

Phase Transformations of NiTiInol Memory Alloys by DSC

Sumalee VONGCHAN, and Weera PHLAWADANA

Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University

Abstract

A unique characteristic of NiTi alloys at or near equi-atomic compositions or NiTiInol is shape memory. This outstanding behavior leads to many applications such as biological materials. Lately there was an attempt of preparing NiTiInol by a domestic laboratory in Thailand. Some of their important properties were examined. The results were quite satisfaction. A present experiment was aimed to study phase transformations of the alloys, which indicate memory transition temperatures (T_R) of the alloys. A differential scanning calorimetry was used for the purpose. It was found that the memory transition temperature was very much affected by the alloy compositions.

การเปลี่ยนแปลงเฟสของโลหะจำรูปไนไทนอลโดยเครื่อง DSC

สุมาลี วงศ์จันทร์ และวีระ พลวัฒน์

ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ลักษณะเฉพาะตัวของโลหะผสม NiTi ที่มีส่วนผสมโดยอะตอมเท่ากันหรือใกล้เคียงกันหรือเรียกอีกชื่อว่า ไนไทนอล คือ การจำรูปได้มีการนำสมบัติพิเศษดังกล่าวไปใช้ในงานด้านต่างๆ อย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้เป็นวัสดุชีวภาพ ในทางการแพทย์ ได้มีการพยายามทดลองเตรียมโลหะผสมไนไทนอล (สุมาลี วงศ์จันทร์ และวีระ พลวัฒน์, 2542) โดยใช้ห้องปฏิบัติการภายในประเทศ สมบัติสำคัญบางชนิดของโลหะผสมดังกล่าวได้รับการทดสอบ ซึ่งได้ผลเป็นที่น่าพอใจในระดับหนึ่ง สำหรับการทดลองนี้จะเน้นไปที่การศึกษาค่าของอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส ซึ่งก็คืออุณหภูมิที่บ่งชี้การจำรูปของโลหะผสมไนไทนอลนั่นเอง โดยใช้เครื่อง DSC พบว่าส่วนผสมโดยอะตอมของโลหะผสมไนไทนอล มีผลอย่างยิ่งต่ออุณหภูมิการจำรูป

Phase Transformations of NiTiInol Memory Alloys by DSC.

คำนำ

สมบัติในการคืนรูปของชิ้นงานวัสดุชนิดใดชนิดหนึ่งที่ถูกแปรรูปไปเป็นอื่น โดยแรงกระทำทางกลจากภายนอกกลับเข้าสู่รูปร่างที่เคยเป็นอยู่เดิมโดยสภาพแวดล้อมของช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมเป็นสมบัติที่มีคุณค่าต่อวงการอุตสาหกรรมอย่างยิ่ง โลหะผสมที่มีคุณลักษณะพิเศษคือ การจำรูปนี้ เป็นก้าวใหม่ของวิวัฒนาการด้านโลหะผสมโลหะจำรูปสามารถนำมาเป็นแหล่งพลังงานทดแทนพลังงานอื่นๆ ได้ โลหะผสมนิกเกิลไทเทเนียมที่มีส่วนผสมโดยอะตอมใกล้เคียงกันหรือเรียกชื่อใหม่ว่าไนไทนอลจะมีคุณลักษณะพิเศษดังกล่าวนี้ ได้มีงานวิจัยมากมายที่อธิบายกลไก (Mechanism) ในการเกิดการจำรูปดังกล่าว ซึ่งอาจสรุปโดยรวมได้ว่า กลไกของการจำรูปของไนไทนอลนั้นมาจากการเปลี่ยนเฟสกลับไปมาระหว่างเฟสออสเทนไนท์ และเฟสมาร์เทนไซต์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมินั่นเอง

อุณหภูมิดังกล่าวนี้เรียกได้ว่าเป็นอุณหภูมิขณะเกิดการเปลี่ยนเฟสหรืออุณหภูมิของการจำรูปของโลหะผสมไนไทนอล โดยสามารถวัดได้หลายวิธี และวิธีวัดด้วยเครื่อง DSC ก็เป็นอีกวิธีหนึ่ง

