



รายงานฉบับสมบูรณ์

การเตรียมสารประกอบเชิงโลหะฐานทังสเตนโดยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วย
ตัวเองที่อุณหภูมิสูง

Preparation of Tungsten based Intermetallic Alloys via Self Propagating
High-Temperature Synthesis Reaction

ผู้วิจัย

รศ.ดร.สุธรรม นียมวาส

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ประจำปีงบประมาณ 2555-2556..รหัสโครงการ ENG550115S

รายงานฉบับสมบูรณ์

การเตรียมสารประกอบเชิงโลหะฐานทังสเทนโดยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วย
ตัวเองที่อุณหภูมิสูง

Preparation of Tungsten based Intermetallic Alloys *via* Self Propagating
High-Temperature Synthesis Reaction

ผู้วิจัย

รศ.ดร.สุธรรม นียมवास

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

วันเริ่มต้นโครงการ 1 เมษายน 2555

วันสิ้นสุดโครงการ 31 มีนาคม 2557

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้จะไม่สำเร็จลงได้ ถ้าหากคณะผู้วิจัยไม่ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย จากเงินรายได้ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ คณะผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ คณะผู้บริหาร มหาวิทยาลัย ในการอนุมัติทุนวิจัยนี้

คณะผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับความเอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมืออุปกรณ์ ที่จำเป็นต้องใช้ในการวิจัยจากภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล และภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ มา ณ ที่นี้ด้วย

ปีงบประมาณที่ได้รับทุน

ปีงบประมาณ 2555-2556

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน WSi_2 และ W_2B ถูกสังเคราะห์ได้เป็นผลสำเร็จโดยอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิจากสารผสมตั้งต้นอะลูมิเนียมไนเทอร์มิก ทฤษฎีพลังงานกิบส์ที่ต่ำที่สุดถูกนำมาใช้สำหรับคำนวณสมดุลขององค์ประกอบของปฏิกิริยา วิธีการแยกเฟสในแบบต่างๆ สำหรับผลิตวัสดุทั้งสองชนิดนี้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ สำหรับการตรวจสอบลักษณะเฉพาะและสมบัติของวัสดุจะประกอบไปด้วยการพิจารณาเกี่ยวกับการแยกเฟส องค์ประกอบของเฟสและการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และความแข็งจุลภาค จากผลการทดลองเผยให้เห็นว่าระบบสารตั้งต้นที่ดีที่สุดสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 และ W_2B คือ ระบบ $WO_3/Si/Al$ และ $WO_3/B_2O_3/Al$ ตามลำดับ จากการวิจัยได้เสนอว่า การแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับตะกั่วออกไซด์จะขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้ รวมไปถึงความหนืดและระยะเวลาในการเป็นของเหลว ซึ่งพบว่าการใช้เข้าทรายเป็นวิธีการที่ดีที่สุดสำหรับตรึงตะกั่วออกไซด์จากของเหลว เพราะว่าเข้าทรายมีพื้นที่ผิวสูงและมีความเข้ากันได้ดีระหว่างสารละลายของแข็ง การเติมสารเพิ่มอุณหภูมิ CaO_2-Al สามารถยืดระยะเวลาในการเป็นของเหลว ซึ่งจะไปเพิ่มอัตราการแยกเฟสอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ ผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะที่มีความบริสุทธิ์ มีความหนาแน่นและความแข็งที่ดี สามารถเตรียมได้โดยการเติมแก๊สเฉื่อยในปริมาณที่เหมาะสม ผลิตภัณฑ์สองเฟสสุดท้ายของสารประกอบเชิงโลหะ $WSi_2-W_5Si_3$ ที่มีความหนาแน่นเท่ากับ 7.68 g/cm^3 ถูกเตรียมภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.3 MPa และเติมด้วยสารเพิ่มอุณหภูมิ CaO_2-Al ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ผลิตภัณฑ์สองเฟสสุดท้ายของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B-W ที่มีความหนาแน่นเท่ากับ 11.12 g/cm^3 ถูกเตรียมภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.5 MPa และเติมด้วยสารเพิ่มอุณหภูมิ CaO_2-Al ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ความแข็งจุลภาคของสารประกอบเชิงโลหะทั้งสองที่เตรียมได้มีค่าเท่ากับ 9.71 และ 10.05 GPa ตามลำดับ สารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่มีปริมาณของ W_2B สูง รวมถึงความหนาแน่น (13.53 g/cm^3) และความแข็ง (10.71 GPa) สูง สามารถเตรียมได้โดยการเติม B_2O_3 ที่เกินมาในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก สารประกอบเชิงโลหะดังกล่าวมีศักยภาพสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับการเคลือบผิววัสดุกึ่งตัวนำและวัสดุสำหรับด้านทานต่อการสึกหรอ เป็นต้น

Abstract

Tungsten based intermetallic compounds, WSi_2 and W_2B , were successfully synthesized using self propagating high-temperature synthesis (SHS) reaction from an aluminothermic mixture precursors. The standard Gibbs energy minimization route was used to calculate the equilibrium composition of the reacting species. Variety techniques of phase separation to produce these materials were applied. The materials characteristics and properties included phase separation, phase composition and microstructure analysis, density and microhardness test. The results indicated that the best stoichiometric precursor systems for producing WSi_2 and W_2B intermetallic compound are $\text{WO}_3/\text{Si}/\text{Al}$ and $\text{WO}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$. It is proposed that the phase separation between intermetallic and oxide slag depended on the separation technique, the viscosity and melting time. It is found that the use of sand mold is the best technique for trapped oxide slag from melt because high surface area and good solid-solution compatibility. The addition of CaO_2 -Al heat generator can be extended long duration of melts facilitated completed phase separation. In addition, pure, dense and good hardness of intermetallic products can be prepared by application of suitable inert gas pressure. The final binary WSi_2 - W_5Si_3 intermetallic compound product with 7.68 g/cm^3 in density was prepared under the application of a 0.3 MPa Ar gas pressure and 5%wt. CaO_2 -Al heat generator content while, the final binary W_2B -W intermetallic compound product with 11.12 g/cm^3 in density was prepared under the application of a 0.5 MPa Ar gas pressure and 5%wt. CaO_2 -Al heat generator content. The respective Vickers microhardness values for these intermetallic compounds were 9.71 and 10.05 GPa. The dominant phase with high content of W_2B , high density (13.53 g/cm^3) and hardness value (10.71 GPa) could be achieved by adding 1%wt. of exceed B_2O_3 . Synthesized intermetallic compound materials can find their potential application as semiconductor and wear resistance coating, etc.

สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

กิตติกรรมประกาศ	iii
บทคัดย่อ	iv
Abstract	v
บทนำ	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
การตรวจสอบเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
ขอบเขตของการวิจัย	34
ระเบียบวิธีวิจัย	35
วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ทำการวิจัย	35
หัวข้อศึกษาและวิธีการทดลอง	38
ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	
ผลการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์	55
ผลการศึกษาการสังเคราะห์เบื้องต้นสำหรับสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน	61
ผลการศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันสำหรับการสังเคราะห์	
สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2	65
ผลการศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการลดการสูญเสียความร้อนระหว่างการ	
เกิดปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์สารประกอบ	
เชิงโลหะ	66
ผลการศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการตรึงตะกั่วออกไซด์สำหรับการแยกเฟส	
ออกจากผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ	74
ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของ B_2O_3 ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของ	
สารประกอบเชิงโลหะ W_2B	106
ผลการศึกษาแนวทางการเตรียมวัสดุเป้า WSi_2 สำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบ	
ผิวด้วยเทคนิคสเปตเตอร์ริง	111
ผลการศึกษาการเคลือบผิวด้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B	112
สรุปผล	114
การเผยแพร่ผลงานวิจัย	115
บรรณานุกรม	116

บทนำ

วัสดุเซรามิกที่ไม่ใช่ออกไซด์ (Non-oxide ceramic) หรือสารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds) จัดว่าเป็นวัสดุที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง ไม่ว่าจะในด้านอุตสาหกรรมเครื่องอุปโภคบริโภค อุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมปิโตรเคมี หรือแม้กระทั่งทางทหาร และด้านการแพทย์ การสังเคราะห์และการผลิตวัสดุที่กล่าวมาข้างต้น ส่วนใหญ่จำเป็นต้องอาศัยพลังงานหรือความร้อนที่สูง รวมถึงระยะเวลาในการผลิตค่อนข้างนานเนื่องจากวัสดุจำพวกนี้เป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงมาก หรือก็คือมีจุดหลอมเหลวสูง (Melting point) ยกตัวอย่างเช่น กระบวนการทางโลหกรรมวัสดุผง (Powder metallurgy) โดยอาศัยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

ในปัจจุบัน การประหยัดพลังงานกลายเป็นเรื่องที่สำคัญมากที่ต้องตระหนักถึง ทางคณะผู้ทำวิทยานิพนธ์จึงมีแนวความคิดที่จะผลิตวัสดุโดยอาศัยวิธีการใหม่ที่จะสามารถลดอัตราการใช้พลังงานลง โดยเสนอวิธีการที่อาศัยปฏิกิริยาการคายความร้อนในระดับสูง (Exothermic reaction) “ปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง” หรือ “Self propagating high-temperature synthesis (SHS)” ซึ่งวิธีดังกล่าวสามารถลดการใช้พลังงาน ความร้อน และลดเวลาในการสังเคราะห์เมื่อเทียบกับวิธีการดั้งเดิมลงได้มาก ในส่วนของสารตั้งต้น วิธีการนี้สามารถสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นชนิดโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ในการสังเคราะห์ ซึ่งมีราคาถูกกว่าแทนสารตั้งต้นที่เป็นโลหะบริสุทธิ์ (ราคาล่าสุดจากบริษัท Sigma-Aldrich, ปี 2010) นอกจากนี้วิธีการปฏิกิริยาก้าวหน้าที่อุณหภูมิสูง ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้สังเคราะห์ หรือผลิตวัสดุประเภทอื่นๆ ได้ เช่น การผลิตวัสดุทนไฟ (Refractory) และโลหะผสม (Alloys) ที่ต้องใช้วิธีการหล่อแบบ (Casting) ที่ต้องมีขั้นตอนการใช้ความร้อนสูงในการหลอมแท่งโลหะ (Ingot) เป็นเวลานาน แล้วจึงเทหรือหล่อ

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น จึงเป็นที่มาของการพัฒนาวิธีการผลิตสารประกอบเชิงโลหะ หรือโลหะผสม โดยการอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าที่อุณหภูมิสูงจากสารตั้งต้นชนิดโลหะออกไซด์ และในขณะเดียวกันก็มีการหล่อเกิดขึ้นควบคู่ไปพร้อมๆ กัน ซึ่งเป็นลดการใช้พลังงาน ความร้อน เวลา การสังเคราะห์ และเป็นการรวมกระบวนการภายหลังการสังเคราะห์ เช่น การขึ้นรูป (Forming) ให้กลายเป็นขั้นตอนเดียวกับกระบวนการสังเคราะห์ หรือที่เรียกว่า “*In-situ synthesis*” ซึ่งถ้าหากสามารถผลิตขึ้นส่วนจากสารประกอบเชิงโลหะใช้เองได้ จะเป็นการทดแทนหรือลดอัตราการใช้วัสดุจากต่างประเทศ และมีส่วนช่วยลดต้นทุนในการผลิตขึ้นส่วน และอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในอุตสาหกรรม นอกจากนี้อาจสามารถทำให้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีเกี่ยวกับการสังเคราะห์และผลิตวัสดุชนิดใหม่ๆ ที่มีคุณภาพเพื่อใช้ภายในประเทศได้

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนจากสารตั้งต้นที่เป็นโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาการกักน้ำด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง
2. ประยุกต์กระบวนการผลิตสารประกอบเชิงโลหะ โดยการรวมปฏิกิริยาการกักน้ำด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงกับวิธีการหล่อโลหะและโลหะผสมเข้าด้วยกัน
3. นำผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับงานหล่อ เช่น เป็นเฟสกระจายเสริมแรง (Reinforce dispersion strength phase) หรือนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในงานวิศวกรรมผิว (Surface engineering) เช่น ใช้เป็นเป้า (Target) ในกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering)

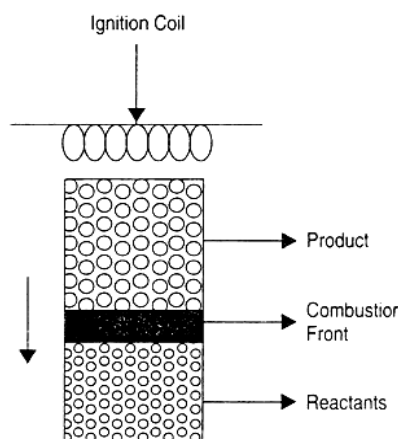
การตรวจสอบเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่อเป็นแนวทางในการสังเคราะห์ จะแบ่งการศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน (WSi_2 และ WB หรือ WB_2) ออกเป็นการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาคายความร้อนระหว่างของแข็ง (Solid-solid reaction) การสังเคราะห์โดยอาศัยปฏิกิริยาคายความร้อนควบคู่กับการหล่อ (SHS-casting) รวมถึงการประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะที่เกี่ยวกับการเคลือบผิวแข็ง

การสังเคราะห์โดยการเผาไหม้ (Combustion synthesis)

การสังเคราะห์โดยการเผาไหม้ (Combustion synthesis: CS) เป็นการอาศัยปฏิกิริยาการคายความร้อน (Exothermic reaction) ระหว่างธาตุ (Element) หรือสารประกอบ (Compound) ที่ใช้สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compound) ซึ่งถูกเสนอขึ้นครั้งแรกโดยศาสตราจารย์ Merzhanov นักเคมีเชิงฟิสิกส์และคณะจากสหภาพโซเวียต

ปฏิกิริยาการเผาไหม้เริ่มจากด้านหนึ่งของชิ้นงานที่อัดแน่น (Compact) ไปยังอีกด้านหนึ่งเมื่อแนวของปฏิกิริยา (Combustion front) เคลื่อนผ่านสารตั้งต้น และสารตั้งต้นนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในแบบจำลองการดำเนินไปของปฏิกิริยาในรูปที่ 1 (Radhakrishnan et al., 1997)



รูปที่ 1 แบบจำลองการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการการเผาไหม้ (Radhakrishnan et al., 1997)

การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาการเผาไหม้ มีข้อดี อาทิเช่น เตาปฏิกรณ์ (Reactor) ที่ใช้ทำปฏิกิริยาถูกสร้างโดยไม่ซับซ้อน ใช้พลังงานต่ำมาก มีความเป็นไปได้ที่จะอาศัยการสังเคราะห์ให้ได้สารผลิตภัณฑ์ร่วมกับการทำให้แน่นตัว ได้โครงสร้างจุลภาคและสมบัติตามต้องการ และมีความ

บริสุทธิ์สูงเมื่อเปรียบเทียบกับสารสังเคราะห์เฟสกึ่งเสถียร (Metastable) ด้วยกัน (Radhakrishnan et al., 1997)

ปฏิกิริยาการเผาไหม้มีอยู่สองลักษณะด้วยกัน คือ ปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (Self propagating high-temperature synthesis) หรือปฏิกิริยา SHS และการระเบิดทางความร้อน (Thermal explosion) สำหรับปฏิกิริยา SHS เกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาเริ่มจากจุดใดจุดหนึ่งในชิ้นงานอัดแน่นและก้าวหน้า (Propagate) ด้วยคลื่นหรือแนวของความร้อน (Wave front) ไปตลอดทั้งชิ้นงานโดยการอาศัยพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ในการวิเคราะห์ว่าการก้าวหน้าจะเกิดขึ้นได้หรือไม่ ในขณะที่การระเบิดทางความร้อน ชิ้นงานจะถูกให้ความร้อนภายในเตาเผาจนกระทั่งการเผาไหม้เกิดขึ้นอย่างทันทีทันใดพร้อมกันทั้งชิ้นงาน ปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้คือ ความหนาแน่น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานกรีน (Green compact) ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น บรรยากาศของระบบ ปริมาณของสารตัวเติม (Diluent) และสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometric ratio) ของสารตั้งต้น โดยทั่วไป เมื่อขนาดอนุภาคและความหนาแน่นของชิ้นงานเพิ่มขึ้นและขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานกรีนลดลง ส่งผลให้ความเร็วและอุณหภูมิของการเผาไหม้ลดต่ำลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ (Radhakrishnan et al., 1997)

ปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (SHS reaction)

ปฏิกิริยา SHS เป็นกระบวนการที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิกชั้นสูงทางด้านวิศวกรรม อาทิเช่น วัสดุทนไฟ (Refractory) วัสดุผสมเนื้อพื้นเซรามิก (Ceramic matrix composites) และสารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds) เนื่องจากมีข้อดีทางการประหยัดพลังงานและต้นทุนการผลิตต่ำกว่ากระบวนการผลิตวัสดุด้วยวิธีการดั้งเดิม และในขณะเดียวกันก็ยังสามารถผลิตวัสดุที่มีสมบัติใหม่ๆ ได้ (Varma and Mukasyan, 2004)

เนื่องจากปฏิกิริยา SHS เป็นปฏิกิริยาที่อาศัยการคายความร้อน (Exothermic reaction) สูง ทำให้มีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) สูง จนสามารถสร้างความร้อนจากปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ในปริมาณที่สูงด้วย เมื่อปฏิกิริยาได้ถูกเริ่มต้นขึ้นโดยการป้อนพลังงานจากภายนอกอย่างรวดเร็ว ความร้อนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากปฏิกิริยามีเพียงพอที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องได้ด้วยตัวเอง ตัวทำปฏิกิริยาจึงถูกทำให้ร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว (10^3 - 10^6 K/s) ไปสู่อุณหภูมิที่สูงมาก (2027 - 3227°C) โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในเวลาเป็นวินาทีซึ่งอยู่ในสถานะเสมือนของปฏิกิริยาเอเดียเบติก (Pseudo-adiabatic) นั่นคือ พลังงานที่ปลดปล่อยออกจากปฏิกิริยาคายความร้อนถูกใช้ไปกับการทำความร้อนให้กับตัวอย่างโดยไม่มีการสูญเสียสู่สิ่งแวดล้อม จากการวิจัยและการทดลองพบว่า อุณหภูมิเอเดียเบติก (Adiabatic temperature, T_{ad}) คืออุณหภูมิที่ได้จากการวัดค่าความร้อนของปฏิกิริยาคายความร้อนและเป็นตัว

กำหนดค่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบการเผาไหม้นั้น ๆ ซึ่งทำให้ทราบได้ว่า หาก T_{ad} มีค่าน้อยกว่า 1200°C จะไม่เกิดการเผาไหม้ และถ้า T_{ad} มีค่ามากกว่า 1800°C จะเกิดการเผาไหม้โดยการแผ่ด้วยตัวเอง ส่วนอุณหภูมิที่อยู่ระหว่าง $1200\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ คลื่นของการเผาไหม้ (Combustion front) ไม่สามารถแผ่ออกไป จึงต้องให้ความร้อนแก่ชิ้นงานก่อน (Preheat) การทำปฏิกิริยา (Moore and Feng, 1995 และ Niyomwas, 2009)

ปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นของของแข็ง A และ B ที่เกิดขึ้น สามารถประมาณได้จากปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ในรูปแบบดังสมการที่ 1 (Baras, 2008)



โดยที่ Q คือ ความร้อนจากปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction) ที่เกิดขึ้นขณะเกิดปฏิกิริยา SHS ที่มีสารประกอบชนิดออกไซด์เข้ามาเกี่ยวข้อง มีรูปแบบของความสัมพันธ์ดังแสดงในสมการที่ 2 (Wang et al., 1993)



โดยที่

M คือ โลหะหรือโลหะผสม

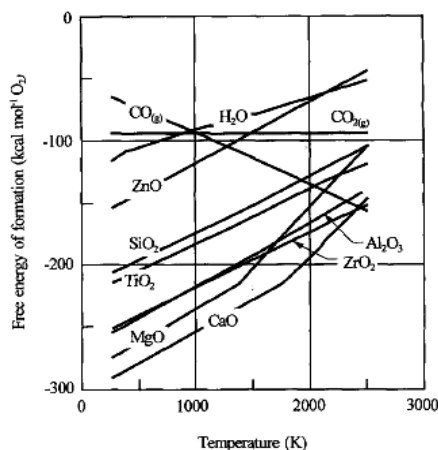
A คือ โลหะหรืออโลหะ

MO และ AO คือ ออกไซด์

ΔH คือ ความร้อนที่ถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยา

ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิด (Gibbs energy of formation) จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ สำหรับกลุ่มของโลหะลดรูป (Reducing metals) (Al Mg Ca Zr Zn Ti C และ H_2) ดังแสดงในรูปที่ 2 ทุก ๆ สารตั้งต้นของโลหะจะให้ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิดออกไซด์เป็นลบในทุก ๆ ช่วงของอุณหภูมิ โลหะจะทำหน้าที่เป็นสารลดรูปได้ดีกว่าโลหะและมีแนวโน้มความสามารถในการลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น Ca และ Mg จะให้ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิดออกไซด์สูงที่อุณหภูมิต่ำและมีอุณหภูมิจุดเดือด (Boiling) และการระเหย (Volatile) ที่ความดัน 1 atm เท่ากับ 1090°C และ 1484°C ตามลำดับ สำหรับ Al และ Zr จัดได้ว่าเป็นสารลดรูปที่ได้รับ

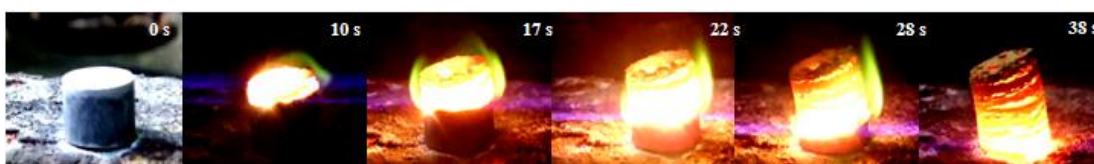
ความนิยม แต่ Al จะได้รับความนิยมมากกว่าเพราะหาง่ายและราคาไม่สูงมากนัก (Wang et al., 1993)



รูปที่ 2 พลังงานกิบส์ของการก่อเกิดสำหรับออกไซด์ (Wang et al., 1993)

ปฏิกิริยา SHS สามารถแบ่งออกเป็นขั้นตอนหลักๆ ได้ 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 3 ได้แก่

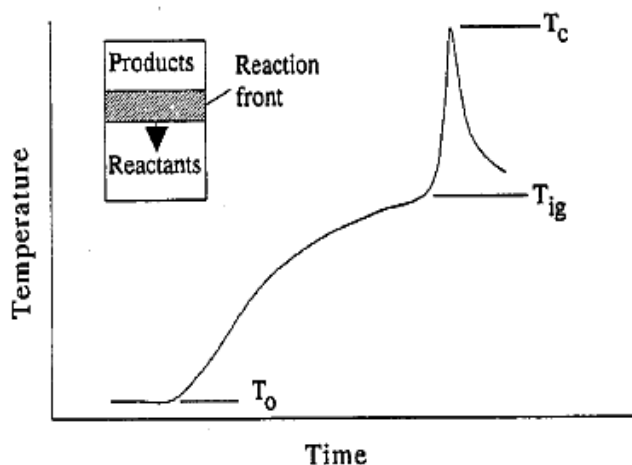
- การให้ความร้อนแก่ชิ้นงาน ณ ปลายด้านใดด้านหนึ่ง
- การเกิดปฏิกิริยา และก้าวหน้าด้วยตัวเอง (Propagated)
- การผ่อนคลาย (Relaxation) หรือการเย็นตัวกลับสู่สภาวะเริ่มต้น



รูปที่ 3 ลักษณะการก้าวหน้าด้วยตัวเองจนถึงการเย็นตัวที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาของวัสดุผสม $\text{TiB}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (Chanadee, 2010)

ปฏิกิริยา SHS เริ่มต้นที่อุณหภูมิเริ่มต้น T_0 โดยสารตั้งต้นจะถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว จนถึงอุณหภูมิการจุดระเบิด T_{ig} ซึ่งก็คือจุดที่ปฏิกิริยาไม่ต้องการพลังงานเพิ่มเติมอีกต่อไปแต่ จลนศาสตร์ (Kinetic) ของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก โดยที่อุณหภูมิสูงสุดของปฏิกิริยาทาง ทฤษฎีหรือ T_{ad} เกิดขึ้นภายใต้สมมติฐานการไม่สูญเสียความร้อนของปฏิกิริยาสู่สิ่งแวดล้อม ทำให้

ในความเป็นจริงค่าอุณหภูมิสูงสุด T_c จะมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิเอเดียเบติกเสมอ โดยปกติการเตรียมผงอัดของสารตั้งต้นจะกระทำภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยา SHS (Moore and Feng, 1995)

ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิต่าง ๆ ดังกล่าวกับเวลาโดยคำนวณค่า T_{ad} ภายใต้สภาวะเอเดียเบติกสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของเอนทัลปีของการก่อรูป (Enthalpy of formation, ΔH_T^0) ดังแสดงในสมการที่ 3 (Moore and Feng, 1995)

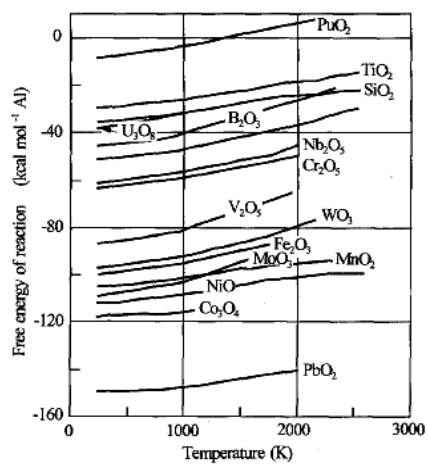
$$-\Delta H_T^0 = H_{T_{ad}} - H_T = \int_T^{T_{ad}} nC_p dT \quad (3)$$

โดยที่

n คือ จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

C_p คือ ค่าความจุความร้อน

ในปฏิกิริยาการลดรูป ความร้อนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจะถูกใช้ไปในการเผาไหม้สารตั้งต้น ณ T_{ad} ของระบบนั้น ๆ ออกไซด์หลายชนิดสามารถถูกลดรูปโดย Al ที่อุณหภูมิสูง (2227°C) ดังแสดงในรูปที่ 5 ปฏิกิริยาระหว่าง Al กับสารตั้งต้นออกไซด์ทำให้เกิดเฟสของ Al_2O_3 กับธาตุหรือองค์ประกอบที่ถูกลดรูปจากออกไซด์ประเภทต่าง ๆ (Wang et al., 1993)



รูปที่ 5 พลังงานกิบส์ของการก่อเกิดสำหรับออกไซด์ที่ใช้ Al เป็นสารลดรูป (Wang et al., 1993)

สำหรับสารผลิตภัณฑ์ที่สามารถอาศัยปฏิกิริยา SHS ในการสังเคราะห์ ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สารผลิตภัณฑ์ที่สำคัญที่สามารถอาศัยปฏิกิริยา SHS ในการสังเคราะห์ (Moore and Feng, 1995)

ประเภทของสารประกอบ	ตัวอย่างสารประกอบและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาของบางระบบ ($^{\circ}\text{C}$)
โบไรด์ (Borides)	TiB_2 (3190), ZrB_2 (3310), NbB_2 (2400), TaB_2 (3370), MoB_2 (1800)
คาร์ไบด์ (Carbides)	TiC (3210), B_4C (1000), TaC (2700), SiC (1800), WC (1000), ZrC (3400), NbC (2800)
คาร์โบไนไตรด์ (Carbonitrides)	TiC-TiN , NbC-NbN , TaC-TaN
ไนไตรด์ (Nitrides)	TiN (4900), ZrN (4900), BN (3700), AlN (2900), Si_3N_4 (4300), TaN (3360)
ซิลิไซด์ (Silicides)	MoSi (1900), Ti_5Si_3 (2900), Zr_5Si_3 (2800), Nb_5Si_3 (3340), WSi_2 (1500), V_5Si_3 (2260)
ไฮไดรด์ (Hydrides)	TiH_2 , ZrH_2 , NbH_2
สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallics)	NiAl , FeAl , Ni_6Ge , NiTi , CoTi , CuAl
คาลโคจีไนด์ (Chalcogenides)	MoS_2 , TaSe_2 , NbS_2 , WSe_2
ซีเมนต์คาร์ไบด์ (Cemented carbides)	TiC-Ni , TiC-(Ni, Mo) , WC-Co , $\text{Cr}_3\text{C-(Ni, Mo)}$
วัสดุผสม (Composites)	TiC-TiB_2 , $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$

วิธีการสังเคราะห์และผลิตสารประกอบเชิงโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยา SHS (Yukhvid, 1992)

คุณภาพของสารผลิตภัณฑ์และกระบวนการในการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS รวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับการเคลือบผิว ล้วนได้รับอิทธิพลมาจากสมบัติภายในตัว (Internal properties) ของสารแต่ละชนิดเช่น องค์ประกอบ ความหนาแน่นของสารผสมในกระบวนการอบผืน (Sintering) ความสัมพันธ์และการกระจายตัวกันระหว่างสารตั้งต้น นอกจากนี้ ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ยังได้รับอิทธิพลจากปัจจัยภายนอกเช่น ความดันของแก๊สที่ใช้เป็นบรรยากาศแรงอัด (Compaction pressure) การหมุนเหวี่ยง (Centrifugal action) ความถี่และสนามแม่เหล็ก รวมไปถึงอุณหภูมิเริ่มต้นที่สารตั้งต้นได้รับจากแหล่งความร้อนต่างๆ เป็นต้น

SHS blanks and powders

วิธีการนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการสังเคราะห์สารที่อาศัยปฏิกิริยา SHS โดยที่อุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์จะประกอบไปด้วยเตาปฏิกรณ์ (Reactor) ที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีระบบเติมและปล่อยแก๊สเฉื่อย (Inert gas) เช่น อาร์กอน (Ar) ฮีเลียม (He) หรือไนโตรเจน (N_2) ระบบหล่อเย็น (Cooling system) และระบบจุดระเบิด (Ignition) สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic) ต่าง ๆ จะถูกสังเคราะห์ขึ้นจากระบบผงสารตั้งต้นของของแข็ง โดยใช้แก๊สเฉื่อยป้องกันการแทรกซึมและเข้าทำปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนหรือแก๊สชนิดอื่นที่ไม่ต้องการสำหรับระบบนั้น ๆ สารผลิตภัณฑ์หลังจากการสังเคราะห์ที่มีอัตราการอบผนึกค่อนข้างต่ำ สามารถนำไปบดด้วยวิธีเชิงกล (Mechanical milling) จนได้เป็นผงของสารประกอบ

สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบจำพวกออกไซด์ กับโลหะ Mg และโลหะ ต้องเพิ่มความดันของแก๊สเฉื่อยให้มากขึ้นเป็นพิเศษ เพื่อป้องกันการปนเปื้อนและลดการระเหย (Volatile) ของสารองค์ประกอบ รวมถึงเป็นการเพิ่มความสมบูรณ์ให้กับการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารตั้งต้นไปสู่การก่อรูปของสารผลิตภัณฑ์ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ที่ก่อรูปขึ้นในสารผลิตภัณฑ์จะถูกกำจัดโดยการชะละลาย (Leaching) ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl)

การสังเคราะห์สารประกอบจำพวกไนไตรด์ (Nitride) ไฮไดรด์ (Hydride) และคาร์โบไนไตรด์ (Carbonitride) ส่งผลให้แก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สไนโตรเจนมีความดันเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการดูดซับ (Absorption) ของสารตั้งต้นจนนำไปสู่ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา นอกจากนั้นความสมบูรณ์ของปฏิกิริยายังได้รับอิทธิพลจากการผสมเข้ากันอย่างทั่วถึง (Homogenous) ของสารตั้งต้น และลักษณะของการเผาไหม้

SHS sintering

ในกระบวนการ SHS นั้น สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นจนเกิดการอบผนึก แต่สารผลิตภัณฑ์เหล่านั้นยังมีความแข็งแรงไม่สูงนัก โดยที่ความหนาแน่นและความแข็งแรงของสารผลิตภัณฑ์สูงขึ้นได้โดยการสังเคราะห์ในระบบที่มีความดันสูงตั้งแต่ 10^8 Pa ถึง 10^9 Pa ซึ่งเรียกการสังเคราะห์แบบนี้ว่า “Gas static version”

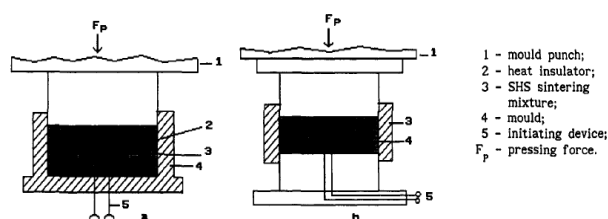
มีการนำกระบวนการอัดร้อนทุกทิศทาง (Hot isostatic pressing: HIP) มาประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยา SHS เพื่อผลิตสารประกอบเชิงโลหะ โดยการนำสารผสมตั้งต้นบรรจุลงในแม่พิมพ์ที่ทำจากแก้วหรือโลหะที่แน่น หลังจากนั้นจุดระเบิด (Ignited) ให้เกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเอง หลังจากการหลอมละลาย สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีความหนาแน่นสูงถึงร้อยละ 95 ถึง 99

SHS powder compacting

วิธี SHS sintering สามารถสังเคราะห์สารที่มีความหนาแน่นสูงได้แต่ไม่สามารถกำจัดรูพรุนในเนื้อวัสดุให้หมดไปได้ ซึ่งปัญหาดังกล่าวถูกแก้โดยการใช้แรงทางกลกดอัดแน่นร่วมด้วย มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น SHS compaction SHS extrusion SHS with explosion treatment และ SHS rolling เป็นต้น

SHS compaction

วิธีการเริ่มจากสารตั้งต้นถูกบรรจุลงในแม่พิมพ์ แล้วนำไปวางใต้ก้านกระทู้ (Press punch) ภายหลังจากการจุดระเบิด ชิ้นงานจะถูกกดอัดทันทีและเกิดการแน่นตัวขึ้นในที่สุด หลังจากนั้นแรงอัดจะถูกปลดออก กระบวนการ SHS compaction มีตัวกลางการอัดแน่น (Compacting medium) 2 แบบคือ การใช้แผ่นฉนวน (Insulator plate) และการใช้แม่พิมพ์แข็ง (Rigid mold) ดังแสดงในรูปที่ 6(a) และ (b)



รูปที่ 6 กระบวนการ SHS compaction (a) อัดภายในแผ่นฉนวน และ (b) อัดภายในแม่พิมพ์แข็ง (Yukhvid, 1992)

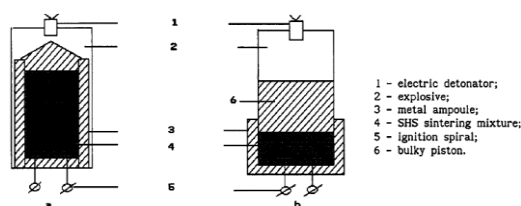
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะมีมีความหนาแน่นสูง ดังนั้นส่วนใหญ่วิธีการนี้จึงเป็นการสังเคราะห์เครื่องมือหรือวัสดุผสมประเภทออกไซด์-คาร์ไบด์ และออกไซด์-โบไรด์ สำหรับใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิสูง เช่น ลูกกลิ้งโลหะ (Rolling metal) แม่พิมพ์ (Die) แผ่นตัด (Cutting plate) เป็นต้น

SHS extrusion

เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ต่างจากวิธี SHS compaction โดยการให้แรงดันอัดแก่ผลิตภัณฑ์ SHS ในขณะที่ยังร้อนแดงอยู่เข้าสู่แม่พิมพ์รูปทรงต่างๆ ในระหว่างการอัดรีด (Extrusion) สารตั้งต้นจะถูกกดอัดและถูกบังคับให้ได้ตามรูปทรงที่ต้องการ เทคนิคนี้นิยมใช้ผลิตสารประกอบโมลิบดีนัมซิลิไซด์ (MoSi_2) เพื่อใช้เป็นตัวทำความร้อนอุณหภูมิสูง หรือโลหะผสมสำหรับการผลิตประจุไฟฟ้า (Electric spark alloys)

SHS with explosion treatment

วิธีการนี้มีด้วยกัน 2 แบบ โดยแบบแรกเป็นปรากฏการณ์หลังจากเกิดการระเบิดทางความร้อน (Explosion) ผลิตภัณฑ์จะแน่นตัวโดยอาศัยพฤติกรรมการยุบตัวของสารผลิตภัณฑ์ หลังจากคลื่นของการเผาไหม้เคลื่อนที่ผ่านไปแล้ว และแบบที่สองเป็นลักษณะหลังจากที่ผลิตภัณฑ์ยุบตัวลงก็จะมีลูกสูบเคลื่อนตามลงมาอัดให้แน่นอีกรอบ ดังแสดงในรูปที่ 7(a) และ (b)



รูปที่ 7 กระบวนการ SHS with explosion treatment (a) แน่นตัวโดยการลดลงของปริมาตรของผลิตภัณฑ์ และ (b) แน่นตัวโดยลูกสูบเคลื่อนลงมาอัด (Yukhvid, 1992)

SHS metallurgy

SHS metallurgy เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้สังเคราะห์วัสดุทนไฟและวัสดุสำหรับเคลือบผิว ในกรณีนี้ โลหะและโลหะออกไซด์จะถูกผสมให้เข้ากับสารลดรูปได้แก่ Al หรือ Mg หรือโลหะได้แก่ C B หรือ Si เป็นต้น โดยสารผสมตั้งต้นจะสามารถเกิดการเผาไหม้ได้ก็ต่อเมื่ออุณหภูมิของการเผาไหม้มากกว่าจุดหลอมเหลวของสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งสารผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสถานะหลอมเหลวแบบนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้กับเทคนิคอื่นๆ เช่น การตกผลึกใหม่ของแท่งโลหะ (Crystallization of ingot) การหล่อด้วยแม่พิมพ์ (Mold casting) การเคลือบผิว (Surfacing) และ การหล่อแบบหมุนเหวี่ยง (Centrifugal casting) เป็นต้น (Merzhanov, 1997)

ที่ความดันบรรยากาศและเป็นระบบเปิด สารผลิตภัณฑ์สามารถก่อรูปในสถานะแก๊สในรูปแบบของไอระเหย (Vaporized) ออกไซด์ย่อย (Sub-oxide) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) สารผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจึงมีโอกาสกระจัดกระจาย (Splash) และสูญเสียไปในรูปแบบใดรูปแบบหนึ่ง การใช้ความดันของแก๊สในอัตราสูงและการหมุนเหวี่ยงสามารถช่วยระงับการกระจัดกระจายของสารได้ เพราะฉะนั้น การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จึงมักกระทำในเตาปฏิกรณ์ (Reactor) ที่มีความดันของแก๊สในปริมาณสูงและอาศัยเครื่องหมุนเหวี่ยงร่วมด้วย นอกจากนี้ SHS metallurgy ยังช่วยแก้ปัญหาการอบผนึกในสถานะของเหลว (Liquid-phase state) ที่ต้องอาศัยอุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงได้อีกด้วย

