

อิทธิพลของตำแหน่งขั้วอิเล็กโทรดและรอบการกวนสารละลายต่อการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมของอนุภาคไทเทเนียมบนเนื้อพื้นนิกเกิล

Effect of electrode position and stirring duty cycle on the co-electrodeposition of titanium-dispersed nickel matrix

นายธงชัย แซ่ลิ่ม และ นางสาวหทัยรัตน์ พานิชนาวา

อ.ดร.ราชธีร์ เตชไพศาลเจริญกิจ

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โทร. 0-2942-8555 ต่อ 2116 โทรสาร 0-2955-1811 E-mail: fengrct@ku.ac.th

บทคัดย่อ

โลหะผสมนิกเกิล-ไทเทเนียมเป็นวัสดุที่มีสมบัติโดดเด่น คือ เป็นโลหะที่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และยังมีสมบัติยืดหยุ่นยิ่งยวด จากสมบัติที่กล่าวมาจึงมีการนำโลหะผสมนี้มาประยุกต์ทำวัสดุใช้งานอย่างแพร่หลาย ในปัจจุบันกระบวนการที่ใช้ในการขึ้นรูปโลหะจำรูปเป็นกระบวนการที่มีต้นทุนสูง จึงมีการพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง ซึ่งกระบวนการหนึ่งที่อยู่ในขั้นตอนการศึกษาเพื่อใช้ขึ้นรูปโลหะผสมนี้ด้วยต้นทุนที่ต่ำ คือ กระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วม จากบทความทางวิชาการที่ผ่านมาพบว่ามีปัจจัยหลายอย่างที่มีผลต่อลักษณะของชั้นฟิล์ม อีกทั้งการควบคุมสัดส่วนของนิกเกิลและไทเทเนียมด้วยกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมนั้นทำได้ค่อนข้างยาก

ในงานวิจัยนี้ จึงเป็นการพัฒนาและหาแนวทางในการปลูกฟิล์มโดยศึกษาถึงอิทธิพลของการวางขั้วอิเล็กโทรดระหว่างการวางขั้วอิเล็กโทรดตั้งฉากกันกับการวางขั้วอิเล็กโทรดขนานกันต่อการสะสมไฟฟ้าแบบร่วมของอนุภาคไทเทเนียมบนเนื้อพื้นนิกเกิล และศึกษาอิทธิพลของรอบการกวนสารละลาย โดยการปรับระยะเวลาในการกวนกับระยะเวลาที่ไม่กวนสารละลายตามเงื่อนไขต่างๆ (เปิดตลอด 10 นาที, เปิด 9 นาที-ปิด 1 นาที, เปิด 8 นาที-ปิด 2 นาที, เปิด 6 นาที-ปิด 4 นาที, เปิด 2 นาที-ปิด 8 นาที และเปิด 1 นาที-ปิด 9 นาที)

คำสำคัญ กระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วม โลหะผสมนิกเกิลและไทเทเนียม การปลูกฟิล์ม

Abstract

Nickel-titanium alloys are metals that can change shapes under thermal stimulus. As a result, they have shape memory and superelasticity properties. The applications of these materials are various including engineering and medical applications. Till date the processes for fabricating such materials have high costs. One of the alternative processes that can potentially reduce processing cost is an electrochemical codeposition process, but this process has many factors that affect the deposits such as the difficulty in controlling nickel and titanium composition in codeposition.

This research was conducted to develop the processing of Ni-Ti layers by investigating the effect of the electrodes' relative positions (perpendicular and parallel) and the stirring duty cycle on the co-electrodeposition of titanium-dispersed nickel matrix. For the stirring duty cycle, different stirring duty cycles (on 10 min, on 9 min - off 1 min, on 8 min-off 2 min, on 6 min-off 4 min, on 2 min-off 8 min and on 1 min-off 9 min) were applied to observe the effect of duty cycle on the codeposited films.

Keywords : Co-electrodeposition, Titanium-dispersed on nickel matrix, NiTi alloys, Film electrodeposition

1. บทนำ

กระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วม (Co-deposition) เป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้ศาสตร์ทางด้านไฟฟ้าเคมีมาประยุกต์ใช้ หลักการพื้นฐานของกระบวนการนี้ไม่ต่างจากกระบวนการสะสมทางไฟฟ้า (Electrodeposition) และกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) โดยจะใช้พลังงานไฟฟ้าจากเครื่องจ่ายไฟเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารละลายและชิ้นงานที่อยู่ในระบบ ทำให้เกิดการสะสมทางไฟฟ้าของอนุภาคโลหะลงบนชั้นฟิล์มโลหะ กระบวนการนี้จึงเหมาะแก่การชุบผิวชิ้นงานเพื่อเพิ่มสมบัติทางกล ความเป็นไปได้ในการใช้กระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมเพื่อสร้างชั้นฟิล์มของโลหะผสมจึงมีสูง

