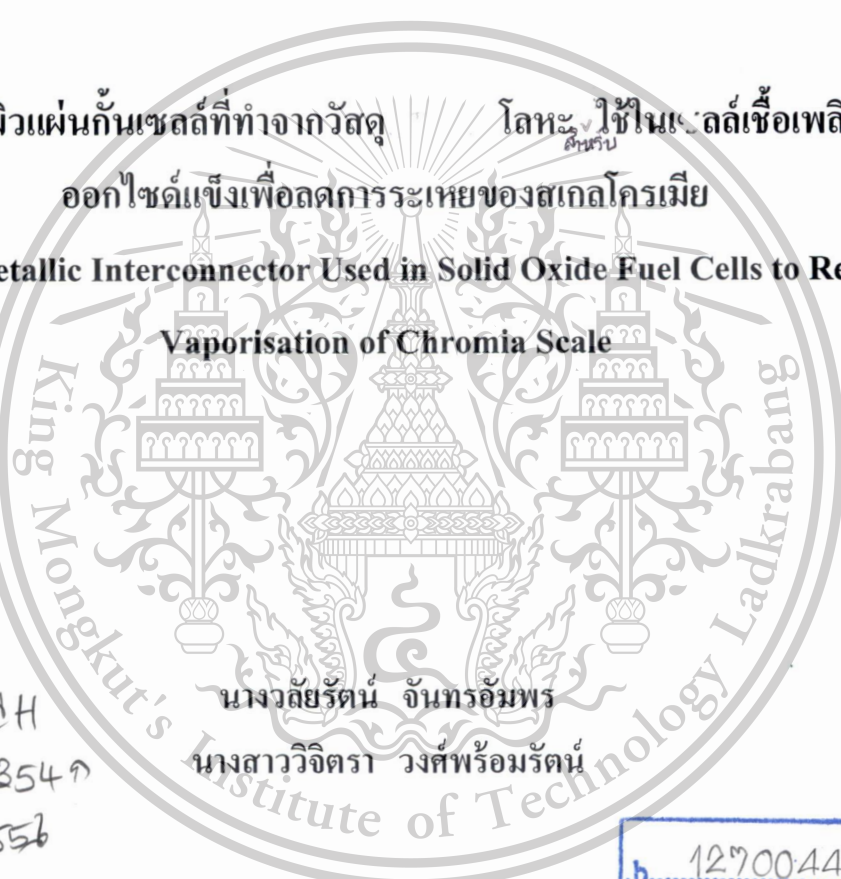




รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเคลือบผิวแผ่นกั้นเซลล์ที่ทำจากวัสดุ โลหะ ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิด
ออกไซด์แข็งเพื่อลดการระเหยของสเกลโครเมีย

Coating of Metallic Interconnector Used in Solid Oxide Fuel Cells to Reduce the
Vaporisation of Chromia Scale



RCH
0354ก
2556

นางวดีรัตน์ จันทร์อมพร
นางสาววิจิตรา วงศ์พร้อมรัตน์

สาขา.....
เลขทะเบียน.....137793
รับเดือนปี.....6 ค.ศ. 2556

.b.....12700447
.i.....

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2556

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การเคลือบผิวแผ่นกั้นเซลล์ที่ทำจากวัสดุ..... โลหะ..... ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิด
ออกไซด์แข็ง

แหล่งเงิน คณะวิศวกรรมศาสตร์

ประจำปีงบประมาณ 2556 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 80,000 บาท

บาท ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2555 ถึง 30 กันยายน 2556

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ นางวลัยรัตน์ จันทร์อัมพร สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ เพื่อพัฒนาสารเคลือบและวิธีการเคลือบผิวเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งใช้เป็นวัสดุ
ทำแผ่นกั้นเซลล์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเพื่อป้องกันหรือยับยั้งการระเหยของโครเมียมออกจาก
พื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมดังกล่าว ในที่นี้จะทำการศึกษาและเปรียบเทียบการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง
ของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบและที่เคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธีการเคลือบผิว
ด้วยไฟฟ้าและทำการศึกษาระเหยของโครเมียมและการเปลี่ยนแปลงสภาพพื้นผิวของชิ้นงานหลังจากการ
เกิดออกซิเดชัน ในที่นี้ ชิ้นงานดังกล่าวจะถูกออกซิไดซ์ในสภาวะจำลองของแก๊สโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิด
ออกไซด์แข็ง ออกซิเจนซึ่งมีปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์จะถูกป้อนเข้าสู่คอลัมน์ควอร์ซที่มีชิ้นงานแขวน
อยู่ด้านใน โดยคอลัมน์ควอร์ซนี้จะถูกนำไปติดตั้งในเตาแนวตั้ง อุณหภูมิในการทดลองอยู่ที่ 800 องศา
เซลเซียส ในการทดลองจะทำการปรับค่าอัตราการไหลเชิงเส้นและเวลาในการเกิดออกซิเดชัน ผลการทดลอง
แสดงให้เห็นว่า อัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบและที่เคลือบด้วย Mn-
Co spinel ไม่ต่างกัน นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะพบว่า มีรู
และรอยแตกปรากฏบนพื้นผิวของชิ้นเคลือบซึ่งอาจทำให้ในบริเวณดังกล่าวนั้น พื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิม
จะสัมผัสกับบรรยากาศภายนอก ซึ่งหมายความว่าวิธีการและขั้นตอนการเคลือบผิวอาจจะยังไม่เหมาะสม
สำหรับการเคลือบผิวชิ้นงานชนิดนี้ หรือมีเช่นนั้นก็อาจจะเป็นที่ชนิดของสารเคลือบเองที่ไม่เหมาะสมกับการ
นำไปใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการระเหยของโครเมียม

คำสำคัญ: การระเหยของโครเมียม แผ่นกั้นเซลล์ Mn-Co spinel วิธีการเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

Research Title: Coating of Metallic Interconnector Used in Solid Oxide Fuel Cells to Reduce the Vaporisation of Chromia Scale

Researcher:Walairat Chandra-ambhorn.....

Faculty:Engineering.....**Department:**Chemical Engineering.....

ABSTRACT

The aim of this research is to develop the coating material and method for stainless steel the solid oxide fuel cell interconnector coating to prevent or prohibit chromium volatilisation from the stainless steel surface. In this work, high temperature oxidations of uncoated AISI 441 and AISI 441 coated with Mn-Co spinel by electroplating method were investigated and compared. Chromium volatilisation and morphologies of the samples were observed after oxidation. Here, the samples were oxidised in simulated cathodic condition of solid oxide fuel cell. 5% H₂O in O₂ was passed through the quartz column where the specimen was hung inside. This quartz column was placed in the vertical furnace. The operating temperature was 800°C. In the experiment, linear velocity of gas and oxidation time were varied. The experimental results show that chromium volatilisation rates of uncoated and coated samples were not significantly different. Furthermore, SEM results show that there were some holes and cracks observed on the coating layer which may make AISI 441 surface to expose to the atmosphere. This means that this coating method and procedure may not be suitable for this material coating and the coating material Mn-Co spinel itself may not be a good choice to use as chromium volatilisation protective layer.

Keywords : chromium volatilisation, interconnector, Mn-Co spinel, electroplating method

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ SIMaP Laboratory สถาบันเทคโนโลยีแห่งเกษอนอบบ์ ประเทศฝรั่งเศสที่เอื้อเพื่อ
ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ในการทำวิจัย และการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์
ประจำปีงบประมาณ 2556

นางวลัยรัตน์ จันทรัมย์พร
นางสาววิจิตรา วงศ์พร้อมรัตน์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ หรือ I
สารบัญภาพ.....	ฉ หรือ II
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	9
3.1 ชุดอุปกรณ์การทดลอง.....	9
3.2 การเตรียมชิ้นงาน.....	10
3.3 สภาพะในการทดลอง.....	10
บทที่ 4 ผลการวิจัย	11
4.1 การระเหยของโครเมียมจากพื้นผิวของเม็ดโครเมียมออกไซด์.....	11
4.2 การระเหยของโครเมียมออกจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบผิว และที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า.....	11
4.3 การวิเคราะห์พื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบผิว และที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้าก่อนและ หลังการเกิดออกซิเดชันที่สภาวะต่างๆ.....	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	19
เอกสารอ้างอิง.....	20
ภาคผนวก.....	21
ต้นฉบับบทความวิจัยที่จะนำไปเผยแพร่.....	21
ประวัตินักวิจัย.....	34



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญตาราง

ตารางที่

หน้า

- 4.1 ปริมาณของโครเมียมที่ระเหยจากเม็ดโครเมียมออกไซด์หลังจากผ่านการออกซิไดซ์
ในออกซิเจนขึ้น ที่ 800 °C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง 11



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 ชุดการทดลอง	3
2.1 หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง	4
2.2 ผลของความดันย่อยของน้ำต่อสปีชีส์ของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในอากาศชื้น ที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 2.13×10^4 Pa ที่อุณหภูมิ 1223 K	7
3.1 แผนภาพการทดลอง	9
4.1 ผลของอัตราการไหลเชิงเส้นของ 5% H ₂ O/O ₂ ที่มีต่ออัตราการระเหยของโครเมียม ออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและ ผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel เมื่อผ่านการออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 24 และ 96 ชั่วโมง	12
4.2 อัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel เมื่อผ่านการออกซิไดซ์ ใน 5% H ₂ O/O ₂ ที่อัตราการไหลเชิงเส้น 2 cm/s ที่อุณหภูมิ 800 °C ที่เวลาต่างๆ	13
4.3 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และ (b) ผลการวิเคราะห์ EDX ของพื้นผิวเปลือย ของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H ₂ O/O ₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง	14
4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel	15
4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและผลการวิเคราะห์ EDX ของพื้นผิว เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel	16
4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและผลการวิเคราะห์ EDX ภายในรูปที่ปรากฏ บนพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel	16
4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel และผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H ₂ O/O ₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและผลการวิเคราะห์ EDX ของพื้นผิว เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel และผ่าน การออกซิไดซ์ใน 5% H ₂ O/O ₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง	18



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันวิกฤตการณ์น้ำมันแพงและมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมอันเกิดจากการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล กำลังเป็นปัญหาที่สำคัญที่ก่อให้เกิดผลพวงทางด้านเศรษฐกิจและภัยพิบัติทางธรรมชาติที่ร้ายแรงของโลก ด้วยเหตุนี้ จึงมีการคิดค้นพลังงานทดแทนที่มีความเหมาะสมในการใช้งาน หนึ่งในพลังงานทดแทนอย่างหนึ่งที่เป็นที่สนใจได้แก่ พลังงานจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจน และหนึ่งในอุปกรณ์ที่สามารถนำพลังงานไฮโดรเจนไปใช้ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell: FC)

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ใช้หลักการทางไฟฟ้าเคมี เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิดที่ได้รับความนิยมมากที่สุดชนิดหนึ่ง คือเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell: SOFC) ที่มีประสิทธิภาพสูง และใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าในโรงไฟฟ้าได้ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยว (Single cell) จะให้พลังงานน้อย เพื่อเพิ่มพลังงานไฟฟ้าให้มากขึ้นนั้น จึงมีการนำเซลล์เดี่ยวมาต่อกันแบบอนุกรมโดยใช้แผ่นกั้นเซลล์ (Interconnector) เป็นตัวเชื่อม ได้เป็นชุดเซลล์เชื้อเพลิง (Cell stack) แผ่นกั้นเซลล์ที่นิยมใช้ในปัจจุบันเป็นแผ่นกั้นเซลล์ที่ทำจากวัสดุประเภท โลหะผสม (Metallic materials) โดยเฉพาะวัสดุจำพวกเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ

ปัญหาใหญ่อย่างหนึ่งที่เป็นอุปสรรคต่อการใช้งานของ SOFC ที่ใช้เหล็กกล้าไร้สนิมเป็นแผ่นกั้นเซลล์ คือ เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง ผังแคโทดจะมีสถานะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ทำให้โครเมียมระเหยออกจากสเกลโครเมีย (Chromia scales: Cr_2O_3) บนพื้นผิวแผ่นกั้นเซลล์ โดยชั้นโครเมียมนี้จะช่วยป้องกันการกัดกร่อนของแผ่นกั้นเซลล์ ดังนั้นเมื่อมีการสูญเสียชั้นสเกลโครเมีย แผ่นกั้นเซลล์จึงสึกกร่อน ส่งผลให้ขั้วแคโทดเสื่อมสภาพ และค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นกั้นเซลล์ค่อยลง จึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานสั้นลง การลดการระเหยโครเมียมจากสเกลโครเมียบนแผ่นกั้นเซลล์ คือสิ่งที่ช่วยยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ โดยการลดการระเหยของโครเมียมทำได้หลายวิธี ซึ่งวิธีที่นิยมคือการใช้เทคโนโลยีเคลือบผิว

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อพัฒนาสารเคลือบผิวและเทคโนโลยีการเคลือบผิวแผ่นกั้นเซลล์เชื้อเพลิงหรือเครื่องแยกน้ำด้วยไฟฟ้าชนิดออกไซด์แข็งให้สามารถลดการระเหยของสเกลโครเมีย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาการเคลือบผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดที่ใช้ทำแผ่นกั้นเซลล์ ด้วยสารเคลือบที่เหมาะสม

