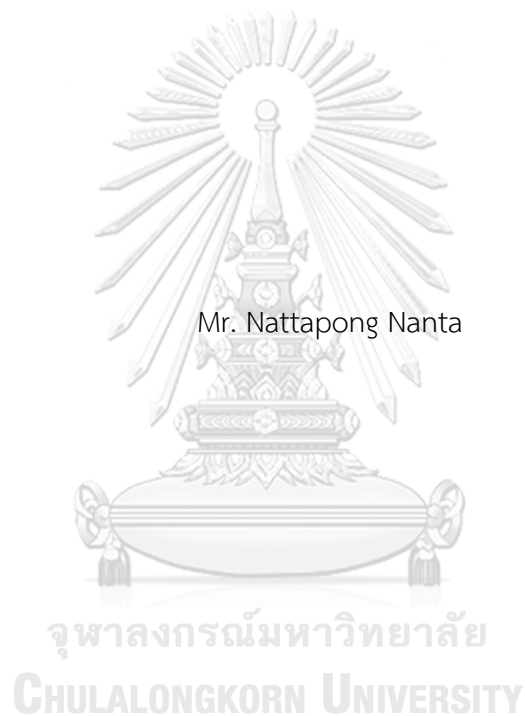


การศึกษาผลของการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงแบบผงโดยใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ต่อ
โครงสร้างจุลภาค และพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของชั้นสารประกอบเชิงโลหะนิกเกิล-อะลูมิเนียม
บนโลหะผสมพิเศษ IN800HT



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Study of effect of Si-codeposition pack aluminizing using SiO₂ powder on
microstructure and oxidation behavior of Nickel-Aluminium intermetallic layers on
IN800HT substrate



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Metallurgical and Materials Engineering
Department of Metallurgical Engineering
FACULTY OF ENGINEERING
Chulalongkorn University
Academic Year 2021
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาผลของการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซี งแบบผงโดยใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ต่อโครงสร้างจุลภาค และพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของชั้นสารประกอบเชิง โลหะนิกเกิล-อะลูมิเนียมบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT
โดย	นายณัฐพงษ์ หนันตะ
สาขาวิชา	วิศวกรรมโลหการและวัสดุ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ลีลาเชาว์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ลีลาเชาว์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มาวิน สุประดิษฐ์ ณ อยุธยา)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิโยรส พรหมดิเรก)

ณัฐพงษ์ หนั่นดี : การศึกษาผลของการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงแบบผง โดยใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ต่อโครงสร้างจุลภาค และพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของ ชั้นสารประกอบเชิงโลหะนิกเกิล-อะลูมิเนียมบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT. (Study of effect of Si-codeposition pack aluminizing using SiO₂ powder on microstructure and oxidation behavior of Nickel-Aluminium intermetallic layers on IN800HT substrate) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร.ศิริชัย ลีลาเชาว์

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของเติม SiO₂ ในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงแบบผงชนิด high-activity โลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่มีการเจือซิลิกอนในช่วง 0-37.5 at% อ้างอิงจากสัดส่วนของซิลิกอนที่ได้และอะลูมิเนียมที่เหลือจากปฏิกิริยารีดักชัน โดยวิเคราะห์ผ่านโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบทางเคมี และชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียมไนต์ของชั้นเคลือบที่เกิดขึ้นจากการเตรียมที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า ชั้นเคลือบของตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอนประกอบไปด้วย 3 ชั้นย่อย คือ (i) ชั้นนอกที่ของผสมระหว่างสารประกอบอะลูมิเนียมไนต์ที่มีความเข้มข้นของอะลูมิเนียมสูง (ii) ชั้นกลางที่มีสารประกอบอะลูมิเนียมไนต์ hyperstoichiometric β -(Fe,Ni)Al เป็นหลัก และ (iii) ชั้น interdiffusion zone (IDZ) ที่เป็นชั้นในสุด ซึ่งบ่งบอกถึงการแพร่ของอะลูมิเนียมเข้าไปในโลหะผสมพิเศษ IN800HT ความหนาของแต่ละชั้นย่อยได้รับผลกระทบจากปริมาณ SiO₂ ที่เติมลงไป การละลายของซิลิกอนในสารประกอบอะลูมิเนียมไนต์มีปริมาณน้อยกว่า 5 at.% เมื่อมีการเจือซิลิกอนในปริมาณสูงขึ้นไป จะเกิดการแยกตัวของซิลิกอน (Si segregation) บริเวณชั้น IDZ หรือพื้นที่แยกตัวในชั้นกลางของตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอน การเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงแบบผงโดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์ประสบความสำเร็จเนื่องจากการลดลงของ thermodynamic activity ของ Al สำหรับการทดสอบ cyclic oxidation ที่อุณหภูมิ 1,000°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศอากาศแห้งเป็นระยะเวลา 104 ชั่วโมง พบว่า ตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอนมีการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอน พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ sub-parabolic growth เกิดขึ้นในกรณีของ (1) โลหะผสมพิเศษ IN800HT (3) ตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และ (3) เจือซิลิกอนในปริมาณ 37.5 at% มี ในขณะที่ตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอน 12.5 at% และ 25.0 at% มีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ linear growth เป็นหลัก

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการและวัสดุ

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6170162221 : MAJOR METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

KEYWORD: Aluminizing, High-temperature coating, Oxidation, Aluminide

Nattapong Nanta : Study of effect of Si-codeposition pack aluminizing using SiO_2 powder on microstructure and oxidation behavior of Nickel-Aluminium intermetallic layers on IN800HT substrate. Advisor: Assoc. Prof. PATAMA VISUTTIPITUKUL, Ph.D. Co-advisor: Asst. Prof. SIRICHAJ LEELACHAO, D.Eng.

Influence of SiO_2 addition on aluminides formation and oxidation behavior in a high-activity pack aluminization on Incoloy 800HT was investigated with different theoretical atomic ratios of the reduced Si and the remained Al, i.e. $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$, in range of 0-37.5 at.%. Microstructures, chemical compositions and phase evolution of the coatings prepared at $1,000^\circ\text{C}$ for 4 h were examined. Three layers of the coatings were observed for the updoped condition as follow: (i) a mixture of Al-rich intermetallics outer layer, (ii) a hyperstoichiometric β -(Fe,Ni)Al middle layer and (iii) an interdiffusion zone, indicating a predominant Al inward diffusion. A layer thickness was affected by the SiO_2 content. Dissolved Si in the aluminides was found to be less than 5 at.%. With higher SiO_2 contents, a Si segregation was observed in the interdiffusion layer or as separated domains in β -(Fe,Ni)Al layer. An incorporation of Si in a single-step aluminization using SiO_2 was successful due to a reduction in thermodynamic diffusing Al activity. The cyclic oxidation test was conducted at 1000°C for 104 hours in dry air atmosphere. Among the aluminized specimens, the Si-doped conditions showed lower mass change than that of the undoped one. Sub-parabolic oxidation behavior was observed for IN800HT, undoped and Al-37.5Si while the Al-12.5Si and the Al-25.0Si mainly showed a linear oxidation kinetic.

Field of Study: Metallurgical and Materials Engineering Student's Signature

Academic Year: 2021

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จร่ว่งด้วยดีได้เพราะความช่วยเหลือจากบุคลากรหลายท่าน ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ลีลาเชาว์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้ให้คำปรึกษา อบรมสั่งสอน ให้คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆอันเป็นประโยชน์แก่ข้าพเจ้าอย่างยิ่ง โดยเฉพาะแนวทางในการดำเนินงาน และการแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นในระหว่างการศึกษา รวมทั้งการตรวจสอบความถูกต้องของเนื้อหาจนทำให้ข้าพเจ้าสามารถเขียนวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จร่ว่งได้ด้วยดี

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร ประธานกรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มาวิน สุประดิษฐ์ ณ อยุธยา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิโยรส พรหมดิเรก กรรมการภายนอก ที่สละเวลาอันมีค่าสำหรับการสอบวิทยานิพนธ์นี้ อีกทั้งยังช่วยชี้แนะแนวทางอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งแก่การเขียนวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.จตุพล โอภาไพบูลย์ ที่คอยดูแล และให้คำแนะนำต่างๆ อันเป็นประโยชน์แก่ข้าพเจ้าทั้งเกี่ยวข้อง และไม่เกี่ยวกับวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณอาจารย์ในภาควิชาโลหการทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดความรู้ต่างๆ ที่อาจจะสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบพระคุณคุณครูชำนาญการภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่แนะนำทั้งวิธีการใช้เครื่องมือต่างๆ และข้อควรระวังระหว่างการใช้เครื่องมือเพื่อไม่ให้เกิดข้อผิดพลาดในระหว่างการใช้งาน

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ธุรการทุกท่านผู้ซึ่งให้คำแนะนำ และคอยช่วยเหลือในเรื่องของการดำเนินงานเอกสาร หรือการขอใช้ห้องปฏิบัติการ และเครื่องมืออุปกรณ์ต่างๆที่จำเป็นในการดำเนินงาน

ขอขอบพระคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสถาบันวิจัยโลหะ และวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในด้านการรับทดสอบชิ้นงาน

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ทุกท่าน สำหรับความช่วยเหลือ คำแนะนำ คำตักเตือนต่างๆ และกำลังใจแก่ข้าพเจ้า

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณครอบครัวของข้าพเจ้า ที่เป็นกำลังใจ และให้ความช่วยเหลือต่างๆแก่ข้าพเจ้ามาโดยตลอด ทำให้ข้าพเจ้าสามารถทำวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จร่ว่งได้ด้วยดี

ณัฐพงษ์ หนั่นตะ

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา	2
1.4 ระเบียบที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ปรีทรรศน์วรรณกรรม.....	3
2.1 Superalloy [8, 9].....	3
2.1.1. โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นนิเกิล (Ni-base superalloy).....	3
2.1.2. โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นเหล็ก (Fe-base superalloy).....	3
2.1.3. โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นโคบอลต์ (Co-based superalloy)	4
2.2 INCOLOY 800HT (IN800HT) [1, 10]	5
2.3 การเกิดออกซิเดชัน (Oxidation).....	9
2.3.1 Logarithmic growth	11

2.3.2 Linear growth.....	12
2.3.3 Parabolic growth.....	12
2.4 กระบวนการอะลูมิเนียมไนซิง (Aluminizing).....	14
2.4.1 High activity aluminizing	16
2.4.2 Low activity aluminizing.....	17
2.5 อิทธิพลของการเจือซิลิกอนต่อความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง	17
2.6 การเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ระหว่าง SiO ₂ และ Al [29, 30]	18
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	30
3.1 อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	30
3.2 การเตรียมชิ้นงานทดสอบ	30
3.3 การเคลือบผิว.....	30
3.4 การวิเคราะห์ชิ้นงาน	31
3.5 การทดสอบออกซิเดชัน (Cyclic oxidation test).....	31
บทที่ 4 ผลการทดลอง และการวิเคราะห์ผล	32
4.1 การเกิดขึ้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมที่ไม่มีการเจือซิลิกอนบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT.....	33
4.2 ผลกระทบของการเจือซิลิกอน และปริมาณการเจือซิลิกอนต่อการเกิดขึ้นเคลือบสารประกอบ เชิงโลหะอะลูมิเนียมที่บนโลหะผสมพิเศษ IN800HT.....	37
4.3 ผลออกซิเดชัน และพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน.....	48
บทที่ 5 การสรุปผล และข้อเสนอแนะ	54
5.1 การสรุปผลการทดลอง.....	54
5.2 ข้อเสนอแนะ	55
บรรณานุกรม.....	56

ภาคผนวก.....	60
ภาคผนวก ก.....	61
ภาคผนวก ข.....	77
ประวัติผู้เขียน.....	78



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 อิทธิพลของธาตุต่าง ๆ ที่ถูกเจือ และส่งผลต่อสมบัติของโลหะผสมพิเศษ [8].....	4
ตารางที่ 2 ส่วนผสมทางเคมี (%โดยน้ำหนัก) ของโลหะผสมพิเศษ alloys 800, 800H และ 800HT 9	
ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบที่ผ่านการอะลูมิเนียมไนซิง (wt%)	21
ตารางที่ 4 ความหนาของชั้นเคลือบ และองค์ประกอบของชั้นเคลือบของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิง	25
ตารางที่ 5 อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (wt%) ของผงอะลูมิเนียมไนซิงตามสูตรต่างๆ.....	30
ตารางที่ 6 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Undoped.....	33
ตารางที่ 7 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-12.5SSi.....	38
ตารางที่ 8 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-25.0SSi.....	40
ตารางที่ 9 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-37.5SSi.....	42
ตารางที่ 10 จลนศาสตร์ และอัตราการเกิดออกซิเดชัน.....	49

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 1 High-temperature strength tensile ของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ IN800HT [1]....	6
รูปที่ 2 Low-cycle fatigue strength ของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ IN800HT ที่อุณหภูมิ 540°C (a) และ 650°C (b) [1].....	6
รูปที่ 3 Typical creep strength ของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ 800HT [1]	7
รูปที่ 4 Typical rupture strength ของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ 800HT [1]	7
รูปที่ 5 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ 800HT ที่อุณหภูมิ 980°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศทั่วไป [1].....	8
รูปที่ 6 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ 800HT ที่อุณหภูมิ 1095°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศทั่วไป [1].....	8
รูปที่ 7 The Ellingham diagram [11]	10
รูปที่ 8 กราฟแสดงการเพิ่มขึ้นของน้ำหนัก กับระยะเวลาการเกิดออกซิเดชันของ 3 พฤติกรรม.....	11
รูปที่ 9 แสดงเลขยกกำลัง (n) ของพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน [14]	13
รูปที่ 10 ขั้นตอนสำคัญที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิง [22]	15
รูปที่ 11 แสดง Binary phase diagram ของ Fe-Al (a) และ Ni-Al (b).....	16
รูปที่ 12 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงด้วยวิธี Slurry (a) และปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในชั้นเคลือบ (b).....	19
รูปที่ 13 XRD pattern ของโลหะผสมพิเศษ IN800HT และ HR3C ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิง	19
รูปที่ 14 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงด้วยวิธี Slurry (a) และปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในชั้นเคลือบ (b).....	20
รูปที่ 15 แสดงปริมาณของอะลูมิเนียมเนี่ยมของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงด้วยวิธี Slurry และการทดสอบออกซิเดชันเป็นเวลา 2000 ชั่วโมง	21

รูปที่ 16 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมพิเศษ IC20 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงที่ไม่เจือซิลิกอน (a) เจือซิลิกอน (b) และเจือทั้งซิลิกอน และโครเมียม (c) และ XRD pattern (d)	22
รูปที่ 17 ผลการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 100 ชั่วโมง	23
รูปที่ 18 โครงสร้างจุลภาคหลังจากผ่านการทดสอบออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IC20 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงที่ไม่เจือซิลิกอน (a) และเจือซิลิกอน (b).....	24
รูปที่ 19 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน (a) การกระจายตัวของธาตุต่างๆ (b) และ XRD pattern ของชั้นเคลือบชั้นนอก (c) และชั้นใน (d)	25
รูปที่ 20 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการซิลิโคนในซิง (a) การกระจายตัวของธาตุต่างๆ (b) และ XRD pattern ของชั้นเคลือบ (c).....	27
รูปที่ 21 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงที่มีการเจือซิลิกอน (a) การกระจายตัวของธาตุต่างๆ (b) และ XRD pattern ของชั้นเคลือบ (c)	28
รูปที่ 22 ผลการทดสอบออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 เหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงที่ไม่มี และมีการเจือซิลิกอน และเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการซิลิโคนในซิงที่อุณหภูมิ 1050°C ภายใต้สภาวะอากาศเป็นเวลา 100 ชั่วโมง	29
รูปที่ 23 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ และตำแหน่ง EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง undoped.....	33
รูปที่ 24 การระบุตำแหน่งส่วนผสมทางเคมีจากผล EDS ของตัวอย่าง Undoped บนเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al ที่อุณหภูมิ 950°C [26]	34
รูปที่ 25 ผล XRD ณ ตำแหน่งที่ต่างกันลงในชั้นเคลือบของตัวอย่าง Undoped	35
รูปที่ 26 ความหนาของชั้นเคลือบ และผลกระทบของการเจือซิลิกอนต่อความหนาของชั้นเคลือบ ..	37
รูปที่ 27 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ และตำแหน่ง EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-12.5Si	38
รูปที่ 28 การระบุตำแหน่งส่วนผสมทางเคมีจากผล EDS ของตัวอย่าง Al-12.5Si บนเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al ที่อุณหภูมิ 950°C และ Fe-Cr-Al ที่อุณหภูมิ 900°C [26, 39]	39

รูปที่ 29 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ และตำแหน่ง EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-25.0Si	40
รูปที่ 30 การระบุตำแหน่งส่วนผสมทางเคมีจากผล EDS ของตัวอย่าง Al-25.0Si บนเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al ที่อุณหภูมิ 950°C และ Fe-Cr-Al ที่อุณหภูมิ 900°C [26, 39]	41
รูปที่ 31 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ และตำแหน่ง EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-37.5Si	42
รูปที่ 32 การระบุตำแหน่งส่วนผสมทางเคมีจากผล EDS ของตัวอย่าง Al-37.5Si บนเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al ที่อุณหภูมิ 950°C [26]	43
รูปที่ 33 ผล XRD ที่ตำแหน่งผิวของตัวอย่างของตัวอย่าง (a) Al-12.5Si, (b) Al-25.0Si and (c) Al-37.5Si.	43
รูปที่ 34 ผลการวิเคราะห์ EDS แบบเส้น (EDS line scan) ของตัวอย่าง (a) Al-12.5Si, (b) Al-25.0Si and (c) Al-37.5Si.	45
รูปที่ 35 ผล XRD ณ ตำแหน่งลึกแตกต่างกันลงในชั้นเคลือบของตัวอย่าง Al-25.0Si	47
รูปที่ 36 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังจากทดสอบออกซิเดชันแบบวัฏจักร จำนวน 13 รอบที่อุณหภูมิ 1000°C ของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ตัวอย่าง Undoped ตัวอย่าง Al-12.5Si ตัวอย่าง Al-25.0Si และตัวอย่าง Al-37.5Si	48
รูปที่ 37 ลักษณะทางกายภาพของ IN800HT(a) Undoped(b) Al-12.5Si(c) Al-25.0Si(d) และ Al-37.5Si(e) หลังจากผ่านการทดสอบออกซิเดชัน 4 วัฏจักร	49
รูปที่ 38 ผลออกซิเดชันโลหะผสมพิเศษ IN800HT พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	50
รูปที่ 39 ผลออกซิเดชันตัวอย่าง Undoped พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	51
รูปที่ 40 ผลออกซิเดชันตัวอย่าง Al-12.5Si พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	51
รูปที่ 41 ผลออกซิเดชันตัวอย่าง Al-25.0Si พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	52
รูปที่ 42 ผลออกซิเดชันตัวอย่าง Al-37.5Si พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	53

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

อุตสาหกรรมการบิน ปีโตรเคมี หรือโรงงานผลิตไฟฟ้ากังหันไอน้ำ เป็นกลุ่มอุตสาหกรรมที่มีความต้องการวัสดุโลหะที่มีความแข็งแรง ด้านทานการกัดกร่อนและการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการดำเนินงานภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูง มีการกัดกร่อน และออกซิเดชันรุนแรง เกินกว่าที่เหล็กกล้าไร้สนิมทั่วไปจะใช้งานได้ ดังนั้นโลหะผสมพิเศษ (Superalloys) จึงถูกพัฒนาเพื่อตอบสนองต่อความต้องการของอุตสาหกรรมข้างต้น [1] โดยสามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ได้แก่ โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นนิกเกิล (Ni-base superalloy) โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นโคบอลต์ (Co-base superalloy) และ โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นเหล็ก (Fe-base superalloy) โดยโลหะผสมพิเศษ INCOLOY 800HT (IN800HT) เป็นหนึ่งในโลหะผสมพิเศษ Fe-base superalloy ซึ่งทนต่อการกัดกร่อน การเกิดออกซิเดชัน ความคืบ (Creep) และมีความแข็งแรงที่จุดแตกหัก (Rupture strength) สูงเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยมีราคาต่ำกว่าโลหะผสมกลุ่มอื่นๆ แม้ว่าโลหะผสมพิเศษเกรด IN800HT จะสร้างชั้นสารประกอบโครเมียมออกไซด์แบบต่อเนื่อง (protective scale Cr_2O_3) ซึ่งช่วยในการป้องกันการเกิดออกซิเดชัน และการกัดกร่อน แต่การใช้งานโลหะผสมพิเศษ IN800HT ภายใต้สภาวะที่มีไอน้ำ และแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิมากกว่า 600°C เป็นระยะเวลาสั้น โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) ซึ่งเป็น Protective scale จะเกิดปฏิกิริยากับไอน้ำ และแก๊สออกซิเจน และทำให้เกิดสารประกอบ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ที่มีสถานะเป็นแก๊ส และสามารถเกิดการระเหยได้เป็นผลิตภัณฑ์ [2, 3] หรือเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000°C ภายใต้สภาวะที่มีแก๊สออกซิเจน โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) จะเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน และเกิดเป็นสารประกอบ CrO_3 ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊ส และสามารถเกิดการระเหยได้เช่นกัน [2, 3] ส่งผลให้เกิดสารประกอบออกไซด์ของเหล็กขึ้นบนผิวของโลหะ IN800HT ซึ่งไม่สามารถป้องกันการเกิดออกซิเดชันได้เนื่องจากเหล็กออกไซด์มีความเป็นรูพรุนในทางตรงข้ามกับสารประกอบ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ซึ่งมีการระเหยต่ำเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีไอน้ำ และอุณหภูมิสูง [2] และสารประกอบ Al_2O_3 ซึ่งมีอัตราการเกิดออกซิเดชันต่ำ และไม่เกิดการระเหยเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000°C ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน [4] ดังนั้นการเติมธาตุอะลูมิเนียมบนผิวของวัสดุโลหะจึงเป็นทางเลือกหนึ่งเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันบนผิวของวัสดุโลหะ เมื่อมีการใช้งานในสภาวะที่มีไอน้ำ หรืออุณหภูมิสูง กระบวนการอะลูมิไนซิง (aluminizing) เป็นหนึ่งในกระบวนการที่ช่วยปรับปรุงสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชันโดยการเติมอะลูมิเนียม ไปที่ผิวของวัสดุ และเกิดเป็นชั้นเคลือบของสารประกอบเชิงโลหะ (intermetallic compound) ของอะลูมิเนียมที่ผิวของ

วัสดุ เมื่อชั้นเคลือบสัมผัสกับออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงจะเกิดเป็นสารประกอบ Al_2O_3 ซึ่งเป็น Protective scale ครอบคลุมผิวของโลหะและช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง

การเจือซิลิกอน และ reactive elements (Y, Hf, Ce or Zr) ในกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงช่วยปรับปรุงความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของสารประกอบออกไซด์ที่เป็น Protective scale อาทิ Cr_2O_3 และ Al_2O_3 ให้ดีขึ้น [5-7] ดังนั้น เป้าหมายของงานวิจัยนี้คือ การเพิ่มความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IN800HT โดยการทำอะลูมิเนียมในซิงด้วยวิธี single-step high-activity pack aluminizing และมีการเจือธาตุซิลิกอนเพื่อช่วยปรับปรุงความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน โดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นแหล่งธาตุซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซิง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงโดยใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2)
2. ศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงต่อโครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมในดบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT
3. ศึกษาผลของการเจือซิลิกอน และปริมาณการเจือซิลิกอนต่อพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมในดบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT

1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. ศึกษาการทำอะลูมิเนียมในซิงแบบผงที่มีการเจือซิลิกอนที่มีสัดส่วนต่ออะลูมิเนียม 0 ถึง 37.5 เปอร์เซ็นต์ โดยอะตอม ซึ่งใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์เป็นแหล่งของซิลิกอน
2. เผาที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง บนเนื้อพื้นโลหะผสมพิเศษ IN800HT
3. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น และปริมาณของธาตุต่าง ๆ ของชั้นเคลือบ
4. ทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ เป็นเวลา 104 ชั่วโมง

1.4 ระเบียบที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงความเป็นไปได้ในการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงโดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT
 2. ทราบถึงโครงสร้างจุลภาค เฟสที่เกิดขึ้น และปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในชั้นเคลือบ
- ทราบถึงพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของชั้นเคลือบเมื่อมี และไม่มีซิลิกอน

บทที่ 2

ปริทรรศน์วรรณกรรม

2.1 Superalloy [8, 9]

โลหะผสมพิเศษถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อตอบสนองต่อความต้องการของอุตสาหกรรมในด้านวัสดุ เพื่อนำไปใช้งานในสภาวะต่าง ๆ เช่น ต้องรับแรงที่อุณหภูมิสูง (มากกว่า 750°C) การกัดกร่อน และ ออกซิเดชัน (hot corrosion and oxidation) ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ไม่สามารถทนต่อการใช้งานข้างต้นได้ ดังนั้นโลหะผสมพิเศษจึงถูกพัฒนาให้มีความแข็งแรง ทนต่อการ ล้า และการคืบที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ต้องทนต่อการเกิดออกซิเดชัน และการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง เพื่อเป็นวัสดุทดแทน และแก้ปัญหาดังกล่าว

โลหะผสมพิเศษมีโครงสร้างผลึกของเนื้อโลหะหลักเป็น face-centered cubic (FCC) และ เจือธาตุชนิดอื่น (alloying element) เพื่อให้มีสมบัติที่ดีขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2.1 โลหะผสมพิเศษ สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทตามชนิดของโลหะหลัก คือ

2.1.1. โลหะผสมพิเศษเนื้อฟีนิกเกิล (Ni-base superalloy)

โลหะผสมพิเศษ Ni-base superalloy มีโลหะนิกเกิลเป็นส่วนผสมหลัก และมีการเจือธาตุ ชนิดอื่นเพื่อให้มีเสถียรภาพของสมบัติทางกล และทางเคมีที่อุณหภูมิสูง โดยกลไกการเพิ่มความ แข็งแรงของโลหะผสมชนิดนี้มีหลายประเภท อาทิ กลไกการเพิ่มความแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง (solid solution strengthening) กลไกการเพิ่มความแข็งแรงจากการเกิดตะกอน (precipitation strengthening) ของสารประกอบคาร์ไบด์ (carbide compound) และสารประกอบเชิงโลหะ (intermetallic compound) ซึ่งก็คือ $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ และการเพิ่มความแข็งแรงด้วยผงเซรามิกส์ (Oxide-dispersion-strengthened, ODS) ซึ่งโลหะผสมพิเศษ Ni-base superalloy แต่ละเกรด มีกลไกเพิ่ม สมบัติเชิงกลที่แตกต่างกันหรือคล้ายกันขึ้นอยู่กับชนิด และปริมาณของธาตุที่เจือเข้าไป นอกจากนี้ยัง เพิ่มสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน และการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงด้วย โลหะผสมพิเศษ Ni-base superalloy สามารถถูกแบ่งออกเป็นแบบชนิดที่เหมาะสมกับการขึ้นรูปทางกล (Wrought alloys) และชนิดที่เหมาะสมกับการหล่อ (Cast alloys) ขึ้นอยู่กับการนำเอาการไปใช้งาน และส่วนผสมทางเคมี

2.1.2. โลหะผสมพิเศษเนื้อฟีนเหล็ก (Fe-base superalloy)

โลหะผสมพิเศษ Fe-base superalloy เป็นกลุ่มที่มีธาตุเหล็กเป็นธาตุหลัก และถูกพัฒนา และปรับปรุงมาจากเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อให้มีสมบัติที่ดีขึ้นทั้งในด้านเชิงกล และด้านความต้านทาน การกัดกร่อน และออกซิเดชัน โดยโลหะผสมพิเศษเนื้อฟีนเหล็กมีกลไกการเพิ่มสมบัติเชิงกลจากการ เกิดตะกอนของสารประกอบเชิงโลหะ ซึ่งแตกต่างจากเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีกลไกการเพิ่มความแข็งแรง

แบบสารละลายของแข็ง นอกจากนี้การเจือธาตุชนิดอื่น เช่น Ni Mo Al Ti และ C ยังถูกเพิ่มในปริมาณที่มากขึ้น อย่างไรก็ตามเนื่องจากโลหะผสมกลุ่มนี้มีเหล็กเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นโลหะกลุ่มนี้ถูกนำไปใช้งานในสภาวะที่อุณหภูมิไม่เกิน 540°C เพราะสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติเชิงกล หรือความต้านทานการเกิดการกัดกร่อน และออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงจึงต่ำกว่าโลหะผสมพิเศษกลุ่ม Ni-base superalloy แต่มีต้นทุนต่ำกว่า และโลหะผสมกลุ่มนี้มักถูกใช้ในแบบที่มีการขึ้นรูปทางกล (Wrought superalloy) [8]

2.1.3. โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นโคบอลต์ (Co-based superalloy)

โลหะผสมพิเศษ Co-base superalloy เป็นโลหะผสมที่มีธาตุโคบอลต์เป็นส่วนผสมหลัก และมีการเจือธาตุชนิดอื่นเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกล และสมบัติอื่น ๆ เช่น ความต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง โลหะผสมชนิดนี้มีกลไกการเพิ่มความแข็งแรง 2 กลไก คือ การเพิ่มความแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง และสารประกอบคาร์ไบด์ โลหะผสมพิเศษ Co-base superalloy สามารถถูกแปรรูปเป็นแบบที่มีการขึ้นรูปทางกล และแบบการหล่อเช่นเดียวกับ Ni-base superalloy ขึ้นอยู่กับการใช้งานและส่วนผสมทางเคมี [8]

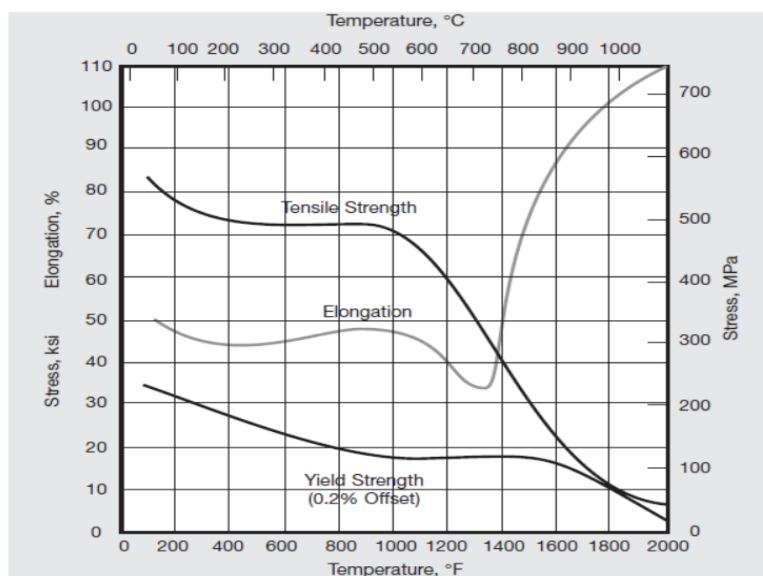
ตารางที่ 1 อิทธิพลของธาตุต่าง ๆ ที่ถูกเจือ และส่งผลต่อสมบัติของโลหะผสมพิเศษ [8]

ผลกระทบ	โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นเหล็ก	โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นโคบอลต์	โลหะผสมพิเศษเนื้อพื้นนิกเกิล
Solid – solution strengtheners	Cr, Mo	Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
FCC matrix stabilizers	C, W, Ni	Ni	-
Carbide form:			
MC	Ti	Ti	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
M ₇ C ₃	-	Cr	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr	Cr	Cr, Mo, W
M ₆ C	Mo	Mo, W	Mo, W, Nb
Carbonitrides: M(CN)	C, N	C, N	C, N
Promotes general precipitation of carbides	P	-	-
Forms γ' Ni ₃ (Al,Ti)	Al, Ni, Ti	-	Al, Ti
Retards formation of hexagonal η (Ni ₃ Ti)	Al, Zr	-	-
Raises solvus temperature of γ'	-	-	Co
Hardening precipitates and/or intermetallics	Al, Ti, Nb	Al, Mo, Ti(b), W, Ta	Al, Ti, Nb

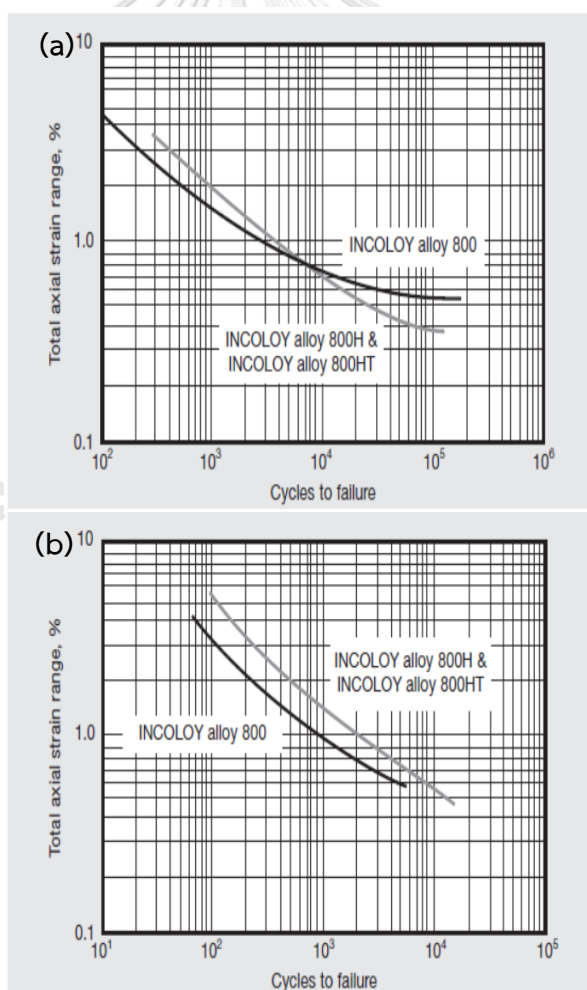
Oxidation resistance	Cr	Al, Cr	Al, Cr, Y, La, Ce
Improve hot corrosion resistance	La, Y	La, Y, Th	La, Th
Sulfidation resistance	Cr	Cr	Cr, Co, Si
Improves creep properties	B	-	B, Ta
Increases rupture strength	B	B, Zr	B(c)
Grain-boundary refiners	-	-	B, C, Zr, Hf
Facilitates working	-	Ni, Ti	-
Retard γ' coarsening	-	-	Re

