

Chulalongkorn University

## Chula Digital Collections

---

Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD)

---

2022

### ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกลของโลหะแก้วTi-Zr-Cu ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ

ภัทรพงษ์ วรณประไพ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์

Follow this and additional works at: <https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd>

 Part of the [Metallurgy Commons](#)

---

#### Recommended Citation

วรณประไพ, ภัทรพงษ์, "ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกลของโลหะแก้วTi-Zr-Cu ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ" (2022). *Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD)*. 6552. <https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd/6552>

This Thesis is brought to you for free and open access by Chula Digital Collections. It has been accepted for inclusion in Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD) by an authorized administrator of Chula Digital Collections. For more information, please contact [ChulaDC@car.chula.ac.th](mailto:ChulaDC@car.chula.ac.th).

ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกลของโลหะแก้ว  
Ti-Zr-Cu ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2565  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

The Effect of Energy Density on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Zr-Cu  
Metallic Glass Alloy Fabricated by Additive Manufacturing



Mr. Pattarapong Wannapraphai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Metallurgical and Materials Engineering

Department of Metallurgical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกลของโลหะแก้วTi-Zr-Cu ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ
โดย	นายภัทรพงษ์ วรรณประไพ
สาขาวิชา	วิศวกรรมโลหการและวัสดุ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชษฐา พันธุ์เครือบุตร

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญรัตน์ โล่ห์วงศ์วัฒน)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชษฐา พันธุ์เครือบุตร)

..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.จิราภรณ์ คำวรรณะ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชินพัฒน์ พันธุ์วิสาส)

ภัทรพงษ์ วรรณประไพ : ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกล  
ของโลหะแก้วTi-Zr-Cu ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ. ( The Effect of Energy Density on  
Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Zr-Cu Metallic Glass Alloy Fabricated by  
Additive Manufacturing) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.เชษฐา พันธุ์เครือบุตร

โลหะผสม  $Ti_{58.5}Zr_{31.5}Cu_{10}$  เนื้อพื้นไทเทเนียมที่ถูกเสริมแรงด้วยเฟส  $\beta$  ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ (additive manufacturing) ด้วยการใช้ผงโลหะที่ถูกผสมโดยใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ของทั้งสามธาตุ งานวิจัยนี้  
ทำการศึกษาเกี่ยวกับผลของความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปต่อการผสมกันของโลหะและความไม่สม่ำเสมอของ  
โครงสร้างจุลภาครวมไปถึงเฟสที่เกิดขึ้น ซึ่งถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) Scanning electron  
microscope (SEM) และ Electron probe micro analyzer (EPMA) โดยผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นพลังงาน  
สูงขึ้นนำไปสู่การตกผลึกมากขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่ามีแนวโน้มที่จะส่งผลให้เกิดโลหะผสมที่มีเนื้อพื้น  
อสัณฐาน (BMGC) และ เฟสยูเทคติก โดยโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมที่มีเนื้อพื้นอสัณฐาน ประกอบด้วยเฟส  $\beta$  ที่มี  
ลักษณะเดนไดรต์และโครงสร้างอสัณฐานในบริเวณช่องว่างระหว่างเดนไดรต์ (interdendritic region) ธาตุ Ti เกิดการ  
รวมตัวจำนวนมากบริเวณเฟสเนื้อพื้น  $\beta$  ในขณะที่ธาตุ Cu และ Zr รวมตัวกันจำนวนมากบริเวณเฟสอสัณฐานและเฟสยู  
เทคติก จากการตรวจสอบเพิ่มเติมเกี่ยวกับการกระจายตัวทางเคมีภายในแอ่งน้ำโลหะ พบว่าเมื่อความหนาแน่นพลังงาน  
ต่ำจะมีความไม่สม่ำเสมอของธาตุผสม เนื่องจากการขาดการไหลของของเหลวภายในแอ่งน้ำโลหะ ที่เป็นตัวกระตุ้นการ  
ผสมกันของธาตุ การจำลองการไหลของของไหลด้วยความร้อนตามหลักการพลศาสตร์ของไหลเชิงคำนวณ (CFD) ได้ถูก  
ดำเนินการเพื่อจำลองปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเพื่อตรวจสอบการผสมทางเคมีของธาตุผสม เมื่อความหนาแน่นของพลังงาน  
ในการขึ้นรูปสูงขึ้น ความเร็วของการไหลที่ถูกเหนี่ยวนำจะทำหน้าที่กวาดสารเคมี ทำให้การผสมกันของธาตุมีประสิทธิภาพ  
มากขึ้น ในขณะที่เมื่อความหนาแน่นพลังงานต่ำลง การผสมของธาตุค่อนข้างจำกัดเนื่องจากการไหลเวียนของของไหล  
น้อยลง ส่งผลให้องค์ประกอบทางเคมีไม่สม่ำเสมอในบางบริเวณ อัตราการเย็นตัวที่สูงขึ้นยังพบได้ในแบบจำลองในสภาพที่  
มีความหนาแน่นของพลังงานต่ำกว่า ความแปรผันขององค์ประกอบทางเคมีที่ไม่สม่ำเสมอในบางบริเวณนี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง  
ในบริเวณที่มีการรวมตัวของธาตุ Cu และ Zr สูง นำไปสู่การเกิดความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคของ BMGC  
และเฟสยูเทคติก งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงความเข้าใจเกี่ยวกับพฤติกรรมของของไหลภายในแอ่งน้ำโลหะของผงโลหะที่ถูก  
ผสมโดยใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ ซึ่งอาจนำไปสู่การปรับปรุงและพัฒนาโครงสร้าง  
จุลภาคให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นสำหรับการผลิตโลหะผสมเนื้อพื้นไทเทเนียมที่ถูกเสริมแรงด้วยเฟสต่างๆ

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการและวัสดุ

ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 6272066721 : MAJOR METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

KEYWORD: bulk metallic glasses composite laser powder-bed fusion Ti-based alloys amorphous phase melt-pool dynamics

Pattarapong Wannaphai : The Effect of Energy Density on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Zr-Cu Metallic Glass Alloy Fabricated by Additive Manufacturing. Advisor: Asst. Prof. Chedtha Puncreobutr, Ph.D.

A Ti-based in-situ beta ( $\beta$ ) reinforced Ti58.5Zr31.5Cu10 (at.%) bulk metallic glass composite (BMGC) was fabricated using laser powder-bed fusion (L-PBF) additive manufacturing with an elemental powder mixture. This study investigates the effect of energy density on species mixing and heterogeneous microstructure formation, utilizing X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electron probe microanalysis (EPMA). Results indicate that increased energy density promotes greater crystallization, while decreased energy density favors the formation of BMGC and eutectic phases. The BMGC microstructure comprises primary  $\beta$  dendrites (matrix) and an amorphous phase in the interdendritic regions. Enrichment of the Ti element is observed in the  $\beta$  matrix, while Cu and Zr elements are enriched in the amorphous and eutectic phases. Upon further investigation of the melt pool's chemical distribution, it was determined that this behavior results from chemical inhomogeneity due to insufficient melt flow-induced elemental mixing at lower energy densities. Thermal fluid flow simulations based on computational fluid dynamics (CFD) were conducted to explain the experimental observations of chemical species mixing. At higher energy densities, the induced flow velocity acts as a stirrer for chemical species, enhancing mixing. Conversely, species mixing is limited at lower energy densities due to reduced convective flow, leading to chemical inhomogeneity. A higher cooling rate was observed in the model under lower energy density conditions. The localized chemical variation, particularly in regions enriched with Cu and Zr, contributes to the heterogeneous microstructure of BMGC and eutectic phases. This research offers a novel understanding of melt-pool dynamics in L-PBF-fabricated powder mixtures, potentially paving the way for a more practical approach to microstructure-tailored in-situ phase reinforcement in Ti-based BMGCs.

Field of Study: Metallurgical and Materials  
Engineering

Student's Signature .....

Academic Year: 2022

Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์และเป็นเกียรติแก่ผู้วิจัย เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่งจาก ผศ.ดร.เชษฐา พันธุ์เครือบุตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ คำปรึกษา และตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องในระหว่างการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงคำแนะนำที่เป็นประโยชน์จาก คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อันประกอบไปด้วย รศ.ดร.บุญรัตน์ โล่ห์วงศ์วัฒน รศ.ดร.ชินพัฒน์ พันธุ์วิทวาส และ อ.ดร.จิราภรณ์ คำวรรณะ ซึ่งคำแนะนำดังกล่าว ส่งผลให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์แบบมากขึ้น

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่มอบทุนการศึกษาในรูปแบบของทุนผู้ช่วยสอนวิชาปฏิบัติการทางวิศวกรรม ตลอดระยะเวลาที่ศึกษาในระดับปริญญาโทมาจนบัดนี้ ทำให้ผู้วิจัยได้มีโอกาสใช้งาน ทบถวน รวมไปถึงแนะนำวิธีการใช้เครื่องมือต่างๆ ให้กับน้องๆ นิสิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

ภัทรพงษ์ วรรณประไพ



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย .....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 วรณกรรมปริทรรศน์ .....	5
2.1 โลหะไทเทเนียมและโลหะไทเทเนียมผสมสำหรับการใช้งานในทางการแพทย์ .....	5
2.1.1 ข้อกำหนดของวัสดุปลูกถ่ายที่ใช้ในการรับแรงทางกล .....	5
2.1.2 โลหะผสมไทเทเนียมสำหรับการใช้งานในด้านศัลยกรรมกระดูก.....	6
2.2 วัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้ว (Bulk metallic glasses matrix composites (BMGCs)) .....	7
2.2.1 โลหะแก้ว (Metallic glasses (MGs)) : โครงสร้างและความสามารถในการเกิดเป็นโลหะแก้ว .....	7
2.2.1.1 โครงสร้างของโลหะแก้ว.....	9
2.2.1.2 ความสามารถในการขึ้นรูปแก้ว (Glass forming ability).....	11
2.2.2 พฤติกรรมทางความร้อนและสมบัติทางกลของโลหะแก้ว .....	15



2.2.3 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วประเภท Ex situ and In situ composites.....	17
2.2.4 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วชนิด in situ .....	19
2.3 โลหะเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีโครงสร้างอสัณฐาน .....	20
2.3.1 การพัฒนาของโลหะเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีโครงสร้างอสัณฐานสำหรับใช้งานในทาง การแพทย์ .....	20
2.4 การขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ (Additive Manufacturing).....	24
2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับการขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุด้วยเทคนิค powder bed fusion .....	24
2.4.2 ผลของความหนาแน่นพลังงานต่อการขึ้นรูปขึ้นงานโดยการพิมพ์สามมิติ .....	26
2.4.3 ผลของความเร็วของเลเซอร์ต่อการขึ้นรูปขึ้นงานโดยการพิมพ์สามมิติ.....	28
2.4.4 วรรณกรรมปริทัศน์เกี่ยวกับการผลิตโลหะเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีโครงสร้างอสัณฐานด้วย วิธีการขึ้นรูปด้วยการเพิ่มเนื้อวัสดุ.....	29
2.5 การขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุโดยใช้โลหะบริสุทธิ์ (In-situ alloying by additive manufacturing).....	32
2.6 การจำลองการเกิดเฟสของระบบโลหะด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) .....	33
2.7 การศึกษาพฤติกรรมของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะด้วยหลักการพลศาสตร์ของไหลเชิง คำนวณ (CFD – Computational Fluid Dynamics).....	34
บทที่ 3 ระเบียบวิธีการวิจัย .....	36
3.1 การเตรียมและการทดสอบผงโลหะก่อนสู่กระบวนการพิมพ์สามมิติ .....	36
3.2 การขึ้นรูปขึ้นงานด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ (Additive Manufacturing).....	38
3.3 การทดสอบขึ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการพิมพ์สามมิติ.....	39
3.4 การจำลองทางคอมพิวเตอร์ (Computer simulation) .....	40
3.4.1 การจำลองการเกิดเฟสและแผนภูมิเฟสด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry).....	40

3.4.2 การศึกษาพฤติกรรมของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะด้วยหลักการพลศาสตร์ของไหลเชิงคำนวณ (CFD – Computational Fluid Dynamics) .....	41
3.5 การทดสอบทางกล .....	43
3.6 การวิเคราะห์เปรียบเทียบและสรุปผล .....	43
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	44
4.1 ผลของของหนาแน่นพลังงานต่อความสามารถในการขึ้นรูป .....	44
4.2 การกำเนิดเฟสและวิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาค .....	45
4.2.1 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อเฟสที่เกิดขึ้น .....	45
4.2.2 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาค .....	49
4.3 ความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคและสัดส่วนทางเคมี .....	57
4.4 พฤติกรรมของน้ำโลหะภายในบ่อน้ำโลหะจากการจำลองทางคอมพิวเตอร์ .....	66
4.5 การก่อกำเนิดวัสดุผสมที่มีโครงสร้างอสังฐานร่วมกับโครงสร้างผลึก .....	75
4.5 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อสมบัติทางกล .....	79
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	81
5.1 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อเฟสที่เกิดขึ้น .....	81
5.2 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาค .....	81
5.3 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาค.....	82
5.4 ผลของพลังงานในการขึ้นรูปต่อพฤติกรรมของน้ำโลหะภายในบ่อน้ำโลหะจากการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ .....	83
5.5 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อสมบัติทางกล .....	84
บรรณานุกรม.....	85
ประวัติผู้เขียน .....	98

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกลของโลหะผสมไทเทเนียมชนิดต่างๆ [1] .....	7
ตารางที่ 2 การพัฒนาของโลหะไทเทเนียมผสมที่มีโครงสร้างอสังฐานอันปราศจากโลหะนิกเกิล [13] .....	21
ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการพิมพ์สามมิติ.....	38
ตารางที่ 4 องค์ประกอบทางเคมีของเฟส $\beta$ -(Ti,Zr).....	55
ตารางที่ 5 องค์ประกอบทางเคมีของเฟสยูเทคติก $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr) <sub>2</sub> Cu.....	56
ตารางที่ 6 องค์ประกอบทางเคมีของเฟสอสังฐาน .....	57

## สารบัญรูปภาพ

### หน้า

รูปที่ 1 แผนผังแสดงถึงค่า Gibbs free energy ของการจัดเรียงอะตอม [13].....	8
รูปที่ 2 แผนภาพแสดงโครงสร้างของวัสดุที่มีลักษณะผลึกและวัสดุที่ไม่มีผลึก [14].....	10
รูปที่ 3 ตัวอย่างการทดสอบ X-ray diffraction ของวัสดุโลหะ $Ti_{50}Cu_{43}Ni_7$ และ $Ti_{53}Cu_{39}Ni_8$ ที่ไม่มีผลึก [15].....	10
รูปที่ 4 แผนภาพ C-C-T ของระบบโลหะผสม [12, 13].....	13
รูปที่ 5 พฤติกรรมทางความร้อนโดยทั่วไปของโลหะผสมที่มีโครงสร้างอสัณฐาน [13].....	15
รูปที่ 6 แผนผังแสดงรูปแบบการผลิต bulk metallic glass matrix composite [22].....	18
รูปที่ 7 การจัดประเภทของ bulk metallic glass matrix composites (BMGCs) [23] .....	18
รูปที่ 8 โครงสร้างจุลภาคที่ผ่านการถ่ายภาพด้วย SEM ในโหมด back scattering electron ของวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วประเภท in situ (รูปที่แทรกอยู่ : แผนภาพ X-ray diffraction ของโลหะผสม Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be) [26].....	20
รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแรงดึง และ Young's modulus ของโลหะผสมชนิดต่างๆ [31].....	21
รูปที่ 10 แนวคิดในกระบวนการพิมพ์สามมิติ (i) เลเซอร์พลังงานสูงถูกยิงลงบนพื้นที่ที่เลือก (ii) กระบวนการถูกทำซ้ำอย่างต่อเนื่อง (iii) นำผงโลหะที่ไม่ได้ผ่านการหลอมเหลวออก และจะได้ชิ้นงานที่ต้องการ [45].....	25
รูปที่ 11 แผนภาพ CCT สำหรับการเกิดโลหะแก้วซึ่งมีโครงสร้างอสัณฐาน [50] .....	27
รูปที่ 12 แผนภูมิ X-ray diffraction ของ Zr-17.9Cu-14.6Ni-10Al-5Ti (%at.) ที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ [51].....	28
รูปที่ 13 ลักษณะของเส้นโลหะที่ถูกหลอมเหลวและแข็งตัวโดยการใช้กำลังของเลเซอร์เท่ากัน : (a) เส้นโลหะยาวต่อเนื่อง; (b) เส้นโลหะยาวไม่ต่อเนื่อง; (c) เส้นโลหะยาวไม่ต่อเนื่องลักษณะคล้ายลูกบอล [53] .....	29

รูปที่ 14 แผนภูมิ X-ray diffraction ของ Ti-38Cu-7.5Zr-2.5Fe-2Sn-1Si-2Ag (at%) ที่ถูกขึ้นรูปที่ความหนาแน่นพลังงานต่างๆ [54].....	30
รูปที่ 15 (a) แผนภูมิ TTT ที่แสดงให้เห็นถึงลักษณะการเย็นตัวของวัสดุที่ถูกขึ้นรูปแบบ SLM, (b) วิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคของวัสดุที่ถูกขึ้นรูปในบริเวณกึ่งกลางของลำเลเซอร์ และ (c) วิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคของวัสดุที่ถูกขึ้นรูปในบริเวณขอบของลำเลเซอร์ [55] .....	31
รูปที่ 16 แผนภูมิ X-ray diffraction ของ Ti-31.5Zr-10Cu [55].....	31
รูปที่ 17 SEM ในโหมด back scattering electron (เฟสสว่าง : โครงสร้างออสติแทน, เฟสมืด : เฟส $\beta$ ) [55] .....	32
รูปที่ 18 แผนภูมิความเค้น-ความเครียด ในการทดสอบแรงอัดของ Ti-33.25Zr-5Cu MGMCs [37]	32
รูปที่ 19 ชิ้นงานโลหะผสม Ti-Ta ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุโดยใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ [68] ...	33
รูปที่ 20 เฟสแผนภูมิเฟสของระบบโลหะ Ti-Cu ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ CALPHAD [69] .....	34
รูปที่ 21 พฤติกรรมทางอุณหภูมิก่อนการขึ้นรูปของน้ำโลหะหลังจากได้รับพลังงานจากเลเซอร์ [70] .....	35
รูปที่ 22 ลักษณะของผงโลหะ (a) Ti (b) Zr และ(c) Cu ตามลำดับ.....	36
รูปที่ 23 เครื่องผสมผงโลหะ .....	37
รูปที่ 24 การกระจายตัวของขนาดของผงโลหะ Ti Zr Cu และผงโลหะที่ถูกผสม (Ti+Zr+Cu).....	38
รูปที่ 25 ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ .....	44
รูปที่ 26 (a) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่า 35 J/mm <sup>3</sup> (b) ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานที่สูงกว่า 110 J/mm <sup>3</sup> .....	45
รูปที่ 27 ผลการทดสอบ X-ray diffraction ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35, 80 และ 110 J/mm <sup>3</sup> .....	46
รูปที่ 28 (a) ผลการทดสอบ X-ray diffraction ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm <sup>3</sup> (b) ผลการทดสอบ X-ray diffraction ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 166 J/mm <sup>3</sup> [37].....	47
รูปที่ 29 (a) โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm <sup>3</sup> (b) โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 166 J/mm <sup>3</sup> [37] (c-e) ผลการทดสอบชิ้นงานโลหะผสม Ti-Zr-Cu ด้วยเทคนิค TEM (c) bright-field TEM และ SAED ของ	

โครงสร้างจุลภาค (d) รูป HRTEM ของโครงสร้างออสณฐาน (e) bright-field TEM และ SAED ของโครงสร้าง (Ti,Zr) <sub>2</sub> Cu [37] .....	48
รูปที่ 30 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm <sup>3</sup> (a) โครงสร้างจุลภาคแสดงแอ่งน้ำโลหะและทิศทางการโตของเกรน (b) บริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะที่มีการซ้อนทับกันกับแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง (Heat affected zone) .....	50
รูปที่ 31 สัณฐานวิทยาของโครงสร้างยูเทคติก (a) ทรงกลม (b) ทรงกลมที่มีการยืดออก (c) ร้างแห..	51
รูปที่ 32 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยพลังงาน 166 J/mm <sup>3</sup> (a) โครงสร้างจุลภาคแสดงทิศทางการโตของเกรนภายในแอ่งน้ำโลหะ (b) โครงสร้างจุลภาคแสดงบริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะที่มีการซ้อนทับกันกับแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง (HAZ) [37] .....	52
รูปที่ 33 ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 J/mm <sup>3</sup> .....	52
รูปที่ 34 ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm <sup>3</sup> .....	53
รูปที่ 35 แผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ที่ได้จากเทคนิค EPMA (a-c) แผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm <sup>3</sup> ตามลำดับ (d-f) แผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 J/mm <sup>3</sup> ตามลำดับ (g-i) แผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm <sup>3</sup> ตามลำดับ .....	59
รูปที่ 36 แผนภูมิสามองค์ประกอบแสดงสัดส่วนทางเคมีซ้อนทับกับแผนภูมิเฟสสมดุล (a) แผนภูมิเฟสสมดุลที่ได้จากการคำนวณด้วย CALPHAD (b) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm <sup>3</sup> (c) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 J/mm <sup>3</sup> (d) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm <sup>3</sup> .....	61
รูปที่ 37 การกระจายตัวทางอุณหภูมิภายในแอ่งน้ำโลหะและลักษณะของแอ่งน้ำโลหะของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm <sup>3</sup> .....	67
รูปที่ 38 การกระจายตัวทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ภายในแอ่งน้ำโลหะ โดย Y <sub>i</sub> คือสัดส่วนโดยมวลของธาตุต่างๆ (a) การกระจายตัวทางอุณหภูมิภายในแอ่งน้ำโลหะและลักษณะของแอ่งน้ำโลหะของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm <sup>3</sup> ตามลำดับ (b-d) การกระจายตัวทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm <sup>3</sup> ตามลำดับ .....	69

รูปที่ 39 ขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ (a) ตำแหน่งต่างๆที่กำหนดเพื่อวัดขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ (b) ขนาดของความเร็วของน้ำโลหะที่เวลาต่างๆของตำแหน่งที่ 3 (c) ระยะทางของการพาของแต่ละตำแหน่งที่กำหนดซึ่งคำนวณได้จากขนาดของความเร็วของน้ำโลหะ .....	71
รูปที่ 40 อัตราการเย็นตัวของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm <sup>3</sup> (a) ภาพการกระจายตัวทางอุณหภูมิภายในแอ่งน้ำโลหะแสดงตำแหน่งอ้างอิงที่ถูกลำบากใช้ในการคำนวณค่าอัตราการเย็นตัว (b) อัตราการเย็นตัวของตำแหน่ง a ของทั้งสองเงื่อนไข (c) อัตราการเย็นตัวของตำแหน่ง a ของทั้งสองเงื่อนไข.....	76
รูปที่ 41 ภาพจำลองวิวัฒนาการของการเกิดโครงสร้างจุลภาคที่ความหนาแน่นพลังงานต่ำและความหนาแน่นพลังงานสูง .....	77
รูปที่ 42 ช่วงของสัดส่วนทางเคมีของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ ซ้อนทับกับแผนภาพทำนายบริเวณที่เกิดเฟสเหล็กและเฟสออสเทนไนต์ (ดัดแปลงจาก [77]) .....	78
รูปที่ 43 ค่าความแข็งที่วัดได้ด้วยเทคนิค Vicker's hardness พร้อมทั้งค่าเฉลี่ยและขนาดของส่วนแบ่งเบนมาตรฐาน .....	80

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นและความสำคัญของงานวิจัย

ด้วยการเพิ่มขึ้นของประชากรโลกอย่างต่อเนื่อง จึงก่อให้เกิดความต้องการที่จะมีความเป็นอยู่ที่ดีและการพัฒนาอย่างก้าวกระโดดของวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ทำให้วัสดุชีวภาพมีการพัฒนาอย่างรวดเร็วเพื่อปรับปรุงให้ประชากรมีคุณภาพชีวิตดีขึ้นและมีความเป็นอยู่ที่ดีขึ้น

ซึ่งในปัจจุบัน ปัญหาเกี่ยวกับกระดูกเกิดขึ้นมาก ทั้งเกิดจากอุบัติเหตุและเกิดจากความผิดปกติของร่างกายที่อาจทำให้เกิดการแตกหรือการโตของกระดูกอันเนื่องมาจากการเจริญเติบโตของร่างกาย ซึ่งสาเหตุที่ทำให้กระดูกเกิดความเสียหายอันเกิดได้จากหลายสาเหตุ เช่น แรงกด แรงดัด แรงบิดและแรงกระแทก เป็นต้น ซึ่งสาเหตุเหล่านี้อาจทำให้กระดูกแยกเป็น 2 ส่วน ซึ่งวิธีการรักษาในอดีต แพทย์จะทำการนำกระดูกมาเชื่อมติดกันแล้วใส่เฝือกเพื่อให้กระดูกทั้งสองส่วนสร้างเนื้อเยื่อกระดูกเพื่อเชื่อมติดกัน แต่จะมีข้อเสียคือ ใช้เวลาในการพักฟื้นนานเนื่องจากต้องรอเวลาให้เกิดเนื้อเยื่อกระดูกเพื่อที่จะรับแรงเสียก่อนจึงจะสามารถใช้งานกระดูกบริเวณนั้นได้ ดังนั้นจึงเกิดวิธีการรักษาใหม่คือ ปลูกถ่ายวัสดุเพื่อเชื่อมติดกันระหว่างกระดูกทั้งสองท่อนเพื่อให้วัสดุนั้นทำหน้าที่รับภาระทางกลแทนกระดูก ทำให้ใช้เวลาพักฟื้นน้อยลงกว่าแบบปกติ ซึ่งนอกจากวัสดุที่ปลูกถ่ายเข้าไปในนั้นจะช่วยรับภาระทางกลแล้ว ยังทำหน้าที่เป็นพื้นที่ที่กระดูกเข้ามาเจริญเติบโตอีกด้วย และเมื่อกระดูกได้เข้ามาเจริญเติบโตในพื้นที่นั้นแล้ว วัสดุนั้นก็จะเป็นส่วนหนึ่งของกระดูก ไม่จำเป็นต้องผ่าตัดเพื่อนำวัสดุนั้นออกมาภายนอกร่างกาย โดยวัสดุที่นิยมนำมาปลูกถ่าย คือ วัสดุรูพรุน ซึ่งวัสดุรูพรุนมีข้อดีคือมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้มีพื้นที่ที่กระดูกสามารถเข้ามาเจริญเติบโตได้ มีน้ำหนักเบาและยังมีโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับกระดูกอีกด้วย วัสดุที่นิยมปลูกถ่ายเข้าไปในร่างกายมนุษย์ คือ วัสดุโลหะชีวภาพเนื่องจากมีความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์และไม่ก่อให้เกิดสารพิษ

วัสดุโลหะชีวภาพหรือ metallic biomaterial มีประวัติในการใช้งานมาอย่างยาวนาน โดยมีรายงานว่าถูกเริ่มใช้งานในทางทันตกรรม ซึ่งวัสดุที่นิยมใช้ ได้แก่ เหล็กกล้าไร้สนิม, โลหะไทเทเนียม, โลหะผสมไทเทเนียม โดยวัสดุที่กล่าวมาข้างต้นนิยมใช้ในการทดแทนส่วนของกระดูกที่เสื่อมหรือพังเสียหาย



โลหะไทเทเนียมเฟส  $\alpha$  และเฟส  $\alpha+\beta$  เป็นที่นิยมกันอย่างมากในการผลิตเพื่อเป็นวัสดุทดแทนเข้าไปในร่างกายมนุษย์เนื่องจากเป็นโลหะที่มีความหนาแน่นต่ำ คุณสมบัติทางกลที่ดีเยี่ยมและยังมีการต้านทานการกัดกร่อนที่ดีมากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งการที่โลหะไทเทเนียมสามารถเกิดฟิล์มออกไซด์ได้ง่ายที่บริเวณผิวของชิ้นงาน ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้เนื้อโลหะภายในสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมภายนอก ส่งผลให้โลหะชนิดนี้มีความต้านทานการกัดกร่อนสูง

อย่างไรก็ตาม โลหะไทเทเนียมยังมีปัญหาบางประการที่มีนัยสำคัญเกี่ยวกับความเข้ากันได้ทางกลระหว่างชิ้นงานที่จะใช้ในการปลูกถ่ายและกระดูก โดยปัญหาที่เกิดขึ้นคือโลหะที่ใช้ปลูกถ่ายมีค่า Young's modulus สูงกว่ากระดูกมาก ซึ่งกระดูกมีค่า Young's modulus อยู่ในช่วง 10 - 30 GPa (Cortical bone) ส่วนโลหะที่ใช้ในการทดแทน มีค่า Young's modulus อยู่ในช่วง 110 - 130 GPa (cp-Ti และ Ti6Al4V) จากเหตุดังกล่าวมีโอกาสที่จะเกิด stress shielding ระหว่างวัสดุทดแทนและกระดูก ทำให้การปลูกถ่ายไม่ประสบความสำเร็จและจะต้องมีการผ่าตัดเพื่อปลูกถ่ายซ้ำอีกครั้ง ดังนั้น การพัฒนาวัสดุชนิดใหม่โดยการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุให้ดียิ่งขึ้นและเหมาะสมกับการใช้งาน เช่น Young's modulus, strength, hardness, corrosion resistance และที่สำคัญที่สุดคือต้องมีความเข้ากันได้กับเซลล์ในร่างกายมนุษย์จึงเป็นประเด็นที่น่าสนใจอย่างมาก

ในระยะ 10 ปีที่ผ่านมา โลหะเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีโครงสร้างอสัณฐานได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีความเป็นวัสดุชีวภาพและยังมีคุณสมบัติทางกลดีมาก การที่โลหะประเภทดังกล่าวมีประสิทธิภาพทางกลที่ดีอันเนื่องมาจากการที่ไม่มีความผิดปกติในโครงสร้างจุลภาค เช่น grain boundary, dislocation และความผิดปกติอื่นๆเหมือนในวัสดุมีผลึกทั่วไป

Metallic glasses (MGs) หรือที่รู้จักกันในชื่อ โลหะแก้ว หรือ โลหะอสัณฐาน (amorphous alloys) ถูกค้นพบในราวๆปี ค.ศ.1960 โดยโลหะแก้วมีข้อดีหลายประการ เช่น มีความแข็งแรงสูง มีค่า Young's modulus ต่ำ และทนการกัดกร่อนได้ดีมาก แต่ยังมีข้อเสียคือไม่สามารถผลิตให้ได้ชิ้นงานขนาดใหญ่ในระดับมิลลิเมตรได้เนื่องจากการผลิตโลหะแก้วให้มีขนาดใหญ่จำเป็นต้องมีอัตราการเย็นตัวที่สูงมาก

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาความสนใจเกี่ยวกับการสังเคราะห์และพิสูจน์คุณลักษณะของ วัสดุผสมโลหะที่มีเนื้อพื้นเป็นแก้วเนื่องจากมีความ plasticity สูงกว่าโลหะแก้วบริสุทธิ์ ซึ่งวัสดุชนิดนี้ประกอบไปด้วยโครงสร้าง 2 เฟส ได้แก่ เฟสอสัณฐานและเฟสผลึก ทำให้ระบบโลหะนี้มีสมบัติที่แตกต่างออกไปจากโครงสร้างในรูปแบบอื่นๆ โดยวัสดุผสมโลหะที่มีเนื้อพื้นเป็นแก้ว (bulk metallic

glass matrix composites (BMGCs)) มักมีคุณสมบัติทางกลที่ดีกว่าโลหะแก้วบริสุทธิ์ (bulk metallic glass (BMG)) เนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุผสมนี้เกิดจากการรวมกันระหว่างความแข็งแรงสูงจากเฟสเนื้อพื้นที่เป็นออสถฐานและความเหนียวจากเฟสเสริมความแข็งแรงที่มีโครงสร้างผลึก

ซึ่งหากจะเปรียบเทียบคุณสมบัติและคุณสมบัติต่างๆระหว่างวัสดุโลหะมีผลกับวัสดุโลหะออสถฐานจะพบว่าวัสดุโลหะออสถฐานจะมีความแข็งแรงสูงกว่าและมีค่า Young's modulus ที่ต่ำกว่า ทำให้มีความเหมาะสมอย่างยิ่งในแง่ทางกลที่จะนำมาใช้ในร่างกายมนุษย์ ซึ่งจะส่งผลถึงการนำไปปลูกถ่ายทดแทนกระดูก โดยเมื่อกระดูกรับแรง แรงที่ได้รับจะถูกกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งกระดูกและทั่วทั้งเนื้อวัสดุทำให้ลดการเกิดจุดศูนย์รวมความเค้นและลดการเกิด stress shielding ได้

ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงเกิดความสนใจที่จะผลิตและศึกษาคุณสมบัติต่างๆของวัสดุโลหะส่วนผสมใหม่ที่มีส่วนประกอบของโครงสร้างออสถฐานเพื่อหาวัสดุโลหะที่มีความเหมาะสมทางกลกับกระดูก เพื่อให้ผู้ป่วยที่มีปัญหาเกี่ยวกับกระดูกได้กลับมาใช้ชีวิตปกติได้รวดเร็วขึ้นและมีคุณภาพชีวิตที่ดีขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อวิเคราะห์และอธิบายผลของความหนาแน่นพลังงานต่อความสามารถในการขึ้นรูปวัสดุโลหะผสม Ti-Zr-Cu ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ
2. เพื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาของเฟสที่เกิดขึ้นจากการผลิตโลหะผสม Ti-Zr-Cu ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางกลของโลหะผสม Ti-Zr-Cu ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. โลหะผสมที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้มีส่วนผสมทางเคมีที่ประกอบด้วย Ti 58.5 %, Zr 31.5%, Cu 10% (สัดส่วนโดยอะตอม)
2. ชิ้นงานที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ผลิตขึ้นจากวัสดุผงแบบ in-situ alloying ที่เกิดจากการผสมผงโลหะ 3 ชนิด (Ti, Zr และ Cu) เข้าด้วยกัน และเทคนิคการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ เป็นแบบ Selective Laser Melting (SLM)
3. ความหนาแน่นพลังงานที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ ศึกษาเฉพาะผลที่เกิดจากปรับพารามิเตอร์ scan speed และ hatch spacing เท่านั้น

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถผลิตโลหะผสมที่มีส่วนประกอบของโครงสร้างอสังฐานจากเทคนิคการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ
2. สามารถอธิบายผลของเฟสต่างๆที่เกิดขึ้นจากการขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานที่แตกต่างกันที่ส่งผลต่อสมบัติทางกลของวัสดุ
3. เพื่อพัฒนากระบวนการผลิตวัสดุชนิดใหม่ที่มีสมบัติทางกลใกล้เคียงกระดูก อันเป็นพื้นฐานสำคัญสำหรับการนำไปทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพและการนำไปใช้งานจริงต่อไป



## บทที่ 2

### วรรณกรรมปริทรรศน์

#### 2.1 โลหะไทเทเนียมและโลหะไทเทเนียมผสมสำหรับการใช้งานในทางการแพทย์

##### 2.1.1 ข้อกำหนดของวัสดุปลูกถ่ายที่ใช้ในการรับแรงทางกล

ในด้านของการศึกษาเกี่ยวกับวัสดุโลหะชีวภาพได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากสามารถให้ความช่วยเหลือ ปรับปรุงคุณภาพและทำให้มนุษย์มีชีวิตที่ยืนยาวขึ้น ความต้องการของวัสดุชีวภาพเทียมที่ใช้ในการปลูกถ่ายเพื่อทดแทนส่วนที่พังเสียหายเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมาจากการเพิ่มขึ้นของประชากรผู้สูงอายุ ในบรรดาวัสดุชีวภาพทั้งหมด ความต้องการวัสดุเพื่อใช้ในการทดแทนถือว่ามีความต้องการสูงมาก [1] วัสดุที่มีความเหมาะสมในการนำมาใช้จะต้องมีคุณสมบัติทางกลที่ดีและโดยเฉพาะอย่างยิ่งต้องมีความเข้ากันได้ทางกลกับร่างกายมนุษย์เนื่องจากจะต้องมีการปรับตัวเข้าหากันระหว่างกระดูกและวัสดุทดแทน ในขณะที่ความแข็งแรงและความต้านทานแรงดึงต้องสูงมากเพียงพอสำหรับการรับภาระทางกลจากการใช้งาน ค่า Young's modulus ของวัสดุควรอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงหรือเทียบเท่ากับกระดูก [2] ความแข็งแรงของวัสดุที่น้อยเกินไปจะส่งผลให้วัสดุเกิดการพังเสียหายในขณะใช้งาน และการที่ค่า Young's modulus สูงเกินไป จะส่งผลให้การปลูกถ่ายมีความเสียหายเนื่องจากผลของ stress shielding และทำให้ต้องผ่าตัดปลูกถ่ายวัสดุเทียมซ้ำอีกครั้ง [1, 3]

นอกจากความเข้ากันได้ทางกลแล้ว ความเข้ากันได้ทางชีวภาพก็มีความสำคัญเช่นเดียวกันซึ่งถูกอธิบายว่าหมายถึงความสามารถของวัสดุในการสัมผัสกับร่างกายโดยที่ไม่ก่อให้เกิดอันตรายในระดับที่ไม่สามารถรับได้ อันขึ้นอยู่กับการพิจารณาหลายประการ ประการแรกเกี่ยวกับการตอบสนองของร่างกายหรือเซลล์ต่อวัสดุปลูกถ่าย ยิ่งวัสดุมีความเข้ากันได้กับกระดูก เซลล์กระดูกก็มักจะเจริญเติบโตในบริเวณนั้นเป็นพิเศษ และประการที่สองคือวัสดุอาจเกิดการย่อยสลายได้ภายในร่างกายอันเนื่องมาจากความต้านทานการเสียดสีและความต้านทานการกัดกร่อนต่ำ สิ่งนี้อาจทำให้ไอออนของโลหะหรืออนุภาคบางชนิดจากวัสดุปลูกถ่ายหลุดออกมาสู่ร่างกายและอาจทำปฏิกิริยาเคมีกับร่างกายส่งผลทำให้เป็นพิษต่อร่างกายได้ ดังนั้นการเลือกวัสดุที่มีความต้านทานต่อการเสียดสีและการกัดกร่อนรวมถึงวัสดุที่ไม่ก่อให้เกิดอาการแพ้และไม่ก่อให้เกิดให้เกิดสารพิษ จึงเป็นเรื่องที่สำคัญมาก [4, 5]

