



รายงานการวิจัย

การผลิตและการศึกษาสมบัติของผลึกเดี่ยว $TiAl_3X$ Intermetallic
(The Making and Studying of $TiAl_3X$ Intermetallic)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ แม่นยำ

สาขาวิชาฟิสิกส์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

Dr. Glyn Taylor

Department of Material, University of Oxford, UK.

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2541

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กันยายน 2545

กิตติกรรมประกาศ

โครงการ การผลิตและการศึกษาสมบัติของผลึกเดี่ยว $TiAl_3X$ Intermetallic ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2541 ผู้วิจัยขอขอบคุณ Professor Paul Munroe ผู้อำนวยการ Electron Microscope Unit, University of New South Wales, Australia ที่อำนวยความสะดวกและอนุญาตให้ใช้อุปกรณ์การศึกษาทางด้าน electron microscopy

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีรวมทั้งการทดสอบความแข็งแรงระดับไมครอนของผลึกสารประกอบของแข็ง $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$ ที่ผลิตโดยวิธีการหลอมแบบอาร์ค โครงสร้างแบบ tetragonal ของ $TiAl_3$ ได้เปลี่ยนไปเป็นแบบลูกบาศก์ชนิด $L1_2$ โดยการเติมธาตุ Mn ในปริมาณเท่ากับ 10 atomic% และมีอนุภาคเฟสสองเกิดขึ้นโดยที่อนุภาคเหล่านี้มีการวางตัวในทิศทางที่แน่นอน นอกจากนั้นยังมีอนุภาคอะลูมินาและรูพรุนปนอยู่ด้วย และพบว่ามี dislocations ที่วางตัวอยู่บนระนาบ {111} ของผลึกที่มี Burgers vector ในทิศ $\langle 110 \rangle$ และบาง dislocations มีการแยกตัวออกเป็น superpartial dislocations สองอันที่แยกจากกันโดย anti phase boundary (APB)

Abstract

The microstructure, chemical composition of the phases together with the micro-hardness of $\text{Al}_{65}\text{Ti}_{25}\text{Mn}_{10}$ intermetallic obtained by arc-melting, was studied. The tetragonal TiAl_3 phase is transformed by the addition of 10 atomic% Mn to the cubic L1_2 type with a small amount of second phase. The second phases align along a particular direction in the matrix. Aluminium oxide particles and pores were observed also. Dislocations were observed in the arc-melted alloy. The dislocations lie on a $\{111\}$ plane and some of the dislocations dissociated with a Burgers vector extended in two superpartials separated by anti phase boundary (APB).

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	
2.1 การทำสารประกอบของแข็ง $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$	3
2.2 การศึกษาโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติอื่นๆ ของผลึกสารประกอบ $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$	3
บทที่ 3 ผลการทดลอง	
3.1 โครงสร้างของ $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$	4
3.2 องค์ประกอบทางเคมี	8
3.3 สมบัติของ dislocations	11
3.4 อภิปรายผล	13
บทที่ 4 สรุปผลการวิจัย	16
บรรณานุกรม	17
ประวัติผู้วิจัย	18

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของ matrix และ second phase

หน้า

9

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM แสดงอนุภาคเฟสสอง	4
รูปที่ 2 ภาพถ่าย TEM แสดงอนุภาคอะลูมินา	5
รูปที่ 3 ภาพถ่าย TEM แสดง selected area diffraction pattern จาก matrix	6
รูปที่ 4 ภาพถ่าย TEM แสดง selected area diffraction pattern จาก matrix และ อะลูมินา โดยใช้เลขดัชนีของ diffracted spots เฉพาะที่เกิดจาก matrix เท่านั้น ($B_{\text{matrix}} = [111]$ และ $B_{\text{alumina}} = [112]$)	6
รูปที่ 5 X-ray diffraction pattern ของสาร	7
รูปที่ 6 X-ray diffraction pattern บริเวณมุม $2\theta = 67, 80$ และ 85 องศา	7
รูปที่ 7 ภาพถ่าย SEM แสดงอนุภาคเฟสสอง โดยใช้เทคนิค (a) secondary electron และ (b) back scattering electron modes	9
รูปที่ 8 องค์ประกอบทางเคมีของ matrix และ second phase หมายเลข 1 และ 3	10
รูปที่ 9 X-Ray mapping ของธาตุ (a) Mn, (b) Al และ (c) Ti โดยบริเวณสีแดง แสดงความเข้มข้นของธาตุสูงสุดและบริเวณสีม่วงมีความเข้มข้นน้อยที่สุด (ดูสเกลแถบสีทางด้านขวาสุดของภาพ)	10
รูปที่ 10 แสดง TEM mapping ของธาตุ (a) Al, (b) O, (c) Ti และ (d) Mn สำหรับอนุภาคอะลูมินาที่แสดงในรูปที่ 2	11
รูปที่ 11 ภาพถ่าย SEM แสดงรอยแตก (เส้นสีดำที่ขอบด้านซ้าย)	12
รูปที่ 12 ภาพถ่าย TEM bright field แสดง dislocations ($B = [001]$)	12
รูปที่ 13 ภาพถ่าย TEM แสดง dislocations ใน (a) bright field และ (b) dark field ($B = [001]$)	13
รูปที่ 14 ภาพถ่าย TEM bright field แสดง dislocations ที่เป็นเส้นโค้ง ($B=[112]$)	13
รูปที่ 15 แสดงโครงสร้าง unit cell ของ (a) $L1_2\text{-Ti(Al,Mn)}_3$ และ (b) $DO_{22}\text{-TiAl}_3$	15
รูปที่ 16 แสดงการเรียงตัวของอะตอมในระนาบ (111) ที่อยู่ติดกัน ของโครงสร้างแบบ AB_3 เช่น TiAl_3	15

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันการศึกษาวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์ถูกแบ่งออกเป็นสาขาย่อยต่างๆ หลายสาขา ตามสมบัติของวัสดุเหล่านั้น เช่น โลหะผสม (alloy) เซรามิกส์ (ceramics) คอมโพสิท (composite) เป็นต้น นอกจากนั้น ยังมีมีการศึกษาค้นคว้าทางด้านนี้เพิ่มขึ้นตลอดเวลาเพื่อให้ได้วัสดุใหม่ๆ ที่มีสมบัติพิเศษเหนือกว่าวัสดุที่ใช้อยู่เดิมในทุกๆ ด้าน ซึ่งอุตสาหกรรมหรือเทคโนโลยีสมัยใหม่ที่เกิดขึ้นทุกวันนี้ล้วนมีพื้นฐานมาจากการค้นพบหรือใช้ประโยชน์จากวัสดุใหม่แทบทั้งสิ้น

Intermetallic เป็นวัสดุใหม่อีกประเภทหนึ่งที่กำลังเป็นที่สนใจอย่างมากในปัจจุบัน (Yamaguchi และคณะ, Zhang และคณะ, และ Southoff) เกิดจากธาตุตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมาผสมกันในอัตราส่วนที่เหมาะสมค่าหนึ่ง และทำให้เกิดโลหะผสมใหม่ที่มีโครงสร้างและสมบัติแตกต่างออกไปจากธาตุเดิม ทำให้วัสดุใหม่ที่ได้มีความแข็งแรงทนทาน ทนต่ออุณหภูมิสูงๆ ได้ นั่นคือมีจุดหลอมเหลวที่สูงมาก แต่มีน้ำหนักเบาเนื่องจากมีความหนาแน่นน้อย อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ intermetallic จะมีสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่างตามที่กล่าวมา แต่ก็มีสมบัติที่ไม่เป็นที่พึงพอใจคือ มีความเปราะสูง ทำให้ไม่สามารถนำมาตัดแปลงขึ้นรูปตามที่ต้องการได้ จึงเป็นอุปสรรคต่อการนำไปใช้ในทางอุตสาหกรรม ดังนั้นจึงได้มีการวิจัยเพื่อแก้ปัญหานี้กันอย่างแพร่หลายทั้งในยุโรป อเมริกาเหนือ และญี่ปุ่น นอกจากนั้นยังมีการค้นหา intermetallics ใหม่ๆ ที่มีสมบัติพิเศษอื่นๆ ขึ้นไป และในการศึกษาจำเป็นที่จะต้องศึกษาตั้งแต่สมบัติพื้นฐาน ซึ่งได้แก่โครงสร้างและองค์ประกอบในระดับจุลภาค

