ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E47322

ชั้นกั้นการแพร่ไฮโดรเจนโครเมียมสำหรับแผ่นเคลือบเหล็กกล้าไร้สนิม

นายเธริญพร โชคบริบาล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

000254808

ชั้นกั้นการแพร่โลหะฐานโครเมียมสำหรับแพลเลเดียมเมมเบรนบนตัวรองรับเหล็กกล้าไร้สนิม

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E47322

นายเจริญพร โชคบริบาล

THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF THAILAND
RESEARCH LIBRARY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4 8 7 2 2 5 2 5 2 3

Cr-BASED INTERMETALLIC DIFFUSION BARRIER FOR STAINLESS STEEL SUPPORTED PALLADIUM MEMBRANE

Mr. Jaroenporn Chokboribal

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic year 2007
Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	Cr-BASED INTERMETALLIC DIFFUSION BARRIER FOR STAINLESS STEEL SUPPORTED PALLADIUM MEMBRANE
By	Mr. Jaroenporn Chokboribal
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
Thesis Co-Adviser	Assistant Professor Sukkaneste Tungasmita, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Adviser
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Co-Adviser
(Assistant Professor Sukkaneste Tungasmita, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.)

เจริญพร โชคบริบาล: ชั้นกั้นการแพร่โลหะฐานโครเมียมสำหรับแพลเลเดียมเมมเบรนบนตัวรองรับเหล็กกล้าไร้สนิม (Cr-BASED INTERMETALLIC DIFFUSION BARRIER FOR STAINLESS STEEL SUPPORTED PALLADIUM MEMBRANE)
อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร.สุคคเณศ ตุงคสมิต, 102 หน้า

E47322

การศึกษานี้มีจุดประสงค์เพื่อพัฒนาชั้นกั้นการแพร่โลหะฐานโครเมียมที่มีประสิทธิภาพโดยเตรียมชั้น Cr_2O_3 สามรูปแบบและชั้น CrN หนึ่งรูปแบบโดยใช้วิธี (1) การออกซิไดซ์ตัวรองรับเหล็กกล้าโดยตรง (2) การออกซิไดซ์ชั้นโครเมียมที่สร้างจากกระบวนการอิเล็คโทรเพลทติง (3) การออกซิไดซ์ชั้นโครเมียมที่สร้างจากกระบวนการสปัตเตอร์ริงโลหะโครเมียมในบรรยากาศอาร์กอนและ (4) การสปัตเตอร์ริงโลหะโครเมียมในบรรยากาศไนโตรเจน ขั้นตอนการออกซิไดซ์ทำในบรรยากาศออกซิเจนและสภาวะ (อุณหภูมิและเวลา) ที่เหมาะสมที่สุดศึกษาโดยใช้เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็คตรอนสเปกโตรสโกปีคือที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง การทดสอบประสิทธิภาพการป้องกันการแพร่ระหว่างชั้นโลหะทดสอบโดยใช้เอสอีเอ็ม-อีดีเอสเพื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบที่พบในชั้นแพลเลเดียมหลังจากที่ให้ความร้อน 450 500 หรือ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ชั้นสารประกอบโครเมียมทุกชนิดสามารถป้องกันการแพร่ของโลหะเข้าสู่ชั้นแพลเลดียมได้แต่ด้วยระดับที่แตกต่างกัน ชั้นกั้นการแพร่โลหะชนิด Cr_2O_3 มีประสิทธิภาพสูงกว่าชนิด CrN ชั้น Cr_2O_3 สามารถสร้างได้ดีกว่าโดยใช้วิธี (2) หรือ (3) เพราะชั้นสารประกอบที่สร้างโดยใช้วิธี (1) บางมากและไม่สามารถปกคลุมผิวหน้าตัวรองรับได้ต่อเนื่องเนื่องจากปริมาณโครเมียมที่มีไม่เพียงพอในเหล็กกล้าไร้สนิม ผลการศึกษาอื่นๆครอบคลุมถึงผลของชั้นกั้นการแพร่โลหะต่อสัณฐานของชั้นแพลเลเดียมซึ่งกระทบโดยตรงต่อสมบัติและการใช้ประโยชน์โดยรวมของแพลเลเดียมเมมเบรนได้กล่าวถึงไว้ในการศึกษานี้ด้วย

สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือนิสิต.....

ปีการศึกษา.....2550.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

#4872252523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORD : INTERMETALLIC DIFFUSION / CHROMIUMOXIDE / ELECTROLESSPLATING / CHROMIUM SPUTERRING

JAROENPORN CHOKBOLIBAL: Cr-BASED INTERMETALLIC DIFFUSION BARRIER FOR STAINLESS STEEL SUPPORTED PALLADIUM MEMBRANE THESIS ADVISER: ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D., THESIS CO-ADVISER: ASST. PROF. SUKKANESTE TUNGASMITA, Ph.D., 102 pp.

E47322

Aimed at developing an effective Cr-based intermetallic diffusion barrier, this study prepared three Cr_2O_3 and one CrN films employing: (1) direct oxidation of the stainless steel support, (2) oxidized Cr-electroplating, (3) oxidized Cr-sputtering in argon atmosphere and (4) Cr-sputtering in nitrogen atmosphere. The oxidation step was performed in oxygen atmosphere and the most suitable condition (temperature and time) was determined by X-ray photoelectron spectroscopy to be at 600°C for 6 hours. The efficacies in preventing intermetallic diffusion were assessed employing SEM-EDS to analyze the elemental content of the palladium layer after being heated for 24 hours at 450, 500 or 550°C. All Cr-based thin films can, at varying degrees, protect the palladium layer from metal diffusion. The Cr_2O_3 intermetallic diffusion barriers were more effective than the CrN. The Cr_2O_3 film was better prepared by either (2) or (3) since the film formed via (1) was extremely thin and did not continuously cover the surface of the support due to the inadequate availability of Cr in the stainless steel. Other results including the effects of the barrier on morphology which directly influence the properties and overall usefulness of the palladium layer were also reported.

สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือนิสิต Jaroenporn Chokbolibal

ปีการศึกษา.....2550.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all I would like to express my sincere gratitude and appreciation to my adviser, Associate Professor Supawan Tantayonon, for her support, guidance, and encouragement throughout my education at Chulalongkorn University. She has given me the great opportunity for every thing. I also would like to thank my co-adviser, Assistant Professor Sukkaneste Tungasmita, who helped and gave the thin film sputter knowledge. His wealth of information and input has been proved invaluable to this project. Moreover, I would like to thank my committee members, Professor Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, and Assistant Professor Korbratna Kriausakul. I would like to thank analysts at the Synchrotron center, Suranaree University, who helped and analyzed the oxidized film by XPS method. I would like to thank Mrs. Sirirat Phuangthong for her help with SEM-EDS instrument

I would like to extend my deepest gratitude to Mrs. Titinat Sukhonkate for her sincere help and her standing beside me. Next I would like to thank all my friends especially, Mr. Sonchai Wannatess for giving me a hand in preparing this report, Mr. Nattachai Kengpipat, Mr. Sittichai thongworn, Mr. Sakda Sriphumee and Miss Wannarudee Temnin. I would like to thank my roommate at Chulalongkorn dormitory, Mr. Wattana Phummali, Mr. Surichat Jongjit and Mr. Phumarin taowarodom. Without all direct or indirect supports from them this thesis can not be completely successful.

Last but not the least; I would like to thank my parents and my family for all the love, trust, support, worries and encouragement. Their great influence made me who I am today.

CONTENTS

Page
ABSTRACT IN THAI....iv
ABSTRACT IN ENGLISH....v
ACKNOWLEDGEMENTS....vi
CONTENTS....vii
LIST OF TABLES....ix
LIST OF FIGURES....x
LIST OF ABBREVIATIONS....xii

CHAPTER I: INTRODUCTION
1.1 Hydrogen Production....1
1.2 Hydrogen Purification and Intermetallic Diffusion....2
1.3 Objective....2

CHAPTER II: THEORETICAL STUDIES AND LITERATURE REVIEW
2.1 Preparation of Intermetallic Diffusion Barriers....3
2.1.1 Electroplating....3
2.1.1.1 Electroplating process....3
2.1.1.2 Current density....4
2.1.1.3 Electroplating....4
2.1.2 Electroless deposition....5
2.1.2.1 Cleanliness....5
2.1.2.2 Chrome plating....5
2.1.3 Sputtering....7
2.1.3.1 Physics and chemistry of sputtering....7
2.1.3.2 Film deposition....8
2.1.3.3 Fundamental processes in plasma....8
2.1.3.4 The concept of glow discharge....9
2.1.3.5 Thin film synthesis by sputtering....10
2.1.3.6 Reactive sputtering....10
2.2 Diffusion....11
2.2.1 Introduction of diffusion....11
2.2.2 Mechanisms of diffusion....11
2.2.3 Factors that influence diffusion....13
2.2.3.1 Diffusing species....13
2.2.3.2 Temperature....13
2.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy....13
2.4 Literature Reviews 15

CHAPTER III: EXPERIMENTAL
3.1 Materials, Equipments and Instruments....18
3.1.1 Materials....18
3.1.2 Equipments....18
3.1.3 Instruments....18
3.2 Experimental Procedures....18
3.2.1 Preparation of stainless steel supports....19

3.2.2 Preparations of intermetallic diffusion barriers.....20
3.2.2.1 Thermal oxidation.....20
3.2.2.2 Electroplating/oxidation.....20
3.2.2.3 Sputtering.....21
3.2.3 Electroless plating of palladium membranes.....22
3.2.3.1 Surface activation.....22
3.2.3.2 Electroless plating deposition of palladium.....22
3.2.4 Evaluations of the efficiencies in reducing intermetallic diffusion of the barriers.....24
3.2.5 Surface characterizations of the palladium membrane.....25

CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION
4.1 Direct Oxidation of Stainless Steel Disks.....26
4.1.1 Oxidation at 450°C.....26
4.1.2 Oxidation at 800°C.....28
4.1.3 Oxidation at 600°C for 6 hr.....32
4.2 Cr-Based Intermetallic Diffusion Barriers.....34
4.2.1 Cr_2O_3 intermetallic diffusion barriers.....34
4.2.1.1 Preparation of Cr_2O_3 layer.....34
4.2.4.2 Surface characterization of the Cr_2O_3 intermetallic diffusion Barriers.....35
4.2.2 CrN intermetallic diffusion barrier.....37
4.3 Preparation of Palladium Membrane.....38
4.3.1 Surface cleaning.....38
4.3.2 Surface activation.....38
4.3.3 Palladium plating.....39
4.4 Prevention of Intermetallic Diffusion by Cr-Based Intermetallic Diffusion Barrier.....41
4.4.1 Effect of high temperature on metal diffusion.....41
4.4.2 Efficacies in preventing intermetallic diffusion.....46
4.5 Effect of Intermetallic Diffusion Barriers on Palladium Membrane Morphology.....59

CHAPTER V: CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS 61
5.1 Further Works.....61

REFERENCES.....62
APPENDICES.....65
CURRICULUM VITAE.....102

LIST OF TABLES

Page

Table 3.1 Composition of the alkaline solution for cleaning the stainless steel supports.....19
Table 3.2 Chemical composition of electroless Pd plating solution.....23
Table 4.1 Metal contents in the oxide layer at the stainless steel surface after heating at 450°C.....26
Table 4.2 Metal contents in the oxide layer at the stainless steel surface after heating at 800°C.....29
Table 4.3 Comparison of metal contents in the oxide layer at the stainless steel surface after heating at 450, 600 or 800°C..... 32
Table 4.4 Palladium layer thickness on stainless steel disks..... 40
Table 4.5 Metal distribution in the palladium membrane heated at 450°C.....42
Table 4.6 Metal distribution in the palladium membrane heated at 450, 500 and 550°C..43

LIST OF FIGURES

Page

Figure 2.1 Scheme of chromium electroplating.....6
Figure 2.2 Schematic of a basic DC sputtering deposition system.....9
Figure 2.3 Diffusion between two pieces of difference metal.....11
Figure 2.4 Presented 3 steps of diffusion mechanisms.....11
Figure 2.5 Diffusion flux between Pd and metal atoms in SS occurring non-steady state12
Figure 2.6 Concept of XPS technique.....14
Figure 3.1 General procedure for preparation of the stainless steel supports.....19
Figure 3.2 One loop of stainless steel cleaning with commercial solvent.....20
Figure 3.3 The Chromium electroplating device.....20
Figure 3.4 Sputtering instrument setting.....21
Figure 3.5 Two intermetallic diffusion barriers formed on stainless steel by sputtering..21
Figure 3.6 One loop of the activation process.....22
Figure 3.7 Palladium plating bath.....23
Figure 3.8 Assessment of the efficiencies in reducing inthermetallic diffusion by the Cr-based barriers.....24
Figure 4.1 XPS spectra of oxides of Cr and Fe at the surface of the stainless steel support oxidized 450°C, 4 hr.....27
Figure 4.2 XPS spectra of oxides of Cr and Fe at the surface of the stainless steel support oxidized 800°C, 4 hr.....30
Figure 4.3 XPS spectra of oxides of Cr and Fe at the surface of the stainless steel oxidized for 6 hr at 450, 600 and 800°C.....33
Figure 4.4 SEM micrographs of the stainless steel support with different Cr_2O_3 intermetallic diffusion barriers.....36
Figure 4.5 Characterization of the CrN intermetallic diffusion barrier.....37
Figure 4.6 SEM micrographs of the stainless steel before and after surface activation....38
Figure 4.7 Redox reaction of palladium plating.....39
Figure 4.8 SEM micrographs of the activated surface of stainless steel before and after Palladium plating.....40
Figure 4.9 SEM micrographs (2500X) of the cross sections of palladium on an unoxidized stainless steel after heating for 24 hr at 450°C.....44
Figure 4.10 EDS spectra of the palladium membrane and unoxidized SS support after heating for 24 hr at 450°C.....45
Figure 4.11 SEM micrographs (2500X) of the cross sections of palladium membrane after heating for 24 hr at 450°C.....47
Figure 4.12 EDS spectra of the palladium membrane after heating for 24 hr at 450°C 49
Figure 4.13 SEM micrographs (2500X) of the cross sections of palladium membrane after heating for 24 hr at 500°C.....51
Figure 4.14 EDS spectra of the palladium membrane after heating for 24 hr at 500°C 53
Figure 4.15 SEM micrographs (2500X) of the cross sections of palladium membrane after heating for 24 hr at 550°C.....55
Figure 4.16 EDS spectra of the palladium membrane after heating for 24 hr at 550°C.....57
Figure 4.17 SEM micrographs (2500X) of the surface of the palladium layer on different intermetallic diffusion barrier after heating for 24 hr at 450°C, 500°C and 550°C.....60

LIST OF ABBREVIATION

C	Substance Concentration
D	Diffusion coefficient (m^2s^{-1})
J	Diffusion Flux (atoms $m^{-2}s^{-1}$)
X	the distance (m)