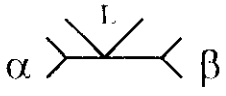
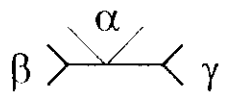
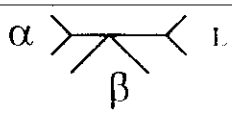
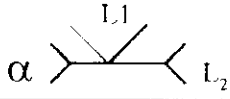
บทที่ 2
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 Invariant reactions

Name of reaction	Equation	Phase-diagram characteristic
Eutectic	$L \xrightarrow{cooling} \alpha+\beta$	
Eutectoid	$\alpha \xrightarrow{cooling} \beta+\gamma$	
Peritectic	$\alpha+L \xrightarrow{cooling} \beta$	
Peritectoid	$\alpha+\beta \xrightarrow{cooling} \gamma$	
Monotectic	$L_1 \xrightarrow{cooling} \alpha+L_2$	

ตารางที่ 2.1 แสดงปฏิกิริยาของการเปลี่ยนเฟสที่จุดต่างๆ

2.2 ระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุล (System in Equilibrium)

คำว่า ระบบหรือ System ตามความหมายทางด้าน เทอร์โมไดนามิกส์ หมายถึงวัตถุหรือกลุ่มวัตถุที่เราจัดแยกไว้เพื่อการพิจารณาและศึกษา ตัวอย่างเช่น โลหะบิสมัทและโลหะพลวง เมื่อหลอมเหลวรวมกันอยู่ในเบ้าก็จัดเป็นระบบหนึ่งคือ เราต้องการจะพิจารณาเฉพาะโลหะบิสมัทและโลหะพลวงภายในเบ้าเท่านั้น ในขณะเดียวกันถ้าเราต้องการพิจารณาถึงการถ่ายเทความร้อนจากเบ้า ระบบในที่นี้ก็จะต้องประกอบด้วยเบ้าและโลหะทั้งสองด้วยในการที่กำหนดลักษณะของระบบ เราจะต้องรู้ว่าระบบประกอบด้วยธาตุหรือวัตถุอะไรบ้างประกอบกันเป็นเฟส เช่น เป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส ถ้าเป็นของแข็งหรือของเหลวจะผสมกันลักษณะใดเป็นเนื้อเดียวหรือไม่ และส่วนผสมของแต่ละเฟสมีอะไรบ้าง นอกจากนี้จะต้องรู้อีกว่าอุณหภูมิและความดันของระบบเป็นเท่าไร

ในกรณีที่เราถือว่า ระบบอยู่ในสภาวะสมดุลได้นั้นอุณหภูมิและความดันจะมีค่าคงที่ตลอดทั้งระบบส่วนผสมของแต่ละเฟสจะต้องอยู่ในสภาวะสมดุลด้วยกล่าวคือ การไหลถ่ายเทของ

พลังงาน และสสาร (matter) จากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งมีค่าเป็นศูนย์ ฉะนั้นส่วนผสมในแต่ละเฟสจะต้องคงที่

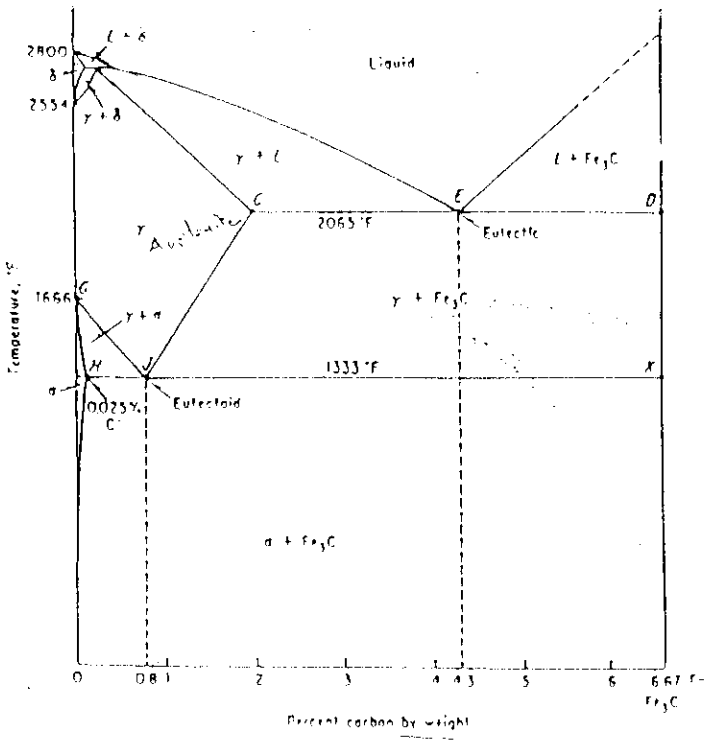
สรุปแล้วตัวแปรค่า (unknowm หรือ variable) ของระบบที่เราจะต้องกำหนดเพื่อบอกลักษณะของระบบให้ด่นชัดลงไปก็คือ จำนวนธาตุหรือสาร (จำนวนองค์ประกอบ) จำนวนเฟสที่มีอยู่ในส่วนผสมของแต่ละเฟสและอุณหภูมิกับความดัน

ตัวอย่าง สมมติว่าระบบของเราประกอบด้วยน้ำกับน้ำแข็ง ในกรณีนี้สารที่ประกอบเป็นระบบก็มีเพียงองค์ประกอบเดียวคือน้ำ จำนวนเฟสมี 2 คือของแข็งกับของเหลว แต่บอกเพียงแค่นี้ยังกำหนดลักษณะของระบบไม่สมบูรณ์ ต้องกำหนดว่าอุณหภูมิ ความดันเป็นเท่าไรอีกด้วย ขอให้สังเกตว่าเราเพียงแต่กำหนดลักษณะของเฟสแต่ไม่ได้กำหนดปริมาณมากน้อยของเฟส ปัญหามีอยู่ว่าเมื่อรู้จำนวนองค์ประกอบและจำนวนเฟสในระบบแล้ว ตัวแปรค่าอื่น ๆ ที่เราจะต้องกำหนดเพื่อให้ระบบสมบูรณ์มีอะไรบ้าง ในกรณีเช่นนี้เราจะต้องอาศัยกฎ Phase rule

อุณหภูมิที่เหล็กจะมีการเปลี่ยนอันยรูปนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเจือปนในเนื้อเหล็กเป็นสำคัญและธาตุสำคัญที่ผสมอยู่คือ คาร์บอน ดังนั้นปริมาณของคาร์บอนที่ผสมอยู่จึงเป็นตัวกำหนดระดับอุณหภูมิของการเปลี่ยนอันยรูปของเหล็กผสม ในภาพที่ 7.3 แสดงให้เห็นส่วนหนึ่งของแผนภาพสมดุลของเหล็กผสมคาร์บอน ซึ่งตัดมาเฉพาะช่วงระหว่างเหล็กบริสุทธิ์กับสารประกอบ Fe_3C ซึ่งมีคาร์บอนปนอยู่ในเนื้อเหล็ก 6.67% โดยน้ำหนัก ไดอะแกรมส่วนนี้จึงมีชื่อว่า "The Iron-Iron Carbide Equilibrium Diagram" มีข้อพึงระลึกก็คือ ไดอะแกรมนี้ไม่ใช่ไดอะแกรมของการเย็นอย่างสมดุลโดยแท้จริง คำว่า "สมดุล" จะใช้ได้ก็ต่อเมื่อไม่มีการเปลี่ยนเฟสไปตามเวลา แต่สารประกอบ Fe_3C สามารถแยกสลายออกเป็นเหล็กและคาร์บอน (Graphite) แต่การแยกสลายนี้ต้องใช้เวลานานมากถ้ากระทำที่อุณหภูมิห้องและแม้ที่อุณหภูมิสูงถึง 1300°F ก็ต้องใช้เวลาหลายปีจึงจะสลายตัวเป็นกราไฟต์ เราจึงเรียกสารประกอบเหล็ก-คาร์ไบด์ นี้ว่า กาวะไดอะแกรมที่ได้นี้จึงเป็นเงื่อนไขกึ่งเสถียร (Metastable Condition) เท่านั้น แต่ก็อาจพิจารณาให้เป็นตัวแทนของการเปลี่ยนแปลงอย่างสมดุลได้ เพราะยังคงเป็นภาวะที่สอดคล้องกับเงื่อนไขการเย็นตัวอย่างช้า ๆ ในไดอะแกรมนี้ประกอบด้วยเส้นบนอนสามเส้น แสดงว่าที่เส้นนอนเหล่านี้มีปฏิกิริยาแบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) เกิดขึ้น บริเวณต่าง ๆ ในเฟสไดอะแกรมถูกระบุถึงด้วยอักษรกรีก ซึ่งมีความหมายถึงสารละลายของแข็งในกรณีเรียกย่อ ๆ แต่ละบริเวณยังมีชื่อเฉพาะของมัน เช่น สารละลายของแข็ง γ มีชื่อว่า Austenite บริเวณมุมบนซ้ายมีเฟส δ เกิดขึ้นที่เส้นราบอุณหภูมิ 2720 °F เกิดปฏิกิริยาเพอริเทคติก ดังสมการ

$$\text{Liquid} + \delta \underset{\text{heating}}{\overset{\text{cooling}}{\rightleftharpoons}} \text{austenite } (\gamma)$$

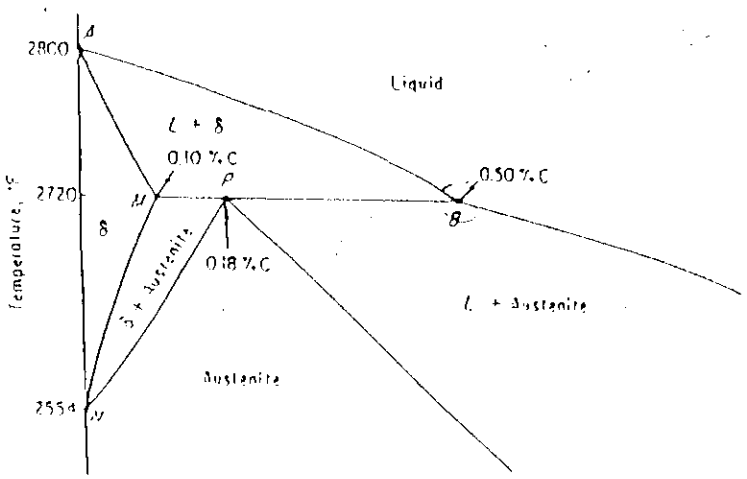
ความสามารถในการละลายได้สูงสุดของ C ใน δ-Iron ซึ่งมีรูปผลึกแบบ b.c.c.คือ จุด M ซึ่งมีคาร์บอนเท่ากับ 0.10% แต่เมื่อรูปผลึกเปลี่ยนเป็น f.c.c.เหล็กเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็น γ-Iron ความสามารถในการละลายได้ของ C ในเหล็กจะสูงขึ้น จำนวนของ C มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยา



รูปที่ 2.1 แสดงแผนภาพการเย็นตัวอย่างสมดุลของโลหะเหล็ก-เหล็กคาร์ไบด์ จะเห็นการใช้สัญลักษณ์กรีก α, β, γ และสารประกอบแทนบริเวณต่างๆ

$\delta \leftrightarrow \gamma$ (การเปลี่ยนอันยรูป) เมื่อจำนวนคาร์บอนในเหล็กสูงขึ้น อุณหภูมิของการเปลี่ยนอันยรูปจะสูงตามไปด้วยคือเพิ่มจาก 2554 $^{\circ}$F เป็น 2720 $^{\circ}$F ซึ่งที่นี่มีคาร์บอนมากที่สุดคือเท่ากับ 0.10%

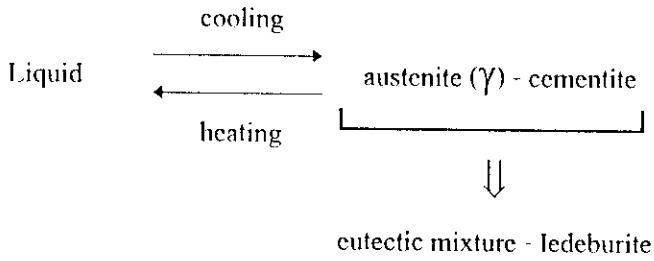
พิจารณาความสมเหตุสมผลของเส้น NMPB ในช่วงการเย็นตัว เฉพาะส่วน MN แสดงบริเวณการเริ่มต้นเปลี่ยนโครงสร้าง b.c.c (δ-Iron) เป็น f.c.c (γ - Iron) สำหรับโลหะผสมชุดนี้ที่มีคาร์บอนน้อยกว่า 0.10% เส้น MP แสดงจุดเริ่มต้นการเปลี่ยนเฟสโดยปฏิกิริยาเพอริเทคติก โลหะผสมชุดนี้มีคาร์บอนผสมอยู่ในช่วง 0.10-0.18% สำหรับโลหะผสมทั้งหลายที่มีคาร์บอนต่ำกว่า 0.18% แนวสิ้นสุดการตกผลึกคือ แนว NP บริเวณแนว PB แสดงให้เห็นจุดเริ่มต้นและสิ้นสุดของปฏิกิริยาเพอริเทคติกหรือพูดได้อีกอย่างหนึ่งว่า สำหรับอัลลอยซึ่งมี C ผสมอยู่ตั้งแต่ 0.18-0.50% การเปลี่ยนแปลงอันยรูปเกิดขึ้นและสิ้นสุดที่อุณหภูมิคงที่ สำหรับอัลลอยซึ่งมี C มากกว่า 0.5% เส้นโค้งจะตัดกราฟทางด้านขวาของจุด B นั่นคือมันจะแข็งตัวเป็น γ-Iron (Austenite)

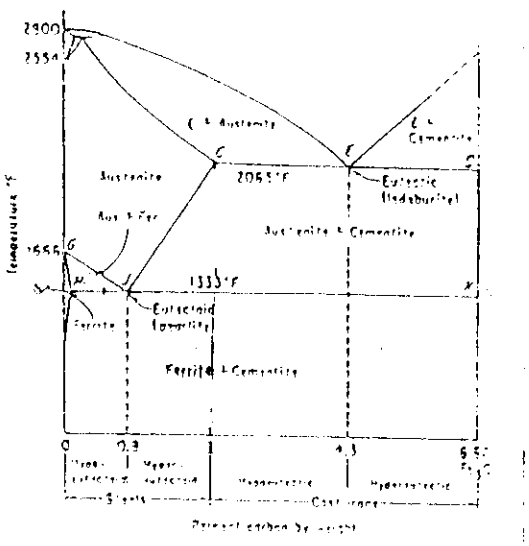


รูปที่ 2.2 แสดงบริเวณส่วนบนสุดของแผนภาพสมดุลของโลหะผสมเหล็ก-เหล็กคาร์ไบด์บริเวณส่วนนี้เรียกว่า Delta Region

โดยตรง การเกิดสารละลายแข็ง δ ด้วยการเปลี่ยนอันยรูปจะเสร็จสิ้นสมบูรณ์ ในภาพถัดไปจะแสดงให้เห็นบริเวณต่าง ๆ ของกราฟโดยใช้ชื่อเฉพาะปฏิกิริยายูเทคติกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 2065 ^{o}F จุดยูเทคติกอยู่ตรงกับสัดส่วนผสมคาร์บอน 4.3% และอยู่ในระดับอุณหภูมิ 2065 ^{o}F เส้นนอน CED แสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยายูเทคติกเกิดขึ้น โลหะผสมใดที่ตัดเส้นนี้จะเกิดปฏิกิริยายูเทคติกขึ้น ของเหลวใดที่ยังคงเหลืออยู่ เมื่อเย็นลงมาถึงเส้น CED จะสลายตัวเป็นของผสมยูเทคติกกลายเป็นสาร 2

เฟส คือ เฟสที่ปรากฏอยู่ที่ปลายทั้งสองเส้น CED ซึ่งก็คือ ออสติไนท์กับสารประกอบ Iron-Carbide (Cementtite) ของผสมยูเทคติกที่ได้มีชื่อเรียกว่า ลีดีบูไรท์ (Ledeburite) สมการของปฏิกิริยาที่เส้น CED เขียนได้เป็น

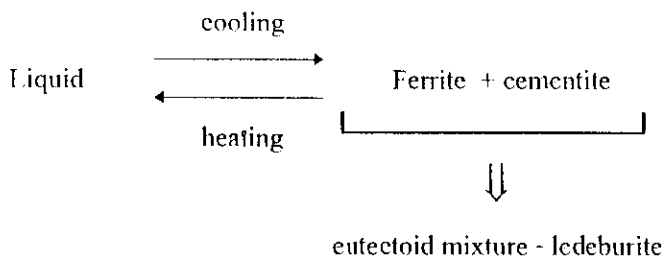




รูปที่ 2.3 แสดงส่วนต่างๆของแผนภาพสมดุล เหล็ก-คาร์ไบด์

ของผสมยูเทคติกนี้จะมองไม่เห็นในกล้องขยาย เพราะออสติไนท์ไม่ใช่ภาวะเสถียรที่อุณหภูมิห้อง มันจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นอย่างอื่นก่อนที่จะเย็นตัวลงมาถึงอุณหภูมิห้อง

บริเวณสารละลายของแข็งแถบเล็ก ๆ ที่เกิดขึ้นทางด้านซ้ายมือของเส้น GH เกิดขึ้นที่ระดับ 1666 °F แต่ที่อุณหภูมินี้เราทราบว่า เหล็กบริสุทธิ์เปลี่ยนโครงผลึกจาก f.c.c.(γ-Iron) ไปเป็น b.c.c (α-Iron) บริเวณนี้เป็นสารละลายของแข็งที่มีคาร์บอนปนอยู่น้อยเราเรียกบริเวณ (α-Iron)นี้ว่า Ferite เส้นนอนที่สาม HJK แสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยายูเทคตอยเกิดขึ้น จุดยูเทคตอย (J) ตรงกับสัดส่วนผสม 0.8 % C และ 1333 °F เหล็กออสติไนท์จะเปลี่ยนรูปไปเป็นของผสมยูเทคตอยของเฟอร์ไรท์กับซีเมนไตน์ของผสมที่ได้มีชื่อเรียกว่า เพียร์ไรท์ (Pearlite) สมการของปฏิกริยาสามารถเขียนได้เป็น



ใต้ระดับอุณหภูมิ ยูเทคตอยอัลลอยทุกชนิดจะประกอบด้วยของผสม ระหว่างซีเมนไตท์กับเฟอร์ไรท์โดยปกติมักจะแบ่งบริเวณต่างๆในไดอะแกรมออกเป็นสองส่วน คือ บรรดาโลหะผสมที่มีคาร์บอนไม่เกิน 2 % มีชื่อเรียกว่าเหล็กกล้า (Steel) และบริเวณที่มีคาร์บอนเกิน 2% นี้เรียกว่าเหล็กหล่อ(Cast Ion) ช่วงของเหล็กกล้ายังถูกแบ่งออกเห็นสองช่วง จุดแบ่งอยู่ที่คาร์บอน C= 8% เหล็กกล้าที่มีคาร์บอนน้อย 0.8% มีชื่อเรียกว่า Hypoeutectoid Steels และเหล็กกล้าที่มีคาร์บอนระหว่าง 0.8-2 % มีชื่อเรียกว่า Hypereutectoid Steels ทำนองเดียวกันกับเหล็กหล่อก็ถูกแบ่งออกเป็นสองช่วงเช่นกัน คือ เหล็กหล่อที่มีคาร์บอนอยู่ในช่วง 2-4.3 % มีชื่อเรียกว่า Hypoeutectoid Cast Irons และถ้าคาร์บอนเกิน 4.3 % เรียกว่า Hypereutectoid Cast Ions

2.3 คำนิยามของโครงสร้างสำคัญ (Definition Of Structures)

ต่อไปนี้จะเป็นการให้นิยามโครงสร้างของเหล็กแบบต่างๆ ที่จะปรากฏอยู่ในแผนภาพสมดุลย์ เหล็ก-เหล็กคาร์ไบด์

1.ซีเมนไตต์ (Cementite) คือเหล็กคาร์ไบด์มีสูตรทางเคมีว่า Fe_3C ประกอบด้วยคาร์บอน 6.67 % โดยน้ำหนัก เป็นสารประกอบแบบการเข้าแทรกร่อง (Interstitial) มีคุณสมบัติแข็ง แต่เปราะ มีความต้านทานแรงดึงต่ำประมาณ 500 psi แต่มีความต้านทานต่อการกดอัดสูง เป็นโครงสร้างมีความแข็งแรงที่สุดของโลหะผสมเหล็กคาร์บอน มีรูปผลึกรวมกันเป็นแบบ Orthorombic

2. ออสเทนไนต์ (Austenite) คือ สารละลายของแข็ง เป็นสารละลายแบบการเข้าแทรกร่องเช่นกัน มีคุณสมบัติต่างๆ คือ มีรูปผลึกแบบ f.c.c ความสามารถในการละลายได้สูงสุดของคาร์บอนในโลหะคือ 2% ที่ระดับอุณหภูมิ 2065 $^{\circ}$F จุด Cมีความต้านทานแรงดึง 150,000 psi มีค่าการยืดตัว 10 %มีความแข็งสเกล C ของรอคเวล C-40 มีความเหนียวแต่ไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง

3. ลีดีบูไรท์ (Ledeburite) เป็นของผสมยูเทคติกของออสติไนต์กับโครงสร้างชนิดซีเมนไตต์ ประกอบด้วย C-4.3 % เกิดขึ้นที่ระดับอุณหภูมิ 2065 $^{\circ}$F

4. เฟอร์ไรต์ (Ferrite) เป็นชื่อของสารละลายของแข็ง α เป็นสารละลายแบบการเข้าแทรกร่อง มี C ประกอบอยู่น้อย โดย C แทรกอยู่ตามโครงผลึกของ Fe ซึ่งมีรูปผลึกแบบ b.c.c ความสามารถในการละลายสูงสุดของ C ในเหล็กคือ 0.025% ที่อุณหภูมิ 1333°F (จุด H) แต่มี C ละลายปนอยู่เพียง 0.008% ที่ระดับอุณหภูมิห้องเป็นโครงสร้างที่อ่อนที่สุดของเหล็กที่ปรากฏในไดอะแกรมมีค่าความต้านทานแรงดึง 40000 psi มีค่าการยืดตัว 40% (2 นิ้ว) ความแข็งน้อย

5. เพียไลท์ (Pearlite) เป็นสารผสมยูเทคตอย ซึ่งประกอบด้วย 0.8% ของ C และก่อตัวขึ้นที่ระดับอุณหภูมิ 1333°F ในช่วงการเย็นอย่างช้า ๆ เมื่อมองจากกล้องจุลทรรศน์จะเห็นเป็นของผสมที่สวยมาก มีลักษณะเป็นชั้น ๆ เรียกว่า Platelike หรือของผสม Lamella ระหว่างเฟอร์ไรต์กับซีเมนไตต์เป็นภาพคล้ายภาพพิมพ์ลายนิ้วมือ มีความต้านทานแรงดึง 120000 psi มีการยืดตัว 20% ความแข็งขนาดร็อคเวล สเกล C-20