$TiAl_3$ เป็น intermetallic ระบบหนึ่งที่นักวิทยาศาสตร์สนใจและได้มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน $TiAl_3$ นั้นมีโครงสร้างแบบ DO_{22} มักจะ deform โดยการเกิด twinning และมีสมบัติที่เปราะมาก อย่างไรก็ตามมีนักวิทยาศาสตร์ (Kumar และ Brown, Schneibel และคณะ) อ้างว่า ถ้าเพิ่มธาตุ transition ให้แก่ $TiAl_3$ จะทำให้โครงสร้างเปลี่ยนไปเป็นแบบ $L1_2$ ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ cubic คล้ายๆ กับ Ni_3Al แต่การศึกษาโดยการเพิ่มธาตุ transition ให้แก่ $TiAl_3$ นั้นยังมีน้อยมา

ดังนั้นโครงการนี้จึงเป็นการศึกษาโครงสร้างและสมบัติพื้นฐานของ $TiAl_3X$ โดย X เป็นธาตุ transition โครงการนี้จะใช้ธาตุ X เป็น Mn ซึ่งคาดว่าในการเติม Mn ในปริมาณที่พอเหมาะจะทำให้โครงสร้างของระบบ $TiAl_3$ เปลี่ยนจาก DO_{22} ไปเป็น $L1_2$ ซึ่งน่าจะมีความเปราะน้อยกว่าแบบ DO_{22} เพราะมี slip systems มากกว่าเนื่องจากมีสมมาตร (symmetry) สูง

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อผลิตผลึกของ $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$
2. เพื่อศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี รวมทั้งกำหนดสมบัติของ dislocations ใน $L1_2$ Mn-stabilized $TiAl_3$
3. ศึกษาวิจัยเพื่อค้นคว้าและปรับปรุงวัสดุใหม่ที่มีสมบัติพิเศษที่ต่างไปจากวัสดุเดิม

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

เนื่องจากเกิดความล่าช้าในการสร้างเครื่องปลูกผลึกแบบ Floating zone โดยใช้ระบบ induction heating ของผู้วิจัยที่ภาควิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ และของผู้ร่วมวิจัยที่ Department of Material, University of Oxford, U.K. ดังนั้นการวิจัยจึงจำกัดอยู่เฉพาะการศึกษาสมบัติของผลึกสารประกอบ $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$ ที่ผลิตโดยวิธีการหลอมแบบอาร์คเท่านั้น ซึ่งสารประกอบดังกล่าวออกมาในรูปของ ingot ซึ่งเป็น polycrystalline ที่ประกอบไปด้วยผลึกเดี่ยว (single crystals) หลายอันรวมกัน

อย่างไรก็ตามเนื่องจากการวิเคราะห์หาโครงสร้างและการวิเคราะห์ทางเคมีนั้นกระทำโดยใช้วิธี electron microscopy ซึ่งเป็นการศึกษาในบริเวณที่เล็กมากบนสารตัวอย่างในระดับ ไมครอนลงไปซึ่งเล็กกว่าขนาดของผลึกเดี่ยวที่เป็นองค์ประกอบของ ingot ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าผลการศึกษานี้เป็นผลการศึกษาสมบัติของผลึกเดี่ยวของสารประกอบ $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$ ทั้งนี้เนื่องจากการศึกษาผลึกเดี่ยวที่เป็นองค์ประกอบของ polycrystalline ใน $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$ ingot ซึ่งถ้าใช้ผลึกที่ผลิตโดยวิธี induction heating ก็จะได้ผลการทดลองเช่นเดียวกันยกเว้นสมบัติเชิงกล (mechanical property) และเชิงไฟฟ้า (electrical property) ที่จะต่างกันระหว่างผลึกเดี่ยวและ polycrystalline แต่ไม่อยู่ในขอบเขตของงานวิจัยนี้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- ในระยะสั้น
1. รู้สมบัติต่างๆ เกี่ยวกับ $L1_2$ Mn-stabilized $TiAl_3$ intermetallic
 2. ส่งเสริมให้มีการทำวิจัยพื้นฐานทางด้าน intermetallics ให้เกิดขึ้นในประเทศ
 3. ส่งเสริมให้มีการทำวิจัยร่วมระหว่างนักวิทยาศาสตร์ภายในประเทศกับต่างประเทศ
 4. ส่งเสริมการผลิตผลงานการวิจัยทางด้านนี้ไปตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

- ในระยะยาว
1. พัฒนาและคิดค้นวัสดุใหม่ที่มีคุณภาพพิเศษกว่าวัสดุทั่วไป ไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ ที่เหมาะสม
 2. ลดการขาดดุลการค้าที่จะนำเทคโนโลยีทางด้านนี้เข้าสู่ประเทศในอนาคตต่อไป

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

วิธีดำเนินการวิจัย

การดำเนินงานจะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้คือ

2.1 การทำสารประกอบของแข็ง $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$

สารประกอบ Al-25at%Ti-10at%Mn ขนาดประมาณ $20 \times 40 \times 60 \text{ mm}^3$ ได้ตั้งชื่อและสั่งทำจากบริษัท TIMET UK Limited ประเทศอังกฤษ โดยให้ทำการหลอมแบบอาร์ค (arc-melting) 3 ครั้งเพื่อให้เกิดการผสมกันอย่างกลมกลืนและลดการแตกร้าว (cracking)

2.2 ศึกษาโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติอื่นๆ ของผลึกสารประกอบ $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$

การศึกษาโครงสร้างและสมบัติ dislocations ของสารกระทำโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ TEM ยี่ห้อ Philips CM200 และ Jeol 2010 และมีการศึกษาโดยใช้เครื่อง x-ray diffractometer เพื่อยืนยันสมบัติโครงสร้างของสาร

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ SEM ยี่ห้อ Jeol 840 และ Hitachi S4500 ถูกนำมาใช้ศึกษาโครงสร้างพื้นผิวของสาร

ส่วนการวิเคราะห์ทางเคมีนั้นกระทำโดยเทคนิค wave-length dispersive spectrometry (WDS) โดยใช้เครื่อง Cameca SX50 Microprobe Analyzer

การทดสอบสมบัติทางกายภาพนั้นกระทำโดยการทดสอบ Vickers micro-hardness โดยใช้มวลขนาด 300 กรัม

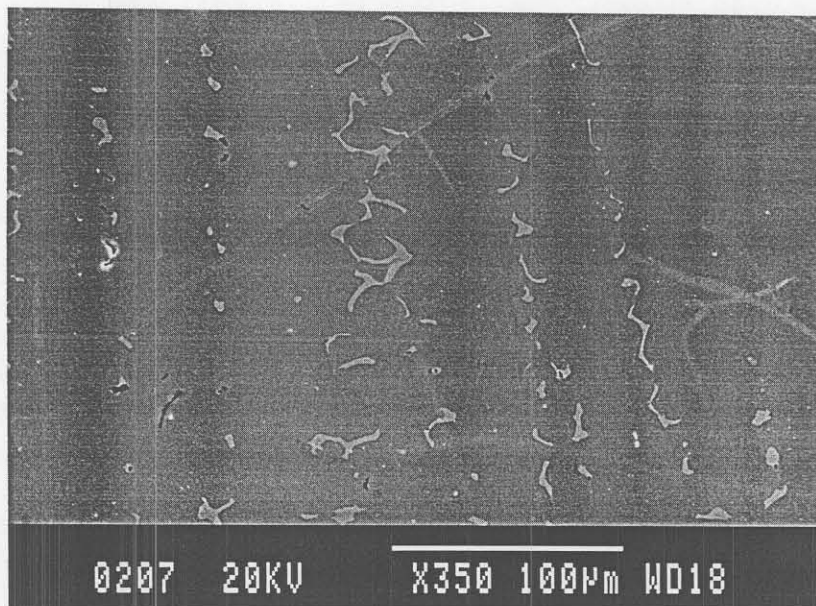
สารตัวอย่าง (samples) ที่ใช้ศึกษาโดย TEM นั้นเตรียมโดยวิธี electropolishing โดยใช้สารเคมีผสมระหว่าง 20% กรดไนตริก และ 80% เมทานอล ที่อุณหภูมิประมาณ 250 เคลวิน และความต่างศักย์ไฟฟ้า 10 โวลต์

บทที่ 3

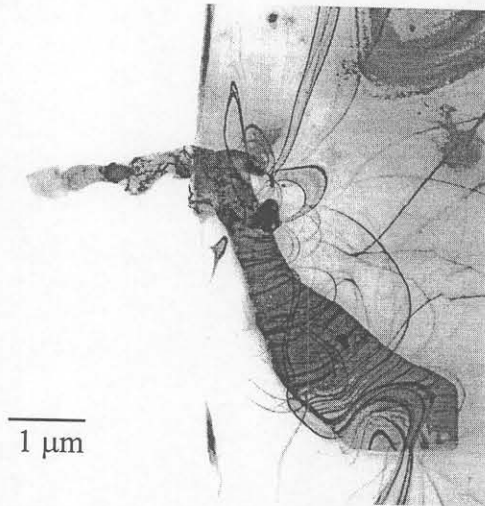
ผลการทดลอง

3.1 โครงสร้างของ $Al_{65}Ti_{25}Mn_{10}$

รูปที่ 1 เป็นภาพถ่ายโดยกล้อง SEM แสดงโครงสร้างขนาดเล็กของสารหลังการหลอมเข้าด้วยกันแบบอาร์ค จะเห็นว่ามีเฟสสอง (second phase) ปรากฏในลักษณะเป็น dendrite และมีการเรียงตัวในทิศทางที่แน่นอน เส้นสีขาวที่ปรากฏบนภาพดูเหมือนจะเป็นอีกเฟสหนึ่งนั้นจริงๆ แล้วเป็นเพียงภาพหลอกที่เกิดขึ้นในกระบวนการสร้างภาพของ SEM และจะหายไปถ้าถ่ายภาพโดยใช้ back scattering mode ของ SEM อย่างไรก็ตามขณะนี้ยังไม่สามารถวิเคราะห์ได้ว่าเฟสสองที่ปรากฏนั้นเป็นสารประกอบอะไรถึงแม้จะทำการวิเคราะห์โดย x-ray diffraction (XRD) ก็ตาม ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากอัตราส่วนของเฟสสองที่เกิดขึ้นนั้นยังมีน้อยเกินไปจนไม่ทำให้เกิด peaks ในการวิเคราะห์โดย XRD แต่จากการศึกษาโดยผู้วิจัยอื่นๆ เช่น โดย Nakayama และ Mabuchi, และ Mabuchi และคณะ โดยใช้อัตราส่วนของสารประกอบที่ใกล้เคียงกับที่ใช้ในงานวิจัยนี้พบว่าเฟสสองที่เกิดขึ้นนั้นเป็น Al_8Mn_5 นอกจากนี้เฟสสองนี้แล้วยังมีอนุภาคอะลูมินาเกิดขึ้นด้วยดังแสดงในรูปที่ 2 (ดูคำอธิบายการวิเคราะห์อนุภาคอะลูมินาข้างล่าง) จากรูปที่ 1 จะเห็นว่าสารประกอบที่เป็น matrix นั้นมีความพรุน (pores) อยู่พอสมควรซึ่งเป็นผลมาจากการหดตัวที่เกิดขึ้นในขณะที่เกิดกระบวนการแข็งตัว (solidification shrinkage)



รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM แสดงอนุภาคเฟสสอง

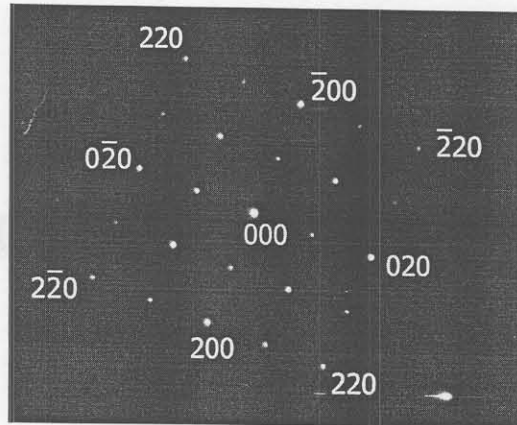


รูปที่ 2 ภาพถ่าย TEM แสดงอนุภาคอะลูมินา

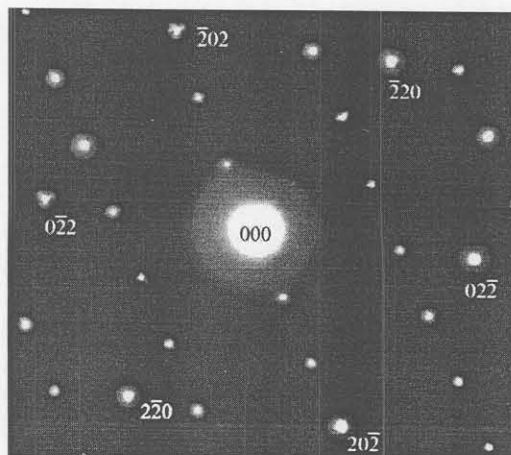
สำหรับการกำหนดโครงสร้างของสารประกอบที่เป็น matrix โดยใช้ทั้ง XRD และกล้องจุลทรรศน์แบบ TEM นั้นพบว่าโครงสร้างเป็นแบบ face center cubic (f.c.c.) รูปที่ 3 แสดงภาพ TEM diffraction pattern ที่เกิดจากโซน (zone axis) [001] ของ matrix จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเป็น diffraction pattern ของสารที่มีโครงสร้างแบบ f.c.c. โดยเฉพาะอย่างยิ่งภาพนี้ยังแสดงตำแหน่งของ diffraction spots (จุดที่ไม่ได้ใส่เลขดัชนี) ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเป็นสารประกอบของแข็ง (solid state compound) ที่มีการเรียงตัวกันของอะตอมอย่างเป็นระเบียบระหว่างอะตอมของ Ti และอะตอมของ Al หรือบางครั้งเรียกว่าเป็น ordered alloy (ดูการอธิบายเพิ่มในบทที่ 4) จุดเหล่านี้เป็นตำแหน่งที่เกิดจาก ordered $L1_2$ (f.c.c.) unit cell ซึ่งปกติจะไม่เกิดขึ้นถ้าเป็นสารที่มีโครงสร้างแบบ f.c.c. ธรรมดาที่เป็น disordered alloy โดยจะมีเฉพาะจุด diffraction หลักคือจุดที่ใส่เลขดัชนีในภาพนี้เท่านั้น ส่วนรูปที่ 4 แสดงภาพ TEM diffraction pattern ที่เกิดจาก matrix และ อนุภาคอะลูมินา เป็นภาพที่เกิดจากโซน [111] ของ matrix โดยได้ใส่เลขดัชนีสำหรับ diffraction spot ที่เกิดจาก matrix ไว้ด้วย ส่วนจุดอื่นๆ ที่ไม่ได้ใส่เลขดัชนีนั้นเป็น diffraction spot ที่เกิดจากโซน [112] ของอนุภาคอะลูมินาที่มีโครงสร้างแบบ f.c.c. จากรูปนี้จะเห็นว่าทั้ง matrix และอนุภาคอะลูมินามีการจัดเรียงตัวที่สัมพันธ์กันในทิศทางที่แน่นอน

รูปที่ 5 แสดงผลการศึกษาโดย XRD จะเห็นว่า peak ที่ได้เป็นผลมาจากการที่ matrix มีโครงสร้างแบบ $L1_2$ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาโดยวิธี electron microscopy ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว จากรูปนี้แสดงว่าอาจจะมี peak ของเฟสสองที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 67 80 และ 85 องศา อย่างไรก็ตามการศึกษาโดย XRD บริเวณดังกล่าวไม่ได้แสดง peak ของเฟสสองอย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของเฟสสองต่อปริมาตรของ matrix มีค่าน้อยเกินไป จากการคำนวณค่า lattice parameter ของ $L1_2$ matrix โดยใช้ผลจากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่ามีค่าเท่ากับ 3.955 Å ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการศึกษาโดย Seung และคณะ ที่ศึกษาระบบ $TiAl_3$

จากผลการศึกษาโดยวิธี electron microscopy และวิธี XRD แสดงว่าเราสามารถเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ $TiAl_3$ จาก tetragonal ไปเป็น cubic ได้โดยการเพิ่มธาตุ Mn ในอัตราส่วนที่ได้กล่าวมาแล้ว

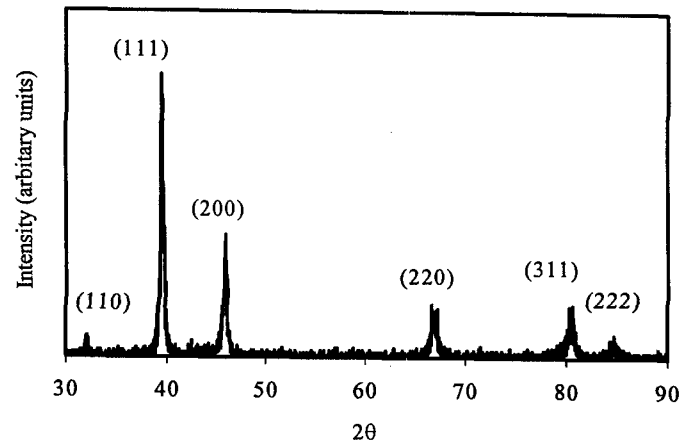


รูปที่ 3 ภาพถ่าย TEM แสดง selected area diffraction pattern จาก matrix

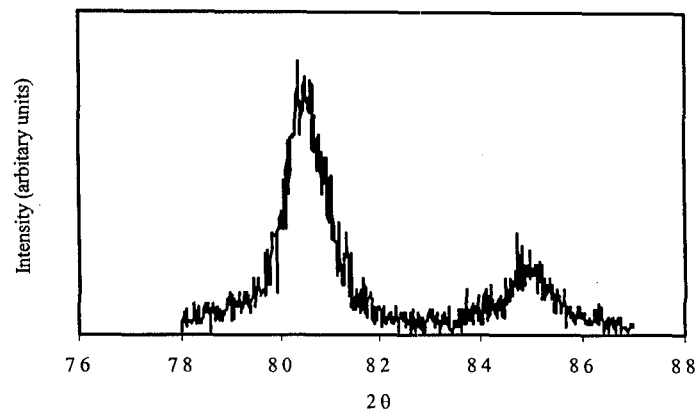
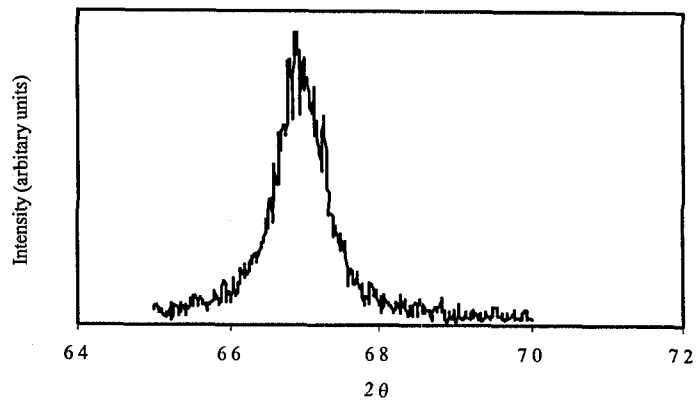


รูปที่ 4 ภาพถ่าย TEM แสดง selected area diffraction pattern จาก matrix และ อะลูมินา โดยใส่เลขดัชนีของ diffracted spots เฉพาะที่เกิดจาก matrix เท่านั้น

$$(B_{\text{matrix}} = [111] \text{ และ } B_{\text{อะลูมินา}} = [112])$$



รูปที่ 5 X-ray diffraction pattern ของสาร



รูปที่ 6 X-ray diffraction pattern บริเวณมุม $2\theta = 67, 80$ และ 85 องศา

3.2 องค์ประกอบทางเคมี

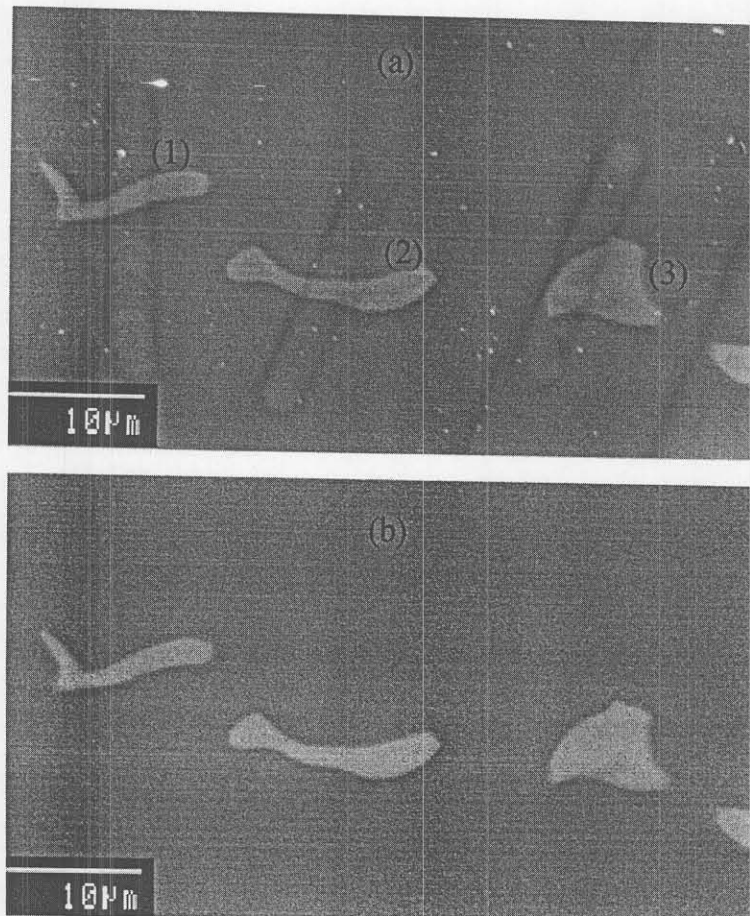
ตารางที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของ matrix และอนุภาคเฟสสองโดยใช้ Cameca SX50 Microprobe โดยค่าที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ยที่วัดจาก matrix และจากอนุภาคเฟสสองหลายๆ อนุภาค จะเห็นว่า matrix มีส่วนผสมของ Ti ประมาณ 29 at% ซึ่งมากกว่าที่กำหนดเอาไว้ แต่ส่วนผสมของ Al ประมาณ 63 at% และ Mn ประมาณ 8 at% ซึ่งน้อยกว่าที่กำหนดไว้ แสดงให้เห็นว่าธาตุเหล่านี้ อาจจะไม่ผสมกันอย่างกลมกลืน

รูปที่ 7(a) และ 7(b) แสดงภาพที่ได้จาก SEM ที่กำลังขยายสูงขึ้นไปของอนุภาคเฟสสองที่แสดงในรูปที่ 1 เป็นภาพที่เกิดจาก SEM secondary และ back-scattered electron images ตามลำดับ ร่องรอยที่เห็นในรูปที่ 7(a) เป็นผลมาจาก damage ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการวิเคราะห์โดยใช้ Cameca SX50 Microprobe ทั้งนี้เนื่องจากสารตัวอย่าง (sample) ที่ใช้ในการวิเคราะห์นั้นถูก coat ด้วยธาตุคาร์บอน ตัว coat นี้เองที่ถูกทำลายในระหว่างการทำ beam scan ขนาดของ beam ที่ใช้เท่ากับ $0.5\ \mu\text{m}$ และใช้ step เท่ากับ $0.7\ \mu\text{m}$ ในการ scan แต่ละครั้งจะกระทำประมาณ 40 จุด รูปที่ 8(a) และ 8(b) แสดงตัวอย่างของปริมาณธาตุต่างๆ ที่เป็นองค์ประกอบของ matrix และของอนุภาคเฟสสองหมายเลข 1 และ 3 ในรูปที่ 7(a) จะเห็นว่าโดยทั่วไปองค์ประกอบที่เป็น Al ของอนุภาคเฟสสองมีค่าค่อนข้างคงที่ ประมาณ 62 at% ซึ่งน้อยกว่าของ matrix เล็กน้อยที่ประมาณ 63 at% แต่จะเห็นว่าองค์ประกอบที่เป็น Ti และ Mn มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากระหว่าง matrix และของอนุภาคเฟสสอง จะเห็นว่าองค์ประกอบที่เป็น Mn เริ่มจากประมาณ 8 at% และเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเข้าใกล้อนุภาคเฟสสองและเพิ่มสูงขึ้นเป็นประมาณ 35 at% ภายในอนุภาคเฟสสอง แต่การเปลี่ยนแปลงเป็นไปในทิศทางกันข้ามสำหรับองค์ประกอบที่เป็น Ti โดยเริ่มจากประมาณ 29 at% และลดลงเล็กน้อยเมื่อเข้าใกล้อนุภาคเฟสสองและลดต่ำลงเหลือประมาณ 3 at% ภายในอนุภาคเฟสสอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า Al-Mn นั้นมีโอกาสที่จะรวมกันแล้วเกิดเป็นอนุภาคเฟสสองมากกว่าระหว่าง Ti-Mn หรือ Al-Ti

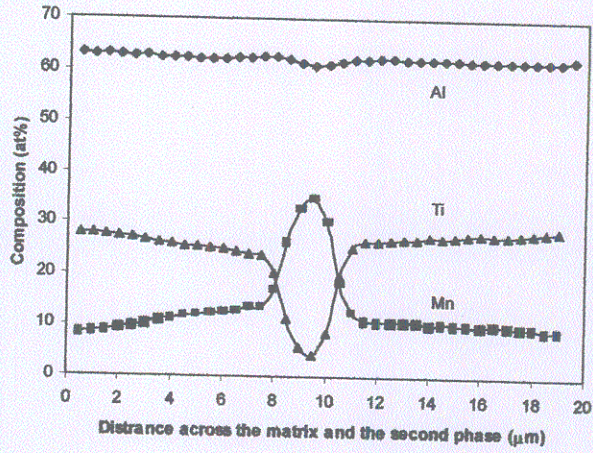
รูปที่ 9 แสดงแผนที่ธาตุองค์ประกอบในบริเวณที่แสดงในรูปที่ 7 โดยใช้เทคนิค x-ray mapping ของเครื่อง Cameca SX50 Microprobe analyzer สเกลสีที่อยู่คอลัมน์ทางขวามือของภาพใช้แสดงความเข้มสัมพัทธ์ของแต่ละธาตุ โดยที่สีแดงจะมีความเข้มสัมพัทธ์ของธาตุนั้นๆ มากที่สุดและสีม่วงมีความเข้มสัมพัทธ์น้อยที่สุด จากรูปที่ 9(c) จะเห็นว่าอนุภาคเฟสสองมีองค์ประกอบของธาตุ Ti น้อยมาก แต่บริเวณที่อยู่ไกลออกไปจากอนุภาคจะมีความเข้มสัมพัทธ์ของธาตุ Ti สูงขึ้น ในขณะที่ความเข้มสัมพัทธ์ของธาตุ Al ค่อนข้างที่จะแตกต่างกันที่บริเวณต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 9(b) ส่วนธาตุ Mn นั้นส่วนใหญ่จะอยู่ในอนุภาคเฟสสองและลดลงอย่างมากภายนอกอนุภาค แต่มีค่าคงที่ที่บริเวณห่างออกไปจากอนุภาคประมาณ $10\ \mu\text{m}$ ดังแสดงในรูปที่ 9(a)

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของ matrix และ second phase

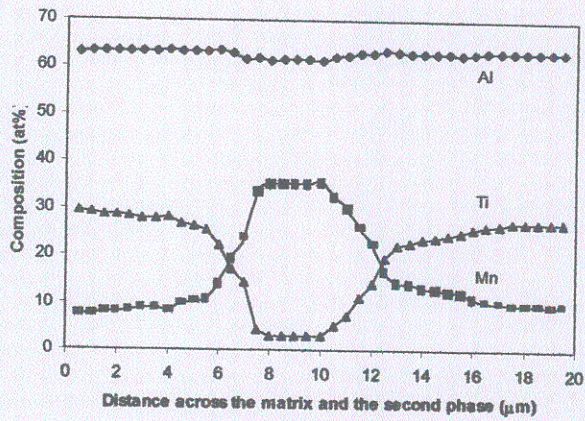
สาร	ธาตุ	องค์ประกอบ
Ti ₂₅ Al ₆₅ Mn ₁₀	Ti	29.2
	Al	62.8
	Mn	8.1
Second phase particles	Ti	3.1
	Al	61.6
	Mn	35.3



รูปที่ 7 ภาพถ่าย SEM แสดงอนุภาคเฟสสอง โดยใช้เทคนิค (a) secondary electron และ (b) back scattering electron modes

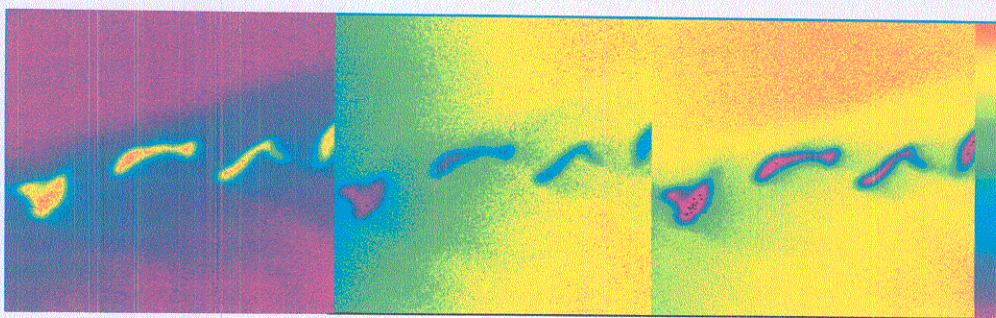


(a) อนุภาคหมายเลข 1



(b) อนุภาคหมายเลข 3

รูปที่ 8 องค์ประกอบทางเคมีของ matrix และ second phase หมายเลข 1 และ 3



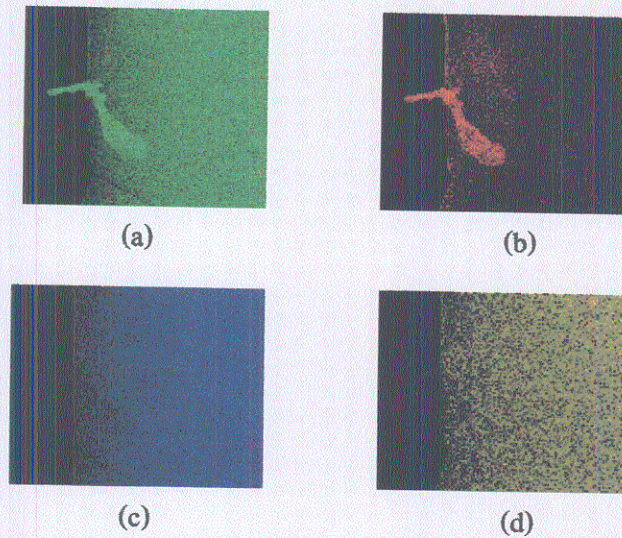
(a)

(b)

(c)

รูปที่ 9 X-Ray mapping ของธาตุ (a) Mn, (b) Al และ (c) Ti โดยบริเวณสีแดงแสดงความเข้มข้นของธาตุสูงสุดและบริเวณสีม่วงมีความเข้มข้นน้อยที่สุด (ดูสเกลแถบสีทางด้านขวาสุดของภาพ)

รูปที่ 10 แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุ Al, O, Ti และ Mn ของอนุภาคอะลูมินาที่แสดงในรูปที่ 2 โดยใช้เทคนิค TEM x-ray mapping จะเห็นว่าอนุภาคเหล่านี้มีความเข้มข้นของ Al และ O สูงมากดังแสดงในรูปที่ 10(a) และ 10(b) ตามลำดับ

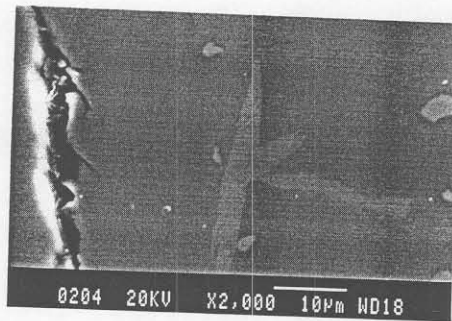


รูปที่ 10 แสดง TEM mapping ของธาตุ (a) Al, (b) O, (c) Ti และ (d) Mn สำหรับอนุภาคอะลูมินาที่แสดงในรูปที่ 2

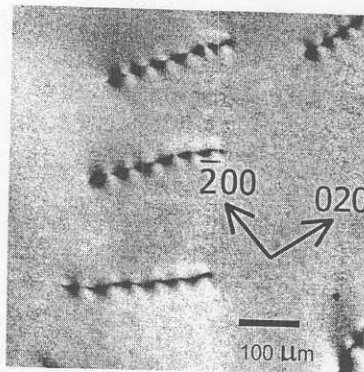
3.3 สมบัติของ dislocations

ถึงแม้ว่าสารที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้จะไม่ถูกทดสอบโดยการ deformation แต่ก็มี dislocations ปรากฏให้เห็นใน TEM samples คล้ายกับผลการศึกษาใน deformed sample โดย Douin และคณะ และ Fukunaga และคณะ การเกิด dislocations เหล่านี้อาจเนื่องมาจาก 2 สาเหตุได้แก่ 1). เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการ solidification หรือ 2). เกิดขึ้นในระหว่างการเตรียม TEM samples อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาโดยรอบคอบตามเหตุผลข้างล่างนี้แล้วทำให้เชื่อได้ว่า dislocations เหล่านี้เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเกิด solidification ทั้งนี้เนื่องจากพบว่ามียรอยแตก (cracks) ปรากฏให้เห็นในสารที่เป็น ingot ถึงแม้ว่าจะถูกหลอมซ้ำถึง 3 ครั้งแล้วก็ตาม รูปที่ 11 แสดงตัวอย่างของรอยแตกที่สังเกตโดยกล้อง SEM โดยที่รอยแตกมีลักษณะเป็นเส้นสีดำวางตัวในแนวตั้งบริเวณด้านซ้ายของรูป ส่วนเส้นสีขาวบริเวณกลางภาพที่ดูเหมือนจะเป็นอนุภาคเฟสสองนั้น จริงๆ แล้วเป็นเพียง artifact ที่เกิดขึ้นและจะหายไปถ้าสร้างภาพโดย SEM back scattering mode และนอกจากนี้ยังพบว่าสารที่ใช้ศึกษานี้มีความเปราะสูงมาก ดังนั้นการเตรียม TEM samples จึงต้องใช้ความระมัดระวังเป็นพิเศษเพื่อไม่ให้ samples เกิดการแตกหัก ดังนั้น damaging TEM samples ในระหว่างการเตรียม samples นั้นจึงมีโอกาที่จะเป็นไปได้ น้อยมาก

รูปที่ 12 แสดงภาพจาก TEM ของ dislocations ซึ่งพบว่าโดยทั่วไปจะปรากฏเป็นเส้นสั้นๆ ค่อนข้างตรงวางตัวอยู่ในระนาบ $\{111\}$ โดยมี Burgers vector ในทิศ $\langle 110 \rangle$ และพบว่ามีบาง dislocations ที่แยกตัวออกเป็น superpartial dislocations สองอันที่แยกจากกันโดย anti phase boundary (APB) และมี Burgers vector เท่ากับ $1/2 \langle 110 \rangle$ ซึ่งการแยกตัวของ dislocations เหล่านี้สามารถแสดงได้โดยสมการ $a\langle 110 \rangle = a/2\langle 110 \rangle + \text{APB} + a/2\langle 110 \rangle$ ในระนาบ $\{111\}$



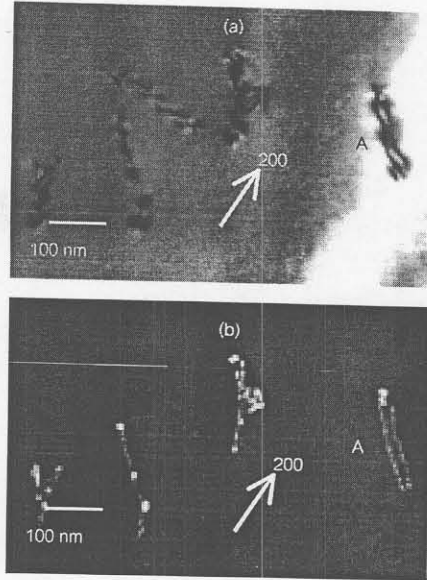
รูปที่ 11 ภาพถ่าย SEM แสดงรอยแตก (เส้นสีดำที่ขอบด้านซ้าย)



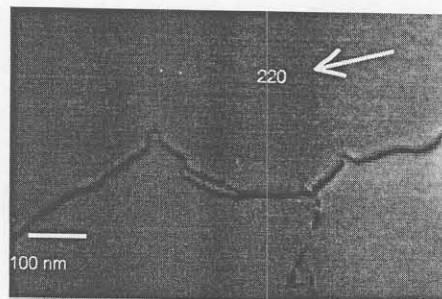
รูปที่ 12 ภาพถ่าย TEM bright field แสดง dislocations ($B = [001]$)

รูปที่ 13(a) และ 13(b) แสดงตัวอย่างภาพจาก TEM แบบ bright field และแบบ weak-beam dark field ของ dislocations ดังกล่าว ภาพทั้งสองได้ถ่ายจากบริเวณเดียวกันของ sample โดยที่ dislocation A มี $\langle 110 \rangle$ Burgers vector ความกว้างของ superpartial dislocations ทั้งสองมีค่าประมาณ 12 nm และมีบาง dislocations ที่ปรากฏเป็นเส้นโค้งดังแสดงเป็นตัวอย่างในรูปที่ 14 จากการศึกษาวិเคราะห์พบว่า dislocations เหล่านี้ก็อยู่ในระนาบ $\{111\}$ และมี $\langle 110 \rangle$ Burgers vector เช่นเดียวกัน ความโค้งของ dislocations เหล่านี้อาจเกิดจากการที่จุดบางจุดบน dislocations ถูกตรึงไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ และมี friction stress กระทำต่อ dislocations ทำให้เกิดการโค้งออกมาระหว่างจุดตรึง แต่สาเหตุจริงๆ ของการเกิดเหตุการณ์เช่นนี้ยังไม่เป็นที่แน่ชัดในขณะนี้

นอกจากการศึกษาที่ได้กล่าวมาแล้ว ยังได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงกล (mechanical property) ของสารนี้ด้วย แต่เป็นการทดสอบเฉพาะค่า Vickers micro-hardness เท่านั้นเนื่องจากสารที่ผลิตขึ้นมาี้มีความเปราะสูงมาก และการทดสอบได้กระทำบน matrix ที่ไม่ตรงกับอนุภาคเฟสสอง โดยใช้มวลขนาด 300 กรัม ได้ค่าเฉลี่ยประมาณ 248 VHN



รูปที่ 13 ภาพถ่าย TEM แสดง dislocations ใน (a) bright field และ (b) dark field ($B = [001]$)



รูปที่ 14 ภาพถ่าย TEM bright field แสดง dislocations ที่เป็นเส้นโค้ง ($B=[112]$)

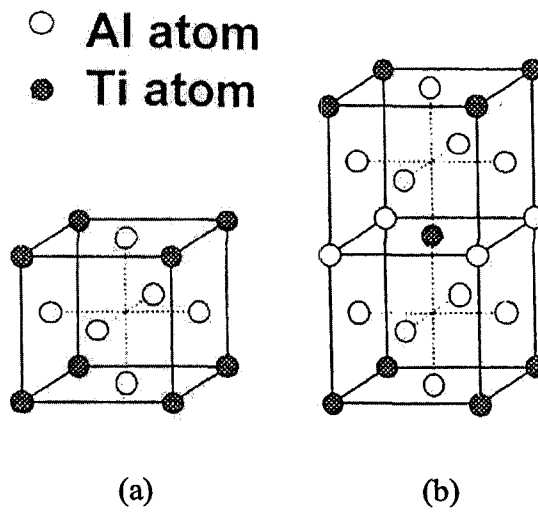
3.4 อภิปรายผล

รูปที่ 15(a) และ 15(b) แสดง unit cell ของ $L1_2$ และ DO_{22} ตามลำดับ โดยที่โครงสร้างแบบ $L1_2$ สามารถที่จะสร้างได้จากโครงสร้างแบบ DO_{22} และในทางกลับกันโครงสร้างแบบ DO_{22} สามารถที่จะสร้างได้จากโครงสร้างแบบ $L1_2$ ได้เช่นกัน ดังตัวอย่างเช่น โครงสร้างแบบ DO_{22} เกิดจาก 2 unit cell ของโครงสร้างแบบ $L1_2$ ที่ถูก shear เทียบซึ่งกันและกันในทิศ $[110]$ บนระนาบ (001) ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงคาดว่าโครงสร้างแบบ $L1_2$ -TiAl₃ สามารถที่จะสร้างได้จากโครงสร้างแบบ DO_{22} -TiAl₃ โดยที่อะตอม

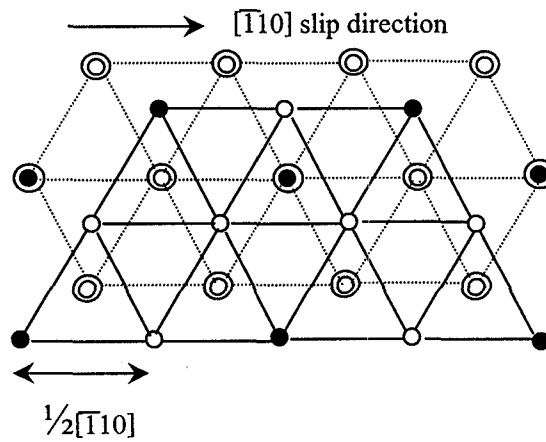
ของ Mn ไปแทนที่ตำแหน่งอะตอม Al ใน lattice ของ L_1_2 ดังนั้นเราสามารถที่จะเขียน matrix ได้เป็น $Ti(Al,Mn)_3$ และจากการทดลองพบว่าหลังจากเพิ่มธาตุ Mn เข้าไป 10 at% ทำให้โครงสร้างของสาร $DO_{22}-TiAl_3$ เปลี่ยนไปเป็น L_1_2 ตามที่คาดหมายไว้ แต่การเกิดอนุภาคเฟสสองที่ยังไม่สามารถวิเคราะห์ได้ว่าเป็นอนุภาคอะไรนั้นทำให้ไม่สามารถอธิบายกระบวนการเกิดของอนุภาคเหล่านี้ได้ จากการพบว่าอนุภาคเหล่านี้ประกอบไปด้วย Al และ Mn เป็นส่วนใหญ่ที่น่าจะช่วยแนะนำได้ว่าถ้าใช้ธาตุ Mn ในปริมาณที่น้อยกว่านี้อาจทำให้ได้สารที่ไม่มีอนุภาคเฟสสองเกิดขึ้นเนื่องจากไม่มี Mn เหลือไปทำปฏิกิริยากับ Al

อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่างานวิจัยนี้จะสามารถเปลี่ยนโครงสร้างแบบ DO_{22} ของ $TiAl_3$ ไปเป็นแบบ L_1_2 ได้ แต่ก็ไม่ได้ทำให้สมบัติทางด้าน ductility ของสารนี้ดีขึ้นเหมือนที่คาดไว้และยังมีความเปราะ (brittleness) ไม่ต่างจากโครงสร้างแบบ DO_{22} จึงพอที่จะสรุปได้ว่าความเปราะอาจเป็นผลมาจากตัวแปรอื่นที่ไม่ใช่โครงสร้างของสารนี้

การที่ dislocations มีการแยกออกเป็น superpartials สองอันที่แยกจากกันโดย anti phase boundary นั้นเป็นสิ่งที่เกิดขึ้นได้สำหรับ ordered alloys ทั้งนี้เนื่องจากการเคลื่อนที่ของ $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ dislocation ที่เกิดขึ้นในสารแบบ f.c.c. จะทำให้อะตอมของธาตุเดียวกันที่อยู่บนระนาบที่ติดกันเคลื่อนมาอยู่ตรงกันข้ามกันพอดี ทำให้เกิด anti phase boundary ขึ้น ดังแสดงเป็นตัวอย่างในรูปที่ 16 สำหรับ ordered alloy แบบ AB_3 ดังเช่นกรณีของ $TiAl_3$ เป็นต้น รูปนี้แสดงการเรียงตัวของระนาบ $\{111\}$ ที่อยู่ติดกัน และการกระจัด $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ เทียบซึ่งกันและกันของระนาบทั้งสองจะทำให้เกิด disorder ทำให้อะตอมของธาตุเดียวกันเคลื่อนมาอยู่ตรงกันข้ามพอดี เหตุการณ์เช่นนี้จะทำให้พลังงานของระบบเพิ่มขึ้น ดังนั้นระบบจึงต้องลดพลังงานโดยการกระจัด $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ อีกครั้งหนึ่งเพื่อให้การเรียงตัวของอะตอมกลับไปเป็นเหมือนเดิม ดังนั้น dislocation ใน ordered alloys จึงมักจะประกอบไปด้วย $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ dislocations สองอันแยกกันด้วย anti phase boundary โดยที่ Burgers vector รวมของ dislocations ทั้งสองเท่ากับ $\langle 110 \rangle$ ซึ่งเป็น lattice translation vector



รูปที่ 15 แสดงโครงสร้าง unit cell ของ (a) $L1_2$ -Ti(Al,Mn)₃ และ (b) DO_{22} -TiAl₃



- A in plane of diagram
- B in plane of diagram
- ⊙ A in adjacent plane
- ⊙ B in adjacent plane

รูปที่ 16 แสดงการเรียงตัวของอะตอมในระนาบ (111) ที่อยู่ติดกันของโครงสร้างแบบ AB_3 เช่น TiAl₃

บทที่ 4

สรุปผลการวิจัย

การศึกษาวิจัยระบบสารประกอบของแข็ง (solid state compound) นี้สามารถสรุปได้ว่า

1. โครงสร้างแบบ DO_{22} (tetragonal) ของ $TiAl_3$ ถูกเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบ $L1_2$ (f.c.c.) โดยการเติมสาร Mn
2. มีอนุภาคเฟสสองเกิดขึ้นใน matrix ซึ่งประกอบด้วยธาตุ Al และ Mn แต่ยังไม่สามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างและกำหนดชนิดของอนุภาคนี้ได้เนื่องจากมีอัตราส่วนโดยปริมาตรที่น้อยเมื่อเทียบกับส่วนที่เป็น matrix
3. มีอนุภาคอะลูมินาและ pores เกิดขึ้นใน matrix แต่มีอัตราส่วนโดยปริมาตรที่น้อยมากเมื่อเทียบกับอนุภาคเฟสสอง
4. มี dislocations เกิดขึ้นใน matrix ถึงแม้จะยังไม่ถูกทดสอบหรือ deformed ก็ตาม
5. dislocation เหล่านี้อยู่บนระนาบ $\{111\}$ และมี Burgers vector ในทิศ $\langle 110 \rangle$
6. บาง dislocations มีการแยกตัวออกเป็นสอง superpartial dislocations ที่มี Burgers vector เหมือนกันคือ $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ และแยกจากกันโดย anti phase boundary
7. ถึงแม้โครงสร้างของสารจะเปลี่ยนจาก tetragonal ไปเป็นแบบ cubic แต่ไม่สามารถปรับปรุงความเปราะให้ดีขึ้น แสดงว่าโครงสร้างของสารไม่ได้เป็นตัวแปรสำคัญในการกำหนดสมบัติความเปราะตามที่คาดไว้

บรรณานุกรม

- Douin J., Kumar K.S. and Veysiere P., *Mater. Sci. Eng.* **A192/193** (1995) 92-96.
- Fukunaga K., Kolbe M., Yamada K. and Misua Y., *Mater. Sci. Eng.* **A234-236** (1997) 594-597.
- Kumar K.S. and Brown S.A., *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992) 1923; *Phil. Mag.*, **A65** (1992) 91.
- Mabuchi H., Kito A., Nakamoto H., Tsuda H. and Nakayama Y., *Intermetallics*, **4** (1996) 193-199.
- Nakayama Y. and Mabuchi H., *Intermetallics*, **1** (1993), 41-48.
- Schneibel J., Horton J.H. and Porter W.D., *Mater. Sci. Engng.*, **A152** (1992) 126.
- Seung Z. H., Byung S. R., Hyuck M. L. and Si K. C., *Intermetallics*, **4** (1996) 245-249.
- Southoff G., in *Intermetallics.*, Weinheim, New York, VCH, 1995.
- Yamaguchi M., Umakoshi Y, and Yamane T., *Phil. Mag.*, **55A** (1998) 301.
- Zhang S., Nic J. P. and Mikkola D.E., *Scripta Metall.*, **24** (1990) 57.

ประวัติผู้วิจัย

1.1 หัวหน้าโครงการ

- | | |
|---|---|
| 1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย)
(ภาษาอังกฤษ) | ประพันธ์ แมนย่า
Prapun Manyum |
| 2. ตำแหน่งปัจจุบัน | อาจารย์/ผู้ช่วยศาสตราจารย์ |
| 3. ที่อยู่ (ที่ทำงาน) | สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
จังหวัดนครราชสีมา
รหัสไปรษณีย์ 30000 โทร. 044-224288
E-mail: pmanyum@ccs.sut.ac.th |

4. ประวัติการศึกษา

- | | | | |
|-----------------------------|---|-------------------|----------------|
| 4.1 ปริญญาตรีสาขา
สถาบัน | ฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ | ปีที่จบ
ประเทศ | 2532
ไทย |
| 4.2 ปริญญาโท
สถาบัน | นิวเคลียร์ฟิสิกส์ (Theory)
University of Oxford | ปีที่จบ
ประเทศ | 2534
อังกฤษ |
| 4.3 ปริญญาเอกสาขา
สถาบัน | วัสดุศาสตร์ (Materials Science)
University of Oxford | ปีที่จบ
ประเทศ | 2538
อังกฤษ |

5. ประวัติการทำงาน

- | <u>ตำแหน่ง</u> | <u>พ.ศ.</u> | <u>ชื่อหน่วยงาน</u> |
|-------------------------------------|-----------------------------|--|
| นักวิทยาศาสตร์นิวเคลียร์
อาจารย์ | 2538-2540
2540- ปัจจุบัน | สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |

1.2 ผู้ร่วมโครงการ

- | | | | |
|-------------------------------|---|---|--------|
| 1. ชื่อ - นามสกุล | Glyn Taylor | | |
| 2. ตำแหน่งปัจจุบัน | Lecturer/Researcher | | |
| 3. ที่อยู่ (ที่ทำงาน) | Department of Materials
University of Oxford
Oxford OX1 3PH
U.K. | | |
| 4. ประวัติการศึกษา | | | |
| ปริญญาตรี - เอกสาขา
สถาบัน | วัสดุศาสตร์ (Materials Science) | ปีที่จบ | 2509 |
| | University of Oxford | ประเทศ | อังกฤษ |
| 5. ประวัติการทำงาน | | | |
| <u>ตำแหน่ง</u> | <u>พ.ศ.</u> | <u>ชื่อหน่วยงาน</u> | |
| Lecturer/Researcher | 2509 -ปัจจุบัน | Department of Materials
University of Oxford | |