บทที่ 6
การเย็นตัวของโลหะและระบบโลหะผสม

Introduction to Solidification and Alloy System

1302 212 Engineering Materials
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุขอังคณา ลี
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุริยา โชคสวัสดิ์

จุดประสงค์การเรียนรู้

1. สามารถอธิบายความหมายของศัพท์เฉพาะเกี่ยวกับการกลายเป็นของแข็ง ได้แก่ **Microstructure, Dendrite, Equiaxed grain** และ **Columnar grain** และศัพท์เฉพาะเกี่ยวกับระบบการเกิดโลหะผสม ได้แก่ **Alloy, Solid solution, Phase, Compound** พร้อมยกตัวอย่างได้
2. สามารถอธิบายได้ถึงปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการละลายได้เป็น **solid solution** และยกตัวอย่างประกอบได้
3. สามารถวาด และอธิบายลักษณะโครงสร้างจุลภาคของโลหะหลังจากการแข็งตัวปฐมภูมิ
4. สามารถอธิบายและบ่งชี้ถึงปัจจัยที่ควบคุมลักษณะโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม
5. เล็งเห็นความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการแข็งตัว และโครงสร้างจุลภาค กับคุณสมบัติทางกลของโลหะในงานวิศวกรรม

Alloys System

- โลหะบริสุทธิ์ หรือเกือบบริสุทธิ์ที่ใช้ในงานวิศวกรรม เช่น ทองแดง **99.99%** สำหรับงานไฟฟ้าอิเลคทรอนิกส์, อลูมิเนียม **99.99%** ใช้ในงานตกแต่ง เป็นต้น
- ข้อจำกัดของโลหะบริสุทธิ์ เช่น
  1. ความแข็งแรงต่ำ
  2. ความต้านทานการกัดกร่อนต่ำ หรือสมบัติอื่น ๆ

- ดังนั้น โลหะในงานวิศวกรรมส่วนใหญ่ จึงเป็นโลหะผสม โดยมีจุดประสงค์ในการเพิ่มคุณสมบัติอย่างใดอย่างหนึ่งที่เราต้องการ เช่น (ทบทวน solid solution strengthening และ Precipitation hardening)
  1. เพิ่มอุณหภูมิการเกิดการตกผลึกใหม่
  2. เพิ่มความต้านทานการกัดกร่อน
  3. เพิ่มความแข็งแรง
  4. ลดการเหนี่ยวนำไฟฟ้า

นิยาม

โลหะผสม หรือ **Alloys** จะหมายความถึง วัสดุซึ่งประกอบไปด้วยธาตุตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ประกอบด้วย

1. **'โลหะพื้นฐาน' หรือ 'Base metal or Matrix'** คือ โลหะที่มีปริมาณมากกว่า เป็นตัวทำละลาย **(Solvent)**
2. **'ธาตุผสม' หรือ 'Alloying elements'** คือ ธาตุที่เราเติมเข้าไปเป็นส่วนผสม จะเป็นโลหะหรืออโลหะก็ได้ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติ
3. **'สารเจือปน' หรือ 'Impurities'** คือ ธาตุที่เจือปนอยู่ในโลหะพื้นฐานอยู่แล้วเพราะไม่สามารถกำจัดออกได้โดยการถลุง หรือสารที่เติมเพื่อเพิ่มความสามารถในการไหล

ตัวอย่าง Alloys

Materials	Composition (weight %)		
Carbon Steel	98% Fe	2% C	
Brass	70% Cu	30%Zn	
Stainless steel	74%Fe	18%Cr	8%Ni
Silver sterling	93%Ag	7%Cu	

ชนิดของโลหะผสม

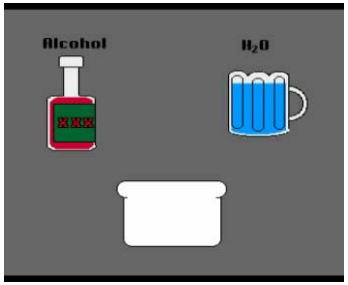
โลหะผสม แบ่งลักษณะของการรวมกันได้ที่จะเกิดขึ้นได้ เป็น 3 แบบ

1. ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสมบูรณ์ทั้งในสถานะของเหลวและของแข็ง **(Complete soluble both in liquid and solid states)** เช่น น้ำ-น้ำตาล, ทองแดง-นิกเกิล

ของแข็งเนื้อเดียว มีความเข้มข้นสม่ำเสมอ จะเรียกว่า มี 1 เฟส

Example: Complete soluble both in liquid and solid states

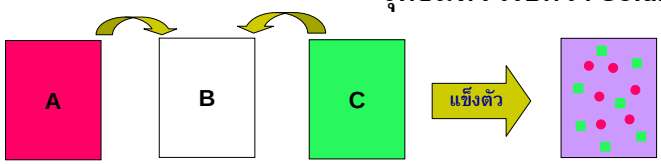
น้ำ และ แอลกอฮอล์



2. ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสมบูรณ์ในสถานะของเหลว แต่ละลายได้บางส่วนในสถานะของแข็ง **(Complete soluble in liquid state and partially soluble in solid state)**

เช่น ดีบุก-ตะกั่ว, ทองแดง-สังกะสี

จุดอิ่มตัว เรียกว่า **Solubility limit**

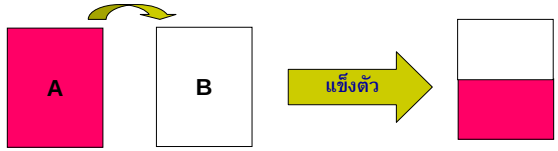


ของแข็งไม่เป็นเนื้อเดียว มีความเข้มข้นไม่สม่ำเสมอ

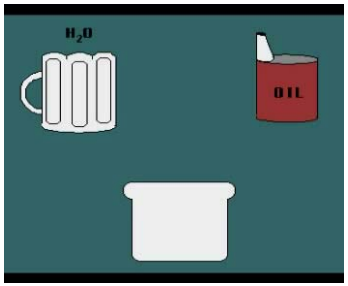
จากรูป จะมี 3 เฟส

Example: Complete soluble in liquid state and partially soluble in solid state

1. ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสมบูรณ์ในสถานะของเหลว แต่ละลายไม่ได้ในสถานะของแข็ง **(Complete soluble in liquid state but insoluble in solid state)** เช่น อลูมิเนียม-ไทเทเนียม, เหล็ก-กำมะถัน



Example: Complete soluble in liquid state but insoluble in solid state

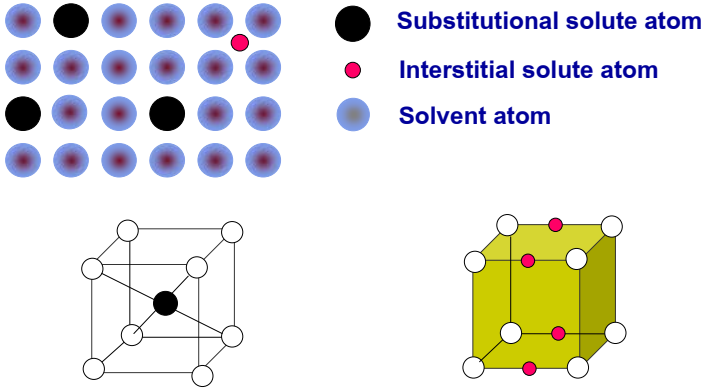


Solid Solution

- การที่โลหะมากกว่าหนึ่งชนิดหลอมรวมกันแบบ Complete solubility (แบบที่ 1) จะได้ของเหลวที่มีเนื้อเดียวและรวมกันได้ในทุก ๆส่วน (Complete solubility) เรียกว่า *Liquid Solution* จะมีลักษณะโครงสร้างไม่แน่นอน
- เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงจุดแข็งตัว (ที่สภาวะสมดุล) โลหะผสมจะแข็งตัวกลายเป็น *Solid Solution: สารละลายของแข็ง* ซึ่งจะมีโครงสร้างผลึกที่แน่นอน มีเนื้อเดียว ไม่สามารถแยกได้ว่าส่วนใดคือสารใดไม่ว่าจะด้วยตาหรือกล้องจุลทรรศน์

การละลายของอะตอมธาตุในสภาวะของแข็งจะมี 2 ลักษณะคือ

1. Substitutional solid solution อะตอมอยู่แบบแทนที่ซึ่งกันและกัน ส่วนมากจะมีขนาดอะตอมใกล้เคียงกับขนาดอะตอมของโลหะพื้นฐาน เช่น Cu atom in Ni-based alloy
2. Interstitial solid solution อะตอมของธาตุผสมที่มีขนาดอะตอมเล็กกว่าขนาดอะตอมของโลหะพื้นฐาน แทรกอยู่ระหว่าง lattice ของโลหะพื้นฐาน เช่น C atom in iron-based alloy



รูปที่ 6.1 แสดงการอยู่แบบแทนที่ซึ่งกันและกัน และแทรกอยู่ระหว่าง lattice ของอะตอม ใน solid solution

ปัจจัยที่มีผลต่อการละลายได้ของอะตอมใน Solid solution ของ Hume-Rothery ได้แก่

1. ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางต้องต่างกันไม่เกิน 14% เพราะถ้าขนาดต่างกันมากจะทำให้ความสามารถในการละลายเข้ากันได้ลดลง
2. ธาตที่จะละลายด้วยกันได้ควรที่จะมีโครงสร้างผลึกในขณะที่เป็นโลหะบริสุทธิ์ที่เหมือนกัน
3. ค่า Electronegativity (หรือค่าการให้ electron กับ atom อื่น) ต้องไม่ต่างกันมากเกินไป เพราะถ้าธาตุหนึ่งมี electronegative valence ส่วนอีกธาตุเป็น electropositive valence จะเกิดแรงดึงดูดให้เกิดพันธะ และกลายเป็น สารประกอบ (Intermetallic compounds)
4. ธาตุทั้งสองควรที่จะมีประจุที่เท่า ๆกัน (same valency)

	Ag	Au	Cu	Ni	Al
Atom radius (nm)	0.144	0.144	0.128	0.125	0.143
Valency	1	1	1	2	3
Atomic structure	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc

- Ag-Au สามารถละลายได้เป็นสารละลายของแข็งโดยสมบูรณ์แบบ substitutional solid solution
- Ag-Cu เนื่องจาก Cu มีขนาดอะตอมเล็กกว่า Ag ประมาณ 11% ดังนั้น จึงสามารถละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วนแบบ substitutional solid solution เพราะมี valency และ atomic structure ที่เหมือนกัน
- Ag-Al ถึงแม้ว่าจะมีรัศมีอะตอมใกล้เคียง แต่จะเกิดเป็นสารประกอบ เนื่องจากมีค่า valency ที่แตกต่างค่อนข้างมาก
- Cu-Ni สามารถละลายได้เป็นสารละลายของแข็งโดยสมบูรณ์แบบ substitutional solid solution ถึงแม้ว่าจะมีค่า valency แตกต่างกันเล็กน้อย

ตัวอย่าง

Solvent / Solute	Maximum Solubility (wt%)		Atomic size factor (%)	
	Cu	Ag	Cu	Ag
Be	16.6	3.5	-12.9	-22.9
Cd	1.7	42.5	+16.5	+3.1
Zn	38.4	40.2	+4.2	-8.0

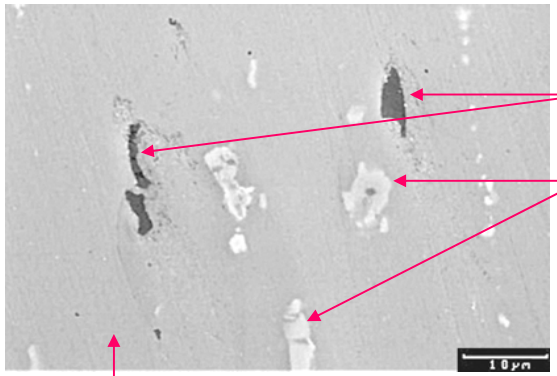
Compound

- สารประกอบ จะเป็นสสารที่มีเนื้อเดียวโดยเกิดจากการทำปฏิกิริยาของธาตุโดยพันธะเคมีแล้วเกิดเป็นสารใหม่ มีอัตราส่วนและโครงสร้างผลึกที่แน่นอน เช่น
  - เหล็ก รวมกับ คาร์บอน เกิดเป็น Iron carbide มีสูตร Fe_3C มีอิทธิพลในการเพิ่มความแข็ง และความต้านทานการสึกหรอใน Fe alloy

- ถ้าสารประกอบเกิดจากธาตุโลหะทั้งหมด จะเรียกว่า *Intermetallic compound* ซึ่งจะมีอิเลคตรอนอิสระ (สารประกอบเคมีทั่วไปจะไม่มี) ตัวอย่างเช่น
  - Mg_3Al_2 เพิ่มความแข็งแรงใน Mg-Al alloy
  - $CuAl_2$ เพิ่มความแข็งแรงใน Cu-Al alloy

ตัวอย่างโครงสร้างจุลภาคของ Al alloy

จำนวนเฟสที่ปรากฏ = 3 เฟส

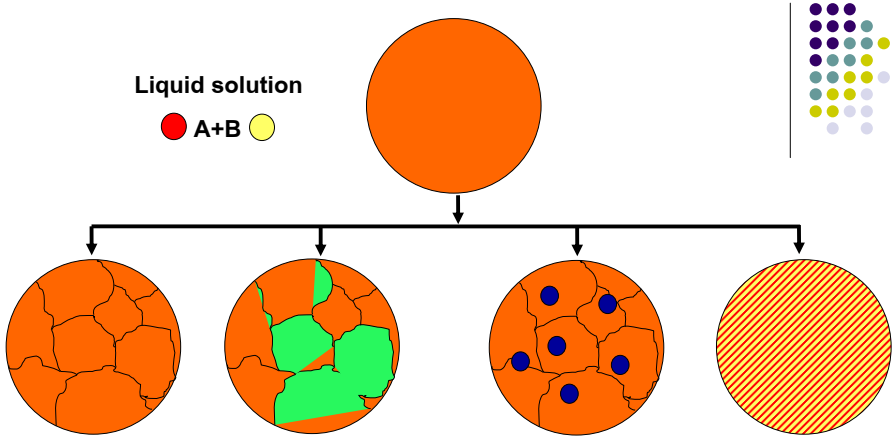


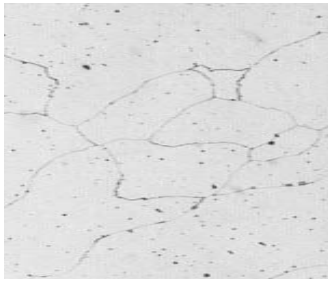
โครงสร้างจุลภาค (Microstructure)

หมายความถึง จำนวนเฟสที่ปรากฏ, สัดส่วนของเฟส และการจัดเรียงตัวของเฟสเหล่านั้นในโครงสร้าง

โครงสร้างของโลหะผสม 2 ธาตุ สามารถที่จะเกิดเป็น

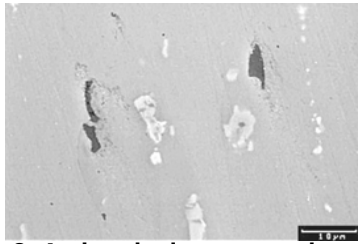
1. **A single solid solution** สารละลายของแข็งเฟสเดียว
2. **Two separated, essentially pure components** ของผสมแยกกัน
3. **Two separated solid solutions** สารละลายของแข็ง 2 เฟส
4. **A chemical compound, together with a solid solution** สารละลายของแข็ง และ สารประกอบ



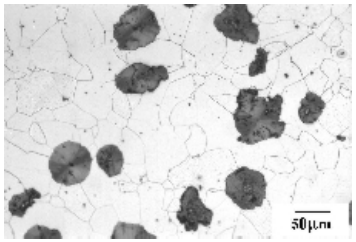


1. A single solid solution

2. Two separated solid solutions



3. A chemical compound, together with a solid solution



4. Two separated phases

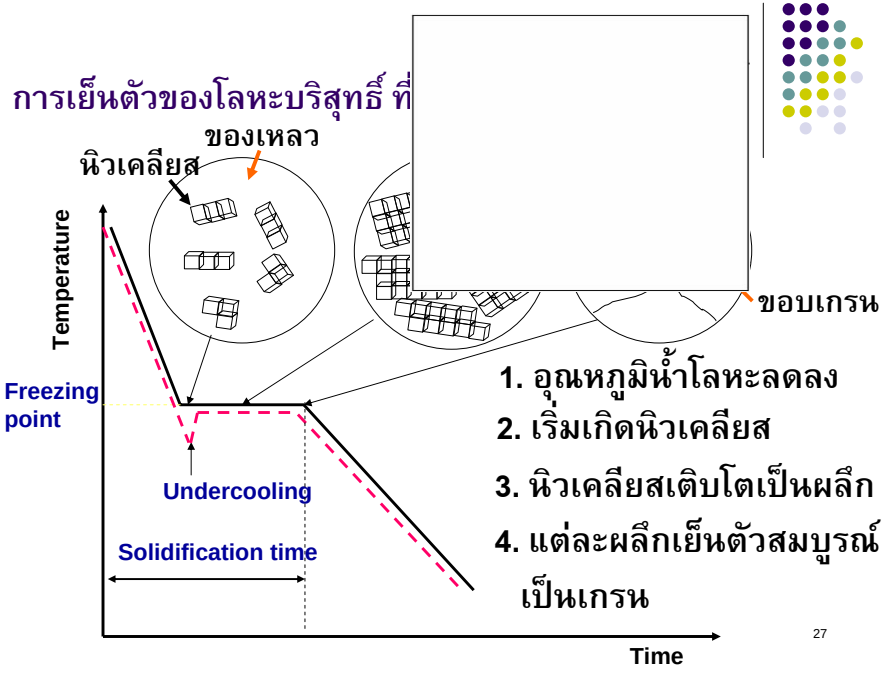
สรุป: Alloys System

1. โลหะที่ใช้งานในทางวิศวกรรม ส่วนใหญ่แล้วจะอยู่ในรูปของ โลหะผสม (alloys) ซึ่งก็คือโลหะที่มีธาตุตั้งแต่ 2 ชนิดผสมอยู่ด้วยกัน
2. ความสามารถในละลายเข้าด้วยกันได้ (solubility) จะขึ้นอยู่กับ ขนาดของอะตอม, จำนวนวาเลนซ์อิเลกตรอน, ค่า electronegativity และ โครงสร้างผลึก
3. Solid solution โครงสร้างผลึกจะยังคงเป็นของโลหะพื้นฐาน จะมี 1 เฟส และความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้น
4. โลหะที่ละลายไม่ได้และที่ละลายได้บางส่วนโดยมีขีดจำกัดในการละลายได้หรือเรียกว่า solubility limit จะมีมากกว่า 1 เฟส

Introduction to Solidification

- โลหะโลหะบริสุทธิ์ ทุกชนิดที่เราใช้เป็นวัตถุดิบในโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ จะผลิตอยู่ในรูปของ Ingot หรือ billet จากนั้นจึงนำ Ingot มาหลอมใหม่ และขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ

การเย็นตัวของโลหะบริสุทธิ์ ที่



1. อุณหภูมิน้ำโลหะลดลง
2. เริ่มเกิดนิวเคลียส
3. นิวเคลียสเติบโตเป็นผลึก
4. แต่ละผลึกเย็นตัวสมบูรณ์เป็นเกรน

กระบวนการเย็นตัวของโลหะบริสุทธิ์ที่ภาวะสมดุล

- ระหว่างการเย็นตัวมีกระบวนการที่เกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน สองกระบวนการ ก็คือ

1. การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)
2. การเจริญเติบโตของผลึก (Crystal Growth)

ณ ภาวะสมดุล: Equlibrium การเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ จะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ และถือว่าอุณหภูมิและความดันคงที่ ไม่มีการถ่ายเทพลังงานและสสาร

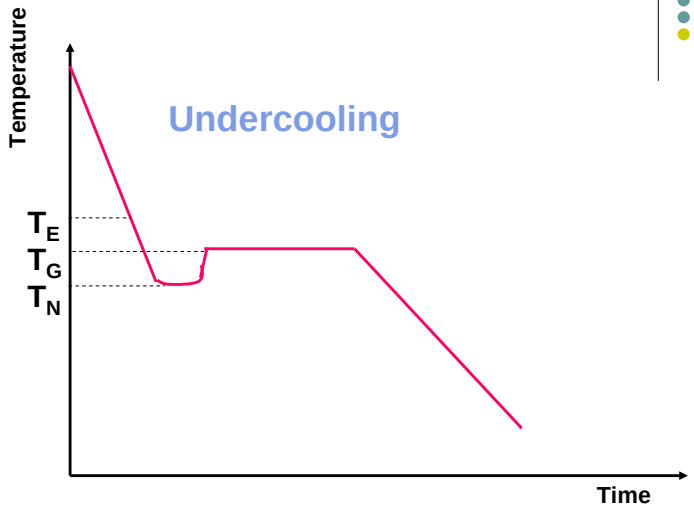
จากกราฟ Cooling curve ของโลหะบริสุทธิ์

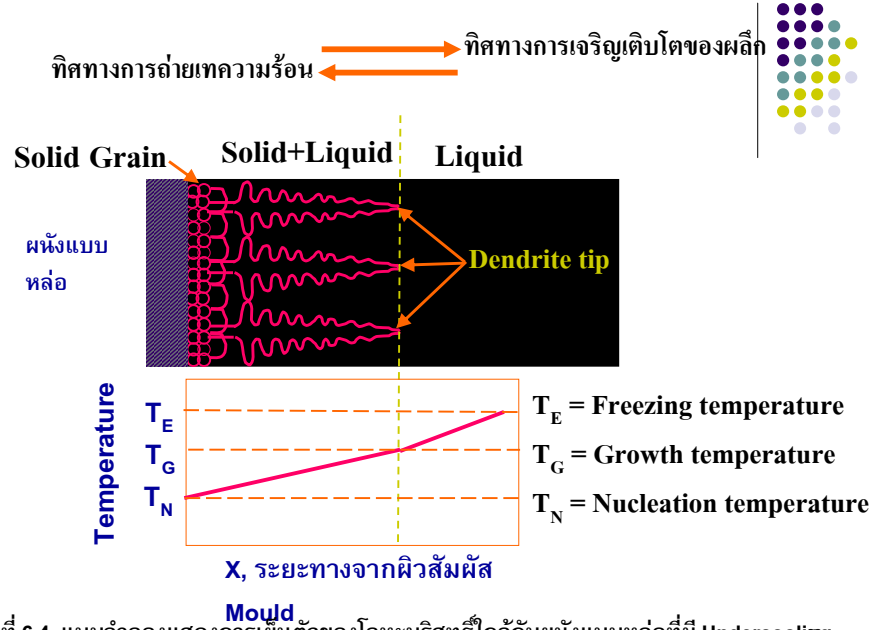
- At Freezing point, T_E : อะตอมของโลหะจะเริ่มจับกันเป็น Embryo ถ้ามี ขนาด≥ขนาดวิกฤต (Critical size) จะเรียกว่า Nucleus
- ถ้าการเกิดนิวเคลียสเป็นแบบสุ่มและกระจายสม่ำเสมอในโลหะเหลว Nucleus จะเจริญเติบโตไปเป็นผลึก เนื่องจากมีการถ่ายเทพลังงานความร้อนออกมา เรียกว่า ความร้อนแฝง (ΔH_f, Latent heat of fusion, J/cm^3) อุณหภูมิจึงคงที่ ณ Freezing Temperature
- หลังจากที่ผลึกเจริญโดยสมบูรณ์ เป็นของแข็งทั้งหมดแล้ว อุณหภูมิจะลดลงตามอัตราการเย็นตัว

Undercooling Solidification

- ในบางครั้ง Embryo ที่เกิดขึ้นที่ T_E, Freezing Temperature จะไม่สามารถเจริญต่อไปเป็นผลึกได้ถ้าไม่เสถียร แต่อาจจะเกิดจนมีขนาดใหญ่พอที่จะเจริญต่อไปได้ (ขนาด ≥ขนาดวิกฤต) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_E เราเรียกอุณหภูมินี้ว่า T_N = Nucleation Temperature
- จากนั้น เมื่อ นิวเคลียสเจริญต่อไปเป็นผลึก อุณหภูมิของระบบจะสูงขึ้นเนื่องจากเกิดการถ่ายเทความร้อนแฝง เราเรียกอุณหภูมิของการเจริญเติบโตนี้ว่า T_G= Growth Temperature

$$T_N < T_G < T_E$$



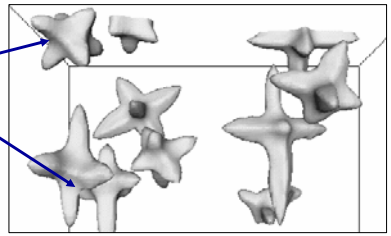


รูปที่ 6.4 แบบจำลองแสดงการเย็นตัวของโลหะบริสุทธิ์ใกล้กับผนังแบบหล่อที่มี Undercooling

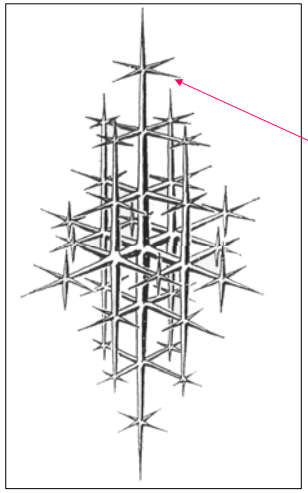
Dendrite structure

- ในระหว่างการเจริญของผลึก จะเกิดการถ่ายเทความร้อนในทุกทิศทุกทาง อุณหภูมิภายในผลึกที่แข็งตัวจะลดลง แต่ที่ผิวสัมผัสของผลึกที่แข็งตัวแล้วกับโลหะเหลวจะมีอุณหภูมิสูงกว่าบริเวณอื่น
- ทิศทางการโตของแต่ละผลึก(orientation) จะคงที่ แต่จะต่างไปจากผลึกอื่นที่อยู่ใกล้กัน

นิวเคลียสที่มี Orientation ที่แตกต่างกัน

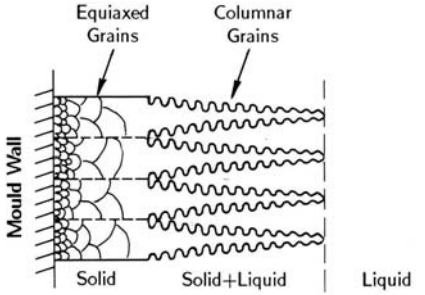


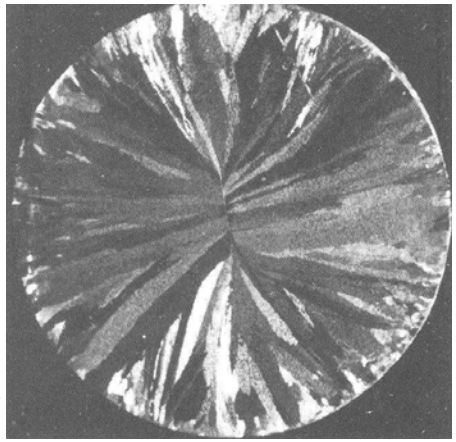
- การเจริญเติบโตของผลึกจะมีลักษณะคล้ายต้นไม้ที่มีกิ่งออกไปทุกทิศทุกทาง ตามทิศทางการเกิดผลึก (Crystal directions) โครงสร้างนี้ เรียกว่า Dendrite ดังรูป

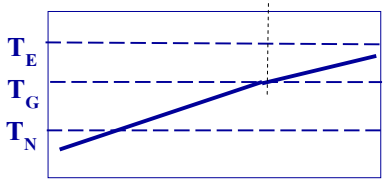


โครงสร้างจุลภาคของโลหะหลังจากการเย็นตัว

โลหะบริสุทธิ์

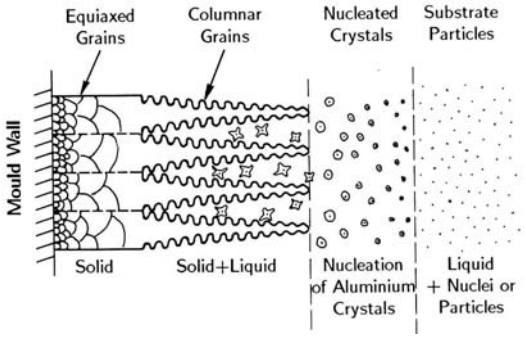


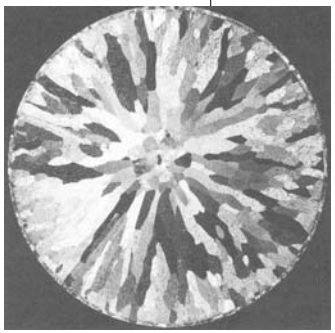


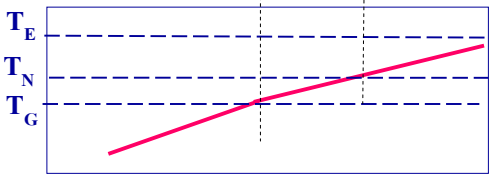


$T_E > T_G > T_N$

โลหะผสม

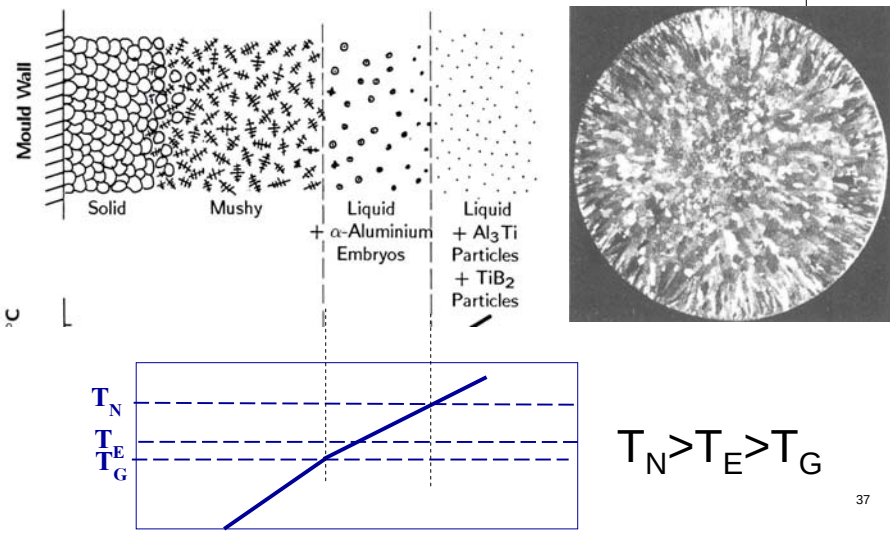






$T_E > T_N > T_G$

โลหะผสมและมี Grain refiner



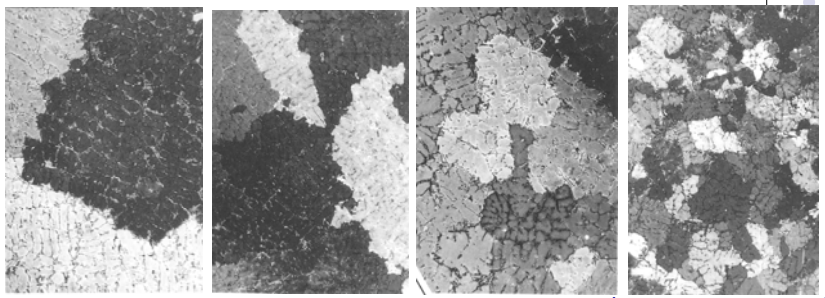
$T_N > T_E > T_G$

Grain Refining

- ชิ้นส่วนที่ใช้งานด้านวิศวกรรม <u>ต้องมีโครงสร้างจุลภาคที่ละเอียด เพราะสมบัติทางกลจะดี</u> แต่ถ้าหากชิ้นงานหนามาก ๆ การทำให้เกรนเล็กโดยการควบคุมอัตราการเย็นตัวให้สม่ำเสมอบางครั้งทำได้ยาก
- โครงสร้างในชิ้นงานจากกระบวนการหล่อโลหะ <u>ควรจะมีเกรนที่มีขนาดเล็ก</u> เพื่อให้มีการกระจายตัวสม่ำเสมอของส่วนผสมทางเคมี และจะทำให้ชิ้นงานมีสมบัติทางกลสม่ำเสมอเช่นกัน

- ดังนั้นกระบวนการที่จะทำให้ได้โครงสร้างจุลภาคที่ละเอียดสามารถทำได้อีกวิธีหนึ่งก็คือ <u>เพิ่มปริมาณตะกอนขนาดเล็ก</u> (Particles or compounds or elements) ลงในโลหะเหลว <u>เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สม่ำเสมอในโลหะเหลว</u>
- สารที่เติมลงไปนี้จะเรียกว่า Grain Refiner

อิทธิพลของ grain refiner ต่อโครงสร้างของโลหะ



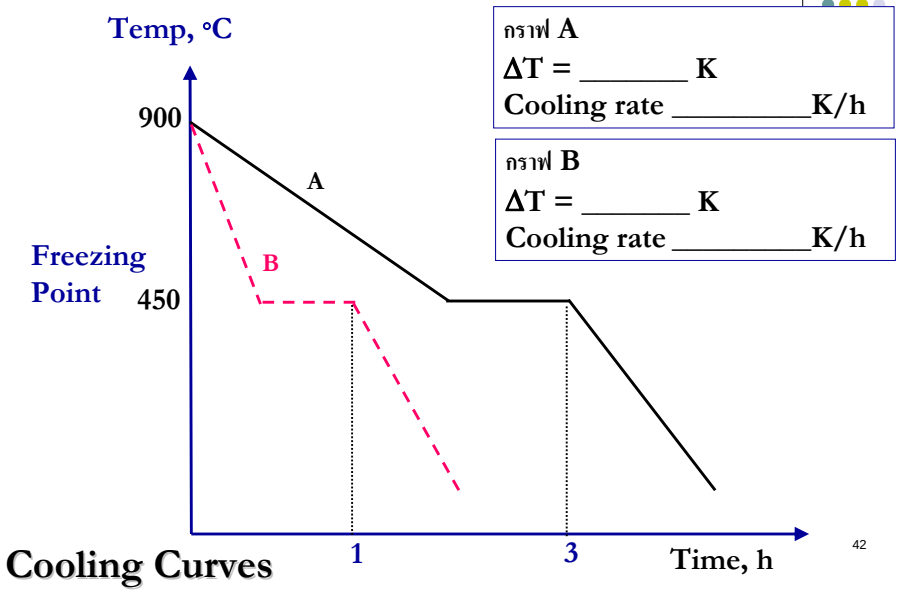
อลูมิเนียมบริสุทธิ์ | อลูมิเนียมบริสุทธิ์ + 0.05%Ti | อลูมิเนียมบริสุทธิ์ + 0.1%Ti | อลูมิเนียมบริสุทธิ์ + 0.25%Ti

อัตราการเย็นตัวเท่ากันทุกการทดลอง

ขนาดของเกรนลดลงเมื่อปริมาณของ grain refiner มากขึ้น

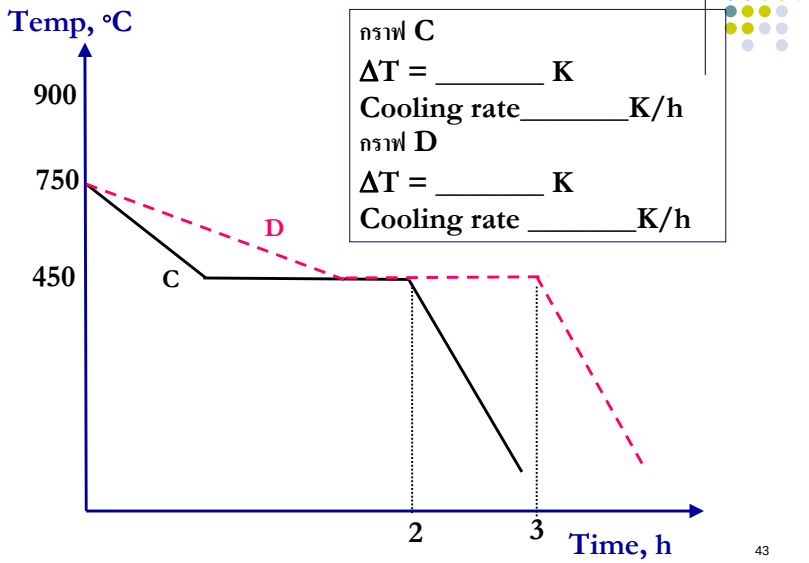
- นอกจากส่วนผสมแล้ว ขนาดและรูปร่างของเกรนจะถูกกำหนดโดย
  1. อัตราการเย็นตัว (Cooling rate)
  2. ทิศทางของการถ่ายเทของความร้อน (Temperature gradient)

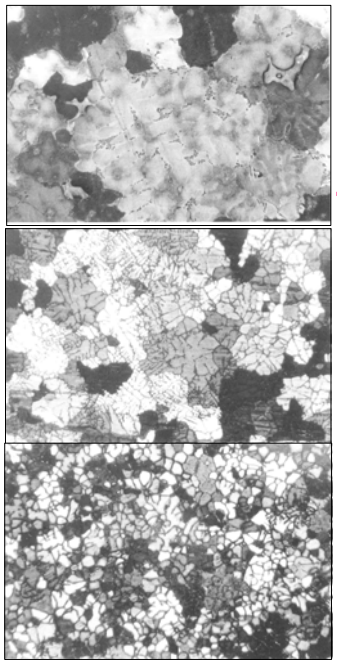
1. อัตราการเย็นตัว (Cooling rate)



Cooling Curves

Cooling Curves





อิทธิพลของอัตราการเย็นตัว
ต่อโครงสร้างจุลภาคของ Alบริสุทธิ์

1. Cooling rate 0.5 °C/s

ขนาดของ Dendrite arm
และ
ขนาดของเกรน ลดลง

2. Cooling rate 9°C/s

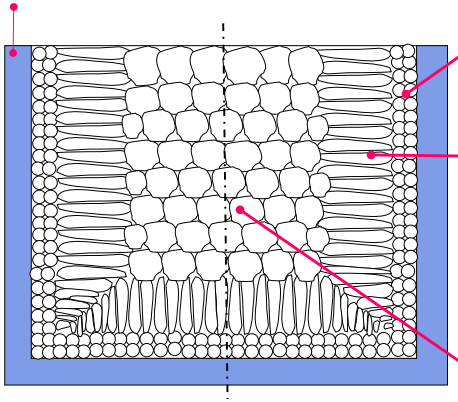
3. Cooling rate 13 °C/s

2. ทิศทางการถ่ายเทความร้อน **Temperature gradient**

1.1 ถ้าการถ่ายเทความร้อนมีทุกทิศทาง จะได้เกรนที่มีรูปร่างค่อนข้างกลม แบบ **Equiaxed grain**

1.2 ถ้าการถ่ายเทความร้อนไปในทิศทางเดียว จะได้เกรนที่มีลักษณะยาวรี แบบ **columnar grain**

การเย็นตัวของโลหะเหลวในแบบหล่อ

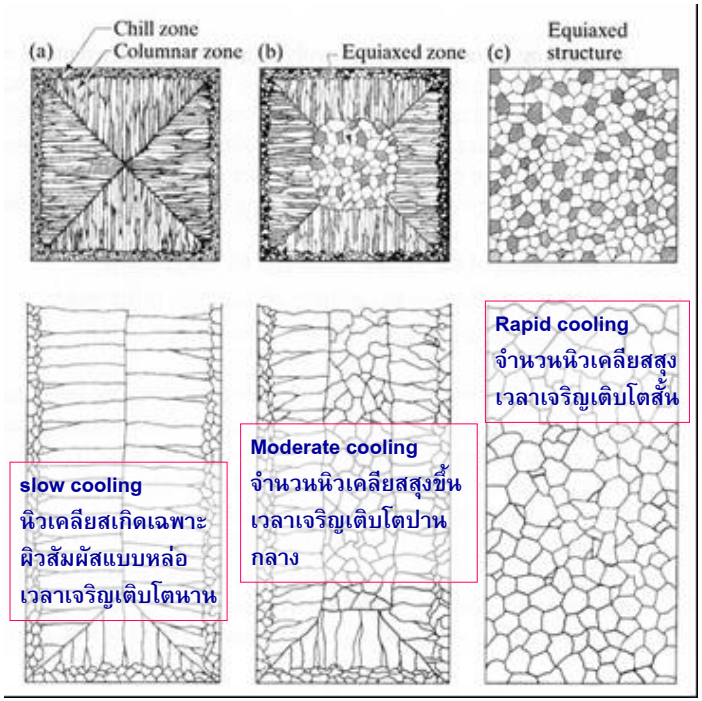


รูปร่างของเกรนที่เย็นตัวในแบบหล่อ (Mould)

Fine Equiaxed grain
อัตราการเย็นตัวสูง มีจำนวนนิวเคลียสมาก เกรนขนาดเล็ก

Columnar grain
อัตราการเย็นตัวปานกลาง ความร้อนถ่ายเทจากด้านในออกสู่ผนังแบบหล่อในทิศตั้งฉากกับ **Mould surface** ได้เกรนยาวรี

Large Equiaxed grain
อัตราการเย็นตัวต่ำ ความร้อนกระจายทุกทิศทาง มี **dendrite** ขนาดใหญ่ ได้เกรนทรงกลม ขนาดใหญ่



slow cooling
นิวเคลียสเกิดเฉพาะผิวสัมผัสแบบหล่อ
เวลาเจริญเติบโตนาน

Moderate cooling
จำนวนนิวเคลียสสูงขึ้น
เวลาเจริญเติบโตปานกลาง

Rapid cooling
จำนวนนิวเคลียสสูง
เวลาเจริญเติบโตสั้น

แบบทดสอบ

- แบบทดสอบ เรื่อง กระบวนการเย็นตัว
- 10 นาที