Research Article
Journal of Advanced Development in Engineering and Science
Vol. 14 ● No. 39 • January – April 2024

การประเมินผลของธาตุแมงกานีสต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำโดยวิธีการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์

The Effectiveness Evaluation of Manganese on The Anti-Corrosion Performance of Low alloy Steel Using Thermodynamic Analytical Approach

กนกอร รจนากิจ[1] อนุสรณ์ ผ่องประภา[1] สิงหา มะโนเครือ[1] สำรวย สนทอง[2]
สนธยา ขำเดช[2] และ ธีร์ เชาวนนทปัญญา[3*]
Kanok-on Rodjanakid[1], Anusorn Phongprapa[1],
Singha Manokruea[1], Sumrauy Sontong[2], Sonthaya Khamdech[2]
and Thee Chowwannonthapunya[3*]

Received: 8 December 2023
Revised: 15 March 2024
Accepted: 26 March 2024

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ประยุกต์หลักการทางอุณหพลศาสตร์เพื่อใช้ในการประเมินผลของธาตุแมงกานีสที่มีผลต่อความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำ โดยการประเมินเริ่มจากรวบรวมข้อมูลทางปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าและข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ เช่น พลังงานอิสระของสสารที่เกี่ยวข้องกับการกัดกร่อนของเหล็กกล้าและทำการประยุกต์สมการของ Van't Hoff และสมการของเนินสต์มาเพื่อสร้างแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและ pH ของเหล็กและเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสกับน้ำที่อุณหภูมิ 25 $^{\circ}$C โดยผลจากศึกษาพบว่าสารประกอบ $MnFe_2O_4$ สามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงที่ค่า pH สูงและมีบริเวณซ้อนทับของ Fe_3O_4 และ $MnFe_2O_4$ ซึ่งบริเวณซ้อนดังกล่าวนั้นอธิบายถึงบทบาทของแมงกานีสในการ

[1]สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยกรุงเทพธนบุรี กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย 10170
[1]Division of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Bangkokthonburi University, Bangkok, Thailand 10170
[2]สาขาวิชาซ่อมบำรุงรักษาอากาศยาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยกรุงเทพธนบุรี กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย 10170
[2]Division of Aircraft Maintenance Engineering, Faculty of Engineering, Bangkokthonburi University, Bangkok, Thailand 10170
[3]คณะพาณิชยนาวีนานาชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา ชลบุรี ประเทศไทย 20230
[3]Faculty of International Maritime Studies, Kasetsart University, Sriracha Campus, Chonburi, Thailand 20230
[*]ผู้นิพนธ์ประสานงาน (Corresponding author) e-mail: thee.c@ku.th

พัฒนาความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้า โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงการใช้งานที่มีค่า pH ค่อนข้างสูง ผลการศึกษาของการเติมแมงกานีสในเหล็กกล้านั้นเป็นข้อมูลที่ประโยชน์สำหรับอุตสาหกรรมเพื่อใช้ในการพัฒนาเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีราคาถูกต่อไป

คำสำคัญ: การกัดกร่อน อุณหพลศาสตร์ เหล็กกล้าผสมต่ำ

ABSTRACT

The effectiveness evaluation of manganese (Mn) on the corrosion resistant performance of low alloy steel was performed using thermodynamic methods. The possible chemical and electrochemical reactions as well as the thermodynamic data such as standard Gibbs free energy of ions or compounds were first assessed and well prepared. Van't Hoff equation and Nernst's equation were then applied to compute the electrochemically significant equations, which were then used to produce potential-pH diagrams of iron and manganese. Both diagrams were later merged to construct the potential-pH diagram of low alloy steel containing manganese. The results showed that $MnFe_2O_4$ can be thermodynamically formed in the high pH range and the region where $MnFe_2O_4$ and Fe_3O_4 overlap was obviously found. This indicates that $MnFe_2O_4$ and Fe_3O_4coexist in the rust layers on the steel substrate and manganese plays a role in enhancing the corrosion resistance of low alloy steel by improving the dense of Fe_3O_4 , particularly in the high pH range. The effectiveness of manganese analyzed in this paper may be useful to the development of the low-cost weathering steel production in Thailand.

