

## บทที่ 2

### ปริทรรศน์วรรณกรรม

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

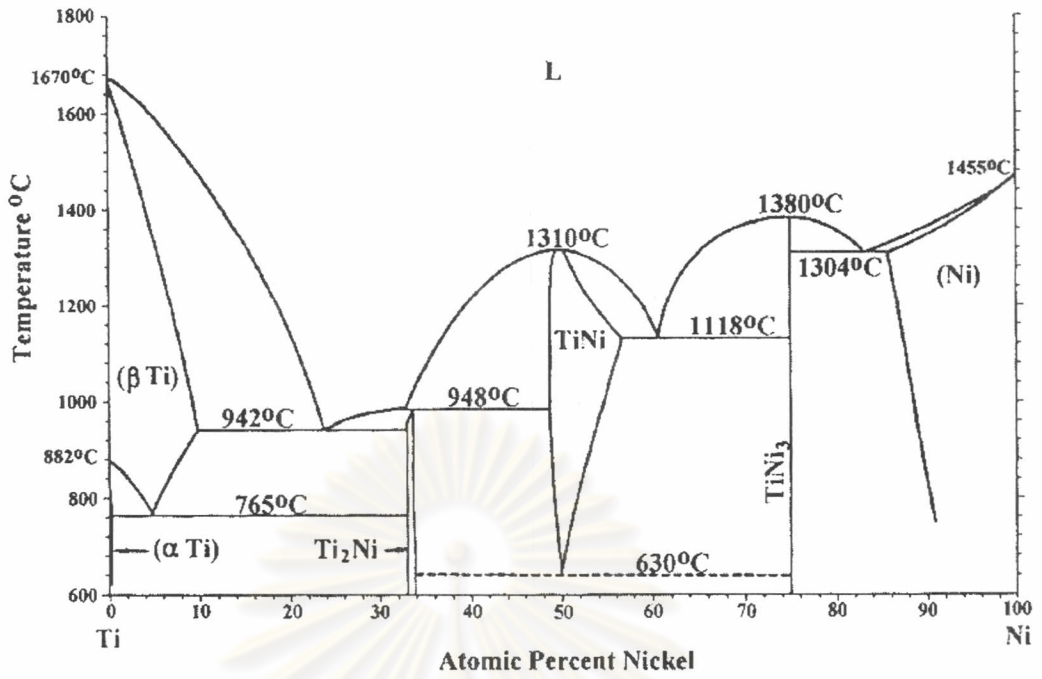
ตลอดระยะเวลาช่วงปี ค.ศ. 1990 จนถึงปัจจุบันมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพยายามที่จะผลิตโลหะจำรูป NiTi โดยใช้กระบวนการโลหะผงมาทดแทนกระบวนการผลิตดั้งเดิมคือการหล่อหลอม ซึ่งมีการตีพิมพ์งานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพิ่มขึ้นอย่างมาก เห็นได้ชัดในช่วงปี ค.ศ. 1994 - 1996 ทั้งนี้สามารถสังเกตได้จากจำนวนการจดสิทธิบัตรของทั้งสหรัฐอเมริกา, ยุโรปและญี่ปุ่น (6) โดยงานวิจัยที่เกี่ยวกับการผลิตโลหะจำรูป NiTi โดยการใช้วัตถุดิบเป็นโลหะผงนั้นได้ครอบคลุมถึงการทำ Mechanical Alloying (7,8), Self propagating high temperature synthesis (4,9) และด้วยการเผาประสานแบบปกติ (3,5,10-16) N. Zhang และคณะ (3) ประสบความสำเร็จในการเตรียมโลหะจำรูป NiTi จากผงโลหะ Ni และ Ti บริสุทธิ์ได้ด้วยกระบวนการโลหะผง ต่อมา J.C. Hey และ A.P. Jardine (5) ก็สามารถเตรียมโลหะจำรูป NiTi ได้ด้วยกระบวนการที่คล้ายคลึงกัน แต่ว่าได้พัฒนากระบวนการโดยปรับปรุงขั้นตอนการเผาประสานเป็นสองขั้นตอน ซึ่งให้แนวโน้มที่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความถ่วงจำเพาะสูงขึ้น จุดมุ่งหมายร่วมประการหนึ่งของงานวิจัยทั้งสองคือมุ่งเน้นถึงความเป็นไปได้ในการผลิตและแนวโน้มอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการโลหะผงที่มีผลต่อสมบัติของโลหะจำรูป NiTi ที่ได้

กระบวนการโลหะผงได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตโลหะจำรูป NiTi เนื่องจากกระบวนการโลหะผงสามารถให้รูปร่างชิ้นงานที่ใกล้เคียงกับรูปร่างสุดท้ายที่ต้องการได้ จึงสามารถลดขั้นตอนการกลึง ไส่ กัด เจาะ เชื่อม แม้ว่ารูปร่างที่ต้องการจะมีความซับซ้อนก็ตาม กระบวนการโลหะผงยังสามารถให้ชิ้นงานที่มีส่วนผสมที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่ากระบวนการหล่อหลอม เนื่องจากสามารถหลีกเลี่ยง microsegregation ซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการแข็งตัวของโลหะได้ กระบวนการโลหะผงสามารถใช้วัตถุดิบเป็นโลหะผงธาตุบริสุทธิ์นำมาอัดขึ้นรูปด้วยส่วนผสมเคมีที่ต้องการแล้วจึงทำให้เกิดโลหะผสมในขั้นตอนการเผาประสาน ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนการผลิตมากกว่าการใช้โลหะผงที่มีส่วนผสมเคมีตามที่ต้องการเป็นวัตถุดิบตั้งต้น

