



การวัดการระเหยของโครเมียมจากสารประกอบโครเมียมออกไซด์ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้นและ
คาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำและไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ

วัชรพล เต็งประเสริฐ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ปีการศึกษา 2567

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

การวัดการระเหยของโครเมียมจากสารประกอบโครเมียมออกไซด์ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้นและ
คาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำและไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาลัทธิ

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ปีการศึกษา 2567

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

เรื่อง การวัดการระเหยของโครเมียมจากสารประกอบโครเมียมออกไซด์ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้นและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำและไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ

โดย วัชรพล เต็งประเสริฐ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ จันทร์วิพัฒน์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทรานิษฐ์ วงศ์พร้อมรัตน์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(ศาสตราจารย์ ดร.สมฤกษ์ จันทร์อัมพร)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนศักดิ์ นิลสนธิ)

ชื่อ : วัชรพล เต็งประเสริฐ
 ชื่อวิทยานิพนธ์ : การวัดการระเหยของโครเมียมจากสารประกอบโครเมียมออกไซด์ในบรรยากาศของออกซิเจนขึ้นและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำและไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ
 สาขาวิชา : วิศวกรรมวัสดุ
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
 อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ศาสตราจารย์ ดร.สมฤกษ์ จันทรอัมพร
 ปีการศึกษา : 2567

บทคัดย่อ

การใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมเฟรไรต์เป็นแผ่นคั่นเซลล์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่อุณหภูมิสูงเพื่อทดแทนแผ่นคั่นเซลล์ที่ใช้เซรามิกแบบดั้งเดิม เกิดปัญหาการเสื่อมสภาพของเซลล์เนื่องจากการเกิดภาวะเป็นพิษของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์อันเกิดจากเหล็กกล้าไร้สนิมเฟรไรต์ งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการวัดการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป โดยจำลองบรรยากาศด้านแคโทดที่มีองค์ประกอบของแก๊สออกซิเจนและไอน้ำ การจำลองสัดส่วนไอน้ำอิงจากระบวนการเผาไหม้ที่มีไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร และจำลองบรรยากาศด้านแอโนดที่ใช้แก๊สเชื้อเพลิงที่มีแก๊สกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไอน้ำเจือปน อนึ่งเพื่อศึกษาอิทธิพลของแก๊ส จึงศึกษาพฤติกรรมการระเหยของโครเมียมออกไซด์ในบรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำที่อุณหภูมิใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งในช่วง 600–800 °C จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาไหม้คือ 1,300 °C ในส่วนของอิทธิพลบรรยากาศอบวัดการระเหยของโครเมียม บรรยากาศด้านแคโทดอัตราการระเหยหรือฟลักซ์การระเหยสอดคล้องกับค่าการทำนายฟลักซ์การระเหยของโครเมียม โดยใช้สมดุลทางเฮอร์โมไดนามิกส์ ขณะที่บรรยากาศด้านแอโนดฟลักซ์การระเหยมีค่ามากกว่าค่าการทำนายฟลักซ์การระเหยของโครเมียม งานวิจัยนี้จึงเสนอสมมติฐานที่เป็นไปได้จากการที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยากับโครเมียมออกไซด์เร่งปฏิกิริยาการระเหยของโครเมียมให้เกิดขึ้นมากกว่าสมดุลทางเฮอร์โมไดนามิกส์อย่างมีนัยสำคัญ

คำสำคัญ : แผ่นคั่นเซลล์ โครเมียมออกไซด์ การระเหย ความเป็นพิษของโครเมียม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Name : Watcharapon Tengprasert
Thesis Title : Measurement of Cr-species volatilisation from chromium oxide exposed to humidified O₂ and dry- and humidified CO₂ atmospheres
Major Field : Materials Engineering
King Mongkut's University of Technology North
Bangkok
Thesis Advisor : Professor Dr. Somrerk Chandraambhohn
Academic Year : 2024

ABSTRACT

Ferritic stainless steel was promisingly used as solid oxide fuel cell (SOFC) interconnects instead of conventional materials, i.e., ceramics. However, the degradation of cells occurred by chromium poisoning from Cr₂O₃ from ferritic stainless steel. This research aims to investigate the measurement of Cr volatilisation from Cr₂O₃ by simulating the cathode atmosphere, consisting of humidified O₂. The study also includes simulating the anode atmosphere using fuel gas. For investigation of the influence of containing gases on the cathode side, the Cr volatilisation behaviour was conducted in dry CO₂ and humidified CO₂ at 600–800 °C. The results showed that the optimum temperature for sintering was 1,300 °C. For the study effect of the atmosphere, it was found that the Cr volatilisation fluxes in the cathode atmosphere exhibited values based on predicted flux values from the gas transport theory. However, in the anode atmosphere, Cr-fluxes were higher than Cr-loss fluxed from calculation. This suggests a potential hypothesis that CO₂ may react with Cr₂O₃, significantly accelerating Cr volatilisation in CO₂ containing atmosphere.

Keywords: Interconnect, Chromium oxide, Volatilisation, Chromium poisoning

Advisor

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยบรรลุผลในการจัดทำได้ด้วยดีจากการสนับสนุนหลายฝ่าย ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้ให้ความรู้ในด้านวิชาการแก่ผู้วิจัยในขณะศึกษาปริญญาตรี

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.สมฤกษ์ จันทอัมพร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งให้คำแนะนำความรู้ คำปรึกษาต่อการวิจัย พร้อมทั้งมอบแนวคิดต่อการใช้ชีวิต

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทรานิษฐ์ วงศ์พร้อมรัตน์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ซึ่งให้ความกรุณามาเป็นประธานสอบป้องกันวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนศักดิ์ นิลสนธิ ที่ได้กรุณามาเป็นกรรมการสอบป้องกันวิทยานิพนธ์ของข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.วลัยรัตน์ จันทอัมพร ดร.ปัญญา วิมลย์ คุณสุวิจักขณ์ โภควิตตกุล คุณรัชพล นิลประภา คุณศิริวรรณ อ่วมปาน และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธรรมภรณ์ ทับละอ อ ที่ได้ให้ความกรุณาช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ และคำแนะนำอื่น ๆ ในระหว่างการศึกษา ตลอดจนบุคคลที่อำนวยความสะดวกการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์

ผู้วิจัยขอระลึกถึงพระคุณอย่างหาบุญคุณใดมาเปรียบเทียบมิได้แต่ นายนิล เย็นใจ และ นางสาว เย็นใจ ผู้ล่วงลับ ผู้ให้โอกาสในการมีชีวิต สอนให้มีความมุ่งมั่น พากเพียรในการศึกษา ขอขอบพระคุณยิ่งถึง นางประเสริฐ เต็งประเสริฐ นางกัญจนา เต็งประเสริฐ และ นายสมหมาย มหาธรรม เด็กชายธนวรรณ เต็งประเสริฐ และครอบครัว นายรัชชานนท์ เรียบร้อย เพื่อนรักที่คอยให้คำปรึกษายามท้อแท้ ห मदกำลังใจและให้ความสนับสนุนทุก ๆ เรื่องเสมอมา

วัชรพล เต็งประเสริฐ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
สารบัญรูปภาพ (ต่อ).....	ฏ
สารบัญรูปภาพ (ต่อ).....	ฐ
สารบัญรูปภาพ (ต่อ).....	ฑ
สารบัญรูปภาพ (ต่อ).....	ฒ
บทที่ 1.....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2. วัตถุประสงค์	3
1.3. ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4. วิธีการวิจัย	4
1.5. ประโยชน์ของการวิจัย	5
บทที่ 2.....	6
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells)	6
2.1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	6

2.1.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	7
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells)	9
2.2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง.....	10
2.2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง	11
2.3 แผ่นคั่นเซลล์ (Interconnect).....	12
2.3.1 แผ่นคั่นเซลล์เซรามิก.....	12
2.3.2 แผ่นคั่นเซลล์โลหะ.....	13
2.3.3 เหล็กกล้าไร้สนิม.....	14
2.4 ความเป็นพิษของโครเมียม (Chromium poisoning).....	14
บทที่ 3.....	19
3.1 การเตรียมโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป	19
3.2 การวัดอัตราการระเหยของโครเมียม (Cr volatilisation).....	20
3.2.1 ความเร็วแก๊สพา.....	20
3.2.2 ความดันย่อยของไอน้ำ.....	20
3.3 การเผาผนึกโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป.....	21
3.4 การทดสอบการระเหยของโครเมียม	22
3.5 การวัดปริมาณโครเมียมที่ระเหยจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป	23
3.6 การวิเคราะห์ปริมาตรรูพรุนของโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป	25
3.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	25
3.8 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	26
3.9 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขนาดนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์	26

3.10	ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	27
3.11	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	28
3.12	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	28
บทที่ 4.....		29
4.1	อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาฟืนต่ออัตราการระเหยของโครเมียม	29
4.2	การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศออกซิเจนร่วมกับไอน้ำ.....	32
4.3	การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำ.....	57
บทที่ 5.....		88
5.1	การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศออกซิเจนร่วมกับไอน้ำ.....	88
5.2	การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำ.....	88
บรรณานุกรม.....		90
ภาคผนวก.....		100
ประวัติผู้เขียน.....		107

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	8
3-1	ค่าคงที่ของสมการ Antione สำหรับน้ำ.....	21
4-1	ค่า Collision parameter (σ) และ Characteristic energy (ϵ) ของสารบริสุทธิ์.....	35
4-2	ค่าคงที่ A_0, A_1, A_2, B_0, C_1 และ C_2 ที่ใช้ในการ Collision integral ของ ความหนืดพลวัต (Ω_μ).....	36
4-3	ค่าคงที่ $A_0, A_1, A_2, A_3, B_0, C_1, C_2$ และ C_3 ที่ใช้ในการหา Collision integral ของสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลของสารบริสุทธิ์ใด ๆ กับ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$	38
4-4	ค่าคงที่ $A_0, A_1, A_2, A_3, B_0, C_1, C_2$ และ C_3 ที่ใช้ในการหา Collision integral ของสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลของสารบริสุทธิ์ใด ๆ กับ CrO_3	38
4-5	ค่าเอนทัลปีของการก่อเกิดและค่าเอนโทรปีที่ภาวะมาตรฐานของสาร.....	43
4-6	ค่าความจุความร้อนของสาร.....	43
4-7	ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการเกิด $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ที่ 298 K และ ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ที่ 298 K ของงานวิจัยนี้ เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า.....	48
4-8	ค่าเอนทัลปีของการก่อเกิดและค่าเอนโทรปีที่ภาวะมาตรฐานของสาร.....	62
4-9	ความคืบหน้าของปฏิกิริยาในบรรยากาศ Ar-20% CO_2 ที่อุณหภูมิ 600-800 °C.....	70
4-10	ความคืบหน้าของปฏิกิริยาในบรรยากาศ Ar-20% CO_2 -40% H_2O ที่อุณหภูมิ 600-800 °C.....	83

สารบัญรูปภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2-2 ส่วนประกอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง.....	9
2-3 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง.....	10
2-4 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งแบบแผ่นเรียบ (ซ้าย) และแบบท่อ (ขวา).....	12
2-5 ความดันย่อยของออกซิเจนสำหรับการเกิดออกไซด์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ.....	15
2-6 ความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ CrO_3 และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ จากโครเมียมออกไซด์ในบรรยากาศ O_2 และ $\text{O}_2-5\%\text{H}_2\text{O}$	16
2-7 การคำนวณค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีจากโครเมียมระเหยโดยใช้กฎข้อที่สอง ทำการทดลองที่อุณหภูมิเฉลี่ย 861 K.....	17
2-8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(Tj / (k_m \alpha_T))$ และ $1000 / RT$ โดยที่ j คือ อัตราการสูญเสียมวลของโครเมียมจากผลการทดลองที่อุณหภูมิ 600–750 °C ในบรรยากาศ O_2 ที่มีไอน้ำ (a) ร้อยละ 5, (b) ร้อยละ 20 and (c) ร้อยละ 40.....	18
3-1 ผงโครเมียมออกไซด์ (ซ้าย) และแป้งขึ้นรูป (ขวา).....	19
3-2 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก 30 ตัน ยี่ห้อ KC Hydraulic press.....	20
3-3 โครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปหลังการเผาผนึก.....	21
3-4 เตาเผาผนึกควบคุมบรรยากาศแนวนอน.....	22
3-5 ภาพจำลองเตาอบควบคุมบรรยากาศแนวนอน.....	23
3-6 เครื่องทำความร้อนต่อเข้ากับเตาอบควบคุมบรรยากาศแนวนอน.....	23
3-7 แผนภาพหลักการทำงานของ Inductively coupled plasma–mass spectrometer (ICP-MS).....	24
3-8 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ Inductively coupled plasma–mass spectrometer (ICP-MS) ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7900 ICP-MS.....	24
3-9 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ยี่ห้อ BELSORP–mini II.....	25
3-10 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ยี่ห้อ Rigaku รุ่น SmartLab.....	25
3-11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ QUANTA 450.....	26

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3-12 เครื่องมือวิเคราะห์สัณฐานโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์	26
3-13 แผนภาพการดำเนินงานวิจัย	27
4-1 โครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป (a) และ SEM ของผิวโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป (b) หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,300 °C เป็นระยะเวลา 4 h	29
4-2 อัตราการระเหยของโครเมียมที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 °C จากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิเผาผนึก (a) 1,000 °C, (b) 1,300 °C และ (c) 1,400 °C	31
4-3 อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศแก๊สออกซิเจนร่วมกับไอน้ำ	32
4-4 ผล XRD ของโครเมียมออกไซด์ก่อนและหลังการอบวัดระเหยในบรรยากาศ Ar-20%O ₂ -40%H ₂ O และ O ₂ -40%H ₂ O	33
4-5 ความหนาแน่นของบรรยากาศ Ar-20%O ₂ -40%H ₂ O และ O ₂ -40%H ₂ O	39
4-6 ความหนืดพลวัตของบรรยากาศ Ar-20%O ₂ -40%H ₂ O และ O ₂ -40%H ₂ O	39
4-7 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CrO ₂ (OH) ₂ ในแก๊สผสม ($D_{\text{mix-CrO}_2(\text{OH})_2}$)	40
4-8 ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของ CrO ₂ (OH) ₂ ในบรรยากาศ Ar-20%O ₂ -40%H ₂ O และบรรยากาศ O ₂ -40%H ₂ O	41
4-9 ความหนืดจลน์ของบรรยากาศ Ar-20%O ₂ -40%H ₂ O และ O ₂ -40%H ₂ O	41
4-10 ค่า α_T ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 °C	45
4-11 ความดันย่อยของ CrO ₂ (OH) ₂ ที่ได้จากการคำนวณในช่วงอุณหภูมิ 600-800 °C	45
4-12 อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%O ₂ -40%H ₂ O และ O ₂ -40%H ₂ O	46
4-13 กราฟ $Tj / (k_m \alpha_T)$ กับ $1000 / RT$ ของผลอัตราการระเหยของโครเมียมที่วัดได้จากการทดลองในบรรยากาศ Ar-20%O ₂ -40%H ₂ O และ O ₂ -40%H ₂ O	47
4-14 อัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%O ₂ -40%H ₂ O	50
4-15 อัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ O ₂ -40%H ₂ O	51

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-16 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโลหะผสม 709 ที่อุณหภูมิ 600 °C ในบรรยากาศ Air-10%H ₂ O จาก (A) การทดลองของ Young and Pint [48] (B)–(E) คำนวณโดยใช้ binary gas model โดยไม่ใช้ c_p (F)–(I) คำนวณโดยใช้ multicomponent gas model โดยไม่ใช้ c_p (J)–(M) คำนวณโดยใช้ multicomponent gas model โดยใช้ c_p	52
4-17 ความดันย่อยของ CrO ₂ (OH) ₂ จากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-O ₂ -H ₂ O ที่อุณหภูมิ 600 °C จากการทดลองของ Opila et al. [19] เปรียบเทียบกับค่าความดันย่อยของ CrO ₂ (OH) ₂ จากการคำนวณ.....	53
4-18 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ N ₂ -O ₂ -H ₂ O ที่อุณหภูมิ 1,200 °C จากการทดลองของ Yamauchi et al. [62] เปรียบเทียบค่าจากการคำนวณ.....	55
4-19 ค่าความดันย่อยของ p_{CrO_3} , $p_{CrO_2(OH)}$ และ $p_{CrO_2(OH)_2}$ ในบรรยากาศ N ₂ -O ₂ -H ₂ O ที่อุณหภูมิ 1,200 °C.....	56
4-20 อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ และ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O.....	57
4-21 ผล XRD ของโครเมียมออกไซด์ก่อนและหลังการอบวัดระเหยในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ และ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O.....	58
4-22 ค่าความดันย่อยของแก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (4-44) ที่ภาวะสมดุลในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C.....	63
4-23 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C (O) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของ โครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-44).....	64
4-24 ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-67) และ (4-68) ในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂	67
4-25 ค่าความดันย่อยแก๊สต่าง ๆ ที่ภาวะสมดุลจากปฏิกิริยา (4-67) และ (4-68) ในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂	68

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-26 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ ที่อุณหภูมิ 600-800 °C (O) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-40) โดยใช้ความคืบหน้าของปฏิกิริยา.....	69
4-27 ค่าความดันย่อยของแก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (4-85) ที่ภาวะสมดุลในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 °C.....	73
4-28 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O ที่อุณหภูมิ 600-800 °C (Δ) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการ ระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-85).....	74
4-29 ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-67) (4-68) และ (4-100) ในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O.....	77
4-30 ความดันย่อยแก๊สต่าง ๆ ที่ภาวะสมดุลในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O.....	78
4-31 ค่าความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-1) (4-67), (4-68) และ (4-100) ในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O.....	81
4-32 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O ที่อุณหภูมิ 600-800 °C (Δ) เปรียบเทียบกับค่าอัตรา การระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-1) โดยใช้ความคืบหน้า ของปฏิกิริยา.....	82
4-33 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O ที่อุณหภูมิ 600-800 °C (O) เปรียบเทียบกับค่าอัตรา การระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-1) และ (4-40) โดยใช้แก๊สเฉื่อยในแก๊สที่ใช้ทดลอง.....	85
4-34 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO ₂ -40%H ₂ O ที่อุณหภูมิ 600-800 °C (Δ) เปรียบเทียบกับค่าอัตรา การระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-1) และ (4-40) โดยใช้แก๊สเฉื่อยในแก๊สที่ใช้ทดลอง.....	85

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่

หน้า

4-35 ผล XPS ของชิ้นงานหลังอบระเหยในบรรยากาศ Ar-20%CO₂.....87



บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเชื้อเพลิงแก๊สธรรมชาติ และเชื้อเพลิงปิโตรเลียมที่มีอยู่อย่างจำกัดไม่เพียงพอต่อการใช้งาน รวมทั้งยังก่อให้เกิดปัญหามลพิษจากกระบวนการสันดาป (Combustion) [1] จึงมีการเสนอให้ใช้พลังงานสีเขียว (Green energy) อาทิ พลังงานทางเลือกจากเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) หนึ่งในชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells, SOFCs) ซึ่งเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบหนึ่งที่เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า [2-5] เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งประกอบไปด้วยขั้วลบแอโนด (Anode) ขั้วบวกแคโทด (Cathode) และอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) อย่างไรก็ตาม เซลล์เดี่ยว (Single cell) มีความสามารถในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้น้อย จึงนำเซลล์เดี่ยวหลาย ๆ เซลล์มาต่อกันเป็นชุด (Stack) โดยนำวัสดุคั่นระหว่างเซลล์เดี่ยวเรียกว่า แผ่นคั่นเซลล์ (Interconnect) [6, 7]

วัสดุที่นำมาใช้เป็นแผ่นคั่นเซลล์ในช่วงแรกคือ เซรามิกแลนทานัมโครไมต์ ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$) ซึ่งนำไปใช้ในอุณหภูมิใช้งานที่ 900–1,000 °C แต่เซรามิกมีราคาค่อนข้างสูงและมีความซับซ้อนในการผลิตเพื่อให้ได้ความหนาแน่นสูง [8] เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงมีการใช้วัสดุเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ (Ferritic stainless steel) มาเป็นแผ่นคั่นเซลล์แทนเซรามิกแลนทานัมโครไมต์ [9] เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion) เท่ากับ $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ใกล้เคียงกับค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของเซลล์เซรามิกซึ่งเท่ากับ $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10] มีสมบัติต้านทานออกซิเดชันและต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง มีความแข็งแรงเชิงกล นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี ง่ายต่อการนำไปขึ้นรูป และมีราคาถูก อีกทั้งยังทำให้สามารถลดอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งมาเป็น 650–800 °C ได้ เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์จึงเหมาะสมต่อการใช้งานเป็นแผ่นคั่นเซลล์ [8, 11, 12] อย่างไรก็ตาม เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ มีองค์ประกอบของธาตุโครเมียมปริมาณ 11–30 % โดยน้ำหนัก [13] และมีธาตุผสมอื่น เช่น นิกเกิล

แมงกานีส เมื่อใช้งานในบรรยากาศออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง (High temperature corrosion) ขึ้น โดยมีการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญคือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของโลหะหรือโลหะผสม เกิดเป็นชั้นฟิล์มออกไซด์ ที่ประกอบด้วยชั้นโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) เป็นหลัก และชั้นของสารประกอบสปีเนลโครเมียม-แมงกานีสในรูป (MnCr_2O_4) เป็นส่วนใหญ่ [14-16] ชั้นออกไซด์ดังกล่าวจะทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนและไอน้ำเกิดเป็นผลิตภัณฑ์โครเมียมในสถานะแก๊ส (Cr-volatile Species) โดยแก๊สดังกล่าวจะอยู่ในรูปของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ เป็นหลัก [17-21] ซึ่งส่งผลทำให้แผ่นคั่นเซลล์เกิดการเสื่อมสภาพและสร้างภาวะเป็นพิษจากโครเมียม (Chromium poisoning) ทำให้อายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งลดลง [22, 23].

จากปัญหาแผ่นคั่นเซลล์เกิดการเสื่อมสภาพ จึงเริ่มมีการศึกษาโดยศึกษาวัดโครเมียมระเหยจากโครเมียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูป โดยใช้อุณหภูมิ 1,000–1,200 °C โดยจำลองบรรยากาศด้านแคโทด พบว่าโครเมียมระเหยเกิดขึ้นในบรรยากาศแก๊สออกซิเจนและระเหยมากขึ้นในบรรยากาศออกซิเจนที่มีไอน้ำ [24] สอดคล้องกับผลการวัดระเหยเหล็กกล้าไร้สนิมเฟร์ไรต์เกรด 430 ในบรรยากาศแก๊สออกซิเจนและไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตรที่ 800 °C ซึ่งพบว่าอัตราการระเหยของโครเมียมต่อ 1 หน่วยพื้นที่ ในบรรยากาศที่มีองค์ประกอบของไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตรมีค่ามากกว่าในบรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจนเพียงอย่างเดียว [25] และศึกษาจำลองบรรยากาศด้านแอโนด โดยศึกษาบรรยากาศที่มีแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนที่แตกต่างกันพบว่าอัตราการเกิดออกซิเดชันมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น [26] การศึกษาพฤติกรรมของบรรยากาศแก๊สผสมอาร์กอนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตรและแก๊สผสมอาร์กอน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 และไอน้ำร้อยละ 20 โดยปริมาตรในโลหะผสมเหล็กร้อยละ 20 โดยมวล โครเมียมร้อยละ 0.5 โดยมวล ซิลิกอนที่อุณหภูมิ 818 °C พบว่าในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความชื้นจะให้ลักษณะเกรนของโครเมียมออกไซด์ที่ละเอียดกว่าในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปราศจากความชื้นร่วมกับการเกิดขึ้นโครเมียมออกไซด์ลักษณะเป็นใบมีด (Chromia blades) อัดแน่นบริเวณผิวหน้าของวัสดุ อีกทั้งยังพบว่าอัตราการเพิ่มขึ้นของชั้นโครเมียมดังกล่าวยังสอดคล้องกับการถ่ายเทมวลของโครเมียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$) ที่รวดเร็วกว่าการแพร่ของผลึก (Lattice diffusion) [27]

จากปัญหาที่กล่าวมาจากงานวิจัยข้างต้น พบว่าไอน้ำมีอิทธิพลต่ออัตราการระเหยของโครเมียมทั้งในบรรยากาศฝั่งแคโทดที่มีแก๊สออกซิเจนร่วมกับไอน้ำ และฝั่งแอโนดที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ร่วมกับไอน้ำ งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศออกซิเจนขึ้นและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำ และไม่มีน้ำต่ออัตราการระเหยของโครเมียมบนโครเมียมออกไซด์บริสุทธิ์โดยตรง ทำการวัดการระเหยของโครเมียมในสารประกอบโครเมียมออกไซด์ที่ทำการเผาผนึก (Sintering) ที่อุณหภูมิ 1,300 °C ในบรรยากาศจำลองด้านแคโทดที่มีแก๊สออกซิเจน-ไอน้ำ และในบรรยากาศจำลองด้านแอโนดที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำและไม่มีน้ำ โดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สนำพา ที่อุณหภูมิใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งในช่วง 600–800 °C ณ ความดันบรรยากาศ

1.2. วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการระเหยของโครเมียม จากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปหลังผ่านกระบวนการเผาผนึก (Sintering) ในอากาศ

1.2.2 เพื่อศึกษาพฤติกรรมการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจน-ไอน้ำซึ่งเป็นการจำลองบรรยากาศด้านแคโทดและในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์-ไอน้ำซึ่งเป็นการจำลองบรรยากาศด้านแอโนด ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ณ ความดันบรรยากาศ

1.2.3 เพื่อศึกษาการทำนายผลอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปจากการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีการถ่ายเทมวล (Transport theory) เทียบกับอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปจากผลการทดลองในบรรยากาศออกซิเจนขึ้นและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำและไม่มีน้ำ วิเคราะห์ปฏิกิริยาการระเหยที่เป็นไปได้พร้อมทั้งหาค่าทางเธอร์ไดนามิกส์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

1.3. ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการอัดขึ้นรูปของผงโครเมียมออกไซด์แล้วทำกระบวนการเผา (Sintering) ในอากาศที่อุณหภูมิ 1,000–1,400 °C ณ ความดันบรรยากาศ

1.3.2 ศึกษาการวัดการระเหยของโครเมียมออกไซด์ในบรรยากาศที่มีออกซิเจน-ไอน้ำจำลองบรรยากาศด้านแคโทด และบรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำและไม่มีน้ำจำลองบรรยากาศด้านแอโนดที่สัดส่วน ไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตรโดยมีแก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สนำพา

1.3.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ณ ความดันบรรยากาศ ในบรรยากาศจำลองด้านแคโทดและแอโนด

1.4. วิธีการวิจัย

- ขึ้นรูปผงโครเมียมออกไซด์แล้วทำการเผาผนึก (Sintering) โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 1,000–1,400 °C ในอากาศ แล้วศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารประกอบออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) วัดความพรุนของชิ้นงาน และทำการวัดระเหยของโครเมียมในบรรยากาศแก๊สออกซิเจนร่วมกับไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตรเป็นเวลา 48 h เพื่อหาอุณหภูมิเผาผนึกที่เหมาะสมต่อการทดลอง
- ศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการวัดการระเหยของโครเมียมจำลองบรรยากาศด้านแคโทด ประกอบด้วย แก๊สออกซิเจนร้อยละ 20 โดยปริมาตรโดยมีแก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สนำพาร่วมกับไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร และแก๊สออกซิเจนร้อยละ 60 โดยปริมาตรร่วมกับไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร อุณหภูมิ 600–800 °C ตรวจวัดปริมาณโครเมียมระเหยที่ได้โดยใช้หลักการของอะตอมมิคสเปกโทรสโกปี (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) ร่วมกับวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ก่อนและหลังการวัดการระเหยของโครเมียมโดยใช้เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)
- ศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการวัดการระเหยของโครเมียมจำลองบรรยากาศด้านแอโนด ประกอบด้วยบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตรโดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สนำพา และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตรใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สนำพาร่วมกับไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร อุณหภูมิ 600–800 °C ตรวจวัดปริมาณโครเมียมระเหยที่ได้โดยใช้หลักการของอะตอมมิคสเปกโทรสโกปี (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) ร่วมกับวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ก่อนและหลังการวัดการระเหยของโครเมียมโดยใช้เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) และทดสอบหาเลขออกซิเดชันของธาตุโครเมียมจากเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปหลังจากการวัดระเหยของโครเมียมโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโน

โดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

1.5. ประโยชน์ของการวิจัย

1.5.1 ทราบถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาไหม้ชิ้นงานโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปเพื่อใช้ทดสอบในการวัดการระเหยของโครเมียม

1.5.2 เข้าใจถึงพฤติกรรมการระเหยของออกไซด์โครเมียมในบรรยากาศจำลองด้านแคโทดและแอโนดในการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells) ที่ประกอบไปด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และแก๊สออกซิเจน โดยมีอิทธิพลของอุณหภูมิ 600–800 °C ผนวกความดันบรรยากาศ

1.5.3 เข้าใจพฤติกรรมการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศที่ใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells) เพื่อพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells) ซึ่งเป็นพลังงานสีเขียวที่ปราศจากมลพิษ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells)

เซลล์เชื้อเพลิง คืออุปกรณ์ที่ผลิตพลังงานไฟฟ้าผ่านกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยอาศัยการเปลี่ยนพลังงานเคมีของแก๊สเชื้อเพลิงเป็นพลังงานไฟฟ้าและความร้อนโดยตรง [2-5] พลังงานที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพลังงานสะอาด เพราะไม่มีปฏิกิริยาการเผาไหม้เกิดขึ้นในกระบวนการทำให้ไม่เกิดมลภาวะทางอากาศ และยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์ที่ใช้หลักการเผาไหม้เชื้อเพลิงเพื่อสร้างพลังงานกลก่อนแล้วจึงเปลี่ยนมาเป็นไฟฟ้า โดยทั่วไปเครื่องยนต์ที่ใช้การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงจะมีประสิทธิภาพโดยรวมอยู่ในระดับ 30-35 % เท่านั้น ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดอาจมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ถึง 60 % เพราะเป็นการเปลี่ยนพลังงานทางเคมีโดยตรง [28]

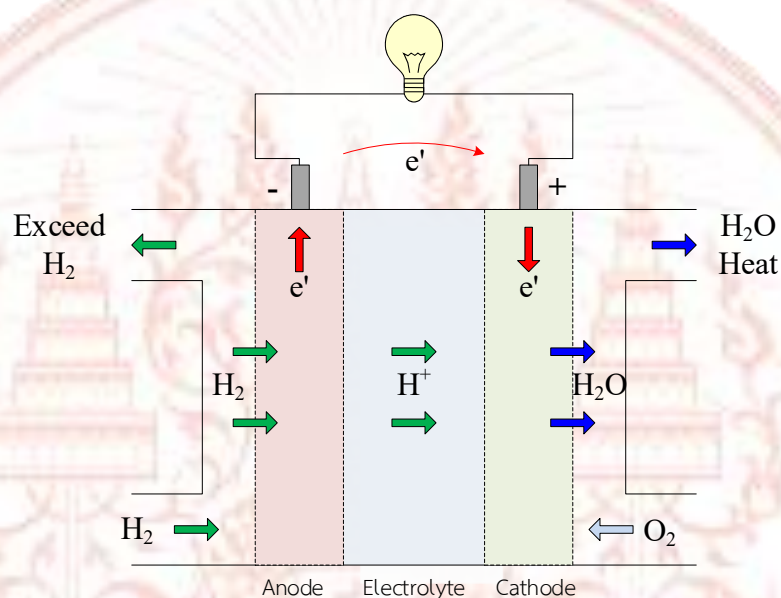
2.1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอาศัยการทำปฏิกิริยากันระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนในอากาศผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ภาพที่ 2-1 แสดงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง สารตั้งต้นที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงได้แก่ แก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าฝั่งแอโนด (Anode) มีหน้าที่ส่งไฮโดรเจนไอออน (H^+) และอิเล็กตรอนออกจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด โดยอิเล็กตรอนได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน แสดงในปฏิกิริยา (2-1) สำหรับฝั่งแคโทด (Cathode) อากาศหรือแก๊สออกซิเจนที่ป้อนเข้าทำหน้าที่รับไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอนกลับมาจากวงจรภายนอก เพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ความร้อนและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในปฏิกิริยา (2-2)



สำหรับสารพาประจุหรืออิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เป็นสารที่ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนชนิดต่าง ๆ และเป็นส่วนที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทแตกต่างกัน สารพาประจุจะทำ

หน้าที่เป็นเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane) โดยจะยอมให้ไฮโดรเจนไอออนหรือโปรตอนผ่านได้เท่านั้นไม่ยอมให้อิเล็กตรอนผ่าน นอกจากนี้ยังมี ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นตัวช่วยให้ปฏิกิริยาในขั้นตอนต่าง ๆ เกิดได้ดียิ่งขึ้น ส่วนใหญ่จะเป็นผงแพลทินัม (Pt) เคลือบอยู่บนเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งจะมีลักษณะขรุขระเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน



ภาพที่ 2-1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

2.1.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

โดยทั่วไปชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้ตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ การแบ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งได้ 5 ประเภท ดังแสดงในตารางที่ 2-1 เซลล์เชื้อเพลิง 5 ชนิดแรก Alkaline (AFC) Direct methanol (DMFC) Phosphoric acid (PAFC) Sulfuric acid (SAFC) และ Proton-exchange membrane (PEMFC) จัดอยู่ในกลุ่มที่ใช้อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงค่อนข้างต่ำ (50–210 °C) ซึ่งจะให้ประสิทธิภาพการทำงานอยู่เพียงร้อยละ 40–50 ขึ้นกับชนิดของเชื้อเพลิง สำหรับกลุ่มถัดมาอีก 3 ชนิด Molten carbonate (MCFC) Protonic ceramic (PCFC) และ Solid oxide (SOFC) จัดอยู่ในกลุ่มที่ใช้อุณหภูมิการทำงานที่อุณหภูมิสูง (600–1,000 °C) ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอาจสูงถึงร้อยละ 45–60 ขึ้นกับชนิดของเชื้อเพลิง [28]

ตารางที่ 2-1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

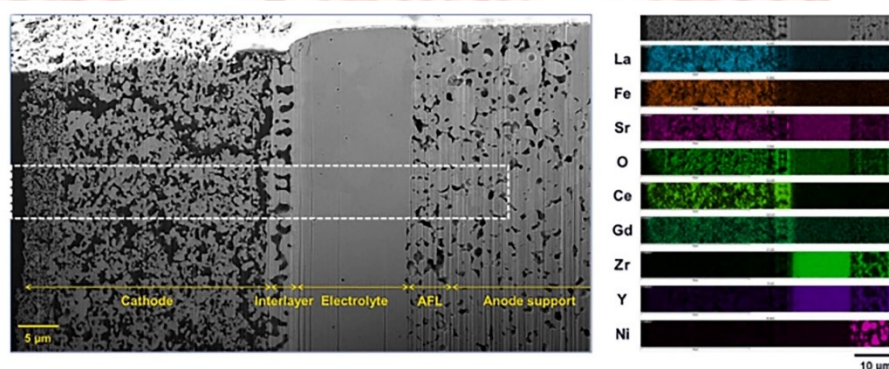
Types of fuel cell	Electrolyte	Operation T (°C)	Operation T (°C)	Oxidant	Efficiency (%)
Alkaline (AFC)	potassium hydroxide (KOH)	20-200	pure hydrogen, or hydrazine	O ₂ /Air	50-55
Direct methanol (DMFC)	polymer	60-200	liquid methanol	O ₂ /Air	40-55
Phosphoric acid (PAFC)	phosphoric acid	160-210	hydrogen from hydrocarbons and alcohol	O ₂ /Air	40-50
Sulfuric acid (SAFC)	sulfuric acid	80-90	alcohol or impure hydrogen	O ₂ /Air	40-50
Proton-exchange membrane (PEMFC)	polymer, proton exchange membrane	50-80	less pure hydrogen from hydrocarbons	O ₂ /Air	40-50
Molten carbonate (MCFC)	molten salt	630-650	H ₂ , CO, natural gas, propane, marine diesel	CO ₂ /O ₂ /Air	50-60
Protonic ceramic (PCFC)	thin membrane of barium cerium oxide	600-700	natural gas or propane	O ₂ /Air	45-60
Solid oxide (SOFC)	ceramic as stabilised zirconia and doped perovskite	600-1,000	hydrocarbons	O ₂ /Air	45-60

