สภาพการต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็กกล้าผสมโครเมียมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ในอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล

นายรัชพล นิลประภา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ปีการศึกษา 2568

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

สภาพการต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็กกล้าผสมโครเมียมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ในอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล

นายรัชพล นิลประภา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ปีการศึกษา 2568
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

เรื่อง สภาพการต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็กกล้าผสมโครเมียมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ในอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล

โดย นายรัชพล นิลประภา

ได้รับอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

---------- คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ จันทร์วิพัฒน์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

---------- ประธาน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัญญวัชร์ วังยาว)

---------- อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร.เจนณรงค์ ตั้งตรงไพโรจน์)

---------- อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ดร.เสาวลักษณ์ เฉลียวเลิศอำพล)

---------- กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.สมฤกษ์ จันทรอัมพร)

ชื่อ : นายรัชพล นิลประภา
ชื่อวิทยานิพนธ์ : สภาพการต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็กกล้าผสมโครเมียมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ในอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล
สาขาวิชา : วิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร.เจนณรงค์ ตั้งตรงไพโรจน์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.เสาวลักษณ์ เฉลียวเลิศอำพล
ปีการศึกษา : 2568

บทคัดย่อ

อุตสาหกรรมการผลิตพลังงานจากชีวมวลกำลังได้รับความสนใจในการผลิตพลังงานทางเลือกหนึ่งที่สำคัญของประเทศเพื่อทดแทนการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งกระบวนการนี้จะเป็นการให้ความร้อนแก่ผลผลิตที่เหลือจากการเกษตรหรือขยะพลาสติกเพื่อเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันในรูปต่างๆและแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิระหว่าง 500 – 1400 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม อุปกรณ์และชิ้นส่วนในกระบวนการผลิต เช่น ท่อให้ความร้อนแก่ไอน้ำอิ่มตัวและเตาปฏิกรณ์ผลิตไอน้ำแรงดันเหนือวิกฤต อาจเกิดการเสื่อมสภาพและสมบัติเชิงกลได้ภายใต้สภาวะความดันและอุณภูมิสูงในบรรยากาศที่มีไอน้ำและแก๊สเผาไหม้ วิทยานิพนธ์นี้จึงมุ่งเน้นพัฒนาโลหะผสม Fe-18Cr ที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ (Oxide dispersion strengthened steels, ODS) ของ Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ที่สัดส่วน 0.5 – 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อใช้งานภายใต้สภาวะการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง โดยทำการทดสอบในบรรยากาศที่มีไอน้ำสูงที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส และตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีรวมถึงสมบัติเชิงกลภายหลังการทดสอบ อีกทั้งทดสอบสภาพการกัดกร่อนด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี ผลการทดลองพบว่าความหนาแน่นของชิ้นงานทุกประเภทมีค่าประมาณ 7.35 ± 0.05 g cm^{-3} (ความหนาแน่นสัมพัทธ์: 0.98 ± 0.04) ภายหลังอบซินเทอร์ และมีความพรุนตัวที่ 4.97 ± 1.29 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งค่าความหนาแน่นเฉลี่ยเพิ่มขึ้นประมาณ 1.5 เท่าภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง โดยอนุภาคนาโนออกไซด์ส่วนใหญ่ปรากฏบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสโลหะหลัก ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ พบว่าค่าคงที่อัตราการเกิด

ออกซิเดชันของโลหะผสมลดลงมากสุดเมื่อเติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 และรองลงมาเมื่อเติมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 ตามลำดับ และอัตราการเกิดออกซิเดชันมีแนวโน้มลดลง

เมื่อเพิ่มสัดส่วนอนุภาคนาโนออกไซด์ และโลหะผสม Fe-18Cr-Y_2O_3 ที่สัดส่วน 3 wt% จะมีค่าความแข็งระดับจุลภาคและความสามารถต้านทานการกัดกร่อนภายหลังการเสื่อมสภาพที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะผสมชนิดอื่น ซึ่งสามารถใช้เป็นวัสดุทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพของชิ้นส่วนอุปกรณ์ที่ใช้ในบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงได้

(มีจำนวนทั้งสิ้น 177 หน้า)

คำสำคัญ : เหล็กผสมเสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์, การเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง, อนุภาคนาโนออกไซด์, บรรยากาศที่มีไอน้ำ, อุตสาหกรรมการผลิตพลังงานจากชีวมวล

_____ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Name : Mr. Ratchapon Nilprapa
Thesis Title : Oxide dispersion strengthened steels with high chromium for high-temperature degradation resistance in biomass power plants
Major Field : Materials Engineering
King Mongkut's University of Technology North Bangkok
Thesis Advisor : Associate Professor Dr. -Ing. Jennarong Tungtrongpairoj
Co-Advisor : Dr. Saowaluk Chaleawlert-umpon
Academic Year : 2025

ABSTRACT

The biomass energy industry is gaining attention as a key alternative energy source for the country to replace fossil fuels. This process involves heating agricultural waste, such as crop fibers or plastic waste, to break the molecular bonds in biomass and produce various oil products and synthesis gas at temperatures between 500 and 1400 degrees Celsius. However, equipment and components used in the process, such as superheater tubes (SHT) and supercritical water reactors (SCWR). The research aims to develop oxide dispersion-strengthened steels (Fe-18Cr) containing nano-oxides of Al_2O_3, Y_2O_3, and ZrO_2 at 0.5–3.0 wt% for use in humidified atmospheres at 600–800 °C. The physical and mechanical characterization of the ODS steels was observed after the high-temperature degradation tests. In addition, the corrosion resistance of the ODS steels was examined by electrochemical tests. The density and porosity of all ODS samples were 7.35 ± 0.05 g cm^{-3} (relative density: 0.98 ± 0.04) and 4.97 ± 1.29 % after sintering processes. After the high-temperature degradation test, the average density increased by 1.5 times. Notably, the nano-oxides were found at the interface between Fe and Cr phases. The Fe-18Cr-Al_2O_3 showed the lowest oxidation rate, lower than those of Fe-18Cr-Y_2O_3 and Fe-18Cr-ZrO_2. The parabolic oxidation rate constant of the ODS steels increased with increasing nano-oxide ratio. The Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 exhibited superior microhardness and corrosion resistance compared to other ODS steels. Thus, it is a candidate

material for combating high-temperature degradation in humidified atmospheres in biomass power plants.

(Total 177 Pages)

Keywords: Oxide dispersion strengthened steels, High temperature degradation, Nano oxide, Humidified atmosphere, Biomass power plant



_____ Advisor

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยการสนับสนุนจากหลายฝ่าย ผู้วิจัยขอขอบคุณโครงการทุนพัฒนาบัณฑิตวิจัยคุณภาพสูงด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ระหว่างมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ (มจพ.) ร่วมกับสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้การสนับสนุนทุนการศึกษาและการทำวิจัยให้สามารถดำเนินการได้อย่างราบรื่น โดยงานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนพัฒนาบัณฑิตวิจัยคุณภาพสูงด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ตามสัญญาเลขที่ บ.014/2565

ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เจนณรงค์ ตั้งตรงไพโรจน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และ ดร.เสาวลักษณ์ เฉลียวเลิศอำพล นักวิจัยที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำในแนวทางการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ตลอดช่วงเวลาการศึกษาระดับปริญญาโท จนการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้วิจัยขอขอบคุณประธานสอบวิทยานิพนธ์ ได้แก่ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปัญญวัชร์ วังยาว และกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ได้แก่ ศาสตราจารย์ ดร. สมฤกษ์ จันทรอัมพร ที่ให้ความรู้และคำแนะนำเพื่อทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ขอขอบคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและเทคโนโลยีการผลิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ให้ความรู้ในรายวิชาต่างๆ แก่ผู้วิจัย

ผู้วิจัยขอขอบคุณสหายร่วมระดับบัณฑิตศึกษา และสมาชิกในกลุ่มวิจัยของศูนย์วิจัยการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือคำปรึกษาและแนวทางที่มีประโยชน์ต่อการดำเนินงานวิจัย และร่วมใช้ชีวิต ให้กำลังใจ และผลักดันไปสู่ความสำเร็จตลอดช่วงเวลาการศึกษา และขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่ไม่ได้กล่าวนามทั้งหมดไว้ ณ ที่นี้ด้วย

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณครอบครัวนิลประภา ที่ได้ให้การสนับสนุนแก่ผู้วิจัยอยู่เบื้องหลัง และให้การอบรมสั่งสอน ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ตลอดช่วงเวลาการศึกษา จนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

หากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถเป็นประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจ ก็ขอมอบความดีให้แก่ผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใดในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

รัชพล นิลประภา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
กิตติกรรมประกาศ	ซ
สารบัญ	ฌ
สารบัญตาราง	ฐ
สารบัญรูปภาพ	ฒ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1. ที่มาและความสำคัญ	1
1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3. ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4. ประโยชน์คาดจะได้รับจากงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎี หลักการ และวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	5
2.1. กระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล (Biomass Liquid to Production)	5
2.2. การเสื่อมสภาพของชิ้นส่วนและอุปกรณ์และการป้องกันในอุตสาหกรรมการผลิตพลังงานจากชีวมวล	8
2.3. การพัฒนาโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์เพื่อใช้สภาวะเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	14
2.3.1. อิทธิพลของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่มีต่อเหล็ก ODS	18
2.3.2. การเกิดออกซิเดชันของเหล็ก ODS	24
2.3.3. กระบวนการผลิตเหล็ก ODS	29
2.3.4. การประยุกต์ใช้งานและการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็ก ODS ในอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล	33
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	39

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.1. การขึ้นรูปเหล็ก ODS ด้วยกรรมวิธีการบดผสมผงเชิงกล (Mechanical alloying, (MA)) 39

3.1.1. การจัดเตรียมผงผสม 39

3.1.2. กรรมวิธีการขึ้นรูปเหล็ก ODS ด้วยกรรมวิธีการบดผสมผงเชิงกล 40

3.2. การทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของชิ้นงานเหล็ก Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS 43

3.3. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางวัสดุ (Materials Characterization) 44

3.3.1. การหาค่าปริมาตรของเหล็ก ODS ก่อนหน้าและภายหลังกระบวนการอบซินเทอร์ 44

3.3.2. การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมี 46

3.3.3. การวิเคราะห์สารประกอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, (XRD)) 49

3.4. การทดสอบทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคโพเทนชิโอไดนามิกโพลาไรเซชันของชิ้นงานเหล็ก ODS 51

3.5. การทดสอบสมบัติทางกลกับชิ้นงานเหล็ก ODS 53

3.5.1. การทดสอบความแข็งระดับจุลภาค (Micro hardness test) 53

บทที่ 4 ผลการทดลอง 57

4.1. การเตรียมผงโลหะผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ด้วยวิธีการบดผสมเชิงกล 57

4.2. การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติและองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานเหล็ก ODS ภายหลังการอัดขึ้นรูปและอบซินเทอร์ 63

4.2.1. น้ำหนักและปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานภายหลังการอบซินเทอร์ 65

4.2.2. การวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นก่อนและหลังการอบซินเทอร์ 66

4.2.3. การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีก่อนและหลังการอบซินเทอร์ 69

4.3. การเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำ 71

4.3.1. เปรียบเทียบน้ำหนักเปลี่ยนแปลงของชิ้นงานเหล็ก ODS ที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ 71

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.2. น้ำหนักและปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานภายหลังการอบซินเทอร์	88
4.3.3. เปรียบเทียบโครงสร้างลักษณะของชั้นออกไซด์และองค์ประกอบทางเคมีภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก ODS	101
4.4. การเปรียบเทียบสภาพต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	111
4.5. การเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของชิ้นงานเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ	117
4.5.1. การวิเคราะห์ค่าความแข็งของเหล็ก ODS ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	117
บทที่ 5 บทสรุป	121
5.1. ลักษณะสมบัติและองค์ประกอบทางเคมีของเหล็ก ODS ภายหลังการอัดขึ้นรูปและอบซินเทอร์	121
5.2. การเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก ODS ในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำ	121
5.3. การเปรียบเทียบสภาพต้านทานการกัดกร่อนของเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	122
5.4. การเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	122
5.5. การเปรียบเทียบสมบัติต้านทานการเสื่อมสภาพและเชิงกลของเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	123
5.6. ข้อเสนอแนะ	123
บรรณานุกรม	125
ภาคผนวก ก ภาพเขียนแบบแม่พิมพ์สำหรับขึ้นรูปเป็นทรงกลม	141
ภาคผนวก ข ภาพแสดงค่าปริมาตรของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่สัดส่วนการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ต่างกัน	143

สารบัญ (ต่อ)

		หน้า
ภาคผนวก ค	ข้อมูลอ้างอิงและการคำนวณค่าความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนตามหลักอุณหพลศาสตร์ของวัสดุ	145
ภาคผนวก ง	ค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 10 ชั่วโมง	149
ภาคผนวก จ	การคำนวณอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานโลหะผสม ODS	153
ภาคผนวก ฉ	Microstructure and Hardness Properties of Oxide Dispersion Strengthened Fe-18Cr Ferritic Steels Reinforced with Nano-Alumina	157
ภาคผนวก ช	High Temperature Oxidation of Fe-18Cr-Nano Al_2O_3 ODS Steel in Humidified Atmosphere	167
ประวัติผู้เขียน		175

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	ส่วนประกอบทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิม และเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก ODS	35
3-1	ตารางแสดงการบดผงด้วยกรรมวิธีบดผสมเชิงกล (MA) สำหรับการสร้างเหล็ก ODS	40
4-1	ขนาดของอนุภาคเนื้อพื้น และผงเสริมแรงนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3, Y_2O_3 และ ZrO_2	59
4-2	ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนสำหรับการเกิดออกไซด์ที่สภาวะสมดุล	74
4-3	ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 3 ถึง 10 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับการศึกษาจากงานวิจัยอื่น	83
4-4	ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 3 ถึง 10 ชั่วโมง	84
4-5	ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 3 ถึง 10 ชั่วโมง	84
4-6	พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, Ea) ของเหล็ก ODS	86
4-7	สมการคำนวณค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabolic rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ทุกเงื่อนไข	87
4-8	ค่า i_{corr} ของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ODS ทุกเงื่อนไข ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ หน่วย $\mu A\ cm^{-2}$	116
4-9	ตารางแสดงค่าที่ได้จากการคำนวณหาอัตรากัดกร่อน (Corrosion Rate)	116
5-1	เปรียบเทียบสมบัติของโลหะผสม Fe-18Cr ที่ไม่ผสมและผสมอนุภาคนาโนออกไซด์แต่ละชนิด	123

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
ค-1	ค่าที่ได้จากการคำนวณค่าพลังงานกิบส์ (ΔG°)	148

สารบัญรูปภาพ

ภาพที่		หน้า
2-1	กระบวนการไพโรไลซิส	6
2-2	กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล	7
2-3	แผนภาพกระบวนการผลิตแก๊สในน้ำที่สภาวะวิกฤติยิ่งยวด (Supercritical water gasification, SCWG) ของโรงงานต้นแบบ VERENA ที่ Karlsruhe	7
2-4	แผนภาพการเสื่อมสภาพและกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงภายในหม้อต้มไอน้ำผลิตพลังงานจากขยะชุมชน (Waste to Energy Plant, WTE)	8
2-5	(a) กลไกเริ่มต้นการกัดกร่อนบนชั้นเคลือบ และ (b) การบวมและแตกออกของชั้น เคลือบที่อุณหภูมิสูงในสภาวะบรรยากาศโรงงานผลิตพลังงานจากขยะชุมชน	9
2-6	น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของเหล็กกล้าผสมโครเมียมและนิกเกิลภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่ 50 เปอร์เซ็นต์ไอน้ำที่อุณหภูมิ 550 - 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 250 ชั่วโมง	10
2-7	ลักษณะรูปร่างการแตกเปราะเนื่องจากการกัดกร่อนร่วมกับความเค้น (Stress Corrosion Cracking, SCC) บริเวณผิวของพื้นที่ผลกระทบจากความร้อน (Heat Affected Zone) บนรอยเชื่อมของโลหะผสมนิกเกิล 600 ที่ใช้ภายในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์แบบใช้น้ำความดันสูง (Pressurized Water Reactor) ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส	12
2-8	(a) การตกผลึกของคาร์ไบด์ตามขอบเกรนบริเวณด้านในของชิ้นส่วนกังหันแก๊สเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 321 ที่สัมผัสกับแก๊สร้อน และ (b) รอยการแตกหักเริ่มต้นของหัวอุปกรณ์ให้ความร้อนแก่ไอน้ำอิ่มตัว	13
2-9	ภาพแสดงความเสียหายประเภทต่างๆ ที่อาจเกิดขึ้นในเหล็กจากการใช้งานขณะอุณหภูมิสูง	14
2-10	กระบวนการโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนด้วยหลักการบดผสมแบบเชิงกล (Mechanical alloying)	16

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
2-11	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของเหล็กกล้าที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโน (a) เกรด 12Y1 (Fe-12Cr-0.25Y_2O_3) และ (b) เกรด 12YWT (Fe-12Cr-2.5W-0.4Ti-0.25Y_2O_3)	17
2-12	(a) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดที่มีกำลังขยายสูง (FE-SEM) ของอนุภาคโลหะผสมชนิด FeNiMn-1.6Y-1.8TiO_2 ภายหลังการหล่อในสภาวะสุญญากาศ (ระดับสเกลที่ 3 ไมครอน) (b,c) องค์ประกอบทางเคมีด้วยสเปกโทรเมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS) (d) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) บริเวณอนุภาคที่คัดแยกและสอดคล้องกับแนวการเลี้ยวเบน Selected area diffraction pattern (SADP) ในทิศทาง $[5\bar{1}\bar{4}]$ (e) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่กำลังขยายสูงบริเวณอนุภาคที่คัดแยกและสอดคล้องกับแนวการเลี้ยวเบน Selected area diffraction pattern (SADP) ในทิศทาง $[11\bar{3}]$	18
2-13	กราฟแสดงเส้นโค้งของความเค้น-ความเครียดของคอมโพสิตทั้ง 3 ชนิด	20
2-14	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM-bright field images) และการกระจายขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันของอนุภาคนาโนออกไซด์ใน as-HIPed (กราฟฮิสโตแกรมสีน้ำเงิน) และสัดส่วนการสะสมของขนาดอนุภาค (เส้นสีแดง) (a) SM-14 และ (b) SM-14Z	21
2-15	การกระจายตัวของอนุภาคนาโนออกไซด์ในเมทริกซ์ของเหล็ก ODS เกรด FeCrAl ที่มีปริมาณธาตุ Zr ต่างกัน: (a) 0 wt.%, (b) 0.3 wt.%, (c) 0.6 wt.%, (d) 1.2 wt.%	22
2-16	ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ภายหลังการทดลองที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศที่แตกต่างกัน	24
2-17	ภาพถ่ายภาพตัดขวางของโลหะผสมแบบจำลอง (a,b) Fe-20Cr และ (c,d) Fe-10Cr หลังจากการเกิดออกซิเดชันแบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) เป็นเวลา 72 ชั่วโมงใน (a,c) Ar-7%H_2O และ (b,d) Ar-4%H_2-2%H_2O	25

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
2-18	ภาพตัวอย่างกราฟเส้นตรงและกราฟพาราโบลา	27
2-19	ภาพถ่ายอัตราการเกิดออกซิเดชันแบบพาราโบลาของเหล็กชนิด Fe-12Cr-6Al ODS เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิผกผันในอากาศและไอน้ำ	29
2-20	ค่าที่วัดได้จากพลังงานการกระแทกของเหล็ก ODS 13Cr ที่มีการขึ้นรูปด้วยวิธี HIP, HIP+Hot rolling และ Hot extrusion	31
2-21	ภาพกระบวนการบดผสมผงด้วยลูกบอล (Ball milling)	32
2-22	ชั้นความหนาที่หายไปของวัสดุที่เกิดจากการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง	34
2-23	อนุภาคออกไซด์ในเกรนของเหล็ก ODS ทั้ง 2 ชนิด ที่มีการเติมธาตุ (a) ไทเทเนียม (Ti) และ (b) แฮฟเนียม (Hf)	35
2-24	ผลการทดสอบแรงดึงของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430L และเหล็ก ODS ทั้ง 2 ชนิด	36
2-25	การเปรียบเทียบค่า (a) ค่าความแข็งแรงที่จุดคราก (Yield stress) และ (b) ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile stress) ในแต่ละช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดสอบเหล็ก ODS 3 ชนิดและเหล็ก 9Cr2WTa	37
3-1	ภาพชุดอุปกรณ์สำหรับการบดผสมผง a) หม้อบดพอร์ซเลน b) ลูกบดโลหะทรงกลม และ c) เครื่องบดผสมทางกล (Mechanical Milling Machine)	41
3-2	(a) ภาพถ่ายแม่พิมพ์สำหรับขึ้นรูปเหล็ก ODS และ (b) เครื่องอัดแรงระบบไฮดรอลิก	42
3-3	ภาพเตาอบท่อแนวนอน (Horizontal furnace)	43
3-4	เตาอบแบบท่อแนวนอนสำหรับทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในสภาวะที่มีไอน้ำ	44
3-5	เครื่องแก๊สพิคโนมิเตอร์ (Gas Pycnometer)	46
3-6	ภาพกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (OM)	46
3-7	ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดที่มีสมรรถนะสูง ที่ติดตั้งเครื่องสเปกโทรเมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (FE-SEM-EDS)	47
3-8	ภาพสัญญาณที่ได้จากการเกิดอันตรกริยาของลำอิเล็กตรอนหลักที่ตกกระทบกับผิวตัวอย่างชิ้นงาน	48
3-9	ปริมาตรของอันตรกิริยาที่อิเล็กตรอนตกกระทบบนผิวตัวอย่างชิ้นงาน	48

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
3-10	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Rigaku Model, Smart Lab)	51
3-11	ภาพเครื่องโพเทนชิโอไดนามิกโพลาไรเซชัน a) ภาพเครื่องโพเทนชิโอสแตทและอุปกรณ์ และ b) เครื่องมือวิเคราะห์สภาพความต้านทานการกัดกร่อนด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี	52
3-12	ภาพเครื่องทดสอบความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์	53
3-13	ภาพหัวกดเพชรรูปร่างพีรามิดฐานสี่เหลี่ยม (ซ้าย) และภาพแสดงรอยกดบนผิวชิ้นงาน พร้อมแสดงมุมระหว่างด้านของเพชร (ขวา)	54
3-14	ภาพเครื่องทดสอบความแข็งแบบร็อคเวล	55
3-15	ภาพหัวกดทรงกลมที่ใช้สำหรับการทดสอบความแข็งแบบร็อคเวล	55
4-1	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยวิธี XRD (a) ผงเหล็ก (Fe) (b) ผงโครเมียม (Cr) (c) ผงอะลูมินา (Al_2O_3) (d) ผงอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) และ (e) ผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2)	58
4-2	ภาพถ่ายตัวอย่างผงผสม (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 (c) Fe-18Cr- 3.0ZrO_2 ที่ผ่านการบดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่รอบหมุน 260 รอบต่อนาที	59
4-3	โครงสร้างจุลภาคของ (a) ผงเหล็ก และ (b) ผงโครเมียมก่อนการบดผสม	60
4-4	โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ (c) Fe-18Cr- 3.0ZrO_2หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM	60
4-5	โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 (c) Fe-18Cr-3.0ZrO_2 หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping)	61
4-6	โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (a) Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping)	63
4-7	ภาพถ่ายชิ้นงานกรีน (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ (c) Fe-18Cr- 3.0ZrO_2	64

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-8	ภาพถ่ายตัวอย่างชิ้นงานหลังอบซินเทอร์ (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ (c) Fe-18Cr- 3.0ZrO_2	64
4-9	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงาน Fe-18Cr-Al_2O_3, Fe-18Cr-Y_2O_3 และ Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการอบซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	65
4-10	ค่าปริมาตรของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3 ชนิดที่สัดส่วนการเติมต่างกัน	66
4-11	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3 ชนิดที่สัดส่วนการเติมต่างกัน	67
4-12	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์ของชิ้นงานเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3 ชนิดที่สัดส่วนการเติมต่างกัน	67
4-13	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิดในสัดส่วน 3.0 เปอร์เซ็นต์ ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	68
4-14	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิดในสัดส่วน 3.0 เปอร์เซ็นต์ เปรียบเทียบจากการวิเคราะห์ภาพถ่ายจุลทรรศน์และการทดลองด้วยเครื่องแก๊สพิคโนมิเตอร์ ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	69
4-15	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRD (a) ผงโลหะผสม และ (b) ชิ้นงานกรีนของโลหะผสม Fe-18Cr ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3.0 เปอร์เซ็นต์ (c) ชิ้นงานซินเทอร์ของโลหะ ผสม Fe-18Cr ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3.0 เปอร์เซ็นต์	70
4-16	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์	74

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-17	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์	75
4-18	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์	75
4-19	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-Al_2O_3 ภายหลังการทดสอบการ เสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์	76
4-20	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-Y_2O_3 ภายหลังการทดสอบการ เสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์	76
4-21	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการ เสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์	77
4-22	องค์ประกอบทางเคมีบนผิวชิ้นงานซินเทอร์ของ (a) โลหะผสม Fe-18Cr ODS ที่ผสม อนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิดที่สัดส่วน 3.0 เปอร์เซ็นต์ (b) โลหะผสม Fe-18Cr ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ XRD	77
4-23	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe 18Cr-ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 10 ชั่วโมง	80
4-24	กราฟค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ใน บรรยากาศที่มีไอน้ำ 80% ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส a) Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-Y_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS	81

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-25	กราฟค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80% ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส a) Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-Y_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS	82
4-26	กราฟค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80% ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส a) Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-Y_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS	83
4-27	กราฟความสัมพันธ์ Arrhenius ของเหล็ก ODS ชนิดต่างๆ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe 18Cr-Y_2O_3 c) Fe-18Cr-ZrO_2	87
4-28	กราฟแท่งแสดงค่า k_p ที่ได้จากการคำนวณของชิ้นงานเหล็ก ODS ในทุกสัดส่วนการ ผสม ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์	89
4-29	ภาพถ่ายโครงสร้างของชิ้นงานกรีน (a-c) ชิ้นงานซินเทอร์ (d-f) และชิ้นงานซินเทอร์ ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ (g-i) ของเหล็ก ODS ชนิด Fe-18Cr-Al_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงที่กำลังขยาย 50 เท่า	90
4-30	ภาพถ่ายโครงสร้างของชิ้นงานกรีน (a-c) ชิ้นงานซินเทอร์ (d-f) และชิ้นงานซินเทอร์ ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ (g-i) ของเหล็ก ODS ชนิด Fe-18Cr-Y_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงที่กำลังขยาย 50 เท่า	91
4-31	ภาพถ่ายโครงสร้างของชิ้นงานกรีน (a-c) ชิ้นงานซินเทอร์ (d-f) และชิ้นงานซินเทอร์ ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ (g-i) ของเหล็ก ODS ชนิด Fe-18Cr-ZrO_2 ที่ถ่าย ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงที่กำลังขยาย 50 เท่า	92
4-32	กราฟแสดงค่าเปอร์เซ็นต์รูพรุนของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS	93
4-33	กราฟแสดงค่าเปอร์เซ็นต์รูพรุนของชิ้นงานซินเทอร์ก่อนและหลังทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2	93

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-34	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ที่ถ่ายด้วย กล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	95
4-35	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	95
4-36	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	96
4-37	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	96
4-38	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับเทคนิค EDS (line scan) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	97
4-39	ภาพขยายภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr b) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 c) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ d) Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ที่ถ่ายด้วย กล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับเทคนิค EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	98
4-40	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ODS ที่ ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	99
4-41	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่ กำลังขยาย 200 เท่า	99
4-42	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่ กำลังขยาย 200 เท่า	100

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-43	ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่ กำลังขยาย 200 เท่า	100
4-44	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ a) 600 องศาเซลเซียส b) 700 องศาเซลเซียส และ c) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	102
4-45	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก ODS a) Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	103
4-46	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก ODS a) Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-1.0Y_2O_3 ODS c) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	104
4-47	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก ODS a) Fe-18Cr-0.5ZrO_2 ODS b) Fe-18Cr-1.0ZrO_2 ODS และ c) Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	105
4-48	ความหนาของชั้นออกไซด์ที่ปรากฏบนเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	105
4-49	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe 18Cr ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	106

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-50	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe 18Cr-0.5Al_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	107
4-51	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe 18Cr-3.0Al_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	107
4-52	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe 18Cr-0.5Y_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	108
4-53	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe 18Cr-3.0Y_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	108
4-54	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe 18Cr-0.5ZrO_2 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	109

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-55	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe 18Cr-3.0ZrO_2 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	109
4-56	เส้นโค้งโพลาไรเซชันของของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS ที่ทุกเงื่อนไข ก่อนการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	112
4-57	เส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS ที่ทุกเงื่อนไข ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	113
4-58	กราฟเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนต่อพื้นที่ทดสอบของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	114
4-59	ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง	115
4-60	ค่าความแข็งของชิ้นงานภายหลังการอบซินเทอร์ที่ทุกเงื่อนไข	118
4-61	ค่าความแข็งของชิ้นงานก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก Fe-18Cr ODS ที่เติมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3.0 เปอร์เซ็นต์	119
ก-1	ภาพแบบแม่พิมพ์สำหรับการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานเหล็ก ODS ทรงกลม a) ภาพเขียนแบบของแม่พิมพ์ส่วนหัวตอกเจาะ (Punch) b) ภาพเขียนแบบของแม่พิมพ์ส่วนกำหนดขนาดชิ้นงาน และ c) ภาพเขียนแบบของแม่พิมพ์ส่วนฐาน	142

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
ข-1	ค่าปริมาตรของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ที่สัดส่วนการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ต่างกัน	144
ค-1	ภาพแสดงความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ	146
ค-2	ภาพแสดงความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ ในบรรยากาศไอน้ำต่างชนิดกัน	146
ง-1	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 10 ชั่วโมง	150
ง-2	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 10 ชั่วโมง	151

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

บทที่ 1
บทนำ

1.1. ที่มาและความสำคัญ

กระบวนการผลิตพลังงานจากชีวมวลเป็นการนำผลผลิตที่เหลือจากการเกษตรและยางที่เหลือใช้มาผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวและแก๊สสังเคราะห์ อีกทั้งนำความร้อนจากแก๊สเผาไหม้เพื่อใช้ต้มและผลิตไอน้ำสำหรับหมุนเครื่องกำเนิดไฟฟ้า เทคโนโลยีการผลิตพลังงานนี้จึงได้รับความนิยมเพื่อผลิตพลังงานทางเลือกที่มีประสิทธิภาพและช่วยการจัดการสิ่งแวดล้อมให้กับชุมชนรอบข้าง รวมทั้งลดการใช้พลังงานเชื้อเพลิงจากฟอสซิล โดยกระบวนการนี้จะประกอบด้วยกระบวนการไพโรไลซิส กระบวนการแก๊สซิฟิเคชั่น และการฟิชเชอร์-ทรอปซ์ ซึ่งมีช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 200 ถึง 1400 องศาเซลเซียส ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาและปรับปรุงเทคโนโลยีเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตให้สูงขึ้น เช่น กระบวนการผลิตแก๊สในน้ำที่สภาวะวิกฤติยิ่งยวด (Supercritical water gasification, SCWG) [1] ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณแก๊สสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้กระทำภายใต้สภาวะแรงดันและอุณหภูมิสูงในบรรยากาศที่มีไอน้ำและแก๊สเผาไหม้ ดังนั้นการเลือกใช้วัสดุสำหรับเป็นชิ้นส่วนอุปกรณ์ในกระบวนการดังกล่าวจึงจำเป็นต้องมีความสามารถต้านทานการเสื่อมสภาพและความคืบที่อุณหภูมิได้เป็นอย่างดี โลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ (Oxide dispersion strengthened alloy) เป็นวัสดุที่ได้มีการพัฒนาเพื่อใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์ในเตาปฏิกรณ์ที่สามารถต้านทานการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนและการออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง รวมทั้งมีสมบัติเชิงกลด้านความสามารถต้านทานแรงดึง ความสามารถต้านทานความคืบและการแผ่รังสีได้ดี โดยมีสมบัติที่เหนือกว่ากลุ่มเหล็กกล้าไร้สนิมและเหล็กเฟอร์ริติกที่ผสมโครเมียมสูง เช่น AISI 304 AISI316L และ T/P91 เป็นต้น [2] [3] [4] โลหะผสมที่นิยมใช้เป็นเนื้อพื้น เช่น เหล็กผสมโครเมียมและนิกเกิล (Fe-Cr-Ni) เนื่องจากธาตุโครเมียมและนิกเกิลมีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนและทนความร้อนที่อุณหภูมิสูง ส่วนอนุภาคนาโนออกไซด์จะเป็นออกไซด์ของแร่หายาก เช่น Y_2O_3 และ ZrO_2 ซึ่งมีสมบัติช่วยเพิ่มความแข็งและความสามารถต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งต้านทานการแผ่รังสี ตัวอย่างโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ เช่น เหล็กกล้าผสมโครเมียมซึ่งเสริมแรงด้วย

อนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 และสารประกอบโลหะ Fe_3Al ซึ่งมีค่าความเค้นแตกหัก (Rupture stress) สูงสุดประมาณ 70 MPa และช่วงอุณหภูมิต้านทานความคืบระหว่าง 800 – 1100 องศาเซลเซียส [5] โดยการผลิตโลหะผสมนี้จะใช้หลักการของโลหวิทยาโลหะผงด้านการบดผสมแบบเชิงกลร่วมกับการอัดและเผาซินเทอร์ นอกจากนี้มีการเริ่มนำเทคโนโลยีการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อชิ้นงาน (Additive manufacturing, AM) มาใช้ผลิตโลหะผสมเป็นอุปกรณ์ในยานอวกาศขององค์การนาซ่า [6]

งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติต้านทานการเสื่อมสภาพของเหล็กกล้าผสมโครเมียมสูง (Fe-Cr) ที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล โดยจะศึกษาชนิดและลักษณะของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่เหมาะสมต่อการต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิระหว่าง 600 – 800 องศาเซลเซียสในสภาวะจำลองบรรยากาศไอน้ำที่แตกต่างกันเป็นเวลา 1 – 10 ชั่วโมง และตรวจสอบน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของเหล็กกล้าผสมโครเมียมสูงภายหลังการอบทดสอบ พร้อมทั้งวิเคราะห์โครงสร้างอสัณฐานและสารประกอบของออกไซด์และอนุภาคนาโนออกไซด์ที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดกำลังขยายสูง (Field emission scanning electron microscope; FE-SEM) และเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) นอกจากนั้นทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน เพื่อใช้ในการวิเคราะห์และศึกษาข้อมูล

1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1. เพื่อศึกษาการบดและอัดขึ้นรูปของโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ที่มีสมบัติต้านทานการเสื่อมสภาพในสภาวะที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับการผลิตพลังงานจากชีวมวล

1.2.2. เพื่อศึกษาชนิด ขนาดและสัดส่วนของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่มีผลต่อสมบัติต้านทานการเสื่อมสภาพ และสมบัติเชิงกลในบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับการผลิตพลังงานจากชีวมวล

1.2.3. เพื่อศึกษาแนวทางการเพิ่มประสิทธิภาพของชิ้นส่วนอุปกรณ์ที่ใช้ในบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงในอุตสาหกรรมผลิตเชื้อเพลิงจากสารชีวมวล

1.3. ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1. ศึกษาการผสมผงเชิงกลและการใช้อนุภาคนาโนออกไซด์ในการเพิ่มความต้านทานการเสื่อมสภาพของโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ (ODS) ที่มีโครเมียมสูงในโรงไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการผลิตพลังงานจากชีวมวล

1.3.2. ศึกษาการโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ที่มีโครเมียมสูงในบรรยากาศจำลองที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ ระหว่าง 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3, 5 และ 10 ชั่วโมง

1.3.3. ศึกษาการก่อตัวของออกไซด์บนโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ ภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง โดยการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมี

1.3.4. ศึกษาสมบัติทางกลของโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ ทั้งก่อนและหลังจากการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง

1.4. ประโยชน์คาดจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1. สามารถสังเคราะห์เหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ต่างชนิดกันด้วยกรรมวิธีเชิงกลและวิเคราะห์สมบัติกายภาพ และสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS ได้

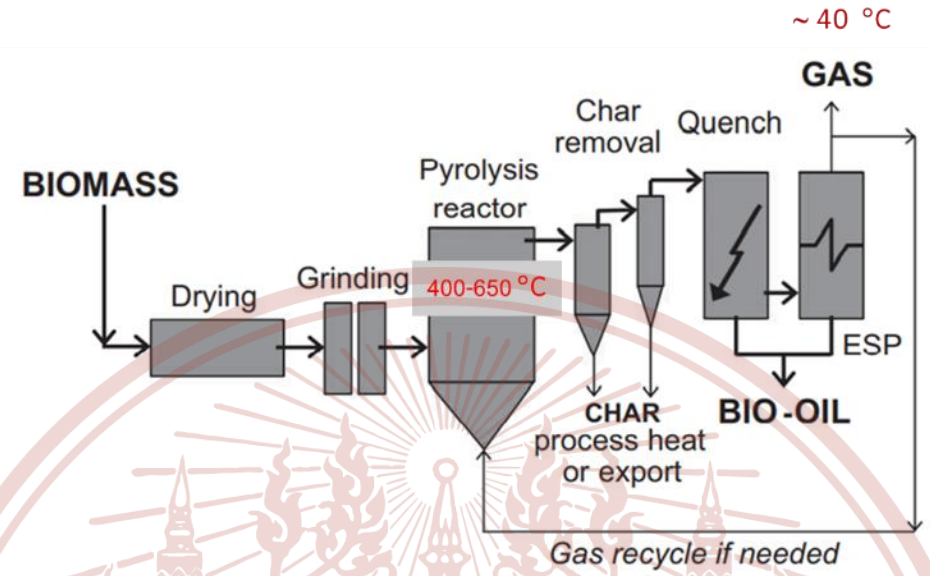
1.4.2. สามารถวิเคราะห์การเสื่อมสภาพของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ต่างชนิดกันภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง ภายใต้บรรยากาศจำลองไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ได้

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

บทที่ 2
ทฤษฎี หลักการ และวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1. กระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล (Biomass Liquid to Production)

กระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวลที่นิยมมีด้วยกัน 2 วิธีหลัก ได้แก่ 1) กระบวนการไพโรไลซิส 2) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันร่วมกับกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปซ์ (Fischer-tropsch process) โดยกระบวนการแรกหรือไพโรไลซิสเป็นกระบวนการทางเคมีที่เปลี่ยนขยะชีวมวล เช่น ผลิตภัณฑ์ของเสียจากการเกษตร ขยะพลาสติก รวมถึงยางที่ใช้แล้วให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น ได้แก่ ถ่าน (Charcoal) น้ำมัน (bio-oil) และ แก๊สไม่กลั่นตัว (Non-condensable gas) โดยผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 400 – 800 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถจำแนกกระบวนการไพโรไลซิสได้เป็น 2 ประเภท คือ กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้า (Slow pyrolysis) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีการทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 400 – 600 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อนต่ำ และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้มีสัดส่วนเป็นของเหลว 30 – 50 เปอร์เซ็นต์ และถ่าน 25 – 35 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งต่างจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast pyrolysis) ที่ได้น้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน แต่มีอัตราการให้ความร้อนสูง (มากกว่า 1,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที) เมื่อผ่านกระบวนการเหล่านี้จะได้สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวประมาณ 60 – 75 เปอร์เซ็นต์ ของแข็ง 15 – 25 เปอร์เซ็นต์ และแก๊สไม่กลั่นตัว 10 – 15 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในภาพที่ 2-1 [7]



ภาพที่ 2-1 กระบวนการไพโรไลซิส [8]

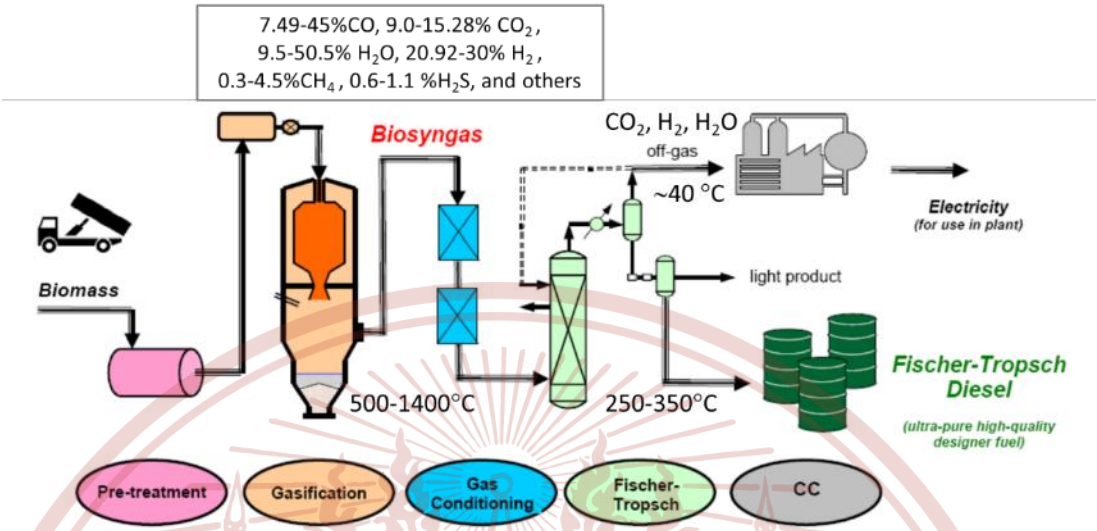
กระบวนการแก๊สซิฟิเคชั่น (Gassification Process) เป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นกว่ากระบวนการแรกที่ระหว่าง 500 ถึง 1400 องศาเซลเซียส และเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศไปจนถึงความดันที่ 30 บาร์ รวมทั้งอาจมีการเติมตัวออกซิไดซ์ เช่น ออกซิเจน หรือไอน้ำ เพื่อเปลี่ยนขยะชีวมวลที่สถานะของแข็งเป็นสถานะแก๊สตามสมการที่ (2.1) – (2.4) และเรียกแก๊สเผาไหม้ที่เกิดขึ้นว่าแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) ซึ่งประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 7.49 – 45 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 9.0 – 15.28 เปอร์เซ็นต์ ไอน้ำ 9.5 – 50.5 เปอร์เซ็นต์ แก๊สไฮโดรเจน 20.92 – 30 เปอร์เซ็นต์ แก๊สมีเทน 0.3 – 4.5 เปอร์เซ็นต์ และแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.6 – 1.1 เปอร์เซ็นต์ เป็นต้น [9] แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จะส่งไปปรับสภาพและสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหมาะสม และมีความบริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้ผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวในกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปช์ต่อไป [10] [11] ซึ่งจะสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกพาราฟิน (Paraffin) และโอเลฟิน (Olefins) ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 200 – 350 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 2-2 [10] [12] [13]

$$C + O_2 = CO_2 \quad (2\text{-}1)$$

$$CO_2 + C = 2CO \quad (2\text{-}2)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 \quad (2\text{-}3)$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \quad (2\text{-}4)$$

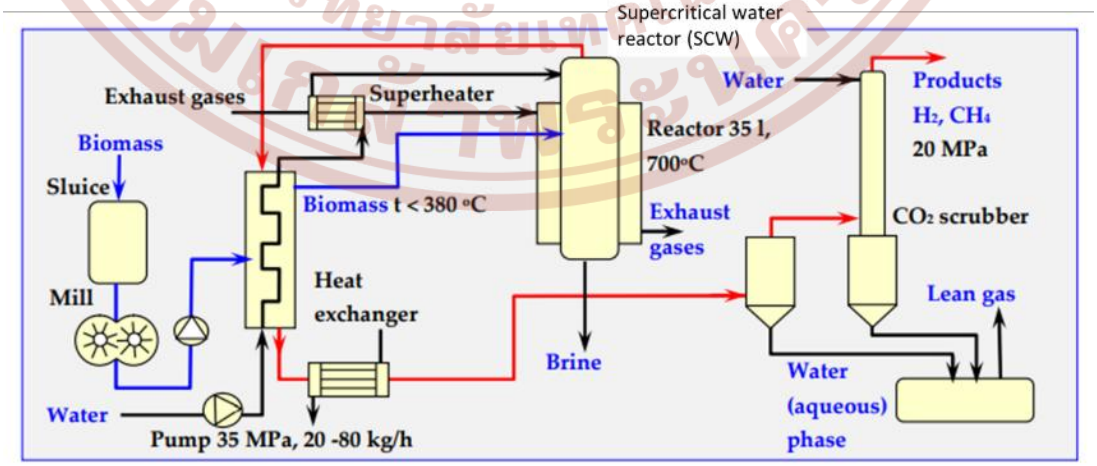


ภาพที่ 2-2 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล [14]

กระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวลได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพกำลังการผลิต ซึ่งเทคโนโลยีหนึ่งที่พัฒนาและมีความน่าสนใจคือกระบวนการผลิตแก๊สในน้ำที่สภาวะวิกฤติยิ่งยวด (Supercritical water gasification, SCWG) ในสภาวะที่แรงดันประมาณ 35 MPa และอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยสามารถผลิตแก๊สสังเคราะห์ให้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น ตามปฏิกิริยาที่แสดงในสมการที่ (2-5) และ (2-6)

$$2C_6H_{12}O_6 + 7H_2O = 15H_2+2CH_4+CO+9CO_2 \quad (2\text{-}5)$$

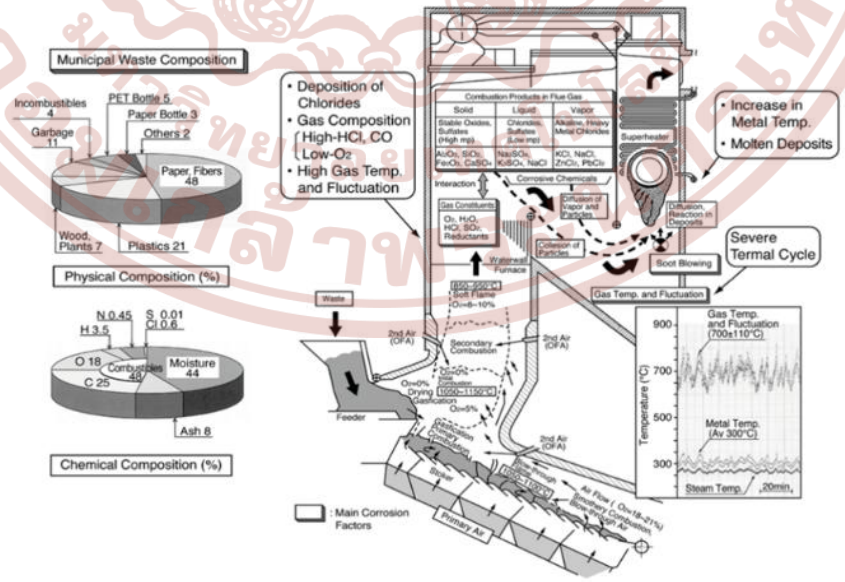
$$C_6H_{12}O_6 + 7H_2O = 12H_2 +6CO_2 \quad (2\text{-}6)$$



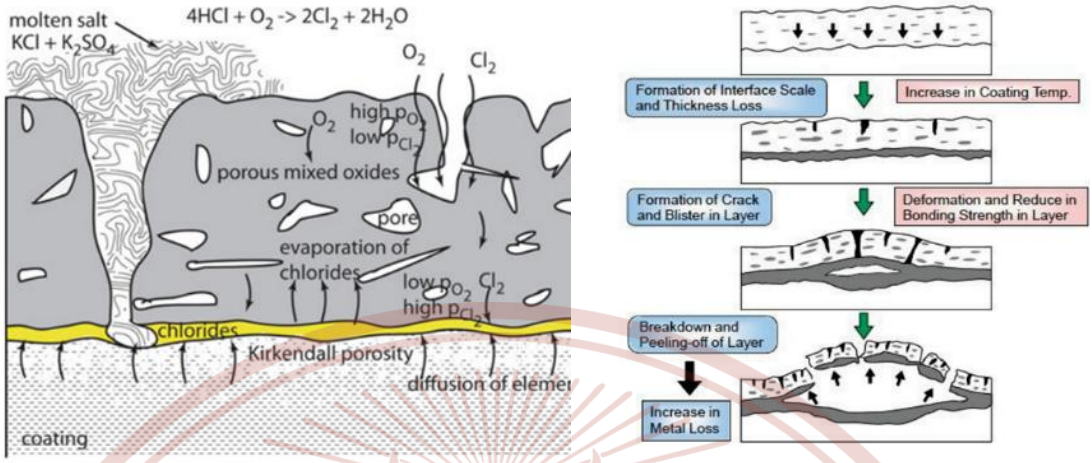
ภาพที่ 2-3 แผนภาพกระบวนการผลิตแก๊สในน้ำที่สภาวะวิกฤติยิ่งยวด (Supercritical water gasification, SCWG) ของโรงงานต้นแบบ VERENA ที่ Karlsruhe [1]

2.2. การเสื่อมสภาพของชิ้นส่วนและอุปกรณ์และการป้องกันในอุตสาหกรรมการผลิตพลังงานจากชีวมวล

การเสื่อมสภาพของโลหะและโลหะผสมที่เป็นส่วนประกอบของชิ้นส่วนและอุปกรณ์ในอุตสาหกรรมการผลิตชีวมวลส่วนใหญ่จะเกิดจากการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง [15] Yuuzou Kawahara ได้ศึกษาเกี่ยวกับสภาพแวดล้อมที่ก่อให้เกิดการกัดกร่อนอย่างรุนแรงในวัสดุอุปกรณ์สำหรับใช้งานภายในหม้อไอน้ำในอุตสาหกรรมสำหรับการเปลี่ยนขยะหรือขยะจากการเกษตรเป็นพลังงาน (Biomass / waste-to-energy) โดยพบว่าอุปกรณ์ภายในหม้อไอน้ำได้แก่ ท่อผนังน้ำ (Waterwall tubes, WWTs) และท่อให้ความร้อนแก่ไอน้ำอิ่มตัว (Superheater tubes, SHT) เกิดกัดกร่อนส่วนใหญ่จากอิทธิพลของแก๊สไฮโดรคลอลิก (HCl) ซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) และคลอไรด์ (Cl) ที่เจือปนมากับแก๊สเผาไหม้ ตามภาพที่ 2-4 [16] อีกทั้งธาตุโพแทสเซียม ฟอสฟอรัส ไนโตรเจน คลอรีน และกำมะถัน ที่เป็นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเสียจากการเกษตร ขยะชุมชนและกากตะกอนน้ำเสีย ซึ่งแก๊สและธาตุเหล่านั้นจะส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีผลต่อการกัดกร่อนที่สำคัญเช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซัลฟิเดชัน และคลอริเนชัน เป็นต้น รวมทั้งการเกิดเถ้าตะกอนที่มีฤทธิ์กัดกร่อนรุนแรงและก่อให้เกิดมลพิษแก่สภาพแวดล้อมภายนอก ซึ่งกลไกการกัดกร่อนทั่วไปของผิวอุปกรณ์ที่มาการเคลือบจะเริ่มจากกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และคลอรีน (Cl_2) แทรกซึมลงในรอยต่อประสานของชั้นเคลือบและเกิดการบวมและแตกออก แสดงในภาพที่ 2-5 ความสามารถถ่ายเทความร้อนจะลดลงเมื่ออุปกรณ์เสื่อมสภาพซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานที่ลดลง [17]



ภาพที่ 2-4 แผนภาพการเสื่อมสภาพและกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงภายในหม้อต้มไอน้ำผลิตพลังงานจากขยะชุมชน (Waste to Energy Plant, WTE) [16]



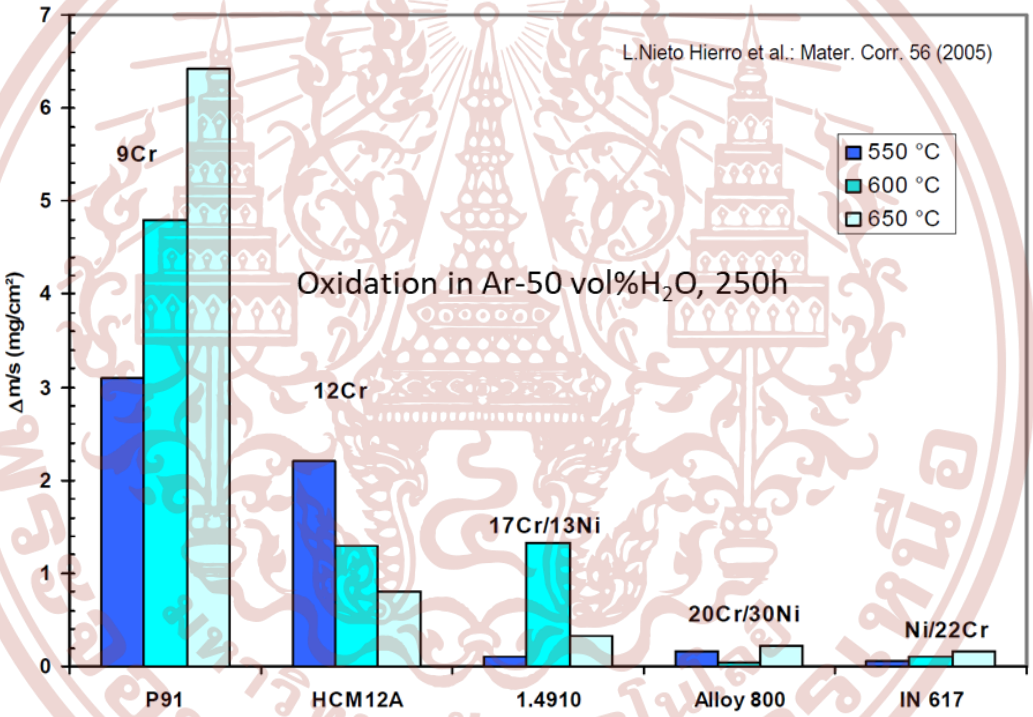
(a) (b)

ภาพที่ 2-5 (a) กลไกเริ่มต้นการกัดกร่อนบนชั้นเคลือบ [18] และ (b) การบวมและแตกออกของชั้นเคลือบที่อุณหภูมิสูงในสภาวะบรรยากาศโรงงานผลิตพลังงานจากขยะชุมชน [16]

Keun-Bong Yoo และคณะ ได้ศึกษาลักษณะการเสื่อมสภาพของโครงสร้างอุปกรณ์และชิ้นงานเหล็กกล้าที่ใช้ในระบบท่อภายในเตาเผาไหม้ซึ่งใช้ผลิตไอน้ำสำหรับหมุนเครื่องกำเนิดไฟฟ้าของโรงไฟฟ้าพลังถ่านหิน ซึ่งการเสื่อมสภาพที่สามารถเกิดขึ้นภายในระบบท่อ เช่น การแตกหักเสียหายเนื่องจากความคืบที่อุณหภูมิสูง การเกิดความคืบหรือขยายตัวเนื่องจากความร้อน การกัดกร่อนจากการสัมผัสกับไอน้ำและความร้อน เป็นต้น ซึ่งโดยทั่วไปเหล็กกล้าเกรดเฟอร์ริติก เช่น T/P22 T/P23 T/P91 T/P92 และ X20 เป็นที่นิยมใช้ผลิตเป็นชิ้นส่วนอุปกรณ์หลักภายในเตาเผาไหม้ เช่น อุปกรณ์ให้ความร้อนแก่ไอน้ำอิ่มตัว (Superheater, SH) อุปกรณ์ให้ความร้อนซ้ำ (Reheater, RH) และอุปกรณ์ผลิตไอน้ำแรงดันเหนือวิกฤต (Supercritical power plants) อย่างไรก็ตามมีการนำเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติก เช่น TP347 Super304H และ HR3C มาแทนที่เหล็กกล้าเกรดเฟอร์ริติกเพื่อใช้ต้านทานการกัดกร่อนและเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานที่อุณหภูมิสูงในสภาวะไอน้ำ (Steam temperature) รวมถึงการเพิ่มกำลังการผลิตของโรงไฟฟ้าด้วย โดยพบการเสื่อมสภาพของเหล็กกล้าเกรด T/P91 T/P92 และ X20 เกิดเนื่องจากอิทธิพลของอัตราการโตของเฟสที่มีธาตุโลหะชนิดโมลิบดีนัมและทังสเตนสูงหรือลีฟ (Leaves phase) ตามแนวขอบเกรนออสเทนไนต์เริ่มต้น (Prior Austenite Grain, PAG) และแนวขอบโครงสร้างรูปกล่อง (Block) และรูประแนง (Lath) อีกทั้งเกิดจากการเสื่อมสภาพเนื่องจากการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงซึ่งปรากฏเป็นชั้นออกไซด์สเกลด้านนอกชนิดเฮมาไทต์ (Fe_2O_3) และ แมกนีไทต์ (Fe_3O_4) และชั้นออกไซด์สเกลด้านในชนิดโครไมต์ ($FeCr_2O_4$) นอกจากนั้นพบว่าคาร์ไบด์ขนาดใหญ่ชนิด $M_{23}C_6$ เป็นสาเหตุหลักการเสื่อมสภาพและ

แตกหักบริเวณรอยเชื่อมของท่อเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด TP347 และยังเป็นสาเหตุร่วมกับเฟสซิกม่าให้เหล็กกล้าไร้สนิมท่อเกรด Super304H เสื่อมสภาพภายใต้การใช้งานที่อุณหภูมิ 600 – 700 องศาเซลเซียส ที่เวลา 20,000 ชั่วโมง [19]

งานวิจัยของ L. Nieto Hierro และคณะ ได้ทดสอบสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าผสมโครเมียมและนิกเกิลที่สัดส่วนแตกต่างกันภายใต้สภาวะไอน้ำที่ 50 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิระหว่าง 550 – 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 250 ชั่วโมง พบว่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่ซึ่งแปรผันตรงกับอัตราการกัดกร่อนจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียมและนิกเกิล ดังแสดงในภาพที่ 2-6

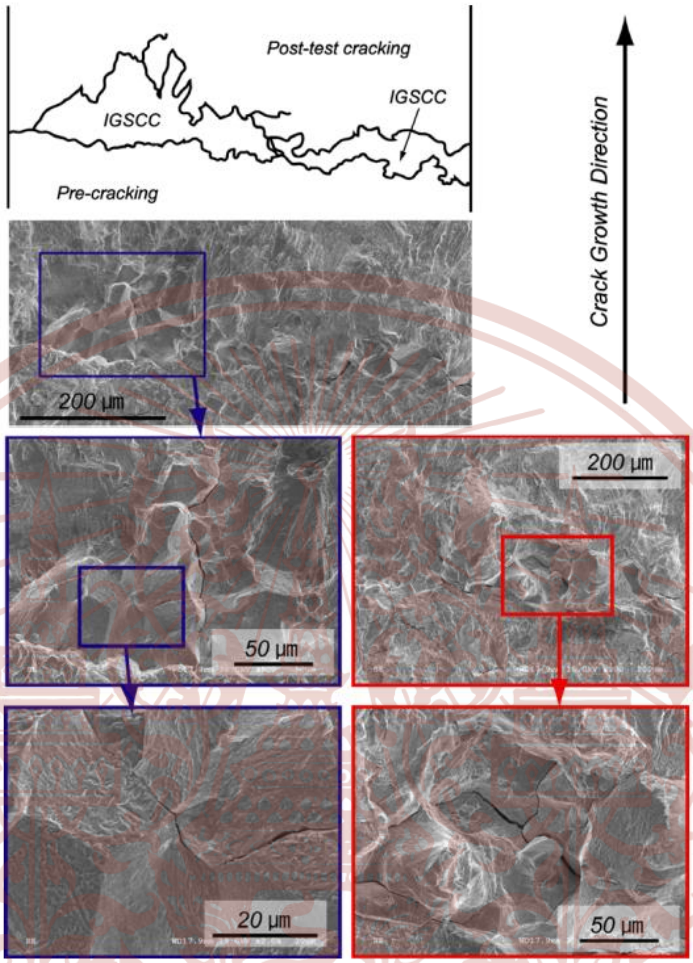


ภาพที่ 2-6 น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของเหล็กกล้าผสมโครเมียมและนิกเกิลภายหลังการทดสอบออกซิเดชันที่ 50 เปอร์เซ็นต์ไอน้ำที่อุณหภูมิ 550 - 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 250 ชั่วโมง [20]

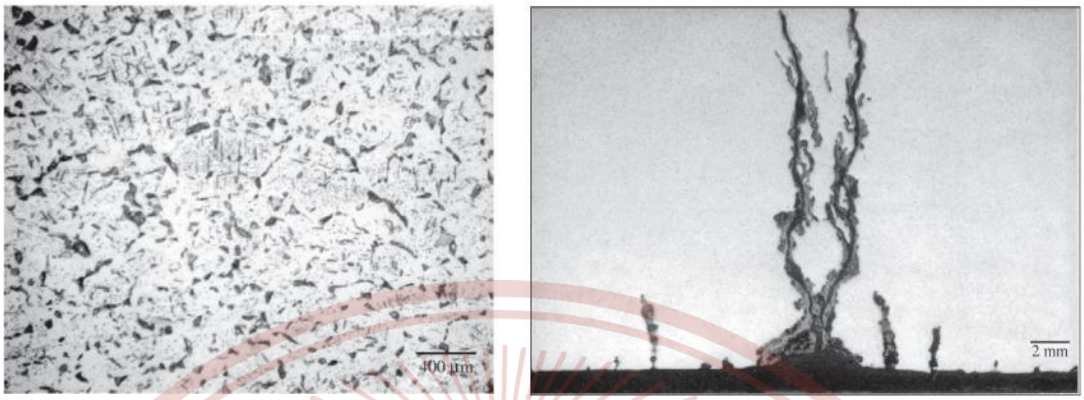
Seiya Yamazaki และคณะ ได้ศึกษาการเกิดรอยแตกหักเนื่องจากความเค้นในสภาวะกัดกร่อน (Stress Corrosion Cracking, SCC) ของโลหะผสมนิกเกิล 600 (Inconel 600) ที่มีธาตุนิกเกิลผสมสูงในเตาปฏิกรณ์ภายในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์แบบใช้น้ำความดันสูง (Pressurized Water Reactor) ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลาระหว่าง 330 – 1775 ชั่วโมง โดยบริเวณได้รับผลกระทบจากความร้อน (Heat Affected Zone) บนรอยเชื่อมจะเกิดการกัดกร่อนตามแนวขอบเกรนร่วมกับความเค้น (Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC) ตามภาพที่ 2-7 และมีอัตราการโตของ

รอยแตกที่สูงกว่าเนื้อพื้น เนื่องจากเกิดการรวมตัวของโครเมียมคาร์ไบด์บริเวณขอบเกรนและส่งผลให้เกิดการพร่องของโครเมียมที่บริเวณขอบเกรน อีกทั้งอัตราการโตของรอยแตกหักจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อชิ้นงานมีการรีดขึ้นรูปเย็น (Cold working) ที่ 8 – 40 เปอร์เซ็นต์ [21]