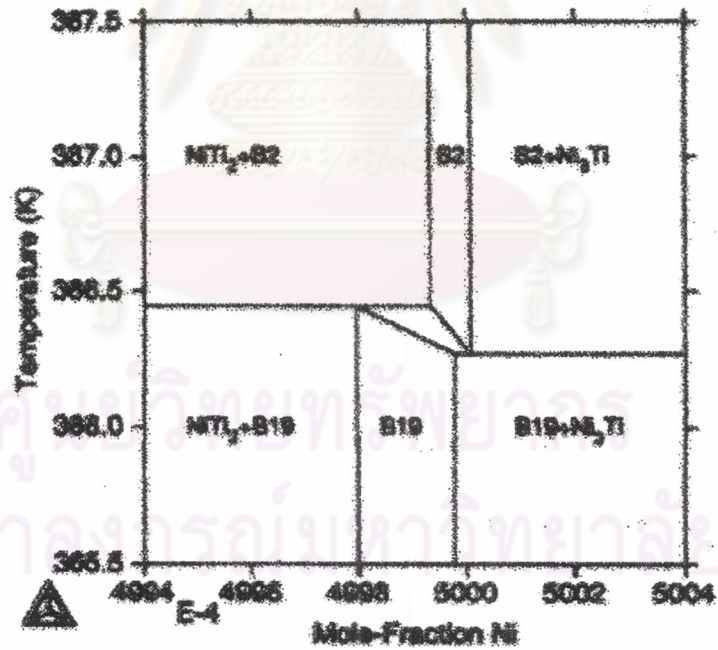
## 2.2 โลหะวิทยาของโลหะจำรูป NiTi

### 2.2.1 แผนภูมิสมดุลย์

การทดลองเพื่อหาแผนภูมิสมดุลย์ของ Ni-Ti (17-20) ส่วนใหญ่มุ่งเน้นในการหาความสามารถในการละลายของ Ni และ Ti ในเฟส NiTi เนื่องจากส่งผลโดยตรงกับพฤติกรรมและสมบัติของโลหะจำรูป NiTi รูปที่ 2-1 แสดงแผนภูมิสมดุลย์ของ Ni-Ti ที่ได้จากการรวบรวมข้อมูลการทดลองต่าง ๆ เข้าไว้ด้วยกัน (2) ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าช่วงของเฟส NiTi จะมีความสามารถในการละลายของ Ni และ Ti แคบลงเมื่ออุณหภูมิต่ำลง โดยเฉพาะ Ni จะสามารถละลายได้น้อยลงมากในขณะที่เส้นความสามารถในการละลายของ Ti มีลักษณะใกล้เคียงที่จะเป็นเส้นในแนวตั้ง สำหรับช่วงความสามารถในการละลายของ Ni ในเฟส NiTi จะมีค่าสูงสุดที่ 1118 °C โดยมีค่าประมาณ 7.5 atom%Ni (49.5 – 57.0 atom%Ni) (21) และจะลดลงอย่างรวดเร็วโดยที่ 527 °C ช่วงความสามารถในการละลายของ Ni ในเฟส NiTi มีค่าน้อยกว่า 0.25 atom% (21) ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้พฤติกรรมของปรากฏการณ์จำรูปในโลหะจำรูป NiTi เปลี่ยนแปลงไปมาก เมื่อส่วนผสมทางเคมีเปลี่ยนแปลงไป รูปที่ 2-2 คือภาพขยายของแผนภูมิสมดุลย์ Ni-Ti ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับเฟส NiTi ที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของ W. Tang และคณะ (21) โครงสร้างผลึกของ NiTi ที่อุณหภูมิสูงเป็นแบบ B2 (ออสเตนไนต์) ในขณะที่โครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิต่ำเป็นแบบ B19' (มาร์เทนไซต์) จากรูปที่ 2-2 จะเห็นได้ว่าช่วงที่ประกอบไปด้วยเฟสทั้ง B2 และ B19' มีช่วงแคบมาก (น้อยกว่า 1 °C) ซึ่งในทางปฏิบัติไม่สามารถเข้าถึงช่วงดังกล่าวได้ และเป็นที่ทราบกันดีว่าจุลศาสตร์ในการตกผลึกของเฟสที่มีปริมาณ Ni มากกว่า ( $Ni_3Ti$ ,  $Ni_4Ti_3$ ) เป็นไปได้อย่างช้ามาก (21,22) ทำให้โอกาสที่จะได้เฟส NiTi ที่มีความอิมพัลย์ยวดทางด้าน Ni เป็นไปได้ง่ายเพราะความสามารถในการละลายของ Ni ใน NiTi ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิลดลง ส่งผลให้สมบัติของโลหะจำรูปที่มีปริมาณ Ni มากกว่า 50.7 atom% มีค่าเปลี่ยนแปลงไปมากตามส่วนผสมทางเคมีและกรรมวิธีทางกลและความร้อน นอกจากนี้ ในรูปที่ 2-2 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิก่อเกิดเฟส B19' จะลดลงเมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น ซึ่งผลที่ได้จากแบบจำลองดังกล่าวสนับสนุนผลการทดลองอื่น (2,21)



รูปที่ 2-1 แผนภูมิสมดุคยของโลหะ Ni และ Ti (2)



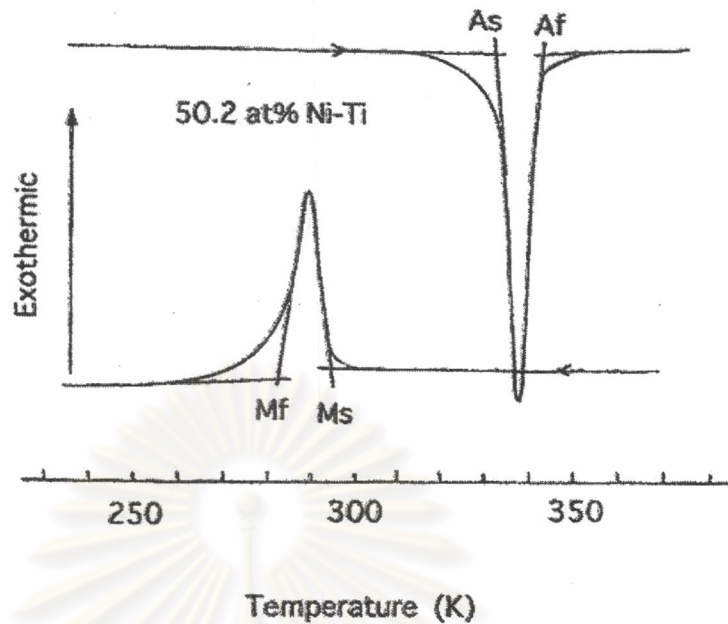
รูปที่ 2-2 ภาพขยายของแผนภูมิสมดุคย NiTi ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับเฟส NiTi ซึ่งได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ (21)

## 2.2.2 การเปลี่ยนเฟสในโลหะจำรูป NiTi

ได้มีผู้พยายามอธิบายกลไกของปรากฏการณ์จำรูปไว้หลายแบบ เช่น Buehler และคณะ (27) ระบุว่าเกิดมาจากการสลายตัวของสารประกอบเชิงโลหะ  $Ti_2Ni$  ไปเป็นสารประกอบเชิงโลหะ  $Ni_3Ti$  ทำให้เกิดแรงดึงและแรงอัดสลับกันไปมา ซึ่งในเวลาต่อพบว่าเป็นกลไกที่ไม่ถูกต้อง และในปัจจุบันได้เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปว่ากลไกของปรากฏการณ์จำรูปคือการเปลี่ยนแปลงไปกลับระหว่างเฟสออสเทนไนต์และมาร์เทนไซต์

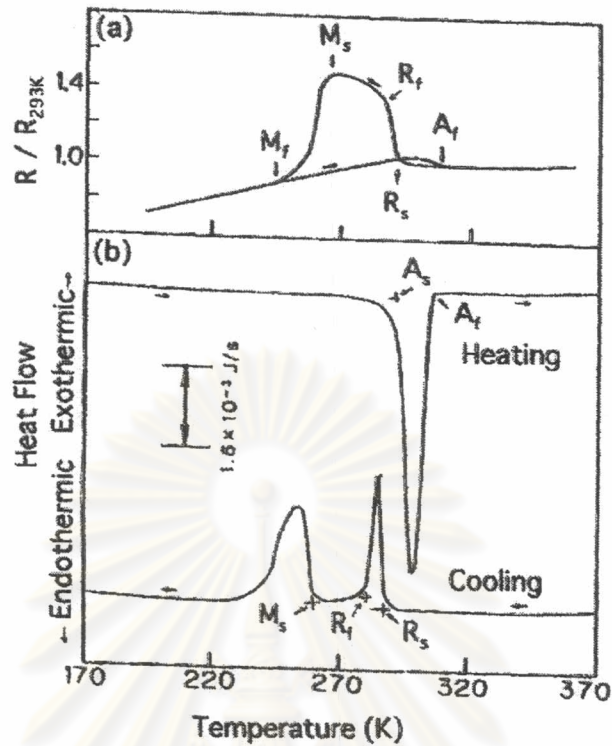
อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transformation temperature :  $T_0$ ) เป็นสมบัติที่สำคัญต่อการนำไปใช้งานของโลหะจำรูป ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในกรณีที่ไม่มีพลังงานด้านการเกิดเฟสใหม่ภายในเฟสแม่ แต่ในความเป็นจริงจะต้องมีพลังงานด้านที่ไม่ได้เป็นผลมาจากทางเคมีต่อการเปลี่ยนเฟสอยู่ด้วยเสมอ อันได้แก่พลังงานความเครียดแบบออสติก (ที่เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร) และพลังงานเนื่องจากแรงเสียดทานต่อการเคลื่อนที่ของผิวสัมผัสระหว่างเฟสแม่และเฟสใหม่ ดังนั้นการเปลี่ยนเฟสจึงไม่ได้เริ่มและสิ้นสุดที่  $T_0$  และไม่สมมาตรกันระหว่างการเปลี่ยนเฟสแบบไปและกลับ จึงได้นิยามอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสให้เป็นจุดเริ่มหรือจุดสุดท้ายของการเปลี่ยนเฟส โดยจุดเริ่มมีการเปลี่ยนเฟสจากออสเทนไนต์ไปเป็นมาร์เทนไซต์คือ  $M_s$  และจุดสุดท้ายของการเปลี่ยนเฟสดังกล่าวคือ  $M_f$  และในทำนองเดียวกันสำหรับการเปลี่ยนเฟสจากมาร์เทนไซต์ไปเป็นออสเทนไนต์คือ  $A_s$  และ  $A_f$  ตามลำดับ การตรวจสอบหาค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนิยมทดสอบปฏิกิริยาทางความร้อนโดยเครื่อง DSC (Differential Scanning Calorimeter) จุดตัดกันระหว่างเส้นสัมผัสจากยอดและเส้นสัมผัสของเส้นพื้นคืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสต่าง ๆ ส่วนพื้นที่ใต้กราฟคือพลังงานในการเกิดเฟส รูปที่ 2-3 แสดงลักษณะผ้ง DSC ของโลหะจำรูปที่ได้จากกระบวนการหล่อหลอม

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2-3 แสดงลักษณะผัง DSC ของโลหะจำรูปที่ได้จากกระบวนการหล่อหลอม