การทดลอง

นำโลหะผสม NiTi ที่มีส่วนผสมโดยอะตอมใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 1 และ 2 ที่เตรียมได้จากห้องปฏิบัติการภายในประเทศ (ห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมโลหการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) โดยใช้เตาอาร์คไฟฟ้าและผ่านกระบวนการทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogenization) ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาเตรียมชิ้นงานให้มีความเหมาะสม สะดวกในการนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC ต่อไป

ตารางที่ 1 ส่วนผสมชิ้นงานทดลองโลหะผสม NiTi กลุ่มที่ 1 (ไม่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูป)

ตัวอย่างที่	เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม	
	นิกเกิล	ไทเทเนียม
1	52.5	47.5
2	52.0	48.0
3	51.5	48.5
4	51.0	49.0
5	50.5	49.5
6	50.0	50.0
7	49.5	50.5
8	49.0	51.0
9	48.5	51.5
10	48.0	52.0
11	47.5	52.5

ตารางที่ 2 ส่วนผสมชิ้นงานทดลองโลหะผสม NiTi กลุ่มที่ 2 (ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูป)

ตัวอย่างที่	เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม	
	นิกเกิล	ไทเทเนียม
12	52.0	48.0
13	51.0	49.0
14	50.0	50.0
15	49.0	51.0
16	48.0	52.0

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC

DSC เป็นการวัดความแตกต่างของการถ่ายเทพลังงานความร้อน โดยอาศัยข้อเท็จจริงที่ว่าเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสต่างๆ ของสารละลายของแข็งในโลหะผสม NiTi จะเกิดปฏิกิริยาการถ่ายเทความร้อนที่เรียกว่า Exothermic reaction หรือ Endothermic reaction ขึ้น สำหรับโลหะผสมจำรูปของไนไทนอลได้มีผู้พยายามอธิบายถึงกลไกในการจำรูปไว้หลายแบบ เช่น Buehler, *et al.* (1963) ระบุว่าเกิดมาจากการสลายตัว (Decompose) ของสารละลายกึ่งโลหะ NiTi₂ เป็นสารละลายกึ่งโลหะ Ni₃Ti โดยการให้แรงกระทำแบบแรงดึง (Tension) และแรงอัด (Compression) สลับกันไปมา ซึ่งพบในเวลาต่อมาว่าเป็นกลไกที่ไม่ถูกต้อง

ในปัจจุบันได้เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปว่ากลไกที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์การจำรูปของโลหะผสมไนไทนอลคือ การเกิดการเปลี่ยนแปลงกลับไปมาของเฟสออสเทนไนต์และเฟสมาร์เทนไซต์ ดังคำอธิบายโดย Dautovich and Purdy (1965); and Koskimaki, *et al.* (1969) ซึ่งทำให้การตรวจสอบว่าโลหะผสมของ NiTi ส่วนผสมใดบ้างที่แสดงคุณสมบัติของการจำรูปได้ง่ายๆ โดยเครื่องมือวิเคราะห์ DSC ซึ่งเป็นการตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสที่เกิดที่อุณหภูมิต่ำคือเฟสมาร์เทนไซต์ และเฟสที่เกิดที่อุณหภูมิสูงคือเฟสออสเทนไนต์ โดยวัดจากปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทขณะที่มีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้น

ในการวิจัยครั้งนี้จึงใช้เครื่อง DSC ดังกล่าวเป็นเครื่องตรวจสอบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสออสเทนไนต์ และมาร์เทนไซต์ของชิ้นงานตัวอย่าง โดยวัดจากปริมาณพลังงานความร้อนที่ถ่ายเท ดังแสดงผลอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสออสเทนไนต์และเฟสมาร์เทนไซต์ ในตารางที่ 3 รูปที่ 1 และรูปที่ 2

จากตารางที่ 3 และรูปที่ 2 กลุ่มตัวอย่างที่ 1 ซึ่งไม่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปอุณหภูมิ A_r และ M_s ซึ่งคือช่วงอุณหภูมิของการจำรูป (Memory transition temperature - T_r) ของชิ้นงานลำดับที่ 1 ถึงที่ 4 มีค่าใกล้เคียงกัน และค่าอุณหภูมิ T_r มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในชิ้นงานลำดับที่ 5 หลังจากนั้นค่าอุณหภูมิ T_r เริ่มเพิ่มขึ้นอีกในชิ้นงานลำดับที่ 6 ถึงลำดับที่ 11 ส่วนกลุ่มตัวอย่างที่ 2 ซึ่งผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปก็แสดงลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ T_r ต่อส่วนผสมคล้ายกับตัวอย่างกลุ่มที่ 1 เช่นกัน คือ T_r ของตัวอย่างที่ 14 มีค่าลดต่ำลงอย่างชัดเจน จากรายงานของ Drennen, *et al.* (1968) พบว่าค่าของอุณหภูมิการจำรูปมีผลโดยตรงต่อส่วนผสม ถ้าพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าอุณหภูมิการจำรูปต่อปริมาณของโลหะไทเทเนียมในตัวอย่างของกลุ่มที่ 1 และ 2 อาจแบ่งได้เป็น 3 ช่วง ดังแสดงในรูปที่ 2 คือ ตัวอย่างกลุ่มที่ 1 ชิ้นงานลำดับที่ 5 ซึ่งมีส่วนผสม Ni : Ti = 50.5 : 49.5 at % และกลุ่มที่ 2 ชิ้นงานลำดับที่ 15 ซึ่งมีส่วนผสม Ni : Ti = 49.0 : 51.0 at % มีค่า T_r ต่ำสุด

Phase Transformations of NiTiNol Memory Alloys by DSC.

หรืออีกนัยหนึ่งคือค่าอุณหภูมิการจำรูปของส่วนผสมดังกล่าวนี้มีค่าต่ำสุด แต่เมื่อส่วนผสมของชิ้นงานแตกต่างกันไปจากส่วนผสมดังกล่าวแล้วอุณหภูมิจะแปรผันไปตามเปอร์เซ็นต์ของโลหะไทเทเนียม ถ้าถือเอาชิ้นงานที่ 5 และ 15 ซึ่งเป็นจุดอุณหภูมิต่ำสุดจากรูปที่ 2 เป็นเกณฑ์ จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการจำรูปต่อส่วนผสมของชิ้นงานมีลักษณะสำคัญคือ กรณียของชิ้นงานที่มีส่วนผสมของโลหะไทเทเนียมน้อยกว่าชิ้นงานที่มีค่า T_R ต่ำสุด ค่าของอุณหภูมิการจำรูปจะเพิ่มอย่างช้าๆ เมื่อปริมาณของโลหะไทเทเนียมเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามชิ้นงานที่มีโลหะไทเทเนียมผสมอยู่ในปริมาณที่มากกว่าชิ้นงานที่มีค่า T_R ต่ำสุด ค่าของอุณหภูมิการจำรูป (T_R) จะเพิ่มอย่างรวดเร็วเมื่อปริมาณของโลหะไทเทเนียมเพิ่มมากขึ้น

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC สามารถเป็นตัวบ่งชี้ได้ว่าในชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้จากงานวิจัยครั้งนี้ ทั้งสองกลุ่มมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมาของเฟสออสเทนไนต์และเฟสมาร์เทนไซต์ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง

ดังจะดูได้จากทั้งการทำให้อุณหภูมิเพิ่มจาก -100°C ขึ้นไปถึง $+150^{\circ}\text{C}$ (Heating curve) และการทำให้เย็นลงจาก $+150^{\circ}\text{C}$ ลงไปถึง -100°C (Cooling curve) ซึ่งจากค่าการเปลี่ยนแปลงทั้งสองโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมินั้น ทำให้สามารถหาค่าของอุณหภูมิการจำรูป (T_R) ได้ค่อนข้างชัดเจน

สรุปผลการทดลอง

การวิจัยครั้งนี้ ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวที่ได้จาก DSC ดังแสดงในรูปที่ 2 จะเห็นได้ว่า ค่าอุณหภูมิดังกล่าวมีการกระจายตัวกันเนื่องจากผลของตัวแปรต่างๆ ดังกล่าวมาแล้ว เช่น ส่วนผสมของโลหะผสม เป็นต้น ซึ่งจากการทดลองสามารถสรุปโดยรวมได้ว่าค่าอุณหภูมิการจำรูป (T_R) นั้นเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลลดลง หรือในทางกลับกันอุณหภูมิดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของโลหะไทเทเนียมเพิ่มขึ้น ยกเว้นชิ้นงานที่มีค่าส่วนผสมโดยอะตอมเปอร์เซ็นต์ของโลหะ-นิกเกิลและโลหะไทเทเนียมใกล้เคียงกับส่วนผสมที่มีอะตอมเปอร์เซ็นต์เท่ากัน (Equi - atomic - composition)

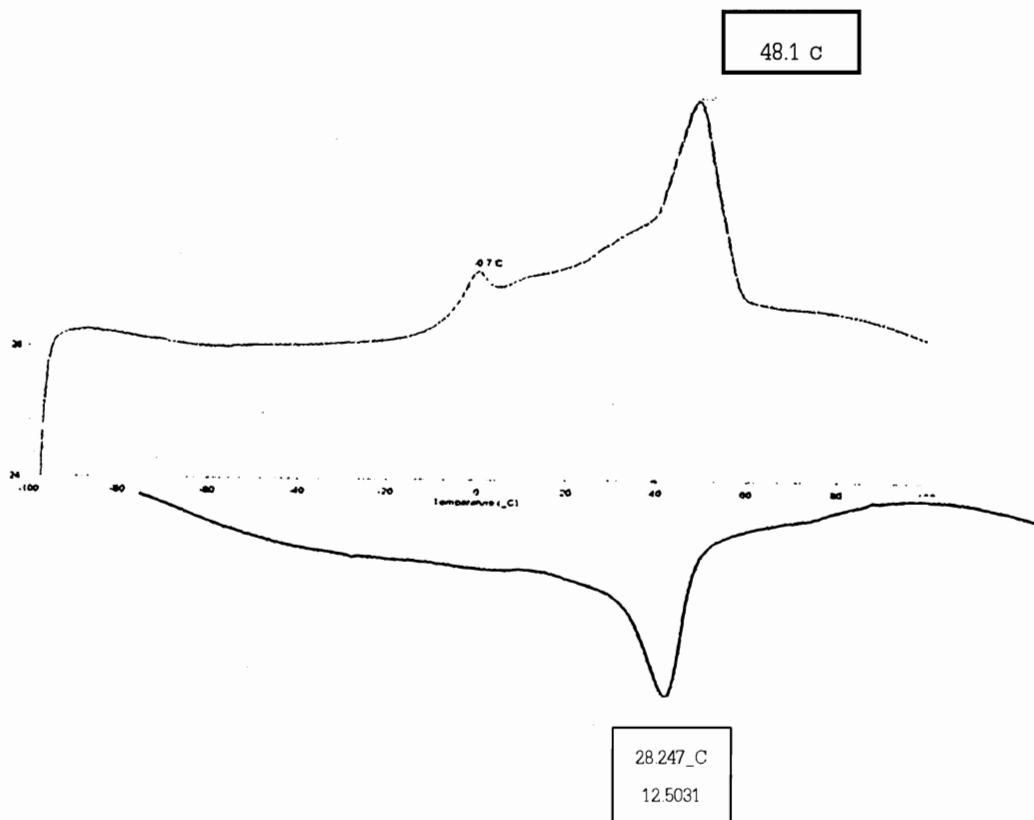
ตารางที่ 3 ผลที่ได้จากเครื่อง DSC (Differential Scanning Colorimeter)

ตัวอย่างที่	อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นเฟสออสเทนไนต์ ($^{\circ}\text{C}$)	อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นเฟสมาร์เทนไซต์ ($^{\circ}\text{C}$)
1	49.1	26.2
2	46.3	24.9
3	46.2	25.9
4	48.1	28.2
5	15.9	6.8
6	84.1	61.2
7	114.1	91.3
8	97.0	76.9
9	106.5	85.0
10	104.7	85.2

ตารางที่ 3 ผลที่ได้จากเครื่อง DSC (Differential Scanning Colorimeter) (ต่อ)

ตัวอย่างที่	อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นเฟสออสเทนไนต์ (°C)	อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นเฟสมาร์เทนไซต์ (°C)
11	107.1	88.9
12	60.5	17.4
13	61.5	23.5
14	40	10
15	135.9	77.9
16	115.3	75.8

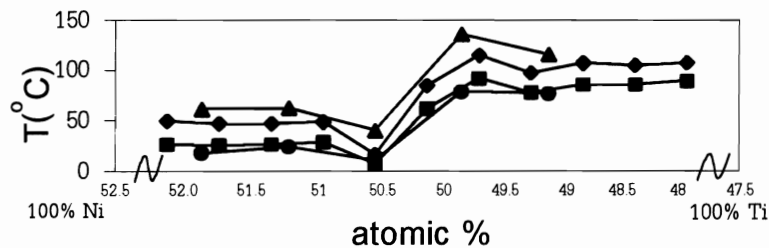
Heat up from -100.00_C to 170.00_C: dsc Unsubtracted Heat Flow Endo Uo(mW): Step :1



Cool from 170.00_C to -75.00_C at 20.00_C/min: dsc Unsubtracted Heat Flow Endo Uo

รูปที่ 1 ตัวอย่างกราฟที่แสดงผลของอุณหภูมิเปลี่ยนเฟสออสเทนไนต์และเฟสมาร์เทนไซต์ของโลหะผสม NiTi ที่ได้จากการทดลองโดยเครื่อง DSC

Phase Transformations of NiTiInol Memory Alloys by DSC



- ◆— กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโลหะผสม NiTi ตัวอย่างกลุ่มที่ 1 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของออสเทนไนต์
- กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโลหะผสม NiTi ตัวอย่างกลุ่มที่ 1 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของมาร์เทนไนต์
- ▲— กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโลหะผสม NiTi ตัวอย่างกลุ่มที่ 2 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของออสเทนไนต์
- กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโลหะผสม NiTi ตัวอย่างกลุ่มที่ 2 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของมาร์เทนไนต์

รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโลหะผสม NiTi และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสออสเทนไนต์และเฟสมาร์เทนไนต์

เอกสารอ้างอิง

Buehler, W.J., Gilfrich, J.V. and Wiley, R.C. 1963. Effect of Low Temperature Phase change on the Mechanical Properties of Alloys near composition NiTi. *J. Appl., Phys.* **34** :1475-1477.

Daurich, D.P. and Purdy, G.R. 1965. Phase Transformation in TiNi. *Canadian Metallurgical Quarterly.* **4** :129-143.

Drennen, D.C., Jackson, C.M. and Wagner, H.J. 1968. The Development of Melting and Casting Procedures for NiTiInol Nickel-Base Alloys. *Rept. SC-CR-69-3070 contract 16-7540*, Dec. Battelle Memorial Institute.

Koshimaki, D., Marcinkowski, M. and Sastri, A.S.1969. Solid State Diffusional Transformation in the Near-Equiatomic NiTi Alloys. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME.* **245** :1833-1890.

สุมาลี วงศ์จันทร์ และวีระ พลวัฒน์ 2542. ความเป็นไปได้ของการเตรียมไนไทน์อลระดับห้องปฏิบัติการภายในประเทศ. *วารสารโลหะ วัสดุ และแร่.* **8 (2)** : 62-72.

(Revised version accepted April 28, 2000)