1.3.2 ทดสอบความสามารถในการป้องกันการระเหยของสเกลโครเมียมออกจากชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วยสารเคลือบชนิดต่างๆ ด้วยวิธีการที่ต่างกัน

1.3.3 ศึกษากลไกการเปลี่ยนแปลงของสเกลที่เกิดขึ้นพบพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อผ่านการทดสอบการระเหยของสเกลโครเมียม

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 เคลือบผิวเหล็กกล้าไร้สนิมด้วย $MnCo_3O_4$ (หรือสารเคลือบชนิดอื่น หากพบสารเคลือบที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าในภายหลัง) ด้วยวิธี Electrodeposition (หรือวิธีการอื่น หากพบวิธีการที่เหมาะสมกว่าในภายหลัง) โดยการปรับเปลี่ยนค่ากระแสไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการเคลือบ

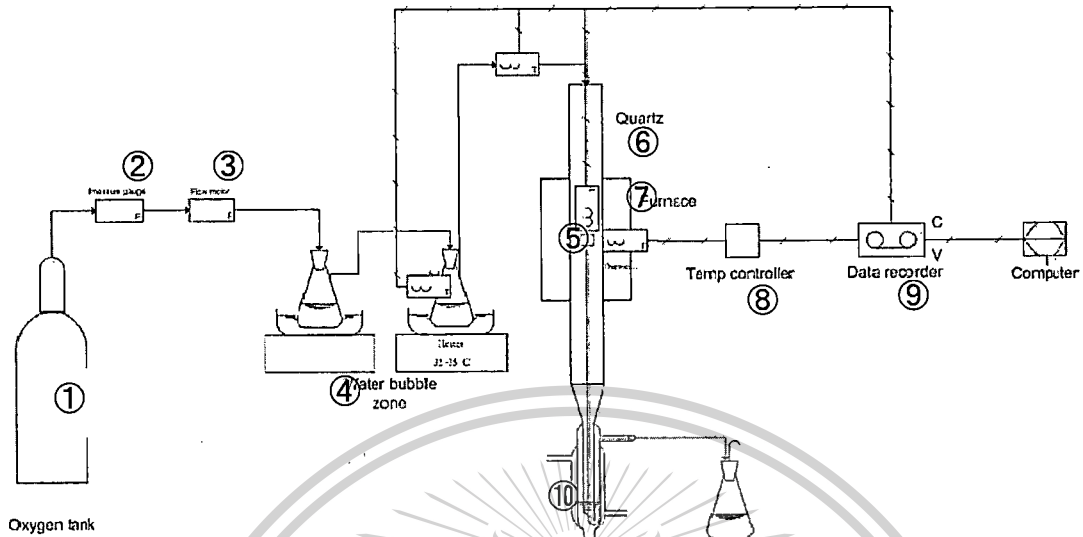
1.4.2 วิเคราะห์พื้นผิวของชิ้นงานด้วย SEM, EDS และ XRD

1.4.3 ติดตั้งชุดทดลองดังภาพที่ 1.1 โดยหลักการทำงานคือแก๊สออกซิเจนจากถังบรรจุแก๊สออกซิเจน (O_2 tank; ①) จะไหลผ่านอุปกรณ์วัดความดัน (Regulator; ②) และอุปกรณ์วัดอัตราการไหล (Flow meter; ③) เพื่อควบคุมอัตราการไหลตามที่กำหนด จากนั้นแก๊สออกซิเจนจะผ่านเข้าสู่ส่วนปรับความชื้น (Water Bubble Zone; ④) เพื่อให้แก๊สออกซิเจนมีความชื้นประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ แก๊สออกซิเจนชื้นที่ได้จะไหลผ่านแผ่นโลหะตัวอย่าง (Specimen; ⑤) ที่แขวนไว้ในท่อควอตซ์ (Quartz tube; ⑥) โดยจะมีเตาเผาท่อ (Split Tube Furnace; ⑦) ให้ความร้อนแก่แผ่นโลหะตัวอย่าง เหมือนสภาวะการทำงานจริงที่มีอุณหภูมิสูง โดยมีตัวควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller; ⑧) ควบคุมอุณหภูมิตามที่กำหนด และส่งสัญญาณไปบันทึกที่เครื่องบันทึกข้อมูล (Data recorder; ⑨) โครเมียมที่ระเหยออกจากแผ่นโลหะตัวอย่างจะถูกควบแน่นในน้ำกลั่นที่บรรจุอยู่ในตัวควบแน่น (Condenser; ⑩) และโครเมียมที่ยังเหลืออยู่ก็จะถูกควบแน่นอีกครั้งในน้ำกลั่น นำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมโดยใช้เทคนิค ICP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 1.1 ชุดการทดลอง

1.4.4 นำชิ้นงานในข้อ 1.4.1 ไปทดสอบการระเหยของสเกลโครเมียที่สถานะจำลองให้เหมือนกับสถานะการทำงานในฝั่งแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยปรับเปลี่ยนระยะเวลา และ อุณหภูมิในการทดลอง

1.4.5 วิเคราะห์พื้นผิวของชิ้นงานด้วย SEM, EDS และ XRD หลังการทดลองการระเหยของสเกลโครเมีย

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

นำองค์ความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในการแก้ปัญหาการระเหยของโครเมียจากพื้นผิวของแผ่นกั้นเซลล์ในระหว่างการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยการพัฒนาวิธีการเคลือบสารเคลือบผิวเพื่อป้องกันหรือลดอัตราการระเหยของโครเมียจากพื้นผิวของแผ่นกั้นเซลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 2

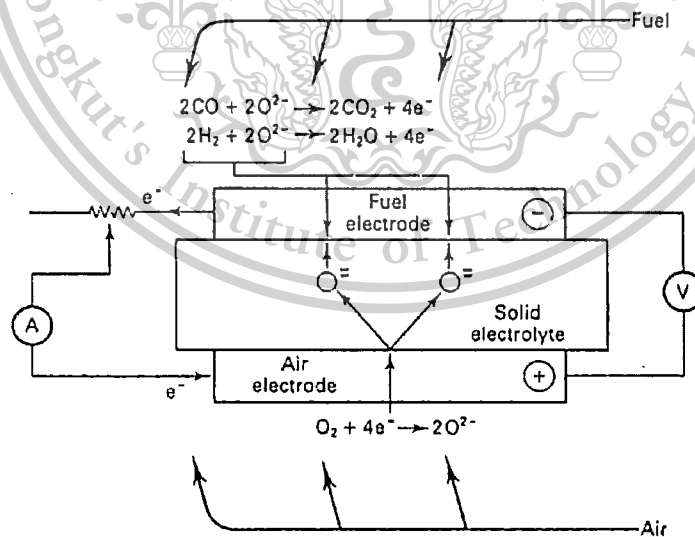
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell) [1]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells; FC) คืออุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า ประกอบด้วย ขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งได้แก่ ขั้วแอโนด (Anode; ขั้วลบ) และขั้วแคโทด (Cathode; ขั้วบวก) และอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอยู่ระหว่างอิเล็กโทรดทั้ง 2 โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นวัสดุประเภทเซรามิกส์ ดังนั้นอุณหภูมิปฏิบัติการจึงต้องสูง เพื่อให้มีการนำประจุได้ดี เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จัดเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนามากที่สุดเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้สูงถึง 65% นอกจากนั้น เชื้อเพลิงที่นำมาใช้ยังสามารถนำมาได้จากเชื้อเพลิงหลายชนิด ได้แก่ ไฮโดรเจน มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์

หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแสดงดังภาพที่ 2.1 ถ้าออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้าทางด้านแคโทดจะถูกรีดิวซ์เป็นออกไซด์ไอออนและแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังด้านแอโนด และทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าทางด้านแอโนด จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนนี้จะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น



ภาพที่ 2.1 หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

2.1.2 แผ่นกั้นเซลล์ (Interconnect)

ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะคล้ายกับเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั่วไปคือประกอบด้วย ขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทด ส่วนประกอบทั้ง 3 นี้เมื่อนำมาต่อรวมกันจะเรียกว่าเซลล์เดี่ยว (Single cell) ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เซลล์เดี่ยวหลายๆเซลล์จะถูกนำมาต่ออนุกรมกัน โดยมีแผ่นกั้นเซลล์วางกั้นแต่ละเซลล์ แผ่นกั้นเซลล์มีหน้าที่ดังต่อไปนี้

- 1) เหนี่ยวนำกระแสที่เซลล์เดี่ยวแต่ละเซลล์ผลิตได้ออกสู่วงจรภายนอก
- 2) กั้นกระแสการไหลของกระแสเชื้อเพลิงจากเซลล์เดี่ยวหนึ่งกับกระแสของสารออกซิแดนซ์จากเซลล์เดี่ยวข้างเคียง

วัสดุที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์จะต้องมีสมบัติดังนี้ [2]

- 1) มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง
- 2) มีความสามารถในการต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุณหภูมิสูง ทั้งในสถานะของแคโทดและแอโนดได้ดี
- 3) นำไฟฟ้าได้ดีมาก
- 4) มีค่าการขยายตัวทางความร้อนที่เหมาะสม ใกล้เคียงวัสดุอื่น ได้ดี
- 5) ออกซิเจนและไฮโดรเจนสามารถแพร่ผ่านได้น้อยมาก เพื่อไม่ให้เกิดการทำปฏิกิริยากันโดยตรง (Direct combination)
- 6) มีสมบัติทางเคมีที่เหมาะสมกับวัสดุที่สัมผัส และไม่ทำปฏิกิริยากับกระแสก๊าซ
- 7) ไม่มีอันตรกิริยากับขั้วแอโนดและแคโทด (วัสดุที่อยู่ติดกัน)
- 8) ง่ายต่อการขึ้นรูปและประกอบเพื่อนำมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์
- 9) มีความแข็งแรงและความต้านทานการเกิดครีป (Creep) ที่อุณหภูมิสูง

วัสดุยุคแรกๆ ที่นำมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์ ได้แก่ วัสดุประเภทเซรามิกส์ เนื่องจากอุณหภูมิปฏิบัติการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสูงถึง 1000°C นอกจากนั้น การผลิตและขึ้นรูปของแผ่นกั้นเซลล์ที่เป็นเซรามิกส์มีความซับซ้อนยุ่งยาก ทำให้ค่าการลงทุนสูงในปัจจุบัน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสามารถลดอุณหภูมิปฏิบัติการลงมาที่ $600-800^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นสถานะที่สามารถใช้โลหะเป็นแผ่นกั้นเซลล์ได้ ข้อดีของการใช้โลหะเป็นแผ่นกั้นเซลล์คือ มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าเซรามิกส์และการขึ้นรูปง่ายกว่า

วัสดุประเภทโลหะอีกชนิดหนึ่งที่มีคุณสมบัติเหมาะสมกับการนำมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์คือ เหล็กกล้าไร้สนิมชนิดเฟอร์ริติก (Ferritic stainless steel) เนื่องจากมีราคาถูก แข็งแรง จุดหลอมเหลวสูง (ไม่เกิดการหลอมในอุณหภูมิปฏิบัติการซึ่งได้แก่ $600-800^{\circ}\text{C}$) ค่าการนำไฟฟ้าสูง ค่าการขยายตัวทางความร้อนเข้ากับองค์ประกอบอื่นของเซลล์ได้ดีและมีความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันและการกัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

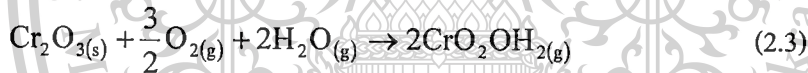
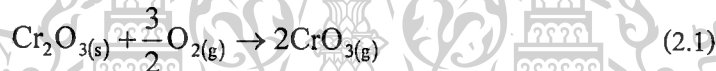
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

กร่อน (Corrosion) ได้ดี ซึ่งความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันนี้เกิดจากการที่โลหะมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ วัสดุที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบมากกว่า 12% จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างโครเมียมในโลหะกับออกซิเจนในอากาศ เกิดเป็นโครเมียมสเกล (Chromia scale; Cr_2O_3) ทำหน้าที่คล้ายฟิล์มที่เคลือบโลหะอยู่ ทำให้ออกซิเจนไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบอื่นในเซลล์ได้ วัสดุจึงไม่เกิดสนิม แต่ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงเหมือนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โครเมียมสเกลจะเกิดการระเหยออกไป เมื่อไม่มีฟิล์มป้องกันออกซิเจนจะสามารถเข้ามาทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบอื่นเกิดเป็นสนิมได้ วัสดุจะเกิดการเสื่อมสภาพส่งผลต่ออายุการใช้งานที่สั้นลงของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

2.1.5 การระเหยของโครเมียม (Chromium evaporation)

โครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิมที่ฟอร์มตัวเป็นโครเมียมออกไซด์สเกลจะระเหยเมื่ออยู่ในอากาศและ/หรือออกซิเจน ทั้งที่มีความชื้นและไม่มีที่มีอุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาหลักของการระเหยแสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ [3]

