



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การลดการระเหยของโครเมียมบนพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้เป็นวัสดุ
ทำแผ่นกั้นเซลล์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งด้วยวิธีการเคลือบผิว
Reduction of Chromium Vaporisation from the Surface of Stainless Steel
Used as an Interconnector in a Solid Oxide Fuel Cell by Surface Coating

นางวลัยรัตน์ จันทอัมพร
นางสาววิจิตรา วงศ์พร้อมรัตน์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้คณะ ประจำปีงบประมาณ 2555

คณะวิศวกรรมศาสตร์

RCM

TN

271

.C5

ว 254 ก

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน 131069

วัน,เดือน,ปี 21 11 2557

b.12603910.....

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	14
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	20
3.1 ชุดอุปกรณ์การทดลอง.....	20
3.2 ชนิดของชิ้นงานทดสอบ.....	21
3.3 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้ทำการเคลือบป้องกัน.....	21
3.4 ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ทำการเคลือบป้องกันด้วย Mn-Co spinel.....	22
ด้วยวิธี Electroplating	
3.5 ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ทำการเคลือบป้องกันด้วย LSM.....	23
ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี Sol-gel	
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	27
4.1 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้ทำการเคลือบ.....	27
4.2 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย Mn-Co spinel โดยใช้วิธี Electroplating.....	32
4.3 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย LSM ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี Sol-gel.....	41

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	46
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	46
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	46
เอกสารอ้างอิง.....	48
ภาคผนวก.....	51
ประวัตินักวิจัย.....	63



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 แผนภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	6
2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ.....	7
2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบระนาบ.....	8
2.5 ผลของอุณหภูมิต่อสปีชีส์ของโครเมียมที่ระเหยในอากาศแห้งที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 213×10^4 Pa.....	10
2.6 ผลของความดันย่อยของน้ำต่อสปีชีส์ของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในอากาศชื้นที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 213×10^4 Pa.....	11
2.7 ผลของความดันย่อยของน้ำต่อการเกิดสปีชีส์โครเมียมบน (—) สเกลโครเมีย (---) LaCrO_3 และ (-·-) $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ ในอากาศชื้นที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเท่ากับ 213×10^4 Pa ที่อุณหภูมิ 1223 K.....	12
2.8 แผนภาพการเคลือบด้วยวิธี Electroplating.....	13
2.9 อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียสเกลในอากาศชื้น ที่มี $P(\text{H}_2\text{O})=0.1$ bar อุณหภูมิ 1223 K.....	16
2.10 ผลของอัตราการไหลของอากาศต่ออัตราการระเหยของโครเมียมจาก Ducrolloy ในอากาศที่มีความชื้น 1.88% ที่อุณหภูมิ 800°C	17
2.11 อัตราการเคลื่อนที่ของโครเมียมจากตัวอย่างที่ไม่เคลือบและเคลือบที่อุณหภูมิ 1073 K ในอากาศชื้นที่มี $P(\text{H}_2\text{O}) = 1.0 \times 10^4$ Pa นาน 24 h.....	19
3.1 แผนภาพการทดลอง.....	20
3.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	22
3.3 การเตรียมเจล LSM.....	24
3.4 การเคลือบวิธีที่ 1 (นำชิ้นงานไปแช่ในเจล).....	25
3.5 การเคลือบชิ้นงาน AISI 441 ด้วย LSM sol-gel ด้วยวิธีที่ 2.....	25
3.6 การเคลือบชิ้นงาน AISI 441 ด้วย LSM sol-gel ด้วยวิธีที่ 3.....	26
4.1 ผลของอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนชื้นที่มีต่ออัตราการระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 (18% chromium and 0.01% carbon) และ AISI 430 (16.30% chromium and 0.04% carbon [2]) ในก๊าซออกซิเจนชื้น 5% ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h.....	28
4.2 ผลของอุณหภูมิต่อการระเหยของโครเมียมจาก AISI 441 และ AISI 430 [37] ในบรรยากาศของออกซิเจนชื้น 5% ที่มีอัตราการไหลเชิงเส้นเท่ากับ 1.5 cm/s เป็นเวลา 24 h.....	29

4.3 ความสัมพันธ์ของอาร์เรเน็ยสของอัตราการระเหยของโครเมียม.....	29
4.4 ความดันย่อยของสารประกอบโครเมียมในสถานะก๊าซที่อุณหภูมิต่างๆ โดยเปรียบเทียบผล.....	30
จากการทดลองนี้กับการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์	
4.5 ภาพถ่าย SEM และ EDS ของ a) AISI 441 ก่อนออกซิเดชัน b) AISI 441 หลังออกซิเดชัน	31
ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h	
4.6 ภาพถ่าย SEM และ EDS ของ a) AISI 430 และ b) AISI 441 หลังออกซิเดชัน ในบรรยากาศ.....	32
ของออกซิเจนขึ้น 5% ที่อัตราการไหลเชิงเส้นเท่ากับ 1.5 cm/s ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h	
4.7 Surface burnt.....	32
4.8 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ผ่านการเคลือบเมื่อเพิ่มขนาดขั้วแอโนด ลดเวลาที่ใช้เคลือบและ.....	33
เปลี่ยนลักษณะของภาชนะบรรจุ	
4.9 ลักษณะการกระจายตัวของประจุที่ติ.....	33
4.10 แผนภาพการทดลองที่ใช้ในการเคลือบชิ้นงาน.....	34
4.11 a) ภาพถ่าย SEM จากชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธี.....	34
Electroplating โดยใช้กระแสไฟฟ้า 1.5 A เป็นเวลา 5 min และแคลไชน์ต่ออีก 2 h รูป b)	
และ c) แสดงผลการวิเคราะห์จาก EDS ของพื้นผิวในส่วนที่เป็นพื้นสเตอียม และพื้นที่ส่วนที่	
นูนขึ้นมา (สเตอียม) ตามลำดับ	
4.12 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชิ้นงาน AISI 441 a) ไม่ได้กัดกรด b) กัดด้วยกรดไฮโดรคลอริก.....	35
เข้มข้น 25%vol เป็นเวลา 3 นาที	
4.13 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel แล้วนำชิ้นงานไปเผาในอากาศ.....	36
ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 2 h ด้วย XRD	
4.14 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel แล้วนำชิ้นงานไปเผาในอากาศ.....	36
ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 4 h ด้วย XRD	
4.15 a) และ b) ภาพถ่าย SEM และผลของ EDS ตามลำดับ ของชิ้นงาน AISI 441 ที่มีการกัดกรด.....	37
ก่อนเคลือบด้วย Mn-Co spinel	
4.16 ผลของอัตราการไหลเชิงเส้นของก๊าซออกซิเจนขึ้นต่ออัตราการระเหยของโครเมียมจาก.....	38
AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel และ AISI 441 ที่ไม่เคลือบ ในบรรยากาศของ	
ออกซิเจนขึ้น 5% ที่มีอัตราการไหลเชิงเส้นเป็น 1.5 cm/s ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h	
4.17 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย Mn-Co spinel หลังการออกซิเดชัน	39
a). ภาพรวมของชิ้นงาน b). พื้นที่ที่มีการหลุดร่อนและ Cracked ของชิ้นเคลือบ	
c). พื้นที่ที่ไม่มีหลุดร่อนของชิ้นเคลือบ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.18 a). ภาพถ่าย SEM และ EDS ของชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย Mn-Co spinel.....	40
หลังการออกซิเดชัน b). พื้นที่ที่มีการหลุดร่อนของชั้นเคลือบ c). พื้นที่ที่ไม่มีการหลุดร่อน ของชั้นเคลือบ	
4.19 การแพร่ของโลหะ ออกซิเจนและ Cation vacancies เนื่องจากชั้นเคลือบที่มีความหนาแน่นต่ำ.....	41
4.20 การแพร่ของสารเคลือบ โลหะและออกซิเจน.....	41
4.21 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี Sol-gel ด้วย XRD.....	42
4.22 AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ด้วยการ a). แซ่ชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจล (วิธีที่ 1).....	43
b). จุ่มชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจล (วิธีที่ 2) c). จุ่มชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจลแล้วนำไปเผา ชิ้นต้น (วิธีที่ 3)	
4.23 อัตราการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM เปรียบเทียบกับ.....	43
ชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel	
4.24 ภาพถ่าย SEM และผลของ EDS ของชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM หลังจากออกซิเดชัน.....	44
ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่มีอัตราการไหลเชิงเส้นเป็น 2 cm/s ที่อุณหภูมิ 800oC เป็นเวลา 24 h	
4.25 การเกิดโครเมียมสเกลระหว่างกระบวนการเคลือบ โดยที่แถบสีเหลืองและสีน้ำตาลแสดงถึง.....	45
LSM และโครเมียมสเกลตามลำดับ	
4.26 การเกิดเฟสใหม่ของสารเคลือบและโครเมียมระหว่างกระบวนการเคลือบ โดยที่แถบสีเหลือง.....	45
สีน้ำตาลและจุดสีแดง แสดงถึง LSM โครเมียมสเกลและเฟสของสารชนิดใหม่ตามลำดับ	

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การลดการระเหยของโครเมียมบนพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้เป็นวัสดุ
ทำแผ่นกั้นเซลล์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งด้วยวิธีการเคลือบผิว

แหล่งเงิน คณะวิศวกรรมศาสตร์

ประจำปีงบประมาณ 2555 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 80,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2554 ถึง 30 กันยายน 2555

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ นางวลัยรัตน์ จันทร์อัมพร สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

บทคัดย่อ

ปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งในการใช้วัสดุประเภทเหล็กกล้าไร้สนิมเป็นแผ่นกั้นเซลล์ (Interconnect) ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell) คือ การระเหยของโครเมียมออกจากพื้นผิวของแผ่นกั้นเซลล์ดังกล่าวในสภาวะปฏิบัติการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง การระเหยของโครเมียมนั้น นอกจากจะทำให้ส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงเกิดการเสื่อมสภาพแล้ว ยังทำให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลงอีกด้วย ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่มีการเคลือบป้องกันการระเหยด้วยสารเคลือบอีก 2 ชนิด คือ การเคลือบป้องกันด้วย Manganese cobalt spinel ($MnCo_2O_4$) ด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า (Electroplating method) และการเคลือบป้องกันด้วย Lanthanum strontium manganite ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$) ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel method) จากการวิจัยพบว่า อัตราการระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ได้ทำการเคลือบผิวนั้น ถูกจำกัดด้วยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ในช่วงอัตราเร็วเชิงเส้นของก๊าซออกซิเจนชั้นที่ไหลผ่านชั้นงานเท่ากับ 0.8 ถึง 3.0 เมตรต่อวินาที โดยมีพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 24.7 กิโลจูลต่อโมล ส่วนการระเหยของโครเมียมออกจากชั้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วย Manganese cobalt spinel นั้น กลับพบว่านอกจากจะไม่ได้ช่วยลดการระเหยของโครเมียมแล้ว กลับทำให้การระเหยของโครเมียมมีอัตราที่สูงขึ้นกว่าชั้นงานที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ และสำหรับชั้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วย Lanthanum strontium manganite นั้น ก็ไม่ได้ช่วยลดอัตราการระเหยของโครเมียมเช่นกัน

คำสำคัญ : แผ่นกั้นเซลล์; เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง; การระเหยของโครเมียม; วิธีการเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า; วิธีโซลเจล; Manganese cobalt spinel; Lanthanum strontium manganite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: Reduction of Chromium Vaporisation from the Surface of Stainless Steel Used as an Interconnector in a Solid Oxide Fuel Cell by Surface Coating

Researcher: Walairat Chandra-ambhorn

Faculty: Engineering

Department: Chemical Engineering

ABSTRACT

One of important problems in using stainless steels as an interconnect in solid oxide fuel cell (SOFC) is chromium vaporisation from the surface of the interconnect under operating conditions of the SOFC. Chromium vaporisation not only leads to the deterioration of other parts of the SOFC but also causes the efficiency and lifetime of the SOFC to be lower. In this research, chromium vaporisation of AISI 441 coated with two different coating materials i.e. manganese cobalt spinel (MnCo_2O_4) coating by electroplating method and lanthanum strontium manganite ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) coating prepared by sol-gel method were studied. The results showed that chromium vaporisation rate of uncoated AISI 441 was limited by kinetics of the reactions over the linear velocity range of oxygen flowing through the specimen of 0.8 to 3.0 m/s. The activation energy corresponding to the chromium vaporisation rate was 24.7 kJ/mol. For AISI 441 coated with manganese cobalt spinel, it was found that coating was not only unable to reduce the chromium vaporisation rate but promote chromium vaporisation rate to be higher than that of uncoated AISI 441. In case of AISI 441 coated with lanthanum strontium manganite, coating was also unable to reduce chromium vaporisation rate.

Keywords : Interconnect; Solid oxide fuel cell; Chromium vaporisation; Electroplating method; Sol-gel method; Manganese cobalt spinel; Lanthanum strontium manganite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ SIMaP Laboratory สถาบันเทคโนโลยีแห่งเถลออนอบบ์ ประเทศฝรั่งเศสที่เอื้อเพื่อข้ันงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ในการทำวิจัย และการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2555

นางวลัยรัตน์ จันทรอัมพร
นางสาววิจิตรา วงศ์พร้อมรัตน์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

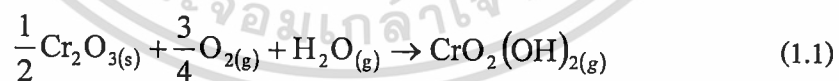
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบัน แหล่งพลังงานที่มนุษย์นำมาใช้ในชีวิตประจำวันได้แก่ ปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติ ซึ่งกำลังจะหมดไป นอกจากนั้นพลังงานที่ได้จากแหล่งพลังงานเหล่านี้ยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ภาวะเรือนกระจก เป็นต้น ดังนั้นนักวิจัยจึงพยายามหาพลังงานสะอาดและเป็นพลังงานที่ยั่งยืนมาใช้ทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติ หนึ่งในพลังงานที่น่าสนใจคือพลังงานที่ได้จากไฮโดรเจน ซึ่งจะต้องมีการนำไฮโดรเจนไปผ่านเครื่องเปลี่ยนพลังงาน (Convertor) เพื่อเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งเครื่องเปลี่ยนพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในปัจจุบันนี้ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells; SOFC) [1]

ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะใช้วัสดุประเภทเซรามิกส์เป็นอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นอุณหภูมิปฏิบัติการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะค่อนข้างสูงเพื่อให้ค่าการนำประจุในเซลล์สูง และไม่จำเป็นต้องใช้แพลทินัมซึ่งมีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

ปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งคือ การเสื่อมสภาพของแผ่นกั้นเซลล์ (Interconnect) ซึ่งเป็นอัลลอยที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ (Chromium-containing alloys) เมื่ออัลลอยดังกล่าวอยู่ในสภาวะของขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิง ฟิล์มโครเมียมออกไซด์ (Chromium oxide passive film) ที่ปกคลุมอัลลอยอยู่จะเกิดการระเหยเป็นสารประกอบของโครเมียมในสภาวะก๊าซ [3,4] สมการหลักของการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศชื้นและมีสารออกซิไดซ์ แสดงดังสมการที่ 1.1 [5-7]



งานวิจัยนี้ศึกษาปรากฏการณ์การระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ซึ่งเป็นเกรดการค้า (Commercial grade stainless steel) ในสภาวะของขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยจะศึกษาผลของอัตราการไหลเชิงเส้นของก๊าซออกซิเจนชื้นและอุณหภูมิปฏิบัติการที่มีต่อการระเหยของโครเมียม ซึ่งจากการทดลองจะสามารถนำไปคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้น ชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบป้องกันการระเหย จะถูกนำมาทดสอบการระเหยด้วยวิธีเดียวกับชิ้นงานที่ไม่ได้ทำการเคลือบด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อพัฒนาสารเคลือบผิวและพัฒนาเทคโนโลยีการเคลือบผิวแผ่นกั้นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งให้สามารถลดการระเหยของสเกลโครเมียม

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

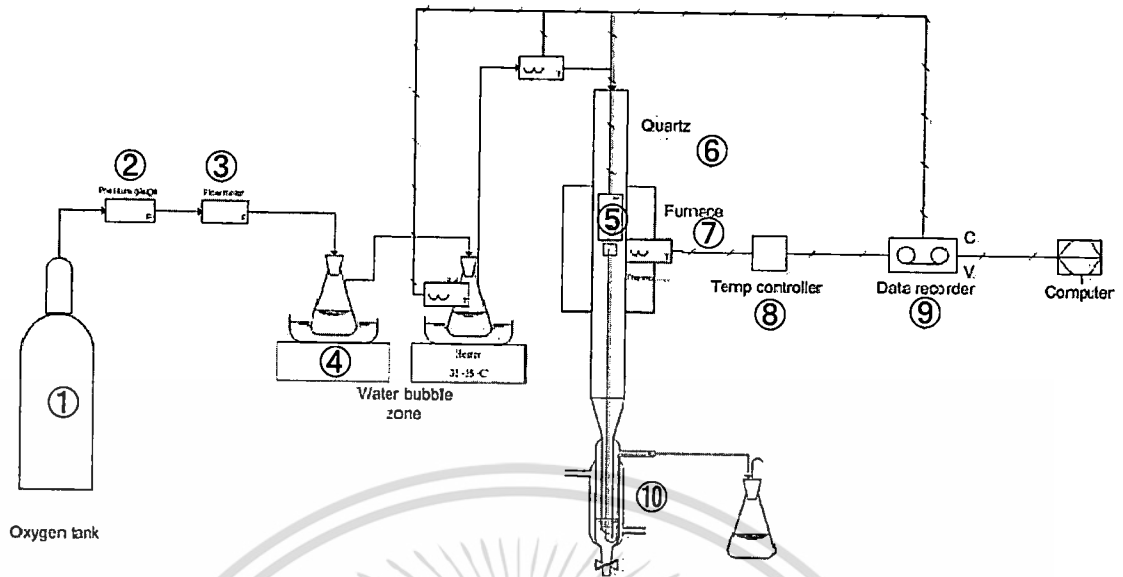
1.3.1 ศึกษาการเคลือบผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดที่ใช้ทำแผ่นกั้นเซลล์ ด้วยสารเคลือบที่เหมาะสม

1.3.2 ศึกษาและประยุกต์ใช้เทคโนโลยีการเคลือบผิวที่เหมาะสมกับชนิดของสารเคลือบ อาทิเช่น วิธีการ Electrodeposition วิธีการ Slurry Coating และทดลองประยุกต์ใช้วิธีการ Sol Gel ในการสังเคราะห์สารเคลือบผิว

1.3.3 ทดสอบประสิทธิภาพในการป้องกันการระเหยของสเกลโครเมียมจากพื้นผิวของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วยสารเคลือบชนิดต่างๆ ด้วยวิธีการที่ต่างกัน

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 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 Inductively coupled plasma spectroscopy (ICP)



ภาพที่ 1.1 ชุดการทดลอง

1.4.2 ทดสอบการระเหยของโครเมียมออกจากชิ้นงานที่ใช้เป็นวัสดุทำแผ่นกั้นเซลล์ที่ไม่ผ่านการเคลือบ ที่สภาวะจำลองให้เหมือนกับสภาวะการทำงานในฝั่งแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

1.4.3 ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบชิ้นงาน ด้วยวิธี Electrodeposition แล้วทำการเคลือบชิ้นงานดังกล่าวด้วยสารเคลือบ $MnCoO_4$

1.4.4 นำชิ้นงานในข้อ 1.4.3 ไปทดสอบการระเหยของสเกลโครเมียมที่สภาวะจำลองให้เหมือนกับสภาวะการทำงานในฝั่งแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

1.4.5 ทดลองเตรียมสารเคลือบประเภท $(La,Sr)MnO_4$ ด้วยวิธี Sol Gel แล้วนำไปเคลือบลงบนชิ้นงาน

1.4.6 นำชิ้นงานในข้อ 1.4.5 ไปทดสอบการระเหยของสเกลโครเมียมที่สภาวะจำลองให้เหมือนกับสภาวะการทำงานในฝั่งแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

1.4.7 ประมวลผลทั้งหมด วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

นำองค์ความรู้ที่ได้ไปแก้ปัญหาคorrosion ของโครเมียมจากพื้นผิวของแผ่นกั้นเซลล์ในระหว่างการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยการพัฒนาวีธีการเคลือบสารเคลือบผิวเพื่อป้องกันหรือลดอัตราการระเหยของโครเมียมจากพื้นผิวของแผ่นกั้นเซลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

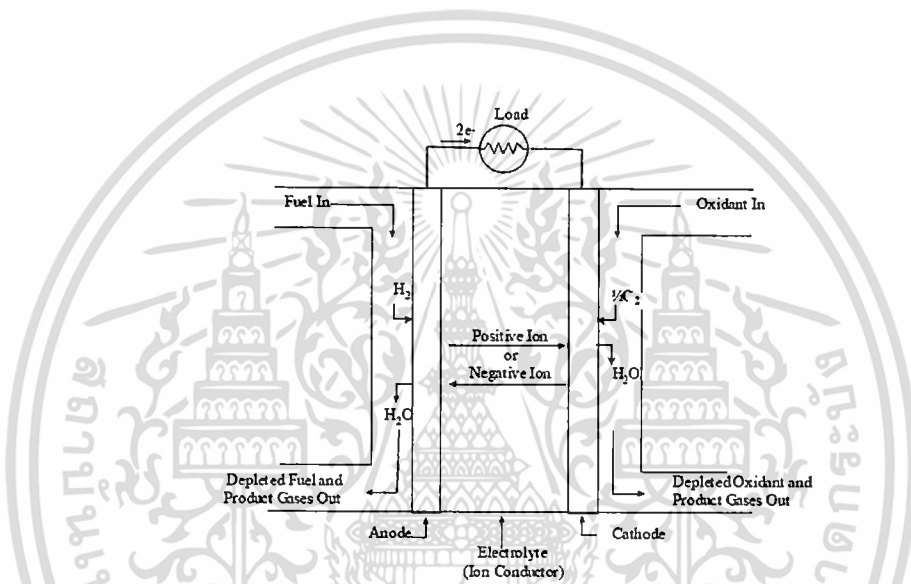
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

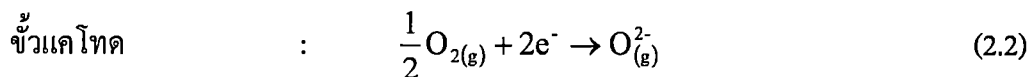
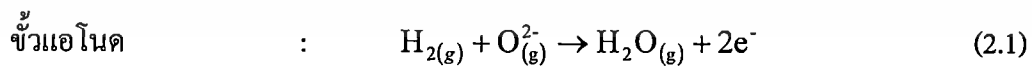
2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง [8]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells; FC) คืออุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า ประกอบด้วย ขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งได้แก่ ขั้วแอโนด (Anode; ขั้วลบ) และขั้วแคโทด (Cathode; ขั้วบวก) และอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอยู่ระหว่างอิเล็กโทรดทั้ง 2 ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 แผนภาพของเซลล์เชื้อเพลิง [8]

ก๊าซเชื้อเพลิงและสารออกซิเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนดและแคโทดตามลำดับอย่างต่อเนื่อง ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะเกิดขึ้นที่ขั้วอิเล็กโทรดและผลิตกระแสไฟฟ้าออกมา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการต่อไปนี้ [9]



เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งแยกได้ 6 ชนิด [1, 8, 10]

2.1.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนอิเล็กโทรไลต์โพลีเมอร์ (Polymer electrolyte membrane fuel cells; PEMFCs)

PEMFCs จะใช้เยื่อแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane) เป็นอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ โพลีเมอร์กรดฟลูออรีเนตซัลโฟนิค (Fluorinated sulfonic acid polymer) หรือ โพลีเมอร์ชนิดอื่นที่สามารถเหนี่ยวนำโปรตอนได้ เยื่อเพลิงที่ถูกป้อนเข้าด้านแอโนดจะเป็นไฮโดรเจน อุณหภูมิปฏิบัติการส่วนมากจะต่ำกว่า 120°C ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วย

2.1.1.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cells; DEFCs)

DEFCs จะคล้ายกับ PEMFCs ตรงที่ใช้โพลีเมอร์เป็นอิเล็กโทรไลต์เหมือนกัน แต่เยื่อเพลิงที่ใช้ของ DEFCs จะเป็นเมทานอลแทนไฮโดรเจนของ PEMFCs

2.1.1.3 เซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cells; AFCs)

จะใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; KOH) เป็นอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิปฏิบัติการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะอยู่ที่ 250°C สำหรับ KOH เข้มข้น 85% หรือ 120°C สำหรับ KOH เข้มข้น 30-35%

2.1.1.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cells; PAFCs)

อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ กรดฟอสฟอริกเข้มข้น อุณหภูมิปฏิบัติการจะอยู่ประมาณ $150-220^{\circ}\text{C}$ ข้อเสียของ PAFCs คือมีค่าการนำประจุต่ำ และอาจเกิด CO poisoning กับแพลทินัมซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ด้านแอโนด

2.1.1.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cells; MCFCs)

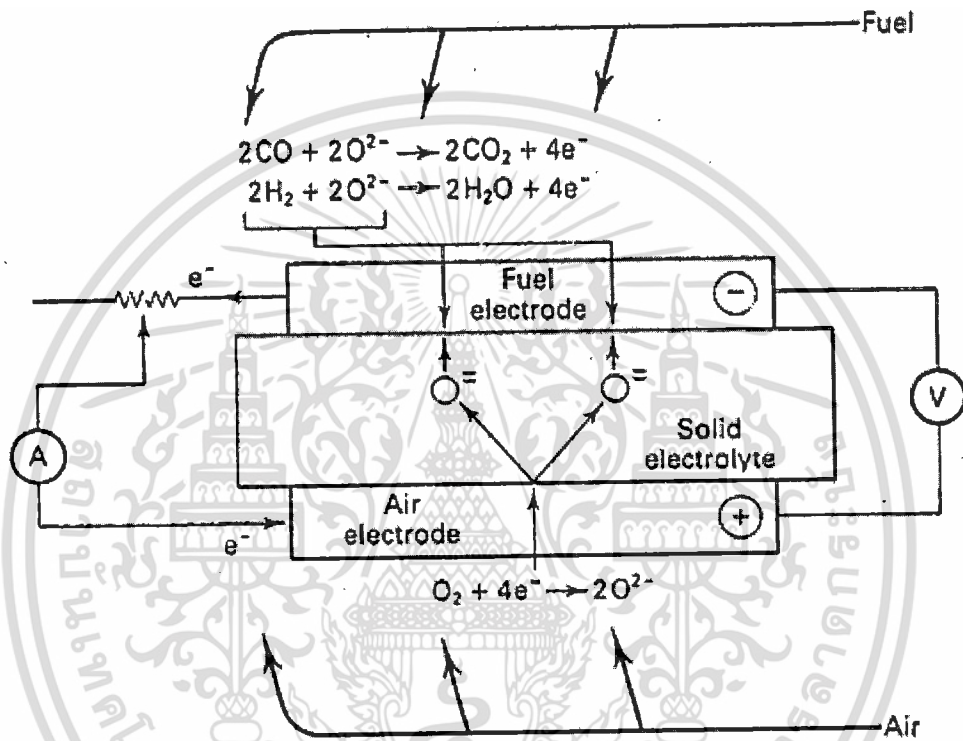
อิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มักจะเป็นอัลคาไลน์คาร์บอเนตบนเมทริกซ์ของเซรามิกส์ลิเทียมอะลูมินेट (Alkali carbonates/ LiAlO_2) อุณหภูมิปฏิบัติการจะอยู่ที่ $600-700^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นสภาวะที่อัลคาไลน์คาร์บอเนตหลอมเหลวเป็นเกลือที่มีค่าการนำประจุสูง

2.1.1.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells; SOFCs) [11]

จะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นวัสดุประเภทเซรามิกส์ ดังนั้นอุณหภูมิปฏิบัติการจึงต้องสูง เพื่อให้มีการนำประจุได้ดี เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จัดเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนามากที่สุด เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้สูงถึง 65% นอกจากนั้น เยื่อเพลิงที่นำมาใช้ยังสามารถนำมาได้จากเชื้อเพลิงหลายชนิด ได้แก่ ไฮโดรเจน มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์

2.1.2 หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแสดงดังภาพที่ 2.2 ก๊าซออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้าทางด้านแคโทดจะถูกรีดิวซ์เป็นออกไซด์ไอออนและแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังด้านแอโนด และทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าทางด้านแอโนด จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนนี้จะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น



ภาพที่ 2.2 หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง [11]

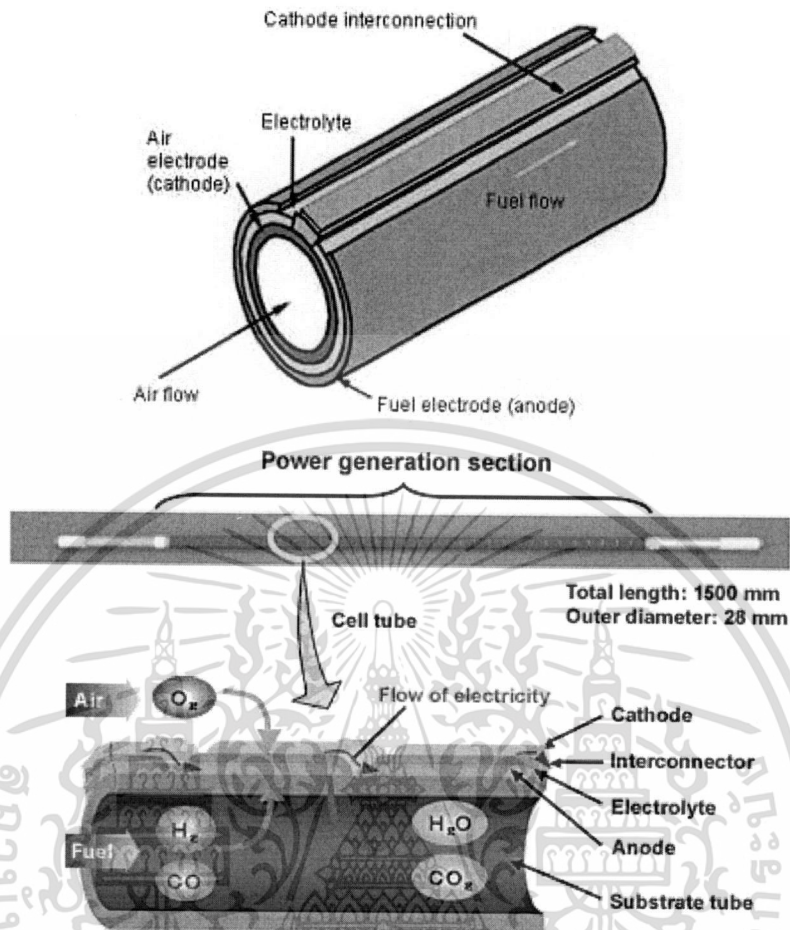
2.1.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ และแบบระนาบ

2.1.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ (Tubular SOFCs) [12]

องค์ประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกนำมาต่อกันเป็นท่อในลักษณะของการซ้อนทับ โดยอากาศจะไหลอยู่ภายในท่อ ส่วนเชื้อเพลิงจะไหลอยู่รอบๆภายนอก ดังแสดงในภาพที่ 2.3 ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้แก่ ความซับซ้อนในการประกอบติดตั้งและมีค่าการลงทุนสูง

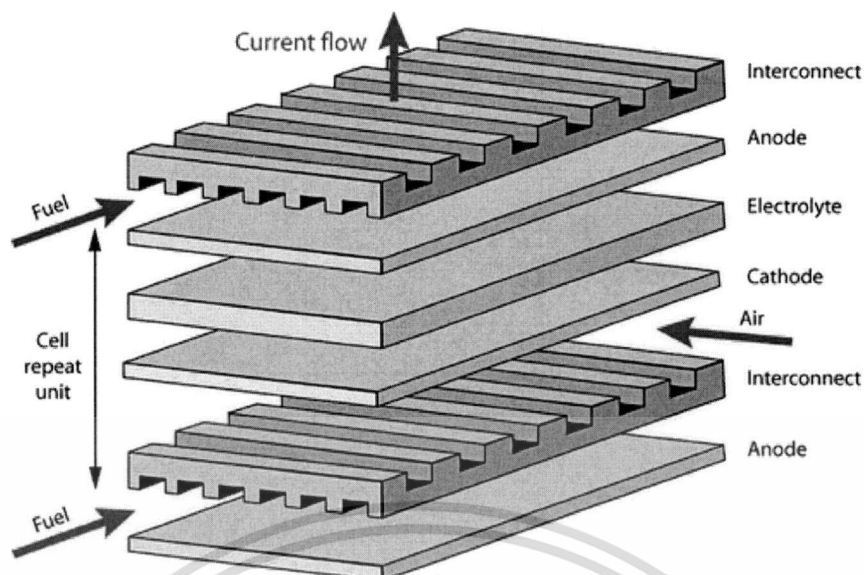
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ [12, 13]

2.1.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบระนาบ (Planar SOFCs) [14]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบระนาบถูกพัฒนาต่อมาจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ โดยการเพิ่มพื้นที่ปฏิบัติการขึ้นและลดขนาดของเซลล์ลงเพื่อที่จะผลิตกระแสไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นของกระแส (Current density) สูงกว่ากระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบระนาบจะมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าแบบท่อ เนื่องจากมีกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ต่อหน่วยพื้นที่สูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ นอกจากนี้ โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังซับซ้อนน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ ส่งผลให้ต้นทุนน้อยกว่า



ภาพที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบระนาบ [14]

2.1.4 แผ่นกั้นเซลล์ (Interconnect)

ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะคล้ายกับเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั่วไปคือประกอบด้วย ขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทด ส่วนประกอบทั้ง 3 นี้เมื่อนำมาต่อรวมกันจะเรียกว่า เซลล์เดี่ยว (Single cell) ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เซลล์เดี่ยวหลายๆ เซลล์จะถูกนำมาต่ออนุกรมกัน โดยมีแผ่นกั้นเซลล์วางกั้นแต่ละเซลล์ ซึ่งมีหน้าที่ดังต่อไปนี้

- 1) เหนี่ยวนำกระแสที่เซลล์เดี่ยวแต่ละเซลล์ผลิตได้ออกสู่วงจรภายนอก
- 2) กั้นกระแสการไหลของกระแสเชื้อเพลิงจากเซลล์เดี่ยวหนึ่งกับกระแสของสาร

ออกซิเจนจากเซลล์เดี่ยวข้างเคียง

วัสดุที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์จะต้องมีสมบัติดังนี้ [2, 15]

- 1) มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง
- 2) มีความสามารถในการต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุณหภูมิสูง ทั้งในสถานะของแคโทดและแอโนดได้ดี
- 3) นำไฟฟ้าได้ดีมาก
- 4) มีค่าการขยายตัวทางความร้อนที่เหมาะสม ใกล้เคียงวัสดุอื่นได้ดี
- 5) ออกซิเจนและไฮโดรเจนสามารถแพร่ผ่านได้น้อยมาก เพื่อไม่ให้เกิดการทำ

ปฏิกิริยากันโดยตรง (Direct combination)

- 6) มีสมบัติทางเคมีที่เหมาะสมกับวัสดุที่สัมผัส และไม่ทำปฏิกิริยากับกระแสก๊าซ
- 7) ไม่มีอันตรกิริยากับขั้วแอโนดและแคโทด (วัสดุที่อยู่ติดกัน)
- 8) ง่ายต่อการขึ้นรูปและประกอบเพื่อนำมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

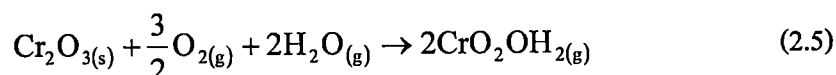
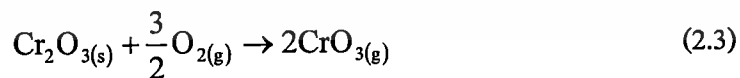
9) มีความแข็งแรงและความต้านทานการเกิดความคืบ (Creep) ที่อุณหภูมิสูง

วัสดุยุคแรกๆที่นำมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์ ได้แก่ วัสดุประเภทเซรามิกส์ เนื่องจากอุณหภูมิปฏิบัติการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสูงถึง 1000°C นอกจากนั้น การผลิตและขึ้นรูปของแผ่นกั้นเซลล์ที่เป็นเซรามิกส์มีความซับซ้อนยุ่งยาก ทำให้ค่าการลงทุนสูง ในปัจจุบัน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสามารถลดอุณหภูมิปฏิบัติการลงมาที่ 600-800 °C ซึ่งเป็นสภาวะที่สามารถใช้โลหะเป็นแผ่นกั้นเซลล์ได้ ข้อดีของการใช้โลหะเป็นแผ่นกั้นเซลล์คือ มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าเซรามิกส์และการขึ้นรูปง่ายกว่า

โลหะชนิดที่น่าสนใจที่สุดคือ เหล็กกล้าไร้สนิมชนิดเฟอร์ริติก (Ferritic stainless steel) เนื่องจากมีราคาถูก แข็งแรง จุดหลอมเหลวสูง (ไม่เกิดการหลอมในอุณหภูมิปฏิบัติการซึ่งได้แก่ 600-800 °C) ค่าการนำไฟฟ้าสูง ค่าการขยายตัวทางความร้อนเข้ากับองค์ประกอบอื่นของเซลล์ได้ดีและมีความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันและการกัดกร่อน (Corrosion) ได้ดี [16] ซึ่งความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันนี้เกิดจากการที่โลหะมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ วัสดุที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบมากกว่า 12% จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างโครเมียมในโลหะกับออกซิเจนในอากาศ เกิดเป็นโครเมียมสเกล (Chromia scale; Cr₂O₃) ทำหน้าที่คล้ายฟิล์มที่เคลือบโลหะอยู่ [4] ทำให้ออกซิเจนไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบอื่นในเซลล์ได้ วัสดุจึงไม่เกิดสนิม แต่ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงเหมือนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โครเมียมสเกลจะเกิดการระเหยออกไป เมื่อไม่มีฟิล์มป้องกันออกซิเจนจะสามารถเข้ามาทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบอื่นเกิดเป็นสนิมได้ วัสดุจะเกิดการเสื่อมสภาพส่งผลต่ออายุการใช้งานที่สั้นลงของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

2.1.5 การระเหยของ โครเมียม (Chromium evaporation)

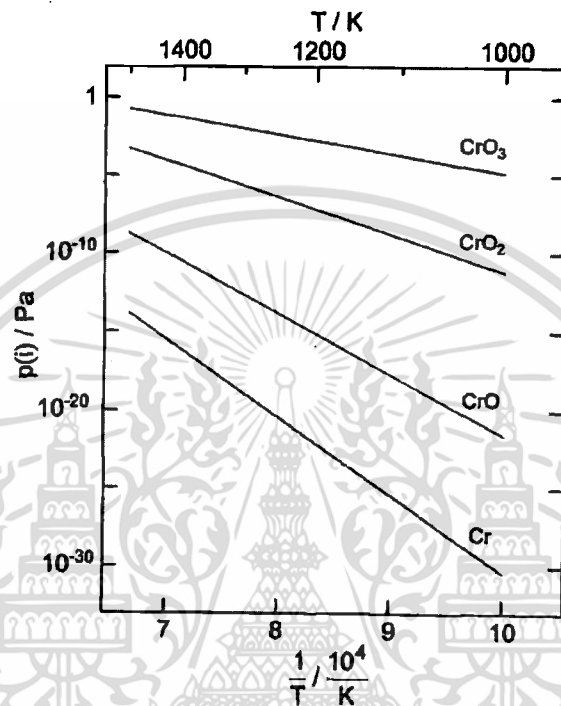
โครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิมที่ฟอร์มตัวเป็นโครเมียมออกไซด์สเกลจะระเหยเมื่ออยู่ในอากาศและ/หรือออกซิเจน ทั้งที่มีความชื้นและไม่มีที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาหลักของการระเหยแสดงดังสมการต่อไปนี้ [17]



สมการที่ 2.3-2.5 แสดงให้เห็นว่าโครเมียมสามารถระเหยเป็นก๊าซได้หลายชนิด ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิปฏิบัติการ ความดันย่อยของออกซิเจนและความชื้น ดังภาพที่ 2.5-2.7 [18]

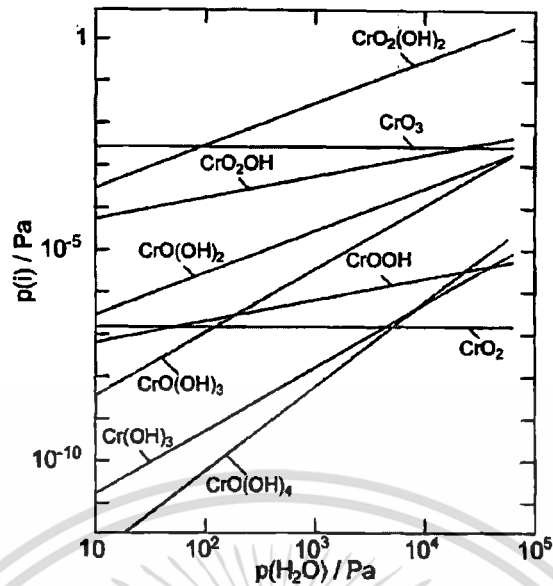
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในภาพที่ 2.5 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการเกิดสปีชีส์ของก๊าซโครเมียมในอากาศแห้งที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 213×10^4 Pa จากรูปแสดงให้เห็นว่าอัตราการระเหยของโครเมียมของทุกสปีชีส์จะสูงขึ้นตามอุณหภูมิ สปีชีส์หลักที่ระเหยออกมาในสภาวะดังกล่าวคือ CrO_3 ในทุกช่วงอุณหภูมิ



ภาพที่ 2.5: ผลของอุณหภูมิต่อสปีชีส์ของโครเมียมที่ระเหยในอากาศแห้งที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 213×10^4 Pa [18]

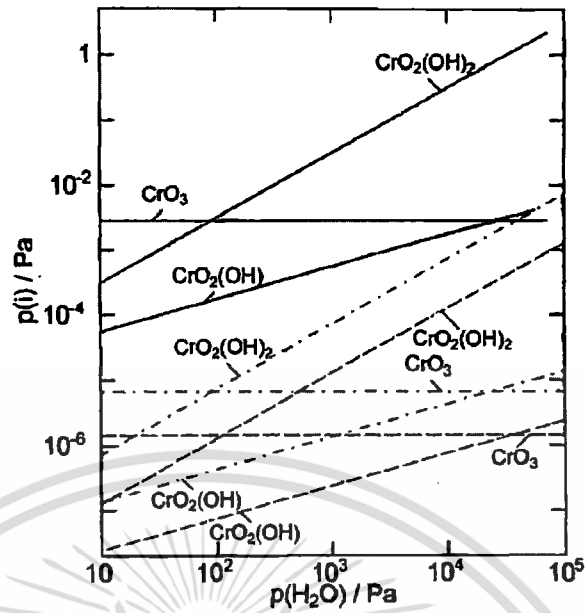
ภาพที่ 2.6 แสดงผลของความดันย่อยของน้ำที่มีต่อสปีชีส์ของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในอากาศชื้นที่มีความดันย่อยของน้ำเท่ากับ 213×10^4 Pa ซึ่งพบว่าที่ความดันย่อยของน้ำต่ำกว่า 100 Pa จะเกิด CrO_3 เป็นสปีชีส์หลักเช่นเดียวกับในอากาศแห้ง แต่ที่ความดันสูงกว่า 100 Pa จะเกิด $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ เป็นสปีชีส์หลัก



ภาพที่ 2.6: ผลของความดันย่อยของน้ำต่อสปีชีส์ของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในอากาศชื้น ที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 213×10^4 Pa [18]

จากภาพที่ 2.5 - 2.6 จะเห็นว่า สปีชีส์หลักของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในอากาศแห้งและชื้นได้แก่ CrO_3 และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ตามลำดับ นอกจากนี้ถ้าอุณหภูมิปฏิบัติการและ/หรือปริมาณความชื้นเพิ่มขึ้น โครเมียมทุกสปีชีส์ที่ระเหยออกมาจะสูงขึ้นด้วย

ภาพที่ 2.7 แสดงความดันย่อยของก๊าซโครเมียมที่ระเหยออกมาจากพื้นผิวของโครเมียมสเกลเปรียบเทียบกับการระเหยของโครเมียมจากพื้นผิวของเซรามิกส์ที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบได้แก่ แลนทานัมโครไมท์ (Lanthanum chromite; LaCrO_3) และ แลนทานัมสตรอนเทียมโครไมท์ (Lanthanum strontium chromite; $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$) ในอากาศชื้นที่มีความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 213×10^4 Pa ที่อุณหภูมิ 1223 K ซึ่งพบว่า สปีชีส์หลักที่เกิดขึ้นยังคงเป็น $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ บนทุกพื้นผิว แต่อัตราการระเหยบนแต่ละพื้นผิวไม่เท่ากัน โดยอัตราการระเหยที่ต่ำที่สุดจะเกิดบน $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ ซึ่งน้อยกว่า LaCrO_3 และโครเมียมสเกลตามลำดับ จากรูปนี้เราสามารถสรุปได้ว่า การระเหยของโครเมียมบนพื้นผิวของแผ่นกั้นเซลล์ที่เป็นเซรามิกส์จะต่ำกว่าแผ่นกั้นเซลล์ที่เป็นโลหะ



ภาพที่ 2.7: ผลของความดันย่อยของน้ำต่อการเกิดสปีชีส์โครเมียมบน (—) สเกลโครเมีย (---) LaCrO_3 และ (-·-) $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ ในอากาศซึ่งมีความดันย่อยของออกซิเจนเท่ากับ 213×10^4 Pa ที่อุณหภูมิ 1223 K [18]

2.1.6 การเคลือบป้องกันการระเหยของโครเมียม (Chromium evaporation protective coating)

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าการระเหยของโครเมียมบนแผ่นกั้นเซลล์ที่เป็นเซรามิกส์จะน้อยกว่าแผ่นกั้นเซลล์โลหะ แต่แผ่นกั้นเซลล์ที่เป็นเซรามิกส์มีราคาสูงและการนำไฟฟ้าต่ำกว่าโลหะ ดังนั้นจึงมีการวิจัยเพื่อนำโลหะมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์ ซึ่งพบว่าการเคลือบสารบนแผ่นกั้นเซลล์โลหะสามารถลดการระเหยของโครเมียมได้ ในปัจจุบันมีนักวิจัยมากมายที่พยายามหาสารเคลือบรวมไปถึงวิธีการเคลือบที่มีประสิทธิภาพมาใช้ แต่ก็ยังไม่ทราบอย่างแน่ชัดว่าสารเคลือบชนิดใดและวิธีเคลือบวิธีใดดีที่สุด แต่พอจะทราบว่าสมบัติของสารเคลือบที่นำมาใช้จะต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้ [2, 19]

- 1) สามารถลดการระเหยของโครเมียมได้
- 2) มีค่าการนำไฟฟ้าสูงหรือความต้านทานไฟฟ้า (Area specific resistance ASR) ต่ำ
- 3) มีค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่นๆของเซลล์รวมไปถึงตัวแผ่นกั้นเซลล์ด้วย
- 4) ไม่มีอันตรกิริยากับแผ่นกั้นเซลล์ที่เป็นโลหะและขั้วอิเล็กโทรด
- 5) มีความต้านทานที่รอยต่อ (Interface) มีค่าต่ำ

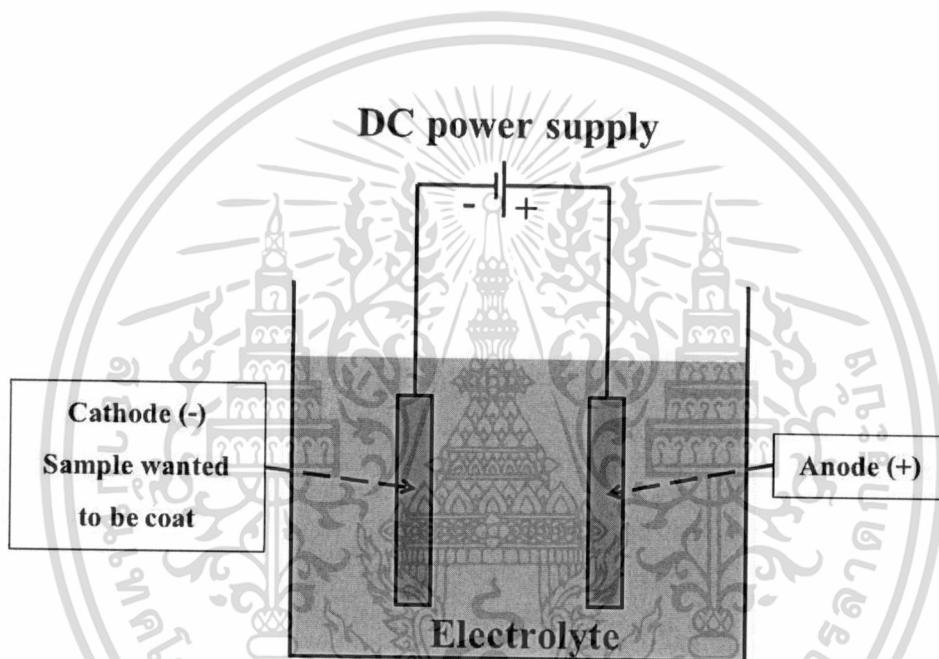
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.7 วิธีการเคลือบ (Coating method)

งานวิจัยนี้ศึกษาการระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้า (Electroplating or electrodeposition) และวิธี Sol-gel

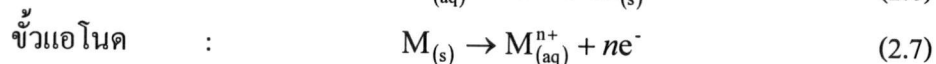
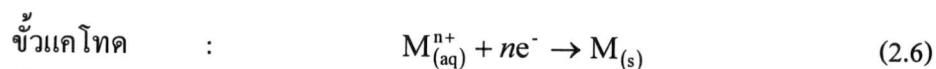
2.1.7.1 การเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้า (Electroplating or electrodeposition) [20]

Electroplating เป็นวิธีการเคลือบโลหะด้วยสารที่เป็นโลหะ หรือเคลือบบนพื้นผิวที่สามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical) แผนภาพการเคลือบด้วยวิธี Electroplating แสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8: แผนภาพการเคลือบด้วยวิธี Electroplating

ชิ้นงานที่ต้องการเคลือบจะเป็นขั้วแคโทด ส่วนวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้จะเป็นแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis cell) ขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 จะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อป้อนกระแสไฟฟ้าเข้าสู่เซลล์จะเกิดปฏิกิริยาดังสมการต่อไปนี้ [21]



สารละลายที่นำไปใช้จะต้องมีส่วนประกอบที่ทำให้อิเล็กโทรไลต์มีสมบัติดังต่อไปนี้อย่างน้อย 1 ข้อ

1) มีส่วนประกอบของสารเคลือบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2) สามารถฟอร์มตัวในรูปเชิงซ้อนกับโลหะที่เป็นสารเคลือบได้
- 3) นำไฟฟ้า
- 4) ทำให้สารละลายเสถียร เช่น ป้องกันการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction)
- 5) เป็นพีเอชบัฟเฟอร์ (pH buffer)
- 6) ช่วยในการปรับปรุงและการจัดเรียงตัวของทางกายภาพของสารเคลือบ
- 7) สามารถละลายแอมโมเนีย
- 8) ช่วยปรับปรุงสมบัติอื่นๆของอิเล็กโทรไลต์หรือสารเคลือบ

2.1.7.2 วิธี Sol-gel [22, 23]

Sol-gel เป็นวิธีสร้างพอลิเมอร์โครงข่ายของสารอนินทรีย์ (Inorganic networking polymer) ที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) คอลลอยด์ที่ลอยตัวอยู่ในสารละลาย ไม่ได้มีพันธะต่อกันจะเรียกว่า “Sol” ซึ่งจะค่อยๆเกิดการรวมตัวจะฟอร์มเป็นโครงข่ายในเฟสของเหลว เรียกว่า “Gel” สารตั้งต้นมักจะอยู่ในรูปของโลหะที่มีลิแกนด์ที่มีความว่องไวอยู่รอบๆ (Reactive ligand) ระหว่างที่กวนสารละลาย สารผสมของสารตั้งต้นจะเริ่มฟอร์มตัวเป็นสารออกไซด์ที่อยู่กระจัดกระจายกันและเกิดเป็น Sol ขึ้น ซึ่งจะเกิดขึ้นในน้ำหรือกรดอ่อน ส่วน Gel จะค่อยๆเกิดขึ้นเมื่อทำการกำจัดตัวทำละลายออกไป ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดลักษณะและขนาดอนุภาคของ Gel ที่เกิดขึ้น ซึ่งงานที่ต้องการเคลือบจะถูกจุ่มใน Gel ที่เตรียมได้แล้วนำไปอบในเตาอบเพื่อระเหยตัวทำละลายที่เหลือออกและนำไปแคลไซน์ (Calcined) ในเตาเผา ซึ่งจะทำให้เกิดโครงสร้างผลึกของสารเคลือบขึ้น

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 1974 Lanthanum chromite ถูกนำมาใช้เป็นแผ่นกั้นเซลล์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวมีอุณหภูมิปฏิบัติการสูงประมาณ 1000°C ส่วนที่อุณหภูมิประมาณ $700-850^{\circ}\text{C}$ เซรามิกส์จะมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำในขณะที่โลหะยังคงมีค่าการนำไฟฟ้าสูง ดังนั้นจึงได้มีการเริ่มทดลองใช้อัลลอยที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ (Chromium based-alloys) เป็นแผ่นกั้นเซลล์ [19] อย่างไรก็ตาม อุปสรรคที่สำคัญในการใช้อัลลอยดังกล่าวเป็นแผ่นกั้นเซลล์คือการระเหยของโครเมียม มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาปรากฏการณ์นี้ ทั้งจากโครเมียมออกไซด์อัดเม็ด (Chromium oxide pellets) และจากอัลลอยที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ รวมไปถึงมีการวิจัยเพื่อลดการระเหยของโครเมียมหรือป้องกันการระเหยของโครเมียมด้วย [2, 6, 7, 18, 24-33]

Caplan และคณะ [26] ศึกษาปรากฏการณ์การระเหยของโครเมียมออกไซด์จากโครเมียมออกไซด์อัดเม็ดโดยให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ $1000-1200^{\circ}\text{C}$ ในหลายๆบรรยากาศ ซึ่งพบว่าเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

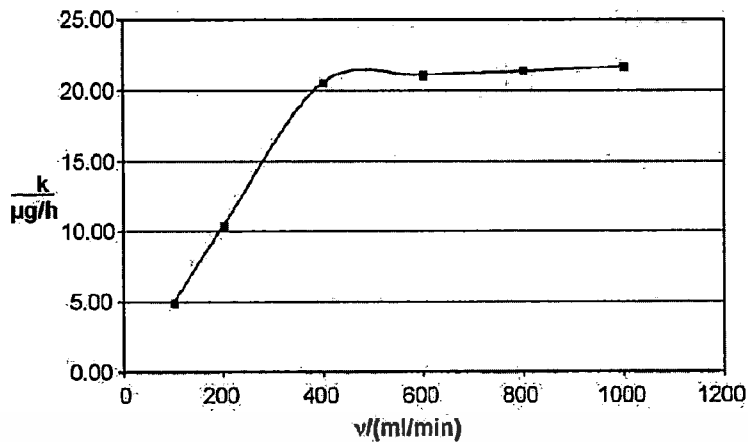
ออกซิเดชันของโครเมียมออกไซด์ทำให้เกิดการระเหยของโครเมียม และการระเหยของโครเมียมจะเกิดในออกซิเจน และจะเกิดมากขึ้นในออกซิเจนขึ้น แต่ไม่เกิดในอาร์กอนหรืออาร์กอนขึ้น

Hilpert และคณะ [18] ได้จำลองข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ด้วยโปรแกรม Chemsage และหาสปีชีส์ของก๊าซโครเมียมที่เกิดขึ้นในหลายๆสภาวะ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 2.5-2.7 ในบทที่ 2 ซึ่งพบว่าเกิดเฟส CrO_3 และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในอากาศแห้งและชื้นตามลำดับ การเพิ่มอุณหภูมิหรือปริมาณความชื้นจะยิ่งทำให้โครเมียมทุกสปีชีส์เกิดมากขึ้น นอกจากนั้นเขายังศึกษาการระเหยของโครเมียมบนพื้นผิวของโครเมียมสเกล Lanthanum chromite และ Lanthanum strontium chromite ซึ่งพบว่า การระเหยของโครเมียมจะเกิดมากที่สุดบนพื้นผิวของโครเมียมสเกล รองลงมาคือ Lanthanum chromite และ Lanthanum strontium chromite ตามลำดับ

Tedmon [32] ได้จำลองสมการเพื่ออธิบายการเกิดออกซิเดชันของโครเมียมและเหล็ก-โครเมียมอัลลอย ซึ่งพบว่า การเกิดออกซิเดชันของตัวอย่างดังกล่าวจะเกิดขึ้น 2 กระบวนการ ได้แก่ (1) การแพร่ในสภาวะของแข็ง (Solid state diffusion) ของไอออนในลักษณะที่เป็นพาราโบลิค เกิดเป็นโครเมียมออกไซด์หรือโครเมียมสเกล โดยความหนาจะถูกจำกัดอยู่ที่ค่าหนึ่ง (2) การเกิดออกซิเดชันของโครเมียมออกไซด์กลายเป็นเฟสก๊าซ ซึ่งเป็น Linear kinetics ความหนาของโครเมียมสเกลสามารถประมาณได้จาก Parabolic rate constant และ Surface-reaction rate constant

Yamauchi และคณะ [7] ศึกษาการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์อัดเม็ดในไนโตรเจน-ออกซิเจน-น้ำ ไนโตรเจน-น้ำ และ ไนโตรเจน-ออกซิเจน อัตราการลดลงของมวลในไนโตรเจน-ออกซิเจน-น้ำ จะสูงกว่าในไนโตรเจน-น้ำ และ ไนโตรเจน-ออกซิเจนประมาณ 1 Order of magnitude ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการทำลายชั้นโครเมียมออกไซด์สเกลจะเกิดในบรรยากาศของของผสมระหว่างน้ำกับออกซิเจน ตามสมการ 2.5

Gindorf และคณะ [6] ทดลองระเหยโครเมียมจากผงโครเมียมออกไซด์ในอากาศชื้นเท่ากับ 10% ที่อัตราการไหลต่างๆ ที่อุณหภูมิ 1223 K ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9: อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมสเทลในอากาศชื้น ที่มี $P(\text{H}_2\text{O})=0.1$ bar อุณหภูมิ 1223 K [6]

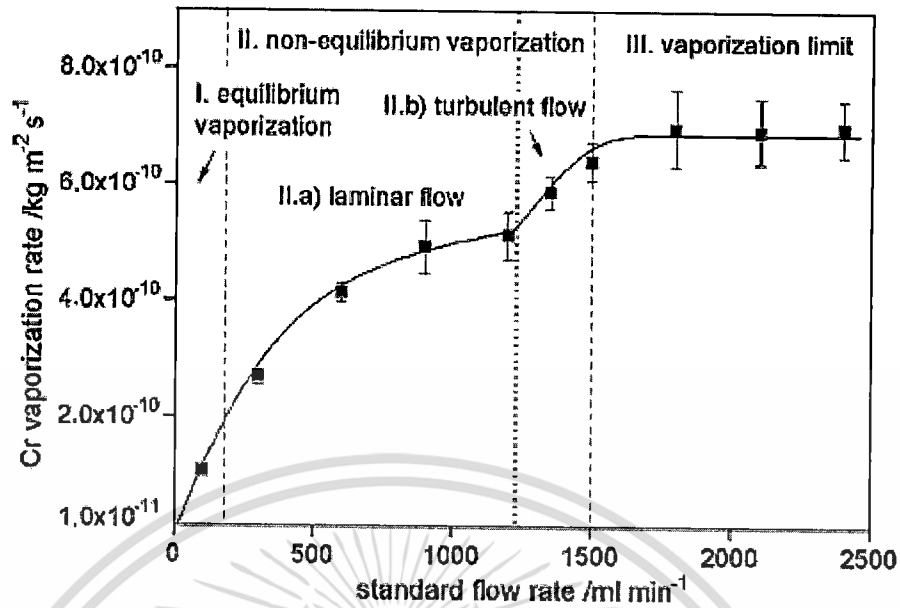
เขาพบว่าผลของอัตราการไหลของอากาศชื้นต่ออัตราการระเหยของโครเมียมจะแบ่งเป็น 2 ช่วง ได้แก่ (1) ช่วงที่อัตราการระเหยของโครเมียมแปรผันตามอัตราการไหลของก๊าซ (2) ช่วงที่อัตราการไหลของก๊าซสูงกว่า 400 ml/min จะมีอัตราการระเหยโครเมียมคงที่ นอกจากนี้เขายังเสนอการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ด้วย IVTANTHERMO และ Ebbinghaus ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาการระเหยน่าจะเกิดขึ้นดังสมการ 2.3-2.5

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับการคำนวณจะพบว่าสปีชีส์หลักที่เกิดขึ้นในบรรยากาศที่ไม่มีความชื้นและมีความชื้นคือ $\text{CrO}_3(\text{g})$ และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ เหมือนกัน

Asteman และคณะ [24, 25] ศึกษาผลของไอน้ำและอุณหภูมิต่อการระเหยของโครเมียมจากเหล็ก 304L พบว่าการระเหยของโครเมียมจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและปริมาณของน้ำ โดยที่อุณหภูมิสูง อัตราการไหลและความชื้นจะสามารถเหนี่ยวนำให้เกิด Breakaway oxidation ได้ง่าย นอกจากนี้การสูญเสียโครเมียมสเทลจากการระเหยยังก่อให้เกิดการฟอร์มตัวของเหล็กออกไซด์ซึ่งเป็น Non-protective

Opila และคณะ [29] พบว่าความดันย่อยของน้ำและออกซิเจนมีผลต่อการระเหยของโครเมียม ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ 2.5 โดยความดันย่อยของก๊าซโครเมียมที่ระเหยออกไปจะขึ้นอยู่กับ $P(\text{H}_2\text{O})^n$ และ $P(\text{O}_2)^m$ เมื่อ $n=0.96$ และ $m=0.77$

Stanislawski และคณะ [31] ศึกษาการระเหยของโครเมียมจาก Ducrolloy Nickel-based alloys Cobalt-based alloy และ Iron-based alloys ได้แก่ Austenitic และ Ferritic stainless steels ในขั้นแรกเขาศึกษาอัตราการระเหยของโครเมียมจาก Ducrolloy ในอากาศที่มีความชื้น 1.88% ที่อุณหภูมิ 800°C ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10: ผลของอัตราการไหลของอากาศต่ออัตราการระเหยของโครเมียมจาก Ducrolloy ในอากาศที่มีความชื้น 1.88% ที่อุณหภูมิ 800°C [31]

จากภาพที่ 2.10 พบว่าการระเหยของโครเมียมแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ช่วงแรก (Zone I) จะเป็นช่วงที่อัตราการไหลของอากาศต่ำกว่า 130 ml/min ช่วงนี้จะเป็นช่วงสมดุลระหว่างการเกิดโครเมียมสเกลและการระเหยของโครเมียม ในช่วงที่ 2 (Zone II) อัตราการไหลจะอยู่ในช่วง 130-1500 ml/min ในช่วงนี้จะเป็นช่วงที่ไม่สมดุล เขาอธิบายไว้ว่าการแพร่ของก๊าซโครเมียมในอากาศไม่สูงมากพอที่จะรักษาสสมดุลไว้ได้ ซึ่งจะเริ่มมีการสะสมตัวของโครเมียมสเกลบนพื้นผิวของอัลลอย และในช่วงที่ 3 (Zone III) เป็นช่วงที่อัตราการไหลของอากาศสูงกว่า 1500 ml/min การระเหยของโครเมียมจะถูกจำกัดด้วยจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ซึ่งช่วงนี้จะเป็นช่วงที่อัตราการระเหยของโครเมียมมีค่าสูงสุด

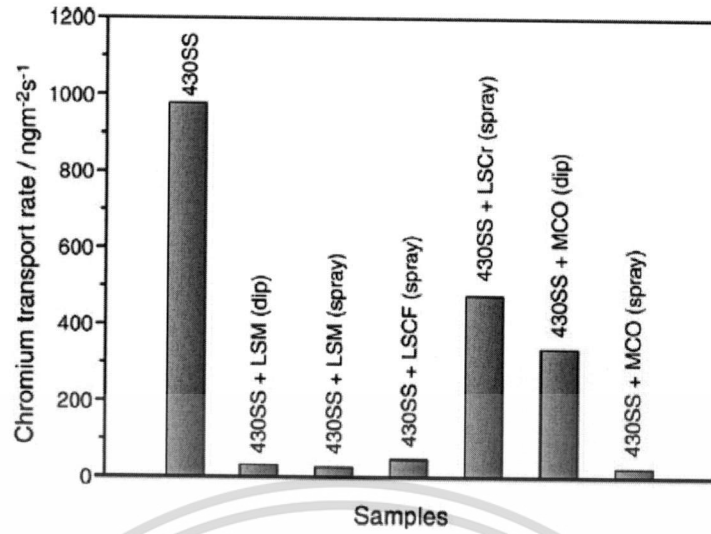
จากนั้นเขาได้ทดลองระเหยโครเมียมจากเหล็กชนิดอื่นซึ่งพบว่าปริมาณของแมงกานีส ไทเทเนียม อะลูมินัม ซิลิกอนและทังสเตนในอัลลอยที่ไม่เท่ากันจะทำให้เกิดชั้นออกไซด์คนละชนิดกัน ซึ่งจะส่งผลต่อการระเหยของโครเมียม โดยที่การระเหยของโครเมียมจากชั้น $(Cr,Mn)_3O_4$ สามารถลดการระเหยของโครเมียมได้ถึง 61-75% เมื่อเทียบกับการระเหยจากพื้นผิวโครเมียมสเกล อย่างเช่น Ducrolloy ส่วนพื้นผิวที่เกิดการระเหยของโครเมียมน้อยสุดคือพื้นผิวของสเกล Al_2O_3 และ Co_3O_4 อย่างไรก็ตาม อัลลอยที่มีอะลูมินาเป็นองค์ประกอบ (Alumina-forming alloys) มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ในขณะที่สเกลอัลลอยที่มีโคบอลต์เป็นองค์ประกอบหลัก (Co-based alloy) มีค่าการนำไฟฟ้าสูง นอกจากนั้นยังพบว่า การระเหยของโครเมียมจาก Co_3O_4 จะต่ำกว่าการระเหยจากโครเมียมสเกลประมาณ 90% ดังนั้นการเคลือบโลหะด้วย Co_3O_4 จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการแก้ปัญหการระเหยของโครเมียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่กล่าวมาแล้วว่าการระเหยของโครเมียมเป็นปัญหาหลักที่ทำให้อายุการใช้งานของแผ่นกั้นเซลล์ลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในบรรยากาศของอากาศชื้นหรือออกซิเจนชื้น สปีชีส์ที่ระเหยออกมามากที่สุดคือกรดโครเมียม (Chromium acid; H_2CrO_4) ซึ่งจะเคลื่อนที่ไปพร้อมกับสารออกซิเดนต์ผ่านขั้วแคโทดไปยังรอยต่อระหว่างแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์ แล้วจะแข่งกับออกซิเจนเพื่อทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดเป็นโครเมียม (III) บล็อกรอยต่อ เรียกว่า “Chromium-poisoning” ซึ่งจะก่อให้เกิดการทำลายวัสดุของแคโทดจากซึ่งเป็นวัสดุประเภท Perovskite กลายเป็น Spinel ปัญหาอีกอย่างหนึ่งคือการฟอร์มตัวของออกไซด์สเกลทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีกด้วย ดังนั้น นักวิจัยจึงพยายามหาสารเคลือบที่ทำให้ไม่เกิดการระเหยของโครเมียมจากอัลลอยที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ มีการทดสอบทั้งค่าการขยายตัวทางความร้อน ค่าการนำไฟฟ้า ความต้านทานไฟฟ้า อัตราการเกิดออกซิเดชันรวมถึง Morphologies เพื่อหาชนิดของสารเคลือบและวิธีการเคลือบที่เหมาะสม

Stanislawski et al. [30] ทำการทดลองการระเหยของโครเมียมจาก Crofer 22 APU ที่ทำการเคลือบด้วย Ceramic perovskites ได้แก่ LSM และ LSC เปรียบเทียบกับการเคลือบด้วยโลหะ ซึ่งได้แก่ โคบอลต์ ทองแดง และนิกเกิล โดยใช้วิธีการเคลือบแบบ Sputtered coating ผลการทดลองแสดงว่าการระเหยของชิ้นงานที่เคลือบด้วย Ceramic perovskites สามารถลดการระเหยของโครเมียมได้ปานกลาง แต่ชิ้นงานที่เคลือบด้วยโลหะจะสามารถลดการระเหยของโครเมียมได้ถึง 3 orders of magnitude (ลดลงประมาณ 99%) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง Crofer 22 APU ที่ไม่ได้เคลือบ ในบรรยากาศของอากาศชื้น 1.88% ที่อุณหภูมิ $800^{\circ}C$ นาน 1000 h ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า โคบอลต์ นิกเกิลและทองแดง เหมาะที่จะนำมาเคลือบเพื่อป้องกันการระเหยของแผ่นกั้นเซลล์โลหะ เนื่องจากสามารถป้องกันการระเหยของโครเมียมได้ดีและมีราคาถูก

Kurokawa et al. [27] ทำการทดลองการระเหยของโครเมียมจากตัวอย่างเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430 ที่ไม่เคลือบและเคลือบด้วยสารเคลือบหลายๆชนิดด้วยวิธีการ Spraying และ Dipped coating ในบรรยากาศของอากาศชื้นที่มีความดันย่อยของน้ำเป็น $P(H_2O) = 1.0 \times 10^4$ Pa ที่อุณหภูมิ 1073 K นาน 24 h ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 2.11 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงานเคลือบจะมีค่าน้อยกว่าชิ้นงานไม่เคลือบถึง 1 order of magnitude



ภาพที่ 2.11 อัตราการเคลื่อนที่ของโครเมียมจากตัวอย่างที่ไม่เคลือบและเคลือบที่อุณหภูมิ 1073 K ในอากาศชื้นที่มี $P(\text{H}_2\text{O}) = 1.0 \times 10^4$ Pa นาน 24 h [27].



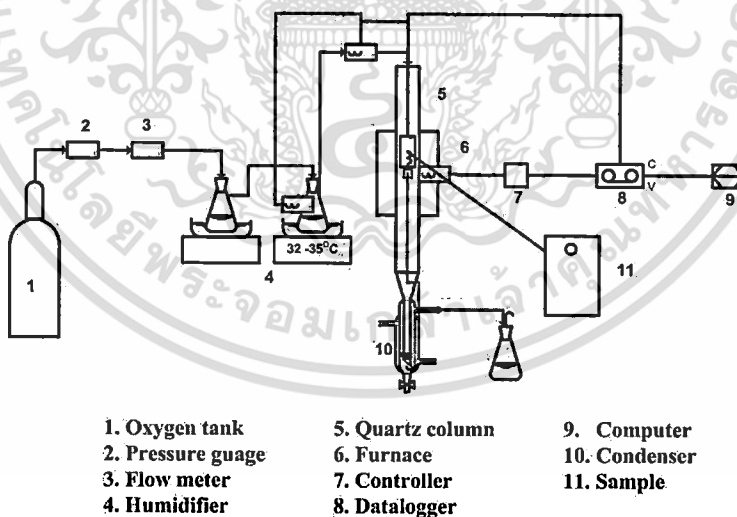
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 ชุดอุปกรณ์การทดลอง

ภาพที่ 3.1 แสดงแผนภาพการทดลอง ออกซิเจนจะไหลผ่านวาล์ว 3 ทาง (3-ways valve) ซึ่งจะต่อเข้ากับเครื่องวัดอัตราการไหล (Flow meter) และเครื่องผลิตไอน้ำ (Humidifier) 2 ตัว ตามลำดับ ซึ่งเครื่องผลิตไอน้ำจะปรับปริมาณความชื้นในกระแสก๊าซออกซิเจนให้มีความชื้นประมาณ 5% หลังจากนั้นก๊าซออกซิเจนชื้นจะไหลเข้าสู่คอลัมน์ควอตซ์ ซึ่งติดตั้งอยู่ในเตาเผา และมีชิ้นงานทดสอบจะถูกแขวนไว้ในคอลัมน์ควอตซ์ ก๊าซออกซิเจนชื้นจะไหลผ่านชิ้นงาน และที่ทางออกของคอลัมน์ ก๊าซจะไหลผ่านเครื่องควบแน่น (Condenser) ซึ่งจะทำให้การควบแน่น สารประกอบของโครเมียมที่อยู่ในสภาวะก๊าซให้กลายเป็นสารละลาย จากเครื่องควบแน่น ก๊าซจะไหลไปยังขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ซึ่งมีน้ำบรรจุอยู่ภายในอีกครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่า สารประกอบโครเมียมที่ระเหยออกมากับก๊าซทั้งหมดถูกควบแน่นกลายเป็นสารละลาย เมื่อสิ้นสุดการทดลอง คอลัมน์ควอตซ์จะถูกล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) 0.1 M หลังจากนั้นจะนำน้ำล้างคอลัมน์ควอตซ์ สารละลายจากคอนเดนเซอร์และสารละลายจากขวดรูปชมพู่ไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมด้วยเครื่อง ICP (Inductively coupled plasma)



ภาพที่ 3.1 : แผนภาพการทดลอง

3.2 ชนิดของชิ้นงานทดสอบ

ในการทดลองนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่

1) การศึกษาการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบป้องกัน

2) การศึกษาการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ทำการเคลือบป้องกันด้วย

2.1) manganese-cobalt spinel (Mn-Co spinel; MnCo_2O_4)

2.2) strontium-doped lanthanum manganite (LSM; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$)

โดยสรุปแล้ว ชิ้นงานที่ใช้ในการทดลองนี้มี 3 แบบ ได้แก่ ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 ที่ไม่ได้ทำการเคลือบ ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel และ ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM โดยชิ้นงานจะถูกตัดให้มีขนาด $15 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ และสำหรับชิ้นงานที่ไม่เคลือบจะถูกขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 240 600 และ 1200 ก่อนนำไปทดลอง และก่อนการทดลองจะต้องล้างชิ้นงานด้วยสารละลายเอทานอล (Ethanol) ใน Ultrasonic bath เป็นเวลา 15 นาที

3.3 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้ทำการเคลือบป้องกัน

3.3.1 ผลของอัตราการไหลต่อการระเหยของโครเมียม

อัตราการไหลเชิงเส้นจะถูกปรับเปลี่ยนในช่วง $0.8\text{-}3.0 \text{ cm/s}$ ที่อุณหภูมิปฏิบัติการคงที่ที่ 800°C หลังการทดลองจะทำการล้างควอตซ์คอลัมน์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.1 M แล้วนำสารละลายตัวอย่างที่ได้จากน้ำล้างควอตซ์ คอนเดนเซอร์และขวดรูปชมพู่ไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมด้วยเครื่อง ICP

3.3.2 ผลของอุณหภูมิปฏิบัติการต่อการระเหยของโครเมียม

อุณหภูมิปฏิบัติการจะถูกปรับเปลี่ยนในช่วง $650\text{-}900^\circ\text{C}$ ในช่วงอัตราการไหลคงที่ค่าหนึ่ง ที่ปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยจลนพลศาสตร์ (Kinetics limit) นั่นคือเป็นช่วงที่อัตราการระเหยของโครเมียมไม่ขึ้นก็อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนขึ้น หลังการทดลองจะทำการล้างควอตซ์คอลัมน์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.1 M แล้วนำสารละลายตัวอย่างที่ได้จากน้ำล้างควอตซ์ คอนเดนเซอร์และขวดรูปชมพู่ไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมด้วยเครื่อง ICP

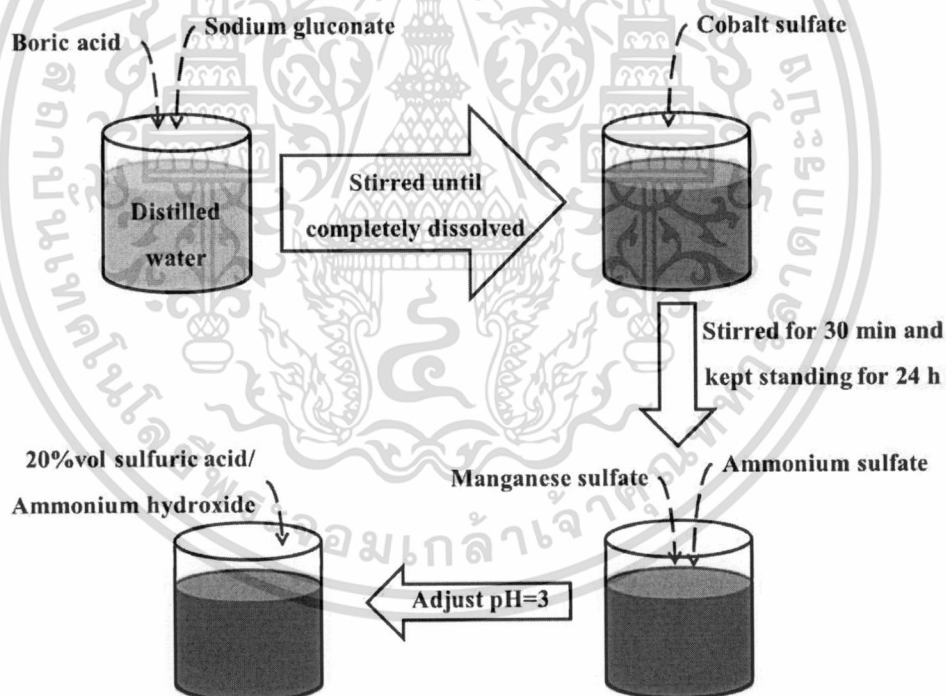
3.4 ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ทำการเคลือบป้องกันด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธี

Electroplating

3.4.1 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) [33]

สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเตรียมจาก 0.1 M cobalt sulfate, 0.5 M manganese sulfate, 0.7 M sodium gluconate, 1.0 M boric acid และ 1.0 M ammonium sulfate

การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 L จะเริ่มจากการเติม Boric acid 61.830 g และ Sodium gluconate 152.705 g ลงในน้ำกลั่น แล้วทำการกวนสารละลายด้วย Magnetic stirrer จนสารละลายจนหมด แล้วเติม Cobalt sulfate 28.110 g ลงไปพร้อมกับกวนสารละลายต่ออีก 30 นาที แล้วตั้งสารละลายทิ้งไว้อีก 24 h หลังจากนั้นจึงเติม Manganese sulfate 84.505 g และ Ammonium sulfate 13.213 g ลงไปพร้อมกับกวนจนสารละลายหมด แล้วจึงทำการปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 3.0 ด้วย Ammonium sulfate หรือ 20 %vol sulfuric acid [34] แผนภาพการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์แสดงดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2: การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

3.4.2 การเคลือบชิ้นงาน AISI 441 ด้วยวิธี Electroplating

ในขั้นตอนแรกจะต้องทำการหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเคลือบมากที่สุด ซึ่งในการ

ทดลองได้มีการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1) การเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบ: หลังจากทำการขัดด้วยกระดาษทราย

1.1) นำชิ้นงานไปล้างด้วยสารละลายเอทานอลใน Ultrasonic bath เป็นเวลา 15 min แล้วนำไปเคลือบทันที

1.2) ทำการกัดชิ้นงานด้วย 25%vol hydrochloric acid แล้วจึงนำชิ้นงานไปล้างด้วยสารละลายเอทานอลใน Ultrasonic bath เป็นเวลา 15 min แล้วจึงนำไปเคลือบ

2) ขนาดของขั้วแอโนด (Anode)

2.1) ขนาดเท่ากับขั้วแคโทด: $15 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$

2.2) ขนาดใหญ่กว่าขั้วแคโทด: $30 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$

3) ลักษณะของภาชนะบรรจุ

3.1) หน้าตัดเป็นวงกลม

3.2) หน้าตัดเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัส

4) ปรับเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าที่ป้อนให้ระบบในช่วง 0.2-1.5 A

5) เวลาที่ใช้ในการเคลือบอยู่ในช่วง 1-120 min.

6) เวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ (Calcined) เป็น 2 และ 4 h ที่ 800°C ซึ่งในขั้นตอนนี้จะมีการฟอร์มตัวของ Oxide spinel ขึ้น

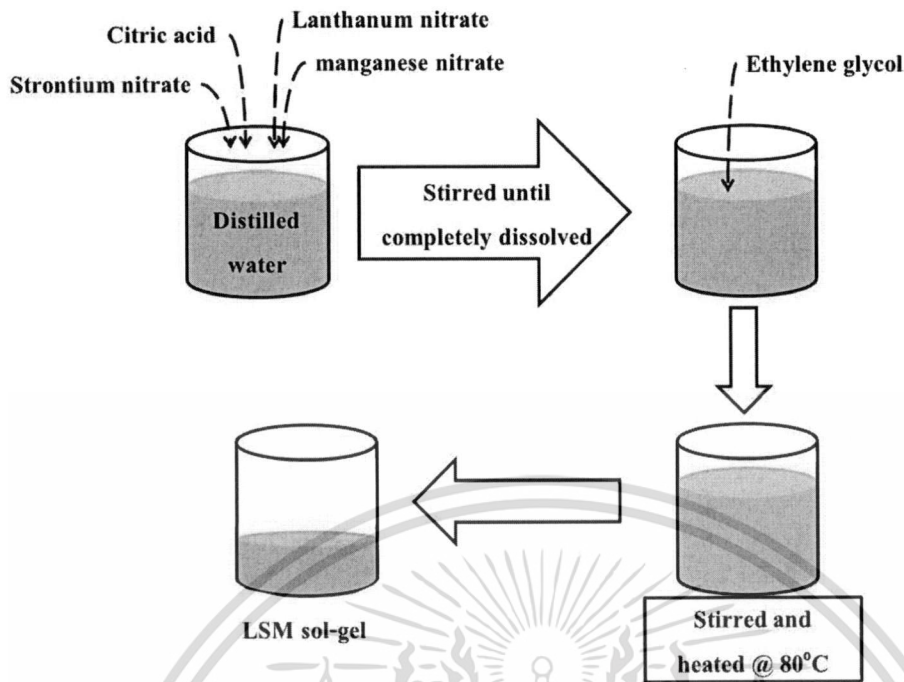
แผนภาพการเคลือบชิ้นงานแสดงดังภาพที่ 2.8

3.5 ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 441 ทำการเคลือบป้องกันด้วย LSM ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี Sol-gel

3.5.1 การเตรียมเจล LSM

LSM จะเตรียมจาก Lanthanum nitrate hexahydrate Strontium nitrate Manganese nitrate tetrahydrate Citric acid (CA) และ Ethylene glycol (EG) ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบโลหะ : CA : EG เป็น 1 : 1.2 : 7.2 [35, 36].

ในขั้นแรกจะนำ Lanthanum nitrate hexahydrate 7.457 g Strontium nitrate 0.905 g Manganese nitrate tetrahydrate 5.409 g และ CA 4.990 g มาละลายในน้ำกลั่น หลังจากนั้นจะเติม EG 11.750 ml ลงไปพร้อมกับทำการคนสารละลายและให้ความร้อนที่ 80°C ไปด้วย จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ซึ่งจะเรียกว่าเจล แบ่งเจลที่ได้ออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD และอีกส่วนนำไปเคลือบบนชิ้นงาน แผนภาพการเตรียมเจลแสดงดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3: การเตรียมเจล LSM

3.5.2 การเตรียมตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์ XRD

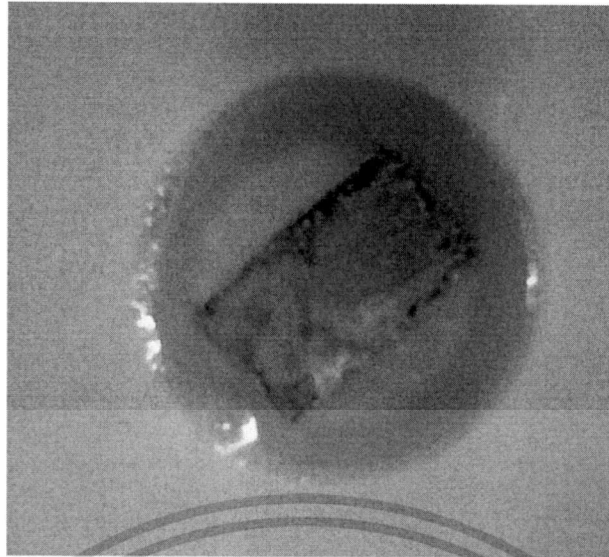
นำเจลไประเหยตัวทำละลายที่เหลือออกในเตาอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 h แล้วนำไปแคลไซน์ต่อที่อุณหภูมิ 800°C นาน 4 h นำตัวอย่างที่ได้ไปบดละเอียดแล้วนำไปวิเคราะห์ XRD ในช่วง 2θ เท่ากับ 20° - 80° และ scanning rate เท่ากับ $2^{\circ}/\text{min}$.

3.5.3 การเคลือบชิ้นงาน

เจลจะถูกนำไปเคลือบด้วยหลายวิธีดังนี้

วิธีที่ 1: แช่ชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจล (AISI 441 was put into the gel)

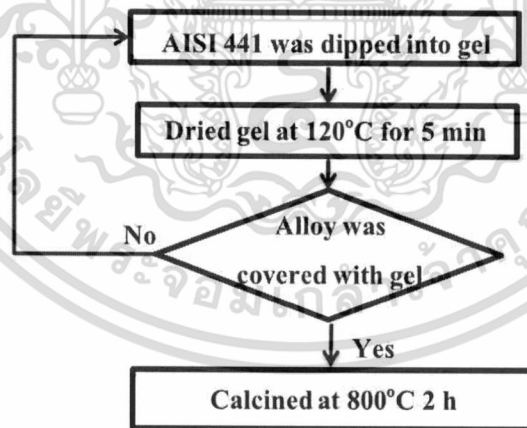
ชิ้นงานจะถูกแช่ลงไปในเจลแล้วทำการระเหยที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 h แล้วแคลไซน์ต่อที่ 800°C นาน 2 h ถ้าพื้นผิวของชิ้นงานถูกปกคลุมด้วยเจลหมด จึงจะนำชิ้นงานนี้ไปทดสอบการระเหยของโครเมียม



รูปที่ 3.4: การเคลือบวิธีที่ 1 (นำชิ้นงานไปแช่ในเจล)

วิธีที่ 2: จุ่มชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจล (AISI 441 was dipped in the gel)

หลังจากจุ่มชิ้นงานลงไปในเจลแล้ว จะนำชิ้นงานไปอบที่ 120°C เป็นเวลา 5 min ในขั้นตอนนี้จะทำซ้ำหลายๆครั้งจนกว่าพื้นผิวของชิ้นงานทั้งหมดจะถูกปกคลุมด้วยเจล แล้วจึงนำไปแคลไซน์ที่ 800°C นาน 2 h ถ้าพื้นผิวของชิ้นงานถูกปกคลุมด้วยเจลหมด จึงจะนำชิ้นงานนี้ไปทดสอบการระเหยของโครเมียม ภาพที่ 3.5 แสดงขั้นตอนการเคลือบด้วยวิธีนี้

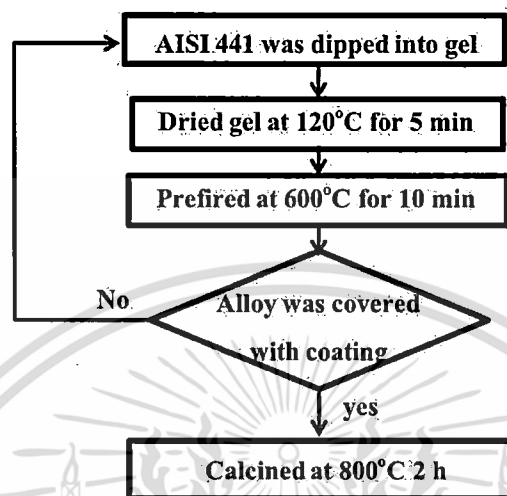


ภาพที่ 3.5: การเคลือบชิ้นงาน AISI 441 ด้วย LSM sol-gel ด้วยวิธีที่ 2

วิธีที่ 3: จุ่มชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจลแล้วนำไปเผาขั้นต้น (AISI 441 was dipped and pre-fired)

วิธีนี้จะคล้ายกับวิธีที่ 2 แต่ในช่วง Repeating step จะนำชิ้นงาน AISI 441 ไปจุ่มในเจล นำไปอบที่ 120°C เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปเผาขั้นต้น (Pre-fired) ที่ 600°C นาน 10 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นาที ซึ่งในขั้นนี้จะทำซ้ำไปมาหลายรอบจนพื้นผิวของเหล็กถูกปกคลุมด้วยสารเคลือบจนหมด แล้วจึงนำไปแคลไซน์ต่อที่ 800°C เป็นเวลา 2 h ถ้าพื้นผิวของชิ้นงานถูกปกคลุมด้วยเจลหมด จึงจะนำชิ้นงานนี้ไปทดสอบการระเหยของโครเมียม ภาพที่ 3.6 แสดงขั้นตอนการเคลือบด้วยวิธีนี้



ภาพที่ 3.6: การเคลือบชิ้นงาน AISI 441 ด้วย LSM sol-gel ด้วยวิธีที่ 3

บทที่ 4

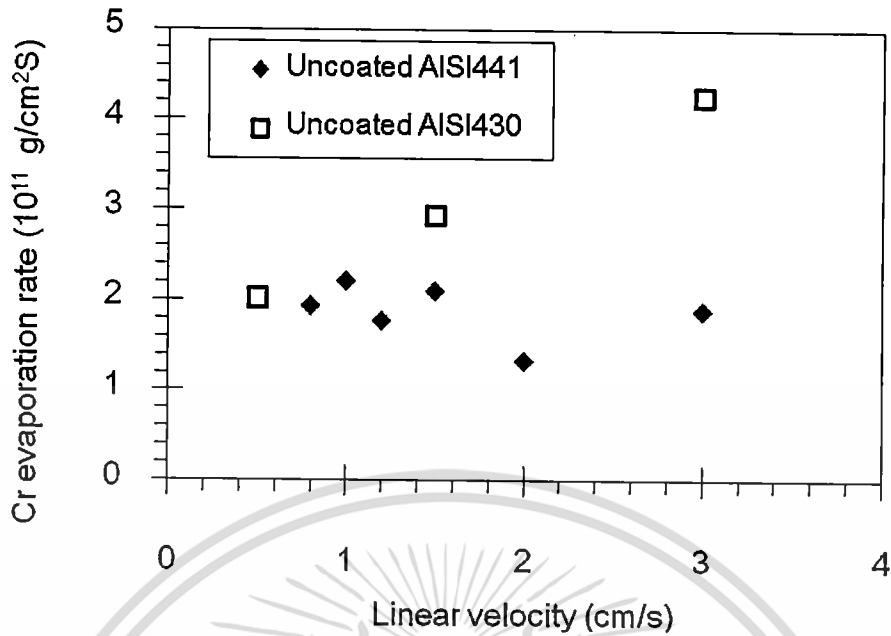
ผลการวิจัย

4.1 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้ทำการเคลือบ

4.1.1 ผลของอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนขึ้นต่อการระเหยของโครเมียม

ผลของอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนขึ้นที่มีต่ออัตราการระเหยของโครเมียม แสดงดังภาพที่ 4.1 จะเห็นว่า อัตราการระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 นี้จะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนขึ้น ในช่วงอัตราการไหลเชิงเส้นเท่ากับ 0.8-3.0 cm/s ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าการระเหยของโครเมียมในช่วงอัตราการไหลเชิงเส้นดังกล่าวนั้นถูกจำกัดด้วยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ซึ่งหมายความว่า อัตราการระเหยของโครเมียมมีค่าน้อยกว่าอัตราการแพร่ของสารประกอบโครเมียมในสถานะก๊าซ (Chromium gaseous species, Chromium volatile species) ออกจากพื้นผิวอัลลอย ในทางตรงกันข้าม การระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 430 จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลเชิงเส้นของก๊าซออกซิเจนขึ้นเพิ่มขึ้นในช่วง 0.5-3.0 cm/s แสดงว่าการระเหยของโครเมียมออกจาก AISI 430 นั้นถูกจำกัดด้วยการเคลื่อนที่ของสารประกอบโครเมียมในสถานะก๊าซในช่วงอัตราการไหลเชิงเส้นดังกล่าว [37]

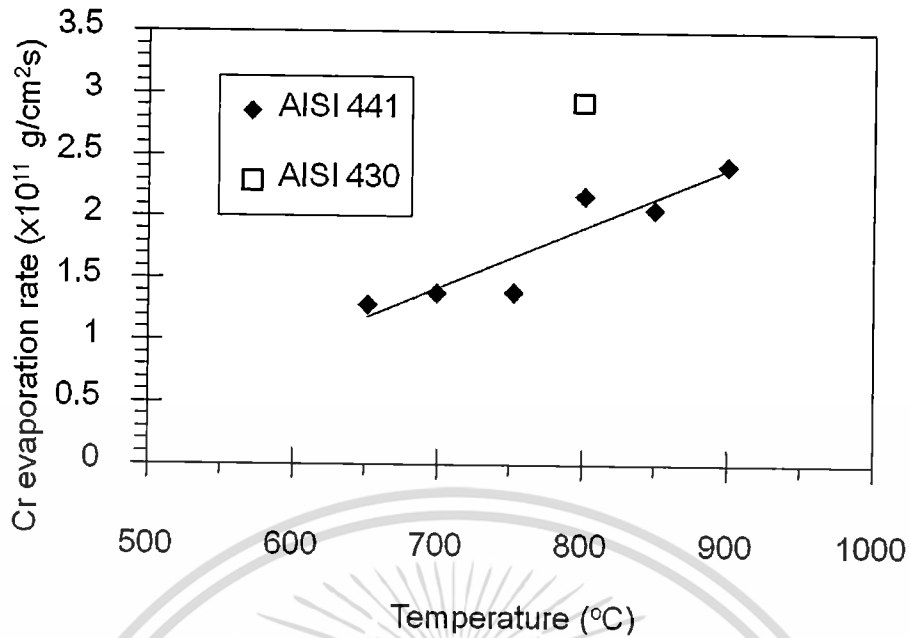
นอกจากนี้ จะสังเกตได้ว่าอัตราการระเหยของโครเมียมจาก AISI 441 จะมีค่าต่ำกว่าอัตราการระเหยของโครเมียมจาก AISI 430 ในเกือบทุกช่วงของอัตราการไหลเชิงเส้นที่ทำการทดลอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออัตราการไหลเชิงเส้นสูงๆ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากองค์ประกอบในเนื้อเหล็กทั้ง 2 ชนิด นั่นคือ ในเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 จะมีปริมาณโครเมียมสูงกว่าและปริมาณคาร์บอนต่ำกว่าใน AISI 430 [4] ทำให้ค่าความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของ AISI 441 มีค่าสูงกว่า AISI 430



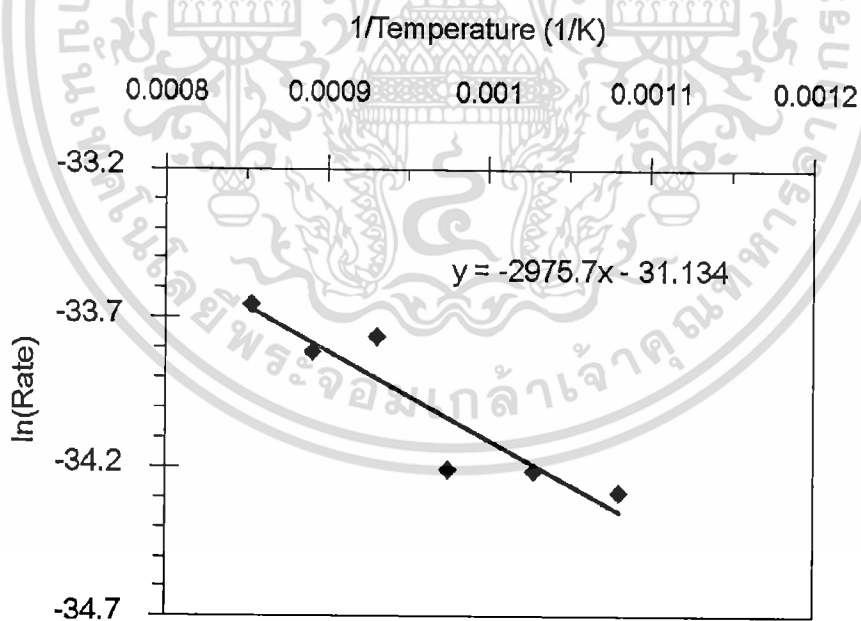
ภาพที่ 4.1: ผลของอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนขึ้นที่มีต่ออัตราการระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 (18% chromium and 0.01% carbon) และ AISI 430 (16.30% chromium and 0.04% carbon [2]) ในก๊าซออกซิเจนขึ้น 5% ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h

4.1.2 ผลของอุณหภูมิปฏิบัติการต่ออัตราการระเหยของโครเมียม

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการระเหยของโครเมียมจะทดลองในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 650-900°C และอัตราการไหลเชิงเส้นของก๊าซออกซิเจนขึ้นเป็น 1.5 cm/s ซึ่งเป็นสภาวะถูกจำกัดด้วยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.2 ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราการระเหยของโครเมียมจะเพิ่มขึ้นเช่นกัน เมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาพลอตกราฟในรูปแบบความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius plot) ของการระเหยของโครเมียมจากพื้นผิว AISI 441 ดังภาพที่ 4.3 จะพบว่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้เท่ากับ 24.74 kJ/mol



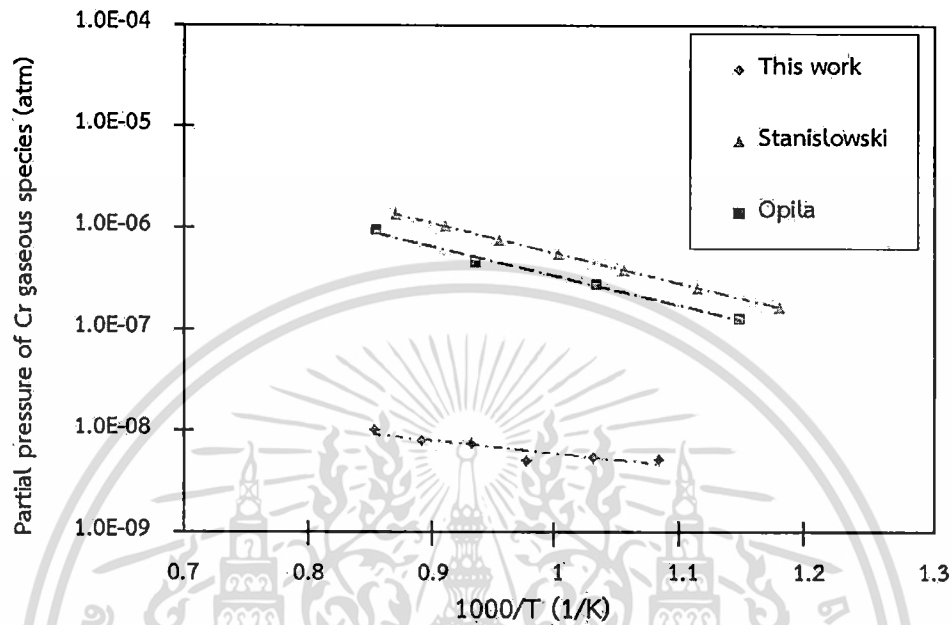
ภาพที่ 4.2: ผลของอุณหภูมิต่อการระเหยของโครเมียมจาก AISI 441 และ AISI 430 [37] ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่มีอัตราการไหลเชิงเส้นเท่ากับ 1.5 cm/s เป็นเวลา 24 h



ภาพที่ 4.3: ความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสของอัตราการระเหยของโครเมียม

ภาพที่ 4.4 แสดงความดันย่อยของสารประกอบโครเมียมในสถานะก๊าซ ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) โดยเปรียบเทียบระหว่างผลจากการทดลองนี้และการคำนวณด้วยข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

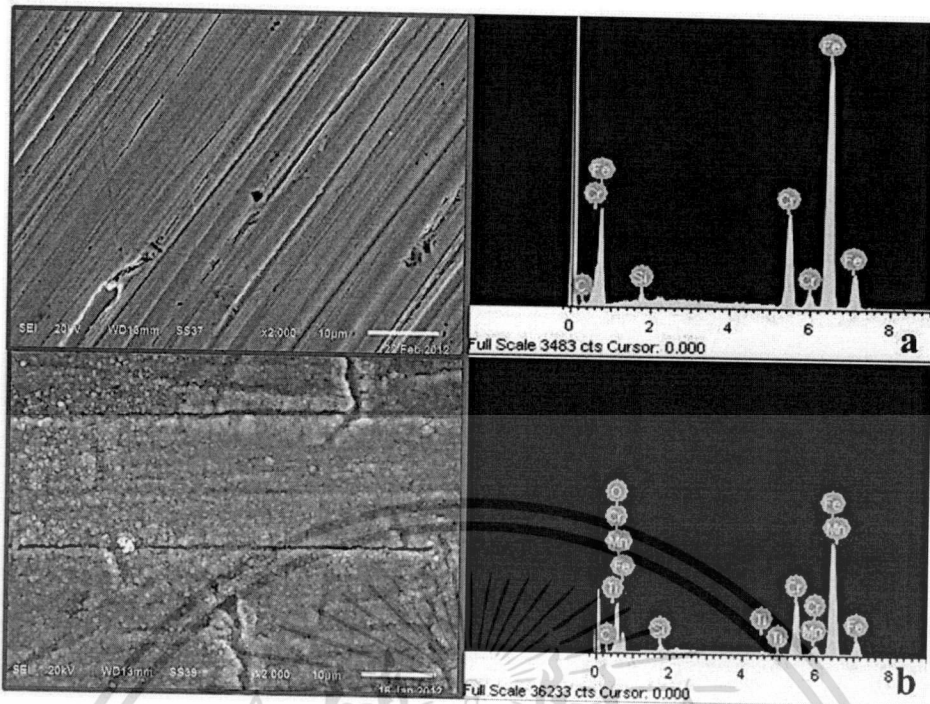
อ้างอิงจากงานวิจัยของ Opila และคณะ [29] Stanislawski และคณะ [31] ที่อุณหภูมิปฏิบัติการต่างๆ จากรูปแสดงให้เห็นว่าความดันย่อยที่วัดได้จากการทดลองมีค่าต่ำกว่าที่คำนวณได้จากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ประมาณ 2 Orders of magnitude



ภาพที่ 4.4: ความดันย่อยของสารประกอบโครเมียมในสถานะก๊าซที่อุณหภูมิต่างๆ โดยเปรียบเทียบผลจากการทดลองนี้กับการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ [29, 31]

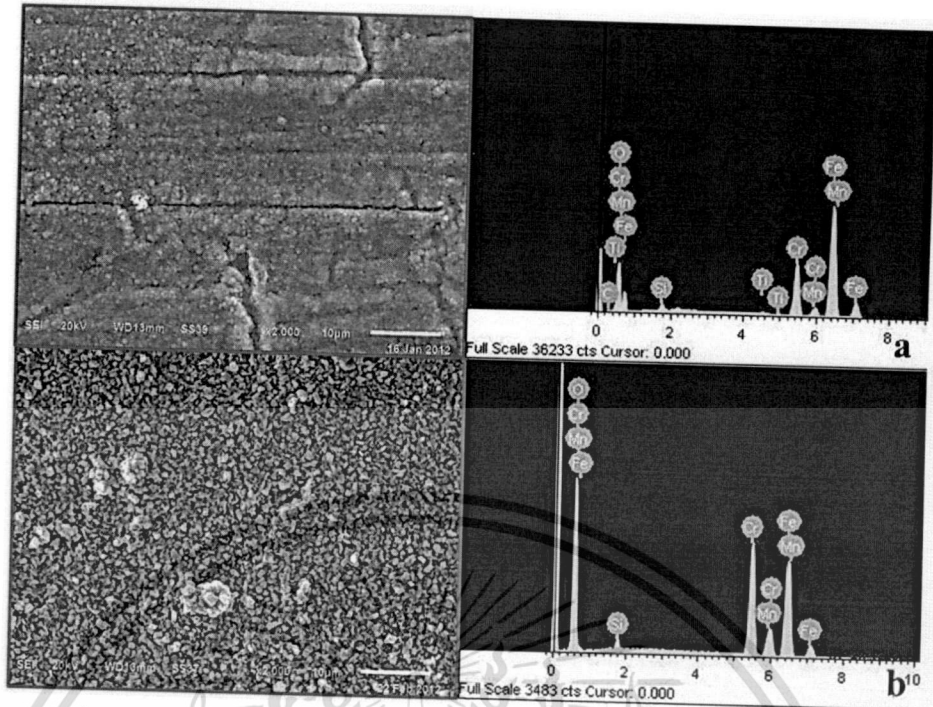
4.1.3 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่อง SEM และ EDS

ภาพที่ 4.5 แสดงภาพที่ถ่ายได้จาก SEM และ EDS ของชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้ทำการเคลือบก่อนและหลังการออกซิเดชันหรือการระเหย จะพบว่าหลังการออกซิเดชัน ลักษณะของพื้นผิวจะเปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับชิ้นงานก่อนออกซิเดชัน ซึ่งจะสังเกตเห็นว่ามีการแตกร้าวหรือการ Cracked เกิดขึ้นบนพื้นผิวของชิ้นงานหลังออกซิเดชันดังในภาพที่ 4.5b นอกจากนี้ผลของ EDS ของชิ้นงานทั้ง 2 ชิ้นก็แตกต่างกัน โดยพบว่าหลังการออกซิเดชัน ปริมาณของเหล็กที่พบจะต่ำลงในขณะที่ปริมาณโครเมียม แมงกานีสและไทเทเนียมมีค่าสูงขึ้น ซึ่งน่าจะเกิดมาจากการที่โครเมียม แมงกานีสและไทเทเนียมเกิดการแพร่ออกมาที่พื้นผิวด้านนอกระหว่างกระบวนการการเกิดออกซิเดชัน และจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศ เกิดเป็น Manganese-chromium spinel ($Mn-Cr; (Mn,Cr)_3O_4$) และ Titanium oxide (TiO_2) อยู่ด้านบนและกระจายตัวอยู่ในชั้นของโครเมียมเคลือบ [31, 38].



ภาพที่ 4.5: ภาพถ่าย SEM และ EDS ของ a) AISI 441 ก่อนออกซิเดชัน b) AISI 441 หลังออกซิเดชัน ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h

เมื่อเปรียบเทียบภาพถ่าย SEM และ EDS ของชิ้นงาน AISI 441 และ AISI 430 ที่ไม่ดีทำการเคลือบ หลังการออกซิเดชันที่อัตราการไหลเชิงเส้น 1.5 cm/s ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h ดังในภาพที่ 4.6 ซึ่งจะสังเกตได้ว่าเกรนของสเกลที่เกิดขึ้นบน AISI 441 มีลักษณะคล้ายกับถูกหลอม ในขณะที่เกรนของสเกลของ AISI 430 จะดูเป็นเกล็ดหรือเป็นผลึกมากกว่า ทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสของ AISI 430 มีมากกว่า AISI 441 ส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมจาก AISI 430 สูงกว่า AISI 441



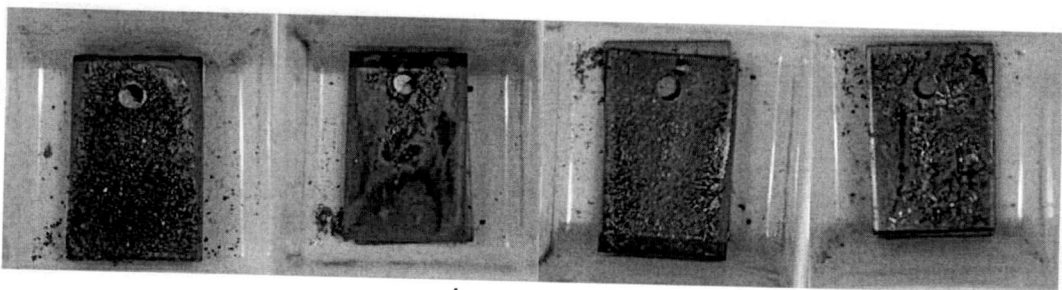
ภาพที่ 4.6: ภาพถ่าย SEM และ EDS ของ a) AISI 430 และ b) AISI 441 หลังออกซิเดชัน ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่อัตราการไหลเชิงเส้นเท่ากับ 1.5 cm/s ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h

4.2 ชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย Mn-Co spinel โดยใช้วิธี Electroplating

4.2.1 สภาวะที่เหมาะสมต่อการเคลือบชิ้นงาน

หลังจากที่ขัดชิ้นงานด้วยกระดาษทรายจนถึงเบอร์ 1200 จะนำชิ้นงาน AISI 441 ไปเคลือบด้วย Mn-Co spinel โดยใช้วิธีทางไฟฟ้าหรือ Electroplating และเพื่อที่จะหาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการเคลือบ จึงจะทำการปรับเปลี่ยนวิธีการเตรียมชิ้นงานก่อนเคลือบ ขนาดของขั้วแอโนดและรูปร่างของภาชนะบรรจุ รวมไปถึงการปรับกระแสไฟฟ้าและเวลาดำย

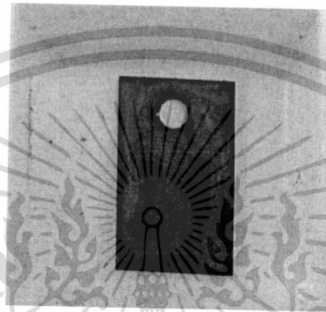
ในขั้นแรก เริ่มต้นด้วยการทำการเคลือบแบบทั่วไปดังภาพที่ 2.8 ทำการปรับเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าสู่ระบบและเวลาที่ใช้ในการเคลือบ ภาพที่ 4.7 แสดงพื้นผิวของชิ้นงานหลังการเคลือบ ซึ่งพบว่าลักษณะของพื้นผิวไม่เรียบหรือเกิด Surface burnt ขึ้น



ภาพที่ 4.7: Surface burnt

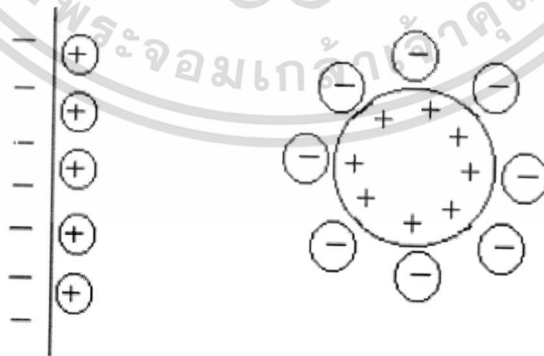
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากนั้นจึงทำการเพิ่มขนาดของขั้วแอโนดขึ้นเป็น $30 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$ และลดเวลาที่ใช้ในการเคลือบลง พบว่าการเกิด Surface burnt ลดลงแต่ยังคงปรากฏอยู่ ซึ่งสังเกตได้จากพื้นผิวที่ยังคงไม่เรียบสนิท หลังจากนั้นจึงทำการเปลี่ยนลักษณะของภาชนะบรรจุ จากเดิมที่เป็นบีกเกอร์ที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกเป็นภาชนะที่มีพื้นที่หน้าตัดเป็นสี่เหลี่ยมจตุรัส ปรากฏว่า Surface burnt หายไปดังภาพที่ 4.8 แสดงว่า Surface burnt เกิดจากการที่ระบบมีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Current density) ที่มากเกินไป และเกิดจากระบบในตอนแรกนั้นไม่สมมาตร (Non-symmetric) ทำให้การกระจายตัวของประจุ (Charge distribution) ไม่ดี [39]

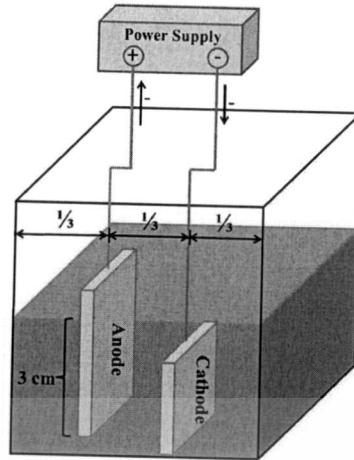


ภาพที่ 4.8: ชิ้นงาน AISI 441 ที่ผ่านการเคลือบเมื่อเพิ่มขนาดขั้วแอโนด ลดเวลาที่ใช้เคลือบและเปลี่ยนลักษณะของภาชนะบรรจุ

ภาพที่ 4.9 จำลองการกระจายตัวของประจุที่ดี ส่วนภาพที่ 4.10 แสดงแผนภาพการทดลองที่ใช้เคลือบในงานวิจัยนี้ โดยระยะห่างระหว่างขบทั้ง 2 ด้านถึงชิ้นงาน และระยะห่างระหว่างชิ้นงานต้องเท่ากันเพื่อทำให้การกระจายตัวของประจุเป็นไปอย่างสมมาตร

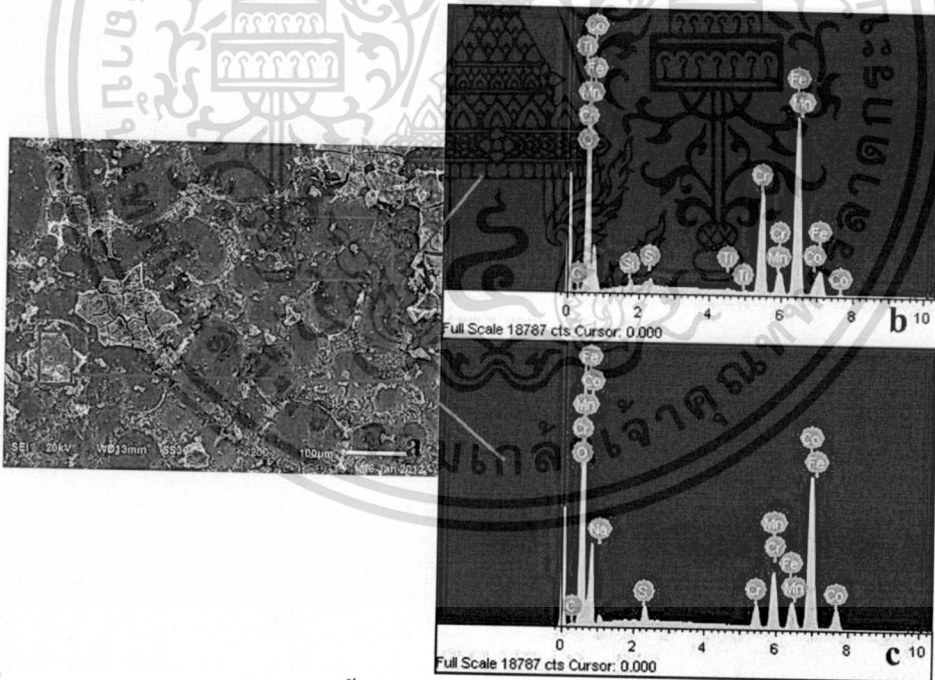


ภาพที่ 4.9: ลักษณะการกระจายตัวของประจุที่ดี [40]



ภาพที่ 4.10: แผนภาพการทดลองที่ใช้ในการเคลือบชิ้นงาน

หลังจากที่เปลี่ยนภาชนะบรรจุจากทรงกระบอกเป็นลูกบาศก์ ลักษณะของพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อมองดูด้วยตาเปล่าก็นั้นเรียบ แต่เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย SEM และ EDS จะพบว่าสารเคลือบไม่ติดอยู่บนพื้นผิวชิ้นงาน ดังภาพที่ 4.11

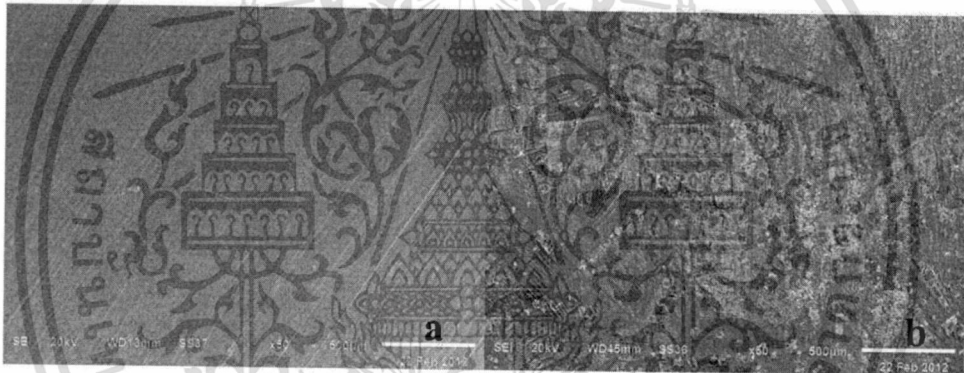


ภาพที่ 4.11: a) ภาพถ่าย SEM จากชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธี Electroplating โดยใช้กระแสไฟฟ้า 1.5 A เป็นเวลา 5 min และเคลือบซ้ำต่ออีก 2 h รูป b) และ c) แสดงผลการวิเคราะห์จาก EDS ของพื้นผิวในส่วนที่เป็นพื้นที่ทาเข็ม และพื้นที่ส่วนที่นูนขึ้นมา (สีเทาอ่อน) ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

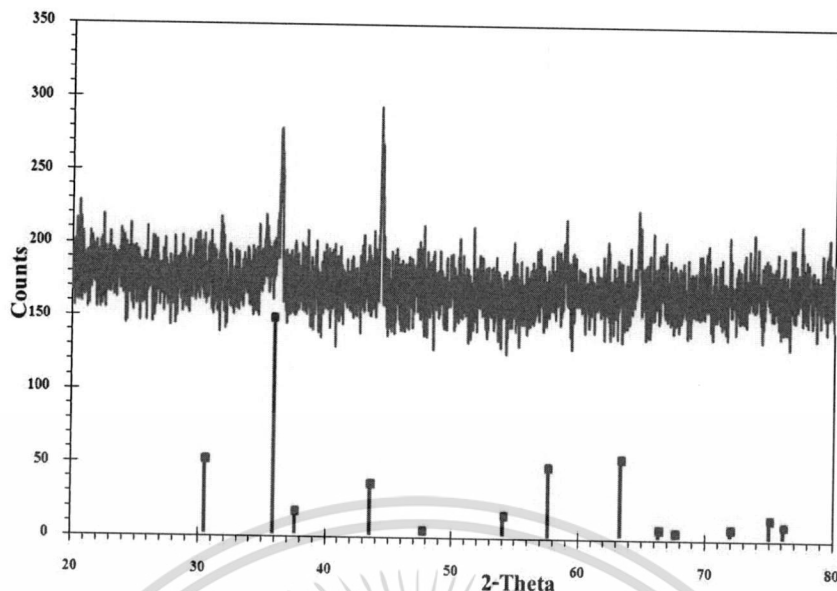
ภาพที่ 4.11 แสดงภาพ SEM และ EDS ของชิ้นงาน AISI 441 ที่ผ่านการขัดผิว ล้างด้วยเอทานอลใน Ultrasonic bath นาน 15 min ก่อนการเคลือบด้วย Mn-Co spinel จากภาพที่ 4.11a จะเห็นว่าพื้นผิวของชิ้นงานมี 2 ส่วน คือส่วนที่นูนขึ้นมา (สีเทาอ่อน) และส่วนที่เป็นพื้นหลัง (สีเทาอ่อน) ในขณะที่ภาพที่ 4.11b และ 4.11c แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย EDS ของพื้นที่ที่นูนขึ้นมาและพื้นหลังตามลำดับ ซึ่งพบว่า ส่วนที่นูนขึ้นมาคือชั้นเคลือบที่ติดอยู่บนผิวของโลหะ ในทางตรงข้ามไม่มีการตรวจพบชั้นของสารเคลือบบนพื้นหลัง

ท้ายที่สุด จึงมีการนำชิ้นงานมากัดกรด (Pickling) ก่อนการเคลือบด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 25% โดยปริมาตร ชิ้นงานที่ผ่านการกัดกรดและไม่ผ่านการกัดกรดถูกนำมาล้างด้วยเอทานอลใน Ultrasonic bath นาน 15 min ผลการทดลองพบว่าสารเคลือบจะมีการยึดติดบนชิ้นงานที่มีการกัดกรดก่อนเคลือบได้ดีกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้กัดกรด ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า การกัดกรดทำให้สถานะของพื้นผิวของโลหะเปลี่ยนไป ดังภาพที่ 4.12 พื้นผิวจะมีลักษณะเป็นร่องมากขึ้น ซึ่งทำให้การยึดเกาะของสารเคลือบดีขึ้นนั่นเอง [41]

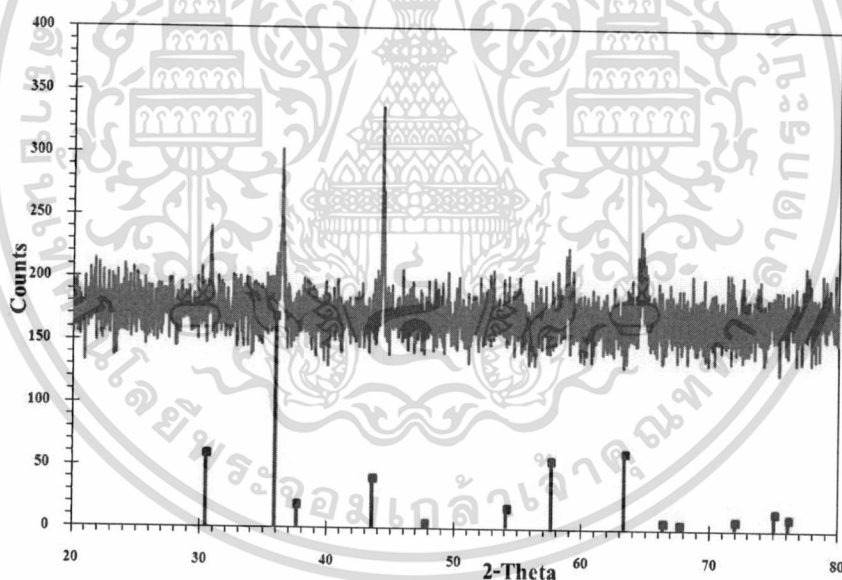


ภาพที่ 4.12: ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชิ้นงาน AISI 441 a) ไม่ได้กัดกรด b) กัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 25%vol เป็นเวลา 3 นาที

หลังจากนั้นได้ทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ (Calcination time) ของชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธีการดังกล่าว แล้วนำชิ้นงานไปแคลไซน์เป็นเวลา 2 และ 4 h แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.13 และ 4.14



ภาพที่ 4.13: ผลการวิเคราะห์ชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel แล้วนำชิ้นงานไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 2 h ด้วย XRD



ภาพที่ 4.14: ผลการวิเคราะห์ชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel แล้วนำชิ้นงานไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 4 h ด้วย XRD

จากภาพที่ 4.13 และ 4.14 จะสังเกตเห็นว่า ชิ้นงานทั้ง 2 ชิ้นนั้นถูกปกคลุมด้วยชั้นเคลือบ Mn-Co spinel ทั้งหมด แต่ความเป็นผลึกต่างกัน โดยชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบนานกว่า (4 h) จะมีความเป็นผลึกสูงกว่า ดังนั้น หลังจากการเคลือบ ชิ้นงานเคลือบจะถูกนำไปเคลือบที่เวลา 4 h ก่อนนำไปทดสอบการระเหยของโครเมียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยสรุปก็คือ ชิ้นงาน AISI 441 ที่ผ่านการขัด กัดกรดและล้างด้วยเอทานอล จะถูกนำไปเคลือบในภาชนะบรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นทรงลูกบาศก์ โดยวางไว้ในตำแหน่งของขั้วแคโทด ซึ่งมีขนาด $15 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ ส่วนขั้วแอโนดจะใช้เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI 430 ขนาด $30 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$ นอกจากนี้ กระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดที่ป้อนเข้าสู่ระบบคือ 0.2 A เป็นเวลา 6 min และแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 4 h ภาพถ่าย SEM และผลจากการวิเคราะห์ด้วย EDS ของชิ้นงานที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีดังกล่าวแสดงดังภาพที่ 4.15 ซึ่งจะเห็นว่าชั้นเคลือบมีการปกคลุมพื้นผิวของอัลลอยทั้งหมด ซึ่งผลของ EDS เป็นเครื่องพิสูจน์ว่า ชั้นที่เห็นเป็นชั้นเคลือบจริง แต่อย่างไรก็ตามยังมีการตรวจพบเหล็กและโครเมียมอยู่ แสดงว่าชั้นเคลือบมีความหนาเพียงแค่ 4-5 μm เท่านั้น

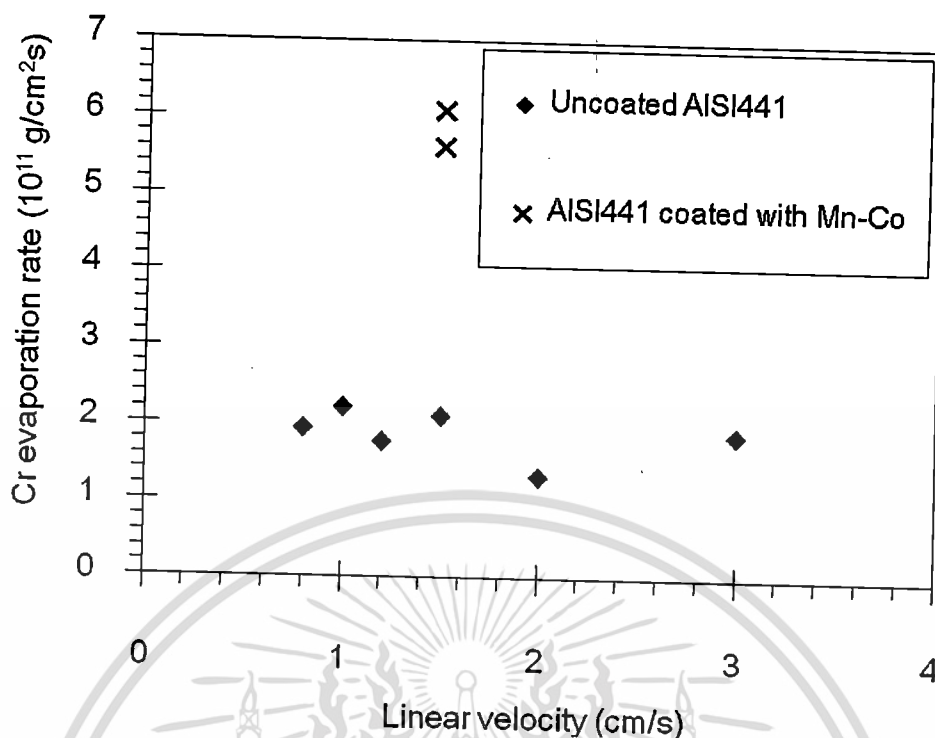
สภาวะการเคลือบดังกล่าวจะใช้ในการเคลือบชิ้นงานชิ้นต่อไป และนำชิ้นงานไปทดสอบการระเหยของโครเมียมต่อไป



ภาพที่ 4.15: a) และ b) ภาพถ่าย SEM และผลของ EDS ตามลำดับ ของชิ้นงาน AISI 441 ที่มีการกัดกรดก่อนเคลือบด้วย Mn-Co spinel

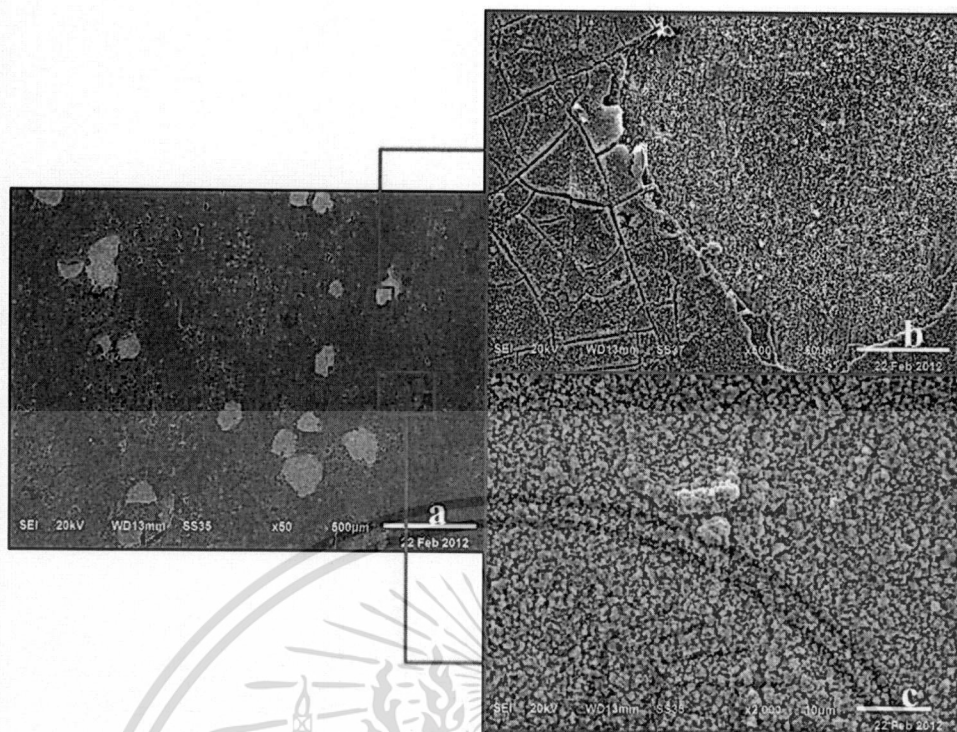
4.2.2 การทดสอบการระเหยของโครเมียม

อัตราการระเหยของโครเมียมจาก AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่มีอัตราการไหลเชิงเส้นเป็น 1.5 cm/s ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h เปรียบเทียบกับอัตราการระเหยของโครเมียมจาก AISI 441 ที่ไม่เคลือบ แสดงดังภาพที่ 4.16 จะเห็นได้ว่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel มีค่าสูงกว่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงานไม่เคลือบ



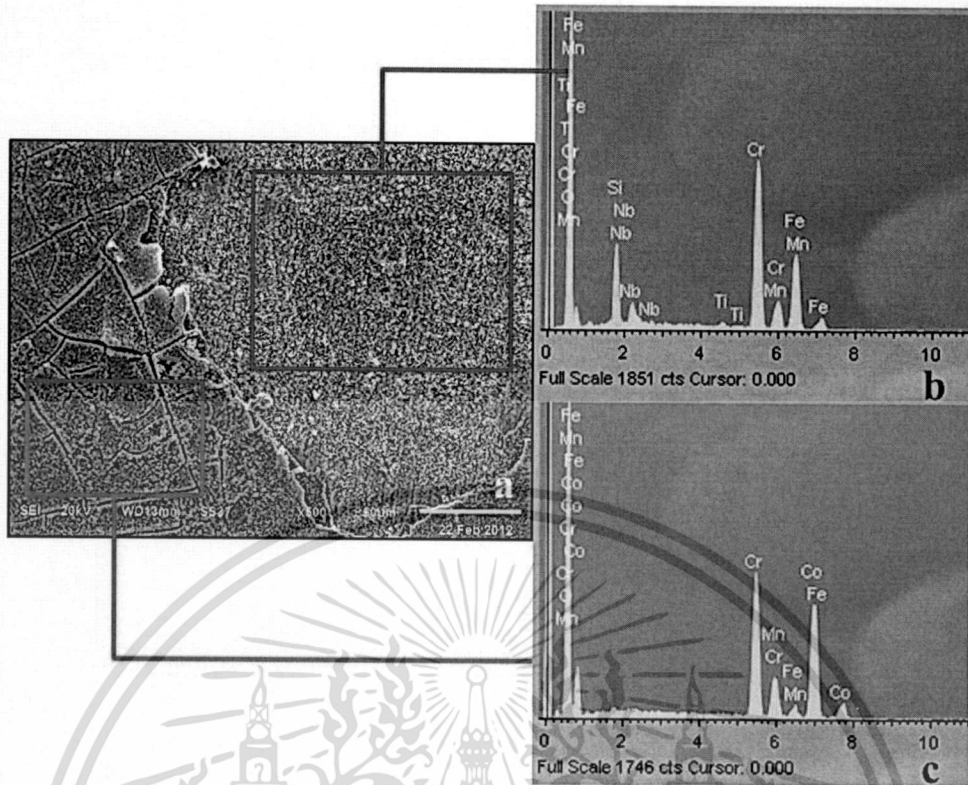
ภาพที่ 4.16: ผลของอัตราการไหลเชิงเส้นของก๊าซออกซิเจนขึ้นต่ออัตราการระเหยของโครเมียมจาก AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel และ AISI 441 ที่ไม่เคลือบ ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่มีอัตราการไหลเชิงเส้นเป็น 1.5 cm/s ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h

ภาพถ่าย SEM จากชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel หลังจากออกซิเดชัน แสดงดังภาพที่ 4.17 ซึ่งจะสังเกตเห็นว่ามีการหลุดร่อน (Spallation) และการ Cracked ของสารเคลือบเกิดขึ้นหลังการออกซิเดชัน ภาพที่ 4.18 แสดงผลการวิเคราะห์ชิ้นงานด้วย EDS โดยภาพที่ 4.18b และ 4.18c แสดงการวิเคราะห์ชิ้นงานในบริเวณที่มีการหลุดร่อนของสารเคลือบและบริเวณที่ไม่มีการหลุดร่อนของสารเคลือบตามลำดับ พบว่า ในส่วนที่มีการหลุดร่อนของสารเคลือบ (ภาพที่ 4.18b) ไม่มีการตรวจพบองค์ประกอบของสารเคลือบ ซึ่งคือแมงกานีสและโคบอลต์ ในขณะที่มีการตรวจพบโครเมียมในปริมาณสูง ส่วนพื้นที่ที่ไม่มีการหลุดร่อนของสารเคลือบ (ภาพที่ 4.18c) มีการตรวจพบทั้งสารเคลือบและโครเมียมในปริมาณสูง ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า โครเมียมในอัลลอยสามารถแพร่ผ่านโครเมียมสเกล ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและกระจายตัวอยู่ในชั้นเคลือบในรูปแบบของ Non-protective (Mn,Cr)₃O₄ spinel [31, 38]



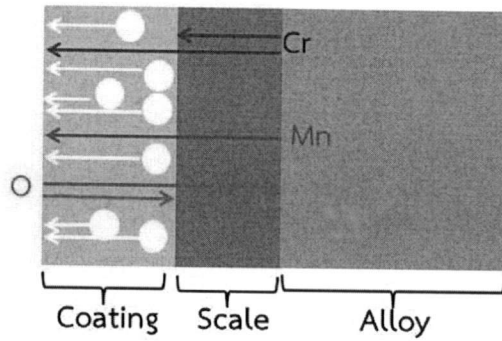
ภาพที่ 4.17: ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย Mn-Co spinel หลังการออกซิเดชัน a). ภาพรวมของชิ้นงาน b). พื้นที่ที่มีการหลุดร่อนและ Cracked ของชิ้นเคลือบ c). พื้นที่ที่ไม่มีหลุดร่อนของชิ้นเคลือบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

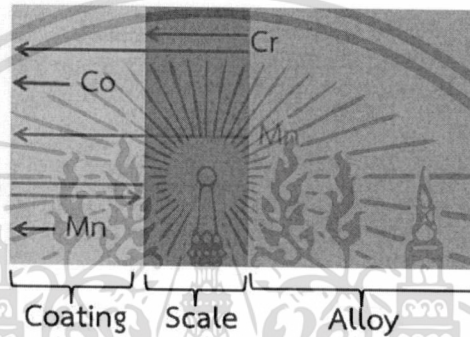


ภาพที่ 4.18: a). ภาพถ่าย SEM และ EDS ของชิ้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย Mn-Co spinel หลังการออกซิเดชัน b). พื้นที่ที่มีการหลุดร่อนของชั้นเคลือบ c). พื้นที่ที่ไม่มีการหลุดร่อนของชั้นเคลือบ

การที่อัตราการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงานเคลือบมีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบอาจเนื่องมาจากโครงสร้างของสารเคลือบมีความหนาแน่นต่ำ (Non-dense spinel microstructure) ซึ่งอาจเกิดจากการที่ชั้นเคลือบมี Cation vacancies อยู่มาก ซึ่งจะมีการแพร่ออกสู่พื้นผิวด้านนอกเช่นเดียวกับโครเมียม ในขณะที่ออกซิเจนจะแพร่เข้ามา ทำให้มีการเกิดโครเมียมสเกลมากขึ้น เมื่อโครเมียมสเกลมีความหนาแน่นมาก ๆ จะทำให้การกระจายตัวของความเค้น (Stress distribution) ในโครเมียมสเกลเปลี่ยนไป และอาจเกิดการ Cracked ขึ้นในที่สุด ทำให้พื้นที่สัมผัสในการทำปฏิกิริยาการระเหยอาจสูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้ทำการเคลือบ หรืออีกสมมติฐานหนึ่งคือ Mn- และ Co-cations ใน Spinel จะมี Mobility สูงมาก ซึ่งจะมีการแพร่ออกไปยังพื้นผิวด้านนอกและทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็น Non-protective $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ spinel [38] ทำให้ออกซิเจนสามารถแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยากับโครเมียมได้มากขึ้น ส่งผลถึงการกระจายความเค้นที่เปลี่ยนไปและการ Cracked ในที่สุด สมมติฐานดังกล่าวแสดงดังภาพที่ 4.19 และ 4.20



ภาพที่ 4.19: การแพร่ของโลหะ ออกซิเจนและ Cation vacancies เนื่องจากชั้นเคลือบที่มีความหนาแน่นต่ำ



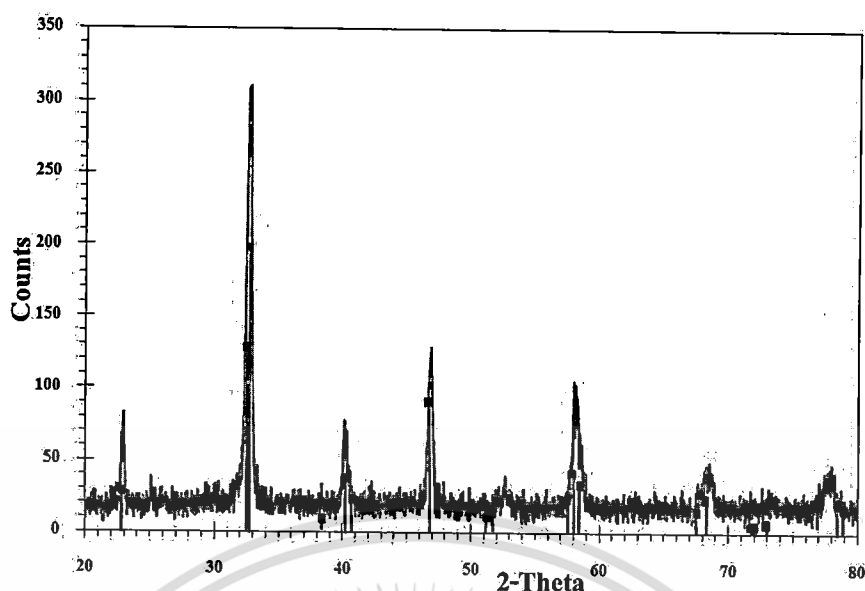
ภาพที่ 4.20: การแพร่ของสารเคลือบ โลหะและออกซิเจน

4.3 ชั้นงาน AISI 441 ที่ทำการเคลือบด้วย LSM ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี Sol-gel

ถัดจากการทดลองการระเหยของโครเมียมชั้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธี Electroplating จะทำการทดลองการระเหยของโครเมียมด้วยชั้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี Sol-gel

4.3.1 ผลการวิเคราะห์สารเคลือบด้วย XRD

จากการวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบของผงสารเคลือบ LSM หลังจากที่ถูก Calcined ด้วยเครื่อง XRD ได้ผลการวิเคราะห์ดังภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.21: ผลการวิเคราะห์ชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี Sol-gel ด้วย

XRD

เส้นสีฟ้าในรูปแบบเป็นเส้นกราฟ XRD ของผลสารเคลือบ LSM ส่วนเส้นสีแดงเป็นพีคมาตรฐานของ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) ซึ่งจะพบว่าพีคของสารตัวอย่างตรงกับพีคของสารมาตรฐาน $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ทุกตำแหน่ง แสดงว่าสารเคลือบที่เตรียมขึ้นเป็น LSM ที่มีองค์ประกอบเป็น $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

4.3.2 วิธีการเคลือบ

การเคลือบเจล LSM ลงบนเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 จะเคลือบด้วยวิธีต่าง ๆ กัน ทั้งหมด 3 วิธี นั่นคือ

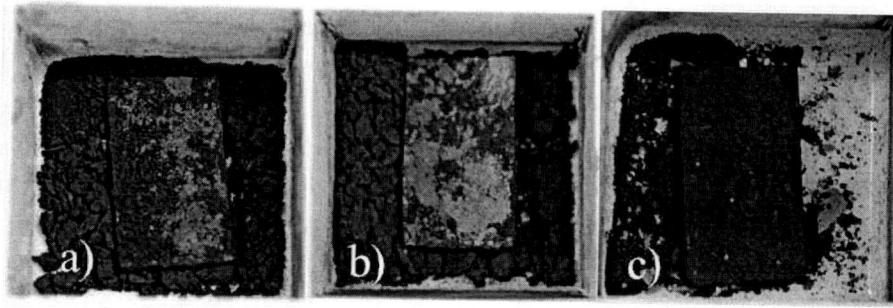
วิธีที่ 1: แช่ชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจล (AISI 441 was put into the gel)

วิธีที่ 2: จุ่มชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจล (AISI 441 was dipped in the gel)

วิธีที่ 3: จุ่มชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจลแล้วนำไปเผาขึ้นต้น (AISI 441 was dipped and pre-fired)

ผลของการเคลือบด้วยทั้ง 3 วิธี แสดงดังภาพที่ 4.22 ซึ่งสามารถสังเกตเห็นว่า สารเคลือบไม่ติดอยู่บนพื้นผิวชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีที่ 1 และ 2 ดังภาพที่ 4.22a และ 4.22b ดังนั้น วิธีการเคลือบทั้ง 2 วิธีนี้ไม่เหมาะสมกับการนำมาเคลือบป้องกันการกระแทกของโครเมียมด้วย LSM sol-gel ส่วนในภาพที่ 4.22c ซึ่งแสดงชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีที่ 3 มีการเคลือบติดของสารเคลือบบนพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมจนทั่ว แต่ก็ยังมีการหลุดร่อนของสารเคลือบอยู่

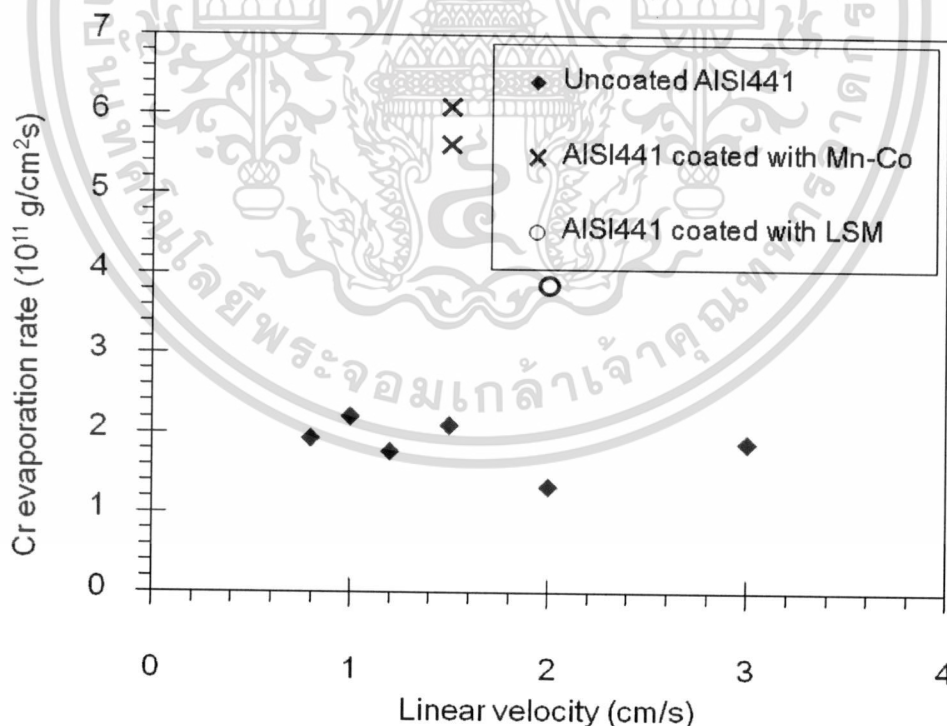
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.22: AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ด้วยการ a). แซ่ชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจล (วิธีที่ 1) b). จุ่มชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจล (วิธีที่ 2) c). จุ่มชิ้นงาน AISI 441 ลงในเจลแล้วนำไปเผาขึ้นดิน (วิธีที่ 3)

4.3.3 การทดสอบการระเหยของโครเมียม

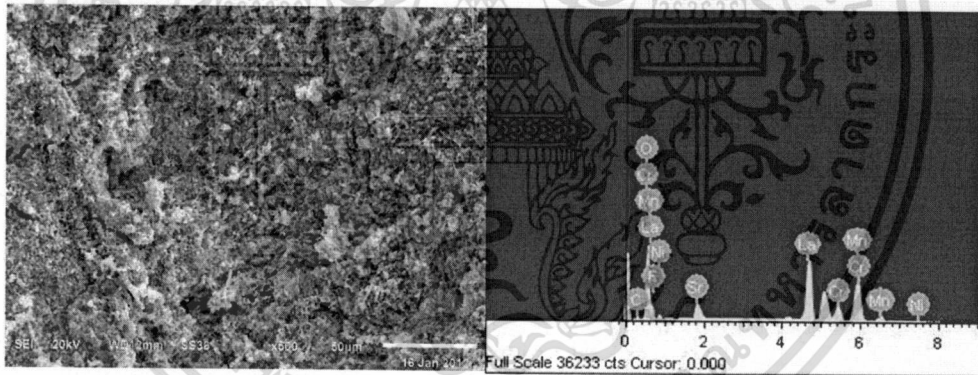
การระเหยของโครเมียมจากชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ด้วยวิธีที่ 3 ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้น 5% ที่มีอัตราการไหลเชิงเส้นเป็น 2 cm/s ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h แสดงดังรูปที่ 5.23 โดยเปรียบเทียบกับอัตราการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบ และ AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel



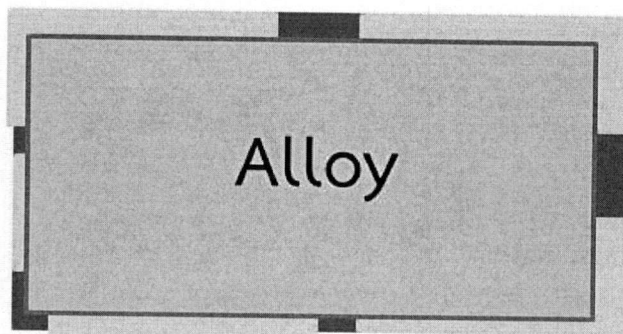
ภาพที่ 4.23: อัตราการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM เปรียบเทียบกับชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองจะเห็นว่าอัตราการระเหยของโครเมียมจาก AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ยังคงมีค่าสูงกว่า ชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบ แต่ต่ำกว่าชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel ภาพถ่าย SEM และผลการวิเคราะห์ด้วย EDS ในภาพที่ 4.24 พบว่า ชั้นด้านนอกมีลักษณะเป็นอนุภาคละเอียดแต่พื้นผิวไม่เรียบ และจากการวิเคราะห์ด้วย EDS พบว่า มีการตรวจพบสารเคลือบและโครเมียม โดยคาดว่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ที่มีค่าสูงกว่าอัตราการระเหยของชิ้นงาน AISI 441 ที่ไม่มีการเคลือบนั้น อาจเกิดจากวิธีการเคลือบ ที่นำชิ้นงานมาจุ่มในเจลและนำไปเผาขึ้นต้นที่อุณหภูมิ 600°C หลายรอบ เนื่องจากที่อุณหภูมิดังกล่าวสามารถเกิดโครเมียมสเกลขึ้นได้บนพื้นที่ที่ไม่มี LSM ปกคลุม เมื่อการระเหยเริ่มต้นขึ้น โครเมียมจากโครเมียมสเกลจะเกิดการระเหยทันที ซึ่งสมมติฐานนี้อธิบายดังภาพที่ 4.25 หรือปรากฏการณ์นี้อาจเกิดได้ดังภาพที่ 4.26 นั่นคือระหว่างการเผาขึ้นต้นและการเคลือบ LSM จะไม่เกิดการฟอร์มที่ชั้นด้านนอก โครเมียมอาจเกิดการแพร่เข้าไปในชั้นเคลือบในขณะที่เผาขึ้นต้นหรือเคลือบ ซึ่งอาจจะไปเกิดปฏิกิริยากับสารเคลือบกลายเป็นสารชนิดใหม่ เช่น LSCM หรือ LSC ที่อาจจะมียุทธการระเหยของโครเมียมหรืออัตราการเกิดออกซิเดชันสูงกว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ



ภาพที่ 4.24: ภาพถ่าย SEM และผลของ EDS ของชิ้นงาน AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM หลังจากออกซิเดชันในบรรยากาศของออกซิเจนชื้น 5% ที่มีอัตราการไหลเชิงเส้นเป็น 2 cm/s ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 h



ภาพที่ 4.25: การเกิดโครเมียมสเตลระหว่างกระบวนการเคลือบ โดยที่แถบสีเหลืองและสีน้ำตาล แสดงถึง LSM และ โครเมียมสเตลตามลำดับ



ภาพที่ 4.26: การเกิดเฟสใหม่ของสารเคลือบและโครเมียมระหว่างกระบวนการเคลือบ โดยที่แถบสีเหลือง สีน้ำตาลและจุดสีแดง แสดงถึง LSM โครเมียมสเตลและเฟสของสารชนิดใหม่ตามลำดับ

จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า ชิ้นงานที่มีอัตราการระเหยของโครเมียมที่น้อยที่สุดคือ AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบ เนื่องจากวิธีการเคลือบและสภาวะในการเคลือบป้องกันที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ไม่เหมาะสม ซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมอีกมากในเรื่องของสารเคลือบเพื่อที่จะนำมาใช้ในการเคลือบป้องกันการระเหยของโครเมียมจากแผ่นกั้นเซลล์ เช่น ถ้าต้องการจะเคลือบด้วย LSM sol-gel จะต้องมีวิธีการที่เหมาะสมกว่านี้ในการเคลือบ และหาวิธีการเพิ่มการยึดเกาะของสารเคลือบกับพื้นผิวขิงเหล็กกล้าไร้สนิม หรือถ้าต้องการใช้ Mn-Co spinel เป็นสารเคลือบจะต้องพยายามหาทางเพิ่มความหนาแน่นของสารเคลือบ และลดการหลุดร่อนของสารเคลือบ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาปรากฏการณ์การระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 441 เปรียบเทียบกับชิ้นงานตัวอย่างอีก 2 ชนิด ได้แก่ AISI 441 ที่เคลือบด้วย Mn-Co spinel ด้วยวิธี Electroplating และ AISI 441 ที่เคลือบด้วย LSM ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี Sol-gel โดยการทดลองทั้งหมดจะทำในบรรยากาศของก๊าซออกซิเจนที่มีความชื้น 5% เป็นเวลา 24 h ทำการศึกษาผลของอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนและอุณหภูมิปฏิบัติการที่มีต่อการระเหยของโครเมียม ซึ่งจากผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังนี้

- 1) การระเหยของโครเมียมจาก AISI 441 ที่ไม่ได้เคลือบจะถูกจำกัดด้วยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาภายในช่วงอัตราการไหลเชิงเส้นของก๊าซออกซิเจนเป็น 0.8-3.0 cm/s ซึ่งหมายความว่า การระเหยของโครเมียมจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน
- 2) เมื่ออุณหภูมิปฏิบัติการสูงขึ้น อัตราการระเหยของโครเมียมจะสูงขึ้นด้วย โดยค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากับ 24.74 kJ/mol
- 3) สารเคลือบ รวมไปถึงวิธีการเคลือบที่ไม่เหมาะสม ไม่เพียงแต่จะไม่สามารถป้องกันการระเหยของโครเมียมได้ แต่อาจส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมสูงขึ้นด้วย
- 4) ชั้นของสารเคลือบที่ไม่หนาแน่นและบาง อย่างเช่น Mn-Co spinel อาจส่งผลทำให้เกิดการ Cracked ของโครเมียมเคลือบภายในชิ้นงาน เนื่องจากการกระจายความเค้นที่เปลี่ยนไป ซึ่งจะส่งผลต่ออัตราการระเหยของโครเมียมที่สูงขึ้น
- 5) วิธี Dipped coating นั้น ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการเคลือบแผ่นกั้นเซลล์โลหะด้วย LSM sol-gel เนื่องจากมีการยึดเกาะที่ต่ำ การหลุดร่อนเกิดขึ้นได้ง่าย และการเกิดการฟอรัมตัวของโครเมียมสเกลระหว่างกระบวนการเคลือบ

5.2 ข้อเสนอแนะ

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในขั้นต่อไปเกี่ยวกับการเคลือบเพื่อป้องกันการระเหยของโครเมียมบนแผ่นกั้นเซลล์โลหะ มีดังต่อไปนี้

- 1) วิเคราะห์ Morphologies ของตัวอย่างทุกชิ้น
- 2) ศึกษาผลของความขรุขระของพื้นผิว (Surface roughness) ต่อการเคลือบและการยึดติดของสารเคลือบ เช่น การขัดชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยกระดาษทรายเบอร์ต่างๆ แล้วดูว่าเบอร์ไหนมีการยึดติดของสารเคลือบดีที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) สำหรับการเคลือบด้วย Mn-Co spinel ควรทำการศึกษาผลของความหนาของชั้นเคลือบที่มีผลต่อความสามารถในการป้องกันการระเหย นอกจากนี้ ควรหาวิธีเพิ่มความหนาแน่นของชั้นเคลือบหลังจากการเคลือบด้วยวิธี Electroplating เนื่องจากชั้นเคลือบที่หนาและมีความหนาแน่นน่าจะช่วยลดการเกิดออกซิเดชันและการระเหยของโครเมียมได้

4) สำหรับการเคลือบด้วย LSM sol-gel ควรหาวิธีการเคลือบวิธีอื่นมาใช้เพื่อลดการหลุดร่อนของสารเคลือบ เพิ่มการยึดติกระหว่างสารเคลือบและพื้นผิวอัลลอย และต้องไม่เกิดโครเมียมสเกลระหว่างกระบวนการเคลือบ



เอกสารอ้างอิง

1. Singhal, S.C., Solid oxide fuel cells. 2007.
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. Davis, J.R., Stainless steels: ASM international handbook committee. First ed. 1994.
4. Satirajinda, M., Steel. 1986.
5. 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.
6. Gindorf, C., L. Singheiser, and K. Hilpert, Vaporisation of chromia in humid air. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. 66(2-4): p. 384-387.
7. Yamauchi, A., K. Kurokawa, and H. Takahashi, Evaporation of Cr₂O₃ in atmospheres containing H₂O. Oxidation of Metals, 2003. 59: p. 517-527.
8. Fuel cell handbook. Fifth ed. 2000: EG&G service parsons, Inc. science applications international corporation.
9. Ramani, V., ed. Fuel cells. 2006.
10. Technical advances improve the potential for a fuel cell which eliminates the need to store or generate hydrogen: direct methanol fuel cell. 2001, U.S. Department of Energy, U.S. Department of Defense and Los Alamos Laboratory.
11. Yamamoto, O., Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. Journal of Electrochimica Acta, 2000. 45: p. 2423-2435.
12. Guire, E.J.D. Solid oxide fuel cells. 2003 2003 [cited 5 July 2011; Available from: <http://www.csa.com/discoveryguides/fuecel/overview.php>.
13. Development status of SOFC. 2012 5 July 2011]; Available from: http://www.mhi.co.jp/en/technology/business/power/sofc/development_situation.html.
14. Fuel cells. 2006 April 2006 5 July 2012]; Available from: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>.
15. Zhu, W.Z. and S.C. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering, 2003. A348: p. 227-243.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

16. Fergus, J.W., Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering*, 2005. A397: p. 271-283.
17. Huang, K. and J.B. Goodenough, Solid oxide fuel cell technology: principles, performance and operations. 2009, India and USA: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.
18. 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.
19. Singhal, S.C. and K. Kendall, High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications. 2003, Oxford: Elsevier Advanced Technology.
20. Osborne, K., *Electroplating: Auckland*.
21. Lou, H.H. and Y. Huang, Electroplating, in *Encyclopedia of Chemical Processing*. 2006.
22. Sol-gel. 9 March 2012 5 July 2011]; Available from: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel>.
23. Suneel, S.D. Nanotechnology. Available from: <http://gitam.edu/eresource/nano/NANOTECHNOLOGY/bottamup%20app.htm>.
24. Asteman, H., J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, Evidence for chromium evaporation influencing the oxidation of 304L: the effect of temperature and flow rate. *Oxidation of Metals*, 2002. 57: p. 193-216.
25. Asteman, H., et al., Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L; effect of chromium oxide hydroxide evaporation. *Oxidation of Metals*, 2000. 54: p. 11-26.
26. Caplan, D. and M. Cohen, The Volatilization of chromium oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 1961. 108(5): p. 438-442.
27. 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.
28. Lee, S., et al., High temperature oxidation behavior of interconnect coated with LSCF and LSM for solid oxide fuel cell by screen printing. *Applied Surface Science*, 2010. 256: p. 1817-1824.
29. Opila, E.J., et al., Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. *Journal of Physical Chemistry*, 2007. 111: p. 1971-1980.

30. Stanislawski, M., et al., Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. *Journal of Power Sources*, 2007. 164: p. 578-589.
31. Stanislawski, M., et al., Chromium vaporization from high-temperature alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007. 154(4): p. A295-A306.
32. Tedmon, C.S., The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys. *Journal of the Electrochemical Society*. 113(8): p. 766-768.
33. 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.
34. Wu, J., et al., DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application. *Journal of Power Sources*, 2008. 177: p. 376-385.
35. Wang, J., A. Manivannan, and N. Wu, Sol-gel derived $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ nanoparticles, nanotubes, nanowires and thin films. *Thin Solid Films*, 2008. 517: p. 582-587.
36. Zhu, X., et al., Microstructures and electrical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ films synthesized by sol-gel method. *Applied Surface Science*, 2007. 254: p. 532-537.
37. Pongpat, H., P. Longka, and S. Chairakwongsa, Protective coating of SOFC interconnect for reducing chromium vaporization at high temperature, in *Chemical engineering*. 2011, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang: Bangkok.
38. Persson, A.H., et al., Interaction mechanisms between slurry coatings and solid oxide fuel cell interconnect alloys during high temperature oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. 521: p. 16-29.
39. Cortio, C. Back to basics: electroplating & electropolishing of jewelry. 2002 28 March 2012]; Available from: <http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/electroplating-and-electropolishing.htm>.
40. Wunsche, F., A. Bund, and W. Plieth, Investigations on the electrochemical preparation of gold-nanoparticle composites. *Journal of Solid State Electrochem*, 2004. 8: p. 209-213.
41. Thippanontakul, N., T. Jumpa, and T. Rattanamanoonporn, Electroplating of Co-Ni-Fe ferromagnetic materials alloys with current control, in *Electronics engineering*. 2010, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang: Bangkok.
42. Smith, J.M., *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. Seventh ed. 2005: McGraw-Hill

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chromium Vaporisation from AISI 441 Stainless Steel Oxidised in Humidified Oxygen

Wichitra Wongpromrat · Harit Thaikhan ·
Walairat Chandra-ambhorn ·
Somrerak Chandra-ambhorn

Received: 16 April 2012
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract Chromium vaporisation from chromia-forming alloys when exposed to high temperatures can deteriorate the protective property of oxide scale. This problem affects the lifetime of solid oxide fuel cells and solid oxide electrolyzers using chromia-forming alloys as interconnectors. In this work, AISI 441, a commercial grade stainless steel which chromium vaporisation investigation has not been reported so far, was chosen for study. Chromium vaporisation rates of bare AISI 441 and AISI 430 and AISI 441 and AISI 430 coated with Mn–Co spinel by electroplating method were measured in an atmosphere of 5 % H₂O in O₂ over the temperature range of 650–900 °C with the linear velocity of the humidified oxygen stream varied in the range of 0.8–3.0 cm s⁻¹. For uncoated samples, AISI 441 showed a lower chromium vaporisation rate in comparison with that of AISI 430. Mn–Co spinel coating could reduce the chromium vaporisation rate from AISI 430 surface. However, on the contrary, the Mn–Co spinel coating could not only fail to suppress the chromium vaporisation, but it also promoted the chromium vaporisation from AISI 441 surface by 2 times.

W. Wongpromrat · H. Thaikhan · W. Chandra-ambhorn (✉)
School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, 1 Soi Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
e-mail: kswalair@kmitl.ac.th

W. Wongpromrat
e-mail: w.wichitra@gmail.com

H. Thaikhan
e-mail: harit_th@hotmail.com

S. Chandra-ambhorn
Department of Materials and Production Technology Engineering, Faculty of Engineering,
King Mongkut's University of Technology North Bangkok, 1518 Pibulsongkram Road,
Bangsue, Bangkok 10800, Thailand
e-mail: sca@kmutnb.ac.th

Published online: 21 February 2013

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

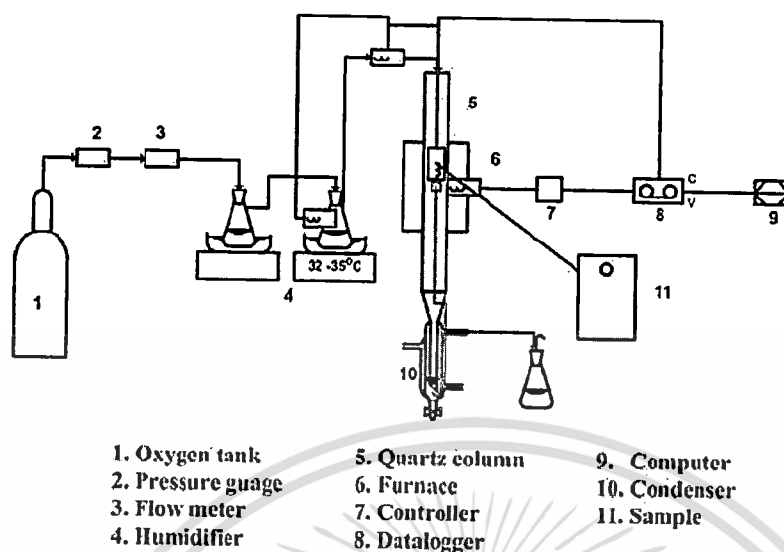


Fig. 1 Experimental setup

experiment was carried out for 24 h with the linear velocity of humidified O_2 varied from 0.8 to 3.0 $cm\ s^{-1}$ and the temperature varied from 700 to 900 $^{\circ}C$.

Mn-Co Spinel Coating

Electrolyte Solution Preparation [15]

The electrolyte was prepared from 0.1 M cobalt sulphate, 0.5 M manganese sulphate, 0.7 M sodium gluconate, 1.0 M boric acid and 1.0 M ammonium sulphate. All chemicals were supplied by Ajax Finechem Pty Ltd. The preparation of electrolyte solution was started from adding boric acid and sodium gluconate into distilled water. Mixed solution was stirred by a magnetic stirrer until completely dissolved. Then, cobalt sulphate was added, stirred for 30 min and kept standing for 24 h. After that, manganese sulphate and ammonium sulphate were added together with agitation. The pH of solution was measured and adjusted to 3.0 using ammonium sulphate or 20 vol% sulphuric acid.

Sample Coating by Electroplating Method

The alloy samples were cut into the required sizes. Before coating, the samples were pickled in 25 % hydrochloric acid for 3 min and cleaned with ethanol in an ultrasonic bath. The pickled alloy samples were electroplated by applying the electrical current of 30 $mA\ cm^{-2}$ for around 10 min. The coated samples were calcined at 800 $^{\circ}C$ for 4 h. The surfaces of coated samples were analysed by a scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD).

Results and Discussion

Uncoated AISI 430 and AISI 441

Figure 2 shows the effect of wet oxygen flow rate on chromium vaporisation from uncoated AISI 441 and AISI 430. It can be seen that chromium vaporisation rate of AISI 441 samples was lower than that of AISI 430 at linear velocity higher than 1.0 cm s^{-1} . Furthermore, it seems that within this range of oxygen flow rate the chromium vaporisation rate from AISI 441 surface did not depend on oxygen flow rate which means that chromium vaporisation was limited by surface reaction kinetics. Meanwhile for AISI 430, the chromium vaporisation increased with increasing the oxygen flow rate. This should be because over this range of oxygen flow rate, mass transfer rate of chromium volatile species was lower than the rate that reactions occurred, thus in this velocity range the reactions were limited by mass transfer of gaseous chromium species.

Based on the assumption that Reaction (2) is predominant at $800 \text{ }^\circ\text{C}$, mass transfer coefficients (k_m) of chromium volatile species were calculated by Eq. (4) [16].

$$k_m = 0.664(D_{AB}^4/\nu)^{1/6}(\nu/l)^{1/2} \quad (4)$$

where D_{AB} is the binary gas ($\text{O}_2\text{-CrO}_2(\text{OH})_2$) diffusion coefficient calculated from Chapman-Enskog kinetic theory [17], ν is the kinematic viscosity, ν is the linear velocity of gas and l is the sample length. The calculated results of mass transfer coefficients are shown in Table 2.

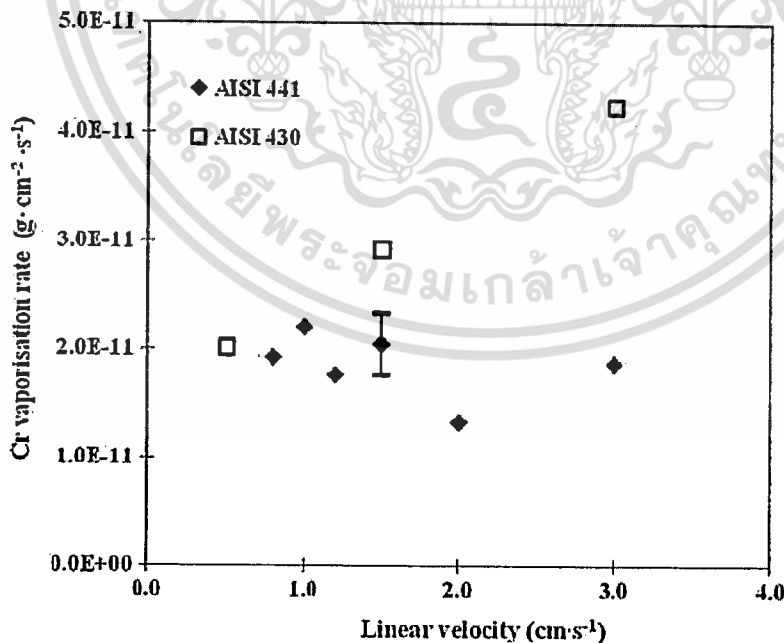


Fig. 2 Effect of gas flow rate on chromium vaporisation content tested in 5 % H_2O in O_2 at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h

Table 2 Mass transfer coefficients of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ from AISI 430 surface

v (cm s^{-1})	Mass transfer coefficient, k_m (cm s^{-1})
0.5	0.80
1.0	1.38
1.5	1.95

Based on the gas transport theory [16], the molar flux (J) of gas species was calculated using Eq. (5).

$$J = \frac{k_m}{RT} (p^{(i)} - p^{(o)}) \quad (5)$$

where $p^{(i)}$ and $p^{(o)}$ are the partial pressures of gas species at the solid surface and in the bulk gas, respectively.

From the calculated mass transfer coefficients and the partial pressures of chromium volatile species ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) at the alloy surface ($p^{(i)}$) calculated using equilibrium constant (K_p) of Opila et al. [4] and Stanislawski et al. [8], the mass fluxes of chromium volatile species at the observed linear velocities of bulk gas were calculated. For this calculation, the partial pressures of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ in the bulk gas ($p^{(o)}$) were assumed to be very low in comparison with those at the alloy surface. The calculated mass fluxes and the mass fluxes measured in this work are plotted in Fig. 3. From Fig. 3, it can be seen that the measured mass fluxes of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ are lower than the calculated ones by around one order of magnitude. This should be because the mass fluxes calculated from K_p of both Opila et al. and Stanislawski et al. were the mass fluxes of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ transferring from the oxide surface to the bulk gas while the mass flux in this work was the one measured from the bulk gas in the form of chromium dissolved in the condensate and washing solution as described in the "Experimental Procedures" section. Therefore, it is consistent with the assumption of mass transfer-limited vaporisation that if the reaction is limited by mass transfer the mass flux passing through oxide-gas interface must be higher than that in the bulk gas.

Chromium release rate from AISI 430 and AISI 441 samples measured in this work and from other alloys reported from literature [8] are shown in Fig. 4.

Chromium vaporisation from AISI 441 and AISI 430 were tested in 5 % H_2O in O_2 at 800 °C for 24 h. Other alloys were tested in 1.88 % water/oxygen at the same temperature and period of time. From the figure, it can be seen that AISI 441 released chromium less than Ducrolloy, AISI 430 and Conicro 5010 W did, but seems to release chromium more than Crofer 22 APU. However, the chromium vaporisation rate of Crofer 22 APU was the value measured in 1.88 % H_2O in O_2 which was less than the percentage of H_2O in this work. Therefore, it cannot be concluded in this stage that chromium vaporisation rate of Crofer 22 APU was less than that of AISI 441. Even though the chromium vaporisation rate of Crofer 22 APU is found to be lower than that of AISI 441, Crofer 22 APU is a special alloy developed for using as an interconnector. In the economic point of view, Crofer 22 APU is much more expensive than AISI 441. Therefore, the advantage and disadvantage of using Crofer

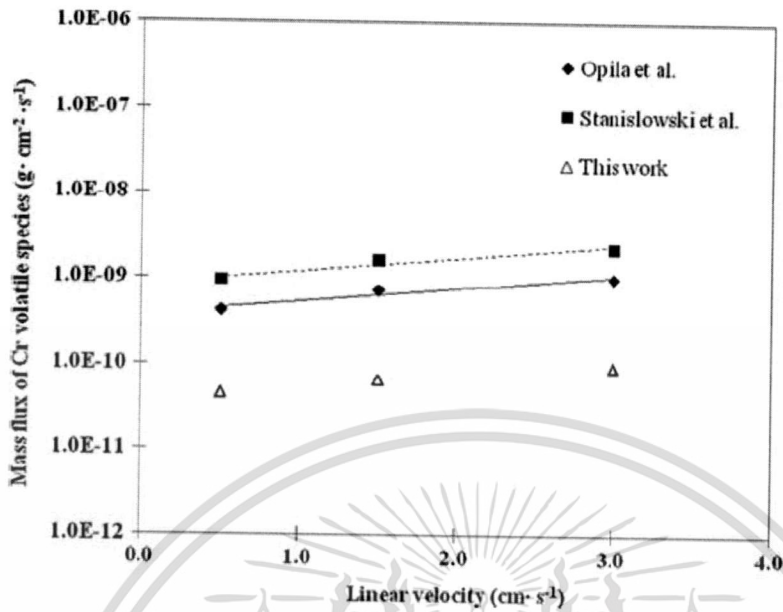


Fig. 3 Mass fluxes of chromium volatile species from uncoated AISI 430 as a function of linear velocity of 5 % H₂O in O₂ measured from this work, and calculated from equilibrium constant data of Opila et al. and Stanislawski et al. at 800 °C

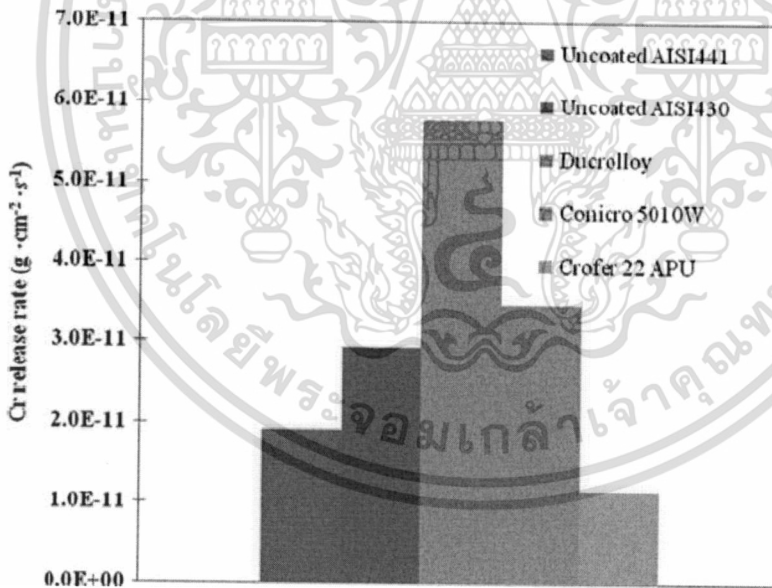


Fig. 4 Chromium release rates of uncoated AISI 441 and AISI 430 measured in 5 % H₂O in O₂ at 800 °C for 24 h (from this work) and other alloys tested in 1.88 % H₂O in O₂ at 800 °C for 24 h [8]

22 APU as an interconnector still need to be compromised. For this reason, if the effective coating being able to significantly inhibit chromium vaporisation from AISI 441 can be developed, this commercial grade chromia-forming alloy should be a good candidate to use as an interconnector material.

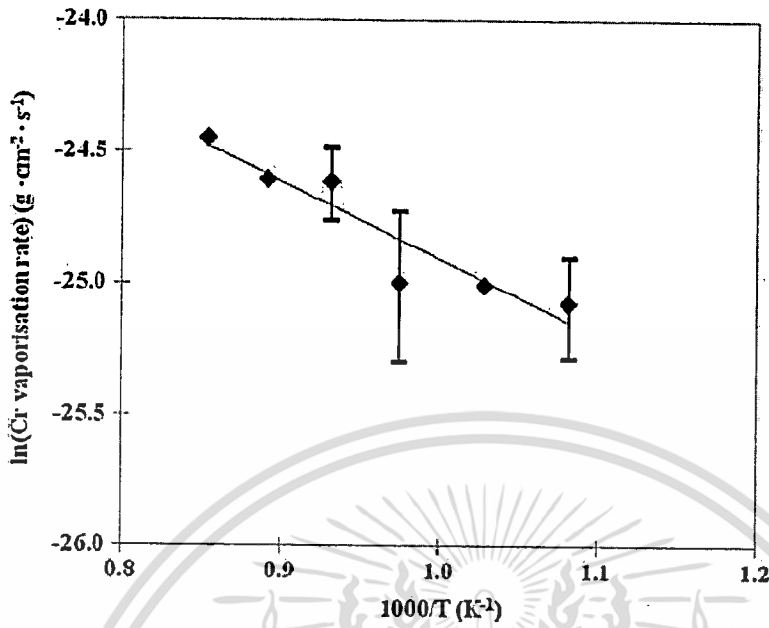


Fig. 5 Effect of temperature on chromium vaporisation from uncoated AISI 441 in 5 % H₂O in O₂ at the linear velocity of 1.5 cm s⁻¹ for 24 h

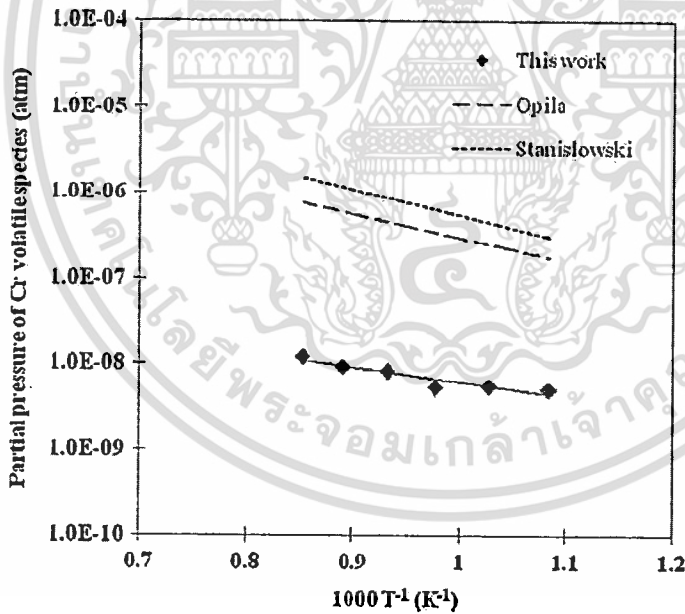


Fig. 6 Measured and calculated partial pressures of chromium volatile species in humidified oxygen as a function of temperature

Effect of operating temperature on chromium vaporisation from uncoated AISI 441 was investigated at the linear velocity of 1.5 cm s⁻¹. The results are shown in the form of Arrhenius plot as in Fig. 5.

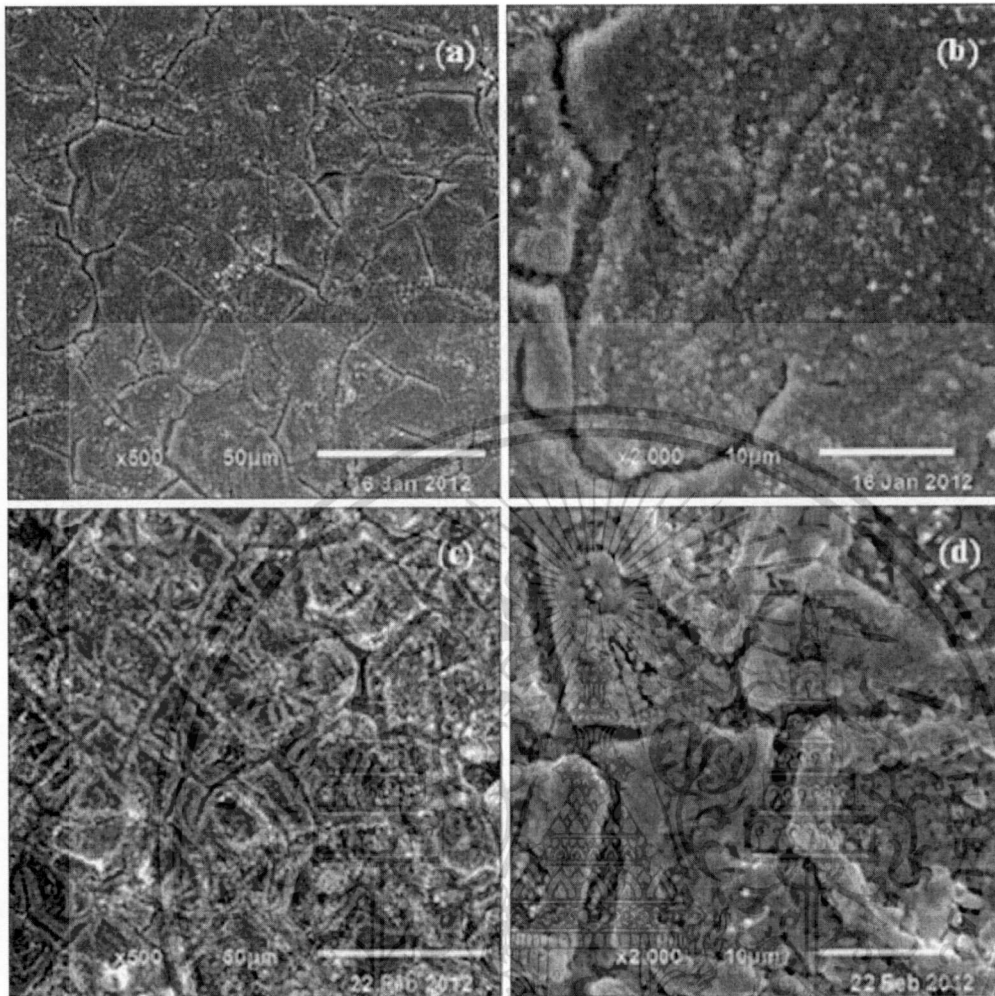


Fig. 7 SEM images of the coated surfaces of a, b AISI 430 and c, d AISI 441

As illustrated in Fig. 5, the chromium vaporisation rate increased with increasing temperature. From the Arrhenius plot, the observed activation energy was calculated as about 25 kJ mol^{-1} . Since at this linear velocity of gas, the chromium vaporisation rate was limited by the kinetics of chemical reactions, low observed activation energy of overall reactions implies that at this temperature range, the dominant reaction should not be sensitive to temperature. This result coincides with thermodynamic data indicating the less sensitivity of partial pressure of the volatile specie of Reaction (2) to temperature [4].

Partial pressures of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ represented chromium volatile species were calculated using the thermodynamic data reported by Opila et al. [4] and Stanislawski et al. [8] at various temperatures and compared with the experimental results from this work. The plots between partial pressures of chromium volatile species and temperature are shown in Fig. 6.

It can be seen that the partial pressure of chromium volatile species measured in this work is about two orders of magnitude lower than those calculated using the thermodynamic data of Opila et al. and Stanislawski et al.

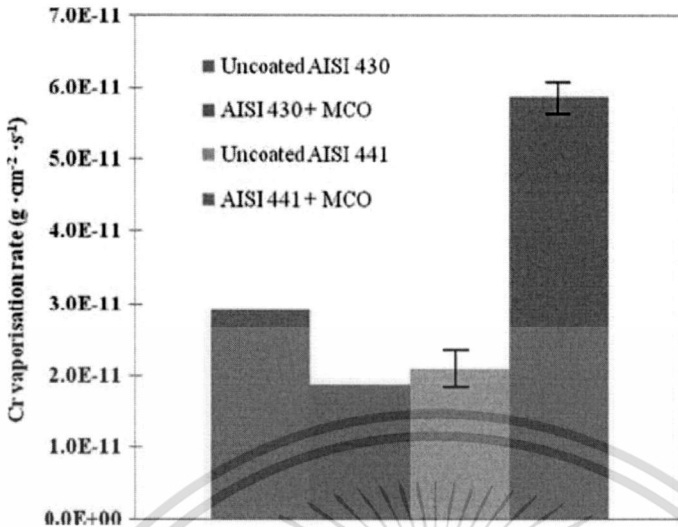


Fig. 8 Chromium vaporisation rates of bare and Mn–Co spinel coated (MCO) AISI 430 and AISI 441 in 5 % H₂O in O₂ at 800 °C

Coated AISI 430 and AISI 441

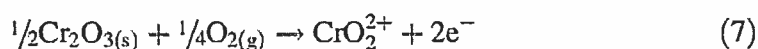
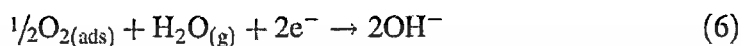
In the attempt to find a coating material capable to inhibit the chromium vaporisation, Mn–Co spinel was chosen to experiment in this work. The electroplating method was applied to coat this Mn–Co spinel on AISI 430 and AISI 441 surfaces. The morphology of the sample surfaces was analysed by SEM. Figure 7 shows SEM images of the coated samples.

As observed from Fig. 7, the surfaces of both AISI 430 and AISI 441 were well covered with the coating. Some cracks can be observed on both samples but the coated AISI 441 surface seems to have more cracks. When observing the SEM images with higher magnification (Fig. 7b, d), it can be seen that inside the crack channels was still covered with the coating which means the AISI 430 and AISI 441 surfaces did not directly expose to the atmosphere. XRD analysis was also performed and the results showed that the Mn–Co spinel was found on the coated sample surfaces.

The chromium vaporisation from the surfaces of AISI 430 and AISI 441 coated with Mn–Co spinel by electroplating method was observed. Figure 8 shows the comparison of chromium vaporisation rates of bare and coated AISI 430 and AISI 441 samples.

As discussed before, it is clear that chromium vaporisation rate from bare AISI 441 surface was lower than that of AISI 430. Consider the results of AISI 430, coated with Mn–Co spinel could reduce chromium vaporisation rate by around 40 %. This result is in agreement with the result from literature [9]. However, in case of AISI 441, the result was contrary. Having Mn–Co spinel coating on top did not only help reduce chromium vaporisation but also promote chromium vaporisation to increase by 2 times. This result seems against the conventional understanding that even if the coating cannot prevent the alloy surface from the

chromium vaporisation, it should not make the chromium vaporisation rate increased. There are two possible explanations that can explain this phenomenon. The first one is that it is known that, in alkaline batteries, Mn–Co spinel is one of good electrocatalysts for oxygen reduction (Reaction (6)) [18, 19]. If chromium vaporisation reaction is non-elementary reaction comprising of Reaction (6) as a rate-determining step, the catalytic effect of Mn–Co spinel may help catalyse this reaction resulting in promoting chromium vaporisation. The example of non-elementary reaction of Reaction (2) is proposed as follows.



For the other possible explanation, thermal oxide scale of uncoated stainless steels including AISI 441 was typically Cr_2O_3 covered with Cr–Mn spinel [20–23]. It was reported that the latter oxide helped reduce chromium vaporisation of the chromia scale [8]. However, for the studied coated AISI 441, the chromia and/or chromium containing scales formed at high temperatures might not be covered by the layer protective for chromium vaporisation as Cr–Mn spinel did on the oxidised uncoated AISI 441. The oxidised coated AISI 441 then had higher rate of chromium vaporisation than the oxidised uncoated one. However, both explanations need to be further proven.

Conclusions

1. Uncoated AISI 441 provided lower chromium vaporisation rate than that of uncoated AISI 430.
2. Over the observed linear velocity range of $0.8\text{--}3.0\text{ cm s}^{-1}$, chromium vaporisation from uncoated AISI 430 surface was limited by mass transfer while chromium vaporisation from uncoated AISI 441 was limited by surface reaction kinetics.
3. For AISI 430, Mn–Co spinel coating could slow down the chromium vaporisation rate from the alloy surface. However, Mn–Co spinel coating by electroplating method not only could not reduce chromium vaporisation but promote higher chromium vaporisation rate from AISI 441 surface.

Acknowledgments The authors would like to thank SIMaP Laboratory, Grenoble Institute of Technology, Grenoble, France for supplying AISI 441 specimens. This research was sponsored by Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand.

References

1. D. Caplan and M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society* **108**, 438 (1961).
2. G. C. Fryburg, R. A. Miller, F. J. Kohl and C. A. Stearns, *Journal of the Electrochemical Society* **124**, 1738 (1977).
3. B. B. Ebbinghaus, *Combustion and Flame* **93**, 119 (1993).

4. E. J. Opila, D. L. Mayers, N. S. Jacobson, I. M. B. Nielsen, D. F. Johnson, J. K. Olminky and M. D. Allendorf, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, (111), 1971 (2007).
5. C. Gindorf, L. Singheiser and K. Hilpert, *Steel Research International* **72**, 528 (2001).
6. W. J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet and L. Singheiser, *Materials at High Temperatures* **20**, 115 (2003).
7. Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton and J. W. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society* **150**, A1188 (2003).
8. M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus and L. Singheiser, *Journal of the Electrochemical Society* **154**, A295 (2007).
9. H. Kurokawa, C. P. Jacobson, L. C. DeJonghe and S. J. Visco, *Solid State Ionics* **178**, 287 (2007).
10. X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco and L. C. D. Jonghe, *Solid State Ionics* **176**, 425 (2005).
11. Z. Yang, G.-G. Xia, J. W. Stevenson and X.-H. Li, *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 3648 (2007).
12. J. Wu, C. D. Johnson, R. S. Gemmen and X. Liu, *Journal of Power Sources* **189**, 1106 (2009).
13. Z. H. Bi, J. H. Zhu and J. L. Batey, *Journal of Power Sources* **195**, 3605 (2010).
14. S. Chandra-Ambhorn, Y. Wouters, L. Antoni, F. Toscan and A. Galerie, *Journal of Power Sources* **171**, 688 (2007).
15. J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson and X. Liu, *Journal of Power Sources* **177**, 376 (2008).
16. D. J. Young and B. A. Pint, *Oxidation of Metals* **66**, 137 (2006).
17. R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd ed, (Wiley, New York, 2007).
18. A. Restovic, E. Ríos, S. Barbato, J. Ortiz and J. L. Gautier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **522**, 141 (2002).
19. E. Ríos, H. Reyes, J. Ortiz and J. L. Gautier, *Electrochimica Acta* **50**, 2705 (2005).
20. T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama and K. Przybylski, *Solid State Ionics* **143**, 131 (2001).
21. H. Kurokawa, K. Kawamura and T. Maruyama, *Solid State Ionics* **168**, 13 (2004).
22. P. Jian, L. Jian, H. Bing and G. Xie, *Journal of Power Sources* **158**, 354 (2006).
23. S. Chandra-Ambhorn, "Reactivity and Surface Modification of Stainless Steels Used as Electric Interconnectors in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells", Ph.D. Thesis. Institut National Polytechnique de, Grenoble, (2006).

ข้อมูลประวัติผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นางวลัยรัตน์ จันทระอมพร

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. Thaikan, **W. Chandra-ambhorn**, S. Chandra-ambhorn, "Chromium Vaporisation from AISI 441 Stainless Steel Oxidised in Humidified Oxygen", Oxidation of Metals, Available online (11 April 2013) .
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.
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.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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