Keywords: Corrosion; Thermodynamic; Steel

บทนำ

ในปัจจุบันเหล็กกล้าเป็นวัสดุวิศวกรรมที่สำคัญในอุตสาหกรรม โดยข้อได้เปรียบของเหล็กกล้า เช่น สมบัติทางกลและจัดซื้อได้ง่าย ดังนั้นเหล็กกล้าผสมต่ำจึงถูกใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น เป็นวัสดุหลักของภาชนะรับแรงดันและระบบท่อ นอกจากนี้เหล็กกล้าผสมต่ำยังเป็นวัสดุหลักในโครงสร้างทางวิศวกรรม เช่น สะพาน แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียเปรียบของเหล็กกล้าคือปัญหาการกัดกร่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเหล็กกล้าที่ใช้งานภายนอกอาคาร [1] โดยพบว่าปัญหาการกัดกร่อนในเหล็กกล้าส่งผลให้ความสามารถในการรับความดันหรือโหลดที่กระทำลดลงและอาจก่อให้เกิดความเสียหายซึ่งส่งผลกระทบโดยตรงต่อการหยุดการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม หรือความปลอดภัยของผู้ปฏิบัติงานหรือแม้แต่ชุมชนใกล้เคียง [2] นอกจากนี้ปัญหาการกัดกร่อนยังส่งผลต่อการกระทบต่อการพัฒนาเศรษกิจของประเทศ โดยพบว่าค่าความเสียหายและค่าใช้จ่ายที่เกิดขึ้นเนื่องจากการกัดกร่อนนั้นมีค่าสูงประมาณร้อยละ 2.5 ของผลิตภัณฑ์มวลรวมของประเทศ [3] ดังนั้นการเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนในเหล็กกล้าจึงเป็นโจทย์ที่สำคัญต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมและเศรษฐกิจของประเทศ

การเพิ่มความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนในเหล็กกล้าที่ใช้ในบรรยากาศนอกอาคาร เช่น การเคลือบผิวนั้นเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมในอุตสาหกรรม โดยการเคลือบผิวเหล็กกล้านั้นเป็นการตัดการสัมผัสระหว่างผิวเหล็กกล้ากับสารละลายที่กลั่นตัวจากบรรยากาศ [4] ซึ่งทำให้เหล็กกล้านั้นไม่เกิดการกัดกร่อน แต่อย่างไรก็ตามการเคลือบสีที่ได้มาตรฐานนั้นมีกระบวนการที่ซับซ้อน เช่นการเตรียมผิวหน้าของเหล็กกล้าและการเคลือบผิวที่ไม่ได้มาตรฐานอาจนำไปสู่ปัญหาการกัดกร่อนที่รุนแรงกว่าเดิม เช่น การกัดกร่อนเฉพาะที่ ซึ่งอัตราการกัดกร่อนจะสูงกว่าบริเวณอื่น [5] ในอีกทางเลือกที่สำคัญคือการเติมธาตุผสมลงไปในเหล็กกล้าไม่เกิน 4 % โดยน้ำหนัก โดยธาตุผสมที่เติมลงไปทำให้เกิดการสร้างชั้นสนิมที่หนาแน่นเพียงพอและลดอัตราการสูญเสียเนื้อโลหะลงได้ Diaz และคณะ [6] ทำการทดสอบเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของทองแดงและโครเมียมในบรรยากาศภายนอกอาคาร พบว่าการผสมทองแดงและโครเมียมช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำ Chengและคณะ [7] ทำการทดสอบเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของนิกเกิล พบว่าการเติมส่วนผสมของนิกเกิลประมาณร้อยละ 3.5 โดยน้ำหนักทำให้เหล็กกล้าผสมต่ำมีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้น Jinghuan Jia และคณะ [8] ทดสอบเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของนิกเกิลในบรรยากาศร้อนชื้นเป็นเวลา 5 ปี พบว่าเหล็กกล้าดังกล่าวแสดงผลของการต้านทานการกัดกร่อนได้ดี จากการสำรวจเอกสารพบว่าการปรับปรุงส่วนผสมของเหล็กกล้าผสมต่ำนั้นต้องการประเมินความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนโดยวิธีการที่ทดสอบคือการทดสอบในบรรยากาศจริงซึ่งมีค่าใช้จ่ายและใช้ระยะเวลานาน [9] และเพื่อชดเชยข้อเสียเปรียบของการทดสอบดังกล่าว นักวิทยาศาสตร์ด้านการกัดกร่อนจึงมีการพัฒนาวิธีการประเมินประเภทอื่นขึ้น โดยหนึ่งในวิธีการประเมินที่ใช้ควบคู่กับการประเมินความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนคือวิธีทางอุณหพลศาสตร์ [10] นอกจากนี้การพัฒนาเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีราคาถูกก็ได้รับความสนใจในอุตสาหกรรมเช่นกัน [11] ในการศึกษานี้จะนำวิธีทางอุณหพลศาสตร์เพื่อประเมินความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสซึ่งเป็นธาตุที่ราคาถูกกว่าทองแดงและโครเมียม โดยผลการศึกษาจะแสดงถึงบทบาทของธาตุแมงกานีสต่อการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าซึ่งเป็นอีกหนึ่งข้อมูลที่สำคัญในการผลิตเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีความทนทานอย่างประหยัดสำหรับอุตสาหกรรมในประเทศไทย

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สมการเคมีไฟฟ้าของการกัดกร่อน

