

บทที่ 3

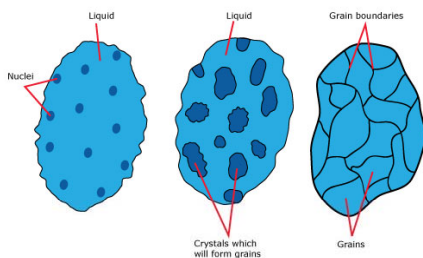
- 1. การแข็งตัวของโลหะ
 - homogeneous
 - heterogeneous
- 2. ความไม่สมบูรณ์ของผลึก
 - จำนวนความผิดปกติ ได้แก่ 0 1 2 และ 3 มิติ
- 3. กระบวนการแพร่ภายในของแข็ง
 - แบบ steady state
 - แบบ non-steady state
 - applications แบบต่าง ๆ

1

การแข็งตัวของโลหะ

- มี 2 ขั้นตอนย่อยได้แก่
- 1. การเกิดนิวคลีไอ (Nucleation) เป็นการเกิดนิวคลีไอ (nuclei) ซึ่งเป็นการรวมกันของโมเลกุลของสารเป็นกลุ่มที่มีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งจะเติบโตเป็นผลึกต่อไปในขั้นที่ 2
- 2. การเติบโตของผลึก (Crystal growth) เป็นการเติบโตของนิวคลีไอไปเป็นผลึก โดยที่ขั้นที่สองจะเกิดได้ก็ต่อเมื่อขนาดของนิวคลีไอต้องใหญ่กว่าขนาดวิกฤต

2



© 2007 – 2009 The University of Waikato | www.sciencelearn.org.nz

รูปที่ 3.1 การแข็งตัวของโลหะ (a) การเกิดนิวคลีไอ (b) การเติบโตของนิวคลีไอเป็นผลึก (c) การเชื่อมต่อกันเป็นเกรนและเส้นแบ่งบริเวณของเกรน (Smith)

3

กลไกการเกิดนิวคลีไอ

- 1. Homogeneous nucleation (แบบเนื้อเดียว)
- 2. Heterogeneous nucleation (แบบเนื้อผสม)
- 1. **Homogeneous Nucleation:** เป็นกรณี high undercooling อะตอมของโลหะมารวมกันและมีขนาดเท่ากับขนาดวิกฤต (critical size)
- - ถ้านิวคลีไอมีขนาดเล็กกว่า critical size จะเรียกว่า "embryo" ซึ่งอาจจะสลายเป็นของเหลวเหมือนเดิม หรือขนาดอาจโตขึ้นอีก
- - ถ้านิวคลีไอมีมีขนาดใหญ่กว่า critical size เรียกนิวเคลียส ก็จะเติบโตเป็นผลึก

4

- โลหะหลอมเหลว --> เอมบริโอขนาดเล็ก --> นิวเคลียสขนาดใหญ่ --> ผลึก

$$\Delta G_T = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{Surf}$$

$$= (4/3)\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

- $r^* = 2\gamma T_m / \Delta H_f \Delta T$ (ขนาดวิกฤต)

เมื่อ $\Delta G_V =$ พลังงานอิสระต่อปริมาตร (J/m^3)

$\gamma =$ พลังงานพื้นผิว (surface energy) (J/m^2)

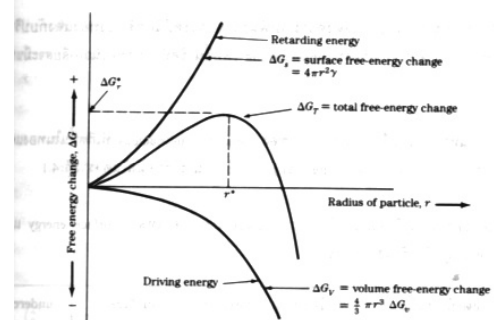
$\Delta H_f =$ ความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion) (J/m^3)

$\Delta T =$ undercooling (K)

