากผลการวิเคราะห์ไอออน ยังไม่พิจารณาถึงองค์ประกอบอื่น ๆ เช่น สารตัวกลางที่เกิดขึ้นในระหว่างเกิดปฏิกิริยา ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ การเกิดขึ้นฟิล์มออกไซด์ที่ผิวเหล็กเนื่องจากธาตุโครเมียม การทำลายชั้นฟิล์มออกไซด์เพราะไอออนคลอไรด์ ข้อเสนอจึงอาจไม่ถูกต้องนัก

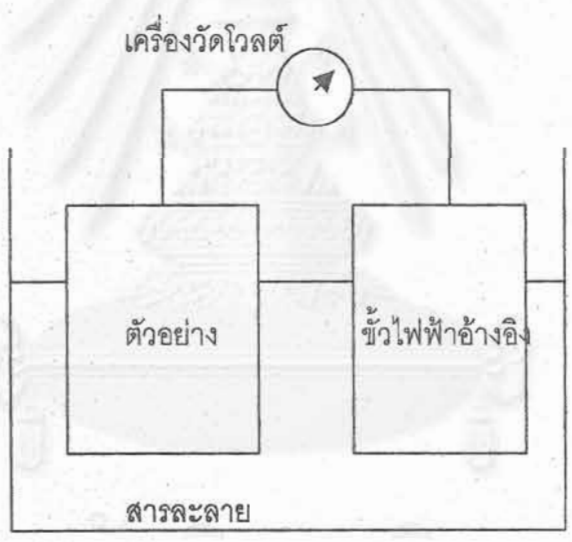
### การนำแผนภูมิโพแทสเซียมไปใช้งาน

การนำแผนภูมิโพแทสเซียมไปใช้งานได้จริงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ ในแผนภูมิโพแทสเซียมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของเหล็กตัวอย่างทดสอบและค่าพีเอชของสารละลาย การนำไปใช้งานจริงจึงต้องทราบค่าศักย์ไฟฟ้าของเหล็กตัวอย่างเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน เช่น ขั้วไฟฟ้า  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล (Calomel) (ปัจจุบันไม่นิยมใช้เพราะปัญหาสิ่งแวดล้อม) ด้วยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 5.1 และการทราบค่าพีเอชของสารละลายด้วยการวัดโดยใช้เครื่องวัดค่าพีเอช แล้วนำค่าทั้งสองไปเปรียบเทียบกับค่าในแผนภูมิโพแทสเซียมว่า จุดที่วัดอยู่บริเวณใดของ



แผนภูมิโฟแบ อ่านค่าและแปลความหมายสถานะของโลหะที่แสดงในแผนภูมิโฟแบ เช่น ถ้าจุดที่วัด อยู่ ณ บริเวณที่เหล็กทดสอบเกิดการกัดกร่อนแสดงว่าไม่เหมาะสมกับการใช้งาน หรือจุดที่วัดอยู่ใน บริเวณที่เหล็กทดสอบอยู่ในสถานะเกิดฟิล์มพาสซีฟ เหล็กทดสอบจะไม่เกิดการกัดกร่อน อาจ เหมาะสมกับการใช้งาน เป็นต้น ประโยชน์จากการนำแผนภูมิโฟแบไปใช้อาจสรุปได้ ดังนี้ คือ

- การเปรียบเทียบความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กเกรดต่างกันในสารละลายหรือ อุณหภูมิ เดียวกัน
- การเปรียบเทียบสถานะการกัดกร่อนของสารละลายต่อเหล็กเกรดเดียวกัน
- การคิดหาวิธีการป้องกันการกัดกร่อน เช่น การปรับสถานะที่ทำให้เหล็กเกิดฟิล์มพาสซีฟและ ไม่ถูกกัดกร่อน



รูปที่ 5.1 แสดงตัวอย่างการวัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการวัดเส้นโพลาริเซชันเพื่อสร้างแผนภูมิโพแบบเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส SPHT1 และ SPHT2 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 200, 400 และ 600 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 2-12 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และแผนภูมิโพแบบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 0, 50, 500, และ 5,000 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 2-12 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แผนภูมิที่ได้แสดงสภาวะของเหล็กไม่ถูกกัดกร่อน เหล็กถูกกัดกร่อนแบบทั่วไปหรือแบบรูเข็ม เหล็กไม่ถูกกัดกร่อนเนื่องจากเกิดฟิล์มพาสซีฟ

แผนภูมิโพแบบของเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส SPHT1 และ SPHT2 ในน้ำมีลักษณะคล้ายกับแผนภูมิโพแบบของเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ คลอไรด์มีผลอย่างมากต่อสภาวะที่ค่าพีเอชและศักย์ไฟฟ้าที่เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L และเหล็กกล้าคาร์บอนแมงกานีส SPHT1 และ SPHT2 สามารถสร้างฟิล์มพาสซีฟได้และไม่ถูกกัดกร่อน การเพิ่มความเข้มข้นคลอไรด์ในสารละลายน้ำจะลดหรือจำกัดสภาวะช่วงค่าพีเอชและศักย์ไฟฟ้าที่เหล็กตัวอย่างสามารถสร้างฟิล์มพาสซีฟได้

### ข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป

- ควรทดลองนำแผนภูมิโพแบบในที่นี้ไปใช้จริงเพื่อเปรียบเทียบผล เช่น การใช้เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L ในน้ำกร่อย หรือน้ำบาดาลที่มีคลอไรด์
- การสร้างแผนภูมิโพแบบของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดอื่น เช่น เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ที่มีการใช้งานในอุตสาหกรรม โดยใช้วิธีการเดียวกัน
- อาจจะสร้างความร่วมมือระหว่างนักวิจัยไฟฟ้าเคมี นักวิจัยเคมีวิเคราะห์ และโลหะวิทยา เพื่อศึกษากลไกการกัดกร่อนเชิงวิชาการในแนวลึก

## เอกสารอ้างอิง

- [1] รายงานผลทดสอบวิเคราะห์ความเสียหายของท่อเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2538-2539.
- [2] รายงานงานทดสอบวิเคราะห์ความเสียหายของโลหะ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย 2539-ปัจจุบัน.
- [3] ณรงค์ วุทธเสถียร การปรับสภาพน้ำสำหรับอุตสาหกรรม สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น) 2540.
- [4] S. Nivitchanyong and S. Daopiset, Proceedings of the first stainless steel congress in Thailand, Bangkok, Dec. 10-11, 1997, pp.137-146.
- [5] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, 1966.
- [6] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3<sup>rd</sup> ed., McGrawHill Company, 1987.
- [7] J. Bakama and R. Heidersbach, "Electrochemical Techniques for Determination Potential-pH Diagram", Electrochemical Techniques for Corrosion, R. Baboian, Editor, NACE, Houston, Texas, 1977, pp.111-116.
- [8] D.C.Silverman, "Derivation and Application of EMF-pH Diagrams, ibid 7, pp.117.
- [9] T. Komada, Automatic Construction of Chemical Potential Diagrams and Application to Metallic Corrosion, Proceedings of the 8<sup>th</sup> Asian-pacific Corrosion Control Conference, Bangkok, Thailand, 1993, pp.98-104.
- [10] E.D. Verink, JR, Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagram, Corrosion-NACE, Dec 1967, pp. 371-373.
- [11] B.Beverskog and I. Puigdomench, Corrosion Science, 38(12), 1996, pp.2121-2135.
- [12] B.Beverskog and I. Puigdomench, Corrosion Science, 39(1), 1997, pp.43-57.
- [13] B.Beverskog and I. Puigdomench, Corrosion Science, 39(5), 1997, pp.969-980.
- [14] E.D. Verink, JR., "Application of Electrochemical Techniques in the Development of Alloys for Corrosion Service", ibid 7, 1978, pp. 43-51.
- [15] B.Beverskog and I. Puigdomench, Corrosion, 55(11), 1999, pp.1077-1087.
- [16] A.J. Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Son Inc., 1996.

- [17] F. Feigl and V. Anger., Spot Test in Inorganic Analysis, 6<sup>th</sup> Ed., Elsevier Science, New York, 1972.
- [18] F.J. Welcher and R.B. Hahn, Semimicro Qualitative Analysis, American Book Company, U.S.A, 1969.
- [19] G.C. Wipple and M.C. Wipple, Solubility of Oxygen in Sea Water, J. Am. Chem. Soc. 33, 1911, p. 362.
- [20] W. Yang and H-Zh. Hua, Investigation of Experimental Potential-pH Diagrams for Fe-Cr-Mo Ferritic Stainless Steels in Chloride Media, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Seoul, Korea, 1985., pp. 141-148.
- [21] T. P. Hoar and W. R. Jacob, Nature, 216, 1967, p.1289.
- [22] B. Baroux, G. Beranger and C. Lemaitre, Passivity and Passivity Breakdown in Stainless Steels, Stainless Steels, Vol.1, les Edition de Physique Les Ulis, Uginge, France, 1993, p.175.
- [23] H.H. Uhlig and R.W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, Canada, 1991.
- [24] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Intl.Ed., Maxwell Macmillian International Publishing, New York, 1992.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

### วิธีการตรวจสอบไอออนโลหะ [17, 18]

การตรวจสอบเชิงคุณภาพเพื่อหาไอออนในสารละลายด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้ตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์ทำปฏิกิริยากับไอออนที่ต้องการตรวจสอบเพื่อให้เกิดการรวมตัวในรูปเกลือที่ละลายน้ำหรือเกิดการตกตะกอนเป็นสีต่าง ๆ สามารถกระทำได้อย่างรวดเร็วและมีความไวสูง โดยความเข้มข้นของไอออนที่สามารถตรวจสอบได้อยู่ในระดับ 0.01 ถึง 1 ไมโครกรัม สำหรับการตรวจสอบไอออนที่เกิดจากการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 316L จะตรวจสอบไอออนของธาตุเหล็ก โครเมียม นิกเกิล โมลิบดีนัม และแมงกานีส ส่วนของเหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2 จะตรวจสอบไอออนของธาตุเหล็ก แมงกานีส ซึ่งมีวิธีการตรวจสอบดังต่อไปนี้

