

ภาคผนวก

ผลงานที่ตีพิมพ์เผยแพร่

- 1) Lek Sikong, Sirikul Wisutmethangoon, Weerawan Sutthisripok and Tanakorn Keatklunboot, 2005, "Production of NiTi Shape Memory Alloy by Mechanical Alloying Method", PSU-UNS International Conference on Engineering and Environment-ICEE-2005, Novi Sad 19-21 May, 2005, University of Nivi Sad, Faculty of Technological Sciences, Trg D. Obradovica 6, 21000 Novi Sad, Serbia & Montenegro.
- 2) ชนากร เกียรติขวัญบุตร, เล็ก สีคง, ศิริกุล วิสุทธิเมฆางกูร และวีรวรรณ สุทธิศรีปก, 2550, การประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตแห่งชาติครั้งที่ 7 มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เขตการศึกษาสุราษฎร์ธานี, 4-5 เมษายน 2550.



Production of NiTi Shape Memory Alloy by Mechanical Alloying Method

Lek Sikong, Sirikul Wisutmethangoon, Weerawan Sutthisripok and Tanakorn Keatklunboot

Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand

Abstract

Shape memory alloy of NiTi was synthesized by mechanical alloying method using a vibratory ball mill. The main variables such as milling time, sintering temperature and time were investigated. The results showed that NiTi peaks characterized by XRD was not present after milling for 3 hours while amorphous phases occurred at the grinding time of 6 and 10 hours. However, it was found that the NiTi, NiTi₂ and Ni₃Ti phases were formed after sintering of the ground products for 1 and 2 hours at the temperature of 800, 900 and 1000 °C. Ni₃Ti phase tended to be formed when the samples were ground for 10 hours and sintered for 1 – 2 hours while NiTi₂ phase was not formed at such condition. TiNi was also able to form by means of SHS process by pre-heating the blended samples at the temperature above 500 °C. It was also found that TiC phase was present as a contaminant. The non-transformation phases such as NiTi₂, Ni₃Ti and TiC have an effect on the transformation temperature of Ni-Ti alloys by thermal analysis. A_s and A_f temperatures of the single-stage transformation alloy were 48.6 and 66 °C respectively, while those of the two-stage transformation alloy were 54.9 and 74 °C respectively.

Key Words: Shape Memory Alloy / NiTi / Mechanical Alloying

1. INTRODUCTION

Shape memory alloys (SMAs) constitute a unique class of materials that have already proven to have wide ranging applications in industries from aerospace to biomedical. These materials have a crystallographic structure that can change reversibly and reproducibly, allowing the material to display dramatic stress-induced and temperature induced recoverable deformations [1]. In recent years NiTi SMAs has been acknowledged as one of the most attractive combination of properties such as excellent mechanical properties, good corrosion resistance and special shape-memory effect [2]. The behavior of NiTi SMA is governed by a phase transformation between austenite and martensite crystal structures. Transformation between austenite and martensite phases can be produced by temperature cycling between the high temperature austenite phase and the low temperature martensite phase (shape memory effect),

or loading the material to favor the high strain martensite phase or unloading to favor the low strain austenite phase (superelasticity)

Due to their unique properties, SMAs have attracted great interest in various fields of applications ranging from aerospace [3,4] and naval [5] to surgical instruments [6] and medical implants and fixtures [7]. The SMAs have been utilized in coupling devices [8] as actuators in a wide range of applications as well as in medicine and dentistry.

There are several new methods to prepare NiTi alloy, such as powder metallurgy (PM) [9,10], elemental powder sintering [2], self-propagating high-temperature synthesis (SHS) [11-15] and mechanical alloying (MA) either in high energy ball-milling [16-18] or cold rolling [1]. Most of these processes are pioneering production routes which can avoid problems caused by standard melt-based manufacturing technology (e.g., segregation). As known, there are a large number of parameter influencing the final structure of the PM product. For instances, it was shown that a large difference in particle size causes extensive segregation after uniaxial pressing and results in dimensional anisotropy change during sintering. SHS technique allows to obtain alloys with density of about 95 % of the theoretical density or in the other hand with the anisotropy in pore structure [13].

MA technique offers new possibilities in obtaining micro and nano crystalline powders with metastable structure and it has been recently applied to the NiTi system [16-18].

The purpose of this work was to produce a NiTi alloy by MA and sintering processes in order to investigate the effect of milling time and sintering temperature and time on the final synthesized product.

2. EXPERIMENTAL

High purity elemental Ni and Ti powders were weighed (Ni : Ti = 17.95 g : 22.03 g) and charged in cylindrical stainless steel container together with 1.5 g stearic acid (a process control agent, PCA) and 4.5 kg stainless steel balls of 12.5 mm in diameter. The grinding mill was evacuated to the pressure about 40 cm Hg and after that the argon was introduced up to 4 MPa. Samples were ground by means of a vibratory ball mill at a fixed amplitude of 7 mm. After milling for 3, 6 and 10

hours, the ground samples were characterized by XRD, and laser scattering particle size analyzer. The ground and unground samples were then sintered at the temperature of 500, 800, 900 and 1000 °C for one and two hours in the controlled atmosphere tube furnace purging with argon at the flow rate of 40 l/min and heating rate of 10°C/min. The sintered products were characterized by XRD and differential scanning calorimeter (DSC).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Fig.1 shows the XRD examination of the ground powders. As can be seen, pure Ni and Ti powders have been just mechanically blended in a vibratory ball mill at various milling time periods and no alloying phenomenon has occurred because of the low exothermic character of the reactions of Ni and Ti to synthesize NiTi intermetallic compounds. However, amorphous phases were obtained in the range 28-72 % Ni during mechanical alloying for 6 and 10 hours using a high energy ball mill [19].

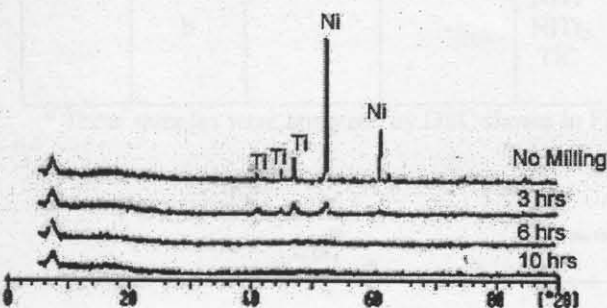


Fig.1 XRD patterns of as received and blended Ni-Ti powder before sintering

Particles size distribution of ground products at 3-10 hours were found to have similar trend (Fig.2). The median size (d_{50}) of 3hrs-milled powder was about 6 μm compared to those of 6 and 10 hrs-milled powders were about 8 and 11 μm respectively.

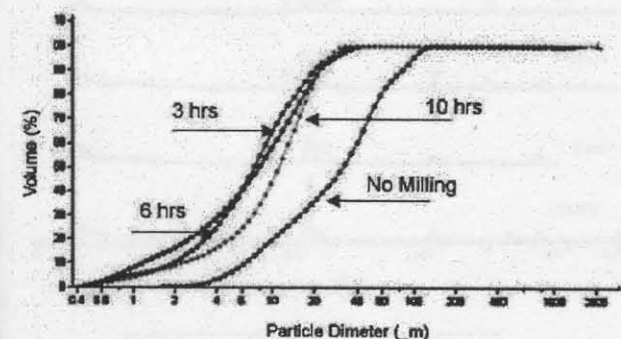


Fig.2 Particle size distribution of as received and blended Ni-Ti powder before sintering

It was because the agglomeration is easy to occur under the compressive stress of a long grinding period. After sintering at high temperature of 800, 900 and 1000

°C for 1 and 2 hrs, three intermetallic compounds (TiNi, TiNi₃, Ti₂Ni) and TiC were found in the system of ground samples (Table 1) and NiTi phase was not found in the system of unground samples.

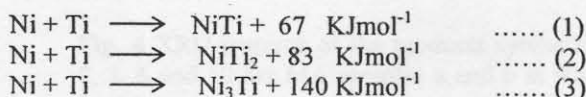
In case of unground samples, the local region that was occupied by nickel and titanium powder prior to the sintering became Ni-rich and Ti-rich region due to the insufficient diffusion, which was then contributed to the preferential formation of Ti₂Ni and Ni₃Ti respectively [20]. As can be seen from Table 1, pure titanium and nickel signals were present. From the biomedical point of view, it is necessary to remove the pure Ni due to its toxicity to human body. Furthermore, the presence of pure Ni significantly influences the phase transformation temperature of NiTi shape memory alloy [14,20]. Mechanical alloying method was found to be able to overcome this problem, because the powders are well blended and the structure after Ar-sintering is homogenous. [21]

It was found that blending time, and sintering temperature and time have effect on the synthesis of NiTi phase. The result showed that NiTi phase was difficult to obtain even with a high blending time of 10 hrs. It could be because Ni₃Ti is the most stable phase and NiTi is the least stable one among these three equilibrium intermetallic phases (NiTi, Ni₃Ti, NiTi₂) according to the calculation of the Gibbs free energy [22]. It is difficult to obtain a final equilibrium structure of NiTi alone just by solid-state sintering under the condition of this work. Ni₃Ti phase tended to be formed when the samples were ground for 10 hours and then sintered 1-2 hours while NiTi₂ phase was not formed at such condition.

The phase, B2 (NiTi) and B19 (NiTi) which are the desired products were present in the case of sintering for 2 hr at the temperature of about 900-1000°C of 6 hrs-blended samples; by product phases like NiTi₂ and TiC could also be observed (Fig. 3-4).

It was also found that TiC phase was formed during sintering due to the reaction of Ti and C of the stearic acid used as a process control agent (PCA). The effect of TiC phase on SMA performance was reported by Johansen et al (1999) that 10 vol.% TiC particles can alter the phase transformation temperatures and can affect the SMA performance, also addition of more than ten volume percent TiC particles results in brittle rupture during tensile loading [22]. However, there was a small amount of TiC phase in this work because only 2 wt % stearic acid was used.

The low sintering temperature as at 500 °C for 1 hour was also considered. Table 2 showed NiTi, NiTi₂ and Ni phases were found after Ar-sintered of 3-and 6 hrs-blended samples. It is due to the exothermic reactions (eqns 1-3) taken place during combustion:



With the heat from reaction and the heat provided by pre-heating, combustion becomes self-sustaining [11] so called self-propagating high temperature synthesis (SHS). This is very interesting process that NiTi can be synthesized by pre-heating even at low temperature.

Table 1 XRD results of Ni-Ti alloys synthesized at various conditions.

Milling time		No milling		3 hrs		6 hrs		10 hrs	
Temp.	Sintering Time	1 hr	2 hrs	1 hr	2 hrs	1 hr	2 hrs	1 hr	2 hrs
	800°C	Sample	Ti ₂ Ni Ni ₃ Ti Ti, Ni	Ti ₂ Ni Ni ₃ Ti Ni	NiTi ₂ TiC	NiTi NiTi ₂ TiC	Ti ₂ Ni Ni ₃ Ti	NiTi Ti ₂ Ni TiC	Ni ₃ Ti TiC
a		-	-	NiTi Ti ₂ Ni TiC	NiTi NiTi ₂ TiC	Ti ₂ Ni Ni ₃ Ti TiC	NiTi Ni ₃ Ti TiC	Ni ₃ Ti Ti ₂ Ni	Ni ₃ Ti Ti ₂ Ni TiC
900°C	a	Ti ₂ Ni Ni ₃ Ti Ni	Ti ₂ Ni Ti Ni C	NiTi Ti ₂ Ni TiC	NiTi Ni ₃ Ti	NiTi Ti ₂ Ni TiC	NiTi (B2) NiTi (B19) TiC	NiTi Ni ₃ Ti TiC	Ni ₃ Ti TiC Ti
	b	-	-	NiTi NiTi ₂	NiTi NiTi ₂ TiC	Ni ₃ Ti TiC	NiTi * NiTi ₂ TiC	Ni ₃ Ti Ti ₂ Ni TiC	Ni ₃ Ti TiC
1000°C	a	Ti ₂ Ni TiC C	NiTi ₂	NiTi Ni ₂ Ti TiC	NiTi NiTi ₂	NiTi Ti ₂ Ni TiC	NiTi (B2) NiTi (B19) TiC	NiTi Ni ₃ Ti TiC	Ni ₃ Ti TiC
	b	-	-	NiTi NiTi ₂ TiC	NiTi NiTi ₂ TiC	Ni ₃ Ti TiC	NiTi (B2) * NiTi (B19) NiTi ₂ TiC	Ni ₃ Ti TiC	Ni ₃ Ti TiC

* These samples were analyzed by DSC shown in Fig. 9 and 10 respectively

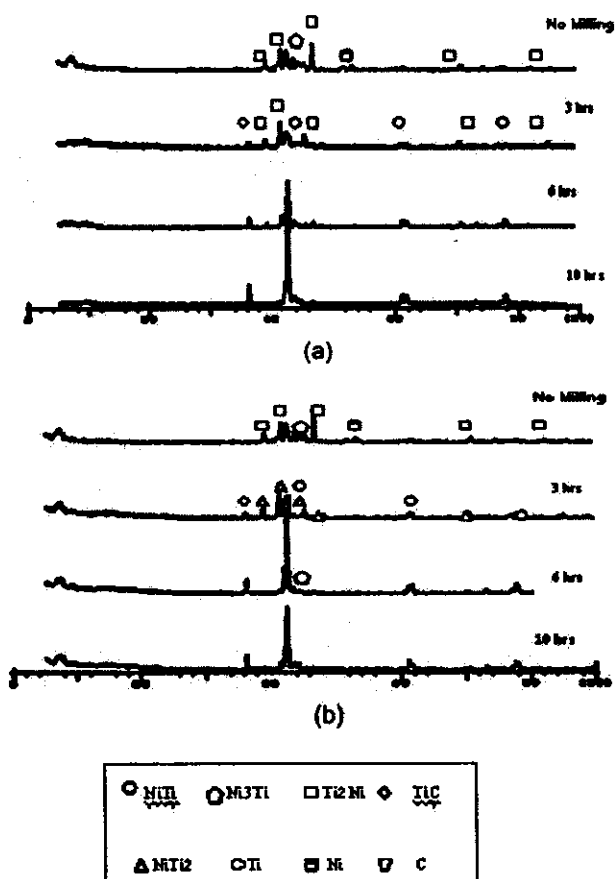


Fig. 3 XRD patterns of the products synthesized 0, 3, 6 and 10 hrs MA samples a and b at 900°C for 1 hrs

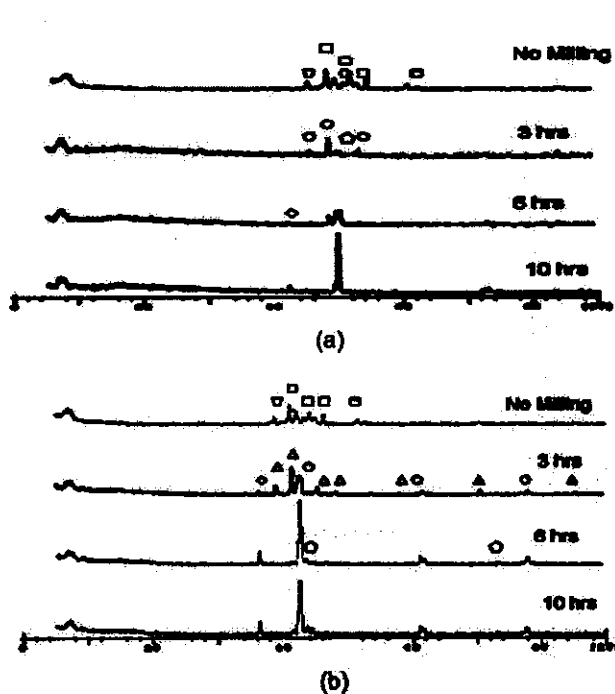


Fig. 4 XRD patterns of the products synthesized 0, 3, 6 and 10 hrs MA samples a and b at 900°C for 2 hrs

However, free Ni was also obtained at pre-heating temperature of 500°C therefore the pre-heating temperature should be 525°C or above [11](Table 2).

Table 2 XRD results of Ni-Ti alloys synthesized the 3 and 6 hrs-blended samples at 500°C for 1 hrs compared to those of the unblended samples

Milling Time		
No milling	3 hrs	6 hrs
Ti	NiTi	NiTi
Ni	Ni	Ni
	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni

Fig. 5-6 and Table 3 show the results of DSC measurement for the sample prepared from mechanical alloying of 6 hrs and sintered at 900°C and 1000 °C for 2 hrs. A single-stage transformation curve was obtained by sintered at 900 °C for 2hrs because in NiTi the high-temperature phase has only the B2 body centered cubic crystal structure [ASTM F2005]. The temperature of A_s and A_f were found to be 48.6 and 66 °C respectively. The area related to the austenite peak was only 12.5 J/g. The temperature of M_s and M_f were found to be 55 and 48 °C respectively.

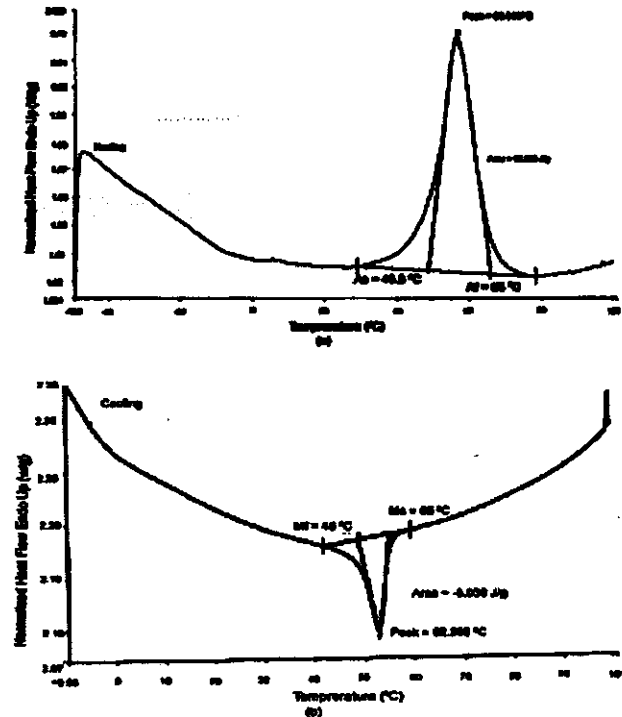


Fig. 5 DSC graph of 6 hrs-blended sample after sintering at 900 °C for 2 hrs

According to Zhu and co-workers (2004), they referred that a melt-cast TiNi alloy of the same Ti/Ni ratio had an austenite peak area of up to 24.7 J/g. This indicates that non-transforming phases such as NiTi₂, Ni₃Ti and TiC are present in the sample.

The two-stage transformation was obtained by sintering at 1000 °C for 2 hrs because NiTi phase has both the B19 monoclinic and B2 body centered cubic crystal structures. The temperature of A_s and A_f was found to be 54.9 and 74.3 °C respectively. The area related to the austenite peak was 14.8 J/g. The

temperature at which the martensite to R-phase (the intermediate phase which forms from austenite prior to martensite formation) transformation begins (R_s , and finishes (R_f) on heating in a two-stage transformation (Fig. 10) were found to be -25.5 and 8 °C. The M_s and M_f temperatures were found to be 30.8 and 12 °C while R_s and R_f temperatures were 56.3 and 50 °C respectively.

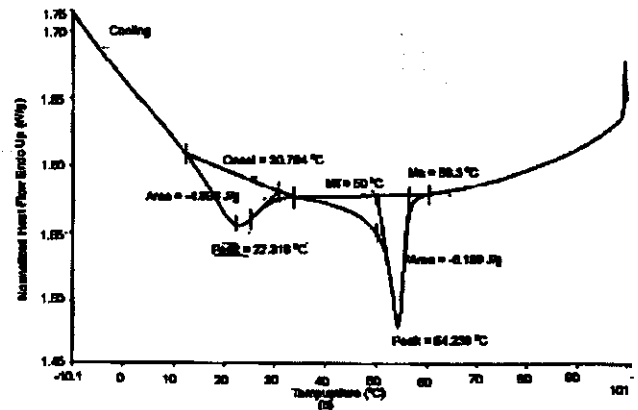
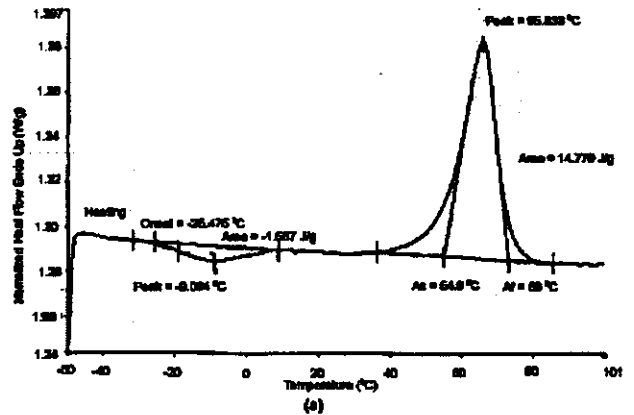


Fig. 6 DSC graph of 6 hrs-blended sample after sintering at 1000 °C for 2 hrs

4. CONCLUSIONS

NiTi phases of body centered cubic and monoclinic crystal structure were obtained as blending the elemental Ni and Ti powders in a high energy vibratory ball mill for 6 hours and sintered at temperature about 900-1000°C for 2 hrs. NiTi₂ phase was formed after sintering the blended sample prepared by milling for 3 and 6 hrs while Ni₃Ti phase tended to be formed in the sample prepared by milling for 10 hrs. It is difficult to synthesize NiTi and to avoid free Ni without blending the samples with a high- energy mill for a suitable time.

In a low sintering temperature process at above 500°C, NiTi was also able to form by means of SHS. A small amount of TiC phase was also found as a contaminant in this work from stearic acid used as PCA. The non-transformation phases such as NiTi₂, Ni₃Ti and TiC have an effect on the transformation temperature of Ni-Ti alloys by thermal analysis. A_s and A_f of the single-stage transformation alloy were 48.6 and 66 °C respectively, while those of the two-stage transformation alloy were 54.9 and 74.3 °C respectively.

Table 3 Transformation temperatures (°C) of NiTi alloys

Conditions	Cooling						Heating					
	R _s	R _{peak}	R _f	M _s	M _{peak}	M _f	A _s	A _{peak}	R' _s	R' _{peak}	R' _f	A _f
Sintered 6 hrs MA at 900°C for 2 hrs	-	-	-	55	52.6	48	48.6	56.3	-	-	-	66
Sintered 6 hrs MA at 1000°C for 2 hrs	56.3	54.2	50	30.8	22.3	12	54.9	65.8	-25.5	-9.1	8	74

5. REFERENCES

- [1] Wendy C. Crone, Alief N. Yahya and John H. Perepezko, "Bulk shape memory NiTi with refined grain size synthesized by mechanical alloying", *Materials Science Forum*, Vols. 386-388, 2002, pp. 597-602.
- [2] Bing-Yun Li, Li-Jian Rong and Yi-Yi Li, "Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering", *J. Mater Res.*, Vol. 13, No.10, Oct. 1998, pp. 2847-2851.
- [3] A.P. Jardine, J.M. Kudva, C. Martin, and K. Appa, "Shape memory alloy Ti-Ni actuators for twist control of smart wing designs," *SPIE Proceedings of Mathematics and Controls in Smart Structures*, 2717, 1996, San Diego, CA, pp. 160-165.
- [4] C. Liang, F. Davidson, L.M. Schetky, and F.K. Straub, "Applications of torsional shape memory alloy actuators for active rotor blade control - opportunities and limitations", *SPIE Proceedings of Mathematics and controls in Smart Structures*, 2717, 1996, pp. 91-100.
- [5] L.N. Garner, L.J. Wilson, D.C. Lagoudas, and O.K. Rediniotis, "Development of a shape memory alloy actuated biomimetic vehicle", *Smart Materials and structures*, Vol. 9, No. 5, 2000, pp. 673-683.
- [6] A. Ilyin, M. Dudin, and I. Makarova, "NiTi instruments for TMJ surgeries, "Superelastic Shape Memory Implants in Medicine, 1995, p. 61.
- [7] V. Brailovski and F. Trochu, "Review of shape memory alloy medical applications in Russia", *Bio-Medical of Materials & Engineers* Vol.6, No.4, 1996, pp. 291-298.
- [8] K.N. Melton, "General applications of SMA's and smart materials," *Shape Memory Alloys*", K. Otsieka and C.M. Wayman, eds., ch.10, Cambridge University Press, 1999, pp. 220-239.
- [9] E. Schiiler, O.A. Hamed, M. Bram, D. Sebold, H.P. Buchkremer, and D. Stover, "Hot isostatic pressing (HIP) of elemental powder mixtures and prealloyed powder for NiTi shape memory parts", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 5, No. 12, 2003, pp. 918-924.
- [10] B. Yuan, C.Y. Chung and M. Zhu, "Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing process", *Materials Science and Engineering*, Vol. A 382, 2004, pp. 181-187.
- [11] Bing - Yun Li, Li - Jian Rong, Yi-YiLi and V.E. G junter, "Fabrication of cellular NiTi intermetallic compounds", *J. Mater Res.*, Vol. 15, No. 1, Jan. 2000, pp. 10-13.
- [12] Yong-hua Li, Li-Jian Rong, and Yi-Yi Li, "Pore characteristics of porous NiTi alloy fabricated by combustion synthesis," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 325, 2001, pp. 259-262.
- [13] B.Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li and V.E. Gjunter, "Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis : reaction mechanism and anisotropy in pore structure", *Acta Mater.*, Vol. 48, 2000, pp. 3895-3904.
- [14] C.L. Chu, C.Y. Chung, P.H. Lin and S.D. Wang, "Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis", *Materials Science and Engineering*, Vol. A366, 2004, pp 114-119.
- [15] Xiao Xu and Naresh N. Thadhani, "Shock synthesis and characterization of ultrafine grained NiTi shape memory alloy, " *Scripta Mater.*, Vol. 44, 2001, pp. 2477-2483.
- [16] Toshio Nasu, Kunio Nagaoka and Sin-ya Takahashi, "Thermal stability of Ni₅₀Ti₅₀ amorphous alloy prepared by mechanical alloying", *Bull Yamagata Univ. (Eng.)*, Vol. 21, No. 1, Jan. 1990, pp. 43-46.
- [17] A.V. Dobromyslov, R.V. Churbaev, V.A. Elkin and T.L. Trenogina, "Mechanical alloying of Ti-Ni alloys under high pressure", *Scripta Mater.*, Vol. 41, No.9, 1999, pp. 1015-1021.
- [18] Jean-Louis Bobet and Bernard Chevalier, "Reactive mechanical grinding applied to a (Ti + Ni) mixture and to a TiNi compound", *Intermetallics*, Vol. 10, 2002, pp. 597-601.
- [19] R.B. Schwarz, R.R. Petrich, and C.K. Saw, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 76, No. 281, 1985.
- [20] S.L. Zhu, X.J. Yang, F. Hu, S.H. Deng and Z.D. Cui, "Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering", *Materials Letters*, Vol. 58, Issue 19, July 2004, pp. 2369-2373.
- [21] K. Johansen, H. Voggenreiter and G. Eggeler, "On the effect of TiC particles on the tensile properties and on the intrinsic two way effect of NiTi shape memory alloys produced by powder metallurgy", *Materials Science and Engineering*, A 273-275, 1999, pp. 410-414.
- [22] J.C. Hey and A.P. Jardine, *Mat. Sci. Eng.*, A 188 1994, pp. 291-300.

ACKNOWLEDGEMENT

Authors would like to thank Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Thailand for funding support.

อิทธิพลของเวลาการบดผสมและเวลาอบผลึกที่มีผลต่อการเกิดโครงสร้างโลหะผสมจำรูป NiTi

Influence of milling and sintering times in the formation of NiTi Shape memory alloy

ธนากร เกียรติขวัญบุตร¹, เล็ก สีคง¹, ศิริกุล วิสุทธิเมธางกูร¹ และวีรวรรณ สุทธิศรีปภ¹

ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ¹ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล² คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 90112

tanakorn.keat@hotmail.com

บทคัดย่อ

จุดประสงค์ของการวิจัยครั้งนี้เพื่อศึกษาของเวลาบดผสมและเวลาอบผลึก ที่มีผลต่อการเกิด โครงสร้าง โลหะผสมจำรูป NiTi ใช้ผงโลหะระหว่างนิกเกิล (17.95 กรัม) ไทเทเนียม (22.03กรัม) ผสม ด้วยเครื่องบดแบบสั้น ใช้เวลาบด 3 6 และ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ จากผลวิเคราะห์หาสารประกอบด้วย X-ray diffraction (XRD) พบว่าหลังจากเวลาบด 3 ชั่วโมงเป็นต้นไป จะเป็นเฟสอสัณฐานอย่างเดียว นำผงโลหะที่ผ่านการบดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกแล้วอบผลึกที่อุณหภูมิ 1200 °C เวลาอบผลึก 1 1.30 2 และ 2.30 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าที่เวลาบด 6 ชั่วโมง อุณหภูมิอบผลึก 1200 °C เวลาอบผลึก 1.30 ชั่วโมง จะมีผลทำให้เกิดเฟส NiTi และ TiC แล้ววิเคราะห์หาอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วย Differential scanning calorimetry (DSC) เพื่อให้ทราบถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และทดสอบสมบัติเชิงกลด้วย Universal testing machine(UTM)

Abstract

The purpose of this research were to study the influence of milling times and sintering times in formation of NiTi shape memory alloy . The variable of milling time for 3, 6 and 10 hours . From the results of X-ray diffraction (XRD) analysis of ground powder with various milling time more than 3 hours only amorphous phase were observed . Ground powders were compacted by a single action pressing to form a dumbbell shaped specimens and sintered at the temperature of 1200 °C for 1, 1.30 ,2 and 2.30 hours . Results by XRD at milling time of 6 hours sintered temperature 1200 °C of 1.30 hours from NiTi , TiC phase . Analyzed of structure change temperature by Differential scanning calorimetry (DSC) and testing the mechanical property by Universal testing machine(UTM)

Keywords : NiTi, Nitinol, shape memory alloy

คำสำคัญ : โลหะจำรูป , นิตินอล

Corresponding author

Tel : 081-5419295

E-mail : tanakorn.keat@hotmail.com

บทนำ

โลหะผสมนิเกิล-ไทเทเนียมเป็นโลหะผสมจำรูป (shape memory alloy, SMA) ใช้ชื่อสามัญว่า นิตินอล (Nitinol) ซึ่งเป็นนิตินอลประกอบด้วยโลหะนิเกิลและไทเทเนียมในปริมาณร้อยละ 50 โดยสัดส่วนจำนวนอะตอม [2] นิตินอล มีคุณสมบัติเด่นหลายประการคือปริมาณความเครียดที่สามารถคืนกลับได้ (recovery strain) มีค่าสูงถึงร้อยละ 8 ทนทานต่อการสึกกร่อนได้ดี (corrosion resistance) และไม่เป็นพิษต่อเนื้อเยื่อมนุษย์ ทำให้ได้รับความนิยมในการนำมาทำเป็นวัสดุอุปกรณ์ทางการแพทย์หลายชนิด ได้แก่ วัสดุปลูกฝัง (Implant Materials) ข้อต่อเทียม (joint prosthesis) ลวดค้ำค้ำฟันและแว่นตาจำรูป ชิ้นส่วนของอากาศยาน เป็นต้น [2-4]

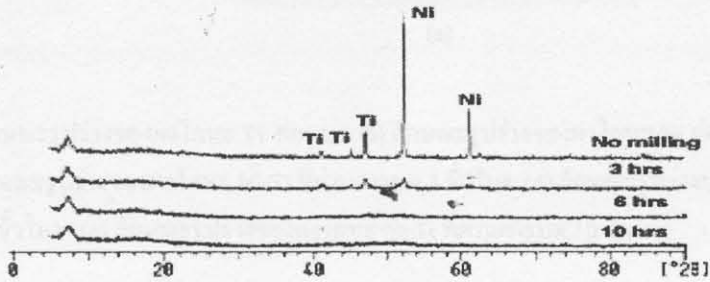
โลหะผสมจำรูปแต่ละแบบจะมีกรรมวิธีการผลิตแตกต่างกันขึ้นอยู่กับลักษณะของวัสดุและ ลักษณะการนำไปใช้งาน ซึ่งวิธีทางโลหะกรรมวัสดุผง (Powder metallurgy, PM) [1] ก็มีอยู่หลายวิธีเช่น การอัดขึ้นรูปทุกทิศทาง (Hot Isostatic pressing, HIP) การฉีดขึ้นรูปโลหะ (Metal injection molding, MIM) [8], Self propagating high temperature synthesis, SHS [5] และโลหะผสมเชิงกล (Mechanical alloying, MA) [9] วิธีการของ MA นั้นผงอนุภาคจะอยู่ระหว่างลูกบอล เมื่อผงโลหะเกิดการชนกับลูกบอลทำให้เกิดการเชื่อมเย็น (cold welding) ทำให้รวมเป็นเนื้อเดียวกัน [10] ซึ่งปัจจัยของวิธีคือ เวลาบดซึ่งถ้าเวลาบดนานเกินไปจะทำให้ Polycrystalline และ lattice parameter มีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ จนกลายเป็นเฟสอสัณฐาน (Amorphous) [12,13] จะส่งผลต่อการเกิดเฟส NiTi ในส่วนของขั้นตอนเพื่อให้ผงโลหะติดกันนั้นจะใช้วิธีการอบผนึก (sintering) แบบ Liquid phase sintering เป็นอีกวิธีการเผาขึ้นงานที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว [1] ซึ่งมีปัจจัยหลักที่สำคัญในการทดลองได้แก่อุณหภูมิอบผนึกและเวลาอบผนึก ซึ่งขณะอบผนึกจะเกิด Neck ขึ้นทำให้อนุภาคติดกันเมื่อเวลาอบผนึกนานขึ้น Neck จะขยายตัวส่งผลให้มีรูพรุน (Pore) ของชิ้นงานน้อยลงทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรง [11] นอกจากนี้จะส่งผลต่อการเกิดเฟส ก็จะเกิดการแพร่ของอะตอมทั้งสอง ขั้นตอนนี้ เวลาอบผนึกจึงมีความสำคัญที่ส่งผลต่อการเกิดเฟส NiTi และความแข็งแรงของชิ้นงาน ฉะนั้นวัตถุประสงค์หลักของการวิจัยครั้งนี้จึงเป็นการศึกษาอิทธิพลของเวลาบด และเวลาอบผนึก ที่มีผลต่อเฟส NiTi เนื่องจากก่อนจะนำโลหะผสมจำรูป NiTi ไปใช้งาน ชิ้นงานจะมีเฟส NiTi ก่อน เนื่องจากเฟส NiTi มีผลสมบัติต่าง ๆ ของโลหะผสมจำรูป

ระเบียบวิธีวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ใช้ผงโลหะนิเกิล 22.03 กรัม ผงไทเทเนียม 17.97 กรัมผสมในหม้อบดเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 1.2 ลิตร ลูกบอลบดเหล็กกล้าไร้สนิม ขนาด 12.7 มิลลิเมตร โดยผสม Stearic 1.5 กรัมเพื่อป้องกันผงโลหะติดหม้อบด บดด้วยเครื่องบดแบบสั่น (Vibratory ball Mill) ด้วยแอมพลิจูด การสั่นเท่ากับ 7 มิลลิเมตร บดในบรรยากาศสุญญากาศ ก่อนบดทำให้เป็นสุญญากาศที่ประมาณ 40 CMHg และปล่อยอาร์กอนเข้าในหม้อบดที่ความดัน 4 MPa ใช้เวลาบด 3 6 และ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ จากนั้นวิเคราะห์ผลด้วย XRD แล้วอัดขึ้นรูปที่ 500 MPa อบผนึกที่อุณหภูมิ 1 1.30 2 2.30 ชั่วโมงตามลำดับ วิเคราะห์ผลด้วย XRD และวิเคราะห์อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วย DSC ทดสอบทดสอบสมบัติเชิงกลด้วย UTM

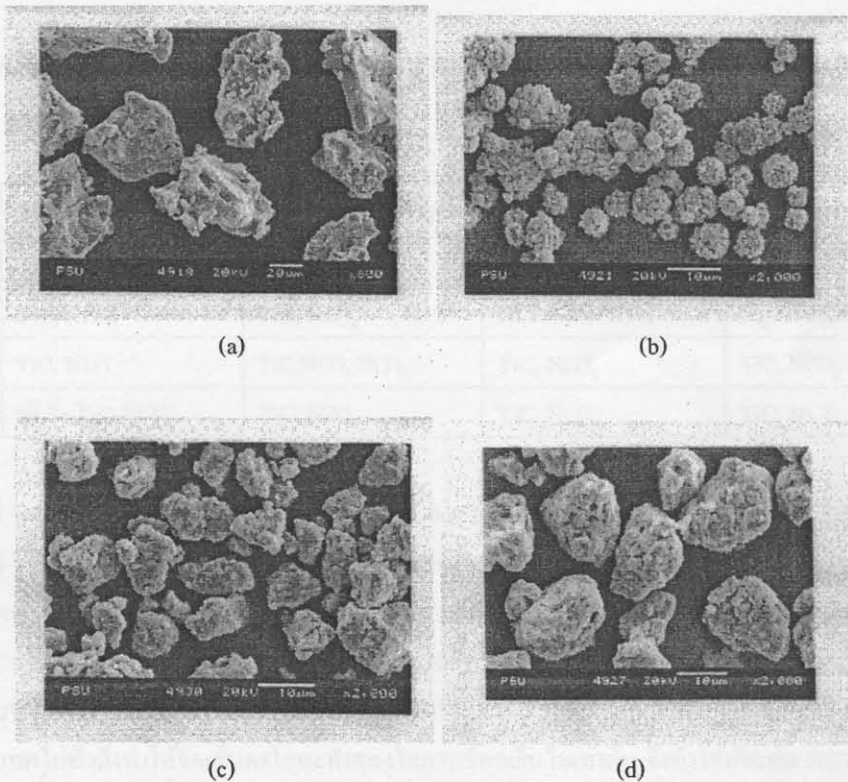
ผลและการวิจารณ์

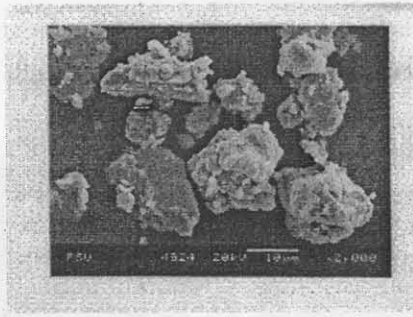
จากผลวิเคราะห์ด้วย XRD รูปที่ 1 พบว่าหลังจากการบดเป็นเวลานานกว่า 3 ชั่วโมง จะไม่พบเฟสใด ๆ ถือเป็นเฟสอสังฐาน เนื่องจากเมื่อบดเป็นเวลานาน ๆ จะมีพลังงานกระตุ้นให้เกิดเฟสอสังฐาน และเนื่องจากการบดเป็นเวลานานจะทำให้ขนาดของ lattice มีขนาดเล็กลงจนกลายเป็นเฟสอสังฐาน



รูปที่ 1 ผลวิเคราะห์ XRD ของเวลาบด 0 3 6 และ 10 ชั่วโมง

ในส่วนของลักษณะของผงโลหะก่อนบดและหลังจะเห็นได้จากรูปที่ 2 ซึ่งจะเห็นว่า ก่อนบดรูปร่างของผงโลหะทั้งสองมีรูปร่างแตกต่างกันเมื่อเวลาบดผ่านไป 3 6 และ 10 ชั่วโมง ตามรูป a c d e ตามลำดับเกิดการเชื่อมเยื้องระหว่างผงโลหะทั้งสอง ส่งผลให้ผงโลหะมีขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 3 โดยที่เมื่อเวลาบด 3 ชั่วโมงจะมีขนาด $6 \mu\text{m}$ ในส่วนของเวลาบด 6 และ 10 ชั่วโมงจะมีขนาดอนุภาคจะอยู่ในช่วง $6 - 10 \mu\text{m}$ รูปร่างของผงโลหะทั้งสองจะมีรูปร่างไม่แน่นอน (irregular shape) และเมื่อดูจากรูปที่ 3 จะเห็นว่าผงโลหะจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเวลาบดยิ่งนานขึ้น

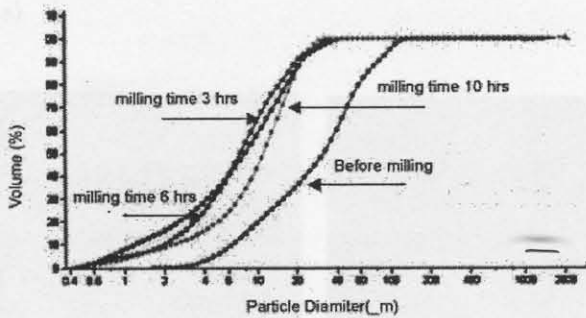




(e)

รูปที่ 2 (a) ลักษณะรูปร่างของผงโลหะ Ti ก่อนบด (b) ลักษณะรูปร่างของผงโลหะ Ni ก่อนบด

(c) ลักษณะรูปร่างของผงโลหะ Ni-Ti ที่ผ่านการบด 3 ชั่วโมง (d) ลักษณะรูปร่างของผงโลหะ Ni-Ti ที่ผ่านการบด 6 ชั่วโมง (e) ลักษณะรูปร่างของผงโลหะ Ni-Ti ที่ผ่านการบด 10 ชั่วโมง



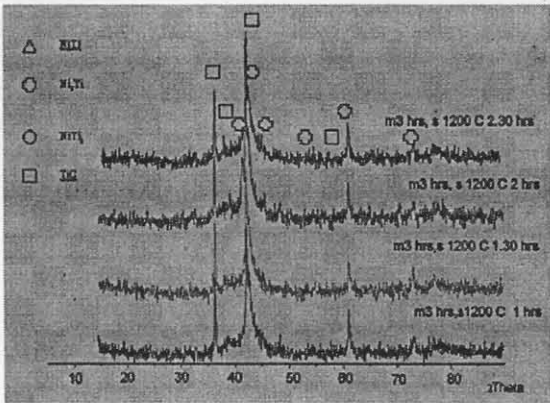
รูปที่ 3 การกระจายขนาดอนุภาคของผงโลหะ Ni-Ti ก่อนอบผงนึ่ง

ตารางที่ 1 สรุปผลวิเคราะห์ด้วย XRD ของเวลาบด 3 และ 10 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิอบผงนึ่ง 1200 °C ณ เวลาเผาแห้งต่างๆ

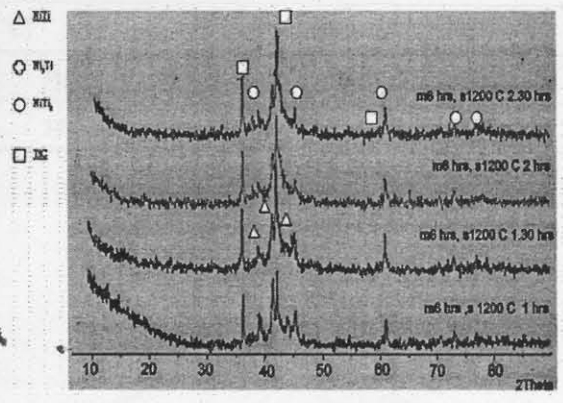
เวลาบด (ชม.)	อบผงนึ่งที่อุณหภูมิ 1200 °C ณ เวลาเผาแห้งต่างๆ (ชม.)			
	1	1.30	2	2.30
3	TiC, NiTi ₂	TiC, NiTi ₂	Ni ₃ T, TiC, NiTi ₂	Ni ₃ T, TiC, NiTi ₂
6	TiC, NiTi	TiC, NiTi, NiTi ₂	TiC, NiTi ₂	TiC, NiTi ₂
10	Ni ₃ T, TiC, NiTi ₂	TiC, NiTi ₂	TiC, NiTi ₂	TiC, Ni ₃ T

จากตารางที่ 1 และรูปที่ 4 ผลสรุปของการวิเคราะห์ XRD รูปที่ 4 a b c และ d พบว่าเวลาบด 6 ชั่วโมงและ ที่อุณหภูมิ อบผงนึ่ง 1200 °C เวลาเผาแห้ง 1.30 ชั่วโมง มีเฟส NiTi ดิที่ที่สุดของการทดลองในการบด 3 ชั่วโมง กับเวลาบด 10 ชั่วโมง ไม่มีเฟส NiTi₂ ซึ่ง การเกิดเฟส NiTi ขึ้นอยู่กับเวลาบด เวลาบด 3 ชั่วโมง และเวลาบดน้อยจึงไม่ทำให้เกิดเฟส NiTi ส่วนเวลาบด 10 ชั่วโมง อาจนานเกินไป ส่วนเวลาบด 6 ชั่วโมงเป็นช่วงเวลาที่เหมาะสม และเมื่อดูจากรูปที่ 4 จะสังเกตได้ว่าจะมีเฟส Ni₃T และ NiTi₂ เนื่องจากเป็นพวก Inter Metallic compound และเกิดเนื่องจากส่วนผสมที่ต่างกันผลเนื่องจากการบด เนื่องจากการบด อนุภาคอาจจะ โคนกระแทกไม่ทั่วถึงทำให้จัดเส้นผงโลหะทั้งสองในการเชื่อมเย็นไม่เท่ากัน จึงทำให้เกิดเฟส NiTi₂ กับ Ni₃T

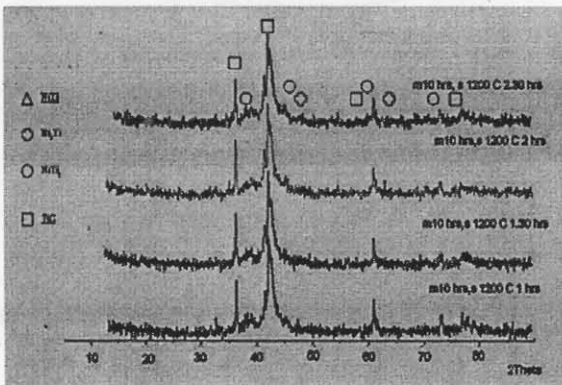
Ti ในส่วนของเฟส TiC เกิดขึ้นเนื่องจากการผสม Stearic ลงไปซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดขีดขวางการเกิด Neck ในขณะอบผืนก ทำให้ชิ้นงานมีคุณสมบัติทางกลลดน้อยลง [7]



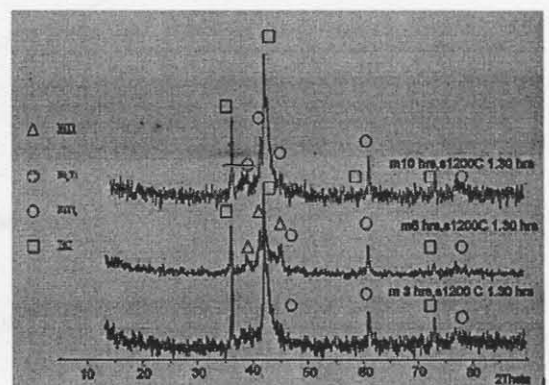
(a)



(b)



(c)



(d)

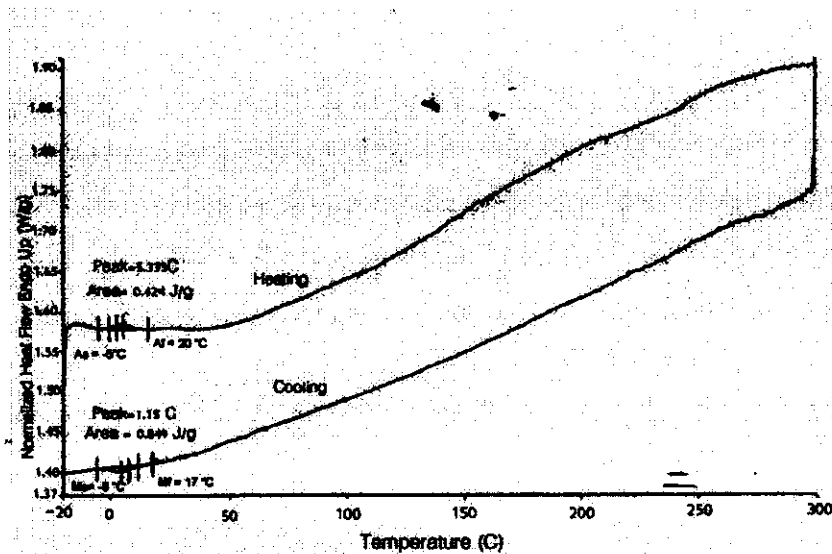
รูปที่ 4 ผลวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่างที่อบผืนที่อุณหภูมิ 1200 C ณ เวลาต่าง ๆ

a) MA 3 ชั่วโมง b) MA 6 ชั่วโมง c) MA 10 ชั่วโมง และ d) MA 6 ชั่วโมง และเวลาอบผืนก 1-3 ชั่วโมง

สมบัติที่สำคัญของโลหะผสมจำรูป NiTi คือการสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่าง และกลับมาสู่รูปร่างเดิมได้นั้นขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในเนื้อโลหะ (ออสเทนไนต์กับมาเทนไนต์) โดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ออสเทนไนต์จะเสถียรภาพที่ อุณหภูมิสูงและมาเทนไนต์จะเสถียรภาพที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งอุณหภูมิที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์นี้เรียกว่า อุณหภูมิเปลี่ยนรูป การวิเคราะห์ด้วย DSC นำผโลหะที่ผ่านการอบผืนกไปวิเคราะห์ด้วย DSC เพื่อหาอุณหภูมิการเกิดโครงสร้าง ออสเทน ไนต์เริ่มต้น (As) ออสเทนไนต์สิ้นสุด (Af) มาเทนไนต์เริ่มต้น (Ms) และมาร์เทนไนต์สิ้นสุด (Mf) (5) โดยเลือกเอาชิ้นงานที่ เวลาอบ 6 ชั่วโมง เวลาอบผืนก 1.30 ชั่วโมง

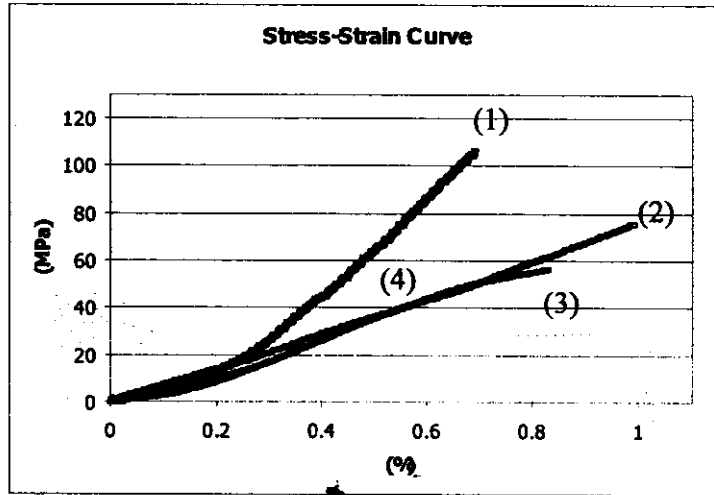
ตารางที่ 2 ผลวิเคราะห์อุณหภูมิการเกิด โครงสร้างด้วย DSC ของเวลาอบ 6 ชั่วโมง อุณหภูมิอบหมึก 1200 °C ณ เวลาอบหมึก 1.30 ชั่วโมง (สรุปจากรูปที่ 5)

Condition	Cooling(°C)		Heating(°C)	
	Ms	Mf	As	Af
After sintering	-8	17	-5	20



รูปที่ 5 ผลวิเคราะห์ด้วย DSC ของเวลาอบ 6 ชั่วโมง อุณหภูมิอบหมึก 1200°C ณ เวลาเผาแห้ง 1.30 ชั่วโมง

จากผลสรุปในตารางที่ 2 และรูปที่ 5 ชิ้นงาน After sintering จะมีค่า $M_s = -8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_f = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_s = -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $A_f = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยจะมีผลต่อการนำชิ้นงานในช่วงอุณหภูมิใช้งานและการฝึกสอนเพื่อให้เกิดการจำรูป สำหรับการทดสอบแรงดึงของเวลาอบ 6 ชั่วโมงอุณหภูมิอบหมึก 1200 °C ณ เวลาเผาแห้ง 1.30 2 และ 2.30 ชั่วโมง พบว่า (รูปที่ 6) เวลาอบหมึกที่ 2.30 ชั่วโมงมีความแข็งแรงมากที่สุด คือ 106 MPa ซึ่งสามารถสรุปได้คือ เวลาอบหมึกของการอบหมึก จะมีผลต่อความแข็งแรงของชิ้นงาน เนื่องเมื่อเวลาอบหมึกนานขึ้นการเกิด Neck ก็เพิ่มขึ้นทำให้มีการยืดระหว่างอนุภาคดีขึ้นและการเกิดช่องว่าง (Pore) น้อยลงจึงมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น [11]



รูปที่ 6 Stress-Strain curve ของเวลาอบ 6 ชั่วโมง อุณหภูมิอบหนัก 1200 °C เวลาอบหนัก 2.30 ชั่วโมง (1) 2 ชั่วโมง (2) 1.30 ชั่วโมง (3) และ 1 ชั่วโมง (4)

ผลสรุป

ผลของเวลาอบที่มีผลต่อการเกิดเฟส NiTi คือ เมื่อเวลาอบนานกว่า 3 ชั่วโมง คือ 6 และ 10 ชั่วโมง จะไม่เฟสใด ๆ คือ หลังจากใช้เวลา บคนานกว่า 3 ชั่วโมง จะเป็นเฟสออสัญฐาน lattice parameter มีขนาดเล็กถึงเรื่อย ๆ จึงมีผลต่อเฟส และเมื่อ บคเป็นเวลานาน ส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย และเมื่อนำผงโลหะที่ผ่านการบค ณ เวลาต่าง ๆ มาอัดขึ้นรูป และเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C เวลาอบหนัก 1 1.30 2 และ 2.30 ชั่วโมง ตามลำดับ ที่เวลาอบ 3 กับ 10 ชั่วโมงทุก ๆ เวลาเผาแล้ว จะไม่พบเฟส NiTi เกิดขึ้น มีแต่เฟส Ni₃Ti NiTi₂ และ TiC ในส่วนของเวลาอบ 6 ชั่วโมง เฉพาะเวลาอบหนัก 1 กับ 1.30 ชั่วโมงจะเกิดเฟส NiTi และ TiC ขึ้นซึ่งสามารถสรุปผลได้ว่า เวลาอบ 6 ชั่วโมง อุณหภูมิอบหนัก 1200 °C เวลาอบหนัก 1.30 ชั่วโมง มีผลต่อการเกิดเฟส NiTi มากที่สุดของการทดลองและอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง หลังอบหนักจะมีค่า Ms = -8 °C , Mf = 17 °C , As = -5 °C และ Af = 20 ° และสมบัติเชิงกลมีค่า 56 MPa

อ้างอิง

1. นกิสพร บีมงคล . 2548. โทษกรรมวัสดุผง. หน่วยโสตทัศนศึกษา. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
2. เล็ก สีคง .2543. วัสดุวิศวกรรมและอุตสาหกรรม. หน่วยโสตทัศนศึกษา. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
3. รัชณี บุรพาณิช. 2540. SMA โลหะผสมกลไกแห่งอนาคต. วารสาร ขอบบืออิเล็กทรอนิกส์. 68 -76
4. ศรราวดี กัลยาณภาคย์. 2546. การศึกษาขนาดแรงคืนกลับของลวดโลหะผสมนิกเกิล-ไทเทเนียมชนิดขึ้นยัด
ที่อุณหภูมิต่ำโดยวิธีให้ความร้อนจากแรงต้านทานไฟฟ้ากระแสตรง. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. CHU Cheng-lin, CHUNG Jonathan-CY, CHU Paul-K.2006. Effects of heat treatment on characteristic of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique. Trans. Nonferrous Met. Soc China, 49-53
6. Jean-Louis Bobet, Bernard Chevalier.2002. Reactive mechanical grinding applied to a (Ti+Ni) mixture and to a TiNi compound. Intermetallics, 597-601
7. K.Johansen, H. voggenger, G. Eggeler. 1999. On the effect of TiC particles on the tensile properties and on the intrinsic two way effect of NiTi shape memory alloy produced by powder metallurgy. Materials science engineering. 410-414
8. L.krone , E. Schuller, M. Bram, O. Hamed, H-P. Buchkremer, D. stover .2004. Mechanical behaviour of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods. Materials science engineering. 185-190
9. Lek SIKong .et al. 2005 . Production of NiTi shape memory alloy by Mechanical alloying Method. ICEE-2005
10. M. SherifEl-Eskandarany .2001. Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials . William Andrew Publishing
11. S.L.Zhu, X.J. Yang, F. Hu, S.H. Deng, Z.D. Cui .2004. Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering . Materials Letters, 2369-2373
12. W.Maziarz , J.Dutkiewicz, J. Van Humbeeck, T. Czepe.2004. Mechanically alloyed and hot pressed Ni-49.7Ti alloy showing martensitic transformation. Materials science engineering. 844-848
13. Y.W.Gu.et.al.2005. Solid state synthesis of nanocrystalline and/or amorphous 50Ni-50Ti alloy. Materials science engineering. 222-228