ในบางกรณีการเปลี่ยนเฟสจาก B2 ไปเป็น B19' มี R phase เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ซึ่งเงื่อนไขที่ส่งเสริมการปรากฏของ R phase ได้แก่การเพิ่มขึ้นของปริมาณ Ni สูงกว่า 50.5 atom%Ni (23), การอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการตกผลึกซ้ำภายหลังจากแปรรูปเย็น, การอบชุบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการตกผลึกของเฟสที่มีปริมาณ Ni มาก, เมื่อชิ้นงานอยู่ในสภาวะวัฏจักรของอุณหภูมิและ/หรือเกิดจากอิทธิพลของที่ธาตุที่สาม เช่น Fe และ Al เป็นต้น (1,23) การมีอยู่ของ R phase จะทำให้ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสจาก B2 ไปเป็น B19' เปลี่ยนแปลงไป คือจาก B2 ไปเป็น R phase และจาก R phase ไปเป็น B19' สำหรับการแสดงการเปลี่ยนเฟสของโลหะจำรูปนิยมแสดงเป็นกราฟ hysteresis แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความต้านทานไฟฟ้า หรือ ความยาวของชิ้นงานทดสอบ รูปที่ 2-4a) แสดง hysteresis และรูปที่ 2-4b) แสดงผัง DSC ของ 50.2 atom%Ni-49.8Ti ที่ผ่านกรรมวิธีทางกลและความร้อน จากภาพจะเห็นได้ว่ามี R phase เกิดขึ้นในขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของโลหะจำรูป NiTi โดยการเปลี่ยนเฟสจาก B2 ไปเป็น R phase และจาก R phase ไปเป็น B19' เป็นการเปลี่ยนเฟสแบบมาร์เทนไซต์ด้วย (2) การมีอยู่ของ R phase ส่งผลต่อลักษณะของปรากฏการณ์จำรูปและสมบัติเชิงกลของโลหะจำรูป NiTi

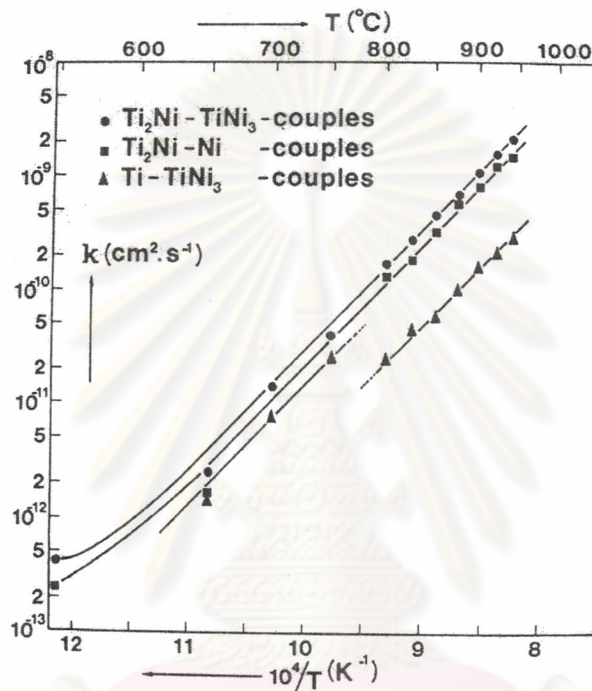


รูปที่ 2-4 a) แสดง hysteresis b) แสดงผ้ง DSC ของ 50.2 atom% Ni -49.8Ti ที่ผ่านกรรมวิธีทางกลและความร้อน

### 2.3 กลไกการเกิดเฟส NiTi ในกระบวนการโลหะผง

เนื่องจากสารตั้งต้นในกระบวนการที่สนใจคือ โลหะผง Ni และ Ti บริสุทธิ์ ทำให้ในขั้นตอนเริ่มต้นตัวอย่างจะยังไม่ปรากฏเฟส NiTi ซึ่งเป็นเฟสที่ต้องการ การเกิดเฟส NiTi จะถูกทำให้เกิดขึ้นในขั้นตอนการเผาประสานซึ่งกลไกหลักของการเกิดเฟสดังกล่าวคือการแพร่ จากแผนภูมิสมดุลย์ของ Ni-Ti จะเห็นได้ว่าเฟสหลักที่จะเกิดขึ้นจากการแพร่ได้แก่ Ti, Ti<sub>2</sub>Ni, NiTi และ Ni<sub>3</sub>Ti ตามลำดับ จากผลการทดลองของ G.F. Bastin และ G.D. Rieck (17) ให้ผลที่สอดคล้องกับแผนภูมิสมดุลย์ตามทฤษฎี โดยได้ทำการทดลองเตรียมคู่การแพร่จากโลหะและสารประกอบเชิงโลหะหลายคู่คือ Ti<sub>2</sub>Ni - Ni<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>2</sub>Ni - Ni และ Ti - Ni<sub>3</sub>Ti แล้วทำให้เกิดการแพร่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (600-1000 °C) พบว่าค่า penetration constant ( $k = d^2/t$  เมื่อ  $d$  คือความหนาของชั้น NiTi ที่เกิดขึ้น และ  $t$  คือเวลาในการแพร่) มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยยิ่งอุณหภูมิสูง ค่า  $k$  ก็จะมีค่าสูงตามไปด้วย และพฤติกรรมการแพร่เป็นไปตาม parabolic law (รูปที่ 2-5) อย่างไรก็ตามในบางตัวอย่างในการทดลองของ G.F. Bastin และ G.D. Rieck ก็มีการแพร่ที่เบี่ยงเบนไปจาก parabolic law ในช่วงตอนต้น ซึ่ง

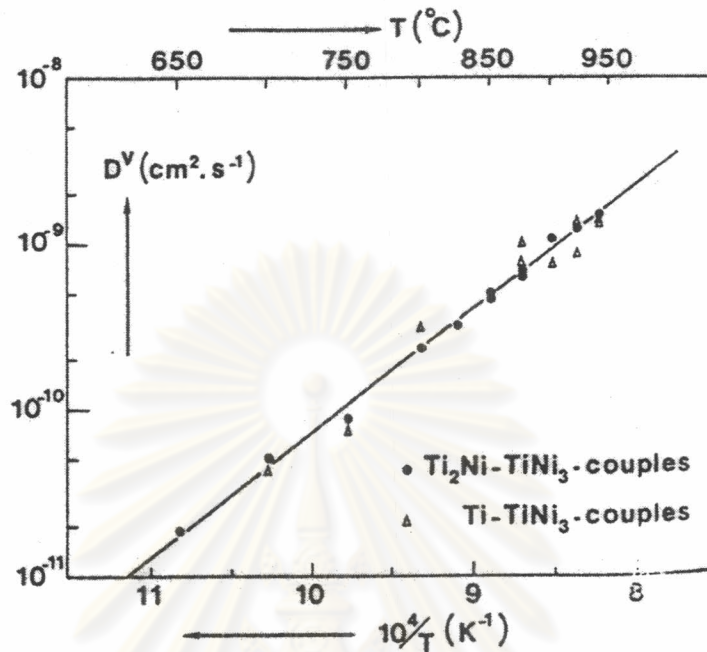
G.F. Bastin และ G.D. Rieck ได้สรุปว่าเป็นผลมาจากการแพร่ที่บริเวณขอบเกรน ซึ่งผลดังกล่าวจะลดลงเมื่อเกิดการขยายตัวของเกรนในระดับหนึ่ง (17) แต่การแพร่ในกระบวนการโลหะผสมเฉพาะ ประสานถูกคาดหวังว่าจะเป็นไปอย่างรวดเร็วกว่ามาก เนื่องจากนอกจากการแพร่ผ่านภายในเกรน และการแพร่ที่บริเวณขอบเกรนแล้ว ยังมีการแพร่ที่บริเวณผิวอิสระเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ซึ่งสารตั้งต้นที่เป็นผงโลหะมีปริมาณพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นเมื่อลดขนาดโลหะผสมลงเวลาที่ใช้เพื่อให้การแพร่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์จึงลดลงเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมากขึ้นและความหนาของชั้น NiTi ที่ต้องการลดลง



รูปที่ 2-5 แสดงค่า Penetration constant ( $k$ ) ที่ได้จากการแพร่  $\text{Ti}_2\text{Ni} - \text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni} - \text{Ni}$  และ  $\text{Ti} - \text{Ni}_3\text{Ti}$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (17)

เนื่องจากความสามารถในการแพร่ของ Ni มีค่าสูงกว่าความสามารถในการแพร่ของ Ti หลายเท่าตัวทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณ Ni สูงขึ้น จากผลการทดลองของ G.F. Bastin และ G.D. Rieck (18) จะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ในการแพร่ที่ได้จากการแพร่  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  และ  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  ที่ 50, 51, 52 และ 53 atom%Ni มีค่าเท่ากับ  $1.5 \times 10^{-9}$ ,  $1.7 \times 10^{-9}$ ,  $2.0 \times 10^{-9}$  และ  $2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  ตามลำดับ (18) ดังนั้นจึงเป็นที่คาดหวังว่าเวลาที่ใช้เพื่อให้การแพร่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในการเตรียมโลหะจำรูปที่มีปริมาณ Ni สูงกว่าจะน้อยกว่าในโลหะจำรูปที่มีปริมาณ Ni น้อยกว่าที่อุณหภูมิเฉพาะประสานเท่า ๆ กัน รูปที่ 2-6 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ในการแพร่ที่วัดได้จากการแพร่  $\text{Ti}_2\text{Ni} - \text{Ni}_3\text{Ti}$  และ  $\text{Ti} - \text{Ni}_3\text{Ti}$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (18) การที่ Ni มีความสามารถในการแพร่สูงกว่า Ti ทำ

ให้เกิดปรากฏการณ์ Kirkendall ซึ่งทำให้เกิดรูพรุนจำนวนหนึ่งในบริเวณที่เป็นผงโลหะ Ni ก่อนการเผาประสาน (3,5,15)



รูปที่ 2-6 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ในการแพร่ที่วัดได้จากคู่การแพร่  $Ti_2Ni - Ni_3Ti$  และ  $Ti - Ni_3Ti$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (18)

#### 2.4 อิทธิพลของตัวแปรในกระบวนการโลหะผงที่มีผลต่อสมบัติของโลหะจำรูป

ขั้นตอนหลักในกระบวนการโลหะผงได้แก่ การผสมผงโลหะ การอัดขึ้นรูปและการเผาประสาน การผสมผงโลหะทำได้โดยนำผงโลหะที่ต้องการมาผสมในภาชนะทรงกระบอกแล้วทำให้โลหะผสมคลุกเคล้ากันโดยการหมุนภาชนะทำให้โลหะผงได้รับแรงเหวี่ยง พบว่าการใช้ลูกบิดในขั้นตอนการผสมผงโลหะช่วยให้ผงโลหะมีความสม่ำเสมอมากขึ้น เมื่อลูกบิดได้รับแรงเหวี่ยงจะถูกเหวี่ยงขึ้นไปด้านบนของหม้อบดทรงกระบอกแล้วตกลงมาด้วยแรงโน้มถ่วงช่วยทำให้เกิดการผสม ในขั้นตอนนี้หากความเร็วในการหมุนหม้อบดสูงเกินไปจะทำให้ลูกบิดไม่ตกลงมาโดยจะถูกเหวี่ยงไปรอบ ๆ ภาชนะแทน การอัดขึ้นรูปทำให้โลหะผงที่ผ่านการผสมมาแล้วถูกอัดด้วยแรงกลและขึ้นรูปให้มีลักษณะรูปร่างชิ้นงานตามต้องการ การอัดขึ้นรูปขณะร้อนภายใต้สุญญากาศช่วยให้การถ่ายเทมวลสารภายในชิ้นงานเป็นไป得更เร็วขึ้นเนื่องจากเกิดขึ้นภายใต้แรงดัน และช่วยลดขั้นตอนในการผลิตโดยรวมเอาการอัดขึ้นรูปและการเผาประสานเข้าไว้ในขั้นตอนเดียว การเผาประสานเป็นขั้นตอนที่ทำ



ให้ชิ้นงานที่ผ่านการผสมและอัดขึ้นรูปมาแล้วเกิดการถ่ายเทมวลสารภายในชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้โลหะผสมประสานเป็นเนื้อเดียวกันและมีความแข็งแรงมากขึ้น เนื่องจากการอัตรถ่ายเทมวลสารขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาการเผาประสาน ดังนั้นตัวแปรที่สนใจในงานวิจัยครั้งนี้เกี่ยวข้องกับขั้นตอนการเผาประสานโดยทำภายใต้บรรยากาศ Ar จึงได้แก่อุณหภูมิและเวลาในการเผาประสาน

#### 2.4.1 อุณหภูมิเผาประสาน

กระบวนการโลหะผสมโดยมีวัตถุประสงค์เป็นโลหะผสมบริสุทธิ์มีข้อจำกัด คือ จะมีการเกิดสารประกอบเชิงโลหะอื่นที่ไม่ต้องการในขั้นตอนการเผาประสาน เมื่อพิจารณาแผนภูมิสมดุลของ Ni และ Ti (รูปที่ 2-1) จะพบว่ามีสารประกอบเชิงโลหะใกล้เคียงกับสารประกอบเชิงโลหะ NiTi ได้แก่ Ni<sub>3</sub>Ti และ Ti<sub>2</sub>Ni ซึ่งจากการคำนวณ Gibb's free energy โดยใช้กฎของ Neumann-Kopp ในการประมาณค่า C<sub>p</sub> (ตารางที่ 2-1) พบว่า Ni<sub>3</sub>Ti และ Ti<sub>2</sub>Ni มีความเสถียรกว่า NiTi ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้นเมื่อกระบวนการเผาประสานเกิดขึ้น การถ่ายเทมวลสารภายในชิ้นงานจะทำให้เกิดสารประกอบเชิงโลหะ Ni<sub>3</sub>Ti และ Ti<sub>2</sub>Ni อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ และไม่สามารถกำจัดไปได้แม้จะใช้เวลาการเผาประสานยาวนานก็ตาม เนื่องจากเฟสดังกล่าวมีความเสถียรกว่าเฟส NiTi ในสมดุลย์ อย่างไรก็ตามเฟส NiTi จะเกิดขึ้นในสัดส่วนปริมาณมากหรือน้อยนั้นขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการเผาประสานและส่วนผสมเคมีของชิ้นงานซึ่งจะเป็นแรงขับให้เกิดเฟส NiTi

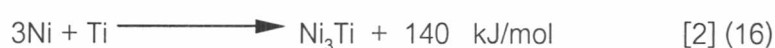
ตารางที่ 2-1 แสดงผลจากการคำนวณ Gibb's free energy สำหรับสารประกอบเชิงโลหะ NiTi, Ni<sub>3</sub>Ti และ Ti<sub>2</sub>Ni ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000 และ 1100 °C

	TiNi	Ti <sub>2</sub> Ni	Ni <sub>3</sub> Ti
$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-66.6	-83.7	-140.3
S <sup>o</sup> f (J Kmol <sup>-1</sup> )	53.2	83.6	104.6
C <sub>p</sub> (J Kmol <sup>-1</sup> )	39.1+39.5x10 <sup>-3</sup> T	61.2+49.6x10 <sup>-3</sup> T	73.1+98.5x10 <sup>-3</sup> T
$\Delta G @ 800\text{ }^\circ\text{C}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-159.0	-225.0	-325.9
$\Delta G @ 900\text{ }^\circ\text{C}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-172.8	-245.6	-354.2
$\Delta G @ 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-187.3	-267.1	-384.1
$\Delta G @ 1100\text{ }^\circ\text{C}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-205.5	-289.7	-415.5

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าปัจจัยในขั้นตอนของการเผาประสานที่มีความสำคัญที่สุดได้แก่ อุณหภูมิเผาประสาน เนื่องจากเป็นตัวกำหนดความเสถียรของเฟสที่จะเกิดขึ้นภายในโครงสร้างและ เวลาที่จะใช้ในการเผาประสาน โดยอุณหภูมิเผาประสานที่เหมาะสมจะทำให้ได้ชิ้นงานที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าคือทำให้เงื่อนไขเป็นเงื่อนไขที่เอื้อต่อการเกิดเฟส NiTi มากกว่าเฟสอื่น ๆ และสามารถให้ระยะเวลาการเผาประสานน้อยด้วย จากผลการทดลองของ B.Y. Li และคณะ (15) พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาประสานสูงขึ้นจะทำให้ได้ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนเฟสสูงขึ้น โดยค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนเฟสขึ้นอยู่กับปริมาณ NiTi แต่เพียงอย่างเดียว จึงสรุปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเผาประสานสูงขึ้นจะทำให้ได้เฟส NiTi เพิ่มขึ้นที่เวลาการเผาประสานเท่ากัน (15) อย่างไรก็ดี อุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจเป็นสาเหตุให้ชิ้นงานตัวเกิดการยุบและเสียรูปร่างไปในขั้นตอนการเผาประสาน การเสียรูปร่างของชิ้นงานในขั้นตอนการเผาประสานมีสาเหตุมาจากหลายสาเหตุ เช่น การเกิดของเหลวภายในชิ้นงานทำให้ของเหลวที่เกิดขึ้นไหลไปอุดรูพรุนระหว่างโลหะผงทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นมากขึ้นและมีขนาดลดลง หากของเหลวที่เกิดขึ้นมีปริมาณมากก็จะทำให้ชิ้นงานเสียรูปร่างไปจนไม่สามารถนำไปใช้งานได้ นอกจากนี้การเสียรูปร่างของชิ้นงานอาจเกิดจากการที่ชิ้นงานมีความเค้นจากอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างภายนอกและภายในชิ้นงาน ซึ่งมักจะเกิดจากการเย็นตัวที่เร็วเกินไป