เนื่องจากการกัดกร่อนของเหล็กกล้านั้นเป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าดังนั้นการประเมินการกัดกร่อนของเหล็กกล้าในบรรยากาศจึงจำเป็นต้องทำการประเมินทั้งปฏิกิริยาเคมีและอุณหพลศาสตร์ของเคมีไฟฟ้า โดยสมการเคมีไฟฟ้าพื้นฐานสำหรับการกัดกร่อนของโลหะ (M) แสดงในสมการที่ 1

$$aM + bH_2O \rightarrow cP + dH^+ + fe^- \quad (1)$$

โดย M และ P คือ โลหะและออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของโลหะ
a และ *b* คือ จำนวนโมลของสารตั้งต้น *c* และ *d* คือ จำนวนโมลของสารภายหลังจากการทำปฏิกิริยา
f คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา

2. การประเมินการกัดกร่อนโดยปฏิกิริยาเคมี

จากสมการของ Van't Hoff ทำให้หาค่าของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระที่สภาวะมาตรฐานที่ 25 °C ของปฏิกิริยาเคมีของสมการที่ 1 ได้ดังแสดงในสมการที่ 2

$$\Delta G^0 = -RTlnK = -2.303RTlogK = -2.303 \times 1.987 \times 298logK \quad (2)$$

ค่า K คือ ค่าคงที่สมดุล ซึ่งหาได้จากสมการที่ 3 ดังนี้

$$K = \left(\frac{a_P^c a_{H^+}^d}{a_M^a a_{H_2O}^b} \right) \quad (3)$$

โดย a คือ ค่าแอกทิวิตี้ของสสารในระบบ โดยสสารในสถานะของแข็งค่า a มีค่าเท่ากับ 1 โดยน้ำในสถานะของเหลวมีค่า a มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับของเหลวอื่นๆ และสำหรับอิออนค่า a มีค่าเท่ากับความเข้มข้นของอิออนนั้นในสารละลาย

3. การประเมินการกัดกร่อนโดยอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

$$\Delta G = \Delta G^0 + \left[RTln \left(\frac{a_P^c a_{H^+}^d}{a_M^a a_{BH_2O}^b} \right) \right] \quad (4)$$

สมการที่ 4 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของสมการที่ 1 โดย ΔG คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระและ ΔG^0 คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระที่สภาวะมาตรฐาน และจากความสัมพันธ์ระหว่าง pH กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออนในสมการที่ 5 และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกับค่าศักย์ไฟฟ้าแสดงในสมการที่ 6 และ 7

$$pH = -loga_{H^+} \quad (5)$$

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (6)$$

$$E = \frac{\Delta G}{nF} \quad (7)$$

เมื่อนำสมการที่ 5, 6 และ 7 มาแทนในสมการที่ 4 ได้สมการที่ 8 ซึ่งใช้หาค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ที่ 25 °C ที่ 1 บรรยากาศ

$$E = \frac{\Delta G^0}{nF} + \left(\frac{0.059}{n}\right) log\left(\frac{a_p^c}{a_M^a}\right) + \frac{\left[-0.059d\right]}{n} pH \quad (8)$$

หรือ

$$E = E^0 + \left(\frac{0.059}{n}\right) log\left(\frac{a_p^c}{a_M^a}\right) + \frac{\left[-0.059d\right]}{n} pH \quad (9)$$

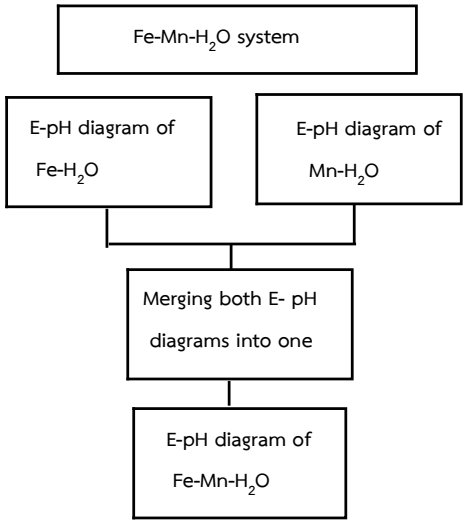

Figure 1 Schametic diagram for illustrating the corrosion resistance evaluation of Low alloy steel containing manganese

สำหรับการประเมินความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสนั้นทำได้โดยการรวมแผนภาพศักย์ไฟฟ้าและ pH ของเหล็กกล้าที่มีส่วนผสมของแมงกานีส โดยแนวทางในการประเมินแสดงในรูปที่ 1

4. ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของสสารที่เกี่ยวข้องกับการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีส

การกัดกร่อนของเหล็กในน้ำที่มีอุณหภูมิ 25 °C เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับน้ำซึ่งก่อให้เกิดสสารในรูปอิออนตัวอย่างเช่น Fe^{2+}, Fe^{3+}, and $HFeO_2^-$ [12] และ สสารในรูปของแข็ง ตัวอย่างเช่น Fe_3O_4 and Fe_2O_3 โดยตารางที่ 1 แสดงข้อมูลพลังงานอิสระของสสารที่เกี่ยวข้องกับการกัดกร่อนของเหล็กในน้ำที่มี