ที่มา : Stambouli [28]

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells) จัดเป็นเชื้อเพลิงประเภทกาวหนาที่ได้รับความนิยมด้านการวิจัยอย่างกว้างขวาง ด้วยความก้าวหน้าของเทคโนโลยีในปัจจุบัน ทำให้สามารถเริ่มประยุกต์ใช้เชื้อเพลิงในภาคอุตสาหกรรมมากขึ้น โดยเหมาะกับการนำไปใช้ในรถยนต์และระบบขนส่งมวลชน ดังนั้นในตลาดการแข่งขันทางด้านเทคโนโลยีที่เกิดขึ้น ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งได้รับพัฒนาศักยภาพเพื่อเพิ่มขีดประสิทธิภาพความสามารถกันอย่างต่อเนื่อง เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งได้รับความนิยมกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งได้รับการพัฒนาศักยภาพจนทำให้สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าไปซึ่งเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าไบนั่นค่อนข้างมีความหลากหลาย อาทิ เชื้อเพลิงจากไฮโดรคาร์บอนในรูปของก๊าซธรรมชาติ มีการปล่อยแก๊สที่เกิดมลพิษในปริมาณที่ต่ำ ไม่มีปัญหาเสียงรบกวนเพราะไม่มีการเคลื่อนไหวของชิ้นส่วนภายในเซลล์เชื้อเพลิง และมีอายุการใช้งานยาวนานถึง 40,000 h

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells)

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำจากเซรามิกซึ่งทำงานที่อุณหภูมิสูงระหว่าง 600–1,000 °C และการทำงานมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น [29, 30] ภายในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ประกอบด้วยส่วนสำคัญหลักคือ ขั้วแอโนด (Anode) ขั้วแคโทด (Cathode) และชั้นอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่ขั้วแอโนดและแคโทดจะมีลักษณะที่มีรูพรุน การมีรูพรุนภายในแต่ละขั้วทำให้เกิดแก๊สต่าง ๆ ไหลผ่านได้ดี สำหรับชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด มีความหนาแน่นมากพอที่จะเป็นตัวป้องกันไม่ให้แก๊สเชื้อเพลิงจากขั้วแอโนดสัมผัสกับอากาศที่ขั้วแคโทดได้ โครงสร้างภายในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งแสดงในภาพที่ 2-2



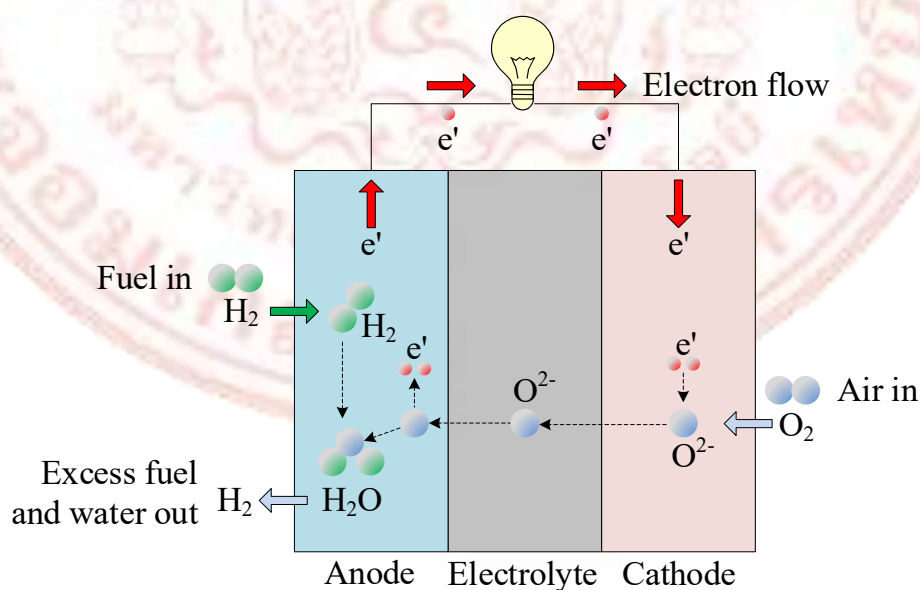
ภาพที่ 2-2 ส่วนประกอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง [31]

2.2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สไฮโดรคาร์บอน แก๊สชีวมวล และแก๊สแอมโมเนีย [30] ภาพที่ 2-3 แสดงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ใช้เชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจน ปฏิกิริยาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งเป็นปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนได้ผลิตเป็นน้ำ ตามปฏิกิริยา (2-3)



จากปฏิกิริยา (2-3) สามารถแบ่งได้เป็นสองปฏิกิริยาดังนี้ ที่ฝั่งขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจนที่ขั้วแคโทดทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนเกิดเป็นไอออนออกซิเจน (O^{2-}) ตามปฏิกิริยา 2-4 ไอออนออกซิเจนแพร่ผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแอโนด ที่ขั้วแอโนด แก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับไอออนออกซิเจนได้น้ำและอิเล็กตรอนออกมา ตามปฏิกิริยา (2-5) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเคลื่อนออกไปยังวงจรภายนอกเพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้า อิเล็กตรอนส่วนที่เหลือไหลกลับไปยังขั้วแคโทด



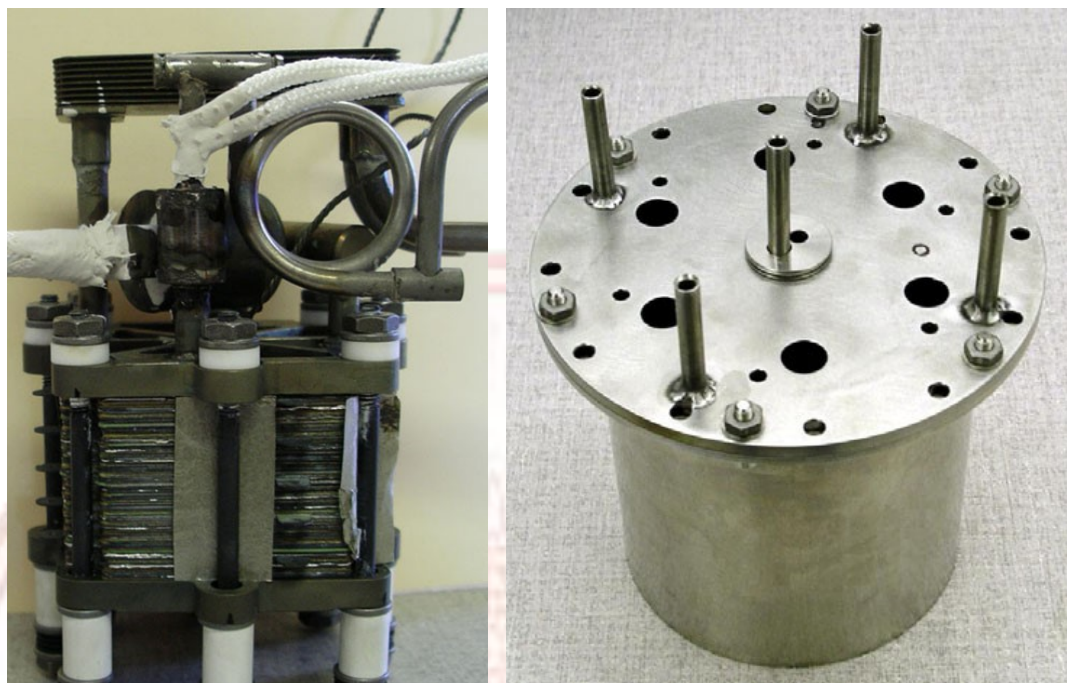
ภาพที่ 2-3 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

แม้ว่าเชื้อเพลิงแก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดสำหรับนำมาใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้า และยังปราศจากการปลดปล่อยแก๊สที่ก่อให้เกิดมลพิษออกมาสู่สิ่งแวดล้อม แต่อย่างไรก็ตามแก๊สไฮโดรเจนมักไม่นิยมนำมาใช้งานเนื่องจากกระบวนการผลิตมีความยุ่งยาก และยังมีปัญหาด้านการจัดเก็บและการขนส่งร่วมด้วย การจัดเก็บแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์นั้นค่อนข้างมีราคาสูง เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนมีความอันตราย เป็นแก๊สที่ติดไฟได้ง่ายมาก ไม่มีสีและกลิ่น จึงทำให้ยากต่อการตรวจจับเมื่อเกิดการรั่วไหลของแก๊ส โดยทั่วไป เชื้อเพลิงที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง มักนิยมใช้แก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจน (H_2) แก๊สมีเทน (CH_4) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ ซึ่งเห็นได้ว่ามีองค์ประกอบของแก๊สผสมเดียวกันกับแก๊สไบโอ (Biogas) ที่เป็นแก๊สที่เกิดจากการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจนของขยะอินทรีย์ [32] แม้ว่าปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีไม่สามารถเปลี่ยนเชื้อเพลิงแก๊สมีเทนให้สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง แต่การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (Reforming) ของแก๊สมีเทนและน้ำ สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



2.2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบท่อ (Tubular SOFC) และแบบแผ่นเรียบ (Planar SOFC) เป็นที่นิยมกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากให้ประสิทธิภาพการทำงานสูงสุดและมีความคงทนเมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบท่อ (Tubular SOFC) การออกแบบจะทำให้ท่อด้านในกลวงและปลายด้านหนึ่งปิด ภายในท่อประกอบด้วยชั้น 3 ชั้น ชั้นด้านนอกเป็นชั้นแอโนดที่ทำจาก Ni/YSZ ชั้นด้านในเป็นชั้นแคโทดที่ทำจากแลนทานัมแมงกานีส (Lanthanum manganite) มีความเป็นรูพรุน 30–40 % ชั้นอิเล็กโทรไลต์อยู่ตรงกลางระหว่างชั้นแคโทดกับแอโนด เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบแผ่น (Planar SOFC) ได้รับการพัฒนามาจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวการทำงานและลดขนาดเซลล์ลง การออกแบบให้เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะเป็นแบบแผ่นช่วยลดที่ว่างภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ทำให้สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นประกอบด้วยขั้วแอโนด แคโทด และชั้นอิเล็กโทรไลต์



ภาพที่ 2-4 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งแบบแผ่นเรียบ (ซ้าย) และแบบท่อ (ขวา) [33]

2.3 แผ่นคั่นเซลล์ (Interconnect)

โดยปกติเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งหนึ่งเซลล์ หรือเรียกว่าเซลล์เดี่ยว (Single cell) จะให้ค่าพลังงานงานไฟฟ้าไม่น้อยกว่า 1 โวลต์ เพื่อเพิ่มกำลังการผลิตพลังงานไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้โดยนำเซลล์เดี่ยวแต่ละเซลล์มาเรียงต่อกันแบบอนุกรมเรียกว่า Stack เซลล์เดี่ยวแต่ละเซลล์ถูกคั่นด้วยแผ่นคั่นเซลล์ (Interconnect) เพื่อป้องกันไม่ให้ขั้วแคโทดและแอโนดสัมผัสกันโดยตรง นอกจากนี้แผ่นคั่นเซลล์ ยังต้องสัมผัสกับบรรยากาศที่มีแก๊สเชื้อเพลิงด้านแอโนดและบรรยากาศอากาศที่ฝั่งแคโทด ดังนั้นแผ่นคั่นเซลล์ต้องมีเสถียรภาพทั้งในบรรยากาศอากาศและในแก๊สเชื้อเพลิง ในช่วงแรกอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง ต้องใช้อุณหภูมิการทำงานค่อนข้างสูงประมาณ 1,000 °C ทำให้ต้องใช้วัสดุที่ทำมาจากเซรามิกเท่านั้น แต่ด้วยความก้าวหน้าของเทคโนโลยี ทำให้มีการปรับลดอุณหภูมิการทำงานลงมาอยู่ที่ประมาณ 600–800 °C ทำให้สามารถใช้วัสดุที่ทำจากโลหะแทนวัสดุเซรามิกแบบดั้งเดิมได้ แผ่นคั่นเซลล์จึงเป็นชิ้นส่วนที่นิยมเปลี่ยนไปใช้เป็นวัสดุโลหะ

2.3.1 แผ่นคั่นเซลล์เซรามิก

แผ่นคั่นเซลล์เซรามิกแบบดั้งเดิมทำจากออกไซด์ของแลนทานัมโครไมต์ (LaCrO_3) ซึ่งเป็นออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (Pervoskite) ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน

ใกล้เคียงกับซัลไฟด์และออกไซด์ มีค่าการนำไฟฟ้าดีที่สุดเมื่อเทียบกับออกไซด์ชนิดอื่น [34] และสามารถเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าได้โดยการเจือธาตุบางชนิดเช่น Mg, Sr หรือ Ca ลงไป อย่างไรก็ตามแผ่นคั่นเซลล์ดังกล่าว มีข้อจำกัดด้านการขึ้นรูปและความแข็งแรง จึงไม่สามารถประยุกต์ใช้กับชิ้นส่วนที่มีความซับซ้อนได้

2.3.2 แผ่นคั่นเซลล์โลหะ

โลหะผสมเหล็ก-โครเมียม (Fe-Cr based alloy) นิยมนำมาใช้เป็นแผ่นคั่นเซลล์เมื่อเทียบกับโลหะผสมประเภทอื่น เช่นโลหะผสมอะลูมิเนียม (Al based alloy) โลหะผสมโครเมียม (Cr based alloy) และโลหะผสมนิกเกิล-โครเมียม (Ni-Cr based alloy)

สำหรับโลหะผสมอะลูมิเนียม เมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงจะเกิดอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ซึ่งมีสมบัติเป็นฉนวนไม่นำความร้อนและไฟฟ้า สำหรับโลหะผสมนิกเกิล-โครเมียม พบว่ามีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันและมีค่าการนำไฟฟ้าที่เหมาะสม [35] อย่างไรก็ตาม จากรายงานการวิจัยของ Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) พบว่า โลหะผสมเนื้อพื้นนิกเกิล-โครเมียมเกรด Haynes 230 มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Coefficient thermal expansion) สูงเกินไปเมื่อเทียบกับส่วนประกอบอื่น ๆ ภายในเซลล์เชื้อเพลิง ในปีค.ศ.2007 Jablonski et al. [36] พยายามลดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของโลหะผสมนิกเกิลลง จากผลการทดลองพบว่าโลหะผสมเกรด J5 มีส่วนผสมทางเคมีเทียบได้กับโลหะผสมนิกเกิลเกรด Haynes 230 และให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน เหมาะสมสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงอุณหภูมิ 700–800 °C แต่อย่างไรก็ตามโลหะผสมชนิดนี้ยังไม่นิยมนำเนื่องจากราคาที่สูง สำหรับโลหะผสมโครเมียมเกรด Ducroalloy นั้น นิยมใช้แทน $LaCrO_3$ ที่อุณหภูมิ 900–1000 °C เพราะ Ducroalloy สามารถต้านทานการออกซิเดชันได้ดีและมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่นภายในเซลล์เชื้อเพลิง [37] แต่เนื่องจากเป็นโลหะผสมโครเมียมเมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงสามารถเกิดโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) ขึ้นได้ ทำให้ค่าความต้านทานจำเพาะเชิงพื้นที่ (Area Specific Resistance) เพิ่มขึ้นและส่งผลเกิดปัญหาการเสื่อมสภาพที่บริเวณซัลไฟด์จากจากการระเหยของโครเมียม (Chromium poisoning) จากชั้นโครเมียมออกไซด์ ปัจจุบันนิยมใช้โลหะผสมเนื้อพื้นเหล็ก-โครเมียมเป็นแผ่นคั่นเซลล์มากที่สุด เนื่องจากมีคุณสมบัติทางกลที่เหมาะสมและราคาถูกเมื่อเทียบกับโลหะผสมอื่น ๆ ที่กล่าวมาข้างต้น

2.3.3 เหล็กกล้าไร้สนิม

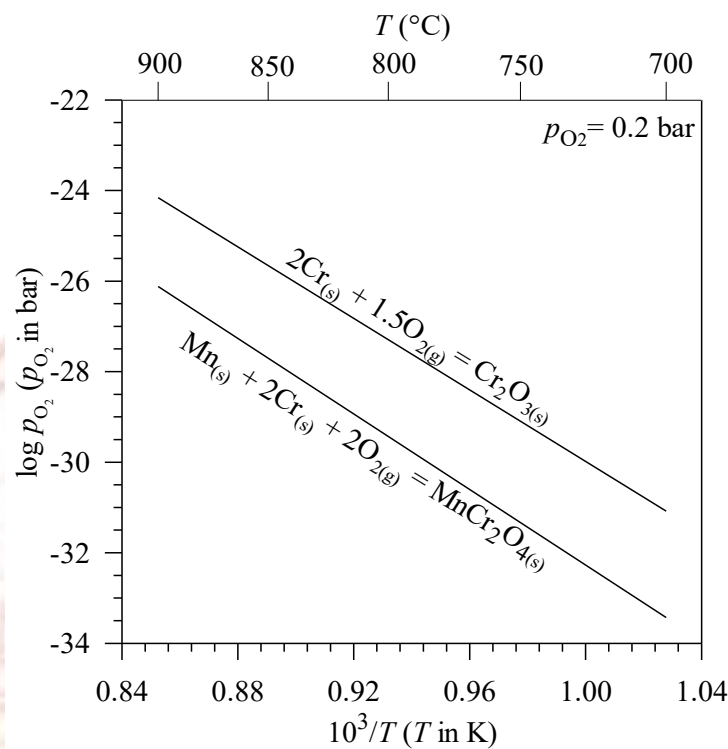
เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ (Ferritic Stainless Steel) ได้รับความนิยมนำมาใช้เป็นแผ่นคั่นเซลล์ เพราะมีความต้านทานการออกซิเดชันดี มีค่าการนำไฟฟ้าสูง ค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับอุปกรณ์อื่น สามารถขึ้นรูปได้ง่าย และราคาถูกหาได้ทั่วไป [15, 16, 38-44] แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหาที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์ที่มีธาตุโครเมียมและแมงกานีสเป็นองค์ประกอบ คือการเกิดออกไซด์ของโครเมียม (Cr_2O_3) และออกไซด์ของแมงกานีส-โครเมียม (MnCr_2O_4) ขึ้นที่ผิวของชิ้นงานเมื่อนำไปใช้งานในบรรยากาศฝั่งแคโทด การเกิดออกไซด์ที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ เป็นสาเหตุให้สภาพการนำไฟฟ้าลดลง และอาจเกิดการหลุดของออกไซด์เนื่องจากการขยายตัวทางความร้อนของเนื้อพื้กับออกไซด์ที่ต่างกัน นอกจากนี้ ยังเกิดปัญหาการเสื่อมสภาพของขั้วแคโทด ที่เกิดจากการระเหยของโครเมียม [17-21] เข้าไปปนเปื้อนในขั้วแคโทดเรียกว่าความเป็นพิษของโครเมียม (Chromium poisoning) [14, 38, 45-47] ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์ลดลง

2.4 ความเป็นพิษของโครเมียม (Chromium poisoning)

เมื่อนำเหล็กกล้าไร้สนิมไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง ธาตุโครเมียมและแมงกานีสในเนื้อโลหะจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เกิดออกไซด์ของโครเมียม (Cr_2O_3) และออกไซด์ของแมงกานีส-โครเมียม (MnCr_2O_4) ขึ้นที่ผิวหน้าของโลหะ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

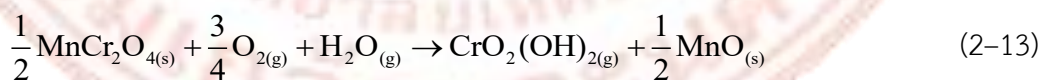
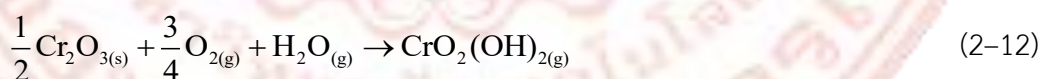


จากการข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ ทำให้สามารถคำนวณความดันย่อยของออกซิเจนสำหรับใช้ในการเกิดออกไซด์ 1 mol ได้ ดังแสดงในภาพที่ 2-5 จากภาพพบว่า ในบรรยากาศอากาศที่มีแก๊สออกซิเจน 0.2 bar มีปริมาณมากพอที่จะทำให้เกิด Cr_2O_3 และ MnCr_2O_4 ขึ้นบนผิวโลหะ ความดันย่อยของออกซิเจนสำหรับเกิด Cr_2O_3 และ MnCr_2O_4 มีค่าเท่ากับ 5.04×10^{-28} และ 3.69×10^{-30} bar ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 800 °C

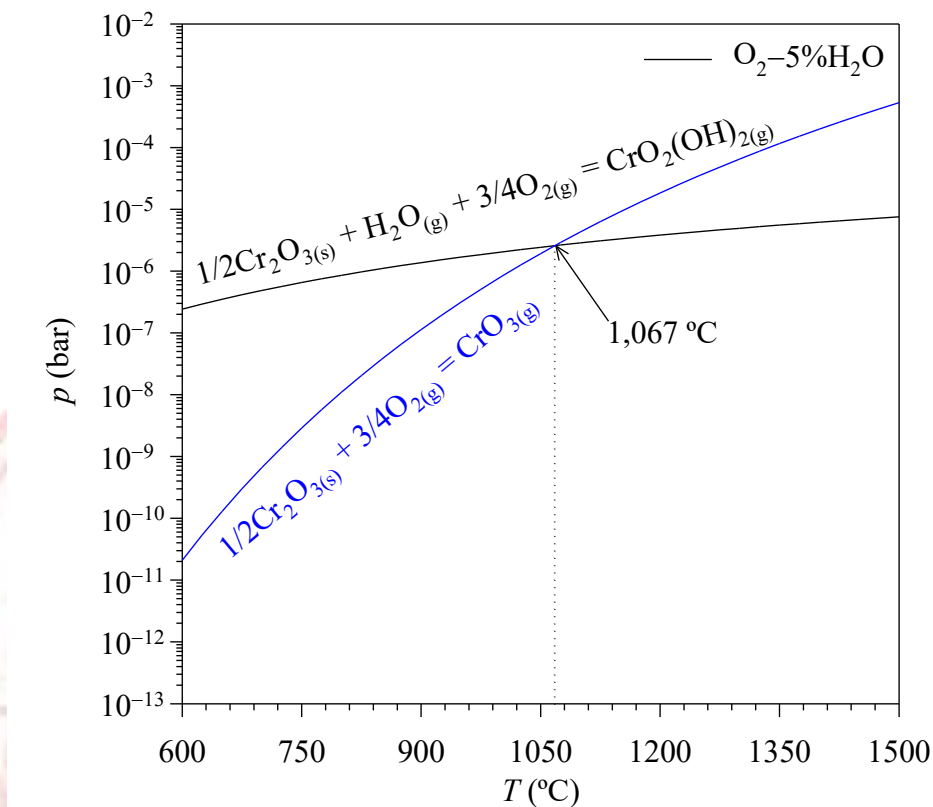


ภาพที่ 2-5 ความดันย่อยของออกซิเจนสำหรับการเกิดออกไซด์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

ในบรรยากาศการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งฝั่งแคโทดที่มีออกซิเจนและไอน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก จะทำปฏิกิริยากับ Cr_2O_3 และ MnCr_2O_4 เกิดผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ [19, 21, 48-51]

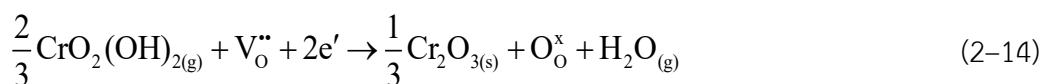


ภาพที่ 2-6 แสดงความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบในบรรยากาศ O_2 และ O_2 -5% H_2O จากภาพพบว่า เฟสระเหย CrO_3 จะเป็นเฟสระเหยเด่นที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,067 °C และที่อุณหภูมิต่ำกว่านั้น จะพบว่าเฟสระเหยเด่นเป็น $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ความดันย่อยของ CrO_3 และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ มีค่าเท่ากับ 9.22×10^{-10} และ 9.22×10^{-10} bar ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 800 °C

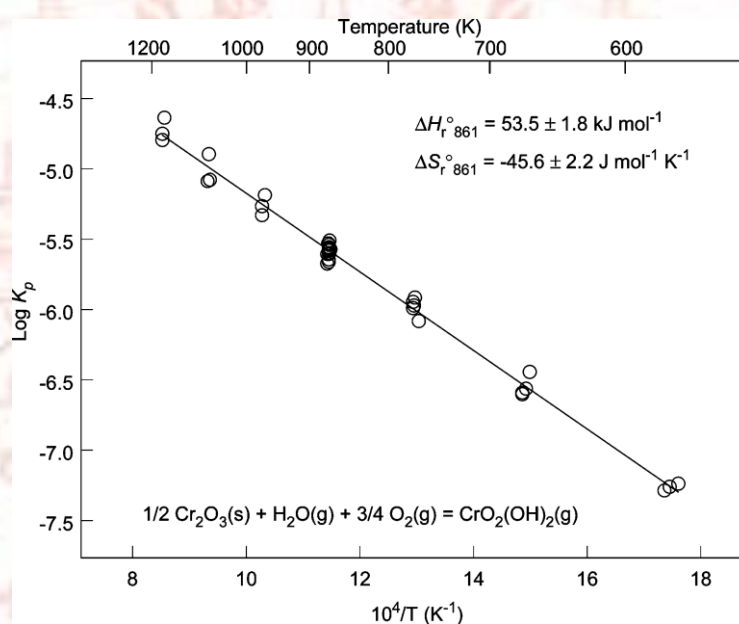


ภาพที่ 2-6 ความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ CrO_3 และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ จากโครเมียมออกไซด์ในบรรยากาศ O_2 และ O_2 -5% H_2O

ผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ CrO_3 และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ที่เกิดขึ้นนี้สามารถแพร่ผ่านชั้นแคโทดที่พูนไปยังรอยต่อระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ การแพร่ของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ เกิดขึ้นตามความพูนของแคโทดอาศัยการไหลอากาศที่เกิดจากการป้อนออกซิเจนเข้าไป ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความข้อบกพร่อง (Defect) ของออกไซด์เป็นแบบการพร่องของออกซิเจนหรือดีเฟกต์วาแคนซีของออกซิเจน ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) เฟสระเหยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ทำปฏิกิริยากับวาแคนซีของออกซิเจน ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) เกิดเป็นออกไซด์ของโครเมียม ดังปฏิกิริยา (2-14) ออกไซด์ของโครเมียมเกิดขึ้นที่ระหว่างรอยต่อแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ และอุดรูพูนของแคโทด ทำให้ออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้น้อยลง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ความเป็นพิษของโครเมียมจากการระเหย (Chromium poisoning)



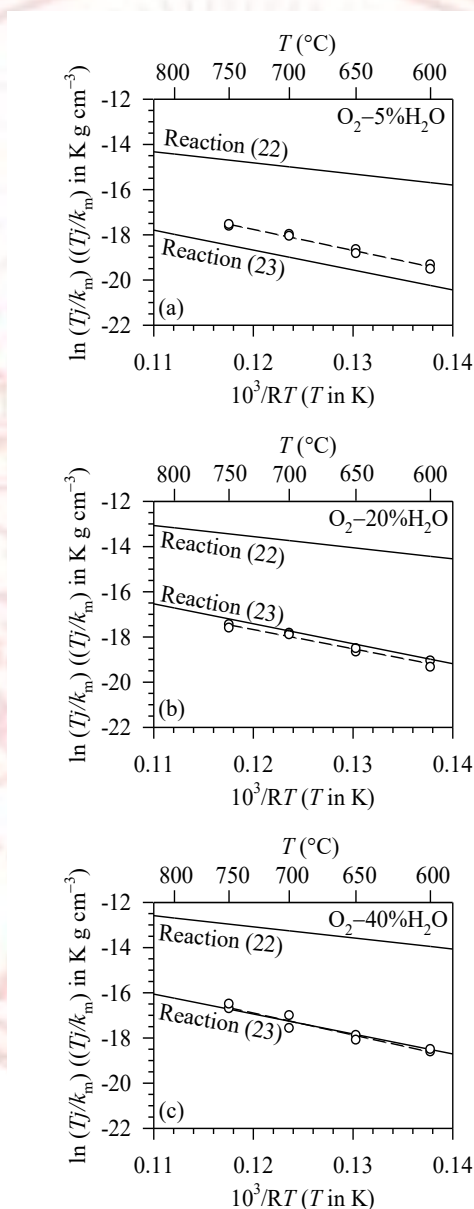
จากความเป็นพิษของโครเมียมจากการระเหย จำต้องมีข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ที่น่าเชื่อถือเกี่ยวกับผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ CrO_3 และ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ เพื่อทำนายผลกระทบที่เกิดจากการระเหยของโครเมียมได้อย่างถูกต้อง Opila et al. [19, 21] เป็นกลุ่มวิจัยแรกที่ศึกษาเฟสที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ โดยวัดอัตราการสูญเสียมวลของโครเมียม (Cr-loss flux) จากโครเมียมออกไซด์ที่อุณหภูมิและปริมาณไอน้ำที่แตกต่างกัน โดยใช้เทคนิค (Transpiration method) สำหรับการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ สมการแวน-ฮอฟ (van't Hoff) ถูกนำมาใช้เพื่อช่วยกำหนดค่าเอนทัลปี (Enthalpy) และเอนโทรปี (Entropy) สำหรับการระเหยที่อุณหภูมิสูง [19]



ภาพที่ 2-7 การคำนวณค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีจากโครเมียมระเหยโดยใช้กฎข้อที่สอง ทำการทดลองที่อุณหภูมิเฉลี่ย 861 K [19]

เมื่อไม่นานนี้ Bauschlicher และคณะ [21] นำการคำนวณควอนตัมมาใช้ในการกำหนดข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับการระเหยของเฟสที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ นอกเหนือจากข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์และทฤษฎีควอนตัมแล้ว Young และ Pint [48] เสนอแนวคิดทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของแก๊สโดยใช้แบบจำลองของแชปแมน-เอนค็อก (Chapman-Enskog model) เพื่อใช้ประมาณค่าการระเหยของโครเมียม อัตราการสูญเสียมวลของโครเมียม (Cr-loss flux) จากโครเมียมออกไซด์ในอากาศชื้น (Humidified air) คำนวณโดยใช้แนวคิดของแก๊สคู่ผสม (Binary gas mixture)

Homjabok et al. [51] ขยายกรอบแนวคิดของทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของแก๊สคู่ผสมไปเป็น แก๊สผสมหลายองค์ประกอบ (Multicomponent gas mixture) และนำเสนออัตราการสูญเสียมวลของโครเมียมที่เป็นฟังก์ชันอุณหภูมิ ดังแสดงในภาพที่ 2-8 ในงานวิจัยได้เสนอวิธีการกำหนดค่าเอนทัลปีที่ภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิ 298 K และค่าเอนโทรปีไว้ ซึ่งจะนำไปสู่การหาเอนทัลปีการก่อเกิดของเฟสระเหย $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ และเอนโทรปีที่อุณหภูมิ 298 K



ภาพที่ 2-8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(Tj/(k_m \alpha_T))$ และ $1000/RT$ โดยที่ j คืออัตราการสูญเสียมวลของโครเมียมจากผลการทดลองที่อุณหภูมิ 600–750 $^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศ O_2 ที่มีไอน้ำ

(a) ร้อยละ 5, (b) ร้อยละ 20 and (c) ร้อยละ 40 [51]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อศึกษาอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป โดยแบ่งเป็นการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเผาผนึก (Sintering) และการศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้อบระเหย การดำเนินงานวิจัยเพื่อให้บรรลุวัตถุประสงค์ของงานวิจัยมีขั้นตอนดังนี้ ขั้นตอนแรก การเตรียมโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป ขั้นที่สองการวัดระเหยของโครเมียม และขั้นสุดท้าย การศึกษาสมบัติทางกายภาพของโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป

3.1 การเตรียมโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป

1. ชั่งผงโครเมียมออกไซด์ยี่ห้อ Carlo erba ประมาณ 4 กรัม หยดน้ำจืดไอออนแล้ว (Deionized water) ลงไปประมาณ 10 หยด
2. เทผงโครเมียมออกไซด์ที่มีน้ำจืดไอออนแล้ว ลงในเบ้าขึ้นรูปที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 cm



ภาพที่ 3-1 ผงโครเมียมออกไซด์ (ซ้าย) และเบ้าขึ้นรูป (ขวา)

3. อัดเบ้าขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก 30 ตัน ยี่ห้อ KC Hydraulic press โดยใช้ความดัน 80 kg cm^{-2} เป็นระยะเวลา 3 นาที เพื่อให้ได้ชิ้นงานขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 cm และความหนาประมาณ 4 mm



ภาพที่ 3-2 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก 30 ตัน ยี่ห้อ KC Hydraulic press

3.2 การวัดอัตราการระเหยของโครเมียม (Cr volatilisation)

3.2.1 ความเร็วแก๊สพา

การวัดระเหยโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป ทำโดยป้อนแก๊สนำพาด้วยอัตราไหล $1.1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ เพื่อให้ได้ความเร็วแก๊สพาผ่านชิ้นงานเท่ากับ 1 cm s^{-1} โดยใช้สมการคำนวณดังนี้

$$\dot{V} = A \bar{v} \quad (3-1)$$

เมื่อ $\dot{V}$ คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตรของแก๊สนำพา

A คือ พื้นที่หน้าตัดของท่อ ในการทดลองนี้ใช้ท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.8 cm

$\bar{v}$ คือ ความเร็วของแก๊สนำพา

3.2.2 ความดันย่อยของไอน้ำ

ในการตั้งอุณหภูมิเพื่อให้ได้สัดส่วนของไอน้ำในสายแก๊สนำพา สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการ Antoine [52] ดังนี้

$$\%p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100}{p_T} \exp\left(A - \frac{B}{T+C}\right) \quad (3-2)$$

เมื่อ $p_{\text{H}_2\text{O}}$ คือ ร้อยละความดันย่อยของไอน้ำ

p_T คือ ความดันบรรยากาศมีค่าเท่ากับ 101.325 kPa

T คือ อุณหภูมิ ในหน่วย $^{\circ}\text{C}$

A B และ C คือ ค่าคงที่ของสมการ Antoine สำหรับสารบริสุทธิ์ใด ๆ โดยค่าคงที่ของสมการ Antoine สำหรับน้ำในช่วงอุณหภูมิ 0–200 $^{\circ}\text{C}$ แสดงดังในตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 ค่าคงที่ของสมการ Antoine สำหรับน้ำ [52]

ชื่อสาร	สูตรทางเคมี	ค่าคงที่ของสมการ Antoine			ช่วงอุณหภูมิ (°C)
		A	B	C	
น้ำ	H ₂ O	16.3872	3,885.70	230.170	0–200

จัดรูปสมการที่ (3-2) ดังแสดงในสมการที่ (3-3) เพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณ

$$T = \frac{3,885.70}{16.3872 - \ln[1.01325(\%p_{\text{H}_2\text{O}})]} - 230.170 \quad (3-3)$$

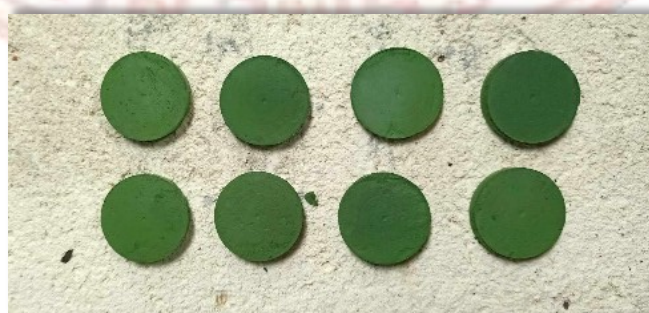
สำหรับการทดลองนี้ศึกษาโดยใช้ไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตรในสายแก๊สพา อุณหภูมิไอน้ำคำนวณได้ดังต่อไปนี้

$$T = \frac{3,885.70}{16.3872 - \ln[1.01325(40)]} - 230.170 \quad (3-4)$$

$$T = 76 \text{ } ^\circ\text{C}$$

3.3 การเผาผนึกโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป

นำชิ้นงานโครเมียมออกไซด์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปมาเผาผนึกในเตาอบเผาผนึกแนวนอน และเพื่อตรวจสอบการใช้อุณหภูมิเผาผนึกที่มีผลต่อการระเหยของโครเมียม จึงทำการอบเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,000 1,300 และ 1,400 °C เป็นเวลา 4 h ในบรรยากาศอากาศโดยใช้อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) 14.17 °C min⁻¹ และปล่อยให้เย็นตัวด้วยอัตรา (Cooling rate) 4.16 °C min⁻¹ จนถึงอุณหภูมิ 800 °C จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวช้า ๆ ในเตาจนถึงอุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 3-3 โครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปหลังการเผาผนึก



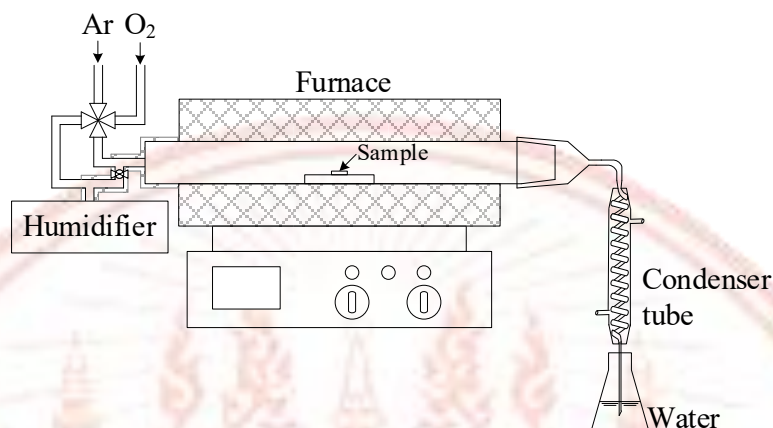
ภาพที่ 3-4 เตาเผาผนึกควบคุมบรรยากาศแนวนอน

3.4 การทดสอบการระเหยของโครเมียม

ในการทดลองนี้ทำการศึกษาการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศที่แตกต่างกัน สองกลุ่มดังนี้ กลุ่มแรกเป็นบรรยากาศออกซิเจนที่มีไอน้ำได้แก่ แก๊สอาร์กอนร่วมกับแก๊สออกซิเจนร้อยละ 20 โดยปริมาตรที่มีไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร ($\text{Ar}-20\%\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$) แก๊สออกซิเจนร้อยละ 60 โดยปริมาตรที่มีไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร ($\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$) กลุ่มสองเป็นบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำได้แก่ แก๊สอาร์กอนร่วมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร ($\text{Ar}-20\%\text{CO}_2$) และแก๊สอาร์กอน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 ร่วมกับไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร ($\text{Ar}-20\%\text{CO}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$) โดยทำการป้อนแก๊สให้มีความเร็วแก๊สผ่านขึ้นงาน 1 cm s^{-1} สำหรับในบรรยากาศที่มีไอน้ำแก๊สถูกบังคับให้ไหลผ่านเครื่องทำความชื้น (Humidifier) ก่อนไหลเข้าท่อควอทซ์ (Quartz tube) ระบบปิดที่มีขึ้นงานอยู่ภายใน

ภาพที่ 3-5 แสดงภาพจำลองเตาอบควบคุมบรรยากาศแนวนอนต่อพ่วงท่อควบแน่น (Condenser tube) ที่ปลายทางออก เพื่อควบแน่นแก๊สที่มีผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบลงขวดรูปชมพู่ ขึ้นงานโครเมียมผงอัดขึ้นรูปจะใส่เข้าไปที่ตำแหน่งกลางในเรือควอทซ์ (Quartz boat) จากนั้นให้ความร้อนขึ้นงานจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด 600 700 และ 800 °C เป็นเวลา

96 h โดยให้ความร้อนด้วยอัตราเฉลี่ย $25.83\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ และปล่อยให้เย็นตัวด้วยอัตราการเฉลี่ย $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ จนถึงอุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวช้า ๆ ในเตาจนถึงอุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 3-5 ภาพจำลองเตาอบควบคุมบรรยากาศแนวนอน

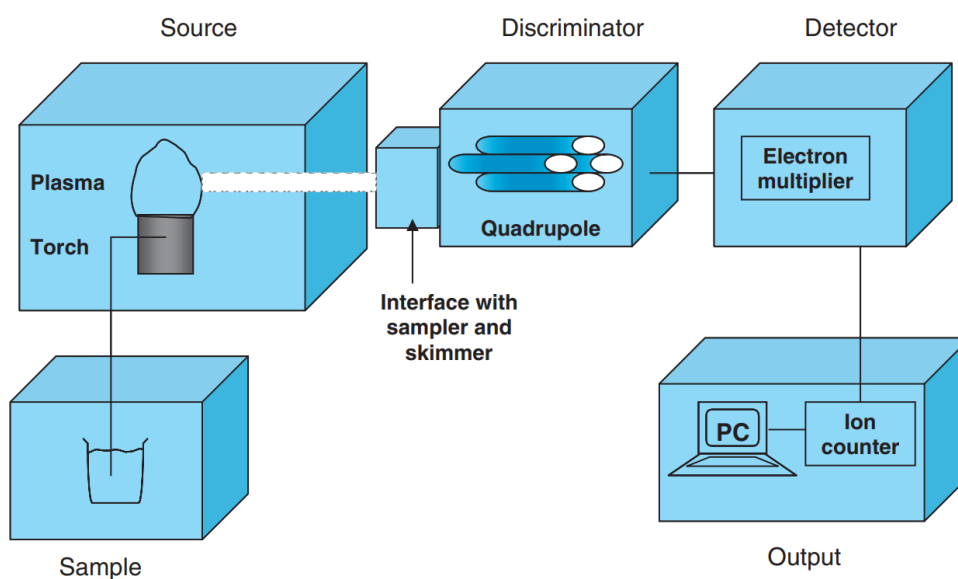


ภาพที่ 3-6 เครื่องทำความชื้นต่อเข้ากับเตาอบควบคุมบรรยากาศแนวนอน

3.5 การวัดปริมาณโครเมียมที่ระเหยจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป

การตรวจวัดปริมาณธาตุโครเมียมในของเหลวที่มีความเข้มข้นต่ำในระดับส่วนในล้านส่วน (Part per million, ppm) หรือน้อยกว่านั้นคือส่วนในพันล้านส่วน (Parts per billion; ppb) ต้องใช้เครื่องกำเนิดพลาสมาด้วยไฟฟ้าเหนี่ยวนำ (Inductively coupled plasma, ICP) มาใช้วิเคราะห์และตรวจจับ โดยมีเทคนิคทางสเปกโตรที่ต่อพ่วงกับแหล่งกำเนิดพลาสมาในการจำแนกและระบุธาตุต่าง

ๆ โดยสามารถแบ่งได้เป็นสองรูปแบบดังนี้ Optical emission spectrometer (OES) เรียกโดยรวมว่า ICP-OES และ Mass spectrometer (MS) เรียกว่า ICP-MS



ภาพที่ 3-7 แผนภาพหลักการทำงานของ Inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) [53]



ภาพที่ 3-8 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ Inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7900 ICP-MS

3.6 การวิเคราะห์ปริมาตรรูพรุนของโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป

เครื่องพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer–Emmett–Teller, BET) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์และปริมาตรรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งและแก๊สที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก



ภาพที่ 3-9 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ยี่ห้อ BELSORP-mini II

3.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

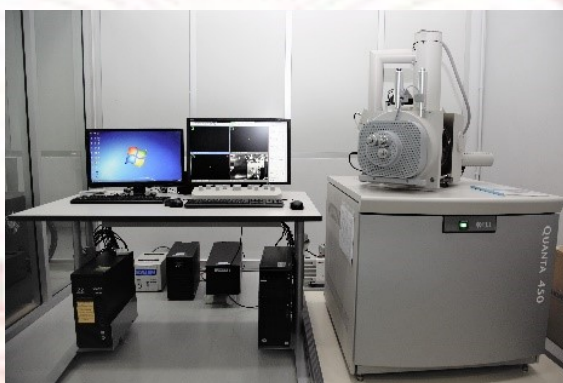
เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพื้นผิวชิ้นงานด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD) เป็นเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยอาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบที่ชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนและสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ กัน โดยมีหัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล สารประกอบที่มีโครงสร้างต่างกันจะมอดูลในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในมุมที่แตกต่างกันออกไป



ภาพที่ 3-10 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ยี่ห้อ Rigaku รุ่น SmartLab

3.8 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพบนผิวหน้าของชิ้นงาน และวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในเชิงปริมาณด้วยสเปกโตรเมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่ใช้ร่วมกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 3-11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ QUANTA 450

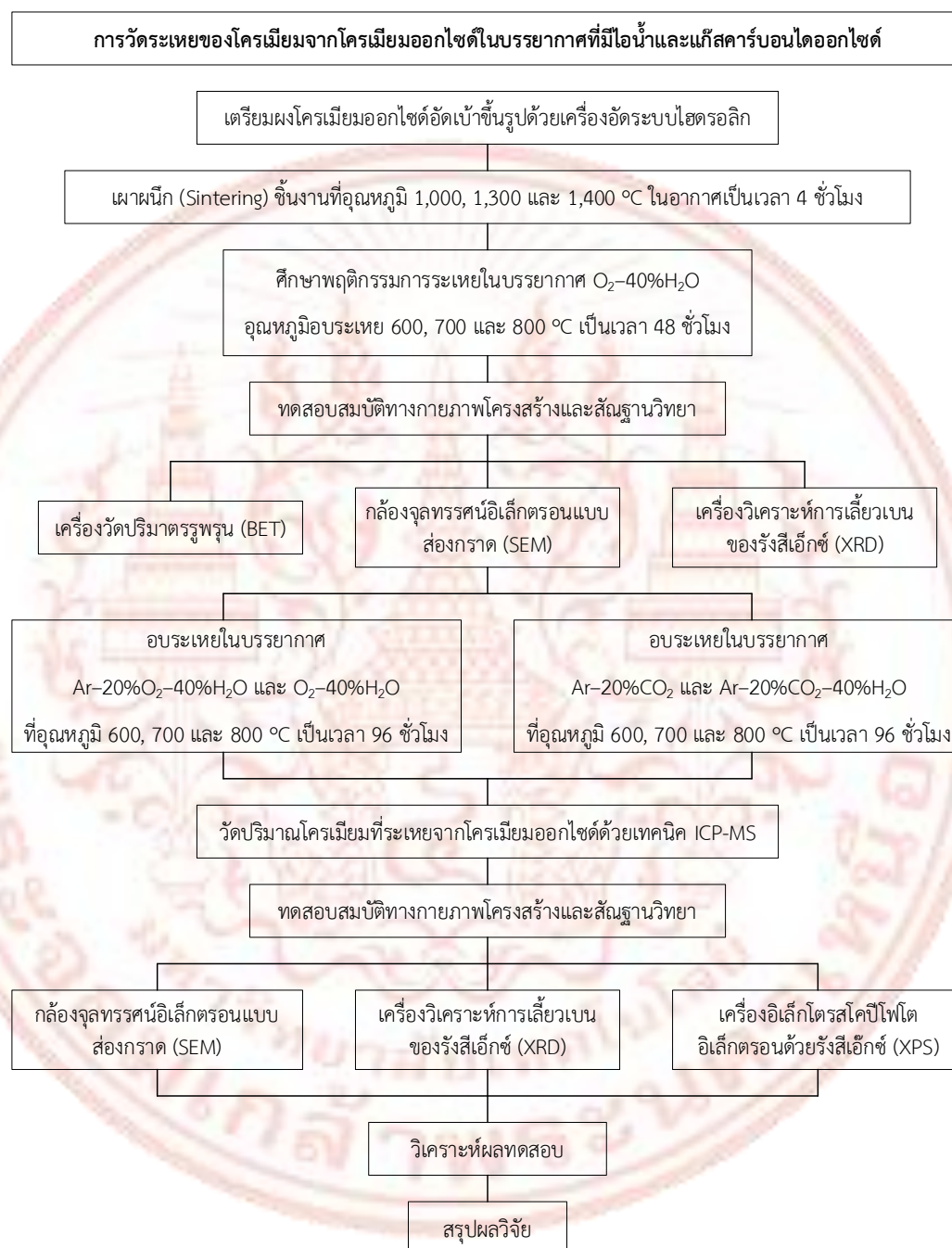
3.9 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุ โดยใช้การวัดพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่างที่สัมผัสกับรังสีเอกซ์ พลังงานของอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมานั้นเป็นลักษณะของธาตุที่มีอยู่และสถานะออกซิเดชัน



ภาพที่ 3-12 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์

3.10 ขั้นตอนการดำเนินงาน



ภาพที่ 3-13 แผนภาพการดำเนินงานวิจัย

3.11 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 2 ตำแหน่ง
2. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก 30 ตัน ยี่ห้อ KC Hydraulic press
3. เตาอบควบคุมบรรยากาศแนวนอน ยี่ห้อ SL
4. เตาไฟฟ้าให้ความร้อน (Hotplate) ยี่ห้อ LMS รุ่น HTS-1003
5. ท่อควอตซ์ (Quartz tube)
6. เรือควอตซ์สำหรับวางชิ้นงาน (Quartz boat)
7. ท่อคอนเดนเซอร์ (Condenser tube)

3.12 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. แก๊สออกซิเจน (Commercial grade จากบริษัท อวयพร อ็อกซิเจน)
2. แก๊สอาร์กอน (UHP grade 99.999 % จากบริษัท เอส.ไอ. เทคโนโลยี จำกัด)
3. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (UHP grade 99.999 % จากบริษัท เอส.ไอ. เทคโนโลยี จำกัด)
4. กรดไฮโดรคลอริก (Ar grade 35.4 % ยี่ห้อ Loba Chemie)
5. ผงโครเมียมออกไซด์ (Analysis grade ≥ 99 % ยี่ห้อ Carlo erba)
6. น้ำขจัดไอออนแล้ว (Deionized water)

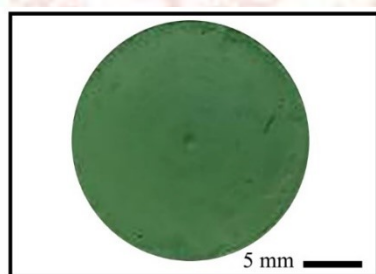
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

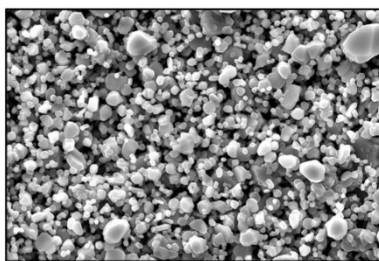
ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลองจากการวัดการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป โดยการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก ประกอบด้วย ส่วนแรกคือ การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาผนึกที่ส่งผลต่ออัตราการระเหยของโครเมียม ส่วนที่สองคือ การศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้อบระเหยโครเมียมที่แตกต่างกันร่วมกับการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิอบระเหยต่อพฤติกรรมการระเหยของโครเมียม

4.1 อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาผนึกต่ออัตราการระเหยของโครเมียม

ภาพที่ 4-1 แสดงภาพชิ้นงานโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปหลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,300 °C เป็นระยะเวลา 4 h



(a)



(b)

ภาพที่ 4-1 โครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป (a) และ SEM ของผิวโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป (b)

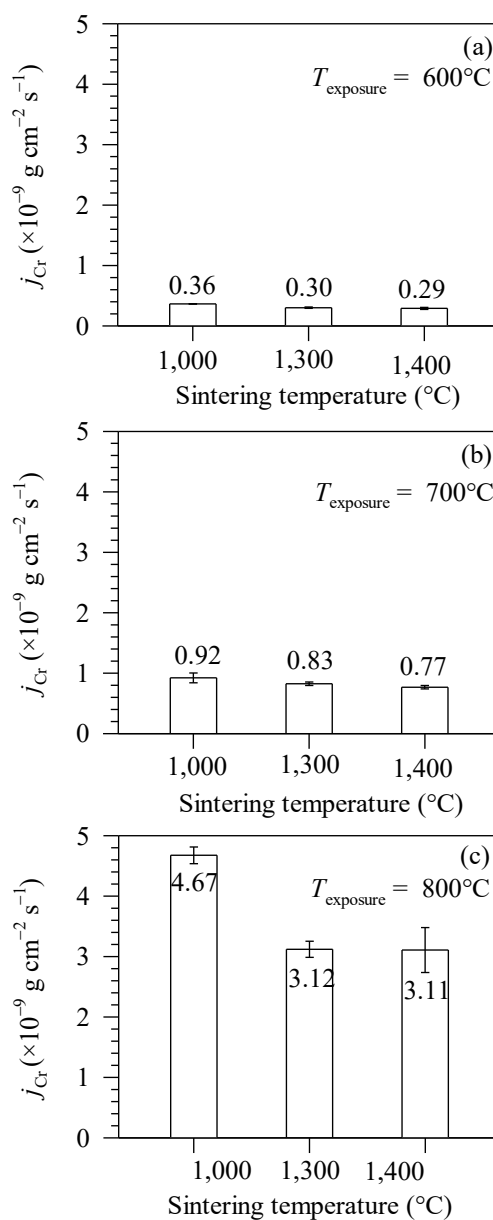
หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,300 °C เป็นระยะเวลา 4 h

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเผาผนึกต่ออัตราการระเหยของโครเมียม ทำการเผาผนึกในอากาศที่อุณหภูมิเผาผนึกแตกต่างกัน 1,000 1,300 และ 1,400 °C เป็นระยะเวลา 4 h จากนั้นนำไปอบระเหยในบรรยากาศ O₂-40%H₂O เป็นระยะเวลา 48 h ภาพที่ 4-2 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิในบรรยากาศ (Exposing temperature) ต่ออัตราการระเหยของโครเมียมบนโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป จากภาพพบว่า เมื่ออุณหภูมิในบรรยากาศสูงขึ้นทำให้อัตราการระเหยของโครเมียมเพิ่มขึ้น อัตราการระเหยของโครเมียม (j_{Cr}) จากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,000 °C มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 3.6×10^{-10} 9.2×10^{-10} และ 4.7×10^{-9} g cm⁻² s⁻¹ ในอุณหภูมิบรรยากาศ 600, 700 และ 800 °C ตามลำดับ สำหรับที่อุณหภูมิเผาผนึกที่ 1,300 °C อัตราการระเหยของโครเมียม (j_{Cr}) มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 3.0×10^{-10} 8.3×10^{-10} และ 3.1×10^{-9} g cm⁻² s⁻¹ ในอุณหภูมิบรรยากาศ 600, 700 และ 800 °C ตามลำดับ และอัตราการระเหยของโครเมียม (j_{Cr}) จากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,400 °C มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.9×10^{-10} 7.7×10^{-10} และ 3.1×10^{-9} g cm⁻² s⁻¹ หลังอบในอุณหภูมิบรรยากาศ 600 700 และ 800 °C ตามลำดับ

ภาพที่ 4-2 เปรียบเทียบอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาผนึกต่ออัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปเผาผนึก เพื่อแสดงอิทธิพลของอุณหภูมิเผาผนึกต่ออัตราการระเหยของโครเมียมให้ชัดเจนขึ้น จากภาพจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเผาผนึกสูงขึ้นจากอุณหภูมิ 1,000 °C เป็น 1,300 °C และ 1,400 °C ทำให้อัตราการระเหยของโครเมียมลดลงในทุกอุณหภูมิการทดสอบการอบระเหยตามลำดับ

เพื่ออธิบายผลการทดลองข้างต้น จึงนำชิ้นงานไปทดสอบวัดค่าปริมาตรช่องว่างทั้งหมด (Pore volume) ภายในโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปโดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน จากผลการวิเคราะห์พบว่าโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปที่ใช้อุณหภูมิเผาผนึก 1,000 1,300 และ 1,400 °C มีค่าปริมาตรช่องว่างทั้งหมดเฉลี่ยเท่ากับ 7.49×10^{-3} 1.79×10^{-3} และ 1.08×10^{-3} cm³ g⁻¹ ตามลำดับ จากผลค่าปริมาตรช่องว่าง สามารถสรุปได้ว่า เมื่ออุณหภูมิเผาผนึกสูงขึ้นค่าปริมาตรช่องว่างลดลงเป็นผลให้พื้นที่ผิวภายในโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปมีพื้นที่น้อยลง และอาจส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมลดลง ดังที่สังเกตเห็นได้จากภาพที่ 4-2 นอกจากนี้ ยังพบว่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปที่ใช้อุณหภูมิเผาผนึก 1,300 °C มีค่าใกล้เคียงกับอัตราการระเหยของโครเมียมที่ใช้อุณหภูมิเผาผนึก 1,400 °C จึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิการเผาผนึกทั้งสองไม่ส่งผลต่ออัตราการระเหยของโครเมียม ดังนั้นจึงกำหนดอุณหภูมิการเผาผนึกอยู่ที่อุณหภูมิ

1,300 °C เพื่อศึกษาเฉพาะอิทธิพลของบรรยากาศต่ออัตราการระเหยโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในลำดับถัดไป

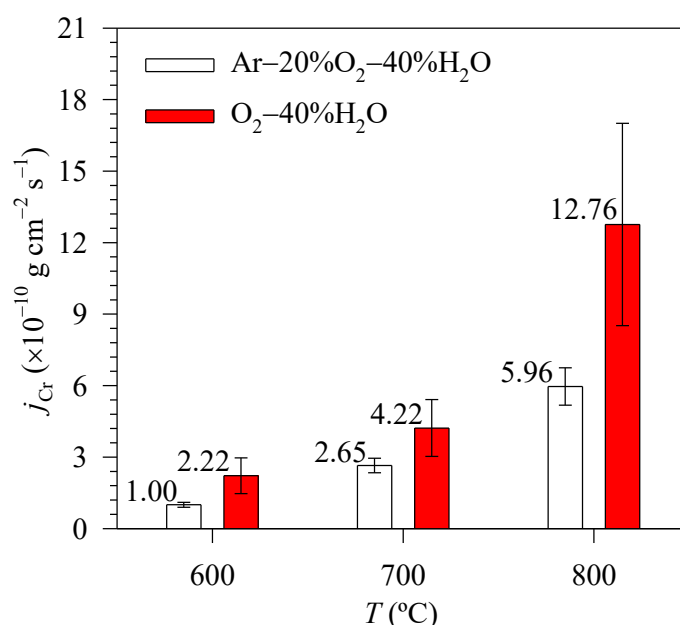


ภาพที่ 4-2 อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิเผาผนึก 1,000 1,300 และ 1,400 °C ที่อบในอุณหภูมิบรรยากาศ (a) 600 °C (b) 700 °C และ (c) 800 °C

4.2 การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศออกซิเจนร่วมกับไอน้ำ

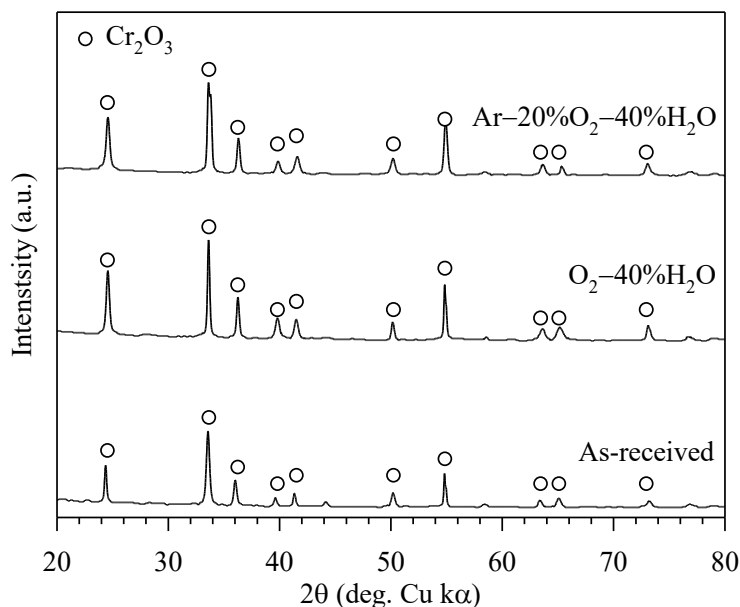
ในหัวข้อนี้ทำการวัดอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศอากาศออกซิเจนร่วมกับไอน้ำ โดยจำลองภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำประมาณร้อยละ 40 โดยปริมาตรที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเผาไหม้ (Combustion process) [54] และเพื่อศึกษาอิทธิพลของแก๊สออกซิเจนที่มีอยู่ในบรรยากาศ จึงแบ่งบรรยากาศออกเป็น 2 ภาวะคือแก๊สอาร์กอนร่วมกับแก๊สออกซิเจนร้อยละ 20 โดยปริมาตรที่มีไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร ($\text{Ar}-20\%\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$) และแก๊สออกซิเจนร้อยละ 60 โดยปริมาตรที่มีไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร ($\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$) ผลทดลองการวัดอัตราการระเหยของโครเมียม แสดงดังภาพที่ 4-3

จากผลทดลองการวัดอัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศที่มีองค์ประกอบของแก๊สออกซิเจนและไอน้ำ พบว่าสัดส่วนแก๊สออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมเพิ่มขึ้นและหากพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิในบรรยากาศพบว่าเมื่ออุณหภูมิในบรรยากาศสูงขึ้น ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน



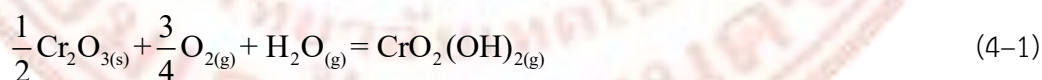
ภาพที่ 4-3 อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศแก๊สออกซิเจนร่วมกับไอน้ำ

ภาพที่ 4-4 แสดงผล XRD ของโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป ก่อนและหลังจากอบระเหยในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และ O₂-40%H₂O ที่อุณหภูมิอบระเหย 800 °C จากผลการวิเคราะห์ XRD ตรวจพบเพียงเฟสของแข็ง Cr₂O₃ บนพื้นผิวชิ้นงานเพียงเฟสเดียวหลังการอบระเหยที่อุณหภูมิ 800 °C



ภาพที่ 4-4 ผล XRD ของโครเมียมออกไซด์ก่อนและหลังการอบวัดระเหยในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และ O₂-40%H₂O

การเกิดปฏิกิริยาระเหยของโครเมียมออกไซด์กับแก๊สออกซิเจนที่มีไอน้ำ เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ ดังแสดงในปฏิกิริยา (4-1)



จากการวิเคราะห์อัตราการระเหยของโครเมียม Young และ Pint [48] และ Thublaor et al. [50] เสนอสมการทำนายการระเหยของโครเมียมออกไซด์สู่บรรยากาศ โดยใช้ทฤษฎีการถ่ายเทมวลไปสู่แก๊ส (Gas transport theory) โดยใช้หลักสมมติฐานว่าแก๊สเกิดปฏิกิริยาผ่านผิวหน้าแผ่นเรียบ (Flat plate) โดยพิจารณาว่าโครเมียม 1 โมล ที่ระเหยออกมา คือผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ (CrO₂(OH)_{2(g)}) 1 โมล เช่นกัน ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่คำนวณได้แสดงอยู่ในรูปอัตราหรือมวลต่อพื้นที่ต่อเวลาดังสมการที่ (4-2)

$$j_{Cr} = \frac{M_{Cr} k_m}{RT} (p_s - p_b) \quad (4-2)$$

เมื่อ j_{Cr} คืออัตราการระเหยของโครเมียมในหน่วย $g\ cm^{-2}\ s^{-1}$ M_{Cr} คือน้ำหนักอะตอมของโครเมียม มีค่าเท่ากับ $51.9961\ g\ mol^{-1}$ k_m คือค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (Mass transfer coefficient) ในหน่วย $cm\ s^{-1}$ R คือค่าคงที่ของแก๊สสากลซึ่งมีค่าเท่ากับ $82.0578\ cm^3\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}$ [55] T คือ อุณหภูมิในหน่วย K p_b คือความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบในกระแสแก๊สพา ซึ่งมีค่าน้อยมากจนไม่นับสำคัญ และ p_s คือความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ ($p_{CrO_2(OH)_{2(g)}}$) ที่พื้นผิวของโครเมียมออกไซด์ในหน่วย bar

เนื่องจากในการวิเคราะห์สมบัติของแก๊สในภาวะการทดลองนี้ มีองค์ประกอบของแก๊สที่มีส่วนเกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาหลายองค์ประกอบของแก๊ส Homjabok et al. [51] จึงเสนอการหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (k_m) ในระบบแก๊สหลายองค์ประกอบ (Multicomponent gas) สำหรับแก๊สไหลผ่านแผ่นเรียบ ในช่วงค่าเลขเรย์โนลด์ (Reynolds number, Re) น้อยกว่า 200,000 [56] และค่าเลขชมิต (Schmidt number, Sc) อยู่ในช่วงระหว่าง 0.6–50 [48] ดังสมการที่ (4-3)

$$k_m = 0.664 \frac{D_{mix-CrO_2(OH)_2}}{L} Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (4-3)$$

เมื่อ $D_{mix-CrO_2(OH)_2}$ คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Mass diffusivity) ในหน่วย $cm^2\ s^{-1}$ L คือความยาวของชิ้นงาน โดยในการทดลองนี้มีค่าเท่ากับ 2 cm

ค่าเรย์โนลด์ (Re) คืออัตราส่วนระหว่างแรงเฉื่อยต่อแรงหนืด หาได้จากสมการที่ (4-4)

$$Re = \frac{\rho_{mix} v_{l,T} L}{\mu_{mix}} \quad (4-4)$$

ค่าเลขชมิต (Schmidt number, Sc) คืออัตราส่วนของการถ่ายเทโมเมนตัมต่อการถ่ายเทมวล ตามสมการที่ (4-5)

$$Sc = \frac{\mu_{mix}}{\rho_{mix} D_{mix-CrO_2(OH)_2}} \quad (4-5)$$

เมื่อ ρ_{mix} คือความหนาแน่นของแก๊สผสมในหน่วย $g\ cm^{-3}$ คำนวณได้จากสมการที่ (4-6) $v_{l,T}$ คือความเร็วเชิงเส้นของแก๊สที่ผ่านชิ้นงานแปรผันตามอุณหภูมิในบรรยากาศในหน่วย $cm\ s^{-1}$ คำนวณได้จาก $(v_{l,298K} \times T) / 298$ เมื่อ $v_{l,298K}$ คือ ความเร็วแก๊สเชิงเส้นที่ผ่านชิ้นงานที่อุณหภูมิ 298 K ซึ่ง

ในการทดลองนี้คือ 1 cm s^{-1} และ μ_{mix} คือความหนืดพลวัต (Dynamic viscosity) ของแก๊สผสมในหน่วย $\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ คำนวณได้จากสมการที่ (4-7)

การหาค่าความหนาแน่นของแก๊สผสม (ρ_{mix}) ความหนืดพลวัตของแก๊สผสม (μ_{mix}) และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในแก๊สผสม ($D_{\text{mix}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$) หากอ้างอิงจากองค์ประกอบของแก๊สที่เป็นประกอบอยู่ในบรรยากาศ $\text{Ar}-20\%\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$ สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\rho_{\text{mix}} = \frac{M_{\text{mix}} P_T}{RT} = \frac{(y_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} + y_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + y_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}})}{RT} P_T \quad (4-6)$$

เมื่อ M_{mix} คือมวลโมเลกุลของแก๊สผสมในหน่วย g mol^{-1} y คือสัดส่วนโมล (Mole fraction) P_T คือความดันบรรยากาศ 1 atm M_{Ar} คือมวลอะตอมของแก๊สอาร์กอน M_{O_2} คือมวลโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนและ $M_{\text{H}_2\text{O}}$ คือมวลโมเลกุลของไอน้ำ แสดงอยู่ในตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 ค่า Collision parameter (σ) และ Characteristic energy (ε) ของสารบริสุทธิ์

สาร	M (g mol^{-1})	อ้างอิง	σ (Å)	ε / k_B (K)	อ้างอิง
Ar	39.9480	[57]	3.542	93.3	[58]
O ₂	31.9988	[57]	3.467	106.7	[58]
H ₂ O	18.0152	[57]	2.641	809.1	[58]
CrO ₂ (OH) ₂	118.0096	[57]	4-5	230-450	[48]
CrO ₃	99.9943	[57]	4.5	294.6	[59]
CO ₂	44.0098	[57]	3.941	195.2	[58]
N ₂	28.0135	[57]	3.798	71.4	[58]

ในการหาความหนืดพลวัตของแก๊สหลายองค์ประกอบสามารถคำนวณได้โดยอ้างอิงจากทฤษฎีของ Chapman-Enskog [55]

$$\begin{aligned} \mu_{\text{mix}} = & \frac{y_{\text{Ar}} \mu_{\text{Ar}}}{y_{\text{Ar}} \Phi_{\text{Ar-Ar}} + y_{\text{O}_2} \Phi_{\text{Ar-O}_2} + y_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{Ar-H}_2\text{O}}} \\ & + \frac{y_{\text{O}_2} \mu_{\text{O}_2}}{y_{\text{Ar}} \Phi_{\text{O}_2-\text{Ar}} + y_{\text{O}_2} \Phi_{\text{O}_2-\text{O}_2} + y_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}}} \\ & + \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{Ar}} \Phi_{\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}} + y_{\text{O}_2} \Phi_{\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2} + y_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}} \end{aligned} \quad (4-7)$$

เมื่อ μ คือความหนืดพลวัตของสารบริสุทธิ์ในหน่วย $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ คำนวณตามสมการที่ (4-8)
 $\Phi_{\gamma-\omega}$ คือตัวแปรไร้มิติที่เป็นฟังก์ชันของมวลโมเลกุลและความหนืดพลวัตของสารซึ่งคำนวณได้
 ตามสมการที่ (4-9)

การคำนวณความหนืดพลวัตของแก๊สบริสุทธิ์อยู่ในรูปของฟังก์ชันของตัวแปร Leonard-Jones
 อันประกอบไปด้วย Collision parameter (σ) ของสารบริสุทธิ์นั้นและ Collision integral ของ
 ความหนืด (Ω_μ) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ Characteristic energy (ε) กับอุณหภูมิดังแสดงในสมการที่
 (4-10)

$$\mu_i = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu} \quad (4-8)$$

ปริมาณไร้มิติ (Dimensionless quantities, $\Phi_{\gamma-\omega}$) ระหว่างสารคู่ γ และ ω ใด ๆ

$$\Phi_{\gamma-\omega} = \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{\left(1 + (\mu_\gamma / \mu_\omega)^{1/2} (M_\gamma / M_\omega)^{-1/4}\right)^2}{\left(1 + (M_\gamma / M_\omega)\right)^{1/2}} \quad (4-9)$$

$$\Omega_\mu = A_0 T^{B_0} + A_1 \exp(C_1 T) + A_2 \exp(C_2 T) \quad (4-10)$$

เมื่อ A_0 , A_1 , A_2 , B_0 , C_1 และ C_2 คือค่าคงที่ในการหา Collision integral ของความ
 หนืด (Ω_μ) ซึ่งมีค่าเฉพาะตัวแตกต่างกันออกไปตามสารบริสุทธิ์ใด ๆ ในบรรยากาศทดลองที่สนใจนี้
 ประกอบไปด้วยแก๊สอาร์กอน แก๊สออกซิเจน และไอน้ำ ค่าคงที่ต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 ค่าคงที่ A_0 , A_1 , A_2 , B_0 , C_1 และ C_2 ที่ใช้ในการ Collision integral ของความหนืด
 พลวัต (Ω_μ) [58]

สาร	A_0	A_1	A_2	B_0	$C_1 \times 10^3$	$C_2 \times 10^3$
Ar	2.28035	0.52487	2.16178	-0.14874	-8.28725	-26.12937
O ₂	2.32632	0.52487	2.16178	-0.14874	-7.24649	-22.84789
H ₂ O	3.14439	0.52487	2.16178	-0.14874	-0.95563	-3.01306
CO ₂	2.54499	0.52487	2.16178	-0.14874	-3.96107	-12.48909
N ₂	2.19139	0.52487	2.16178	-0.14874	-10.82913	-34.14384

ในส่วนหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในแก๊สผสม (Gas mass diffusivity, $D_{\text{mix}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$) สามารถคำนวณได้ตาม Homjabok et al. [51] อ้างอิงตาม Hirschfelder et al. [56] ที่ได้ทำการเสนอเอาไว้ตามสมการที่ (4-11) และ (4-12)

$$\frac{1}{D_{\text{mix}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}} = \frac{y_{\text{Ar}}}{D_{\text{Ar}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}} + \frac{y_{\text{O}_2}}{D_{\text{O}_2-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}} + \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}} \quad (4-11)$$

$$D_{i-\text{CrO}_2(\text{OH})_2} = \frac{1.858 \times 10^{-3} T^{3/2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}} \right)^{1/2}}{P_T \sigma_{i-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}^2 \Omega_D} \quad (4-12)$$