### 2.1.2 โลหะผสมไทเทเนียมสำหรับการใช้งานในด้านศัลยกรรมกระดูก

วัสดุโลหะที่ใช้ในการทดแทนเพื่อช่วยรับแรงถูกนำมาใช้งานหลากหลายชนิดประกอบไปด้วย เหล็กกล้าไร้สนิม โลหะผสมโคบอลต์และโลหะไทเทเนียม หรือโลหะผสมไทเทเนียม ถึงแม้ว่าเหล็กกล้าไร้สนิมจะเป็นวัสดุที่ใช้ในการปลูกถ่ายครั้งแรกในปี ค.ศ. 1930 และโลหะผสมโคบอลต์จะถูกนำมาประยุกต์ใช้ต่อ [6] แต่วัสดุเหล่านี้ไม่ได้รับความนิยมเท่ากับโลหะผสมไทเทเนียมในภายหลังเนื่องจากปัญหาหลายประการ โดยทั้งเหล็กกล้าไร้สนิมและโลหะผสมโคบอลต์ต่างก็มีความต้านทานการเสียดสีและความต้านทานการกัดกร่อนต่ำกว่าโลหะผสมไทเทเนียม ซึ่งส่งผลให้มีการปลดปล่อยไอออนของโลหะบางชนิด เช่น Ni, Cr และ Co ออกมาสู่ร่างกาย [4] ซึ่งธาตุดังกล่าวทำให้เกิดสารพิษและทำให้ร่างกายเกิดอาการแพ้ [7, 8] นอกจากนี้ วัสดุดังกล่าวยังมีค่า Young's modulus สูงมาก โดย Stainless steel มีค่า 210 GPa และ Co-Cr alloy มีค่า 240 GPa ซึ่งค่าที่สูงมากดังกล่าว จะทำให้การถ่ายเทความเค้นระหว่างกระดูกและวัสดุปลูกถ่ายไม่สม่ำเสมอ ทำให้การทดแทนอาจมีปัญหาได้ [9]

นับตั้งแต่ช่วงกลางศตวรรษที่ 20 โลหะไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมถูกพิจารณาว่าเป็นวัสดุที่จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีสำหรับการใช้งานในทางการแพทย์สามารถนำไปทดแทนกระดูกในหลายส่วนเช่น หัวไหล่ หัวเข่า สะโพกและหมอนรองกระดูก เป็นต้น นอกจากนี้วัสดุไทเทเนียมยังช่วยให้กระดูกที่แตกหักเกิดการเจริญเติบโตได้อีกด้วย โลหะไทเทเนียมที่มีเฟส  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  และ  $\beta$  ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับการนำไปใช้งานในทางการแพทย์เนื่องจากมีคุณสมบัติหลายประการที่ส่งผลดีต่อร่างกายมนุษย์ เช่น มีความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ มีความหนาแน่นต่ำ มีความต้านทานการกัดกร่อนสูง ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ดีกว่าวัสดุดั้งเดิมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือเหล็กกล้าไร้สนิมและโลหะผสมโคบอลต์ โดยโลหะไทเทเนียมเฟส  $\alpha$  และโลหะผสม Ti6Al4V ถูกใช้งานอย่างแพร่หลายอย่างมากเนื่องจากมีคุณสมบัติต่างๆที่ดีมากตามที่กล่าวมาข้างต้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้งานวัสดุ Ti-6Al-4V ในระยะยาวยังคงเป็นปัญหาเนื่องจากมีส่วนผสมของโลหะ Al และ V ซึ่งโลหะเหล่านี้อาจแตกตัวเป็นไอออนเข้าสู่ร่างกายหลังจากการใช้งานเป็นเวลานานและอาจทำให้เกิดปัญหาทางสุขภาพต่างๆตามมา [10] ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวัสดุใหม่ๆอย่างต่อเนื่อง โดยช่วงแรกจะเป็น

การพัฒนาโดยผสมธาตุต่างๆลงไปในโลหะเนื้อพื้นไทเทเนียม เช่น Al และ V ซึ่งควบคุมให้เฟสของเนื้อวัสดุเป็น  $\alpha + \beta$  และในช่วงที่สองจะเป็นการปรับปรุงชนิดของธาตุผสมที่นำมาผสมกับ Ti เพื่อให้ได้เป็นเฟส  $\beta$  ซึ่งทั้งสองช่วงถูกบันทึกไว้ตามตารางที่ 1 โดยอ้างอิงถึง Strength และ Young's modulus ของวัสดุ ซึ่งจากตารางจะเห็นได้ว่าวัสดุที่อยู่ในช่วงที่สองมีค่า Young's modulus ที่ต่ำกว่า จึงทำให้มีความเหมาะสมมากกว่าในการนำไปใช้งานเป็นวัสดุทดแทนกระดูกในร่างกายมนุษย์

โดยส่วนใหญ่แล้ว โลหะผสมชนิด  $\beta$  จะมีความทนทานต่อความล้าที่ดีขึ้นและมีความต้านทานต่อการเสียดสีและการกัดกร่อนที่ดีมากกว่าโลหะผสมที่มีเฟส  $\alpha + \beta$  ซึ่งทำให้เป็นที่ต้องการมากกว่าและยังเป็นโลหะผสมที่มีแนวโน้มที่เหมาะสมในการผลิตวัสดุทดแทน [11]

**ตารางที่ 1** คุณสมบัติทางกลของโลหะผสมไทเทเนียมชนิดต่างๆ [1]

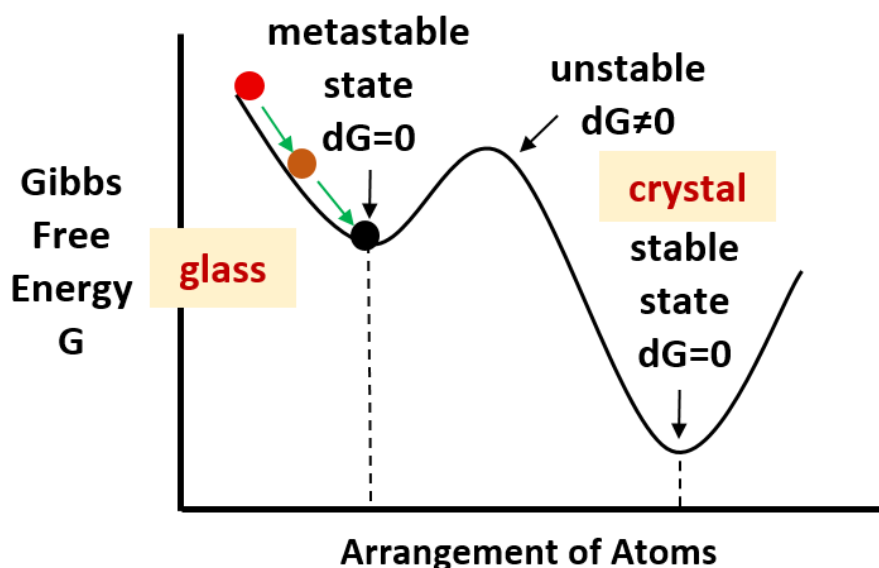
Material	Standard	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (Mpa)	Alloy type
First generation biomaterials (1950–1990)				
Commercially pure Ti (Cp grade 1–4)	ASTM 134	100	240–550	$\alpha$
Ti–6Al–4V ELI wrought	ASTM F136	110	860–965	$\alpha + \beta$
Ti–6Al–4V ELI Standard grade	ASTM F1472	112	895–930	$\alpha + \beta$
Second generation biomaterials (1990–till date)				
Ti–13Nb–13Zr Wrought	ASTM F1713	79–84	973–1037	Metastable- $\beta$
Ti–12Mo–6Zr–2Fe (TMZF)	STM F1813	74–85	1060–1100	$\beta$
Ti–35Nb–7Zr–5Ta (TNZT)	-	55	596	$\beta$

## 2.2 วัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้ว (Bulk metallic glasses matrix composites (BMGCs))

### 2.2.1 โลหะแก้ว (Metallic glasses (MGs)) : โครงสร้างและความสามารถในการเกิดเป็นโลหะแก้ว

โดยปกติแล้ว โลหะผสมที่มีผลึกจะมีการจัดเรียงตัวกันของอะตอมโลหะอย่างเป็นระเบียบในสามมิติทั่วทั้งชิ้นงานแต่ในชิ้นงานที่เป็นโลหะแก้วอะตอมโลหะจะเรียงตัวอย่างเป็น

ระเบียบเฉพาะในช่วงระยะทางสั้นๆ เท่านั้นแต่จะไม่มีระเบียบตัวกันอย่างเป็นระเบียบทั่วทั้งชิ้นงานเหมือนกับโลหะที่มีผลึก ซึ่งการผลิตชิ้นงานให้มีโครงสร้างดังกล่าวจำเป็นต้องทำให้น้ำโลหะเย็นตัวด้วยอัตราการเย็นตัวที่สูงมาก โดยโลหะจะเป็นของเหลวเมื่อมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว สถานะนี้เรียกว่าสถานะสมดุค เมื่อน้ำโลหะซึ่งเป็นของเหลวเย็นตัวลงจะเกิดการตกผลึกหากอะตอมของโลหะมีการเคลื่อนที่เนื่องจากผลของการแพร่ ด้วยเหตุนี้เวลาที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งจึงมีความน่าสนใจอย่างมาก หากอัตราการเย็นตัวมีค่าสูงมากอะตอมของโลหะจะไม่มีเวลามากพอในการแพร่เพื่อทำให้เกิดสมดุคที่เสถียรหรือที่เรียกว่าตกผลึก โดยโลหะเหลวจะยังไม่แข็งตัวที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวแต่จะยังคงความเป็นของเหลวนี้ไว้เนื่องจากเกิดการเบี่ยงเบนจากสมดุคเรียกของเหลวสถานะดังกล่าวว่า supercooled liquid ถ้าอุณหภูมิลดลงจากเดิมมากขึ้น supercooled liquid จะแข็งตัวเกิดเป็นโลหะที่มีลักษณะโครงสร้างอสัณฐานขึ้น [12] อุณหภูมิที่ทำให้โลหะเหลวแข็งตัวเป็นแก้วเนื้อเดียวกันเรียกว่า glass transition temperature ( $T_g$ )



รูปที่ 1 แผนผังแสดงถึงค่า Gibbs free energy ของการจัดเรียงอะตอม [13]

โลหะแก้วเป็นโลหะกึ่งเสถียรที่ไม่อยู่ในสถานะสมดุค จากรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่า Gibbs free energy (G) จะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวกันของอะตอมโดยพิจารณาจากระบบที่เกิดขึ้น

พลังงานจากรูปที่ 1 จะมีจุดต่ำสุดสัมพัทธ์สองจุด โดยจุดต่ำสุดสัมพัทธ์ที่เป็นจุดต่ำสุดสัมบูรณ์ จะมีพลังงานที่ต่ำที่สุดและอนุพันธ์ของค่าพลังงานดังกล่าวมีค่าเป็น 0 ซึ่งมีความสอดคล้องกับระบบโดยมีพลังงานต่ำที่สุดจะมีความเสถียรมากที่สุด ดังนั้นสภาวะที่เกิดความเสถียรทางพลังงานมากที่สุดเรียกว่าสภาวะสมดุลซึ่งผลึกสมบูรณ์ของวัสดุจะเกิดขึ้นที่จุดดังกล่าว จุดที่ต่ำที่สุดอีกจุดหนึ่งเป็นจุดต่ำสุดสัมพัทธ์ซึ่งจะมีพลังงานสูงกว่าพลังงานของจุดต่ำสุดสัมบูรณ์ จุดดังกล่าวไม่ได้มีพลังงานต่ำที่สุดแต่อนุพันธ์ของค่าพลังงาน ณ จุดดังกล่าวก็มีค่าเป็น 0 ทำให้ทราบได้ว่าสภาวะดังกล่าวเป็นสภาวะที่มีความเสถียรในระดับหนึ่งแต่ไม่ได้มีความเสถียรที่สุด จึงเรียกสภาวะดังกล่าวว่า สภาวะที่มั่นคงของระบบพลวัตนอกเหนือจากสถานะของระบบพลังงานน้อยที่สุด (metastable state) ซึ่ง supercooled liquid หรือน้ำโลหะที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวจะอยู่ในระบบดังกล่าว

โลหะแก้วเป็นโลหะที่อยู่ในสภาวะที่มั่นคงของระบบพลวัตนอกเหนือจากสถานะของระบบพลังงานน้อยที่สุดเนื่องจากมีพลังงานสูงที่เกิดจากการเกิดปริมาตรอิสระ (free volume) ภายในชิ้นงาน ทำให้โลหะเกิดโครงสร้างแบบอสัณฐานเมื่อเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจากสถานะของเหลว ดังนั้นโลหะที่มีสภาวะแก้วเช่นนี้จะไม่เสถียรและมีแนวโน้มที่โครงสร้างจะคลายตัวเมื่อเวลาผ่านไป (structural relaxation) เพื่อที่จะลดปริมาณของปริมาตรอิสระให้ลดลงและเปลี่ยนแปลงโครงสร้างให้มีความเสถียรมากขึ้นแต่กระบวนการนี้เกิดขึ้นช้ามากที่อุณหภูมิต่ำ

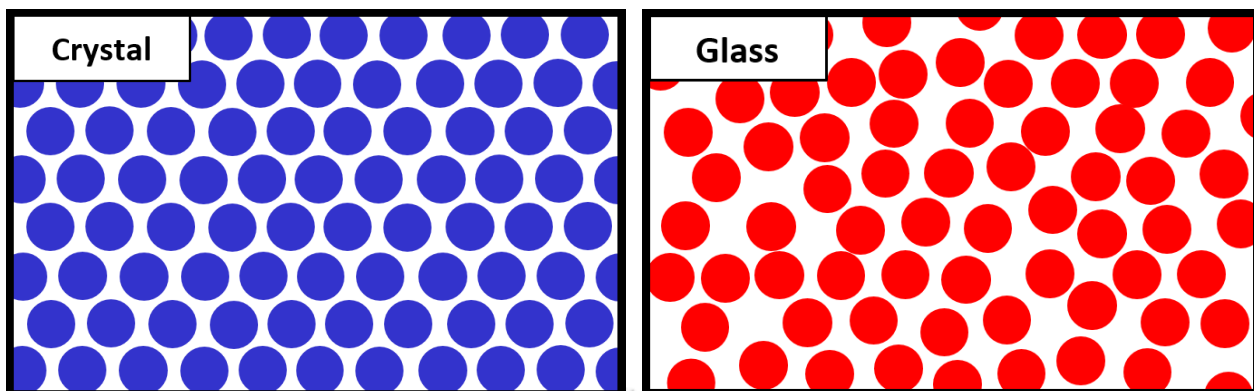
การตกผลึกของระบบโลหะแก้วจะเกิดขึ้นได้จากการเปลี่ยนแปลงสภาวะของวัสดุจากสภาวะที่มั่นคงของระบบพลวัตนอกเหนือจากสถานะของระบบพลังงานน้อยที่สุดเข้าสู่สภาวะสมดุลที่มีพลังงานต่ำที่สุดและจะทำให้เกิดการตกผลึก ซึ่งทำได้โดยการเพิ่มพลังงานให้สูงกว่า Activation energy เช่น การเพิ่มความร้อนให้กับระบบ

### 2.2.1.1 โครงสร้างของโลหะแก้ว

โลหะแก้วแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวกันของอะตอมเมื่อเทียบกับโลหะที่มีผลึกโดยอะตอมจะมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในช่วงแคบ (short-range

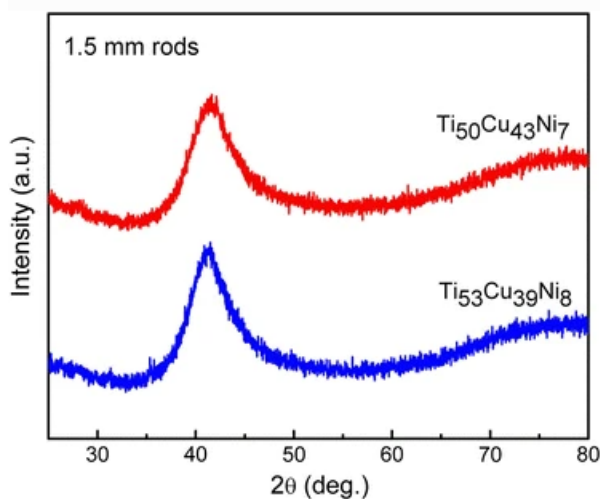


order) แต่ในช่วงกว้างจะพบว่าอะตอมของโครงสร้างนี้จะไม่มีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ (long-range disorder) ซึ่งโครงสร้างลักษณะนี้แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 แผนภาพแสดงโครงสร้างของวัสดุที่มีลักษณะผลึกและวัสดุที่ไม่มีผลึก [14]

การมีอยู่ของโครงสร้างที่ไม่มีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในช่วงกว้างของโลหะอสัณฐานถูกพิสูจน์ได้โดยการทดลองโดยใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) เมื่อใช้ X-ray จะสังเกตเห็นเส้นกราฟที่มีลักษณะเรียบ ดังรูปที่ 3 ไม่เกิดพีคที่เด่นชัดตาม Bragg's law จึงทำให้ทราบได้ว่าวัสดุที่มีลักษณะเช่นนี้ เป็นวัสดุที่ไม่มีผลึก



รูปที่ 3 ตัวอย่างการทดสอบ X-ray diffraction ของวัสดุโลหะ  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{43}\text{Ni}_7$  และ  $\text{Ti}_{53}\text{Cu}_{39}\text{Ni}_8$  ที่ไม่มีผลึก [15]

### 2.2.1.2 ความสามารถในการขึ้นรูปแก้ว (Glass forming ability)

Glass forming ability (GFA) เป็นตัวแปรที่แสดงให้เห็นถึงความสามารถของโลหะผสมในการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นอสัณฐานในขณะที่เย็นตัวลงจากสถานะของเหลวแทนที่จะตกผลึกโดยเมื่ออุณหภูมิของน้ำโลหะต่ำกว่าอุณหภูมิของจุดหลอมเหลวของระบบแต่โลหะยังคงสภาพเป็นของเหลวอยู่ เราเรียกสภาวะนี้ว่า supercooled liquid ซึ่งโลหะที่อยู่สภาวะนี้จะไม่มีการตกผลึกและตัวแปรหนึ่งที่ทำให้โลหะอยู่ในสภาวะนี้คือ GFA ซึ่งมุมมองที่จะทำให้เข้าใจระบบดังกล่าวนี้คือ มุมมองทางเทอร์โมไดนามิกส์และไคเนติกส์ซึ่งเป็นผลเชิงโครงสร้างของวัสดุซึ่งจะสามารถอธิบายได้ดังนี้

#### มุมมองทางเทอร์โมไดนามิกส์

ความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบถูกนิยามโดยค่า Gibbs free energy ซึ่งในการเพิ่มความเสถียรของแก้ว แรงขับเคลื่อนเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อการตกผลึก ( $\Delta G$ ) ต้องมีค่าน้อยโดยนิยามจาก  $\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$  โดย  $\Delta H_f$  คือ enthalpy of fusion,  $\Delta S_f$  คือ entropy of fusion และ  $T$  คืออุณหภูมิ ซึ่ง  $\Delta G$  ดังกล่าวคือ ความแตกต่างของพลังงานระหว่างสภาวะที่โลหะมีสภาพเป็น supercooled liquid และสภาวะที่เป็นผลึก ณ อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว

#### มุมมองทางไคเนติกส์

โครงสร้างแบบอสัณฐานจะเกิดขึ้นเมื่อน้ำโลหะมีการเย็นตัวอย่างรวดเร็วมากพอเพื่อป้องกันการเกิดเฟสที่เป็นผลึก ดังนั้นปัญหาในการเกิดโครงสร้าง ออสัณฐานจะอยู่ภายใต้การพิจารณาประเด็นทาง kinetic เป็นส่วนใหญ่ Turnbull [16] ได้แสดงไคเนติกส์ของการตกผลึก ดังนี้

$$I(T) = \frac{K}{\eta(T)} e^{-\frac{b\alpha^3\beta}{Tr(\Delta Tr)^2}} \quad (2.1)$$

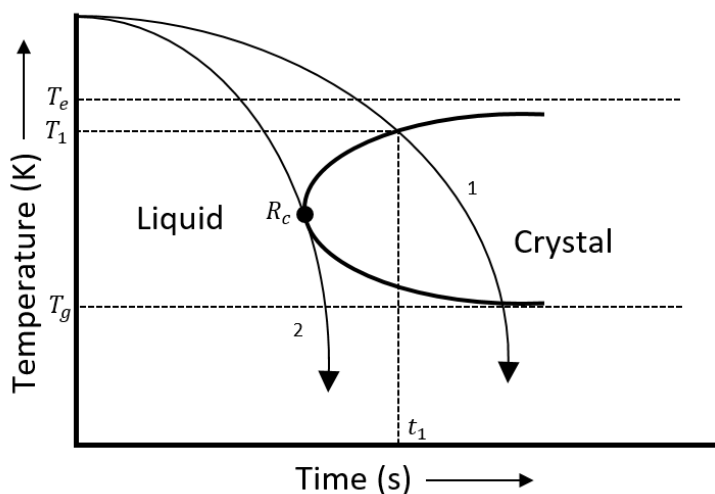
โดย  $I(T)$  คือ อัตราการตกผลึกเป็นเนื้อเดียวกัน หรือ homogeneous nucleation rate ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อ  $I(T)$  มีค่าน้อยจะทำให้ Glass forming ability ของระบบเพิ่มขึ้น [12] จากสมการด้านบนจะเห็นได้ว่าความหนืดของน้ำโลหะ  $\eta(T)$  คือ พารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ที่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างแบบอสัณฐาน โดยความหนืด

ที่มากกว่าของ supercooled liquid จะทำให้อัตราการตกผลึกลดลงและจะส่งผลให้ GFA เพิ่มขึ้น

ค่าทางไคเนติกส์อีกค่าหนึ่งที่มีความน่าสนใจมากคืออัตราการเย็นตัววิกฤต ( $R_c$ ) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงให้เห็นถึงอัตราการเย็นตัวที่จะทำให้โลหะเกิดโครงสร้าง ออส-ฐานในขณะที่เย็นตัวลงจากสถานะของเหลว การสร้างแผนภูมิ time-temperature-transformation (T-T-T) หรือ แผนภูมิ continuous-cooling-transformation (C-C-T) เป็นวิธีการที่ดีที่สุดที่จะพิจารณาค่าอัตราการเย็นตัววิกฤตจากการทดลอง โดยแผนภูมิ T-T-T เกิดจากการคำนวณเวลาที่ต้องการเพื่อที่จะทำให้ของเหลวแปรสภาพไปเป็นของแข็งที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ในขณะที่แผนภูมิ C-C-T หมายถึงการลดอุณหภูมิลงอย่างต่อเนื่องจากสภาวะที่โลหะมีสภาพเป็นของเหลวเย็นตัวลงมาสู่อุณหภูมิห้อง ซึ่งแผนภูมิทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันอยู่โดยเกี่ยวกับทั้งอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและเวลา แผนผังของแผนภูมิ C-C-T แสดงในรูปที่ 4 เส้นที่แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของระบบมีลักษณะโค้งคล้ายกับ จมูกโดยหากน้ำโลหะเย็นตัวลงอย่างช้าๆ การเย็นตัวจะใช้เวลานานและจะเกิดของแข็งที่เป็นผลึกซึ่งเส้นโค้ง “1” แสดงให้เห็นถึงการเย็นตัวของโลหะที่ค่อนข้างเร็ว แต่ยังคงเกิดผลึกอยู่ ซึ่งผลึกของการเย็นตัวตามเส้นนี้จะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ  $T_1$  และเวลา  $t_1$  แต่หากโลหะเกิดการเย็นตัวด้วยอัตราที่สูงมากจะเกิดพฤติกรรมตามเส้นโค้ง “2” แสดงให้เห็นว่าการตกผลึกจะไม่เกิดขึ้นซึ่งบริเวณปลายของแผนภูมิรูปจมูกนี้แสดงให้เห็นถึงเวลาที่น้อยที่สุดที่ต้องการเพื่อที่จะเกิดการตกผลึกและอัตราการเย็นตัววิกฤตสามารถคำนวณได้จากตำแหน่งปลายจมูก ดังสมการ

$$R_c \approx \frac{T_l - T_n}{t_n} \quad (2.2)$$

โดย  $T_l$  คือ อุณหภูมิที่จุดหลอมเหลว,  $T_n$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการพิจารณา และ  $t_n$  คือ เวลาที่ใช้ในการลดอุณหภูมิจาก  $T_l$  จนถึง  $T_n$  ดังนั้นหากน้ำโลหะมีการเย็นตัวในอัตราที่สูงกว่า  $R_c$  การตกผลึกจะไม่เกิดขึ้นและเมื่ออุณหภูมิลดลงไปจนต่ำกว่า  $T_g$  จะเกิดเฟสที่เป็น glass หรือแก้วขึ้น



รูปที่ 4 แผนภาพ C-C-T ของระบบโลหะผสม [12, 13]

ค่าของอัตราการเย็นตัววิกฤต ( $R_c$ ) จะเปลี่ยนแปลงไปโดยขึ้นกับระบบของโลหะผสม จำนวนธาตุที่มีในโลหะผสมและปริมาณของธาตุที่มีในโลหะผสมนั้นๆ นอกจากนี้วิธีการทางโลหะวิทยาในการหลอมโลหะที่แตกต่างกันก็จะส่งผลให้อัตราการเย็นตัวของโลหะมีความแตกต่างกันด้วย ซึ่งกระบวนการพื้มพสามมิติจะมีการเย็นตัวประมาณ  $10^5$  K/sec ทำให้มีความเหมาะสมในการผลิตโลหะให้มีโครงสร้างอสัณฐาน

มุมมองเชิงโครงสร้าง

ขนาดอะตอมที่แตกต่างกันในโลหะผสมถือว่าเป็นข้อกำหนดพื้นฐานที่ส่งผลต่อ GFA โดยในปี คศ. 1967 Mader และคณะ [17] ค้นพบว่าหากรัศมีของอะตอมของโลหะในโลหะผสมมีขนาดแตกต่างกันประมาณ 15% กับรัศมีของอะตอมโลหะที่เป็นเนื้อพื้นจะทำให้มีโอกาสที่จะทำให้โครงสร้างอสัณฐานเกิดขึ้น ซึ่งความแตกต่างของขนาดอะตอมนี้จะป้องกันการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของอะตอมอันทำให้เกิดเป็นผลึก Egami และคณะ [13, 18] ได้พัฒนาแนวคิดอื่นๆเพิ่มเติมที่เกี่ยวกับอัตราส่วนของรัศมีอะตอมของตัวถูกละลายและตัวทำละลายในระบบโลหะผสมโดยทฤษฎีของเขาได้กล่าวไว้ว่าขนาดอะตอมที่แตกต่างกันระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลายจะทำให้เกิด local atomic strain และจะส่งผลให้เกิด stress ขึ้น ซึ่งหาก

stress ที่เกิดขึ้นนี้ถึงจุดวิกฤตโครงสร้างของตัวทำละลายจะเกิดความไม่เสถียรและโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึกจะมีความเสถียรมากกว่าโครงสร้างที่เป็นผลึก

#### *Empirical rules*

เมื่อพิจารณาจากแง่มุมต่างๆที่ได้กล่าวมาข้างต้น Inoue และคณะ [12] ได้ทำการสรุปได้ว่ามี 3 หลักการอย่างง่ายเพื่อทำให้เกิดโลหะแก้วหรือที่เรียกกันในเรื่อง Inoue rules ดังนี้

1. ในระบบโลหะผสมต้องประกอบไปด้วยโลหะอย่างน้อย 3 ชนิด เพื่อเพิ่มความซับซ้อนให้กับโครงสร้างและเพิ่มความแตกต่างกันของขนาด unit cell เพื่อป้องกันการเกิดผลึก
2. ขนาดของอะตอมของธาตุผสมควรแตกต่างกันประมาณ 12% เมื่อเทียบกับขนาดอะตอมของโลหะเนื้อพื้น
3. Heat of mixing ขององค์ประกอบหลัก 3 ธาตุแรก ควรมีค่าน้อยกว่าศูนย์

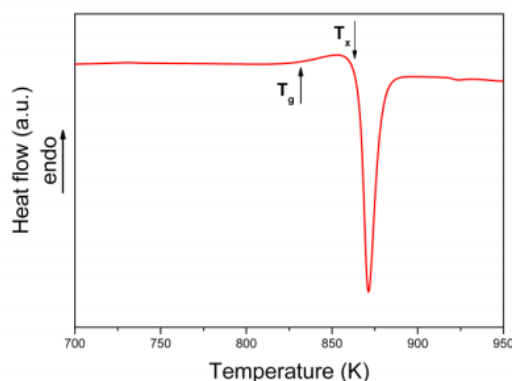
#### *GFA criteria*

มีการเสนอเกณฑ์หลายประการโดยพิจารณาจากแง่มุมต่างๆของ GFA เพื่อทำนายความสามารถในการก่อตัวเป็นโครงสร้างไร้ผลึกของระบบโลหะผสมตามที่กล่าวไว้ข้างต้นว่า อัตราการเย็นตัววิกฤตเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อ GFA โดยมี 2 กฎเกณฑ์แรกคือ reduced glass transition temperature ( $T_{rg}$ ) และ supercooled liquid region ( $\Delta T_x$ ) ซึ่งถูกสร้างขึ้นจาก  $T_{rg} = T_g/T_L$  และ  $\Delta T_x = T_x - T_g$  เมื่อ  $T_g, T_L, T_x$  คือ glass transition temperature, liquidus temperature และ onset of crystallization temperature ตามลำดับ โดย Turnbull [16] ได้เสนอว่า  $T_{rg}$  เป็นกฎเกณฑ์ที่ดีของ GFA ตามแง่มุมไคเนติกส์ โดย GFA จะมากเมื่อ  $T_{rg}$  มีค่ามาก ซึ่งจากรายงานพบว่าค่า  $T_{rg}$  ของโลหะแก้วมีค่าประมาณ 0.4-0.7 [12] และ Inoue [12] ได้เสนอว่า supercooled liquid region ก็เป็นตัวแปรที่มีความสำคัญในการเพิ่ม GFA ซึ่งถ้าช่วง supercooled liquid region มีช่วงกว้าง จะส่งผลให้ GFA มีค่ามาก ( $\Delta T_x$  สูง) ด้วยการค้นหายกเว้นบางประการจากกฎเกณฑ์ดังกล่าวพบว่า  $\Delta T_x$  เหมาะสมสำหรับการประเมินเสถียรภาพทางความร้อนของ

supercooled liquid เท่านั้น Lu และ Liu [19] ได้เสนอกฎเกณฑ์ใหม่ซึ่งเกี่ยวข้องของกับทั้งเงื่อนไขในการเกิดโครงสร้างอสัณฐานและเสถียรภาพทางความร้อนของโครงสร้างอสัณฐานโดยเรียกว่า  $\gamma$ -parameter โดยหาได้จาก  $\gamma = T_x/(T_g+T_i)$  พารามิเตอร์นี้สามารถหาได้จากการทำการทดลองด้วยวิธี Differential scanning calorimetry (DSC)

## 2.2.2 พฤติกรรมทางความร้อนและสมบัติทางกลของโลหะแก้ว

โลหะแก้วจะแสดงพฤติกรรมทางความร้อนเมื่อให้ความร้อนไปที่เนื้อวัสดุ โดยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) เป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุดในการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของวัสดุโดยจะให้ความร้อนในบรรยากาศที่ไม่เอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อศึกษาการเปลี่ยนเฟสของวัสดุและศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยรูปที่ 5 แสดงให้เห็นถึงการทดสอบในเทคนิค DSC กับโลหะผสม  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  ซึ่งทำให้เห็นถึงสมบัติทางกายภาพทั่วไปของโลหะที่มีโครงสร้างอสัณฐาน การวิเคราะห์แสดงให้เห็นถึงการดูดหรือคายความร้อนในขณะที่ให้ความร้อนกับชิ้นงานโดยทำให้ชิ้นงานมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างคงที่ ซึ่งนำไปสู่การพบคุณลักษณะทางความร้อนของวัสดุ เช่น อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการตกผลึก เป็นต้น ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้จะมีความแตกต่างกันขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น อัตราการเพิ่มความร้อน อัตราการเย็นตัวและความบริสุทธิ์ของวัสดุ เป็นต้น การนำวัสดุโลหะที่มีโครงสร้างอสัณฐานไปผ่านกระบวนการ DSC จะเกิดปรากฏการณ์ขึ้นเรียงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ดังนี้



รูปที่ 5 พฤติกรรมทางความร้อนโดยทั่วไปของโลหะผสมที่มีโครงสร้างอสัณฐาน [13]

### 1. Structural relaxation

ด้วยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิโลหะอสัณฐานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ ซึ่งคุณสมบัติของโลหะนี้จะสามารถสังเกตเห็นได้ในช่วงระยะเวลาสั้นๆ โดยจะเกิดการคายความร้อน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า structural relaxation ซึ่งจะเห็นได้เฉพาะกับโลหะที่เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วจากกระบวนการผลิตเท่านั้น ด้วยการเกิด structural relaxation นี้จะทำให้วัสดุเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเล็กน้อยสู่ความเสถียรที่เพิ่มขึ้น อาจกล่าวได้ว่าปรากฏการณ์นี้ส่งผลให้พลังงานภายในชิ้นงานลดลง

### 2. Glass transition temperature $T_g$

ที่อุณหภูมินี้วัสดุจะเริ่มมีการดูดความร้อนและเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาวะที่เรียกว่า undercooled melt ซึ่งการหา  $T_g$  จะมีความแม่นยำก็ต่อเมื่อชิ้นงานถูกนำไปทำให้เกิด structural relaxation มาก่อน

### 3. Crystallization temperature $T_x$

เมื่อทำให้วัสดุอสัณฐานมีอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นวัสดุจะเกิดการตกผลึกโดยอุณหภูมิที่วัสดุเริ่มตกผลึกจะถูกเรียกว่า  $T_x$  และการตกผลึกสามารถสังเกตได้จากการคายความร้อนในปริมาณมาก หากเกิดการตกผลึกหลายครั้งอาจเกิดการคายความร้อนหลายครั้งในอุณหภูมิที่แตกต่างกัน และนอกจากนี้การคายความร้อนในฟิคเดียวก็อาจเกิดการก่อตัวของผลึกมากกว่าหนึ่งเฟส

### 4. Undercooled liquid region $\Delta T_x$

ช่วงนี้เป็นช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่าง  $T_g$  และ  $T_x$  โดยเรียกสภาวะนี้ว่า undercooled liquid โดย  $\Delta T_x$  เป็นค่าที่ส่งผลต่อ GFA หากมีค่ามากก็จะส่งผลให้มีความต้านทานต่อการตกผลึกและส่งผลให้ GFA เพิ่มขึ้น

ข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าคุณสมบัติทางความร้อนของวัสดุดังกล่าวสามารถใช้ในการวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดโครงสร้างอสัณฐานของโลหะผสมในแต่ละระบบและอาจสะท้อนไปถึงกระบวนการผลิตวัสดุนั้นอีกด้วย

ในส่วนของคุณสมบัติทางกลก็มีความสำคัญเช่นเดียวกันเนื่องจากส่งผลต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ ดังนั้นการทดสอบเพื่อหาคุณสมบัติทางกลจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง

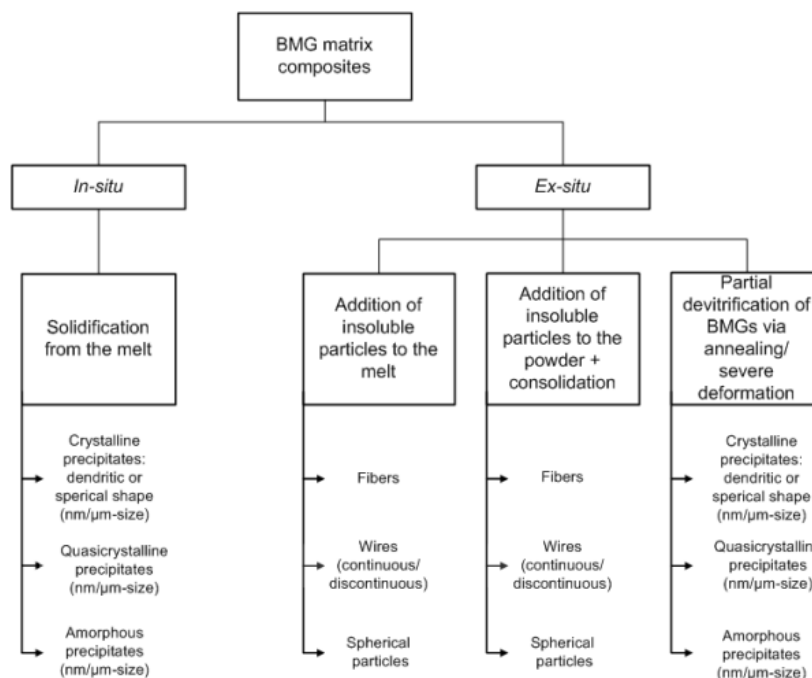
เพื่อหาความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน โดยโลหะอสัณฐานมีคุณสมบัติทางกลที่ดีมาก มีความแข็งแรงที่สูงกว่า และมีค่า Young's modulus ที่ต่ำกว่า เมื่อเทียบกับโลหะที่มีส่วนผสมเดียวกัน แต่มีโครงสร้างผลึก [20] แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของโลหะอสัณฐานคือมีความเหนียวต่ำมากที่อุณหภูมิห้อง

ความแตกต่างของการพังเสียหายของวัสดุจะมีความแตกต่างกันคือ โลหะมีผลึกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจาก slip system และ dislocation แต่ในส่วนของโลหะอสัณฐานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากการเกิด shear band และการขยายตัวของ shear band เมื่อวัสดุได้รับแรงกระทำ เมื่อให้แรงต่อไปวัสดุจะเกิดการพังเสียหายอย่างรวดเร็วเมื่อเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า  $0.5T_g$ ) แสดงให้เห็นว่าการทำให้ความเครียดเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้โลหะอสัณฐานมีความอ่อนแอลงทำให้สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่ความเค้นต่ำๆได้อันเป็นผลมาจาก strain softening การเกิด shear band การเกิด shear localization [12, 21]

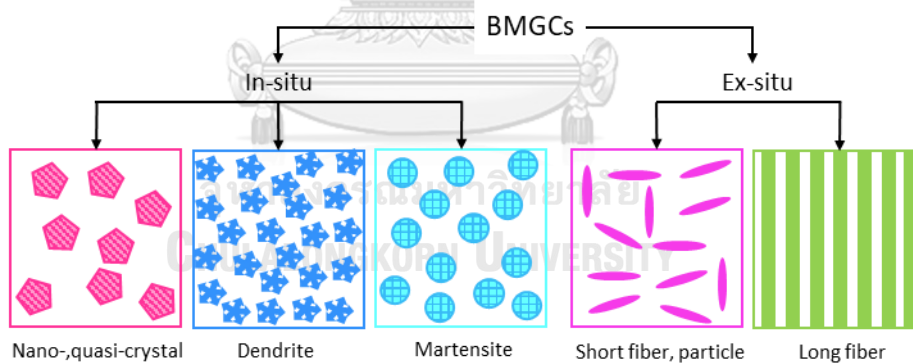
### 2.2.3 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วประเภท Ex situ and In situ composites

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาความสนใจอย่างมากเกี่ยวกับการสังเคราะห์และพิสูจน์คุณลักษณะของ วัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วเนื่องจากมีความเป็นพลาสติกสูงกว่าโลหะแก้วโดยเฟสที่สองที่เกิดขึ้นหลังจากเฟสอสัณฐานเกิดขึ้นคือเฟสที่เป็นผลึก และเนื่องจากการเกิดผลึกเป็นลักษณะเกรนขึ้นจะทำให้ระบบโลหะมีคุณสมบัติที่แตกต่างออกไปจากโครงสร้างในรูปแบบอื่นๆโดยวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วนี้จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่แบบ in-situ และ ex-situ ขึ้นกับวิธีการผลิต ซึ่งรูปที่ 6 และ รูปที่ 7 แสดงให้เห็นถึงการจัดประเภทของ bulk metallic glass matrix composites





รูปที่ 6 แผนผังแสดงรูปแบบการผลิต bulk metallic glass matrix composite [22]



รูปที่ 7 การจัดประเภทของ bulk metallic glass matrix composites (BMGCs) [23]

#### In-situ composites

วัสดุผสมชนิดนี้ เฟสที่สองจะตกตะกอนจากน้ำโลหะในขณะที่เกิดการแข็งตัวโดยวัสดุผสมชนิดนี้จะเกิดขึ้นเมื่อ glass forming ability ของระบบโลหะผสมนี้ไม่ได้สูงมากพอที่จะทำให้โครงสร้างเป็นอสัณฐานทั้งชิ้น หรือระบบของโลหะผสมดังกล่าวไม่ได้อยู่ในช่วงที่จะเกิดโครงสร้างแบบอสัณฐาน ซึ่งเฟสที่เป็นผลึกของวัสดุผสมนี้จะไม่กระจายตัวอยู่บนเนื้อพื้นแต่จะเกิดขึ้นตามทิศทางการเย็นตัวและ

อัตราการเย็นตัวของระบบ Kuhn และคณะ [24] แสดงให้เห็นถึงเฟส ออสถินฐานที่เกิดโครงสร้างเดนไดรต์ของ bcc  $\beta$ -Zr/Ti ขึ้น ซึ่งจะเกิดกับระบบที่มีโลหะเนื้อพื้นเป็น Ti หรือ Zr ทำให้วัสดุผสมในสองระบบดังกล่าวมีคุณสมบัติทางกลที่ดีมาก

#### Ex situ composites

วัสดุผสมลักษณะนี้เกิดขึ้นจากการเติมเฟสเสริมความแข็งแรงลงไปในขณะที่ทำการหล่อโลหะหรือสามารถผลิตด้วยกรรมวิธีโลหะผง แต่เนื่องจากเฟสเสริมความแข็งแรงของวัสดุผสมชนิดนี้ถูกเติมเข้าไปในระหว่างการผลิตทำให้พันธะระหว่างเฟสเนื้อพื้นและเฟสเสริมความแข็งแรงมีความอ่อนแอกว่าวัสดุประเภท in-situ composite

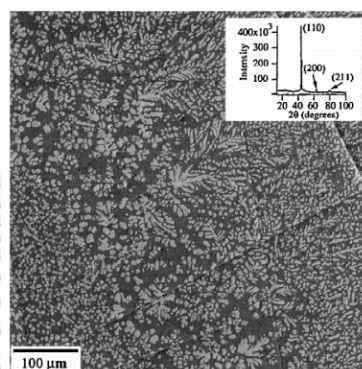
วัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วมักมีคุณสมบัติทางกลที่ดีกว่าโลหะแก้วบริสุทธิ์ เนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุผสมนี้เกิดจากการรวมกันระหว่างความแข็งแรงสูงจากเฟสเนื้อพื้นที่เป็นอสถินฐาน และความเหนียวที่ได้จากเฟสเสริมความแข็งแรงที่มีโครงสร้างผลึก

#### 2.2.4 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วชนิด in situ

เนื่องจากวัสดุออสถินฐานมีการยืดหรือหดตัวภายใต้สภาวะความเค้นน้อยมากจึงมีการพัฒนาการเพิ่มความเป็นพลาสติกให้กับวัสดุออสถินฐานซึ่งสามารถทำได้โดยสร้างเฟสที่สองขึ้นบนเนื้อพื้นออสถินฐานในขณะที่เกิดการเย็นตัวซึ่งมักจะเป็นโครงสร้างผลึกแบบ dendrite จึงสามารถทำให้วัสดุมีความแกร่งเพิ่มขึ้นจากการที่มีทั้งเฟสที่มีความแข็งแรงและความนุ่มอยู่ในเนื้อเดียวกัน [25]

ในปีคศ. 2000 Hays และคณะ [26] ได้ริเริ่มผลิตวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วประเภท in situ (metallic glass matrix composites (MGMCs)) ขึ้น โดยใช้ระบบโลหะ Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be โครงสร้าง dendrite เกิดขึ้นจากการแพร่ของอะตอมโลหะในขณะที่อยู่ในสภาพของเหลวทำให้โครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วยผลึกของเฟส  $\beta$  Ti-Zr-Nb ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็น body center cubic (BCC) ใน Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be ที่เป็นเนื้อพื้นออสถินฐาน ซึ่งโครงสร้างลักษณะดังกล่าวส่งผลให้ความเครียดต่อการแตกหัก ความต้านทานต่อการกระแทกและความแกร่งมีค่าเพิ่มขึ้น การค้นพบนี้ทำให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่จะผลิตวัสดุโลหะชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติทางกลดีมากที่เกิดจากการประกอบกันของเฟสเนื้อพื้นออสถินฐานที่มี

ความแข็งแรงสูงและเฟสหลักที่มีความเหนียวสูง โดยรูปที่ 8 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างจุลภาคสองเฟสที่ประกอบด้วย เฟส  $\beta$  ที่มีลักษณะ dendrite อยู่ในเนื้อพื้นออสเทนไนต์ และ แผนภูมิ X-ray diffraction แสดงให้เห็นว่าเฟสหลักที่เกิดขึ้นเป็นผลึกแบบ BCC ที่เกิดจากการเย็นตัวจากสถานะของเหลวโดยเกิดการตกผลึกบางส่วนจากการสร้างนิวเคลียสและเจริญต่อเป็นโครงสร้างแบบ dendrite ของเฟส  $\beta$  ท่ามกลางโลหะบางส่วนที่ยังคงสภาพของเหลวอยู่

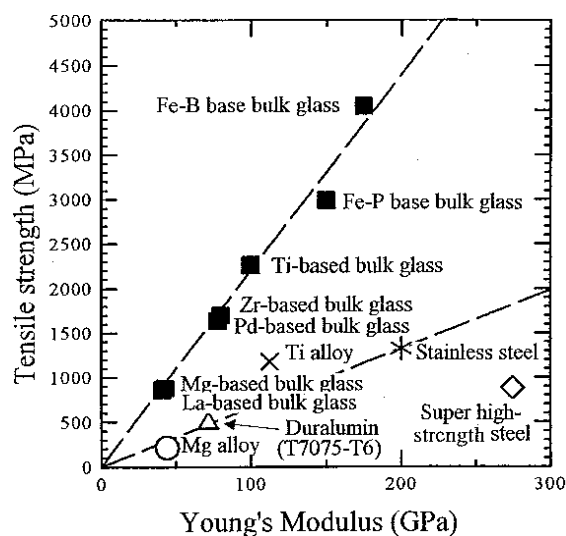


รูปที่ 8 โครงสร้างจุลภาคที่ผ่านการถ่ายภาพด้วย SEM ในโหมด back scattering electron ของวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นเป็นโลหะแก้วประเภท in situ (รูปที่แทรกอยู่ : แผนภาพ X-ray diffraction ของโลหะผสม Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be) [26]

## 2.3 โลหะเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีโครงสร้างออสเทนไนต์

### 2.3.1 การพัฒนาของโลหะเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีโครงสร้างออสเทนไนต์สำหรับใช้งานในทางการแพทย์

ในระยะหลัง โลหะไทเทเนียมที่มีโครงสร้างออสเทนไนต์ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างมากในการผลิตเป็นวัสดุทางการแพทย์โดยเฉพาะในการผลิตเป็นกระดูกเทียม เนื่องจากมีความแข็งแรงสูงมาก (อยู่ในช่วง 1800 – 2500 MPa) และ ค่า Young's modulus ต่ำ (อยู่ในช่วง 80 – 100 GPa) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าโลหะไทเทเนียมมีผลึกที่มีเฟส  $\alpha+\beta$  นอกจากนี้โลหะไทเทเนียมโครงสร้างออสเทนไนต์ยังมีความหนาแน่นต่ำและยังมีความต้านทานต่อการเสียดสีที่ดีมากอีกด้วย [27-30] สามารถเห็นได้จาก รูปที่ 9



รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแรงดึง และ Young's modulus ของโลหะผสมชนิดต่างๆ [31]

ตารางที่ 2 การพัฒนาของโลหะไทเทเนียมผสมที่มีโครงสร้างอสัณฐานอันปราศจากโลหะนิกเกิล [13]

System	Other characteristic	Mechanical properties
$Ti_{40}Zr_{10}Cu_{40-x}Pd_{10+x}$ ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ )	rod $\varnothing$ 6mm amorphous	E(GPa) : 82
$Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$	rod $\varnothing$ 7mm amorphous	E(GPa) : 55
$Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36-x}Pd_{14}Sn_x$	rod $\varnothing$ 10mm amorphous	-
$Ti_{40}Zr_{10}Cu_{40-x}Pd_{10}Sn_4$	rod $\varnothing$ 4mm amorphous	E(GPa) : 95
$Ti_{40}Zr_{10}Cu_{40-x}Pd_{10}Si_x$ ( $x = 0, 1, 2$ )	rod $\varnothing$ 6mm amorphous	E(GPa) < 85

โดยทั่วไป โลหะผสมไทเทเนียมที่มีโครงสร้างออสถินฐานที่มีความสามารถในการเกิดโครงสร้างออสถินฐานสูงจะถูกพัฒนาในระยะเริ่มต้นซึ่งจะถูกผสมด้วยโลหะนิกเกิล เช่นระบบ Ti-Cu-Zr-Ni [32] แต่อย่างไรก็ตามโลหะนิกเกิลและเบริลเลียมที่ผสมอยู่ในโลหะไทเทเนียมถูกพิจารณาว่ามีความเป็นพิษต่อร่างกายสูงทำให้ระบบโลหะที่มีนิกเกิลหรือเบริลเลียมเป็นส่วนประกอบไม่เหมาะสมที่จะนำมาเป็นวัสดุที่ใช้ภายในร่างกาย [1, 3, 33] การพัฒนาของโลหะไทเทเนียมผสมที่มีโครงสร้าง ออสถินฐานอันปราศจากโลหะนิกเกิลและคุณลักษณะของวัสดุรวมไปถึงคุณสมบัติทางกล ถูกแสดงดังตารางที่ 2

ปัญหาหลักของการพัฒนาวัสดุที่มีโครงสร้างออสถินฐานสำหรับใช้ในการแพทย์คือการทำให้โครงสร้างออสถินฐานเกิดขึ้นแทนการตกผลึกในขณะที่ปราศจากธาตุผสมที่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย ความเป็นพิษต่อร่างกายจะขึ้นกับสภาวะทางเคมีและความเข้มข้นของไอออนของโลหะชนิดนั้นๆที่ถูกปล่อยออกมาสู่ร่างกาย [2, 7] ไอออนของโลหะจะถูกปล่อยออกมาด้วยวิธีต่างๆซึ่งประกอบไปด้วย การกัดกร่อน การเสียดสีและปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยสภาวะความเค้นเนื่องจากการใช้งาน [4] Laing และคณะ [34] ได้ระบุว่าโลหะ Ni, Co, Cr, Fe, Mo, V และ Mn สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรงกับเนื้อเยื่อได้

เพื่อพัฒนาระบบโลหะผสมไทเทเนียมที่มีโครงสร้างออสถินฐานให้มีความเหมาะสมกับการใช้งานในร่างกายมนุษย์ จำเป็นจะต้องพิจารณาถึงพารามิเตอร์ที่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างออสถินฐานตาม empirical rules และ ความปลอดภัยต่อร่างกายเมื่อเติมธาตุผสมบางชนิดลงในโลหะไทเทเนียม

ในระบบโลหะผสมไทเทเนียม ชนิดของโครงสร้างจุลภาคจะขึ้นกับอิทธิพลของการเติมธาตุผสมบนอุณหภูมิ  $\beta$ -transus ของโลหะไทเทเนียม ทั้งโครงสร้างผลึกแบบ  $\alpha$  (hcp) และ  $\beta$  (bcc) จะมีความเสถียรตามธาตุผสมที่เติมเข้าไป ธาตุผสมดังกล่าวจึงถูกเรียกว่า  $\alpha$ -stabilizer และ  $\beta$ -stabilizer ตามลำดับ ในกลุ่มของธาตุที่เป็น  $\beta$ -stabilizer เมื่อผสมลงไปกับโลหะไทเทเนียมจะทำให้ลด solid solubility ในระบบลงซึ่งสามารถทำให้เกิดสารประกอบโลหะด้วยค่า heat of mixing ที่เป็นลบสูง [35] ดังนั้นในกลุ่ม

ของธาตุที่เป็น  $\beta$ -stabilizer เช่น Cu จึงถูกพิจารณาว่าสามารถช่วยให้เกิดโครงสร้างแบบบอัสเนียนได้ ภายใต้การเย็นตัวนอกเหนือสมดุล [36]

ตามแนวทางข้างต้น ส่วนผสมใหม่ของระบบโลหะผสมไทเทเนียมจึงได้ถูกพัฒนาขึ้น เช่นในระบบ Ti-Zr-Cu โดย Cu ได้ถูกเลือกมาเนื่องจากมีส่วนช่วยในการเกิดโครงสร้างออสถุออนของระบบเนื่องจากมีค่า  $H_{mix}$  เป็นลบเมื่อถูกผสมรวมกับ Ti และ Zr [37] และ Zr ยังช่วยในการเพิ่มขึ้นของ glass forming ability เนื่องจากมีขนาดอะตอมที่ใหญ่กว่า Ti ถึงแม้ว่า heat of mixing กับ Ti จะมีค่าเข้าใกล้ 0 ก็ตาม [38]

การพิจารณาดังกล่าวมีพื้นฐานจากมุมมองทางเทอร์โมไดนามิกส์และมุมมองเชิงโครงสร้างของการเกิดโครงสร้างออสถุออนที่มีโอกาสนำไปสู่การเกิดโลหะที่มีโครงสร้างออสถุออนด้วยส่วนผสมใหม่ อย่างไรก็ตามด้วยความต้องการที่จะหลีกเลี่ยงโลหะทรานซิชันที่มีความเป็นพิษทำให้การผลิตโลหะให้มีโครงสร้างออสถุออนมีความยากลำบากมากขึ้น ดังนั้นการศึกษาในมุมมองทางโคเนตริกส์เพื่อการเกิดโครงสร้างออสถุออนจึงมีความสำคัญมากต่อการศึกษาในปัจจุบัน สิ่งเหล่านี้หมายถึงเงื่อนไขการเย็นตัวของวัสดุในขณะแข็งตัวที่ถูกควบคุมโดยวิธีที่ใช้ในการผลิต

จากที่ได้กล่าวถึงคุณสมบัติทางกลของโลหะโครงสร้างออสถุออนเบื้องต้น กล่าวได้ว่าโลหะที่มีโครงสร้างออสถุออนจะมีความแข็งแรง (strength) สูงกว่าโลหะส่วนผสมเดียวกันที่มีโครงสร้างผลึกในช่วง 2 – 3 เท่า และยังมีค่า Young's modulus ต่ำ [20] แต่โลหะที่มีโครงสร้างออสถุออนนี้แสดงให้เห็นถึงการยืดในช่วงพลาสติกที่ต่ำมากอันเนื่องมาจากการเสียรูปแบบพลาสติกที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneous plastic deformation) ดังเช่น การเกิด shear localization [39]

โลหะผสมไทเทเนียมที่มีโครงสร้างออสถุออนถูกคาดหวังว่าจะสามารถนำมาประยุกต์เพื่อใช้งานในทางการแพทย์เนื่องจากคุณสมบัติต่างๆที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น คุณสมบัติทางกลของระบบ Ti-Zr-Cu-Pd ได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับ Ti-6Al-4V ที่มีผลึกเป็นแบบ  $\alpha+\beta$  โดย Ti-Zr-Cu-Pd มีค่า strength 2,000 MPa และ Young's modulus 90 GPa ส่วน  $\alpha+\beta$  Ti-6Al-4V มีค่า strength 1,720 MPa และ Young's

modulus 120 GPa ซึ่งจะเห็นได้ว่าโลหะผสมไทเทเนียมระบบใหม่ซึ่งที่โครงสร้าง อสัณฐานมีความแข็งแรงมากกว่าและมีค่า Young's modulus ต่ำกว่า ซึ่งทำให้มีความเหมาะสมกับการไปประยุกต์ใช้กับกระดูกมากกว่าในเชิงคุณสมบัติทางกล นอกจากนี้ โครงสร้างอสัณฐานที่เกิดขึ้นร่วมกับโครงสร้างผลึกยังช่วยพัฒนาสมบัติทางกลของวัสดุให้ดียิ่งขึ้นอีกด้วย เช่น ก่อให้เกิดเฟสลึกลับที่มีความเหนียวเพิ่มขึ้น [40, 41] การมีอยู่ของเฟสอสัณฐานที่ทำให้ Young's modulus ของวัสดุลดลง [42, 43]

## 2.4 การขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ (Additive Manufacturing)

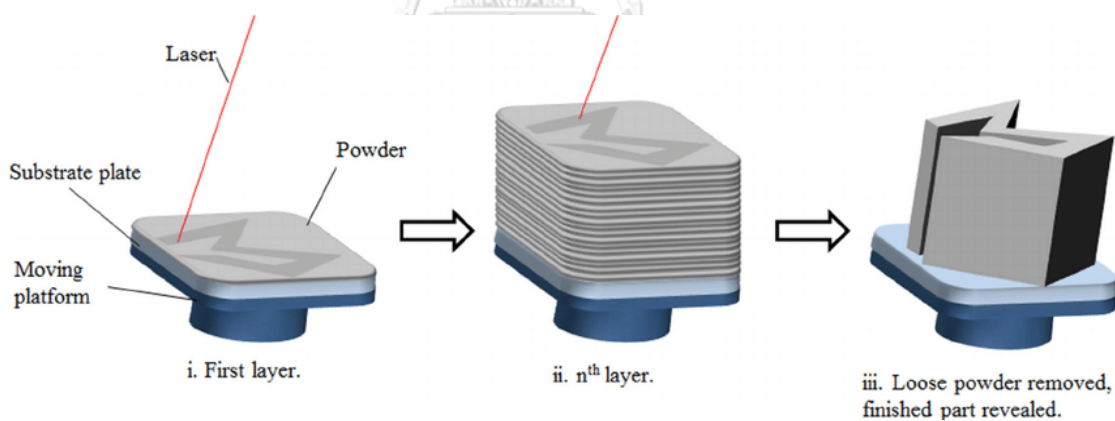
### 2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับการขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุด้วยเทคนิค powder bed fusion

การขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุหรือ Additive Manufacturing เป็นการผลิตแบบเพิ่มเนื้อวัสดุเป็นชั้นเล็กๆหลายชั้นจนได้เป็นชิ้นงานตามที่ต้องการ สามารถเรียกอีกชื่อหนึ่งได้ว่า “การพิมพ์สามมิติ”

การพิมพ์สามมิติด้วยเทคนิค powder bed fusion เป็นวิธีการผลิตชิ้นงานได้อย่างรวดเร็ว เทคนิคนี้ถูกออกแบบให้ทำงานโดยใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงไปที่ผงโลหะเพื่อให้ผงโลหะหลอมเหลวเป็นชั้นหลายชั้นและแต่ละชั้นจะเชื่อมต่อกันจนเป็นชิ้นงานตามที่ต้องการ ซึ่งชิ้นงานจะถูกสร้างด้วยการเลือกพื้นที่ที่ต้องการให้ผงโลหะหลอมเหลวและติดเป็นเนื้อเดียวกันทั้งภายในชั้นเดียวกันและระหว่างชั้นโดยหนึ่งชั้นจะมีความสูงประมาณเส้นผ่านศูนย์กลางของผงโลหะที่นำมาผลิตและเทคนิคนี้ได้รับการพิสูจน์แล้วว่าสามารถผลิตชิ้นงานได้ใกล้เคียงกับขนาดที่ออกแบบจึงไม่มีความจำเป็นต้องนำไป กลึง ไส ตัด เจาะ ก่อนนำไปใช้งาน การที่เทคนิคนี้ผลิตชิ้นงานได้สมบูรณ์แบบโดยที่ไม่จำเป็นต้องนำไปผ่านกระบวนการทางกลอื่นๆและผงโลหะที่ไม่ถูกขึ้นรูปเป็นชิ้นงานจากการผลิตสามารถนำกลับมาผลิตใหม่ได้ ทำให้เทคนิคนี้มีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์อย่างมาก

การพิมพ์สามมิติด้วยเทคนิคนี้เริ่มต้นด้วยการออกแบบชิ้นงานที่ต้องการผลิต จากนั้นอัปโหลดไฟล์สามมิติไปยังเครื่องพิมพ์ การผลิตชิ้นงานจะเริ่มจากการที่เครื่องพิมพ์จะปาดผงโลหะให้เป็นชั้นบางตามที่กำหนดอยู่บนแผ่นโลหะที่ใช้เป็นฐาน หลังจากผงโลหะถูกจัดเรียง

อยู่บนแผ่นโลหะที่ใช้เป็นฐาน เลเซอร์พลังงานสูงจะถูกยิงตรงมาที่ผงโลหะเพื่อขึ้นรูปซึ่งบริเวณที่เลเซอร์ยิงมาที่ผงจะขึ้นกับไฟล์ที่ออกแบบ ผลจากการพิมพ์ดังกล่าวจะทำให้ได้ชั้นของชั้นงาน 1 ชั้น หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการนี้เครื่องพิมพ์จะทำการนำผงโลหะที่จะถูกลอมเหลวในชั้นต่อไปมาอยู่ด้านบนและเลเซอร์จะเริ่มทำงานโดยการยิงลงบนผงโลหะเพื่อสร้างชั้นงานในชั้นต่อไป จากนั้นกระบวนการดังกล่าวจะถูกทำซ้ำอย่างต่อเนื่องให้ได้ชั้นของโลหะหลายชั้นเชื่อมติดกันจนได้ชิ้นงานโลหะตามที่ออกแบบ [44] พารามิเตอร์ต่างๆที่ใช้ในการผลิต เช่น laser powder, scanning speed, hatch spacing และความหนาของชั้นโลหะในแต่ละชั้น สามารถปรับค่าได้เพื่อให้การพิมพ์สามมิตินี้ได้ชิ้นงานที่มีความสมบูรณ์แบบ อย่างไรก็ตามหากปรับพารามิเตอร์ดังกล่าวให้มีค่ามากหรือน้อยเกินไปอาจส่งผลให้ชิ้นงานที่ผลิตเกิดความเสียหายได้ โดยนอกเหนือจากการเตรียมไฟล์ออกแบบและการนำชิ้นงานออกจากแผ่นโลหะที่ใช้เป็นฐานเมื่อกระบวนการเสร็จสิ้นกระบวนการทั้งหมดจะดำเนินไปโดยอัตโนมัติ รูปที่ 10 แสดงให้เห็นถึงแนวคิดของการพิมพ์สามมิติด้วยเทคนิค powder bed fusion



**รูปที่ 10** แนวคิดในกระบวนการพิมพ์สามมิติ (i) เลเซอร์พลังงานสูงถูกยิงลงบนพื้นที่ที่เลือก (ii) กระบวนการถูกทำซ้ำอย่างต่อเนื่อง (iii) นำผงโลหะที่ไม่ได้ผ่านการหลอมเหลวออก และจะได้ชิ้นงานที่ต้องการ [45]

ในขณะที่ทำการพิมพ์ บริเวณที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานจะถูกปกคลุมด้วยบรรยากาศที่เป็นแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอนเพื่อให้ระบบเป็นบรรยากาศที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะที่มีอุณหภูมิสูงกับบรรยากาศปกติที่มีออกซิเจนปนอยู่ ความหนาของชั้นโลหะในแต่ละชั้นจะถูกกำหนดให้อยู่ในช่วง 20



– 100  $\mu\text{m}$  เพื่อให้การพิมพ์มีความละเอียดที่ดีและเพื่อให้ผงโลหะมีการไหลตัวที่ดี [46] ผงโลหะที่มีขนาดใหญ่เกินไปอาจส่งผลให้ความละเอียดในการพิมพ์ลดลงในขณะที่ผงโลหะขนาดเล็กเกินไปจะทำให้มีโอกาสที่ผงโลหะจะยึดติดกันได้ง่ายเนื่องจากผลของแรงแวนเดอร์วาลส์ส่งผลให้ผงโลหะมีการไหลตัวที่ไม่ดีทำให้ผงโลหะไม่กระจายตัวทั่วทั้งแผ่นโลหะที่ใช้เป็นฐานซึ่งอาจทำให้ชิ้นงานที่ได้มีขนาดไม่ตรงกับที่ออกแบบ

หลายงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าการพิมพ์สามมิติด้วยเทคนิค powder bed fusion สามารถทำให้ผงโลหะละลายเป็นเนื้อเดียวกันก่อเกิดเป็นชิ้นงานที่ต้องการโดยไม่จำเป็นต้องนำไปผ่านกระบวนการอื่นๆหลังจากที่การพิมพ์สิ้นสุดลง ซึ่งนั่นทำให้กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ดีมากสำหรับการขึ้นรูปโลหะที่มีรูปร่างซับซ้อน

#### 2.4.2 ผลของความหนาแน่นพลังงานต่อการขึ้นรูปชิ้นงานโดยการพิมพ์สามมิติ

การขึ้นรูปโดยการพิมพ์สามมิติมีความจำเป็นที่จะต้องอาศัยพารามิเตอร์ต่างๆที่มีความเหมาะสมเนื่องจากพารามิเตอร์ในการขึ้นรูปที่ต่างกันจะส่งผลให้คุณลักษณะของชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปมีความแตกต่างกันด้วย นอกจากนี้การใช้พารามิเตอร์ที่ผิดพลาดอาจส่งผลให้ชิ้นงานเกิดรอยแตกหรือรูพรุนและยังอาจทำให้ส่วนผสมทางเคมีเปลี่ยนไปอันเกิดจากการกลายเป็นไอของโลหะเมื่อมีอุณหภูมิสูงเกินไปซึ่งพารามิเตอร์ที่สำคัญต่อการขึ้นรูปชิ้นงานนั้นคือความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูป

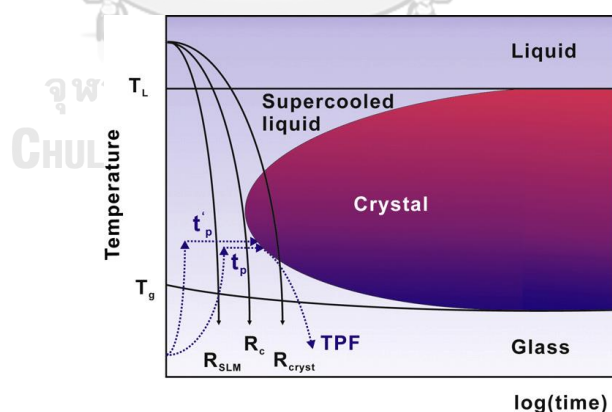
ความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานมีการศึกษาอย่างแพร่หลายในการปรับพารามิเตอร์ในการขึ้นรูปโดยพิจารณาเฉพาะความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปโดยมีสมการดังนี้

$$E = \frac{P}{vht} \quad (2.3)$$

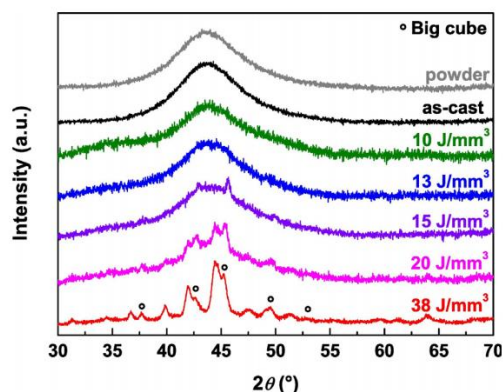
โดย E คือ ความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูป ( $\text{J/mm}^3$ ), P คือ กำลังของลำเลเซอร์ (W), v คือ ความเร็วที่ใช้ในการสแกน ( $\text{mm/s}$ ), h คือ ระยะห่างระหว่างจุดกึ่งกลางของเส้นการหลอมเหลวกับเส้นที่อยู่ติดกัน (mm) และ t คือ ความหนาของชั้นการหลอมเหลว (mm) ซึ่งสมการดังกล่าวไม่ได้พิจารณาผลของพารามิเตอร์อื่นๆที่มีความสำคัญเช่นเดียวกัน เช่น เส้นทางการยิงลำเลเซอร์ และ ทิศทางการไหลของแก๊ส เป็นต้น

นอกจากนี้ การใช้สมการดังกล่าวยังคงมีความเสี่ยงถึงแม้ว่าจะมีการใช้งานอย่างแพร่หลายในการปรับพารามิเตอร์สำหรับการพิมพ์และสมการดังกล่าวอาจไม่ได้แสดงถึงประสิทธิภาพของพลังงานที่ถูกถ่ายโอนไปยังผงโลหะ [47] ซึ่งเป็นประเด็นที่ควรศึกษาต่ออย่างยิ่ง

พลังงานที่ใส่เข้าไปในระบบสามารถควบคุมได้เพื่อกำหนดขนาดของบริเวณที่ต้องการให้หลอมเหลว [48] ซึ่งควรควบคุมให้อ่างน้ำโลหะที่หลอมเหลวให้มีขนาดเล็ก (ประมาณ 100 ไมครอน) [49] และควรกำหนดให้ความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปมีค่าน้อยที่สุดที่ยังคงทำให้ผงโลหะหลอมเหลวได้และสามารถถ่ายเทความร้อนได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากพื้นที่ที่เกิดการหลอมเหลวนี้น้อย การถ่ายเทความร้อนอย่างรวดเร็วนี้ส่งผลให้น้ำโลหะที่ถูกหลอมเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วและอาจส่งผลให้เกิดโครงสร้างออสถินฐานในขณะที่เย็นตัวได้ ดังนั้นการเย็นตัวในบริเวณเล็กๆดังกล่าวจึงมีอัตราการเย็นตัวที่สูงมากพอที่จะไม่เกิดการตกผลึกตามแผนภาพ CCT ดังรูปที่ 11 และหากความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปสูงเกินไปจะทำให้วัสดุเกิดการตกผลึกขึ้น ดังรูปที่ 12 เนื่องจากความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปที่สูง ส่งผลให้มีการเย็นตัวที่ช้าลงและมีโอกาสทำให้เส้นการเย็นตัวเข้าสู่พื้นที่ที่เกิดการตกผลึกตามรูปที่ 11



รูปที่ 11 แผนภาพ CCT สำหรับการเกิดโลหะแก้วซึ่งมีโครงสร้างออสถินฐาน [50]



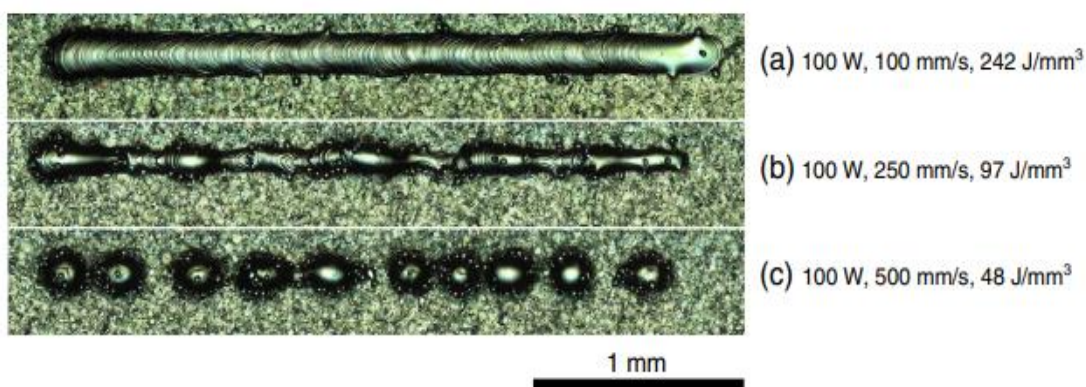
รูปที่ 12 แผนภูมิ X-ray diffraction ของ Zr-17.9Cu-14.6Ni-10Al-5Ti (%at.) ที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ [51]

#### 2.4.3 ผลของความเร็วของเลเซอร์ต่อการขึ้นรูปชิ้นงานโดยการพิมพ์สามมิติ

ความเร็วของเลเซอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานถือว่าเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่มีความสำคัญมากเนื่องจากจะส่งผลต่อรูปร่างของชิ้นงาน การใช้ความเร็วที่น้อยเกินไปจะส่งผลให้เกิดการสะสมพลังงานในจุดๆหนึ่งมากขึ้นซึ่งพลังงานที่มากเกินไปจะส่งผลให้เกิดรูพรุนแบบ keyhole ภายในชิ้นงานเนื่องจากพลังงานที่สูงเกินไปจะทำให้แอ่งของน้ำโลหะที่หลอมเหลวลึกมากจนทำให้ชั้นของโลหะก่อนหน้าที่ยังหลอมเหลวแล้วเกิดการหลอมเหลวอีกครั้งและมีโอกาสที่ฝังโลหะจะเกิดการกลายเป็นไอได้หากอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ น้ำโลหะจะเกิดการไหลแบบ Marangoni [52] ทำให้ฟองอากาศเกิดขึ้นและติดอยู่ภายในชิ้นงานทำให้เกิดรูพรุนภายในชิ้นงาน กรณีที่ใช้ความเร็วที่น้อยเกินไปจะส่งผลให้เกิดพลังงานสะสมน้อยเกินไปทำให้ฝังโลหะอาจเกิดการหลอมเหลวอันทำให้ชิ้นงานอาจไม่ถูกขึ้นรูปตามที่ต้องการ

โดยปกติ ลักษณะของเส้นโลหะที่เกิดจากการวิ่งของลำเลเซอร์จะถูกแบ่งออกเป็น 3 แบบ คือ 1. เส้นโลหะยาวต่อเนื่อง 2. เส้นโลหะยาวไม่ต่อเนื่อง 3. เส้นโลหะยาวไม่ต่อเนื่องเป็นลักษณะลูกบอล โดยรูปที่ 13 แสดงให้เห็นถึงเส้นโลหะทั้ง 3 แบบ ที่เกิดจากความเร็วของลำเลเซอร์ไม่เท่ากันซึ่งกำหนดให้กำลังของเลเซอร์มีค่าเท่ากัน จะเห็นได้ว่า รูปที่ 13 (a) เกิดจากการใช้ความเร็วของลำเลเซอร์ที่เหมาะสมกับกำลังของเครื่องพิมพ์ทำให้เส้นของโลหะที่ถูกหลอมเหลวมีความต่อเนื่องและสามารถขึ้นรูปชิ้นงานได้อย่างสมบูรณ์มีความผิดปกติน้อย รูปที่ 13 (b) เกิดจากความเร็วของลำเลเซอร์มากเกินไปและไม่สัมพันธ์กันกับกำลังที่ใช้ส่งผล

ให้ความหนาแน่นพลังงานที่เกิดขึ้นไม่มากเพียงพอที่จะทำให้เกิดเส้นของโลหะอย่างสมบูรณ์ ซึ่งลักษณะนี้อาจส่งผลให้ชิ้นงานมีรูพรุนขนาดใหญ่และปริมาณมาก และรูปที่ 13 (c) เกิดจากความเร็วของลำเลเซอร์ที่มากเกินไปและไม่สัมพันธ์กันกับกำลังที่ใช้ ทำให้ความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปน้อยมากซึ่งน้อยกว่ารูป 2.13 (b) ส่งผลให้เกิดการหลอมเหลวเพียงบางส่วน ทำให้ลักษณะของเส้นโลหะไม่ต่อเนื่องและมีความกลมคล้ายลูกบอล การใช้ความเร็วที่สูงเกินไปในลักษณะนี้ อาจทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปชิ้นงานได้เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องกันของเส้นโลหะจึงไม่อาจหลอมรวมกันเป็นชิ้นงานที่สมบูรณ์ได้

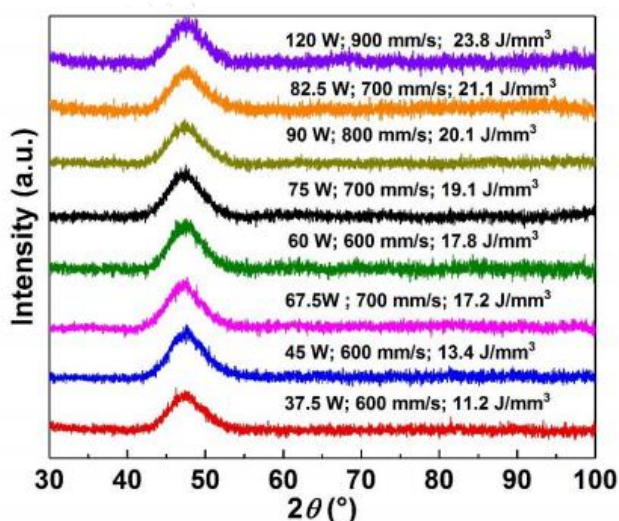


รูปที่ 13 ลักษณะของเส้นโลหะที่ถูกหลอมเหลวและแข็งตัวโดยการใช้กำลังของเลเซอร์เท่ากัน : (a) เส้นโลหะยาวต่อเนื่อง; (b) เส้นโลหะยาวไม่ต่อเนื่อง; (c) เส้นโลหะยาวไม่ต่อเนื่องลักษณะคล้ายลูกบอล [53]

#### 2.4.4 วรรณกรรมปริทัศน์เกี่ยวกับการผลิตโลหะเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีโครงสร้างอณูฐานด้วยวิธีการขึ้นรูปด้วยการเพิ่มเนื้อวัสดุ

ในปัจจุบันเริ่มมีการนำเทคโนโลยีการพิมพ์สามมิติมาประยุกต์ใช้ในการผลิตโลหะผสมไทเทเนียมให้มีโครงสร้างเป็นวัสดุผสมที่มีเนื้อพื้นอณูฐาน (BMGCs) เนื่องจากจะได้ข้อดีจากระบบโลหะผสมและเทคโนโลยีการพิมพ์สามมิติโดยระบบโลหะผสมที่มีไทเทเนียมเป็นธาตุหลักมีความเหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้กับร่างกายมนุษย์เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น นอกจากนี้เทคโนโลยีการพิมพ์สามมิติมีความสามารถในการผลิตชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อนจึงทำให้มีความเหมาะสมอย่างยิ่งที่จะนำเทคโนโลยีการพิมพ์สามมิติในการผลิตวัสดุเพื่อประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์

โลหะผสมเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีส่วนผสม Ti-38Cu-7.5Zr-2.5Fe-2Sn-1Si-2Ag (at%) ได้ถูกผลิตด้วยกระบวนการพิมพ์สามมิติโดยส่วนผสมดังกล่าวมีค่า compressive yield strength สูง Young's modulus ต่ำ มีความต้านทานการกัดกร่อนสูงและมีความเข้ากันได้กับร่างกายดี [54] โดยแผนภาพ X-ray diffraction ของการขึ้นรูปชิ้นงานส่วนผสมนี้ด้วยกระบวนการพิมพ์สามมิติที่ความหนาแน่นพลังงานต่างๆแสดงดังรูปที่ 14 จะเห็นได้ว่าชิ้นงานดังกล่าวมีโครงสร้างออสติฐานทั้งชิ้น แต่อย่างไรก็ตาม มีการรายงานว่า หากความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปสูงจะส่งผลให้เกิดการตกผลึกบางส่วนได้ [51]

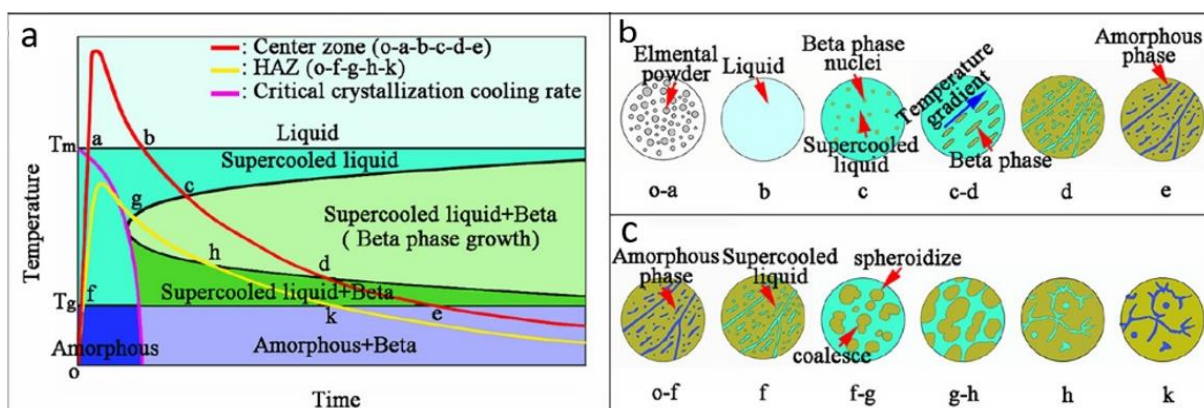


รูปที่ 14 แผนภูมิ X-ray diffraction ของ Ti-38Cu-7.5Zr-2.5Fe-2Sn-1Si-2Ag (at%) ที่ถูกขึ้นรูปที่ความหนาแน่นพลังงานต่างๆ [54]

นอกจากนั้น Gao และคณะวิจัย [55] พบว่าการผลิตโลหะผสมเนื้อพื้นไทเทเนียมที่มีส่วนผสมทางเคมี Ti-31.5Zr-10Cu (at%) พบว่ามีการตกผลึกเป็นโครงสร้าง  $\beta$ -dendrite บางส่วนที่เกิดจากการเย็นตัวตามเส้นโค้ง o-a-b-c-d-e ของแผนภูมิ TTT ดังรูปที่ 15 (a) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของการผลิตวัสดุด้วยวิธีการพิมพ์สามมิติแบบ Selective Laser Melting (SLM) โดยผงโลหะจะเกิดการหลอมเหลวจากการได้รับพลังงานจากเลเซอร์ตามเส้น o-a หลังจากนั้นจะเกิดการเย็นตัวและเริ่มตกผลึกที่จุด c ซึ่งจุดนี้จะเกิดการตกผลึกเฟส  $\beta$  และจะเกิดการโตของผลึกตาม Temperature gradient จนถึงจุด d หลังจากนั้นน้ำโลหะที่อยู่ในสถานะ Supercooled liquid ที่ไม่เกิดการตกผลึกจะแข็งตัวเป็นโครงสร้างออสติฐาน

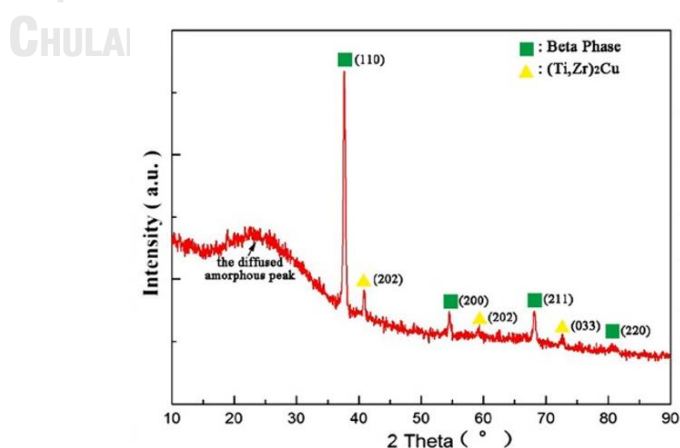


ซึ่งโครงสร้างลักษณะนี้มีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับการใช้งานอย่างมาก  
เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่มีความแข็งแรงสูงและมีความเหนียวที่ดี

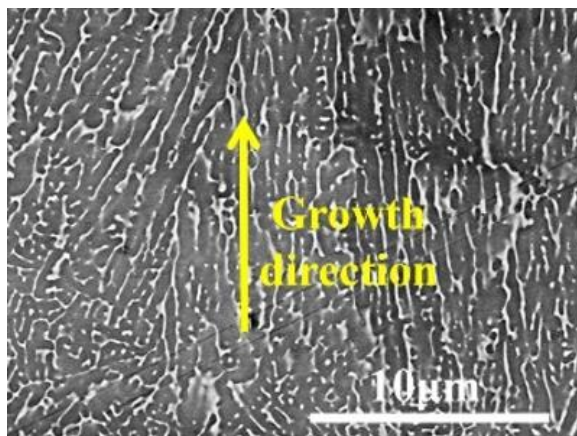


รูปที่ 15 (a) แผนภูมิ TTT ที่แสดงให้เห็นถึงลักษณะการเย็นตัวของวัสดุที่ถูกขึ้นรูปแบบ SLM, (b) วิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคของวัสดุที่ถูกขึ้นรูปในบริเวณกึ่งกลางของลำเลเซอร์ และ (c) วิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคของวัสดุที่ถูกขึ้นรูปในบริเวณขอบของลำเลเซอร์ [55]

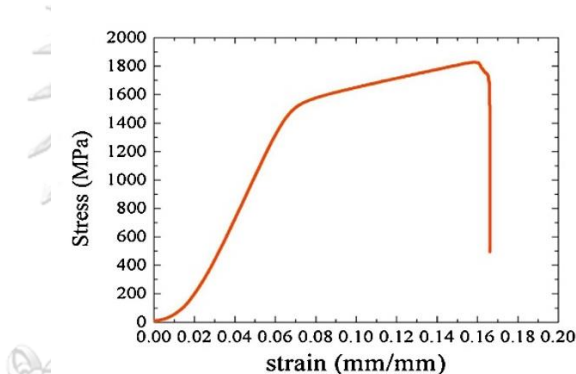
ซึ่งโครงสร้างลักษณะดังกล่าวถูกแสดงจากแผนภาพ X-ray diffraction และรูปภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ดังรูปที่ 16 และรูปที่ 17 ตามลำดับซึ่งแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของทั้งโครงสร้างเนื้อพื้นที่เป็นอสัณฐานและโครงสร้างเสริมความแข็งแรงที่เป็นผลึกแบบ  $\beta$ -dendrite ทำให้โครงสร้างลักษณะดังกล่าวมีคุณสมบัติทางกลที่ดีดังรูปที่ 18 ซึ่งจะเห็นว่าวัสดุมีความแข็งแรงสูงมากและยังมีความแกร่งสูงมากอีกด้วย [56]



รูปที่ 16 แผนภูมิ X-ray diffraction ของ Ti-31.5Zr-10Cu [55]



รูปที่ 17 SEM ในโหมด back scattering electron  
(เฟสสว่าง : โครงสร้างออสติแทน, เฟสมืด : เฟส  $\beta$ ) [55]

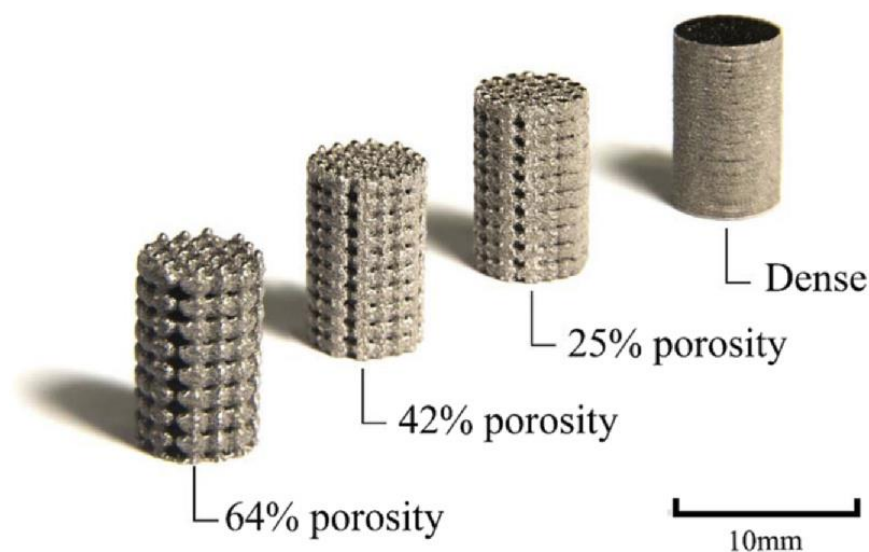


รูปที่ 18 แผนภูมิความเค้น-ความเครียด ในการทดสอบแรงอัดของ  
Ti-33.25Zr-5Cu MGMCs [37]

## 2.5 การขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุโดยใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ (In-situ alloying by additive manufacturing)

การขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุโดยทั่วไปนิยมใช้สารตั้งต้นเป็นผงโลหะผสมสำเร็จรูป กล่าวคือผงโลหะแต่ละผงจะมีองค์ประกอบทางเคมีเท่ากัน ซึ่งสามารถกำหนดอัตราส่วนทางเคมีของชิ้นงานได้อย่างชัดเจนและมีการศึกษาในประเด็นต่างๆอย่างหลากหลาย [57-63] แต่ในปัจจุบันความหลากหลายของสูตรทางเคมียังมีไม่มากนักเนื่องจากการผลิตผงโลหะสำเร็จรูปจะต้องผลิตทีละมากๆเพื่อความคุ้มทุน ดังนั้นงานวิจัยสมัยใหม่จึงมีการทดลองด้วยการใช้ผงโลหะบริสุทธิ์เพื่อนำมาขึ้นรูปโดยทำให้ผงโลหะแต่ละชนิดหลอมรวมกันเป็นโลหะผสมในขณะที่ทำการขึ้นรูป (in-situ alloying) ซึ่งวิธีดังกล่าวนี้นอกจากจะช่วยประหยัดต้นทุน

ในการสังเคราะห์แล้ว ยังสามารถผลิตโลหะผสมได้หลากหลายสูตร เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้เป็นผงโลหะบริสุทธิ์ จึงสามารถผสมตามอัตราส่วนตามที่ต้องการได้ทำให้มีโอกาสและมีความน่าจะเป็นที่จะค้นพบโลหะผสมสูตรใหม่ที่มีคุณสมบัติที่ดี [64-67] ด้วยเหตุนี้การใช้ผงโลหะบริสุทธิ์เพื่อนำมาขึ้นรูปจึงเหมาะสมสำหรับการทำวิจัยเพื่อค้นพบและพัฒนาโลหะผสมใหม่เพื่อนำไปใช้งานในด้านต่างๆ ซึ่งสามารถขึ้นรูปได้อย่างสมบูรณ์และยังสามารถขึ้นรูปเป็นชิ้นงานที่มีความซับซ้อนได้อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 19



รูปที่ 19 ชิ้นงานโลหะผสม Ti-Ta ที่ถูกรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุโดยใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ [68]

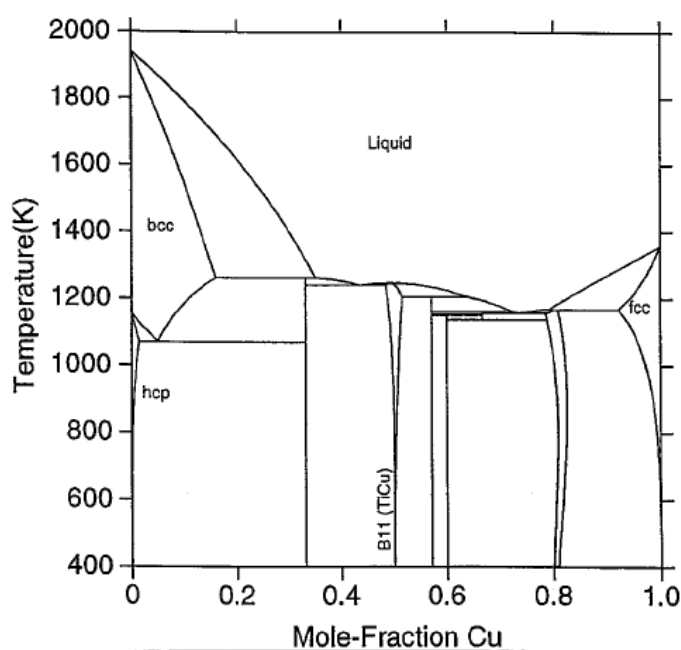
อย่างไรก็ตามการขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุโดยใช้ผงโลหะบริสุทธิ์จำเป็นต้องมีการคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ เพื่อให้การขึ้นรูปประสบผลสำเร็จซึ่งขึ้นกับวิธีการในการเตรียมสารตั้งต้น ผลทางเทอร์โมไดนามิกส์ ผลจากแรง Marangoni ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อกระบวนการเย็นตัวของน้ำโลหะ เพื่อให้สามารถควบคุมโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกลของชิ้นงานได้

## 2.6 การจำลองการเกิดเฟสของระบบโลหะด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry)

การจำลองการเกิดเฟสของระบบโลหะด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (CALPHAD) เป็นวิธีการที่ถูกนำมาใช้งานเพื่อคำนวณและทำนายสมบัติต่างๆ ของวัสดุโลหะที่ประกอบด้วยหลายองค์ประกอบ ซึ่งผลการคำนวณจะขึ้นกับชนิดของโลหะที่ถูกนำมาใช้ใน



การคำนวณ ทำให้เข้าใจและสามารถอธิบายการเกิดเฟสและโครงสร้างจุลภาคของระบบโลหะต่างๆได้ ซึ่งสามารถเห็นได้จากรูปที่ 20 ซึ่งเป็นการคำนวณแผนภูมิเฟสสมดุลโดยใช้ CALPHAD ทำให้ทราบได้ว่าโลหะที่ส่วนผสมต่างๆจะเกิดเฟสอย่างไรเมื่อถูกนำไปขึ้นรูป และสามารถนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองจริงได้ ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญในการวิจัยเพื่อค้นพบวัสดุใหม่ก่อนทำการทดลอง



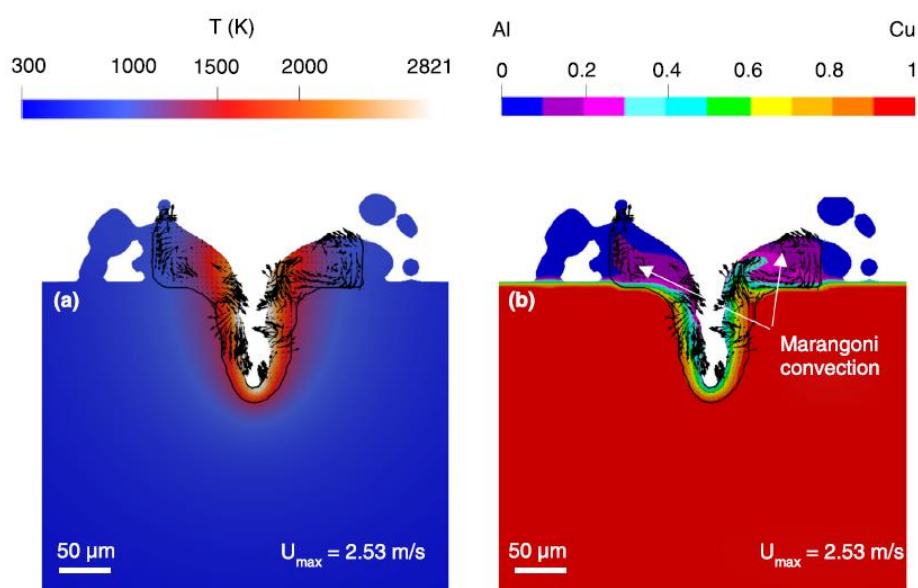
รูปที่ 20 เฟสแผนภูมิเฟสของระบบโลหะ Ti-Cu ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ CALPHAD [69]

## 2.7 การศึกษาพฤติกรรมของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะด้วยหลักการพลศาสตร์ของไหลเชิงคำนวณ (CFD – Computational Fluid Dynamics)

หลักการพลศาสตร์ของไหลเชิงคำนวณเป็นหลักการเชิงฟิสิกส์ที่ถูกนำมาใช้งานเพื่อจำลองการไหลของน้ำโลหะเมื่อได้รับพลังงานจากเลเซอร์ ซึ่งจะถูกแก้สมการทางคณิตศาสตร์เพื่อหาผลเฉลยของสมการคือองค์ประกอบทางเคมี ความเร็ว ระยะทางและอุณหภูมิที่เกิดขึ้นที่บริเวณต่างๆในเวลาต่างๆ ซึ่งสมการที่ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์โดยส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย สมการปริมาตรของของไหล (VOF – volume of fluid) สมการอนุรักษ์มวล สมการอนุรักษ์โมเมนตัมและสมการอนุรักษ์พลังงาน

เนื่องจากพฤติกรรมทางอุณหภูมิของโลหะบริสุทธิ์ที่ถูกนำมาขึ้นรูปมีความซับซ้อนมากกว่าโลหะผสมสำเร็จรูปเนื่องจากมีความหลากหลายทางด้านสมบัติทางกายภาพของโลหะต่างชนิดกัน ดังนั้นการจำลองเชิงคำนวณโดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์จึงสามารถทำให้

เข้าใจพฤติกรรมของน้ำโลหะอย่างลึกซึ้งมากยิ่งขึ้นเกี่ยวกับวิธีการขึ้นรูปเพื่อสังเกตพฤติกรรมที่เกิดขึ้นเมื่อเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขของการขึ้นรูปเพื่อค้นพบว่าเงื่อนไขในการขึ้นรูปใดทำให้โลหะบริสุทธิ์หลอมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 21 ที่แสดงให้เห็นถึงอุณหภูมิและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุในตำแหน่งต่างๆ รวมไปถึงรูปร่างของบริเวณที่ได้รับความร้อน



รูปที่ 21 พฤติกรรมทางอุณหภูมิของน้ำโลหะหลังจากได้รับพลังงานจากเลเซอร์ [70]

### บทที่ 3

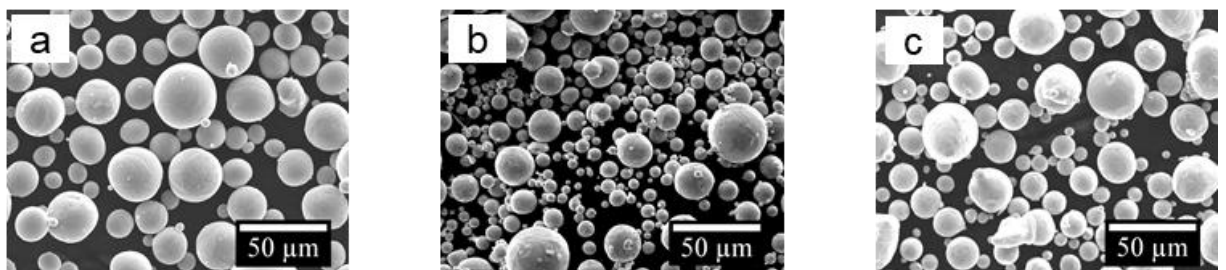
#### ระเบียบวิธีการวิจัย

#### 3.1 การเตรียมและการทดสอบผงโลหะก่อนสู่กระบวนการพิมพ์สามมิติ

##### 3.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของผงโลหะ Ti, Zr และ Cu ด้วยเทคนิค SEM - Scanning Electron Microscopy

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะศึกษาการขึ้นรูปโลหะผสมไทเทเนียมด้วยอัตราส่วน Ti31.5Zr10Cu (สัดส่วนโดยอะตอม) เนื่องจากมีความต้องการขึ้นรูปโลหะผสมที่มี Ti เป็นหลักเนื่องจากมีน้ำหนักเบาและมีความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ที่ดี นอกจากนี้ยังมีการผสม Zr และ Cu เพื่อเพิ่ม GFA ให้กับระบบโลหะเพื่อให้ขึ้นรูปเป็นโครงสร้างอสังฐานได้ โดยผงโลหะที่จะนำมาขึ้นรูปเป็นผงโลหะบริสุทธิ์ที่ถูกนำมาผสมให้ได้ตามอัตราส่วนที่ต้องการ

ผงโลหะที่นำมาศึกษา ประกอบด้วยผงโลหะบริสุทธิ์ของธาตุ Ti (AP&C, Canada) Zr (Nanoshel, USA) และ Cu (H.C. Starck, Germany) ซึ่งมีความบริสุทธิ์ 99.8% 99.9% และ 99.9% ตามลำดับ ได้ถูกนำไปตรวจสอบรูปร่างของผงโลหะด้วยเทคนิค SEM เพื่อตรวจสอบรูปร่างและลักษณะของผงโลหะทั้งสามชนิด ซึ่งพบว่าผงโลหะทั้งสามชนิดมีรูปร่างกลม ซึ่งเป็นรูปร่างที่เหมาะสมกับการนำไปขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ ซึ่งผลการทดสอบถูกแสดงในรูปที่ 22



รูปที่ 22 ลักษณะของผงโลหะ (a) Ti (b) Zr และ(c) Cu ตามลำดับ

##### 3.1.2 การผสมผงโลหะ

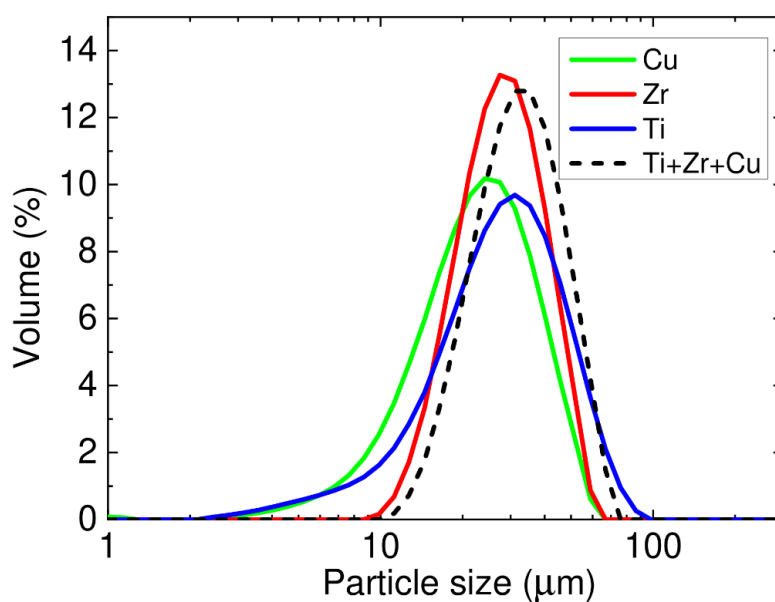
ผงโลหะทั้งสามชนิดได้ถูกนำมาผสมด้วยเทคนิค Tumbler mixing ซึ่งมีการหมุนในแนวแกนทั้งสามแกน โดยใช้เครื่อง Inversina 2L (Bioengineering, Switzerland) ดังแสดงในรูปที่ 23 โดยผสมด้วยอัตราส่วนโดยโมล 58.5:31.5:10 ของโลหะ Ti, Zr และ Cu ตามลำดับ ซึ่งผงโลหะถูกผสมด้วยความเร็ว 12 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ผงโลหะทั้งสามชนิดผสมรวมกันและมีการกระจายตัวของผงที่ดี



รูปที่ 23 เครื่องผสมผงโลหะ

### 3.1.3 การนำผงโลหะไปทดสอบหาขนาดของผงโลหะโดยวิธี PSD - Particle size distribution

ผงโลหะบริสุทธิ์และผงโลหะบริสุทธิ์ที่ถูกผสมแล้ว ถูกนำไปทดสอบหาขนาดของผงโลหะเพื่อตรวจสอบการกระจายตัวของขนาดของผงโลหะและขนาดเฉลี่ยของผงโลหะด้วยวิธี particle size distribution ด้วยเครื่อง Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, United Kingdom) ซึ่งผลการทดสอบพบว่าทั้งผงโลหะบริสุทธิ์ของแต่ละธาตุและผงโลหะที่ถูกผสมมีการกระจายตัวที่ดีและมีขนาดของผงส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 30-50  $\mu\text{m}$  ซึ่งเป็นขนาดผงที่เหมาะสมกับการนำไปขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ ซึ่งผลการตรวจสอบขนาดผงถูกแสดงในรูปที่ 24 นอกจากนี้ ผลการตรวจสอบขนาดของผงโลหะยังยืนยันว่าการผสมผงโลหะเกิดขึ้นอย่างเหมาะสม ผงโลหะไม่เกิดการจับตัวเป็นก้อน



รูปที่ 24 การกระจายตัวของขนาดของผงโลหะTi Zr Cu และผงโลหะที่ถูกผสม (Ti+Zr+Cu)

### 3.2 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ (Additive Manufacturing)

หลังจากผงโลหะได้ถูกนำไปตรวจสอบขนาดและคุณลักษณะของผงโลหะ รวมไปถึงการผสมผงโลหะตามข้อ 3.1 ผงโลหะที่ถูกผสมจะถูกนำมาเข้าสู่กระบวนการขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุโดยใช้เทคนิคการพิมพ์สามมิติด้วยเทคนิค SLM ( Selective Laser Melting ) ด้วยเครื่อง Concept laser 100R และชิ้นงานจะถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานที่อยู่ในช่วง 20-250 J/mm<sup>3</sup> หรือมี scan speed ในช่วง 422-5280 mm/s ซึ่งพารามิเตอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูป ถูกแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการพิมพ์สามมิติ

Sample number	Energy density (J/mm <sup>3</sup> )	Laser power (J/s)	Scan speed (mm/s)	Hatch spacing (mm)	Layer thickness (mm)	Island spacing (mm x mm)
1	20	95	5280	0.03	0.03	5 x 5
2	35	95	3015	0.03	0.03	5 x 5
3	50	95	2110	0.03	0.03	5 x 5

Sample number	Energy density (J/mm <sup>3</sup> )	Laser power (J/s)	Scan speed (mm/s)	Hatch spacing (mm)	Layer thickness (mm)	Island spacing (mm x mm)
4	80	95	1320	0.03	0.03	5 x 5
5	100	95	1055	0.03	0.03	5 x 5
6	110	95	960	0.03	0.03	5 x 5
7	130	95	811	0.03	0.03	5 x 5
8	150	95	700	0.03	0.03	5 x 5
9	175	95	600	0.03	0.03	5 x 5
10	200	95	530	0.05	0.03	5 x 5
11	225	95	470	0.05	0.03	5 x 5
12	250	95	422	0.05	0.03	5 x 5

### 3.3 การทดสอบชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการพิมพ์สามมิติ

#### 3.3.1 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยวิธี Metallography

นำชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปจากหัวข้อที่ 3.2 ขึ้นรูปตัวเรือนแบบเย็น (Cold mounting) สำหรับการขัดหยาบด้วยกระดาษทรายและขัดละเอียดด้วยสารละลายผงเพชรขนาด 9, 3 และ 1  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ และขัดละเอียดสุดท้ายด้วยสารละลาย colloidal silica ขนาด 0.04  $\mu\text{m}$  จากนั้นถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเบื้องต้น

#### 3.3.2 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและส่วนผสมทางเคมีของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค FE-SEM - Field Emission Scanning Electron Microscopy

นำชิ้นงานที่ได้จากการเตรียมจากข้อ 3.3.1 มาศึกษาเพิ่มเติมด้วยการถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM – Field

Emission Scanning Electron Microscope) ด้วยการใช้เครื่อง JSM-7001F schottky emission scanning electron microscope (JEOL, Japan) ในโหมด backscattered electron (BSE) ร่วมกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS – Energy Dispersive X-ray Spectrometer) ของชิ้นงานเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคและส่วนผสมทางเคมีของเฟสที่เกิดขึ้นจากผลของการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยความหนาแน่นพลังงานที่แตกต่างกัน

### 3.3.3 การศึกษาคุณลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD – X-ray Diffraction

นำชิ้นงานที่ได้ทำการเตรียมจากข้อ 3.3.1 มาศึกษาเพิ่มเติมด้วยการจำแนกเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD (Malvern Panalytical Empyrean, Netherlands) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อผ่านชั้นต่างๆของอะตอมหรือโมเลกุลภายในวัสดุแล้วทำการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุม  $2\theta$  ในช่วง  $10 - 90$  องศา เพื่อศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นและเฟสที่เปลี่ยนแปลงไปจากผลของการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยความหนาแน่นพลังงานที่แตกต่างกัน

### 3.3.4 การศึกษาการกระจายตัวทางเคมีของธาตุต่างๆด้วยเทคนิค EPMA – Electron Probe Micro Analysis

นำชิ้นงานที่ได้ ทำการเตรียมจากข้อ 3.3.1 มาศึกษาเพิ่มเติมด้วยการทดสอบหาการกระจายตัวทางเคมีของธาตุต่างๆด้วยเทคนิค EPMA โดยใช้เครื่อง EPMA-8050G (Shimadzu, Japan) เพื่อศึกษาสัดส่วนทางเคมีของชิ้นงานในตำแหน่งต่างๆและการกระจุกตัวของธาตุต่างๆในบางบริเวณ และศึกษาความแตกต่างของการกระจายตัวทางเคมีของการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยความหนาแน่นพลังงานที่แตกต่างกัน

## 3.4 การจำลองทางคอมพิวเตอร์ (Computer simulation)

### 3.4.1 การจำลองการเกิดเฟสและแผนภูมิเฟสด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry)

เพื่อจำลองแผนภูมิเฟสและการเกิดเฟสที่เป็นไปได้ของโลหะผสม Ti-Zr-Cu ที่มีสัดส่วนทางเคมีของธาตุทั้งสามชนิดในงานวิจัยนี้ ในการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อสร้างแผนภูมิเฟสสมดุลของธาตุ Ti-Zr-Cu ด้วยหลักการ CALPHAD ซึ่งถูกนำมาใช้โดยใช้

โปรแกรม ThermoCalC (ThermoCalC, Sweden) โดยได้มีการใช้ฐานข้อมูล TCHEA4 : high entropy alloy v4.0 [71] เพื่อนำมาการคำนวณ ซึ่งผลการคำนวณที่ได้จะถูกนำไปใช้ในการเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่เกิดขึ้นจริง

### 3.4.2 การศึกษาพฤติกรรมของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะด้วยหลักการพลศาสตร์ของไหลเชิงคำนวณ (CFD – Computational Fluid Dynamics)

เพื่อศึกษาพฤติกรรมการหลอมเหลวและการไหลของน้ำโลหะ งานวิจัยนี้จึงจำลองการหลอมเหลวและการไหลของน้ำโลหะ Ti-Zr-Cu ด้วยหลักการพลศาสตร์ของไหลเชิงคำนวณ โดยใช้ข้อมูลของผงโลหะและสัดส่วนทางเคมีของธาตุทั้งสามชนิด เพื่อใช้ประกอบกับการวิเคราะห์ผลการทดลองในด้านพฤติกรรมของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ การกระจายตัวของธาตุผสมและการเย็นตัวของน้ำโลหะเมื่อขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานที่แตกต่างกัน โดยในโมเดลคอมพิวเตอร์ที่นำมาคำนวณจะอ้างอิงจากหลักการการอนุรักษ์ของมวล โมเมนตัม พลังงาน และธาตุต่างๆ เพื่อจำลองการหลอมเหลวและการไหลของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะรวมถึงศึกษาพฤติกรรมของโลหะที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับความร้อน [72] โดยสมการที่ใช้ในการคำนวณ มีดังนี้

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \rho = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \mathbf{Q}_u + \mathbf{g} + \mathbf{F}_{u,surf} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T = -\frac{p \nabla \cdot \mathbf{u}}{\rho c_p} + Q_T \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) Y_i = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_i) \quad (3.4)$$

โดยที่  $\rho$  คือความหนาแน่น  $\mathbf{u}$  คือความเร็ว  $T$  คืออุณหภูมิ  $p$  คือความดัน และ  $Y_i$  คือสัดส่วนโดยมวลของธาตุต่างๆ  $Q_u$  คือสมการโมเมนตัมที่เป็นตัวแทนของแรงหนืดและแรงของ Darcy ซึ่งกำหนดโดย

$$Q_{u,i} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} - \frac{\nu}{K} \left( \frac{(1-f_L)^2}{f_L^3} \right) u_i, \quad \tau_{ij} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot \mathbf{u} \delta_{ij} \quad (3.5)$$



โดยที่  $K$  คือ permeability coefficient  $f_L$  คือ สัดส่วนของของเหลว  $g$  คือ ความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก  $F_{u,surf}$  เป็นตัวแทนของแรงตึงผิวซึ่งประกอบด้วย ผลของ Marangoni และ recoil pressure โดย  $Q_T$  เป็นตัวแทนของการขนส่งทางความร้อนซึ่งประกอบด้วย การนำความร้อนตามกฎของ Fourier การขนส่งเอนทาลปีจากการแพร่ งานที่ทำโดยแรงหนืด ความร้อนแฝงสำหรับการเปลี่ยนเฟส และการแผ่รังสี

$$Q_T = \frac{1}{\rho c_p} \left[ \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \nabla \cdot (\rho \sum h_i Y_i V_i) + \frac{\partial \tau_{ij} u_i}{\partial x_j} - \frac{D \sum \rho Y_i \Delta h_i}{Dt} \right] + \varepsilon \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) |\nabla \phi| \quad (3.6)$$

โดยที่  $V_i$  คือ ความเร็วในการแพร่จากกฎของ Fick และ  $\Delta h_i$  คือ ความร้อนแฝงของธาตุต่างๆ  $|\nabla \phi|$  คือ ฟังก์ชันจากผลของการแผ่รังสี  $\sigma_{SB}$  คือ ค่าคงที่ของ Stefan-Boltzmann และ  $\varepsilon$  คือ สัมประสิทธิ์การแผ่รังสีความร้อน

ส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งและของเหลวถูกคำนวณโดยวิธีการ coupled level-set and volume-of-fluid (CLSVOF) [72] เพื่อรองรับความต้องการของรูปร่างและการอนุรักษ์ปริมาตร level-set function จึงถูกนำมาใช้ซึ่งคือฟังก์ชันระยะทาง ซึ่ง  $F=0$  หมายถึงบริเวณส่วนต่อประสาน  $F>0$  หมายถึงเฟสของแข็งหรือของเหลว  $F<0$  หมายถึงเฟสแก๊ส ดังสมการ

$$\frac{\partial F}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) F = |\nabla F| \frac{dN}{dt} \quad (3.7)$$

โดย  $dN/dt$  คือ พื้นที่ผิวที่ลดลงเนื่องจากการระเหย  $F$  ถูกใช้ในรูปของฟังก์ชัน Heaviside  $\phi$  ( $0 \leq \phi \leq 1$ )  $\rho = (1-\phi)P_G + \phi P_L$  โดย  $P_L$   $P_G$  คือความดันของของเหลวและแก๊ส ตามลำดับ

โค้ดที่ใช้ในการจำลองทางคอมพิวเตอร์ คือ โค้ด TATM-MEX [72] ซึ่งโค้ดดังกล่าวถูกยืนยันสำหรับการทดสอบมาตรฐานต่างๆ เช่น แรงตึงผิวซึ่งเป็นผลจากแรง Marangoni การถ่ายเทความร้อน การระเหย การเดือด การรวมกันของธาตุต่างๆ [72] ขนาดพื้นที่หรือโดเมนสำหรับการคำนวณคือ  $590 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m} \times 470 \mu\text{m}$  และขนาดของกริดคือ  $4 \mu\text{m}$  ซึ่งความละเอียดในการคำนวณเพียงพอในการอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นภายในแอ่ง

น้ำโลหะ ในงานวิจัยนี้ แบบจำลองที่ใช้มีการกำหนดให้ขนาดของผงโลหะและสัดส่วนทางเคมีที่ใช้ในการคำนวณมีขนาดและสัดส่วนทางเคมีเท่ากับการทดลอง เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบผลที่เกิดขึ้นจากการคำนวณและการทดลองที่ได้ โดยทำการคำนวณกับชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  และชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  หรือ scan speed 3,015 และ 1,320 mm/s ตามลำดับ

### 3.5 การทดสอบทางกล

ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 80 และ  $110 \text{ J/mm}^3$  หรือ scan speed 3015 1320 และ 960 mm/s ตามลำดับ ถูกนำมาทดสอบทางกลด้วยเทคนิค Vicker's hardness โดยอ้างอิงการทดสอบตาม ASTM E384 [73] โดยมีการทดสอบชิ้นงานละ 50 จุด เพื่อวิเคราะห์เปรียบเทียบค่าความแข็งของชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างกัน

### 3.6 การวิเคราะห์เปรียบเทียบและสรุปผล

3.6.1 วิเคราะห์เปรียบเทียบความแตกต่างที่เกิดขึ้นในด้านความสามารถในการขึ้นรูปด้วยกระบวนการพิมพ์สามมิติเมื่อถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานและความเร็วของเลเซอร์ที่แตกต่างกัน

3.6.2 วิเคราะห์เปรียบเทียบความแตกต่างที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างจุลภาคและเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อชิ้นงานถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานและความเร็วของเลเซอร์ที่แตกต่างกัน

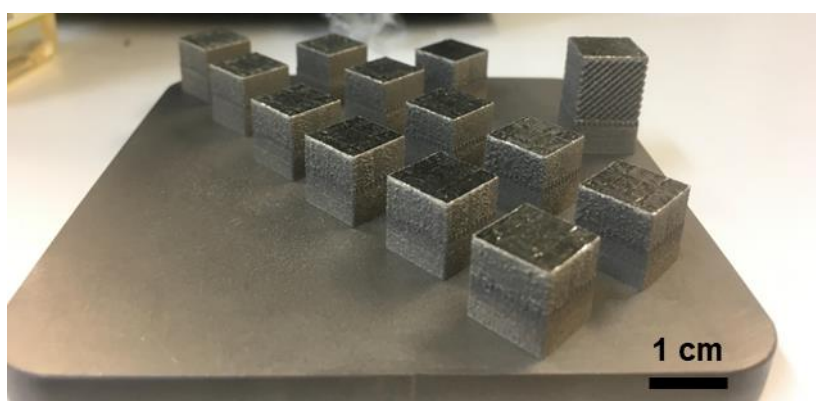
3.6.3 วิเคราะห์เปรียบเทียบความแตกต่างที่เกิดขึ้นในด้านความแข็งของชิ้นงานที่เกิดขึ้นเมื่อชิ้นงานถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานและความเร็วของเลเซอร์ที่แตกต่างกัน

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

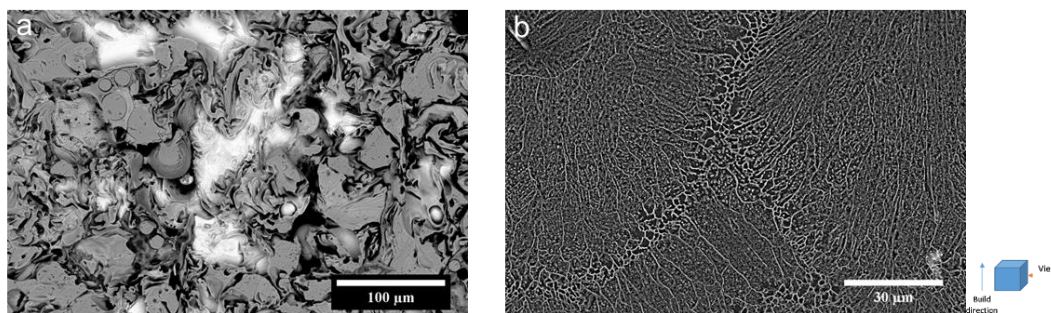
#### 4.1 ผลของของหนาแน่นพลังงานต่อความสามารถในการขึ้นรูป

จากการขึ้นรูปขึ้นงานด้วยความหนาแน่นพลังงานในช่วง 20–250 J/mm<sup>3</sup> พบว่าขึ้นงานสามารถขึ้นรูปได้ดีในภาพรวมตามที่ได้ออกแบบไว้ ดังแสดงในรูปที่ 25



รูปที่ 25 ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ

เมื่อนำชิ้นงานมาศึกษาอย่างละเอียด พบว่าโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม Ti-Zr-Cu ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ ถูกแบ่งออกตามลักษณะจุลภาคอันเนื่องมาจากความร้อนหรือความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ 1. หลอมเหลวไม่สมบูรณ์ 2. หลอมเหลวเกือบจะสมบูรณ์แต่ยังคงมีเฟสของโลหะบริสุทธิ์หลงเหลืออยู่ 3. หลอมเหลวสมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยพบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่า 35 J/mm<sup>3</sup> มีลักษณะของการหลอมเหลวที่ไม่สมบูรณ์อย่างมาก รวมไปถึงการมีผงโลหะหลงเหลือจำนวนมากรวมทั้งมีรูพรุนเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 26(a) และ ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานที่สูงกว่า 110 J/mm<sup>3</sup> มีลักษณะของโครงสร้างจุลภาคไม่ได้แตกต่างกันกับชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm<sup>3</sup> มากนัก ดังแสดงในรูปที่ 26(b) จึงกำหนดขอบเขตการศึกษาของช่วงความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปให้อยู่ในช่วง 35 - 110 J/mm<sup>3</sup>



รูปที่ 26 (a) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่า  $35 \text{ J/mm}^3$  (b) ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานที่สูงกว่า  $110 \text{ J/mm}^3$

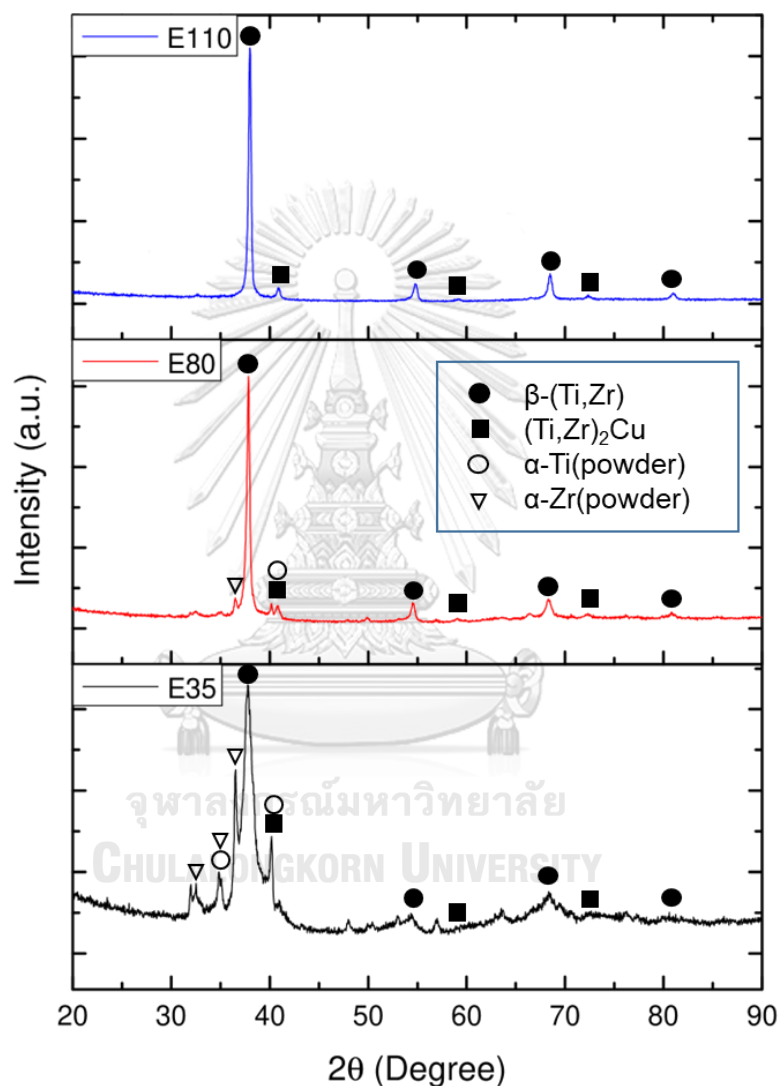
## 4.2 การกำเนิดเฟสและวิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาค

เพื่อศึกษาผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาคและการก่อเกิดของโครงสร้างออสเทนไนต์ งานวิจัยนี้จึงได้ใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) เพื่อศึกษาถึงวิวัฒนาการในการกำเนิดของเฟสต่างๆ รวมไปถึงโครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนแปลงไปเปรียบเทียบกับเฟสที่เกิดขึ้น ซึ่งงานวิจัยนี้จะกำหนดขอบเขตการศึกษากับชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานในช่วง  $35 - 110 \text{ J/mm}^3$  ซึ่งเป็นช่วงของความหนาแน่นพลังงานที่เห็นการเปลี่ยนแปลงของพฤติกรรมการหลอมเหลวอย่างชัดเจน

### 4.2.1 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อเฟสที่เกิดขึ้น

จากการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นจากการขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค X-ray diffraction พบว่าชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  (E110) มีการหลอมเหลวสมบูรณ์และตกผลึกเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  เป็นหลักและเฟส  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเฟสยูเทคติกเกิดขึ้นเล็กน้อย สำหรับชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  (E80) พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นประกอบด้วยเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  และเฟส  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  และยังพบว่ามีเฟสของโลหะบริสุทธิ์ของธาตุ Ti และ Zr ซึ่งเป็นเฟสที่ตรวจพบได้จากผงโลหะ จึงกล่าวได้ว่าการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยความหนาแน่นพลังงานนี้ทำให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวไม่สมบูรณ์ทั้งชิ้น และชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  (E35) ซึ่งเป็นการขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานที่ต่ำที่สุดหรือการขึ้นรูปด้วยการใช้ความเร็วเลเซอร์สูงที่สุด ( $3015 \text{ mm/s}$ ) ใน

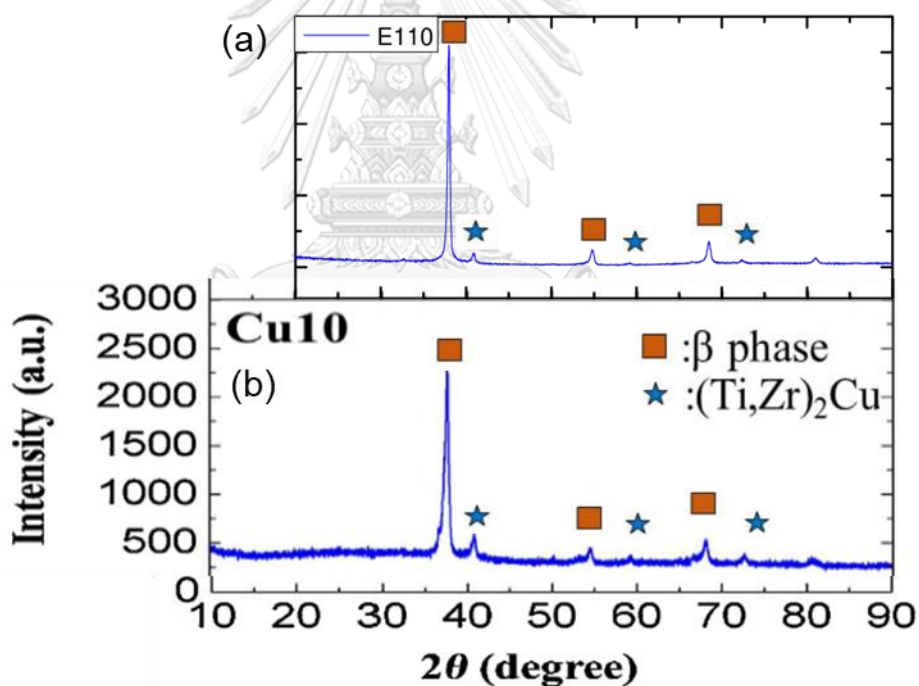
ขอบเขตการศึกษาของงานวิจัยนี้ แสดงให้เห็นถึงเฟสที่เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก ซึ่งประกอบด้วยเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เฟสยูเทคติก  $\beta$ -(Ti,Zr) +  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  และเฟสของโลหะบริสุทธิ์ของโลหะอื่นเนื่องมาจากการหลอมเหลวที่ไม่สมบูรณ์จากผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปที่น้อยเกินไป ดังแสดงในรูปที่ 27



รูปที่ 27 ผลการทดสอบ X-ray diffraction ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35, 80 และ 110 J/mm<sup>3</sup>

พิกของเฟส  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  ที่เกิดขึ้นมีความเข้มข้นลดลงและและพิกของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูป สามารถพบพิกของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ซ้อนทับกับพิกที่มีความเข้มข้นน้อยแต่การกระจายตัวในช่วงกว้าง

ในช่วงมุม  $2\theta$  ที่อยู่ในช่วง 30-40 องศา ดังที่เห็นชัดเจนในชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  ซึ่งลักษณะของพีคที่มีความเข้มข้นน้อยแต่การกระจายตัวในช่วงกว้างดังกล่าวจะพบได้น้อยลงเมื่อเพิ่มความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปให้สูงขึ้นและจะถูกทดแทนด้วยพีคของเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  ที่มีความชัดเจนและแหลมคม ซึ่งพีคที่มีความเข้มข้นน้อยแต่กระจายตัวในช่วงกว้างเป็นลักษณะเฉพาะตัวของโครงสร้างอสัณฐานเมื่อทดสอบด้วยเทคนิค XRD ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าจะพบเฟสอสัณฐานในชิ้นงานที่ขึ้นรูปในช่วงความหนาแน่นพลังงานต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าผลการทดสอบ XRD ของงานวิจัยในอดีตที่ศึกษาโลหะส่วนผสมเดียวกันกับงานวิจัยนี้ ทำการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $166 \text{ J/mm}^3$  มีลักษณะของพีคที่คล้ายคลึงกับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  ของงานวิจัยนี้ ดังแสดงในรูปที่ 28

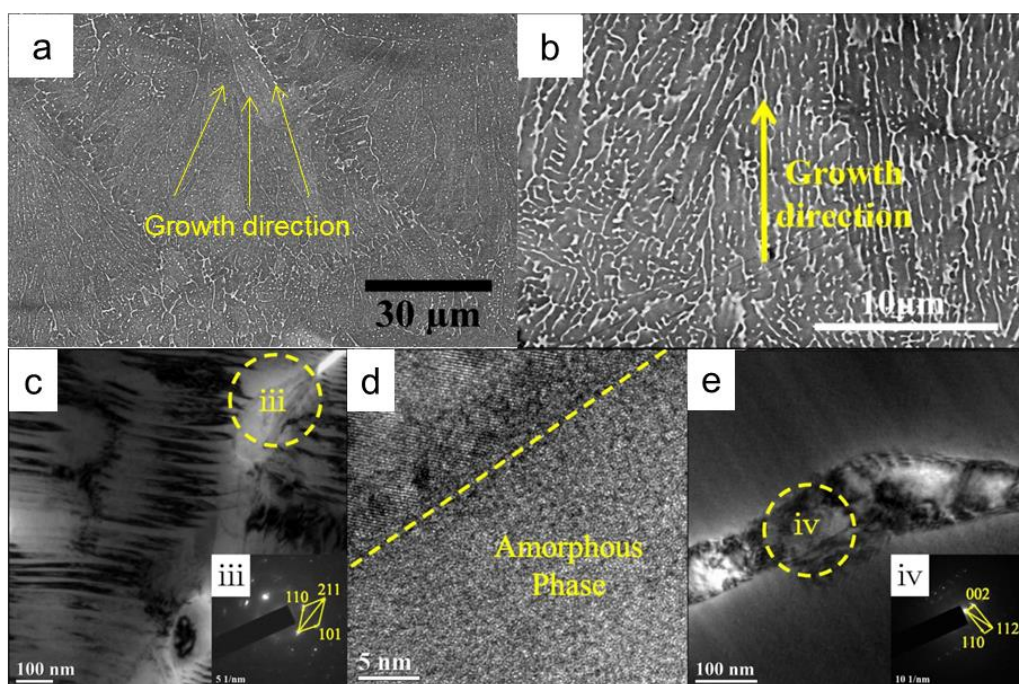


รูปที่ 28 (a) ผลการทดสอบ X-ray diffraction ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  (b) ผลการทดสอบ X-ray diffraction ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $166 \text{ J/mm}^3$  [37]

โครงสร้างอสัณฐานสามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิควิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุขั้นสูงเช่น เทคนิค High resolution Transmitted electron microscopy (HR-



TEM) และ Selected area electron diffraction (SAED) ซึ่งงานวิจัยในอดีตได้มีการทดสอบด้วยเทคนิคเหล่านี้กับโลหะที่มีส่วนผสมเดียวกันกับงานวิจัยนี้และพบว่าโลหะส่วนผสมนี้มีเฟส ออสถุไนต์เกิดขึ้น [37, 55, 74] จากงานวิจัยในอดีต พบว่าการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุของโลหะส่วนผสมนี้มีโอกาสเกิดโครงสร้างออสถุไนต์ได้ ดังแสดงในรูปที่ 29



รูปที่ 29 (a) โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm<sup>3</sup> (b) โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 166 J/mm<sup>3</sup> [37] (c-e) ผลการทดสอบชิ้นงานโลหะผสม Ti-Zr-Cu ด้วยเทคนิค TEM (c) bright-field TEM และ SAED ของโครงสร้างจุลภาค (d) รูป HRTEM ของโครงสร้างออสถุไนต์ (e) bright-field TEM และ SAED ของโครงสร้าง (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu [37]

จากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ทำให้พบว่าการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างกันส่งผลต่อความสามารถในการเกิดเฟสออสถุไนต์ต่างกันอย่างชัดเจน โดยโครงสร้างออสถุไนต์มีแนวโน้มจะเกิดมากขึ้นจากการขึ้นรูปที่ความหนาแน่นพลังงานต่ำ และมีแนวโน้มจะเกิดขึ้นน้อยลงเมื่อเพิ่มความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูป

เพราะฉะนั้นเฟส อสัณฐานปริมาณเล็กน้อยจึงเกิดขึ้นจากปรากฏการณ์ที่เกิดพิคที่มีความเข้มข้นต่ำกระจายตัวเป็นช่วงกว้างจากการทดสอบ XRD ดังแสดงในรูปที่ 27

ผลของพารามิเตอร์การพิมพ์หรือความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปทำให้โลหะผสมที่มีส่วนผสมทางเคมีเดียวกันมีเส้นทางการเย็นตัวแตกต่างกัน ทำให้โครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาของเฟสเมื่อเย็นตัวลงมีความแตกต่างกันและมีโอกาสเกิดการเปื่อยเบนไปจากสมดุล อย่างไรก็ตามการเปื่อยเบนจากสมดุลนี้ส่งผลให้เกิดโครงสร้างบางชนิดที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมซึ่งอาจเกิดได้เพียงบางเส้นทางของการเย็นตัว เพื่อศึกษาวิวัฒนาการของเฟสที่เกิดขึ้น จึงมีความสำคัญอย่างมากในการเข้าใจพฤติกรรมการเย็นตัวของโลหะจากผลของพารามิเตอร์การพิมพ์ [75] พารามิเตอร์การพิมพ์หลักสำหรับการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุได้แก่ กำลังของเลเซอร์ (P) ความเร็วในการเคลื่อนที่ของเลเซอร์ (v) ระยะห่างของลำเลเซอร์ในการยิงแต่ละเส้นและความหนาของชั้นหลอมเหลว เพราะฉะนั้นการใช้พารามิเตอร์จึงควรเป็นไปอย่างเหมาะสมเพื่อให้ผงโลหะได้รับพลังงานเพียงพอเพื่อหลอมเหลวและเพื่อให้สามารถขึ้นรูปขึ้นงานได้ตามต้องการ พร้อมทั้งเกิดเฟสที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน

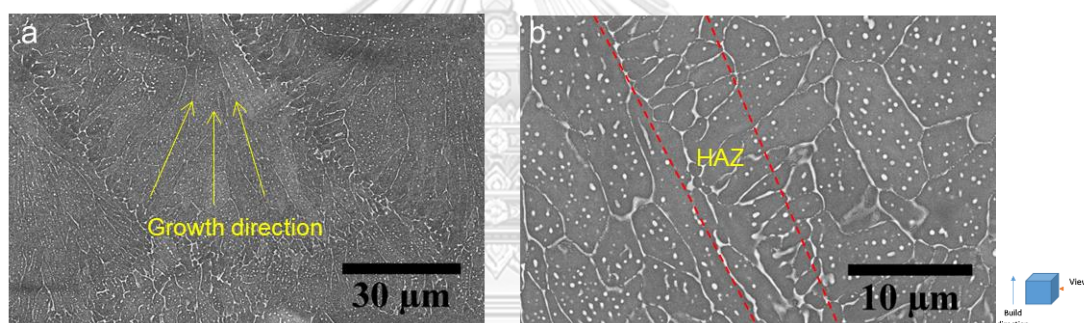
#### 4.2.2 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาค

ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 80 และ 110 J/mm<sup>3</sup> (ขึ้นรูปด้วยความเร็วเลเซอร์ 3015, 1320 และ 960 mm/s ตามลำดับ) ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) ซึ่งโครงสร้างจุลภาคถูกแสดงในรูปที่ 30-34 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของเกรนภายในแอ่งน้ำโลหะที่มีการแข็งตัวภายในชิ้นงาน

ชิ้นงานถูกขึ้นรูปโดยหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์และมีการกระจายตัวของธาตุผสมทั้งสามชนิดอย่างดีที่การขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm<sup>3</sup> ด้วยลักษณะของแอ่งน้ำโลหะที่แคบและลึก แอ่งน้ำโลหะเกิดการแข็งตัวจากบริเวณขอบเข้ามายังกึ่งกลาง ซึ่งสามารถแสดงให้เห็นได้จากรูปถ่ายดังที่แสดงในรูปที่ 30(a) ซึ่งโครงสร้างจุลภาคโดยทั่วไปที่ตรวจสอบพบถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และเฟสยูเทคติก  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu โดยบริเวณกึ่งกลางของแอ่งน้ำโลหะ พบว่าเฟส  $\beta$ -

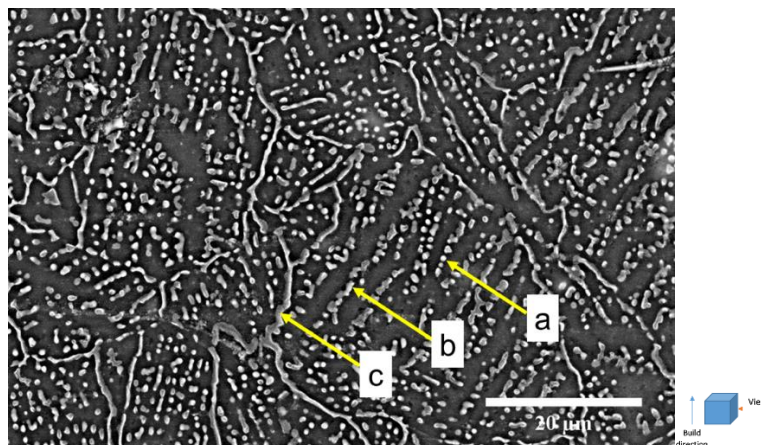


(Ti,Zr) จะมีความหยาบและความเป็นคอสมันน้อยกว่าบริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะ เนื่องจากระบบมีเวลาในการเย็นตัวเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ยังมีทิศทางการเติบโตอย่างชัดเจนจากขอบเข้าสู่กึ่งกลางของแอ่งน้ำโลหะตามลูกศรสีเหลืองในรูปที่ 30(a) เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) จะเกิดนิวเคลียสในบริเวณบนสุดของของชั้นโลหะก่อนหน้า (ขอบของแอ่งน้ำโลหะอ้างอิง) และเติบโตตามทิศทางการเย็นตัวจากขอบเข้าสู่กึ่งกลางของแอ่งน้ำโลหะเกิดเป็นเกรนลักษณะคอสมัน นอกจากนี้ยังพบว่าบริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะที่มีการซ้อนทับกันกับแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง (Heat affected zone - HAZ) เกิดเกรนที่มีลักษณะกลมและละเอียดกว่าบริเวณกลางแอ่งน้ำโลหะเนื่องจากการหลอมเหลวใหม่และตกผลึกใหม่เมื่อได้รับผลจากความร้อนของแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง ซึ่งแสดงในรูปที่ 30(b)



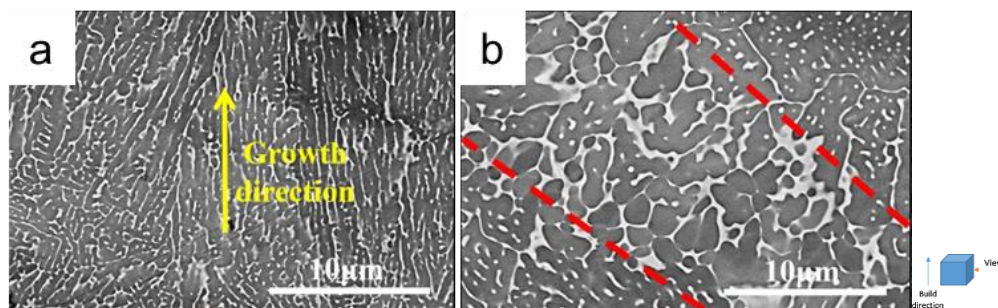
รูปที่ 30 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  (a) โครงสร้างจุลภาคแสดงแอ่งน้ำโลหะและทิศทางการโตของเกรน (b) บริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะที่มีการซ้อนทับกันกับแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง (Heat affected zone)

เฟสยูเทคติกที่มีโครงสร้างแบบ  $\beta$ -(Ti,Zr) +  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  ถูกตรวจพบปริมาณเล็กน้อยจากเทคนิค XRD ประกอบด้วยสัณฐานวิทยา 3 ลักษณะ ได้แก่ 1.ทรงกลม 2. ทรงกลมที่มีการยึดออก 3. ร่วงแห ดังแสดงในรูปที่ 31 ซึ่งสัณฐานวิทยาเหล่านี้สามารถพบโดยทั่วไปทั่วทั้งชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$



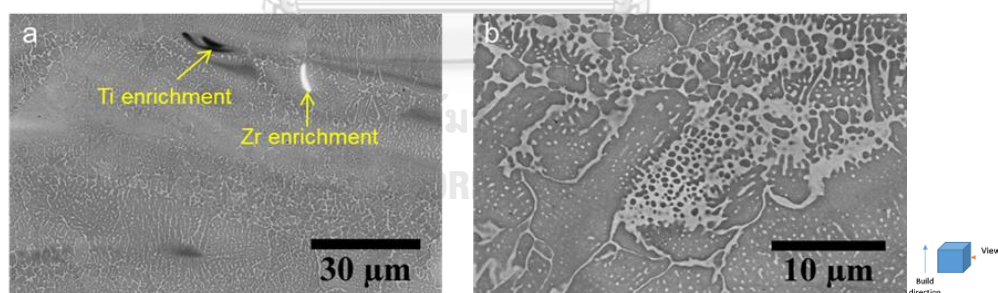
**รูปที่ 31** สัณฐานวิทยาของโครงสร้างยูเทคติก (a) ทรงกลม (b) ทรงกลมที่มีการยืดออก (c) ร่องแห

เฟสยูเทคติกมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอเป็นลักษณะร่องแหในบริเวณขอบของเกรน  $\beta$ -(Ti,Zr) แต่เนื่องด้วยการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุจะมีการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว น้ำโลหะที่ยังไม่ได้แข็งตัวหลังจากที่เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) โตขึ้น ไม่สามารถไหลไปรวมกันเป็นร่องแหบริเวณขอบเกรนเนื่องจากถูกเกรน  $\beta$ -(Ti,Zr) ที่แข็งตัวแล้ว ปิดทิศทางไม่ให้น้ำโลหะสามารถไหลไปได้ ทำให้น้ำโลหะที่แข็งตัวสุดท้ายนี้ติดอยู่ภายในเกรนและแข็งตัวเป็นรูปร่างทรงกลมและทรงกลมที่มีการยืด ซึ่งเฟสยูเทคติกที่มีลักษณะทรงกลมเกิดจากเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ที่แข็งตัวปิดล้อมจนน้ำโลหะที่ยังไม่แข็งตัวไม่สามารถไหลได้ ส่วนเฟสยูเทคติกที่มีลักษณะทรงกลมที่มีการยืดออกเกิดจากเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ที่แข็งตัวแต่ยังคงมีพื้นที่เล็กน้อยให้น้ำโลหะยังคงไหลได้บ้าง ซึ่งโครงสร้างของเฟสยูเทคติกทั้งสามชนิดดังกล่าวสามารถพบได้ใน [37, 55] เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ในงานวิจัยก่อนหน้ายังแสดงให้เห็นถึง โครงสร้างจุลภาคของระบบโลหะ Ti-Zr-Cu ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้าง  $\beta$ -(Ti,Zr) และโครงสร้างยูเทคติก เนื่องจากเกิดการแข็งตัวอย่างรวดเร็วเช่นเดียวกันกับงานวิจัยนี้ ดังแสดงในรูปที่ 32 โดยรูปที่ 32(a) แสดงให้เห็นถึงทิศทางการโตของเกรนจากขอบของแอ่งน้ำโลหะไปยังกึ่งกลางเช่นเดียวกับงานวิจัยนี้ ส่วนรูปที่ 32(b) แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างจุลภาคแสดงบริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะที่มีการซ้อนทับกันกับแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง (HAZ) สัณฐานวิทยาทรงกลม ทรงกลมที่มีการยืดออกและร่องแห เช่นเดียวกับงานวิจัยนี้



**รูปที่ 32** โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยพลังงาน  $166 \text{ J/mm}^3$  (a) โครงสร้างจุลภาคแสดงทิศทางการโตของเกรนภายในแอ่งน้ำโลหะ (b) โครงสร้างจุลภาคแสดงบริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะที่มีการซ้อนทับกันกับแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง (HAZ) [37]

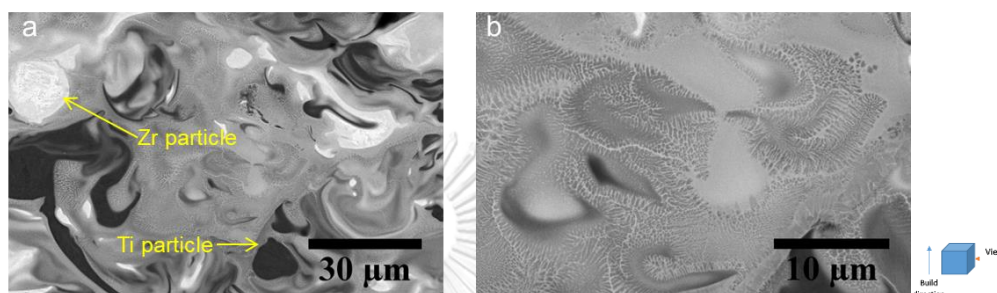
ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  พบว่ามีบางพื้นที่ที่เกิดการหลอมเหลวของผงโลหะเพียงบางส่วนทำให้มีบริเวณที่มีธาตุ Ti และ Zr เข้มข้นสูง (Ti-enrichment และ Zr-enrichment) ดังที่แสดงในรูปที่ 33(a) และพบว่าโครงสร้างยูเทคติกรวมตัวกันอย่างหนาแน่นมากขึ้นเนื่องจากมีเกรนขนาดเล็ก ส่งผลให้น้ำโลหะที่เย็นตัวสุดท้ายสามารถไหลมารวมกันได้ง่ายขึ้นและมีขนาดของรูปร่างใหญ่ขึ้น ดังที่แสดงในรูปที่ 33(b) นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตได้ว่าชิ้นงานนี้ไม่มีลักษณะของแอ่งน้ำโลหะที่ชัดเจนอีกด้วย



**รูปที่ 33** ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$

ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  ซึ่งเป็นความหนาแน่นพลังงานที่ต่ำที่สุดที่ใช้ขึ้นรูปในขอบเขตงานวิจัยนี้ พบว่าโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นภายในชิ้นงานประกอบด้วย ผงโลหะที่ไม่เกิดการหลอมเหลว ผงโลหะที่เสียรูปร่างกลมจากการหลอมเหลวบางส่วน และบริเวณที่เกิดการหลอมเหลว ดังแสดงในรูปที่ 34(a) ซึ่งการหลอมเหลวที่ไม่สมบูรณ์นี้เป็นผลมาจากโลหะที่นำมาทำการขึ้นรูปมีจุดหลอมเหลวสูงจึงทำให้ระบบโลหะนี้ต้องการพลังงานเพิ่มเติมเพื่อให้เกิดการ

หลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ [76] และเนื่องจาก Ti และ Zr บางส่วนไม่เกิดการหลอมเหลว หรือหลอมเหลวเพียงเล็กน้อย ทำให้บริเวณที่ธาตุทั้งสามเกิดการหลอมเหลวจะมีความเข้มข้นของธาตุ Cu สูงขึ้น ส่งผลให้พบเฟสที่มีสัดส่วนของ Cu สูงเช่น เฟสยู-เทคติก ปริมาณมากในบริเวณที่มีการหลอมเหลว ทำให้ร่างแหของเฟสยูเทคติกเกิดการรวมตัวกันเป็นพื้นที่ขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 34(b)



รูปที่ 34 ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm<sup>3</sup>

วิวัฒนาการทางโครงสร้างที่ชัดเจนนี้เป็นผลมาจากความหนาแน่นพลังงานหรือความเร็วของลำเลเซอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูปซึ่งก่อให้เกิดแรงขับเคลื่อนให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆภายในแอ่งน้ำโลหะ น้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะเกิดนิวเคลียสและเติบโตแบบมีทิศทางชัดเจนจากขอบเข้าสู่กึ่งกลางแอ่งน้ำโลหะตามทิศทางการเย็นตัว นิวเคลียสเกิดขึ้นบริเวณขอบและเกิดเป็นเฟสของแข็งโตเข้าไปใน supercooled liquid ด้วยลักษณะแบบคอลัมน์ เมื่อน้ำโลหะเย็นตัวลงจนเฟสโลหะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ liquidus เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ซึ่งเป็นเฟสของแข็งแรกของระบบจะเกิดขึ้นในรูปแบบของสารละลายของแข็งด้วยสัดส่วนต่างๆ และน้ำโลหะที่เหลืออยู่จะเย็นตัวลงเป็นโครงสร้างยูเทคติก นอกจากนี้ ของเหลวสุดท้ายที่เกิดขึ้นจะเกิดการแข็งตัวที่อุณหภูมิยูเทคติก จะแข็งตัวเป็นโครงสร้างยูเทคติกที่มีโครงสร้าง  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu ซึ่งส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นร่างแหที่บริเวณขอบเกรน ของเหลวสุดท้ายนี้จะมีความเข้มข้นของโลหะตัวถูกละลายมากด้วยการเกิด solute partitioning เนื่องจากอะตอมของตัวถูกละลายเช่น Cu ถูกผลักออกจากเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เข้าสู่เฟสของเหลวในขณะที่เกิดการเย็นตัว นอกจากนี้ ของเหลวสุดท้ายบางส่วนถูกกักขังไว้ในเกรนไม่สามารถไหลมารวมกันบริเวณขอบเกรนจึงเกิดการแข็งตัวเป็นลักษณะทรงกลมและทรงกลมแบบมีการยึดออกอยู่ภายใน



เกรน จากงานวิจัยในอดีต Xuehao Gao และคณะ [55] ได้ทำการเสนอสมมติฐานว่า เฟสอสัณฐานสามารถเกิดขึ้นได้ในขั้นตอนนี้เนื่องจากการเย็นที่รวดเร็วส่งผลต่อการยับยั้งการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของนิวเคลียส น้ำโลหะสุดท้ายหลังจากเกิดเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เสรีจลน์ สามารถแข็งตัวเป็นเฟสอสัณฐาน ณ อุณหภูมิการเกิดแก้ว (glass transition temperature) จากการลดลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็วหรือมีอัตราการเย็นตัวสูง นอกจากอัตราการเย็นตัวแล้วน้ำโลหะสุดท้ายนี้ยังมีสัดส่วนของธาตุ Zr และ Cu สูงกว่าสัดส่วนเริ่มต้น ซึ่งทำให้ glass forming ability ของระบบมีค่าสูงขึ้น [77] จึงอาจกล่าวได้ว่าในงานวิจัยนี้ ของเหลวสุดท้ายที่หลงเหลืออยู่ หลังจากที่เกิดเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เสรีจลน์ จะเกิดการแข็งตัวที่อุณหภูมิ glass transition ซึ่งใกล้เคียงกับอุณหภูมิยูเทคติกและแข็งตัวเป็นโครงสร้างอสัณฐานแทนที่การเกิดโครงสร้างยูเทคติก  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu อันเนื่องมาจากการเย็นตัวอย่างรวดเร็วประกอบกับการเพิ่มขึ้นของ glass forming ability ของระบบจากการเพิ่มขึ้นของอะตอมตัวถูกละลายในน้ำโลหะที่ยังไม่เกิดการแข็งตัว

องค์ประกอบทางเคมีของธาตุในเฟสต่างๆสามารถตรวจพบได้โดยเทคนิค Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับองค์ประกอบทางเคมีของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และยูเทคติก ที่มีการรายงานในวิจัยอื่นๆ [37, 55, 77] ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของเฟสต่างๆทั้งในงานวิจัยนี้และงานวิจัยอื่นๆถูกแสดงในตารางที่ 4 ตารางที่ 5 และตารางที่ 6

โดยตารางที่ 4 แสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบทางเคมีของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เมื่อขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆซึ่งพบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm<sup>3</sup> มีองค์ประกอบทางเคมีของแต่ละธาตุของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) มีค่าเฉลี่ยของธาตุ Ti Zr และ Cu ใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ผู้วิจัยตั้งใจผสม และมีส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานค่อนข้างน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบทางเคมีของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) มีค่าใกล้เคียงกันในทุกพื้นที่เนื่องจากชิ้นงานได้รับพลังงานที่มากเพียงพอในเวลา ที่นานเพียงพอทำให้เกิดการผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันที่มีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกันได้ดี นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของ Cu มีค่าน้อยกว่าปริมาณที่ทำการผสมเล็กน้อย เนื่องจากอะตอม Cu ถูกผลักออกจากเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เข้าสู่เฟสของเหลวในขณะที่เกิด

การเย็นตัวและจากแผนภูมิสมดุลเฟส Ti-Zr-Cu เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) สามารถละลายธาตุ Cu ได้เพียง 5% [55] ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  มีค่าใกล้เคียงกับองค์ประกอบทางเคมีของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ของงานวิจัยก่อนหน้า ที่มีการขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 166 และ  $333 \text{ J/mm}^3$  ตามลำดับ นอกจากนี้ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ  $80 \text{ J/mm}^3$  พบว่าอัตราส่วนของธาตุ Ti และ Zr ในเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) มีการเบี่ยงเบนออกจากส่วนผสมเริ่มต้นและค่าเฉลี่ยของสัดส่วนทางเคมีในกรณี E110 อย่างมาก ทั้งในแง่ของส่วนผสมเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่สูงกว่าด้วย อันน่าจะเป็นผลจากความไม่สม่ำเสมอของส่วนผสมทางเคมีภายในน้ำโลหะก่อนจะเกิดการแข็งตัว

ตารางที่ 4 องค์ประกอบทางเคมีของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr)

ความหนาแน่นพลังงาน ที่ใช้ในการขึ้นรูป ( $\text{J/mm}^3$ )	สัดส่วนทางเคมี(%โดยอะตอม)			อ้างอิง
	Ti	Zr	Cu	
35	$63.56 \pm 12.17$	$29.46 \pm 12.51$	$7.01 \pm 1.78$	งานวิจัยนี้
80	$59.93 \pm 12.08$	$32.02 \pm 11.77$	$8.06 \pm 1.90$	งานวิจัยนี้
110	$58.52 \pm 1.88$	$31.98 \pm 1.66$	$9.48 \pm 1.18$	งานวิจัยนี้
166	$57.80 \pm 0.30$	$34.20 \pm 0.30$	$8.00 \pm 0.01$	Gao และคณะ [37]
333	$64.40 \pm 2.30$	$27.40 \pm 1.20$	$8.20 \pm 0.60$	Gao และคณะ [55]

ส่วนตารางที่ 5 แสดงให้เห็นชัดเจนว่าเฟสยูเทคติกซึ่งเกิดจากของเหลวสุดท้ายในการเย็นตัวด้วยการมีปริมาณของ Cu เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจาก Cu ถูกผลักออกจากเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เข้าสู่เฟสของเหลวในขณะที่เกิดการเย็นตัวทำให้ปริมาณของ Cu เพิ่มขึ้นในทุกเงื่อนไขความหนาแน่นพลังงาน นอกจากนี้ยังพบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  อัตราส่วนของธาตุ Ti และ Zr มีความแปรปรวนทางสัดส่วนทางเคมีอย่างมากเนื่องจากชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานนี้มีการผสมกันระหว่างการหลอมเหลวที่ไม่ดีพอเนื่องจากพลังงานที่ได้รับน้อยเกินไปหรือมีเวลาในการผสมกันน้อยเกินไป ส่งผลให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของ

ส่วนผสมทางเคมีภายในน้ำโลหะก่อนจะเกิดการแข็งตัวและเกิดเป็นเฟสยูเทคติกที่มีส่วนผสมแตกต่างกันที่มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสูง ส่วนชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 และ 110 J/mm<sup>3</sup> พบว่าองค์ประกอบทางเคมีแต่ละธาตุของเฟสยูเทคติก มีความแปรปรวนน้อยกว่าเนื่องจากชิ้นงานได้รับพลังงานที่มากเพียงพอในเวลาที่ยาวนานเพียงพอทำให้เกิดการผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันที่มีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกันได้ดี

ตารางที่ 5 องค์ประกอบทางเคมีของเฟสยูเทคติก  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu

ความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูป (J/mm <sup>3</sup> )	สัดส่วนทางเคมี(%โดยอะตอม)			อ้างอิง
	Ti	Zr	Cu	
35	44.39 $\pm$ 14.71	27.16 $\pm$ 14.59	28.44 $\pm$ 6.67	งานวิจัยนี้
80	44.71 $\pm$ 5.83	25.80 $\pm$ 4.19	29.50 $\pm$ 7.80	งานวิจัยนี้
110	39.42 $\pm$ 5.59	32.47 $\pm$ 4.95	28.10 $\pm$ 6.76	งานวิจัยนี้
333	35.80 $\pm$ 2.70	32.80 $\pm$ 1.40	31.40 $\pm$ 0.18	Gao และคณะ [55]

จากที่กล่าวไปข้างต้น ผลการตรวจสอบสัดส่วนทางเคมีของแต่ละเฟสสอดคล้องกับผลการทดสอบ XRD ในรูปที่ 27 ที่พบว่าเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เป็นโครงสร้างหลักของระบบโลหะนี้ เฟสยูเทคติกส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นร่างแหที่เกิดขึ้นจากการไหลของของไหลภายในแอ่งน้ำโลหะในขณะที่เกิดการโตของเกรน จากการเพิ่มขึ้นของความร้อนจากการเพิ่มความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูป ส่งผลให้ผงโลหะที่มีจุดหลอมเหลวสูงสามารถหลอมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้

จากการศึกษาของ Gao และคณะ [37, 55] ที่ทำการศึกษาโลหะที่มีส่วนผสมเดียวกันกับงานวิจัยนี้ โดยในแง่ของการเกิดเฟสสัณฐานที่ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 166 และ 333 J/mm<sup>3</sup> ซึ่งเป็นช่วงพลังงานที่สูงกว่าความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในงานวิจัยนี้ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มีมุม  $2\theta$  ที่อยู่ในช่วง 10-90 องศา ถูกแสดงในรูปที่ 28 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนมีลักษณะคล้ายคลึงกันกับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่น

พลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  ของงานวิจัยนี้ ในแง่ของการเกิดโครงสร้างอสัณฐานพบว่า โครงสร้างอสัณฐานสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค TEM และ SAED ดังแสดงในรูปที่ 29 ซึ่งโครงสร้างอสัณฐานตรวจพบว่าอยู่บริเวณช่องว่างระหว่างเดนไดรต์ของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกันกับโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  ของงานวิจัยนี้ และจากผลของ EDS พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของเฟสอสัณฐาน มีสัดส่วนทางเคมีของทั้งสามธาตุใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 6 ซึ่งพบว่า สัดส่วนของธาตุ Ti, Zr และ Cu มีสัดส่วนโดยอะตอม 1:1:1 โดยประมาณ ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของเฟสอสัณฐานมีค่าใกล้เคียงกับองค์ประกอบทางเคมีของเฟสยูเทคติก  $\beta$ -(Ti,Zr) +  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  จึงสันนิษฐานได้ว่าโครงสร้างอสัณฐานและยูเทคติก เกิดขึ้นที่บริเวณช่องว่างระหว่างเดนไดรต์ของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เช่นเดียวกัน

ตารางที่ 6 องค์ประกอบทางเคมีของเฟสอสัณฐาน

ความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูป ( $\text{J/mm}^3$ )	สัดส่วนทางเคมี(%โดยอะตอม)			อ้างอิง
	Ti	Zr	Cu	
166	$31.10 \pm 0.10$	$39.30 \pm 0.32$	$29.60 \pm 0.39$	Gao และคณะ [37]
333	$34.70 \pm 0.30$	$35.50 \pm 1.60$	$29.80 \pm 0.78$	Gao และคณะ [55]

#### 4.3 ความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคและสัดส่วนทางเคมี

ความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคสามารถประเมินได้โดยความไม่สม่ำเสมอทางสัดส่วนทางเคมีเนื่องจากสัดส่วนทางเคมีเปลี่ยนไปอาจส่งผลให้โครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย ซึ่งการกระจายตัวทางเคมีของชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปที่ความหนาแน่นพลังงานต่างๆ ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค electron probe micro analysis (EPMA) ซึ่งเทคนิคนี้สามารถวัดการกระจายตัวทางเคมีของธาตุต่างๆ ได้ โดยจะถูกวิเคราะห์จากลำอิเล็กตรอนที่กระทบกับผิวชิ้นงานเพื่อทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับชิ้นงาน จากนั้นชิ้นงานจะปลดปล่อยสัญญาณ x-ray ออกมาซึ่งจะมีค่าความยาวคลื่นลักษณะเฉพาะ (characteristic x-rays wavelength) ที่แตกต่างกันตามธาตุองค์ประกอบ หลังจากนั้นจะมีการใช้สัญญาณดังกล่าวร่วมกับเทคนิค WDS –

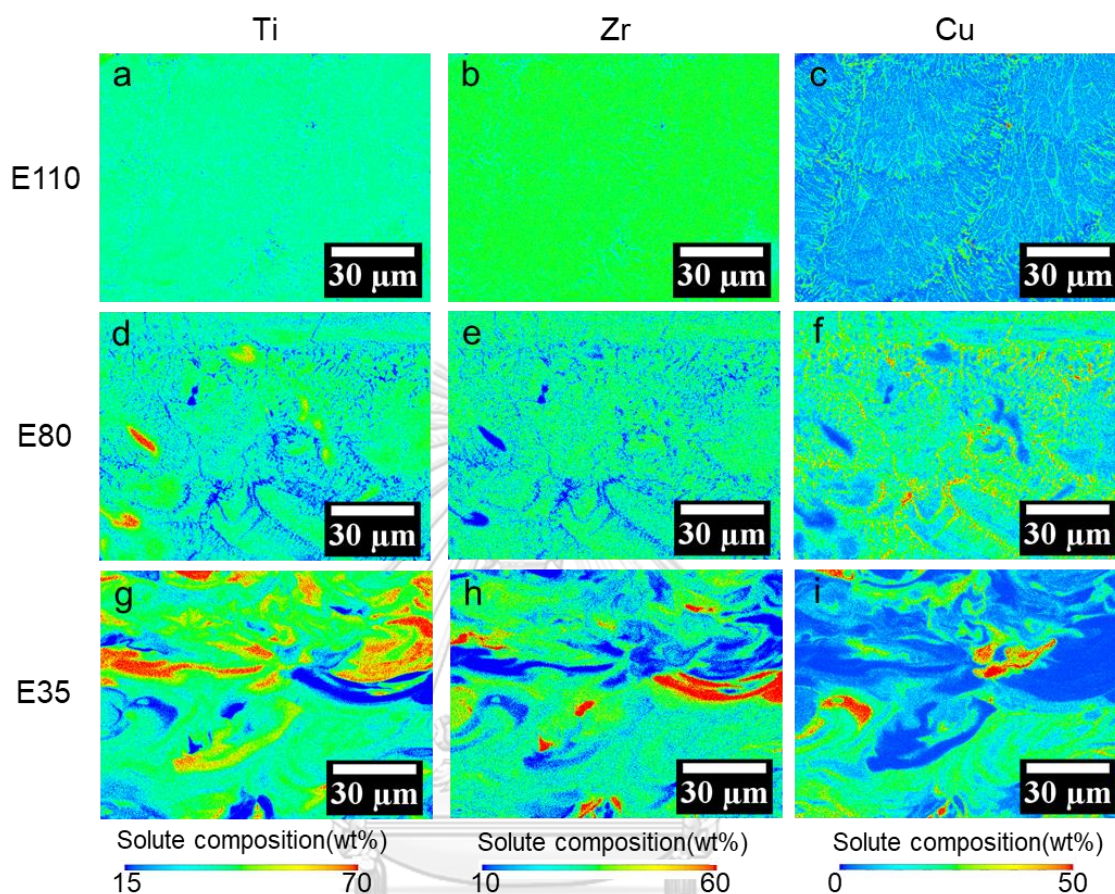


wavelength dispersive spectrometry เพื่อตรวจจับสัญญาณลักษณะเฉพาะ (characteristic x-ray) เพื่อใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงาน สัญญาณที่เกิดขึ้นสามารถนำมาใช้เป็นข้อมูลในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในระดับจุลภาคและการทำแผนที่องค์ประกอบทางเคมี (compositional mapping หรือ x-ray mapping) ได้ ซึ่งเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณได้ละเอียดมากกว่าเทคนิค EDS สามารถวิเคราะห์ปริมาณของธาตุได้ละเอียดมากกว่า ดังนั้นเทคนิค EPMA จึงถูกนำมาใช้เพื่อวิเคราะห์การกระจายตัวทางเคมีของธาตุต่างๆในชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆด้วยการทำแผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุต่างๆ

ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  พบว่าธาตุ Ti และ Zr มีการกระจายตัวสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นที่ที่ทำการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 35(a) และ (b) ธาตุ Cu กระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอแต่มีปริมาณมากกว่าตามแนวขอบเกรน ดังแสดงในรูปที่ 35(c) ผงโลหะแต่ละชนิดเกิดการหลอมเหลวเกิดเป็นโลหะผสม (alloy) ด้วยการกระจายตัวของอะตอมที่ดี เนื่องด้วยพฤติกรรมของการเย็นตัว อะตอมของ Cu บางส่วนถูกผลักออกจากสารละลายของเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  เข้าไปในเฟสของเหลวในขณะที่เกิดการโตของเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  ซึ่งจะแข็งตัวเป็นเฟสยูเทคติกลักษณะร่างแหบริเวณขอบเกรนซึ่งมีความเข้มข้นของ Cu สูง ดังแสดงในรูปที่ 35(c) ซึ่งร่างแหดังกล่าวนี้ถูกตรวจสอบว่ามีส่วนผสมยูเทคติกตามตารางที่ 5 จากหลักฐานดังกล่าวยังสอดคล้องกับผลจากการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนดังรูปที่ 30 ผลการทดสอบ EPMA ดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของอะตอมโลหะที่ดีสอดคล้องกันกับเงื่อนไขการเย็นตัวของชิ้นงาน เนื่องจากระบบได้รับพลังงานที่สูงเพียงพอสำหรับการหลอมเหลว

ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  พบว่าธาตุ Ti และ Zr มีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นที่เหมือนในชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  ดังแสดงในรูปที่ 35 (d) และ (e) พบบริเวณที่มีความเข้มข้นของ Ti สูง ส่วนธาตุ Cu เริ่มรวมตัวกันในบางบริเวณและมีความเข้มข้นสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 35 (f) ซึ่งพบว่าบริเวณที่ Ti และ Zr ความเข้มข้นต่ำ Cu จะมีความเข้มข้นสูง โดยโลหะเกือบจะหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ด้วยการหลงเหลือบริเวณที่มีความเข้มข้นของ Ti สูงเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการลดลงของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูป Ti และ Zr ที่

ถูกหลอมเหลวมีการกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณที่ทำการทดสอบ แต่ Cu มีพฤติกรรมในการรวมตัวกันบริเวณขอบเกรนเป็นลักษณะร่างแหที่มีขนาดใหญ่ขึ้น



รูปที่ 35 แผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ที่ได้จากเทคนิค EPMA (a-c) แผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm<sup>3</sup> ตามลำดับ (d-f) แผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 J/mm<sup>3</sup> ตามลำดับ (g-i) แผนที่องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm<sup>3</sup> ตามลำดับ

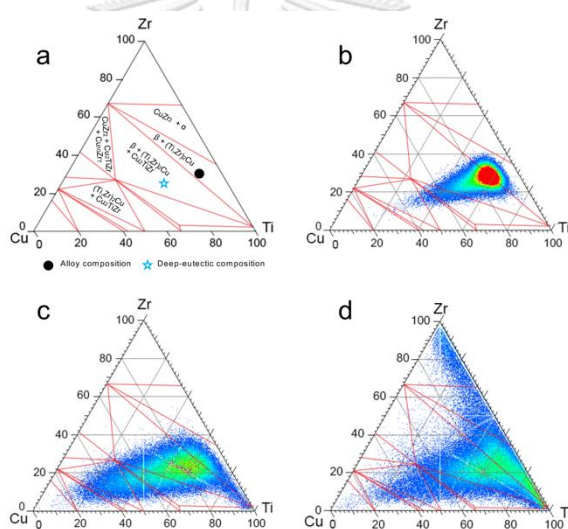
สำหรับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm<sup>3</sup> พบว่าทั้ง Ti Zr และ Cu ต่างก็แสดงพฤติกรรมกระจายตัวทางเคมีไม่สม่ำเสมอ สำหรับ Ti มีการไล่ระดับของความเข้มข้นของธาตุจากสูงที่สุดไปยังต่ำที่สุด ไหลระดับจากความเข้มข้นสูงกว่าหรือเท่ากับ 70%wt (สีแดง) ไปยังความเข้มข้นต่ำกว่าหรือเท่ากับ 15% (สีน้ำเงิน) ดังแสดงในรูปที่ 35(g) Zr มีการไล่ระดับของความเข้มข้นของธาตุจากสูงที่สุดไปยังต่ำที่สุด ไล่

ระดับจากความเข้มข้นสูงกว่าหรือเท่ากับ 60%wt (สีแดง) ไปยังความเข้มข้นต่ำกว่าหรือเท่ากับ 10% (สีน้ำเงิน) ดังแสดงในรูปที่ 35(h) ส่วน Cu มีการไล่ระดับของความเข้มข้นของธาตุจากสูงที่สุดไปยังต่ำที่ 0 สุดเช่นกัน โดยไล่ระดับจากความเข้มข้นสูงกว่าหรือเท่ากับ 50%wt (สีแดง) ไปยังความเข้มข้น 0% (สีน้ำเงิน) หรือหมายถึงการที่ไม่มี Cu อยู่ในบริเวณนั้นเลย ดังแสดงในรูปที่ 35(i) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การไล่ระดับของความเข้มข้นของธาตุ Ti และ Zr จากสูงที่สุดไปยังต่ำที่สุด สอดคล้องกับผลการทดสอบ EDS ในตารางที่ 4 และ 5 ที่แสดงให้เห็นว่าธาตุ Ti และ Zr มีส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่มีค่าสูงกับทั้งเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และ  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  นอกจากนี้ยังพบบางบริเวณที่มี Ti เข้มข้นมากกว่าหรือเท่ากับ 70%wt Zr เข้มข้นน้อยกว่าหรือเท่ากับ 10%wt Cu เข้มข้น 0%wt และบางบริเวณที่มี Ti เข้มข้นน้อยกว่าหรือเท่ากับ 15%wt Zr เข้มข้นกว่าหรือเท่ากับ 60%wt Cu เข้มข้น 0%wt จึงอาจกล่าวได้ว่าทั้งสองบริเวณนี้เป็นบริเวณของผงโลหะ Ti และ Zr ตามลำดับ ซึ่งผลจากการทดสอบนี้สอดคล้องกับผลการทดสอบ XRD ในหัวข้อ 4.2.1 ที่ตรวจพบเฟสของโลหะบริสุทธิ์ของผงโลหะอื่นเนื่องมาจากการหลอมเหลวที่ไม่สมบูรณ์จากผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปที่น้อยเกินไปและประกอบด้วยเฟสจำนวนมาก

จากผลการวิเคราะห์ EPMA ดังกล่าวทำให้พบการกระจายตัวทางเคมีของธาตุทั้ง 3 ชนิดในแต่ละเงื่อนไขพลังงานอย่างชัดเจนซึ่งประกอบด้วยเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ที่มีธาตุ Cu ผสมอยู่ในปริมาณน้อยเป็นส่วนใหญ่ ในการขึ้นรูปที่ความหนาแน่นพลังงานต่ำพบว่า มีบางพื้นที่ที่โลหะบริสุทธิ์ Ti และ Zr ยังคงหลงเหลืออยู่โดยตรวจพบด้วยเทคนิค XRD เนื่องจากความร้อนที่ใช้เพื่อหลอมเหลวไม่เพียงพอต่อการทำให้โลหะหลอมเหลวทั้งหมดทำให้ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่ำมีการหลอมเหลวที่ไม่สมบูรณ์ซึ่งถูกแสดงออกโดยโครงสร้างจุลภาคแบบหลอมเหลวไม่สมบูรณ์ [78] การหลอมเหลวเกิดขึ้นเพียงบางพื้นที่ซึ่งเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และเฟสยูเทคติกมีการกระจายตัวได้ดีในบริเวณที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้น การแยกตัวกันของธาตุผสมในระหว่างการแข็งตัวเกิดขึ้นจากการกระจายตัวทางเคมีของธาตุต่างๆเช่นการเกิดบริเวณที่มีการกระจุกตัวของธาตุ Cu สูงในบริเวณขอบเกรน นอกจากนี้การพาความร้อนแบบ Marangoni ยังส่งผลให้เกิดการผสมกันกันของธาตุผสมให้ผสมกันได้ดีและมีการกระจายตัวกันได้ดีซึ่งจะแข็งตัว

กลายเป็น  $\beta$ -(Ti,Zr) และโครงสร้างยูเทคติกทั้ง 3 รูปร่างดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น เมื่อเพิ่มความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูประบบจะได้รับพลังงานมากเพียงพอ เกิดการพาความร้อนแบบ Marangoni มากขึ้น และการหลอมเหลวเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างจุลภาคโดยทั่วไปของระบบโลหะผสมนี้ (เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) กับเฟสยูเทคติกที่ขอบเกรน)

นอกจากนี้ การวิเคราะห์เฟสด้วยข้อมูลจากแผนที่องค์ประกอบทางเคมีสามารถพล็อตสัดส่วนทางเคมีของแต่ละธาตุในรูปแบบของแผนภูมิสามองค์ประกอบ ด้วยการนำค่าสัดส่วนทางเคมีของแต่ละพิกเซลจากรูปที่ 35 นำมาพล็อตลงบนแผนภูมิสามองค์ประกอบ เพื่อใช้ในการวิเคราะห์การเบี่ยงเบนไปจากสมดุลของสัดส่วนทางเคมีเปรียบเทียบกับแผนภูมิเฟสสมดุลดังรูปที่ 36



**รูปที่ 36** แผนภูมิสามองค์ประกอบแสดงสัดส่วนทางเคมีซ้อนทับกับแผนภูมิเฟสสมดุล (a) แผนภูมิเฟสสมดุลที่ได้จากการคำนวณด้วย CALPHAD (b) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm<sup>3</sup> (c) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 J/mm<sup>3</sup> (d) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm<sup>3</sup>

รูปที่ 36 (b-d) แสดงให้เห็นถึงแผนภูมิสามองค์ประกอบ ที่พล็อตค่าความเข้มข้นของธาตุทั้งสามธาตุจากเทคนิค EPMA ส่วนแผนภาพที่ถูกซ้อนทับอยู่คือแผนภูมิเฟสสมดุลของระบบโลหะ Ti-Zr-Cu ที่ถูกสร้างขึ้นด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ด้วยการสร้างแผนภูมิเฟสสมดุลของระบบโลหะนี้ที่อุณหภูมิห้องที่ได้จากการคำนวณด้วย CALPHAD ซึ่งแสดงในรูปที่ 36 (a) ซึ่งแผนภูมิสามองค์ประกอบดังกล่าวแสดงให้เห็นถึง

พื้นที่สัดส่วนทางเคมีที่มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนเมื่อชิ้นงานถูกขึ้นรูปด้วยพลังงานที่แตกต่างกัน โดยสีแดงหมายถึงมีบริเวณที่ตรวจพบว่ามีสัดส่วนเคมีนั้นเป็นจำนวนมาก ตามด้วยสีเหลือง เขียว ฟ้า และน้ำเงิน ตามลำดับ โดยสีขาวหมายถึงไม่พบบริเวณที่มีสัดส่วนทางเคมีนั้นอยู่ในบริเวณที่ทำการตรวจสอบเลย

สำหรับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  พบว่าสัดส่วนทางเคมีเบี่ยงเบนออกจากสัดส่วนทางเคมีที่กำหนดเล็กน้อยโดยพื้นที่ของสัดส่วนทางเคมีมีบริเวณแคบแต่มีบางสัดส่วนทางเคมีที่ถูกตรวจพบเป็นจำนวนมาก ดังแสดงในรูปที่ 36(b) พื้นที่ส่วนใหญ่ที่ตรวจพบ (บริเวณสีแดง) พบว่าตรงกับเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  และ  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  (เฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  ที่แข็งตัวก่อนและเฟสยูเทคติก  $\beta\text{-(Ti,Zr)} + (\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  เป็นลำดับสุดท้าย) ซึ่งตรงตามแผนภูมิเฟสสมดุลที่ได้จากการคำนวณด้วย CALPHAD หรือสอดคล้องกับผลการตรวจสอบเฟสและโครงสร้างจุลภาคในหัวข้อ 4.2 นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับผลการทดสอบ EDS ในตารางที่ 4 และ 5 ที่ตรวจพบว่าเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  และ  $\beta\text{-(Ti,Zr)} + (\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำ กล่าวคือแต่ละสัดส่วนทางเคมีที่ถูกพล็อตมีค่าไม่ได้แตกต่างกันมากนัก ส่งผลให้แผนภูมิพื้นที่ที่แคบและมีบริเวณที่ตรวจพบว่ามีสัดส่วนเคมีของเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  และ  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  เป็นจำนวนมาก

ส่วนชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 และ  $35 \text{ J/mm}^3$  พบว่าสัดส่วนทางเคมีเบี่ยงเบนออกจากสัดส่วนทางเคมีที่กำหนดมากขึ้นโดยพื้นที่ของสัดส่วนทางเคมีมีบริเวณกว้างกว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $110 \text{ J/mm}^3$  ดังแสดงในรูปที่ 36(c,d) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเบี่ยงเบนไปจากสมดุลมากขึ้นตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ EDS ในตารางที่ 4 และ 5 ที่ตรวจพบว่าเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  และ  $\beta\text{-(Ti,Zr)} + (\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสูง กล่าวคือแต่ละสัดส่วนทางเคมีที่ถูกพล็อตมีค่าแตกต่างกันมาก ส่งผลให้แผนภูมิพื้นที่ที่กว้างขึ้นและมีบริเวณที่ตรวจพบว่ามีสัดส่วนเคมีของเฟส  $\beta\text{-(Ti,Zr)}$  และ  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  ลดลง นอกจากนี้ การเบี่ยงเบนไปจากสมดุลยังทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอทางเคมีซึ่งส่งผลให้เกิดเฟสอื่นๆเพิ่มเติม

ความไม่สม่ำเสมอทางเคมีเกิดขึ้นเมื่อขึ้นรูปชิ้นงานที่ความหนาแน่นพลังงานต่ำลงซึ่งเห็นได้จากพื้นที่ของสัดส่วนทางเคมีที่มีพื้นที่กว้างขึ้นเมื่อลดความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปลง ตามรูปที่ 36 พื้นที่ของสัดส่วนทางเคมีมีพื้นที่แคบกว่าเมื่อใช้

ความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปสูงกว่า ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงกว่ามีแนวโน้มที่จะมีพื้นที่สัดส่วนทางเคมีแคบลงจนใกล้เคียงกับส่วนผสมทางเคมีที่ผู้วิจัยได้ตั้งใจผสมขึ้นเนื่องจากความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ส่งผลให้ผงโลหะหลอมและรวมตัวกันได้ดีด้วยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของระบบร่วมกับการเกิดการพาแบบ Marangoni โดยในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยมีความประสงค์ในการเสนอแผนภูมิสามองค์ประกอบของชิ้นงานที่มีรูปแบบของการให้พลังงานที่แตกต่างกัน โดยชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูง ผงโลหะจะหลอมรวมกันได้เป็นอย่างดีโดยที่ไม่มีผงโลหะหลงเหลืออยู่ซึ่งก่อเกิดเป็นเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และเฟสยูเทคติก  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu ดังแสดงในรูปที่ 36(b) ส่วนรูปที่ 36(c,d) ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 และ 35 J/mm<sup>3</sup> ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมที่ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนไปจากสมดุลซึ่งชิ้นงานมีสัดส่วนทางเคมีที่เบี่ยงเบนไปส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคทำให้มีโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างจากโครงสร้างจุลภาคที่ถูกจำลองทางคอมพิวเตอร์และมีโครงสร้างแตกต่างไปจากโครงสร้างโดยทั่วไปของระบบโลหะผสมสัดส่วนนี้ที่ถูกผลิตขึ้นด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงในงานวิจัยอื่นๆ [37, 75] ซึ่งการเบี่ยงเบนขององค์ประกอบทางเคมีเมื่อลดพลังงานในการขึ้นรูปลงนี้ นำไปสู่การเกิดโครงสร้างที่มีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกับโครงสร้างยูเทคติกและโครงสร้างออสถินฐาน เงื่อนไขในการเย็นตัวของกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุมีความเป็นไปได้สูงที่จะทำให้เกิดโครงสร้างจุลภาคที่มีสมบัติที่ดี เช่นโครงสร้างออสถินฐาน เพื่อตรวจสอบเส้นทางการเย็นตัวจึงมีความสำคัญในการเข้าใจพฤติกรรมการเย็นตัวนอกเหนือสมดุล (non-equilibrium solidification) และผลของพารามิเตอร์การพิมพ์ที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการเย็นตัว [75] การเย็นตัวตามสมดุลแทบจะไม่เกิดขึ้นด้วยการขึ้นรูปด้วยกระบวนการนี้เนื่องจากมีการเย็นตัวที่รวดเร็วแต่แผนภูมิเฟสสมดุลที่ถูกจำลองขึ้นยังคงสามารถทำนายวิวัฒนาการของเฟสที่เกิดขึ้นในขณะที่เกิดการเย็นตัวได้ อย่างไรก็ตามสำหรับการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ กฎวิเคราะห์คุณลักษณะว่าเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการแข็งตัวอย่างรวดเร็ว เส้นทางการเย็นตัวของโลหะที่ถูกผลิตด้วยกระบวนการนี้จึงมีความเบี่ยงเบนไปจากการทำนายการเกิดเฟสแบบสมดุลซึ่งเห็นได้จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของระบบโลหะผสมนี้ที่ได้จากวิธีการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ

โดยส่วนใหญ่ การขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุนิยมใช้ผงโลหะที่ถูกหลอมเป็นเนื้อเดียวกันก่อนแล้วในกรรมวิธีโลหะผง (pre-alloy powder) ซึ่งนั่นทำให้ผงโลหะแต่ละผงมีธาตุผสมกันอยู่แล้วตามสัดส่วนที่เราต้องการ [57, 79, 80] อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยจำนวนไม่น้อยที่ศึกษาเกี่ยวกับการนำผงโลหะบริสุทธิ์มาผสมกันและนำไปขึ้นรูป (in-situ alloying powder) ด้วยกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ [81-86] ซึ่งทำให้กล่าวได้ว่าการใช้ผงโลหะบริสุทธิ์เพื่อนำมาขึ้นรูปส่งผลให้กระบวนการนี้ต้องควบคุมกระบวนการผสมผงโลหะให้มีการกระจายของผงโลหะบริสุทธิ์แต่ละชนิดอย่างสม่ำเสมอ ไม่เกิดการกระจุกตัวของผงโลหะในบางพื้นที่และไม่จับตัวกันเป็นก้อน เพื่อให้ได้สัดส่วนเคมีตามต้องการ ซึ่งคุณลักษณะดังกล่าวทำให้เกิดโลหะผสมที่มีสัดส่วนทางเคมีใหม่ๆ เกิดขึ้น นอกจากนี้การขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุด้วยวิธี in-situ alloying ยังเป็นจุดเริ่มต้นของการวิจัยและพัฒนาวัสดุใหม่ให้มีสมบัติที่หลากหลายมากขึ้นอีกด้วย

นอกจากการผสมผงโลหะบริสุทธิ์ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นกระบวนการที่สำคัญแล้ว กระบวนการในการขึ้นรูปและพารามิเตอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูปก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน เนื่องจากจะส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวทางเคมี ซึ่งกระบวนการที่สำคัญประกอบด้วย การหลอมเหลว (ขณะที่เลเซอร์ยิงไปที่ผงโลหะ) การแข็งตัว (เกิดขึ้นทันทีหลังจากได้รับผลของเลเซอร์) และ ความเร็วของลำเลเซอร์ ความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูป ระยะห่างของลำเลเซอร์ การดูดซับพลังงานเลเซอร์ของผงโลหะแต่ละชนิด ความหนืดของโลหะผสมขณะที่เป็นของเหลว การหลอมเหลวบางส่วนและผลของ Marangoni เป็นหนึ่งในพารามิเตอร์และปรากฏการณ์ที่ส่งผลต่อสัดส่วนทางเคมีใน ขณะที่หลอมเหลว [62, 87] โดยผลของ Marangoni สามารถใช้ในการควบคุมการเกิดโครงสร้างจุลภาค ซึ่งการเพิ่มผลของ Marangoni สามารถเพิ่มได้ด้วยการเพิ่มความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูป (เพิ่มกำลังของลำเลเซอร์หรือลดความเร็วของลำเลเซอร์) [81, 88] และนอกจากนี้พารามิเตอร์ที่สำคัญอื่นๆ ในขณะที่มีการเย็นตัว ประกอบด้วย อัตราของการเกิดนิวเคลียส ขนาดของเกรน การแยกตัวของโลหะตัวถูกละลาย สันฐานวิทยาของการเติบโตของเกรน อัตราการเย็นตัว เป็นต้น [89]



อย่างไรก็ตาม ความสม่ำเสมอของสัดส่วนทางเคมีสามารถปรับปรุงได้ด้วยการปรับปรุงทางความร้อนหลังจากการขึ้นรูป [90-92] แต่จะส่งผลให้โครงสร้างอณูฐานที่เกิดขึ้น เกิดการตกผลึก ทำให้ชิ้นงานที่ได้เสียคุณสมบัติสำคัญของโครงสร้างอณูฐาน นอกจากนี้ การทำให้เกิดความสม่ำเสมอทางสัดส่วนทางเคมี สามารถทำได้ด้วยการเพิ่มพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปผ่านการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูป(เพิ่มกำลังของลำเลเซอร์หรือลดความเร็วของลำเลเซอร์) ซึ่งการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุด้วยการใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ยังคงพบการขึ้นรูปที่มีการหลงเหลืออยู่ของผงโลหะ [93] และ การเกิดความไม่สม่ำเสมอของสัดส่วนทางเคมีในบางบริเวณ [83] ในบางชิ้นงานของงานวิจัยดังกล่าว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแยกตัวทางเคมีดูเหมือนจะเป็นผลที่หลีกเลี่ยงไม่ได้สำหรับการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุด้วยการใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ [62, 94, 95]

จุดหลอมเหลว ความจุความร้อนจำเพาะและเอนทัลปีของการหลอมเหลวของผงโลหะแต่ละชนิดเป็นคุณลักษณะทางอุณหภูมิจึงมีความสำคัญอย่างมากในการวิจัยและพัฒนาการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุด้วยการใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ การผสมผงโลหะที่มีความหนาแน่นและรูปร่างแตกต่างกัน อาจส่งผลให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของการไหลของน้ำโลหะเมื่อหลอมเหลว ทำให้สัดส่วนทางเคมีไม่สม่ำเสมอและมีการเบี่ยงเบนไปจากสัดส่วนทางเคมีที่กำหนด [96] บริเวณที่ผงโลหะได้รับพลังงานซึ่งประกอบด้วยผงโลหะบริสุทธิ์ต่างชนิดกันที่มีสมบัติการดูดซับพลังงานจากเลเซอร์ต่างกัน ส่งผลให้เกิดการผสมกันในสถานะของเหลวที่ไม่ดีพอของผงโลหะในบริเวณดังกล่าว ซึ่งเหตุดังกล่าวนี้นำไปสู่ผลโดยตรงต่อรูปแบบการหลอมเหลวและการแข็งตัวอย่างชัดเจนสำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธีการเพิ่มเนื้อวัสดุ [83] ความหนาแน่นและความหนืดของธาตุองค์ประกอบในขณะที่มีสถานะเป็นของเหลวต่างก็เป็นประเด็นสำคัญที่อาจส่งผลให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของสัดส่วนทางเคมีภายในชิ้นงานถึงแม้ว่าชิ้นงานสามารถขึ้นรูปได้อย่างสมบูรณ์ก็ตาม อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นจะมีอิทธิพลมากกว่าหากองค์ประกอบที่หนักกว่านั้นไม่เกิดการหลอมอย่างสมบูรณ์จากความร้อนที่ได้รับ โดยระบบโลหะ Ti-Cu ความหนืดของธาตุ Ti ที่อุณหภูมิ 2050 K มีค่าความหนืด 4.42 MPa-s ในขณะที่ธาตุ Cu ความหนืดที่อุณหภูมิ 1956 K มีค่า 1.96 MPa-s ซึ่งค่าความหนืดที่แตกต่างกันนี้ส่งผลให้การผสมกันของน้ำโลหะทั้งสองชนิดเป็นไปได้ยาก [97]



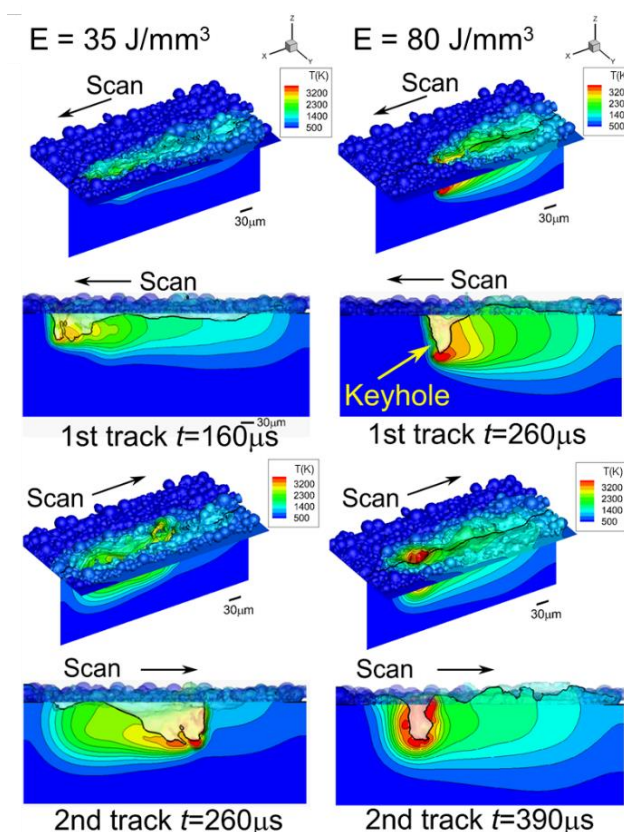
จากที่ได้กล่าวไปข้างต้น ทำให้พบว่าการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุด้วยการใช้ผงโลหะบริสุทธิ์ถือว่ามีความท้าทายอย่างมากแต่ก็สามารถให้ข้อดีหลายประการในแง่ของการพัฒนาวัสดุ ความท้าทายในการผสมกันของโลหะบริสุทธิ์ของผงโลหะที่ถูกผสมและการได้มาซึ่งความสม่ำเสมอของสัดส่วนทางเคมี ร่วมกับข้อจำกัดของจุดหลอมเหลวของโลหะบริสุทธิ์ที่มีความแตกต่างกัน การกระจายตัวของขนาดของผงโลหะของผงโลหะที่ถูกผสมถือว่าเป็นปัจจัยหลักของการขึ้นรูปด้วยวิธีนี้ นอกจากนี้ยังมีความแตกต่างกันได้ด้านการดูดซับพลังงานของผงโลหะ สมบัติทางความร้อน ระหว่างผงโลหะบริสุทธิ์และ pre-alloy [83] ซึ่งจะต้องมีการค้นคว้าเพิ่มเติมเกี่ยวกับการปรับค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูปให้เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์วัสดุใหม่ด้วยการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุด้วยการใช้ผงโลหะบริสุทธิ์

การประเมินการแข็งตัวและการเกิดเฟสของกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุสามารถพัฒนาด้วยการปรับปรุงพารามิเตอร์การพิมพ์เพื่อให้เกิดการกระจายตัวทางเคมีที่สม่ำเสมอและได้โครงสร้างจุลภาคตามที่ต้องการ ซึ่งเส้นทางการเย็นตัวจะขึ้นกับพารามิเตอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูป ซึ่งจะเห็นได้ว่าแผนภูมิเฟสสมดุลมีแนวโน้มที่ความแม่นยำจะลดลงเมื่อขึ้นรูปชิ้นงานที่ความหนาแน่นพลังงานต่ำลง

#### 4.4 พฤติกรรมของน้ำโลหะภายในบ่อน้ำโลหะจากการจำลองทางคอมพิวเตอร์

พฤติกรรมของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะถูกวิเคราะห์ด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (computational fluid dynamic) โดยทีมผู้วิจัยที่ประกอบด้วย C. Panwisawas J. Shinjo และ H. Wakabayashi เพื่อศึกษาการกระจายตัวทางเคมีของธาตุแต่ละธาตุ ความสามารถในการผสมกันของโลหะและอัตราการเย็นตัวที่เกิดขึ้นกับชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ ซึ่งกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มที่เป็นกระบวนการที่ทำให้โลหะเย็นตัวอย่างรวดเร็ว [98, 99] ซึ่งอัตราการเย็นตัวที่สูงนี้ส่งผลให้มีความเร็วในบริเวณกึ่งเหลวถึงแข็งสูง หลายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นส่งผลต่อการหลอมรวมกันของผงโลหะและการการแพร่อะตอมของโลหะ โดยในส่วนนี้จะมีการจำลองทางคอมพิวเตอร์กับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm<sup>3</sup> (หรือ scan speed 3,015 และ 1,320 mm/s ตามลำดับ) หลังจาก

นั้นนำมาเปรียบเทียบกับ เนื่องจากเป็นช่วงความหนาแน่นพลังงานที่เห็นความแตกต่าง  
ด้านพฤติกรรมของโลหะอย่างชัดเจน

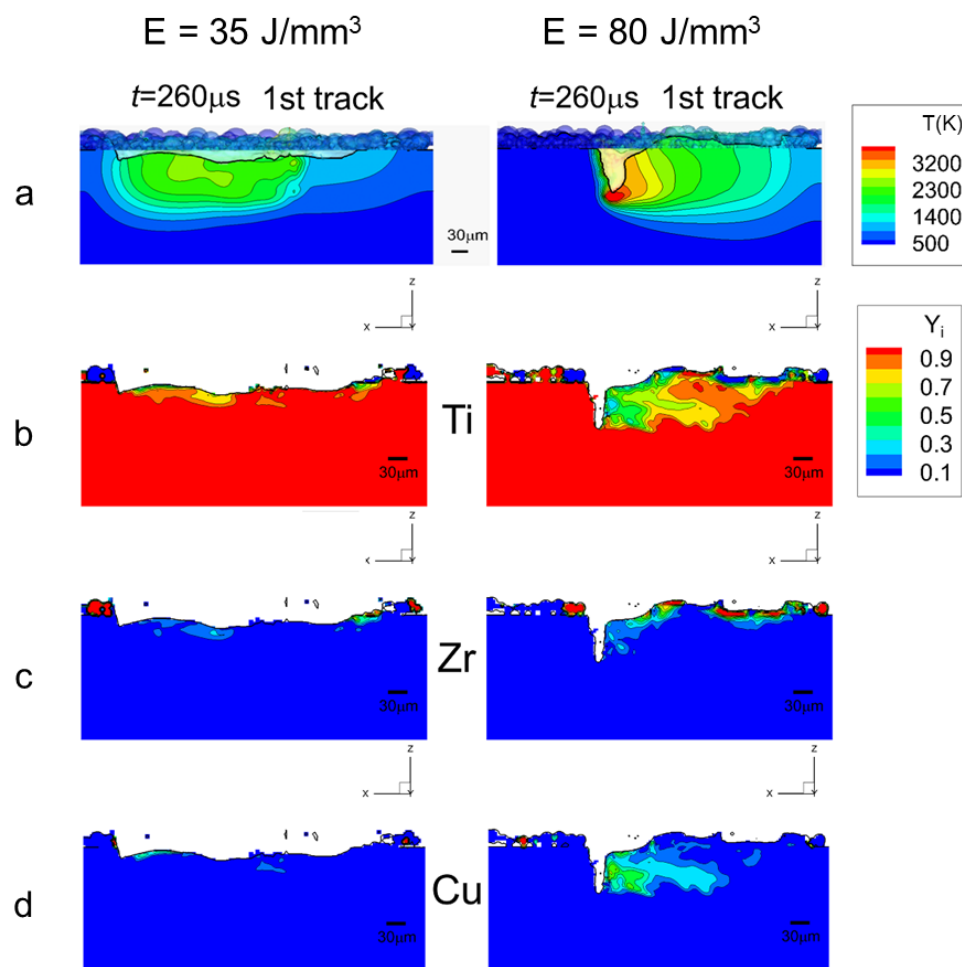


รูปที่ 37 การกระจายตัวทางอุณหภูมิภายในแอ่งน้ำโลหะและลักษณะของแอ่งน้ำโลหะของชิ้นงานที่  
ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm<sup>3</sup>

รูปที่ 37 แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวทางอุณหภูมิและลักษณะของแอ่งน้ำโลหะจากการจำลองทางคอมพิวเตอร์ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm<sup>3</sup> เนื่องจากมีความแตกต่างของพารามิเตอร์ scan speed สำหรับทั้งสองเงื่อนไขความหนาแน่นพลังงานโดยชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm<sup>3</sup> ใช้ค่าพารามิเตอร์ scan speed 3,015 mm/s ดังแสดงในรูปที่ 37(a) พบว่าลักษณะของแอ่งน้ำโลหะมีความตื้นและกว้างเนื่องจากพลังงานโดยรวมที่ได้รับมีค่าน้อยกว่าและยังพบว่าในขณะที่ได้รับพลังงานจากเลเซอร์ บริเวณที่อุณหภูมิสูงมีขนาดเล็กซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยเงื่อนไขความหนาแน่นพลังงานนี้มีการผสมกันที่ไม่ดีและทำให้ผงโลหะบริสุทธิ์ยังคงหลงเหลืออยู่ ส่วนชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 J/mm<sup>3</sup> ใช้ค่าพารามิเตอร์ scan speed 1,320 mm/s พบว่า

ลักษณะของแอ่งน้ำโลหะมีความแคบและลึกเนื่องจากพลังงานโดยรวมที่ได้รับมีค่าสูงขึ้น ทำให้บริเวณที่อุณหภูมิสูงมีขนาดใหญ่กว่าส่งผลให้มีการผสมกันของโลหะที่ดีกว่า ซึ่งการหลอมเหลวเกิดขึ้นเนื่องจากความร้อนจากเลเซอร์และเกิดรอยแบบรูกุญแจ (keyhole) โดยภาพรวม พฤติกรรมการได้รับความร้อนและพฤติกรรมการหลอมเหลวมีความคล้ายคลึงกันแต่การถ่ายเทความร้อนมีความแตกต่างกันซึ่งพบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  มีการถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่า ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  เนื่องจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  มีพื้นที่กว้างและลึกกว่า แสดงให้เห็นถึงการถ่ายเทความร้อนที่ช้ากว่า ในทำนองเดียวกัน บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  มีพื้นที่แคบและตื้นกว่าแสดงให้เห็นถึงการถ่ายเทความร้อนที่เร็วกว่า

รูปที่ 38 แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวทางอุณหภูมิและการกระจายตัวทางเคมีของธาตุแต่ละชนิด เมื่อลำเลเซอร์กระทบกับผงโลหะจะทำให้เกิดการหลอมเหลว เกิดการกวบแบบไหลวน และเกิดการแข็งตัวภายในแอ่งน้ำโลหะ บริเวณที่เกิด keyhole เกิดขึ้นเมื่อได้รับความร้อนและก่อให้เกิดการกวบภายในแอ่งน้ำโลหะส่งผลให้ธาตุละลาย เกิดการผสมกันซึ่งจะเห็นได้ว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  จะเห็น keyhole ชัดเจนมากกว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  ดังแสดงในรูปที่ 38(a) ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าชิ้นงานมีการหลอมเหลวและผสมกันของธาตุภายในแอ่งน้ำโลหะได้ดีกว่า ดังแสดงในรูปที่ 38(b-d) ซึ่งพบว่าพื้นที่ที่มีการผสมกันของธาตุมีขนาดใหญ่กว่า แสดงให้เห็นว่าสามารถผสมกันได้ดีกว่า ส่วนธาตุ Zr มีการผสมกับธาตุอื่นได้ไม่ดัดนักในบางบริเวณเนื่องจากเป็นธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูงที่สุด และมีความหนืดสูงที่สุดในระบบนี้ ดังแสดงในรูปที่ 38(c)



**รูปที่ 38** การกระจายตัวทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ภายในแอ่งน้ำโลหะ โดย  $Y_i$  คือสัดส่วนโดยมวลของธาตุต่างๆ (a) การกระจายตัวทางอุณหภูมิภายในแอ่งน้ำโลหะและลักษณะของแอ่งน้ำโลหะของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ  $80 \text{ J/mm}^3$  ตามลำดับ (b-d) การกระจายตัวทางเคมีของธาตุ Ti Zr และ Cu ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ  $80 \text{ J/mm}^3$  ตามลำดับ

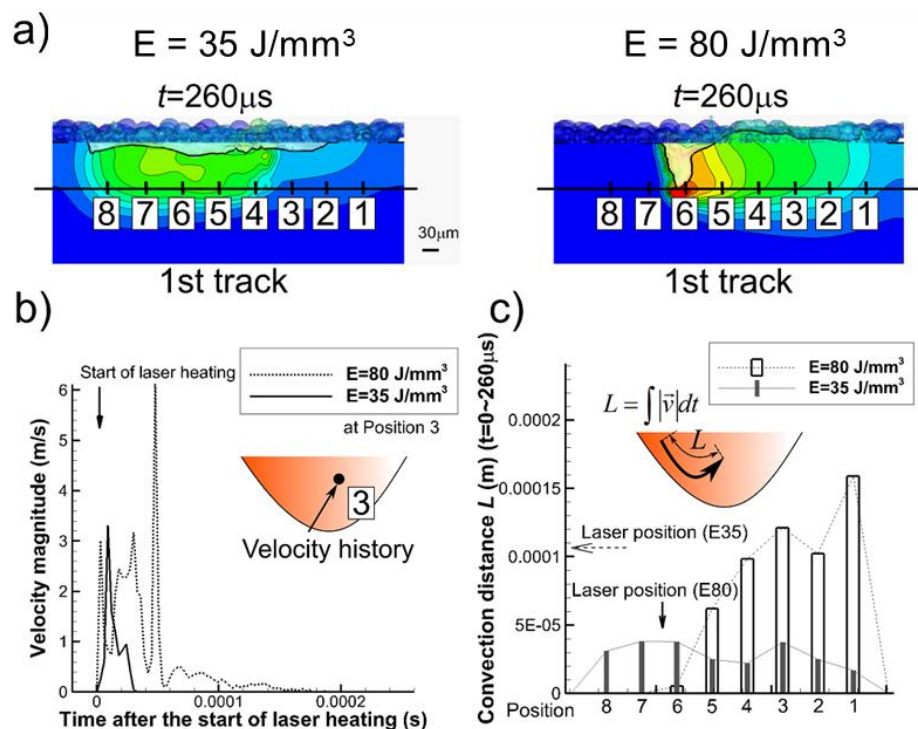
จากการจำลองทางคอมพิวเตอร์แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าจะมีการหลอมเหลวและผสมกันได้ดีกว่า บริเวณที่เกิด keyhole จะเกิดขึ้นเมื่อได้รับความร้อนและก่อให้เกิดการกวนภายในแอ่งน้ำโลหะส่งผลให้ธาตุละลายธาตุเกิดการผสมกันซึ่งจะเห็นได้ว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าจะเห็น keyhole ชัดเจนมากกว่า ทำให้เหนียวนำไปเกิดการกวนภายในแอ่งน้ำโลหะได้ดีกว่า โดยภาพรวมของการผสมกันของโลหะแต่ละธาตุสำหรับชิ้นงานที่ขึ้นรูป

ด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ สอดคล้องกับการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 30-34 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของคุณลักษณะในการผสมกันของโลหะภายใต้เงื่อนไขการใช้พารามิเตอร์การพิมพ์ที่แตกต่างกัน ซึ่งตรวจพบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงว่าจะมีแนวโน้มในการผสมกันของโลหะได้ดีกว่า

นอกจากนี้ การไหลแบบ Marangoni เป็นตัวขับเคลื่อนแรงตึงผิวและเกิดขึ้นเนื่องจากการดึงของของเหลวที่มีแรงตึงผิวต่ำกว่าไปยังบริเวณที่มีแรงตึงผิวสูงกว่าภายในแอ่งน้ำโลหะ ความแตกต่างของระดับของอุณหภูมิหรือความเข้มข้นของธาตุจากสูงไปต่ำทำให้เกิดแรงตึงผิวที่แตกต่างกันภายในแอ่งน้ำโลหะซึ่งก่อให้เกิดการไหลแบบ Marangoni [100, 101] การหลอมเหลวบางส่วนและผลของ Marangoni เป็นหนึ่งในพารามิเตอร์และปรากฏการณ์ที่ส่งผลต่อความสม่ำเสมอขององค์ประกอบทางเคมีในช่วงของการหลอมเหลวของผงโลหะบริสุทธิ์ที่ถูกผสม [62, 87] ซึ่งทำให้พบว่าความสม่ำเสมอของสัดส่วนทางเคมีและความสามารถในการผสมกันของธาตุแต่ละธาตุสามารถปรับปรุงได้โดยการเพิ่มความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปเพื่อเพิ่มปรากฏการณ์ต่างๆภายในแอ่งน้ำโลหะให้รุนแรงมากขึ้นทำให้โลหะผสมกันได้ดีขึ้น นอกจากนี้งานวิจัยอื่นๆยังแสดงให้เห็นว่าอัตราการเย็นตัวจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มพลังงานให้กับระบบ [102, 103]

เพื่อวินิจฉัยเพิ่มเติมถึงผลของการกวนภายในแอ่งน้ำโลหะในบริเวณ keyhole ขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะถูกแสดงในรูปที่ 39 โดยผู้วิจัยได้เลือก 8 จุด ตามทิศทางการสแกนของลำเลเซอร์โดยมีความลึก  $110\ \mu\text{m}$  จากผิว โดยจากรูปที่ 39(a) จุดที่ 3 ถูกนำมาใช้เป็นตัวแทนเพื่อการวิเคราะห์หาขนาดของความเร็วของน้ำโลหะที่เวลาต่างๆ โดยเมื่อลำเลเซอร์มาถึงจุดนี้ จะเกิดการให้ความร้อนและส่งผลให้ความเร็วภายในแอ่งน้ำโลหะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการหลอมเหลวและทำให้เกิดการไหลแบบ Marangoni ซึ่งพฤติกรรมเริ่มต้นของบริเวณใกล้ keyhole มีพฤติกรรมคล้ายกันทั้งสองกรณี แต่ระยะเวลาของการเคลื่อนที่ของของไหลในชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80\ \text{J/mm}^3$  จะมีระยะเวลายาวนานกว่าอันเนื่องมาจากความเร็วในการสแกนของลำเลเซอร์ที่น้อยกว่าและได้รับความร้อนมากกว่า ความแตกต่างเหล่านี้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนในรูปที่ 39(b) โดยพื้นที่ที่มีอุณหภูมิสูงของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80\ \text{J/mm}^3$  จะมีขนาดใหญ่กว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความ

หนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  ดังแสดงในรูปที่ 39(a) นอกจากนี้อัตราการเย็นตัวของทั้งสองกรณียังมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนอีกด้วย ซึ่งจะถูกล่ามถึงในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 39 ขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ (a) ตำแหน่งต่างๆที่กำหนดเพื่อวัดขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ (b) ขนาดของความเร็วของน้ำโลหะที่เวลาต่างๆของตำแหน่งที่ 3 (c) ระยะทางของการพาของแต่ละตำแหน่งที่กำหนดซึ่งคำนวณได้จากขนาดของความเร็วของน้ำโลหะ

ความสัมพันธ์ของการผสมกันของโลหะทั้งสามธาตุสามารถพิจารณาได้ว่าเป็นผลจากระยะทางของการพา ซึ่งคือผลรวมของระยะทางของการพา คำนวณได้จาก

$$L = \int |\vec{v}| dt \quad (4.1)$$

ผลรวมระยะทางของการพา ( $L$ ) ถูกคำนวณจากระยะเวลาเริ่มต้นที่โลหะได้รับพลังงานจากเลเซอร์ ( $t=0$ ) จนถึง  $260 \mu\text{s}$  ซึ่งขึ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  พบว่ามีระยะทางของการพาที่ได้จากการคำนวณดังกล่าวมีค่ามากกว่าในจุดที่ 1-5 แต่น้อยกว่าหรือแทบไม่มีระยะทางของการพาเกิดขึ้นเลยในจุดที่ 6-8 เนื่องจากเมื่อเวลาผ่านไป  $260 \mu\text{s}$  เลเซอร์ยังเคลื่อนที่ไปไม่ถึงในจุดดังกล่าว ต่างจากชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  ที่ลำเลเซอร์ได้วิ่งผ่านไปแล้ว แต่ในแง่ของ

ระยะทางของการพาโดยเฉลี่ยในแต่ละตำแหน่ง กล่าวได้ว่าโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  สามารถเคลื่อนที่ได้มากกว่าและส่งผลให้โลหะบริสุทธิ์สามารถผสมกันได้ดีกว่า ดังแสดงในรูปที่ 39(c) นอกจากนี้ระยะเวลาที่เลเซอร์ถ่ายเทพลังงานไปที่ผิวงโลหะก็เป็นสาเหตุเช่นเดียวกัน โดยการประมาณของเวลาที่ทำให้เกิด keyhole จากความเร็วของลำเลเซอร์แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  มีระยะเวลาที่ลำเลเซอร์ค้างอยู่ที่ตำแหน่งเดียวนานกว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  2.28 เท่า ดังสมการ

$$\frac{T_{E=80}}{T_{E=35}} = \frac{S_{E=35}}{S_{E=80}} = \frac{3015 \text{ mm/s}}{1320 \text{ mm/s}} = 2.28 \quad (4.2)$$

โดย  $T$  คือเวลาที่ลำเลเซอร์เคลื่อนที่ไปได้ในระยะทางหนึ่งๆ  $s$  คือความเร็วของลำเลเซอร์ ดังนั้นการผสมจึงเกิดขึ้นได้ดีกว่ากับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  และอัตราส่วนของเวลาของการพาต่อเวลาของการแพร่ของอะตอม  $\left(\frac{\Delta t_{conv}}{\Delta t_{diff}}\right)$  ถูกประมาณโดย

$$\frac{\Delta t_{conv}}{\Delta t_{diff}} \sim \frac{\Delta Y/u \frac{\partial Y}{\partial x}}{\Delta Y/[D \frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial Y}{\partial x})]} \sim \frac{\Delta x/u}{(\Delta x)^2/D} \sim \frac{D}{u \Delta x} \sim 3 \times 10^{-5} \quad (4.3)$$

โดยที่  $\Delta Y$  คือ ระยะของลำเลเซอร์ที่เคลื่อนที่ไปได้ ขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ ( $u$ ) มีค่า  $3 \text{ m/s}$  และกำหนดความลึกของรูกุญแจ ( $\Delta x$ ) ให้มีค่า  $50 \text{ } \mu\text{m}$  และกำหนดให้ค่าการแพร่ในเฟสของเหลว ( $D$ ) มีค่าประมาณ  $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [72] ทำให้ขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะเป็นตัวกำหนดความเป็นไปของสมการดังกล่าว ซึ่งสิ่งนี้บ่งชี้ว่าการพาอันเป็นผลจากขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะมีผลสำคัญอย่างมากกับการผสมกันของธาตุผสม นอกจากนี้การที่ความเร็วเลเซอร์มากหมายถึงการระบายความร้อนจะเกิดขึ้นได้เร็วขึ้นจากบริเวณด้านในที่ร้อนกว่าไปยังบริเวณด้านนอกที่เย็นกว่าซึ่งทำให้การระบายความร้อนของน้ำโลหะเร็วขึ้นและทำให้น้ำโลหะที่หนืดมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น สิ่งนี้ยังทำให้การผสมแบบพาความร้อนเกิดขึ้นน้อยลงกับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  เนื่องจากมี

ขนาดของความเร็วของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะมีค่าน้อยกว่าและผลรวมระยะทางของการพามีค่าน้อยกว่า ดังแสดงในรูปที่ 39 (b) และ (c) ตามลำดับ

นอกจากนี้ แรงตึงผิวยังเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดการไหลของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ ซึ่งผลของ Marangoni เป็นเหตุผลหลักที่ทำให้เกิดการไหลของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะขณะที่ทำการขึ้นรูป [62] การพาแบบ Marangoni ทำให้เกิดปรากฏการณ์ถ่ายเทมวลภายในแอ่งน้ำโลหะทำให้น้ำโลหะเกิดการไหลวนแบบการกวน [87] เพราะฉะนั้นเหตุนี้จึงเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดการขึ้นรูปวัสดุโลหะผสมใหม่ด้วยกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ บริเวณแอ่งน้ำโลหะเป็นบริเวณที่เกิดจากการได้รับความร้อนด้วยลำเลเซอร์ขนาดเล็กจากแหล่งกำเนิดพลังงาน ดังนั้นจึงทำให้เกิดการไล่ระดับของอุณหภูมิภายในแอ่งระหว่างบริเวณกึ่งกลางและบริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะซึ่งเป็นผลจากความร้อน ซึ่งจะมีการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว นี่จึงทำให้เกิดการไล่ระดับของแรงตึงผิวอันเนื่องมาจากอุณหภูมิลดลงตามขอบของผิวของเหลวส่งผลให้เกิดการไหลของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ [104] สำหรับโลหะผสม ผลของแรง Marangoni ทำให้น้ำโลหะในแอ่งน้ำโลหะเกิดการไหลวนจากกึ่งกลางไปยังขอบของแอ่งเกิดเป็นรูปแบบการไหลวนแบบการพาของเหลว ผลดังกล่าวทำให้ส่วนด้านล่างของน้ำโลหะภายในแอ่งถูกพาขึ้นมาด้านบนด้วยแรงตึงผิวของผิวด้านบนซึ่งจะพาน้ำโลหะด้านบนไหลลงสู่ด้านล่าง [87] ด้วยเหตุนี้ปรากฏการณ์ดังกล่าวยังส่งผลให้การแพร่ของอะตอมเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้แรง Marangoni ยังทำให้เกิดการหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์เนื่องจากทำให้ผงโลหะเกิดการเคลื่อนที่วนในแอ่งน้ำโลหะทำให้ผงโลหะมีโอกาสไหลไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงโดยจะทำให้การหลอมเหลวและการรวมตัวกันของธาตุผสมเกิดขึ้นซึ่งส่งผลต่อการควบคุมสัดส่วนทางเคมีของการขึ้นรูปวัสดุใหม่ [105]

อย่างไรก็ตาม Marangoni ยังส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสและการตกผลึกเช่นกัน ซึ่งพบว่าอัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้นเนื่องจากได้รับผลของ Marangoni มากขึ้น [106] ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับควบคุมการเกิดโครงสร้างจุลภาคได้ โดยแรง Marangoni จะเกิดจากผลของพารามิเตอร์การพิมพ์โดยจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความ



หนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูป (เพิ่มกำลังของเลเซอร์หรือลดความเร็วของเลเซอร์) [81, 105]

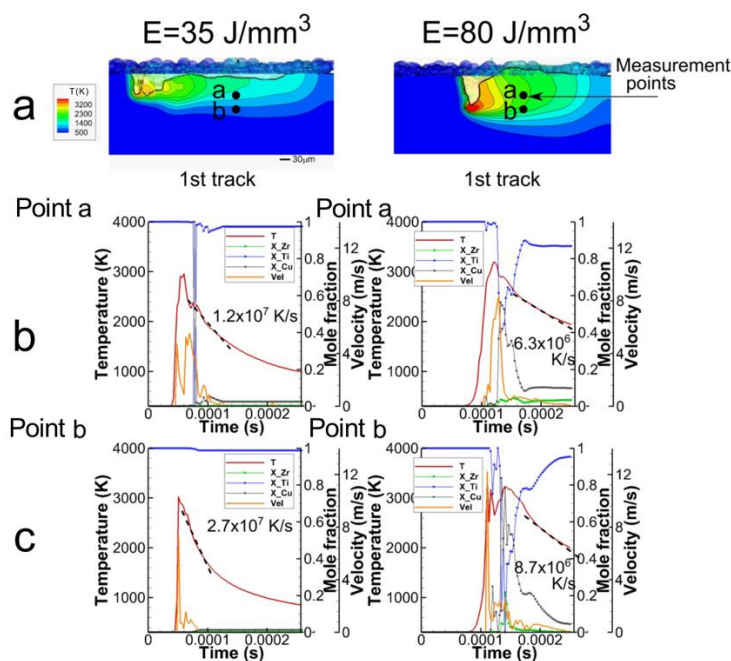
เฟสที่เกิดขึ้นและวิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคขึ้นกับกระบวนการเย็นตัวของแอ่งน้ำโลหะ ขณะน้ำโลหะเย็นตัวลงภายในแอ่งน้ำโลหะ เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เกิดขึ้นก่อนเป็นอันดับแรก หลังจากนั้นสัดส่วนทางเคมีของน้ำโลหะซึ่งเป็นเฟสของเหลวที่ยังหลงเหลืออยู่ซึ่งจะไหลมารวมกันบริเวณช่องว่างระหว่างเดนไดรต์ของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ซึ่งจะมีสัดส่วนของ Cu ละลายเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิด solute partitioning ทำให้สัดส่วนทางเคมีโดยรวมจะมีสัดส่วนเข้าใกล้สัดส่วนทางเคมีของเฟสยูเทคติกมากขึ้น หลังจากนั้น เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงและสัดส่วนทางเคมีของน้ำโลหะเปลี่ยนไปจากการเพิ่มขึ้นของ Cu เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu จะเกิดขึ้นจากน้ำโลหะนี้ เนื่องด้วยการแข็งตัวของโลหะด้วยกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุภายในแอ่งน้ำโลหะและการลดลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว การเกิดนิวเคลียสและการโตของนิวเคลียสของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu ถูกยับยั้งอันเนื่องมาจากอัตราการเย็นตัวที่รวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเป็นแก้ว (glass transition temperature) น้ำโลหะที่หลงเหลืออยู่นี้จะแข็งตัวเป็นโครงสร้างอสัณฐาน ในช่วงอุณหภูมิที่น้อยกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนเป็นแก้ว นอกจากนั้นการเปลี่ยนเฟสจากเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu เป็นเฟสอสัณฐานภายใต้สภาวะของแข็งอาจเกิดขึ้นได้เนื่องจากมีความเค้นอันเนื่องมาจากอุณหภูมิในปริมาณมากซึ่งเป็นปรากฏการณ์โดยทั่วไปของกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ [107, 108] ในท้ายที่สุด โครงสร้างจุลภาคสุดท้ายที่เกิดขึ้นจะประกอบไปด้วยเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ลักษณะเดนไดรต์ เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu ซึ่งเป็นโครงสร้างยูเทคติกและเฟสอสัณฐาน ซึ่งเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu และเฟสอสัณฐานจะกระจายตัวอยู่ในบริเวณเดียวกันซึ่งคือบริเวณน้ำโลหะสุดท้ายก่อนเกิดการแข็งตัวทั้งหมด ซึ่งเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu และเฟสอสัณฐานเป็นเฟสที่จะมีการแข่งขันกันเพื่อให้เกิดเฟสในขณะที่มีการแข็งตัวของน้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะ

จากการจำลองทางคอมพิวเตอร์แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าจะมีการหลอมเหลวและผสมกันได้ดีกว่า ทำให้เหนียวนำไปเกิดการกวนภายในแอ่งน้ำโลหะได้ดีกว่า โดยภาพรวมของการผสมกันของ

โลหะแต่ละธาตุสำหรับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ สอดคล้องกับการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค EPMA ดังแสดงในรูปที่ 35-36 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของคุณลักษณะในการผสมกันของโลหะภายใต้เงื่อนไขการใช้พารามิเตอร์การพิมพ์ที่แตกต่างกัน ซึ่งตรวจพบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าจะมีแนวโน้มในการผสมกันของโลหะได้ดีกว่า ทำให้ลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่า (Homogeneity) ส่วนชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่าจะมีแนวโน้มในการผสมกันของโลหะได้แยกว่า ทำให้ลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นเนื้อเดียวกันน้อยกว่า (Inhomogeneity)

#### 4.5 การก่อกำเนิดวัสดุผสมที่มีโครงสร้างอณูฐานร่วมกับโครงสร้างผลึก

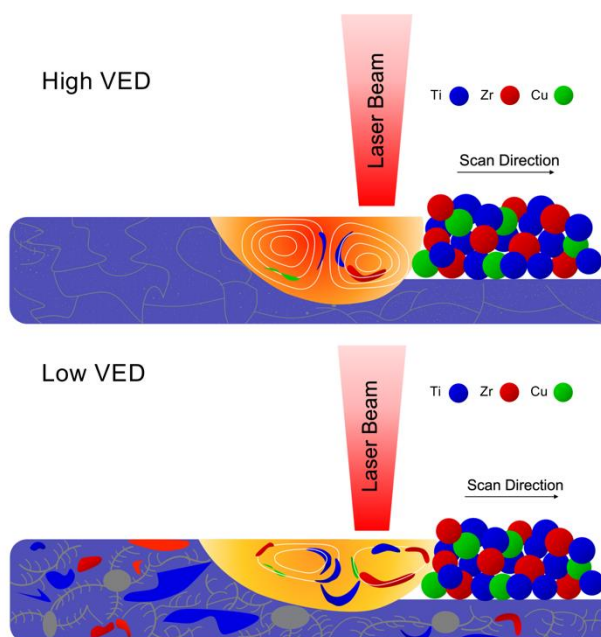
เฟสอณูฐานก่อกำเนิดจากการแข็งตัวจากน้ำโลหะสัดส่วนทางเคมีแบบยูเทคติกที่มีการแพร่ระเหยเนื่องจากการเย็นตัวที่รวดเร็ว ดังนั้นสัดส่วนทางเคมีของเฟสอณูฐานจึงมีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกับสัดส่วนทางเคมีของเฟสยูเทคติกซึ่งเป็นเฟสของเหลวสุดท้ายก่อนแข็งตัว การเย็นตัวอย่างรวดเร็วของกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุส่งผลต่อการเกิดเฟสอณูฐานจากการยับยั้งการแพร่ของอะตอมโลหะทำให้เกิดเป็นวัสดุผสมที่มีโครงสร้างอณูฐานร่วมกับโครงสร้างผลึก (BMGC) การเกิดของโครงสร้างอณูฐานทั่วทั้งชิ้นงานจะเกิดขึ้นเมื่อระบบมีอัตราการเย็นตัวสูงกว่าอัตราการเย็นตัววิกฤต [109] การจำลองทางคอมพิวเตอร์พิสูจน์ให้เห็นว่าพารามิเตอร์การพิมพ์ที่แตกต่างกันทำให้ระบบมีอัตราการเย็นตัวที่แตกต่างกันซึ่งส่งผลต่อความแตกต่างกันทางโครงสร้างจุลภาคอย่างชัดเจน ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $35 \text{ J/mm}^3$  แสดงให้เห็นว่ามีอัตราการเย็นตัวที่สูงกว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน  $80 \text{ J/mm}^3$  ถึง 2 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 40(b) และ (c) ซึ่งอัตราการเย็นตัวที่สูงกว่านี้ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างอณูฐาน



**รูปที่ 40** อัตราการเย็นตัวของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm<sup>3</sup> (a) ภาพการกระจายตัวของอุณหภูมิภายในแอ่งน้ำโลหะแสดงตำแหน่งอ้างอิงที่นำมาใช้ในการคำนวณค่าอัตราการเย็นตัว (b) อัตราการเย็นตัวของตำแหน่ง a ของทั้งสองเงื่อนไข (c) อัตราการเย็นตัวของตำแหน่ง a ของทั้งสองเงื่อนไข

จากที่ได้กล่าวไปข้างต้น อัตราการเย็นตัวของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm<sup>3</sup> ซึ่งถูกนำมาจำลองการขึ้นรูปด้วยคอมพิวเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 40 อัตราการเย็นตัวของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 J/mm<sup>3</sup> มีอัตราการเย็นตัว  $1.2\text{--}2.7 \times 10^7$  K/s และ อัตราการเย็นตัวของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 J/mm<sup>3</sup> มีอัตราการเย็นตัว  $6.3\text{--}8.7 \times 10^6$  K/s ดังแสดงในรูปที่ 40(b) และ (c) ซึ่งทำให้เห็นว่าการขึ้นรูปที่ความหนาแน่นพลังงานน้อยจะมีค่าอัตราการเย็นตัวสูงกว่า ซึ่งอัตราการเย็นตัวสามารถประเมินโครงสร้างจุลภาคได้โดยอัตราการเย็นตัวมากกว่ามีความเหมาะสมให้เกิดโครงสร้างอสัณฐานมากกว่า จะเห็นได้ว่าพารามิเตอร์การพิมพ์ส่งผลโดยตรงกับพฤติกรรมการณ์หลอมเหลว การแพร่ของอะตอมเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างจุลภาค ซึ่งความแตกต่างของพฤติกรรมการณ์หลอมเหลวของโลหะที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงและต่ำ ถูกแสดงด้วยภาพจำลองในรูปที่ 41 ซึ่งการไล่ระดับของอุณหภูมิแบบมีทิศทางจากกึ่งกลางของแอ่งน้ำโลหะถึงขอบของแอ่งน้ำโลหะ

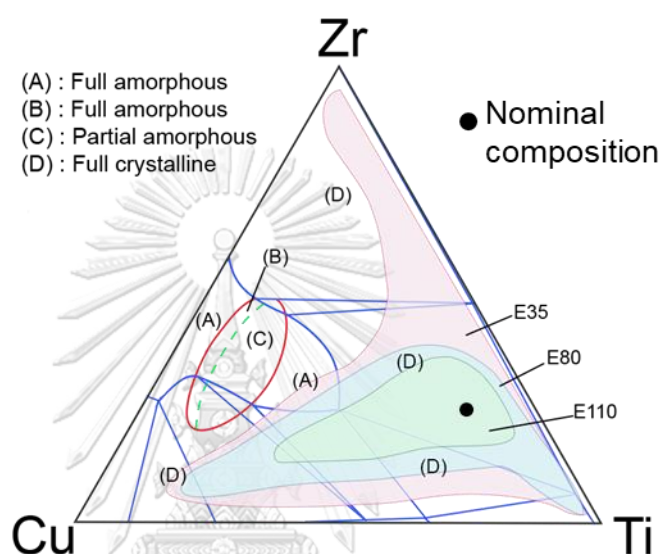
วงจรการให้ความร้อนและการเย็นตัวอย่างรวดเร็วถือว่าเป็นคุณลักษณะเฉพาะของกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุเมื่อเทียบกับกระบวนการขึ้นรูปแบบดั้งเดิม ซึ่งการไล่ระดับของอุณหภูมิดังกล่าวนี้ ส่งผลให้เกิดโครงสร้างจุลภาคที่มีลักษณะแตกต่างกันออกไปขึ้นกับอัตราการเย็นตัว



รูปที่ 41 ภาพจำลองวิวัฒนาการของการเกิดโครงสร้างจุลภาคที่ความหนาแน่นพลังงานต่ำและความหนาแน่นพลังงานสูง

รูปที่ 42 แสดงให้เห็นถึงพื้นที่ของสัดส่วนทางเคมีของชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆซ้อนทับกันกับแผนภูมิทำนายบริเวณที่มีการเกิดโครงสร้างออสถุเนียนของระบบโลหะ Ti-Zr-Cu (ดัดแปลงจาก [77]) จากแผนภูมิทำนายบริเวณที่มีการเกิดโครงสร้างออสถุเนียนของระบบโลหะ Ti-Zr-Cu [77] ส่วนผสมของงานวิจัยนี้ถูกจัดให้อยู่ในพื้นที่ที่มีโครงสร้างแบบผลึกทั้งชิ้น ดังแสดงในรูปที่ 42 บริเวณ D แต่เนื่องจากการลดความหนาแน่นพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของสัดส่วนทางเคมี ทำให้สัดส่วนทางเคมีของเฟสต่างๆในชิ้นงานจะมีพื้นที่กว้างขึ้นจนเข้าไปซ้อนทับกับพื้นที่ของสัดส่วนที่เป็นเฟสออสถุเนียน พื้นที่สัดส่วนทางเคมีของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35 และ 80 J/mm<sup>3</sup> มีพื้นที่บางส่วนที่เข้าไปทับซ้อนกับพื้นที่ที่เกิดโครงสร้างออสถุเนียน (บริเวณ A) ส่งผลให้มีโอกาสเกิดทั้งโครงสร้างผลึกและ

โครงสร้างอสัณฐานกับชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานทั้งสองค่านี้ นอกจากนี้สัดส่วนทางเคมีที่เบี่ยงเบนออกจากสมดุลและพื้นที่ของสัดส่วนทางเคมีที่มีขนาดใหญ่สำหรับชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานน้อยส่งผลต่อการเกิดขึ้นของโครงสร้างอสัณฐานในสัดส่วนทางเคมีต่างๆ เช่นในบางบริเวณที่มีโอกาสเกิดโครงสร้างอสัณฐานที่ประกอบด้วยธาตุ Cu-Zr เป็นต้น [110]



รูปที่ 42 ช่วงของสัดส่วนทางเคมีของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่างๆ สอดคล้องกับแผนภาพทำนายบริเวณที่เกิดเฟสผลึกและเฟสอสัณฐาน(ดัดแปลงจาก [77])

งานวิจัยนี้ไม่สามารถผลิตชิ้นงานที่มีโครงสร้างอสัณฐานทั่วทั้งชิ้น เนื่องจากความสามารถในการเกิดแก้วของระบบโลหะส่วนผสมนี้มีค่าน้อยหรืออัตราการเย็นตัวจากการขึ้นมีค่าไม่มากพอ เมื่อน้ำโลหะเย็นตัวลงจนกระทั่งอุณหภูมิของระบบลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิ liquidus เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) จะเริ่มตกผลึกโดยจะมีแรงขับในการตกผลึกไม่สูงมากเนื่องจากมีอัตราการเย็นตัวสูง เส้นการเย็นตัวจะเคลื่อนที่เข้าไปซ้อนทับกับพื้นที่ของการตกผลึกใน TTT diagram ที่อุณหภูมิยูเทคติกน้ำโลหะที่ยังหลงเหลืออยู่จะเย็นตัวลงเป็นโครงสร้างยูเทคติก แต่เนื่องด้วยผลของอัตราการเย็นตัวและน้ำโลหะดังกล่าวมีสัดส่วนของ Cu เพิ่มขึ้นเป็นส่วนผสมยูเทคติก ปฏิกิริยายูเทคติกจึงถูกแข่งขันด้วยปฏิกิริยาการเกิดโครงสร้าง อสัณฐาน ปฏิกิริยาการเกิดดังกล่าวจึงส่งผลให้เกิดโครงสร้างอสัณฐานเกิดขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ XRD ในหัวข้อ 4.2.1

ในการผลิตวัสดุผสมที่มีเฟสผลึกและเฟสอสัณฐานด้วยวิธีการหล่อแบบดั้งเดิม [111-117] พบว่าเฟสอสัณฐานมักจะเกิดขึ้นในบริเวณจุตุยเทคติดบนแผ่นภูมิเฟสสมดุล [115-119] ซึ่งผลจากการทดสอบ EDS พบว่าสัดส่วนทางเคมีของโครงสร้างบริเวณขอบเกรนมีสัดส่วนทางเคมีใกล้เคียงกับสัดส่วนทางเคมีของจุตุยเทคติด จึงยืนยันได้ว่ากระบวนการแข็งตัวภายในแอ่งน้ำโลหะเกิดส่วนผสม ยูเทคติดขึ้น ในขณะที่เกิดการแข็งตัวเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) + (Ti,Zr)<sub>2</sub>Cu และเฟสอสัณฐาน เกิดขึ้นอย่างเป็นลำดับขั้น ซึ่งเฟสอสัณฐานจะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเปลี่ยนเป็นแก้วหรือโครงสร้าง อสัณฐานสูงกว่าอุณหภูมิในการโตของผลึก [120] เมื่อโลหะแข็งตัวจนอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเป็นแก้ว

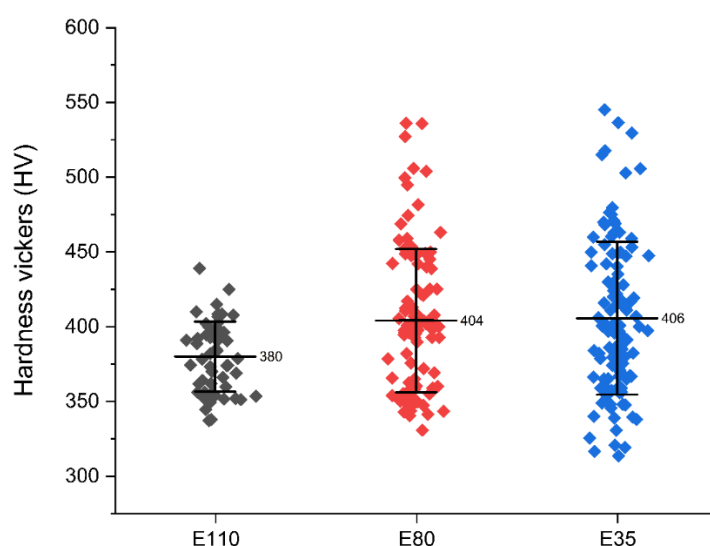
ลักษณะโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปโลหะผสมที่ได้จากงานวิจัยนี้ คือ การขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานอยู่ในช่วง 80 J/mm<sup>3</sup> เนื่องจากเป็นช่วงที่ทำให้เกิดเฟสอสัณฐานมากขึ้นเมื่อเทียบกับการขึ้นรูปที่พลังงานสูงกว่า และยังคงเกิดการหลอมเหลวที่ดี มีผงโลหะที่ไม่หลอมเหลวหลงเหลืออยู่ในปริมาณน้อย ทำให้มีความเหมาะสมกับการนำไปทดสอบสมบัติอื่นๆเพื่อการนำไปใช้งานอย่างเหมาะสม

#### 4.5 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อสมบัติทางกล

ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 35,80 และ 110 J/mm<sup>3</sup> ถูกนำมาทดสอบสมบัติทางกลด้วยการวัดความแข็งด้วยเทคนิค Vickers Hardness โดยรอยกดที่เกิดขึ้นมีขนาด 20 x 20  $\mu$ m โดยประมาณ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเฟส ดังนั้นรอยกดจึงกินพื้นที่ของทั้งสองเฟสในทุกการทดสอบ ดังนั้นการทดสอบนี้จึงมุ่งหวังที่จะทดสอบความแข็งโดยรวมของชิ้นงาน ไม่ใช่ความแข็งของแต่ละเฟส ซึ่งผลการทดสอบถูกแสดงในรูปที่ 43 พบว่าค่าเฉลี่ยของความแข็งมีค่า 380,404 และ 406 HV เมื่อความหนาแน่นพลังงานเพิ่มขึ้นตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าความแข็งเฉลี่ยไม่ได้แตกต่างกันมากนัก นอกจากนี้ค่าความแข็งที่วัดได้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่วัดค่าความแข็งของโลหะส่วนผสมเดียวกับงานวิจัยนี้ โดยค่าเฉลี่ยของความแข็งมีค่า 418 HV [55]

สำหรับชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm<sup>3</sup> พบว่า ค่าความแข็งเกาะกลุ่มกันมากและแยกออกเป็นสองกลุ่มย่อย ได้แก่ กลุ่มที่มีเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ปริมาณมากซึ่งมีค่าความแข็งต่ำกว่าค่าเฉลี่ย และกลุ่มที่มีเฟสยูเทคติดปริมาณมากซึ่งมีค่าความแข็งสูงกว่าค่าเฉลี่ย ส่วนชิ้นงานที่ถูก

ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 80 และ 35 J/mm<sup>3</sup> พบว่าค่าความแข็งที่เกิดขึ้นมีการกระจายตัวที่กว้างและมีส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานมากกว่าชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงาน 110 J/mm<sup>3</sup> อันเนื่องมาจากความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้น ทำให้เกิดบริเวณที่มีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันจำนวนมาก งานวิจัยนี้พบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่า มีแนวโน้มที่จะพบบริเวณที่มีความแข็งสูงขึ้นเนื่องจากเฟสยูเทคติกที่มีธาตุ Cu สูง มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้รอยกดที่เกิดขึ้นกินพื้นที่ของเฟสยูเทคติกมากขึ้น ซึ่งงานวิจัยในอดีตพบว่าในระบบโลหะ Ti-Zr-Cu เมื่อเพิ่ม Cu ให้กับระบบทำให้ค่าความแข็งเฉลี่ยมีแนวโน้มสูงขึ้น [37] และบริเวณที่มีธาตุ Cu เป็นส่วนประกอบมากกว่าจะมีค่าความแข็งสูงกว่า [55] ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ การขึ้นรูปด้วยวิธีการอื่น [40] ค่าความแข็งของชิ้นงานที่ประกอบด้วย เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และเฟส ออสเทนไนต์ ที่ถูกขึ้นรูปด้วยเทคนิค SLM มีค่าสูงกว่าการขึ้นรูปด้วยวิธีการอื่นเนื่องจากส่งผลให้ได้โครงสร้างจุลภาคที่มีความละเอียดมากกว่า และความละเอียดมากกว่าของโครงสร้างจุลภาคนี้ยังส่งผลให้มีค่า yield strength สูงขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าเฟสออสเทนไนต์ มีค่าความแข็งสูงกว่าเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) [55] ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบนี้เนื่องจากการลดพลังงานในการขึ้นรูปส่งผลให้ค่าความแข็งเกิดการกระจายตัวและทำให้เกิดบริเวณที่มีความแข็งสูงเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 43 ค่าความแข็งที่วัดได้ด้วยเทคนิค Vicker's hardness พร้อมทั้งค่าเฉลี่ยและขนาดของส่วนแบ่งเบเนมาตรฐาน

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

#### 5.1 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อเฟสที่เกิดขึ้น

จากการศึกษาผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) พบว่า ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปที่ความหนาแน่นพลังงานสูง จะเกิดการหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ ซึ่งจะมีเฟสหลักคือเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และเฟส  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Cu}$  ซึ่งเป็นเฟสที่เกิดขึ้นตามเฟสไดอะแกรมสมดุล เมื่อลดความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปลงด้วยการเพิ่มความเร็วของลำเลเซอร์พบว่าเกิดเฟสนอกเหนือสมดุลมากขึ้น ซึ่งเป็นผลจากพลังงานรวมที่ใส่เข้าไปในระบบน้อยเกินไปทำให้อุณหภูมิและแรงขับต่างๆภายในแอ่งน้ำโลหะลดลง ส่งผลให้การผสมกันของโลหะในบางบริเวณไม่ดีพอทำให้เกิดเฟสที่แตกต่างกันไปตามพื้นที่ของแอ่งน้ำโลหะ นอกจากนี้ เมื่อลดพลังงานในการขึ้นรูปลงไปอีก จะส่งผลให้เกิดเฟสนอกเหนือสมดุลขึ้นอย่างหลากหลายและยังพบว่ายังคงมีเฟสของผงโลหะที่ไม่เกิดการหลอมเหลวเนื่องจากพลังงานที่ใช้ยังไม่มากพอที่จะทำให้ผงโลหะเกิดการหลอมเหลว นอกจากนี้ยังมีความเป็นไปได้ว่าจะพบเฟสอสัณฐานในชิ้นงานที่ขึ้นรูปในช่วงความหนาแน่นพลังงานต่ำจากการพบฟีกของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ซ้อนทับกับฟีกที่มีความเข้มข้นน้อยแต่การกระจายตัวในช่วงกว้างในช่วงมุม 30-40 องศา ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของโครงสร้างอสัณฐาน

#### 5.2 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาค

โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม Ti-Zr-Cu ที่ผ่านการแข็งตัวด้วยกระบวนการขึ้นรูปแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ ถูกแบ่งออกตามลักษณะจุลภาคอันเนื่องมาจากความร้อนได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ 1.หลอมเหลวไม่สมบูรณ์ 2.หลอมเหลวเกือบจะสมบูรณ์แต่ยังคงมีเฟสของโลหะบริสุทธิ์หลงเหลืออยู่ 3.หลอมเหลวสมบูรณ์

ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงเพียงพอ ชิ้นงานจะถูกขึ้นรูปโดยหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์และมีการกระจายตัวของธาตุผสมทั้งสามชนิดอย่างดี ด้วยลักษณะของแอ่งน้ำโลหะที่แคบและลึก แอ่งน้ำโลหะเกิดการแข็งตัวจากบริเวณขอบเข้ามายังกึ่งกลาง โดยโครงสร้างจุลภาคโดยทั่วไปที่ตรวจสอบพบถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท



ได้แก่เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) และเฟสยูเทคติก และในบริเวณกึ่งกลางของแอ่งน้ำโลหะ เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) จะมีความหยาบและความเป็นคอลัมน์น้อยกว่าบริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะเมื่อเพิ่มพลังงานในการขึ้นรูปเนื่องจากระบบมีเวลาในการเย็นตัวเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้เฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ยังมีทิศทางการเติบโตชัดเจนจากขอบเข้าสู่กึ่งกลางของแอ่งน้ำโลหะ โดยเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) จะเกิดนิวเคลียสในบริเวณบนสุดของของขึ้นโลหะก่อนหน้าและเติบโตตามทิศทางการเย็นตัวจากขอบเข้าสู่กึ่งกลางของแอ่งน้ำโลหะเกิดเป็นเกรนลักษณะคอลัมน์ นอกจากนี้ยังพบว่าบริเวณขอบของแอ่งน้ำโลหะที่มีการซ้อนทับกันกับแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง เกิดเกรนที่ลักษณะละเอียดกว่าบริเวณกลางแอ่งน้ำโลหะเนื่องจากการตกผลึกใหม่เมื่อได้รับผลจากความร้อนของแอ่งน้ำโลหะข้างเคียง ซึ่งเฟสยูเทคติกที่ตรวจพบปริมาณเล็กน้อยจากเทคนิค XRD ประกอบด้วยสัณฐานวิทยา 3 ลักษณะ ได้แก่ 1.ทรงกลม 2.ทรงกลมที่มีการยึดออก 3. ร้างแห

เมื่อลดความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปลง จะทำให้การผสมกันของโลหะทั้งสามชนิดแย่ง พบบริเวณที่มีธาตุ Ti และ Zr เข้มข้นสูงเนื่องจากมีบางพื้นที่ที่เกิดการหลอมเหลวของผงโลหะเพียงบางส่วน และพบว่าโครงสร้างยูเทคติกรวมตัวกันอย่างหนาแน่นมากขึ้นเนื่องจากมีเกรนขนาดเล็ก ส่งผลให้น้ำโลหะที่เย็นตัวสุดท้ายสามารถไหลมารวมกันได้ง่ายขึ้น ทำให้ร่างแหของเฟสยูเทคติกเกิดการรวมตัวกันเป็นพื้นที่ขนาดใหญ่ขึ้น

### 5.3 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาค

จากผลการวิเคราะห์ EPMA ทำให้พบการกระจายตัวของธาตุทั้ง 3 ชนิดชัดเจน เมื่อขึ้นรูปชิ้นงานที่มีความหนาแน่นพลังงานสูงเพียงพอ โลหะจะเกิดการหลอมเหลวแบบสมบูรณ์ ผงโลหะ แต่ละชนิดเกิดการหลอมเหลวเกิดเป็นโลหะผสมด้วยการกระจายตัวของอะตอมที่ดีเนื่องจากมีการกวนในขณะหลอมเหลว เนื่องด้วยพฤติกรรมของการเย็นตัว อะตอมของ Cu บางส่วนถูกผลักออกจากสารละลายของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) เข้าไปในเฟสของเหลวในขณะที่เกิดการโตของเฟส  $\beta$ -(Ti,Zr) ซึ่งจะแข็งตัวเป็นเฟสยูเทคติกลักษณะร่างแหบริเวณขอบเกรนซึ่งมีความเข้มข้นของ Cu เท่ากับสัดส่วนทางเคมีของโครงสร้าง ยูเทคติก จากหลักฐานดังกล่าวสอดคล้องกับผลโครงสร้างจุลภาค

จากการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน นอกจากนี้ ผลการทดสอบ EPMA ดังกล่าว ยังแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของอะตอมโลหะที่ดีเมื่อระบบได้รับพลังงานที่สูงเพียงพอสำหรับการหลอมเหลว เมื่อลดความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปลง พบว่า โลหะเกือบจะหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ด้วยการหลงเหลือของผงโลหะ Ti เพียงเล็กน้อย เนื่องจากการลดลงของพลังงานในการขึ้นรูป ทำให้มีการกวนในขณะหลอมเหลวน้อยลง Ti และ Zr ที่ถูกหลอมเหลวมีการกระจายตัวที่ดีทั่วทั้งชิ้นงานแต่ Cu มีพฤติกรรมในการรวมตัวกันบริเวณขอบเกรนเป็นลักษณะร่างแหที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

#### 5.4 ผลของพลังงานในการขึ้นรูปต่อพฤติกรรมของน้ำโลหะภายในบ่อน้ำโลหะจากการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์

เมื่อชิ้นงานถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงกว่า มีการหลอมเหลวและผสมกันได้ดีกว่า เกิด keyhole ขึ้นเมื่อได้รับความร้อนและก่อให้เกิดการกวนภายในแอ่ง น้ำโลหะส่งผลให้ธาตุละลายเกิดการผสมกันซึ่ง keyhole ที่เกิดขึ้นมีลักษณะชัดเจนมากกว่า แสดงให้เห็นว่าสามารถผสมกันได้ดีกว่า ธาตุ Zr มีการผสมกับธาตุอื่นได้ไม่ดัดนัก ในบางบริเวณเนื่องจากเป็นธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูงที่สุดและมีความหนืดสูงที่สุดในระบบนี้ นอกจากนี้ผลรวมของระยะทางของการพาหามีค่ามากกว่าและมีระยะเวลาที่ลำเลเซอร์ค้างอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกันนานกว่า ทำให้น้ำโลหะภายในแอ่งน้ำโลหะของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานสูงกว่า สามารถเคลื่อนที่ไปได้ไกลกว่าและทำให้โลหะบริสุทธิ์สามารถผสมกันได้ดีกว่า

ในทางกลับกัน เมื่อชิ้นงานถูกขึ้นรูปด้วยความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่า ชิ้นงานมีการถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่า แต่มีการหลอมเหลวและผสมกันได้แยกว่ keyhole ที่เกิดขึ้นมีลักษณะชัดเจนน้อยกว่า แสดงให้เห็นว่าสามารถผสมกันได้แยกว่ นอกจากนี้การที่ความเร็วเลเซอร์มากขึ้นจากการลดพลังงานที่ใช้ในการขึ้นรูปจะทำให้การระบายความร้อนเกิดได้เร็วขึ้นจากบริเวณด้านในที่ร้อนกว่าไปยังบริเวณด้านนอกที่เย็นกว่าซึ่งส่งผลให้การระบายความร้อนของน้ำโลหะเร็วขึ้นและทำให้น้ำโลหะที่หนืดมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ผลรวมของระยะทางของการพาหามีค่าน้อยกว่าและมีระยะเวลาที่ลำเลเซอร์ค้างอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกันน้อยกว่าทำให้การผสมแบบพาความร้อนเกิดขึ้นน้อยลงและทำให้ชิ้นงานมีการผสมกันได้แยกว่

### 5.5 ผลของความหนาแน่นพลังงานในการขึ้นรูปต่อสมบัติทางกล

จากการศึกษาผลของพลังงานในการขึ้นรูปต่อสมบัติทางกลด้วยการทดสอบความแข็งด้วยวิธี Vicker's hardness พบว่า ความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคไม่ส่งผลต่อสมบัติทางกลโดยรวมของชิ้นงาน แต่ชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยพลังงานต่ำกว่าพบว่าค่าความแข็งที่เกิดขึ้นแบ่งออกเป็นหลายกลุ่มและมีช่วงของค่าความแข็งที่กว้างอันเนื่องมาจากความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคที่ทำให้เกิดบริเวณที่มีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันจำนวนมาก โดยพบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยพลังงานต่ำกว่า มีแนวโน้มที่จะพบบริเวณที่มีความแข็งสูงขึ้นเนื่องจากเฟสยูเทคติกที่มีธาตุ Cu สูง มีพื้นที่มากขึ้น



## บรรณานุกรม

1. Geetha, M., A.K. Singh, R. Asokamani, and A.K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review*. Progress in Materials Science, 2009. **54**(3): p. 397-425.
2. Murphy, W., J. Black, and G.W. Hastings, *Handbook of biomaterial properties*. Vol. 676. 2016: Springer.
3. Niinomi, M., *Metals for biomedical devices*. 2019: Woodhead publishing.
4. Okazaki, Y. and E. Gotoh, *Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro*. Biomaterials, 2005. **26**(1): p. 11-21.
5. Williams, D.F., *On the mechanisms of biocompatibility*. Biomaterials, 2008. **29**(20): p. 2941-53.
6. Niinomi, M., *Recent metallic materials for biomedical applications*. Metallurgical and materials transactions A, 2002. **33**: p. 477-486.
7. Elshahawy, W.M., I. Watanabe, and P. Kramer, *In vitro cytotoxicity evaluation of elemental ions released from different prosthodontic materials*. Dent Mater, 2009. **25**(12): p. 1551-5.
8. Yaszemski, M.J., *Biomaterials in orthopedics*. 2003: CRC Press.
9. Teoh, S., *Fatigue of biomaterials: a review*. International journal of fatigue, 2000. **22**(10): p. 825-837.
10. Nag, S., R. Banerjee, and H. Fraser, *Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys*. Materials Science and Engineering: C, 2005. **25**(3): p. 357-362.
11. Polmear, I., D. StJohn, J.-F. Nie, and M. Qian, *Light alloys: metallurgy of the light metals*. 2017: Butterworth-Heinemann.
12. Suryanarayana, C. and A. Inoue, *Bulk metallic glasses*. 2017: CRC press.
13. Abdi, S., *Investigation of new Ti-based metallic glasses with improved mechanical properties and corrosion resistance for implant applications*. 2015.
14. Mei, J., *Titanium-Based Bulk Metallic Glasses: Glass Forming Ability and Mechanical Behavior*. 2009, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

15. Wang, Y.-L. and J. Xu, *Ti (Zr)-Cu-Ni bulk metallic glasses with optimal glass-forming ability and their compressive properties*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008. **39**(12): p. 2990.
16. Turnbull, D., *Under what conditions can a glass be formed?* Contemporary Physics, 1969. **10**(5): p. 473-488.
17. Cahn, R. and A. Greer, *Metastable states of alloys*, in *Physical metallurgy*. 1996, Elsevier. p. 1723-1830.
18. Egami, T., *Universal criterion for metallic glass formation*. Materials Science and Engineering: A, 1997. **226**: p. 261-267.
19. Lu, Z. and C. Liu, *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses*. Acta materialia, 2002. **50**(13): p. 3501-3512.
20. Inoue, A. and A. Takeuchi, *Recent development and application products of bulk glassy alloys*. Acta Materialia, 2011. **59**(6): p. 2243-2267.
21. Kusy, M., U. Kühn, A. Concustell, A. Gebert, J. Das, et al., *Fracture surface morphology of compressed bulk metallic glass-matrix-composites and bulk metallic glass*. Intermetallics, 2006. **14**(8-9): p. 982-986.
22. Qiao, J., H. Jia, and P.K. Liaw, *Metallic glass matrix composites*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2016. **100**: p. 1-69.
23. Eckert, J., J. Das, S. Pauly, and C. Duhamel, *Processing routes, microstructure and mechanical properties of metallic glasses and their composites*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(6): p. 443-453.
24. Kühn, U., N. Mattern, A. Gebert, M. Kusy, M. Boström, et al., *Nanostructured Zr- and Ti-based composite materials with high strength and enhanced plasticity*. Journal of applied physics, 2005. **98**(5): p. 054307.
25. Du, X., J. Huang, K. Hsieh, Y. Lai, H. Chen, et al., *Two-glassy-phase bulk metallic glass with remarkable plasticity*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(13): p. 131901.
26. Hays, C., C. Kim, and W.L. Johnson, *Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions*. Physical Review Letters, 2000. **84**(13): p. 2901.

27. Oak, J.-J., D.V. Louzguine-Luzgin, and A. Inoue, *Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants*. Materials Science and Engineering: C, 2009. **29**(1): p. 322-327.
28. Oak, J.-J., D.V. Louzguine-Luzgin, and A. Inoue, *Fabrication of Ni-free Ti-based bulk-metallic glassy alloy having potential for application as biomaterial, and investigation of its mechanical properties, corrosion, and crystallization behavior*. Journal of Materials Research, 2011. **22**(5): p. 1346-1353.
29. Oak, J.-J. and A. Inoue, *Formation, mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Pd base glassy alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(17): p. 1828-1832.
30. Qin, F., X. Wang, S. Zhu, A. Kawashima, K. Asami, et al., *Fabrication and corrosion property of novel Ti-based bulk glassy alloys without Ni*. Materials transactions, 2007. **48**(3): p. 515-518.
31. Inoue, A., *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*. Acta materialia, 2000. **48**(1): p. 279-306.
32. Lin, X. and W. Johnson, *Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(11): p. 6514-6519.
33. Helsen, J.A. and H. Jürgen Breme, *Metals as biomaterials*. 1998.
34. Laing, P.G., A.B. Ferguson Jr, and E.S. Hodge, *Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants*. Journal of Biomedical Materials Research, 1967. **1**(1): p. 135-149.
35. Takeuchi, A. and A. Inoue, *Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element*. Materials Transactions, 2005. **46**(12): p. 2817-2829.
36. Calin, M., A. Gebert, A.C. Ghinea, P.F. Gostin, S. Abdi, et al., *Designing biocompatible Ti-based metallic glasses for implant applications*. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2013. **33**(2): p. 875-83.

37. Gao, X., X. Lin, Q. Yan, Z. Wang, X. Yu, et al., *Effect of Cu content on microstructure and mechanical properties of in-situ  $\beta$  phases reinforced Ti/Zr-based bulk metallic glass matrix composite by selective laser melting (SLM)*. Journal of Materials Science & Technology, 2021. **67**: p. 174-185.
38. Senkov, O.N. and D.B. Miracle, *Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(12): p. 2183-2198.
39. Qin, F., Z. Dan, X. Wang, G. Xie, and A. Inoue, *Ti-based bulk metallic glasses for biomedical applications*. Biomed. Eng. Trends Mater. Sci, 2011: p. 249-268.
40. Narayan, R., K. Boopathy, I. Sen, D. Hofmann, and U. Ramamurty, *On the hardness and elastic modulus of bulk metallic glass matrix composites*. Scripta Materialia, 2010. **63**(7): p. 768-771.
41. Schuh, C.A., T.C. Hufnagel, and U. Ramamurty, *Mechanical behavior of amorphous alloys*. Acta Materialia, 2007. **55**(12): p. 4067-4109.
42. Marattukalam, J.J., V. Pacheco, D. Karlsson, L. Riekehr, J. Lindwall, et al., *Development of process parameters for selective laser melting of a Zr-based bulk metallic glass*. Additive Manufacturing, 2020. **33**: p. 101124.
43. Gao, X., X. Lin, Q. Yan, S. Zhang, J. Lu, et al., *The in-situ  $\beta$  phase reinforced Ti/Zr-based bulk metallic glass matrix composite by selective laser melting*. Materials Science and Engineering: A, 2021. **824**: p. 141720.
44. Chua, C.K. and K.F. Leong, *3D Printing and additive manufacturing: Principles and applications (with companion media pack)-of rapid prototyping*. 2014: World Scientific Publishing Company.
45. Yap, C.Y., C.K. Chua, Z.L. Dong, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, et al., *Review of selective laser melting: Materials and applications*. Applied physics reviews, 2015. **2**(4): p. 041101.
46. Clare, A.T., P.R. Chalker, S. Davies, C.J. Sutcliffe, and S. Tsopanos, *Selective laser melting of high aspect ratio 3D nickel–titanium structures two way trained for MEMS applications*. International Journal of Mechanics and Materials in Design, 2008. **4**(2): p. 181-187.

47. Prashanth, K., S. Scudino, T. Maity, J. Das, and J. Eckert, *Is the energy density a reliable parameter for materials synthesis by selective laser melting?* Materials Research Letters, 2017. **5**(6): p. 386-390.
48. Zheng, B., Y. Zhou, J. Smugeresky, and E. Lavernia, *Processing and behavior of Fe-based metallic glass components via laser-engineered net shaping.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2009. **40**(5): p. 1235-1245.
49. Rombouts, M., J.-P. Kruth, L. Froyen, and P. Mercelis, *Fundamentals of selective laser melting of alloyed steel powders.* CIRP annals, 2006. **55**(1): p. 187-192.
50. Pauly, S., L. Löber, R. Petters, M. Stoica, S. Scudino, et al., *Processing metallic glasses by selective laser melting.* Materials Today, 2013. **16**(1-2): p. 37-41.
51. Pauly, S., C. Schricker, S. Scudino, L. Deng, and U. Kühn, *Processing a glass-forming Zr-based alloy by selective laser melting.* Materials & Design, 2017. **135**: p. 133-141.
52. King, W.E., H.D. Barth, V.M. Castillo, G.F. Gallegos, J.W. Gibbs, et al., *Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing.* Journal of Materials Processing Technology, 2014. **214**(12): p. 2915-2925.
53. Bertoli, U.S., A.J. Wolfer, M.J. Matthews, J.-P.R. Delplanque, and J.M. Schoenung, *On the limitations of volumetric energy density as a design parameter for selective laser melting.* Materials & Design, 2017. **113**: p. 331-340.
54. Pang, S., Y. Liu, H. Li, L. Sun, Y. Li, et al., *New Ti-based Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Ag bulk metallic glass for biomedical applications.* Journal of Alloys and Compounds, 2015. **625**: p. 323-327.
55. Gao, X., X. Lin, J. Yu, Y. Li, Y. Hu, et al., *Selective Laser Melting (SLM) of in-situ beta phase reinforced Ti/Zr-based bulk metallic glass matrix composite.* Scripta Materialia, 2019. **171**: p. 21-25.
56. Li, N., J. Zhang, W. Xing, D. Ouyang, and L. Liu, *3D printing of Fe-based bulk metallic glass composites with combined high strength and fracture toughness.* Materials & Design, 2018. **143**: p. 285-296.



57. Sames, W.J., F. List, S. Pannala, R.R. Dehoff, and S.S. Babu, *The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing*. International materials reviews, 2016. **61**(5): p. 315-360.
58. Everton, S.K., M. Hirsch, P. Stravroulakis, R.K. Leach, and A.T. Clare, *Review of in-situ process monitoring and in-situ metrology for metal additive manufacturing*. Materials & Design, 2016. **95**: p. 431-445.
59. Chaudhary, V., S. Mantri, R. Ramanujan, and R. Banerjee, *Additive manufacturing of magnetic materials*. Progress in Materials Science, 2020. **114**: p. 100688.
60. Hawk, C., E. Sullivan, Z. Yu, and S. Liu, *Developments in Metal Additive Manufacturing*. Welding journal, 2020.
61. Li, N., S. Huang, G. Zhang, R. Qin, W. Liu, et al., *Progress in additive manufacturing on new materials: A review*. Journal of Materials Science & Technology, 2019. **35**(2): p. 242-269.
62. DebRoy, T., H. Wei, J. Zuback, T. Mukherjee, J. Elmer, et al., *Additive manufacturing of metallic components—process, structure and properties*. Progress in Materials Science, 2018. **92**: p. 112-224.
63. Del Guercio, G., M. Galati, A. Saboori, P. Fino, and L. Iuliano, *Microstructure and mechanical performance of Ti-6Al-4V lattice structures manufactured via electron beam melting (EBM): a review*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020. **33**: p. 183-203.
64. Collins, P., R. Banerjee, S. Banerjee, and H. Fraser, *Laser deposition of compositionally graded titanium–vanadium and titanium–molybdenum alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **352**(1-2): p. 118-128.
65. Borkar, T., R. Conteri, X. Chen, R. Ramanujan, and R. Banerjee, *Laser additive processing of functionally-graded Fe–Si–B–Cu–Nb soft magnetic materials*. Materials and Manufacturing Processes, 2017. **32**(14): p. 1581-1587.
66. Borkar, T., B. Gwalani, D. Choudhuri, C. Mikler, C. Yannetta, et al., *A combinatorial assessment of Al<sub>x</sub>CrCuFeNi<sub>2</sub> (0 < x < 1.5) complex concentrated alloys: Microstructure, microhardness, and magnetic properties*. Acta Materialia, 2016. **116**: p. 63-76.

67. Mendoza, M.Y., P. Samimi, D.A. Brice, B.W. Martin, M.R. Rolchigo, et al., *Microstructures and grain refinement of additive-manufactured Ti-x W alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017. **48**: p. 3594-3605.
68. Soro, N., H. Attar, E. Brodie, M. Veidt, A. Molotnikov, et al., *Evaluation of the mechanical compatibility of additively manufactured porous Ti-25Ta alloy for load-bearing implant applications*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2019. **97**: p. 149-158.
69. Tang, W., R. Sandström, and S. Miyazaki, *Phase equilibria in the pseudobinary TiO. 5NiO. 5-TiO. 5CuO. 5 system*. Journal of phase equilibria, 2000. **21**(3): p. 227.
70. Chouhan, A., M. Hesselmann, A. Toenjes, L. Mädler, and N. Ellendt, *Numerical modelling of in-situ alloying of Al and Cu using the laser powder bed fusion process: A study on the effect of energy density and remelting on deposited track homogeneity*. Additive Manufacturing, 2022. **59**: p. 103179.
71. TCS High Entropy Alloy Database. Source : <https://thermocalc.com/>, 2013.
72. Roy, A. and R. Chhabra, *Prediction of solute diffusion coefficients in liquid metals*. Metallurgical Transactions A, 1988. **19**(2): p. 273-279.
73. American, Society, for, Testing, and Materials. *ASTM E384: standard test method for microindentation hardness of materials*. 2017. ASTM West Conshohocken.
74. Gao, X., X. Lin, Q. Yan, S. Zhang, J. Lu, et al., *The in-situ  $\beta$  phase reinforced Ti/Zr-based bulk metallic glass matrix composite by selective laser melting*. Materials Science and Engineering: A, 2021. **824**.
75. He, Y. and B. Webler, *A solidification mode selection process map for laser powder bed fusion additive manufacturing of B-modified Ti6Al4V*. Additive Manufacturing, 2022: p. 103086.
76. Vrancken, B., S. Dadbakhsh, R. Mertens, K. Vanmeensel, J. Vleugels, et al., *Selective Laser Melting process optimization of Ti-Mo-TiC metal matrix composites*. CIRP annals, 2019. **68**(1): p. 221-224.
77. Hermana, G.N., H.-M. Hsiao, P.-C. Kuo, P.K. Liaw, Y.-C. Li, et al., *Phase equilibria of the Cu-Zr-Ti ternary system at 703° C and the thermodynamic assessment*

- and metallic glass region prediction of the Cu-Zr-Ti ternary system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021. **551**: p. 120387.
78. Sun, S.-H., K. Hagihara, T. Ishimoto, R. Suganuma, Y.-F. Xue, et al., *Comparison of microstructure, crystallographic texture, and mechanical properties in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloys fabricated via electron and laser beam powder bed fusion technologies*. *Additive Manufacturing*, 2021. **47**: p. 102329.
  79. Elahinia, M., N.S. Moghaddam, M.T. Andani, A. Amerinatanzi, B.A. Bimber, et al., *Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review*. *Progress in Materials Science*, 2016. **83**: p. 630-663.
  80. Aversa, A., G. Marchese, A. Saboori, E. Bassini, D. Manfredi, et al., *New aluminum alloys specifically designed for laser powder bed fusion: a review*. *Materials*, 2019. **12**(7): p. 1007.
  81. Zhang, B., N.-E. Fenineche, L. Zhu, H. Liao, and C. Coddet, *Studies of magnetic properties of permalloy (Fe-30% Ni) prepared by SLM technology*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012. **324**(4): p. 495-500.
  82. Yadroitsev, I., P. Krakhmalev, and I. Yadroitsava, *Titanium alloys manufactured by in situ alloying during laser powder bed fusion*. *Jom*, 2017. **69**(12): p. 2725-2730.
  83. Simonelli, M., N.T. Aboulkhair, P. Cohen, J.W. Murray, A.T. Clare, et al., *A comparison of Ti-6Al-4V in-situ alloying in Selective Laser Melting using simply-mixed and satellited powder blend feedstocks*. *Materials Characterization*, 2018. **143**: p. 118-126.
  84. Vora, P., K. Mumtaz, I. Todd, and N. Hopkinson, *AlSi12 in-situ alloy formation and residual stress reduction using anchorless selective laser melting*. *Additive manufacturing*, 2015. **7**: p. 12-19.
  85. Biffi, C., A. Demir, M. Coduri, B. Previtali, and A. Tuissi, *Laves phases in selective laser melted TiCr1.78 alloys for hydrogen storage*. *Materials Letters*, 2018. **226**: p. 71-74.
  86. Zhang, B., J. Chen, and C. Coddet, *Microstructure and transformation behavior of in-situ shape memory alloys by selective laser melting Ti-Ni mixed powder*. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013. **29**(9): p. 863-867.

87. Li, W., X. Chen, L. Yan, J. Zhang, X. Zhang, et al., *Additive manufacturing of a new Fe-Cr-Ni alloy with gradually changing compositions with elemental powder mixes and thermodynamic calculation*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018. **95**(1): p. 1013-1023.
88. Wang, R., K. Zhang, C. Davies, and X. Wu, *Evolution of microstructure, mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy prepared by direct laser fabrication*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **694**: p. 971-981.
89. Tedman-Jones, S., S. McDonald, M. Bermingham, D. StJohn, and M. Dargusch, *A new approach to nuclei identification and grain refinement in titanium alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **794**: p. 268-284.
90. Brodie, E., A. Medvedev, J. Frith, M. Dargusch, H. Fraser, et al., *Remelt processing and microstructure of selective laser melted Ti25Ta*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **820**: p. 153082.
91. Wang, J., Y. Liu, P. Qin, S. Liang, T. Sercombe, et al., *Selective laser melting of Ti-35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior*. Materials Science and Engineering: A, 2019. **760**: p. 214-224.
92. Grigoriev, A., I. Polozov, V. Sufiiarov, and A. Popovich, *In-situ synthesis of Ti2AlNb-based intermetallic alloy by selective laser melting*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **704**: p. 434-442.
93. Zhang, F., M. Mei, K. Al-Hamdani, H. Tan, and A.T. Clare, *Novel nucleation mechanisms through satelliting in direct metal deposition of Ti-15Mo*. Materials Letters, 2018. **213**: p. 197-200.
94. Wang, Q., C. Han, T. Choma, Q. Wei, C. Yan, et al., *Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting*. Materials & Design, 2017. **126**: p. 268-277.
95. Conteri, R., T. Borkar, S. Nag, D. Jaeger, X. Chen, et al., *Laser additive processing of Fe-Si-B-Cu-Nb magnetic alloys*. Journal of Manufacturing Processes, 2017. **29**: p. 175-181.

96. Halani, P.R. and Y.C. Shin, *In situ synthesis and characterization of shape memory alloy nitinol by laser direct deposition*. Metallurgical and materials transactions a, 2012. **43**: p. 650-657.
97. Yadroitsev, I., P. Krakhmalev, and I. Yadroitsava, *Titanium alloys manufactured by in situ alloying during laser powder bed fusion*. Jom, 2017. **69**: p. 2725-2730.
98. Aristizabal, M., P. Jamshidi, A. Saboori, S. Cox, and M. Attallah, *Laser powder bed fusion of a Zr-alloy: Tensile properties and biocompatibility*. Materials Letters, 2020. **259**: p. 126897.
99. Saboori, A., A. Aversa, F. Bosio, E. Bassini, E. Librera, et al., *An investigation on the effect of powder recycling on the microstructure and mechanical properties of AISI 316L produced by Directed Energy Deposition*. Materials Science and Engineering: A, 2019. **766**: p. 138360.
100. Chan, C., J. Mazumder, and M. Chen, *Effect of surface tension gradient driven convection in a laser melt pool: Three-dimensional perturbation model*. Journal of applied physics, 1988. **64**(11): p. 6166-6174.
101. Rongy, L. and A. De Wit, *Steady Marangoni flow traveling with chemical fronts*. The Journal of chemical physics, 2006. **124**(16): p. 164705.
102. Bertoli, U.S., G. Guss, S. Wu, M.J. Matthews, and J.M. Schoenung, *In-situ characterization of laser-powder interaction and cooling rates through high-speed imaging of powder bed fusion additive manufacturing*. Materials & Design, 2017. **135**: p. 385-396.
103. Farshidianfar, M.H., A. Khajepour, and A.P. Gerlich, *Effect of real-time cooling rate on microstructure in laser additive manufacturing*. Journal of Materials Processing Technology, 2016. **231**: p. 468-478.
104. Aversa, A., M. Moshiri, E. Librera, M. Hadi, G. Marchese, et al., *Single scan track analyses on aluminium based powders*. Journal of Materials Processing Technology, 2018. **255**: p. 17-25.
105. Khairallah, S.A., A.T. Anderson, A. Rubenchik, and W.E. King, *Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation*

- mechanisms of pores, spatter, and denudation zones. Acta Materialia*, 2016. **108**: p. 36-45.
106. Zhang, B., N.-E. Fenineche, H. Liao, and C. Coddet, *Microstructure and magnetic properties of Fe–Ni alloy fabricated by selective laser melting Fe/Ni mixed powders. Journal of Materials Science & Technology*, 2013. **29**(8): p. 757-760.
  107. Li, J., S. Zhao, Y. Dai, Y. Cui, and B. Liu, *Formation and structure of Al-Zr metallic glasses studied by Monte Carlo simulations. Journal of Applied Physics*, 2011. **109**(11): p. 113538.
  108. Zhang, L., R. Narayan, H. Fu, U. Ramamurty, W. Li, et al., *Tuning the microstructure and metastability of  $\beta$ -Ti for simultaneous enhancement of strength and ductility of Ti-based bulk metallic glass composites. Acta Materialia*, 2019. **168**: p. 24-36.
  109. Yang, G., X. Lin, F. Liu, Q. Hu, L. Ma, et al., *Laser solid forming Zr-based bulk metallic glass. Intermetallics*, 2012. **22**: p. 110-115.
  110. Pauly, S., J. Das, N. Mattern, D. Kim, and J. Eckert, *Phase formation and thermal stability in Cu–Zr–Ti (Al) metallic glasses. Intermetallics*, 2009. **17**(6): p. 453-462.
  111. Wang, J., J. Bai, L. Li, H. Kou, and J. Li, *Dendrite size dependence of mechanical properties of in-situ Ti-based bulk metallic glass matrix composites. Materials Science and Engineering: A*, 2017. **704**: p. 77-81.
  112. Ma, X., D. Ma, H. Xu, H. Zhang, M. Ma, et al., *Enhancing the compressive and tensile properties of Ti-based glassy matrix composites with Nb addition. Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017. **463**: p. 56-63.
  113. Wu, R., Z. Jiao, Y. Wang, Z. Wang, Z. Wang, et al., *Excellent plasticity of a new Ti-based metallic glass matrix composite upon dynamic loading. Materials Science and Engineering: A*, 2016. **677**: p. 376-383.
  114. Chu, M., Z. Jiao, R. Wu, Z. Wang, H. Yang, et al., *Quasi-static and dynamic deformation behaviors of an in-situ Ti-based metallic glass matrix composite. Journal of Alloys and Compounds*, 2015. **640**: p. 305-310.

115. Hofmann, D.C., J.-Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M.-L. Lind, et al., *Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility*. Nature, 2008. **451**(7182): p. 1085-1089.
116. Lee, S., C. Kim, J. Almer, U. Lienert, E. Ustundag, et al., *Pseudo-binary phase diagram for Zr-based in situ  $\beta$  phase composites*. Journal of materials research, 2007. **22**(2): p. 538-543.
117. Hofmann, D.C., J.-Y. Suh, A. Wiest, M.-L. Lind, M.D. Demetriou, et al., *Development of tough, low-density titanium-based bulk metallic glass matrix composites with tensile ductility*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008. **105**(51): p. 20136-20140.
118. Zhang, L., H. Fu, H. Li, Z. Zhu, H. Zhang, et al., *Developing  $\beta$ -type bulk metallic glass composites from Ti/Zr-based bulk metallic glasses by an iteration method*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **740**: p. 639-646.
119. Zhang, L., S. Pauly, M. Tang, J. Eckert, and H. Zhang, *Two-phase quasi-equilibrium in  $\beta$ -type Ti-based bulk metallic glass composites*. Scientific reports, 2016. **6**(1): p. 1-10.
120. Ma, D., H. Tan, D. Wang, Y. Li, and E. Ma, *Strategy for pinpointing the best glass-forming alloys*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(19): p. 191906.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ภัทรพงษ์ วรรณประไพ
วัน เดือน ปี เกิด	1 ธันวาคม 2540
สถานที่เกิด	มหาสารคาม
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี
ที่อยู่ปัจจุบัน	97/15 ต.ตลาด อ.เมือง จ.มหาสารคาม 44000