#### การตรวจสอบเฟอร์รัสไอออน ( $Fe^{2+}$ ) ด้วย ไดเมทิลไกลออกซิม (Dimethylglyoxime)

1. หยดสารละลายที่ได้จากการทดลองจำนวน 1 ซีซี ลงในหลอดทดลอง
2. หยดกรดตาทาริก (Tartaric acid) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ลงไปจำนวน 2 หยด เพื่อป้องกันข้อผิดพลาดจากเฟอร์ริกไอออน ( $Fe^{3+}$ )
3. หยดสารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์ (KCN) ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ลงไปจำนวน 1 หยด แล้วเขย่าให้เข้ากัน เพื่อป้องกันความผิดพลาดจากนิกเกิลลัสไอออน ( $Ni^{2+}$ )
4. หยดสารละลาย 1% ไดเมทิลไกลออกซิม ในแอลกอฮอล์จำนวน 3 ซีซี แล้วเขย่าให้เข้ากัน
5. หยดสารละลายแอมโมเนีย ( $NH_4OH$ ) ความเข้มข้น 30% จำนวน 3 - 4 หยด เพื่อปรับสภาพสารละลายให้เป็นด่าง และเขย่าให้เข้ากัน สังเกตถ้าสารละลายมีสีแดงแสดงว่ามีเฟอร์รัสไอออนละลายอยู่

#### การตรวจสอบเฟอร์ริกไอออน ( $Fe^{3+}$ ) ด้วยโพแทสเซียมเฟอร์โรไซยาไนด์

1. หยดสารละลายที่ได้จากการทดลองจำนวน 1 ซีซี ลงในหลอดทดลอง
2. หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ จำนวน 5 หยดตามลงไป เขย่าให้เข้ากัน
3. หยดสารละลายโพแทสเซียมเฟอร์โรไซยาไนด์ ( $K_4Fe(CN)_6$ ) ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรลงไปจำนวน 1 หยด สังเกตถ้าสีของสารละลายถ้าเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินแสดงว่ามีเฟอร์ริกไอออนละลายอยู่

การตรวจสอบโครมิกไอออน ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

1. หยดสารละลายที่ได้จากการทดลองจำนวน 1 ซีซี ลงในหลอดทดลอง
2. หยดสารละลายแอมโมเนีย 30% จำนวน 4 หยด ถ้ามีโครมิกไอออนละลายอยู่จะเกิดการตกตะกอนลักษณะเป็นเจลสีเขียวของโครมิกไฮดรอกไซด์ ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )
3. หยดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30 % จำนวน 4 หยด สังเกตโครมิกไฮดรอกไซด์ จะถูกออกซิไดซ์เป็นสารละลายสีเหลืองของโมโนโครเมตไอออน ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )

การตรวจสอบโมโนโครเมตไอออน ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ด้วยนิกเกิลไดเมทิลไกลอกซิม (Nikeldimethylglyoxime)

1. หยดสารละลายที่ได้จากการทดลองจำนวน 1 ซีซี ลงในหลอดทดลอง
2. ปรับสารละลายให้มีสภาพเป็นกลางโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์
3. นำไปให้ความร้อนจนแห้ง
4. หยดสารละลายสมมูลของนิกเกิลไดเมทิลไกลอกซิม ในแอลกอฮอล์(สีเขียว) จำนวน 1 หยด สังเกต ถ้าสารละลายเปลี่ยนเป็นสีแดงของนิกเกิลไกลอกซิม แสดงว่ามีโมโนโครเมตไอออนละลายอยู่

การตรวจสอบไดโครเมตไอออน ( $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ) ด้วยเลดทุไนเตรท ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )

1. หยดสารละลายที่ได้จากการทดลองจำนวน 1 ซีซี ลงในหลอดทดลอง
2. หยดสารละลายเลดทุไนเตรท ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร 2 - 3 หยด และสังเกต ถ้ามีไดโครเมตไอออนละลายอยู่ในสารละลายจะเกิดการตกตะกอนสีเหลืองของ  $\text{PbCrO}_4$

การตรวจสอบนิกเกิลล์ไอออน ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ด้วยไดเมทิลไกลอกซิม (Dimethylglyoxime)

1. ผสมสารละลายที่ได้จากการทดลองกับกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ อย่างละ 2 หยดเข้าด้วยกัน
2. หยดสารละลายอิมตัวของโซเดียมคาร์บอเนตลงในสารละลายจำนวน 1 หยด เขย่าให้เข้ากัน
3. หยดสารละลายอิมตัวของโซเดียมคาร์บอเนตลงในสารละลายจำนวน 1 หยด เขย่าให้เข้ากัน
4. หยดสารละลาย 1 % ไดเมทิลไกลอกซิมในแอลกอฮอล์จำนวน 2 หยด

5. หยอดสารละลายแอมโมเนียความเข้มข้น 30 % จำนวน 1 หยดสังเกตถ้ามีการตกตะกอนสีแดง แสดงว่ามีนิกเกิลลิธไอออนอยู่ในสารละลาย

การตรวจสอบแมงกานีสไอออน ( $Mn^{2+}$ ) ด้วยสารละลายแอมโมนิคซิลเวอร์ไนเตรท (Ammonical Silvernitrate)

1. หยดสารละลายที่ได้จากการทดลอง จำนวน 1 ซีซี ลงในหลอดทดลอง

2. หยดสารละลายอิมตัวของซิลเวอร์ไนเตรท จำนวน 2 หยด เพื่อให้คลอไรด์ตกตะกอน (สีขาว)

3. หยดสารละลายแอมโมนิคซิลเวอร์ไนเตรท จำนวน 2 หยด เขย่าให้เข้ากัน สังเกตถ้ามีการตกตะกอนสีน้ำตาลจนถึงดำของแมงกานีสออกไซด์ แสดงว่า มีแมงกานีสไอออนละลายอยู่ (การเตรียมสารละลายแอมโมนิคซิลเวอร์ไนเตรท มีวิธีการเตรียม คือ เตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทอิมตัว แล้วเติมด้วยสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 30% ลงไปจนซิลเวอร์ไนเตรทละลายหมด แล้วเติมสารละลายแอมโมเนียลงไปอีกหนึ่งเท่า)

การตรวจสอบเปอร์แมงกาเนตไอออน ( $MnO_4^-$ ) ด้วยกระดาษกรอง

1. ปรับสารละลายที่ได้จากการทดลองให้มีค่า pH เป็นกรดอ่อนหรือเป็นกลาง

2. หยดสารละลายลงบนกระดาษกรอง 1 หยด รอ 3 นาที เพื่อให้เปอร์แมงกาเนตไอออนทำปฏิกิริยากับเซลลูโลสในกระดาษกรองกลายเป็น  $MnO_2$  ซึ่งจะเห็นเป็นวงสีน้ำตาลหรือสีดำ

3. ล้างกระดาษกรองด้วยน้ำ ถ้ายังสังเกตเห็นสีดำจนถึงสีน้ำตาลบริเวณที่หยดสารละลายแสดงว่ามีเปอร์แมงกาเนตไอออนละลายอยู่

การตรวจสอบโมลิบดีตไอออน ( $MoO_4^{2-}$ ) ด้วยเมทิลีนบลู

1. ผสมสารละลายที่ได้จากการทดลองจำนวน 1 ซีซี กับสารละลายเมทิลีนบลู (Methylene blue) ความเข้มข้น 0.0012 % จำนวน 4 ซีซี ลงในหลอดทดลอง

2. หยดกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร จำนวน 1 หยด

3. เติมไฮดรอกซีนัลเฟต ( $N_2H_4SO_4$ ) จำนวน 50 มิลลิกรัมลงไปและเขย่าจนละลายหมด

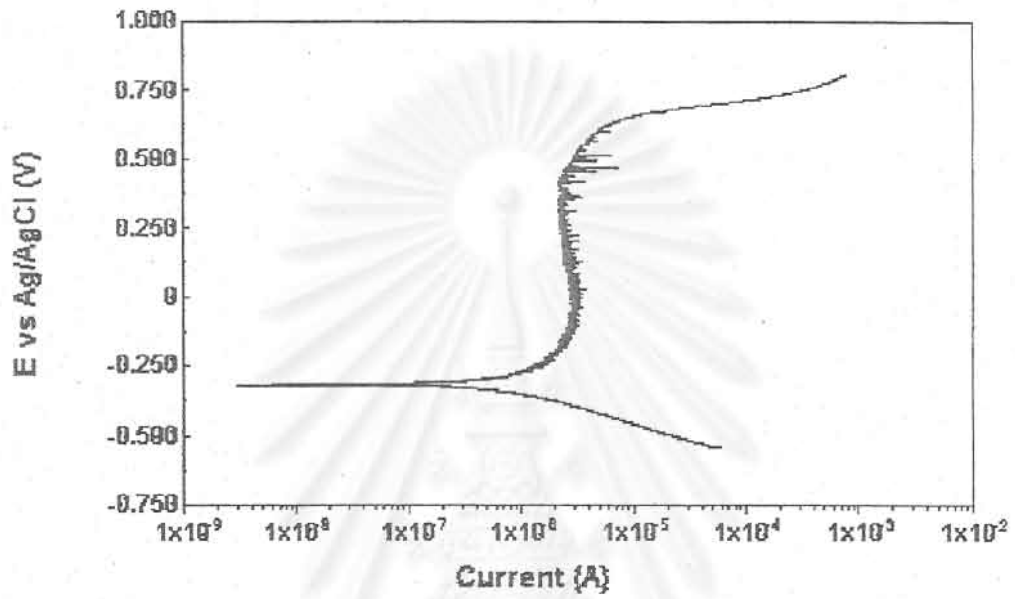
4. เตรียมสารละลายแบบเดียวกับข้อ 1 - 3 แต่ใช้สารละลายที่เก็บตัวอย่างก่อนการสแกนเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบผล

5. นำสารละลายทั้งสองไปต้มในน้ำเดือดทิ้งไว้ 3 นาที เปรียบเทียบกัน ถ้าพบว่าสารละลายที่ได้จากการทดลองมีสีหายไป หรือจางลงกว่าสารละลายเดิมที่ใช้สำหรับเปรียบเทียบแสดงว่าสารละลายมีโมลิบดีตไอออนละลายอยู่

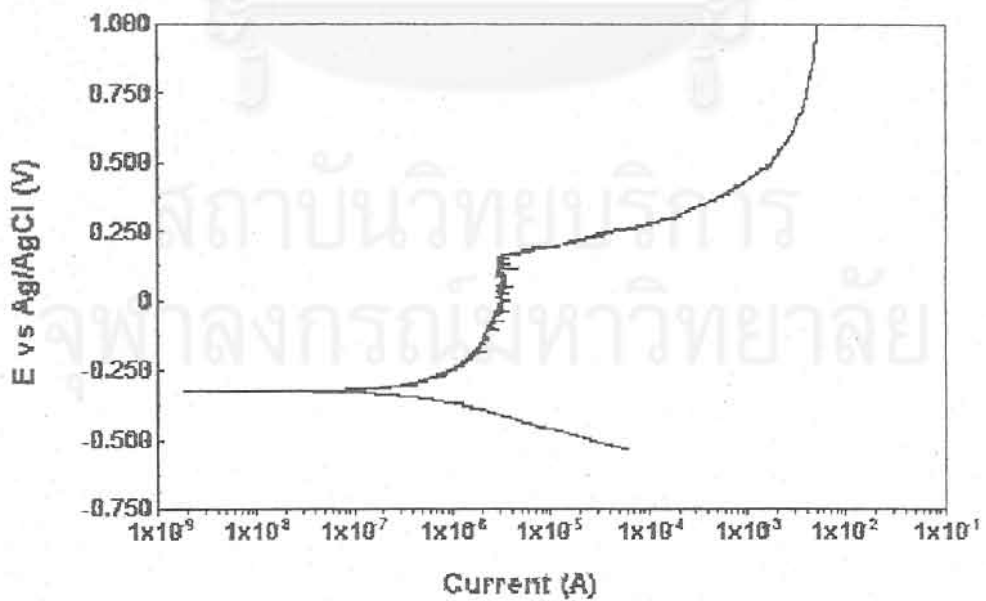


ภาคผนวก ข

ข.1 ตัวอย่างเส้นโพลาริเซชันของเหล็ก SPHT1

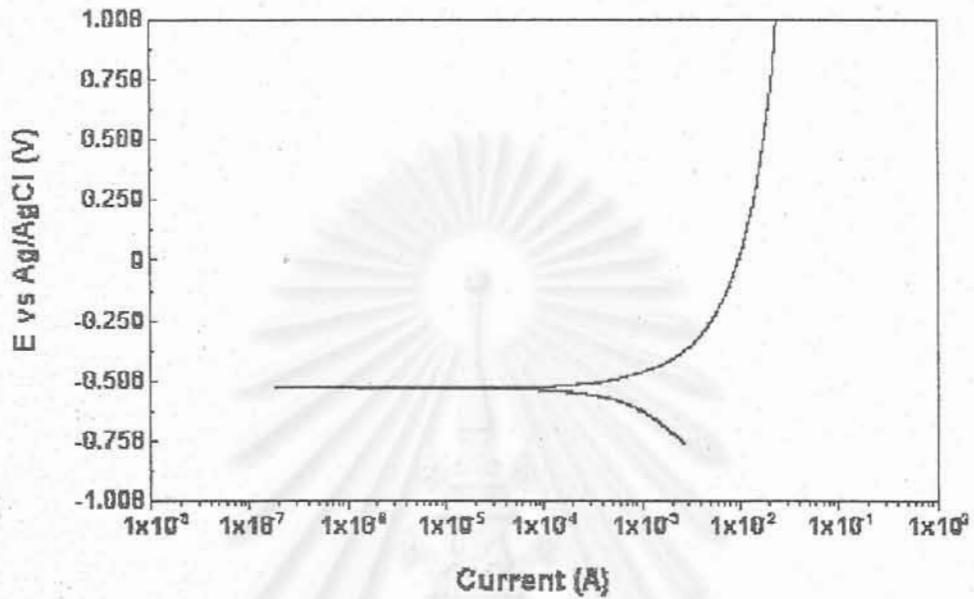


รูปที่ ข.1 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ค่าพีเอช 12

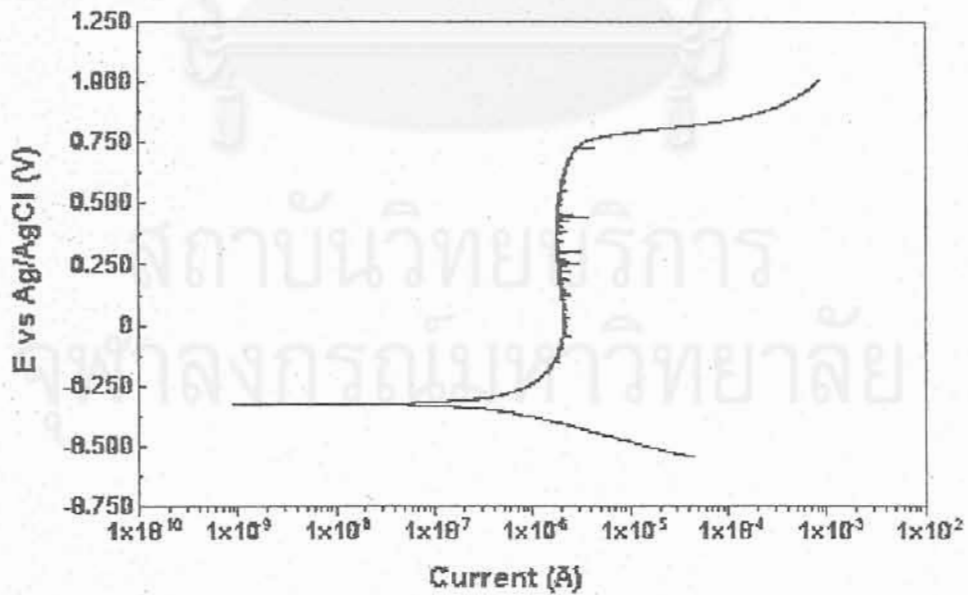


รูปที่ ข.2 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 600 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 12

ข.2 ตัวอย่างเส้นโพลาริเซชันของเหล็ก SPHT2

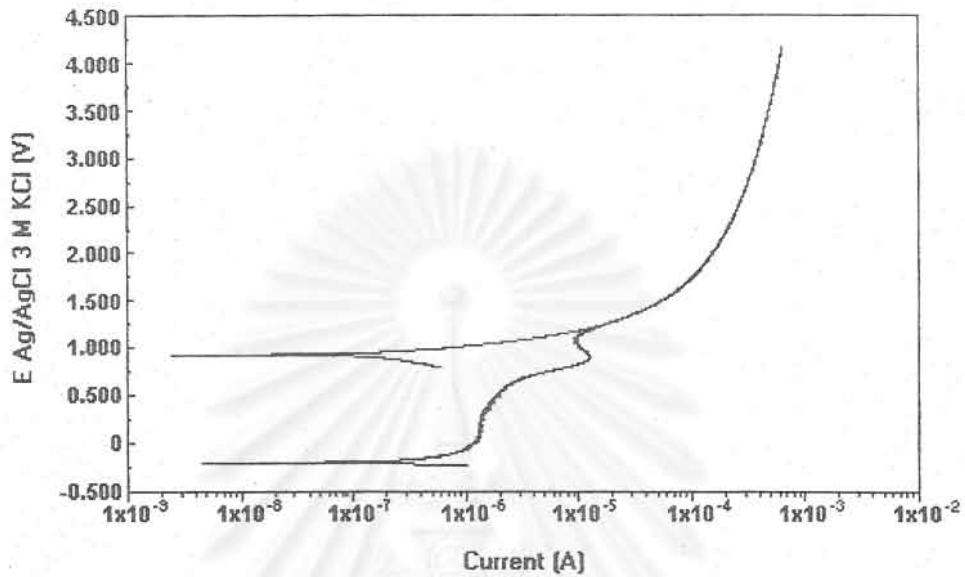


รูปที่ ข.3 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ค่าพีเอช 2

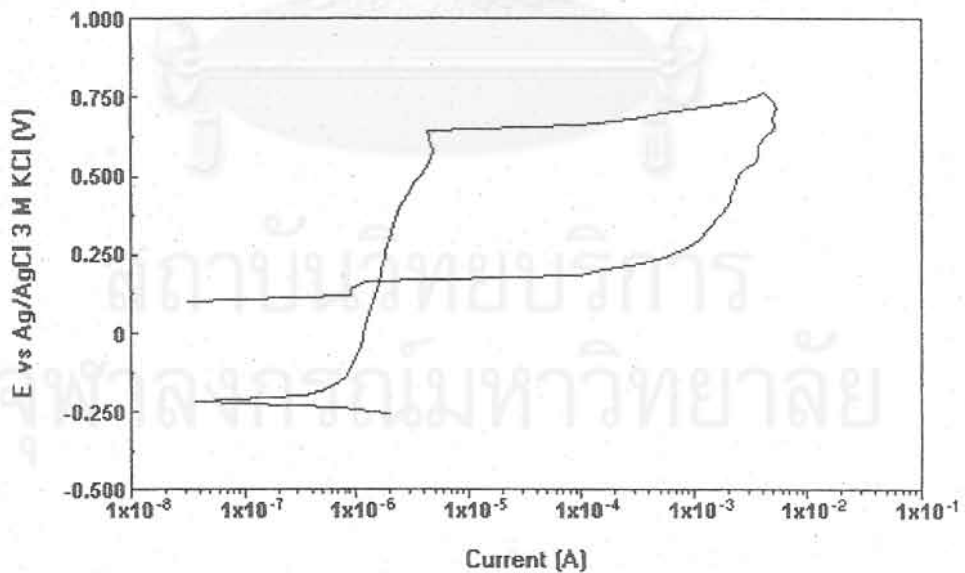


รูปที่ ข.4 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT2 ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ค่าพีเอช 12

