



## บทที่ 3 กระบวนการความร้อนเชิงกล

### 3.1 คำนำ

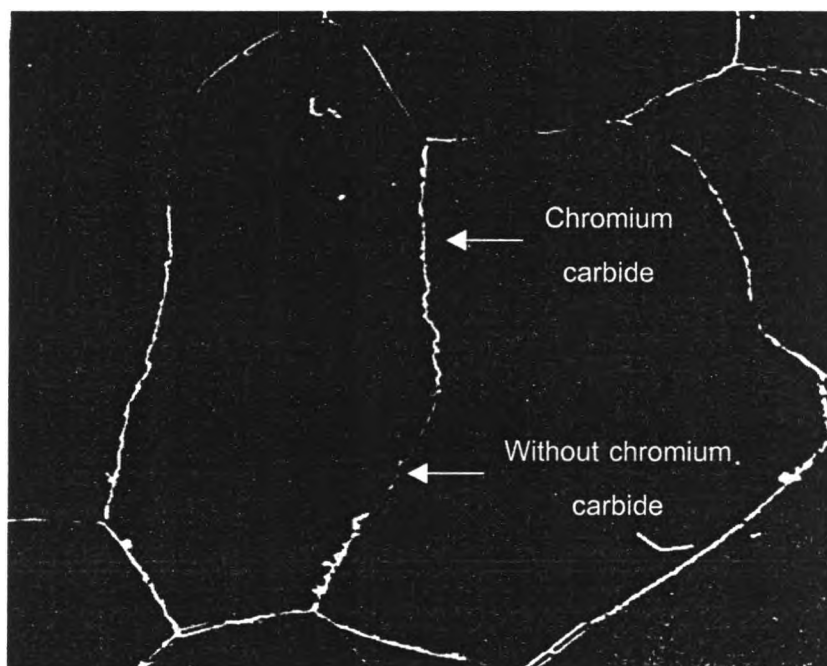
เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าคุณสมบัติทางกายภาพ และคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุ ถูกควบคุมด้วยคุณสมบัติ และลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาค อันได้แก่ คุณสมบัติทางเคมี, ขนาดของเกรน, ลักษณะการกระจายชนิดของขอบเกรน (Grain Boundary Characteristic Distribution: GBCD) และ Texture เป็นต้น โดยเฉพาะความบกพร่องที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของ 2 ผลึก ซึ่งก็คือที่ขอบเกรน และ triple line มีอิทธิพลอย่างมากต่อการเกิด IGSCC และ creep ดังนั้นถ้าเราสามารถควบคุมลักษณะของขอบเกรน หรือ triple line ได้ เราก็จะสามารถควบคุม การเกิด IGSCC ได้เช่นกัน โดยชนิด และลักษณะของขอบเกรนสามารถปรับเปลี่ยนเพื่อให้มี คุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนได้สูงขึ้นด้วยกระบวนการทางความร้อนที่เรียกว่า กระบวนการ ทางความร้อนเชิงกล ซึ่งถูกนำมากล่าวถึงในบทนี้

### 3.2 ชนิด และลักษณะของขอบเกรน

จากงานวิจัยของ V. Thaveeprungsriporn [24] พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิม 304 เมื่อ ถูกเซนซิไทซ์ที่ 650°C นาน 2 ชั่วโมง จะเริ่มมีการตกตะกอนของโครเมียมคาร์ไบด์ที่บริเวณ ขอบเกรน แต่มีบางขอบเกรนที่ปราศจากคาร์ไบด์ และบ่อยครั้งที่คาร์ไบด์เฟสจะสิ้นสุดที่บริเวณ ขอบเกรนที่ตัดขวางกันดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกที่ ขอบเกรนต่างกันจะมีผลต่อการตกตะกอนของโครเมียมคาร์ไบด์ที่ขอบเกรนต่างกันด้วย ความ แตกต่างของทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกบนขอบเกรนนี้ ทำให้มีการแบ่งแยกชนิดของขอบเกรน ด้วยการวัดมุมที่แตกต่างกันของทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกพบว่า ถ้ามุมดังกล่าวมีความ แตกต่างกันน้อยกว่า 15 องศา เราจะเรียกขอบเกรนที่มีลักษณะเช่นนี้ว่า Low Angle Boundary (LAB) แต่ถ้าแตกต่างกันมากกว่า 15 องศา จะถูกจัดเป็นพวก High Angle Boundary (HAB) และ ในกลุ่มของ HAB จะมีบางขอบเกรนที่มีลักษณะพิเศษ (Special Boundary) ซึ่งถูกเรียกกันโดย ทั่วไปว่า Coincidence Site Lattice Boundary (CSLB) โดยมีการเบี่ยงเบนของมุมที่อยู่ในช่วง ที่ยอมรับได้ ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Brandon's Criterion ดังนี้