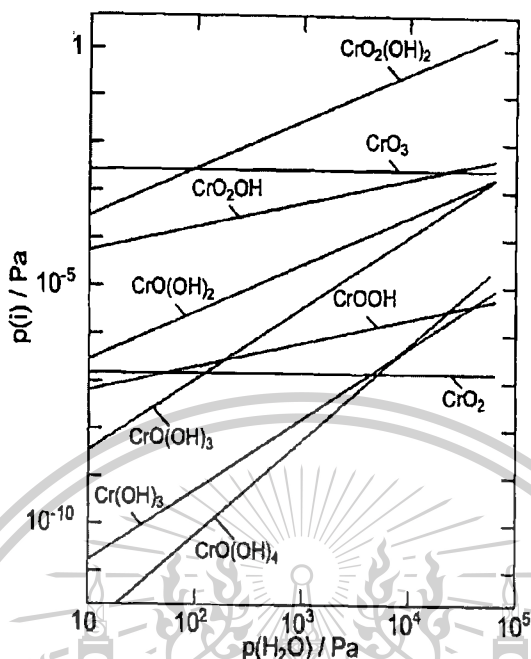


ปฏิกิริยาที่ (2.1)-(2.3) แสดงให้เห็นว่าโครเมียมสามารถระเหยเป็นก๊าซได้หลายชนิด ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิปฏิบัติการ ภาพที่ 2.2 แสดงผลของความดันย่อยของน้ำที่มีต่อสปีชีส์ของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในอากาศซึ่งที่มีความดันย่อยของน้ำเท่ากับ 2.13×10^4 Pa [4] ที่อุณหภูมิ 1223 K จากภาพที่ 2.2 จะเห็นว่าองค์ประกอบหลักของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในอากาศซึ่งได้แก่ CrO_3 และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ นอกจากนี้ถ้าอุณหภูมิปฏิบัติการและ/หรือปริมาณความชื้นเพิ่มขึ้น สารประกอบโครเมียมมีแนวโน้มจะระเหยออกมาจะสูงขึ้น [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 2.2 ผลของความดันย่อยของน้ำต่อสปีชีส์ของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในอากาศชื้น ที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 2.13×10^4 Pa ที่อุณหภูมิ 1223 K [4]

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเคลือบผิว (Coating) เป็นกระบวนการสร้างชั้นฟิล์มบางปกคลุมพื้นผิวของวัตถุเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของพื้นผิว เช่น ทนต่อการกัดกร่อน ความต้านทานการสึกหรอ ความต้านทานรอยขีดข่วน เป็นต้น กระบวนการเคลือบผิวมีหลายวิธีด้วยกัน ยกตัวอย่างเช่น วิธีการจุ่มเคลือบ (Dip coating) วิธีการสเปรย์ความร้อน (Thermal spraying) วิธีสปัตเตอร์ (Sputtering) วิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) เป็นต้น

ปัจจุบัน มีกลุ่มวิจัยจากหลากหลายกลุ่มทั่วโลกพยายามศึกษาหาชนิดของสารเคลือบและวิธีการเคลือบผิวแผ่นกั้นเซลล์ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม เพื่อลดการระเหยของเสกัลโครเมียมออกจากพื้นผิว

Liu และ Chen [5] ศึกษาหาวิธีการเคลือบผิวของแผ่นกั้นเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำจากโลหะผสม E-brite ด้วยนิกเกิลไฮดรอกไซด์เพื่อป้องกันการระเหยของโครเมียมออกไซด์ โดยวิธีการเคลือบผิวที่ใช้ คือ การทาบนผิวโลหะ และการเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า พบว่าสามารถลดการระเหยของโครเมียม และปรับปรุงความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ โดยการเคลือบผิวด้วยการทาบนั้นเป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพ เพราะจากผลการทดลอง วิธีนี้จะทำให้ชั้นโครเมียมออกไซด์สามารถนำไฟฟ้าและทนต่อความร้อนได้ดี แต่ส่วนของการเคลือบผิวทางไฟฟ้านั้น โครงสร้างของการเคลือบจะมีความหนาแน่นและมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ประสิทธิภาพที่จะยับยั้งการแพร่ของออกซิเจนเข้าสู่ชั้นผิว ซึ่งให้ระยะเวลาการใช้งานที่ยาวนานกว่าการเคลือบผิวด้วยการทา

Zhang และคณะ [6] พัฒนาการเคลือบผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมด้วย $(\text{MnCo})_3\text{O}_4$ โดยทำการศึกษาวีธี electrophoretic deposition (EPD) แล้วเผาในสภาวะที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ ซึ่งพบว่าความต่างศักย์ EPD และการปล่อยให้เย็นตัวในอากาศมีผลต่อโครงสร้างระดับจุลภาค สำหรับการเคลือบทำโดยใช้ความต่างศักย์ที่น้อยกว่า 400 โวลต์ พบว่าผิวเคลือบนั้นมีการยึดเกาะกับผิวของแผ่นกั้นเซลล์ที่ดี แต่ยังไม่มียางานถึงความสามารถในการลดการระเหยของโครเมียม

Wu และคณะ [7] ศึกษาการเคลือบผิวแผ่นกั้นเซลล์ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด SUS 430 ด้วย Co_3O_4 และ MnCo_2O_4 ด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM และ XRD พบว่าการเคลือบด้วยสารทั้งสองประเภทส่งผลดี คือ ยับยั้งการแพร่ของโครเมียมบนพื้นผิวชิ้นงานได้ดี อย่างไรก็ตาม การเคลือบด้วย Co_3O_4 ที่บางประมาณ 2 ไมโครเมตร จะทำให้เกิดการเติบโตของสเกลได้อย่างรวดเร็ว ในทางกลับกันการเคลือบด้วย Co_3O_4 ที่หนาเกินไปอาจจะทำให้มีการขยายตัวทางความร้อนระหว่างชั้นเคลือบ Co_3O_4 กับ ชิ้นงานเหล็กเกรด SUS 430 ไม่สอดคล้องกัน และแม้ว่า อัตราการเสื่อมสภาพเมื่อทำการเคลือบด้วย MnCo_2O_4 จะสูงกว่าการเคลือบด้วย Co_3O_4 ก็ตาม แต่การเพิ่มแมงกานีสเข้าไปผสมกับโคบอลต์นั้น นอกจากจะเป็นการเพิ่มการยับยั้งการเติบโตของสเกลแล้ว ยังช่วยลดความไม่สอดคล้องของสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอีกด้วย

Kurokawa และคณะ [8] ศึกษาการยับยั้งการระเหยของโครเมียมบนเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430 ซึ่งเคลือบผิวด้วย Lanthanum strontium manganese oxide ($\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: LSM), Lanthanum strontium cobalt iron oxide ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$: LSCF) และ Manganese cobalt oxide (MnCo_2O_4 : MCO) ด้วยวิธีการสเปรย์ (Aerosol Spraying) และการจุ่มเคลือบ (Dip Coating) ซึ่งทำการทดลองที่อุณหภูมิ 1073 เคลวิน พบว่าการเคลือบผิวด้วย LSM ด้วยวิธีสเปรย์สามารถลดการระเหยของโครเมียมได้สูงที่สุดคือ 21-40 เท่า

Stainislawski และคณะ [9] ศึกษาการระเหยของโครเมียมออกจากโครเมียมอัลลอยที่เคลือบผิวด้วย $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ และโลหะ Co Ni และ Cu ในอากาศ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยในการเคลือบผิวชิ้นงานนั้น ใช้วิธี Sputtering สำหรับสารเคลือบทุกชนิดที่ทำการศึกษา พบว่าการเคลือบผิวด้วย $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ หรือ $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ ไม่สามารถลดการระเหยของโครเมียมได้มากนัก ขณะที่การเคลือบด้วย Co Ni หรือ Cu สามารถลดการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของโครเมียมอัลลอยได้มากกว่า 99%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

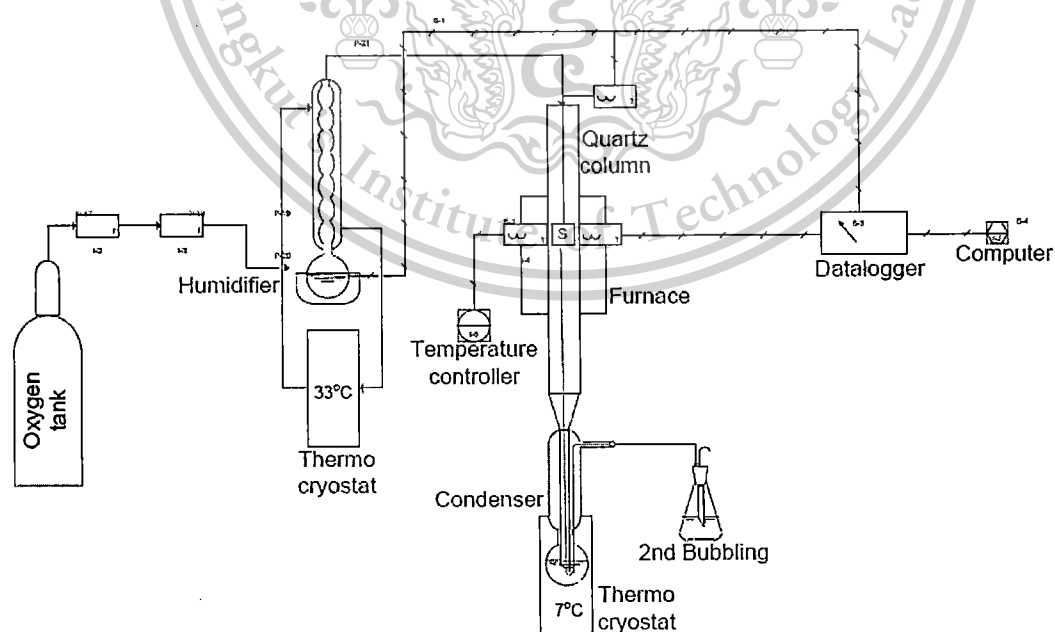
Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 ชุดอุปกรณ์การทดลอง

ภาพที่ 3.1 แสดงแผนภาพชุดการทดลอง จากภาพ ออกซิเจนจะต่อเข้ากับเครื่องวัดอัตราการไหล (Flow meter) และเครื่องผลิตไอน้ำ (Humidifier) ตามลำดับ ซึ่งเครื่องผลิตไอน้ำจะปรับปริมาณความชื้นในกระแสก๊าซออกซิเจนให้มีความชื้นประมาณ 5% หลังจากนั้นก๊าซออกซิเจนชื้นจะไหลเข้าสู่คอลัมน์ควอตซ์ ซึ่งติดตั้งอยู่ในเตาเผาที่มีชิ้นงานทดสอบแขวนไว้ภายใน ก๊าซออกซิเจนชื้นจะไหลผ่านชิ้นงาน และที่ทางออกของคอลัมน์ ก๊าซจะไหลผ่านเครื่องควบแน่น (Condenser) ซึ่งควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 7°C ที่สถานะนี้ สารประกอบของโครเมียมที่อยู่ในสถานะก๊าซจะควบแน่นและกลายเป็นของเหลว จากเครื่องควบแน่น ก๊าซจะไหลต่อไปยังขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ซึ่งมีน้ำบรรจุอยู่ในอีกครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่า สารประกอบโครเมียมที่ระเหยออกมาทั้งก๊าซทั้งหมดถูกควบแน่นกลายเป็นสารละลาย เมื่อสิ้นสุดการทดลอง ทำการล้างคอลัมน์ควอตซ์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) เข้มข้น 0.1 M จากนั้นนำน้ำล้างคอลัมน์ควอตซ์ สารละลายจากคอนเดนเซอร์และสารละลายจากขวดรูปชมพู่ไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมด้วยเครื่อง ICP (Inductively coupled plasma)



ภาพที่ 3.1 แผนภาพการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

3.2 การเตรียมชิ้นงานทดสอบ

ในการทดลองนี้จะแบ่งชิ้นงานออกเป็น 3 ชนิด ได้แก่

3.2.1 เม็ดโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3 pellet) ซึ่งเตรียมโดยการนำผงโครเมียมออกไซด์ไปอัดเม็ดแล้วเผาผนึก (Sintering)

3.2.2 ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ซึ่งตัดให้มีขนาด $15 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ แล้วนำไปขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 240 600 และ 1200 และล้างด้วยอะซิโตนและเอทานอลเป็นเวลาอย่างละ 5 นาที

3.2.3 ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า

3.3 สภาพะในการทดลอง

3.3.1 ชิ้นงานเม็ดโครเมียมออกไซด์

ชิ้นงานดังกล่าวนี้ใช้ในการตรวจสอบการทำงานของชุดทดลองโดยเฉพาะประสิทธิภาพในการเก็บสารประกอบโครเมียมที่ระเหยออกจากชิ้นงาน ในการทดลองด้วยเม็ดโครเมียมออกไซด์นี้ทำได้โดยการชั่งน้ำหนักชิ้นงานแล้วนำชิ้นงานไปออกซิไดซ์ในคอลัมน์ที่ควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 800°C โดยผ่านออกซิเจนขึ้นที่มีอัตราการไหลเชิงเส้น 3 cm/s เข้าไปในคอลัมน์ที่ควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 800°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง จากนั้นนำของเหลวที่เก็บได้จากการล้างคอลัมน์ของเหลวจากขวดที่คอนเดนเซอร์และในขวดรูปชมพู่ไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมด้วยเครื่อง ICP พร้อมทั้งชั่งน้ำหนักเม็ดโครเมียมออกไซด์หลังถูกออกซิไดซ์แล้ว