ข.1 ตัวอย่างเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 316L



รูปที่ ข.5 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก 316L ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์  
ค่าพีเอช. 4

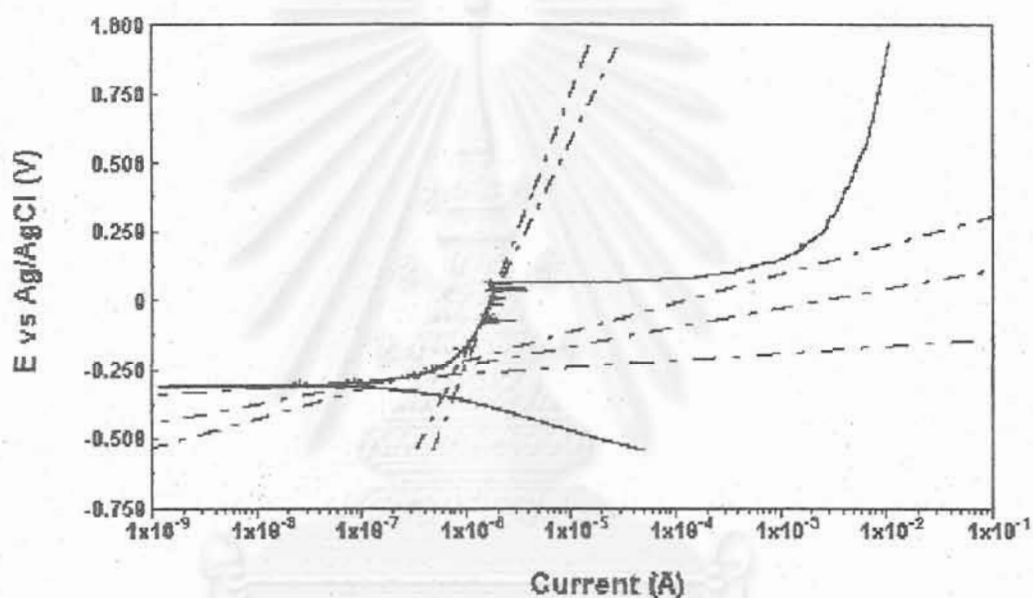


รูปที่ ข.6 เส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น  
5,000 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 8

### ข.3 ตัวอย่างการหาค่า $E_{pp}$ และ $E_p$ จากเส้นโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 และ SPHT2

#### ข.3.1 ตัวอย่างการหาค่า $E_{pp}$

พิจารณารูปกราฟโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 400 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 12 ดังรูปที่ ข.7



รูปที่ ข.7 การหาค่า  $E_{pp}$  จากเส้นโพลาริเซชัน

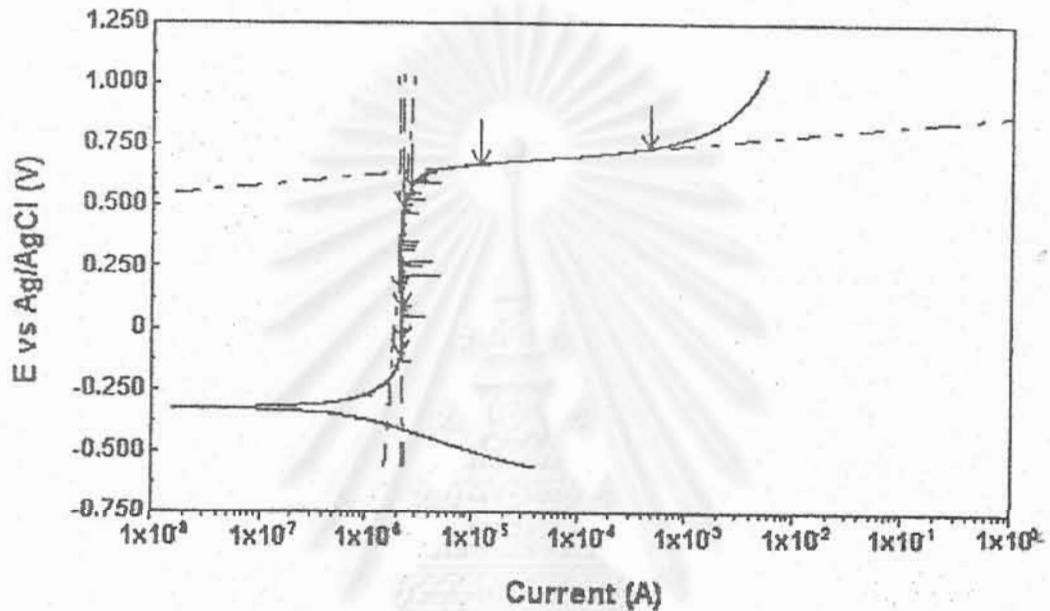
ค่า  $E_{pp}$  คือค่าจุดตัดที่แสดงในกราฟทั้ง 6 จุด ค่าที่ได้แสดงในตาราง

$E_{pp1}$ (V)	$E_{pp2}$ (V)	$E_{pp3}$ (V)	$E_{pp4}$ (V)	$E_{pp5}$ (V)	$E_{pp6}$ (V)
-0.238	-0.238	-0.256	-0.253	-0.268	-0.271

นำค่า  $E_{pp}$  ที่ได้ทั้ง 6 ค่ามาหาค่าเฉลี่ย ได้เท่ากับ  $-0.254$  V

### ข.3.2 ตัวอย่างการหาค่า $E_p$

พิจารณารูปกราฟโพลาริเซชันของเหล็กกล้า SPHT1 ในสารละลายที่มีคลอไรด์เข้มข้น 200 พีพีเอ็ม ค่าพีเอช 12.5 ดังรูปที่ ข.8



รูปที่ ข.8 การหาค่า  $E_p$  จากเส้นโพลาริเซชัน

ค่า  $E_p$  คือค่าจุดตัดที่แสดงในกราฟทั้ง 3 จุด ค่าที่ได้แสดงในตาราง

$E_{p1}$ (V)	$E_{p2}$ (V)	$E_{p3}$ (V)
0.640	0.644	0.649

นำค่า  $E_p$  ที่ได้ทั้ง 3 ค่ามาหาค่าเฉลี่ย ค่าเฉลี่ยที่ได้คือ 0.6443 V



## Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation G 5; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. Superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

### 1. Scope

1.1 This test method describes an experimental procedure for checking experimental technique and instrumentation. If followed, this test method will provide repeatable potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements that will reproduce data determined by others at other times and in other laboratories provided all laboratories are testing reference samples from the same lot of Type 430 stainless steel.

1.2 Values stated in SI units are to be regarded as the standard. Inch-pound units given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

### 2. Referenced Document

#### 2.1 ASTM Standard:

G 3 Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing<sup>2</sup>

### 3. Significance and Use

3.1 The availability of a standard procedure, standard material, and a standard plot should make it easy for an investigator to check his techniques. This should lead to polarization curves in the literature which can be compared with confidence.

3.2 Samples of a standard ferritic Type 430 stainless steel (UNS S43000) used in obtaining standard reference plot are available for those who wish to check their own test procedure and equipment.<sup>3</sup>

3.3 Standard potentiostatic and potentiodynamic polarization plots are supplied with the purchase of the reference material. These reference data are based on the results from different laboratories that followed the standard procedure, using that material in 1.0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Maximum and minimum current values are shown at each potential to indicate the acceptable range of values.

3.4 This test method may not be appropriate for polarization testing of all materials or in all environments.

3.5 This test method is intended for use in evaluating the accuracy of a given electrochemical test apparatus, not for use in evaluating materials performance. Therefore, the use of the plots in Figs. 4 and 5 or Appendix X2 is not recommended to evaluate alloys other than Type 430, or lots of Type 430 other than those available through ASTM. The use of the data in this test method in this manner is beyond the scope and intended use of this test method. Users of this test method are advised to evaluate test results relative to the scatter bands corresponding to the particular lot of Type 430 stainless steel that was tested.

### 4. Apparatus

4.1 The test cell should be constructed to allow the following items to be inserted into the solution chamber: the test electrode, two auxiliary electrodes, a Luggin capillary with salt-bridge connection to the reference electrode, inlet and outlet for an inert gas, and a thermometer. The test cell shall be constructed of materials that will not corrode, deteriorate, or otherwise contaminate the test solution.

NOTE 1—Borosilicate glass and TFE-fluorocarbon have been found suitable.

4.1.1 A suitable cell is shown in Fig. 1 (1).<sup>4</sup> A 1-L, round-bottom flask has been modified by the addition of various necks to permit the introduction of electrodes, gas inlet and outlet tubes, and a thermometer. The Luggin probe-salt bridge separates the bulk solution from the saturated calomel reference electrode, and the probe tip can be easily adjusted to bring it in close proximity with the working electrode.