2.2 INCOLOY 800HT (IN800HT) [1, 10]

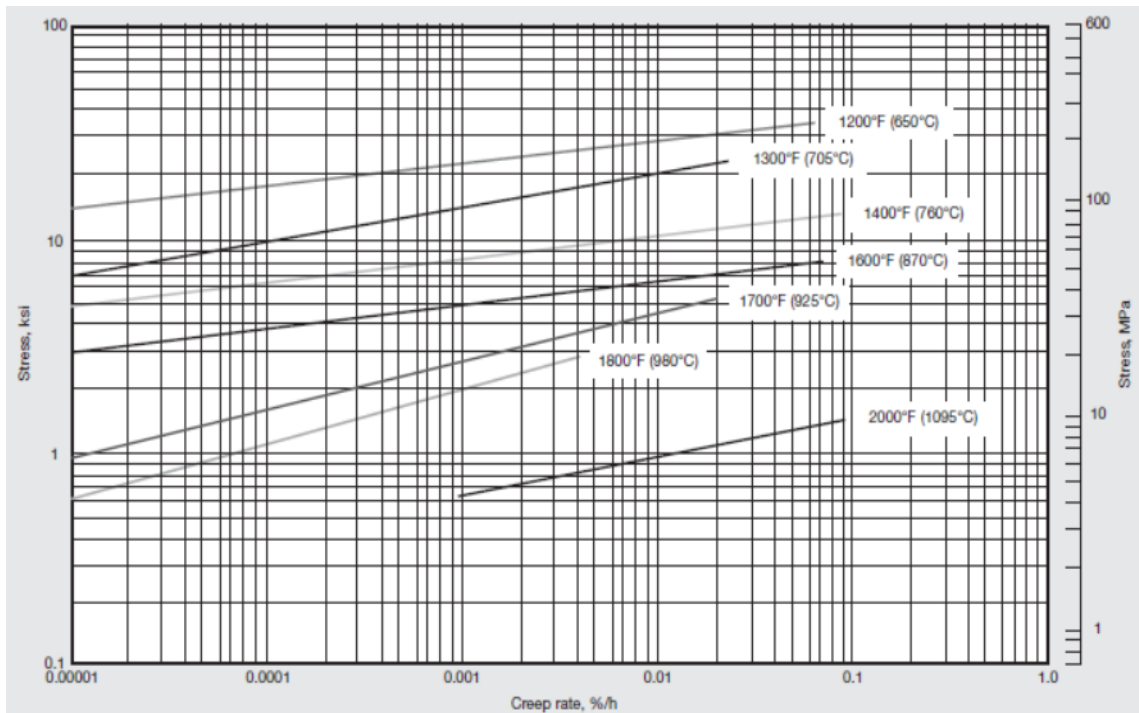
โลหะผสมพิเศษเกรด IN800HT ถูกจัดอยู่ในกลุ่ม Fe-based superalloy เนื่องจากมีธาตุเหล็กเป็นส่วนผสมหลัก และถูกพัฒนามาจากโลหะผสมพิเศษเกรด IN 800 และ IN 800H เพื่อให้มีสมบัติความต้านทานการเกิดความคืบ (creep strength) และความแข็งแรงที่จุดแตกหัก (rupture strength) ดีขึ้นโดยเพิ่มปริมาณธาตุที่เจือลงไป เช่น คาร์บอน อะลูมิเนียม และไทเทเนียมมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะผสมพิเศษ IN 800 และ IN 800H ดังที่แสดงในตารางที่ 2.2 โดยส่วนผสมทางเคมีที่แสดงบนตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าเนื้อพื้นของโลหะผสมพิเศษ IN800HT คือ Face-centered cubic austenite ที่มีกลไกการเพิ่มความแข็งแรงจาก solid solution, titanium carbide และ chromium carbide ซึ่งปรากฏอยู่บนเนื้อพื้น austenitic ผ่านกระบวนการผลิต และกรรมวิธีทางความร้อนของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่มีความเหมาะสมในการเพิ่มสมบัติเชิงกลสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงดังแสดงบนรูปที่ 1-4 นอกจากนี้โลหะผสมพิเศษ IN800HT ยังมีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันเนื่องจากมีธาตุโครเมียมที่สูง (ตารางที่ 2) ส่งผลให้เกิดชั้นชั้นออกไซด์ Cr_2O_3 ที่เป็น protective oxide scale และช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันได้โดยความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของโลหะผสม IN800HT ถูกแสดงบนรูปที่ 5 และ 6 [1]



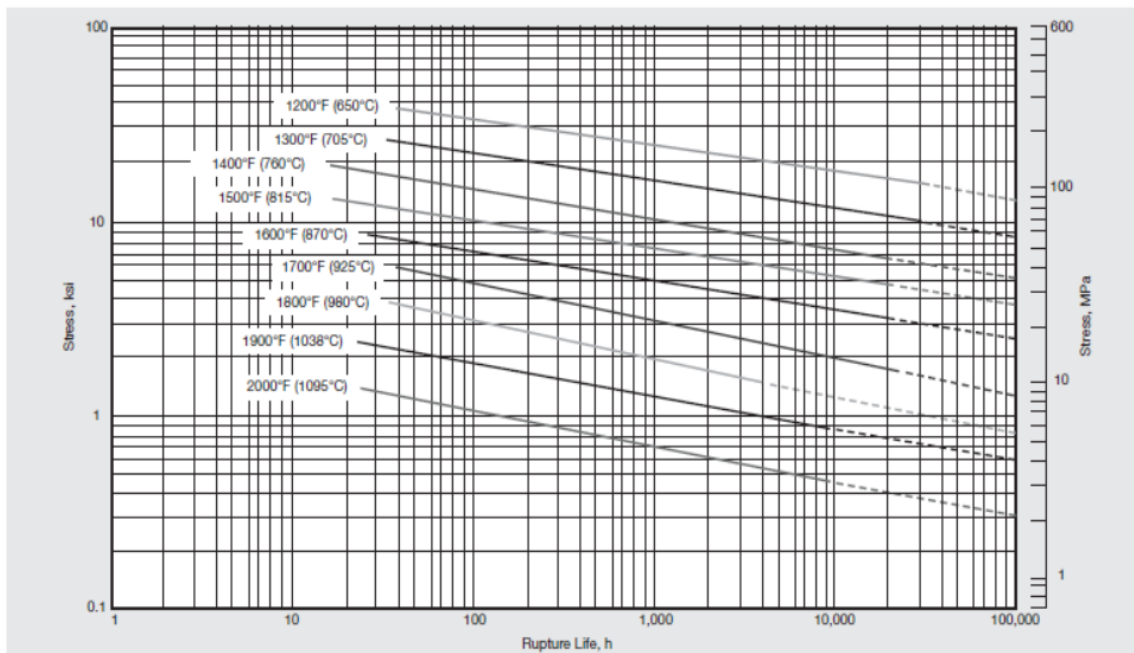
รูปที่ 1 High-temperature strength tensile ของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ IN800HT [1]



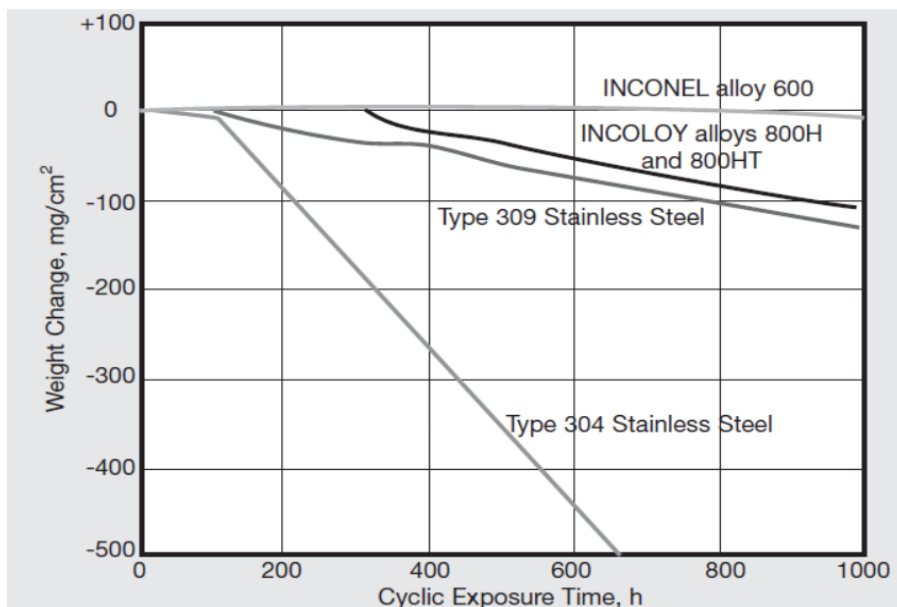
รูปที่ 2 Low-cycle fatigue strength ของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ IN800HT ที่อุณหภูมิ 540°C (a) และ 650°C (b) [1]



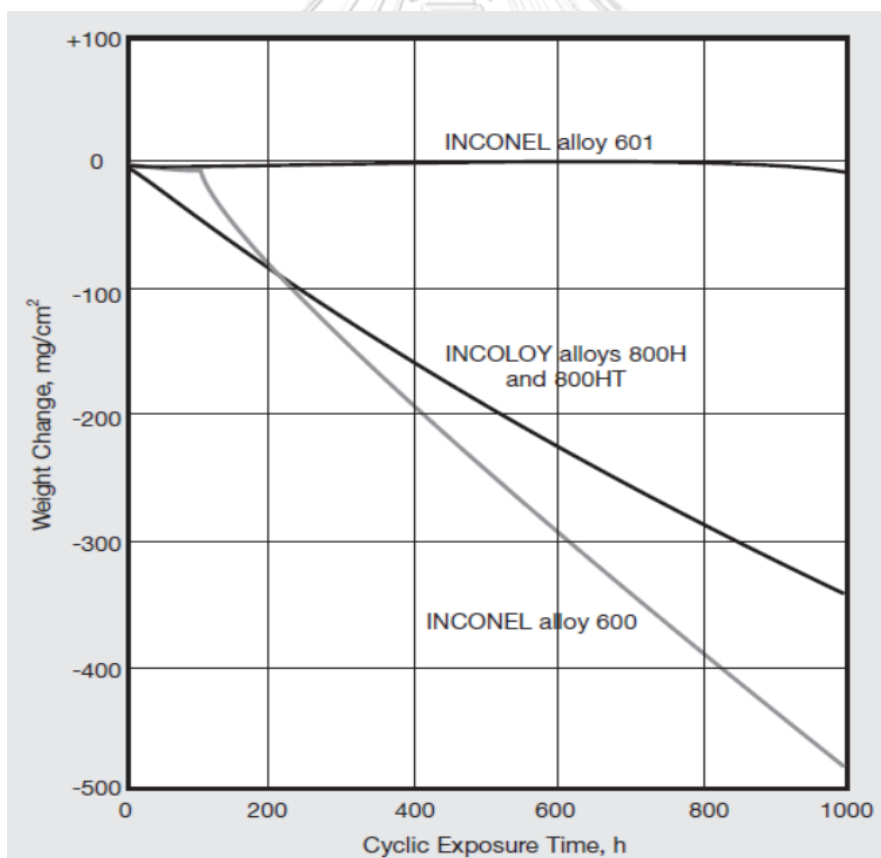
รูปที่ 3 Typical creep strength ของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ 800HT [1]



รูปที่ 4 Typical rupture strength ของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ 800HT [1]



รูปที่ 5 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ 800HT ที่อุณหภูมิ 980°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศทั่วไป [1]



รูปที่ 6 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IN800H และ 800HT ที่อุณหภูมิ 1095°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศทั่วไป [1]

ตารางที่ 2 ส่วนผสมทางเคมี (%โดยน้ำหนัก) ของโลหะผสมพิเศษ alloys 800, 800H และ 800HT

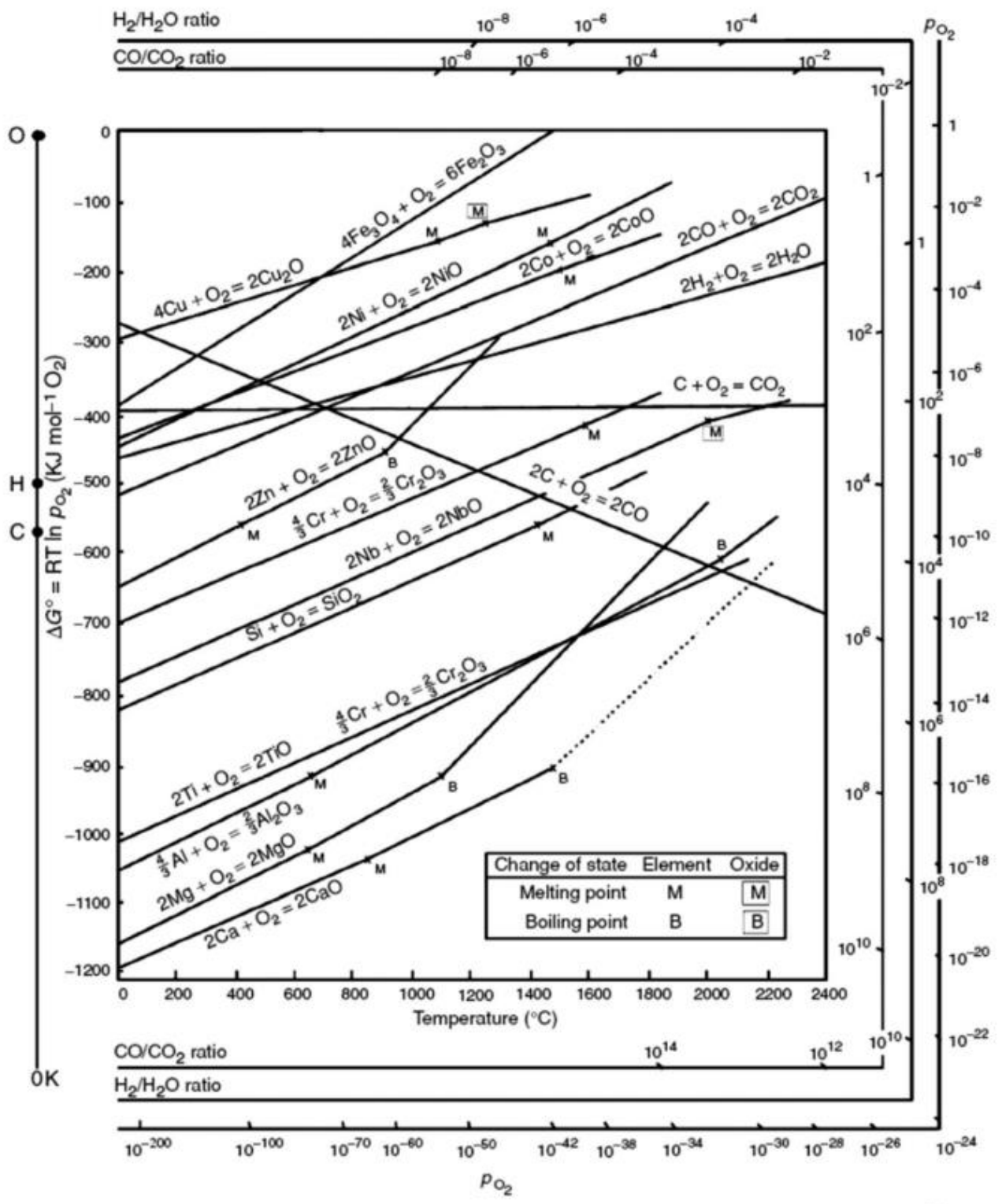
	ส่วนผสมทางเคมี	
UNS designation	N08810	N08811
INCOLOY alloys	800H	800HT
Nickel	30.0-35.0	30.0-35.0
Chromium	19.0-23.0	19.0-23.0
Iron	39.5	39.5
Carbon	0.05-0.10	0.06-0.10
Manganese	1.50	1.50
Phosphorus	0.045	0.045
Sulfur	0.015	0.015
Silicon	1	1
Aluminium	0.15-0.60	0.25-0.60
Titanium	0.15-0.60	0.25-0.60
Aluminium + Titanium	0.30-1.20	0.85-1.20
ASTM grain size	5 or coarser	5 or coarser

2.3 การเกิดออกซิเดชัน (Oxidation)

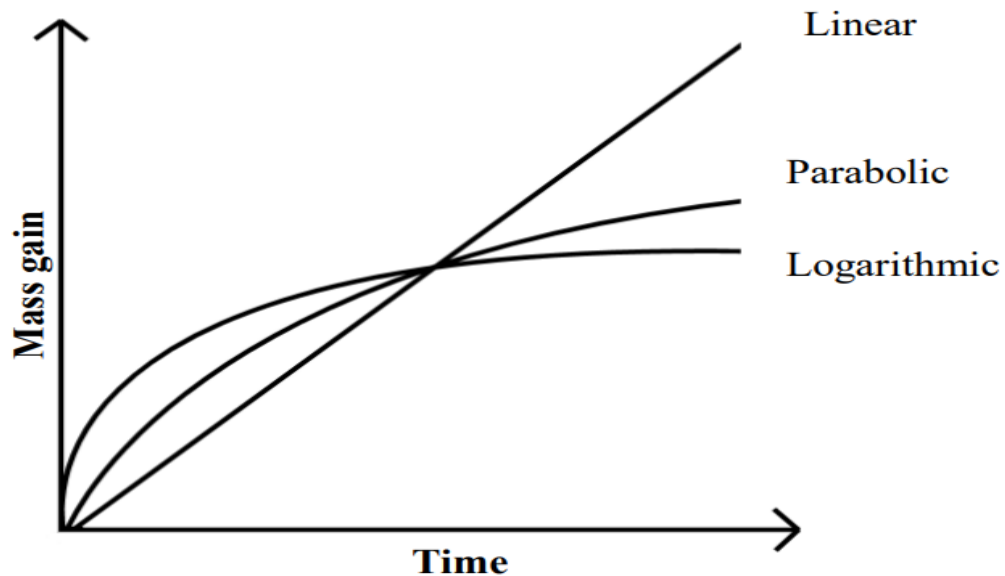
ออกซิเดชัน คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะกับธาตุออกซิเจน และเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะ เนื่องจากมีพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's free energy, ΔG) ของปฏิกิริยาเป็นลบ ซึ่งโลหะส่วนใหญ่เมื่ออยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์มักมีความเสถียรมากกว่าการอยู่ในสภาวะโลหะ ดังแสดงในสมการที่ 2.3.1 อย่างไรก็ตามยังมีโลหะบางชนิดเมื่ออยู่ในสภาวะโลหะแล้วเสถียรมากกว่าการอยู่ในสภาวะสารประกอบออกไซด์ เช่น ทองคำ และ แพลทินัม



พลังงานอิสระของกิบส์มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเอนทัลปี (Enthalpy, H) และเอนโทรปี (Entropy, S) ตามสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดย $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ซึ่งจากสมการจะเห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อพลังงานอิสระของกิบส์เช่นกันโดยการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อพลังงานอิสระของกิบส์ถูกแสดงใน Ellingham diagram ดังแสดงในรูปที่ 7 [12]



รูปที่ 7 The Ellingham diagram [11]



รูปที่ 8 กราฟแสดงการเพิ่มขึ้นของน้ำหนัก กับระยะเวลาการเกิดออกซิเดชันของ 3 พฤติกรรม การเกิดออกซิเดชัน [13]

อย่างไรก็ตามจากที่กล่าวมาข้างต้นนั้นสามารถบอกได้เพียงว่าปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของโลหะนั้นเกิดขึ้นได้หรือไม่ แต่ไม่สามารถบอกได้ว่าการเกิดออกซิเดชันของโลหะแต่ละชนิดนั้นเกิดขึ้นช้า หรือเร็ว[13] จึงได้มีการศึกษาจลศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชันของโลหะ และโลหะผสมต่างๆ เพื่อที่จะเข้าใจพฤติกรรม และกลไกการเกิดออกซิเดชันมากขึ้น โดยมีการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโลหะที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันกับระยะเวลาของการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งจากความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถแบ่งลักษณะของจลศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชัน และพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันเป็น 3 ประเภท [4, 13, 14] ได้แก่

2.3.1 Logarithmic growth

พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันในลักษณะนี้มักจะพบในโลหะที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำ (300-400°C) และเกิดออกไซด์บนผิวบนลักษณะ thin layer ซึ่งอัตราการเกิดออกซิเดชันจะเร็วในช่วงแรกของการเกิดออกซิเดชัน และจะค่อยๆ ช้าลงหลังจากเกิดออกซิเดชันในระยะเวลาสั้นขึ้นดังที่แสดงบนรูปที่ 8 โดยเชื่อว่ากลไกที่ควบคุมอัตราการเกิดออกซิเดชันเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน จากโลหะผ่านชั้นออกไซด์ และไปจับกับออกซิเจนที่อยู่บนผิวของโลหะ[4, 13]

$$x = k \log t \quad \text{direct logarithmic}$$

$$1/x = b k' \log t \quad \text{inverse logarithmic}$$

โดย x คือ ความหนาของออกไซด์

t คือ เวลาในการเกิดออกซิเดชัน

k คือ direct logarithmic constant

k' คือ direct logarithmic constant

2.3.2 Linear growth

Linear growth เป็นผลมาจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะ และออกซิเจนที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นออกไซด์กับโลหะเป็นกลไกควบคุมอัตราการเกิดออกซิเดชัน โดยการเกิดออกซิเดชันจะเพิ่มขึ้นอย่างคงที่เมื่อระยะเวลาผ่านไปดังที่แสดงบนรูปที่ 8 ซึ่งพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันในลักษณะนี้มักพบในกรณีที่ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวของโลหะนั้นไม่ใช่ protective scale เช่นการเกิดออกไซด์ของ alkali metal หรือ การเกิดออกซิเดชันในสภาวะที่ออกซิเจนเจือจาง (low oxidizing environment) หรือในสภาวะ CO/CO₂ mixtures [4, 13]

$$x = kt$$

โดย x คือ ความหนาของออกไซด์

t คือ เวลาในการเกิดออกซิเดชัน

k คือ linear rate constant

2.3.3 Parabolic growth

โดยส่วนใหญ่แล้วเมื่อโลหะ และโลหะผสมเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงจะมีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ parabolic growth ที่มี oxygen anion inward diffusion และ metal cation outward diffusion ที่แพร่ผ่านชั้นออกไซด์เป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งการแพร่ของ reactant ทั้งสองชนิดนั้นเกิดขึ้นโดยการมี chemical potential gradient ที่เกิดขึ้นบนชั้นออกไซด์ เมื่อออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวของโลหะมีความหนามากขึ้นจะส่งผลให้ระยะทางในการแพร่ของ reactance เพิ่มมากขึ้น และทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันลดลง หรืออัตราการเกิดออกซิเดชันจะลดลงเมื่อความหนาของชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้นดังที่แสดงบนรูปที่ 8 [4, 13, 15]

$$x^2 = 2kt$$

โดย x คือ ความหนาของออกไซด์

t คือ เวลาในการเกิดออกซิเดชัน

k คือ parabolic rate constant

Parabolic rate constant สามารถหาได้จากการคำนวณความชัน (slope) ของกราฟที่เกิดจากการ plot ระหว่างน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นหลังจากการเกิดออกซิเดชันยกกำลังสองกับระยะเวลาในการเกิดออกซิเดชัน หรือจากการ plot ระหว่างน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นหลังจากการเกิดออกซิเดชันกับ square root ของระยะเวลาในการเกิดออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามในการเกิดออกซิเดชันในบางกรณีของโลหะหรือโลหะผสมอาจจะมีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันเบี่ยงเบนไปจาก ideal parabolic growth (sub-parabolic growth , $0 < n < 1$ และ $n \neq 0.5$) ดังนั้นจึงได้มีการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นหลังจากการเกิดออกซิเดชันกับระยะเวลาในการเกิดออกซิเดชันในรูปแบบของ power function law [14, 16-18] ดังแสดงตามสมการต่อไปนี้

$$x = kt^n$$

ซึ่งกรณีของ parabolic growth จะมีเลขชี้กำลัง (n) เท่ากับ 0.5 [17] ในขณะที่ linear growth จะมีเลขชี้กำลัง (n) เท่ากับ 1 ในขณะที่ sub-parabolic growth ที่มีเลขยกกำลังประมาณ 0.3 มีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ cubic growth ที่อัตราการเกิดออกซิเดชันถูกควบคุมโดยกลไกการแพร่แบบ grain boundary diffusion [14, 19] ดังที่แสดงบนรูปที่ 9



รูปที่ 9 แสดงเลขยกกำลัง (n) ของพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน [14]

สารประกอบออกไซด์ของโลหะที่เกิดขึ้นมักจะมีที่บริเวณผิวของโลหะ เพราะเป็นบริเวณที่สัมผัสกับธาตุออกซิเจนก่อนบริเวณอื่น ซึ่งสารประกอบออกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถเป็น protective scale และมีส่วนช่วยลดการเกิดออกซิเดชันได้ถ้าชั้นออกไซด์มีลักษณะต่อเนื่อง ไม่มีรูพรุน และยึดเกาะ (adhesion) กับผิวของโลหะได้ดี แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะที่มีรูพรุน

สูง และมีการยึดเกาะกับผิวของโลหะได้ไม่ดีอาจส่งผลให้เกิดการหลุดล่อนของชั้นออกไซด์ซึ่งทำให้เกิดผิวสัมผัสใหม่ของโลหะสัมผัสกับแก๊สออกซิเจน และเกิดการออกซิเดชันขึ้นใหม่ซึ่งส่งผลให้เกิดการสูญเสียของเนื้อโลหะ สำหรับในทางวิศวกรรมโลหะผสมที่ถูกนำไปใช้ส่วนใหญ่คือโลหะผสมที่ผ่านการเจือธาตุอื่น เช่น Cr Al Si Mo Ti ฯลฯ ซึ่งธาตุที่เจือเข้าไปในโลหะผสมนั้นอาจเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ได้เช่นเดียวกัน และส่งผลให้ออกไซด์ของโลหะที่เกิดขึ้นมีหลายชนิด และมีความซับซ้อนมากขึ้น หรือยังคงเกิดเป็นออกไซด์ชนิดเดียว ซึ่งออกไซด์บางชนิดที่เกิดขึ้นอาจจะเป็น protective scale เช่น Al_2O_3 Cr_2O_3 และ SiO_2 [4]

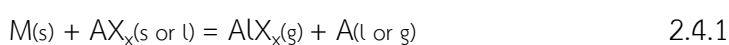
2.4 กระบวนการอะลูมิเนียมในซิง (Aluminizing)

กระบวนการอะลูมิเนียมในซิงเป็นกระบวนการทางความร้อนในการปรับปรุงผิวของโลหะเพื่อเพิ่มสมบัติความต้านทานต่อการออกซิเดชันโดยเจือธาตุอะลูมิเนียมที่ผิวของโลหะโดยอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงโลหะ (metal-aluminide intermetallics) ที่มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าโลหะอะลูมิเนียม เมื่ออะลูมิเนียมสัมผัสกับแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง ธาตุอะลูมิเนียมจะเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนแล้วเกิดเป็น Al_2O_3 ซึ่งช่วยในการป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ ดังนั้นกระบวนการนี้จึงนิยมนำมาใช้ในโลหะผสมพิเศษ ซึ่งส่วนใหญ่ถูกนำไปใช้งานในสภาวะที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง หรือในเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อเพิ่มความต้านทาน การกัดกร่อน และออกซิเดชัน [20]

กระบวนการอะลูมิเนียมในซิงสามารถทำได้หลายวิธี โดย pack cementation เป็นหนึ่งในเทคนิคที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสารตั้งต้นหาได้ง่าย กระบวนการไม่ซับซ้อน และมีราคาถูกกว่าวิธีอื่นๆ ซึ่งวิธี pack cementation นั้นประกอบไปด้วย 4 ส่วนหลักด้วยกัน คือ โลหะเนื้อพื้น (substrate) แหล่งกำเนิดอะลูมิเนียม (Al source) เกลือแอกติเวเตอร์ (activator) และผงเติมแต่งเฉื่อย (Inert filler) และส่วนประกอบดังกล่าวถูกผสม (mixture) ให้เข้ากันอย่างสม่ำเสมอเพื่อให้เป็นผงอะลูมิเนียมในซิง และถูกนำไปบรรจุในภาชนะปิดพร้อมกับโลหะเนื้อพื้นก่อนนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อน ($800-1100^{\circ}C$) ในสภาวะที่มีก๊าซเฉื่อย หรือสภาวะรีดักชัน [21]

การเกิดสารประกอบอะลูมิเนียมในซิงในระหว่างกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงด้วยวิธี Pack cementation ประกอบด้วย 5 ขั้นตอนสำคัญ [20, 22-24] คือ

2.4-1 อะลูมิเนียมเกิดปฏิกิริยากับ Activator แล้วเกิดเป็นสารประกอบ Subchlorides ชนิดต่างๆ ของอะลูมิเนียมที่มีสถานะเป็นแก๊ส



โดย M คือ แหล่งกำเนิดอะลูมิเนียม

A คือ Na หรือ NH_4

X คือ F Cl หรือ Br

Al คือ อะลูมิเนียม

2.4-2 สารประกอบ Subchloride ของอะลูมิเนียมแพร่ไปยังโลหะเนื้อพื้นโดย gas-phase diffusion

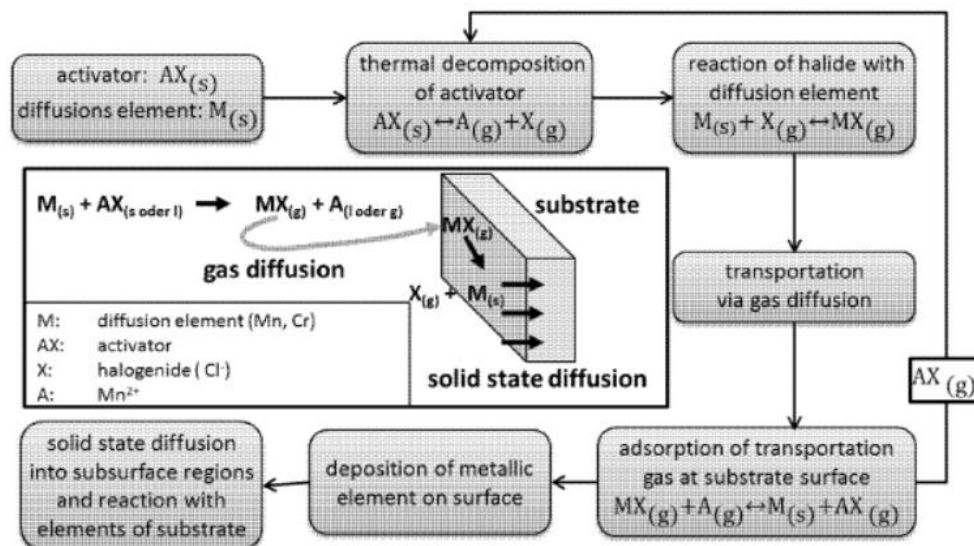
2.4-3 เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารประกอบ Subchlorides ของอะลูมิเนียม และอะลูมิเนียมจะเกิดการสะสมบนผิวของโลหะเนื้อพื้น



เมื่อ $n > 0$

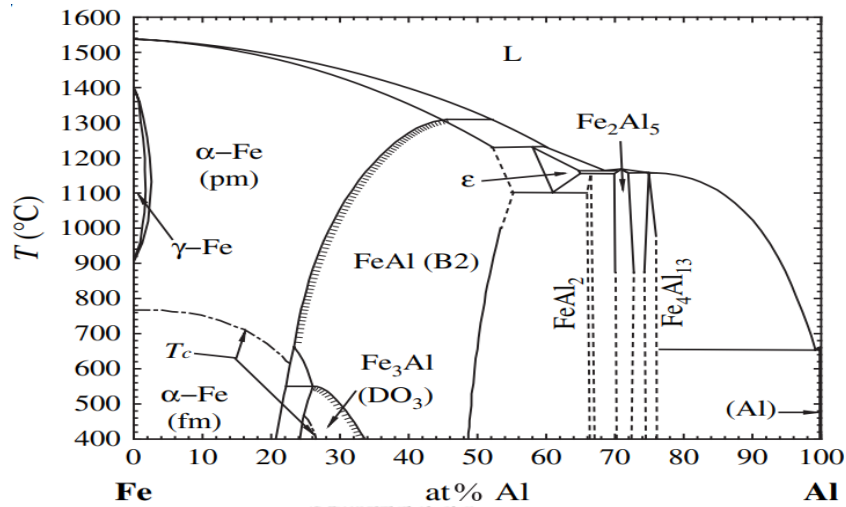
2.4-4 เกิดการแพร่อะลูมิเนียมเข้าไปในโลหะเนื้อพื้น และเกิดเป็นสารประกอบเชิงโลหะที่บริเวณผิวของโลหะเนื้อพื้น

2.4-5 แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการสลายตัวแพร่ออกจากผิวของโลหะเนื้อพื้น

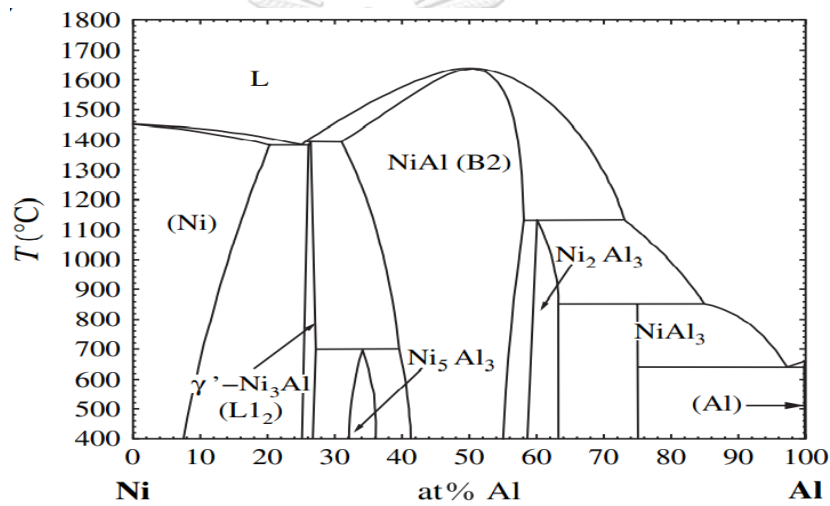


รูปที่ 10 ขั้นตอนสำคัญที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิง [22]

สำหรับโครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบที่เกิดขึ้นบนผิวของโลหะเนื้อพื้นจากกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตามแอกทिवิตีของอะลูมิเนียม (Thermodynamic Al-activity) และกลไกการโตของชั้นเคลือบที่ส่งผลต่อชนิดของสารประกอบเชิงโลหะที่เกิดขึ้นบนชั้นเคลือบ [21, 25] โดยสารประกอบเชิงโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนั้นจะเป็นไปตามเฟสไดอะแกรมของ Ni-Al หรือ Fe-Al ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของโลหะเนื้อพื้น [26]



(a)



(b)

รูปที่ 11 แสดง Binary phase diagram ของ Fe-Al (a) และ Ni-Al (b)

2.4.1 High activity aluminizing

กระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงแบบ High activity จะเกิดขึ้นเมื่อค่า Activity ของอะลูมิเนียมในแหล่งกำเนิดอะลูมิเนียมสูงกว่า 60 at% [27] และกลไกการเกิดขึ้นเคลือบเกิดจากการแพร่เข้าไปของอะลูมิเนียมเป็นหลัก (Al-inward diffusion) โดยอุณหภูมิในการทำอะลูมิเนียมไนซิงจะอยู่ในช่วง 700-900°C ดังนั้นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของชั้นเคลือบประกอบด้วยสารประกอบเชิงโลหะที่มีความเข้มข้นของ Al สูง เช่น Ni_2Al_3 ซึ่งแข็ง และเปราะ อัตราการโตของชั้นเคลือบจึงถูกควบคุมโดยการแพร่เข้าไปของอะลูมิเนียมผ่านชั้นของ Ni_2Al_3 สำหรับชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการ High activity อะลูมิเนียมไนซิงสามารถนำไปให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1000-1100°C เพื่อแปลงเฟสของชั้นเคลือบจากสารประกอบโลหะเชิงโลหะ Ni_2Al_3 เป็น NiAl ที่มีองค์ประกอบเคมีเป็นแบบ Hyperstoichiometric ซึ่งเป็นเฟสที่มีความเหนียวมากกว่า