Heloisa Cunha Furtado และ Iain Le May รายงานการศึกษาการเสื่อมสภาพของชิ้นส่วนและอุปกรณ์ที่อุณหภูมิสูงในโรงไฟฟ้าและโรงกลั่นน้ำมัน ซึ่งกลไกการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงได้แก่ การแตกหักเนื่องจากความคืบ ความล้า ความคืบร่วมกับความล้า การแตกเปราะเนื่องจากคาร์บูไรเซชัน การแตกเปราะเนื่องจากการเกิด กราไฟต์ การแตกเปราะเนื่องจากไฮโดรเจน การแตกเปราะเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน การแตกเปราะเนื่องจากโลหะเหลว การกัดเซาะ และ การกัดกร่อนร่วมกับความเค้น (Stress Corrosion Cracking, SCC) เป็นต้น โดยการเสื่อมสภาพของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเนื่องจากการตกผลึกของคาร์ไบด์และคาร์บูไรเซชันจะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิวิกฤตการตกผลึกของคาร์ไบด์ระหว่าง 565 – 980 องศาเซลเซียส และพบว่าชิ้นส่วนกังหันแก๊สเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 321 ปรากฏคาร์ไบด์ปริมาณสูงภายหลังใช้งานผลิตไฟฟ้าในช่วงความต้องการสูง (Peak load) ที่ 18,000 ชั่วโมงและ 1,600 รอบในสภาวะแก๊สเผาไหม้ร้อนที่ 985 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นสาเหตุให้แตกหักร่วมกับความล้าเนื่องจากความร้อน [22]



ภาพที่ 2-7 ลักษณะรูปร่างการแตกเปราะเนื่องจากการกัดกร่อนร่วมกับความเค้น (Stress Corrosion Cracking, SCC) บริเวณผิวของพื้นที่ผลกระทบจากความร้อน (Heat Affected Zone) บนรอยเชื่อมของโลหะผสมนิกเกิล 600 ที่ใช้ภายในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์แบบใช้น้ำความดันสูง (Pressurized Water Reactor) ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส [21]

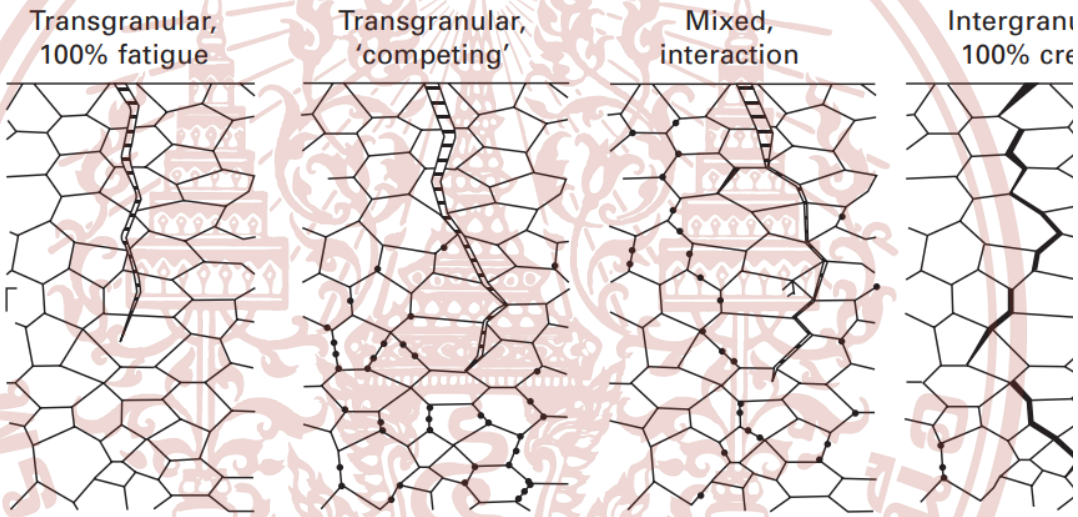


(a) (b)

ภาพที่ 2-8 (a) การตกผลึกของคาร์ไบด์ตามขอบเกรนบริเวณด้านในของชิ้นส่วนกังหันแก๊สเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 321 ที่สัมผัสกับแก๊สร้อน และ (b) รอยการแตกหักเริ่มต้นของหัวอุปกรณ์ให้ความร้อนแก่ไอน้ำอิ่มตัว [22]

สำหรับวัสดุที่ใช้ในการผลิตเป็นส่วนประกอบที่ใช้งานในอุณหภูมิสูงนั้น พบว่าจำเป็นต้องมีการใช้งานภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความเค้น ทำให้เกิดการคืบ (Creep) และความล้าจากรอบการทำงานต่ำ (Low cycle fatigue) ภาพที่ 2-9 แสดงความเสียหายประเภทต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการใช้งานเหล็กที่อุณหภูมิสูง พบความเสียหายโดยส่วนใหญ่เป็นรูปแบบการแตกผ่านเกรน (Transgranular) ซึ่งเกิดจากความล้าจากการใช้งานเหล็กในบรรยากาศดังกล่าว [23] หนึ่งในวัสดุที่ใช้ในบรรยากาศดังกล่าวที่พบบ่อย เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม รวมไปถึงโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ ซึ่งมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีภายใต้สภาวะ(Supercritical water gasification, SCWG) มักเนื่องจากโลหะผสมชนิดนี้จะสร้างชั้นออกไซด์ที่ค่อนข้างเสถียร และสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดี อย่างไรก็ตาม สภาวะ SCWG จะมีความเข้มข้นของออกซิเจนที่สูง ก่อให้เกิดศักย์ไฟฟ้าเคมีที่นำไปสู่การเกิดออกซิเดชันที่สูงมาก ซึ่งทำให้โลหะผสมถูกกัดกร่อนผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะ [24] Hongqin Yang และคณะ ได้ศึกษาพฤติกรรมการโตของรอยแตกร้าวจากการคืบและความล้าของโลหะผสมนิกเกิลที่ผ่านกระบวนการโลหะวิทยาผง การทดลองดำเนินการที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ด้วยระยะเวลาที่แตกต่างกัน ผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่าความเสียหายจากการคืบที่เกิดจากระยะเวลาในการทดลองที่แตกต่างกัน มีความสำคัญ เนื่องจากรูปแบบการแตกร้าวที่เป็นแบบการแตกผ่านเกรน จะเปลี่ยนเป็นแบบการแตกตามขอบเกรน (Intergranular) นอกจากนี้ พบว่าอัตราการเติบโตของรอยแตกร้าวขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการทดลองและความเค้น [25]

Paweena Treewiriyakitja และคณะ ได้ศึกษาการเสื่อมสภาพของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด 316L ในบรรยากาศผสมคาร์บอนมอนอกไซด์และไนโตรเจน (CO-N_2) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยกำหนดสัดส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แตกต่างกัน พบการก่อตัวของโครเมียมคาร์ไบด์ชนิด $Cr_{23}C_6$ Cr_7C_3 และ Cr_2C_3 ที่บริเวณขอบเกรนในชิ้นงาน และอัตราการก่อตัวของคาร์ไบด์จะเพิ่มขึ้นจากการเพิ่มปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งการก่อตัวของโครเมียมคาร์ไบด์จะทำให้ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมลดลง แสดงให้เห็นว่าการใช้งานเหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับการผลิตชิ้นส่วนในเตา สามารถเกิดการเสื่อมสภาพได้รุนแรง [26]



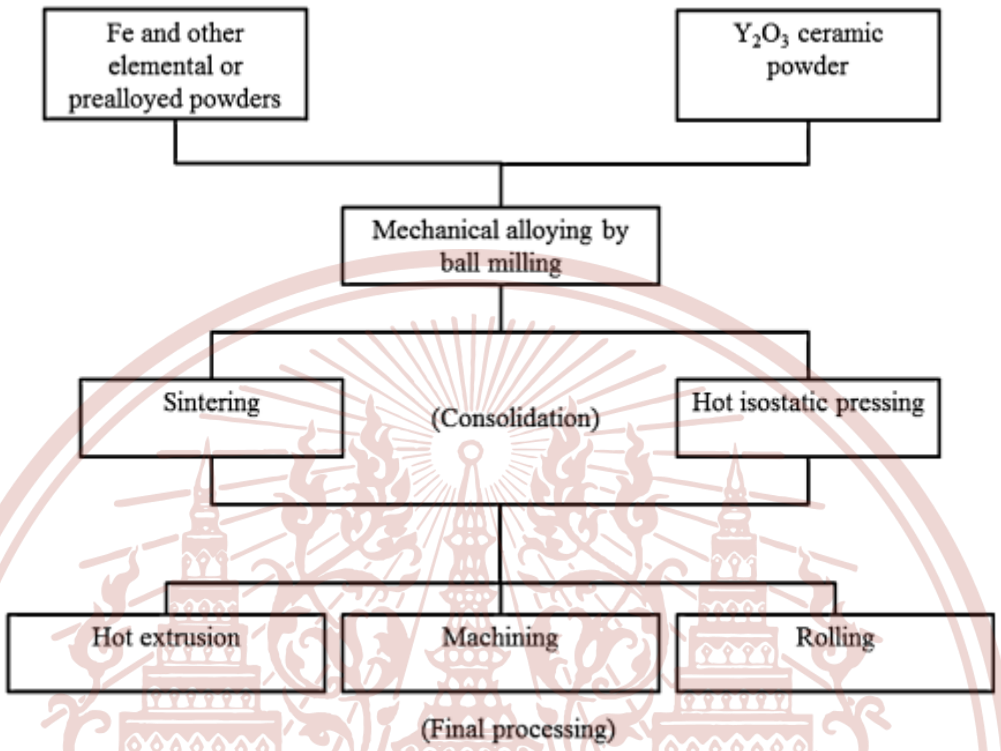
ภาพที่ 2-9 ภาพแสดงความเสียหายประเภทต่างๆ ที่อาจเกิดขึ้นในเหล็กจากการใช้งานขณะอุณหภูมิสูง [23]

2.3. การพัฒนาโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์เพื่อใช้สภาวะเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

การป้องกันการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของอุปกรณ์หรือชิ้นส่วนภายในเตาเผาไหม้ของอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวลที่สำคัญได้แก่ 1) การเลือกใช้วัสดุที่มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนที่เหมาะสม เช่น เหล็กกล้าผสมโครเมียมสูง (T/P22 T/P91 T/P92 เป็นต้น) เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติก (AISI 304H AISI 310 และ AISI 347 เป็นต้น) และกลุ่มโลหะผสมโครเมียมและนิกเกิล (Incoloy 800HT Alloy 556 และ Alloy 617 เป็นต้น) 2) การพ่นเคลือบผิวชิ้นงานด้วยความร้อน เช่น การพ่นแบบเปลวไฟ การพ่นแบบปืนจุดระเบิด และ การพ่นแบบเชื้อเพลิง-ออกซิเจนความเร็วสูง (High Velocity Oxy-Fuel Spraying, HVOF) เป็นต้น 5) การเชื่อมเติมน้ำโลหะ (Weld overlay) 6)

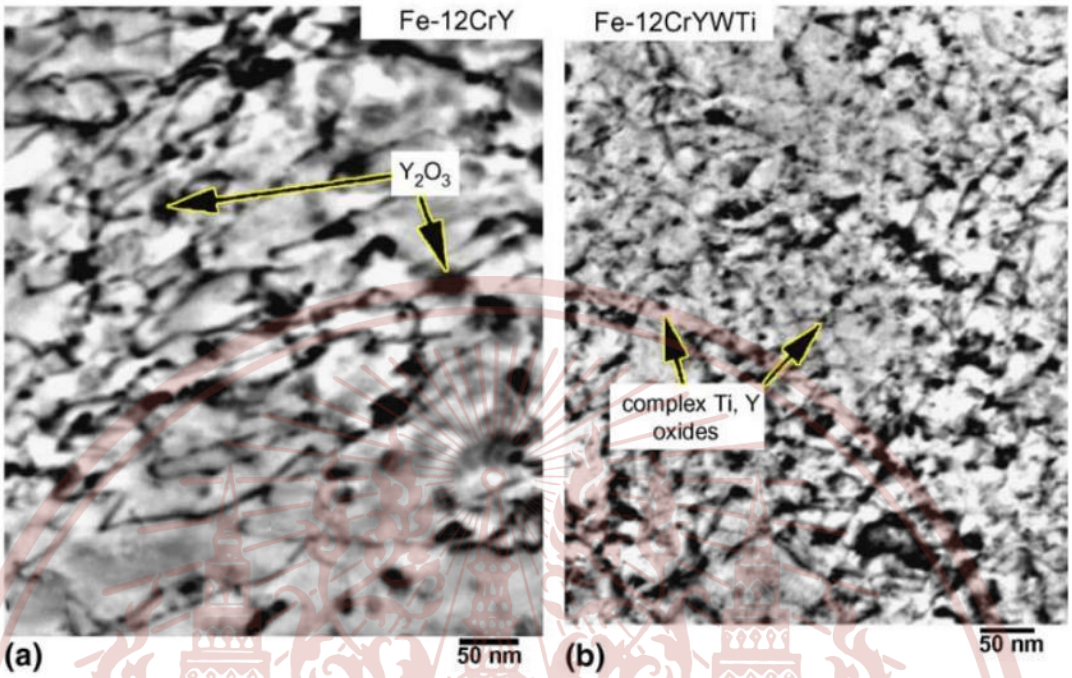
การควบคุมและตรวจสอบการเสื่อมสภาพ (Corrosion Testing and monitoring) [16] ซึ่งสมบัติของวัสดุหรือชั้นเคลือบสำหรับต้านทานการเสื่อมสภาพที่สำคัญ ได้แก่ 1) การต้านทานการเสื่อมสภาพเนื่องจากแก๊สเผาไหม้ (Corrosion resistance for flue gas) 2) การต้านทานการเสื่อมสภาพเนื่องจากไอน้ำ (Corrosion resistance for steam) 3) การต้านทานการเสื่อมสภาพเนื่องจากความล้าที่อุณหภูมิสูง (Creep strength) [27] อย่างไรก็ตามการพัฒนาการป้องกันการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของชิ้นส่วนอุปกรณ์เพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงและรองรับกำลังการผลิตของโรงงานผลิตพลังงานจากชีวมวลให้สูงขึ้นยังเป็นสิ่งที่น่าสนใจและต้องการในปัจจุบัน

โดยการพัฒนาโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์หรือที่เรียกว่า Oxide dispersion strengthened (ODS) alloys ได้มีการศึกษาเป็นเวลากว่าหลายทศวรรษเพื่อใช้เป็นวัสดุที่ต้านทานการกัดกร่อนและความล้าอุณหภูมิสูงร่วมถึงป้องกันการแผ่รังสีในเตาปฏิกรณ์ของอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากนิวเคลียร์และชิ้นส่วนของยานอวกาศ ร่วมถึงการนำมาใช้ผลิตเป็นชิ้นส่วนกังหันและอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนในโรงงานผลิตไฟฟ้าพลังงานไอน้ำ โลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนส่วนใหญ่เป็นโลหะผสมกลุ่ม เหล็ก-นิกเกิล-แมงกานีส (Fe-Ni-Mn) และกลุ่มเหล็กผสมโครเมียมและนิกเกิลสูง (Fe-Cr-Ni) ที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์กลุ่มหายาก (Rare earth) เช่น Y_2O_3 Zr_2O เป็นต้น เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลด้านความสามารถต้านทานแรงดึงและความล้าที่อุณหภูมิสูง ซึ่งกระบวนการผลิตโลหะผสมดังกล่าวจะใช้หลักการของโลหวิทยาโลหะผง (Powder metallurgy) ในการบดผงโลหะเนื้อพื้นกับอนุภาคนาโนดังแสดงในภาพที่ 2-10 [28]



ภาพที่ 2-10 กระบวนการโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนด้วยหลักการบดผสมแบบเชิงกล (Mechanical alloying) [28]

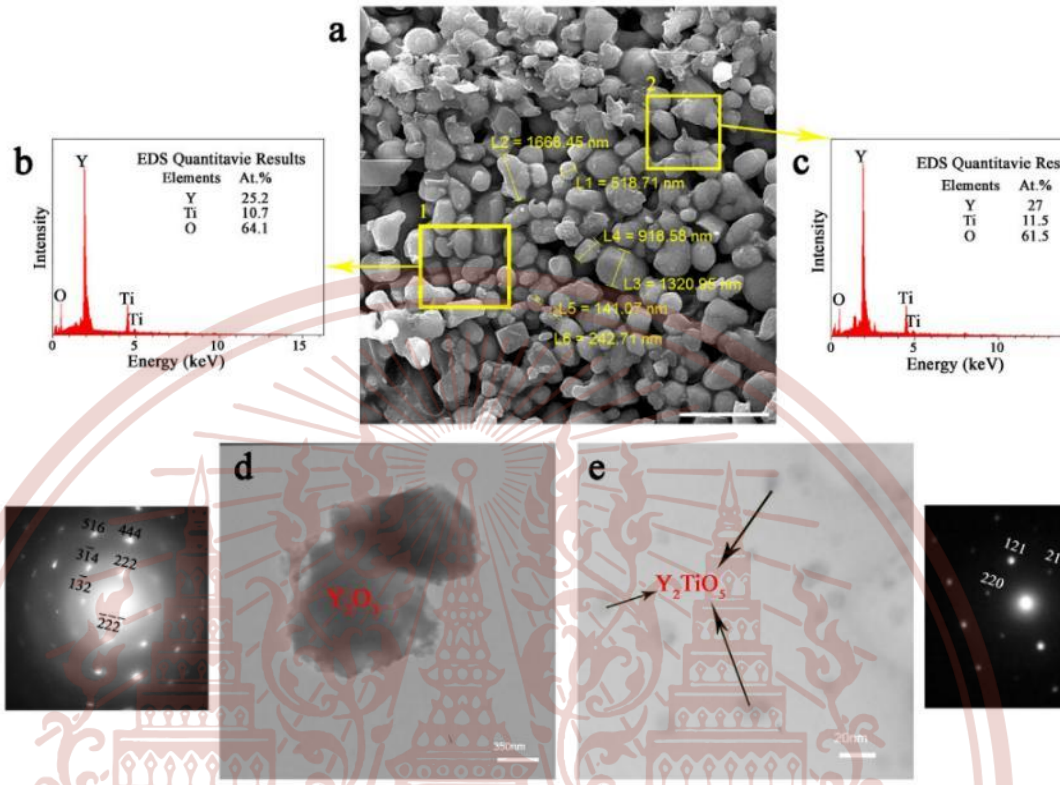
ซึ่งจากงานวิจัยของ Bimal K. Kad และคณะ ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของโลหะผสมกลุ่มเฟอร์-ริติก (FeCrAl) ได้แก่ MA956 PM2000 ODM751 ที่เสริมแรงด้วยสารประกอบโลหะ Fe_3Al +0.5wt.%Y_2O_3 เพื่อใช้ผลิตเป็นท่อในอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนในโรงงานผลิตไฟฟ้า พบว่าค่าความเค้นแตกหัก (Rupture stress) สูงสุดประมาณ 70 MPa และช่วงอุณหภูมิต้านทานความคืบระหว่าง 800 – 1100 องศาเซลเซียส และพบการตกผลึกของอนุภาค Y_2O_3 ที่ 10 – 20 นาโนเมตรภายในเกรน [5] นอกจากนั้นมีการประยุกต์ใช้เหล็กผสมกลุ่มเฟอร์ริติกและมาร์เทนซิติกที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนของธาตุโครเมียมและอะลูมิเนียมเป็นอุปกรณ์ภายใต้แรงดันไอน้ำเหนือวิกฤต (Supercritical Pressurized Water, SCPW) ภายใต้แรงดันที่ 25 MPa ที่ 510 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่ามีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนที่สูงกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด SUS 316L และมีและปรากฏชั้นฟิล์มปกป้องผิวชนิด $(Cr, Fe)_3O_4$ [4] อีกทั้งงานวิจัยของ R.L. Klueh และคณะ ได้รายงานค่าความเค้นจุดคราก และความต้านทานแรงดึงของโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนเกรดการค้ามีค่าสูงกว่าเหล็กกล้าผสมโครเมียมสูงกลุ่มเฟอร์ริติกและมาร์เทนซิติกเกรดมาตรฐาน ดังแสดงในภาพที่ 2-11 [3]



ภาพที่ 2-11 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของเหล็กกล้าที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโน (a) เกรด 12Y1 (Fe-12Cr-0.25Y_2O_3) และ (b) เกรด 12YWT (Fe-12Cr-2.5W-0.4Ti-0.25Y_2O_3) [3]

งานวิจัยของ Mohammad Amin Moghadasi และคณะได้เผยให้เห็นลักษณะโครงสร้างของอนุภาคนาโนชนิด Y_2O_3 และ Y_2TiO_5 ของโลหะผสมชนิด FeNiMn-1.6Y-1.8TiO_2 ภายหลังการหล่อในสภาวะสุญญากาศ

จากงานวิจัยทั้งหมดที่กล่าวมา การพัฒนาโลหะผสมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนเพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ในกระบวนการผลิตงานจากชีวมวลที่ต้องการความต้านทานความล้าและการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงในสภาวะไอน้ำและแก๊สเผาไหม้ ยกตัวอย่างเช่น เตาปฏิกรณ์ผลิตไอน้ำแรงดันเหนือวิกฤต (Supercritical water reactor, SCWR) หรือ อุปกรณ์ภายใต้แรงดันไอน้ำเหนือวิกฤตอื่น จึงเป็นแนวทางที่น่าสนใจในการเพิ่มประสิทธิภาพกำลังการผลิตในอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวลหรือที่เกี่ยวข้อง อีกทั้งยังสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตโลหะผสมด้วยเทคโนโลยีการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อชิ้นงาน(Additive manufacturing, AM) หรือเทคโนโลยีการพิมพ์วัสดุแบบสามมิติ (3D Printing Technology) ในอนาคตได้



ภาพที่ 2-12 (a) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดที่มีกำลังขยายสูง (FE-SEM) ของอนุภาคโลหะผสมชนิด FeNiMn-1.6Y-1.8TiO_2 ภายหลังการหล่อในสภาวะสุญญากาศ (ระดับสเกลที่ 3 ไมครอน) (b,c) องค์ประกอบทางเคมีด้วยสเปกโทรเมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS) (d) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) บริเวณอนุภาคที่คัดแยกและสอดคล้องกับแนวการเลี้ยวเบน Selected area diffraction pattern (SADP) ในทิศทาง [$5\bar{1}\bar{4}$] (e) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่กำลังขยายสูงบริเวณอนุภาคที่คัดแยกและสอดคล้องกับแนวการเลี้ยวเบน Selected area diffraction pattern (SADP) ในทิศทาง [$11\bar{3}$] [29]

2.3.1. อิทธิพลของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่มีต่อเหล็ก ODS

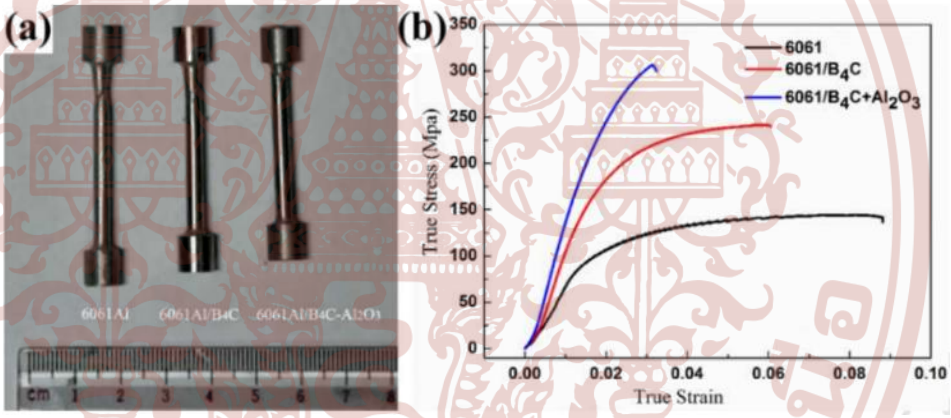
อนุภาคนาโนออกไซด์มีอิทธิพลสำคัญต่อการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกล ได้แก่ สมบัติต้านทานแรงดึง และสมบัติต้านทานความล้าที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก ODS นอกจากนี้อนุภาคนาโนออกไซด์ยังสามารถเข้าไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของจุดบกพร่องแบบเส้น หรือ ดิสโลเคชั่น (Dislocation) ผ่านบริเวณขอบเกรน ด้วยการแทรกตัวกระจายภายในเมทริกซ์ของเหล็กเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเป็นผลให้ตัวเหล็กมีความแข็งแรงมากขึ้น [30] [31] นอกจากนี้ยังมีสมบัติต้านทานการคืบ (Creep resistance) ดี

และความเสถียรทางความร้อนเชิงกลที่อุณหภูมิสูง [31] ซึ่งทำให้สามารถใช้งานเหล็ก ODS ในบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงได้ โดยอนุภาคนาโนออกไซด์ที่น่าสนใจ ได้แก่ Y_2O_3 ZrO_2 และ Al_2O_3 โดยการผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 ประมาณ 0.3 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและความเหนียวให้แก่เหล็ก ODS ได้ โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะสามารถเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลได้ประมาณ 110 N/mm^2 (สำหรับการผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 0.3 เปอร์เซ็นต์) และ 130 N/mm^2 (สำหรับการผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 0.5 เปอร์เซ็นต์) และมีความเหนียวเพิ่มขึ้นประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับโลหะอัลลอยด์ทั่วไป [32] นอกจากนี้อนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 ยังมีจุดหลอมเหลวที่สูงและมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงในช่วง 700 - 1000 องศาเซลเซียส [31] ทว่าการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 ในปริมาณมาก จะทำให้เหล็ก ODS สูญเสียความเหนียวลง โดยควรกำหนดให้มีสัดส่วนของอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 ให้ไม่เกิน 0.35 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งหากต้องการจะผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 ให้มากกว่า 0.35% สามารถแก้ไขโดยการใช้วิธีขึ้นรูปผงโลหะ (Powder forging) ในการขึ้นรูปเหล็ก ODS [33]

สำหรับอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด ZrO_2 มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่สูงกว่าอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 ประมาณ 290 องศาเซลเซียส และมีความเสถียรทางความร้อนมากกว่า โดยการผสมอนุภาค ZrO_2 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง และสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับเหล็ก ODS ได้ [31] [34] และมีความสามารถในการปรับปรุงคุณสมบัติการคืบโดยการทำให้ขอบเขตของขนาดเกรนคงที่ [35] ส่วนอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 จะช่วยให้เหล็ก ODS มีคุณสมบัติทนต่อการอ่อนตัวในสภาวะอุณหภูมิสูงได้ดี โดยสามารถป้องกันการเคลื่อนที่ของขอบเกรนได้ในระหว่างการทำกระบวนการเผาผนึก หรือการอบซินเทอร์ ส่งผลให้ตัวเหล็กมีความแข็งแรงมากขึ้น [36] และมีความสามารถในการเพิ่มความสามารถในการต้านทานแรงดึงได้ดีงานวิจัยของ Yichi Zhang และคณะ ได้ศึกษาผลกระทบของการผสมนาโนอะลูมินาที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของเซอร์เม็ต (Cermet) ที่มีเนื้อพื้นเป็น Ti(C,N) พบว่า ความแข็งและความเหนียวในการแตกหักของเซอร์เม็ต จะเพิ่มขึ้นถึงจุดสูงสุดเมื่อเติมอนุภาคนาโนอะลูมินา 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ เซอร์เม็ตที่เติมอนุภาคนาโนอะลูมินาจะมีค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานและอัตราการสึกหรอที่ต่ำกว่าเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง [37] นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ มีส่วนช่วยในการเพิ่มความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มมากขึ้นด้วย

แต่ทว่า Xiaoxuan Pang, Yajiang Xian และคณะ [38] พบว่าการเพิ่มอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 จะทำให้ความสามารถในการยืดตัว (Elongation) ลดลงอย่างเห็นได้ชัดดังแสดงในภาพที่

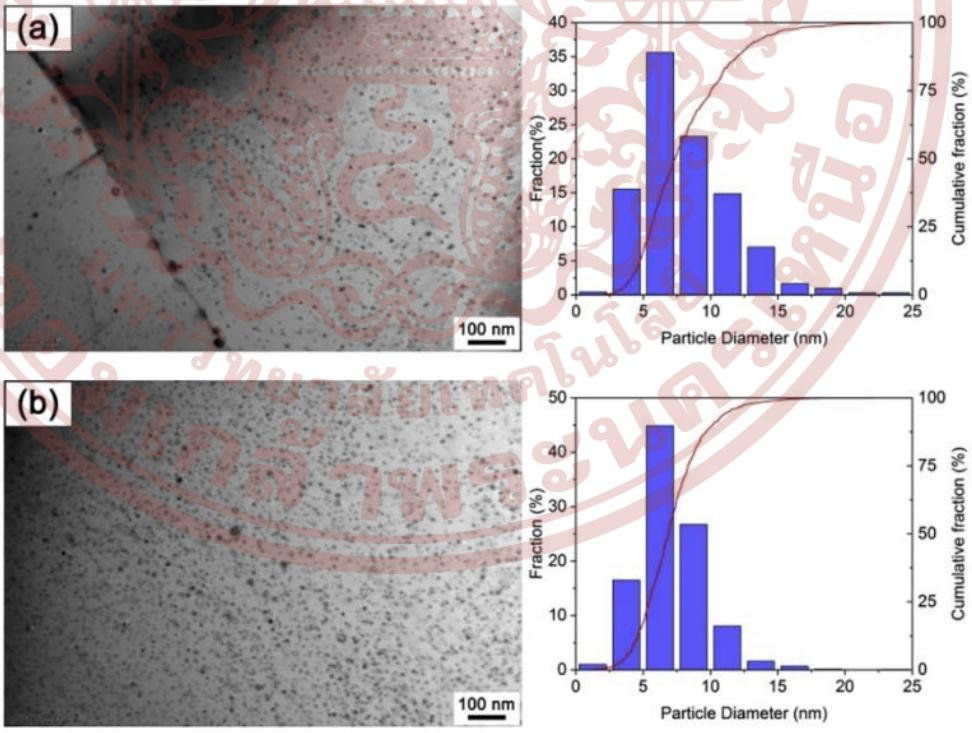
2-13 นอกจากนี้อนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 ยังส่งผลกระทบต่อโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานของการแตกหักของคอมโพสิตที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 (6061Al/12wt.%B_4C+2.5wt.%N-Al_2O_3) และจะนำไปสู่ลักษณะการแตกหักแบบเปราะที่เห็นภาพค่อนข้างที่จะชัดเจน และนอกจากนี้ Omid Khalaj และคณะ [39] พบว่าเมื่อเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 ปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในเหล็ก ODS และทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile stress, UTS) จะลดลง โดยการทดสอบที่อุณหภูมิห้อง ค่า UTS จะมีค่าเท่ากับ 1099 MPa แต่เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 800 และ 1000 องศาเซลเซียส ค่า UTS จะมีค่าเท่ากับ 257 และ 180 MPa ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม การเลือกใช้ชนิดของสารเสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ยังมีหลายปัจจัยที่จำเป็นต้องพิจารณา ได้แก่ ชนิด ปริมาณหรือสัดส่วน และ การกระจายตัวของสารเสริมแรง เป็นต้น



ภาพที่ 2-13 กราฟแสดงเส้นโค้งของความเค้น-ความเครียดของคอมโพสิตทั้ง 3 ชนิด [38]

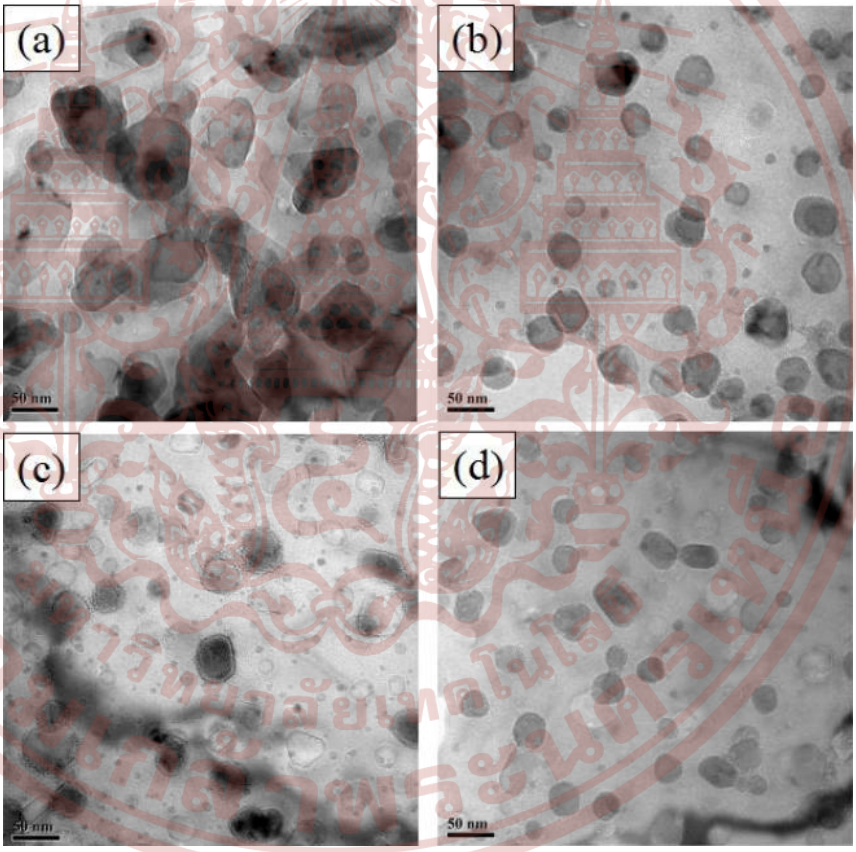
Yazhong Zhai และคณะได้ศึกษาผลกระทบของผงอนุภาคนาโนออกไซด์ต่อการตกตะกอนของอนุภาค Y-Al-O ที่บริเวณขอบเกรน และศึกษาสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS โดยกำหนดสัดส่วนเท่ากับ 22Cr-3Al-0.4Y พบว่าอนุภาคนาโนออกไซด์ที่มีความเสถียรนั้นสามารถยับยั้งการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน และขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน (Dislocation) ผ่านบริเวณขอบเกรนได้ นอกจากนี้เหล็ก ODS ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดทุกทิศทางแบบร้อน (Hot isostatic pressing, HIP) พบอนุภาคออกไซด์มีการกระจายและฝังตัวอยู่บริเวณขอบเกรน ซึ่งอนุภาคนาโนออกไซด์เหล่านี้สามารถรวมตัวกับธาตุอะลูมิเนียม (Al) และอิตเทรียม (Y) เกิดเป็นโครงสร้างผสมระหว่างโครงสร้าง α-Al_2O_3 และ Y_2O_3 ซึ่งเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียรภายในโครงสร้างเมทริกซ์ได้ [40]

Sajian Wu และคณะได้ศึกษาถึงอิทธิพลของการกระจายตัวของอนุภาคอิตเทรียมออกไซด์ภายในโครงสร้างที่มีต่อสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS ชนิด Fe-14Cr-4.5Al-2W-0.4Ti (SM-14) และ Fe-14Cr-4.5Al-2W-0.4Ti-0.3Zr (SM-14Z) โดยผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ขนาด 30 นาโนเมตร พบว่าอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด $YAlO_3$ สามารถกระจายตัวได้เป็นอย่างดีในโครงสร้างโลหะผสม SM-14 นอกจากนี้ยังปรากฏอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด $YAlO_3$ ที่รวมตัวกับ $Y_2(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_2O_7$ ประมาณ 23 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ภายในโครงสร้างของโลหะผสม SM-14 ซึ่งจากภาพที่ 2-14 พบอนุภาคนาโนออกไซด์จำนวนมากที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอภายในทั้งเนื้อพื้นของเหล็กทั้งสองชนิด โดยขนาดของอนุภาคนาโนออกไซด์ส่วนใหญ่มีขนาดอยู่ในช่วง 5 - 10 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่มีความละเอียดและหนาแน่นมาก ซึ่งเป็นส่วนช่วยเสริมความแข็งแรงในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงให้มากขึ้น และค่าความแข็งแรงระหว่างโลหะผสมทั้งสองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้พบว่าการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชั่น (Dislocation) ผ่านบริเวณขอบเกรนจะเป็นสาเหตุหลักของการเสียรูปของเหล็กทั้งสองชนิด [41]



ภาพที่ 2-14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM-bright field images) และการกระจายขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันของอนุภาคนาโนออกไซด์ใน as-HIPed (กราฟฮิสโตแกรมสีน้ำเงิน) และสัดส่วนการสะสมของขนาดอนุภาค (เส้นสีแดง) (a) SM-14 และ (b) SM-14Z

Dijun Long และคณะได้ศึกษาผลกระทบของธาตุเซอร์โคเนียม (Zr) ในสัดส่วน 0 – 1.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของเหล็ก ODS เกรด FeCrAl โดยได้มีการตรวจสอบลักษณะเกรนของเหล็ก ODS และอนุภาคนาโนออกไซด์ที่กระจายตัวในเนื้อเหล็กภายหลังจากการอบแบบย่างหรืออบซินเทอร์ (Sintering) และผ่านกระบวนการอัดทุกทิศทางแบบร้อน (HIP) ภายใต้แรงดัน 150 MPa ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยพบว่าปริมาณของธาตุ Zr ภายในเนื้อเหล็กจะมีผลเล็กน้อยต่อการกระจายตัวระหว่างเกรนของเหล็ก ODS เกรด FeCrAl และมีความหนาแน่นของจำนวนธาตุ Zr ค่อนข้างมากดังภาพที่ 2-15 โดยพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคโดยเฉลี่ยมีค่าต่ำกว่า 10 นาโนเมตร [42]



ภาพที่ 2-15 การกระจายตัวของอนุภาคนาโนออกไซด์ในเมทริกซ์ของเหล็ก ODS เกรด FeCrAl ที่มีปริมาณธาตุ Zr ต่างกัน: (a) 0 wt.%, (b) 0.3 wt.%, (c) 0.6 wt.%, (d) 1.2 wt.%

Ratnakar Singh และคณะได้ศึกษาขนาดโครงสร้างจุลภาคของดิสเพอร์รอยด์ (Disperroid) (อนุภาคนาโนออกไซด์) และสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS เกรด Fe-18Cr 2W 0.285Ti-0.5Y_2O_3 และ Fe-18Cr-2W-0.571Ti-1Y_2O_3 ที่มีปริมาณธาตุอิตเทรียแตกต่างกัน ผลการทดลองพบโครงสร้างจุลภาคที่ตกผลึกใหม่เป็นเม็ดละเอียดในโลหะผสมทั้งสอง ซึ่งโลหะผสมดังกล่าวมีการกระจายตัวของอนุภาคออกไซด์ละเอียด (< 10 นาโนเมตร) ในเมทริกซ์ของโครงสร้างเฟอร์ไรต์ ซึ่งเป็นการเสริมความแข็งแรงให้กับเหล็ก ODS ได้อย่างมีนัยสำคัญ (ที่ประมาณ 238 และ 350 MPa ที่อุณหภูมิ 973 เคลวิน) นอกจากนี้ยังพบอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y-Ti-O จำนวนมากภายในเมทริกซ์ โดยการปรากฏของธาตุ Cr ร่วมกับธาตุ Y Ti และ O ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของธาตุทั้ง 3 ที่บริเวณตรงกลางและโดยรอบของอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y-Ti-O และเกิดการจำกัดการเคลื่อนที่ของของเกรน ส่งผลให้เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิสูง สมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS จะดีขึ้น [43]

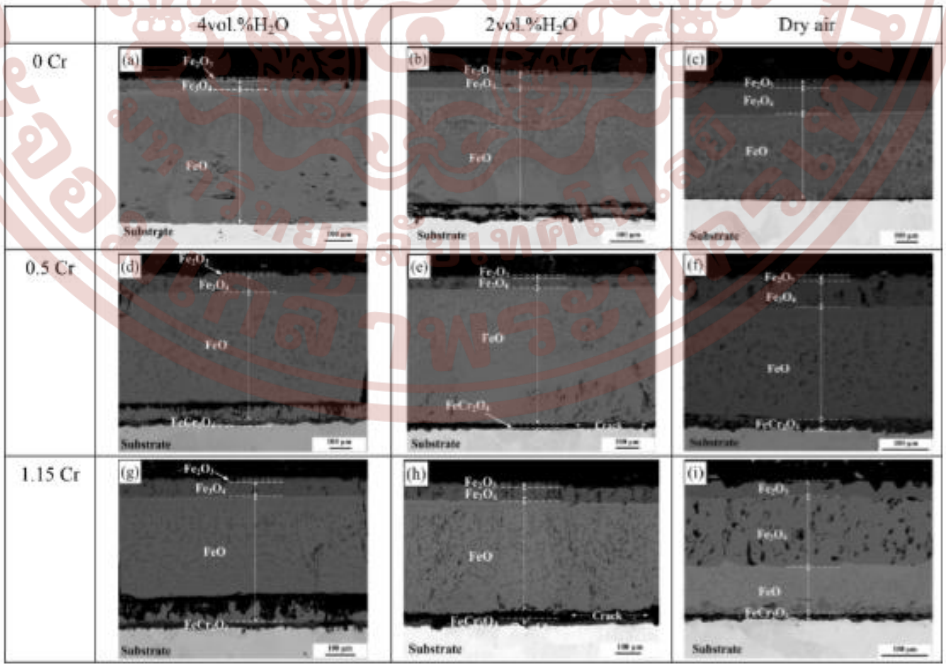
Yingli Xu และคณะได้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติก ODS ชนิด Fe-18Cr-8Ni-2W-1Ti-0.35Y_2O_3 โดยทำการบดและผสมผงโลหะด้วยการบดเชิงกล (Mechanical ball milling) จากนั้นจึงนำผงที่ได้ผ่านกระบวนการ HIP ที่อุณหภูมิ 1423 องศาเคลวิน ภายใต้แรงดัน 200 MPa เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1173 องศาเคลวิน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคออกไซด์ของเหล็ก ODS มีความเสถียรมากในระหว่างการอบอ่อนและขนาดของเกรนเฉลี่ยจะเพิ่มจาก 5 ไมโครเมตร เพิ่มเป็น 10 ไมโครเมตร อีกทั้งพบการเกิดเกรนลักษณะผลึกคู่แฝด หรือ Twin grain ภายในโครงสร้างของเหล็ก ODS ภายหลังการอบอ่อน นอกจากนี้ผลการทดสอบเชิงกลพบว่าค่าความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) และความแข็งแรงที่จุดคราก (Yield strength) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากแต่ค่าความเหนียวมีค่าลดลง ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าอาจจะเกิดจากอนุภาคนาโนออกไซด์หยาบภายในเหล็ก ODS มีลักษณะใหญ่เกินไป [44]

Tekin, Mustafa และคณะได้ศึกษาผลของการเติมอนุภาคเซอร์โคเนียมที่มีผลต่อความต้านทานการสึกหรอและกลไกการสึกหรอของเหล็ก ODS ชนิด $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ and $Fe_{88}Ni_8Zr_4$ (หน่วย at%) ซึ่งเหล็ก ODS ถูกสร้างขึ้นด้วยวิธีการผสมเชิงกล ตามด้วยวิธี HIP ผลการทดลองพบว่าการเติมอนุภาคเซอร์โคเนียมจะช่วยเพิ่มความทนทานต่อการสึกหรอของโลหะผสม ODS อย่างมีนัยสำคัญ โดยอัตราการสึกหรอจะลดลงมากถึง 60 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับโลหะอัลลอยด์ทั่วไป โดยอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นตัวช่วยลดการสัมผัสโดยตรงระหว่างขอบเกรนที่เคลื่อนที่ได้ [45]

2.3.2. การเกิดออกซิเดชันของเหล็ก ODS

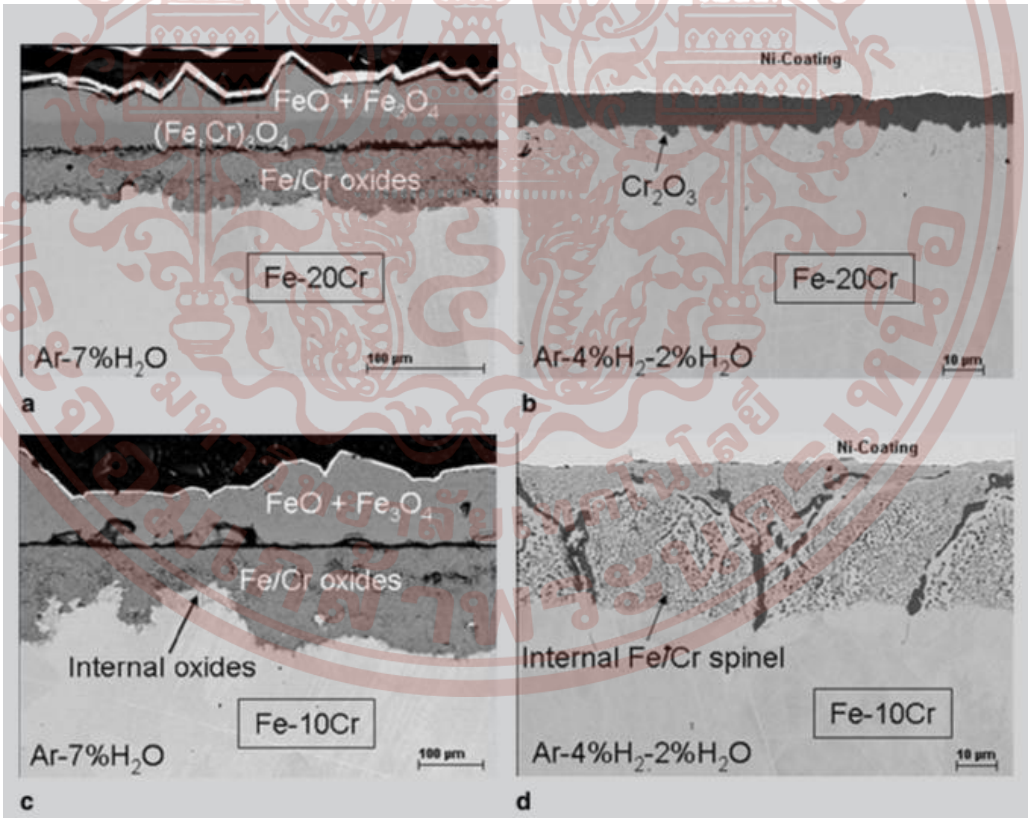
เหล็ก ODS ได้รับความสนใจอย่างมากในการนำไปประยุกต์ใช้ในชิ้นส่วนที่ต้องรับแรงและอุณหภูมิสูง เช่น ชิ้นส่วนที่ต้องรับอุณหภูมิและแรงดันสูง ดังที่ได้กล่าวโดยละเอียดในบทที่ 2.2 ก่อนหน้านี้ เนื่องจากคุณสมบัติความต้านทานการคืบ (Creep resistance) ที่มีความโดดเด่น [3] [46] อย่างไรก็ตาม ความเสถียรภาพของพื้นผิวของวัสดุภายหลังการใช้งานในสภาวะออกซิเดชันในบรรยากาศที่รุนแรงสูงยังคงเป็นความท้าทายในการศึกษาในปัจจุบัน

การศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก ODS พบว่าเหล็ก ODS มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนที่ดี เนื่องจากพบการก่อตัวของชั้นฟิล์มออกไซด์ป้องกัน (Protective scale) ชนิดโครเมียมออกไซด์ เช่น Cr_2O_3 หรืออะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ที่มีความเสถียรเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง งานวิจัยของ Zhi-Feng Li และคณะ เมื่อทำการทดลองเหล็ก Cr-containing steels ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแห้งและไอน้ำ 2 และ 4 เปอร์เซ็นต์ ปรากฏชั้นฟิล์มออกไซด์ชนิด $FeCr_2O_4$ รวมไปถึงฟิล์มออกไซด์ชนิดเฮมาไทต์ และแมกนีไทต์ ในชิ้นงานเหล็ก ซึ่งเป็นชั้นฟิล์มลักษณะสองชั้น (Duplex Scale Structure) ดังแสดงในภาพที่ 2-16 ภายหลังทำการทดลองพบว่าการปรากฏของชั้นฟิล์มดังกล่าวช่วยในการต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงได้ดีขึ้น โดยเฉพาะการทดสอบในบรรยากาศแห้ง [47]



ภาพที่ 2-16 ภาพตัดขวางของชั้นออกไซด์ภายหลังการทดลองที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศที่แตกต่างกัน [47]

W. J. Quadakkers และคณะ ได้ทำการทดลองกับโลหะผสมธาตุโครเมียม 2 ชนิด คือ Fe-10Cr และ Fe-20Cr ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศผสมระหว่าง อาร์กอน (Ar), ออกซิเจน (O_2) และไอน้ำ (H_2O) ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ในการทดลองที่บรรยากาศแห้งพบการก่อตัวของชั้นฟิล์มชนิดเฮมาไทต์อยู่ที่ชั้นนอก พบชั้นออกไซด์สปิเนล (Spinel) ที่มีโครเมียมผสมอยู่ที่ชั้นกลาง และชั้นในสุดที่ติดกับเนื้อโลหะจะเป็นชั้นโครเมียบางๆ ดังแสดงในภาพที่ 2-17 แต่ในการทดลองที่บรรยากาศไอน้ำ พบว่าโลหะผสมจะเปลี่ยนพฤติกรรมไปสร้างเหล็กออกไซด์ (Fe-rich oxides) ที่เติบโตอย่างรวดเร็ว ซึ่งคาดว่าเป็นการออกซิเดชันของเหล็กอย่างรวดเร็ว (Breakaway Oxidation) ทำให้ชั้นโครเมียมถูกกักอยู่ในชั้นออกไซด์ด้านใน จากการทดลองดังกล่าว จึงอาจสรุปได้ว่าในบรรยากาศแห้ง เหล็กที่มีโครเมียม (Cr) สูงจะสร้างชั้นโครเมียที่ช่วยป้องกันการกัดกร่อนได้ แต่เมื่อทดลองในบรรยากาศไอน้ำ การเกิดออกซิเดชันของเหล็กอย่างรวดเร็ว และผลจากบรรยากาศไอน้ำ จะทำให้ประสิทธิภาพการต้านทานการกัดกร่อนลดลงไป [48]



ภาพที่ 2-17 ภาพถ่ายภาพตัดขวางของโลหะผสมแบบจำลอง (a,b) Fe-20Cr และ (c,d) Fe-10Cr หลังจากการเกิดออกซิเดชันแบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) เป็นเวลา 72 ชั่วโมงใน (a,c) Ar-7%H_2O และ (b,d) Ar-4%H_2-2%H_2O [48]

งานวิจัยของ M.A. Montealegre ได้ทดสอบเหล็ก ODS ชนิด FeAl (FeAl40 Grade 3) ที่อุณหภูมิสูงเท่ากัน 1100 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศปกติ (Air) เป็นเวลาสูงสุด 200 ชั่วโมง พบว่าชั้นออกไซด์เติบโตผ่านการแพร่ของออกซิเจนเข้าสู่ภายใน (Inward oxygen diffusion) นอกจากนี้ยังพบการหลุดร่อนของออกไซด์ (Spallation) ในขณะเย็นตัวภายหลังการทดสอบ ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion coefficient) ระหว่างเนื้อโลหะ และชั้นอะลูมินา ซึ่งทำให้เกิดความเค้นกดมหาศาล (Compressive stress) จนชั้นฟิล์มเกิดการแตกออก [49]

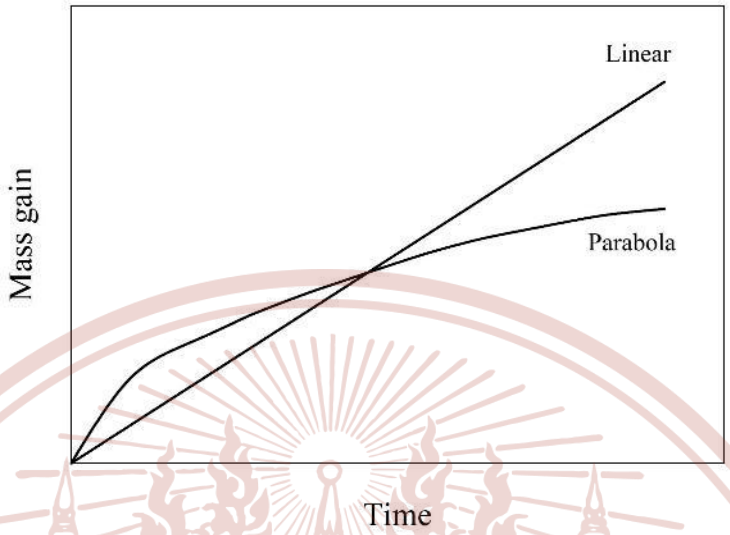
การเกิดออกซิเดชันในบรรยากาศไอน้ำเกิดขึ้นได้เนื่องจากไอน้ำ (H_2O) สามารถแตกตัวได้ที่อุณหภูมิสูง ให้ทั้งออกซิเจนและไฮโดรเจน ตามสมการที่ (2-7)

$$H_2O \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}7)$$

นอกจากนี้ จากงานวิจัยพบว่า จลนพลศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชันของเหล็ก ODS มักจะเป็นไปตามกฎพาราโบลิก (Parabolic Rate Law) ดังแสดงในสมการที่ (2-8) และมีลักษณะของกราฟดังแสดงในภาพที่ 2-18

$$\Delta W^2 = k_p t + C \qquad (2\text{-}8)$$

โดยที่ ΔW คือน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงาน k_p คือค่าคงที่อัตราการเกิดออกซิเดชัน และ C คือค่าคงที่ เท่ากับน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปเริ่มต้น โดยงานวิจัยหลายงาน พบว่าค่า k_p ในบรรยากาศไอน้ำมักจะสูงกว่าในอากาศแห้งอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากไอน้ำช่วยเร่งการแพร่ของไอออนโลหะและออกซิเจนผ่านชั้นออกไซด์ รวมถึงผลกระทบจากการแทรกซึมของไฮโดรเจน (Hydrogen Permeation) ที่ทำให้เกิดข้อบกพร่อง (Defects) ในโครงสร้างผลึกของชั้นออกไซด์ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติการต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง [50]



ภาพที่ 2-18 ภาพตัวอย่างกราฟเส้นตรงและกราฟพาราโบลา

การเสื่อมสภาพของเหล็ก ODS ในสภาวะอุณหภูมิสูง โดยเฉพาะกระบวนการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นปรากฏการณ์ที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion controlled process) โดยการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเติบโตของชั้นออกไซด์ หรืออัตราการกัดกร่อน นิยมอธิบายด้วยสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังแสดงในสมการที่ (2-9) – (2-10) และสามารถคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) ได้จากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง lnk_p และ $\frac{1}{T}$ (Arrhenius plot) ได้ตามสมการที่ (2-11)

$$k_p = k_p^0 exp(-\frac{E_a}{RT}) \quad (2\text{-}9)$$

$$lnk_p = lnk_p^0 - (\frac{E_a}{RT}) \quad (2\text{-}10)$$

$$m = \frac{-E_a}{R} \quad (2\text{-}11)$$

เมื่อ k_p คือค่าคงที่อัตราพาราโบลิก หน่วย $mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$

k_p^0 คือค่าคงที่อัตราพาราโบลิกเริ่มต้น (Initial parabolic rate constant) หน่วย $mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$

E_a คือค่าพลังงานก่อกัมมันต์

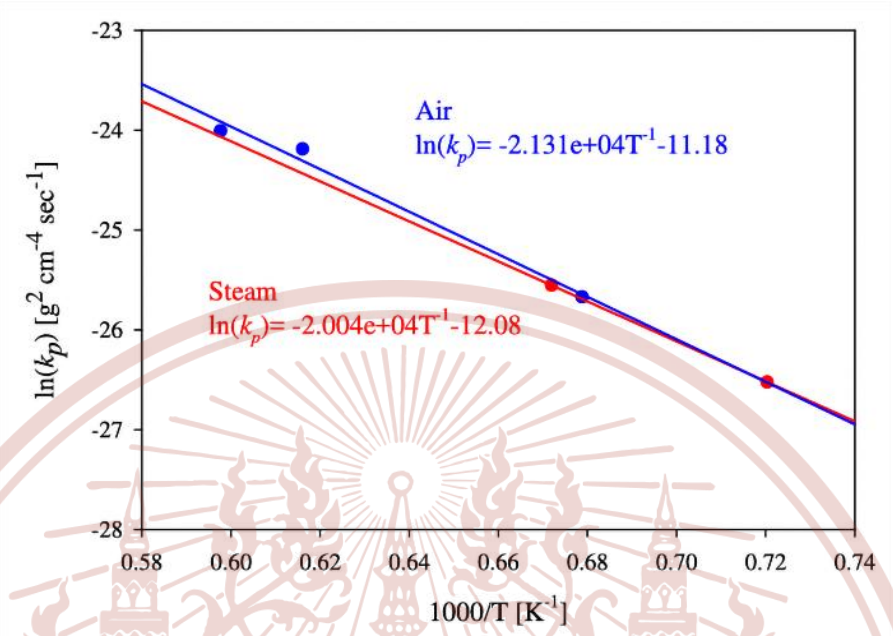
R คือค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant) มีค่าเท่ากับ 8.314 J (mol·K) $^{-1}$

T คือค่าอุณหภูมิ หน่วย เคลวิน (K)

m คือ ค่าความชันของกราฟ

กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง lnk_p และ $\frac{1}{T}$ ของเหล็ก ODS มักแสดงพฤติกรรมที่เป็นเส้นตรงในช่วงอุณหภูมิใช้งาน (อยู่ในช่วงประมาณ 600 – 900 องศาเซลเซียส) [51] [52] ซึ่งความชัน (Slope) ของกราฟนี้จะถูกนำมาคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (Q) ซึ่งสามารถคำนวณกลไกการแพร่หลัก (Dominant Diffusion Mechanism) ได้

งานวิจัยของ K. Lipkina และคณะ ได้ศึกษาการตอบสนองของวัสดุในสภาวะวิกฤต โดยทำการทดลองแบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) ใน 2 บรรยากาศ ได้แก่ ทดสอบในบรรยากาศปกติ (Air) ที่อุณหภูมิสูง 1400 องศาเซลเซียส และบรรยากาศไอน้ำ (Steam) ที่อุณหภูมิสูงถึง 1215 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าอัตราการเพิ่มขึ้นของน้ำหนัก (Weight gain) จากการทดสอบในบรรยากาศไอน้ำจะมีอัตราการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักที่รวดเร็วกว่าในอากาศแบบปกติ นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (k_p) ของทั้ง 2 บรรยากาศทดสอบมีความใกล้เคียงกัน โดยที่ในบรรยากาศปกติมีค่าเท่ากับ 8.0×10^{-12} $g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$ และบรรยากาศไอน้ำมีค่าเท่ากับ 7.1×10^{-12} $g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$ แต่ว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, Ea) ของเหล็ก ODS ในบรรยากาศไอน้ำต่ำกว่าในบรรยากาศปกติหมายความว่าในบรรยากาศเปียก ปฏิกิริยาจะสามารถเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า [53]



ภาพที่ 2-19 ภาพถ่ายอัตราการเกิดออกซิเดชันแบบพาราโบลาของเหล็กชนิด Fe-12Cr-6Al ODS เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิผกผันในอากาศและไอน้ำ [53]

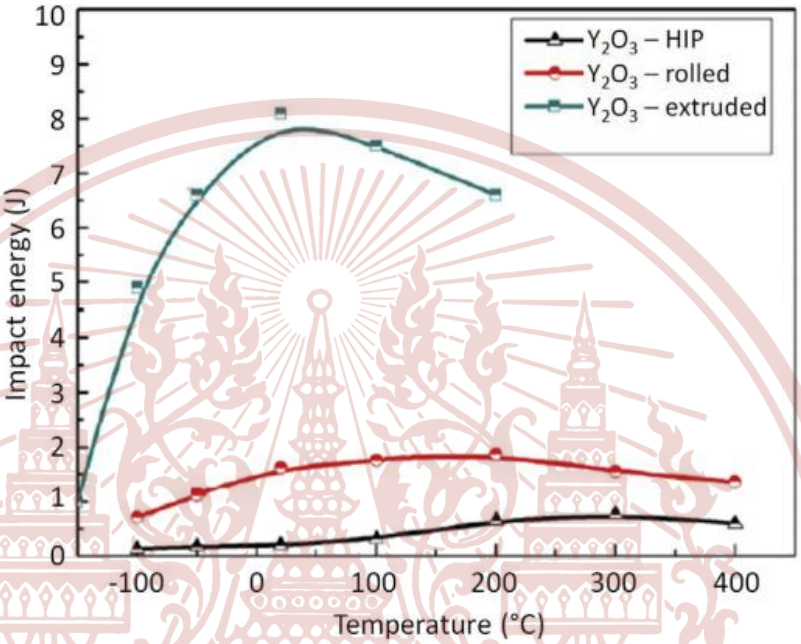
2.3.3. กระบวนการผลิตเหล็ก ODS

กระบวนการโลหวิทยาผง (Powder metallurgy) เป็นหนึ่งในกรรมวิธีที่น่าสนใจในการผลิตเหล็ก ODS เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถผลิตชิ้นงานจากวัสดุใหม่โดยการผสมผงโลหะตั้งแต่หนึ่งชนิดขึ้นไป หรือผสมผงโลหะต่างชนิดหรือกับวัสดุผงที่ไม่ใช่โลหะ กระบวนการโลหวิทยาผงสามารถกำหนดสัดส่วนของธาตุที่ผสมเข้าไปได้ เพื่อให้ได้วัสดุที่มีส่วนประกอบตรงตามความต้องการ โดยภายหลังกระบวนการผลิตจะเกิดรูพรุนขึ้นกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอภายในชิ้นงาน ซึ่งโลหะหรือสารชนิดอื่นสามารถแทรกซึมเข้ามาในรูพรุนดังกล่าวได้ [54] เช่น อนุภาคนาโนออกไซด์ที่มีสมบัติในการเสริมแรง เป็นต้น การขึ้นรูปชิ้นงานจากโลหะผงสามารถจำแนกได้เป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ 1) การสร้างรูปร่างที่อุณหภูมิต่ำ (Shaping) ซึ่งเป็นการอัดขึ้นรูปโดยใช้แรงดันและอุณหภูมิต่ำในการขึ้นรูปชิ้นงาน และ 2) การอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิสูง (Compaction) ซึ่งเป็นการอัดขึ้นรูปโดยการใช้แรงดันและอุณหภูมิสูงในการขึ้นรูป โดยการอัดขึ้นรูปจะเป็นการทำให้ผงโลหะมีการเปลี่ยนรูปอย่างถาวรและสามารถคงรูปร่างเป็นชิ้นงาน สำหรับการอัดขึ้นรูปร้อน (Hot pressing) จะเป็นการรวมตัวของโลหะ ผงโลหะ หรือผงชนิดอื่นๆ เช่น ผงเซรามิก และผงนาโนออกไซด์ ภายใต้ความดันและอุณหภูมิสูงเพื่อสร้างวัตถุที่เป็นของแข็ง โดยข้อดีของการอัดขึ้นรูปร้อนคือจะทำให้ได้ชิ้นงานที่มีปริมาณรูพรุนต่ำ แต่พบว่าอาจจะเกิด

ออกไซด์ของโลหะบริเวณผิวของอนุภาคได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมปัจจัยระหว่างการอัดขึ้นรูปร้อน ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศในขณะการอัดขึ้นรูป โดยการอัดขึ้นรูปร้อนที่นิยมใช้ในการขึ้นรูป เช่น กระบวนการการอัดทุกทิศทางแบบร้อน (HIP) โดยกระบวนการ HIP จะเป็นการอัดขึ้นรูปด้วยความดันสูงที่ระหว่าง 100 – 320 MPa และอุณหภูมิสูงระหว่าง 900 – 1250 องศาเซลเซียส โดยข้อดีของกระบวนการ HIP คือเนื้อเหล็ก ODS จะมีความหนาแน่นสูงขึ้น ภายหลังจากการขึ้นรูปด้วยกระบวนการ HIP [55] นอกจากนั้นงานวิจัยของ P. Unifantowicz และคณะ [56] พบว่าการผลิตเหล็กด้วยกระบวนการ HIP โดยใช้แรงดันจากแก๊สอาร์กอนใช้แรงกด 200 MPa เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส จะช่วยเพิ่มสมบัติต้านทานแรงดึงของเหล็ก ODS เกรด Fe-14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y_2O_3 ให้มีค่าสูงประมาณ 650 MPa โดยมีการปรากฏอนุภาคนาโนออกไซด์กระจายตัวอย่างหนาแน่นภายในโครงสร้างของเหล็ก ODS ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการยืดตัวของเหล็ก ODS ให้สูงอีกด้วย M. Sułowski และคณะได้ศึกษาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการซินเทอร์เหล็ก ODS พบว่า การให้อุณหภูมิซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเหล็กที่ผ่านกระบวนการซินเทอร์ด้วยอุณหภูมิ 1120 องศาเซลเซียส [57] นอกจากนี้ งานวิจัยของ Adeola Oketola และคณะพบว่า ค่าความแข็งของเหล็ก ODS มีค่าเพิ่มขึ้นถึง 110HV จากการเพิ่มอุณหภูมิในกระบวนการซินเทอร์จาก 800 ขึ้นไปถึง 1000 องศาเซลเซียส [58]

I. Hilger และคณะ [59] ได้ทดสอบการกระแทก (Impact testing) ของเหล็ก ODS เกรด Fe-14Cr-1W-0.4Ti-0.3Mn-0.3Si-0.15Ni โดยมีการผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 ในสัดส่วน 0, 0.3 และ 0.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และพบว่าการทดสอบแรงกระแทกบ่งชี้ว่าพลังงานที่ดูดซับของชิ้นงานตัวอย่างของเหล็ก ODS ที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปแบบ HIP ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และใช้แรงกด 100 MPa มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยภายหลังการรีดร้อน และพบว่าพลังงานที่ดูดซับมีค่าสูงขึ้นอย่างมาก ในขณะที่การอัดรีดร้อน (Hot extrusion) จะมีค่าพลังงานกระแทกสูงประมาณ 8 จูลดังภาพที่ 2-20 นอกจากนี้ ยังมีกระบวนการผลิตเหล็ก ODS ที่น่าสนใจอีก เช่น การทุบขึ้นรูป (Forging) สำหรับการทุบขึ้นรูปด้วยผง (Powder forging) ซึ่งมีข้อดีก็คือ เหล็ก ODS ที่ผลิตได้จะมีความหนาแน่นที่ดีและแข็งแรง อีกทั้งยังมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม [60] นอกจากนี้ จากงานวิจัยของ D. Kumar และคณะ พบว่าการการทุบขึ้นรูปโลหะผง (Powder forging) นั้นส่งผลต่อการลดสมบัติของเหล็กที่ขึ้นอยู่กับทิศทางหรือแอนไอโซโทรปี (Anisotropy) ภายในเหล็ก ODS ได้

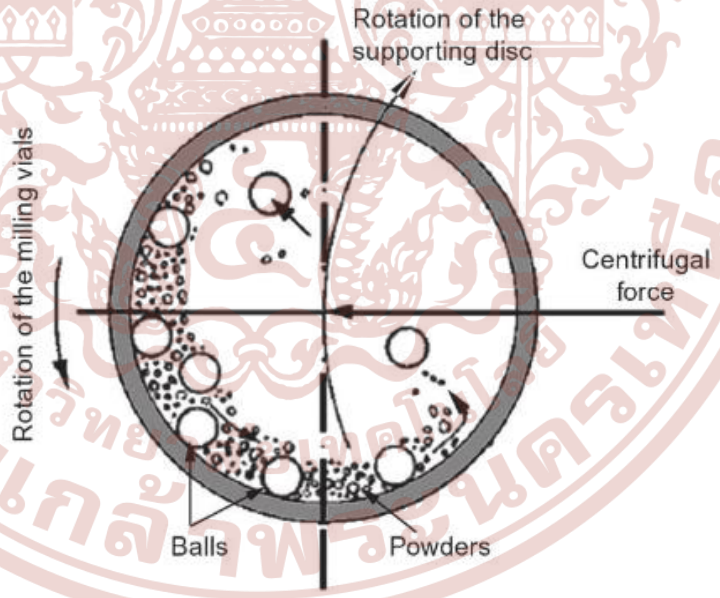
[61] ส่วนกระบวนการการอัดขึ้นรูปร้อน (Hot extrusion) มีข้อดีคือ ช่วยเพิ่มความต้านทานแรงดึงที่อุณหภูมิต่ำถึงปานกลางมีค่าให้มีค่าสูงขึ้น



ภาพที่ 2-20 ค่าที่วัดได้จากพลังงานการกระแทกของเหล็ก ODS 13Cr ที่มีการขึ้นรูปด้วยวิธี HIP, HIP+Hot rolling และ Hot extrusion [56]

การเตรียมผงโลหะสำหรับกระบวนการผลิตเหล็ก ODS ทั่วไปที่นิยมใช้คือกรรมวิธีการบดผง ซึ่งสามารถจำแนกได้เป็น 2 ชนิด คือการบดหยาบ (Crushing) และการบดละเอียด (Milling) ซึ่งสำหรับการบดละเอียดนั้น การบดผสมผงด้วยลูกบอล (Ball milling) ถือว่าเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมในการใช้สำหรับบดผงเหล็กผสมร่วมกับผงอนุภาคนาโนออกไซด์ [62] เนื่องจากสามารถผลิตเหล็ก ODS โดยผสมอนุภาคได้ทั้งขนาดไมโครและขนาดนาโน [63] [64] จากภาพที่ 2-21 แสดงให้เห็นถึงกระบวนการบดผสมผงด้วยลูกบอล โดยองค์ประกอบที่สำคัญในการบดประกอบด้วย เวลาที่ใช้ในการบด สารควบคุมกระบวนการ ขนาดอนุภาค อัตราส่วนน้ำหนักลูกบดต่อผง ความเร็วรอบในการบดผง รวมไปถึงบรรยากาศที่ใช้ระหว่างการบดผง [63] ซึ่งในกระบวนการบดผง ขนาดของผงผสมเป็นสิ่งหนึ่งที่ควรให้ความสำคัญ H. Sakasegawa และคณะ พบว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่มากกว่า 90 ไมโครเมตร จะช่วยเพิ่มสมบัติต้านทานการคืบของเหล็ก ODS ชนิด 9Cr ODS ภายหลังการซินเทอร์ [65]

ในระหว่างที่ทำการบดผงด้วยลูกบอล การใส่สารควบคุมกระบวนการ หรือ PCA เช่น Ethanol ในปริมาณน้อย สามารถช่วยเพิ่มอัตราความหนาแน่นของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่ผสมร่วมกับเหล็ก รวมถึงสามารถลดรูพรุนภายในเนื้อชิ้นงานได้ [66] สำหรับขนาดอนุภาคของเหล็กที่นำไปบดนั้น จากการทดลองของ Lei Dai และคณะ ได้ใช้ผงเหล็กและผงโครเมียม ขนาดโดยเฉลี่ยเท่ากับ 45 ไมโครเมตร และอนุภาคอิตเทรียมออกไซด์ขนาดโดยเฉลี่ยเท่ากับ 30 นาโนเมตร ซึ่งพบว่าอนุภาคอิตเทรียมออกไซด์จะไม่รวมตัว (Dissolve) บนพื้นผิว Fe-Cr ในขณะทำการบดผสมผง [67] E.A. Basuki และคณะ พบว่าเวลาที่ใช้ในการบดผสมผงเชิงกลจะมีผลต่อความหนาแน่นและรูพรุนของเหล็ก ODS เกรดเฟอร์ริติกอย่างมาก โดยจากการทดลองในการบดผงโดยใช้เวลา 30, 60, 90 และ 120 นาที พบว่าเวลาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการบดผสมผงเชิงกลจะอยู่ที่ 60 นาที โดยจะทำให้ความหนาแน่นของเหล็ก ODS ภายหลังการอบซินเทอร์มากที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าหากใช้เวลาบดมากกว่า 60 นาที จะทำให้อนุภาคเกิดการเปลี่ยนรูปจนเสียการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก (Plastic deformation) ทำให้เหล็ก ODS ที่ผ่านกระบวนการซินเทอร์มีรูพรุนสูง [68]



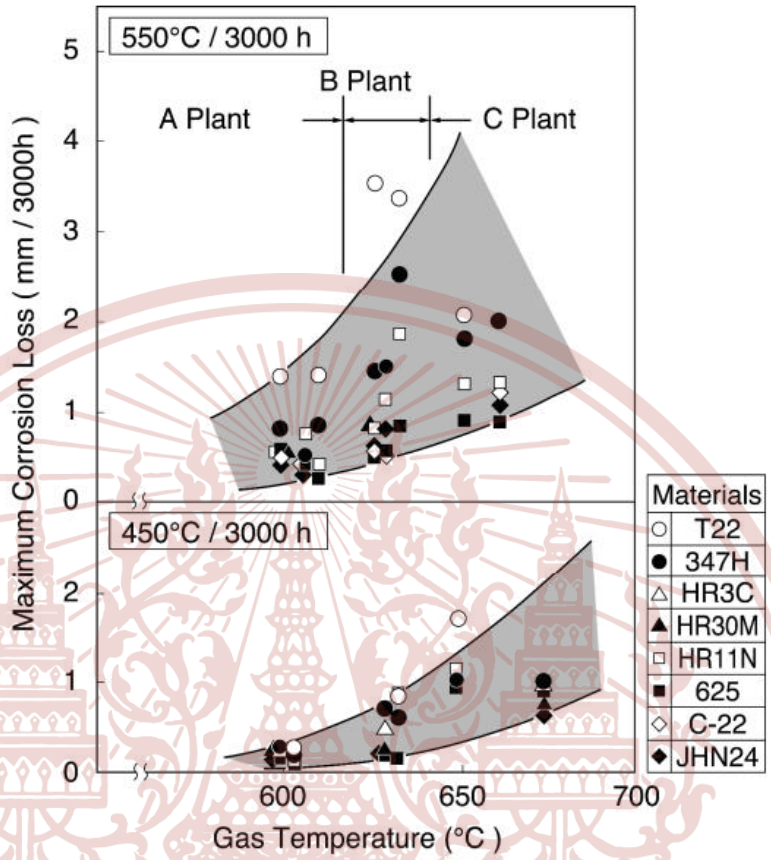
ภาพที่ 2-21 ภาพกระบวนการบดผสมผงด้วยลูกบอล (Ball milling) [69]

P.V. Durga และคณะได้ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคนาโนออกไซด์ในเหล็ก ODS เกรด Fe_3Al Fe-13Al-5Cr-0.13Ti ที่มีผลกระทบต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลที่อุณหภูมิห้อง โดยการบดผงโลหะที่มีส่วนประกอบ Fe-13Al-5Cr-0.13Ti และรวมกับผงอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3

ด้วยวิธีการบดผงเชิงกลพลังงานสูงแบบใช้ลูกบอล โดยกำหนดสัดส่วนลูกบอลต่อผงโลหะเท่ากับ 10:1 ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน และผ่านการอัดด้วยกระบวนการ HIP ที่อุณหภูมิ 1220 – 1300 องศาเซลเซียสด้วยแรงดัน 120 – 140 MPa เป็นเวลา 1 – 4 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานมีค่าความเค้นจุดคราก และมีความสามารถในการยืดตัวเท่ากับ 1104 MPa และ 8 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยขนาดของอนุภาคนาโนชนิด Fe_3Al โดยเฉลี่ยที่ประมาณ 1 ไมโครเมตร จึงสรุปได้ว่าการที่ความแข็งแรงและความเหนียวของเหล็ก ODS เป็นผลมาจากการเพิ่มอนุภาคนาโนออกไซด์ขนาดเล็กและมีความละเอียด [70]

2.3.4. การประยุกต์ใช้งานและการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็ก ODS ในอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล

ในปัจจุบันนี้ การเลือกใช้งานเหล็กสำหรับผลิตชิ้นส่วนอุปกรณ์ของกระบวนการผลิตพลังงานจากชีว-มวลที่อุณหภูมิสูงนั้นส่วนใหญ่มักจะนิยมใช้เหล็กกล้าผสมโครเมียมสูงและเหล็กกล้าไร้สนิม เช่น เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด AISI 304, AISI 310S, AISI 316 รวมไปถึง โลหะผสมที่มีส่วนผสมของนิกเกิลสูง เช่น โลหะผสมเกรด 625 อย่างไรก็ตาม โลหะเหล่านี้สามารถได้รับความเสียหายจากการกัดกร่อนของบรรยากาศภายในเตาได้ โดยภาพที่ 2-22 แสดงให้เห็นอัตราการกัดกร่อนที่เพิ่มขึ้นของวัสดุที่ใช้ทำท่อให้ความร้อนแก่ไอน้ำอิ่มตัว (Superheater tubes, SHT) ที่อุณหภูมิสูงด้วยแก๊สเผาไหม้ในภายในหม้อต้มไอน้ำผลิตพลังงานจากขยะชุมชน (Waste to energy plant, WTE) ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 850 องศาเซลเซียส หรือมากกว่านั้นที่บริเวณทางออกของท่อผนังน้ำ (Waterwall tubes, WWTs) ซึ่งพบการสะสมของคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นสูงและทำให้เกิดความเสียหายจากการกัดกร่อนจากปฏิกิริยาคลอริเนชัน (Chlorination reactions) อีกทั้งมีสารที่เป็นองค์ประกอบของเถ้า เช่น คลอไรด์และซัลเฟต ซึ่งสารทั้งสองมีฤทธิ์กัดกร่อนที่รุนแรง และทำให้เหล็กสูญเสียความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงไป [16] นอกจากนี้ยังพบว่า ความแข็งแรงเชิงกลของเหล็กทั่วไปจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 600 องศาเซลเซียส [3]



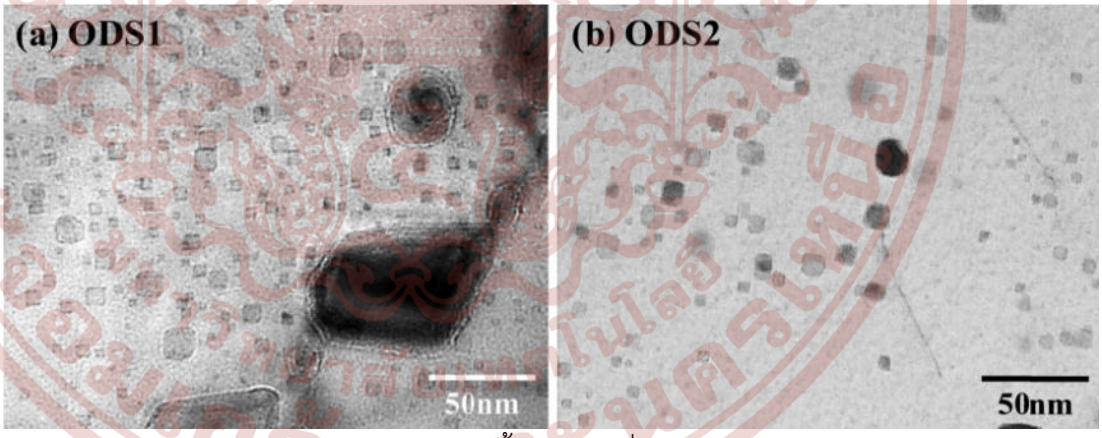
ภาพที่ 2-22 ชั้นความหนาที่หายไปของวัสดุที่เกิดจากการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง [16]

สำหรับเหล็ก ODS นั้น พบว่ามีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าเหล็กทั่วไป เนื่องจากเหล็ก ODS นั้นมีการผสมอนุภาคของนาโนออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสารเสริมแรงสำหรับเหล็ก ODS และพบว่าช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลให้เหล็ก ODS มีความสามารถในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ C. Capdevila และคณะได้มีการสรุปถึงการใช้งานเหล็ก ODS ในสภาพแวดล้อมที่กัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง พบว่าเหล็กเฟอร์ริติก Fe–Cr–(Al) ODS เป็นวัสดุที่มีแนวโน้มดีสำหรับการใช้งานเป็นส่วนประกอบที่ใช้ในอุปกรณ์ที่มีอุณหภูมิสูงและแรงดันสูง เช่น ท่อและภาชนะรับแรงดัน เนื่องจากมีสมบัติการต้านทานการกัดกร่อนที่ดีเยี่ยมในสภาพแวดล้อมที่เกิดการออกซิไดซ์และ/หรือซัลไฟด์ [71] งานวิจัยของ Noh Sanghoon และคณะ [72] ได้ศึกษาการพัฒนาเหล็ก ODS สำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยมีการผสมส่วนประกอบดังตารางที่ 2-1 และมีการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS ซึ่งมีการใช้เครื่องอัดให้ความร้อนในทิศทางเดียว (Uniaxial hot pressing, UHP) ในการขึ้นรูป ซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดเฟอร์ริติก ODS แสดงให้เห็นการกระจายตัวอนุภาคออกไซด์อย่างละเอียดและสม่ำเสมอในบริเวณเนื้อพื้นของเหล็ก

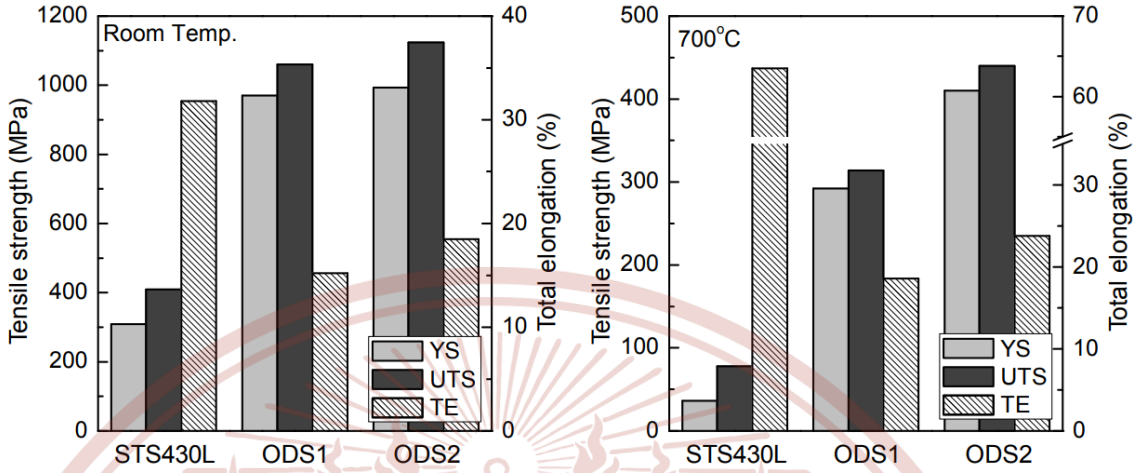
ODS ดังเช่นภาพที่ 2-23 การกระจายตัวที่สม่ำเสมอนั้นจะส่งผลให้ตัวเหล็กมีความแข็งแรงมากขึ้น และภาพที่ 2-24 แสดงให้เห็นว่าเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก ODS แสดงสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นอย่างมาก เมื่อเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกทั่วไป โดยเหล็ก ODS มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดมากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ประมาณ 230 และ 350 MPa ตามลำดับ

ตารางที่ 2-1 ส่วนประกอบทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิม และเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก ODS [72]

Materials	Elements (wt.%)								
	Fe	Cr	Si	Mn	C	W	Ti	Hf	Y_2O_3
STS 430L	Bal.	16.5	0.7	0.7	<0.02	-	-	-	-
ODS1	Bal.	16.5	0.7	0.7	<0.02	2	0.5	-	0.35
ODS2	Bal.	16.5	0.7	0.7	<0.02	2	0.5	0.6	0.35



ภาพที่ 2-23 อนุภาคออกไซด์ในเกรนของเหล็ก ODS ทั้ง 2 ชนิด ที่มีการเติมธาตุ (a) ไทเทเนียม (Ti) และ (b) แฮฟเนียม (Hf) [72]

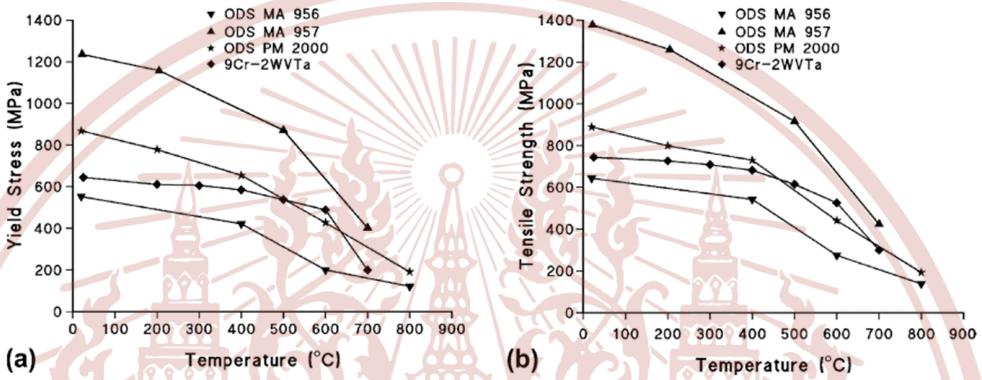


ภาพที่ 2-24 ผลการทดสอบแรงดึงของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430L และเหล็ก ODS ทั้ง 2 ชนิด [72]

นอกเหนือจากสารเสริมแรงอนุภาคนาโนออกไซด์แล้วนั้น เหล็ก ODS ยังมีองค์ประกอบของธาตุอื่น ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นส่วนประกอบโดยทั่วไปของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก เช่น โครเมียม แมงกานีส อะลูมิเนียม เป็นต้น ซึ่งการควบคุมปริมาณของธาตุจะส่งผลต่อสมบัติของเหล็ก ODS ต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง รวมไปถึงการเพิ่มสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS ได้ โดยการทดลองของ J.H. Lee และคณะ [34] ได้ทดสอบการกัดกร่อนของเหล็ก ODS ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่าการเติมธาตุอะลูมิเนียมในเหล็ก ODS ที่ 1.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และการเติมอนุภาคอิตเทรียมออกไซด์ จะทำให้มีส่วนช่วยในการต้านทานการกัดกร่อนอย่างมาก และการเติมธาตุอิตเทรียมไม่ได้ส่งผลต่อการต้านทานการกัดกร่อนอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่า การมีอยู่ของทังสเตน (W) และเซอร์โคเนียม (Zr) จะลดความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็ก ODS ลง อย่างไรก็ตาม หากมีการผสมกันของธาตุทังสเตนร่วมกับธาตุซีเรียม (Ce) ที่ 1.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนให้กับเหล็ก ODS ได้ ซึ่งอาจสรุปได้ว่าการเพิ่มธาตุ Ce และ Zr เข้าไปในเหล็ก ODS ที่มีส่วนผสมของธาตุ W จะช่วยปรับปรุงความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนได้ และเหล็กเฟอร์ริติก ODS ที่มีปริมาณโครเมียมและอะลูมิเนียมสูง จะมีความเหมาะสมในการใช้งานสำหรับการต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงในโรงงานสำหรับการผลิตพลังงานจากชีวมวล

นอกจากนี้เหล็ก ODS ยังมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดทั่วไปที่ใช้เป็นชิ้นส่วนอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล โดยมีตัวอย่างจากงานวิจัยของ R.L. Klueh และคณะ [3] เมื่อทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS เกรด MA957 (Fe-14Cr-0.3Mo-1Ti-0.25Y_2O_3) พบว่าเหล็ก ODS นั้นจะมีค่าความแข็งแรงที่จุดคราก และความต้านทานแรงดึงสูงสุดที่อุณหภูมิ 800 องศา

เซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 2-25 และหากเทียบกับเหล็กชนิดอื่นๆ เช่น MA956, PM2000, 9Cr-2WVTa จะพบว่า เหล็ก ODS เกรดดังกล่าวจะมีสมบัติเชิงกลสูงที่สุด โดยจะมีค่าความแข็งแรงที่จุดครากต่างกันประมาณ 210 MPa และมีค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดต่างกันประมาณ 150 MPa ที่ประมาณ 700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 2-25 การเปรียบเทียบค่า (a) ค่าความแข็งแรงที่จุดคราก (Yield stress) และ (b) ค่าความต้านทาน แรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile stress) ในแต่ละช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดสอบเหล็ก ODS 3 ชนิดและเหล็ก 9Cr2WTa [3]

Zhao Shen และคณะได้ทำการทดสอบการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็ก 310-ODS โดยการทดสอบเหล็กชนิดดังกล่าวในสภาพแวดล้อมที่มีน้ำวิกฤตยิ่งยวด (Supercritical water, SCW) โดยการให้อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 – 1500 ชั่วโมง ภายใต้แรงดัน 25 MPa โดยภายหลังจากการทดสอบการกัดกร่อน พบการเกิดขึ้นของฟิล์มออกไซด์ Fe_3O_4 ที่บริเวณด้านนอกของชั้นออกไซด์ และเกิด $(Fe,Cr,Ni)_3O_4$ สปิเนล ขึ้นที่บริเวณด้านในของชั้นออกไซด์ ซึ่งการเกิดฟิล์มเหล่านี้จะช่วยเพิ่มความสามารถต้านทานการกัดกร่อนให้กับชิ้นงานได้ แต่ก็ส่งผลกับความไวต่อการเกิด SCC ของชิ้นงานทดสอบ นอกจากนี้ยังพบว่า ความรุนแรงของการเกิดความไวของการแตกร้าวเนื่องจากความเค้นร่วมกับการกัดกร่อน (Stress corrosion cracking, SCC) จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และความเข้มข้นของออกซิเจนที่มีในบรรยากาศ และมีการวิเคราะห์ SCC โดยมีการทดสอบแรงดึงโดยการให้อัตราความเครียดอย่างช้า (Slow strain rate tensile) เพื่อวิเคราะห์ผลดังกล่าว พบว่าค่าความสามารถในการยืดตัวจะอยู่ที่ประมาณ 3 – 17 เปอร์เซ็นต์ ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด และค่าความแข็งแรงที่จุดครากเท่ากับ 500 – 850 MPa และ 350 – 450 MPa ตามลำดับ [73] นอกจากนี้ เหล็ก ODS เกรดเฟอร์ริติก/มาร์เทนซิติก ยังมีสมบัติเด่นในด้านการต้านรังสีที่เด่น ซึ่ง

เกิดจากการผสมอนุภาคนาโนออกไซด์เข้าไปผสมในเนื้อเมทริกซ์ของเหล็ก ทำให้มีส่วนช่วยปรับปรุงสมบัติการต้านทานการ. (Void Swelling) ดีขึ้น ส่งผลต่อสมบัติการต้านรังสีที่เด่น [74] [75]

จากงานวิจัยทั้งหมดที่กล่าวมา พบว่าเหล็ก ODS มีสมบัติเชิงกลและมีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนที่ดีมากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมทั่วไป ทำให้เหล็ก ODS มีความเหมาะสมที่จะเป็นตัวเลือกที่จะนำมาใช้งานเป็นชิ้นส่วนที่ทำงานภายใต้สภาวะแรงดันสำหรับโรงงานผลิตพลังงานจากชีวมวลได้ แต่เนื่องจากงานวิจัยยังมีการศึกษาเหล็ก ODS ที่กำหนดสัดส่วนโครเมียมที่ 18 เปอร์เซ็นต์ที่จำกัด และเสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ที่ช่วยต้านทานการกัดกร่อน งานวิจัยนี้จึงมีการศึกษาเหล็ก ODS ที่กำหนดสัดส่วนโครเมียม 18 เปอร์เซ็นต์ โดยมุ่งศึกษาองค์ประกอบของการขึ้นรูปเหล็ก ODS เช่น การกำหนดสัดส่วนชนิดและอนุภาคนาโนออกไซด์ที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการใช้งานในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล รวมไปถึงการศึกษาสมบัติเชิงกลที่เกิดจากการใช้งานในสภาวะกัดกร่อนของเหล็กชนิดดังกล่าว

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยนี้เริ่มต้นจากการจัดเตรียมวัสดุที่ใช้ในการทดสอบ ได้แก่ ผงเหล็ก (Fe) และผงโครเมียม (Cr) และผงอนุภาคนาโนออกไซด์ 3 ชนิด ได้แก่ อนุภาคนาโนออกไซด์ชนิดอะลูมินา (Al_2O_3) อิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) จากนั้นจึงทำการเตรียมผงดังกล่าวด้วยการบดผสมแบบเชิงกล จากนั้นอัดผงโลหะผสมดังกล่าวด้วยอุปกรณ์สำหรับอัดผงและอบซินเทอร์ที่อุณหภูมิประมาณ 1250 องศาเซลเซียสในเตาอบแนวนอน ภายหลังการขึ้นรูปโลหะผสมจะนำไปอบทดสอบในสภาวะที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิระหว่าง 500 – 1000 องศาเซลเซียส ภายหลังการทดลองทำการชั่งน้ำหนักและวัดขนาดของชิ้นงานและวิเคราะห์ลักษณะธาตุและสารประกอบที่เกิดขึ้นบนผิวของชิ้นงานด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ตามลำดับ และวิเคราะห์โครงสร้างของธาตุและสารประกอบดังกล่าวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกำลังขยายสูง (Field emission scanning electron microscope; FE-SEM) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างอสัณฐานและสารประกอบของออกไซด์และอนุภาคนาโนออกไซด์ที่เกิดขึ้น นอกจากนั้นจะทำการศึกษาและทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความสามารถต้านทานแรงดึงและความแข็งของชิ้นงาน โดยวิธีการดำเนินงานวิจัยทั้งหมดจะกล่าวโดยละเอียดในลำดับถัดไป

3.1. การขึ้นรูปเหล็ก ODS ด้วยกรรมวิธีการบดผสมผงเชิงกล (Mechanical alloying, (MA))

3.1.1. การจัดเตรียมผงผสม

ได้ทำการสรุปชนิดของผงเหล็กที่จะใช้ในการทดลอง โดยผงเหล็กที่ใช้ในงานทดลองนี้ประกอบด้วยผงโลหะ (Fe) ผงโครเมียม (Cr) และอนุภาคนาโนออกไซด์รวม 3 ชนิด ประกอบด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิดนาโนอะลูมินา (Al_2O_3) นาโนอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) และนาโนเซอร์โคเนียม (ZrO_2) โดยได้จัดหาผงดังที่กล่าวมาทั้งหมดมาจากบริษัท Shanghai Xinglu Chemical Technology Co., Ltd ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีน ภายหลังจากตรวจรับผงทุกชนิดมาครบถ้วนแล้ว ได้ทำการทดลองวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบธาตุของผงโลหะที่ได้รับมา และได้ทำการทดลองหาขนาดของผงนาโนออกไซด์ด้วยการถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดที่มีสมรรถนะสูง ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Image J

3.1.2. กรรมวิธีการขึ้นรูปเหล็ก ODS ด้วยกรรมวิธีการบดผสมผงเชิงกล

ภายหลังการจัดหาอนุภาคผงโลหะเนื้อพื้นและอนุภาคผงเสริมแรงนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด แล้ว ได้ทำการผสมผงดังกล่าวที่สัดส่วนและสภาวะแตกต่างกันดังตารางที่ 3-1 โดยมีการผสมสารควบคุมกระบวนการ (Process control agent, PCA) เป็นสารเอทานอลที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนำไปบดผสมด้วยกรรมวิธีการบดผสมผงเชิงกล (Mechanical alloying, MA) ภายในหมอบดเซรามิกเนื้อพอร์ซเลน และลูกบดโลหะทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 38 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องบดผสมทางกล (Mechanical Milling Machine) ดังแสดงในภาพที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 ตารางแสดงการบดผงด้วยกรรมวิธีบดผสมเชิงกล (MA) สำหรับการสร้างเหล็ก ODS

Powder base	Nano-oxide		Time (h)	Speed (rpm)	Ball to powder ratio	PCA
	Type	wt.%				
Fe-18Cr	Al_2O_3	0, 0.5, 1, 3	1	260	20:1	Ethanol 1 wt%
	Y_2O_3					
	ZrO_2					



ภาพที่ 3-1 ภาพชุดอุปกรณ์สำหรับการบดผสมผง a) หม้อบดพอร์ซเลน b) ลูกบดโลหะทรงกลม และ c) เครื่องบดผสมทางกล (Mechanical Milling Machine)

จากนั้นนำผงโลหะผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ที่ผ่านการบดผสมผงมาแล้ว ไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแรงระบบไฮดรอลิกให้ผงผสมรวมตัวเป็นก้อน หรือที่เรียกว่าชิ้นงานกรีน หรือ Green part โดยในระหว่างการขึ้นรูปจะใช้สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl Alcohol, PVA) จำนวน 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสารช่วยยึดเกาะ หรือที่เรียกว่า Binder ตามงานวิจัยก่อนหน้า [76] และอัดขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ทรงกระบอก ที่ผ่านการออกแบบให้สามารถสร้างชิ้นงานกรีน ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร และสูง 5 มิลลิเมตร โดยภาพเขียนแบบแม่พิมพ์ทรงกลมแสดงในภาคผนวก ก และภาพแม่พิมพ์ที่เสร็จสมบูรณ์ แสดงในภาพที่ 3-2 (a) ทำการกดให้แรงด้วยแรงเท่ากับ 160 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร (kg/cm^3) และให้แรงเป็นเวลา 5 นาที ด้วยเครื่องอัดแรงระบบไฮ-ดรอลิก ดังแสดงในภาพที่ 3-2 (b) โดยน้ำหนักเบื้องต้นของผงโลหะผสมที่จะทำการขึ้นรูปสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3-1) และ (3-2)



ภาพที่ 3-2 (a) ภาพถ่ายแม่พิมพ์สำหรับขึ้นรูปเหล็ก ODS และ (b) เครื่องอัดแรงระบบไฮดรอลิก

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{3-1}$$

เมื่อ ρ = ความหนาแน่นของชิ้นงานกรีน (หน่วย กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, g/cm^3) และกำหนดให้มีค่าเท่ากับ 7.6 g/cm^3 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นของเหล็กทั่วไป

m = น้ำหนักของชิ้นงานกรีนที่ต้องการ (หน่วย กรัม, g)

V = ปริมาตรของชิ้นงานกรีนที่ต้องการ (หน่วย ลูกบาศก์เซนติเมตร, cm^3)

โดยปริมาตรของชิ้นงานกรีนสามารถคำนวณได้จากขนาดของแม่พิมพ์ที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอก ดังภาพที่ 3-2 ที่แสดงก่อนหน้า และได้ใช้สูตรปริมาตรทรงกระบอกในการช่วยคำนวณ ดังแสดงในสมการที่ (3-2)

$$V = \pi r^2 h \tag{3-2}$$

เมื่อ r = รัศมีของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ (หน่วย มิลลิเมตร, mm)

h = ความสูงของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ (หน่วย มิลลิเมตร, mm)

จากการคำนวณพบว่าน้ำหนักของชิ้นงานกรีนที่ต้องการ มีค่าเท่ากับ 6.9 กรัม เมื่อกำหนดให้ค่า r เท่ากับ 10 มิลลิเมตร และ h เท่ากับ 3 มิลลิเมตร

ภายหลังการขึ้นรูปผงผสมให้เป็นชิ้นงานกรีน ได้นำชิ้นงานกรีนของโลหะผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิดต่างๆ ไปทำการอบซินเทอร์ในเตาอบแนวนอน (Horizontal furnace) ดังแสดงในภาพที่

3-3 ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศที่ปกคลุมด้วยแก๊สอาร์กอน (Ar) เพื่อให้อนุภาคผงโลหะผสมภายในชิ้นงานกรีนเกิดการประสานจับตัวกันเป็นก้อน และกลายเป็นเหล็ก ODS ที่สมบูรณ์



ภาพที่ 3-3 ภาพเตาอบท่อแนวนอน (Horizontal furnace)

3.2. การทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของชิ้นงานเหล็ก Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS

เมื่อทำการขึ้นรูปเหล็ก ODS ด้วยกรรมวิธีบดผสมผงเชิงกล และได้เหล็ก ODS เรียบร้อยแล้ว จะทำการทดสอบการเสื่อมสภาพของชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงในเตาอบแบบท่อแนวนอน (Horizontal tube furnace) ที่ประกอบกับชุดสร้างบรรยากาศไอน้ำจำลอง ดังแสดงในภาพที่ 3-4 ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 3, 5 และ 10 ชั่วโมง โดยอุณหภูมิในการเกิดไอน้ำมีค่าเท่ากับ 94 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการของ Calcius-Clapeyron ดังแสดงในสมการที่ (3-3) [77]

เมื่อชิ้นงานซินเทอร์ได้ผ่านกระบวนการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศต่างๆ แล้ว จะนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบมาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางของวัสดุ ทดสอบทางเคมีไฟฟ้า รวมไปถึงการทดสอบสมบัติทางกลของชิ้นงาน ดังที่จะกล่าวโดยละเอียดในหัวข้อที่ 3.3 - 3.5 ต่อไป

$$P_{H_2O(g),T} = P_{H_2O(g),373.15K} \cdot exp\left[-\frac{\Delta H^{l\rightarrow g}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{373.15}\right)\right] \quad (3\text{-}3)$$

เมื่อ $P_{H_2O(g),373.15K}$ คือค่าความดันของไอน้ำที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (373.15 เคลวิน)

$\Delta H^{l\rightarrow g}$ คือค่าเอนธัลปีของการกลายเป็นไอ มีค่าเท่ากับ 40,893 J·mol^{-1}

$P_{H_2O(g),T}$ คือค่าความดันของไอน้ำที่อุณหภูมิสนใจ ซึ่งกำหนดให้เท่ากับ 0.8 bar หรือไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์

R คือค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.314 J (mol·K)$^{-1}$



ภาพที่ 3-4 เตาอบแบบท่อแนวนอนสำหรับทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในสภาวะที่มีไอน้ำ

3.3. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางวัสดุ (Materials Characterization)

ในการวิเคราะห์นี้จะเป็นการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมีของชนิดและปริมาณของสารประกอบที่เกิดขึ้นกับเหล็ก ODS ที่ได้จากการทดลอง ทั้งก่อนหน้าและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

3.3.1. การหาค่าปริมาตรของเหล็ก ODS ก่อนหน้าและภายหลังกระบวนการอบซินเทอร์

ชิ้นงานเหล็ก ODS ทั้งก่อนและหลังอบซินเทอร์สามารถนำมาวัดค่าความหนาแน่นด้วยการวิเคราะห์ภาพถ่ายระดับจุลภาค (Microgram analysis) ตามมาตรฐาน ASTM 52927 [78] โดยจะ

เป็นการคำนวณโดยใช้สมการที่ (3-4) ร่วมกับ การวัดเปอร์เซ็นต์รูพรุนในชิ้นงานด้วยการใช้โปรแกรม Image J

$$\rho_P = \rho_{theo}(1 - \left(\frac{\%Porosity}{100}\right)) \quad (3\text{-}4)$$

โดย ρ_{theo} คือ ค่าความหนาแน่นเชิงทฤษฎีของชิ้นงาน

$\%Porosity$ คือ เปอร์เซ็นต์รูพรุนของโลหะผสม ODS

นอกเหนือจากการวัดค่าความหนาแน่นด้วยการวิเคราะห์ภาพถ่ายระดับจุลภาค ยังได้หาค่าปริมาตรของโลหะผสม ODS ด้วยเครื่องวัดความหนาแน่นของตัวอย่างด้วยหลักการแทนที่ด้วยแก๊ส (Gas Pycnometer) ซึ่งเป็นเครื่องมือสำหรับการใช้วิเคราะห์ค่าความหนาแน่นที่แท้จริง (True Density) ของวัสดุ สำหรับการหาค่าความหนาแน่นที่แท้จริงของวัสดุ จะดำเนินการตามมาตรฐาน ASTM B923 [79] โดยจะใช้หลักการแทนที่ด้วยแก๊ส (Gas Displacement) ตามกฎของบอยล์ (Boyle's Law) ดังแสดงในสมการที่ (3-5)

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (3\text{-}5)$$

สำหรับวิธีการทดสอบจะใช้แก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สฮีเลียม ที่สามารถแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนเปิด (Open pores) และ/หรือรอยแตกขนาดเล็กภายในชิ้นงานได้ โดยจะดำเนินการทดสอบโดยใช้เครื่อง Gas Pycnometer ยี่ห้อ Anton Paar รุ่น Ultrapyc 5000 (วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) ดังแสดงในภาพที่ 3-5 ค่าปริมาตรของชิ้นงานทดสอบจะถูกคำนวณโดยอัตโนมัติจากความแตกต่างของความดัน จากนั้นซอฟต์แวร์ของเครื่องจะรายงานผลค่าความหนาแน่นตามสมการที่ (3-6)

$$\rho = \frac{W}{V_{sample}} \quad (3\text{-}6)$$

โดยที่ ρ คือ ความหนาแน่นที่แท้จริงของชิ้นงาน (หน่วย กรัมต่อตารางเซนติเมตร, g cm^{-3})

W คือ น้ำหนักแห้งของตัวอย่างที่ชั่งได้ (หน่วย กรัม, g)

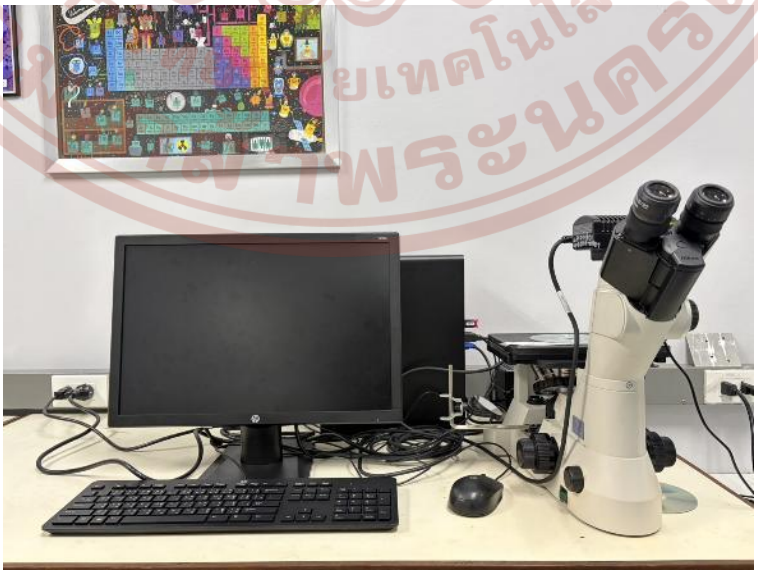
V_{sample} คือ ปริมาตรของชิ้นงานทดสอบที่วัดได้จากเครื่อง (หน่วย ตารางเซนติเมตร, cm^3)



ภาพที่ 3-5 เครื่องแก๊สพิคโนมิเตอร์ (Gas Pycnometer)

3.3.2. การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมี

ในส่วนของการวิเคราะห์รูปร่างทางสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของเหล็ก ODS รวมไปถึงผงผสม ได้ใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope, (OM)) และใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดที่มีสมรรถนะสูง (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, Tescan MIRA3, ประเทศสาธารณรัฐเช็ก) ที่ติดตั้งเครื่องสเปกโทรเมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS, EDAX-AMETEK, ประเทศสหรัฐอเมริกา) ดังแสดงตามภาพที่ 3-6 และภาพที่ 3-7 ตามลำดับ



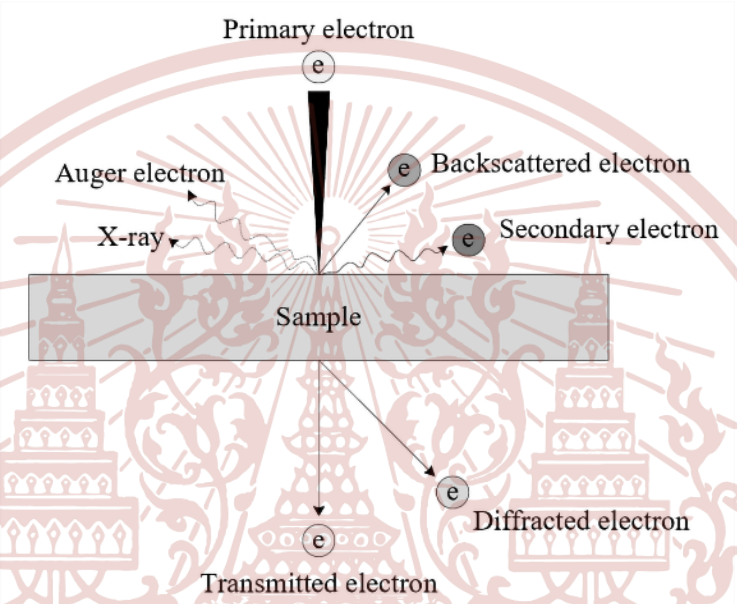
ภาพที่ 3-6 ภาพกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (OM)



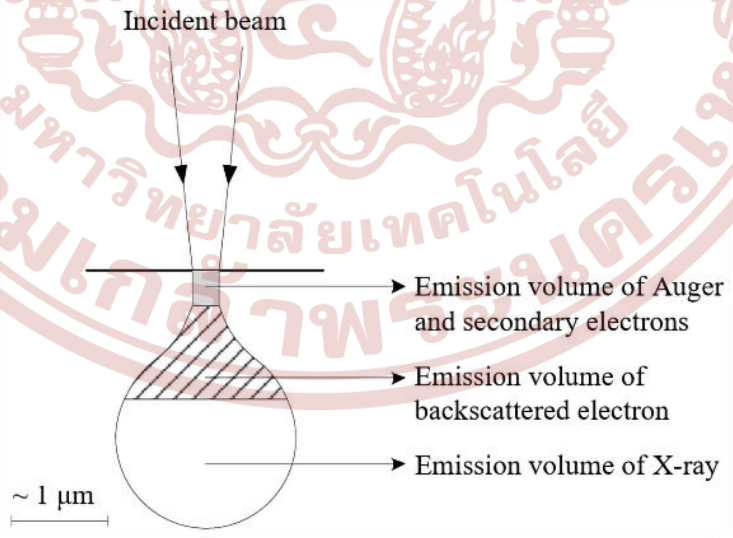
ภาพที่ 3-7 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดที่มีสมรรถนะสูง ที่ติดตั้งเครื่องสเปกโทร-เมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (FE-SEM-EDS)

สำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง (High-energy electron beam) ในการตรวจสอบพื้นผิวของชิ้นงานที่ต้องการ โดยหลักการทำงานเริ่มจากการกำเนิดอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิด (Electron Gun) เช่น ไส้หลอดทังสเตน (Tungsten filament) หรือ Field Emission Gun อิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ (Accelerating Voltage) ในช่วง 0.1 ถึง 30 kV และถูกบีบให้เป็นลำแสงขนาดเล็กด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า ก่อนที่จะกวาดไปบนผิวหน้าของชิ้นงานในระบบสุญญากาศ ดังแสดงในภาพที่ 3-8 เมื่อลำอิเล็กตรอนตกกระทบกับผิวชิ้นงาน จะเกิดการถ่ายเทพลังงานและเกิดอันตรกิริยากับอะตอมในเนื้อวัสดุ ก่อให้เกิดสัญญาณต่างๆ ภายในบริเวณที่เรียกว่า Interaction volume ซึ่งมีลักษณะคล้ายหยดน้ำดังแสดงในภาพที่ 3-9 โดยสัญญาณที่เกิดขึ้นและถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการสร้างภาพมี 2 ชนิดหลัก ได้แก่ 1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons, SE) เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนหลักพุ่งชนและถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมชิ้นงาน จนอิเล็กตรอนนั้นหลุดออกมา โดยอิเล็กตรอนทุติยภูมิเป็นอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำมาก (ประมาณต่ำกว่า 50 eV) จึงสามารถหลุดออกมาได้เฉพาะจากผิวหน้าของชิ้นงานในระดับความลึกเพียง 5-10 นาโนเมตร และ 2. อิเล็กตรอนสะท้อนกลับ (Backscattered Electrons, BSE) เป็นอิเล็กตรอนจากลำแสงหลักที่พุ่งเข้าไปในเนื้อของตัวอย่างแล้วเกิดการกระเจิงแบบยืดหยุ่น (Elastic Scattering) กับนิวเคลียสของอะตอม แล้วสะท้อนกลับออกมาทางเดิม โดยอิเล็กตรอนสะท้อนกลับจะมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิมาก

ความเข้มของสัญญาณของอิเล็กตรอนสะท้อนกลับจะขึ้นอยู่กับเลขอะตอมเฉลี่ย (Average atomic number) ของบริเวณนั้นๆ โดยธาตุที่มีเลขอะตอมสูงจะมีนิวเคลียสขนาดใหญ่ ทำให้สะท้อนอิเล็กตรอนได้ดีกว่า จึงปรากฏเป็นสีสว่าง (Brighter contrast) ในขณะที่ธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำจะปรากฏเป็นสีมืด (Darker contrast)



ภาพที่ 3-8 ภาพสัญญาณที่ได้จากการเกิดอันตรกริยาของลำอิเล็กตรอนหลักที่ตกกระทบกับผิวตัวอย่างชิ้นงาน [80]



ภาพที่ 3-9 ปริมาตรของอันตรกิริยาที่อิเล็กตรอนตกกระทบบนผิวตัวอย่างชิ้นงาน [80]

โดยในการเตรียมตัวอย่างเหล็ก ODS รวมไปถึงผงผสมเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค รวมไปถึงองค์ประกอบทางเคมีด้วยกล้อง OM และ FE-SEM นั้น จะนำผงผสมติดบนเทปคาร์บอน ให้เป่า

ด้วยลมเพื่อลดการรวมตัวของผงผสม และนำไปวางในแท่นเตรียมชิ้นงาน ก่อนนำเข้าเครื่องทดสอบดังกล่าว และในส่วนของการเตรียมชิ้นงานภาพตัดขวางของเหล็ก ODS จะทำการหล่อชิ้นงานด้วยเรซิ่น ก่อนจะขัดชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180 – 1200 และผงเพชรคาร์บอนขนาด 3 ไมครอน สำหรับขั้นตอนก่อนจะนำเข้าเครื่อง FE-SEM จะนำชิ้นงานที่หล่อเรซิ่นไปเคลือบด้วยทองคำ (Au sputter coating) เพื่อให้ชิ้นงานมีความสามารถนำไฟฟ้าก่อนนำไปทดสอบ และใช้เครื่องสเปกโทรเมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงานในการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานทดสอบ

3.3.3. การวิเคราะห์สารประกอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, (XRD))

สำหรับการตรวจสอบชนิดของธาตุและสารประกอบของผงเนื้อพื้น ผงนาโนออกไซด์ และเหล็ก ODS ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศไอน้ำจำลองนั้น ได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Rays Diffractometer (XRD), Rigaku Model, Smart Lab, ประเทศญี่ปุ่น) ดังแสดงในภาพที่ 3-10 โดยเทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของธาตุและสารประกอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)

ในการวิเคราะห์ จะใช้แผ่นทองแดง (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-Ray Source) เพื่อกระจายศักย์ไฟฟ้าที่ 40 กิโลโวลต์ และกระแสที่ 30 มิลลิแอมป์ จากนั้นแผ่นทองแดงจะปล่อยรังสีออกมาอยู่ในวงโคจร อิเล็กตรอนชั้น Kα ซึ่ง α มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม (Å) โดยรังสีเอกซ์นั้นจะกระทบกับอะตอมที่จัดเรียงตัวภายในชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้น เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นคงที่ตกกระทบลงบนระนาบผลึกของวัสดุด้วยมุม θ รังสีบางส่วนจะเกิดการกระเจิงโดยอะตอมในชั้นระนาบต่างๆ เมื่อระยะทางเดินของรังสีที่สะท้อนออกมาจากระนาบที่ขนานกัน มีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน ทำให้ความเข้มของรังสีสะท้อนมีค่าสูงขึ้นจนตรวจวัดได้เป็นยอดพีค (Diffraction peak) โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นสามารถคำนวณได้จากสมการของแบรกก์ (Bragg's Equation) ดังแสดงในสมการที่ (3-7)

$$n\lambda = 2\mathrm{d}_{h,k,l}\ \sin\theta \qquad (3\text{-}7)$$

โดยที่: n คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน (Order of diffraction)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้สำหรับเป้าทองแดง มีค่าเท่ากับ 1.5406 Å

$2\mathrm{d}_{h,k,l}$ คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (Interplanar spacing)

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์ (Bragg angle)

สำหรับการตรวจสอบธาตุและสารประกอบในชิ้นงานที่ศึกษาด้วยเทคนิค XRD นี้ จะทำการวิเคราะห์ชิ้นงานในช่วง 20-80 องศา (2θ) ซึ่งคาดว่าเป็นช่วงที่ครอบคลุมตำแหน่งพีคหลักที่ต้องการด้วยอัตราเร็วการสแกน (Scan Rate) ที่ 2 องศาต่อนาที และมีการตรวจสอบธาตุและสารประกอบของชั้นออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบมุมตกกระทบต่ำ (Grazing Incidence X-ray Diffraction, (GIXRD)) โดยการตรึงมุมตกกระทบของรังสีไว้ที่ค่าต่ำคงที่ เพื่อจำกัดความลึกของการทะลุทะลวงของรังสีให้อยู่เฉพาะบริเวณชั้นผิวออกไซด์เท่านั้น ทำให้ได้สัญญาณของเฟสออกไซด์ที่ชัดเจนและแม่นยำขึ้น และตรวจวัดรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากชิ้นงานทดสอบเพื่อนำไปวิเคราะห์และระบุระนาบพีค เปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานการเลี้ยวเบนจากศูนย์ข้อมูลการเลี้ยวเบนระหว่างประเทศ (International Center for Diffraction Data, (ICDD)) และจับคู่รูปแบบการเลี้ยวเบนโดยใช้โปรแกรม X'Pert High Score



ภาพที่ 3-10 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Rigaku Model, Smart Lab)

3.4. การทดสอบทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคโพเทนชิโอไดนามิกโพลาไรเซชันของชิ้นงานเหล็ก ODS

การทดสอบทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคโพเทนชิโอไดนามิกโพลาไรเซชัน (Potentiodynamic Polarization) เป็นการทดสอบความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็ก ODS ทั้งก่อนและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศไอน้ำจำลอง โดยใช้เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้าแบบหลายช่องสัญญาณ (Multichannel potentiostat) ในการทดสอบ

ในการเตรียมการทดสอบ จะทำการติดตั้งขั้วไฟฟ้าทั้งหมด 3 ขั้ว ได้แก่ 1. ขั้ววัดกระแสไฟฟ้า (Counter Electrode, CE) ที่ทำจากแพลตินัม (Platinum, Pt) 2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบขั้วเงินในเงินคลอไรด์ (Silver/Silver chloride, Ag/AgCl) สำหรับวัดความต่างศักย์ไฟฟ้า (Reference Electrode, RE) และ 3. ขั้วทำงาน (Working Electrode, WE) ซึ่งเป็นชิ้นงานที่ต้องการทดสอบ คั่นด้วยแผ่นทองแดงช่วยในการนำไฟฟ้า ดังแสดงในภาพที่ 3-11

สำหรับช่วงการทดสอบจะเริ่มด้วยการนำชิ้นงานจุ่มชิ้นงานในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride, NaCl) ที่มีความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ตามมาตรฐาน ASTM G44-

21) [81] เป็นเวลา 30 นาที เพื่อหาศักย์ไฟฟ้าเปิดวงจร (Open circuit potential, E_{ocp}) จากนั้นทำการจ่ายศักยไฟฟ้าตั้งแต่ -0.15 ถึง 0.3 โวลต์ เมื่อเทียบจากค่าศักย์ไฟฟ้าเปิดวงจรด้วยอัตราการจ่ายศักย์ไฟฟ้า 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในตอนเริ่มต้น เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้าจะวัดศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดก่อน จากนั้นอ่านค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) ทุกๆ 2 วินาที เพื่อให้ได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า และใช้โปรแกรม Nova 2.1 เพื่อประเมินศักยภาพการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อน (i_{corr}) โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i) สามารถคำนวณได้จากสมการของบัตเลอร์-โวลเมอร์ ตามสมการที่ (3-8)

$$\mathrm{i} = i_{corr}\{\exp\left[\frac{2.303(E - E_{corr})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2.303(E - E_{corr})}{b_c}\right]\} \qquad (3\text{-}8)$$

เมื่อ i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใดๆ หน่วย แอมแปร์ต่อตารางเมตร

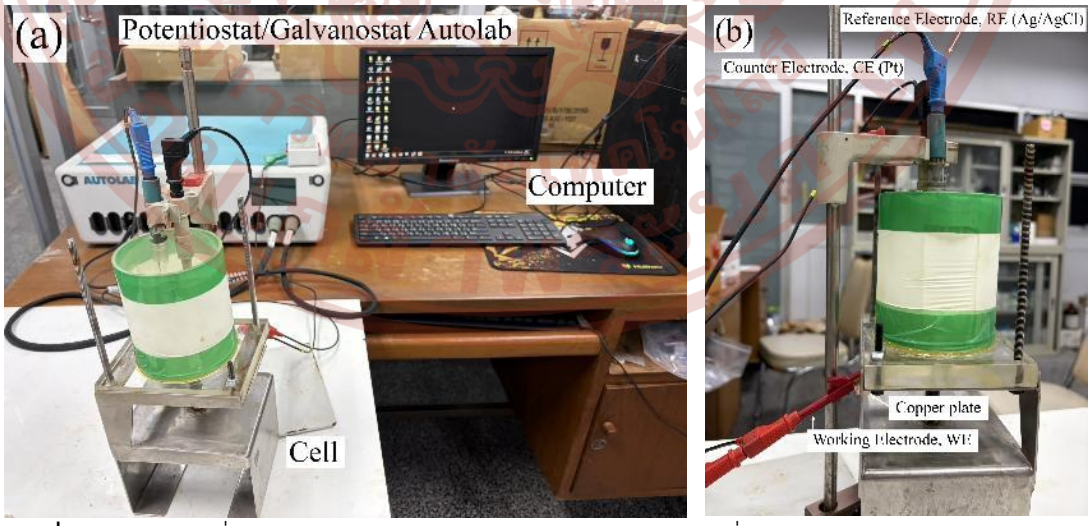
E คือ ศักย์ไฟฟ้าที่เบี่ยงจากระบบกัดกร่อน หน่วย โวลต์

E_{corr} คือ ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน หน่วย โวลต์

i_{corr} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน หน่วย แอมแปร์ต่อตารางเมตร

b_a คือ ความชันของเส้นทาเฟลแอโนดิก

b_c คือ ความชันของเส้นทาเฟลแคโทดิก



ภาพที่ 3-11 ภาพเครื่องโพเทนชิโอไดนามิกโพลาไรเซชัน a) ภาพเครื่องโพเทนชิโอสแตทและอุปกรณ์ และ b) เครื่องมือวิเคราะห์สภาพความต้านทานการกัดกร่อนด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี

3.5. การทดสอบสมบัติทางกลกับชิ้นงานเหล็ก ODS

3.5.1. การทดสอบความแข็งระดับจุลภาค (Micro hardness test)

ในการทดสอบนี้จะเป็นการวิเคราะห์ค่าความแข็งของชิ้นงานเหล็ก ODS ทั้งก่อนและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง โดยจะทำการทดสอบความแข็งโดยใช้เครื่องไมโครวิกเกอร์ (Micro-Vickers hardness) รุ่น N.K. Testing; HV-1000B ที่ติดกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง ดังแสดงในภาพที่ 3-12 ในการทดสอบจะใช้หัวกดเพชร รูปร่างพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมที่มีมุมเท่ากับ 136 องศา และกดด้วยแรงกด 200 กรัมแรง (gf) เป็นเวลา 10 วินาที ที่ 5 ตำแหน่งบนชิ้นงานโดยรอบ ได้แก่ ตรงกลาง ด้านซ้าย ด้านขวา ด้านบนและด้านล่าง โดยสามารถคำนวณค่าความแข็งที่ผิวแบบวิคเกอร์ (HV) ตามสมการที่ (3-9)

$$HV = \frac{2Fsin(\frac{\theta}{2})}{d_1} = \frac{1.854F}{d_1} \quad (3\text{-}9)$$

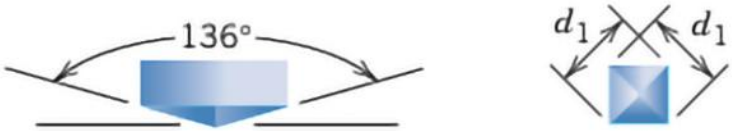
โดยที่ F คือ แรงกด หน่วย กรัม (gf)

θ คือ มุมระหว่างด้านของเพชรที่ใช้กดดังภาพที่ 3-13 (ซ้าย) กำหนดเท่ากับ 136 หน่วยองศา

d_1 คือ ความยาวของเส้นทแยงมุมของรอยกด ดังภาพที่ 3-13 (ขวา) หน่วย มิลลิเมตร (mm)



ภาพที่ 3-12 ภาพเครื่องทดสอบความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์



ภาพที่ 3-13 ภาพหัวกดเพชรรูปร่างพีรามิดฐานสี่เหลี่ยม (ซ้าย) และภาพแสดงรอยกดบนผิวชิ้นงาน พร้อมแสดงมุมระหว่างด้านของเพชร (ขวา) [82]

นอกเหนือจากการทดสอบความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์ ได้ทำการทดสอบความแข็งแบบร็อกเวล ซึ่งสามารถหาความแข็งของชิ้นงานเหล็ก ODS ในภาพรวมได้ โดยจะทำการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งแบบร็อกเวล (Rockwell hardness) รุ่น Mitutoyo ATK-600 ดังแสดงในภาพที่ 3-14 ในการทดสอบจะใช้หัวกดรูปร่างกลมคล้ายลูกบอล ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/16 นิ้ว ดังแสดงในภาพที่ 3-15 และกดด้วยแรงโหลดเท่ากับ 60 (HRF) เป็นเวลา 5 วินาที บน 5 ตำแหน่งบนชิ้นงานโดยรอบ ได้แก่ ตรงกลาง ด้านซ้าย ด้านขวา ด้านบนและด้านล่าง คล้ายคลึงกับการทดสอบความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์ดังกล่าวไว้ก่อนหน้า โดยสามารถคำนวณค่าความแข็งที่ผิวแบบร็อคเวลได้จากการประมวลผลของเครื่องทดสอบ หรือตามสมการที่ (3-10)

$$HRF = 130 - \frac{h}{0.002} \tag{3-10}$$

โดยที่ h คือ ความลึกรวมของรอยกดที่เพิ่มขึ้น หน่วย มิลลิเมตร

0.002 คือ ค่าคงที่ที่ระบุว่าความลึกทุกๆ 0.002 มิลลิเมตร จะทำให้ค่าความแข็งเปลี่ยนไป 1 หน่วยร็อกเวลล์



ภาพที่ 3-14 ภาพเครื่องทดสอบความแข็งแบบร็อคเวล



ภาพที่ 3-15 ภาพหัวกดทรงกลมที่ใช้สำหรับการทดสอบความแข็งแบบร็อคเวล [82]

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

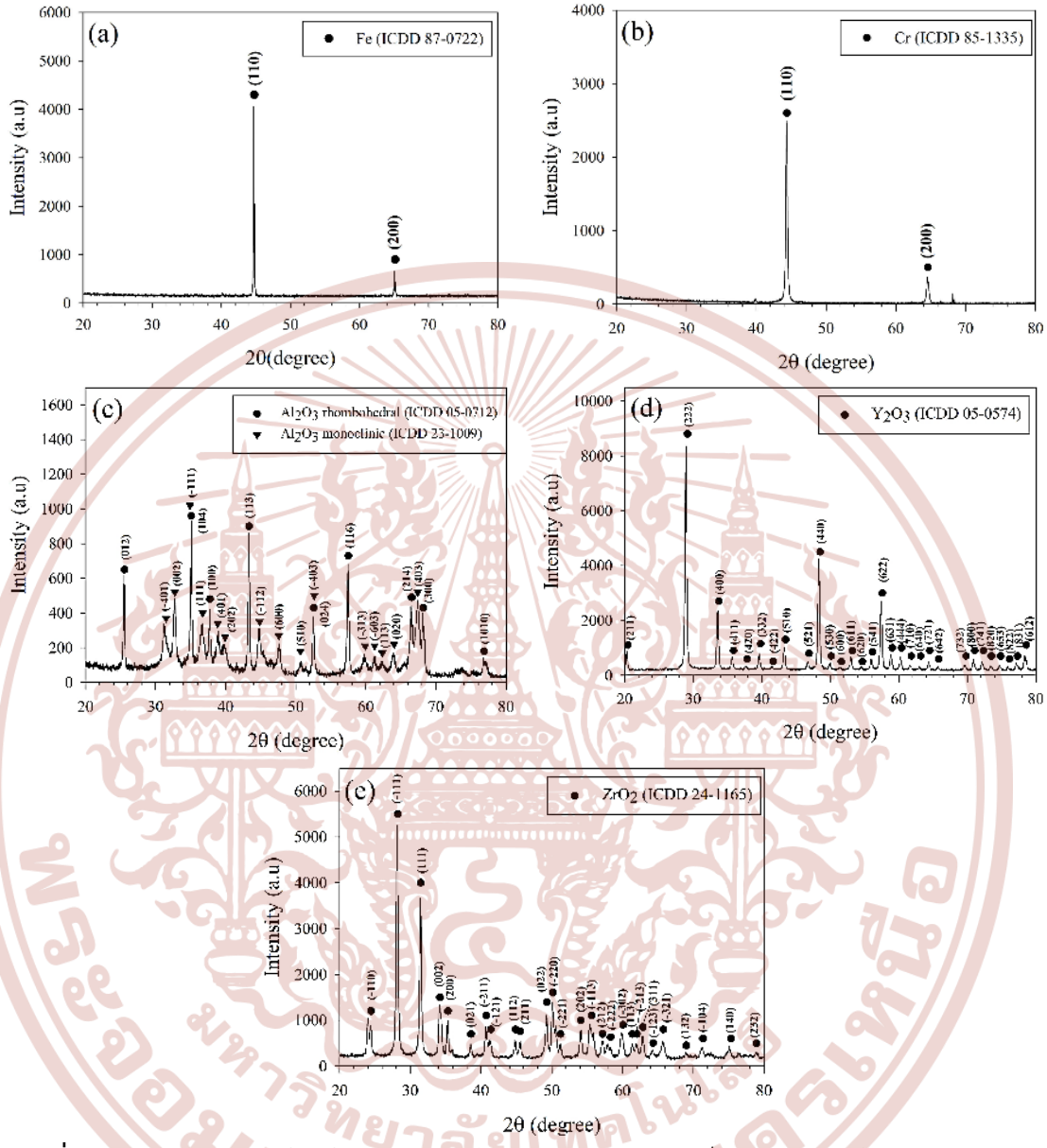
บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในบทนี้จะแบ่งออกเป็น 5 ส่วน โดยเริ่มจากผลการทดสอบการเตรียมผงโลหะผสมของเหล็กและโครเมียมกับอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ซึ่งเรียกเป็น Fe-18Cr-Al_2O_3, Fe-18Cr-Y_2O_3 และ Fe-18Cr-ZrO_2 ที่สัดส่วนต่างๆ ด้วยวิธีการบดผสมเชิงกล จากนั้นจะกล่าวถึงการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติและองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานเหล็ก ODS ภายหลังการอัดขึ้นรูปและอบซินเทอร์ ซึ่งเรียกว่าชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ และวิเคราะห์การเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิระหว่าง 600 - 800 องศาเซลเซียส และท้ายสุดเป็นผลการเปรียบเทียบสภาพต้านทานการกัดกร่อนและสมบัติเชิงกลด้านความแข็งของชิ้นงานเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ

4.1. การเตรียมผงโลหะผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ด้วยวิธีการบดผสมเชิงกล

ภายหลังการจัดหาผงโลหะเนื้อพื้น และอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิดแล้ว ได้ทำการทดลองวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบธาตุของผงโลหะที่ได้รับมาดังแสดงในภาพที่ 4-1 โดยปรากฏพีคเด่นของธาตุโลหะเหล็กและโครเมียมบนผงโลหะเหล็กและโครเมียมอย่างชัดเจน ดังแสดงในภาพที่ 4-1 (a) และ (b) ตามลำดับ อีกทั้งตรวจสอบองค์ประกอบของผงอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด โดยปรากฏพีคเด่นของอะลูมิเนียมออกไซด์ในลักษณะโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันชนิด Rhombohedral และ Monoclinic บนผงอนุภาคนาโนชนิด Al_2O_3 ดังภาพที่ 4-1 (c) และปรากฏพีคเด่นของอิตเทรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์บนผงอนุภาคนาโนชนิด Y_2O_3 และ ZrO_2 ดังภาพที่ 4-1 (d) และ (e) ตามลำดับ นอกจากนั้นยังได้ทำการทดลองหาขนาดของผงนาโนออกไซด์ด้วยภาพโครงสร้างจุลภาคและโปรแกรม Image J โดยขนาดของอนุภาคเนื้อพื้นเหล็กและโครเมียมมีค่าเท่ากับ 52.33 และ 78.646 ไมโครเมตร ตามลำดับ และขนาดของผงอนุภาคนาโนชนิด Al_2O_3 และ Y_2O_3 มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 20.64 - 28.63 และ 34.74 – 37.43 ไมโครเมตร ตามลำดับ แต่ไม่สามารถวัดขนาดของผงอนุภาคนาโนชนิด ZrO_2 ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4-1 ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้า [83]

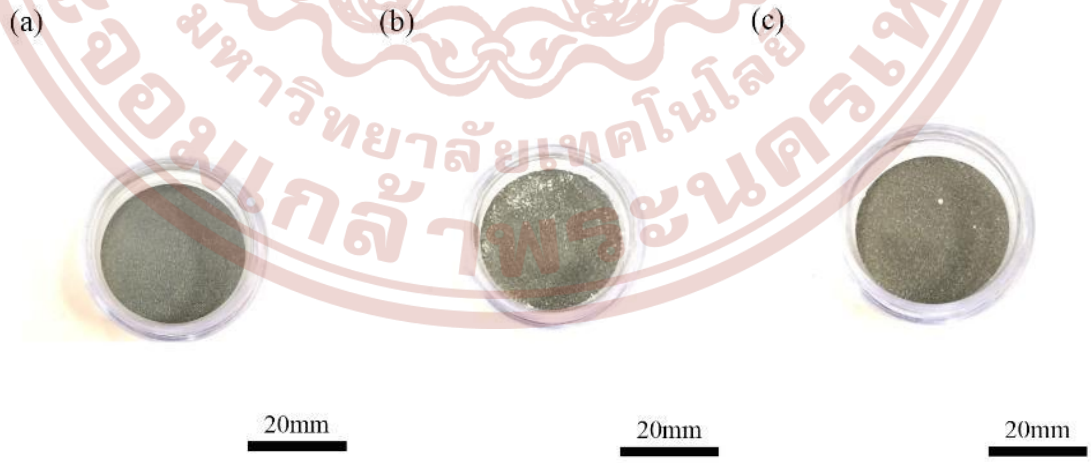


ภาพที่ 4-1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยวิธี XRD (a) ผงเหล็ก (Fe) (b) ผงโครเมียม (Cr) (c) ผงอะลูมินา (Al_2O_3) (d) ผงอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) และ (e) ผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2)

ตารางที่ 4-1 ขนาดของอนุภาคเนื้อพื้น และผงเสริมแรงนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3, Y_2O_3 และ ZrO_2

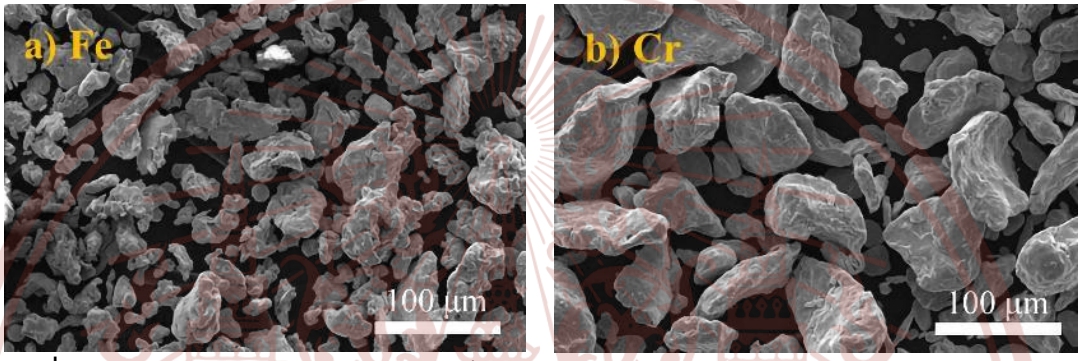
Type	Particle size	
	Specification sheet from powder suppliers	SEM with Image J
Fe	≤ 50 μm	52.33 ± 9.88 μm
Cr	≤ 50 μm	78.646 ± 10.75 μm
Al_2O_3	≤ 50 nm	20.64 - 28.63 nm
Y_2O_3	≤ 50 nm	34.74 - 37.43 nm
ZrO_2	≤ 50 nm	N/A

ภายหลังการบดผสมผงเชิงกลเบื้องต้น ได้ทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของผงผสมที่เติมสัดส่วนอนุภาคนาโนออกไซด์ต่างชนิดกันที่สัดส่วน 3 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในภาพที่ 4-2 พบว่าผงผสมทั้ง 3 ชนิดมีการรวมตัวเข้าด้วยกัน โดยสีของผงผสมทั้ง 3 ชนิดจะมีลักษณะเป็นสีเทา ซึ่งคล้ายกับสีของผงพื้นโลหะ และสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่าอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 สามารถผสมรวมเข้ากับผงโลหะเนื้อพื้นได้ดีกว่าอนุภาคนาโนชนิดอื่น ส่วนอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด ZrO_2 และ Y_2O_3 มีสามารถผสมรวมกับผงโลหะเนื้อพื้นได้ต่ำลง ตามลำดับ

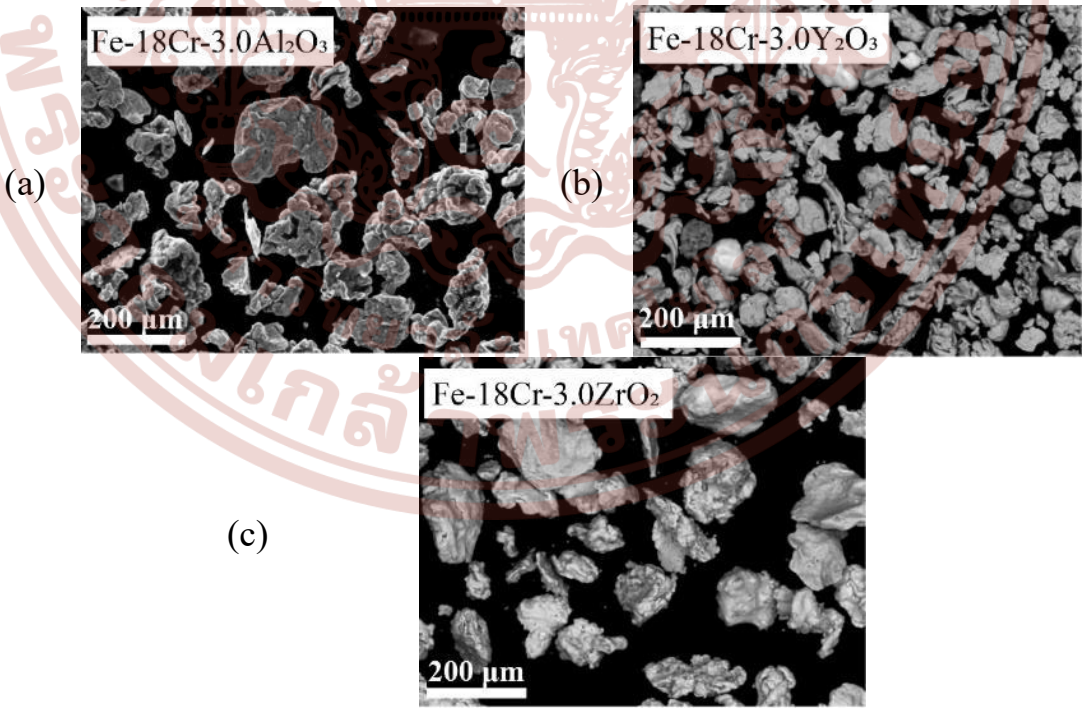


ภาพที่ 4-2 ภาพถ่ายตัวอย่างผงผสม (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 (c) Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ที่ผ่านการบดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่รอบหมุน 260 รอบต่อนาที

จากการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ SEM ของผงเหล็กและผงโครเมียมที่ได้รับมา พบว่าผงเหล็กและผงโครเมียมมีลักษณะเป็นเกล็ด (Flakes) แบบเรียวยาว ดังแสดงในภาพที่ 4-3 และเมื่อตรวจสอบผงโลหะผสมภายหลังการบดผสมเชิงกลด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ที่สัดส่วน 3 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปรากฏโลหะผสมที่มีลักษณะเป็นเกล็ด (Flakes) คล้ายผงโลหะก่อนบดผสม ดังแสดงในภาพที่ 4-4

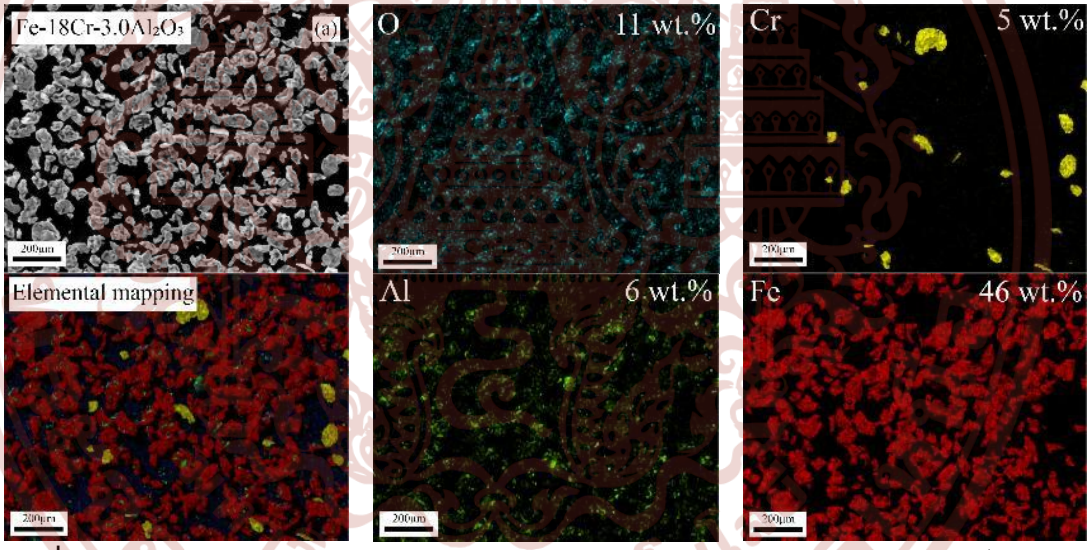


ภาพที่ 4-3 โครงสร้างจุลภาคของ (a) ผงเหล็ก และ (b) ผงโครเมียมก่อนการบดผสม

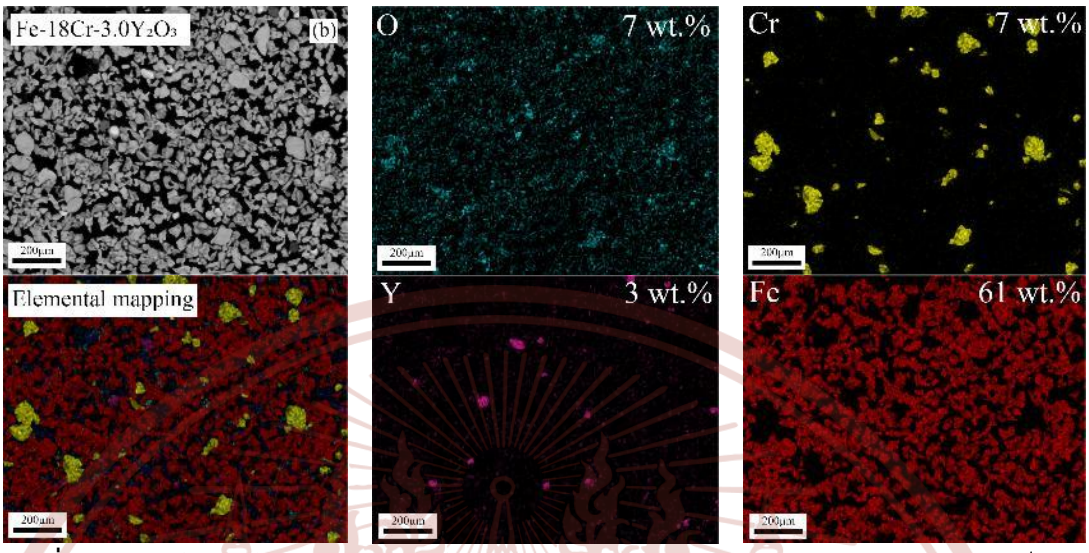


ภาพที่ 4-4 โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ (c) Fe-18Cr-3.0ZrO_2 หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM

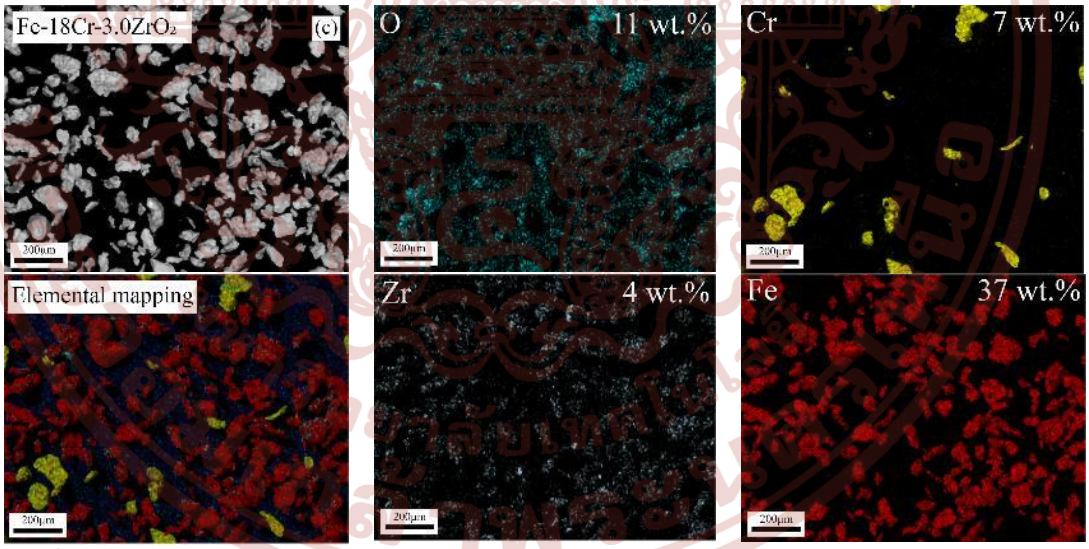
ภายหลังจากได้ตรวจสอบการกระจายตัวของผงโลหะผสมและอนุภาคนาโนออกไซด์ภายหลังการบดผสมเชิงกล ปรากฏการกระจายตัวของธาตุอะลูมิเนียม (สีเขียว) อิตเทรียม (สีชมพู) และเซอร์โคเนียม (สีฟ้าคราม) ร่วมกับธาตุออกซิเจน (สีฟ้า) บนอนุภาคผงโลหะหลักของเหล็ก (สีแดง) และโครเมียม (สีเหลือง) ในผงโลหะผสมของ Fe-18Cr-3.0Al_2O_3, Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4-5 ดังนั้นสามารถอนุมานได้ว่ามีการกระจายตัวและแทรกอยู่ของอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด บนผงโลหะเนื้อพื้นจริง อีกทั้งยังพบการกระจายตัวของอนุภาคนาโนออกไซด์ลดลงเมื่อลดสัดส่วนการเติมอนุภาคนาโน ดังแสดงในภาพที่ 4-6 โดยปริมาณของธาตุอะลูมิเนียมที่กระจายตัวอยู่บนผงโลหะผสมมีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเติมอนุภาคนาโนอะลูมินา และพบว่ามีค่ามากที่สุดเท่ากับ 6 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเติมอนุภาคนาโนอะลูมินาที่สัดส่วน 3 เปอร์เซ็นต์



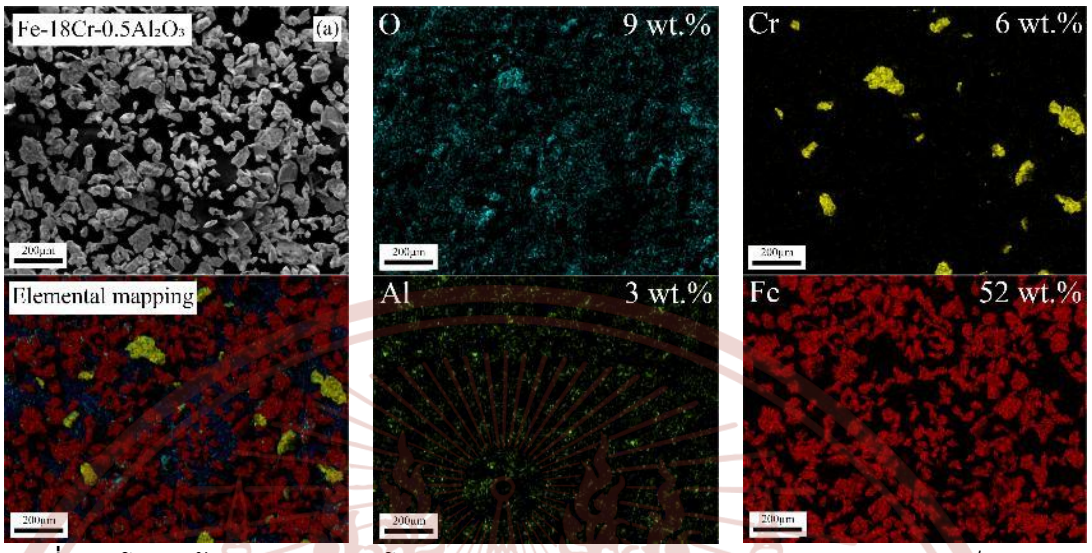
ภาพที่ 4-5 โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping)



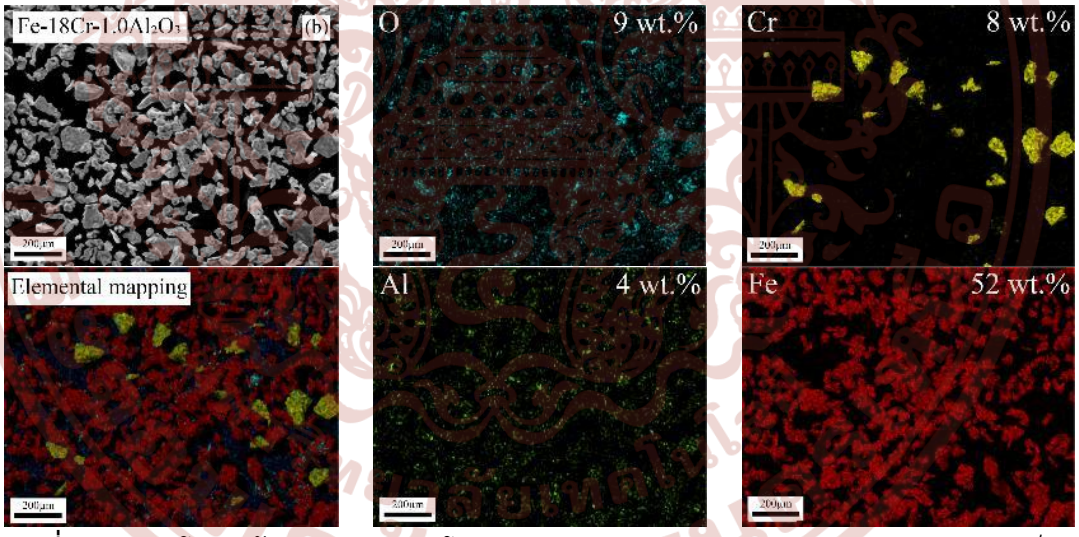
ภาพที่ 4-5 (ต่อ) โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping)



ภาพที่ 4-5 (ต่อ) โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (c) Fe-18Cr-3.0ZrO_2 หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping)



ภาพที่ 4-6 โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (a) Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping)

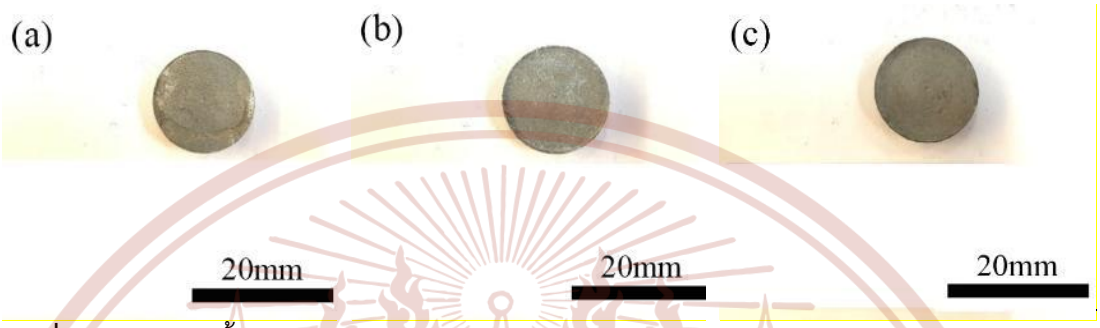


ภาพที่ 4-6 (ต่อ) โครงสร้างจุลภาคของผงโลหะ (b) Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 หลังการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping)

4.2. การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติและองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานเหล็ก ODS ภายหลังการอัดขึ้นรูปและอบซินเทอร์

จากภาพที่ 4-7 (a-c) แสดงภาพชิ้นงานกรีนทั้ง 3 ชนิดภายหลังจากการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องกดให้แรงแบบไฮดรอลิก โดยแสดงให้เห็นชิ้นงานกรีนที่มีลักษณะจับตัวเป็นก้อนรูปทรงกระบอกสีเทาคล้ายเหรียญบาท โดยชิ้นงานกรีนของโลหะผงผสมทั้ง 3 ชนิด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 20.35

– 20.42 มิลลิเมตร และสูงระหว่าง 3.71 – 3.94 มิลลิเมตร และมีน้ำหนักประมาณระหว่าง 6.82 – 6.95 กรัม ซึ่งมีขนาดและน้ำหนักใกล้เคียงกับชิ้นงานที่ต้องการ



ภาพที่ 4-7 ภาพถ่ายชิ้นงานกรีน (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ (c) Fe-18Cr-3.0ZrO_2

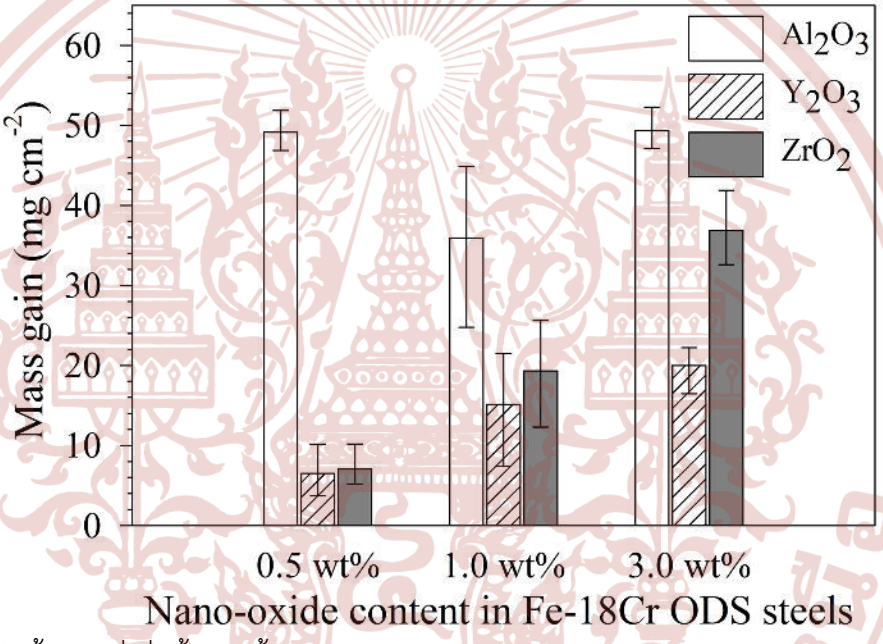
ภายหลังการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานกรีน ได้นำชิ้นงานกรีนของโลหะผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ไปอบซินเทอร์ในเตาอบแนวนอนที่อุณหภูมิสูง ด้วยวิธีการดังที่ได้กล่าวไปในบทที่ 3.1.2. ก่อนหน้าแล้ว จะได้ชิ้นงานเหล็กที่อนุภาคมีการจับตัวด้วยความร้อน เรียกว่าชิ้นงานซินเทอร์ ดังแสดงในภาพที่ 4-8 โดยชิ้นงานซินเทอร์ของโลหะผงผสมทั้ง 3 ชนิด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 21.61 – 22.19 มิลลิเมตร และสูงระหว่าง 5.08 – 5.38 มิลลิเมตร และมีน้ำหนักประมาณระหว่าง 8.19 – 8.21 กรัม ซึ่งมีปริมาตรเพิ่มขึ้นเฉลี่ยประมาณ 49 – 62 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานกรีน ซึ่งอาจเกิดจากการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงานที่อุณหภูมิสูง (Thermal expansion)



ภาพที่ 4-8 ภาพถ่ายตัวอย่างชิ้นงานหลังอบซินเทอร์ (a) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 (b) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 (c) Fe-18Cr-3.0ZrO_2

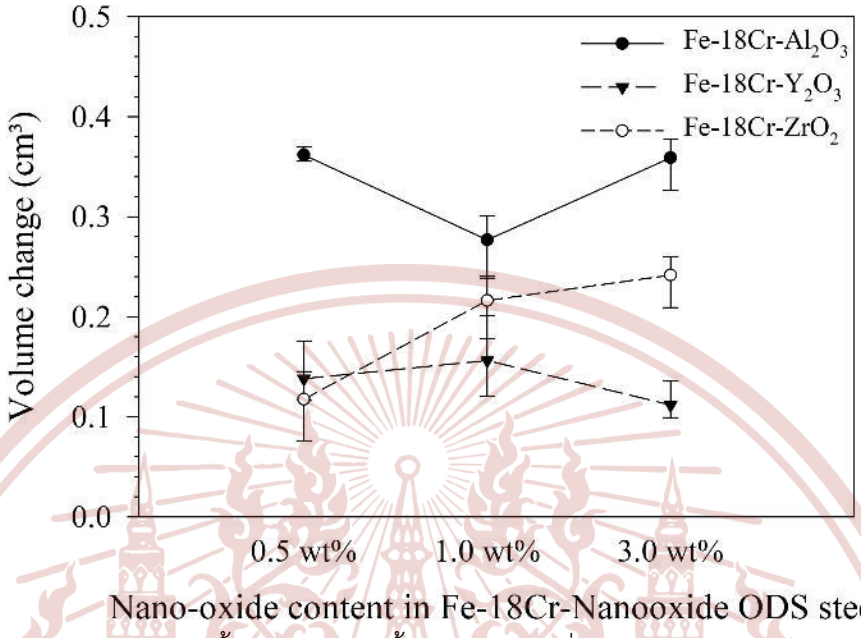
4.2.1. น้ำหนักและปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานภายหลังการอบซินเทอร์

ชิ้นงานของโลหะผสมชนิด Fe-18Cr-Al_2O_3, Fe-18Cr-Y_2O_3 และ Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการอบซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน ดังแสดงในภาพที่ 4-10 โดยจะสังเกตได้ว่า ชิ้นงาน Fe-18Cr-Al_2O_3 มีน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปเพิ่มขึ้นมากที่สุด และชิ้นงาน Fe-18Cr-ZrO_2 และ Fe-18Cr-Y_2O_3 มีน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปเพิ่มขึ้นรองลงมาตามลำดับ ที่ทุกสัดส่วนของการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ตั้งแต่ 0.5 – 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 4-9 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงาน Fe-18Cr-Al_2O_3, Fe-18Cr-Y_2O_3 และ Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการอบซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของชิ้นงานทั้ง 3 ชนิดที่ก่อนและหลังอบซินเทอร์ พบว่าชิ้นงานกรีนมีปริมาตรเพิ่มขึ้นภายหลังการอบซินเทอร์ที่ทุกสภาวะการบดผสม ดังแสดงในภาคผนวกที่ ข-1 และปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปของชิ้นงาน Fe-18Cr-Al_2O_3 มีค่าสูงที่สุด ส่วนชิ้นงาน Fe-18Cr-ZrO_2 และ Fe-18Cr-Y_2O_3 มีค่าปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปรองลงมา ดังแสดงในภาพที่ 4-10 โดยปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปอาจเนื่องมาจากการขยายตัวของชิ้นงานกรีนขณะการอบซินเทอร์ กล่าวโดยละเอียดคือ อากาศที่มีการกักตัวอยู่ภายในรูพรุนของชิ้นงานกรีน ภายหลังการอัดขึ้นรูปเกิดการขยายตัวและไหลออกสู่ภายนอกที่จุดวิกฤตเมื่อได้รับความร้อนขณะทำการอบซินเทอร์ และเมื่อความดันภายในชิ้นงานเกิดการลดลงอย่างฉับพลัน รูพรุนจะหดตัวลงส่งผลให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น [84]

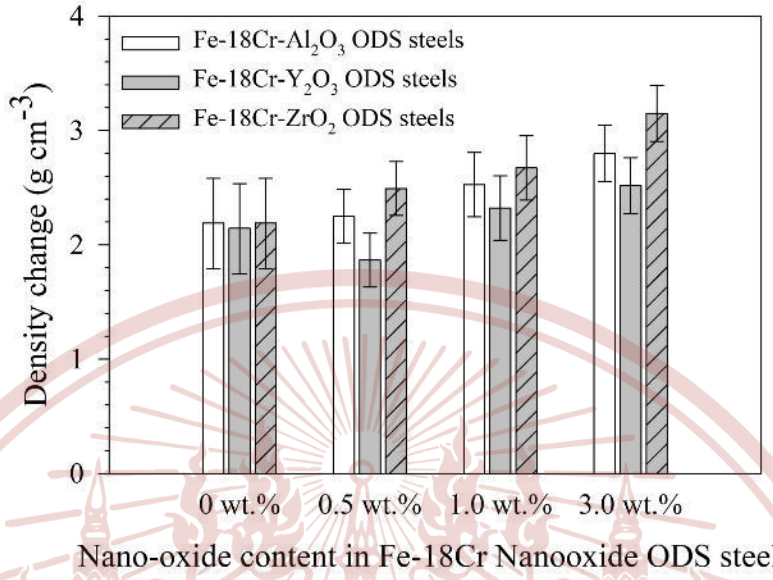


ภาพที่ 4-10 ค่าปริมาตรของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3 ชนิดที่สัดส่วนการเติมต่างกัน

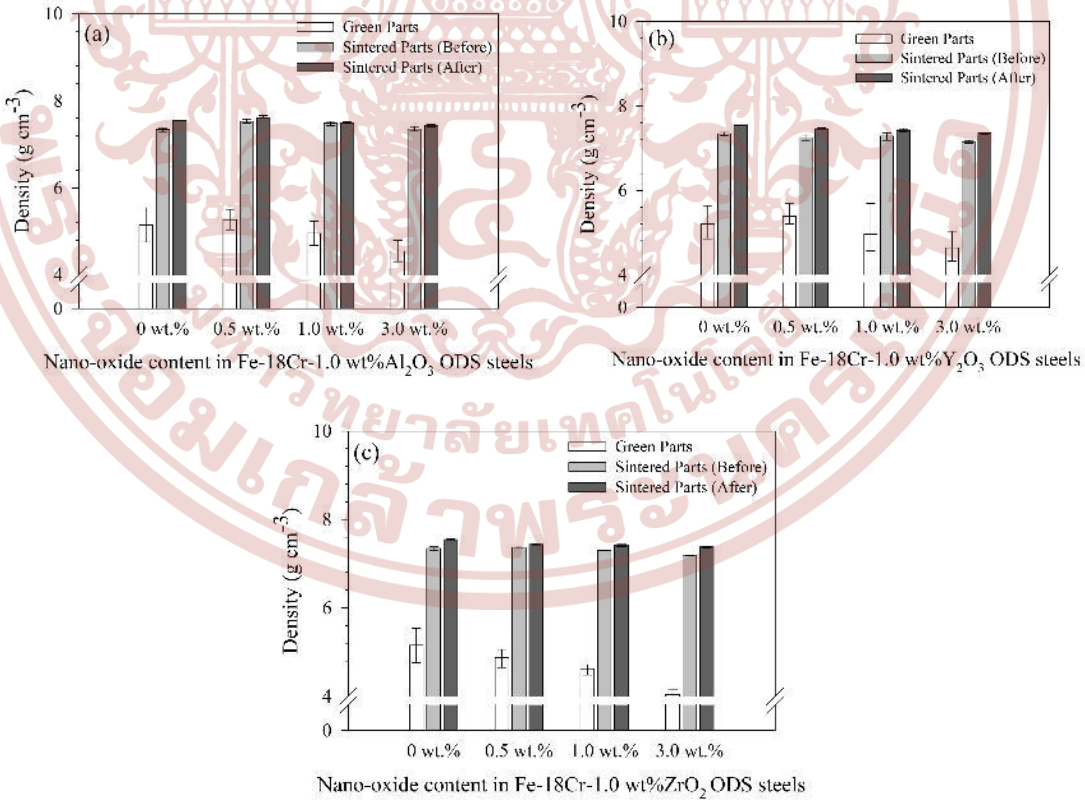
4.2.2. การวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นก่อนและหลังการอบซินเทอร์

ภายหลังการทดสอบการวัดค่าความหนาแน่นด้วยการวิเคราะห์ภาพถ่ายระดับจุลภาค (Micrograph analysis) ของชิ้นงานเหล็ก ODS ทั้งก่อนและภายหลังการอบซินเทอร์ โดยจะคำนวณจากสัดส่วนรูพรุนที่เกิดขึ้นภายในชิ้นงานซึ่งจะแสดงผลในหัวข้อที่ 4.3.1 ต่อไป

จากภาพที่ 4-11 – 4-12 ซึ่งแสดงค่าความหนาแน่นของชิ้นงานกรีนและซินเทอร์ทั้ง 3 ชนิด พบว่าค่าความหนาแน่นของชิ้นงานกรีนมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 1.8 เท่าภายหลังการอบซินเทอร์ที่ทุกสภาวะการบดผสม ซึ่งค่าความหนาแน่นของชิ้นงานดังกล่าวคำนวณได้จากสมการที่ (3-4) และสอดคล้องกับปริมาตรที่ลดลงของชิ้นงานดังแสดงในภาพที่ 4-10 ที่ได้มีการวิเคราะห์ก่อนหน้านี้ โดยค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานกรีนภายหลังการอบซินเทอร์น่าจะมีสาเหตุมาจากการลดลงของความดันภายในชิ้นงานอย่างฉับพลันภายหลังการขยายตัวทางความร้อนดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ ซึ่งส่งผลให้รูพรุนภายในชิ้นงานเกิดการหดตัวและมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น [84]

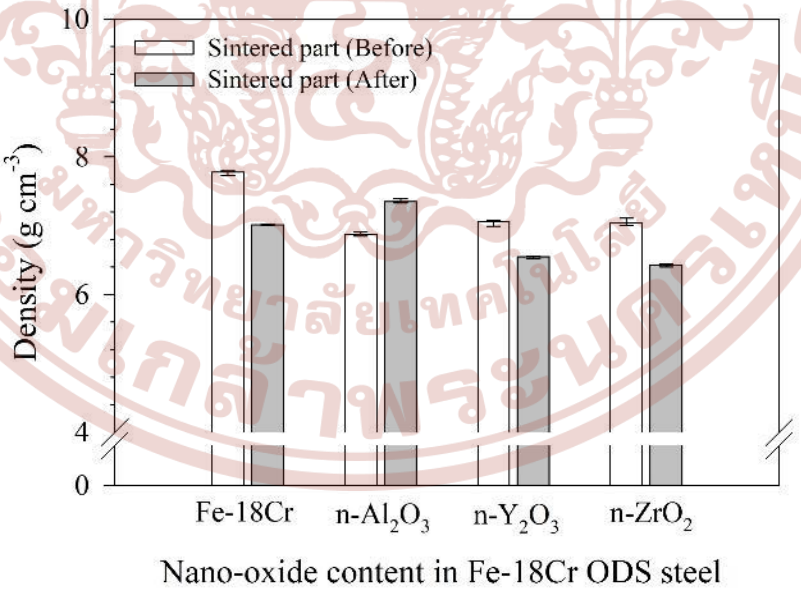


ภาพที่ 4-11 ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3 ชนิดที่สัดส่วนการเติมต่างกัน

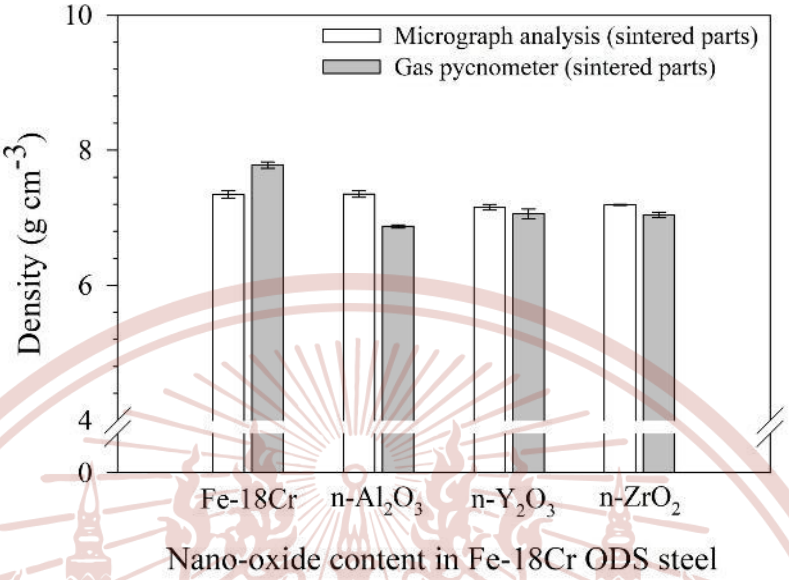


ภาพที่ 4-12 ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์ของชิ้นงานเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3 ชนิดที่สัดส่วนการเติมต่างกัน

เมื่อนำชิ้นงานเหล็ก ODS ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง ไปทดสอบการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นที่แท้จริงด้วยเครื่องแก๊สพิคโนมิเตอร์ (Gas pycnometer) แล้ว ภาพที่ 4-13 แสดงค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิดในสัดส่วน 3.0 เปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 6.87 - 7.78 g cm^{-3} และค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจะมีค่าลดลง ภายหลังจากการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง 800 องศาเซลเซียส โดยค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์ดังกล่าวจะมีค่าเท่ากับ 7.35 – 6.43 g cm^{-3} ภาพที่ 4-14 แสดงการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นที่ได้จากการทดลองระหว่างการวิเคราะห์ภาพถ่ายจุลทรรศน์และการทดลองด้วยเครื่องแก๊สพิคโนมิเตอร์ โดยความหนาแน่นของชิ้นงาน เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น พบว่าเหล็ก ODS ที่ได้จากงานวิจัยนี้มีค่าที่ใกล้เคียงกัน หรือต่ำกว่า โดยค่าความหนาแน่นของเหล็ก ODS Fe–Cr–Al จากงานวิจัยของ Z. Oksiuta และคณะมีค่าเท่ากับ 7.2 g cm^{-3} [85] และจากการรวบรวมวรรณกรรมของ Matthew deJong และคณะ พบว่าค่าความหนาแน่นของเหล็ก ODS ที่ขึ้นรูปด้วยกรรมวิธี HIP มีค่าเท่ากับ 7.01 และ 7.92 g cm^{-3} เมื่อขึ้นรูปด้วยอุณหภูมิ 1273 และ 1473 เคลวิน ตามลำดับ และได้ระบุค่าความหนาแน่นเชิงทฤษฎีของเหล็ก ODS มีค่าเท่ากับ 7.82 g cm^{-3} [86]



ภาพที่ 4-13 ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิดในสัดส่วน 3.0 เปอร์เซ็นต์ ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

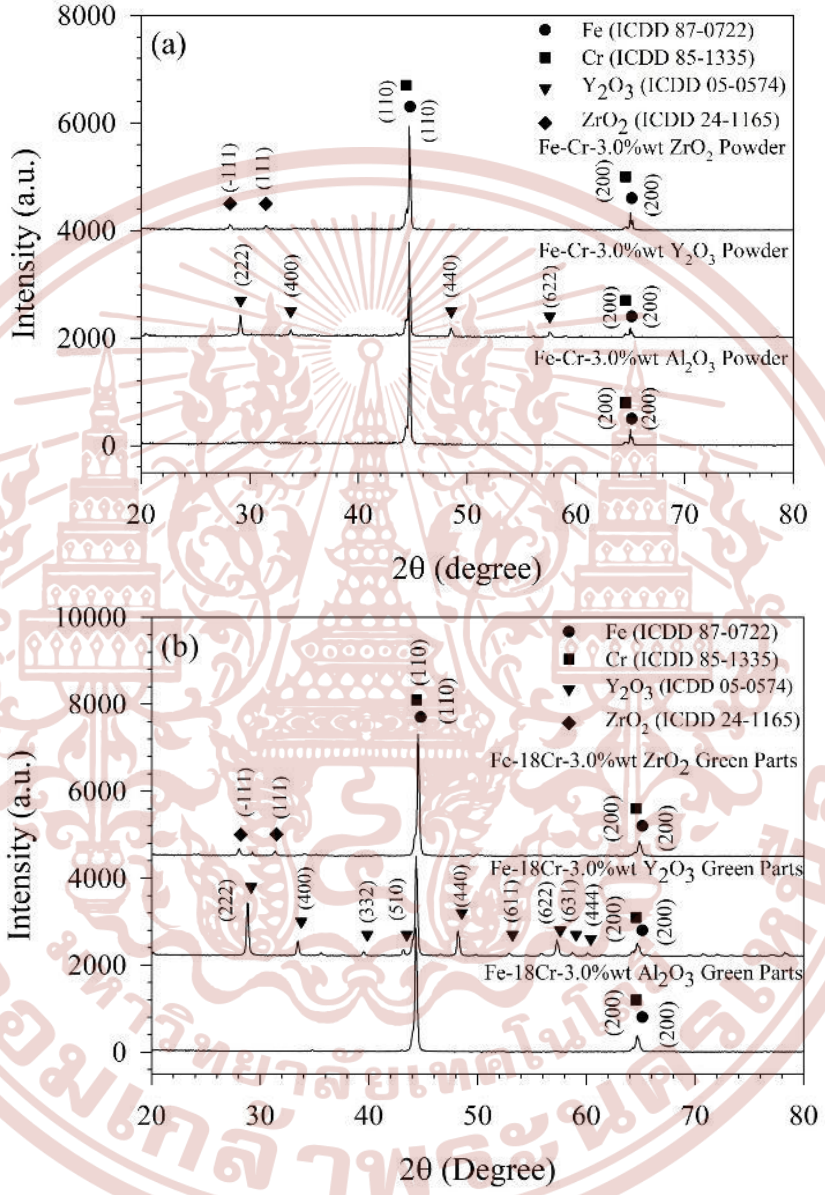


ภาพที่ 4-14 ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิดในสัดส่วน 3.0 เปอร์เซ็นต์ เปรียบเทียบจากการวิเคราะห์ภาพถ่ายจุลทรรศน์และการทดลองด้วยเครื่องแก๊สพิคโนมิเตอร์ ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

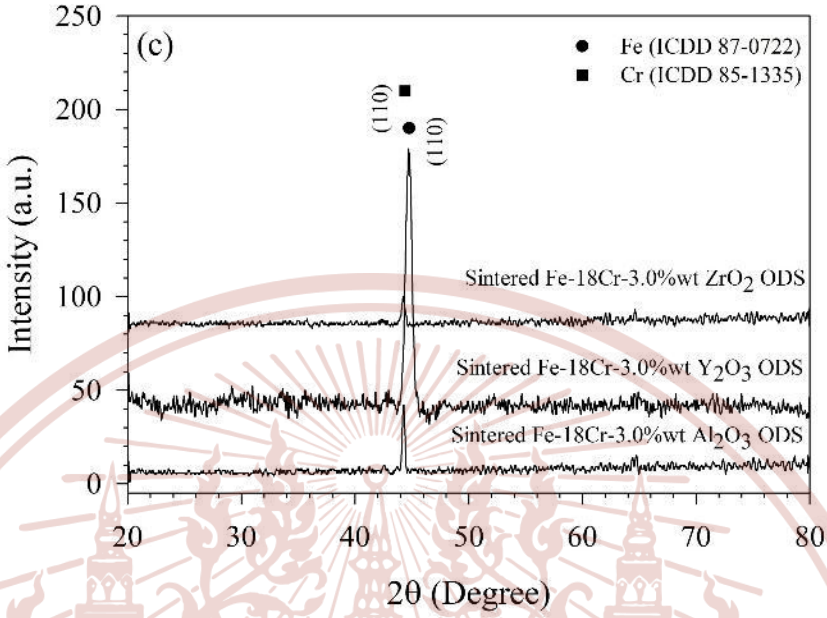
4.2.3. การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีก่อนและหลังการอบซินเทอร์

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานก่อนและหลังอบซินเทอร์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบธาตุของผงโลหะผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ โดยปรากฏพีคเด่นของโลหะเหล็ก (Fe) และโครเมียม (Cr) ในผงโลหะผสม ชิ้นงานกรีน และชิ้นงานซินเทอร์ของโลหะผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ดังแสดงในภาพที่ 4-15 และตรวจพบพีครองของอนุภาคนาโนออกไซด์ได้เฉพาะในผงโลหะผสมและชิ้นงานกรีนของโลหะผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 จึงอาจสันนิษฐานได้ว่าเกิดการรวมตัวกัน (Agglomeration) ของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่มากพอสำหรับการตรวจพบด้วยเทคนิค XRD ได้ ส่วนชิ้นงานที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ไม่สามารถตรวจพบอนุภาค Al_2O_3 ได้เนื่องจากมีปริมาณน้อยดังที่ได้รายงานในงานวิจัยก่อนหน้า [83] อนึ่ง ชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดปรากฏเพียงพีคเด่นของโลหะ Fe และ Cr เนื่องจากมีการปกคลุมชิ้นงานด้วยแก๊สอาร์กอนขณะอบซินเทอร์ จึงทำให้ไม่เกิดการออกซิเดชันเป็นโลหะออกไซด์ อีกทั้งความร้อนที่ให้ระหว่างการอบซินเทอร์ส่งผลให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวมากขึ้นและ

ลดขนาดของรูพรุนภายให้ชิ้นงาน ซึ่งน่าจะส่งผลให้อนุภาคนาโนออกไซด์รวมเข้ากับโลหะเนื้อพื้นของเหล็ก ODS เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้ยากต่อการตรวจพบอนุภาคนาโนออกไซด์ดังกล่าว



ภาพที่ 4-15 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRD (a) ผงโลหะผสม และ (b) ชิ้นงานกรีนของโลหะผสม Fe-18Cr ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3.0 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 4-15 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRD (c) ชิ้นงานซินเทอร์ของโลหะผสม Fe-18Cr ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3.0 เปอร์เซ็นต์

4.3. การเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำ

4.3.1. เปรียบเทียบน้ำหนักเปลี่ยนแปลงของชิ้นงานเหล็ก ODS ที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ

ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพของชิ้นงานซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงในช่วงระหว่าง 600 – 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงเวลาที่แตกต่างกัน พบว่าค่าน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิทดสอบสูงขึ้น และช่วงเวลาในการทดสอบมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4-16 – 4-21 โดยจะสังเกตเห็นได้ว่าชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิด จะมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นภายหลังการทดสอบที่น้อยกว่าชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ไม่ได้ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ในทุกช่วงอุณหภูมิทดสอบ โดยค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและชั่วโมงในการทดสอบ โดยค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ไม่ได้ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ จะมีค่าต่ำสุดที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เท่ากับ 9.82±3.52 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา

10 ชั่วโมง เท่ากับ 84.94±2.29 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร นอกจากนี้ ชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 มีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นน้อยกว่าชิ้นงานที่ผสมอนุภาคชนิดนาโน Y_2O_3 และนาโน ZrO_2 ที่ช่วงอุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ซึ่งอนุมานได้ว่าการเติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 มีแนวโน้มจะมีส่วนในการต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงได้ดีกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ S. T. Aruna และคณะ [87] และงานวิจัยของ Seyedhossein Miran [88] นอกจากนี้ การเติมอนุภาคนาโน ZrO_2 ในเหล็ก ODS 0.5 เปอร์เซ็นต์ มีค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นมากกว่าเหล็ก ODS ที่ไม่ได้เติมอนุภาคนาโนออกไซด์ที่อุณหภูมิทดสอบ 800 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่า สมบัติต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก ODS จะไม่เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน เมื่อเติมอนุภาคนาโน ZrO_2 ในปริมาณน้อย โดยการเพิ่มขึ้นของค่าน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปสอดคล้องกับงานวิจัยของ Qian Zhao และคณะ [89]

เมื่อเปรียบเทียบชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนในสัดส่วนที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 และ ZrO_2 จะมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นลดต่ำลงเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนจาก 1.0 ถึง 3.0 เปอร์เซ็นต์ แต่ชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 ปรากฏน้ำหนักที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโน จึงอาจสันนิษฐานได้ว่าการเพิ่มขึ้นของอนุภาคนาโน Al_2O_3 และ ZrO_2 ช่วยเพิ่มสมบัติต้านทานการเกิดออกซิเดชันและการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงของชิ้นงานเหล็ก ODS ดังกล่าว สำหรับชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 นั้น พบว่า ค่าน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสันนิษฐานว่าการเพิ่มปริมาณของนาโนออกไซด์จะส่งผลให้เกิดข้อบกพร่อง (ดีเฟกต์) ในชิ้นงาน เช่น รูพรุนภายในเนื้อเหล็ก ซึ่งดีเฟกต์ที่เกิดเป็นช่องทางการแพร่ของไอออนออกซิเจนและไอออนโลหะ และอาจส่งผลให้ชั้นออกไซด์มีความหนาเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Duanjun Sun และคณะ [90]

นอกจากนั้น พบว่าในช่วงการทดสอบที่ 5 ชั่วโมงแรก ชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Y_2O_3 และ ZrO_2 จะมีค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน และเมื่อทำการทดสอบผ่านไปเป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 และ ZrO_2 จะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนในสัดส่วนตั้งแต่ 0.5 ถึง 3.0 เปอร์เซ็นต์ ยกตัวอย่าง เช่น ชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 ในปริมาณ 3.0 เปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จะมีค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเท่ากับ 69.60±7.46 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานซิน-

เทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์ (79.23±14.79 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) และ 1.0 เปอร์เซ็นต์ (72.99±16.50 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4-16

เมื่อพิจารณาน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ทั้งที่เติมและไม่เติมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิด การเพิ่มขึ้นของน้ำหนักชิ้นงานภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงน่าจะมีสาเหตุมาจากการเกิดออกไซด์โดยเฉพาะ Fe_2O_3 Fe_3O_4 และ $FeCr_2O_4$ ที่สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4-22 (a-d) แต่ไม่ปรากฏพีคของอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิด ซึ่งอาจเนื่องมาจากปริมาณที่น้อย

อนึ่ง ออกไซด์ชนิด Fe_3O_4 และ Fe_2O_3 เป็นออกไซด์ที่พบเห็นได้ทั่วไปภายหลังจากการทดสอบที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของ J.H. Lee และคณะ [34] รวมไปถึงงานวิจัยของ Isselin J. และคณะ [91] นอกจากนี้ งานวิจัยของ M. Silalahi และคณะยังได้มีการรายงานว่า พบการก่อตัวของชั้นออกไซด์ชนิดเฮมาไทต์ (Fe_2O_3) บนเหล็ก ODS ชนิด Fe-25Cr-0.5Zr_2O_3 [31]

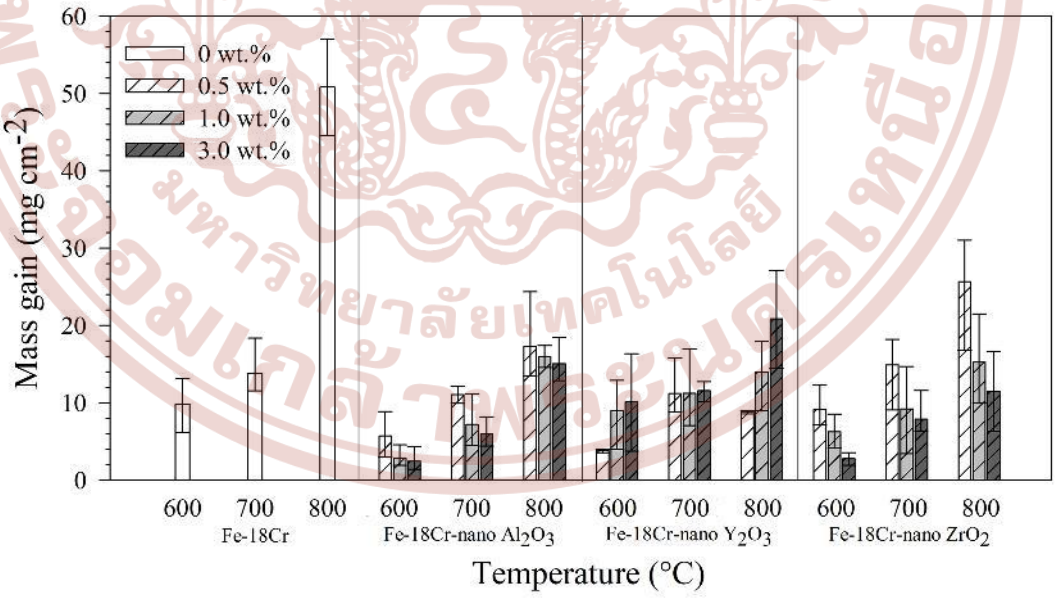
เมื่อพิจารณาการเกิดออกไซด์ที่เกิดขึ้นของเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพตามหลักอุณหพลศาสตร์ของวัสดุ โดยค่าความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน ($p_{o2,equilibrium}$) ที่สมดุลในสภาวะไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์มีค่าเท่ากับ $10^{-8.25}$, $10^{-7.21}$, $10^{-6.38}$ bar ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ ค-1

เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนสำหรับการเกิดออกไซด์ Fe_2O_3 Fe_3O_4 FeO และ $FeCr_2O_4$ ดังแสดงในตารางที่ 4-2 ซึ่งแสดงข้อมูลอ้างอิงและการคำนวณในภาคผนวก ค พบว่าค่าความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนในสภาวะไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์มีมากเกินพอสำหรับการเกิดออกไซด์เหล่านั้น จึงสามารถยืนยันได้ว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic stability) ในสภาวะการทดสอบดังกล่าวจริง

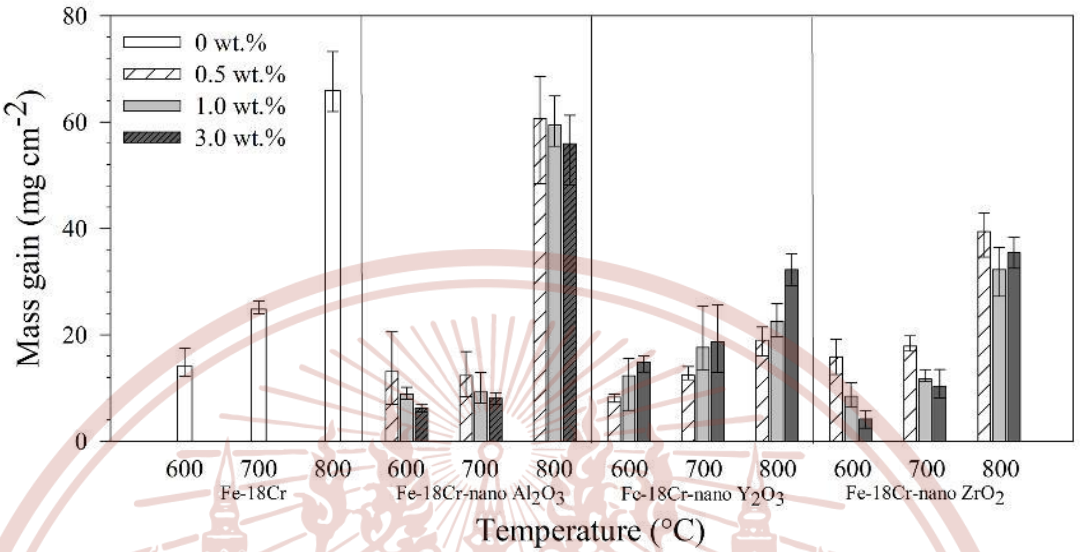
ตารางที่ 4-2 ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนสำหรับการเกิดออกไซด์ที่สภาวะสมดุล

ปฏิกิริยาการเกิดออกไซด์	ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน ($p_{o2,equilibrium}$) (บาร์)		
	600 °C	700 °C	800 °C
$Fe_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = FeO_{(s)}$	2.92×10^{-25}	4.56×10^{-22}	1.81×10^{-19}
$3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = Fe_3O_{4(s)}$	5.09×10^{-25}	3.52×10^{-21}	4.69×10^{-18}
$3Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = 3Fe_2O_{3(s)}$	6.98×10^{-16}	8.17×10^{-13}	2.56×10^{-10}
$2Fe_{(s)} + O_{2(g)} + Cr_2O_{3(s)} = Fe_2Cr_2O_{4(s)}$	4.84×10^{-56}	2.87×10^{-49}	9.27×10^{-44}

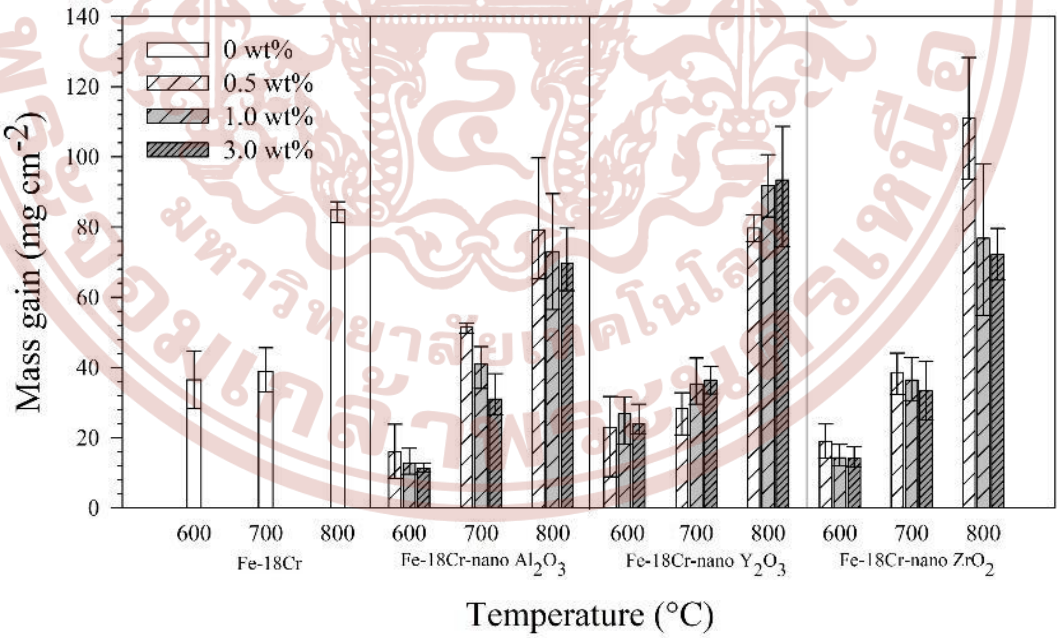
เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้าของ A.S. Khanna และคณะ พบว่าเมื่อมีความชื้นเพียงเล็กน้อย (เช่น p_{H2O} = 0.02-0.04 atm) ก็สามารถจะเพิ่มอัตราการเกิดออกซิเดชันในโลหะผสมหลายชนิดได้ โดยไอน้ำจะทำให้ชั้นออกไซด์เปลี่ยนเป็น โครงสร้างที่พรุน มีหลายเฟส และเติบโตอย่างรวดเร็ว จนสูญเสียความสามารถในการปกป้องผิวไป [92] [93]



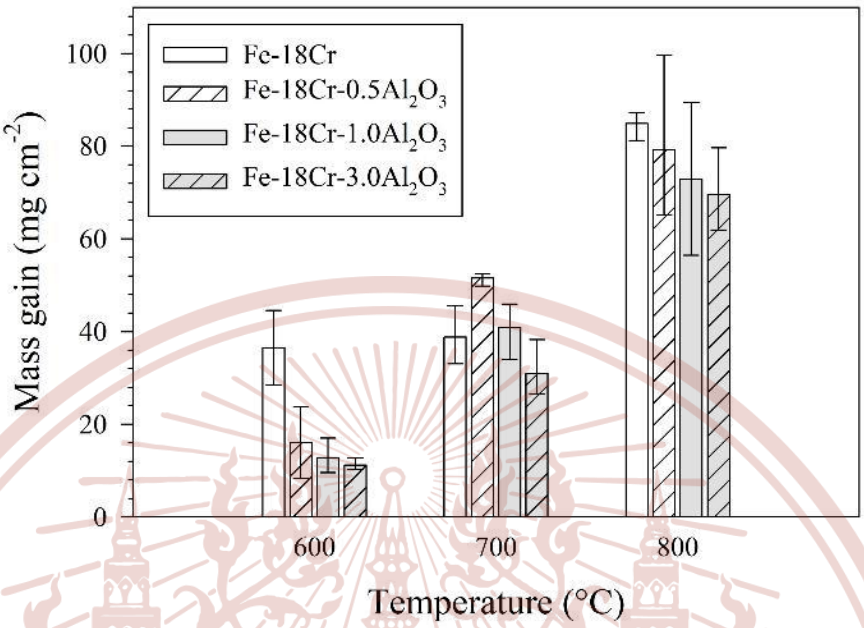
ภาพที่ 4-16 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์



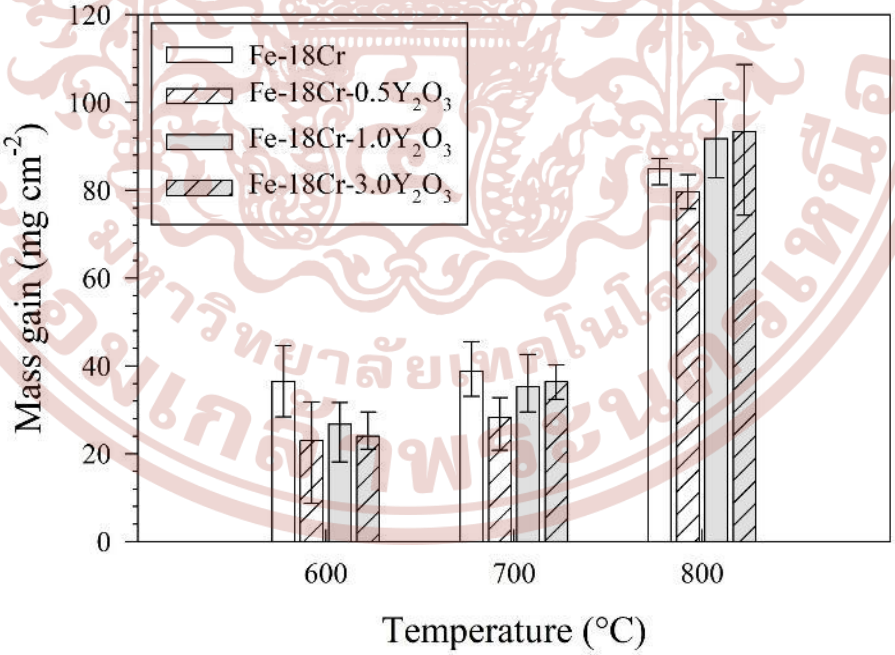
ภาพที่ 4-17 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์



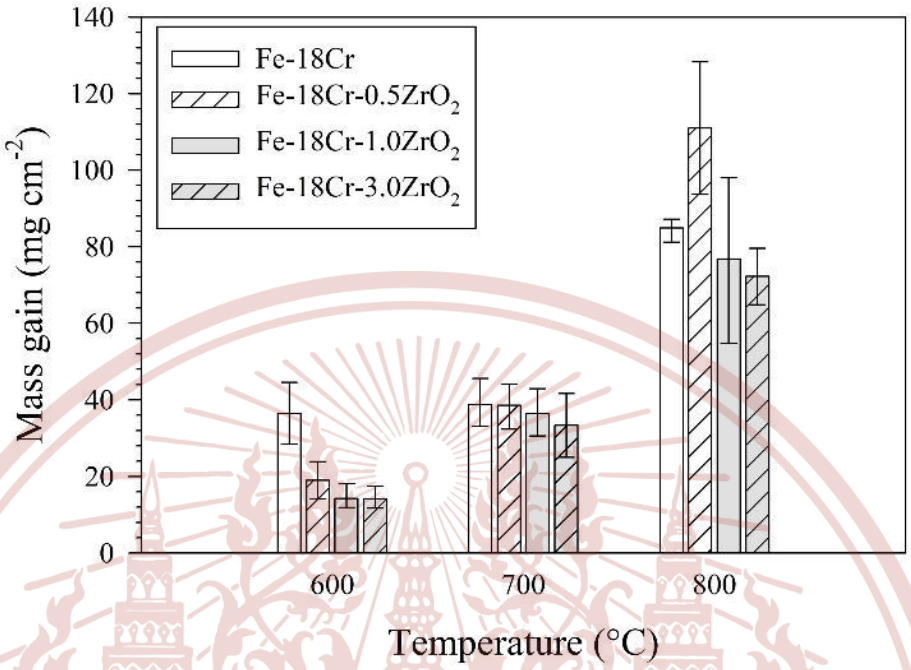
ภาพที่ 4-18 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 4-19 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-Al_2O_3 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์

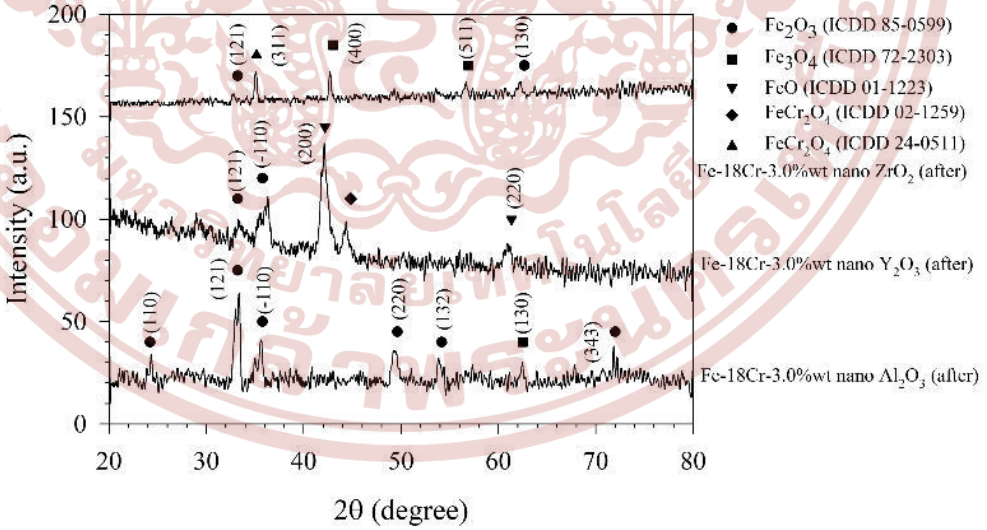


ภาพที่ 4-20 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-Y_2O_3 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์



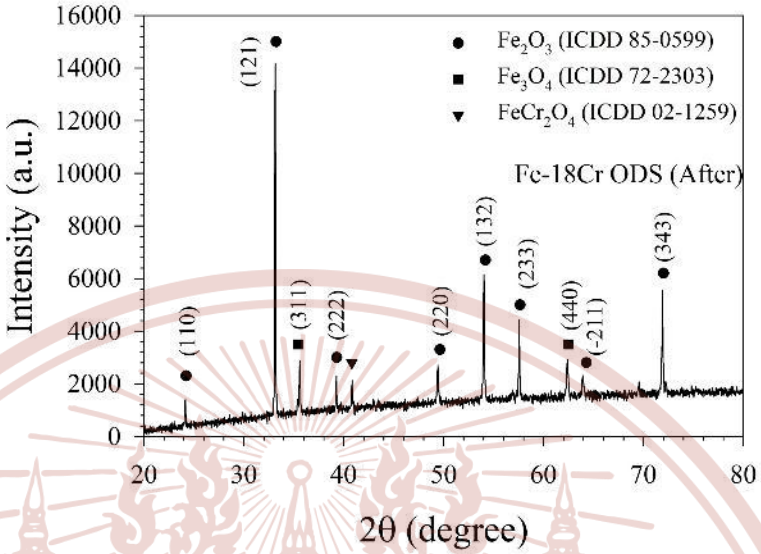
ภาพที่ 4-21 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์

(a)



ภาพที่ 4-22 องค์ประกอบทางเคมีบนผิวชิ้นงานซินเทอร์ของ (a) โลหะผสม Fe-18Cr ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิดที่สัดส่วน 3.0 เปอร์เซ็นต์ ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ XRD

(b)



ภาพที่ 4-22 (ต่อ) องค์ประกอบทางเคมีบนผิวชิ้นงานซินเทอร์ของ (b) โลหะผสม Fe-18Cr ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ XRD

เมื่อทำการศึกษาการเสื่อมสภาพของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 600 - 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลาที่แตกต่างกัน ระหว่าง 3 ถึง 10 ชั่วโมง โดยพบว่าค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นภายหลังการทดสอบของชิ้นงานที่ไม่ได้เติมอนุภาคนาโนออกไซด์ จะมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นสูงกว่าชิ้นงานที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ที่ทุกสัดส่วน และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นลักษณะเส้นกราฟพาราโบลา ส่วนน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นลักษณะเส้นกราฟเส้นตรง แต่มีลักษณะเป็นเส้นกราฟพาราโบลาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4-24 – 4-26 ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่า การเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 เป็นแบบพาราโบลิก ซึ่งเป็นลักษณะของการเกิดออกซิเดชันส่วนใหญ่บนเหล็กกล้าผสมสูง (High alloy steel) อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปแบบเชิงเส้นของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 อาจสันนิษฐานได้ว่าเป็นการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักในช่วงเริ่มต้นของการเกิดออกซิเดชันแบบพาราโบลิก ดังแสดงในภาพที่ 2-18 ก่อนหน้า

ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabolic rate constant, k_p) ซึ่งแสดงถึงอัตราการเกิดออกซิเดชันแบบพาราโบลิกของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพในบรรยากาศที่มีไอน้ำ สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (4-1) และ (4-2)

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{A}\right)}{dt} = \frac{k_p}{\left(\frac{\Delta m}{A}\right)} \quad (4\text{-}1)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p t + C \quad (4\text{-}2)$$

เมื่อ $\frac{\Delta m}{A}$ คือ น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปต่อพื้นที่ผิวของชิ้นงาน หน่วยกรัมต่อตารางเซนติเมตร

k_p คือ ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก หน่วย $mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$

t คือ เวลา หน่วยวินาที

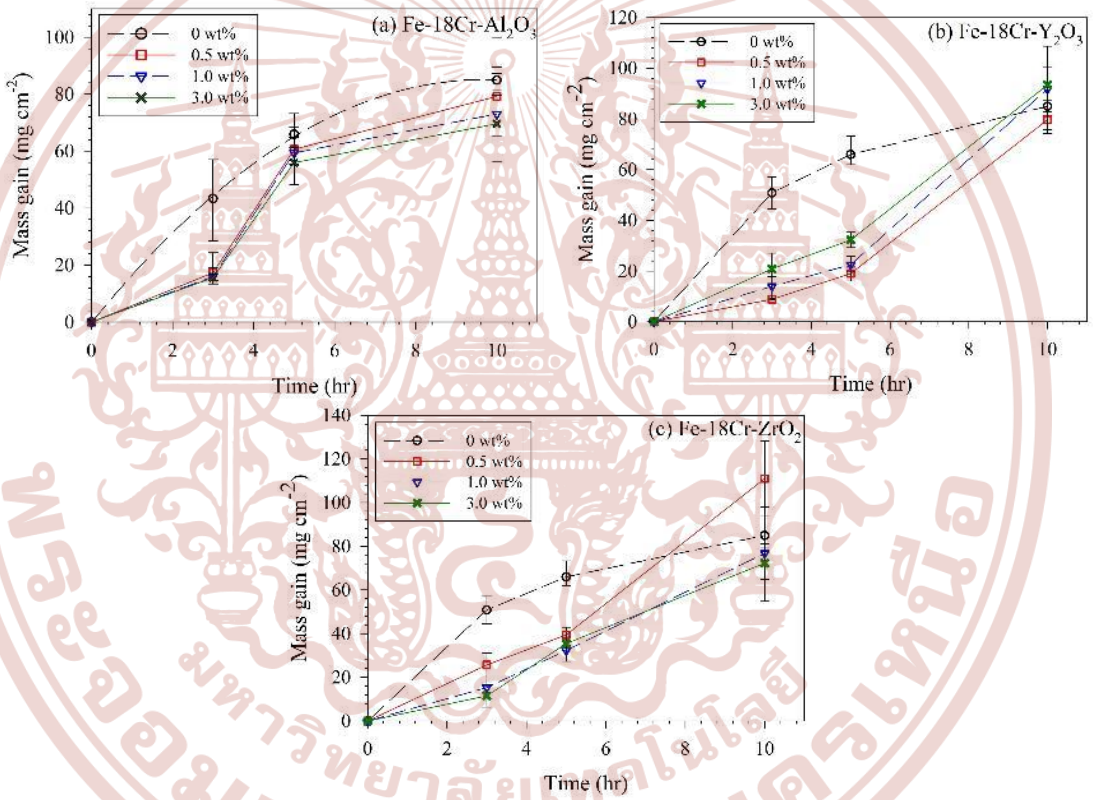
C คือ ค่าคงที่ ซึ่งเท่ากับน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปต่อพื้นที่ผิวของชิ้นงานเริ่มต้น $\left(\frac{\Delta m_0}{A_0}\right)^2$ หน่วย $mg^2\ cm^{-4}$

m_0 คือ น้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นงาน หน่วยกรัม

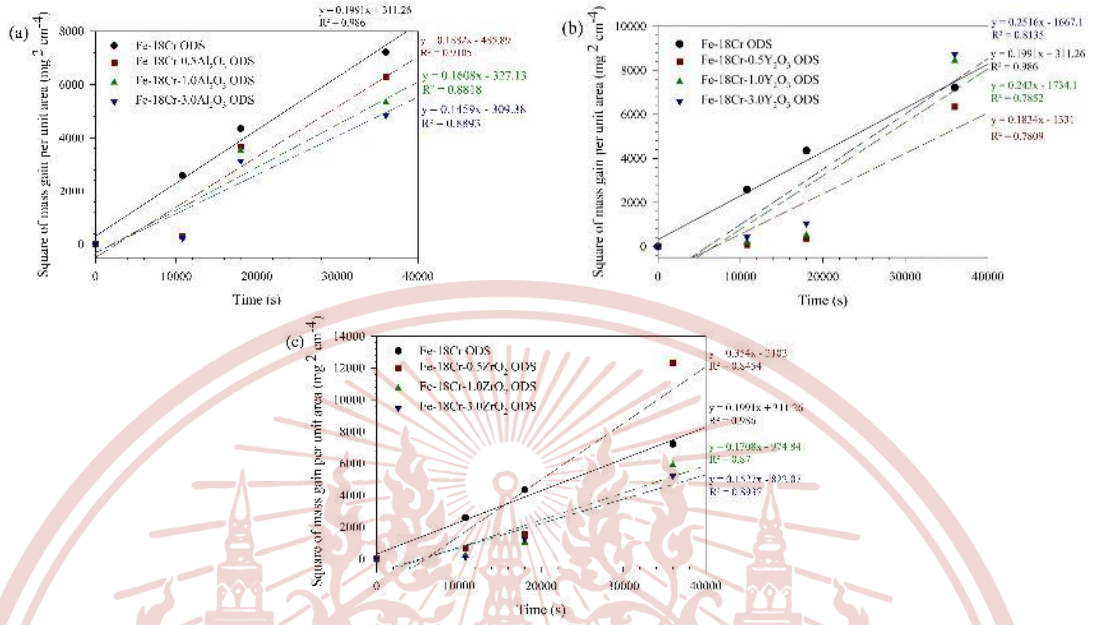
โดยพบว่าค่า k_p ของชิ้นงานผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด แสดงในตารางที่ 4-3 – 4-5 โดยค่า k_p ดังกล่าวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับชิ้นงานผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ที่ทุกสัดส่วน จะมีค่า k_p ต่ำกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้ผสมอนุภาคนาโน (0.20 $mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$) และชิ้นงานที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ปริมาณ 3.0 เปอร์เซ็นต์ มีค่าต่ำสุดที่ 0.14 $mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$ ซึ่งค่า k_p ของชิ้นงานที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 และ ZrO_2 มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนออกไซด์ จึงอาจกล่าวได้ว่า การเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 และ ZrO_2 ที่เพิ่มขึ้นถึง 3.0 เปอร์เซ็นต์ สามารถช่วยลดการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักชิ้นงานซึ่งสัมพันธ์กับการลดลงของอัตราการเกิดออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามชิ้นงานที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 มีค่า k_p เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนออกไซด์ ซึ่งน่าจะเกิดจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของอนุภาคนาโนภายในชิ้นงานดังกล่าว โดยจะวิเคราะห์เพิ่มเติมในหัวข้อถัดไป

เมื่อเปรียบเทียบค่า k_p ของชิ้นงานผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิด มีค่าอยู่ในระดับปานกลาง เมื่อเทียบกับเหล็ก ODS ในงานวิจัยก่อนหน้า ดังแสดงในตารางที่ 4-3 พบว่ามีค่า k_p ของ

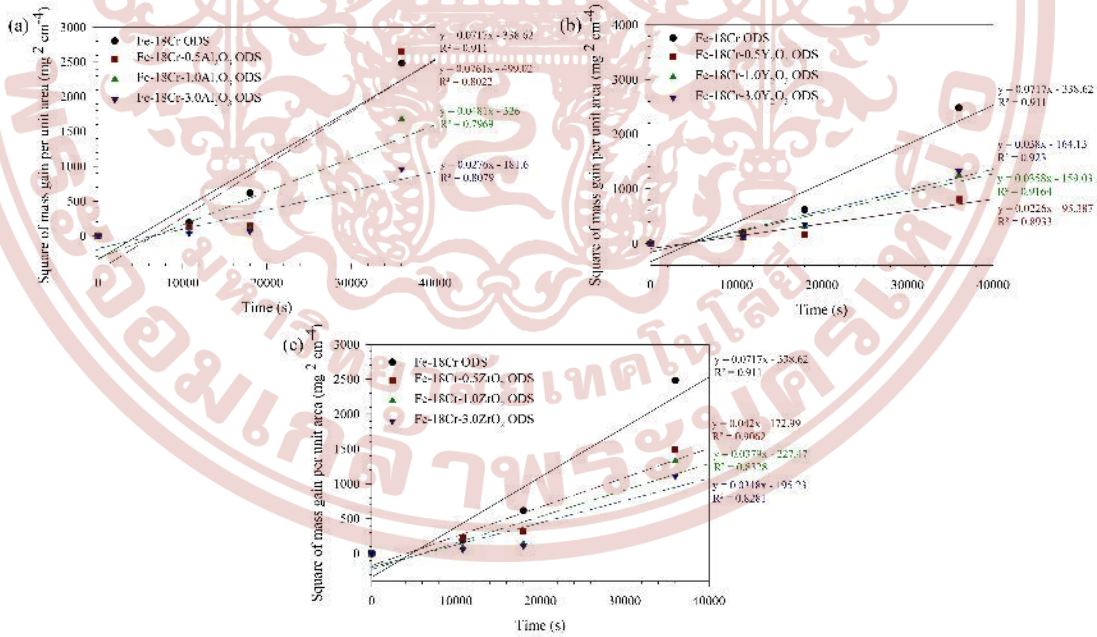
ทุกชิ้นงานอยู่ในเกณฑ์ค่อนข้างต่ำ โดยค่า k_p ของเหล็ก ODS ชนิด PM2000 มีค่ามากสุดที่ 7.2 × 10^5 mg^2 cm^{-4} s^{-1} ภายหลังการทดสอบในสภาวะอากาศทั่วไป ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง [94] และค่า k_p ของเหล็กเกรด Fe-24Ni-14Cr-2.5Al มีค่าต่ำสุดที่ 6.67 × 10^{-7} mg^2 cm^{-4} s^{-1} ในสภาวะที่มีน้ำวิกฤตยิ่งยวด (SCW atmosphere) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 500 ชั่วโมง [95]



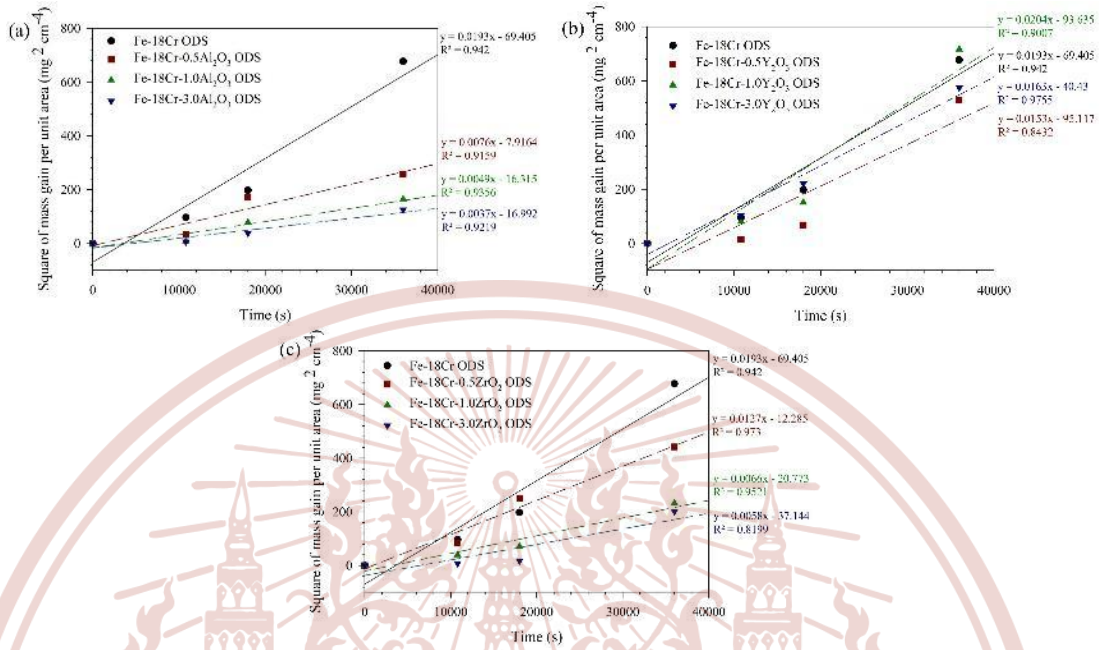
ภาพที่ 4-23 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 10 ชั่วโมง



ภาพที่ 4-24 กราฟค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80% ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส a) Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-Y_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS



ภาพที่ 4-25 กราฟค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80% ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส a) Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-Y_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS



ภาพที่ 4-26 กราฟค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80% ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส a) Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-Y_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS

ตารางที่ 4-3 ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 3 ถึง 10 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับการศึกษาจากงานวิจัยอื่น

Materials	Environment	k_p ($mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$)	Ref.
Fe-18Cr ODS	800°C, 10 hrs (80% H_2O containing)	0.20	This study
Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS		0.18	
Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS		0.16	
Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS		0.14	
Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS	800°C, 10 hrs (80% H_2O containing)	0.18	This study
Fe-18Cr-1.0Y_2O_3 ODS		0.24	
Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS		0.25	
Fe-18Cr-0.5ZrO_2 ODS	800°C, 10 hrs (80% H_2O containing)	0.35	This study
Fe-18Cr-1.0ZrO_2 ODS		0.17	
Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS		0.15	
Fe-15Cr-4.5Al-0.3Y_2O_3 ODS	1200°C, 10 hrs (Air)	6.94×10^{-6}	Z. Li และคณะ [96]
Fe–20Cr–10Al ODS	700°C, 500 hrs (Air)	527.78	B. A. Pint และคณะ [97]
Fe-24Ni-14Cr-2.5Al steel	600°C, 500 hrs (SCW atmosphere)	6.67×10^{-7}	Y. Gao และคณะ [95]
PMWY-2 (Fe-2.33Cr-0.5Y_2O_3)	1000°C, 100 hrs (Air)	3.3×10^5	I. G. Wright และคณะ [94]
PM2000		7.2×10^5	
MA956 (INCO alloys) (Fe-19.9Cr-4.6Al-0.5Y_2O_3)	1040°C, 150 hrs (Oxidized in oxygen)	2.1×10^{-7}	L. Maréchal และคณะ [98]

ตารางที่ 4-4 ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 3 ถึง 10 ชั่วโมง

Materials	Environment	k_p ($mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$)	Ref.
Fe-18Cr ODS	700°C (80% H_2O containing)	0.072	This study
Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS		0.077	
Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS		0.05	
Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS		0.03	
Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS	700°C (80% H_2O containing)	0.02	This study
Fe-18Cr-1.0Y_2O_3 ODS		0.036	
Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS		0.038	
Fe-18Cr-0.5ZrO_2 ODS	700°C (80% H_2O containing)	0.042	This study
Fe-18Cr-1.0ZrO_2 ODS		0.038	
Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS		0.032	

ตารางที่ 4-5 ค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabola rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 3 ถึง 10 ชั่วโมง

Materials	Environment	k_p ($mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$)	Ref.
Fe-18Cr ODS	600°C, 10 hrs (80% H_2O containing)	0.02	This study
Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS		0.008	
Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS		0.005	
Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS		0.004	
Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS	600°C, 10 hrs (80% H_2O containing)	0.015	This study
Fe-18Cr-1.0Y_2O_3 ODS		0.020	
Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS		0.016	
Fe-18Cr-0.5ZrO_2 ODS	600°C, 10 hrs (80% H_2O containing)	0.013	This study
Fe-18Cr-1.0ZrO_2 ODS		0.001	
Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS		0.006	

เมื่อนำค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (k_p) มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln k_p และ 1/T ตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ดังสมการที่ (4-3) และ (4-4) สามารถสร้างเป็นกราฟความสัมพันธ์ได้ดังแสดงในภาพที่ 4-27 โดยสามารถคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) ได้จากค่าความชันของกราฟ ตามสมการที่ (4-5) ซึ่งแสดงในตารางที่ 4-6 จะสังเกตได้ว่าค่า E_a ของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ไม่ได้เติมอนุภาคนาโนออกไซด์ (90,938.53 J (mol·K) $^{-1}$) มีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่เติมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกชนิด อีกทั้งค่า E_a ของชิ้นงาน เหล็ก ODS จะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของอนุภาคนาโนออกไซด์ โดยชิ้นงานเหล็ก ODS ที่เติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ที่ 3 เปอร์เซ็นต์มีค่า E_a ที่ 143,042.4 104,806.3 และ 127,087.8 J (mol·K) $^{-1}$ ตามลำดับ จากผลการคำนวณดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานเหล็ก ODS มีอัตราการเกิดออกซิเดชันลดลงเมื่อเติมอนุภาคนาโนออกไซด์และจะมีค่าต่ำสุดเมื่อเติมอนุภาคนาโนที่ 3 เปอร์เซ็นต์โดยเฉพาะชิ้นงานที่เติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 จึงอาจกล่าวได้ว่าการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ช่วยเพิ่มความสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันและเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำได้

$$k_p = k_p^0 exp(-\frac{E_a}{RT}) \quad (4\text{-}3)$$

$$lnk_p = lnk_p^0 - (\frac{E_a}{RT}) \quad (4\text{-}4)$$

$$m = \frac{-E_a}{R} \quad (4\text{-}5)$$

เมื่อ k_p คือค่าคงที่อัตราพาราโบลิก หน่วย $mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$

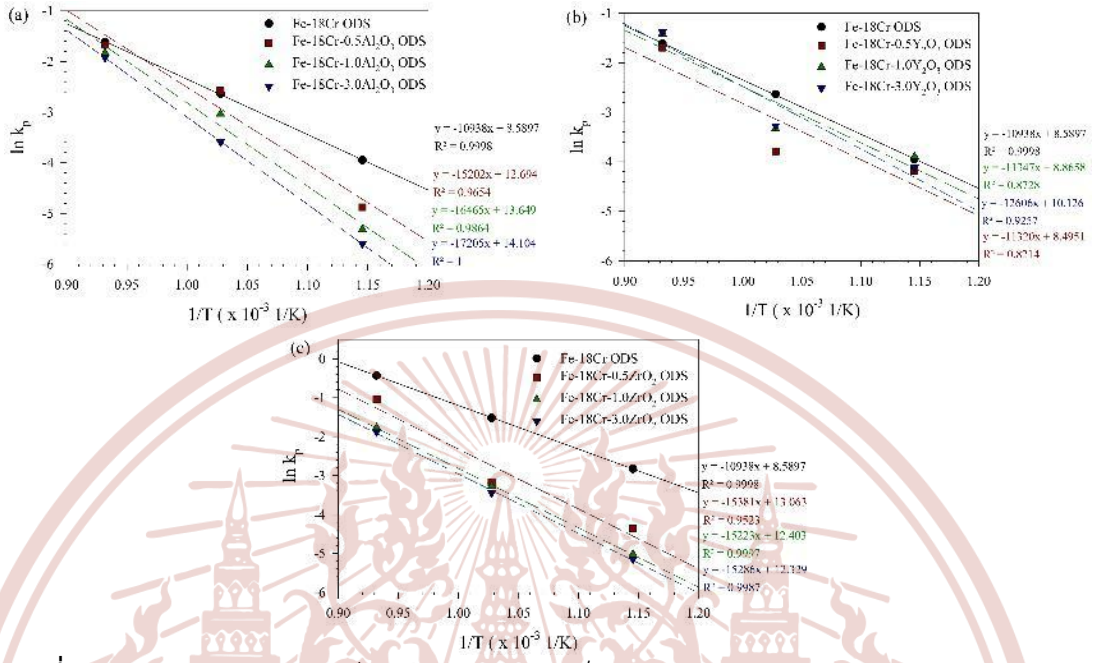
k_p^0 คือค่าคงที่อัตราพาราโบลิกเริ่มต้น (Initial parabolic rate constant) หน่วย $mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$

E_a คือค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ที่ได้จากการคำนวณตามตารางที่ 4-6

R คือค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant) มีค่าเท่ากับ 8.314 J (mol·K) $^{-1}$

T คือค่าอุณหภูมิ หน่วย เคลวิน (K)

m คือ ค่าความชันของกราฟ



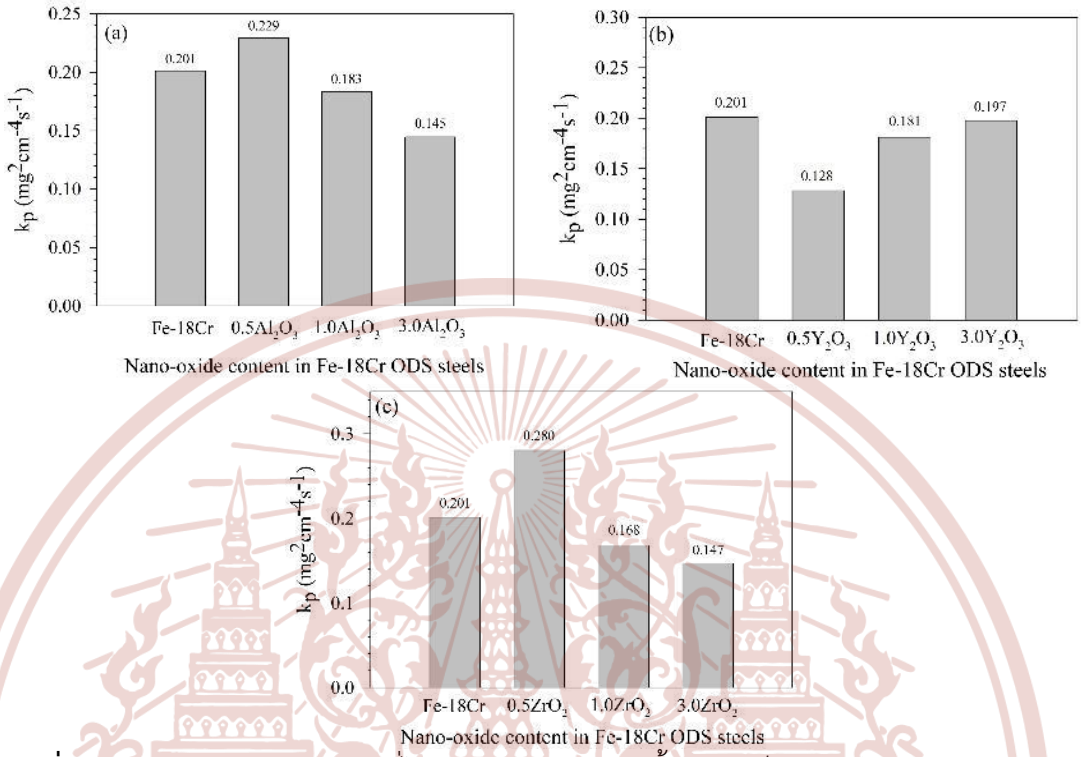
ภาพที่ 4-27 กราฟความสัมพันธ์ Arrhenius ของเหล็ก ODS ชนิดต่างๆ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 c) Fe-18Cr-ZrO_2

ตารางที่ 4-6 พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) ของเหล็ก ODS

Condition	E_a (J (mol·K)$^{-1}$)
Fe-18Cr ODS	90,938.53
Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS	126,389.4
Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS	136,890
Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS	143,042.4
Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS	94,114.48
Fe-18Cr-1.0Y_2O_3 ODS	94,338.96
Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS	104,806.3
Fe-18Cr-0.5ZrO_2 ODS	127,877.6
Fe-18Cr-1.0ZrO_2 ODS	126,564
Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS	127,087.8

ตารางที่ 4-7 สมการคำนวณค่าคงที่อัตราพาราโบลิก (Parabolic rate constant, k_p) ของเหล็ก ODS ทุกเงื่อนไข

Condition	Equation	
Fe-18Cr ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 5.38 \times 10^3 \exp\left(\frac{-90{,}938.53\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-6)
Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 3.26 \times 10^5 \exp\left(\frac{-126{,}389.4\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-7)
Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 8.47 \times 10^5 \exp\left(\frac{-136{,}890\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-8)
Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 1.33 \times 10^6 \exp\left(\frac{-143{,}042.4\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-9)
Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 4.90 \times 10^3 \exp\left(\frac{-94{,}114.48\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-10)
Fe-18Cr-1.0Y_2O_3 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 7.09 \times 10^3 \exp\left(\frac{-94{,}338.96\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-11)
Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 2.50 \times 10^4 \exp\left(\frac{-104{,}806.3\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-12)
Fe-18Cr-0.5ZrO_2 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 4.71 \times 10^5 \exp\left(\frac{-127{,}877.6\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-13)
Fe-18Cr-1.0ZrO_2 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 2.44 \times 10^5 \exp\left(\frac{-126{,}564\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-14)
Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS	$k_{p,}(mg^2cm^{-4}s^{-1}) = 2.26 \times 10^5 \exp\left(\frac{-127{,}087.8\,\frac{J}{mol}}{RT}\right)$	(4-15)



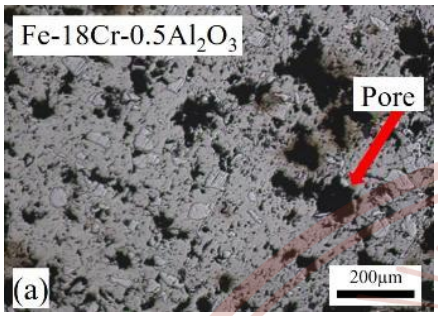
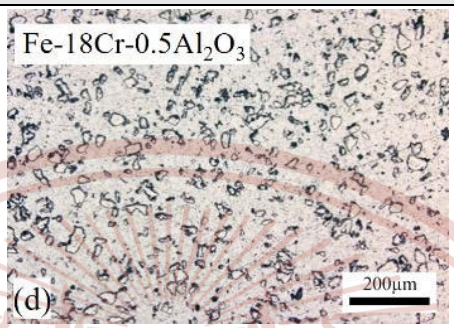
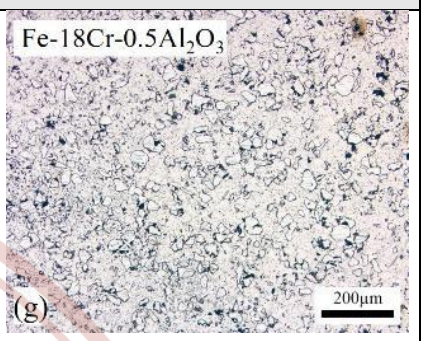
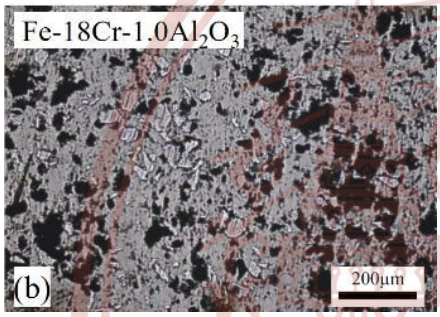
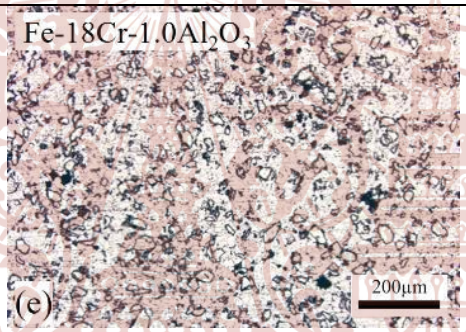
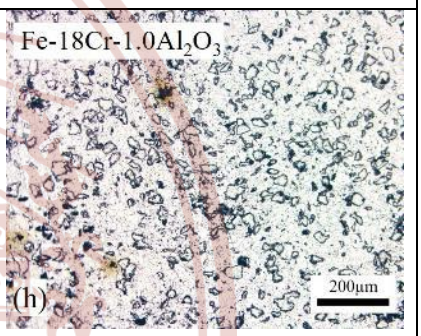
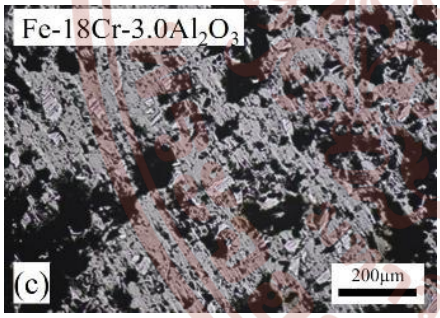
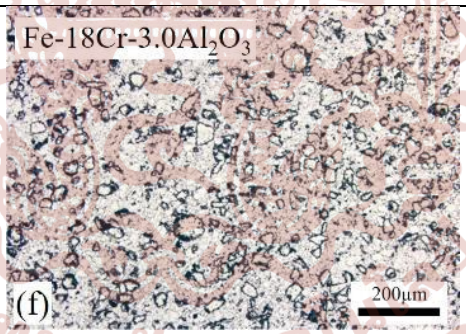
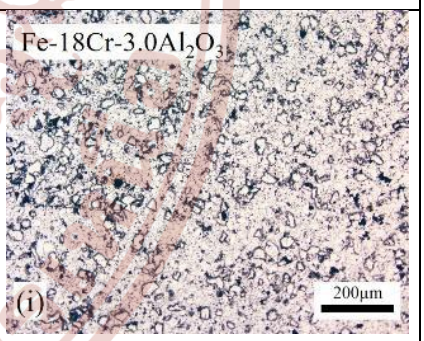
ภาพที่ 4-28 กราฟแท่งแสดงค่า k_p ที่ได้จากการคำนวณของชิ้นงานเหล็ก ODS ในทุกสัดส่วนการผสม ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์

4.3.2. เปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็ก ODS ที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ

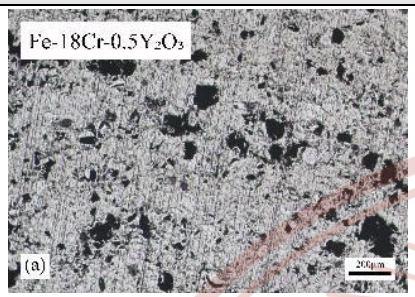
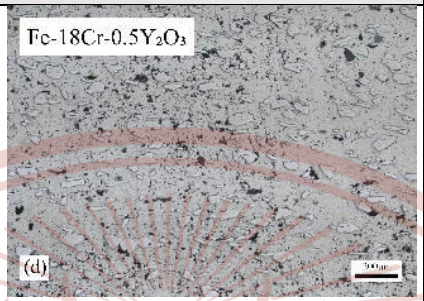
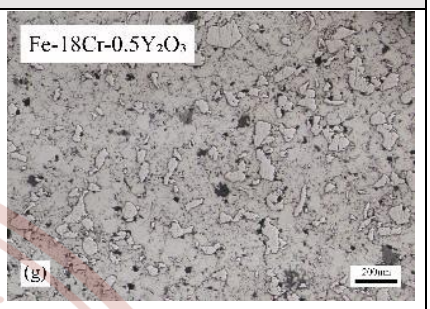
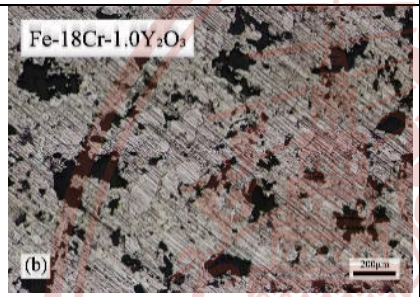
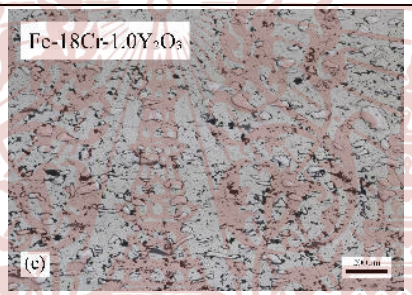
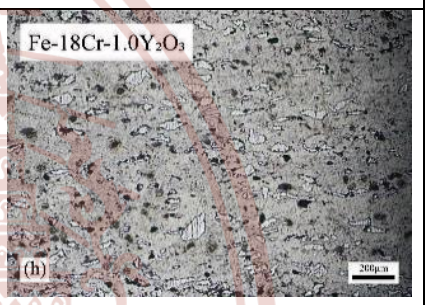
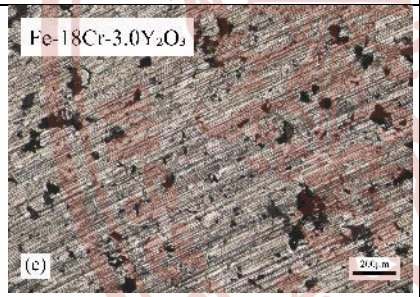
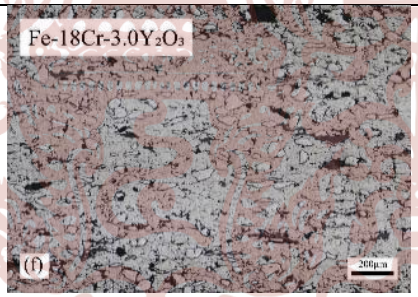
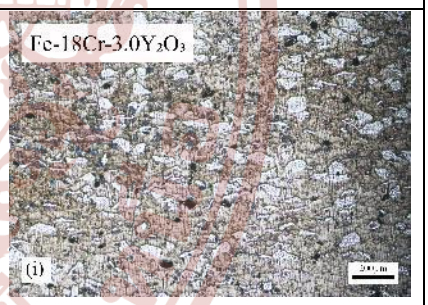
ภาพโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานกรีน ชิ้นงานซินเทอร์ และชิ้นงานภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกเงื่อนไข ดังแสดงในภาพที่ 4-29 – 4-31 โดยชิ้นงานกรีนจะปรากฏโครงสร้างรูพรุนสีดำขนาดใหญ่ที่ทุกสัดส่วนการบดผสม แต่โครงสร้างรูพรุนดังกล่าวจะมีขนาดเล็กลงภายหลังการอบซินเทอร์ นอกจากนั้นปรากฏโครงสร้างเฟสสีขาวที่มีรูปร่างทรงกลมไม่สม่ำเสมอกระจายตัวอยู่บนเนื้อพื้นของชิ้นงานซินเทอร์และชิ้นงานภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ

ภาพที่ 4-32 และ 4.33 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์รูพรุนของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ทุกเงื่อนไข ทั้งก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง ภายหลังการคำนวณปริมาณรูพรุนที่เกิดขึ้นต่อพื้นที่ผิวชิ้นงานด้วยโปรแกรม ImageJ ผลการทดลองพบว่าเปอร์เซ็นต์รูพรุน

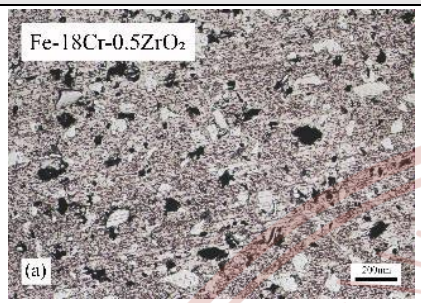
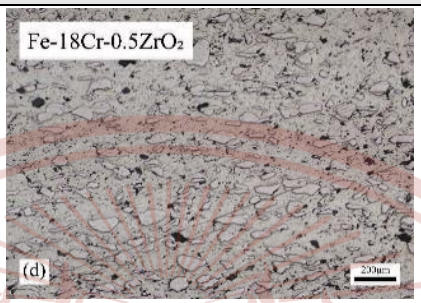
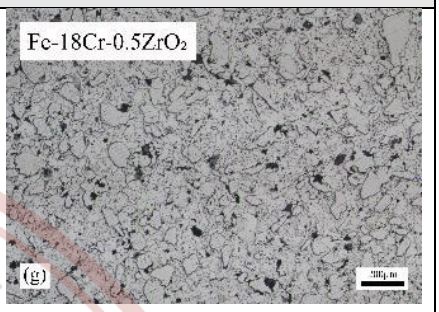
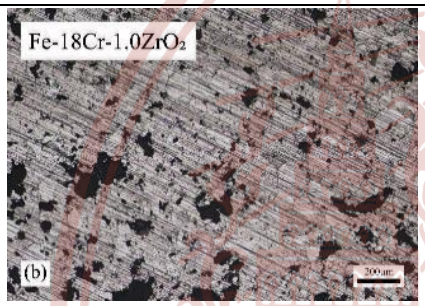
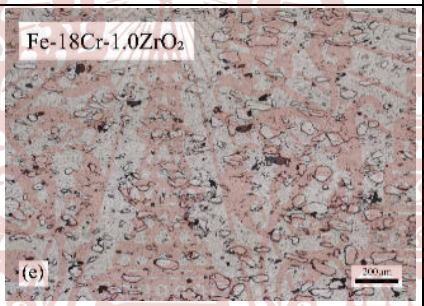
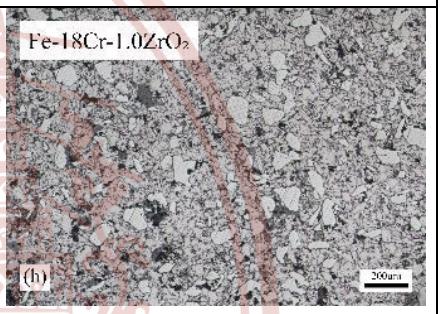
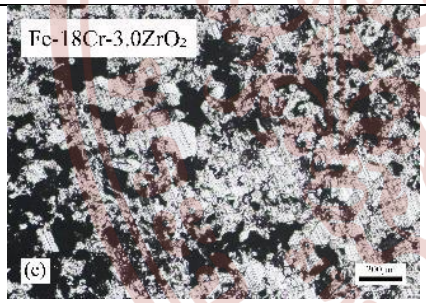
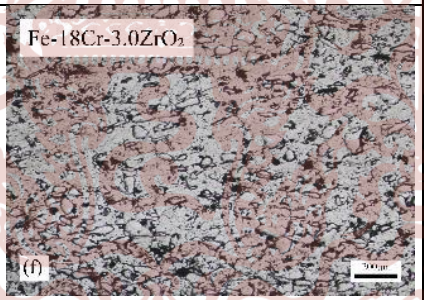
ของชิ้นงานกรีนทุกเงื่อนไขมีค่าลดลงภายหลังการอบซินเทอร์ ซึ่งจะสังเกตว่าอัตราการลดลงของรูพรุนของชิ้นงานกรีนภายหลังการอบซินเทอร์มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 5.86 – 7.42 เท่า ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากความร้อนขณะการอบซินเทอร์ และทำให้อนุภาคผงโลหะมีการรวมตัวเชื่อมต่อเป็นเนื้อเดียวกันเพิ่มขึ้น ซึ่งกลไกการลดลงของรูพรุนดังที่กล่าวไว้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Mehmet Turker [82] นอกจากนี้ ภายหลังจากการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์รูพรุนของชิ้นงานซินเทอร์ทุกเงื่อนไขมีค่าลดลงภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพในช่วงระหว่าง 1.41 – 1.61 เท่า อย่างไรก็ตาม งานวิจัยของ M.A. Auger, V และคณะ [83] กล่าวไว้ว่าการปรากฏของรูพรุนบนเมตริกซ์ของเหล็ก ODS จะส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุ โดยจะทำให้วัสดุมีสมบัติเปราะ (Brittle behavior) และอาจส่งผลต่อสมบัติเชิงกลในงานดังกล่าว เช่น การทดสอบแรงกระแทก นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าสัดส่วนรูพรุนที่เกิดขึ้นภายในชิ้นงานภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพไม่แตกต่างกับชิ้นงานภายหลังการอบซินเทอร์

Green parts	Sintered parts	After high-temperature degradation test
		
		
		

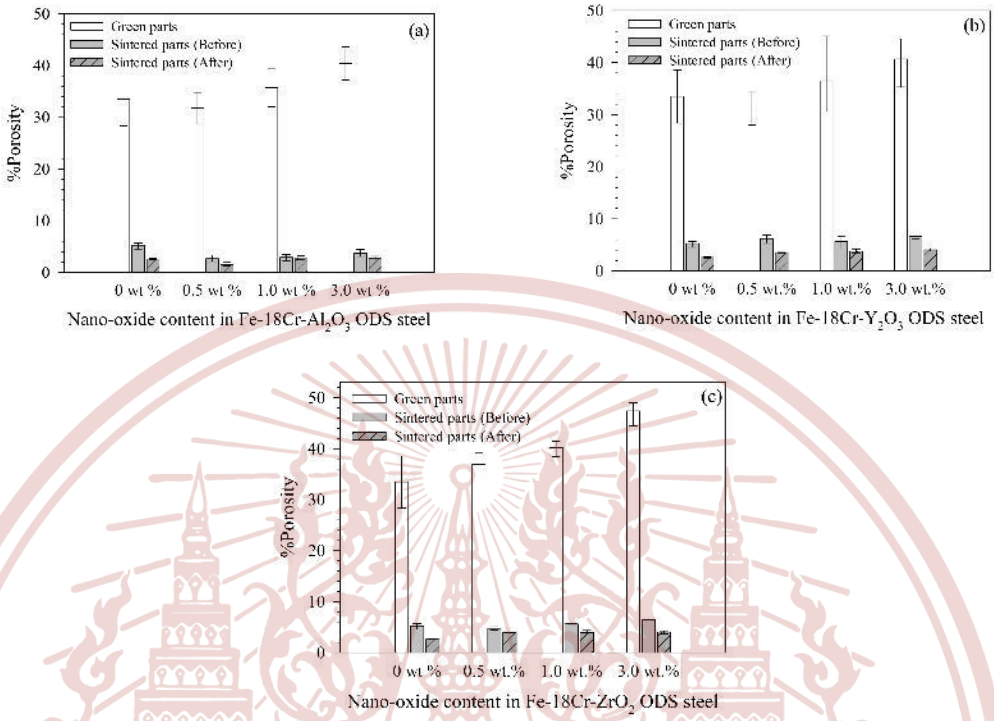
ภาพที่ 4-29 ภาพถ่ายโครงสร้างของชิ้นงานกรีน (a-c) ชิ้นงานซินเทอร์ (d-f) และชิ้นงานซินเทอร์ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ (g-i) ของเหล็ก ODS ชนิด Fe-18Cr-Al_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงที่กำลังขยาย 50 เท่า

Green parts	Sintered parts	After high-temperature degradation test
		
		
		

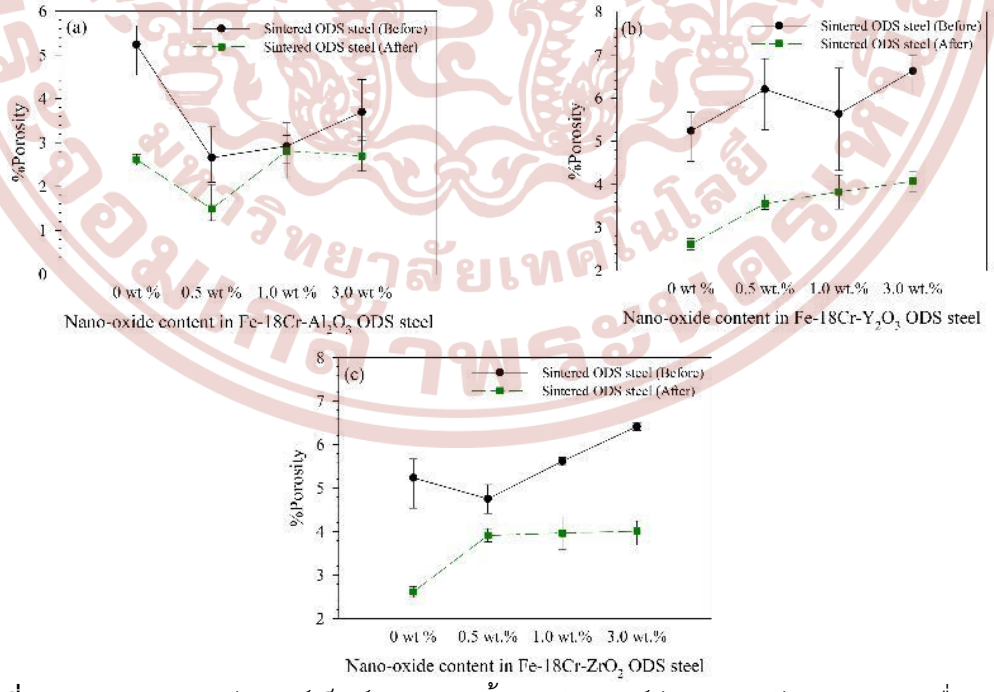
ภาพที่ 4-30 ภาพถ่ายโครงสร้างของชิ้นงานกรีน (a-c) ชิ้นงานซินเทอร์ (d-f) และชิ้นงานซินเทอร์ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ (g-i) ของเหล็ก ODS ชนิด Fe-18Cr-Y_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงที่กำลังขยาย 50 เท่า

Green parts	Sintered parts	After high-temperature degradation test
		
		
		

ภาพที่ 4-31 ภาพถ่ายโครงสร้างของชิ้นงานกรีน (a-c) ชิ้นงานซินเทอร์ (d-f) และชิ้นงานซินเทอร์ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ (g-i) ของเหล็ก ODS ชนิด Fe-18Cr-ZrO_2 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงที่กำลังขยาย 50 เท่า



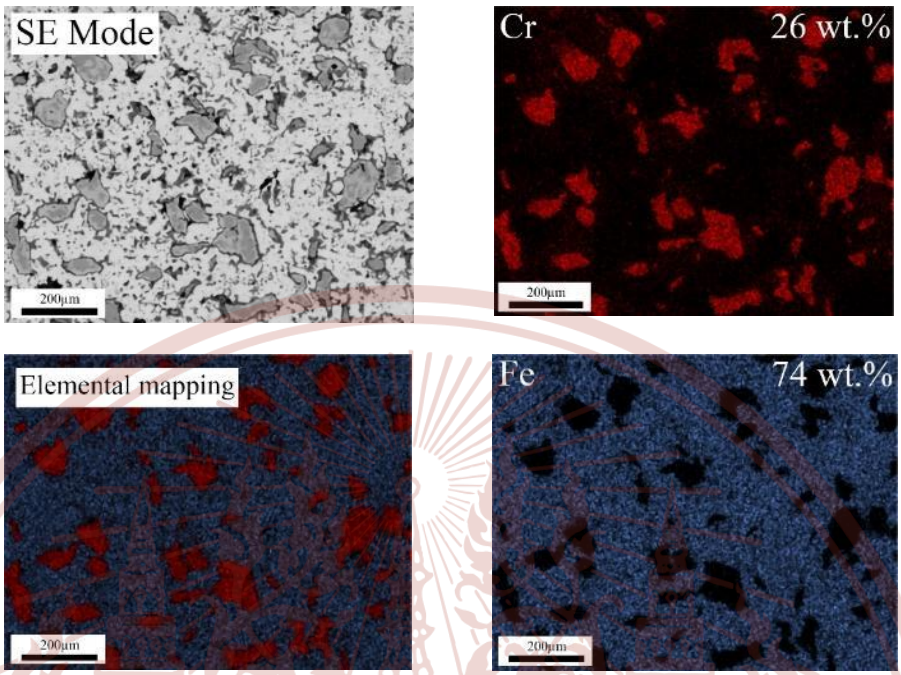
ภาพที่ 4-32 กราฟแสดงค่าเปอร์เซ็นต์รูพรุนของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS



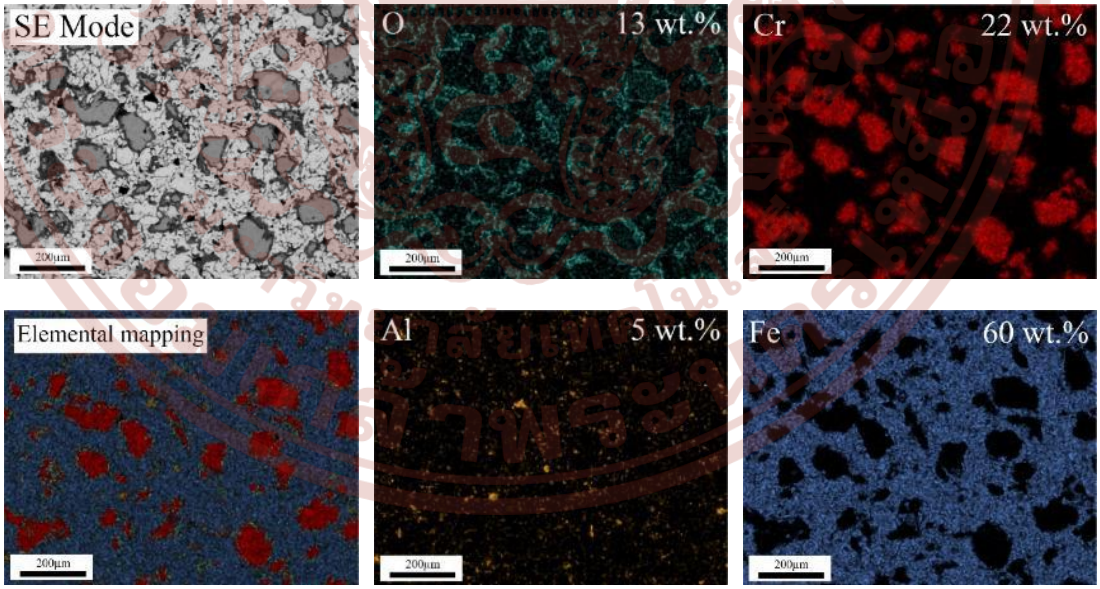
ภาพที่ 4-33 กราฟแสดงค่าเปอร์เซ็นต์รูพรุนของชิ้นงานซินเทอร์ก่อนและหลังทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2

ภาพที่ 4-34 ถึงภาพที่ 4-37 แสดงโครงสร้างจุลภาค และการกระจายตัวของธาตุต่างๆ ของเหล็ก Fe-18Cr ODS ที่ผสมและไม่ได้ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดภายหลังการอบซินเทอร์ พบว่าในชิ้นงานเหล็ก Fe-18Cr ODS ที่ไม่มีการผสมและผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ ปรากฏการรวมตัวของธาตุโครเมียม (สีแดง) และมีธาตุเหล็ก (สีน้ำเงิน) อยู่บริเวณรอบ และปรากฏธาตุออกซิเจน (สีฟ้า) บริเวณรอบของรอยต่อระหว่างเฟสทั้งสอง ซึ่งสันนิษฐานได้ว่า อนุภาคโครเมียมมีการกระจุกและรวมตัวกันในช่วงการอัดขึ้นรูปและกระบวนการซินเทอร์ อีกทั้งมีอากาศกักตัวอยู่ระหว่างก้อนโครเมียมและเนื้อพื้นของเหล็ก ภาพถ่ายที่ 4-35 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเหล็ก Fe-18Cr-3.0%Al_2O_3 ODS พบการกระจายตัวของธาตุอะลูมิเนียม (สีส้ม) ซึ่งแสดงถึงการมีอยู่ของอนุภาคนาโน Al_2O_3 อยู่ทั่วบริเวณเนื้อเหล็กและบริเวณเนื้อโครเมียม และพบการเกาะกลุ่มในปริมาณที่เล็กน้อยอย่างมาก ซึ่งการรวมกลุ่มที่น้อยของอนุภาคนาโน Al_2O_3 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Seyedhossein Miran [88] อีกทั้งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ XRD ที่ไม่สามารถตรวจพบอนุภาคนาโน Al_2O_3 ได้ ดังแสดงในภาพที่ 4-15

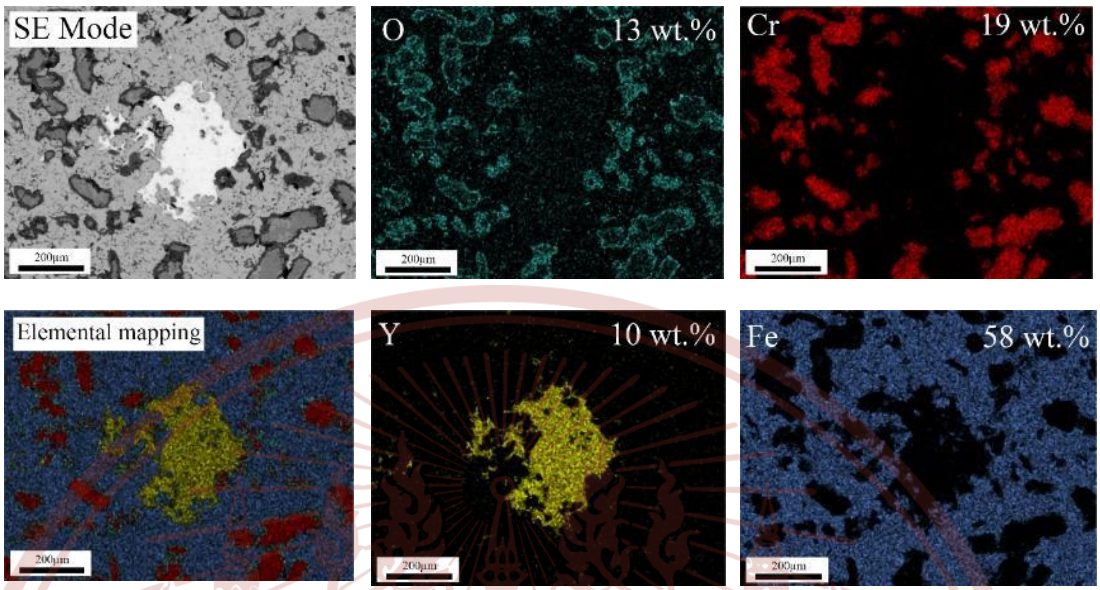
ภาพถ่ายที่ 4-36 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเหล็ก Fe-18Cr-3.0%Y_2O_3 ODS พบการเกาะกลุ่มของธาตุอิตเทรียม (สีเหลือง) ขนาดใหญ่ และพบการกระจายตัวของธาตุอิตเทรียมอยู่ทั่วบริเวณเนื้อเหล็กอยู่ในปริมาณเล็กน้อย ภาพถ่ายที่ 4-37 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเหล็ก Fe-18Cr-3.0%ZrO_2 ODS พบการกระจายตัวของธาตุเซอร์โคเนียม (สีชมพู) อยู่ทั่วบริเวณเนื้อเหล็ก และพบการเกาะกลุ่มของธาตุเซอร์โคเนียมในปริมาณที่เล็กน้อย ซึ่งจากการเปรียบเทียบการกระจายตัวของนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดพบว่า อนุภาคอิตเทรียมออกไซด์มีสมบัติการกระจายตัวที่น้อยที่สุด และพบการเกาะกลุ่มเป็นก้อนขนาดใหญ่ภายในเนื้อเหล็ก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของ Naoko Oono และคณะ [99] ตามมาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่พบการกระจายตัวของอนุภาคนาโนออกไซด์อยู่ทั่วบริเวณ และพบการเกาะกลุ่มในจำนวนน้อย และท้ายสุด อนุภาคนาโน Al_2O_3 ที่พบการกระจายตัวของอนุภาคนาโนออกไซด์อยู่ทั่วชิ้นงาน หรืออาจกล่าวได้ว่า อนุภาค Al_2O_3 มีความสามารถในการกระจายตัวได้ดีที่สุดในเหล็ก Fe-18Cr ODS



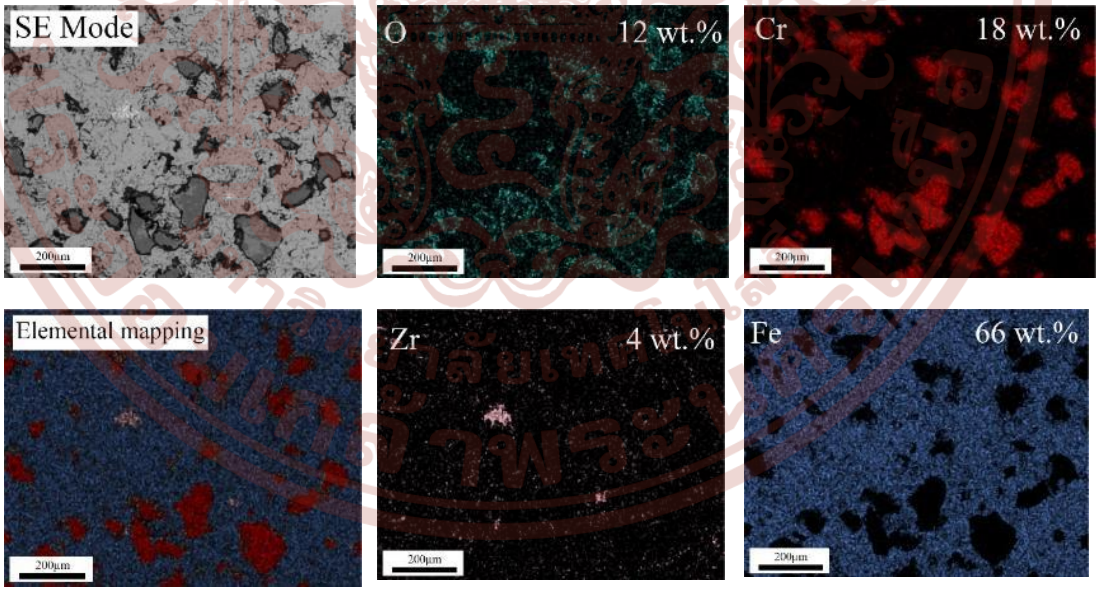
ภาพที่ 4-34 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



ภาพที่ 4-35 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า

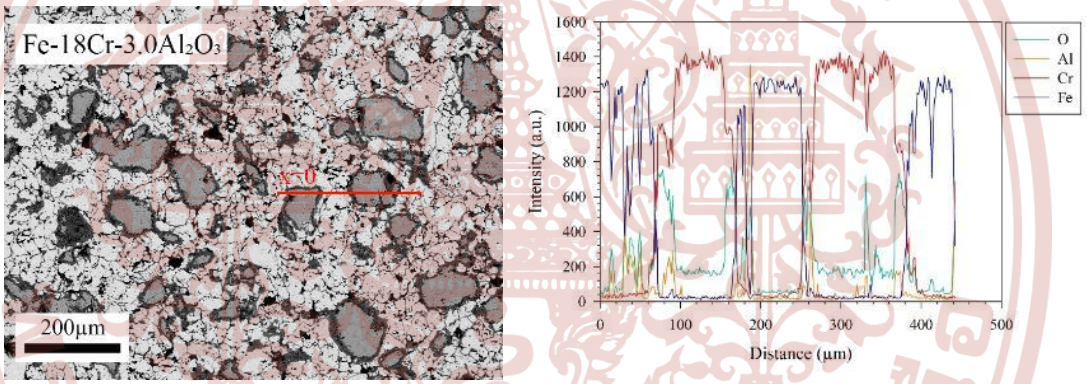


ภาพที่ 4-36 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า

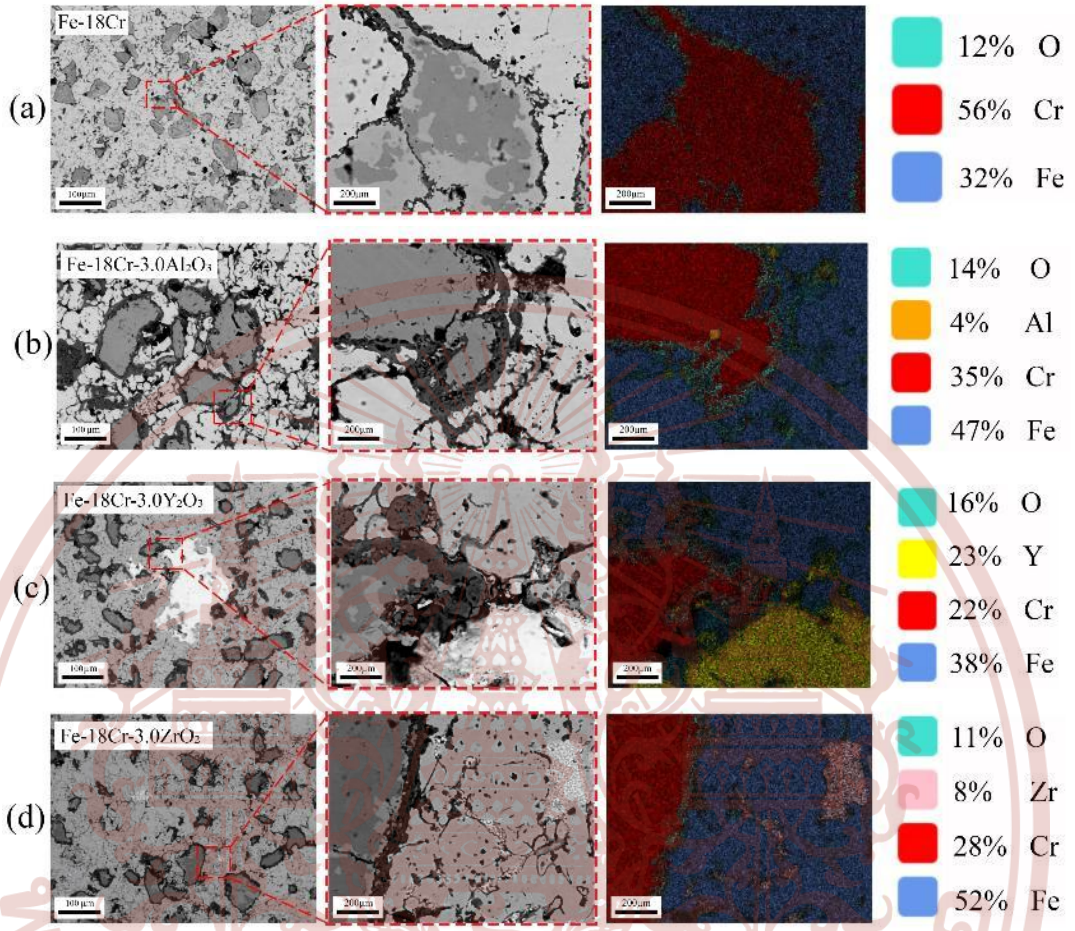


ภาพที่ 4-37 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า

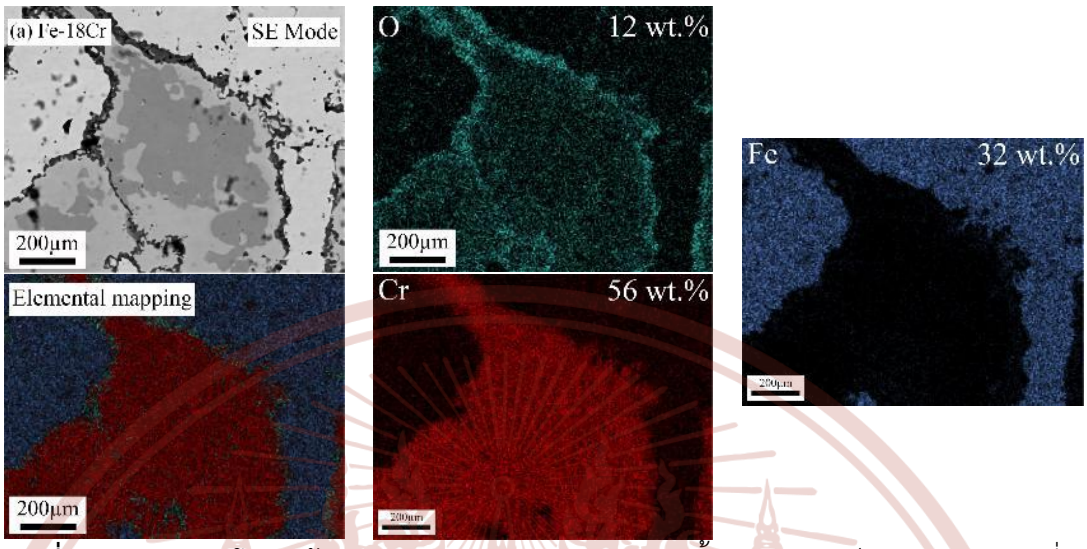
เมื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุต่างๆ ภายในชิ้นงานด้วยเทคนิค Line scan ปรากฏการกระจายตัวที่สูงของธาตุโครเมียมบริเวณเฟสสีดำ และธาตุเหล็กบริเวณเนื้อพื้นสีขาว จึงสันนิษฐานได้ว่าบริเวณสีเทาคือก้อนของผงโครเมียมที่เกิดการรวมตัวกันระหว่างการขึ้นรูป ดังแสดงในภาพที่ 4-38 และบริเวณรอยต่อ (แนวเส้นสีดำ) ระหว่างก้อนโครเมียมและเนื้อพื้นของเหล็กจะปรากฏการรวมตัวกันของออกซิเจนและอนุภาคนาโนที่เติมเข้าไปของแต่ละชิ้นงานโลหะผสม ดังแสดงในภาพที่ 4-39 – 4-43 จึงอาจสันนิษฐานได้ว่าอนุภาคนาโนออกไซด์จะไหลตัวเข้าสู่บริเวณรอยต่อหรือช่องว่างระหว่างเฟสโลหะหลักของโครเมียมและเหล็กระหว่างกระบวนการอัดขึ้นรูปและซินเทอร์ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการศึกษาก่อนหน้า [83] [100]



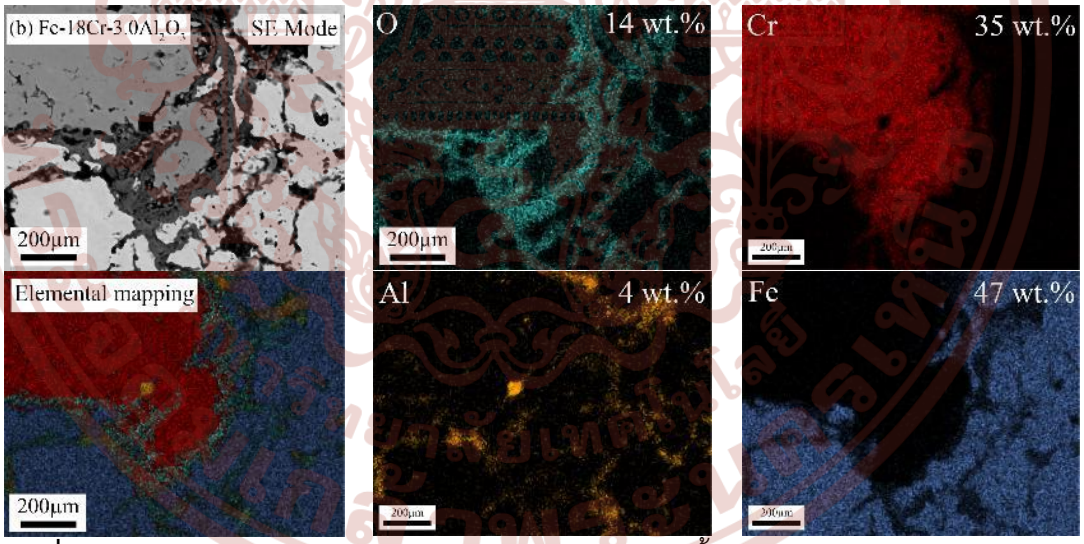
ภาพที่ 4-38 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับเทคนิค EDS (line scan) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



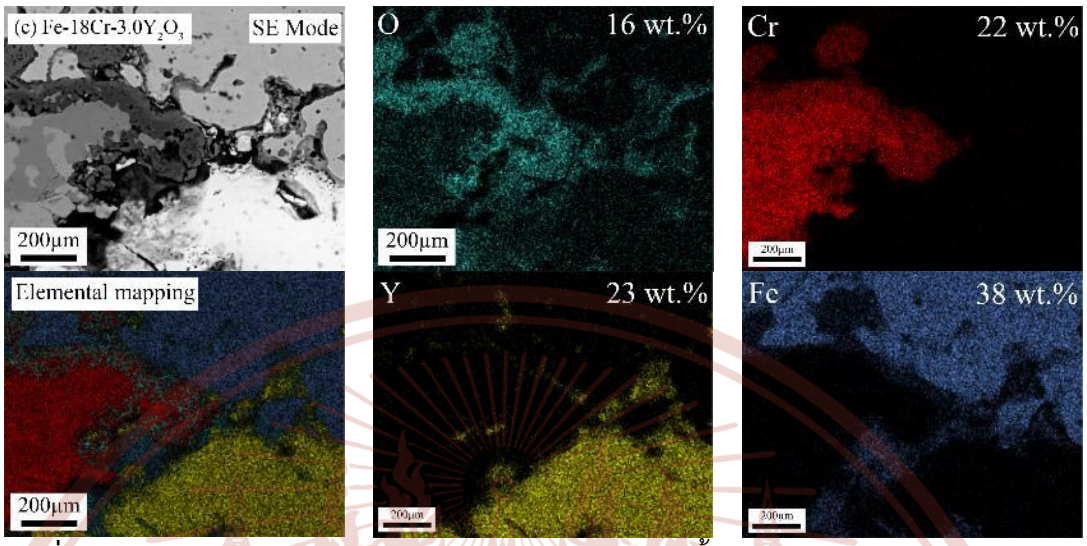
ภาพที่ 4-39 ภาพขยายภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr b) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 c) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ d) Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับเทคนิค EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



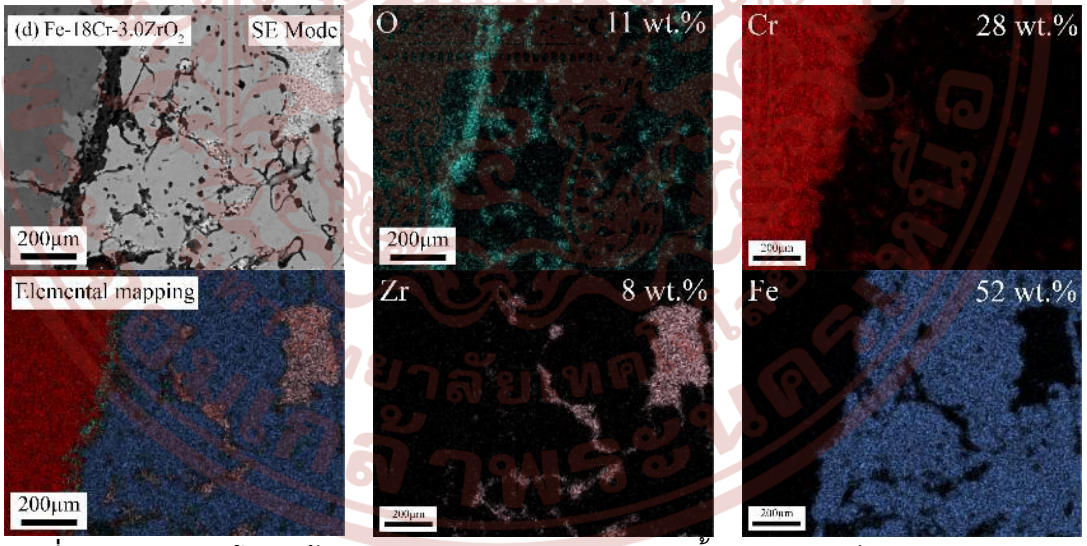
ภาพที่ 4-40 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ODS ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



ภาพที่ 4-41 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



ภาพที่ 4-42 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



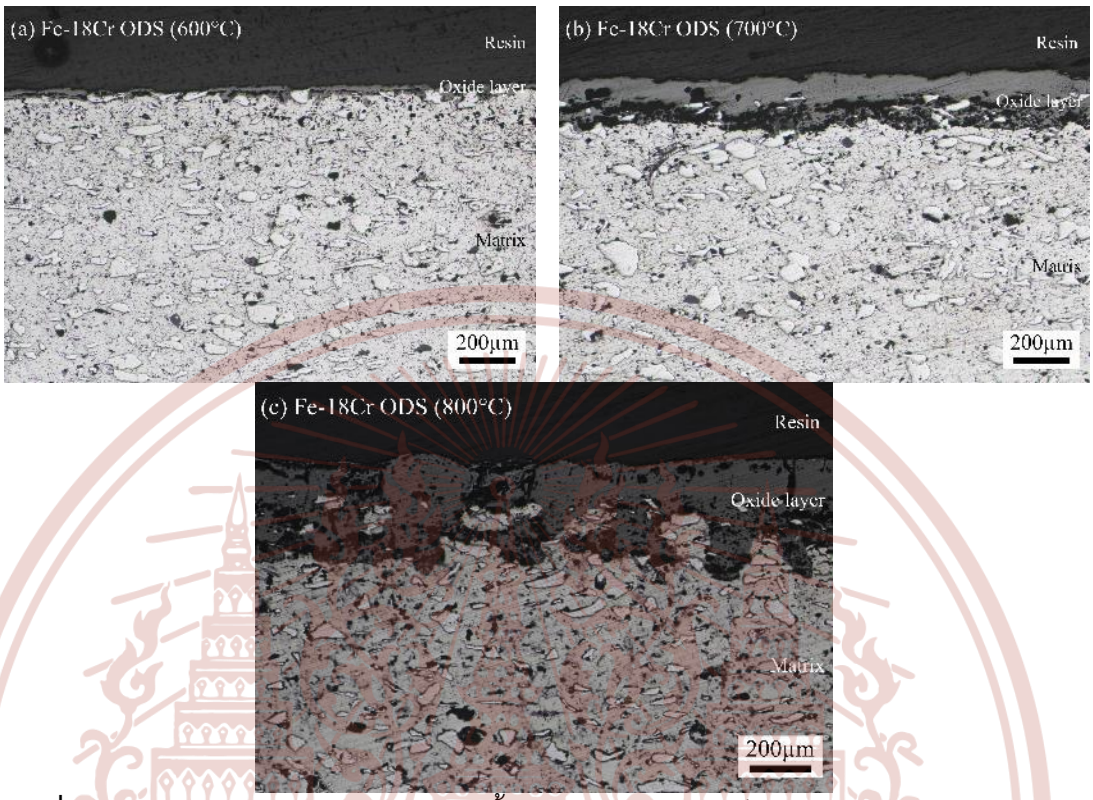
ภาพที่ 4-43 ภาพถ่ายโครงสร้างและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า

4.3.3. เปรียบเทียบโครงสร้างลักษณะของชั้นออกไซด์และองค์ประกอบทางเคมีภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก ODS

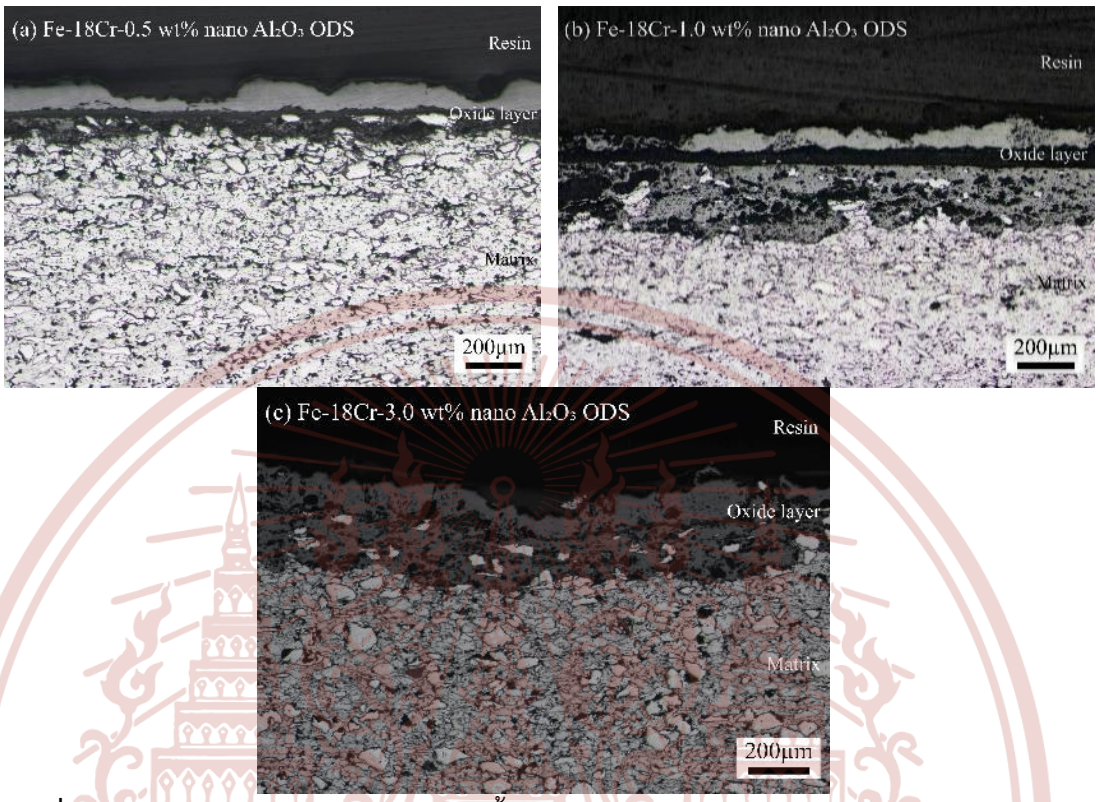
ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในสภาวะบรรยากาศไอน้ำจำลอง โดยปรากฏชั้นออกไซด์ที่มีสีดำคล้ำอยู่บนผิวชิ้นงานและจะมีความหนาของชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการทดสอบสูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4-44 – 4-47 และเมื่อทำการวัดขนาดชั้นออกไซด์ที่ปรากฏด้วยโปรแกรม ImageJ พบว่าชั้นออกไซด์ของชิ้นงานที่ไม่ได้ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์มีขนาดเท่ากับ 45.05±9.68 187.22±10.84 และ 327.01±54.58 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งความหนาของชั้นออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่า k_p ที่แสดงถึงอัตราการเกิดออกซิเดชันตามหลักจลนพลศาสตร์ของวัสดุที่อุณหภูมิสูง ดังที่ได้วิเคราะห์ในหัวข้อ 4.3.1 โดยชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ที่ทุกเงื่อนไขจะมีแนวโน้มของความหนาชั้นออกไซด์ที่ต่ำกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้ผสม และชิ้นงานที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ปริมาณสูงจะมีแนวโน้มของความหนาชั้นออกไซด์ที่สูงกว่าชิ้นงานที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ในปริมาณต่ำกว่า ซึ่งน่าจะสัมพันธ์กับปริมาณรูพรุนที่เพิ่มขึ้นภายหลังการเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนออกไซด์ อันเนื่องมาจากการรวมกลุ่มกันของอนุภาคนาโนออกไซด์ที่ทำให้ความสามารถในการเข้ากันได้ (Compatibility) ของอนุภาคนาโนออกไซด์ในเนื้อพื้นลดลง ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างสำหรับอากาศแพร่เข้าไป และเกิดเป็นชั้นออกไซด์ที่หนาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4-33 ก่อนหน้า

เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ปรากฏค่าความหนาเฉลี่ยของชั้นออกไซด์ที่ต่ำสุดที่ทุกสัดส่วนที่ช่วงระหว่าง 220-300 ไมโครเมตร และชิ้นงานที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 มีค่าความหนาต่ำรองลงมาที่ช่วงระหว่าง 240-320 ไมโครเมตร และ 300-340 ไมโครเมตร และสามารถวิเคราะห์ได้ว่าความหนาของชิ้นงานซินเทอร์ที่ไม่ได้ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์จะมีค่าลดลงมากถึง 48.6 36.2 และ 9 เปอร์เซ็นต์ เมื่อผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ตามลำดับ

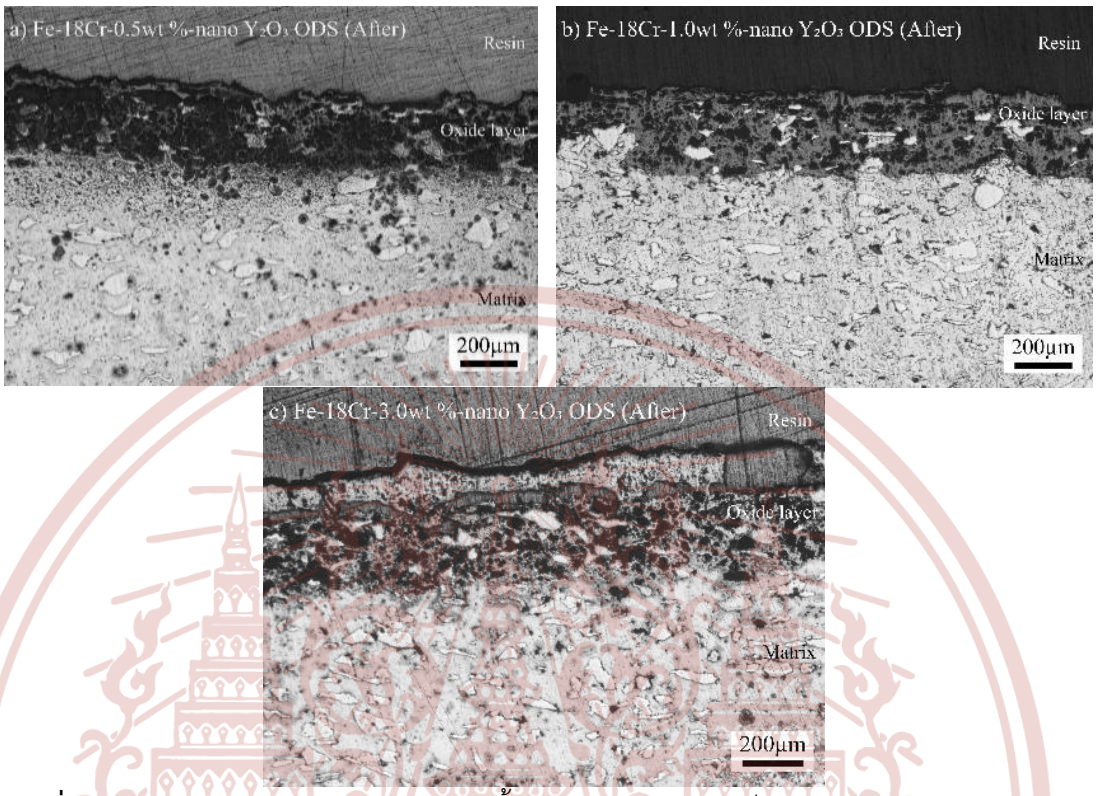
จากผลการทดลองข้างต้น จึงอาจสรุปได้ว่าการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิดสามารถลดการเกิดและโตของชั้นออกไซด์บนชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS โดยอนุภาคนาโน Al_2O_3 สามารถช่วยลดการเกิดออกซิเดชันได้สูงที่สุด และอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 ตามลำดับ



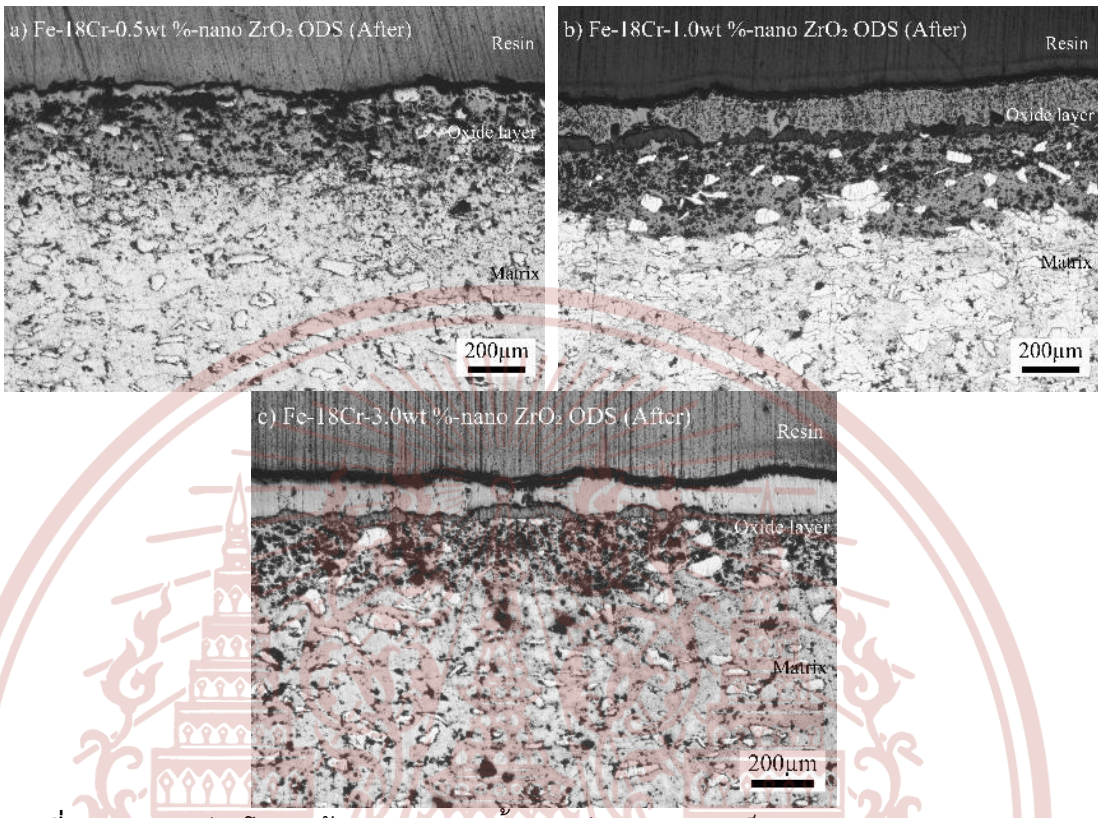
ภาพที่ 4-44 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ a) 600 องศาเซลเซียส b) 700 องศาเซลเซียส และ c) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง



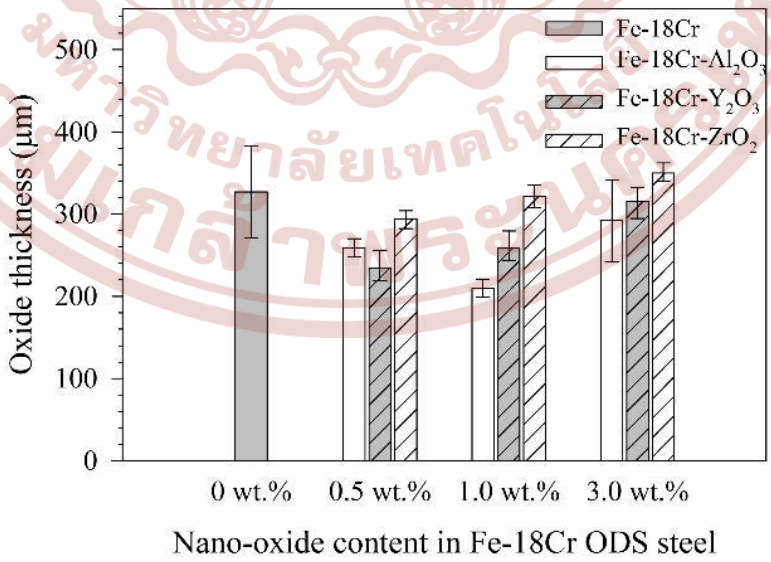
ภาพที่ 4-45 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก ODS a) Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง



ภาพที่ 4-46 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก ODS a) Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-1.0Y_2O_3 ODS c) Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

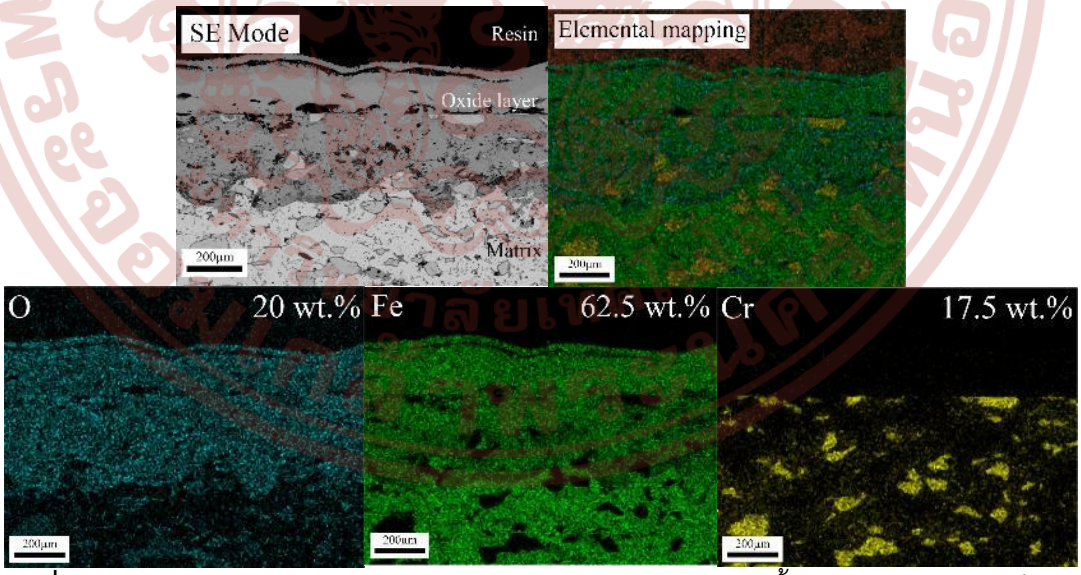


ภาพที่ 4-47 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก ODS a) Fe-18Cr-0.5ZrO_2 ODS b) Fe-18Cr-1.0ZrO_2 ODS และ c) Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

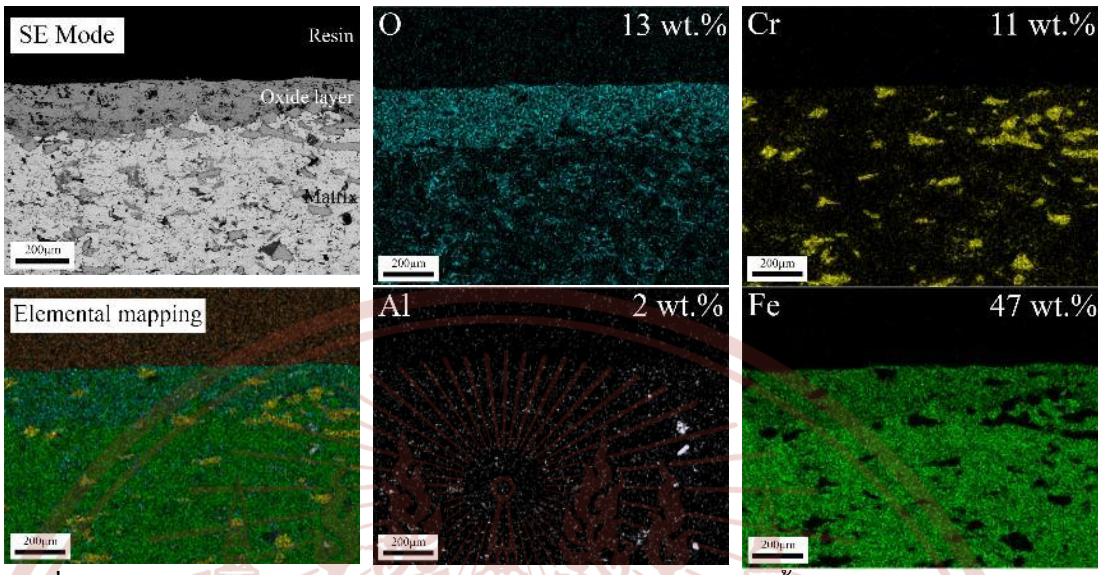


ภาพที่ 4-48 ความหนาของชั้นออกไซด์ที่ปรากฏบนเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

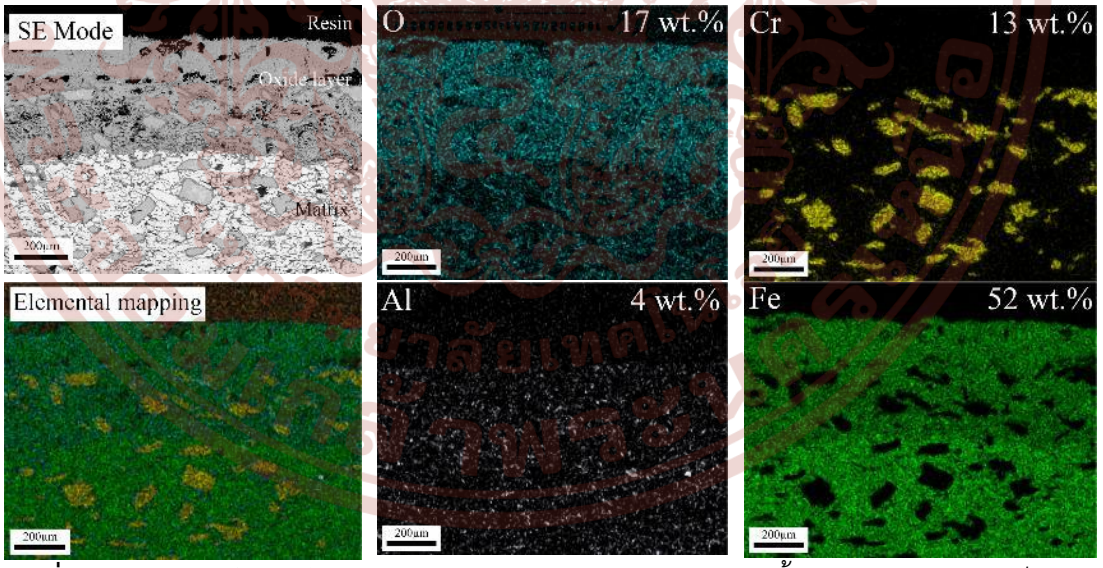
ภาพที่ 4-49 – 4-55 แสดงโครงสร้างจุลภาคภาพตัดขวางและการกระจายตัวของธาตุต่างๆ ของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก Fe-18Cr ODS ที่ผสมและไม่ได้ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบการกระจายตัวของธาตุออกซิเจน (สีฟ้า) และธาตุเหล็ก (สีเขียว) บริเวณชั้นด้านนอกและทั่วบริเวณชิ้นงาน ตามลำดับ ในทุกชิ้นงาน ซินเทอร์ของเหล็ก ODS จึงสามารถยืนยันการเกิดชั้นของเหล็กออกไซด์บนชิ้นงานเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังที่วิเคราะห์ไปก่อนหน้า และรูปแบบของการเกิดชั้นฟิล์ม และสอดคล้องกับงานวิจัยของ T. Kaito และคณะ [101] ที่พบออกไซด์ชั้นนอกเป็นชั้นออกไซด์ประกอบด้วยธาตุ Fe, O และออกไซด์ชั้นในที่ประกอบด้วยธาตุ Fe, Cr, O นอกจากนั้น ปรากฏการรวมตัวของธาตุโครเมียม (สีเหลือง) เป็นก้อนขนาดใหญ่อยู่ทั่วบริเวณชิ้นงานทั้งภายในชั้นออกไซด์และเนื้อพื้น อีกทั้งปรากฏการกระจายตัวของธาตุอะลูมิเนียม (สีขาว) ธาตุอิตเทรียม (สีเทา) และธาตุเซอร์โคเนียม (สีม่วง) เล็กน้อยภายในชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 ตามลำดับ ซึ่งธาตุดังกล่าวน่าจะเป็นอนุภาคนาโนออกไซด์ที่ผสมเข้าไปในชิ้นงานเหล็ก ODS โดยพบการกระจายตัวของธาตุเหล่านั้นเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนจาก 0.5 เป็น 3.0 เปอร์เซ็นต์



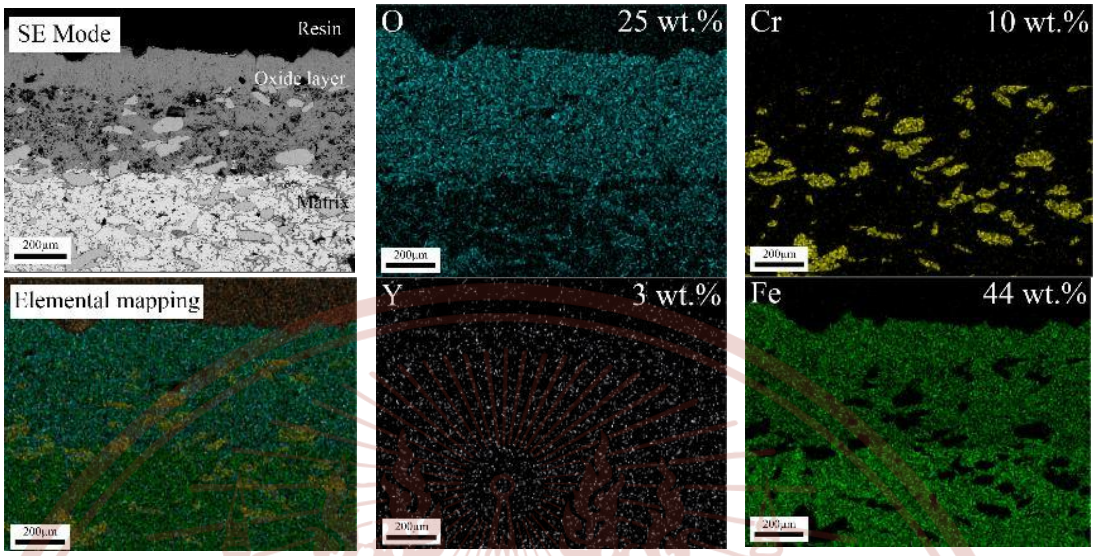
ภาพที่ 4-49 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



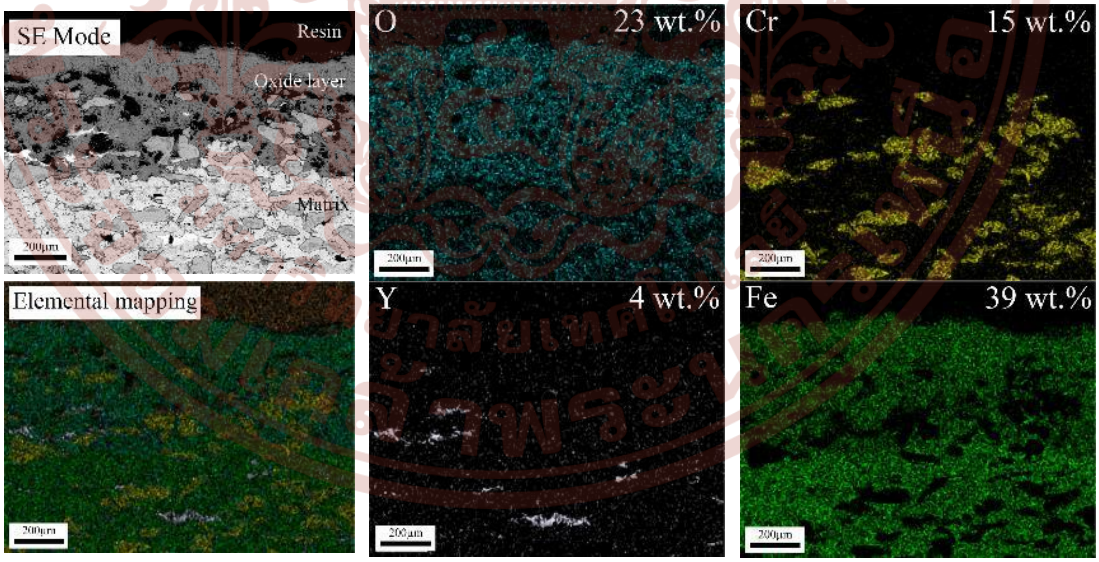
ภาพที่ 4-50 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



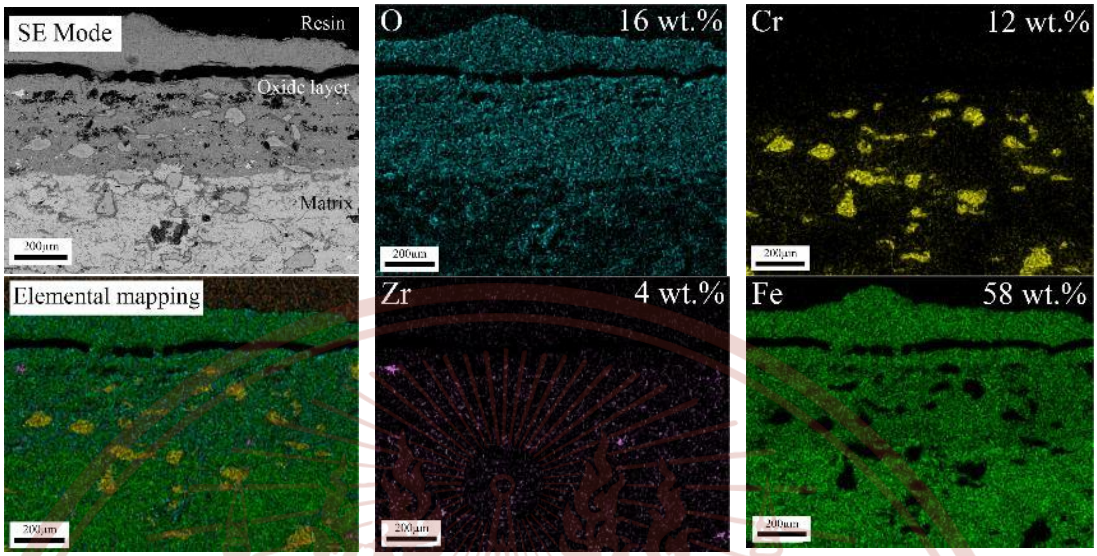
ภาพที่ 4-51 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



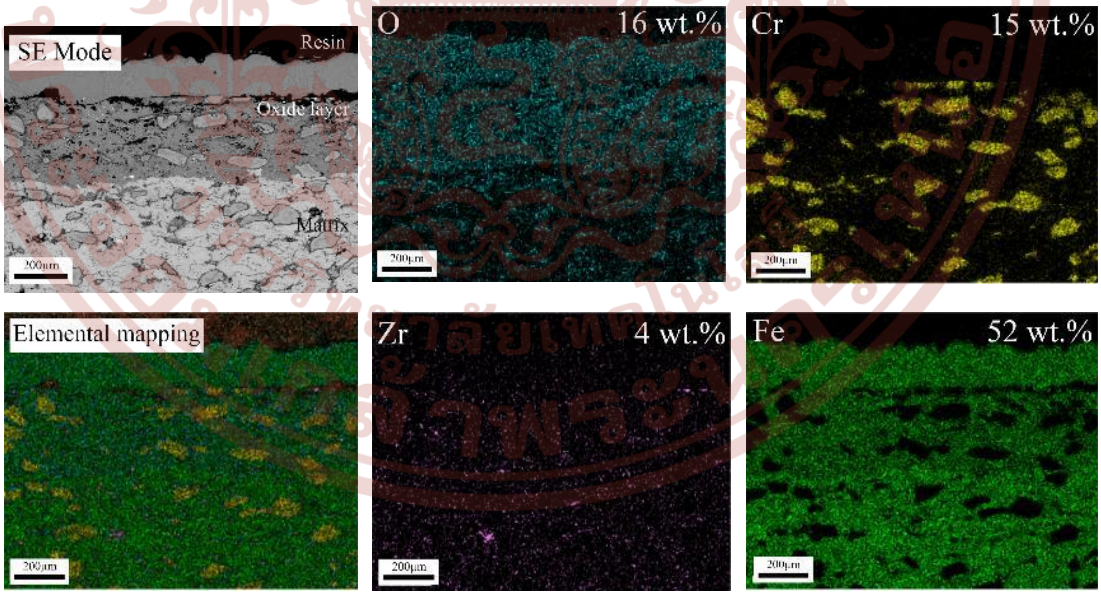
ภาพที่ 4-52 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



ภาพที่ 4-53 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



ภาพที่ 4-54 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr-0.5 ZrO_2 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า



ภาพที่ 4-55 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัดขวางของเหล็ก Fe-18Cr-3.0 ZrO_2 ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ FE-SEM ที่ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ EDS (mapping) ที่กำลังขยาย 200 เท่า

การเกิดออกไซด์อย่างรวดเร็วบนเหล็กที่ถูกออกซิไดซ์ในบรรยากาศที่มีไอน้ำ อาจวิเคราะห์ได้จากการแพร่ของไอน้ำในรูปของไฮดรอกซิล (OH^-) และออกซิเจน (O^{2-}) ที่ได้จากการปฏิกิริยาแตกตัวดังสมการที่ (4-16) – (4-20) [102] [103] ซึ่งรัศมีของไฮดรอกซิล (OH^-) และออกซิเจน (O^{2-}) มีขนาดเล็กมากที่ 140 และ 95 pm ตามลำดับ [104] อีกทั้งไฮโดรเจนสามารถแตกตัวเป็นไฮโดเจนแทรก (Hydrogen insitial form, $\mathrm{H_i^{\bullet}}$) ส่งซึ่งผลให้สามารถแทรกตัวผ่านออกไซด์หรือทำให้เกิดช่องว่างโลหะ (Metal Vacancy, $V_M^{z\prime}$) และช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen Vacancy, $V_O^{z\bullet}$) ตามสมการที่ (4-19) – (4-24) ได้อย่างรวดเร็วไปยังส่วนด้านในของสเกล และเร่งการก่อตัวของสเกลภายในได้

$$H_2O_{(g)} + s \rightarrow OH - s + \frac{1}{2}H_{2(g)} \quad (4\text{-}16)$$

$$OH - s \rightarrow O - s + \frac{1}{2}H_{2(g)} \quad (4\text{-}17)$$

$$\frac{1}{2}H_2 \leftrightarrow H_i^{\cdot} + e' \quad (4\text{-}18)$$

$$3H_2O \leftrightarrow 3O_O + 2V_M^{\prime\prime\prime} + 6H_i^{\cdot} \quad (4\text{-}19)$$

$$3H_2O + 3V_O^{\cdot\cdot} \leftrightarrow 3O_O + 6H_i^{\cdot} \quad (4\text{-}20)$$

เมื่อ $OH - s$ และ $O - s$ คือ ไฮดรอกซิลและออกซิเจนที่ดูดซับบนผิวเหล็ก

และ O_O คือ ออกซิเจนแทรกที่

ดังนั้นการลดลงของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นและความหนาของชั้นออกไซด์บนชิ้นงานเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิด สันนิษฐานได้ว่าเป็นผลมาจากการขัดขวางของอนุภาคนาโนดังกล่าวต่อการแทรกตัวของสปีชีส์และดีเฟ็กต์ที่เกิดจากไอน้ำและลดการลามตัวของชั้นออกไซด์ในที่สุด

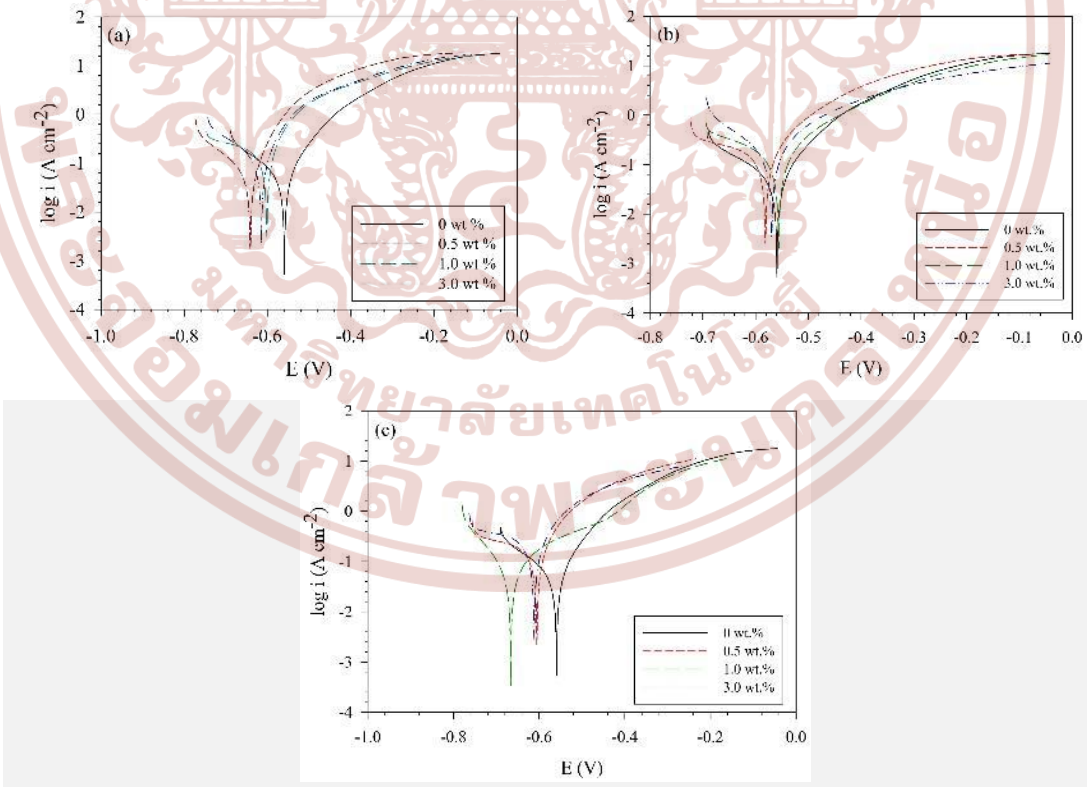
4.4. การเปรียบเทียบสภาพต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

ในการทดสอบนี้เป็นการเปรียบเทียบสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงาน Fe-18Cr ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทุกเงื่อนไข ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงในสภาวะที่มีไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ โดยผลการทดสอบที่แสดงเป็นเส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงานซินเทอร์และภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่ทุกสัดส่วนการบดผสม แสดงในภาพที่ 4-56 และ 4-57 พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (Corrosion potential, E_{corr}) ของชิ้นงานซินเทอร์ทุกเงื่อนไขก่อนการทดสอบการเสื่อมสภาพมีค่าระหว่าง -0.64±0.01 V ถึง -0.56±0.02 V และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงระหว่าง -0.59±0.03 V ถึง -0.35±0.02 V ภายหลังการทดสอบ และเมื่อนำมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อนต่อพื้นที่ทดสอบ (Corrosion current density, i_{corr}) ของชิ้นงานก่อนการทดสอบการเสื่อมสภาพจะมีค่าแสดงดังในภาพที่ 4-58 (a-c) และตารางที่ 4-8 ซึ่งจะสังเกตได้ว่าค่า i_{corr} ของชิ้นงานซินเทอร์มีค่าลดลงภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพประมาณ 2-3 เท่า จึงสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานภายหลังการทดสอบมีค่าความต้านทานการกัดกร่อนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีสาเหตุหลักมาจากการลดลงของปริมาณรูพรุนภายในชิ้นงานซินเทอร์หลังการทดสอบดังที่ได้กล่าวในหัวข้อที่ 4.3.1 โดยการมีปริมาณรูพรุนที่น้อยจะช่วยลดการแพร่ซึมของสารละลายกัดกร่อน และส่งผลต่อการลดอัตราการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นในชิ้นงานได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของ Deviprasanna Mohanty และคณะ [105]

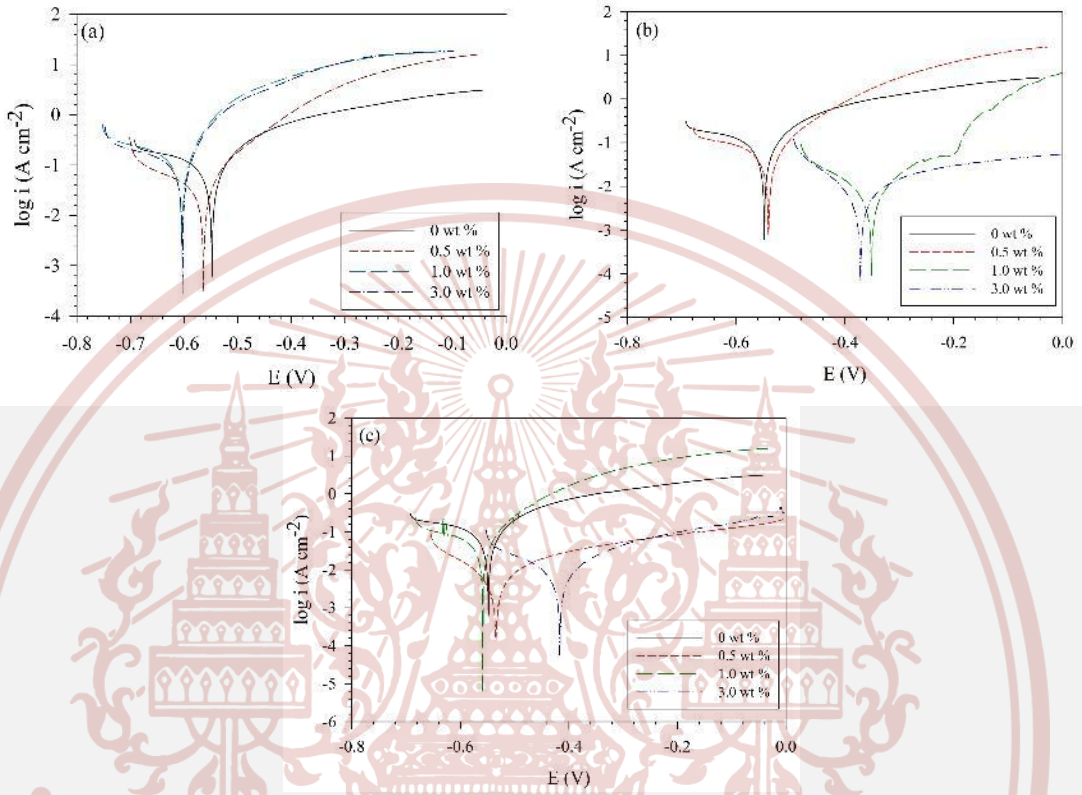
เมื่อเปรียบเทียบชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์แตกต่างกัน พบว่าชิ้นงานซินเทอร์ทั้งสามชนิดก่อนการทดสอบมีค่า E_{corr} ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 จะมีค่า E_{corr} ที่เพิ่มขึ้นและ i_{corr} ที่ลดลงภายหลังการทดสอบเสื่อมสภาพโดยเฉพาะชิ้นงานผสมอนุภาคนาโนเกิน 1.0 wt% และเมื่อพิจารณาอิทธิพลของสัดส่วนของอนุภาคที่แตกต่างกัน พบว่าสัดส่วนของอนุภาคที่แตกต่างกันไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า E_{corr} และ i_{corr} แต่ชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 ภายหลังการทดสอบจะมีแนวโน้มของค่า E_{corr} ที่เพิ่มขึ้นและ i_{corr} ที่ลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนอนุภาคนาโน กล่าวคือค่า i_{corr} ของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 จะลดลงประมาณ 3 เท่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนอนุภาคนาโนจาก 0.5 wt% เป็น 1.0 wt% และชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน ZrO_2 จะมีค่าลดลงประมาณ 1.13 และ 1.42 เท่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนอนุภาคนาโนจาก 0.5 wt% เป็น 1.0 wt% และ 3.0 wt% ตามลำดับ และสังเกตได้ว่าการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนอนุภาคนาโนออกไซด์ไม่ส่งผลต่อเปลี่ยนแปลงของค่า E_{corr} และ i_{corr}ของชิ้นงาน

ซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ นอกจากนั้นเมื่อนำค่า i_{corr} ที่ได้ไปคำนวณหาค่าอัตราการกัดกร่อน (Corrosion rate) ตามการคำนวณดังแสดงในภาคผนวก จ จะแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 มีค่าต่ำมากถึง 0.081 และ 0.087 มิลลิเมตรต่อปี ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4-9

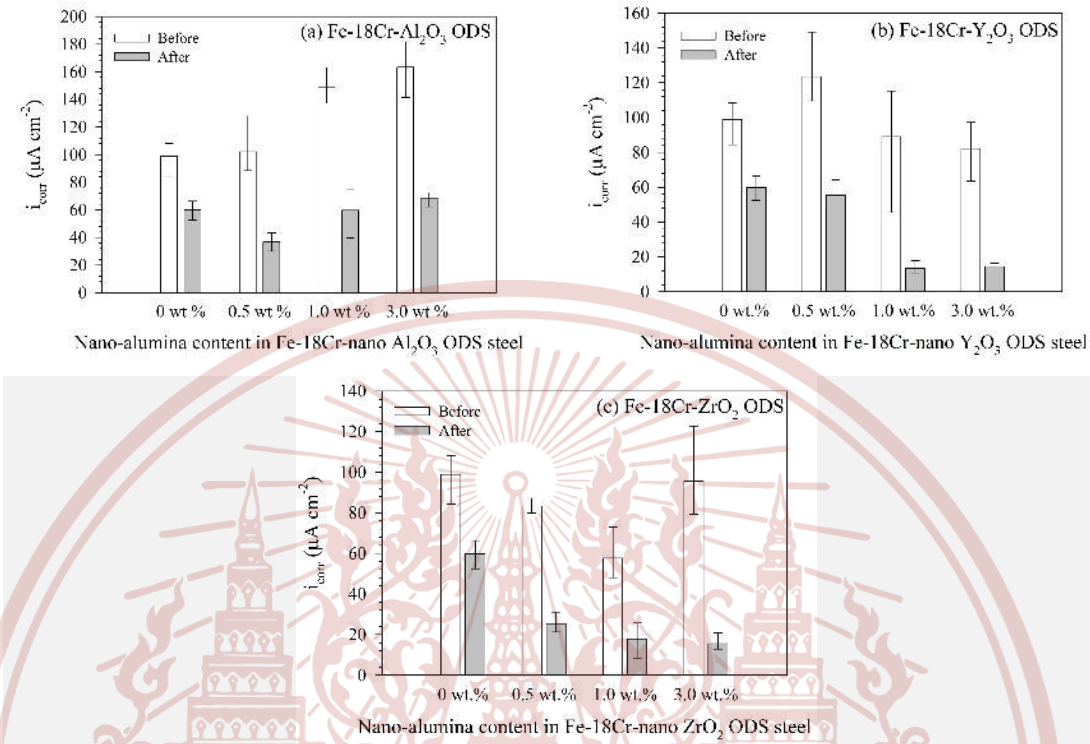
จากผลการวิเคราะห์ข้างต้น อาจสรุปได้ว่าสภาพต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานซินเทอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นภายหลังการทดสอบที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการลดลงของรูพรุนที่มีอยู่ภายในชิ้นงานซึ่งทำให้การแพร่ซึมและทำปฏิกิริยาของสารละลายในสภาวะการกัดกร่อน (Corrosion media) ลดลง และสภาพต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานซินเทอร์จะเพิ่มขึ้น 1.13 และ 3 เท่าเมื่อเติมอนุภาคนาโน ZrO_2 และ Y_2O_3 มากถึง 1.0 wt% ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของสภาพการต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานซินเทอร์ เมื่อเติมอนุภาคนาโน ZrO_2 และ Y_2O_3 ที่สูงมาก อาจสันนิษฐานได้ว่า เกิดจากสมบัติของกลุ่มแร่ออกไซด์หายาก (Rare earth) ซึ่งช่วยลดความพรุนตัวและเพิ่มความแข็ง รวมถึงความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนให้แก่ชิ้นงานได้



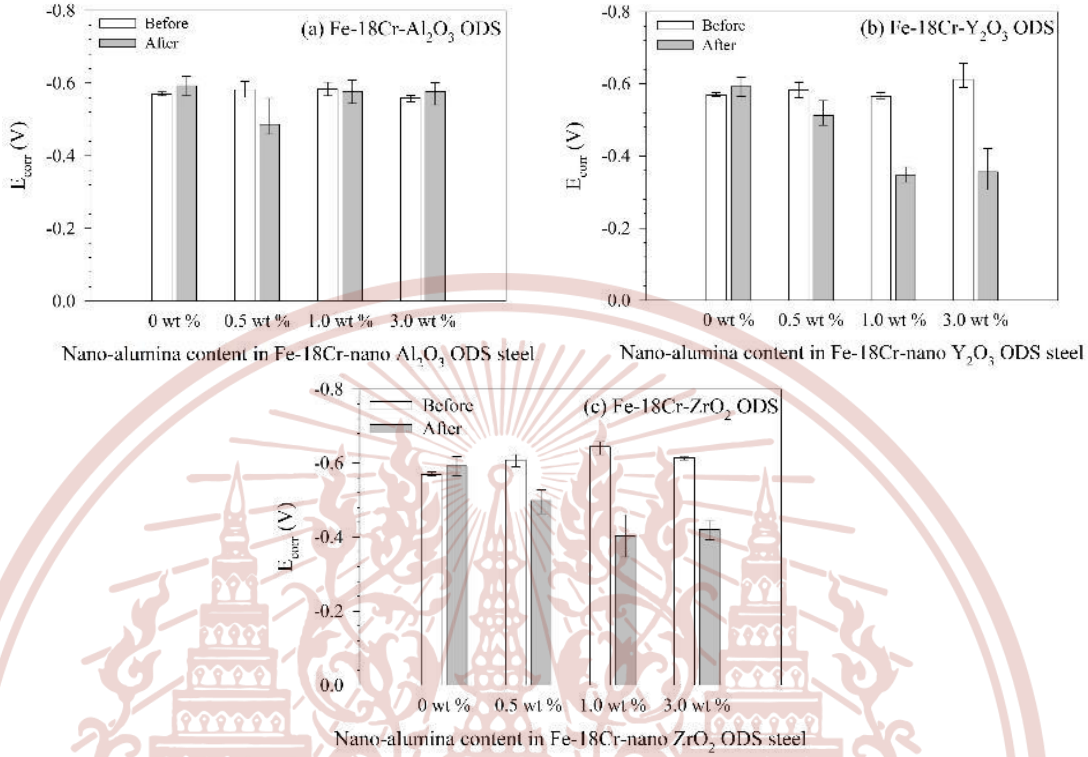
ภาพที่ 4-56 เส้นโค้งโพลาไรเซชันของของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS ที่ทุกเงื่อนไข ก่อนการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง



ภาพที่ 4-57 เส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS ที่ทุกเงื่อนไข ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง



ภาพที่ 4-58 กราฟเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนต่อพื้นที่ทดสอบของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-Y_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง



ภาพที่ 4-59 ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS b) Fe-18Cr-Y_2O_3 ODS และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

ตารางที่ 4-8 ค่า i_{corr} ของชิ้นงานซินเทอร์ Fe-18Cr ODS ทุกเงื่อนไข ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ หน่วย $\mu A\ cm^{-2}$

Condition	Before	After
Fe-18Cr	98.95±10.40	59.89±4.94
Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS	102.20±15.52	36.72±6.65
Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS	149.05±8.75	134.19±7.44
Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS	163.35±16.29	68.59±3.47
Fe-18Cr-0.5Y_2O_3 ODS	123.41±13.82	59.89±5.64
Fe-18Cr-1.0Y_2O_3 ODS	88.96±26.37	13.34±7.80
Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS	82.11±15.08	14.46±5.17
Fe-18Cr-0.5ZrO_2 ODS	83.38±3.78	25.43±5.64
Fe-18Cr-1.0ZrO_2 ODS	57.71±15.16	17.90±7.80
Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS	95.72±16.41	15.62±5.17

ตารางที่ 4-9 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการคำนวณหาอัตรากัดกร่อน (Corrosion Rate)

Sample	Corrosion rate (mm $year^{-1}$)
Fe-18Cr ODS	0.334
Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS	0.383
Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 ODS	0.081
Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ODS	0.087

4.5. การเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของชิ้นงานเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ

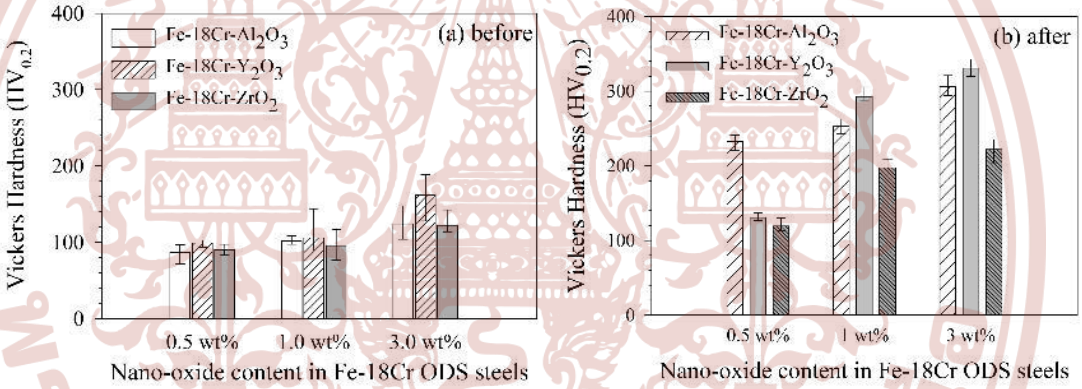
4.5.1. การวิเคราะห์ค่าความแข็งของเหล็ก ODS ก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

เมื่อทดสอบความแข็งของชิ้นงานซินเทอร์ด้วยเครื่องทดสอบความแข็งระดับจุลภาคด้วยเครื่องไมโครวิกเกอร์ส พบว่าความแข็งระดับจุลภาคของชิ้นงานเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3, Y_2O_3 และ ZrO_2 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนอนุภาคนาโน ดังแสดงในภาพที่ 4-60 โดยจะมีค่าความแข็งสูงที่สุดที่สัดส่วน 3 เปอร์เซ็นต์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 124.10±19.64, 161.88±29.35 และ 122.06±11.94 HV ในชิ้นงาน Fe-18Cr-3Al_2O_3, Fe-18Cr-3Y_2O_3 และ Fe-18Cr-3ZrO_2 ตามลำดับ และมีค่าใกล้เคียงกับเหล็ก Fe-14Cr ODS ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี HIP และมีความแข็งประมาณ 180 $HV_{0.1}$ ตามงานวิจัยก่อนหน้าของ Gil, E. และคณะ [106] และจะสังเกตได้ว่าชิ้นงานเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 มีค่าความแข็งสูงที่สุดที่ทุกสัดส่วนการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ที่ 99.18±3.30, 105.76±23.26 และ 161.88±29.35 HV ที่สัดส่วน 0.5, 1.0 และ 3.0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทั้ง 3 ชนิดสามารถช่วยเพิ่มความแข็งระดับจุลภาคให้แก่เหล็ก ODS ภายหลังการอบซินเทอร์ได้

เมื่อทำการทดสอบความแข็งระดับจุลภาคของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผ่านการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสด้วยเครื่องทดสอบความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์ส พบว่าความแข็งระดับจุลภาคของชิ้นงานเหล็ก ODS ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 มีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าชิ้นงานซินเทอร์ในทุกเงื่อนไขประมาณ 2.5 – 3 เท่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของ Pengfei Zheng และคณะ [107] โดยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนอนุภาคนาโน ดังแสดงในภาพที่ 4-52 โดยจะมีค่าความแข็งสูงที่สุดที่สัดส่วน 3 เปอร์เซ็นต์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 306.12±13.07 330.74±8.69 และ 221.9±14.92 HV ในชิ้นงาน Fe-18Cr-3.0Al_2O_3, Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 และ Fe-18Cr-3.0ZrO_2 ตามลำดับ สังเกตได้ว่าภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง พบว่าชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ปริมาณน้อยที่ 0.5 wt% จะมีค่าความแข็งสูงสุดเมื่อเติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 แต่เมื่อผสมอนุภาคนาโนออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นที่ 1.0 และ 3.0 wt% ค่าความแข็งสูงสุดจะตรวจพบเมื่อเติมอนุภาคนาโน Y_2O_3 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของ Mihailo R. Mrdak [108]

ดังนั้นอาจวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 จะให้ค่าความแข็งระดับจุลภาคสูงมากถึง 232.60±9.52 HV เมื่อเติมสัดส่วนเพียงเล็กน้อยที่ 0.5 wt% ซึ่งอาจมีสาเหตุจาก

อิทธิพลของอนุภาคสารเสริมแรง Al_2O_3 มีความแข็งโดยทั่วไปที่สูงมากระหว่าง 1500 - 2000 HV [109] และความแข็งของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 และจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องลักษณะเส้นตรงเมื่อเพิ่มสัดส่วนสูงขึ้นที่ 1.0 และ 3.0 wt% ส่วนชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 จะให้ค่าความแข็งระดับจุลภาคที่ไม่สูงมากประมาณ 130.72±4.80 HV ซึ่งต่ำกว่าชิ้นงานก่อนหน้า แต่จะมีความแข็งเพิ่มขึ้นอย่างมากในลักษณะพาราโบลาเมื่อเพิ่มสัดส่วนที่ 1.0 และ 3.0 wt% ส่วนซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน ZrO_2 จะมีลักษณะการเพิ่มความแข็งคล้ายกับชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 แต่จะมีความแข็งที่น้อยกว่า ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าความแข็งระดับจุลภาคของชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์จะมีลักษณะเพิ่มขึ้นที่แตกต่างกันตามชนิดอนุภาคนั้นๆ ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีของวัสดุผสม (Composite materials) [110]

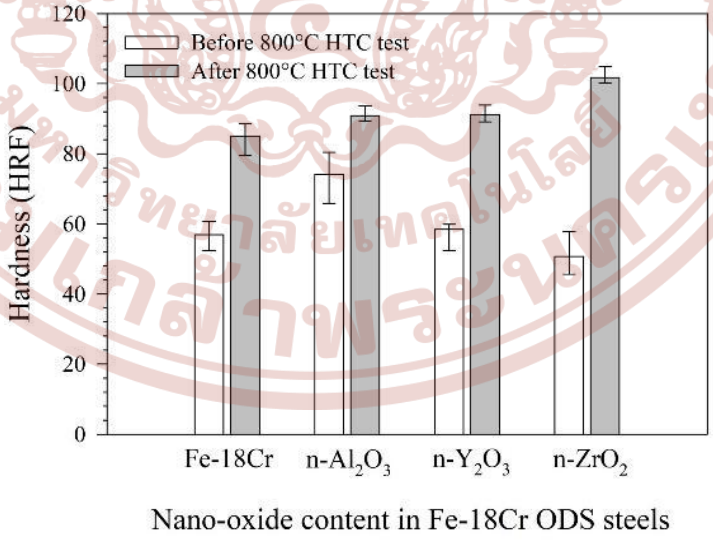


ภาพที่ 4-60 ค่าความแข็งของชิ้นงานภายหลังการอบซินเทอร์ที่ทุกเงื่อนไข

เมื่อวิเคราะห์ค่าความแข็งโดยรวมของชิ้นงานด้วยเครื่องทดสอบความแข็งแบบร็อคเวล สเกล F ด้วยหัวกดลูกบอลที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.588 มิลลิเมตร เพื่อตรวจสอบอิทธิพลของรูพรุนที่เกิดขึ้นและกระจายอยู่ภายในโครงสร้างของชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก Fe-18Cr ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3.0 เปอร์เซ็นต์ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง พบว่าค่าความแข็งของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบมีค่าลดลงประมาณ 1.2 และ 2.0 เท่า ตามลำดับ และชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Al_2O_3 จะมีค่ามากสุดที่ 74.06±5.60 HRF ก่อนการทดสอบการเสื่อมสภาพ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณรูพรุนภายในโครงสร้างที่น้อยสุดประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์ และชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโน Y_2O_3 และ ZrO_2 มีความแข็งรองลงมาที่ 58.4±3.35 และ 50.725±5.07 HRF ตามลำดับ ซึ่งมีสัดส่วนรูพรุนที่ประมาณ 7 เปอร์เซ็นต์ ดังที่ได้วิเคราะห์ในหัวข้อ 4.3.1 โดยผลค่าความแข็งโดยรวมของชิ้นงานแสดงในภาพที่ 4-61

เมื่อเปรียบเทียบชิ้นงานภายหลังการทดสอบ พบว่าชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิดมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 90-100 HRF ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน ทั้งนี้อาจวิเคราะห์ได้จากสัดส่วนรูพรุนของชิ้นงานทั้งสามมีค่าลดลงและไม่แตกต่างกันมากที่ประมาณ 3-4 เปอร์เซ็นต์ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพ เนื่องจากเกิดการหดตัวจากความร้อนมากขึ้นดังที่ได้วิเคราะห์ในหัวข้อก่อนหน้า

จากการวิเคราะห์ก่อนหน้าทั้งหมด สามารถสรุปได้ว่าชิ้นงานซินเทอร์ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิดจะมีค่าลดลงได้มากถึง 3 เท่า ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากความร้อนในขณะทดสอบทำให้เกิดการหดตัวและลดขนาดของรูพรุนภายในชิ้นงาน และการเติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 เพียงเล็กน้อยที่ 0.5 wt% จะให้ค่าความแข็งระดับจุลภาคสูงกว่าการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิดอื่น และเมื่อเติมอนุภาคนาโน Y_2O_3 ในปริมาณสูงมากเกิน 1.0 wt% จะให้ค่าความแข็งระดับจุลภาคในเนื้อพื้นของเหล็ก ODS ที่เพิ่มสูงมากประมาณ 2.14 เท่าเมื่อเทียบกับที่ 0.5 wt% และมีค่าสูงมากกว่าอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิดอื่น ดังนั้นหากต้องการเพิ่มความแข็งระดับจุลภาคของชิ้นงานซินเทอร์ในปริมาณอนุภาคนาโนออกไซด์ที่น้อยควรเลือกใช้อนุภาคนาโน Al_2O_3 แต่ถ้าต้องการความแข็งระดับที่สูงมากอย่างเด่นชัดควรเลือกใช้อนุภาคนาโน Y_2O_3 ที่สัดส่วนสูงเกิน 1.0 wt%



ภาพที่ 4-61 ค่าความแข็งของชิ้นงานก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก Fe-18Cr ODS ที่เติมอนุภาคนาโนออกไซด์ 3.0 เปอร์เซ็นต์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

บทที่ 5

บทสรุป

วิทยานิพนธ์นี้ทำการศึกษาสมบัติต้านทานการเสื่อมสภาพของเหล็กกล้าผสมโครเมียมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ (เหล็ก ODS) ในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1. ลักษณะสมบัติและองค์ประกอบทางเคมีของเหล็ก ODS ภายหลังการอัดขึ้นรูปและอบซินเทอร์

5.1.1. ชิ้นงานโลหะผสมชนิด Fe-18Cr-Al_2O_3, Fe-18Cr-Y_2O_3 และ Fe-18Cr-ZrO_2 ที่ทุกสัดส่วน มีค่าความหนาแน่นเฉลี่ยประมาณ 7.69 $\pm$ 0.3 g cm^{-3} ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 1.8 เท่าภายหลังการอบซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เนื่องจากรูพรุนภายในชิ้นงานลดลงมากถึง 8 เท่าจากการหดตัวขณะให้ความร้อน

5.1.2. สารเสริมแรงอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิด Al_2O_3 มีความสามารถในการกระจายตัวดีที่สุดภายในเนื้อพื้นของโลหะผสม และรองลงมาคือ อนุภาคนาโน ZrO_2 และ Y_2O_3 และอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิดมีการไหลตัวเข้าสู่บริเวณรอยต่อหรือช่องว่างระหว่างเฟสโลหะหลักของโครเมียมและเหล็กระหว่างกระบวนการอัดขึ้นรูปและซินเทอร์ เนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก

5.2. การเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็ก ODS ในสภาวะบรรยากาศที่มีไอน้ำ

5.2.1. โลหะผสม Fe-18Cr ODS จะมีค่าน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปมากขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาและอุณหภูมิในการทดสอบ และส่งผลต่อความหนาของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้น

5.2.2. การเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิดในโลหะผสม Fe-18Cr ODS ช่วยลดค่าคงที่อัตราการเกิดออกซิเดชันในช่วงอุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส และค่าคงที่ดังกล่าวจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนอนุภาคนาโนออกไซด์

5.2.3. ค่าคงที่อัตราการเกิดออกซิเดชันของโลหะผสม Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 < Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 < Fe-18Cr-3.0ZrO_2 < Fe-18Cr ตามลำดับ

5.2.4. ชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโลหะผสม Fe-18Cr ODS ทุกประเภทภายหลังการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะประกอบด้วยออกไซด์ชนิด Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 เป็นหลัก เนื่องจากมีความเสถียรภาพทางอุณหพลศาสตร์ในสภาวะทดสอบ

5.2.5. ความหนาของชั้นออกไซด์บนโลหะผสม Fe-18Cr-Al_2O_3 < Fe-18Cr-Y_2O_3 < Fe-18Cr-ZrO_2 < Fe-18Cr โดยการเติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 Y_2O_3 และ ZrO_2 สามารถลดความหนาได้มากถึง 48.6 36.2 และ 9 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

5.3. การเปรียบเทียบสภาพต้านทานการกัดกร่อนของเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

5.3.1. โลหะผสม Fe-18Cr ODS ทุกชนิดมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนต่อพื้นที่ทดสอบลดลง ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

5.3.2. ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนซึ่งสัมพันธ์กับอัตราการกัดกร่อนของโลหะผสม Fe-18Cr-Y_2O_3 < Fe-18Cr-ZrO_2 < Fe-18Cr-Al_2O_3 < Fe-18Cr และชิ้นงานโลหะผสม Fe-18Cr-3.0Y_2O_3 มีอัตราการกัดกร่อนต่ำที่สุด ซึ่งเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงาน Fe-18Cr ODS ได้มากถึง 3 เท่า

5.4. การเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของเหล็ก ODS ก่อนและหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

5.4.1. การเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ สามารถเพิ่มค่าความแข็งให้กับโลหะผสม Fe-18Cr ODS ได้ และค่าความแข็งจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนอนุภาคนาโนออกไซด์จนถึง 3.0 เปอร์เซ็นต์

5.4.2. ค่าความแข็งของโลหะผสม Fe-18Cr ODS ที่ผสมอนุภาคนาโนออกไซด์ทั้งสามชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง ซึ่งมีค่ามากกว่าก่อนการทดสอบอยู่ที่ประมาณ 2.5 – 3 เท่า

5.4.3. การเติมอนุภาคนาโน Y_2O_3 ที่สัดส่วนมากกว่า 1.0 wt% สามารถเพิ่มความแข็งระดับจุลภาคของโลหะผสม Fe-18Cr ได้ดีกว่าอนุภาคนาโนออกไซด์ชนิดอื่น ทั้งก่อนหน้าและภายหลังการทดสอบ

5.5. การเปรียบเทียบสมบัติต้านทานการเสื่อมสภาพและเชิงกลของเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูง

โลหะผสม Fe-18Cr-Y_2O_3 มีอัตราการเกิดออกซิเดชันในบรรยากาศที่มีไอน้ำในระดับที่ต่ำ และมีความสามารถต้านทานการกัดกร่อนและความแข็งในระดับที่สูงมาก ดังสรุปในตารางที่ 5.1 ดังนั้นจึงเป็นเหล็กที่เหมาะสมและเป็นทางเลือกสำหรับใช้งานในบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงเพื่อช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพของชิ้นส่วนอุปกรณ์ที่ใช้ในบรรยากาศที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิสูงในอุตสาหกรรมผลิตเชื้อเพลิงจากสารชีวมวล

ตารางที่ 5-1 เปรียบเทียบสมบัติของโลหะผสม Fe-18Cr ที่ไม่ผสมและผสมอนุภาคนาโนออกไซด์แต่ละชนิด

โลหะผสม	อัตราการเกิดออกซิเดชันในบรรยากาศไอน้ำ	ความหนาของชั้นออกไซด์	สภาพต้านทานการกัดกร่อนภายหลังทดสอบ	ความแข็งระดับจุลภาค
Fe-18Cr	++++	++++	+	+
Fe-18Cr-Al_2O_3	+	+	++	+++
Fe-18Cr-Y_2O_3	++	++	++++	++++
Fe-18Cr-ZrO_2	+++	+++	+++	++

เมื่อ + คือระดับน้อยสุด และ ++++ คือระดับมากสุด

5.6. ข้อเสนอแนะ

5.6.1. ในการขึ้นรูปด้วยวิธีการดังกล่าว ควรเตรียมส่วนผสมของผงในปริมาณตามที่กำหนดไว้ ไม่เช่นนั้นอาจจะมีผลต่อผลการทดลองบางส่วน เช่น ผลค่าน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของชิ้นงานภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงได้

5.6.2. ภายหลังการขัดผิวเตรียมชิ้นงานด้วยกระดาษทรายและผงเพชร ควรทำความสะอาดและเก็บในตู้ความชื้นทันทีที่เตรียมชิ้นงานเสร็จ

5.6.3. จากข้อดีของการบดผสมผงเชิงกล ตามที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 การศึกษาชนิดของเหล็ก ODS ในงานวิจัยถัดไปสามารถปรับเปลี่ยนการเติมธาตุรอง (Minor elements) ได้หลายชนิดมากกว่านี้ เช่น นิกเกิล อะลูมิเนียม โคบอลต์ แมงกานีส รวมไปถึงสามารถปรับเปลี่ยนส่วนผสมได้มากขึ้น หรือน้อยลง ตามความต้องการในการศึกษาถัดไปได้

5.6.4. ควรศึกษาการนำอนุภาคสารเสริมแรงที่มีสมบัติเด่นในแต่ละด้านมาใช้ร่วมกัน เช่น การนำอนุภาคนาโน Al_2O_3 ที่มีสมบัติเด่นในการต้านทานการเกิดออกซิเดชัน และอนุภาคนาโน Y_2O_3 ที่มีสมบัติเด่นในด้านการต้านทานการกัดกร่อนและความแข็ง มาใช้เป็นอนุภาคสารเสริมแรงร่วมกัน

5.6.5. ในการศึกษาการขึ้นรูปเหล็ก ODS ยังมีวิธีการที่น่าสนใจในการขึ้นรูปเพิ่มเติม เช่น การขึ้นรูปด้วยวิธีการพิมพ์สามมิติ (3D-printing) รวมไปถึงกระบวนการอัดทุกทิศทางแบบร้อน (HIP) ซึ่งวิธีการขึ้นรูปเหล็กเป็นหนึ่งในตัวแปรสำคัญที่สามารถศึกษาเพิ่มเติมในอนาคตได้ รวมไปถึงสามารถพิมพ์ชิ้นงานที่ความซับซ้อนมากขึ้น เช่น ชิ้นงานสำหรับการทดสอบแรงดึง และชิ้นงานสำหรับการทดสอบความล้า โดยคาดว่าน่าจะช่วยลดรูพรุน และเพิ่มความแข็งโดยรวมของชิ้นงาน ทั้งยังสามารถยกระดับจากงานวิจัยปัจจุบัน และสามารถเพิ่มหัวข้อที่น่าสนใจในการศึกษาในอนาคตได้

พระจอมเกล้าพระนครเหนือ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี

บรรณานุกรม

[1] W. M. Lewandowski, M. Ryms, and W. Kosakowski, “Thermal biomass conversion: A review,” *Processes*, vol. 8, no. 5, May 2020.

[2] L. Raman, K. Gothandapani, and B. S. Murty, “Austenitic oxide dispersion strengthened steels: A review,” Jul. 01, 2016, *Defense Scientific Information and Documentation Centre*.

[3] R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, and D. T. Hoelzer, “Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 341, no. 2–3, pp. 103–114, May 2005.

[4] H. S. Cho and A. Kimura, “Corrosion resistance of high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels in super-critical pressurized water,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 367-370 B, no. SPEC. ISS., pp. 1180–1184, Aug. 2007.

[5] B. K. Kad, J. H. Heatherington, C. Mckamey, I. Wright, V. Sikka, and R. Judkins, “Optimization of High Temperature Hoop Creep Response in ODS-Fe 3 Al Tubes.”

[6] T. M. Smith, A. C. Thompson, T. P. Gabb, C. L. Bowman, and C. A. Kantzos, “Efficient production of a high-performance dispersion strengthened, multi-principal element alloy,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020.

[7] กุลนันทน์ วีรณรงค์กร และ ดร.อมรชัย อาภรณ์วิชานพ., “Biofuel ไพโรไลซิส (Pyrolysis),” vol. 42, Jun. 2015.

[8] D. Meier, B. Van De Beld, A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, A. Oasmaa, and F. Preto, “State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries,” 2013.

[9] G. N. , R. M. J. P. M. H. K.-H. L. and A. S. Krishnan, “Diffusion Coatings for Corrosion-Resistant Components in Coal Gasification Systems,” *SRI International, Menlo Park, CA (United States)*, Jul. 2007.

[10] J. G. Speight, “Handbook of industrial hydrocarbon processes,” *Gulf Professional Publishing*, 2019.

[11] M. Fathi, E. Bjorgum, T. Viig, and O. A. Rokstad, “Partial oxidation of methane to synthesis gas: Elimination of gas phase oxygen,” 2000.

[12] I. Wender, “Reactions of synthesis,” *Fuel Processing Technology*, vol. 48, pp. 189–297, 1996.

[13] ห้องปฏิบัติการแสงสยาม สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน), “การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปช์,” 2011.

[14] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, “รายงานฉบับสมบูรณ์โครงการศึกษาศักยภาพและความเป็นไปได้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล (Biomass to liquid) ระดับเชิงพาณิชย์,” 2011.

[15] T. S. Sidhu, A. Malik, S. Prakash, and R. D. Agrawal, “Oxidation and hot corrosion resistance of HVOF WC-NiCrFeSiB coating on Ni- and Fe-based superalloys at 800 °C,” in *Journal of Thermal Spray Technology*, Dec. 2007, pp. 844–849.

[16] Y. Kawahara, “An overview on corrosion-resistant coating technologies in biomass/waste-to-energy plants in recent decades,” Sep. 01, 2016, *MDPI AG*.

[17] N. J. Simms, “Environmental degradation of boiler components,” in *Power Plant Life Management and Performance Improvement*, Elsevier Ltd, 2011, pp. 145–179.

[18] S. Paul and M. D. F. Harvey, “Corrosion testing of Ni alloy HVOF coatings in high temperature environments for biomass applications,” in *Journal of Thermal Spray Technology*, Mar. 2013, pp. 316–327.

[19] K.-B. Yoo, Yinsheng He, Han-Sang Lee, Si-Yeon Bae, and Doo-Soo Kim, “Study on the Microstructural Degradation of the Boiler Tubes for Coal-Fired Power Plants,” 2018.

[20] L. Nieto Hierro, V. Rohr, P. J. Ennis, M. Schütze, and W. J. Quadakkers, “Steam oxidation and its potential effects on creep strength of power station materials,” *Materials and Corrosion*, vol. 56, no. 12, pp. 890–896, Dec. 2005.

[21] S. Yamazaki, Z. Lu, Y. Ito, Y. Takeda, and T. Shoji, “The effect of prior deformation on stress corrosion cracking growth rates of Alloy 600 materials in a simulated pressurized water reactor primary water,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 835–846, Mar. 2008.

[22] H. Cunha Furtado and I. Le May, “High Temperature Degradation in Power Plants and Refineries,” *Materials Research*, vol. 7, no. 1, pp. 103–110, 2004.

[23] S. Prakash, “Development of advanced alloys with improved resistance to corrosion and stress corrosion cracking (SCC) in power plants,” in *Structural Alloys for Power Plants: Operational Challenges and High-Temperature Materials*, Elsevier Inc., 2014, pp. 294–318.

[24] P. A. Marrone and G. T. Hong, “Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes,” Dec. 2009.

[25] H. Yang, R. Bao, J. Zhang, L. Peng, and B. Fei, “Crack growth behaviour of a nickel-based powder metallurgy superalloy under elevated temperature,” *Int. J. Fatigue*, vol. 33, no. 4, pp. 632–641, Apr. 2011.

[26] P. Treewiriyakitja, P. Thongyoug, S. Pokwitidkul, and J. Tungtrongpairoj, “The Degradation of Austenitic Stainless Steel at High Temperature in Simulated Carbon Monoxide Containing Atmosphere of Biomass-to-Liquid Plants,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1163, no. 1, p. 012022, Aug. 2021.

[27] A. Schneider and A. Kulgemeyer, *Steel design*. RWTH Aachen University, 2016.

[28] B. W. Baker and L. N. Brewer, “Joining of Oxide Dispersion Strengthened Steels for Advanced Reactors,” Nov. 25, 2014, *Minerals, Metals and Materials Society*.

[29] M. A. Moghadasi, M. Nili-Ahmadabadi, F. Forghani, and H. S. Kim, “Development of an oxide-dispersion-strengthened steel by introducing oxygen carrier compound into the melt aided by a general thermodynamic model,” *Sci. Rep.*, vol. 6, Dec. 2016.

[30] H. Oka *et al.*, “Effect of thermo-mechanical treatments on nano-structure of 9Cr-ODS steel,” *Nuclear Materials and Energy*, vol. 9, pp. 346–352, Dec. 2016.

[31] M. Silalahi, B. Bandriyana, S. Ahda, B. Sugeng, and A. Dimyati, “Synthesis and characterization of high chromium zirconiaoxide dispersion strengthened (ODS) steel,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1436, no. 1, p. 012055, Jan. 2020.

[32] R. Lindau, A. Möslang, M. Schirra, P. Schlossmacher, and M. Klimenkov, “Mechanical and microstructural properties of a hipped RAFM ODS-steel,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307–311, no. 1 SUPPL., pp. 769–772, Dec. 2002.

[33] R. Singh, U. Prakash, D. Kumar, and K. Laha, “Nano oxide particles in 18Cr oxide dispersion strengthened (ODS) steels with high yttria contents,” *Mater. Charact.*, vol. 189, p. 111936, Jul. 2022.

[34] J. H. Lee *et al.*, “Influence of alloy composition and temperature on corrosion behavior of ODS ferritic steels,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, no. 1–3, pp. 1225–1228, Oct. 2011.

[35] J. Isselin *et al.*, “Effects of Zr addition on the microstructure of 14%Cr4%Al ODS ferritic steels,” in *Materials Transactions*, May 2010, pp. 1011–1015.

[36] C. Wang, L. Zhang, K. Pan, S. Wei, X. Wu, and Q. Li, “Effect of Al2O3 content and swaging on microstructure and mechanical properties of Al2O3/W alloys,” *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, vol. 86, p. 105082, Jan. 2020.

[37] Y. Zhang *et al.*, “Effects of nano-Al2O3 addition on microstructure, mechanical properties, and wear resistance of Ti(C, N)-based cermets,” *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, vol. 115, p. 106290, Sep. 2023.

[38] X. Pang, Y. Xian, W. Wang, and P. Zhang, “Tensile properties and strengthening effects of 6061Al/12 wt%B4C composites reinforced with nano-Al2O3 particles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 768, pp. 476–484, Nov. 2018.

[39] O. Khalaj, H. Jirková, B. Mašek, and J. Svoboda, “Microstructure evaluation of new ODS alloys with Fe-Al matrix and Al2O3 particles,” in *ACM International Conference Proceeding Series*, Association for Computing Machinery, Dec. 2017, pp. 11–15.

[40] Y. Zhai *et al.*, “Microstructure and Tensile Property Analysis of 22Cr-3Al Oxide Dispersion Strengthened Steel Obtained Through the STARS Route,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 31, no. 5, pp. 3577–3583, May 2022.

[41] S. Wu, J. Li, W. Li, and S. Liu, “Characterization of oxide dispersoids and mechanical properties of 14Cr-ODS FeCrAl alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 814, p. 152282, Jan. 2020.

[42] D. Long, Y. Sun, R. Zhang, S. Qiu, and L. Yu, “Effects of Zr Content on the Microstructure of FeCrAl ODS Steels,” *Metals (Basel).*, vol. 12, no. 7, Jul. 2022.

[43] R. Singh, U. Prakash, D. Kumar, and K. Laha, “Microstructure and Mechanical Properties of Forged High Yttria 18Cr-ODS Steels,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 29, no. 10, pp. 6263–6276, Oct. 2020.

[44] Y. Xu, Z. Zhou, M. Li, and P. He, “Fabrication and characterization of ODS austenitic steels,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, no. 1–3, pp. 283–285, Oct. 2011.

[45] M. Tekin, F. Muhaffel, H. Kotan, and M. Baydoğan, “Wear behavior of in-situ oxide dispersion strengthened Fe-8Ni alloy with Zr additions,” *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 33, no. 1, pp. 1–7, 2023.

[46] C. Zakine, C. Prioul, and D. François, “Creep behaviour of ODS steels,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 219, no. 1–2, pp. 102–108, Nov. 1996.

[47] Z. F. Li, G. M. Cao, Y. Q. He, Z. Y. Liu, and G. D. Wang, “Effect of Chromium and Water Vapor of Low Carbon Steel on Oxidation Behavior at 1050 °C,” *Steel Res. Int.*, vol. 87, no. 11, pp. 1469–1477, Nov. 2016.

[48] Quadakkers W. J., J. Żurek, and M. Hänsel., “Effect of water vapor on high- temperature oxidation of FeCr alloys,” *Jom 61*, vol. 7, pp. 44–50, 2009.

[49] M. A. Montealegre, J. L. Gonzaâ Lez-Carrasco, M. A. Morris-Munä Oz, J. Chao, and D. G. Morris, “The high temperature oxidation behaviour of an ODS FeAl alloy,” *Intermetallics (Barking).*, vol. 4, no. 4, pp. 439–446, Apr. 2000.

[50] G. A. Esteban, A. Peña, F. Legarda, and R. Lindau, “Hydrogen transport and trapping in ODS-EUROFER,” *Fusion Engineering and Design*, vol. 82, no. 15–24, pp. 2634–2640, Oct. 2007.

[51] Z. Oksiuta, “High-temperature oxidation resistance of ultrafine-grained 14 %Cr ODS ferritic steel,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 13, pp. 4801–4805, Jul. 2013.

[52] A. Talekar, D. Chandra, R. Chellappa, J. Daemen, N. Tamura, and M. Kunz, “Oxidation kinetics of high strength low alloy steels at elevated temperatures,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 10, pp. 2804–2815, Oct. 2008.

[53] K. Lipkina *et al.*, “A study of the oxidation behaviour of FeCrAl-ODS in air and steam environments up to 1400 °C,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 541, p. 152305, Dec. 2020.

[54] กิตติชัย ฟักพันธุ์, *โลหะผงวิทยา = Powder metallurgy*, พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร : ศูนย์ผลิตตำราเรียนและสิ่งพิมพ์ดิจิทัล มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2565.

[55] D. Pazos *et al.*, "ODS ferritic steels obtained from gas atomized powders through the STARS processing route: Reactive synthesis as an alternative to mechanical alloying," *Nuclear Materials and Energy*, vol. 17, pp. 1–8, Dec. 2018.

[56] P. Unifantowicz, Z. Oksiuta, P. Olier, Y. De Carlan, and N. Baluc, "Microstructure and mechanical properties of an ODS RAF steel fabricated by hot extrusion or hot isostatic pressing," *Fusion Engineering and Design*, vol. 86, no. 9–11, pp. 2413–2416, Oct. 2011.

[57] M. Sułowski, P. Kulecki, and A. Radziszewska, "Sintered structural PM Cr and Cr-Mo steels," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 59, no. 4, pp. 1507–1512, Dec. 2014.

[58] A. Oketola, T. Jamiru, A. T. Adegbola, O. Ogunbiyi, R. Sadiku, and S. Salifu, "Influence of sintering temperature on the microstructure, mechanical and tribological properties of ZrO2 reinforced spark plasma sintered Ni–Cr," *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, vol. 5, no. 2, pp. 188–196, Jun. 2022.

[59] I. Hilger *et al.*, "Fabrication and characterization of oxide dispersion strengthened (ODS) 14Cr steels consolidated by means of hot isostatic pressing, hot extrusion and spark plasma sintering," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 472, pp. 206–214, Apr. 2016.

[60] ASM International, *ASM Handbook, Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. 2015.

[61] D. Kumar, R. Singh, U. Prakash, V. V. Dabhade, K. Laha, and T. Sakthivel, “Reducing Anisotropy in High Yttria Ferritic Oxide Dispersion Strengthened Steels by Powder Forging,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 31, no. 2, pp. 994–1002, Feb. 2022.

[62] E. SALUR, “Structural evolution of mechanically alloyed ODS steel powders during ball milling and subsequent annealing treatment,” *International Advanced Researches and Engineering Journal*, vol. 6, no. 2, pp. 80–89, Aug. 2022.

[63] S. Aktaş and E. A. Diler, “A review on the effects of micro-nano particle size and volume fraction on microstructure and mechanical properties of metal matrix composites manufactured via mechanical alloying,” 2018.

[64] B. Prabhu, C. Suryanarayana, L. An, and R. Vaidyanathan, “Synthesis and characterization of high volume fraction Al–Al2O3 nanocomposite powders by high-energy milling,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 425, no. 1–2, pp. 192–200, Jun. 2006.

[65] H. Sakasegawa *et al.*, “Particle size effects in mechanically alloyed 9Cr ODS steel powder,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 367–370, no. SPEC. ISS., pp. 185–190, Aug. 2007.

[66] V. Mihalache, I. Mercioniu, A. Velea, and P. Palade, “Effect of the process control agent in the ball-milled powders and SPS-consolidation temperature on the grain refinement, density and Vickers hardness of Fe14Cr ODS ferritic alloys,” *Powder Technol.*, vol. 347, pp. 103–113, Apr. 2019.

[67] L. Dai, Y. Liu, and Z. Dong, “Size and structure evolution of yttria in ODS ferritic alloy powder during mechanical milling and subsequent annealing,” *Powder Technol.*, vol. 217, pp. 281–287, Feb. 2012.

[68] E. A. Basuki *et al.*, “Effects of milling time on the microstructures of sintered Fe-16Cr-4Al-0.4Y2O3 ODS ferritic steel,” *Nanotechnol. Percept.*, vol. 14, no. 2, pp. 99–108, Jul. 2018.

[69] El-Eskandarany and M. Sherif, *Mechanical alloying. nanotechnology, materials science and powder metallurgy*.

[70] P. V. Durga, K. S. Prasad, S. B. Chandrasekhar, A. V. Reddy, S. R. Bakshi, and R. Vijay, “Microstructural and mechanical properties of oxide dispersion strengthened iron aluminides produced by mechanical milling and hot extrusion,” *J. Alloys Compd.*, vol. 834, p. 155218, Sep. 2020.

[71] C. Capdevila, M. Serrano, and M. Campos, “High strength oxide dispersion strengthened steels: Fundamentals and applications,” Nov. 01, 2014, *Maney Publishing*.

[72] S. Noh, S. H. Kang, and T. K. Kim, “Microstructures and mechanical properties of ODS ferritic stainless steels for high temperature service applications,” *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 64, no. 3, pp. 921–924, 2019.

[73] Z. Shen, K. Chen, X. Guo, and L. Zhang, “A study on the corrosion and stress corrosion cracking susceptibility of 310-ODS steel in supercritical water,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 514, pp. 56–65, Feb. 2019.

[74] S. J. Zinkle *et al.*, “Development of Next Generation Tempered and ODS Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steels for Fusion Energy Applications.”

[75] F. A. Garner, M. B. Toloczko, and B. H. Sencer, “Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 276, no. 1–3, pp. 123–142, Jan. 2000.

[76] B. Deepanraj, N. Senthilkumar, and T. Tamizharasan, “Sintering parameters consequence on microstructure and hardness of copper alloy prepared by powder metallurgy,” *Mater. Today Proc.*, vol. 80, pp. 2468–2473, Jan. 2023.

[77] J. M. . Smith, H. C. . Van Ness, M. M. . Abbott, and M. T. . Swihart, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill Education, 2018.

[78] *Standard guide for additive manufacturing - general principles - terminology (Standard No. ISO/ASTM 52900:2021)*. ASTM International, 2023. [Online]. Available: https://www.astm.org

[79] “Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry,” 2023, *ASTM International*.

[80] A. Srisrual, T. Thublaor, and P. Wongpromrat, “Characterisation of thermal oxide scales on stainless steels,” *Solid State Phenomena*, vol. 300, pp. 47–80, 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.300.47.

[81] “Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5 % Sodium Chloride Solution,” May 01, 2021, *ASTM International, West Conshohocken, PA*.

[82] W. D. Callister and David G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering*, vol. 471660817. London: Wiley, 2000.

[83] S. Pokwitidkul, S. Chaleawlert-umpon, P. Treewiriyakitja, K. Kamonsuangkasem, S. Wannapaiboon, and J. Tungtrongpairoj, "Fabrication of HVOF sprayed 80Ni20Cr/nano-Y2O3 and nano-ZrO2 nanocomposite coatings to enhance high-temperature degradation resistance in CO-CO2 atmospheres," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 479, Mar. 2024.

[84] E. Biguereau, D. Bouvard, J. M. Chaix, and S. Roure, "On the swelling of silver powder during sintering," *Powder Metallurgy*, vol. 59, no. 5, pp. 394–400, Oct. 2016.

[85] Z. Oksiuta, P. Olier, Y. de Carlan, and N. Baluc, "Development and characterisation of a new ODS ferritic steel for fusion reactor application," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 393, no. 1, pp. 114–119, Aug. 2009.

[86] M. deJong, T. Horn, and D. Kaoumi, "Review of Solid-State Consolidation Processing Techniques of ODS Steels (Hot Extrusion, Hot Isostatic Pressing, Spark Plasma Sintering, and Stir Friction Consolidation): Resulting Microstructures and Mechanical Properties," *JOM*, vol. 76, no. 11, pp. 6252–6276, Nov. 2024, doi: 10.1007/s11837-024-06853-3.

[87] S. T. Aruna, V. Ezhil Selvi, V. K. William Grips, and K. S. Rajam, "Corrosion- and wear-resistant properties of Ni-Al2O3 composite coatings containing various forms of alumina," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 41, no. 4, pp. 461–468, Apr. 2011.

[88] S. Miran, “Thermodynamics and experimental investigation of the internal oxidation of Fe-Cr-Al-(Y) alloys.”

[89] Q. Zhao, Z. Qiao, J. Dong, L. Yu, C. Liu, and H. Wang, “Oxidation behavior analysis of a ferritic ODS steel in supercritical Water,” *Fusion Engineering and Design*, vol. 161, p. 111991, Dec. 2020.

[90] D. Sun *et al.*, “Effect of Y2O3 contents on oxidation resistance at 1150 ℃ and mechanical properties at room temperature of ODS Ni-20Cr-5Al alloy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 385, pp. 587–596, Nov. 2016.

[91] J. Isselin, R. Kasada, and A. Kimura, “Corrosion behaviour of 16%Cr-4%Al and 16%Cr ODS ferritic steels under different metallurgical conditions in a supercritical water environment,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 10, pp. 3266–3270, Oct. 2010.

[92] A.S. Khanna, P. Kofstad, M.J. Bennett, and G.W. Lorimer (Eds.), *Microscopy of Oxidation*. London: Institute of Metals, 1990.

[93] D. J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, vol. 1. Elsevier, 2008.

[94] I. G. Wright, B. A. Pint, and P. F. Tortorelli, “High-Temperature Oxidation Behavior of ODS-Fe 3 Al,” *Oxidation of Metals*, vol. 55, pp. 333–357, Apr. 2001.

[95] Y. Gao *et al.*, “Characterization of the oxide film formed on alumina-forming austenitic stainless steel in deaerated, DH, DO, and OT supercritical water,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 598, p. 155177, Sep. 2024.

[96] Z. Li, L. Chen, H. Zhang, and S. Liu, “High-temperature oxidation properties and microstructural evolution of nanostructure fe-cr-al ods alloys,” *Materials*, vol. 14, no. 3, pp. 1–10, Feb. 2021.

[97] B. A. Pint and I. G. Wright, “Long-term high temperature oxidation behavior of ODS ferritics,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307–311, no. 1 SUPPL., pp. 763–768, Dec. 2002.

[98] L. Maréchal, B. Lesage, A. M. Huntz, and R. Molins, “Oxidation Behavior of ODS Fe-Cr-Al Alloys: Aluminum Depletion and Lifetime,” *Oxidation of Metals*, vol. 60, no. 2, pp. 1–28, 2003.

[99] N. Oono and S. Ukai, “Precipitation of oxide particles in oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels,” *Mater. Trans.*, vol. 59, no. 10, pp. 1651–1658, 2018.

[100] A. S. M. Ang and C. C. Berndt, “A review of testing methods for thermal spray coatings,” 2014, *Maney Publishing*. doi: 10.1179/1743280414Y.0000000029.

[101] T. Kaito, T. Narita, S. Ukai, and Y. Matsuda, “High temperature oxidation behavior of ODS steels,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 329–333, no. 1-3 PART B, pp. 1388–1392, Aug. 2004.

[102] สมฤกษ์ จันทรอัมพร, *อุณหพลศาสตร์ขั้นสูงของวัสดุ = Advanced thermodynamics of materials*. กรุงเทพ: ศูนย์ผลิตตำราเรียน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2560.

[103] S. Chandra-Ambhorn, P. Wongpromrat, T. Thublaor, and W. Chandra-Ambhorn, “Effect of water vapour on the high temperature oxidation of stainless steels,” *Solid State Phenomena*, vol. 300, pp. 107–134, 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.300.107.

[104] J. Tungtrongpairoj, P. Thongyoug, T. Nilsonthi, and S. Chandra-ambhorn, “High Temperature Corrosion in Water Vapor of Fe–2.25Cr–0.54Mo Coated with Ni-Based Alloy Containing WC–Co Using an HVOF

Spraying Technique," *High Temperature Corrosion of Materials*, vol. 101, no. 2, pp. 331–350, Apr. 2024.

[105] D. Mohanty, T. K. Barman, and P. Sahoo, "Characterisation and corrosion study of electroless Nickel-Boron coating reinforced with alumina nanoparticles," *Mater. Today Proc.*, vol. 19, pp. 317–321, Jan. 2019.

[106] E. Gil, N. Ordás, C. García-Rosales, and I. Iturriza, "Microstructural characterization of ODS ferritic steels at different processing stages," *Fusion Engineering and Design*, vol. 98–99, pp. 1973–1977, Oct. 2015.

[107] P. Zheng *et al.*, "On the thermal stability of a 9Cr-ODS steel aged at 700 °C up to 10000 h - Mechanical properties and microstructure," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 783, p. 139292, May 2020.

[108] M. Mrdak, "Mechanical properties and the microstructure of the plasma-sprayed ZrO2Y2O3 / ZrO2Y2O3CoNiCrAlY/ CoNiCrAlY coating," *Vojnotehnicki glasnik*, vol. 65, no. 1, pp. 30–44, 2017.

[109] "Alumina (Al2O3)." Accessed: Mar. 18, 2026. [Online]. Available: https://www.metallographic.com/materials/alumina-al2o3#properties

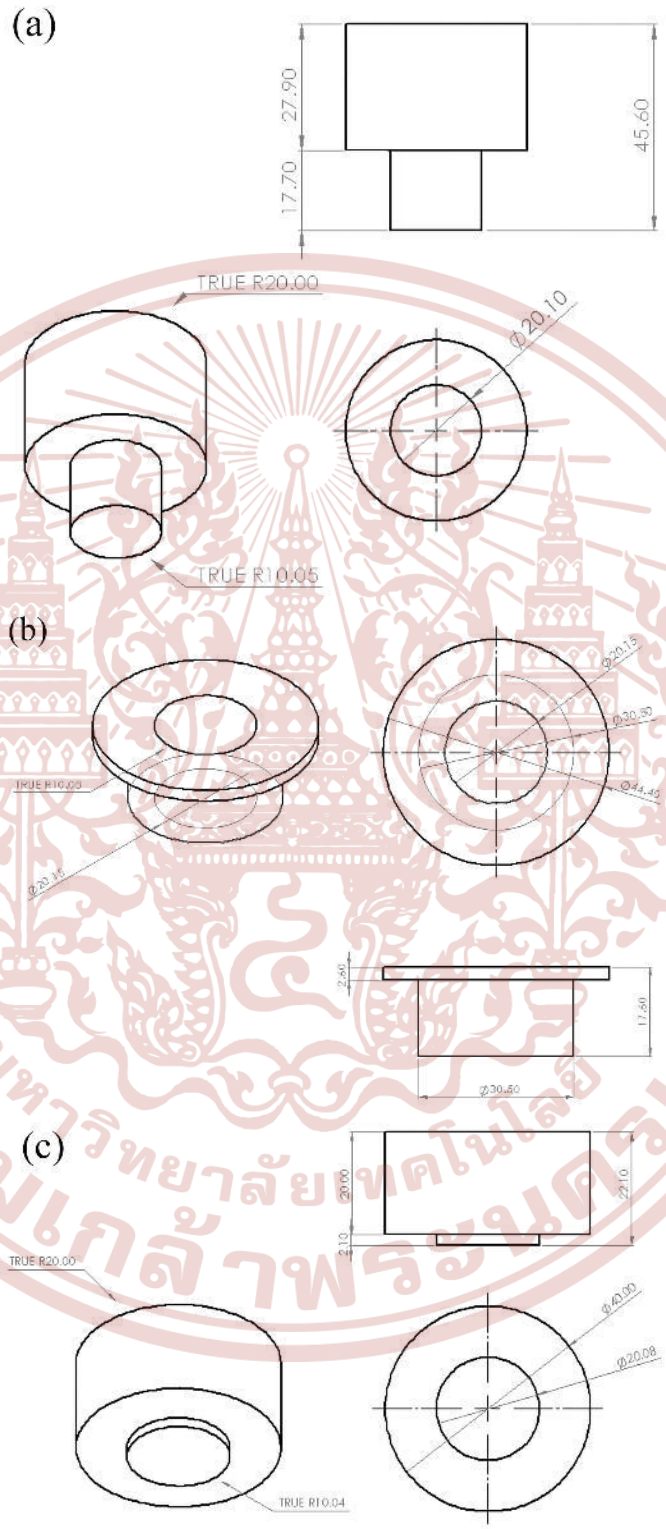
[110] K. K. Chawla, *Composite materials: science and engineering*, no. 12. Springer Science & Business Media, 2012.

[111] C. B. A. P. J. S. O. Kubaschewski, *Materials Thermochemistry,* , 6th ed. UK: Pergamon Press, 1993.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ภาคผนวก ก

ภาพเขียนแบบแม่พิมพ์สำหรับขึ้นรูปเป็นทรงกลม

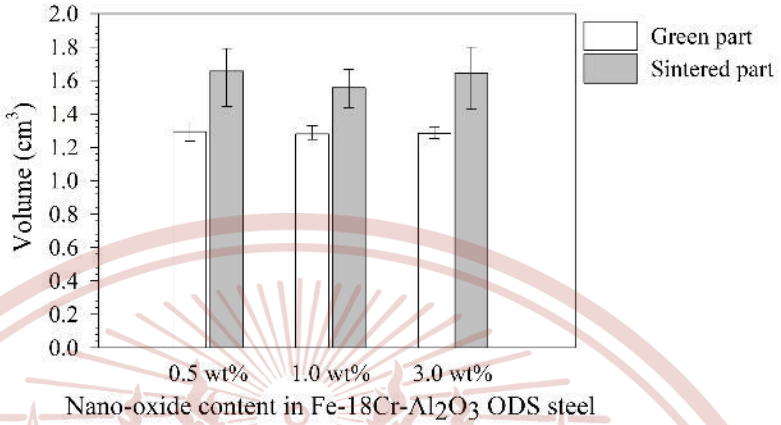


ภาพที่ ก-1 ภาพแบบแม่พิมพ์สำหรับการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานเหล็ก ODS ทรงกลม a) ภาพเขียนแบบของแม่พิมพ์ส่วนหัวตอกเจาะ (Punch) b) ภาพเขียนแบบของแม่พิมพ์ส่วนกำหนดขนาดชิ้นงาน และ c) ภาพเขียนแบบของแม่พิมพ์ส่วนฐาน

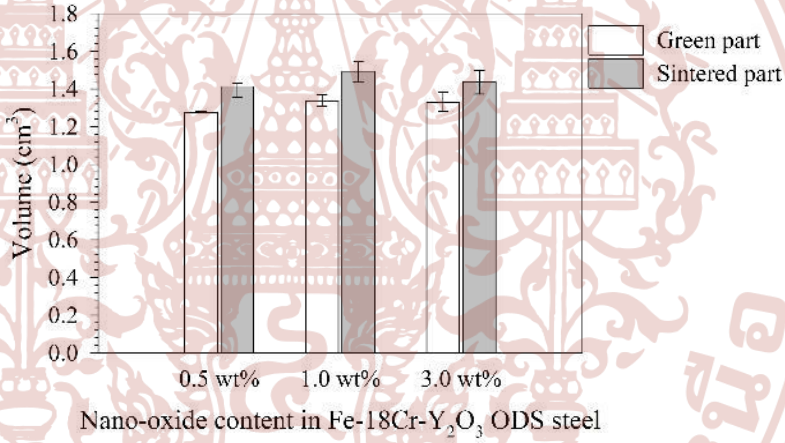
ภาคผนวก ข

ภาพแสดงค่าปริมาตรของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ของเหล็ก ODS ที่สัดส่วนการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ต่างกัน

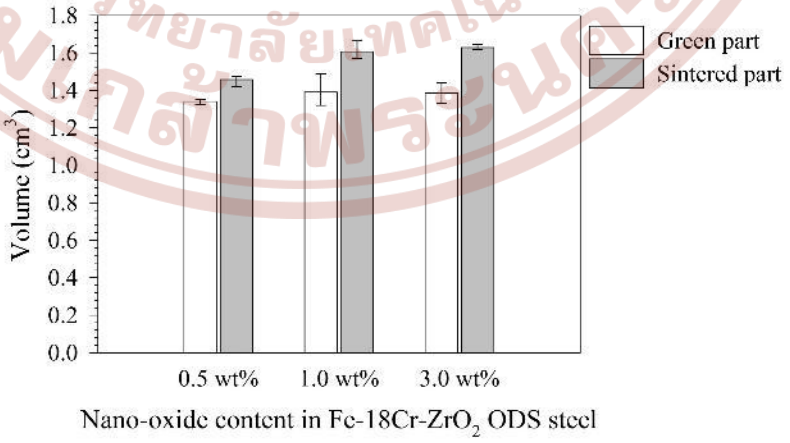
(a)



(b)



(c)

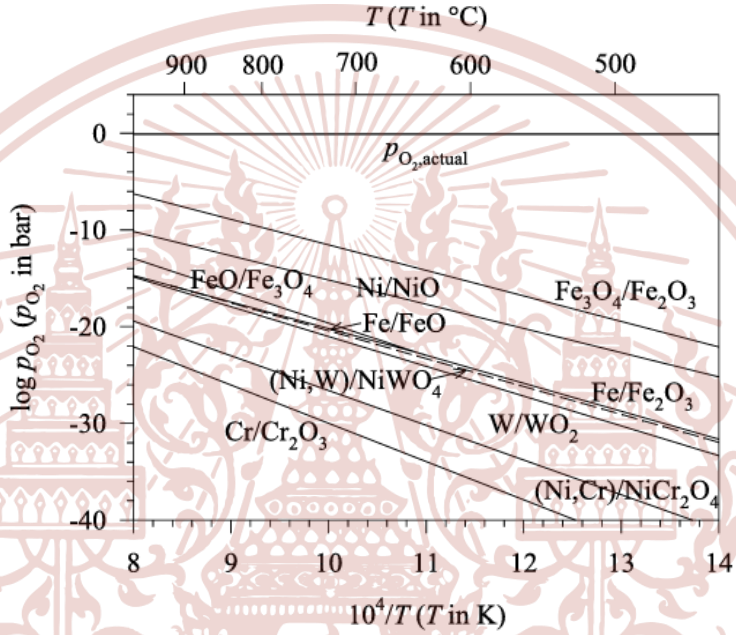


ภาพที่ ข-1 ค่าปริมาตรของชิ้นงานกรีนและชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ที่สัดส่วนการเติมอนุภาคนาโนออกไซด์ต่างกัน

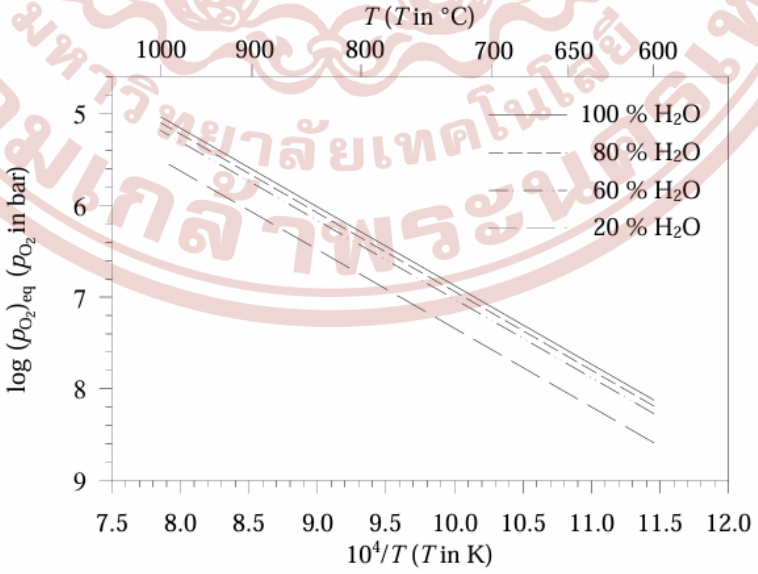
ภาคผนวก ค

ข้อมูลอ้างอิงและการคำนวณค่าความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนตามหลักอุณหพลศาสตร์ของวัสดุ

การคำนวณค่าความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน ($p_{o2,equilibrium}$) ที่ภาวะสมดุลในอุณหภูมิสูง ภายใต้สภาวะไอน้ำ 80 เปอร์เซ็นต์ จะใช้ภาพแสดงความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนในภาวะสมดุล ดังแสดงในภาพที่ ค-1 และ ค-2 ในการช่วยคำนวณ โดยเทียบที่อุณหภูมิต่างๆ กับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันที่เกิดขึ้น



ภาพที่ ค-1 ภาพแสดงความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ [102]



ภาพที่ ค-2 ภาพแสดงความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ ในบรรยากาศไอน้ำต่างชนิดกัน [103]

นอกจากนี้ ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน ($p_{o2,equilibrium}$) ยังสามารถคำนวณได้จากสมการ โดยใช้สมการสำหรับการคำนวณค่าพลังงานกิบส์ (ΔG°) โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะทั่วไป แสดงตามสมการที่ (ค-1)

$$M + \frac{1}{2}O_2 = MO_2 \quad \text{(ค-1)}$$

โดยที่ M คือ โลหะ

สำหรับสมการคำนวณค่าพลังงานกิบส์ แสดงในสมการที่ (ค-2)

$$\Delta G^{\circ} = -RTln(\frac{1}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}) \quad \text{(ค-2)}$$

โดยที่ ΔG° คือค่าพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชัน หน่วย จูล J มีค่าแสดงตามตารางที่ ค-1

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant) มีค่าเท่ากับ 8.314 J(mol·K)$^{-1}$

T คือ อุณหภูมิ (หน่วย เคลวิน, K)

เมื่อตั้งสมการได้แล้ว ให้ย้ายฝั่งเพื่อหาค่าความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน ตามสมการที่ (ค-3) – (ค-7)

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{-RT} = ln(\frac{1}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}) \quad \text{(ค-3)}$$

$$\exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{-RT}\right) = \frac{1}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad \text{(ค-4)}$$

$$P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{-RT}\right)} \quad \text{(ค-5)}$$

$$P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{-RT}\right)} \quad \text{(ค-6)}$$

$$P_{O_2} = \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{-RT}\right)}\right)^2 \quad \text{(ค-7)}$$

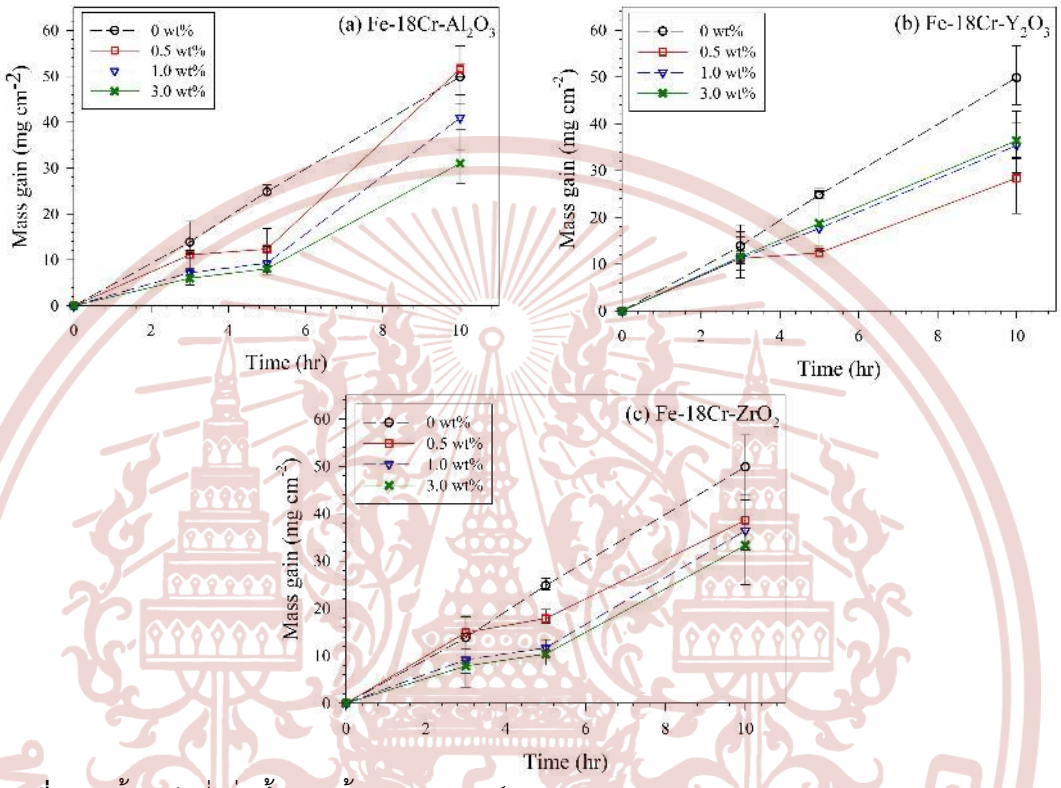
ตารางที่ ค-1 ค่าที่ได้จากการคำนวณค่าพลังงานกิบส์ (ΔG°) [102], [111]

Formular	ΔG° (J)		
	600°C	700°C	800°C
$Fe_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = FeO_{(s)}$	-205,011.05	-198,756.05	-192,501.05
$3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = Fe_3O_{4(s)}$	-202,997.78	-190,487.78	-177,977.78
$3Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = 3Fe_2O_{3(s)}$	-126,645.17	-112,578.17	-98,511.17
$2Fe_{(s)} + O_{2(g)} + Cr_2O_{3(s)} = Fe_2Cr_2O_{4(s)}$	-462,223.15	-452,098.15	-441,973.15

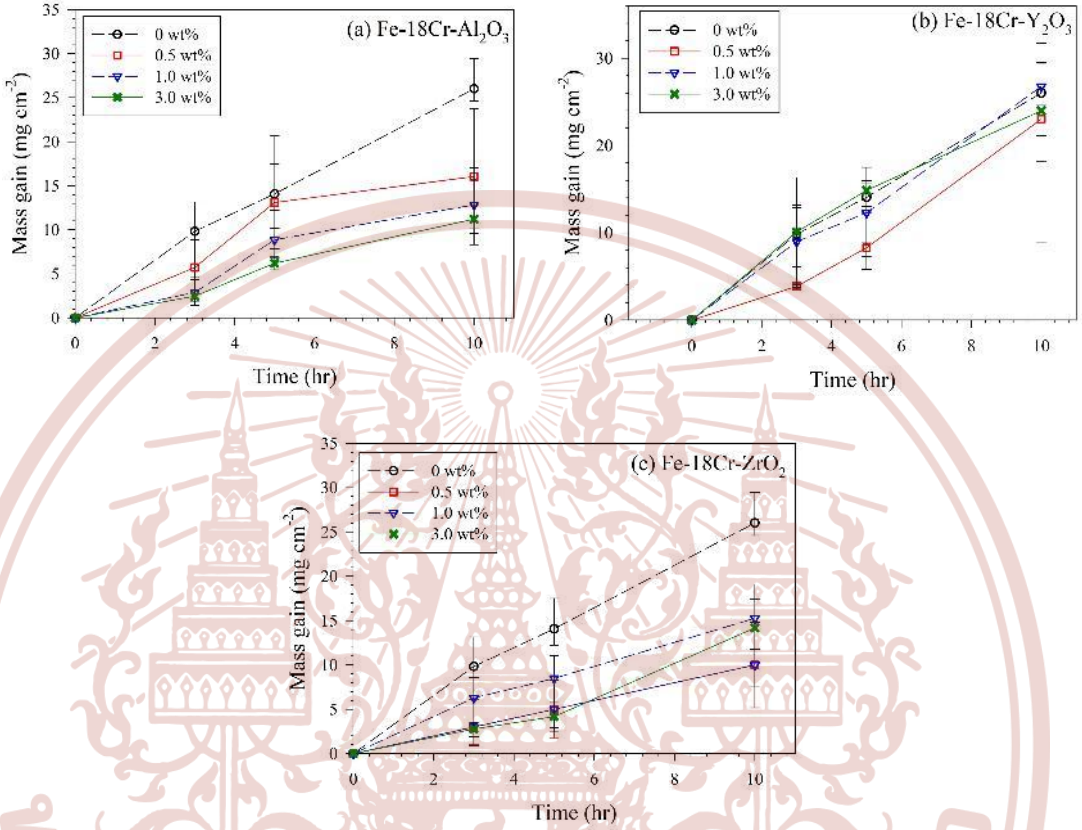
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ภาคผนวก ง

ค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานเหล็ก ODS ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 10 ชั่วโมง



ภาพที่ ง-1 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 10 ชั่วโมง



ภาพที่ ง-2 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานซินเทอร์ a) Fe-18Cr-Al_2O_3 b) Fe-18Cr-Y_2O_3 และ c) Fe-18Cr-ZrO_2 ภายหลังการทดสอบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 10 ชั่วโมง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ภาคผนวก จ

การคำนวณอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานโลหะผสม ODS

สำหรับการหาอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงาน (Corrosion rate) สามารถคำนวณได้ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของโลหะส่วนที่ถูกกัดกร่อนไปต่อหนึ่งหน่วยเวลา และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลอง ดังแสดงในสมการที่ (จ-1)

$$\frac{dl}{dt} = \frac{EW}{F} \times \frac{i}{\rho} \qquad \text{(จ-1)}$$

โดยที่ $\frac{dl}{dt}$ คือ ความหนาของโลหะส่วนที่ถูกกัดกร่อน (หน่วย เซนติเมตรต่อวินาที, cm s^{-1})

EW คือ น้ำหนักสมมูล (Equivalent Weight) (หน่วย กรัมต่อโมล)

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,485 (หน่วย คูลอมบ์ต่อโมล)

i คือ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (หน่วย แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)

ρ คือ ความหนาแน่นของโลหะ (หน่วย กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

สำหรับค่าสมมูล (EW) สามารถหาได้ตามสมการที่ (จ-2)

$$EW = \frac{1}{\Sigma \frac{nf}{M_W}} \qquad \text{(จ-2)}$$

โดยที่ n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการแลกเปลี่ยนในปฏิกิริยา

f คือ สัดส่วนธาตุในโลหะผสม

MW คือ มวลอะตอมของโลหะ (หน่วย กรัมต่อโมล)

ได้ทำการแสดงตัวอย่างการคำนวณอัตราการกัดกร่อนของโลหะผสม ODS ที่เติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ภายหลังการทดสอบสภาพการต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็ก ODS ได้ทราบค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า โดยค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลองของชิ้นงานโลหะผสม ODS ชนิด Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ดังแสดงในตารางที่ 4-8 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 68.59 μA cm^{-2} (0.6859 A cm^{-2}) สามารถนำมาคำนวณหาค่าอัตราการกัดกร่อนได้ดังสมการที่ (จ-3)

$$\frac{dl}{dt} = \frac{13.24\ g\ mol^{-1}}{96{,}485\ C\ mol^{-1}} \times \frac{6.859 \times 10^{-5}\ A\ cm^{-2}}{7.7494\ g\ cm^{-3}} \quad \text{(จ-3)}$$

$$\frac{dl}{dt} = 1.21 \times 10^{-9} cm\ s^{-1} \quad \text{(จ-4)}$$

กำหนดให้ EW สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (จ-5)

i มีค่าเท่ากับ 0.6859 A cm^{-2}

ρ มีค่าเท่ากับ 7.7494 g cm^{-2} ตามภาพที่ 4-12

สำหรับค่า EW สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (จ-5)

$$EW = \frac{1}{\frac{2(0.82)}{55.85} + \frac{3(0.18)}{51.99}} \quad \text{(จ-5)}$$

$$EW = 13.24\ g\ mol^{-1} \quad \text{(จ-6)}$$

กำหนดให้ $M_{W,Fe}$ เท่ากับ 55.85 หน่วย กรัมต่อโมล

$M_{W,Cr}$ เท่ากับ 51.99 หน่วย กรัมต่อโมล

n_{Fe} เท่ากับ 2

n_{Cr} เท่ากับ 3

f_{Fe} เท่ากับ 0.82

f_{Cr} เท่ากับ 0.18 (สัดส่วนผสม 18 เปอร์เซ็นต์)

และเมื่อเปลี่ยนหน่วยจากหน่วย เซนติเมตรต่อวินาที เป็นหน่วย มิลลิเมตรต่อวินาที จะได้ค่าตามสมการ (จ-7)

$$\frac{dl}{dt} = 1.21 \times 10^{-9} \frac{cm}{s} \times \frac{10mm}{1cm} \times \frac{60s}{1min} \times \frac{60min}{1hr} \times \frac{24hr}{1day} \times \frac{365day}{1year} \quad \text{(จ-7)}$$

$$\frac{dl}{dt} = 0.383\ mm\ year^{-1} \quad \text{(จ-8)}$$

ดังนั้น อัตราการกัดกร่อนของโลหะผสม ODS ชนิด Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 เท่ากับ 0.383 มิลลิเมตรต่อปี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ



ภาคผนวก ฉ

Microstructure and Hardness Properties of Oxide Dispersion Strengthened Fe-18Cr Ferritic Steels Reinforced with Nano-Alumina

Materials Science Forum
ISSN: 1662-9752, Vol. 1141, pp 27-34
© 2024 Trans Tech Publications Ltd, All Rights Reserved
Submitted: 2024-08-06
Revised: 2024-11-15
Accepted: 2024-11-17
Online: 2024-12-20

Microstructure and Hardness Properties of Oxide Dispersion Strengthened Fe-18Cr Ferritic Steels Reinforced with Nano-Alumina

Ratchapon Nilprapa[1,a], Saowaluk Chaleawlert-umpon[2,b], Thitaporn Kunmin[1,c], Nattavipa Phanchalermchai[1,d], Panpech Deedphueng[1,e] and Jennarong Tungtrongpairoj[1,f*]

[1]Department of Materials and Production Technology Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangkok 10800, Thailand

[2]National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Thailand Science Park, Pathum Thani 12120, Thailand

[a]s6501062810036@email.kmutnb.ac.th, [b]saowaluk@nanotec.or.th, [c]thitaporn.pg@gmail.com, [d]nattavipa.ph@gmail.com, [e]buapanpech@gmail.com, [f]jennarong.t@eng.kmutnb.ac.th

*jennarong.t@eng.kmutnb.ac.th

Keywords: Oxide dispersion strengthening steel, Nanocomposite, Ferritic steel, Power plant

Abstract. Oxide dispersion strengthening steel (ODS) is widely used in high-severity environments in supercritical water gasification (SCWG) due to its high-temperature corrosion resistance and fatigue strength. Nano-oxide can be used as reinforcement for ODS steel to enhance the mechanical properties by retarding dislocation at grain boundaries. This work aims to study the fabrication of Fe-18Cr ODS steels reinforced with 0.5-3.0 wt% nano-Al_2O_3 contents. The microstructure of ODS steels before and after sintering processes was observed by an optical microscope, and the hardness test was conducted by a Micro-Vickers hardness tester. The results showed the mass gain increased by 49.18±10.75 mg cm^{-2} due to the formation of Fe_2O_3 during the sintering process. The average porosity of ODS steels after sintering decreased by about 60% due to thermal contraction, resulting in their average densities increased by around 7 %. Moreover, the hardness of Fe-18Cr ODS steels increased up to 120 HV with the increase in nano-Al_2O_3 percentage.

Introduction

Thermal power plant technology, including coal-fired and biomass power plant processes, has been developed to increase energy efficiency and reduce CO_2 emissions. Supercritical water gasification (SCWG) is an environmentally friendly process that converts water or wet biomass to syngas such as CH_4 and H_2. This process operates under a high pressure of approximately 35 MPa and a temperature range of 500-750 °C, which can increase efficiency and syngas production [1]. Therefore, the material components used for SCWG must withstand high temperatures and pressure. Ferritic and austenite stainless steel (e.g., TP347H and 304H) are commonly used for steel parts in the SCWG due to their adequate corrosion resistance. However, high-temperature oxidation and fatigue damage are the major problems causing the steel to fail [2,3]. Stress corrosion cracking (SCC) can occur due to internal stress when used at high temperatures and environments containing chloride, sulfate, and sulfide [3–5].

Oxide-dispersion strengthened (ODS) steels have been studied for decades as high-temperature corrosion-fatigue-resistant alloys and radiation-resistant materials, with stable fine oxide particles (e.g., Al_2O_3 and Y_2O_3) retarding dislocation at the steel grain boundaries for use as supercritical water reactors (SCWRs) in power plants [6]. The ODS steels are generally used for industrial nuclear power reactors and spacecraft components. Moreover, they are used for high-pressure tubing applications and heat exchange equipment in steam power plants because of their superior corrosion resistance in oxidising and/or sulphidising environments [7,8]. One of the key parameters of the ODS ferritic steel is adding alloying elements, such as high chromium content (13-18 wt%), to improve corrosion resistance [9,10]. Furthermore, the addition of nano oxide, including Al_2O_3 and Y_2O_3, can increase the mechanical properties of ODS steel. X.-H. Chen et al. observed that

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of Trans Tech Publications Ltd, www.scientific.net. (#672084959-19/12/24,16:01:02)

alloys without nano-oxide particle dispersion have lower mechanical properties than alloys with oxide dispersion-strengthened steels. Besides, the mechanical properties of the ODS steels, such as yield strength and ultimate tensile strength, increase when more nano-oxide percentages are added [11,12].

Aluminum oxide (Al_2O_3) is one of the nano-oxide that is widely used for adding as an alloying element because of its high-temperature stability and softening resistance, which can cause pin dislocation and hinder grain boundary movement [13,14]. Yaping Bai et al. observed the 5 wt% nano Al_2O_3 can increase the hardness of 7075 Al alloys by around 0.79 %. However, the hardness decreases from the highest value by around 0.24 % when the content of nano Al_2O_3 increases to 7 wt% because of the agglomeration of Al_2O_3 reinforced in matrixes relating to non-uniform particle distribution [15]. Ferritic and martensitic ODS steel reinforced with nano Al_2O_3 has been developed for Supercritical Pressurised Water (SCPW) and used under a pressure of 25 MPa at 510°C. They have good corrosion resistance and are better than common AISI 316 stainless steels. [16] Similarly, R. L. Kluch et al. reported the yield stress and tensile strength of commercial ODS alloys reinforced with nanoparticles of Y-W-Ti (12Y1, 12YWT) were higher than high chromium ferritic and martensitic steel (MA956, MA957, and PM2000) [17]. The fine uniform distribution of nanoparticles can enhance the mechanical properties of ferritic ODS steel and is better than AISI 430L stainless steel [18].

This work aims to study the fabrication of Fe-18Cr ODS steel reinforced with nano-Al_2O_3 at different percentages (0.5-3.0 wt%) relating to a small percentage of nano-oxide reinforcement in standard ODS steels. Mechanical ball milling was used to mix based alloy powder and nano powder. The microstructure of mixed powder and ODS steel before and after sintering were observed by an optical microscope (OM) and a scanning electron microscope (SEM), respectively. The microstructure of ODS steels was investigated by an optical microscope (OM) before and after sintering. The hardness test was measured with Micro-Vickers hardness tester.

Experimental

Iron (Fe), chromium powder (Cr), and nano-Al_2O_3 powder from Shanghai Xinglu Chemical Technology Co., Ltd. (China) were used as the feedstock powder in this study. The particle size of as-received Fe and Cr powder and nano-Al_2O_3 powder are approximately 50 nm, according to industrial specifications. The iron-based ODS powder was mixed with 18% Cr at different weight percentages of nano-Al_2O_3 between 0.5-3 wt% by using a mechanical ball milling method at a milling speed of 260 rpm and a ball-to-powder ratio of 20:1 for an hour to obtain well-mixed powders according to previous work [19]. Additionally, one wt% Ethyl alcohol was added as a process control (PCA). The microstructure of as-received powder and mixed powder was observed by a scanning electron microscope (SEM, FEI Quanta 450).

The mixed Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS powder was subsequently compressed by a cylinder die and hydraulic compressive machine at 160 kg cm^{-2} for 5 min to make a cylinder green part with a diameter of 20 mm and a height of 3 mm. Polyvinyl alcohol (PVA) was added as a binder for the powder compaction during the compression process. Then, the green parts were sintered in a horizontal furnace at 1250 °C for 3 hours under argon atmospheres. The weight and dimension changes of ODS steel samples before and after the sintering were measured by a 5-digit micro-analytical balance and a digital vernier caliper. Furthermore, the density of the specimens was examined using Archimedes' principle.

The sintered ODS steel samples were polished with 180 to 1200-grit silicon carbide sandpapers and diamond slurry before observed microstructure by an optical microscope (OM). The chemical and phase analyses of ODS steels were observed by X-ray diffraction (XRD, Rigaku SmartLab). The hardness of ODS steels was measured using a Micro-Vickers hardness (N.K. Testing; HV-1000B) tester with a test force of 200 gf.

Result and Discussion

Fig. 1 shows the morphology of the as-received iron and chromium powder before mixing and the ODS powder after mixing. The flake's shape was revealed before and after the milling process. The average particle sizes of the as-received iron and chromium powder were 78.42±6.03 and 50.99±1.72 μm, while that of the blended powder was reduced to 48.30±4.97 μm. The Al element indicating the existence of Al_2O_3 particles in based powders was detected around 3-6 wt% when measured by EDS-mapping analysis.

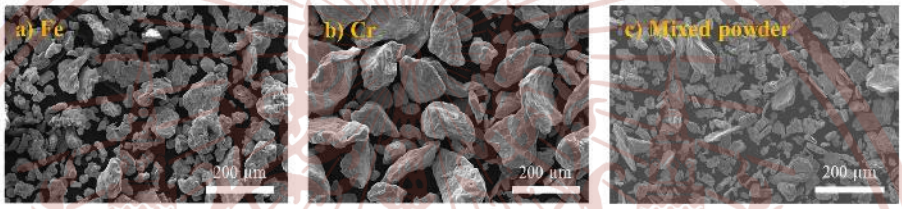


Fig. 1. SEM image of (a) iron powder, (b) chromium powder, and (c) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 after mechanical ball milling.

The weight change of Fe-18Cr ODS steels after sintering decreased by around 1.42 fold when nano-Al_2O_3 was added higher than 0.5 wt%, as shown in Fig. 2. The Fe-18Cr ODS steels with adding nano-Al_2O_3 changed significantly when the nano-oxide content increased to one wt% but did not change at three wt% possibly due to the agglomeration and non-uniform dispersion of Al_2O_3 reinforced in matrixes [15]. In addition, the Fe-18Cr ODS steels without adding nano Al_2O_3 have the highest weight change, possibly due to the highly oxidation-resistant properties of the Al_2O_3, concurring with previous work [20]. The average volume of the green ODS samples increased by around 0.4 cm^3 at every adding condition after sintering. Moreover, the density of every ODS steel slightly increased by around 7 % after sintering, as depicted in Fig. 3. The increase in volume is due to air entrainment in pores during the compression process, and the pores are opened by internal gas pressure during sintering, concurring with a previous study of E. Biguereau et al. [21] When the internal gas pressure drops during cooling, the pores suddenly shrink, increasing the density of sintered specimens. Moreover, the density of Fe-18Cr ODS steels with adding nano-Al_2O_3 decreased by about 9% before and after sintering reasonably due to the dispersed nano-Al_2O_3 particles in the ODS steel and closing internal pores [19].

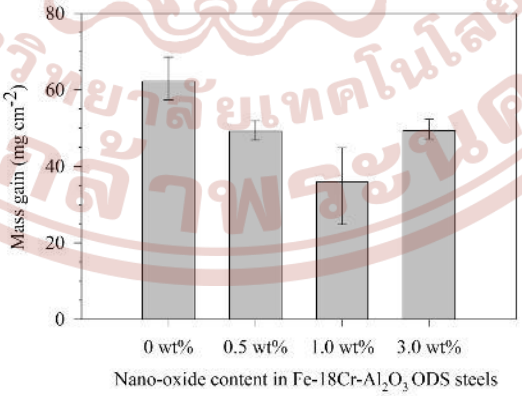


Fig. 2. Mass gain of Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS steel after sintering at 1250 °C for 3 hours.

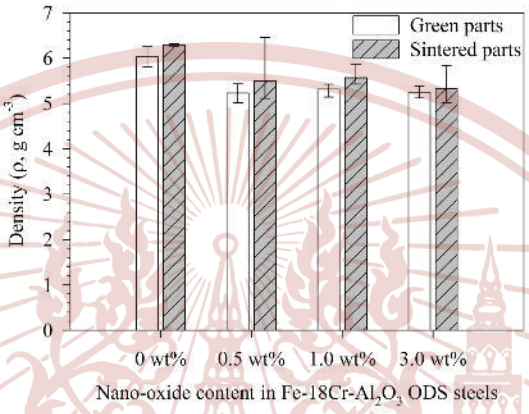


Fig. 3. Density of Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS steels before and after sintering at 1250 °C for 3 hours.

The XRD patterns of the Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 steel are shown in Fig. 4. The peaks of Fe (ICDD 87-0722) and Cr (ICDD 85-1335) were detected in the mixed ODS powder and green ODS samples. However, they disappeared after sintering, and there was only Fe_2O_3 (ICDD 85-0599). This result is possible due to the oxidation reaction during the sintering process, which causes the mass gain to increase, as presented in Fig. 2. Additionally, the Al_2O_3 peak was not detected in all samples, probably due to its low amount in the ODS steel, relating to the previous study [19].

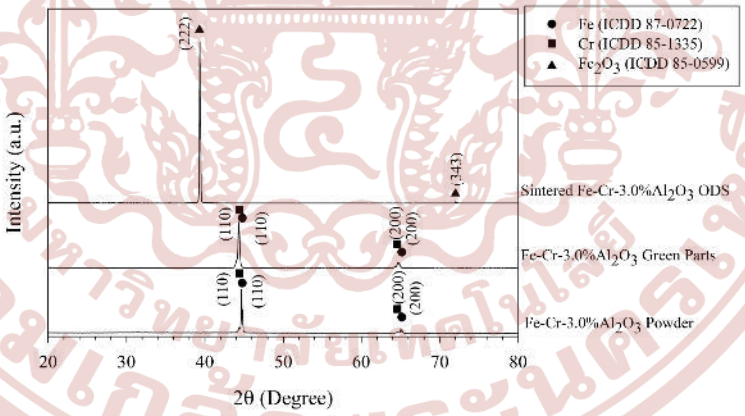


Fig. 4. XRD patterns of Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 powder, green, and sintered ODS specimens.

After sintering, the microstructure of the ODS steel samples was observed by OM, as shown in Fig. 5. Several pores were found in the cross-sectional microstructure of green ODS samples. Average apparent porosity of the green ODS samples reinforced without and with 0.5 wt%, 1.0 wt%, and 3.0 wt% were 33.50±4.15 %, 31.77±4.31 %, 35.68±5.16 %, and 40.36±4.55 %, respectively (measured by ImageJ software), as illustrated in Fig. 6. Nevertheless, the pores significantly reduced after sintering, and the average apparent porosity of their corresponding sintered specimens were 13.62±0.15 %, 11.99±2.62 %, 18.07±1.09 % and 18.95±0.40 %, respectively. It can be concluded that the porosity in the ODS steels decreased by 1.97-2.64 fold

after sintering due to thermal contraction, leading to the increase in density of ODS steel, as discussed before.

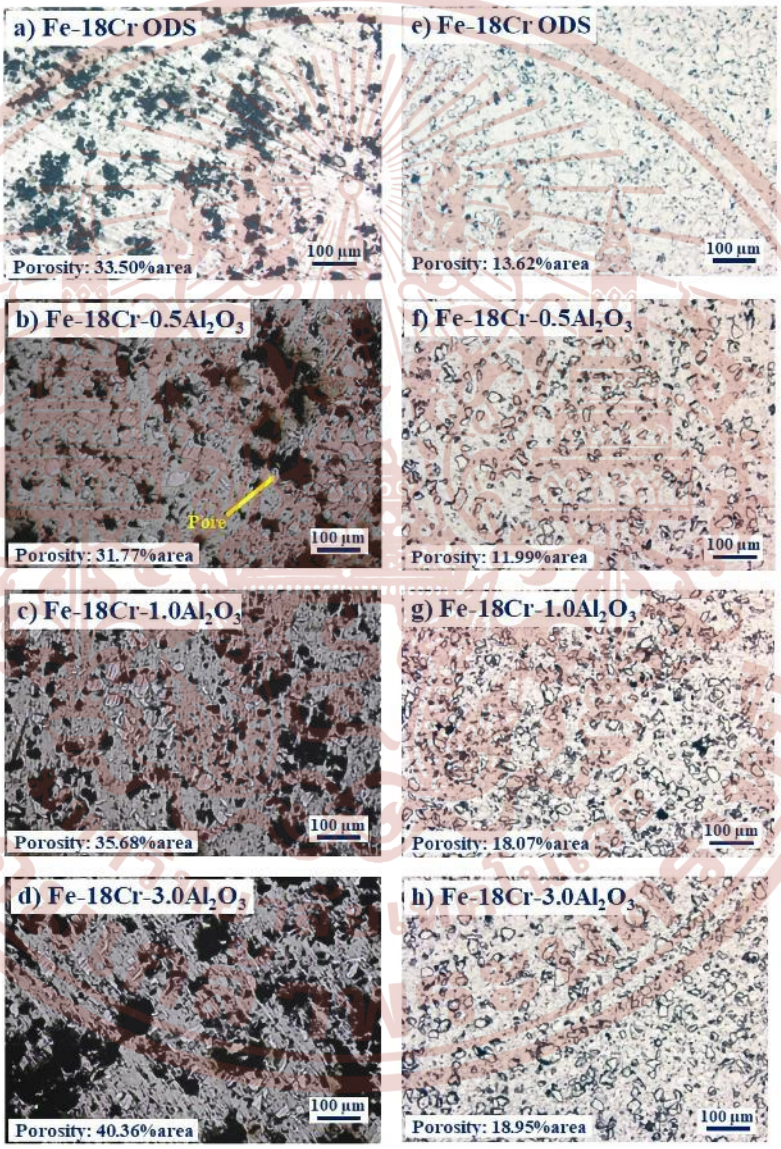


Fig. 5. Cross-sectional OM images of green Fe-18Cr ODS samples (a) without and with 0.5, 1.0, and 3.0 wt% nano-Al_2O_3 (b, c, d) and their corresponding sintered ODS samples (e, f, g, h).

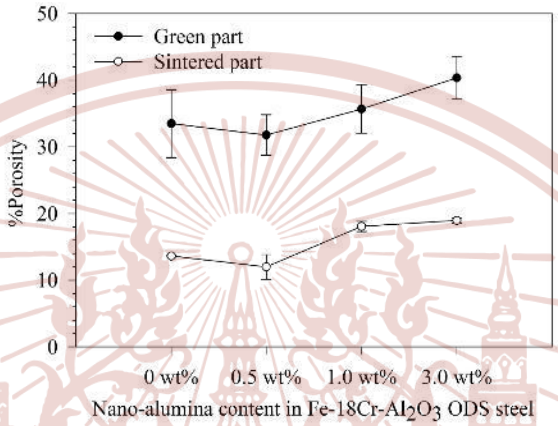


Fig. 6. Porosity percentages in the Fe-18Cr-Al_2O_3 steels at every condition before and after sintering.

Fig. 7 shows that the hardness of sintered ODS steel increased with the addition of more nano-Al_2O_3 contents. The hardness of Fe-18Cr ODS samples mainly increased by around 1.25 and 1.5 fold when adding 1.0 and 3.0 wt% nano-Al_2O_3, respectively. Thus, the dispersed nano-Al_2O_3 particles in the nanocomposite matrix can enhance the hardness of Fe-18Cr ODS steel, agreeing with previous works [22–24].

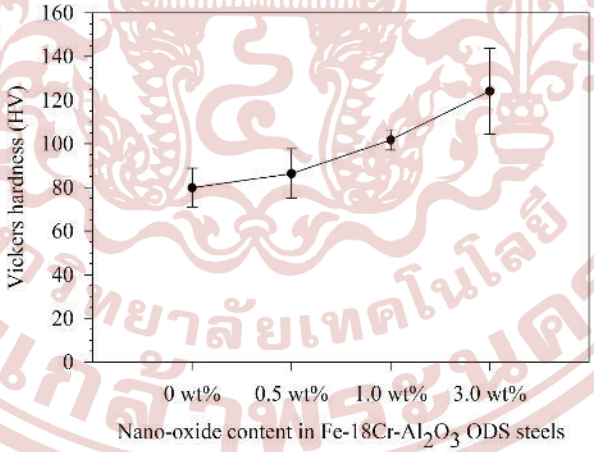


Fig. 7. The hardness of Fe-18Cr ODS steels reinforced by nano-Al_2O_3 at different percentages.

Conclusion

The conclusion of this study can be drawn as follows.

1. The weight of Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS steel increased after sintering processes due to oxidation, especially Fe_2O_3 formation. The weight gain of the sintered ODS steel decreased by about 1.42 fold after doping with more than 0.5 wt% nano-Al_2O_3 particles, giving high-temperature oxidation resistance.
2. The pore formation occurred in the ODS steels during compaction processes because of air entrainment, and the porosity percentage decreased twice after sintering, and cooling processes due to thermal contraction.
3. The decreasing porosity after the sintering caused the density of ODS steels to increase by about 7 %.
4. The nano-Al_2O_3 can improve the high hardness of Fe-18Cr ODS ferritic steels by nano particle reinforcement.

Acknowledgement

This research was funded by King Mongkut's University of Technology North Bangkok and the National Science and Technology Development Agency, Thailand (Contract no. Grad. 014/2565).

References

[1] W. M. Lewandowski, M. Ryms, W. Kosakowski, Thermal biomass conversion: A review, Processes. 8 (2020) 516.

[2] L. Zhao, K. M. Nikbin, Characterizing high temperature crack growth behaviour under mixed environmental, creep and fatigue conditions, Materials Science and Engineering A. 728 (2018) 102-114.

[3] K.-B. Yoo, Y. He, H.-S. Lee, S.-Y. Bae, D.-S. Kim, Study on the microstructural degradation of the boiler tubes for coal-fired power plants, KEPCO Journal on Electric Power and Energy. 4 (2018) 25-31.

[4] S. Yamazaki, Z. Lu, Y. Ito, Y. Takeda, T. Shoji, The effect of prior deformation on stress corrosion cracking growth rates of Alloy 600 materials in a simulated pressurized water reactor primary water, Corrosion Science. 50 (2008) 835-846.

[5] H. C. Furtado, I. Le May, High temperature degradation in power plants and refineries, Materials Research. 7 (2004) 103-110.

[6] B. W. Baker, L. N. Brewer, Joining of oxide dispersion strengthened steels for advanced reactors, JOM. 66 (2014) 2442-2457.

[7] C. Capdevila, M. Serrano, M. Campos, IIigh strength oxide dispersion strengthened steels: fundamentals and applications, Materials Science and Technology. 30 (2014) 1655-1657.

[8] C. Sun, R. Hui, W. Qu, S. Yick, Progress in corrosion resistant materials for supercritical water reactors, Corrosion Science. 51 (2009) 2508-2523.

[9] G. Dharmalingam, P. Sellamuthu, S. Salunkhe, Corrosion and high temperature compressive strength behaviour of 17Cr ferritic ODS steel with addition of aluminium through vacuum hot pressing, Adv. Mater. Process. Technol. (2021) 1-22.

[10] G. Sundararajan, R. Vijay, A. V. Reddy, Development of 9Cr ferritic-martensitic and 18Cr ferritic oxide dispersion strengthened steels, Current Science. (2013) 1100-1106.

[11] X.-H. Chen, H. Yan, Effect of nanoparticle Al_2O_3 addition on microstructure and mechanical properties of 7075 alloy, International Journal of Cast Metals Research. 28 (2015) 337-344.

[12] L. Singh, B. Ram, A. Singh, Optimization of process parameter for stir casted aluminium metal matrix composite using taguchi method, International Journal of Research in Engineering and Technology. 2 (2013) 375-383.

[13] A. Zulfia, D. Ramdaniawati, D. Dhaneswara, The role of Al_2O_3 nanoparticles addition on characteristic of Al6061 composite produced by stir casting process, International Journal of Materials Science and Engineering. 6 (2018) 39-47.

[14] C. Wang, L. Zhang, K. Pan, S. Wei, X. Wu, Q. Li, Effect of Al_2O_3 content and swaging on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/W alloys, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 86 (2020) 105082.

[15] Y. Bai, Y. Guo, J. Li, Z. Yang, J. Tian, Effect of Al_2O_3 nanoparticle reinforcement on the mechanical and high-temperature tribological behavior of Al-7075 alloy, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology. 231 (2017) 900-909.

[16] H. S. Cho, A. Kimura, Corrosion resistance of high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels in super-critical pressurized water, Journal of Nuclear Materials. 367 (2007) 1180-1184.

[17] R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, D. T. Hoelzer, Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys, Journal of Nuclear Materials. 341 (2005) 103-114.

[18] S. Noh, S. H. Kang, T. K. Kim, Microstructures and Mechanical Properties of ODS Ferritic Stainless Steels for High Temperature Service Applications, Archives of Metallurgy and Materials. 64 (2019) 921-924.

[19] S. Pokwitidkul, S. Chaleawlert-umpon, P. Treewiriyakitja, K. Kamonsuangkasem, S. Wannapaiboon, J. Tungtrongpairoj, Fabrication of HVOF sprayed 80Ni20Cr/nano-Y_2O_3 and nano-ZrO_2 nanocomposite coatings to enhance high-temperature degradation resistance in CO-CO_2 atmospheres, Surface and Coatings Technology. (2024) 130519.

[20] M. Łazińska, T. Durejko, W. Polkowski, The effect of nanometric α-Al_2O_3 addition on structure and mechanical properties of FeAl alloys fabricated by LENS technique, Archives of Metallurgy and Materials. 62 (2017).

[21] F. Bigerceau, D. Bouvard, J. M. Chaix, S. Roure, On the swelling of silver powder during sintering, Powder Metallurgy. 59 (2016) 394-400.

[22] A. Mazahery, M. Ostadshabani, Investigation on mechanical properties of nano-Al_2O_3-reinforced aluminum matrix composites, Journal of Composite Materials. 45 (2011) 2579-2586.

[23] Y. Wang, J. Gou, R. Chu, D. Zhen, S. Liu, The effect of nano-additives containing rare earth oxides on sliding wear behavior of high chromium cast iron hardfacing alloys, Tribology International. 103 (2016) 102-112.

[24] I. Mobasherpour, A. A. Tofigh, M. Ebrahimi, Effect of nano-size Al_2O_3 reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying, Materials Chemistry and Physics. 138 (2013) 535-541.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ



ภาคผนวก ช

High Temperature Oxidation of Fe-18Cr-Nano Al_2O_3 ODS Steel in Humidified Atmosphere

Solid State Phenomena
ISSN: 1662-9779, Vol. 378, pp 39-44
doi:10.4028/p-6oRzSD
© 2025 Trans Tech Publications Ltd, All Rights Reserved
Submitted: 2025-05-15
Accepted: 2025-05-22
Online: 2025-10-29

High Temperature Oxidation of Fe-18Cr-Nano Al_2O_3 ODS Steel in Humidified Atmospheres

Ratchapon Nilprapa[1,a], Saowaluk Chaleawlert-umpon[2,b], Paweena Treewiriyakitja[1,c], Penpisuth Thongyoug[3,d] and Jennarong Tungtrongpairoj[1,e*]

[1]Department of Materials and Production Technology Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangkok 10800, Thailand

[2]National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111 Thailand Science Park, Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani, 12120, Thailand

[3]Department of Industrial Engineering and Management, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand

[a]s6501062810036@email.kmutnb.ac.th, [b]saowaluk@nanotec.or.th, [c]Paweena.t@tfii.kmutnb.ac.th, [d]thongyoug_p@silpakorn.edu, [e]jennarong.t@eng.kmutnb.ac.th

Keywords: Oxide dispersion strengthened steel, High temperature oxidation, Aluminum oxide, Nano-oxide particle, Supercritical water gasification

Abstract. One candidate material for boiler components in supercritical water gasification (SCWG) processes is oxide dispersion-strengthened steels (ODS), which can resist aggressive humidified atmospheres under high pressures and temperatures. The high-temperature oxidation resistance of ODS steel can be improved by adding nano-oxide particles such as Al_2O_3. In this study, the corrosion resistance of Fe-18Cr ferritic ODS steel reinforced with different nano Al_2O_3 between 0.5-3.0 wt% in a humidified atmosphere containing 80% H_2O at 800 °C was investigated. The lump phase of chromium and nano-Al_2O_3 particles were dispersed on iron matrixes after sintering. Several pores occurred in the Fe-18Cr ODS matrix due to air entrainment during forming processes, but they decreased after reinforcing with the nano Al_2O_3. Adding 0.5 wt% nano Al_2O_3 decreased the porosity of the ODS steel by around 1.8 times. After the oxidation test for 10 hours, the mass gain of the ferritic ODS steel decreased by about 9 % when the nano-oxide was added. Fe-Al-rich oxides were found with hematite and Fe-Cr spinel oxide layers, which increased the oxidation resistance of the ODS steel.

Introduction

High-temperature corrosion of metal and steel components is a significant problem during the supercritical water gasification process (SCWG) at a high pressure of more than 30 MPa and a range temperature of 550–700 °C in biorefinery power plants [1]. The selection of high-temperature corrosion resistant materials, e.g., stainless steels and nickel-based alloys, is one efficient way to prevent the problem [2-3]. Austenitic stainless steel is generally used as steel parts in the thermal power plant processes owing to its high corrosion resistance and cost benefits compared to superalloys. Nevertheless, it can degrade and fail, caused by stress corrosion cracking (SCC) and intergranular corrosion [3-5] under aggressive corrosion atmospheres at high pressure and temperatures.

Oxide dispersion strengthened steels (ODS) are metal alloys reinforced by dispersed stable nano-sized metal oxides, e.g., Al_2O_3 and rare earth oxides (ZrO_2 and Y_2O_3), to promote mechanical properties, radiation, and high-temperature corrosion resistance. The ferritic ODS steels showed a better oxidation resistance than the conventional ferritic alloys in steam and simulated supercritical water atmosphere at 500 and 600 °C. The outer layer of Fe_3O_4 and the inner layer of mixed Fe_3O_4 and Fe_2CrO_4 on the ferritic ODS steel played an important role in its oxidation behavior [6]. Additionally, Al_2O_3 is a beneficial reinforcement that can increase the mechanical and corrosion-resistant

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced, processed or transmitted in any form or by any means without the written permission of Trans Tech Publications Ltd, www.scientific.net. (#726763704-30/10/25,02:21:03)

properties of various metals and coating materials [7-9]. Jian Ren et al. reported that the formation of compact Al_2O_3 at the inner oxide layers causes a decrease in the corrosion rate of 16Cr-3Al ODS steel and improves the corrosion resistance more than 9Cr ODS and austenitic stainless steel after corrosion tests in supercritical water gasification (SCW) at 600 °C and 25 MPa [10]. Zhengyuan Li et al. observed that the Y-rich nano-oxide could reduce the oxidation rate in Fe-Cr-Al alloys and enhance the high-temperature stability because of the pinning effect of nano-oxide [11].

The influence of nano Al_2O_3 particles on the oxidation resistance of ferritic ODS steel has rarely been studied. Therefore, the high-temperature oxidation of ferritic Fe-18Cr ODS steel reinforced with nano Al_2O_3 at different percentages (0.5-3.0 wt%) in a humidified atmosphere of 80% H_2O at 800°C for 3-10 hours was investigated. The microstructure and oxidation resistance properties of the ODS steel with and without nano oxide reinforcement were observed and compared before and after the high-temperature oxidation test.

Experimental

The Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS powders were prepared by the ball milling and mixing of iron (Fe), 18 wt% chromium (Cr), and 0.5-3.0 wt% nano-Al_2O_3 powders obtained from Shanghai Xinglu Chemical Technology Co., Ltd. (China). The nanocomposite powders were further compressed as a 20mm-diameter-coin sample under a load of 160 kg cm^{-2} and subsequently sintered at 1250 °C for 3 hours in an inert atmosphere of argon. The fabrication of the composite ODS steel was followed by the experimental method in our previous research [12]. The high-temperature oxidation test of Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS samples was conducted in a horizontal tube furnace at 800°C for 3-10 hours under a water vapor atmosphere with 80% H_2O. The mass gain of ODS samples after the test was measured by a 5-digit microanalytical balance. An optical microscope (OM) and field emission spectroscopy with mapping mode (SEM, FEI Quanta 450) were used to examine the microstructure of ODS steels before and after the oxidation test. The chemical and phase analysis of ODS steels was identified using X-ray diffraction (XRD, Rigaku SmartLab). The porosity in the microstructure was measured by Image J software.

Result and Discussion

The cross-sectional microstructures of Fe-18Cr ODS steel reinforced by different percentages of nano Al_2O_3 before and after exposure to humidified atmospheres were revealed, as shown in Fig. 1. Many white lump phases occurred and uniformly distributed in the ODS matrix, while the dark phases appeared nearby the lump phases. The dark phase was identified as pores, and they significantly decreased after the oxidation test. The EDS element analysis presented the Cr peak in the white lump phases and the O peak in the surrounding area of the lump phase, as shown in Fig. 2. The results indicated the Cr in lump phases surrounded by air gaps or pores. The occurrence of air gaps and pores was possibly from air entrainment between the two different phases during compaction processes [13]. The oxide scales were formed on the ODS specimens after the oxidation test, and no oxide spallation occurred, as shown in Fig. 3. The oxide thickness of Fe-18Cr ODS was 327.01±54.58 μm, while the oxide thicknesses of Fe-18Cr ODS with 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt% nano Al_2O_3 were 258.79±12.55, 209.65±12.55, 292.28±51.38 μm, respectively. It can be noted that the oxide layers decreased by around 1.3 times when nano-Al_2O_3 particles were added to the Fe-18Cr ODS steel.

Figure 4 (a) shows the porosity of all ODS samples decreased after the high-temperature oxidation test, and the samples without nano Al_2O_3 mainly decreased twice. The decrease occurred because more homogenization at 800 °C led to more shrinkage porosity. Furthermore, the porosity of the ODS with nano oxide was lower than that without nano oxide before and after the test. In comparison between the ODS with different nano Al_2O_3 contents, the ODS with 0.5 wt% showed the lowest porosity. Notably, the porosity of Fe-18Cr-0.5 wt% nano Al_2O_3 ODS was lower than the unreinforced ODS about 1.8 times before and after the test. It can be discussed that the dispersion of nano Al_2O_3 particles reduces pore structures and promotes a denser ODS matrix. The nano oxide's ability to close

pores was limited when doping more than 1.0 wt% nano Al_2O_3, probably due to the agglomeration of the nano Al_2O_3.

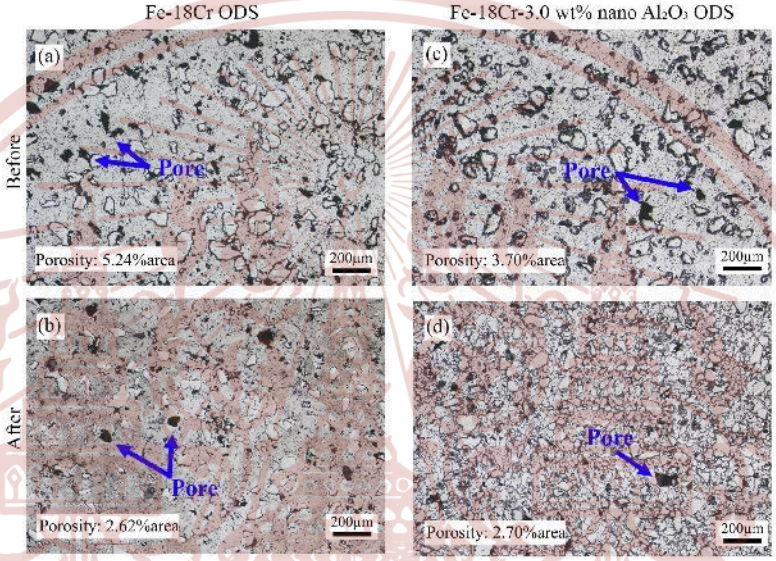


Fig. 1 Cross-sectional OM images of Fe-18Cr (a, b) and Fe-18Cr-3.0 wt% nano Al_2O_3 ODS (c, d) before and after exposure to humidified atmospheres.

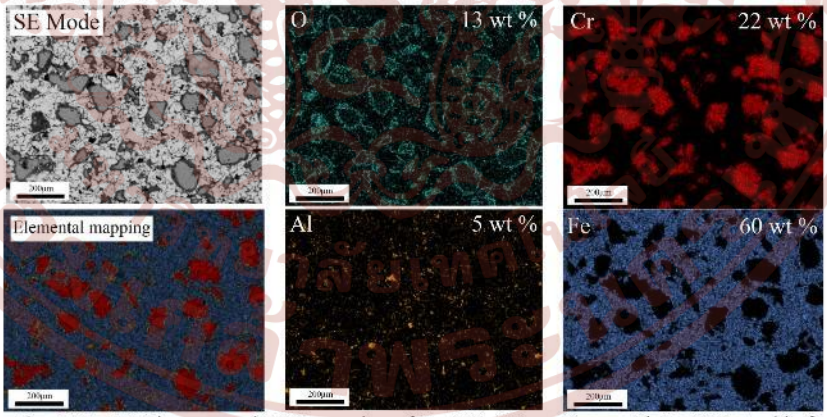


Fig. 2 FE-SEM images and EDS mapping of Fe-18Cr-3.0 wt% nano Al_2O_3 ODS steel before exposure to humidified atmospheres.

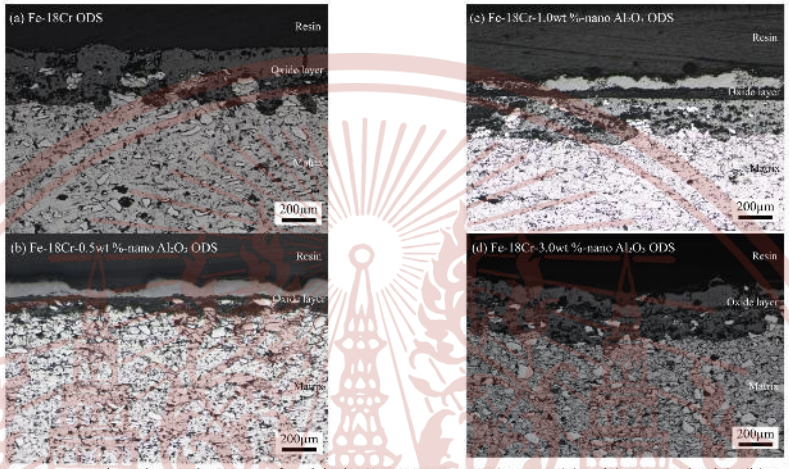


Fig. 3 Cross-sectional OM images of oxide layers on Fe-18Cr ODS (a) without and with (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, and (d) 3.0 wt% nano-Al_2O_3 after exposure to humidified atmospheres at 800 °C for 10 hours.

The mass gain of the ODS samples without nano Al_2O_3 was highest at 84.94 ± 2.64 mg cm^{-2} after the test and higher than the sample with nano Al_2O_3, around 9 % at every percentage, as shown in Fig. 4(b). The lower mass gain of the latter samples resulted from the high-temperature corrosion-resistant properties of nano Al_2O_3, agreeing with previous work [12]. The mass gain of the ODS samples indicates the oxide growth followed a parabolic rate law. Their parabolic rate constants (k_p) were calculated and compared to other research studies, as listed in Table 1. The k_p decreased with increasing the addition of nano Al_2O_3 ratio, which means the nano Al_2O_3 can suppress the oxidation in the ODS steel. The results agreed with the literature that the existence of Al_2O_3 in oxide scales can improve the oxidation resistance of ODS steels. The mass gain was mostly from the oxide formation during the high-temperature oxidation test. The XRD pattern in Fig. 5 shows the peak of Fe_2O_3 (ICDD 85-0599) and $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$ (ICDD 34-0412) in all ODS samples before and after the test. However, the $Al_3Fe_5O_{12}$ (ICDD 49-1657) peak was only detected in the Fe-18Cr-3.0 wt% nano Al_2O_3. The XRD results showed the nano Al_2O_3 can be formed with Fe/Fe_2O_3 to $Al_3Fe_5O_{12}$ in the oxide layers.

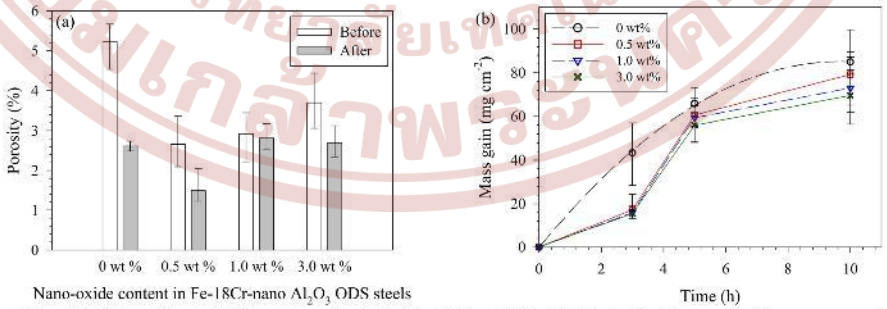


Fig. 4 (a) Porosity and (b) mass gain of the Fe-18Cr-Al_2O_3 ODS steel before and after exposure to humidified atmospheres at 800 °C for 3-10 hours.

Table 1 Parabolic rate constants (k_p) of the ODS steels in a humidified atmosphere of 80% H_2O at 800 °C for 10 hours compared to other research studies.

Materials	Environment	k_p ($mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$)	Ref.
Fe-18Cr ODS	800°C, 10 hrs (80% H_2O containing)	0.20	This study
Fe-18Cr-0.5Al_2O_3 ODS		0.17	
Fe-18Cr-1.0Al_2O_3 ODS		0.15	
Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS		0.14	
Fe-15Cr-4.5Al-0.3Y_2O_3 ODS	1200°C, 10 hrs (Air)	6.94×10^{-6}	Z. Li et.al. [11]
Fe–20Cr–10Al ODS	700°C, 500 hrs (Air)	527.78	B. A. Pint [13]
Fe-24Ni-14Cr-2.5Al steel	600°C, 500 hrs (SCW atmosphere)	6.67×10^{-7}	Y. Gao [14]

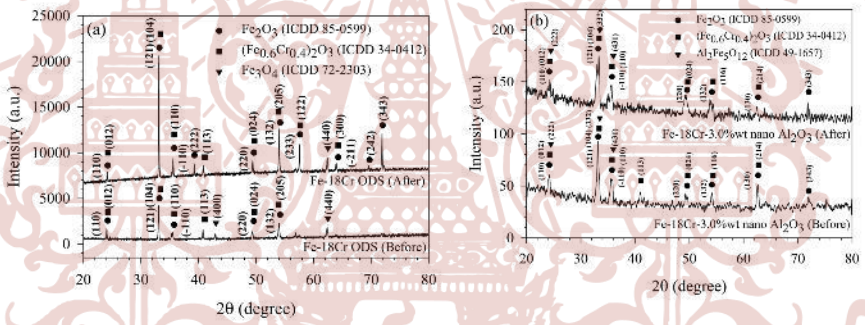


Fig. 5 XRD patterns of (a) Fe-18Cr ODS steel and (b) Fe-18Cr-3.0Al_2O_3 ODS steel before and after exposure to humidified atmospheres at 800 °C for 10 hours.

Summary

The oxidation resistance of ferritic Fe-18Cr ODS steel was enhanced when nano Al_2O_3 was added, which was caused by the decrease in porosity, high-temperature oxidation resistance, and stability of Al_2O_3. The nano Al_2O_3 particles were uniformly dispersed in the ODS microstructure and closed the air gaps and pores, especially between Cr lump phases and iron matrixes. Fe_2O_3, Fe-Cr spinel, and Fe-Al-rich oxides formed on the Fe-18Cr-nano Al_2O_3 ODS after exposure to humified atmospheres. The Fe-Al-rich oxides may cause to retard the mass gain relating to oxidation when exposed for a long time. The Fe-18Cr-0.5 wt% nano Al_2O_3 ODS provided the lowest porosity, which was lower than the ODS without Al_2O_3 reinforcement by around 1.8 times before and after exposure to humified atmospheres. The addition of over 1 wt% nano Al_2O_3 in the ODS steel did not promote the minimizing porosity but significantly reduced oxidation by around 9 %. The Fe-18Cr-0.5 wt% nano Al_2O_3 ODS with a less porous structure can be one candidate steel used in humidified atmospheres at high temperatures.

Acknowledgement

This research was funded by King Mongkut's University of Technology North Bangkok and the National Science and Technology Development Agency, Thailand (Contract no. Grad. 014/2565). The authors would like to thank Ms. Thitaporn Kunmin, Ms. Nattavipa Phanchalermchai, and Ms. Panpech Deedphueng for their technical assistance.

References

[1] Lewandowski, W.M., Ryms, M., & Kosakowski, W., "Thermal biomass conversion: A review," Processes, 8 (2020) 516.

[2] Yoo, K.B., He, Y., Lee, H. S., Bae, S. Y., & Kim, D. S., "Study on the microstructural degradation of the boiler tubes for coal-fired power plants," KEPCO Journal on Electric Power and Energy, 4 (2018) 25-31.

[3] Zhao, L., & Nikbin, K. M., "Characterizing high temperature crack growth behaviour under mixed environmental, creep and fatigue conditions," Materials Science and Engineering: A, 728 (2018) 102-114.

[4] Yamazaki, S., Lu, Z., Ito, Y., Takeda, Y., & Shoji, T., "The effect of prior deformation on stress corrosion cracking growth rates of Alloy 600 materials in a simulated pressurized water reactor primary water," Corrosion Science, 50 (2008) 835-846.

[5] Prakash, S., "Development of advanced alloys with improved resistance to corrosion and stress corrosion cracking (SCC) in power plants," Structural Alloys for Power Plants, Woodhead Publishing, (2014) 294-318.

[6] Bischoff, J., & Motta, A. T., "Oxidation behavior of ferritic–martensitic and ODS steels in supercritical water," Journal of Nuclear Materials, 424 (2012) 261-276.

[7] Pokwitidkul, S., Chaleawlert-Umpon, S., Treewiriyakitja, P., Kamonsuangkasem, K., Wannapaiboon, S., & Tungtrongpairoj, J., "Fabrication of HVOF sprayed 80Ni20Cr/nano-Y2O3 and nano-ZrO2 nanocomposite coatings to enhance high-temperature degradation resistance in CO-CO2 atmospheres," Surface and Coatings Technology, 479 (2024) 130519.

[8] Abd El - Aziz, K., Megahed, M., & Saber, D., " Mechanical properties and corrosion protection performance of micro/nano alumina fillers coated steel," Polymer Composites, 45(2) (2024) 989-998.

[9] Boomadevi Janaki, G., & Xavier, J. R., "Evaluation of mechanical properties and corrosion protection performance of surface modified nano-alumina encapsulated epoxy coated mild steel," Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 6(1) (2020) 20.

[10] Ren, J., Yu, L., Liu, Y., Ma, Z., Liu, C., Li, H., & Wu, J., "Corrosion behavior of an Al added high-Cr ODS steel in supercritical water at 600 °C," Applied Surface Science, 480 (2019) 969-978.

[11] Li, Z., Chen, L., Zhang, H., & Liu, S., "High-temperature oxidation properties and microstructural evolution of nanostructure Fe-Cr-Al ODS alloys," Materials, 14 (2021) 526.

[12] Nilprapa, R., Chaleawlert-Umpon, S., Kunmin, T., Phanchalermchai, N., Deedphueng, P., & Tungtrongpairoj, J., "Microstructure and Hardness Properties of Oxide Dispersion Strengthened Fe-18Cr Ferritic Steels Reinforced with Nano-Alumina," Materials Science Forum, 1141 (2024) 27-34.

[13] Pint, B. A., Wright, I. G., "Long-term high temperature oxidation behavior of ODS ferritics," Journal of Nuclear Materials. 307 (2002) 763-768.

[14] Gao, Y., Qiu, X., Su, H., Shi, H., Zhang, L., Sun, D., ..., Guo, X., "Characterization of the oxide film formed on alumina-forming austenitic stainless steel in deaerated, DH, DO, and OT supercritical water," Journal of Nuclear Materials. 598 (2024) 155177.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นาย รัชพล นิลประภา

ชื่อวิทยานิพนธ์ สภาพการต้านทานการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงของเหล็กกล้าผสมโครเมียมที่เสริมแรงด้วยอนุภาคนาโนออกไซด์ในอุตสาหกรรมผลิตพลังงานจากชีวมวล

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

ประวัติ ประวัติการศึกษา

2561-2565 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุ
ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและเทคโนโลยีการผลิต
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

2558-2561 มัธยมศึกษาตอนปลาย แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ โรงเรียนอัสสัมชัญธนบุรี

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

1. ได้รับทุนพัฒนาบัณฑิตวิจัยคุณภาพสูงด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ระหว่างมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ (มจพ.) และสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) สัญญาเลขที่ บ.014/2565

รางวัล (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

1. ได้รับรางวัลชนะเลิศ POSCO - Thainox Metallurgy Awards (ระดับปริญญาตรี) ในการประชุมวิชาการทางโลหวิทยาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13 (TMETC 13)
วันที่ 1 – 2 ธันวาคม 2565 ณ โรงแรมชาโต เดอ เขาใหญ่ จังหวัดนครราชสีมา

ในหัวข้อเรื่อง The High Temperature Degradation of Ferritic Stainless Steel in Simulated Unburnt Carbon in Coal-Fired Boilers

2. ได้รับรางวัล Best oral presentation ในงานประชุมวิชาการ 8th International Conference on Materials Design and Applications (ICMDA 2025)
   วันที่ 11 – 14 เมษายน 2568 ณ Kyoto University of Advanced Science เมืองเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น
   ในหัวข้อเรื่อง High temperature oxidation of Fe-18Cr-nano Al_2O_3 ODS steel in humidified atmospheres

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

1. NGAMSRI, P., POKWITIDKUL, S., TREEWIRIYAKITJA, P., THONGYOUG, P., **NILPRAPA, R.**, & TUNGTRONGPAIROJ, J. (2023). The high temperature degradation of ferritic stainless steel in solid carbon atmospheres. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, *33*(1), 8-13.
2. **Nilprapa, R.**, Chaleawlert-Umpon, S., Kunmin, T., Phanchalermchai, N., Deedphueng, P., & Tungtrongpairoj, J. (2024). Microstructure and Hardness Properties of Oxide Dispersion Strengthened Fe-18Cr Ferritic Steels Reinforced with Nano-Alumina. In *Materials Science Forum* (Vol. 1141, pp. 27-34). Trans Tech Publications Ltd.
3. **Nilprapa, R.**, Chaleawlert-Umpon, S., Treewiriyakitja, P., Thongyoug, P., & Tungtrongpairoj, J. (2025). High Temperature Oxidation of Fe-18Cr-Nano Al2O3 ODS Steel in Humidified Atmospheres. Solid State Phenomena, 378, 39-44.

4. Treewiriyakitja, P., **Nilprapa, R.**, Angsusingha, S., & Tungtrongpairoj, J. (2025). Evaluation of the Intergranular Corrosion Susceptibility and Carburization Damage of 310s Stainless Steels in CO-Containing Atmospheres. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1-19.

การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการ

1. นำเสนอผลงานเรื่อง “Microstructure and Hardness Properties of Oxide Dispersion Strengthened Fe-18Cr Ferritic Steels Reinforced with Nano-Alumina” ในงาน International Conference on Materials and Energy (ICOME2024) วันที่ 30 ตุลาคม – 1 พฤศจิกายน 2024 ณ AVANI Ratchada Bangkok Hotel (นำเสนอด้วยวาจา)
2. นำเสนอผลงานเรื่อง “High temperature oxidation of Fe-18Cr-nano Al_2O_3 ODS steel in humidified atmospheres” ในงาน 8th International Conference on Materials Design and Applications (ICMDA 2025) วันที่ 11 – 14 เมษายน 2568 ณ Kyoto University of Advanced Science เมืองเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น (นำเสนอด้วยวาจา)