เมื่อ $D_{i-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลแก๊สของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในสารชนิด i ใด ๆ $\sigma_{i-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ คือ Collision parameter (σ) ของสารบริสุทธิ์ชนิด i กับ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ สามารถคำนวณได้จาก $(\sigma_i + \sigma_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}) / 2$ ในขณะที่ Ω_D คือ Collision integral ของสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลของสารบริสุทธิ์ใด ๆ กับ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ โดยเป็นฟังก์ชันของ $(\varepsilon / k_B)_{i-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ Characteristic energy ของสารบริสุทธิ์ชนิด i กับ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ค่าดังกล่าวคำนวณจาก $((\varepsilon_i / k_B)(\varepsilon_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} / k_B))^{1/2}$ โดยในบรรยากาศการทดลองที่สนใจนี้ประกอบไปด้วยแก๊สอาร์กอน แก๊สออกซิเจน และไอน้ำ Homjabok et al. [51] จึงเสนอการคำนวณ Ω_D ตามสมการที่ (4-13)

$$\Omega_D = A_0 T^{B_0} + A_1 \exp(C_1 T) + A_2 \exp(C_2 T) + A_3 \exp(C_3 T) \quad (4-13)$$

เมื่อ $A_0, A_1, A_2, A_3, B_0, C_1, C_2$ และ C_3 คือค่าคงที่ในการหา Collision integral ของสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลสารบริสุทธิ์ใด ๆ กับ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (Ω_D) ซึ่งมีโดยค่าคงที่ต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4-3

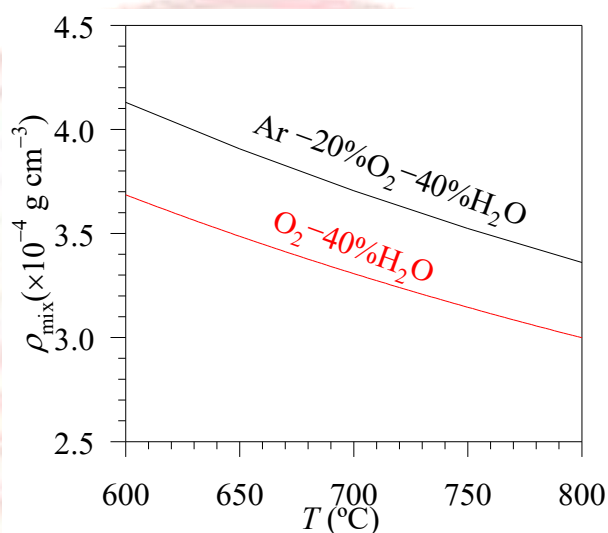
ตารางที่ 4-3 ค่าคงที่ A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , B_0 , C_1 , C_2 และ C_3 ที่ใช้ในการหา Collision integral ของสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลของสารบริสุทธิ์ใด ๆ กับ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ [48, 58]

ค่าคงที่	$\Omega_{\text{D,CrO}_2(\text{OH})_2-\text{Ar}}$	$\Omega_{\text{D,CrO}_2(\text{OH})_2-\text{O}_2}$	$\Omega_{\text{D,CrO}_2(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}}$	$\Omega_{\text{D,CrO}_2(\text{OH})_2-\text{CO}_2}$	$\Omega_{\text{D,CrO}_2(\text{OH})_2-\text{N}_2}$
A_0	2.38114	2.40621	2.81841	2.52236	2.33194
A_1	0.19300	0.19300	0.19300	0.19300	0.19300
A_2	1.03587	1.03587	1.03587	1.03587	1.03587
A_3	1.76474	1.76474	1.76474	1.76474	1.76474
B_0	-0.15610	-0.15610	-0.15610	-0.15610	-0.15610
$C_1 \times 10^3$	-2.67452	-2.50095	-0.90821	-1.84904	-3.05730
$C_2 \times 10^3$	-8.59013	-8.03264	-2.91702	-5.93883	-9.81955
$C_3 \times 10^3$	-21.86392	-20.44497	-7.42451	-6.85017	-24.99307

ตารางที่ 4-4 ค่าคงที่ A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , B_0 , C_1 , C_2 และ C_3 ที่ใช้ในการหา Collision integral ของสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลของสารบริสุทธิ์ใด ๆ กับ CrO_3 [58, 59]

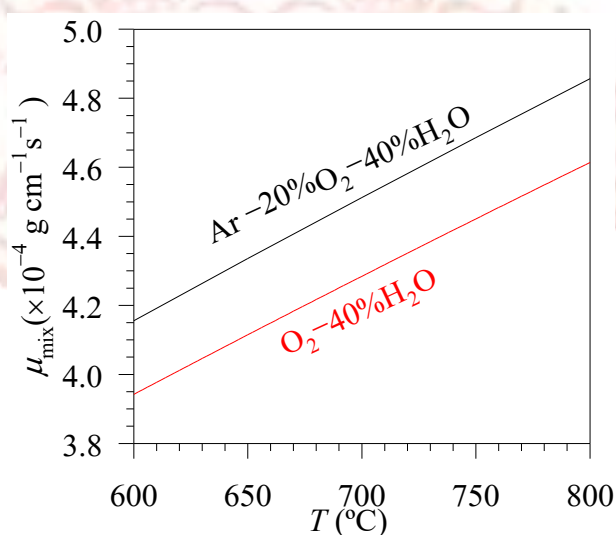
ค่าคงที่	$\Omega_{\text{D,CrO}_3-\text{Ar}}$	$\Omega_{\text{D,CrO}_3-\text{H}_2\text{O}}$	$\Omega_{\text{D,CrO}_3-\text{CO}_2}$
A_0	2.35465	2.78706	2.49430
A_1	0.19300	0.19300	0.19300
A_2	1.03587	1.03587	1.03587
A_3	1.76474	1.76474	1.76474
B_0	-0.15610	-0.15610	-0.15610
$C_1 \times 10^3$	-2.87322	-9.75683	-1.98642
$C_2 \times 10^3$	-9.22833	-3.13374	-6.38005
$C_3 \times 10^3$	-23.48827	-7.97610	-16.23873

ภาพที่ 4-5 แสดงค่าความหนาแน่นของแก๊สผสมที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ จากภาพพบว่า ค่าความหนาแน่นของแก๊สผสมมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O มีค่าความหนาแน่นสูงกว่าบรรยากาศ O₂-40%H₂O ในทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องมาจากการผสมแก๊สอาร์กอนเข้าไป



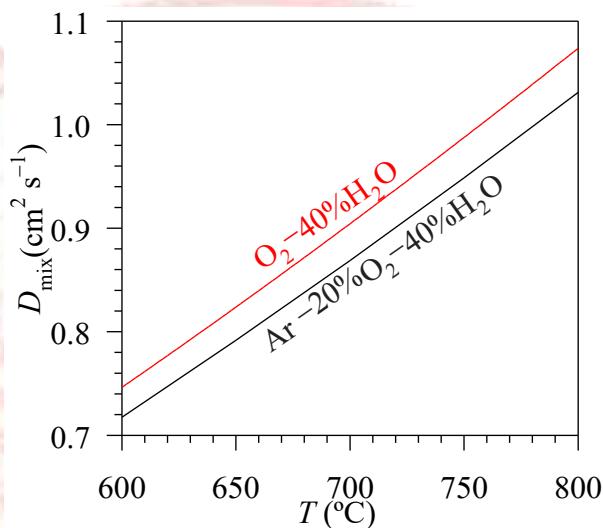
ภาพที่ 4-5 ความหนาแน่นของบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และ O₂-40%H₂O

ภาพที่ 4-6 ค่าความหนืดพลวัตที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่าความหนืดพลวัตของแก๊สผสมมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O มีค่าความหนืดพลวัตสูงกว่าบรรยากาศ O₂-40%H₂O ในทุกช่วงอุณหภูมิ



ภาพที่ 4-6 ความหนืดพลวัตของบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และ O₂-40%H₂O

ภาพที่ 4-7 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในแก๊สผสมที่เป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิ จะพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในแก๊สผสมมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และในบรรยากาศ O_2 -40% H_2O มีค่า $D_{\text{mix}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ มีค่ามากกว่าบรรยากาศ Ar-20% O_2 -40% H_2O ในทุกช่วงอุณหภูมิ

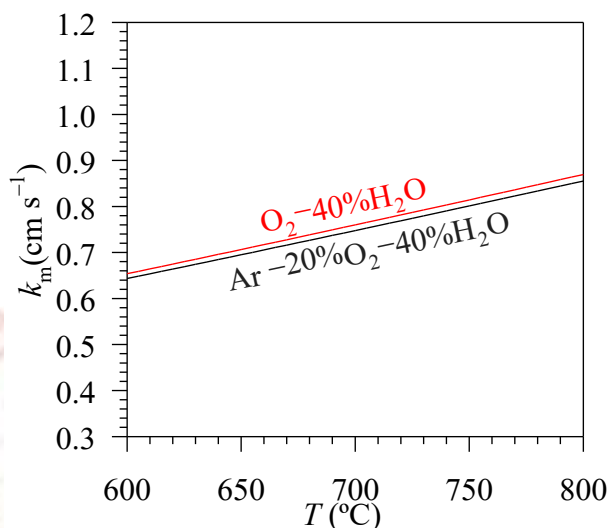


ภาพที่ 4-7 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในแก๊สผสม ($D_{\text{mix}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$)

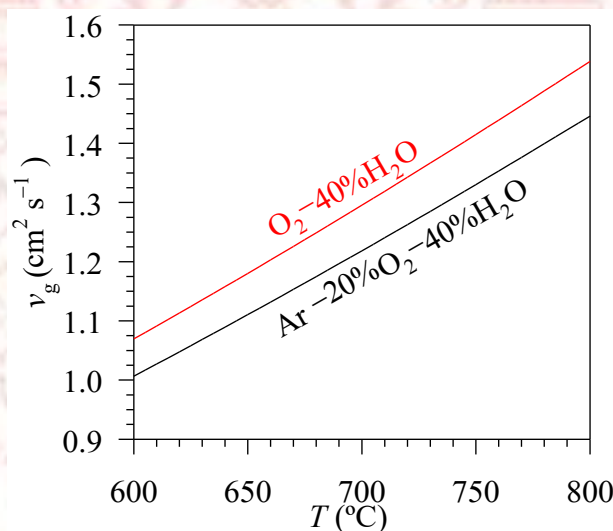
จากภาพที่ 4-8 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในแก๊สผสมที่ขึ้นกับอุณหภูมิ พบว่าในบรรยากาศ O_2 -40% H_2O มีค่าสูงกว่าบรรยากาศ Ar-20% O_2 -40% H_2O สามารถวิเคราะห์ได้โดยการแทนค่าสมการที่ Re และ Sc ลงในสมการที่ k_m จะทำให้ได้ความสัมพันธ์ของค่า k_m เป็นฟังก์ชันของของความหนืดจลน์ (Kinematic viscosity, ν_g) เมื่อ $\nu_g = \mu_{\text{mix}} / \rho_{\text{mix}}$ และ $D_{\text{mix}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ ดังสมการ (4-14)

$$k_m = 0.664 \left(\frac{\nu_{l,T}}{L} \right)^{1/2} \frac{D_{\text{mix}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}^{2/3}}{\nu_g^{1/6}} \quad (4-14)$$

ภาพที่ 4-9 แสดงค่าความหนืดจลน์ของแก๊สผสม (ν_g) พบว่าในบรรยากาศ O_2 -40% H_2O มีค่าสูงกว่าบรรยากาศ Ar-20% O_2 -40% H_2O $D_{\text{mix}-\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ และ ν_g ที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในบรรยากาศ O_2 -40% H_2O จึงส่งผลให้ค่า k_m สูงกว่าในบรรยากาศ Ar-20% O_2 -40% H_2O



ภาพที่ 4-8 ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในบรรยากาศ $\text{Ar}-20\%\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$ และบรรยากาศ $\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$



ภาพที่ 4-9 ความหนืดจลน์ของบรรยากาศ $\text{Ar}-20\%\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{O}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$

ในส่วนของการคำนวณหาค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ สามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาที่สมดุล

$$\Delta_r G_{(4-1)} = \Delta_r G_{(4-1)}^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{O}_2}^{3/4}} \quad (4-15)$$

เมื่อ $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ คือกัมมันตภาพ (Activity) ของโครเมียมออกไซด์ $p_{\text{H}_2\text{O}}$ คือความดันย่อยของไอน้ำในหน่วย bar p_{O_2} คือความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนในหน่วย bar R คือค่าคงที่ของแก๊สสากลซึ่ง

มีค่าเท่ากับ $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ$ คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาในหน่วย J ใน
ภาวะสมดุล $\Delta_r G_{(4-1)} = 0$ ทำให้ได้ว่า

$$p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})} = a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})}^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} p_{\text{O}_2(\text{g})}^{3/4} \exp\left(\frac{-\Delta_r G_{(4-1),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-16)$$

โดยที่ $\Delta_r G^\circ$ เป็นฟังก์ชันของค่า $\Delta_r H_T$ และ $\Delta_r S_T$ ดังสมการ $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T$
เมื่อ $\Delta_r H_T$ คือค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใด ๆ และ $\Delta_r S_T$ คือค่า
การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใด ๆ คำนวณได้ตามสมการที่ (4-17) และ
(4-18)

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298\text{K}}^\circ + \int_{298\text{K}}^T \Delta c_p dT \quad (4-17)$$

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298\text{K}}^\circ + \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (4-18)$$

$\Delta_r H_{298\text{K}}^\circ$ คือค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยาที่ภาวะมาตรฐาน (Standard
enthalpy changes of reaction) $\Delta_r S_{298\text{K}}^\circ$ คือค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการเกิดปฏิกิริยาที่
ภาวะมาตรฐาน (Standard entropy changes of reaction) และ Δc_p คือค่าความจุความร้อน
ของปฏิกิริยา (Specific heat of reaction) คำนวณได้ดังจากสมการ (4-19) ถึง (4-21)

$$\Delta_r H_{298\text{K}}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{i,298\text{K}}^\circ \quad (4-19)$$

$$\Delta_r S_{298\text{K}}^\circ = \sum_i \nu_i S_{i,298\text{K}}^\circ \quad (4-20)$$

$$\Delta c_p = \sum_i \nu_i c_{p,i} \quad (4-21)$$

เมื่อ $\Delta_f H_{298\text{K}}^\circ$ คือค่าเอนทัลปีของการก่อเกิดที่ภาวะมาตรฐาน (Standard enthalpy of
formation) ในหน่วย kJ mol^{-1} $S_{298\text{K}}^\circ$ คือค่าเอนโทรปีของสารที่ภาวะมาตรฐาน (Standard
entropy of formation) ในหน่วย $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $c_{p,i}$ คือค่าความจุความร้อนของสารบริสุทธิ์ในหน่วย
 $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ และ ν_i คือเลขปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric number) โดยที่สารตั้งต้นจะมีค่าเป็น
ลบ และสารผลิตภัณฑ์มีค่าเป็นบวก

ตารางที่ 4-5 ค่าเอนทัลปีของการก่อเกิดและค่าเอนโทรปีที่ภาวะมาตรฐานของสาร [21, 60]

สาร	$\Delta_f H_{298K}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S_{298K}° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Cr ₂ O _{3(s)}	-1,134.7 ± 7.5	81.2 ± 1.3
O _{2(g)}	0	205.1
H _{2(g)}	0	130.6
H ₂ O _(g)	-241.8	188.7
CrO _{3(g)}	-292.0	270.7 ± 12.6
CrO ₂ (OH) _(g)	-481.0	331.5
CrO ₂ (OH) _{2(g)}	-751.1	339.5

ตารางที่ 4-6 ค่าความจุความร้อนของสาร [21, 60]

สาร	$c_p = A + BT + CT^2 + DT^{-1} + ET^{-2}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)				
	A	B	C	D	E
Cr ₂ O _{3(s)}	119.37	9.20×10 ⁻³	-	-	-15.65×10 ⁵
O _{2(g)}	29.96	4.18×10 ⁻³	-	-	-1.67×10 ⁵
H ₂ O _(g)	30.00	10.71×10 ⁻³	-	-	0.33×10 ⁵
CrO _{3(g)}	82.55	-	-	-	-21.97×10 ⁵
CrO ₂ (OH) _(g)	85.97	2.64×10 ⁻³	-0.34×10 ⁻⁷	-1,840	-6.3×10 ⁵
CrO ₂ (OH) _{2(g)}	133.87	9.32×10 ⁻³	-1.65×10 ⁻⁶	-5,120	-8.3×10 ⁵

จากข้อมูลในตารางที่ 4-5 และ 4-6 สามารถคำนวณ $\Delta_f H_{(4-1),298K}^\circ$ $\Delta_f S_{(4-1),298K}^\circ$ และ $\Delta c_{p,(4-1)}$ ได้ดังต่อไปนี้

$$\Delta_f H_{(4-1),298K}^\circ = \nu_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} \Delta_f H_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2,298K}^\circ - \nu_{\text{H}_2\text{O}} \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O},298K}^\circ - \nu_{\text{O}_2} \Delta_f H_{\text{O}_2,298K}^\circ - \nu_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \Delta_f H_{\text{Cr}_2\text{O}_3,298K}^\circ \quad (4-22)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{(4-1),298K}^\circ &= -751.1 - (-241.8) - \frac{3}{4}(0) - \frac{1}{2}(-1,134.7) \\ &= 58.05 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (4-23)$$

$$\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ = \nu_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} S_{298K,\text{CrO}_2(\text{OH})_2}^\circ - \nu_{\text{H}_2\text{O}} S_{298K,\text{H}_2\text{O}}^\circ - \nu_{\text{O}_2} S_{298K,\text{O}_2}^\circ - \nu_{\text{Cr}_2\text{O}_3} S_{298K,\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ \quad (4-24)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ &= 339.5 - (188.7) - \frac{3}{4}(205.1) - \frac{1}{2}(81.2) \\ &= -43.625 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (4-25)$$

$$\Delta A = \nu_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} A_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} - \nu_{\text{H}_2\text{O}} A_{\text{H}_2\text{O}} - \nu_{\text{O}_2} A_{\text{O}_2} - \nu_{\text{Cr}_2\text{O}_3} A_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (4-26)$$

$$\Delta A = 133.87 - 30 - \frac{3}{4}(29.96) - \frac{1}{2}(119.37) = 21.715 \quad (4-27)$$

$$\Delta B = \nu_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} B_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} - \nu_{\text{H}_2\text{O}} B_{\text{H}_2\text{O}} - \nu_{\text{O}_2} B_{\text{O}_2} - \nu_{\text{Cr}_2\text{O}_3} B_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (4-28)$$

$$\begin{aligned} \Delta B &= 9.32 \times 10^{-3} - 10.71 \times 10^{-3} - \frac{3}{4}(4.18 \times 10^{-3}) - \frac{1}{2}(9.2 \times 10^{-3}) \\ &= -9.125 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (4-29)$$

$$\Delta C = \nu_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} C_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} - \nu_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \nu_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2} - \nu_{\text{Cr}_2\text{O}_3} C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (4-30)$$

$$\Delta C = -1.65 \times 10^{-6} \quad (4-31)$$

$$\Delta D = \nu_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} D_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} - \nu_{\text{H}_2\text{O}} D_{\text{H}_2\text{O}} - \nu_{\text{O}_2} D_{\text{O}_2} - \nu_{\text{Cr}_2\text{O}_3} D_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (4-32)$$

$$\Delta D = -5,120 \quad (4-33)$$

$$\Delta E = \nu_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} E_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} - \nu_{\text{H}_2\text{O}} E_{\text{H}_2\text{O}} - \nu_{\text{O}_2} E_{\text{O}_2} - \nu_{\text{Cr}_2\text{O}_3} E_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (4-34)$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= -8.3 \times 10^5 - (0.33 \times 10^5) - \frac{3}{4}(-1.67 \times 10^5) - \frac{1}{2}(-15.65 \times 10^5) \\ &= 44,750 \end{aligned} \quad (4-35)$$

$$\Delta c_{p,(4-1)} = 21.715 - 9.125 \times 10^{-3} T - 1.65 \times 10^{-6} T^2 - 5,120 T^{-1} + 44,750 T^{-2} \quad (4-36)$$

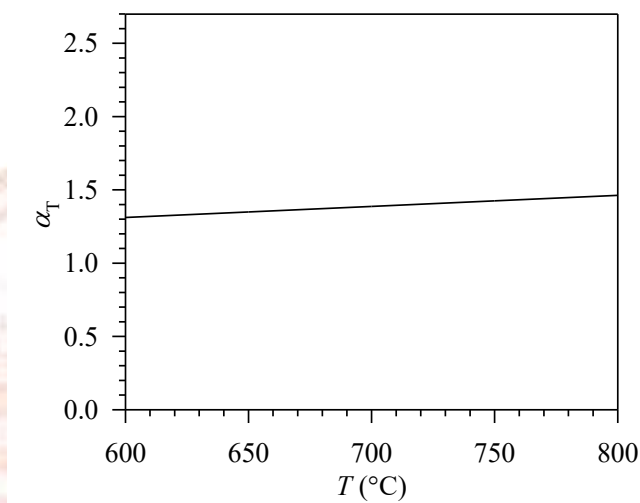
เมื่อจัดรูป $\Delta_r G^\circ$ ในสมการที่ (4-16) ให้อยู่ในรูปฟังก์ชันของค่า $\Delta_r H_T$ และ $\Delta_r S_T$ จะได้ว่า

$$\begin{aligned} p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})} &= a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})}^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} p_{\text{O}_2(\text{g})}^{3/4} \exp\left(\frac{-\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ}{R}\right) \\ &\quad \exp\left(-\frac{1}{RT} \int_{298K}^T \Delta c_{p,(4-1)} dT + \frac{1}{R} \int_{298K}^T \frac{\Delta c_{p,(4-1)}}{T} dT\right) \end{aligned} \quad (4-37)$$

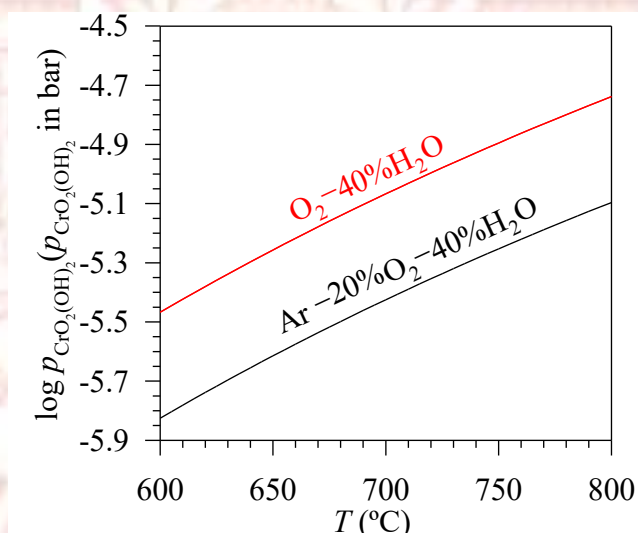
โดยนิยามค่าตัวแปร $\alpha_T = \exp\left(-\frac{1}{RT} \int_{298K}^T \Delta c_{p,(4-1)} dT + \frac{1}{R} \int_{298K}^T \frac{\Delta c_{p,(4-1)}}{T} dT\right)$ เพื่อให้ง่าย

ต่อการจัดรูปแบบสมการลงในสมการที่ (4-37) α_T มีค่า 1.31-1.46 ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 °C ซึ่งมีค่าเปลี่ยนแปลงประมาณร้อยละ 12 ดังแสดงในรูปที่ 4-10 และแทนค่า $\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ$

$\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ$ และ $\Delta c_{p,(4-1)}$ ในสมการที่ (4-37) จะได้ค่า $p_{CrO_2(OH)_2(g)}$ ในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และบรรยากาศ O₂-40%H₂O ดังแสดงในรูปที่ 4-10



ภาพที่ 4-10 ค่า α_T ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C

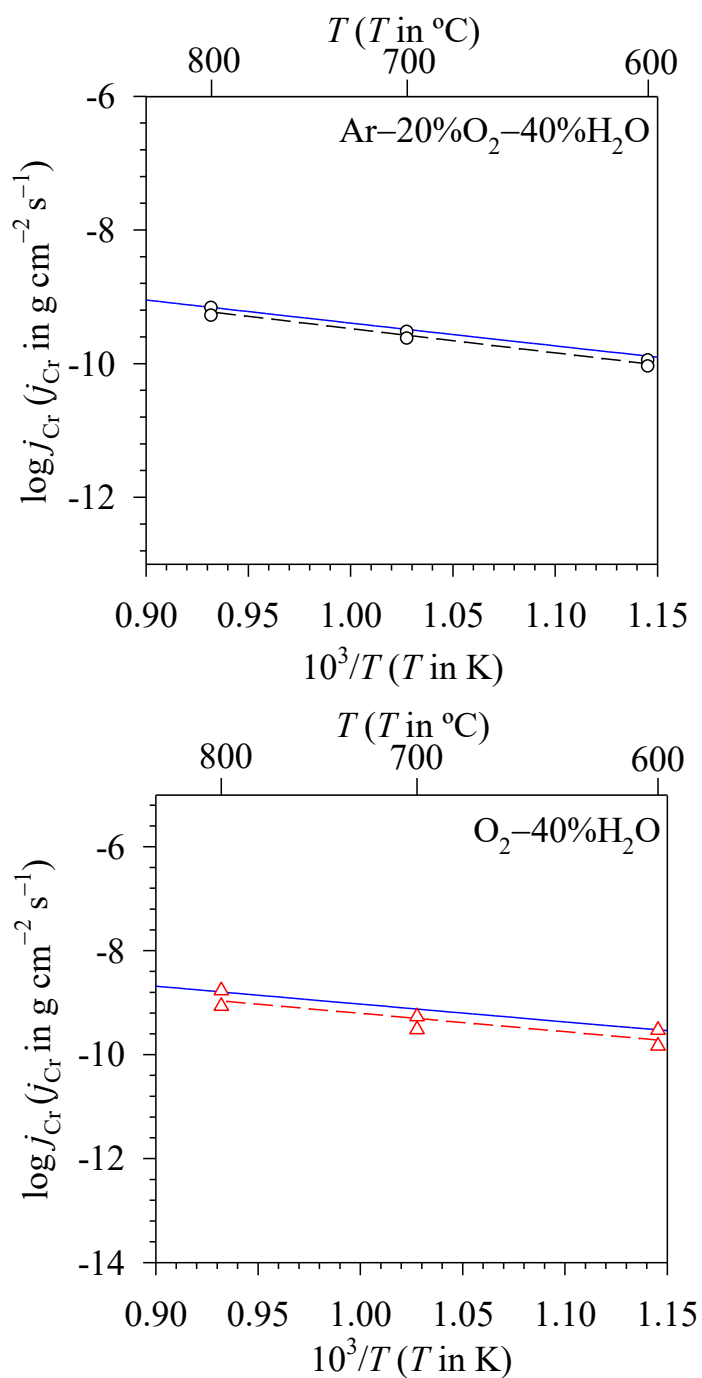


ภาพที่ 4-11 ความดันย่อยของ $CrO_2(OH)_2$ ที่ได้จากการคำนวณในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C

เมื่อแทนค่าสมการที่ (4-16) ลงในสมการ (4-2) จะได้สมการทำนายอัตราการระเหยของโครเมียมที่ระเหยออกมาได้ดังสมการที่ (4-38)

$$j_{Cr} = \frac{M_{Cr} k_m}{RT} a_{Cr_2O_3(s)}^{1/2} p_{H_2O(g)} p_{O_2(g)}^{3/4} \exp\left(\frac{-\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ}{R}\right) \alpha_T \quad (4-38)$$

เพื่อเปรียบเทียบค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการทดลองกับการคำนวณ จึงทำการ
สร้างกราฟระหว่าง $\log j_{Cr}$ กับ $10^3 / RT$ ดังแสดงในภาพที่ 4-12



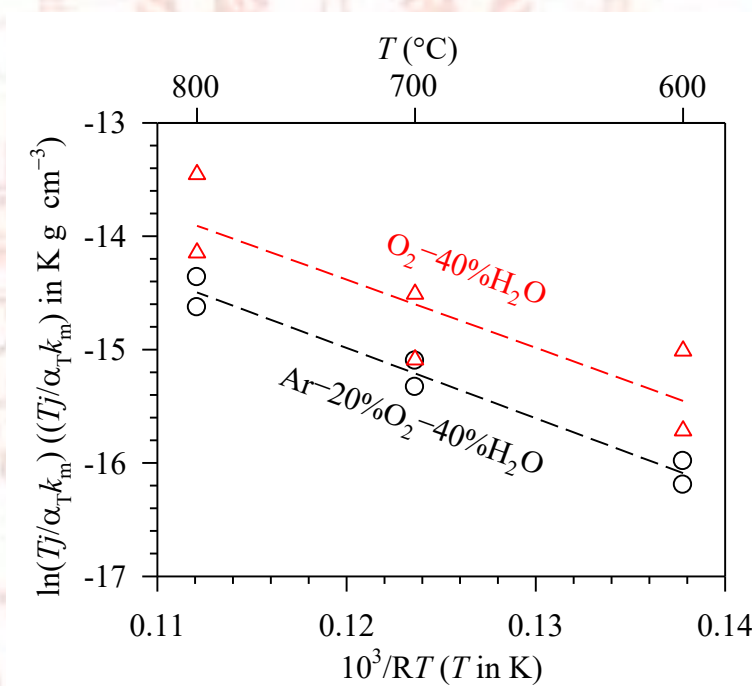
ภาพที่ 4-12 อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ

$Ar-20\%O_2-40\%H_2O$ และ $O_2-40\%H_2O$

จากภาพที่ 4-12 พบว่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการทดลอง มีค่าใกล้เคียงกับ ค่าการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ตามปฏิกิริยา (4-1) โดยใช้ข้อมูล สำหรับการคำนวณในตารางที่ (4-6) และ (4-7) และเมื่อพิจารณาสมการที่ (4-38) สามารถจัด ตัวแปรสมการให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นได้แสดงในสมการที่ (4-39)

$$\ln\left(\frac{T}{k_m \alpha_T} j_{Cr}\right) = \frac{-\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ}{RT} + \ln\left[\frac{M_{Cr}}{R} a_{Cr_2O_3}^{1/2} p_{H_2O} p_{O_2}^{3/4} \exp\left(\frac{\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ}{R}\right)\right] \quad (4-39)$$

จากนั้น นำค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการทดลองคูณกับ $T/(k_m \alpha_T)$ แล้ว นำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์กับ $10^3/RT$ ดังแสดงในภาพที่ 4-13



ภาพที่ 4-13 กราฟ $Tj/(k_m \alpha_T)$ กับ $10^3/RT$ ของผลอัตราการระเหยของโครเมียมที่วัดได้จากการทดลองในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และ O₂-40%H₂O

จากภาพที่ 4-13 พบว่าค่าความชันของเส้นกราฟคือค่า $\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ$ และค่าจุดตัดแกน y เป็นฟังก์ชันของ $\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ$ ตามสมการที่ (4-39) โดยในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O สามารถคำนวณค่า $\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ$ เท่ากับ 62.1 kJ mol⁻¹ และ $\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ$ เท่ากับ -41.2 J mol⁻¹ K⁻¹ สำหรับบรรยากาศ O₂-40%H₂O คำนวณค่า $\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ$ ได้เท่ากับ 60.1 kJ mol⁻¹ และ $\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ$ เท่ากับ -45.1 J mol⁻¹ K⁻¹ จากนั้นทำการเฉลี่ยค่า $\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ$ และ $\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ$ จากทั้ง 2 บรรยากาศจะ ค่า $\Delta_r H_{(4-1),298K}^\circ$ และ $\Delta_r S_{(4-1),298K}^\circ$ ได้เท่ากับ 61.1 ± 1.0 kJ mol⁻¹

และ $-43.1 \pm 1.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ตามลำดับ นำค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $\Delta_f S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ที่ได้มาคำนวณย้อนกลับหาค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ โดยใช้ข้อมูลอ้างอิงจากตารางที่ 4-6 จะได้ค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ เท่ากับ $-748.1 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ และ $340.0 \pm 1.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ตามลำดับ ซึ่งจะนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ได้รายงานค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ไว้ก่อนหน้านี้ ดังตารางที่ 4-8

ตารางที่ 4-7 ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการก่อเกิด $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ที่ 298 K และค่าเอนโทรปีของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ที่ 298 K ของงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้

$\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}} \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}} \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$	อ้างอิง
-748.1 ± 1.0	340.0 ± 1.9	งานวิจัยนี้
-748.3 ± 4.3	357.4 ± 4	[61]
-760 ± 7	338 ± 16	[19]
-751.1	339.5	[21]

เพื่อวิเคราะห์ค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และค่า $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จากการทดลองนี้ว่ามีความน่าเชื่อถือหรือไม่ จึงทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้แก่ Bauschlicher et al. [21] Opila et al. [19] และ Ebbinghaus [61] ผ่านค่าการคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ $\text{Ar-20\%O}_2\text{-40\%H}_2\text{O}$ และ $\text{O}_2\text{-40\%H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C แสดงผ่านภาพที่ 4-14 และ 4-15 พบว่าค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ที่ได้จากการทดลองนี้กับ Bauschlicher et al. [21] มีค่าใกล้เคียงกัน ทำให้ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกัน จึงต้องพิจารณาค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จากงานของ Opila et al. [19] และ Ebbinghaus [61] เพื่อดูผลของความแตกต่างของค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ที่มีผลต่อค่าความเชื่อมั่น

การวิเคราะห์อิทธิพลของค่าความต่างของ $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ วิเคราะห์ได้โดยเปรียบเทียบกับค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ของ Opila et al. [19] พบว่าค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ที่มากกว่าร้อยละ 1.6 เมื่อเทียบกับการทดลองนี้ขณะที่ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ของ Opila et al. [19] มีค่าแตกต่างจากการทดลองนี้

เพียงร้อยละ 0.6 ส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมมีค่ามากกว่า 3 ถึง 4 เท่า ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน

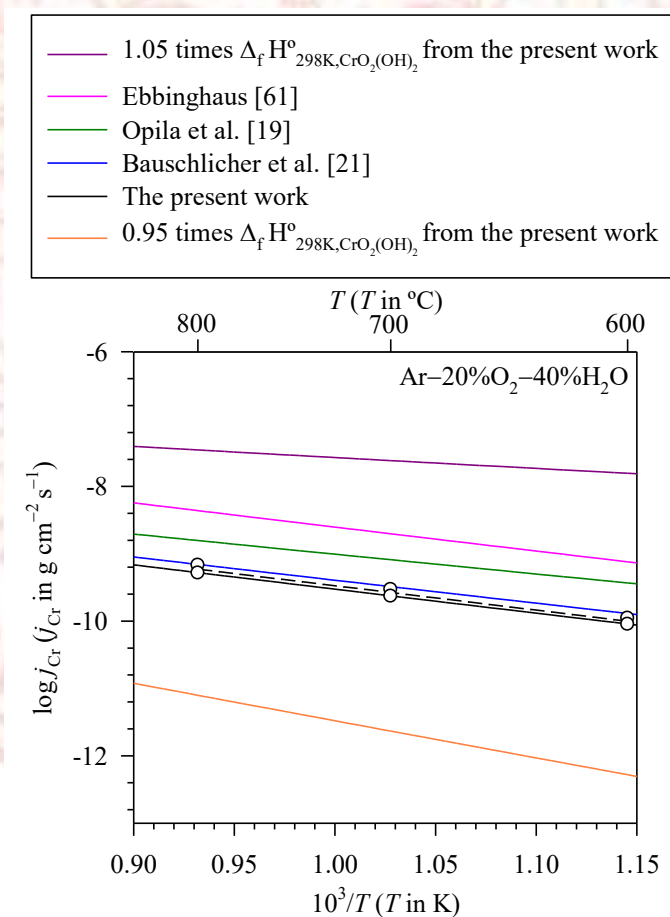
อิทธิพลความแตกต่างของค่า $\underline{S}_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ สามารถเปรียบเทียบกับค่า $\underline{S}_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ของ Ebbinghaus [61] ซึ่งเท่ากับ $357.4 \pm 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ มีค่ามากกว่าการทดลองนี้ประมาณร้อยละ 5 และหากนำมาคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียมเทียบกับค่าที่ได้จากการ จากการคำนวณพบว่า อัตราการระเหยของโครเมียมอยู่ในช่วง $7.6 \times 10^{-10} - 4.4 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C เทียบกับค่าเฮอร์โมไดนามิกส์ที่ได้จากการทดลองนี้มีค่าอัตราการระเหยของโครเมียมอยู่ในช่วง $9.1 \times 10^{-11} - 5.3 \times 10^{-10} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ในบรรยากาศและช่วงอุณหภูมิเดียวกัน จากการเปรียบเทียบเห็นว่า อัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จาก Ebbinghaus [61] มีค่ามากกว่าประมาณ 10 เท่าในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ทั้งในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และ O₂-40%H₂O

เพื่อครอบคลุมการวิเคราะห์ $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ที่มีอิทธิพลต่ออัตราการระเหยของโครเมียม โดยอ้างอิงร้อยละความแตกต่างจากกรณีค่า $\underline{S}_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ Ebbinghaus [61] ที่มีความแตกต่างจากการทดลองนี้ร้อยละ 5 จึงจำลองความแตกต่างของ $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จากการทดลองนี้ให้มากกว่าหรือน้อยกว่าร้อยละ 5 เพื่อวิเคราะห์ผลของความคลาดเคลื่อนของ $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ต่อความเชื่อมั่นโดยให้ $\underline{S}_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ คงที่เท่ากับ $340.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ และแยกวิเคราะห์อิทธิพลของค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ที่ต่างจากค่าการทดลอง ออกเป็น 2 กรณีดังนี้ ในกรณีที่ค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ น้อยกว่าค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จากการทดลองนี้ ร้อยละ 5 หรืออีกนัยหนึ่งคือ $1.05 \times \Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ($1.05 \times (-748.1) = -785.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) จะได้อัตราการระเหยของโครเมียมในช่วง $1.6 \times 10^{-8} - 3.5 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C สำหรับบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ใช้ $1.05 \times \Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ มากกว่า 66–173 เท่าเมื่อเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ใช้ค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จากการคำนวณที่ได้จากการทดลองนี้ ดังแสดงในเส้นกราฟบนสุด (สีม่วง) ในภาพที่ 4-14

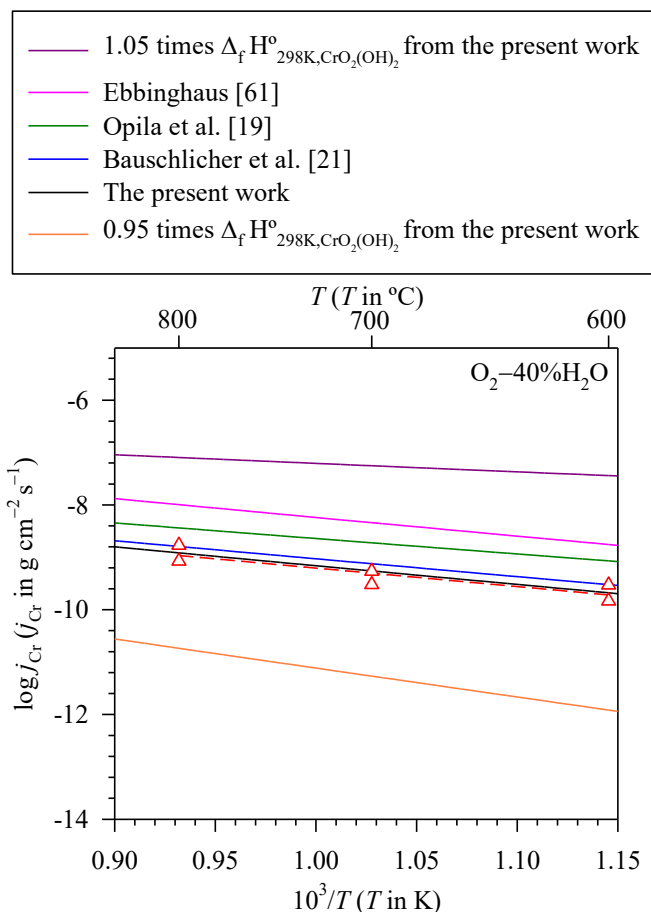
ในกรณีที่ค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ มากกว่าค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จากการทดลองนี้ร้อยละ 5 หรืออีกนัยหนึ่งคือ $0.95 \times \Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ($0.95 \times (-748.1) = -710.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) จะคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียมได้เท่ากับ $1.2 \times 10^{-12} - 1.8 \times 10^{-11} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ในช่วงอุณหภูมิและบรรยากาศเดียวกัน ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ใช้ค่า $0.95 \times \Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จะพบว่าค่า

อัตราการระเหยของโครเมียมน้อยกว่า 66–173 เท่า เมื่อเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ใช้ค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จากการคำนวณที่ได้จากการทดลองนี้ในช่วงอุณหภูมิและบรรยากาศเดียวกัน ดังแสดงในเส้นกราฟเส้นล่างสุด (สีส้ม) ในภาพที่ 4-14

จากการวิเคราะห์ข้างต้น ทำให้สามารถสรุปได้ว่า ค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ มีนัยสำคัญต่อความเบี่ยงเบนจากการทดลองหากค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ คลาดเคลื่อนจากการทดลองก่อนหน้านี้เกินร้อยละ 5 จะส่งผลให้ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากเทอร์โมไดนามิกส์ที่ได้จากการทดลองนั้น ๆ ไม่มีความน่าเชื่อถือ แต่ด้วยค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ที่ได้จากการทดลองนี้อยู่ในช่วงความแตกต่างไม่เกินร้อยละ 5 เมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ จึงเป็นผลทำให้ได้ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมมีแนวโน้มใกล้เคียงกับการทดลองและมีความน่าเชื่อนั้น



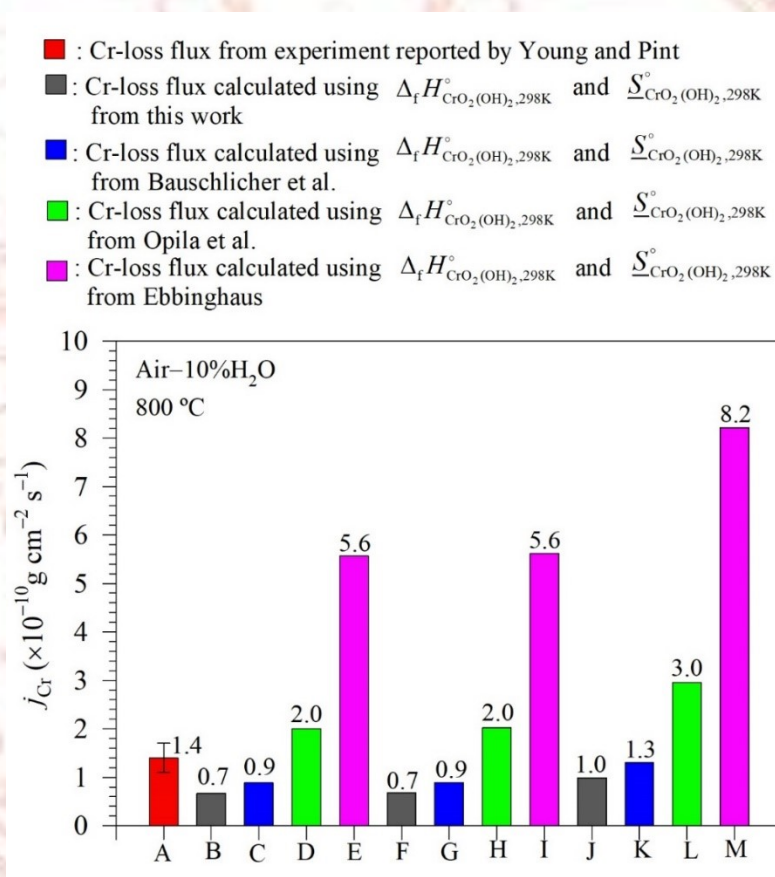
ภาพที่ 4-14 อัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O



ภาพที่ 4-15 อัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ $O_2-40\%H_2O$

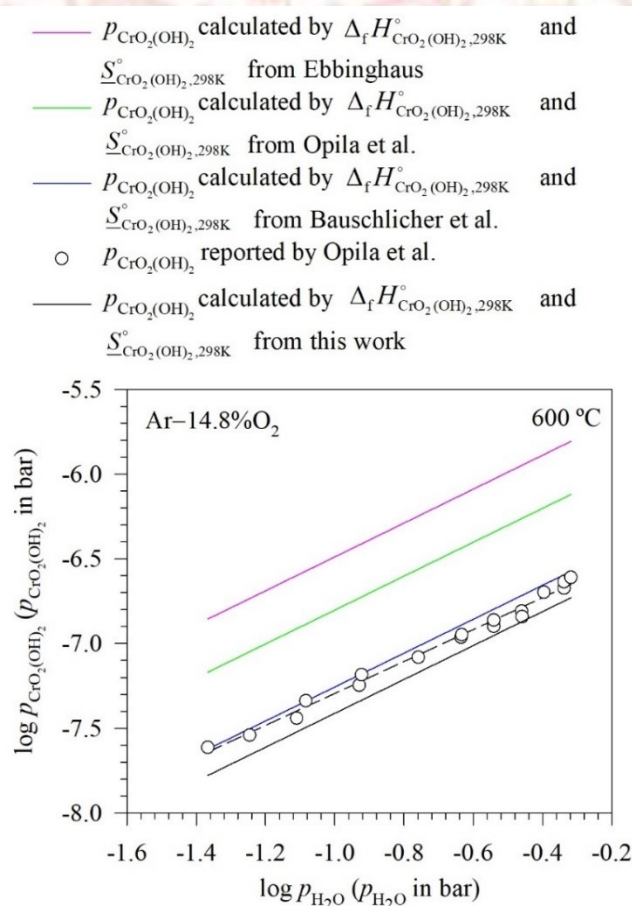
การวิเคราะห์ความเชื่อมั่นของค่าอัตราการระเหยของโครเมียมอีกประการหนึ่งคือการเปรียบเทียบค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการทดลองนี้กับงานวิจัยก่อนหน้านี้ ดังแสดงในภาพที่ 4-16 วิเคราะห์ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโลหะผสม 709 จาก Young and Pint [48] เปรียบเทียบกับค่าจากการคำนวณโดย แ่งกราฟสีดำคือข้อมูลที่ใช้ $\Delta_f H^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ และ $S^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ จากการทดลองนี้ แ่งกราฟฟ้าคือข้อมูลที่ใช้ $\Delta_f H^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ และ $S^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ จาก Bauschlicher et al. [21] แ่งกราฟเขียวคือข้อมูลที่ใช้ $\Delta_f H^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ และ $S^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ จาก Opila et al. [19] และแ่งกราฟเขียวคือข้อมูลที่ใช้ $\Delta_f H^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ และ $S^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ จาก Ebbinghaus [61] (B)–(E) คำนวณโดยใช้ binary gas model โดยไม่ใช้ c_p (F)–(I) คำนวณโดยใช้ multicomponent gas model โดยไม่ใช้ c_p (J)–(M) คำนวณโดยใช้ multicomponent gas model โดยใช้ c_p จากภาพที่ 4-16 พบว่าข้อมูลที่ใช้ $\Delta_f H^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ และ $S^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ จาก Bauschlicher et al. [21] และการทดลองนี้ให้ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณ

ใกล้เคียงกับค่าจากการทดลองของ Young and Pint [48] และหากวิเคราะห์ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ Binary gas model หรือ Multicomponent gas model พบว่าไม่ส่งผลต่อค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่คำนวณได้ อันเนื่องมาจากองค์ประกอบของแก๊สในบรรยากาศที่มีแก๊สไนโตรเจนเป็นหลัก อีกทั้งเมื่อวิเคราะห์อิทธิพลของการใช้ c_p ในการคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียม พบว่าการใช้ c_p ในการคำนวณทำให้ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมใกล้เคียงกับค่าจากการทดลองมากขึ้นแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาที่แฝงอยู่ในค่า c_p



ภาพที่ 4-16 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโลหะผสม 709 ที่อุณหภูมิ 600 °C ในบรรยากาศ Air-10%H₂O จาก (A) การทดลองของ Young and Pint (B)–(E) คำนวณโดยใช้ binary gas model โดยไม่ใช้ c_p (F)–(I) คำนวณโดยใช้ multicomponent gas model โดยไม่ใช้ c_p (J)–(M) คำนวณโดยใช้ multicomponent gas model โดยใช้ c_p

หากวิเคราะห์การหาค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ โดยใช้ $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ ร่วมกับการใช้ c_p ในตารางที่ 4-7 จากการทดลองนี้เปรียบเทียบกับ Bauschlicher et al. [21] Opila et al. [19] และ Ebbinghaus [61] ทำนายค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ จากการทดลองของ Opila et al. [19] ที่ทดลองวัดค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ จากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ $\text{Ar-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 600 °C ดังภาพที่ 4-17 พบว่าค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ที่ได้จากการใช้ $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จาก Bauschlicher et al. [21] และการทดลองนี้ให้ค่าการคำนวณค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ใกล้เคียงกับค่าการทดลองของ Opila et al. [19] แสดงถึงความเชื่อมั่นการการคำนวณมากกว่าการใช้ค่า $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ และ $S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ จาก Opila et al. [19] และ Ebbinghaus [61] ที่ได้รายงานไว้

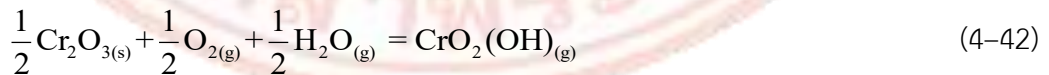


ภาพที่ 4-17 ความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ จากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ $\text{Ar-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 600 °C จากการทดลองของ Opila et al. [19] เปรียบเทียบกับค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ จากการคำนวณ

ขณะที่การคำนวณค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่อุณหภูมิ 1,200 °C ดังภาพที่ 4-18 แสดงการเปรียบเทียบค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ $N_2-O_2-H_2O$ การทดลองของ Yamauchi et al. [62] เปรียบเทียบจากค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ multicomponent gas model โดยใช้ c_p และใช้ $\Delta_f H^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ และ $\Delta_f G^\circ_{CrO_2(OH)_2, 298K}$ จาก Bauschlicher et al. [21] Opila et al. [19] Ebbinghaus [61] และจากการทดลองนี้ พบว่าไม่มีค่าคำนวณจากข้อมูลใดทำนายได้อย่างมีความน่าเชื่อถือ ผลลัพธ์ดังกล่าวอาจเกิดจากปัจจัยของความเร็วแก๊สที่ใช้ในการทดลองซึ่งเท่ากับ 0.678 L s^{-1} ที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาการระเหยยังไม่ถูกควบคุมด้วย Surface reaction หรือกล่าวได้ว่าการทดลองของ Yamauchi et al. [62] ยังอยู่ในช่วง Diffusion limit อีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้การทำนายอัตราการระเหยของโครเมียมโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-1) ไม่แม่นยำอาจเป็นเพราะที่อุณหภูมิในบรรยากาศ 1,200 °C ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ (4-40) และปฏิกิริยาที่ (4-42) เกิดขึ้นร่วมด้วย เพื่อให้เห็นถึงปฏิกิริยาที่น่าจะเกิดขึ้นจึงทำการคำนวณหา $p_{CrO_3(g)}$, $p_{CrO_2(OH)(g)}$ และ $p_{CrO_2(OH)_2(g)}$ ตามสมการที่ 4-41 และ 4-43 โดยใช้ข้อมูลในตารางที่ 4-6 และ 4-7 เปรียบเทียบดังแสดงในภาพที่ 4-19 พบว่า $p_{CrO_2(OH)(g)}$ มีค่าสูงกว่า $p_{CrO_2(OH)_2(g)}$ และ $p_{CrO_3(g)}$ ในทุกบรรยากาศการทดลองของ Yamauchi et al. [62] ที่ 1,200 °C ดังนั้น $p_{CrO_2(OH)(g)}$ ในการทดลองของ Yamauchi et al. [62] จึงมีอิทธิพลที่ทำให้อัตราการระเหยของโครเมียมเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-1) มีค่าไม่ใกล้เคียงกับผลการทดลองของ Yamauchi et al. [62]

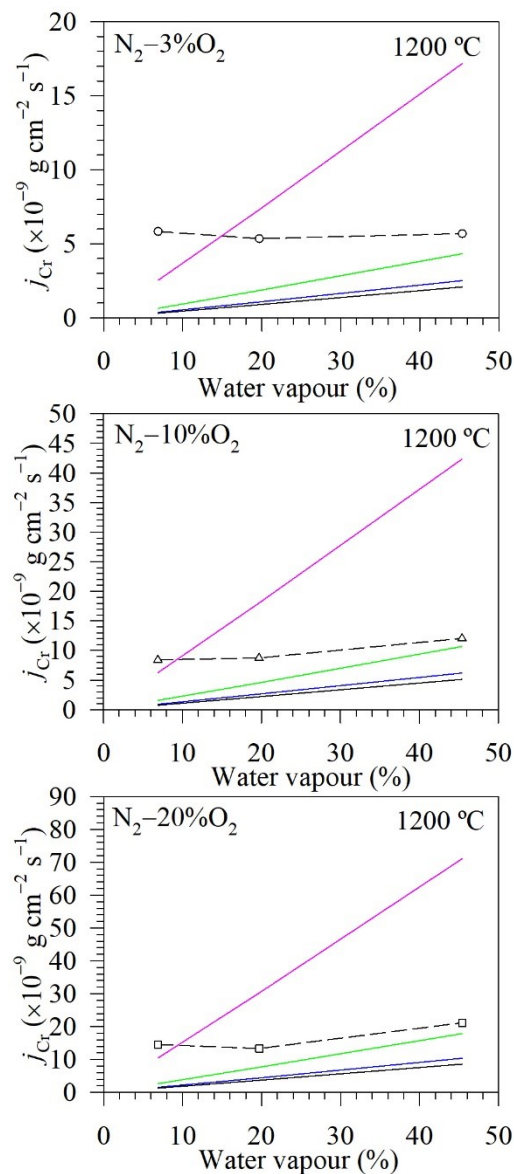


$$p_{CrO_3(g)} = a_{Cr_2O_3(s)}^{1/2} p_{O_2(g)}^{3/4} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_{(4-40),T}}{RT}\right) \quad (4-41)$$



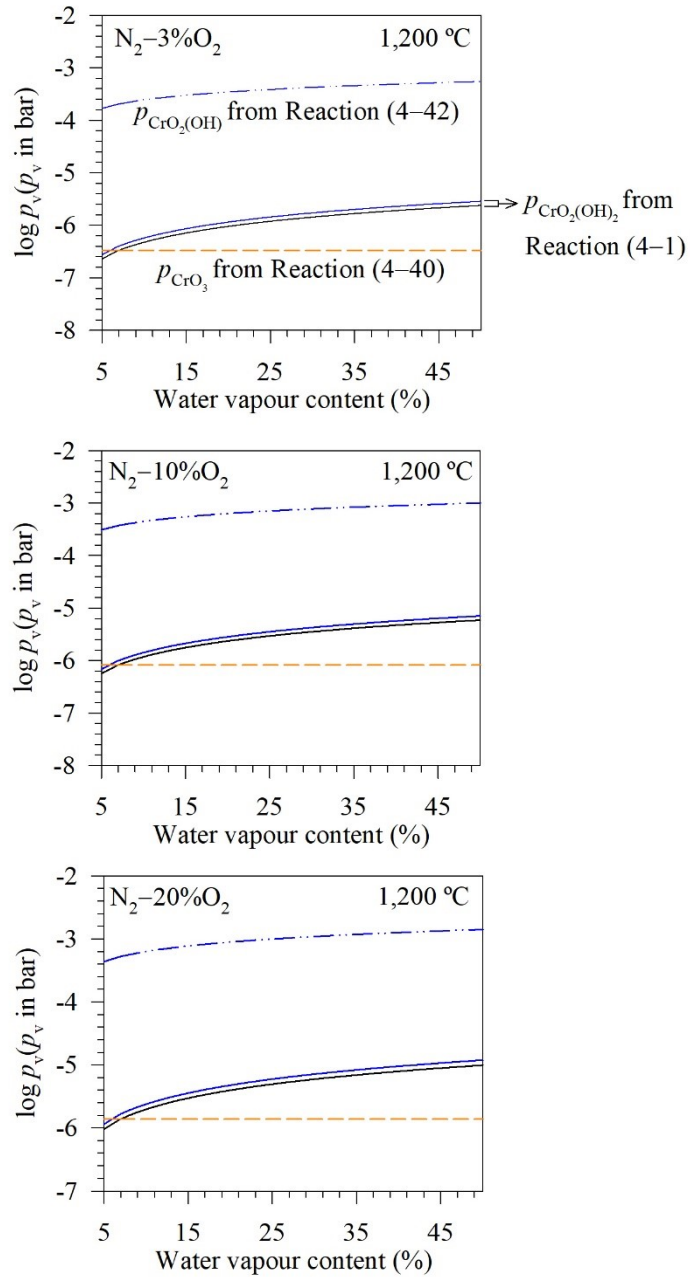
$$p_{CrO_2(OH)(g)} = a_{Cr_2O_3(s)}^{1/2} p_{O_2(g)}^{1/2} p_{H_2O(g)}^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_{(4-42),T}}{RT}\right) \quad (4-43)$$

- Cr-loss fluxes reported by Yamauchi et al.
- Cr-loss fluxes calculated by using $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ and $\Delta_f S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ from Ebbinghaus
- Cr-loss fluxes calculated by using $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ and $\Delta_f S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ from Opila et al.
- Cr-loss fluxes calculated by using $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ and $\Delta_f S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ from Bauschlicher et al.
- Cr-loss fluxes calculated by using $\Delta_f H^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ and $\Delta_f S^\circ_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}$ from this work



ภาพที่ 4-18 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 1,200 °C จากการทดลองของ Yamauchi et al. [62] เปรียบเทียบค่าจากการคำนวณ

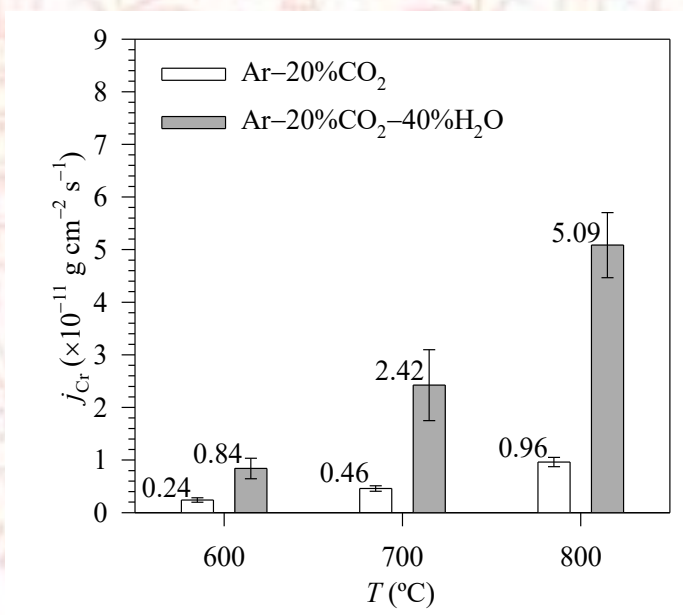
- $\cdots \Delta_f H_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}^\circ$ and $\underline{S}_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}^\circ$ from Bauschlicher et al. [21]
 $\cdots \Delta_f H_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}^\circ$ and $\underline{S}_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}^\circ$ from Bauschlicher et al. [21]
 $\cdots \Delta_f H_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}^\circ$ and $\underline{S}_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2, 298\text{K}}^\circ$ from this work
 $\cdots \Delta_f H_{\text{CrO}_3, 298\text{K}}^\circ$ and $\underline{S}_{\text{CrO}_3, 298\text{K}}^\circ$ from Kubaschewski et al. [60]



ภาพที่ 4-19 ค่าความดันย่อยของ $p_{\text{CrO}_3(\text{g})}$, $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})(\text{g})}$ และ $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})}$ ในบรรยากาศ $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ $1,200^\circ\text{C}$

4.3 การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำ

ในหัวข้อนี้ทำการวัดอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศอากาศแก๊สอาร์กอนร่วมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตรเพื่อจำลองบรรยากาศด้านแอโนดของเซลล์เพลิงแบบออกไซด์แข็ง และในบรรยากาศร่วมกับแก๊สอาร์กอนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 ร่วมกับไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร โดยอ้างอิงมาจากองค์ประกอบของแก๊สในแก๊สชีวมวลที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20–60 โดยปริมาตร [63] และจากกระบวนการเผาไหม้ (Combustion process) [54] ผลทดลองการวัดระเหยของโครเมียมแสดงดังภาพที่ 4-20

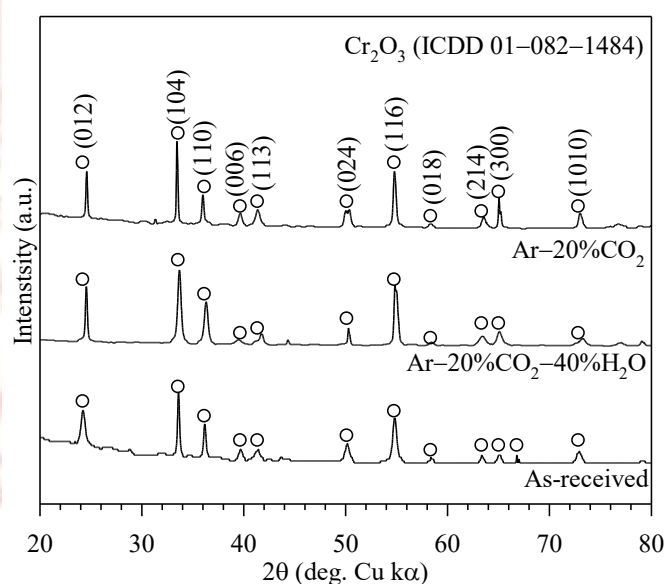


ภาพที่ 4-20 อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ และ Ar-20%CO₂-40%H₂O

จากการทดลองวัดการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนร่วมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ Ar-20%CO₂ วัดได้อยู่ในช่วง 2.40×10^{-12} – 9.60×10^{-12} g cm⁻² s⁻¹ และในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำ Ar-20%CO₂-40%H₂O อุณหภูมิ 600–800 °C วัดได้อยู่ในช่วง 8.40×10^{-12} – 5.09×10^{-11} g cm⁻² s⁻¹ พบว่าในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ มีค่าน้อยกว่า 3.5 – 5.3 เท่า ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ที่อุณหภูมิ 600–800 °C จากผลการทดลองจึงอนุมานได้ว่าไอน้ำมีส่วนสำคัญต่อการเร่งการระเหยของโครเมียม สอดคล้อง

กับงานวิจัยของ Asteman et. al. [64] ที่ศึกษาการระเหยของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304L ที่อุณหภูมิ 873 K ในบรรยากาศ O_2 และ $O_2-10\%H_2O$ พบว่าการเจือไอน้ำเข้าไปในบรรยากาศทำให้อัตราการสูญเสียมวลของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304L เพิ่มมากกว่าในบรรยากาศที่ไม่เจือไอน้ำ เนื่องจากการเกิดผลิตภัณฑ์ $CrO_2(OH)_2$ ขึ้นในบรรยากาศที่มีไอน้ำ ในขณะที่บรรยากาศที่ไม่มีไอน้ำเกิดผลิตภัณฑ์ CrO_3 ซึ่งมีค่าความดันย่อยของการเกิดน้อยกว่า $CrO_2(OH)_2$ เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Holcomb และ Alman [65] ที่ทำการศึกษาการระเหยของโครเมียมในโลหะผสม Ni-Cr ในบรรยากาศอากาศร่วมกับไอน้ำร้อยละ 3 โดยปริมาตรที่อุณหภูมิ 950 °C พบว่าเฟสระเหยหลักที่เกิดขึ้นเมื่อในบรรยากาศมีไอน้ำคือ $CrO_2(OH)_2$ มากกว่าเฟส CrO_3 อีกทั้ง Srihathai et al. [66] ยังทำการศึกษาการระเหยของโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430 ที่อุณหภูมิ 800 °C ในบรรยากาศที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในบรรยากาศที่มีไอน้ำเจือจะส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยนี้

การวิเคราะห์ XRD ดังภาพที่ 4-21 ของชิ้นงานก่อนและหลังการอบวัดการระเหยของโครเมียม พบว่าไม่เกิดเฟสอื่นใดเกิดขึ้นนอกจากสารประกอบ Cr_2O_3 เพียงเฟสเดียว

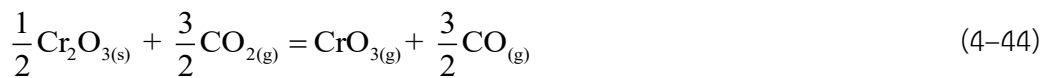


ภาพที่ 4-21 ผล XRD ของโครเมียมออกไซด์ก่อนและหลังการอบวัดระเหยในบรรยากาศ

Ar-20%CO₂ และ Ar-20%CO₂-40%H₂O

กรณีที่หนึ่ง สำหรับการวิเคราะห์อัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C ปฏิริยาการระเหยของโครเมียมอาจเกิดขึ้นจาก

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับโครเมียมออกไซด์แล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ ($\text{CrO}_{3(g)}$) ดังปฏิกิริยาที่ 4-44



เพื่อพิสูจน์สมมติฐานว่าปฏิกิริยาที่ (4-44) อาจเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ จึงคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียมโดยอ้างอิงจากสมการที่ 4-2 ถึง 4-5 โดยให้ความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบเป็น $p_{\text{CrO}_3(g)}$ ดังสมการที่ (4-45)

$$j_{\text{Cr}} = 0.664 \frac{M_{\text{Cr}}}{RT} D_{\text{mix-CrO}_3}^{2/3} \left(\frac{v_{l,T}}{L} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{\text{mix}}}{\mu_{\text{mix}}} \right)^{1/6} p_{\text{CrO}_3} \quad (4-45)$$

โดยที่ $p_{\text{CrO}_3(g)}$ คำนวณได้จากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ผ่านค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยา (Gibbs free energy of reaction) ที่ภาวะสมดุล ($\Delta_r G_T = 0$ J) แสดงดังสมการที่ (4-46)

$$\frac{p_{\text{CO}(g)}^{3/2} p_{\text{CrO}_3(g)}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(g)}^{1/2} p_{\text{CO}_2(g)}^{3/2}} = \exp \left(- \frac{\Delta_r G_{(4-44),T}^\circ}{RT} \right) \quad (4-46)$$

ในกรณีที่ปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์มีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นมากกว่า 1 ชนิด ทำให้การคำนวณหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความซับซ้อน เพื่อหาความดันย่อยของสารในสถานะแก๊สทุกชนิดในปฏิกิริยา สามารถอธิบายการหาค่าได้ดังนี้ ขั้นแรกใช้สมการแก๊สอุดมคติ (Ideal gas equation) ดังสมการที่ (4-47)

$$PV = nRT \quad (4-47)$$

เมื่อ P คือ ความดัน ในหน่วย bar n คือ โมลของสาร ในหน่วย mol V คือ ปริมาตรของแก๊ส ในหน่วย cm³ T คือ อุณหภูมิ ในหน่วย K และ R คือ ค่าคงที่ของแก๊สสากล พิจารณาระบบในการทดลองตั้งค่าอุณหภูมิให้มีค่าคงที่ปริมาตรของแก๊สในระบบมีค่าคงที่ทำให้ได้ความสัมพันธ์ความดันแปรผันตรงกับโมลของสารดังแสดงในสมการที่ (4-48)

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} = \text{constant} \quad (4-48)$$

ดังนั้น เราอาจพิจารณาได้ว่าสัดส่วนของความดันและโมลของสารของแก๊สในระบบทั้งหมดและสัดส่วนของความดันและโมลของสารของแก๊สใด ๆ ในระบบจะมีค่าคงที่ตามสมการที่ (4-49) ทำให้ได้ความสัมพันธ์ที่แสดงให้เห็นว่าค่าความดันย่อยของสารใด ๆ มีค่าเท่ากับสัดส่วนโมลของสาร

$$p_i = \frac{P_i}{P_{\text{total}}} = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} \quad (4-49)$$

การหาจำนวนโมลของสารที่ภาวะสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาเคมีใด ๆ สามารถหาได้จากความคืบหน้าของปฏิกิริยา (Progress variable) เพื่ออธิบายถึงที่มาของความคืบหน้าของปฏิกิริยา จึงเริ่มต้นด้วยสมการการเกิดปฏิกิริยาพื้นฐานของปฏิกิริยาใด ๆ ตามสมการที่ (4-50)



เนื่องด้วยจำนวนโมลของสารในภาวะสมดุลเปลี่ยนแปลงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับเลขปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric number; ν) ตามกฎสัดส่วนคงที่ (Law of definite proportions) ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของสารต่อเลขปริมาณสัมพันธ์ในภาวะสมดุลมีค่าคงที่ด้วย ค่าคงที่จากความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้ยามได้ว่าเป็นค่าการเปลี่ยนแปลงความคืบหน้าของปฏิกิริยา (λ) ดังแสดงตามสมการ (4-51)

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = \dots = d\lambda \quad (4-51)$$

สมการที่ (4-51) สามารถแสดงให้อยู่ในอีกรูปแบบหนึ่งดังสมการที่ (4-52)

$$dn_i = \nu_i d\lambda \quad (4-52)$$

จากนั้นทำการปริพันธ์สมการที่ (4-52) จากจำนวนโมลเริ่มต้นจนถึงจำนวนโมลที่เหลือเมื่อระบบเข้าสู่ภาวะสมดุล

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\lambda} d\lambda \quad (4-53)$$

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \lambda \quad (4-54)$$

เมื่อนำความสัมพันธ์จากสมการที่ (4-49) และ (4-54) มารวมกัน ทำให้ได้ความสัมพันธ์ของจำนวนโมลและความดันย่อยของแก๊สใด ๆ เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดเพียงปฏิกิริยาหนึ่งปฏิกิริยา ณ ภาวะสมดุล ดังสมการ (4-55)

$$p_{i,\text{eq}} = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = \frac{n_{i0} + \nu_i \lambda}{n_0 + \nu \lambda} \quad (4-55)$$

หากปฏิกิริยาที่เกิดมีหลายปฏิกิริยาความดันย่อยของแก๊สใด ๆ ณ ภาวะสมดุล หาได้ดังสมการโดยที่ i คือสารชนิดใด ๆ และ k คือปฏิกิริยาใด ๆ ดังสมการ (4-56)

$$p_{i,eq} = \frac{n_i}{n_{total}} = \frac{n_{i,0} + \sum_{k=1}^N \nu_{i,k} \lambda_k}{\sum_{i=1}^N n_{i,0} + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \nu_{i,k} \lambda_k} \quad (4-56)$$

สำหรับปฏิกิริยาที่ (4-44) ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ พิจารณาให้โมลสารในระบบมี 1 mol จะได้ว่ามี Ar 0.8 mol และ CO₂ 0.2 mol ที่ภาวะเริ่มต้นและจำนวนโมลสุดท้ายที่ภาวะสมดุลของสารแต่ละชนิดจะมีค่าดังแสดง กำหนดให้ความเข้มข้นของปฏิกิริยา (4-44) มีค่า $\lambda_{(4-44)}$

$$n_{CO_2} = 0.2 - 1.5\lambda_{(4-44)} \quad (4-57)$$

$$n_{CO} = 1.5\lambda_{(4-44)} \quad (4-58)$$

$$n_{CrO_3} = \lambda_{(4-44)} \quad (4-59)$$

$$n_{Ar} = 0.8 \quad (4-60)$$

$$n_{total} = 1 + \lambda_{(4-44)} \quad (4-61)$$

เมื่อได้จำนวนโมลที่ภาวะสมดุลของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่เกิดตามสมการที่ (4-44) จึงแทนค่าจำนวนโมลที่ภาวะสมดุลลงในสมการที่ 4-55 ทำให้ได้ค่าความดันย่อยของแก๊สชนิดต่าง ๆ ดังแสดง

$$p_{CO_2(g),eq} = \frac{0.2 - 1.5\lambda_{(4-44)}}{1 + \lambda_{(4-44)}} \quad (4-62)$$

$$p_{CO(g),eq} = \frac{1.5\lambda_{(4-44)}}{1 + \lambda_{(4-44)}} \quad (4-63)$$

$$p_{CrO_3(g),eq} = \frac{\lambda_{(4-44)}}{1 + \lambda_{(4-44)}} \quad (4-64)$$

แทนค่าความดันย่อยของแก๊สชนิดต่าง ๆ ตามสมการที่ 4-62 ถึง 4-64 ลงในสมการที่ 4-46 แสดงดังสมการที่ 4-65

$$\frac{(1.5\lambda_{(4-44)})^{3/2} (\lambda_{(4-44)})}{(0.2 - 1.5\lambda_{(4-44)})^{3/2} (1 + \lambda_{(4-44)})} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_{(4-44),T}}{RT}\right) \quad (4-65)$$

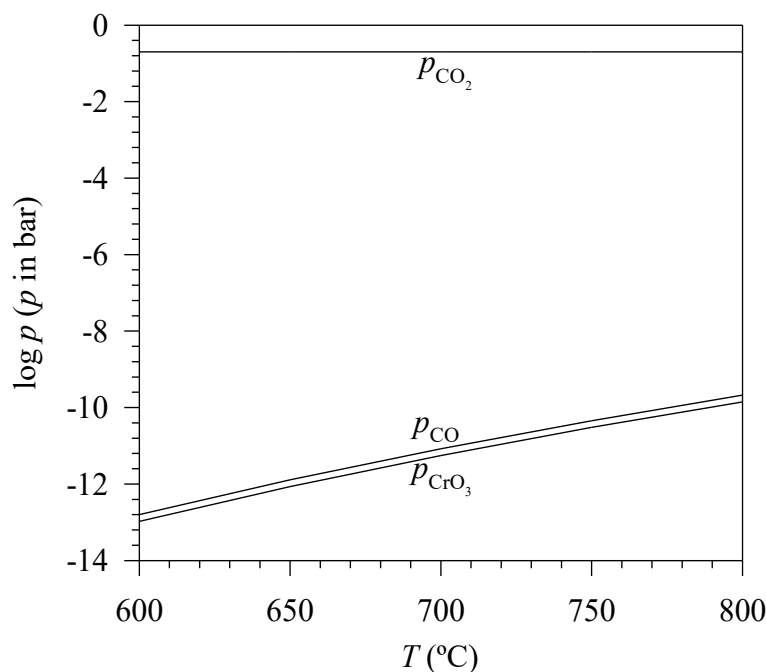
ในการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยา (Gibbs free energy of reaction) ที่อุณหภูมิใด ๆ เพื่อความง่ายต่อการวิเคราะห์แก๊ส Wiman et al. [67] เสนอว่า $\Delta_r H_T \approx \Delta_r H_{298K}^\circ$ และ $\Delta_r S_T \approx \Delta_r S_{298K}^\circ$ [68] ใช้ค่าในตารางที่ 4-5 และ 4-8 ทำให้ได้สมการการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใด ๆ ดังสมการที่ (4-66)

ตารางที่ 4-8 ค่าเอนทัลปีของการก่อเกิดและค่าเอนโทรปีที่ภาวะมาตรฐานของสาร [21, 60]

สาร	$\Delta_f H_{298K}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S_{298K}° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO _{2(g)}	-393.5	213.7
CO _(g)	-110.5	197.5
C _(g)	716.7	158
CrO _{3(s)}	-587.0	73.2

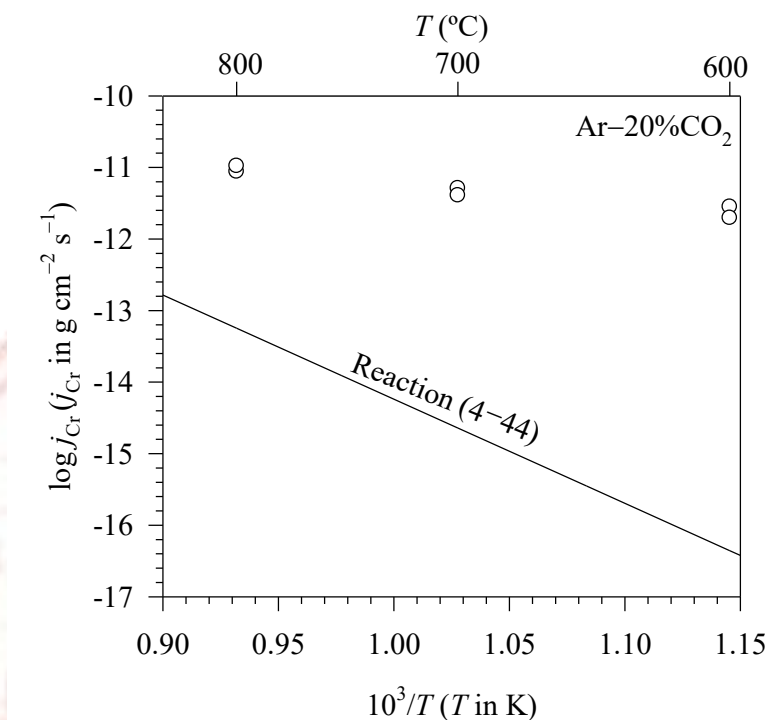
$$\Delta_r G_{(4-44),T}^\circ = 699,850 - 205.8T \text{ (J mol}^{-1}\text{)} \quad (4-66)$$

การคำนวณหาความคืบหน้าของปฏิกิริยาที่ (4-44) หรือ $\lambda_{(4-44)}$ ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ในบรรยากาศ Ar–20%CO₂ พบว่ามีค่าเท่ากับ 1.06×10^{-13} – 1.40×10^{-10} จากนั้นนำค่า $\lambda_{(4-44)}$ แทนค่าลงในสมการที่ 4-62 ถึง 4-64 เพื่อหาค่าความดันย่อยของสารทุกชนิดจะได้ว่า $p_{\text{CO}_2(g),eq}$ มีค่าเท่ากับ 0.2 bar $p_{\text{CO(g),eq}}$ มีค่าเท่ากับ 1.59×10^{-13} – 2.10×10^{-10} bar และ $p_{\text{CrO}_3(g),eq}$ มีค่าเท่ากับ 1.06×10^{-13} – 1.40×10^{-10} bar ดังแสดงในภาพที่ 4-22



ภาพที่ 4-22 ค่าความดันย่อยของแก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (4-44) ที่ภาวะสมดุลในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C

จากนั้นนำค่า $p_{\text{CrO}_3(\text{g})}$ ที่ได้จากการคำนวณแทนค่าลงในสมการที่ 4-45 เพื่อหาค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปจากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปจากการทดลองดังภาพที่ 4-23 ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ พบว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการคำนวณมีค่า $4.40 \times 10^{-17} - 5.66 \times 10^{-14} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่วัดได้ในการทดลองอย่างมีนัยสำคัญ จึงอภิปรายได้ว่าสมมติฐานว่าปฏิกิริยาที่ (4-44) อาจเกิดเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C จึงไม่สมเหตุสมผล



ภาพที่ 4-23 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C (O) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-44)

เนื่องจากสมมติฐานกรณีที่หนึ่งคาดการณ์ว่าปฏิกิริยาการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C อาจเกิดปฏิกิริยาการระเหยตามปฏิกิริยาที่ (4-44) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ (CrO_{3(g)}) ไม่สามารถใช้ประมาณค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปได้จึงนำไปสู่สมมติฐาน กรณีที่สอง ว่าด้วยปฏิกิริยาการระเหยในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C อาจเกิดตามปฏิกิริยาที่ (4-40) โดยที่แก๊ส O₂ ที่เป็นสารตั้งต้นทั้งในปฏิกิริยาที่ (4-40) เกิดจากปฏิกิริยาแตกตัวเนื่องจากความร้อนของแก๊ส CO₂ และ H₂O

ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ แก๊ส O₂ อาจเกิดจากปฏิกิริยาแตกตัวเนื่องจากความร้อนของแก๊ส CO₂ ตามปฏิกิริยาที่ (4-67) พร้อมทั้งเกิดแก๊ส CO เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมด้วย ในขณะเดียวกันแก๊ส CO เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมจากปฏิกิริยาที่ (4-67) ก็อาจจะเกิดการแตกตัวเป็นแก๊ส CO₂ และแก๊ส C ตามปฏิกิริยาที่ (4-68)



โดยที่ค่าความดันย่อยของแก๊สในภาวะสมดุลจากปฏิกิริยาที่ (4-67) และ (4-68) คำนวณได้จากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ผ่านค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยา (Gibbs free energy of reaction) ที่ภาวะสมดุล ($\Delta_r G_T = 0$ J) แสดงดังสมการที่ 4-69 และ 4-70

$$\frac{p_{\text{O}_{2(g)}}^{1/2} p_{\text{CO}_{(g)}}}{p_{\text{CO}_{2(g)}}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-67),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-69)$$

$$\frac{p_{\text{CO}_{2(g)}}^{1/2} p_{\text{C}_{(g)}}^{1/2}}{p_{\text{CO}_{(g)}}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-68),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-70)$$

สำหรับการคำนวณหาความดันย่อยของแก๊สทุกชนิดที่สมดุลเพื่อใช้ในการคำนวณในสมการที่ 4-69 และ 4-70 ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ พิจารณาให้โมลสารในระบบมี 1 mol จะได้ว่ามีแก๊ส Ar 0.8 mol และแก๊ส CO₂ 0.2 mol ที่ภาวะเริ่มต้นและจำนวนโมลสุดท้ายที่ภาวะสมดุลของสารแต่ละชนิดจะมีค่าดังแสดงตามสมการที่ 4-71 ถึง 4-76 กำหนดให้ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-67) และปฏิกิริยา (4-68) มีค่า $\lambda_{(4-67)}$ และ $\lambda_{(4-68)}$ ตามลำดับ เนื่องจากพิจารณา 2 ปฏิกิริยาจึงให้เป็นกรณีความคืบหน้าแบบ 2 λ

$$n_{\text{CO}_2} = 0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)} \quad (4-71)$$

$$n_{\text{CO}} = \lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)} \quad (4-72)$$

$$n_{\text{O}_2} = 0.5\lambda_{(4-67)} \quad (4-73)$$

$$n_{\text{C}_{(g)}} = 0.5\lambda_{(4-68)} \quad (4-74)$$

$$n_{\text{Ar}} = 0.8 \quad (4-75)$$

$$n_{\text{total}} = 1 + 0.5\lambda_{(4-67)} \quad (4-76)$$

เมื่อได้จำนวนโมลที่ภาวะสมดุลของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่เกิดตามปฏิกิริยาที่ (4-67) และปฏิกิริยา (4-68) จึงแทนค่าจำนวนโมลที่ภาวะสมดุลลงในสมการที่ 4-56 ทำให้ได้ค่าความดันย่อยของแก๊สชนิดต่าง ๆ ดังแสดง

$$p_{\text{CO}_{2(g)}} = \frac{0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)}} \quad (4-77)$$

$$p_{\text{CO(g)}} = \frac{\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)}} \quad (4-78)$$

$$p_{\text{O}_2(\text{g})} = \frac{0.5\lambda_{(4-67)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)}} \quad (4-79)$$

$$p_{\text{C(g)}} = \frac{0.5\lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)}} \quad (4-80)$$

แทนค่าความดันย่อยของแก๊สชนิดต่าง ๆ ตามสมการที่ 4-77 ถึง 4-80 ลงในสมการที่ 4-69 และ 4-70 แสดงดังสมการที่ 4-81 และ 4-82

$$\left(\frac{0.5\lambda_{(4-67)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)}} \right)^{1/2} \left(\frac{\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)}}{0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)}} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta_r G_{(4-67),T}^\circ}{RT} \right) \quad (4-81)$$

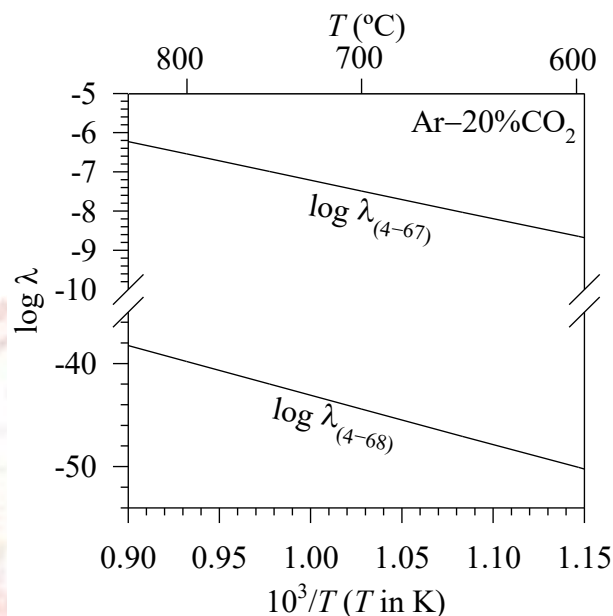
$$\frac{(0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)})^{1/2} (0.5\lambda_{(4-68)})^{1/2}}{(\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)})} = \exp \left(- \frac{\Delta_r G_{(4-68),T}^\circ}{RT} \right) \quad (4-82)$$

โดยที่ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใด ๆ ของปฏิกิริยาที่ (4-67) และ (4-68) สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (4-83) และ (4-84)

$$\Delta_r G_{(4-67),T}^\circ = 283,000 - 86.35T \quad (\text{J mol}^{-1}) \quad (4-83)$$

$$\Delta_r G_{(4-68),T}^\circ = 272,000 + 11.65T \quad (\text{J mol}^{-1}) \quad (4-84)$$

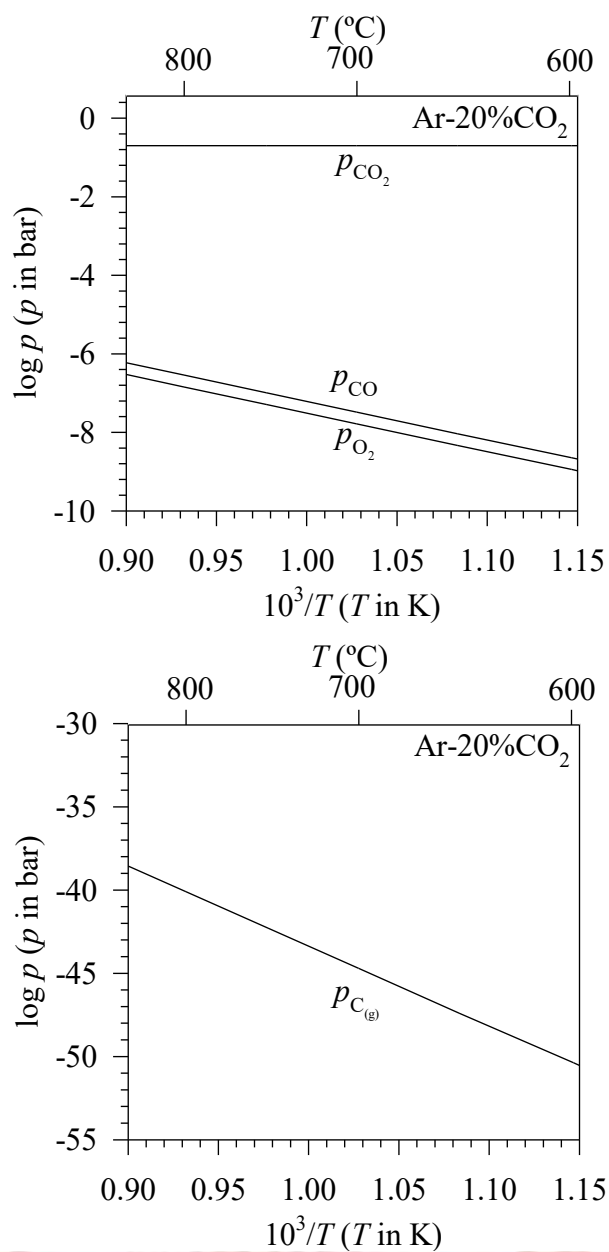
การคำนวณหาความคืบหน้าของปฏิกิริยาที่ (4-67) หรือ $\lambda_{(4-67)}$ ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ พบว่ามีค่าเท่ากับ 2.20×10^{-9} – 2.86×10^{-7} และความคืบหน้าของปฏิกิริยาที่ (4-68) หรือ $\lambda_{(4-68)}$ มีค่า 7.30×10^{-51} – 1.60×10^{-40} ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ดังแสดงตามภาพที่ 4-24



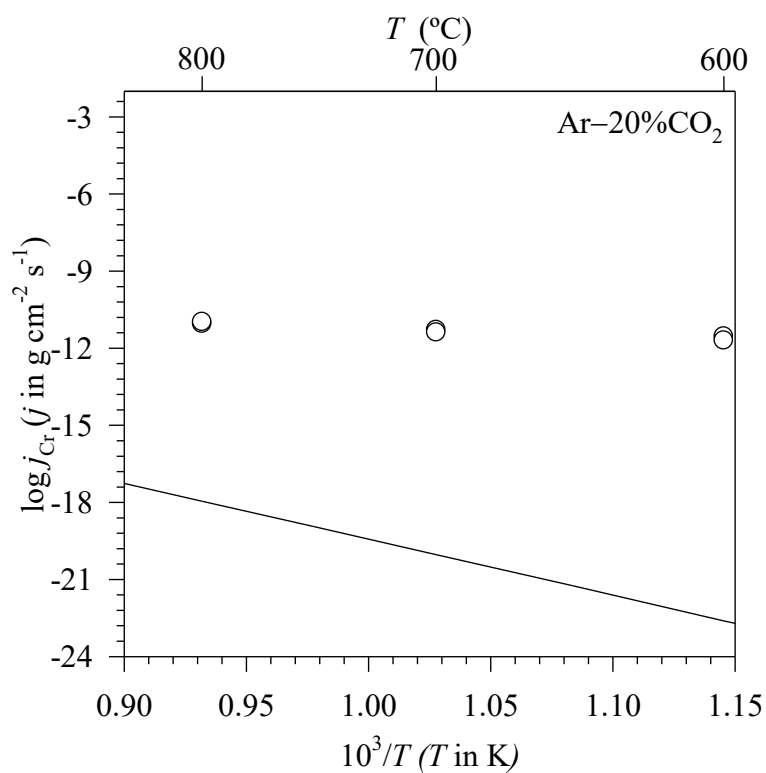
ภาพที่ 4-24 ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-67) และ (4-68) ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂

จากนั้นนำค่า $\lambda_{(4-67)}$ และ $\lambda_{(4-68)}$ แทนค่าลงในสมการที่ 4-77 ถึง 4-80 เพื่อหาค่าความดันย่อยของสารทุกชนิดจะได้ว่า $p_{\text{CO}_2(\text{g})}$ มีค่าเท่ากับ 0.2 bar $p_{\text{CO}(\text{g})}$ มีค่าเท่ากับ 2.26×10^{-9} – 2.87×10^{-7} bar $p_{\text{C}(\text{g})}$ มีค่าเท่ากับ 4.19×10^{-51} – 7.95×10^{-41} bar และ $p_{\text{O}_2(\text{g})}$ 1.13×10^{-9} – 1.44×10^{-7} bar ดังแสดงในภาพที่ 4-25

จากนั้นแทนค่า $p_{\text{O}_2(\text{g})}$ ที่ได้ลงในสมการที่ 4-41 ทำให้ได้ค่าผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ ($\text{CrO}_3(\text{g})$) มีค่าเท่ากับ 6.31×10^{-20} – 2.81×10^{-15} bar นำค่า $p_{\text{CrO}_3(\text{g})}$ ที่ได้จากการคำนวณแทนค่าลงในสมการที่ 4-45 เพื่อหาค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปจากการทดลองดังภาพที่ 4-26 ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ พบว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการคำนวณมีค่าในช่วง 2.47×10^{-23} – 1.12×10^{-18} g cm⁻² s⁻¹ ซึ่งมิต้านน้อยกว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่วัดได้จริง สมมติฐานว่าปฏิกิริยาการระเหยเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (4-40) โดยแก๊ส O₂ มาจากการแตกตัวเนื่องจากความร้อนตามปฏิกิริยา (4-67) จึงไม่สมเหตุสมผล



ภาพที่ 4-25 ค่าความดันย่อยแก๊สต่าง ๆ ที่ภาวะสมดุลจากปฏิกิริยา (4-67) และ (4-68) ใน
บรรยากาศ Ar-20%CO₂



ภาพที่ 4-26 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C (O) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-40) โดยใช้ความคืบหน้าของปฏิกิริยา

ตารางที่ 4-9 แสดงความคืบหน้าของปฏิกิริยาในบรรยากาศ Ar-20% CO₂ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C ในแต่ละกรณี

ตารางที่ 4-9 ความเคิบหน้าของปฏิกิริยาในบรรยากาศ Ar-20% CO₂ ที่อุณหภูมิ 600-800 °C

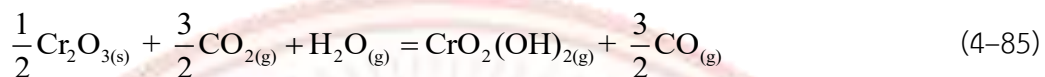
อุณหภูมิ (°C)	ความเคิบหน้าของปฏิกิริยาในบรรยากาศ Ar-20% CO ₂ -40% H ₂ O	
	กรณีที่ 1 ($\lambda_{(4-44)}$)	กรณีที่ 2
600	1.06×10^{-13}	$\lambda_{(4-67)} \quad 2.26 \times 10^{-9}$
		$\lambda_{(4-68)} \quad 8.39 \times 10^{-51}$
700	5.57×10^{-12}	$\lambda_{(4-67)} \quad 3.27 \times 10^{-8}$
		$\lambda_{(4-68)} \quad 3.90 \times 10^{-45}$
800	1.40×10^{-10}	$\lambda_{(4-67)} \quad 2.87 \times 10^{-7}$
		$\lambda_{(4-68)} \quad 1.59 \times 10^{-40}$

หมายเหตุ $\lambda_{(4-44)}$ คือ ความเคิบหน้าของปฏิกิริยา $1/2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 3/2\text{CO}_{2(g)} = \text{CrO}_{3(g)} + 3/2\text{CO}_{(g)}$

$\lambda_{(4-67)}$ คือ ความเคิบหน้าของปฏิกิริยา $\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$

$\lambda_{(4-68)}$ คือ ความเคิบหน้าของปฏิกิริยา $\text{CO}_{(g)} = 1/2\text{CO}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$

ในการวิเคราะห์การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ที่อุณหภูมิ 600-800 °C สมมติฐาน กรณีที่หนึ่ง ปฏิกิริยาการระเหยของโครเมียมอาจเกิดขึ้นจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำทำปฏิกิริยากับโครเมียมออกไซด์แล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ (CrO₂(OH)_{2(g)}) ดังปฏิกิริยาที่ (4-85)



พิสูจน์สมมติฐานว่าปฏิกิริยาที่ (4-85) อาจเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O จึงคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียมโดยให้ความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบเป็น $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(g)}$ แสดงดังสมการที่ 4-86

$$j_{\text{Cr}} = 0.664 \frac{M_{\text{Cr}}}{RT} D_{\text{mix-CrO}_2(\text{OH})_2}^{2/3} \left(\frac{v_{l,T}}{L} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{\text{mix}}}{\mu_{\text{mix}}} \right)^{1/6} p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} \quad (4-86)$$

โดยที่ $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(g)}$ คำนวณได้จากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ผ่านค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยา (Gibbs free energy of reaction) ที่ภาวะสมดุล ($\Delta_r G_T = 0$ J) แสดงดังสมการที่ (4-87)

$$\frac{p_{\text{CO}(g)}^{3/2} p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(g)}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(g)}^{1/2} p_{\text{CO}_2(g)}^{3/2} p_{\text{H}_2\text{O}(g)}} = \exp \left(- \frac{\Delta_r G_{(4-85),T}^\circ}{RT} \right) \quad (4-87)$$

สำหรับปฏิกิริยาที่ (4-85) ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O พิจารณาให้โมลสารในระบบมี 1 mol จะได้ว่ามี แก๊ส Ar 0.4 mol แก๊ส CO₂ 0.2 mol และ ไอน้ำ 0.4 mol ที่ภาวะเริ่มต้นและจำนวนโมลสุดท้ายที่ภาวะสมดุลของสารแต่ละชนิดจะมีค่าดังแสดงตามสมการที่ (4-88) ถึง (4-93) กำหนดให้ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-85) มีค่า $\lambda_{(4-85)}$

$$n_{\text{CO}_2} = 0.2 - 1.5\lambda_{(4-85)} \quad (4-88)$$

$$n_{\text{CO}} = 1.5\lambda_{(4-85)} \quad (4-89)$$

$$n_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} = \lambda_{(4-85)} \quad (4-90)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4 - \lambda_{(4-85)} \quad (4-91)$$

$$n_{\text{Ar}} = 0.4 \quad (4-92)$$

$$n_{\text{total}} = 1 \quad (4-93)$$

เมื่อได้จำนวนโมลที่ภาวะสมดุลของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่เกิดตามปฏิกิริยาที่ (4-85) จึงแทนค่าจำนวนโมลที่ภาวะสมดุลลงในสมการที่ 4-55 ทำให้ได้ค่าความดันย่อยของแก๊สชนิดต่าง ๆ ดังแสดง

$$p_{\text{CO}_2(\text{g})} = 0.2 - 1.5\lambda_{(4-85)} \quad (4-94)$$

$$p_{\text{CO}(\text{g})} = 1.5\lambda_{(4-85)} \quad (4-95)$$

$$p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})} = \lambda_{(4-85)} \quad (4-96)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 0.4 - \lambda_{(4-85)} \quad (4-97)$$

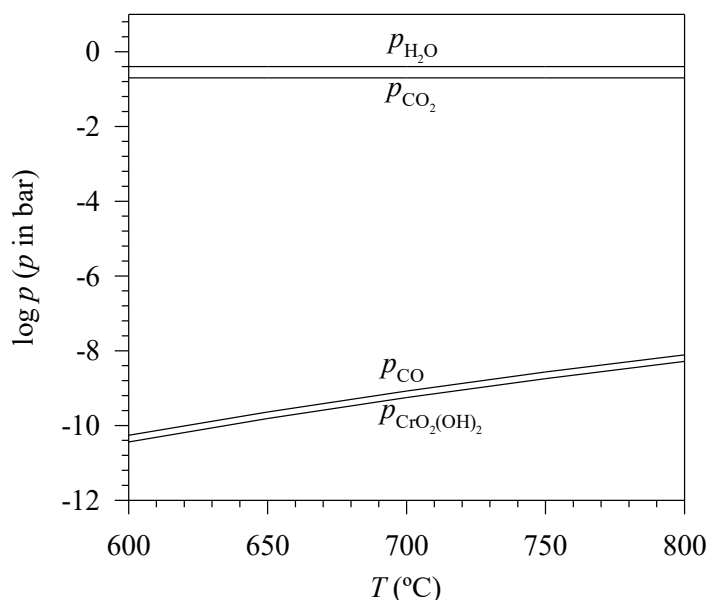
แทนค่าความดันย่อยของแก๊สชนิดต่าง ๆ ตามสมการที่ 4-94 ถึง 4-97 ลงในสมการที่ 4-87 แสดงดังสมการที่ 4-98

$$\frac{(1.5\lambda_{(4-85)})^{3/2}(\lambda_{(4-85)})}{(0.2 - 1.5\lambda_{(4-85)})^{3/2}(0.4 - \lambda_{(4-85)})} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-85),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-98)$$

การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยา (Gibbs free energy of reaction) ที่อุณหภูมิใด โดยใช้ค่าในตารางที่ 4-5 และ 4-8 แสดงได้ตามสมการที่ 4-99

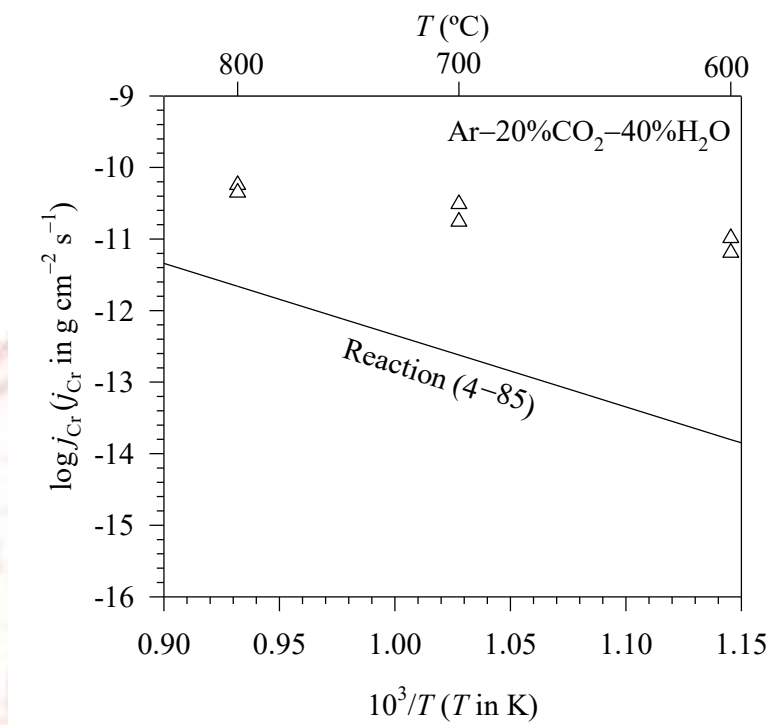
$$\Delta_r G_{(4-85),T}^\circ = 482,550 - 85.9T \text{ (J mol}^{-1}\text{)} \quad (4-99)$$

การคำนวณหาความคืบหน้าของปฏิกิริยาที่ (4-85) หรือ $\lambda_{(4-85)}$ ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ในบรรยากาศ Ar–20%CO₂–40%H₂O พบว่ามีค่าเท่ากับ 3.64×10^{-11} – 5.18×10^{-9} จากนั้นนำค่า $\lambda_{(4-85)}$ แทนค่าลงในสมการที่ 4-94 ถึง 4-97 เพื่อหาค่าความดันย่อยของสารทุกชนิดจะได้ว่า $p_{\text{CO}_2(\text{g})}$ มีค่าเท่ากับ 0.2 bar $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ ค่าเท่ากับ 0.4 bar $p_{\text{CO}(\text{g})}$ มีค่าเท่ากับ 5.46×10^{-11} – 7.77×10^{-9} bar และ $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})}$ มีค่าเท่ากับ 3.64×10^{-11} – 5.18×10^{-9} bar ดังแสดงในภาพที่ 4–



ภาพที่ 4-27 ค่าความดันย่อยของแก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (4-85) ที่ภาวะสมดุลในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C

นำค่า $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})}$ ที่ได้จากการคำนวณแทนค่าลงในสมการที่ 4-86 เพื่อหาค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปจากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปจากการทดลองดังภาพที่ 4-28 ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O พบว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการคำนวณมีค่าในช่วง 1.57×10^{-14} – 2.18×10^{-12} g cm⁻² s⁻¹ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่วัดได้จริงอย่างมีนัยสำคัญ จึงอภิปรายได้ว่าสมมติฐานว่าปฏิกิริยาที่ (4-85) อาจเกิดเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ที่อุณหภูมิ 600–800 °C จึงไม่สมเหตุสมผล



ภาพที่ 4-28 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ที่อุณหภูมิ 600–800 °C (Δ) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-85)

กรณีที่สอง เนื่องจากกรณีที่หนึ่งไม่สมเหตุสมผลจึงนำไปสู่สมมติฐานในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ปฏิกิริยาการระเหยของโครเมียมอาจเกิดจากปฏิกิริยาที่ (4-1) โดยที่แก๊ส O₂ อาจเกิดจากปฏิกิริยาแตกตัวเนื่องจากความร้อนของแก๊ส CO₂ ตามปฏิกิริยาที่ (4-67) พร้อมทั้งเกิดแก๊ส CO เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมด้วย ในขณะที่เดียวกันแก๊ส CO เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมจากปฏิกิริยาที่ (4-67) ก็อาจเกิดการแตกตัวเป็นแก๊ส CO₂ และแก๊ส C ตามปฏิกิริยาที่ (4-68) และแก๊ส O₂ อาจเกิดจากปฏิกิริยาแตกตัวเนื่องจากความร้อนของ H₂O ตามปฏิกิริยาที่ (4-100) ร่วมด้วย



เพื่อการหาค่าความดันย่อยของสารผลิตภัณฑ์ตามปฏิกิริยา (4-67) (4-68) และ (4-100) สามารถคำนวณหาได้จากค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยา (Gibbs free energy of reaction) ที่ภาวะสมดุล ($\Delta_r G_T = 0$ J) ดังแสดงได้ดังสมการที่ 4-69 4-70 และ 4-101

$$\frac{p_{\text{O}_{2(g)}}^{1/2} p_{\text{H}_{2(g)}}}{p_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-100),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-101)$$

ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยา (Gibbs free energy of reaction) ที่อุณหภูมิใด ๆ ของปฏิกิริยาที่ (4-67) สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 4-83 ปฏิกิริยา (4-68) สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 4-84 ในส่วนของปฏิกิริยา (4-100) สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 4-102 โดยอ้างอิงจากค่า $\Delta_f H_{298K}^\circ$ และ S_{298K}° ของสารชนิดใด ๆ ในตารางที่ 4-6 และ 4-10

$$\Delta_r G_{(4-100),T}^\circ = 241,800 - 44.5T \text{ (J mol}^{-1}\text{)} \quad (4-102)$$

การคำนวณหาความดันย่อยของแก๊สที่ภาวะสมดุลจากปฏิกิริยาที่ (4-67) (4-68) และ (4-100) เริ่มโดยหาค่าจำนวนโมลสุดท้ายที่ภาวะสมดุลของแก๊สแต่ละตัวในระบบดังแสดงตามชุดสมการที่ (4-103) ถึง (4-110) โดยกำหนดให้แก๊สรวมในระบบมีค่าเท่ากับ 1 mol ในบรรยากาศการทดลองนี้ศึกษาการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O จึงมีแก๊สอาร์กอน 0.4 mol แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 0.2 mol และไอน้ำ 0.4 mol กำหนดความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-67) คือ $\lambda_{(4-67)}$ ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-68) คือ $\lambda_{(4-68)}$ และความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-100) คือ $\lambda_{(4-100)}$ [69]

$$n_{O_2} = 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} \quad (4-103)$$

$$n_{CO_2} = 0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)} \quad (4-104)$$

$$n_{CO} = \lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)} \quad (4-105)$$

$$n_{H_2O} = 0.4 - \lambda_{(4-100)} \quad (4-106)$$

$$n_{H_2} = \lambda_{(4-100)} \quad (4-107)$$

$$n_{C_{(g)}} = 0.5\lambda_{(4-68)} \quad (4-108)$$

$$n_{Ar} = 0.4 \quad (4-109)$$

$$n_{total} = 1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} \quad (4-110)$$

เมื่อได้จำนวนโมลที่ภาวะสมดุลของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่เกิดตามปฏิกิริยาที่ (4-67) (4-68) และ (4-100) จึงแทนค่าจำนวนโมลที่ภาวะสมดุลลงในสมการที่ 4-56 ทำให้ได้ค่าความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอน ดังแสดงตามสมการที่ 4-111 ถึง 4-116

$$p_{O_{2(g)}} = \frac{0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)}} \quad (4-111)$$

$$p_{\text{CO}_{2(g)}} = \frac{0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)}} \quad (4-112)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}} = \frac{0.4 - \lambda_{(4-100)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)}} \quad (4-113)$$

$$p_{\text{CO}_{(g)}} = \frac{\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)}} \quad (4-114)$$

$$p_{\text{H}_{2(g)}} = \frac{\lambda_{(4-100)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)}} \quad (4-115)$$

$$p_{\text{C}_{(g)}} = \frac{0.5\lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)}} \quad (4-116)$$

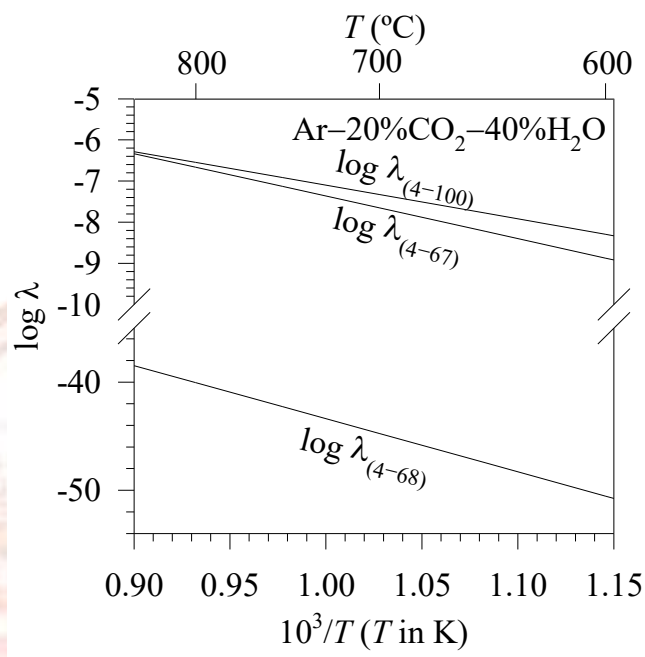
แทนค่าความดันย่อยของแก๊สชนิดต่าง ๆ ตามสมการที่ 4-111 ถึง 4-116 ลงในสมการที่ 4-69 4-70 และ 4-101 แสดงตามสมการที่ 4-117 ถึง 4-119

$$\frac{(0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)})^{1/2} (\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)})}{(1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)})^{1/2} (0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)})} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-67),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-117)$$

$$\frac{(0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)})^{1/2} (0.5\lambda_{(4-68)})^{1/2}}{(\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)})} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-68),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-118)$$

$$\frac{(0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)})^{1/2} (\lambda_{(4-100)})}{(1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)})^{1/2} (0.4 - \lambda_{(4-100)})} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-100),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-119)$$

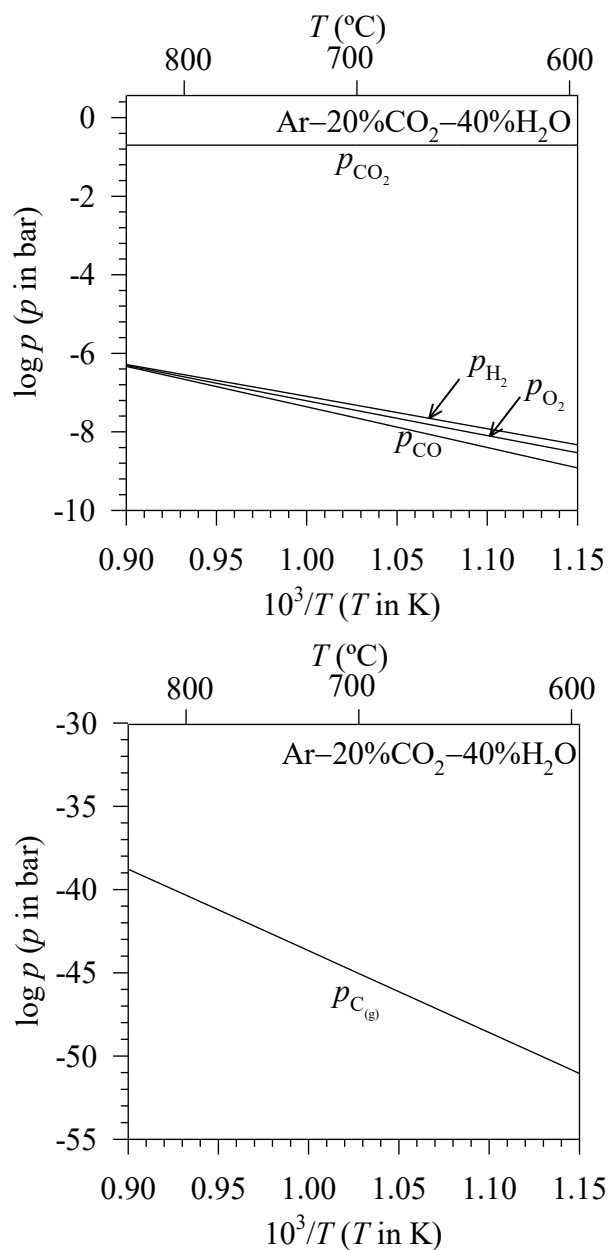
จากการคำนวณค่าความเค้นหน้าของปฏิกิริยาในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ค่า $\lambda_{(4-67)}$ มีค่าอยู่ในช่วง 1.34×10^{-9} – 2.17×10^{-7} $\lambda_{(4-68)}$ มีค่าอยู่ในช่วง 2.95×10^{-51} – 9.09×10^{-41} และค่า $\lambda_{(4-100)}$ มีค่าอยู่ในช่วง 5.07×10^{-9} – 2.85×10^{-7} ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C โดยแสดงดังในภาพที่ 4-29



ภาพที่ 4-29 ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-67) (4-68) และ (4-100) ในบรรยากาศ

Ar-20%CO₂-40%H₂O

เมื่อแทนค่าความคืบหน้าของปฏิกิริยาลงในสมการที่ 4-111 ถึง 4-116 จะพบว่าแก๊สออกซิเจนที่แตกตัวจากปฏิกิริยา (4-67) และ ปฏิกิริยาที่ (4-100) มีค่าอยู่ในช่วง 3.21×10^{-9} – 2.51×10^{-7} bar แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 0.2 bar ไอน้ำมีค่าเท่ากับ 0.4 bar แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าอยู่ในช่วง 1.34×10^{-9} – 2.17×10^{-7} bar แก๊สไฮโดรเจนมีค่าอยู่ในช่วง 5.07×10^{-9} – 2.85×10^{-7} bar และแก๊สคาร์บอนมีค่าอยู่ในช่วง 1.48×10^{-51} – 4.55×10^{-41} bar ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ที่อุณหภูมิ 600–800°C ดังแสดงในภาพที่ 4-30 จากนั้นแทนค่า $p_{\text{O}_2(\text{g})}$ ที่ได้ลงในสมการที่ 4-16 ทำให้ได้ค่าผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ ($\text{CrO}_2(\text{OH})_{2(\text{g})}$) ($p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$) มีค่าเท่ากับ 2.19×10^{-13} – 3.53×10^{-11} bar



ภาพที่ 4-30 ความดันย่อยแก๊สต่าง ๆ ที่ภาวะสมดุลในบรรยากาศ $\text{Ar-20\%CO}_2\text{-40\%H}_2\text{O}$

กรณีที่สาม การคำนวณหา $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ ในบรรยากาศการทดลองศึกษาการระเหยของโครเมียม ในบรรยากาศ $\text{Ar-20\%CO}_2\text{-40\%H}_2\text{O}$ อีกวิธีหนึ่งคือการหาค่าความคืบหน้าของปฏิกิริยาที่ (4-1) (4-82) (4-83) และ (4-100) โดยเริ่มจากการหาค่าจำนวนโมลสุดท้ายที่ภาวะสมดุลของแก๊สแต่ละตัว ในระบบดังแสดงตามชุดสมการที่ (4-120) ถึง (4-127) โดยกำหนดให้แก๊สรวมในระบบมีค่าเท่ากับ 1 mol จึงมีแก๊สอาร์กอน 0.4 mol แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 0.2 mol และไอน้ำ 0.4 mol กำหนด

ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-1) คือ $\lambda_{(4-1)}$ ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-67) คือ $\lambda_{(4-67)}$ ความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-68) คือ $\lambda_{(4-68)}$ และความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-100) คือ $\lambda_{(4-100)}$

$$n_{O_2} = 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)} \quad (4-120)$$

$$n_{H_2O} = 0.4 - \lambda_{(4-100)} - \lambda_{(4-1)} \quad (4-121)$$

$$n_{H_2} = \lambda_{(4-100)} \quad (4-122)$$

$$n_{CO_2} = 0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)} \quad (4-123)$$

$$n_{CO} = \lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)} \quad (4-124)$$

$$n_{C(g)} = 0.5\lambda_{(4-68)} \quad (4-125)$$

$$n_{CrO_2(OH)_2} = \lambda_{(4-1)} \quad (4-126)$$

$$n_{total} = 1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)} \quad (4-127)$$

เมื่อได้จำนวนโมลที่ภาวะสมดุลของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่เกิดตามปฏิกิริยาที่ (4-1) (4-67) (4-68) และ (4-100) จึงแทนค่าจำนวนโมลที่ภาวะสมดุลลงในสมการที่ 4-56 ทำให้ได้ค่าความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอน และผลิตภัณฑ์ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ ($CrO_2(OH)_2$) ดังแสดงตามสมการที่ 4-128 ถึง 4-134

$$p_{O_2} = \frac{0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)}} \quad (4-128)$$

$$p_{H_2O} = \frac{0.4 - \lambda_{(4-100)} - \lambda_{(4-1)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)}} \quad (4-129)$$

$$p_{H_2} = \frac{\lambda_{(4-100)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)}} \quad (4-130)$$

$$p_{CO_2} = \frac{0.2 - \lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)}} \quad (4-131)$$

$$p_{CO} = \frac{\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)}} \quad (4-132)$$

$$p_{C(g)} = \frac{0.5\lambda_{(4-68)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)}} \quad (4-133)$$

$$p_{CrO_2(OH)_2} = \frac{\lambda_{(4-1)}}{1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)}} \quad (4-134)$$

แทนค่าความดันย่อยของแก๊สชนิดต่าง ๆ ตามสมการที่ 4-128 ถึง 4-134 ลงในสมการที่ 4-16 4-69 4-70 และ 4-101 แสดงตามสมการที่ 4-135 ถึง 4-138

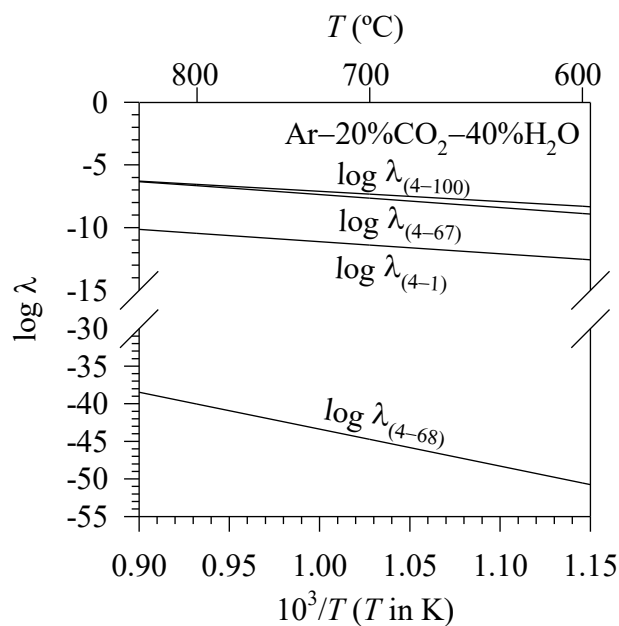
$$\frac{(1 + 0.5\lambda_{(4-100)} + 0.5\lambda_{(4-67)} - 0.75\lambda_{(4-1)})^{3/4}(\lambda_{(4-1)})}{(0.5\lambda_{(4-100)} + 0.5\lambda_{(4-67)} - 0.75\lambda_{(4-1)})^{3/4}(0.4 - \lambda_{(4-100)} - \lambda_{(4-1)})} \\ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-1),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-135)$$

$$\frac{(0.5\lambda_{(4-100)} + 0.5\lambda_{(4-67)} - 0.75\lambda_{(4-1)})^{1/2}(\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)})}{(1 + 0.5\lambda_{(4-100)} + 0.5\lambda_{(4-67)} - 0.75\lambda_{(4-1)})^{1/2}(0.2 - \lambda_{(4-67)} - 0.5\lambda_{(4-68)})} \\ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-67),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-136)$$

$$\frac{(0.2 - \lambda_{(4-67)} - 0.5\lambda_{(4-68)})^{1/2}(0.5\lambda_{(4-68)})^{1/2}}{(\lambda_{(4-67)} - \lambda_{(4-68)})} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-68),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-137)$$

$$\frac{(0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)})^{1/2}(\lambda_{(4-100)})}{(1 + 0.5\lambda_{(4-67)} + 0.5\lambda_{(4-100)} - 0.75\lambda_{(4-1)})^{1/2}(0.4 - \lambda_{(4-100)} - \lambda_{(4-1)})} \\ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4-100),T}^\circ}{RT}\right) \quad (4-138)$$

จากการคำนวณค่าความคืบหน้าของปฏิกิริยาตามสมการที่ (4-135) ถึง (4-138) พบว่าค่า $\lambda_{(4-1)}$ มีค่าอยู่ในช่วง 2.19×10^{-13} – 3.53×10^{-11} $\lambda_{(4-67)}$ มีค่าอยู่ในช่วง 1.34×10^{-9} – 2.17×10^{-7} $\lambda_{(4-68)}$ มีค่าอยู่ในช่วง 2.96×10^{-51} – 9.09×10^{-41} และค่า $\lambda_{(4-100)}$ มีค่าอยู่ในช่วง 5.07×10^{-9} – 2.85×10^{-7} ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ดังแสดงในภาพที่ 4-31

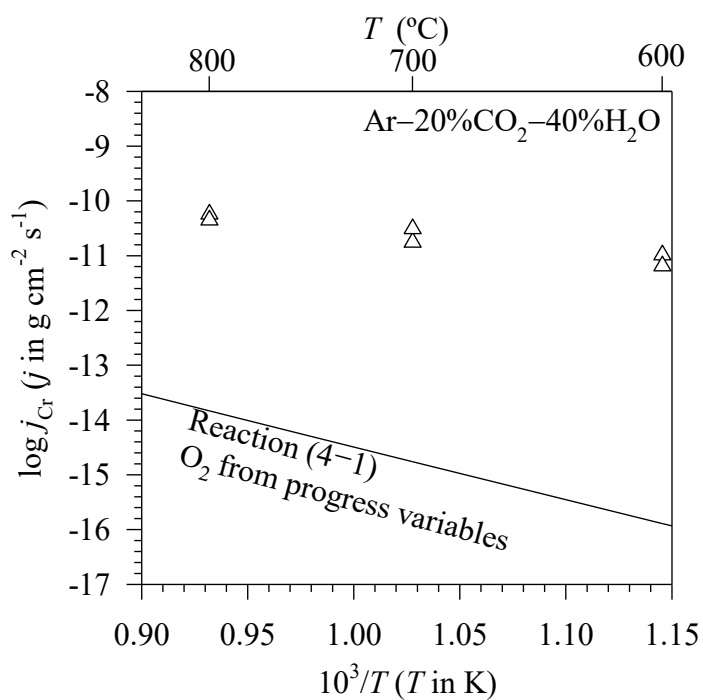


ภาพที่ 4-31 ค่าความคืบหน้าของปฏิกิริยา (4-1) (4-67) (4-68) และ (4-100) ในบรรยากาศ

Ar-20%CO₂-40%H₂O

หากคำนวณหา $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ ตามสมการที่ 4-134 พบว่ามีค่า 2.19×10^{-13} – 3.53×10^{-11} bar ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ค่า $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ ที่ได้จากการคำนวณวิธีการนี้มีค่าอยู่ในช่วงเดียวกันกับ วิธีการคำนวณแบบการหาค่าความคืบหน้าของปฏิกิริยาที่ (4-67) (4-68) และ (4-100) เพื่อหา p_{O_2} แล้วนำไปแทนหาค่า $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ ในสมการที่ 4-16 จึงสรุปได้ว่าการคำนวณทั้ง 2 วิธีให้ค่า $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ เท่ากัน

นำค่า $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})}$ ที่ได้จากการคำนวณแทนค่าลงในสมการที่ 4-86 เพื่อหาค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปจากการทดลองดังภาพที่ 4-32 ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C พบว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการคำนวณมีค่าในช่วง 9.42×10^{-17} – 1.48×10^{-14} g cm⁻² s⁻¹ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่วัดได้จริง สมมติฐานว่าปฏิกิริยาการระเหยเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (4-1) โดยแก๊ส O₂ มาจากการแตกตัวเนื่องจากความร้อนตามปฏิกิริยา (4-67) และ ปฏิกิริยา (4-100) จึงไม่สมเหตุสมผล



ภาพที่ 4-32 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ $\text{Ar}-20\%\text{CO}_2-40\%\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C (Δ) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-1) โดยใช้ความคืบหน้าของปฏิกิริยา

ตารางที่ 4-10 แสดงความคืบหน้าของปฏิกิริยาในบรรยากาศ $\text{Ar}-20\% \text{CO}_2-40\% \text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 600–800 °C ในแต่ละกรณี

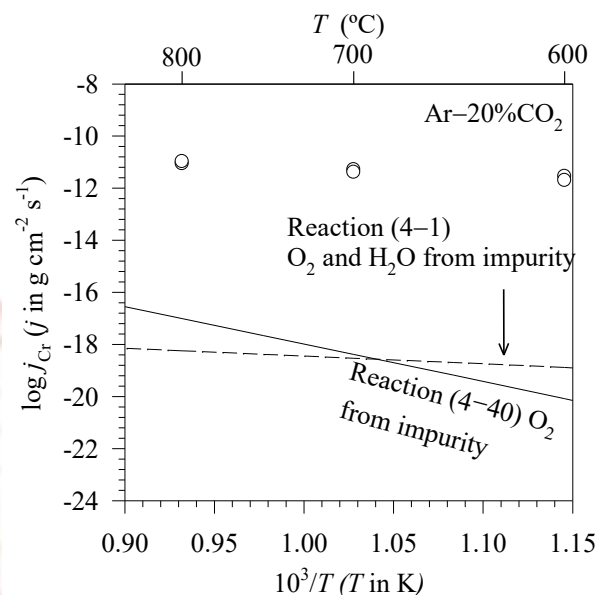
ตารางที่ 4-10 ความเค็มน้ำของปฏิกิริยาในบรรยากาศ Ar-20% CO₂-40% H₂O ที่อุณหภูมิ 600-800 °C

อุณหภูมิ (°C)	ความเค็มน้ำของปฏิกิริยาในบรรยากาศ Ar-20% CO ₂ -40% H ₂ O		
	กรณีที่ 1 ($\lambda_{(4-85)}$)	กรณีที่ 2	กรณีที่ 3
600	3.641×10^{-11}	$\lambda_{(4-67)}$	$\lambda_{(4-67)}$
		$\lambda_{(4-68)}$	$\lambda_{(4-68)}$
		$\lambda_{(4-100)}$	$\lambda_{(4-100)}$
			$\lambda_{(4-1)}$
700	5.600×10^{-10}	$\lambda_{(4-67)}$	$\lambda_{(4-67)}$
		$\lambda_{(4-68)}$	$\lambda_{(4-68)}$
		$\lambda_{(4-100)}$	$\lambda_{(4-100)}$
			$\lambda_{(4-1)}$
800	5.175×10^{-9}	$\lambda_{(4-67)}$	$\lambda_{(4-67)}$
		$\lambda_{(4-68)}$	$\lambda_{(4-68)}$
		$\lambda_{(4-100)}$	$\lambda_{(4-100)}$
			$\lambda_{(4-1)}$

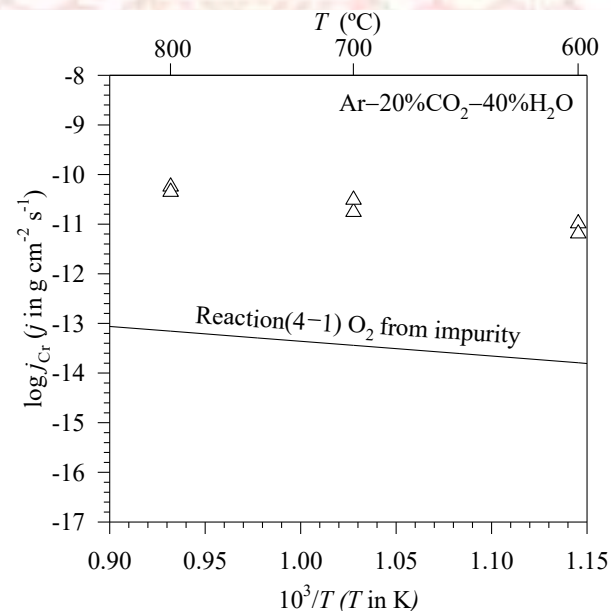
หมายเหตุ $\lambda_{(4-85)}$ คือ ความเค็มน้ำของปฏิกิริยา $1/2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 3/2\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CrO}_2(\text{OH})_{2(g)} + 3/2\text{CO}_{(g)}$, $\lambda_{(4-67)}$ คือ ความเค็มน้ำของปฏิกิริยา $\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$, $\lambda_{(4-68)}$ คือ ความเค็มน้ำของปฏิกิริยา $\text{CO}_{(g)} = 1/2\text{CO}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$, $\lambda_{(4-100)}$ คือ ความเค็มน้ำของปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$ และ $\lambda_{(4-1)}$ คือ ความเค็มน้ำของปฏิกิริยา $1/2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 3/4\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CrO}_2(\text{OH})_{2(g)}$

เนื่องจากสมมติฐานกรณีที่หนึ่งและสองที่ใช้เพื่อการคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปไม่สามารถประมาณค่าอัตราการระเหยของโครเมียมทั้งในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ และ Ar-20%CO₂-40%H₂O ได้อย่างมีนัยสำคัญ จึงนำไปสู่สมมติฐานที่สามคือแก๊สออกซิเจนและไอน้ำที่เจือปนอยู่ในแก๊สที่ใช้ในการทดลองอาจทำปฏิกิริยากับโครเมียมออกไซด์กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบโดยในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ตั้งสมมติฐานว่าปฏิกิริยาที่น่าจะเกิดขึ้นคือปฏิกิริยาที่ (4-1) และ (4-40) ขณะที่ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ตั้งสมมติฐานว่าปฏิกิริยาที่น่าจะเกิดขึ้นคือปฏิกิริยาที่ (4-1) โดยหากพิจารณาปริมาณแก๊สที่เจือปนในแก๊สที่ใช้ทดลองวัดการระเหยมีค่าดังนี้แก๊สออกซิเจนเจือปนอยู่ 3 ppm ในแก๊สอาร์กอนและแก๊สออกซิเจนเจือปนอยู่ 1 ppm ในแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำเจือปนอยู่ 2 ppm ในแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำเจือปนอยู่ 3 ppm ในแก๊สอาร์กอน แทนค่าในสมการ 4-45 และ 4-86 เพื่อคำนวณหาอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป

ผลการคำนวณค่าอัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ โดยสมมติฐานว่าเกิดปฏิกิริยาที่ (4-1) และปฏิกิริยาที่ (4-40) เกิดเป็น CrO_{3(g)} และ CrO₂(OH)_{2(g)} ดังแสดงในภาพที่ 4-33 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณยังคงน้อยกว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการทดลอง ในทำนองเดียวกันกับผลการคำนวณค่าอัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O โดยสมมติฐานว่าเกิดปฏิกิริยาที่ (4-1) เกิดเป็น CrO₂(OH)_{2(g)} ดังแสดงในภาพที่ 4-34 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณยังคงน้อยกว่าค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการทดลองเช่นเดียวกัน

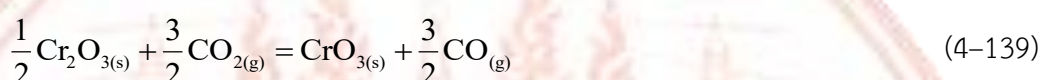


ภาพที่ 4-33 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ที่อุณหภูมิ 600–800 °C (O) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-1) และ (4-40) โดยใช้แก๊สเจือปนในแก๊สที่ใช้ทดลอง



ภาพที่ 4-34 ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ที่อุณหภูมิ 600–800 °C (Δ) เปรียบเทียบกับค่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาที่ (4-1) และ (4-40) โดยใช้แก๊สเจือปนในแก๊สที่ใช้ทดลอง

เนื่องจากสมมติฐานก่อนหน้าข้างต้นไม่สามารถคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียมได้อย่างใกล้เคียงกับค่าการทดลองจึงนำไปสู่สมมติฐานคือในการเกิดปฏิกิริยาอาจจะมีปฏิกิริยาย่อยร่วมกันที่ส่งผลต่อค่าอัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ และ Ar-20%CO₂-40%H₂O ตามที่งานวิจัยของ Franceschini et al. [70] ที่ได้ทำการศึกษากระบวนการการขจัดไฮโดรเจนของอัลเคนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Dehydrogenation of alkane with CO₂) พบว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเป็นตัวออกซิไดส์ที่จะเกิดการทำปฏิกิริยากับโครเมียมออกไซด์ (Cr₂O₃) ดังปฏิกิริยา (4-139)



จากนั้นสารประกอบ CrO₃ ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่ (4-139) จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำดังปฏิกิริยา (4-140) เกิดเป็น CrO₂(OH)₂

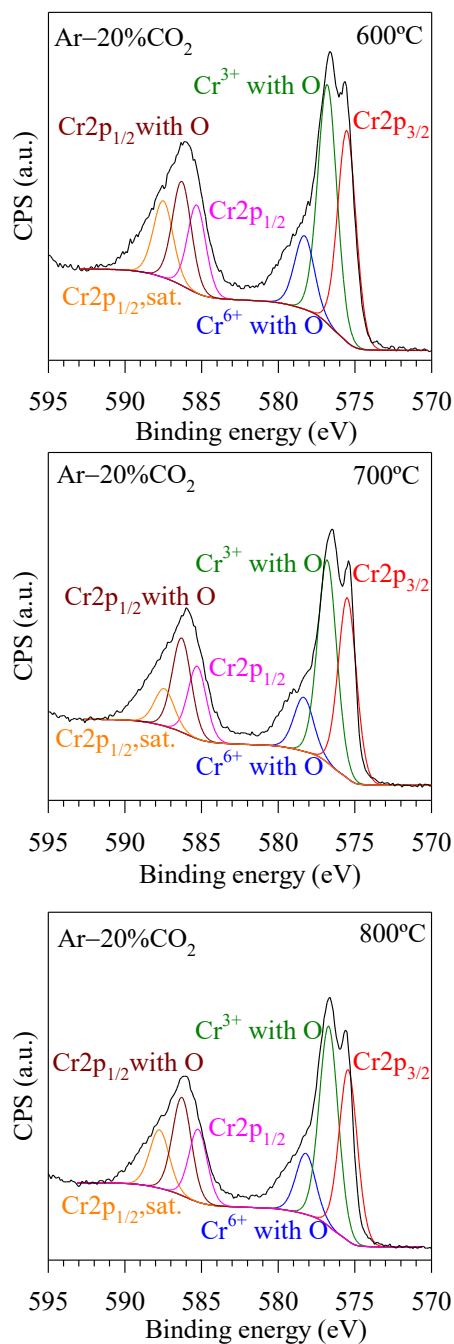


ภาพที่ 4-35 แสดงผลการวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ของชิ้นงานโครเมียมออกไซด์ (Cr₂O₃) หลังการอบระเหยในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ในภาพแสดงค่าเส้นสเปกตรัม XPS ของพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากวง L (2p) ของอะตอมโครเมียมในช่วงพลังงาน 570–593 eV โดยใช้วิธีการประมวลผลข้อมูลเส้นสเปกตรัมด้วยระเบียบวิธี Gaussian-Lorentzian-Voigt fitting เพื่อระบุช่วงตำแหน่งพิกของอันตรกิริยาของสปินกับออร์บิต (Spin orbit splitting) ของโครเมียมชั้น 2p ที่ประกอบด้วย Cr2p_{1/2} และ Cr2p_{3/2} จากผลการวิเคราะห์พบว่า ชิ้นงานโครเมียมออกไซด์แสดงตำแหน่งพิกของ Cr2p_{1/2} อยู่ที่ 585.3 586.4 และ 587.9 eV และพิกของ Cr2p_{3/2} อยู่ที่ 575.5 eV

นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ยังพบพิกที่ตำแหน่ง 576.8 eV ซึ่งจากการประมวลผลข้อมูลพบว่าตรงกับพิกที่บ่งบอกภาวะออกซิเดชัน 3+ ของโครเมียม (Cr³⁺) และ พิกที่ตำแหน่ง 578.3 eV ตรงกับพิกที่บ่งบอกภาวะออกซิเดชัน 6+ ของโครเมียม (Cr⁶⁺) [71, 72] ผลการวิเคราะห์ผลข้อมูลสอดคล้องกับงานวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Cr₂O₃ ในบรรยากาศที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [70, 73-75]

จากผลการวิเคราะห์ข้างต้น นำไปสู่ข้อสรุปที่สนับสนุนสมมติฐานของการเกิดขึ้น CrO₃ ที่ประกอบด้วยเลขออกซิเดชันออกซิเดชัน 6+ ของโครเมียม (Cr⁶⁺) ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของ

Cr_2O_3 กับ CO_2 ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (4-140) อีกทั้งจากผลการทดลองจึงอธิบายได้ว่าปฏิกิริยาที่ (4-139) เกิดขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยาที่ (4-140) เนื่องจากตรวจพบ CrO_3 จากผล XPS ในขณะเดียวกัน ผลของการเพิ่มสัดส่วนของไอน้ำเข้าไปในบรรยากาศทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4-35 ผล XPS ของชิ้นงานหลังอบระเหยในบรรยากาศ Ar-20%CO₂

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศออกซิเจนร่วมกับไอน้ำ

การทดสอบการวัดอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และบรรยากาศ O₂-40%H₂O ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C เป็นเวลา 96 h สามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. อัตราการระเหยของโครเมียมมีค่าเท่ากับ 1.00×10^{-10} – 1.30×10^{-9} g cm⁻² s⁻¹ ในบรรยากาศ Ar-20%O₂-40%H₂O และบรรยากาศ O₂-40%H₂O
2. การคำนวณอัตราการระเหยของโครเมียมโดยใช้ทฤษฎีการถ่ายเทมวลโดยใช้ระบบแก๊สหลายองค์ประกอบกับ CrO₂(OH)_{2(g)} ทำให้ได้ค่าเอนทัลปีของการก่อเกิดที่ภาวะมาตรฐาน (Standard enthalpy of formation) เท่ากับ 61.1 ± 1.0 kJ mol⁻¹ และค่าเอนโทรปีของการก่อเกิดที่ภาวะมาตรฐาน (Standard entropy of formation) เท่ากับ 340 ± 1.9 J mol⁻¹ K⁻¹

5.2 การระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำ

การทดสอบการวัดอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ และบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C เป็นเวลา 96 h สามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. อัตราการระเหยของโครเมียมมีค่าเท่ากับ 2.40×10^{-12} – 9.60×10^{-12} g cm⁻² s⁻¹ ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ และ 8.40×10^{-12} – 5.09×10^{-11} g cm⁻² s⁻¹ ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ

2. อัตราการระเหยของโครเมียมที่วัดได้มีค่ามากกว่าอัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ปริมาณแก๊สออกซิเจน หรือไอน้ำที่เจือปนอยู่ในแก๊สที่ใช้ทดลอง 3 ถึง 6 เท่าในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ และ Ar-20%CO₂-40%H₂O ตามลำดับ

3. อัตราการระเหยของโครเมียมที่มากกว่าการคำนวณจากสมดุลเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาของ Cr₂O₃ กับ CO₂ เกิดเป็น CrO₃ ทำให้ค่าอัตราการระเหยของโครเมียมสูงขึ้นในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ ในขณะที่ในบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O CrO₃ ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกับ H₂O เกิดเป็น CrO₂(OH)₂ จึงส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมในบรรยากาศ Ar-20%CO₂ มากกว่าบรรยากาศ Ar-20%CO₂-40%H₂O ในทุกช่วงอุณหภูมิ



บรรณานุกรม

- [1] C.M. Harrison, P.R. Slater, R. Steinberger-Wilckens, A review of Solid Oxide Fuel Cell cathode materials with respect to their resistance to the effects of chromium poisoning, *Solid State Ionics*, 354 (2020) 115410.
- [2] M. Shen, P. Zhang, Progress and challenges of cathode contact layer for solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 33876-33894.
- [3] Z. Su, L. Yang, N. Zhao, Multi-criteria assessment of an environmentally-friendly scheme integrating solid oxide fuel cell hybrid power and renewable energy auxiliary supply, *Journal of Cleaner Production*, 369 (2022) 133410.
- [4] Q. Zhao, S. Geng, Y. Zhang, G. Chen, S. Zhu, F. Wang, High-entropy FeCoNiMnCu alloy coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects, *Journal of Alloys and Compounds*, 908 (2022) 164608.
- [5] Q. Wang, H. Fan, Y. Xiao, Y. Zhang, Applications and recent advances of rare earth in solid oxide fuel cells, *Journal of Rare Earths*, 40 (2022) 1668-1681.
- [6] R. O'hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, USA, 2016.
- [7] P. Piccardo, R. Spotorno, C. Geipel, Investigation of a Metallic Interconnect Extracted from an SOFC Stack after 40,000 h of Operation, *Energies*, 15 (2022) 3548.
- [8] J. Wu, X. Liu, Recent development of SOFC metallic interconnect, *Journal of Materials Science and Technology*, 26 (2010) 293-305.

- [9] H. Yu, I. Jeong, S. Jang, D. Kim, H.N. Im, C.W. Lee, E.D. Wachsman, K.T. Lee, Lowering the temperature of solid oxide electrochemical cells using triple-coped bismuth oxides, *Advanced Materials*, 36 (2024) 2306205.
- [10] Z. Yang, K.S. Weil, D.M. Paxton, J.W. Stevenson, Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect applications, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2003) A1188-A1201.
- [11] X. Chen, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 425-433.
- [12] T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski, Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 131-150.
- [13] W.D. Callister Jr, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, WILEY, USA, 2020.
- [14] K. Zhang, A. El-Kharouf, J.-E. Hong, R. Steinberger-Wilckens, The effect of aluminium addition on the high-temperature oxidation behaviour and Cr evaporation of aluminised and alumina-forming alloys for SOFC cathode air pre-heaters, *Corrosion Science*, 169 (2020) 108612.
- [15] A. Vayyala, I. Povstugar, D. Naumenko, W.J. Quadackers, H. Hattendorf, J. Mayer, Effect of gas composition on the oxide scale growth mechanisms in a ferritic steel for solid oxide cell interconnects, *Corrosion Science*, 221 (2023) 111317.
- [16] Y.S. Ko, S. Kim, S. Park, B.K. Kim, J.-H. Shim, J. Hong, Y.-S. Lee, H.N. Han, D.-I. Kim, Effect of the simultaneous addition of lanthanum and nickel on the oxidation behavior and related area-specific resistance of ferritic stainless

- steels for solid oxide fuel cell interconnects, *Corrosion Science*, 233 (2024) 112098.
- [17] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.H. Peck, R. Weib, Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 3642-3647.
- [18] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, Chromium vaporization from high-temperature alloys: I. Chromia-forming steels and the influence of outer oxide layers, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) A295-A306.
- [19] E.J. Opila, D.L. Myers, N.S. Jacobson, I.M. Nielsen, D.F. Johnson, J.K. Olminky, M.D. Allendorf, Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_{2(g)}$, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (2007) 1971-1980.
- [20] M.J. Reddy, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, Evaluating candidate materials for balance of plant components in SOFC: Oxidation and Cr evaporation properties, *Corrosion Science*, 190 (2021) 109671.
- [21] C.W. Bauschlicher Jr., N.S. Jacobson, D.L. Myers, E.J. Opila, Computational chemistry derivation of Cr, Mn, and La hydroxide and oxyhydroxide thermodynamics, *The Journal of Physical Chemistry A*, 126 (2022) 1551-1561.
- [22] M. Kutz, *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, William Andrew, USA, 2018.
- [23] S. Chandra-ambhorn, Understanding and combating chromium poisoning for the long life of solid oxide fuels cells, *The Journal of King Mongkut's University of Technology North Bangkok*, 30 (2020) 557-559.

- [24] D. Caplan, M. Cohen, The volatilization of chromium oxide, *Journal of the Electrochemical Society*, 108 (1961) 438.
- [25] P. Wiman, T. Thublaor, T. Rojhirunsakool, M.H.S. Bidabadi, Z.-G. Yang, T. Siripongsakul, W. Chandra-ambhorn, S. Chandra-ambhorn, Corrosion behaviour of AISI 430 stainless steel in O_2 -40% H_2O at 800 °C, *Corrosion Science*, 203 (2022) 110323.
- [26] P. Promdirek, G. Lothongkhum, S. Chandra-ambhorn, Y. Wouters, A. Galerie, Behaviour of ferritic stainless steels subjected to dry biogas atmospheres at high temperatures, *Materials and Corrosion*, 62 (2011) 616-622.
- [27] T.D. Nguyen, J. Zhang, D.J. Young, Growth of Cr_2O_3 blades during alloy scaling in wet CO_2 gas, *Corrosion Science*, 133 (2018) 432-442.
- [28] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and sustainable energy reviews*, 6 (2002) 433-455.
- [29] S. Campanari, L. Mastropasqua, M. Gazzani, P. Chiesa, M.C. Romano, Predicting the ultimate potential of natural gas SOFC power cycles with CO_2 capture – Part A: Methodology and reference cases, *Journal of Power Sources*, 324 (2016) 598-614.
- [30] M. Singh, D. Zappa, E. Comini, Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 27643-27674.
- [31] Z. Lyu, S. Liu, Y. Wang, H. Li, Z. Liu, Z. Sun, K. Sun, S. Zhang, M. Han, Quantifying the performance evolution of solid oxide fuel cells during initial aging process, *Journal of Power Sources*, 510 (2021) 230432.
- [32] V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, H.P. Schulze, Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar, *Chemical*

Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 27 (2004) 847-851.

- [33] J.C. Poshusta, A. Kulprathipanja, J.L. Martin, C.M. Martin, Design and Integration of Portable SOFC Generators, American Institute of Chemical Engineers, 2006.
- [34] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys, Journal of Power Sources, 171 (2007) 652-662.
- [35] J.C. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques, International Journal of Hydrogen Energy, 42 (2017) 9219-9229.
- [36] P.D. Jablonski, D.E. Alman, Oxidation resistance and mechanical properties of experimental low coefficient of thermal expansion (CTE) Ni-base alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 3705-3712.
- [37] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, Materials Science and Engineering: A, 348 (2003) 227-243.
- [38] Z. Wang, C. Li, X. Si, Y. Liu, J. Qi, Y. Huang, J. Feng, J. Cao, Oxidation behavior of ferritic stainless steel interconnect coated by a simple diffusion bonded cobalt protective layer for solid oxide fuel cells, Corrosion Science, 172 (2020) 108739.
- [39] S. Chandra-ambhorn, W. Homjabok, W. Chandra-ambhorn, T. Thublaor, T. Siripongsakul, Oxidation and volatilisation behaviour of a type 430 stainless steel coated by Mn-Co oxide by slurry method with pre-oxidation for SOFC interconnect application, Corrosion Science, 187 (2021) 109506.

- [40] O. Hodjati-Pugh, A. Dhir, R. Steinberger-Wilckens, The development of current collection in micro-tubular solid oxide fuel cells—a review, *Applied Sciences*, 11 (2021) 1077.
- [41] S.M. Mohamed, M.M. Sanad, T. Mattar, M.F. El-Shahat, C. Rossignol, L. Dessemond, K. Zaidat, S. Obbade, The structural, thermal and electrochemical properties of $\text{MnFe}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{CoO}_4$ spinel protective layers in interconnects of solid oxide fuel cells (SOFCs), *Journal of Alloys and Compounds*, 923 (2022) 166351.
- [42] I. Aznam, J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, Electrophoretic deposition of $(\text{Cu,Mn,Co})_3\text{O}_4$ spinel coating on SUS430 ferritic stainless steel: Process and performance evaluation for solid oxide fuel cell interconnect applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 41 (2021) 1360-1373.
- [43] M.J. Reddy, T.E. Chausson, J.E. Svensson, J. Froitzheim, 11–23% Cr steels for solid oxide fuel cell interconnect applications at 800 °C – How the coating determines oxidation kinetics, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (2023) 12893-12904.
- [44] J. Li, M. Zou, W. Chen, X. Hu, J. Zhou, X. Jiang, Diffusion behavior and electrical performance of La_2O_3 doped Ni-Co films and their application as metallic interconnection of solid oxide fuel cell, *Thin Solid Films*, 768 (2023) 139692.
- [45] X. Zhang, G. Yu, S. Zeng, J. Parbey, S. Xiao, B. Li, T. Li, M. Andersson, Mechanism of chromium poisoning the conventional cathode material for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 381 (2018) 26-29.
- [46] H. Abdoli, S. Molin, H. Farnoush, Effect of interconnect coating procedure on solid oxide fuel cell performance, *Materials Letters*, 259 (2020) 126898.

- [47] S. Zarabi Golkhatmi, M.I. Asghar, P.D. Lund, A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161 (2022) 112339.
- [48] D.J. Young, B.A. Pint, Chromium volatilization rates from Cr_2O_3 scales into flowing gases containing water vapor, *Oxidation of Metals*, 66 (2006) 137-153.
- [49] W. Wongpromrat, H. Thaikan, W. Chandra-ambhorn, S. Chandra-ambhorn, Chromium vaporisation from AISI 441 stainless steel oxidised in humidified oxygen, *Oxidation of Metals*, 79 (2013) 529-540.
- [50] T. Thublaor, S. Chandra-ambhorn, High temperature oxidation and chromium volatilisation of AISI 430 stainless steel coated by Mn-Co and Mn-Co-Cu oxides for SOFC interconnect application, *Corrosion Science*, 174 (2020) 108802.
- [51] W. Homjabok, W. Tengprasert, T. Thublaor, P. Wiman, T. Nilsonthi, J. Yan, Z. Yang, W. Chandra-ambhorn, S. Chandra-ambhorn, Effects of temperature and water vapour on Cr-species volatilisation, oxidation and scale adhesion of a Type 409L stainless steel for application as interconnect of low temperature solid oxide fuel cells, *Corrosion Science*, 233 (2024) 112069.
- [52] J.M. Smith, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, Mc Graw Hill, USA, 2018.
- [53] G. McMahon, *Analytical Instrumentation: A Guide to Laboratory, Portable and Miniaturized Instruments*, John Wiley & Sons, USA, 2008.
- [54] L. Intiso, L.-G. Johansson, J.-E. Svensson, M. Halvarsson, Oxidation of Sanicro 25 ($42\text{Fe}22\text{Cr}25\text{NiWCuNbN}$) in O_2 and $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ environments at 600–750 °C, *Oxidation of Metals*, 83 (2015) 367-391.

- [55] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley & Sons, USA, 2007.
- [56] J.R. Welty, G.L. Rorrer, D.G. Foster, Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, John Wiley & Sons, USA, 2019.
- [57] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Germany, 1995.
- [58] J.R. Elliott, V. Diky, T.A. Knotts, W.V. Wilding, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, UK, 2023.
- [59] G. Ecer, G. Meier, The effect of Cr_2O_3 volatilization on the oxidation kinetics of a Ni-Cr alloy, Scripta Metallurgica, 7 (1973) 1189-1194.
- [60] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer, Materials Thermochemistry, Pergamon, UK, 1993.
- [61] B.B. Ebbinghaus, Thermodynamics of gas phase chromium species: The chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes, Combustion and Flame, 93 (1993) 119-137.
- [62] A. Yamauchi, K. Kurokawa, H. Takahashi, Evaporation of Cr_2O_3 in atmospheres containing H_2O , Oxidation of Metals, 59 (2003) 517-527.
- [63] P. Promdirek, G. Lothongkum, Y. Wouters, S. Chandra-Ambhorn, A. Galerie, Effect of humidity on the corrosion kinetics of ferritic stainless steels subjected to synthetic biogas, Materials Science Forum, 696 (2011) 417-422.
- [64] H. Asteman, J.E. Svensson, L.G. Johansson, M. Norell, Indication of chromium oxide hydroxide evaporation during oxidation of 304L at 873K in the presence of 10% water vapor, Oxidation of Metals, 52 (1999) 95-111.
- [65] G.R. Holcomb, D.E. Alman, The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni-Cr alloys, Scripta Materialia, 54 (2006) 1821-1825.

- [66] P. Srihathai, S. Chaicharoen, N. Yamdee, T. Keawchusaeng, P. Wiman, W. Tengprasert, T. Thublaor, Oxidation and chromium volatilisation of AISI 430 stainless steel in O_2 - H_2O and Ar - CO_2 - H_2O at 800 °C, *Materials Science Forum*, 1101 (2023) 71-78.
- [67] P. Wiman, M. Boonpensin, P. Saranyachot, T. Thublaor, Approximation in Ellingham diagram and calculation approach using heat capacity of oxides and metals constituent in stainless steels, *Materials Today: Proceedings*, 52 (2022) 2539-2542.
- [68] ส. จันทอัมพร, อุณหพลศาสตร์ขั้นสูงของวัสดุ (Advanced Thermodynamics of Materials), ศูนย์ผลิตตำราเรียน, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2560.
- [69] C.H.P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials*, Prentice Hall, Singapore, 1993.
- [70] G.d.N. Franceschini, P. Concepción, M. Schwaab, M. do Carmo Rangel, J. Martínez-Triguero, J.M.L. Nieto, Spectroscopic insights into the role of CO_2 on the nature of Cr species in a CrO_x/Al_2O_3 catalysts during ethane dehydrogenation with CO_2 , *Applied Catalysis A: General*, 661 (2023) 119260.
- [71] S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa, f. Suzuki, Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 196 (2000) 1-8.
- [72] V. Maurice, W. Yang, P. Marcus, XPS and STM investigation of the passive film formed on Cr (110) single-crystal surfaces, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 3016.
- [73] Z. Deng, X. Ge, W. Zhang, S. Luo, J. Shen, F. Jing, W. Chu, Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over silica molecular sieves

supported chromium oxides: Pore size effect, Chinese Journal of Chemical Engineering, 34 (2021) 77-86.

- [74] A.S. Al-Awadi, A.M. El-Toni, J.P. Labis, A. Khan, H. Ghaithan, A.A. Al-Zahrani, A.E. Abasaeed, S.M. Al-Zahrani, Mesoporous organo-silica supported chromium oxide catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂, Catalysts, 11 (2021) 642.
- [75] Y. Luo, C. Miao, Y. Yue, W. Yang, W. Hua, Z. Gao, Chromium oxide supported on silicalite-1 zeolite as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of isobutane assisted by CO₂, Catalysts, 9 (2019) 1040.





การศึกษาพฤติกรรมการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป:

อิทธิพลของอุณหภูมิในบรรยากาศและอุณหภูมิเผาผนึก

Cr-species Volatilisation Behaviour of Cr₂O₃ Pellets:

Effects of Exposing and Sintering Temperature

วัชรพล เต็งประเสริฐ¹, ธรรมภรณ์ ทับละอ¹, สมฤกษ์ จันทรมัมพร¹

¹ศูนย์วิจัยการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและเทคโนโลยีการผลิต คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

Email: watcharapon.t@email.kmutnb.ac.th*

Watcharapon Tengprasert¹, Thammaporn Thublaor¹, Somrerk Chandra-ambhron¹

¹High Temperature Corrosion Research Centre, Department of Materials and Production Technology Engineering,

Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology North Bangkok

Email: watcharapon.t@email.kmutnb.ac.th*

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการระเหยของโครเมียมจากเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป ซึ่งเป็นการจำลองสภาวะการระเหยของโครเมียมจากโลหะผสมที่มีโครเมียมซึ่งใช้เป็นแผ่นเคลือบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ชิ้นงานทดสอบที่ผลิตขึ้นเป็นเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,000 และ 1,400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในอากาศ จากนั้นนำชิ้นงานทดสอบดังกล่าวมาทดลองวัดการระเหยของโครเมียมในช่วงอุณหภูมิ 600–800°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมงในบรรยากาศออกซิเจนที่มีไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร (O₂-40%H₂O) ผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิในบรรยากาศที่สูงขึ้นส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมเพิ่มขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของค่าความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ (CrO₂(OH))₂ อีกทั้งเม็ดโครเมียมออกไซด์เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,400°C มีความหนาแน่นเป็น 0.97 เท่าเมื่อเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี และมีอัตราการระเหยของโครเมียมต่ำกว่าเม็ดออกไซด์เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,000°C สอดคล้องกับความพรุนของเม็ดออกไซด์ที่ลดลงเมื่อใช้อุณหภูมิเผาผนึกสูง

คำสำคัญ: เม็ดโครเมียมผงอัดขึ้นรูป, การระเหยของโครเมียม, กระบวนการเผาผนึก

Abstract

The chromium volatilisation test of chromium oxide pellets was studied to simulate the condition when chromium oxide (Cr₂O₃) volatilised from chromium-containing alloy used as solid oxide fuel cell (SOFC) interconnect. Chromium oxide pellets were sintered at 1,000 and 1,400°C for 4 hr in air. Chromium volatilisation rates were measured in O₂-40%H₂O atmosphere under the exposure temperatures in the range of 600–800°C for 48 hr. The results showed that the higher exposing temperature enhanced the chromium volatilisation rate, relating with the increased partial pressure of the chromium-containing volatile species, i.e. chromium oxyhydroxide (CrO₂(OH))₂. The sintering temperature at 1,400°C provided a density of 0.97 times of the theoretical value and resulted in lower chromium volatilisation rate compared to the sintering temperature of 1,000°C. This related with the lower porosity of the pellet sintered at high temperature.

Keywords: Chromium oxide pellets, Cr volatilisation, Sintering temperature

1. บทนำ

การระเหยของโครเมียม (Cr volatilisation) เป็นปัญหาสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการผลิตพลังงานภายในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells; SOFCs) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสามารถผลิตพลังงานโดยอาศัยหลักการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง 900–1,000°C ผ่านชั้นเซลล์ (Interconnect) เป็นส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำหน้าที่นำแก๊สเชื้อเพลิงฝั่งแอโนดและแก๊สออกซิไซด์ฝั่งแคโทดออกจากกัน อีกทั้งยังเป็นตัวพากระแสไฟฟ้าภายในเซลล์เดี่ยว (Single cell) ไปยังวงจรกระแสไฟฟ้าภายนอก (External circuit) วัสดุแผ่นเซลล์ผลิตจากเซรามิกแลนทานัมโครไมต์ ($\text{La}_2\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$) เพราะสามารถทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิการทำงานเซลล์เชื้อเพลิงได้ดีและมีความเสถียรทั้งในบรรยากาศด้านแคโทดและแอโนดภายในเซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตาม แผ่นเซลล์เซรามิก มีข้อจำกัดด้านสมบัติเชิงกลที่ส่งผลต่อความแข็งแรงของเซลล์เชื้อเพลิงและด้านการผลิตทั้งในเรื่องค่าใช้จ่ายและขั้นตอนการผลิตเพื่อให้ได้แผ่นเซลล์ที่มีคุณภาพและมีความหนาแน่นตามที่ต้องการ

ในเวลาต่อมา มีความพยายามลดอุณหภูมิการทำงานเซลล์เชื้อเพลิงลงมากที่ 600–800°C ทำให้สามารถใช้โลหะเป็นแผ่นเซลล์ทดแทนเซรามิกแบบดั้งเดิมได้ เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ (Ferritic stainless steel) นิยมนำมาใช้เป็นแผ่นเซลล์ เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion coefficient) มีค่าใกล้เคียงกับวัสดุภายในของเซลล์เชื้อเพลิง [1] อย่างไรก็ตาม ในบรรยากาศด้านแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยแก๊สออกซิเจนหรือแก๊สออกซิเจนที่มีไอน้ำเป็นส่วนประกอบ เมื่อนำเหล็กกล้าไร้สนิมมาใช้ภายในบรรยากาศแคโทดที่อุณหภูมิสูง เหล็กกล้าไร้สนิมจะถูกออกซิไดซ์เป็นโลหะออกไซด์ อันได้แก่ โครเมียมออกไซด์ (Chromium oxide; Cr_2O_3) และสปีเนลแมงกานีส-โครเมียม (Mn-Cr spinel ; MnCr_2O_4) ปกคลุมบนผิวหน้าของโลหะ [2] จากนั้นออกไซด์ดังกล่าวอาจทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนและไอน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ (Cr-containing volatile product) ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวที่เกิดขึ้นอาจแพร่ผ่านรูพรุนภายในชั้นแคโทดมาสะสมเป็นโครเมียมออกไซด์ที่รอยต่อชั้นแคโทดและชั้นอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดภาวะโครเมียมเป็นพิษ (Chromium poisoning) ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงเกิดการเสื่อมสภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง [3]

เนื่องจากพฤติกรรมการระเหยของโครเมียมที่เกิดขึ้นบนเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ อาจมาจากการที่การระเหยของโครเมียมออกไซด์และสปีเนลแมงกานีส-โครเมียม เพื่อลดปัญหาความซับซ้อนของการเกิดโลหะออกไซด์บนเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์ที่มีโลหะออกไซด์มากกว่าหนึ่งชนิด งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาพฤติกรรมการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) บริสุทธิ์ โดยทำการอัดขึ้นรูปผงและเผาผนึกที่อุณหภูมิสูง จากนั้นนำไปวัดอัตราการระเหยของ

โครเมียมในช่วงอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ 600–800°C ในบรรยากาศ O_2 –40% H_2O เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

อุณหภูมิที่ใช้สำหรับการเผาผนึกส่งผลต่อความหนาแน่นของเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป จากงานวิจัยของ [4] รายงานว่าการเผาผนึกเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1,360°C ทำให้ความหนาแน่นของเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปมีค่าเป็น 0.6 เท่าเมื่อเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี (5.22 g cm^{-3} [5]) นอกจากนี้ [6] ทำการเผาผนึกเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าที่อุณหภูมิเผาผนึก 1,400°C ทำให้ค่าความหนาแน่นของเม็ดออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปมีค่าเป็น 0.98 เท่า เมื่อเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี ความพรุนของโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปสัมพันธ์กับความหนาแน่นของเม็ดโครเมียมผงอัดขึ้นรูป มีผลต่อพฤติกรรมและอัตราการระเหยของโครเมียม [7] งานวิจัยนี้จึงศึกษาอิทธิพลการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน (1,000°C และ 1,400°C) ต่อพฤติกรรมการระเหยของโครเมียมร่วมด้วย

2. วิธีการทดลอง

นำผงโครเมียมออกไซด์ความบริสุทธิ์ 99% ขนาดอนุภาค 160–1,600 nm จากบริษัท CARLO ERBA Reagents GmbH ผสมกับน้ำขจัดไอออนแล้ว (Deionised water) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารยึด (Binder) ปริมาณ 0.1 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ จากนั้นนำมาขึ้นรูปให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 cm และหนา 0.4 cm ด้วยเครื่องอัดโครอิลิกที่ใช้แรงอัด 80 kg cm^{-2} เป็นเวลา 5 นาที ตัวอย่างชิ้นงานที่ได้หลังการอัดขึ้นรูปแสดงในรูปที่ 1 จากนั้นนำโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,000 และ 1,400°C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 1 โครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป

สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะการอัดตัวของผงโครเมียมออกไซด์ในชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปมา ได้นำเม็ดโครเมียมอัดขึ้นรูปหลังการเผาผนึกแต่ละอุณหภูมิอย่างน้อย 2 ตัวอย่างมาหา ค่าปริมาตรช่องว่างทั้งหมด (Volume of void; V_p) ภายในเม็ดโครเมียม โดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Surface area and pore size analyzer; BET Method ยี่ห้อ Micromeritics/3 Flex) เพื่อ นำไป

คำนวณหาค่าสัดส่วนความพรุน (Porosity, ϵ) และค่าความหนาแน่นของเม็ดโครเมียม

สำหรับการทดลองการวัดระเหยของโครเมียม (Cr volatilisation test) ได้นำเม็ดโครเมียมผงอัดขึ้นรูปวางในท่อควอตซ์ (Quartz tube) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800°C ภายในเตาเผาอุณหภูมิออกซิเจน (ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99) ถูกป้อนด้วยอัตราเร็วเชิงเส้น (Linear velocity) 1 cm s⁻¹ และทำหน้าที่เป็นแก๊สนำพาไอน้ำร้อยละ 40 โดยปริมาตร ด้านปลายท่อควอตซ์ติดตั้งท่อคอนเดนเซอร์ใส่เกลียวเพื่อควบแน่นผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบลงในน้ำขจัดไอออนแล้ว

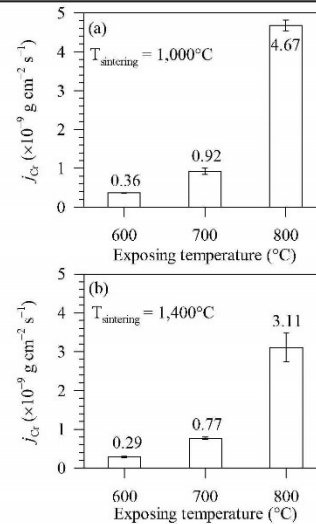
หลังการทดสอบการวัดระเหยของโครเมียมนำท่อควอตซ์และท่อคอนเดนเซอร์ใส่เกลียวมาล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M และนำขจัดไอออนแล้วตามลำดับ เพื่อชะล้างผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ

ทำการทดสอบการวัดระเหยของโครเมียมแต่ละอุณหภูมิเผาผลาญอย่างน้อย 2 รอบการทดสอบ จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively couple plasma-mass spectrometer (ICP-MS รุ่น 7900 ICP-MS ยี่ห้อ agilent technologies) เพื่อหาปริมาณโครเมียมที่ละลายอยู่ในสารละลายดังกล่าว

3. ผลการทดลองและการอภิปราย

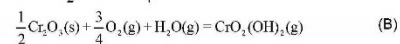
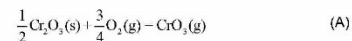
3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในบรรยากาศต่ออัตราการระเหยของโครเมียม

รูปที่ 2 แสดงผลของอุณหภูมิในบรรยากาศ (Exposing temperature) ต่ออัตราการระเหยของโครเมียม (J_{Cr}) บนเม็ดโครเมียมผงอัดขึ้นรูป จากรูปพบว่า เมื่ออุณหภูมิในบรรยากาศสูงขึ้นทำให้อัตราการระเหยของโครเมียมเพิ่มขึ้น โดยอัตราการระเหยของโครเมียม (J_{Cr}) จากเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1,000°C มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 3.63×10^{-10} , 9.22×10^{-10} และ 4.67×10^{-9} ในอุณหภูมิบรรยากาศ 600, 700 และ 800°C ตามลำดับ และอัตราการระเหยของโครเมียม (J_{Cr}) จากเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1,400°C มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.89×10^{-10} , 7.66×10^{-10} และ 3.11×10^{-9} หลังอบในอุณหภูมิบรรยากาศ 600, 700 และ 800°C ตามลำดับ



รูปที่ 2 อัตราการระเหยของโครเมียมที่อุณหภูมิ 600°C, 700°C และ 800°C จากเม็ดโครเมียมผงอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิเผาผลาญ (a) 1,000°C และ (b) 1,400°C

ในการอภิปรายผลการทดลอง อาจวิเคราะห์ได้ว่า การระเหยอาจเกิดจากปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ [3, 8]



ความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบจากปฏิกิริยา (A) และ (B) คำนวณได้จากสมการที่ 1 และ 2

$$p'_{\text{CrO}_3} = a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{1/2} (p'_{\text{O}_2})^{3/4} \exp\left(-\frac{\Delta_f G_A^0}{RT}\right) \quad (1)$$

$$p'_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} = a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{1/2} (p'_{\text{O}_2})^{3/4} p'_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(-\frac{\Delta_f G_B^0}{RT}\right) \quad (2)$$

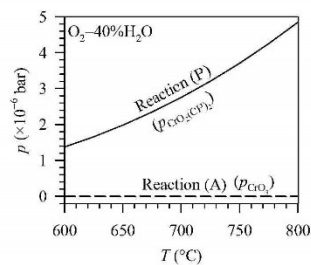
โดยที่ p' คือ ความดันย่อย (p) ของแก๊สที่สนใจ (bar) หาด้วยความดันย่อยของแก๊สนั้นในภาวะมาตรฐาน (1 bar) a คือ กัมมันตภาพ (Activity) R คือ ค่าคงที่ของแก๊สสากล ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) T คือ อุณหภูมิ (K) และ $\Delta_f G^0$ คือ พลังงานกิบส์ของปฏิกิริยา (J)

พลังงานกับสัณฐานวิทยาจากค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสาร (Thermodynamics) จาก [9] ร่วมกับ [10] โดยที่พลังงานกับสัณฐานวิทยา (A) และ (B) มีค่าตามสมการที่ (3) และ (4)

$$\Delta_f G_A^0 = 275,350 - 76.275T \quad (3)$$

$$\Delta_f G_B^0 = 49,150 + 45.125T \quad (4)$$

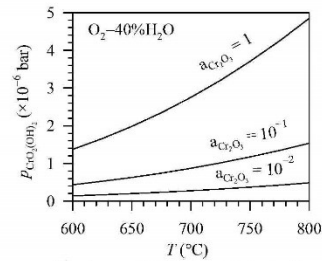
รูปที่ 3 แสดงค่าความดันย่อยผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบจากแต่ละปฏิกิริยา (A) และ (B) จากรูปจะเห็นว่าค่าความดันย่อยของ CrO_3 (p_{CrO_3}) มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ($p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$) ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบเกิดจาก $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ เป็นหลัก



รูปที่ 3 ค่าความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบจากปฏิกิริยา (A) และ (B)

นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าในกรณีเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์เกรด 430 ซึ่งประยุกต์ใช้เป็นแผ่นเคลือบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง อัตราการระเหยโครเมียมจากเหล็กกล้าไร้สนิมดังกล่าวใน O_2 -40% H_2O ที่ใช้อุณหภูมิในบรรยากาศ 800°C มีค่าเท่ากับ $7.25 \times 10^{-11} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [11] เมื่อเทียบกับงานวิจัยนี้ อัตราการระเหยของโครเมียมที่ได้จากการทดลองในสภาวะเดียวกันจากเม็ดโครเมียมผงอัดขึ้นรูปหลังเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 1,000 และ 1,400°C อยู่ในช่วง 3.11×10^{-9} ถึง $4.68 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ดังนั้นจะเห็นว่าอัตราการระเหยของโครเมียมจากเม็ดโครเมียมผงอัดขึ้นรูปมีค่ามากกว่าอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเป็นผลจากค่ากัมมันตภาพของ Cr_2O_3 ในเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอไรต์เกรด 430 ไม่เท่ากับ 1 ในขณะที่การทดลองนี้พิจารณาการระเหยจาก Cr_2O_3 เพียงเฟสเดียว อันอาจพิจารณาได้ว่าค่ากัมมันตภาพของ Cr_2O_3 ในการทดลองนี้มีค่าเป็น 1 จากสมการที่ (2) จะเห็นว่าค่ากัมมันตภาพที่ลดลงทำให้ความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ มีค่าลดลง รูปที่ 4 แสดงตัวอย่างค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ในกรณีที่ค่ากัมมันตภาพมีค่าเป็น 1 และน้อยกว่า 1 (10^{-1} และ 10^{-2}) ค่ากัมมันตภาพที่ลดลงจะส่งผลให้ความดัน

ย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ลดลง ซึ่งสามารถส่งผลทำให้อัตราการระเหยลดลงด้วย



รูปที่ 4 ค่าความดันย่อยของ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ กับอุณหภูมิที่ค่ากัมมันตภาพของ Cr_2O_3 แตกต่างกันในบรรยากาศ O_2 -40% H_2O

3.2 อิทธิพลของอุณหภูมิเผาไหม้ต่ออัตราการระเหยของโครเมียม

รูปที่ 2 อาจนำมาเสนอได้ในอีกรูปแบบหนึ่งในรูปที่ 5 เพื่อแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของอุณหภูมิเผาไหม้ต่ออัตราการระเหยของโครเมียมที่ชัดเจนขึ้น จากรูปจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเผาไหม้สูงขึ้นทำให้อัตราการระเหยของโครเมียมลดลง

เพื่ออธิบายผลการทดลองนี้ ได้นำชิ้นงานไปทดสอบความพรุน จากผลการวิเคราะห์พบว่าเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปที่ใช้อุณหภูมิเผาไหม้ 1,000 และ 1,400°C มีค่าปริมาตรช่องว่างทั้งหมดเฉลี่ยเท่ากับ 7.49×10^{-3} และ $1.08 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ตามลำดับ เมื่อนำค่าปริมาตรช่องว่างทั้งหมดมาคำนวณหาสัดส่วนความพรุน (Porosity fraction) ตามสมการที่ (5) [12] จะได้ค่าดังกล่าวเท่ากับ 0.23 และ 0.03 ที่อุณหภูมิเผาไหม้ 1,000 และ 1,400°C ตามลำดับ ดังนั้น จึงอาจอธิบายผลการทดลองได้ว่า เมื่ออุณหภูมิเผาไหม้สูงขึ้น ค่าความพรุนลดลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง และสามารถส่งผลให้อัตราการระเหยของโครเมียมลดลงดังที่สังเกตเห็นได้จากรูปที่ 5

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_t} \quad (5)$$

โดยที่ ε คือ สัดส่วนความพรุน (Porosity fraction) V_p ปริมาตรช่องว่างทั้งหมด (cm^3) และ V_t คือ ปริมาตรของเม็ดโครเมียมอัดขึ้นรูปทั้งหมด (cm^3)

นอกจากนี้ค่าสัดส่วนความพรุนที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาความหนาแน่นของเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปดังสมการที่ (6) [12]

$$\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ pellet}} = (1 - \varepsilon) \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \varepsilon \rho_{\text{air}} \quad (6)$$

โดยที่ $\rho_{\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ pellet}}$ คือ ความหนาแน่นของเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป (g cm^{-3}) $\rho_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ คือ ความหนาแน่นของโครเมียมออกไซด์ (5.22 g cm^{-3} ที่ 25°C) [5] ρ_{Air} คือ ความหนาแน่นของอากาศ ($1.715 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ ที่ 25°C) [13]

ผลการคำนวณพบว่า ความหนาแน่นของเม็ดโครเมียมออกไซด์อัดขึ้นรูปมีค่า 4.04 และ 5.05 g cm^{-3} มีค่าเป็น 0.77 เท่าและ 0.97 เท่าเมื่อเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีสำหรับเม็ดออกไซด์ที่ใช้อุณหภูมิเผาไหม้ 1,000 และ $1,400^\circ\text{C}$ ตามลำดับ ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิเผาไหม้ที่สูงขึ้นส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของเม็ดออกไซด์สูงขึ้น และมีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของโครเมียมออกไซด์มากขึ้นด้วย จึงอาจกล่าวได้ว่า อัตราการระเหยของโครเมียมจากเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปโดยใช้อุณหภูมิเผาไหม้ $1,400^\circ\text{C}$ ใกล้เคียงกับอัตราการระเหยของโครเมียมจากโครเมียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนเหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับใช้เป็นแผ่นเคลือบเคลือบเชิงแบบออกไซด์แข็ง

นอกจากนี้ควรเพิ่มอุณหภูมิเผาไหม้เพื่อหาความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเผาไหม้ต่อความหนาแน่นของเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูป ซึ่งอาจใช้เป็นแหล่งข้อมูลอ้างอิงสำหรับการทดลองครั้งต่อไป

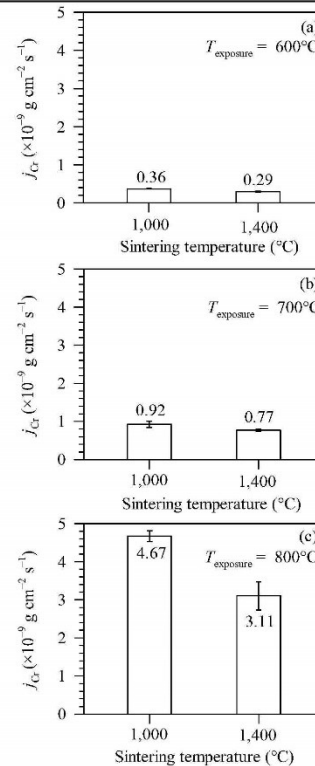
4. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการระเหยของโครเมียมจากเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปในบรรยากาศ O_2 -40% H_2O โดยศึกษา 2 ปัจจัยที่อาจส่งผลต่อการระเหย ได้แก่ อุณหภูมิในบรรยากาศ (Exposing temperature) และอุณหภูมิการเผาไหม้ (Sintering temperature) จากผลการทดลองอาจสรุปได้ว่า

1. อุณหภูมิในบรรยากาศที่สูงขึ้นทำให้อัตราการระเหยของโครเมียมเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับค่าความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ซึ่งมีโครเมียมเป็นองค์ประกอบที่เพิ่มขึ้น
2. การเพิ่มอุณหภูมิเผาไหม้ทำให้อัตราการระเหยของโครเมียมจากเม็ดโครเมียมออกไซด์ผงอัดขึ้นรูปลดลง อันเป็นผลมาจากเม็ดออกไซด์มีความพรุนลดลง นอกจากนี้ยังเห็นว่า เมื่ออุณหภูมิเผาไหม้สูงขึ้น ค่าความหนาแน่นของเม็ดออกไซด์จะเพิ่มขึ้น และมีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของโครเมียมออกไซด์มากขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินอุดหนุนการวิจัยจาก กองทุนส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ สัญญาเลขที่ KMUTNB-FF-66-22



รูปที่ 5 อัตราการระเหยของโครเมียมจากเม็ดโครเมียมผงอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิเผาไหม้ 1,000 และ $1,400^\circ\text{C}$ ที่อุณหภูมิในบรรยากาศ (a) 600°C (b) 700°C และ (c) 800°C

เอกสารอ้างอิง

- [1] M. J. Reddy, B. Kamecki, B. Talic, E. Zanchi, F. Smeacetto, J. S. Hardy, J. P. Choi, Ł. Mazur, R. VasSen and S. N. Basu. 2023. "Experimental review of the performances of protective coatings for interconnects in solid oxide fuel cells". Journal of Power Sources, Vol. 568, 232831.
- [2] B. K. Kim, Y. S. Ko, I.-H. Jung, H. N. Han, K.-W. Yi and D.-I. Kim. 2023. "Role of the alloy grain boundaries in the high-temperature oxidation and Cr volatilization of 22 wt% Cr ferritic stainless steel for SOFC applications". Corrosion Science, Vol. 213, 110940.

- [3] T. Thublaor and S. Chandra-ambhorn. 2020. "High temperature oxidation and chromium volatilisation of AISI 430 stainless steel coated by Mn-Co and Mn-Co-Cu oxides for SOFC interconnect application". Corrosion Science, Vol. 174, 108802.
- [4] E. J. Opila, D. L. Myers, N. S. Jacobson, I. M. Nielsen, D. F. Johnson, J. K. Olminky and M. D. Allendorf. 2007. "Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ ". The Journal of Physical Chemistry A, Vol. 111, 1971-1980.
- [5] M. J. O'Neil, The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals RSC Publishing, 2013.
- [6] D. Caplan and M. Cohen. 1961. "The volatilization of chromium oxide". Journal of the Electrochemical Society, Vol. 108, 438-442.
- [7] S. Chandra-ambhorn, W. Homjabok, W. Chandra-ambhorn, T. Thublaor and T. Siripongsakul. 2021. "Oxidation and volatilisation behaviour of a type 430 stainless steel coated by Mn-Co oxide by slurry method with pre-oxidation for SOFC interconnect application". Corrosion Science, Vol. 187, 109506.
- [8] P. Wongpromrat, A. Galerie, T. Thublaor, W. Chandra-ambhorn, P. Ponpo, P. Watasuntornpong, K. Yamanaka, A. Chiba, P. Tunthawiroon and T. Siripongsakul. 2022. "Evidence for chromium, cobalt and molybdenum volatilisations during high temperature oxidation of Co-27Cr-6Mo Alloy". Corrosion Science, Vol. 202, 110285.
- [9] O. Kubaschewski, C. B. Alcock and P. Spencer, Materials thermochemistry, 6th ed. Pergamon Press, 1993.
- [10] G. R. Holcomb and D. E. Alman. 2006. "The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni-Cr alloys". Scripta materialia, Vol. 54, 1821-1825.
- [11] P. Wiman, T. Thublaor, T. Rojhirunsakool, M. H. S. Bidabadi, Z.-G. Yang, T. Siripongsakul, W. Chandra-ambhorn and S. Chandra-ambhorn. 2022. "Corrosion behaviour of AISI 430 stainless steel in O_2 -40% H_2O at 800°C". Corrosion Science, Vol. 203, 110323.
- [12] R. Darby and R. P. Chhabra, Chemical engineering fluid mechanics, 3rd ed. CRC Press, 2017.
- [13] J. Welty, G. L. Rorrer and D. G. Foster, Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer John Wiley & Sons, 2020.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	วัชรพล เต็งประเสริฐ
ชื่อวิทยานิพนธ์	การวัดการระเหยของโครเมียมจากสารประกอบโครเมียมออกไซด์ใน บรรยากาศของออกซิเจนขึ้นและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำและไม่มี น้ำเป็นองค์ประกอบ
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
ประวัติ	2562-2565 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี (เกียรตินิยมอันดับ 2) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2559-2561 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนพรหมานุสรณ์จังหวัดเพชรบุรี 2556-2558 มัธยมศึกษาตอนต้น โรงเรียนพรหมานุสรณ์จังหวัดเพชรบุรี

ใบอนุญาตประกอบวิชาชีพวิศวกรรมควบคุม
เลขทะเบียน ภค. 4927 ระดับภาคีวิศวกร สาขาเคมี

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

1. Watcharapon Tengprasert, Thammaporn Thublaor and Somrerk Chandra-ambhorn. “Cr-species Volatilisation Behaviour of Cr_2O_3 Pellets: Effects of Exposing and Sintering Temperature.” In The Conference of Industrial Engineering Network (IE NETWORK 2024). Ubon Ratchathani : Ubon Ratchathani University, 2024 : 279-284.
2. Thammaporn Thublaor, Youhei Tanaka, Una Tutagawa, Watcharapon Tengprasert, Panya Wiman, Thanasak Nilsonthi, Somrerk Chandra-ambhorn and Isao

Saeki. “Co-Electrodeposition of Ni/Co-W and Cu/Co-W Alloys on Type 445 Stainless Steel for Application in SOFC Interconnects” High Temperature Corrosion of Materials (2024) vol. 101.

3. Wanna Homjabok, Watcharapon Tengprasert, Thammaporn Thublaor, Panya Wiman, Thanasak Nilsonthi, Jiayi Yan, Zhigang Yang, Walairat Chandra-ambhorn, Somrerk Chandra-ambhorn. “Effects of temperature and water vapour on Cr-species volatilisation, oxidation and scale adhesion of a Type 409L stainless steel for application as interconnect of low temperature solid oxide fuel cells” Corrosion Science (2024) vol. 233, pp. 112069.

4. Padungaut Srihathai, Supreeya Chaicharoen, Niramorn Yamdee, Tanatorn Keawchusaeng, Panya Wiman, Watcharapon Tengprasert, Thammaporn Thublaor. “Oxidation and Chromium Volatilisation of AISI 430 Stainless Steel in O₂-H₂O and Ar-CO₂-H₂O at 800 °C” Materials Science Forum (2024) vol. 1101, pp. 71-78.

5. Saravut Thanedburapasup, Nattapol Wetchirarat, Angkana Muengjai, Watcharapon Tengprasert, Panya Wiman, Thammaporn Thublaor, Putinun Uawongsuwan, Thamrongsin Siripongsakul and Somrerk Chandra-ambhorn. “Fabrication of Mn-Co Alloys Electrodeposited on AISI 430 Ferritic Stainless Steel for SOFC Interconnect Applications” Metals (2023) vol.13, pp. 612.