

การก่อเกิดและการศึกษาเชิงวิเคราะห์ไดโครเมตแพนซี เวชันฟิล์มบนแผ่นเหล็กวิลาส

นางสาว วราพร ภาราตามิตร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-792-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019181 i 17877432

FORMATION AND ANALYTICAL STUDY OF  
DICHROMATE PASSIVATION FILM ON TINPLATE

MISS VARAPORN PARADAMIT

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-582-792-4

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การก่อเกิดและการศึกษาเชิงวิเคราะห์โรคโครเมตแพนซีเวชันฟิล์ม  
บนแผ่นเหล็กวิลลาส

โดย นางสาว วราพร ภาราตามิตร

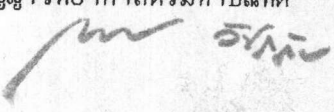
ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. อรวรรณ สงวนเรือง

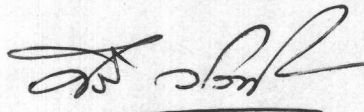
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ. วิกรม วัชรคุปต์

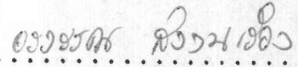



บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

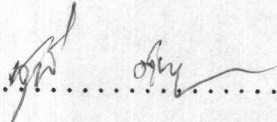
  
..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย  
(ศาสตราจารย์ ดร. ถาวร วัชรภักย์)

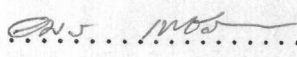
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. คีรี วัชรทัย )

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(ดร. อรวรรณ สงวนเรือง )

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วิกรม วัชรคุปต์ )

  
..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ สุนทรี ต้นสุวรรณ )

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อมร เพชรสม)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

วราพร ภาราดามิตร : การก่อเกิดและการศึกษาเชิงวิเคราะห์ไดโครเมตแพชซีเวชันฟิล์มบนแผ่นเหล็กวิลาส (FORMATION AND ANALYTICAL STUDY OF DICHROMATE PASSIVATION FILM ON TINPLATE) อ.ที่ปรึกษา : ดร.อรรวรรณ สงวนเรือง : ผศ. วิกรม วัชระคุปต์, 91 หน้า. ISBN 974-582-792-4

เนื่องจากฟิล์มแพชซีเวชันบนแผ่นเหล็กวิลาสที่เกิดจากขบวนการแคโทดิกไดโครเมตมีบทบาทสำคัญต่อคุณสมบัติด้านการทนต่อการกัดกร่อน การเกาะติดของแลคเกอร์ และคุณสมบัติด้านการบัดกรีของแผ่นเหล็กวิลาส การวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มจึงเป็นเรื่องสำคัญและการวิจัยในครั้งนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเคลือบที่บุกด้วยกระแสไฟฟ้าและการแพชซีเวชันร่วมไปกับการทดสอบคุณภาพด้านการทนต่อการกัดกร่อนและคุณสมบัติการเกาะติดของแลคเกอร์บนแผ่นเหล็กวิลาส นอกจากนั้นยังมีการศึกษาเปรียบเทียบระหว่าง การใช้วิธีอัลเลอริเมตริก ร่วมกับ คูลอมป์เมตริก เทียบกับ วิธีอัลเลอริเมตริกดั้งเดิม และเทคนิคอินดักทีฟลี คับเบิล พลาสมา สเปคโตรเมตรี เพื่อหาแนวทางใหม่ในการวิเคราะห์ปริมาณโครเมียมในฟิล์มแพชซีเวชัน

สภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบที่บุกด้วยกระแสไฟฟ้า คือ ใช้ความหนาแน่นกระแส 2.69 แอมแปร์/ตร.ซม. ระยะระหว่างแอโนด-แคโทด 4 ซม. และอุณหภูมิของอิเล็กโตรไลต์ 60 °C ที่สภาวะนี้จะมีประสิทธิภาพของกระแส 91.84 % และสภาวะที่ทำให้ฟิล์มแพชซีเวชันมีคุณสมบัติเหมาะสมคือ ความหนาแน่นกระแส 5 คูลอมป์/ตร.ซม. สารละลายโซเดียมไดโครเมตเข้มข้น 30 กรัม/ลิตร ระยะระหว่างแอโนด-แคโทด 6 ซม. และอุณหภูมิของอิเล็กโตรไลต์ 45 °C