2.4.2 Low activity aluminizing

ในกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงแบบ Low activity จะใช้แหล่งกำเนิดอะลูมิเนียมที่มีปริมาณอะลูมิเนียมน้อยกว่า 60 at% [27] โดยอุณหภูมิในการทำอะลูมิเนียมไนซิงในลักษณะนี้จะอยู่ในช่วง 1000-1150°C และการโตของชั้นเคลือบมีทิศทางโตออกมา (Outward-grown) เนื่องจากกลไกการเกิดชั้นเคลือบเกิดจากการแพร่ของ Ni ออกจากโลหะเนื้อพื้นเป็นหลักโดยมีสารประกอบ NiAl เป็นชั้นนอกสุด (External zone) และมีชั้นรอยต่อ (Interdiffusion layer) ซึ่งประกอบด้วย Refractory metal, Carbide Complex, intermetallics compound หรือ Ni_3Al เป็นชั้นภายใน (Internal zone) เนื่องจากเกิดการแพร่ออกมาของนิกเกิลจากโลหะเนื้อพื้นผ่านสารประกอบเชิงโลหะ NiAl ซึ่งเป็นเฟสที่นิกเกิลแพร่ผ่านได้เร็วกว่าอะลูมิเนียม (Ni-outward diffusion) อัตราการโตของชั้นเคลือบจึงถูกควบคุมโดยการแพร่ออกมาของนิกเกิล

ในการทำอะลูมิเนียมไนซิงในโลหะผสมที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบหลัก (Fe-base alloy) แบบ High activity aluminizing หรือ Low activity aluminizing กลไกการเกิดชั้นเคลือบจะเกิดจากการแพร่ของอะลูมิเนียมเข้าไปในโลหะเนื้อพื้นเป็นหลัก ยกเว้นสำหรับการทำอะลูมิเนียมไนซิงบน Low หรือ High alloy steels เช่น เหล็กกล้าผสม Mo โลหะผสมพิเศษ IN 800 หรือเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนิติก (austenitic stainless steel) ในลักษณะของ Low activity โดยชั้นเคลือบจะประกอบด้วย Al-enriched ferrite surface layer หรือเกิดเฟสของ FeAl หรือ $FeAl_2$ [21]

การทำ Pack cementation สามารถเจือธาตุชนิดอื่นได้มากกว่า 1 ชนิดนอกเหนือจากธาตุอะลูมิเนียม เช่น การทำ aluminization หรือ siliconization ในโลหะผสมพิเศษ Ni-base superalloy โดยใช้ผงที่มีการผสมกันระหว่างอะลูมิเนียม และผงซิลิกอนบริสุทธิ์เป็น Masteralloy เพื่อให้สมบัติความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน และการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงดีขึ้นโดยเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า กระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงร่วม (Co-deposition aluminizing) [21]

2.5 อิทธิพลของการเจือซิลิกอนต่อความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง

การเจือธาตุซิลิกอน (Si) มีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มหรือปรับปรุงความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงให้ดีขึ้น โดยจะเป็นตัวเร่งให้เกิดสารประกอบออกไซด์ $\alpha-Al_2O_3$ ที่มีปริมาณรูพรุนน้อยลงเนื่องจากคลัสเตอร์ของอะตอมซิลิกอนที่อยู่ในชั้นเคลือบช่วยเพิ่ม nucleation site ของ $\alpha-Al_2O_3$ และทำให้เกรนของ $\alpha-Al_2O_3$ มีความละเอียดมากขึ้น [6, 28] การเจือธาตุซิลิกอนมีส่วนช่วยในการเพิ่มการเกาะติด ของ $\alpha-Al_2O_3$ ซึ่งยับยั้งการหลุดล่อนของ $\alpha-Al_2O_3$ [4, 6] และสามารถเกิดเป็นชั้นของซิลิกาที่มีลักษณะเป็นชั้นต่อเนื่อง คล้ายแก้ว และมีปริมาณของ Defect ไม่มาก ดังนั้นจึงทำหน้าที่ในการขัดขวางการแพร่ (diffusion barrier) ได้ดี และช่วยในการเพิ่มความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน [28]

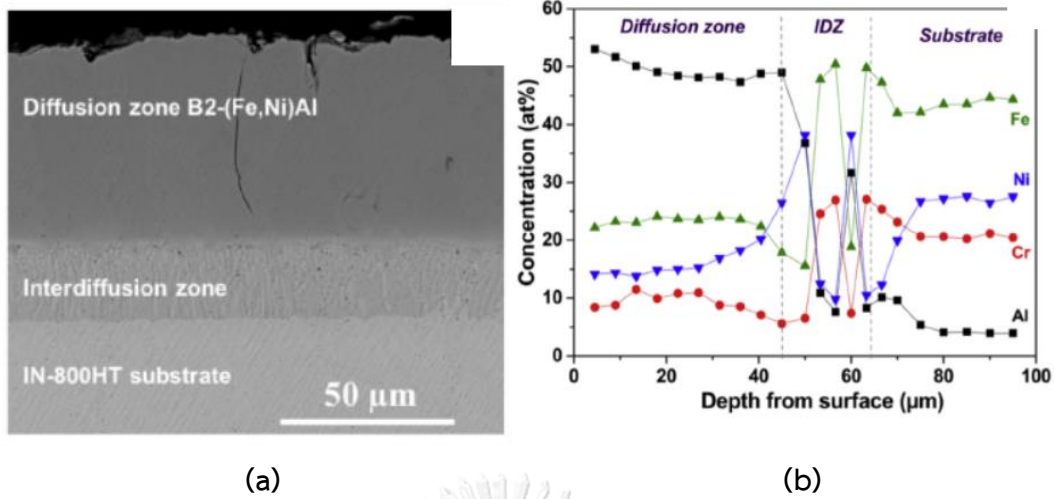
2.6 การเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ระหว่าง SiO₂ และ Al [29, 30]

ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นในกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงเกิดจากการเติมสารประกอบออกไซด์ของโลหะชนิดอื่นที่ไม่ใช่อะลูมิเนียมเข้าไปในผงอะลูมิเนียมไนซิง โดยออกไซด์โลหะนั้นมีเสถียรภาพน้อยกว่าอะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งดูได้จากค่าพลังงานอิสระของกิบส์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการเติมซิลิกอนไดออกไซด์ลงไปผงอะลูมิเนียมไนซิง ซึ่งอะลูมิเนียม และซิลิกอนไดออกไซด์ในผงอะลูมิเนียมไนซิงจะเกิดปฏิกิริยาโดยอะลูมิเนียมไนซิงจะถูกออกซิไดซ์ด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ เกิดอะลูมิเนียมออกไซด์ และโลหะซิลิกอนเป็นผลิตภัณฑ์ และปฏิกิริยามีการคายความร้อนเกิดขึ้น ดังที่แสดงตามปฏิกิริยาที่ 2.6.1 โดยปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถถูกเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าปฏิกิริยาเทอร์ไมต์ (thermite reaction)

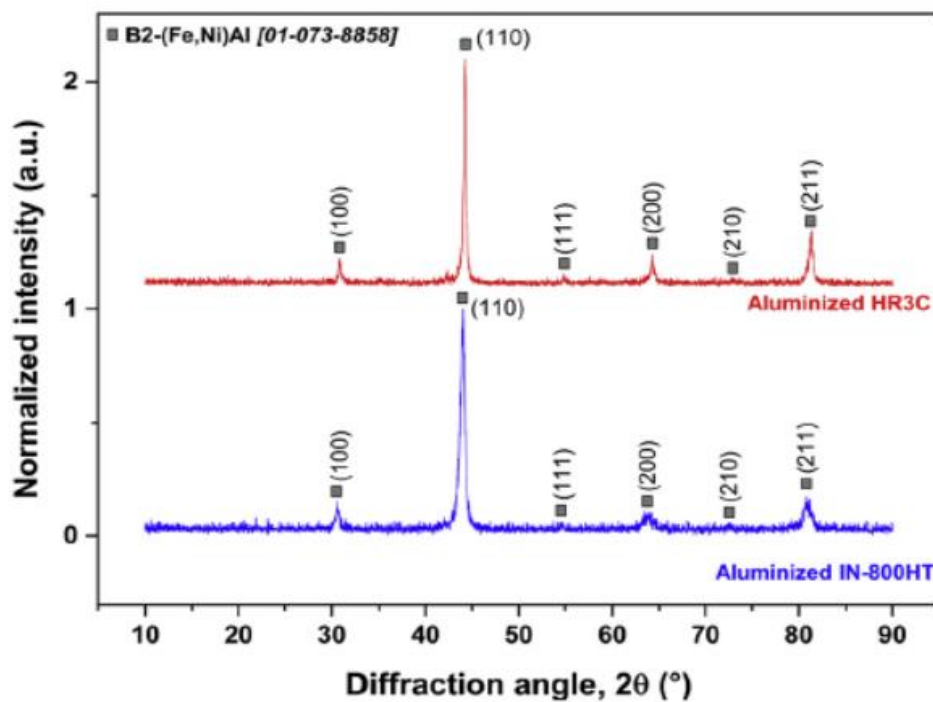


2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Fernando Pedraza และคณะได้ทำการศึกษาการทำอะลูมิเนียมไนซิงบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT และ HR3C ด้วยวิธี slurry aluminizing โดย slurry ประกอบด้วยอนุภาคผงอะลูมิเนียมที่มีขนาดเฉลี่ย 4-5 ไมครอน ปริมาณ 47 wt% และตัวประสานจำนวน 53 wt% ที่ประกอบด้วย PVA (Polyvinyl alcohol –PVA-/deionized water) และน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ในสัดส่วน 1:10 และพ่นด้วยสเปรย์ลงบนวัสดุเนื้อพื้น และรอให้แห้ง จากนั้นนำไปให้ความร้อนเพื่อกำจัดตัวประสานที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และถูกนำไปให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแพร่เข้าไปของอะลูมิเนียม จากนั้นถูกนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยผู้วิจัยจะรายงานเพียงส่วนของโลหะผสมพิเศษ IN800HT เท่านั้น ผลการทดลองพบว่าชั้นเคลือบประกอบด้วย Diffusion zone ซึ่งมีสารประกอบเชิงโลหะ (Fe,Ni)Al เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งยืนยันด้วยผล X-Ray Diffraction (XRD) (รูปที่ 13) และ Interdiffusion zone โดยมีความหนาของชั้น Diffusion zone ประมาณ 50 μm และมีรอยแตกเกิดขึ้น ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในชั้นเคลือบถูกแสดงในรูปที่ 12 โดยที่บริเวณ Diffusion zone มีปริมาณธาตุนิกเกิล 17 at% เหล็ก 23 at% ในขณะที่อะลูมิเนียมมีปริมาณสูงถึง 50 at% โดยประมาณ[31]



รูปที่ 12 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงด้วยวิธี Slurry (a) และปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในชั้นเคลือบ (b)

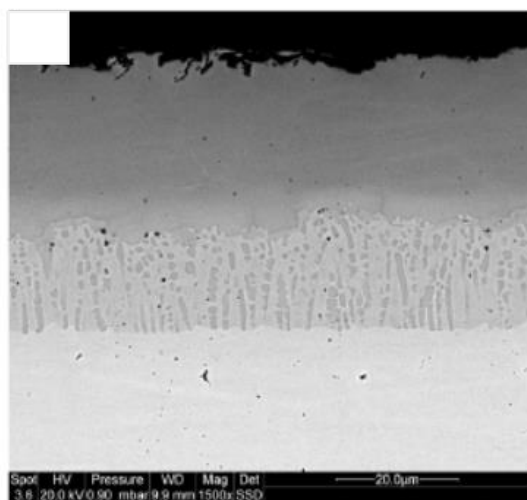


รูปที่ 13 XRD pattern ของโลหะผสมพิเศษ IN800HT และ HR3C ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิง

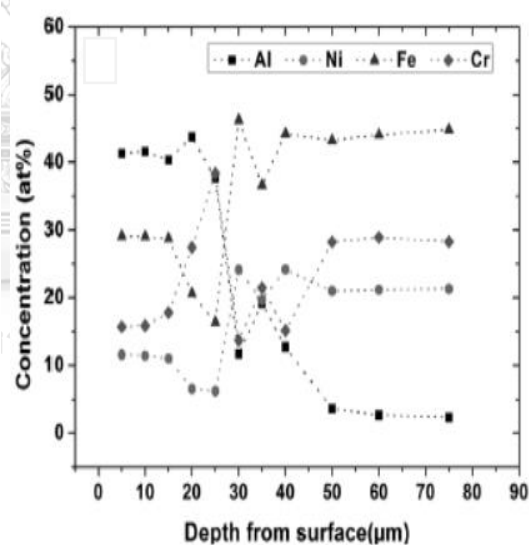
นอกจากนี้ Fernando Pedraza และคณะได้ทำอะลูมิเนียมในเชิงด้วยวิธี Slurry anluminizing บนโลหะผสมพิเศษ IN800HT และนิกเกิลบริสุทธิ์โดยกระบวนการทางความร้อน และส่วนผสมของ Slurry มีสัดส่วนเช่นเดียวกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ และพ่นด้วยสเปรย์ลงบนโลหะเนื้อพื้นให้มีความหนา 10 ± 2 mg/cm² จากนั้นศึกษาโครงสร้างจุลภาค การกระจายตัวของธาตุในชั้นเคลือบ และผลของออกซิเดชันหลังจากการทำอะลูมิเนียมในเชิง โดยผู้วิจัยจะรายงานเพียงส่วนของโลหะผสมพิเศษ IN800HT เท่านั้น จากผลการทดลองพบว่าชั้นเคลือบมีอย่างน้อยสองชั้น และมีความหนาประมาณ 45 μm โดย

Interdiffusion layer มีความหนาประมาณ 20 μm และมีรอยแตกของชั้นเคลือบที่ความหนาประมาณ 25 μm ซึ่งชั้นเคลือบประกอบด้วยสารประกอบเชิงโลหะ (Fe,Ni)Al โดยการกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ในชั้นเคลือบถูกแสดงในรูปที่ 14

การทดสอบออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ในสภาวะอากาศทั่วไป (Air) แก๊สอาร์กอน (Argon) และไอน้ำ (Steam 100%) ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 2000 ชั่วโมง โดยผลทดสอบแสดงในรูปของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของอะลูมิเนียมที่บริเวณชั้นเคลือบโดยการเกิดออกซิเดชันยิ่งรุนแรงปริมาณของอะลูมิเนียมที่บริเวณขอบนอกของชั้นเคลือบยิ่งลดลงมาก ซึ่งจากการทดลองพบว่าในสภาวะอากาศทั่วไปเกิดออกซิเดชันรุนแรงกว่าในสภาวะอาร์กอน และไอน้ำ เนื่องจากมีการลดลงของอะลูมิเนียมในขณะที่ปริมาณของอะลูมิเนียมในสภาวะอาร์กอน และไอน้ำค่อนข้างคงที่ดังแสดงในรูปที่ 15 ซึ่งสรุปได้ว่าการทำอะลูมิเนียมในเชิงด้วยวิธี Slurry aluminizing ช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 650°C ในสภาวะไอน้ำ และอาร์กอน และชั้นออกไซด์ของอะลูมิเนียมที่เกิดขึ้นมีความเสถียรในสภาวะดังกล่าวเนื่องจากปริมาณของอะลูมิเนียมที่บริเวณชั้นนอกของชั้นเคลือบไม่ลดลง [32]

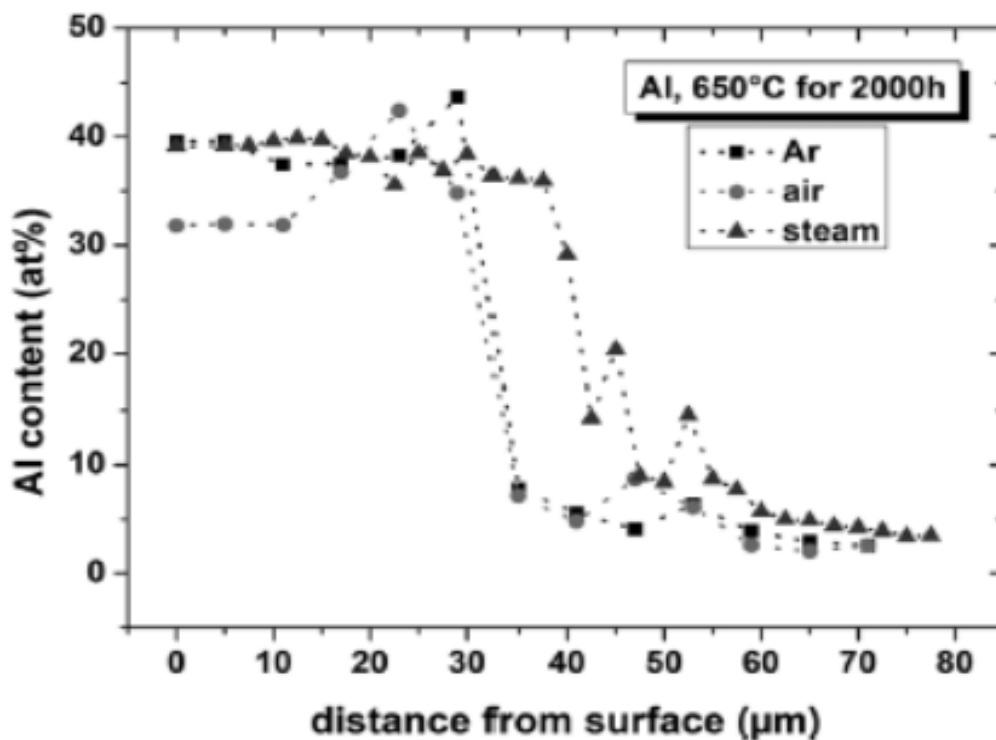


(a)



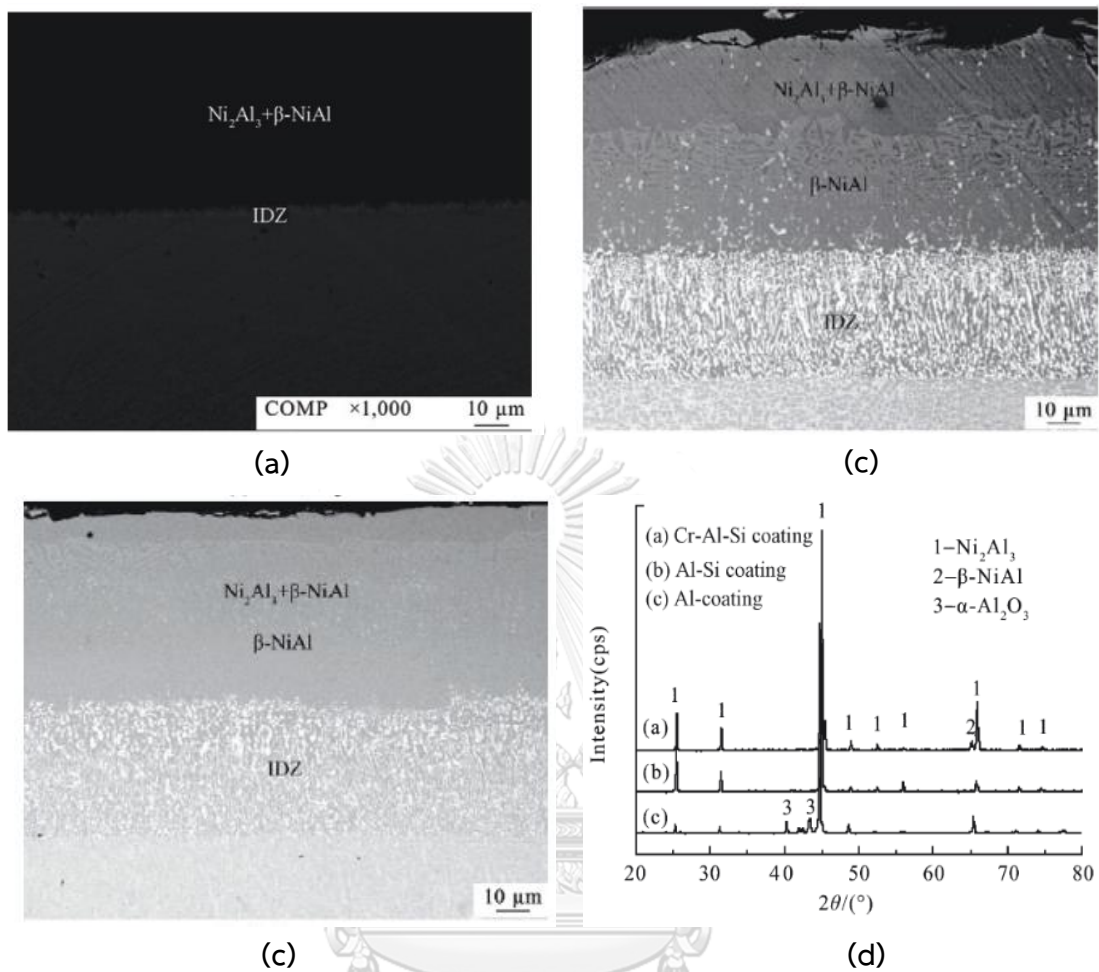
(b)

รูปที่ 14 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงด้วยวิธี Slurry (a) และปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในชั้นเคลือบ (b)



รูปที่ 15 แสดงปริมาณของอะลูมิเนียมของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิง ด้วยวิธี Slurry และการทดสอบออกซิเดชันเป็นเวลา 2000 ชั่วโมง ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบที่ผ่านการอะลูมิเนียมไนซิง (wt%)

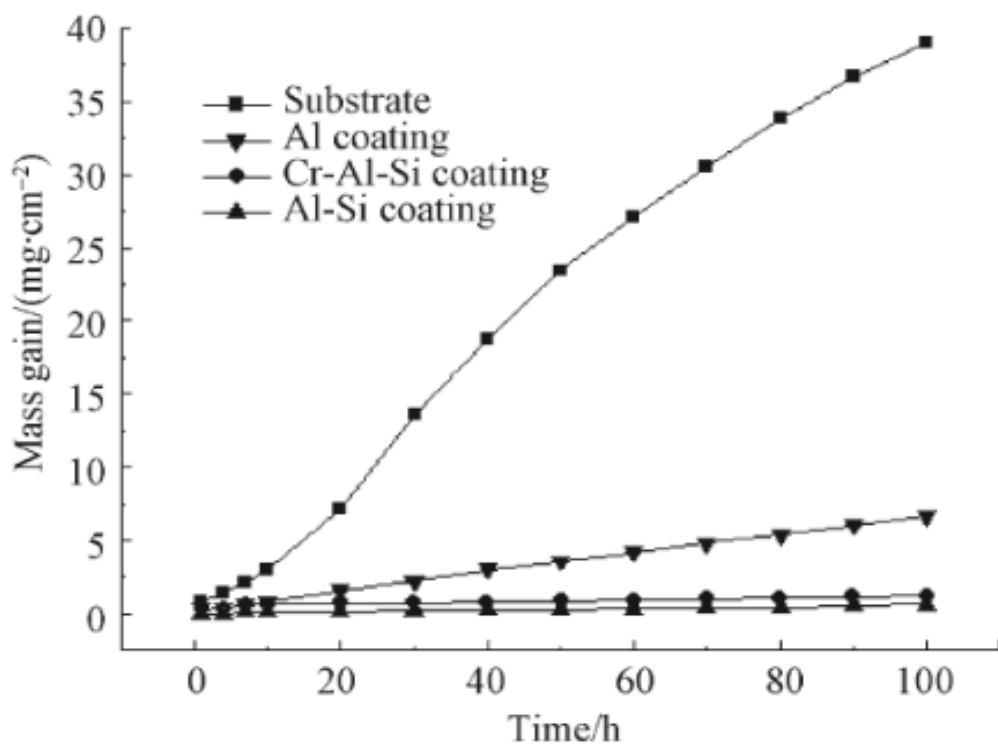
Coating	Ni	Al	Mo	Si	Cr	Re
Al	45.44	16.32	6.43	-	-	1.81
Al-Si upper	61.30	33.86	0.43	3.39	-	1.02
Al-Si lower	64.24	30.01	0.52	3.97	-	1.26
Cr-Al-Si upper	57.45	33.53	0.37	3.57	4.02	1.06
Cr-Al-Si lower	59.84	29.83	0.54	4.44	4.49	0.86



รูปที่ 16 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมพิเศษ IC20 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงที่ไม่เจือซิลิกอน (a) เจือซิลิกอน (b) และเจือทั้งซิลิกอน และโครเมียม (c) และ XRD pattern (d)

การศึกษาผลของการเจือธาตุซิลิกอน และโครเมียมในกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงต่อการเกิดออกไซด์ชั้นด้วยวิธี Pack cementation บนโลหะผสมพิเศษ IC20 ถูกศึกษาโดย YANG Ruibo และคณะ [6] โดยมีส่วนผสมของผงอะลูมิเนียมไนซิง คือ 10wt%Al-3wt% NH_4Cl -87wt% Al_2O_3 24wt%Cr-3wt%NaF-73wt% Al_2O_3 10wt%Al-10wt%Si-5wt%NaF-75wt% Al_2O_3 และเผาที่อุณหภูมิ 850 $^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที สำหรับตัวอย่างที่ไม่มีการเจือธาตุใด ๆ ตัวอย่างที่เจือซิลิกอนถูกเผาที่อุณหภูมิ 1100 $^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที และตัวอย่างที่เจือทั้งซิลิกอน และโครเมียมถูกเผาที่อุณหภูมิ 1300 $^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง 30 นาที และเปรียบเทียบผลทดสอบการเกิดออกไซด์ชั้นที่อุณหภูมิ 1100 $^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 100 ชั่วโมง ระหว่างโลหะผสมพิเศษ IC20 ที่ไม่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิง และผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงที่ไม่เจือซิลิกอน เจือซิลิกอน และเจือทั้งซิลิกอน และโครเมียม โดยโครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบถูกแสดงในรูปที่ 16 ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าตัวอย่างที่ไม่เจือทั้ง

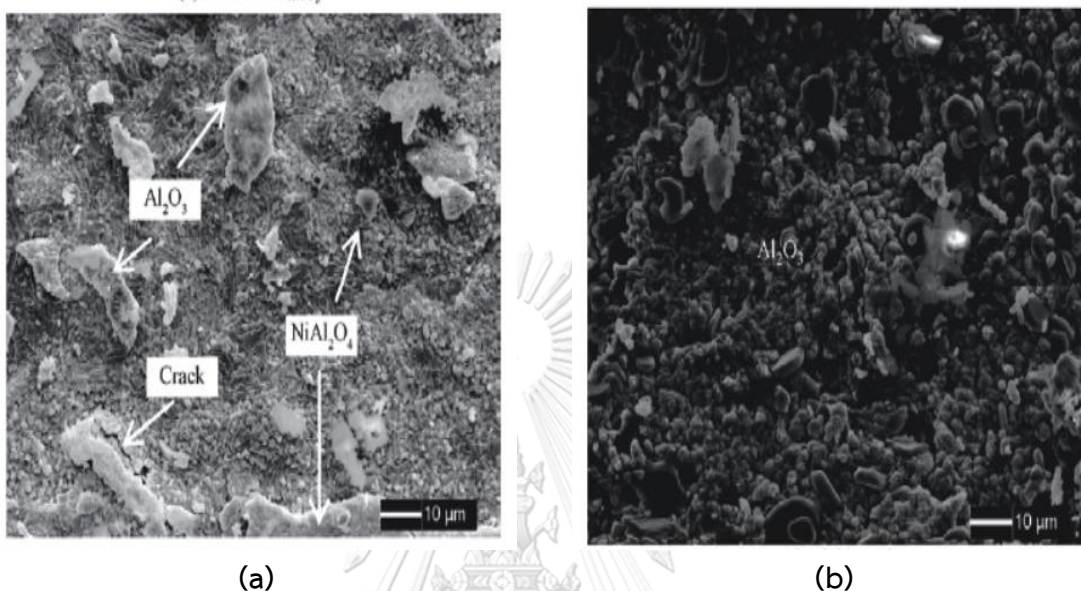
ซิลิกอน และโครเมียมประกอบด้วยชั้นเคลือบ 2 ชั้นคือ ชั้นนอกสุดที่ประกอบไปด้วยสารประกอบเชิงโลหะ Ni_2Al_3 และ $NiAl$ และมีชั้นในเป็น Interdiffusion ในขณะที่ตัวอย่างที่เจือทั้งซิลิกอน และโครเมียมเกิดชั้นเคลือบ 3 ชั้น โดยชั้นนอกสุดประกอบไปด้วยสารประกอบเชิงโลหะ Ni_2Al_3 และ $NiAl$ และชั้นถัดมามีสารประกอบเชิงโลหะ $NiAl$ เป็นเฟสหลัก และชั้นในสุดเป็น Interdiffusion จากตารางที่ 3 จะพบว่าธาตุซิลิกอน โครเมียมที่เจือลงไปจะมีปริมาณสูงที่สุดที่ชั้น Interdiffusion ซึ่งผลดังกล่าวยืนยันการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงด้วยวิธี Pack cementation จากผลการทดสอบความต้านทานการเกิดออกซิเดชันพบว่ากระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงมีส่วนช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันอย่างมีนัยยะสำคัญ และเมื่อเจือธาตุซิลิกอนพบว่าความต้านทานการเกิดออกซิเดชันดีขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 17 ดังนั้นการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงจะช่วยปรับปรุงความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ดีขึ้น ในขณะที่มีการเจือทั้งซิลิกอน และโครเมียมส่งผลให้เกิดการออกซิเดชันได้ง่ายกว่าการเจือซิลิกอนเพียงอย่างเดียว



รูปที่ 17 ผลการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

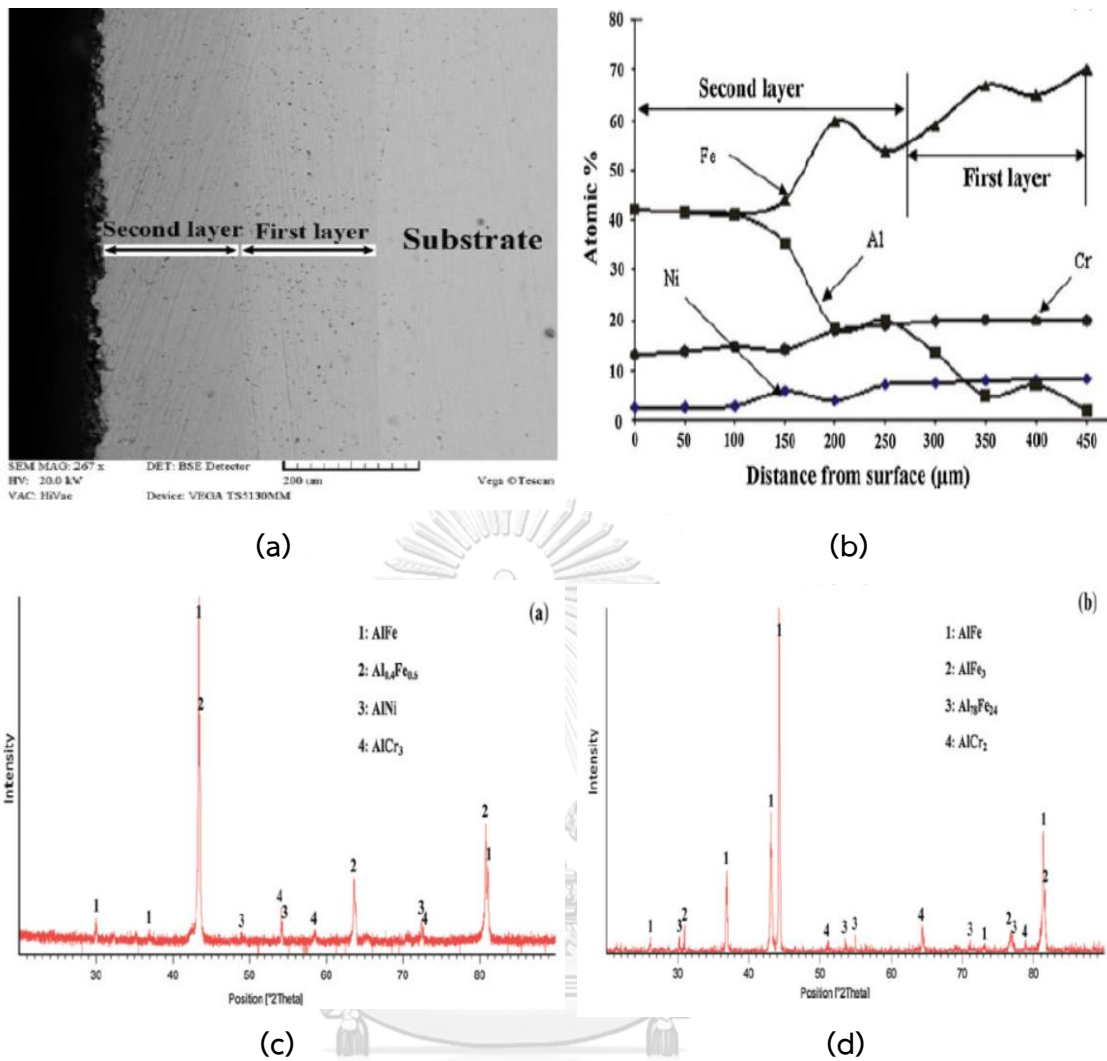
เพื่อที่จะหาสาเหตุของการเพิ่มขึ้นของความต้านทานการเกิดออกซิเดชันเมื่อมีการเจือซิลิกอน YANG Ruibo และคณะจึงศึกษาโครงสร้างจุลภาคหลังจากผ่านการทดสอบออกซิเดชัน 100 ชั่วโมง และพบว่า การเจือซิลิกอนจะช่วยให้เกิดชั้นออกไซด์ของ Al_2O_3 มีความต่อเนื่อง โครงสร้างละเอียด มีรูพรุนน้อยกว่า และไม่มีรอยแตกเกิดขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับชั้นออกไซด์ที่เกิดจากการอะลูมิเนียมในเชิงที่

ไม่มีการเจือซิลิกอน ดังแสดงในรูปที่ 18 นอกจากนี้การเจือซิลิกอนยังช่วยให้ชั้นออกไซด์ยึดเกาะกับโลหะเนื้อพื้นดีขึ้น และป้องกันการแพร่ออกมาของธาตุต่าง ๆ อีกด้วย เนื่องจากการแพร่ออกมาของธาตุต่าง ๆ เช่น Ni ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยา Al_2O_3 และเกิดเป็นสารประกอบ NiAl_2O_4 ที่ชั้นออกไซด์ซึ่งส่งผลต่อความต้านทานการเกิดออกซิเดชันแย่งลง



รูปที่ 18 โครงสร้างจุลภาคหลังจากผ่านการทดสอบออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IC20 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงที่ไม่เจือซิลิกอน (a) และเจือซิลิกอน (b)

