



รายงานการวิจัย

อิทธิพลของการแปรรูปพลาสติกต่อการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของขนาด  
ของตะกอนของแข็งเงินและสมบัติของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม

(Effects of plastic deformation on evolution of Ag-precipitate size  
distribution and properties of CuAgZr alloy)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



## รายงานการวิจัย

**อิทธิพลของการแปรรูปพลาสติกต่อการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของขนาด  
ของตะกอนของแข็งเงินและสมบัติของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม  
(Effects of plastic deformation on evolution of Ag-precipitate size  
distribution and properties of CuAgZr alloy)**

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ ดร.วราภรณ์ ปิยวิทย์

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ตุลาคม 2560

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง อิทธิพลของการแปรรูปพลาสติกต่อการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของขนาดของตะกอนของแข็งเงินและสมบัติของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2558 สำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือจากทุกท่านที่เกี่ยวข้อง ผู้วิจัยขอขอบพระคุณท่านที่ปรึกษาโครงการ รองศาสตราจารย์ ดร. พรวิสา วงศ์ปัญญา ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำและให้ความอนุเคราะห์ในเรื่อง ต่าง ๆ ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.ปัญญา บัวสมบุรา ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในขั้นตอนการทดสอบความแข็งแรงดึง ขอขอบคุณ Dr. Jens Freudenberger จากสถาบัน The Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden ประเทศเยอรมนี ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ผลิตโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ใช้ในการศึกษานี้ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทางกายภาพและจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทุกท่าน ขอขอบคุณ ดร.ศิริวัช สุนทรานนท์ และคุณชลธิชา แก้วหาญ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ระบบลำเลียงแสง สถานีทดลองการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการทดลองและแปรผลข้อมูลการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขอขอบคุณผู้ร่วมงานทุกท่านที่ได้ช่วยเหลือและให้คำปรึกษาในเรื่องต่าง ๆ ทั้งนี้ขอขอบคุณ นางสาวเลิศลักษณ์ ศรีคัง และนางสาวพิมพ์ศิริ รัตนโสภานักศึกษาสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ที่มีส่วนร่วมในการทดลองนี้

## บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกลของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมทำให้สามารถเข้าใจกลไกการเพิ่มความแข็งแรงที่เกิดขึ้นในโลหะผสมชนิดนี้ เพื่อการนำไปใช้งานที่ต้องการวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีประกอบกับสมบัติเชิงกลที่ดีด้วย จากการศึกษาโครงสร้างผลึก และ โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมนี้พบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นในโครงสร้างนั้นเป็นตะกอนของโลหะเงิน โดยมีลักษณะการเกิดเป็นตะกอนต่อเนื่องเกิดขึ้นภายในเกรนและตะกอนแบบไม่ต่อเนื่องซึ่งจะเกิดขึ้น ณ บริเวณขอบเกรน โดยตะกอนแบบต่อเนื่องที่เกิดขึ้นนั้นเกิดการเรียงตัวของอนุภาคเงินในระนาบเฉพาะ คือ  $\{111\}$  ในทิศทาง  $\langle 011 \rangle$  เมื่อนำโลหะผสมนี้ไปขึ้นรูปด้วยแรงทางกลด้วยวิธีการรีดเย็นและนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อน พบว่าตะกอนเงินที่เกิดขึ้นมีลักษณะการเกิดแบบกระจาย ไม่พบลักษณะของโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบและทิศทางเฉพาะดังเช่นที่พบในโลหะผสมที่ไม่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธีทางกล ลักษณะการกระจายตัวของขนาดตะกอนเงินในตัวอย่างที่ผ่านการบ่มเป็นเวลา 18 ชั่วโมง มีลักษณะเป็นสองฐานนิยม ซึ่งแตกต่างจากตัวอย่างอื่น ๆ ที่มีลักษณะเป็นการกระจายตัวแบบเกาเซียน สอดคล้องกับลักษณะของตะกอนจากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่มีลักษณะเป็นแผ่นมีด้านกว้างและด้านยาว ต่างจากลักษณะตะกอนจากการเตรียมแบบอื่น ๆ ที่มีลักษณะเป็นตะกอนรูปร่างกลม

ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นลักษณะของรอยแตกที่เกิดขึ้นภายหลังการทดสอบแรงดึง พบว่าโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ผ่านการแปรรูปเย็นด้วยวิธีการรีด ที่มีปริมาณการแปรรูปเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์นั้น ยังแสดงลักษณะของการแตกหักแบบเหนียวถึงแม้ว่าจะมีเปอร์เซ็นต์การยึดตัวต่ำ เมื่อนำชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นนี้ไปบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่า ความแข็งแรงของโลหะผสมลดลงจากสถานะหลังการรีดเย็นเล็กน้อย แสดงให้เห็นถึงผลของตะกอนเงินที่เกิดขึ้นต่อกลไกการเพิ่มความแข็งแรง ถึงแม้ว่าลักษณะของตะกอนที่เกิดขึ้นจะไม่ได้เรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในระนาบและทิศทางเฉพาะ สำหรับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการรีดร้อน โดยมีปริมาณการแปรรูปเท่ากับชิ้นงานรีดเย็น มีความแข็งแรงใกล้เคียงกับ

ชิ้นงานรีดเย็นภายหลังบ่ม 2 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานทั้งสองพบว่า ลักษณะและขนาดของตะกอนเงินมีความคล้ายคลึงกัน ขนาดเฉลี่ยของตะกอนเงินที่พบทั้งสองชิ้นงาน อยู่ในช่วง 20 นาโนเมตร เป็นเหตุให้ผลของการเพิ่มความแข็งแรงด้วยตะกอนมีค่าใกล้เคียงกัน

การศึกษาขนาดของตะกอนด้วยเทคนิค Small Angle X-ray Scattering (SAXS) สามารถให้ ข้อมูลได้จากการวัดค่าการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาจากตัวอย่าง โดยการแปรผลข้อมูลด้วยวิธีทาง คณิตศาสตร์ จะได้ขนาดเฉลี่ยของตะกอนโลหะเงินที่เกิดขึ้นในโลหะผสม ซึ่งเป็นข้อมูลที่สำคัญใน การประเมินสมบัติเชิงกลของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม โดยพบว่าผลการทดลอง สอดคล้องกับขนาดของตะกอนเงินที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เมื่อ ลักษณะของตะกอนเงินใน โครงสร้างเป็นตะกอนแบบ ไม่ต่อเนื่อง หากตะกอนที่เกิดขึ้นนั้นมีลักษณะ เป็นตะกอนต่อเนื่องที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบและทิศทางเฉพาะ พบว่าผลการวิเคราะห์ของ SAXS นั้นผิดเพี้ยนไปจากขนาดเฉลี่ยที่วัดได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ขนาดของ ตะกอนเงินที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของโลหะผสม เมื่อระยะเวลาในการบ่มยาวนานขึ้นทำให้ ความแข็งแรงของโลหะผสมลดลงจากการเกิดการบ่มเกิน (over aging) จากปรากฏการณ์โตแบบ ออสวาล (Oswald ripening)

อิทธิพลของการแปรรูปพลาสติกจากกระบวนการรีดเย็นที่มีต่อสมบัติเชิงกลและ โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะ ของตะกอนเงินในโครงสร้างเนื้อพื้นทองแดงที่เกิดขึ้นภายหลังการบ่ม จากตะกอนเงินที่มีการเรียงตัว ในทิศทางและระนาบเฉพาะ เปลี่ยนเป็นตะกอนเงินขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ทั่วไปในโครงสร้างของ โลหะเนื้อพื้นทองแดง ซึ่งหากให้เวลาในการการบ่มเหมาะสมจะทำให้โลหะผสมนี้มีความแข็งแรงสูงขึ้น

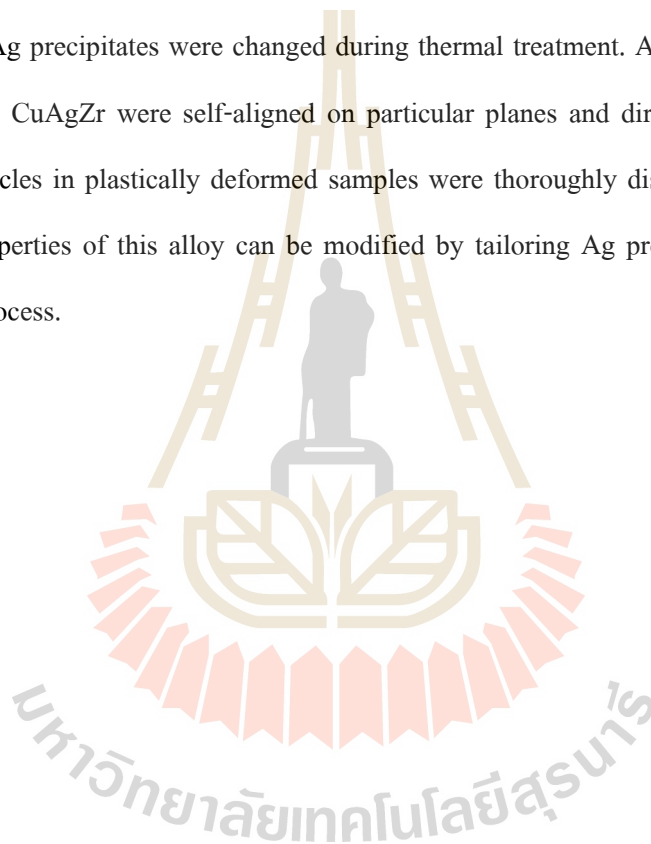
## Abstract

The aim of this study is to investigate the relationship between microstructures and mechanical properties of the Cu-7wt% Ag-0.05wt% Zr alloy. The better understanding of strengthening mechanism of this alloy will achieve the needs of high strength and high electrical conductivity applications. Microstructural investigation reveals that continuous and discontinuous Ag precipitates were formed in Cu matrix after aging treatment. The continuous precipitate found inside the grain had aligned themselves on the particular  $\{111\}$  plane and  $\langle 011 \rangle$  directions. Conversely, the precipitates found in mechanically deformed samples are thoroughly dispersed in Cu matrix. There was no modulated structure of Ag precipitates presented in deformed samples. It would be suggested that the residual stress in crystal structures created by cold working disrupted the Ag nucleation free energy. Histogram of precipitate size distribution shows that the 18 hours aged alloy has bimodal distribution while the others indicate Gaussian distribution. The size and shape of the bimodal distribution particles can be clearly seen from scanning electron micrographs. After 18 hours of aging, Ag precipitates tend to form platelet particles. The fractography of CuAgZr alloy after tensile testing was studied by scanning electron micrographs. The fracture surfaces of all samples showed the ductile fractures with difference dimple sizes. It can be seen that the fracture surfaces of 90% deformed samples were ductile fractures with relatively low % elongation. After aging at  $430^{\circ}\text{C}$  for 2 hours, the strength was slightly dropped from the as-rolled condition. This can be suggested that the Ag precipitates plays important role to the strengthening mechanisms even with the non-modulated structure.

The size of Ag precipitates can be predicted by Small angle X-ray scattering (SAXS) technique. The X-ray scattering from the samples can be interpreted by mathematical models. It will give the average size of Ag particles dispersed in the Cu matrix. Sizes of precipitate are crucial information for determined mechanical properties of precipitable alloy. The calculated sizes of Ag

precipitate are comparable to the measured sizes from scanning electron micrographs if the Ag particles are thoroughly dispersed in Cu matrix. However, the precipitate size prediction from SAXS would be deviated from the measured size if the continuous precipitates presented in Cu matrix structures. The sizes of Ag precipitate affects mechanical property of the alloy. The longer aging time, the larger Ag particles presented. Strength of CuAgZr alloy was drastically decreased due to the over aging effects and the Oswald ripening.

Plastic deformation prior thermal aging affects Ag precipitates morphology. The shape, size and distribution of Ag precipitates were changed during thermal treatment. Ag precipitates in non-plastically deformed CuAgZr were self-aligned on particular planes and directions. On the other hand, Ag nano particles in plastically deformed samples were thoroughly dispersed in Cu matrix. The mechanical properties of this alloy can be modified by tailoring Ag precipitates through the appropriate aging process.



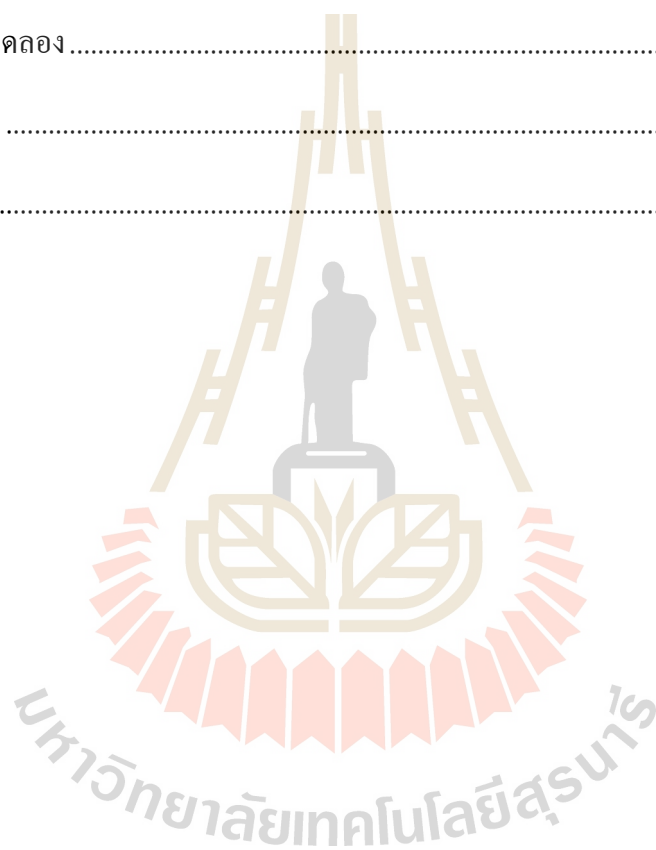
## สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อ .....	ข
Abstract .....	ง
สารบัญ .....	ฉ
สารบัญภาพ .....	ฅ
สารบัญตาราง .....	ฉุ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย .....	4
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง .....	5
2.1 โลหะและโลหะผสมทองแดง .....	6
2.2 กลไกการเพิ่มความแข็งแรงของโลหะ.....	8
2.2.1 การเพิ่มความแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง (Solid solution strengthening) .....	8
2.2.2 การเพิ่มความแข็งแรงด้วยการลดขนาดเกรน (Grain boundary hardening) .....	10
2.2.3 การเพิ่มความแข็งแรงจากความเครียด (Strain hardening).....	11
2.2.4 การเพิ่มความแข็งแรงด้วยการตกตะกอน (Precipitation hardening) .....	12
2.3 เทคนิค Small Angle X-ray Scattering.....	17
2.3.1 Radius of Gyration และ Guinier approximation .....	19
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	22
3.1 การเตรียมโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม .....	22



3.1.1 การบ่ม (Age Hardening).....	23
3.1.2 การรีดร้อน .....	24
3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	25
3.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค.....	26
3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	28
3.4.1 การทดสอบความแข็ง (Hardness testing).....	28
3.4.2 การทดสอบแรงดึง (Tensile testing).....	29
3.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงรังสีเอ็กซ์มุมแคบ (Small-angle X-ray scattering).....	30
3.5.1 การวิเคราะห์ฟังก์ชันการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ด้วยโปรแกรม SAXSIT .....	33
3.5.2 การคำนวณกราฟการกระเจิง (Scattering profile) และการทำ circular averaging .....	34
3.5.3 การแปรผลข้อมูล .....	34
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง .....	36
4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	36
4.1.1 การบ่มชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการหล่อ (as cast).....	36
4.1.2 การบ่มชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็น (as rolled).....	38
4.1.3 ชิ้นงานที่ผ่านการรีดร้อน (hot rolled).....	40
4.1.4 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิสูง (in-situ high temperature XRD).....	41
4.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค.....	43
4.2.1 โครงสร้างจุลภาคภายหลังการบ่มของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการหล่อ.....	43
4.2.2 โครงสร้างจุลภาคภายหลังการบ่มของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการรีด.....	49
4.3 สมบัติเชิงกล.....	55
4.3.1 การทดสอบความแข็ง.....	55

4.3.2 การทดสอบความแข็งแรงดึง .....	58
4.3.3 การตรวจสอบรอยแตกหัก (Fractography).....	62
4.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Small-angle X-ray scattering.....	66
4.4.1 ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการหล่อ .....	67
4.4.2 ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการรีด.....	69
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ .....	72
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	72
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	73
เอกสารอ้างอิง .....	75



## สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1 ภาพวาดแสดงการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน .....	10
ภาพที่ 3.1 แผนภูมิสมมูลเฟสของทองแดง-เงิน แสดงอุณหภูมิอบละลาย .....	22
ภาพที่ 3.2 โลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม .....	23
ภาพที่ 3.3 โลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่ผ่านการขึ้นรูปร้อน .....	24
ภาพที่ 3.4 แผนผังการเตรียมชิ้นงาน.....	24
ภาพที่ 3.5 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) .....	25
ภาพที่ 3.6 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิสูง.....	26
ภาพที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์แสงสะท้อน .....	27
ภาพที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	27
ภาพที่ 3.9 การวัดขนาดตะกอนเงินด้วยโปรแกรม ImageJ .....	28
ภาพที่ 3.10 เครื่องวัดความแข็งไมโครวิกเกอร์ส .....	28
ภาพที่ 3.11 การทดสอบความแข็งแรงดึง .....	29
ภาพที่ 3.11 การทดสอบความแข็งแรงดึง (ต่อ).....	30
ภาพที่ 3.12 เครื่องทดสอบ Small angle x-ray scattering (SAXS) BL1.3W .....	31
ภาพที่ 3.13 การทดสอบ SAXS (ก) ขึ้นทดสอบที่ติดบนเฟรมอะลูมิเนียมด้วย เทป Kapton.....	31
ภาพที่ 3.14 จอแสดงผลขณะทำการทดสอบ SAXS .....	32
ภาพที่ 3.15 โปรแกรม SAXSIT .....	32
ภาพที่ 3.16 การอ่านข้อมูลที่ได้จากการทดสอบจากไฟล์ Measpara.xlsx .....	33
ภาพที่ 3.17 การอ่านแผนผังการกระเจิง และลบ background.....	33
ภาพที่ 3.18 การคำนวณกราฟการกระเจิง (Scattering profile) และการทำ circular averaging .....	34
ภาพที่ 3.19 การแปรผลข้อมูลด้วยเมนู Guinier and Porod fit.....	35
ภาพที่ 3.20 ตัวอย่างกราฟการกระเจิงที่คำนวณจากโปรแกรม SAXSIT .....	35

ภาพที่ 4.1 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ผ่านการบ่มละลาย, การบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ 18 ชั่วโมง.....38

ภาพที่ 4.2 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม .....39

ภาพที่ 4.3 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม .....40

ภาพที่ 4.4 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิสูง .....41

ภาพที่ 4.5 แผนภาพเอลลิงแฮม (Ellingham diagram) แสดงความสัมพันธ์ .....42

ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสง ของชิ้นงานที่อบละลายเฟสและนำไปบ่ม .....43

ภาพที่ 4.7 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่บ่ม ณ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 18 ชั่วโมง .....45

ภาพที่ 4.8 กราฟการกระจายขนาดตะกอนเงินภายหลังการบ่ม (ก) 2 ชั่วโมง (ข) 18 ชั่วโมง .....49

ภาพที่ 4.9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แสง (ก) ชิ้นงานรีดเย็น (ข) ชิ้นงานรีดร้อน (ค) ชิ้นงานที่บ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายหลังการรีดเย็น (ง) ชิ้นงานที่บ่มเป็นเวลา 18 ชั่วโมงภายหลังการรีดเย็น .....51

ภาพที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก,ข) บ่ม 2 ชั่วโมงภายหลังการรีดเย็น และ (ค,ง) บ่ม 18 ชั่วโมงภายหลังการรีดเย็น ที่กำลังขยาย 5,000 และ 30,000 เท่า.....52

ภาพที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงานรีดร้อน ณ กำลังขยายต่าง ๆ กัน (ก) 5,000 (ข) 25,000 และ (ค,ง) ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า .....53

ภาพที่ 4.12 กราฟการกระจายขนาดตะกอนเงิน (ก) ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 2 ชั่วโมง (ข) ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 18 ชั่วโมง (ค) ภายหลังการรีดร้อน .....54

ภาพที่ 4.13 กราฟความความแข็งของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม .....56

ภาพที่ 4.14 ภาพแบบจำลองโปรแกรมกดแบบอิลาสติก-พลาสติก.....58

ภาพที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ความเค้น-ความเครียดของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม.....59

ภาพที่ 4.16 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรอยแตกหักของชิ้นทดสอบความแข็งแรงดึง (ก,ข) ภายหลังการรีดเย็น (ค,ง) ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 2 ชั่วโมง.....63

ภาพที่ 4.17 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรอยแตกหักของชิ้นทดสอบความแข็งแรงดึง  
 ภายหลังการรีดเย็นและบ่ม (ก) 2 ชั่วโมง และ (ข) 18 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5000 เท่า .....64

ภาพที่ 4.18 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรอยแตกหักของชิ้นทดสอบความแข็งแรงดึง  
 ภายหลังการรีดเย็นและบ่ม (ก) 2 ชั่วโมง และ (ข) 18 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ....65

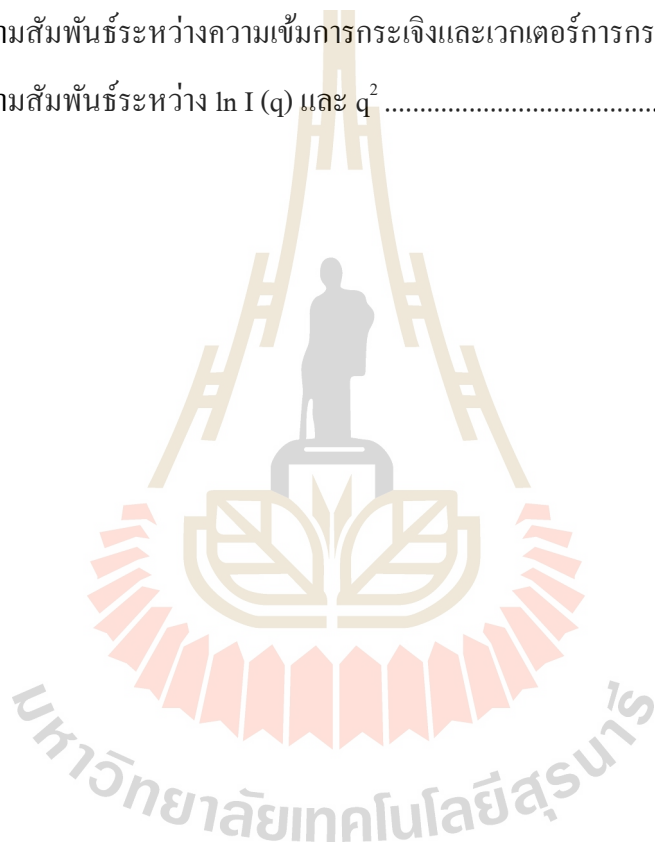
ภาพที่ 4.19 ผังการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr .....66

ภาพที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิง.....68

ภาพที่ 4.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln I(q)$  และ  $q^2$  .....69

ภาพที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิง.....70

ภาพที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln I(q)$  และ  $q^2$  .....71



## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของทองแดง [2, 3] .....	6
ตารางที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไจเรชันและขนาดของอนุภาครูปทรงต่างๆ[21] .....	21
ตารางที่ 3. 1 ส่วนผสมของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่ใช้ในการทดลอง .....	22
ตารางที่ 3. 2 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ .....	25
ตารางที่ 3. 3 สารละลายกัดขึ้นรอยของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม .....	27
ตารางที่ 3.4 ขนาดชิ้นงานทดสอบความแข็งแรงดึงที่ผลิตด้วยเครื่อง CNC .....	30
ตารางที่ 4.1 ขนาดแลตทิซทองแดงที่ขึ้นรูปด้วยการหล่อจากการคำนวณความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบน .....	37
ตารางที่ 4.2 ขนาดแลตทิซทองแดงที่ผ่านการขึ้นรูปเย็นจากการคำนวณความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบน .....	38
ตารางที่ 4.3 ขนาดตะกอนเงินเฉลี่ยจากการวัดขนาดด้วยโปรแกรม ImageJ .....	49
ตารางที่ 4.4 ขนาดตะกอนเงินเฉลี่ยจากการวัดขนาดด้วยโปรแกรม ImageJ .....	53
ตารางที่ 4. 5 สมบัติเชิงกลของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม .....	60
ตารางที่ 4.6 สมบัติเชิงกลและความนำไฟฟ้าของโลหะผสมทองแดงที่มีความแข็งแรงและความนำไฟฟ้าสูง .....	61
ตารางที่ 4.7 ค่ารัศมีไจเรชันและขนาดของอนุภาคที่คำนวณจากกราฟความสัมพันธ์ของค่าความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิง .....	69
ตารางที่ 4.8 ค่ารัศมีไจเรชันและขนาดของอนุภาคที่คำนวณจากกราฟความสัมพันธ์ของค่าความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิง เปรียบเทียบกับขนาดที่วัดได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	71

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เป็นที่ทราบกันดีว่าโลหะทองแดงเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าและนำความร้อนสูง ทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดี มีความแข็งแรง แต่สมบัติที่โดดเด่นที่สุดของทองแดงนั้นคือความสามารถในการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่ดีมาก ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของทองแดงนั้นคือ  $5.96 \times 10^7$  s/m เป็นธาตุโลหะที่มีความนำไฟฟ้าเป็นอันดับสองรองจากโลหะเงิน ด้วยคุณสมบัติเด่นของโลหะทองแดงนี้จึงมีการนำโลหะทองแดงและโลหะผสมทองแดงมาใช้ในการผลิตวัสดุอุปกรณ์ที่มีความต้องการสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี เช่น สายไฟ ตัวนำไฟฟ้าในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ขดลวดเหนี่ยวนำ ท่อหล่อเย็น สายส่งกำลังของรถไฟฟ้านิวเคลียร์ที่ใช้ไฟฟ้า และอุปกรณ์ทางไฟฟ้าแม่เหล็กและอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอื่น ๆ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าลักษณะการใช้งานของโลหะทองแดงและโลหะผสมทองแดงนั้นมีความหลากหลาย และเพื่อให้ได้วัสดุอุปกรณ์ที่สามารถใช้งานที่มีลักษณะจำเพาะในการทำงานต่าง ๆ กันนั้น จึงต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติของทองแดงและโลหะผสมทองแดงให้เหมาะสมกับลักษณะการใช้งานต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น การใช้งานโลหะผสมทองแดงในขดลวดเหนี่ยวนำสำหรับอุปกรณ์แม่เหล็กเหนี่ยวนำ (non-destructive pulse high-field magnet) หรือการใช้โลหะผสมทองแดงในวัสดุสายส่งกำลังของรถไฟ (contact wire) จะเห็นได้ว่าทั้งสองอุปกรณ์ที่กล่าวมานั้น ต้องการสมบัติอันโดดเด่นของทองแดงคือมีความแข็งแรงดีและมีความนำไฟฟ้าที่เยี่ยมยอด เพราะเหตุว่าต้องสามารถต้านทานแรงลอเรนซ์ (Lorentz force) และ ลดความร้อนโอห์มมิก (Ohmic heating) และการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงานของแม่เหล็กได้

การปรับปรุงคุณสมบัติของโลหะผสมทองแดงนั้นสามารถกระทำได้หลายวิธี แต่หากจะกล่าวถึงการเพิ่มความแข็งแรงพร้อมทั้งการเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าและความร้อนไปพร้อม ๆ กันนั้น จำเป็นต้องมีการศึกษาทั้งการเลือกชนิดของโลหะผสมทองแดง กระบวนการผลิต รวมถึงกระบวนการแปรรูปเชิงกลเพื่อให้ได้โลหะผสมทองแดงที่มีทั้งความแข็งแรงสูงและมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี จากข้อมูลของกระทรวงอุตสาหกรรม โลหะทองแดงเป็นโลหะที่มีปริมาณการใช้

เป็นอันดับสามของประเทศไทย รองลงมาจากเหล็กและอลูมิเนียม ถึงแม้ประเทศไทยจะไม่มีแหล่งแร่ทองแดงในประเทศทำให้ต้องนำเข้าสินแร่ทองแดงจากต่างประเทศ เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตโลหะทองแดง หากแต่เราสามารถพัฒนาคุณภาพของผลิตภัณฑ์โลหะทองแดงที่ผลิตได้ให้มีคุณสมบัติดีขึ้นทั้งในแง่ของการเพิ่มความแข็งแรงและความสามารถในการนำไฟฟ้า เพื่อตอบสนองวัตถุดิบประสงค์การใช้งานที่หลากหลาย ก็จะเป็นการเพิ่มคุณค่าผลิตภัณฑ์ สามารถแข่งขันกับผู้ผลิตจากต่างประเทศได้ เป็นประโยชน์แก่ทั้งภาคอุตสาหกรรมและนำไปสู่การพัฒนาเศรษฐกิจโดยรวมของประเทศตามนโยบายของรัฐบาลที่จะเร่งพัฒนาให้ประเทศไทยเป็นสังคมที่อยู่บนพื้นฐานขององค์ความรู้

ดังนั้นจากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่างานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นการศึกษาสมบัติของโลหะผสมทองแดงที่มีความแข็งแรงและมีความนำไฟฟ้าสูง ภายใต้สภาวะการเตรียมต่าง ๆ พร้อมทั้งเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากการแปรรูปเชิงกลที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ซึ่งเชื่อว่าผลการทดลองนี้จะช่วยส่งเสริมองค์ความรู้พื้นฐานที่มีอยู่และการได้รับองค์ความรู้ใหม่ในเรื่องของการทำความเข้าใจในกระบวนการสร้างความแข็งแรงของโลหะผสมทองแดงนั้น ๆ อันจะเป็นการช่วยชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยและพัฒนาใหม่ ๆ ในอนาคตอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาอิทธิพลของการแปรรูปพลาสติก (plastic deformation) ต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของตะกอนของแข็ง (precipitate) ในโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม
- 2) เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมหลังจากผ่านกระบวนการแปรรูปพลาสติก
- 3) เพื่อสร้างฐานข้อมูลของกระบวนการเกิดตะกอนของแข็งในโลหะที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบสปีโนดอล เช่นโลหะผสมทองแดง-เงินซึ่งมีสมบัติทางกลและการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม อันอาจจะเป็นประโยชน์เชิงนโยบาย เศรษฐศาสตร์ หรือเชิงพาณิชย์ต่อไปในอนาคต
- 4) เพื่อเปิดโอกาสให้ผู้วิจัยและผู้สนใจได้นำองค์ความรู้ใหม่ที่ได้จากการศึกษานี้ ไปใช้ประกอบการเรียนการสอนและการวิจัยอันจะเกิดประโยชน์แก่นักศึกษาทั้งในระดับปริญญาตรีและ



ระดับบัณฑิตศึกษาในหัวข้อที่เกี่ยวข้อง เป็นการพัฒนาและการสร้างทรัพยากรมนุษย์ อีกทั้งยังเป็นการผลิตบัณฑิตในระดับปริญญาตรี โท และเอก ให้กับวงการการศึกษาและวงการอุตสาหกรรมของประเทศอีกด้วย

5) เพื่อเปิดโอกาสให้เกิดการเชื่อมโยงด้านการวิจัยระหว่างนักวิจัยร่วมสถาบันและต่างสถาบัน ทั้งในประเทศและต่างประเทศรวมถึงการแลกเปลี่ยนความรู้และแนวทางการวิจัยที่จะเกื้อหนุนการพัฒนาความรู้ทางวิชาการให้ทันสมัยอยู่เสมอ ซึ่งจะส่งเสริมให้เกิดความเข้มแข็งทางการวิจัยให้กับตัวผู้วิจัยเองให้แก่สถาบันของผู้วิจัยและประเทศตามลำดับต่อไป

6) เพื่อตีพิมพ์ผลงานวิชาการระดับนานาชาติรวมทั้งการนำเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในประเทศและต่างประเทศอันจะเป็นประโยชน์ในการสร้างความร่วมมือระหว่างนักวิจัยในระดับชาติและนานาชาติต่อไป

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1) เตรียมชิ้นงานโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมด้วยกระบวนการแปรรูปร้อนและเย็น และชิ้นงานโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อน ณ เวลาต่าง ๆ

2) ศึกษาอิทธิพลของกรรมวิธีทางความร้อนและการแปรรูปพลาสติกที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของตะกอนของแข็งภายในโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม

3) ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ผ่านกระบวนการแปรรูปพลาสติก

4) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยการแปรรูปพลาสติก โครงสร้างจุลภาค การกระจายตัวของตะกอนของแข็งและสมบัติเชิงกลของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม

#### 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัยนี้คือ การสร้างองค์ความรู้ใหม่และเสริมองค์ความรู้เดิมให้เข้มแข็งขึ้นในเรื่องของความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของ โลหะผสมที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบสปีโนดอลภายหลังการผ่านกรรมวิธีทางความร้อนและการขึ้นรูปร้อนและเย็น ซึ่งจะเป็นประโยชน์เชิงอุตสาหกรรมในการพัฒนาการผลิตโลหะผสมที่มีความแข็งแรงสูงและมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี เป็นการช่วยสนับสนุนให้อุตสาหกรรมของไทยสามารถผลิตวัตถุดิบได้เองโดยไม่ต้องพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศ ซึ่งนอกจากเป็นการลดต้นทุนการผลิตทางหนึ่งแล้ว ยังเป็นการเสริมความสามารถในการแข่งขันให้กับกลุ่มอุตสาหกรรมของไทยเรา อีกทั้งองค์ความรู้เรื่องการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของตะกอนของแข็งในกลุ่มโลหะผสมที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบสปีโนดอลที่จะได้จากงานวิจัยนี้ยังเป็นข้อมูลพื้นฐานให้แก่ฝ่ายวิจัยและพัฒนาของภาคอุตสาหกรรมได้นำไปใช้และต่อยอด เพื่อพัฒนาผลิตภัณฑ์ของตน หรือจะเป็นประโยชน์ในเชิงนโยบาย ก็เป็นองค์ความรู้สำหรับการพัฒนาโลหะผสมที่มีความแข็งแรงและมีความนำไฟฟ้าสูงต่อไป