#### 4.2 Potentiostat (Note 2):

4.2.1 A potentiostat that will maintain an electrode potential within 1 mV of a preset value over a wide range of applied currents should be used. For the type and size of standard specimen supplied, the potentiostat should have a potential range from -0.6 to 1.6 V and an anodic current output range from 1.0 to 10<sup>5</sup>  $\mu$ A.

#### 4.3 Potential-Measuring Instruments (Note 2):

4.3.1 The potential-measuring circuit should have a high input impedance on the order of 10<sup>11</sup> to 10<sup>14</sup>  $\Omega$  to minimize current drawn from the system during measurements. Such circuits are provided with most potentiostats. Instruments should have sufficient sensitivity and accuracy to detect a change of 1.0 mV over a potential range between -0.6 and 1.6 V.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals and is the direct responsibility of G01.11 on Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

Current edition approved March 15, 1994. Published May 1994. Originally published as G 5 - 69. Last previous edition G 5 - 87.

<sup>2</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.

<sup>3</sup> These standard samples are available from ASTM Headquarters. Generally, one sample can be repolished and reused for many runs. This procedure is suggested to conserve the available material. Order PCN 12-700050-00.

<sup>4</sup> The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this test method.

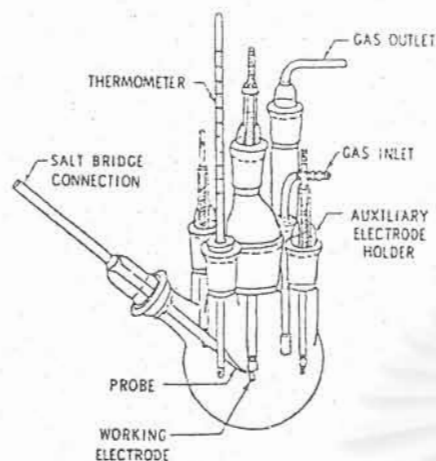
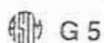


FIG. 1 Schematic Diagram of Polarization Cell (1)

#### 4.4 Current-Measuring Instruments (Note 2):

4.4.1 An instrument that is capable of measuring a current accurately to within 1% of the absolute value over a current range between 1.0 and  $10^5 \mu\text{A}$  for a Type 430 stainless steel (UNS S43000) specimen with a surface area of approximately  $5 \text{ cm}^2$ .

#### 4.5 Anodic Polarization Circuit:

4.5.1 A schematic potentiostatic anodic polarization wiring diagram (2) is illustrated in Fig. 2.

4.5.2 A scanning potentiostat is used for potentiodynamic measurements. For such measurements the potentiostat shall be capable of automatically varying the potential at a constant rate between two preset potentials. A record of the potential and current is plotted continuously using such instruments as an X-Y recorder and a logarithmic converter incorporated into the circuit shown in Fig. 2. Some potentiostats have an output of the logarithm of the current as a voltage, which allows direct plotting of the potential log current curve using an X-Y recorder.

NOTE 2—The instrumental requirements are based upon values typical of the instruments in 15 laboratories.

#### 4.6 Electrode Holder (1):

4.6.1 The auxiliary and working electrodes are mounted in the type of holder shown in Fig. 3. A longer holder is required for the working electrode than for the auxiliary electrode. A leak-proof assembly is obtained by the proper compression fit between the electrode and a TFE-fluorocarbon gasket. (Too much pressure may cause shielding of the electrode or breakage of the glass holder, and too little pressure may cause leakage and subsequently crevice corrosion which may affect the test results.)

#### 4.7 Electrodes:

4.7.1 *Working Electrode*, prepared from a 12.7-mm ( $\frac{1}{2}$ -in.) length of 9.5-mm ( $\frac{3}{8}$ -in.) diameter rod stock. Each electrode is drilled, tapped, and mounted in the manner discussed in 4.6.1.

NOTE 3—If specimen forms are used other than those called for by this test method, for example, flat sheet specimen, care should be taken since it was shown that crevices may be introduced which can lead to erroneous results (see Fig. X1.1).

4.7.1.1 The standard AISI Type 430 stainless steel (UNS

S43000) should be used if one wishes to reproduce a standard reference plot. This material is prepared from a single heat of metal that is mill-annealed for  $\frac{1}{2}$  h at  $815^\circ\text{C}$  ( $1500^\circ\text{F}$ ) and air cooled. The chemical composition of the standard stainless steel is supplied with the purchase of reference material.

#### 4.7.2 Auxiliary Electrodes:

4.7.2.1 Two platinum auxiliary electrodes are prepared from high-purity rod stock. Each electrode is drilled, tapped, and mounted with a TFE-fluorocarbon gasket in the same manner as the working electrode. A large platinum sheet sealed into a glass holder is also acceptable.

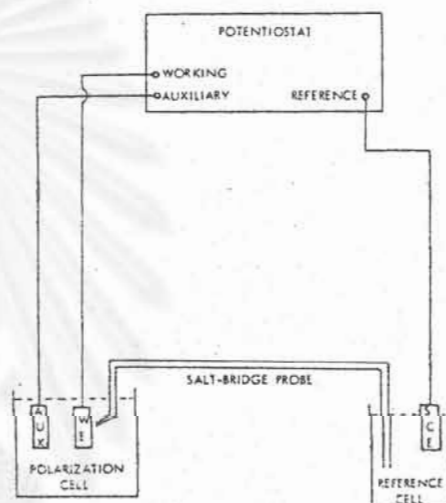


FIG. 2 Schematic Potentiostatic Anodic Polarization Wiring Diagram (2)

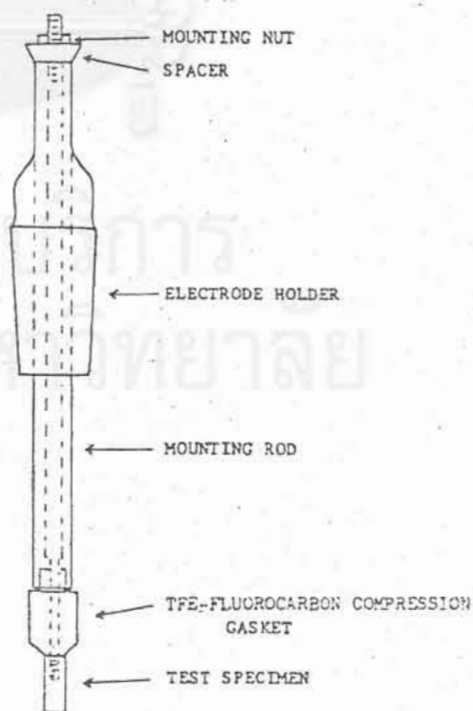
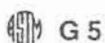


FIG. 3 Specimen Mounted on Electrode Holder





4.7.2.2 A platinized surface may be utilized because of the increased surface area. This may be accomplished by cleaning the surface in hot aqua regia (3 parts concentrated HCl and 1 part concentrated HNO<sub>3</sub>), washing, and then drying. Both electrodes are platinized by immersing them in a solution of 3 % platinum chloride and 0.02 % lead acetate and electrolyzing at a current density of 40 to 50 mA/cm<sup>2</sup> for 4 or 5 min (1, 3). The polarity is reversed every minute. Occluded chloride is removed by electrolyzing in a dilute (10 %) sulfuric acid solution for several minutes with a reversal in polarity every minute. Electrodes are rinsed thoroughly and stored in distilled water until ready for use. Since certain ions can poison these electrodes, periodic checks of platinized platinum potentials against a known reference electrode should be made.

4.7.2.3 Alternatively, graphite auxiliary electrodes can be used, but material retained by the graphite may contaminate subsequent experiments. This contamination can be minimized by using high-density graphite or avoided by routinely replacing the graphite electrode.

#### 4.7.3 Reference Electrode (4):

4.7.3.1 A saturated calomel electrode with a controlled rate of leakage (about 3  $\mu$ L/h) is recommended. This type of electrode is durable, reliable, and commercially available. Precautions shall be taken to ensure that it is maintained in the proper condition. The potential of the calomel electrode should be checked at periodic intervals to ensure the accuracy of the electrode. For other alloy-electrolyte combinations a different reference electrode may be preferred in order to avoid contamination of the reference electrode or the electrolyte.

4.7.3.2 Alternatively, a saturated calomel electrode utilizing a semi-permeable membrane or porous plug tip may be used. These may require special care.

## 5. Experimental Procedure

5.1 Prepare 1 L of 1.0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from A.C.S. reagent grade acid and distilled water, for example, by using 27.8 mL of 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L of solution. Transfer 900 mL of solution to the clean polarization cell.

5.2 Place the platinized auxiliary electrodes, salt-bridge probe, and other components in the test cell and temporarily close the center opening with a glass stopper. Fill the salt bridge with test solution.

NOTE 4—When using a controlled leakage salt bridge, the levels of the solution in the reference and polarization cells should be the same to avoid siphoning. If this is impossible, a closed solution-wet (not greased) stopcock can be used in the salt bridge to eliminate siphoning, or a semi-permeable membrane or porous plug tip may be used on the salt bridge.

5.3 Bring the temperature of the solution to 30  $\pm$  1°C by immersing the test cell in a controlled-temperature water bath or by other convenient means.

5.4 Reduce oxygen levels in solution prior to immersion of the test specimen. This may be accomplished by bubbling an oxygen-free gas such as hydrogen, argon, or nitrogen at a rate of 150 cm<sup>3</sup>/min for a minimum of ½ h.

5.5 Prepare the working electrode surface within 1 h of the experiment. Wet grind with 240-grit SiC paper, wet polish with 600-grit SiC paper until previous coarse scratches are removed, rinse, and dry. (Drilled and tapped specimens

can be threaded onto an electrode holder rod and secured in a lathe or electric drill for this operation.)

5.6 Determine the surface area by measuring all dimensions to the nearest 0.01 mm, subtracting the area under the gasket (usually 0.20 to 0.25 cm<sup>2</sup>).

5.7 Mount the specimen on the electrode holder as described in 4.6.1. Tighten the assembly by holding the upper end of the mounting rod in a vise or clamp while tightening the mounting nut until the gasket is properly compressed.

5.8 Degrease the specimen just prior to immersion and then rinse in distilled water.

5.9 Transfer the specimen to the test cell and adjust the salt-bridge probe tip so it is about 2 mm or 2 times the tip diameter, whichever is larger from the specimen electrode.

5.10 Record the open-circuit specimen potential, that is, the corrosion potential, after 55 min immersion. If platinum counter electrodes and hydrogen gas are used, record the platinum potential 50 min after immersion of the specimen.

#### 5.11 Potential Scan:

5.11.1 Start the potential scan or step 1 h after specimen immersion, beginning at the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) for potentiodynamic measurements and the nearest 50-mV increment above  $E_{\text{corr}}$  for the potentiostatic measurements. Proceed through +1.60 V versus saturated calomel electrode (SCE) (active to noble).

5.11.2 In the potentiostatic method, use a potentiostatic potential step rate of 50 mV every 5 min, recording the current at the end of each 5-min period at potential. These steps are repeated until a potential of +1.6 V SCE is reached.

5.11.3 In the potentiodynamic method, use a potentiodynamic potential sweep rate of 0.6 V/h ( $\pm$  5 %) recording the current continuously with change in potential from the corrosion potential to +1.6 V SCE.

5.12 Plot anodic polarization data on semilogarithmic paper in accordance with Practice G 3, (potential-ordinate, current density-abscissa). If a potentiostat with a logarithmic converter is used, this plot can be produced directly during the measurement.

## 6. Standard Reference Plots

6.1 Standard polarization plots prepared from data obtained by following the standard procedure discussed in this test method are supplied with the purchase of reference material. Typical data are shown in Figs. 4 and 5 (5). The plots show a range of acceptable current density values at each potential. The average corrosion potential is -0.52 V, and the average platinized platinum potential is -0.26 V.

NOTE 5—The plots in Figs. 4 and 5 correspond to a lot of Type 430 stainless steel that is no longer available from ASTM (after July 1992). Figs. 4 and 5 are presented primarily for the discussion of precision and bias in Sections 6, 7, and Appendix X1. The scatter bands presented in Appendix X2 were developed from a round robin testing program on the lot of Type 430 stainless steel that is currently available from ASTM.

6.2 Typical deviations from the standard potentiostatic plot are shown and discussed in Appendix X1. Reference to this discussion may be helpful in determining the reasons for differences between an experimental curve and the standard plots.

6.3 The potentiodynamic standard curve shows good agreement with the potentiostatic standard curve determined


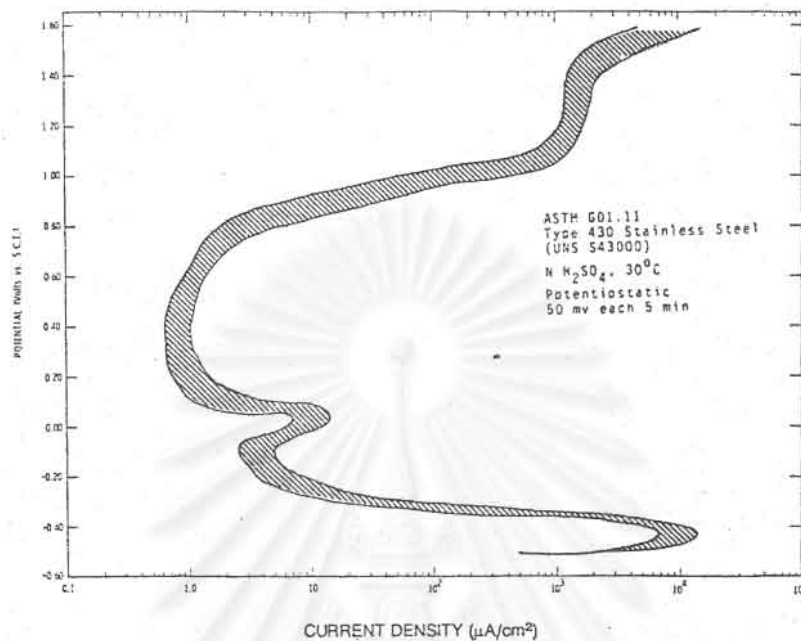
 G 5


FIG. 4 Typical Standard Potentiostatic Anodic Polarization Plot

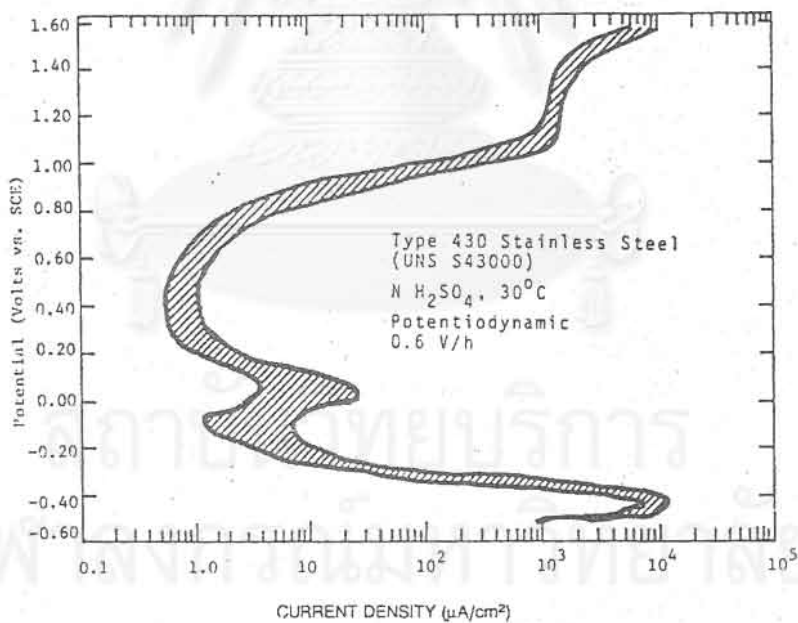


FIG. 5 Typical Standard Potentiodynamic Anodic Polarization Plot

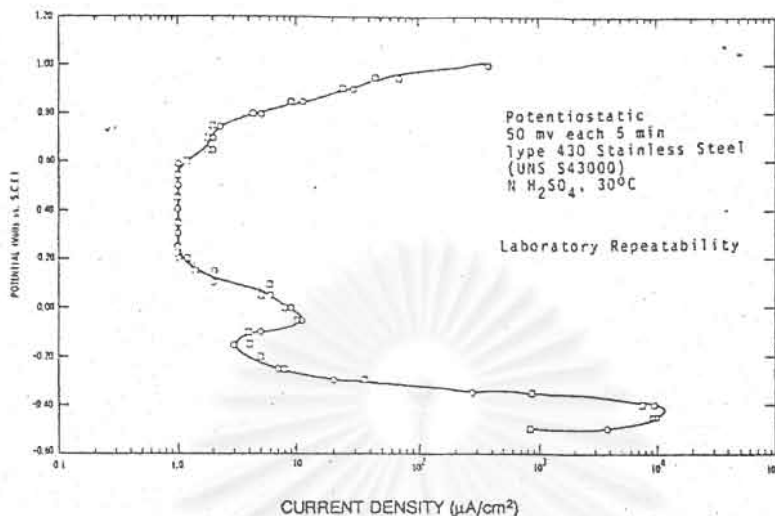
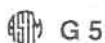


FIG. 6 Laboratory Repeatability of Potentiostatic Anodic Polarization Curve

at an equivalent overall polarization rate.

6.4 Differences in the size and placement of the scatter bands presented in Figs. 4 and 5 versus those in Appendix X2 are attributed to minor differences in the two heats of Type 430 stainless steel that were evaluated in separate round robins.

## 7. Precision and Bias

7.1 The repeatability of this test method is being developed. However, the repeatability on a previous inter-

laboratory test in which one material was run twice by one laboratory is shown in Fig. 6.

7.2 The reproducibility of this test method is being developed by interlaboratory testing.

7.3 There is no bias in this test method because the potentiodynamic curve is defined only in terms of this test method.

## 8. Keywords

8.1 anodic polarization; electrochemical testing; pitting; potentiodynamic; potentiostatic; sulfuric acid; Type 430 stainless steel

## APPENDICES

(Nonmandatory Information)

### X1. DEVIATIONS FROM STANDARD POLARIZATION PLOTS

#### X1.1 High Passive Current Densities (Crevice Effect)

X1.1.1 Examples of passive current densities which are greater than those for a standard potentiostatic plot are shown in Fig. X1.1. This effect is attributable to a crevice between the specimen and mounting material (6). The crevice may be the result of the mounting technique or the material used for mounting.

X1.1.2 The potential drop along the narrow path of the electrolyte within the crevice between the specimen and the mounting material prevents this area from passivating. Although the face of the specimen passivates, the high current density associated with the active crevice contributes to an increase in the measured current density. Specimen electrodes for polarization measurements must be mounted without crevice sites to avoid such erroneous passive current densities.

#### X1.2 Low Passive Current Densities (Instrumental Effect)

X1.2.1 The low passive current densities shown in Fig.

X1.2 are undoubtedly the result of instrumental problems. This effect can be eliminated by calibrating the current over the entire range of interest before conducting an experiment.

#### X1.3 Cathodic Currents During Anodic Polarization (Oxygen Effect)

X1.3.1 The "negative loop" at potentials between  $-0.350$  V and  $-0.050$  V, shown by dashed lines in Fig. X1.3, occurs when the total cathodic current exceeds the total anodic current. Such results are characteristic of oxygen being present in the solution (7). This effect can be anticipated if the recorded platinum potential is considerably more noble than  $-0.26$  V. The gas purge should remove oxygen from the system, but there may be an air leak or the purge gas may be contaminated with oxygen. It is necessary to take extreme care in the design of glassware equipment and to ensure a high order of purity in the gas that is used to avoid oxygen contamination.

