Project Code: TRG5880264

Project Title: โครงการโมเดลทางอะตอมของการขยายของรอยแตกเนื่องจากความล้า ในนิกเกลเบสซูเปอร์อัลลอยที่ใช้ในกังหันไอน้ำ

Investigator: ผศ.ดร. ยุรนันท์ หาญลำยวง

E-mail Address: yuranan.h@ku.th

Project Period: 2 ปี 6 เดือน

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระดับอะตอมของระบบนิกเกิล ซึ่งเป็นตัวแทนของระบบนิกเกิลเบสซูเปอร์อัลลอย ด้วยระเบียบวิธีทางคอมพิวเตอร์ เทคนิคการคำนวณที่ถูกผนวกเข้าด้วยกันได้แก่ (1) ระเบียบวิธีแบบ Autonomous basin climbing (2) ระเบียบวิธี Nudged elastic band และ (3) ระเบียบวิธีแบบจลนมอนเตคาร์โล (Kinetic Monte Carlo) จากการกระตุ้นและผ่อนปรนโครงสร้างอะตอมทำให้วิธีแบบ Autonomous basin climbing และ Nudged elastic band สามารถนำมาใช้หาค่าพลังงานของพาทเวย์ของปฏิกิริยาได้ ระเบียบวิธีแบบ Kinetic Monte Carlo ช่วยการหาระยะเวลาของปฏิกิริยา จากข้อมูลดังกล่าวค่าคงที่ของปฏิกิริยาการแพร่สามารถคำนวณได้จากการติดตามอนุภาคที่เคลื่อนที่ในระบบและการหาเวลาตลอดการเคลื่อนที่ คณะผู้วิจัยได้คำนวณการแพร่ของเวเคนซี (Vacancy) ในระบบนิกเกิลที่เจือด้วยรีเนียม (Rhenium Re) ผลลัพธ์ของการคำนวณนำไปสู่ความเข้าใจพื้นฐานของต้นกำเนิดของสมบัติทางกลที่โดดเด่นของนิกเกิลเบสซูเปอร์อัลลอยที่มีส่วนประกอบของรีเนียมเจืออยู่ในปริมาณน้อย และช่วยอธิบายความเหมาะสมของการนำอัลลอยจำพวกดังกล่าวไปประยุกต์ใช้ในสภาวะอุณหภูมิสูง ถึงแม้แนวทางการศึกษาของคณะผู้วิจัยจะใช้เทคนิคการคำนวณขั้นสูง ผลการคำนวณก็ยังสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่ประกอบไปด้วยหลักทฤษฎีแบบง่าย ซึ่งอาจไม่เพียงพอต่อการใช้ศึกษาปรากฏการณ์การแพร่ในโลหะนิกเกิลได้อย่างสมบูรณ์แบบ โลหะผสมนิกเกิล-โคบอลท์อัลลอยเป็นโลหะนิกเกิลเบสซูเปอร์อัลลอยอีกประเภทหนึ่งที่มักถูกประยุกต์ใช้เป็นกังหันความเร็วสูงและกังหันไอน้ำ เมื่อโลหะนิกเกิล-โคบอลท์อัลลอยนี้มีปริมาณโคบอลท์ที่สูง โครงสร้างสปิเนลของออกไซด์ $NiCo_2O_4$ มักจะถูกตรวจพบที่ผิวหรือใกล้ขอบเกรนเนื่องจากการออกซิเดชันของอัลลอยที่อุณหภูมิสูง เฟสของ $NiCo_2O_4$ นี้จะก่อนตัวเป็นฟิลม์บางปกป้องอัลลอยไม่ให้เสื่อมสภาพ เป็นชั้นฟิล์มปกป้องซูเบอร์อัลลอย การเลียงตัวและกระจายตัวของไอออน Ni^{2+}, Ni^{3+}, Co^{2+}, and Co^{3+} ส่งผลสำคัญอย่างยิ่งต่อสมบัติของสปิเนล $NiCo_2O_4$ นอกจากนี้เป็นที่ทราบกันโดยกว้างว่า การเติมไอออน Zn^{2+} ทำให้สมบัติของชั้นออกไซด์เปลี่ยนไป โครงการวิจัยนี้จึงศึกษาสมบัติของวัสดุโลหะผสมออกไซด์โคบอลไทต์ (Mixed-metal cobaltide oxide) ที่มีส่วนผสมของนิกเกิลและซิงค์หรือ โดยที่เลขสัดส่วน x เป็น x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ของสารพรีเคอร์เซอร์ (Precursors) ที่อุณหภูมิ 480 °C ที่ความดันบรรยากาศ เทคนิคการทดลองแสงซินโครตรอนและรังสีเอกซ์ขั้นสูง (XRD, XRF, XPS, และ XAS) ถูกใช้เพื่อศึกษาสภาวะการเป็นผลึก องค์ประกอบทางเคมี และเลขออกซิเดชันของอนุภาคเคมีที่เกี่ยวข้อง การจำลองแบบมอนเตคาร์โล (Monte Carlo) ถูกใช้เพื่อหาข้อมูลการกระจายตัวของไอออนในตำแหน่งเททราโกนอล A (Tetragonal A site) และ