ในการหาปริมาณโครเมียมจากวิธีอัลเลอริเมตริก ร่วมกับ คูลอมป์เมตริกพบว่าปริมาณโลหะโครเมียมและปริมาณโครเมียมรวมเป็น 1.50 และ 3.49 ไมโครกรัม/ตร.ซม. ในขณะที่ผลจากวิธีอัลเลอริเมตริกดั้งเดิมเป็น 6.41 และ 7.17 และเทคนิคอินดักทีฟลี คับเบิล พลาสมา สเปคโตรเมตรี เป็น 6.10 และ 6.55 ไมโครกรัม/ตร.ซม. ตามลำดับ



ภาควิชา .....เคมี  
สาขาวิชา .....เคมีวิเคราะห์  
ปีการศึกษา ..... 2535

ลายมือชื่อนิสิต ..... วราพร ภาราดามิตร  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... อ.อรรวรรณ สงวนเรือง

## C225228 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: DICHROMATE PASSIVATION/ TINPLATE

VARAPORN PARADAMIT : FORMATION AND ANALYTICAL STUDY OF DICHROMATE PASSIVATION FILM ON TINPLATE. THESIS ADVISOR : ORAWON SANGUANRUANG, Ph.D. ASSIST. PROF. VIKROM VAJRAGUPTA. 91 pp. ISBN 974-582-792-4

The cathodic dichromate (CDC) passivation film on tinplate influenced the performances of the tinplate with respect to corrosion, lacquering and soldering properties. Therefore analysis of the composite film was essential. This thesis studied affecting electrolytic tinplate and passivation together with corrosion and lacquerability testing of tinplate. Furthermore, the comparison study between the combined colorimetric and coulometric method and conventional colorimetric method and inductively coupled plasma spectrometry were carried out for a new analytical method to determine chromium in passivation film.

The optimal conditions of the electrolytic tinplating giving 91.84% current efficiency were : 2.69 A/dm<sup>2</sup> current density, 4 cm. anode-cathode range, and 60° C electrolyte temperature. The passivation conditions which gave the film optimum quantities were : 5 c/dm<sup>2</sup> current density, 30 g/l sodium dichromate solution, 6 cm. anode-cathode range, and 45° C electrolyte temperature.

The metallic chromium content and the total chromium from the combined colorimetric and coulometric method were 1.50 and 3.49 ug/cm<sup>2</sup> while the results from the conventional colorimetric method were 6.41 and 7.17 and inductively couple plasmas pectrometry were 6.10 and 6.55 ug/cm<sup>2</sup>

ภาควิชา..... CHEMISTRY.....

สาขาวิชา..... ANALYTICAL CHEMISTRY.....

ปีการศึกษา..... 1992.....

ลายมือชื่อนิติ..... นภาพร ภาคกรโง

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... Sharon Vajragupta



## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ดร.อรวรรณ สงวนเรือง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ผศ.วิกรม วัชรคุปต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือในทุกๆด้านอย่างดียิ่ง

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.รัตนา เสียงประเสริฐกิจ ผศ.ดร.อมร เพชรสม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือทำให้วิทยานิพนธ์ดำเนินไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ และบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการสนับสนุนด้านเงินทุนเพื่อการวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ บริษัทแผ่นเหล็กวิลาสาไทย จำกัด ในการสนับสนุนแผ่นเหล็กและข้อมูลบางส่วนที่ใช้ในการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณ ดร.มณฑป วัลยะเพ็ชร์ คุณภักดี ทรงเจริญ และกรมทรัพยากรธรณี ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat Autopolarization System Model HZ-1A โดยบริษัท Hokuto Denko co., ltd.

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเทคโนโลยีการอาหารที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้ Autoclave

ผู้วิจัยขอรำลึกในความกรุณาของท่านที่ได้กล่าวนามมาแล้วข้างต้นและผู้ไม่ได้กล่าวนามานในที่นี้ ที่มีส่วนให้การวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฅ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 การทดลองและผลการทดลอง.....	11
3 วิจารณ์และสรุป.....	67
เอกสารอ้างอิง.....	79
ภาคผนวก ก. ....	83
ภาคผนวก ข. ....	85
ภาคผนวก ค. ....	87
ภาคผนวก ง. ....	88
ภาคผนวก จ. ....	89
ประวัติผู้เขียน.....	91



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1	แสดงลักษณะชิ้นงานที่ได้จากการศึกษาด้วยฮัลล์เซล..... 15
ตารางที่ 2	แสดงค่าความหนาแน่นกระแส และกระแสต่อพื้นที่ 40.32 ตร.ซม. ที่คำนวณได้จากระยะ (L)..... 16
ตารางที่ 3	แสดงลักษณะของผิวเคลือบดีบุกจากการเคลือบด้วยกระแสต่างกันก่อนการ ทดสอบการทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์.. .... 18
ตารางที่ 4	แสดงปริมาณการเกิดสนิมของผิวเคลือบดีบุกจากการเคลือบด้วยกระแส ต่างกันหลังการทดสอบการทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์... .... 19
ตารางที่ 5	แสดงลักษณะการเกิดสนิมบนผิวเคลือบ จากการเคลือบที่ระยะห่างระหว่าง ขั้วแอโนด-แคโทดต่างกัน..... 20
ตารางที่ 6	แสดงลักษณะของผิวเคลือบดีบุกจากการเคลือบที่อุณหภูมิต่างกันหลังการ ทดสอบการทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์..... 22
ตารางที่ 7	ประสิทธิภาพของกระแสคิดเป็นร้อยละที่กระแสต่าง ๆ ..... 24
ตารางที่ 8	แสดงปริมาณสนิมบนแผ่นเหล็กวิลลาสที่แพซซีเวชัน ใ้ความหนาแน่น กระแสต่างกัน หลังการทดสอบการทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์..... 26
ตารางที่ 9	แสดงปริมาณสนิมบนแผ่นเหล็กวิลลาสที่แพซซีเวชันใ้ความหนาแน่น กระแสต่างกันหลังการทดสอบการทนต่อไอเกลือ..... 27
ตารางที่ 10	แสดงปริมาณสนิมบนแผ่นเหล็กวิลลาสที่แพซซีเวชันใ้ความเข้มข้นของ สารละลายโซเดียมโครเมตต่างกันหลังการทดสอบการทนต่อซัลเฟอร์ ไดออกไซด์..... 29
ตารางที่ 11	แสดงปริมาณสนิมบนแผ่นเหล็กวิลลาสที่แพซซีเวชันใ้ความเข้มข้นของ สารละลายโซเดียมโครเมตต่างกันหลังการทดสอบการทนต่อไอเกลือ.. 29
ตารางที่ 12	แสดงปริมาณสนิมบนแผ่นเหล็กวิลลาสที่แพซซีเวชันใ้ระยะห่างระหว่าง ขั้วต่างกันหลังการทดสอบการทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์..... 31



สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 13 แสดงปริมาณสนิมบนแผ่นเหล็กวลาสที่แพซซี เวชันรอยาใช้ระยะห่างระหว่าง ขั้วต่างกันหลังการทดสอบการทนต่อไอเกลือ.....	31
ตารางที่ 14 แสดงปริมาณสนิมบนแผ่นเหล็กวลาสที่แพซซี เวชันรอยาใช้อุณหภูมิของ สารละลายต่างกันหลังการทดสอบการทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์.....	33
ตารางที่ 15 แสดงปริมาณสนิมบนแผ่นเหล็กวลาสที่แพซซี เวชันรอยาใช้อุณหภูมิของ สารละลายต่างกันหลังการทดสอบการทนต่อไอเกลือ.....	33
ตารางที่ 16 แสดงสภาวะในการแพซซี เวชัน.....	35
ตารางที่ 17 แสดงปริมาณคราบที่เกิดจากการทดสอบการทนต่อการเกิดคราบซัลไฟด์...	37
ตารางที่ 18 ระดับมาตรฐานในการวัดการเกาะติดจากการทดสอบด้วยเทป.....	39
ตารางที่ 19 แสดงผลการทดสอบการเกาะติดของแลคเกอร์.....	40
ตารางที่ 20 แสดงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของฟิล์มแพซซี เวชันหลังการอบ.....	42
ตารางที่ 21 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อปริมาณครีเมียม ที่สกัดได้.....	44
ตารางที่ 22 ผลของเวลาในการสกัดต่อปริมาณครีเมียมที่สกัดได้.....	45
ตารางที่ 23 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณครีเมียมที่สกัดได้.....	46
ตารางที่ 24 แสดงปริมาณโลหะครีเมียมที่เกิดแอนดิกออกซิเดชันในสารละลายพีเอช ต่างกัน.....	48
ตารางที่ 25 แสดงปริมาณครีเมียมในสารละลายโพสเฟตบัพเฟอร์หลังการเกิดแอนดิก ออกซิเดชัน.....	54
ตารางที่ 26 แสดงค่า Q ที่คำนวณได้จากกราฟและ Q <sub>1</sub> ที่ได้จากการหา Cr(VI) ใน สารละลายโพสเฟตบัพเฟอร์.....	55
ตารางที่ 27 แสดงปริมาณครีเมียมที่อยู่ในรูปครีเมียมออกไซด์และโลหะครีเมียม หา ด้วยวิธีคัลเลอรีเมตริกและกลอมเมตริก.....	60

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 28 ปริมาณโครเมียมที่ละลายในสารละลายต่าง.....	61
ตารางที่ 29 ปริมาณโครเมียมที่ไม่ละลายในสารละลายต่าง.....	62
ตารางที่ 30 ปริมาณโครเมียมรวมที่หาได้จากวิธีคัลเลอริเมตริก.....	62
ตารางที่ 31 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโครเมียมมาตรฐานในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์กับความเข้ม (Intensity) เฉลี่ย.....	64
ตารางที่ 32 แสดงปริมาณโครเมียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP .....	65
ตารางที่ 33 แสดงความเข้มของสารละลายโครเมียมมาตรฐานในสารละลายกรด....	65
ตารางที่ 34 แสดงปริมาณโครเมียมในสารละลายกรดซัลฟูริกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP	66
ตารางที่ 35 แสดงปริมาณโครเมียมที่อยู่ในรูปสารประกอบและโลหะโครเมียมวิเคราะห์ด้วย ICP.....	66
ตารางที่ 36 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณโครเมียมที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ต่างกัน.....	76



## สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 แสดงแผ่นเหล็กที่นำมาจากัดพื้นที่ก่อนเคลือบ.....	13
รูปที่ 2 แสดงการจัดอุปกรณ์ในการศึกษาโดยใช้ฮัลล์เซล.....	14
รูปที่ 3 แสดงการจัดอุปกรณ์ในการเคลือบ.....	16
รูปที่ 4 แสดงการทำความสะอาดแผ่นเหล็กวิลาสด้วยกระแสไฟฟ้า.....	17
รูปที่ 5 กราฟระหว่างโพเทนเชียลกับเวลาในการเกิดแอนดิกออกซิเดชันของโลหะ โครเมียมที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ .....	50
รูปที่ 6 ผลของการมีออกซิเจนต่อกราฟโพเทนเชียล.....	52
รูปที่ 7 กราฟระหว่างโพเทนเชียลกับเวลาในการหาปริมาณทิน(II)ออกไซด์ใน สารละลายกรดไฮโดรโบรมิก.....	57
รูปที่ 8 กราฟระหว่างโพเทนเชียลกับเวลาในการหาปริมาณทิน(II)ออกไซด์ใน สารละลายกรดไฮโดรคลอริก.....	58
รูปที่ 9 แสดงการกระจายของกระแส.....	68
รูปที่ 10 แสดงการเปรียบเทียบการเกิดโลหะโครเมียมในขบวนการแคโรติกไดโครเมต และในการเคลือบโลหะโครเมียม.....	70
รูปที่ 11 ฮัลล์เซล.....	83
รูปที่ 12 ส่วนประกอบของเซลล์สำหรับวิเคราะห์.....	85
รูปที่ 13 เซลล์ที่ใช้ในการทดลอง.....	86
รูปที่ 14 เครื่องโพเทนชิโอสแตท/กัลวานอสแตท.....	87
รูปที่ 15 แสดงตัวอย่างกราฟระหว่างโพเทนเชียลกับเวลาของการหาปริมาณโครเมียม.....	89