นอกจากนี้ยังเป็นการเปิดโอกาสให้น้องๆ ได้รับความรู้ใหม่ที่เกิดขึ้นไปประกอบใช้ในการเรียนการสอนนักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรีและระดับบัณฑิตศึกษา ซึ่งเป็นการสร้างและพัฒนาทรัพยากรมนุษย์อันเป็นกำลังสำคัญในการพัฒนาประเทศและเป็นการเปิดโอกาสให้เกิดการแลกเปลี่ยนทางการวิจัยระหว่างนักวิจัยทั้งร่วมและต่างสถาบันซึ่งจะการสร้างเสริมความเข้มแข็งทางการวิจัยให้แก่ตัวผู้วิจัยและแก่สถาบันของผู้วิจัย อันเป็นการสร้างประโยชน์ให้แก่สาธารณะ ท้ายที่สุดจะเป็นการสร้างประโยชน์ในเชิงวิชาการซึ่งทางผู้วิจัยคาดว่าจะเผยแพร่ความรู้ที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ในลักษณะของการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

## บทที่ 2

### การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

โลหะทองแดง เป็นโลหะที่มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่ดี จึงมักนำไปใช้งานทางด้านไฟฟ้า แต่ด้วยสมบัติทางกายภาพของโลหะทองแดงมีความอ่อนและเหนียวที่เป็นข้อจำกัดในการใช้งาน จึงต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติด้านความแข็งแรงเพื่อนำไปใช้งานได้อย่างหลากหลายมากขึ้น ซึ่งการเพิ่มความแข็งแรงในโลหะทองแดงสามารถทำได้หลายกลไก เช่น การเพิ่มแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง (solid solution strengthening), การลดขนาดเกรน (grain boundary hardening), การเพิ่มความเครียด (strain hardening) และการตกตะกอนของอนุภาคขนาดเล็ก (precipitation hardening) เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วการเพิ่มความแข็งแรงมักจะทำให้สมบัติด้านการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนลดลง หรือสามารถอธิบายได้จากกลไกการเพิ่มความแข็งแรงด้วยความเครียดที่นิยมทำในโลหะทองแดง จากกลไกนี้ความแข็งแรงมาจากสนามความเครียดรอบ ๆ ดิสโลเคชัน (dislocation) ที่เพิ่มมากขึ้น โดยขึ้นอยู่กับปริมาณการขึ้นรูปเย็น ซึ่งดิสโลเคชันจะเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน จึงทำให้เสียสภาพการนำไฟฟ้าไป หรือจากกลไกการเพิ่มความแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง จากการเติมธาตุผสมไม่ว่าจะเป็นสารละลายของแข็งแบบแทนที่หรือแบบแทรกที่ก็ทำให้เกิดสนามความเครียดรอบ ๆ อะตอมตัวถูกละลาย ซึ่งลดความสามารถในการนำไฟฟ้าได้เช่นกัน ดังนั้นถ้าหากมีการเพิ่มความแข็งแรง และยังสามารถรักษาคุณสมบัติที่ดีด้านการนำไฟฟ้าและนำความร้อนไว้ได้ จะเป็นประโยชน์อย่างมาก ในงานที่ต้องการคุณสมบัติในลักษณะนี้ เนื่องจากจะช่วยลดการสูญเสียความร้อนและต้านทานแรงกระทำได้มากในระหว่างการใช้งานเช่น อุปกรณ์ขึ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ลวดพันมอเตอร์ในเครื่องจักรไฟฟ้า เป็นต้น

โลหะผสมทองแดงที่มีคุณสมบัติด้านความแข็งแรงและการนำไฟฟ้าสูง เช่น โลหะผสมทองแดง-บิลเลียม, ทองแดง-โครเมียม, ทองแดง-นิกเกิล เป็นต้น ซึ่งในโครงการนี้ได้ศึกษาโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม โดยเป็นหนึ่งในกลุ่มของโลหะผสมทองแดงที่มีสมบัติทั้งด้านความแข็งแรง การนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่ดี จากการศึกษาที่ผ่านมาในโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr มีกลไกหลักในการเพิ่มความแข็งแรงด้วยตะกอน ที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศา

เซลเซียส และพบว่าเวลา 2 ชั่วโมงจะทำให้ได้ความแข็งสูงสุด ซึ่งจากกลไกนี้ทำให้ได้ตะกอนเงินขนาดเล็ก ที่ไปเติบโตบนระนาบ {111} ของทองแดง โดยมีความสัมพันธ์กันของรอยต่อแบบกึ่งอาพันธ์ (semicoherent interface) ด้วยดิสโลเคชันมิสฟิต (misfit dislocation) ที่เป็นตัวทำให้ผิวรอยต่อของตะกอนเงินและทองแดงเข้ากันได้ ดังนั้นนอกจากจะเป็นการเพิ่มความแข็งแรงแล้ว ด้วยทิศทางการเรียงตัวของตะกอนเงินที่เป็นระเบียบ จึงไม่ทำให้สมบัติด้านการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนลดลง [1]

## 2.1 โลหะและโลหะผสมทองแดง

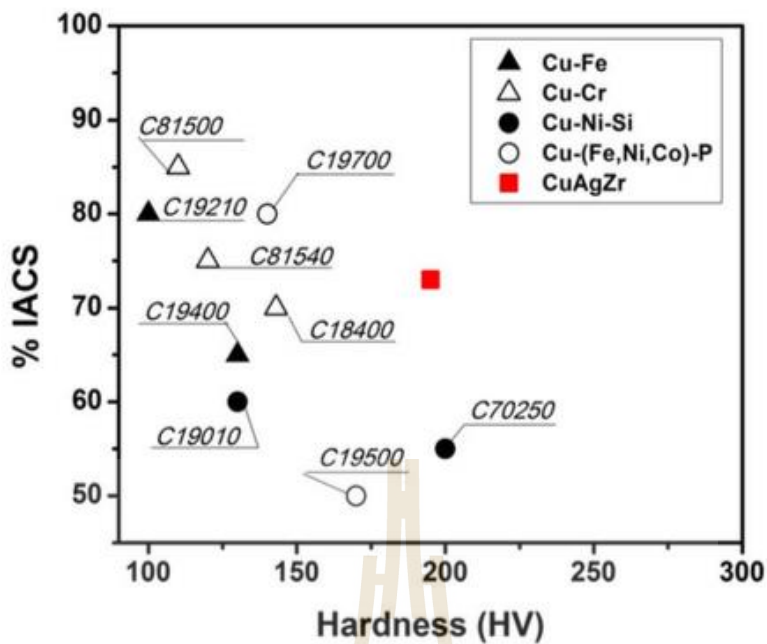
โลหะทองแดงเป็นโลหะนอกกลุ่มเหล็ก ที่มีคุณสมบัติเด่นหลายประการโดยเฉพาะการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนได้ดี ด้านทานต่อการกัดกร่อนและการสึกหรอ และยังมีความเหนียวสูงจึงสามารถนำไปขึ้นรูปหรือแปรรูปด้วยแรงทางกลได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถปรับปรุงคุณสมบัติได้จากการเติมธาตุผสมต่างๆ เช่น สังกะสี, นิกเกิล หรือ เบริลเลียม เป็นต้น ก็จะเป็นการเพิ่มความแข็งแรงได้ ดังนั้นโลหะทองแดงและโลหะผสมทองแดงจึงสามารถนำไปใช้งานได้อย่างหลากหลาย ทั้งนี้สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของโลหะทองแดงนั้นแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของทองแดง [2, 3]

สมบัติทางกายภาพ	
สัญลักษณ์ทางเคมี	Cu
เลขอะตอม	29
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Electronegativity	1.90
โครงสร้างผลึก	Face center cubic (FCC)
ความหนาแน่น	8.91 g/cm <sup>3</sup>
จุดหลอมเหลว	1083 °C
จุดเดือด	2595 °C

สมบัติทางกายภาพ	
ความร้อนจำเพาะ ( 25 °C)	24.440 J/(mol·K)
ความต้านทานไฟฟ้า	6.78 nΩ·m
ความนำไฟฟ้า	101 %IACS
ความนำความร้อน	401 W/(m·K)
การขยายตัวจากความร้อน	16.7 μm/(m·K)
สมบัติทางกล	
Elastic modulus	125 GPa (tension, annealed) 128 GPa (tension, cold drawn)
Tensile strength	230 (annealed) 344 MPa (cold drawn)
%Elongation	30-50%

โดยทั่วไปโลหะทองแดงมักเติมธาตุผสม อลูมิเนียม, นิกเกิล, ซิลิกอน, ดีบุก และสังกะสี เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆ เช่น การนำไฟฟ้า ความต้านทานการกัดกร่อน หรือต้านทานการเกิดความเครียดและต้านทานต่อล้า เป็นต้น สำหรับสมบัติด้านการนำไฟฟ้าที่ดีของโลหะผสมทองแดงระบบต่างๆ เช่น Cu-Cr, Cu-Ni-Si, Cu-Fe, Cu-Be และ Cu- (Fe, Ni, CO)-P ซึ่งโลหะผสมเหล่านี้มีทั้งความแข็งแรงดีและการนำไฟฟ้าสูง แต่มีความต้านทานการแตกหักที่ต่ำ จากภาพที่ 2.1 แสดงถึงความสัมพันธ์ของค่าความแข็งแรงกับความสามารถในการนำไฟฟ้า โดยโลหะผสมเหล่านี้ได้ผ่านการบ่มแข็ง ซึ่งเป็นหนึ่งในกลไกที่ช่วยปรับปรุงสมบัติทางกลเพื่อเพิ่มความแข็งแรงและยังเพิ่มคุณสมบัติด้านการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนไปพร้อมกันอีกด้วย จะเห็นได้ว่าโลหะผสมทองแดง-เงิน มีทั้งความเหนียว ความสามารถในการแปรรูปที่ดี อีกทั้งยังมีความแข็งแรงสูงและการนำไฟฟ้าสูง [4, 5]

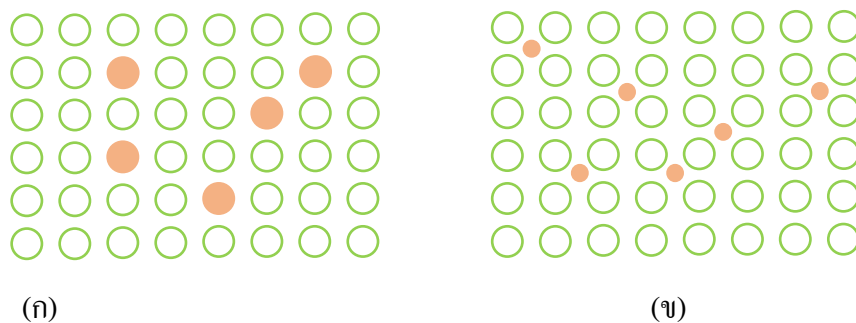


ภาพที่ 2.1 สมบัติด้านความแข็งแรงและความนำไฟฟ้าของโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr เมื่อเทียบกับโลหะผสม Cu-Cr, Cu-Ni-Si, Cu-Fe และ Cu-(Fe, Ni, Co)-P [4]

## 2.2 กลไกการเพิ่มความแข็งแรงของโลหะ

### 2.2.1 การเพิ่มความแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง (Solid solution strengthening)

กลไกในการเพิ่มความแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง คือ การใส่อะตอมธาตุผสมเข้าไปในโลหะของแข็ง โดยอะตอมที่ผสมจะเข้าไปอยู่ในสารละลายของแข็งในแบบแทนที่ (substitutional solid solution) หรือแบบแทรกที่ (interstitial solid solution) ซึ่งจะทำให้เกิดความเครียดขึ้นรอบๆอะตอมนั้น ปฏิกริยาของสนามความเครียดนี้จะส่งผลให้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน จึงเป็นการเพิ่มความแข็งแรงให้แก่โครงสร้าง



ภาพที่ 2.2 ภาพวาดแสดงการเกิดสารละลายของแข็ง (ก) แบบแทนที่ และ (ข) แบบแทรกที่

สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (แสดงดังภาพที่ 2.2 (ก)) เกิดขึ้นจากการที่อะตอมของตัวถูกละลาย สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของตัวทำละลายได้ โดยมีเงื่อนไขการละลายที่อธิบายได้ด้วย Hume-Rothery solubility rules

- 1) ขนาดรัศมีของอะตอมตัวทำละลายและตัวถูกละลายต้องต่างกันไม่เกิน 15%

$$\% \text{ Difference} = \frac{r_{\text{solute}} - r_{\text{solvent}}}{r_{\text{solvent}}} \times 100 \quad (2.1)$$

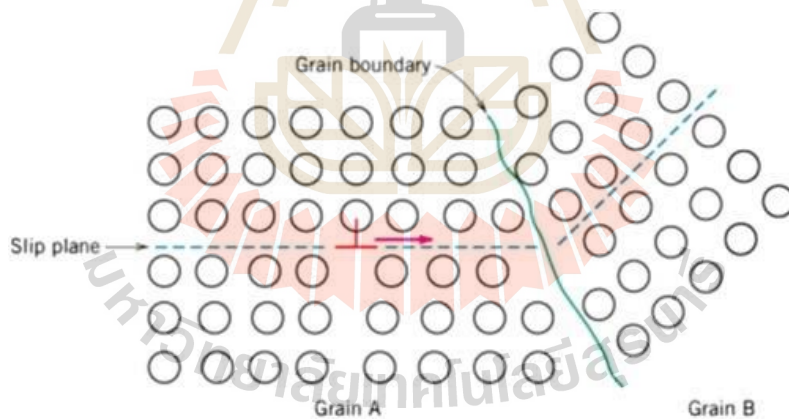
- 2) มีโครงสร้างผลึกชนิดเดียวกัน
- 3) ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ใกล้เคียงกัน ถ้าแตกต่างกันมากเกินไปแนวโน้มที่จะเกิดสารประกอบใหม่
- 4) ต้องมีค่าเวเลนซ์ที่เท่ากัน

สารละลายของแข็งแบบแทรกที่ (ภาพที่ 2.2 (ข)) เกิดขึ้นจากอะตอมของตัวถูกละลายที่มีขนาดเล็กกว่าเข้าไปแทรกอยู่ตามช่องว่างของโครงสร้างผลึกของอะตอมตัวทำละลายจะทำให้เกิดความเค้นดึงบนโครงผลึก หรือถ้าหากอะตอมตัวถูกละลายมีขนาดใหญ่จะทำให้เกิดความเค้นกดอัดขึ้นแทน อะตอมตัวถูกละลายเหล่านี้มักจะแพร่เข้าไปและแยกมาอยู่รอบดิสโลเคชัน เพื่อลดพลังงานความเครียดทั้งระบบลง นั่นหมายความว่าเป็นการลดความเครียดในโครงผลึกที่อยู่รอบๆ ดิสโลเคชันลง ซึ่งการแทรกที่จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกของอะตอมตัวทำละลายที่มีผลต่อขนาดช่องว่างและขนาดอะตอมตัวถูกละลาย [6, 7] สำหรับโลหะผสมทองแดง-เงินจะเป็นสารละลายของแข็งแบบแทนที่ โดยมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของทองแดงและเงินเท่ากับ 1.9 และมีโครงสร้างผลึกเป็น FCC เหมือนกัน ซึ่งมีขนาดอะตอมแตกต่างกันประมาณ 13% ซึ่งใกล้เคียงตาม Hume-Rothery solubility rules

### 2.2.2 การเพิ่มความแข็งแรงด้วยการลดขนาดเกรน (Grain boundary hardening)

การลดขนาดเกรนเป็นหนึ่งในกลไกการเพิ่มความแข็งแรงในโลหะ เนื่องจากขนาดเกรนจะส่งผลต่อความแข็งแรง ซึ่งเกรนขนาดเล็กจะมีความแข็งแรงมากกว่าเกรนขนาดใหญ่ โดยปกติเกรนที่อยู่ติดกันจะมีทิศทางการวางตัวแตกต่างกันจึงมีขอบเกรนเกิดขึ้น ในการเสียรูปถาวร การเลื่อนและการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน ต้องเกิดขึ้นตามขอบเกรนนี้ เป็นต้นว่าจากเกรน A ไปยังเกรน B ในภาพที่ 2.3 ขอบเกรนทำหน้าที่เป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน โดยมีเหตุผลสนับสนุน 2 ประการคือ

- 1) เนื่องจากเกรนทั้งสองมีทิศทางการวางตัวแตกต่างกัน ดิสโลเคชันที่จะผ่านไปยังเกรน B ได้จะต้องเปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ สิ่งนี้เกิดขึ้นยากมากขึ้นถ้าทิศทางการวางตัวของผลึกมีความแตกต่างกันเพิ่มมากขึ้น
- 2) ความไม่เป็นระเบียบของอะตอมภายในบริเวณรอยต่อเกรนทำให้เกิดความไม่ต่อเนื่องของระนาบการเลื่อนจากเกรนหนึ่งไปยังอีกเกรนหนึ่ง



ภาพที่ 2.1 ภาพวาดแสดงการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันขณะเข้าไปยังรอยต่อเกรนและแสดงให้เห็นว่า รอยต่อเกรนทำหน้าที่เป็นตัวขัดขวางการเลื่อนไม่ให้เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องเนื่องจากระนาบการเลื่อนไม่ต่อเนื่องและยังเปลี่ยนทิศทางการเลื่อนเมื่อข้ามรอยต่อเกรน [6]

โลหะที่มีเกรนขนาดเล็กจะมีความแข็งแรงมากกว่าโลหะที่ขนาดเกรนใหญ่ เพราะการมีพื้นที่ขอบเกรนโดยรวมมากกว่า ซึ่งจะช่วยขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน ได้มาก สามารถดูได้จาก



ความสัมพันธ์ของ Hall-Petch equation ที่แสดงให้เห็นถึงความแข็งแรง ณ จุดคราก ( $\sigma_y$ ) มีค่าขึ้นกับขนาดเกรนตามสมการ 2.2 ดังนี้

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{1/2} \quad (2.2)$$

โดยที่  $d$  คือเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย  $\sigma_0$  และ  $k_y$  เป็นค่าคงที่ของวัสดุ

### 2.2.3 การเพิ่มความแข็งแรงจากความเครียด (Strain hardening)

การเพิ่มความแข็งแรงจากความเครียด เป็นการทำให้โลหะที่เหนียวมีความแข็งและความแข็งแรงสูงขึ้น เมื่อผ่านการแปรรูปถาวร หรือการขึ้นรูปเย็น (Cold working) โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการแปรรูปเกิดขึ้นในลักษณะเย็น เมื่อเทียบกับอุณหภูมิหลอมเหลวของโลหะ ซึ่งปริมาณการขึ้นรูปเย็น (%CW) สามารถหาได้จาก

$$\%CW = \left( \frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

โดยที่  $A_0$  คือ พื้นที่เริ่มต้นของภาคตัดขวางที่เกิดการแปรรูปขึ้น และ  $A_d$  คือ พื้นที่หลังการแปรรูป

ปรากฏการณ์การเพิ่มความแข็งแรงด้วยความเครียดนี้เกิดจากการมีความหนาแน่นของดิสโลเคชัน (dislocation density) เพิ่มขึ้นเมื่อมีการแปรรูปหรือการขึ้นรูปเย็น เป็นผลจากการเพิ่มจำนวนดิสโลเคชันหรือการสร้างดิสโลเคชัน ใหม่ขึ้น ทำให้ดิสโลเคชันอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น โดยเฉลี่ยแล้วปฏิกิริยาความเครียดระหว่างดิสโลเคชันกับดิสโลเคชัน เป็นลักษณะการผลัก ผลลัพธ์สุดท้ายคือการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน จะถูกขัดขวางโดยดิสโลเคชัน ตัวอื่น และเมื่อความหนาแน่นของดิสโลเคชันเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความต้านทานการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน โดยดิสโลเคชันตัวอื่นเพิ่มมากขึ้นด้วย ดังนั้น ความเค้นที่จำเป็นต้องใช้ในการแปรรูปโลหะจึงเพิ่มตามปริมาณการขึ้นรูปเย็นที่เพิ่มขึ้น [6]

การแปรรูประหว่างกระบวนการขึ้นรูปเย็น จะเริ่มเกิดขึ้นภายในเกรน โดยมีการเคลื่อนที่ชนกันของดิสโลเคชันกับที่ขอบเกรน ซึ่งทำให้มีการเสีรูปร่างเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องแต่เป็นไปได้โดยยากกว่าเดิม หรืออธิบายได้ด้วยสมการคณิตศาสตร์ที่บอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นจริงและ

ความเคียวจริง เมื่อความสั้มพันธ์ไม่ได้เป็นเส้นตรงอีกต่อไปโดยเป็นช่วงที่เกิดการเสียวรูปถาวร ซึ่งสามารถอธิบายด้วยกฎยกกำลัง (Power law) [6]

$$\sigma = k\varepsilon^n \quad (2.4)$$

โดย  $n$  คือ เรียกเลขชี้กำลังของการเพิ่มความแข็งแรงด้วยความเคียว (strain-hardening exponent) ซึ่งเป็นค่าที่บอกถึงความสามารถของโลหะที่จะเพิ่มที่จะเพิ่มความแข็งแรงได้ ยิ่ง  $n$  มีค่ามากเท่าไร การเพิ่มความแข็งแรงเมื่อได้รับความเคียว ณ ปริมาณหนึ่งจะยิ่งสูงมากขึ้น

$\sigma$  คือ ความเค้นจริง

$\varepsilon$  คือ ความเคียวจริง

$k$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ความแข็งแรง (Strength coefficient)

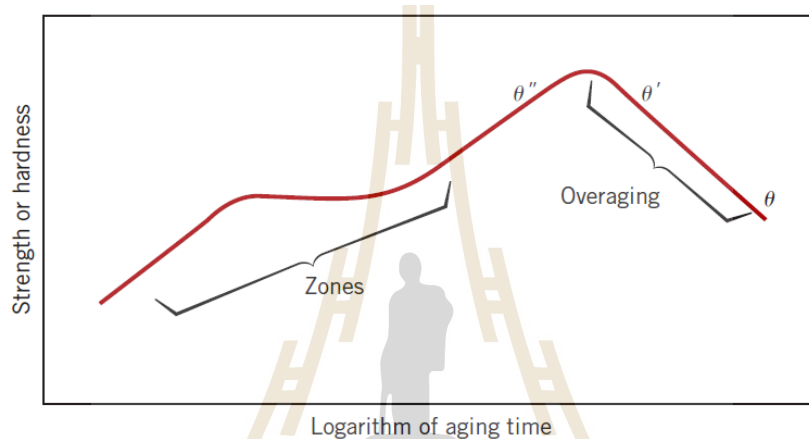
#### 2.2.4 การเพิ่มความแข็งแรงด้วยการตกตะกอน (Precipitation hardening)

การตกตะกอนของอนุภาคขนาดเล็ก หรือการบ่มแข็ง ซึ่งเป็นการเพิ่มความแข็งแรงด้วยกระบวนการทางความร้อน จากการตกตะกอนขนาดเล็กจะเป็นตัวเสริมความแข็งแรงให้กับเนื้อพื้น โดยจะเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันและทำให้เกิดความเคียวบนเนื้อพื้น ดังนั้นจึงมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ในการทำ Precipitation hardening มีขั้นตอนดังนี้

(1) การอบละลาย (Solution treatment) คือ การนำโลหะผสม ไปอบที่อุณหภูมิสูง โดยยังเป็นอุณหภูมิที่ยังทำให้เป็นของแข็งอยู่ ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเป็นการทำให้ธาตุผสมละลายลงในเนื้อพื้น ทำให้โลหะผสมมีความเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว โดยการชุบผ่านตัวกลาง เพื่อไม่ให้เกิดการแยกตัวของธาตุผสม ดังนั้นจากขั้นตอนนี้จะได้สารละลายของแข็งอิมตัวยังยวดยที่มีความกึ่งเสถียร

(2) การบ่ม (Ageing) คือ การนำสารละลายของแข็งอิมตัวยังยวดยที่ไปอบที่อุณหภูมิไม่สูงมาก เพื่อให้เกิดการตกตะกอนบนเนื้อพื้น โดยจะทำให้ความแข็งแรงและความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ถ้าหากใช้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม แต่ถ้าใช้อุณหภูมิหรือเวลาสูงเกินไป จะทำให้สูญเสียความแข็งแรงและความแข็งแรงได้ ดังนั้นในขั้นตอนนี้จะต้องเลือกอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบให้เหมาะสม

จากการบ่มแข็งที่ทำให้เกิดการตกตะกอน โดยเป็นการแยกตัวของอะตอมตัวถูกละลายในบนเนื้อพื้นในระหว่างกระบวนการบ่มแข็ง หรือการมีกลุ่มก้อนและนิวเคลียสสำหรับการตกตะกอน อะตอมตัวถูกละลายจากรอบเนื้อพื้นจะเข้ามารวมตัวกับกลุ่มก้อนเหล่านี้และเกิดเป็นเฟสใหม่ โดยตะกอนที่มีขนาดที่เหมาะสมและการเกิดสนามความเครียดขึ้นจะเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน ซึ่งลักษณะการเชื่อมโยงกันของเนื้อพื้นและตกตะกอนเป็นบทบาทสำคัญในกลไกการเพิ่มความแข็งแรงด้วยการตกตะกอนของอนุภาคขนาดเล็ก [6, 8]



ภาพที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรงและเวลาในการบ่มแข็ง [6]

ความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้น จะขึ้นกับลักษณะของตะกอนทั้งขนาด รูปร่าง การกระจายตัว และลักษณะการเชื่อมโยงระหว่างตะกอนกับเนื้อพื้น ซึ่งจากรูปที่ 4 สามารถอธิบายได้ว่าระหว่างการบ่มแข็ง เมื่อมีการตกตะกอนเติบโตขึ้นบนเนื้อพื้น จะทำให้มีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นตามเวลาที่อบ โดยตะกอนและเนื้อพื้นจะอยู่ร่วมกัน โดยมีความสัมพันธ์ในลักษณะอาพันธ์ (coherence) และกึ่งอาพันธ์ (semicoherent) หรือ จีพีโซน (GP zone) เปลี่ยนแปลงไปตามลำดับ จนเมื่อเวลาที่เหมาะสมจะทำให้ได้ความแข็งแรงสูงสุด และเมื่ออบต่อไป ตะกอนจะโตขึ้นและเริ่มสูญเสียการยึดเกาะกับเนื้อพื้นหรือ incoherent หรือการเกิด Overaging จึงทำให้ไม่เกิดผลในการเพิ่มความแข็งแรงอีกต่อไป ดังภาพที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรงและเวลาในการบ่มแข็ง [6-8]

โลหะผสมทองแดง-เงินนั้นมีคุณสมบัติที่โดดเด่นเหมาะแก่การใช้งานที่ต้องการความแข็งแรงและความนำไฟฟ้าสูงเช่นการผลิตสายไฟตัวนำ (conductor wire) ในแม่เหล็กความเข้มสูง (high field magnet) เพราะโลหะผสมชนิดนี้มีความแข็งแรงเชิงกลสูง มีความนำไฟฟ้าที่ดีและมีความสามารถในการ

การขึ้นรูปได้ดี สาเหตุที่สายไฟตัวนำนี้ต้องการวัสดุที่มีความแข็งแรงเชิงกลสูงและความนำไฟฟ้าที่ดี นั้นเพราะในขณะการใช้งานจะเกิดแรงลอเรนซ์ (Lorentz force) และความร้อน (Joules heating) ระหว่างการพัลส์ (pulse) ของแม่เหล็ก การเพิ่มความแข็งแรงให้กับโลหะผสมระบบนี้สามารถกระทำได้ด้วยวิธีการเพิ่มความแข็งแรงดังนี้คือ การเพิ่มความแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง (solid solution hardening), การเพิ่มความแข็งแรงด้วยตะกอนของแข็ง (precipitation hardening), การเพิ่มความแข็งแรงด้วยการเพิ่มจำนวนขอบเกรน (grain boundary strengthening) และการเพิ่มความแข็งแรงด้วยการแปรรูปพลาสติก (strain hardening) [1] โลหะผสมทองแดง-เงินเป็นโลหะผสมในระบบไบนารียูเทกติก (binary eutectic system) ที่มีองค์ประกอบยูเทกติกที่ Cu-52.98wt%Ag จีดจำกัดการละลายของเงินในทองแดงนั้นคือ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และจีดจำกัดการละลายของทองแดงในเงินคือ 8.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิยูเทกติก 779.1 องศาเซลเซียส [3] แต่จีดจำกัดการละลายของธาตุทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิต่ำนั้นมีปริมาณน้อยมาก ดังนั้นโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมทองแดง-เงินจึงประกอบด้วยโครงสร้างสารละลายของแข็งทองแดง (Cu-rich solid solution) หรือเฟสอัลฟา ( $\alpha$  phase) และโครงสร้างสารละลายของแข็งเงิน (Ag-rich solid solution) หรือเฟสเบตา ( $\beta$  phase) [8, 9] ปริมาณองค์ประกอบของเงินในโลหะผสมนี้ส่งผลโดยตรงต่อโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม คณะผู้วิจัยหลายกลุ่ม [1, 5, 10, 11] ได้ศึกษาโลหะผสมทองแดง-เงินที่มีองค์ประกอบต่าง ๆ กันตั้งแต่ Cu-1.69wt%Ag ถึง Cu-24wt%Ag โดย Shizuya และ Konno [10] วิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดตะกอนของแข็งเงินในโลหะผสมทองแดง-เงินที่มีปริมาณเงินต่ำด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ร่วมกับการวิเคราะห์ภาพในลักษณะสามมิติ (3D tomography) พบว่าตะกอนของแข็งเงินมีลักษณะเป็นรูปแท่งเรียงตัวในระนาบ {111} ของแมทริกซ์ทองแดงนั้นเป็นผลมาจากการที่ระนาบ {111} ในระบบโครงสร้างผลึกแบบ FCC นั้นมีค่าพลังงานพื้นผิวดำที่สุด ลักษณะของตะกอนของแข็งเงินที่พบในงานวิจัยนี้เป็นตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous precipitate) ที่บริเวณขอบเกรน แต่ไม่พบตะกอนของแข็งแบบต่อเนื่อง (continuous precipitate) และเฟสกึ่งเสถียร  $\alpha'$  ภายในเกรน

ตะกอนของแข็งเงินที่เกิดขึ้นภายในโลหะผสมทองแดง-เงินนี้มีความสัมพันธ์ของทิศทางการเรียงตัว (orientation relationship) แบบลูกบาศก์บนลูกบาศก์ (Cube-on-cube orientation relationship) [1, 5, 11] พบว่าความสัมพันธ์ของทิศทางการเรียงตัวของตะกอนของแข็งเงินและแมทริกซ์ทองแดงสามารถอธิบายได้ดังนี้

$$[110]_{\text{Cu}} // [110]_{\text{Ag}} \text{ และ } (010)_{\text{Cu}} // (010)_{\text{Ag}}$$

$$[11\bar{2}]_{\text{Cu}} // [11\bar{2}]_{\text{Ag}} \text{ และ } (2\bar{2}0)_{\text{Cu}} // (2\bar{2}0)_{\text{Ag}}$$

Monzen และคณะ [12] และ Manna และคณะ [13] ศึกษาพฤติกรรมของตะกอนของแข็งเงินที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องในโลหะผสมทองแดง-เงินพบว่า การเจริญของตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องทั้งในทิศทางขนานแนวแรง (loading direction) และตั้งฉากแนวแรง (traverse direction) เป็นผลจากความเค้นดึง หากแต่แรงเค้นกดอันจะหยุดยั้งการเจริญของตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องในทิศทางตั้งฉากกับแนวแรง และสรุปว่าการเจริญของตะกอนของแข็งเงินนั้นเกิดขึ้นในทิศทาง  $\langle 110 \rangle$  ของเมทริกซ์ ซึ่งการพบตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องในโครงสร้างเช่นนี้ จะทำให้ความแข็งและความแข็งแรง ณ จุดครากของโลหะผสมลดลง ดังนั้นเพื่อลดการเกิดตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องที่บริเวณขอบเกรน จึงต้องเติมธาตุเซอร์โคเนียมในโลหะผสมทองแดง-เงิน [14, 15] เกิดเป็นโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ซึ่งโลหะผสมระบบเทอร์นารี (ternary system) นี้ไม่พบการเกิดตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องที่บริเวณขอบเกรน นอกจากนั้นการเติมธาตุเซอร์โคเนียมยังเป็นการกระตุ้นกระบวนการเกิดผลึกใหม่ (recrystallization) ด้วยการเกิดเฟส  $\text{Cu}_4\text{AgZr}$  ภายใน โครงสร้างจุลภาค ซึ่งทำหน้าที่เป็นตำแหน่งการเกิดผลึกนิวเคลียสแบบไม่เป็นเนื้อเดียว (heterogeneous nucleation site) ระหว่างการตกผลึกใหม่แบบไดนามิก (dynamic recrystallization) ทำให้เกิดเกรนขนาดเล็กและหยุดยั้งกระบวนการเจริญของเกรน (grain growth)

โลหะผสมทองแดง-เงินนั้นมีสมบัติที่โดดเด่นคือมีความแข็งแรงและมีความนำไฟฟ้าที่ดี จึงมีการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง โครงสร้างจุลภาคและสมบัติของ โลหะผสมทองแดง-เงิน เพื่อปรับปรุงสมบัติของโลหะผสมนี้ด้วยกระบวนการเติมธาตุผสม (alloying element), การผ่านกระบวนการความร้อน (heat treatment) และการแปรรูปถาวร (deformation process) [5, 8, 10, 14, 16-18] ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องมักพบที่บริเวณขอบเกรน โดยเฉพาะบริเวณขอบเกรนมุมกว้าง (high angle grain boundary) ดังนั้นการลดและจำกัดการเกิดตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องคือการปรับธาตุองค์ประกอบโลหะผสมทองแดง-เงินด้วยการเติมธาตุเงินในปริมาณเล็กน้อย เป็นผลให้เกิดการปรับสภาพบริเวณขอบเกรน Lin และ Meng [19] ศึกษาผลกระทบบของกระบวนการบ่ม (aging treatment) ต่อ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของ  $\text{Cu-6wt\%Ag}$ ,  $\text{Cu-}$

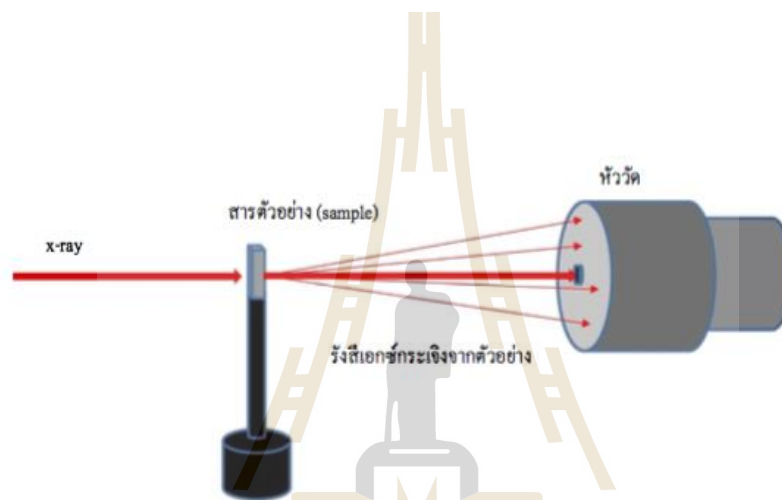
12wt%Ag และ Cu-24wt%Ag พบว่าโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม Cu-6wt%Ag นั้นประกอบด้วยตะกอนของแข็งที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่อง ส่วนโลหะผสมที่มีปริมาณเงินมาก (Cu-24wt%Ag) นั้นประกอบด้วยกลุ่มโครงสร้างยูเทคติก (eutectic colony) และตะกอนของแข็งแบบต่อเนื่อง

การศึกษาโครงสร้างเรียงตัว (modulated structure) ของตะกอนของแข็งเงินในโลหะผสมทองแดง-เงินในระนาบเฉพาะ[20] พบว่าตะกอนของแข็งเงินที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่องที่ปรากฏบนระนาบ {111} และ {100} ของโครงสร้างทองแดงนั้นเกี่ยวข้องกับการเจริญของสแตกกิงฟอล (stacking fault) เพราะเมื่อพาร์เซียลดิสเคชันแบบแฟรงค์ (Frank partial dislocation) เคลื่อนที่โดยการเปลี่ยนระนาบ (climbing) จะทิ้งช่องว่าง (vacancy) ไว้ ซึ่งช่องว่างนี้เองเป็นตำแหน่งที่เกิดตะกอนของแข็งเงินที่มีการเจริญแบบไม่ต่อเนื่อง Monzen และคณะ [12] ศึกษาการเรียงตัวของตะกอนของแข็งเงินในระนาบ {100} ของทองแดง กล่าวว่าเกิดการเกิดตะกอนของแข็งและเรียงตัวในทิศทาง <110> เกิดจากการปลดปล่อย (relaxation) พลังงานความเครียดเนื่องจากมismatch (misfit strain energy) ระหว่างเมทริกซ์ทองแดงและตะกอนของแข็งเงิน ในทิศทาง <100> เพื่อที่จะลดพลังงานความเครียดอีลาสติก (elastic strain energy) ให้น้อยที่สุด

อย่างไรก็ตามจากข้อมูลที่ศึกษามาพบว่ายังไม่มีงานวิจัยใดที่ทำการศึกษาระบายตัวของตะกอนของแข็งเงินด้วยเทคนิค small-angle X-ray scattering อย่างเป็นระบบ ควบคู่ไปกับการควบคุมลักษณะโครงสร้างจุลภาคภายหลังจากการแปรรูปเชิงกลในสภาวะต่าง ๆ เพื่อให้โลหะผสมระบบทองแดง-เงินนี้มีสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม ดังนั้นจึงเป็นโอกาสดีที่งานวิจัยนี้จะได้ทำการศึกษาในเรื่องดังกล่าว ซึ่งผลกระทบของการแปรรูปเชิงกลต่อการระบายตัวของตะกอนของแข็งเงินนั้นมีความสำคัญทั้งในส่วนขององค์ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับกระบวนการเกิดและเจริญของตะกอนของแข็งเงินและสมบัติเชิงกลของโลหะผสมระบบดังนี้ อันจะเป็นการช่วยชี้แนวทางในการวิจัยและพัฒนาใหม่ ๆ และเป็นการนำความรู้ที่ได้จากการวิจัยนี้ไปใช้เพื่อการพัฒนาและประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุที่มีความนำไฟฟ้าและความแข็งแรงให้มีประสิทธิภาพสูงมากขึ้นต่อไป

### 2.3 เทคนิค Small Angle X-ray Scattering

Small Angle X-ray Scattering หรือ SAXS คือเทคนิคที่วัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่มุมเล็กๆ เพื่อศึกษาลักษณะ โครงสร้างของสสารในระดับนาโนเมตร ทำได้โดยการให้รังสีเอ็กซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นเดี่ยวทะลุผ่านชิ้นงานและวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงไปที่มุมต่างๆ ที่จะไปตกกระทบที่หัววัด โดยหัววัด (detector) ที่ใช้เป็นหัววัด 2 มิติ เช่นกล้อง CCD หรือ Image Plate แสดงดังภาพที่ 2.5 และสิ่งที่ได้คือภาพแผนผังการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ ซึ่งสามารถนำไปแปรผลเป็นลักษณะโครงสร้างของตัวอย่างได้

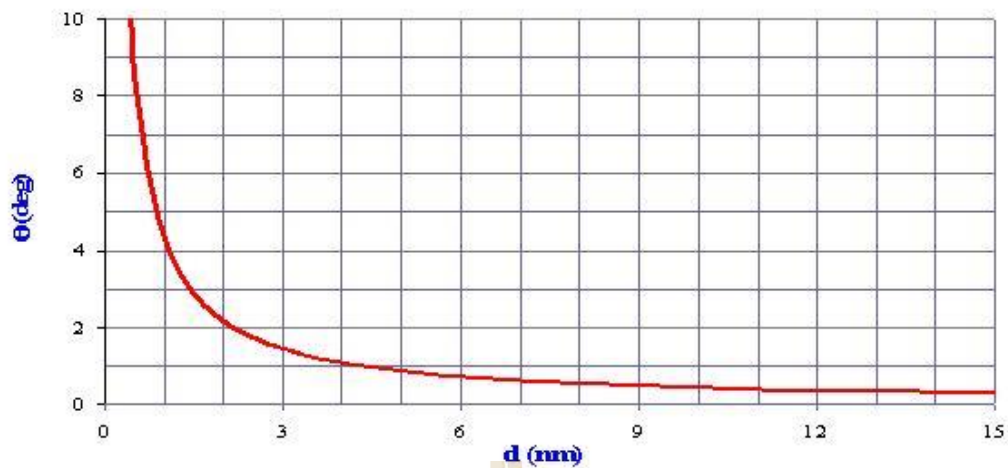


ภาพที่ 2.5 แผนภาพแสดงหลักการวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ SAXS [21]

หลักการของ SAXS เราพิจารณาสมการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ผ่านผลึก ที่เรียกว่าสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) คือ

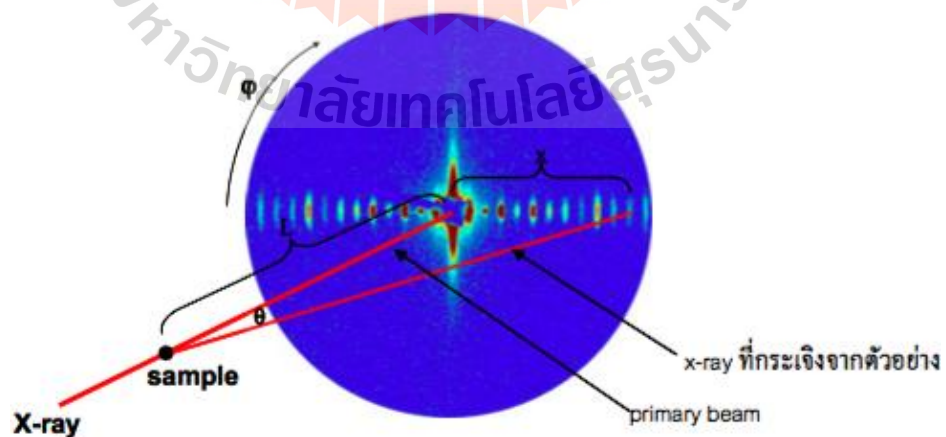
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

โดย  $d$  เป็นระยะระหว่างระนาบผลึก  $\theta$  เป็นมุมของการเลี้ยวเบน  $n$  เป็นลำดับการแทรกสอด และ  $\lambda$  เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจากมุมที่เกิดการแทรกสอด สามารถบอกระยะระหว่างระนาบของผลึกได้ ซึ่งระยะ  $d$  ก็คือขนาดของโครงสร้างวัตถุที่ทำการศึกษา สำหรับลำดับการแทรกสอดลำดับที่หนึ่ง ( $n=1$ ) และค่าความยาวคลื่นค่าหนึ่ง หากเขียนกราฟระหว่างค่าระยะ  $d$  และมุม  $\theta$  ได้กราฟแสดงดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 กราฟระหว่างค่าระยะ  $d$  และมุม  $\theta$  [21]

จะเห็นว่าที่มุมกระเจิงขนาดเล็กๆ ไม่เกิน 4 องศาจะสัมพันธ์กับขนาดที่อยู่ในช่วง 1 นาโนเมตรขึ้นไป และยิ่งมุมขนาดเล็กเท่าไร ขนาดของโครงสร้างที่ศึกษาได้ก็จะใหญ่ขึ้น ดังนั้นเทคนิค SAXS ซึ่งวัดการกระเจิงที่มุมเล็กๆ จึงสามารถศึกษาโครงสร้างที่อยู่ในระดับนาโนเมตรได้ หัววัดประกอบด้วยเซ็นเซอร์วัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์จำนวนมาก เรียกว่าพิกเซล (pixel) เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงจากตัวอย่างมาตกกระทบหัววัด แต่ละพิกเซลในหัววัดจะวัดค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ ดังนั้นภาพแผนผังการกระเจิงที่ได้จากการวัด จึงเป็นค่าตัวเลขความเข้มรังสีเอ็กซ์เท่ากับจำนวนพิกเซล



ภาพที่ 2.7 ตัวอย่างแผนผังการกระเจิง [21]



มุมการกระเจิงของฟิสิกเซลที่มีระยะห่าง  $x$  จากตำแหน่งศูนย์กลาง คือ

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{x}{L} \right) \quad (2.6)$$

โดย  $L$  เป็นระยะห่างระหว่างสารตัวอย่างถึงหัววัด (ระยะ sample-detector) และ โดยที่ตำแหน่งศูนย์กลางของหัววัดนั้นหมายถึงตำแหน่งฟิสิกเซลบนหัววัดที่ลำรังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดที่ทะลุตัวอย่างเรียกว่า primary beam มาตกกระทบ

ค่ามุม azimuth (มุม  $\varphi$  ในภาพที่ 2.7) จะเป็นตัวบอกทิศทางการเรียงตัวของโครงสร้างในตัวอย่างเช่น กรณีโครงสร้างเป็นแบบ random แขนงที่ได้อาจจะเป็นวงกลม ไม่ขึ้นกับมุม  $\varphi$  หรือหากโครงสร้างมีความเป็นระเบียบอยู่ในแนวนอน แขนงที่ได้อาจจะปรากฏความเป็นระเบียบอยู่ในแนวนอน (คือที่มุม  $\varphi = 0$  ดังตัวอย่างแขนงในภาพที่ 2.7) จากแผนผังการกระเจิงที่ได้ จึงสามารถแปลงเป็นกราฟระหว่างค่ามุมกระเจิง  $\theta$  กับค่าความเข้ม x-ray ในทิศทาง azimuth ต่างๆ เพื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างในทิศทางต่างๆ ภายในตัวอย่างได้ เมื่อรู้ค่ามุมของแต่ละ pixel แล้ว สามารถเปลี่ยนรูปแผนผัง SAXS เป็นกราฟความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่มุมกระเจิงต่างๆ ได้ หรือเปลี่ยนค่ามุมกระเจิงเป็นอีกปริมาณหนึ่งซึ่งเรียกว่า เวกเตอร์การกระเจิง (scattering vector) โดยใช้ตัวอักษร  $q$  ซึ่งจะสัมพันธ์กับมุมกระเจิง คือ

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (2.7)$$

โดย  $\lambda$  เป็นค่าความยาวคลื่นของ x-ray ที่ใช้

เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบตัวอย่าง จะเกิดการกระเจิงจากอิเล็กตรอนภายในตัวอย่าง ดังนั้นลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จึงขึ้นกับลักษณะความหนาแน่นอิเล็กตรอนบริเวณต่างๆ ภายในตัวอย่าง ซึ่งภาพการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ที่ได้ จะบอกถึงลักษณะการกระจายตัวของโมเลกุลในตัวอย่าง

### 2.3.1 Radius of Gyration และ Guinier approximation

การทำ power series ของค่าความเข้มการกระเจิงสามารถหาได้จาก McLaurin series ดังสมการ 2.8

$$\frac{\sin(qr)}{qr} = 1 - \frac{q^2 r^2}{60} + \frac{q^4 r^4}{120} + \dots \quad (2.8)$$

และประมาณค่าความเข้มการกระเจิงที่ค่าเวกเตอร์การกระเจิงน้อย ๆ ได้ ( $q$  มีค่าเข้าใกล้ศูนย์) จาก Guinier approximation เช่นสำหรับอนุภาคทรงกลม ดังสมการที่ 2.9

$$I(q) = Ne^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (2.9)$$

โดย  $N$  เป็นค่าคงที่ และ  $R_g$  คือ รัศมีไจเรชัน (radius of gyration) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับรัศมี  $R$  ของอนุภาค ดังนี้

$$R_g = cR \quad (2.10)$$

โดย  $c$  เป็นค่าคงที่ขึ้นกับ รูปร่างของอนุภาค เช่น อนุภาคทรงกลม

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R \quad (2.11)$$

ดังนั้นจะสามารถหารัศมีของอนุภาคได้จากสมการ Guinier approximation ในรูปของ logarithm ได้ว่า

$$\ln I(q) = -\frac{R_g^2 c^2}{3} q^2 + \ln N \quad (2.12)$$

ซึ่งถ้าหากเขียนกราฟระหว่าง  $\ln I(q)$  และ  $q^2$  จากได้ความชันกราฟคือ  $-\frac{R_g^2}{3}$  ซึ่งจะสามารถหารัศมีไจเรชัน radius of gyration ของอนุภาคได้ โดยอนุภาคทรงกลม  $R_g = \sqrt{-3m}$  เมื่อ  $m$  เป็นความชันของกราฟ เงื่อนไขในการใช้ Guinier approximation จะใช้วิธีนี้ที่ค่าความเข้มการกระเจิงที่  $q$  น้อย ๆ เท่านั้น [21] ดังสมการที่ 2.13

$$qR_g < 1.3 \quad (2.13)$$

นอกจากนี้ Guinier approximation ยังสามารถใช้หาค่ารัศมีหน้าตัดของอนุภาคทรงกระบอก และความหนาของอนุภาคแบนได้ดังความสัมพันธ์แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไจเรชันและขนาดของอนุภาครูปทรงต่างๆ[21]

ลักษณะของอนุภาค	ความสัมพันธ์
ทรงกลมตัน รัศมี R	$R_g^2 = \frac{3}{5}R^2$
ทรงกลมกลวง รัศมี $R_1 > R_2$	$R_g^2 = \frac{3R_1^5 - R_2^5}{5R_1^3 - R_2^3}$
วงรีที่มี semiaxes a and b	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4}$
Ellipsoid ที่มี semiaxes a, b and c	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}$
ปริซึม ความยาวด้าน A, B and C	$R_g^2 = \frac{A^2 + B^2 + C^2}{12}$
ทรงกระบอกตันยาว h และหน้าตัดวงรี semiaxes a and b	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{h^2}{12}$
ทรงกระบอกกลวง ยาว h รัศมีหน้าตัด $R_1 > R_2$	$R_g^2 = \frac{R_1^2 + R_2^2}{2} + \frac{h^2}{12}$

### บทที่ 3

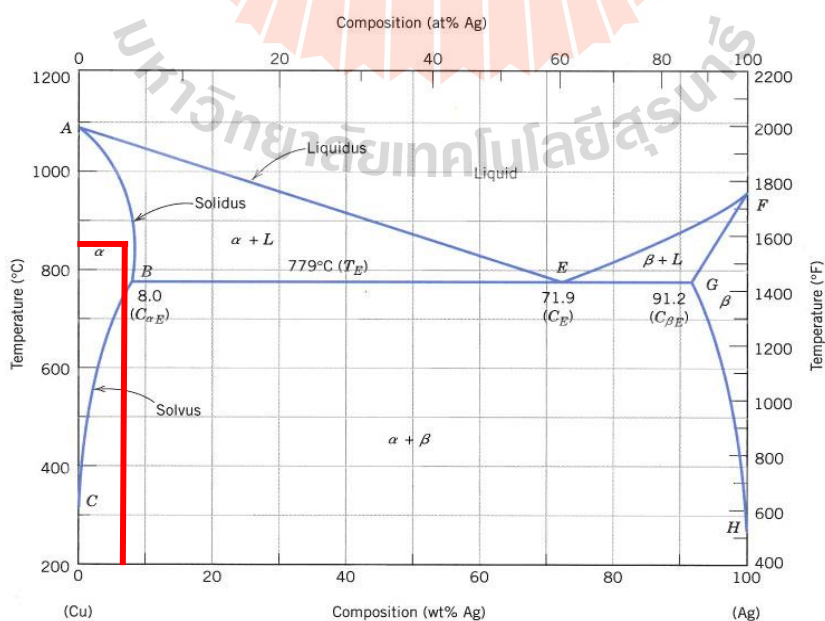
#### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 การเตรียมโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม

เตรียมโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่มีส่วนผสมดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยหลอมส่วนผสมในเตาไฟฟ้าเหนี่ยวนำ (induction furnace) จากนั้นเทน้ำโลหะลงแบบหล่อทรงกระบอกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 13 มิลลิเมตร ยาว 15 เซนติเมตร โดยได้รับความอนุเคราะห์การเตรียมโลหะผสมจาก The Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden ประเทศเยอรมนี จากนั้นกลึงขึ้นรูปชิ้นงานให้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร และอบชิ้นงานในเตาที่ควบคุมบรรยากาศด้วยก๊าซอาร์กอน ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่ออบละลายเฟส (solution treatment) ให้เกิดสารละลายของแข็งเฟสเดียว ดังแสดงในภาพที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่ใช้ในการทดลอง

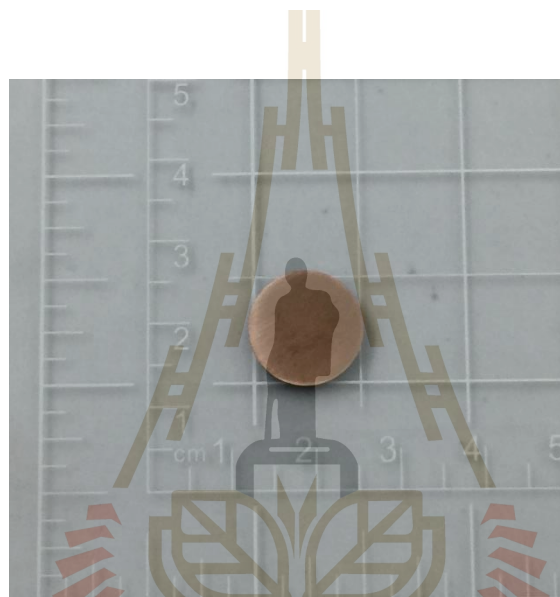
	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Zr</i>
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%)	92.95	7	0.05



ภาพที่ 3.1 แผนภูมิสมดุลเฟสของทองแดง-เงิน แสดงอุณหภูมิอบละลาย [6]

### 3.1.1 การบ่ม (Age Hardening)

ตัดแท่งโลหะผสมที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร ให้มีความหนา 3 มิลลิเมตร และขึ้นรูปเย็นด้วยวิธีการรีด โดยใช้เปอร์เซ็นต์การลดขนาดครั้งละ 25 เปอร์เซ็นต์ รวม 8 ครั้ง (pass) จนมีความหนา 0.3 มิลลิเมตร โดยมีปริมาณการลดความหนารวม (total thickness reduction) 90 เปอร์เซ็นต์ (ภาพที่ 3.2 แสดงชิ้นงานก่อนและหลังการรีดขึ้นรูปเย็น) จากนั้นนำชิ้นงานไปบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 18 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดตะกอนเงินในโลหะผสม



(ก)

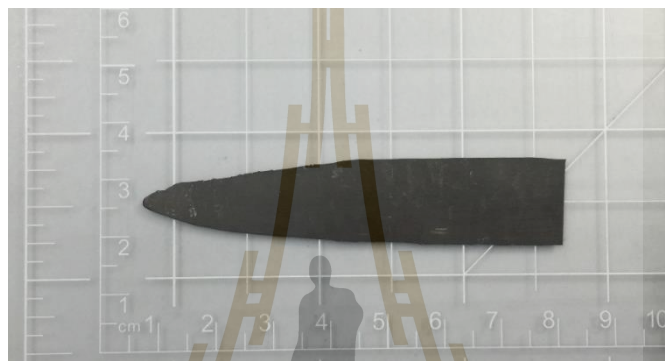


(ข)

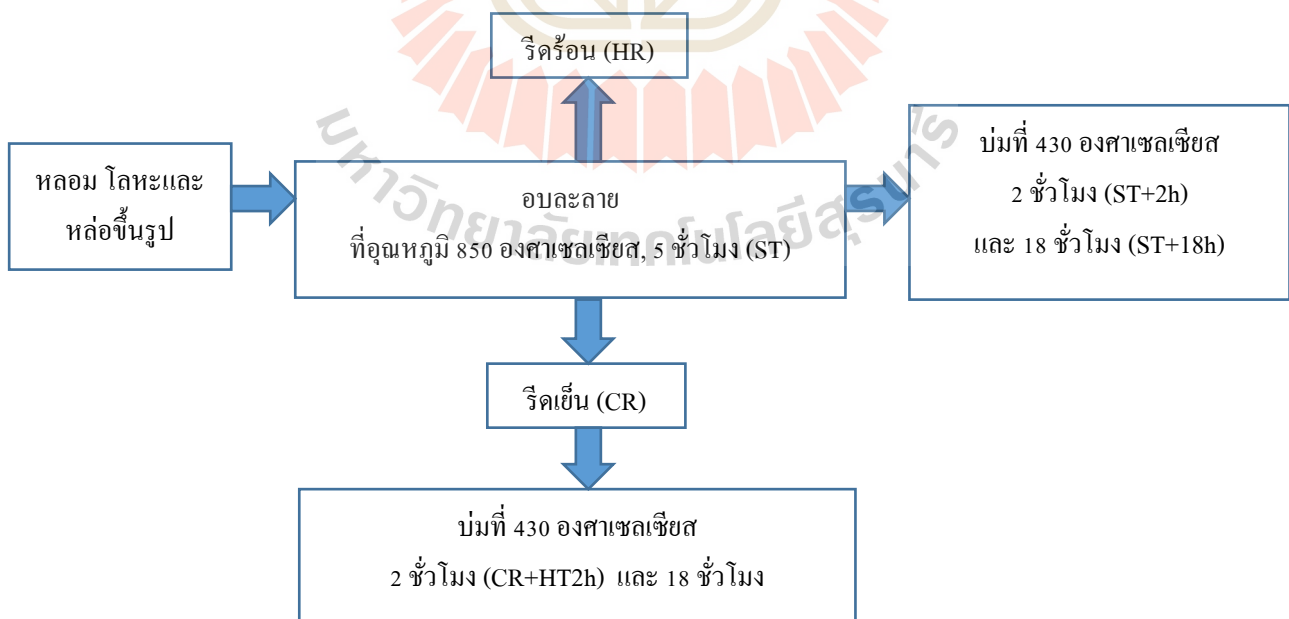
ภาพที่ 3.2 โลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม (ก) ชิ้นงานจากการหล่อและ (ข) หลังการขึ้นรูปเย็น

### 3.1.2 การรีดร้อน

นำโลหะผสมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร รีดขึ้นรูปที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส จนมีความหนา 0.3 มิลลิเมตร โดยมีปริมาณการลดความหนารวม 90 เปอร์เซ็นต์ ทั้งหมด 8 ครั้ง ใช้เวลาในกระบวนการรีดนี้ประมาณ 30 นาที การรีดร้อนนี้กระทำในบรรยากาศปกติ ชิ้นงานที่ผ่านการรีดขึ้นรูปร้อนดังภาพที่ 3.3 แผนผังขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่สภาวะต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 3.4



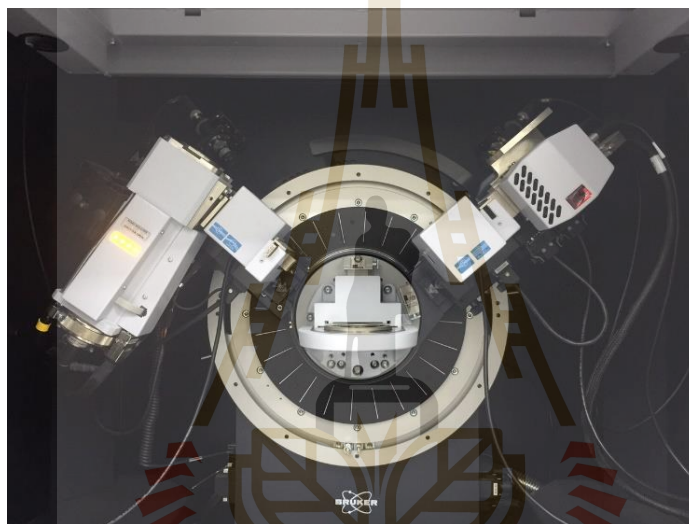
ภาพที่ 3.3 โลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่ผ่านการขึ้นรูปร้อน



ภาพที่ 3.4 แผนผังการเตรียมชิ้นงาน

### 3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่ผ่านการขึ้นรูปและกระบวนการทางความร้อนต่าง ๆ นั้น สามารถวิเคราะห์ได้จากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองนี้คือเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์รุ่น D8 Advance, Bruker AXS แสดงดังภาพที่ 3.5 ซึ่งใช้ลักษณะการวัดลักษณะ Bragg-Brentano แบบ  $\theta$ - $\theta$  โดยมีพารามิเตอร์ที่ใช้ในการทดสอบแสดงดังตารางที่ 3.2

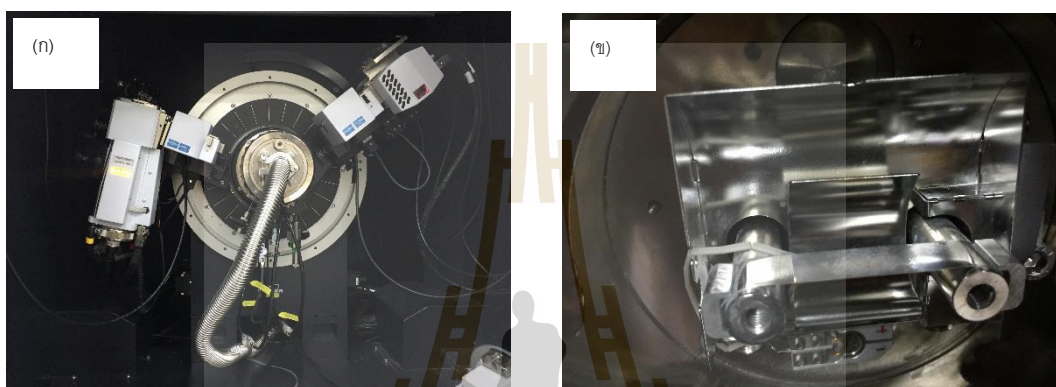


ภาพที่ 3.5 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer)

ตารางที่ 3. 2 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

<b>X-ray source</b>	<b>CuK<math>\alpha</math></b>
<b>Voltage</b>	40 kV
<b>wavelength</b>	1.5418 nm.
<b>diffraction angle (<math>2\theta</math>)</b>	20-100 องศา
<b>increment</b>	0.02 องศา
<b>step size</b>	0.5

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้ กระทำทั้งที่อุณหภูมิห้องและทำการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิสูง (in-situ XRD) แสดงดังภาพที่ 3.6 ซึ่งให้ความร้อนแก่ชิ้นงานผ่านแท่นโลหะแพลทินัม-โรเดียม (PtRh heating stage) (แสดงดังภาพ 3.6 (ข)) โดยให้ความร้อนกับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการรีดเย็น (ชิ้นงาน CR) ตั้งแต่ อุณหภูมิห้อง จนถึง 430 องศาเซลเซียส จากนั้นใช้โปรแกรม Diffrac.Eva วิเคราะห์แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction Profile) เพื่อวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของชิ้นตัวอย่าง



ภาพที่ 3.6 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิสูง

(ก) การควบคุมบรรยากาศบริเวณ goniometer

(ข) แท่นโลหะแพลทินัม-โรเดียมเพื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงาน

### 3.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมภายหลังการขึ้นรูปด้วยวิธีทางกล, ภายหลังจากผ่านกระบวนการบ่ม และการตรวจสอบรอยแตกหัก (fractography) หลังจากการทดสอบแรงดึง สามารถตรวจสอบได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสง (optical microscope) แบบ รุ่น BX51M, Olympus บันทึกภาพด้วยกล้อง CCD รุ่น DP26, Olympus ดังภาพที่ 3.7 และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) รุ่น Auriga, Zeiss แสดงดังภาพที่ 3.8 ซึ่งการถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมนั้นจะต้องเตรียมผิวชิ้นงานตามกระบวนการทางโลหวิทยา (metallography) ด้วยการขัดผิวชิ้นงานให้เรียบด้วยวัสดุขัดซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) ขนาด 1200 grit และผงขัดอะลูมินา (alumina) ขนาด 0.3 และ 0.05 ไมครอน ตามลำดับ



จากนั้นกักตัวชิ้นงานด้วยสารละลายกักขึ้นรอยที่มีส่วนผสมดังแสดงในตารางที่ 3.3 และวัดขนาดตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในโครงสร้างด้วยโปรแกรม ImageJ แสดงดังภาพที่ 3.9

ตารางที่ 3.3 สารละลายกักขึ้นรอยของ โลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม

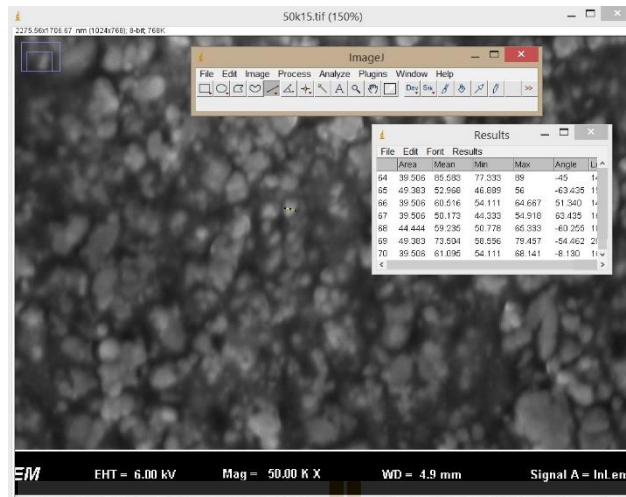
สารเคมี	ปริมาณ
$\text{FeCl}_3$	5 กรัม
กรดไฮโดรคลอริก	50 มิลลิลิตร
เอทิลแอลกอฮอล์	100 มิลลิลิตร



ภาพที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์แสงสะท้อน



ภาพที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 3.9 การวัดขนาดตะกอนเงินด้วยโปรแกรม ImageJ

### 3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล

#### 3.4.1 การทดสอบความแข็ง (Hardness testing)

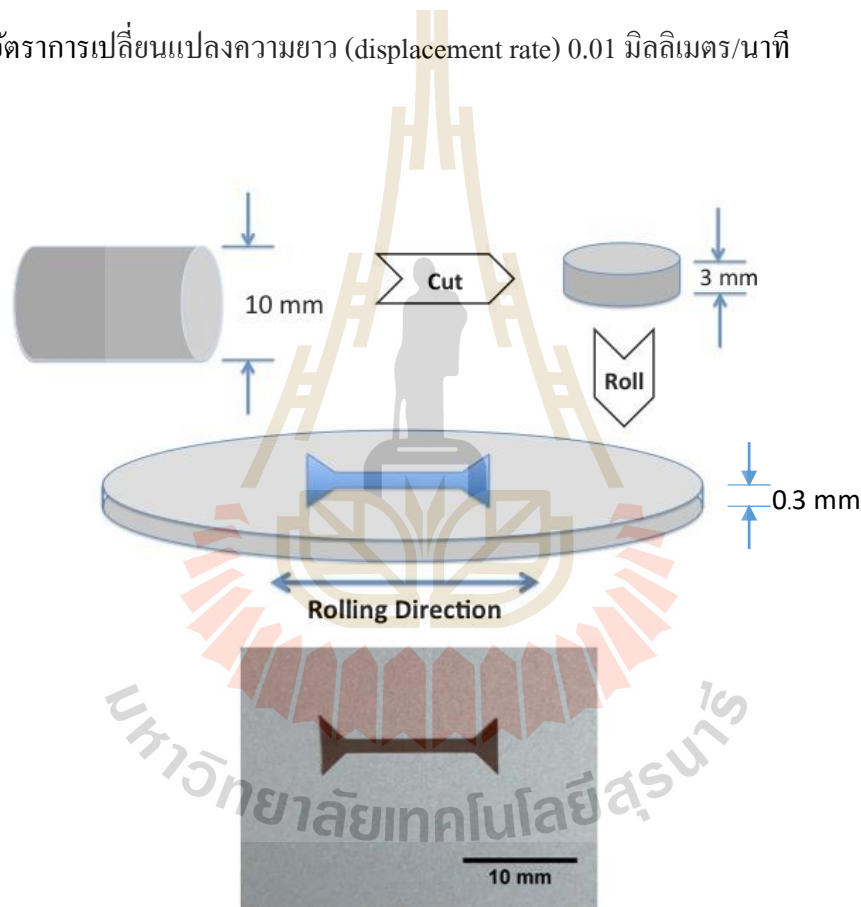
ทดสอบความแข็งของชิ้นงานด้วยเครื่องทดสอบความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์ส Future Tech รุ่น FM-800 ดังภาพที่ 3.10 ด้วยขนาดแรงกด 100 gf เวลากด 10 วินาที และหาค่าความแข็งเฉลี่ยจากจุดทดสอบ 10 จุด โดยเตรียมชิ้นงานด้วยการหล่อตัวเรือน (mounting) ด้วยอีพ็อกซีเรซิน และขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายซิลิกอนคาร์ไบด์ และผงขัดอะลูมินาขนาด 0.3 และ 0.05 ไมครอน



ภาพที่ 3.10 เครื่องวัดความแข็งไมโครวิกเกอร์ส

### 3.4.2 การทดสอบแรงดึง (Tensile testing)

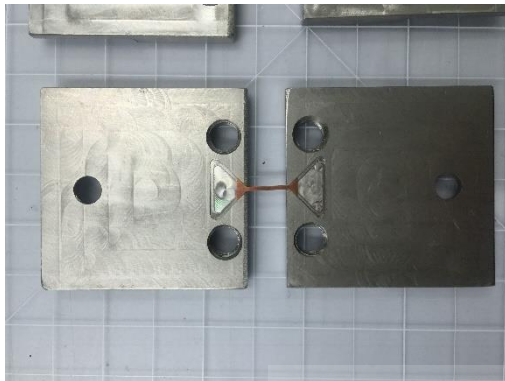
การทดสอบความแข็งแรง เป็นหนึ่งในวิธีการประเมินสมบัติเชิงกลของโลหะผสมที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยแรงกระทำทางกล โดยเตรียมชิ้นทดสอบแรงดึงด้วยเครื่องกัด CNC โดยตัดชิ้นงานให้ความยาวเกจ (gauge length) ขนานกับทิศทางการรีด (rolling direction) รูปร่างของชิ้นงานนั้นแสดงดังภาพที่ 3.11 (ก) โดยมีมิติชิ้นงานแสดงดังตารางที่ 3.4 แต่เนื่องจากชิ้นทดสอบนี้มีขนาดเล็ก จึงต้องผลิตแผ่นยึดจับชิ้นงาน แสดงดังภาพที่ 3.11 (ข) การทดสอบสมบัติเชิงกลของโลหะผสมทองแดงนี้ ใช้การทดสอบแรงดึงด้วยเครื่อง Universal testing รุ่น Instron 5569 ที่มี load cell ขนาด 5 kN (ภาพที่ 3.11 (ค)) โดยใช้อัตราการเปลี่ยนแปลงความยาว (displacement rate) 0.01 มิลลิเมตร/นาที



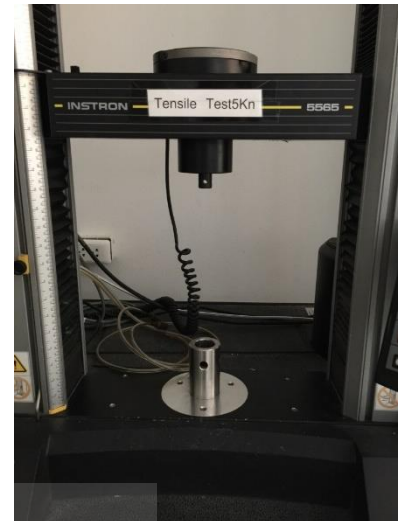
(ก)

ภาพที่ 3.11 การทดสอบความแข็งแรงดึง

(ก) การเตรียมชิ้นทดสอบความแข็งแรงดึง (ข) แผ่นยึดจับชิ้นงาน (ค) เครื่องมือทดสอบแรงดึง



(ข)



(ค)

ภาพที่ 3.12 การทดสอบความแข็งแรงดึง (ต่อ)

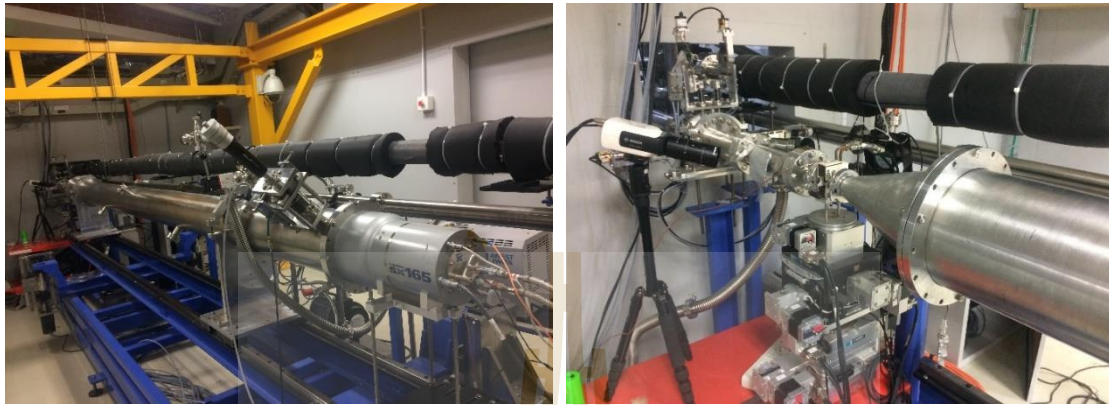
#### ตารางที่ 3.4 ขนาดชิ้นงานทดสอบความแข็งแรงดึงที่ผลิตด้วยเครื่อง CNC

มิติชิ้นงาน	ขนาด
ความยาว gauge length	10 มิลลิเมตร
ความกว้าง	1 มิลลิเมตร
ความหนา	0.3 มิลลิเมตร

#### 3.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงรังสีเอ็กซ์มุมแคบ (Small-angle X-ray scattering)

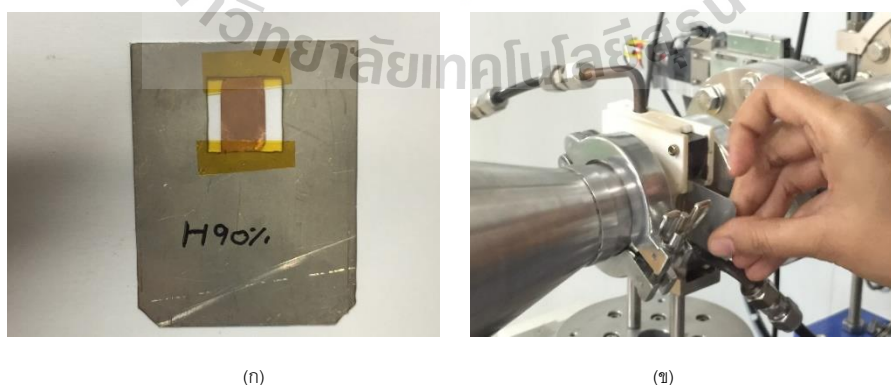
การวิเคราะห์ลักษณะของตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมนี้ใช้เครื่องทดสอบ Small angle x-ray scattering (SAXS) ที่สถานีทดลอง BL1.3W สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน แสดงดังภาพที่ 3.12 โดยใช้หัววัด (detector) ชนิด CCD ที่ประกอบด้วยเซ็นเซอร์วัดความเข้มรังสีเอ็กซ์จำนวน 4,194,304 พิกเซล วางเรียงกันเป็นเมทริกซ์ขนาด 2048 x 2048 พิกเซล ซึ่งแต่ละพิกเซล มีขนาด 79.59 ไมครอน โดยแผนผังการกระเจิง (Scattering profile) ที่ได้จากการวัด จะเป็นค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์จำนวน 4,194,304 ค่า บรรจุอยู่ในไฟล์ภาพแผนผังการกระเจิงที่จากการวัด [21] ในการทดสอบ SAXS เพื่อศึกษาขนาดของตะกอนเงินในโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr นี้ ได้เลือกใช้ระยะท่อสุญญากาศ หรือระยะจากชิ้นตัวอย่างกับหัววัดความยาว 8 เมตร โดยการเลือก

ระยะนี้ คือการเลือกช่วงมุมกระเจิง ยิ่งระยะจากชิ้นงานตัวอย่างกับหัววัดมาก ค่ามุมกระเจิง ( $\theta$ ) หรือค่า  $q$  ต่ำสุดก็จะน้อยที่สุด แต่ถ้าหากระยะจากชิ้นงานตัวอย่างกับหัววัด น้อย ค่า  $\theta$  หรือค่า  $q$  ต่ำสุดก็จะมากขึ้น



ภาพที่ 3.13 เครื่องทดสอบ Small angle x-ray scattering (SAXS) BL1.3W

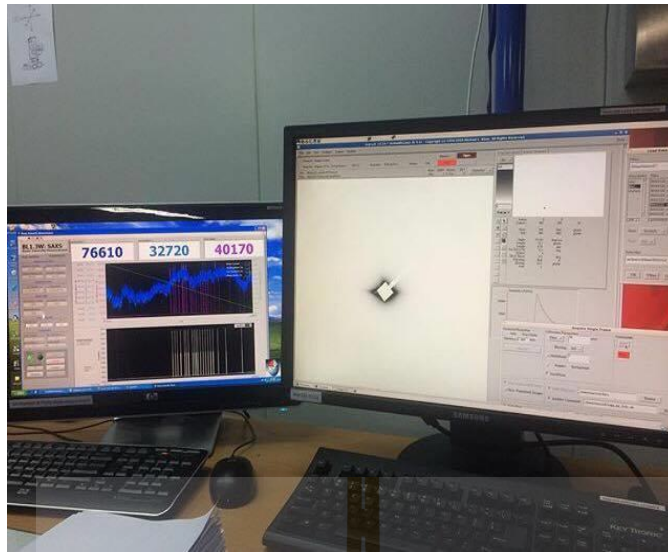
การวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์นั้น มีข้อจำกัดคือ จะต้องมียังรังสีเอ็กซ์ที่ทะลุผ่านชิ้นงานตกกระทบบน detector และด้วยชิ้นทดสอบที่เป็นวัสดุประเภทโลหะนั้น มีค่าการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่สูง เพราะฉะนั้นจึงจำเป็นต้องเตรียมชิ้นงานให้มีความหนาประมาณ 70 ไมครอน เพื่อให้รังสีเอ็กซ์สามารถทะลุผ่านชิ้นทดสอบได้ จากนั้นติดชิ้นทดสอบลงบนแผ่นเฟรมอะลูมิเนียมด้วยเทป kapton ดังแสดงในภาพที่ 3.13 จากนั้นทำการวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากชิ้นทดสอบ แสดงผลดังภาพที่ 3.14



(ก)

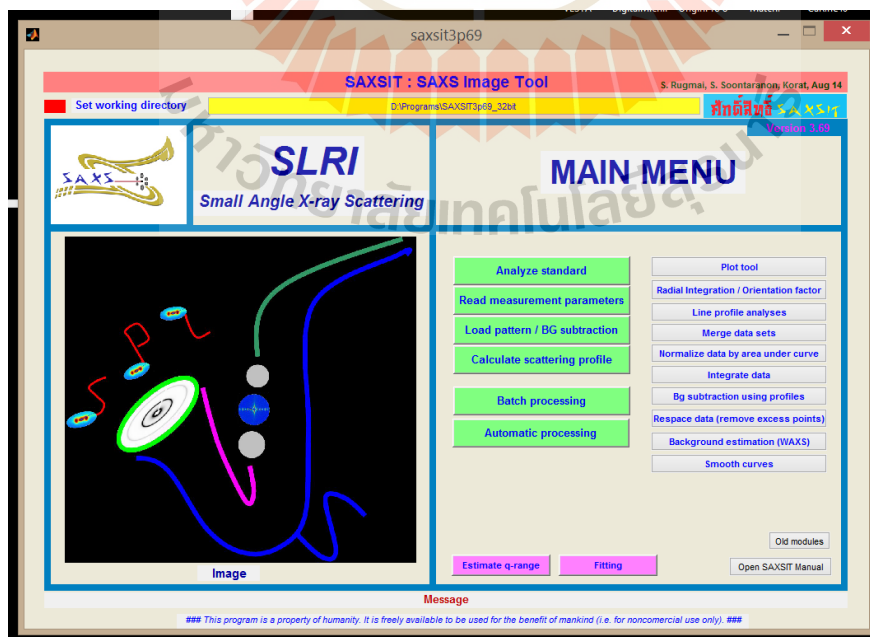
(ข)

ภาพที่ 3.14 การทดสอบ SAXS (ก) ชิ้นทดสอบที่ติดบนเฟรมอะลูมิเนียมด้วย เทป Kapton  
(ข) การติดตั้งชิ้นงานใน sample holder ของเครื่องทดสอบ SAXS



ภาพที่ 3.15 จอแสดงผลขณะทำการทดสอบ SAXS

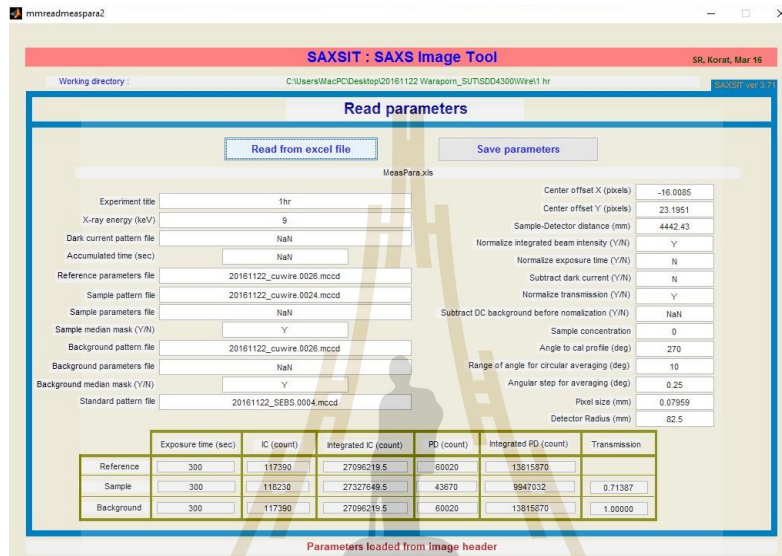
เมื่อได้ภาพแผนผังการกระเจิงจากการวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ด้วยเทคนิค SAXS แล้ว จะทำการแปรผลข้อมูลด้วยโปรแกรม SAXSIT (SAXS Image Tool) ซึ่งเป็นโปรแกรมวิเคราะห์ผลการทดลองที่นักวิทยาศาสตร์ประจำสถานีทดลอง BL1.3W พัฒนาขึ้น ดังภาพที่ 3.15 แสดงหน้าจอของโปรแกรม SAXSIT



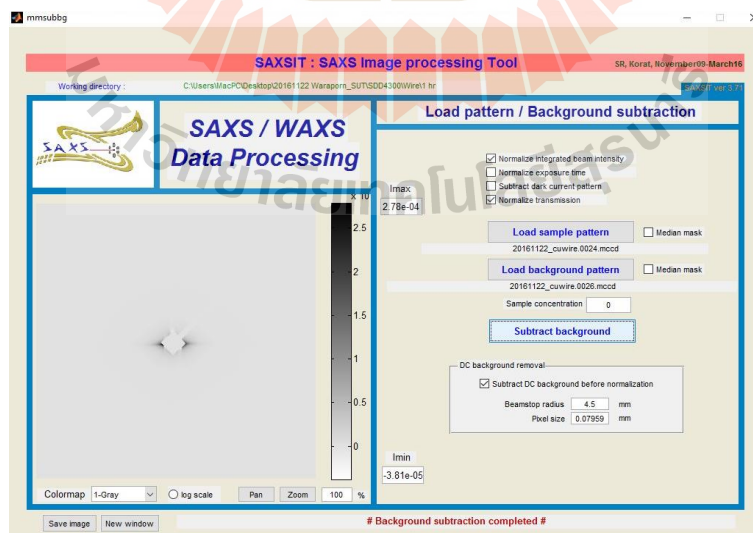
ภาพที่ 3.16 โปรแกรม SAXSIT

### 3.5.1 การวิเคราะห์ฟังก์การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ด้วยโปรแกรม SAXSIT

โปรแกรม SAXSIT จะวิเคราะห์ฟังก์การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากชั้นทดสอบโดยเริ่มจากการอ่านไฟล์ Input ซึ่งเป็นไฟล์ที่บรรจุข้อมูลที่ได้จากการทดสอบของชิ้นงานและ background (ไฟล์ Measpara.xlsx) จากนั้นโปรแกรมจะทำการอ่านแผนฟังก์การกระเจิง และลบ background ดังแสดงตามภาพที่ 3.16 และ 3.17 ตามลำดับ



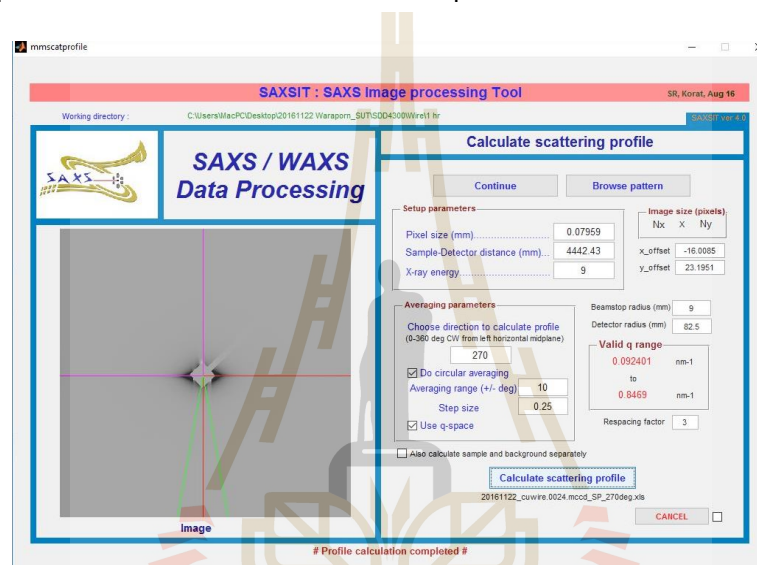
ภาพที่ 3.17 การอ่านข้อมูลที่ได้จากการทดสอบจากไฟล์ Measpara.xlsx



ภาพที่ 3.18 การอ่านแผนฟังก์การกระเจิง และลบ background

### 3.5.2 การคำนวณกราฟการกระเจิง (Scattering profile) และการทำ circular averaging

เพื่อให้ได้กราฟความเข้มการกระเจิงที่มีสถิติดีขึ้น จะทำการเฉลี่ยแนววงกลม หรือ circular averaging ของความเข้มบนแผนผังการกระเจิงรอบมุม azimuth ที่ค่า  $q$  ต่าง ๆ ในการทำ circular averaging จะเลือกควรเลือกทิศในแนวตั้ง ที่มุม 90 จะเป็นแนวตั้งด้านบน หรือมุม 270 จะเป็นแนวตั้งด้านล่าง แสดงดังภาพที่ 3.18 ซึ่งค่า parameter ต่าง ๆ จากการทำ circular averaging นี้จะถูกบรรจุไว้ในไฟล์ Measpara.xlsx เมื่อทำการคำนวณเสร็จสิ้น โปรแกรมจะสร้างไฟล์ output ที่เป็นไฟล์ Excel เป็นไฟล์ที่บรรจุค่าความเข้มการกระเจิงเป็นฟังก์ชันของมุมกระเจิง และเวกเตอร์การกระเจิง



ภาพที่ 3.19 การคำนวณกราฟการกระเจิง (Scattering profile) และการทำ circular averaging

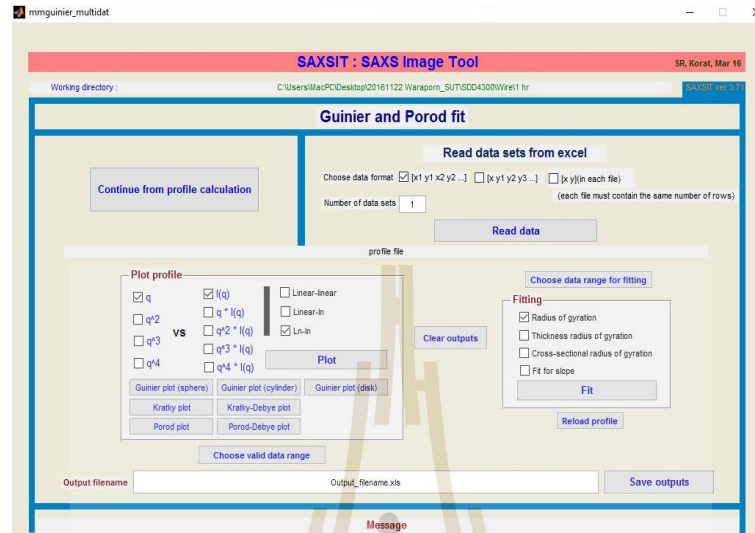
### 3.5.3 การแปรผลข้อมูล

ในการแปรผลข้อมูลด้วยโปรแกรม SAXSIT เพื่อหาขนาดเฉลี่ยของตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมนี้ จะใช้ความสัมพันธ์ของ Guinier (ภาพที่ 3.19) ซึ่งมี 3 ประเภทที่แบ่งตามรูปร่างของขนาดอนุภาค ดังนี้

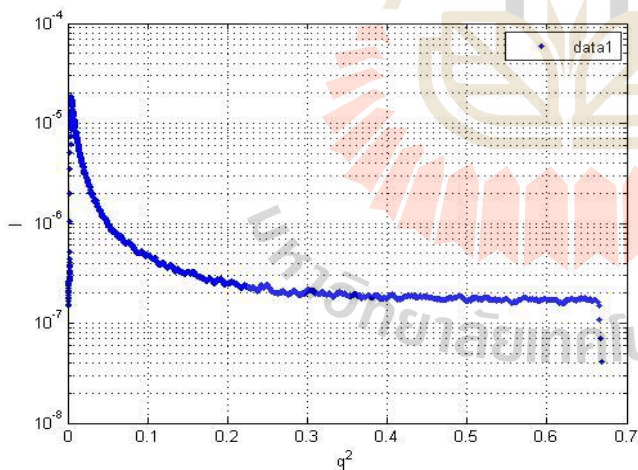
- 1) สำหรับอนุภาคทรงกลม จะพล็อตกราฟ  $q^2$  และ  $\ln I$
- 2) สำหรับอนุภาคทรงกระบอกยาว จะพล็อตกราฟ  $q^2$  และ  $\ln qI$
- 3) สำหรับอนุภาคแบน จะพล็อตกราฟ  $q^2$  และ  $\ln q^2I$



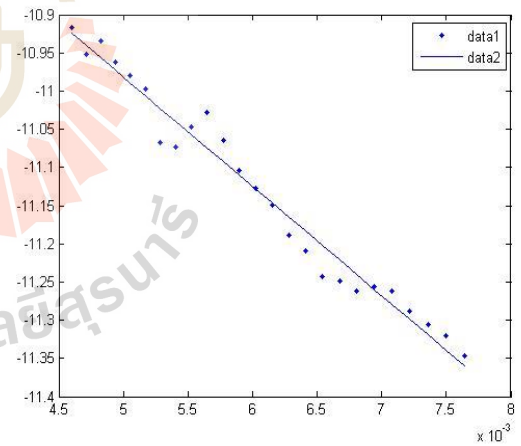
การตรวจสอบกราฟการกระเจิงและการหาค่ารัศมีไจเรชันของอนุภาคแบบต่าง ๆ สามารถใช้โปรแกรม SAXSIT ที่เมนู Fitting ซึ่งในการหาขนาดรัศมีไจเรชันจะเลือกพิจารณากราฟในช่วงที่มีค่า  $q$  ต่ำ ๆ เป็นช่วงที่เป็นเส้นตรง แสดงดังภาพที่ 3.20 (ก) และ (ข)



ภาพที่ 3.20 การแปรผลข้อมูลด้วยเมนู Guinier and Porod fit



(ก)



(ข)

ภาพที่ 3.21 ตัวอย่างกราฟการกระเจิงที่คำนวณจากโปรแกรม SAXSIT

(ก) ความสัมพันธ์ของ Guinier สำหรับการอนุภาคทรงกลม

(ข) ตัวอย่างการเลือกช่วงข้อมูลจากความสัมพันธ์ของ Guinier สำหรับการอนุภาคทรงกลม

เพื่อให้ทราบถึงขนาดรัศมีไจเรชัน

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

##### 4.1.1 การบ่มชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการหล่อ (as cast)

เมื่อเปรียบเทียบแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern) ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ภายหลังจากการอบละลาย และภายหลังจากการบ่ม ณ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 18 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.1 พบว่าภายหลังจากการอบละลายนั้น โครงสร้างผลึกของโลหะผสมนี้มีลักษณะเป็นแบบ fcc ของทองแดงที่มีความยาวแลตทิซ (lattice parameter,  $a$ ) เท่ากับ 3.670 อังสตรอม ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าความยาวแลตทิซของโลหะทองแดงบริสุทธิ์ประมาณ 1.20 เปอร์เซ็นต์ โดยไม่ปรากฏฟีกของโลหะเงินในแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการอบละลายนั้นทำให้เกิดสารละลายของแข็ง (solid solution) เป็นของแข็งเฟส  $\alpha$  และภายหลังจากการบ่ม 2 ชั่วโมงนั้นปรากฏฟีกของเงินขึ้นที่มุมการเลี้ยวเบน (diffraction angle,  $2\theta$ ) ที่  $38.15^\circ$  ซึ่งใกล้เคียงกับฟีกของโลหะเงินบริสุทธิ์ แสดงให้เห็นว่า ตะกอนที่เกิดขึ้นในโลหะพื้นทองแดงนั้นเป็นตะกอนของโลหะเงิน

เมื่อระยะเวลาการบ่มมากขึ้น (18 ชั่วโมง) พบว่าความกว้างที่ความสูงครึ่งฟีก (Full Width Half Maximum, FWHM) ของฟีกเงินยิ่งมากขึ้น และฟีกของทองแดงนั้นขยับเลื่อน (shift) ไปยังมุมการเลี้ยวเบนที่ใกล้เคียงกับฟีกของโลหะทองแดงบริสุทธิ์มากขึ้น เป็นหลักฐานชี้ว่าเกิดตะกอนโลหะเงินในโลหะเนื้อพื้นทองแดงมากขึ้นเมื่อระยะเวลาการบ่มเพิ่มขึ้น และเมื่อคำนวณความยาวแลตทิซของโครงสร้างทองแดงจากสมการของแบรกก์ (Bragg Equation) และความสัมพันธ์ระหว่างความยาวแลตทิซและระยะห่างระหว่างระนาบดังต่อไปนี้

จากสมการของแบรกก์  $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$

และ  $a_{FCC} = d_{hkl} (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})$

โดยที่  $a_{FCC}$  คือ ความยาวแลตทิซของแลตทิซแบบ FCC

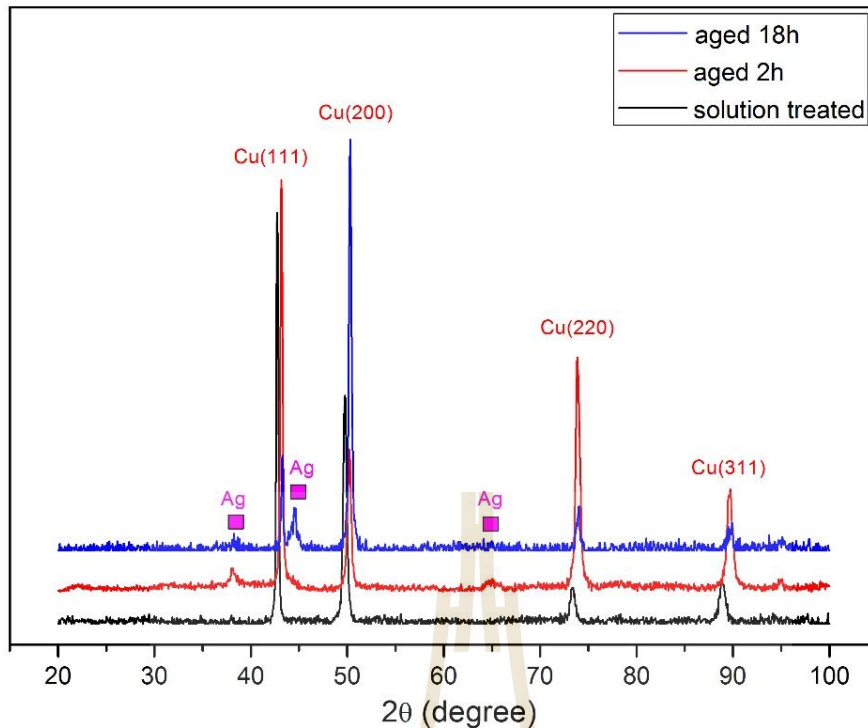
$d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ hkl

พบว่าขนาดของความยาวแลตทิซของเฟส  $\alpha$  นั้น ใกล้เคียงกับความยาวแลตทิซของทองแดงบริสุทธิ์มากขึ้น เมื่อระยะเวลาการบ่มเพิ่มขึ้น แสดงดังตารางที่ 4.1 เป็นข้อบ่งชี้ว่าอะตอมของเงินที่เคยแทรกอยู่ในโครงสร้างผลึกของทองแดงนั้น ได้ออกมาจากโครงสร้างผลึกทองแดงและเกิดเป็นตะกอนโลหะเงิน

**ตารางที่ 4.1** ขนาดแลตทิซของทองแดงที่ขึ้นรูปด้วยการหล่อจากการคำนวณความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบน

ตัวอย่าง	ขนาดแลตทิซของทองแดง (อังสตรอม)
ภายหลังการอบละลาย (ST)	3.670
ภายหลังการบ่ม 2 ชั่วโมง (ST+2h)	3.621
ภายหลังการบ่ม 18 ชั่วโมง (ST+18h)	3.618

และจากภาพที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในโลหะผสมทองแดงภายหลังจากการบ่มนั้นมีขนาดเล็กในช่วงนาโนเมตร เหตุเพราะพีคของเงินที่เกิดขึ้นภายหลังการบ่มนั้นมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (peak broadening) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่พบได้เมื่อขนาดผลึก (crystallite size) ที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นมีขนาดเล็กมาก



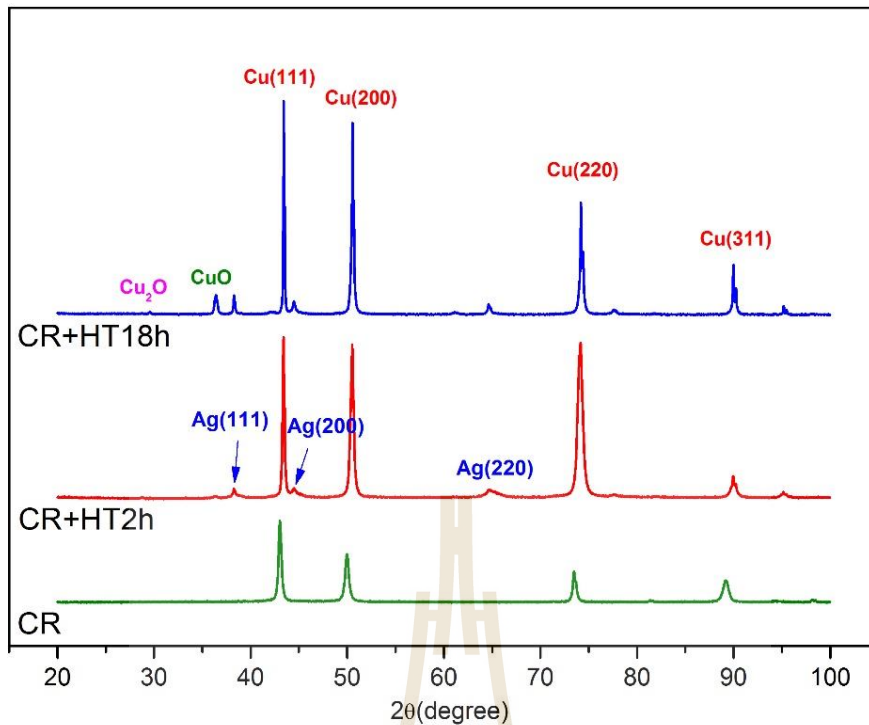
ภาพที่ 4.1 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ผ่านการบ่มละลาย, การบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ 18 ชั่วโมง

#### 4.1.2 การบ่มชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็น (as rolled)

เมื่อวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยแรงทางกล โดยการรีดลดขนาด ที่อุณหภูมิห้อง โดยมีปริมาณการลดความหนารวม 90 เปอร์เซ็นต์ (แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ CR ภาพที่ 4.2) พบว่าชิ้นงานภายหลังการรีดเย็นนั้นเกิดฟิสิกของทองแดงที่มีขนาดความยาวแลตทิซเป็น 3.644 อังสตรอม และขนาดความยาวแลตทิซของทองแดงนั้นลดลงภายหลังการบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็น 3.621 อังสตรอม แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ขนาดแลตทิซของทองแดงที่ผ่านการขึ้นรูปเย็นจากการคำนวณความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบน

ตัวอย่าง	ขนาดแลตทิซของทองแดง (อังสตรอม)
ภายหลังการรีดเย็น (CR)	3.644
ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 2 ชั่วโมง (CR+HT2h)	3.621
ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 18 ชั่วโมง (CR+HT18h)	3.621



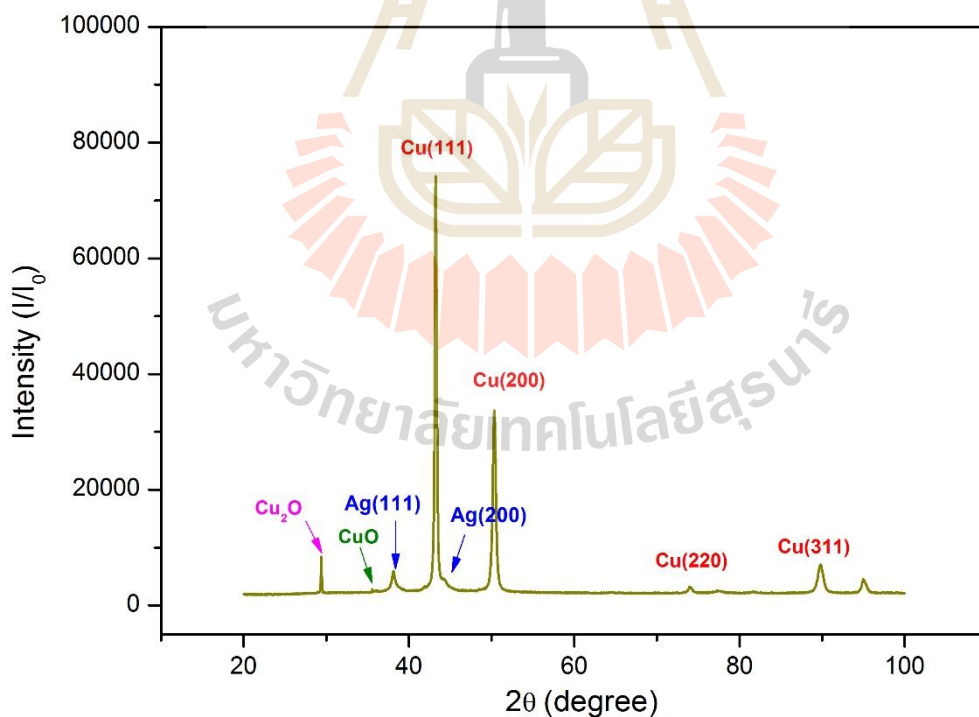
ภาพที่ 4.2 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ภายหลังจากรีดเย็น (CR), รีดเย็นและบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (CR+HT2h) และ 18 ชั่วโมง (CR+HT18h)

จากภาพที่ 4.2 พบว่าภายหลังจากการรีดเย็น (CR) นั้นไม่พบการแยกของพีค (peak splitting) ณ ที่มุมเลี้ยวเบนสูง (higher diffraction angle) เช่นที่ พีคของ  $\text{Cu}_{311}$  ที่ 89.22 องศา หากแต่พบการแยกของพีคนี้ ในชิ้นงาน รีดเย็นและบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (CR+HT2h) และ 18 ชั่วโมง (CR+HT18h) ซึ่งการแยกของพีคนี้เกิดจากการแยกของความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ตกกระทบ  $\text{Cu}_{k\alpha_1}$  และ  $\text{Cu}_{k\alpha_2}$  และจะเห็นผลได้ชัดเมื่อขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ แสดงให้เห็นว่าโลหะผสมหลังการรีดเย็นนั้นเกิดโครงสร้างเกรนย่อย (subgrain) ขึ้น จึงไม่พบการแยกของพีคที่มุมเลี้ยวเบนสูง เมื่อผ่านกระบวนการบ่มจึงมีการเจริญของเกรนเกิดขึ้นและเกิดตะกอนเงินขึ้นภายใน โครงสร้างของโลหะทองแดงเนื้อพื้น เช่นเดียวกับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการหล่อ ดังได้กล่าวถึงในหัวข้อ 4.1.1 เมื่อระยะเวลาในการบ่มนั้นยาวนานขึ้นปริมาณของตะกอนเงินนั้นก็เพิ่มขึ้นตามลำดับ ดังจะเห็นได้ว่าพีคของโลหะเงินนั้นมีความเข้ม (intensity) สูงขึ้น และภายหลังจากบ่ม 18 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 430 องศา

เซลล์เซียมส นั้นปรากฏฟีกคอกไอซ์ค้ของทองแดง  $\text{Cu}_2\text{O}$  และ  $\text{CuO}$  ดังแสดงในภาพที่ 4.2 เพราะการควบคุมบรรยากาศภายในเตาไม่ดีพอ ทำให้เกิดการออกซิเดชันดังปรากฏ

#### 4.1.3 ชิ้นงานที่ผ่านการรีดร้อน (hot rolled)

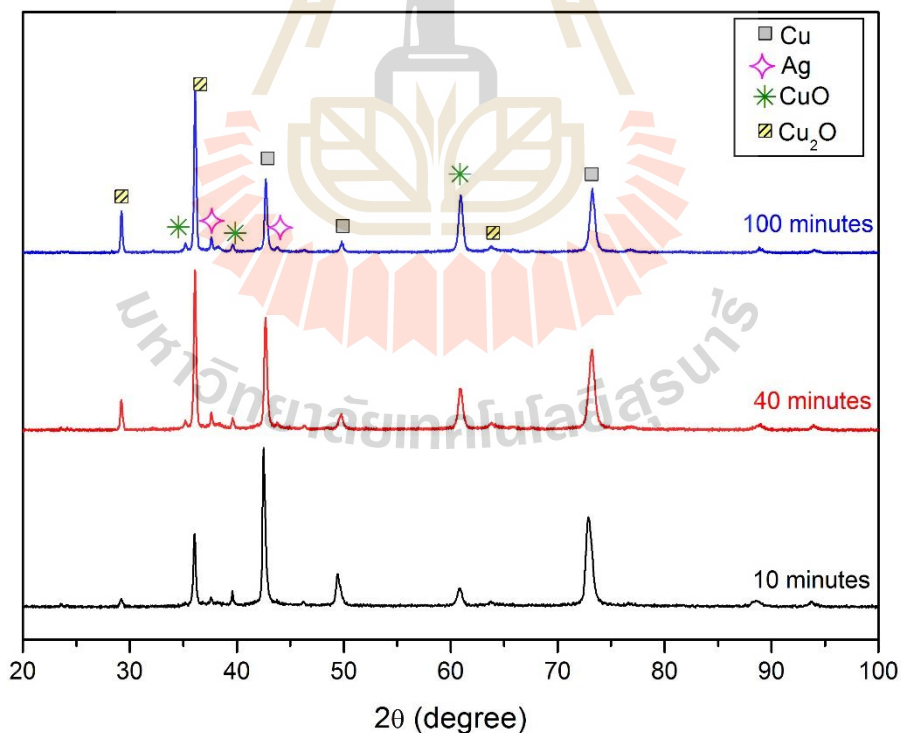
จากแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมภายหลังการรีดร้อน ณ ที่บรรยากาศปกติ ดังภาพที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าเกิดตะกอนเงินขึ้นในโลหะผสม ลักษณะของการเรียงตัวของเกรน (orientation) มีลักษณะคล้ายกับชิ้นงานรีดเย็น โดยประเมินจากสัดส่วนความเข้มของฟีก  $\text{Cu}_{111}$  และ  $\text{Cu}_{200}$  หากพิจารณาจากแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่ผ่านการรีดร้อนนี้พบว่าไม่มีการแยกของฟีกที่มุมเลี้ยวเบนสูง แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานที่ผ่านการรีดร้อนนี้มีลักษณะเกรนย่อยขนาดเล็กคล้ายคลึงกับชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็น เป็นไปได้ว่าตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในโลหะเนื้อพื้นทองแดงนั้นช่วยชะลอการเจริญของเกรน และส่งเสริมการเกิดผลึกใหม่แบบพลวัต (dynamic recrystallization)



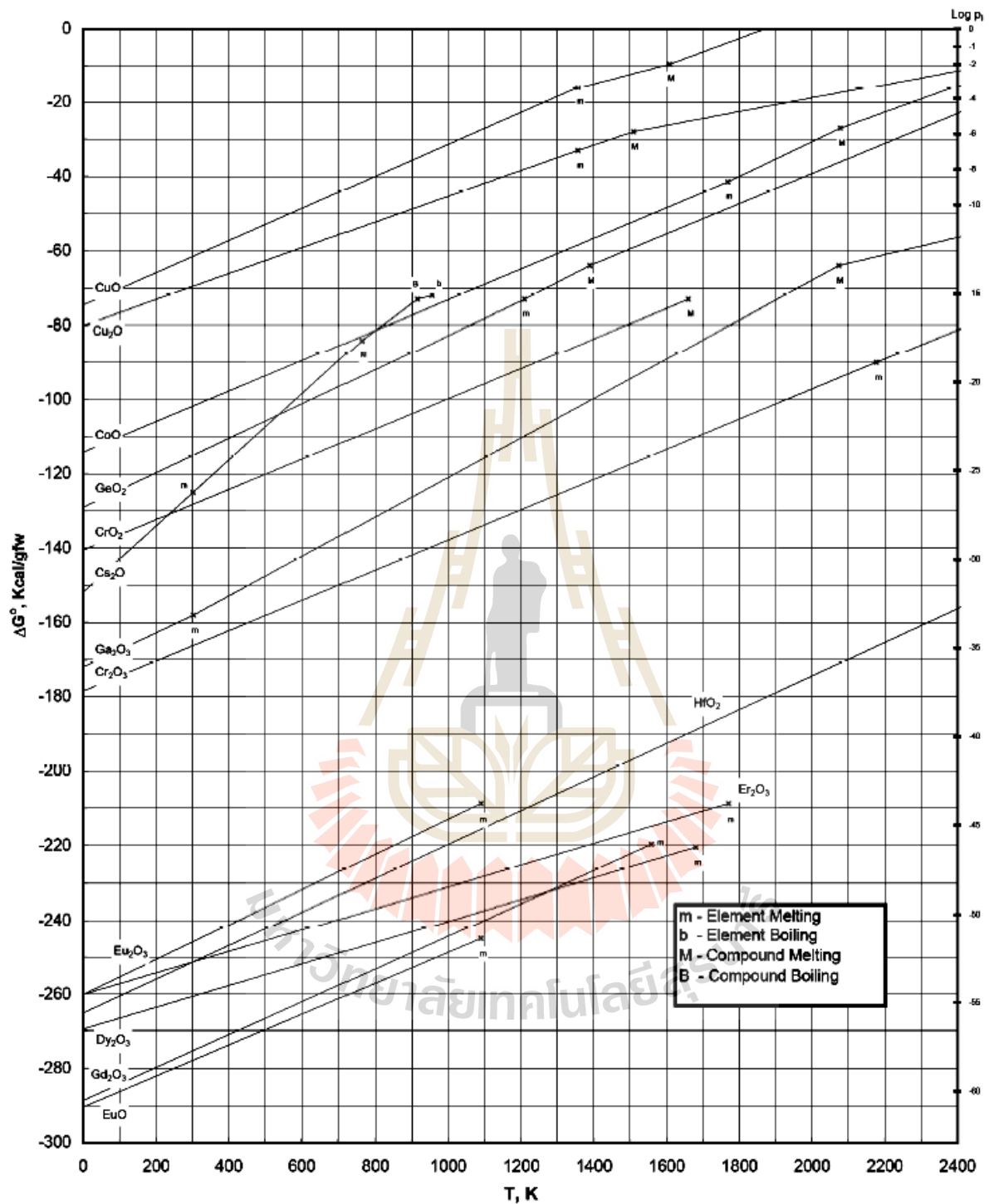
ภาพที่ 4.3 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ภายหลังการรีดร้อน

#### 4.1.4 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิสูง (*in-situ high temperature XRD*)

เมื่อวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในขณะที่ให้อุณหภูมิแก่ชิ้นงานรีดเย็น (CR) ที่ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 นาที นั้นพบว่าสัดส่วนของฟิสิกโลหะเงินเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ให้อุณหภูมิแก่ชิ้นงาน สอดคล้องกับแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ดังหัวข้อ 4.1.1 และ 4.1.2 นอกจากนี้ยังคงพบการเกิดออกไซด์ของทองแดงขึ้น 2 ชนิด คือ  $\text{Cu}_2\text{O}$  และ  $\text{CuO}$  โดยที่ปริมาณของออกไซด์นั้นเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการให้ความร้อน จากแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังภาพที่ 4.4 นั้นแสดงให้เห็นว่าออกไซด์ทองแดงชนิด  $\text{Cu}_2\text{O}$  นั้นเกิดขึ้นมากกว่า  $\text{CuO}$  โดยประเมินจากความเข้มของฟิสิกการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น ตามภาพที่ 4.5 แสดงแผนภาพเอลลิงแฮม (Ellingham diagram) ณ ที่อุณหภูมิการให้ความร้อนแก่ชิ้นงาน 703 ฟาเรนไฮต์ (430 องศาเซลเซียส) เสถียรภาพของออกไซด์  $\text{Cu}_2\text{O}$  นั้นมี มากกว่า  $\text{CuO}$  ทั้งนี้พบการแยกของฟิสิกที่มุมเลี้ยวเบนสูงอันเนื่องมาจากการแยกของความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ตกกระทบ  $\text{CuK}\alpha_1$  และ  $\text{CuK}\alpha_2$



ภาพที่ 4.4 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิสูง  
ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ขึ้นรูปด้วยการรีดเย็น



ภาพที่ 4.5 แผนภาพเอลลิงแฮม (Ellingham diagram) แสดงความสัมพันธ์  
ระหว่างพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's Free Energy) และอุณหภูมิ  
ของสารประกอบออกไซด์บางชนิด

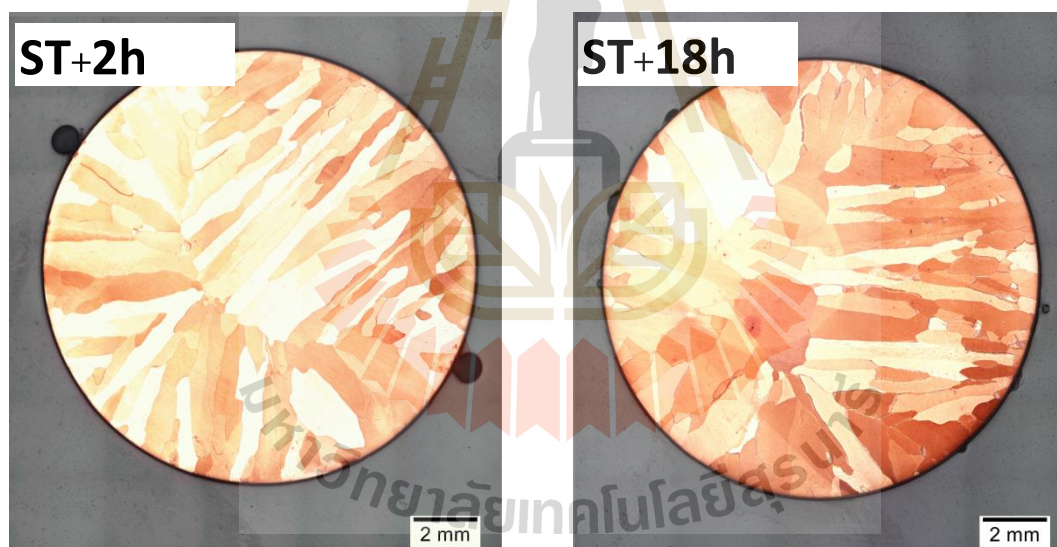


## 4.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

นำชิ้นงานที่ผ่านการขัดผิวหยาบและขัดมันแล้ว มากัดผิวด้วยสารละลายกัดชิ้นรอยที่มีส่วนผสมของ  $\text{FeCl}_3$  5 กรัม ในกรดไฮโดรคลอริก 50 มิลลิลิตร และน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร จากนั้นศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 4.2.1 โครงสร้างจุลภาคภายหลังการบ่มของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการหล่อ

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงนั้นพบว่า โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการหล่อนั้น มีลักษณะเกรนยาว (columnar grain) ทิศทางการเรียงตัวของเกรนนั้นเป็นไปในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศทางการเย็นตัวภายในแบบหล่อ เมื่อนำชิ้นงานนี้ไปบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 18 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าลักษณะของโครงสร้างจุลภาคนั้นเปลี่ยนแปลงไป แสดงดังภาพที่ 4.6 (ก) และ (ข)



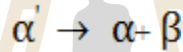
(ก)

(ข)

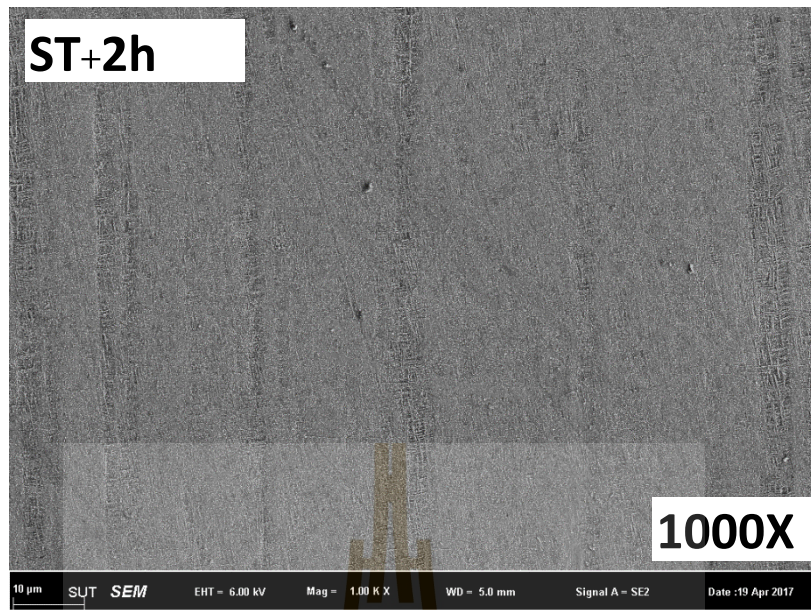
ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสง ของชิ้นงานที่อบละลายเฟสและนำไปบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (ก) 2 ชั่วโมง (ข) 18 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.6 พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาการบ่มให้ยาวนานขึ้น เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น รูปร่างของเกรนมีการพัฒนาจากเกรนยาวเป็นเกรนกลม เมื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบตะกอนเงินเกิดขึ้นในเนื้อพื้นทองแดง ซึ่งแสดงจากแบบรูปการเลี้ยวเบน

รังสีเอ็กซ์ ที่พบพิคของเงิน ณ มุมเลี้ยวเบนที่ 38.147 องศา แสดงดังภาพที่ 4.2 ซึ่งลักษณะตะกอนเงินที่เกิดขึ้นนั้นมีสองประเภท คือตะกอนแบบต่อเนื่อง (continuous precipitate) ที่พบบริเวณภายในเกรน และตะกอนแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous precipitate) ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อเกรน ลักษณะของตะกอนแบบต่อเนื่องที่พบคือ มีการเรียงตัวในระนาบเฉพาะ คือ {111} ส่วนตะกอนแบบไม่ต่อเนื่องที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อเกรนนั้นมีลักษณะเป็นตะกอนแบบเซลล์ูลาร์ (cellular precipitation) แสดงดังภาพที่ 4.7 ขนาดและความหนาแน่นของตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในเนื้อพื้นทองแดงนั้น มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาการบ่มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้สมบัติเชิงกลของตะกอนที่เกิดขึ้นทั้งสองลักษณะนั้นต่างกัน ถึงแม้ตะกอนที่เกิดขึ้นจะเป็นตะกอนเงินชนิดเดียวกัน เหตุเพราะตะกอนแบบต่อเนื่องนั้นมีความหนาแน่นมากกว่า มีการกระจายตัวของตะกอนในโลหะเนื้อพื้นที่สม่ำเสมอมากกว่าตะกอนแบบไม่ต่อเนื่อง ทั้งยังมีขนาดของตะกอนและการกระจายตัวของขนาดที่เล็กกว่า กลไกการเกิดตะกอนแบบไม่ต่อเนื่องนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก



ซึ่งในกรณีนี้  $\alpha'$  คือสารละลายของแข็งอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated solid solution) ของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ส่วน  $\alpha$  และ  $\beta$  คือ โลหะเนื้อพื้นทองแดงและตะกอนเงิน ลักษณะของตะกอนเงินนั้นเจริญตั้งฉากกับรอยต่อเกรน (แสดงดังภาพที่ 4.7 (จ)) อย่างไรก็ตามก็ตีขนาดของตะกอนแบบเซลล์ูลาร์ที่เกิดขึ้นตามรอยต่อเกรนนี้ ไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลาในการบ่ม แสดงให้เห็นถึงการเจริญของตะกอนแบบไม่ต่อเนื่องนี้ ไม่ได้ขึ้นกับเวลาในการแพร่ หากแต่เป็นการควบคุมด้วยการแพร่โดยรอยต่อเกรน (grain boundary diffusion) [22] จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม บ่ม ณ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ดังภาพที่ 4.7 (ซ) แสดงให้เห็นว่าตะกอนเงินแบบต่อเนื่องที่เกิดขึ้นนั้นมีลักษณะเป็นแผ่นขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร ขนาดตะกอนเงินเฉลี่ยที่วัดจากโปรแกรม ImageJ แสดงดังตารางที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าเรียงตัวกันในระนาบและทิศทางเฉพาะ ความหนาแน่นของตะกอนแบบต่อเนื่องเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการบ่มที่เพิ่มขึ้น

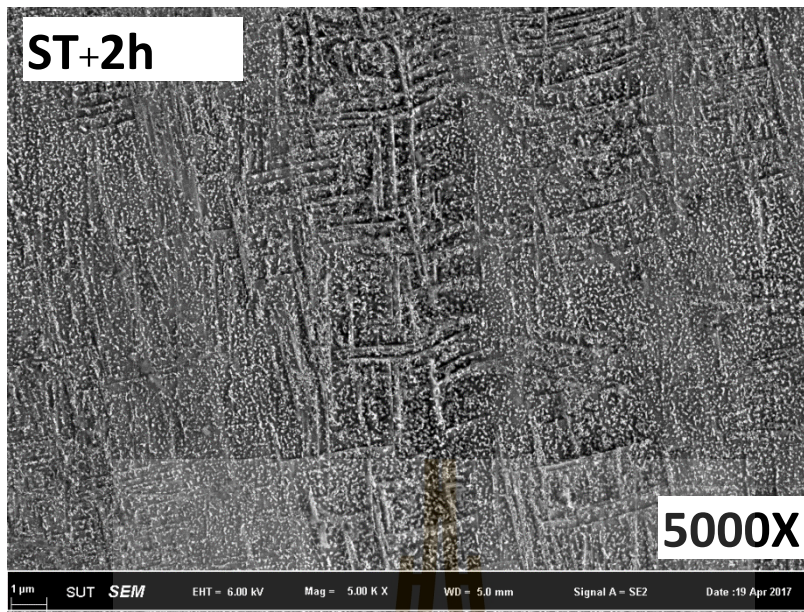


(ก)

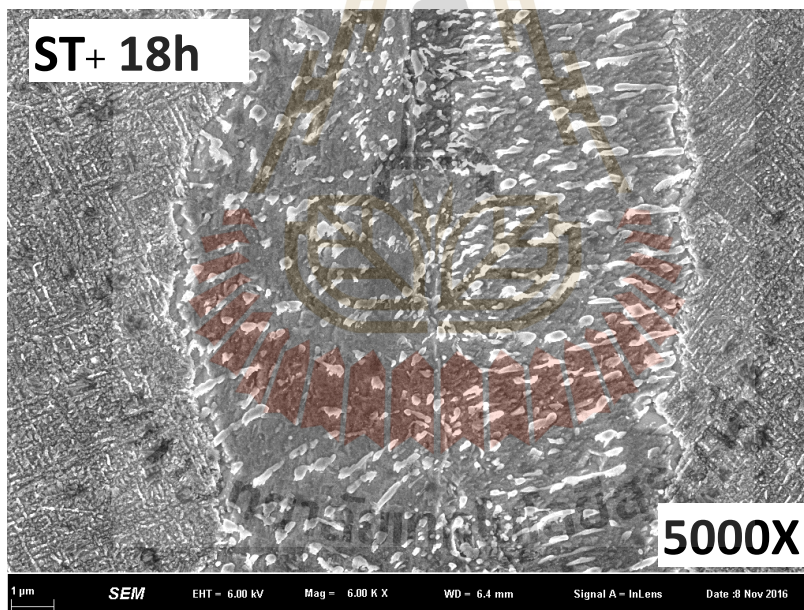


(ข)

ภาพที่ 4.7 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่ บ่ม ณ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 18 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่าง ๆ กันที่ 1,000, 5,000, 10,000 และ 50,000 เท่า

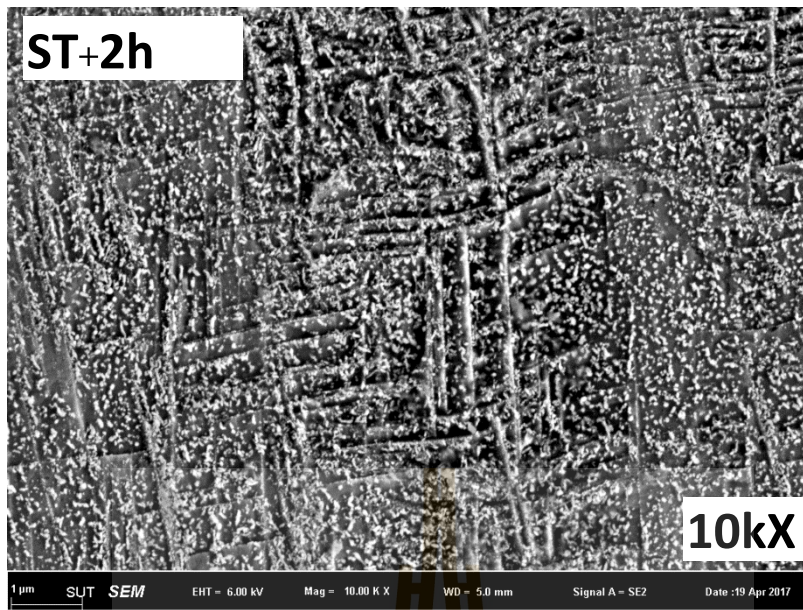


(ค)

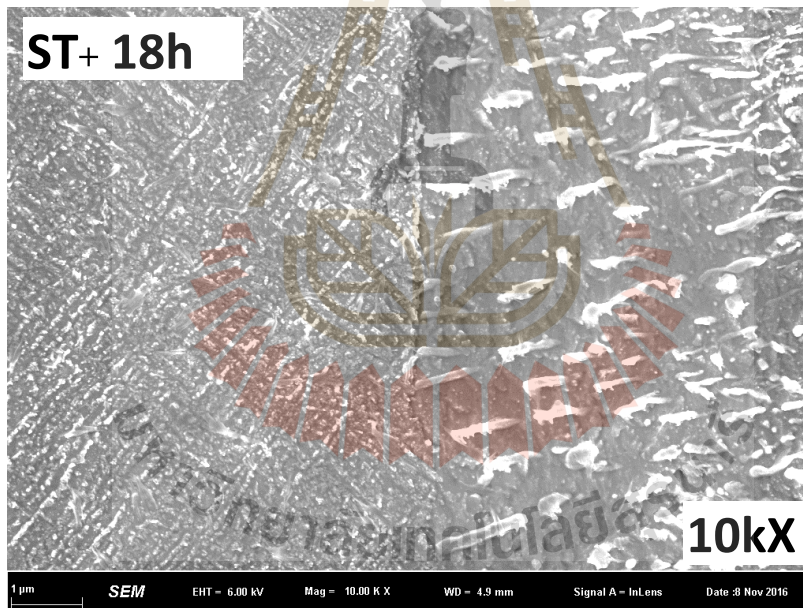


(ง)

ภาพที่ 4.7 (ต่อ)

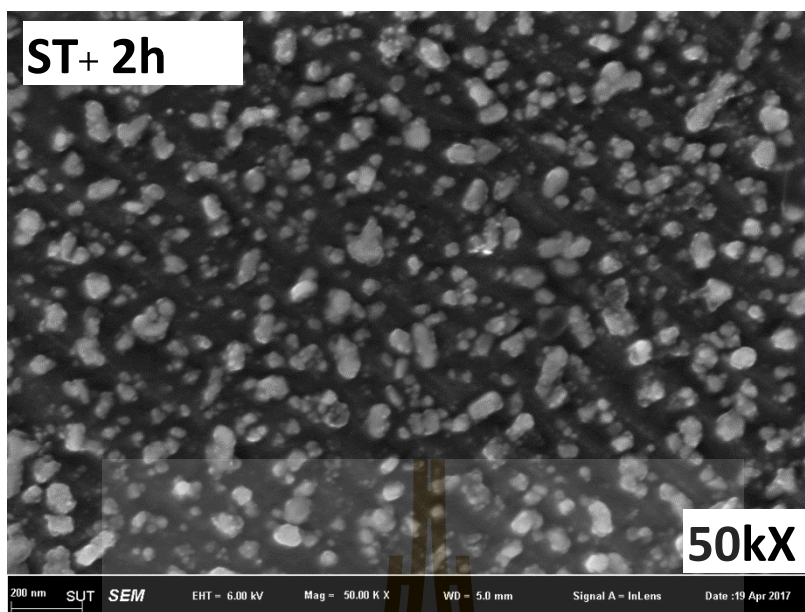


(จ)

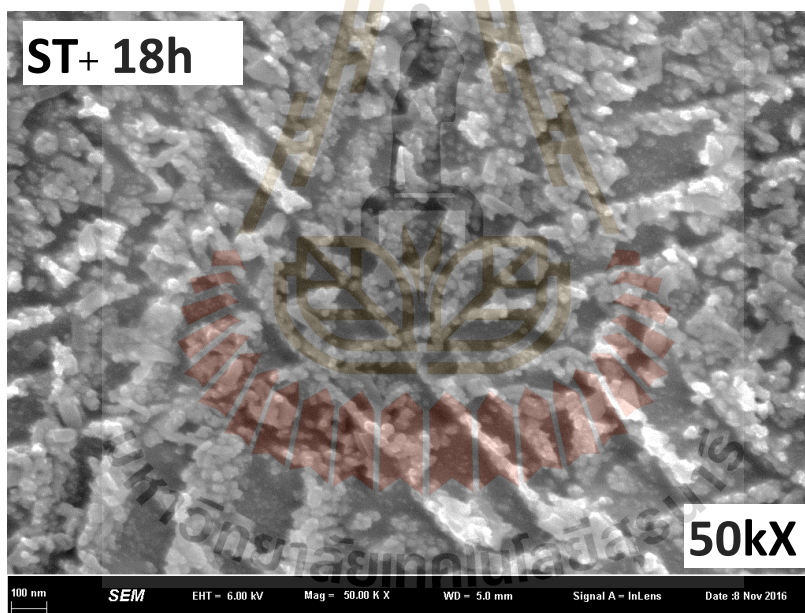


(ข)

ภาพที่ 4.7 (ต่อ)



(ข)



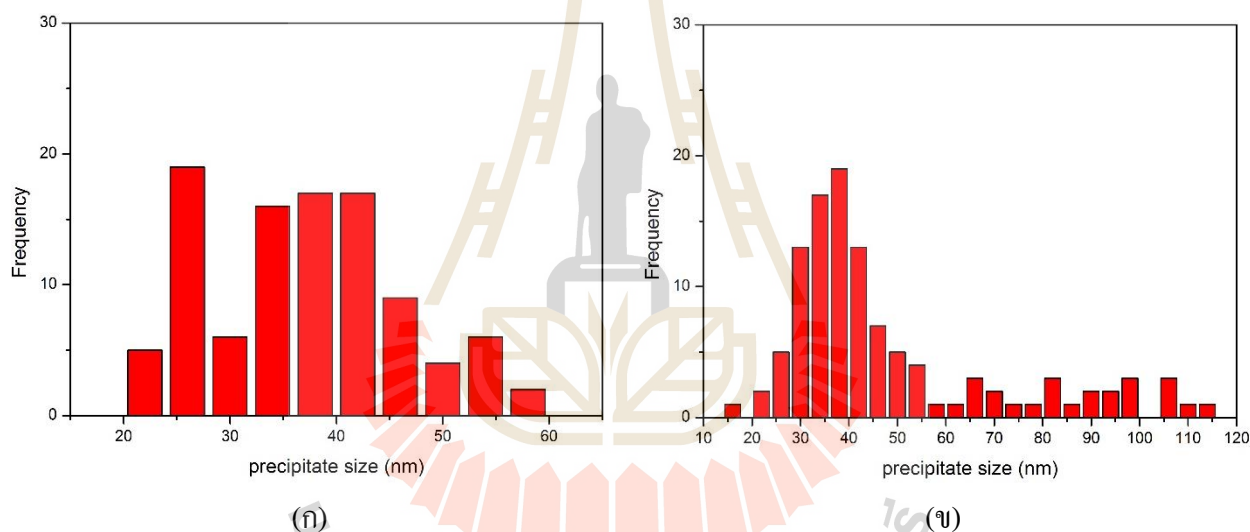
(ง)

ภาพที่ 4.7 (ต่อ)

เมื่อพิจารณากราฟการกระจายตัวของขนาดตะกอนเงิน ดังภาพที่ 4.8 พบว่า เมื่อบ่มโลหะผสมนี้ที่เวลา 18 ชั่วโมงลักษณะการกระจายตัวของขนาดเป็นแบบสองฐานนิยม (bimodal distribution) เมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทูลิชุุมิ พบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นนั้นมีลักษณะเป็นแผ่นจัดเรียงตัวกันในระนาบและทิศทางเฉพาะ

ตารางที่ 4.3 ขนาดตะกอนเงินเฉลี่ยจากการวัดขนาดด้วยโปรแกรม ImageJ

ตัวอย่าง	ขนาดตะกอนเงินเฉลี่ย (นาโนเมตร)
บ่ม 2 ชั่วโมง	36.96±12.13
บ่ม 18 ชั่วโมง	46.30±22.72



ภาพที่ 4.8 กราฟการกระจายขนาดตะกอนเงินภายหลังการบ่ม (ก) 2 ชั่วโมง (ข) 18 ชั่วโมง

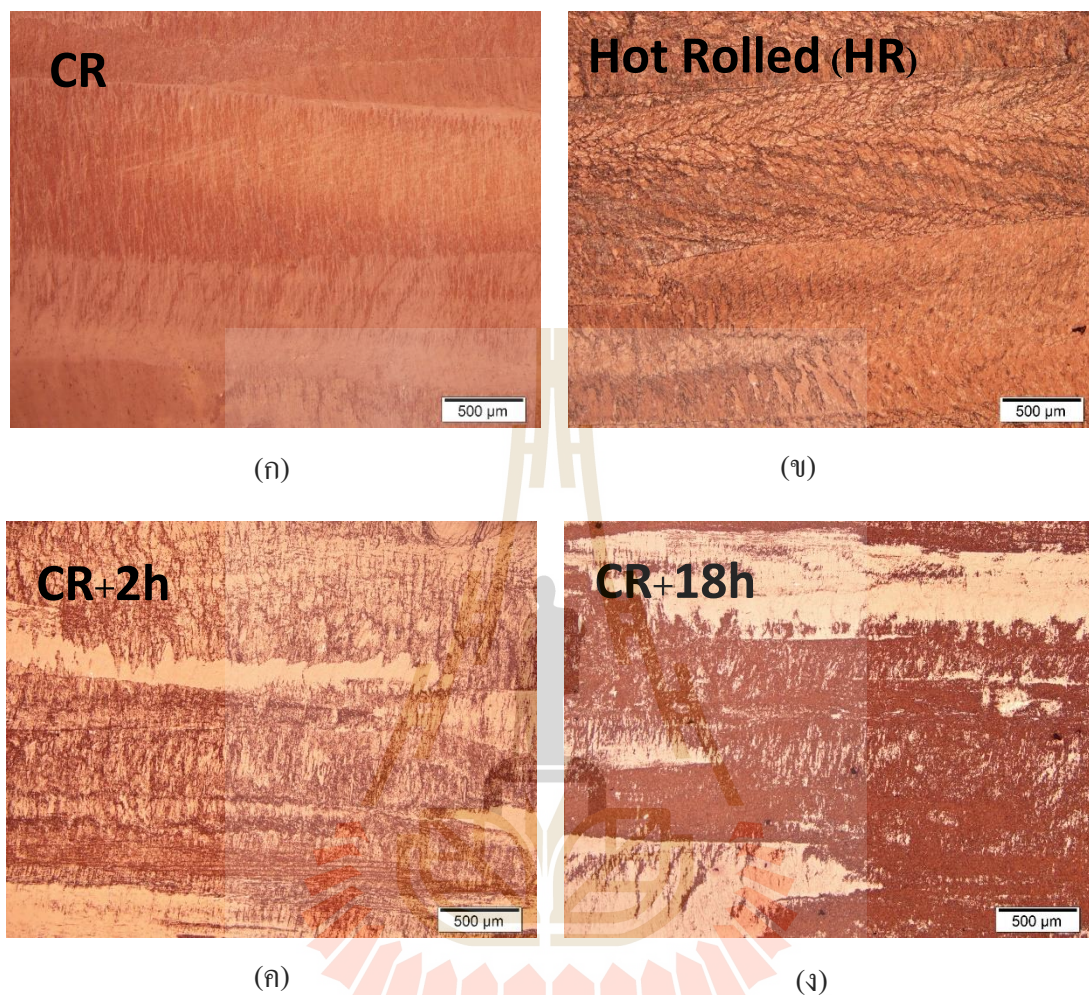
#### 4.2.2 โครงสร้างจุลภาคภายหลังการบ่มของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการรีด

เมื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการรีดเย็น ชิ้นงานที่ผ่านการบ่มภายหลังจากการรีดเย็น และชิ้นงานที่ทำการรีดร้อนด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดและรูปร่างของเกรนภายหลังการบ่มนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก ยังคงมีลักษณะเป็นเกรนยาว (elongated grain) ตามแนวรีด แสดงดังภาพที่ 4.9 (ค และ ง) แต่เมื่อพิจารณาลักษณะของตะกอนเงินที่พบในชิ้นงานที่ผ่านการบ่ม และชิ้นงานที่ผ่านการ

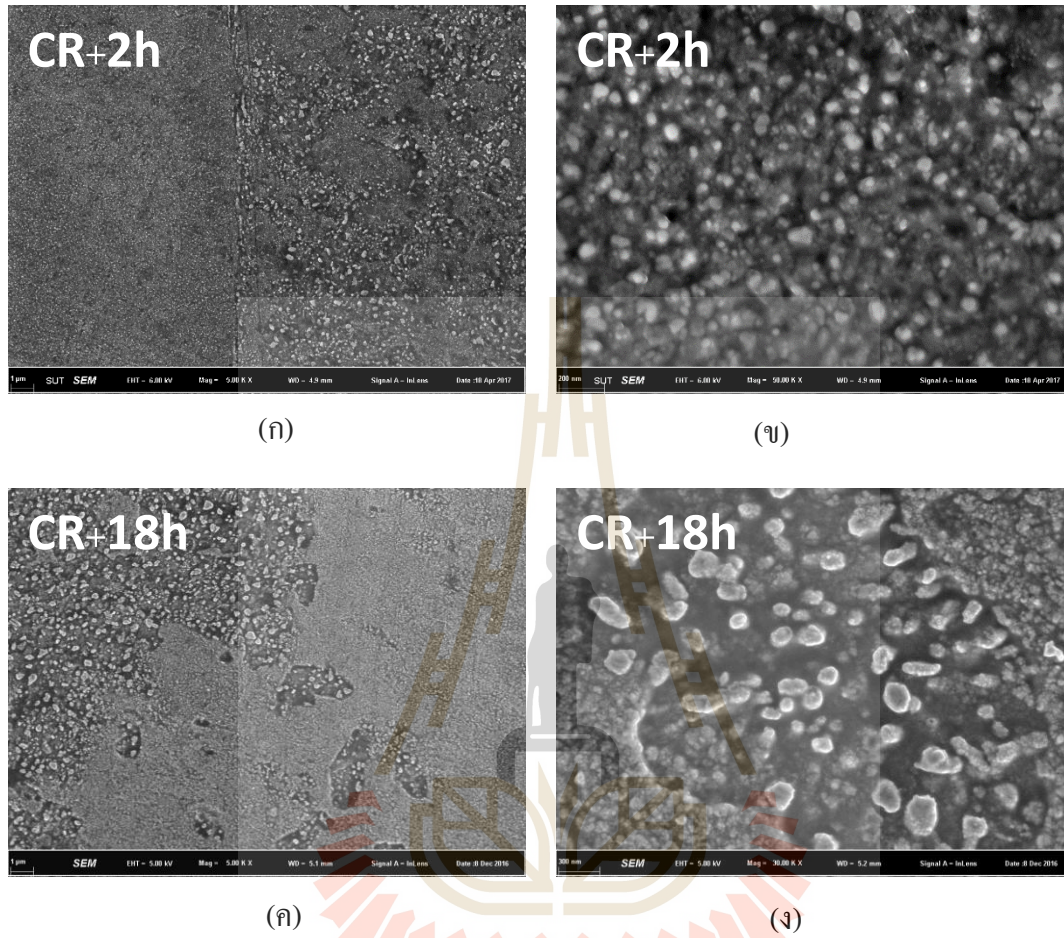
รีดร้อน พบว่า มีขนาดเปลี่ยนแปลงไปตามกระบวนการทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไป แสดงดังภาพที่ 4.10 โดยลักษณะตะกอนเงินที่พบในชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนนี้ ไม่พบลักษณะของตะกอนแบบต่อเนื่องที่มีการเรียงตัวในระนาบเฉพาะดังเช่นที่พบในหัวข้อ 4.2.1 ซึ่งอาจอธิบายได้จากความเค้นตกค้าง (residual stress) จากการแปรรูปพลาสติกทำให้พลังงานของระบบเปลี่ยนแปลงไปจากการตกตะกอนที่ระนาบจำเพาะเนื่องจากความเหมาะสมของพลังงานอีลาสติก (elastic energy) ที่ระนาบ {111} นั้นมีค่าต่ำที่สุด แต่เมื่อพลังงานของระบบถูกรบกวนด้วยความเค้นเนื่องจากการแปรรูปเย็น ทำให้การเกิดตะกอนเงินนี้เป็นไปในลักษณะไร้ระเบียบ

จากการตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงให้เห็นว่าตะกอนที่พบในชิ้นงานที่ผ่านการแปรรูปเย็นมีลักษณะเป็นอนุภาคค่อนข้างกลม ส่วนชิ้นงานที่ผ่านการรีดร้อนนั้นเกิดตะกอนสองลักษณะคือ มีทั้งรูปร่างกลมและบางส่วนมีลักษณะการเจริญแบบมีทิศทาง แสดงดังล้อมกรอบในภาพที่ 4.11 (ก) เมื่อวัดขนาดอนุภาคเหล่านี้ด้วยโปรแกรม ImageJ (แสดงดังตาราง 4.4) พบว่าตะกอนเงินลักษณะกลมที่เกิดในชิ้นงานรีดร้อนนั้นมีขนาดใกล้เคียงกับตะกอนที่เกิดขึ้นในชิ้นงานรีดเย็นและบ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลาใกล้เคียงกับการเตรียมชิ้นงานรีดร้อน แสดงให้เห็นว่า การเจริญของตะกอนเงินในโลหะผสมทองแดงนี้ เป็นกลไกที่อาศัยการแพร่เมื่อเวลาในการบ่มนานขึ้น ขนาดของตะกอนเงินนี้ก็มีขนาดใหญ่ขึ้นประมาณ 10 นาโนเมตร กราฟการกระจายตัวของขนาดตะกอนเงินแสดงดังภาพที่ 4.12

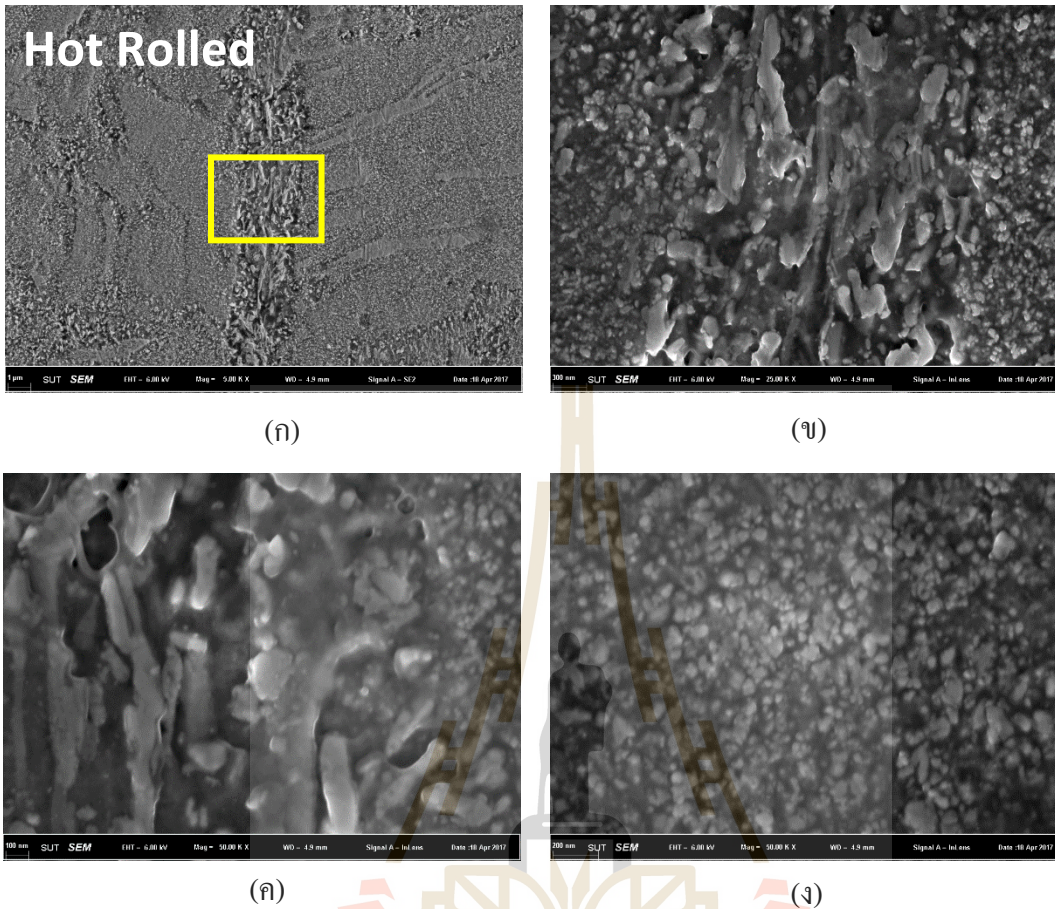




ภาพที่ 4.9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แสง (ก) ชิ้นงานรีดเย็น (ข) ชิ้นงานรีดร้อน (ค) ชิ้นงานที่บ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายหลังการรีดเย็น (ง) ชิ้นงานที่บ่มเป็นเวลา 18 ชั่วโมงภายหลังการรีดเย็น



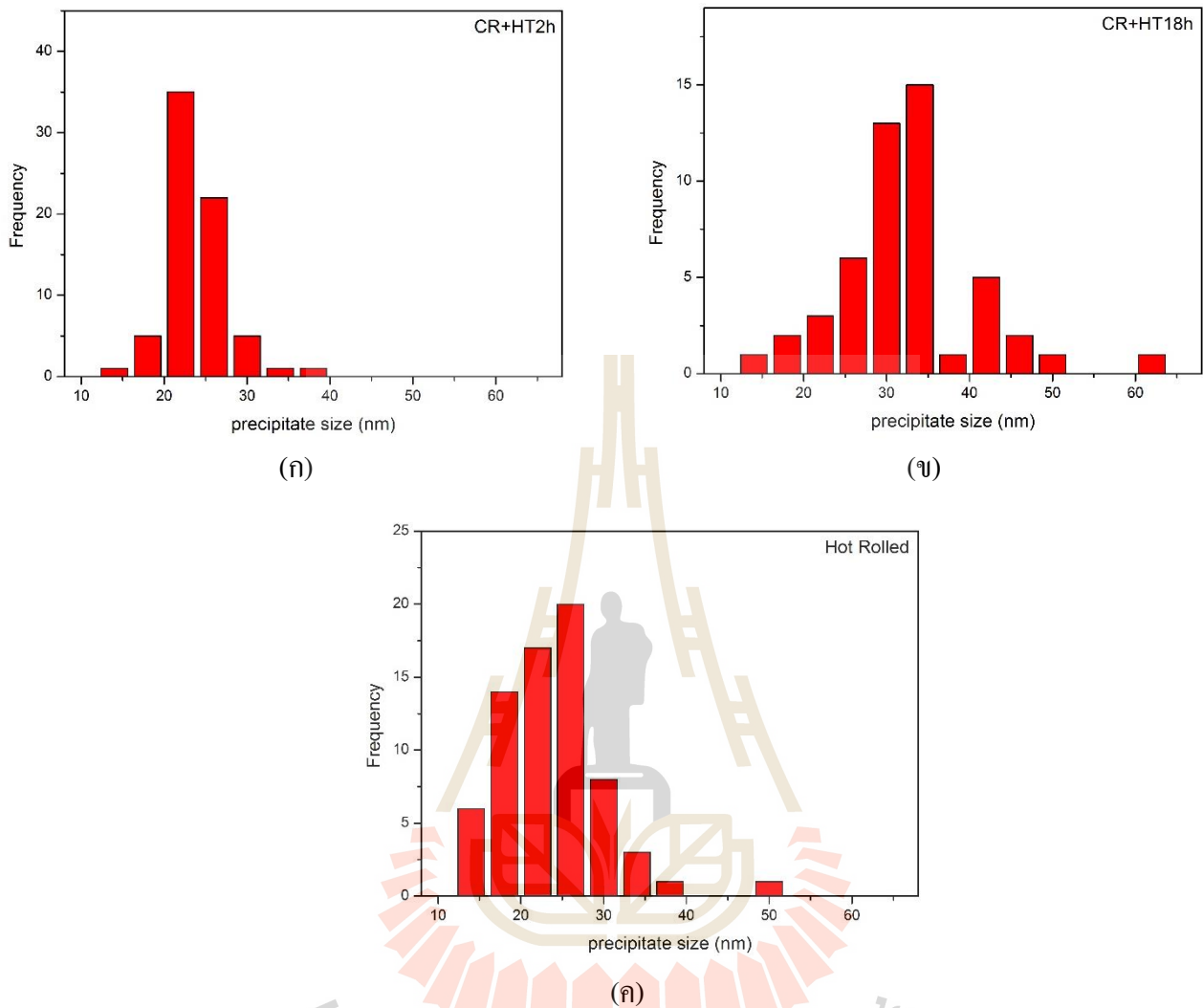
ภาพที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก,ข) บ่ม 2 ชั่วโมงภายหลังการรีดเย็น และ (ค,ง) บ่ม 18 ชั่วโมงภายหลังการรีดเย็น ที่กำลังขยาย 5,000 และ 30,000 เท่า



ภาพที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงานรีดร้อน ณ ที่กำลังขยายต่าง ๆ กัน (ก) 5,000 (ข) 25,000 และ (ค,ง) ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า

ตารางที่ 4.4 ขนาดตะกอนเงินเฉลี่ยจากการวัดขนาดด้วยโปรแกรม ImageJ

ตัวอย่าง	ขนาดตะกอนเงินเฉลี่ย (นาโนเมตร)
ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 2 ชั่วโมง	21.85±3.54
ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 18 ชั่วโมง	30.46±8.31
ภายหลังการรีดร้อน	21.77±6.30



ภาพที่ 4.12 กราฟการกระจายขนาดตะกอนเงิน (ก) ภายหลังจากการรีดเย็น และบ่ม 2 ชั่วโมง (ข) ภายหลังจากการรีดเย็น และบ่ม 18 ชั่วโมง (ค) ภายหลังจากการรีดร้อน

### 4.3 สมบัติเชิงกล

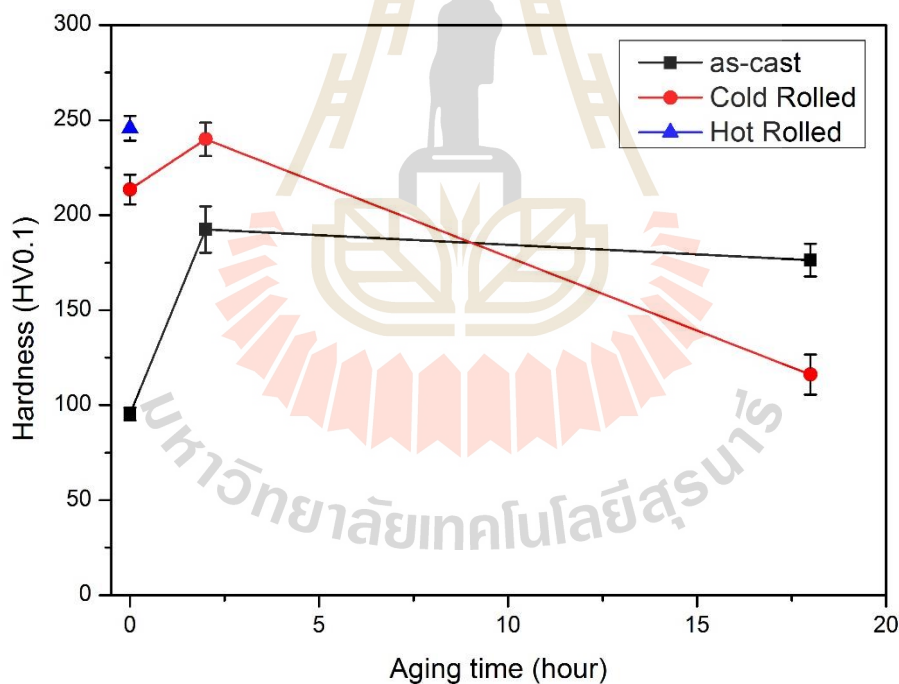
#### 4.3.1 การทดสอบความแข็ง

เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการเตรียม, โครงสร้างจุลภาค และสมบัติเชิงกลของ โลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม จึงทำการทดสอบความแข็งของชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการเตรียมต่าง ๆ ด้วยวิธีไมโครวิกเกอร์ ผลการทดสอบความแข็งแสดงดังภาพที่ 4.13 พบว่าชิ้นงาน ภายหลังจากหล่อขึ้นรูปและอบละลาย (ตัวอย่าง as-cast) มีความแข็ง  $95.24 \pm 3.32$  HV0.1 และความแข็งเพิ่มสูงที่สุดเมื่อผ่านการบ่มที่ 430 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีความแข็งเฉลี่ย  $192.44 \pm 12.16$  HV0.1 จากนั้นความแข็งที่การบ่ม 18 ชั่วโมงลดลงเป็น  $176.30 \pm 8.63$  HV0.1 และ ภายหลังจากการรีดเย็นด้วยปริมาณการแปรรูป 90 เปอร์เซ็นต์ (ตัวอย่าง Cold Rolled) ความแข็งของ ชิ้นงานเพิ่มขึ้น 125 เปอร์เซ็นต์เป็น  $213.52 \pm 7.80$  HV0.1 และเมื่อนำชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็น ไปบ่มที่ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ 18 ชั่วโมง พบว่ามีความแข็งเปลี่ยนไปเป็น  $239 \pm 8.76$  และ  $116.06 \pm 10.61$  HV0.1 ตามลำดับ ส่วนภายหลังจากการรีดร้อน (ตัวอย่าง Hot Rolled) นั้นทำให้ความแข็งของชิ้นงานเพิ่มขึ้นจากสภาวะหลังการหล่อและอบละลาย เป็น  $245.73 \pm 6.46$  HV0.1

สาเหตุของการเปลี่ยนแปลงความแข็งของชิ้นงานที่สภาวะการเตรียมต่าง ๆ กันนั้นเป็นเพราะ ปัจจัยของกลไกการเพิ่มความแข็งแรงที่แตกต่างกันไป ในกรณีของชิ้นงานภายหลังจากหล่อขึ้นรูปและ อบละลายนั้นเป็นปัจจัยที่มาจากเพิ่มความแข็งแรงด้วยสารละลายของแข็ง ซึ่งสาเหตุของความแข็ง ที่เพิ่มขึ้นภายหลังการบ่มนั้นมาจากการเกิดตะกอนเงินในโครงสร้าง เป็นการเพิ่มความแข็งแรงด้วยการ เกิดตะกอน (precipitation hardening) แต่เมื่อระยะเวลาการบ่มนานขึ้น ตะกอนเงินที่เกิดขึ้นนั้นมีขนาด ใหญ่ขึ้น เกิดการรวมกลุ่มของตะกอน (agglomerate) และเกิดตะกอนลักษณะไม่ต่อเนื่อง (discontinuous precipitates) ซึ่งเป็นตะกอนขนาดใหญ่ มีลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นสลับของเฟส ทองแดงและเงินเกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อเกรน แสดงดังภาพที่ 4.7 (ง) ทำให้ความสามารถในการ ด้านทานการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันลดลง ส่งผลให้ความแข็งของชิ้นงานลดลง

ส่วนผลของการรีดเย็นทำให้ชิ้นงานมีความแข็งของสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของ ดิสโลเคชันในระหว่างการแปรรูปพลาสติก และเรียกกลไกการเพิ่มความแข็งแรงนี้ว่าการเพิ่มความ แข็งแรงจากความเครียด (strain hardening) ผลของการเพิ่มความแข็งแรงจากความเครียดนี้ ทำให้ความ แข็งแรงของชิ้นงานหลังการรีดเย็นเพิ่มขึ้นจากชิ้นงานอบละลายมากกว่า 1 เท่าตัว แสดงดังภาพที่ 4.13

เมื่อนำชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นไปบ่ม ที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่า ความแข็งของชิ้นงานเพิ่มขึ้นจากการเกิดตะกอนเงินใน โครงสร้างจุลภาค แสดงดังภาพที่ 4.10 (ก) และ (ข) ส่วนการบ่มที่ 18 ชั่วโมงนั้นทำให้ความแข็งของชิ้นงานลดลงอย่างมาก เนื่องจากตะกอนเงินมีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.10 (ค) และ (ง) ผลของการเพิ่มความแข็งแรงจากตะกอนจึงลดลง ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานอบละลาย (ST+18h) และชิ้นงานรีดเย็นที่บ่ม 18 ชั่วโมง (CR+18h) นั้นพบว่าความแข็งของชิ้นงาน CR+18h น้อยกว่าความแข็งของชิ้นงาน ST+18h ทั้งนี้เป็นเพราะลักษณะของตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในชิ้นงานทั้งสองนี้มีลักษณะแตกต่างกัน ตะกอนเงินที่เกิดขึ้นใน ST+18h มีลักษณะเป็นตะกอนต่อเนื่อง เรียงตัวอยู่ในทิศทางและระนาบเฉพาะ แต่ตะกอนเงินที่พบในชิ้นงาน CR+18h นั้นมีลักษณะกระจัดกระจายในโลหะเนื้อพื้นทองแดง ถึงแม้จะมีขนาดเล็กกว่าแต่ก็ให้ผลด้านการเพิ่มความแข็งแรงดีกว่าตะกอนเงินที่เกิดขึ้นใน ST+18h



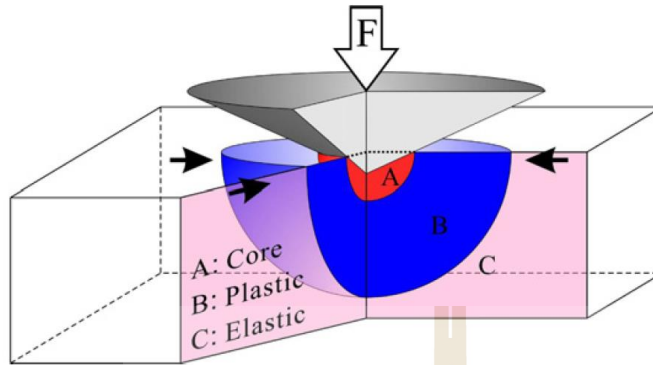
ภาพที่ 4.13 กราฟความความแข็งของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปและการบ่มที่เวลาต่าง ๆ

อย่างไรก็ตามความแข็งของชิ้นงานที่ผ่านการรีดร้อนนั้นมีค่าใกล้เคียงกับชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นและบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อพิจารณาจากลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ผ่านการรีดร้อน (ภาพที่ 4.11 (ง)) เปรียบเทียบกับโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นและบ่มที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.10 (ข) พบว่าขนาดและการกระจายตัวของตะกอนเงินของทั้งสองชิ้นงานมีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยขนาดของตะกอนเงินจากกระบวนการทั้งสองนี้มีค่าประมาณ 20 นาโนเมตร (แสดงดังตารางที่ 4.4) อธิบายได้ว่าด้วยโครงสร้างจุลภาคที่คล้ายกัน ทำให้มีผลของการเพิ่มความแข็งแรงด้วยตะกอนใกล้เคียงกัน เป็นเหตุให้ความแข็งที่วัดได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความแข็งของชิ้นงานรีดเย็นพบว่า ค่าความแข็งของภายหลังการรีดเย็นและบ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีค่าสูงกว่าค่าความแข็งของชิ้นงานหลังการรีดเย็น ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้จากแบบจำลองโพรงการกด ดังภาพที่ 4.14 จะเห็นได้ว่าเมื่อให้แรงกดแก่หัวกด (indenter) เนื้อวัสดุจะมีความแข็งมากขึ้นเนื่องจากการแปรรูปพลาสติก (บริเวณ A) และเมื่อเกิดการแปรรูปพลาสติกที่บริเวณ B ก็จะทำให้บริเวณนี้แข็งขึ้นด้วย ส่วนบริเวณแปรรูปยืดหยุ่นในบริเวณ C ทำหน้าที่จำกัด (constraint) การเกิดการไหลพลาสติก (plastic flow) ในบริเวณ C นี้ถือเป็นบริเวณที่มีการแปรรูปยืดหยุ่น เพราะความเค้นกระทำในบริเวณนี้มีค่าไม่เกินความเค้นจุดครากของวัสดุ ภายหลังการบ่มเกิดตะกอนเงินขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ใน โลหะเนื้อพื้นทองแดงอย่างสม่ำเสมอ เมื่อหัวกดวัดความแข็งสัมผัสกับผิวชิ้นงานเกิดการแปรรูปพลาสติก ส่วนบริเวณ โดยรอบที่ทำหน้าที่จำกัดการไหลพลาสติกนั้นเป็นบริเวณที่มีผลของการเพิ่มความแข็งแรงด้วยตะกอนเงิน จึงทำให้ค่าความแข็งที่วัดได้มากกว่าชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นเพียงอย่างเดียว ที่บริเวณจำกัดการไหลพลาสติกเป็นผลมาจากการเพิ่มความแข็งแรงด้วยจำนวนดิสโลเคชันและความเครียดเนื่องจากการแปรรูปเย็นที่มากขึ้น อย่างไรก็ตามค่าความแข็งที่วัดได้นี้เป็นสิ่งที่แสดงความสามารถในการต้านทานการแปรรูปพลาสติกที่เกิดขึ้น ณ บริเวณจำเพาะที่ได้รับแรงกระทำจากหัวกด

จากผลการทดสอบความแข็งและการตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคด้วยภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของการรีดเย็นที่มีต่อสมบัติเชิงกลและโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ซึ่งการแปรรูปพลาสติกจะเปลี่ยนแปลงลักษณะของตะกอนเงินในโครงสร้างเนื้อพื้นทองแดงที่เกิดขึ้นภายหลังการบ่ม จากตะกอนเงินที่เรียง

ตัวในทิศทางและระนาบเฉพาะ เปลี่ยนเป็นตะกอนเงินขนาดเล็กระบายตัวอยู่ที่โครงสร้างของโลหะ  
เนื้อพื้นทองแดง เมื่อบ่มที่สภาวะเหมาะสมจะทำให้ความแข็งของโลหะผสมนี้เพิ่มสูงขึ้น



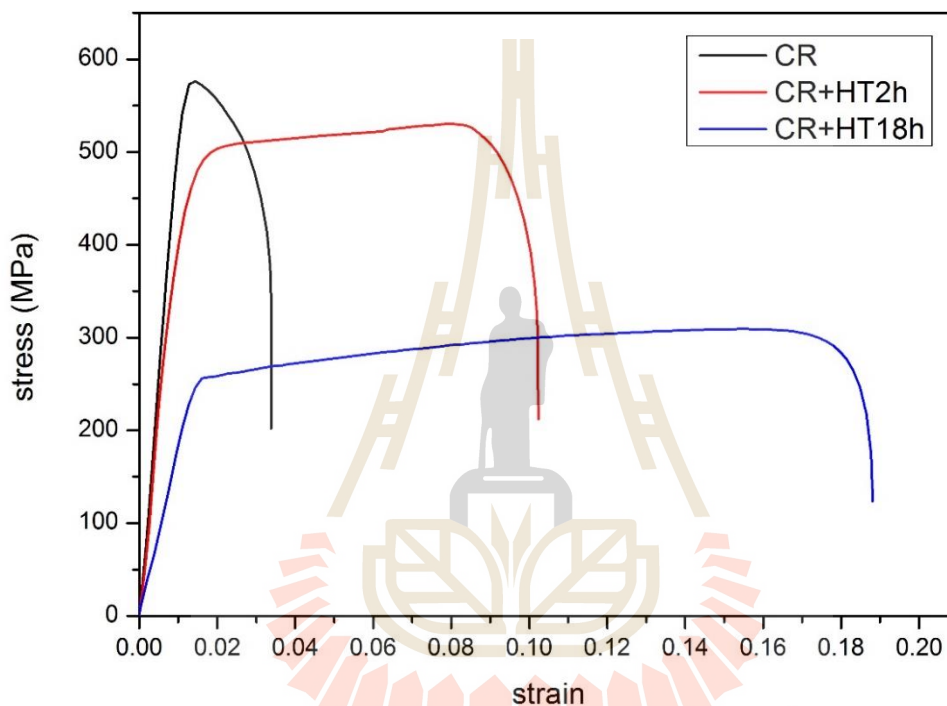
ภาพที่ 4.14 ภาพแบบจำลองโพรงการกดแบบอิลาสติก-พลาสติก  
(cavity model of an elastic-plastic indentation) [23]

#### 4.3.2 การทดสอบความแข็งแรงดึง

เมื่อทดสอบแรงดึงของชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการต่าง ๆ กัน จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  
ความเค้นและความเครียด แสดงดังภาพที่ 4.145 และสามารถหาสมบัติเชิงกลต่าง ๆ ได้จากการ  
ทดสอบความแข็งแรงดึงนี้ แสดงดังตารางที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นด้วยปริมาณการ  
แปรรูป 90 เปอร์เซ็นต์นี้ จะทำให้โลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมมีความแข็งแรงดึงสูงสุด  
575 MPa สูงกว่าโลหะทองแดงบริสุทธิ์ที่ผ่านการแปรรูปเย็นด้วยปริมาณการขึ้นรูปที่เท่ากันนี้ ซึ่งม  
ีความแข็งแรงดึงสูงสุดประมาณ 480 MPa แสดงให้เห็นว่าการเกิดสารละลายของแข็งอิมิตัววยดยั้งนี้  
ส่งผลต่อการเพิ่มความแข็งแรงของโลหะผสมนี้โดยตรง และเมื่อบ่มชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นด้วยเวลา  
ต่าง ๆ กัน พบว่า ความแข็งแรงดึงสูงสุดของชิ้นงานที่บ่ม 2 ชั่วโมงนั้น ลดลงจากสภาวะหลังรีด  
ประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าผลของการเกิดตะกอนเงินในโครงสร้างเนื้อพื้นทองแดงนั้น  
สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับโลหะผสมได้ ถึงแม้ผลของการเพิ่มความแข็งแรงจากความเครียดจะ  
ถูกกระบวนการทางความร้อนสลายไปแล้ว แต่ความแข็งแรงดึงสูงสุดของชิ้นงานภายหลังการบ่ม  
2 ชั่วโมงก็ยังคงอยู่ในช่วง 540 MPa ซึ่งถือว่ามีค่าความแข็งแรงดี ทั้งยังมีปริมาณเปอร์เซ็นต์การยืดตัว  
(%Elongation) ที่ดีอีกด้วย หากแต่การบ่มเป็นเวลานาน ทำให้ความแข็งแรงดึงของชิ้นงานลดลงกว่า  
55 เปอร์เซ็นต์จากสภาวะหลังรีดเย็น นั่นเป็นเพราะการเจริญของตะกอนเงินที่ใหญ่ขึ้นแสดงดัง



หัวข้อ 4.2.2 ขนาดของตะกอนเงินภายหลังการบ่มเป็นเวลา 18 ชั่วโมง มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้ผลของการเพิ่มความแข็งแรงด้อยลง เห็นได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด ความแข็งแรงดึงสูงสุดของชิ้นงานนี้ลดลงเหลือประมาณ 300 MPa ส่วนเปอร์เซ็นต์การยืดตัวเพิ่มขึ้นประมาณ 4 เท่าจากสภาวะรีดเย็น



ภาพที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ความเค้น-ความเครียดของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม ที่ผ่านกระบวนการรีดเย็นและการบ่มที่เวลาต่าง ๆ

ตารางที่ 4.5 สมบัติเชิงกลของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียม

ชิ้นงาน	Yield stress (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	%Elongation
ภายหลังการรีดเย็น	547.27	575.81	51.42	3.39
ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 2 ชั่วโมง	432.23	539.54	43.06	10.28
ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 18 ชั่วโมง	250.69	307.40	17.61	18.83

จากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของชิ้นงานเหล่านี้เป็นผลมาจากลักษณะโครงสร้างจุลภาค เพราะฉะนั้นหากเราสามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างจุลภาคให้เหมาะสม ก็จะทำให้เราได้วัสดุที่มีสมบัติเชิงกลตามที่เรารต้องการ ในกรณีนี้การเพิ่มความแข็งแรงด้วยการตกตะกอนเงินในโครงสร้างโลหะเนื้อพื้นทองแดง สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้โลหะผสมอย่างมีนัยสำคัญ หากแต่ต้องควบคุมขนาดของตะกอนเงินเหล่านี้ให้เหมาะสม เพราะหากขนาดตะกอนเงินใหญ่เกินไป เป็นปรากฏการณ์บ่มเกิน (over aging) ทำให้ความแข็งแรงของวัสดุนั้นลดลง ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นกับชิ้นงานนี้สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงค่าความแข็งแรงของชิ้นงานดังแสดงในหัวข้อ 4.3.1

เมื่อเปรียบเทียบความแข็งแรงดึงของชิ้นงานกับความแข็งแรงดึงของโลหะผสมทองแดงที่มีความแข็งแรงสูงและความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง ดังแสดงตามตารางที่ 4.6 พบว่าความแข็งแรงของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมนี้มีสมบัติเชิงกลเปรียบเทียบได้กับโลหะผสมทองแดงทางการค้าที่มีความแข็งแรงและความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง หากมีการวัดความนำไฟฟ้าของชิ้นงานก็จะทำให้สามารถเปรียบเทียบความสามารถในการนำไปใช้งานของโลหะผสมที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้กับโลหะผสมทางการค้าได้

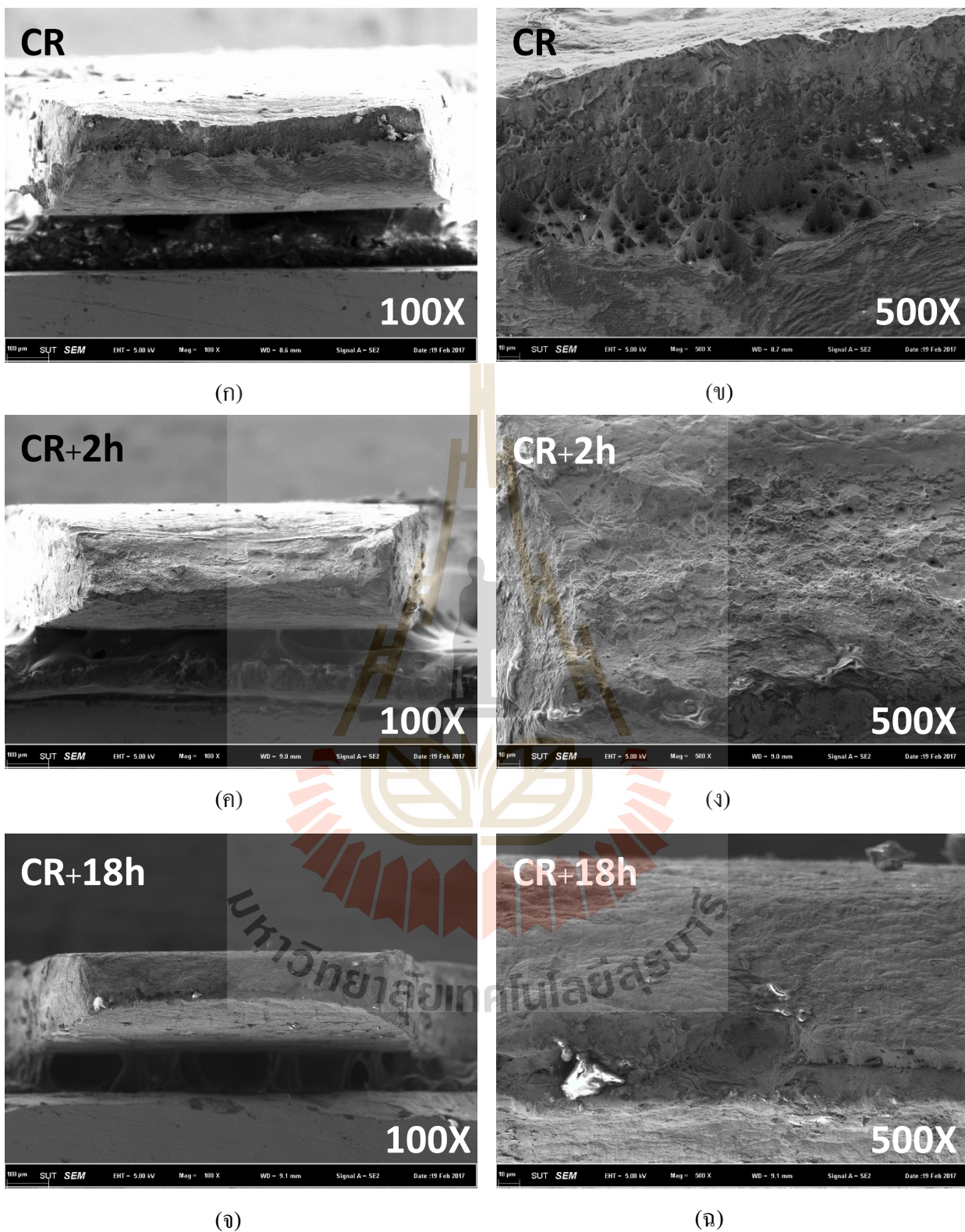
ตารางที่ 4.6 สมบัติเชิงกลและความนำไฟฟ้าของโลหะผสมทองแดงที่มีความแข็งแรงและความนำไฟฟ้าสูง [24]

<i>Materials</i>	<i>Designation number</i>	<i>Yield stress (MPa)</i>	<i>Ultimate tensile strength (MPa)</i>	<i>Hardness (HV)</i>	<i>%Elongation</i>	<i>Approx. Conductivity (%IACS)</i>
CuBe1.7	CW100C	200-1100	410-1300	100-400	35-3	30
CuBe2	CW101C	200-1300	410-1400	100-420	20-2	30
BuBe2Pb	CW102C	200-1300	410-1400	100-210	20-4	45
CuCo1Ni1Be	CW103C	135-760	250-800	100-230	25-3	N/A
CuCo2Be	CW104C	135-900	240-800	90-230	25-3	45
CuNi2Be	CW110C	135-900	240-800	90-230	25-3	N/A
CuCr1	CW105C	100-440	220-500	70-185	30-8	80
CuCr1Zr	CW106C	100-440	220-540	55-175	35-5	75
CuNiP	CW108C	140-730	250-800	80-240	30-5	50
CuNi1Si	CW109C	100-570	300-590	80-220	30-5	
CuNi2Si	CW111C	100-620	300-700	80-220	35-5	40
CuNi3Si	CW112C	120-780	320-800	80-230	30-5	
CuZr	CW120C	40-350	180-350	40-135	30-14	85-90

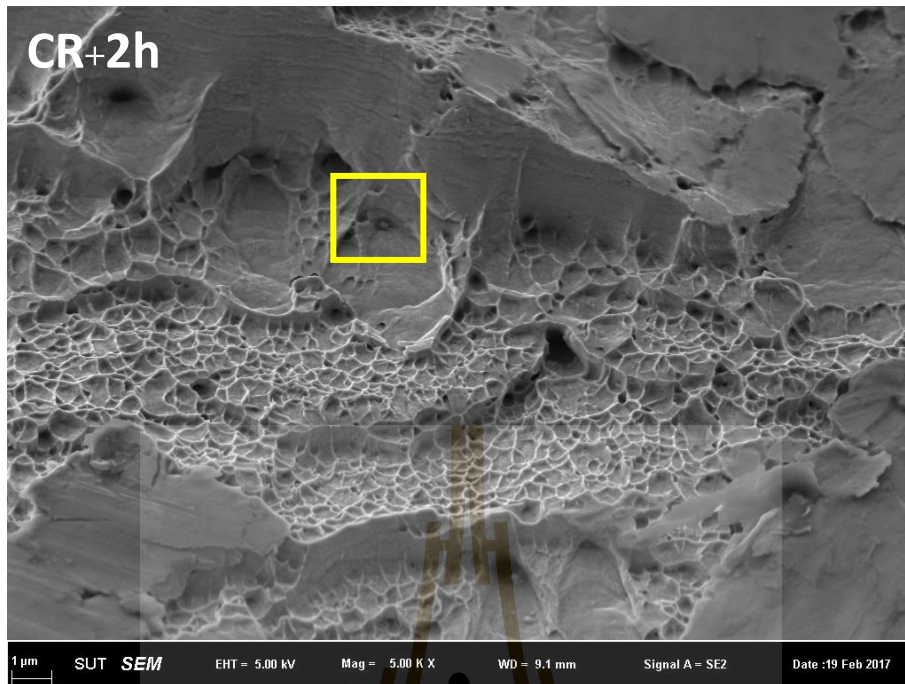
#### 4.3.3 การตรวจสอบรอยแตกหัก (Fractography)

เมื่อพิจารณาภาพพื้นผิวรอยแตกของชิ้นงานภายหลังรีดเย็นและการบ่ม ณ เวลาต่าง ๆ ที่ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังภาพที่ 4.16 พบว่า ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการรีดเย็นนั้น มีความกว้างของรอยแตกสุดท้าย (final fracture) ประมาณ 77 ไมครอน รอยแตกมีลักษณะเป็นหลุม (dimple) ขนาดประมาณ 10 ไมครอน (ภาพที่ 4.16 (จ)) และเมื่อภายหลังการบ่มชิ้นงาน พบว่าลักษณะของการแตกหักของชิ้นงานนี้เปลี่ยนแปลงไป โดยขนาดเฉลี่ยของรอยแตกสุดท้ายของชิ้นงานบ่ม 2 ชั่วโมงและ 18 ชั่วโมง เท่ากับ 118 ไมครอน และ 20 ไมครอน ตามลำดับ ลักษณะรอยแตกของชิ้นงานภายหลังการบ่มนี้ยังคงพบการเกิดหลุมและโพรงขนาดเล็ก (micro void) ดังแสดงในภาพที่ 4.17 เป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 5000 เท่า จะเห็นได้ว่า ขนาดของหลุมของชิ้นงานที่บ่ม 18 ชั่วโมงนั้นมีขนาดเล็กเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1 ไมครอน ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบแรงดึง ที่ชิ้นงานภายหลังการรีดเย็นมีความแข็งแรงดึงสูงสุด แต่มีความเหนียวน้อยที่สุด ส่วนชิ้นงานที่ผ่านการบ่ม 18 ชั่วโมงนั้น มีความเหนียวดีที่สุด พบลักษณะของการแตกหักแบบเหนียว โดยเปรียบเทียบจากขนาดของรอยแตกสุดท้ายและขนาดของหลุมที่เกิดขึ้นในรอยแตกหัก

ส่วนชิ้นงานที่บ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่มีความเหนียวและความแข็งแรงดี เป็นผลมาจากการเกิดตะกอนเงินในโครงสร้างที่เหมาะสม ลักษณะของรอยแตกเป็นแบบผสมทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีดังจะเห็นได้จากภาพ 4.18 ซึ่งเป็นภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ลักษณะของหลุมที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กละเอียด และพบอนุภาคที่จุดเริ่มของการแตก แสดงดังล้อมกรอบในภาพที่ 4.17 (ก) และจากภาพจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (ภาพที่ 4.18 (ก)) แสดงให้เห็นว่าขนาดของหลุมที่เกิดขึ้นนั้น มีความกว้างประมาณ 200 – 300 นาโนเมตร ส่วนชิ้นงานรีดที่ผ่านการบ่มเป็นเวลา 18 ชั่วโมงนั้น (ภาพที่ 4.17 (ข) และ 4.18 (ข)) พบว่าขนาดของหลุมนั้นมีความลึกมากกว่าชิ้นงานบ่ม 2 ชั่วโมง และพบตะกอนเงินกระจายอยู่ทั่วไปในเนื้อโลหะผสม ไม่ปรากฏอนุภาคภายในหลุม สอดคล้องกับค่าความแข็งแรงดึงของชิ้นงานที่ลดลงและความเหนียวที่เพิ่มขึ้นมาก



ภาพที่ 4.16 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรอยแตกหักของชิ้นทดสอบความแข็งแรงดึง  
 (ก,ข) ภายหลังการรีดเย็น (ค,ง) ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 2 ชั่วโมง  
 และ (จ,ฉ) ภายหลังการรีดเย็น และบ่ม 18 ชั่วโมง

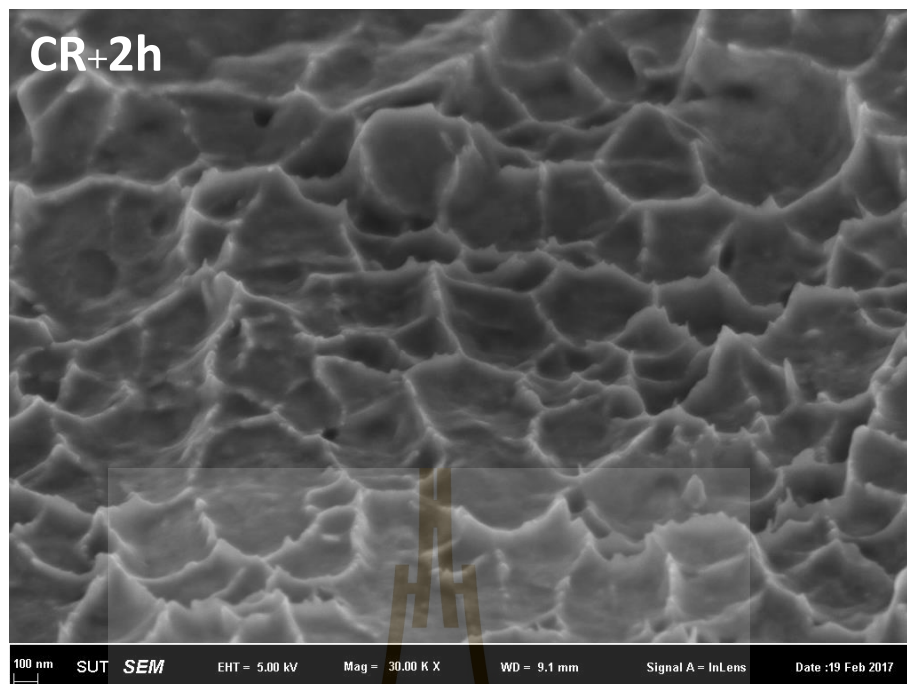


(ก)



(ข)

ภาพที่ 4.17 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรอยแตกหักของชั้นทดสอบความแข็งแรงดึง ภายหลังการรีดเย็นและบ่ม (ก) 2 ชั่วโมง และ (ข) 18 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า



(ข)

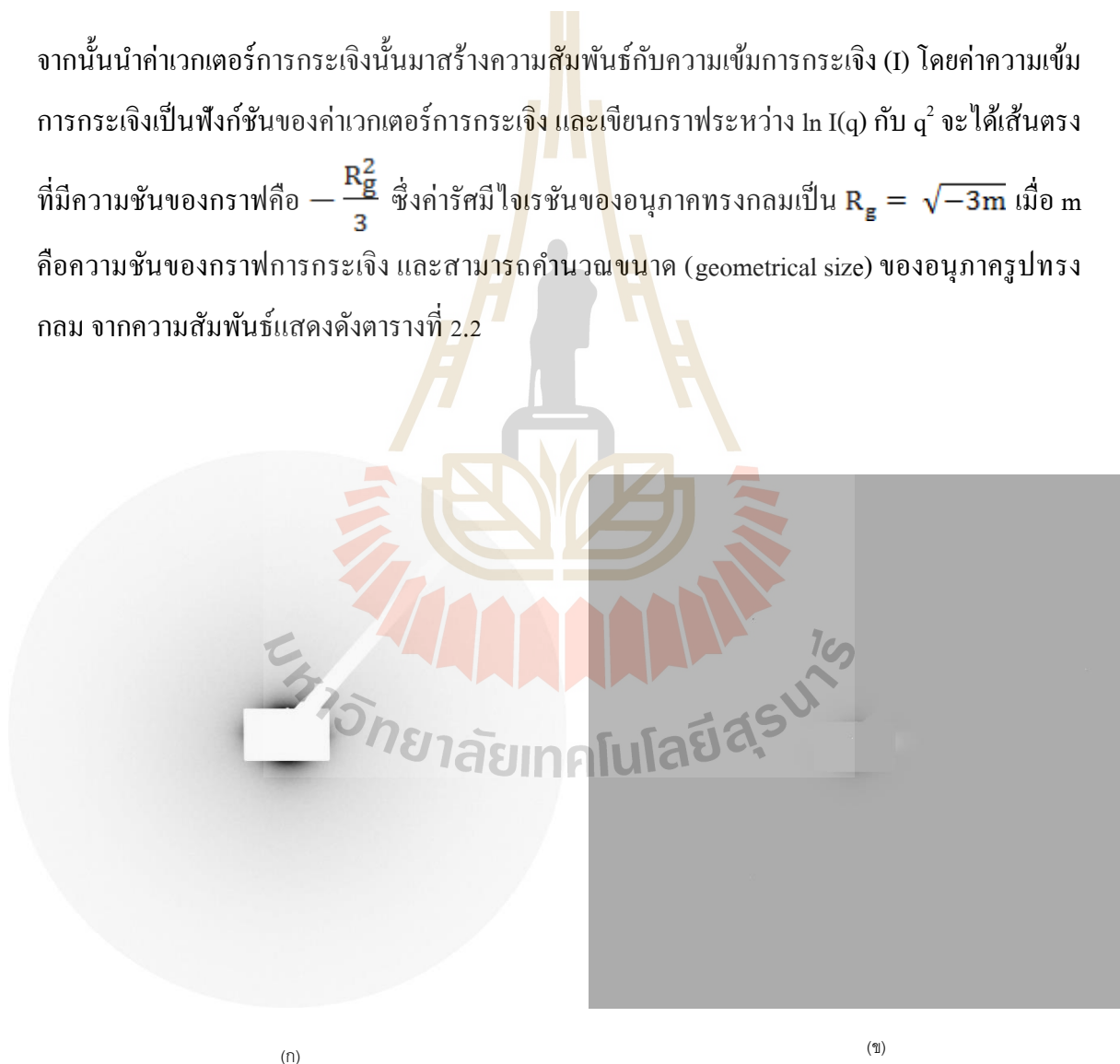
ภาพที่ 4.18 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรอยแตกหักของชั้นทดสอบความแข็งแรงดึง ภายหลังการรีดเย็นและบ่ม (ก) 2 ชั่วโมง และ (ข) 18 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า

#### 4.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Small-angle X-ray scattering

จากการทดสอบ Small angle x-ray scattering จะได้ข้อมูลการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่มุมขนาดเล็ก ดังภาพที่ 4.19 ซึ่งเมื่อนำค่ามุมการกระเจิงมาเปลี่ยนเป็นค่าเวกเตอร์การกระเจิง ( $q$ ) ตามสมการดังต่อไปนี้

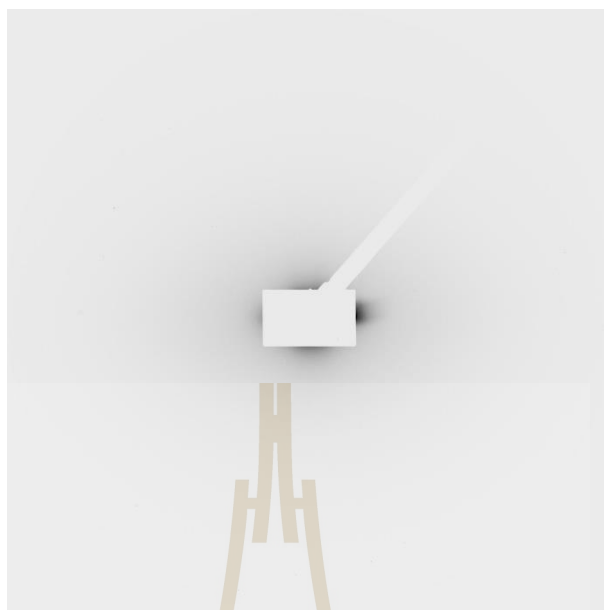
$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

จากนั้นนำค่าเวกเตอร์การกระเจิงนั้นมาสร้างความสัมพันธ์กับความเข้มการกระเจิง ( $I$ ) โดยค่าความเข้มการกระเจิงเป็นฟังก์ชันของค่าเวกเตอร์การกระเจิง และเขียนกราฟระหว่าง  $\ln I(q)$  กับ  $q^2$  จะได้เส้นตรงที่มีความชันของกราฟคือ  $-\frac{R_g^2}{3}$  ซึ่งค่ารัศมีไจเรชันของอนุภาคทรงกลมเป็น  $R_g = \sqrt{-3m}$  เมื่อ  $m$  คือความชันของกราฟการกระเจิง และสามารถคำนวณขนาด (geometrical size) ของอนุภาครูปทรงกลม จากความสัมพันธ์แสดงดังตารางที่ 2.2



ภาพที่ 4.19 ผังการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr ที่ผ่านกระบวนการ (ก) การรีดเย็นและบ่ม 2 ชั่วโมง (ข) การรีดเย็นและบ่ม 18 ชั่วโมง (ค) การรีดร้อน





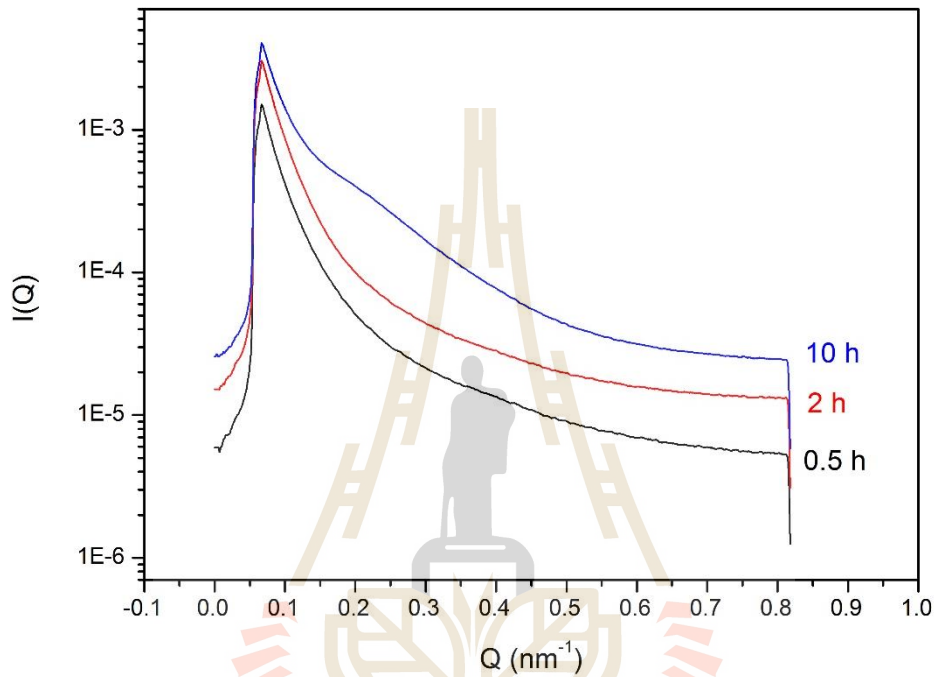
(ค)

ภาพที่ 4.19 (ต่อ)

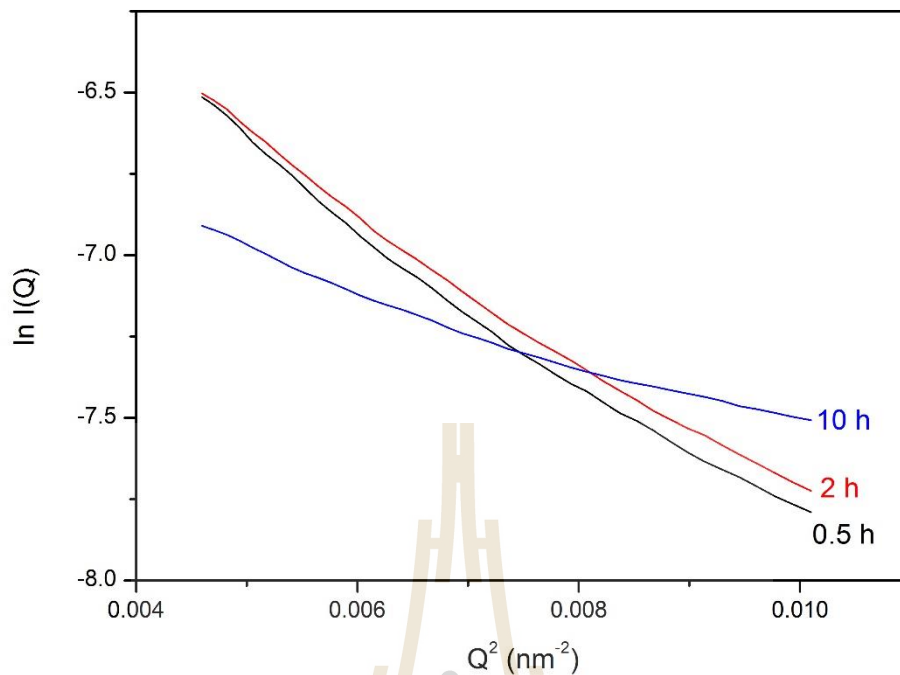
#### 4.4.1 ชีงงานที่ขึ้นรูปด้วยการหล่อ

ภาพที่ 4.20 เป็นกราฟการเวกเตอร์กระเจิงของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่บ่ม ณ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที, 2 ชั่วโมง และ 10 ชั่วโมง พบว่าการเปลี่ยนแปลงความชัน ลักษณะของกราฟที่บ่ม 10 ชั่วโมงนั้นเกิดส่วนนูน (hump) ที่  $q$  ประมาณ  $0.2 \text{ nm}^{-1}$  เมื่อสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln I(q)$  กับ  $q^2$  ดังภาพที่ 4.21 และคำนวณความชันของกราฟความสัมพันธ์นี้ได้ขนาดรัศมีไจเรชัน ( $R_g$ ) และ ขนาดอนุภาค ( $R$ ) ดังแสดงในตารางที่ 4.6 จากการคำนวณพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบ่ม ขนาดรัศมีไจเรชันและขนาดอนุภาคนั้น มีขนาดเล็กลง ซึ่งไม่สอดคล้องกับขนาดที่วัดได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ขนาดตะกอนเงินที่เกิดขึ้นใน โครงสร้างเนื้อพื้น โลหะผสมทองแดงนั้น มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มยาวนานขึ้น ที่มีขนาดเล็กเพียงประมาณ 37 นาโนเมตร และตะกอนเงินมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาบ่ม ความไม่สอดคล้องของผลการวิเคราะห์นี้อาจมีสาเหตุมาจากการจัดเรียงตัวของตะกอนเงินใน โครงสร้าง

เนื้อพื้นโลหะผสมทองแดงที่มีลักษณะเรียงตัวในระนาบและทิศทางเฉพาะ กล่าวคือสัญญาณวิเคราะห์การกระเจิงของ SAXS นั้น ไม่สามารถแยกแยะข้อมูลที่ได้ว่ามาจากอนุภาคเงินอนุภาคเดียว หรือเป็นสัญญาณจากการกระเจิงของกลุ่มอนุภาคที่จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ จึงทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการแปลผลข้อมูล



ภาพที่ 4. 20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิงของโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr ที่บ่ม ณ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที, 2 ชั่วโมง และ 10 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln I(q)$  และ  $q^2$  ของโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr ที่บ่ม ณ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลาต่าง ๆ กัน

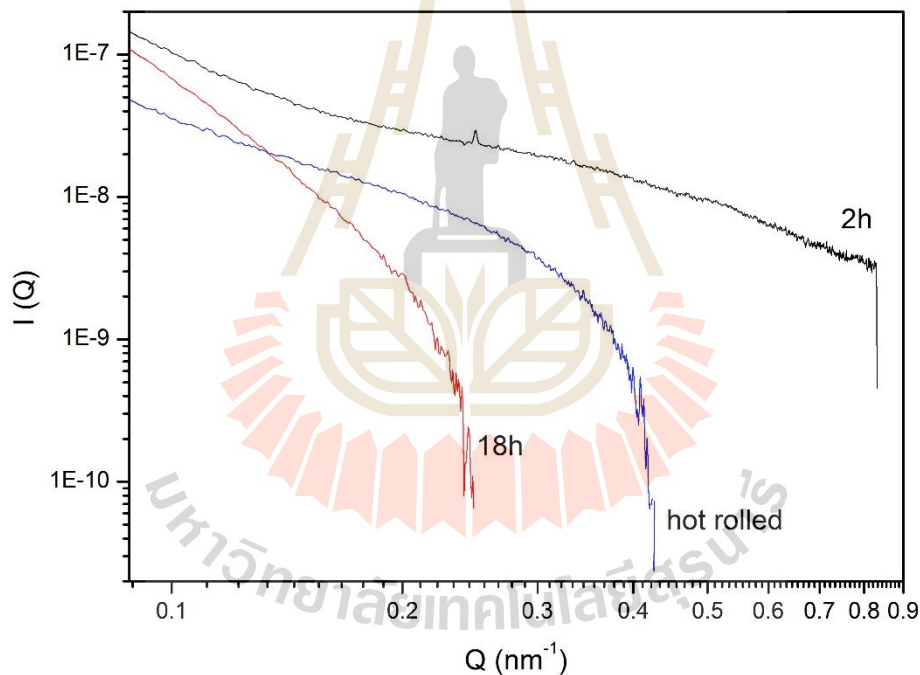
ตารางที่ 4.7 ค่ารัศมีไจเรชันและขนาดของอนุภาคที่คำนวณจากกราฟความสัมพันธ์ของค่าความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิง

ชิ้นงาน	$-R_g^2/3$	$R_g$ (nm)	R (nm)
0.5 h	302.82	30.14	38.91
2 h	275.22	28.73	37.09
10 h	152.48	21.39	27.61

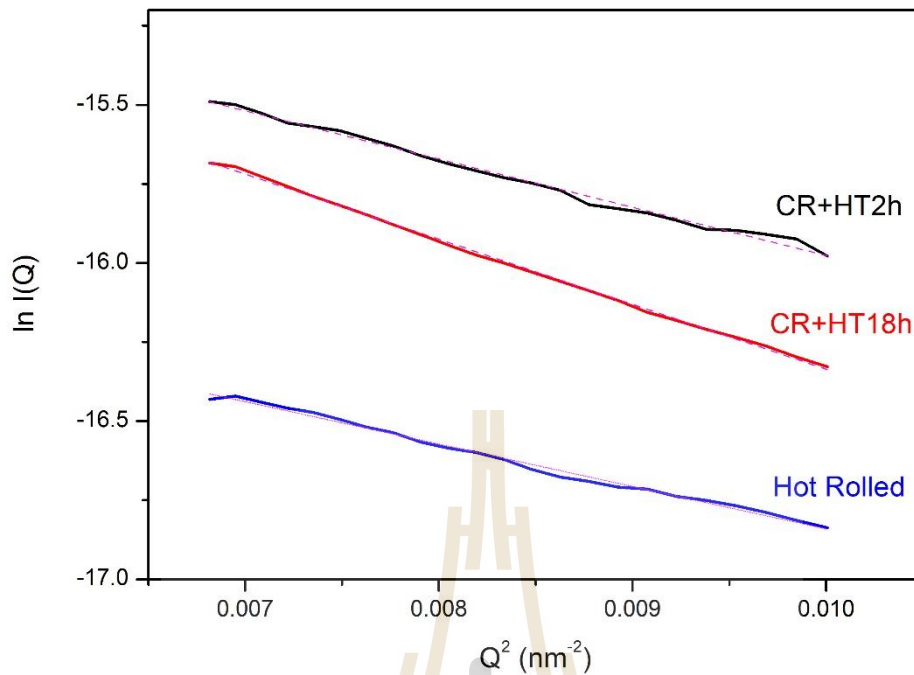
#### 4.4.2 ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการรีด

จากการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิงของโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr ที่ขึ้นรูปด้วยการรีดร้อน, การรีดเย็นและบ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 18 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.22 นั้น เห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟจากตัวอย่างที่รีดเย็นและบ่ม 18 ชั่วโมง มีการเปลี่ยนแปลงที่  $q$  น้อยที่สุด หมายความว่าเกิดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่

ที่สุด และเมื่อสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln I(q)$  กับ  $q^2$  ดังภาพที่ 4.23 และสร้างกราฟเพื่อหาความชัน (แสดงด้วยเส้นประในภาพที่ 4.23) สามารถหาค่ารัศมีไจเรชันและขนาดของอนุภาคได้ แสดงดังตารางที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าขนาดที่ได้จากการแปรผลการวิเคราะห์การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์นี้ สอดคล้องกับขนาดที่วัดได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยขนาดของตะกอนเงินในชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นและบ่ม 2 ชั่วโมง และชิ้นงานที่ผ่านการรีดร้อน นั้นมีขนาดใกล้เคียงกัน ส่วนขนาดตะกอนในชิ้นงานที่ผ่านการรีดเย็นและบ่ม 18 ชั่วโมงนั้นมีขนาดใหญ่ที่สุด เนื่องจากเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบ่ม ทำให้ปฏิกิริยาการแพร่ของอะตอมเกิดได้ยาวนานขึ้นตามไปด้วย ความสอดคล้องของขนาดที่ได้จาก SAXS และจากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้ อาจอธิบายได้จากลักษณะตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในชิ้นงานเหล่านี้มีลักษณะเป็นอนุภาคกลม ไม่เกิดการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบในระนาบใด ๆ เป็นการเฉพาะ ทำให้การแปรผลการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์นั้นเป็นไปตามการทำนาย



ภาพที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิงของโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr ที่ขึ้นรูปด้วยการรีดร้อน, การรีดเย็นและบ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 18 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln I(q)$  และ  $q^2$  ของโลหะผสม Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr ที่ขึ้นรูปด้วยการรีดร้อน, การรีดเย็นและบ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 18 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.8 ค่ารัศมีไจเรชันและขนาดของอนุภาคที่คำนวณจากกราฟความสัมพันธ์ของค่าความเข้มการกระเจิงและเวกเตอร์การกระเจิง เปรียบเทียบกับขนาดที่วัดได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ชิ้นงาน	$\frac{R_g^2}{3}$	$R_g$ (nm)	$R$ (nm)	ขนาดเฉลี่ย จากภาพ SEM (nm)
CR+HT2h	152.44	21.39	27.61	21.85
CR+HT18h	205.65	24.84	32.07	30.46
Hot Rolled	134.03	20.05	25.89	21.77

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาตะกอนเงินที่เกิดขึ้นในโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ผ่านกระบวนการต่าง ๆ กัน ด้วยเทคนิควิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ทั้งสมบัติทางกายภาพ, สมบัติเชิงกลและสมบัติทางเคมีนั้น พบว่าตะกอนเงินที่เกิดขึ้นนั้นมี 2 ลักษณะ คือเป็นตะกอนแบบต่อเนื่อง (continuous precipitates) ที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในระนาบและทิศทางเฉพาะ (modulated structure) เกิดภายในเกรนของโลหะผสม ซึ่งเป็นระนาบ  $\{111\}$  ที่มีพลังงานยืดหยุ่น (elastic energy) ที่ต่ำที่สุดภายในโครงสร้างแบบ fcc และอีกชนิดหนึ่งคือ ตะกอนแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous precipitates) ที่พบบริเวณขอบเกรนและมีการเจริญแบบชั้นสลับ (lamella structure) ของเฟสทองแดงเนื้อพื้นกับเฟสของเงิน การเจริญของตะกอนแบบไม่ต่อเนื่องนี้ จะมีการเจริญเติบโตจากขอบเกรน ขนาดของตะกอนแบบไม่ต่อเนื่องนี้ไม่ขึ้นอยู่กับระยะเวลาในการบ่ม กล่าวคือกลไกของการเกิดตะกอนแบบไม่ต่อเนื่องนั้นขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเงินซึ่งเป็นอะตอมตัวถูกละลาย (solute atom) ที่อยู่ในสารละลายของแข็งอิมิตัววยคยั้ง ต่างจากลักษณะการเกิดตะกอนแบบต่อเนื่องที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มยาวนานขึ้น แสดงให้เห็นว่ากลไกที่เกี่ยวข้องกับการเกิดตะกอนแบบต่อเนื่องนี้ เป็นกลไกการแพร่ที่อาศัยเวลามากเกี่ยวข้อง ลักษณะของตะกอนแบบต่อเนื่องที่บ่มเป็นเวลา 18 ชั่วโมง มีลักษณะเป็นแผ่น (platelet) เห็นได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายตัวของขนาดตะกอนที่มีลักษณะแบบสองฐานนิยม (bimodal distribution)

แต่เมื่อมีผลของการแปรรูปพลาสติกมาเกี่ยวข้องคือภายหลังการรีดเย็นปริมาณมากพบว่าลักษณะตะกอนเงินที่เกิดขึ้นนั้นไม่มีการจัดเรียงตัวในระนาบและทิศทางเฉพาะ อันเนื่องจากผลของความเค้นค้ำภายในโครงสร้างทำให้เกิดตะกอนเงินได้ทั่วไปในโครงสร้าง ไม่จำเป็นว่าจะต้องเป็นระนาบที่มีพลังงานยืดหยุ่นที่ต่ำที่สุดอีกต่อไป ขนาดของตะกอนนั้นใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาการบ่มให้ยาวนานขึ้น ซึ่งขนาดตะกอนนี้ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติเชิงกลของโลหะผสม ลักษณะของรอยแตกที่พบภายหลังการทดสอบแรงดึงแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่าง

การเปลี่ยนแปลง โครงสร้างจุลภาคกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกล กล่าวคือเมื่อตะกอนเงินมีขนาด ใหญ่และกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบทำให้ความแข็งแรงของโลหะผสมนี้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

การวิเคราะห์การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์มุมแคบ (small angle X-ray scattering, SAXS) นั้นพบว่าหากลักษณะของตะกอนมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่ม โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีการเรียงตัวในลักษณะ ที่อยู่ในระนาบเฉพาะและทิศทางเฉพาะนั้น ผลการวิเคราะห์ข้อมูลของ SAXS นั้นไม่สอดคล้องกับ ข้อมูลที่ได้จากการประมวลภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หากแต่ในกรณีของชิ้นงานที่ ผ่านการแปรรูปด้วยแรงทางกลและนำไปบ่ม พบว่าผลการวิเคราะห์ข้อมูลนั้นสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้ จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งการวิเคราะห์ข้อมูลจาก SAXS นี้ใช้การคำนวณ ทางคณิตศาสตร์เป็นสำคัญ การทำนายขนาดของตะกอนเงินที่เกิดขึ้นอาศัยสมมติฐานที่ว่าตะกอนเงิน นั้นมีลักษณะเป็นของแข็งทรงกลมตัน หากใช้สมการที่เหมาะสมกับลักษณะของตะกอน ก็จะ ได้ข้อมูล ที่สอดคล้องกับความเป็นจริง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) การทดสอบความแข็งแรงดึงนั้นใช้เซลล์แรงดึง (load cell) ที่ 5kN ซึ่งมากกว่าค่าแรงดึงที่ ให้กับชิ้นงานมาก อาจมีผลต่อค่าความแข็งแรงดึงที่วัดได้ ดังนั้นควรเลือกใช้เซลล์แรงดึงที่มีค่า ใกล้เคียงกับแรงดึงที่ใช้ทดสอบชิ้นงาน
- 2) การวัดขนาดตะกอนเงินที่เกิดขึ้นด้วย SAXS นั้นเป็นการวัดในลักษณะบริเวณรวมที่มี ขนาดการวัดเท่ากับปริมาตรของตัวอย่างที่เกิดอันตรกิริยากับรังสีเอ็กซ์ ซึ่งต่างจากการวัดขนาดจาก ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่เป็นการวัดเฉพาะบริเวณ
- 3) การวัดการกระจายตัวของขนาดของตะกอนเงินด้วย SAXS ในการทดลองนี้ ไม่สามารถทำ ได้เนื่องจาก ไม่สามารถควบคุมความหนาของชิ้นงานให้ได้เท่ากันทุกชิ้น จึงไม่สามารถเปรียบเทียบฝั่ง การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ได้ ซึ่งการควบคุมความหนาชิ้นงานนั้นกระทำได้ยากเนื่องจาก ต้องใช้การขัด ชิ้นงานให้บางลงกว่า 50 ไมครอน และต้องมีความหนาเท่ากันทุกชิ้น จึงสามารถวัดได้เพียงรัศมีใจเร ชันและขนาดเฉลี่ยของตะกอนเงินเท่านั้น

4) งานวิจัยต่อยอดในอนาคตควรต้องวัดค่าความนำไฟฟ้าเพื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกลและความนำไฟฟ้าของโลหะผสมทองแดง-เงิน-เซอร์โคเนียมที่ผ่านการเตรียมด้วยสภาวะต่าง ๆ นี้กับโลหะผสมทองแดงชนิดอื่น ๆ ที่มีความแข็งแรงและความนำไฟฟ้าดี ดังแสดงในภาพที่ 2.1 อันจะนำไปสู่การพัฒนาโลหะผสมทองแดงในกลุ่มความแข็งแรงและความนำไฟฟ้าสูงเพื่อเป้าหมายเชิงพาณิชย์ได้





## เอกสารอ้างอิง

- [1] W. Piyawit, W.Z. Xu, S.N. Mathaudhu, J. Freudenberger, J.M. Rigsbee, Y.T. Zhu, Nucleation and growth mechanism of Ag precipitates in a CuAgZr alloy, *Materials Science and Engineering: A* 610(0) (2014) 85-90.
- [2] M. Kutz, *Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Mechanical Design*, Third ed., John Wiley & Sons, Inc. 2006.
- [3] J.R. Davis, *Copper and Copper Alloys*, ASM International, Ohio, 2001.
- [4] W. Piyawit, Effect of Processing Scheme on Precipitation Mechanisms and Evolution of Microstructures and Properties of CuAgZr alloy, *Materials Science and Engineering*, North Carolina State University, 2014, p. 129.
- [5] J. Freudenberger, J. Lyubimova, A. Gaganov, H. Witte, A.L. Hickman, H. Jones, M. Nganbe, Non-destructive pulsed field CuAg-solenoids, *Materials Science and Engineering: A* 527(7-8) (2010) 2004-2013.
- [6] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007.
- [7] R.E.B. Smallman, R.J., *Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering*, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 1999.
- [8] R.A. Abbashian, Lara; Read-Hill, Robert E., *Physical Metallurgy Principles*, 4th ed., Cengage Learning, Connecticut, 2010.
- [9] J.H.P. P. R. Subramanian, The Ag-Cu (silver-copper) system, *Journal of Phase Equilibria* 14(1) (1993) 62-75.
- [10] E. Shizuya, T.J. Konno, A Study on Age Hardening in Cu-Ag Alloys by Transmission Electron Microscopy, *Advances in Materials Research* 10 (2008) 217-226.
- [11] S.K.P. I. Manna, A study of the nucleation characteristics of discontinuous precipitation in a pro-eutectic Cu-Ag alloy, *Journal of Materials Science Letters* 9(10) (1990) 1126-1128.
- [12] K.M. R. Monzen, H. Nagayoshi, C. Watanabe, Discontinuous Precipitation In {100} Planes In A Cu-5.7 Wt% Ag Alloy Single Crystal, *Philosophical Magazine Letters* 84(6) (2004) 349-358.

- [13] S.K.P. I. Manna, Effect of surface strain on discontinuous precipitation kinetics in a Cu7.7 at % Ag alloy, *Journal of Materials Science Letters* 13(1) (1994) 62-64.
- [14] A. Gaganov, J. Freudenberger, E. Botcharova, L. Schultz, Effect of Zr additions on the microstructure, and the mechanical and electrical properties of Cu–7 wt.%Ag alloys, *Materials Science and Engineering: A* 437 (2006) 313-322.
- [15] J. Lyubimova, J. Freudenberger, A. Gaganov, H. Klauß, L. Schultz, Strain Enhanced High Strength Cu–Ag–Zr Conductors, *Materials Science Forum* 633-634 (2010) 707-715.
- [16] B.S.L. H. Cho, B.H. Kang, K.Y. Kim, Aging behavior of Cu-Ag alloys, *Advanced Materials Research* 47 (2008) 1051-1054.
- [17] T. Hirota, A. Imai, T. Kumano, M. Ichihara, Y. Sakai, K. Inoue, H. Maeda, Development of Cu-Ag alloys conductor for high field magnet, *IEEE Transactions on Magnetics* 30(4) (1994) 1891-1894.
- [18] X.M.N. S. G. Jia, P. Liu, M. S. Zheng, G. S. Zhou, Age hardening characteristics of Cu-Ag-Zr alloy, *Metals and Materials International* 15(4) (2009) 555-558.
- [19] L.M. J. Lin, Effect of aging treatment on microstructure and mechanical properties of Cu–Ag alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008) 150-155.
- [20] D. Hanama, M. Hachouf, L. Bouzama, Z.E.A. Biskri, Precipitation kinetic and mechanism in Cu-7wt%Ag alloy, *Materials Sciences and Application* 2 (2011) 899-910.
- [21] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน, คู่มือสถานีทดลองการกระเจิงรังสีเอกซ์:SAXS/WAXS Station Manual, 2014.
- [22] Q.-s.W. Wei-bin Xie, Guo-liang Xie, Xu-jun Mi, Dong-mei Liu, and Xue-Cheng Gao Kinetics of discontinuous precipitation in Cu–20Ni–20Mn alloy, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 23 (2016) 7.
- [23] P. Zhang, S.X. Li, Z.F. Zhang, General relationship between strength and hardness, *Materials Science and Engineering: A* 529(Supplement C) (2011) 62-73.
- [24] J.R. David, *Copper and Copper Alloys*, ASM International, Ohio, 2001.

ภาคผนวก





EMRS Symposium: In situ studies of functional nano materials at large scale facilities: From model systems to applications, EMRS Spring Meeting

## Precipitation behavior of plastically deformed CuAgZr alloy

Waraporn Piyawit<sup>a,\*</sup>, Chutimun Chanmuang<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>*School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*

<sup>b</sup>*Faculty of Gems, Burapha University, Chantaburi Campus, Chantaburi 22170, Thailand*

<sup>c</sup>*Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstr. 14, A-1090 Wien, Austria*

### Abstract

CuAgZr alloy is well known for good compromise between high strength and high conductivity. The strengthening is mainly contributed by the self-aligned nanosize Ag precipitate on {111} planes in the Cu matrix. In this study, the nature of Ag precipitate in Cu–7wt%Ag–0.05wt%Zr during thermal processing is characterized to understand the alloy microstructures and thus improve its mechanical strength and electrical conductivity. The solution treated CuAgZr alloy samples were cold rolled with logarithmic strain of 2.3 and subsequently aged at various times. The complementary small angle X-ray scattering (SAXS) and X-ray diffraction (XRD) techniques indicate the evolution of precipitate size during different thermal routines. The radius of gyration of precipitate estimated from SAXS measurement agrees with the measured size from TEM investigation. This paper discusses the effect of plastic deformation on the Radius of gyration size of nanoscale Ag precipitate.

© 2016 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Peer-review under responsibility of the organizing committee of the EMRS Spring Meeting 2016

**Keywords:** copper alloy; precipitation; small angle X-ray scattering; deformation

### 1. Introduction

CuAgZr alloy has been recognized as a high strength and high conductivity copper alloy (Gaganov et al., 2006; Sakai et al., 2009). This alloy can be strengthened along with increasing electrical conductivity through a precipitation hardening process (Lin and Meng, 2008; Xu et al., 2012). Therefore, it is important to understand the precipitation sequences and hardening mechanism during the aging process to successfully gain a good compromise between its strength and electrical conductivity. Precipitation mechanism in Cu–7wt%Ag–0.05wt%Zr has been characterized by High resolution TEM in our previous study (Piyawit et al., 2014). It suggested that Ag precipitates were formed by clustering of Ag atoms on {111} planes of Cu matrix and maintained cube-on-cube orientation relationship with the matrix. Precipitate formation on particular {111} planes can be explained by the minimal disruption of lattice fit. The previous work suggests that the thickening of nanoscale Ag precipitates appears to be by

\* Corresponding author. Tel.: +66-4424-704 ; fax: +66-4424-482.

E-mail address: [wpiyawit@sut.ac.th](mailto:wpiyawit@sut.ac.th)

the ledge growth mechanism. This is resulted by misfit dislocation networks on the Ag-Cu interface (Piyawit, 2014). Small-angle scattering technique using X-rays is a powerful tool to quantitatively characterize the nanoscale and mesoscale materials (Garrido et al., 1999; Fisk et al., 2014; Gilles et al., 2014; Rashkova et al., 2008; Rosalie and Pauw, 2014). The investigation of the nanoparticle evolution in a bulk sample by small angle X-ray scattering (SAXS) is very powerful compared to the transmission electron microscopy (TEM) in terms of the observation volume. Moreover, the SAXS study of the CuAgZr alloy has not been reported. The complementary small angle X-ray scattering (SAXS) and X-ray diffraction (XRD) techniques would indicate the evolution of precipitation during different thermal routines and the effect of deformation on precipitation behavior might be clarified.

In this study, the evolution of Ag precipitates in a plastically deformed Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr alloy with logarithmic strain of 2.3 will be characterized in order to clarify the Ag precipitate formation and growth.

## 2. Experimental Procedures

A 15 mm diameter cylindrical ingot of 92.95 wt% Cu, 7 wt% Ag and 0.05 wt% Zr was melted in an induction furnace and cast in a graphite mold. The ingot were homogenized at 850 °C for 5 h followed by water quenching. An ingot was sliced into disk samples with the thickness of 3 mm. Samples were subsequently deformed at room temperature by rolling with logarithmic strain of 2.3. The final thickness after cold rolling was approximately at 300 μm. The rolled samples were successively aged at 430 °C with various times in tube furnace with controlled argon atmosphere. The X-Ray diffraction (XRD) measurement was performed using a conventional X-ray diffractometer (D8 ADVANCE, Bruker AXS). Diffraction profiles were measured in Bragg-Brentano geometry (2θ) utilizing Cu Kα radiation. The SAXS measurement was carried out using the beamline 1.3W at Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand. The beamline delivers a photon flux of 3x10<sup>9</sup> photons/second. All the SAXS data were normalized to scattering cross section per unit sample volume I(Q) and corrected for the background scattering using the SLRI in-house developing software SAXSIT. The wave vector transfer or the scattering vector (Q) can be defined by the scattering angle (θ) and X-rays wavelength (λ)

$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (1)$$

The SAXS measurement using the CCD detector offers the scattering vector, Q, ranged from 0.05 to 40 nm<sup>-1</sup>. SAXS specimens cut from rolled samples were prepared into 5 mm x 10 mm plate. Samples were mechanically thinning to the thickness of 70 μm using 1200 grit SiC abrasive paper. All the measurements were performed with the x-ray energy of 8 keV, the exposure time of 100 s and the Q range from 0.07 to 0.83 nm<sup>-1</sup>. Specimen for transmission electron microscope (TEM) was prepared by GATAN PIPS ion milling using 3keV. TEM characterizations were carried out using JEOL JEM-2000FX. The microscope were operated at 200 kV.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction (XRD) patterns of the deformed samples to examine the composition and structural evolution during different thermal routines are shown in Fig. 1. The reference patterns used in the analysis were PDF# 85-1326 for copper, 87-0720 for silver, 03-0884 for CuO and 05-0667 for Cu<sub>2</sub>O, respectively. The rolled sample without thermal treatment, 0h sample, has a face-centered cubic (fcc) crystal structure with the lattice constant of 0.3644 nm, which is larger than the calculated lattice parameter using Vegard's law (a=0.3636), assuming all Ag was in solid solution, by 0.22%. After two hours of aging, the Ag(111) peak appeared at 38.147° which was not in a good agreement with pure Ag (2θ at 38.318°). However, the slightly different lattice parameter of Ag precipitate and pure Ag could be affected by the variation of size and shape of Ag nanoparticles (Qi and Wang, 2005). The small

and broaden Ag peaks revealed the low volume fraction and small size of Ag precipitates in Cu matrix. This would be suggested that the size of Ag precipitates could be in the range of nanometer scales. Also, Fig. 1 shows an increase of the  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  peak intensity at  $\sim 29.5^\circ 2\theta$  with increasing aging time. The longer aging time the sharper FWHM of  $\text{Cu}_2\text{O}$  peaks, suggesting that the copper favors the growth of  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase against the CuO. The difference of height ratios between Cu and Ag peak results from difference in rolling textures. However, the existence of surface oxidation would be originated from the atmospheric oxygen in aging furnace.

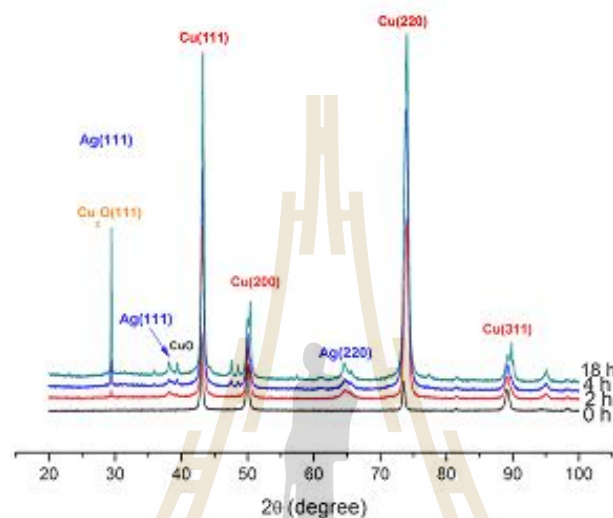


Fig. 1. XRD patterns of the deformed Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr following by isothermally aged at 430 °C with various times.

Additionally, the Cu peaks shifted towards the pure copper  $2\theta$  angles with increasing aging time in accordance with the decreasing lattice parameter of the Cu matrix with longer aging time. After 18 hours of aging, lattice parameter of Cu reached 0.3621 nm which was only 0.16% different from that of pure Cu. This indicated that the Ag solutes precipitated out of the Cu lattice.

### 3.2 Small angle X-ray scattering analysis

Fig. 2 (a) shows the log-log plot of SAXS intensities of the CuAgZr aged samples, which were corrected by subtracting the SAXS profile of the non-aged sample. The solution treated sample, 0 h, showed no contrast due to no Ag particle presented in Cu matrix. The SAXS intensities exhibit the humps that shifted to the low Q values with an increasing aging time. This is suggested that the Ag precipitates have coarsened over the aging period. The effective size of the precipitates can be derived from the Radius of gyration ( $R_g$ ) which is obtained from Guinier approximation from the very low Q region as expressed by equation (2). This equation shows the relationship between the radius of gyration and geometrical size of precipitates. The slope of the fitted straight line in the plot of  $\ln[Q^2 I(Q)]$  vs.  $Q^2$  shown in Fig. 2 (b) can be conferred to the radius of plate-like particles .

$$I(Q) = \frac{I(0)}{Q^2} \exp \left[ \frac{\pi Q^2 R_g^2}{1} \right] \quad (2)$$

where  $I(Q)$  is the scattered absolute intensity at detector and Q is the scattering vector.

The radius of gyration ( $R_g$ ) estimated from the Guinier approximation fits to the slope of SAXS intensities of deformed samples subsequently aged at 430 °C for 2 and 18 hours are 33 nm and 40 nm, respectively. The transmission electron micrograph in Fig. 3 shows that the morphology of deformed CuAgZr aged at 430°C for 2 hours. The average size of Ag particles decorated in Cu matrix is  $31 \pm 14.43$  nm. The measured size of particles agreed with the SAXS value.

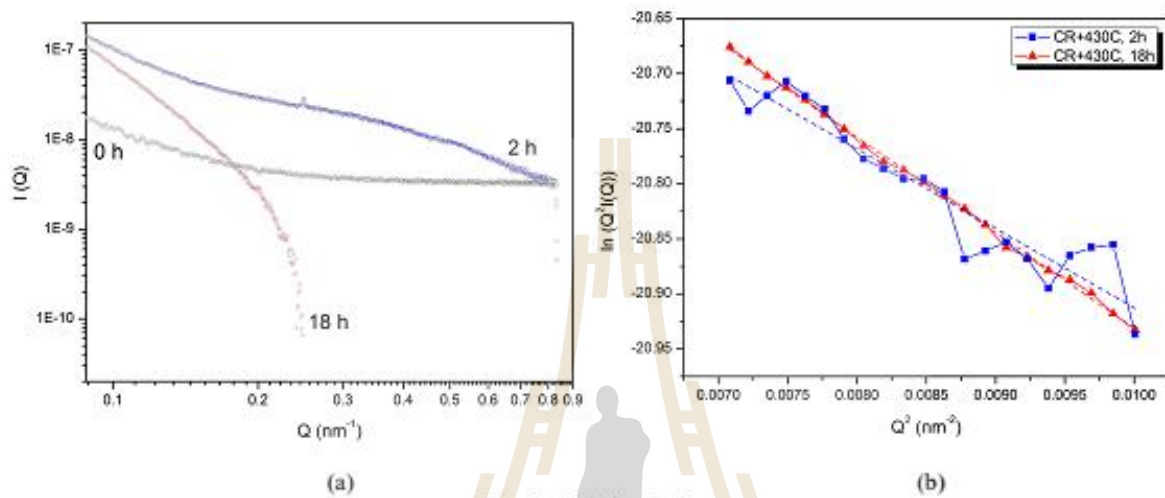


Fig. 2. SAXS analysis

- (a) SAXS profiles of deformed samples with various aging time.  
 (b) Guinier approximation of SAXS profiles of deformed samples with different aging time.

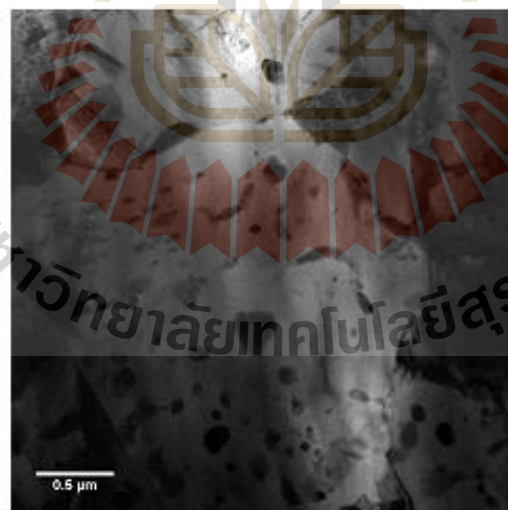


Fig. 3. TEM micrograph of rolled CuAgZr and aged at 430°C for 2 h.

#### 4. Conclusion

The characterizations of plastically deformed Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr with logarithmic strain of 2.3 were carried out by using XRD and SAXS analysis. XRD and SAXS results were in good agreement of presenting Ag particles found in Cu matrix after heat treatments. SAXS profiles showed that the nanosize precipitates were formed during isothermal aging at 430 °C. The radius of gyration of Ag particles derived from SAXS measurements is in good agreement of the precipitate average size measured from TEM analysis. XRD results showed the formation of Ag precipitates after aging treatment. The shift of the main Cu peaks in the deformed solution treated sample confirmed the introduction of Ag in the lattice of Cu matrix. The amount of Ag presenting after aging treatment was increased with increased aging time. This was in good agreement to the SAXS analysis that the coarsening of Ag precipitates was likely to be due to the Ostwald ripening.

#### Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to Dr. Siriwat Soontaranon (SLRI) for value discussion. SAXS measurements were performed under the permission of SLRI. This work was supported by Suranaree University of Technology under grant No. SUT7-713-58-12-65.

#### References

- Gaganov, A., Freudenberger, J., Botharova, E., Schultz, L., 2006. Effect of Zr additions on the microstructure, and the mechanical and electrical properties of Cu-7 wt.%Ag alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 437, 313–322.
- Sakai, Y., Inoue, K., Asano, T., Wada, H., Maeda, H., 2009. Development of high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloys for high-field pulsed magnet use. *Applied Physics Letters*, 53, 2965–2967.
- Lin, J., Meng, L., 2008. Effect of aging treatment on microstructure and mechanical properties of Cu-Ag alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 454, 150–155.
- Xu, Y., Yin, S., Zhang, C., 2012. Optimization of Heat Treatment Process and Precipitation Phase of CuAgZr Alloy. *Materials for Mechanical Engineering*, 1.
- Piyawit, W., Xu, W.Z., Mathaudu, S.N., Freudenberger, J., Rigsbee, J.M., Yuntian, Y.T., 2014. Nucleation and growth mechanism of Ag precipitates in CuAgZr alloy. *Materials Science and Engineering A*, 610, 85–90.
- Piyawit, W., 2014. Effect of Processing Scheme on Precipitation Mechanisms and Evolution of Microstructures and Properties of CuAgZr alloy. Ph.D., North Carolina State University.
- Garrido, V., Crespo, D., Pineda, E., Pradell, T., Capitán, M., 1999. Nanostructured precipitates: Experimental versus exact theoretical SAXS profiles. *Nanostructured Materials*, 12, 649–652.
- Fisk, M., Andersson, J., Du Rietz, R., Haas, S., Hall, S., 2014. Precipitate evolution in the early stages of ageing in Inconel 718 investigated using small-angle x-ray scattering. *Materials Science and Engineering: A*, 612, 202–207.
- Gilles, R., Mukherji, D., Eckerlebe, H., Karge, L., Staron, P., Strunz, P., Lippmann, T., 2014. Investigations of early stage precipitation in a tungsten-rich nickel-base superalloy using SAXS and SANS. *Journal of Alloys and Compounds*, 612, 90–97.
- Rashkova, B., Prantl, W., Görgl, R., Keckes, J., Cohen, S., Bamberger, M., Dehm, G., 2008. Precipitation processes in a Mg-Zn-Sn alloy studied by TEM and SAXS. *Materials Science and Engineering: A*, 494, 158–165.
- Rosalie, J. M., Pauw, B.R., 2014. Form-free size distributions from complementary stereological TEM/SAXS on precipitates in a Mg-Zn alloy. *Acta Materialia*, 66, 150–162.
- Qi, W.H., Wang, M.P., 2005. Size and Shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 51–57.



## ประวัติผู้วิจัย

นางสาววรรณ ปิยวิทย์ ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชา วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### วุฒิการศึกษา

ปริญญาเอก: Ph.D. (Materials Science and Engineering) North Carolina State University, พ.ศ. 2557

ปริญญาโท: วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วัสดุศาสตร์) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, พ.ศ. 2547

ปริญญาตรี: วิทยาศาสตรบัณฑิต (วัสดุศาสตร์-เทคโนโลยีอัญมณี) มหาวิทยาลัยบูรพา, พ.ศ. 2544

### ประวัติการทำงาน

2557-ปัจจุบัน อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2556-2557 ผู้ช่วยสอน Department of Materials Science and Engineering, North Carolina State University

2547-2549 Failure Analysis Engineer, บริษัท ฟาบริเนท จำกัด

### ผลงานทางวิชาการ / ผลงานวิจัย :

- W. Piyawit, P. Buahombura.** “Observation of Ag precipitate in CuAgZr alloy during In-Situ high temperature TEM”, Solid State Phenomena, 263 (2017), 50-54.
- W. Piyawit, N. Chuangsang, Y. Prompisarn, P. Rattanasopa, N. Chomsaeng, P. Buahombura.** “Effects of Ag Precipitate on the Stress-strain Behaviour of CuAgZr Wires”, Proceedings of the 34th Microscopy Society of Thailand Annual Conference, (2017), 74-75.
- T. Chairuangri, S. Nusen, S. Imurai, A. Wiengmoon, **W. Piyawit, J. TH. Pearce,** “Electron Microscopy of M7C3-M23C6-M6C Transition Regions in As-cast Mo-containing 28Cr–2.6C Irons”, Proceedings of the 34th Microscopy Society of Thailand Annual Conference, (2017), 56-57.

- W. Piyawit**, C. Chanmuang. “Precipitation behavior of plastically deformed CuAgZr alloy”, Physics Procedia, 85 (2016), 36-40.
- W. Piyawit**, P. Buahombura. “Observation of Ag precipitate in CuAgZr alloy during In-Situ high temperature TEM”, International Conference of Functional Materials and Steel (ICFMS), Hong Kong, 2016.
- W. Piyawit**, C. Chanmuang. “Influence of plastic deformation on precipitation behaviors in CuAgZr alloy”. E-MRS Spring Meeting, Lille, France, 2016.
- W. Piyawit**, P. Buahombura. “Microstructural Investigation of CuAgZr alloy processed by severe plastic deformation”, 11th Asia-Pacific Microscopy Conference, Phuket, Thailand, 2016.
- W. Piyawit**. “Precipitation behavior of CuAgZr alloy: An in-situ heating TEM study”, 8th ASEAN Microscopy Conference and 32nd Annual Conference and Meeting of the Microscopy Society of Thailand, Nakhon Pathom, 2015.
- W. Piyawit**, W.Z. Xu, S.N. Mathaudhu, J. Freudenberger., J.M. Rigsbee, and Y.T. Zhu. “Nucleation and Growth Mechanism of Ag Precipitates in CuAgZr alloy”, Materials Science and Engineering: A, 610 (2014), 85-90.
- W. Piyawit**, W.Z. Xu, S.N. Mathaudhu, J. Freudenberger., J.M. Rigsbee, and Y.T. Zhu. “Mechanism of Ag Precipitates Formation in Cu-7wt%Ag-0.05wt%Zr alloy”, TMS Annual Meeting, San Diego, 2014.
- W. Piyawit**, C. Chanmuang, M. Jaimasit, W. Theimsorn, A. Puyusuk, M. Naksata and T. Chairuangri. “Adhesion of Borosilicate Glass and Fe-Ni-Co Alloy Joined by Direct Fusion: A Revisit”, Chiang Mai Journal of Science, Vol. 33, No. 2, 2006.
- W. Piyawit** and T. Chairuangri. “Interfacial Phenomena of An Iron-Nickel-Cobalt Alloy and A Borosilicate Glass”, The 29th Congress on Science and Technology of Thailand, Khon Kean, 2003.