3.3.2 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ

สำหรับชิ้นงานชนิดนี้จะทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.3.1 คือ ทดลองโดยผ่านออกซิเจนขึ้นเข้าไปในคอลัมน์ที่ควบคุมอุณหภูมิภายในไว้ที่ 800°C แต่จะทำการปรับค่าอัตราการไหลเชิงเส้นหลายๆ ในช่วง $1.0 - 5.0 \text{ cm/s}$ เป็นเวลา 24 และ 96 ชั่วโมง หลังจากนั้น ทำการทดลองที่สภาวะเดิม แต่ปรับอัตราการไหลเชิงเส้นเป็น 2.0 cm/s และทำการทดลองที่ระยะเวลาต่างๆกัน ในช่วง 24 - 96 ชั่วโมง

3.3.3 ชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel

ทำการทดลองเช่นเดียวกับชิ้นงานในข้อ 3.3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 การระเหยของโครเมียมจากพื้นผิวของเม็ดโครเมียมออกไซด์

หลังจากทดสอบการระเหยของโครเมียมบนเม็ดโครเมียมออกไซด์ตามสภาวะในข้อ 3.3.1 นั่นคือทำการชั่งน้ำหนักเม็ดโครเมียมออกไซด์ก่อนและหลังทำการออกซิไดซ์ เพื่อทำการคำนวณน้ำหนักของโครเมียมที่เกิดปฏิกิริยาไปแล้วระเหยไปเป็นสารประกอบโครเมียมในสถานะแก๊ส เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับปริมาณโครเมียมในสารละลายที่เก็บได้ตามวิธีการที่ระบุไว้ในหัวข้อ 3.1 ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP ผลการทดลองเป็นดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณของโครเมียมที่ระเหยจากเม็ดโครเมียมออกไซด์หลังจากผ่านการออกซิไดซ์ในออกซิเจนขึ้น ที่ 800 °C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง

การทดลองครั้งที่	ปริมาณโครเมียมในสารละลายที่วัดได้ ด้วยเครื่อง ICP (มิลลิกรัม)	ปริมาณโครเมียมที่คำนวณจากน้ำหนักที่ ลดลงหลังทำการออกซิไดซ์ (มิลลิกรัม)
1	0.465	0.0684-0.6156
2	0.354	0.32832-0.65664

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าปริมาณโครเมียมที่ในสารละลายที่วัดด้วยเครื่อง ICP อยู่ในช่วงเดียวกับปริมาณโครเมียมที่ลดลงซึ่งวัดได้โดยการชั่งน้ำหนักด้วยตาชั่ง ดังนั้น การวิเคราะห์การระเหยของโครเมียมด้วยวิธีการเก็บตัวอย่างในหัวข้อ 3.1 น่าจะสามารถเชื่อถือได้

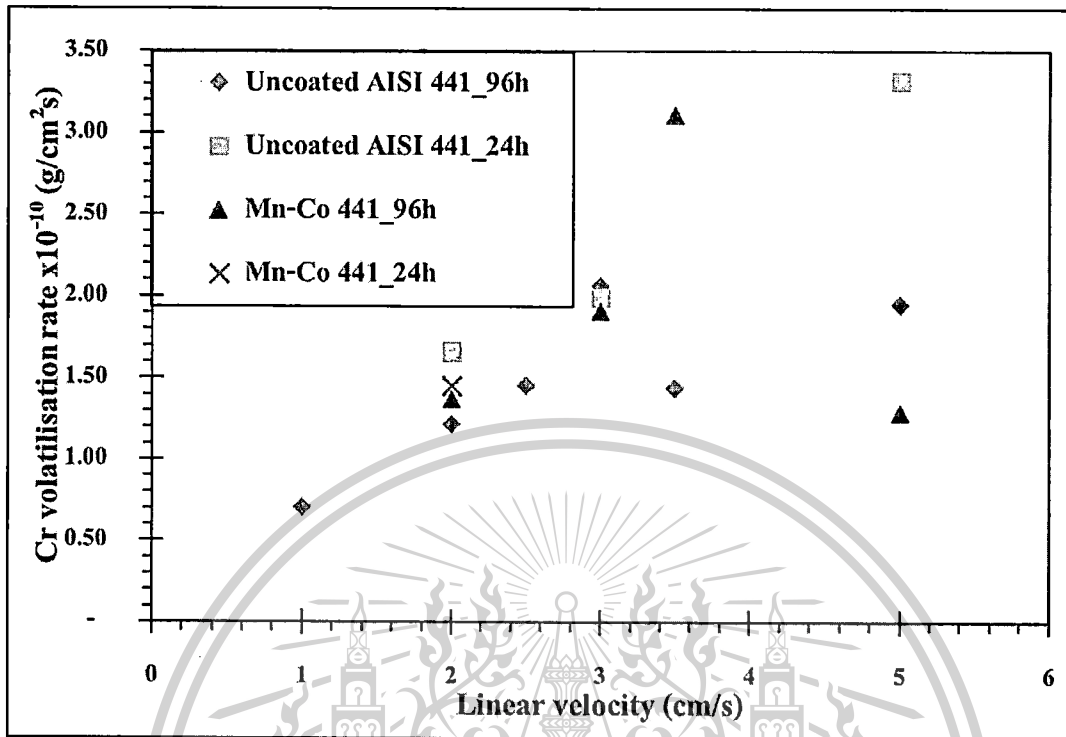
4.2 การระเหยของโครเมียมออกจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบผิวและที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า

ภาพที่ 4.1 แสดงผลของอัตราการไหลเชิงเส้นของ 5% H₂O/O₂ ที่มีต่ออัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวเทียบกับที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel เมื่อผ่านการออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 24 และ 96 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 4.1 ผลของอัตราการไหลเชิงเส้นของ 5% H_2O/O_2 ที่มีต่ออัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel เมื่อผ่านการออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 24 และ 96 ชั่วโมง

จากภาพจะเห็นได้ว่า หลังผ่านการออกซิไดซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่ผ่านการเคลือบมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลเชิงเส้นของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นตลอดช่วงอัตราการไหลที่ทำการทดลอง นั้นหมายความว่า การระเหยของโครเมียมในสภาวะการทดลองดังกล่าว น่าจะถูกจำกัดด้วยขั้นตอนการแพร่ของสารประกอบโครเมียมจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมออกสู่กระแสแก๊สออกซิเจนขึ้น ขณะที่เมื่อผ่านการออกซิไดซ์เป็นเวลา 96 ชั่วโมง อัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่ผ่านการเคลือบมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงที่อัตราการไหลเชิงเส้นของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นในช่วงแรกที่อัตราการไหลเชิงเส้นดังกล่าวต่ำกว่าประมาณ 2.5 cm/s ขณะที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนขึ้นสูงกว่า 2.5 cm/s อัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่ผ่านการเคลือบมีแนวโน้มคงที่ กล่าวคือ ไม่ขึ้นกับอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนขึ้นนั่นเอง ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าว อาจกล่าวได้ว่า ในช่วงอัตราการไหลเชิงเส้นของแก๊สออกซิเจนขึ้นต่ำกว่า 2.5 cm/s นั้น กระบวนการระเหยของโครเมียมถูกจำกัดด้วยขั้นตอนการแพร่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

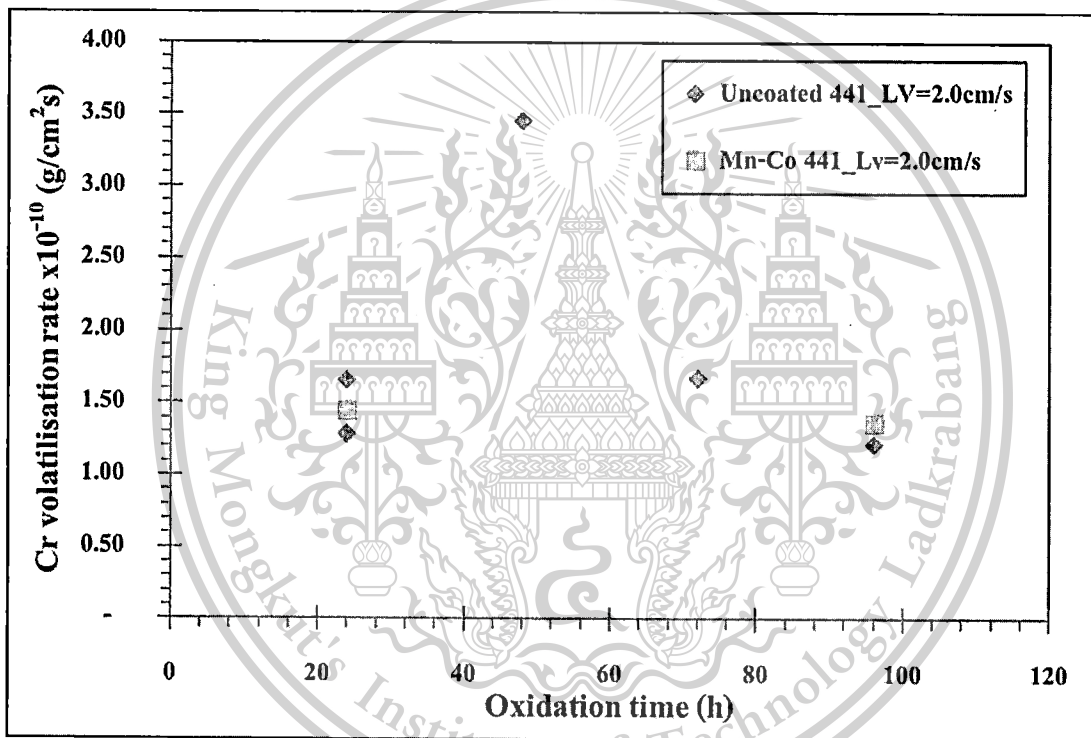
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ของสารประกอบ โครเมียมจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมออกสู่กระแสแก๊สออกซิเจนขึ้น ขณะที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนขึ้นสูงกว่า 2.5 cm/s ปฏิริยาถูกจำกัดด้วยจลนพลศาสตร์ของปฏิริยา

เมื่อพิจารณาเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel จะเห็นว่าอัตราการระเหยของโครเมียมอยู่ในระดับที่ใกล้เคียงกับเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว

ภาพที่ 4.2 แสดงผลของเวลาในการออกซิไดซ์ต่ออัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel เมื่อผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H₂O/O₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C



ภาพที่ 4.2 อัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel เมื่อผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H₂O/O₂ ที่อัตราการไหลเชิงเส้น 2 cm/s ที่อุณหภูมิ 800 °C ที่เวลาต่างๆ

จากภาพที่ 4.2 จะเห็นว่า ที่อัตราการไหลเชิงเส้นของแก๊สออกซิเจนขึ้น 2 cm/s อัตราการระเหยของโครเมียมค่อนข้างคงที่ที่เวลาในการออกซิไดซ์ต่างๆ และอัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวไม่แตกต่างจากอัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมดังกล่าวที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel ซึ่งหมายความว่า ชั้นเคลือบไม่ได้

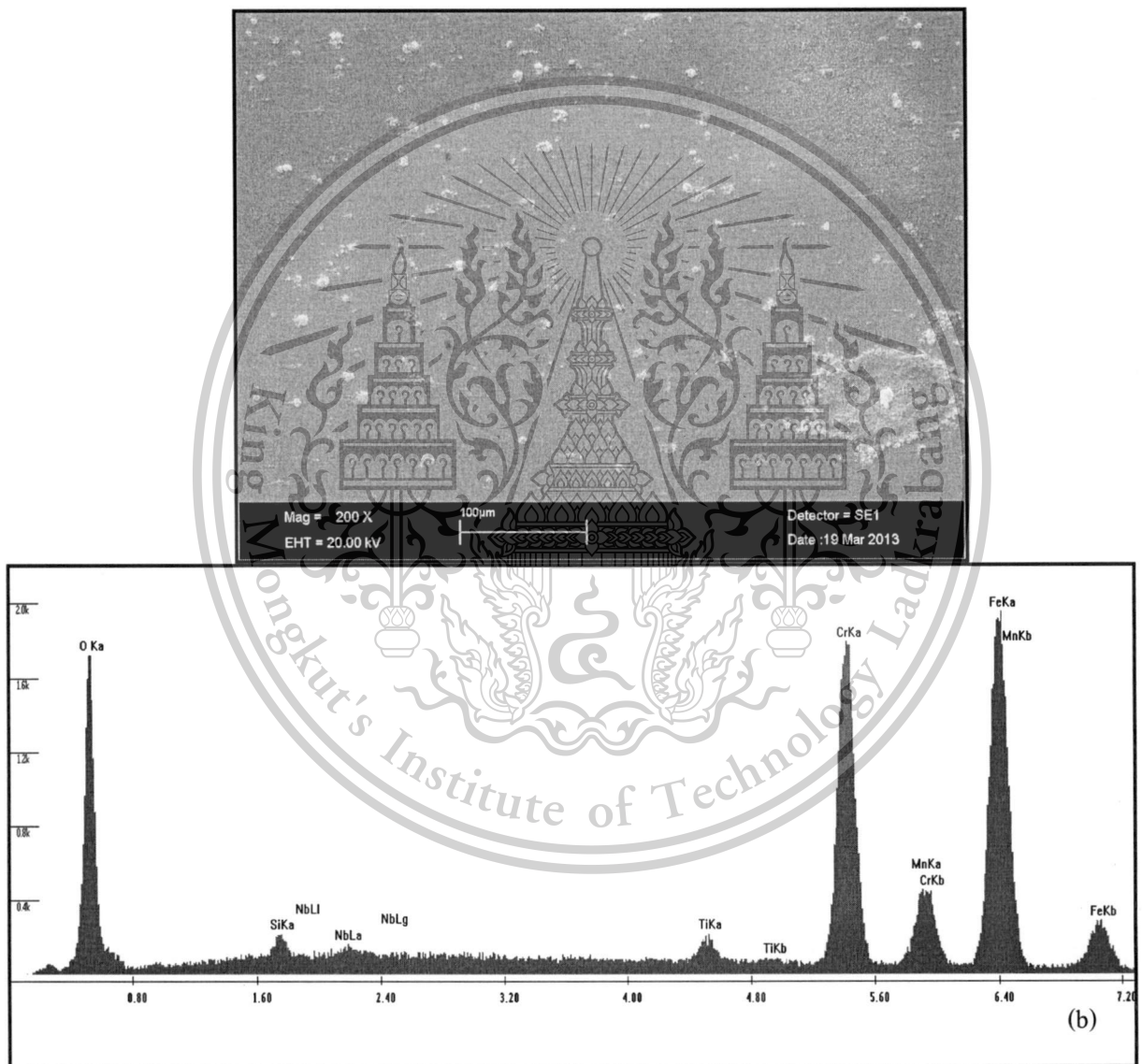
ช่วยป้องกันหรือลดการระเหยของโครเมียมออกจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ดังที่ตั้งสมมติฐานไว้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

4.3 การวิเคราะห์พื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบผิวและที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้าก่อนและหลังการเกิดออกซิเดชันที่สภาวะต่างๆ

ภาพที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบผิว และผลการวิเคราะห์ EDX ของพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมดังกล่าว หลังผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H₂O/O₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.3 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และ (b) ผลการวิเคราะห์ EDX ของพื้นผิวเปลือยของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H₂O/O₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

จากภาพถ่ายจะเห็นได้ว่าหลังผ่านการออกซิไดซ์ พื้นผิวดังกล่าวมีลักษณะไม่เรียบ กล่าวคือ มีปุ่มปมกระจายอยู่ทั่วพื้นผิว เมื่อทำสั่มการวิเคราะห์องค์ประกอบบนพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมนี้ ด้วยเทคนิค EDX พบว่าพื้นผิวเหล็กมีองค์ประกอบของ Fe, Cr, Mn, O, Ti, Si และ Nb ซึ่งธาตุดังกล่าวเป็นธาตุองค์ประกอบในเหล็กกล้าไร้สนิมนั่นเอง และเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของปุ่มปม หรือรอยนูนที่ปรากฏบนพื้นผิวซึ่งงานพบว่า จะประกอบไปด้วย Cr, Mn และ O ซึ่งหมายความว่า จุดดังกล่าวน่าจะมีองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบจำพวกสเกลโครเมียม หรือ Mn-Co spinel

ภาพที่ 4.4 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel แต่ยังไม่ผ่านการออกซิไดซ์ในแก๊สออกซิเจนขึ้น ซึ่งจากรูปจะสังเกตเห็นพื้นผิวจะมีลักษณะเป็นรูและมีรอยแตกอย่างชัดเจน



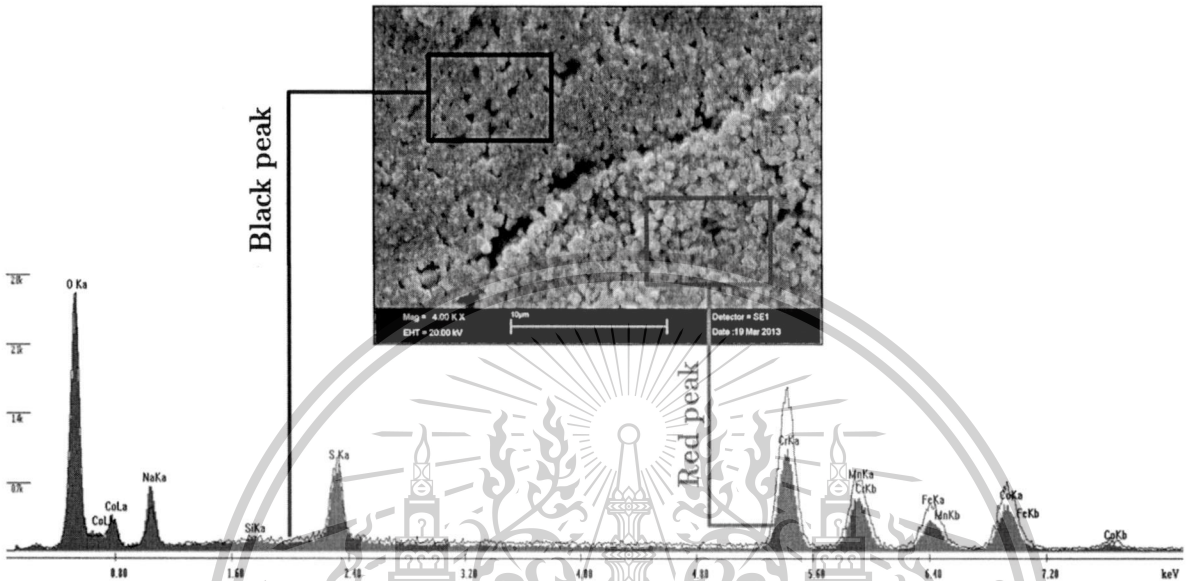
ภาพที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

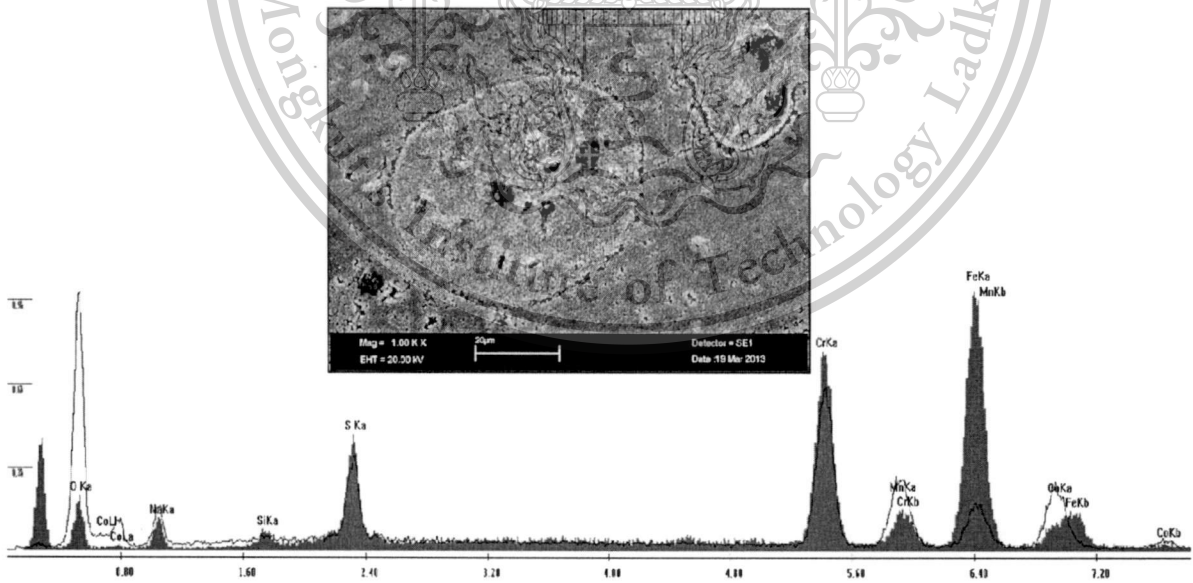
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของพื้นผิวบริเวณต่างๆ ด้วยเทคนิค EDX ได้ผลแตกต่างกันออกไปตามลักษณะพื้นผิวดังแสดงในภาพที่ 4.5 และ 4.6



ภาพที่ 4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและผลการวิเคราะห์ EDX ของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel



ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและผลการวิเคราะห์ EDX ภายในรูปที่ปรากฏบนพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

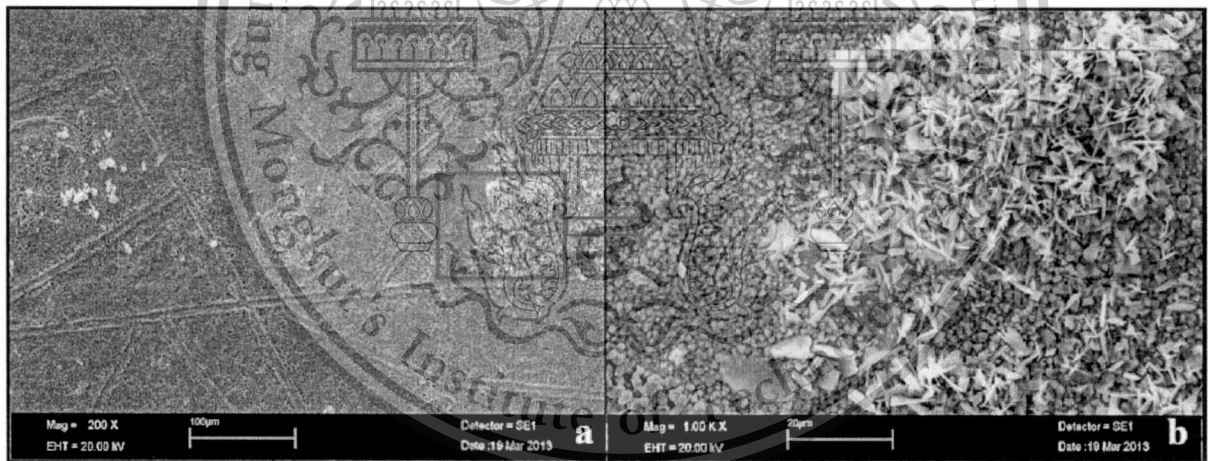
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

จากภาพที่ 4.5 จะเห็นว่า ธาตุองค์ประกอบที่ตรวจพบมากที่สุดกลับเป็น O Cr และ Mn ซึ่งหมายความว่า องค์ประกอบหลักพบพื้นผิวเหล็กยังคงเป็นสเทลโครเมียม และ Cr-Mn spinel ไม่ใช่ องค์ประกอบของชั้นเคลือบ Mn-Co spinel ตามที่ตั้งสมมติฐานไว้ข้างต้น นั้นหมายความว่า ในระหว่าง ขั้นตอนการเคลือบและอบเพื่อให้เกิดชั้นเคลือบ Mn-Co spinel นั้น มีสเทลโครเมียม และ Cr-Mn spinel เกิดขึ้น พร้อมกันไปและกลไกการเกิดชั้นดังกล่าวเป็นในลักษณะที่ Cr-Mn spinel และสเทลโครเมียม เกิดขึ้นที่ชั้นบน หรือมีเช่นนั้น อาจเป็นไปได้ว่า เกิดชั้นเคลือบที่บางมากและไม่ครอบคลุมทั่วทั้งพื้นผิวของชิ้นงาน

เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ในภาพที่ 4.6 ซึ่งวิเคราะห์ตรงบริเวณที่มีลักษณะเป็นรู (ตำแหน่งเครื่องหมาย “+” ในภาพ) พบว่า บริเวณดังกล่าวมีธาตุ Fe, Cr และ O เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งหมายความว่า นอกจากจะไม่มีชั้นเคลือบปกคลุมบริเวณนี้แล้ว ชั้นชั้นฟิล์มของสเทลโครเมียมยังบางมาก หรือไม่ปกคลุมพื้นผิวชิ้นงาน ทำให้ EDX ตรวจเจอธาตุ Fe ในปริมาณสูง

ภาพที่ 4.7 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel และผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H₂O/O₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง และภาพที่ 4.8 เป็นผลการวิเคราะห์ชิ้นงาน ในภาพที่ 4.7 ด้วย EDX

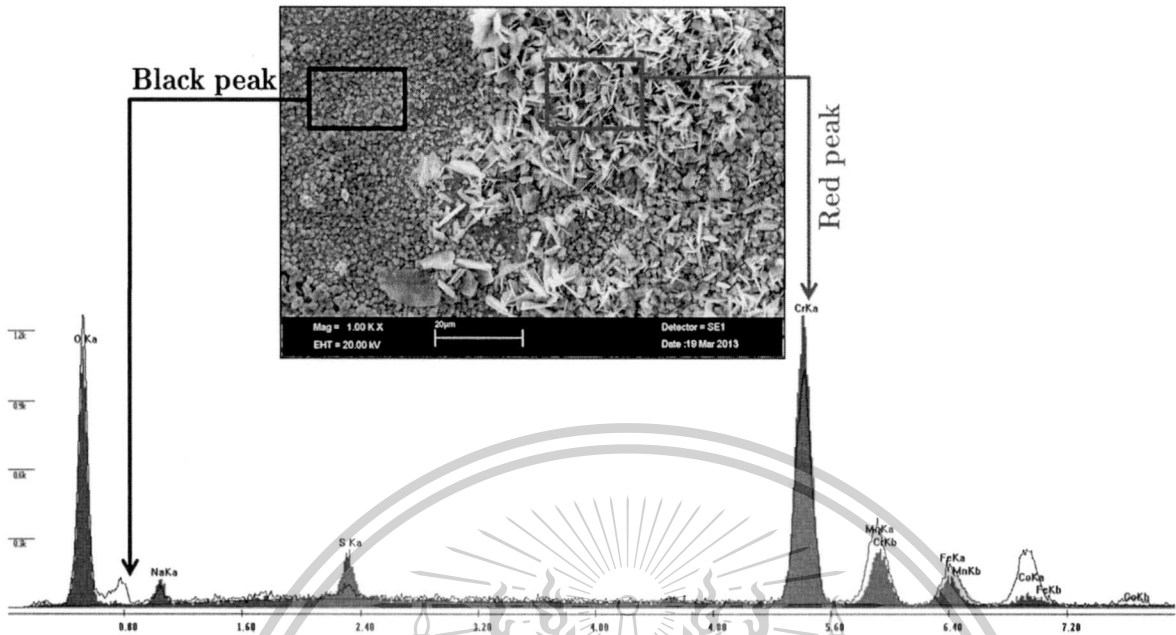


ภาพที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel และผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H₂O/O₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