นอกจากนี้งานวิจัยของ Morteza Zandrahimi และคณะ[28] ได้ทำศึกษากระบวนการทำอะลูมิเนียมไนซิงที่มีการเจือและไม่เจือซิลิกอน และซิลิโคนไนซิงด้วยวิธี Pack cementation บนเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ซึ่งมีส่วนผสมของผงอะลูมิเนียมไนซิง และซิลิโคนไนซิง คือ 10wt%Al-5wt% NH_4Cl -85wt% Al_2O_3 10wt%Si-5wt% NH_4Cl -85wt% Al_2O_3 และ 10 wt%Al-10wt%Si-5wt% NH_4Cl -75wt% Al_2O_3 และเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงสำหรับการทำอะลูมิเนียมไนซิงที่มีการเจือ และไม่เจือซิลิกอน และการทำซิลิโคนไนซิงเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จุลภาคของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงที่เจือ และไม่เจือซิลิกอน และผ่านกระบวนการซิลิโคนไนซิงถูกแสดงในรูปที่ 19-21 ซึ่งความหนา และองค์ประกอบของชั้นเคลือบถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4 นอกจากนี้ตัวอย่างนำไปทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1050°C ในสภาวะอากาศโดยผลการทดสอบออกซิเดชันถูกแสดงที่รูปที่ 22



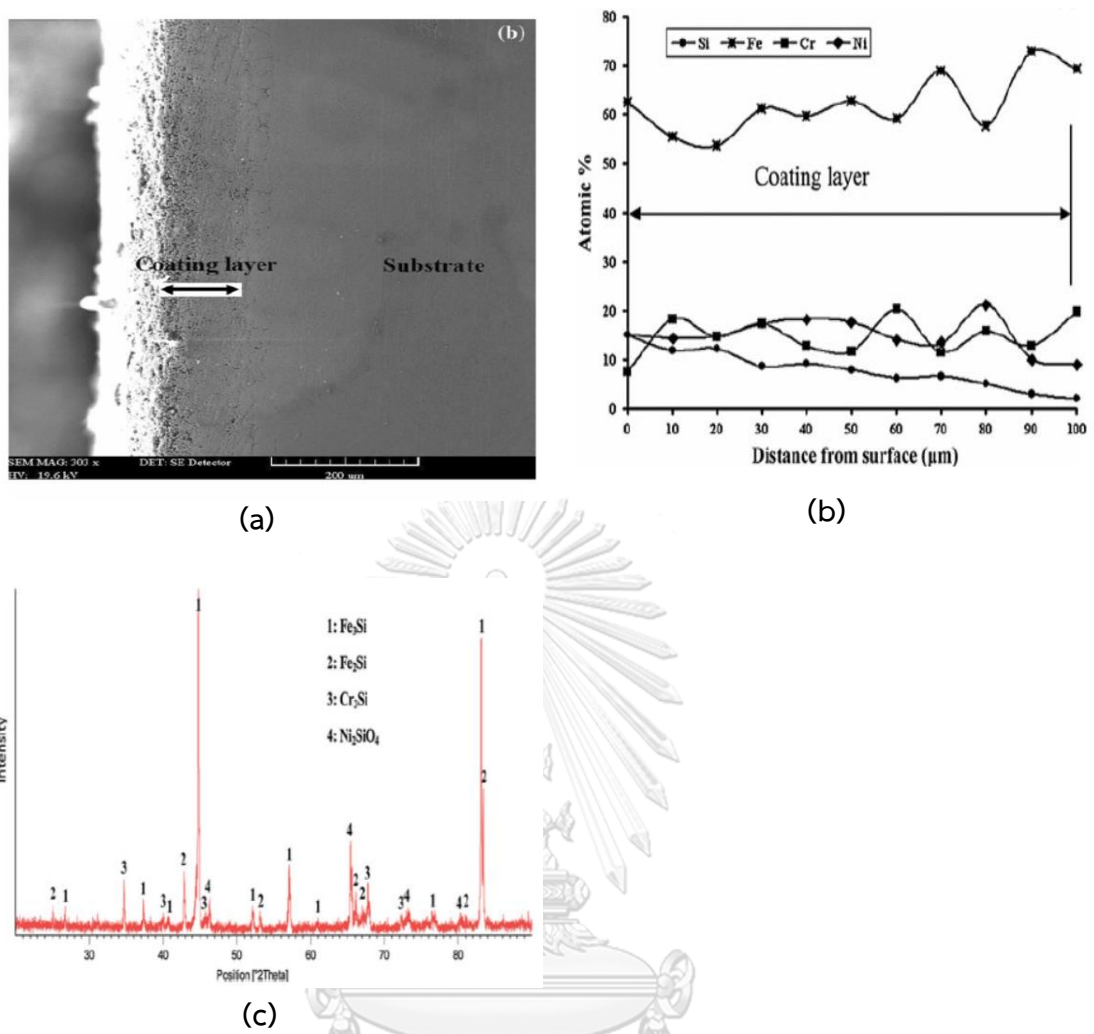
รูปที่ 19 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน (a) การกระจายตัวของธาตุต่างๆ (b) และ XRD pattern ของชั้นเคลือบชั้นนอก (c) และชั้นใน (d)

ตารางที่ 4 ความหนาของชั้นเคลือบ และองค์ประกอบของชั้นเคลือบของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิง

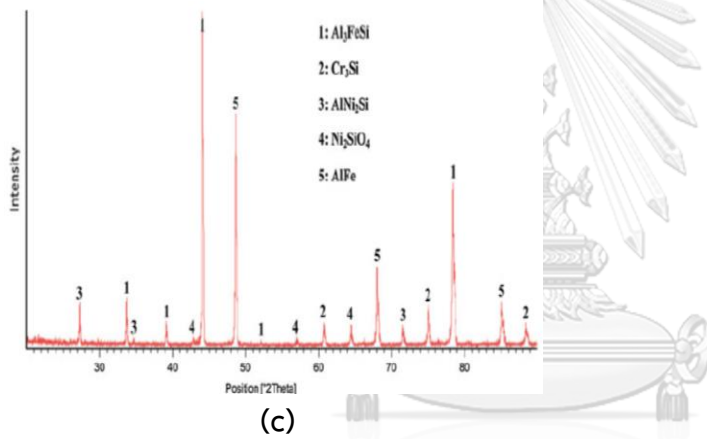
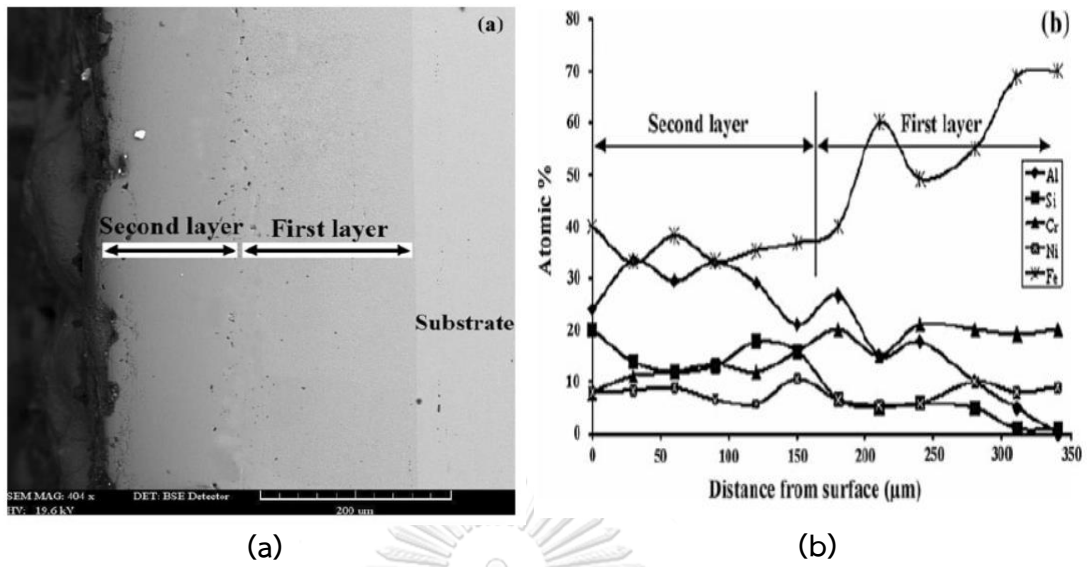
Coating process	Thickness (µm)	ชั้นเคลือบชั้นที่ 1	ชั้นเคลือบชั้นที่สอง
Aluminizing	~450	AlFe, Al _{0.4} Fe _{0.6} , AlNi and AlCr ₃	AlFe, AlFe ₃ , Al ₇₈ Fe ₂₄ and AlCr ₃
Siliconizing	~100	Fe ₃ Si, Fe ₂ Si, Cr ₃ Si and Ni ₂ SiO ₄ .	
Aluminizing+Siliconizing	~350	Al ₃ FeSi, Cr ₃ Si, AlNi ₂ Si, Ni ₂ SiO ₄ and AlFe	

จากรูปที่ 19 จะเห็นว่าเกิดชั้นเคลือบสองชั้นสำหรับเหล็กเหล้าไร้สนิม 304 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิไนซิงโดยไม่เจือซิลิกอน (รูปที่ 19 (a)) โดยองค์ประกอบของชั้นเคลือบถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4 ซึ่งชั้นเคลือบประกอบด้วยธาตุอะลูมิเนียม และเหล็กเป็นหลัก ดังที่แสดงในรูปที่ 19 (b) ชั้นเคลือบมีความหนาประมาณ 450 μm ซึ่งมีความหนามากที่สุดเมื่อเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านกระบวนการซิลิโคนไนซิง และอะลูมิไนซิงที่มีการเจือซิลิกอน สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านกระบวนการซิลิโคนไนซิงมีชั้นเคลือบหนึ่งชั้น และมีหนาประมาณ 100 μm โดยองค์ประกอบของชั้นเคลือบประกอบไปด้วยสารประกอบเหล็ก และโครเมียมซิลิไซด์ และนิกเกิลออกโทซิลิเกต และชั้นเคลือบประกอบไปด้วยธาตุเหล็กเป็นหลัก ดังที่แสดงในรูปที่ 20 และตารางที่ 4

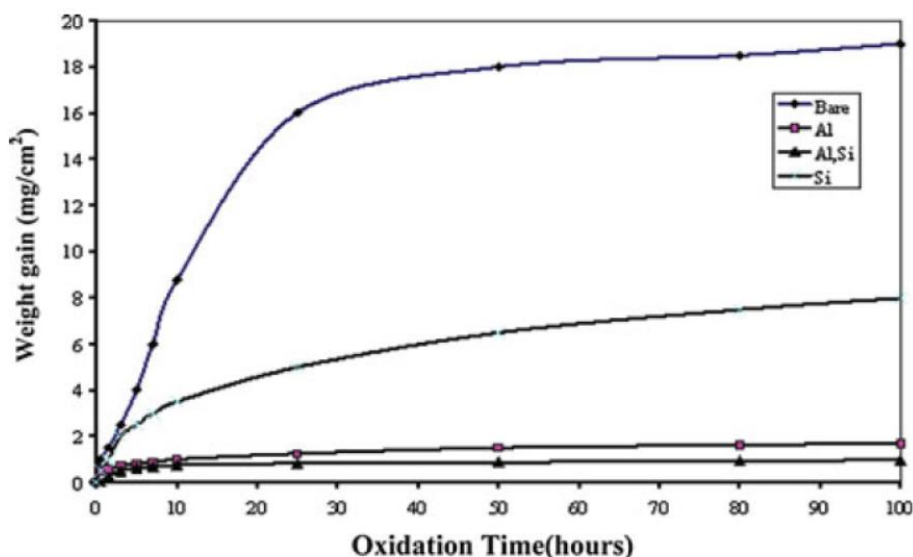
รูปที่ 21 แสดงผลโครงสร้างจุลภาค การกระจายตัวของธาตุในชั้นเคลือบ และองค์ประกอบของชั้นเคลือบซึ่งจากผลพบว่าการทำอะลูมิไนซิงที่มีการเจือซิลิกอนลงบนเหล็กกล้าไร้สนิม 304 เกิดชั้นเคลือบสองชั้นคล้ายกับการทำอะลูมิไนซิงโดยไม่เจือซิลิกอน โดยองค์ประกอบของชั้นเคลือบถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4 ซึ่งจะเห็นว่าความหนาของชั้นเคลือบน้อยลง นอกจากนี้การกระจายตัวของธาตุซิลิกอนมีปริมาณสูงสุดที่บริเวณใกล้รอยต่อระหว่างชั้นนอก และชั้นใน และบริเวณขอบนอกของชั้นนอก ซึ่งเป็นการยืนยันว่าสามารถเจือธาตุซิลิกอนได้ในกระบวนการอะลูมิไนซิงด้วยวิธี Pack cementation ซิลิกอนมีปริมาณสูงสุดที่บริเวณใกล้รอยต่อระหว่างชั้นนอก และชั้นใน และบริเวณขอบนอกของชั้นนอก ซึ่งเป็นการยืนยันว่าสามารถเจือธาตุซิลิกอนได้ในกระบวนการอะลูมิไนซิงด้วยวิธี Pack cementation



รูปที่ 20 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการซิลิโคนไนซิง (a) การกระจายตัวของธาตุต่างๆ (b) และ XRD pattern ของชั้นเคลือบ (c)



รูปที่ 21 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงที่มีการเจือซิลิกอน (a) การกระจายตัวของธาตุต่างๆ (b) และ XRD pattern ของชั้นเคลือบ (c)



รูปที่ 22 ผลการทดสอบออกซิเดชันของเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 เหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงที่ไม่มี และมีการเจือซิลิกอน และเหล็กกล้าไร้สนิม Stainless steel AISI 304 ที่ผ่านกระบวนการซิลิโคนในซิงที่อุณหภูมิ 1050°C ภายใต้สภาวะอากาศเป็นเวลา 100 ชั่วโมง

รูปที่ 22 แสดงผลการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1050°C ในสภาวะอากาศ (Air) ซึ่งจะเห็นว่า การทำอะลูมิเนียมในซิงช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชัน โดยช่วยลดอัตราการเกิดออกซิเดชัน และยังช่วยลดได้มากกว่าการทำซิลิโคนในซิง เนื่องจาก Cr_2O_3 ไม่มีความเสถียรที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 1000°C เพราะเกิดสารประกอบ CrO_3 ซึ่งระเหยได้ ส่งผลให้ออกซิเจนสัมผัสกับเหล็ก และเกิดออกซิเดชันอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงเกิดสารประกอบ (Al_2O_3) ที่บริเวณผิว และมีส่วนช่วยลดอัตราการเกิดออกซิเดชัน และมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000°C

จากการศึกษาวิจัยของของ YANG Ruibo และคณะ[6] และ Morteza Zandrahimi และคณะ[28] ซึ่งได้ทำการศึกษาการการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงแบบผงโดยผงใช้โลหะซิลิกอนเป็นแหล่งกำเนิดซิลิกอนสามารถสรุปได้ว่าสามารถเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงแบบผงได้ โดยที่บริเวณชั้น Interdiffusion และรอยต่อระหว่างชั้นย่อยของชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์จะพบปริมาณซิลิกอนสูงกว่าบริเวณอื่น นอกจากนี้การทำอะลูมิเนียมในซิงจะช่วยเพิ่มความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของโลหะ ในขณะที่เดียวกันโลหะที่ผ่านการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงจะมีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันสูงกว่าการโลหะที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โลหะผสมพิเศษ IN800HT
2. ผงอะลูมิเนียม (Al powder)
3. ผงซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2)
4. ผงแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl)
5. ผงอะลูมินา (Al_2O_3)
6. อะลูมินา ครุชีเบิล (Alumina crucible)
7. ท่อควอทซ์ (Tube quartz)
8. เตาท่อ (Tube furnace)
9. แก๊สอาร์กอน (Gas argon)

3.2 การเตรียมชิ้นงานทดสอบ

1. ตัดโลหะ IN800HT ให้มีขนาด $10 \times 10 \times 3$ มิลลิเมตร³ (mm^3)
2. ขัดผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทราย (600 Grit)
3. ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยอะซิโตน

3.3 การเคลือบผิว

ตารางที่ 5 อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (wt%) ของผงอะลูมิเนียมในซิงตามสูตรต่างๆ

Name	specimens จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย				
	Si/(Si+Al) (at%) Ratio	Al (wt%)	SiO_2 (wt%)	NH_4Cl (wt%)	Al_2O_3 (wt%)
undoped	0	10.0	0	2.0	88.00
Al-12.5Si	12.5	10.0	2.67	2.0	85.33
Al-25.0Si	25.0	10.0	5.14	2.0	82.86
Al-37.5Si	37.5	10.0	7.431	2.0	80.569

1. เตรียมผงอะลูมิเนียมในซิง โดยชั่งผงอะลูมิเนียม ซิลิกอนไดออกไซด์ แอมโมเนียมคลอไรด์ และอะลูมินา ให้ได้อัตราส่วนตามตารางที่ 5 ด้วยเครื่องชั่งดิจิตอล และผสมให้เข้ากันอย่างสม่ำเสมอ

2. ใส่ผงอะลูมิเนียมในเชิงลงในครุชชีเบิลในปริมาณ 1/2 ของปริมาตรครุชชีเบิล
3. นำโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ถูกตัดให้มีขนาด $10 \times 10 \times 3$ มิลลิเมตร³ (mm³) และผ่านการทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ววางลงในครุชชีเบิล
4. ใส่ผงอะลูมิเนียมในเชิงลงในครุชชีเบิลให้เกือบเต็ม และใส่ผงอะลูมิเนียมตามลงไปให้เต็มครุชชีเบิลเพื่อแทนที่อากาศ และช่วยป้องกันการไหลออกของแก๊สในระบบ
5. ปิดฝาครุชชีเบิล และใช้ปูนทนอุณหภูมิสูงปิดรอยต่อระหว่างครุชชีเบิล และฝาครุชชีเบิลโดยเหลือช่องว่างของรอยต่อไว้ประมาณ 10 % ของเส้นรอบวง เพื่อให้เกิดการไหลออกของแก๊สในระบบในกรณีที่แก๊สในระบบมีมากเกินไป
6. นำครุชชีเบิลที่ใส่ชิ้นงาน และปิดฝาเรียบร้อยแล้วไปวางไว้ในเตาท่อและเปิดแก๊สอาร์กอนเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันระหว่างกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิง
7. ตั้งค่าอุณหภูมิที่ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที
8. ปลอ่ยให้ชิ้นงานเย็นตัวภายในเตา
9. นำชิ้นงานไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือทดสอบทางวัสดุ

3.4 การวิเคราะห์ชิ้นงาน

1. วิเคราะห์ชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นในชั้นเคลือบด้วยด้วยเทคนิค x-ray diffraction (XRD)
2. วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด scanning electron microscopy (SEM) และวิเคราะห์ปริมาณ และการกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ในชั้นเคลือบด้วยเทคนิค energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)

3.5 การทดสอบออกซิเดชัน (Cyclic oxidation test)

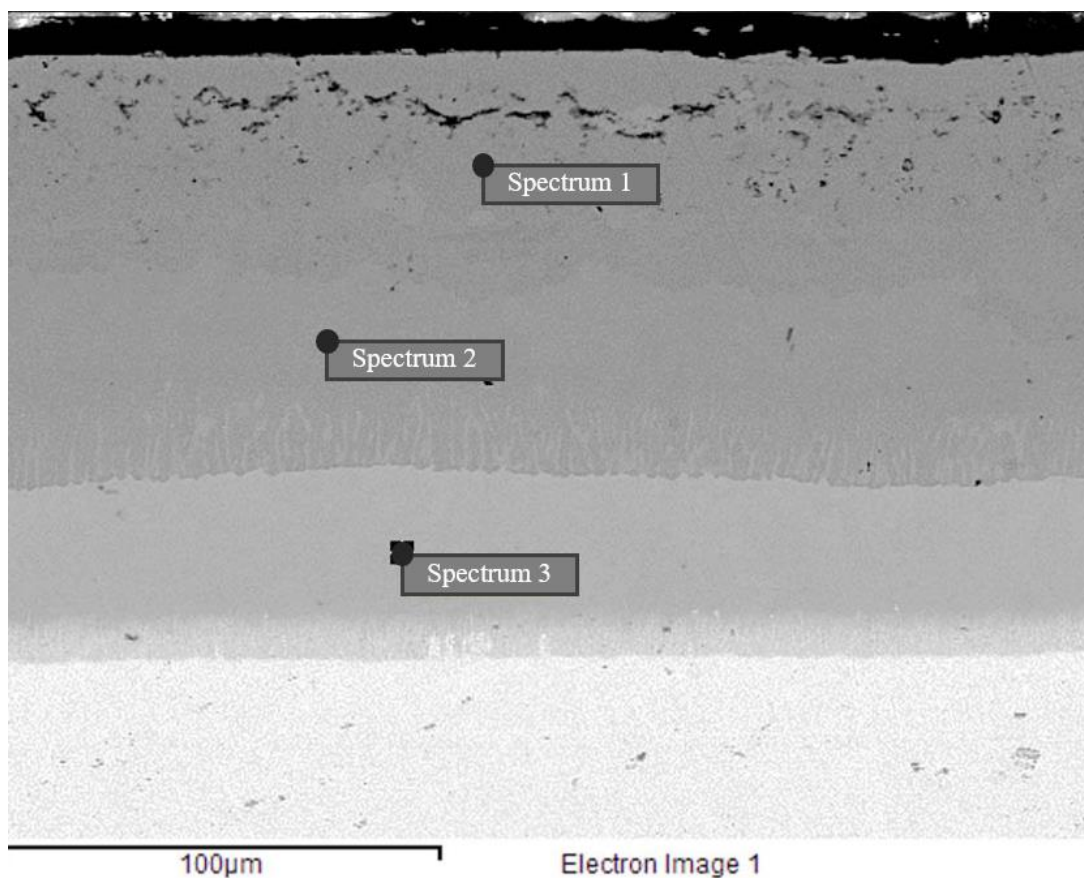
ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงจะถูกนำไปทดสอบออกซิเดชันแบบวัฏจักรภายใต้สภาวะอากาศทั่วไป และมีการอัดอากาศเข้าไปในเตาด้วยอัตรา 0.5 ลิตรต่อนาทีที่อุณหภูมิ 1000°C โดยทำการทดสอบ 13 วัฏจักร โดยจะทดสอบเป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมงต่อวัฏจักร และมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10°C ต่อนาที โดยชิ้นงานจะถูกชั่งน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่ผิวของชิ้นงานทุกครั้ง ก่อนทดสอบออกซิเดชันแต่ละรอบเพื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันจากการหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักต่อพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น กับระยะเวลาการทดสอบออกซิเดชันในรูปแบบสมการ power law ($y = ax^n$) ของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงที่ไม่มีการเติม SiO₂ และเติม SiO₂

บทที่ 4

ผลการทดลอง และการวิเคราะห์ผล

การทำอะลูมิเนียมไนซิงแบบ Single-step high-activity ด้วยวิธี Pack cementation บนโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และเจือซิลิกอนในปริมาณ 12.5at% 25.0at% และ 37.5 at% โดยใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์เป็นแหล่งของซิลิกอนถูกเตรียมที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบทางเคมี และชนิดของสารประกอบเชิงโลหะที่เกิดขึ้นบนเคลือบบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT ถูกตรวจสอบด้วยเครื่องมือ SEM และ EDS แบบ Cross-section และเครื่องมือ XRD ซึ่งทดสอบที่พื้นผิวของชั้นเคลือบของตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และมีการเจือซิลิกอน และทดสอบที่ความลึกที่แตกต่างกันจากพื้นผิวของตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และเจือซิลิกอนในปริมาณ 25at% เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเจือซิลิกอนบนชั้นเคลือบโดยใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์เป็นแหล่งของซิลิกอน และวิเคราะห์ผลกระทบของปริมาณการเจือซิลิกอนต่อการเกิดของชั้นเคลือบ ดังนั้นผลการทดลอง และการวิเคราะห์ผลจึงถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน คือ การเกิดชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์ที่ไม่มีการเจือซิลิกอนบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT และผลกระทบของการเจือซิลิกอน และปริมาณการเจือซิลิกอนต่อการเกิดชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์ที่บนโลหะผสมพิเศษ IN800HT

สำหรับการทดสอบออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ไม่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิง และผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมไนซิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และเจือซิลิกอน ชิ้นงานจะถูกทดสอบออกซิเดชันแบบวัฏจักร (cyclic oxidation) โดยวัฏจักรละ 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 1000°C จำนวน 13 วัฏจักร เพื่อศึกษา และวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน และอัตราการเกิดออกซิเดชันของชั้นเคลือบเมื่อมีการเจือซิลิกอนในปริมาณมากขึ้น นอกจากนี้สัณฐานวิทยาของชั้นเคลือบหลังจากทดสอบออกซิเดชันครบ 13 วัฏจักรถูกทดสอบด้วยเทคนิค SEM EDS และ XRD เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบ และชนิดของออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวของชั้นเคลือบ



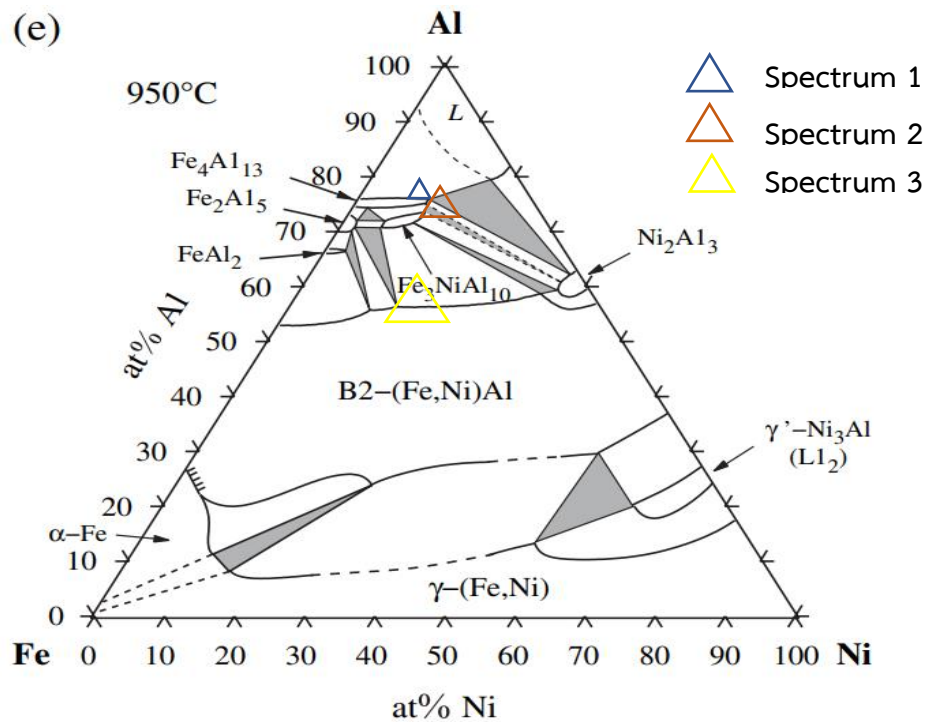
รูปที่ 23 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ และตำแหน่ง EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง undoped

ตารางที่ 6 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Undoped

Sample	Spectrum point	Elements						Expected phase
		Al	Fe	Ni	Cr	Si	Ti	
Undoped	1	76.30	13.22	6.27	4.11	-	0.10	Fe_4Al_{13}
	2	72.80	11.11	10.15	5.96	-	-	$\tau_2-Fe_3NiAl_{10}$
	3	53.63	22.78	13.90	9.12	-	0.50	$\beta-(Fe,Ni)Al$

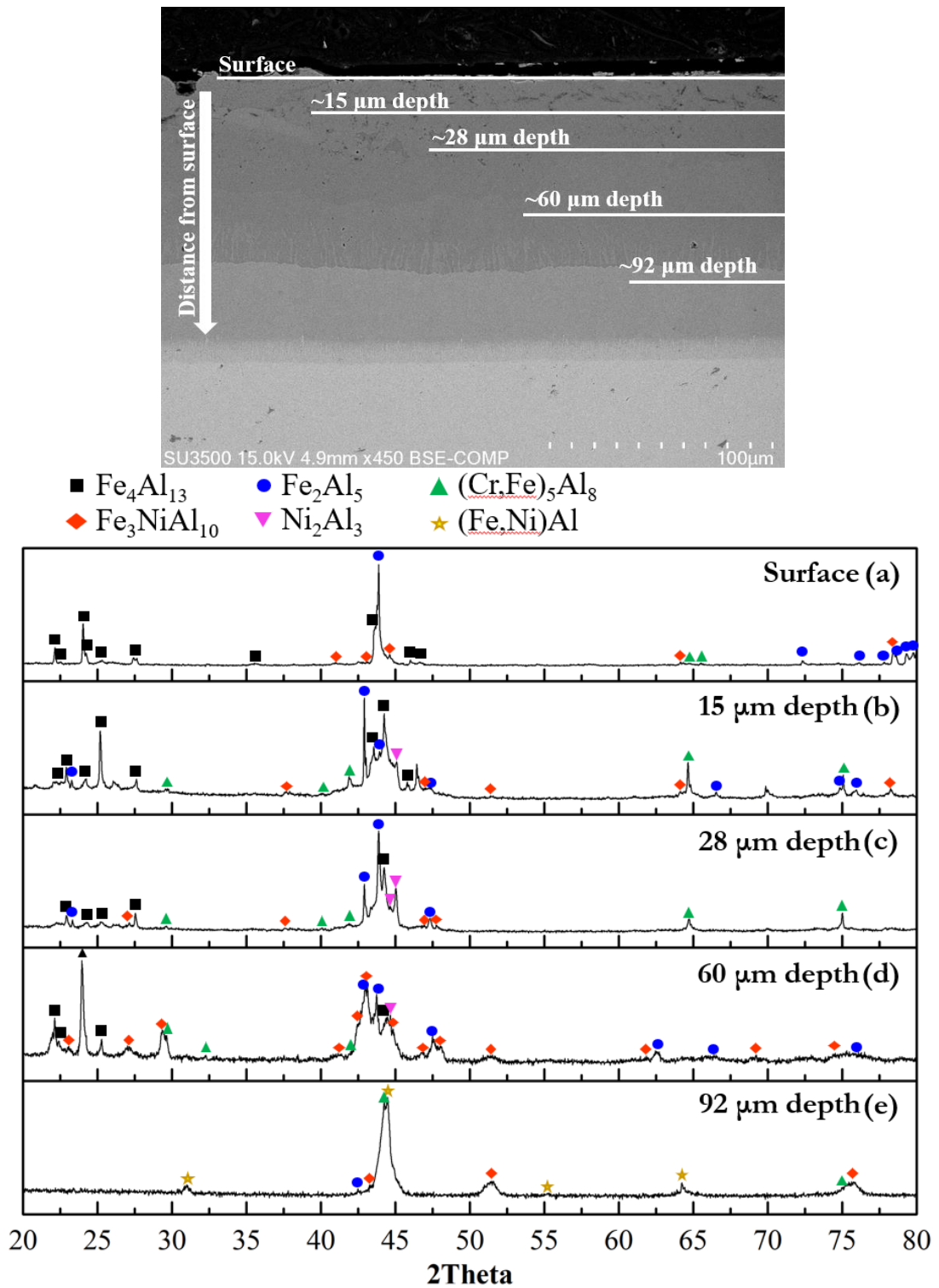
4.1 การเกิดชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมที่ไม่มีการเจือซิลิกอนบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT

โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมของตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอน (Undoped) แสดงบนรูปที่ 23 และตารางที่ 6 โดยจากรูปพบว่าชั้นเคลือบประกอบไปด้วย 3 ชั้นที่มีการแบ่งขอบเขตกันอย่างชัดเจน โดยมีความหนาของชั้นเคลือบ



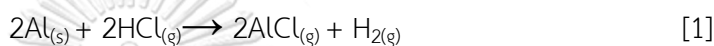
รูปที่ 24 การระบุตำแหน่งส่วนผสมทางเคมีจากผล EDS ของตัวอย่าง Undoped บนเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al ที่อุณหภูมิ 950°C [26]

ชั้นนอกเท่ากับ $86.05 \pm 1.73 \mu\text{m}$ ชั้นกลางเท่ากับ $32.74 \pm 1.60 \mu\text{m}$ และชั้น Interdiffusion zone (IDZ) เท่ากับ $9.73 \pm 1.92 \mu\text{m}$ นอกจากนี้ชั้นเคลือบชั้นนอกสามารถแบ่งออกเป็นสองบริเวณ (spectrum 1 และ spectrum 2) โดยจากผล EDS พบว่าทั้งสองบริเวณมีอัตราส่วนของ Fe:Ni แตกต่างกันในขณะที่ปริมาณธาตุ Al ของทั้งสองบริเวณมีปริมาณสูง และค่อนข้างคงที่ นอกจากนี้ยังพบรูพรุนเกิดขึ้นบริเวณส่วนบนของชั้นเคลือบชั้นนอก รูปที่ 25 (a)-(d) แสดงผล XRD ของตัวอย่างที่ไม่เจือซิลิกอน ณ ตำแหน่งความลึกแตกต่างกันจากพื้นผิว ซึ่งจากผลจะเห็นว่าชั้นเคลือบชั้นนอก (0-60 μm) ประกอบไปด้วยสารประกอบเชิงโลหะเหล็ก-อะลูมิเนียมหลายชนิด อาทิ $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ Fe_2Al_5 และ $\text{T}_2\text{-Fe}_3\text{NiAl}_{10}$ ซึ่งเป็นเฟสที่มีปริมาณ Al สูง (Al-rich) ตามเฟสไดอะแกรม Fe-Ni-Al ดังที่แสดงบนรูปที่ 24 นอกจากนี้ยังพบ $(\text{Cr,Fe})_5\text{Al}_8$ บนชั้นเคลือบซึ่งเกิดจากขีดจำกัดการละลายที่ต่ำของ Cr ในสารประกอบเหล็กอะลูมิเนียมในเฟสดังกล่าว [33] ซึ่งส่งผลให้ Cr แยกออกมา และเกิดเป็นสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียม และยังพบ Ni_2Al_3 และ $\text{T}_2\text{-Fe}_3\text{NiAl}_{10}$ ที่บริเวณด้านในของชั้นเคลือบชั้นนอก เนื่องจากความสามารถในการละลายของ Ni ใน Fe_2Al_5 ต่ำกว่าใน $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ ตามเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al [26, 34, 35]

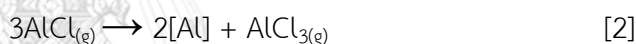


รูปที่ 25 ผล XRD ณ ตำแหน่งลึกแตกต่างกันลงในชั้นเคลือบของตัวอย่าง Undoped

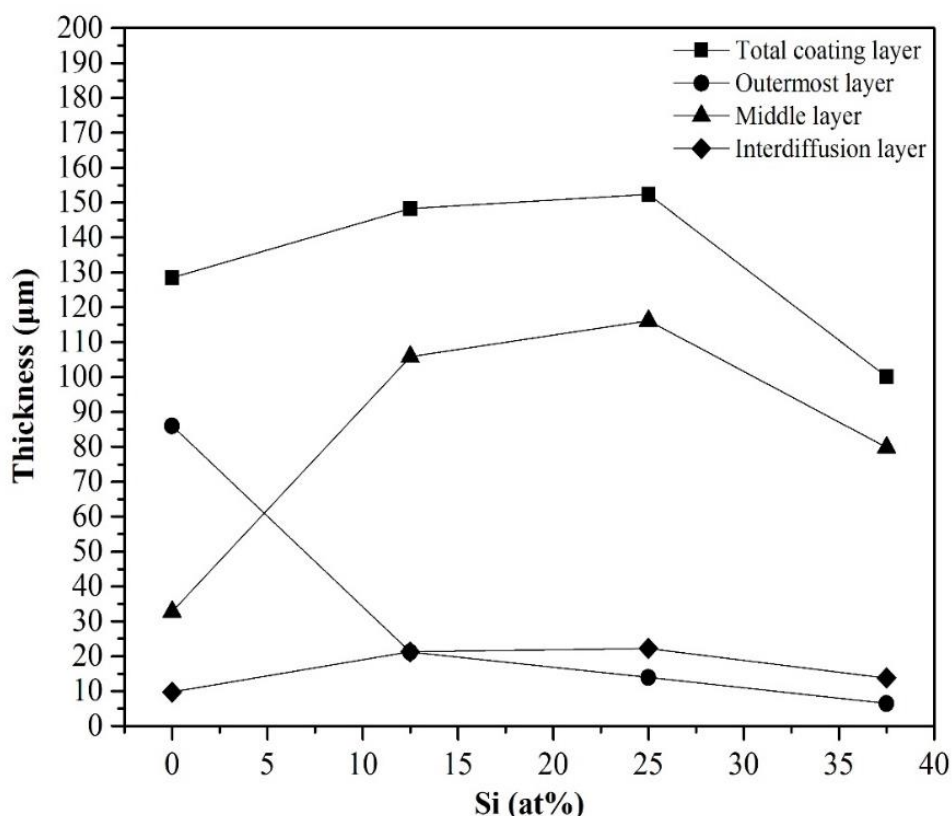
รูปที่ 25 (e) แสดงผล XRD ที่ตำแหน่งชั้นเคลือบชั้นกลาง ซึ่งจากผลแสดงให้เห็นว่าชั้นเคลือบชั้นกลางประกอบไปด้วยสารประกอบเชิงโลหะ β -(Fe,Ni)Al เป็นหลัก และผล XRD แบบจุด Spectrum 3 บ่งชี้ว่า β -(Fe,Ni)Al มีส่วนผสมทางเคมีแบบ hyperstoichiometric ดังนั้นจากผลที่กล่าวสามารถสรุปได้ว่าในช่วงต้นของกระบวนการอะลูมิเนียมในซึ่งการเกิดชั้นเคลือบถูกควบคุมโดยการแพร่ของ Al เข้าไปในโลหะเนื้อพื้นเป็นหลัก ส่งผลให้เกิดสารประกอบเชิงโลหะ Al-rich เฟส ซึ่งพฤติกรรมในลักษณะนี้เคยเกิดขึ้น และถูกรายงานในงานวิจัยของ S.Leelachao และคณะ [36] ซึ่งได้ทำการศึกษาการทำอะลูมิเนียมในซึ่งบน IN825 ที่อุณหภูมิ 700-900°C โดย Al ในผงอะลูมิเนียมในซึ่งไปทำปฏิกิริยากับ Activator chloride และเกิดเป็นสารประกอบ Al-chloride ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สตามปฏิกิริยาที่ 1 [24]



จากนั้นสารประกอบ Al-chloride จะแพร่ไปยังพื้นผิวของโลหะเนื้อพื้น และเกิดปฏิกิริยา deposition ซึ่งได้อะตอมของ Al เป็นผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นบนผิวของโลหะเนื้อพื้นตามปฏิกิริยา 2 [24] และ Al ที่เกิดขึ้นบนผิวจะแพร่เข้าไปในโลหะเนื้อพื้นแบบ Solid state diffusion ซึ่ง Al ที่แพร่เข้าไปจะเกิดปฏิกิริยากับธาตุในโลหะเนื้อพื้น และเกิดเป็นสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียม



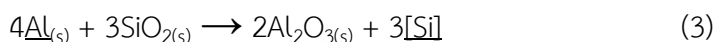
เนื่องจากโลหะเนื้อพื้น IN800HT มี Fe เป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นสารประกอบเชิงโลหะที่เกิดขึ้นจึงเป็นเหล็ก-อะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบหลัก และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเกิดการแพร่ของ Ni ออกจากโลหะเนื้อพื้น การแพร่ของ Ni ส่งผลให้เกิดชั้น IDZ ขึ้นได้ชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียม [27, 37, 38] และทำให้สารประกอบเชิงโลหะเหล็ก-อะลูมิเนียมที่ติดกับชั้น IDZ มีปริมาณ Ni สูงขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิด hyperstoichiometric β -(Fe,Ni)Al ขึ้น [26, 34, 35] และสารประกอบเชิงโลหะดังกล่าวมีทิศทางในการโตออกจากโลหะเนื้อพื้น ทำให้เกิดโครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบที่ประกอบไปด้วย 3 ชั้นย่อย ซึ่งพฤติกรรมการเกิดชั้นเคลือบในลักษณะนี้มักจะเกิดขึ้นในกระบวนการอะลูมิเนียมในซึ่งแบบ single-step high-activity aluminizing ที่ใช้ผง Al บริสุทธิ์เป็น Al source [27, 37, 38]



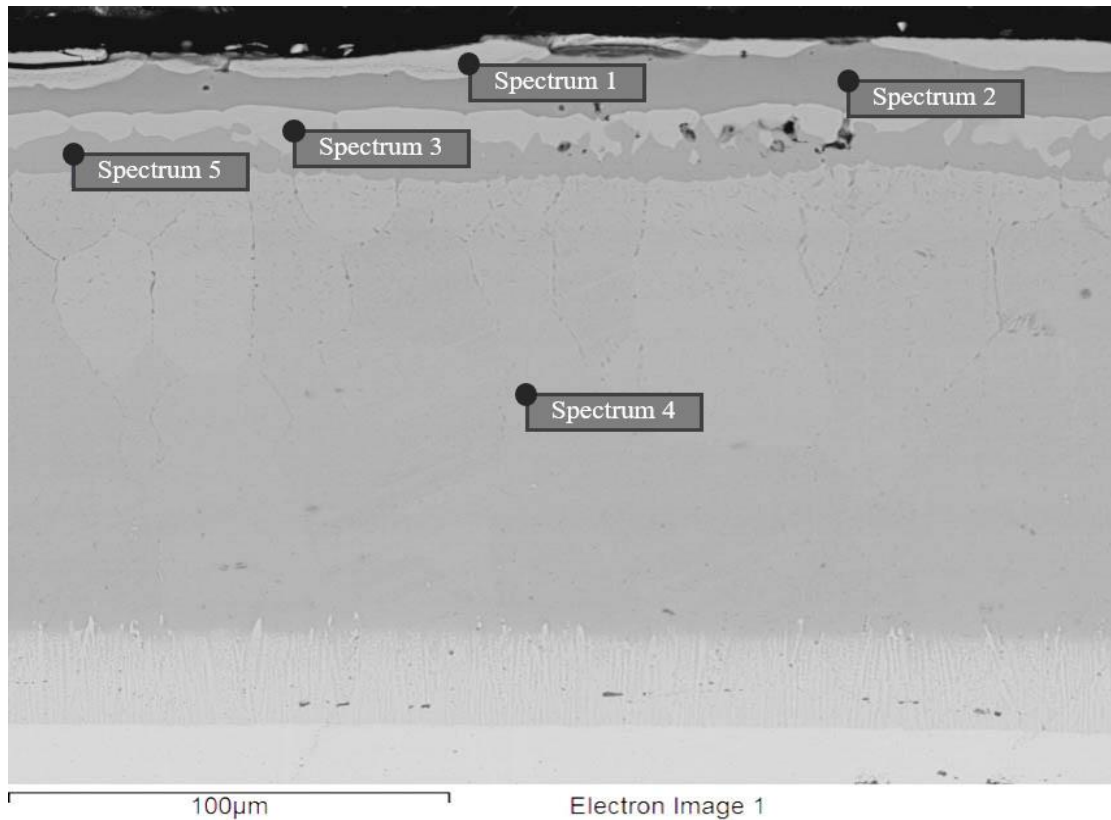
รูปที่ 26 ความหนาของชั้นเคลือบ และผลกระทบของการเจือซิลิกอนต่อความหนาของชั้นเคลือบ

4.2 ผลกระทบของการเจือซิลิกอน และปริมาณการเจือซิลิกอนต่อการเกิดชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมที่บนโลหะผสมพิเศษ IN800HT

ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ถูกเติมลงในกระบวนการอะลูมิเนียมในปริมาณ 12.5 at% (Al-12.5Si) 25.0 at% (Al-25.0Si) และ 37.5 at% (Al-37.5Si) ตามอัตราส่วนโมลของ $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ ซึ่งปริมาณ Si ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง SiO_2 และ Al คือ ปริมาณที่หลงเหลือหลังจากถูกใช้ในปฏิกิริยารีดักชันตามปฏิกิริยาที่ 3



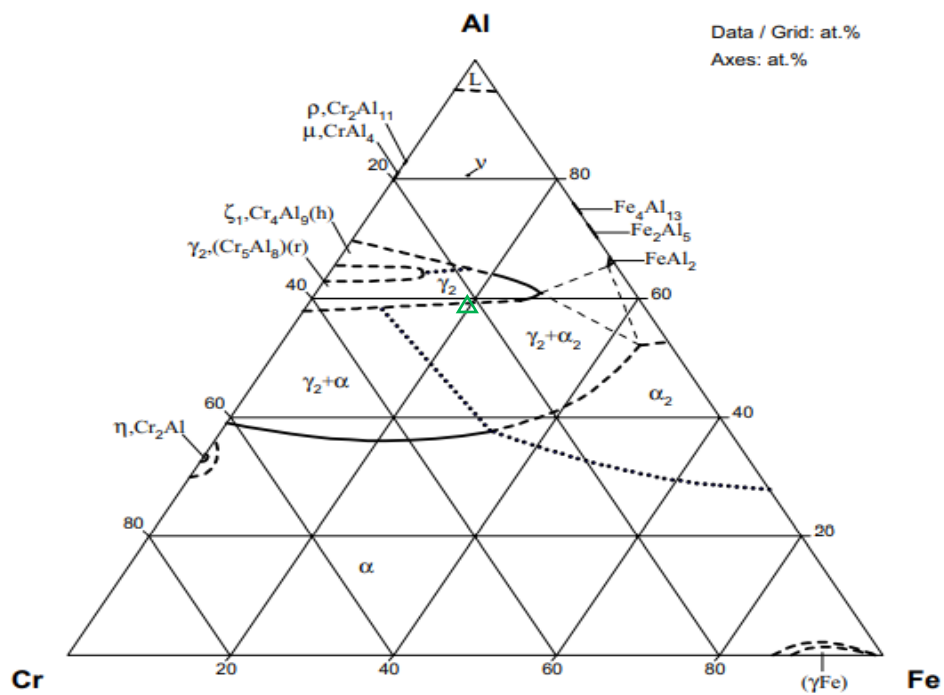
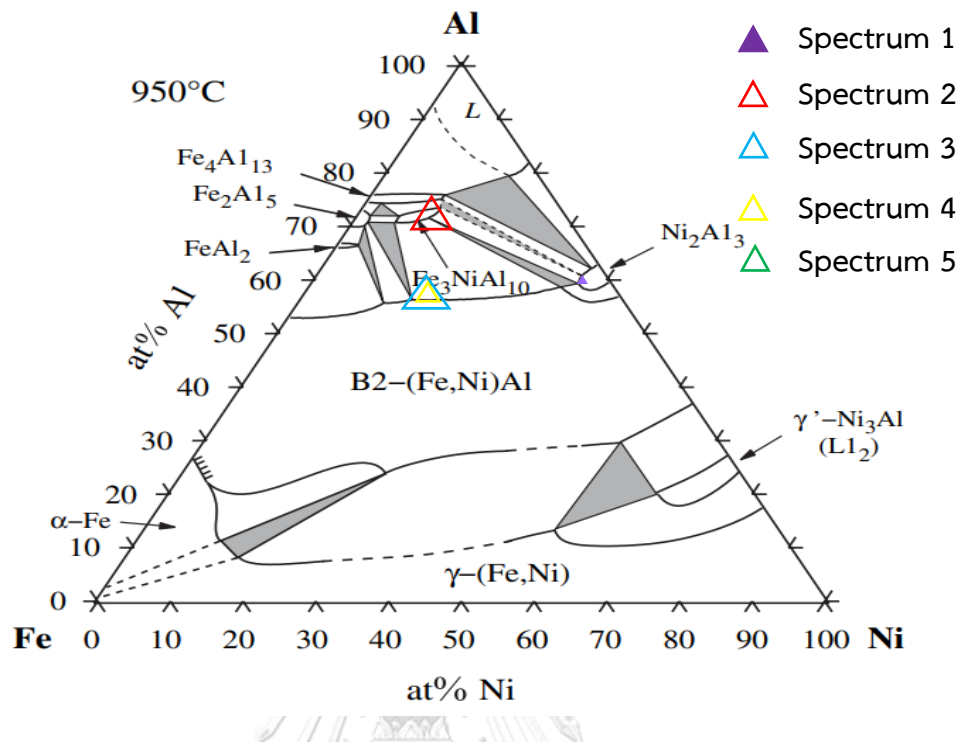
ผลกระทบของการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงต่อความหนาของชั้นเคลือบถูกแสดงไว้บนรูปที่ 26 โดยจากรูปจะเห็นว่าในตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอนจะมีความหนาของชั้นเคลือบชั้นกลางมากที่สุดเนื่องจากชั้นเคลือบชั้นกลางมีความเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยยะสำคัญ ในขณะที่ชั้นเคลือบชั้นนอกมีความหนาลดลง นอกจากนี้ชั้น IDZ ยังมีความหนาเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเจือซิลิกอนโดยการเพิ่มของความหนาชั้น IDZ นี้ให้เห็นว่ามีการแพร่ของ Ni ออกจากโลหะเนื้อพื้นมากขึ้น



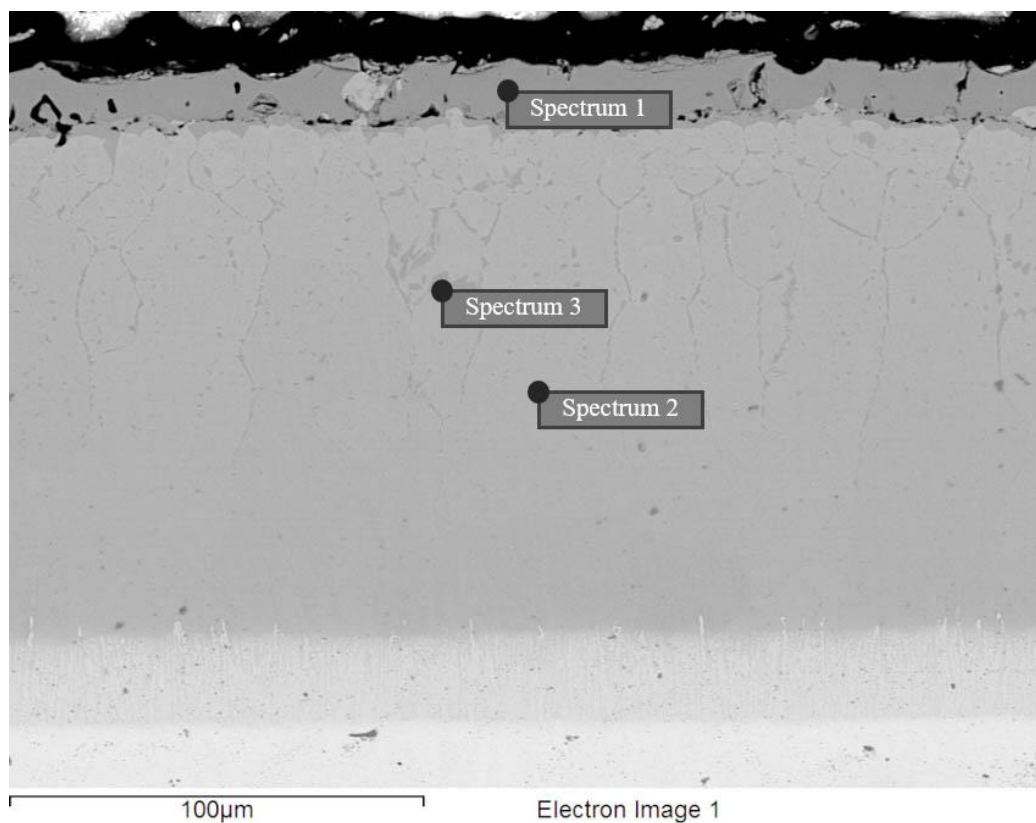
รูปที่ 27 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ และตำแหน่ง EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง AL-12.5Si

ตารางที่ 7 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง AL-12.5Si

Sample	Spectrum point	Elements						Expected phase
		Al	Fe	Ni	Cr	Si	Ti	
AL-12.5Si	1	59.65	2.79	35.87	0.94	0.75	-	Ni_2Al_3
	2	69.60	16.06	7.17	5.63	1.54	-	$\tau_2-Fe_3NiAl_{10}$
	3	52.52	23.91	13.69	8.83	1.03	-	$\beta-(Fe,Ni)Al$
	4	52.89	23.00	14.71	8.57	0.83	-	$\beta-(Fe,Ni)Al$
	5	57.65	18.62	0.99	20.66	2.08	-	$(Cr,Fe)_5Al_8$



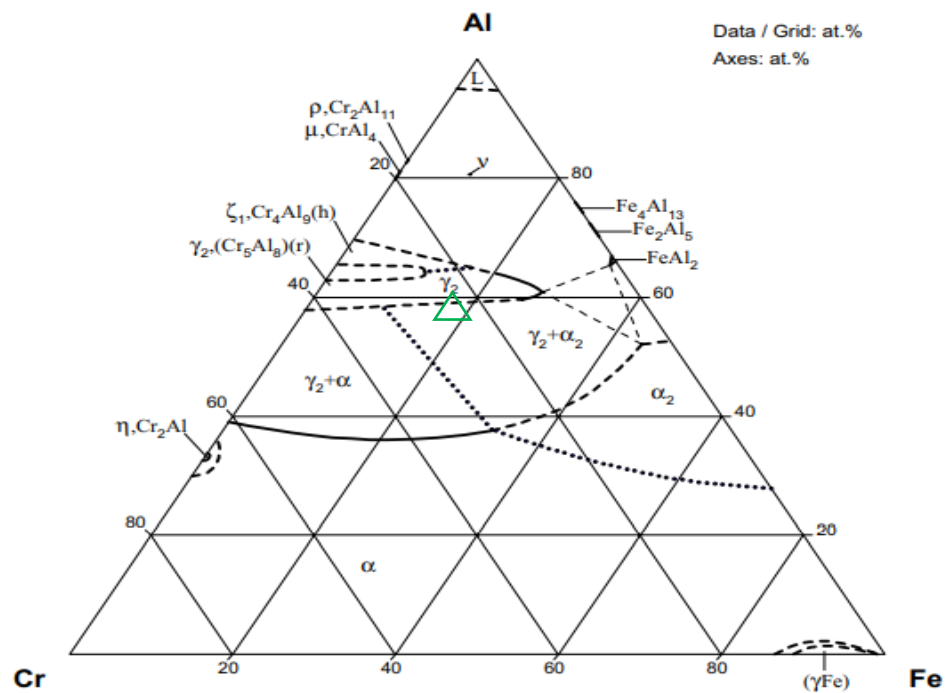
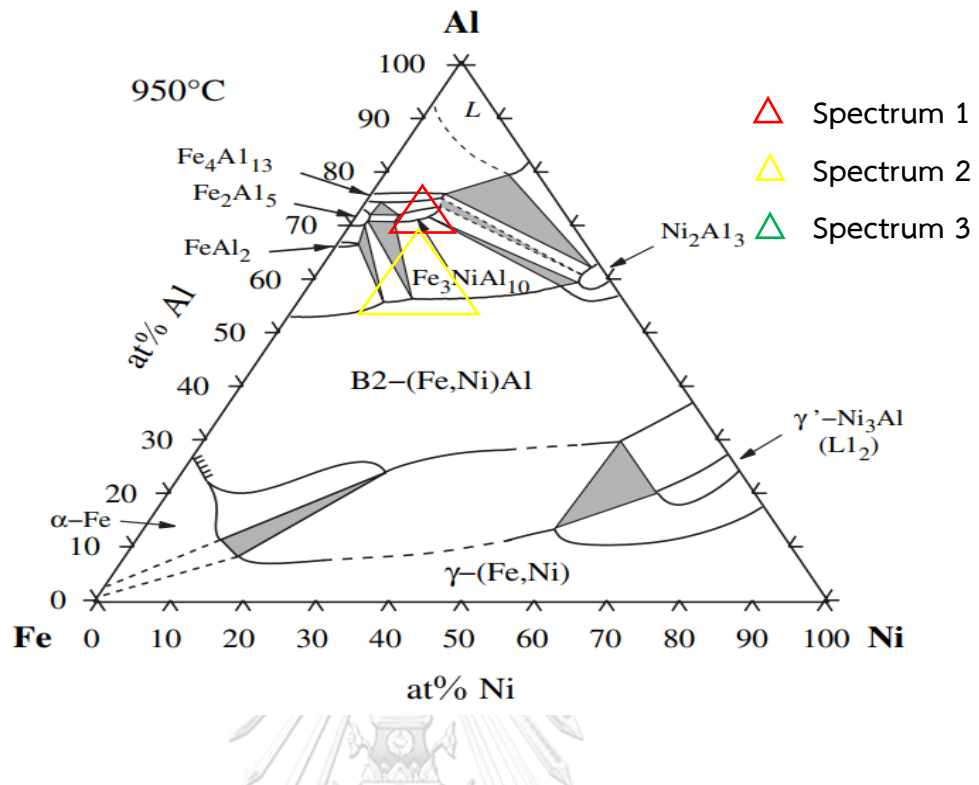
รูปที่ 28 การระบุตำแหน่งส่วนผสมทางเคมีจากผล EDS ของตัวอย่าง AL-12.5Si บนเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al ที่อุณหภูมิ 950°C และ Fe-Cr-Al ที่อุณหภูมิ 900°C [26, 39]



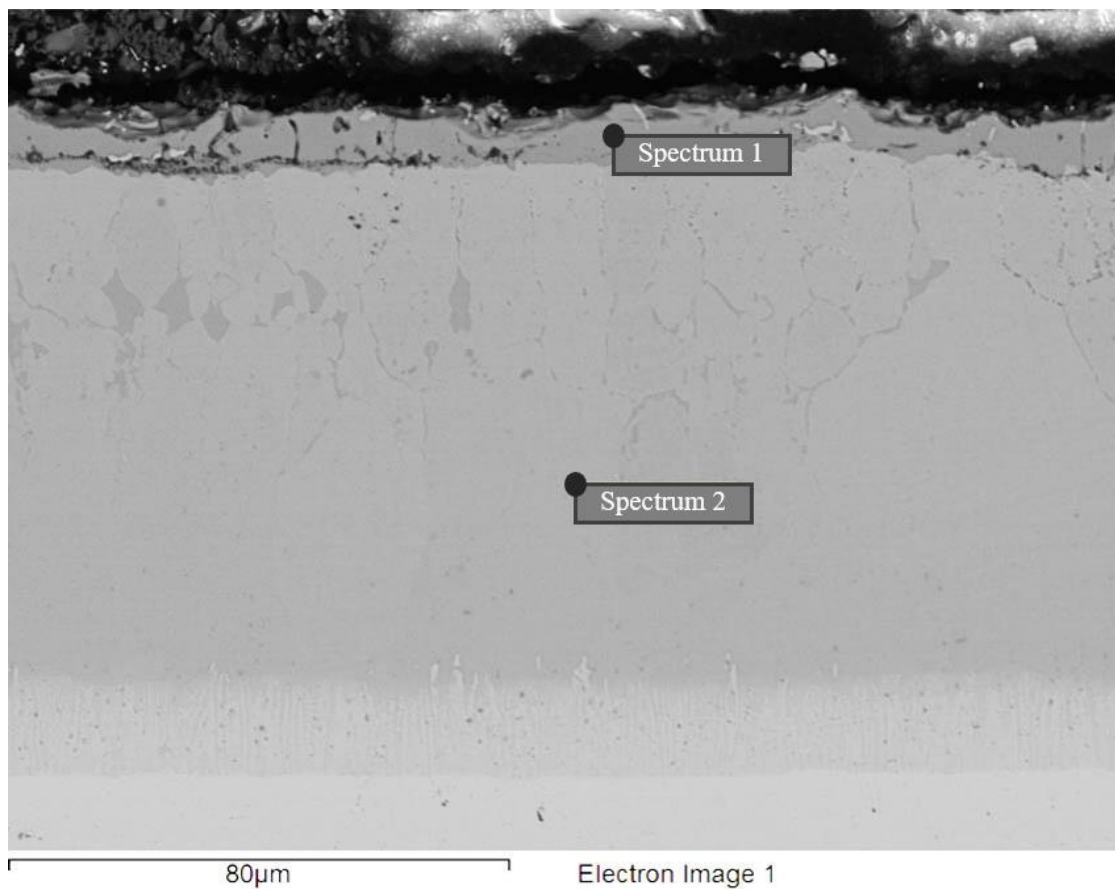
รูปที่ 29 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ และตำแหน่ง EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-25.0Si

ตารางที่ 8 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-25.0Si

Sample	Spectrum point	Elements						Expected phase
		Al	Fe	Ni	Cr	Si	Ti	
Al-25.0Si	1	68.47	16.91	6.53	5.73	2.40	-	τ_2 -Fe ₃ NiAl ₁₀
	2	53.45	17.90	8.36	14.96	2.42	2.90	β -(Fe,Ni)Al
	3	56.51	16.24	1.33	22.33	3.67	-	(Cr,Fe) ₅ Al ₈



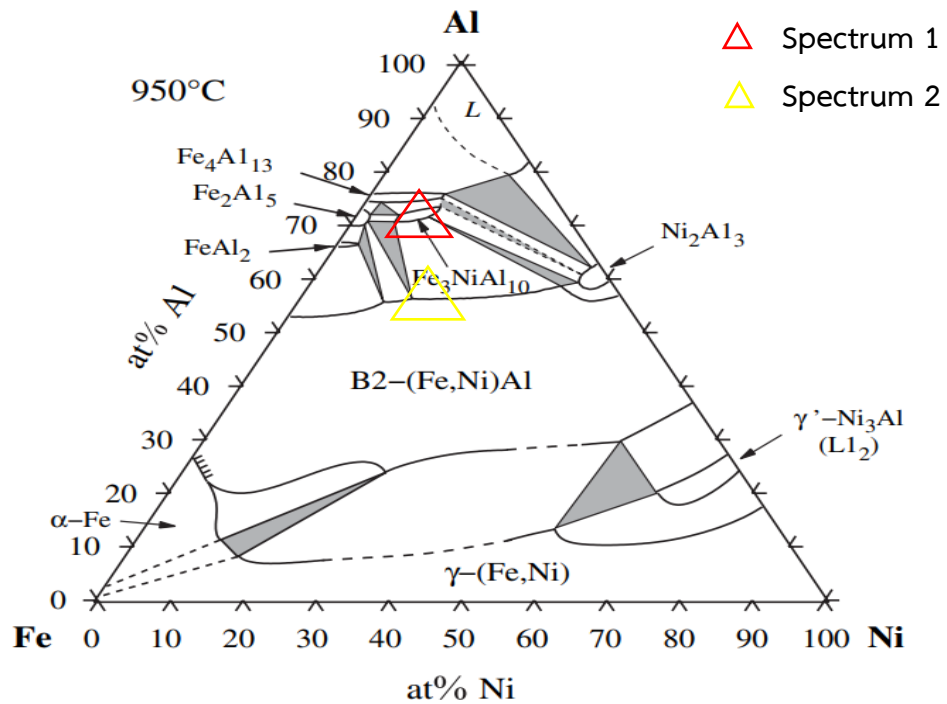
รูปที่ 30 การระบุตำแหน่งส่วนผสมทางเคมีจากผล EDS ของตัวอย่าง AL-25.0Si บนเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al ที่อุณหภูมิ 950°C และ Fe-Cr-Al ที่อุณหภูมิ 900°C [26, 39]



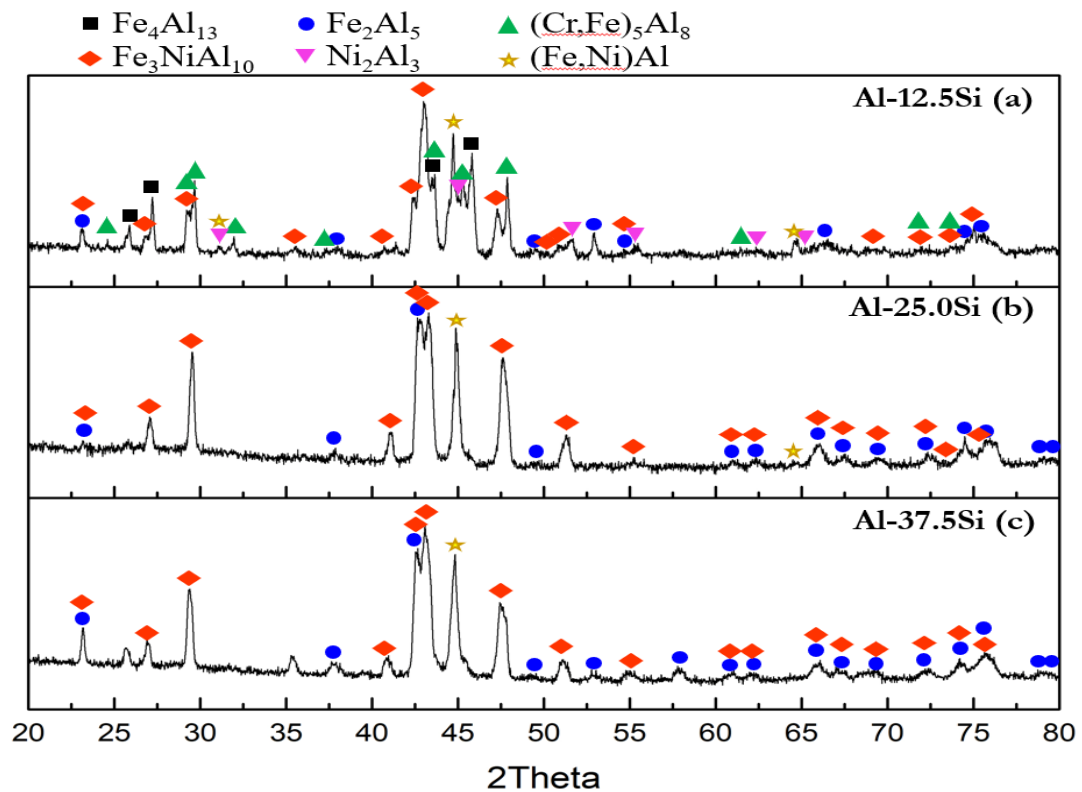
รูปที่ 31 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ และตำแหน่ง EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-37.5Si

ตารางที่ 9 องค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS แบบจุด (EDS point analysis) ของตัวอย่าง Al-37.5Si

Sample	Spectrum point	Elements						Expected phase
		Al	Fe	Ni	Cr	Si	Ti	
Al-37.5Si	1	67.74	16.99	6.67	6.10	2.51	-	τ_2 -Fe ₃ NiAl ₁₀
	2	52.02	22.73	14.62	8.95	1.68	-	β -(Fe,Ni)Al



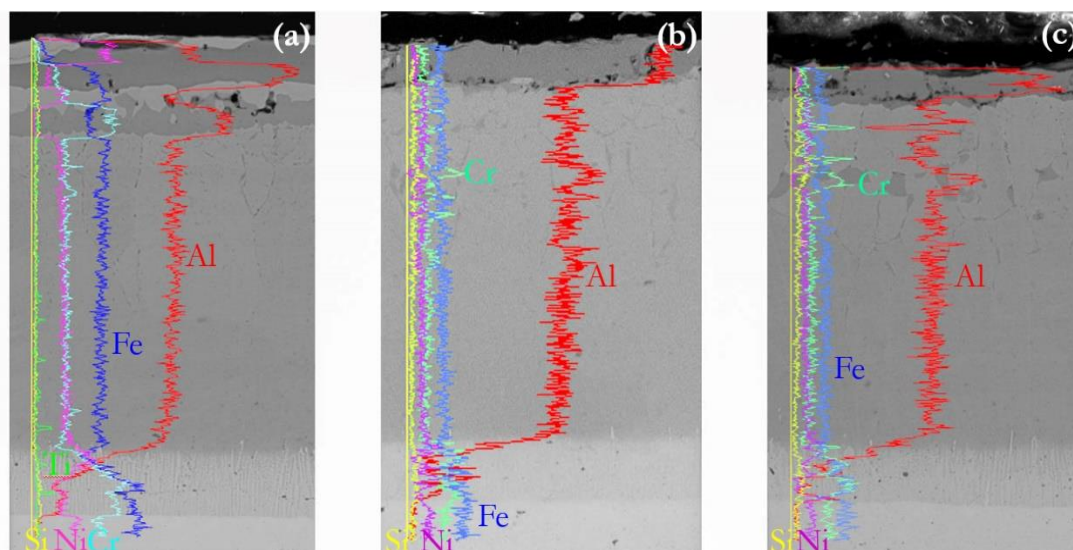
รูปที่ 32 การระบุตำแหน่งส่วนผสมทางเคมีจากผล EDS ของตัวอย่าง Al-37.5Si บนเฟสไดอะแกรมของ Fe-Ni-Al ที่อุณหภูมิ 950°C [26]



รูปที่ 33 ผล XRD ที่ตำแหน่งผิวของตัวอย่างของตัวอย่าง (a) Al-12.5Si, (b) Al-25.0Si and (c) Al-37.5Si.

จากรูปที่ 27 28 และ 33 และตารางที่ 7 แสดงให้เห็นว่าชั้นเคลือบชั้นนอกของตัวอย่าง Al-12.5Si ประกอบไปด้วยสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมหลายชนิด อาทิ Ni_2Al_3 (spectrum 1), $\tau_2\text{-Fe}_3\text{NiAl}_{10}$ (spectrum 2), $\beta\text{-(Fe,Ni)Al}$ (spectrum 3) and $(\text{Cr,Fe})_5\text{Al}_8$ (spectrum 5) ซึ่งอาจเกิดจากความเร็วในการแพร่ของ Fe และ Ni ไม่เท่ากัน ในขณะที่ตัวอย่าง Al-25.0Si และ Al-37.5Si มีชั้นเคลือบชั้นนอกที่ประกอบไปด้วย $\tau_2\text{-Fe}_3\text{NiAl}_{10}$ และ Fe_2Al_5 นอกจากนี้ปริมาณ Al ที่พบบนชั้นเคลือบชั้นนอกมีปริมาณลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เจือซิลิกอนดังแสดงบนรูปที่ 29 ถึง 33 และตารางที่ 8 และ 9

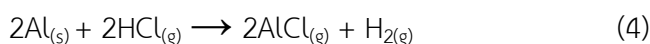
จากผล EDS (ตารางที่ 7-9) แสดงให้เห็นว่าชั้นเคลือบชั้นกลางของทั้ง 3 ตัวอย่างมีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกัน ดังนั้นการทดสอบชิ้นงานด้วยเครื่องมือ XRD ในลักษณะขัดลึกลงผิวจึงเลือกทำเพียง 1 ตัวอย่างเท่านั้น ซึ่งจากรูปที่ 35 แสดงผล XRD ลึกลงไปในชั้นเคลือบของตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอน 25.0 at% ซึ่งจากผลพบว่าชั้นเคลือบชั้นกลางประกอบไปด้วยสารประกอบเชิงโลหะ hyperstoichiometric $\beta\text{-(Fe,Ni)Al}$ ซึ่งคล้ายกับตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอน แม้ว่าที่ความลึก 83 μm จากพื้นผิวยังคงพบ $\text{Fe}_3\text{NiAl}_{10}$ เนื่องจากที่ความลึกจากพื้นผิว 127 μm พบเพียงสารประกอบ hyperstoichiometric $\beta\text{-(Fe,Ni)Al}$ ชนิดเดียว ดังนั้นชั้นเคลือบชั้นกลางของตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอนมีสารประกอบเชิงโลหะ hyperstoichiometric $\beta\text{-(Fe,Ni)Al}$ เป็นองค์ประกอบหลักคล้ายกับตัวอย่างที่ไม่เจือซิลิกอน ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์ของตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอนเกิดจากการแพร่ของ Al เข้าสู่โลหะเนื้อพื้นเป็นหลัก

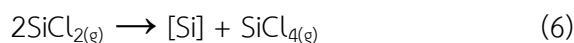
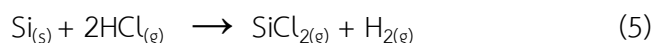


รูปที่ 34 ผลการวิเคราะห์ EDS แบบเส้น (EDS line scan) ของตัวอย่าง (a) Al-12.5Si, (b) Al-25.0Si and (c) Al-37.5Si.

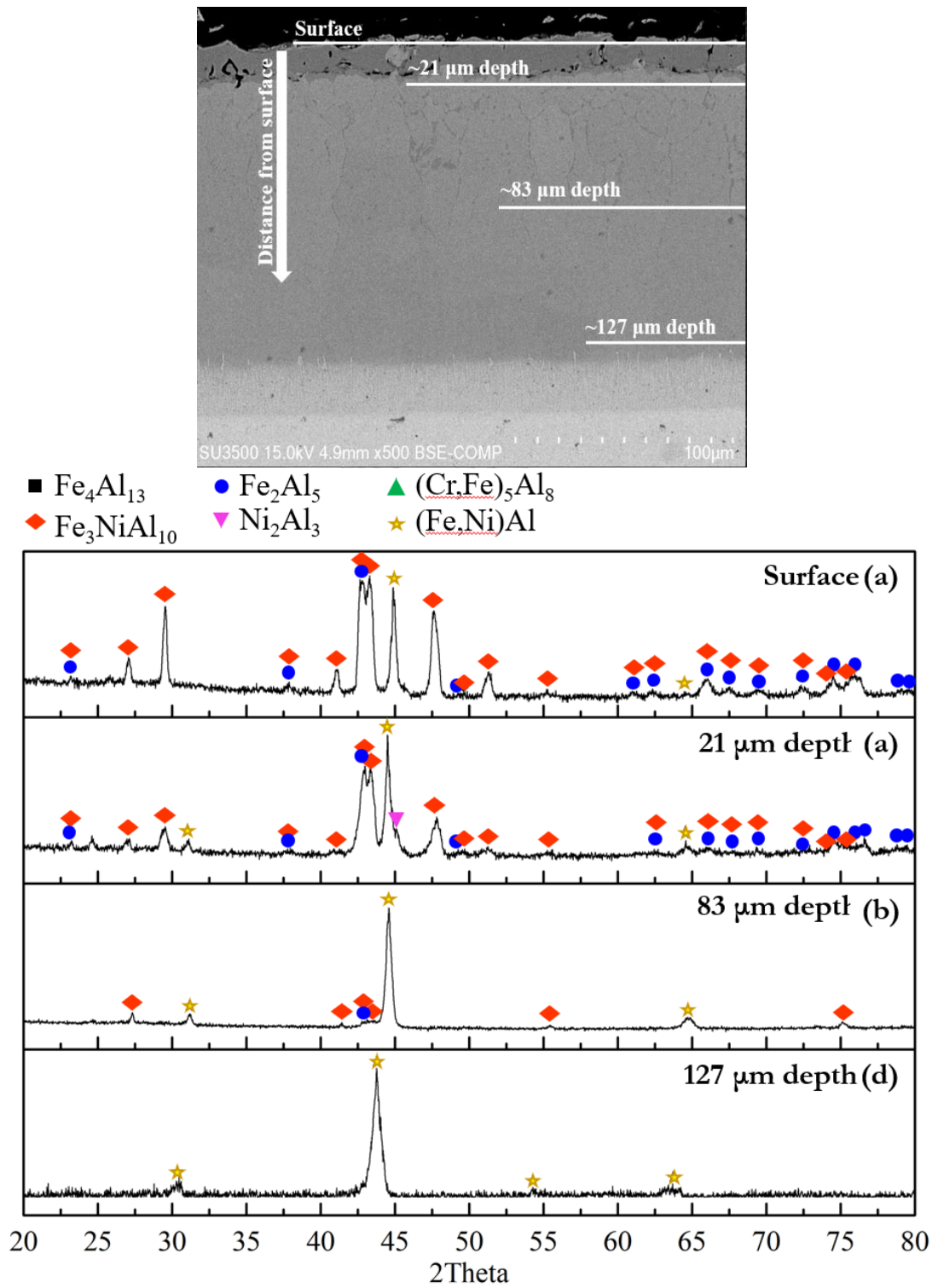
จากตารางที่ 7-9 ซึ่งแสดงผล EDS ของตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอนโดยจากผลพบว่าปริมาณซิลิกอนที่พบบนชั้นเคลือบมีค่าน้อยกว่า 5 at% นอกจากนี้ซิลิกอนที่พบบนชั้นเคลือบจะมีปริมาณสูงกว่าบริเวณอื่นในบริเวณ IDZ และบนตะกอนสีเทาเข้มที่มีปริมาณ Cr สูงซึ่งปรากฏบนชั้นเคลือบชั้นกลางของตัวอย่าง Al-25.0Si และ Al-37.5Si โดยแสดงบนรูปที่ 34 และ EDS spectrum 3 ของตัวอย่าง Al-25.0Si ดังนั้นการพบซิลิกอนในชั้นเคลือบสารประกอบโลหะเชิงซ้อนเป็นการยืนยันว่าสามารถเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมซึ่งโดยใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์เป็นแหล่งกำเนิดซิลิกอนได้

จากผลการทดลอง และการวิเคราะห์ที่กล่าวมาข้างต้นของตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอนซึ่งบ่งชี้ให้เห็นว่า SiO_2 ที่เติมลงไปผงอะลูมิเนียมซึ่งถูกรีดิวซ์ด้วย Al ในระหว่างกระบวนการอะลูมิเนียมซึ่งจะได้ Si เป็นผลิตภัณฑ์ตามปฏิกิริยาที่ 3 จากนั้น Al ที่เหลือจากการรีดิวซ์ SiO_2 และ Si ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ 3 จะไปเกิดปฏิกิริยากับ Chloride activator และเกิดเป็นสารประกอบ AlCl_x และ SiCl_x ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สตามปฏิกิริยาที่ 4 และ 5 [24] จากนั้นสารประกอบ AlCl_x และ SiCl_x แพร่ไปยังพื้นผิวของโลหะเนื้อพื้น และเกิดปฏิกิริยา deposition ซึ่งได้อะตอมของ Al และ Si เป็นผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นบนผิวของโลหะเนื้อพื้นตามปฏิกิริยา 2 และ 6 [24] จากนั้น Al และ Si ที่เกิดขึ้นบนผิวจะแพร่เข้าไปในโลหะเนื้อพื้นแบบ Solid state diffusion คล้ายกับการเกิดขึ้นเคลือบของตัวอย่างที่ไม่เจือซิลิกอน



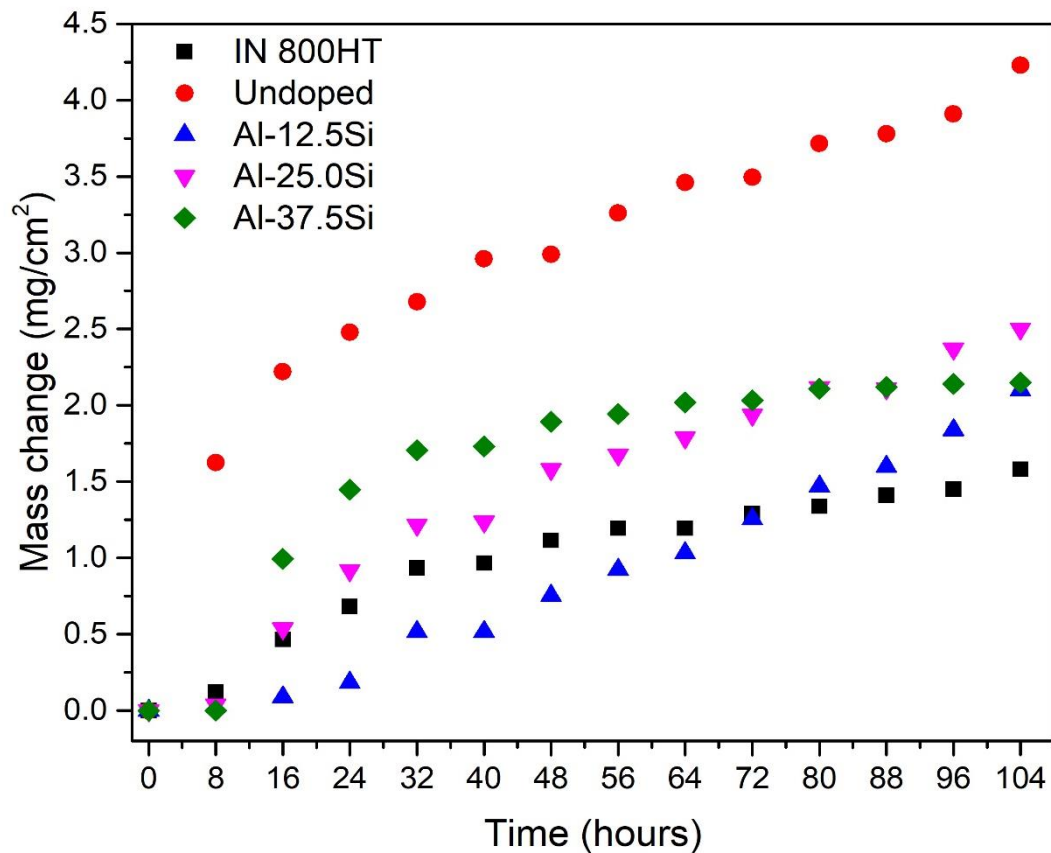


อย่างไรก็ตามสารประกอบ SiCl_x ที่เกิดขึ้นจะมีค่าความดันย่อยที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับ AlCl_x [24, 40, 41] ที่มีสถานะเป็นแก๊สเช่นเดียวกัน ด้วยเหตุนี้ปริมาณ Si ที่พบบนชั้นเคลือบจึงมีปริมาณน้อยกว่า 5 at% นอกจากนี้เมื่อปริมาณ SiO_2 ที่เติมลงในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงเพิ่มขึ้น พบว่าชั้นเคลือบชั้นนอกที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วยเฟสที่มีปริมาณ Al น้อยลงเนื่องจากปริมาณ Al ที่พบบนชั้นเคลือบมีปริมาณน้อยลง ดังนั้นแอกทิวิตี (activity) ของ Al สามารถทำให้ลดลงได้โดยการเติม SiO_2 ในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงเพราะปฏิกิริยารีดักชัน หรือการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนของแก๊สในระบบระหว่าง $\text{SiCl}_x:\text{AlCl}_x$ และสาเหตุนี้ยังสามารถนำไปอธิบายการลดลงของความหนาชั้นเคลือบของตัวอย่าง Al-37.5Si [42] นอกจากนี้เนื่องจากการเกิดขึ้น IDZ เกิดจากการแพร่ออกจากโลหะเนื้อพื้นของ Ni ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของชั้น IDZ อาจจะไปบ่งชี้ถึงการแพร่ของ Ni ออกจากโลหะเนื้อพื้นมากขึ้น ซึ่งส่งผลชั้นเคลือบชั้นกลางมีความหนามากขึ้นตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามพฤติกรรมนี้เป็นเพียงสมมุติฐานเพียงเท่านั้น ซึ่งอาจจะต้องศึกษา และหาข้อมูลเพิ่มเติมในอนาคต



รูปที่ 35 ผล XRD ณ ตำแหน่งลึกแตกต่างกันลงในชั้นเคลือบของตัวอย่าง Al-25.0Si

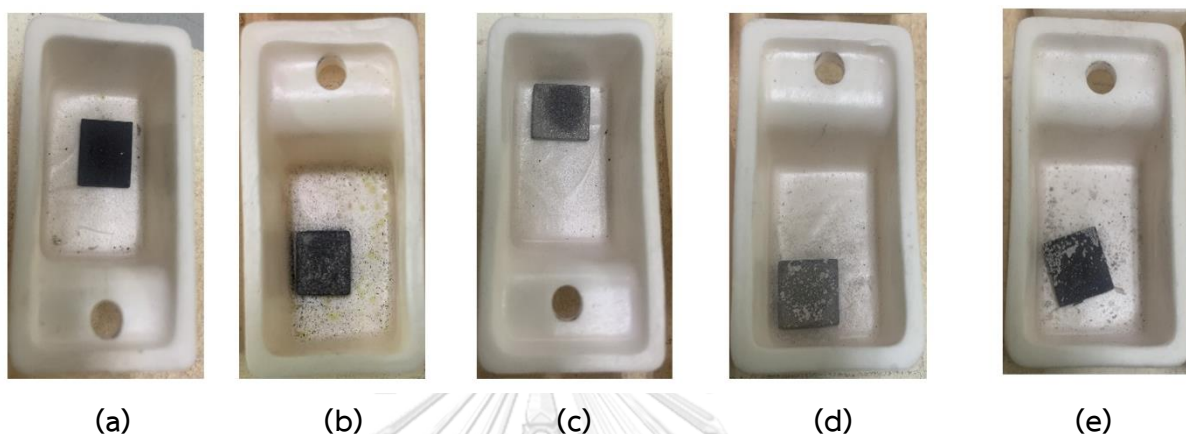
4.3 ผลออกซิเดชัน และพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน



รูปที่ 36 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังจากทดสอบออกซิเดชันแบบวัฏจักร จำนวน 13 รอบที่อุณหภูมิ 1000°C ของโลหะผสมพิเศษ IN800HT ■ ตัวอย่าง Undoped ● ตัวอย่าง Al-12.5Si ▲ ตัวอย่าง Al-25.0Si ▼ และตัวอย่าง Al-37.5Si ◆

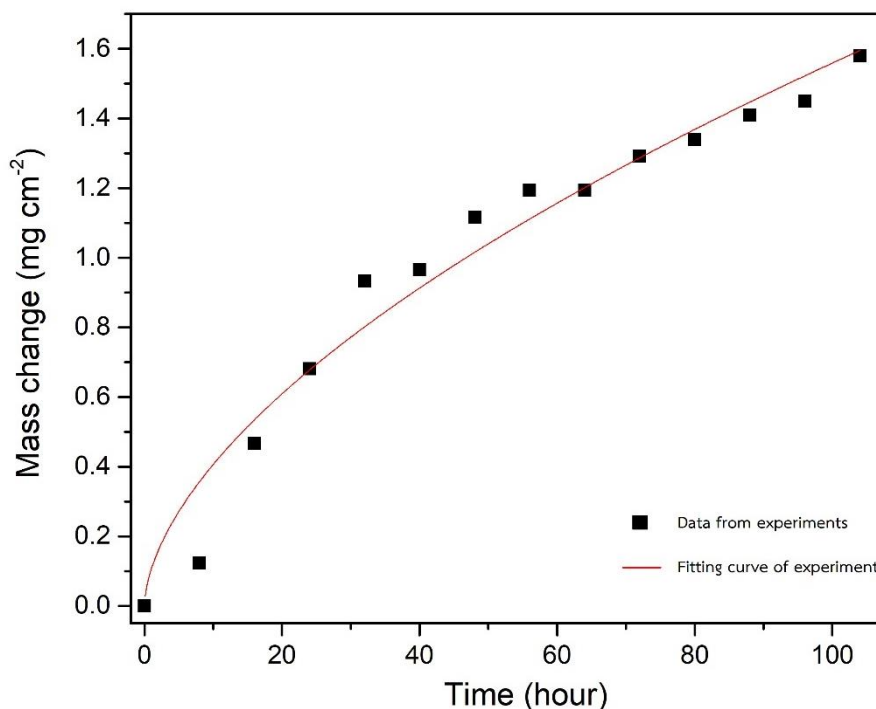
โลหะผสมพิเศษ IN800HT และตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และมีการเจือซิลิกอนถูกนำไปทดสอบออกซิเดชันแบบวัฏจักรที่อุณหภูมิ 1000°C โดยผลการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักหลังจากทดสอบออกซิเดชันแสดงบนรูปที่ 36 ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าตัวอย่างตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และมีการเจือซิลิกอนมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นสูงกว่าโลหะผสมพิเศษ IN800HT แม้ว่าตัวอย่าง Al-12.5Si จะมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นน้อยที่สุดหลังจากทดสอบออกซิเดชันในช่วงวัฏจักรที่ 1-8 ก็ตาม โดยการเพิ่มน้ำหนักที่สูงของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และมีการเจือซิลิกอน 25.0 at% และ 37.5 at% มีสาเหตุมาจากการเกิดการหลุดล่อน (spallation) ในช่วงต้นของการทดสอบออกซิเดชันแบบวัฏจักร (วัฏจักรที่ 1 ถึง 4) ดังที่แสดงบนรูปที่ 37 ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการมีรูพรุนปรากฏอยู่บนชั้นนอกของชั้นเคลือบ โดยการมีอยู่ของรูพรุนนี้ส่งผลให้ตัวออกซิไดซ์ที่เป็นโมเลกุล เช่น O₂ สามารถแพร่ผ่านรูพรุนที่มีอยู่บนชั้นเคลือบ และเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมที่อยู่ใต้ผิวชั้นเคลือบได้ นอกจากนี้ถ้า

เปรียบเทียบเฉพาะตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และเจือซิลิกอนจะเห็นว่าตัวอย่าง Undoped ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอนมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นสูงกว่าตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอน ดังนั้นการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงจะช่วยเพิ่มความต้านทานการเกิดออกซิเดชันในสภาวะภายใต้บรรยากาศทั่วไปที่อุณหภูมิ 1000°C



รูปที่ 37 ลักษณะทางกายภาพของ IN800HT(a) Undoped(b) Al-12.5Si(c) Al-25.0Si(d) และ Al-37.5Si(e) หลังจากผ่านการทดสอบออกซิเดชัน 4 วัฏจักร ตารางที่ 10 จลนศาสตร์ และอัตราการเกิดออกซิเดชัน

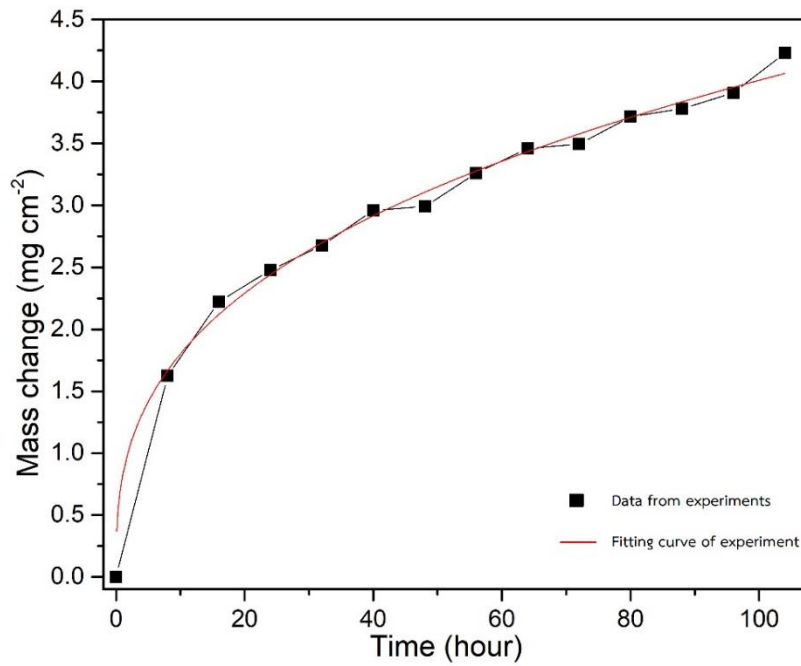
Specimens	ความสัมพันธ์ของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาการทดสอบออกซิเดชันในรูปของสมการ Power law, $y=ax^n$	Correlation coefficient, R
INCOLOY 800HT	$y = 0.11x^{0.58}$	0.9507
Undoped	$y = 0.81x^{0.35}$	0.9895
Al-12.5Si	$y = 0.02x$	0.9929
Al-25.0Si	$y_{1-4} = 0.04x, y_{5-13} = 0.018x$	0.9591, 0.9725
Al-37.5Si	$y_{1-3} = 0.09x, y_{4-13} = 0.8x^{0.21}$	0.9555, 0.9582



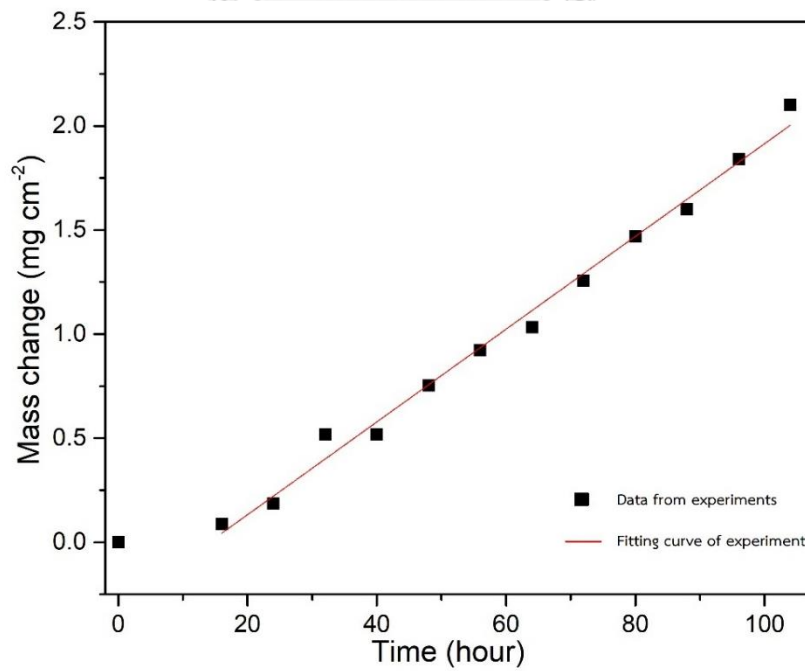
รูปที่ 38 ผลออกซิเดชันโลหะผสมพิเศษ IN800HT พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

จากตารางที่ 10 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาการทดสอบ ออกซิเดชันที่ได้จากการ fit curve ของกราฟผลออกซิเดชัน (รูปที่ 38 ถึง 41) ของโลหะผสมพิเศษ IN800HT และตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมซึ่งไม่มีการเจือซิลิกอน และมีการเจือซิลิกอนในรูปของสมการ power law, $y=ax^n$ โดยที่ $n = 0.5$ คืออัตราการเกิดออกซิเดชันถูกควบคุมด้วยการแพร่ของ reactant ผ่านชั้นออกไซด์ หรือ parabolic growth rate [4, 17, 43] และ $n = 1$ คืออัตราการเกิดออกซิเดชันถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนรอยต่อระหว่างออกไซด์/โลหะ หรือ ออกไซด์/แก๊ส หรือ linear growth [4, 43] ในขณะที่ $0 < n < 1$ และ $n \neq 0.5$ คือพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ sub-parabolic จากตารางที่ 10 พบว่าโลหะ IN800HT มีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ sub-parabolic growth ที่มีค่า $n = 0.58$ ที่ซึ่งมีมีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันใกล้เคียงกับ ideal parabolic growth มากที่สุด ด้วยเหตุนี้จึงอาจสรุปได้ว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวโลหะมี Cr_2O_3 ซึ่งเป็น protective scale เป็นองค์ประกอบหลัก [43, 44] เพราะโลหะผสมพิเศษ IN800HT มีโครเมียมผสมอยู่สูงถึง 19-23 wt% [10] ในขณะที่ตัวอย่างที่ไม่มีการเจือซิลิกอนซึ่งมีชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวของชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมคืออะลูมิเนียมออกไซด์มีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ sub-parabolic growth ที่มีลักษณะใกล้เคียงกับ cubic growth เนื่องจากมีค่า $n \approx 1/3$ [18, 19] ซึ่งแสดงบนตารางที่ 10 โดยพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันในลักษณะดังกล่าวมักจะเกิดขึ้นกับกรณีการโตของ Al_2O_3 ซึ่งเกิดจากการแพร่ของ Al ผ่านขอบเกรนของอะลูมิเนียมออกไซด์ [45, 46] ซึ่งสอดคล้องกับชั้นเคลือบของสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมของ

ตัวอย่าง Undoped ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งส่งผลให้ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวชั้นเคลือบคือ Al_2O_3 ซึ่งเป็น protective scale

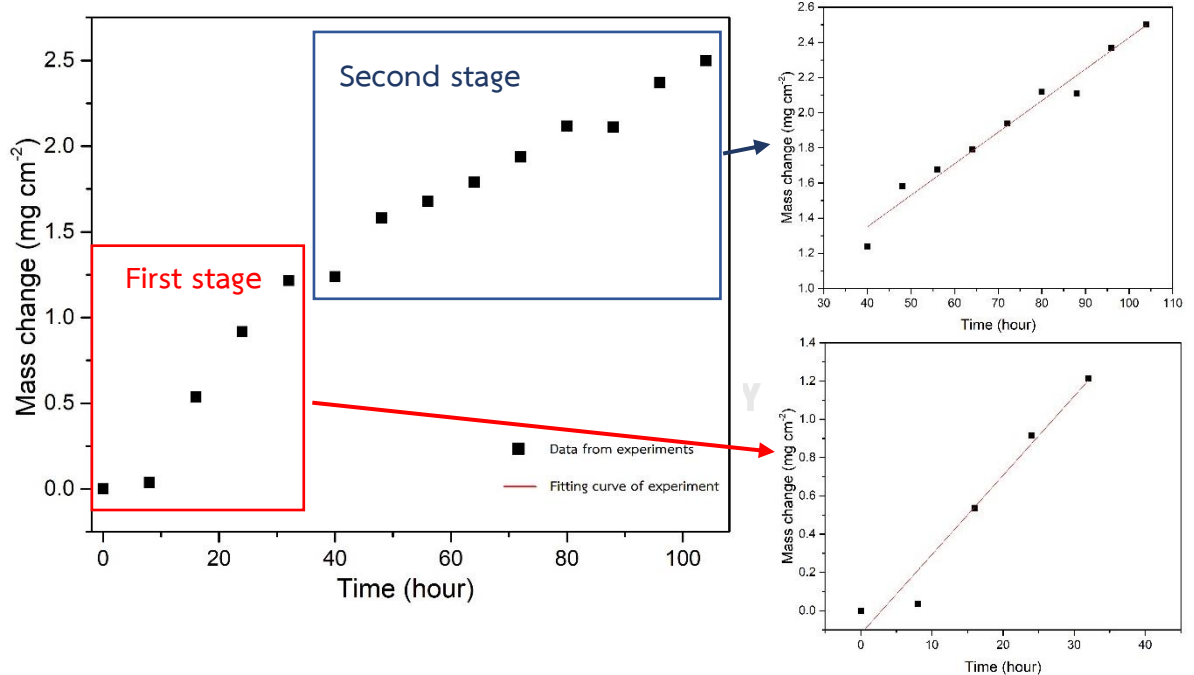


รูปที่ 39 ผลออกซิเดชันตัวอย่าง Undoped พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน



รูปที่ 40 ผลออกซิเดชันตัวอย่าง AL-12.5Si พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

สำหรับตัวอย่าง Al-12.5Si โดยจากตารางที่ 10 พบว่ามีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ Linear growth หรืออัตราการเกิดออกซิเดชันถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาที่เกิดระหว่างสารตั้งต้นที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ $0.02 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$ ซึ่งการมีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันในลักษณะนี้อาจส่งผลให้เกิดปัญหาในระยะยาวเนื่องจากการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นด้วยอัตราคงที่ แม้ว่าจะมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นในช่วงแรกน้อยที่สุดก็ตามเนื่องจากออกไซด์ที่เกิดขึ้นไม่สามารถป้องกันการเกิดออกซิเดชันได้ นอกจากนี้จากตารางที่ 10 พบว่าตัวอย่าง Al-25.0Si นั้นมีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันที่สามารถแบ่งออกเป็น 2 ระยะโดยระยะแรกนั้นมีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ linear growth ที่มีอัตราการเกิดเท่ากับ $0.04 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$ ซึ่งอัตราการเกิดออกซิเดชันที่สูงในระยะแรกมีสาเหตุมาจากการเกิดการหลุดร่อนขึ้นในระหว่างการทดสอบออกซิเดชันช่วง 4 รอบแรกของการทดสอบ (รูปที่ 37) ในขณะที่ระยะที่สองนั้นมีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ linear growth เช่นเดียวกัน และมีอัตราการเกิดออกซิเดชันเท่ากับ $0.018 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$ ซึ่งใกล้เคียงกับตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอน 12.5 at%

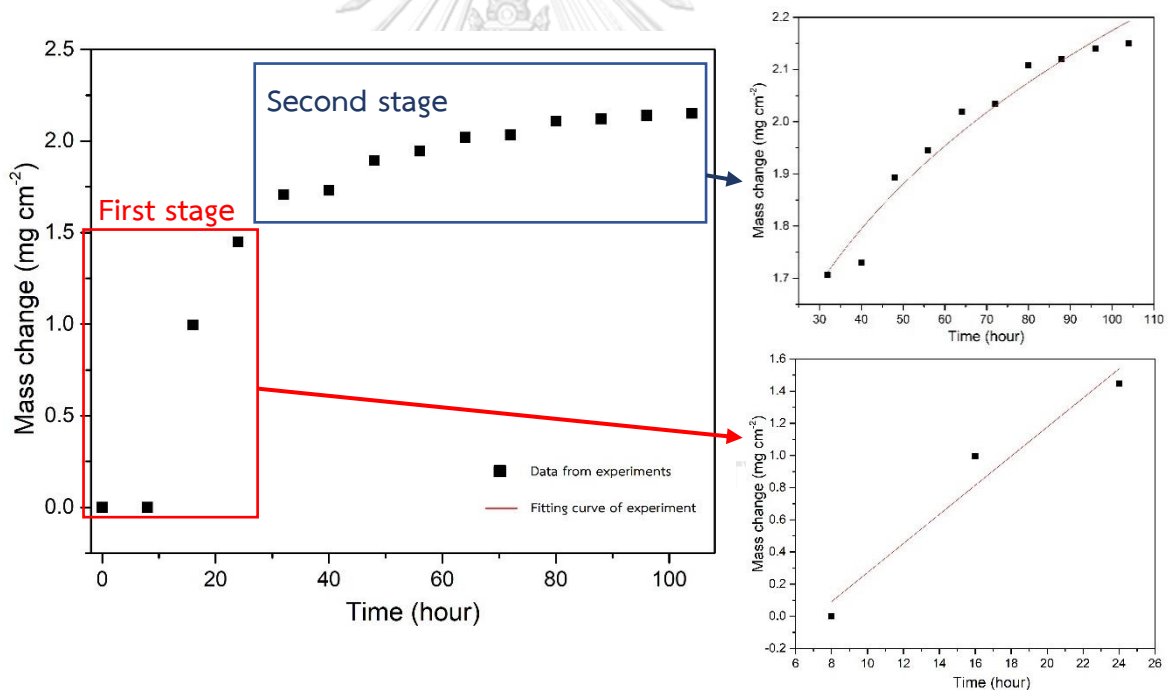


รูปที่ 41 ผลออกซิเดชันตัวอย่าง Al-25.0Si พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

จากตารางที่ 7 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง Al-37.5Si นั้นมีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันที่สามารถแบ่งออกเป็นสองระยะคล้ายกับตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอน 25.0 at% โดยในระยะแรก (วัฏจักรที่ 1-3) มีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแบบ linear growth ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเกิดการหลุดร่อนในระยะแรกระหว่างการทดสอบ (รูปที่ 37) แต่ในระยะที่สอง (วัฏจักรที่ 4-13) มีพฤติกรรมการเกิด

ออกซิเดชันแบบ sub-parabolic เช่นเดียวกับโลหะผสม IN800HT ตัวอย่าง Undoped โดยมีค่า $n = 0.21$ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าตัวอย่าง Al-37.5Si มีอัตราการเกิดออกซิเดชันต่ำกว่าโลหะผสมพิเศษ IN800HT ตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซึ่งที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และเจือซิลิกอนในปริมาณ 12.5 at% และ 25.0 at%

ดังนั้นจากผลการทดสอบออกซิเดชันของโลหะผสมพิเศษ IN800HT และตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซึ่งที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และเจือซิลิกอนที่อุณหภูมิ 1000°C ภายใต้บรรยากาศทั่วไปสามารถสรุปได้ว่าการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในซึ่งในปริมาณ 12.5 at% และ 25.0 at% จะส่งผลให้เกิดออกซิเดชันของชั้นสารประกอบโลหะเชิงซ้อนอะลูมิเนียมที่รุนแรงขึ้น ในขณะที่เมื่อเจือซิลิกอนในปริมาณ 37.5 at% จะช่วยปรับปรุงความต้านทานการเกิดออกซิเดชันให้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะผสมพิเศษ IN800HT และโลหะผสมพิเศษ IN800HT ที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในซึ่งเพราะมีอัตราการเพิ่มของน้ำหนักที่น้อยที่สุดภายใต้สภาวะอากาศทั่วไปที่อุณหภูมิ 1000°C และอัตราการเกิดออกซิเดชันไม่มีการเปลี่ยนแปลง



รูปที่ 42 ผลออกซิเดชันตัวอย่าง Al-37.5Si พร้อมทั้งแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

บทที่ 5

การสรุปผล และข้อเสนอแนะ

5.1 การสรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาผลกระทบของการเจือซิลิกอนในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงแบบ Single-step ด้วยวิธีอะลูมิเนียมในเชิงแบบผงบนโลหะผสมพิเศษ IN800HT สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. ชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์ของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอนประกอบไปด้วยสามชั้นย่อย คือ ชั้นเคลือบชั้นนอกซึ่งประกอบไปด้วยเฟสของสารประกอบเชิงโลหะที่มีปริมาณอะลูมิเนียมสูง อาทิ Fe_4Al_{13} , Fe_2Al_5 , $FeNiAl_5$ และ Cr_5Al_8 และมีความหนามากที่สุด ชั้นเคลือบชั้นกลางซึ่งประกอบไปด้วย hyperstoichiometric β -(Fe,Ni)Al และชั้น IDZ โดยกลไกการเกิดชั้นเคลือบเกิดจากการแพร่ Al เข้าไปในโลหะเนื้อพื้นเป็นหลัก
2. ชั้นเคลือบสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์ของตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอนประกอบไปด้วยชั้นเคลือบชั้นนอก ชั้นกลาง และชั้น IDZ โดยชั้นเคลือบชั้นกลางมีความหนามากที่สุด ในขณะที่ชั้นเคลือบชั้นนอกมีความหนาน้อยลง และกลไกการเกิดชั้นเคลือบเกิดจากการแพร่ Al เข้าไปในโลหะเนื้อพื้นเป็นหลัก
3. การเติม SiO_2 ในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงส่งผลให้ แอคทิวิตี้ของ Al ลดลง โดยเฉพาะเมื่อเติมในปริมาณ 25.0 Si at% และ 37.5 Si at%
4. สามารถเจือ Si ในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงโดยวิธีแบบผงโดยใช้ SiO_2 เป็นแหล่งกำเนิด Si ได้
5. ปริมาณซิลิกอนที่พบบนชั้นเคลือบของตัวอย่างที่มีการเจือซิลิกอนมีน้อยกว่า 5 at% โดยที่บริเวณชั้น IDZ และตะกอนสีเทาบนชั้นเคลือบชั้นกลางมีปริมาณ Si สูงกว่าบริเวณอื่น
6. ในการทดสอบออกซิเดชันแบบวัฏจักรภายใต้สภาวะอากาศทั่วไปที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ เป็นระยะเวลา 104 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงที่ไม่มีการเจือซิลิกอน และเจือซิลิกอนมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นสูงกว่าโลหะผสมพิเศษ IN800HT
7. การเจือซิลิกอนในปริมาณ 37.5 at% ในกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิงช่วยปรับปรุงความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของชั้นสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์ ในขณะที่การเจือซิลิกอนในปริมาณ 12.5 at% และ 25.0 at% ทำให้การเกิดออกซิเดชันรุนแรงมากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การใช้สารตั้งต้นที่มีเกรดคุณภาพต่างกัน เช่น ผงแอมโมเนียมคลอไรด์ ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาค และความหนาของชั้นเคลือบของสารประกอบเชิงโลหะ โดยสำหรับงานวิจัยนั้นสมควรใช้เกรดที่มีความบริสุทธิ์สูง
2. ลักษณะ และขนาดอนุภาคของผงอะลูมินาส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาค และความหนาของชั้นเคลือบของสารประกอบเชิงโลหะ
3. การทำอะลูมิเนียมในเชิงภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สอาร์กอนมีความสำคัญอย่างยิ่งแม้ว่าจะใช้ปูนทนความร้อนปิดรอยต่อระหว่างครุซีเบิล และฝาปิด และเหลือช่องไว้เพียงเล็กน้อยก็ตามเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันในระหว่างกระบวนการอะลูมิเนียมในเชิง



บรรณานุกรม

1. Metals, S., Incoloy alloy 800. 2010.
2. Opila, E.J. Volatility of common protective oxides in high-temperature water vapor: current understanding and unanswered questions. in Materials Science Forum. 2004. Trans Tech Publ.
3. Yamauchi, A., K. Kurokawa, and H. Takahashi, Evaporation of Cr_2O_3 in atmospheres containing H_2O . Oxidation of metals, 2003. 59(5-6): p. 517-527.
4. Bose, S., High temperature coatings. 2017: Butterworth-Heinemann.
5. Zandrahimi, M., J. Vatandoost, and H. Ebrahimifar, Al, Si, and Al-Si coatings to improve the high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel. Oxidation of metals, 2011. 76(3): p. 347-358.
6. Ruibo, Y., et al., Microstructure and oxidation behavior of modified aluminide coating on Ni_3Al -based single crystal superalloy. Chinese Journal of Aeronautics, 2012. 25(5): p. 825-830.
7. Hou, P.Y. The reactive element effect—past, present and future. in Materials Science Forum. 2011. Trans Tech Publ.
8. Donachie, M.J. and S.J. Donachie, Superalloys: a technical guide. 2002: ASM international.
9. Reed, R.C., The superalloys: fundamentals and applications. 2008: Cambridge university press.
10. Sheet, S., Alloy 800H/800HT. 2013, SANDMEYER STEEL COMPANY [online].
11. Oar-Arteta, L., et al., Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. Materials Chemistry Frontiers, 2017. 1(9): p. 1709-1745.
12. Gaskell, D.R., Introduction to metallurgical thermodynamics. 1981.
13. Hooshyar, H., High Temperature Corrosion of Stainless Steels in Low Oxygen Activity Environments: The effect of H_2 and H_2O . 2016: Chalmers Tekniska Hogskola (Sweden).

14. Zhao, W., Steam effects on oxidation behavior of alumina-scale forming nickel-based alloys and a kinetics analysis of complex scale evolution during isothermal oxidation. 2012, University of Pittsburgh.
15. Mohamed, H.E., Oxidation Behavior of Some Cr Ferritic Steels for High Temperature Fuel Cells. CU Theses, 2012.
16. Al-Hatab, K., et al., Cyclic oxidation kinetics and oxide scale morphologies developed on the IN600 superalloy. *Oxidation of metals*, 2011. 76(5): p. 385-398.
17. Haitao, W., et al., Effects of composite scale on high temperature oxidation resistance of Fe Cr Ni heat resistant alloy. *Research & Development*, 2009.
18. Quadackers, W., et al., Growth rates of alumina scales on Fe–Cr–Al alloys. *Oxidation of metals*, 2004. 61(1): p. 17-37.
19. Young, J., oxidation of alloys I: single phase scales. *Corrosion series*, 2008. 1: p. 185-246.
20. John, J., et al., A kinetic model for iron aluminide coating by low pressure chemical vapor deposition: Part II. Model formulation. *Thin solid films*, 2004. 466(1-2): p. 331-338.
21. Bianco, R. and R.A. Rapp, Pack cementation diffusion coatings, in *Metallurgical and ceramic protective coatings*. 1996, Springer. p. 236-260.
22. Galetz, M.C., Coatings for superalloys, in *Superalloys*. 2015, InTech. p. 277-298.
23. Bateni, M.R., et al., Deposition of Fe–Al intermetallic coatings on solid oxide fuel cell (SOFC) interconnects by pack cementation. *Materials and Manufacturing Processes*, 2009. 24(6): p. 626-632.
24. Fu, C., W. Kong, and G. Cao, Microstructure and oxidation behavior of Al+ Si co-deposited coatings on nickel-based superalloys. *Surface and Coatings Technology*, 2014. 258: p. 347-352.
25. Goward, G. and D. Boone, Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. *Oxidation of metals*, 1971. 3(5): p. 475-495.
26. Eleno, L., K. Frisk, and A. Schneider, Assessment of the Fe–Ni–Al system. *Intermetallics*, 2006. 14(10-11): p. 1276-1290.

27. Das, D., S. Joshi, and V. Singh, Evolution of aluminide coating microstructure on nickel-base cast superalloy CM-247 in a single-step high-activity aluminizing process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998. 29(8): p. 2173-2188.
28. Zandrahimi, M., J. Vatandoost, and H. Ebrahimifar, Al, Si, and Al-Si coatings to improve the high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel. *Oxidation of metals*, 2011. 76(3-4): p. 347-358.
29. Yeh, C.-L., *Combustion synthesis: principles and applications*. 2016.
30. Coker, E.N., et al., Thermal analysis of mixtures containing Al powder under oxidizing atmospheres: analyzing the potential impact of propellant fires near launch site. 2012, Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States).
31. Boulesteix, C., B. Grégoire, and F. Pedraza, Oxidation performance of repaired aluminide coatings on austenitic steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2017. 326: p. 224-237.
32. Pedraza, F., et al., Slurry aluminizing of IN-800HT austenitic stainless steel and pure nickel. Correlations between experimental results and modelling of diffusion. *Materials and Corrosion*, 2016. 67(10): p. 1059-1067.
33. Pavlyuchkov, D., et al., Al-Cr-Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at% Al. *Calphad*, 2014. 45: p. 194-203.
34. Budberg, P. and A. Prince, *Aluminium-iron-nickel*. 2005, Springer. p. 329-358.
35. Chumak, I., K.W. Richter, and H. Ipser, The Fe-Ni-Al phase diagram in the Al-rich (> 50 at.% Al) corner. *Intermetallics*, 2007. 15(11): p. 1416-1424.
36. Leelachao, S., V. Thongsiri, and P. Visuttipitukul, Phase evolution of surface-modified Incoloy 825 superalloy using pack aluminization. *Materials Testing*, 2019. 61(9): p. 829-832.
37. Rafiee, H., H. Arabi, and S. Rastegari, Effects of temperature and Al-concentration on formation mechanism of an aluminide coating applied on superalloy IN738LC through a single step low activity gas diffusion process. *Journal of alloys and compounds*, 2010. 505(1): p. 206-212.

38. Dutta, R., et al., Formation and characterization of aluminide coatings on alloy 800 substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2011. 205(19): p. 4720-4725.
39. Ghosh, G., et al., Aluminium-chromium-iron. *Landolt Börnstein*, 2008. 11: p. 44.
40. Bianco, R., M.A. Harper, and R.A. Rapp, Codepositing elements by halide-activated pack cementation. *Jom*, 1991. 43(11): p. 68-73.
41. Xiang, Z. and P. Datta, Codeposition of Al and Si on nickel base superalloys by pack cementation process. *Materials Science and Engineering: A*, 2003. 356(1-2): p. 136-144.
42. Eslami, A., H. Arabi, and S. Rastegari, Gas phase aluminizing of a nickel base superalloy by a single step HTHA aluminizing process. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2009. 48(1): p. 91-98.
43. Mikkelsen, L., High temperature oxidation of iron-chromium alloys. 2003.
44. Behnamian, Y., et al., A comparative study of oxide scales grown on stainless steel and nickel-based superalloys in ultra-high temperature supercritical water at 800 C. *Corrosion Science*, 2016. 106: p. 188-207.
45. Bianco, R., R.A. Rapp, and J.L. Smialek, Chromium and reactive element modified aluminide diffusion coatings on superalloys: environmental testing. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993. 140(4): p. 1191.
46. Young, J., The nature of high temperature oxidation. *Corrosion Series*, 2008. 1: p. 1-27.

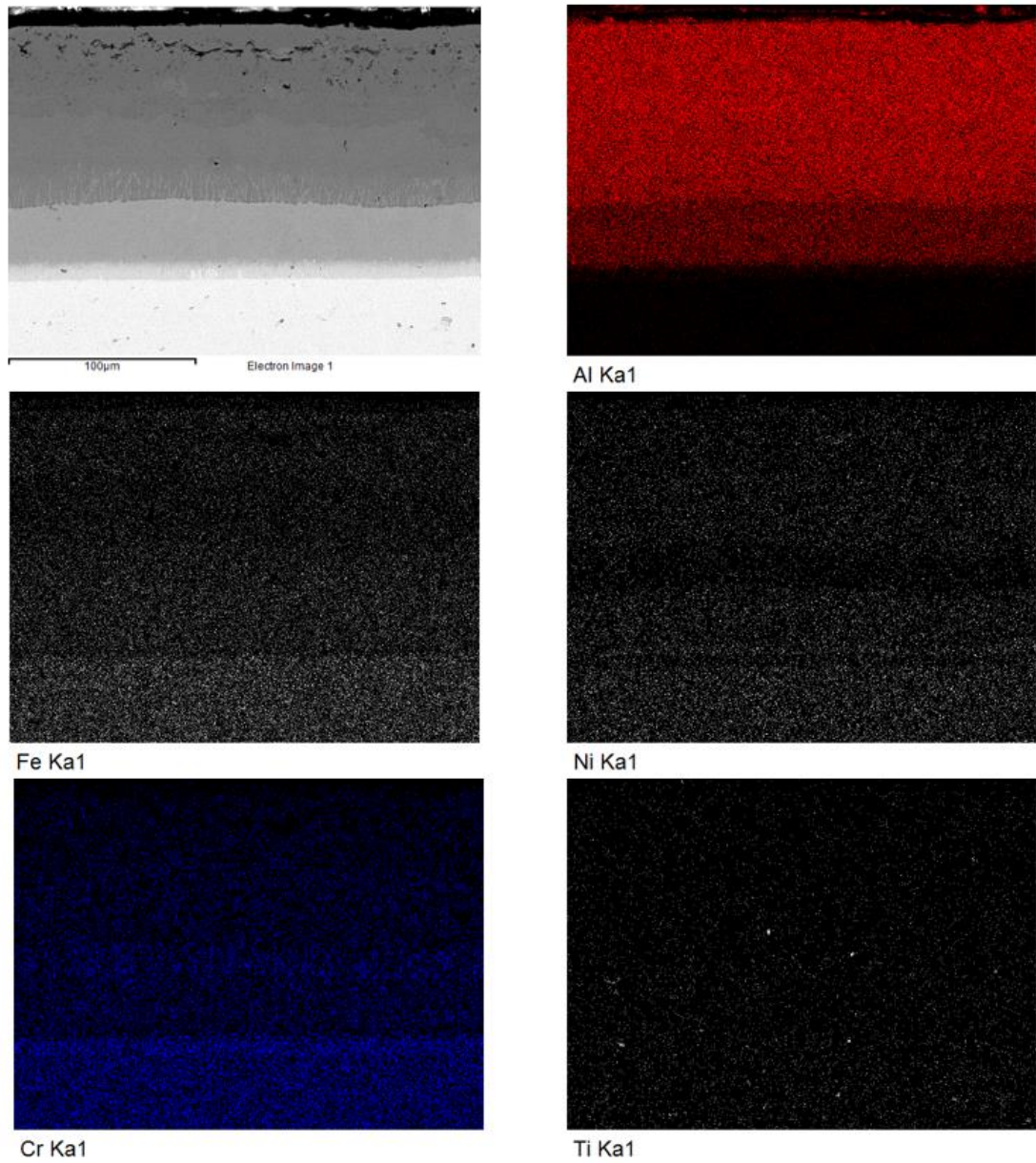


ภาคผนวก

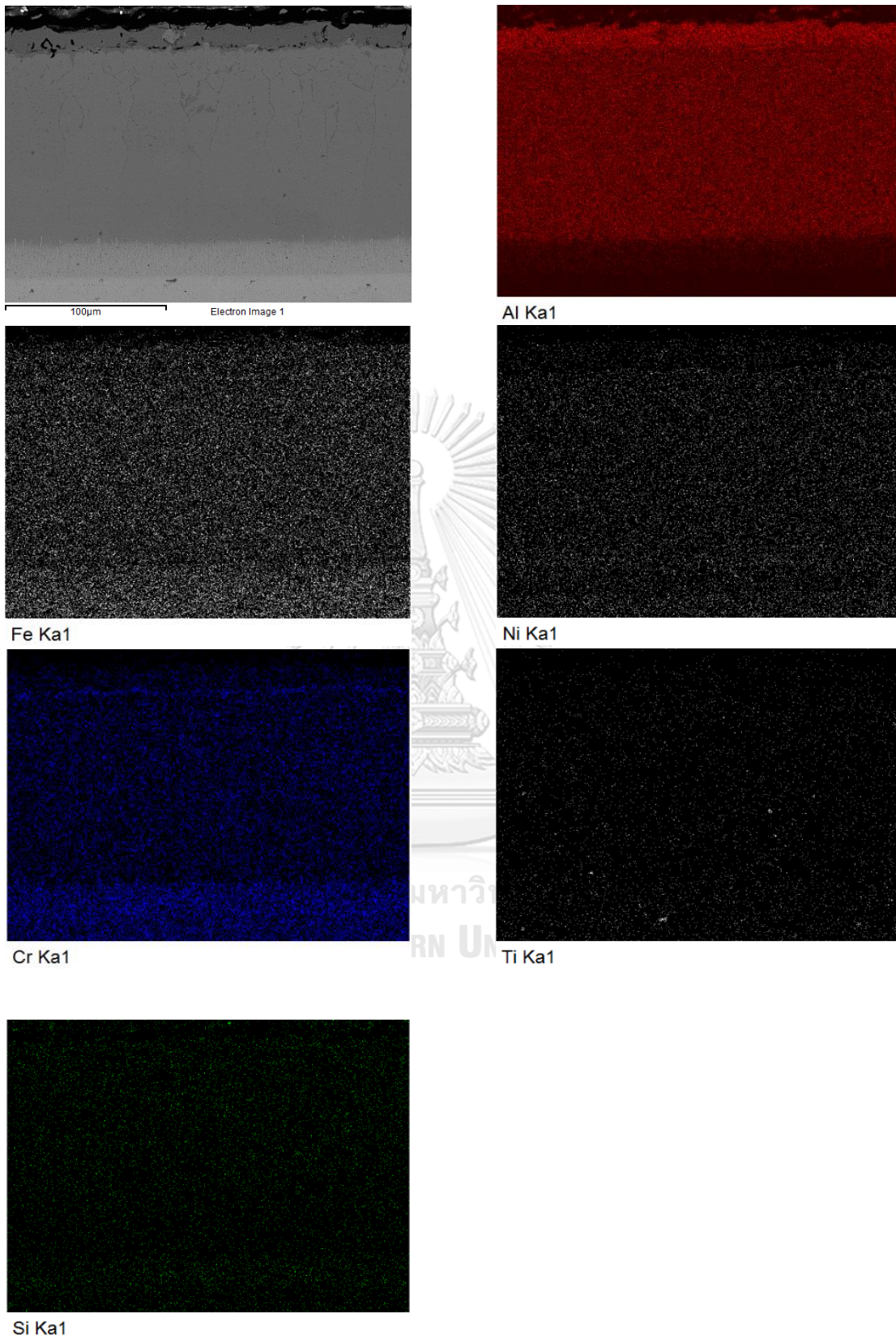
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก.

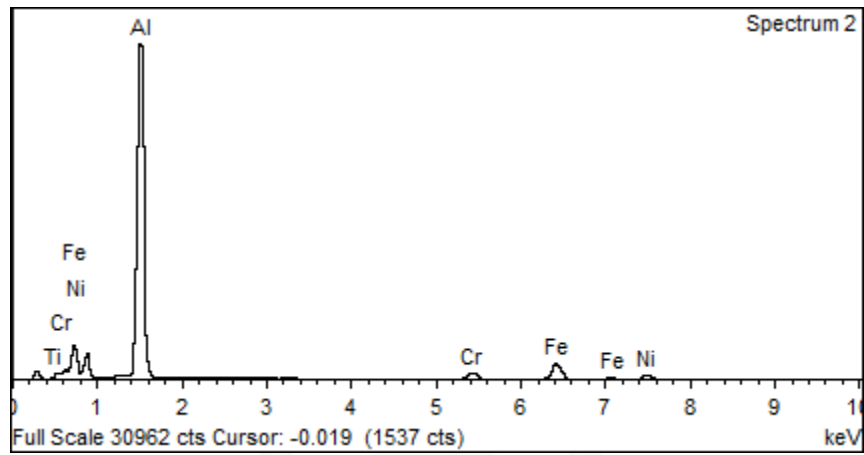
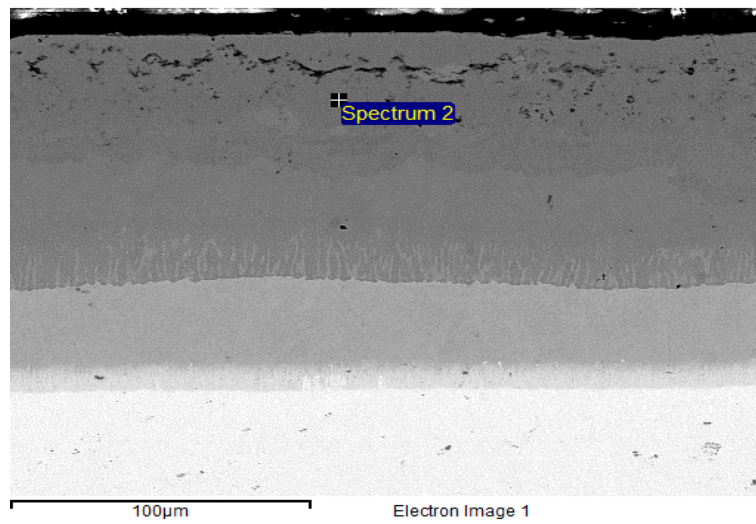
ผลการทดสอบด้วยเครื่องมือ EDS และความหนาของชั้นสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์



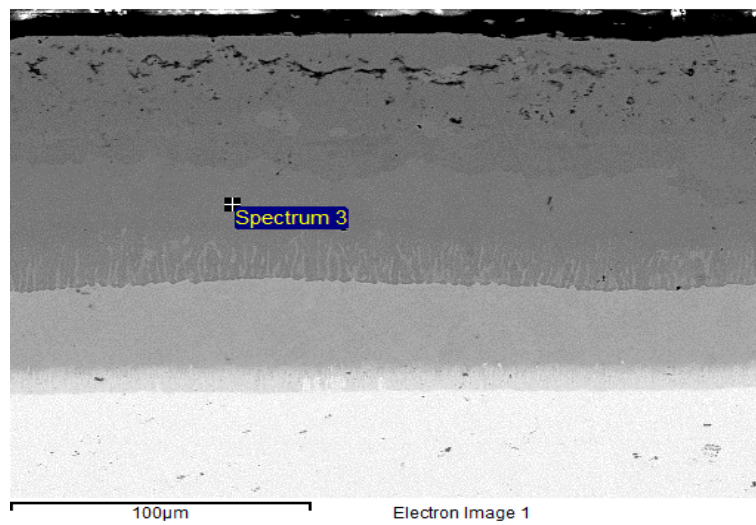
รูปที่ 1ก ผล EDS mapping analysis ของตัวอย่าง Undoped

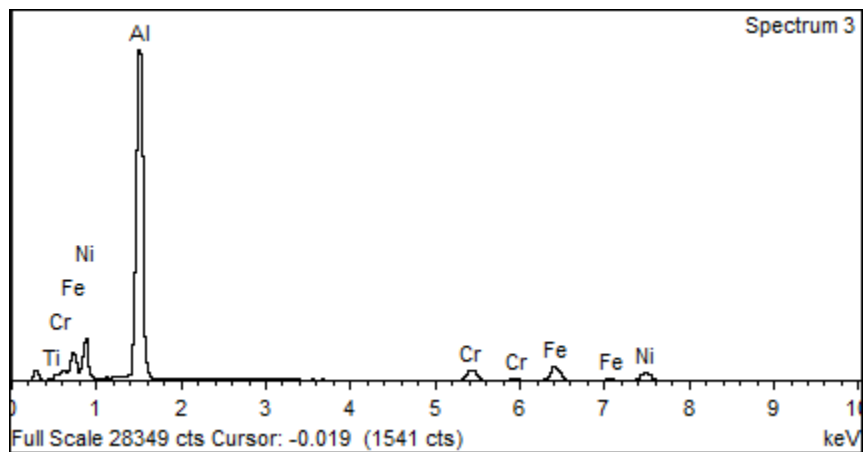


รูปที่ 2ก ผล EDS mapping analysis ของตัวอย่าง Al-25.0Si

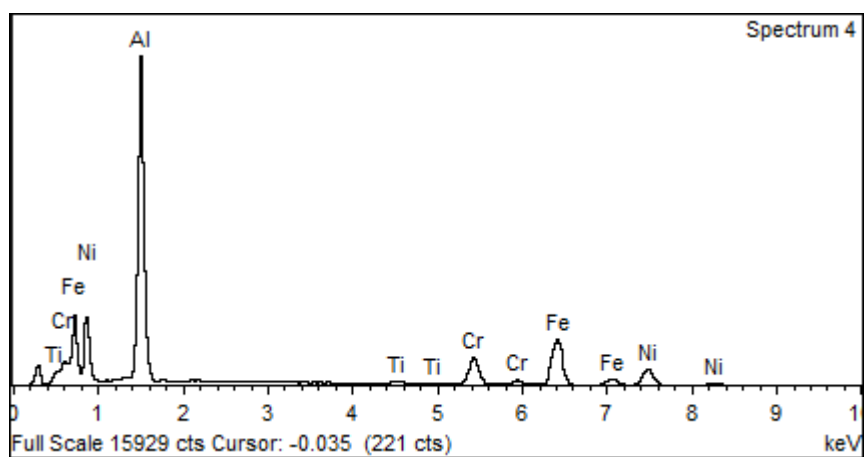
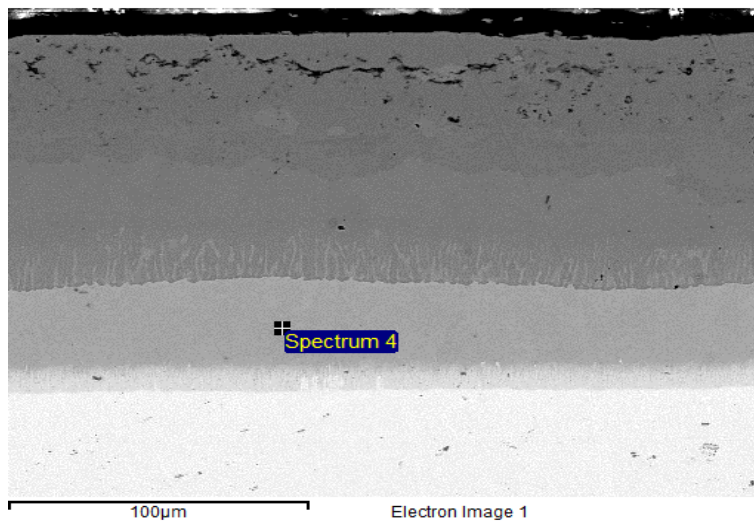


รูปที่ 3ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Undoped

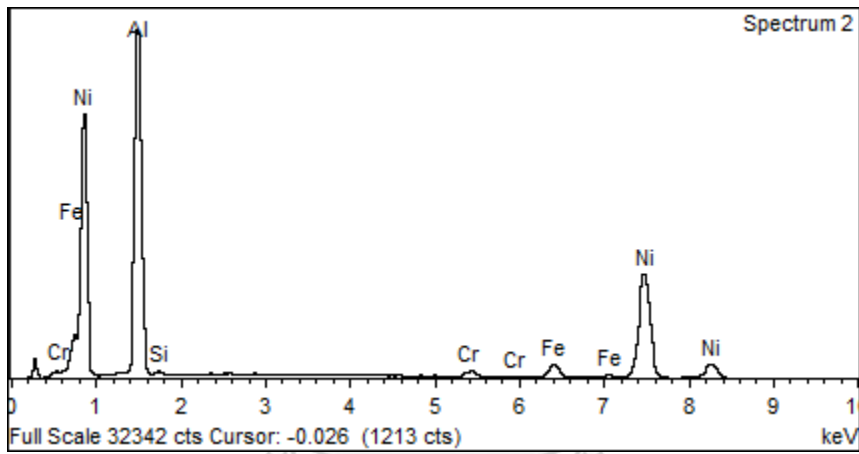
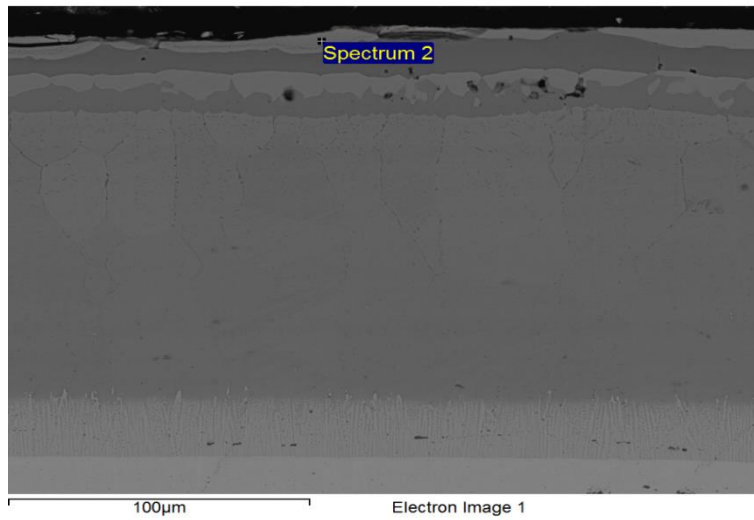




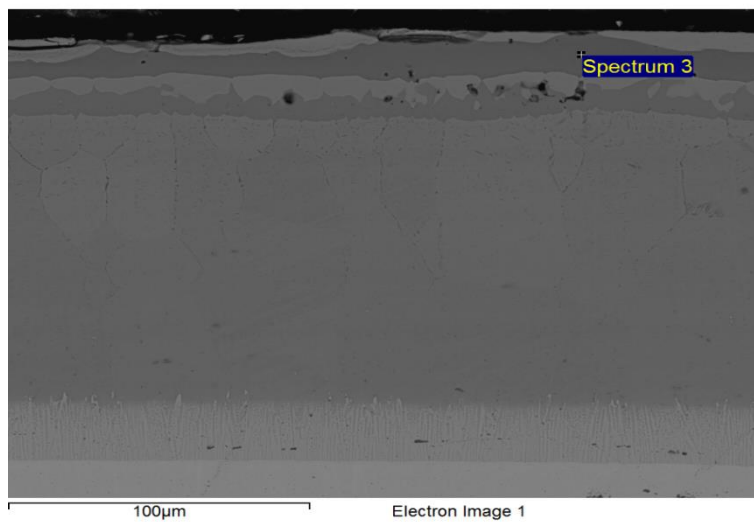
รูปที่ 4ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Undoped

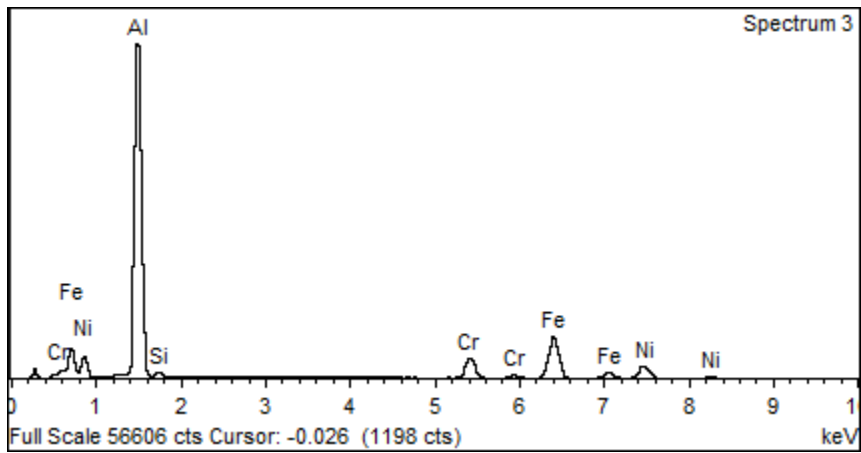


รูปที่ 5ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Undoped

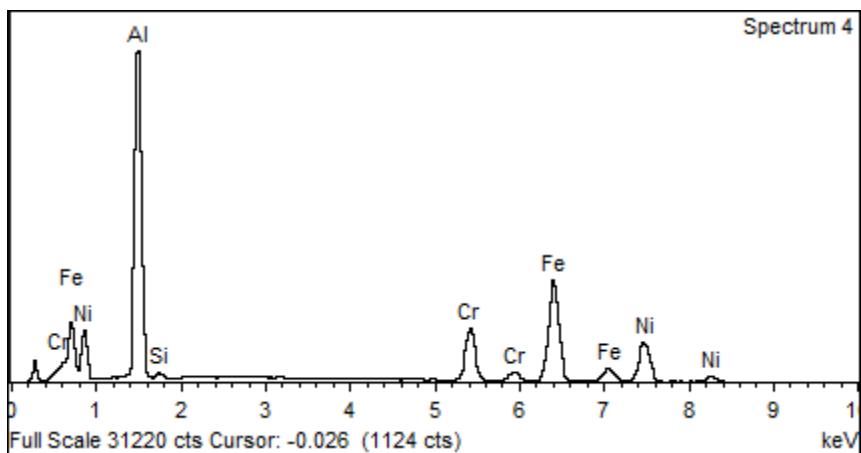
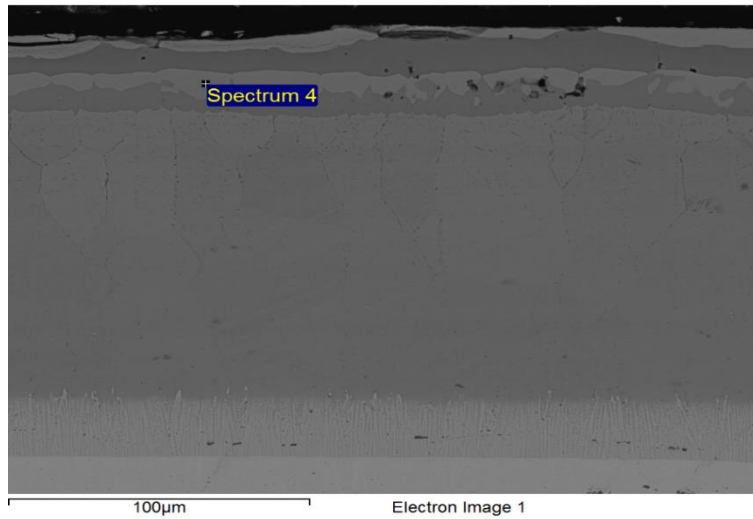


รูปที่ 6ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง AL-12.5Si

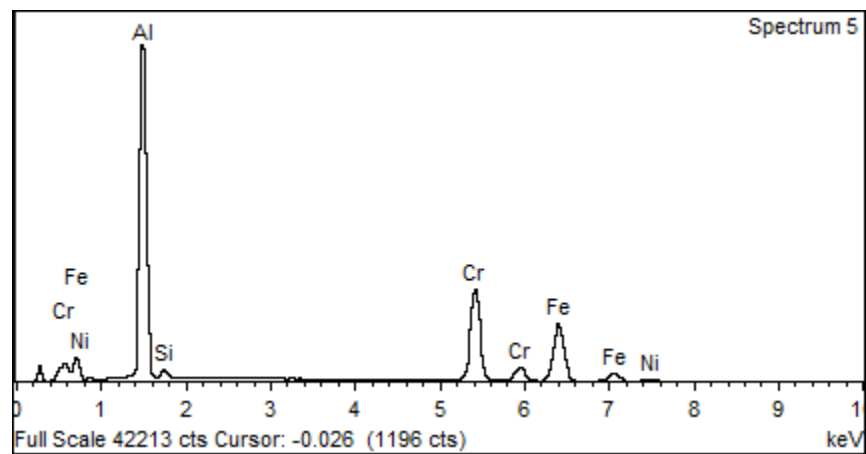
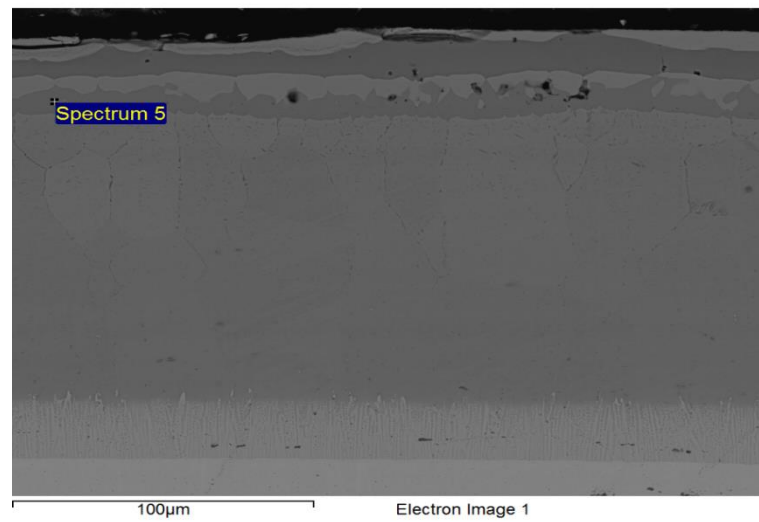




รูปที่ 7ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง AL-12.5Si

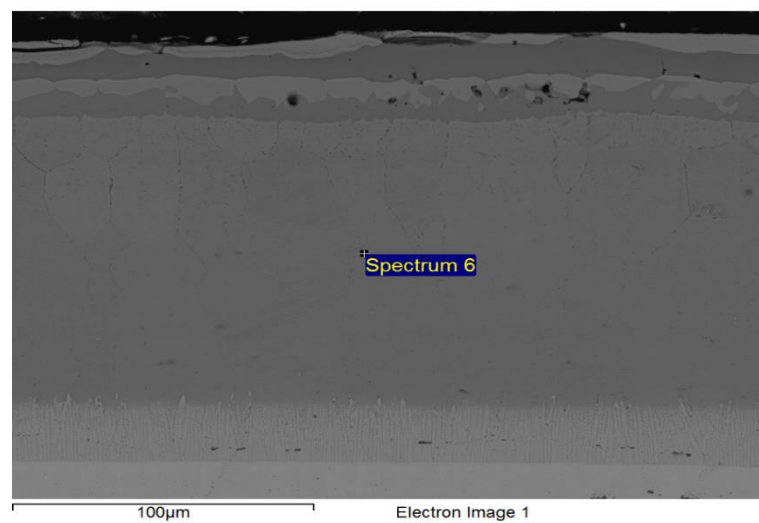


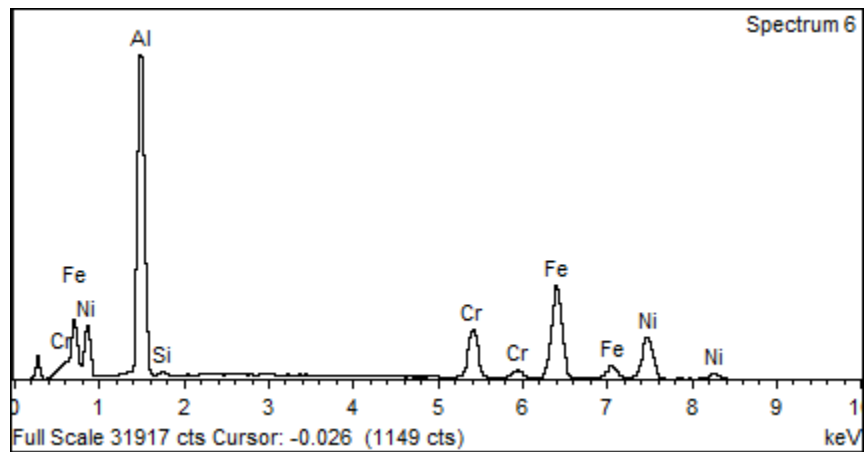
รูปที่ 8ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง AL-12.5Si



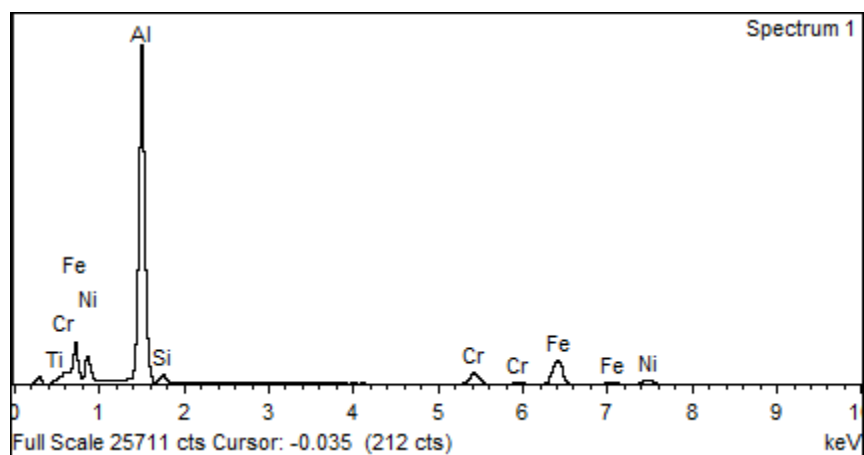
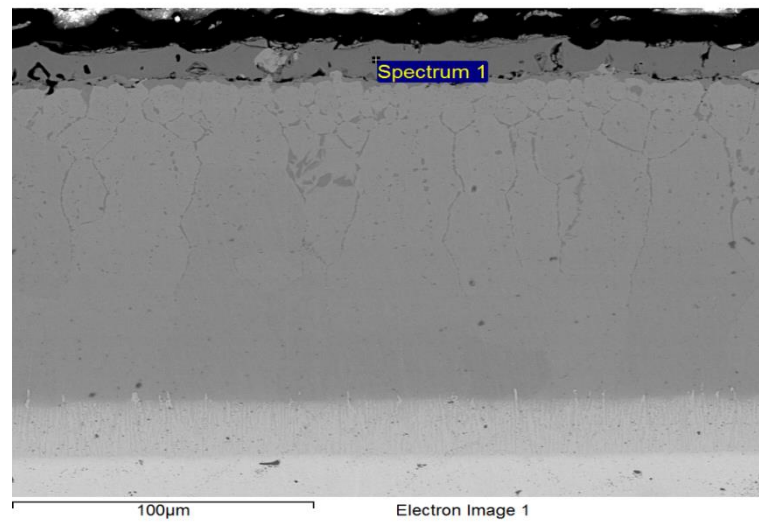
รูปที่ 9ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Al-12.5Si

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

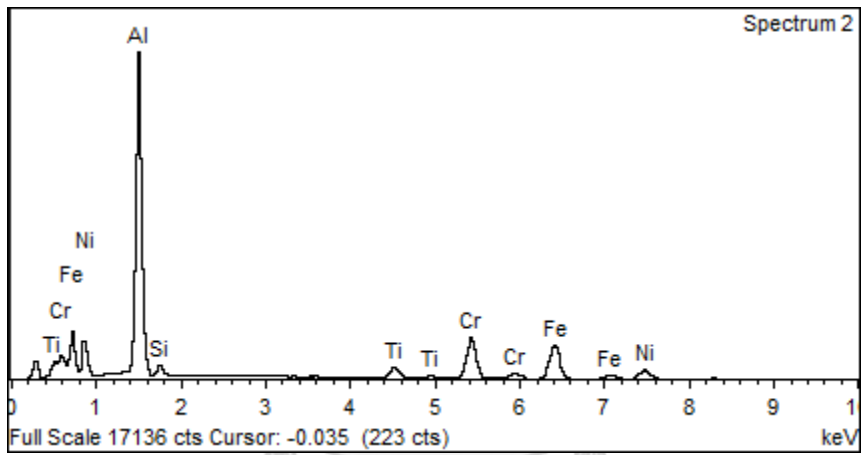
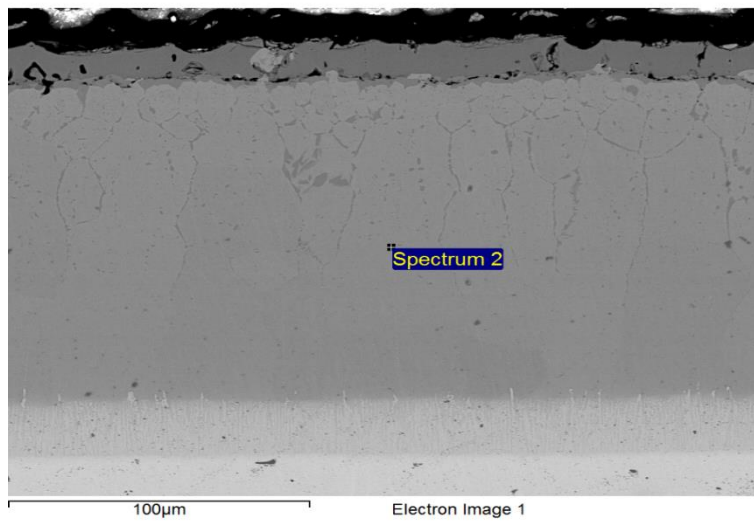




รูปที่ 10ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Al-12.5Si

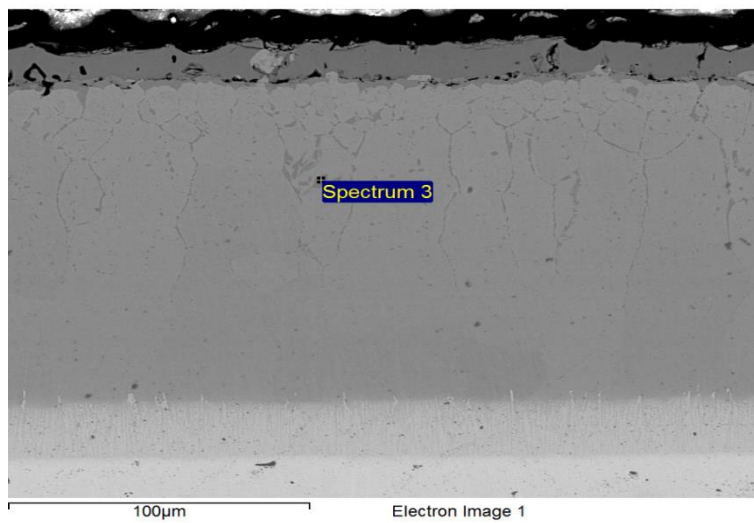


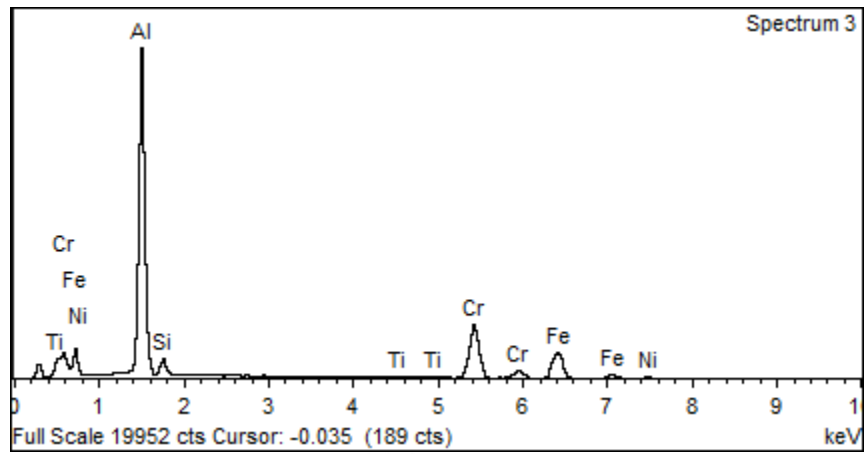
รูปที่ 11ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Al-25.0Si



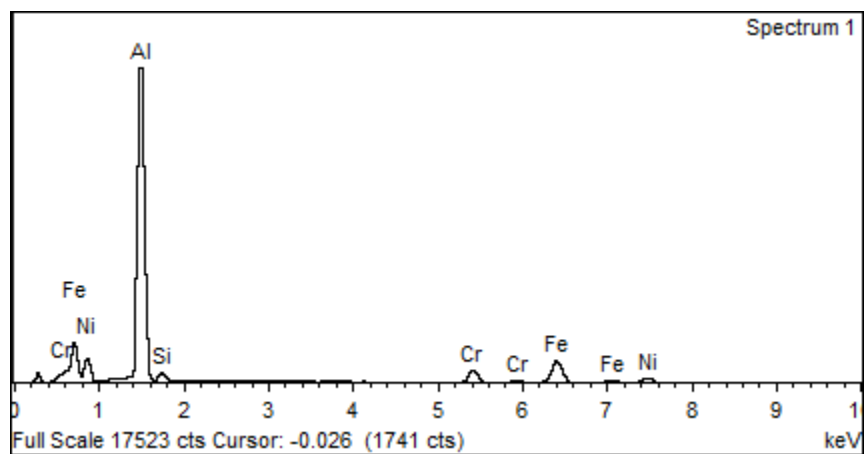
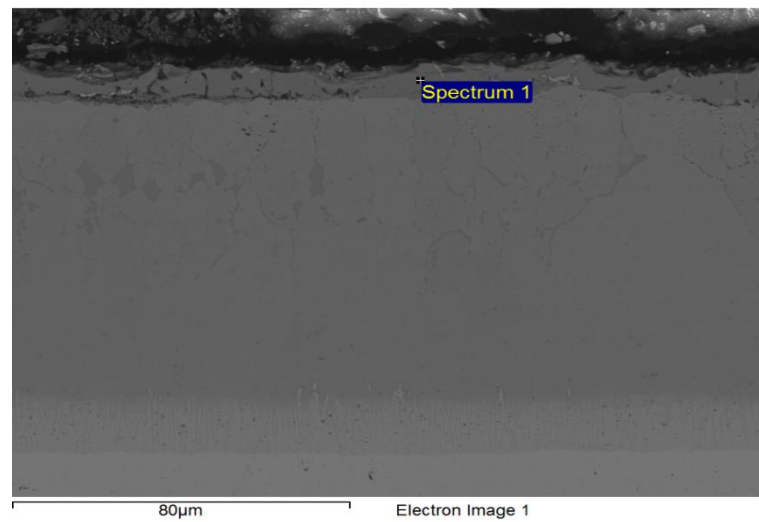
รูปที่ 12ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Al-25.0Si

ผลงานการค้นคว้าวิจัย

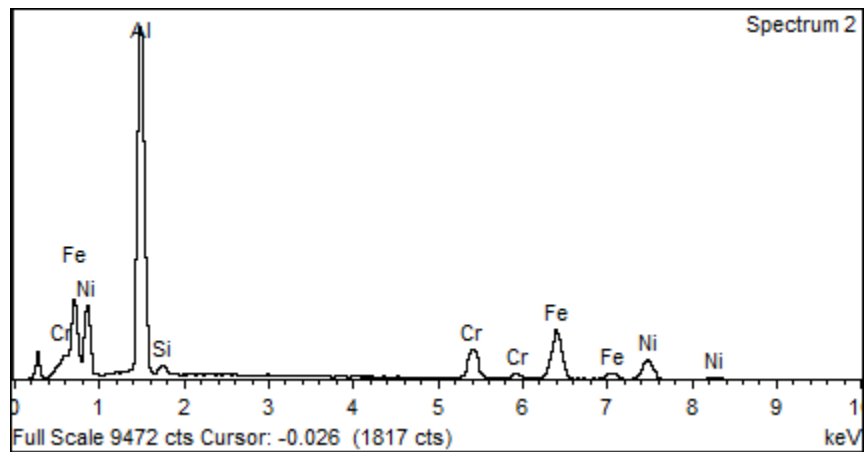
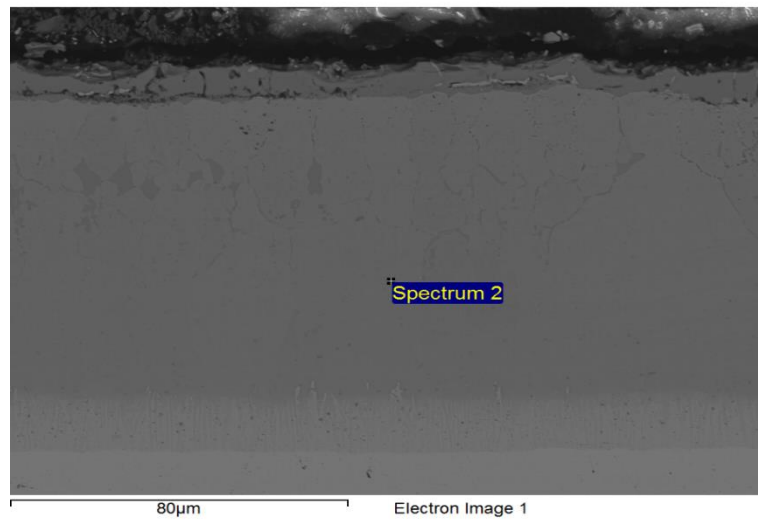




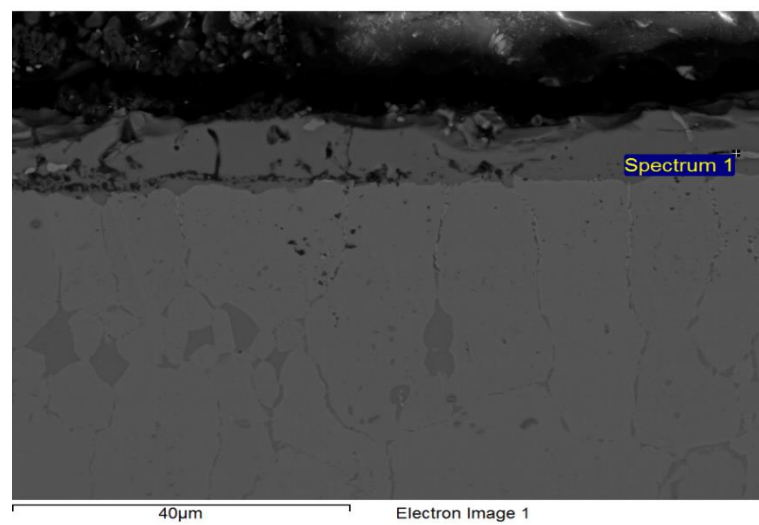
รูปที่ 13ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Al-25.0Si

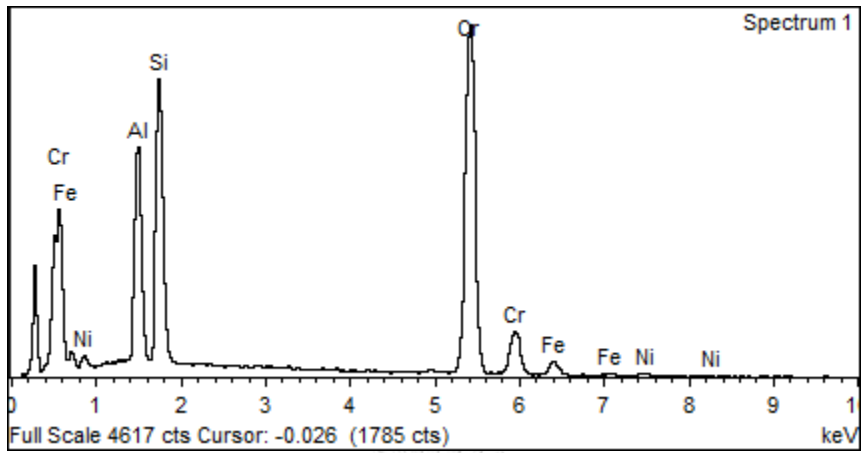


รูปที่ 14ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Al-37.5Si

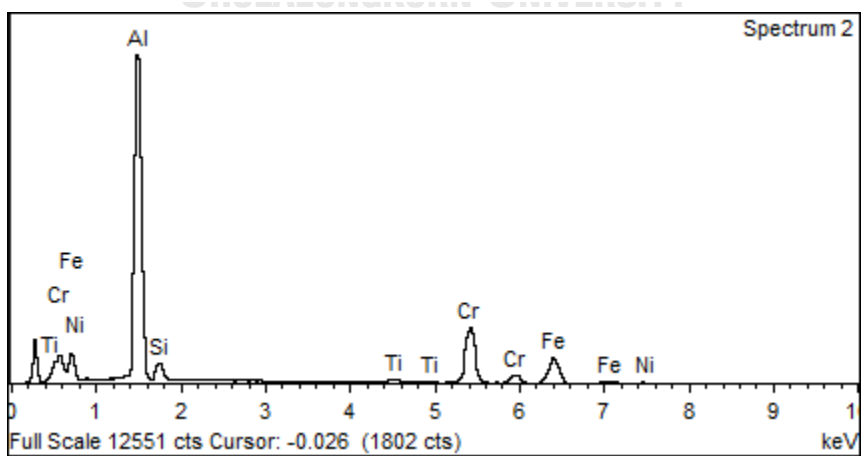
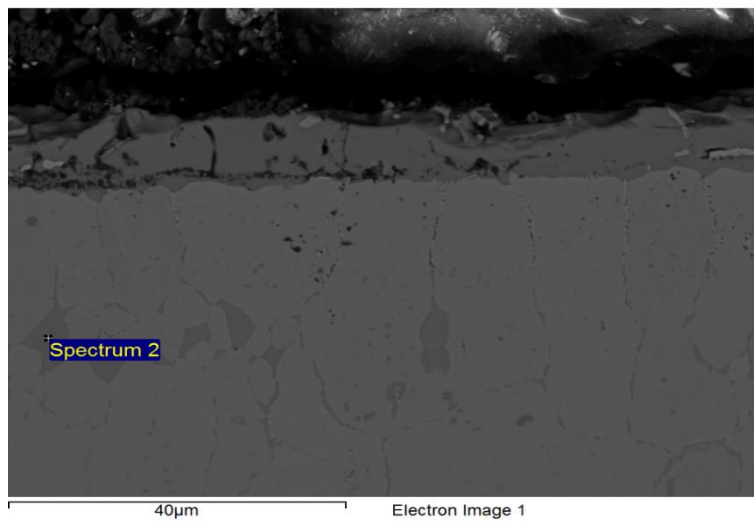


รูปที่ 15ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง Al-37.5Si
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

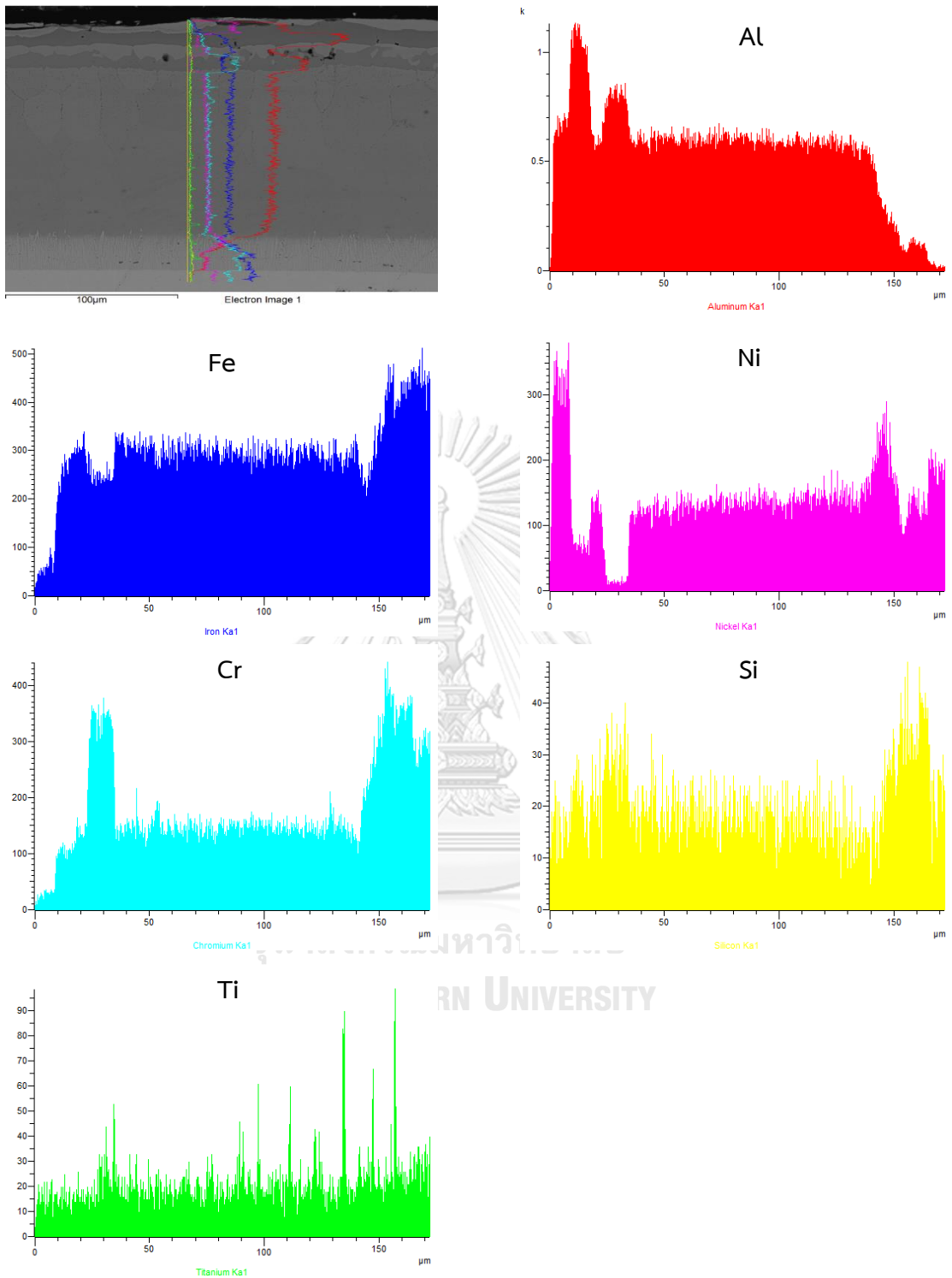




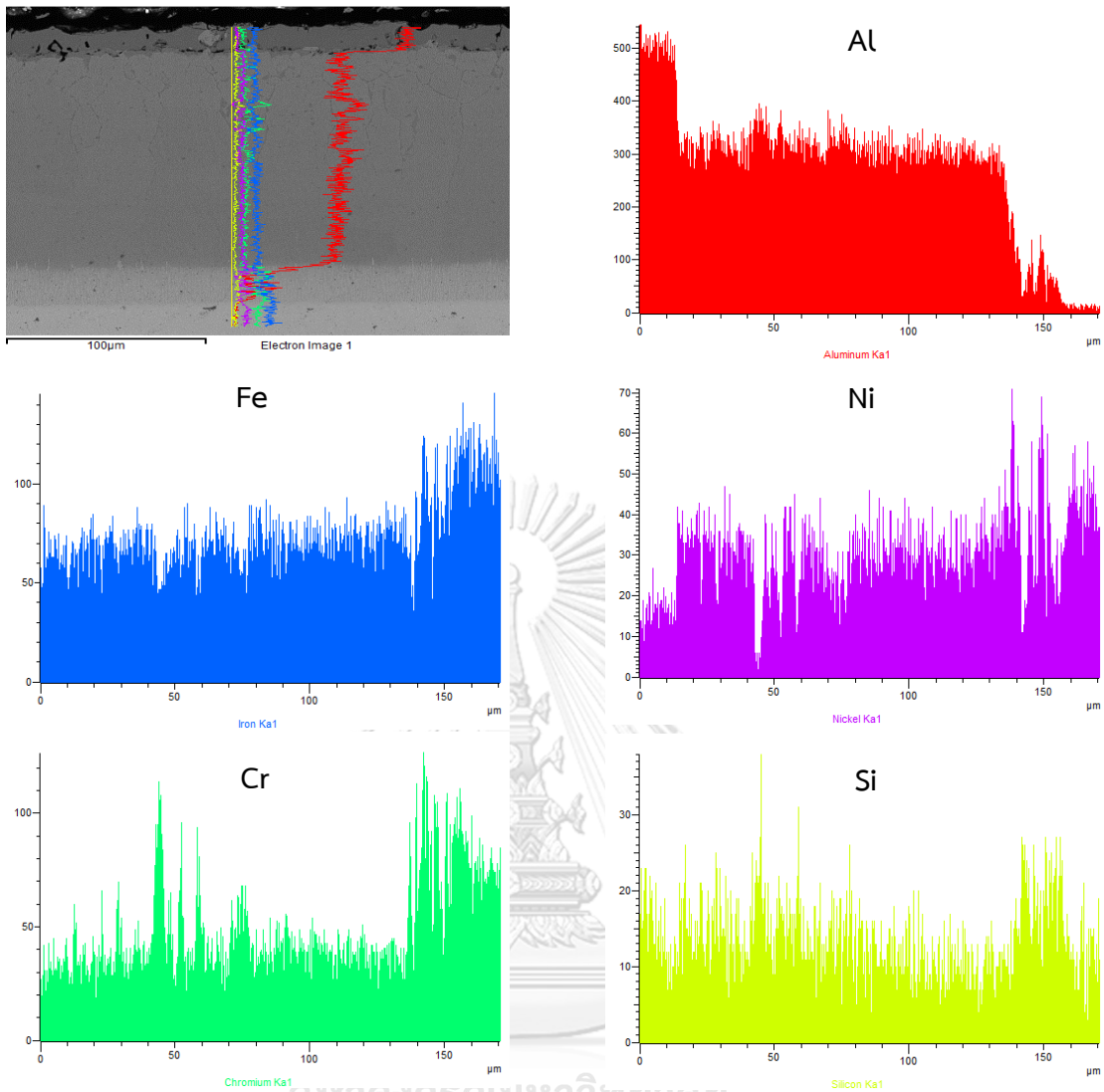
รูปที่ 16ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง AL-37.5Si



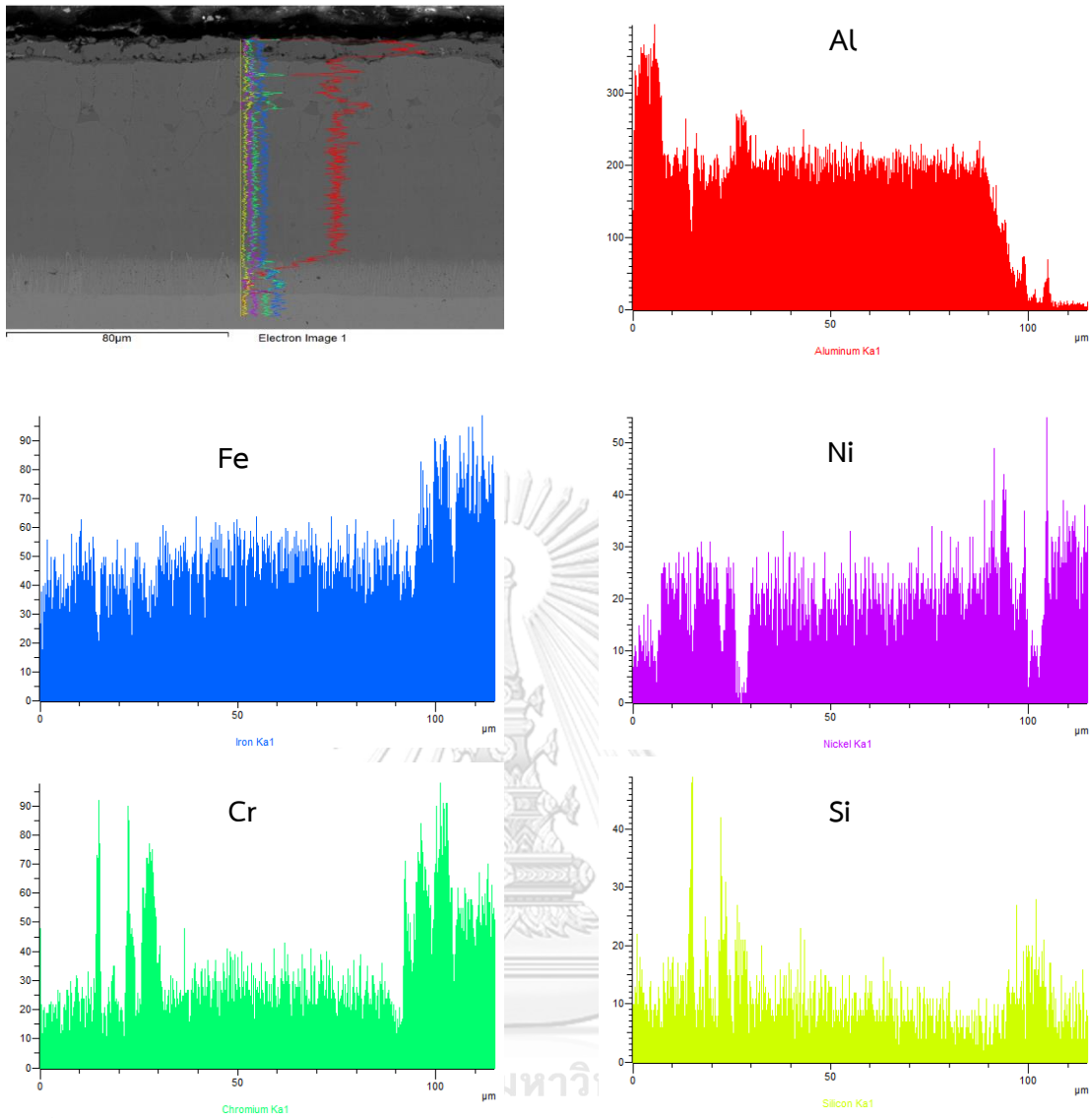
รูปที่ 17ก ผล EDS point analysis ของตัวอย่าง AL-37.5Si



รูปที่ 18ก ผล EDS line scan ของตัวอย่าง Al-12.5Si



รูปที่ 19ก ผล EDS line scan ของตัวอย่าง Al-25.0Si



รูปที่ 20ก ผล EDS line scan ของตัวอย่าง Al-37.5Si

ตารางที่ 1ก ความหนาของชั้นสารประกอบเชิงโลหะอะลูมิเนียมไนต์

ตัวอย่าง	ความหนา (μm)			ความหนารวม
	ชั้นนอก	ชั้นกลาง	ชั้น Interdiffusion zone	
Undoped	86.05 \pm 1.73	32.74 \pm 1.60	9.73 \pm 1.92	128.52 \pm 1.38
Al-12.5Si	21.18 \pm 1.88	105.88 \pm 1.38	21.29 \pm 2.25	148.35 \pm 1.83
Al-25.0Si	13.94 \pm 1.65	116.15 \pm 1.29	22.26 \pm 2.03	152.35 \pm 1.30
Al-37.5Si	6.46 \pm 1.31	79.79 \pm 1.31	13.78 \pm 2.36	100.03 \pm 1.50



ภาคผนวก ข.

ผลการทดสอบออกซิเดชัน

ตารางที่ 1ข ผลออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1000°C ภายใต้บรรยากาศทั่วไป

เวลา	น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่ (mg/cm ²)				
	IN800HT	Undoped	Al-12.5Si	Al-25.0Si	Al-37.5Si
0	0	0	0	0	0
8	0.123244256	1.62341338	-0.18450416	0.037277213	0
16	0.46703086	2.22151305	0.088562	0.53679186	0.99474345
24	0.681087	2.477841	0.184504	0.917019	1.447574
32	0.934062	2.67735	0.516612	1.215237	1.707395
40	0.966494	2.956321	0.516612	1.237603	1.729666
48	1.115685	2.990498	0.752777	1.580554	1.892982
56	1.193523	3.263915	0.922521	1.677475	1.944946
64	1.193523	3.460434	1.033223	1.789306	2.019181
72	1.290821416	3.494610908	1.254628287	1.938415062	2.034027649
80	1.33947	3.716762	1.468653	2.117346	2.108262
88	1.407579	3.776572	1.601496	2.10989	2.123109
96	1.446498	3.913281	1.837661	2.370831	2.137956
104	1.582716	4.229419	2.103347	2.497573	2.152803

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	Nattapong Nanta
วัน เดือน ปี เกิด	21 July 1994
สถานที่เกิด	โรงพยาบาลพระยุพราชท่าบ่อ
วุฒิการศึกษา	ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 1-6 โรงเรียนท่าบ่อ อ.ท่าบ่อ จ.หนองคาย ปริญญาตรีคณะวิศวกรรมศาสตร์ และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัย ศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	26/10 ต.โพนสา อ.ท่าบ่อ จ.หนองคาย 43110



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY