

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาหัวข้อวิจัย

โลหะจำรูป (Shape memory alloys, SMA) คือ โลหะที่มีความสามารถพิเศษในการจำรูปและเปลี่ยนกลับคืนสู่รูปร่างเดิมก่อนการเปลี่ยนรูปได้ ถ้าทำให้โลหะนั้นร้อนขึ้นหรือเย็นลงอย่างพอเหมาะ โดยไม่ได้ใช้แรงภายนอก (บัญชา ธนบุญสมบัติ, 2539) ตามปกติ ถ้าต้องการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของชิ้นส่วนที่ทำจากโลหะ เช่น เส้นลวดหรือแผ่นโลหะ จะต้องใช้แรงในการดัดงอโลหะนั้น และถ้าต้องการให้ชิ้นส่วนนั้นกลับมามีรูปร่างแบบเดิม จะต้องใช้แรงดัดกลับเช่นกัน อย่างไรก็ตาม มีโลหะบางชนิดที่มีความสามารถพิเศษ คือ สามารถ จำ และ กลับคืนรูปร่างเดิมก่อนการเปลี่ยนรูป ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้เรียกว่า ปรากฏการณ์จำรูป (Shape memory effect) และโลหะที่มีสมบัติเช่นนี้เรียกว่าโลหะจำรูป (Shape memory alloy) โลหะจำรูปจัดเป็นวัสดุฉลาด (Smart materials) ประเภทหนึ่ง ซึ่งความฉลาดในที่นี้ก็คือความสามารถในการจำรูปร่างของตนเองก่อนถูกเปลี่ยนแปลงได้ โลหะจำรูปที่สำคัญในเชิงพาณิชย์แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มนิกเกิล-ไทเทเนียม (Ni-Ti alloy) และกลุ่มทองแดงผสม (Cu-based alloy) นอกจากนี้ยังมีการค้นพบปรากฏการณ์การจำรูปในโลหะผสมกลุ่มอื่นๆอีกหลายชนิด เช่น Ti-Nb, Ag-Cd, Cu-Sn, Fe-Pt, Ni-Al, U-Nb, Fe-Mn-Si, Ti-Pb-Ni, Cu-Sn-Al, Cu-Zn-Sn และ Cu-Al-Ni เป็นต้น (Wayman and Deurig, 1990) ปรากฏการณ์จำรูปในโลหะนั้น ไม่เพียงแต่เป็นเรื่องที่น่าทึ่ง และก่อให้เกิดความสนใจต่อผู้พบเห็น แต่ยังสามารถนำไปประดิษฐ์ ของใช้หรือชิ้นส่วนอุปกรณ์อื่นๆ ได้อีกมากมาย ได้แก่ ทำกรอบแว่นตาจำรูป ตัวกรองลิ่มเลือด ข้อต่อจำรูป อุปกรณ์ปิดเปิดโดยใช้ความร้อนเช่น อุปกรณ์ป้องกันน้ำร้อนลวกในฝักบัวอาบน้ำ ส่วนประกอบของวาล์วควบคุมการไหลของของเหลว ทำยกทรงจำรูป ทำลวดจัดฟัน ทำรากฟัน ทำคลิปห้ามเลือด ทำลวดรัดหัวใจเทียมเพื่อกำหนดการเต้นของหัวใจ (เล็ก สีคง, 2540) สำหรับงานทางด้านการบินและอวกาศ ทำโครงสำหรับช่องรับแสงอาทิตย์ ทำอุปกรณ์ปิดเปิดประตู ทำอุปกรณ์ในการลงจอด ทำเส้นลวดจำรูปที่ใส่ได้ปีกเครื่องบินเพื่อควบคุมความยืดหยุ่นของปีก นอกจากนี้โลหะจำรูปพรุน (Porous SMA) ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุชีวการแพทย์ (Biomedical material) ใช้ทำกระดูกเทียมและรากฟันเทียม เป็นต้น ในประเทศไทยการวิจัยทางด้านโลหะจำรูปยังมีน้อย หากสามารถวิจัยและพัฒนาโลหะในกลุ่มนี้เพื่อใช้ประโยชน์ได้เอง ก็จะช่วยประหยัดเงินตราต่างประเทศได้ไม่น้อยทีเดียวแม้ว่าในต่างประเทศจะมีการค้นพบและศึกษาปรากฏการณ์จำรูปมานานกว่า 60 ปีแล้วก็ตาม อีกทั้งประเทศญี่ปุ่นก็ได้มีการ

พัฒนาผลิตภัณฑ์จากโลหะจำรูปร่างมานานกว่า 20 ปี แต่ในขณะนี้ก็ยังเป็นเรื่องใหม่สำหรับคนไทย อย่างไรก็ตามในปัจจุบันได้เริ่มมีการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านนี้ขึ้นมาบ้างแล้วโดยภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ได้ศึกษาการผลิตโลหะจำรูปโดยจะประยุกต์ใช้ในงานวิศวกรรมและทางการแพทย์

ปัจจุบันการผลิตโลหะจำรูปร่างนิเกิลไทเทเนียมพูน เมื่อพิจารณาทางด้านโลหะวิทยาผง (Powder metallurgy) โดยทั่วไปแบ่งออกเป็นสามวิธีซึ่งเป็นวิธีที่เตรียมจากโลหะผง ได้แก่ การอบผืนิก (Sintering) Self-propagating High-temperature synthesis (SHS) และการอบผืนิกที่ความดันสูงทุกทิศทาง (Hot isostatic press , HIP) การอบผืนิกเป็นวิธีที่ใช้ในการผลิตโลหะจำรูปร่างนิเกิลไทเทเนียมพูน โดยนำผงนิเกิลและผงไทเทเนียมมาผสมแล้วขึ้นรูปเป็นทรงกระบอกก่อนนำไปอบผืนิกที่อุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิหลอมเหลวเพื่อทำให้เกิดเฟส NiTi โดยการแพร่ของอะตอมนิเกิลและอะตอมไทเทเนียม (Tangaraj et al., 2000) วิธีนี้ความพูนของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับความดันตอนเริ่มต้นและรูปร่างขนาดของอนุภาคเริ่มต้นด้วย เพราะว่าความพูนเกิดมาจากช่องว่างระหว่างอนุภาคโดยตรง ขนาดรูพูนเฉลี่ยค่อนข้างเล็กและปริมาณของรูพูนทั้งหมดแค่ 40% ข้อเสียของการอบผืนิกที่เห็นได้ชัดคือใช้เวลาในการให้ความร้อนนาน ทำให้เปลืองพลังงานและค่าใช้จ่าย ขึ้นตัวอย่างที่เตรียมต้องมีขนาดเล็ก ขึ้นงานถูกจำกัดรูปร่างและขนาดรูพูน การอบผืนิกที่ใช้เวลานานเกินไปจะทำให้ช่วงว่างที่เหลืออยู่แน่นขึ้นด้วย ส่วนวิธี HIP ถึงแม้จะใช้เวลาน้อยกว่าเมื่อเทียบกับวิธีอบผืนิก การควบคุมความพูนและเฟสง่ายกว่าเมื่อเทียบกับวิธี SHS แต่ค่าใช้จ่ายสูงมาก เพราะระบบจะต้องประกอบไปด้วยปั๊มสุญญากาศ แหล่งจ่ายพลังงาน ภาชนะแรงดันสูงสำหรับใช้อัดและปั้มน้ำหล่อเย็น เป็นต้น ในการวิจัยครั้งนี้จะสังเคราะห์โลหะจำรูปร่างนิเกิลไทเทเนียมพูนด้วยวิธี SHS เนื่องจากวิธีนี้มีข้อดีหลายอย่างเมื่อเทียบกับวิธีข้างต้น ดังนี้ (1) การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงทำให้สิ่งสกปรกที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกลายเป็นไอออกมาทำให้ชิ้นงานที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง (2) ปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดง่ายและใช้เวลาสั้นมาก ทำให้ลดค่าใช้จ่ายทางด้านกระบวนการผลิต (3) เครื่องมือและอุปกรณ์ไม่ซับซ้อน สามารถเตรียมขึ้นเองได้ (5) การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ความพูนที่ได้สูงถึง 65 %

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์โลหะจำรูปร่าง NiTi พูนที่ผลิตด้วยวิธี SHS
- 1.2.2 เพื่อศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับ NiTi พูนที่ผลิตด้วยวิธี SHS ได้แก่
 - ความดันในการขึ้นรูปชิ้นงาน
 - ความดันก๊าซอาร์กอนภายในรีเอ็กเตอร์

อุณหภูมิจนการอุ่นขึ้นงาน

1.3 ขอบเขตการวิจัย

การวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การศึกษาวิธีการสังเคราะห์โลหะจำรูป NiTi พูนด้วยวิธี SHS โดยพิจารณาถึงอิทธิพลของความดันในการขึ้นรูปชิ้นงาน อุณหภูมิในการอุ่นขึ้นงานและความดันก๊าซอาร์กอนภายในรีเอ็กเตอร์ ต่อสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความพรุน ขนาดรูพรุน สัดส่วนรูพรุนเปิด รวมไปถึงสมบัติทางกล ได้แก่ ความแข็งแรงกด ความแข็ง เป็นต้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

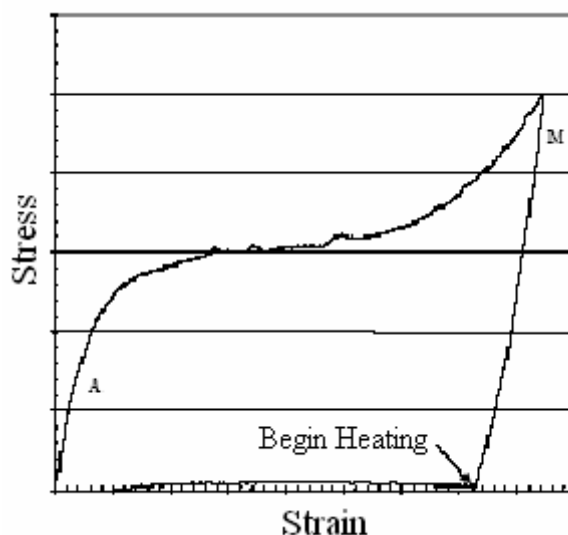
- 1.4.1 ทราบถึงวิธีการและขั้นตอนการสังเคราะห์โลหะจำรูป NiTi พูนด้วยวิธี SHS
- 1.4.2 ทราบถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรในกระบวนการผลิตที่มีผลต่อ ความพรุน สมบัติทางกลและ โครงสร้างจุลภาค
- 1.4.3 สามารถนำวิธี SHS มาประยุกต์ ใช้กับวัสดุอื่นได้

1.5 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.1 โลหะจำรูปคืออะไร

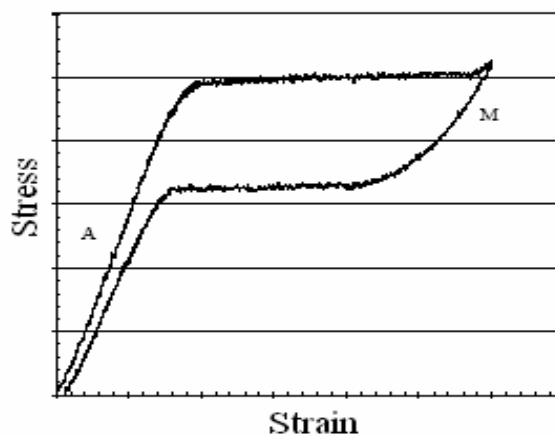
โลหะจำรูปเป็นกลุ่มโลหะที่มีความสามารถพิเศษไม่เหมือนใคร สามารถเปลี่ยนเฟสกลับไปกลับมาได้หรือเราพูดอีกอย่างหนึ่งว่าสามารถจำรูปตัวเองได้ก่อนการเปลี่ยนรูป ถ้าทำให้โลหะจำรูปร้อนขึ้นหรือเย็นลงอย่างพอเหมาะ สมมติว่าเรานำลวดที่ทำจากโลหะจำรูป ซึ่งเป็นเส้นตรงมาดัดให้โค้งงอที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำลวดส่วนที่งอมาทำให้ร้อนขึ้น (จุ่มในน้ำร้อนหรือผ่านกระแสไฟฟ้า) จะพบว่าลวดจะคืนตัวกลับอย่างรวดเร็วกลายเป็นเส้นตรงได้เหมือนเดิมอย่างน่าทึ่ง ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้เรียกว่า ปรากฏการณ์จำรูปและโลหะที่มีสมบัติเช่นนี้เรียกว่าโลหะจำรูป ลักษณะเฉพาะตัวของปริมาณความเครียดที่กลับคืนได้ (Recoverable strain) ทำให้เกิดสมบัติที่เราเรียกว่า ปรากฏการณ์จำรูปและความยืดหยุ่นยิ่งยวด (Superelasticity หรือ Pseudoelasticity) (Otsuka and Wayman, 1999) ปรากฏการณ์จำรูป โดยทั่วไปเราจะพบที่อุณหภูมิก่อนข้างต่ำและเกิดขึ้นเมื่อโลหะจำรูป มีปริมาณความเครียดมากกว่าขีดจำกัดเริ่มต้นของความยืดหยุ่น โลหะจำรูปจะไม่สามารถคืนกลับสู่รูปร่างเดิมได้ จนกว่าอุณหภูมิจะเพิ่มสูงขึ้นมากกว่าอุณหภูมิกระตุ้นจำเพาะ

(Specific activation temperature) ในทางกลับกัน ความยืดหยุ่นยิ่งยวด เกิดขึ้นเมื่อโลหะจำรูปคลายตัวเมื่อความเค้นถูกปลดออก (พิจารณารูปที่ 1.1 และ 1.2 ประกอบ)



รูปที่ 1.1 ความเค้น-ความเครียดของปรากฏการณ์จำรูปในโลหะจำรูป

(Otsuka and Wayman, 1999)



รูปที่ 1.2 ความเค้น-ความเครียดของความยืดหยุ่นยิ่งยวดในโลหะจำรูป

(Otsuka and Wayman, 1999)

ในบรรดาโลหะจำรูปทั้งหมด โลหะผสมในกลุ่มนิกเกิล-ไทเทเนียมและกลุ่มทองแดงผสม จะได้รับความสนใจมากเป็นพิเศษ เนื่องจากมีสมบัติที่เป็นประโยชน์หลายประการ โดยสมบัติที่สำคัญ โลหะจำรูปในสองกลุ่มนี้สามารถคืนรูปได้ค่อนข้างมาก จึงทำให้มีการวิจัยและพัฒนาเพื่อใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์มากกว่าโลหะจำรูปกลุ่มอื่น ปรากฏการณ์การเปลี่ยนรูปร่าง

ของโลหะถูกบันทึกครั้งแรกโดยนักฟิสิกส์ชาวสวีเดนชื่อ อาร์เน โอลันเดอร์ (Arne Olander) ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1932 โดยพบว่าโลหะผสมของทองคำกับแคดเมียม (AuCd) มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อให้ความร้อนและลดอุณหภูมิแก่โลหะผสม แต่จุดเปลี่ยนแปลงที่สำคัญเกิดขึ้นในปี ค.ศ. 1962 เมื่อทีมวิจัยของ Naval Ordnance Laboratory ประเทศสหรัฐอเมริกา เริ่มมีการวิจัยโลหะผสมในกลุ่มนิกเกิล-ไทเทเนียม เพื่อใช้ในการกิจขององค์การอวกาศแห่งชาติสหรัฐอเมริกา (NASA) โดยใช้ชื่อว่า นิตินอล (Nitinol) อันเป็นชื่อที่ประกอบด้วยคำว่า Ni มาจาก นิกเกิล Ti มาจากไทเทเนียม และ Nol มาจาก Naval Ordnance Laboratory อันหมายถึงห้องทดลองสรรพาวุธทหารเรือ นำโดยวิลเลียม บิวเลอร์ (William Buehler) เขาและเพื่อนร่วมงานค้นพบโดยบังเอิญว่าโลหะผสมของนิกเกิลกับไทเทเนียม (NiTi) สามารถเปลี่ยนรูปร่างได้เมื่ออุณหภูมิของโลหะเปลี่ยนไป และแม้ว่าขณะนั้นนักวิจัยจะทราบว่าโลหะผสมชนิดอื่น ๆ อีกที่มีความสามารถในการจำรูปได้ แต่จากการทดลองก็พบว่าโลหะผสมนิกเกิลกับไทเทเนียมแสดงสมบัติการคืนตัวของความเครียด โดดเด่นกว่าโลหะผสมชนิดอื่น นั่นคือนิกเกิลไทเทเนียมมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่เด่นชัดมากกว่าโลหะผสมอื่น

1.5.2 โครงสร้างและการเปลี่ยนเฟสของโลหะจำรูปนิกเกิลไทเทเนียม

ความเข้าใจพื้นฐานปรากฏการณ์จำรูปของนิกเกิลไทเทเนียมมีความสำคัญอย่างมากเพื่อที่จะให้เราเข้าใจต่อระบบผลึกของโลหะนี้ ปรากฏการณ์จำรูปเกิดมาจากการแพร่ของเฟสของแข็ง (Solid to solid phase) ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างเฟสออสเทนไนต์และเฟสมาร์เทนไซต์ โครงสร้างผลึกของเฟสออสเทนไนต์เสถียรที่อุณหภูมิสูง การจัดเรียงตัวแบบ BCC (Body Centered Cubic) (Otsuka and Wayman, 1999) ส่วนเฟสมาร์เทนไซต์จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่าช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสและอาจมีลักษณะผลึกเป็น HCP (Hexagonal closed packed) โมโนคลินิก (Monoclinic) ไตรคลินิก (Triclinic) หรือ ดิสทอร์ต์เฮกซะโกนอล (Distorted hexagonal) (करणชะจรันยานนท์, 2541) เมื่ออุณหภูมิลดลง มากกว่าอุณหภูมิวิกฤติ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสมาร์เทนไซต์ โดยเกิดการบิดตัวของโครงสร้างโมโนคลินิก (B19') ผ่านกลไกที่เหมือนลักษณะการเกิดแรงเฉือน (Shear-like mechanism) ทำให้เกิดความเค้นภายใน เพื่อปรับความเค้นที่เกิดขึ้นให้เหมาะสมจึงเปลี่ยนโครงสร้างเป็น B19' ลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นแบบ ทวินมาร์เทนไซต์ (Twinned martensite) (Kaufman and Cohen, 1958) การเปลี่ยนแปลงของระบบผลึกเกิดมาจากอุณหภูมิที่เกิดจากความเค้นที่แตกต่างกันระหว่างเกรน ความเค้นดังกล่าวนี้มีอยู่สี่แบบใช้ระบุอุณหภูมิเริ่มต้นและสิ้นสุดของการเปลี่ยนเฟสจากออสเทนไนต์ไปเป็นมาร์เทนไซต์ และมาร์เทนไซต์กลับไปเป็น ออสเทนไนต์ดังนี้

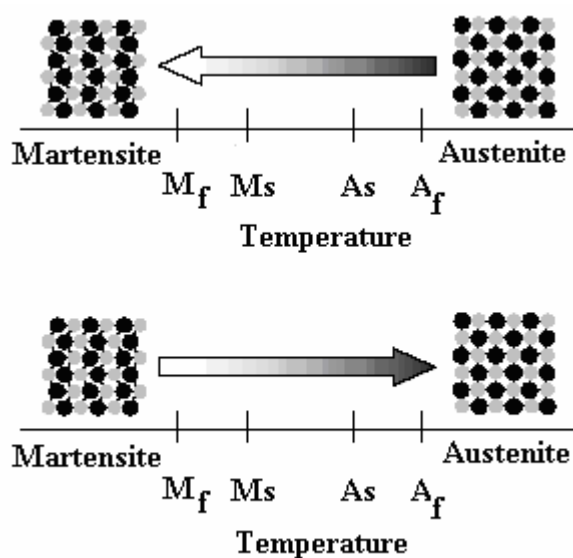
M_s คืออุณหภูมิเริ่มต้นที่โลหะแสดงเฟสมาร์เทนไซต์ (Martensite start temperature)

M_f คืออุณหภูมิที่โลหะแสดงเฟสมาร์เทนไซต์โดยสมบูรณ์ (Martensite finish temperature)

A_s คืออุณหภูมิเริ่มต้นที่โลหะแสดงเฟสออสเทนไนต์ (Austenite start temperature)

A_f คืออุณหภูมิที่โลหะแสดงเฟสออสเทนไนต์โดยสมบูรณ์ (Austenite finish temperature)

รูปที่ 1.3 แสดงการเปลี่ยนเฟสในสองมิติ แสดงการเปลี่ยนเฟสโดยปราศจากแรงภายนอกมากระทำ จากรูปพบว่าเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า M_f โครงสร้างเฟสออสเทนไนต์ (BCC) จะถูกแทนที่ด้วย ทวิน มาร์เทนไซต์ โดยไม่มีแรงภายนอกมากระทำ เฟสนี้เปลี่ยนแปลงรูปร่างโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ปริมาตรแต่อาศัยการเกิดทวิน (Otsuka and Wayman, 1999; Saburi, 1999) เมื่ออุณหภูมิของโลหะ เพิ่มขึ้นสูงกว่า A_f พลังงานความร้อนทำให้อะตอมจัดเรียงตัวเองกลายเป็นโครงสร้าง BCC อย่าง เดิม



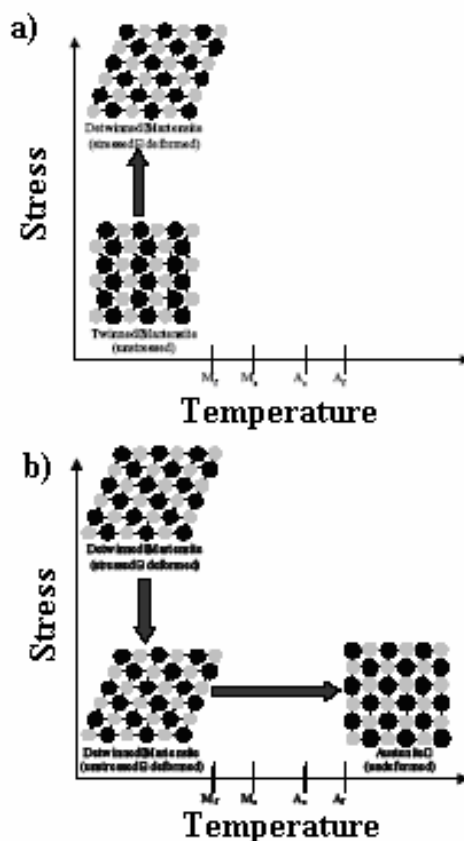
รูปที่ 1.3 การเปลี่ยนเฟสจากออสเทนไนต์ไปเป็นมาร์เทนไซต์โดยการเหนี่ยวนำทางความร้อน

(Otsuka and Wayman, 1999; Saburi, 1999)

1.5.3 ปรากฏการณ์จ้ำรูป

ปรากฏการณ์จ้ำรูป หมายถึงสมบัติของโลหะที่ถูกเปลี่ยนแปลงรูปร่างอย่างถาวรแต่มีความสามารถที่จะคืนรูปเดิมได้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อธิบายตามการจัดเรียงโครงสร้างของเฟสมาร์เทนไซต์หรือที่เรียกว่า Self-accomodated martensite structure โดยการเปลี่ยนเฟสจากออสเทนไนต์ (BCC) เป็นเฟสมาร์เทนไซต์ (B19') โดยปราศจากการเปลี่ยนแปลงของความเครียด อย่างไรก็ตามการให้แรงจากภายนอกทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเฟสมาร์เทนไซต์ เนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนแฝด (Twin boundary) (Christian, 1988) ถ้าโครงสร้างทวินมาร์เทนไซต์

ถูกความเค้นกระทำ ส่งผลให้โครงสร้างทวินจะเกิดพลิกกลับด้านทำให้ทิศทางการเกิดการเอียง การเคลื่อนที่ของโครงสร้างผลึกไม่เป็นเส้นตรงเหมือนก่อนเกิดโครงสร้างทวิน ในการเรียง โครงสร้างให้เป็นเส้นตรงด้วยตัวมันเองโดยการเกิด B19' (Detwinned martensite) พบว่าเกิดการ เปลี่ยนแปลงของรูปร่าง ดังรูปที่ 1.4a เราเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า Detwinning of martensite สำหรับ NiTi เมื่อได้รับแรงกระทำจากภายนอกทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนแฝดอยู่ต่ำกว่า ค่าความเค้นวิกฤติของการคืนตัว เมื่อปลดแรง (Unloading) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า A_s โครงสร้างผลึก ทวิน ยังเหมือนเดิม ดังรูปที่ 1.4b เมื่ออุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิต่ำกว่า A_s จน สูงกว่า A_f ทำให้ Detwinned martensite เปลี่ยนเป็น BCC อีกครั้ง (Schetky, 1979) ลักษณะที่ เกิดขึ้นเราเรียกว่าการจำรูปร่างง่ายหรือการจำรูปร่างทิศทางเดียว (One-way shape memory effect) โลหะจำรูปร่างยังแสดงปรากฏการณ์จำรูปร่างสองทิศทาง (Two-way shape memory effect, TWSME) สิ่ง ที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่งคือโลหะจำรูปร่างแบบความจำสองทิศทางเกิดมาจากการฝึกสอน (Training) โลหะจำรูปร่างทิศทางเดียวให้มีความจำเพิ่มขึ้น โดยกระบวนการฝึกสอนให้โลหะจำรูปร่างมีความจำแบบ สองทิศทาง (TWSM training) เป็นกระบวนการเชิงกล-ความร้อน การสอนโลหะจำรูปร่างสองทิศทาง จะมีรูปแบบความจำที่แตกต่างกัน การสอนคือการจำกัดจำนวนของมาร์เทนไซต์ ที่สามารถเกิดขึ้น เมื่อวัสดุถูกทำซ้ำ ที่อุณหภูมิร้อนเย็น ต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤติ



รูปที่ 1.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึก (1.4a) Detwinning martensite เมื่ออยู่ภายใต้ความเค้น (1.4b) Detwinning martensite เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นออสเทนไนต์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (Schetky, 1979)

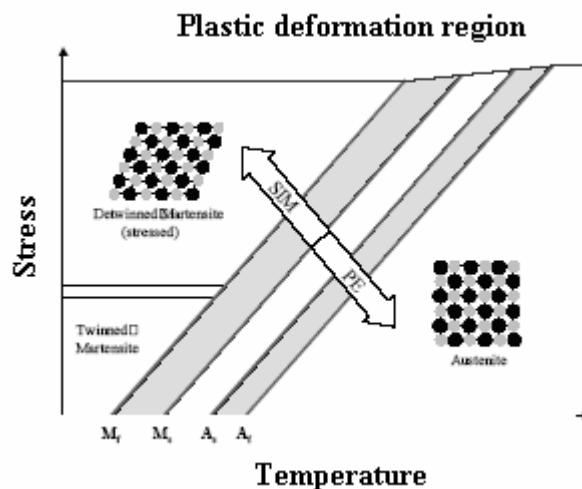
1.5.3.1 Rhombohedral phase หรือ (R-phase) ในโลหะจำรูป

ปรากฏการณ์จำรูปเกิดจากการเปลี่ยนเฟสจาก ออสเทนไนต์ไปเป็นมาร์เทนไซต์ค่อนข้างซับซ้อนโดยจะเกิด R-phase ขึ้น (Rhombohedral form) (Otsuka and Wayman, 1999) โดยทั่วไปการอบอ่อนที่ 50% NiTi เปลี่ยนรูปจาก ออสเทนไนต์ไปเป็นมาร์เทนไซต์ ได้โดยตรง แต่มีปัจจัย เช่น การบ่ม ทำให้ Ni เพิ่มขึ้นในเมตริกซ์ (Pelosin and Riviere, 1998) กระบวนการเชิงกล-ความร้อน (Mechanical treatment) (Miller and Lagoudas, 2001) และ Thermal cycling (Bataillard and Gotthardt, 1995) ทำให้เกิด R-phase หรือ Pre-martensite phase เกิดขึ้นระหว่างการเปลี่ยนเฟสจากออสเทนไนต์ไปเป็นมาร์เทนไซต์ การเกิด R-phase ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสสองขั้นตอนจากออสเทนไนต์ไปเป็น R-phase และจาก R-phase ไปเป็นมาร์เทนไซต์ (B2-R phase-B19') การเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็น R-phase แตกต่างจากการเปลี่ยนแปลงของมาร์เทนไซต์ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากมาร์เทนไซต์ไปเป็นออสเทนไนต์ จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงระดับ

โครงสร้างทางจุลภาค ในทางกลับกันการเปลี่ยนโครงสร้างจากออสเทนไนต์ไปเป็น R-phase เกิดจากการเปลี่ยนแปลงในแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter) ของเฟสออสเทนไนต์เล็กน้อยเท่านั้น ทำให้เกิดการบิดตัวของโครงสร้างผลึก BCC จากการรายงานของ **Otsuka and Wayman. (1999)** อธิบายว่า R-phase มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ซึ่งเกิดขึ้นมาจากการเกิดนิวคลิเอชัน (Nucleation) โดยการเติบโตเริ่มแรกบริเวณดิสโลเคชัน (Dislocation) จากการรายงานของ **Wayman. (1988) ; Airoidi and Rivolta. (1988)** พบว่า R-phase เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากออสเทนไนต์ไปเป็นมาร์เทนไซต์

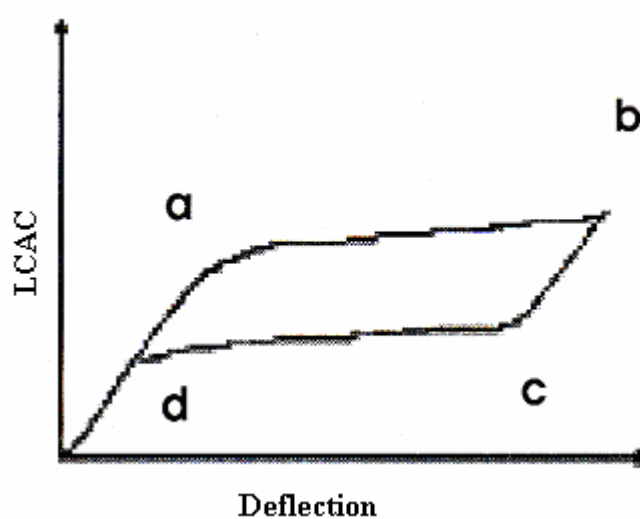
1.5.4 พฤติกรรมความยืดหยุ่นยิ่งยวด

ความยืดหยุ่นยิ่งยวดคือสมบัติของโลหะที่ว่าแม้จะให้แรงมากเท่าใดก็ทำให้โลหะนั้นมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอย่างถาวรได้ยาก โลหะจะมีการคืนตัวได้มากโดยที่ความเค้นมีค่าต่ำ ความยืดหยุ่นยิ่งยวดคือพฤติกรรมทางกลของโลหะจำรูปเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า A_f จะเกิดการคืนตัวในช่วงพลาสติกดังรูปที่ 1.2 การเปลี่ยนโครงสร้างจากออสเทนไนต์ไปเป็น Detwinned martensite โดยตรงเราเรียกว่ามาร์เทนไซต์ที่เกิดจากการเหนี่ยวนำโดยความเค้น (Stress-induced martensite, SIM) สามารถทำได้โดยการลดความเค้นหรืออุณหภูมิ หรือทั้งสองอย่าง โดยแสดงเส้นทาง Stress-temperature แสดงหัวลูกศรสองทิศทาง ในรูปที่ 1.5 แสดงความเค้นขึ้นอยู่กับการเพิ่มอุณหภูมิก็จะทำให้ความเค้นเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งความสัมพันธ์ที่เห็นเป็นลักษณะไปในทิศทางเดียวกันจากงานวิจัยของ **Wada and Liu. (2007)** ทำการศึกษาสมบัติความยืดหยุ่นยิ่งยวด โดยวิธีกระบวนการเชิงกลทางความร้อน เพื่อประยุกต์ใช้ทางด้านการแพทย์ โดยทำการอบละลาย (Solution treatment) และบ่ม (Aging) ขึ้นงานที่สภาวะต่างๆ พบว่า การเปลี่ยนแปลงของเฟสออสเทนไนต์ (A_s , A_p , A_f) สามารถที่จะควบคุมได้โดยการปรับตัวแปรของกระบวนการทางความร้อน เช่น เวลา อุณหภูมิ และอัตราการเย็นตัว ซึ่งมีความสำคัญต่อการผลิตโลหะจำรูป NiTi เพื่อให้ได้สมบัติความยืดหยุ่นยิ่งยวดที่เหมาะสมกับการนำไปใช้กับอวัยวะร่างกาย



รูปที่ 1.5 เฟสไดอะแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกในโลหะจำรูป (Otsuka and Wayman, 1999)

สมบัติความยืดหยุ่นยิ่งยวดของลวดนิกเกิล-ไทเทเนียมสามารถอธิบายในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างแรงกระทำกับลวดกับการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของลวด เช่น ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงกับความยาวที่เพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์กับมุมในการงอของลวด ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดัดแบบ 3 จุด กับระยะทางที่ลวดมีการเปลี่ยนรูป เป็นต้น ลักษณะของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวไม่ว่าจะเป็นแบบใด ก็ล้วนแต่มีรูปแบบที่คล้ายคลึงกันทั้งสิ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.6 (Funakubo, 1987)



รูปที่ 1.6 ความสัมพันธ์ของแรงที่หึงลวดกับการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของลวด (Funakubo, 1987)

จากรูปที่ 1.6 เราสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงเป็นระยะได้ดังนี้

1. ความแกร่งเริ่มต้น (Initial stiffness-ระยะ 0-a)

เป็นระยะที่ความสัมพันธ์ระหว่างแรงและการเปลี่ยนแปลงของลาวดมีลักษณะเป็นแบบเชิงเส้น ระยะของกราฟลักษณะนี้เป็นระยะที่เมื่อให้แรงโลหะจะเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบยืดหยุ่นเมื่อได้รับแรงในส่วนของเฟสออสเทนไนต์ กล่าวคืออยู่ในขีดจำกัดความยืดหยุ่น (Elastic limit) ของเฟสออสเทนไนต์นั่นเอง

2. Loading plateau (ระยะ a-b)

เป็นระยะที่เมื่อให้แรงคงที่ (หรือเกือบจะคงที่) ก็ยังสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโลหะอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งเราหยุดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่จุด ๆ หนึ่ง (เปรียบเทียบกับได้กับการโยงลาวเข้าไปในร่องของเบรกเก็ตในพินที่ซ้อนเก) เส้นกราฟจะมีลักษณะเป็นเส้นเกือบขนานกับแกนนอนหรือมีค่าความแกร่งที่ต่ำมาก Miyazaki และคณะ (1981) ได้อธิบายไว้ว่าเมื่อให้แรงถึงค่าวิกฤตค่าหนึ่ง ก็จะเกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นเฟสมาร์เทนไซต์โดยอาศัยความเค้นขึ้น

3. ระยะ (b-c)

เป็นระยะที่เส้นกราฟจะตกเนื่องจากแรงเสียดทานและการคืนตัวจากความเค้นของเฟสมาร์เทนไซต์

4. Unloading Plateau

เป็นระยะที่เกิดจากการคืนกลับของการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเฟสมาร์เทนไซต์โดยอาศัยความเค้นคู่เฟสออสเทนไนต์ในทางทิศตรงกันข้าม จะให้ความสำคัญกับระยะ Unloading plateau นี้เนื่องจากเป็นแรงที่ได้จากการคืนสภาพของโลหะเช่นเดียวกับการคืนตัวของลาวดในทางทิศตรงกันข้าม

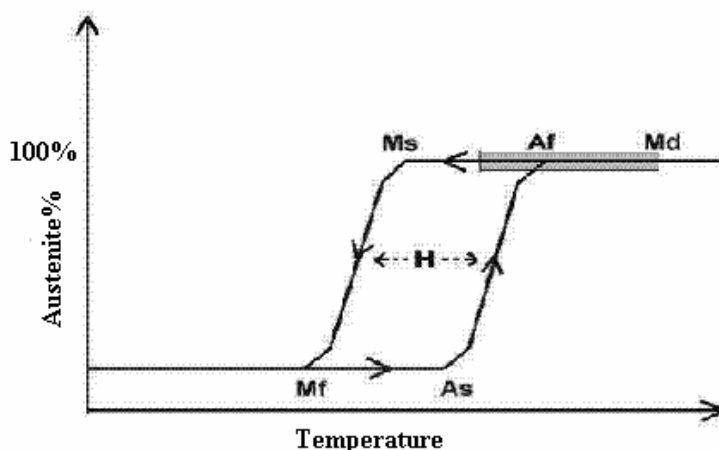
1.5.5 กระบวนการทางความร้อนของโลหะจำรูป

กระบวนการทางความร้อนเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถควบคุมคุณภาพโลหะจำรูป นิกเกิลไทเทเนียม การอบอ่อนเป็นการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคโดยทำให้ความหนาแน่นของดิสโลเคชันลดลง เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ทำให้เกิดการตกผลึกใหม่ Treppman และคณะ (1995) และ Thoma และคณะ (1995) รายงานว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนโครงสร้าง R-phase และอุณหภูมิการ

เปลี่ยนโครงสร้างของออสเทนไนต์เกือบจะไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากอบอ่อนที่อุณหภูมิระหว่าง 300-500 °C ทั้งนี้ **Chu และคณะ (2006)** ได้ศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสของโลหะจำรูป NiTi พруนที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SHS เมื่อผ่านการอบละลายที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงหลังจากนั้นนำไปป่นที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสจากชั้นที่หนึ่ง B19'-B2 เป็นชั้นที่สอง B19'-R-B2 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการป่น นอกจากนี้การอบละลายและการป่นมีผลน้อยมากต่อเฟส NiTi₂ แต่ปริมาณเฟสของ Ni₄Ti₃ ลดลงทำให้ความเหนียวของชิ้นงานเพิ่มขึ้น การป่นที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการแตกตัวของเฟส Ni₄Ti₃ ในเนื้อของนิกเกิลไทเทเนียม ส่งผลให้ความเปราะเพิ่มขึ้น

1.5.6 สมบัติทางความร้อนของโลหะจำรูป

สมบัติทางความร้อนของโลหะจำรูปคือ อุณหภูมิการเกิดโครงสร้างออสเทนไนต์เริ่มต้น (A_s) ออสเทนไนต์สิ้นสุด (A_f) มาร์เทนไซต์เริ่มต้น (M_s) และมาร์เทนไซต์สิ้นสุด (M_f) ซึ่งเป็นสมบัติที่แสดงถึงการจำรูปของวัสดุด้วยเครื่อง DSC (Differential scanning calorimeter) โลหะจำรูปซึ่งเดิมมีโครงสร้างเป็นออสเทนไนต์เมื่อเย็นตัวลง จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นมาร์เทนไซต์ โดยการเปลี่ยนแปลงนี้จะเริ่มที่อุณหภูมิ M_s และสิ้นสุดสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ M_f หรือถ้าพิจารณากระบวนการย้อนกลับ นั่นคือถ้าทำให้มาร์เทนไซต์ร้อนขึ้นจนกลายเป็นออสเทนไนต์ ก็จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงจะเริ่มที่อุณหภูมิ A_s และสิ้นสุดสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ A_f จะเห็นว่าเส้นกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสของโลหะจำรูปมีลักษณะเป็นฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) โดยโลหะจำรูปส่วนใหญ่จะมีความกว้างฮิสเทอรีซิส 20°C -30°C **ดังรูปที่ 1.7** ในทางปฏิบัติการออกแบบโลหะจำรูปใช้ภายในร่างกายคนจะต้องออกแบบให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ A_f น้อยกว่า 37°C และอุณหภูมิ M_f มากกว่า 5°C (<http://herkules oulu.fi/>) จากงานวิจัยของ **Chu และคณะ (2005)** พบว่าหลังผ่านกระบวนการทางความร้อน 1 ชั่วโมง เมื่อนำชิ้นงานไปป่นจะทำให้อุณหภูมิ A_f ของชิ้นงานเข้าใกล้ 37°C มากขึ้น



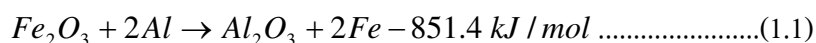
รูปที่ 1.7 การเปลี่ยนเฟสของโลหะจำรูปที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (Buehler et al., 1967)

1.5.7 โลหะจำรูปพรุน

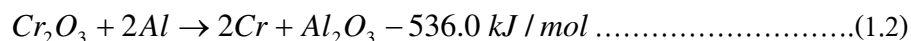
โลหะจำรูปถือได้ว่าเป็นวัสดุฉลาดประเภทหนึ่ง ซึ่งความฉลาดในที่นี้คือความสามารถในการจำรูปร่างตัวมันเองก่อนเกิดการเปลี่ยนรูป ปัจจุบันมีการนำโลหะจำรูปไปประยุกต์ใช้ในหลายๆด้าน ทำเป็นอาวุธ ที่มีน้ำหนักเบา อุปกรณ์ปล่อยยานอวกาศ ในทางวิศวกรรมโยธาประยุกต์ใช้เป็นตัวกักสะพาน (Wilde et al., 2000) และอุปกรณ์ป้องกันแผ่นดินไหว(Thomson et al., 1995; Dolce and Cardone, 2001) ปัจจุบันงานวิจัยเกี่ยวกับโลหะจำรูปมุ่งเน้นไปที่การผลิตโลหะจำรูปพรุน เพราะได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่ง (Yi and Moore, 1990; Hey and Jardine, 1994; Li et al., 1994) ขึ้นกับความจำเป็นของการนำไปใช้งาน อาจผลิตเป็นแบบมีรูพรุนหรือหนาแน่นก็ได้ แบบมีรูพรุน (Open pore) เริ่มมีการนำมาประยุกต์ใช้ทางด้านการแพทย์และวัสดุปลูกถ่าย (Implants for bone) เนื่องจากทนทานต่อการกัดกร่อน ไม่เป็นอันตรายต่อเนื้อเยื่อมนุษย์และมีความพรุนใกล้เคียงกับกระดูกมนุษย์ นอกจากนี้โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนสามารถให้เนื้อเยื่อเจริญเติบโตและของเหลวไหลในร่างกายผ่านได้ Chu และคณะ (2004) ทำการสังเคราะห์โลหะจำรูปนิกเกิลไทเทเนียมพรุน ที่มีความแข็งแรงสูงเพื่อทำกระดูกเทียม (Hard tissue implants) ขึ้นงานที่ได้มีรูพรุนที่ต่อเนื่องและเชื่อมต่อกันแบบสามมิติ ความพรุนที่ได้ 57.3 vol.% และสัดส่วนรูพรุนเปิด 86% และ และงานวิจัยของ Li และคณะ (2001) พบว่ารูปร่างลักษณะและการกระจายตัวของรูพรุนมีทั้งแบบที่ต่อเนื่องและไม่ต่อเนื่อง (Isotropy or anisotropy) ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการอุ่นในระหว่างการสังเคราะห์ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและความพรุนในช่วง 300-600 μm และ 60-64% ตามลำดับ สัดส่วนความพรุนเปิดมากกว่า 90% ในข้อมูลการแพทย์ค่าความแข็งแรงในการรับแรงกดของกระดูก อยู่ในช่วง 190-256 MPa เมื่อทดสอบตามแนวตั้งและ 133 MPa เมื่อทดสอบทิศทางตั้งฉากกับกระดูก ความพรุนอยู่ในช่วง 30-90% ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 100-500 μm

1.5.8 การสังเคราะห์โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน (Combustion synthesis)

การสังเคราะห์สารอนินทรีย์เป็นเทคโนโลยีที่มีมานานกว่าหนึ่งร้อยปีแล้ว ความเข้าใจในการสังเคราะห์สารเริ่มต้นตั้งแต่ศตวรรษที่ 19 โดย Berzelius ต่อมา Goldschmidt ซึ่งเป็นนักโลหะวิทยาชาวเยอรมัน ได้ค้นพบปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นด้วยตัวเอง (Self-propagating phenomena) ในปี 1985 (Hlavacek, 1991) เขาสามารถอธิบายหลักการการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 1.1



จากสมการที่ 1.1 สรุปได้ดังนี้ ฮีมาไทต์สลายตัวโดยอะลูมิเนียมเกิดเป็นอะลูมินาตะกอนและเหล็ก ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีปริมาณความร้อนที่สูงถูกปล่อยออกมาด้วย **Walton and Poulos. (1959)** นักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกันใช้หลักการของ Goldschmidt สังเคราะห์เซอร์เมต Cermet ขึ้น ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 1.2

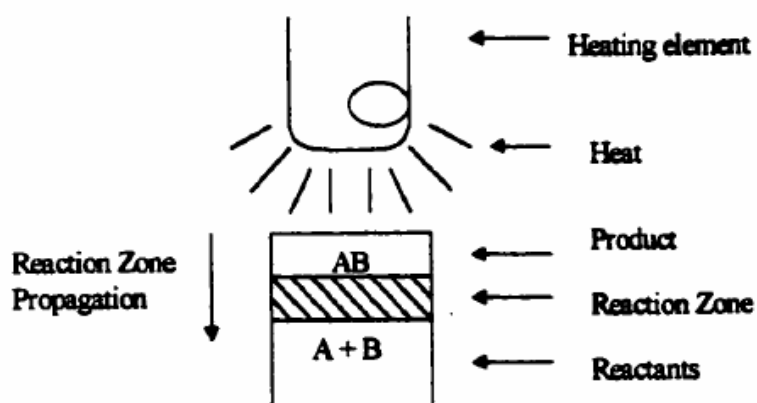


ขณะที่การวิจัยของอเมริกาเริ่มซบเซาลง ประเทศสหภาพโซเวียต กำลังเดินหน้าในการวิจัย ในกลางยุค 60 จนถึงปลายยุค 70 ในปี 1967 **Merzhanov และคณะ (1971)** ได้ค้นพบปรากฏการณ์ Self-propagating High-temperature synthesis (SHS) ในระหว่างการศึกษาคาแฟไหม้ของไทเทเนียม-โบรอน (Titanium-boron) จากจุดเริ่มต้นตรงนี้ ทำให้การวิจัยสารประกอบอื่นๆ โดยใช้วิธี SHS มีมากขึ้นตามมา เช่น ผงขัดไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC) จนถึงตัวนำยิ่งยวด Super conducting oxide ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) เป็นต้น ในปี 1987 Institute of Structural Macrokinetics of the USSR Academy of Sciences ก่อตั้งขึ้นในเมือง Chernogolarka เพื่อเป็นศูนย์กลางในการค้นคว้าวิจัยทางด้าน SHS โดยมี Merzhanov เป็นผู้อำนวยการ หลังจากนั้นสารประกอบกว่า 300 ชนิดถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการ SHS ต่อมาสถาบันและมหาวิทยาลัยในรัสเซียมากกว่า 30 แห่ง รวมทั้ง USSR ได้เข้าร่วมพัฒนาอย่างต่อเนื่องงานวิจัยทางด้าน SHS ทำให้มีผลงานตีพิมพ์มากมาย ในช่วงต้นปี 1980 หลายประเทศเริ่มมีการวิจัยทางด้านนี้ ในปี 1984 อเมริกามีสถาบันที่ทำวิจัยด้าน SHS คือ Defense Advanced Research Projects ในประเทศญี่ปุ่นเริ่มมีการวิจัยในปี 1984 เช่นกัน ได้มีการศึกษาทางด้าน SHS โดย Koizumi และ Miyamoto ต่อมางานวิจัยทางด้านนี้ก็ได้พัฒนาต่อเนื่องจนมีวารสารชื่อว่า “International Journal of SHS” ถูกตีพิมพ์เป็นครั้งแรกในปี 1992 โดยมี Merzhanov เป็นบรรณาธิการ

1.5.9 แนะนำวิธี SHS

SHS หมายถึง กระบวนการซึ่งสารตั้งต้นเมื่อถูกจุดระเบิดในสภาวะปกติหรือบรรยากาศก๊าซเฉื่อย จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วไปเป็นผลิตภัณฑ์เพราะการคายความร้อนของปฏิกิริยา วัสดุที่นำมาใช้จุดระเบิดมีหลายอย่าง เช่น การอาร์คด้วยไฟฟ้า ขดลวดความร้อน เลเซอร์ และไมโครเวฟ เป็นต้น ปฏิกิริยาการเผาไหม้เกิดได้ทั้งแบบการแพร่ด้วยตัวเอง (Self-propagating mode) หรือการระเบิดเชิงความร้อน (Thermal explosion mode) งานวิจัยของ **Biswas (2005)** ทำการสังเคราะห์โลหะจำรูป NiTi พรุณโดยวิธีการระเบิดเชิงความร้อน ซึ่งวิธีนี้ไม่ต้องใช้

ขดลวดในการจุดระเบิด โดยสามารถสังเคราะห์ NiTi เฟสเดียว (Single phase porous NiTi) ได้สำเร็จ ตัวแปรที่ศึกษาคือ อัตราการให้ความร้อนและความหนาแน่นของชิ้นงานเริ่มต้น จากการทดลองพบว่าจุดเริ่มต้นของอัตราการให้ความร้อน (Threshold heating rate) ขึ้นกับค่าความหนาแน่นของตัวอย่าง ถ้าอัตราการให้ความร้อนสูงกว่าค่านี้ จะทำให้ชิ้นงานหลอมมีเฟสเดียว ส่งผลให้ความพรุนที่ได้ต่ำ ถ้าอัตราการให้ความร้อนต่ำกว่าค่านี้จะทำให้ชิ้นงานเกิดรูพรุนแต่จะมีหลายเฟส ในส่วนของการแพร่ด้วยตัวเอง ปฏิกิริยาจะเริ่มที่ปลายด้านหนึ่งของตัวอย่างแล้วคลื่นความร้อนจะเคลื่อนที่ผ่านความเร็วประมาณ 0.1-15 เซ็นติเมตรต่อวินาที ผ่านสารตั้งต้นจนกลายเป็นผลิตภัณฑ์



รูปที่ 1.8 ลักษณะการเกิดปฏิกิริยา SHS (Crider, 1982)

รูปที่ 1.8 แสดงการเกิดปฏิกิริยา SHS จากรูปขดลวดความร้อนจะเป็นตัวช่วยให้อุณหภูมิของสารตั้งต้นสูงขึ้น (A+B) เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น ปลายด้านที่ใกล้กับขดลวดความร้อนเริ่มเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (AB) จนสิ้นสุดปฏิกิริยาที่จะได้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (Crider, 1982) ในส่วนของการระเบิดเชิงความร้อน ชิ้นตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนทั่วทั้งชิ้น ปฏิกิริยาจะเกิดทั่วทั้งชิ้นงานอย่างรวดเร็วกลายเป็นผลิตภัณฑ์

1.5.9.1 ข้อดีของ วิธี SHS

1. ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูง (800-3500°C) สารมลทินเกิดการระเหยออกหมดทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์สูง
2. เวลาที่ใช้น้อย (เป็นวินาที) แต่ถ้าเป็นการอบผนึกต้องใช้เวลาหลายชั่วโมงหรือเป็นวัน ทำให้ประหยัดพลังงานและต้นทุนการผลิต

- ระดับความร้อนที่สูง อัตราการเย็นตัวอย่างรวดเร็วทำให้เกิดเฟสกิ่งเสถียรซึ่งมากกว่าการอบพื้

1.5.9.2 ผลกระทบของวิธี SHS

- วัสดุที่ทนต่อการเสียดสี ไบมีดกลึง ผงขัด เช่น ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ซีเมนต์คาร์ไบด์ และ คาร์บอนไนไตรด์
- ขดลวดทนความร้อน เช่น MoSi_2
- วัสดุจำรูป เช่น NiTi
- ฟิล์มบางที่ใช้ในการเคลือบผิว เช่น MoSi_2 และ TiB_2
- วัสดุผสม เช่น $\text{TiC}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiC}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}$
- วัสดุที่มีค่าจำเพาะ ทางแม่เหล็กไฟฟ้า หรือ สมบัติทางฟิสิกส์ เช่น BaTiO_3 และ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
- อิเล็กโทรด เช่น $\text{TiN}+\text{TiB}_2$
- สารประกอบที่ทนอุณหภูมิสูง เช่น นิกเกิล อลูมินด์
- วัสดุเกรดพิเศษ เช่น $\text{TiC}+\text{Ni}$

1.5.10 อุณหพลศาสตร์ของการเผาไหม้

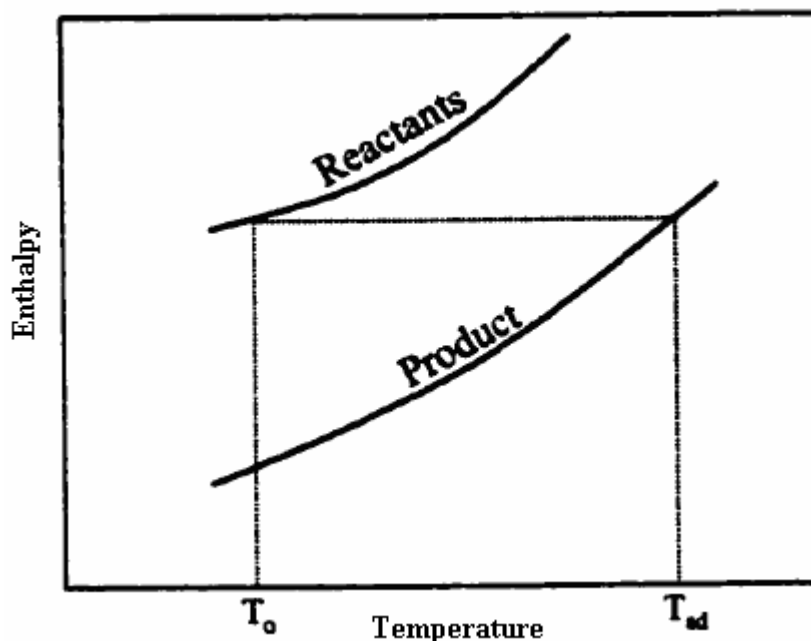
เมื่อเกิดปฏิกิริยา SHS อุณหภูมิที่เกิดขึ้นจะสูงมาก ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยประมาณ 3-4 วินาทีและเกิดการคายความร้อนที่สูงมาก ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของวิธี SHS เนื่องจากความร้อนที่ถูกปล่อยออกมาจากระบบยังคงอยู่ มีเวลาน้อยมากที่ให้ความร้อนกระจายสู่สิ่งแวดล้อมบริเวณรอบๆ ทำให้อุณหภูมิของชิ้นงานเพิ่มสูงขึ้น เรียกอุณหภูมินี้ว่า Adiabatic Temperature, T_{ad} ภายใต้งเงื่อนไขที่ว่าไม่มีการสูญเสียของพลังงาน จะได้ว่า เอนทัลปี (Enthalpy) ของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิเริ่มต้น T_0 จะต้องเท่ากับเอนทัลปีของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิสุดท้าย T_{ad} ดังสมการ

$$\sum_{i=1}^d [H(T_{ad})_i - H(T_0)_i] = Q \dots\dots\dots(1.3)$$

เมื่อ $H(T_{ad})$ คือ เอนทัลปีของผลิตภัณฑ์ i ที่อุณหภูมิ T_{ad}
 $H(T_0)$ คือ เอนทัลปีของผลิตภัณฑ์ i ที่อุณหภูมิ T_0

Q คือ ความร้อนที่สูญเสียในระหว่างเกิดปฏิกิริยา

d คือ จำนวนเฟสที่เกิดขึ้นทั้งหมด (Holt and Munir, 1986)



รูปที่ 1.9 การคำนวณหาอุณหภูมิ T_{ad} (Holt and Munir, 1986)

ถ้าสมการที่ 1.3 เกิดขึ้นภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นเป็นลบ ($-\Delta H_{f,298}^{\circ}$) แสดงให้เห็นว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยทั่วไปอุณหภูมิเริ่มต้นจะสูงกว่าอุณหภูมิห้อง (T_{ig}) ดังนั้นค่าของ Q จะต้องจัดรูปแบบดังสมการที่ 1.4

$$Q = (-\Delta H_{f,298}^{\circ}) - \int_{298}^{T_{ig}} \Delta C_p dT \dots\dots\dots(1.4)$$

เมื่อค่า ΔC_p คือความแตกต่างระหว่างความร้อนจำเพาะของสารตั้งต้นและของผลิตภัณฑ์ที่ความดันคงที่ ซึ่งสำหรับวัสดุโดยส่วนใหญ่เป็นไปตามกฎของ Neumann-Kopp จะได้ว่า $\Delta C_p = 0$ ดังนั้นค่า $Q = -\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ทำให้สมการที่ 1.4 กลายมาเป็น

ถ้า $T_{ad} < T_{mp}$;

$$-\Delta H_{f,298}^{\circ} = \int_{298}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product})dT \dots\dots\dots(1.5)$$

ถ้า $T_{ad} = T_{mp}$;

$$-\Delta H_{f,298}^{\circ} = \int_{298}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product})dT + v\Delta H_m \dots\dots\dots(1.6)$$

เมื่อ v คือสัดส่วนของการหลอมเหลวตามทฤษฎี

ΔH_m คือความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวของ NiTi

ถ้า $T_{ad} > T_{mp}$;

$$-\Delta H_{f,298}^{\circ} = \int_{298}^{T_{mp}} \Delta C_p(\text{product, solid})dT + \Delta H_m + \int_{T_{mp}}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product, liquid})dT \dots\dots(1.7)$$

จากสมการที่กล่าวมาข้างต้นสามารถคำนวณหาค่าทางอุณหพลศาสตร์ได้ **Kubasbewski and Alcock (1979)** ได้ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์เข้าช่วยในการคำนวณหา T_{ad} ของการเกิดปฏิกิริยาสารประกอบต่างๆ ในกรณีของนิกเกิล-ไทเทเนียม การคำนวณทางด้านอุณหภูมิจนอุณหพลศาสตร์มีความสำคัญเพราะสามารถเป็นตัวบ่งชี้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้และช่วยให้หาอุณหภูมิในการอุ่นชิ้นงานได้อย่างถูกต้องอีกด้วย ตัวแปรสำคัญที่เป็นตัวบ่งชี้ที่มาจากอุณหภูมิมือเมื่อเกิดปฏิกิริยา SHS คือ T_{ad}

1.5.10.1 การคำนวณหาค่า T_{ad}

Li และคณะ (2000) ได้ทำการคำนวณหาค่า T_{ad} โดยพิจารณาปฏิกิริยาระหว่างนิกเกิลและไทเทเนียมที่ทำให้เกิดสารประกอบนิกเกิลไทเทเนียม



ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเริ่มต้น T_p แต่ T_p มีค่าใกล้เคียงกับ T_o สำหรับการทดลองนี้ เนื่องจากความร้อนเกิดการสูญเสียในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาทำให้ได้สมการดังนี้

$$\Delta H^o = \Delta H_f^o(T_o) + \int_{T_o}^{T_{ad}} C_p(p) dT \dots\dots\dots(1.9)$$

เมื่อ $\Delta H_f^o(T_o)$ คือเอนทาลปีของการเกิดสารประกอบนิกเกิลไทเทเนียม ที่อุณหภูมิ T_o และ $C_p(p)$ คือค่าความจุความร้อนของผลิตภัณฑ์ สมการที่ 1.8 เกิดขึ้นเร็วมาก สมมติให้ปฏิกิริยาเป็น Pseudo-adiabatic ทำให้ $\Delta H^o = 0$

สมการที่ 1.9 กลายมาเป็น

ถ้า $T_{ad} < T_{mp}$;

$$- \Delta H_f^o(T_o) = \int_{T_o}^{T_{ad}} C_{ps}(p) dT \dots\dots\dots(1.10)$$

ถ้า T_m เป็นจุดหลอมเหลวของ NiTi ถ้าจุดหลอมเหลวของ NiTi เกิดขึ้นในระหว่างการเผาไหม้ สมการที่ได้คือ

ถ้า $T_{ad} = T_{mp}$;

$$- \Delta H_f^o(T_o) = \int_{T_o}^{T_m} C_{ps} dT + \nu \Delta H_m \quad (0 \leq \nu \leq 1) \dots\dots\dots(1.11)$$

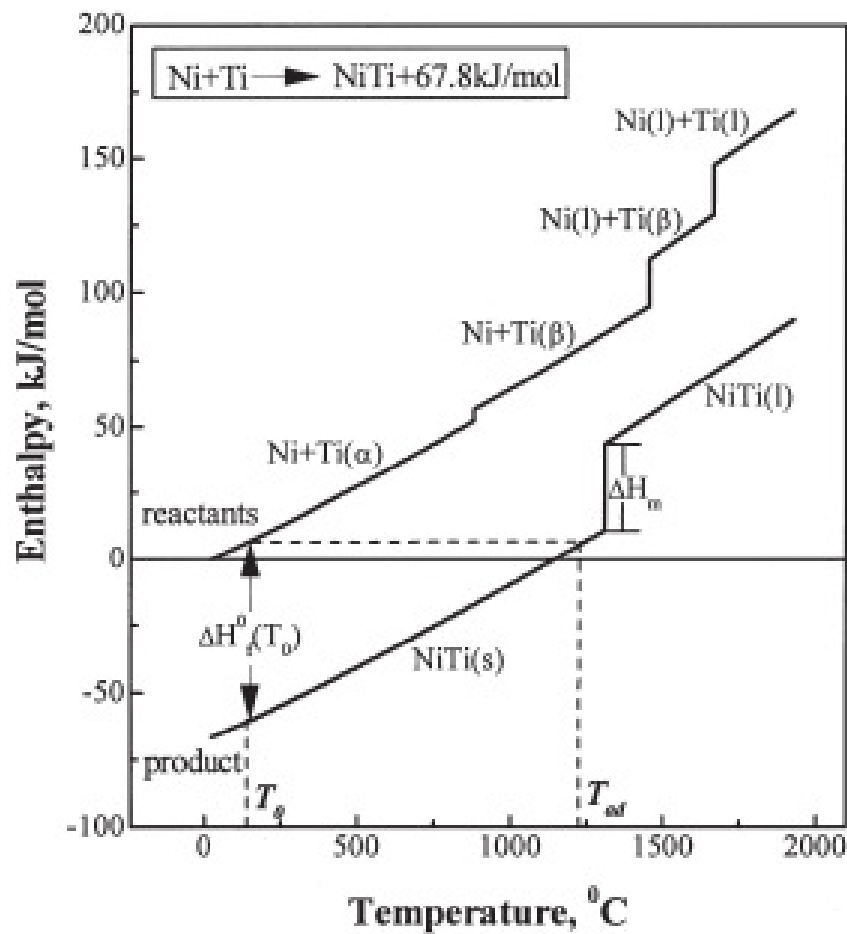
และถ้า $T_{ad} > T_{mp}$;

$$- \Delta H_f^o(T_o) = \int_{T_o}^{T_m} C_{ps}(p) dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_{pl}(p) dT \dots\dots\dots(1.12)$$

เมื่อ $C_{ps}(p)$ คือ ค่าความจุความร้อนของเฟสของแข็ง

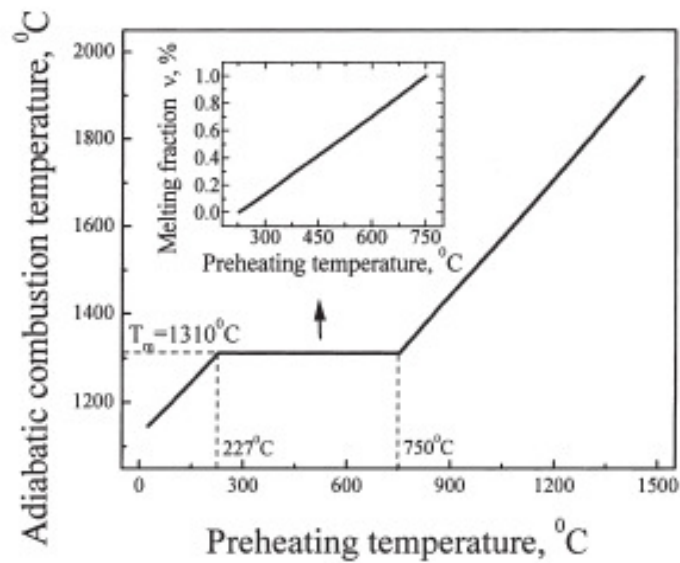
$C_{pl}(p)$ คือ ค่าความจุความร้อนของเฟสของเหลว

เมื่อรู้ค่าอุณหภูมิการอุ่นขึ้นงานที่แน่นอนสามารถคำนวณหาอุณหภูมิ T_{ad} จากสมการ 1.10 1.11 หรือ 1.12 ดังแสดงใน รูปที่ 1.10



รูปที่ 1.10 ไคอะแกรม เอนทาลปี-อุณหภูมิของระบบ Ni-Ti (Li et al., 2000)

จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 1.10 1.11 หรือ 1.12 แสดงในรูปที่ 1.11 จะพบว่า T_{ad} เพิ่มขึ้นเกือบจะเป็นเส้นตรงเมื่อเพิ่ม T_0 น้อยกว่า 277 °C ต่อมาเริ่มคงที่อยู่ระหว่าง 277°C-750°C สุดท้าย T_{ad} เพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อเพิ่ม T_0 ดังนั้นอุณหภูมิการอุ่นขึ้นงานอยู่ในช่วง 277°C-750°C แต่ว่าเมื่อ T_0 เพิ่มขึ้น สัดส่วนของการหลอมเหลวจะเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย การหลอมจะเกิดอย่างสมบูรณ์เมื่อ T_0 เท่ากับ 750°C งานวิจัยของ Li และคณะ (2000) พบว่าลักษณะโครงสร้างจุลภาคและอุณหภูมิการอุ่นมีความสัมพันธ์กัน อุณหภูมิการเผาไหม้สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอุ่นขึ้นงาน ถ้าเพิ่มอุณหภูมิการอุ่นถึง 450 °C จะทำให้ชิ้นงานหลอมเสียหาย



รูปที่ 1.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการอุ่นและอุณหภูมิการเผาไหม้

(Li et al., 2000)

นอกจากนี้การคำนวณหา $\Delta H_f^0(T_0)$ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\Delta H_f^0(T_0) = \Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^{T_0} \{C_p(NiTi) - [C_p(Ti) + C_p(Ni)]\} dT \dots\dots\dots(1.13)$$

เมื่อ $\Delta H_{f,298}^0$ คือ ความร้อนในการเกิดสารประกอบ NiTi ที่ 25 °C

$C_p(Ti)$ คือค่าความจุความร้อนของไทเทเนียม

$C_p(Ni)$ คือค่าความจุความร้อนของนิกเกิล

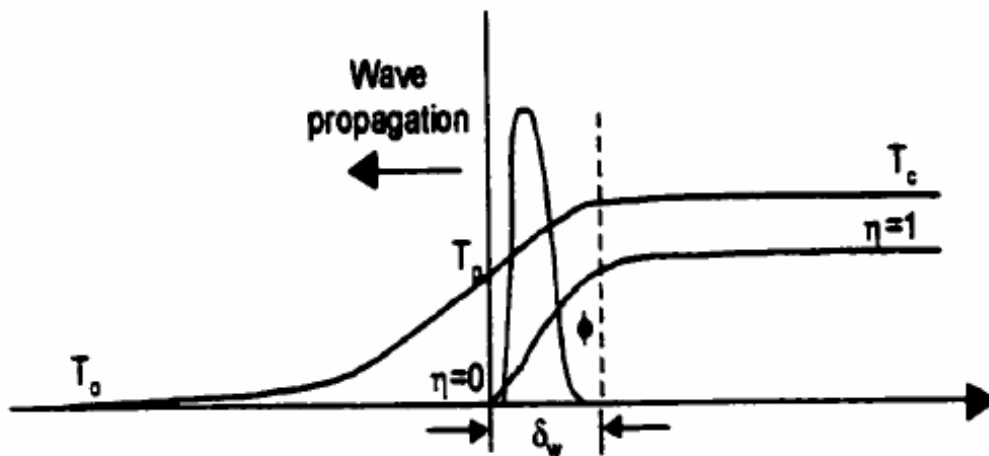
1.5.11 ทฤษฎีการเกิดคลื่นความร้อน (Combustion wave theory)

รูปแบบของคลื่นความร้อน ระบบที่สารตั้งต้นมีสถานะของแข็งแล้วเกิดปฏิกิริยากัน (Solid-solid reaction) สามารถแบ่งออกได้เป็นสองแบบ ตามลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาในบริเวณการเผาไหม้ (Combustion zone) แบบแรกปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ช่วงบริเวณการเผาไหม้ จะแคบ เพราะการผสมกระจายตัวดีและสม่ำเสมอ แบบที่สอง ระบบไม่มีความต่อเนื่อง การเกิดปฏิกิริยาในบริเวณการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ปฏิกิริยาเกิดต่อเนื่องหลังจากเกิดคลื่นความร้อนผ่านไป แล้ว ชิ้นงานในระบบนี้จะเกิดการแพร่ผ่านเท่านั้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาล่าช้า

1.5.11.1 ระบบที่มีความต่อเนื่อง (Homogeneous system)

ระบบที่มีความต่อเนื่องทำให้การเกิดปฏิกิริยาสมบูรณับริเวณการเผาไหม้จะแคบ สารตั้งต้นแน่น กระจายตัวดีสม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคเล็ก ในกรณีการแพร่ของมวลไม่ได้นำมาคิด สภาพการแพร่ของมวล (Mass diffusivity, D) ต่ำกว่าสภาพการแพร่ทางความร้อน (Thermal diffusivity) มากๆ ดังนั้นสมการการถ่ายโอนมวล (Mass transfer) จึงไม่มีความสำคัญ ปฏิกิริยาการเผาไหม้เกิดขึ้นภายใต้เงื่อนไขสภาวะอะเดียมาติก (Adiabatic) และสภาวะคงที่ (Steady stage) ทำให้เกิดคลื่นความร้อนด้วยอัตราคงที่

รูปที่ 1.12 แสดงคลื่นความร้อนเคลื่อนที่จากขวาไปซ้าย บริเวณส่วนหน้าของคลื่นเป็นบริเวณที่ความร้อนค่อยๆเพิ่มขึ้น สารตั้งต้นถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิเริ่มต้น T_0 ไปจนถึง T_p ซึ่งเป็นอุณหภูมิเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา ในบริเวณนี้ไม่มีความร้อนแผ่ออกมา (Rate of heat evolution, $\phi = 0$) และไม่มีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น (Degree of conversion, $\eta = 0$) บริเวณที่ T_p เพิ่มขึ้นสูงสุดจนกลายเป็นอุณหภูมิเผาไหม้ (Combustion temperature, T_c) จะเกิดที่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Reaction zone) ขึ้น โดยขนาด $\phi > 0$ และเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ (โดยที่ค่า η เพิ่มจาก 0 เป็น 1) บริเวณดังกล่าวนี้เกิดขึ้นในบริเวณค่อนข้างแคบ (δ_w)



รูปที่ 1.12 ระบบการเกิดคลื่นความร้อนที่มีความต่อเนื่อง (Merzhanov, 1974)

สมการสมดุลความร้อน

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + Q \rho \phi(T, \eta) - \frac{2\alpha}{r} (T - T_o) - \frac{2\varepsilon\sigma_o}{r} (T^4 - T_o^4) \dots \dots \dots (1.14)$$

เมื่อ C_p คือ ค่าความจุความร้อน ($J.g^{-1}.K^{-1}$)

ρ คือ ค่าความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ ($g.cm^{-3}$)

T คือ อุณหภูมิ (K)

t คือ เวลา (s)

k คือ ค่าการนำความร้อน ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)

x คือ พิกัดในแนวตั้ง (ไม่มีหน่วย)

Q คือ ค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา ($J.g^{-1}$)

ϕ คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา ($K.s^{-1}$)

α คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน ($W.cm^{-2}.K^{-1}$)

r คือ รัศมีของชิ้นงาน (cm)

ε คือ สัมประสิทธิ์การแผ่ความร้อน (K)

σ_o คือ ค่าคงที่ของ Stefan-Boltzman ($W.cm^{-2}.K^{-4}$)

สำหรับระบบที่มีความต่อเนื่อง ฟังก์ชันของ $\phi(T, \eta)$ แสดงได้ดังนี้ (Merzhanov, 1974)

$$\phi(T, \eta) = \frac{\partial \eta}{\partial t} = U \frac{\partial \eta}{\partial x} K_o \exp(-E/RT)(1-\eta)^n \dots \dots \dots (1.15)$$

เมื่อ η คือ ค่าอัตราของการเกิดปฏิกิริยา (K)

U คือ ความเร็วคลื่นความร้อน ($cm.s^{-1}$)

K_o คือ ค่าคงที่ Pre-exponential (s^{-1})

n คือ ลำดับของการเกิดปฏิกิริยา (ไม่มีหน่วย)

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)

E คือ พลังงานกระตุ้น ($J.mole^{-1}$)

โดยปกติแล้วค่าความร้อนที่เกิดการสูญเสียในระหว่างการทำปฏิกิริยาจะไม่นำมาคิด ทำให้สมการที่ 1.14 กลายมาเป็น

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \phi(T, \eta) \dots \dots \dots (1.16)$$

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{U^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + Q \rho K_o \exp(-E/RT)(1-\eta)^n \dots \dots \dots (1.17)$$

เมื่อจัดสมการที่ 1.15 จะได้สมการใหม่ดังนี้

$$U^2 = f(n) a \frac{C_p}{Q} \frac{RT_c^2}{E} K_o \exp(-E/RT_c) \dots \dots \dots (1.18)$$

เมื่อ $F(n)$ คือ ฟังก์ชันลำดับการเกิดปฏิกิริยา , n

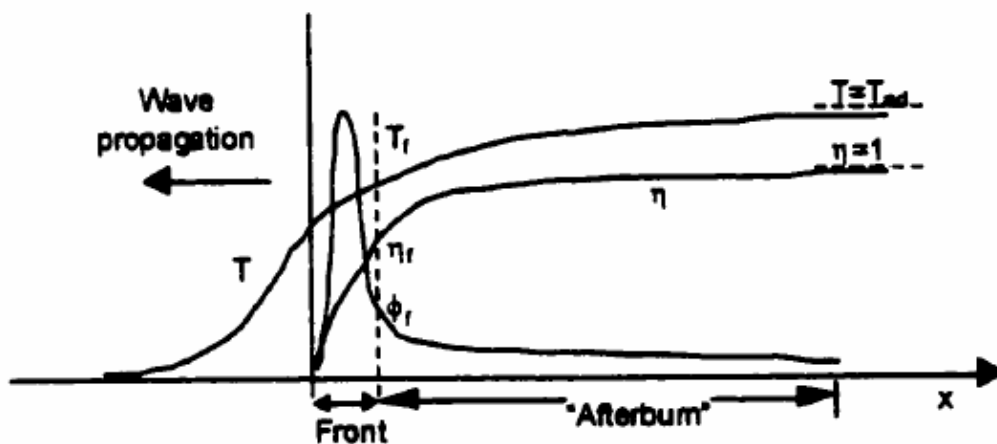
$$a \text{ คือ การแพร่ผ่านความร้อนของผลิตภัณฑ์ } a = \frac{k}{\rho C_p}$$

จากการทดลองพบว่าค่าของ T_c ที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อค่าความเร็วของคลื่นความร้อน (U) แตกต่างกันด้วย เช่น การเพิ่มอุณหภูมิการอุ่นขึ้นงานจะทำให้ค่า T_c เพิ่มขึ้น แล้วจะส่งผลให้ค่าความเร็วของคลื่นความร้อนสูงตามไปด้วย ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น และในทางกลับกันการลดอุณหภูมิการอุ่นขึ้นงานจะทำให้ค่า T_c ลดลง แล้วจะส่งผลให้ค่าความเร็วของคลื่นความร้อนลดลงตามไปด้วย ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยหรือไม่เกิดเลย

1.5.11.2 ระบบที่ไม่ต่อเนื่อง (Heterogeneous system)

สำหรับระบบที่ไม่ต่อเนื่อง สารตั้งต้นผสมกันไม่ดี การสัมผัสระหว่างอนุภาคต่ำ เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสารตั้งต้นจะเกิดการแพร่ในเฟสที่มีความเข้มข้นต่างกัน กระบวนการแพร่เกิดขึ้นช้ามาก ทำให้ปฏิกิริยาในบริเวณเผาไหม้ ไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลังจากคลื่นความร้อนผ่านไปแล้ว การปรับปรุงโครงสร้างคลื่นความร้อนแสดงในรูปที่ 1.13 นอกจากนี้ได้อธิบาย บริเวณที่ความร้อนค่อยๆเพิ่มขึ้นและบริเวณที่เกิดการทำปฏิกิริยาผ่านมาแล้ว (Heat-up และ Reaction zone) จากรูปที่ 1.13 จะมีบริเวณพิเศษที่เรียกว่า หลังการเผา (After-burn) หรือบริเวณที่เกิดการเผา (Burn-out-Zone) ภายในบริเวณนี้ ระดับของการเปลี่ยนแปลง (Degree of conversion) เพิ่มขึ้นจาก n_f

กลายเป็น 1 และอัตราการเกิดความร้อน (Rate of heat generate, ϕ) ระยะทางยืดออกมากกว่า 0 ในระบบระบบที่ไม่ต่อเนื่องความร้อนที่ได้ไม่ต่อเนื่อง ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาอาจไม่ได้เกิดมิติเดียว (One-dimension) ปัญหาของระบบที่ไม่ต่อเนื่อง คือเกิดปฏิกิริยาหลายมิติ (Multi-dimension) การนำความร้อนและการแพร่ของมวล จึงไม่มีความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรง การแก้ปัญหาทำได้ยากมาก แต่นักวิจัยก็มีความพยายามที่จะแก้ปัญหารูปแบบฟังก์ชัน $\phi(T, \eta)$ ของอัตราการเกิดความร้อนสำหรับระบบที่ไม่ต่อเนื่อง



รูปที่ 1.13 ระบบการเกิดคลื่นความร้อนที่ไม่มีความต่อเนื่อง (Merzhanov, 1974)

Zenin แก้สมการสัดส่วนการทำปฏิกิริยา (η) ภายใต้เงื่อนไขระบบที่ไม่ต่อเนื่องนี้ (Zenin et al., 1980) ต่อมาสมการทางด้านสมดุลความร้อน (Heat balance) ถูกนำมาใช้โดยไม่ต้องคิดการสูญเสียความร้อนภายใต้ขอบเขตเงื่อนไขดังนี้

$$\begin{aligned}
 x = -\alpha, \quad T = T_o, \quad \eta = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0 \\
 x = +\alpha, \quad T = T_c, \quad \eta = 1, \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0
 \end{aligned}$$

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ 1.16 เทียบกับ x จะได้ดังนี้

$$k \frac{\partial T}{\partial x} - C_p \rho U (T - T_o) + Q \rho U \eta = 0 \dots\dots\dots(1.19)$$

เมื่อ k คือ ค่าการนำความร้อน โดยที่ $k = \eta(k_2 - k_1) + k_1$

k_2 คือ ค่าการนำความร้อนของผลิตภัณฑ์

k_1 คือ ค่าการนำความร้อนของสารตั้งต้น

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 1.19 จะได้ดังนี้

$$\eta(x) = \frac{C_p \rho U (T - T_o) - k_1 \frac{\partial T}{\partial x}}{(k_2 - k_1) \frac{\partial T}{\partial x} + Q \rho U} \dots \dots \dots (1.20)$$

โดยการใช้สูตร : $\phi(T, \eta)$ สุดท้ายจะได้สมการค่าอัตราของการเกิดความร้อน (ϕ) ที่คำนวณโดย **Zenin และคณะ (1980)** ดังนี้

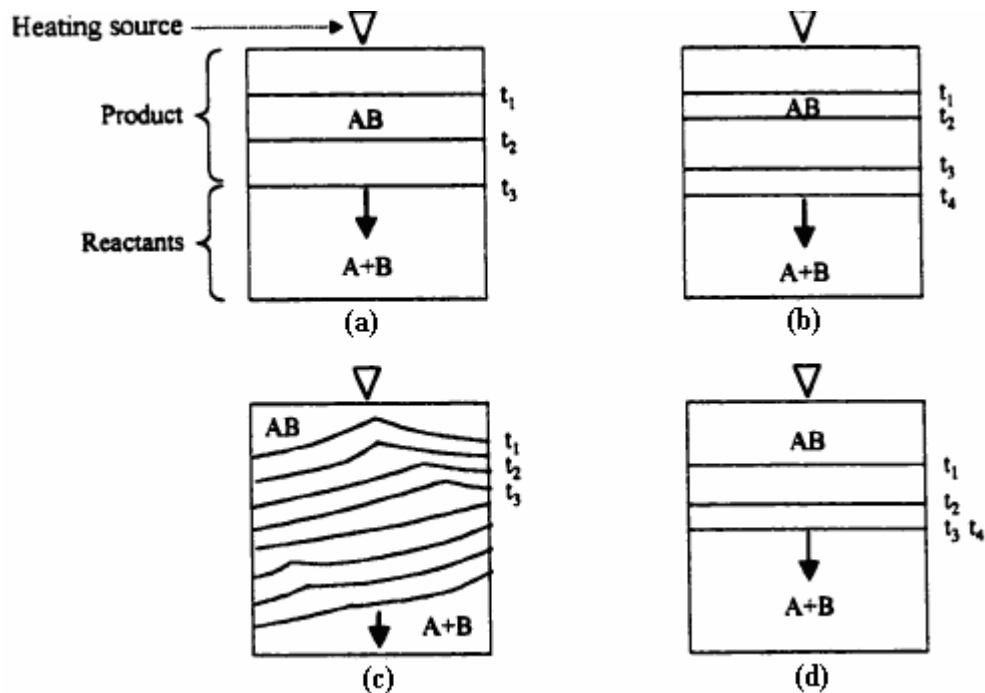
$$\phi(T, \eta) = CQ\eta^{-p} \exp(-mn) \exp(-E/RT) \dots \dots \dots (1.21)$$

เมื่อตัวแปร m และ p ขึ้นกับอัตราของการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามกฎดังนี้

- กฎของเส้นตรง, $m = p = 0$
- กฎของพาราโบลา, $m = 0, P = 1$
- กฎของลูกบาศก์, $m = 0, P = 2$
- กฎของเอกโปเนนเชียล, $m > 0, P = 0$

1.5.11.3 ความมีเสถียรภาพของคลื่นความร้อน (Stability of combustion wave)

การเกิดคลื่นความร้อนมีทั้งแบบเสถียร (Stable) และ ไม่เสถียร (Unstable) แบบเสถียรหรือการเผาไหม้ที่สภาวะคงที่ (Steady state combustion) คลื่นความร้อนที่เกิดขึ้นจะมีความเร็วสม่ำเสมอผ่านสารตั้งต้น ความเร็วของคลื่นที่เคลื่อนที่ไปข้างหน้าถูกควบคุมโดยความร้อนที่เกิดขึ้นและความร้อนที่สูญเสีย ส่วนแบบไม่เสถียรความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาดำหรืออัตราการสูญเสียความร้อนเพิ่มขึ้นเนื่องจากหลายปัจจัย เช่น ขนาดอนุภาคที่ใหญ่และการลดอุณหภูมิการอุ่นขึ้นงาน เป็นต้น ภายใต้สภาวะแบบไม่เสถียรคลื่นความร้อนที่เกิดขึ้นจะไม่สม่ำเสมอ เมื่อเวลาผ่านไปทำให้เกิดการแกว่ง (Oscillation), การหมุน (Spin), การเผาไหม้ซ้ำที่เดิม (Repeated combustion) และเกิดการไหม้ละลาย (Burn-out) ซึ่งแสดงในรูปที่ 1.14



รูปที่ 1.14 การเกิดคลื่นความร้อนลักษณะต่างๆ

- (a) แบบเสถียร (Stable)
- (b) เกิดการแกว่ง (Oscillation),
- (c) เกิดการหมุน (Spin)
- (d) เกิดการไหม้หลอมละลาย (Burn-out) (Munir, 1988)

1.5.12 ตัวแปรที่สำคัญของ SHS

ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยา SHS มีหลายตัวแปร เช่น สัดส่วนการผสมสารตั้งต้น (Stoichiometry) ความหนาแน่นเริ่มต้น ขนาดรูปร่างชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของสารตั้งต้น และสภาวะของการเผาไหม้ เป็นต้น ตัวแปรเหล่านี้ควบคุมทั้งการจุดระเบิดและการเผาไหม้ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ ความเร็วของคลื่นความร้อน จึงมีผลต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกล เพื่อให้ได้สภาวะที่ดีที่สุด จำเป็นต้องเข้าใจพื้นฐานของกลไกการเกิดปฏิกิริยาและอิทธิพลของตัวแปรต่างๆเหล่านี้ก่อน ซึ่งสรุปอย่างคร่าวๆดังนี้

1.5.12.1 สัดส่วนการผสมสารตั้งต้น (Stoichiometric ratio)

ถ้าสัดส่วนการผสมไม่ดี ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าไม่รุนแรง อุณหภูมิของการเผาไหม้ต่ำ สารมลทินไม่ระเหยออกไปทำให้ชิ้นงานที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ

1.5.12.2 ความหนาแน่นเริ่มต้น (Green density)

การเพิ่มความหนาแน่นเริ่มต้น โดยทั่วไปแล้วเป็นการเพิ่มปริมาณของวัสดุที่ทำปฏิกิริยากันและเป็นการเพิ่มอุณหภูมิการเผาไหม้ด้วย ในกรณีของ นิกเกิล-ไทเทเนียม ซึ่งเป็นระบบที่สารตั้งต้นมีสถานะของแข็งแล้วเกิดปฏิกิริยากัน ผลของการเพิ่มความหนาแน่นเริ่มต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้มาจากความสมดุลระหว่างการสัมผัสกันของอนุภาคที่เพียงพอ ช่วยให้การสูญเสียความร้อนของปฏิกิริยาไม่สูงเกินไป ส่งผลให้เพิ่มการนำความร้อน ที่ความหนาแน่นเริ่มต้นต่ำ ความร้อนที่เกิดขึ้นไม่สามารถผ่านเข้าไปในบริเวณก่อนที่จะเกิดการเผาไหม้ได้ทำให้การเผาไหม้ไม่เสถียรหรือไม่เกิดปฏิกิริยา ส่วนที่ความหนาแน่นเริ่มต้นสูงการเปลี่ยนแปลงความร้อนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์และการเผาไหม้ไม่เสถียรจากการทดลองของ **Yeh and Sung (2004)** พบว่าการเพิ่มความหนาแน่นเริ่มต้นให้กับชิ้นงานจะทำให้เกิดการเผาไหม้สองขั้นตอนในเวลาต่อเนื่องกัน คือขั้นตอนของการเกิดคลื่นความร้อนวิ่งผ่านไปและต่อมาเกิดการเผาไหม้ทันทีทั่วชิ้นงาน ชิ้นงานที่ได้มีความหนาแน่นสูง เฟสหลักคือนิกเกิลไทเทเนียม และมีเฟสรองแต่มีปริมาณน้อยคือ NiTi_2 และ Ni_3Ti นอกจากนี้การเพิ่มความหนาแน่นเริ่มต้นยังช่วยลดปริมาณนิกเกิลที่ไม่ทำปฏิกิริยาคด้วย

1.5.12.3 ขนาดและรูปร่างชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ (Sample dimension and shape before synthesis)

ความร้อนที่เกิดการสูญเสียในระหว่างการสังเคราะห์มีผลต่ออุณหภูมิการเผาไหม้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาและความเสถียร ตัวแปรที่มีผลสำคัญคือ ขนาดรูปร่างชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ เพราะว่าผลของขนาดชิ้นงานมีผลต่อการสูญเสียความร้อน จากรายงานพบว่าอัตราการเผาไหม้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มขนาดของตัวอย่าง และจะคงที่หลังจากที่ขนาดเพิ่มขึ้นจนถึงค่าค่าหนึ่ง (Threshold value)

1.5.12.4 ขนาด รูปร่างและการกระจายตัวของสารตั้งต้น

อนุภาคที่มีขนาดเล็กมีความจำเป็นต่อระบบที่เกิดปฏิกิริยาจากการเผาไหม้มาก ขนาดอนุภาคที่ลดลงทำให้อุณหภูมิการเผาไหม้เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคที่เล็กมากๆจะช่วยเพิ่มปริมาณวัสดุที่ทำปฏิกิริยา

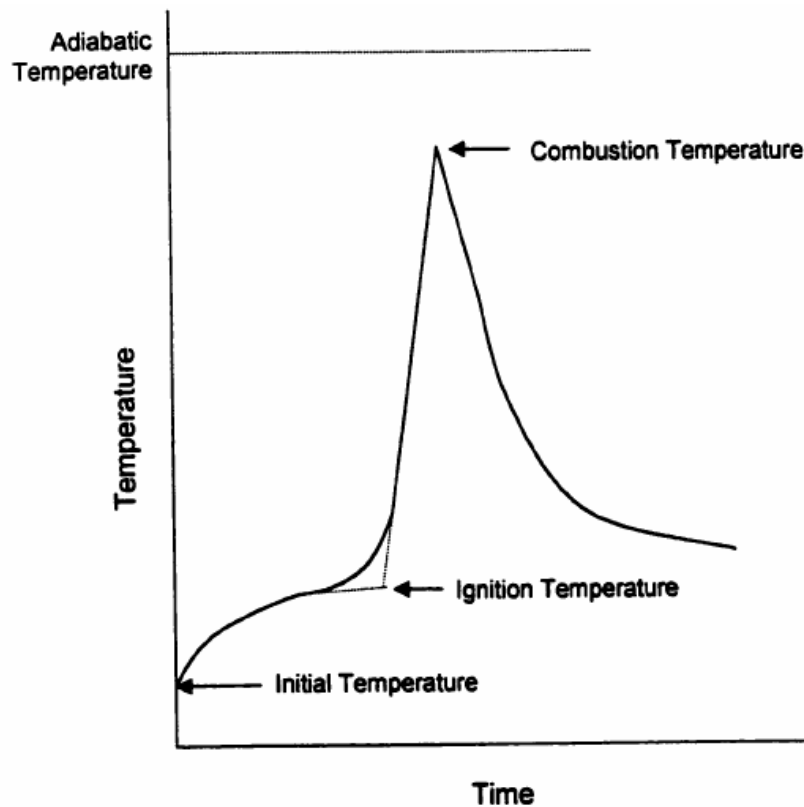
1.5.12.5 อัตราการให้ความร้อนและอัตราการเย็นตัว (Heating and cooling rate)

ผลของอัตราความร้อนต่อปฏิกิริยา SHS จะพิจารณาจากจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาที่อัตราความร้อนต่างๆ จะต้องเพิ่มอัตราความร้อนให้สูงถึงระดับหนึ่งถึงจะทำให้เกิดการแพร่ระหว่างอนุภาคก่อนที่จะเริ่มเกิดปฏิกิริยา SHS การเกิดการแพร่ระหว่างกันจะทำให้เกิดเฟสคั่นกลาง (Intermediate phase) ขึ้น จะส่งผลต่อปฏิกิริยาโดยรวม เมื่ออัตราความร้อนเพิ่มขึ้น เวลาของการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง ทำให้เกิดเฟสคั่นกลางขึ้นไม่ทัน แต่อย่างไรก็ตาม อัตราความร้อนที่สูงเกินไปจะทำให้การเปลี่ยนแปลงความร้อนสูง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความไม่ต่อเนื่องของโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัว จากงานวิจัยของ **Yi and Moore (1992)** ที่ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของ NiTi ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SHS พบว่าโครงสร้างหลักประกอบไปด้วยเฟส NiTi และ NiTi₂ ลักษณะของเฟส NiTi₂ ที่เกิดจากการเย็นตัวต่ำมีลักษณะคล้ายกิ่งไม้ขนาดหยาบ (Coarse dendritic) ในขณะที่เฟส NiTi₂ ที่ได้จากการเย็นตัวเร็วจะมีความละเอียดมากขึ้น

1.5.12.6 อุณหภูมิการจุดระเบิดและอุณหภูมิการเผาไหม้

รูปที่ 1.15 แสดงรูปแบบของอุณหภูมิที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา SHS อุณหภูมิจุดระเบิด คืออุณหภูมิที่ปฏิกิริยาเริ่มจุดระเบิด ขณะที่ T_{ad} คืออุณหภูมิที่ปฏิกิริยาเริ่มขยายตัวเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเกิดการจุดระเบิดอุณหภูมิตัวอย่างเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็นอุณหภูมิการเผาไหม้ T_c ซึ่งต่ำกว่า T_{ad} เนื่องจากเกิดการสูญเสียความร้อนในระหว่างเกิดปฏิกิริยาแก่สิ่งแวดล้อม

อุณหภูมิการเผาไหม้มีผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา ลำดับของปฏิกิริยาและรวมถึงเฟสคั่นกลางในระหว่างกระบวนการ SHS จากการวิจัยพบว่าที่อุณหภูมิการเผาไหม้อยู่ระหว่างอุณหภูมิการหลอมเหลวของสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะคงรูปและเกิดรูพรุนขนาดเล็กภายในเนื้อ เช่น TiC และ SiC ถ้าอุณหภูมิการเผาไหม้มากกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลว ทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะเกิดเฟสของเหลวและเกิดการบิดตัวของชิ้นงาน เช่น NiTi และ ZrNi นอกจากนี้อุณหภูมิการเผาไหม้ที่สูง จะทำให้เพิ่มอัตราของการเกิดปฏิกิริยาเพราะอัตราจลนศาสตร์ (Kinetic rate) ของปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 1.15 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเมื่อเกิดปฏิกิริยา SHS (Henshaw, 1983)

อุณหภูมิการเผาไหม้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการจุดระเบิดและอุณหภูมิเริ่มต้น ถ้าอุณหภูมิทั้งสองนี้แตกต่างกันมากจะทำให้อุณหภูมิการเผาไหม้ต่ำ โดยทั่วไปการจุดระเบิดจะเกิดเมื่ออัตราการความร้อนมาจากแหล่งความร้อนภายนอก (ขดลวดทั้งสแตน) เท่ากับอัตราการความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นการจุดระเบิดไม่ได้ขึ้นกับลักษณะสัดส่วนการผสมทางเคมีอย่างเดียวแต่ขึ้นกับ พลังงานจากภายนอกด้วย

อุณหภูมิการจุดระเบิดคืออุณหภูมิที่เราควบคุมผ่านการอุ่นชิ้นงาน คือการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง ดังนั้นอุณหภูมิการจุดระเบิดมีผลไม่เฉพาะความเร็วของคลื่นความร้อนเท่านั้น ยังมีผลต่อความมีเสถียรภาพของปฏิกิริยาด้วย ทั้งอุณหภูมิการเผาไหม้ และความเร็วของคลื่นความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการจุดระเบิดเพิ่มขึ้น การลดอุณหภูมิการจุดระเบิดจะทำให้เกิดความไม่เสถียรภาพของการเผาไหม้ หรือต้องใช้เวลาเพิ่มขึ้นเพื่อที่จะทำให้เกิดความมีเสถียรภาพของการเผาไหม้