ออกทราฮีดอล B (Octahedral B site) ในโครงสร้างสปิเนล AB_2O_4 เมื่อผนวกกับผลการทดลอง XAS คณะผู้วิจัยสามารถประมาณว่าการกระจายตัวของไอออน และสภาวะความเป็นแม่เหล็กของสปิเนลได้ พบว่าโมเมนต์ของแม่เหล็กของ $Zn_{1-x}Ni_xCo_2O_4$ สัมพันธ์อย่างลึกซึ้งกับรูปแบบการกระจายตัวของไอออน การค้นพบนี้สามารถนำไปสู่หลักการวิศวกรรมอัลลอยของ Ni-Co อย่างเป็นระบบ โดยการเข้าควบคุมปการกระจายตัวของไอออนผ่านการเพิ่มสารเติม จนโครงสร้างสปิเนลมีลักษณะเป็นแบบเทอนารี่ และกระจายตัวในปริมาณมากพออยู่ในโครงสร้างอัลลอย

Abstract

The atomistic changes within a Ni system, representing the Ni-based superalloys, was studied using the compounded computational methods of (1) the autonomous basin climbing method, (2) the nudged elastic band method, and (3) the kinetic Monte Carlo method. The atomic activation/relaxation sequences in the autonomous basin climbing and nudged elastic band calculations allows for the determination of energetic profiles along reactions pathways. The kinetic Monte Carlo method was then utilized to account for all hopping events and calculate associated escaped time. The tracer diffusion coefficient was calculated from tracking chemical species locations while accumulating associated escaped time intervals. The vacancy diffusion pathways were determined in relation to the presence of Re in the structure. This kinetic mechanism unfolds the origin of the unusual strength of the alloys, with a small amount of Re, in high-temperature applications. Though our numerical approach could be considered more comprehensive, results are in line with previous studies believed to be riddled with simplifying assumptions. Ni-Co alloys is another class of Ni-based superalloys that find applications as turbine blades and steam turbines. In the alloys with high cobalt content, the spinel structure $NiCo_2O_4$ is usually found during the oxidation of the alloys at high temperature. The resultant $NiCo_2O_4$ phase forms protective coatings of the superalloys. The cationic distribution of Ni^{2+}, Ni^{3+}, Co^{2+}, and Co^{3+} are key imperatives to the physical properties of the $NiCo_2O_4$. With the addition of the ion Zn^{2+}, the properties of the overall oxide scales reduces. Mixed-metal oxides in a series of spinel structures $Zn_{1-x}Ni_xCo2O4$ with x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1.0 were synthesized by calcining the hydrothermal-derived precursors at 480 °C in atmospheric pressure. Multiple X-ray based characterization techniques (XRD, XRF, XPS, and XAS) were applied to determine the crystalline structure, the elemental compositions, and the valency states of all chemical species (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Ni^{3+}, Co^{2+}, and Co^{3+}). A Monte Carlo algorithm, based on the experimental XRD intensities, was ensued to study the distribution of the chemical elements within the tetrahedral (A) site and octahedral (B) site of the spinel structure. In conjunction with the experimental XAS data, cationic distributions were determined, and magnetic moments were then calculated. Strong correlation between to the measured magnetic moments of the $Zn_{1-x}Ni_xCo2O4$ cobaltite and cationic distributions were found. This findings suggest a systematic route of oxides engineering in Ni-Co alloys via systematic controlling of cationic distribution by introducing ternary spinels into the alloys structure.