อุณหภูมิ 25 °C และสำหรับการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสกับน้ำที่มีอุณหภูมิ 25 °C นั้นก่อให้เกิดสสาร เช่น Mn^{2+}, $MnFe_2O_4$, $Mn(OH)^-_3$ และ Mn_3O_4 โดยตารางที่ 2 แสดงข้อมูลพลังงานอิสระของสสารที่เกี่ยวข้องกับการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสกับน้ำที่มีอุณหภูมิ 25 °C

Table 1 Gibbs free energy of species formed in Fe-H_2O system at 25 °C [13-15]

Formula	State	ΔG^0 (J/mol)
H^+	ion	0
H_2	gas	0
H_2O	liquid	-237,178
O_2	gas	0
Fe	solid	0
Fe_3O_4	solid	-1,015,465
Fe_2O_3	solid	-752,082
FeO	solid	-256,354
Fe^{2+}	ion	-78,867
Fe^{3+}	ion	-4,651
FeOOH	solid	-487,400
$HFeO^-_2$	ion	-377,800

Table 2 Gibbs free energy of species formed in Fe-Mn-H_2O system at 25 °C [15-16]

Formula	State	ΔG^0 (J/mol)
H^+	ion	0
H_2O	liquid	0
Mn^{2+}	ion	-228,091
Mn_3O_4	Solid	-1,283,180
$Mn(OH)^-_3$	ion	-744,178
$MnFe_2O_4$	Solid	-1,121,790
FeOOH	Solid	-485,400

ผลการวิจัย

1. ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของ เหล็กกับน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C

เมื่อเหล็กถูกกัดกร่อนในน้ำ ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสามารถเกิดขึ้นได้ดังนี้ [15-17].

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+}+2e^{-} \quad (10)$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}+e^{-} \quad (11)$$

$$Fe^{3+}+2\,H_2O \longrightarrow FeOOH+3H^{+} \quad (12)$$

$$Fe^{2+}+2H_2O \longrightarrow FeOOH + 3H^{+}+ e^{-} \quad (13)$$

$$3Fe+4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4+8H^{+}+8e^{-} \quad (14)$$

$$Fe_3O_4 + 2H_2O \longrightarrow 3FeOOH + H^{+}+ e^{-} \quad (15)$$

$$3Fe^{2+}+4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 8H^{+}+ 2e^{-} \quad (16)$$

การคำนวณสมการที่ 10

เมื่อเหล็กถูกกัดกร่อนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นส่งผลทำให้โลหะเหล็ก (Fe) เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนและเกิดการเปลี่ยนสถานะเป็นอิออน (Fe^{2+}) โดยปฏิกิริยาดังกล่าวไม่มีอิออน H^{+} เข้ามาเกี่ยวข้อง และค่า E^{0} = 0.44 โวลต์ เมื่อแทนค่าในสมการที่ 9 จะได้ดังนี้

$$E = -0.44 + \left(\frac{0.059}{2}\right) log\left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{1}\right) + \frac{\left[-0.059 \times 0\right]}{2} pH \quad (17)$$

$$E = -0.44 + 0.0295 log(a_{Fe^{2+}}) \quad (18)$$

การคำนวณสมการที่ 11

ในกระบวนการกัดกร่อนของเหล็กกล้าในน้ำ อิออน Fe^{2+} นั้นสามารถถูกออกซิไดซ์เป็น Fe^{3+}โดยเมื่อแทนค่า ΔG^{0} ของ Fe^{2+}และ Fe^{3+} ในสมการที่ 8 จะได้ดังสมการที่ 19

$$E = 0.77 + 0.059 log(a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}) \quad (19)$$

การคำนวณสมการที่ 12

เมื่อ Fe^{3+} ทำปฏิกิริยากับน้ำทำให้เกิด FeOOH และ อิออน H^{+} โดยปฏิกิริยาไม่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างกัน ดังนั้นจึงทำการคำนวณหาค่าคงที่สมดุลหรือค่า K ดังนี้

$$K = \left(\frac{a^{3}_{H^{+}}}{a^{1}_{Fe^{3+}}}\right) \quad (20)$$

$$logK = -3pH - log(a_{Fe^{3+}}) \quad (21)$$

$$logK = \left(\frac{-\Delta G^0}{2.303 \times 8.314 \times 298} \right) = \left(\frac{8394}{5706} \right) = 1.47$$

$$log(a_{Fe^{3+}}) = -1.47 - 3pH \quad (22)$$

การคำนวณสมการที่ 13

สมการที่ 15 แสดงถึงการทำปฏิกิริยาระหว่างอิออน Fe^{2+} กับน้ำซึ่งก่อให้เกิด FeOOH, อิออน H^+ และ e^- เมื่อแทนค่า ΔG^0 ของ Fe^{2+}, FeOOH และ H_2O ในสมการที่ 8 จะได้ดังสมการที่ 23

$$E = 0.97 - 0.18pH - 0.059log\left(a_{Fe^{2+}}\right) \quad (23)$$

การคำนวณสมการที่ 14

สมการที่ 16 แสดงถึงการทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็ก (Fe) กับน้ำ ซึ่งก่อให้เกิด Fe_3O_4, อิออน H^+ และ e^- เมื่อแทนค่า ΔG^0 ของ Fe_3O_4 และ H_2O โดยที่ค่า n มีค่าเท่ากับ 8 ในสมการที่ 8 จะได้ดังสมการที่ 24

$$E = 0.73 - 0.18pH - 0.059log\left(a_{Fe^{2+}}\right) \quad (24)$$

การคำนวณสมการที่ 15

สมการที่ 17 แสดงถึงการทำปฏิกิริยาระหว่าง Fe_3O_4 กับน้ำ ซึ่งก่อให้เกิด FeOOH, อิออน H^+ และ e^- เมื่อแทนค่า ΔG^0 ของ FeOOH และ H_2O โดยที่ค่า n มีค่าเท่ากับ 1 ในสมการที่ 8 จะได้ดังสมการที่ 25

$$E = 0.28 - 0.059pH \quad (25)$$

การคำนวณสมการที่ 16

สมการที่ 18 แสดงถึงปฏิกิริยาระหว่างอิออน Fe^{2+} กับน้ำ ซึ่งก่อให้เกิดการฟอร์มตัวของ Fe_3O_4 , อิออน H^+ และ e^- เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย โดยความสัมพันธ์ของความต่างศักย์และ pH แสดงในสมการที่ 26

$$E = 0.98 - 0.24pH - 0.089log(a_{Fe^{2+}}) \quad (26)$$

ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของการเกิดการกัดกร่อนและสมการที่ 18, 19, 22, 23 , 24, 25 และ 26 มารวบรวมเพื่อทำการสร้างแผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและ pH โดยข้อมูลในการสร้างแผนภาพ

แสดงในตารางที่ 3 และแผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและ pH ของเหล็กกล้าในน้ำที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสแสดงในรูปที่ 1 โดยแผนภาพสร้างโดยกำหนดให้ค่าของ $a_{Fe^{2+}}$ มีค่าเท่ากับ 10^{-5} โมลต่อลิตร

Table 3 Reactions, equations and line number used in the thermodynamic consideration of Fe-H_2O at 25 °C

Reactions	Equation	Numbers of line
$Fe \longrightarrow Fe^{2+}+2e^-$	$E= -0.44-0.0295\log(a_{Fe^{2+}})$	1
$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}+ e^-$	$E = 0.77+0.059\log(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}})$	2
$Fe^{3+}+2 H_2O \longrightarrow FeOOH+3H^+$	$\log(a_{Fe^{3+}}) = -1.47 - 3pH$	3
$Fe^{2+}+2H_2O \longrightarrow FeOOH + 3H^+ + e^-$	$E = 0.97-0.18pH-0.059\log(a_{Fe^{2+}})$	4
$3Fe+4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4+8H^++8e^-$	$E = 0.73-0.18pH-0.059\log(a_{Fe^{2+}})$	5
$Fe_3O_4 + 2H_2O \longrightarrow 3FeOOH +H^+ + e^-$	$E = 0.28-0.059pH$	6
$3Fe^{2+}+4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e$	$E= 0.98-0.24pH-0.089\log(a_{Fe^{2+}})$	7

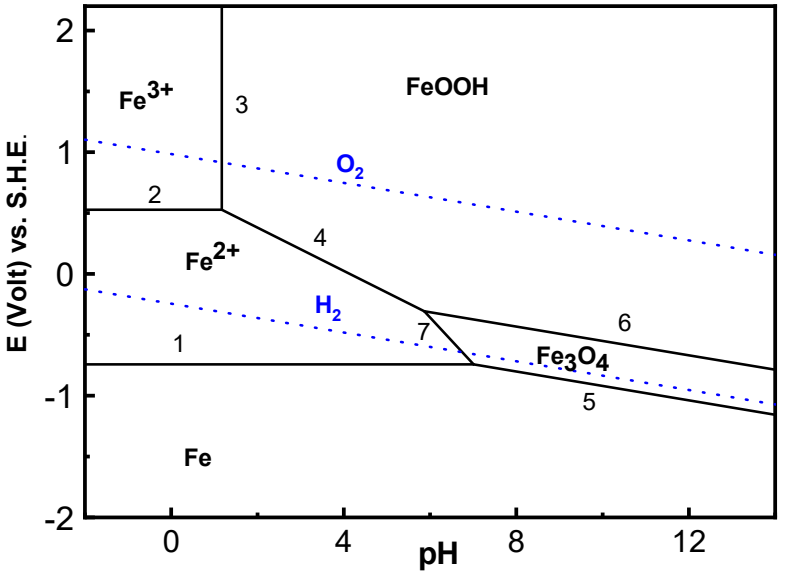

Figure 2 Potential-pH diagram of Fe corroding in water at 25 °C.

2. ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแมงกานีสในเหล็กที่อุณหภูมิ 25 $^{\circ}$C

L. Hao et al. [18] ศึกษาการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสกับน้ำที่อุณหภูมิ 25 $^{\circ}$C พบสสาร $MnFe_2O_4$ ในชั้นสนิมของเหล็กกล้าผสมแมงกานีสและทองแดง โดยสสารดังกล่าวสามารถเกิดได้จากอิออน Mn^{2+} และ $Mn(OH)_3$ นอกจากนี้ $MnFe_2O_4$ ไม่เสถียรซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็น FeOOH และ Mn_3O_4โดยตารางที่ 4 สรุปปฏิกิริยาและชุดสมการที่สามารถนำไปสร้างแผนภาพศักย์ไฟฟ้าและ pH ของการกัดกร่อนของแมงกานีสในเหล็กในน้ำที่มีอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

Table 4 Reactions, equations and line number used in the thermodynamic consideration of $CuFeO_2$ at 25 $^{\circ}$C

Reactions	Equation	Line number
$Mn^{2+} + 2FeOOH \longrightarrow MnFe_2O_4 + 4H^+$	$Log(a_{Mn^{2+}}) = 13.5-2pH$	1
$3Mn^{2+} + 2Fe_3O_4 + 4H_2O = 3MnFe_2O_4 + 8H^+ + 2e^-$	$E = -4.74 \log(a_{Mn^{2+}}) = -12.64$ pH	2
$3Mn(OH)_3^- + 2Fe_3O_4 + H^+ = 3MnFe_2O_4 + 5H_2O + 2e^-$	$E = -0.09-1.5\log(a_{Mn(OH)3^-}) + 0.03pH$	3
$3MnFe_2O_4 + 4H_2O = 6FeOOH + Mn_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$	$E = 0.6173 -0.059$ pH	4

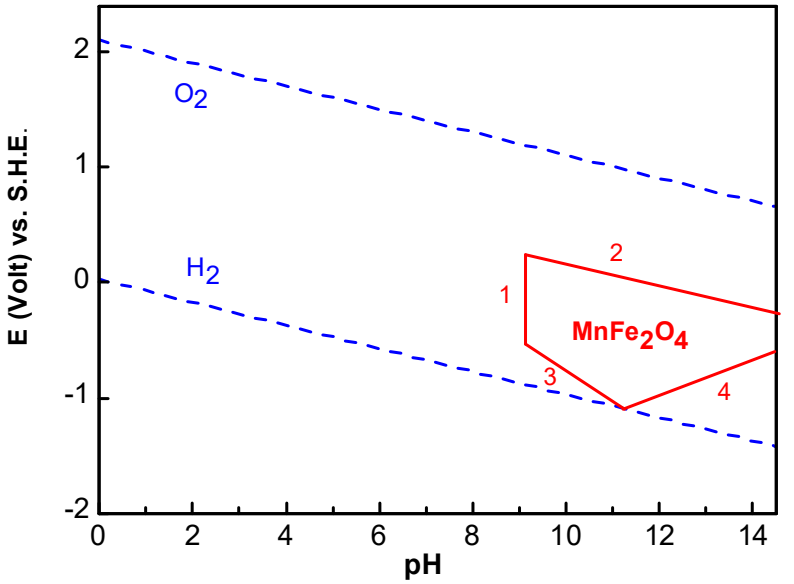

Figure 3 Potential-pH diagram of $MnFe_2O_4$ at 25 °C

3. การพิจารณาทางอุณหพลศาสตร์ของการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีกับน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C

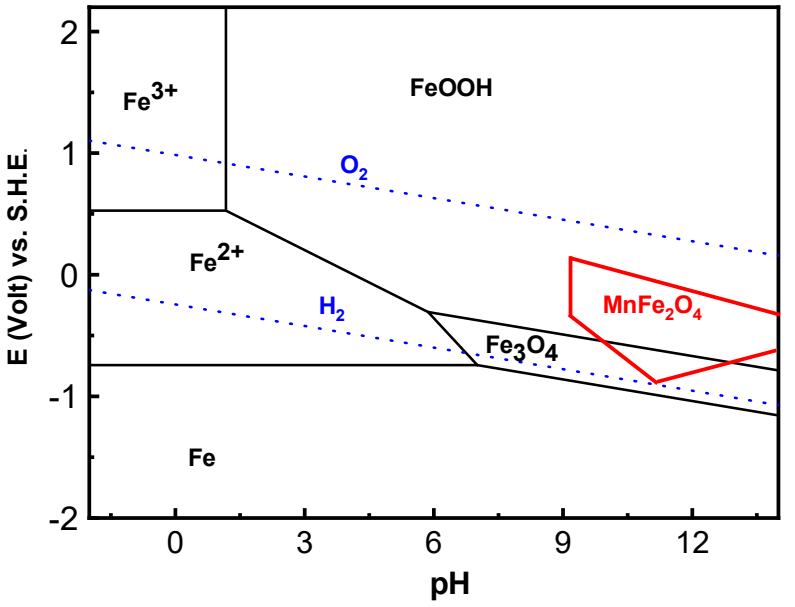

Figure 4 Potential-pH diagram of manganese -containing steel corroding in water at 25 °C