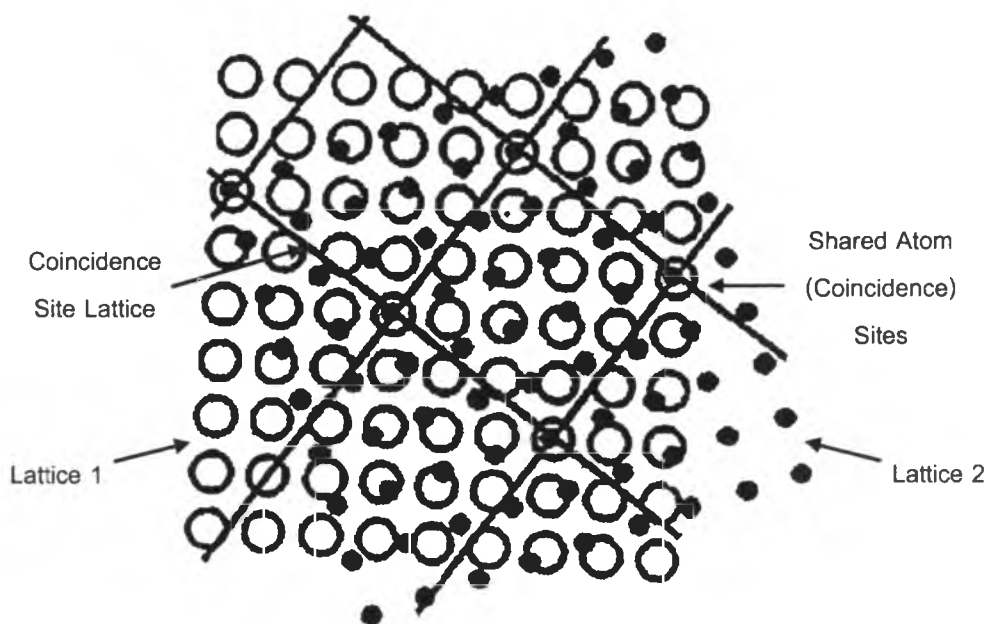
$$\Delta\theta = 15^\circ * \Sigma^{-1/2} \quad (3.1)$$

โดยที่  $\Delta\theta$  คือมุมที่สามารถเบี่ยงเบนไปจากทิศทางการจัดเรียงตัวของ CSL และ  $\Sigma$  คือค่าความหนาแน่นของอะตอมที่อยู่ร่วมกันของสองผลึก ยกตัวอย่างเช่น  $\Sigma 13$  หมายถึง ในช่วงของอะตอมที่อยู่บนระนาบของผลึก 2 ผลึกที่อยู่ติดกันนั้น จะมีอะตอมที่อยู่ในตำแหน่งเดียวกันเพียง 1 อะตอมในสำหรับทุกๆ 13 อะตอมดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 การตกตะกอนของโครเมียมคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นกับขอบเกรนส่วนใหญ่

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าขอบเกรนส่วนใหญ่ที่มีคาร์ไบด์ถูกจัดเป็นพวก HAB ในขณะที่ขอบเกรนที่ไม่มีคาร์ไบด์จัดเป็นพวก CSLB ทั้งนี้เนื่องจากขอบเกรนชนิด CSLB จะมีลักษณะเป็นขอบเกรนที่มีความเป็นระเบียบสูง และมีพลังงานต่ำกว่าขอบเกรนชนิด HAB ขอบเกรนชนิด CSLB มีความต้านทานต่อการตกตะกอนของคาร์ไบด์ และมีความต้านทานต่อการสูญเสียของโครเมียม ทำให้ขอบเกรนชนิดนี้น่าจะมีความต้านทานต่อ IGSCC มากกว่าขอบเกรนชนิด HAB ซึ่งยอมให้เกิดการตกตะกอนของคาร์ไบด์ และมีการสูญเสียโครเมียมได้ง่ายกว่า ดังนั้นสัดส่วนของจำนวนขอบเกรนชนิด CSLB ในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 น่าจะมีอิทธิพลกับความต้านทานต่อ IGSCC เพราะฉะนั้นการลดจำนวนของขอบเกรนชนิด HAB โดยเพิ่มขอบเกรนชนิด CSLB เข้าไปแทนก็จะทำให้เหล็กกล้าไร้สนิม 304 มีโอกาสเกิด IGSCC น้อยที่สุด หรือแทบจะไม่มีโอกาสเกิด IGSCC เลยในสิ่งแวดล้อมที่กัดกร่อน