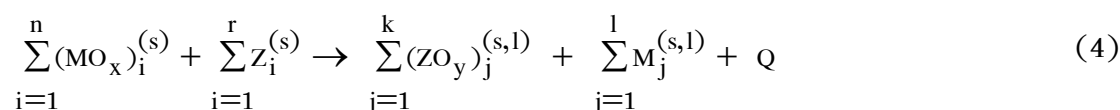
SHS casting

วัสดุที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้เป็นวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะเป็นของตัวเอง (Unique) ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตั้งแต่ 3000 ถึง 3500°C ซึ่งส่วนใหญ่นำไปใช้ผลิตโลหะผสมชนิดแข็ง (Hard alloys) วัสดุเคลือบผิวป้องกัน (Protective coating) หรือ วัสดุขัด (Abrasive materials) โดยเฟสของโลหะที่นิยมมากที่สุดคือ โลหะในกลุ่มเหล็ก กลุ่มบอไรด์ (CrB_2 VB_2 MoB_2 WB_2 CoB NiB FeB และ Cr-Ti-B) กลุ่มซิลิไซด์ (MoSi_2 V_3Si NbSi_2 และ WSi_2) สารประกอบเชิงโลหะ (NiAl CoAl และ NiTi) ออกไซด์ที่มีอินเทอร์เฟส (Interface) ระหว่างออกไซด์กับวัสดุผสมเนื้อพื้นเซรามิก ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-Fe}$ และ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_3\text{C}_2\text{-TiC}$) และเฟสเซรามิกที่นิยมมากที่สุดคือ Al_2O_3 นอกจากนี้อาจยังใช้หลอมผงวัสดุจำพวก Solid-alloys เพื่อใช้ฉาบผิวต่อ (Facings) โลหะผสม (Metallo) หรือ เคลือบผิวต่อ Mineral-ceramic ที่ประกอบด้วยเฟสของโลหะกับเซรามิกที่มีความหนาตั้งแต่สองชั้นขึ้นไป หรือที่เรียกว่า Macrouniform

สำหรับสารผสมในระบบที่ใช้ Al เป็นสารลดรูปเข้าทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์ หรือที่เรียกว่า “Aluminothermic mixtures” สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะไม่ใช้วัสดุที่มีเฟสเดียว กล่าวคือจะเกิดการแยกชั้น (Separation) เนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นที่อุณหภูมิสูง ระหว่างเฟสหลอมเหลวที่มีน้ำหนักสูงกว่า (Heavy phase) ที่ก่อรูปและไหลลงสู่ด้านล่าง ส่วนเฟสที่เบากว่า (Light phase) จะลอย (Floats) ขึ้นสู่ด้านบนตามกฎของแรงโน้มถ่วง (Gravitation forces) โดยโครงสร้างของผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับความสมบูรณ์ของการแยกชั้นของเฟส (Merzhanov, 1997)

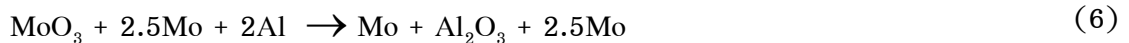
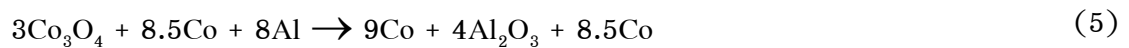
ในปัจจุบันได้มีการนำเอาการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS ไปใช้ควบคู่กับการหล่อ (Casting) มากขึ้น โดยเฉพาะวิธีการหล่อด้วยกระบวนการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงภายใต้ความกดดันของแก๊สเฉื่อยและอาศัยแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (Centrifugal) ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์แท่งวัสดุผสมเนื้อพื้นเซรามิก (Cermets ingot) นอกจากนี้ยังใช้สำหรับการเคลือบผิวเพื่อป้องกันการกัดกร่อนและต้านทานการต่อการสึกหรอ ในอุตสาหกรรมการเคลือบผิวท่อด้วยวัสดุเซรามิก (Ceramic line pipe)

เมื่อไม่นานมานี้ Lau และคณะ (Lau et al., 2002) ได้ใช้วิธีการหล่อในลักษณะนี้ไปผลิตวัสดุสำหรับทดแทนชิ้นส่วนมนุษย์ (Orthopedic implants) ได้แก่ โลหะผสมเนื้อพื้นโคบอลต์ (Cobalt-base alloys) ซึ่งใช้เป็นอุปกรณ์เกี่ยวกับการศัลยกรรมปลูกถ่ายกระดูก เช่น กระดูกสะโพก (Knee) ข้อเข่า (Total tip) และ สกรูกระดูก (Bone screws) เป็นต้น สำหรับปฏิกิริยาการลดรูปโดยการคายความร้อนสูงเนื่องจากการเผาไหม้สามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ 4

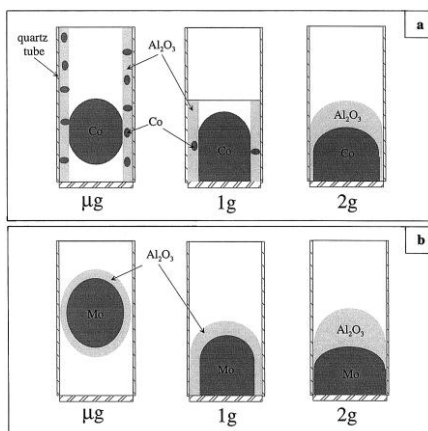


โดยที่ $(MO_x)_i^{(s)}$ คือ ออกไซด์ซึ่งทำปฏิกิริยากับโลหะลดรูป $Z_i^{(s)}$ เช่น Al Mg Zr และ Ti ส่งผลให้เกิดเฟสของออกไซด์ที่เสถียรอื่น ๆ $(ZO_y)_j^{(s,l)}$ และโลหะ $M_j^{(s,l)}$ โดยทั่วไปแล้ว เฟสของของเหลวที่ก่อรูปขึ้นในปฏิกิริยาเทอร์ไมต์ (Thermite) มีสองชนิด (ออกไซด์และโลหะผสม) ตามด้วยการแยกเฟส (Phase separation) ซึ่งเป็นตัวควบคุมความบริสุทธิ์ของสารผลิตภัณฑ์ ยกตัวอย่างเช่น ในวัสดุสำหรับปลูกถ่ายกระดูก จะมีปริมาณของ O และ Al ได้เพียงร้อยละ 0.1 และ 0.3 โดยน้ำหนัก ออกซิเจนขนาดเล็ก ๆ ที่เกิดขึ้นสารในผลิตภัณฑ์เนื่องจากการแยกชั้นที่ไม่สมบูรณ์ ในปัจจุบันได้มีแนวคิดในการทำให้ออกไซด์และโลหะผสมมีการแยกชั้นที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้น โดยการอาศัยหลักการของแรงพยุงตัว (Buoyancy force) เนื่องจากความแตกต่างกันของความหนาแน่นระหว่างออกไซด์หรือตะกั่ว (Slag) กับโลหะผสม โดยอาศัยแรงโน้มถ่วงเป็นแรงขับเคลื่อนของกระบวนการ

Lau และคณะยังได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการแยกชั้นกันระหว่างออกไซด์กับโลหะผสมโดยอาศัยปฏิกิริยาการลดรูปอะลูมิเนียมเทอร์มิคด้วยเงื่อนไขความแตกต่างของแรงโน้มถ่วงแบบปกติ (1g) และสภาวะเกือบไร้แรงโน้มถ่วง (Microgravity) ของระบบสารตั้งต้นในสมการเคมีที่ (5) ถึง (7)



สำหรับระบบของ Co-Al₂O₃ ในสภาวะ 1g พบว่าเกิดขึ้นฟิล์มของ Al₂O₃ ก่อรูปขึ้นบริเวณผิวของแม่พิมพ์ ดังแสดงในรูปที่ 8(a) ในขณะที่ระบบของ Mo-Al₂O₃ เฟสของ Al₂O₃ จะปกคลุม (Covered) บนแท่งโลหะดังแสดงในรูปที่ 8(b) และเมื่อทำการทดลองในสภาวะ Microgravity พบว่าชั้นฟิล์มของ Al₂O₃ ในระบบของ Co-Al₂O₃ ก่อรูปเป็นแนวยาวมากขึ้น และหยด (Droplets) ของ Co ขนาดเล็ก ๆ ในเฟสของออกไซด์ถูกพบได้มากขึ้น ซึ่งจะทำให้ปริมาณเฟสของโลหะที่ต้องการลดลง และปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดขึ้นในระบบของ Mo-Al₂O₃ เช่นเดียวกัน และเมื่อแรงโน้มถ่วงเพิ่มขึ้นเป็น 2g เฟสของ Al₂O₃ จะครอบ (Cap) บนโลหะอย่างชัดเจน

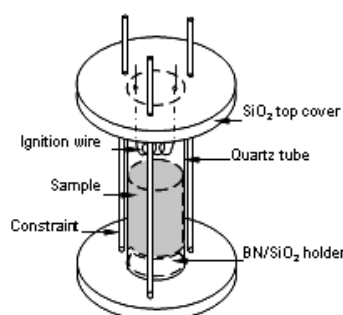
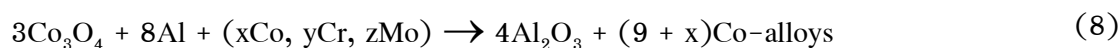


รูปที่ 8 แบบจำลองของการแยกชั้นภายใต้เงื่อนไขของความแตกต่างของแรงโน้มถ่วง (a) ระบบฐาน Co และ (b) ระบบฐาน Mo (Lau et al., 2002)

สำหรับระบบของ V-Al₂O₃ ไม่พบการแยกชั้นกันระหว่างออกไซด์กับโลหะ โดยที่ V กับ Al₂O₃ มีการรวมตัวกันอย่างแน่น (Aggregated) ทั้งแห้ง และการกระจายตัวระหว่างโลหะกับออกไซด์เป็นไปอย่างไม่สม่ำเสมอ Lau และคณะ (2002) พบว่าการที่โลหะผสมที่มีความไม่เข้ากัน (Immiscible alloys) มีสาเหตุมาจากความไม่เปียกผิว (Wettability) อัตราการนิวเคลียสเอชัน (Local nucleation rate) แรงตึงผิว (Surface tension) แรงดูดซับ (Capillary force) และปรากฏการณ์ออสท์วอลด์ไรเพนนิ่ง (Ostwald ripening) ปริมาตรของโลหะในของเหลวผสมมีค่าสูง ดังนั้นหลังเกิดปฏิกิริยา SHS ทำให้ระยะห่างระหว่างหยดโลหะที่ก่อรูปขึ้นมีค่าน้อยและต่อมาหยดโลหะนั้นจะรวมตัวกันอย่างหลวม (Coalescence) ตามกฎของจลนศาสตร์ (Kinetic) ที่เวลาเฉพาะ (t_c) โดย t_c มีค่าประมาณ $4(PR^3/3\sigma)^{0.5}$ โดยที่ σ คือ ความตึงผิว และ R คือ รัศมีของหยดโลหะ และสรุปได้ว่า เมื่อค่าของแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น วัสดุจะมีการแยกเฟสกันได้มากขึ้น แต่ในกรณีของระบบ V-Al₂O₃ ซึ่งมีปริมาณในของเหลวต่ำ ดังนั้นการแยกเฟสจะถูกควบคุมโดยการแพร่ (Diffusion) (อนุภาคเคลื่อนที่ไปสัมผัสกับอนุภาคใกล้เคียงอย่างช้าๆ ภายใต้อิทธิพลของแรงโน้มถ่วง) และปัจจัยสุดท้ายที่ Lau และคณะได้ทำการศึกษาคือ การเปียกผิวระหว่างผนังแบบพิมพ์กับของเหลว ซึ่งพบว่า Al₂O₃ มีการเปียกผิวที่ดีกว่า Co ทำให้การแยกชั้นของสองเฟสเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

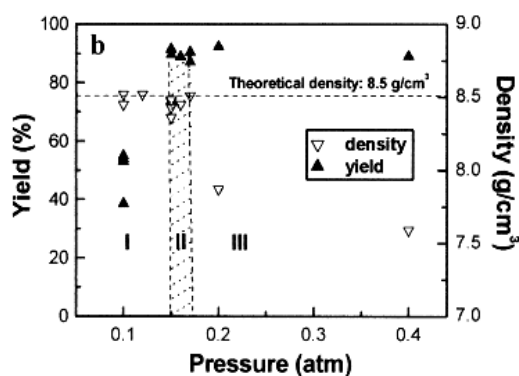
Li และคณะ (Li et al., 2003) ได้สังเคราะห์วัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูก CoCrMo ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ความดันต่ำ (Low pressure combustion synthesis: LPCS) โดยการศึกษาอิทธิพลของความดันของแก๊ส Ar ตั้งแต่ 0.1 0.15 0.18 0.2 และ 0.4 atm ตามลำดับ จากกระบวนการตั้งต้นในสมการที่ (8) ซึ่งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 2073°C

สำหรับ Co และ 2573°C สำหรับ Al_2O_3 ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิของการเผาไหม้ 3173°C และชุดอุปกรณ์ในการทดลองได้แสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9 รายละเอียดของชุดการทดลอง LPCS (Li et al., 2003)

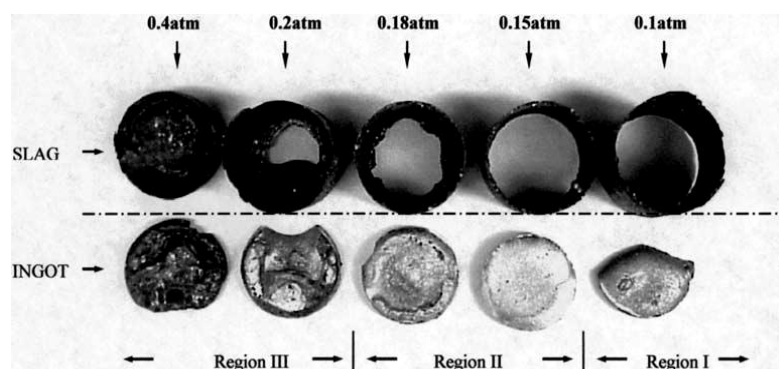
Li และคณะอธิบายไว้ว่า ความดันของแก๊ส Ar ในช่วงแรกของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นของสารผลิตภัณฑ์ลดลงอย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 อิทธิพลของความดันของแก๊สที่เพิ่มขึ้นต่อความหนาแน่นของโลหะผสมฐาน Co (Li et al., 2003)

เมื่อความดันของแก๊สลดลงเหลือน้อยกว่า 0.15 atm ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นโลหะผสมฐาน Co ที่ปราศจากรูพรุน (Pore-free Co-alloys) แต่เนื้อของสาร (Yield) ของโลหะผสมนั้นลดลงไปถึงร้อยละ 40 ในทางกลับกัน เมื่อความดันเพิ่มเป็น 0.18 atm เนื้อสารของโลหะผสมเพิ่มขึ้นสูงถึงร้อยละ 90 แต่ความหนาแน่นที่ได้มีค่าต่ำมากและมีโพรง (Cavity) ขนาดใหญ่เกิดขึ้นในแท่งวัสดุ

นั้นด้วยเนื่องจากการหดตัว (Shrinkage) ระหว่างการแข็งตัว (Solidification) หรือการที่แก๊สถูกกักไว้ในระหว่างการตกผลึก (Crystallization) ของ Al_2O_3 ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งความสัมพันธ์ในแต่ละช่วงของความดันแก๊สกับความหนาแน่นและปริมาตรได้แสดงไว้ในรูปที่ 11

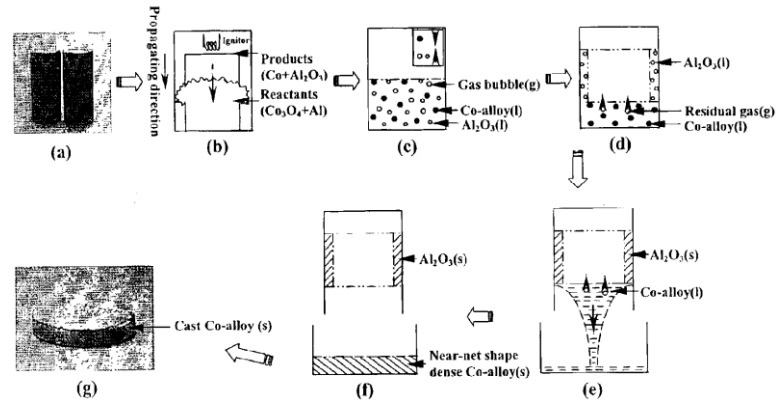


รูปที่ 11 ลักษณะของโลหะผสมฐาน Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ LPCS (Li et al., 2003)

ในช่วงของความดัน I และ II พบว่าตะกรัน (Al_2O_3) ก่อรูปขึ้นในลักษณะการพอกเป็นฟิล์มตลอดบนผิวของท่อควอร์ซ เนื่องจาก Al_2O_3 และควอร์ซเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution: $SiO_2-Al_2O_3$) ที่มีการเปื่อยผิวดีกว่าเมื่อเทียบกับเฟสของโลหะเพราะสารประกอบทั้งสองชนิดมีโครงสร้างแบบสปิเนล (Spinel) ซึ่งเมื่อส่วนของเตตระฮีดรอล (Tetrahedral side) กับส่วนของออกตะฮีดรอล (Octahedral side) ระหว่างออกไซด์ทั้งสองชนิดเกิดการจัดเรียงตัวกัน ทำให้ค่าของเอนโทรปีของการจัดเรียง (Entropy of configuration) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าพลังงานกิ๊บส์ลดต่ำลง (Mchale et al., 1997) ในขณะที่ช่วงของความดันที่ III พบว่า Al_2O_3 จะไปครอบ (Cap) อยู่ด้านบนของแท่งโลหะผสม เนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นระหว่าง Co กับ Al_2O_3 ($\rho_{Co} = 8.5 \text{ g/cm}^3$ และ $\rho_{Al_2O_3} = 2.8 \text{ g/cm}^3$) Li และคณะ จึงสรุปได้ว่า ความดันของแก๊สที่เหมาะสมที่ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูงและมีเนื้อของเฟสโลหะผสมในปริมาณสูงมีค่าอยู่ในช่วง 0.15 ถึง 0.18 atm

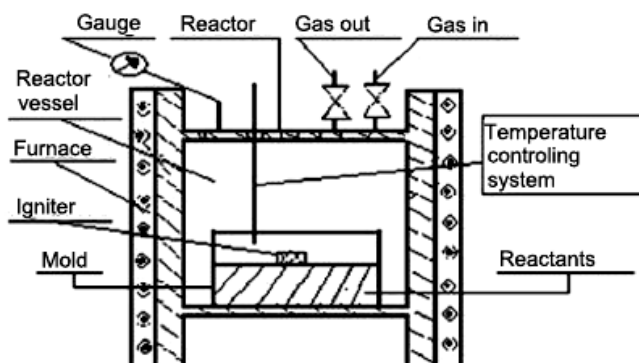
นอกจากนี้ การทดลองของ Li และคณะยังสามารถบ่งบอกได้อีกว่าการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ในสถานะของแก๊ส เช่น แก๊สของโลหะ (Metal vapor) แก๊สของออกไซด์ย่อย (Sub-oxide) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งแก๊สดังกล่าวจะเพิ่มปริมาณขึ้นเรื่อยๆ เมื่อความดันของแก๊สที่ใช้เป็นสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้น และการใช้ความดันของแก๊สสูงๆและการนำเอาเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยง (Centrifugal force) มาประยุกต์ใช้ สามารถช่วยลดการกระเด็นเนื่องจากการปะทุของของเหลว (Splash) ที่พบได้บ่อยๆระหว่างการเผาไหม้ลงได้อีกทางหนึ่ง

ในปี 2005 Varma (Varma, 2005) ได้นำเอาเทคโนโลยีการผลิตวัสดุดังกล่าวไปพัฒนา และได้จดสิทธิบัตรสิ่งประดิษฐ์ (Patent) ในเวลาต่อมา โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้แสดงเป็นรูปแบบจำลองไว้ในรูปที่ 12



รูปที่ 12 ขั้นตอนในการสังเคราะห์วัสดุโดยการรวมเอาวิธี LPCS ร่วมกับการหล่อโดยตรงเพื่อให้ได้แท่งโลหะผสมในขั้นตอนเดียว (Varma, 2005)

Yang และคณะ (Yang et al., 2004) สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ เช่นเดียวกับ Ding และคณะ (Ding et al., 2008) สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ $\text{FeAl}-\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ ด้วยกระบวนการ SHS-casting ซึ่งแสดงรูปแบบของการติดตั้งไว้ในรูปที่ 13 แก๊ส Ar ที่มีความดันเท่ากับ 5 MPa จะถูกเติมเข้าไปภายในเตาปฏิกรณ์ (Reactor) สำหรับกักอัดของเหลวที่เกิดขึ้นหลังจากการเผาไหม้ พบว่าลักษณะของชิ้นงานหลังทำปฏิกิริยาจะมีชั้นสีดำอยู่ด้านบนซึ่งสามารถเอาออกได้ด้วยมือเปล่า เมื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเป็นเฟสของ Al_2O_3 ด้วยเหตุผลที่ว่า Al_2O_3 มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Coefficient of thermal expansion) เท่ากับ $8-9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ที่ได้ค่อนข้างมาก ($20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ส่งผลให้ความเค้นเนื่องจากความร้อน (Thermal stress) ที่บริเวณอินเตอร์เฟซ (Interface) ระหว่าง Al_2O_3 กับสารประกอบเชิงโลหะมีค่าสูงมาก จนทำให้ Al_2O_3 กับสารประกอบเชิงโลหะไม่สามารถเชื่อมติดกันได้

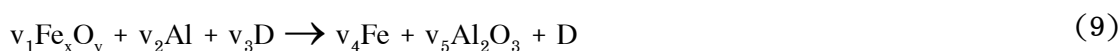


รูปที่ 13 แบบร่างของการติดตั้งเครื่องมือในกระบวนการ SHS-casting (Ding et al., 2008)

การหล่อแบบหมุนเหวี่ยงร่วมกับการสังเคราะห์ด้วยการเผาไหม้ (Centrifugal casting with combustion synthesis) เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุชั้นสูง เช่น วัสดุเซรามิก สารประกอบเชิงโลหะ วัสดุผสม และวัสดุเฉพาะฟังก์ชัน (Functional graded materials) (Wei, 2008) และ (Andreev, 2011)

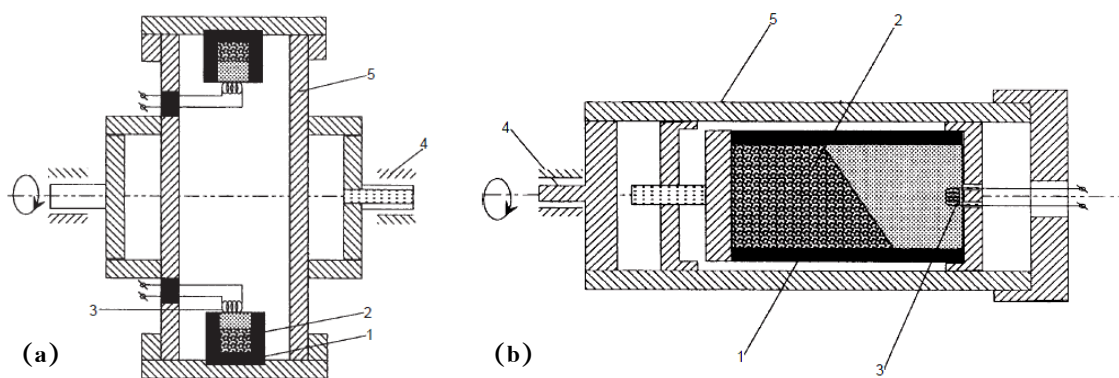
การหล่อภายใต้สภาวะความดันของแก๊สเฉื่อยหรือโดยอาศัยแรงเหวี่ยง มักถูกนำมาใช้สังเคราะห์แท่งเซรามิกผสม (Cermets) ผิวนเคลือบที่ต้านทานการกัดกร่อนและทนต่อการสึกหรอและการเคลือบท่อด้วยเซรามิก (Ceramic-lined pipe) สำหรับการหล่อภายใต้ความดันของแก๊สนั้นมีลักษณะคล้ายคลึงกับการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS แบบดั้งเดิม ในขณะที่การหล่อเหวี่ยงสามารถควบคุมการกระจายตัวของเฟสต่างๆ โดยอาศัยการควบคุมเวลาของการแยกเฟสได้ดีกว่า สำหรับการหมุนเหวี่ยงในแนวรัศมี (Radial centrifuges) ในรูปที่ 14(a) แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างถูกยึดไว้ในแนวรัศมีจากแกนหมุน เมื่อให้แรงเหวี่ยงในแนวขนานกับทิศทางของการก้าวหน้าด้วยตัวเอง ผลที่ตามมาก็คือ แรงเหวี่ยงจะไปเร่งให้เฟสเกิดการกระจายและแยกตัวเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Wei, 2008)

การหล่อเหวี่ยงชนิดที่สองคือ การหล่อในแนวแกน (Axial centrifuges) ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วนำมาประยุกต์ใช้สำหรับเคลือบผิวท่อด้านในที่มีความยาวด้วยเซรามิกหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 14(b) สำหรับกระบวนการนี้ สารผสมเทอร์ไมต์ (Thermite mixture) Aluminothermic mixture เช่น $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al}$ จะถูกนำมาใช้ (Patil, 1993) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในท่อสามารถแสดงได้ตามสมการที่ 9 (Andreev, 2011)

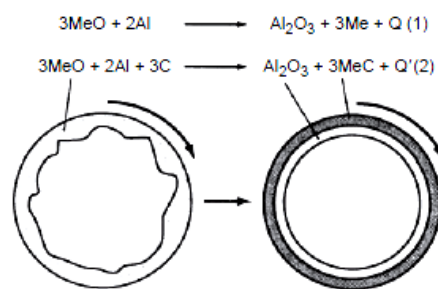


โดยที่ D คือสารตัวเติมเช่น Cr_2O_3 SiO_2 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ C และ Si เป็นต้น

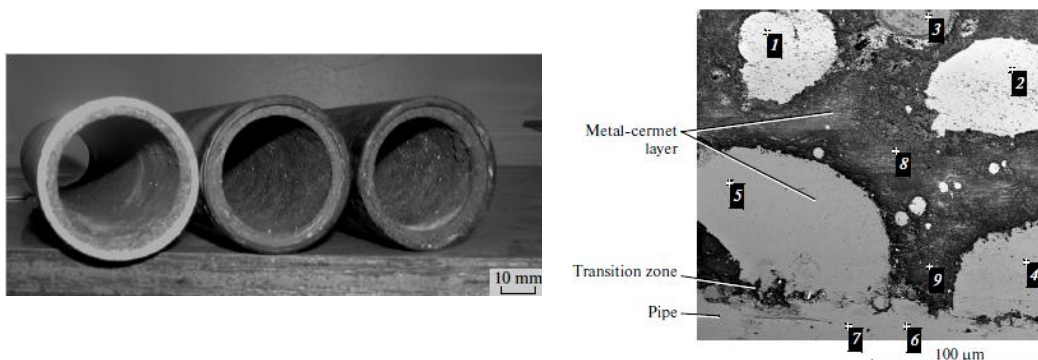
สารผสมตั้งต้นดังกล่าวจะถูกกรอกเข้าไปในท่อที่หมุนได้และจุดระเบิดในภายหลัง การเผาไหม้ด้วยการลดรูปจะก้าวหน้าด้วยตัวเองไปตลอดทั้งสารผสมนั้นและแรงจะช่วยให้เกิดการแยกชั้นระหว่างโลหะกับออกไซด์ของเซรามิก และในที่สุด สารผลิตภัณฑ์จะไปที่อูรูปบนผิวท่อด้านในดังแสดงในรูปที่ 15 และ 16 ตามลำดับ กระบวนการดังกล่าวสามารถทำในอากาศภายใต้ความดันปกติ และสามารถใช้กับท่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 30 cm และมีความยาวมากกว่า 5.5 m (Wei, 2008)



รูปที่ 14 แบบร่างของกระบวนการ SHS-centrifugal casting (a) การหล่อในแนวรัศมี และ (b) การหล่อในแนวแกน: 1. ห้องบรรจุตัวอย่าง 2. สารผสมตั้งต้น 3. ตัวจุดระเบิด 4. แกนหมุน และ 5. เตาปฏิกรณ์ (Wei, 2008)



รูปที่ 15 รูปแบบของกระบวนการหมุนเหวี่ยงสำหรับการเคลือบผิวท่อด้านในด้วยเซรามิก (Wei, 2008)

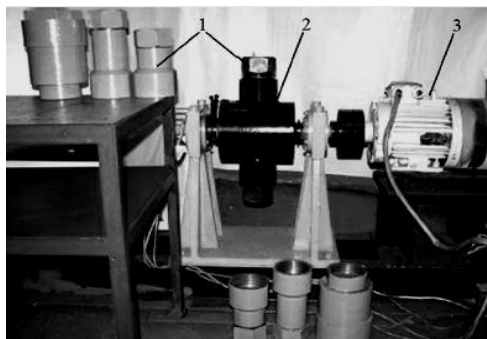


รูปที่ 16 ลักษณะของท่อโลหะที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธี SHS-centrifugal casting และลักษณะการกระจายตัวของเฟสในระดับจุลภาค (Andreev, 2011)

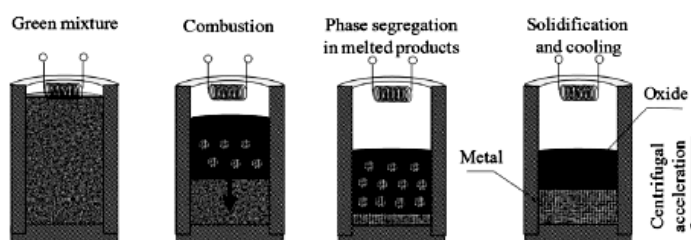
Sanin และคณะ (Sanin et al., 2011) ได้สังเคราะห์โลหะหล่อผสมในระบบ Ti-Al Ti-Al-Nb (Ni, Co, Mn)Al_x Ni-Cr-Al-Si-C และระบบ Co-V-Al-Si-C ด้วยวิธี SHS thermit-type ภายใต้แรงโน้มถ่วงสูงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุทนความร้อน โลหะผสมพิเศษ (Master alloys) และสารตั้งต้นสำหรับเร่งปฏิกิริยา (Precursors for catalysts) ซึ่งปฏิกิริยาโดยรวมได้แสดงไว้ในสมการที่ 9



โดยที่ O_{xi} คือ โลหะของออกไซด์จำพวก Ni Co Ti Cr Nb Mo W V และ Mn ส่วน R คือ โลหะลดรูป (Al หรือ Ti) และ Q คือความร้อนของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการเผาไหม้จะถูกทำให้เกิดในแม่พิมพ์การไฟต์ทรงกระบอก สำหรับการติดตั้งเครื่องมือรวมถึงปรากฏการณ์ของการสังเคราะห์ที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 17 และ 18 ตามลำดับ



รูปที่ 17 ลักษณะโดยรวมของเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ใช้ในการสังเคราะห์ 1: แม่พิมพ์ที่สามารถถอดเปลี่ยนได้ 2: แกนหมุน (Rotor) และ 3: มอเตอร์ไฟฟ้า (Electric motor) (Sanin et al., 2011)

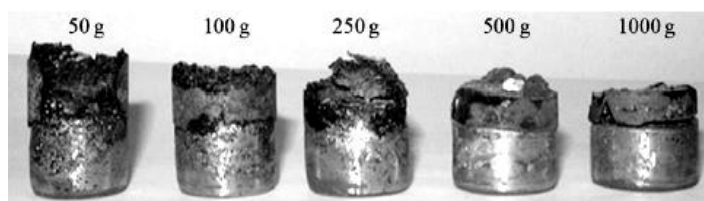


รูปที่ 18 แบบจำลองปรากฏการณ์การสังเคราะห์ด้วยวิธี SHS thermite-type (Sanin et al., 2011)

Sanin และคณะได้แนะนำว่าสำหรับระบบสารตั้งต้นออกไซด์ใด ๆ ที่มีอุณหภูมิของการเผาไหม้ (T_c) ต่ำ สามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้โดยการเติมแคลเซียมเปอร์ออกไซด์ (CaO_2) เพราะเมื่อ CaO_2 ทำปฏิกิริยากับ Al จะส่งผลให้ความร้อน (Q_1) และ T_{ad} ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 10



เมื่ออุณหภูมิของการเผาไหม้เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดเฟสของแก๊สของออกไซด์ย่อยและ Al เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ของเหลวเกิดการปะทุ (Melt splashing) มากขึ้น ระดับการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์จึงขึ้นอยู่กับความเร่งของแรงหมุนเหวี่ยง (Centrifugal acceleration: a) ดังแสดงในรูปที่ 19



รูปที่ 19 ผลของความเร่งของแรงหมุนเหวี่ยงที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างมหภาค (Macrostructure) ของสารผลิตภัณฑ์ (Sanin et al., 2011)

Liu และคณะ (Liu et al., 2012) ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการแยกเฟสระหว่างโลหะกับออกไซด์ของเซรามิก โดยอาศัยปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่แรงโน้มถ่วงสูง (High-gravity combustion synthesis) ร่วมกับการเหวี่ยง ซึ่ง Liu และคณะได้เสนอข้อแนะนำว่า เวลาของการแยกเฟสที่ยาวนานขึ้นนั้นขึ้นอยู่กับแรงโน้มถ่วง ความหนืด (Viscosity) และเวลาการหลอมเหลวของเนื้อพื้น โดยพบว่าถ้าสังเคราะห์ที่แรงโน้มถ่วงสูงและของเหลวมีความหนืดต่ำ จะทำให้เวลาในการเป็นของเหลวนั้นยาวนานขึ้น ส่งผลต่อการแยกเฟสโดยความแตกต่างของความหนาแน่นที่ดี สำหรับวิธีการทำให้ความหนืดดังกล่าวต่ำลงได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยการใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราการคายความร้อนสูง นอกจากนี้การใช้ความดันสูงกับของเหลว ความดันดังกล่าวจะไปลดขนาดวิกฤตของฟองแก๊สที่กำลังเกิดการนิวคลีเอชัน (Nucleation) ขึ้นในของเหลว ทำให้แก๊สถูกกำจัดออกไปอย่างรวดเร็วขึ้น ในขณะที่เดียวกันความดันจะไปลดการหดตัวในระหว่างการแข็งตัว โดยการเพิ่มการแปลงรูปแบบพลาสติก (Plastic deformation)

สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds)

สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds: IMC) หรือสารประกอบแบบแทรกที่ (Interstitial compounds) โดยส่วนใหญ่หมายถึงเฟสในสถานะของแข็งที่เกี่ยวข้องกับโลหะ หรืออาจเรียกอีกอย่างว่าโลหะผสม (Alloys) ซึ่งอาจเป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นจากโลหะสองชนิด หรือโลหะกับอโลหะในอัตราส่วนที่คงที่ เกิดการยึดติดกันด้วยการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุล จนเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่บริเวณผิวสัมผัส และเฟสที่ได้จะเขียนเป็นสูตรเคมีของสารประกอบ $A_m B_n$ เช่น การเชื่อม (Welding) การเปียกผิว (Wetting) ซึ่งเกิดพันธะที่แข็งแรงมาก สารประกอบที่เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสไม่จำเป็นต้องมีชนิดเดียว เช่น การเปียกผิวระหว่าง Cu กับโลหะบัดกรี (Solder: Sn) ทำให้เกิดสารประกอบเชิงโลหะชนิด Cu_3Sn ในฝั่งใกล้ทองแดง และเกิด Cu_6Sn_5 ในฝั่งโลหะบัดกรี (Westbrook and Fleischer, 2000)

โลหะที่มีความเหนียวเมื่อเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบเชิงโลหะมักจะมีสมบัติที่เปราะ (Brittle) โดยเฉพาะเมื่อรวมตัวกับธาตุที่มีอะตอมขนาดเล็ก เช่น C B H N และ O สารประกอบ

เชิงโลหะอาจมีสมบัติที่ต่างไปจากธาตุองค์ประกอบโดยสิ้นเชิง เช่น H และ O มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อรวมตัวเป็นไอน้ำ (H_2O) แล้วจะมีสถานะเป็นของเหลว อีกตัวอย่างหนึ่งคือ โซเดียม (Na) เป็นธาตุที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา และคลอรีน (Cl) เป็นแก๊สพิษ แต่เมื่อรวมตัวกันเป็นโซเดียมคลอไรด์ ($NaCl$) กลายเป็นเกลือแกงที่รับประทานได้ (Westbrook and Fleischer, 2000)

โดยทั่วไปสารประกอบเชิงโลหะมักเปราะและมีจุดหลอมเหลวสูง สมบัติของสารประกอบเชิงโลหะที่อุณหภูมิสูงจะคาบเกี่ยวอยู่ระหว่างสารประกอบเซรามิกกับโลหะ ความแข็งและความต้านทานต่ออุณหภูมิสูงนั้นมีความสำคัญมากกว่าความเหนียว (Toughness) นอกจากนี้สารประกอบเชิงโลหะยังมีสมบัติที่เด่นทางด้านแม่เหล็ก (Magnetic) การนำยิ่งยวด (Superconducting: Sb_3Sn) และสมบัติทางเคมี เนื่องจากการจัดเรียงตัวของอะตอมในผลึกที่เป็นระเบียบด้วยพันธะที่แข็งแรง (พันธะโลหะ พันธะโควาเลนต์ พันธะไอออนิก หรืออาจเป็นพันธะผสม) สารประกอบเชิงโลหะที่มีสมบัติพิเศษหลายชนิดที่ได้รับการพัฒนาขึ้น อาทิเช่น Alnico ซึ่งเป็นวัสดุที่มีองค์ประกอบปฐมภูมิ (Primary compositions) ระหว่าง Al Ni Co และเจือ (Dope) ด้วย Cu หรือ Ti ซึ่งนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารแม่เหล็กถาวร (Permanent magnet) ชนิดที่ดึงดูดแม่เหล็กอย่างรุนแรง (Ferromagnetic) เนื่องจากมีค่าความทนต่อสนามแม่เหล็ก (Coercivity) สูง ใช้เป็นแบตเตอรี่ชนิดโลหะนิกเกิลไฮไดรด์ (NiMH) สำหรับกักเก็บไฮโดรเจน (Hydrogen storage) นิกเกิลอะลูมิเนียม (Ni₃Al) ซึ่งเป็นเฟสแข็ง (Hardening phase) ที่รู้จักกันดีในวัสดุจำพวก Nickel-base superalloys ใช้เป็นวัสดุเพื่อลดขนาดเกรน (Grain refinement) ใช้เป็นสารเคลือบผิวแข็งชนิดไทเทเนียมอะลูมิเนียม (TiAl) หรือ นิกเกิลอะลูมิเนียม (NiAl) สำหรับใบพัดของเครื่องยนต์เทอร์โบ (Turbine blade) หรือแม้กระทั่งวัสดุสำหรับอุดฟัน (Dental amalgams) ก็ยังใช้สารประกอบเชิงโลหะจำพวกดีบุก เช่น Ag₃Sn และ Cu₃Sn เป็นต้น (Sauthoff, 1995)

สารประกอบเชิงโลหะทั้งสแตนซิลไซด์ (Tungsten silicide)

วัสดุประเภทโลหะทรานซิชันซิลไซด์ (Transition metal silicide: TMS) กำลังเป็นที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุทนความร้อนสูงมากกว่า 1000 °C เพราะวัสดุชนิดนี้มีจุดหลอมเหลวสูง มีความเสถียรในเชิงโครงสร้างจุลภาคและมีสมบัติเชิงกลที่ดี ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิปฏิบัติการ โลหะซิลไซด์จึงเหมาะจะนำไปใช้เป็นอุปกรณ์จำพวกใบพัดเทอร์โบ (Turbine blade) ส่วนประกอบในเตาเผา ชั้นส่วนของอากาศยานยนต์ (Aerospace) หรือแม้กระทั่งใช้เป็นหัวจรวด (Missile nozzle) ในทางทหาร เป็นต้น

ในขณะเดียวกัน วัสดุดังกล่าวก็ยังถูกนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับการผลิตอุปกรณ์สำหรับแผงวงจรรวมขนาดเล็ก (Sub-micron integrated circuit) และประสบความสำเร็จไปแล้วในไม่กี่ปี

ที่ผ่านมาในแวดวงเทคโนโลยีวัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ซึ่งโลหะซิลิไซด์ถูกใช้เป็นเกต (Gate) และ ช่องเชื่อมต่อ (Interconnect) ในการสร้างอุปกรณ์กึ่งตัวนำ เนื่องจากเป็นที่ทราบกันว่าวัสดุดังกล่าวมีสมบัติความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ (Low electric resistivity) นอกจากนี้วัสดุซิลิไซด์ยังมีความต้านทานต่อการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอน (Electron migration resistance) และมีลักษณะเฉพาะเป็นตัวกั้นการแพร่ (Diffusion barrier) ที่ดีเยี่ยม ซึ่งเป็นหัวใจสำคัญสำหรับการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Microelectronic) (Chadrasekharaiyah et al., 1993) (Murarka, 1995) (Radhakrishnan et al., 1997) (Callanan, 1997) (Ma et al., 2005) และ (Chen, 2005)

ทังสเทนซิลิไซด์ (Tungsten silicide: WSi_2) จัดว่าเป็นวัสดุในกลุ่มของโลหะ ซิลิไซด์ที่มีความสำคัญมากชนิดหนึ่ง โดยส่วนใหญ่ WSi_2 ที่ใช้กันในปัจจุบันจะอยู่ในรูปแบบของวัสดุฟิล์มบาง (Thin film) (Colgan et al., 1996) และ (Liang and Chao, 2001) โดยปกติทังสเทนซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ (Tetragonal) ที่ประกอบด้วยสองสูตรโครงสร้างคือ WSi_2 ซึ่งเป็นเฟสที่มีสัดส่วนสมบูรณ์ตามปริมาณสารสัมพันธ์และ W_5Si_3 เป็นเฟสที่สอง ซึ่งมี W ในปริมาณร้อยละ 52-62.5 โดยอะตอมที่อุณหภูมิ $2556^\circ C$ (Murarka, 1995) (Radhakrishnan et al., 1997) (Tortorici and Dayananda, 1999) W_5Si_3 เป็นสารประกอบเชิงโลหะที่มีความแข็งสูง จึงมักถูกนำไปสังเคราะห์เป็นผิวเคลือบที่มีความต้านทานต่อการสึกหรอ (Wear) สำหรับสมบัติของทังสเทนซิลิไซด์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สมบัติของสารประกอบเชิงโลหะทังสเทนซิลิไซด์

สมบัติ (Properties)	ค่า (Values)	อ้างอิง (Reference)
WSi_2		
ความหนาแน่น	9.86 g/cm^3	Zmii et al., 2003
จุดหลอมเหลว	$2165^\circ C$	Murarka et al., 2003
Lattice parameter	$a= 3.12 \text{ \AA}, c=7.88 \text{ \AA}$	Callanan et al., 1997
ความต้านไฟฟ้า	$30-70 \mu\Omega.cm$	Murarka, 1995
ΔH_f°	$-26.2 \text{ kJ/(g.atom)}$	Guo et al., 2009

ตารางที่ 2 (ต่อ)

สมบัติ (Properties)	ค่า (Values)	อ้างอิง (Reference)
W₅Si₃		
ความหนาแน่น	14.3 g/cm ³	Zmii et al., 2003
จุดหลอมเหลว	2370°C	Murarka, 1995
Lattice parameter	a= 9.65 Å และ c=4.97 Å	Callanan et al., 1997
ΔH_f°	-17.2 kJ/(g.atom)	Guo et al., 2009

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi₂

โดยดั้งเดิม WSi₂ สามารถเตรียมได้จากหลายวิธีการอาทิเช่น การทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะทังสเตน (W) กับโลหะซิลิกอน (Si) ที่อุณหภูมิสูง การบดเชิงกล (Mechanical alloying) การระเหยไอเคมีแบบร่วม (Co-evaporation) ระหว่างไอของ W และไอของ Si การทำสปัตเตอร์ริงร่วม (Co-sputtering) ระหว่างระหว่าง W กับ Si การสปัตเตอร์ริงจากเป้า (Sputtering target) ที่ทำจาก WSi₂ การพอกด้วยไอเคมี (Chemical vapor deposition: CVD) และการสังเคราะห์โดยใช้ลำไอออน (Ion beam) เป็นต้น นอกจากนี้ วิธีการลดรูปด้วยคาร์บอน (Carbothermal reduction) ก็สามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผง WSi₂ ได้เช่นเดียวกัน

Fei และคณะ (Fei et al., 1995) ได้ทำการสังเคราะห์ผง WSi₂ ที่มีขนาด 43 μm จากการผสมผงสารตั้งต้นระหว่างผง W กับผง Si ในสัดส่วน 1:2 แล้วบดเชิงกลด้วยเครื่องบดแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (Planetary ball mill) ที่มีความเร็วรอบ 220 ถึง 240 rpm เป็นเวลา 300 ชั่วโมง เช่นเดียวกันกับคณะของ Feng (Feng et al., 2008) ก็ได้ใช้วิธีดังกล่าวในการสังเคราะห์ผง WSi₂ โดยที่ผง W กับ Si จะถูกผสมให้เข้ากันในบรรยากาศปกติ แล้วนำไปบดเชิงกลด้วยเครื่องบดแบบสั่น (Vibratory milling) ใน Glove box ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar ด้วยความเร็วรอบ 1000 rpm เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปอบอ่อน (Anneal) ภายในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Pluchery และคณะ (Pluchery et al., 1997) สังเคราะห์ฟิล์มบางของ WSi₂ เพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitor) โดยวิธีการสปัตเตอร์ริงจากอะตอมของสารตั้งต้น W สลับกับอะตอมของ Si บนแผ่น Si (Si wafer) ที่อุณหภูมิ 846°C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สซีนอน (Xe) ต่อด้วยการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1246°C เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งฟิล์ม WSi₂ ที่ได้มีความหนา 240 Å

Glebovsky และคณะ (Glebovsky et al., 1998) เตรียมสารประกอบเชิงโลหะ WSi₂ เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุเป้า (Target materials) สำหรับเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริงโดย

การเหนียวนำด้วยอำนาจแม่เหล็ก (Magnetron sputtering) โดยการนำเอาผงของ Si กับผง W บริสุทธิ์ไปผ่านกระบวนการอบผงในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำกลับมาหล่อใหม่ในเตาสุญญากาศแล้วเทลงแบบขนาด 20x15x5 mm³ แท่งของ WSi₂ จะถูกเรียงต่อกันเป็นลักษณะโมเสก (Mosaic) ภายในเบ้าทองแดงดังแสดงในรูปที่ 20



รูปที่ 20 รูปแบบการเรียงแท่งสารประกอบเชิงโลหะ WSi₂ ในลักษณะโมเสก (Glebovsky et al., 1998)

Sato (Sato, 2001) ผลิตวัสดุเป่า WSi₂ โดยที่ขั้นตอนการผลิตเริ่มจากบดผสมผง W (15 μm) กับผง Si ให้เข้ากันด้วย Ball mill เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar ผงผสมจะถูกอบผงจนถึงอุณหภูมิ 1300°C ในสุญญากาศ หลังจากนั้นนำผงที่มีลักษณะกึ่งอบผง (Semi-sintered) มาบดอีกครั้งเป็นเวลา 72 ชั่วโมงเพื่อให้ได้สัดส่วนของ W กับ Si ตามที่ต้องการ แล้วนำกลับไปให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในสุญญากาศ (10⁻⁴ Torr) ผงกึ่งอบผงที่ได้จะถูกอัดแน่นด้วยแรงอัด 50 kg/cm² (5 MPa) ให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 280 mm และหนา 40 mm แล้วนำไปอัดขึ้นรูปร้อน (Hot isostatic pressing: HIP) ด้วยอุณหภูมิ 1380°C ด้วยแรงอัด 300 kg/cm² (30 MPa) คงแรงอัดนั้นไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในสุญญากาศ (10⁻⁴ Torr) โลหะเป่าที่ผลิตได้มีขนาดผ่านศูนย์กลาง 280 mm และมีความหนาลดลงเหลือ 14 mm สุดท้ายนำไป Machining จนได้ความหนา 10 mm และในปี 2003 Ivanov (Ivanov 2003) ได้ผลิตวัสดุเป่าจากสารประกอบเชิงโลหะ WSi₂ ด้วยวิธี HIP ด้วยแรงอัด 20000 ถึง 40000 psi (137-275 MPa) ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 ถึง 1350°C เป็นเวลา 1 ถึง 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส N₂ โดยวัสดุที่ได้มีองค์ประกอบของ W-Si-N₂ โลหะเป่าดังกล่าวถูกใช้ในการเคลือบผิวด้วยเทคนิครีเอทีฟสปัตเตอร์ริง (Reactive sputtering) ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส N₂ สำหรับผลิตผิวเคลือบแบบแข็งมาก (Superhard)

Liang และ Chao (Ling and Chao, 2001) สังเคราะห์ WSi_2 ด้วยวิธีการฝังประจุ (Ion implantation) ของ W ลงบนแผ่น Si ที่มีอุณหภูมิ $100^\circ C$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar เป็นเวลา 30 นาที ฟิล์มที่ได้มีความหนาประมาณ 30-40 nm ลักษณะโครงสร้างผลึกของ WSi_2 มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิการอบอ่อน โดยที่อุณหภูมิการอบอ่อนสูงกว่า $800^\circ C$ WSi_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล จะมีค่าความต้านทานแผ่น (Sheet resistance) น้อยที่สุด

Roh และคณะ (Roh et al., 2001) ศึกษาการเคลือบผิวตัวเก็บประจุ (Capacitor) ชนิด Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) โดยวิธีการตกผลึกด้วยไอระเหยเคมีแบบความดันต่ำ (LPCVD) ลงบนแผ่น Si โดยใช้แก๊ส SiH_4 และแก๊ส WF_6 เป็นสารตั้งต้นด้วยอุณหภูมิ $850^\circ C$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส N_2 เป็นเวลา 60 วินาที ต่อด้วยการอบอ่อนที่อุณหภูมิ $800^\circ C$ เป็นเวลา 3 นาที หลังจากนั้นนำไปศึกษาโครงสร้างภาคตัดขวาง (Cross section) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าฟิล์ม WSi_2 ที่ได้มีความหนา 800 Å

Zmii และคณะ (Zmii et al., 2003) ศึกษาจลนศาสตร์ของการแพร่ (Kinetic of diffusion) ของระบบ WSi_2 -W บน WSi_2 ที่ให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1500 - $2000^\circ C$ ในบรรยากาศปกติ คณะวิจัยพบว่าผิวเคลือบ WSi_2 บนผิวของ W ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนนั้น ถูกควบคุมด้วยการแพร่ไปข้างหน้าผ่านอินเทอร์เฟซ (Interphase) ของ W - W_5Si_3 W_5Si_3 - WSi_2 และ WSi_2 - SiO_2 ซึ่ง SiO_2 จะทำหน้าที่เป็นฟิล์มป้องกันชั้นนอกสุดสำหรับฟิล์มซิลิไซด์ที่อยู่ชั้นใน และยังพบอีกว่า เมื่อผิวของ WSi_2 มี Si เข้มข้นขึ้น ชั้นของ SiO_2 จะมีความหนาขึ้น ซึ่งนำไปสู่ความต้านทานต่อความร้อนที่สูงขึ้น

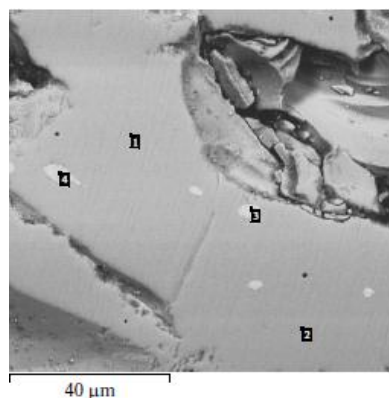
Kyung และคณะ (Kyung et al., 2004) สังเคราะห์ WSi_2/W และศึกษาการแพร่ของ W_5Si_3 โดยอาศัยเทคนิค CVD ด้วยการปลูกไอเคมีของ $SiCl_4$ กับ H_2 ลงบนวัสดุฐาน W ที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ฟิล์มของ WSi_2 ที่สังเคราะห์ได้มีความหนา $62 \mu m$ และมีชั้นของ W_5Si_3 ที่แพร่ออกจากชั้นของ WSi_2 ซึ่งมีความหนาประมาณ $0.3 \mu m$ โดย Kyung และคณะ พบว่าเมื่อนำฟิล์มไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1300 - $1500^\circ C$ เฟสของ W_5Si_3 ที่มีลักษณะเรียวยาว (Columnar) จะก่อรูปอยู่บริเวณผิวของ WSi_2 และบริเวณระหว่างเฟสของ WSi_2 กับ W โดยการลดลงของปริมาณของ Si ที่เกิดการสลายตัวเชิงความร้อนจากเฟส WSi_2 ซึ่งถูกควบคุมโดยกลไกของการแพร่

Jianhua และคณะ (Jianhua et al., 2005) สังเคราะห์ฟิล์ม WSi_2 ในระดับนาโนเมตร โดยอาศัยวิธีการการสลายตัวเชิงความร้อนร่วมกับการลดรูป (Thermal decomposition co-reduction) ในขณะทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะโพแทสเซียม (K) กับโซเดียมฟลูออโรซิลิเกต (Na_2SiF_6) และทังสเตนเฮกซะคลอไรด์ (WCl_6) ภายในหม้ออัดไอ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ

650°C โดยอนุภาค WSi_2 ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 50 nm และมีความเสถียรในอากาศที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C

Alam และคณะ (Alam et al., 2011) สังเคราะห์ฟิล์มบาง WSi_2 เพื่อศึกษาความต้านทานต่อการออกซิเดชันแบบเป็นวัฏจักรในอากาศด้วยวิธีการอัดผิวด้วย Si (Pack siliconizing) โดยการวางแท่ง W บริสุทธิ์ลงในครุชีเบิล (Crucible) ที่บรรจุผงสารผสมของ Si (Si ร้อยละ 25 NaF ร้อยละ 5 และ Al_2O_3 ร้อยละ 70) หลังจากนั้นให้ความร้อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar สำหรับฟิล์ม WSi_2 ที่ได้มีความหนาประมาณ 50 μm

Gorshkov และคณะ (Gorshkov et al., 2011) สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ภายในแก้วควอร์ซ (Quartz glasses) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 22 mm ภายใต้ความดันของแก๊ส Ar ปริมาตร 5 MPa เพื่อจำกัดการปะทุของของเหลวและเติมสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา (Heat generating) CaO_2-Al ลงไปในระบบสารตั้งต้นหลักในสมการที่ 11 และผลของการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 21



	Si	W	Phase
1	26.04	73.96	WSi_2
2	26.53	73.47	WSi_2
3	9.79	90.21	W_5Si_3
4	10.32	89.68	W_5Si_3

รูปที่ 21 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคและข้อมูลการกระจายตัวของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Gorshkov et al., 2011)

จากรูปที่ 20 Gorshkov และคณะพบว่าเนื้อพื้นของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วย W และ Si ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ WSi_2 ที่มีลักษณะผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) สำหรับเฟสสว่างที่แทรกอยู่ในเนื้อพื้น (Bright inclusion) คือ W กับ Si ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ W_5Si_3

มีงานวิจัยจำนวนมากไม่น้อยที่สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ในรูปแบบของวัสดุผสม อาทิเช่น งานวิจัยของ George (George, 1993) ที่สังเคราะห์วัสดุผสมฐานซิลิไซด์เพื่อใช้เป็นขดลวดทนการออกซิเดชันด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ ซึ่งหนึ่งในนั้นมี WSi_2 รวมอยู่ด้วย โดยที่ George และคณะ ใช้สารตั้งต้นในระบบโลหะของออกไซด์ $WO_3/SiO_2/Al$ และเติมด้วยสารเพิ่มความตึงผิวให้แก่บริเวณอินเตอร์เฟซเพื่อให้เกิดการแยกเฟส (Separate) จำพวกกรดโอเลอิก (Oleic acid) หรือ กรดสเตียริก (Stearic acid) บดผสมเชิงกลเป็นเวลา 20 นาที แล้วอัดขึ้นรูป หลังจากนั้นชิ้นงานจะถูกอัดด้วยผงกราไฟต์ภายในแม่พิมพ์กราไฟต์ โดยใช้แท่งซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) เป็นตัวจุดระเบิดภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar

Shon และคณะ (Shon et al., 2000) สังเคราะห์วัสดุผสม WSi_2-Nb ที่มีความเหนียว (Ductility) สูง จากผงสารตั้งต้น W Si และ Nb และในปี 2001 Shon และคณะ (Shon et al., 2001) ก็ยังได้สังเคราะห์วัสดุผสม WSi_2-ZrO_2 ด้วยปฏิกิริยา SHS ที่อาศัยการให้แรงดันร่วมด้วย (Pressure-assisted field-activated combustion) โดยใช้ ZrO_2 เป็นสารตัวเติม

Oh และคณะ (Oh et al., 2005 และ Oh et al., 2006) สังเคราะห์วัสดุผสม WSi_2-SiC ที่มีแข็งและความเหนียวสูง จากผงสารตั้งต้น WC และ Si ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้โดยการเหนี่ยวนำความร้อนสูง (High-frequency induction heated combustion synthesis) ในขณะที่ให้แรงดันอัดขนาด 60 MPa ไปพร้อมกัน เช่นเดียวกับ Hambardzumyan และคณะ (Hambardzumyan et al., 2010) ได้สังเคราะห์ผงวัสดุผสม WSi_2-SiC จากการผสมสารตั้งต้นระหว่าง W Si และ C ด้วยปฏิกิริยา SHS โดยอาศัยการเติม Mg กับโพลีเอทเธอร์ฟลูออโรเอทิลีน (C_2F_2) เป็นสารเพิ่มอุณหภูมิ ($\Delta H^\circ_{298} = -1123.2 \text{ kJ/mol}$, $T_{ad} = 3237^\circ\text{C}$)

นอกจากนี้ WSi_2 ยังถูกนำไปใช้เป็นสารตัวเติมในสารประกอบเชิงโลหะชนิดอื่น อาทิเช่น ในงานวิจัยของ Gorshkov และคณะ (Gorshkov et al., 2011) ที่ใช้ WSi_2 เป็นตัวเติมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ $MoSi_2$ เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลสำหรับใช้เป็นผิวเคลือบป้องกัน (Protective coating) ภายใต้การกระทำเชิงกลและสภาวะอุณหภูมิสูง โดยการผสมผงสารตั้งต้น MoO_3 WO_3 Al และ Si ให้เข้ากันดีให้ได้ปริมาณสุทธิ 20 กรัม อัดขึ้นรูปแล้วทำปฏิกิริยา SHS ร่วมกับการหล่อ (SHS casting) ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส N_2 หรือแก๊ส Ar ที่มีค่าเท่ากับ 5 MPa ภายในบีกเกอร์ที่ทำจากควอตซ์ (Quartz) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 mm อุณหภูมิของการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นอาจมีค่ามากกว่าอุณหภูมิของจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ (MoO_3 และ Al_2O_3) ผลิตภัณฑ์ของการเผาไหม้ที่ยังอยู่ในสถานะของเหลวบางส่วนมีการปะทุอย่างกระจัดกระจาย แต่โดยส่วนใหญ่จะถูกแก๊สกดอัด (Squeezed) ให้มีการแยกตัว (Separated) โดยอาศัยค่าความหนาแน่นออกเป็นสองชั้นคือ ชั้นของโลหะและชั้นของออกไซด์ ระดับของการแยกเฟส องค์ประกอบทางเคมี องค์ประกอบของเฟส และโครงสร้างจุลภาคของชั้นที่เป็นโลหะถูกควบคุมโดยองค์ประกอบของสารผสมตั้งต้นและตัวแปรของกระบวนการ Gorshkov และคณะ

พบว่า ค่าดัชนีของแก๊สในระบบและสัดส่วนของสารตั้งต้นส่งผลกระทบลึกต่อกระบวนการการเผาไหม้

สารประกอบเชิงโลหะทังสเตนโบไรด์ (Tungsten boride)

โลหะทรานซิชันโบไรด์ (Transition metal boride) ถูกใช้ประโยชน์ในเชิงกายภาพและเชิงเคมีอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีสมบัติทนต่อความร้อนสูง มีความแข็งแรงสูง และทนต่อการสึกหรอและมีความต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงที่ต่ำเยี่ยม โดยเฉพาะทังสเตนโบไรด์ เป็นวัสดุที่มีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (Thermal shock) และมีความสามารถในการนำความร้อนได้ดี โดยถูกนำไปใช้เป็นครุซิบิลหรือแม่พิมพ์สำหรับงานทางด้านโลหะวิทยาที่ต้องการความละเอียดสูง (Stadler et al., 2005)

ในระบบสองเฟสของ W-B ประกอบไปด้วย 5 โครงสร้าง คือ W_2B และ WB (โครงสร้างที่ถูกตัดแปลง) WB_2 และ W_2B_4 (ก่อรูปจาก W_2B_5) และ WB_4 แต่ W_2B เป็นสารประกอบเชิงโลหะโบไรด์เพียงชนิดเดียวที่มีสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวด (Superconducting) (Kayhan et al., 2012)

สมบัติของทังสเตนโบไรด์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สมบัติของสารประกอบเชิงโลหะทังสเตนโบไรด์

สมบัติ (Properties)	ค่า (Values)	อ้างอิง (Reference)
W_2B		
ความหนาแน่น	16.72 g/cm ³	Blinder and Bolgar, 1991
จุดหลอมเหลว	2347°C	Blinder and Bolgar, 1991
Lattice parameter	a= 5.56 Å, c=4.70 Å	Stadler et al., 2000
Shear modulus	343 GPa	Liang and Chao, 2001
Young's modulus	167 GPa	Liang and Chao, 2001
Hardness	14.2 GPa	Liang and Chao, 2001
ΔH_f°	-35 J/mol	Liang et al, 2013

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

Peshrv และคณะ (Peshrv et al., 1967) สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WB จากระบบสารตั้งต้น WO_2/B โดยใช้อุณหภูมิทดลองในช่วง 1000 ถึง 1800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิจะมีการก่อรูปของเฟส WB ที่สมบูรณ์ โดยมีองค์ประกอบของ W ในปริมาณร้อยละ 94.44 และมี B ร้อยละ 5.56

Alfintseva และคณะ (Alfintseva et al., 1979) สามารถเคลือบผิวเหล็กกล้าด้วย W_2B_5 ที่มีความแข็ง 90 HRA เพื่อประยุกต์ใช้ในงานต้านทานการสึกหรอ (Wear resistance) เป็นผลสำเร็จด้วยกระบวนการ Electrospark เช่นเดียวกับสิ่งประดิษฐ์สิทธิบัตรของ Sue (Sue, 1999) ที่สามารถผลิตผิวเคลือบหลายชั้นของ TiC/W_2CoB_2 บนวัสดุฐานเหล็กกล้าเกรด AISI 1018 เพื่อใช้ในงานต้านทานการสึกหรอเป็นผลสำเร็จโดยวิธีการพ่นเคลือบด้วยละอองพลาสมา (Plasma spray)

Itoh และคณะ (Itoh et al., 1987) สังเคราะห์ผงทั้งสเดนบอไรต์ในหลายระบบ (W_2B , WB , W_2B_5 และ WB_4) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ระหว่างผง W ($0.5 \mu m$) กับผง Si อัดแน่น ($0.9 \mu m$) โดยใช้อุณหภูมิระหว่าง 800 ถึง 1550°C ด้วยช่วงเวลา 0 ถึง 120 นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar Itoh และคณะพบว่า W_2B จะเริ่มก่อรูปด้วยอัตราส่วน B/W เท่ากับ 0.4 ที่อุณหภูมิประมาณ 1000°C โดยมี W เป็นเฟสที่เกินมา

Sukiyama และ Taimatsu (Sukiyama and Taimatsu, 2002) สังเคราะห์วัสดุผสม WC-WB- W_2B จากผงสารตั้งต้นในระบบ $B_4C-W-WC$ โดยอาศัยวิธีการอัดขึ้นรูปร้อน (Hot isostatic pressing) โดยพบว่าเฟสของ W_2B ก่อรูปขึ้นที่อัตราส่วนโมลของ WC เท่ากับ 0.854

Khor และคณะ (Khor et al., 2005) ผลิตฟิล์มของวัสดุขั้ว WB (WB electrode materials) ด้วยวิธีการอบผนึกโดยการปล่อยประจุ (SPS) ร่วมกับการอัดผิววัสดุฐาน (แท่งของ W บริสุทธิ์) ด้วย B (Pack boriding) โดยใช้โบรอนคาร์ไบด์ (B_4C) เป็นแหล่งกำเนิดผิวฟิล์มในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 1000 ถึง 1400°C เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งได้ฟิล์มหนา 35 ถึง 112 μm เช่นเดียวกันกับ Usta และคณะ (Usta et al., 2006) ได้ผลิตฟิล์ม WB โดยอาศัยวิธี (Boronizing) โดยการวางแท่ง W บริสุทธิ์ลงในครุชีเบิล (Crucible) ที่บรรจุผง Ekabor[®] (SiC ร้อยละ 90 B_4C ร้อยละ 5 และ KBF_4 ร้อยละ 5) หลังจากนั้นให้ความร้อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 940°C เป็นเวลา 2 ถึง 8 ชั่วโมง ฟิล์ม WB ที่ได้มีความหนา 10 ถึง 42 μm และมีความแข็ง 2500 HV

Gromilov และคณะ (Gromilov et al., 2010) สามารถเคลือบผิวแผ่นเหล็กกล้าและแผ่นไทเทเนียมด้วย W_2B และ β -WB ด้วยโดยการผสมผงสารตั้งต้น W และ B_4C เข้ากับผง B อัดแน่น (Amorphous B) โดยอาศัยวิธีการเคลือบแบบ Shaped charge explosion เพื่อ

ประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวแข็งสำหรับท่อส่งแก๊สและน้ำมัน ซึ่งผิวเคลือบที่ได้มีความแข็งจุลภาค (Microhardness) มากกว่า 42 GPa

Yeh และ Wang (Yeh and Wang, 2011) ได้อธิบายไว้ว่า การเผาไหม้โดยตรงระหว่างโลหะกับ B นั้นเป็นไปได้ค่อนข้างยากเนื่องจากความร้อนในการก่อรูป (Heat of formation) ค่อนข้างต่ำ ทำให้อัตราการคายความร้อน (Exothermicity) ลดต่ำไปด้วย ปฏิกิริยา SHS ที่ประกอบด้วยปฏิกิริยาการลดรูปโลหะออกไซด์ด้วยโบรอน (Borothermic reduction) ด้วย Al (Aluminothermic reduction) หรือปฏิกิริยาการลดรูปโลหะออกไซด์ด้วย Mg (Magnesiothermic reduction) จึงถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะในระบบสองเฟสของ W และ B (W-B binary) เช่น W_2B , WB , W_2B_5 และ $W_{1-x}B_x$ เป็นต้น Yeh และ Wang ได้เตรียมผง WB และ W_2B_5 จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar เป็นผลสำเร็จ จากสารตั้งต้นในระบบ $WO_3/W/B$ โดยการบดผสมแบบแห้งอัดขึ้นรูปเย็นให้ชิ้นงานมีลักษณะทรงกระบอกที่มีความหนาแน่นร้อยละ 55 จากความหนาแน่นทางทฤษฎี และพบว่า เมื่อมีการเพิ่มสัดส่วนของโลหะ W ลงไปในระบบสารตั้งต้นจะส่งผลให้อุณหภูมิของการเผาไหม้และความเร็วของการเผาไหม้ลดลง ในขณะที่ Yazici และ Derin (Yazici and Derin, 2011) ได้สังเคราะห์ WB และ W_2B_5 จากระบบของสารตั้งต้น $CaWO_4$ (Calcium tungstate)/ B_2O_3/Mg ด้วยปฏิกิริยา SHS ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar ตามด้วยกระบวนการชะละลาย (Leaching) ด้วยสารละลายของกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เพื่อกำจัด MgO ซึ่งเป็นผลพลอยได้ (By product) ต่อจากนั้นทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และสำหรับผงสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดตั้งแต่ 1 ถึง $30 \mu m$ นอกจากนี้ ในปี 2013 Yazici และ Derin (Yazici and Derin, 2013) ยังได้ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับอิทธิพลของ B_2O_3 เวลา และอุณหภูมิของการสังเคราะห์ต่อการก่อรูปของเฟสทั้งสแตนบอไรด์อีกด้วย

ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษากระบวนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะโดยวิธีการปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง เช่น ผลของสัดส่วนปริมาณสารตั้งต้น กลไกและอุณหภูมิของปฏิกิริยา รวมถึงความเร็วของการทำปฏิกิริยา และศึกษาปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในการหล่อโลหะผสม เช่น กลไกการแข็งตัว (Solidification) และการเปลี่ยนเฟส (Phase transformation)
2. สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะจากระบบที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทดลองเบื้องต้น กำหนดตัวแปร (Parameters) ต่าง ๆ เช่น สัดส่วนของสารตั้งต้น ตรวจสอบลักษณะเฉพาะ (Characterizations) จนได้โครงสร้างและสัดส่วนของสารตามที่ต้องการ
3. ประกอบระบบการสังเคราะห์และการหล่อเข้าเป็นกระบวนการเดียวกันจนได้วัสดุใกล้รูปร่างจริง (Near net shape) โดยมีการกำหนดตัวแปร เช่น การออกแบบแม่พิมพ์ (Mold design) ระบบการถ่ายเทความร้อน (Heat transfer) ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและการหล่อ เพื่อให้เกิดการแยกเฟสกัน (Phase separation) ระหว่างสารประกอบเชิงโลหะ กับเฟสที่ไม่ต้องการ เช่น เฟสของออกไซด์
4. ตรวจสอบลักษณะเฉพาะ เช่น โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และองค์ประกอบ (Phase) รวมถึงการทดสอบสมบัติทางกายภาพ/สมบัติเชิงกล เช่น ความหยาบผิว (Surface roughness) ความแข็ง (Hardness) และ ความต้านทานต่อการสึกหรอ (Tribology)
5. ทดสอบการประยุกต์การใช้งานของผลิตภัณฑ์ในกระบวนการเคลือบผิวโดยใช้เป็นเป้า (Target) ในกระบวนการสปัตเตอริง (Sputtering)

ระเบียบวิธีวิจัย

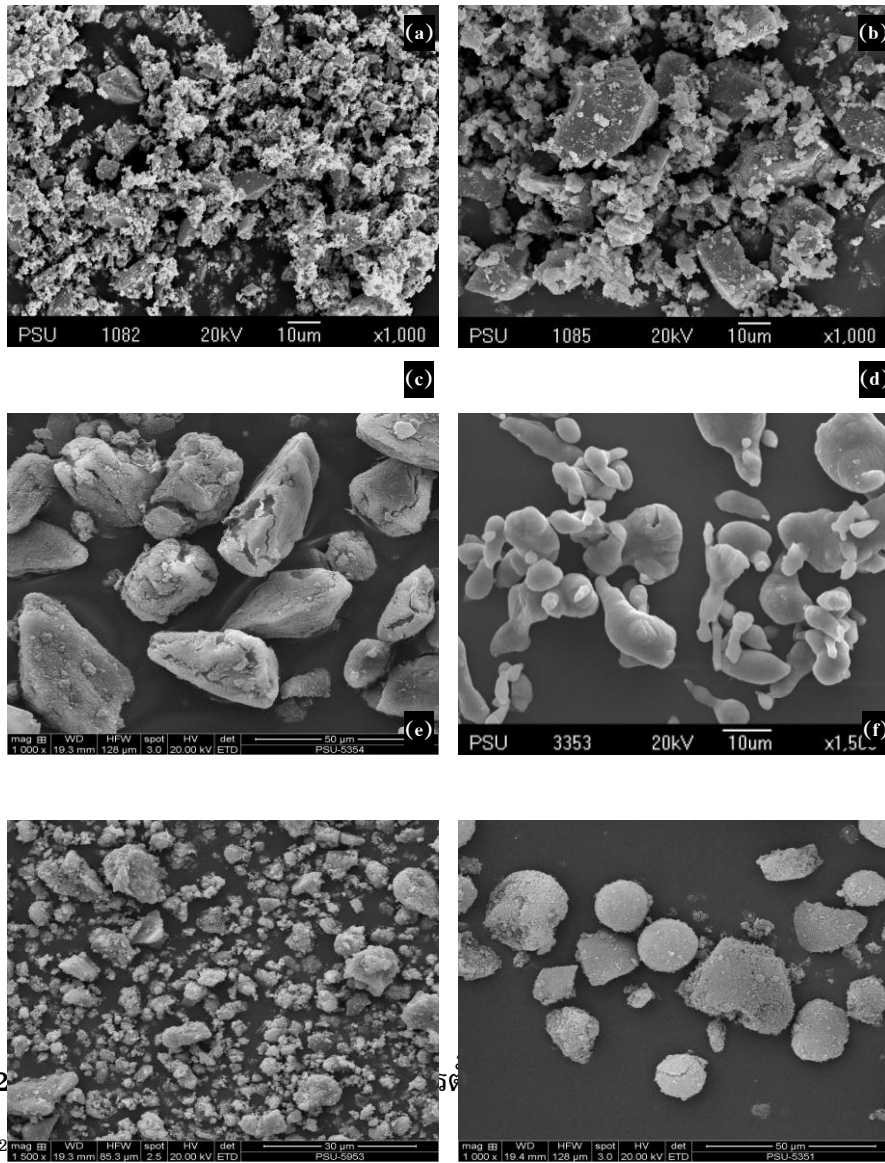
สารเคมี

ข้อกำหนดทางเทคนิค (Specification) ของสารเคมีที่ใช้ในการทำการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 4 ส่วนลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ของผงสารตั้งต้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 22 ตามลำดับ

ตารางที่ 4 ข้อกำหนดทางเทคนิคของสารเคมี

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ (%)	ขนาดอนุภาค (μm)	หมายเลข CAS	ผู้ผลิต
ผงสาร				
Tungsten trioxide: WO_3	99.9	<20	1314-35-8	Fluka analytical, USA
Silicon (lump): Si	98.5	37	7440-21-3	Sigma-aldrich, USA
Boron trioxide: B_2O_3	99	~44-50	1303-86-2	Sigma-aldrich, USA
Aluminium: Al	93	40.5	7429-90-5	Himedia laboratories, India
Calcium peroxide: CaO_2	75	~5-10	78403-22-2	Sigma-aldrich, USA
Silicon dioxide: SiO_2	98	~45-50	AF503/83	Ajax finechem, Australia

สารเคมี	ความเข้มข้น (%)	หมายเลข CAS	ผู้ผลิต
สารละลาย			
Sodium silicate: Na_2SiO_3	-	s/6340/17	Fisher scientific, UK
Hydrofluoric acid: HF	50	UN.no. 1790	Ajax finechem, Australia



รูปที่ 2
(c) B₂O₃

(f) Si (lump)

อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับทำการทดลอง ตรวจสอบลักษณะเฉพาะ และทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 5 ข้อมูลทางเทคนิคของเครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือ/อุปกรณ์	ยี่ห้อ	รุ่น/ชนิด
สำหรับทำปฏิบัติการ		
ตู้อบ	Memmert	UNE400
เครื่องอัดสารแบบไฮดรอลิก: Hydraulic press	Herzog	TP 20 P
เครื่องผสมสารด้วยลูกบอล: Ball mill	ประดิษฐ์โดย รศ.ดร.วิริยะ ทองเรือง	-
แม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับอัดสาร (25.4 mm ϕ)	ประดิษฐ์โดย รศ.ดร.สุธรรม นียมवास	SKD11
เตาปฏิกรณ์ SHS	ประดิษฐ์โดย รศ.ดร.สุธรรม นียมवास	-
เตาเผาสาร	Nabertherm	LT15
เครื่องคัดขนาดแบบตะแกรงร้อน เส้นใย Al_2O_3	Retsch ISOLITE	AS200 1260 blanket
ท่อควอร์ซ (26 mm ϕ)	นำเข้าโดยบริษัทอินเทลแมท จ.เชียงใหม่	-
อุปกรณ์พ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน: Thermal spray coater	METCO III	MB 40kW
แผ่นเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ ขนาด 76.39x9.48x3.12 mm	จำหน่ายโดยบริษัทเหล็กใต้ จ.สงขลา	-
เครื่องตัดชิ้นงานขนาดเล็ก: Specimen cutting machine	K.V	K.V cut 20

ตารางที่ 5(ต่อ)

เครื่องมือ/อุปกรณ์	ยี่ห้อ	รุ่น
สำหรับตรวจสอบลักษณะเฉพาะ		
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กวาด: Scanning electron microscope, SEM	JEOL และ FEI	JSM-5800 LV และ QUANTA 400
เครื่องวิเคราะห์สารประกอบโดยอาศัยการ เลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์: X-ray diffractometer, XRD	Philips	X' Pert MPD
เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเชิงความ ร้อน: Differential thermal analyzer, DTA	Perkin Elmer	DTA 7
เครื่องวิเคราะห์ธาตุโดยอาศัยการกระจาย ค่าพลังงาน: Energy dispersive x-ray spectrometer, EDX	Oxford	ISIS 300
เครื่องวัดขนาดและการกระจายตัวของ อนุภาค: Laser particle size analyser, LPSA	Beckman Coulter	LS 230
สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกล		
เครื่องทดสอบความแข็งจุลภาคแบบ วิกเกอร์: Vicker micro-hardness	High Wood	HWDM-3

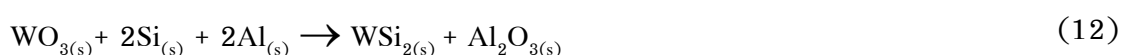
หัวข้อศึกษาและวิธีการทดลอง

การสังเคราะห์เบื้องต้นสำหรับสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน

หัวข้อนี้เป็นศึกษาในเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน ได้แก่ WSi_2 และ W_2B ในแง่ของลักษณะการก่อรูป (Formation) ลักษณะเฉพาะ (Character) และเนื้อสาร (Yield) ที่สังเคราะห์ได้ โดยมีระบบสารตั้งต้นสำหรับการศึกษาสองระบบ ได้แก่

ระบบ $WO_3+Si+Al$

ผง WO_3 Si และ Al ถูกใช้เป็นส่วนตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 โดยเป็นไปตามสมการเคมีที่ (12) และมีสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ดังแสดงในตารางที่ 6

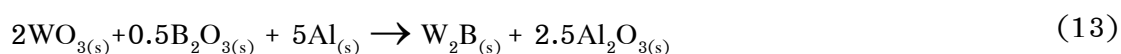


ตารางที่ 6 สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (12) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2

	สารตั้งต้น		
	WO_3	Si	Al
อัตราส่วนโดยโมล	1.00	2.00	2.00
อัตราส่วนโดยน้ำหนัก	4.29	1.04	1.00
น้ำหนักสารสุทธิ 20 g	13.56	3.29	3.15

ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

ผง WO_3 B_2O_3 และ Al ถูกใช้เป็นส่วนตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B โดยเป็นไปตามสมการเคมีที่ (13) และมีสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ดังแสดงในตารางที่ 7

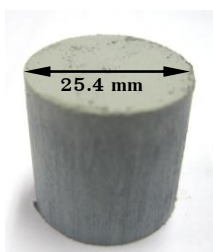


ตารางที่ 7 สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (13) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

	สารตั้งต้น		
	WO_3	B_2O_3	Al
อัตราส่วนโดยโมล	2.00	0.50	5.00
อัตราส่วนโดยน้ำหนัก	3.44	0.26	1.00
น้ำหนักสารสุทธิ 20 g	14.64	1.10	4.26

ขั้นตอนการดำเนินการ

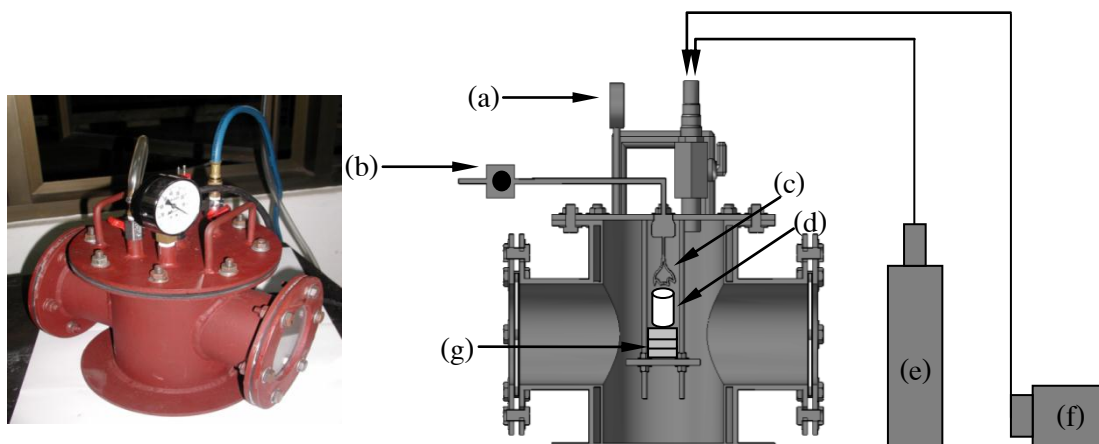
ผงสารตั้งต้นแต่ละชนิดที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วจะถูกตวงน้ำหนักโดยคำนวณสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์จากสมการที่ (3.1) และ (3.2) ซึ่งจะมีน้ำหนักสุทธิประมาณ 20 g ผงสารตั้งต้นจะถูกผสมแบบแห้งด้วยลูกบอลเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 60 นาที หลังจากนั้นสารผสมดังกล่าวจะถูกอัดขึ้นรูปในแกนเดี่ยว (Uniaxial) ในลักษณะทรงกระบอก (Cylindrical) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25.4 mm ให้มีความหนาแน่นกรีน (Green density) ร้อยละ 50-60 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical density) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 23



รูปที่ 23 ลักษณะของชิ้นงานกรีนก่อนการทำปฏิกิริยา SHS

ชิ้นงานตัวอย่างจะถูกนำไปวางบนแผ่นกราฟไฟต์ที่ปรับความสูงได้ภายในเตาปฏิกรณ์ SHS โดยที่ห้องสำหรับทำปฏิกิริยาจะถูกสูบล้างอากาศออกเพื่อทำให้เป็นสุญญากาศที่ความดันประมาณ 0.09 MPa (70 mmHg) เป็นเวลา 5 นาที และเติมด้วยแก๊สอาร์กอนในปริมาตร 0.5 MPa โดยที่กระบวนการดังกล่าวจะถูกทำซ้ำอย่างน้อยสองรอบเพื่อให้มั่นใจได้ว่าระบบจะมีความเสถียรต่อปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้น

สำหรับเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์จะประกอบไปด้วยเตาปฏิกรณ์ SHS ที่สามารถควบคุมบรรยากาศภายในได้ และมีขดลวดทังสเตน (W filament) ที่เชื่อมต่อกับระบบควบคุมและแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นตัวให้พลังงานความร้อนที่ต้องการสำหรับการจุดระเบิด (Ignition) เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา SHS และได้แสดงไว้ในรูปที่ 24



รูปที่ 24 ลักษณะของเตาปฏิกรณ์ SHS แสดงรายละเอียดของเครื่องและการติดตั้งชิ้นงานตัวอย่าง (a) มาตรวัดความดัน (b) ชุดควบคุมกระแสไฟฟ้าและแหล่งจ่าย (c) ขดลวดทั้งสแตน (d) ชิ้นงานตัวอย่าง (e) แก๊สอาร์กอน (f) ระบบปั๊มสุญญากาศ และ (g) แผ่นกราไฟต์

หลังจากจุดระเบิด ชิ้นงานจะได้รับความร้อนที่คายออกมาจากขดลวดทั้งสแตน และแนวของการเผาไหม้ (Combustion front) จะมีทิศทางการแผ่ขยายลุกลามจากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งของชิ้นงาน จนปฏิกิริยาดำเนินเสร็จสมบูรณ์

ภายหลังจากปฏิกิริยาและชิ้นงานเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ความดันภายในเตาปฏิกรณ์จะถูกปล่อยออกไปพร้อมกับฝุ่นผงสู่ระบบกักเก็บ และสารผลิตภัณฑ์จะถูกนำออกจากเตาปฏิกรณ์ SHS หลังจากนั้น ผลิตภัณฑ์จะถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติต่อไปโดยขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะโดยสรุปได้แสดงไว้ในรูปที่ 25

การศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2

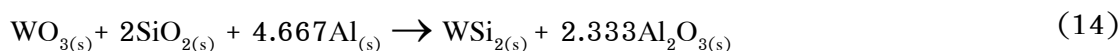
ในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันต่อลักษณะการก่อรูปลักษณะเฉพาะ และเนื้อสารของสารผลิตภัณฑ์ WSi_2 ที่สังเคราะห์โดยอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง ซึ่งประกอบไปด้วยระบบสารตั้งต้นสองระบบ ได้แก่ ระบบ WO_3+SiO_2+Al และระบบ $WO_3+Si+Al$ ตามลำดับ

ระบบ $WO_3+Si+Al$

สำหรับระบบที่ใช้ศึกษาในหัวข้อนี้อาศัยสมการเคมีที่ (12)

ระบบ WO_3+SiO_2+Al

ผง WO_3 , SiO_2 และ Al ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 โดยเป็นไปตามสมการเคมีที่ (14) และมีสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ดังแสดงในตารางที่ 3.5



ตารางที่ 8 สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (14) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2

	สารตั้งต้น		
	WO_3	SiO_2	Al
อัตราส่วนโดยโมล	1.00	2.00	4.667
อัตราส่วนโดยน้ำหนัก	1.84	0.95	1.00
น้ำหนักสารสุทธิ 20 g	9.70	5.03	5.27

ขั้นตอนการดำเนินการ

ขั้นตอนการและวิธีดำเนินการอื่น ๆ จะกระทำภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน

การศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการลดการสูญเสียความร้อนระหว่างการเกิดปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ

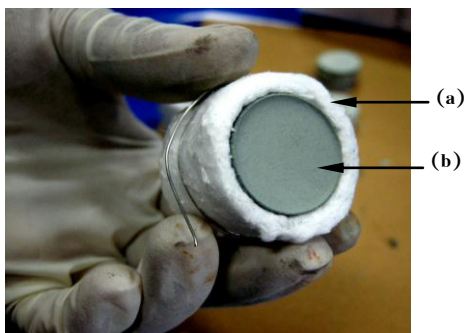
แม้ว่ากระบวนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะด้วยปฏิกิริยา SHS จะถูกดำเนินการภายใต้สภาวะเสมือนเอดิยาติก (Pseudo-adiabatic) แต่อย่างไรก็ตาม ในสภาวะที่เป็นจริงเมื่อปฏิกิริยา SHS เกิดขึ้น ปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการสูญเสียความร้อน (Heat loss) ออกจากชิ้นงานกรีนผ่านทางแนวของปฏิกิริยา (Reaction front) อย่างรวดเร็ว ซึ่งการสูญเสียความร้อนอย่างรวดเร็วดังกล่าวส่งผลต่อปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ หรืออีกนัยหนึ่งก็คือการเย็นตัวที่เร็วเกินไป จนทำให้สารผลิตภัณฑ์มีเวลาไม่เพียงพอต่อการก่อรูปที่สมบูรณ์ และอีกผลกระทบหนึ่งก็คือ การปะทุ (Splash) ที่เกิดจากการปลดปล่อยความดันภายในชิ้นงานขณะเกิดปฏิกิริยา ก็ยังส่งผลให้เนื้อสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณน้อยตามไปด้วย

ขั้นตอนการดำเนินการ

สำหรับระบบสารตั้งต้นที่นำมาใช้ศึกษาในหัวข้อนี้ คือ ระบบในสมการที่ (12) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 และ ระบบในสมการที่ (13) สำหรับการสังเคราะห์

สารประกอบเชิงโลหะ W_2B ซึ่งเป็นระบบที่ผ่านการศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์แล้ว เป็นระบบที่จะใช้ทดลองในทุกๆ หัวข้อต่อจากนี้ด้วย

โดยวิธีการคือ การนำเอาเส้นใย Al_2O_3 หุ้มชิ้นงานกรีน ดังแสดงในรูปที่ 26 ส่วนขั้นตอน การและวิธีดำเนินการอื่นๆ จะกระทำภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน



รูปที่ 3.5 ลักษณะของการหุ้มชิ้นงานกรีนด้วยเส้นใย Al_2O_3 ก่อนการทำปฏิกิริยา SHS (a) เส้นใย Al_2O_3 และ (b) ชิ้นงานสารตั้งต้น

การศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการตรึงตะกั่วออกไซด์สำหรับการแยกเฟสออกจากผลิตภัณฑ์ สารประกอบเชิงโลหะ

หลังจากการศึกษา พบปัญหาในแง่รูปทรงของชิ้นงาน ความหนาแน่นต่ำ รวมไปถึงความบริสุทธิ์ของสารผลิตภัณฑ์ นั่นคือ สารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ได้ ยังคงถูกเจือปนด้วยมลทิน (Impurity) ของตะกั่วออกไซด์ (Oxide slag)

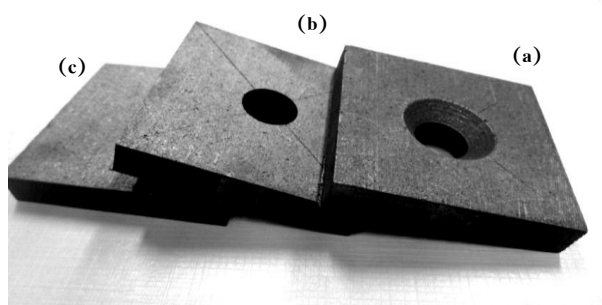
จากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง จึงได้แนวคิดที่อาจสามารถช่วยแก้ปัญหาดังกล่าวได้ คือ การบังคับให้เกิดการแยกเฟสระหว่างสารประกอบโดยอาศัยความแตกต่างของความหนาแน่น รวมถึงการใช้สารเคมีหรือวัสดุบางชนิดที่มีความสามารถในการตรึงออกไซด์ออกจากสารประกอบ (Compounds) หรือโลหะผสม (Alloys)

การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยอาศัย การทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

ขั้นตอนการดำเนินการ

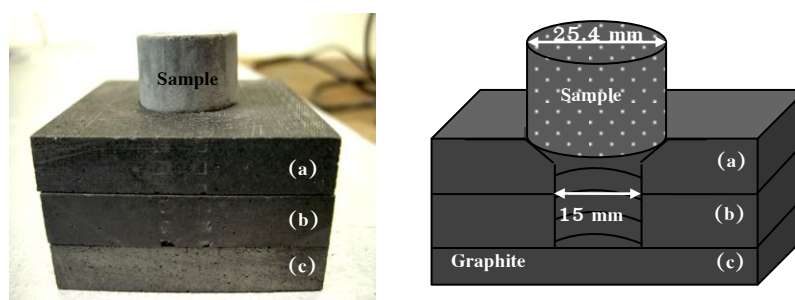
สำหรับแบบหล่อกราไฟต์ที่นำมาใช้มีทั้งหมดสามชิ้น ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมจัตุรัส ขนาด $70 \times 70 \times 10$ mm โดยชิ้นแรกจะถูกกลึงให้มีลักษณะเป็นเทเปอร์ (Taper) ทำมุม 40° มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 25.4 mm จะรูให้กลวงตรงกลางด้วยเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด

15 mm และ ส่วนชั้นที่สองจะถูกเจาะรูให้กลวงตรงกลางด้วยเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 15 mm เช่นเดียวกับชั้นแรก และชั้นสุดท้ายไม่ต้องเจาะ แสดงไว้ดังรูปที่ 27



รูปที่ 27 ลักษณะของแบบหล่อกราไฟต์ที่ใช้ในการศึกษาและทดลอง (a) ชั้นที่ 1 (b) ชั้นที่ 2 และ (c) ชั้นที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินการจะเป็นเช่นเดียวกัน แต่จะมีความแตกต่างกันตรงที่ชั้นงานตัวอย่าง จะถูกนำไปวางบนแผ่นกราไฟต์ที่เรียงซ้อนกันสามชั้นตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 28(a) และ (b) ตามลำดับ



รูปที่ 28 (a) ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแผ่นกราไฟต์ก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS และ (b) แบบจำลองภาคตัดขวาง

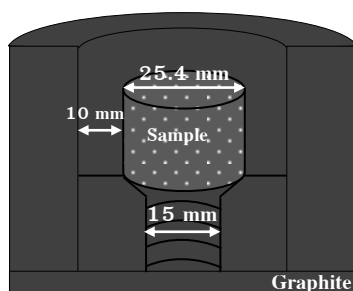
การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตระกรัน ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องอื่น ๆ ยังพบว่ามีการใช้สารเคมีชนิดออกไซด์ที่มีความเข้ากันได้ (Compatibility) และสามารถสร้างพันธะ (Bonding) กับตะกั่วออกไซด์ที่เป็น

มลทินหรือของเหลือจากปฏิกิริยา (By product) คือ SiO_2 ซึ่งอาจจะสามารถช่วยตรึงตะกั่ว ออกไซด์และแยกเฟสออกจากสารประกอบเชิงโลหะได้

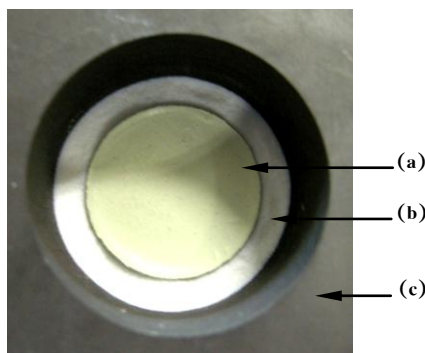
ขั้นตอนการดำเนินการ

แท่งกราไฟต์ตันที่มีความสูง 70 mm จะถูกเจาะเป็นช่องว่างให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 35.4 mm ความลึก 40 mm กลึงส่วนฐานให้มีลักษณะเป็นเทเปอร์ (Taper) ทำมุม 40° ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 25.4 mm เจาะรูให้กลวงตรงกลางด้วยเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 15 mm เพื่อให้ของเหลวที่ทำปฏิกิริยาแล้วไหลลงสู่ด้านล่าง ซึ่งแสดงแบบจำลองภาคตัดขวางไว้ในรูปที่ 29



รูปที่ 29 ลักษณะภาคตัดขวางของแบบหล่อกราไฟต์ที่ใช้ในการศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ SiO_2 เป็นสารตรึงตะกั่ว

ขั้นตอนการดำเนินการคือ ก่อนทำปฏิกิริยา SHS ชิ้นงานกรีนจะถูกวางลงบนช่องเทเปอร์ที่กลึงเอาไว้ และนำผง SiO_2 กรอกใส่ช่องว่างระหว่างกราไฟต์กับชิ้นงาน แล้วอัดโดยรอบให้แน่นรอบ ดังแสดงในรูปที่ 30



รูปที่ 30 ลักษณะของการวางชิ้นงานและการอัดผง SiO_2 ไว้รอบๆ ชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS ซึ่งมองจากด้านบน (a) กราไฟต์ (b) ผง SiO_2 และ (c) ชิ้นงานสารตั้งต้น

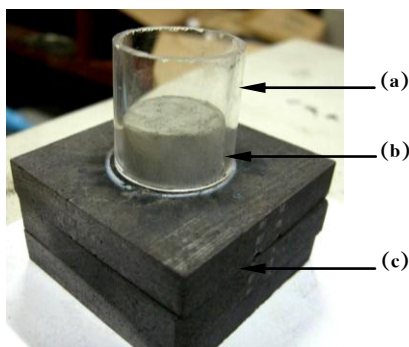
การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตะกั่ว ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

นอกจากการใช้สารเคมีบางชนิดแล้ว จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพิ่มเติม ท่อควอร์ซ (Quartz tube) เป็นวัสดุอีกชนิดหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เป็นวัสดุในการตั้งตะกั่วออกไซด์ได้ เพราะนอกจากจะมีปริมาณของ SiO_2 เข้มข้นสูง (มากกว่าร้อยละ 99) แล้ว ท่อควอร์ซยังสามารถช่วยลดการสูญเสียความร้อนและลดการประทุได้อีกทางหนึ่งด้วย

ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS ยังพบปัญหาเกี่ยวกับการปะทุของเนื้อสารและสูญเสียไปอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยความดันของปฏิกิริยาที่รุนแรง หนึ่งในสาเหตุสำคัญที่อาจส่งผลต่อปรากฏการณ์ดังกล่าวคือความดันของแก๊สที่ใช้เป็นบรรยากาศสำหรับปรับสภาวะให้เหมาะสมในเตาปฏิกรณ์ SHS ดังนั้นการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar จึงถูกนำมาศึกษาในครั้งนี้ด้วย

ขั้นตอนการดำเนินการ

ขั้นตอนการดำเนินการคือ ก่อนทำปฏิกิริยา SHS ชิ้นงานกรีนจะถูกนำไปวางบนแผ่นกราไฟต์ที่เรียงซ้อนกันสามชั้นตามลำดับ และครอบชิ้นงานด้วยท่อควอร์ซที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 26 mm และมีความสูง 30 mm ดังแสดงในรูปที่ 31 หลังจากนั้นดำเนินการโดยมีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ตั้งแต่ 0.0 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 MPa ตามลำดับ



รูปที่ 31 ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแบบหล่อการไฟต์และการใช้ท่อควอร์ชครอบชิ้นงาน ก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (a) ท่อควอร์ช (b) ชิ้นงานกรีน และ (c) แผ่นกราไฟต์

การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ เบ้าทรายเป็นวัสดุตั้งตะกั่ว ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS

จากการศึกษาในหัวข้อ ที่ผ่านมา พบว่าเมื่อใช้วิธีการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบ หล่อกราไฟต์ รวมถึงการใช้ท่อควอร์ชครอบชิ้นงาน พฤติกรรมการแยกเฟสระหว่างตะกั่ว ออกไซด์กับสารประกอบเชิงโลหะเกิดขึ้นได้น่าพอใจในระดับหนึ่ง แต่ก็ยังมีตะกั่วออกไซด์ บางส่วนที่ยังค้างหรือยึดติดอยู่กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ และอีกประการหนึ่งก็คือ ท่อควอร์ชที่ทำมาใช้นั้น สามารถใช้ได้เพียงครั้งเดียว จึงต้องเสียค่าใช้จ่ายในส่วนของท่อควอร์ชที่ ค่อนข้างสูง ซึ่งต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ดังนั้นจึงได้เกิดแนวความคิดในการหาวัสดุที่สามารถใช้ ทดแทนและมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับท่อควอร์ช

เป็นที่ทราบทั่วกันว่า ทรายที่มีอยู่ในแหล่งต่าง ๆ ตามธรรมชาตินั้นมีองค์ประกอบหลักที่สำคัญ คือ SiO_2 ผู้เขียนจึงสนใจนำทรายดังกล่าวมาประยุกต์และประดิษฐ์เป็นเบ้าทรายเพื่อทดลองใช้ แทนแทนท่อควอร์ช

ขั้นตอนการดำเนินการ

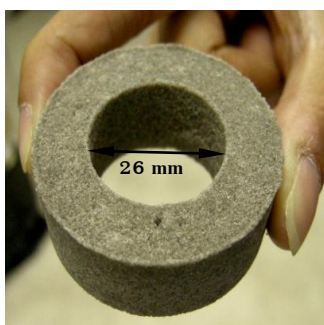
การเตรียมเบ้าทรายสำหรับตั้งตะกั่วออกไซด์

ในขั้นตอนแรก ทรายธรรมชาติจากพื้นที่หาดแก้ว อำเภอสิงหนคร จังหวัดสงขลา จะถูก ตรวจสอบองค์ประกอบเชิงออกไซด์ด้วยเทคนิค XRF และได้แสดงรายละเอียดไว้ในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 องค์ประกอบเชิงออกไซด์ของทรายธรรมชาติที่ผ่านการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRF

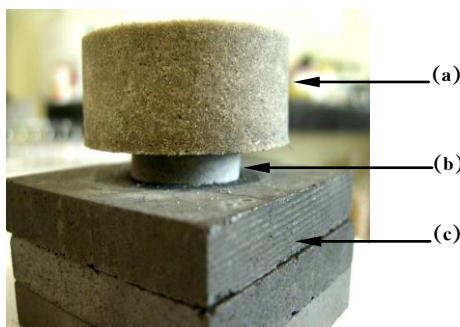
องค์ประกอบ	ปริมาณ (%wt)
SiO ₂	97.16
Na ₂ O	1.44
Fe ₂ O ₃	0.53
Al ₂ O ₃	0.21
Trace elements	Balance

ทรายธรรมชาติจะถูกนำไปคัดขนาดคัดขนาดด้วยตะแกรงร้อนและวัดขนาดอนุภาคให้มีขนาดอยู่ในช่วง 200 μm จากนั้นนำไปอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบด้วยอุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ต่อด้วยการผสมทรายกับสารละลายตัวประสาน Na₂SiO₃ ในอัตราส่วนโดยปริมาตร 4:1 ทรายผสมที่ผ่านการผสมเสร็จจะถูกอัดขึ้นรูปในแกนเดี่ยวภายในแม่พิมพ์เหล็กกล้าที่มีลักษณะทรงกระบอกกลวง ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 26 mm ให้มีความหนาแน่นระหว่างร้อยละ 60-70 ของความหนาแน่นเชิงทฤษฎี หลังจากนั้น นำชิ้นงานกรีนไปเผาในบรรยากาศปกติด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 5°C/นาที จนถึงอุณหภูมิ 400°C และคงอุณหภูมิ (Holding) ไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จนได้ชิ้นงานหลังเผาดังแสดงในรูปที่ 32



รูปที่ 32 ลักษณะของเบ้าทรายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ขั้นตอนหลังจากเตรียมเบ้าทรายเรียบร้อยแล้ว คือ ก่อนทำปฏิกิริยา SHS ชิ้นงานกรีนจะถูกนำไปวางบนแผ่นกราฟไฟต์ที่เรียงซ้อนกันสามชั้นตามลำดับ และครอบชิ้นงานด้วยเบ้าทราย ดังแสดงในรูปที่ 33



รูปที่ 33 ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแบบหล่อการไฟต์และการใช้เบ้าทรายครอบชิ้นงาน ก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (a) เบ้าทราย (b) ชิ้นงานกรีน และ (c) แผ่นกรราไฟต์ (ในรูปแสดงให้เห็นชิ้นงานกรีนก่อนที่จะถูกครอบจนมิดทั้งชิ้น)

การศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารผลิตภัณฑ์

ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา SHS การสูญเสียความร้อนที่เกิดขึ้นก็ยังคงส่งผลให้ความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวสารตั้งต้นอย่างสมบูรณ์ไม่เพียงพอ รวมไปถึงเวลาของการเป็นของเหลวนั้นสั้น เนื่องจากการเย็นตัวลงอันรวดเร็ว ส่งผลให้การแยกเฟสเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์

การเติมสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา (Heat flux) บางชนิดลงไปในระบบสารตั้งต้นจะช่วยให้อุณหภูมิเอเดียบาติก (T_{ad}) หรือก็คืออุณหภูมิของการเผาไหม้ (T_c) เพิ่มสูงขึ้น โดยที่ความร้อนดังกล่าวจะมีค่ามากกว่าจุดหลอมเหลวของสารผลิตภัณฑ์ ทำให้สารผลิตภัณฑ์นั้นยังคงอยู่ในสภาวะร้อนยิ่งยวด (Superheat) และส่งผลให้ของเหลวมีเวลาในการแยกเฟสกันอย่างสมบูรณ์

ขั้นตอนการดำเนินการ

สำหรับระบบสารตั้งต้นที่นำมาใช้ศึกษาในหัวข้อนี้ คือ ระบบในสมการที่ (12) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 และ ระบบในสมการที่ (13) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

ในส่วนของสารเพิ่มอุณหภูมิที่นำมาศึกษาในหัวข้อนี้คือ CaO_2-Al ซึ่งมีการแปรค่าปริมาณของ CaO_2-Al ตั้งแต่ร้อยละ 1 จนถึงร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ได้จากการคำนวณปริมาณสารสัมพัทธ์ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 10 แต่มีการเปลี่ยนค่าความดันของแก๊ส Ar เป็น 0.3 MPa สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 และ 0.5 MPa สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

ตารางที่ 10 สัดส่วนของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ที่ใช้สำหรับศึกษาอิทธิพลของสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา SHS สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน

ร้อยละโดยน้ำหนักที่เติม	$\text{CaO}_2\text{-Al}$	
	น้ำหนักสารสุทธิ (g)	
	สำหรับสังเคราะห์ WSi_2	สำหรับสังเคราะห์ W_2B
1	0.68	0.80
2	1.37	1.61
3	2.05	2.41
4	2.73	3.21
5	3.42	4.01

การศึกษอิทธิพลของปริมาณของ B_2O_3 ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B

หลังจากการศึกษอิทธิพลของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B พบว่าทั้งสแตนอิสระ (W) ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ยังมีปริมาณสูง จึงมีแนวคิดในการทดลองปรับสัดส่วนของระบบสารตั้งต้นเพื่อให้ได้ปริมาณ W_2B ที่สูงขึ้น และลดปริมาณของ W ให้ต่ำลง

ขั้นตอนการดำเนินการ

สำหรับกรณีนี้ ปริมาณของ B_2O_3 จะถูกแปรค่าตั้งแต่ร้อยละ 1 ถึง 3 โดยน้ำหนัก และเติมลงในระบบสารตั้งในสมการที่ (3.2) โดยใช้เงื่อนไขการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยสัดส่วนของ B_2O_3 ที่ได้จากการคำนวณปริมาณสารสัมพันธ์ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 11

ตารางที่ 11 สัดส่วนของ B_2O_3 ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพล สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

ร้อยละโดยน้ำหนักของ B_2O_3	น้ำหนักสุทธิ (g)
1	1.26
2	2.53
3	3.80

การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนที่ได้จากกระบวนการ SHS

การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2

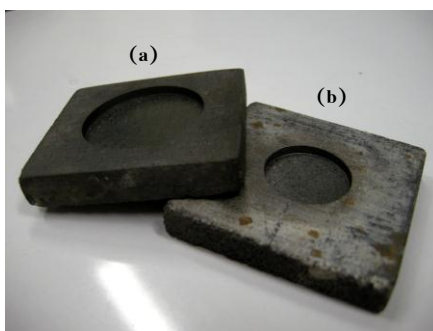
การศึกษาแนวทางการเตรียมวัสดุเป้า WSi_2 สำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิคสปัตเตอร์

สำหรับหัวข้อนี้ เป็นการศึกษาแนวทางในการเตรียมวัสดุเป้า (Target materials) ที่มีคุณภาพของในเชิงกายภาพ (เนื้อสาร) และแนวโน้มที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ (Sputtering) โดยเน้นการศึกษาผลของขนาดของแบบหล่อกราไฟต์

ขั้นตอนการดำเนินการ

ระบบสารตั้งต้นที่นำมาใช้ศึกษาในหัวข้อนี้ คือ ระบบในสมการที่ (3.1) โดยเติมสารเพิ่มอุณหภูมิ CaO_2-Al ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ใช้ความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.3 MPa และใช้บรรยากาศเป็นวัสดุรีจออกไซด์ และดำเนินการเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.1.1

ในส่วนขนาดของวัสดุเป้าจะแปรตามขนาดของแบบหล่อกราไฟต์ชั้นที่ 3 (ดูรูปที่ 3.5(c) และ 3.6(b) ซึ่งมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 34



รูปที่ 34 ลักษณะของแบบหล่อกราไฟต์ชั้นที่ 3 ที่ใช้ในการศึกษาและทดลอง (a) เส้นผ่านศูนย์กลาง 38.1 mm และ (c) เส้นผ่านศูนย์กลาง 25.4 mm

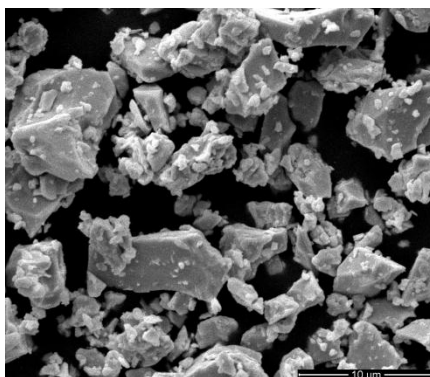
การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

การเคลือบผิวต้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B

สำหรับหัวข้อนี้ เป็นการศึกษาแนวทางของกระบวนการเคลือบผิวแข็งเพื่อต้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขที่ดีที่สุดในห้องต้น โดยอาศัยเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน (Thermal spray coating)

ขั้นตอนการดำเนินการ

ผสมผงซิงค์สเตียเรต (*Zinc Stearate: $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$*) ปริมาณร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก กับ ผง W_2B ที่ผ่านการบดแบบพลังงานสูงด้วยเครื่องผสมแบบแห้งให้เข้ากันดีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ผงมีการไหล (Flow) ผ่านท่อขนส่งได้ดียิ่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 35



รูปที่ 35 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ผ่านการบดแบบพลังงานสูง

หลังจากนั้นกรอกผงผสมดังกล่าวลงในกระบอกรับสำหรับนำส่ง (Feeder) ผง ซึ่งภายในถูกเติมด้วยแก๊ส Ar ผงจากกระบอกรับจะถูกนำส่งด้วยแก๊ส Ar ด้วยอัตรา 28 g/นาที ผ่านสายนำส่งไปยังหัวพ่น (Nozzle) โดยบริเวณหัวพ่นจะประกอบไปด้วยขั้วแคโทดและแอโนด รวมไปถึงท่อส่งแก๊สเชื้อเพลิงผสมระหว่าง H_2 กับ Ar ที่มีอัตราการไหลเท่ากับ 20 และ 100 scf/นาที ตามลำดับ

ผงที่ถูกส่งมายังบริเวณหัวพ่นจะถูกหลอมให้อยู่ในลักษณะละอองของของเหลวโดยแก๊สเชื้อเพลิงที่เกิดจากการอาร์ค (Arc) ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดด้วยกระแสไฟฟ้า 500 Amp และความต่างศักย์ 62 Volt ละอองของของเหลวจะถูกพ่นไปพอกให้ติดอยู่บนผิวของวัสดุฐานเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำที่มีระยะห่างจากหัวพ่นเท่ากับ 4 นิ้วในที่สุด สำหรับการติดตั้งชุดอุปกรณ์สำหรับพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 36

การวิเคราะห์และการทดสอบสมบัติผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการ SHS

การวิเคราะห์เชิงอุณหพลศาสตร์

ในการวิเคราะห์ อาศัยหลักการพลังงานกิบส์ต่ำที่สุด (Gibb energy minimization) ในการคำนวณความเข้มข้นสมดุล (Equilibrium concentration) ของสารผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการ การก้าวหน้าที่อุณหภูมิสูง (Gokcen and Reddy, 1996)

พัฒนาการของการก่อรูปของสาร จะถูกคำนวณจากการลดลงของบรรยาภาคซึ่งเป็นฟังก์ชันในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 0 ถึง 3000°C และในการคำนวณสมมติให้เป็นสภาวะแก๊สอุดมคติ (Ideal gas) และการผสมของแก๊สอุดมคติ และเฟสควบแน่น (Condense phase) เป็นเฟสบริสุทธิ์ พลังงานรวมของกิบส์ของระบบ สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 15

$$G = \sum_{\text{gas}} n_i (g_i^\circ + RT \ln P_i) + \sum_{\text{condensed}} n_i g_i^\circ + \sum_{\text{solution}} n_i (g_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i) \quad (15)$$

โดยที่

G คือ พลังงานกิบส์รวมของระบบ

g_i° คือ โมลาร์มาตรฐานของพลังงานกิบส์ของสาร i ที่ค่าความดันและอุณหภูมิ

n_i คือ จำนวนโมลของสาร i

x_i คือ สัดส่วนโมลของสาร i

γ_i คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสาร i

สำหรับ T_{ad} สามารถคำนวณหาได้โดยการอาศัยพื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC Chemistry[®] และการอาศัยการอ้างอิงผลการทดลองที่เป็นมาตรฐานที่ระบุไว้ว่าปฏิกิริยาจะสามารถเกิดขึ้นด้วยตัวเองเนื่องจากปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่อ T_{ad} ของปฏิกิริยาสูงกว่า 1800°C (Niyomwas, 2009)

การหาปริมาณของสารประกอบโดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณ

การหาปริมาณของสารประกอบโดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณ (Semi-quantitative) อาศัยพื้นฐานการคำนวณจากค่าที่ได้จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของสารประกอบแต่ละชนิด โดยคำนวณได้จากสมการที่ (16)

$$R_x = \frac{A_x}{A_x + A_y + A_z} \times 100\% \quad (3.5)$$

โดยที่

- R_x คือ ปริมาณของสารประกอบ x
 R_y คือ ปริมาณของสารประกอบ y
 R_z คือ ปริมาณของสารประกอบ z
 A_x คือ พื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบ x
 A_y คือ พื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบ y
 A_z คือ พื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบ z

การหาค่าความหนาแน่น

การทดสอบความหนาแน่น (Density) ของสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน จะดำเนินการตามมาตรฐาน ASTM C373-72 (1977) ซึ่งเป็นไปตามหลักของอาร์คิมิดีส (Archimedes principle)

ขั้นตอนการดำเนินการ

ชิ้นงานผลิตภัณฑ์อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 150°C แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนักแห้ง (D) จากนั้นชิ้นงานจะถูกต้มในน้ำกลั่นให้เดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (โดยการต้มนั้นต้องให้น้ำท่วมชิ้นงานตลอดเวลา) แล้วแช่ชิ้นงานตัวอย่างทิ้งไว้ในน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ชิ้นงานหลังจากแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะถูกนำไปชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำ (S) ต่อด้วยการชั่งน้ำหนักอ้อมตัวในน้ำ (M) โดยใช้ผ้าชุบน้ำบิดให้หมาดแล้วเช็ดน้ำส่วนเกินที่ผิวออก แล้วจึงชั่งน้ำหนัก สุดท้ายนำผลที่ได้ไปคำนวณหาค่าความหนาแน่น จากสมการที่ (17)

$$\text{ความหนาแน่นของตัวอย่าง (Bulk density)} = D/V \quad (17)$$

โดยที่

$$\text{ปริมาตรของตัวอย่าง (V)} = M-S$$

การทดสอบความแข็งจุลภาค

ขั้นตอนการดำเนินการ

ชิ้นงานตัวอย่างจะถูกเตรียมผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างทางโลหะวิทยา (Metallurgical preparation) ซึ่งชิ้นงานจากการเตรียมนี้สามารถนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM

ใบขัด SiC จะถูกนำมาขัดผิวหน้าชิ้นงานแบบหยาบ โดยเรียงลำดับจากเบอร์หยาบไปยังเบอร์ละเอียดตามลำดับ โดยใช้เครื่องขัดแบบจานหมุนด้วยความเร็วรอบ 350 rpm

ผิวชิ้นงานที่ผ่านการขัดหยาบ จะถูกนำไปขัดละเอียดบนผ้าสักหลาดอีกครั้งด้วยเครื่องขัดแบบจานหมุนด้วยความเร็วรอบ 400 rpm โดยใช้ผงขัดสารแขวนลอยเพชร (Diamond suspension) ขนาด 1 μm หลังจากนั้นทำความสะอาดด้วยน้ำและแอลกอฮอล์ เพื่อขจัดคราบไขมันด้วยเครื่องสั่นสะเทือนคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic) แล้วนำไปทดสอบต่อไป

เงื่อนไขและสภาวะที่ใช้ทดสอบ

น้ำหนักกด = 0.5 kgf (4.905 N)

เวลาดกดแช่ = 10 วินาที

กำลังขยายในการวัดรอยกด = 100 เท่า

จำนวนจุดกด = 5 จุด

หัวกดเป็นเพชรรูปทรงสี่เหลี่ยมปิรามิดมีมุมปลายแหลม 136°

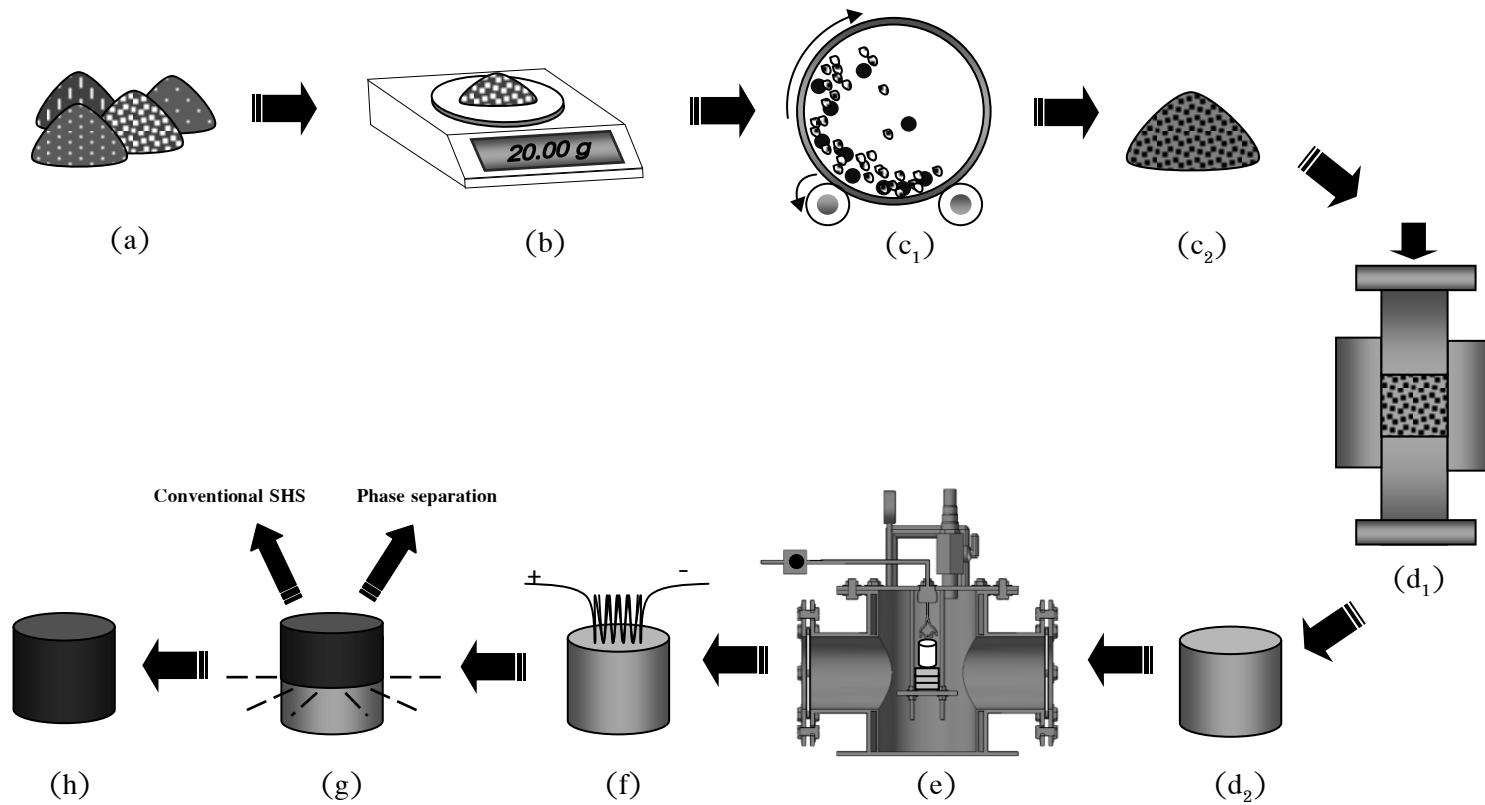
การคำนวณหาค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ (HV) อาศัยการคำนวณจากสมการ (18)

$$\text{ความแข็งวิกเกอร์} = \frac{0.1891F}{d^2} \text{ MPa} \quad (18)$$

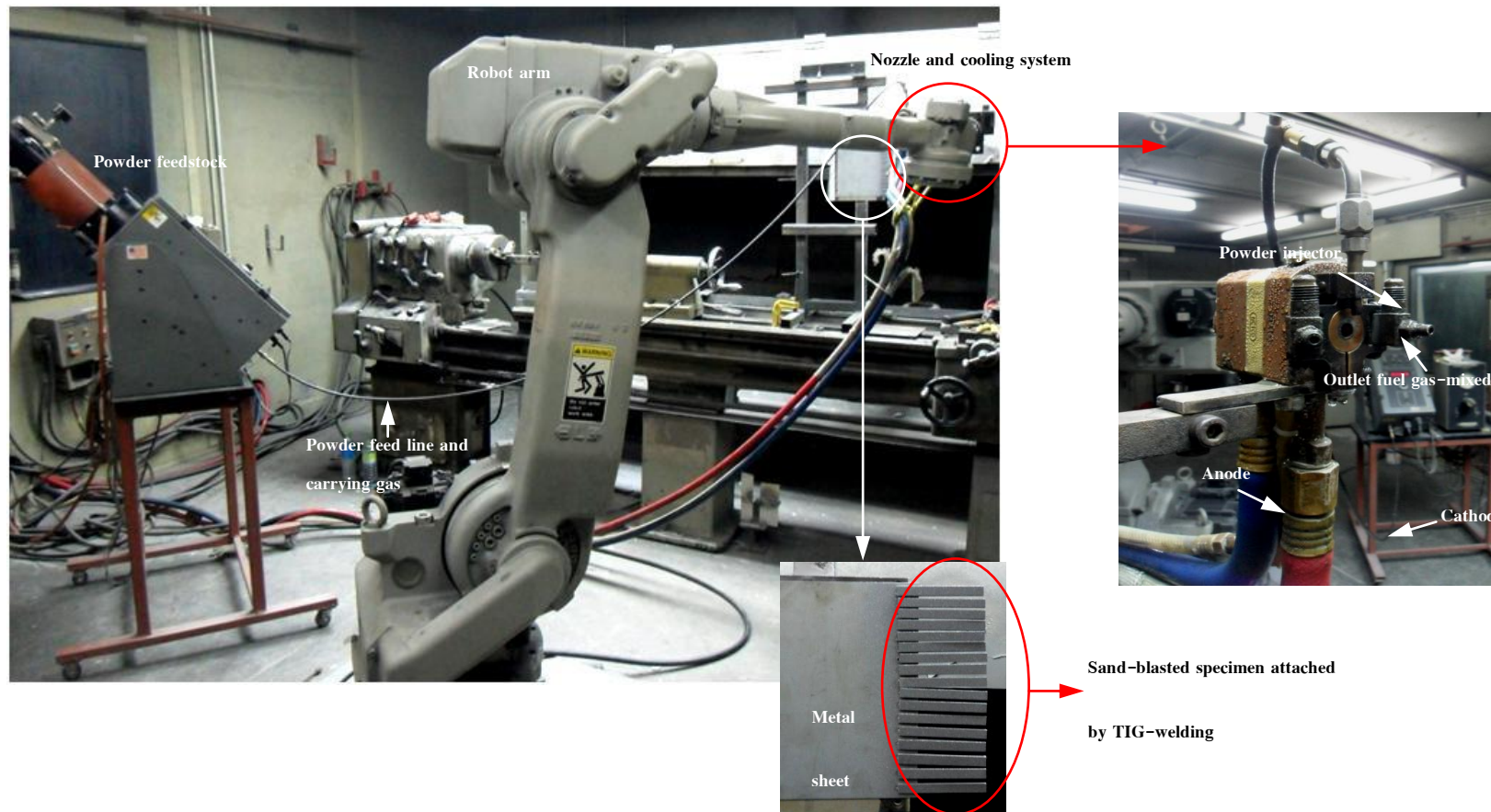
โดยที่

d = เส้นทแยงมุมของรอยกด หน่วยเป็น mm = $(d_1 + d_2) / 2$

F = แรงที่ใช้กด หน่วยเป็น N



รูปที่ 35 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะด้วยกระบวนการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงในงานวิจัยนี้ (a) ผงสารตั้งต้น (b) ตวงน้ำหนัก (c₁ และ c₂) ผสมสารแบบแห้งด้วยลูกบอลและผงผสมเสร็จ (d₁ และ d₂) การอัดแน่นและชิ้นงานหลังอัดแน่น (e) ติดตั้งในเตาปฏิกรณ์ SHS (f) การจุดระเบิด (g) ทำปฏิกิริยา SHS และ (h) ผลิตภัณฑ์ตลอดจนการตรวจสอบลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติ



รูปที่ 36 ลักษณะของชุดอุปกรณ์พ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนและการติดตั้งชิ้นงานตัวอย่าง

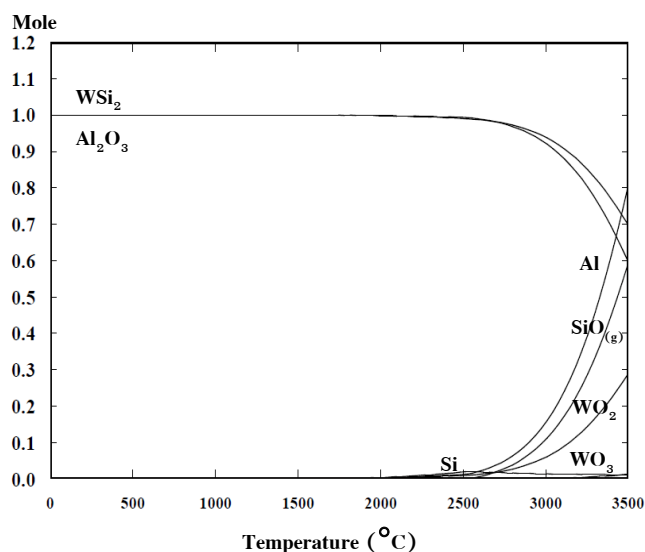
ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

ผลการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์

ระบบ $WO_3+Si+Al$

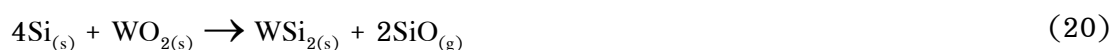
จากผลการศึกษาในเชิงอุณหพลศาสตร์พบว่าระบบสารตั้งต้นดังกล่าวมีค่า T_{ad} เท่ากับ $3399.2^{\circ}C$ และมีค่า ΔH°_{f298} เท่ากับ -909.23 kJ/mol ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และยังบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าได้ด้วยตัวเอง

สำหรับสมดุลขององค์ประกอบ (Equilibrium composition) สำหรับสารตั้งต้นในระบบ $WO_3+Si+Al$ ภายใต้หลักการพลังงานกิบส์ต่ำสุดที่อาจเกิดขึ้นในขณะทำปฏิกิริยา SHS ได้แสดงไว้ในรูปที่ 37 โดยจากรูปพบว่าสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 เริ่มมีการก่อรูปที่อุณหภูมิประมาณ $2000^{\circ}C$ โดยสังเกตได้จากการลดลงของสารตั้งต้น

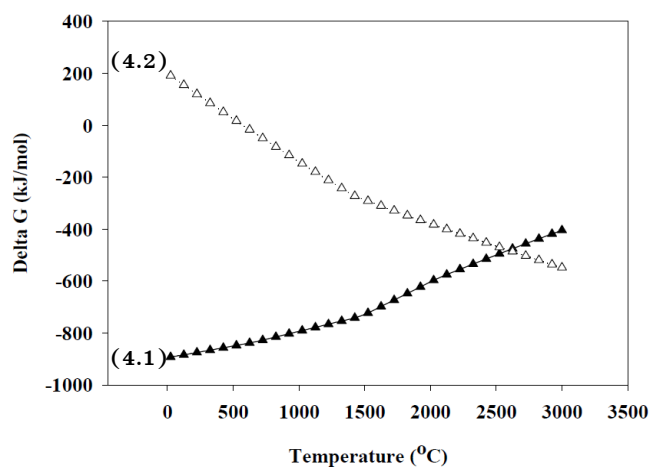


รูปที่ 37 สมดุลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการก้าวหน้าด้วยตัวเอง อะตอมของสารตั้งต้น WO_3 , Si และ สารเชื้อเพลิงอะลูมิเนียมเทอร์มิก Al จะมีอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างกันเพื่อก่อรูปเป็น สารประกอบผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้ โดยปฏิกิริยาระหว่างกลาง (Intermediate reaction) ที่เกิดขึ้น จากสมการเคมีที่ (3.1) สามารถแสดงได้ดังสมการของปฏิกิริยาที่ 19 และ 20 ตามลำดับ



หลังจากการจุดระเบิด ณ อุณหภูมิหลอมเหลวของ Al (660°C) ปฏิกิริยาที่ (19) จะเกิดขึ้นและหลังจากนั้นจะตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาที่ (20) เพื่อก่อรูปเป็นเฟสของ Al_2O_3 กับ WSi_2 ในสถานะของแข็ง และ SiO ในสถานะของแก๊ส โดยได้แสดงผลการคำนวณทางทฤษฎีของ พลังงานกิบส์ (ΔG) ของปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสำหรับสมการที่ (19) และ (4.2) ตามลำดับ ไว้ในรูปที่ 38



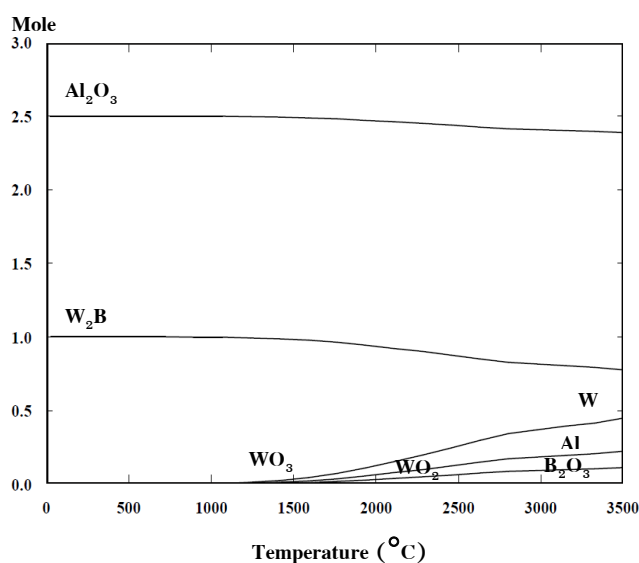
รูปที่ 38 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกิบส์กับอุณหภูมิในสถานะของแก๊ส Ar สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะในระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

จากผลการศึกษาในเชิงอุณหพลศาสตร์พบว่าระบบสารตั้งต้นดังกล่าวมีค่า T_{ad} เท่ากับ 3081.1°C และมีค่า ΔH_{1298}° เท่ากับ -1033.76 kJ/mol ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และยังบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าได้ด้วยตัวเอง

สำหรับสมดุลขององค์ประกอบสำหรับระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ภายใต้หลักการพลังงานกิบส์ต่ำสุดที่อาจเกิดขึ้นในขณะทำปฏิกิริยา SHS ได้แสดงไว้ในรูปที่ 39 โดยจากรูปพบว่า สารประกอบเชิงโลหะ W_2B เริ่มมีการก่อรูปที่อุณหภูมิประมาณ $1000^\circ C$ โดยสังเกตได้จากการลดลงของสารตั้งต้น



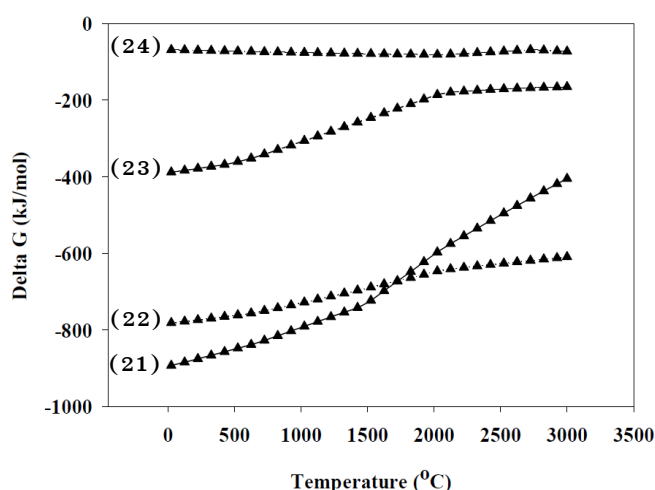
รูปที่ 39 สมดุลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $WO_3+ B_2O_3+Al$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา SHS อะตอมของสารตั้งต้น WO_3 B_2O_3 และสารเชื่อมเพลิงอะลูมิเนียมเทอร์มิก Al จากสมการเคมีที่ (13) อาจมีอันตรกิริยาระหว่างกันเพื่อก่อรูปเป็นสารประกอบผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้ ตามปฏิกิริยาเคมีระหว่างกลางที่ (21) - (24) ตามลำดับ



เช่นเดียวกันกับระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ สำหรับระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และเกิดสารผลิตภัณฑ์ได้ในที่สุดก็ต่อเมื่อสารตั้งต้นเหล่านี้อยู่ในบริเวณเดียวกันหรืออยู่ในสภาวะที่พร้อมต่อขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเริ่มต้น ณ อุณหภูมิหลอมเหลวของ Al ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์จาก WO_3 และก่อรูปเป็นเฟสระหว่างกลาง WO_2 ในสมการที่ (21) หลังจากนั้น เฟสระหว่างกลางดังกล่าวจะเข้าทำปฏิกิริยาต่อกับ Al หลอมเหลวที่ยังเหลืออยู่ในปฏิกิริยา ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับ B_2O_3 ไปพร้อมๆกัน จนได้ธาตุ W กับ B อิสระ และ Al_2O_3 ตามสมการที่ (22) และ (23) ในขั้นตอนสุดท้าย ความร้อนที่ถูกคายออกจากปฏิกิริยาก่อนหน้าจะช่วยให้เฟสสองระบบของ W-B (W-B binary) สำหรับการก่อรูปเป็นสารผลิตภัณฑ์ W_2B เกิดขึ้น ตามปฏิกิริยาที่ (24) โดยได้แสดงผลการคำนวณทางทฤษฎีของพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสำหรับสมการที่ (21) - (24) ตามลำดับ ไว้ในรูปที่ 40



รูปที่ 40 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกิบส์กับอุณหภูมิในสภาวะของแก๊ส Ar สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะในระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

ผลการศึกษาการสังเคราะห์เบื้องต้นสำหรับสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน

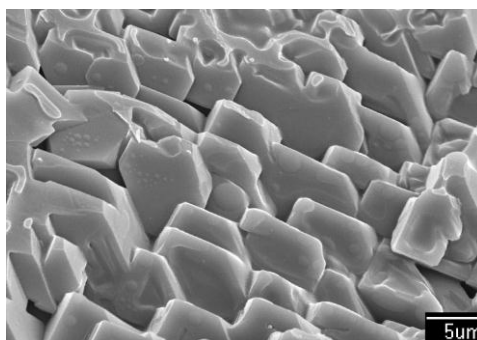
ระบบ $WO_3+Si+Al$

ภายหลังจากการสังเคราะห์พบว่า ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ไม่สามารถคงรูปร่างให้เหมือนในลักษณะก่อนการสังเคราะห์ได้ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงที่รุนแรงด้วย T_{ad} เท่ากับ $3399.2^{\circ}C$ โดยมีลักษณะหลอมเหลว และมีการปะทุกระจายตัวเป็นเม็ดเล็กๆ ไม่สามารถแบ่งแยกเฟสได้ ดังแสดงในรูปที่ 41

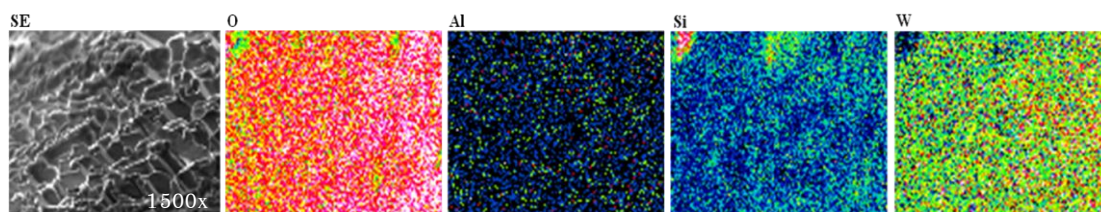


รูปที่ 41 ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$

ลักษณะของโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่าการเรียงตัวของผลึกที่มีรูปทรงแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ที่ค่อนข้างเป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 42 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีธาตุ ทั้งสแตน (W) ซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) และออกซิเจน (O) กระจายเป็นลักษณะเชิงผสมที่แบ่งแยกค่อนข้างยาก ดังแสดงในรูปที่ 43



รูปที่ 42 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$



รูปที่ 43 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3 + \text{Si} + \text{Al}$

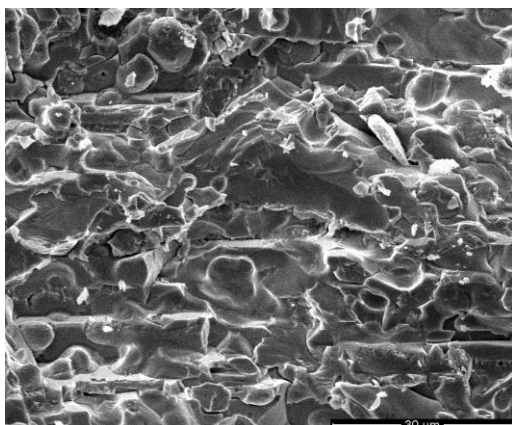
ระบบ $\text{WO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$

ภายหลังจากการสังเคราะห์พบว่า ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ไม่สามารถคงรูปร่างให้เหมือนในลักษณะก่อนการสังเคราะห์ได้เช่นเดียวกับระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3 + \text{Si} + \text{Al}$ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงด้วย T_{ad} เท่ากับ 3081.1°C โดยมีลักษณะหลอมเหลว แต่เนื่องจากการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วของปฏิกิริยา ทำให้เฟสต่างๆ ไม่สามารถแบ่งแยกได้อย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 44



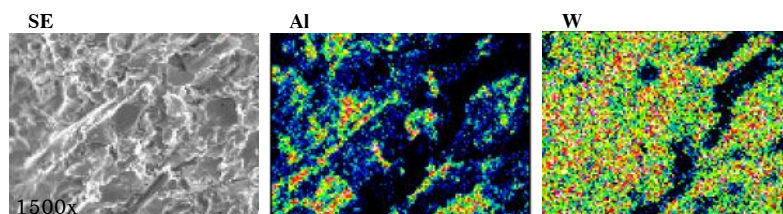
รูปที่ 44 ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$

ลักษณะของโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีลักษณะเป็นเนื้อพื้นของโลหะผสมอย่างต่อเนื่อง (Continuous alloys matrix) ดังแสดงในรูปที่



รูปที่ 45 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$

เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีธาตุทังสเตน (W) และอะลูมิเนียม (Al) ก่อรูปและกระจายเป็นลักษณะเชิงผสมที่แบ่งแยกค่อนข้างยาก ดังแสดงในรูปที่ 46



รูปที่ 46 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$

เนื่องจากขีดความสามารถของเทคนิค EDX และเนื่องจาก B เป็นธาตุที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมาก เทคนิคดังกล่าวจึงตรวจไม่พบธาตุ B แต่อาศัยการสันนิษฐานจากพื้นฐานทาง อุณหพลศาสตร์ในเบื้องต้นได้ว่าบริเวณที่มี W กระจายตัวอยู่เป็นส่วนใหญ่ น่าจะเป็นบริเวณเดียวกันกับ B และส่วนที่เหลือน่าจะเป็นบริเวณของ W กับ Al เพราะพลังงานกิบส์สำหรับการก่อเกิดระหว่าง W กับ B มีค่าน้อยกว่า W กับ Al

ผลการศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ $W\text{Si}_2$

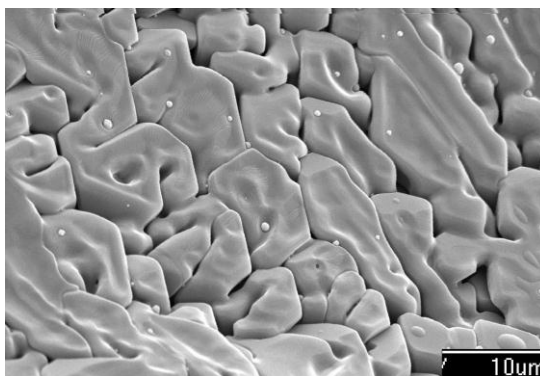
ระบบ $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$

ภายหลังจากการสังเคราะห์พบว่า ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ไม่สามารถคงรูปร่างให้เหมือนในลักษณะก่อนการสังเคราะห์ได้ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงด้วย T_{ad} เท่ากับ 2636.7°C และด้วยค่า T_{ad} ที่น้อยกว่าจึงพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากระบบสารตั้งต้นนี้มีอัตราการเย็นตัวที่เร็วกว่าระบบ $\text{WO}_3 + \text{Si} + \text{Al}$ มาก สารผลิตภัณฑ์จึงไม่สามารถแบ่งแยกเฟสได้ ดังแสดงในรูปที่ 47

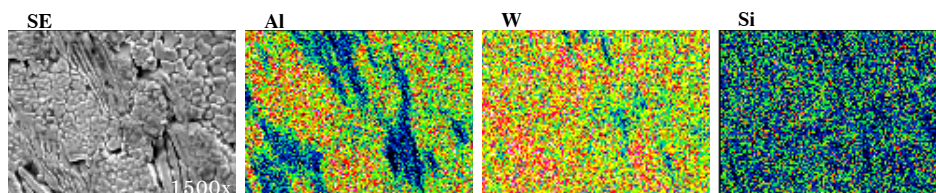


รูปที่ 47 ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$

ลักษณะของโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่ามี การเรียงตัวของผลึกที่มีรูปทรงไม่แน่นอน (Irregular) ดังแสดงในรูปที่ 48 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีธาตุ ทังสแตน (W) ซิลิกอน (Si) และ อะลูมิเนียม (Al) กระจายเป็นลักษณะเชิงผสมที่แบ่งแยกค่อนข้างยาก ดังแสดงในรูปที่ 49



รูปที่ 48 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO_3+SiO_2+Al



รูปที่ 49 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO_3+SiO_2+Al

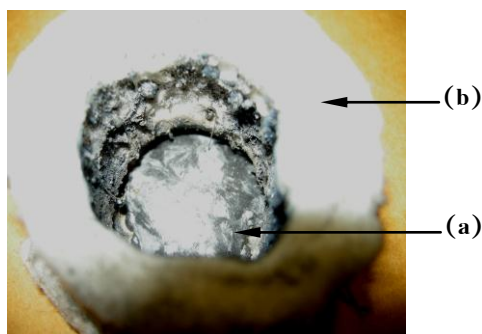
ผลการศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการลดการสูญเสียความร้อนระหว่างการเกิดปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ

จากผลการวิจัยในหัวข้อศึกษาที่ผ่านมา พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีองค์ประกอบไม่เป็นไปตามที่ต้องการ คือยังไม่มีแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์ เมื่อได้นำปัญหาดังกล่าวไปวิเคราะห์และทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจึงพบแนวคิดเกี่ยวกับการถ่ายเทความร้อนหรือการสูญเสียความร้อนของปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้สารประกอบเชิงโลหะแยกออกจากออกไซด์ได้น้อยและชิ้นงานไม่สามารถคงรูปร่างเดิมเอาไว้ได้ จึงได้แก้ปัญหาที่เกิดขึ้นโดยการใช้วัสดุทนความร้อนหุ้มชิ้นงานก่อนทำปฏิกิริยา

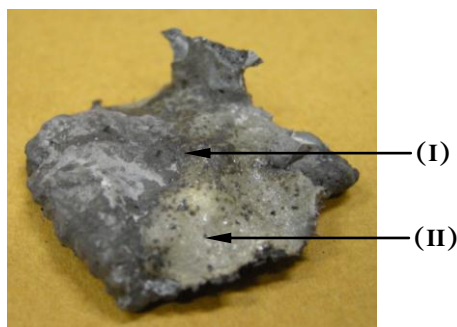
ระบบ $WO_3+Si+Al$

ภายหลังการทดลองทำปฏิกิริยา SHS โดยใช้เส้นใย Al_2O_3 หุ้ม พบว่าชิ้นงานยุบตัวลงสู่ด้านล่าง การปะทุลดลง แต่ชิ้นงานยังไม่สามารถรักษารูปร่างเอาไว้ได้อย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูป

ที่ 50 แต่สังเกตเห็นได้ว่าเริ่มมีพฤติกรรมการแยกเฟสออกจากกันเป็นสองส่วน คือ เฟส I และ เฟส II เนื่องจากชิ้นงานสารตั้งต้นถูกหลอมเหลวเป็นเวลานานขึ้น โดยอาศัยความร้อนที่ถูกกักเอาไว้จากการหุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3 จนส่งผลให้มีเวลาสำหรับการแยกเฟสออกจากกันดังแสดงในรูปที่ 51

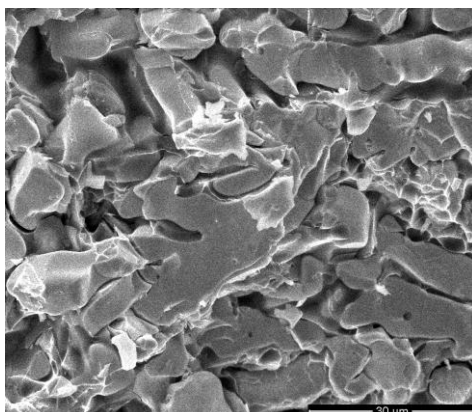


รูปที่ 50 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ที่ยุบตัวลงสู่ด้านล่างหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3 (a) ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ และ (b) เส้นใย Al_2O_3

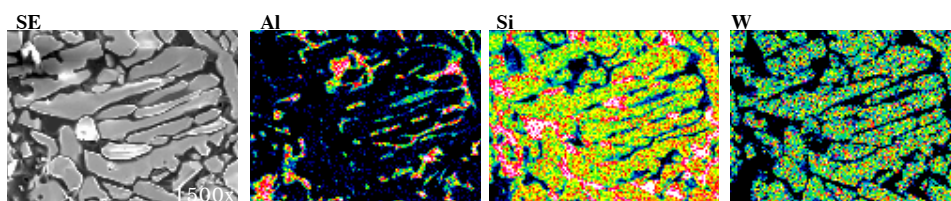


รูปที่ 51 ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

หลังการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเฟส I มีลักษณะพรุนตัวเนื่องจากการปลดปล่อยแก๊สออกจากแนวปฏิกิริยา ดังแสดงรูปที่ 52 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าการกระจายตัวของธาตุยังคงมีลักษณะเป็นวัสดุผสมระหว่าง W Si และ Al ดังแสดงในรูปที่ 53

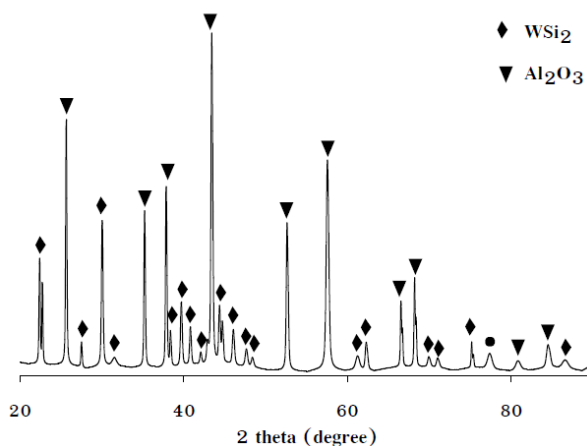


รูปที่ 52 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3



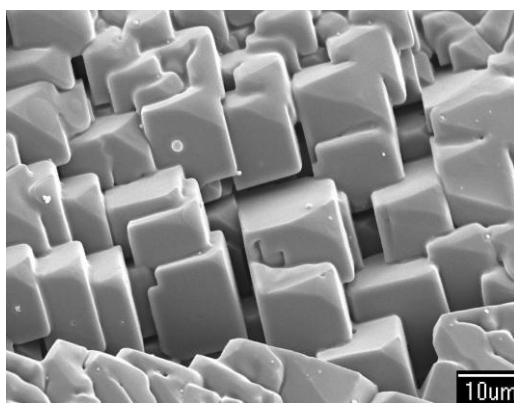
รูปที่ 53 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารผลิตภัณฑ์ในเฟส I มีองค์ประกอบเป็นวัสดุผสมคือ WSi_2 และ Al_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 54

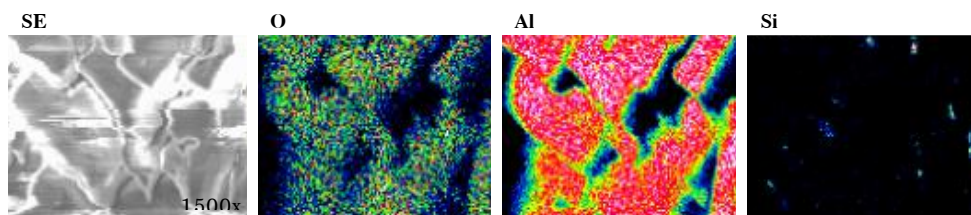


รูปที่ 54 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

ในขณะที่เฟส II มีโครงสร้างจุลภาคในลักษณะของการเรียงตัวของผลึกรูปทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (Cubic) ดังแสดงในรูปที่ 55 และเมื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีกระจายตัวของธาตุหลัก ๆ สองชนิดคือ Al กับ O และยังมีธาตุ Si แทรกอยู่ระหว่างกลาง ดังแสดงในรูปที่ 56

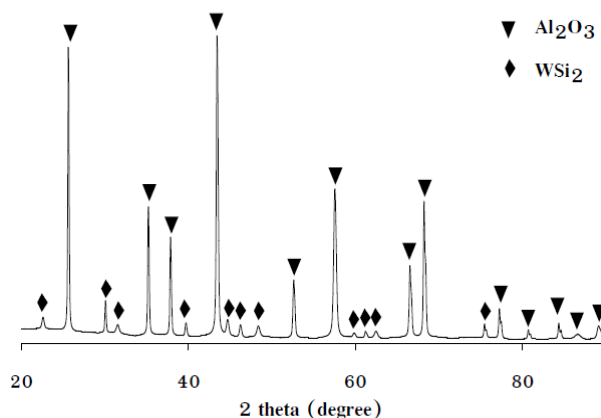


รูปที่ 55 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3



รูปที่ 56 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

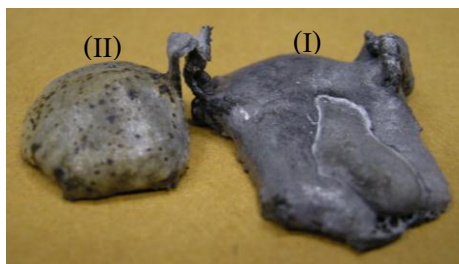
เมื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารผลิตภัณฑ์ในเฟส II มีองค์ประกอบหลักเป็น Al_2O_3 และมีเฟสของ WSi_2 ที่ตกค้างอยู่ในเนื้อของ Al_2O_3 เนื่องจากการเย็นตัวอย่างรวดเร็วดังแสดงในรูปที่ 57



รูปที่ 57 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

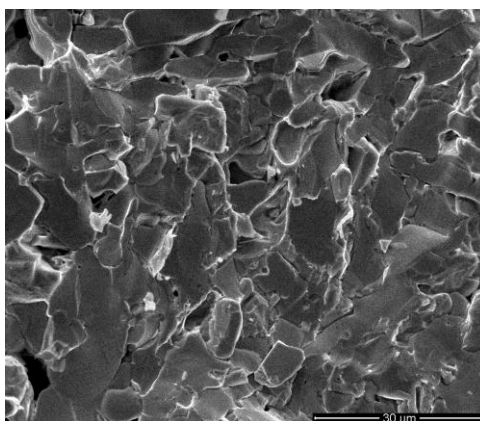
ระบบ $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$

ภายหลังการทดลองทำปฏิกิริยา SHS โดยใช้เส้นใย Al_2O_3 หุ้ม พบว่าการปะทุลดลง สารผลิตภัณฑ์มีการแบ่งแยกออกเป็นสองเฟส คือ เฟส I (แต่ส่วนก็ยังคงถูกพอกล้อมด้วยออกไซด์ซึ่งทำให้เนื้อสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จริง ๆ ยังมีปริมาณน้อย) และ เฟส II แต่ชิ้นงานยังรักษารูปร่างเอาไว้ไม่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 58

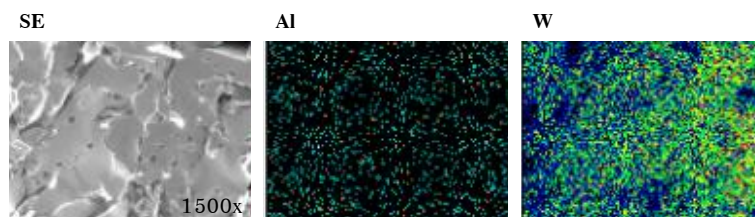


รูปที่ 58 ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

หลังการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเฟส I มีลักษณะเป็นเนื้อพื้นของโลหะผสมอย่างต่อเนื่องและมีรูพรุน ดังแสดงรูปที่ 59 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีการกระจายตัวของธาตุหลัก ๆ คือ W และ Al ดังแสดงในรูปที่ 60



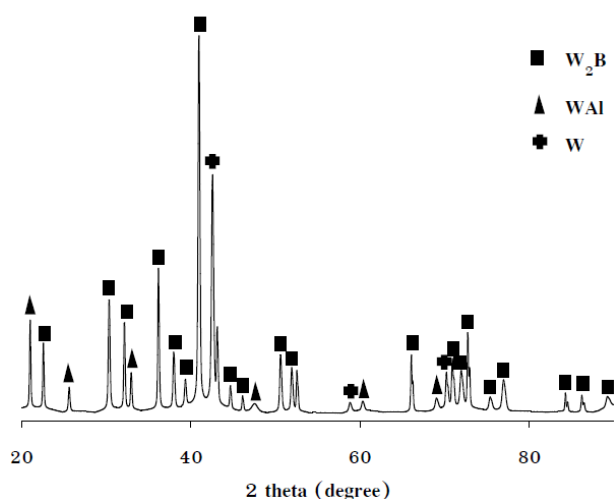
รูปที่ 59 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3



รูปที่ 60 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

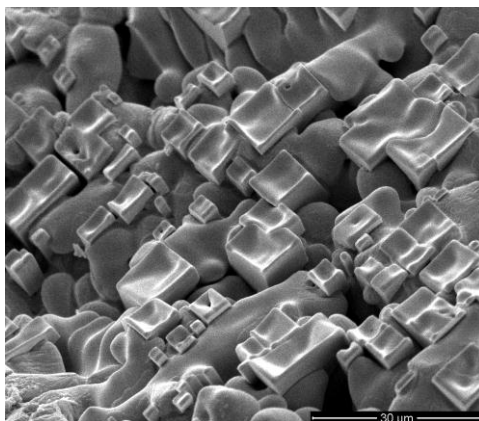
เนื่องจากขีดความสามารถของเทคนิค EDX และเนื่องจาก B เป็นธาตุที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมาก เทคนิคดังกล่าวจึงตรวจไม่พบธาตุ B แต่อาศัยการสันนิษฐานจากพื้นฐานทาง อุตุนิยมศาสตร์ในเบื้องต้นได้ว่าบริเวณที่มี W กระจายตัวอยู่เป็นส่วนใหญ่ น่าจะเป็นบริเวณเดียวกันกับ B และส่วนที่เหลือน่าจะเป็นบริเวณของ W กับ Al เพราะพลังงานกิบส์สำหรับการก่อเกิดระหว่าง W กับ B มีค่าน้อยกว่า W กับ Al ซึ่งสามารถยืนยันได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนจากเทคนิค XRD

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารผลิตภัณฑ์ในเฟส I มีองค์ประกอบเป็นวัสดุผสมระหว่าง W_2B W อิสระ และ WAl ซึ่งเกิดจากการถูกกักเอาไว้ในขณะที่เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 61



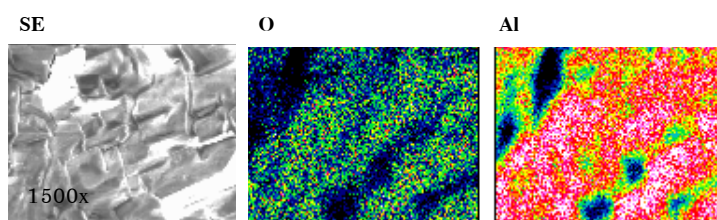
รูปที่ 61 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM แสดงให้เห็นว่าเฟส II มีโครงสร้างจุลภาคในลักษณะเช่นเดียวกับเฟส II ของระบบสาร $WO_3+Si+Al$ คือผลึกมีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ฝังอยู่ในเนื้อพื้น ดังแสดงในรูปที่ 62



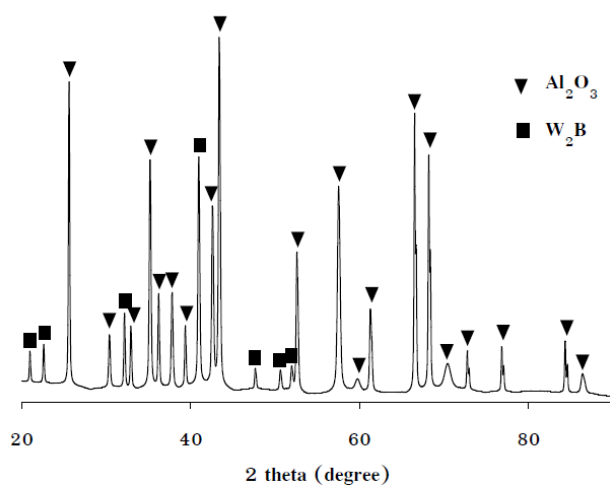
รูปที่ 62 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+ B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีการกระจายตัวของธาตุหลักๆ คือ W และ O ดังแสดงในรูปที่ 63



รูปที่ 63 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+ B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารผลิตภัณฑ์ในเฟส II มีองค์ประกอบหลักคือ Al_2O_3 และยังมีพบเฟสของ W_2B ตกค้างรวมอยู่ในเนื้อของ Al_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 64



รูปที่ 64 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

หมายเหตุ: ในกรณีที่ข้อมูลที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค EDX ตรวจไม่พบธาตุ W และ B แต่เมื่อนำวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD และมีการตรวจพบสารประกอบ W_2B นั้น น่าจะมีสาเหตุมาจากการที่เทคนิค EDX เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ในเชิงพื้นผิวและวิเคราะห์เป็นบางพื้นที่ จึงอาจตรวจไม่พบธาตุดังกล่าว แต่สำหรับเทคนิค XRD เป็นการวิเคราะห์ชิ้นงานทั้งชิ้นจึงมีความสามารถตรวจวัดได้อย่างละเอียดกว่า

ผลการศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการตรึงตะกัร้นออกไซด์สำหรับการแยกเฟสออกจากผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ

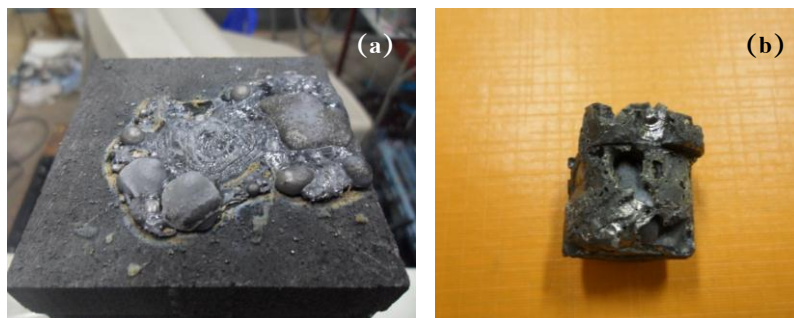
จากผลการวิจัยในหัวข้อ ที่ผ่านมา พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีการแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์ยังมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอ ซึ่งสังเกตได้จากองค์ประกอบที่ปนอยู่ทั้งในสารประกอบเชิงโลหะที่ยังมีออกไซด์และเฟสอื่น ๆ ปนอยู่ ส่วนองค์ประกอบในตะกัร้นออกไซด์ก็ยังมีสารประกอบเชิงโลหะบางส่วนปนอยู่เช่นกัน ดังนั้นหลังจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องจึงเกิดแนวคิดสำหรับการออกแบบเทคนิคสำหรับตรึงตะกัร้นออกไซด์เพื่อแยกออกจากสารประกอบเชิงโลหะที่ต้องการ โดยแบ่งออกเป็น 4 เทคนิค ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อต่อไป

การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

สำหรับกลไกของปฏิกิริยาเป็นการทำปฏิกิริยา SHS พร้อมไปกับหลอมเหลว (Melt) การไหลตัวของของเหลว (Fluid) การแยกเฟส (Phase separation) และการแข็งตัว (Solidification) โดยอาศัยความแตกต่างของความหนาแน่น (Density) และแรงลอยตัว (Buoyancy force) ซึ่งทำให้ออกไซด์ที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าลอยขึ้นสู่ด้านบน ส่วนสารประกอบเชิงโลหะที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะตกลงด้านล่าง ซึ่งแบบจำลองปรากฏการณ์และกลไกของปฏิกิริยาแสดงไว้ดังรูปที่ 66(a)

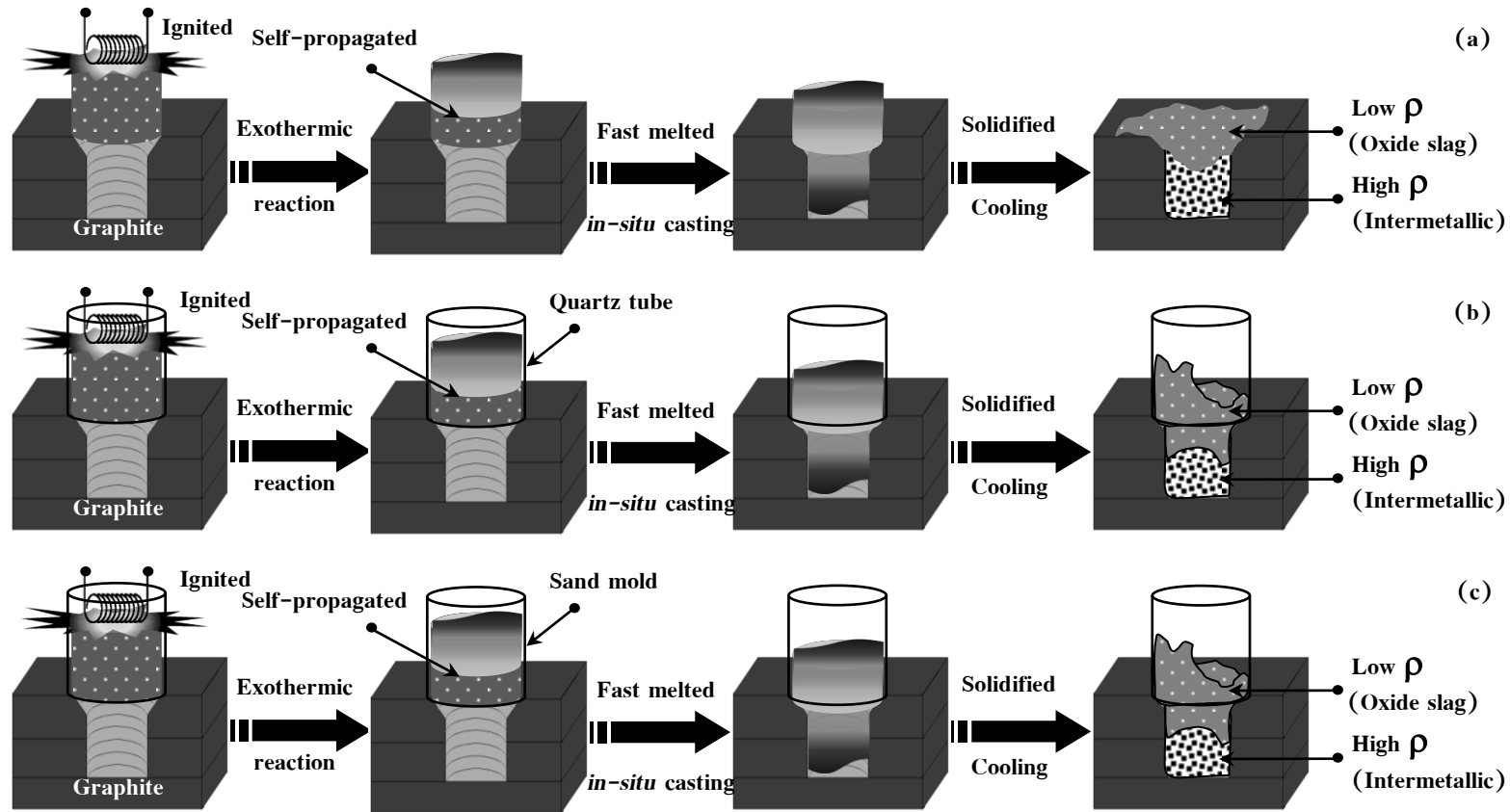
ระบบ $WO_3+Si+Al$

หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS พบว่ามีการแยกเฟสออกเป็นสองส่วน โดยตะกั่วออกไซด์ลอยขึ้นสู่ด้านบน ดังแสดงในรูปที่ 65(a) ส่วนที่เป็นสารประกอบเชิงโลหะตกลงสู่บริเวณด้านล่างและสามารถคงรูปร่างได้ตามแบบหล่อแต่ไม่เต็มแบบหล่อ และยังมีออกไซด์บางส่วนเกาะติดอยู่ตามส่วนต่างๆ ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะ ดังแสดงในรูปที่ 65(b)

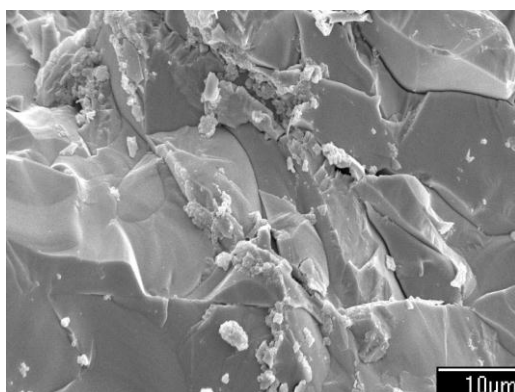


รูปที่ 65 ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ (a) ตะกั่วออกไซด์ และ (b) สารประกอบเชิงโลหะ

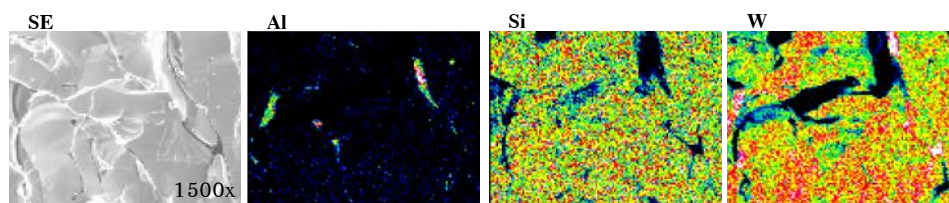
โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ของสารประกอบเชิงโลหะส่วนที่ตกลงด้านล่างมีลักษณะเป็นเนื้อพื้นของโลหะผสมอย่างต่อเนื่องแต่ยังคงมีรูพรุนแทรกอยู่อันเนื่องมาจากฟองแก๊สขนาดเล็กซึ่งถูกกักเอาไว้ในขณะที่เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 67 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบการกระจายตัวของธาตุหลักๆ คือ W กับ Si ส่วน Al ยังคงติดค้างอยู่ในเนื้อเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 68



รูปที่ 66 แบบจำลองลักษณะปรากฏการณ์และกลไกการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นที่นำไปสู่สารผลิตภัณฑ์ตั้งแต่เริ่มต้น ในขณะที่ทำปฏิกิริยาและสิ้นสุดปฏิกิริยา SHS ด้วยเทคนิคการตั้งตระกรันออกไซด์แบบต่างๆ (a) หล่อลงในแบบหล่อกราไฟท์ (b) การใช้ท่อควอร์ซและหล่อลงในแบบหล่อกราไฟท์ และ (c) การใช้เบ้าทรายและหล่อลงในแบบหล่อกราไฟท์

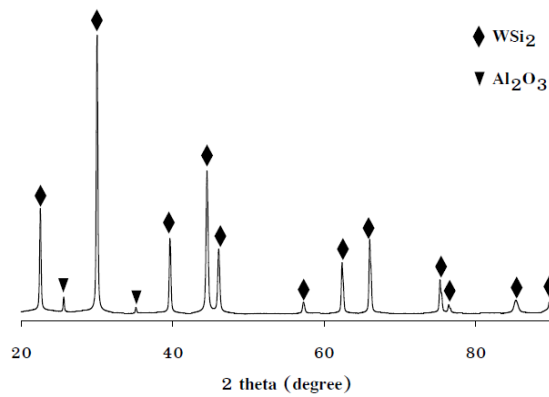


รูปที่ 67 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์



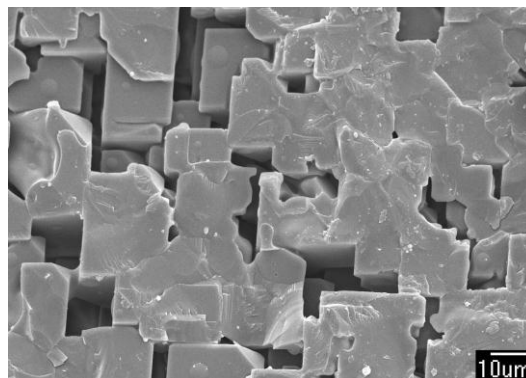
รูปที่ 68 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารประกอบเชิงโลหะมีองค์ประกอบหลักคือ WSi_2 และยังคงมีเฟสของ Al_2O_3 ซึ่งถูกกักเอาไว้ในขณะการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว เป็นองค์ประกอบอยู่อีกเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 69

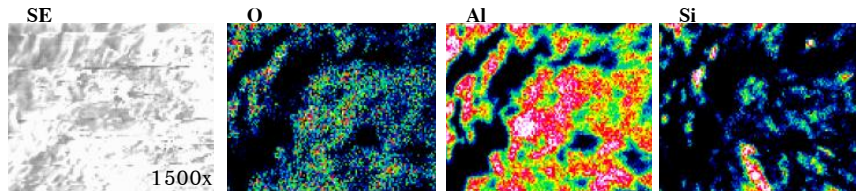


รูปที่ 69 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

สำหรับตะแกรงออกไซด์ที่ลอยขึ้นสู่ด้านบน มีโครงสร้างจุลภาคในลักษณะของการเรียงตัวของผลึกรูปทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (Cubic) ดังแสดงในรูปที่ 4.34 และเมื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีกระจายตัวของธาตุหลัก ๆ สองชนิดคือ Al กับ O และยังมีธาตุ Si แทรกอยู่ระหว่างกลาง ซึ่งก็คือองค์ประกอบของ WSi_2 ดังแสดงในรูปที่ 70

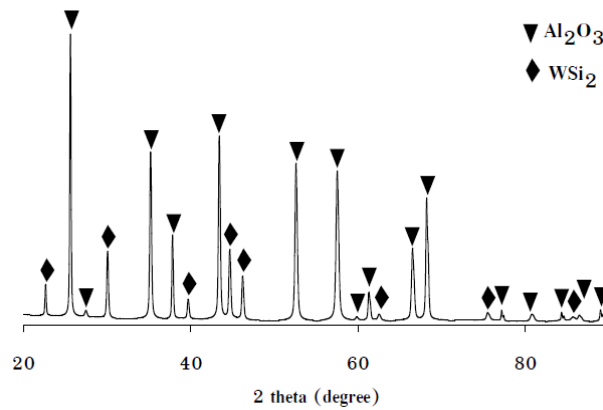


รูปที่ 70 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะแกรงออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์



รูปที่ 71 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของตะกรันออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

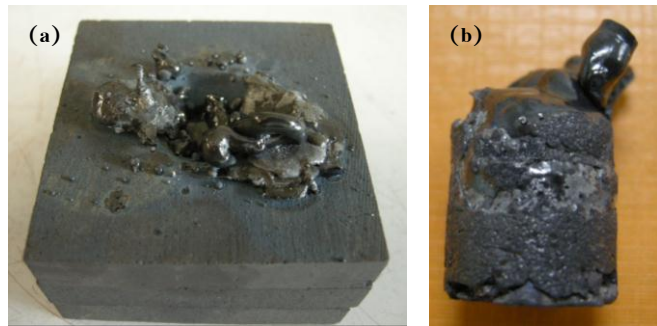
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าตะกรันออกไซด์มีองค์ประกอบหลักคือ Al_2O_3 และยังคงมีเฟสของ WSi_2 เป็นองค์ประกอบอยู่อีกเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 72



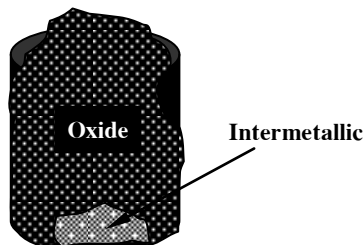
รูปที่ 72 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกรันที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

หลังจากการสังเคราะห์ ด้วยปฏิกิริยา SHS ในเบื้องต้นพบว่าการแยกเฟสออกเป็นสองส่วน โดยตะกรันออกไซด์ลอยขึ้นสู่ด้านบน ในขณะที่สารประกอบเชิงโลหะตกลงสู่ด้านล่างดังแสดงในรูปที่ 73(a) และ 73(b) แต่เมื่อตรวจสอบอย่างละเอียดบริเวณส่วนที่คาดว่าจะจะเป็นเนื้อสารประกอบเชิงโลหะ พบว่าจริงๆ แล้วเนื้อของสารประกอบเชิงโลหะที่ต้องการนั้นจะถูกโอบล้อมด้วยออกไซด์อย่างหนาแน่น และส่วนที่เป็นเนื้อของสารประกอบเชิงโลหะมีเหลืออยู่น้อยมากเนื่องจากการปะทุและพุ่งขึ้นด้านบนของของเหลว ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาซึ่งได้แสดงลักษณะจำลองไว้ในรูปที่ 74

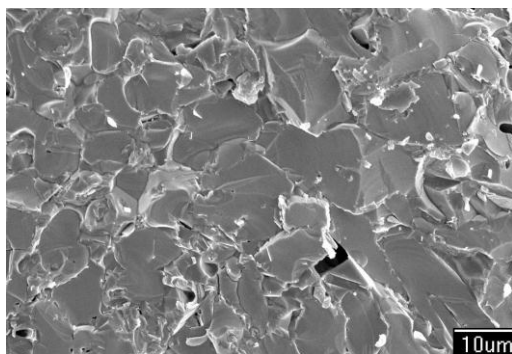


รูปที่ 73 ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ (a) ตะกรันออกไซด์ และ (b) สารประกอบเชิงโลหะ

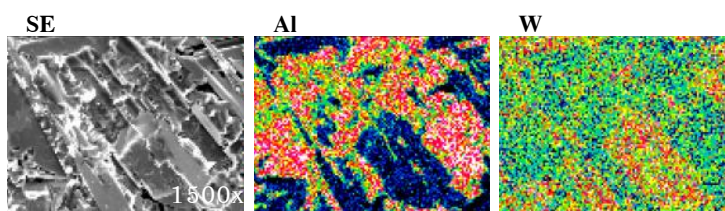


รูปที่ 74 แบบจำลองแสดงตำแหน่งของสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์สำหรับส่วนที่ตกลงสู่ด้านล่างภายในแบบหล่อกราไฟต์ หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$

โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ของสารประกอบเชิงโลหะส่วนที่ตกลงด้านล่างมีลักษณะเป็นเนื้อพื้นของโลหะผสมอย่างต่อเนื่อง และยังคงมีรูพรุนแทรก ดังแสดงในรูปที่ 75 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบการกระจายตัวของธาตุหลัก ๆ คือ W B และ Al ดังแสดงในรูปที่ 76

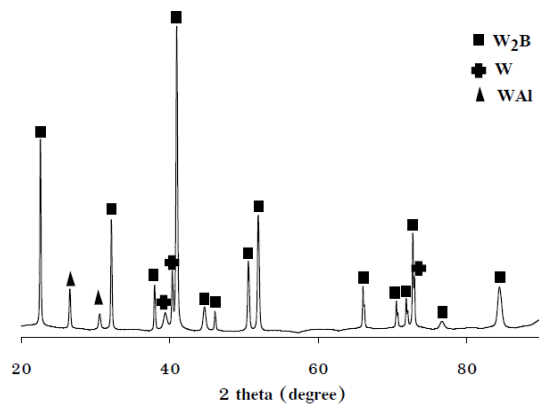


รูปที่ 75 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์



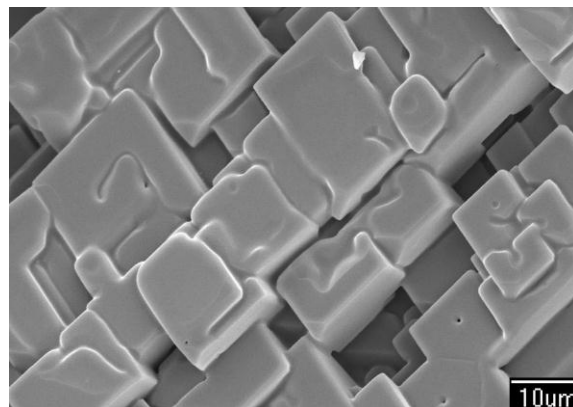
รูปที่ 76 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากข้อมูลที่ได้จากเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 77 พบว่านอกจาก W_2B ที่เป็นองค์ประกอบหลักแล้ว ก็ยังมีองค์ประกอบอื่นๆ ปะปนอยู่ คือ WAl กับ W อิสระ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิค EDX ที่ยังคงมีธาตุ Al เหลืออยู่ในเนื้อสาร

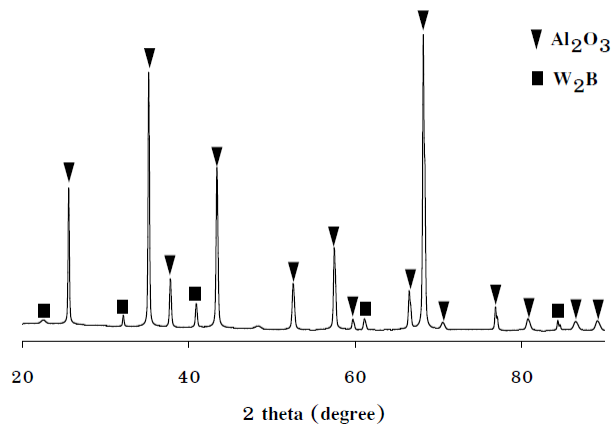


รูปที่ 77 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

สำหรับตะแกรงออกไซด์ที่ลอยขึ้นสู่ด้านบน มีโครงสร้างจุลภาคในลักษณะของการเรียงตัวของผลึก รูปทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ดังแสดงในรูปที่ 78 และเมื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า โดยส่วนใหญ่เป็นเฟสของ Al_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 79



รูปที่ 78 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะแกรงออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

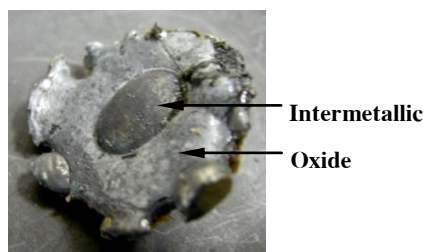


รูปที่ 79 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกรันที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตะกรัน ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อ กราไฟต์

ระบบ $WO_3 + Si + Al$

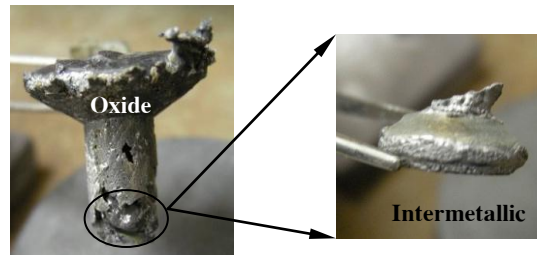
หลังทำปฏิกิริยา SHS ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นวัสดุผสมระหว่างออกไซด์กับสารประกอบเชิงโลหะ โดยที่สารประกอบเชิงโลหะไม่มีการไหลตัวลงสู่แบบหล่อด้านล่าง ดังแสดงในรูปที่ 80 เนื่องจากในระหว่างที่เกิดการหลอมเหลว ของเหลวจะไปตั้งเอาอนุภาคของ SiO_2 ที่มีน้ำหนักเบาซึ่งอัดอยู่ด้านข้างลงไปรวมตัวกับของเหลว และผง SiO_2 ดังกล่าวจะไปดูดความร้อนออกจากของเหลว ทำให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วก่อนการแยกเฟสกันอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 80 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + Si + Al$ ที่ใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

หลังทำปฏิกิริยา SHS ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นวัสดุผสมระหว่างออกไซด์และสารประกอบเชิงโลหะ โดยที่สารประกอบเชิงโลหะมีการไหลตัวลงสู่แบบหล่อด้านล่างได้ไม่มาก ดังแสดงในรูปที่ 81 เนื่องจากสาเหตุเช่นเดียวกับระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$



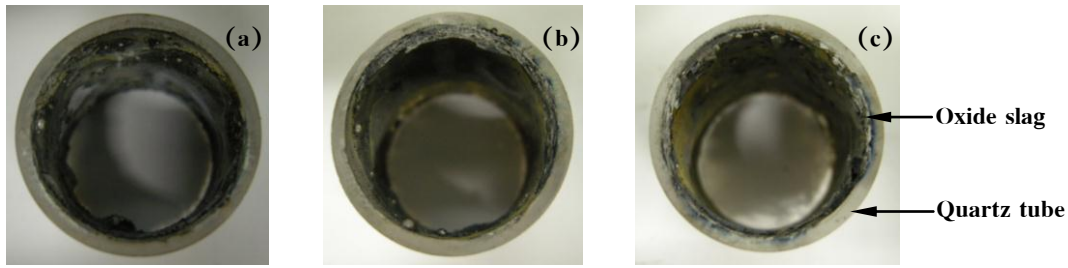
รูปที่ 81 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราฟไฟต์

การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ท่อควออร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรัน ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราฟไฟต์

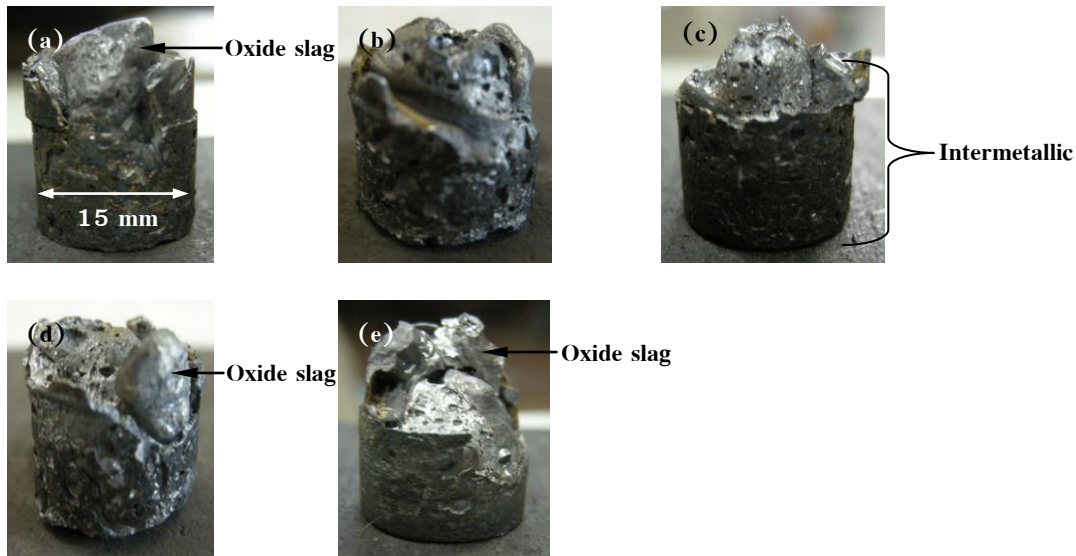
สำหรับกลไกของปฏิกิริยาเป็นการทำปฏิกิริยา SHS พร้อมไปกับหลอมเหลวการไหลตัวของของเหลว การแยกเฟสและการแข็งตัว โดยอาศัยความแตกต่างของความหนาแน่นและแรงลอยตัว ซึ่งทำให้ออกไซด์ (Al_2O_3) ที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าลอยขึ้นสู่ด้านบนและถูกตรึง (Trap) เอาไว้โดยผนังของท่อควออร์ซ (SiO_2) และรวมตัวกันเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ระหว่าง Al_2O_3 กับ SiO_2 ส่วนสารประกอบเชิงโลหะที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะตกลงด้านล่าง ซึ่งแบบจำลองปรากฏการณ์และกลไกของปฏิกิริยาแสดงไว้ดังรูปที่ 66(b)

$WO_3+Si+Al$

หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS สารผลิตภัณฑ์มีการแยกเฟสออกจากกันได้เป็นอย่างดี สำหรับตะกรันออกไซด์จะตกอยู่ป็นสองบริเวณ คือ บริเวณผิวของท่อ ควออร์ซดังแสดงในรูปที่ 82 กับบางส่วนไปเคลือบและยึดติดอยู่ที่ส่วนบนของแท่ง (Ingot) สารประกอบเชิงโลหะ และสำหรับสารประกอบเชิงโลหะนั้น มีรูปร่างที่ดีตามแบบหล่อและมีแนวโน้มที่จะมีความหนาแน่นมากกว่ากรณีศึกษาที่ไม่มีการใช้ท่อควออร์ซ ดังแสดงในรูปที่ 83

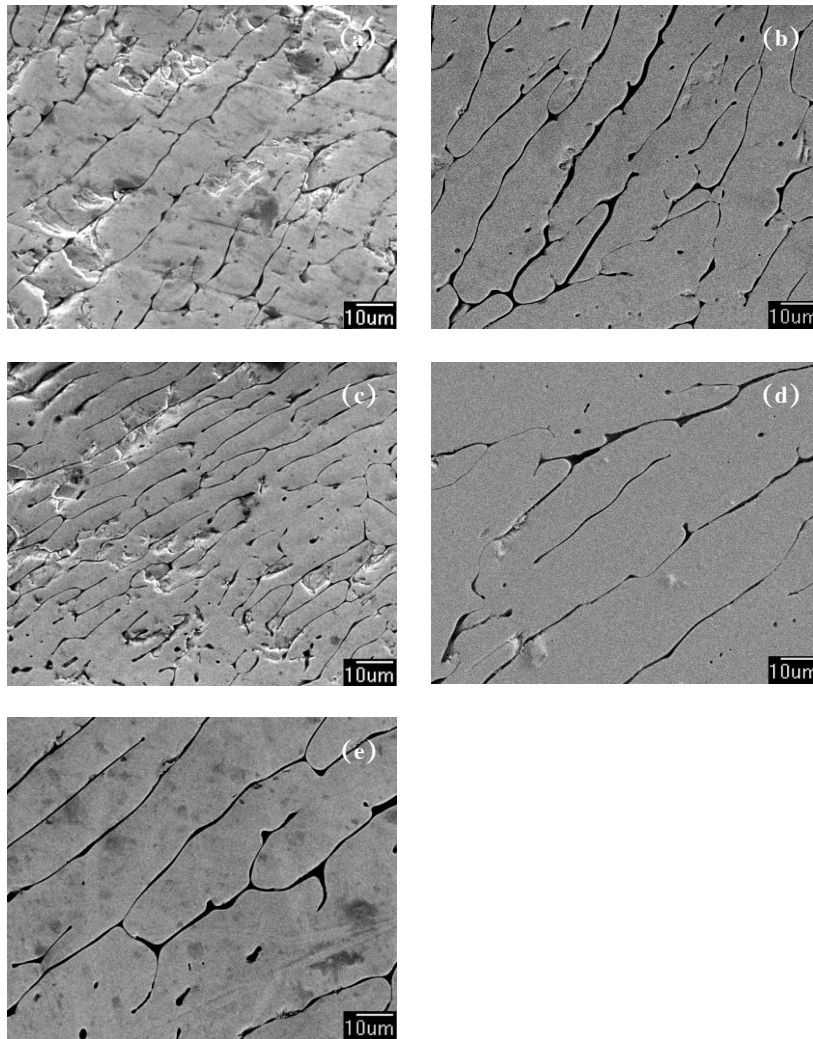


รูปที่ 82 ลักษณะของตะกรันออกไซด์ที่ถูกผนังท่อควอร์ซตรงเอาไว้หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.3 MPa และ (c) 0.5 MPa



รูปที่ 83 ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะหลอมหลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

ส่วนที่เป็นแท่งของสารประกอบเชิงโลหะถูกนำไปผ่านกระบวนการเตรียมผิวหน้าทางโลหะวิทยา และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ซึ่งพบว่าโครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นเกรน (Grain) ที่มีรูพรุนขนาดเล็กที่กระจายอยู่ โดยเกรนเรียงซ้อนกันเป็นชั้น ๆ (Layer) และถูกชั้นกลางด้วยช่องว่างระหว่างเกรนอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยของแก๊สระหว่างปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 84

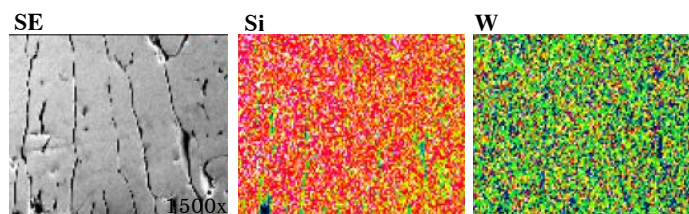


รูปที่ 84 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรีนออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

ที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.0 MPa 0.2 MPa 0.4 MPa และ 0.5 MPa ซึ่งมีค่าความแตกต่างของความดันระหว่างภายนอกที่ใช้เป็นบรรยากาศปกคลุมชิ้นงานกับภายในชิ้นงาน (ΔP) ที่สูงเกินไป ส่งผลให้เกิดการปะทุของของเหลวและแก๊สจากภายในชิ้นงานถูกปลดปล่อยออกมามากเกินไป จนทำให้เกรนโต มีช่องว่าง และให้ความหนาแน่นมีค่าลดลง

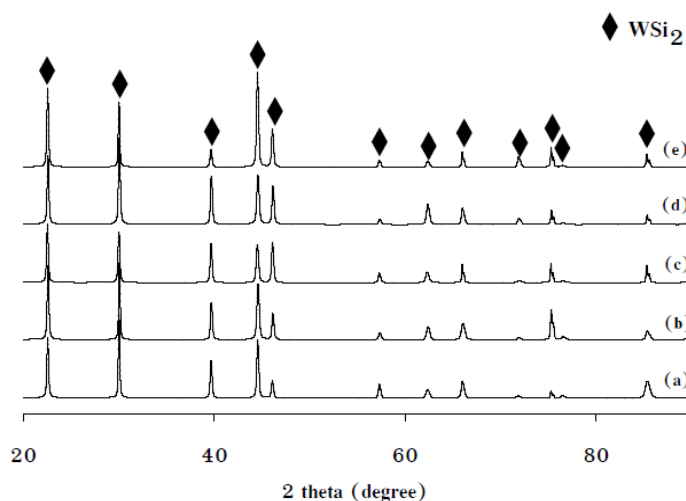
สำหรับที่ความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.3 MPa พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเกรนมีขนาดแคบที่สุด เนื่องจากเกรนเหล่านั้นถูกแก๊สที่มีปริมาตรที่สมดุลระหว่างภายนอกและภายในชิ้นงานบีบอัด (Squeeze) จึงส่งผลให้อัตราการโตของเกรนลดลง รวมถึงการปะทุของของเหลวลดลง ทำให้ได้เนื้อของสารประกอบเชิงโลหะที่มากขึ้น (Li et al., 2003)

เมื่อนำชิ้นงานไปวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าแท่งสารประกอบเชิงโลหะจะประกอบไปด้วยธาตุในระบบ W-Si เป็นหลัก ดังแสดงดังรูปที่ 85

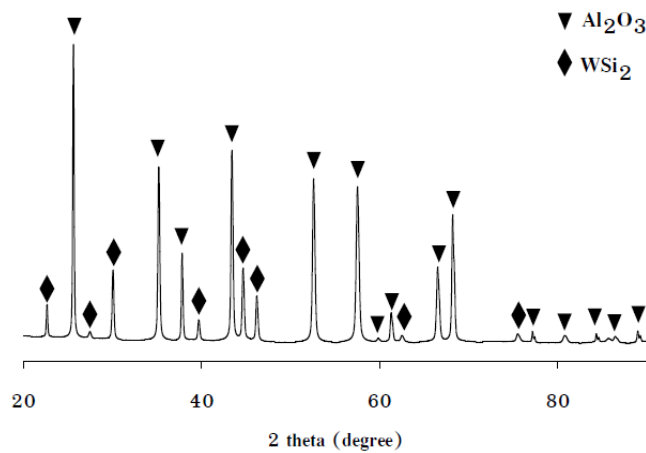


รูปที่ 85 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + Si + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าส่วนที่เป็นแท่งสารประกอบเชิงโลหะมีองค์ประกอบเป็น WSi_2 เพียงเฟสเดียวในทุกๆ ค่าความดันของแก๊ส Ar ดังแสดงในรูปที่ 86 และส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควอร์ซมีเฟสหลักเป็น Al_2O_3 และมี WSi_2 ที่โดนกักเอาไว้ในขณะเย็นตัวอย่างรวดเร็วปนอยู่เล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 87



รูปที่ 86 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + Si + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่างๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa



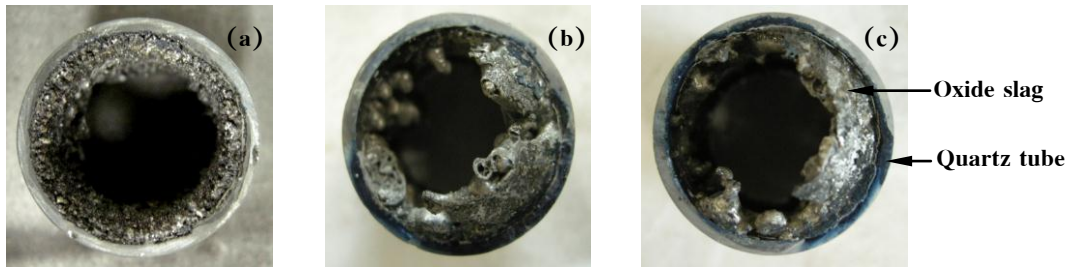
รูปที่ 87 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควอร์ชที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

หลังจากนำแท่งสารประกอบเชิงโลหะไปหาความหนาแน่นตามหลักแทนที่น้ำ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 5.16 5.71 5.73 5.68 และ 5.14 g/cm^3 และให้เมื่อนำไปวัดค่าความแข็งจุลภาค ได้ค่าความแข็งเฉลี่ยเท่ากับ 7.17 7.33 7.80 7.11 และ 7.09 GPa โดยแปรตามค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.0 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 MPa ตามลำดับ

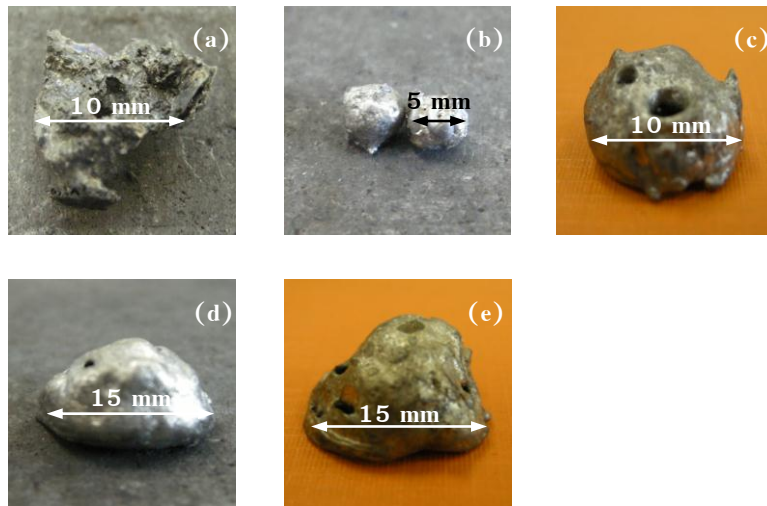
ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS พบว่าผลิตภัณฑ์มีลักษณะเช่นเดียวกับในหัวข้อที่ ผ่านมา สาเหตุส่วนหนึ่งอาจเป็นเพราะอะตอมของสารประกอบเชิงโลหะถูกผิวของท่อควอร์ชดึงไปปะปนกับตระกรันออกไซด์ โดยสามารถสังเกตได้จากมีเฟสของของแข็งเกาะอยู่ที่บริเวณผิวท่อควอร์ชหนามาก ซึ่งเป็นผลมาจากน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) ของสารประกอบเชิงโลหะในระบบนี้ (W_2B) กับ Al_2O_3 มีค่าใกล้เคียงกัน จึงมีอาจมีความสามารถในการสร้างพันธะบนผิวของท่อควอร์ชได้เท่า ๆ กัน ดังตัวอย่างเช่นในรูปที่ 88

เมื่อพิจารณาจากลักษณะภายในกึ่งกลางของส่วนที่คาดว่าเป็นบริเวณของสารประกอบเชิงโลหะ พบว่าสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นก้อนที่มีขนาดตั้งแต่ 5 mm ถึง 15 mm โดยสังเกตได้ว่าเมื่อความดันของแก๊ส Ar ในระบบเพิ่มสูงขึ้น สารประกอบเชิงโลหะจะมีเนื้อสารที่เพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 89



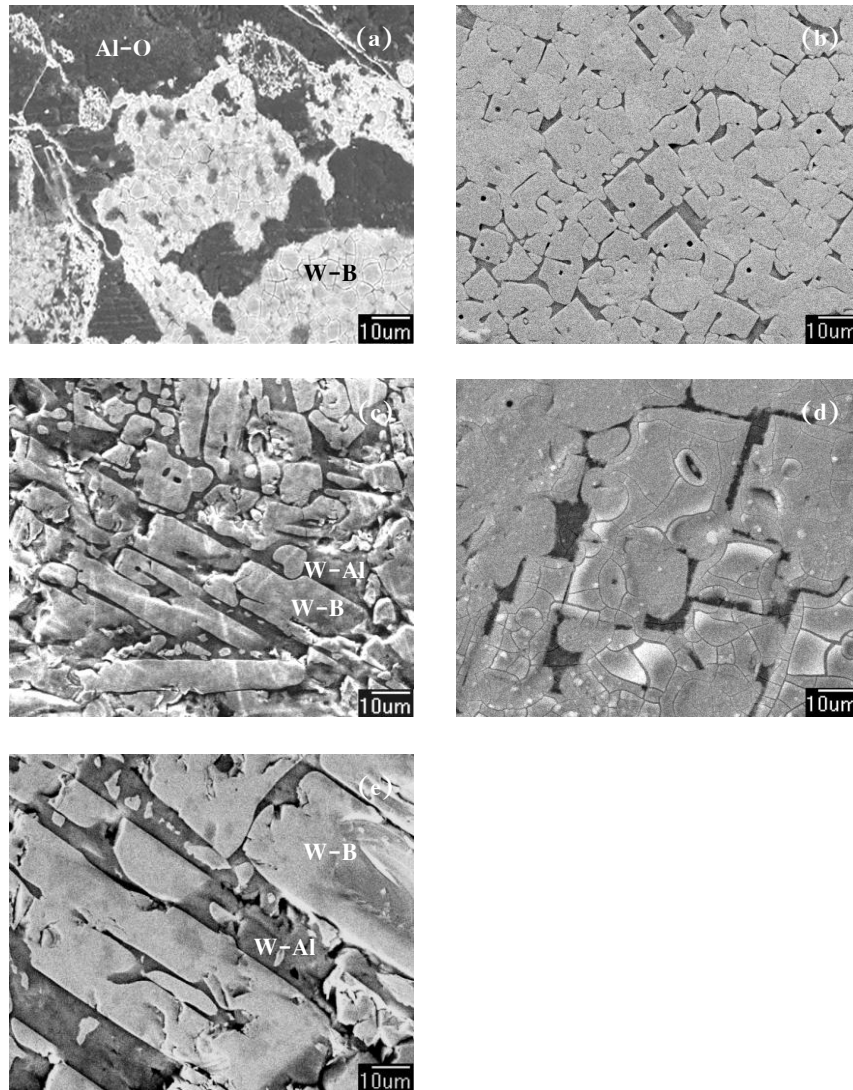
รูปที่ 88 ลักษณะของตะกรันออกไซด์ที่ถูกผนังท่อควอร์ตซ์ดึงเอาไว้หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ตซ์เป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.3 MPa และ (c) 0.5 MPa



รูปที่ 89 ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ตซ์เป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อ กราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

ส่วนที่เป็นแท่งของสารประกอบเชิงโลหะถูกนำไปผ่านกระบวนการเตรียมผิวหน้าทางโลหะวิทยา และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.0 MPa โครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นเฟสสีขาวสว่างที่คาดว่าเกิดจากการแข็งตัวอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถก่อรูปเป็นโครงสร้างได้ไม่สมบูรณ์กระจายอยู่ในเนื้อพื้นสีทึบ ซึ่งสาเหตุอาจเนื่องจากไม่มีความดันของแก๊ส Ar ไปกดอัดเฟสที่มีความหนาแน่นมากกว่าให้เคลื่อนที่ไปก่อรูปในบริเวณที่ควรจะเป็นในระหว่างที่ของเหลวเกิดความปั่นป่วน รวมถึงเกิดการปะทุขึ้นร่วมด้วย ดังแสดงในรูปที่ 90(a)

ที่ปริมาตรความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.2 และ 0.3 MPa พบว่ามีการก่อรูปของผลึกลักษณะคล้ายแท่ง (Rod-like) ที่ค่อนข้างสมบูรณ์ขึ้นในบริเวณเนื้อพื้นสีที่บดดังแสดงในรูปที่ 90(b) และ (c) ส่วนที่ค่าความดันของแก๊ส Ar 0.4 และ 0.5 MPa ก็พบว่าผลึกลักษณะคล้ายแท่งมีการก่อรูปที่โตขึ้นและบริเวณเนื้อพื้นสีที่บดดังกล่าวเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 90(d) และ (e)



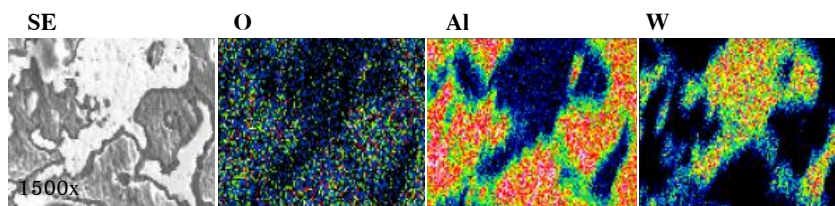
รูปที่ 90 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรีนออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

เหตุผลที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อมีความดันของแก๊ส Ar เพิ่มขึ้นเข้าไปในระบบมากขึ้นทำให้ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา SHS และระหว่างการหลอมเหลว เฟสของของเหลวที่มี

ความหนาแน่นสูงกว่าจะถูกกดอัดให้ตกลงสู่ด้านล่างและผลึกเฟสที่มีความหนาแน่นต่ำกว่าให้ลอยขึ้นสู่ด้านบน ซึ่งทำให้พื้นที่ที่มีสีทึบลดลงและส่งผลให้ผลึกคล้ายแท่งมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีพื้นที่ในการโตมากขึ้น

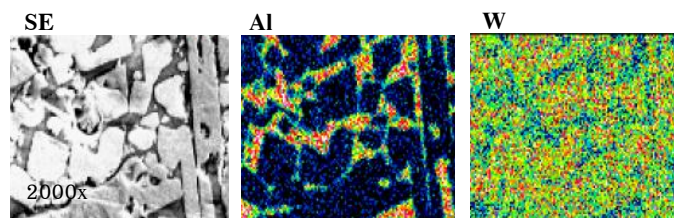
สำหรับลักษณะการเรียงตัวของผลึกคล้ายแท่งในรูปที่ 90(b) และ (d) ที่มีลักษณะต่างออกไปอาจมีสาเหตุมาจากการตัดชิ้นงานคนละแนวหรือคนละระนาบ

เมื่อนำโครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 90(a) ไปวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าเฟสสีขาวสว่างนั้นคือการกระจายตัวของธาตุในระบบ W-B และเฟสสีทึบคือระบบ Al-O ดังแสดงในรูปที่ 91



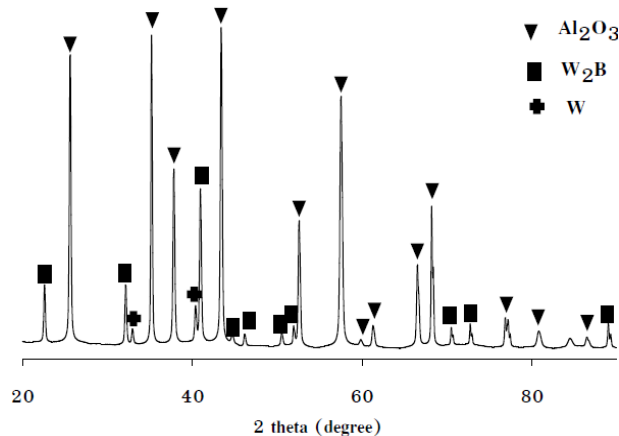
รูปที่ 91 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ ที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.00 MPa

เมื่อวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX สำหรับสารประกอบเชิงโลหะที่แปรค่าความดันของแก๊ส Ar ตั้งแต่ 0.2 ถึง 0.5 MPa พบว่ามีการกระจายตัวของธาตุที่มีความคล้ายคลึงกัน กล่าวคือ ผลึกลักษณะคล้ายแท่งคือระบบของ W-B และเฟสสีทึบคือระบบของ W-Al ดังแสดงในรูปที่ 92



รูปที่ 92 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ ที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.05 MPa

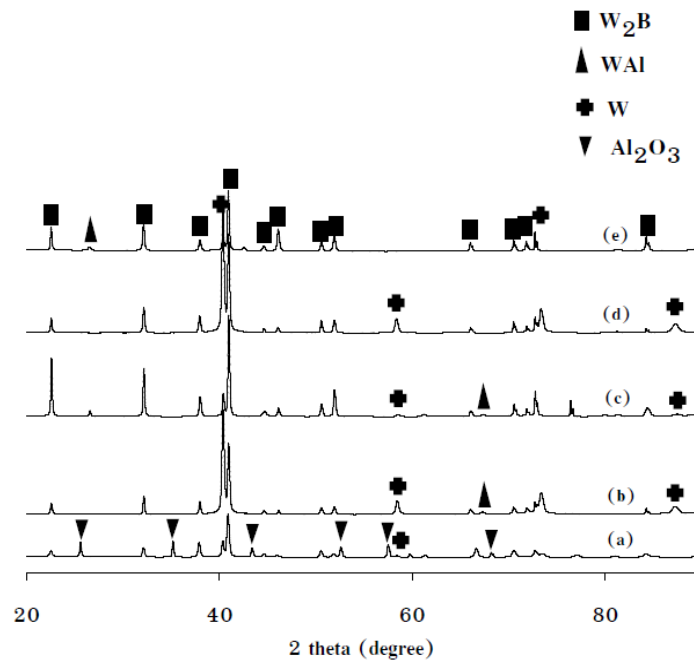
จากผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควอร์ช มีเฟสหลักเป็น Al_2O_3 และประกอบด้วย W_2B และ W ที่โดนตรึงเอาไว้ในขณะที่เป็นตัวอย่างรวดเร็วตามลำดับ ซึ่งเฟส W_2B มีปริมาณมากพอสมควรเนื่องจากผลของน้ำหนักโมเลกุลของ W_2B กับ Al_2O_3 ที่มีค่าใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 93



รูปที่ 93 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควอร์ชที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สำหรับส่วนที่เป็นแท่งของสารประกอบเชิงโลหะสามารถพิสูจน์และยืนยันผลของเทคนิค EDX ได้อีกทางหนึ่งว่าเมื่อไม่มีการเติมแก๊ส Ar เข้าไปในระบบ ทำให้ผลที่ออกมาคือได้เฟสของ Al_2O_3 ปนกับเฟสของ W_2B กับ W อิสระและไม่พบเฟส Al_2O_3 อีกเมื่อมีการเพิ่มความดันของแก๊ส Ar ขึ้นเป็น 0.2 0.3 และ 0.4 MPa แต่จะพบเฟสของ WAl ก่อรูปขึ้นร่วมกับ W_2B กับ W อิสระ

เมื่อเพิ่มปริมาตรของแก๊ส Ar ขึ้นเป็น 0.5 MPa พบว่าเฟส WAl และ W มีปริมาณลดลงอย่างมาก ซึ่งทำให้มีเฟสของ W_2B เป็นส่วนใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 94

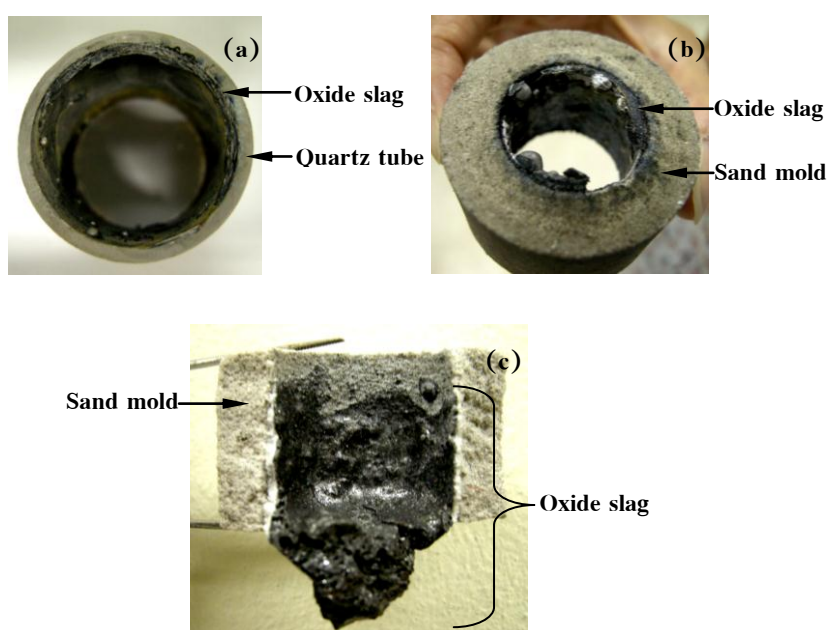


รูปที่ 94 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเซิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

ค่าความแข็งเฉลี่ยของสารผลิตภัณฑ์ที่ความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.0 MPa เท่ากับ 14.45 GPa เนื่องจากเนื้อของสารผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นวัสดุผสม โดยมีส่วนที่รับแรงและกระจายแรงกดเป็น Al_2O_3 จึงทำให้มีค่าความแข็งสูง แต่ที่ความดันของแก๊ส Ar 0.2 0.3 และ 0.4 MPa สารประกอบเซิงโลหะมีค่าความแข็งเฉลี่ยเท่ากับ 7.68 9.16 และ 9.41 GPa ซึ่งลดลงเนื่องจากออกซิเจนได้ถูกกำจัดออกจากระบบของของเหลวในระหว่างปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ทำให้การรับแรงและกระจายแรงกดถูกเน้นหนักไปที่เฟสของ W_2B-WAl ซึ่งมีความแข็งน้อยกว่าและเมื่อความดันของแก๊ส Ar เพิ่มขึ้นเป็น 0.5 MPa สารประกอบเซิงโลหะมีค่าความแข็งเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น 9.60 GPa ด้วยสาเหตุจากส่วนที่รับแรงและกระจายแรงกดส่วนใหญ่เป็นผลึกขนาดใหญ่ของ W_2B

การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้เบ้าทรายเป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์ ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหลอมลงในแบบหล่อกราฟไฟต์

หลังการทำปฏิกิริยา SHS พบว่าตะกรันออกไซด์ที่แยกตัวออกมาจะไปพอกติดอยู่บนผิวของเบ้าทรายตลอดจนถึงส่วนท้ายซึ่งมีความหนาแน่นมากกว่าเมื่อเทียบกับตะกรันออกไซด์บนผิวท่อควอร์ซ เนื่องจากพื้นที่ผิว (Surface area) ของเบ้าทรายที่มากกว่าท่อควอร์ซ แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของเบ้าทรายในการตั้งตะกรันออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับท่อควอร์ซ โดยได้แสดงลักษณะเปรียบเทียบกับการใช้ท่อควอร์ซไว้ในรูปที่ 95

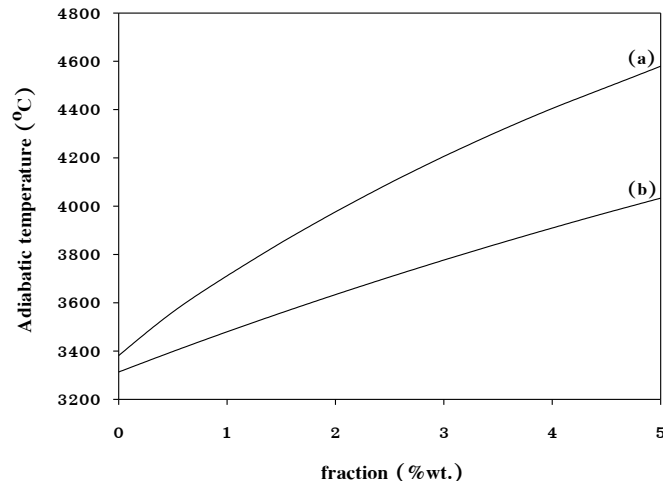


รูปที่ 95 ลักษณะของตะกรันออกไซด์ที่พอกอยู่บนผิวของวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์ (a) บนผิวของท่อควอร์ซ (b) บนผิวของเบ้าทราย และ (c) ภาคตัดขวางของเบ้าทราย

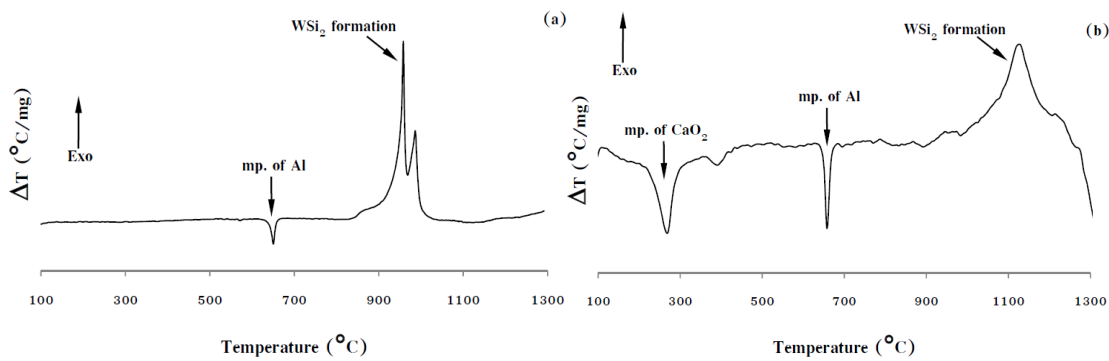
ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารผลิตภัณฑ์

อย่างไรก็ตาม ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา SHS การสูญเสียความร้อนที่เกิดขึ้นก็ยังคงส่งผลให้ความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ไม่เพียงพอ และระยะเวลาการเป็นของเหลวนั้นยังคงสั้นอยู่ จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า การเติม CaO_2 -Al ลงไปในระบบสารตั้งต้นจะช่วยให้ T_{ad} หรือโดนนัยแล้วก็คือ ทำให้ T_c เพิ่มขึ้นนั่นเอง ซึ่งความร้อนดังกล่าวจะมีค่าสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารผลิตภัณฑ์ ทำให้สารผลิตภัณฑ์อยู่ในสภาวะร้อนยิ่งยวด (Superheat) เนื่องจากการคายความร้อนในอัตราที่สูงขึ้น ส่งผล

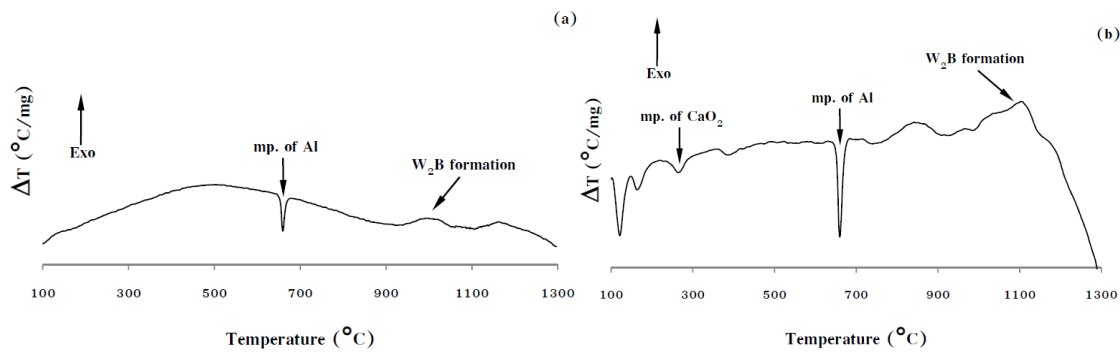
ให้ของเหลวมีเวลาในการแยกเฟสออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ยิ่งขึ้น โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ กับ T_{ad} ไว้ในรูปที่ 96 และแสดงอัตราการคายความร้อนของแต่ละระบบสารตั้งต้นไว้ในรูปที่ 97 และ 98 ตามลำดับ



รูปที่ 96 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเอดิยาติกกับปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ที่ถูกเติมลงในระบบสารตั้งต้น (a) ระบบ $\text{WO}_3\text{+Si+Al}$ และ (b) ระบบ $\text{WO}_3\text{+B}_2\text{O}_3\text{+Al}$ (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])



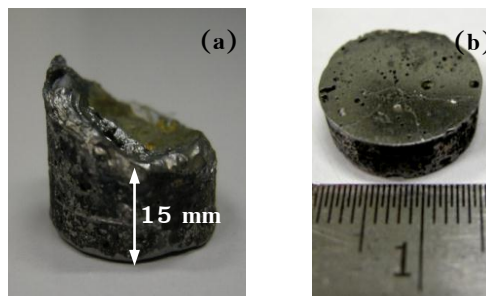
รูปที่ 97 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก สำหรับระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3\text{+Si+Al}$ (a) ไม่เติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ และ (b) เติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$



รูปที่ 98 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก สำหรับระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ (a) ไม่เติม CaO_2-Al และ (b) เติม CaO_2-Al

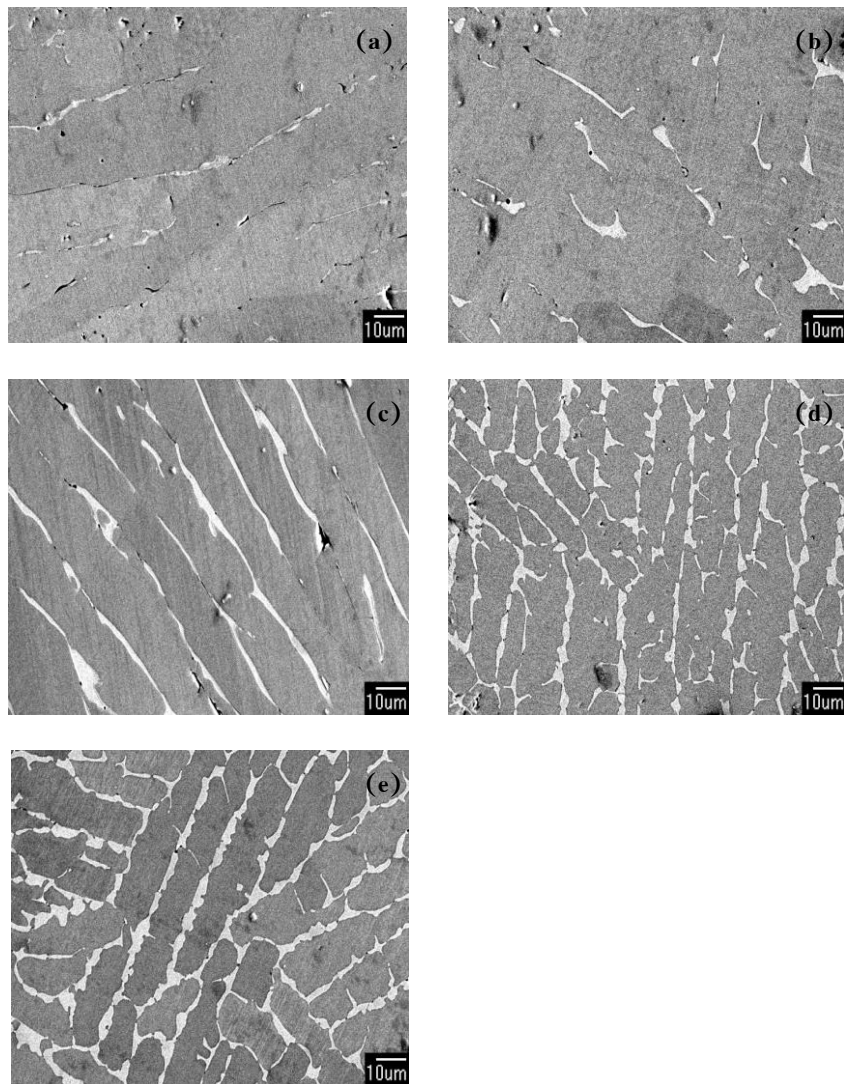
ระบบ $WO_3+Si+Al$

หลังทำปฏิกิริยา SHS พบว่าออกไซด์ส่วนใหญ่จะถูกตรึงเอาไว้บนผนังเข้าทราย มีการหลอมเหลวของสารตั้งต้นที่สมบูรณ์และยาวนาน และเกิดการปะทุที่น้อยมาก เนื้อสารประกอบเชิงโลหะที่ได้มีแนวโน้มที่จะมีความหนาแน่นมากกว่าเมื่อเทียบกับกรณีศึกษาโดยการแปรค่าด้วยความดันของแก๊ส Ar ดังแสดงในรูปที่ 99



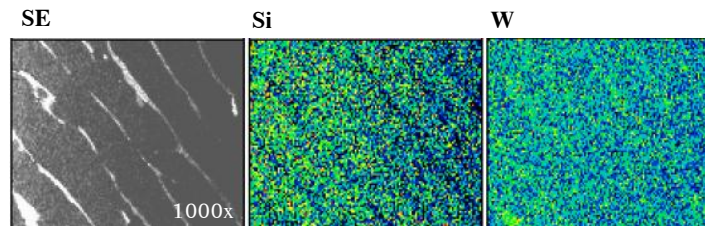
รูปที่ 99 ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al (a) ชิ้นงานหลังทำปฏิกิริยา SHS และ (b) ชิ้นงานหลังจากการตัดและขัดผิวหน้า

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าโครงสร้างโดยทั่วไปที่เติมด้วย CaO_2-Al ในปริมาณร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนัก จะมีความแตกต่างจากกรณีที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar โดยมีความหนาแน่นมากกว่าอย่างเห็นได้ชัด ภายในบริเวณเนื้อพื้น (α) พบเฟสที่มีลักษณะเป็นเดนไดรต์สีขาวเทา (White-gray cellular dendrite: β) ก่อรูปขึ้นและก่อรูปเพิ่มขึ้นกลายเป็นโครงร่างแห (Network) ในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 100(a) ถึง (e)

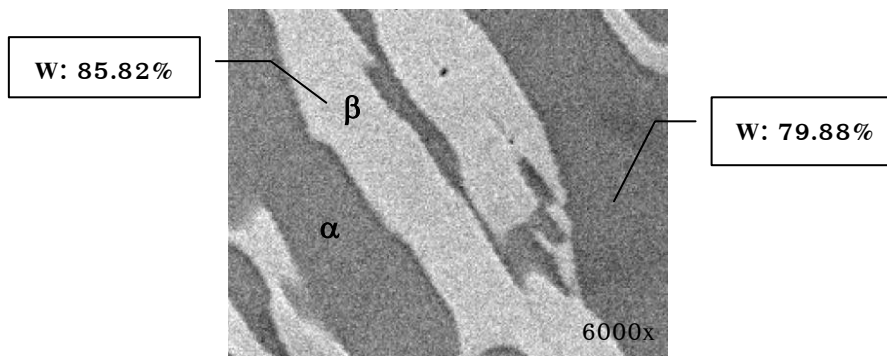


รูปที่ 100 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

เมื่อวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าชั้นของเฟส β ที่ก่อรูปขึ้นใน α นั้นคือ ระบบสองเฟสระหว่าง W กับ Si และเมื่อวิเคราะห์ธาตุโดยการนับด้วยวิธีเชิงกึ่งปริมาณแบบจุด (Point scan) พบว่าเฟส β ดังกล่าวมี W สะสมอยู่ในปริมาณสูง ดังแสดงในรูปที่ 101 และ 102 ตามลำดับ

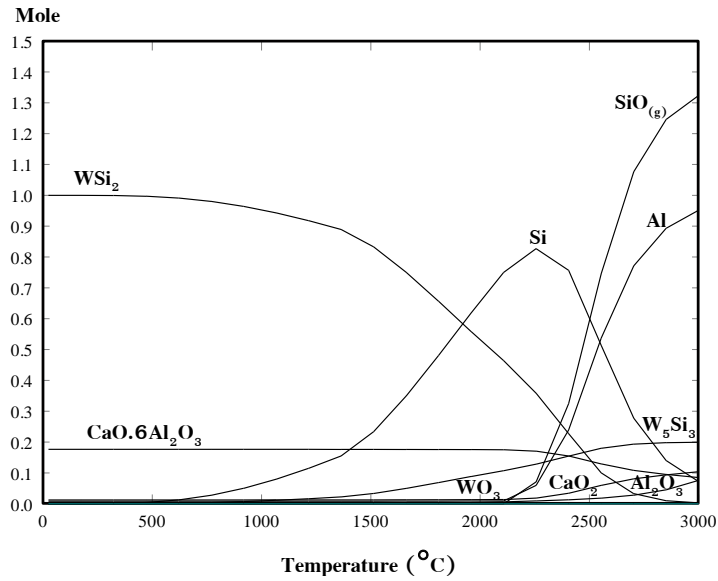


รูปที่ 101 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al



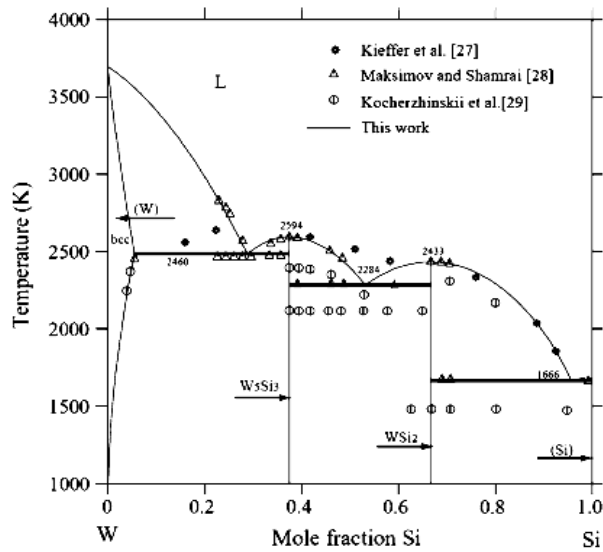
รูปที่ 102 ภาพขยายโครงสร้างจุลภาคจากเทคนิค SEM/EDX แสดงความต่างเฟสและปริมาณของ W ระหว่างเฟส α และ β ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al

Cai และ Wang (Cai and Wang, 2004) ได้รายงานไว้ว่า เฟส β คือเฟสของ W_5Si_3 ซึ่งมีความแข็งสูงกว่า WSi_2 และถ้าพิจารณาจากแผนภาพสมดุลขององค์ประกอบโดยอาศัยพื้นฐานการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ในรูปที่ 103 ก็พบว่าเฟส W_5Si_3 สามารถก่อรูปร่วมกับเฟส WSi_2 ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง $1500-2400^\circ C$



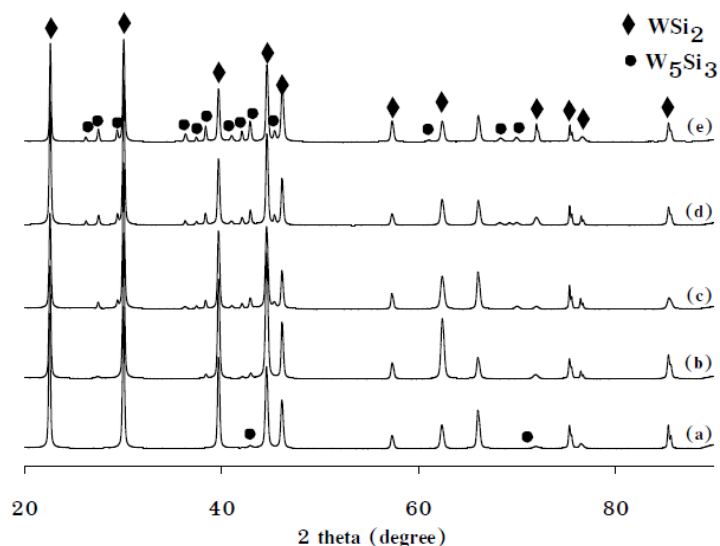
รูปที่ 103 สมดุลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

จากงานวิจัยของ Guo และคณะ (Guo et al., 2009) ได้เสนอปฏิกิริยาการแปรผันของเฟส (Invariant reaction) เกี่ยวกับ WSi_2 ไว้ว่าเมื่อของเหลวที่มีอุณหภูมิประมาณ $2011^\circ C$ เย็นตัวลง จะมีการก่อรูปของเฟส W_5Si_3 กับ WSi_2 ($L \leftrightarrow W_5Si_3 + WSi_2$) ดังแสดงไว้ในแผนภาพสมดุลเฟสของระบบ W กับ Si ในรูปที่ 104



รูปที่ 104 แผนภาพสมดุลเฟสสำหรับระบบ W-Si (Guo et al., 2009)

จากการวิเคราะห์ข้างต้น สามารถยืนยันได้ด้วยผลการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบจากเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 105 ที่พบว่าสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในสารผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนักนั้น คือ WSi_2 ซึ่งเป็นเฟสหลัก และมีเฟส W_5Si_3 ซึ่งเป็นเฟสที่สอง ซึ่งปริมาณของเฟส W_5Si_3 จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ เนื่องจากการละลายของเฟสที่มากขึ้นจากอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่สูงขึ้น



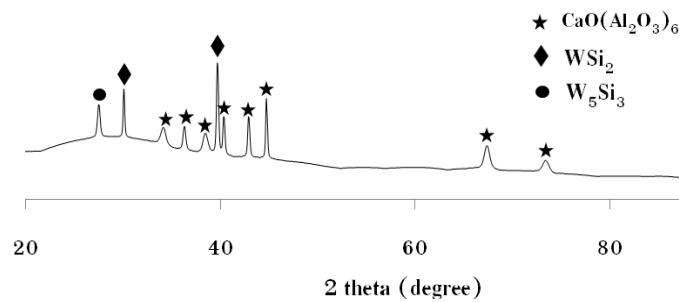
รูปที่ 105 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 11 ปริมาณองค์ประกอบในเชิงกึ่งปริมาณของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ในปริมาณต่างๆ

ปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)	
	WSi_2	W_5Si_3
1	99.72	0.28
2	98.40	1.60
3	92.00	8.00
4	87.86	12.14
5	82.54	17.46

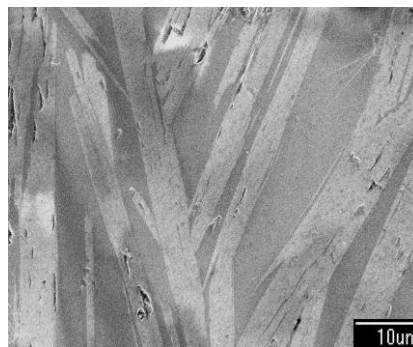
แก่งสารประกอบเชิงโลหะ ถูกนำไปหาความหนาแน่นตามหลักแทนที่น้ำ พบว่าที่ปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ร้อยละ 1 2 3 4 และ 5 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นเฉลี่ยเท่ากับ 7.68 g/cm^3 โดยให้ค่าความแข็งเฉลี่ย 8.83 8.89 9.06 9.37 และ 9.71 GPa ตามลำดับ

เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ถูกผึ่งของเข้าทรายตรงเอาไว้จะประกอบไปด้วยสามเฟส คือ เฟสของ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{:CA}_6$ (Jerebtsov and Mikhailov, 2001) เป็นเฟสหลัก และมี WSi_2 กับ W_5Si_3 เป็นเฟสรอง ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 106



รูปที่ 106 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3\text{+Si+Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$

เมื่อนำตะกรันออกไซด์ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าตะกรันออกไซด์เหล่านั้นมีลักษณะคล้ายแท่ง (Rod-like) ก่อรูปในเนื้อพื้นของระบบ Ca-O-Al-W-Si ดังแสดงในรูปที่ 107



รูปที่ 107 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3\text{+Si+Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$

ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

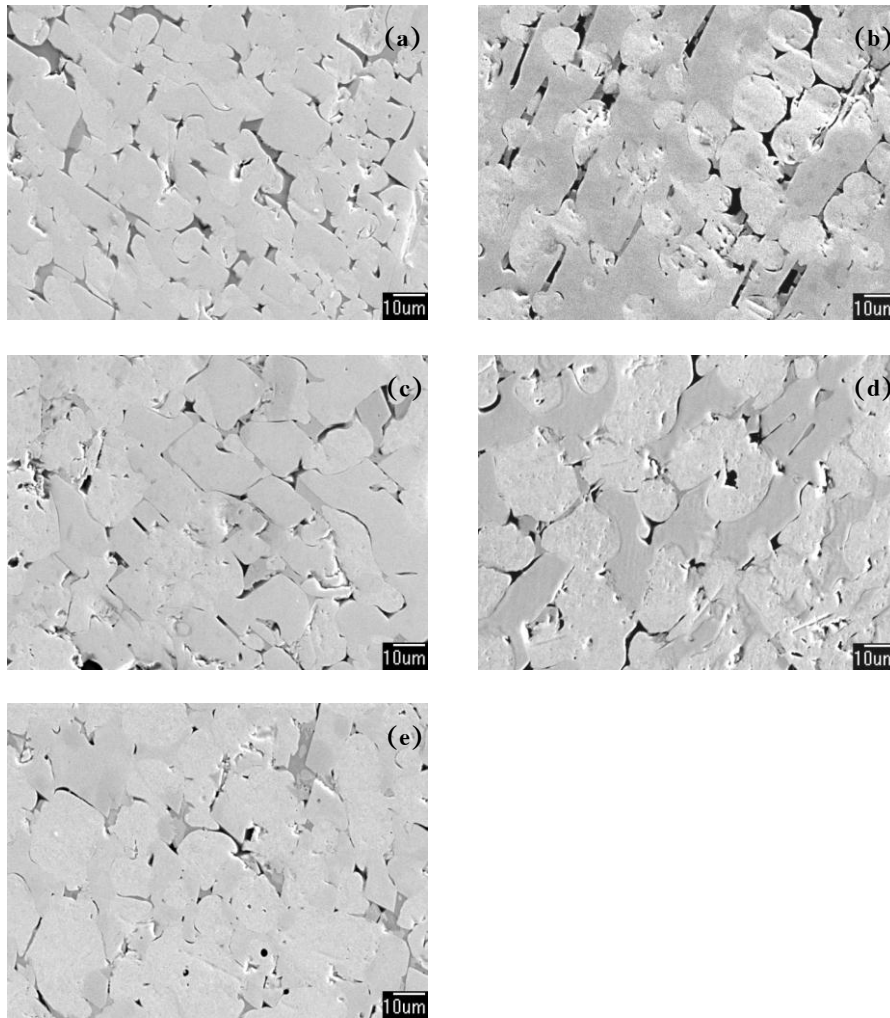
หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS พบว่าชิ้นงานสารประกอบเชิงโลหะมีความสามารถในการแยกเฟสออกจากตะกอนออกไซด์ได้ดี ออกไซด์ส่วนใหญ่จะถูกตรึงเอาไว้ด้วยผนังเข้าทรายและได้เนื้อสารที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 108 แต่โดยรวมแล้วเนื้อสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็ยังไม่สามารถคงรูปร่างตามแบบหล่อได้



รูปที่ 108 ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+ B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al

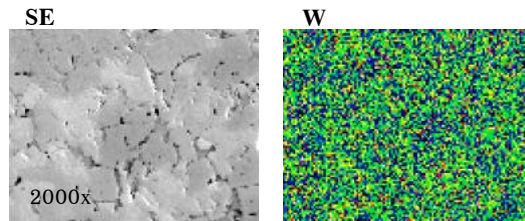
แท่งสารประกอบเชิงโลหะ ถูกนำไปหาความหนาแน่นตามหลักแทนที่น้ำ พบว่าที่ปริมาณของ CaO_2-Al ร้อยละ 1-4 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นเฉลี่ยเท่ากับ 10.2 g/cm^3 โดยให้ค่าความแข็งเฉลี่ย 8.23 GPa และที่ปริมาณของ CaO_2-Al ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นเฉลี่ยเท่ากับ 11.12 g/cm^3 โดยให้ค่าความแข็งเฉลี่ย เท่ากับ 10.05 GPa

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าโครงสร้างโดยทั่วไปมีการก่อรูปของผลึกลักษณะคล้ายแท่งสี่เหลี่ยม (Rectangular bar) ฝังอยู่ในเนื้อพื้นที่กระจายไปด้วยรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 109 โดยที่ปริมาณของ CaO_2-Al ร้อยละ 1-4 โดยน้ำหนัก พบว่าโครงสร้างยังมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก แต่เมื่อปริมาณของ CaO_2-Al เพิ่มเป็นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สังเกตได้ว่ารูพรุนจะมีปริมาณลดลง นั่นทำให้สารประกอบเชิงโลหะมีความหนาแน่นที่สูงขึ้น



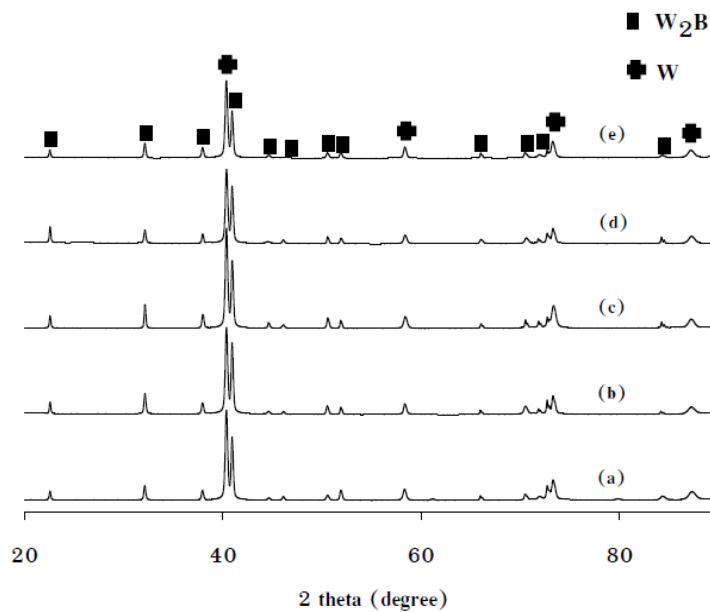
รูปที่ 109 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX พบว่าผลึกคล้ายแท่งและเนื้อพื้นนั้นคือระบบของ W-B ในทุกๆ ปริมาณของ CaO_2-Al ดังแสดงตัวอย่างไว้ในรูปที่ 110



รูปที่ 110 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่มีการเติม $CaO_2 - Al$

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในแท่งสารประกอบเชิงโลหะ สำหรับทุกๆ ปริมาณของ $CaO_2 - Al$ คือ W_2B เป็นเฟสหลัก และพบเฟสเสถียร W เป็นเฟสรอง ดังแสดงในรูป ที่ 111 โดยปริมาณจากการคำนวณเชิงกึ่งปริมาณไว้ในตารางที่ 12 ซึ่งสังเกตได้ว่ามีปริมาณที่ใกล้เคียงกันในทุกๆ เงื่อนไข

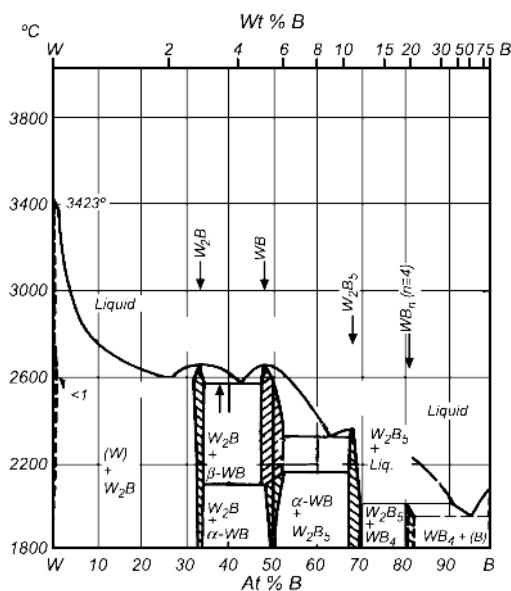


รูปที่ 111 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่มีการเติม $CaO_2 - Al$ ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 12 ปริมาณองค์ประกอบในเชิงกึ่งปริมาณของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่มีการเติม $CaO_2 - Al$ ในปริมาณต่าง ๆ

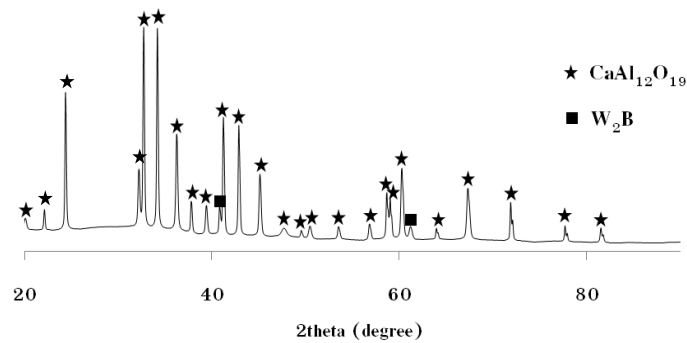
ปริมาณของ $CaO_2 - Al$ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)	
	W_2B	W
1	55.46	44.54
2	59.46	40.54
3	58.42	41.58
4	59.84	40.16
5	51.83	48.17

ผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yeh และ Wang (Yeh and Wang, 2011) ที่ได้รายงานไว้ว่าเมื่อปริมาณของโลหะ W อีสาระเพิ่มขึ้นเนื่องจากการลดรูปและเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนที่สูงขึ้น ระบบของ W-B จะเปลี่ยนจากเฟส W_2B ซึ่งเป็นโครงสร้างแรกและโครงสร้างเดียวที่สามารถก่อรูปขึ้นได้ไปเป็นเฟส W_2B และเฟส W เข้มข้น (W-rich) ดังแสดงไว้ในแผนภาพสมดุลเฟสระหว่าง W กับ B ดังแสดงในรูปที่ 112



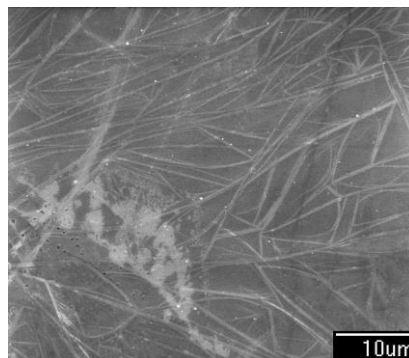
รูปที่ 112 แผนภาพสมดุลเฟสสำหรับระบบ W-B (Usta et al., 2005)

สำหรับของแข็งที่ถูกผนังของแม่พิมพ์ทรายตรึงเอาไว้ ถูกนำไปตรวจสอบองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD และพบว่าประกอบไปด้วยสองเฟส คือ เฟสระหว่าง CaO-Al₂O₃ เป็นเฟสหลัก และมี W₂B เป็นเฟสรอง ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 113



รูปที่ 113 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO₃+B₂O₃+Al ที่มีการเติม CaO₂-Al

เมื่อนำตะกรันออกไซด์ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าตะกรันออกไซด์เหล่านั้นมีลักษณะคล้ายเส้นใย (Fibrous-like) ก่อรูปในเนื้อพื้นของระบบ Ca-O-Al-W-B ดังแสดงในรูปที่ 114



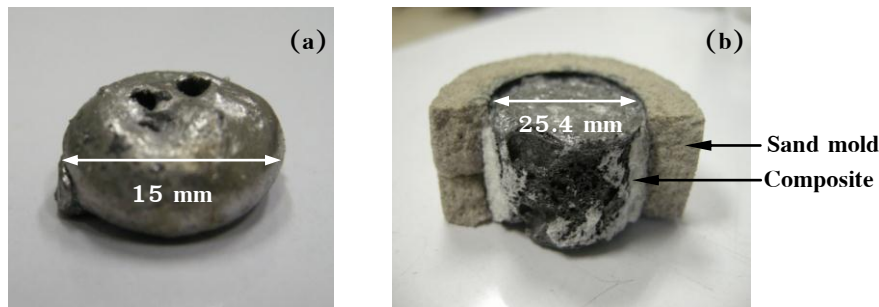
รูปที่ 114 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO₃+B₂O₃+Al ที่มีการเติม CaO₂-Al

ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของ B₂O₃ ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงโลหะ W₂B

หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS พบว่าเมื่อเติม B₂O₃ ลงในระบบสารตั้งต้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ชิ้นงานสารประกอบเชิงโลหะมีแยกเฟสออกจากออกไซด์ได้ดีและมีลักษณะคล้ายกับชิ้นงานในระบบเดียวกันกับในหัวข้อที่ผ่านมาดังแสดงในรูปที่ 115a แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ B₂O₃ เป็นร้อยละ 2

และ 3 ตามลำดับ พบว่าชิ้นงานไม่สามารถแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์ได้ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมามีลักษณะเป็นแท่งของวัสดุผสม ที่มีความพรุนตัว ดังแสดงในรูปที่ 115b

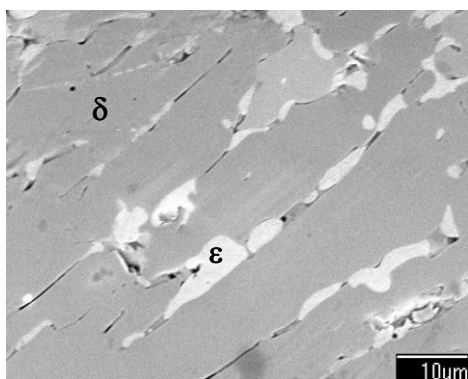
สาเหตุของปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจเนื่องมาจากออกไซด์ที่เพิ่มเข้าไปในระบบมากเกินไป ออกไซด์เหล่านั้นจึงไปดูดซับความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาให้ลดลง ส่งผลให้เกิดการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 115 ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และ (b) ร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนัก

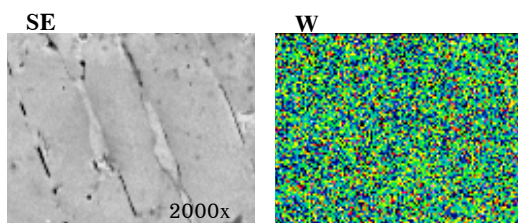
แท่งสารประกอบเชิงโลหะที่เติม B_2O_3 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ถูกนำไปหาความหนาแน่นตามหลักแทนที่น้ำและพบว่ามีความหนาแน่นเฉลี่ยสูงถึง 13.53 g/cm^3 และมีความแข็งเฉลี่ยสูงถึง 10.71 GPa

นอกจากนี้ แท่งสารประกอบเชิงโลหะที่เติม B_2O_3 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ยังถูกนำไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM และพบว่าโครงสร้างที่ก่อรูปขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกลักษณะคล้ายแท่งที่มีขนาดใหญ่และยาวขึ้น ปริมาณของรูพรุนลดลงอย่างเห็นได้ชัด และยังสามารถสังเกตเห็นเฟสสีขาวเทา (ϵ) ไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างเกรนของเฟสสีเทา (δ) ดังแสดงในรูปที่ 116



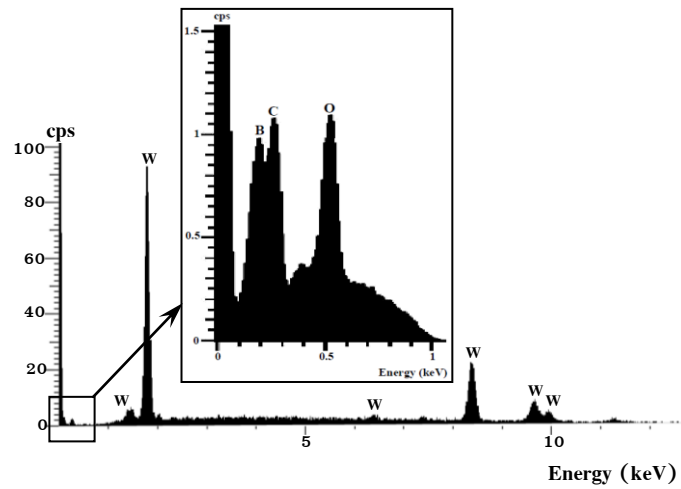
รูปที่ 116 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

เมื่อนำวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าเฟส ϵ ที่ก่อขึ้นระหว่างเกรนของเฟส δ คือระบบสองเฟสระหว่างธาตุ W กับธาตุ B ดังแสดงในรูปที่ 117



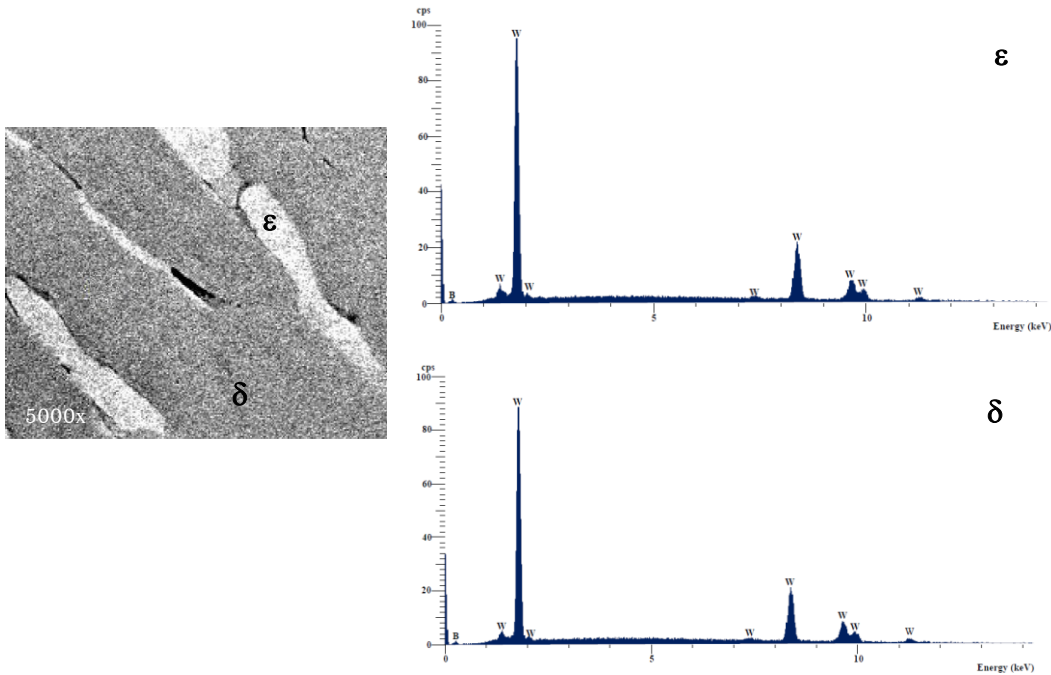
รูปที่ 117 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

สำหรับธาตุ B ซึ่งเป็นธาตุที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมาก สามารถวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ (Identify) ได้โดยการลดกระแสที่ใช้เร่งลำอิเล็กตรอนสำหรับเทคนิค EDX ลงให้มีค่าสูงสุดเพียง 1 keV จึงจะสามารถตรวจวัดธาตุ B ได้ และได้แสดงปริมาณของธาตุ B ดังกล่าวโดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณแบบจุดไว้ในรูปที่ 118



รูปที่ 118 ลักษณะสเปกตรัมของธาตุในสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

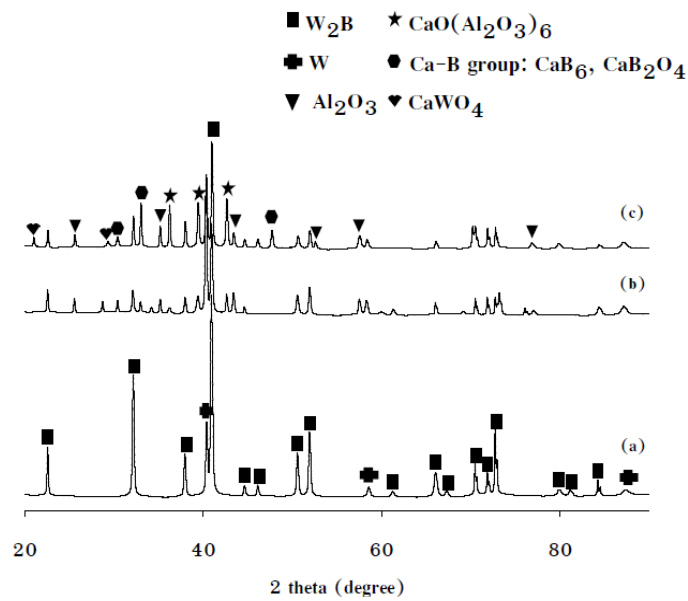
จากการนับด้วยวิธีเชิงกึ่งปริมาณแบบจุดและสเปกตรัมค่าพลังงาน พบว่าบริเวณเฟส ϵ มีปริมาณของธาตุ W สูงกว่าบริเวณเฟส δ ดังแสดงในรูปที่ 119



รูปที่ 119 ภาพขยายจากเทคนิค SEM/EDX แสดงให้เห็นความต่างเฟสและสเปกตรัมของธาตุระหว่างเฟส ϵ และเฟส δ ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

จากผลดังกล่าวสามารถอ้างอิงถึงงานวิจัยของ Sugiyama และคณะ (Sugiyama et al., 2002) ที่รายงานไว้ว่า โดยทั่วไปสารประกอบ W_2B ที่มีความเข้มข้นของธาตุ B ต่ำกว่าจะเคลื่อนย้าย (Migrated) ไปอยู่บริเวณขอบเกรน

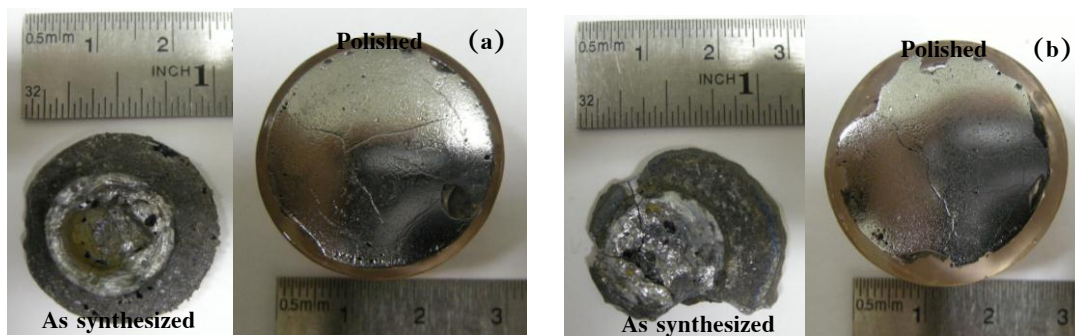
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในแท่งสารประกอบเชิงโลหะ เมื่อเติม B_2O_3 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก คือ W_2B ซึ่งเป็นเฟสหลัก และพบ W เป็นเฟสที่เสถียรรองลงมา และหลังจากการคำนวณเชิงปริมาณพบว่ามีปริมาณของเฟส W_2B สูงถึงร้อยละ 90.9 ในขณะที่เฟสของ W มีปริมาณลดลงเหลือเพียงร้อยละ 9.1 แต่เมื่อเติม B_2O_3 ร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนักตามลำดับ พบว่าองค์ประกอบที่ได้เป็นวัสดุผสมซึ่งประกอบไปด้วยเฟสซ้อน คือ W_2B W Al_2O_3 $CaO(Al_2O_3)_6$ CaB_6 CaB_2O_4 และ $CaWO_4$ ดังแสดงในรูปที่ 120



รูปที่ 120 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 และ (c) ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

ผลการศึกษาแนวทางการเตรียมวัสดุเป้า WSi_2 สำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิค สปีดเตอริง

หลังจากทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงแบบหล่อกราไฟต์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน พบว่า เมื่อหล่อลงในแบบหล่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 25.4 mm จะได้ชิ้นงานหล่อที่ค่อนข้างสมบูรณ์ โดยเนื้อสารมีความหนาประมาณ 8 mm แต่เมื่อหล่อลงในแบบหล่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 38.1 mm ชิ้นงานที่ได้จะไม่สมบูรณ์ และไม่เต็มแบบหล่อเนื่องจากของเหลวมีการเย็นตัวและแข็งตัวก่อนการแผ่กระจายเต็มทั้งแบบหล่อ ดังแสดงในรูปที่ 121(a) และ (b) ตามลำดับ



รูปที่ 121 ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราฟไฟต์ที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางต่าง ๆ (a) เส้นผ่านศูนย์กลาง 25.4 mm และ (c) เส้นผ่านศูนย์กลาง 38.1 mm

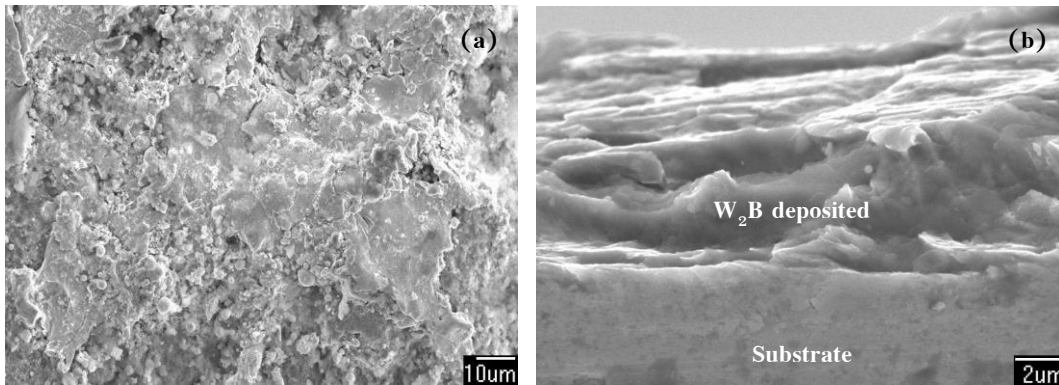
ผลการศึกษาการเคลือบผิวต้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B

ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานหลังจากผ่านกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 122

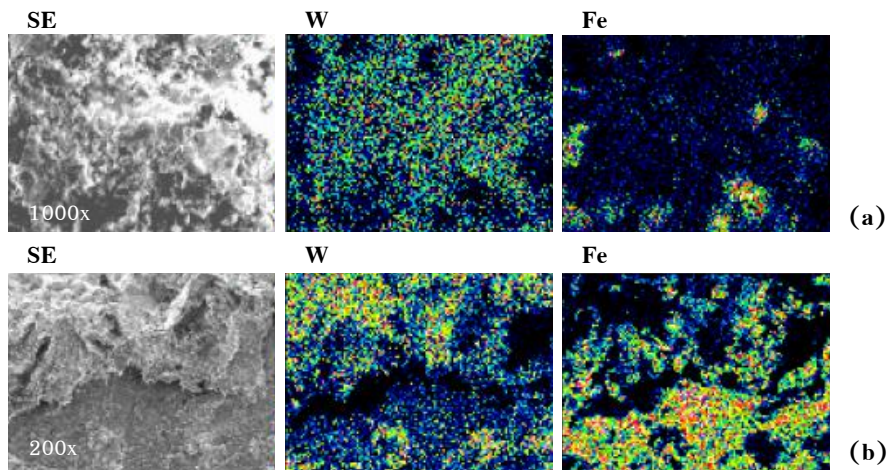


รูปที่ 122 ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ถูกเคลือบลงบนวัสดุฐาน หลังจากผ่านกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน

เมื่อนำชิ้นงานที่มีผิวเคลือบของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM และพบว่าผิวเคลือบของ W_2B ที่ได้มีลักษณะไม่สม่ำเสมอ พอกติดเป็นบางพื้นที่ ซึ่งเกี่ยวเนื่องจากประสิทธิภาพในการไหลตัวของผงที่ถูกส่งผ่านออกจากหัวพ่นที่ขาดตอน นอกจากนี้ยังพบว่ามีส่วนที่เป็นก้อนเล็กๆ ซึ่งเกิดจากการเย็นตัวของละอองของเหลวก่อนการเคลื่อนที่ถึงวัสดุฐาน ดังแสดงในรูปที่ 123 และแสดงธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX ในรูปที่ 124 ตามลำดับ



รูปที่ 123 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบ W_2B ที่ได้จากกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนบนผิวของวัสดุฐาน (a) ผิวหน้า และ (b) ภาคตัดขวาง



รูปที่ 124 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของของผิวเคลือบ W_2B ที่ได้จากกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนบนผิวของวัสดุฐาน (a) ผิวหน้า และ (b) ภาคตัดขวาง

สรุปผลการวิจัย

1. งานวิจัยประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนโดยการอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง โดยระบบที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 คือ ระบบ $WO_3+Si+Al$ ด้วยอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:2:2 และระบบที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B คือ ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$ ด้วยอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 2:0.5:5

2. การใช้วัสดุอนุกรมชั้นงานสามารถช่วยลดอัตราการสูญเสียความร้อนไปจากแนวปฏิกิริยาในระหว่างการสังเคราะห์ เพิ่มแนวโน้มในการแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับตะแกรงออกไซด์ รวมถึงช่วยลดการปะทุของของเหลว

3. การนำเบ้าทรายมาใช้ เป็นเทคนิคที่ดีที่สุดสำหรับการแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับตะแกรงออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพของวัตถุดิบที่ได้จากธรรมชาติ

4. ความดันของแก๊ส (Ar) ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ คือ 0.3 MPa ในขณะที่ความดันที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ คือ 0.5 MPa

5. ปริมาณสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา SHS (CaO_2-Al) ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ คือ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$

6. ปริมาณของตัวเติม B_2O_3 ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้สารเพิ่มอุณหภูมิ CaO_2-Al ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก คือ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

7. เป้าสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ที่สามารถเตรียมได้ด้วยปฏิกิริยา SHS สำหรับนำไปประยุกต์ใช้กับการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 25.4 mm และมีความหนาประมาณ 5 mm

8. ผิวเคลือบของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ได้จากเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนมีความหนาไม่เกิน 10 μm และยังมีความสม่ำเสมอของผิวเคลือบค่อนข้างต่ำ

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่เผยแพร่ใน

- 1) T.Chanadee, J. Wannasin and S. Niyomwas “**Influence of Ar Pressure on Product Characteristics of Self Propagating High-Temperature Synthesis from $WO_3/B_2O_3/Al$ Reactant System** ”, Adv. Mat. Res., Vols. 748 (2013) pp 32-35.
- 2) T.Chanadee, S. Niyomwas and J. Wannasin “**Effect of Ar Gas on Phase Separation of Tungsten Silicides Intermetallic Compound *in-situ* Self Propagating High Temperature Synthesis-casting Process**”, Adv. Mat. Res., Vols. 626 (2013) pp 143-146.
- 3) T. Chanadee, J. Wannasin, and S. Niyomwas, “**Synthesis of WSi_2 and W_2B Intermetallic Compound by *in-situ* Self Propagating High-Temperature Synthesis Reaction**”, J. Ceram. Soc. Jap., Vol.122 No.1426 (2014) pp 1-6

เอกสารอ้างอิง

- Alam, M., Saha, S., Samar, B., and Das, D. (2011). "Formation of WSi_2 coating on tungsten and its short-term cyclic oxidation performance in air". *Int. J. Refract. Metals. Hard. Mater.*, 29, 54-63.
- Alfintseva, R., Bodrova, G., and Verkhoturov, A. (1979). "The application of refractory metal borides as electrodes in electrospark machining". *J. Less. Common. Met.*, 67, 443-448.
- Andreev, D., Sanin, V., Sachkova, N., and Yukhvid, V. (2011). "Cermets lined tubes from industrial wastes by centrifugal SHS". *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 20(1), 27-32.
- Baras, F. (2008). "Determination of transport and kinetic properties in self-propagating high temperature synthesis". *J. Alloys Compd.*, 455, 113-120.
- Blinder, A., and Bolgar, A. (1991). "Heat capacity and enthalpy of transition-metal borides in a broad range of temperatures". *Powder. Metall. Met. Ceram.*, 12(348), 72-76.
- Callanan, J., Weir, R., and Westrum, Jr, E. (1997). "Transition metal silicides and tellurides: Crystal structure, heat capacities, and derived thermodynamic properties from absolute zero to 2200 K". *Pure & Appl. Chem.*, 69(11), 2289-2294.
- Chanadee, T. (2010). "Synthesis and characterization of TiB_2 -mullite composite via self-propagating high-temperature synthesis method". *Master of engineering thesis in Materials Engineering*, Prince of Songkla University, 59.
- Chandrasekharaiah, M., Margrave, J., and O'Hare, P. (1993). "The disilicides of tungsten, molybdenum, tantalum, titanium, cobalt, and nickel, and platinum monosilicide: A survey of their thermodynamic properties". *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 22(6), 1459-1468.

- Chen, L. (2005). "Metal silicides: An integral part of microelectronics". *JOM.*, 24–30.
- Colgan, E., Gambino, J., and Hong, Q. (1996). "Formation and stability of silicides on polycrystalline silicon". *Mater. Sci. Eng.*, R16., 43–96.
- Ding, J., Yang, J., Qinling, B., Jiqiang, M., Weimin, L., and Qunji, X. (2008). "Microstructures and properties of FeAl–Fe₃AlC_{0.5} composites prepared by SHS casting". *J. Mater. Sci. Technol.*, 24(5), 733–736.
- Fei, G., Lui, L., Ding, X., Zhang, L., and Zhaeng, Q. (1995). "Preparation of nanocrystalline intermetallic compounds WSi₂ and MoSi₂ by mechanical alloying". *J. Alloys Compd.*, 229, 280–282.
- Feng, P., Farid, A., Wang, X., Humail, I., and Qu, X. (2008). "Mechanically activated reactive synthesis of refractory molybdenum and tungsten silicides". *Int. J. Refract. Metals. Hard. Mater.*, 26, 173–178.
- George, T. (1993). "Controlled combustion synthesis process for the production of silicide based composite". *U.S. Patent.*, 5,213,730.
- Glebovsky, V., Ermolov, S., Motuzenko, V., and Stinov, E. (1998). "Thin silicide films deposited from cast silicide targets". *Mater. Lett.*, 37., 44–50.
- Gorshkov, V., Yukhvid, V., Miloserdov, P., Sachkova, N., and Kovalev, D. (2011). "Cast silicides of molybdenum, tungsten, and niobium by combustion synthesis". *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 20(2), 100–106.
- Gorshkov, V., Yukhvid, V., Miloserdov, P., and Sachkova, N. (2011). "Autowave synthesis of cast Mo–W–Si silicides". *Inorg. Mater.*, 47(4), 375–378.
- Gromilov, S., Kinelovskii, S., Alekseev, A., and Kirienko, I. (2010). "Investigation of W₂B and β-WB high-temperature phases in coatings produced by a shaped charge explosion". *J. Struct. Chem.*, 51(6), 1126–1131.

- Guo, Z., Yuan, W., Sun, Y., Cai, Z., and Qiao, Z. (2009). "Thermodynamic assessment of the Si-Ta and Si-W systems". *J. Phase. Equilib. Diff.*, 30., 564–570.
- Hambardzumyan, A., Kharatyan, S., Khachatryan, H., and Puszynski, J. (2010). "Synthesis of WSi₂-SiC composite under the thermally activated combustion mode". *Int. J. Refract. Metals. Hard. Mater.*, 28., 605–609.
- Itoh, H., Matsudaira, T., and Naka, S. (1987). "Formation process of tungsten borides by solid state reaction between tungsten and amorphous boron". *J. Mater. Sci.*, 22, 2811–2815.
- Ivanov, E. (2003). "Refractory metal silicide alloy sputter targets, use and thereof". *U.S. Patent.*, 6,562,207 B1.
- Jerebtsov, D., and Mikhailov, G. (2001). "Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system". *Ceram. Int.*, 27., 25–28.
- Kayhan, M., Hildebrandt, E., Frotscher, M., Senyshyn, A., Hofmann, K., Alff, L., and Albert, B. (2012). "Neutron diffraction and observation of superconductivity for tungsten borides, WB and W₂B₄". *Solid. State. Sci.*, 14., 1656–1659.
- Kharatyan, S., and Chatilyan, A. (2000). "Regularities of Heat Release in Tungsten Siliconizing in a Gasless Combustion Wave". *Combust. Explo. Shock+.*, 36(3)., 342–348.
- Khor, K., Yu, L., and Sundararajan, G. (2005). "Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding". *Thin Solid Films.*, 478, 232–237.
- Lau, C., Mukasyan, A.S., and Varma, A. (2002). "Materials synthesis by reduction-type combustion reactions: Influence of gravity". *Proc. the Combustion Institute.*, 29, 1101–1108.
- Lee, K., Yoon, J., Lee, J and Doh, J. (2004). "Growth kinetics of W₅Si₃ layer in WSi₂/W system". *Surf. Coat. Tech.*, 187., 146–153.

- Li, B., Mukasyan, A., and Varma, A. (2003). "Combustion synthesis of CoCrMo orthopedic implant alloys: Microstructure and properties." *Mater. Res. Innov.*, 7, 245–252.
- Liang, J., and Chao, D. (2001). "Formation of tungsten silicide films by ion beam synthesis". *Surf. Coat. Tech.*, 144., 116–121.
- Liang, Y., Zhong, Z., and Zhang, W. (2013). "A thermodynamic criterion for designing superhard transition-metal borides with ultimate boron content". *Comp. Mater. Sci.*, 68., 222–228.
- Liu, G., Li, J., and Chen, Y. (2012). "Phase separation in melt-casting of ceramic materials by high-gravity combustion synthesis". *Mater. Chem. Phys.*, 133., 661–667.
- Ma, J., Du, Y., and Qian, Y. (2005). "A convenient thermal decomposition-co-reduction synthesis of nanocrystalline tungsten disilicide". *Bull. Mater. Sci.*, 28(5), 511–513.
- Mahmoodian, R., Rahbari, R., Hamdi, M., and Sparham, M. (2012). "A new attempt to adopt a machine for SHS lining ceramics inside pipes". *High. Temp. Proc.*, 16(1), 15–23.
- Mchale, J., Yu, Rekli, K., Dabbs, D., Navrotsky, A., Sundaresan, S and Aksay, I. (1997). "Metastability of spinel-type solid solutions in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system". *Chem. Mater.*, 9., 3096–3100.
- Merzhanov, A. (1997). "Reviews fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion". *Russ. Chem. B+.*, 46(1), 1–27.
- Moore, J., and Feng, H. (1995). "Combustion Synthesis of Advance Materials: part I. Reaction Parameter". *Prog. Mater. Sci.*, 39, 243–273.
- Murarka, S. (1995). "Silicide thin films and their applications in microelectronics". *Intermetallics.*, 3., 173–186.
- Niyomwas, S. (2009). "Synthesis of inorganic materials". Audio-visual unit., Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand.

- Oh, D., Kim, H., Yoon, J., and Shon, I. (2005). "Simultaneous synthesis and consolidation process of ultra-fine WSi_2 -SiC and its mechanical properties". *J. Alloys Compd.*, 386., 270-275.
- Oh, D., Kim, H., Yoon, J., Ko, I., and Shon, I. (2006). "Synthesis of dense WSi_2 and WSi_2 -xvol.%SiC composites by high-frequency induction heated combustion and its mechanical properties". *Met. Mater. Int.*, 12(4)., 307-315.
- Patil, K. (1993). "Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties". *Bull. Mater. Sci.*, 16(6)., 533-541.
- Pershev, P., Bliznakov, G., and Leyarovska, A. (1967). "On the preparation of some chromium, molybdenum and tungsten borides". *J. Less. Common. Met.*, 13, 241-247.
- Pluchery, O., Lucazeau, G., Fortuna, V., Meyer, F., and Madar, R. (1997). "Raman study of tungsten disilicide formation in thin films". *Microelectron. Eng.*, 37, 543-550.
- Radhakrishnan, R., Bhaduri, S., and Henager, Jr, C. (1997). "The reactive processing of silicides". *JOM.*, 41-45.
- Roh, K., Youn, S., Yang, S., and Roh, Y. (2001). "Tungsten silicide for the alternate gate metal in metal-oxide-semiconductor devices." *J. Vac. Sci. Technol.*, A19(4), 1562-1565.
- Sanin, V., Andreev, D., Ikornikov, D., and Yuxhvid, V. (2011). "Cast intermetallic alloys by SHS under high gravity". *Acta. Phys. Pol. A.*, 120(2), 331-335.
- Sato, M. (2001). "Refractory metal silicide target, method of manufacturing the target, refractory metal silicide thin film, and semiconductor device". *U.S. Patent.*, 6,309,593.
- Sauthoff, G. (1995). "Intermetallics". VCH., Weinheim and New York.
- Shon, I., Rho, D., and Kim, H. (2000). "Simultaneous synthesis and densification of WSi_2 and WSi_2 -20vol.% Nb composite by field-activated and pressure-assisted combustion". *Met. Mater. Int.*, 6(6)., 533-538.

- Shon, I., Rho, D., Kim, H., and Munir, Z. (2001). "Dense WSi_2 and $WSi_2-20\text{vol.}\%$ ZrO composite synthesized by pressure-assisted field-activated combustion". *J. Alloys Compd.*, 322., 120–126.
- Stadler, S., Winarski, R., MacLaren, J., Ederer, D., vanek, J., Moewes, A., Grush, M., Callcott, T., and Perer, R. (2000). "Electronic structures of the tungsten borides WB, W_2B and W_2B_5 ". *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 110–111., 75–86.
- Sue, J. (1999). "Titanium carbide/tungsten boride coatings". *U.S. Patent.*, 5,966,585.
- Sugiyama, S., and Taimatsu, H. (2002). "Preparation of WC-WB- W_2B composites from B_4C -W-WC powders and their Mechanical properties". *Mater. Trans.*, 43(5), 1197–1201.
- Tao, X., Jun, P., Colinet, C., and Ciuden, J. (2010). "First-principles study of the structural, electronic and elastic properties of W_5Si_3 ". *Intermetallics.*, 18., 688–693.
- Tortorici, P., and Dayananda, M. (1999). "Interdiffusion and diffusion structure development in selected refractory metal silicides". *Mater. Sci. Eng.*, A261., 64–77.
- Usta, M., Ozbek, I., Bindal, C., Ucisik, A., Ingole, S., and Liang, H. (2006). "A comparative study of borided pure niobium, tungsten and chromium". *Vacuum.*, 80, 1321–1325.
- Varma, A., and Mukasyan, A. (2004). "Combustion synthesis of advance materials: Fundamental and applications". *Korean. J. Chem. Eng.*, 21(2), 527–536.
- Varma, A. (2005). "Synthesis of orthopedic implant materials". *U.S. Patent.*, 6,896,846.
- Wang, L., Munir, Z., and Maximov, Y. (1993). "Thermite reactions: Their utilization in the synthesis and processing of materials". *J. Mater. Sci.*, 28, 3698–3708.
- Wei, S. (2008). "Centrifugal Casting". *ASM Handbook.*, 15., 667–673.

- Westbrook, J., and Fleischer, R. (2000). "Crystal Structures in Intermetallic Compounds". John Wiley's Sons., LTD, England.
- Yang, J., La, P., Liu, W., and Hao, Y. (2004). "Microstructure and properties of $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ composites prepared by self-propagating high temperature synthesis casting". *Mater. Sci. Eng.*, A382., 8–14.
- Yazici, S., and Derin, B. (2011). "Production of tungsten boride from CaWO_4 by self-propagating high-temperature synthesis followed by HCl leaching". *Int. J. Refract. Metals. Hard. Mater.*, 29, 90–95.
- Yazici, S., and Derin, B. (2013). "Effects of process parameters on tungsten boride production from WO_3 by self propagating high temperature synthesis". *Mater. Sci. Eng.*, B178., 89–93.
- Yeh, C., and Wang, H. (2011) "Preparation of tungsten borides by combustion synthesis involving borothermic reduction of WO_3 ." *Ceram. Int.*, 37, 2597–2601.
- Yukhvid, V. (1992). "Modifications of SHS processes". *Pure & Appl. Chem.*, 64(7), 977–988.
- Zmii, V., Kovtun, N., Glushko, P., and Ruden'kii, S. (2003) "Stability and heat resistance of silicide coatings on refractory metals II. Stability and heat resistance of silicide coatings on tungsten and molybdenum at 1500–2000°C". *Powder. Metall. Met. C+*, 42(1-2), 50–53.