G 5

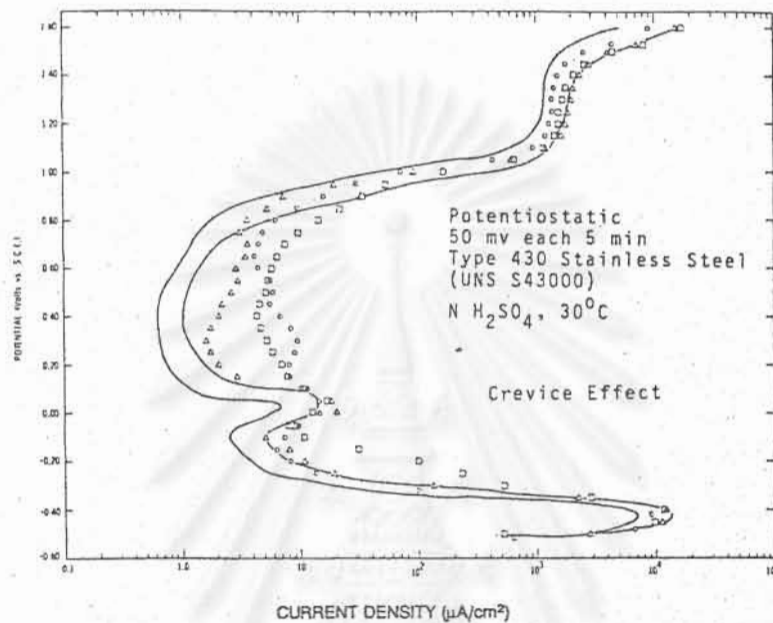


FIG. X1.1 Crevice Effect During Potentiostatic Anodic Polarization

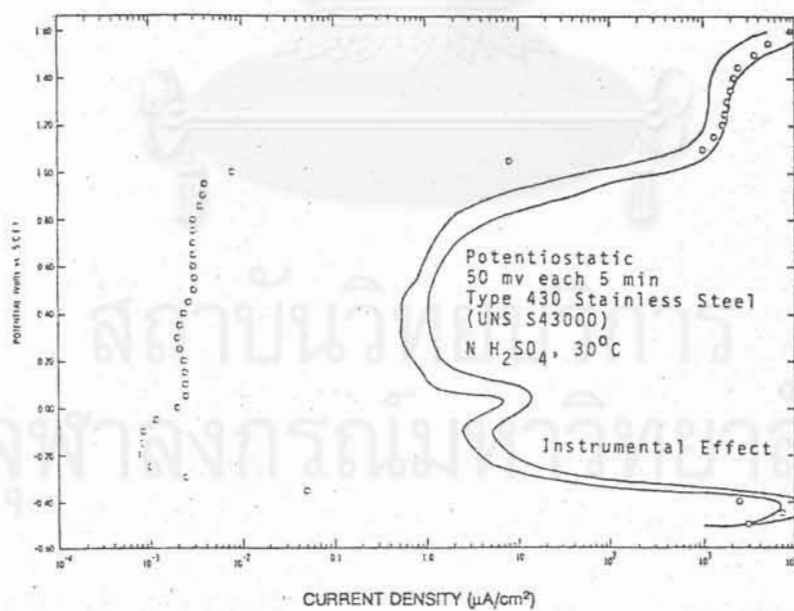


FIG. X1.2 Instrumental Effect During Potentiostatic Anodic Polarization

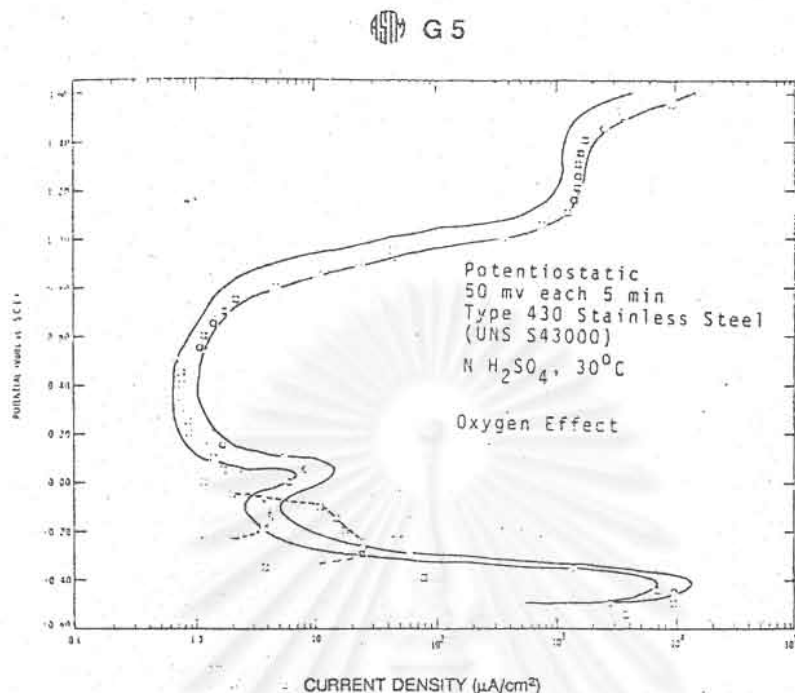


FIG. X1.3 Oxygen Effect During Potentiostatic Anodic Polarization

## X2. STANDARD REFERENCE PLOTS FROM ROUND ROBIN TESTS OF THE LOT OF TYPE 430 STAINLESS STEEL

X2.1 Standard polarization plots prepared from data obtained by following the standard procedure discussed in this test method are supplied with the purchase of reference samples.<sup>5</sup> All of the material available at any given time is from a lot taken from a single heat of Type 430 stainless steel bar stock. Whenever the available supply is exhausted, a new heat must be melted and the new samples qualified in a new round robin test program.

X2.2 The plots in Figs. 4 and 5 correspond to a lot of Type 430 stainless steel that is no longer available from ASTM (after July 1992). The scatter bands presented in Figs. X2.1 and X2.2 and Table X2.1 were developed from a round robin testing program on the lot of Type 430 stainless that is currently available from ASTM.

X2.3 Fig. X2.1 and Table X2.1 summarize the round robin potentiodynamic and potentiostatic test results and define scatter bands for the new lot of Type 430 stainless steel. The plots and table show the range of current density values at each potential obtained by the laboratories that participated in the round robin to qualify the new lot of Type 430 stainless steel. Fig. X2.2 compares the scatter bands for the old and new lots of Type 430 stainless steel. The two lots are distinguished by the year of introduction, either 1987 or 1992.

TABLE X2.1 Range of Current Densities ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) at Cited Polarization Potentials for the 1992 Lot of Type 430 Stainless Steel in G5 Polarization Tests

Potential Volts (v. SCE)	Potentiodynamic		Potentiostatic	
	Min	Max	Min	Max
-0.600	0.76	0.76	1632	2247
-0.500	147	11451	714	12595
-0.400	810	10418	161	5453
-0.300	37.68	282	11.29	87.17
-0.200	10.02	20.23	4.77	13.09
-0.100	6.41	41.44	4.89	27.40
0.000	37.18	84.77	3.92	24.83
0.100	3.00	19.93	1.43	4.35
0.200	1.49	3.13	1.11	1.78
0.300	1.15	2.85	0.98	1.46
0.400	1.02	2.93	0.85	1.39
0.500	1.12	3.30	0.94	1.65
0.600	1.46	3.90	1.20	2.07
0.700	2.27	6.97	1.96	3.51
0.800	4.73	20.59	5.10	14.55
0.900	12.61	99.25	22.0	80.48
1.000	53.40	1628	126	954
1.100	781	2872	1300	1846
1.200	1692	3530	1923	2413
1.300	1925	4283	2176	3026
1.400	2397	6813	2619	4762
1.500	3814	22366	4570	21883
1.600	9775	57341		

<sup>5</sup> Available from ASTM Headquarters. Order PCN 12-700050-00.

G 5

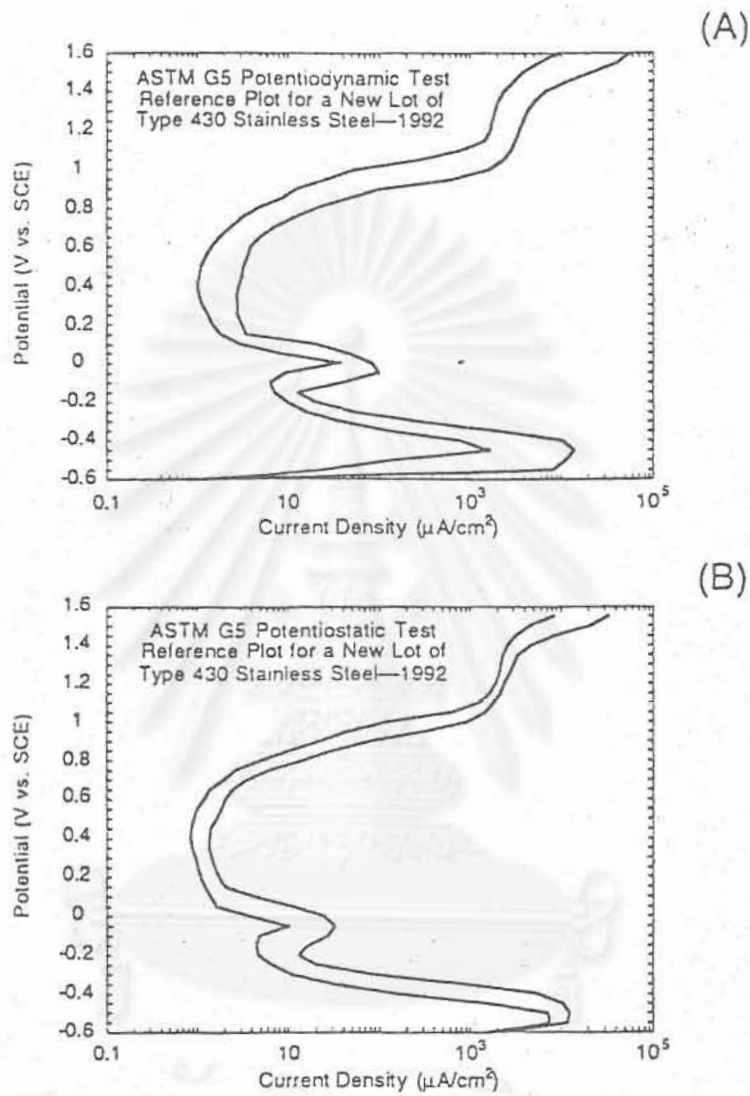


FIG. X2.1 Standard Potentiodynamic (A) and Potentiostatic (B) Polarization Plots for New Type 430 Stainless Steel Standard Introduced in 1992