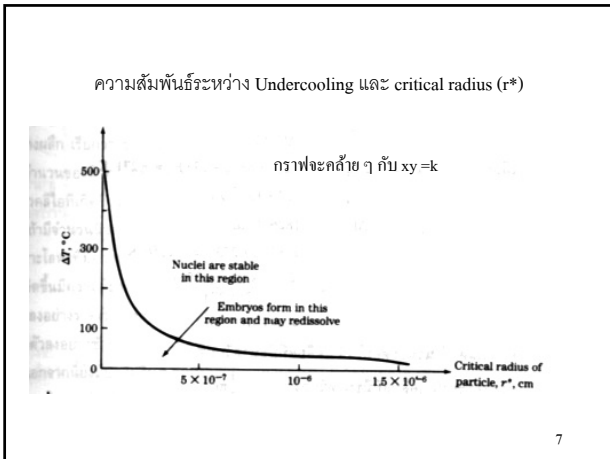
- จะเห็นได้ว่าเมื่อ ΔT สูงขึ้น r^* มีค่าลดลง แสดงว่าจะเกิดผลึกได้ง่ายขึ้น

5

Driving Energy and Retarding Energy



6



- **2. Heterogeneous Nucleation:** เป็นการเกิดนิวคลีไอนบนผิวภาชนะสิ่งเจือปน ซึ่ง free energy ต่ำกว่า ทำให้เกิดที่ undercooling ไม่สูง เช่น 0.1 -10 °C มักได้ grain ขนาดใหญ่

การเกิดบนผิวภาชนะทำให้เปรียบเสมือนว่าเกิดทรงกลมที่มีขนาดใหญ่และมีความเป็นไปได้ว่ารัศมีจะมากกว่าขนาดวิกฤต

เนื้อผสม

เนื้อเดียว

8

การเกิดโครงสร้างของเกรน

- นิวคลีไอนจะโตขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งกลายเป็นผลึก แต่ละผลึกจะสัมผัสกัน เรียก โลหะหลายผลึก (Polycrystalline) เรียกแต่ละผลึกว่า "grain" และผิวสัมผัสผลึกว่า "grain boundary"
- - จำนวนนิวคลีไอนน้อย ได้เกรนขนาดใหญ่และหยาบ (coarse grain)
- - จำนวนนิวคลีไอนมาก ได้เกรนขนาดเล็กและละเอียด (fine grain)
- อุตสาหกรรมวัสดุแข็งตัวต้องการผลึกเดี่ยว (single crystal) เพราะ grain boundary นำไฟฟ้าไม่ดี

9

2. ความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Imperfection หรือ defects)

- 1. ความไม่สมบูรณ์แบบศูนย์มิติหรือแบบจุด (zero-dimension or point defects)
- 2. ความไม่สมบูรณ์แบบหนึ่งมิติหรือแบบเส้น (one-dimension or line defects หรือ dislocation)
- 3. ความไม่สมบูรณ์แบบสองมิติ (two-dimension defects) ผิวภายนอกและขอบเขตภายในของเกรน
- 4. ความไม่สมบูรณ์แบบสามมิติ (three-dimension macroscopic or bulk defects) ได้แก่ รอยร้าว รอยขีดข่วน สิ่งแปลกปลอม

10

ความไม่สมบูรณ์ (Defect) ของผลึก

1. ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (Point Defect)

1. Vacancy (ที่ว่าง) เป็นช่องว่าง
2. Substitutional impurity (แทนที่) อะตอมอื่นแทนที่อะตอมของผลึก
3. Self-interstitial (แทรกด้วยตัวเอง) : การเข้าไปในแทนที่ช่องว่างเสียเอง
4. Interstitial impurity (แทรกด้วยธาตุอื่น) : อะตอมอื่นที่มีขนาดเล็กเข้าไปอยู่ในช่องว่าง

11

Self interstitial

Vacancy

Substitutional impurity atom

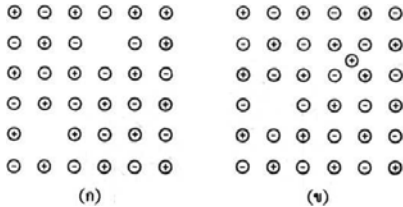
Interstitial impurity atom

ความไม่สมบูรณ์แบบจุดทั้งสิ้น

12

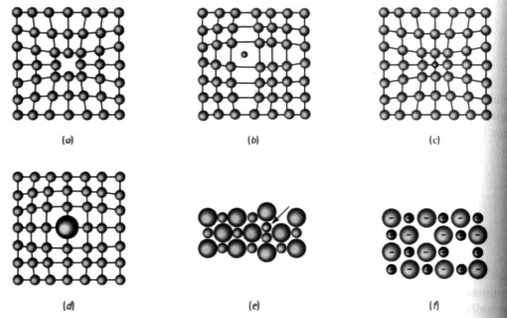
Point Defect ในสารไอออนิก

- **Defect แบบ Schottky:** เกิดช่องว่างจากคู่ของไอออนบวก-ลบหายไป (ก)
- **Defect แบบ Frenkel:** ไอออนหนึ่งอยู่ผิดที่ โดยไปแทรกอยู่ในช่องระหว่างไอออน (ข)



13

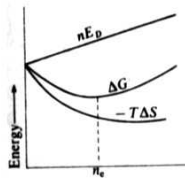
ท่านบอกได้ว่า แต่ละแบบเป็น defect แบบใด ?



14

- โดยปกติแล้วของแข็งจะมี defects อยู่เสมอ ซึ่งหากพิจารณาเทอร์โมไดนามิกส์ของ defects จะเห็นว่าเกิด defects เป็นการเพิ่มพลังงาน (surface energy และ stress) หรือ Enthalpy (H) ให้กับระบบ แต่การที่มี defects ในตำแหน่งที่ต่าง ๆ กันเป็นการเพิ่ม Entropy (S) หรือความไม่เป็นระเบียบ หรือจำนวนของรูปแบบของการจัดที่แตกต่างกัน ($nE_D = \Delta H$)

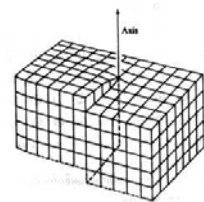
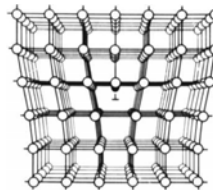
$(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$



15

2. ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (Line Defect หรือ Dislocation)

- **Edge Dislocation (แบบขอบ)**
- **Screw Dislocation (แบบเกลียว)**



Edge Dislocation

Screw Dislocation

16

ขนาดของเกรน

- ASTM (American Society for Testing & Materials) กำหนด grain size number (n)
- $N = 2^{n-1}$
- โดยที่ N = จำนวนเกรน/ตารางนิ้ว ของพื้นผิวที่ถูกขัดและ etched ด้วยสารเคมีที่กำลังขยาย 100 เท่า
- n = เลขจำนวนเต็ม grain size number

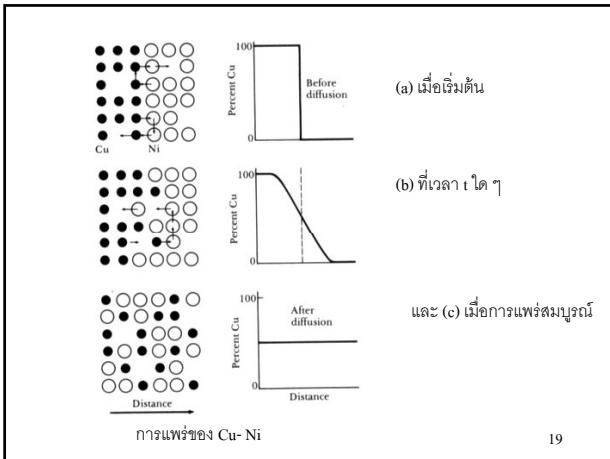
grain size number (n)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
จำนวนเกรนต่อตารางนิ้วที่ x100 เท่า	2 ⁰	2 ¹	2 ²	2 ³	2 ⁴	2 ⁵	2 ⁶	2 ⁷	2 ⁸	2 ⁹
N = 2 ⁿ⁻¹	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512

17

3. การแพร่ของอะตอมในของแข็ง

- การแพร่เป็นการส่งหรือขนย้ายของอะตอมของสารชนิดหนึ่งในสารอีกชนิดหนึ่ง การแพร่ของทองแดงในนิกเกิลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสาร และระบบจะเข้าสู่สมดุลในที่สุด ดังแสดงในรูป
- ก่อนการแพร่มีกราฟของความเข้มข้นในลักษณะเป็น Step Function เมื่อเกิดการแพร่จนสมบูรณ์จะได้ความเข้มข้นเฉลี่ย

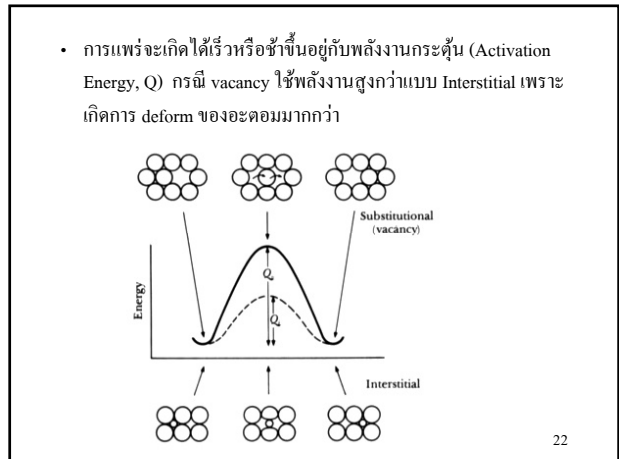
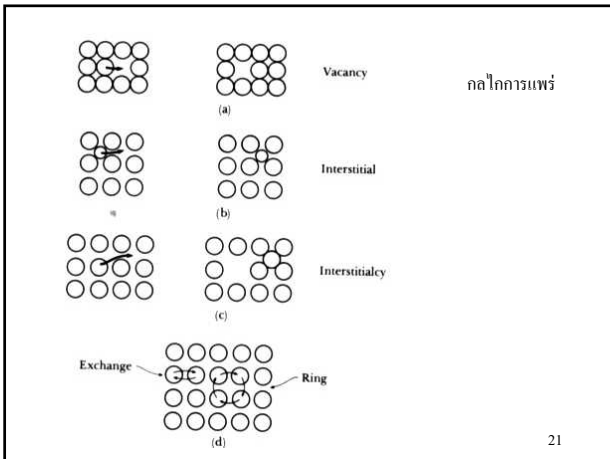
18



กลไกของการแพร่

- 1. Vacancy เป็นการแพร่เข้าไปในที่ว่าง และตำแหน่งเดิมที่อะตอมเคยอยู่ก็กลายเป็นที่ว่าง
- 2. Interstitial เป็นการแพร่ของอะตอมที่แทรกอยู่ระหว่างโมเลกุล
- 3. Interstitialcy หรือ self-interstitial เป็นการแพร่ของอะตอมจากตำแหน่งปกติไปเป็นตำแหน่งระหว่างอะตอม
- 4. Exchange และ Ring มีการสลับของ 2 อะตอมในกรณี exchange หรือเป็นวง (ring)

20



ความสัมพันธ์ระหว่างการแพร่กับ Temp.

- การแพร่จะเกิดได้เร็วที่อุณหภูมิสูง ตามความสัมพันธ์ของ Arrhenius

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

โดยที่ D = Diffusivity (สัมประสิทธิ์การแพร่) m^2/s

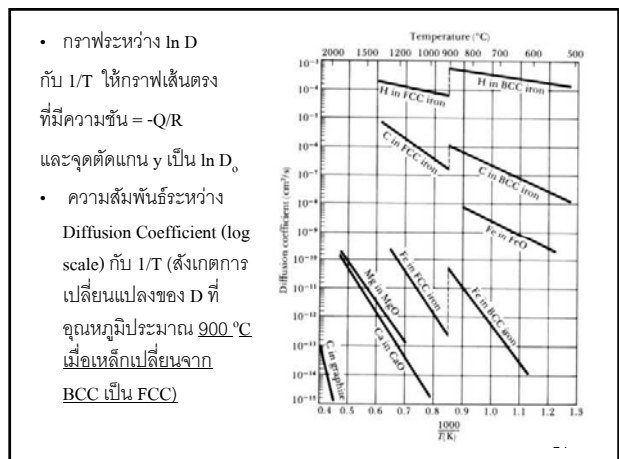
D_0 = ค่าคงที่ (m^2/s)

Q = Activation Energy (J/mol)

R = gas constant (8.314 J/mol K), T = temperature (K)

- หาก take log สมการข้างต้น จะได้
- $\ln D = \ln D_0 - Q/RT$

23

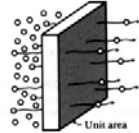


การแพร่ในสถานะคงตัว (Steady State)

อัตราการแพร่หรือการถ่ายโอน (Flux) ขึ้นกับความแตกต่างของความเข้มข้นของอะตอม ดังสมการ Fick's First Law

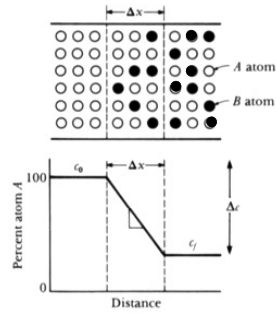
$$J = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

โดยที่ J = flux, D = Diffusivity, c = concentration และ x = ตำแหน่ง (dc/dx หรือ $\Delta c/\Delta x$ = การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นตามระยะทาง หรือ gradient)



Flux ระหว่างการแพร่หมายถึงจำนวนอะตอมที่ผ่านระนาบ (พื้นที่ 1 หน่วย) ใน 1 วินาที

25



ภาพแสดง concentration gradient ที่เกิด ซึ่งหมายถึงการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นตามระยะทาง ($\Delta c/\Delta x$)

26

- ตัวอย่าง จงคำนวณ (1) volume diffusion, (2) grain boundary diffusion และ (3) surface diffusion สำหรับการแพร่ของ Thorium เมื่อขึ้น tungsten บริสุทธิ์ติดกับ alloy ของ tungsten ที่มี thorium ปนอยู่ 1% โดยจำนวนอะตอม หลังจากเวลาผ่านไปหลายนาที่ที่ T = 2000°C เกิด transition zone ที่มีความหนา 0.1 mm จงหา flux ของ thorium ที่เกิดจาก diffusion ทั้งสามชนิด

กำหนด 1. Tungsten มีโครงสร้างแบบ BCC และ a = 0.3165 nm

2. Diffusivity หรือ diffusion coefficient (m ² /s) ของ Thorium ใน tungsten มีค่า	
surface	$0.47 \times 10^{-4} \exp(-277,950/RT)$
grain boundary	$0.74 \times 10^{-4} \exp(-376,750/RT)$
volume	$1.00 \times 10^{-4} \exp(-502,300/RT)$

27

- วิธีทำ ในการหา flux $J = -D \frac{dc}{dx}$ ต้องหา 2 ส่วน คือ D และ dc/dx สำหรับ diffusion แต่ละชนิดมีค่า D ที่ต่างกันตามสมการ dc/dx มีค่าเหมือนกันทั้งสามกรณี เราจะหา dc/dx หรือ $\Delta c/\Delta x$ ก่อน Transition zone ที่เกิดมีความหนา $0.1 \text{ mm} = 1 \times 10^{-4} \text{ m}$ Δc คือความแตกต่างของความเข้มข้นของ Th ด้านที่เป็น tungsten บริสุทธิ์ มีค่า c ของ Th เป็น 0 สำหรับด้าน alloy มี Th ปนอยู่ 1% เราต้องแปลง 1% ให้เป็นความเข้มข้นในหน่วย atom/m³ เนื่องจากว่า tungsten แบบ BCC มี 2 อะตอมใน 1 unit cell และมีปริมาตรเท่ากับ a³

28

$$c = 2 \text{ atom} / (3.165 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 6.3 \times 10^{28} \text{ atom/m}^3$$

- Thorium มีเพียง 1% แสดงว่า $c = (1/100) \times 6.3 \times 10^{28} = 6.3 \times 10^{26} \text{ atom/m}^3$

$$\Delta c/\Delta x = 0 - 6.3 \times 10^{26} \text{ atom/m}^3 / 1 \times 10^{-4} \text{ m} = -6.3 \times 10^{30} \text{ atom/m}^4$$

1. surface diffusion

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$$= -0.47 \times 10^{-4} \exp(-277950/8.314 \times 2273) \times (-6.3 \times 10^{30} \text{ atom/m}^4)$$

$$= 1.21 \times 10^{20} \text{ atom m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

29

- 2. grain boundary diffusion

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$$= -0.74 \times 10^{-4} \exp(-376750/8.314 \times 2273) \times (-6.3 \times 10^{30} \text{ atom/m}^4)$$

$$= 1.02 \times 10^{18} \text{ atom m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- 3. volume diffusion $J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$

$$= -1.00 \times 10^{-4} \exp(-502300/8.314 \times 2273) \times (-6.3 \times 10^{30} \text{ atom/m}^4)$$

$$= 1.8 \times 10^{15} \text{ atom m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

30

การแพร่ในสภาวะสถานะไม่คงตัว (Non-Steady State)

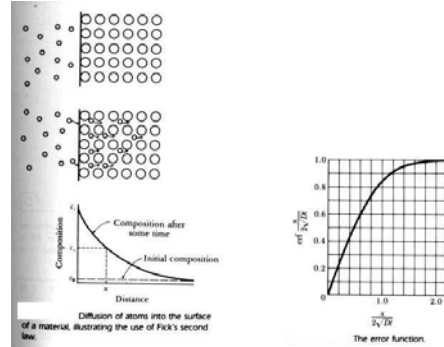
- ในกรณีที่มีความเข้มข้นของสารหนึ่งเปลี่ยนแปลงตามเวลา (Fick's second law)

$$\frac{dc_x}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \text{ แทนค่า } J \text{ จากกฎข้อที่ 1 } (J = -D \frac{dc}{dx})$$

$$= \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc_x}{dx} \right) \text{ ได้คำตอบของสมการคือ}$$

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_o} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

c_s = surface concentration, c_o = conc. ที่ ระยะ x , c_o = conc. ก่อนเกิดการแพร่
erf = error function ทางคณิตศาสตร์



(a) อะตอมที่แพร่ผ่านเข้าไปในผิวของวัสดุอีกชนิด และ composition profile และ (b) ค่า error function

- ตัวอย่าง** ในการทำ carburise เหล็กซึ่งมีโครงสร้างแบบ FCC ที่ 900 °C ต้องใช้เวลา 10 ชม. พบว่าใช้ต้นทุนประมาณ \$1200 ต่อชม. หากทำการ carburise ที่ 1000 °C ซึ่งมีต้นทุน \$1800 ต่อชม จะคุ้มหรือไม่ กำหนดพลังงานกระตุ้นในการ diffuse ของ C ในเหล็ก FCC มีค่า 137,700 J/mol
- วิธีทำ** เนื่องจากว่าระยะในการแพร่มีค่า = Dt
- ดังนั้นต้องเทียบต้นทุนในการทำให้เกิดการ diffuse เป็นระยะที่เท่ากันระหว่าง 900 และ 1000 °C นั่นคือ

$$D_{1273} t_{1273} = D_{1173} t_{1173}$$

$$t_{1273} = D_{1173} t_{1173} / D_{1273}$$

เนื่องจากว่า $D = D_o \exp(-Q/RT) = D_o \exp(-137,700/8.314T)$

$$t_{1273} = \frac{D_o \exp(-137,700/8.314 \times 1173) \times 10 \text{ hrs}}{D_o \exp(-137,700/8.314 \times 1273)}$$

$$= (7.377 \times 10^{-7}) \times 10 \text{ hrs} / (2.237 \times 10^{-6})$$

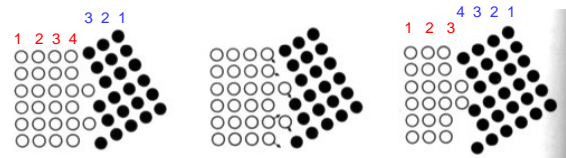
$$= 3.298 \text{ hr}$$

- ที่ 900 °C ต้นทุน = \$1,200 x 10 = \$12,000 แต่ที่ 1,000 °C ต้นทุน \$1,800 x 3.298 = \$5,936
- แสดงว่าประหยัดต้นทุนได้ ประมาณ 50% => เกิดความคุ้มค่าในการทำ carburise ที่ T สูง

ความสัมพันธ์ระหว่างการแพร่และ Materials Processing

- 1. Grain Growth** วัสดุที่มีเกรนขนาดเล็ก ๆ มากมายจะมี grain boundary มาก ทำให้มีพลังงานสูง เนื่องจากการจัดเรียงตัวที่ไม่มีประสิทธิภาพของอะตอม เราสามารถทำให้พลังงานรวมลดต่ำได้โดยลด grain boundary area ด้วยวิธีการ grain growth
- grain growth เกิดโดยการเคลื่อนที่ของ grain boundary และมีการทำให้ grain โตขึ้นได้ มีการแพร่ของอะตอมข้าม grain boundary

- เนื่องจากว่าการเติบโตขึ้นของ grain ขึ้นกับพลังงานกระตุ้นที่ต้องใช้เพื่อให้อะตอมกระโดดข้าม grain boundary นั่นคือ พลังงานกระตุ้นที่ต่ำ และอุณหภูมิสูงจะเพิ่มขนาดของ grain การทำ heat treatment กับโลหะ หรือการทำให้โลหะอยู่ที่ T สูง เป็นระยะเวลาหนึ่งจะทำให้เกิด grain growth ได้ หากทำการ treat มากเกินไป ก็จะทำให้เกิด grain growth ที่มากเกินไปจนเป็น



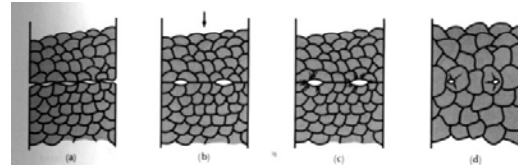
รูป grain growth แสดงให้เห็นว่า grain ทางขวามือ (แทนด้วยวงกลมดำ) มีขนาดใหญ่ขึ้นเท่ากับ 1 แถวของอะตอมเมื่ออะตอมทางซ้ายมือ (วงกลมโปร่ง) แพร่เข้าไป

- **2. Diffusion Bonding** เป็นวิธีการทำให้วัสดุติดกัน ซึ่งจะเกิดเป็น 3 ขั้นตอนย่อย

1. พื้นผิวทั้งสองถูกอัดติดกันที่ T และ P สูง พื้นผิวมีการแบนมากขึ้น มีการแยกสิ่งเจือปนออกและเกิดพื้นที่สัมผัสแบบอะตอมต่ออะตอมมากขึ้น (รูป b)
2. ในขณะที่ผิวทั้งสองถูกอัดติดกันอยู่นั้น อะตอมมีการแพร่ตาม grain boundary มาที่ voids ที่เหลืออยู่ เกิดการรวมตัวของอะตอม (condense) ทำให้ขนาดของ void ที่ interface เล็กลง เนื่องจากว่า grain boundary diffusion เกิดได้เร็ว ทำให้ขั้นตอนที่ 2 นี้เกิดได้เร็ว (รูป c)

37

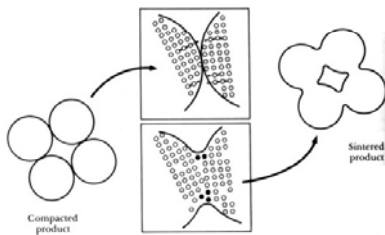
- 3. การกำจัด voids โดยกลไก volume diffusion ซึ่งเกิดได้ช้า แต่เป็นขั้นตอนที่จำเป็น เพราะมีเช่นนั้นก็มี voids เหลืออยู่ที่ interface เป็นจำนวนมาก
- โดยทั่วไปแล้ว diffusion bonding มักใช้การ join (1) reactive metals เช่น titanium (2) โลหะและวัสดุต่างชนิดกัน และ (3) เซรามิกส์



Diffusion Bonding ทั้ง 3 ขั้นตอนย่อย (b) เกิด contact area มากขึ้นภายใต้ความดัน (c) เกิด grain boundary diffusion และ (d) volume diffusion เพื่อกำจัด voids

38

- **3. Sintering** เป็นกระบวนการที่ทำให้อนุภาคขนาดเล็กกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นมา โดยการใช้ T สูงเพื่อทำให้อนุภาคติดกันและลดขนาดของช่องว่างอย่างช้า ๆ Sintering เป็นขั้นตอนที่สำคัญในการขึ้นรูปเซรามิกส์ และชิ้นส่วนโลหะโดยกระบวนการแบบผง (powder metallurgy) นอกจากนี้วัสดุเชิงประกอบ (composite) อาจเตรียมได้โดยวิธีนี้



Sintering ซึ่งทำให้อนุภาคมีการหลอมติดกัน เนื่องจากมีการแพร่ของอะตอมข้ามระหว่างอนุภาค (compacted product)

39