ภาพที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและผลการวิเคราะห์ EDX ของพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 หลังผ่านการเคลือบด้วย Mn-Co spinel และผ่านการออกซิไดซ์ใน 5% H₂O₂ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง

จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน จะเห็นว่า พื้นผิวของชั้นเคลือบมีความแตกต่างกัน 2 ลักษณะ กล่าวคือ บริเวณพื้นผิวที่คล้ายกับมีอนุภาคเล็กๆ รูปทรงค่อนข้างกลมปกคลุมอยู่ และบริเวณที่มีชั้นส่วนที่มีลักษณะเป็นเข็ม และเป็นเหลี่ยมมากกว่าและมีขนาดชั้นใหญ่กว่าปกคลุมอยู่ เมื่อวิเคราะห์ด้วย EDX พบว่า บริเวณชั้นเคลือบที่มีลักษณะเป็นอนุภาคกลมขนาดเล็ก (Black peak) ประกอบไปด้วยธาตุองค์ประกอบของชั้นเคลือบ เหล็ก และ โครเมียมเป็นหลัก ขณะที่อีกบริเวณหนึ่ง ที่มีลักษณะเป็นเข็มและอนุภาคเหลี่ยมไม่พบธาตุองค์ประกอบของชั้นเคลือบ แต่พบ เหล็ก แมงกานีส และ โครเมียมในปริมาณที่สูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อพัฒนาสารเคลือบผิวและเทคโนโลยีการเคลือบผิวแผ่นกั้นเซลล์เชื้อเพลิงหรือเครื่องแยกน้ำด้วยไฟฟ้าชนิดออกไซด์แข็ง เพื่อลดการระเหยของสเกลโครเมียม โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการเคลือบผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ด้วย Mn-Co spinel โดยวิธีการเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า จากผลการทดลองเห็นว่า อัตราการระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบและที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel ไม่ต่างกัน นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะพบว่า มีรูและรอยแตกปรากฏบนพื้นผิวของชิ้นเคลือบซึ่งอาจทำให้ในบริเวณดังกล่าวพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมจะสัมผัสกับบรรยากาศภายนอก ซึ่งสรุปได้ว่า วิธีการและขั้นตอนการเคลือบผิวอาจจะยังไม่เหมาะสมสำหรับการเคลือบผิวเหล็กกล้าไร้สนิมนี้ หรืออาจเป็นไปได้ว่าชนิดของสารเคลือบยังไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการระเหยของโครเมียมภายใต้สภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

เอกสารอ้างอิง

- [1] Yamamoto, O., Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Journal of Electrochimica Acta*, 2000. 45: p. 2423-2435.
- [2] Chen, X., et al., Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties. *Solid State Ionics*, 2005. 176: p. 425-433.
- [3] Asteman, H., J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, Effect of water-vapor-induced Cr vaporization on The oxidation of austenitic stainless steels at 700-900°C: influence of Cr/Fe ratio in alloy and Ce additions. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004. 151(3): p. B141-B150.
- [4] Hilpert, K., et al., Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. 143(11): p. 3642-3647.
- [5] Liu, Y., D.Y. Chen, Protective coatings for Cr₂O₃-forming interconnects of solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. 34: p. 9220-9226.
- [6] Zhang, H., Z. Zhan, X. Liu, Electrophoretic deposition of (Mn, Co)₃O₄ spinel coating of solid oxide fuel cell interconnects. *J. Power Sources*. 2011. 196: p. 8041-8047.
- [7] Wu, J., et al., The performance of solid oxide fuel cells with Mn-Co electroplated interconnect as cathode current collector. *Journal of Power Sources*, 2009. 189: p. 1106-1113.
- [8] Kurokawa, H., et al., Chromium vaporization of bare and of coated iron-chromium alloys at 1073 K, *Solid state ionics*, 2007. 178: p. 287-296.
- [9] Stanislawski, M., et al., Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. *Journal of Power Sources*, 2007. 164: p. 578-589.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

Possible connection between nodule development and the presence of niobium and/or titanium during short time thermal oxidation of AISI 441 stainless steel in wet atmosphere

Wichitra Wongpromrat^{1,2}, Valérie Parry², Frédéric Charlot³, Alexandre Crisci³,
Laurence Latu-Romain², Walairat Chandra-ambhorn¹, Somrerak Chandra-ambhorn⁴,
Alain Galerie^{2,*}, Yves Wouters²

¹School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
1 Soi Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²SiMaP Laboratory, University of Grenoble, BP75, 38400 Saint Martin d'Hères Cedex, France

³CMTC/CEA, University of Grenoble, BP75, 38400 Saint Martin d'Hères Cedex, France

⁴Department of Materials and Production Technology Engineering, Faculty of Engineering,
King Mongkut's University of Technology North Bangkok,
1581 Pibulsongkram Road, Bangsue, Bangkok 10800, Thailand

*Corresponding author. Tel: Address:
E-mail: alain.galerie@laposte.net

ABSTRACT

AISI 441 ferritic stainless steel is a good candidate for metallic interconnects of solid oxide fuel cells (SOFCs). In this alloy, the minor elements Ti and Nb are used to stabilise the ferritic structure but their influence on steel durability is not well understood. This study focuses on the early stages of oxidation (24 h) at 800°C of AISI 441 under 5%H₂O in O₂ following the cathodic SOFCs conditions. The typical duplex oxide scale, composed of a (Mn,Cr)₃O₄ spinel top layer and a Cr₂O₃-rich sublayer is observed, with oxide nodules growing by places. These objects, in the micrometer range in size, are studied by FIB tomography. The analyses reveal a complex structure and a development strongly linked to the presence of niobium and/or titanium compound(s) in the subjacent substrate.

Keywords: ferritic stainless steel, oxide nodules, niobium intermetallic, niobium-titanium carbonitrides, 3D-reconstruction.

1. INTRODUCTION

Solid oxide fuel cell (SOFC) is a promising device which can produce clean and renewable energy. Since the operating temperature can be reduced to the intermediate range 600-800°C, stainless steels appear to be good candidates for interconnectors due to their low cost, reasonable oxidation resistance and good electronic conductivity of the formed oxide scales. One of the remaining problems is the volatilisation of chromium species in presence of water vapour (cathodic side of SOFCs) [1-3], possibly treated by the means of specific coatings [4]. During the last decade, AISI 441 ferritic stainless steel was one of most studied commercial alloy for interconnector purpose; in this alloy, small amounts of Ti and Nb are added to stabilise the ferritic microstructure and enhance the alloy properties [5-7]. The development of the passive chromia/chromium-manganese spinel duplex scale on ferritic stainless steels is well understood, as well as the possible development, in various atmospheres, of iron-containing oxide nodules leading to catastrophic oxidation, a phenomenon described in the literature [8-12]. However, Ti- and/or Nb-containing smaller nodules are also observed to form on the passive scale but they are

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

seldom described in the papers, and their growth mechanism and their possible mutation to catastrophic ones are as yet not well understood. The present paper is focused onto such nodules and on the role of the two minor elements Ti and Nb, in particular during the first hours of oxidation, revealed by sophisticated microscopy and analysis techniques.

2. EXPERIMENTAL

The composition of AISI 441, supplied by APERAM, is shown in Table 1. The metal was used in the as-received industrial state (cold rolled, annealed, etched, skin-passed). The sheets were cut to $25 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ samples, cleaned with ethanol in ultrasonic bath for 5 min and dried before high temperature oxidation. All samples were introduced in the cold furnace set at 40°C , programmed with $20^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate and were oxidised in a 5% H_2O / 95% O_2 atmosphere at 800°C . The furnace was held at 800°C for 24 h. The experimental setup is shown in Fig. 1. Oxygen gas was flowed from the oxygen tank and passed through a humidifier set for producing 5% vol. H_2O in the O_2 stream. The linear velocity in the hot tube furnace was fixed at 2 cm/s. At the end of the assembly, two Erlenmeyer flasks were installed, for condensing the water vapour remaining in gas stream and capturing Cr volatilized from the samples (results not presented here). After cooling down to room temperature, cross-sections of the samples were investigated using a Zeiss NVision 40 cross beam equipped with a focus ion beam coupled with a field emission gun. The surface of samples was also analysed by EDX and Raman spectroscopy (green line of an Ar^+ laser focalised to $1 \mu\text{m}$ in diameter).

Three-dimensional reconstructions were obtained using FEG-FIB/SEM. Before making a FIB box using the Ga^+ beam installed inside the FIB column, a $10 \times 10 \mu\text{m}$ localised area was protected by a carbon deposit. This area was then sliced and SEM images were taken every 20 nm. The images were combined to build 3D reconstructions of the regions studied and quantitatively analysed by the Fiji ImageJ software. Fig. 2 shows a typical FIB cross-section image.

Table 1 Composition of AISI 441 stainless steel (wt %)

Element	Cr	Mn	Si	Ti	Nb	C	Mo	Al	Fe
wt%	17.830	0.240	0.60	0.130	0.550	0.010	0.010	0.006	Bal.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

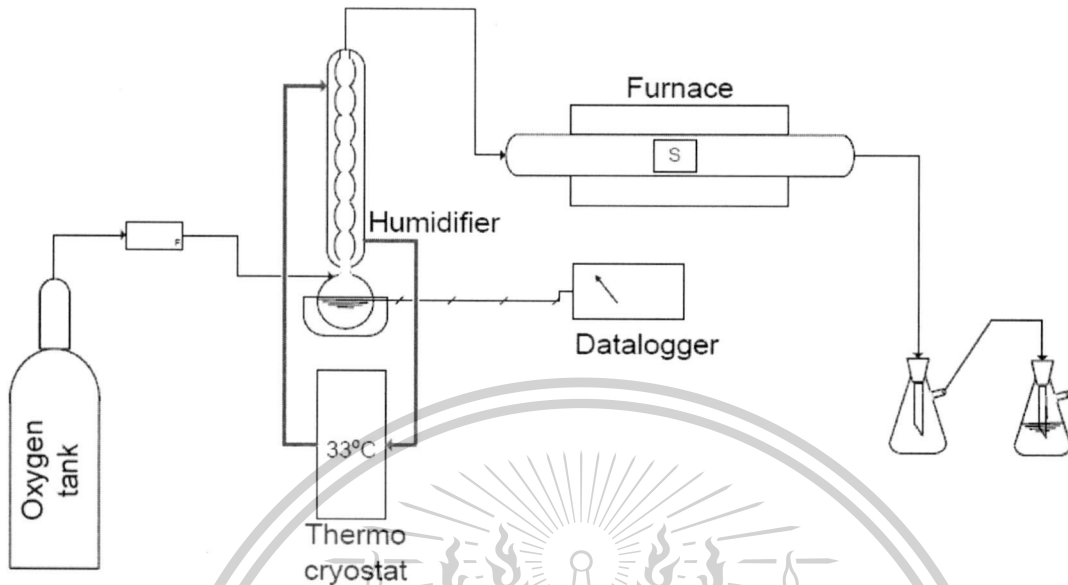


Fig. 1. Experimental apparatus (S: sample).

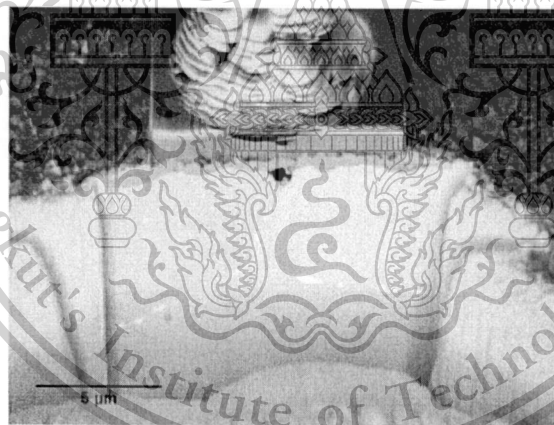


Fig. 2. Typical FIB cross section prepared in this work.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Surface and cross-section observations

Fig. 3 shows the surface image of a sample after 24 h of oxidation. The surface exhibits a classical micro-crystallised morphology and reveals the grain boundaries of the metallic substrate (typically 20 μm in diameter). The micro-crystallized scale which covers the entire surface was analyzed by Raman spectroscopy and revealed the presence of chromia (peak at # 560 cm^{-1}) [13-16] and Cr,Mn-spinel (peak at # 680 cm^{-1}) [13, 16, 17]. The duplex structure of this scale was

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

evidenced by EDX mapping (Fig. 4) and corresponds to the well-described regular situation: a $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ spinel top layer and a Cr_2O_3 -rich inner layer.

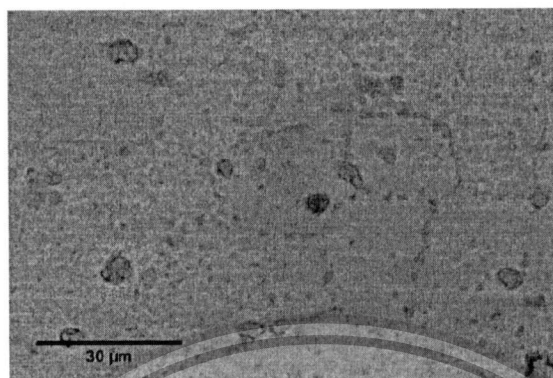


Fig. 3. SEM surface image (BSE mode) after 24 h oxidation (AISI 441, 5% H_2O / 95% O_2 , 800°C).



Fig. 4. EDX map of a cross-section of the regular oxide scale covering the entire sample surface.

In addition to the regular scale, egg-shaped nodules (diameter in the micrometer range) are observed above the alloy grain boundaries (the smallest ones) as well as above the heart of the metallic grains (the largest ones). These nodules appear dark in SEM-BSE mode, as the possible signature of a light element, but this observation may also be the result of a topographic effect. When the laser is focused on a nodule, the Raman spectra exhibit rather different peaks near 245, 450 and 620 cm^{-1} (Fig. 5). These could match with the bands registered for TiO_2 , rutile modification, which were observed to appear at 236, 442, and 612 cm^{-1} .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

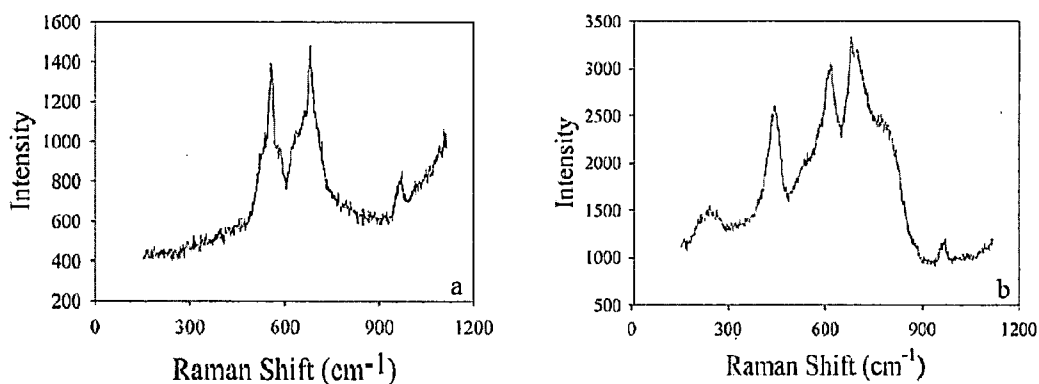


Fig. 5. Raman spectra obtained on the oxidised surface after 24 h oxidation (AISI 441, 5% H₂O / 95% O₂, 800°C). a) laser focused on the regular scale, b) laser focused on a nodule.

The Ga⁺ beam installed inside the FIB column was used for penetrating the nodules. Cross section SEM images in BSE mode of three different nodules are presented in Fig. 6. All of them present a complex structure in two parts: a more or less pronounced internal part, beneath the sample surface, and an external part above this surface. The nodules are clearly attached to the passive (Mn,Cr)₃O₄/Cr₂O₃ scale.

The first nodule (Fig. 6a) is located at a metallic grain boundary (called GB-nodule in the following) and reveals, at least, two different levels of grey in the BSE mode. Its internal part is not well developed. The metallic substrate under it exhibits the presence of grain boundary submicrometric white precipitates, probably containing heavy element(s). Note also the presence of small pores localised at the metal/oxide interface.

The second nodule (Fig. 6b) is similar to the first one (also a GB-nodule), but shows large V-shaped porosity which make it separate from the substrate, attached only to the passive scale on either side. Evidence of steel repassivation appears under it.

The third nodule (Fig. 6c) is not located at a metallic grain boundary but sits “in grain” and will therefore be called iG-nodule in the following. The presence of much more levels of grey in the BSE mode confirms that it has a more complex structure compared to the GB-nodules. White precipitates are present under and in this nodule, without any connection with a metallic grain boundary. A great part of this nodule seems to have grown inside the metal.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

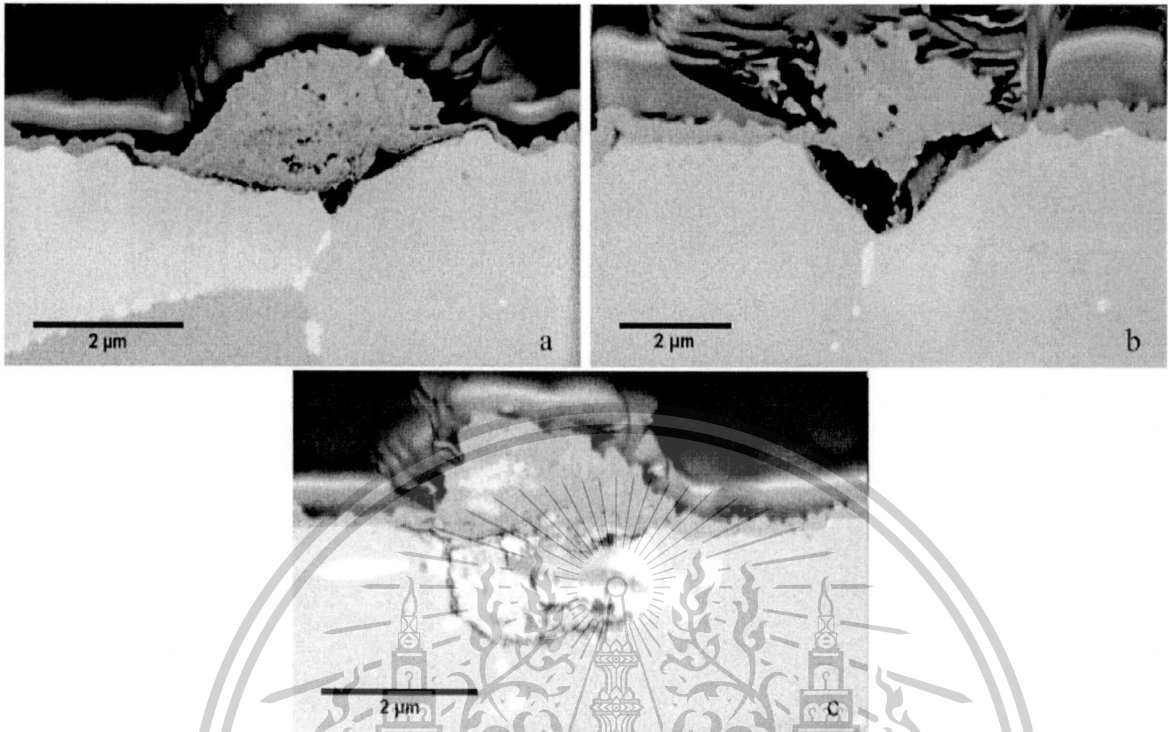


Fig. 6. Cross section of nodules grown after 24 h of oxidation (AISI 441, 5% H₂O/95 % O₂, 800°C, BSE mode).

The white precipitates located at the grain boundaries and observed in Fig. 6a and b correspond to the intermetallic Laves phase Fe₂Nb appearing in the Fe-Nb system during tempering operations [7, 18]. The other ones in Fig. 6c could correspond to niobium carbide NbC and/or niobium-titanium carbonitride (Ti,Nb)(C,N) well known to precipitate in the heart of the grains of ferritic steels during cooling from high temperatures during processing [7, 18]. At this point of the study, the question of a possible relationship between the development of nodules and the presence of niobium and titanium in the steel can be raised. In the case of GB-nodules (Figs. 6a,b), it is reasonable to imagine that Nb may diffuse along the grain boundaries and become oxidised forming the small nodules which generate the GB decoration of Fig. 3. In case of iG-nodules, the mechanisms are less evident because Ti and Nb can participate. Here there is the limit of what can be observed with classical microscopic observations. In order to clarify the connection between carbonitride precipitates and the “in-grain” nodules, a 3D observation has been carried out on a nodule non-connected to a grain boundary.

3.2. FEG/SEM-EDX analysis of thin lamella of a GB-nodule

After choosing a well-defined GB-nodule, a thin lamella was achieved by FIB-SEM. Fig. 7 shows cross-section cartography of this nodule. The observations lead to separate the nodule into

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

2 zones, the upper zone grown above the surface and the lower zone grown inside the substrate. The nodule is composed of oxygen and carbon as non-metallic elements and of 4 metallic elements: Nb, Ti, Cr, Mn, while Fe was not detected. This absence of Fe is of importance and possibly excludes such a nodule to become a catastrophic oxidation nucleus. Mn is distributed everywhere and cannot be observed at a specific place. Cr_2O_3 can be observed as a thin continuous layer in the middle of the nodule, in connection with the passive scale outside the nodule, as well more massively in the lower zone of the nodule. Titanium oxide, which could be TiO_2 according to the Raman results, is densely formed in the upper zone of the nodule and at the lower edge of the nodule. Nb seems to accompany Ti at the same locations, and could be dissolved in TiO_2 producing the small shift in the Raman bands compared to pure TiO_2 .

In this thin lamella, attention was paid to the steel substrate, particularly to the GB-precipitates. In addition to Nb and Fe, EDX analysis indicated the presence of Si at these places. This observation is in good agreement with the studies of Yang et al. [6] and Yan et al. [7, 18] claiming that Laves phases located at the metallic grain boundaries capture Si, preventing the growth of a continuous SiO_2 layer.

3.3. FIB stack and 3D reconstruction

In order to produce a three-dimension view of a nodule, a stack of 330 images was recorded on an oxidised sample by serial sectioning a nodule into thin layers from a cross-section previously prepared by FIB. This procedure consists in iteratively eroding a thin layer from the material by the Ga^+ beam and subsequently imaging the surface by SEM. Images were recorded with a step of 20 nm, the total observation thus consisting in an extent of 6.6 μm into the cross-section. Fig. 8 presents three SEM images extracted from this stack and shows the nodule morphology at different extents of the slicing process (beginning, middle and end). It is confirmed that this nodule is not connected with a steel grain boundary and that it is surrounded with the passive scale. An interesting observation is that its internal part occupies a place within the metal. Reminding that no Fe has diffused outward, it is suggested that a counterflow of this element balances the outward flow of Nb and Ti during the growth of the nodule.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

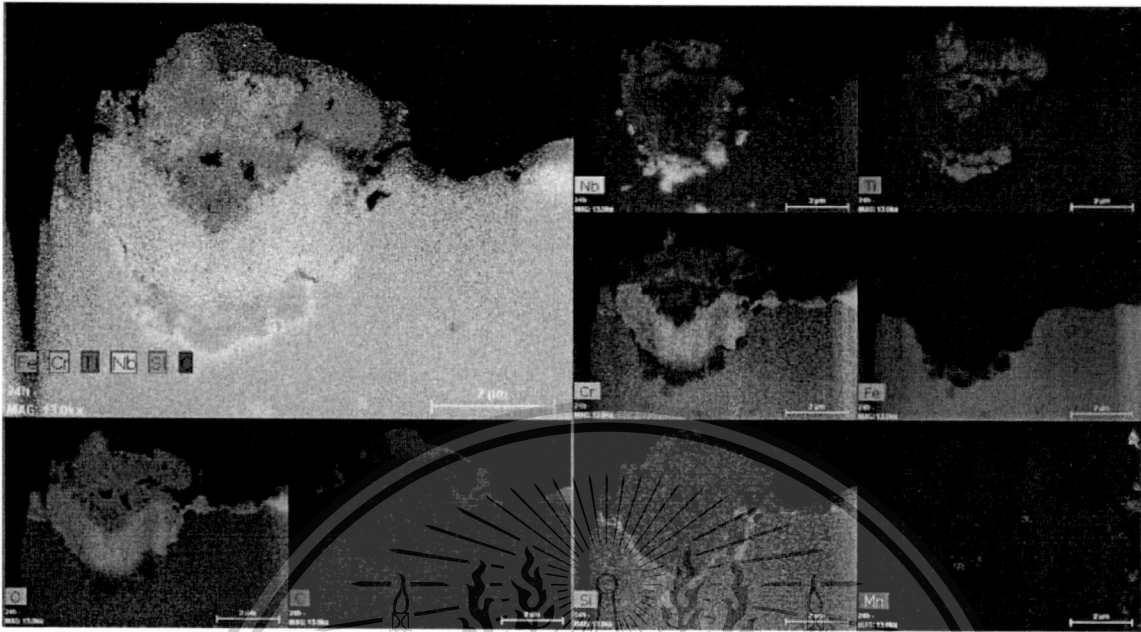


Fig. 7. Cartography of a thin lamella cross-sectioned in the centre of an iG-nodule.

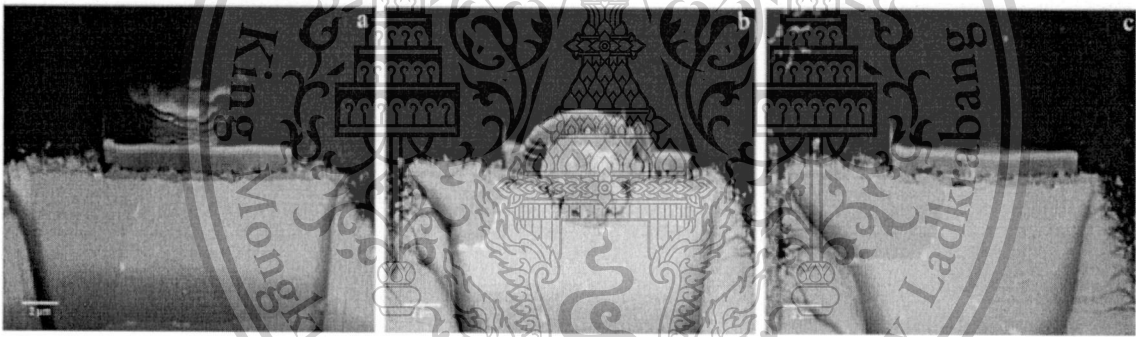


Fig. 8. SEM images (BSE mode) extracted from a stack of 300 images; a), b) and c) correspond to the images number 1, 165 and 330 respectively.

This stack has been processed using ImageJ software in order to render a three-dimension view with different colours for low, medium and high mass elements. The result is presented in Fig. 9.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

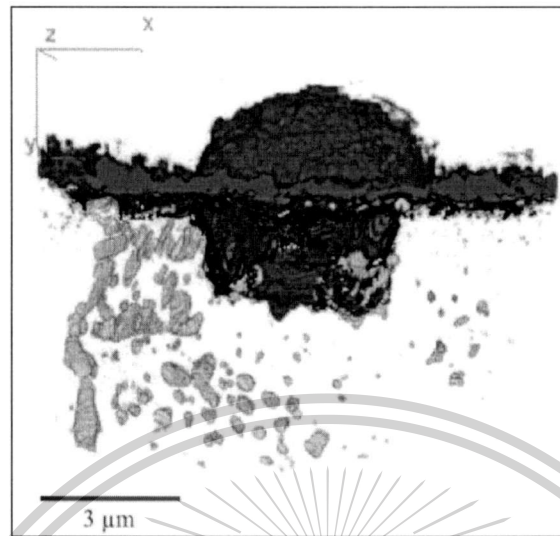


Fig. 9. 3-D reconstruction of an iG-nodule (red: oxide layer with Cr and Ti, yellow: Nb, blue: Si).

From this reconstruction, it is clearly seen that the nodule is connected to the surrounding passive scale and that it sits on top of intra-granular Nb-rich precipitates. Evidence of precipitate size decreasing in the vicinity of the nodule suggests that Ti,Nb-rich oxide growth is the driving force for precipitate dissolution and Ti,Nb transport to the nodule.

From the central slice of the nodule (image #165), the spatial evolution of the niobium amount parallel to sample surface was extracted (Fig. 10) using the black and white binarisation of the images on which the area fraction of white (heavy element) was measured. This amount follows a bell-shaped curve, suggesting that Nb supply from the metal through the chromia scale is much localized and that the nodule grows externally but also laterally from this supply.

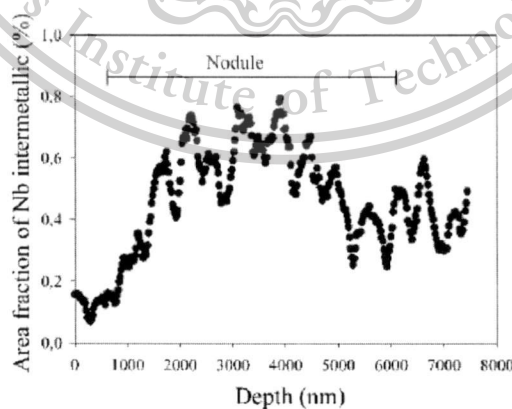


Figure 10. Area fraction of niobium across the nodule measured on the binarised images.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

According to the above results, the morphology of the non-catastrophic nodules studied here is clear and their growth mechanism may be discussed. The link between the Nb-containing phases and the nodules is well established, and the migration of Nb from these phases to the chromia-covered sample surface seems to be rapid. The thermodynamic driving force for this migration is the oxygen chemical potential gradient in the metal. Parallel transport of Ti occurs at the same time, this element being well known to oxidize at lower oxygen potential than chromium and to dissolve and rapidly move within chromia [19]. Part of the Ti enriches the chromia scale, part of it is transported up to the surface of the nodule, in the form of TiO_2 more or less doped with Nb. It seems that enrichment of Ti^{4+} of the chromia scale makes it grow internally faster, according to Wagner-Hauffe rules, but does not permit Fe outward diffusion and scale enrichment in this element. On the contrary, iron probably counter-diffuses in the steel substrate, as observed by the formation of large pores, particularly at the emergence of grain boundaries. In addition to the outward migration of titanium and niobium, oxygen diffuses inward in the nodule, and is responsible for oxide growth under the surface of the initial chromia film.

4. CONCLUSIONS

1. After high temperature oxidation of AISI 441 up to 24 h, nodules were observed on the top surface. Some nodules were located above the substrate grain boundaries while others were located above the heart of the grains.
2. These nodules do not contain any iron and are therefore not sites of future catastrophic oxidation.
3. The location of the nodules is strongly connected with the presence of niobium-containing phase(s) within the steel substrate, Laves phase for grain-boundary nodules, niobium-titanium carbonitrides for in-grain nodules.
4. The nodules are ball-shaped, with an external- and an internal-growing part, approximately equivalent in volume. A thin chromia film still exists in the middle of the nodule, as a remembrance of the initial passive scale. A thicker chromia scale grows inward, with possible Ti-doping.
5. The nodule external part consists mainly in $Ti(Nb)O_2$, evidenced by EDX and Raman spectroscopy. It grows by outward cation migration.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge the Franco-Thai scholarship (W.W.) supported by the French Government and also the Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for funding supports.

REFERENCES

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

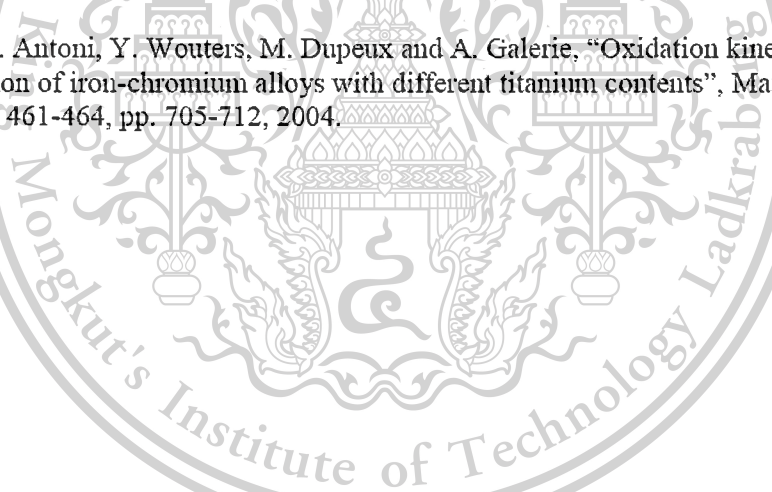
- [1] I. Belogolovsky, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, and S. J. Visco, "Chromia scale adhesion on 430 stainless steel: Effect of different surface treatments", *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 259-264, Jul. 2008.
- [2] W. N. Liu, X. Sun, and M. a. Khaleel, "Effect of Creep of Ferritic Interconnect on Long-Term Performance of Solid Oxide Fuel Cell Stacks", *Fuel Cells*, vol. 10, no. 4, pp. 703–717, Apr. 2010.
- [3] Y.-T. Chiu, C.-K. Lin, and J.-C. Wu, "High-temperature tensile and creep properties of a ferritic stainless steel for interconnect in solid oxide fuel cell", *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2005-2012, Feb. 2011.
- [4] J.G. Grolig, J. Froitzheim, J.E. Svensson, "Coating stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Oxidation performance and chromium evaporation", *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 1007-1013, Feb. 2014
- [5] H. S. Seo, D. W. Yun, and K. Y. Kim, "Oxidation behavior of ferritic stainless steel containing Nb, Nb-Si and Nb-Ti for SOFC interconnect", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38 no. 5, pp. 2432-2442, Feb. 2013.
- [6] Z. Yang, G.-G. Xia, C.-M. Wang, Z. Nie, J. Templeton, J. W. Stevenson, and P. Singh, "Investigation of iron-chromium-niobium-titanium ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications", *J. Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 660-667, Sep. 2008.
- [7] H. Yan, H. Bi, X. Li, and Z. Xu, "Microstructure and texture of Nb+Ti stabilized ferritic stainless steel", *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 12, pp. 1741-1746, Dec. 2008.
- [8] S. Henry, A. Galerie, L. Antoni, "Abnormal oxidation of stabilized ferritic stainless steels in water vapour" *Mater. Sci. Forum*, vols. 369-372, pp. 353-360, 2001.
- [9] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.-P. Petit, L. Antoni, "Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15-18 ferritic stainless steel oxidation in water vapour", *Mater. High Temp.*, vol. 22(1/2), pp. 105-112, 2004.
- [10] H.E. Evans, A.T. Donaldson, T.C. Gilmour, "Mechanisms of breakaway oxidation and application to a chromia-forming steel", *Oxid. Met.*, vol. 52, no 5-6, pp. 379-402, dec 1999.
- [11] T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young, "Kinetics of breakaway oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in dry and wet carbon dioxide", *Corr. Sci.*, vol. 77, pp. 246-256, dec 2013.
- [12] D. J. Young, T.D. Nguyen, P. Felfer, J. Zhang, J.M. Cairney, "Penetration of protective chromia scales by carbon", *Scripta Mater.*, vol. 77, pp. 29-32, apr 2014.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

- [13] B. D. Hosterman, "Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides", PhD Thesis, University of Nevada at Las Vegas, 2011, <http://digitalscholarship.unlv.edu/thesesdissertations>.
- [14] P. Y. Hou, J. Ager, J. Mougin, and A. Galerie, "Limitations and advantages of Raman spectroscopy for the determination of oxidation stresses," *Oxid. Met.*, vol. 75, no. 5-6, pp. 229-245, Jan. 2011.
- [15] J. Mougin, T. Le Bihan, and G. Lucazeau, "High-pressure study of Cr_2O_3 obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy", vol. 62, pp. 553-563, 2001.
- [16] R. L. Farrow, P. L. Mattern, S. N. Laboratories, and S. Diego, "Characterization of surface oxides by raman spectroscopy", vol. 73, pp. 353-358, 1980.
- [17] R. J. Anderson, "Oxidation mechanisms of Fe-18Cr-3Mo: A Raman study", *J. Vac. Sci. Technol. A, Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 3, no. 3, p. 1296, May 1985.
- [18] H. Yan, H. Bi, X. Li, and Z. Xu, "Precipitation and mechanical properties of Nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging", *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 3, pp. 204-209, Mar. 2009.
- [19] F. Toscan, L. Antoni, Y. Wouters, M. Dupeux and A. Galerie, "Oxidation kinetics and scale spallation of iron-chromium alloys with different titanium contents", *Mater. Sci. Forum*, vols. 461-464, pp. 705-712, 2004.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ข้อมูลประวัติผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นางวลัยรัตน์ จันทรัมย์พร.....

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล.

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วศ.บ.	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์	2541
วศ.ม.	วิศวกรรมปิโตรเคมี	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2545
Ph.D.	Chemical Engineering	The University of Manchester (United Kingdom)	2550

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)..... Solid oxide fuel cells.....

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2544	ทุนพัฒนาอาจารย์ เพื่อศึกษาระดับปริญญาโท	รัฐบาลไทย
2546	ทุนรัฐบาล ก.พ. เพื่อศึกษาต่อระดับปริญญาเอก	รัฐบาลไทย

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. W. Wongpromrat, H. Thaikam, **W. Chandra-ambhorn**, S. Chandra-ambhorn, "Chromium Vaporisation from AISI 441 Stainless Steel Oxidised in Humidified Oxygen", Oxidation of Metals, 79(2013)529-540.
2. S. Chandra-ambhorn, T. Somphakdee, **W. Chandra-ambhorn**, "Characterisation and Pickling Behaviour of Thermal Oxide Scale on Low Carbon Steel Produced from a Thin Slab", Materials Science Forum, 696(2011)156-161.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

3. S. Chandra-ambhorn, S. Ieamsupapong, V. Thanateponake, and **W. Suksamai**, “Effect of Coiling Temperature on the Formation and Pickling Behaviour of Tertiary Scale on Hot-rolled Carbon Steel Strip”, *Key Engineering Materials*, 410-411(2009)669-676.
4. **W. Suksamai**, C. Teerasaksakulchai, C. Chankhanithiran, S. Wattananusorn, D. Naranong, “Kinetics Study of Sucrose Inversion Using Ion Exchange Resin as a Catalyst”, *Ladkrabang Engineering Journal*, 26(2)(2009)43-48.
5. **W. Suksamai**, I.S. Metcalfe, “Measurement of Proton and Oxide Ion Fluxes in a Working Y-doped BaCeO₃ SOFC”, *Solid State Ionics*, 178(2007)627-634.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.