โลหะผสมระหว่างนิกเกิลและไทเทเนียมเป็นโลหะผสมหนึ่งที่มีความโดดเด่นจากโลหะผสมอื่น เนื่องจากโลหะผสมนิกเกิลและไทเทเนียมหรือนิทินอลเป็นโลหะผสมจำรูป (Shape memory alloy, SMA) คือ เป็นโลหะที่สามารถในการตอบสนองต่อสิ่งเร้า โดยสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ เมื่ออุณหภูมิของโลหะนั้นเปลี่ยนแปลงไป โลหะผสมชนิดนี้มีสมบัติการคืนตัวของความเครียด (Recovery strain) ที่โดดเด่นมาก อีกทั้งยังมีสมบัติยืดหยุ่นยิ่งยวด (Superelastic)

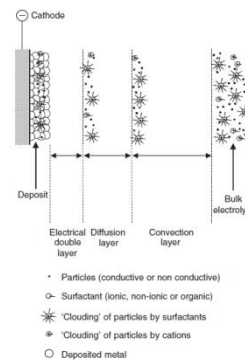
วิธีการขึ้นรูปโลหะผสมนิกเกิลและไทเทเนียมหลากหลายวิธีวิธีที่เป็นที่นิยม คือ กระบวนการตกตะกอนของไอสาร โดยวิธีการทางฟิสิกส์ (Physical vapor deposition, PVD) เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง แต่ต้นทุนในการทำก็สูงด้วย เนื่องจากต้องทำภายในเตาสุญญากาศ (Vacuum chamber) อีกทั้งยังใช้พลังงานไฟฟ้าในกระบวนการสูง เป็นกระบวนการที่อาศัยระยะเวลาในการทำค่อนข้างนาน และกระบวนการนี้มีข้อจำกัดในเรื่องของรูปร่างชิ้นงาน ไม่สามารถผลิตชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ ส่วนกระบวนการเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) เป็นกระบวนการที่ทำให้สารเกิดการทำปฏิกิริยากันจนได้เป็นไอของสารประกอบที่ต้องการและทำให้ไอเหล่านั้นไปเคลือบอยู่ที่บริเวณวัสดุฐานกลายเป็นชั้นฟิล์ม ความหนาของชั้นฟิล์มที่ได้ค่อนข้างสม่ำเสมอ แต่กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ใช้เวลาและพลังงานในการทำมาก เนื่องจากต้องใช้อุณหภูมิเพื่อให้สารกลายเป็นไอ อีกทั้งยังควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ยาก กระบวนการถัดมา คือ กระบวนการขึ้นรูปเชิงผง (Powder metallurgy, PM) วัตถุดิบเริ่มต้นของกระบวนการนี้จะต้องเป็นผงซึ่งจะถูกนำมาอัดขึ้นรูป และมีการให้ความร้อนในระหว่างขึ้นรูปชิ้นงานด้วย กระบวนการนี้เหมาะกับชิ้นงานที่มีขนาดเล็ก ชิ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยกระบวนการนี้จะมีปริมาตรพูนสูง ส่วนกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมเป็นกระบวนการที่ต้นทุนต่ำ สามารถทำได้ในบรรยากาศปกติ อัตราในการผลิตค่อนข้างรวดเร็ว สามารถทำได้ทั้งในระดับเล็กขนาด

ไมครอนไปจนถึงระดับมิลลิเมตร อีกทั้งชิ้นงานสามารถมีรูปร่างซับซ้อนได้ อีกด้วย

2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

กระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วม มีหลักการทำเหมือนกับกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าดังกล่าวในข้างต้น แต่มีการใส่อนุภาคของสารที่ต้องการชุบลงไปในการละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อเกิดการให้กระแสไฟฟ้า ไอออนที่อยู่ในสารละลายจะเกิดการนำพาอนุภาคให้ไปสะสมอยู่ที่ผิวของชิ้นงาน ปัจจัยที่สำคัญในการสะสมทางไฟฟ้าของอนุภาคสารลงบนเนื้อพื้นโลหะ คือ การกระจายตัวของอนุภาคในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และการเคลื่อนที่ของอนุภาคสารที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปยังชิ้นงาน โดยหลักการอย่างง่ายในการสะสมทางไฟฟ้าของอนุภาคสารลงบนเนื้อพื้นโลหะนั้นมีขั้นตอน 5 ขั้นตอนต่อเนื่องกัน ดังรูปที่ 1 คือ

1. การก่อตัวของกลุ่มหมอกของไอออนิกหรืออนุภาค
2. อนุภาคเกิดการเคลื่อนไปยังขั้วแคโทด โดยอาศัยการพา
3. การแพร่ไปยังชั้น Hydrodynamic boundary
4. การแพร่ไปยังชั้น Concentration boundary
5. การยึดเกาะของอนุภาคบนเนื้อพื้นโลหะที่ขั้วแคโทด



รูปที่ 1 ขั้นตอนในการสะสมทางไฟฟ้า (Low et al., 2006)

การสะสมโลหะโดยใช้ไฟฟ้าจะมีข้อได้เปรียบมาก เนื่องจากกระบวนการสะสมโลหะโดยใช้ไฟฟ้านั้นสามารถใช้ในระบบที่ไม่ใช่สุญญากาศ ทำให้ค่าใช้จ่ายในกระบวนการนี้ไม่มากนัก และสามารถใช้งานได้ตั้งแต่ระดับนาโนที่เล็กไปจนถึงระดับที่ใหญ่ได้ นอกจากนี้ยังเป็นเทคโนโลยีที่ใช้อุณหภูมิที่ไม่สูงมากในการผลิต

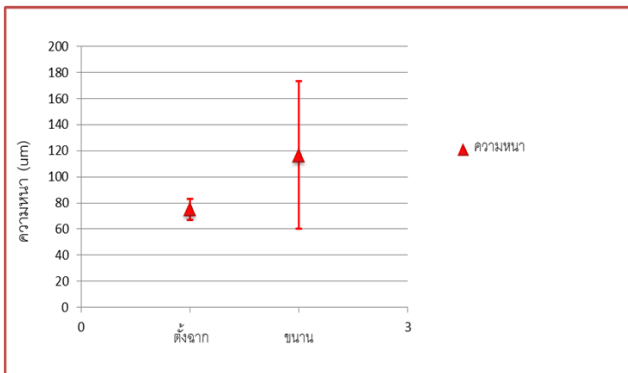
3. วิธีการทดลอง

วิธีการทดลองจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลัก คือ การเตรียมชิ้นงาน การเตรียมสารละลายและการตั้งค่าอุปกรณ์โดยการเตรียมชิ้นงานจะนำแผ่นทองแดงขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตรหล่อเรซินในแม่พิมพ์แล้วนำไปขัดกระดาษทราย พร้อมกับเตรียมสารละลายสูตรวัตต์ นิกเกิลขนาด 300 มิลลิลิตร และทำการตั้งอุปกรณ์ต่างๆในตู้ดูดควัน

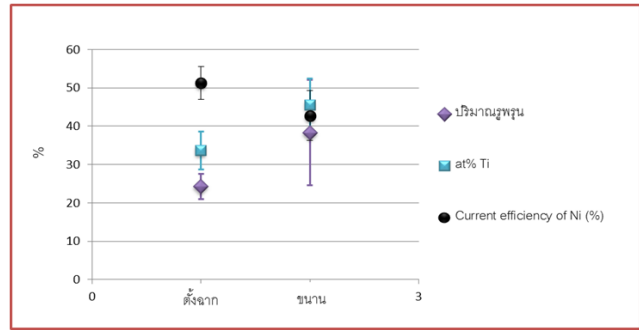
โดยการศึกษาตำแหน่งขั้วอิเล็กโทรดจะนำขั้วแอโนดมาตั้งฉากและขนานกับชิ้นงาน ทำการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมเป็นเวลา 30 นาที และการศึกษารอบการการกวนสารละลายจะแบ่งออกเป็นเงื่อนไขย่อย คือ เปิดตลอด 10 นาที, เปิด 9 นาที-ปิด 1 นาที, เปิด 8 นาที-ปิด 2 นาที, เปิด 6 นาที-ปิด 4 นาที, เปิด 2 นาที-ปิด 8 นาที และเปิด 1 นาที-ปิด 9 นาที เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำชิ้นงานไปสั่นด้วยเครื่องความถี่สูง และทำการวิเคราะห์ผลด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

4. ผลการทดลอง

จากกราฟรูปที่ 2 และ 3 เป็นการทดลองการวางตำแหน่งขั้วอิเล็กโทรด โดยทำการสะสมทางไฟฟ้าเป็นเวลา 30 นาทีและมีการกวนสารละลายตลอดเวลา พบว่าชิ้นงานที่ทำการสะสมแบบร่วมโดยขั้วไฟฟ้าตั้งฉากกันมีค่าความหนาของชั้นฟิล์มเฉลี่ยอยู่ที่ 75.02 ไมโครเมตร ร้อยละ 24.3 ของพื้นที่หน้าตัดชั้นฟิล์มเป็นรูพรุน และร้อยละ 33.63 ของอะตอมทั้งหมดเป็นไทเทเนียม ส่วนชิ้นงานที่ขั้วไฟฟ้าวางขนาน ค่าความหนาเฉลี่ยของชั้นฟิล์มอยู่ที่ 116.71 ไมโครเมตร ร้อยละ 38.3 ของพื้นที่หน้าตัดชั้นฟิล์มเป็นรูพรุน และร้อยละ 45.50 ของอะตอมทั้งหมดเป็นไทเทเนียม



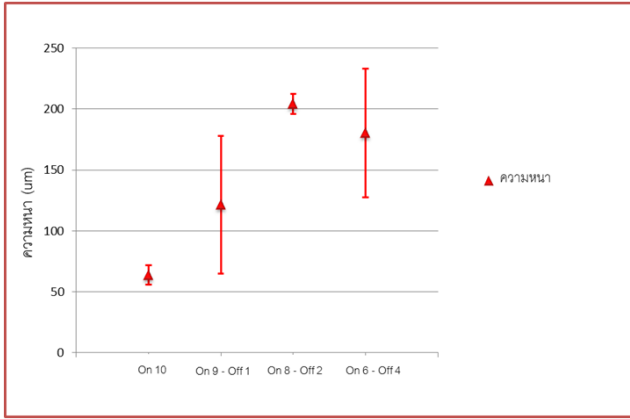
รูปที่ 2 กราฟความหนาของชิ้นงานในเงื่อนไขที่ 1 และ 2



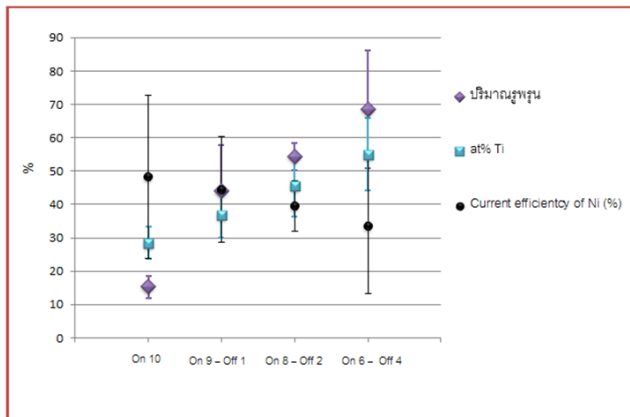
รูปที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณรูพรุน สัดส่วนของไทเทเนียมโดยอะตอม และประสิทธิภาพการยึดเกาะของนิกเกิลตามกฎของฟาราเดย์ของชิ้นงานในเงื่อนไขที่ 1 และ 2

จากกราฟรูปที่ 4 และ 5 เป็นการทดลองการเปิดปิดเครื่องกวนสารละลาย โดยทำการสะสมทางไฟฟ้าเป็นเวลา 30 นาที โดยชิ้นงานที่ทำการทดลองวางชิดขอบบีกเกอร์พบว่า

- เปิดเครื่องกวนสารตลอด 30 นาที พบว่าค่าความหนาของชั้นฟิล์มเฉลี่ยอยู่ที่ 63.97 ไมโครเมตร ร้อยละ 15.3 ของพื้นที่หน้าตัดชั้นฟิล์มเป็นรูพรุน และร้อยละ 28.41 ของอะตอมทั้งหมดเป็นไทเทเนียม
- เปิดเครื่องกวนสารด้วยอำนาจแม่เหล็ก 9 นาที ปิดเครื่องกวนสารด้วยอำนาจแม่เหล็ก 1 นาที สลับกันจนครบ 30 นาที พบว่าค่าความหนาของชั้นฟิล์มเฉลี่ยอยู่ที่ 121.57 ไมโครเมตร ร้อยละ 43.93 ของพื้นที่หน้าตัดชั้นฟิล์มเป็นรูพรุน และร้อยละ 36.93 ของอะตอมทั้งหมดเป็นไทเทเนียม
- เปิดเครื่องกวนสารด้วยอำนาจแม่เหล็ก 8 นาที ปิดเครื่องกวนสารด้วยอำนาจแม่เหล็ก 2 นาที สลับกันจนครบ 30 นาที พบว่าค่าความหนาของชั้นฟิล์มเฉลี่ยอยู่ที่ 204.32 ไมโครเมตร ร้อยละ 54.23 ของพื้นที่หน้าตัดชั้นฟิล์มเป็นรูพรุน และร้อยละ 45.52 ของอะตอมทั้งหมดเป็นไทเทเนียม
- เปิดเครื่องกวนสารด้วยอำนาจแม่เหล็ก 6 นาที ปิดเครื่องกวนสารด้วยอำนาจแม่เหล็ก 4 นาที สลับกันจนครบ 30 นาที พบว่าค่าความหนาของชั้นฟิล์มเฉลี่ยอยู่ที่ 180.44 ไมโครเมตร ร้อยละ 68.45 ของพื้นที่หน้าตัดชั้นฟิล์มเป็นรูพรุน และร้อยละ 55.09 ของอะตอมทั้งหมดเป็นไทเทเนียม



รูปที่ 4 กราฟความหนาของชั้นงานที่ทำการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมของอนุภาคไทเทเนียมบนเนื้อพื้นนิกเกิลแบบ On 10, On 9 – Off 1, On 8 – Off 2 และ On 6 – Off 4



รูปที่ 5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาชั้นฟิล์ม ปริมาณรูพรุน สัดส่วนของไทเทเนียมโดยอะตอม และประสิทธิภาพการเกิดนิกเกิลตามกฎของฟาราเดย์ของชั้นงานที่ทำการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมของอนุภาคไทเทเนียมบนเนื้อพื้นนิกเกิลแบบ On 10, On 9 – Off 1, On 8 – Off 2 และ On 6 – Off 4

5. สรุปผลการทดลอง

1) ตำแหน่งของขั้วอิเล็กโทรดมีผลต่อการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมของอนุภาคไทเทเนียมบนเนื้อพื้นนิกเกิล เนื่องจากการวางขั้วอิเล็กโทรดขนานกันจะมีแรงไฟฟ้าและแรงโน้มถ่วงที่ช่วยในการยึดเกาะของอนุภาคไทเทเนียมบนฐานรองรับ ซึ่งต่างจากการวางขั้วอิเล็กโทรดแบบตั้งฉากกันที่ จะมีเพียงแรงไฟฟ้าเท่านั้น

2) ความหนาของชั้นฟิล์มเกิดจากการสะสมของอนุภาคไทเทเนียมและนิกเกิลบนฐานรองรับ โดยความหนาของชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นนั้นแปรผันตรงกับสัดส่วนของไทเทเนียมโดยอะตอมและปริมาณรูพรุนภายในชั้นฟิล์ม

3) ประสิทธิภาพของการยึดเกาะของนิกเกิลบนฐานรองรับจะมีค่าน้อยกว่าค่าที่คำนวณได้ทางทฤษฎี เนื่องจากอิเล็กตรอนทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบไม่ได้ถูกนำไปใช้กับปฏิกิริยารีดักชันของนิกเกิลไอออนเพียงอย่างเดียว แต่ยังถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนอีกด้วย

4) การเข้ายึดของอนุภาคไทเทเนียมบนฐานรองรับเป็นแบบลุ่มอนุภาคไทเทเนียมจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ด้วยสาเหตุนี้จึงเป็นผลให้ภายในชั้นฟิล์มมีรูพรุนเกิดขึ้น

5) รูพรุนภายในชั้นฟิล์มเกิดจากการที่ขั้วแคโทดไม่ได้เกิดเฉพาะปฏิกิริยารีดักชันของนิกเกิลไอออนเพื่อเกิดเป็นนิกเกิลเพียงอย่างเดียว แต่ยังเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนเกิดเป็นไฮโดรเจน

6) รอบการระการกวนสารละลายมีผลต่อการสะสมของอนุภาคไทเทเนียมบนเนื้อพื้นนิกเกิล ถ้าเวลาปิดเครื่องกวนละลายมากขึ้นส่งผลให้ปริมาณรูพรุนในชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเวลาผ่านไปนิกเกิลไอออนบริเวณขั้วแคโทดจะลดลง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะเป็นปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนแทน การปิดเครื่องกวนสารละลายนานยิ่งทำให้ปริมาณรูพรุนมากขึ้นนั่นเอง

6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน สำหรับความอนุเคราะห์ในด้านห้องปฏิบัติการ อุปกรณ์ในการทำงานวิจัย และเครื่องมือในการวิเคราะห์ชิ้นงาน

7. เอกสารอ้างอิง

Jiang, P.K., Electrochemical Co-deposition of Metal-Nanoparticle Composites for Microsystem Applications. School of Mechanical Engineering, University of Birmingham.

Low, C.T.J., R.G.A. Wills, and F.C. Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. Surface and Coatings Technology, 2006. 201(1–2): p. 371-383.