G 5

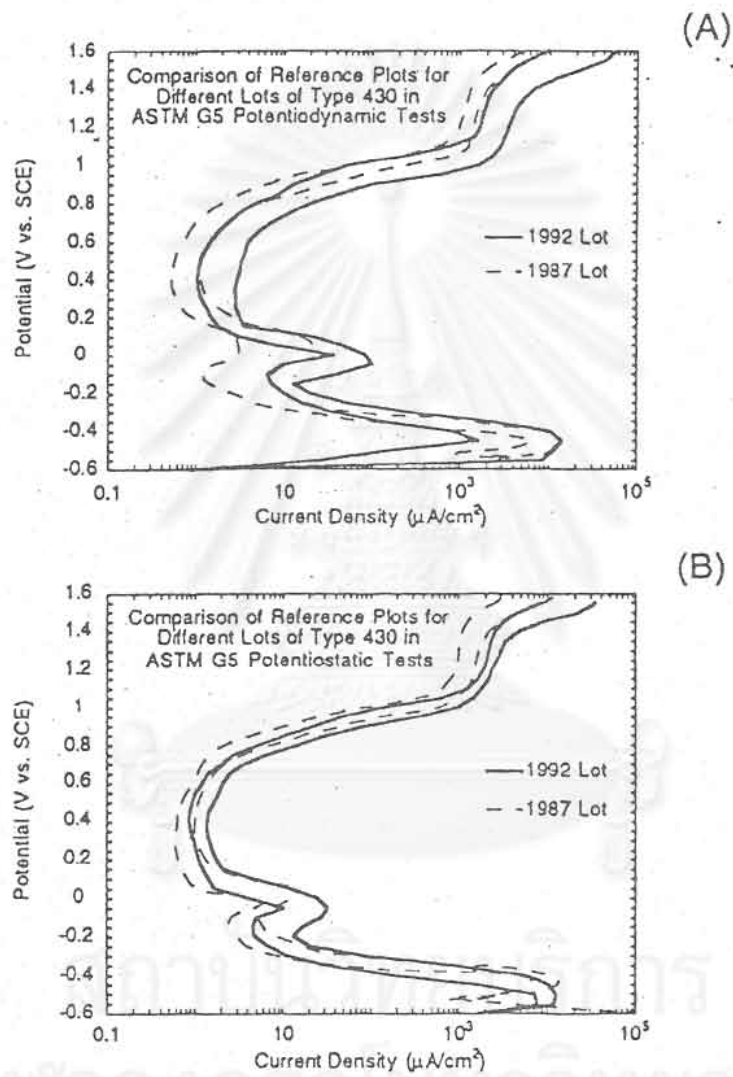


FIG. X2.2 Comparison of the Standard Reference Potentiodynamic (A) and Potentiostatic (B) Polarization Plots for the 1992 and the 1987 Lots of Type 430 Stainless Steel





G 5

### X3. RECOMMENDED STANDARD DATA FIELDS FOR COMPUTERIZATION OF DATA FROM TEST METHOD G5

X3.1 In order to encourage uniformity in building computerized corrosion databases and facilitate data comparison and data interchange, it is appropriate to provide recommended standard formats for the inclusion of specific types of test data in such databases. This also has the important effect of encouraging the builders of databases to include sufficiently complete information so that comparisons among individual sources may be made with assurance that the similarities or differences, or both, in the test procedures and conditions are covered therein.

X3.2 Table X3.1 is a recommended standard format for the computerization of potentiostatic and potentiodynamic

anodic polarization measurements as per Test Method G5. There are three columns of information in Table X3.1.

X3.2.1 *Field Number*—This is a reference number for ease of dealing with the individual fields within this format guideline. It has no permanent value and does not become part of the database itself.

X3.2.2 *Field Name and Description*—This is the complete name of the field, descriptive of the element of information that would be included in this field of the database.

X3.2.3 *Category Sets, Values or Units*—This is a listing of the types of information which would be included in the field, or, in the case of properties or other numeric fields, the units in which the numbers are expressed. Category sets are closed (that is, complete) sets containing all possible (or acceptable) inputs to the field. Values are representative sets, listing sample (but not necessarily all acceptable) inputs to the field.

X3.3 The fields or elements of information included in this format are those recommended to provide sufficiently complete information that users may be confident of their ability to compare sets of data from individual databases and to make the database useful to a relatively broad range of users.

X3.4 It is recognized that many databases are prepared for very specific applications, and individual database builders may elect to omit certain pieces of information considered to be of no value for that specific application. However, there are a certain minimum number of fields considered essential to any database, without which the user will not have sufficient information to reasonably interpret the data. In the recommended standard format, these fields are marked with asterisks.

X3.5 The presentation of this format does not represent a requirement that all of the elements of information included in the recommendation must be included in every database. Rather it is a guide as to those elements that are likely to be useful to at least some users of most databases. It is understood that not all of the elements of information recommended for inclusion will be available for all databases; that fact should not discourage database builders and users from proceeding so long as the minimum basic information is included (the items noted by the asterisks).

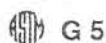
X3.6 It is recognized that in some individual cases, additional elements of information of value to users of a database may be available. In those cases, database builders are encouraged to include them as well as the elements in the recommended format. Guidelines for formats for additional elements are given in Guide G107.

X3.7 This format is for potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements generated by Test Method G 5. It does not include the recommended material descriptors or the presentation of other specific types of test data (such as mechanical property data). These items are covered in Guide E 1338 and by separate formats developed for reporting other material property data.

TABLE X3.1 Recommended Standard Data Fields for Computerization of Data from Test Method G5

Field No.	Field Name and Description	Category Sets Values or Units
Test Identification		
1*	ASTM standard test method	Test Method G 5
2	Type of test	anodic polarization
3	Date test started	yyyymmdd
4	Internal laboratory reference number	alphanumeric string
Test Apparatus		
5*	Cell similar to Fig. 1 in standard	Y/N
6*	If "No" in 5, describe	alphanumeric string
7	Potentiostat potential stability from preset value	mV, $\pm$
8	Potentiostat potential range	V/V
9	Impedance of potential measuring circuit	ohm
10	Accuracy of current measurement	percent of absolute value
11*	Electrode holder similar to Fig. 3 in standard	Y/N
12*	If "No" in 11, describe	alphanumeric string
13*	Working electrode	(1) 12.7 long, 9.5 mm rod (2) other
14*	If "Other" in 13, describe	alphanumeric string
15*	Auxiliary electrode	(1) platinum (2) platinized (3) graphite (4) other
16*	If "Other" in 15, describe	alphanumeric string
17*	Reference electrode	(1) saturated calomel (2) Ag/AgCl (3) Cu/CuSO <sub>4</sub> (4) other
18*	If "Other" in 17, describe	alphanumeric string
Test Specimen		
19*	Standard material (UNS S43000)	Y/N
20*	If "No" in 19, give UNS No.	alphanumeric string
21	Surface area	x.xx cm <sup>2</sup>
22	Surfaces wet ground and polished (240/600 grit SiC), degreased	Y/N
23	If "No" in 22, describe the alternate	alphanumeric string
Test Environment		
24*	Standard environment (1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , deaerated by bubbling hydrogen, argon, or nitrogen prior to specimen exposure).	Y/N
25*	If "No" in 24, describe	alphanumeric string
26	Standard cell volume (900 mL)	Y/N
27	If "No" in 26, then give volume	mL
37	Low passive current density attributed to instrumental problems	Y/N
38	Negative loop attributed to oxygen in solution	Y/N

\* Denotes essential information.



G 5



## REFERENCES

- (1) Greene, N. D., *Experimental Electrode Kinetics*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, 1965.
- (2) France, Jr., W. D., "Controlled Potential Corrosion Tests, Their Applications and Limitations," *Materials Research and Standards*, Vol 9, No. 8, 1969, p. 21.
- (3) Mellon, M. G., *Quantitative Analysis*, Thomas Y. Crowell Co., New York, 1955.
- (4) Ives, D. J., and Janz, G. J., *Reference Electrodes, Theory and Practice*, Academic Press, New York, NY, 1961.
- (5) "The Reproducibility of Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," ASTM Subcommittee G-1/XI, Section I, Interlaboratory Testing Program, June, 1967. Available from ASTM Headquarters as RR: G01-1000.
- (6) Greene, N. D., France, Jr., W. D., and Wilde, B. E., "Electrode Mounting for Potentiostatic Anodic Polarization Studies," *Corrosion*, CORRA, Vol 21, 1965, p. 275.
- (7) Greene, N. D., "Effect of Oxygen on the Active-Passive Behavior of Stainless Steel," *Journal of the Electrochemical Society*, JESOA, Vol 107, 1960, p. 457.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย