



ผลของปัจจัยการผลิตต่อรูปร่างและประสิทธิภาพการปรับสภาพแกรนให้ละเอียดของอนุภาค
 $TiAl_3$ และ TiB_2 ในอะลูมิเนียมหล่อ

นายประภาส คุณนาม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

พ.ศ. 2549

ผลของปัจจัยการผลิตต่อรูปร่างและประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของอนุภาค
 $TiAl_3$ และ TiB_2 ในอะลูมิเนียมหล่อ

นายประภาส คุณนาม วท.บ. (ฟิสิกส์)

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2549

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....
(รศ.ดร.เชาวลิต ลีมนฉวีจิตร)

ประธานกรรมการวิทยานิพนธ์

.....
(ดร.ไพบุลย์ ช่างทอง)

กรรมการ

.....
(ดร.จุลเทพ ขจรไชยกุล)

กรรมการ

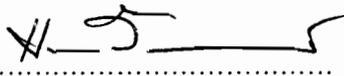
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ของปัจจัยการผลิตต่อรูปร่างและประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของอนุภาค
TiAl₃ และ TiB₂ ในอะลูมิเนียมหล่อ

นายประภาส คุณนาม วท.บ. (ฟิสิกส์)

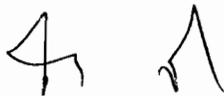
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2549

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



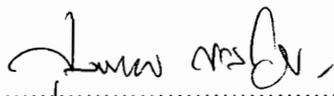
(รศ.ดร.เชาวลิต ลิ้มมณีวิจิตร)

ประธานกรรมการวิทยานิพนธ์



(ดร.ไพบุลย์ ช่วงทอง)

กรรมการ



(ดร.จุลเทพ ขจรไชยกูล)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

สำนักหอสมุด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ผลของปัจจัยการผลิตต่อรูปร่างและประสิทธิภาพการปรับสภาพแกรนให้ละเอียด
ของอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 ในอะลูมิเนียมหล่อ

หน่วยกิต 12
ผู้เขียน นายประภาส คุณนาม
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.เชาวลิต ลีम्मณีวิจิตร
หลักสูตร วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ
ภาควิชา วิศวกรรมอุตสาหกรรม
คณะ วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ. 2549

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาถึงผลของปัจจัยที่แตกต่างในกระบวนการผลิตโลหะผสมหลัก Al-5Ti-1B อันได้แก่วิธีการจัดลำดับของการเกิดปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ต่อประสิทธิภาพในการปรับสภาพแกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมหล่อ เมื่ออนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 ในโลหะผสมหลักมี ขนาดรูปร่างและการกระจายตัวที่แตกต่างกัน โดยสาร KBF_4 และ K_2TiF_6 เนื่องจากเป็นสารตั้งต้นที่นิยมในการผลิตโลหะผสมหลัก เดิมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวให้เกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 800 °C ในเตาหลอมแบบขดลวดด้านทาน โดยใช้การเติมสารที่แตกต่างกัน 3 วิธีการ คือ วิธีที่ 1 เติม KBF_4 ล่วงก่อน K_2TiF_6 วิธีที่ 2 การเติม K_2TiF_6 ล่วงก่อน KBF_4 และ วิธีที่ 3 การผสมสารทั้งสองก่อนแล้วเติมลงพร้อมกัน และกำหนดเวลาในการค้ำโลหะหลอมเหลว เพื่อให้ทำปฏิกิริยาเป็น 3 ช่วงเวลา คือ 1 นาที 30 นาที และ 60 นาที แล้วจึงทำการเทโลหะหลอมเหลวลงในแบบหล่อกราไฟต์ ผลการวิจัยพบว่าวิธีการเติมสารที่แตกต่างกันทำให้ได้อนุภาค $TiAl_3$ ที่มีขนาดรูปร่างเป็นรูปทรงเหลี่ยมขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวที่ใกล้เคียงกันทั้ง 3 วิธี และเมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาในอะลูมิเนียมหลอมเหลวนานขึ้นพบว่า ได้ขนาดของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น คาดว่าอาจเนื่องมาจากการแพร่ และการเข้าติดกันของอนุภาค และขนาดอนุภาคยังมีการกระจายในช่วงที่กว้างตั้งแต่ขนาด เล็กมากเนื่องจากการเกิดใหม่ของอนุภาคขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงขนาดใหญ่ และเมื่อนำโลหะผสมหลักไปทำการทดสอบประสิทธิภาพการปรับสภาพแกรนให้ละเอียดพบว่า วิธีการเติมแบบผสมสารแล้วเติมลงพร้อมกัน เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน 30 นาที จะให้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพแกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมหล่อ ได้ดีที่สุดในโลหะผสมหลักที่เตรียมได้

คำสำคัญ : การปรับแกรนให้ละเอียด / ปัจจัยการผลิต / $TiAl_3$ / TiB_2 / K_2TiF_6 / KBF_4

Thesis Title	Effect of Process Parameters on Morphology and Grain Refinement Efficiency of $TiAl_3$, TiB_2 Particles in Aluminium Casting
Thesis Credits	12
Candidate	Mr. Prapas Kunnam
Thesis Advisors	Assoc. Prof. Dr. Chaowalit Limmaneevichitr
Program	Master of Engineering
Field of Study	Metallurgical Engineering
Department	Production Engineering
Faculty	Engineering
B.E	2549

Abstract

This thesis is a study of the effects of different process parameters in producing Al-5Ti-1B grain refiner, i.e. various sequences and reaction time, on grain refinement efficiency of aluminum castings. It was found that different process parameters resulted in different morphology and size distribution of $TiAl_3$ and TiB_2 in grain refiner. The experiment was carried out by adding KBF_4 and K_2TiF_6 into molten aluminium. The melting temperature was controlled at 800 °C in an electric resistance furnace. Three different sequences of KBF_4 and K_2TiF_6 additions were applied to this study, i.e., adding KBF_4 before K_2TiF_6 , adding K_2TiF_6 before KBF_4 and mixing both KBF_4 and K_2TiF_6 before adding into molten aluminum. Three different holding times at 1 minute, 30 minutes and 60 minutes were applied. The results showed that no significant difference of morphology and size distribution was found from the experiment of varying three different sequences. Whereas, the different holding time provided major differences in both the morphology and the size distribution, which are technically expectable from diffusivity and contractibility between particles resulting in larger particle size and wider range of size distribution of $TiAl_3$ and TiB_2 . For grain refinement efficiency, it was found that mixing KBF_4 and K_2TiF_6 before adding into molten aluminum with a holding time of 30 minutes resulted in best grain refinement efficiency.

Keywords: Grain Refinement / Process Parameters / $TiAl_3$ / TiB_2 / K_2TiF_6 / KBF_4

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่งต่ออาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.เชาวลิต ลีम्मณีวิจิตร ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำสั่งสอนต่าง ๆ ทั้งในด้านการดำเนินงานวิจัย การออกแบบการทดลอง การวิเคราะห์ การแก้ไขปัญหาต่าง ๆ การเขียนวิทยานิพนธ์ การอบรมสั่งสอน และตลอดทั้งเป็นแบบอย่างให้แก่ผู้เขียน ทำให้ผู้เขียนได้มีความรู้ ความสามารถทางด้านโลหะวิทยา จนสามารถทำงานวิจัยจนสำเร็จได้ในที่สุด ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่านที่เพียรพยายามอบรมสั่งสอนให้ความรู้ ให้ความสามารถ ให้ปัญญา และให้การศึกษาแก่ผู้เขียน ขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี อาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ให้การสนับสนุนและช่วยเหลือผู้เขียนในการศึกษาและทำงานวิจัย ขอขอบพระคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ให้การสนับสนุนการวิเคราะห์และการทดสอบต่าง ๆ ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ชาววิศวกรรมโลหการ และสาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ช่วยเหลือในการศึกษาวิจัยตลอดมา และขอขอบคุณเป็นอย่างยิ่ง คุณสมชาย เบ้าทอง คุณกัลยาณี ทวีรัตน์ ครอบครัวนาดี และเพื่อน ๆ ชาววิทยาศาสตร์-ฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่คอยให้กำลังใจและความช่วยเหลือในทุก ๆ ด้านเป็นอย่างดี

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดามารดาที่เลี้ยงดูอบรมสั่งสอน เป็นห่วงเป็นใย คอยช่วยเหลือ เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนทางการศึกษาให้แก่ผู้วิจัยจนสามารถทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
รายการตาราง	ช
รายการรูปประกอบ	ซ
รายการสัญลักษณ์	ญ
ประมวลศัพท์และคำย่อ	ฎ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	3
2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	4
2.1 กลไกแข็งตัวของโลหะหลอมเหลว	4
2.2 Homogeneous Nucleation	7
2.3 Heterogeneous Nucleation	9
2.4 หลักการปรับสภาพเกรนละเอียด	12
2.5 ทฤษฎีการปรับสภาพเกรนให้ละเอียด	13
2.6 การเกิดปฏิกิริยาของเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว	18
3. การดำเนินงานวิจัย	27
3.1 วัสดุและเครื่องมืออุปกรณ์	28
3.2 การเตรียมโลหะผสมหลัก Al-5Ti-1B	31
3.3 การทดสอบประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดด้วยโลหะผสมหลัก	35

4. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	36
4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไททานเนียมและโบรอนในโลหะผสมหลักเกลือที่แตกต่างกัน	36
4.2 การวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคและโครงสร้างของโลหะผสมหลักจากลำดับการเติมเกลือที่แตกต่างกัน	38
4.3 การวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคและโครงสร้างของโลหะผสมหลักกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา	42
4.4 การวิเคราะห์อนุภาคที่ลำดับการเติมและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน	49
4.5 ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียด	61
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	66
5.1 สรุปผลการทดลอง	66
5.2 ข้อเสนอแนะ	67
เอกสารอ้างอิง	68
ภาคผนวก	72
ก การคำนวณปริมาณสารเคมีใช้ในการเตรียมโลหะผสมหลัก Al-5Ti-1B	72
ข การทดสอบประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดโดยวิธี TP-1	74
ค การวัดขนาดด้วยวิธี Linear Intercept	76
ประวัติผู้ทำวิจัย	80

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
3.1 ส่วนผสมทางเคมีของโลหะผสมอะลูมิเนียม-ซิลิกอนหล่อเกรดบริสุทธิ์	27
3.2 ปริมาณสารที่ใช้ ลำดับการเติมก่อนและเวลาการค้ำโลหะหลอมเหลว	31
4.1 ปริมาณไททาเนียมและโบรอนเมื่อลำดับการเติมและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน	36
4.2 ขนาดของอนุภาคของโลหะผสมหลักที่เตรียมได้ตามลำดับและเวลาการเกิดปฏิกิริยา	50
4.3 ขนาดเกรนของอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ที่ทดสอบด้วยโลหะผสมหลักที่เตรียมได้	63

รายการรูปประกอบ

รูป	หน้า
2.1 การแข็งตัวของโลหะหลอมเหลว	5
2.2 พลังงานอิสระของของแข็งและของเหลว	5
2.3 พลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลง (ΔG) เทียบกับรัศมีของนิวเคลียส	7
2.4 การเกิด Heterogeneous Nucleation บนผนังของแบบหล่อ	10
2.5 เปรียบเทียบพลังงานอิสระของระบบ Homogeneous กับ Heterogeneous Nucleation	12
2.6 ลักษณะโครงสร้างการแข็งตัวของงานหล่อ	13
2.7 ลักษณะการเจริญเติบโตของ Columnar	14
2.8 พลังงานระหว่างผิวสัมผัสของนิวเคลียสกับอนุภาคการเกิดผลึก	15
2.9 กลไกการเกิดนิวเคลียสบนอนุภาคของ TiB_2	16
2.10 การเกิดนิวเคลียสบนอนุภาคอะลูมิเนียม	17
2.11 อนุภาค TiB_2 แสดงโดย TEM	17
2.12 การโตของ Titanium Aluminide บนอนุภาคของ Boride	18
2.13 แผนภาพสมดุลของอะลูมิเนียม-โบรอนในระบบ 2 ธาตุ	19
2.14 แผนภาพสมดุลของไททานเนียม - อะลูมิเนียมในระบบ 2 ธาตุ	20
2.15 แผนภาพสมดุลของเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6	20
2.16 ผลวิเคราะห์ XRD เทคนิคของเกลือก่อนการผสมและผสมกันที่อุณหภูมิ 1023 K	22
2.17 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ของ โลหะผสมหลัก Al-Ti-B	23
2.18 พลังงานของเกลือ ที่ล้อมรอบก่อนอะลูมิเนียม	23
2.19 การกระจายตัวของอนุภาค TiB_2 ที่ล้อมรอบอนุภาค AlB_2	25
3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	27
3.2 ลักษณะเตาหลอมไฟฟ้าชนิดขดลวดด้านทาน	29
3.3 แบบหล่อกราไฟต์รูปทรงกระบอก	29
3.4 เตาหลอมไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองชนิดขดลวดเหนี่ยวนำขนาด 12 กิโลวัตต์	30
3.5 ขั้นตอนการทดลองการเตรียมโลหะผสมหลักตามลำดับการเติมสาร	31
3.6 ขั้นตอนการทดลองทดสอบการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลัก	35
4.1 ปริมาณโบรอนที่ลำดับการเติมเกลือและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน	37
4.2 ปริมาณไททานเนียมที่ลำดับการเติมเกลือและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน	38
4.3 การกระจายตัวของอนุภาคที่ลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ก่อน	39

4.4	การกระจายตัวของอนุภาคที่ลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อน	40
4.5	การกระจายตัวของอนุภาคเมื่อทำการผสมเกลือทั้งสองก่อนเติม	41
4.6	โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม KBF_4 ก่อน K_2TiF_6	43
4.7	โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม KBF_4 ก่อน K_2TiF_6	43
4.8	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ก่อน	44
4.9	โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม K_2TiF_6 ก่อน KBF_4	45
4.10	โครงสร้างจุลภาคจากการกัดกรดลึกลงของโลหะแม่จากการเติม K_2TiF_6 ก่อน KBF_4	46
4.11	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนเวลา	46
4.12	โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม K_2TiF_6 ผสมกับ KBF_4	47
4.13	โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม K_2TiF_6 ผสมกับ KBF_4	48
4.14	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของการผสมเกลือรวมกันก่อนเติม	48
4.15	การกระจายขนาดอนุภาคโลหะผสมหลัก Al-5Ti-1B ที่ใช้งานทั่วไป	50
4.16	การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 1 นาที	51
4.17	การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 30 นาที	51
4.18	การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 60 นาที	51
4.19	การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 1 นาที	52
4.20	การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 30 นาที	52
4.21	การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 60 นาที	52
4.22	การกระจายขนาดอนุภาคจากผสมเกลือเติมพร้อมกัน ที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 1 นาที	53
4.23	การกระจายขนาดอนุภาคจากผสมเกลือเติมพร้อมกัน ที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 30 นาที	53
4.24	การกระจายขนาดอนุภาคจากผสมเกลือเติมพร้อมกัน ที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 60 นาที	53
4.25	อนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 บนโครงสร้างพื้นอะลูมิเนียม	54
4.26	ผลการวิเคราะห์ EDS ของอนุภาค $TiAl_3$	55
4.27	ผลการวิเคราะห์ EDS ของอนุภาค TiB_2	55
4.28	อนุภาค $TiAl_3$ และผลวิเคราะห์ X-ray map ของอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีรูปร่างเป็นเส้น	56
4.29	อนุภาค $TiAl_3$ และผลวิเคราะห์ X-ray map ของอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีรูปร่างเป็นเหลี่ยม	57
4.30	อนุภาค TiB_2 และผลวิเคราะห์ X-ray map ของอนุภาค TiB_2 ที่มีรูปร่างเป็นเหลี่ยม	58
4.31	การกระจายและรูปร่างของอนุภาค $TiAl_3$ และอนุภาค TiB_2	59
4.32	การกระจายและรูปร่างของอนุภาค TiB_2	60
4.33	การปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลักในอะลูมิเนียมบริสุทธิ์	62
4.34	โครงสร้างองอะลูมิเนียมที่จากการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลัก	65

รายการสัญลักษณ์

a	=	ขนาดเกรนเฉลี่ย
A_{sl}	=	พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของแข็งกับของเหลว
A_{sm}	=	พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของแข็งกับผนังแบบหล่อ
b	=	ความหนาของฟิล์มของเหลว
f_L	=	สัดส่วนของของเหลว
f_S	=	สัดส่วนของของแข็ง
G_L	=	พลังงานอิสระของของเหลว
G_S	=	พลังงานอิสระของของแข็ง
H_L	=	Enthalpy ของของเหลว
H_S	=	Enthalpy ของของแข็ง
L	=	ความร้อนแฝงจำเพาะ
l	=	ระยะห่างของบริเวณที่แข็งตัวหลังสุด
M	=	กำลังขยายที่เปลี่ยนแปลงไปจาก 1 เท่า
M_b	=	กำลังขยายที่ 1 เท่า
N	=	จำนวนจุดตัดที่กำลังขยาย 1 เท่า
N_v	=	ค่าเฉลี่ยจุดตัดที่คำนวณได้ต่อเส้นตรง 5 เส้น
n_1	=	จำนวนจุดตัดที่เกิดขึ้นบนเส้นในแนวขนานนอน
n_n	=	จำนวนจุดตัดที่เกิดขึ้นบนเส้นในแนวตั้งฉาก
n_o	=	ค่าเฉลี่ยของเกรนที่วัดได้
n_t	=	จำนวนจุดตัดที่เกิดขึ้นบนเส้นทแยงมุมทั้ง 2 เส้น
r^*	=	รัศมีของนิวเคลียส
S_L	=	Entropy ของของเหลว
S_S	=	Entropy ของของแข็ง
T	=	อุณหภูมิ
T_m	=	อุณหภูมิหลอมเหลวของโลหะ
V_s	=	ปริมาตรของ Spherical Cap
α	=	พลังงานอิสระที่ผิวสัมผัสของผนังแบบหล่อกับของเหลว
γ_{ml}	=	พลังงานอิสระที่ผิวสัมผัสของของแข็งกับของเหลว
γ_{sl}	=	พลังงานอิสระที่ผิวสัมผัสของของแข็งหล่อกับผนังแบบหล่อ

ΔG	=	ความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระ
ΔH	=	ความแตกต่างระหว่าง Enthalpy ของแข็งกับของเหลว
ΔS	=	ความแตกต่างระหว่าง Entropy ของแข็งกับของเหลว
ΔT	=	ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิแข็งตัวกับจุดหลอมเหลว

ประมวลศัพท์และคำย่อ

Grain Refinement	=	การปรับสภาพเกรนละเอียด
Grain Size	=	ขนาดเกรน
Grain boundary	=	ขอบเกรน
Shrinkage	=	โพรงหดตัว
Grain Refiner	=	ตัวปรับสภาพเกรนให้ละเอียด
Master alloys	=	โลหะผสมหลัก
Nucleus	=	นิวเคลียส
Hot tearing	=	การแตกร้าวขณะร้อน
Modification	=	การดัดแปลงสภาพ
Nucleation	=	นิวเคลียสใหม่
Dendrite Arm Spacing	=	ระยะห่างระหว่างแขนของเดนไดรต์
Thermal analysis	=	วิธีการวิเคราะห์ทางความร้อน
Free energy	=	ระดับพลังงานอิสระ
Driving force for solidification	=	แรงขับสำหรับการแข็งตัว
Freezing Range	=	ช่วงการแข็งตัว
Fraction of Solid and Liquid	=	สัดส่วนของของแข็งและของเหลว
Grain Growth	=	การเติบโตของเกรน
Hot Cracking	=	การแตกร้าวขณะร้อน
Mold Temperature	=	อุณหภูมิแบบหล่อถาวร
Pouring temperature	=	อุณหภูมิเทโลหะหลอมเหลว
Surface Energy	=	พลังงานพื้นผิว
Exothermic reaction	=	ปฏิกิริยาการคายความร้อน
Endothermic reaction	=	ปฏิกิริยาการดูดความร้อน
Wet ability	=	ความสามารถเปียกผิว

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและหลักการของงานวิจัย

อะลูมิเนียมมีแนวโน้มที่จะถูกนำมาใช้งานในงานวิศวกรรมมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมีสมบัติที่เหมาะสมหลายประการต่อการใช้งานในด้านต่างๆ เช่น การมีน้ำหนักที่เบา ความสวยงาม ทนต่อการกัดกร่อน มีความสามารถทางการหล่อที่ดีเพราะมีการป้อนเติมที่ดี [1] สามารถเชื่อมประกอบได้ สามารถนำมากลึงตัดได้ดี และมีค่าความแข็งแรงต่อน้ำหนักสูง เป็นต้น ในงานหล่ออะลูมิเนียม-ซิลิคอนผสมเกรดไฮโปยูเทคติก (Hypoeutectic) นั้น มีความจำเป็นต้องมีการปรับสภาพเกรนให้มีความละเอียด (Grain-refinement) และการปรับการกระจายตัวของเฟสให้ดีขึ้นหรือเรียกว่า เทคนิคการทำโมดิฟิเคชัน (Modification) การปรับสภาพเกรนให้ละเอียดเป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งที่ส่งผลต่อสมบัติของอะลูมิเนียม โดยในอะลูมิเนียมผสมไฮโปยูเทคติกนั้นการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดจะเป็นการปรับสภาพของเฟสของอะลูมิเนียม (α -aluminum) ซึ่งเป็นเฟสที่เกิดการแข็งตัวก่อน โดยต้องการให้เกรนมีขนาดเล็กละเอียดและมีความสม่ำเสมอของเกรนไม่ขึ้นอยู่กับช่วงเวลาของการแข็งตัวแต่ขึ้นอยู่กับปริมาณการเกิดนิวเคลียสใหม่ (Nucleation) ในโลหะหลอมเหลว ซึ่งปริมาณการเกิดนิวเคลียสใหม่จะขึ้นกับเวลาและอุณหภูมิในการเย็นตัวของโลหะหลอมเหลว การปรับสภาพความละเอียดของเกรนจะทำให้อะลูมิเนียมมีสมบัติการยืดตัวที่สูงขึ้น (Ductility) ค่าในการทดสอบแรงดึงสูงสุด (Ultimate-tensile strength, UTS) ค่าความแกร่ง (Toughness) สูงขึ้น และช่วยด้านการเกิดรอยแยกระหว่างการเย็นตัว (Hot tearing) ลดจุดเสียจากการหดตัว (Shrinkage) เพิ่มความสามารถในการไหลและการป้อนเติมของอะลูมิเนียมหลอมเหลวในแบบหล่อได้ดีขึ้น [2] วิธีการที่ใช้ทั่วไปคือการทำให้เกิดจุดกำเนิดของนิวเคลียสให้มากขึ้นในขณะที่กำลังเกิดการแข็งตัวของอะลูมิเนียมและมีการเติมอนุภาคเจือปนเป็นตัวเริ่มก่อเกิดเกรนที่แตกต่างจากเนื้ออะลูมิเนียมหรือที่เรียกว่า heterogeneous nucleation เพื่อให้เป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดนิวเคลียส การเกิดเกรนของอะลูมิเนียมซึ่งจะมีขนาดที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนขยายไปติดกันกับเกรนอื่น ขอบที่เกิดการขยายของเกรนมาชนกันนั้นจะเรียกว่าขอบเกรน การเติมโลหะผสมหลักที่มีอนุภาคที่เหมาะสมเพื่อไปทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดนิวเคลียสนั้นเรียกโลหะผสมหลักดังกล่าวว่า ตัวปรับสภาพเกรนให้ละเอียดหรือ Grain Refiner ที่นิยมใช้ได้แก่โลหะผสมหลักที่มีส่วนผสม Al-5Ti-1B หรือ Al-3Ti-1B เพื่อให้ได้อนุภาคของ $TiAl_3$ และ TiB_2 อยู่ในโครงสร้างของอะลูมิเนียมอนุภาคทั้งสองเกิดจากการรวมตัวของธาตุไททาเนียมกับธาตุอะลูมิเนียม และ ธาตุไททาเนียมกับธาตุโบรอนตามลำดับ เทคนิคการประเมินว่าอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นมีปริมาณจุดเริ่มต้นของการเกิดเกรนที่เหมาะสมหรือไม่นั้นสามารถทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีการวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermal analysis) หรือการหล่อในแบบหล่อมาตรฐานแล้วนำมากัดด้วยกรดเพื่อตรวจวัดและวิเคราะห์โครงสร้างระดับมหภาค

ในการเติมตัวปรับสภาพเกรนให้ละเอียดปริมาณที่มากเกินไปนั้นจะไม่เป็นผลดีต่อโลหะอะลูมิเนียมผสมเพราะเปรียบเสมือนเป็นการเติมสารปนเปื้อนเข้าไปและทำให้เกิดปัญหาด้านอื่นๆ เช่น การตกแตงผิวไม่ดี การกลึงตัดไม่ดี ปริมาณการเติมตัวปรับสภาพเกรนให้ละเอียดนั้นนอกจากนี้ปริมาณการเติมตัวปรับสภาพเกรนให้ละเอียดยังขึ้นกับปริมาณซิลิกอนที่ละลายอยู่ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว นั้นด้วยถ้าปริมาณซิลิกอนมีมากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพตัวปรับสภาพเกรนให้ละเอียดลดลงต้องเติมตัวปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในปริมาณที่มากขึ้น การเติมอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 เพื่อเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดเกรน โดยวิธีการเติมโลหะผสมหลัก (Master alloys) ได้แก่ Al-5Ti-1B หรือ Al-3Ti-1B การผลิตโลหะผสมหลักดังกล่าวเกิดจากการเกิดปฏิกิริยากันของ ธาตุอะลูมิเนียม ไททาเนียม และ โบรอนผสมกัน โดยมีการศึกษาและผลิตโลหะผสมหลักกันหลากหลายวิธี การผสมเกลือ K_2TiF_6 และ KBF_4 ให้ทำปฏิกิริยากันในอะลูมิเนียมหลอมเหลว [3] เป็นอีกวิธีหนึ่งในการเตรียมโลหะผสมหลักซึ่งธาตุไททาเนียมนั้นจะได้จากเกลือ K_2TiF_6 ส่วนธาตุโบรอนได้จากเกลือ KBF_4 เกิดปฏิกิริยากันในอะลูมิเนียมหลอมเหลว ได้อนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 [3] ได้มีการศึกษาถึงลำดับการเติมเกลือทั้งสองลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวพบว่า ผลของลำดับการเติมเกลือและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของเกลือ ที่แตกต่างกันนั้นอนุภาคที่ได้มีรูปร่างแตกต่างกัน โดยการสลับลำดับของการเติม เกลือ K_2TiF_6 กับเกลือ KBF_4 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว และการผสมเกลือทั้งสองก่อนทำการเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะที่แตกต่างกันเมื่อรูปร่างการกระจายตัว และขนาดที่แตกต่างกันของอนุภาคที่ได้นั้นจะมีผลอย่างไรต่อการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียม ซึ่งยังไม่มี การศึกษาจึงเป็นจุดที่น่าสนใจที่จะศึกษาถึงขนาดและรูปร่างและการกระจายตัวของอนุภาคที่ได้จากการเตรียมโลหะผสมหลัก จากการเกิดปฏิกิริยาของเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว โดยลำดับการเติมเกลือที่แตกต่างกันที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมหล่ออย่างไร

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาปัจจัยในการผลิตที่ส่งผลต่อรูปร่างของ $TiAl_3$ และ TiB_2 ที่ได้จากการเตรียมด้วย ผง K_2TiF_6 และ KBF_4 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว
2. เพื่อศึกษาผลจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง K_2TiF_6 และ KBF_4 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว ตามลำดับการเติมสารที่แตกต่างกัน
3. เพื่อศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดที่ได้จากการผลิตอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 ด้วยลำดับของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

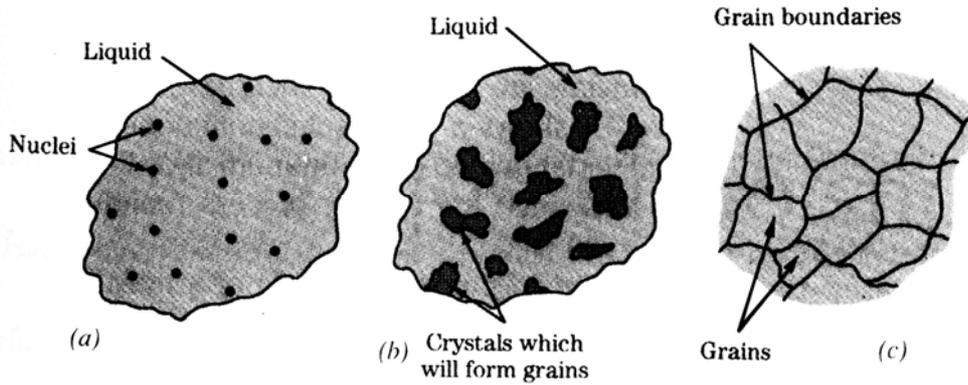
1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อรูปร่างของอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 ที่ได้จากการเตรียมด้วยสาร K_2TiF_6 และ KBF_4 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว อันได้แก่ลำดับการเติมและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
2. ศึกษาผลของการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง K_2TiF_6 และ KBF_4 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว ภายในเข้่าหลอมเหลวแกรไฟต์ ตามลำดับการเติมก่อนหลัง และการเติมพร้อมกัน
3. นำอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 ที่ได้จากการเตรียมไปทดสอบประสิทธิภาพการปรับสภาพ เกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมหล่อ ใช้วิธีการ Linear Intercept
4. นับผลการทดสอบประสิทธิภาพจากการใช้โลหะผสมหลักที่แตกต่างกัน โดยดูเฉพาะขนาดของเกรนไม่ได้ดูอย่างอื่นเช่นสมบัติทางกลเป็นต้น

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

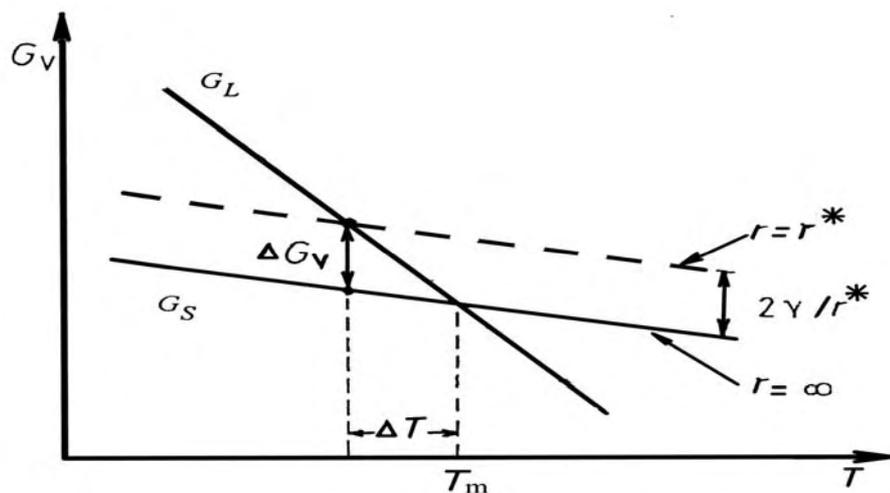
2.1 กลไกแข็งตัวของโลหะหลอมเหลว (Solidification Mechanism of Molten Metal)

ก่อนโลหะแข็งจะมีโครงสร้างอะตอมที่ใกล้ชิดกันหนาแน่นและเป็นระเบียบ อะตอมจะยึดเกาะกันด้วยพันธะโลหะ (Ionic bond) โดยมีระดับพลังงานอิสระ (Free energy, ΔG) ต่ำ และเมื่อได้รับความร้อนหรือมีอุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ระดับพลังงานอิสระมีค่าที่สูงขึ้นด้วย อะตอมจะเกิดการสั่นซึ่งจะส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างอะตอมของโลหะลดลง จากนั้นอะตอมจะกระจายตัวห่างออกจากกันมากขึ้นทำให้เกิดการขยายตัวของก้อนโลหะจนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงเกินจุดหลอมละลายของโลหะนั้นๆ พลังงานอิสระของโลหะที่สถานะของแข็งจะมีค่าสูงกว่าค่าพลังงานอิสระที่สถานะเป็นของเหลว โลหะจะเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นของเหลวโดยการหลอมละลาย เพื่อรักษาระดับพลังงานอิสระให้ต่ำลง อะตอมของโลหะจะเกาะกันอย่างหลวม ๆ และเมื่ออุณหภูมิของโลหะหลอมเหลวลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมละลายของโลหะนั้น (T_m) แล้วพลังงานอิสระของโลหะที่สถานะของแข็งจะมีค่าต่ำกว่าค่าพลังงานอิสระที่สถานะเป็นของเหลว โลหะหลอมเหลวจะทำการลดพลังงานอิสระของระบบ โดยการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวกลายเป็นของแข็งตัว ด้วยแรงขับสำหรับการแข็งตัว (Driving force for solidification) โดยอะตอมของโลหะ จะเกิดการสั่นน้อยลง และขยับเข้าใกล้ชิดกันมากขึ้นตามการลดลงของอุณหภูมิจนเข้ารวมกันเป็นจุดเล็กๆ หรือที่เรียกว่า นิวเคลียส (Nuclei) เพื่อเป็นจุดเริ่มต้นของการแข็งตัว จากนั้นอะตอมของโลหะรวมตัวกันมากขึ้นกลายเป็นนิวเคลียส (Nucleus) เมื่ออุณหภูมิลดลงเรื่อย ๆ เกิดการโตขยายตัวของนิวเคลียสออกไปเรื่อย ๆ เป็นแขนกิ่งก้านสาขาที่เรียกว่าเดนไดรต์ (Dendrite) แขนงแทรกเข้าไปในโลหะหลอมเหลวทำให้เกิดการแข็งตัวของโลหะโดยการพอกที่ผิวของแขนเดนไดรต์เรื่อย ๆ จนมีขนาดใหญ่ขึ้นกลายเป็นผลึก (Crystal) และเมื่อผลึกหลาย ๆ ผลึกขยายตัวอย่างต่อเนื่องจนมาชนกันเองกลายเป็นขอบเกรน (Grain boundary) และเรียกผลึกที่ขยายตัวจนชนกันนั้นว่า เกรน (Grain) ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งแสดงการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลวจนกลายเป็นของแข็ง ซึ่งขนาดของเกรนจะมีขนาดใหญ่หรือมีขนาดเล็กนั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณของนิวเคลียสเริ่มต้น ถ้าหากว่าปริมาณนิวเคลียสเริ่มต้นมีจำนวนมาก จะได้จำนวนเกรนที่มาก ขนาดของเกรนจะมีขนาดเล็ก และได้โครงสร้างเกรนที่ละเอียด ในทางตรงกันข้ามหากปริมาณนิวเคลียสเริ่มต้นมีจำนวนน้อย จำนวนเกรนที่เกิดขึ้นมีจำนวนน้อย การขยายตัวของเกรนนั้นจะขยายได้มากกว่า และส่งผลให้เกิดเกรนที่มีขนาดใหญ่ และทำให้ได้โครงสร้างเกรนที่หยาบ



รูปที่ 2.1 การแข็งตัวของโลหะหลอมเหลว (a) การเกิดนิวเคลียส (b) การโตของนิวเคลียสเป็นผลึกในโลหะหลอมเหลว (c) ขยายตัวของผลึกจนชนกันเกิดเป็นขอบเกรนและเกรน [4]

ปริมาณนิวเคลียสจะมีความสัมพันธ์กับอัตราการเย็นตัวของโลหะหลอมเหลวถ้าหากโลหะหลอมเหลวมีอัตราการเย็นตัวที่เร็ว จะทำให้เกิดนิวเคลียสจำนวนมากได้ผลึกขนาดเล็ก และถ้าอัตราการเย็นตัวช้า การเกิดนิวเคลียสจำนวนน้อยได้เกรนที่มีขนาดใหญ่ ในกระบวนการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลวจากสถานะของเหลวไปเป็นของแข็งจะเกิดการแข็งตัวได้ก็ต่อเมื่ออุณหภูมิของโลหะลดลงต่ำกว่าจุดหลอมเหลว (T_m) เพื่อเป็นการลดพลังงานอิสระของระบบ (Gibb's free Energy, ΔG) ถ้าขณะที่มีความแตกต่างของระดับพลังงานมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของโลหะหลอมเหลวน้อย ๆ แล้วการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลวจะดำเนินการอย่างต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ เนื่องจากมีแรงขับเคลื่อนของการแข็งตัว (Driving Force for Solidification) [5] ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 พลังงานอิสระของของแข็งและของเหลว [5]