การพิจารณาทางอุณหพลศาสตร์ของการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสกับน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C นั้นสามารถพิจารณาจากแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและ pH ของเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสกับน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C ซึ่งได้จากการซ้อนทับแผนภาพในรูปที่ 1 และ 2 จากแผนภาพในรูปที่ 3 พบว่าสารประกอบ $MnFe_2O_4$ สามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงที่ค่า pH สูง และเมื่อพิจารณาในรูปที่ 3 พบบริเวณซ้อนทับของบริเวณ Fe_3O_4และ $MnFe_2O_4$ ดังแสดงในรูปที่ 4

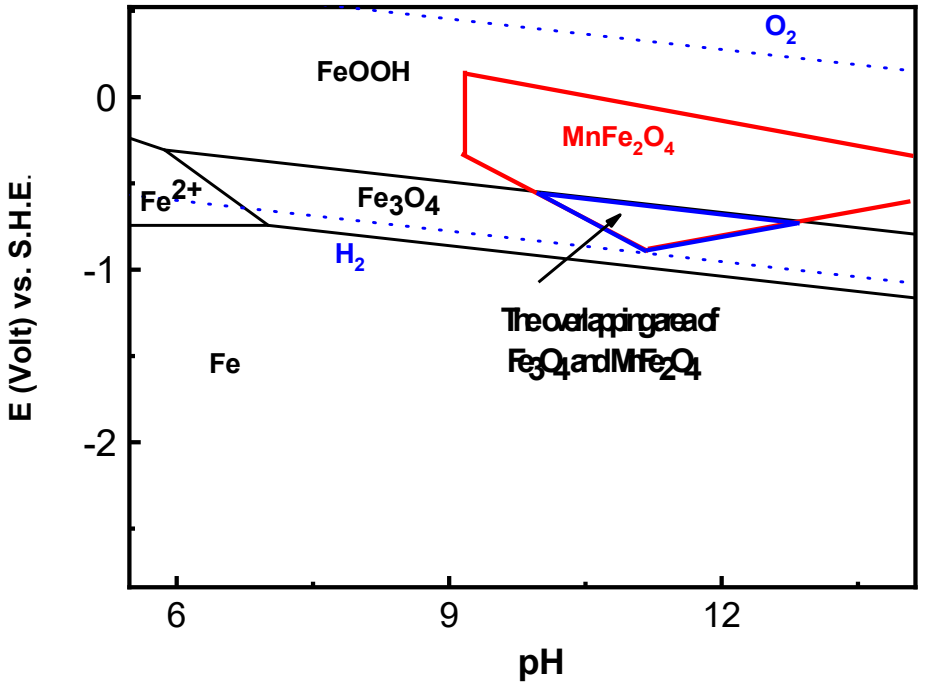

Figure 5 The overlapping area between Fe_3O_4 and $MnFe_2O_4$

บริเวณซ้อนทับของ Fe_3O_4 และ $MnFe_2O_4$ นั้นแสดงถึงผลของแมงกานีสที่มีส่วนในการฟอร์มตัวของ Fe_3O_4 และเป็นหนึ่งในส่วนประกอบของชั้นสนิม Fe_3O_4 Jinghuan Jia และคณะ [19] พบว่า การเติมแมงนีสในเหล็กกล้าผสมต่ำทำให้เกิดชั้นสนิมที่แตกต่างจากเหล็กกล้าทั่วไป นอกจากนี้แมงนีสยังช่วยเร่งให้เกิดชั้นสนิมที่ความหนาแน่นขึ้นด้วย Weiming Liu และคณะ [20] พบชั้นสนิมที่มีแมงกานีสผสมนั้นมีความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากชั้นสนิมดังกล่าวมีรูพรุนน้อยและมีผิวที่ทำให้สารละลายเกาะได้น้อยลง ในการประเมินความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าที่มีการเจือธาตุแมงกานีสในการศึกษาครั้งนี้พบการซ้อนทับของ Fe_3O_4และ $MnFe_2O_4$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ และการเติมแมงกานีสส่งผลต่อการฟอร์มตัวของ Fe_3O_4ซึ่งเป็นชั้นสนิมที่สำคัญในการป้องกันการกัดกร่อนให้มีความหนาแน่นขึ้น

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้นำสมการของ Van't Hoff และสมการของเนินสต์มาประยุกต์มาสร้างแผนภาพศักย์ไฟฟ้าและ pH ของเหล็กและเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีส่วนผสมของแมงกานีสกับน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C เพื่อประเมินผลของธาตุแมงกานีสในการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมต่ำ โดยการศึกษาพบสารประกอบ $MnFe_2O_4$ สามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงที่ค่า pH สูงและบริเวณซ้อนทับของ Fe_3O_4 และ $MnFe_2O_4$ โดยบริเวณซ้อนทับดังกล่าวแสดงถึงบทบาทของแมงกานีสในการส่งเสริมการฟอร์มตัวของชั้นสนิม Fe_3O_4 ให้มีความหนาแน่นขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงการใช้งานที่มีค่า pH ค่อนข้างสูงดังนั้นการเติมแมงกานีสอาจเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับอุตสาหกรรมเพื่อใช้ในการพัฒนาเหล็กกล้าผสมต่ำที่มีราคาประหยัดต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยกรุงเทพธนบุรีในการสนับสนุนทุนวิจัยและขอขอบคุณคณะพาณิชยนาวีนานาชาติมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชาสำหรับสถานที่ในการทำวิจัย

Reference

[1] Fan, Y., et al. (2020). Corrosion Behaviors of Carbon Steel and Ni-Advanced Weathering Steel Exposed to Tropical Marine Atmosphere. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(10), 6417-6426.

[2] Fan, Y., et al. (2020). Evolution of rust layers on carbon steel and weathering steel in high humidity and heat marine atmospheric corrosion. *Journal of Materials Science & Technology*, 39, 190-199.

[3] Chowwanonthapunya, T. (2022). *Fundamentals of Corrosion Engineering*. Chiangmai: Chiang Mai University Press. (in Thai)

[4] Chowwanonthapunya, T., et al. (2015). Review of Corrosion of Carbon Steel in CO_2 – Containing Environment of the Oil and Gas Industry: Mechanism Understanding to Prediction Model. *Pathumwan Academic Journal*, 5(14), 31-41.

[5] Zhu, M., et al. (2017). Preparation of Superhydrophoblic Film on Ti Substrate and its Anticorrosion Property. *Materials*, 10(6), 628.

[6] Diaz, I., et al. (2013). Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity. *Corrosion Science*, 76, 348–360.

[7] Cheng, X., et al. (2017). Optimizing the nickel content in weathering steels to enhance their corrosion resistance in acidic atmospheres. *Corrosion Science*, 115, 135–142.

[8] Jia, J., et al. (2020). Ni-advanced weathering steels in Maldives for two years: Corrosion results of tropical marine field test. Construction and Building Material, 245, 118463.

[9] Chowwanonthapunya, T., (2017). Corrosion study of low alloy steel in a simulated coastal atmosphere. Engineering Journal of Research and Development, 28 (3), 27-34. (in Thai)

[10] Peeratatsuwan, C., et al. (2022). A Thermodynamic Investigation on Corrosion of Cu-bearing Steel in Aqueous Solutions. *Pathumwan Academic Journal*, 12(33), 16 -26.

[11] Ke, W., et al. (2010). Study on the rusting evolution and the performance of resisting to atmospheric corrosion for Mn–Cu steel. *Acta Metallurgica Sinica*, 46,1365–1378.

[12] Yamashita, M., et al. (1994). The long term growth of the protective rust later formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century. *Corrosion Science*, 2(2), 283-299.

[13] Beverskog, B. & Puigdomenech, I. (1996). Revised Pourbaix diagrams for iron at 25 –300 $^{\circ}$C. *Corrosion Science*, 38, 2121–2135.

[14] Marcus, Y. (1997). *Ion properties*, New York: Marcel Dekker, Inc.

[15] Pourbaix, M. (1973). *Lectures on Electrochemical Corrosion*, New York: Plenum Press.

[16] Pourbaix, M. (1990). Thermodynamics and Corrosion. *Corrosion Science*, 30(10), 963-988.

[17] Misawa, T. (1973). The Thermodynamic Consideration For Fe-H_2O System at 25 $^{\circ}$C. *Corrosion Science*, 13, 659-676.

[18] Hao, L., et al. (2012). Rusting evolution of MnCuP weathering steel submitted to simulated industrial atmospheric corrosion. Metallurgical and Materials Transactions A, 43A, 1724–1730.

[19] Jia, J., et al. (2021). A study for corrosion behavior of a new-type weathering steel used in harsh marine environment, *Construction and Building Materials*, 259(30), 119760

[20] Liu, W., et al. (2022). Synergistic effect of Mn, Cu, P with Cr content on the corrosion behavior of weathering steel as a train under the simulated industrial amosphere. *Journal of Alloys and Compounds*, 834, 155095.