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงการจัดเรียงตัวของ CSL ในแบบ  $\Sigma 13$

### 3.3 กระบวนการความร้อนเชิงกล

T. Watanabe [6] เป็นบุคคลแรกที่เสนอแนวความคิดที่จะควบคุม และออกแบบลักษณะของขอบเกรน (grain boundary design and control) ให้มีประสิทธิภาพต่อการต้านทานการกัดกร่อนสูงสุด (grain boundary optimization) โดยใช้กระบวนการความร้อนเชิงกล พบว่า ถ้าเราสามารถควบคุมชนิดของขอบเกรนได้ เราก็จะสามารถควบคุมคุณสมบัติของขอบเกรน (เช่น พลังงาน, การแพร่ และความต้านทาน เป็นต้น) ได้เช่นกัน ซึ่งจากงานวิจัยของ V. Randle [25] ได้นำเสนอกรรมวิธีที่สามารถเพิ่มสัดส่วนขอบเกรน CSL ชนิด  $\Sigma 3^n$  ในวัสดุที่มีค่าพลังงาน stacking-fault ต่ำเช่น ทองแดง นิกเกิล หรือ austenitic stainless steel ด้วยการผสมผสานระหว่างการอบอ่อน และความเครียดซึ่งสามารถที่จะจำแนกออกเป็น 4 ประเภทดังนี้

1) Iterative recrystallization เป็นกระบวนการที่ให้ความสำคัญกับการทำ recrystallization ซ้ำกันหลายครั้ง แต่ยังคงขนาดเกรนเล็ก และมี texture เหมือนเดิม [26] ตัวอย่างเช่น nickel-based alloy (Ni-16Cr-9Fe) ที่ผ่านการรีดเย็น 20% แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ  $1,000^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 นาที ทำซ้ำเช่นนี้ 3 ครั้ง จะช่วยเพิ่มปริมาณขอบเกรนชนิด  $\Sigma 3$  ขึ้น 47% และ  $\Sigma 9$  เพิ่มขึ้น 10% เช่นเดียวกันกับในโลหะทองแดงที่ผ่าน 20% deformation แล้วตามด้วยความร้อนที่  $750^{\circ}\text{C}$  นาน 5 นาที ทำซ้ำกัน 3 ครั้ง ก็จะช่วยเพิ่มปริมาณขอบเกรนชนิด  $\Sigma 3$  และ  $\Sigma 9$  เป็น 45% และ 7% ตามลำดับได้เช่นกัน [27]

2) One-step recrystallization เป็นกระบวนการที่ให้ deformation ระดับกลาง แล้วตามด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงในระยะเวลาสั้น เป็นผลให้ความหนาแน่นของ twin เพิ่มขึ้น ในขณะที่เกรนยังคงมีขนาดเล็ก ยกตัวอย่างเช่น การให้ 50% deformation แล้วตามด้วยความร้อนที่  $1,000^{\circ}\text{C}$  ในเวลา 1 นาทีกับโลหะทองแดงผสมพบว่า มีความหนาแน่น twin เพิ่มสูงกว่าการทำ multi-step treatment [27]

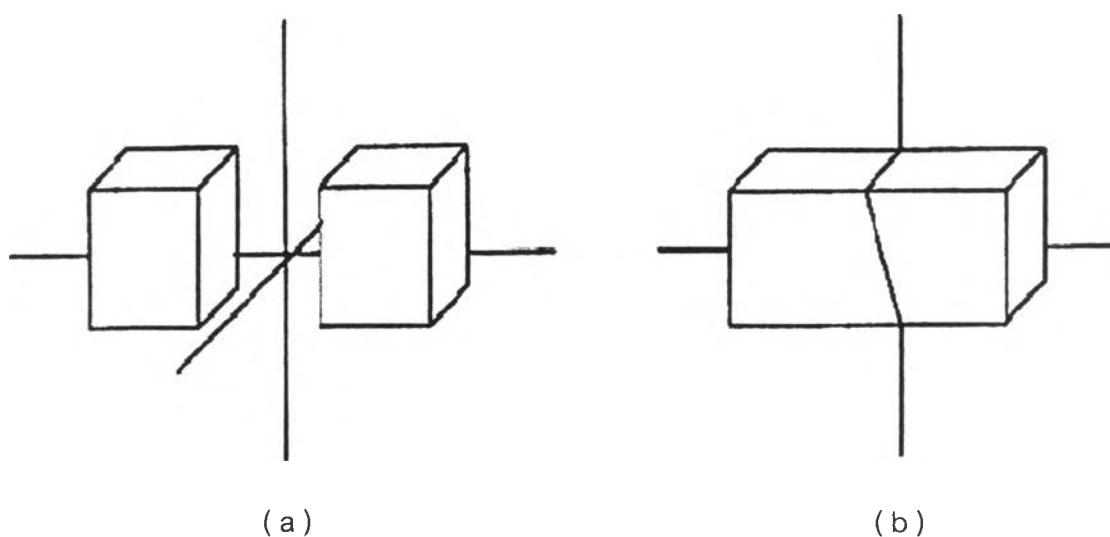
3) Iterative strain annealing เป็นกระบวนการที่ประยุกต์ Deformation ให้กับวัสดุเพียงเล็กน้อย (ไม่เกิน 6%) ซึ่งจะทำให้ปริมาณขอบเกรนชนิด  $\Sigma 3$  เพิ่มขึ้นได้ด้วยการอบให้ความร้อนในช่วงที่ไม่ทำให้เกิด recrystallization ถ้าทำกระบวนการนี้ซ้ำกัน 2 หรือ 3 ครั้ง จะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการทำเพียงครั้งเดียว ยกตัวอย่างเช่น ใน alloy 600 (Ni-16Cr-9Fe) ที่ผ่าน 2-5% deformation แล้วนำไปอบที่  $940^{\circ}\text{C}$  นาน 1-20 ชั่วโมง จะทำให้สัดส่วนปริมาณขอบเกรนชนิด  $\Sigma 3$  เพิ่มขึ้น 6-12% และ  $\Sigma 9$  เพิ่มขึ้น 5-12% [28] ซึ่งจะเห็นได้ว่าสัดส่วน  $\Sigma 3$  เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการอื่นๆ แต่จะให้ประสิทธิภาพสูงกับโลหะทองแดงซึ่งมีสัดส่วน  $\Sigma 3$  เพิ่มขึ้นถึง 67% ด้วยการกด 6% แล้วนำไปอบที่  $275^{\circ}\text{C}$  นาน 7 ชั่วโมง [29] ถึงแม้ว่ากระบวนการนี้จะทำให้สัดส่วนปริมาณ twin ลดลงเล็กน้อยในการอบขั้นแรก แต่ก็มีความจำเป็นต่อสัดส่วน CSL ที่จะเกิดขึ้นต่อมา

4) One-step strain annealing เป็นกระบวนการที่ผ่านการอบเพียงครั้งเดียว หลังจากการให้ความเครียดในปริมาณเล็กน้อย ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของลักษณะของโครงสร้างขอบเกรน ซึ่งแสดงให้เห็นจาก crystallographic alignment grain boundary plane ที่เข้าใกล้ลักษณะของ CSL มากขึ้น ตัวอย่างเช่น การให้ความเครียดแก่นิกเกิล 6% และนำไปอบให้ความร้อนจะทำให้ขอบเกรน CSL ชนิด  $\Sigma 3$  มีมุมของการจัดเรียงตัวเบี่ยงเบนไปเล็กน้อยเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการอบ เป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของ grain boundary plane [30]

ดังนั้นกระบวนการความร้อนเชิงกลที่เหมาะสมต่อการปรับเปลี่ยนชนิด และปริมาณของขอบเกรนในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ กระบวนการความร้อนเชิงกลที่เรียกว่า Strain Annealing (SA) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน และไม่ทำให้ขนาดของเกรนเปลี่ยนแปลงไป อีกทั้งยังใช้เวลาน้อยเมื่อเทียบกับกระบวนการความร้อนเชิงกลในแบบอื่น

### 3.4 กรรมวิธีตรวจสอบชนิด และลักษณะของขอบเกรน

การวิเคราะห์หาโครงสร้างของขอบเกรนเพื่อให้ได้ความเชื่อมั่นทางสถิติที่ดีนั้น จำเป็นต้องวิเคราะห์ขอบเกรนจำนวน 100 ถึง 300 ขอบเกรน จึงจะสามารถบอกลักษณะการกระจายชนิด และปริมาณของขอบเกรนที่น่าเชื่อถือได้ ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของขอบเกรน จำเป็นต้องหาลักษณะโครงสร้างการจัดเรียงตัวของผลึกที่ประกอบขึ้นเป็นขอบเกรนแล้วนำมาเปรียบเทียบ วิธีที่ใช้ในการเปรียบเทียบ จะใช้ภาพถ่ายจากอิเล็กตรอนดิฟแฟรกชัน (electron diffraction) ของผลึกแต่ละส่วนมาคำนวณมุม และแกนที่แตกต่างกันระหว่าง 2 ผลึก ซึ่งข้อมูลเชิงแกน และมุมนี้จะนำไปสู่ชนิดของขอบเกรน โดยในการถ่ายภาพอิเล็กตรอนดิฟแฟรกชันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) จะใช้เทคนิควิเคราะห์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นจากการกระเจิงกลับของอิเล็กตรอน (Electron Back-Scattering Diffraction Pattern: EBSP) ซึ่งข้อมูลที่ได้จากเทคนิค EBSP จะแสดงทิศทางการวางตัวของผลึกในแต่ละแนวแกนทั้ง 3 ซึ่งข้อมูลเชิงแกนนี้สามารถนำมาคำนวณหามุมสำหรับมุมผลึก 2 ผลึกเข้าหากันในแต่ละแนวแกนได้ ถ้ามุมที่ใช้ในการหมุมผลึกเข้าหากันอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ใน Coincidence Site Lattice Model (CSL model) แล้ว จะถือได้ว่าขอบเกรนที่อยู่ระหว่างผลึก 2 ผลึกที่หมุมเข้าหากันเป็นมุมดังกล่าวมีความเป็นระเบียบสูงโดย CSL model คือ โมเดลของขอบเกรนที่มีความเป็นระเบียบสูง ซึ่งประกอบไปด้วย 5 องศาประกอบ (5 degree of freedom) ของขอบเกรนคือ 3 แนวแกน ( X, Y และ Z) และ 2 ระนาบของขอบเกรน ( grain boundary plane) ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 โมเดลของ CSL ในรูปของ 3 แนวแกน (a) ผลึก 2 ผลึกที่อยู่ติดกันตรงขอบเกรนสามารถหมุมได้ตามแนวแกนทั้ง 3 แกน (b) ขอบเกรนที่เกิดจากผลึก 2 ผลึกที่อยู่ติดกันหมุมเข้าหากัน

การวิเคราะห์ CSL เพียงอย่างเดียว นั้น ไม่เพียงพอที่จะระบุชนิด และลักษณะของขอบเกรนที่ถูกต้องได้ เนื่องจากโมเดลของ CSL แสดงเพียง 3 degree of freedom ในแนวแกน แต่ไม่สามารถแสดงอีก 2 degree of freedom ซึ่งเป็นข้อมูลที่แสดงระนาบการจัดเรียงตัวของผลึกบนขอบเกรนได้ ดังนั้นจึงได้มีเทคนิคอื่นที่ใช้ในการวิเคราะห์ 2 degree of freedom ที่เหลือนี้ ซึ่งเมื่อรวมข้อมูลที่ได้อีกกับข้อมูลของ CSL ก็จะสามารถระบุชนิด และลักษณะของขอบเกรนได้แม่นยำมากขึ้น เทคนิคดังกล่าวได้แก่ การวัดลักษณะการกระจายตัวของมุม dihedral และการวัดลักษณะการเอียงของระนาบของขอบเกรน (grain boundary inclination)

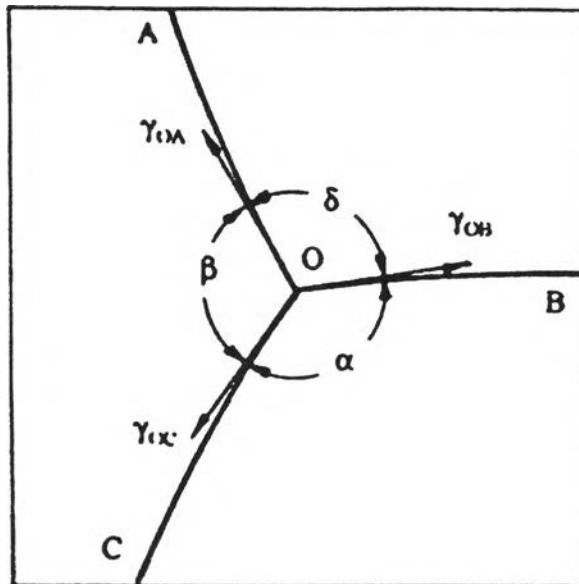
การวัดลักษณะการกระจายตัวของมุม dihedral คือการวัดมุม dihedral ของขอบเกรน 3 ขอบเกรนที่ตัดกัน ณ triple junction ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับพลังงานอิสระของขอบเกรน ดังแสดงในรูปที่ 3.4 และในสมการที่ 3.1

$$\gamma_a / \sin\alpha = \gamma_b / \sin\beta = \gamma_c / \sin\delta \quad (3.1)$$

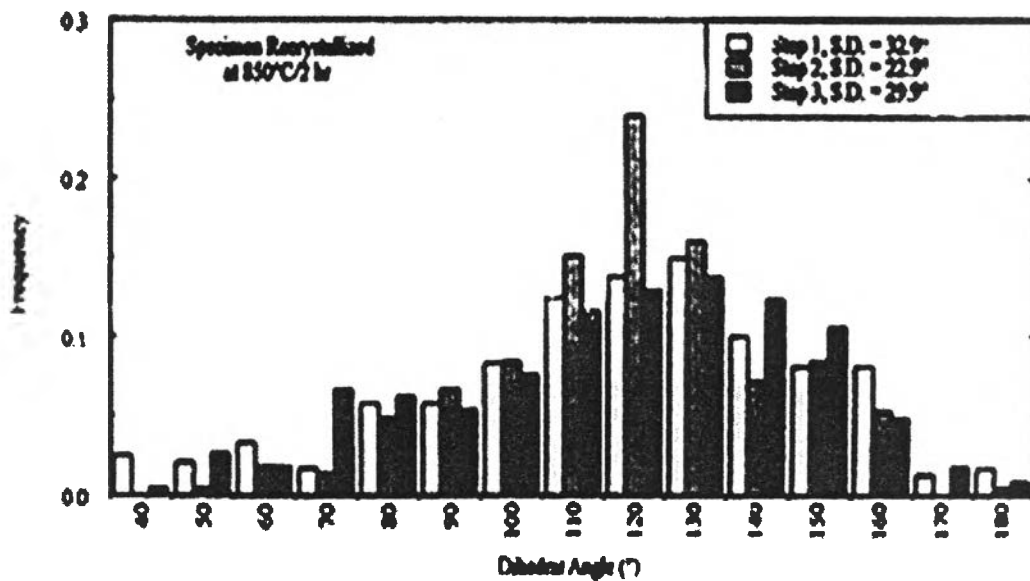
โดยที่  $\gamma_a$ ,  $\gamma_b$ , และ  $\gamma_c$  คือพลังงานขอบเกรนที่ตัดกัน ณ triple junction

$\alpha$ ,  $\beta$ , และ  $\delta$  คือมุมที่เกิดจากการตัดกันของขอบเกรนทั้ง 3 ขอบเกรน

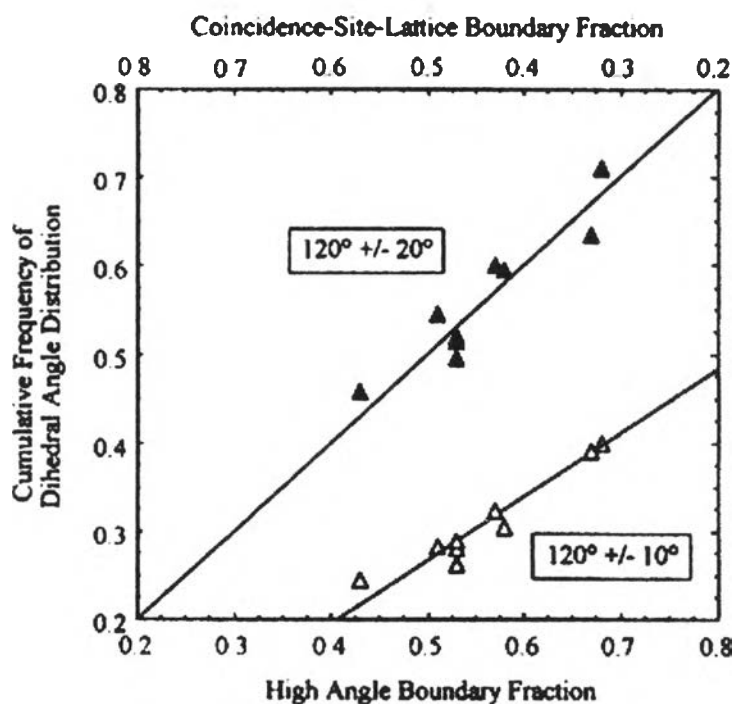
จากงานวิจัยของ V. Thaveeprungsriporn และคณะ [31] ได้ศึกษาลักษณะขอบเกรนของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ด้วยการวัดการกระจายลักษณะของมุม dihedral ณ triple junction ในรูปแบบของ Cumulative Frequency of Dihedral Angle (CFDA) พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่ผ่านกระบวนการความร้อนเชิงกลแบบ iterative strain annealing จะมีการกระจายของมุม dihedral ที่ 120 องศา มากกว่าบริเวณอื่นดังแสดงในรูปที่ 3.5 และในรูปที่ 3.6 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง CFDA รอบมุม  $120^\circ \pm 10^\circ$  และ  $120^\circ \pm 20^\circ$  กับสัดส่วนของขอบเกรน CSL และ HAB พบว่าค่า CFDA จะลดลงเมื่อสัดส่วนจำนวน CSL เพิ่มขึ้น หรือ HAB ลดลง



รูปที่ 3.4 มุม dihedral และพลังงานอิสระบนขอบเกรนที่เกิดขึ้น ณ triple junction



รูปที่ 3.5 ผลของกระบวนการ Iterative strain annealing ต่อการกระจายลักษณะของมุม dihedral ในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 [31]



รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง CFDA และชนิดขอบเกรนในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 [31]

ลักษณะการเอียงของระนาบของขอบเกรน เป็นกรรมวิธีในการวิเคราะห์ระนาบการจัดเรียงตัวของผลึกที่อยู่ระหว่าง 2 เกรน ซึ่งการเอียงของระนาบดังกล่าวนี้จะแสดงถึงพลังงาน และคุณสมบัติต่างๆของขอบเกรน กล่าวคือถ้าวัสดุมีการเอียงของระนาบต่างกัน ก็จะมีพลังงาน และคุณสมบัติอื่นๆบนขอบเกรนต่างกันด้วย ซึ่งระนาบการจัดเรียงตัวของผลึกที่อยู่ระหว่างเกรน 2 เกรนนี้แบ่งออกเป็น Symmetrical Tilt Boundary (STB), Asymmetrical Tilt Boundary (STB) และ Twist boundary (TWB) ยกตัวอย่างเช่น ในขอบเกรนชนิด  $\Sigma 3$  ATB จะมีพลังงานต่ำกว่าระนาบ (211) ของ STB [32] จากงานวิจัยของ M. Caul และคณะ [33] ได้ตรวจวัดการเอียงของระนาบการจัดเรียงตัวของผลึกที่อยู่ระหว่าง 2 เกรนในเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติกด้วยวิธี serial section technique พบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ  $800^{\circ}\text{C}$  จะมีการเอียงของระนาบการจัดเรียงตัวของผลึกในแนวที่ตั้งฉากกับ free surface น้อยกว่าที่  $700^{\circ}\text{C}$  เป็นผลให้พลังงานขอบเกรนของ  $800^{\circ}\text{C}$  มีค่าต่ำกว่าที่  $700^{\circ}\text{C}$