ความสัมพันธ์ของ free energy กับการเปลี่ยนแปลงทางพลังงานของระบบเขียนได้ดังสมการที่ 2.1
อิสระของการเปลี่ยนสถานะแสดงในรูปที่ 2.2 และพลังงานอิสระของเหลวเท่ากับ

$$G^L = H^L - TS^L \quad (2.1)$$

และพลังงานอิสระของแข็งเท่ากับ

$$G^S = H^S - TS^S \quad (2.2)$$

ดังนั้นที่จุด T จะมี ΔG เท่ากับ

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.3)$$

ณ จุดหลอมเหลว T_m พลังงานอิสระของของแข็งของเหลวจะเท่ากัน นั่นคือ $\Delta G = 0$ เพราะฉะนั้น

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S = 0 \quad (2.4)$$

ดังนั้นที่จุด T_m

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_m} = \frac{L}{T_m} \quad (2.5)$$

ในกรณีมีปริมาณของ Undercooling น้อย ๆ จะไม่สนใจค่า ΔH กับ ΔS เพราะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ
ดังนั้น

$$\Delta G = \frac{L \Delta T}{T_m} \quad (2.6)$$

เมื่อ ΔG คือ พลังงานอิสระของระบบ

ΔH หรือ L ความแตกต่างของความร้อนแฝงของการแข็งตัว

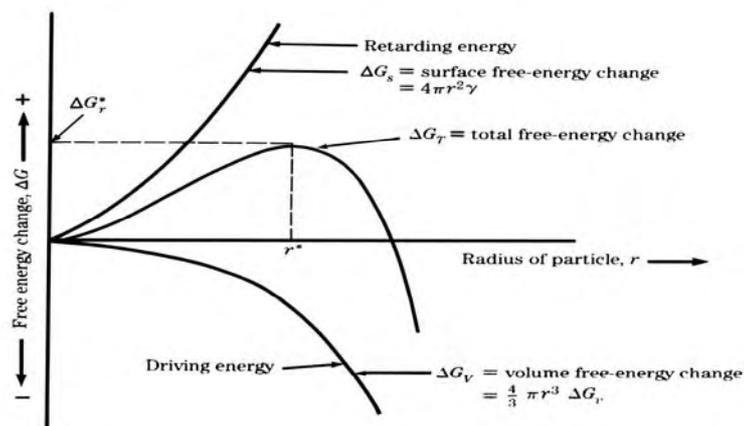
ΔT คือ ความแตกต่างของอุณหภูมิ ($T_m - T$)

T_m คือ จุดหลอมเหลว

ช่วงของการเกิดนิวเคลียสเริ่มต้นในโลหะหลอมเหลวหลอมเหลวมีความสำคัญอย่างมากต่อคุณภาพ
ของโลหะหลังสิ้นสุดกระบวนการแข็งตัว โดยทั่วไปต้องการให้โลหะมีเกรนขนาดเล็กละเอียด และมีความ
สม่ำเสมอ เพราะขนาดของเกรนไม่ขึ้นอยู่กับช่วงเวลาของการแข็งตัว แต่ขึ้นอยู่กับปริมาณการ
เกิดนิวเคลียสใหม่ (Nucleation) ในโลหะหลอมเหลว ซึ่งปริมาณนิวเคลียสใหม่นี้จะขึ้นกับเวลาและ
อุณหภูมิในการเย็นตัวของโลหะหลอมเหลว โดยลักษณะการเกิดนิวเคลียสใหม่ในโลหะหลอมเหลว
สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะคือ Homogeneous Nucleation และ Heterogeneous Nucleation

2.2 Homogeneous Nucleation

การเกิดนิวเคลียสใหม่แบบ Homogeneous Nucleation ในกระบวนการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลว เกิดจากเมื่อโลหะหลอมเหลวมีอุณหภูมิลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวเกิดสภาวะ Undercooling อะตอมของโลหะจะลดพลังงานลง การสั่นของอะตอมน้อยลง และระยะห่างระหว่างอะตอมจะเข้าใกล้ชิดกันมากขึ้น บางส่วนของอะตอมโลหะที่เป็นชนิดเดียวกันกับอะตอมของโลหะหลอมเหลวจะจับยึดกันเป็นก้อนเล็กด้วยพันธะโลหะ กลุ่มก้อนโลหะที่จับยึดกันนี้เรียกว่า เอมบริโอ (Embryo) ก้อนที่มีขนาดเล็กจะสามารถแยกตัวและละลายกลับไปเป็นโลหะหลอมเหลวได้อีก ส่วนก้อนที่มีขนาดใหญ่จะเป็นจุดเริ่มต้นของการโตในการเกิดเกรน โดยมีขนาดของเอมบริโอที่เป็นตัวตัดสินการโตหรือละลายกลับไปเป็นโลหะหลอมเหลว เรียกว่าขนาดวิกฤต (r^* , Critical Radius) ถ้าขนาดของเอมบริโอเริ่มต้นมีขนาดใหญ่มากกว่าขนาดวิกฤต (r^*) เอมบริโอนั้นจะสามารถโตเป็นนิวเคลียสได้ แต่ถ้าเอมบริโอเริ่มต้นมีขนาดเล็กกว่าขนาดวิกฤต (r^*) ก็จะถูกละลายกลับสู่สภาพของโลหะหลอมเหลวเช่นเดิม โดยพลังงานของระบบแบ่งออกเป็น พลังงานพื้นผิว และพลังงานภายใน ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 พลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลง (ΔG) Homogeneous Nucleation) เทียบกับรัศมีของนิวเคลียสถ้ารัศมีโตกว่า r^* นิวเคลียสจะโตต่อไป [4]

การแยกตัวของเอมบริโอในโลหะหลอมเหลว จะมีพลังงานที่เกี่ยวข้องคือพลังงานที่ใช้ในการสร้างพื้นผิวของเอมบริโอ เป็นการเพิ่มพลังงานอิสระในระบบมีค่าเป็นบวก (+) และพลังงานที่ได้โดยปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของเอมบริโอซึ่งเป็นการลดพลังงานอิสระของระบบจึงมีค่าเป็นลบ (-) และถ้าเอมบริโอในโลหะหลอมเหลวมีรัศมี r หน่วย ลอยในโลหะหลอมเหลวหลอมเหลวจะได้พลังงานโดยปริมาตรของเอมบริโอสัมพันธ์กับปริมาตรของเอมบริโอมีค่าเป็น $\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$ และพลังงานอิสระที่เอมบริโอใช้สร้างพื้นผิวในแยกตัวออกจากโลหะหลอมเหลวซึ่งมีความสัมพันธ์กับแรงดึงผิวของ

โลหะหลอมเหลว (σ ergs/cm²) และมีค่าเป็น $4\pi r^2\sigma$ ทำให้ได้พลังงานทั้งหมดในการเกิดนิวเคลียสโดยสามารถคำนวณหาพลังงานอิสระการแข็งตัวของโลหะได้ดังนี้

$$\Delta G_{\text{Homogeneous}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.7)$$

เอนโทรปีเริ่มต้นพลังงานอิสระโดยรวมจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อรัศมีของเอนโทรปีเพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดของเอนโทรปีเพิ่มขึ้นจะมีพื้นที่ผิวที่มากขึ้นตามความสัมพันธ์ $4\pi r^2\sigma$ และจะต้องการใช้พลังงานในการสร้างพื้นที่ผิวที่มากขึ้นตามสัดส่วนพลังงานที่ได้โดยการสร้างปริมาตรนั้นมีค่าน้อยไม่เพียงพอในการหักล้างพลังงานพื้นที่ผิวทำให้พลังงานอิสระโดยรวมมีค่าเป็นบวกเอนโทรปีไม่เสถียร จนเมื่อขนาดของเอนโทรปีโตมากกว่าขนาดวิกฤต (r^* , Critical Radius) พลังงานอิสระโดยรวมของ เอนโทรปีจะลดลงเนื่องจากพลังงานโดยปริมาตรมีค่าเพียงพอที่จะหักล้างกับพลังงานในการสร้างพื้นที่ผิว ซึ่งจะ ทำให้เอนโทรปีมีความเสถียร และสามารถโตกลายเป็นนิวเคลียสต่อไปได้ ดังนั้นจากสมการที่ (2.7) สามารถคำนวณหาขนาดวิกฤต (r^* , Critical Radius) ได้

$$r_{\text{Homogeneous}}^* = \frac{2\gamma_{\text{SL}}}{\Delta G_v} \quad (2.8)$$

และหาพลังงานอิสระของ r^* ได้เป็น

$$\Delta G_{\text{Homogeneous}}^* = \frac{2\pi \gamma_{\text{SL}}^3}{3[\Delta G_v]^2} \quad (2.9)$$

แทนค่าของ ΔG ลงในสมการที่ 2.8 จะได้ว่า

$$r_{\text{Homogeneous}}^* = \left(\frac{2\gamma_{\text{SL}} T_m}{L_v} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad (2.10)$$

และหาพลังงานอิสระของ r^* ได้เท่ากับ

$$\Delta G_{\text{Homogeneous}}^* = \left(\frac{16\pi \gamma_{\text{SL}}^3 T_m^2}{3L_v^2} \right) \left(\frac{1}{(\Delta T)^2} \right) \quad (2.11)$$

2.3 Heterogeneous Nucleation

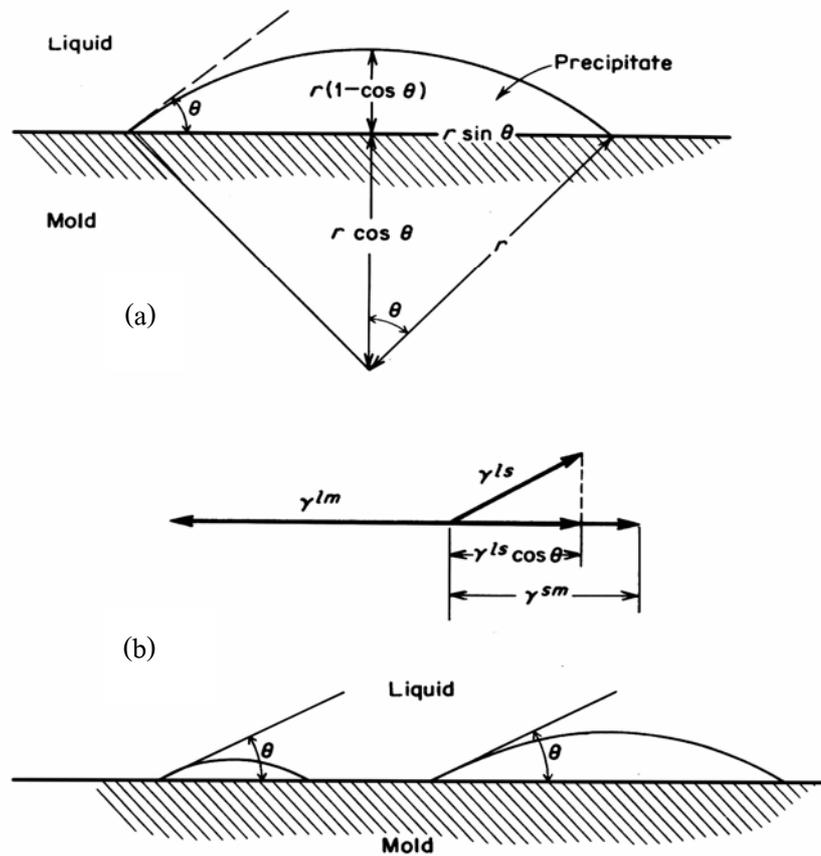
การเกิดนิวเคลียสใหม่แบบ Heterogeneous Nucleation ในกระบวนการแข็งตัวเป็นกลไกการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลวที่ไม่ได้เกิดจากนิวเคลียสที่เกิดจากอะตอมของโลหะหลอมเหลวเอง แต่เป็นนิวเคลียสที่เกิดจากสิ่งปนเปื้อนในโลหะหลอมเหลวหลอมเหลวซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสเริ่มต้นในการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลว สิ่งปนเปื้อนดังกล่าวอาจเกิดจากการที่มีอนุภาคขนาดเล็กของวัสดุแปลกปลอมในโลหะหลอมเหลวเอง หรือการเติมวัสดุอื่นลงไปโลหะหลอมเหลว โดยสิ่งปนเปื้อนนั้นต้องมีจุดหลอมละลายสูงกว่าโลหะหลอมเหลว ซึ่งอาจเกิดมาจากผนังของแบบหล่อวัสดุทนไฟที่ใช้ทำผนังเตา เบ้ารองรับโลหะหลอมเหลวที่ถูกกระแทกหลุดร่วงออกเป็นก้อนเล็กๆ หรือการเติมอนุภาคของธาตุผสมอื่น ๆ ลงไป อนุภาคเหล่านี้ส่วนมากจะอยู่ในลักษณะสารแขวนลอยที่มีขนาดรัศมีโตกว่ารัศมีวิกฤต (r^*) ของการเกิดนิวเคลียส เมื่ออยู่ในโลหะหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมละลาย อะตอมของโลหะหลอมเหลวหลอมเหลวจะแพร่เข้ามาพอกที่ผิวของอนุภาคและโตเป็นผลึกต่อไป [5,6] ในการอธิบายกลไกการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลวของนิวเคลียสแบบ Heterogeneous-Nucleation สามารถอธิบายด้วยรูปของการที่อะตอมของโลหะหลอมเหลวมาพอกที่ผิวของผนังแบบหล่อ โดยการเกิดเฟสใหม่ (β) ไม่ได้เกิดขึ้นภายในเนื้อโลหะของเฟสเดิม (α) แต่จะเป็นการเกิดเฟสใหม่ที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างเฟสเดิมกับผนังของแบบหล่อ หรือระหว่างเฟส α -wall โดยกำหนดให้มุม θ เป็นมุมที่เกิดขึ้นระหว่างเฟสใหม่กับผนังแบบหล่อ และเมื่อพิจารณามุมเปียกที่ผิว (Wetting-Angle) ที่สัมผัสกับแบบหล่อ โดยกำหนดให้แรงตึงผิวบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของผนังแบบหล่อกับเฟสโลหะเหลวเป็น γ_{mc} แรงตึงผิวบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสโลหะแข็งตัวกับผนังแบบหล่อ เป็น γ_{sm} และแรงตึงผิวบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสโลหะแข็งตัวกับเฟสของโลหะหลอมเหลวเป็น γ_s ดังรูปที่ 2.4 สามารถเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ของแรงตึงผิวสมมูลได้เป็นสมการที่ 2.12

$$\gamma_{ml} = \gamma_{sl} \cos\theta + \gamma_{sm} \quad (2.12)$$

เมื่อ γ_{ml} คือ แรงตึงผิวระหว่างแบบหล่อกับของเหลว

γ_{sl} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว

γ_{sm} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับแบบหล่อ



รูปที่ 2.4 การเกิดนิวเคลียสแบบ Heterogeneous Nucleation บนผนังของแบบหล่อ

(a) การเกิดเฟสใหม่บนผนังแบบหล่อ (b) สมดุลแรงตึงผิวระหว่างรอยต่อ [7]

พลังงานอิสระโดยรวมของระบบนิวเคลียสแบ่งเป็นพลังงานจะมีพลังงานที่เกี่ยวข้องคือพลังงานที่ใช้ในการสร้างพื้นผิวระหว่างรอยต่อของเฟส ซึ่งเป็นการเพิ่มพลังงานอิสระในระบบ ในกรณีที่สร้างพื้นผิวใหม่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างของแข็งกับของเหลว และรอยต่อระหว่างของแข็งกับผนังแบบหล่อ มีค่าเป็นบวก (+) ส่วนที่บริเวณรอยต่อระหว่างผนังแบบหล่อกับของเหลวเป็นการลดพื้นที่ลง เพราะถูกแทนที่ด้วยพื้นที่ของของแข็งจึงมีค่าเป็นลบ (-) โดยมีความสัมพันธ์โดยตรงกับแรงตึงผิวและมีค่าเท่ากับ พื้นที่ผิวคูณกับแรงตึงผิว ซึ่งมีค่าเท่า $A_s \gamma$ ส่วนพลังงานที่เกิดจากปริมาตรที่เกิดขึ้นมีค่าสัมพันธ์กับปริมาตร และเป็นการลดพลังงานอิสระของระบบจึงมีค่าเป็นลบ (-) มีค่าเท่ากับ $V \Delta G_v$ และสามารถคำนวณหาพลังงานอิสระของกลไกการแข็งตัวของโลหะที่มีนิวเคลียสแบบ Heterogeneous Nucleation ได้ดังนี้

$$\Delta G_{\text{Heterogeneous}} = -V_s \Delta G_v + A_{sl} \gamma_{sl} + A_{sm} \gamma_{sm} - A_{sm} \gamma_{ml} \quad (2.13)$$

โดย A_{sl} คือ พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของแข็งกับของเหลว

A_{sm} คือ พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของแข็งกับแบบหล่อ

เมื่อ V_s คือ เมื่อปริมาตรของ Embryo ที่มีรูปร่างเป็นเส้นีวของวงกลมสามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$\Delta G_{\text{Heterogeneous}} = \left(-4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{sl} \right) S(\theta) \quad (2.14)$$

โดยที่ $S(\theta)$ มีค่าเท่ากับ

$$S(\theta) = \left(\frac{(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2}{4} \right) \quad (2.15)$$

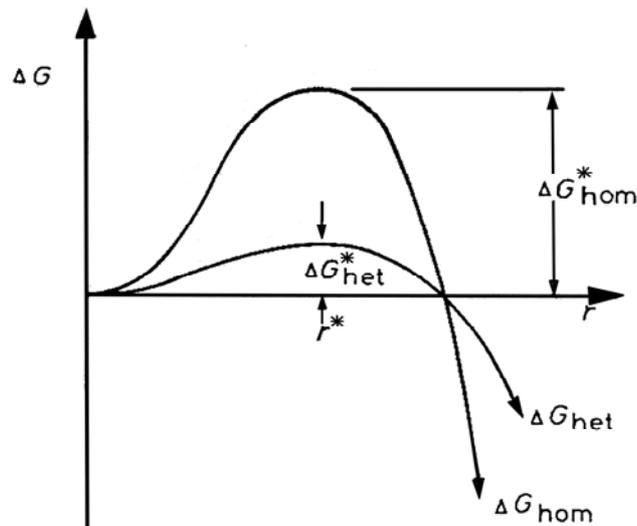
จากการหาอนุพันธ์ของสมการที่ 2.14 สามารถคำนวณหาขนาดของ $r_{\text{Heterogeneous}}^*$ ได้ดังนี้

$$r_{\text{Heterogeneous}}^* = \left(\frac{2\gamma_{sl} T_m}{L_v} \right) \frac{1}{(\Delta T)} \quad (2.16)$$

และคำนวณหาพลังงานอิสระของ r^* ได้จากสมการที่ 2.17

$$\Delta G_{\text{Heterogeneous}}^* = \left(\frac{16 \pi \gamma_{sl}^3 T_m^2}{3L_v^2} \right) \left(\frac{1}{(\Delta T)^2} \right) S(\theta) \quad (2.17)$$

เมื่อเปรียบเทียบพลังงานอิสระของกระบวนการแข็งตัวของโลหะแบบ Homogeneous Nucleation และแบบ Heterogeneous Nucleation ได้ดังรูปที่ 2.5 พบว่าพลังงานอิสระ $\Delta G_{\text{Homogeneous}}$ มีค่ามากกว่าพลังงานอิสระ $\Delta G_{\text{Heterogeneous}}$ แสดงให้เห็นว่าในกระบวนการแข็งตัวแบบ Heterogeneous Nucleation เกิดได้ง่ายกว่าและใช้ แรงขับเคลื่อนแข็งตัว (Driving Force for Solidification) ที่น้อยกว่า



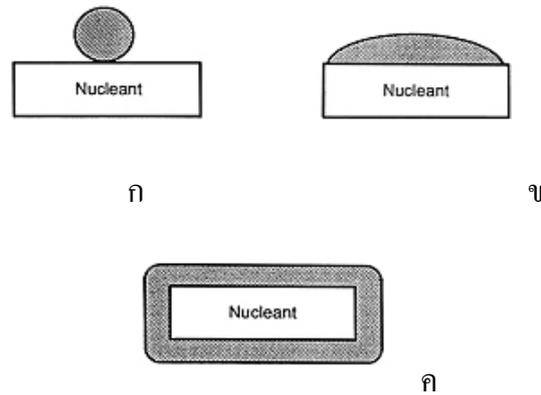
รูปที่ 2.5 เปรียบเทียบพลังงานอิสระการรวมตัวของระบบ Homogeneous กับ Heterogeneous Nucleation [5]

ในการเย็นตัวแบบ Heterogeneous นิวเคลียสใหม่สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า เพราะถึงแม้ว่าค่า ΔG_{het} จะมีค่าน้อยก็ตาม ก็ยังสามารถที่จะเกิดการเติบโตของนิวเคลียสจนเกินขนาดวิกฤตได้ ซึ่งขนาดวิกฤต (r^* , Critical Radius) ของการเกิดนิวเคลียสแบบ Heterogeneous Nucleation จะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดวิกฤตของการเกิด นิวเคลียสแบบ Homogeneous Nucleation ซึ่งจะขึ้นอยู่กับขนาดและจำนวนของอะตอมที่มีอยู่ในโลหะหลอมเหลว

2.4 หลักการปรับสภาพเกรนละเอียด (Principles of Grain Refinement)

ขนาดเกรนของชิ้นงานจากการหล่อมีความสัมพันธ์กับจำนวนการเกิดนิวเคลียสในโลหะหลอมเหลวที่เกิดขึ้นในขณะแข็งตัว (Solidification) ในกรณีที่นิวเคลียสที่เป็นอนุภาคแปลกปลอมทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสหรือที่เรียกว่า Heterogeneous Nucleation ถ้าเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากภายหลังการแข็งตัวเป็นผลให้เนื้อโลหะที่ได้จะมีขนาดเกรนที่ละเอียด แต่ถ้านิวเคลียสที่เกิดขึ้นเป็นชนิดเดียวกับเนื้อโลหะที่เรียกว่า Homogeneous Nucleation เกรนที่ได้ภายหลังการแข็งตัวจะมีขนาดใหญ่หรือเกรนหยาบ แต่โดยทั่วไป ขนาดของเกรนที่เกิดขึ้นจะมีความสัมพันธ์กับอัตราการเย็นตัวด้วยอีกกรณีหนึ่งถ้าอัตราการเย็นตัวเร็วขนาดเกรนที่ได้จะมีขนาดที่ละเอียด แต่ถ้าอัตราการเย็นตัวช้าจะมีผลทำให้เกรนที่ได้ภายหลังการเย็นตัวมีขนาดใหญ่และหยาบ [8] รูปที่ 2.6ก จะเห็นได้ว่าเมื่อค่าพลังงานที่ผิวสัมผัสมีค่าสูงจะส่งผลให้นิวเคลียสไม่มีความสามารถเปียกผิว (Wet ability) ของอนุภาคเริ่มต้นการเกิดผลึกได้ ซึ่งเป็นค่าพลังงานเริ่มต้นของการเกิดผลึกที่ไม่เหมาะสมต่อการเกิดนิวเคลียสโดยในรูปที่ 2.6 มีค่า

พลังงานระหว่างผิวสัมผัสปานกลางส่งผลต่อการทำให้นิวเคลียสเปียกผิวของอนุภาคเริ่มต้นการเกิดผลึกได้บางส่วนแต่ยังไม่เหมาะสมเมื่อนำมาเทียบกับ ในรูปที่ 2.6c ที่มีค่าพลังงานระหว่างผิวสัมผัสที่ต่ำมาก เป็นผลทำให้นิวเคลียสสามารถเปียกผิวของอนุภาคการเริ่มต้นการเกิดผลึกได้ง่ายและทั่วถึงซึ่งมีความเหมาะสมต่อการเป็นอนุภาคเริ่มต้นของการเกิดผลึกของนิวเคลียส เพราะนิวเคลียสที่จะเกิดขึ้นใหม่ใช้พลังงานในการสร้างผิวน้อยทำให้การโตของผลึกเป็นไปได้ง่ายขึ้น [8]



รูปที่ 2.6 พลังงานระหว่างผิวสัมผัสของนิวเคลียสกับอนุภาคการเกิดผลึก [8]

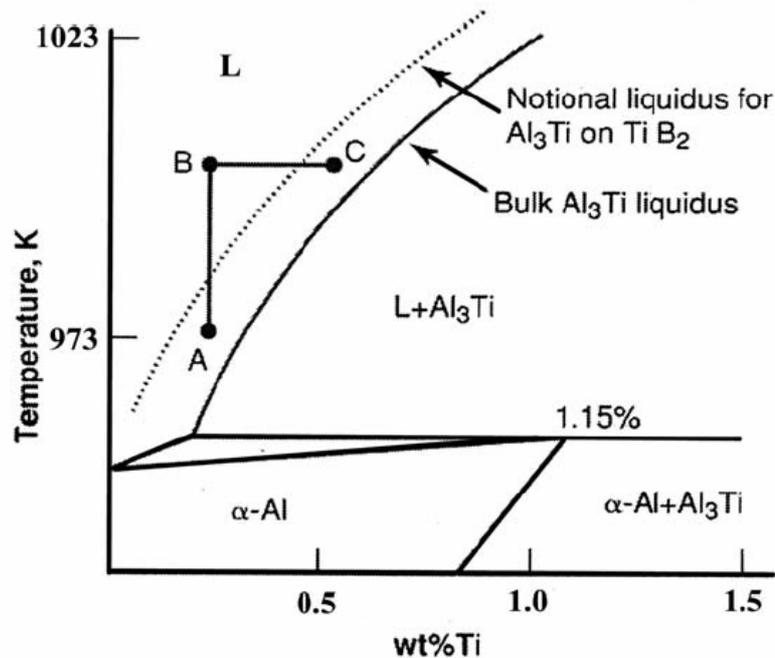
- ก) มีค่าพลังงานระหว่างผิวสัมผัสที่สูง ข) มีค่าพลังงานระหว่างผิวสัมผัสปานกลาง
ค) มีค่าพลังงานระหว่างผิวสัมผัสที่ต่ำมาก

2.5 ทฤษฎีการปรับสภาพเกรนให้ละเอียด (Theory of the Refinement)

2.5.1 Phase diagrams theory

ทฤษฎีกล่าวว่าการปรับปรุงแต่งโลหะหลอมเหลวด้วยอนุภาค $TiAl_3$ ควรจะผสมเติมธาตุโบรอน (B) ร่วมด้วย เนื่องจากธาตุโบรอนจะทำให้ปฏิกิริยา Peritectic (ที่ 0.15%Ti) ที่จะเกิดขึ้นในขั้นตอนการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลวขยับไปทางซ้ายมือที่มีปริมาณไทเทเนียมลดน้อยลงเพียงแค่ 0.05% กลไกดังกล่าวจะทำให้ $TiAl_3$ มีเสถียรภาพมากขึ้นแม้ว่าไทเทเนียมในโลหะหลอมเหลวจะมีปริมาณน้อยมากก็ตาม การสรุปผลการปรับปรุงแต่งโลหะหลอมเหลวด้วย Master Alloys ว่า $TiAl_3$ มีเสถียรภาพมากพอในโลหะหลอมเหลวแม้ว่าจะมีไทเทเนียมปริมาณน้อยในโลหะหลอมเหลวก็ตาม มีนักวิจัยหลายคนโดยเฉพาะ Gruzleski [8] แสดงให้เห็นว่า ถ้าปล่อยพักโลหะหลอมเหลวไว้ที่อุณหภูมิ $700^\circ C$ นาน 30 นาทีอนุภาค $TiAl_3$ จะแพร่ปนเข้าไปในโลหะหลอมเหลวจนหมด ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่าการเสื่อมประสิทธิภาพ (Fading) โดยประสิทธิภาพการทำให้เนื้อโลหะมีเกรนละเอียดจะค่อยๆ ลดลงและหมดไป [9] ส่งผลให้ขนาดเกรนโตขึ้นดังนั้นการปล่อยพักทิ้งโลหะหลอมเหลวไว้นาน ๆ ถ้าในโลหะหลอมเหลวมีปริมาณ Ti น้อยกว่า 0.15% (Peritectic Composition) แล้ว $TiAl_3$ จะขาด

เสถียรภาพและไม่อาจจะเป็นจุดเริ่มของการเกิดนิวเคลียสให้อะตอมของ Al แยกตัวมาเกาะเป็นผลึกเริ่มต้นของการแข็งตัวได้เลย ดังรูปที่ 2.7

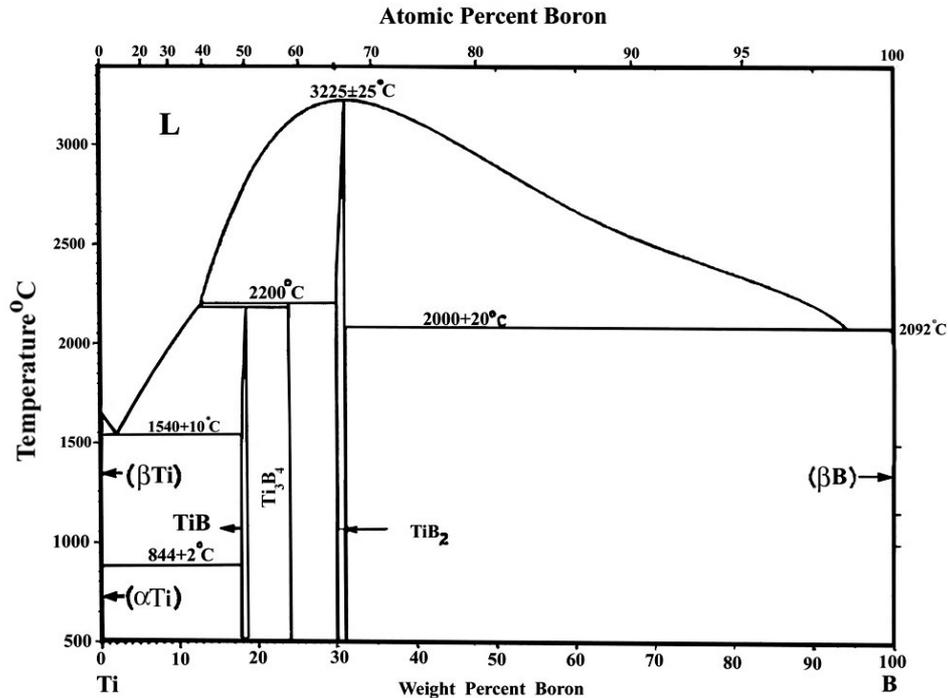


รูปที่ 2.7 แผนภาพสมดุลการหลอมละลายของอะลูมิเนียม-ไทเทเนียม [10]

2.5.2 Peritectic Hulk Theory

ทฤษฎีนี้เป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางในช่วงปลายทศวรรษ 1980 ต่อดันทศวรรษ 1990 นำเสนอโดย Backerud [11] ต่อมาได้รับการสนับสนุนจาก Vader และคณะ [12] ทฤษฎีดังกล่าวตั้งสมมุติฐานว่า $TiAl_3$ เป็นสารกระตุ้นการเกิดนิวเคลียสที่มีประสิทธิภาพมากกว่า TiB_2 พร้อมกับอธิบายว่าเมื่อเติมโลหะผสมหลัก Al-Ti-B ผสมลงในโลหะหลอมเหลวแล้วทำให้เกิดอนุภาคของ TiB_2 ซึ่งจะเป็นตัวหน่วงการแพร่และการละลายของ $TiAl_3$ ทำให้ตัวกระตุ้นการเกิดนิวเคลียสสามารถคงสภาพออกฤทธิ์ได้ยาวนานขึ้น ทั้งนี้สืบเนื่องมาจาก TiB_2 จะพอกพูนเป็นชั้นผิวบางของ $TiAl_3$ ไว้ ทำให้การแพร่ละลายของ $TiAl_3$ ถูกหน่วงให้ช้าลงเพราะต้องแพร่ผ่านชั้นผิว TiB_2 ในที่สุด $TiAl_3$ จะแพร่ละลายออกไปจนหมดทำให้เหลือเปลือก TiB_2 ห่อหุ้มโลหะหลอมเหลวที่มีไทเทเนียมปริมาณมาก จนมีสัดส่วนปริมาณเป็นอัตราส่วนผสม Peritectic เมื่ออุณหภูมิลดลงหรือระยะเวลาเพิ่มขึ้น โลหะหลอมเหลวดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาแข็งตัวแบบ Peritectic กลายเป็น $\alpha-Al$ และขนาดใหญ่และยาวขึ้น อย่างไรก็ตามแม้ผลจากการทดลองจะเป็นไปทางเดียวกับทฤษฎีดังกล่าวก็ตาม แต่เมื่อพิจารณาจาก Phase Diagram ของ Ti-B และผลจากการทดลองทางอุณหพลศาสตร์ และพบว่าอนุภาคของ TiB_2 จะมีความเสถียรมากกว่าอนุภาคของ $TiAl_3$ เมื่อละลายอยู่ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว [13] เนื่องจากอนุภาค TiB_2 มีจุดหลอมเหลว

ที่สูงกว่าจึงไม่สามารถละลายได้ในอะลูมิเนียมหลอมเหลวดังแสดงในแผนภาพสมดุลของไทเทเนียมและโบรอนในรูปที่ 2.8



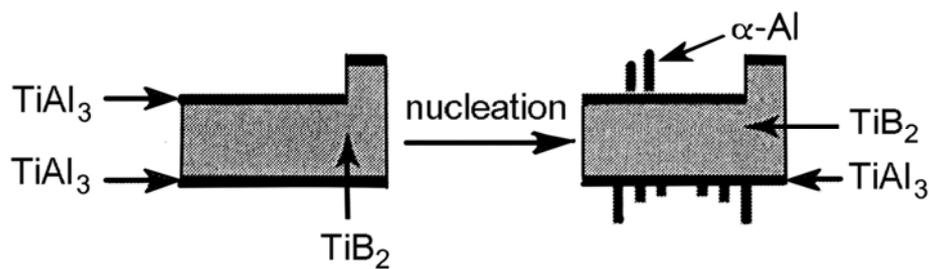
รูปที่ 2.8 แผนภาพสมดุลของไทเทเนียม - โบรอนในระบบ 2 ธาตุ [14]

2.5.3 Hypernucleation Theory

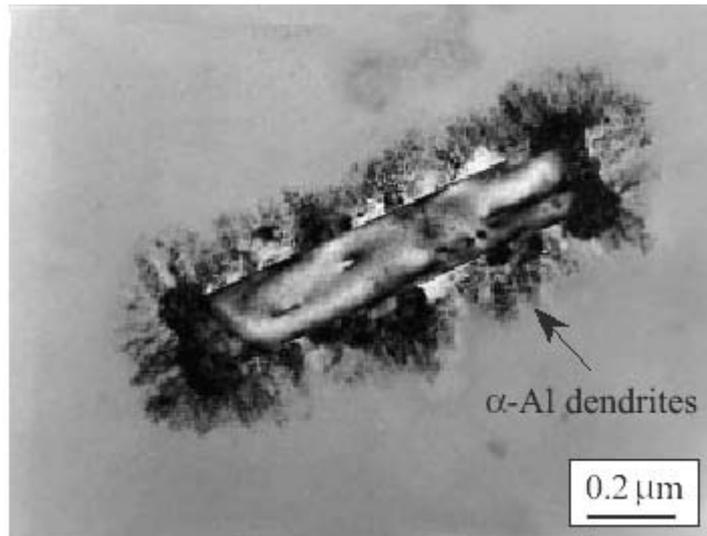
การที่ทฤษฎีนี้ถูกตั้งชื่อดังกล่าวเป็นผลมาจากส่วนผสมที่ไม่ได้สัดส่วนของทั้งไททาเนียมและโบรอนที่มีปริมาณเพียงเล็กน้อย ส่งผลต่อขนาดเกรนของเนื้อโลหะอะลูมิเนียมหลังการแข็งตัวจากสภาวะโลหะหลอมเหลว โดยสารปนเปื้อนที่ถูกผสมเติมลงในโลหะหลอมเหลวในสภาพสาร Inoculants นั้นจะแพร่กระจายไปในโลหะหลอมเหลว เป็นอนุภาคของแข็งขนาดเล็กมาก และเมื่อเข้าไปอยู่ในโลหะหลอมเหลวแล้วจะยังคงสภาพของแข็งดังกล่าวไว้ ถึงแม้ว่าจะสัมผัสกับโลหะหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง สิ่งแปลกปลอมที่มีเสถียรภาพแขวนลอยในโลหะหลอมเหลว ทั้งที่ระดับอุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลว เมื่อสภาวะต่างๆเหมาะสมจะมีผลทำให้เกิดการโตของผลึก และจะเกิดมากขึ้นเมื่อระดับอุณหภูมิของโลหะหลอมเหลวต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว (Liquidus) ผลึกแปลกปลอมดังกล่าวจะทำให้อะตอมอะลูมิเนียมแยกออกจากโลหะหลอมเหลวมาเกาะเติบโตขึ้นกลายเป็น α-Al โดยที่โลหะหลอมเหลวไม่ต้องมี Undercooling เกิดขึ้น ถ้าขนาดอะตอมของวัสดุแปลกปลอมดังกล่าวไม่เหมาะสมกับขนาดอะตอมของอะลูมิเนียมแล้ววัสดุแปลกปลอมดังกล่าว จะทำให้เกิดผลเสียมากกว่าผลดี จึงเรียกกระบวนการนี้ว่า Hypernucleation แต่จุดที่สำคัญของทฤษฎีนี้คือ ยังไม่มีผลการทดลองที่เป็นหลักฐานที่ใช้ยืนยัน [10]

2.5.4 Duplex Nucleation Theory

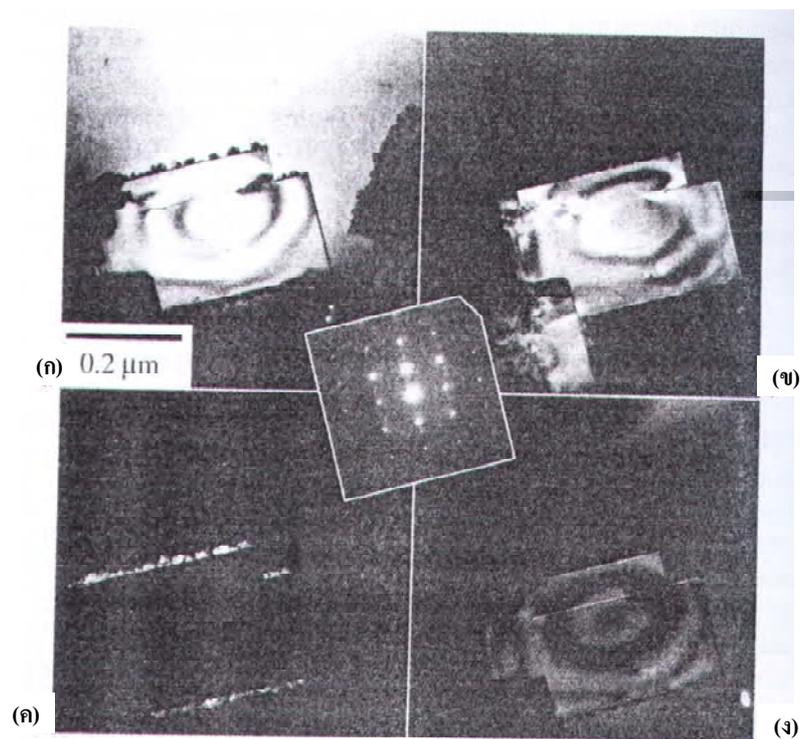
ทฤษฎี Duplex Nucleation เป็นทฤษฎีกลไกการปรับเกรนละเอียดที่ได้จากการทดลองโดยการเติมอนุภาคของ TiB_2 ที่ได้มาจากการสังเคราะห์ลงในโลหะหลอมเหลวอะลูมิเนียมผสม ที่มีปริมาณของธาตุไททาเนียมต่าง ๆ กันผสมรวมอยู่ด้วย จากการทดลองพบว่าบนผิวของอนุภาค TiB_2 จะมี $TiAl_3$ หุ้มเคลือบอยู่และทำให้สัดส่วนองค์ประกอบ Ti กลายเป็นสัดส่วนชนิด Hyperperitectic บนชั้นผิวของ $TiAl_3$ จะมี $\alpha-Al$ พอกหุ้มโตขึ้นกลายเป็นเกรน ดังแสดงในรูปที่ 2.9, 2.10, 2.11 และ 2.12 เป็นอนุภาคของ TiB_2 ที่มีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยม (0001) และมีอนุภาคของ $TiAl_3$ ที่มีลักษณะเป็นจุดกลมเล็กล้อมรอบ ต่อมา Schumacher และ Greer [16] ได้ทำการทดลองโดยผสมโลหะแม่ประเภท Al-Ti-B ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวที่มีเส้นใย Metallic Glass ชนิด $Al_{85}Ni_5Y_8CO_2$ ซึ่งพบว่าบนผิวอนุภาค TiB_2 จะมี $TiAl_3$ หุ้มเคลือบอยู่ และมี $\alpha-Al$ พอกหุ้มทับ $TiAl_3$ อีกชั้นหนึ่ง และนอกจากนี้ยังนำเสนอว่าชั้นผิว $TiAl_3$ จะเกิดขึ้นในโลหะหลอมเหลวและโตขึ้นเมื่อค้ำโลหะหลอมเหลวไว้ที่ระดับอุณหภูมิ $1300^\circ C$ นอกจากระดับอุณหภูมิโลหะหลอมเหลวที่สูงถึง $740^\circ C$ จะทำให้ชั้นผิวของ $TiAl_3$ ที่เคลือบผิวของอนุภาค TiB_2 มีเสถียรภาพและคงตัวได้ดีในโลหะหลอมเหลวในขณะที่การเพิ่มระดับอุณหภูมิโลหะหลอมเหลวให้มีระดับสูง $370^\circ C$ เขาตรวจพบชั้นผิวของ $TiAl_3$ ที่บางมากเคลือบผิวอนุภาคของ TiB_2 อย่างไรก็ตามยังคงมีความไม่ชัดเจนและน่าสงสัยอีกมากต่อกรณีดังกล่าว ทั้งนี้เนื่องจากการที่อุณหภูมิของโลหะหลอมเหลวจะสูงกว่าอุณหภูมิ Liquidus มาก ๆ ไม่เพียงแต่ชั้นผิวเคลือบยังคงมีอยู่แต่ยังคงเกิดการเติบโตเป็นโลหะแข็งได้แม้ว่าจะปล่อยพักโลหะหลอมเหลวเป็นระยะเวลายาวนานมาก ๆ ก็ตาม ดังนั้นการเติบโตของชั้นผิว $TiAl_3$ อาจเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลวก็ได้ [17]



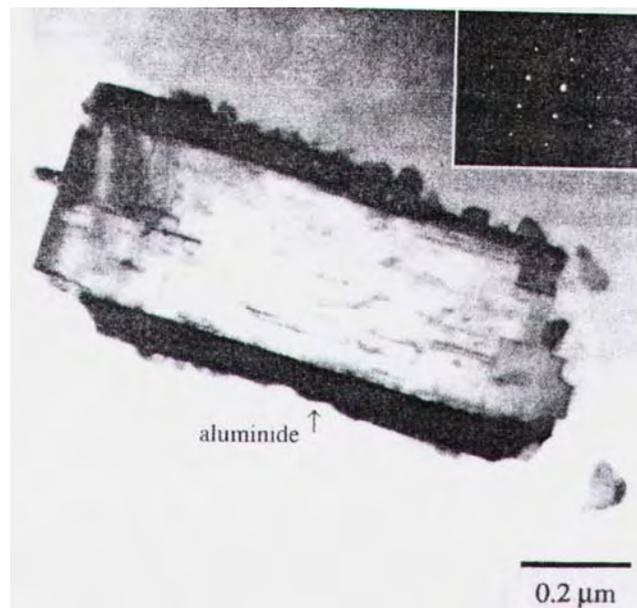
รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดนิวเคลียสบนอนุภาคของ TiB_2 [17]



รูปที่ 2.10 การเกิดนิวเคลียสบนอนุภาคอะลูมิเนียม [18]



รูปที่ 2.11 อนุภาค TiB_2 แสดงโดย TEM (ก) พบจำนวนนิวเคลียสของอะลูมิเนียมมากมายบนชั้นผิวของอนุภาค TiB_2 (ข) ผิวหน้าของอนุภาค Boride (ค) อะลูมิเนียม และ (ง) ชั้นผิวบางๆ ของ $TiAl_3$ [17]



รูปที่ 2.12 การโตของ Titanium Aluminide บนอนุภาคของ Boride [17]

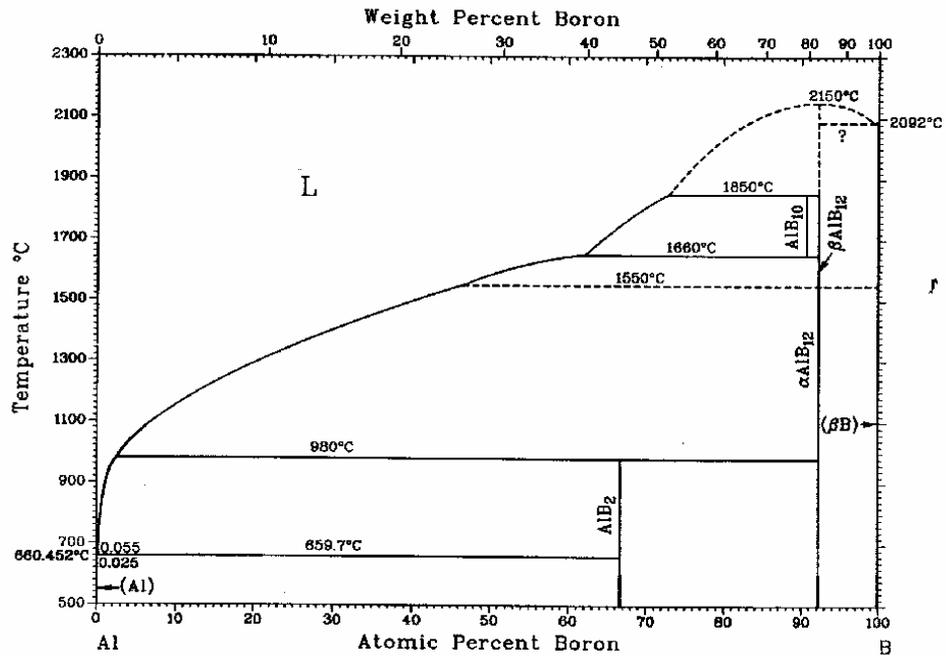
2.6 การเกิดปฏิกิริยาของเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว

2.6.1 การเกิดปฏิกิริยาของเกลือ KBF_4 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว

การเกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือ KBF_4 กับอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยที่โบรอนจะเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมเกิดเป็นสารประกอบของ AlB_2 ส่วน โพแทสเซียม (K) และ ฟลูออไรด์ (F) ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียม (Al) เกิดเป็นสารประกอบ KAIF_4 ดังสมการแสดงปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเขียนเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้



การศึกษาสารประกอบที่เกิดขึ้นเป็นอนุภาค AlB_2 ในและสารประกอบของ KAIF_4 ซึ่งเป็นสิ่งปนเปื้อนลอยอยู่บนผิวของอะลูมิเนียมหลอมเหลว การเกิดของอนุภาค AlB_2 นั้นจากเฟสไดอะแกรมของอะลูมิเนียม (Al) กับโบรอน (B) ในรูปที่ 2.13 แสดงให้เห็นว่าการเกิดอนุภาค AlB_2 จากการเย็นตัวของสารละลายโลหะหลอมเหลวจากสถานะของเหลวกลายเป็นของแข็ง อนุภาค AlB_2 เกิดจากปฏิกิริยายูเทคติก (Eutectic) อุณหภูมิ 659.7 องศาเซลเซียส ปริมาณโบรอนจาก 0.055 ถึง 66.7 เปอร์เซ็นต์อะตอมโบรอน Thaddeus, B. Ed [18] การเกิดปฏิกิริยาเพอริเทคติก (Peritectic) ที่อุณหภูมิ 980 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนเฟสระหว่างอนุภาค AlB_{12} เป็นอนุภาค AlB_2 ในช่วงความเข้มข้นของโบรอน 2.4 ถึง 66.7 เปอร์เซ็นต์อะตอมของโบรอน



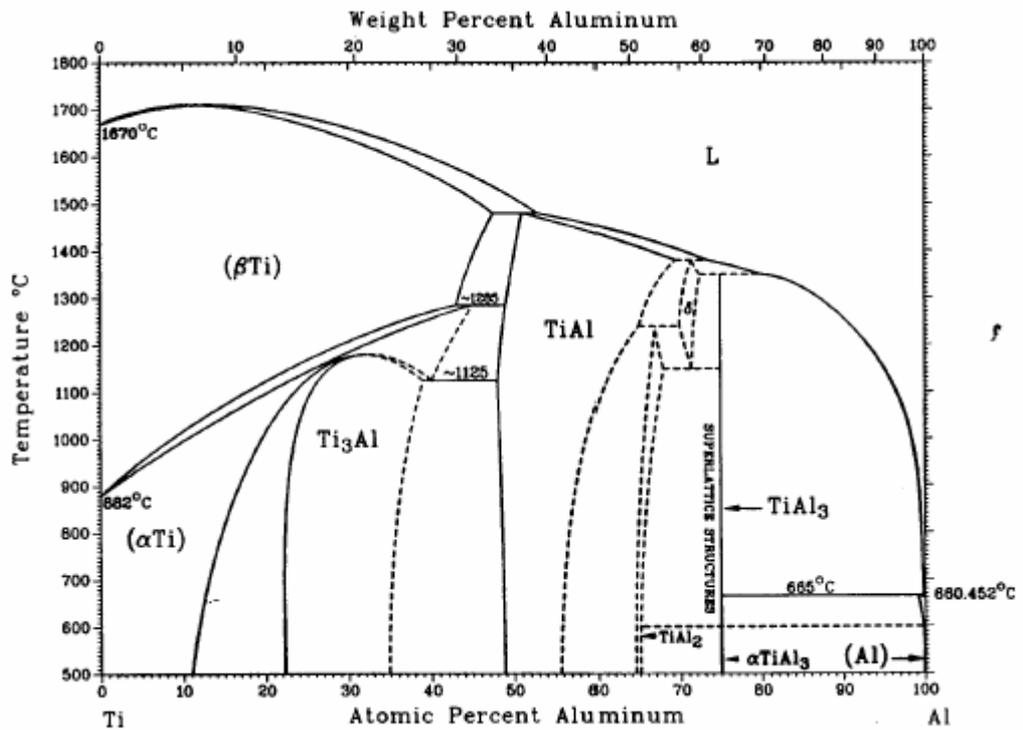
รูปที่ 2.13 แผนภาพสมดุลของอะลูมิเนียม-โบรอนในระบบ 2 ธาตุ [18]

2.6.2 การเกิดปฏิกิริยาของเกลือ K₂TiF₆ ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว

การเกิดปฏิกิริยาของเกลือ K₂TiF₆ กับอะลูมิเนียมหลอมเหลวจากเฟสไดอะแกรมของอะลูมิเนียม (Al) กับไททาเนียม (Ti) ดังรูปที่ 2.14 โดยไททาเนียมจะแยกตัวออกมารวมกับอะลูมิเนียมแล้วเกิดเป็นสารประกอบ TiAl₃ ส่วนโพแทสเซียม (K) และฟลูออไรด์ (F) จะรวมตัวกับอะลูมิเนียมแล้วเกิดสารประกอบ KAIF₄ และ K₃AlF₆ ดังสมการ



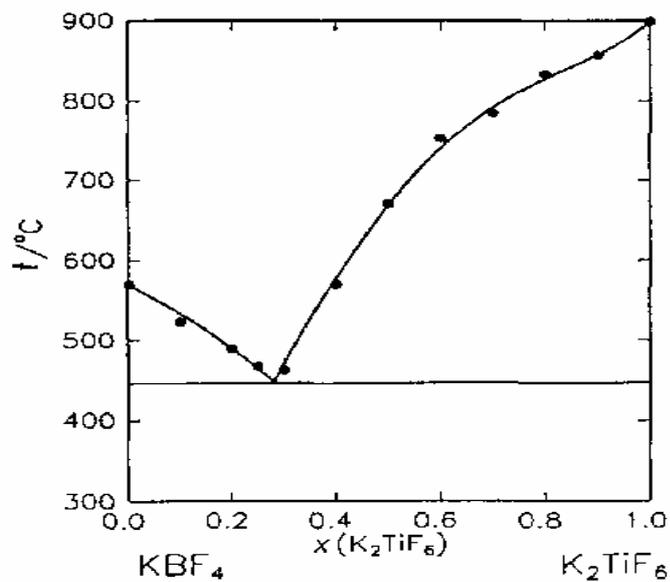
อนุภาค TiAl₃ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ tetragonal มี Unit cell 8 อะตอม แลททิซพารามิเตอร์ a = 3.851 x 10⁻¹⁰ m และ c = 8.608 x 10⁻¹⁰ m เกิดจากปฏิกิริยาเพอริเทคติก (Peritectic) ที่อุณหภูมิเท่ากับ 665 องศาเซลเซียส โดยมีค่าความเข้มข้นของ Ti 0.1 ถึง 0.7 เปอร์เซ็นต์อะตอมของไททาเนียม



รูปที่ 2.14 แผนภาพสมดุลของไททานเนียม - อะลูมิเนียมในระบบ 2 ธาตุ [19]

2.6.3 การเกิดปฏิกิริยาของเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว

เมื่อทำการผสมกันของเกลือ KBF_4 และเกลือ K_2TiF_6 นั้นและเมื่อให้ความร้อนแก่เกลือทั้งสองพบว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เกลือจะเริ่มหลอมละลายเป็นของเหลวที่ปริมาณของเกลือ K_2TiF_6 ต่อเกลือ KBF_4 สัดส่วนโดยน้ำหนักเป็น 0.26 ดังแผนภาพสมดุลของเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แผนภาพสมดุลของเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 [20]

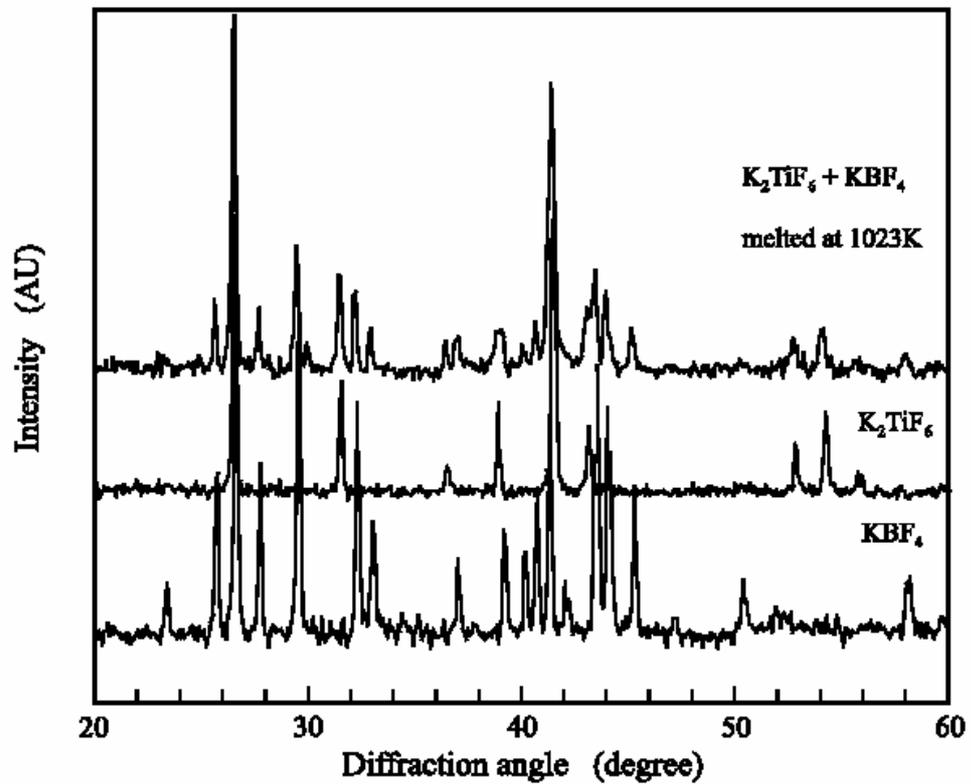
เมื่อทำการผสมรวมกันอย่างดีของเกลือทั้งสองแล้ว และให้ความร้อนแก่ระบบให้มีอุณหภูมิที่สูงขึ้น เพื่อเป็นการเร่งการเกิดปฏิกิริยาของเกลือทั้งสอง พบว่าไม่มีการการเกิดปฏิกิริยาให้ได้สารประกอบใหม่ แสดงให้เห็นว่าเกลือ KBF_4 และเกลือ K_2TiF_6 ไม่เกิดปฏิกิริยากันเอง และเขียนเป็นสมการของปฏิกิริยาเคมีของเกลือทั้งสองได้เป็น



และเขียนเป็นสมการพลังงานอิสระทางเทอร์โมไดนามิกได้เป็น

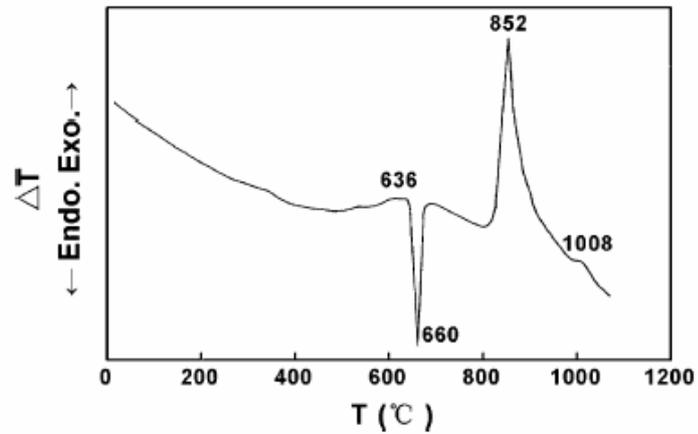
$$\Delta G^\circ = 432.207 - 318.4T \text{ Jmol}^{-1} \quad (2.20)$$

ที่อุณหภูมิ 1000 K สามารถคำนวณพลังงานอิสระได้เท่ากับ $113,807 \text{ Jmol}^{-1}$ ซึ่งแสดงพลังงานเป็นบวก ไม่เอื้ออำนวยให้เกิดปฏิกิริยากันเองได้ในระบบ และผลการทดลองโดย M.A. Matin และคณะ [20] พบว่าปฏิกิริยาของการผสมเกลือ KBF_4 และเกลือ K_2TiF_6 ผสมกันที่อุณหภูมิ 1023 K นาน 10 นาที แล้วนำไปวิเคราะห์ผลของการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD โดยทำการเปรียบเทียบเกลือที่ผสมรวมกันที่อุณหภูมิ 1023 K กับเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ที่ยังไม่ทำการผสมที่อุณหภูมิห้อง พบว่าไม่มีรูปแบบของสารประกอบใหม่เกิดขึ้น แสดงว่าเกลือทั้งสองไม่เกิดปฏิกิริยากันเองและไม่ได้มีสารประกอบใหม่เกิดขึ้นในระบบดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ผลวิเคราะห์ XRD เทคนิคของเกลือก่อนการผสมและผสมกันที่อุณหภูมิ 1023 K [21]

การเกิดปฏิกิริยากันของ อะลูมิเนียม ไททาเนียม และ โบรอน นั้น สามารถเกิดขึ้นได้จากการศึกษาของ H.Y. Wang และคณะ [22] ทดสอบโดยเทคนิค Differential Thermal Analysis (DTA) ด้วยการผสมผงของไททาเนียม และผงโบรอน โดยสัดส่วนของไททาเนียมต่อโบรอนเป็น 1 ต่อ 2 ลงในส่วนผสมของผงอะลูมิเนียม สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ศึกษาอุณหภูมิที่เกิดอนุภาคต่างๆ ในระบบพบว่า ที่อุณหภูมิ 636 °C เกิดปฏิกิริยาการคายความร้อน (Exothermic reaction) ขณะที่ยังเป็นของแข็งของอะลูมิเนียมกับโบรอนกลายเป็นอนุภาค AlB_2 ที่อุณหภูมิ 660 °C เกิดปฏิกิริยาการดูดความร้อน (Endothermic reaction) เพื่อเกิดการหลอมเหลวของอะลูมิเนียม ที่อุณหภูมิ 852 °C ขึ้นไปเมื่อทำการผสม Al-Ti-B ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 852 °C แล้วให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วจากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) พบอนุภาค TiB_2 และ TiAl_3 ปรากฏให้เห็นนั่นแสดงว่ามีการเกิดปฏิกิริยาการคายความร้อนและเกิดอนุภาค TiB_2 และ TiAl_3 ที่อุณหภูมิ 852 °C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1,100 °C อนุภาคที่พบยังคงเหมือนกันกับที่อุณหภูมิ 852 °C กราฟ DTA แสดงดังรูปที่ 2.17

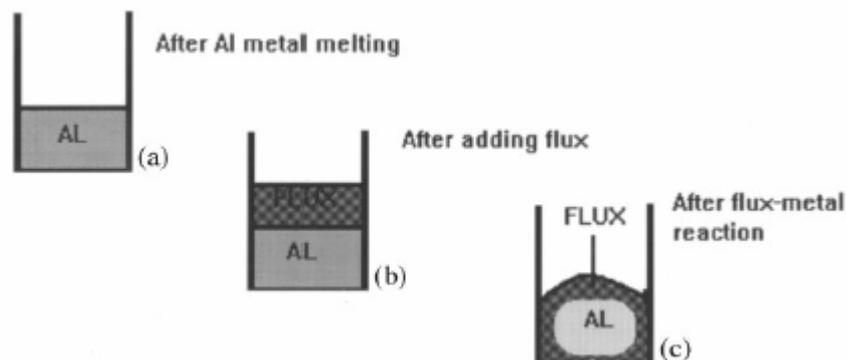


รูปที่ 2.17 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ของ โลหะผสมหลัก Al-Ti-B สัดส่วน
ในอะลูมิเนียม 50% โดยน้ำหนัก [22]

การเติมเกลือ KBF_4 และเกลือ K_2TiF_6 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวเพื่อผลิตอนุภาค TiAl_3 และ TiB_2 ในโลหะผสมหลัก Al-Ti-B [23] ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นจะได้ทั้งอนุภาค TiAl_3 อนุภาค TiB_2 และ ฟลักซ์ KF-AIF_3 ในระบบโดยแสดงเป็นสมการทางเคมีที่เกิดขึ้นได้เป็น



อะตอมของธาตุโบรอน และไททาเนียม จะเกิดปฏิกิริยากับอะตอมของอะลูมิเนียมเกิดเป็นอนุภาค TiAl_3 และ TiB_2 บนพื้นโครงสร้างของอะลูมิเนียม ส่วนฟลักซ์ KF-AIF_3 ที่แยกชั้นล้อมรอบก้อน อะลูมิเนียมดังรูปที่ 2.18



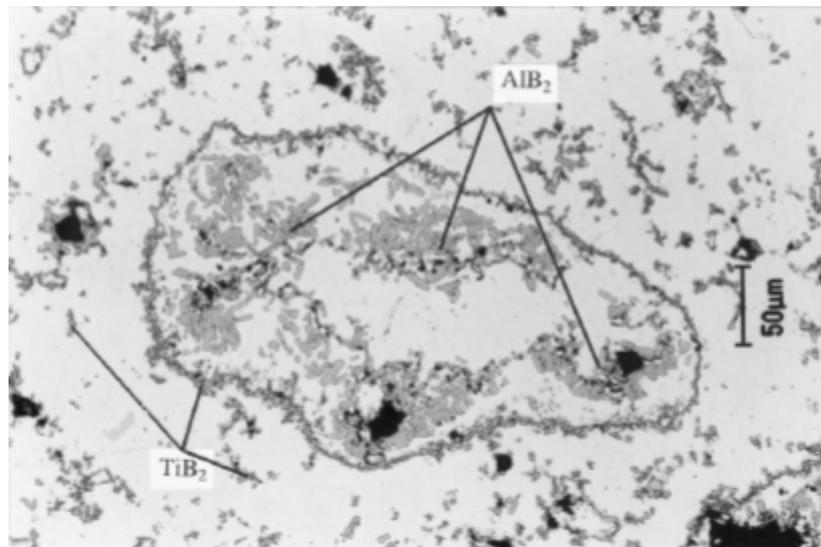
รูปที่ 2.18 ฟลักซ์ของเกลือ ที่ล้อมรอบก้อนอะลูมิเนียม [23]

ในระบบของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือของสารโพแทสเซียมไททาโนฟลูออเรต (K_2TiF_6) ซึ่งเป็นแหล่งให้ธาตุไททานเนียม (Ti) และเกลือโพแทสเซียมฟลูออโรโบเรต (KBF_4) เป็นแหล่งให้ธาตุโบรอน (B) ในอะลูมิเนียมหลอมเหลว การเติมเกลือของ KBF_4 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียม (Al) และโบรอน (B) โดยเกิดเป็นสารประกอบของ AiB_2 ส่วนโพแทสเซียม (K) และฟลูออไรด์ (F) ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียม (Al) เกิดเป็นสารประกอบฟลักซ์ $KAlF_4$ ดังสมการแสดงปฏิกิริยาเคมีที่ 2.23 ซึ่งการเกิดอนุภาคของทั้งอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 ในระบบของการเติมเกลือ KBF_4 และเกลือ K_2TiF_6 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นจากการเกิดปฏิกิริยาเกลือ KBF_4 ที่ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมหลอมเหลว เกิดฟลักซ์ $KF-AlF_3$ และอะตอมของโบรอนที่แยกออกมา โบรอนจะเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียม เกิดเป็นสารประกอบ AiB_2 ดังสมการที่ 2.24 ส่วนเกลือ K_2TiF_6 ทำปฏิกิริยากับ อะลูมิเนียมหลอมเหลวเกิดฟลักซ์ $KF-AlF_3$ และอะตอมธาตุไททานเนียมที่แยกออกมาเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมเกิดเป็นอนุภาค $TiAl_3$ ส่วนอนุภาค AiB_2 ซึ่งจะไม่เสถียรในระบบของ Al-Ti-B จะสามารถทำปฏิกิริยากับอนุภาค $TiAl_3$ เกิดเป็นอนุภาค TiB_2



การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง อะลูมิเนียมกับโบรอนที่อุณหภูมิประมาณ 659.7 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาอุทกคติโดยมีปริมาณโบรอน 0.55 เปอร์เซ็นต์อะตอม ซึ่งการเกิดปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) [24] และอนุภาคที่เกิดขึ้นเป็นอนุภาค AiB_2 ซึ่งจะมีเสถียรภาพเพียงในระบบของ Al กับ B เท่านั้น [24] และเมื่อทำการเติมเกลือของ K_2TiF_6 ลงไปทำให้เกิดปฏิกิริยากันขึ้น โดยเกิดละลายของเกลือโดย K_2TiF_6 ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมหลอมเหลว (Al) ไททานเนียมจะแยกตัวออกมารวมกับอะลูมิเนียมแล้วเกิดเป็นสารประกอบ $TiAl_3$ ส่วน โพแทสเซียม (K) และฟลูออไรด์ (F) จะรวมตัวกับอะลูมิเนียมแล้วเกิดสารประกอบ $KAlF_4$ และ K_3AlF_6 ดังสมการของปฏิกิริยาเคมีที่ 2.23-2.25 ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคที่เกิดขึ้นนั้นมีปัจจัยหลักในการควบคุมคือ ลำดับของการเกิดปฏิกิริยากัน อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และการกวนผสมระบบ ในลำดับการเติมเกลือที่แตกต่างกันพบว่าการเติมเกลือ KBF_4 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวก่อนจะได้ปริมาณไททานเนียมที่สูงกว่าการเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงก่อนการผสมเกลือทั้งสองเข้าด้วยกันก่อนเติมลงไปในระบบจะได้ปริมาณทั้งไททานเนียม และโบรอนที่มากกว่าการเติมทีละเกลือลงไป เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นทำให้ได้ปริมาณธาตุไททานเนียมเพิ่มมากขึ้น ส่วนการกวนผสม

ในระบบด้วยเตาหลอมแบบเหนี่ยวนำทำให้ได้ปริมาณไททาเนียมลดลง [26] ปัจจัยที่ควบคุมขนาดของอนุภาค $TiAl_3$ อีกอย่างคือปริมาณของธาตุไททาเนียมในระบบถ้า ปริมาณไททาเนียมมากขึ้นขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้น นอกจากนี้สัดส่วนของปริมาณไททาเนียม ต่อปริมาณ โบรอน ยังมีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคที่เกิดขึ้นที่สัดส่วนของปริมาณไททาเนียมต่อปริมาณโบรอนเป็นหนึ่งต่อสิบ การกระจายตัวของอนุภาคจะมีลักษณะเป็นชั้นของอนุภาค TiB_2 ที่ล้อมรอบอนุภาค AiB_2 ไว้ภายใน ดังรูปที่ 2.21 และขนาดของอนุภาคจะมีขนาดที่แตกต่างกันนั้นขึ้นอยู่กับการแพร่ของอนุภาคในระบบ ถ้าหากอนุภาคมีจำนวนมากระยะของการแพร่สั้นขนาดของอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ [27]



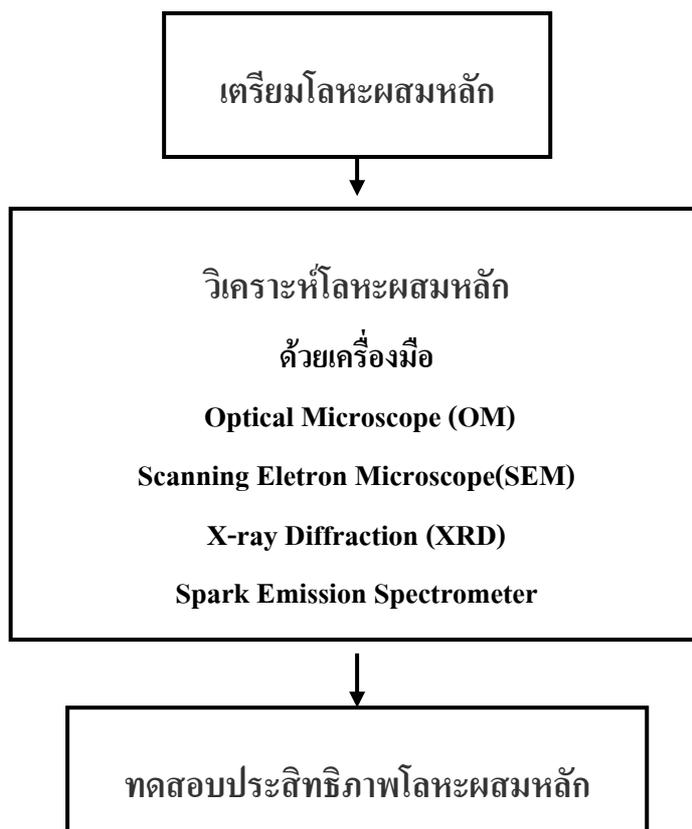
รูปที่ 2.19 การกระจายตัวของอนุภาค TiB_2 ที่ล้อมรอบอนุภาค AiB_2 [26]

ประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีรูปร่างที่แตกต่างกัน ต่อการเกิดการเชื่อมสภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดเมื่อทิ้งเวลาไว้นานขึ้น ระหว่างรูปร่างแบบเข็ม (Needle-like) แบบเหลี่ยม (Blocky) และแบบผสมทั้งเหลี่ยมและเข็ม (Mixed) นั้นพบว่ารูปแบบที่เป็นรูปทรงเหลี่ยม (Blocky) เกิดการเชื่อมสภาพน้อยที่สุด และรูปร่างที่เกิดการเชื่อมสภาพมากที่สุด คือแบบเข็ม [28] ขนาดของอนุภาคที่มีขนาดเปลี่ยนแปลงไปจากการรีด โลหะผสมหลัก $Al-Ti-B$ ให้อนุภาคแตกหักและมีขนาดเล็กลงนั้น สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลักเพิ่มขึ้นได้ [29] ขนาดของอนุภาคที่เล็กจะสามารถเกิดนิวเคลียสได้มากกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่เมื่อส่วนผสมของธาตุมีปริมาณที่เท่ากันทำให้ได้เกรนที่ละเอียดกว่า นั้นแสดงให้เห็นว่ารูปร่างและขนาดของอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 ในโลหะผสมหลักมีผลต่อความสามารถในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียม และในการเตรียมโลหะผสมหลักจากเกลือ K_2TiF_6 กับ KBF_4 ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมหลอมเหลวโดยจัดลำดับการเติมเกลือให้แตกต่างกันและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกันนั้นส่งผลให้ขนาดและรูปร่างของอนุภาคในโลหะผสมหลักนั้นแตกต่างกัน

แล้วถ้าดับการเติม K_2TiF_6 กับ KBF_4 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว และเวลาในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะมีผลอย่างไรต่อขนาดรูปร่างของอนุภาค และจะส่งผลอย่างไรต่อประสิทธิภาพในการปรับสภาพแกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมหล่อ

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานและวิธีการดำเนินงานวิจัยในบทนี้ได้กล่าวถึงการเตรียมและการใช้งานวัสดุ เครื่องมือ และอุปกรณ์ ที่จำเป็นต้องใช้ในการดำเนินงานวิจัย ซึ่งประกอบด้วยแท่งอินกอตของอะลูมิเนียมบริสุทธิ์เกรดอุตสาหกรรม สารเคมีที่ต้องใช้ในการเตรียมโลหะผสมหลัก เตาหลอมไฟฟ้าชนิดขดลวด ด้านทาน ชุดไล่แก๊สไฮโดรเจน แบบหล่อ (Mold) อุปกรณ์การเตรียมชิ้นงานเพื่อดูโครงสร้าง และเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่จำเป็นในการทดสอบ ตลอดจนการเตรียมขั้นตอนการหลอมละลายโลหะ การตรวจวัดวิเคราะห์โลหะผสมหลักที่เตรียมได้ และการทดสอบประสิทธิภาพในการปรับสภาพ เกรนให้ละเอียดของอะลูมิเนียมด้วยโลหะผสมหลักที่เตรียมได้ การดำเนินงานวิจัยโดยภาพรวม สามารถแบ่งการดำเนินงานวิจัยเป็น 3 ขั้นตอนหลัก ๆ ดังนี้ คือ ขั้นตอนการเตรียมโลหะผสมหลัก ขั้นตอนการวิเคราะห์โลหะผสมหลักที่เตรียมได้ และขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของโลหะผสมหลักในการปรับสภาพเกรนในอะลูมิเนียมหล่อ ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและเครื่องมืออุปกรณ์

3.1.1 วัสดุใช้ในการเตรียมโลหะผสมหลัก

1. แท่งอินกอตวัสดุที่ใช้ในการทดลองและวิจัย ได้แก่ โลหะผสมอะลูมิเนียมบริสุทธิ์เกรดอุตสาหกรรมมีส่วนผสมทางเคมีที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Emission Spectrometer ดังแสดงในตารางที่ 3.1

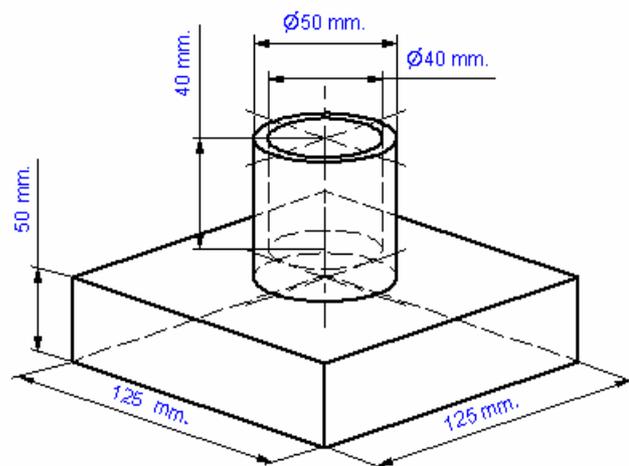
ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมทางเคมีของโลหะอะลูมิเนียมหล่อเกรดบริสุทธิ์ (wt%)

ธาตุผสม	Si	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn	Ti	Pb	Al
ปริมาณ (wt%)	0.030	0.098	0.001	0.002	0.004	0.100	0.005	0.006	Bal.

2. สารโพแทสเซียม ไททาเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ (Potassium Titanium Hexafluoride) ลักษณะเป็นผงผลึกสีขาว มีสูตรเคมีเป็น K_2TiF_6 หมายเลข CAS NO.240-969-9 มวลโมเลกุลเป็น 240.04 และมีจุดหลอมเหลว $780\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. สารโพแทสเซียมเตตระฟลูออโรโบเรต (Potassium Tetrafluoroborate) ลักษณะเป็นผงผลึกสีขาว มีสูตรเคมีเป็น KBF_4 หมายเลข CAS NO.237-928-2 มวลโมเลกุลเป็น 125.89 และมีจุดหลอมเหลว $530\text{ }^{\circ}\text{C}$
4. เตาหลอมไฟฟ้าชนิดเหนี่ยวนำ (Induction Furnace) เป็นเตาที่ใช้สำหรับการการหลอมโลหะ
5. เตาไฟฟ้าชนิดขดลวดต้านทาน (Electric Resistance Furnace) เป็นเตาที่ใช้สำหรับการพักค้างโลหะหลอมเหลวให้อุณหภูมิคงที่ และสำหรับการอุ่นเบ้าและแบบหล่อ โดยเตาชนิดนี้จะมีขดลวดชนิดต้านทานซึ่งเป็นแหล่งให้ความร้อน มีอิฐทนไฟทำหน้าที่เป็นฉนวนความร้อนบุติดกับเปลือกเตาที่ทำจากเหล็กเหนียว ด้านหน้าเป็นฝาปิดเปิดที่บุด้วยอิฐทนไฟ ฉนวนน้ำหนักเบา ติดกับเปลือก ความร้อนจากขดลวดจะถ่ายเทเข้าสู่โลหะหลอมเหลวภายในเพื่อรักษาระดับอุณหภูมิของโลหะหลอมเหลวให้คงที่ ดังรูปที่ 3.2
6. เบ้าหลอมโลหะชนิด Silicon Carbide
7. แก๊สอาร์กอนเพื่อไล่แก๊สไฮโดรเจน พร้อมระบบควบคุมความดันและอัตราการไหล
8. แบบหล่อที่ทำมาจากกราไฟท์ (Graphite Mold) ดังรูปที่ 3.3
9. เครื่องชั่งแบบ Digital
10. เครื่องวัดอุณหภูมิ



รูปที่ 3.2 ลักษณะเตาหลอมไฟฟ้าชนิดขดลวดต้านทาน



รูปที่ 3.3 แบบหล่อกราไฟท์รูปทรงกระบอก

3.1.2 วัสดุและเครื่องมืออุปกรณ์ ที่ใช้ในการทดสอบการปรับสภาพแกรนให้ละเอียด

1. แท่งอินกอตอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ (Pure Aluminium Ingot)
2. เบบ้าหลอมโลหะชนิด Silicon Carbide
3. เตาหลอมไฟฟ้าชนิดเหนี่ยวนำ (Induction Furnace)
4. ฟลักซ์ (Cover Flux)
5. แบบหล่อที่ทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิมตามวิธีมาตรฐาน TP-1
6. เครื่องชั่งแบบ Digital



รูปที่ 3.4 เต้าหลอมไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองชนิดขดลวดเหนี่ยวนำขนาด 12 กิโลวัตต์

3.1.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองและการวิเคราะห์ทดสอบ

1. เครื่องวัดกระดาศทรายแบบสายพาน
2. เครื่องวัดชิ้นงานทดสอบแบบจานหมุน ใช้วัดกระดาศทรายและผงขัด
3. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope) ของบริษัท Olympus รุ่น GX 51
4. เครื่องทดสอบหาปริมาณส่วนผสมทางเคมี Spark Emission Spectrometer ของบริษัท Baird รุ่น Spectrovac 2000
5. กล้องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป Scanning Electron Microscope (SEM) ของบริษัท JEOL รุ่น JSM 5800
6. Energy Dispersive Scatering (EDS) ของบริษัท Oxford รุ่น ISIS 300
7. X-ray Diffraction (XRD) ของบริษัท Bruker AXS รุ่น Bruker D8 Advance

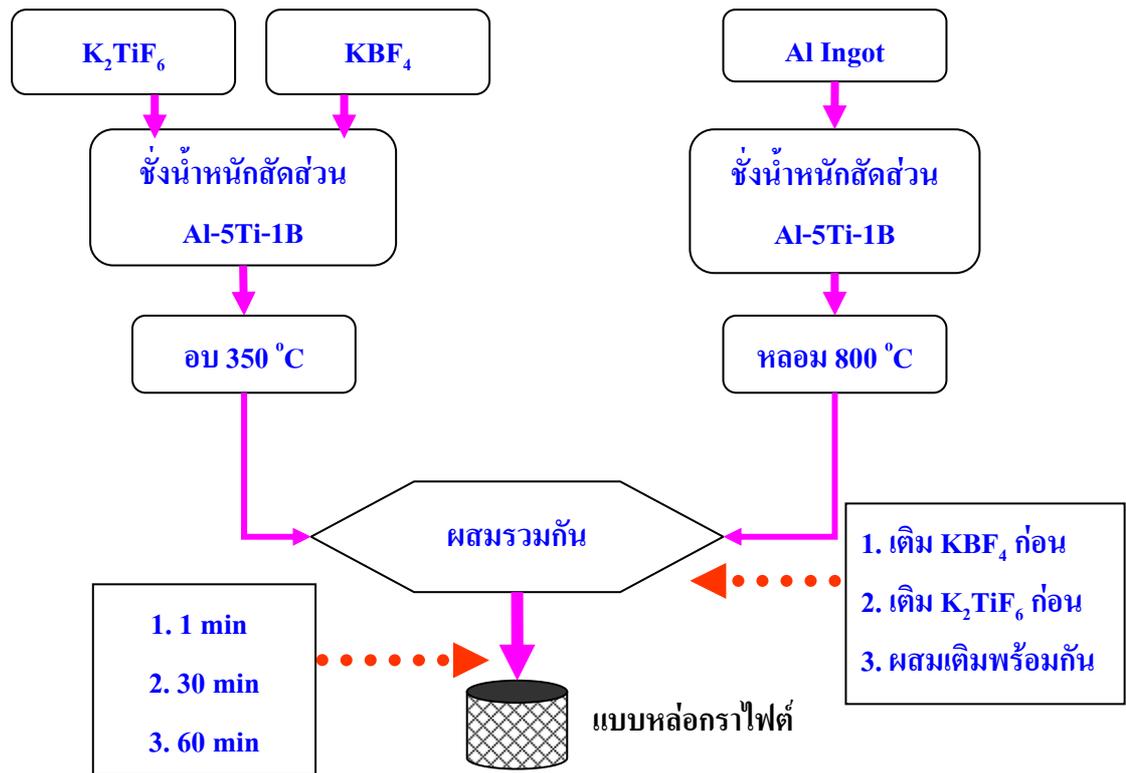
3.1.4 สารเคมีที่ใช้สำหรับกัดกรดดูโครงสร้างและขนาดเกรน

1. กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
2. กรดไนตริก (HNO₃)
3. กรดไฮโดรฟลูออริก (HF)
4. แอลกอฮอล์
5. น้ำกลั่น

3.2 การเตรียมโลหะผสมหลัก Al-5Ti-1B

3.2.1 ชั่งน้ำหนัก Al, K_2TiF_6 และ KBF_4

ในอัตราส่วนผสม Al-5Ti-1B โดยการคำนวณน้ำหนักของธาตุ สัดส่วนโมลของธาตุที่ต้องการ ตั้ง ภาคนว ก



รูปที่ 3.5 แผนภูมิขั้นตอนการทดลองการเตรียมโลหะผสมหลักตามลำดับการเติมสารที่แตกต่างกัน

3.2.2 การเตรียมโลหะผสมหลัก

- นำก้อนอะลูมิเนียมใส่ลงในเบ้าหลอมโลหะชนิด Silicon Carbide แล้วนำไปทำการหลอมเหลวด้วยเตาหลอมไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800 °C
- อบเบ้าหลอมโลหะ Silicon Carbide ที่อุณหภูมิ 800 °C อีกใบเพื่อรองรับฟลักซ์ที่เกิดขึ้น
- นำผงของเกลือ K_2TiF_6 และ KBF_4 ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ แล้วนำไปอบในเตาอบแบบขดลวดด้านทานเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
- เติมเกลือ KBF_4 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวก่อน แล้วทำการกวนระบบโดยการพ่นแก๊สอาร์กอนลงไปที่อัตราการไหลของแก๊ส 5 ลิตรต่อนาที นาน 10 วินาที
- เติมเกลือ K_2TiF_6 ลงไปในระบบกวนระบบด้วยการพ่นแก๊สอาร์กอนนาน 10 วินาทีจากนั้นนำเข้ตั้งไว้ในเตาหลอมที่อุณหภูมิ 800 °C นาน 1 นาที

6. เทฟลักซ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาซึ่งแยกชั้นลอยอยู่บนผิวของอะลูมิเนียมหลอมเหลวใส่ลงในเบ้าที่เตรียมไว้
7. ฟันแก๊สอาร์กอนไล่ไฮโดรเจนในอะลูมิเนียมหลอมเหลว แล้วทำการเทน้ำอะลูมิเนียมหลอมเหลวลงในแบบหล่อที่ทำมาจากกราฟไฟท์ (Graphite Mold) ที่อุณหภูมิ 720 °C
8. เทฟลักซ์ที่แยกไว้กลับเข้ามาในระบบดั้งเดิมแล้วนำเข้าตั้งไว้ในเตาหลอมที่อุณหภูมิ 800 °C นาน 30 และ 60 นาทีก่อนทำการเทลงในแบบหล่อแต่ละรอบตามรหัสโลหะผสมหลักโดย ตัวอักษร หมายถึง ลำดับการเติมก่อน B = KBF_4 Ti = K_2TiF_6 และ M = Pre-mixed ส่วน ตัวเลขหมายถึง เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1 = 1 นาที 30 = 30 นาที และ 60 = 60 นาที ดังรูปที่ 3.5
9. ทำการทดลองคล้ายข้อ 1 ถึง 8 แต่เปลี่ยนลำดับการเติมเกลือเป็น เติม K_2TiF_6 ก่อน
10. ทำการทดลองคล้ายข้อ 1 ถึง 8 แต่เปลี่ยนลำดับเติมเป็นผสมเกลือทั้งสองเข้าด้วยกัน แล้วทำการเติมลงในโลหะหลอมเหลวพร้อมกัน

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้ ลำดับการเติมก่อนและเวลาการล้างโลหะหลอมเหลว

รหัสโลหะผสมหลัก*	ปริมาณ (กรัม)			ลำดับการเติมก่อน	เวลาการล้างโลหะหลอมเหลว(นาที)
	Al	K_2TiF_6	KBF_4		
B-1	389.77	108.57	50.43	KBF_4	1
B-30					30
B-60					60
Ti-1	407.78	113.59	52.76	K_2TiF_6	1
Ti-30					30
Ti-60					60
M-1	383.20	106.74	49.58	พร้อมกัน	1
M-30					30
M-60					60

*หมายเหตุ อักษรตัวหน้า หมายถึง ลำดับการเติมก่อน B = KBF_4 Ti = K_2TiF_6 และ M = Pre-mixed
ตัวเลข หมายถึง เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1 = 1 นาที 30 = 30 นาที และ 60 = 60 นาที

3.2.3 การเตรียมชิ้นทดสอบเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

1. นำโลหะผสมหลักที่ได้ไปตัดที่เหนือจากผิวล่าง 10 มิลลิเมตร
2. นำชิ้นทดสอบขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 40 grit เพื่อปรับผิวหน้าชิ้นทดสอบให้เรียบแล้วขัดด้วยกระดาษทรายน้ำเบอร์ 180, 320, 600, 800, 1,000 และ 1,200 grit ตามลำดับ
3. ขัดละเอียดด้วยผงเพชรที่ผสมกับสารหล่อลื่น (Diamond Lubricant) ขนาด 6 และ 1 ไมครอนตามลำดับบนผ้าสักหลาด
4. นำมากัดผิวหน้าด้วยสารละลายผสม กรดไฮโดรฟลูออริก 0.5 % โดยปริมาตรในน้ำกลั่น
5. ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำ และแอลกอฮอล์ตามลำดับ แล้วเป่าด้วยลมร้อนให้แห้ง
6. นำชิ้นทดสอบไปตรวจดูโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง
7. นำชิ้นทดสอบไปตรวจดูโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive scattering (EDS) เพื่อวิเคราะห์ X-ray mapping ของกลุ่มอนุภาค
8. นำชิ้นงานไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

3.2.4 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคด้วยโปรแกรม Image J

1. นำภาพไมโครกราฟไปปรับแต่งความคมชัดของอนุภาคด้วยโปรแกรมปรับแต่งภาพ
2. เปิดภาพโปรแกรม Image J และปรับเทียบสเกลของโปรแกรมกับสเกลของภาพที่ Analyze -> Set Scal ใส่ค่าสเกลของภาพ
3. ปรับ Image -> Adjust -> Threshold.. เป็น 0-50
4. เลือก Analyze -> Analyze Particle..
5. เลือกหน้าต่าง Particle Size Distribution แล้วเลือก List จะได้ขนาดพื้นที่ของอนุภาค (Size Area) และจำนวนของอนุภาคที่มีขนาดต่าง ๆ จำนวน n อนุภาค
6. ให้ตัวแปร A_i คือขนาดของพื้นที่ของกลุ่มอนุภาค (Size Area) คูณกับจำนวนของอนุภาคที่ขนาดต่าง ๆ (n_i) จะได้ $A_i = \text{Size Area} \times n_i$ เมื่อ $i = 1$ ถึง n
7. เปรียบเทียบร้อยละของพื้นที่ของอนุภาคที่มีขนาดต่าง ๆ กับพื้นที่ของอนุภาคทั้งหมด

$$B_i = \frac{A_i \times 100}{\sum_{i=1}^n A_i}$$
8. เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของพื้นที่ของอนุภาค (B_i) กับขนาดพื้นที่ของอนุภาค (A_i)

3.2.5 การเตรียมชิ้นทดสอบเพื่อกัดผิวหน้าลึก (Deep Etching)

1. นำชิ้นทดสอบขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 40 grit เพื่อปรับผิวหน้าชิ้นทดสอบให้เรียบ
2. ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180, 320, 600, 800 และ 1,000 grit ตามลำดับ
3. นำมาแช่ในสารละลายกรด 15% ไฮโดรคลอริกในน้ำกลั่น เป็นเวลา 20 นาที
5. ทำความสะอาดด้วยน้ำ และแอลกอฮอล์ตามลำดับ แล้วเป่าด้วยลมร้อนให้แห้ง
6. นำชิ้นทดสอบไปตรวจดูโครงสร้างด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

3.2.6 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย

การเตรียมสารละลายเพื่อใช้สำหรับกัดผิวหน้างานเพื่อตรวจดูโครงสร้างจุลภาคและขนาดเกรน เนื่องจากสารเคมีเป็นอันตรายและมีกลิ่นฉุน ต้องใช้อุปกรณ์ป้องกันที่ถูกต้องและทำงานในตู้ดูดควันเสมอ ควรทำการกัดผิวหน้าชิ้นทดสอบทันทีเมื่อผสมแล้วเสร็จ และเมื่อใช้เสร็จแล้วจะต้องกำจัดทิ้งไม่ควรจัดเก็บไว้ ในการเตรียมสารละลายที่ใช้จะต้องเตรียมให้ถูกต้องตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.2.7 การเตรียมสารละลายเพื่อกัดผิวหน้าดูโครงสร้างจุลภาค (Micro Structure)

1. เตรียมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตรในภาชนะพลาสติก
2. เติมกรดไฮโดรฟลูออริก 0.5 มิลลิลิตร ภาชนะพลาสติก
3. กวนสารละลายจนเข้ากันเนื้อเดียวกัน ใส่ในภาชนะพลาสติกที่ปิดสนิท เนื่องจากสารละลายมีกลิ่น และ ไอของสารเป็นอันตราย

3.2.8 การเตรียมสารละลายเพื่อกัดผิวหน้าดูขนาดเกรน

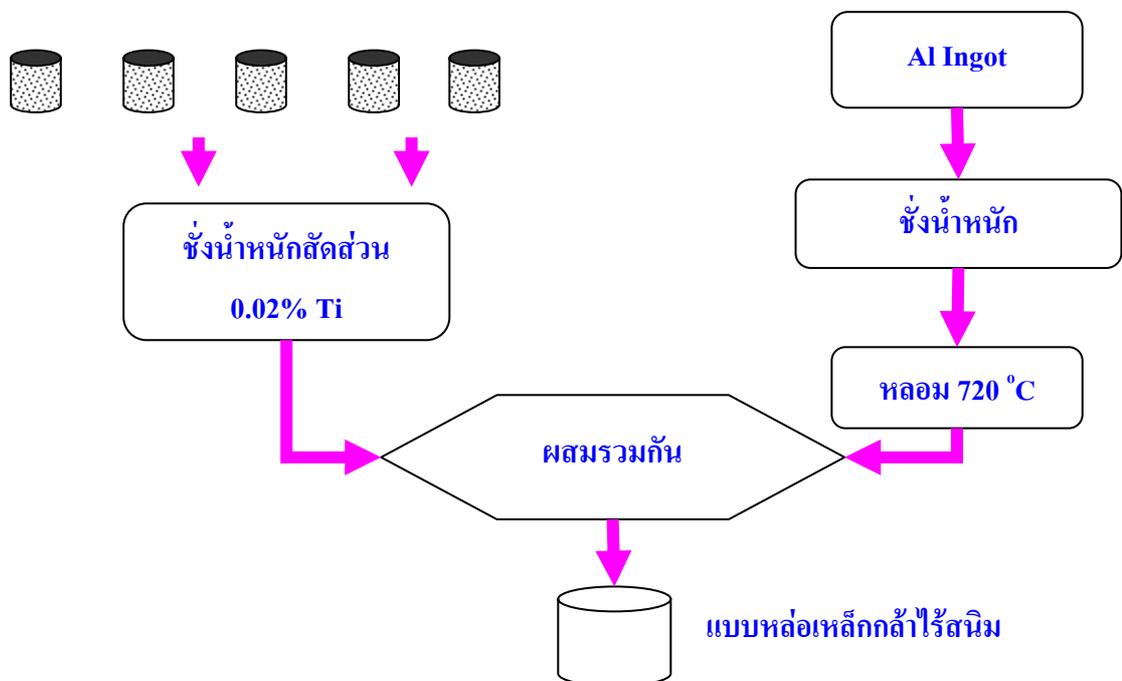
1. เตรียมน้ำกลั่น 2.5 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เติมกรดไนตริก HNO_3 15 มิลลิลิตร
3. เติมกรดไฮโดรคลอริก HCl 30 มิลลิลิตร
4. เติมกรดไฮโดรฟลูออริก HF 2.5 มิลลิลิตร
5. กวนให้สารละลายผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันควรใช้ทันทีและเตรียมใหม่ทุกครั้งที่ใช้

3.2.9 การเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบส่วนผสมทางเคมี

1. นำโลหะผสมหลักที่ได้ไปตัดที่เหนือจากผิวล่าง 10 มิลลิเมตร
2. ขัดผิวหน้าให้เรียบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 80 grit แล้ว
3. นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Spark Emission Spectrometer

3.3 การทดสอบประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดด้วยโลหะผสมหลัก

1. เตรียมโลหะผสมหลัก 0.02% โดยน้ำหนักของ ไททาเนียม (Ti) เมื่อเทียบกับน้ำหนักอินกอตของ อะลูมิเนียมบริสุทธิ์ และกำหนดน้ำหนักอินกอตประมาณ 0.5 กิโลกรัมต่อการหล่อ 1 ครั้ง
2. อุ่นเบ้าให้แดงบนเตาหลอมไฟฟ้าแบบเหนี่ยวนำนานประมาณ 20 นาที
3. ค่อยเติมอะลูมิเนียมอินกอตลงที่ก้นเบ้า
3. เมื่ออินกอตหลอมละลายแล้ว ทำการ โรยฟลักซ์ในปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนักเพื่อป้องกันการแพร่ของไฮโดรเจนเข้าไปในโลหะหลอมเหลวหลอมเหลวในเบ้า
4. ทำการไล่แก๊สไฮโดรเจนด้วยการพ่นแก๊สอาร์กอน ใช้อัตราการไหลของแก๊ส 5 ลิตรต่อวินาที นานประมาณ 30 วินาที
5. เติมโลหะผสมหลัก และกวนโลหะหลอมเหลวเพื่อป้องกันการตกตะกอน ของอนุภาค และช่วยให้อนุภาคเกิดการกระจายตัว
6. ค้างโลหะหลอมเหลวนาน 1 นาทีแล้วพ่นแก๊สอาร์กอนเพื่อไล่ไฮโดรเจนอีกครั้ง จากนั้นทำการเทโลหะหลอมเหลวลงแบบหล่อสแตนเลสที่อุณหภูมิ 720 °C ดังรูปที่ 3.6
7. ปล่อยให้แข็งตัว
8. นำชิ้นงานที่ได้ไปตัดและ วัดขนาดเกรนด้วยวิธี Linear Intercept ตามมาตรฐาน E112-88 ดังภาคผนวก ข



รูปที่ 3.6 แผนภูมิขั้นตอนการทดลองทดสอบการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลัก

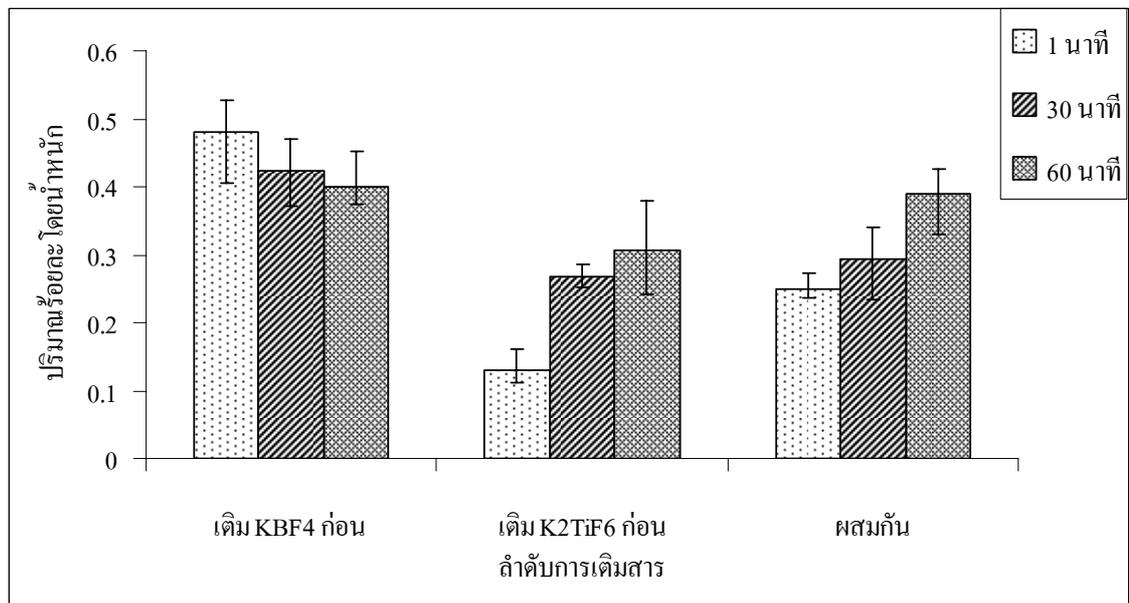
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไททาเนียมและโบรอนในโลหะผสมหลัก

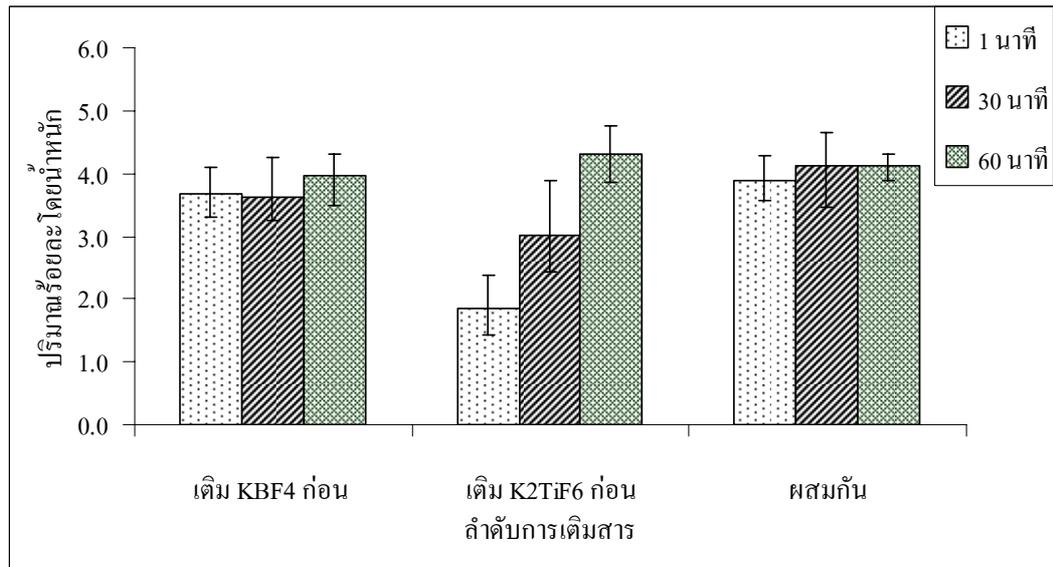
ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมของไททาเนียม (Ti) และโบรอน (B) ในโลหะผสมหลักที่เตรียมได้ด้วยเครื่องมือ Spark Emission Spectrometer ดังตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณของไททาเนียมและโบรอนเมื่อลำดับการเติมเกลือและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่งเปรียบเทียบปริมาณโบรอนและปริมาณไททาเนียมดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ และยังพบว่าลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนนั้นจะมีโบรอนที่มีปริมาณมากในช่วงเริ่มแรกของการเกิดปฏิกิริยาและจะมีปริมาณที่ลดลงเรื่อย ๆ เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น ส่วนลำดับการเติมเกลือแบบอื่น ๆ นั้นกลับมีปริมาณโบรอนที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาให้นานขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาของเกลือ KBF_4 กับอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นจะเกิดเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน [25] ซึ่งทำให้อุณหภูมิของระบบลดลงทำให้เกิดการสูญเสียปริมาณของ B ในปริมาณที่น้อย และมีการเกิดการรวมเป็นก้อนของเกลือซึ่งจะมีชั้นของอนุภาค TiB_2 ล้อมรอบอยู่ [26] ทำให้เมื่อทำการเทโลหะหลอมเหลวลงในแบบหล่อแล้วจึงยังคงเหลือโบรอนในปริมาณที่มาก แต่เมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น ชั้นของอนุภาคที่ล้อมรอบก้อนเกลือนั้นจะถูกทำลายและการเกิดปฏิกิริยามีมากขึ้นทำให้เกิดการสูญเสียปริมาณของโบรอนบางส่วนออกไปเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาและการหายไปในรูปแบบของการเกิดการรวมตัวกับฟิล์มออกไซด์ของอะลูมิเนียมซึ่งจะถูกกำจัดออกไป ส่วนลำดับของการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนและการผสมเติมพร้อมกันนั้นพบว่าได้ปริมาณของโบรอนมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเนื่องมาจากการเติมเกลือลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว ขณะเกิดปฏิกิริยานั้นชั้นเกลือที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาเกลือที่เกิดปฏิกิริยาแล้วจะแยกชั้นลอยอยู่เหนือผิวของอะลูมิเนียมหลอมเหลว [24] เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นและมีการกวนในระบบ ทำให้เกลือที่ยังไม่ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมกลับเข้ามาทำปฏิกิริยา จึงทำให้ได้ปริมาณโบรอนที่เพิ่มมากขึ้น ปริมาณไททาเนียมในลำดับการเติมเกลือที่แตกต่างกันนั้นพบว่า การเติมเกลือ KBF_4 ก่อนและการเติมเกลือทั้งสองพร้อมกันนั้นจะได้ปริมาณของไททาเนียมค่อนข้างคงที่เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น ส่วนลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนพบว่า ปริมาณไททาเนียมมีปริมาณน้อยเมื่อเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาและมีปริมาณที่มากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาของการเกิดปฏิกิริยาให้นานขึ้น สาเหตุเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาของเกลือที่เหลือซึ่งจะปนอยู่กับฟลักซ์ที่ล้อมรอบอะลูมิเนียมหลอมเหลวอยู่เข้าทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมหลอมเหลวหลังจากให้เวลานานขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาของเกลือยังไม่สมบูรณ์เมื่อเริ่มต้นและจะค่อย ๆ เกิดปฏิกิริยาเรื่อย ๆ เมื่อให้เวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นซึ่งจะได้ทั้งปริมาณไททาเนียมและโบรอนในปริมาณที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 ปริมาณไททาเนียมและ โบรอนเมื่อลำดับการเติมและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

รหัสโลหะผสมหลัก	ลำดับการเติม	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)	ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก	
			Ti	B
B-1	เติม KBF_4 ก่อน	1	3.662	0.481
B-30	เติม KBF_4 ก่อน	30	3.251	0.423
B-60	เติม KBF_4 ก่อน	60	3.955	0.401
Ti-1	เติม K_2TiF_6 ก่อน	1	1.863	0.129
Ti-30	เติม K_2TiF_6 ก่อน	30	3.026	0.267
Ti-60	เติม K_2TiF_6 ก่อน	60	4.298	0.305
M-1	พร้อมกัน	1	3.894	0.274
M-30	พร้อมกัน	30	4.111	0.294
M-60	พร้อมกัน	60	4.123	0.413



รูปที่ 4.1 ปริมาณ โบรอนที่ลำดับการเติมเกลือและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน



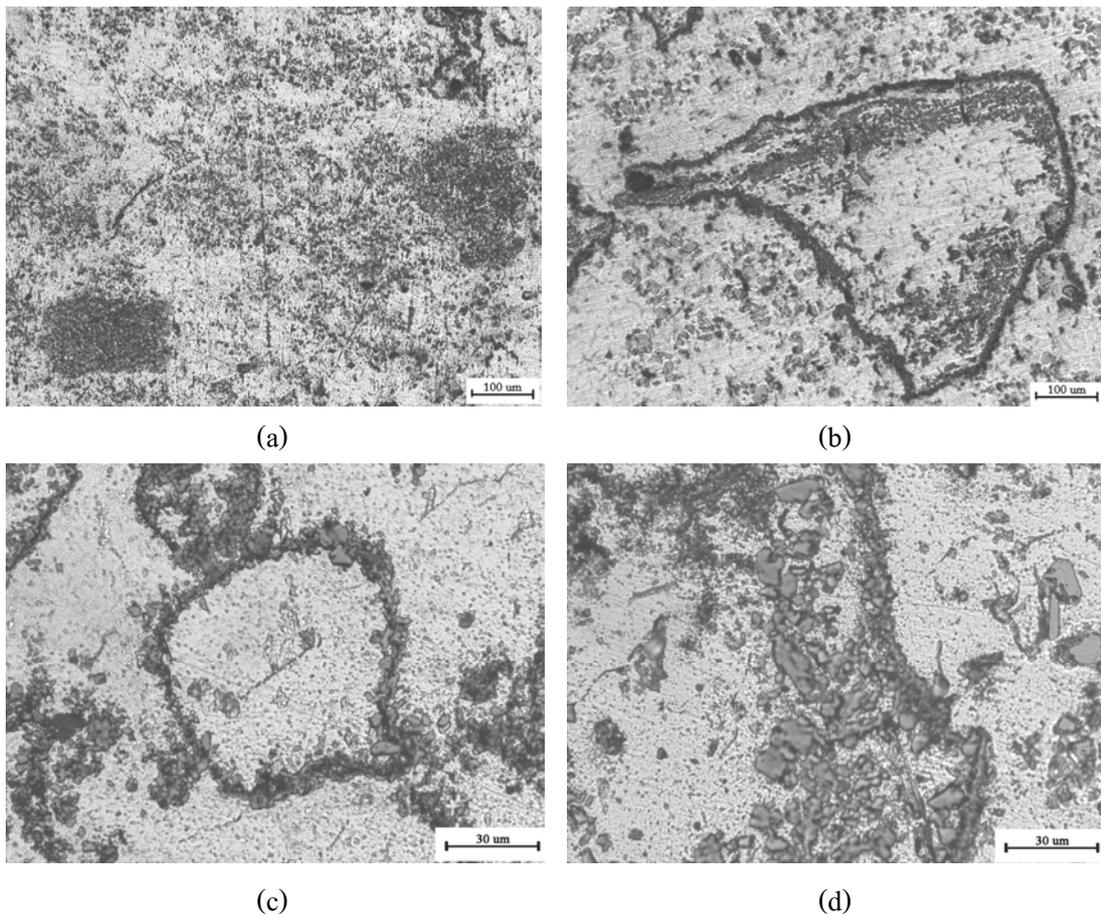
รูปที่ 4.2 ปริมาณไททาเนียมที่ล้าต่อการเติมเกลือและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน

4.2 การวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคและโครงสร้างของโลหะผสมหลักจากล้าต่อการเติมเกลือที่แตกต่างกัน

4.2.1 ผลจากการเติมเกลือ KBF₄ ก่อนเกลือ K₂TiF₆ ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว

ผลการทดลองการเติมเกลือ KBF₄ ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวเพื่อให้ได้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโบรอน (B) กับอะลูมิเนียม (Al) รวมตัวกันกลายเป็นอนุภาค AIB₂ ก่อนแล้วจึงทำการเติมเกลือ K₂TiF₆ ลงไปเพื่อให้เกิดการทำปฏิกิริยาของไททาเนียม (Ti) จากเกลือกับอะลูมิเนียม (Al) และอนุภาค AIB₂ กลายเป็นอนุภาค TiAl₃ และอนุภาค TiB₂ เมื่อให้เวลาของการค้างโลหะหลอมเหลวเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาของเกลือกับอะลูมิเนียมนาน 1 นาที แล้วจึงเทโลหะหลอมเหลวลงในแบบหล่อที่ทำมาจากกราฟไฟต์ปล่อยให้เย็นตัวจากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปตัดและขัดเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคเป็นกลุ่ม ๆ กระจายตัวอยู่ทั่วไปบนพื้นโครงสร้างของ α -Aluminium ภายในแต่ละกลุ่มของอนุภาคนั้นจะประกอบด้วยอนุภาคที่กระจายตัวอย่างหนาแน่นรวมกันเป็นกระจุกดังรูปที่ 4.3(a) และบางกลุ่มจะมีอนุภาคที่เรียงต่อกันเป็นเส้น ๆ เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาของอะลูมิเนียมหลอมเหลวกับโบรอน (B) เกิดเป็นอนุภาค AIB₂ [3] และเมื่อทำการเติมเกลือ K₂TiF₆ ลงไปไททาเนียม (Ti) แยกตัวออกจากเกลือและจะแพร่เข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาค AIB₂ ที่เรียงต่อกันเป็นเส้นนั้นทำให้เกิดอนุภาค TiB₂ ที่เรียงต่อกันเป็นแนวดังรูปที่ 4.3(b) และ (c) ในการทำปฏิกิริยาของเกลือ KBF₄ กับ Al นั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน [23] ขณะที่เติมเกลือ KBF₄ ลงไปในอะลูมิเนียมหลอมเหลว และเกลือจะรวมตัวติดกันเป็นก้อนเหนียวโดยมีผิวชั้นนอกของก้อนเกลือเป็นชั้นผิวของอนุภาค AIB₂ กั้นไว้ไม่ให้อะลูมิเนียมเข้าทำปฏิกิริยากับเกลือ KBF₄ ที่อยู่ภายในได้สะดวกจึงทำให้

ยังคงหลงเหลือเกลือ KBF_4 ที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาค้างอยู่ภายใน จนกระทั่งเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงไปและเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมหลอมเหลว ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้ระบบมีอุณหภูมิสูงขึ้นและไททาเนียมจะเข้าทำปฏิกิริยากับ ชั้นอนุภาค AlB_2 ที่ห่อหุ้มก้อนเกลืออยู่ ทำให้ที่ผิวขอบกลายเป็นอนุภาค TiB_2 และอนุภาค $TiAl_3$ ล้อมรอบกลุ่มของก้อนของเกลือ KBF_4 ซึ่งจะทำให้การแพร่ของธาตุไททาเนียม ที่จะเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากขึ้น ส่งผลให้ภายนอกของก้อนเกลือมีความเข้มข้นของธาตุไททาเนียม มากกว่าภายใน จึงเกิดอนุภาค $TiAl_3$ กระจายอยู่ภายในวงล้อมของอนุภาคนั้นน้อยกว่า ดังรูปที่ 4.3 (b) ลักษณะการเกิดขึ้นของอนุภาค TiB_2 และอนุภาค $TiAl_3$ ที่รอบๆกลุ่มของอนุภาค [26] นั้นจะป้องกันการแพร่ของไททาเนียมไม่ให้เข้ามาเกิดปฏิกิริยาทำให้ระบบภายในเป็นการเกิดปฏิกิริยาเพียงโบรอนกับอะลูมิเนียมเท่านั้น จึงทำให้อนุภาคที่ได้จึงน่าจะเป็นเพียงอนุภาคของ AlB_2 และ AlB_2 เพราะว่าอนุภาค AlB_2 จะเสถียรเพียงในระบบของ Al กับ B เท่านั้น [26] ส่วนอนุภาครอบ ๆ ภายนอกของชั้นนั้น น่าจะประกอบด้วยอนุภาค $TiAl_3$ ที่กระจายตัวอยู่ทั่วไปดังรูปที่ 4.3 (c)



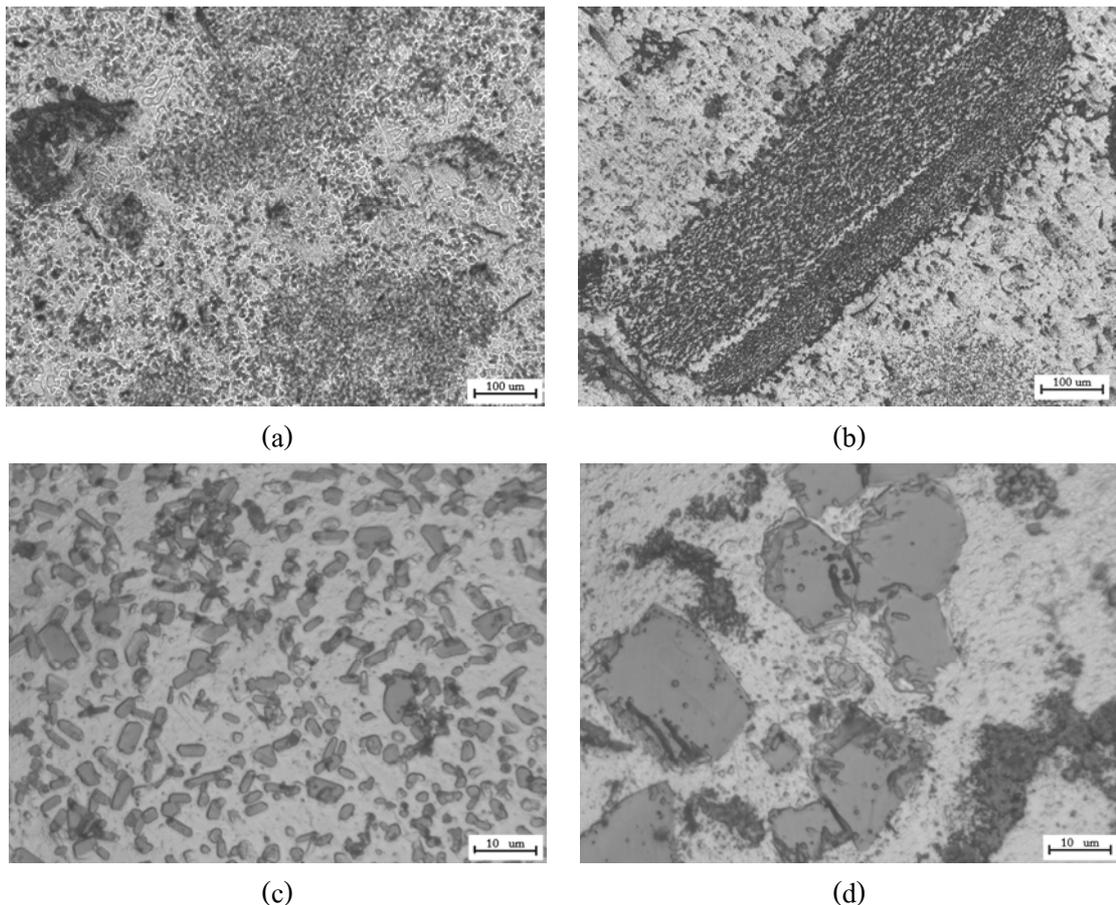
รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของอนุภาคที่ลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ก่อน

- (a) กลุ่มของอนุภาคและการกระจายตัว (b) การเรียงตัวเป็นวงล้อมของอนุภาค
 (c) ชั้นของอนุภาค TiB_2 ที่ล้อมรอบ (d) อนุภาค $TiAl_3$ เรียงต่อกันปนกับ TiB_2

อนุภาคเรียงที่ต่อกันอย่างหนาแน่นและต่อกันเป็นแนวเรียงเป็นเส้นต่อเนื่อง มีลักษณะคล้ายเกิดจากการเคลื่อนที่เข้ามารวมกันและเกาะกันเป็นกลุ่มเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นและมีการกวนในระบบทำให้ชั้นของอนุภาค TiB_2 แตกทำให้ไททาเนียมที่อยู่รอบๆ สามารถแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมเกิดเป็นอนุภาค $TiAl_3$ เรียงต่อกันและมีอนุภาคเล็กๆ ของ TiB_2 กระจายตัวปนอยู่ด้วยดังรูปที่ 4.3 (d) โดยลักษณะส่วนใหญ่ของอนุภาคจะมีลักษณะเป็นรูปเหลี่ยม (Blockly) กระจายตัวทั่วทั้งชิ้นงานมีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่สลับปะปนกัน

4.2.2 ผลจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวก่อนเกลือ KBF_4

ผลจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงในระบบของอะลูมิเนียมหลอมเหลวก่อนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคืออะตอมของธาตุไททาเนียม (Ti) เข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมของธาตอะลูมิเนียม (Al) เกิดเป็นอนุภาค $TiAl_3$ ก่อนแล้วจึงทำการเติม เกลือ KBF_4 ลงไปพบว่าเกิดอนุภาค กระจายอยู่ทั่วไปตลอดบนพื้น โครงสร้าง



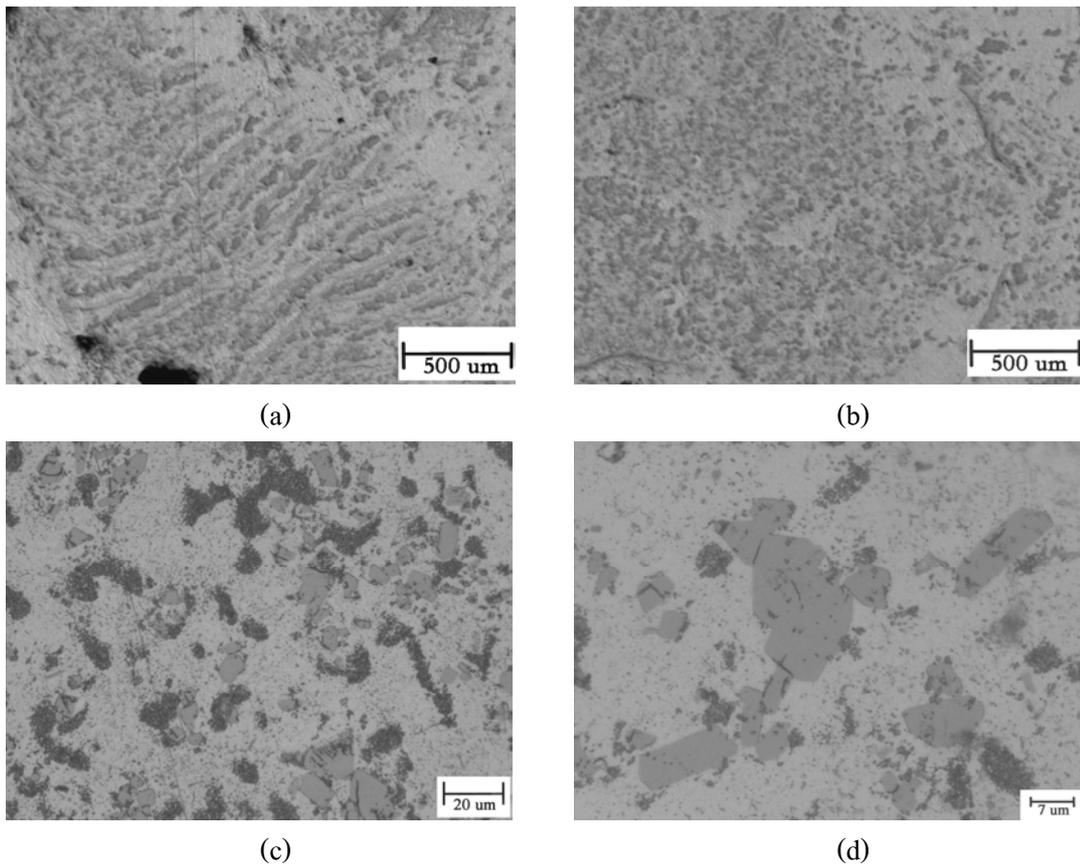
รูปที่ 4.4 การกระจายตัวของอนุภาคที่ลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อน

- (a) กลุ่มของอนุภาค และการกระจายตัว (b) กลุ่มของอนุภาคที่เกิดจากก่อนเกลือ
(c) การกระจายตัวของอนุภาค $TiAl_3$ 1 นาที (d) รูปร่างของอนุภาค $TiAl_3$ 60 นาที

ขนาดของอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็ก รูปทรงเหลี่ยมมีขนาดสม่ำเสมอที่เวลาของการเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา การกระจายตัวของอนุภาคจะรวมกันเป็นกลุ่ม ๆ เป็นกระจุก ดังรูปที่ 4.4 (a) และ (b) ซึ่งเกิดจากการที่เติมเกลือลงไปแล้วการกวนไม่เพียงพอทำให้การกระจายตัวของเกลือไม่สม่ำเสมอ แต่เมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นและทำการกวนระบบเพื่อช่วยการกระจายตัวของอนุภาค จะได้การกระจายของอนุภาคกระจายตัวดีขึ้นดังรูปที่ 4.4 (c) และมีกลุ่มของอนุภาคที่รวมกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.4 (d) จะพบอนุภาค TiB_2 สลับกับอนุภาค $TiAl_3$ รวมกันเป็นกลุ่มหนาแน่นในระบบ อนุภาคมีการรวมกลุ่มที่หนาแน่น อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะแทรกอยู่ระหว่างอนุภาคที่มีขนาดใหญ่และมีสิ่งปนเปื้อนปะปนรวมอยู่ด้วย

4.2.3 ผลจากการผสมเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ก่อนเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว

การผสมเกลือทั้งสองให้เกิดการผสมกันก่อนทำการเติมลงพร้อมกันไปในอะลูมิเนียมหลอมเหลว



รูปที่ 4.5 การกระจายตัวของอนุภาคเมื่อทำการผสมเกลือทั้งสองก่อนเติม

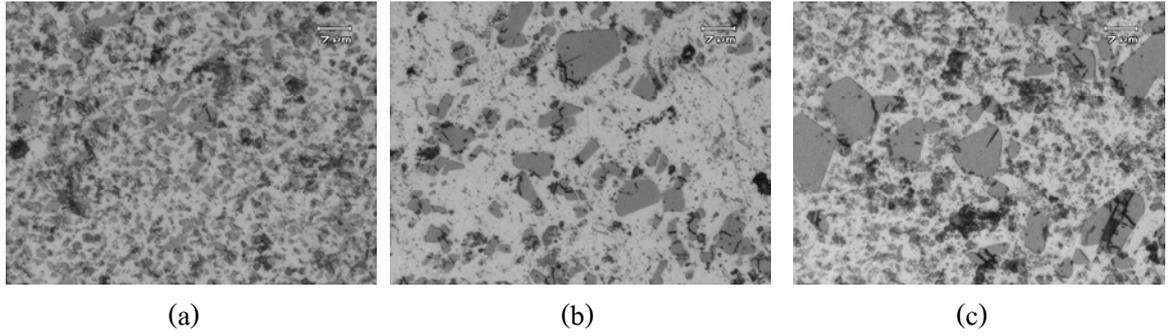
- (a) อนุภาค $TiAl_3$ รูปทรงเหลี่ยมสลับกับเส้นยาว (b) อนุภาคที่มีการกระจายตัว
 (c) อนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 บนอะลูมิเนียม (d) กลุ่มของอนุภาค $TiAl_3$

เกลือที่ถูกผสมเข้าด้วยกันก่อนเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเมื่อทำการผสมเกลือทั้งสองจะไม่เกิดปฏิกิริยากันเอง [22] จนกว่าจะเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว การเติมเกลือที่ผสมลงพร้อม ๆ กัน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาของไททาเนียม (Ti) โบรอน (B) และอะลูมิเนียม (Al) พร้อม ๆ กันนั้น จากการทดลองพบว่าการกระจายตัวของอนุภาคมีลักษณะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและรูปร่างของอนุภาค $TiAl_3$ ที่ได้มีทั้งที่เป็นรูปทรงเหลี่ยม (blocky) และเป็นเส้นยาวดังรูปที่ 4.5 (a) อนุภาคที่ได้นั้นเป็นอนุภาครูปเหลี่ยมเล็กๆ เกาะกลุ่มกันเป็นแนวสลับกับกลุ่มอนุภาคที่เป็นเส้นยาว และมีอนุภาคที่กระจายอยู่อย่างอิสระตลอดทั่วไปบนโครงสร้างหลักดังรูปที่ 4.5 (b) แต่เมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น จะพบว่าเกิดการสลายตัวของอนุภาคที่เป็นเส้นยาว กลายเป็นอนุภาค $TiAl_3$ รูปทรงเหลี่ยมกระจายตัวอยู่ทั่วพื้น โครงสร้างของอะลูมิเนียมโดยอนุภาค TiB_2 มีขนาดเล็กกระจายตัวเป็นกลุ่ม ๆ แทรกอยู่ระหว่างอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีลักษณะใหญ่กว่าดังรูปที่ 4.5(c) และเกิดการรวมกันของอนุภาค $TiAl_3$ เชื่อมติดกันเป็นอนุภาคเดี่ยวโดยการชนกันอนุภาคต่ออนุภาคทำให้ได้รูปร่างของอนุภาคที่มีลักษณะกึ่งก้านรูปร่างไม่สมมาตรดังรูป 4.5 (d)

4.3 การวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคและโครงสร้างของโลหะผสมหลักกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

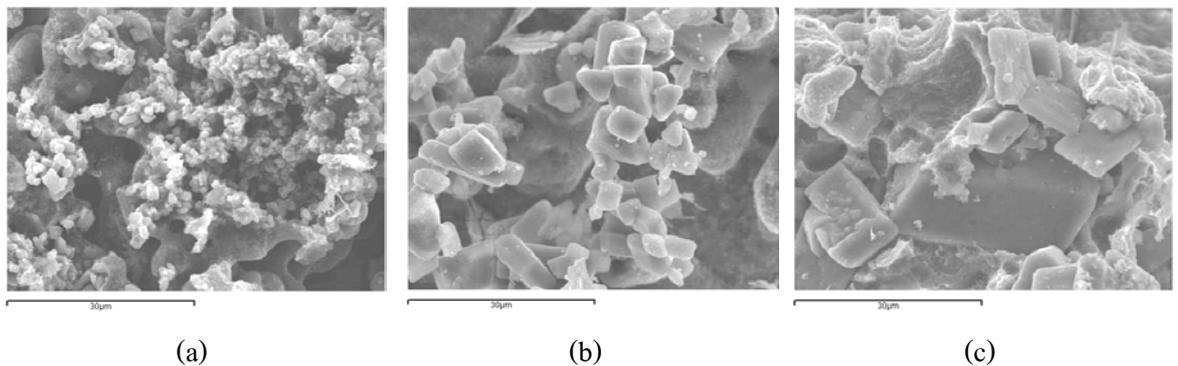
4.3.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนเกลือ K_2TiF_6 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว

จากการทดลองลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนจะพบว่าการค้ำโลหะหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาของโบรอน (B) กับ อะลูมิเนียม (Al) ก่อนนั้น ที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยานาน 1 นาที จะได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กละเอียดกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนพื้นโครงสร้างของอะลูมิเนียม ซึ่งเกิดจากการที่อนุภาคมีเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่เพียงพอทำให้การแพร่ของอะตอมเข้ามารวมตัวกันเพื่อเกิดเป็นอนุภาคนั้นน้อยจึงเกิดผลึกของอนุภาคที่มีขนาดเล็ก ส่วนที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นเป็น 30 นาที พบว่าได้ขนาดของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นสลับกับขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ทั่วไป เนื่องมาจากการให้เวลาที่นานขึ้นอนุภาคมีเวลามากพอในการแพร่เข้ามารวมตัวกันเพื่อลดพลังงานพื้นผิวโดยการขยายขนาดให้มีขนาดที่โตขึ้น และที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่าจะได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า ทั้งนี้การเติมเกลือ KBF_4 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวก่อนจะเกิดปฏิกิริยาได้อนุภาค AIB_2 ซึ่งจะมีลักษณะและการกระจายตัวแบบเรียงตัวกันเป็นเส้น [1],[11] เมื่อเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงไปเกิดปฏิกิริยาการคายความร้อนกันทำให้อุณหภูมิสูงขึ้น [23] และอนุภาค AIB_2 จะไม่เสถียรในระบบที่มี Ti จะเกิดการรวมกับ Ti ที่แยกออกมาจากเกลือ K_2TiF_6 เป็นอนุภาค TiB_2 ต่อไป [11]



รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม KBF_4 ก่อน K_2TiF_6 ที่เวลาการทำปฏิกิริยา (a) 1 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที

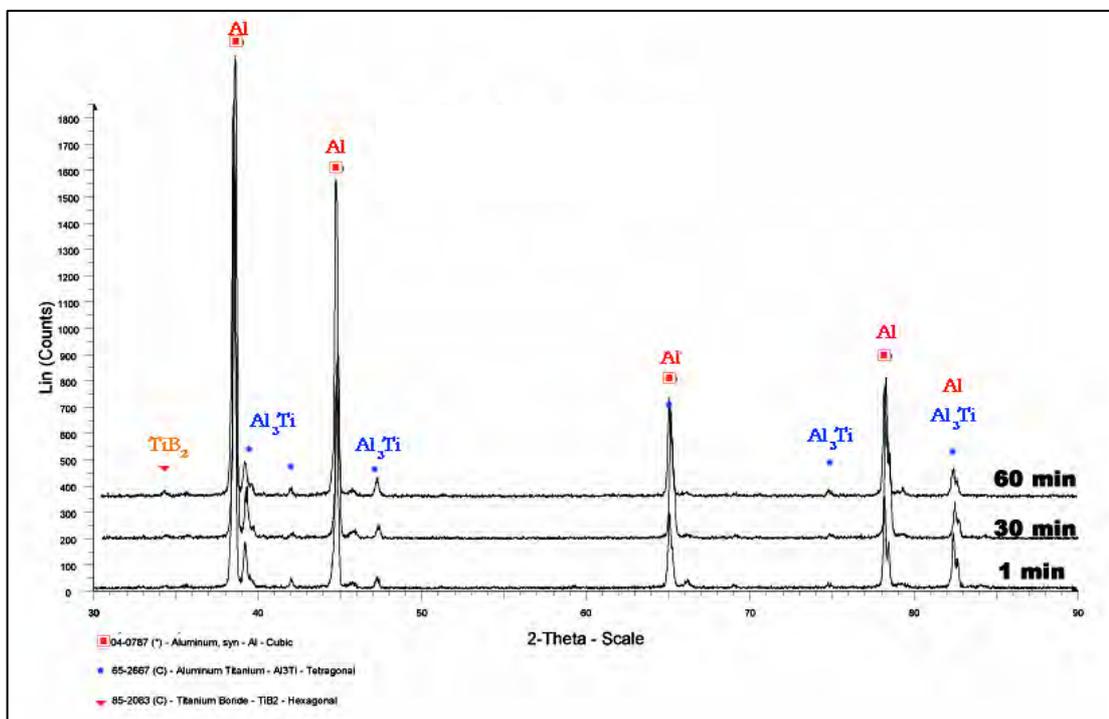
เมื่อนำโลหะผสมหลักที่เตรียมได้ไปกัดกรดลึกแล้วถ่ายภาพด้วยกล้องอิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราดพบว่า ขนาดของอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นก้อนคล้ายกลองมีทั้งรูปทรงเหลี่ยม และโค้งมนกระจายอยู่ทั่วไปบนพื้นโครงสร้างของ α -Aluminium โดยขนาดของอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อให้เวลาการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น โดยขนาดจะสัมพันธ์โดยตรงกับเวลาในการเกิดการทำปฏิกิริยา และพบว่าอนุภาค $TiAl_3$ จะมีขนาดที่ใหญ่กว่าอนุภาค TiB_2 และจะกระจายอยู่ทั่วไปส่วนอนุภาค TiB_2 ซึ่งมีขนาดเล็กบางส่วนจะเกาะอยู่ที่ผิวของอนุภาค $TiAl_3$ และบางส่วนจะกระจายตัวอยู่รอบ ๆ โดยแทรกตัวอยู่ระหว่างอนุภาค $TiAl_3$



รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม KBF_4 ก่อน K_2TiF_6 ที่เวลาการทำปฏิกิริยา (a) 1 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที

ผลของการวิเคราะห์ด้วย X-ray Diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์ห้อนุภาคที่เกิดขึ้นจากการเติมเกลือ KBF_4 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวก่อนเกลือ K_2TiF_6 นั้น ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1 นาที พบว่ามีอนุภาค $TiAl_3$ ปรากฏขึ้นบน Pattern XRD และที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยานาน 30 นาที และ 60 นาที จำนวนของอนุภาค $TiAl_3$ จะมีมากขึ้นตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้นทำให้อนุภาคมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น และจากการวิเคราะห์ส่วนผสมไททานเนียมมีปริมาณที่มากขึ้นเมื่อเวลาการ

เกิดปฏิกิริยานานขึ้น แสดงว่าจำนวนของอนุภาค $TiAl_3$ มีจำนวนที่มากขึ้น ส่วนอนุภาค TiB_2 นั้น ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 1 นาที นั้นพบว่ามีปริมาณที่น้อยมาก และจะมีค่าที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 30 นาที และ 60 นาที ตามลำดับ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของเกลือทั้งสองเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ขึ้นในลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ลงก่อนนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อนและมีเกลือรวมกันเป็นก้อนที่อยู่ภายในชั้นของอนุภาค TiB_2 ล้อมรอบเอาไว้ ส่วนอนุภาค $TiAl_3$ นั้นจะเกิดขึ้นหลังจากที่ได้เติมเกลือ K_2TiF_6 ลงไปซึ่งชั้นของอนุภาคนี้จะขวางกั้นการแพร่ของไททานเนียม ที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับเกลือของ KBF_4 ที่อยู่ภายในวงล้อมของอนุภาค แต่ที่เวลานาน ๆ มีการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น ชั้นของอนุภาคก็จะถูกทำลายลง จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น



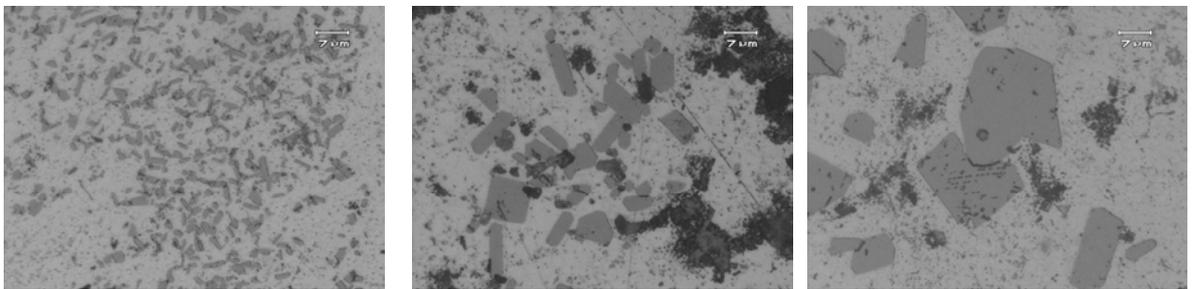
รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ก่อน

4.3.2 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนเกลือ KBF_4 ลงใน

อะลูมิเนียมหลอมเหลว

การเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาของไททานเนียม (Ti) กับอะลูมิเนียม (Al) ทำให้ได้อนุภาค $TiAl_3$ เกิดขึ้นก่อน [1] จากนั้นจึงเติมเกลือ KBF_4 ลงไปเพื่อให้ได้ปฏิกิริยาที่มีธาตุโบรอน (B) เข้าทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมและอนุภาค $TiAl_3$ กลายเป็นอนุภาค TiB_2 เกิดขึ้นตามมา พบว่าที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน 1 นาทีนั้นจะได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กกระจายตัว ซึ่งอนุภาคจะกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนพื้นโครงสร้างของอะลูมิเนียมและมีลักษณะคล้ายการ

เข้าเชื่อมต่อกันเป็นก้อนต่อ ๆ กันเมื่อเพิ่มเวลาการเกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที อนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ลักษณะการกระจายตัวเป็นอนุภาคอิสระเดี่ยวๆ และบางอนุภาคเชื่อมต่อกันเป็นกลุ่มซึ่งในการเชื่อมต่อกันของอนุภาคนั้นจะเป็นการลดพลังงานพื้นผิวของอนุภาคลง และการมีขยายขนาดของอนุภาคโตขึ้นเรื่อย ๆ ในขณะเดียวกันก็จะมีอนุภาคใหม่ที่เกิดขึ้นมาใหม่เรื่อย ๆ จึงทำให้อนุภาคมีขนาดเล็ก ๆ กระจายอยู่ปนกับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ และเมื่อเพิ่มเวลาการเกิดปฏิกิริยาให้นานขึ้นเป็น 60 นาที พบว่าอนุภาคจะมีขนาดที่โตขึ้น ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคเข้ามาต่อกัน และการขยายขนาดโดยการแพร่ของอนุภาคเล็ก ๆ มาเกาะที่ผิวของอนุภาคใหญ่ทำให้อนุภาคที่มีขนาดกระจายอยู่ในช่วงกว้าง และพบว่าขนาดของอนุภาค TiB_2 นั้นกระจายอยู่ทั่วไปและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



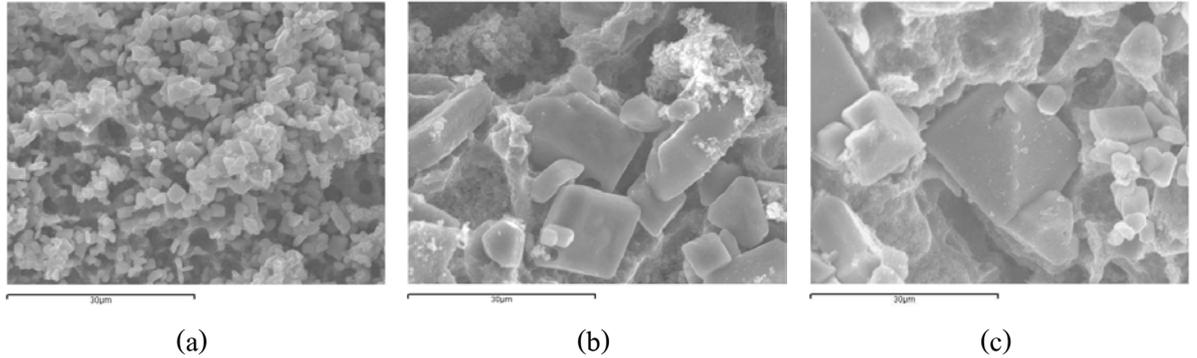
(a)

(b)

(c)

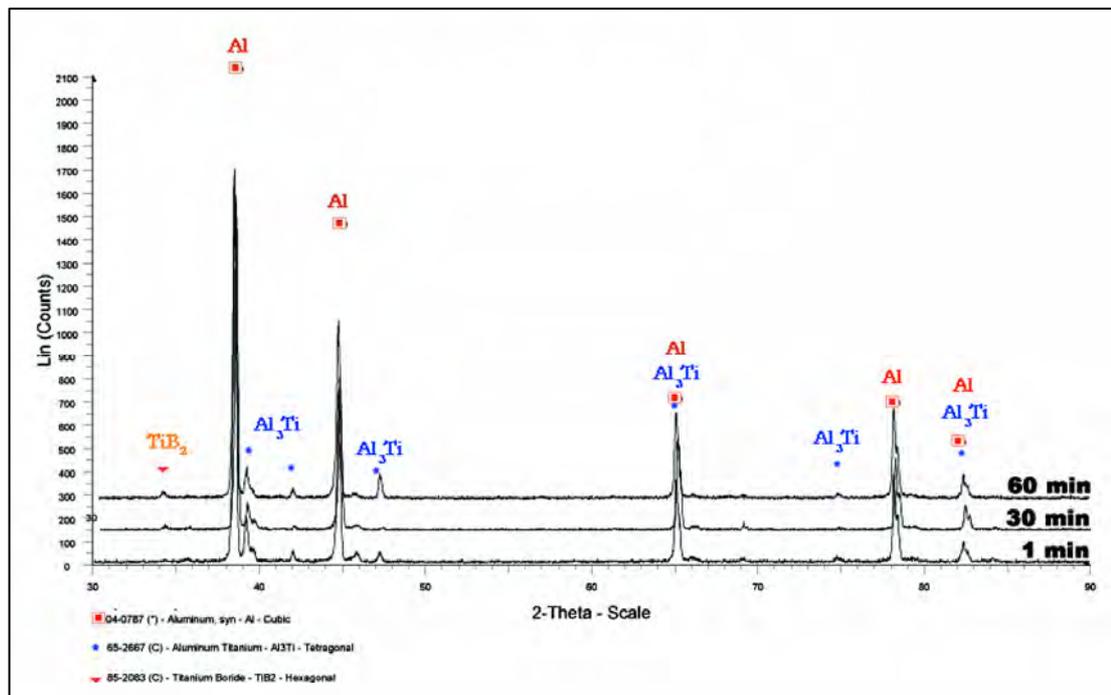
รูปที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม K_2TiF_6 ก่อน KBF_4 ที่เวลาการทำปฏิกิริยา (a) 1 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที

ผลการทดลองการกัดกรดลึกลงและถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงให้เห็นถึงขนาดของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นสัมพันธ์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น โดยที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1 นาที นั้นอนุภาคมีขนาดเล็กทรงเหลี่ยมเกาะกันเป็นกลุ่มซ้อนทับกันและเรียงตัวอย่างกระจัดกระจายตัวทั่วไปบนโครงสร้างอะลูมิเนียม เมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยาเป็น 30 นาที อนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยพบว่ามีอนุภาคขนาดเล็ก ๆ แทรกอยู่ระหว่างอนุภาคใหญ่ และมีอนุภาค TiB_2 เกาะบนผิวของอนุภาค $TiAl_3$ เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานเป็น 60 นาที พบว่าอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น รูปทรงเหลี่ยมและบางอนุภาคเกาะกันเป็นกลุ่มของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยการเชื่อมต้อลักษณะการชนปะติดกันและซ้อนทับกัน



รูปที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคจากการกักตุนของโลหะแมงจากการเติม K_2TiF_6 ก่อน KBF_4 ที่เวลาการทำปฏิกิริยา (a) 1 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที

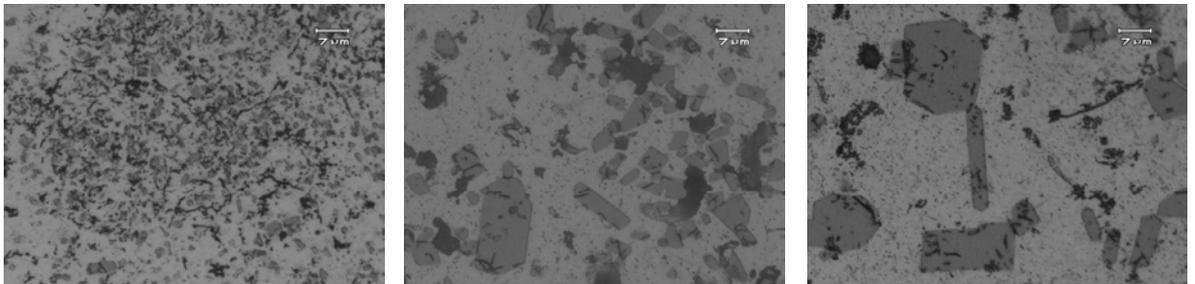
ผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อวิเคราะห์อนุภาคที่เกิดขึ้น จากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงใน อะลูมิเนียมหลอมเหลวก่อนจากนั้นจึงเติมเกลือ KBF_4 ลงนั้นพบว่ามีการเกิดอนุภาคทั้ง $TiAl_3$ และ TiB_2 โดยอนุภาค $TiAl_3$ นั้นจะเกิดขึ้นทันทีของการเกิดปฏิกิริยาและมีจำนวนที่มากขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อค้ำ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น ส่วนอนุภาค TiB_2 พบว่ามีจำนวนที่น้อยมากเมื่อเริ่มการเกิดปฏิกิริยา จนไม่สามารถตรวจสอบได้ที่เวลาของการทำปฏิกิริยานาน 1 นาที และเมื่อเพิ่มเวลาการเกิดปฏิกิริยา เป็น 30 นาที และ 60 นาที พบว่าจำนวนของอนุภาคมามากขึ้นจนสามารถตรวจพบได้ด้วยเครื่อง XRD และแนวโน้มมีจำนวนที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาการเกิดของปฏิกิริยาที่นานขึ้น



รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อน

4.3.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของการผสมเกลือ K_2TiF_6 กับ KBF_4 ก่อนเติมลงใน อะลูมิเนียมหลอมเหลวพร้อมกัน

การผสมเกลือทั้งสองชนิดให้รวมเข้าด้วยกันก่อนแล้วจึงทำการเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว เพื่อให้ไททาเนียม และ โบรอน มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอก่อนเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมหลอมเหลวและเพื่อให้มีการเกิดปฏิกิริยาของ อะลูมิเนียม (Al) ไททาเนียม (Ti) และ โบรอน (B) เกิดปฏิกิริยาขึ้นพร้อม ๆ กัน จากการทดลองพบว่าการกระจายตัวของอนุภาคจะมีความสม่ำเสมอมากกว่าการไม่ผสมของเกลือกันก่อนทำการเติมและไม่เห็นการเกาะกลุ่มกันของก้อนอนุภาคที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยา 1 นาทีนั้นจะพบว่าได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก โครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของอนุภาค มีรูปร่างทรงเหลี่ยม และบางกลุ่มอนุภาคเป็นเส้นยาวสลับกับอนุภาคที่เป็นรูปทรงเหลี่ยม ซึ่งเกาะกันเป็นแนวตั้งรูปที่ 4.12(a) เมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยานานขึ้นเท่ากับ 30 นาที อนุภาคมีรูปร่างรูปทรงเหลี่ยมอิสระและเป็นแท่งเกาะกันเป็นกลุ่มเล็ก ๆ ต่อกันไม่พบการรวมกันของอนุภาคเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ และอนุภาคที่เป็นเส้นยาวเหมือนที่เวลา 1 นาที อนุภาค TiB_2 กระจายตัวทั่วไปและบางอนุภาคเกาะที่ผิวของอนุภาค $TiAl_3$ ดังรูปที่ 4.12(b) เมื่อเพิ่มเวลาของการเกิดปฏิกิริยาเป็น 60 นาที ได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีรูปร่างเหลี่ยม และมีอนุภาค TiB_2 ขนาดเล็กเกาะที่ผิวของอนุภาค $TiAl_3$ และการเรียงต่อกันเป็นกลุ่มของอนุภาค TiB_2 แทรกอยู่ระหว่างอนุภาค $TiAl_3$



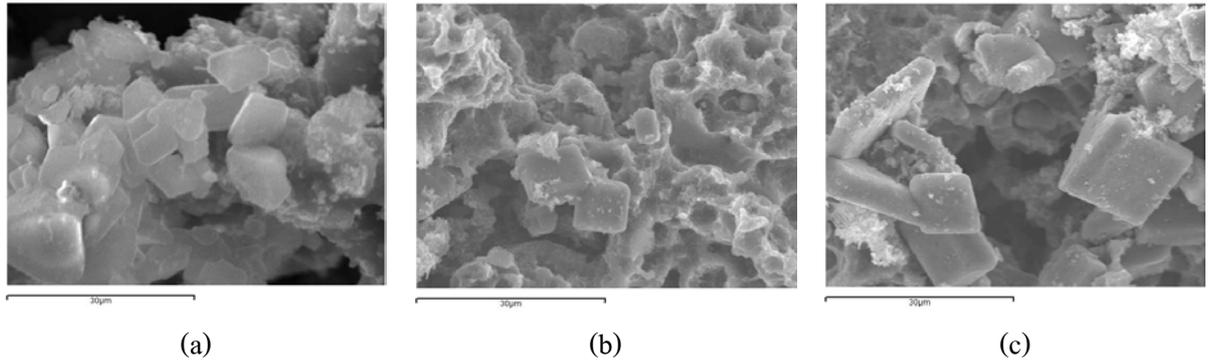
(a)

(b)

(c)

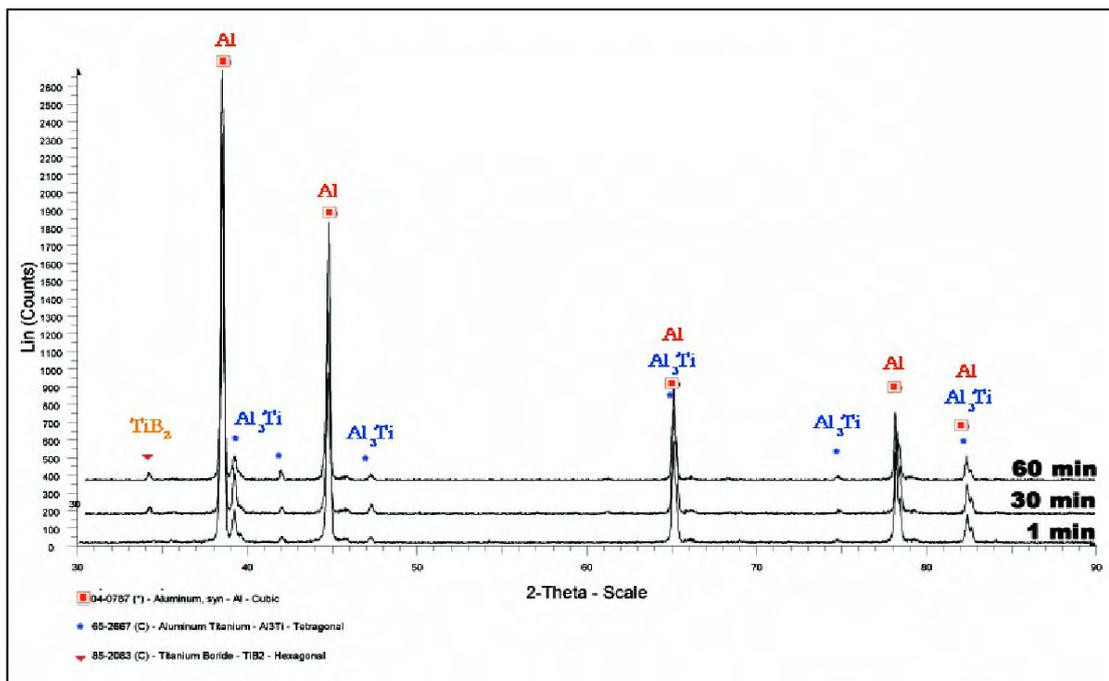
รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของโลหะแม่จากการเติม K_2TiF_6 ผสมกับ KBF_4 ที่เวลาการทำปฏิกิริยา (a) 1 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที

ผลการทดลองการกัดครดล็กและถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าที่เวลาการเกิดปฏิกิริยานาน 1 นาทีนั้นอนุภาคมีขนาดเล็กเกาะกันเป็นกลุ่มลักษณะการเกาะกันทุกทิศทางเกิดเป็นก้อนของกลุ่มอนุภาคเมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นอนุภาคที่เกาะกันนั้นจะเชื่อมติดกันกลายเป็นก้อนที่มีขนาดขยายใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.13 โดยอนุภาค TiB_2 จะติดที่ผิวของอนุภาค $TiAl_3$ และเกาะกันเป็นกลุ่ม ๆ ทั่วไปบนพื้นโครงสร้างของอะลูมิเนียม



รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของโลหะจากการเติม K_2TiF_6 ผสมกับ KBF_4 ที่เวลาการทำปฏิกิริยา (a) 1 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที

ผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อวิเคราะห์ห่ออนุภาคจากการผสมเกลือ K_2TiF_6 และเกลือ KBF_4 ให้เข้ากันก่อนการเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว นั้นพบว่าการเกิดอนุภาคทั้ง $TiAl_3$ และอนุภาค TiB_2 โดยอนุภาค $TiAl_3$ นั้นจะปรากฏขึ้นทันทีของการเกิดปฏิกิริยาและมีจำนวนที่มากขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเพิ่มเวลาในการค้ำโลหะหลอมเหลวให้มีการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น ส่วนอนุภาค TiB_2 พบว่ามีจำนวนที่น้อยมากเมื่อเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาและเมื่อเพิ่มเวลาให้เกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นเป็น 30 นาที และ 60 นาทีจะเริ่มตรวจสอบพบอนุภาค TiB_2 ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาค TiB_2 นั้นมีขนาดเล็กมากและกระจายอยู่ทั่วไป จากรูปจะเห็นว่าอนุภาค TiB_2 มีแนวโน้มมีจำนวนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาการเกิดของปฏิกิริยาที่นานขึ้นส่วนอนุภาค $TiAl_3$ นั้นค่อนข้างจะคงที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่มากนักเมื่อเพิ่มเวลาของการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของการผสมเกลือรวมกันก่อนเติม

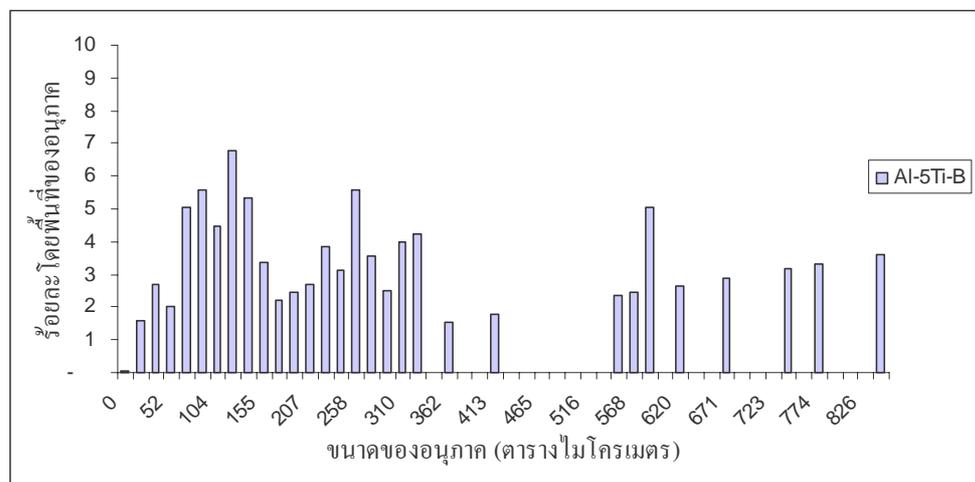
4.4 การวิเคราะห์อนุภาคที่ลำดับการเติมและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน

4.4.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดเฉลี่ยของอนุภาค

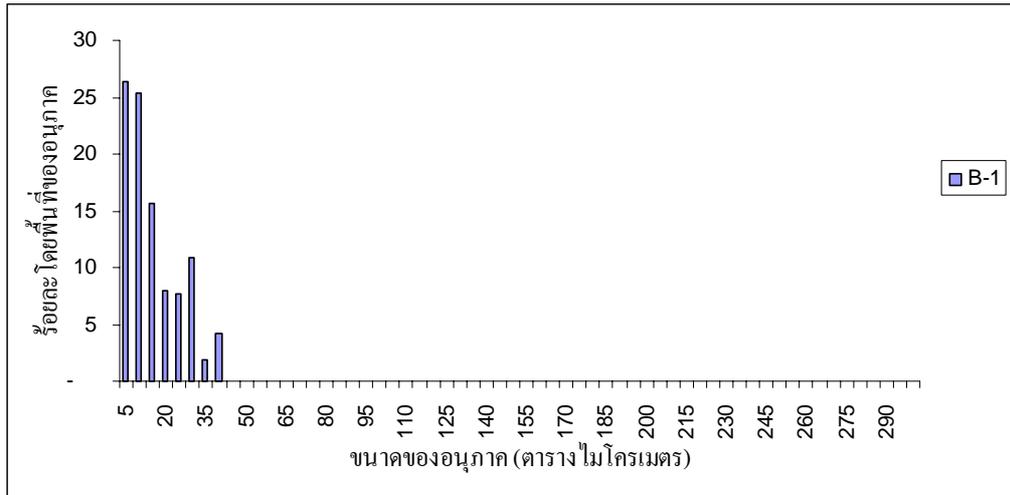
ขนาดของอนุภาคจากการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจากลำดับการเติมเกลือและเวลาในการค้ำโลหะหลอมเหลวเพื่อให้มีเกิดปฏิกิริยาในเวลาที่แตกต่างกันนั้น พบว่าผลของลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ลงก่อนเมื่อเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาจะได้ขนาดของอนุภาคที่เล็กกว่า และเมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นจะได้ขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาของเกลือ KBF_4 กับอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นเป็นปฏิกิริยาที่ดูดความร้อน [23] ทำให้อุณหภูมิของระบบลดลงและการเกิดการรวมตัวกันของเกลือกลายเป็นก้อนทำให้การเกิดปฏิกิริยาในระบบเป็นไปได้ยากขึ้น และการแพร่ของอะตอมไททาเนียมเพื่อเข้าทำปฏิกิริยานั้นยากขึ้น ทำให้การขยายขนาดของอนุภาค $TiAl_3$ ขยายตัวได้น้อย เมื่อเทียบกับลำดับการเติมแบบอื่น ส่วนลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนนั้น พบว่าขนาดอนุภาคเริ่มต้นที่ได้นั้นมีขนาดเล็ก และเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นจะมีอัตราการขยายขนาดของอนุภาคที่สูงทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งมีขนาดของอนุภาคจะใหญ่ที่สุดเมื่อเทียบกับลำดับการเติมอื่น ๆ สาเหตุอันเนื่องจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นเกิดเป็นอนุภาค $TiAl_3$ ก่อนกระจายตัวอยู่ทั่วไปในอะลูมิเนียมหลอมเหลวเมื่อทำการเติมเกลือ KBF_4 ลงไปในระบบจะเกิดปฏิกิริยาทำให้ได้อนุภาค TiB_2 เกิดขึ้นซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนออกมา [23] ทำให้การแพร่ของอะตอมไททาเนียม และอนุภาค $TiAl_3$ เป็นไปได้ง่ายขึ้น ตลอดจนการกระจายของอนุภาค $TiAl_3$ มีอยู่ทั่วไปอยู่แล้วจึงทำให้มีโอกาสเกิดการเข้ามาชนและเชื่อมรวมกันมีโอกาสสูงมากขึ้นด้วยทำให้ได้อนุภาค $TiAl_3$ ที่มีขนาดใหญ่ ส่วนการผสมกันของเกลือทั้งสองก่อนทำการเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นพบว่าขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น และการเติมเกลือทั้งสองลงพร้อมกันจะเกิดปฏิกิริยาพร้อมกัน ซึ่งจะมีทั้งอนุภาค $TiAl_3$ และ อนุภาค TiB_2 เกิดขึ้นพร้อมกันกระจายตัวทั่วทั้งระบบ อนุภาค $TiAl_3$ บางอนุภาคมีรูปร่างเป็นเส้นสลับกับอนุภาครูปเหลี่ยมเกาะกันเป็นแนวและอนุภาค TiB_2 เกาะกันเป็นกลุ่มกระจายอยู่ทั่วไปทำให้โอกาสการเคลื่อนเข้ามาเชื่อมต่อกันของ อนุภาค $TiAl_3$ เป็นไปยากขึ้น เมื่อเทียบกับลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงก่อน

ตารางที่ 4.2 ขนาดของอนุภาคของโลหะผสมหลักที่เตรียมได้ตามลำดับและเวลาการเกิดปฏิกิริยา

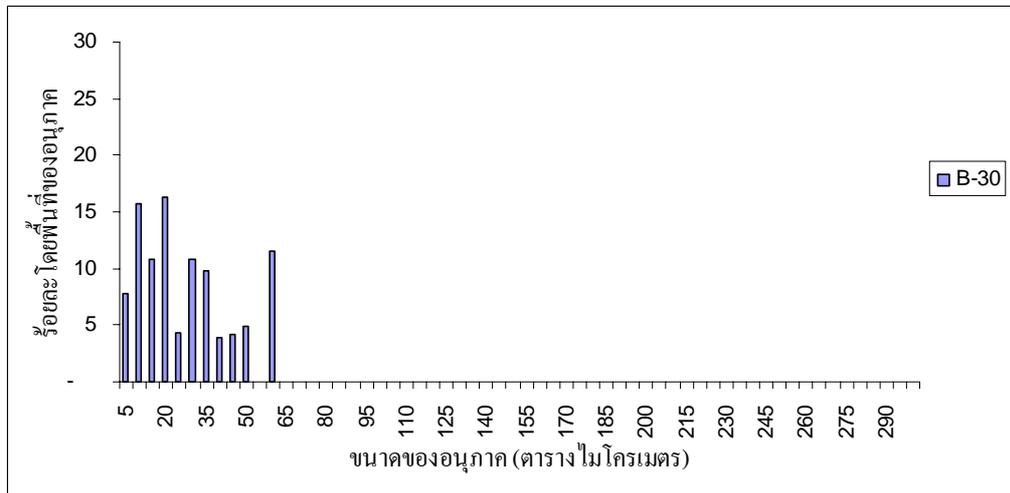
โลหะผสมหลัก	ลำดับการเติมสาร	เวลาเกิดปฏิกิริยา (นาที)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ตารางไมโครเมตร
B-1	เติม KBF_4 ก่อน	1	15.33
B-30		30	27.40
B-60		60	59.99
Ti-1	เติม K_2TiF_6 ก่อน	1	9.00
Ti-30		30	106.26
Ti-60		60	183.72
M-1	ผสมกันก่อนแล้ว เติมพร้อมกัน	1	7.80
M-30		30	59.25
M-60		60	192.86



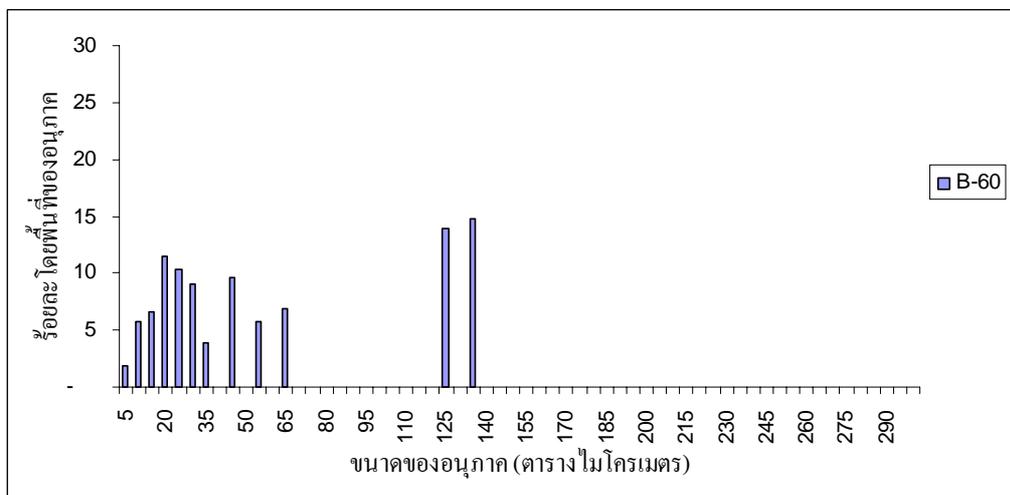
รูปที่ 4.15 การกระจายขนาดอนุภาคโลหะผสมหลัก Al-5Ti-1B ที่ใช้งานทั่วไป



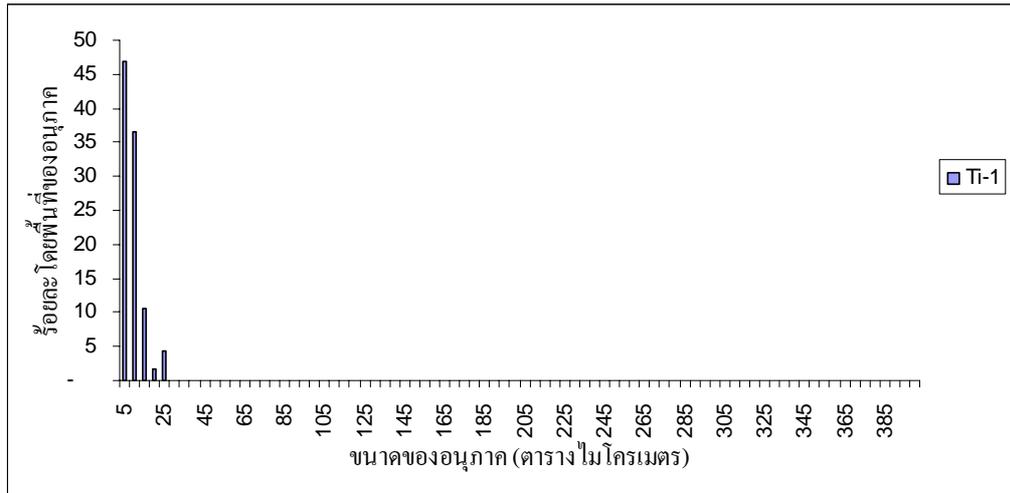
รูปที่ 4.16 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 1 นาที



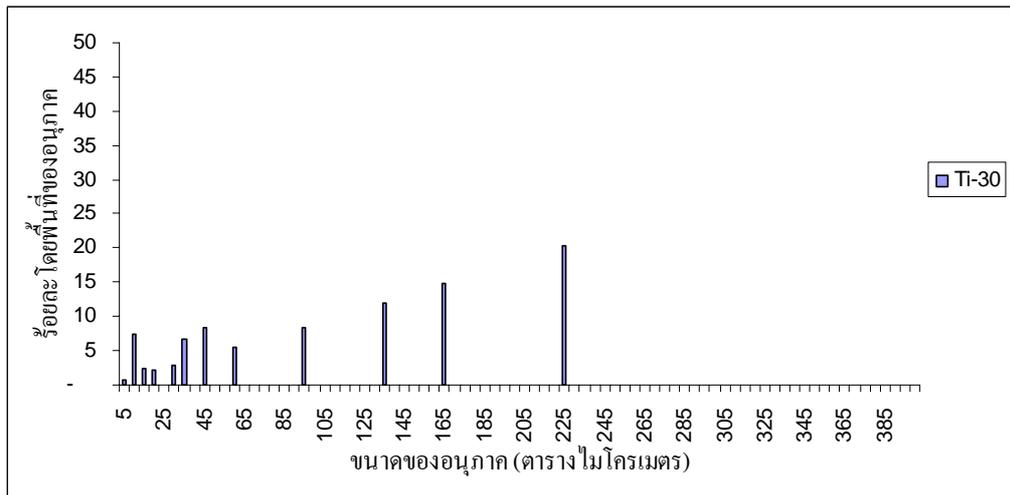
รูปที่ 4.17 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที



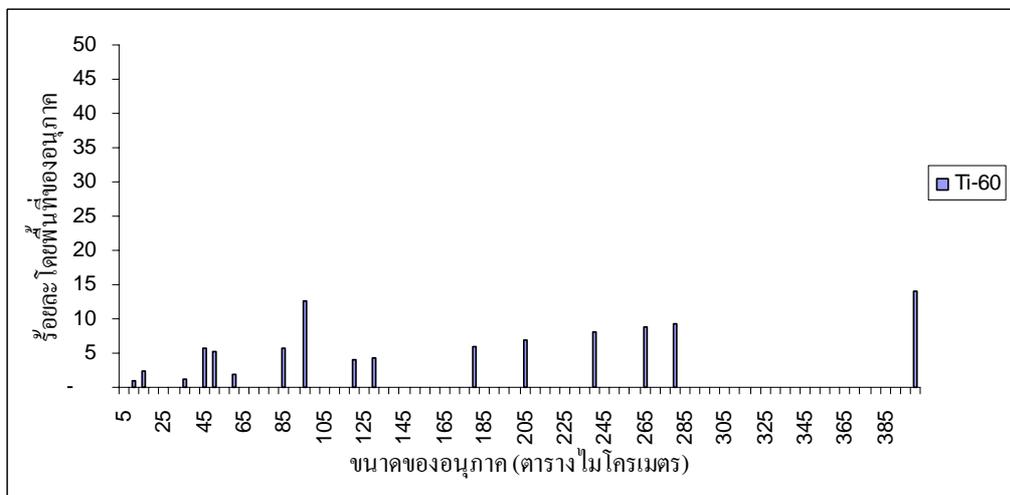
รูปที่ 4.18 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ KBF_4 ก่อนที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที



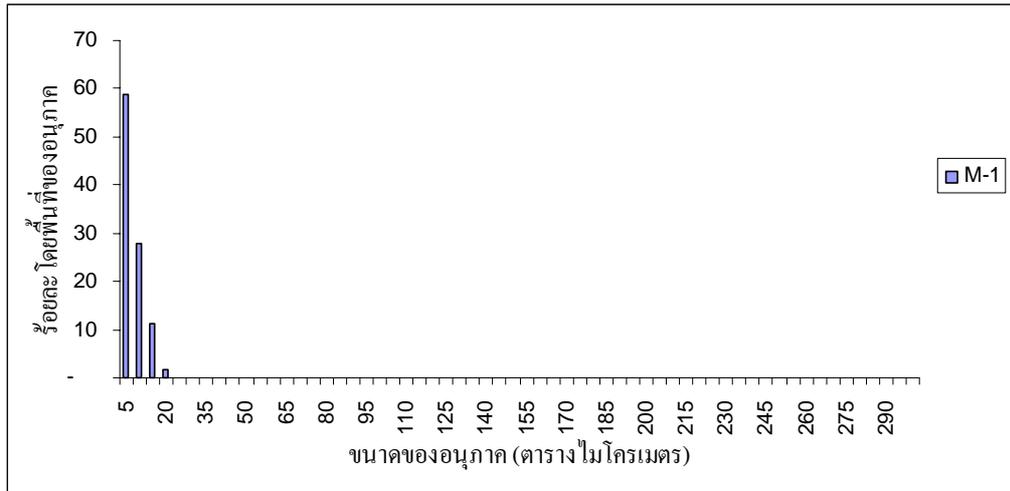
รูปที่ 4.19 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 1 นาที



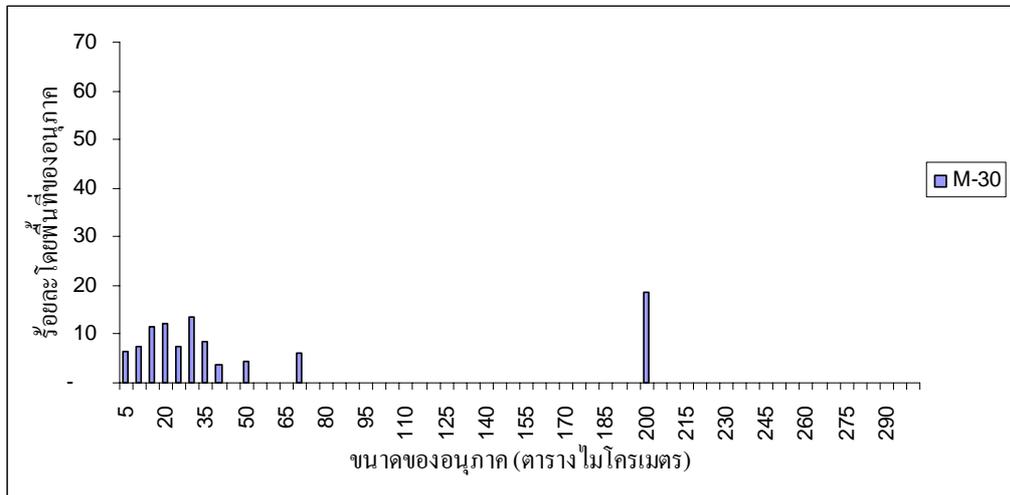
รูปที่ 4.20 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที



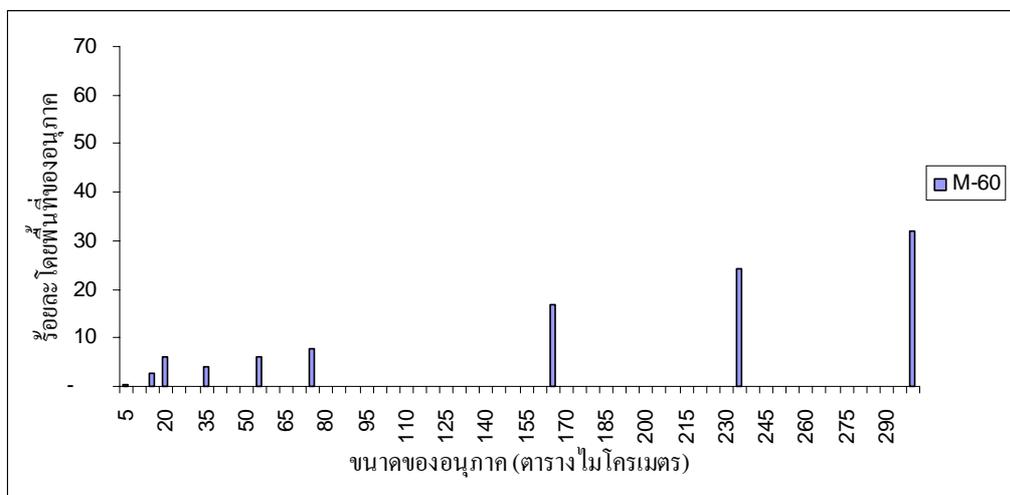
รูปที่ 4.21 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือ K_2TiF_6 ก่อนที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 4.22 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือพร้อมกัน ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 1 นาที



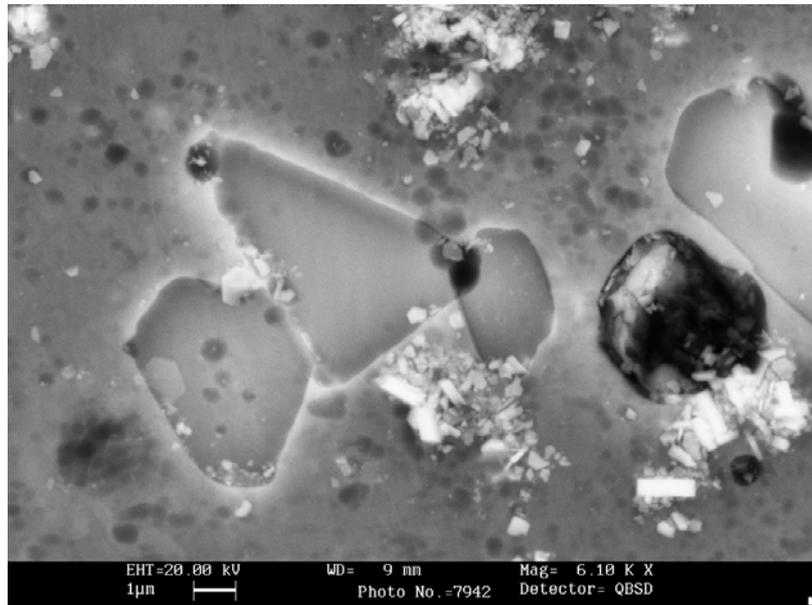
รูปที่ 4.23 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือพร้อมกัน ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที



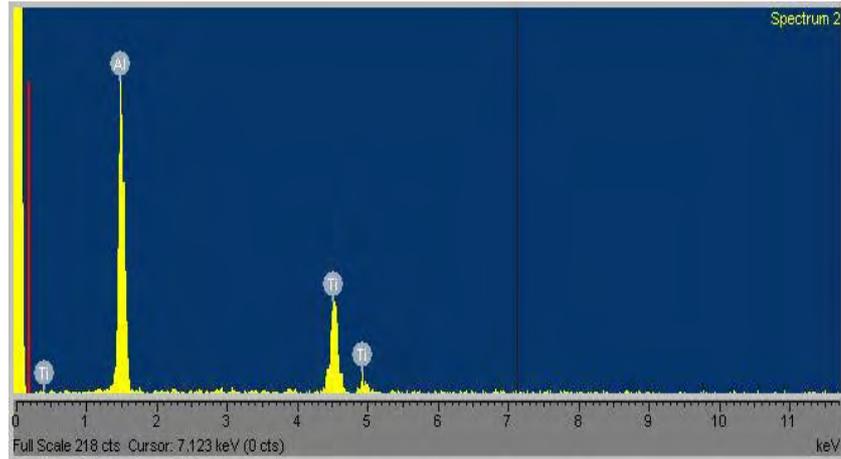
รูปที่ 4.24 การกระจายขนาดอนุภาคจากการเติมเกลือพร้อมกัน ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

4.4.2 ผลการวิเคราะห์ EDS ของโลหะผสมหลักที่เตรียมได้

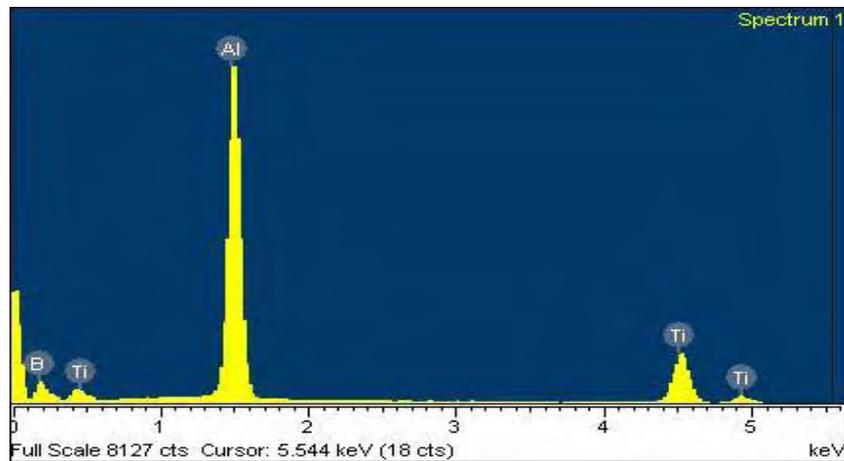
ผลการวิเคราะห์อนุภาคด้วยเทคนิค ESD เพื่อยืนยันว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของเกลือ K_2TiF_6 และเกลือ KBF_4 ที่เติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นสามารถเกิดอนุภาค $TiAl_3$ และอนุภาค TiB_2 ได้จริงดังแสดงในรูปที่ 4.25 เพื่อพิสูจน์ทราบว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นเป็นอนุภาคอะไรต้องทำการวิเคราะห์ว่าในอนุภาคที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยานั้น ประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง และเป็นอนุภาคที่ต้องการให้เกิดขึ้นในปฏิกิริยาหรือไม่ ผลการทดลองวิเคราะห์อนุภาคด้วยเครื่อง EDS ทำการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมี พบว่าที่อนุภาคขนาดใหญ่ได้สเปกตรัมของธาตุดังแสดงในรูปที่ 4.26 จากผลของสเปกตรัมของธาตุที่เกิดขึ้นนั้นจะแสดงสเปกตรัมของธาตุอะลูมิเนียม (Al) และธาตุไททาเนียม (Ti) และเมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีกับผลจากการวิเคราะห์อนุภาคด้วยเทคนิค XRD จากรูปที่ 4.8, 4.11 และ 4.14 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นนั้นเป็นอนุภาค $TiAl_3$ จึงทำให้สามารถที่จะสรุปได้ว่า อนุภาครูปทรงเหลี่ยมขนาดใหญ่ที่พบซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเกลือ K_2TiF_6 และ KBF_4 กับอะลูมิเนียมหลอมเหลวนั้นเป็นอนุภาค $TiAl_3$ และมีรูปทรงเหลี่ยมขนาดใหญ่กว่าอนุภาคอื่น ๆ ที่สังเกตเห็นได้



รูปที่ 4.25 อนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 บนโครงสร้างพื้นอะลูมิเนียม



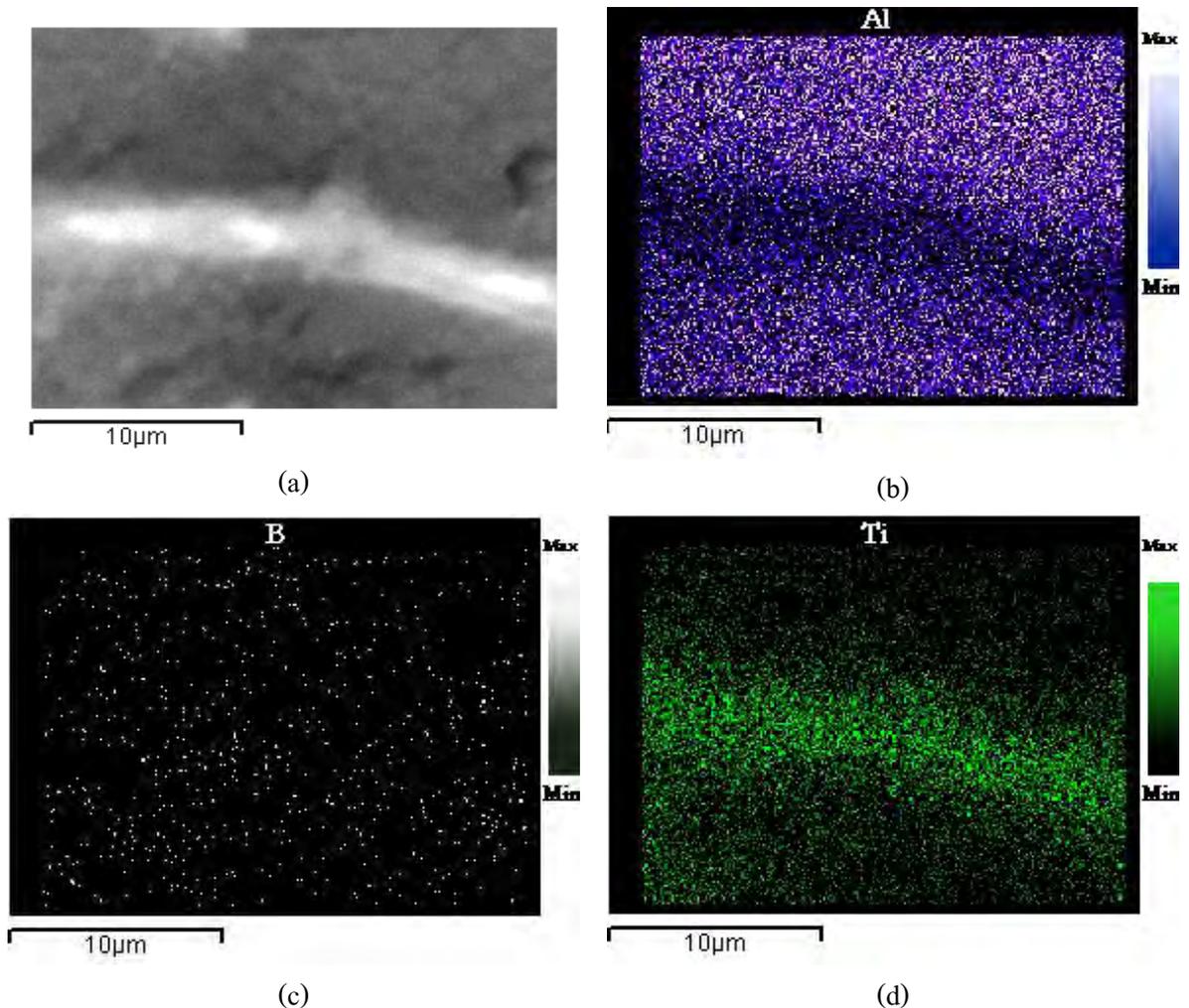
รูปที่ 4.26 ผลการวิเคราะห์ EDS ของอนุภาค TiAl_3



รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์ EDS ของอนุภาค TiB_2

ส่วนกลุ่มของอนุภาคเล็ก ๆ ที่แทรกตัวอยู่ระหว่างอนุภาคใหญ่นั้น เมื่อทำการวิเคราะห์พบว่าสเปกตรัมของธาตุที่เกิดขึ้นนั้น แสดงให้เห็นว่าอนุภาคมีส่วนผสมทางเคมีที่ประกอบด้วย ธาตุอะลูมิเนียม (Al) ไททานเนียม (Ti) และ โบรอน (B) ดังรูปที่ 4.27 เมื่อทำการวิเคราะห์ประกอบกับการวิเคราะห์อนุภาคด้วยเทคนิค XRD จึงทำให้ยืนยันได้ว่า อนุภาคที่เกิดขึ้นมาจากปฏิกิริยานั้นเป็น อนุภาค TiB_2 ซึ่งจะมีขนาดเล็ก ๆ แพร่กระจายแทรกตัวอยู่ทั่วไปปะปนกับอนุภาค TiAl_3 ที่รวมเป็นกลุ่มกระจายอยู่บนพื้นโครงสร้างของ α -อะลูมิเนียมเช่นกัน

4.4.3 ผลการวิเคราะห์ X-ray mapping ของกลุ่มอนุภาค

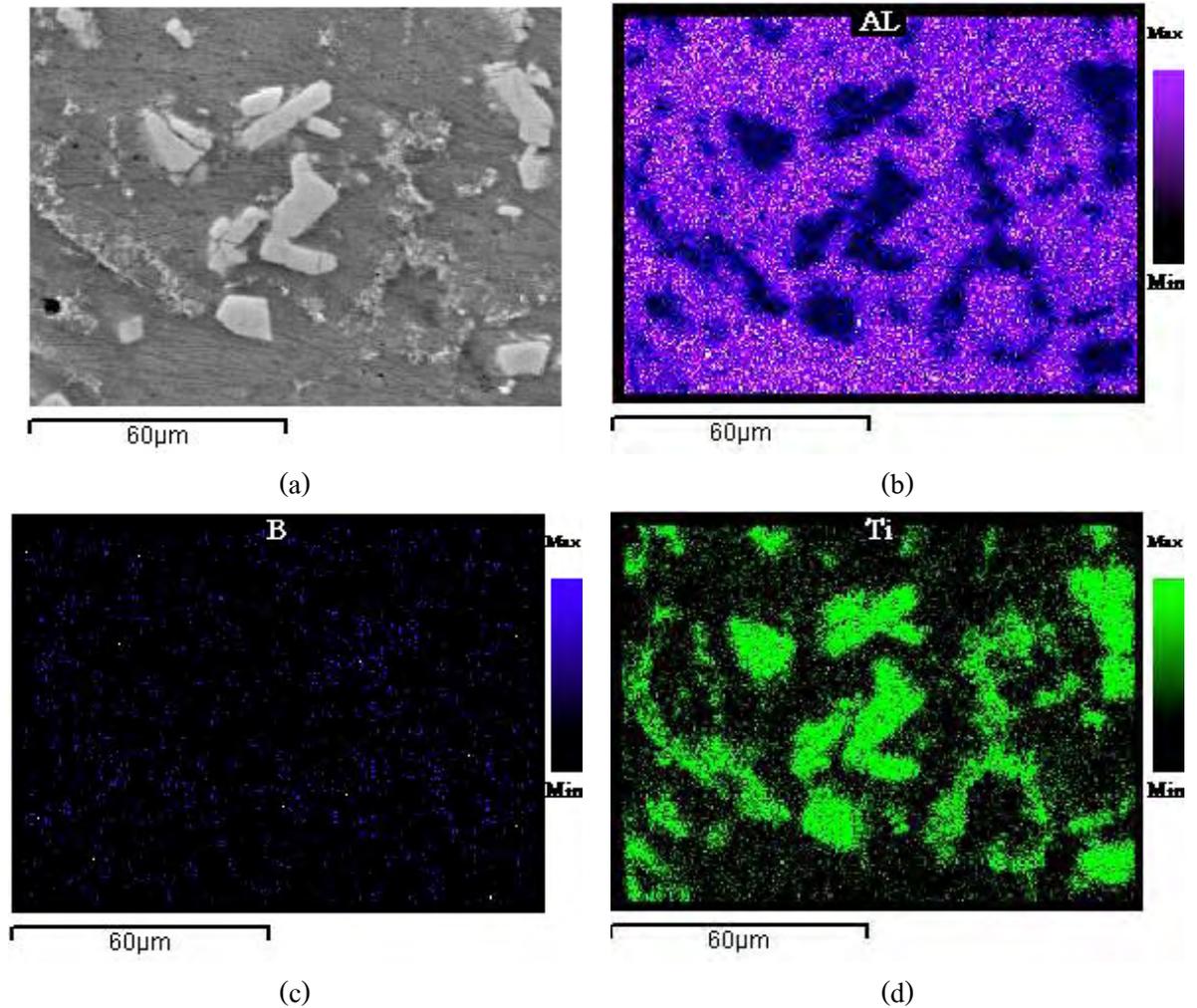


รูปที่ 4.28 อนุภาค $TiAl_3$ และผลการวิเคราะห์ X-ray map ของอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีรูปร่างเป็นเส้น

(a) อนุภาค $TiAl_3$ (b) ความเข้มข้นของธาตุอะลูมิเนียม

(c) ความเข้มข้นของธาตุโบรอน (d) ความเข้มข้นของธาตุไททาเนียม

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray mapping เพื่อศึกษาลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค โดยศึกษาได้จากปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่แสดงให้เห็นบนพื้นที่ของการวิเคราะห์ จากการวิเคราะห์อนุภาค $TiAl_3$ ที่มีลักษณะเป็นเส้นยาวซึ่งเกิดที่เวลาเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาของการผสมเกลือทั้งสองแล้ว เติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวพร้อมกันดังแสดงในรูปที่ 4.28 (a) แสดงส่วนของรูปอนุภาคที่จะวิเคราะห์ รูปที่ 4.28 (b) เป็นการบอกถึงปริมาณของธาตุอะลูมิเนียมที่มีความเข้มข้นสูงที่โครงสร้างพื้นและจะลดลงที่ตำแหน่งกึ่งกลางของอนุภาค ซึ่งที่ตำแหน่งของอนุภาคจะมีความเข้มข้นของปริมาณธาตุไททาเนียมในปริมาณที่สูงดังในรูปที่ 4.28 (c) ส่วนธาตุโบรอนนั้นกระจัดกระจายอยู่ทั่วไปดังแสดงในรูปที่ 4.28 (d)

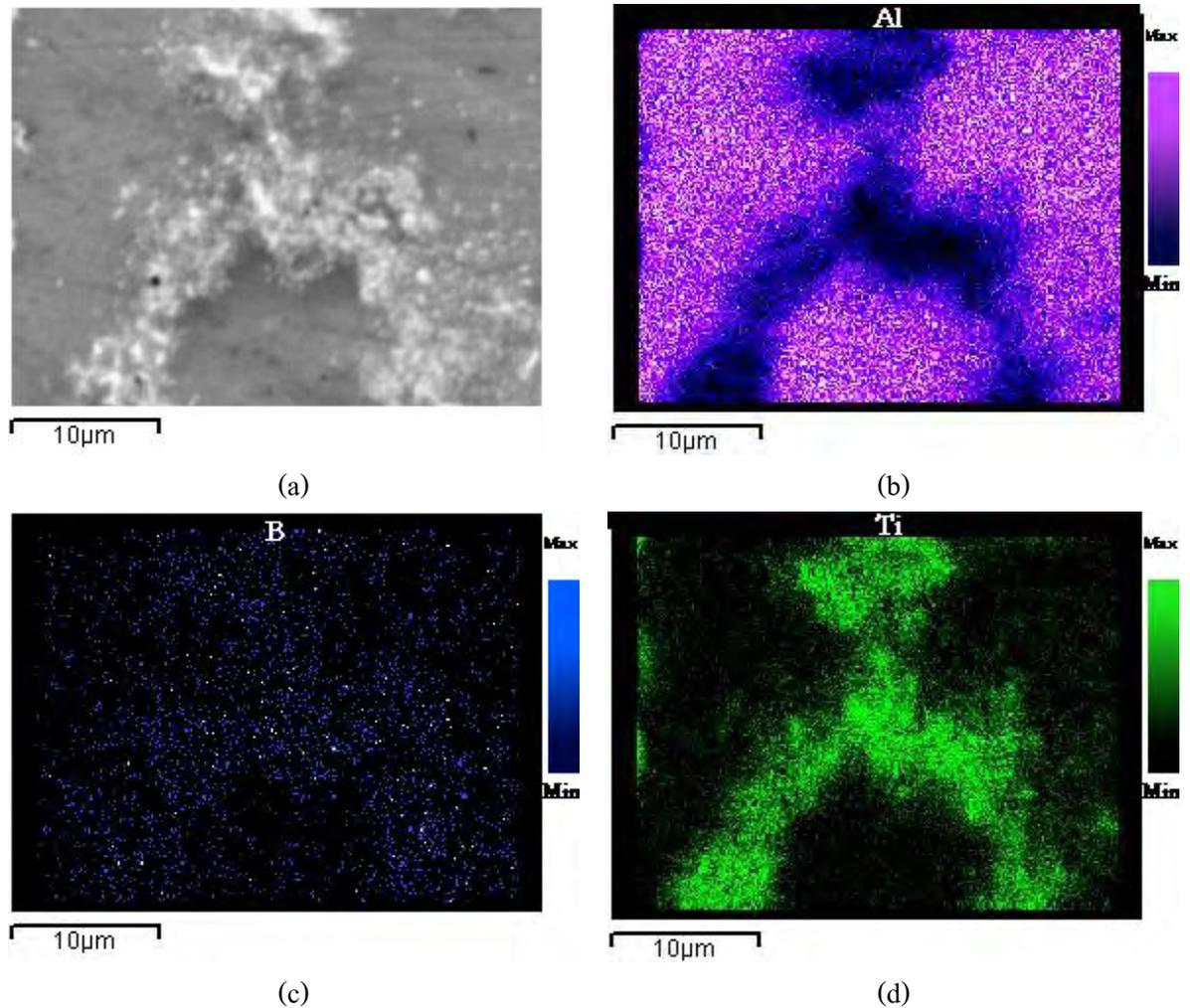


รูปที่ 4.29 อนุภาค $TiAl_3$ และผลการวิเคราะห์ X-ray map ของอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีรูปร่างเป็นรูปเหลี่ยมอิสระ

- (a) อนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 (b) ความเข้มข้นของธาตุอะลูมิเนียม
(c) ความเข้มข้นของธาตุโบรอน (d) ความเข้มข้นของธาตุไททาเนียม

นอกจากอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีรูปร่างเป็นเส้นยาวแล้ว ยังมีรูปทรงเหลี่ยมดังรูปที่ 4.29(a) จะพบว่าการกระจายตัวของธาตุไททาเนียม จะมีความเข้มข้นสูงที่ตำแหน่งของอนุภาคและลดลงที่พื้นโครงสร้าง ส่วนปริมาณของอะลูมิเนียมจะมีความเข้มข้นสูงที่โครงสร้างพื้น และโบรอนจะมีความเข้มข้นสูงบ้างเป็นบางกลุ่มกระจายแทรกอยู่ระหว่างอนุภาค $TiAl_3$ ดังรูปรูปที่ 4.29 (b),(c) และ (d) เพื่อตรวจหาอนุภาค TiB_2 ที่แทรกอยู่ระหว่างอนุภาค $TiAl_3$ ซึ่งมีขนาดเล็กจึงทำการเพิ่มกำลังขยายของเครื่องวิเคราะห์ขึ้น เพื่อศึกษากลุ่มของอนุภาคเล็ก ๆ ที่แทรกตัวอยู่ระหว่างอนุภาคขนาดใหญ่ ดังรูปที่ 4.30(a) จะพบว่าความเข้มข้นของทั้งธาตุโบรอนและธาตุไททาเนียมจะมีความเข้มข้นสูงที่กลุ่มของอนุภาคและความเข้มข้นของธาตุอะลูมิเนียมมีบางส่วน แสดงว่าอนุภาคที่เกาะกลุ่มนั้นน่าจะมีทั้งอนุภาค TiB_2 และอนุภาค $TiAl_3$ และบางอนุภาคอาจเป็น $(Ti,Al)B_2$ ซึ่งเป็นอนุภาคที่ปะปนกันอยู่ การเกิดของอนุภาค TiB_2 มีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับอนุภาค $TiAl_3$ และปริมาณของธาตุโบรอนนั้นมีปริมาณที่น้อย ดังนั้นการ

วิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray map จึงสามารถแสดงความเข้มข้นของธาตุโบรอนได้ไม่ชัดเจนเหมือนธาตุไททาเนียม



รูปที่ 4.30 อนุภาค TiB_2 และผลการวิเคราะห์ X-ray map ของอนุภาค TiB_2 ที่มีรูปร่างเป็นรูปเหลี่ยม

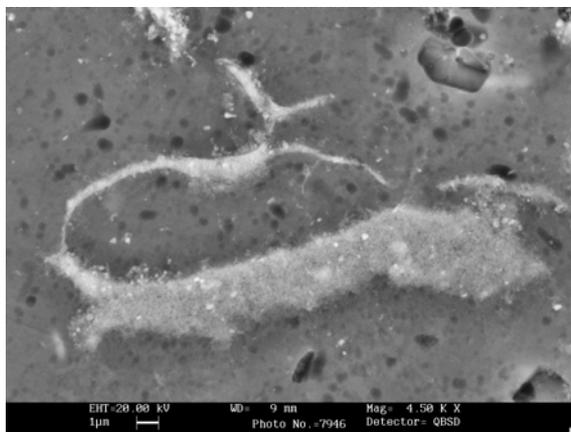
(a) อนุภาค TiB_2 (b) ความเข้มข้นของธาตุอะลูมิเนียม

(c) ความเข้มข้นของธาตุโบรอน (d) ความเข้มข้นของธาตุไททาเนียม

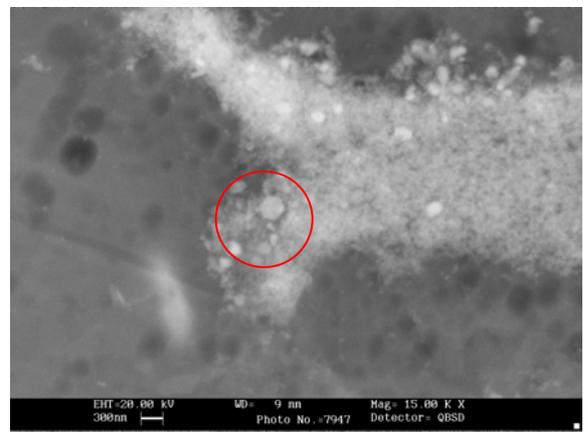
4.4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของกลุ่มอนุภาคด้วยเครื่อง SEM

จากการถ่ายภาพด้วยเครื่อง SEM พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคเมื่อเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยานั้น จะพบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กกระจายอย่างอิสระบนพื้น โครงสร้าง และบางส่วนของอนุภาคนั้น จะเกาะกันเป็นกลุ่ม 4.31(a) เนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาของเกลือที่รวมกันเป็นก้อน และสังเกตเห็นอนุภาค $TiAl_3$ มีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal) ดังรูปที่ 4.31(b) และเมื่อเพิ่มของการค้างโลหะ หลอมเหลวไว้เพื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นเป็นเวลา 30 นาที จะพบว่าอนุภาค $TiAl_3$ จะมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีอนุภาค TiB_2 บางอนุภาคมาเกาะที่ผิวของอนุภาค $TiAl_3$ และอนุภาค TiB_2

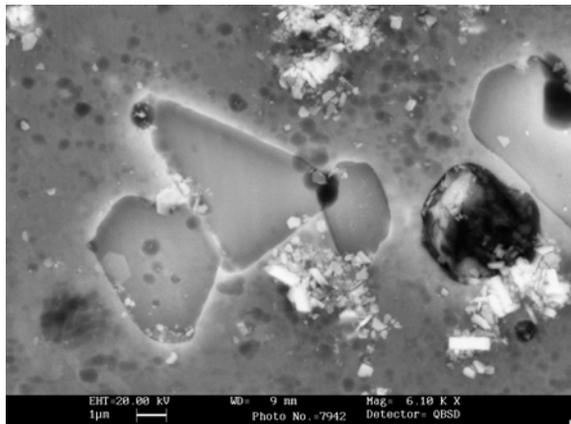
บางส่วนเกาะรวมกลุ่ม ๆ ดังรูปที่ 4.31(c) ซึ่งบางอนุภาคมีลักษณะการเชื่อมติดกันเหมือนการเคลื่อนที่เข้ามาเชื่อมติดกันเองของอนุภาคทำให้อนุภาคมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ทั้งนี้การเชื่อมติดอาจเป็นอนุภาคชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ เช่น การต่อกันของอนุภาค $TiAl_3$ กับอนุภาค $TiAl_3$ เองซึ่งมีขนาดใหญ่ ทั้งคู่หรือการเกาะติดที่ผิวของอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีขนาดใหญ่ด้วยอนุภาค TiB_2 ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า และเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นเป็น 60 นาทีพบว่าอนุภาค $TiAl_3$ จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นและมีอนุภาค TiB_2 เกาะรวมกันเป็นกลุ่มปะปนกันกับอนุภาค $TiAl_3$ รูปทรงเหลี่ยมโดยอนุภาค TiB_2 จะกระจายแทรกอยู่ระหว่างอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีขนาดใหญ่กว่าและมีรูปร่างไม่แน่นอนซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการเรียงกันของอนุภาค



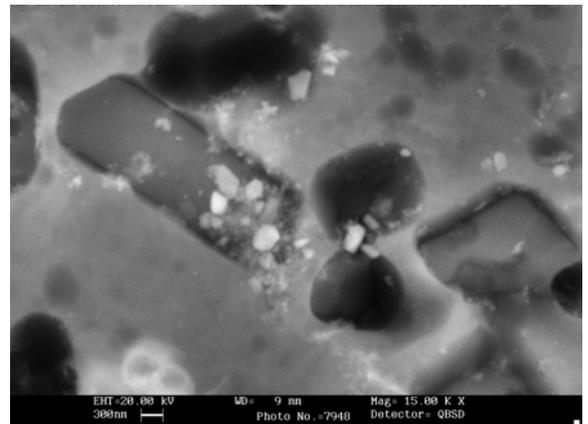
(a)



(b)

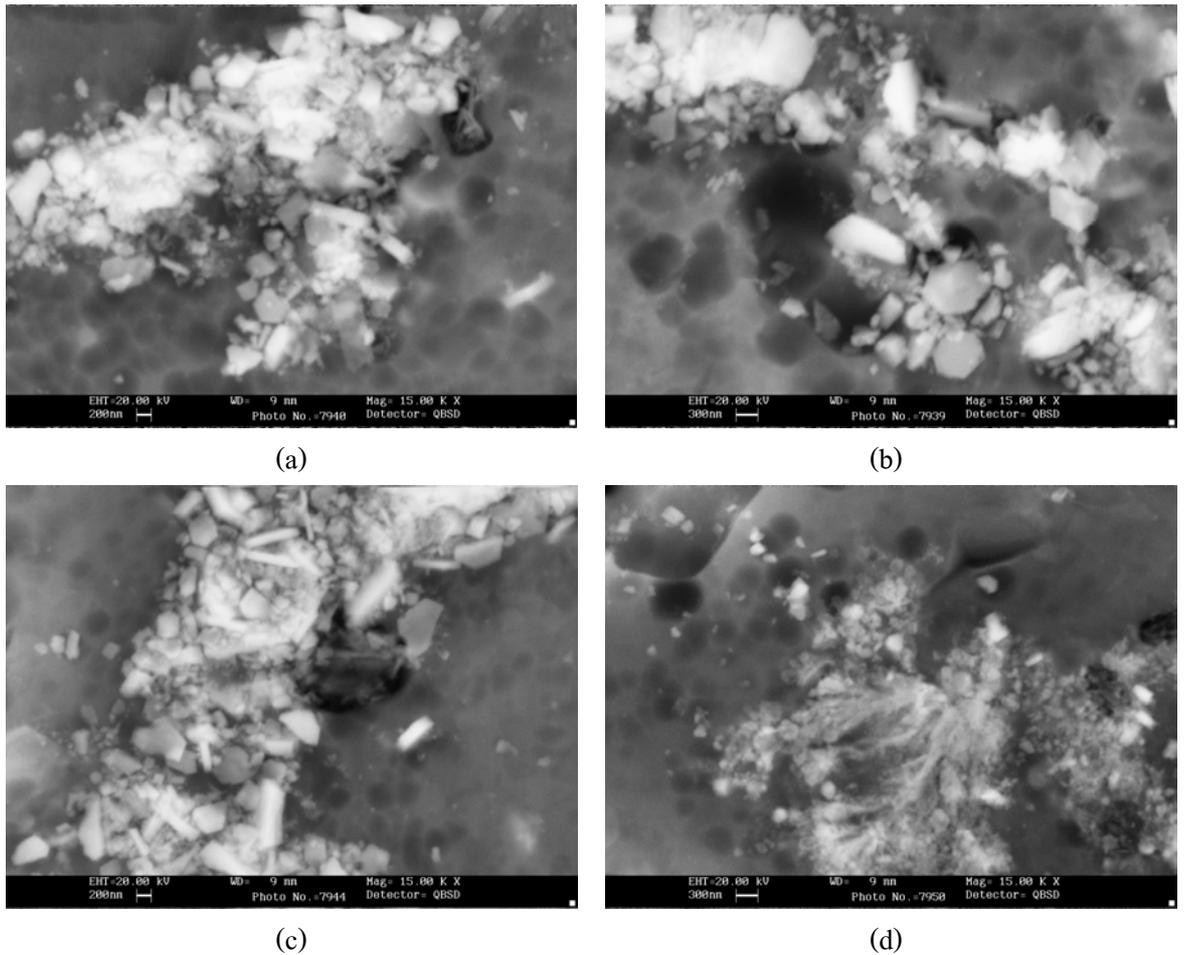


(c)



(d)

รูปที่ 4.31 การกระจายและรูปร่างของอนุภาค $TiAl_3$ (a) กลุ่มของอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2
(b) อนุภาครูปหกเหลี่ยม (c), (d) การกระจายตัวของอนุภาค TiB_2



รูปที่ 4.32 การกระจายและรูปร่างของอนุภาค TiB_2

- (a) กลุ่มของอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 (b) อนุภาค $TiAl_3$ รูปหกเหลี่ยม
 (c) กลุ่มอนุภาคที่มีรูปแท่ง, (d) กลุ่มของอนุภาคและสิ่งปนเปื้อน

เมื่อเพิ่มกำลังขยายของกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพิ่มขึ้นเพื่อศึกษากลุ่มของอนุภาค TiB_2 ที่มีขนาดเล็ก จะเกาะกลุ่มรวมกันและแทรกตัวอยู่ระหว่างอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีขนาดใหญ่กว่า พบว่าในกลุ่มของอนุภาค TiB_2 จะมีอนุภาค $TiAl_3$ ที่มีขนาดเล็ก ๆ ปะปนกันอยู่ และจะมีรูปร่างที่แตกต่างกันซึ่งมีทั้งที่เป็นลักษณะเป็นแผ่นทั้งรูปทรงหลายเหลี่ยม ที่มีรูปร่างไม่แน่นอน และรูปหกเหลี่ยม ดังรูปที่ 4.32 (a),(b) นอกจากนี้บางอนุภาคยังมีลักษณะเป็นรูปแท่ง ดังรูปที่ 4.32(c) และบางส่วนของกลุ่มอนุภาคขนาดเล็กยังมีสิ่งปนเปื้อนที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาของเกลือผสมอยู่ด้วยดังรูปที่ 4.32(d) ลักษณะของอนุภาคคล้ายกับอนุภาคที่เกิดจากช่วงเริ่มของการเกิดปฏิกิริยาของเกลือทั้งสองกับอะลูมิเนียมหลอมเหลว

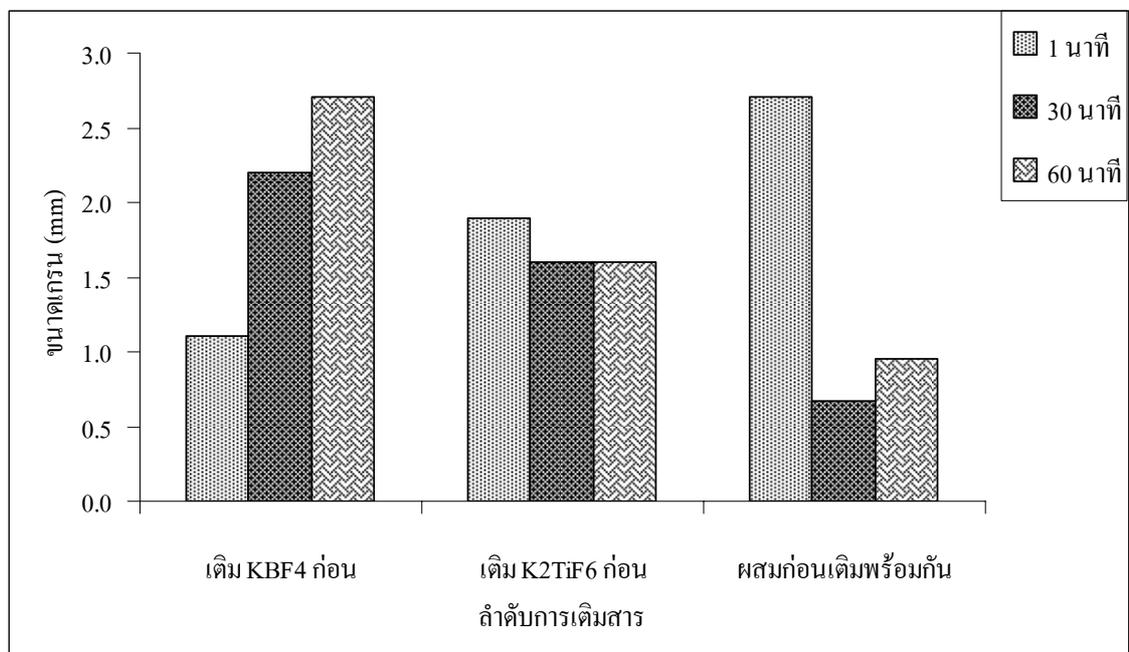
4.5 ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียด

จากการทดสอบประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลักที่เตรียมได้โดยการเติมโลหะผสมหลักอัตราส่วน 0.02 % Ti โดยน้ำหนักในอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ตามวิธีการมาตรฐาน TP-1 พบว่าความสามารถในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลักที่เตรียมได้ในอะลูมิเนียมบริสุทธิ์มีประสิทธิภาพที่แตกต่างกัน

4.5.1 ผลของลำดับการเติมเกลือที่ต่างกัน ที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยาเท่ากัน

เมื่อเทียบลำดับการเติมของเกลือที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยานาน 1 นาที เปรียบเทียบประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนของโลหะผสมหลักรหัส B-1, Ti-1 และ M-1 แสดงดังรูปที่ 4.33 พบว่าการใช้ตัวปรับสภาพเกรนให้ละเอียดโลหะผสมหลักรหัส B-1 สามารถปรับสภาพเกรนในอะลูมิเนียมให้ละเอียดได้ดีกว่าโลหะผสมหลักอื่น จากการทดลองโลหะผสมหลัก B-1 ได้ขนาดเกรนขนาด 1.1 มิลลิเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าการใช้โลหะผสมหลัก Ti-1 และ M-1 ดังรูปที่ 4.34 เมื่อศึกษาจากผลการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุ ไททานเนียมและโบรอนในโลหะผสมหลักแล้วพบว่าปริมาณธาตุไททานเนียมในโลหะผสมหลัก B-1 และ M-1 ปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ส่วนปริมาณโบรอนนั้นในโลหะผสมหลัก B-1 มีมากกว่าโลหะผสมหลักทั้ง Ti-1 และ M-1 และขนาดของอนุภาคนั้นจะพบว่าขนาดอนุภาคของโลหะผสมหลัก B-1 มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 15.33 ตารางไมโครเมตร ขณะที่โลหะผสมหลัก Ti-1 มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 9.00 ตารางไมโครเมตร และ M-1 มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 7.80 ตารางไมโครเมตร ซึ่งขนาดเล็กกว่าเนื่องจากปริมาณธาตุผสมของโลหะผสมหลัก B-1 มีทั้งธาตุไททานเนียมและธาตุโบรอนที่มากกว่า และขนาดของอนุภาคที่โตกว่าทำให้โอกาสที่อนุภาคจะละลายย้อนกลับเข้าไปในโลหะหลอมเหลวหรือเกิดการเชื่อมสภาพของอนุภาคที่โตจะเกิดขึ้นได้น้อยกว่าอนุภาคเล็ก จึงทำให้โลหะผสมหลัก B-1 มีประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดได้ดีกว่าโลหะผสมหลัก Ti-1 และ M-1 เมื่อพิจารณาเวลาของการเกิดปฏิกิริยานาน 30 นาที จากลำดับการเติมของเกลือที่ต่างกัน เปรียบเทียบระหว่างโลหะผสมหลักรหัส B-30, Ti-30 และ M-30 พบว่า การใช้โลหะผสมหลักรหัส M-30 สามารถปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมได้ดีกว่าโลหะผสมหลัก B-30 และ Ti-30 ซึ่งจากการทดลองจะพบว่าโลหะผสมหลัก M-30 สามารถปรับสภาพเกรนได้ขนาดเกรนที่เล็กถึงขนาด 0.67 มิลลิเมตร ซึ่งเล็กกว่าการใช้โลหะผสมหลัก B-30 และ Ti-30 เมื่อศึกษาถึงปริมาณธาตุผสมพบว่าในโลหะผสมหลัก M-30 จะมีปริมาณธาตุไททานเนียมมากที่สุดแต่ปริมาณธาตุโบรอนมีน้อยกว่าโลหะผสมหลัก B-30 ในขณะที่ช่วงของการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในโลหะผสมหลักทั้งสามนั้นมีความแตกต่างกันโดย B-30 มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 27.40 ตารางไมโครเมตร Ti-30 มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 106.26 ตารางไมโครเมตร ส่วน M-30 มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 59.25 ตารางไมโครเมตรเท่านั้น นั่นแสดงให้เห็นว่าขนาดของอนุภาคนั้นมีผลต่อประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียด พิจารณา

ที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยานาน 60 นาที ของลำดับการเติมเกลือต่าง ๆ กัน เปรียบเทียบระหว่างโลหะผสมหลักรหัส B-60, Ti-60 และ M-60 พบว่าการใช้โลหะผสมหลักในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียด โลหะผสมหลักรหัส M-60 สามารถปรับสภาพเกรนให้ละเอียดได้ขนาดเกรนที่เล็กละเอียดกว่าการใช้โลหะผสมหลัก B-60 และ Ti-60 เมื่อวิเคราะห์ถึงส่วนผสมทางเคมีของโลหะผสมหลักทั้งสามนั้น พบว่าส่วนผสมทางเคมีไม่มีความแตกต่างกันมากนัก แต่มีประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดที่แตกต่างกันดังรูปที่ 4.34 คาดว่าเกิดจากการการที่โลหะผสมหลัก รหัส M-60 ซึ่งเตรียมได้จากการผสมเกลือ KBF_4 กับ K_2TiF_6 เข้าด้วยกันก่อนเติมลงพร้อมกันทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทำให้ได้การกระจายตัวของอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอมากกว่าการเติมแบบลำดับก่อนหลังของเกลือ และมีการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่าจึงส่งผลต่อประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนได้ดีกว่าโลหะผสมหลักอื่น



รูปที่ 4.33 ขนาดเกรนของการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลักที่เตรียมได้ในอะลูมิเนียมบริสุทธิ์

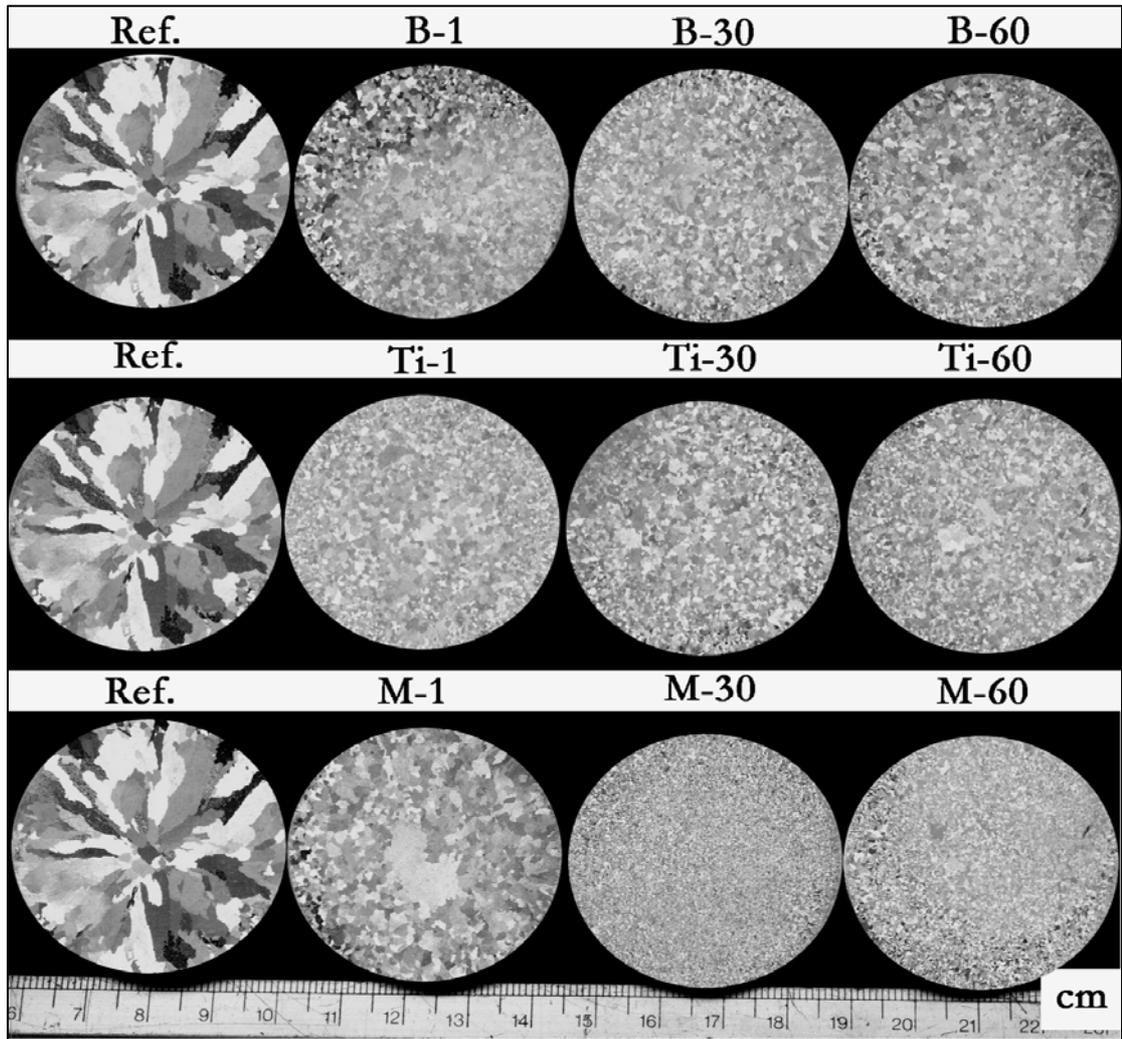
4.5.2 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน ลำดับของการเติมเกลือเหมือนกัน

ศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดที่ลำดับการเติมเกลือแบบเดียวกัน แต่เวลาการเกิดปฏิกิริยาของเกลือกับอะลูมิเนียมต่างกันพบว่าลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวก่อนนั้นการทดสอบประสิทธิภาพโดยใช้โลหะผสมหลักรหัส B-1 ในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ พบว่าได้ขนาดเกรนเป็น 1.1 มิลลิเมตร ซึ่งมีความสามารถในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดได้ดีกว่าโลหะผสมหลักรหัส B-30 ที่ได้ขนาดเกรนเป็น 2.2 มิลลิเมตร และโลหะผสมหลัก B-60 ซึ่งได้ขนาดของเกรนเป็น 2.7 มิลลิเมตร นั้นแสดงให้เห็น

ว่าที่ลำดับการเติมเกลือ KBF_4 ก่อน เมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยาของเกลือนานขึ้นนั้นไม่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ เนื่องจากที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นปริมาณของทั้งธาตุไททาเนียมและโบรอน มีปริมาณที่ใกล้เคียงกันแต่ขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องมาจากการขยายขนาดของอนุภาค ทำให้จำนวนของอนุภาคลดลงซึ่งในการทดสอบประสิทธิภาพโลหะผสมหลัก B-60 จะมีการเกิดนิวเคลียสขณะแข็งตัวได้น้อยลงส่งผลให้ได้เกรนที่หยาบกว่าการใช้โลหะผสมหลัก B-1 ถึงแม้ว่าจะมีอนุภาคบางส่วนเกิดการละลายกลับเข้าไปในอะลูมิเนียมหลอมเหลวก็ตาม ส่วนลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ล่วงหน้านั้นในการทดสอบประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมบริสุทธิ์โดยใช้ก้อนโลหะผสมหลักรหัส Ti-1, Ti-30 และ Ti-60 พบว่าขนาดของเกรนที่ได้มีขนาดที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ถึงแม้ว่าขนาดของอนุภาคจะแตกต่างกันเมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน และปริมาณธาตุผสมมีปริมาณที่แตกต่างกันแต่ประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนค่อนข้างใกล้เคียงกัน นั้นแสดงว่าในการเตรียมโลหะผสมหลักที่ลำดับการเติมเกลือ K_2TiF_6 ล่วงหน้านั้นเมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยานานขึ้นได้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดในอะลูมิเนียมยังคงใกล้เคียงกันทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นเป็นการคายความร้อนทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นเกิดปฏิกิริยาได้ดีเมื่อเวลานานขึ้นจึงไม่มีผลมากนัก ส่วนผลของการทดสอบประสิทธิภาพของการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลัก M-1, M-30 และ M-60 ซึ่งเตรียมโดยการผสมเกลือ KBF_4 กับ K_2TiF_6 รวมเข้าด้วยกันก่อนแล้วจึงเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลว จากการทดลองพบว่าโลหะผสมหลักรหัส M-1 ปรับสภาพเกรนได้เกรนขนาด 2.7 มิลลิเมตร ส่วนโลหะผสมหลักรหัส M-30 และ M-60 สามารถปรับเกรนขนาด 0.67 มิลลิเมตร และขนาด 0.95 มิลลิเมตรตามลำดับ ซึ่งโลหะผสมหลักรหัส M-30 สามารถปรับสภาพเกรนให้ละเอียดที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะผสมหลักอื่นๆ ทั้งหมดที่ทำการเตรียมในการวิจัยนี้ ถึงแม้ว่าในโลหะผสมหลัก M-60 จะมีปริมาณธาตุโบรอนที่มากกว่าแต่เนื่องจากขนาดของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า ทำให้ส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสในการปรับสภาพเกรนได้น้อยกว่าโลหะผสมหลักรหัส M-30 และเมื่อเปรียบเทียบโลหะผสมหลักทั้งหมดนั้นพบว่าโลหะผสมหลักที่มีอนุภาคขนาดเล็กถึงแม้ว่าจะมีจำนวนอนุภาคที่มากกว่าก็ไม่ได้มีประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนมากนัก ขณะที่โลหะผสมหลักที่มีขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นจะมีจำนวนของอนุภาคน้อยทำให้เกิดนิวเคลียสได้น้อย ในงานวิจัยพบว่าโลหะผสมหลักที่มีประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดดีที่สุดคือโลหะผสมหลักรหัส M-30 ที่เกิดจากการผสมเกลือ KBF_4 กับ K_2TiF_6 รวมเข้าด้วยกันแล้วเติมลงพร้อมกัน เนื่องจากการผสมกันของเกลือมีความสม่ำเสมอมากกว่า ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าขนาดและการกระจายตัวที่สม่ำเสมอเนื่องจากมีระยะเวลาแพร่เข้าพอกผิวของธาตุมีระยะที่สั้นกว่า การเกิดของปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นและขนาดของอนุภาคจะขยายใหญ่ขึ้น ขณะเดียวกันก็มีการเกิดของอนุภาคใหม่เกิดขึ้นเรื่อยๆ ทำให้โลหะผสมหลัก M-30 มีขนาดและจำนวนของอนุภาค ที่เหมาะต่อการปรับสภาพเกรนได้ดีกว่าโลหะผสมหลักรหัสอื่นในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 4.3 ขนาดเกรนของอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ที่ทดสอบด้วยโลหะผสมหลักที่เตรียมได้

ลำดับการเติมก่อน	เวลาเกิดปฏิกิริยา(นาที)	รหัสโลหะผสมหลัก	ขนาดเกรน (mm)
KBF ₄	1	B-1	1.1
	30	B-30	2.2
	60	B-60	2.7
K ₂ TiF ₆	1	Ti-1	1.9
	30	Ti-30	1.6
	60	Ti-60	1.6
ผสมก่อนเติม พร้อมกัน	1	M-1	2.7
	30	M-30	0.67
	60	M-60	0.95



รูปที่ 4.34 โครงสร้างมหภาคของอะลูมิเนียมที่เกิดการปรับสภาพแกรนให้ละเอียดของโลหะผสมหลัก

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. การเตรียมโลหะแม่ Al-5Ti-1B ด้วยการเติมเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา 800 องศาเซลเซียสนั้นสามารถเกิดอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 กระจายตัวบนพื้นโครงสร้างหลักของ α -Aluminium โดยอนุภาคส่วนใหญ่มีรูปร่างเป็นทรงเหลี่ยมมีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่กระจายตัวเป็นกลุ่ม ๆ บนพื้นโครงสร้าง
2. ลำดับการเติมแบบการเติม KBF_4 ลงก่อนเนื่องจากการเติม KBF_4 ลงก่อนไม่เกิดการเพิ่มของอุณหภูมิจากปฏิกิริยาคายความร้อน จึงไม่ช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยา และเกลือยังเข้าร่วมตัวกันเป็นก้อนและแทรกอยู่อะลูมิเนียมจึงยังคงเหลือปริมาณธาตุที่มาก การเติมเกลือ K_2TiF_6 ลงก่อนนั้นจะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาให้ดีขึ้น และไททาเนียมมีโอกาสที่จะสูญเสียไปในรูปของการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้มากกว่า ส่วนผสมเกลือเข้าด้วยกันก่อนแล้วจึงเติมลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวพร้อมกันจะทำให้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนช่วยเร่งการเกิดของปฏิกิริยาที่ดีกว่า และได้ปริมาณธาตุคงเหลือทั้งไททาเนียมและโบรอนในอะลูมิเนียมมีปริมาณที่มากกว่าการเติม K_2TiF_6 ลงก่อนเหมาะสำหรับการเตรียมโลหะผสมหลัก Al-5Ti-1B
3. วิธีการเติมเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวในลำดับการเติมที่แตกต่างกันเพื่อให้ลำดับของการเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมแตกต่างกัน พบว่ารูปร่างของอนุภาคที่ได้ที่คล้ายคลึงกัน มีลักษณะรูปแบบทรงเหลี่ยม (Blocky) และพบว่าอนุภาคมีขนาดที่แตกต่างกันเมื่อทำการเติมเกลือ KBF_4 ลงก่อนนั้นได้อนุภาคในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยามีขนาดที่ใหญ่กว่าการเติมแบบอื่นๆ แต่ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นกลับมีขนาดของอนุภาคเล็กกว่าการเติมแบบอื่นๆ อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า และอนุภาคเริ่มต้นเป็นอนุภาค AlB_2 ก่อนซึ่งอาจรวมกับอนุภาค $TiAl_3$ ได้ยากกว่า การรวมกันระหว่างอนุภาค $TiAl_3$ เอง ส่วนการเติม K_2TiF_6 ลงก่อนและการผสมเกลือเข้าด้วยกันก่อนเติมที่เวลานานขึ้นได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิเริ่มต้นของปฏิกิริยาที่สูงขึ้นและการรวมกันของอนุภาคได้ดีกว่า ตลอดจนการกระจายของเกลือสม่ำเสมอว่าจึงเกิดการแพร่ได้ดีกว่าการเติม KBF_4 ก่อน
4. เวลาในการเกิดปฏิกิริยาของ เกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ในอะลูมิเนียมหลอมเหลวที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา 800 องศาเซลเซียสนั้นพบว่าที่เวลานานเริ่มต้นของปฏิกิริยาจะได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก แต่พอเพิ่มเวลาให้นานขึ้นจะพบว่าได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นโดยการขยายขนาดของอนุภาคการผสมเกลือก่อนแล้วเติมลงพร้อมกันจะได้อนุภาคที่มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอว่าลำดับการเติมแบบอื่นๆ

5. การทดสอบประสิทธิภาพของโลหะผสมหลักที่เตรียมได้ ในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดของ อะลูมิเนียมพบว่า ลำดับการเติมเกลือลงในอะลูมิเนียมหลอมเหลวพร้อมกัน และเวลาของการ เกิดปฏิกิริยานาน 30 นาที ซึ่งได้ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 59.25 ตารางไมโครเมตร โครงสร้าง จุลภาคและการกระจายตัวของอนุภาคมีขนาดเล็กช่วง 5-70 ตารางไมโครเมตรค่อนข้างมาก และ การกระจายตัวสม่ำเสมอ ซึ่งให้ประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดดีที่สุดในโลหะผสมหลักที่ เตรียมได้ทั้งหมด

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. กระบวนการผลิตโลหะผสมหลักด้วยวิธีการเติมเกลือ KBF_4 และ K_2TiF_6 ถึงแม้จะเป็นที่ยอมรับใช้ งานในทางอุตสาหกรรมแล้วก็ตาม ควรส่งเสริมสนับสนุนให้มีการวิจัยเพื่อหาแนวทางที่จะเพิ่ม ประสิทธิภาพของโลหะผสมหลักให้ได้คุณภาพที่ดีมีประสิทธิภาพในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดดี ยิ่งขึ้น เพื่อเป็นการลดต้นทุนและเพิ่มศักยภาพการแข่งขันในอุตสาหกรรม
2. ในการผลิตโลหะผสมหลักซึ่งใช้เพียงแบบหล่อกราไฟต์ในการทดลองทำให้มีอัตราการเย็นตัว เพียงแบบเดียว ถ้าหากเปลี่ยนแปลงอัตราการเย็นตัวแบบใหม่น่าจะส่งผลต่อขนาดและการกระจายตัว ของอนุภาคที่เกิดจะขึ้นได้ และการพ่นแก๊สคลุมผิวขณะทำการเติมเกลือจะช่วยให้เกิดการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันของออกซิเจนกับระบบก่อนเกิดฟลักซ์คลุมผิวโลหะหลอมเหลว

เอกสารอ้างอิง

1. Gruzleski, J.E. and Bernard, C.M., 1990, **The Treatment of Liquid Aluminium- Silicon Alloys**, American Foundrymen's Society, Des Plaines, IL, USA , p. 256.
2. เขาวลิต ลิ่มมณีวิจิตร, และคณะ, 2547, “อะลูมิเนียม-ซิลิกอน ในอุตสาหกรรมหล่อโลหะ”, **เทคโนโลยีอุตสาหกรรม**, ฉบับที่ 175, หน้า 112-115.
3. Nahed El-Mahallawy, et al., 1999, “On the reaction between aluminium, K_2TiF_6 and KBF_4 ”, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 292, pp. 221-229.
4. Smith, W.F., 1996, **Principles of Materials Science and Engineering**, 3rd ed., United States of American, McGraw Hill Inc, pp. 121-179 .
5. Porter, D.A. and Easterling, K.E., 1991, **Phase Transformation in Metal and Alloys**, Seventh, Great British, London, pp. 180-237 .
6. Sinha, A.K., 2003, **Physical Metallurgy Handbook**, McGraw-Hill, pp. 6.4-6.8.
7. Backerud, L. Chai, G. and Tamminien, J., 1990, “Solidification of Characteristics of Aluminum Alloys”, **Foundry Alloys**, Vol. 2, USA, pp. 1-255.
8. Gruzleski, M.M. Sigworth, G.K. and Sentner, D.A., 1987, “The Role of Boron in the Grain Refinement of Aluminum With Titanium”, **Metall. Trans. A**, Vol. 18A, No. 4, pp. 603-619.
9. เขาวลิต ลิ่มมณีวิจิตร, และคณะ, 2547, “ประสิทธิภาพและกลไกการเสื่อมสภาพของการใช้ โลหะแม่ชนิด Al-Ti-B อะลูมิเนียม-ซิลิกอนเกรด 356 ในการปรับสภาพเกรนให้ละเอียด”, **วารสารวิจัยและพัฒนา มจร.**, ฉบับที่ 4, หน้า 359-372.

10. Kearns, M.A. Thistlethwaite, S.R. and Cooper, P.S., 1996, "Recent Advances in Understanding the Mechanism of Aluminium Grain Refinement by Al-Ti-B Master Alloys", **London & Scandinavian Metallurgical**, London, 4-8 February, 1996.
11. Backerud, L. and Yidong, S., 1991, "Grain Refining Mechanisms in Aluminium as a Result of Addition of Titanium and Boron", **Aluminium**, Vol. 67, pp. 780-785.
12. Vader, M. and Noordegraaf, J., 1990, "The Effectiveness of a Grain Refiner Reinforced by Built-In Energy Content", **The Minerals, Metals & Materials Society**, 420 Commonwealth Dr., Warrendale, Pennsylvania 15086, USA, pp. 851-857.
14. Davis, J.R. ed., 1993, **Aluminium and Aluminium Alloys**, ASM International, Materials Park, pp. 199-230.
15. Kashyap, K.T. and Chandrashedar, T., 2001, "Effect and Mechanism of Grain Refinement in Aluminium Alloys", **Bull.Master.Sci.** Vol. 24, No.4, pp. 345-353.
16. Schumacher, P. and Greer, A.L., 1994, "Heterogeneously Nucleated α -Al in Amorphous Aluminium Alloys", **Materials Science and Engineering**, Switzerland, Vol. A178, No. 1-2, pp. 309-313.
17. Kearns, M.A. Thistlethwaite, S.R. and Cooper, P.S., 1996, "Recent Advances in Understanding the Mechanism of Aluminium Grain Refinement by Al-Ti-B Master Alloys", **London & Scandinavian Metallurgical**, London, 4-8 February, 1996.
18. Greer et al., 2003, "Grain Refinement of Aluminium Alloys by Inoculation", **Advanced Engineering Materials**, Vol. 5, No. 1-2, pp. 80-91.
19. Thaddeus, B. Ed, 2001, **Binary Alloy Phase Diagrams**, ASM International, Materials Park, p. 124.

20. Chrenkovfi, M. Patarfik, O. Dank, V., 1996, "Phase diagram of the system $\text{KF-KBF}_4\text{-K}_2\text{TiF}_6$ ", **Thermochimica Acta**, Vol. 273, pp. 157-167.
21. Matin, M.A, Lu, L. And Gupta, M., 2001, "Investigation of the reaction between boron and titanium compounds with magnesium", **Scripta Materialia**, Vol. 45, pp. 479-486.
22. Wang, H.Y. Jiang, Q.C. Zhao, Y.G. and Zhao, F., 2004, "In situ synthesis of TiB_2/Mg composite by self-propagating high-temperature synthesis reaction of the Al-Ti-B system in molten magnesium", **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 379, pp. 14-17.
23. Lee, M.S. and Grieveson, P., 2003, "The production of Al-Ti-B grain refining master alloys", **Scandinavian journal of metallurgy**, Denmark, Vol.32, pp. 256-262.
24. Jonas Fjellstedt, Anders, E.W. Jarfors, Talaat El-Benawy., 2001, "Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Al-rich side of the Al-B system", **Materials and Design**, Vol. 22, pp. 443-449.
25. Jonas Fjellstedt, Anders, E.W. Jarfors, Lena Svendsen., 1999, "Experimental analysis of the intermediary phases AlB_2 , AlB_{12} and TiB_2 in the Al-B and Al-Ti-B systems", **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 283, pp. 192-197.
26. Murty, B.S. Kori, S.A. Venkateswarlu, K. Bhat, R.R. Chakraborty, M., 1999, "Manufacture of Al-Ti-B master alloys by the reaction of complex halide salts with molten aluminium", **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 89-90, pp. 152-158.
27. Yu Huasha, CHEN Hongmei, SUN Liming, MIN Guanghui, 2006, "Preparation of Al-Al₃Ti in situ composite by direct reaction method", **RARE METALS**, Feb 2006, Vol. 25, No. 1, p. 32.
28. Peijie Lia, E.G. Kandalova, V.I. Nikitin, 2005, " Grain refining performance of Al-Ti master alloys with different microstructures", **Materials Letters**, Vol. 59, pp. 723-727.

29. Venkateswarlu, K. Chakraborty, M. Murty, B.S., 2004, "Influence of thermo-mechanical Processing of Al-5Ti-1B master alloy on its grain refining efficiency", **Materials Science and Engineering**, Vol. A364, pp. 75-83.

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโลหะผสมหลัก Al-5Ti-B

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโลหะผสมหลัก Al-5Ti-B

ในการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ต้องเติมลงในอะลูมิเนียมเพื่อให้ได้สัดส่วนของปริมาณไททาเนียม 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ต่อปริมาณโบรอน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในอะลูมิเนียมสามารถคำนวณได้จากมวลโมเลกุลของสาร

ชนิดสาร	K_2TiF_6	KBF_4	K	Ti	B	F	Al
มวลโมเลกุล(กรัม)	240.06	125.89	39.09	47.88	10.81	18.99	26.98

ถ้าต้องการเตรียมโลหะผสมหลัก Al-5Ti-B จำนวน 1 กิโลกรัมต้องเติมไททาเนียมเท่ากับ

$$Ti = \frac{5}{100} \times 1,000 = 50 \text{ กรัม}$$

และโบรอน

$$B = \frac{1}{100} \times 1,000 = 10 \text{ กรัม}$$

พิจารณาไททาเนียม

จากสาร K_2TiF_6 จำนวน 240.06 กรัม จะประกอบด้วยไททาเนียม 47.88 กรัม ถ้าต้องการไททาเนียมจำนวน 50 กรัม จึงต้องใช้สาร K_2TiF_6 จำนวน เท่ากับ

$$Ti = \frac{50}{47.88} \times 240.06 = 250.69 \text{ กรัม}$$

พิจารณาโบรอน

จากสาร KBF_4 จำนวน 125.89 กรัม จะประกอบด้วย โบรอน 10.81 กรัม ถ้าต้องการโบรอนจำนวน 10 กรัม จึงต้องใช้สาร KBF_4 จำนวน เท่ากับ

$$B = \frac{10}{10.81} \times 125.89 = 116.45 \text{ กรัม}$$

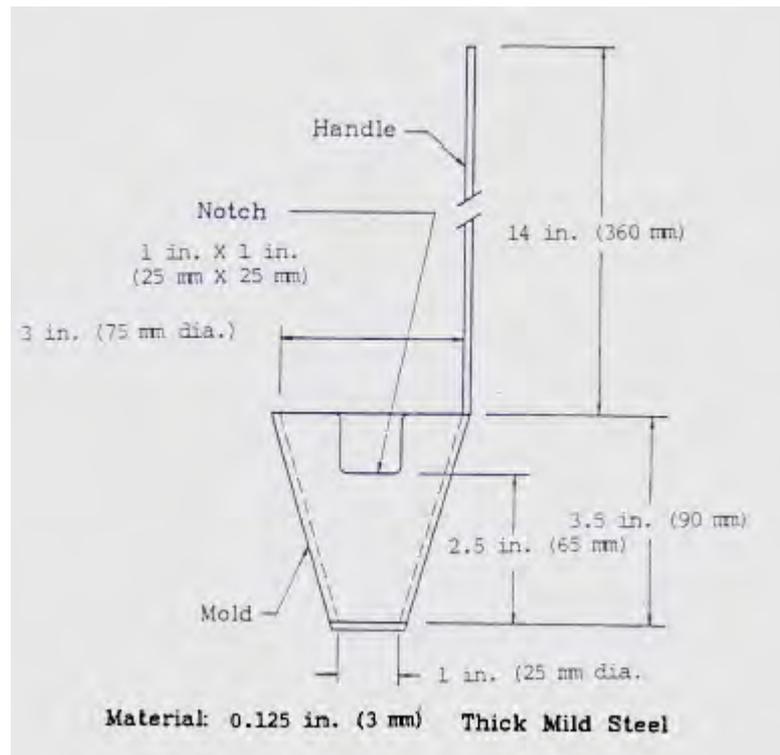
ถ้าต้องการเตรียมโลหะผสมหลัก Al-5Ti-B จำนวน 1 กิโลกรัม ต้องใช้อะลูมิเนียม 940 กรัม สาร K_2TiF_6 จำนวน 250.69 กรัม และ สาร KBF_4 จำนวน 116.45 กรัม

ภาคผนวก ข

การทดสอบประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดวิธี TP-1

ภาคผนวก ข

การทดสอบประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรนให้ละเอียดโดยวิธี TP-1



ภาคผนวก ค

การวัดขนาดเกรนด้วยวิธี Linear Intercept

ภาคผนวก ค

การวัดขนาดด้วยวิธี Linear Intercept

ชิ้นงานทดสอบที่ต้องการวิเคราะห์โครงสร้างในระดับมหภาคหลังจากที่สแกนภาพโครงสร้างลักษณะโครงสร้างมหภาคแล้ว จะนำมาวิเคราะห์และวัดขนาดเกรนด้วยวิธีการวัดของ Linear Intercept E112-88 ซึ่งมีลักษณะรูปแบบเส้นฐานดังแสดงในรูปที่ ก.1 โดยแต่ละเส้นจะมีความยาวที่แตกต่างกันดังนี้ เส้นแนวนอนและเส้นในแนวตั้งจะมีความยาว 100 มม. และเส้นทแยงมุมมีความยาว 150 มม. การนับจุดที่เกิดบนเส้นตรงจะแสดงในรูปที่ 3.6.1 โดยวิธีการนับแต่ละจุดจะแตกต่างกัน เมื่อทำการนับแล้วจะได้ขนาดกรนออกมาเป็นค่าเฉลี่ย การนับจะพิจารณาจากจุดตัดที่ลากผ่านเกรนดังต่อไปนี้

หมายเลข 1 เส้นตรงลากผ่านขอบเกรนมีจุดตัดเกิดขึ้นนับ 1

หมายเลข 2 เส้นตรงลากผ่านรอยต่อของเกรน 3 เกรน นับ 1.5

หมายเลข 3 เส้นตรงลากสัมผัสส่วนโค้งของขอบเกรนนับ 1

หมายเลข 5 ปลายสุดของเส้นตรงสิ้นสุดที่ขอบเกรนนับ 0.5

หมายเลข 5 ปลายของเส้นตรงสิ้นสุดที่กึ่งกลางเกรนนับ 0

หมายเลข 6 เส้นตรงลากผ่านทะเลเฟสที่ 2 นับ 0

นำผลที่ได้จากการนับจุดตัดมาเข้าสมการที่ 3.1

$$N_v = (n_n + n_l + n_2) \quad (\text{ก.1})$$

เมื่อ N_v คือ ค่าเฉลี่ยของจุดตัดที่คำนวณได้จากเส้นตรง 3 เส้น

n_n คือ จำนวนจุดตัดที่เกิดขึ้นบนเส้นแนวตั้งฉาก

n_l คือ จำนวนจุดตัดที่เกิดขึ้นบนเส้นขนานนอน

n_2 คือ จำนวนจุดตัดที่เกิดขึ้นบนเส้นทแยงมุมทั้ง 2 เส้น

แต่เนื่องจากภาพที่ได้จากสแกนที่นำมาวัดขนาดเกรนนั้นมีกำลังขยายที่มากกว่า 1 เท่า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเปลี่ยนกำลังขยายของภาพด้วยการคำนวณโดยใช้สมการที่ 3.2

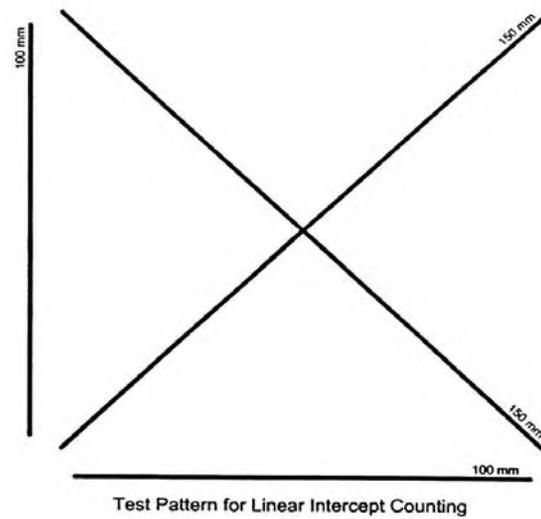
$$N = N_v (M/M_b) \quad (\text{ก.2})$$

เมื่อ N คือ จำนวนจุดตัดที่กำลังขยาย 1 เท่า

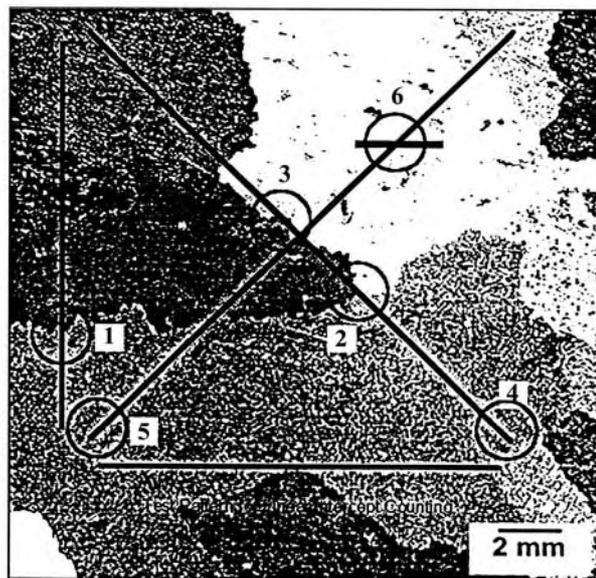
M คือ กำลังขยายที่เปลี่ยนแปลงไปจาก 1 เท่า (xxx เท่าในกรณีโครงสร้างจุลภาค)

M_b คือ กำลังขยายที่ 1 เท่า

จากนั้นนำค่าที่ได้จากการคำนวณไปเปิดตารางที่ ก.1 จะได้ขนาดเกรนเฉลี่ยของภาพนั้นๆ



รูปที่ ก.1 แบบเส้นมาตรฐานของการวัดขนาดเกรนด้วยวิธี Linear Intercept [31]



รูปที่ ก.2 ตัวอย่างการวัดขนาดเส้นเกรนด้วยวิธี Linear Intercept

ตารางที่ ก.1 ขนาดเกรนมาตรฐาน ASTM E118

TABLE 4 Grain Size Relations Computed for Uniform Randomly Oriented Equiaxed Grain											
ASTM Macro Grain Size Number (MG)	ASTM Micro Grain Size Number G	Diameter of Average Grain Section			Average Intercept Distance ⁴		Intercept Count N in 100 mm	Area of Average Grain section		Grain per Area of 1x	
		Nominal d _x		First in d _x mm	T. mm	T. in		a. mm ²	a. in ²	N _a . mm ² x10 ⁻³	n _a . in ²
		mm	in								
M-0	...	36	1.4	40.3	32.00	1.26	3.125	1290	2.00	0.775	0.50
M-0.5	...	30	1.2	33.9	26.91	1.06	3.716	912	1.41	1.10	0.71
M-1	...	25	1.0	28.5	22.63	0.891	4.419	645	1.00	1.55	1.00
M-1.5	...	21	0.84	24.0	19.03	0.749	5.256	456	0.707	2.19	1.41
M-2	...	18	0.71	20.1	16.00	0.630	6.25	323	0.500	3.10	2.00
M-2.5	...	15	0.59	17.0	13.45	0.530	7.43	228	0.354	4.39	2.83
M-3	...	13	0.50	14.3	11.31	0.445	8.84	161	0.250	6.20	4.00
M-3.5	...	11	0.42	12.0	9.51	0.375	10.51	114	0.177	8.77	5.66
M-4	...	9	0.35	10.1	8.000	0.315	12.5	80.6	0.125	12.40	8.00
M-4.5	...	7.5	0.30	8.5	6.727	0.262	14.9	57.0	0.088	17.53	11.31
M-5	...	6.5	0.25	7.1	5.657	0.223	17.7	40.3	0.063	24.80	16.00
M5.50	...	5.5	0.21	6.0	4.757	0.187	21.0	28.5	0.044	35.08	22.63
M-6	...	4.5	0.18	5.0	4.000	0.157	25.0	20.2	0.031	49.60	32.00
M-6.5	...	4	0.15	4.2	3.364	0.132	29.7	14.3	0.022	70.14	45.25
M-7	...	3.2	0.125	3.6	2.828	0.111	35.4	10.1	0.0156	99.20	64.00
M-7.5	...	2.7	0.105	3.0	2.378	0.094	42.0	7.2	0.0110	140.3	90.51
			in. x10 ⁻³			in. x10 ⁻³			in. x10 ⁻³		
M-8	...	2.2	88	2.5	2.000	78.7	50.0	5.04	7.81	198.4	128.0
M-8.5	...	1.9	74	2.1	1.682	66.2	59.5	3.56	5.52	280.6	181.0
M-9	...	1.6	63	1.8	1.414	55.7	70.7	2.52	3.91	396.8	256.0
M-9.5	...	1.3	53	1.5	1.189	46.8	84.1	1.78	2.76	561.1	362.0
M-10	...	1.1	44	1.26	1.000	33.4	100.0	1.26	1.95	793.6	512
M-10.5	...	0.95	37	1.06	0.841	33.1	112.2	0.891	1.38	1122	724
M-11	...	0.80	31	0.89	0.707	27.8	141.4	0.630	0.976	1587	1024
M-11.5	...	0.67	26	0.75	0.595	23.4	168.2	0.446	0.690	2244	1448
M-12	...	0.56	22	0.63	0.500	19.7	200.0	0.315	0.488	3174	2048
M-12.3	00	0.51	20	0.57	0.453	17.8	221.0	0.58	0.400	3875	2500
M-12.5	...	0.47	18.6	0.53	0.420	16.6	237.8	0.223	0.345	4489	2896
M-13	...	0.40	15.6	0.45	0.354	13.9	182.8	0.158	0.244	6349	4096
M-13.3	00	0.36	14.1	0.40	0.320	12.6	312.5	0.129	0.200	7750	5000
M-13.5	...	0.33	13.1	0.37	0.297	11.7	315.05	0.111	0.172	8979	5793
M-13.8	0.5	0.30	11.9	0.34	0.269	10.6	317.6	0.0912	0.141	10960	7071
M-14	...	0.28	11.0	0.32	0.250	9.84	400.0	0.0788	0.122	12698	8192
M-14.3	1.0	0.25	10.0	0.28	0.226	8.91	442	0.0645	0.100	15500	10000

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นายประภาส คุณนาม
วัน เดือน ปีเกิด	19 เมษายน 2520
ประวัติการศึกษา	<p>ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนโนนสังวิทยาคาร จ.หนองบัวลำภู พ.ศ. 2538</p>
ระดับปริญญาตรี	<p>วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี พ.ศ. 2543</p>
ระดับปริญญาโท	<p>วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2549</p>
ประวัติการทำงาน	<p>เจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2543 - พ.ศ. 3548</p> <p>วิศวกร โปรแกรมเทคโนโลยีโลหะ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) พ.ศ. 2549 - ปัจจุบัน</p>

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ข้อตกลงว่าด้วยการโอนลิขสิทธิ์วิทยานิพนธ์

วันที่ 18 เดือน ธันวาคม พ.ศ.2549

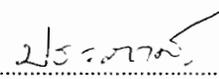
ข้าพเจ้า (นาย/นาง/นางสาว) ประกาศ คุณนาม รหัสประจำตัว 46430710 เป็นนักศึกษา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ระดับปริญญา โท เอก หลักสูตร วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ คณะ วิศวกรรมศาสตร์ อยู่บ้านเลขที่ 37 ครอบ/ซอย - ถนน - ตำบล/แขวง หนองเรือ อำเภอ/เขต โนนสัง จังหวัด หนองบัวลำภู รหัสไปรษณีย์ 39140 ขอโอนลิขสิทธิ์วิทยานิพนธ์ให้ไว้กับ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี โดยมี รศ.ดร.เอก ไชยสวัสดิ์ ตำแหน่ง คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ เป็นผู้รับโอนลิขสิทธิ์และมีข้อตกลงดังนี้

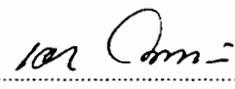
1. ข้าพเจ้าได้จัดทำวิทยานิพนธ์เรื่อง ผลของปัจจัยการผลิตต่อรูปร่างและประสิทธิภาพการปรับสภาพเกรน ให้ละเอียดของอนุภาค $TiAl_3$ และ TiB_2 ในอะลูมิเนียมหล่อ ซึ่งอยู่ในความควบคุมของ รศ.ดร.ชาวลิต ลิ้มมณีวิจิตร ตามมาตรา 14 แห่ง พ.ร.บ. ลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 และถือเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรของ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

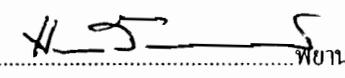
2. ข้าพเจ้าตกลงโอนลิขสิทธิ์จากผลงานทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากการสร้างสรรค์ของข้าพเจ้าในวิทยานิพนธ์ ให้กับมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ตลอดอายุแห่งการคุ้มครองลิขสิทธิ์ตามมาตรา 23 แห่ง พระราชบัญญัติลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 ตั้งแต่วันที่ได้รับอนุมัติโครงร่างวิทยานิพนธ์จากมหาวิทยาลัย

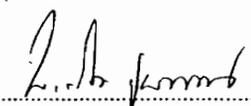
3. ในกรณีที่ข้าพเจ้าประสงค์จะนำวิทยานิพนธ์ไปใช้ในการเผยแพร่ในสื่อใดๆ ก็ตาม ข้าพเจ้าจะต้องระบุว่า วิทยานิพนธ์เป็นผลงานของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีทุกๆ ครั้งที่มีการเผยแพร่

4. ในกรณีที่ข้าพเจ้าประสงค์จะนำวิทยานิพนธ์ไปเผยแพร่ หรืออนุญาตให้ผู้อื่นทำซ้ำหรือดัดแปลงหรือ เผยแพร่ต่อสาธารณชนหรือกระทำการใดๆ ตามมาตรา 27, มาตรา 28, มาตรา 29 และมาตรา 30 แห่งพระราชบัญญัติ ลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 โดยมีค่าตอบแทนในเชิงธุรกิจ ข้าพเจ้าจะกระทำได้เมื่อได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษร จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ลงชื่อ.....  ผู้โอนลิขสิทธิ์
(นายประกาศ คุณนาม)

ลงชื่อ.....  ผู้รับ โอนลิขสิทธิ์
(รศ.ดร.เอก ไชยสวัสดิ์)

ลงชื่อ.....  พยาน
(รศ.ดร.ชาวลิต ลิ้มมณีวิจิตร)

ลงชื่อ.....  พยาน
(ผศ.ดร.บวร โชค ผู้พัฒนา)