เมื่อพิจารณาแผนภูมิสมดุลย์ของ Ni และ Ti (รูปที่ 2-1) จะเห็นว่ามีจุดยูเทคติกที่ 21 atom%Ni ที่อุณหภูมิ 942 °C ซึ่งเป็นบริเวณที่ทำให้เกิดของเหลวภายในชิ้นงาน ของเหลวที่เกิดขึ้นมีบทบาททำให้กระบวนการถ่ายเทมวลสารภายในชิ้นงานเป็นไปได้เร็วขึ้น ปริมาณของของเหลวที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิการเผาประสานและอัตราการให้ความร้อนแก่ชิ้นงาน เมื่ออุณหภูมิการเผาประสานสูงปริมาณของเหลวที่เกิดขึ้นก็จะมีมากขึ้น และเมื่ออัตราการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานสูงก็จะทำให้ปริมาณของเหลวที่เกิดขึ้นสูงขึ้นด้วย Hey และ Jardine (5) พบว่าที่อัตราการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานสูงกว่า 10 °C ต่อนาที จะทำให้ของเหลวที่เกิดขึ้นมีมากเกินไปและเสี่ยงต่อการเสียรูปร่างที่มากเกินไปของชิ้นงาน

ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นภายในชิ้นงานได้แก่



ทั้งสามปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ดังนั้นอุณหภูมิที่จะเกิดขึ้นจริงภายในชิ้นงานจะสูงกว่าอุณหภูมิการเผาประสานที่ตั้งไว้ และถ้าอัตราการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานสูงเกินไปจะทำให้ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยามีอิทธิพลมาก จนทำให้บางส่วนของชิ้นงานมีอุณหภูมิสูงจนทำให้เกิดของเหลวขึ้นได้แม้อุณหภูมิขณะนั้นจะยังต่ำกว่าจุดยูเทคติกที่  $942\text{ }^{\circ}\text{C}$  มากก็ตาม ช่วงอุณหภูมิที่ชิ้นงานเสี่ยงต่อการเสียรูปเนื่องจากของเหลวที่เกิดขึ้นมากเกินไปได้แก่ช่วง  $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากในช่วงนี้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนสูง ซึ่งควรให้อัตราการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานที่ต่ำกว่าช่วงอุณหภูมิอื่น

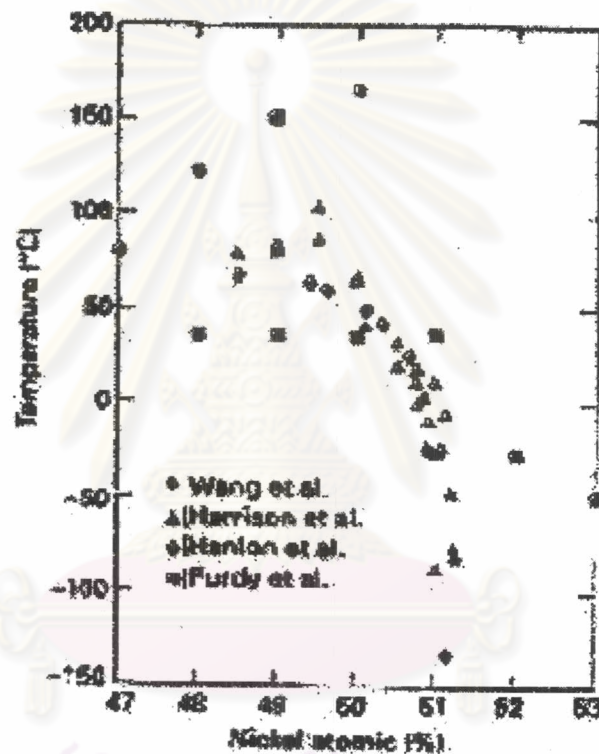
#### 2.4.2 เวลาในการเผาประสาน

เวลาในการเผาประสานขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการเผาประสานเป็นหลัก โดยเมื่ออุณหภูมิการเผาประสานสูงขึ้น เวลาการเผาประสานให้ได้ชิ้นงานที่มีโครงสร้างเป็นเนื้อเดียวกันมีแนวโน้มที่จะสั้นลง นอกจากนี้เวลาในขั้นตอนการเผาประสานยังรวมถึงช่วงการเพิ่มความร้อนให้กับชิ้นงานซึ่งเวลาในช่วงนี้ขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อน เมื่ออัตราการให้ความร้อนสูงเวลาที่ใช้นจะน้อยลง อย่างไรก็ตามทั้งอุณหภูมิเผาประสานและอัตราการให้ความร้อนต้องมีความเหมาะสม เพราะอุณหภูมิเผาประสาน และอัตราการให้ความร้อนที่สูงเกินไป มีผลต่อปริมาณของเหลวที่เกิดขึ้นภายในชิ้นงานด้วย เวลาในการเผาประสานที่สั้นเกินไปอาจทำให้การแพร่ระหว่าง Ni และ Ti ในชิ้นงานไม่สมบูรณ์ จากผลการทดลองของ B.Y. Li และคณะ (15) พบว่าค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาการเผาประสานเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิเผาประสานเท่ากัน ในขณะที่เวลาในการเผาประสานที่ยาวนานเกินไปทำให้สิ้นเปลืองเวลา, พลังงาน และ/หรือ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงมิติของชิ้นงานโดยไม่จำเป็น นอกจากนี้เวลาการเผาประสานที่นานเกินไปมีส่วนทำให้เกิดการขยายตัวของเกรนทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเกรนหยาบขึ้น จากผลการทดลองของ F.J. Gil และคณะ (24) พบว่าอัตราการขยายตัวของเกรนใน NiTi มีค่าประมาณ 1.81 ไมครอนต่อชั่วโมงซึ่งมีผลต่อพฤติกรรม pseudoelasticity ของโลหะจำรูปที่ได้ โดยชิ้นงานที่มีเกรนที่ละเอียดกว่าจะมีแนวโน้มทำให้สมบัติ pseudoelasticity ดีกว่า

#### 2.4.3 ส่วนผสมทางเคมี

ตัวแปรที่มีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสมากที่สุดคือส่วนผสมทางเคมีคือ เมื่อโลหะจำรูป NiTi มีส่วนผสมทางเคมีเบี่ยงเบนไปจาก  $50\text{ atom\%Ni}$  จนเกินขอบเขตความสามารถในการละลายของ Ni ในเฟส NiTi จะทำให้เกิดเฟสที่มีปริมาณ Ni มากเช่น  $\text{Ni}_3\text{Ti}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  เฟสเหล่านี้ถึงแม้จะมีจุลศาสตร์ในการตกผลึกช้า (21,22,26) แต่ไว้ในกระบวนการโลหะผสมเหล่านี้เกิดขึ้นด้วยการแพร่ในขั้นตอนการเผาประสาน ซึ่งจะอยู่ในรูปของอนุภาค บทบาทของอนุภาคเหล่านี้ได้แก่การทำให้

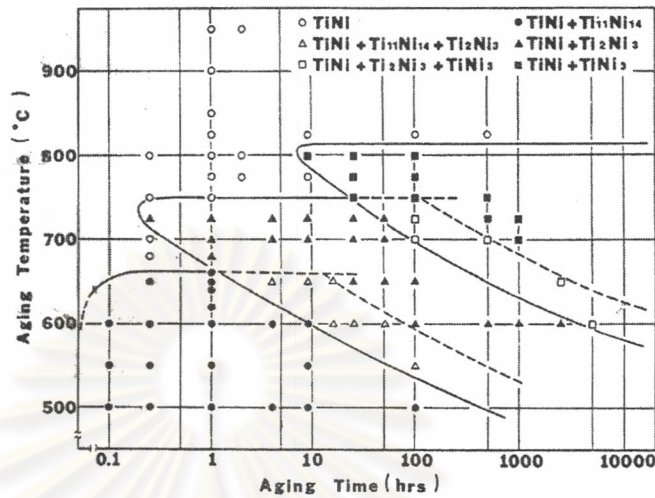
การเปลี่ยนเฟสแบบมาร์เทนไซต์เกิดได้ยากขึ้นทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงอันเนื่องมาจากความต้องการแรงขับเคลื่อนที่มากขึ้นในการเกิดเฟสมาร์เทนไซต์ (2,22,25) อนุภาคดังกล่าว จะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อมีปริมาณ Ni มากขึ้นทำให้อุณหภูมิ  $M_s$  ลดลงเมื่อ Ni เพิ่มขึ้น รูปที่ 2-7 แสดงให้เห็นว่าโลหะจำรูปจะมีพฤติกรรมแบบ pseudoelasticity เนื่องจากมีอุณหภูมิ  $M_s$  ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องเมื่อปริมาณ Ni สูงกว่า 50.8 atom%Ni นอกจากนี้ส่วนผสมทางเคมีของ Ni และ Ti ส่วนผสมทางเคมีของออกซิเจน, คาร์บอนและสารมลทินอื่น ๆ ล้วนมีผลต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติที่ได้ (2) จึงเป็นเหตุผลที่ต้องควบคุมบรรยากาศในการเผาประสาน



รูปที่ 2-7 อิทธิพลของปริมาณ Ni ต่ออุณหภูมิ  $M_s$  (1)

จากอิทธิพลของตัวแปรทั้งสามคือ อุณหภูมิการเผาประสาน, เวลาการเผาประสาน และส่วนผสมทางเคมี ถ้าหากให้ส่วนผสมทางเคมีคงที่ การพิจารณาการแตกตัวของเฟส NiTi สามารถทำได้ด้วยการวิเคราะห์แผนภาพ เวลา-อุณหภูมิ-การเปลี่ยนเฟส (Time-Temperature-Transformation diagram) ซึ่ง M. Nishida และคณะ (22) ได้ศึกษาจลศาสตร์การตกผลึกของเฟสที่สองโดยทำการทดลองหา TTT diagram ของโลหะผสม 52 atom% Ni-Ti พบว่า อัตราการตกผลึกของ  $Ni_3Ti$  และ  $Ti_2Ni$  เป็นไปได้ค่อนข้างช้าโดยเฉพาะในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 800 °C ซึ่งได้ใช้เวลา

เกือบ 10 ชั่วโมงจึงจะสามารถสังเกตการตกผลึก Ni<sub>3</sub>Ti ได้ (รูปที่ 2-8) และสามารถแบ่งการแตกตัวของ NiTi ออกเป็น 3 ช่วงได้แก่



รูปที่ 2-8 TTT diagram ของโลหะผสม 52 atom% Ni-Ti

(ก) อุณหภูมิอบต่ำกว่า 680 °C



(ข) อุณหภูมิอบระหว่าง 680 °C และ 800 °C



(ค) อุณหภูมิอบระหว่าง 800 °C และ 900 °C



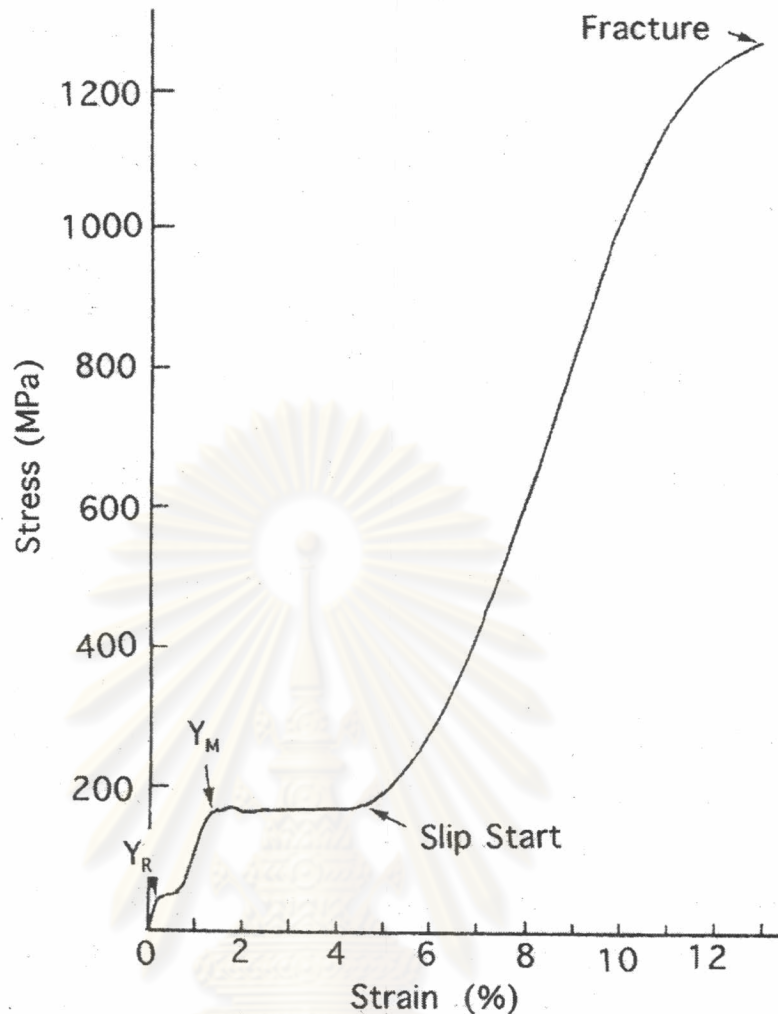
ในช่วงอุณหภูมิทั้งสามช่วงผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้แก่ของผสมระหว่าง Ni<sub>3</sub>Ti และ NiTi ในขณะที่ Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> และ Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> เป็นเฟสกึ่งเสถียร ข้อควรคำนึงในการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของเฟสต่าง ๆ คือมักจะมีการแปรผลผิดระหว่างเฟส Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O กับ Ti<sub>2</sub>Ni เนื่องจากเฟสทั้งสองมีสัดส่วนผสมทางเคมีใกล้เคียงกัน ถึงแม้ว่าการตกผลึกของเฟสที่สองในเฟสแม่จะมีจลศาสตร์ค่อนข้างช้า แต่ในการเผาประสานในกระบวนการโลหะผงเฟสที่สองไม่ได้เกิดจากการตกผลึกในเฟสแม่ แต่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะผงบริสุทธิ์สองชนิด ดังนั้นชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการโลหะผงจึงสามารถพบเฟส Ni<sub>3</sub>Ti และ Ti<sub>2</sub>Ni ได้ทั่วไปในชิ้นงาน

## 2.5 สมบัติของโลหะจำรูป NiTi ที่เกี่ยวข้อง

### 2.5.1 กราฟความเค้น-ความเครียด

กราฟความเค้น-ความเครียดของโลหะจำรูป NiTi ที่ส่วนผสมใกล้เคียง equiatomic (ประมาณ 50-50.5 atom%Ni) มีพฤติกรรมการครากอย่างไม่ต่อเนื่อง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับช่วงอุณหภูมิทดสอบ สำหรับช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า  $R_f$  และสูงกว่า  $M_s$  โลหะจำรูปจะประกอบไปด้วย R-phase โดยทั้งสิ้น ซึ่งจะทำให้ได้กราฟความเค้น-ความเครียดมีลักษณะตามรูปที่ 2-9 ขณะที่เริ่มให้ความเค้นแก่ชิ้นงานทดสอบจะปรากฏการครากขึ้นอันเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวใหม่ของ R-phase (จุด  $Y_R$  ในรูปที่ 2-9) ในช่วงนี้จะปรากฏความเครียดประมาณ 0.8% เมื่อให้ความเค้นต่อไปจนเกินช่วงนี้จะปรากฏการครากครั้งที่สองขึ้น (จุด  $Y_M$  ในรูปที่ 2-9) ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนเฟสภายในชิ้นงานอันเนื่องมาจากการเหนี่ยวนำด้วยความเค้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก R-phase มาเป็น B19' (มาร์เทนไซต์) ความเครียดที่เกิดขึ้นจนถึงขั้นตอนนี้จะมีความเครียดประมาณ 5% (เมื่อรวมกับความเครียดในช่วงแรกแล้ว) หลังจากนั้นไปแล้วการให้ความเค้นเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการ slip และเกิดการเสียรูปอย่างถาวร จนกระทั่งเกิดการแตกหักที่ความเครียดประมาณ 15% ทั้งนี้ถ้าหากอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบต่ำกว่าอุณหภูมิ  $M_f$  การครากครั้งแรกดังกล่าวจะไม่ปรากฏเนื่องจากไม่มี R-phase ปรากฏขณะทำการทดสอบ

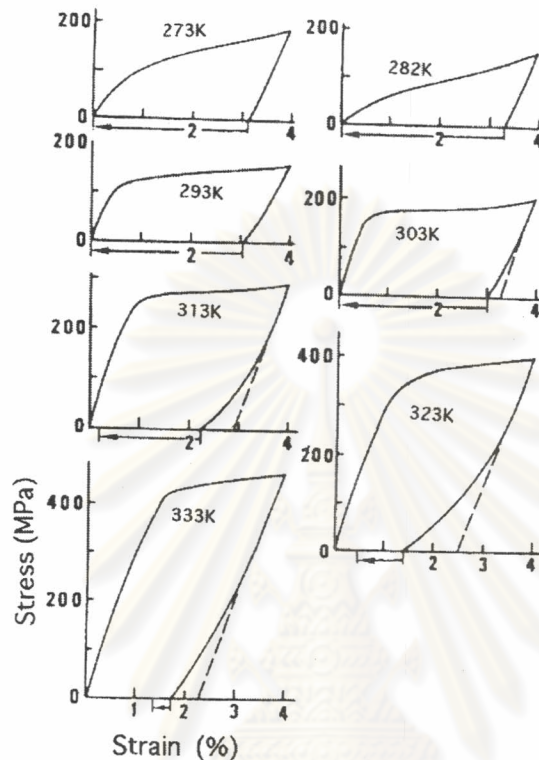
สำหรับกราฟความเค้น-ความเครียดของโลหะจำรูป NiTi ที่ส่วนผสมใกล้เคียง equiatomic ที่ได้จากการทดสอบที่อุณหภูมิเหนือ  $A_f$  มีลักษณะตามรูปที่ 2-10 โดยที่ชิ้นงานทดสอบมีส่วนผสม Ti-50.2 atom%Ni และถูกอบอ่อนเต็มที่ที่ 800 °C ในทุกครั้งของการทดสอบจะให้ความเค้นจนชิ้นงานมีความเครียดเกิดขึ้น 4% สำหรับอุณหภูมิภายในภาพแสดงถึงอุณหภูมิทดสอบ จากรูปที่ 2-10 จะเห็นได้ว่าความเค้นครากต่ำที่สุดเกิดขึ้นที่ 9 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสแบบมาร์เทนไซต์ ( $M_s = 9^{\circ}\text{C}$ ) สำหรับลูกศรในภาพหมายถึงการให้ความร้อนจนทำให้ชิ้นทดสอบมีอุณหภูมิสูงกว่า  $A_f$  ทำให้เกิดปรากฏการณ์จำรูป ที่อุณหภูมิทดสอบต่ำกว่า 30 °C ปรากฏการณ์จำรูปเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 2-9 กราฟความเค้น-ความเครียดของลวดโลหะจำรูป Ti-50.0 atom%Ni ที่ผ่านการดึงขึ้นรูปและอบอ่อนที่ 400 °C (2)

สำหรับพฤติกรรม pseudoelasticity จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิทดสอบสูงกว่า  $A_f$  แต่ในชิ้นงานทดสอบที่ผ่านการอบอ่อนเต็มที่มีพฤติกรรม pseudoelasticity เกิดขึ้นบางส่วน จากรูปที่ 2-10 จะเห็นได้ว่าเมื่อปลดความเค้นออกการคืนตัวของชิ้นทดสอบจะเบี่ยงเบนไปจากเส้นประซึ่งแสดงถึงการคืนตัวเนื่องจากความยืดหยุ่น และเมื่อให้ความร้อนจนสูงกว่าอุณหภูมิ  $A_f$  ปฏิกิริยาการณ์จำรูปเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์และปริมาณความเครียดถาวรจากการทดสอบจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิทดสอบเพิ่มขึ้น พฤติกรรมเช่นนี้ได้รับการอธิบายโดยกลไกการเสียรูปแบบ slip (2,23) ซึ่งเกิดได้ง่ายขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการที่จะได้พฤติกรรมแบบ pseudoelasticity โดยสมบูรณ์สามารถได้โดยการเพิ่มความต้านทานต่อการเสียรูปแบบ slip โดยกรรมวิธีทางกลและความร้อน

สำหรับโลหะจำรูปที่มีส่วนผสมสูงกว่า 50.5 atom%Ni จะมีแนวโน้มที่จะแสดงพฤติกรรม pseudoelasticity ถึงแม้จะไม่มีกรรมวิธีทางกลและความร้อนก็ตาม เนื่องจากการตกผลึกของเฟส  $Ni_3Ti_4$  ทำให้โลหะจำรูป NiTi มีความสามารถต้านทานการเกิด slip ได้ดีขึ้น



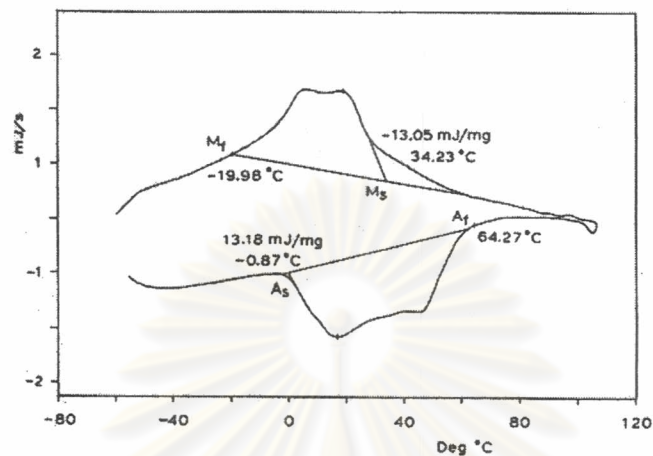
รูปที่ 2-10 hysteresis ของความเค้น-ความเครียดของโลหะจำรูป Ti-50.2 atom%Ni ที่ผ่านการอบอ่อนที่ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (2)

### 2.5.2 อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส

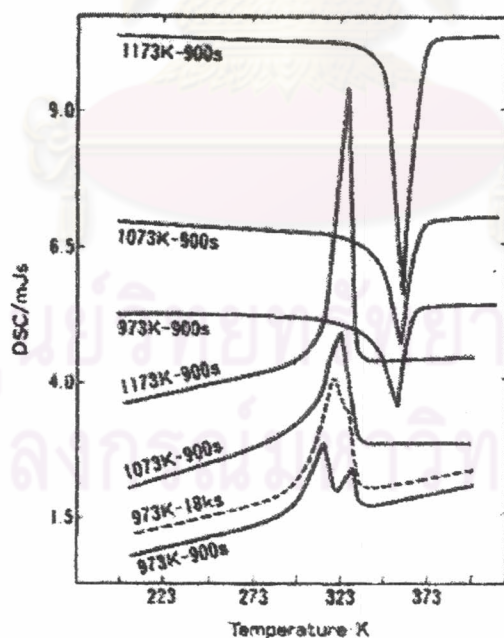
โลหะจำรูป NiTi ที่ผ่านการเผาประสานจะมีช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่กว้างกว่าโลหะจำรูป NiTi ที่ผ่านกระบวนการหล่อหลอม รูปที่ 2-11 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบ DSC ของโลหะจำรูป  $Ni_{51}Ti_{49}$  ที่ได้จากกระบวนการโลหะผง Ni ขนาด 2-5 ไมครอน ผงโลหะ Ti ขนาด 45 ไมครอน เผาประสานที่ 900 °C เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมงแล้วเผาประสานอีกครั้งที่ 1150 °C เป็นเวลาครึ่งชั่วโมง (2) N. Zhang และคณะได้ให้สมมุติฐานของการเกิดลักษณะเช่นนี้คือโลหะจำรูป NiTi ที่ได้จากกระบวนการโลหะผงจะมีความแตกต่างของส่วนผสมเคมีเล็กน้อยระหว่างแต่ละจุดซึ่งป็นผลจากกระบวนการแพร่ซึ่งเป็นกลไกหลักของการถ่ายเทมวลสารในการเกิดเฟส NiTi หลักฐานที่ยืนยันสมมุติฐานดังกล่าวคือผลการวิจัยของ S. Saito, T. Wachi และ S. Hanada (10) ซึ่งเตรียมโลหะจำรูป NiTi ด้วยกระบวนการ Clad-Chip Extrusion พบว่าเมื่อให้เวลาในการแพร่นานขึ้นจะได้ยอดที่มี



ลักษณะแหลมและแคบลง เนื่องจากกระบวนการแพร่เป็นไปได้มากขึ้น ทำให้ได้ตัวอย่างที่มีส่วนผสมทางเคมีสม่ำเสมอมากขึ้น รูปที่ 2-12 แสดงลักษณะฝั่ง DSC ของ Ti - 50.1 atom%Ni ที่ทำการอบชุบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C ด้วยเวลาต่าง ๆ กัน



รูปที่ 2-11 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบ DSC ของโลหะจำรูป NiTi ที่ได้จากการอบชุบโลหะผง

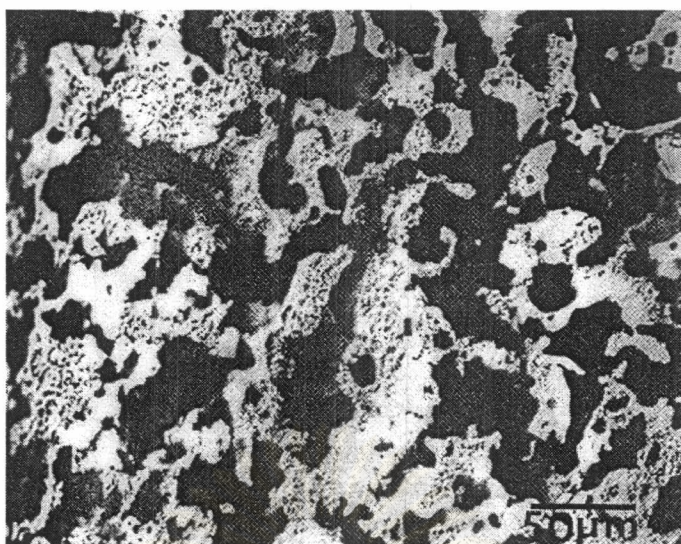


รูปที่ 2-12 แสดงลักษณะฝั่ง DSC ของ Ti - 50.1 atom%Ni ที่ทำการอบชุบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C ด้วยเวลาต่าง ๆ กัน

อุปสรรคอย่างหนึ่งของการผลิตโลหะจำรูปด้วยกระบวนการโลหะผง คือ การปนเปื้อนของธาตุออกซิเจนเนื่องจากผงโลหะมีพื้นที่ผิวมาก โดยเฉพาะโลหะผง Ti ซึ่งมีความไวต่อการเกิดออกไซด์สูงเมื่อมีปริมาณพื้นที่ผิวมากทำให้มีการปนเปื้อนของออกซิเจนมากไปด้วย ออกไซด์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของผงโลหะจะไปขัดขวางการแพร่ขณะทำการเผาประสาน ทำให้การประสานของผงโลหะเป็นไปได้ไม่ดีเท่าที่ควร ภายหลังการเผาประสานเสร็จสิ้นแล้วออกซิเจนจะปรากฏในสองส่วน คือส่วนที่เป็นสารละลายและในส่วนที่อยู่ในรูปของสารประกอบ  $Ni_2Ti_4O$  (2) ซึ่งมีส่วนประกอบของธาตุ Ti มากกว่า Ni ประมาณสองเท่า (atomic percent) ทำให้ปริมาณธาตุ Ti ถูกใช้ในการเกิดสารประกอบออกไซด์ดังกล่าวมากกว่า Ni ผลที่ตามมาคือปริมาณธาตุ Ti ในสารประกอบ NiTi จะลดลง ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสขยับไปมีพฤติกรรมคล้ายกับ NiTi ที่มีปริมาณธาตุ Ti ต่ำกว่า กล่าวในอีกทางหนึ่งคือมีความเข้มข้นของ Ni เพิ่มขึ้น รูปที่ 2-7 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีปริมาณ Ni มากขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของโลหะจำรูปจะมีแนวโน้มลดลง จึงเป็นเหตุให้โลหะจำรูปที่ได้จากกระบวนการโลหะผงมักจะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ต่ำกว่าโลหะจำรูป NiTi ที่ได้จากกระบวนการหล่อหลอม นอกจากนี้อิทธิพลของปริมาณออกซิเจนแล้วธาตุที่สำคัญอีกธาตุหนึ่งที่มีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสได้แก่คาร์บอน คาร์บอนสามารถละลายได้ในเฟส NiTi ได้ในปริมาณเล็กน้อยโดยปริมาณที่เกิดความสามารถในการละลายจะปรากฏอยู่ในรูปสารประกอบ TiC ซึ่งทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของโลหะจำรูปลดต่ำลงในทำนองเดียวกับออกซิเจน โดยเมื่อโลหะจำรูป NiTi มีปริมาณคาร์บอนประมาณ 0.2-0.5 atom% จะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงประมาณ 15% จากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่พบในชิ้นงานที่ปราศจากคาร์บอน

### 2.5.3 ความถ่วงจำเพาะ

Ti ความถ่วงจำเพาะของสารประกอบเชิงโลหะ NiTi (ในสภาพที่มีโครงสร้างแบบ B2) ตามทฤษฎีมีค่าเท่ากับ  $6.55 \text{ g/cm}^3$  ชิ้นงานที่ได้จากกระบวนการโลหะผงจะมีเอกลักษณ์อย่างหนึ่งคือมีโครงสร้างที่ลักษณะพูน รูปที่ 2-13 แสดงโครงสร้างจุลภาคของโลหะจำรูป NiTi ที่เตรียมโดยกระบวนการโลหะผง Ni และ Ti N. Zhang และคณะได้รายงานความถ่วงจำเพาะปรากฏของโลหะจำรูป NiTi ที่ได้จากกระบวนการโลหะผงว่ามีค่าสูงสุดอยู่ในช่วง  $5.3 - 5.4 \text{ g/cm}^3$  หรือประมาณ 80% ของความถ่วงจำเพาะทางทฤษฎี J.C. Hey และ A.P. Jardine (5) ได้รายงานค่าความถ่วงจำเพาะไว้เช่นเดียวกันซึ่งมีค่าต่ำกว่าคือประมาณ 65% ของค่าทางทฤษฎีเท่านั้น ซึ่ง J.C. Hey และ A.P. Jardine อธิบายว่าเป็นเพราะการใช้แรงอัดต่ำทำให้มีความถ่วงจำเพาะก่อนการเผาประสานต่ำไปด้วย การเพิ่มแรงอัดน่าจะทำได้ความถ่วงจำเพาะปรากฏภายหลังการเผาประสานสูงขึ้น



รูปที่ 2-13 แสดงโครงสร้างจุลภาคของโลหะจำรูป NiTi ที่เตรียมโดยกระบวนการโลหะผง Ni และ Ti

ผลการทดลองของ J.P. Hey และคณะ (5) และ N.Zhang และคณะ (3) ทำให้ทราบได้ว่าการเกิดรูพรุนมีสาเหตุหลักสี่ประการได้แก่ ประการแรก รูพรุนที่เกิดขึ้นจากการที่อนุภาคที่ผ่านการอัดไม่ชิดติดกันซึ่งเป็นรูพรุนที่เกิดขึ้นแน่นอน ซึ่งสัดส่วนปริมาตรของรูพรุนชนิดนี้ขึ้นอยู่กับแรงดันที่ใช้ในการอัดขึ้นรูป โดยปกติแล้วรูพรุนชนิดนี้มีเศษส่วนปริมาตรในตัวอย่างอยู่ประมาณ 20-40% (3)

รูพรุนชนิดที่สองเกิดจากปรากฏการณ์ Kirkendall ซึ่งจากการพิจารณา Ni และ Ti แล้วจะพบว่า Ni สามารถแพร่เข้าไปหา Ti ได้เร็วกว่าที่ Ti จะแพร่เข้าไปหา Ni จึงเกิดสภาวะไม่สมดุลของการถ่ายเทมวลสารผ่านผิวสัมผัสระหว่างผงโลหะทั้งสองชนิด โดยรูพรุนจะเกิดขึ้นที่บริเวณอนุภาค Ni รูพรุนชนิดนี้สามารถสังเกตได้จากโครงสร้างจุลภาคโดยมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนชนิดแรกและมีเศษส่วนปริมาตรน้อยมาก

รูพรุนชนิดที่สามเกิดจาก Alloying effect โดยปกติความถ่วงจำเพาะของ Ni และ Ti ที่ 50 atom% ในทางทฤษฎี (สมมุติว่าไม่มีรูพรุนชนิดแรกอยู่) มีค่า  $6.19 \text{ g/cm}^3$  แต่เมื่อทำการเผาประสานแล้วเกิดเฟส NiTi ซึ่งมีโครงสร้างผลึกของออสเทนไนต์แบบ B2 มีความถ่วงจำเพาะ  $6.55 \text{ g/cm}^3$  ถ้าหากตั้งสมมุติฐานว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงขนาดของชิ้นงานภายหลังการเผาประสานแล้ว alloying effect จะทำให้เกิดช่องว่างประมาณ 5% โดยปริมาตร

รูพรุนที่ชนิดที่สี่เกิดจากการหลอมตัวของโลหะผงบางส่วน เมื่อการเผาประสานผ่านไปจะเกิดบริเวณที่มีส่วนผสมเคมีอยู่ในช่วงปฏิกริยาอุเทคติก ( $21 \text{ atom\%Ni}$ ) ซึ่งมีจุดหลอมตัวต่ำกว่าที่ส่วนผสมอื่น ซึ่งจะทำให้เกิดของเหลวอุเทคติก ของเหลวที่เกิดขึ้นอาจจะไหลไปอุดรูพรุน

บริเวณใกล้เคียงด้วยแรงตึงผิวและ Capillary force ทำให้ชิ้นงานโดยรวมมีความหนาแน่นมากขึ้น และมีการยุบตัวสูงขึ้น แต่ของเหลวดังกล่าวจะทิ้งบริเวณว่างไว้เป็นรูพรุนในโครงสร้าง นอกจากนี้ของเหลวอาจเกิดขึ้นได้จากอัตราการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานที่มากเกินไป



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย