KINETICS OF OXIDE FORMATION ON VARIOUS METAL SURFACES IN THE PRESENCE OF OXYGEN-NITROGEN MIXTURES

Sarita Weerakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2012

Thesis Title:	Kinetics of Oxide Formation on Various Steel Surfaces in the Presence of Oxygen-Nitrogen Mixtures
By:	Sarita Weerakul
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Prof. Frank R. Steward

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

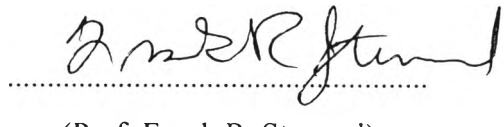
..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

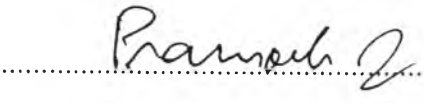
.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)



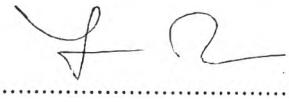
.....

(Prof. Frank R. Steward)



.....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



.....

(Dr. Boonrod Sajjakulnukit)

บทคัดย่อ

สริตา วีระกุล : ไคเนติกส์ของการเกิดออกไซด์บนผิวโลหะชนิดต่างๆ ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน และไนโตรเจน (Kinetics of Oxide Formation on Various Steel Surfaces in the Presence of Oxygen-Nitrogen Mixtures) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบรูณ์ และ ศ.ดร. แฟรงค์ อาร์. สจ๊วร์ต, 86 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการก่อตัวของออกไซด์บนผิวโลหะชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 400 และ 90 องศาเซลเซียส ตัวอย่างโลหะที่ใช้ได้แก่ เหล็กคาร์บอน (CS A106B) เหล็กสแตนเลส (SS 316) และนิกเกิลอัลลอยด์ (Alloy 625) ในสภาวะที่ความเข้มข้นของออกซิเจนต่างๆ จากการศึกษาการก่อตัวของออกไซด์บนเหล็กคาร์บอนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสพบว่า ออกไซด์ที่เกิดขึ้นในสภาวะที่ความเข้มข้นของออกซิเจนคงที่คือฮีมาไทท์ (Fe_2O_3) ส่วนออกไซด์ที่เกิดขึ้นในสภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของออกซิเจนนั้นพบว่ามีทั้ง ฮีมาไทท์ (Fe_2O_3) และแมกนีไทท์ (Fe_3O_4) โดยสามารถคำนวนความหนาของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นได้จากน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นบนโลหะตัวอย่าง เพื่อนำไปใช้ในการสร้างแบบจำลองของอัตราการเกิดออกไซด์บนผิวโลหะแต่ละชนิด ทั้งนี้พบว่าอัตราการเกิดออกไซด์บนผิวเหล็กคาร์บอนที่ 400 องศาเซลเซียสนั้น ถูกควบคุมโดยอัตราการแพร่ของออกซิเจนผ่านชั้นออกไซด์ ได้ทำการคำนวนค่าการแพร่ของออกซิเจนผ่านชั้นออกไซด์และนำไปใช้ในการทำนายอัตราการเกิดของออกไซด์ในสภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของออกซิเจน จากการศึกษาการเกิดออกไซด์บนผิวเหล็กสแตนเลสและนิกเกิลอัลลอยด์ พบว่าเกิดชั้นออกไซด์ที่บางมาก โดยไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักของโลหะตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ได้ศึกษาการเกิดของออกไซด์บนพื้นผิวเหล็กคาร์บอนและเหล็กสแตนเลสที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส พบว่าไม่มีชั้นออกไซด์เกิดขึ้น และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ

ABSTRACT

5371020063: Petrochemical Technology Program
Sarita Weerakul: Kinetics of Oxide Formation on Various Steel Surfaces in the Presence of Oxygen-Nitrogen Mixtures.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Frank R. Steward
Keywords: Kinetics of oxide formation/ Oxidation of metal/ Diffusion of oxygen through oxide films/Corrosion monitoring

The formation of oxides at 400°C and 90°C with different oxygen concentration conditions on various metal surfaces; carbon steel, stainless steel and nickel-alloy was studied. From 400°C tests of carbon steel surfaces, oxide films were observed in both conditions; the oxide formed on the surfaces which were exposed to an atmosphere with no change in O_2 concentration was Hematite. On the surfaces which were exposed to an atmosphere with changing O_2 concentration, Magnetite and Hematite were found due to the different conditions of apparatus used. The thickness of the oxide film formed on each membrane was calculated from the weight gained by the membrane and the kinetics of oxide formation on each condition was modelled. From the experiment of carbon steel at 400 °C exposure, the reaction rate was controlled by diffusion of O_2 through the oxide layer. The diffusivity of oxygen through the oxide layer, D_{O_2}, was calculated from the rate of oxide formation on the surfaces which were exposed to an atmosphere with no change in O_2 concentration and was found that $D_{O_2} = 7.05545 \times 10^{-14} m^2/s$ and the parabolic rate, $k_p = 1.089 \times 10^{-17} m^2/s$. D_{O_2} was used in the prediction of oxide form in the atmosphere with changing O_2 concentration. The layer of oxide formed on stainless steel and nickel-alloy surfaces, however, was very thin and the weight gains on these metals were not significant. Carbon steel and stainless steel were also tested at 90°C, weight gains on these membranes were not significant and no oxide films were observed.

ACKNOWLEDGEMENTS

It is my honour to study a master's degree at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and became a Graduate Exchange Student at University of New Brunswick. The completion of this research would not have been possible without the assistance and support of many people in Thailand and Canada. The researcher would like to acknowledge the assistance and support of people who have supported this research.

I would like to thank my supervisor Prof. Frank R. Steward for his guidance, kind help, support, and patience throughout the whole time of the research, also Prof. D. H. Lister, A. Feicht and C. Kongvarhodom for their helpful discussion and suggestion. I am also grateful to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon who gave me an opportunity to carry out my research at the University of New Brunswick as an exchange student.

Without the following persons, I could not have performed many analyses, Dr, Lihui Liu, and Dr. Suporn Boonsue, who helped me in analyzing my samples and giving me useful information and suggestions about my results. Steven R. Cogswell also deserves thanks for their effort in the SEM work.

Furthermore, I would like to express my gratitude to all my friends and colleagues at the Centre for Nuclear Energy Research (CNER) for providing the laboratory facilities, and their enormous support and expertise.

Last but not the least, I wish to give my deepest gratitude to my beloved family for their unconditional love, and constant encouragement throughout the successful completion of this research.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Centre for Nuclear Energy Research, University of New Brunswick, Canada and the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**