



การเตรียมและศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะฐานทังสเทน จากสารผสม
อะลูมิเนียมเทอร์มิก โดยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง
**Preparation and Characterization of Tungsten Based Intermetallic Compound
from Aluminothermic Mixture *in-situ* Self Propagating High-Temperature
Synthesis Reaction**

ธวัช ชนะดี

Tawat Chanadee

วิทยานิพนธ์นี้ สำหรับการศึกษิตามหลักสูตรปริญญา
วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Doctor of Engineering in Materials Engineering
Prince of Songkla University

2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์

การเตรียมและศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสเดน จาก
สารผสมอะลูมิเนียมเทอร์มิก โดยปฏิกิริยากำหนดนำด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

ผู้เขียน

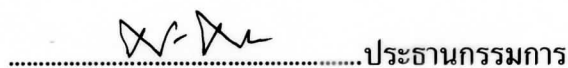
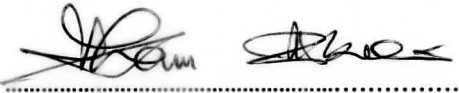
นายรัช ชนะดี

สาขาวิชา

วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ



(รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นียมวาส)

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม




(รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นียมวาส)

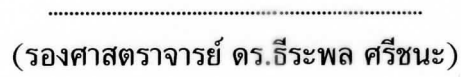
(รองศาสตราจารย์ ดร.เจษฎา วรรณสินธุ์)



(รองศาสตราจารย์ ดร.เจษฎา วรรณสินธุ์)




(ดร.เรืองเดช ชงศรี)

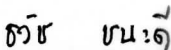
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
สำหรับการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเองและได้แสดงความขอบคุณบุคคล
ที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นียมวาส)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายธวัช ชนะดี)
นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน
และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ..... วิชา ชนะดี

(นายวิชา ชนะดี)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน จากสารผสมอะลูมิเนียมเทอร์มิก โดยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง
ผู้เขียน	นายธวัช ชนะดี
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา	2556

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน WSi_2 และ W_2B ถูกสังเคราะห์ได้เป็นผลสำเร็จโดยอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิจากสารผสมตั้งต้นอะลูมิเนียมเทอร์มิก ทฤษฎีพลังงานกิบส์ที่ต่ำที่สุดถูกนำมาใช้สำหรับคำนวณสมดุลขององค์ประกอบของปฏิกิริยาวิธีการแยกเฟสในแบบต่างๆ สำหรับผลิตรวดทั้งสองชนิดนี้ ถูกนำมาประยุกต์ใช้ 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 การแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับตะกั่วออกไซด์จะขึ้นอยู่กับการที่ใช้รวมไปถึงความหนืดและระยะเวลาในการเป็นของเหลว ซึ่งพบว่าการใช้เบ้าทรายเป็นวิธีการที่ดีที่สุดสำหรับตรีตะกั่วออกไซด์จากของเหลว เพราะว่าเบ้าทรายมีพื้นที่ผิวสูงและมีความเข้ากันได้ดี ระหว่างสารละลายของแข็ง การเติมสารเพิ่มอุณหภูมิ CaO_2-Al สามารถยืดระยะเวลาในการเป็นของเหลวซึ่งจะไปเพิ่มอัตราการแยกเฟสอย่างสมบูรณ์ 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 สารประกอบเชิงโลหะดังกล่าวมีศักยภาพสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับการเคลือบผิววัสดุกึ่งตัวนำและวัสดุสำหรับด้านทอการลึกรอ เป็นต้น

Thesis Title	Preparation and Characterization of Tungsten Based Intermetallic Compound from Aluminothermic Mixture <i>in-situ</i> Self Propagating High-Temperature Synthesis Reaction
Author	Mr. Tawat Chanadee
Major Program	Materials Engineering
Academic Year	2013

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 $WO_3/Si/Al$ and $WO_3/B_2O_3/Al$. 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.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความมานะของผู้เขียนและความอนุเคราะห์จากหน่วยงาน รวมถึงบุคคลอีกหลายท่าน

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นิยมวาส และ รองศาสตราจารย์ ดร.เจษฎา วรรณสินธุ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาอนุญาตให้ผู้เขียนได้ทำวิจัยในหัวข้อที่น่าสนใจและท้าทาย ขอขอบคุณสำหรับความช่วยเหลือ คำแนะนำ และเป็นแบบอย่างที่ดีแก่ผู้เขียนตลอดระยะเวลาการทำวิทยานิพนธ์ที่ผ่านมา

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะเกิดขึ้นไม่ได้ หากไม่ได้รับทุนสนับสนุนการทำวิจัยจาก“ทุนบัณฑิตศึกษาสงขลานครินทร์” ประจำปีงบประมาณ 2554 “ทุนสนับสนุนการวิจัยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์” (เลขที่ ENG-550115S) รวมถึงทุนสนับสนุนการวิจัยจากกลุ่มวิจัยวิศวกรรมเซรามิกและวัสดุผสม (CMERG) สถาบันวิจัยวิศวกรรมวัสดุ (MERC) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ตลอดจนทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประจำปีงบประมาณ 2555 ผู้เขียนขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ ด้วย

ขอขอบพระคุณ ดร.ปนัดดา เชื้อเพ็ร็ด และกลุ่มนักวิจัยจากหน่วยวิจัยวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมพื้นผิว ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำหรับความอนุเคราะห์เครื่องมือที่เคลื่อนย้ายด้วยความร้อน

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง จากภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และ ดร.เรืองเดช ธงศรี นักวิจัยจากหน่วยวิจัยออกแบบและวิศวกรรม ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำและตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนกระทั่งสำเร็จลุล่วงอย่างสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาและบุคลากรภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุทุกท่าน ที่คอยให้คำแนะนำ ช่วยเหลือ สร้างบรรยากาศที่ดีและเป็นกำลังใจในการปฏิบัติงานด้วยดีเสมอระหว่างการทำวิทยานิพนธ์

ผู้เขียนขอกราบเป็นกตเวทิต์คุณแก่บิดา มารดา และบุคคลอันเป็นที่รัก ซึ่งช่วยสร้างแรงบันดาลใจและเป็นที่ยิ่งใหญ่ให้ผู้เขียนมีสติทั้งในการเรียนและการใช้ชีวิตตลอดมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(13)
รายการรูป	(14)
บทที่	
1. บทนำ (Introduction)	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของหัวข้อวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	3
1.5 สถานที่ทำการวิจัย	3
2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related literatures)	4
2.1 การสังเคราะห์โดยการเผาไหม้ (Combustion synthesis)	4
2.2 ปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (SHS reaction)	5
2.2.1 วิธีการสังเคราะห์และผลิตสารประกอบเชิงโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยา SHS	10
2.2.1.1 SHS blanks and powders	10
2.2.1.2 SHS sintering	11
2.2.1.3 SHS powder compacting	11
2.2.1.3.1 SHS compaction	11
2.2.1.3.2 SHS extrusion	12
2.2.1.3.3 SHS with explosion treatment	12
2.2.1.4 SHS metallurgy	13
2.2.1.4.1 SHS casting	13
2.3 สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds)	23
2.4 สารประกอบเชิงโลหะทั้งสแตนซิลิไซด์ (Tungsten silicide)	24
2.4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2	26
2.5 สารประกอบเชิงโลหะทั้งสแตนบอไรด์ (Tungsten boride)	31
2.5.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B	32

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3. การดำเนินการวิจัย (Research methodology)	34
3.1 สารเคมี	34
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	36
3.3 หัวข้อศึกษาและวิธีการทดลอง	37
3.3.1 การสังเคราะห์เบื้องต้นสำหรับสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสตา	37
3.3.1.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	38
3.3.1.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$	38
3.3.2 การศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2	42
3.3.2.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	42
3.3.2.2 ระบบ WO_3+SiO_2+Al	42
3.3.3 การศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการลดการสูญเสียความร้อนระหว่างการเกิดปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ	42
3.3.4 การศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการตรึงตะกั่วออกไซด์สำหรับการแยกเฟสออกจากผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ	43
3.3.4.1 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	44
3.3.4.2 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตรึงตะกั่วที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	44
3.3.4.3 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ท่อนิวเคลียสเป็นวัสดุตรึงตะกั่วที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	46
3.3.4.4 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้แบททายเป็นวัสดุตรึงตะกั่วที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS	47

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.5 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารผลิตภัณฑ์	49
3.3.6 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณของ B_2O_3 ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B	50
3.4 การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนที่ได้จากกระบวนการ SHS	51
3.4.1 การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2	51
3.4.1.1 การศึกษาแนวทางการเตรียมวัสดุเป้า WSi_2 สำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิคสปีดเตอริง	51
3.4.2 การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะ W_2B	52
3.4.2.1 การเคลือบผิวด้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B	52
3.5 การวิเคราะห์และการทดสอบสมบัติผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการ SHS	54
3.5.1 การวิเคราะห์เชิงอุณหพลศาสตร์	54
3.5.2 การหาปริมาณของสารประกอบโดยวิธีเชิงปริมาณ	54
3.5.3 การหาค่าความหนาแน่น	55
3.5.4 การทดสอบความแข็งจุลภาค	56
4. ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล (Results and discussions)	57
4.1 ผลการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์	57
4.1.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	57
4.1.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$	58
4.2 ผลการศึกษาการสังเคราะห์เบื้องต้นสำหรับสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน	60
4.2.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	60
4.2.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$	62
4.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2	63
4.3.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	63
4.3.2 ระบบ WO_3+SiO_2+Al	63

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการลดการสูญเสียความร้อนระหว่างการเกิดปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ	65
4.4.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	65
4.4.2 ระบบ WO_3+SiO_2+Al	68
4.5 ผลการศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการตั้งตระกรันออกไซด์สำหรับการแยกเฟสออกจากผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ	72
4.5.1 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตระกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	73
4.5.1.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	73
4.5.1.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$	77
4.5.2 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตระกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตระกรัน ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	80
4.5.2.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	80
4.5.2.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$	81
4.5.3 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตระกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรัน ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	81
4.5.3.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	81
4.5.3.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$	85
4.5.4 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตระกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้บ้ำทรายเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์ ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	91
4.6 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารผลิตภัณฑ์	91
4.6.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$	93
4.6.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$	99
4.7 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของ B_2O_3 ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B	103

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.8 ผลการศึกษาแนวทางการเตรียมวัสดุเป้า WSi_2 สำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบ ผิวด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริง	107
4.9 ผลการศึกษาการเคลือบผิวต้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B	108
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ (Conclusions and Suggestions)	110
5.1 สรุปผลการวิจัย	110
5.2 ข้อเสนอแนะ	111
เอกสารอ้างอิง	112
ภาคผนวก	118
ประวัติผู้เขียน	139

รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สารผลิตภัณฑ์ที่สำคัญที่สามารถอาศัยปฏิกิริยา SHS ในการสังเคราะห์	9
2.2	สมบัติของสารประกอบเชิงโลหะทั้งสแตนซิลิไซด์	25
2.3	สมบัติของสารประกอบเชิงโลหะทั้งสแตนบอไรด์	31
3.1	ข้อกำหนดทางเทคนิคของสารเคมี	34
3.2	ข้อมูลทางเทคนิคของเครื่องมือและอุปกรณ์	36
3.3	สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.1) สำหรับการสังเคราะห์ สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2	38
3.4	สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.2) สำหรับการสังเคราะห์ สารประกอบเชิงโลหะ W_2B	38
3.5	สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.3) สำหรับการสังเคราะห์ สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2	42
3.6	องค์ประกอบเชิงออกไซด์ของทรายธรรมชาติที่ผ่านการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRF	48
3.7	สัดส่วนของ CaO_2-Al ที่ใช้สำหรับศึกษาอิทธิพลของสารเพิ่มอุณหภูมิของ ปฏิกิริยา SHS สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน	50
3.8	สัดส่วนของ B_2O_3 ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพล สำหรับการสังเคราะห์ สารประกอบเชิงโลหะ W_2B	50
4.1	ปริมาณองค์ประกอบในเชิงกึ่งปริมาณของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่ สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ในปริมาณต่างๆ	97
4.2	ปริมาณองค์ประกอบในเชิงกึ่งปริมาณของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่ สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการ เติม CaO_2-Al ในปริมาณต่างๆ	101

รายการรูป

รูปที่		หน้า
2.1	แบบจำลองการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการการเผาไหม้	4
2.2	พลังงานกิบส์ของการก่อเกิดสำหรับออกไซด์	7
2.3	ลักษณะการก้าวหน้าด้วยตัวเองจนถึงการเย็นตัวที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาของวัสดุผสม $TiB_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS	7
2.4	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยา SHS	8
2.5	พลังงานกิบส์ของการก่อเกิดสำหรับออกไซด์ที่ใช้ Al เป็นสารลดรูป	9
2.6	กระบวนการ SHS compaction (a) อัดภายในแผ่นฉนวน และ (b) อัดภายในแม่พิมพ์แข็ง	12
2.7	กระบวนการ SHS with explosion treatment (a) แน่นตัวโดยการลดลงของปริมาตรของผลิตภัณฑ์ และ (b) แน่นตัวโดยลูกสูบเคลื่อนลงมาอัด	12
2.8	แบบจำลองของการแยกชั้นภายใต้เงื่อนไขของความแตกต่างของแรงโน้มถ่วง (a) ระบบฐาน Co และ (b) ระบบฐาน Mo	15
2.9	รายละเอียดของชุดการทดลอง LPCS	16
2.10	อิทธิพลของความดันของแก๊สที่เพิ่มขึ้นต่อความหนาแน่นของโลหะผสมฐาน Co	17
2.11	ลักษณะของโลหะผสมฐาน Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ LPCS	17
2.12	ขั้นตอนในการสังเคราะห์วัสดุโดยการรวมเอาวิธี LPCS ร่วมกับการหล่อโดยตรงเพื่อให้ได้แท่งโลหะผสมในขั้นตอนเดียว	18
2.13	แบบร่างของการติดตั้งเครื่องมือในกระบวนการ SHS-casting	19
2.14	แบบร่างของกระบวนการ SHS-centrifugal casting (a) การหล่อในแนวรัศมี และ (b) การหล่อในแนวแกน: 1. ห้องบรรจุตัวอย่าง 2. สารผสมตั้งต้น 3. ตัวจุดระเบิด 4. แกนหมุน และ 5. เตาปฏิกรณ์	20
2.15	รูปแบบของกระบวนการหมุนเหวี่ยงสำหรับการเคลือบผิวท่อด้านในด้วยเซรามิก	21
2.16	ลักษณะของท่อโลหะที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธี SHS-centrifugal casting และลักษณะการกระจายตัวของเฟสในระดับจุลภาค	21
2.17	ลักษณะโดยรวมของเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ใช้ในการสังเคราะห์ 1: แม่พิมพ์ที่สามารถถอดเปลี่ยนได้ 2: แกนหมุน (Rotor) และ 3: มอเตอร์ไฟฟ้า	22

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.18	แบบจำลองปรากฏการณ์การสังเคราะห์ด้วยวิธี SHS thermit-type	22
2.19	ผลของความเร่งของแรงหมุนเหวี่ยงที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างมหภาค (Macrostructure) ของสารผลิตภัณฑ์	23
2.20	รูปแบบการเรียงแท่งสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ในลักษณะโมเสก	27
2.21	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคและข้อมูลการกระจายตัวของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้	29
3.1	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง (a) WO_3 (b) Si (lump) (c) B_2O_3 (d) Al (e) CaO_2 และ (f) SiO_2	35
3.2	ลักษณะของชิ้นงานกรีนก่อนการทำปฏิกิริยา SHS	39
3.3	ลักษณะของเตापฏิกิริยา SHS แสดงรายละเอียดของเครื่องและการติดตั้งชิ้นงานตัวอย่าง (a) มาตรการวัดความดัน (b) ชุดควบคุมกระแสไฟฟ้าและแหล่งจ่าย (c) ขดลวดทั้งสแตน (d) ชิ้นงานตัวอย่าง (e) แก๊สอาร์กอน (f) ระบบปั๊มสุญญากาศ และ (g) แผ่นกราฟไฟต์	40
3.4	แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะด้วยกระบวนการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงในงานวิจัยนี้ (a) ผงสารตั้งต้น (b) ตวงน้ำหนัก (c_1 และ c_2) ผสมสารแบบแห้งด้วยลูกบอลและผสมเสร็จ (d_1 และ d_2) การอัดแน่นและชิ้นงานหลังอัดแน่น (e) ติดตั้งในเตापฏิกิริยา SHS (f) การจุดระเบิด (g) ทำปฏิกิริยา SHS และ (h) ผลิตภัณฑ์ตลอดจนการตรวจสอบลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติ	41
3.5	ลักษณะของการหุ้มชิ้นงานกรีนด้วยเส้นใย Al_2O_3 ก่อนการทำปฏิกิริยา SHS (a) เส้นใย Al_2O_3 และ (b) ชิ้นงานสารตั้งต้น	43
3.6	ลักษณะของแบบหล่อกราฟไฟต์ที่ใช้ในการศึกษาและทดลอง (a) ชั้นที่ 1 (b) ชั้นที่ 2 และ (c) ชั้นที่ 3	44
3.7	ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแผ่นกราฟไฟต์ก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS และ (b) แบบจำลองภาคตัดขวาง	45
3.8	ลักษณะภาคตัดขวางของแบบหล่อกราฟไฟต์ที่ใช้ในการศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ SiO_2 เป็นสารตรึงตะกั่ว	45

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.9	ลักษณะของการวางชิ้นงานและการอัดผง SiO_2 ไว้รอบ ๆ ชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (a) กราไฟต์ (b) ผง SiO_2 และ (c) ชิ้นงานสารตั้งต้น	46
3.10	ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแบบหล่อการไฟต์และการใช้ท่อควอร์ซครอบชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (a) ท่อควอร์ซ (b) ชิ้นงานกรีน และ (c) แผ่นกราฟไฟต์	47
3.11	ลักษณะของเบ้าทรายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	48
3.12	ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแบบหล่อการไฟต์และการใช้เบ้าทรายครอบชิ้นงาน ก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (a) เบ้าทราย (b) ชิ้นงานกรีน และ (c) แผ่นกราฟไฟต์ (ในรูปแสดงให้เห็นชิ้นงานกรีนก่อนที่จะถูกครอบจนมิดทั้งชิ้น)	49
3.13	ลักษณะของแบบหล่อกราฟไฟต์ชิ้นที่ 3 ที่ใช้ในการศึกษาและทดลอง (a) เส้นผ่านศูนย์กลาง 38.1 mm และ (c) เส้นผ่านศูนย์กลาง 25.4 mm	51
3.14	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ผ่านการอบแบบพลังงานสูง	52
3.15	ลักษณะของชุดอุปกรณ์ฟั่นเคลื่อนด้วยเปลวความร้อนและการติดตั้งชิ้นงานตัวอย่าง	53
4.1	สมดุลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar	57
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกิบส์กับอุณหภูมิในสถานะของแก๊ส Ar สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะในระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$	58
4.3	สมดุลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar	59
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกิบส์กับอุณหภูมิในสถานะของแก๊ส Ar สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะในระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$	60
4.5	ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$	61

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.6	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$	61
4.7	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$	61
4.8	ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$	62
4.9	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$	62
4.10	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$	63
4.11	ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO_3+SiO_2+Al	64
4.12	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO_3+SiO_2+Al	64
4.13	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO_3+SiO_2+Al	64
4.14	ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ที่ยุบตัวลงสู่ด้านล่างหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3 (a) ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ และ (b) เส้นใย Al_2O_3	65
4.15	ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	66
4.16	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	66
4.17	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	66
4.18	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	67
4.19	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	67

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.20	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	68
4.21	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	68
4.22	ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	69
4.23	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	69
4.24	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	69
4.25	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	70
4.26	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	71
4.27	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	71
4.28	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3	72
4.29	ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ (a) ตะกรันออกไซด์ และ (b) สารประกอบเชิงโลหะ	73
4.30	แบบจำลองลักษณะปรากฏการณ์และกลไกการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นที่นำไปสู่สารผลิตภัณฑ์ตั้งแต่เริ่มต้น ในขณะที่ทำปฏิกิริยา และสิ้นสุดปฏิกิริยา SHS ด้วยเทคนิคการตรึงตะกรันออกไซด์แบบต่างๆ (a) หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ (b) การใช้ท่อควอร์ซและหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ และ (c) การใช้เบ้าทรายและหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	74
4.31	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	75

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.32	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	75
4.33	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	75
4.34	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะกั่วออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	76
4.35	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของตะกั่วออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	76
4.36	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกั่วที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	77
4.37	ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ (a) ตะกั่วออกไซด์ และ (b) สารประกอบเชิงโลหะ	77
4.38	แบบจำลองแสดงตำแหน่งของสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์สำหรับส่วนที่ตกลงสู่ด้านล่างภายในแบบหล่อ หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$	78
4.39	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	78
4.40	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	78
4.41	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	79

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.42	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะกั่วออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	79
4.43	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกั่วที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	80
4.44	ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตะกั่วออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	80
4.45	ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตะกั่วออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	81
4.46	ลักษณะของตะกั่วออกไซด์ที่ถูกผนังท่อควอร์ตซ์ริงเอาไว้มหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ตซ์เป็นวัสดุตั้งตะกั่วออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.3 MPa และ (c) 0.5 MPa	82
4.47	ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ตซ์เป็นวัสดุตั้งตะกั่วออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa	82
4.48	ลักษณะโครงสร้างจุลภาค (Polish surface) ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ตซ์เป็นวัสดุตั้งตะกั่วออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa	83
4.49	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ตซ์เป็นวัสดุตั้งตะกั่วออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์	84

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.50	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa	84
4.51	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควอร์ชที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	85
4.52	ลักษณะของตะกรันออกไซด์ที่ถูกผนังท่อควอร์ชตรึงเอาไว้หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.3 MPa และ (c) 0.5 MPa	86
4.53	ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa	87
4.54	ลักษณะโครงสร้างจุลภาค (Polish surface) ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa	87
4.55	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ ที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.00 MPa	88
4.56	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ ที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.05 MPa	89

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.57	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควออร์ชที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควออร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์	89
4.58	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควออร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa	90
4.59	ลักษณะของตะกรันออกไซด์ที่พอกอยู่บนผิวของวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์ (a) บนผิวของท่อควออร์ช (b) บนผิวของเบ้าทราย และ (c) ภาคตัดขวางของเบ้าทราย	91
4.60	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเติบโตกับปริมาณของ CaO_2-Al ที่ถูกเติมลงในระบบสารตั้งต้น (a) ระบบ $WO_3+Si+Al$ และ (b) ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$	92
4.61	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก สำหรับระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ (a) ไม่เติม CaO_2-Al และ (b) เติม CaO_2-Al	92
4.62	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก สำหรับระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ (a) ไม่เติม CaO_2-Al และ (b) เติม CaO_2-Al	93
4.63	ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al (a) ชิ้นงานหลังทำปฏิกิริยา SHS และ (b) ชิ้นงานหลังจากการตัดและขัดผิวหน้า	93
4.64	ลักษณะโครงสร้างจุลภาค (Polish surface) ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ในปริมาณต่าง ๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก	94
4.65	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al	95

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.66	ภาพขยายโครงสร้างจุลภาคจากเทคนิค SEM/EDX แสดงความต่างเฟสและปริมาณของ W ระหว่างเฟส α และ β ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al	95
4.67	สมดุลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar	96
4.68	แผนภาพสมดุลเฟสสำหรับระบบ W-Si	96
4.69	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (b) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก	97
4.70	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al	98
4.71	ลักษณะโครงสร้างจุลภาค (Polish surface) ของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al	98
4.72	ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+ B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al	99
4.73	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 (b) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก	100
4.74	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al	100
4.75	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 (b) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก	101
4.76	แผนภาพสมดุลเฟสสำหรับระบบ W-B	102

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.77	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al	102
4.78	ลักษณะโครงสร้างจุลภาค (Polish surface) ของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al	103
4.79	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	104
4.80	ลักษณะโครงสร้างจุลภาค (Polish surface) ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก	104
4.81	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก	105
4.82	ลักษณะสเปกตรัมของธาตุในสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก	105
4.83	ภาพขยายจากเทคนิค SEM/EDX แสดงให้เห็นความต่างเฟสและสเปกตรัมของธาตุระหว่างเฟส ϵ และเฟส δ ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก	106
4.84	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	107
4.85	ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟท์ที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางต่างๆ (a) เส้นผ่านศูนย์กลาง 25.4 mm และ (c) เส้นผ่านศูนย์กลาง 38.1 mm	108
4.86	ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ถูกเคลือบลงบนวัสดุฐาน หลังจากผ่านกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน	108

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.87	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบ W_2B ที่ได้จากกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนบนผิวของวัสดุฐาน (a) ผิวหน้า และ (b) ภาคตัดขวาง	109
4.88	ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของของผิวเคลือบ W_2B ที่ได้จากกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนบนผิวของวัสดุฐาน (a) ผิวหน้า และ (b) ภาคตัดขวาง	109

บทที่ 1

บทนำ (Introduction)

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของหัวข้อวิจัย

วัสดุเซรามิก (Ceramic) วัสดุผสม (Composite) และสารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds) จัดว่าเป็นวัสดุที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง ไม่ว่าจะในด้านอุตสาหกรรม เครื่องอุปโภคบริโภค อุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมปิโตรเคมี ด้านการแพทย์ หรือแม้กระทั่งกิจการทางทหาร เป็นต้น

การสังเคราะห์และการผลิตวัสดุที่กล่าวมาข้างต้น ส่วนใหญ่จำเป็นต้องอาศัย พลังงานหรือความร้อนที่สูง รวมถึงระยะเวลาในการผลิตค่อนข้างนาน เนื่องจากวัสดุจำพวกนี้ เป็น วัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อน ที่สูงมาก หรือก็คือมีจุดหลอมเหลวสูง (Melting point) สำหรับ วิธีการที่นิยมใช้สังเคราะห์วัสดุเซรามิกและวัสดุผสม อาทิ เช่น กระบวนการทางโลหกรรมวัสดุผง (Powder metallurgy) กล่าวคือ การนำสารตั้งต้น (Reactants) มาผสมให้เข้ากันอย่างสม่ำเสมอ (Homogeneous mixing) หลังจากนั้นนำไปอัดแน่น (Compaction) ต่อด้วยกระบวนการทำให้ แน่นตัวด้วยความร้อนหรือการอบผนึก (Sintering)

ในปัจจุบัน การประหยัดพลังงานกลายเป็นเรื่องที่สำคัญมากที่ต้องตระหนักถึง ทางคณะผู้ทำวิทยานิพนธ์จึงมีแนวความคิดที่จะผลิตวัสดุโดยอาศัยวิธีการใหม่ที่จะสามารถลดอัตรา การใช้พลังงานลง โดยเสนอวิธีการที่อาศัยปฏิกิริยาการคายความร้อนในระดับสูง (Exothermic reaction) “ปฏิกิริยาการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง” หรือ “Self propagating high-temperature synthesis (SHS)” ซึ่งวิธีดังกล่าวสามารถลดการใช้พลังงาน ความร้อน และลดเวลา ในการสังเคราะห์เมื่อเทียบกับวิธีการเดิมลงได้มาก นอกจากนี้ วิธีการปฏิกิริยาการก้าวหน้าที่อุณหภูมิ สูง ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้สังเคราะห์ หรือผลิตวัสดุประเภทอื่นๆ ได้ เช่น การผลิตวัสดุทนไฟ (Refractory) และโลหะผสม (Alloys) ที่ต้องใช้วิธีการหล่อแบบ (Casting) ที่ต้องมีขั้นตอนการใช้ ความร้อนสูงในการหลอมแท่งโลหะ (Ingot) เป็นเวลานาน แล้วจึงเทหรือหล่อลงแบบหล่อ

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น จึงเป็นที่มาของการพัฒนาวิธีการผลิตสารประกอบ เชิงโลหะหรือโลหะผสม โดยการอาศัยปฏิกิริยาการก้าวหน้าที่อุณหภูมิสูง และในขณะเดียวกันก็มีการ หล่อเกิดขึ้นไปพร้อมๆ กัน ซึ่งเป็นลดการใช้พลังงาน ความร้อน เวลาการสังเคราะห์ และเป็นการ รวมกระบวนการภายหลังการสังเคราะห์ เช่น การขึ้นรูป (Forming) ให้กลายเป็นขั้นตอนเดียว กับ กระบวนการสังเคราะห์ หรือที่เรียกว่า “*In-situ synthesis*”

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะฐานทังสเทน (Tungsten based intermetallic compound) จากสารตั้งต้นที่เป็นโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ด้วยกระบวนการปฏิกิริยากักน้ำด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

1.2.2 สามารถประยุกต์รวมกระบวนการปฏิกิริยากักน้ำด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงกับวิธีการหล่อโลหะและโลหะผสมเข้าด้วยกัน

1.2.3 สารประกอบเชิงโลหะฐานทังสเทนที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับงานหล่อ เช่น เป็นตัวเติมเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่วัสดุ หรือนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในงานวิศวกรรมผิว (Surface engineering)

1.2.4 ได้เผยแพร่ผลงานวิจัยในระดับชาติและนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 การทดลองเบื้องต้น (Preliminary) โดยมีการออกแบบระบบของสารตั้งต้นที่จะสังเคราะห์และเลือกกระบวนการที่มีความเป็นไปได้ทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) ที่เหมาะสมที่สุด

1.3.2 สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะจากระบบที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทดลองเบื้องต้น กำหนดตัวแปร (Parameter) ต่าง ๆ เช่น ระบบและสัดส่วนของสารตั้งต้น ตลอดจนการตรวจสอบลักษณะเฉพาะ (Characterizations) จนได้โครงสร้าง องค์ประกอบและสัดส่วนของสารผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ

1.3.3 ประกอบระบบการสังเคราะห์และการหล่อเข้าเป็นกระบวนการเดียวกันจนได้วัสดุใกล้รูปร่างจริง (Near net shape) โดยมีการกำหนดตัวแปร เช่น การออกแบบแม่พิมพ์ (แบบหล่อกราไฟท์ ท่อควอร์ซ ผงอัด SiO_2 และแบ็ทราย) ระบบการถ่ายเทความร้อน (Heat release) ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและการหล่อ ความดันของแก๊ส รวมถึงสารตัวเติมสำหรับการลอยตัวและเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา (Heat flux) เพื่อให้เกิดการแยกเฟส (Phase separation) ระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับเฟสที่ไม่ต้องการ เช่น เฟสของออกไซด์ เป็นต้น

1.3.4 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะ และการทดสอบสมบัติ

1.3.5 การนำไปทดลองประยุกต์ใช้เบื้องต้น

1.3.6 เผยแพร่ผลงานในที่ประชุมวิชาการ และตีพิมพ์วารสารวิชาการในระดับนานาชาติ

1.3.7 เขียนเล่มวิทยานิพนธ์และสอบป้องกันวิทยานิพนธ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 ได้ความรู้พื้นฐานในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนโดยวิธีการปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิ ซึ่งผนวกวิธีการหล่อวัสดุเข้าด้วยกัน

1.4.2 ทราบถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรเกี่ยวกับระบบสารตั้งต้น และกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะโดยวิธีการปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิ

1.4.3 นำความรู้พื้นฐานที่ได้ไปใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์และผลิตสารประกอบเชิงโลหะชนิดอื่น ๆ ที่มีความสำคัญในเชิงอุตสาหกรรม

1.4.4 นำความรู้พื้นฐานที่ได้ถ่ายทอดให้แก่ภาคอุตสาหกรรมที่มีความสนใจ เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์

1.4.5 ได้ตีพิมพ์และเผยแพร่ผลงานวิชาการในระดับชาติ และระดับนานาชาติ

1.5 สถานที่ทำการวิจัย

1.5.1 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี องค์กรและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

1.5.2 ห้องปฏิบัติการวิจัยวิศวกรรมเซรามิกและวัสดุผสม อาคารวิจัยวิศวกรรมประยุกต์สิรินธร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

1.5.3 ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

1.5.4 ห้องปฏิบัติการพันธเคลื่อนด้วยเปลวความร้อน หน่วยวิจัยวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมพื้นผิว ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

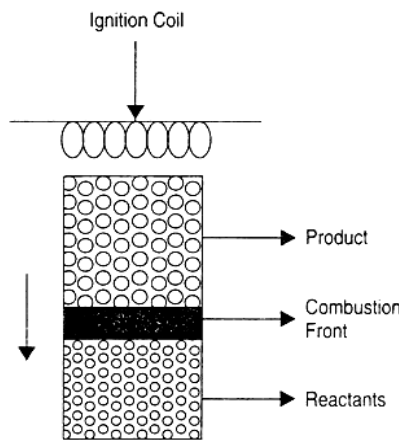
บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related literatures)

2.1 การสังเคราะห์โดยการเผาไหม้ (Combustion synthesis)

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

ปฏิกิริยาการเผาไหม้เริ่มจากด้านหนึ่งของชิ้นงานที่อัดแน่น (Compact) ไปยังอีกด้านหนึ่ง เมื่อแนวของปฏิกิริยา (Combustion front) เคลื่อนผ่านสารตั้งต้น และสารตั้งต้นนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในแบบจำลองการดำเนินไปของปฏิกิริยาในรูปที่ 2.1 (Radhakrishnan et al., 1997)



รูปที่ 2.1 แบบจำลองการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการการเผาไหม้ (Radhakrishnan et al., 1997)

การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาการเผาไหม้ มีข้อดี อาทิเช่น เตาปฏิกรณ์ (Reactor) ที่ใช้ทำปฏิกิริยาถูกสร้างโดยไม่ซับซ้อน ใช้พลังงานต่ำมาก มีความเป็นไปได้ที่จะอาศัยการสังเคราะห์ให้ได้สารผลิตภัณฑ์ร่วมกับการทำให้แน่นตัว ได้โครงสร้างจุลภาคและสมบัติตามต้องการ และมีความบริสุทธิ์สูงเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์เฟสกึ่งเสถียร (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) ในการวิเคราะห์ว่าการก้าวหน้าจะเกิดขึ้นได้หรือไม่ในขณะที่การระเบิดทางความร้อน ชิ้นงานจะถูกให้ความร้อนภายในเตาเผาจนกระทั่งการเผาไหม้เกิดขึ้น น้อย่างทันทีทันใดพร้อมกันทั้งชิ้นงาน ปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้คือ ความหนาแน่น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานกรีน (Green compact) ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น บรรยากาศของระบบ ปริมาณของสารตัวเติม (Diluent) และสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometric ratio) ของสารตั้งต้น โดยทั่วไป เมื่อขนาดอนุภาคและความหนาแน่นของชิ้นงานเพิ่มขึ้น แลขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานกรีนลดลง ส่งผลให้ความเร็วและอุณหภูมิของการเผาไหม้ลดต่ำลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ (Radhakrishnan et al., 1997)

2.2 ปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (SHS reaction)

ปฏิกิริยา SHS เป็นกระบวนการที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิกขั้นสูงทางด้านวิศวกรรม อาทิเช่น วัสดุทนไฟ (Refractory) วัสดุผสมเนื้อพูนเซรามิก (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 ($2027 - 3227^\circ\text{C}$) โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในเวลาเป็นวินาทีซึ่งอยู่ในสภาวะเสมือนของปฏิกิริยาเอเดียเบติก (Pseudo-adiabatic) นั่นคือพลังงานที่ปลดปล่อยออกจากปฏิกิริยาคายความร้อนถูกใช้ไปกับการทำความร้อนให้กับตัวอย่าง โดยไม่มีการสูญเสียสู่สิ่งแวดล้อม จากการวิจัยและการทดลองพบว่า อุณหภูมิเอเดียเบติก (Adiabatic temperature, T_{ad}) คืออุณหภูมิที่ได้จากการวัดค่าความร้อนของปฏิกิริยาคายความร้อนและเป็นตัวกำหนดค่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบการเผาไหม้นั้นๆ ซึ่งทำให้ทราบได้ว่า หาก T_{ad}

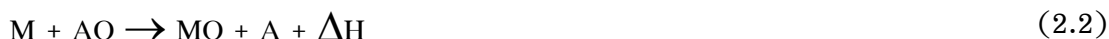
มีค่าน้อยกว่า 1200°C จะไม่เกิดการเผาไหม้ และถ้า T_{ad} มีค่ามากกว่า 1800°C จะเกิดการเผาไหม้โดยการแผ่ด้วยตัวเอง ส่วนอุณหภูมิที่อยู่ระหว่าง $1200-1800^{\circ}\text{C}$ คลื่นของการเผาไหม้ (Combustion front) ไม่สามารถแผ่ออกไป จึงต้องให้ความร้อนแก่ชิ้นงานก่อน (Preheat) การทำปฏิกิริยา (Moore and Feng, 1995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

ปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นของของแข็ง A และ B ที่เกิดขึ้น สามารถประมาณได้จากปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ในรูปแบบดังสมการที่ 2.1 (Baras, 2008)



โดยที่ Q คือ ความร้อนจากปฏิกิริยา

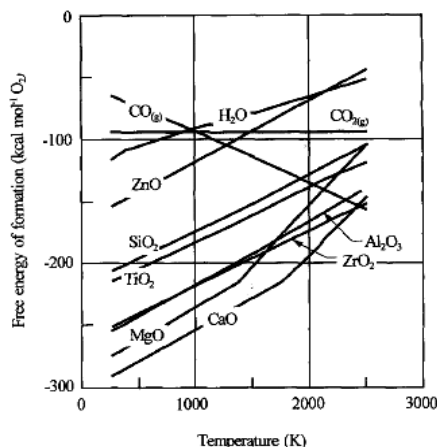
สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction) ที่เกิดขึ้น ขณะเกิดปฏิกิริยา SHS ที่มีสารประกอบชนิดออกไซด์เข้ามาเกี่ยวข้อง มีรูปแบบของความสัมพันธ์ดังแสดงในสมการที่ 2.2 (Wang et al., 1993)



โดยที่

M	คือ โลหะหรือโลหะผสม
A	คือ โลหะหรือออกไซด์
MO และ AO	คือ ออกไซด์
ΔH	คือ ความร้อนที่ถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยา

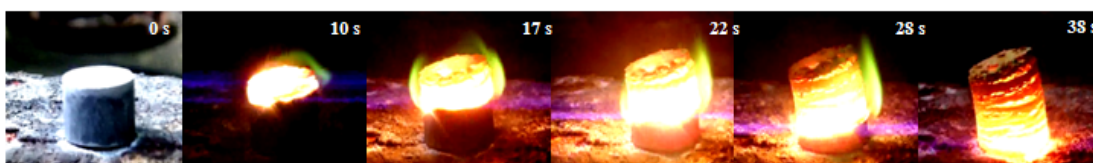
ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิด (Gibbs energy of formation) จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิสำหรับกลุ่มของโลหะลดรูป (Reducing metals) (Al Mg Ca Zr Zn Ti C และ H_2) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ทุก ๆ สารตั้งต้นของโลหะจะให้ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิดออกไซด์เป็นลบในทุก ๆ ช่วงของอุณหภูมิ โลหะจะทำหน้าที่เป็นสารลดรูปได้ดีกว่าโลหะและมีแนวโน้มของความสามารถในการลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น Ca และ Mg จะให้ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิดออกไซด์สูงที่อุณหภูมิต่ำและมีอุณหภูมิการเดือด (Boiling) และการระเหย (Volatile) ที่ความดัน 1 atm เท่ากับ 1090°C และ 1484°C ตามลำดับ สำหรับ Al และ Zr จัดได้ว่าเป็นสารลดรูปที่ได้รับความนิยม แต่ Al จะได้รับความนิยมมากกว่าเพราะหาง่ายและราคาไม่สูงมากนัก (Wang et al., 1993)



รูปที่ 2.2 พลังงานกิบส์ของการก่อเกิดสำหรับออกไซด์ (Wang et al., 1993)

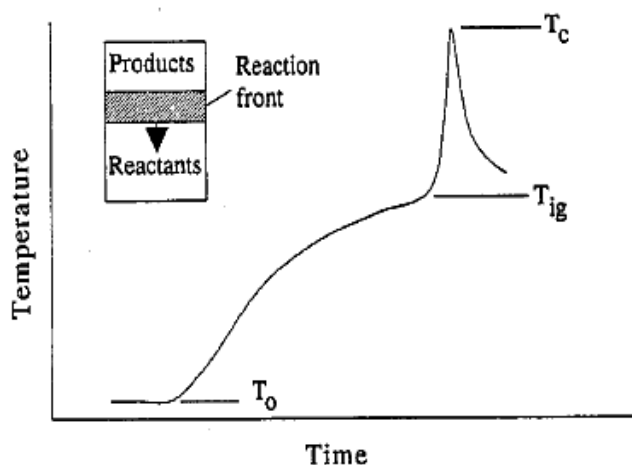
ปฏิกิริยา SHS สามารถแบ่งออกเป็นขั้นตอนหลักๆ ได้ 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ได้แก่

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



รูปที่ 2.3 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 โดยสารตั้งต้นจะถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิการจุดระเบิด T_{ig} ซึ่งก็คือจุดที่ปฏิกิริยาไม่ต้องการพลังงานเพิ่มเติมอีกต่อไปแต่จลนศาสตร์ (Kinetic) ของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก โดยที่อุณหภูมิสูงสุดของปฏิกิริยาทางทฤษฎีหรือ T_{ad} เกิดขึ้นภายใต้สมมติฐานการไม่สูญเสียความร้อนของปฏิกิริยาสู่สิ่งแวดล้อม ทำให้ในความเป็นจริงค่าอุณหภูมิสูงสุด T_c จะมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิเอเดียเบติกเสมอ โดยปกติการเตรียมผงอัดของสารตั้งต้นจะกระทำภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยา SHS (Moore and Feng, 1995)

ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิต่างๆดังกล่าวกับเวลาโดยคำนวณค่า T_{ad} ภายใต้สภาวะเอเดียเบติกสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของเอนทาลปีของการก่อรูป (Enthalpy of formation, ΔH_T°) ดังแสดงในสมการที่ 2.3 (Moore and Feng, 1995)

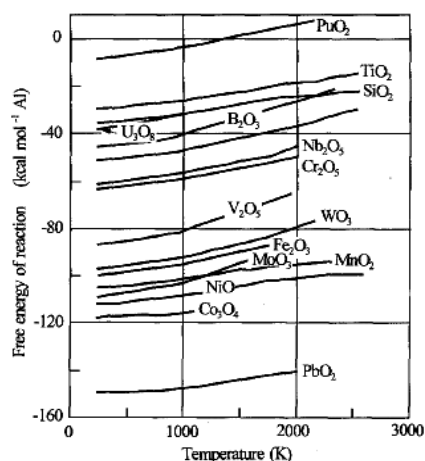
$$-\Delta H_T^\circ = H_{T_{ad}} - H_T = \int_T^{T_{ad}} nC_p dT \quad (2.3)$$

โดยที่

n คือ จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

C_p คือ ค่าความจุความร้อน

ในปฏิกิริยาการลดรูป ความร้อนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจะถูกใช้ไปในการเผาไหม้สารตั้งต้น ณ T_{ad} ของระบบนั้นๆ ออกไซด์หลายชนิดสามารถถูกลดรูปโดย Al ที่อุณหภูมิสูง (2227°C) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาระหว่าง Al กับสารตั้งต้นออกไซด์ทำให้เกิดเฟสของ Al_2O_3 กับธาตุหรือองค์ประกอบที่ถูกลดรูปจากออกไซด์ประเภทต่างๆ (Wang et al., 1993)



รูปที่ 2.5 พลังงานกิบส์ของการก่อเกิดสำหรับออกไซด์ที่ใช้ Al เป็นสารลดรูป (Wang et al., 1993)

สำหรับสารผลิตภัณฑ์ที่สามารถอาศัยปฏิกิริยา SHS ในการสังเคราะห์ ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สารผลิตภัณฑ์ที่สำคัญที่สามารถอาศัยปฏิกิริยา SHS ในการสังเคราะห์ (Moore and Feng, 1995)

ประเภทของสารประกอบ	ตัวอย่างสารประกอบและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาของบางระบบ (°C)
โบไรด์ (Borides)	TiB ₂ (3190), ZrB ₂ (3310), NbB ₂ (2400), TaB ₂ (3370), MoB ₂ (1800)
คาร์ไบด์ (Carbides)	TiC (3210), B ₄ C (1000), TaC (2700), SiC (1800), WC (1000), ZrC (3400), NbC (2800)
คาร์ไบโนไตรด์ (Carbonitrides)	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
ไนไตรด์ (Nitrides)	TiN (4900), ZrN (4900), BN (3700), AlN (2900), Si ₃ N ₄ (4300), TaN (3360)
ซิลิไซด์ (Silicides)	MoSi (1900), Ti ₅ Si ₃ (2900), Zr ₅ Si ₃ (2800), Nb ₅ Si ₃ (3340), WSi ₂ (1500), V ₅ Si ₃ (2260)
ไฮไดรด์ (Hydrides)	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂

ตารางที่ 2.1 (ต่อ) (Moore and Feng, 1995)

ประเภทของสารประกอบ	ตัวอย่างสารประกอบและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาของบางระบบ ($^{\circ}\text{C}$)
สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallics)	NiAl, FeAl, Ni_3Ge , NiTi, CoTi, CuAl
คาลโคจีไนด์ (Chalcogenides)	MoS_2 , TaSe_2 , NbS_2 , WSe_2
ซีเมนต์คาร์ไบด์ (Cemented carbides)	TiC-Ni, TiC-(Ni, Mo), WC-Co, $\text{Cr}_3\text{C}-(\text{Ni}, \text{Mo})$
วัสดุผสม (Composites)	TiC-TiB ₂ , $\text{TiB}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C}-\text{Al}_2\text{O}_3$, TiN-Al ₂ O ₃

2.2.1 วิธีการสังเคราะห์และผลิตสารประกอบเชิงโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยา SHS (Yukhvid, 1992)

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

2.2.1.1 SHS blanks and powders

วิธีการนี้ เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการสังเคราะห์สารที่อาศัยปฏิกิริยา SHS โดยที่อุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์จะประกอบไปด้วยเตาปฏิกรณ์ (Reactor) ที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีระบบเติมและปล่อยแก๊สเฉื่อย (Inert gas) เช่น อาร์กอน (Ar) ฮีเลียม (He) หรือไนโตรเจน (N_2) ระบบหล่อเย็น (Cooling system) และระบบจุดระเบิด (Ignition) สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic) ต่างๆ จะถูกสังเคราะห์ขึ้นจากระบบผงสธตั้งต้นของของแข็ง โดยใช้แก๊สเฉื่อยป้องกันการแทรกซึมและเข้าทำปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนหรือแก๊สชนิดอื่นที่ไม่ต้องการสำหรับระบบนั้นๆ สารผลิตภัณฑ์หลังจากการสังเคราะห์ที่มีอัตราการอบผนึกค่อนข้างต่ำสามารถนำไปบดด้วยวิธีเชิงกล (Mechanical milling) จนได้เป็นผงของสารประกอบ

สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบจำพวกออกไซด์ กับโลหะ Mg และอโลหะ ต้องเพิ่มความดันของแก๊สเฉื่อยให้มากขึ้นเป็นพิเศษเพื่อป้องกันการปนเปื้อนและลดการระเหย (Volatile) ของสารองค์ประกอบ รวมถึงเป็นการเพิ่มความสมบูรณ์ให้กับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

ของสารตั้งต้นไปสู่การก่อรูปของสารผลิตภัณฑ์ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ที่ก่อรูปขึ้นในสารผลิตภัณฑ์จะถูกกำจัดโดยการชะละลาย (Leaching) ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl)

การสังเคราะห์สารประกอบจำพวกไนไตรด์ (Nitride) ไฮไดรด์ (Hydride) และคาร์บอนไนไตรด์ (Carbonitride) ส่งผลให้เกิดไฮโดรเจนหรือแก๊สไนโตรเจนมีความดันเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการดูดซับ (Absorption) ของสารตั้งต้นจนนำไปสู่ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา นอกจากนี้ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยายังได้รับอิทธิพลจากการผสมเข้ากันอย่างทั่วถึง (Homogenous) ของสารตั้งต้น และลักษณะของการเผาไหม้

2.2.1.2 SHS sintering

ในกระบวนการ SHS นั้น สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นจนเกิดการอบผนึก แต่สารผลิตภัณฑ์เหล่านั้นยังมีความแข็งแรงไม่สูงนัก โดยที่ความหนาแน่นและความแข็งแรงของสารผลิตภัณฑ์สูงขึ้นได้โดยการสังเคราะห์ในระบบที่มีความดันตั้งแต่ 10^0 Pa ถึง 10^9 Pa ซึ่งเรียกการสังเคราะห์แบบนี้ว่า “Gas static version”

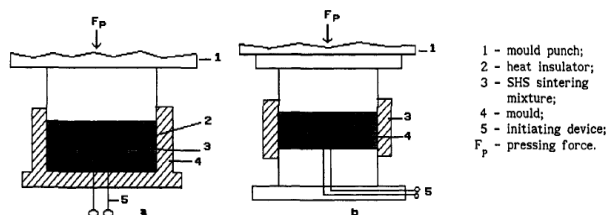
มีการนำกระบวนการอัดร้อนทุกทิศทาง (Hot isostatic pressing: HIP) มาประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยา SHS เพื่อผลิตสารประกอบเชิงโลหะ โดยการนำสารผสมตั้งต้นบรรจุลงในแม่พิมพ์ที่ทำจากแก้วหรือโลหะที่แน่น หลังจากนั้นจุดระเบิด (Ignited) ให้เกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเอง หลังจากการหลอมละลาย สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีความหนาแน่นสูงถึงร้อยละ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

2.2.1.3 SHS powder compacting

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

2.2.1.3.1 SHS compaction

วิธีการเริ่มจากสารตั้งต้นถูกบรรจุลงในแม่พิมพ์ แล้วนำไปวางใต้ก้านกระทง (Press punch) ภายหลังจากการจุดระเบิด ชิ้นงานจะถูกกดอัดทันทีและเกิดการแน่นตัวขึ้นในที่สุด หลังจากนั้นแรงอัดจะถูกปลดออก กระบวนการ SHS compaction มีตัวกลางการอัดแน่น (Compacting medium) 2 แบบคือ การใช้แผ่นฉนวน (Insulator plate) และการใช้แม่พิมพ์แข็ง (Rigid mold) ดังแสดงในรูปที่ 2.6(a) และ (b)



รูปที่ 2.6 กระบวนการ SHS compaction (a) อัดภายในแผ่นฉนวน และ (b) อัดภายในแม่พิมพ์แข็ง (Yukhvid, 1992)

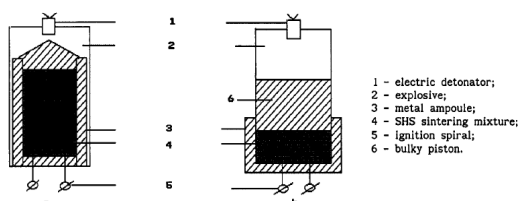
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ จะมีความหนาแน่นสูงตั้งนั้นส่วนใหญ่ วิธีการนี้จึงเป็นการสังเคราะห์เครื่องมือหรือวัสดุผสมประเภทออกไซด์-คาร์ไบด์ และออกไซด์-โบไรด์ สำหรับใช้ในงานที่เกี่ยวกับอุณหภูมิสูง เช่น ลูกกลิ้งโลหะ (Rolling metal) แม่พิมพ์ (Die) แผ่นตัด (Cutting plate) เป็นต้น

2.2.1.3.2 SHS extrusion

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

2.2.1.3.3 SHS with explosion treatment

วิธีการนี้มีด้วยกัน 2 แบบ โดยแบบแรกเป็นปรากฏการณ์หลังจากเกิดการระเบิดทางความร้อน (Explosion) ผลิตภัณฑ์จะแน่นตัวโดยอาศัยพฤติกรรมการยุบตัวของสารผลิตภัณฑ์ หลังจากคลื่นของการเผาไหม้เคลื่อนที่ผ่านไปแล้ว และแบบที่สองเป็นลักษณะหลังจากที่ผลิตภัณฑ์ยุบตัวลงก็จะมีลูกสูบเคลื่อนตามลงมาอัดให้แน่นอีกรอบ ดังแสดงในรูปที่ 2.7(a) และ (b)



รูปที่ 2.7 กระบวนการ SHS with explosion treatment (a) แน่นตัวโดยการลดลงของปริมาตรของผลิตภัณฑ์ และ (b) แน่นตัวโดยลูกสูบเคลื่อนลงมาอัด (Yukhvid, 1992)

2.2.1.4 SHS metallurgy

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

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

2.2.1.4.1 SHS casting

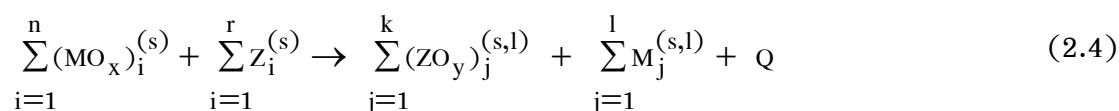
วัสดุที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้ เป็นวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะเป็นของตัวเอง (Unique) ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตั้งแต่ 3000 ถึง 3500°C ซึ่งส่วนใหญ่นำไปใช้ผลิตโลหะผสมชนิดแข็ง (Hard alloys) วัสดุเคลือบผิวป้องกัน (Protective coating) หรือ วัสดุขัด (Abrasive materials) โดยเฟสของโลหะที่นิยมมากที่สุดคือ โลหะในกลุ่มเหล็ก กลุ่มบอไรต์ (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) ออกไซด์ที่มีอินเตอร์เฟส (Interface) ระหว่างออกไซด์กับวัสดุผสมเนื้อพินเซรามิก ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-Fe}$ และ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_3\text{C}_2\text{-TiC}$) และเฟสเซรามิกที่นิยมมากที่สุดคือ Al_2O_3 นอกจากนี้ อาจยังใช้หลอมผงวัสดุจำพวก Solid-alloys เพื่อใช้ฉาบผิวท่อ (Facings) โลหะผสม (Metallo) หรือ เคลือบผิวท่อ Mineral-ceramic ที่ประกอบด้วยเฟสของโลหะกับเซรามิกที่มีความหนาตั้งแต่สองชั้นขึ้นไป หรือที่เรียกว่า Macrouniform

สำหรับสารผสมในระบบที่ใช้ Al เป็นสารลดรูปเข้าทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์ หรือที่เรียกว่า “Aluminothermic mixtures” สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะไม่ใช้วัสดุที่มีเฟสเดียว กล่าวคือจะเกิดการแยกชั้น (Separation) เนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นที่

อุณหภูมิสูง ระหว่างเฟสหลอมเหลวที่มีน้ำหนักสูงกว่า (Heavy phase) ที่ก่อรูปและไหลลงสู่ด้านล่าง ส่วนเฟสที่เบากว่า (Light phase) จะลอย (Floats) ขึ้นสู่ด้านบนตามกฎของแรงโน้มถ่วง (Gravitation forces) โดยโครงสร้างของผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับความสมบูรณ์ของการแยกชั้นของเฟส (Merzhanov, 1997)

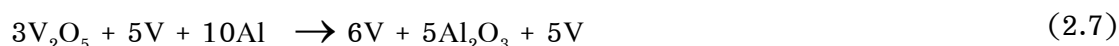
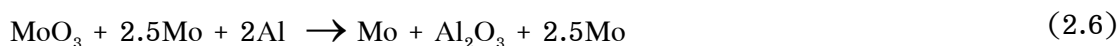
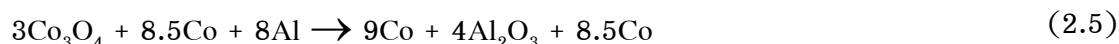
ในปัจจุบันได้มีการนำเอาการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS ไปใช้ควบคู่กับการหล่อ (Casting) มากขึ้น โดยเฉพาะวิธีการหล่อด้วยกระบวนการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงภายใต้ความกดดันของแก๊สเฉื่อยและอาศัยแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (Centrifugal) ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์แท่งวัสดุผสมเนื้อพื้นเซรามิก (Cermet ingot) นอกจากนี้ยังใช้สำหรับการเคลือบผิวเพื่อป้องกันการกัดกร่อนและต้านทานการต่อการสึกหรอ 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 2.4

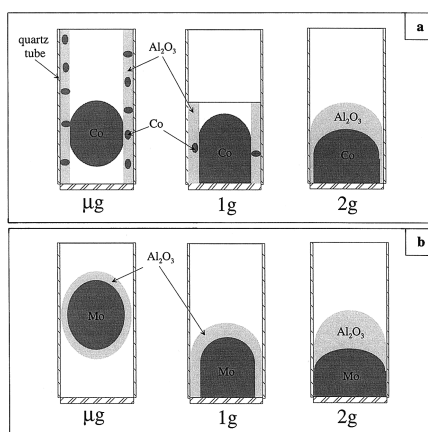


โดยที่ $(\text{MO}_x)_i^{(s)}$ คือ ออกไซด์ซึ่งทำปฏิกิริยากับโลหะลดรูป $\text{Z}_i^{(s)}$ เช่น Al Mg Zr และ Ti ส่งผลให้เกิดเฟสของออกไซด์ที่เสถียรอื่น ๆ $(\text{ZO}_y)_j^{(s,l)}$ และโลหะ $\text{M}_j^{(s,l)}$ โดยทั่วไปแล้วเฟสของของเหลวที่ก่อรูปขึ้นในปฏิกิริยาเทอร์ไมต์ (Thermite) มีสองชนิด (ออกไซด์และโลหะผสม) ตามด้วยการแยกเฟส (Phase separation) ซึ่งเป็นตัวควบคุมความบริสุทธิ์ของสารผลิตภัณฑ์ ยกตัวอย่างเช่น ในวัสดุสำหรับปลูกถ่ายกระดูก จะมีปริมาณของ O และ Al ได้เพียงร้อยละ 0.1 และ 0.3 โดยน้ำหนัก ออกซิเจนขนาดเล็ก ๆ ที่เกิดขึ้น สารในผลิตภัณฑ์เนื่องจากการแยกชั้นที่ไม่สมบูรณ์ ในปัจจุบันได้มีแนวคิดในการทำให้ออกไซด์และโลหะผสมมีการแยกชั้นที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้นโดยการอาศัยหลักการของแรงพยุงตัว (Buoyancy force) เนื่องจากความแตกต่างกันของความหนาแน่นระหว่างออกไซด์หรือตะกรัน (Slag) กับโลหะผสม โดยอาศัยแรงโน้มถ่วงเป็นแรงขับเคลื่อนของกระบวนการ

Lau และคณะยังได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการแยกชั้นกันระหว่างออกไซด์กับโลหะผสมโดยอาศัยปฏิกิริยาการลดรูปอะลูมิเนียมเทอร์มิกด้วยเงื่อนไขความแตกต่างของแรงโน้มถ่วงแบบปกติ (1g) และสภาวะเกือบไร้แรงโน้มถ่วง (Microgravity) ของระบบสารตั้งต้นในสมการเคมีที่ (2.5) ถึง (2.7)



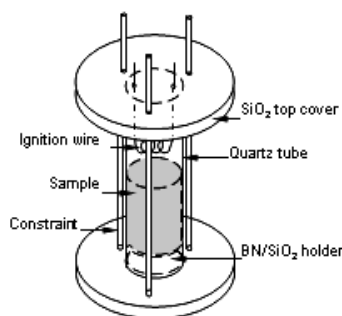
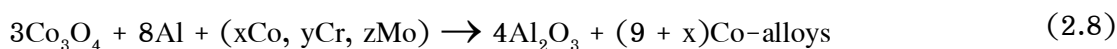
สำหรับระบบของ Co-Al₂O₃ ในสภาวะ 1g พบว่าเกิดชั้นฟิล์มของ Al₂O₃ ก่อรูปขึ้นบริเวณผิวของแม่พิมพ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8(a) ในขณะที่ระบบของ Mo-Al₂O₃ เฟสของ Al₂O₃ จะปกคลุม (Covered) บนแท่งโลหะดังแสดงในรูปที่ 2.8(b) และเมื่อทำการทดลองในสภาวะ Microgravity พบว่าชั้นฟิล์มของ Al₂O₃ ในระบบของ Co-Al₂O₃ ก่อรูปเป็นแนวยาวมากขึ้น และหยด (Droplets) ของ Co ขนาดเล็ก ๆ ในเฟสของออกไซด์ถูกพบได้มากขึ้น ซึ่งจะทำให้ปริมาณเฟสของโลหะที่ต้องการลดลง และปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดขึ้นในระบบของ Mo-Al₂O₃ เช่นเดียวกัน และเมื่อแรงโน้มถ่วงเพิ่มขึ้นเป็น 2g เฟสของ Al₂O₃ จะครอบ (Cap) บนโลหะอย่างชัดเจน



รูปที่ 2.8 แบบจำลองของการแยกชั้นภายใต้เงื่อนไขของความแตกต่างของแรงโน้มถ่วง (a) ระบบฐาน Co และ (b) ระบบฐาน Mo (Lau et al., 2002)

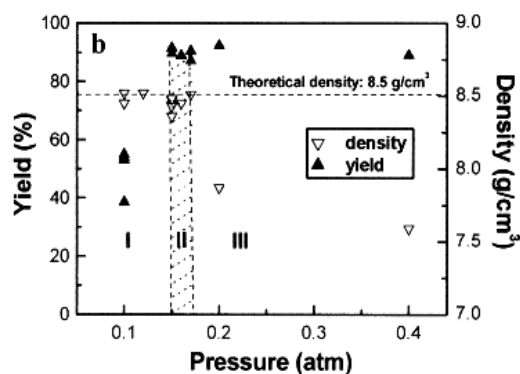
สำหรับระบบของ V-Al₂O₃ ไม่พบการแยกชั้นกันระหว่างออกไซด์กับโลหะ โดยที่ V กับ Al₂O₃ มีการรวมตัวกันอย่างแน่น (Aggregated) ทั้งแท่ง และการกระจายตัวระหว่างโลหะกับออกไซด์เป็นไปอย่างไม่สม่ำเสมอ Lau และคณะ (2002) พบว่าการที่โลหะผสมที่มีความไม่เข้ากัน (Immiscible alloys) มีสาเหตุมาจากความไม่เปียกผิว (Wettability) อัตราการนิวเคลียสขึ้น (Local nucleation rate) แรงตึงผิว (Surface tension) แรงดูดซับ (Capillary force) และปรากฏการณ์ออสท์วอลด์ไรเพนิง (Ostwald ripening) ปริมาตรของโลหะในของเหลวผสมมีค่าสูง ดังนั้นหลังเกิดปฏิกิริยา SHS ทำให้ระยะห่างระหว่างหยดโลหะที่ก่อรูปขึ้นมีค่าน้อยและต่อมาหยดโลหะนั้นจะรวมตัวกันอย่างหลวม (Coalescence) ตามกฎของจลนศาสตร์ (Kinetic) ที่เวลาเฉพาะ (t_c) โดย t_c มีค่าประมาณ $4(\rho R^3/3\sigma)^{0.5}$ โดยที่ σ คือ ความตึงผิว และ R คือ รัศมีของหยดโลหะ และสรุปได้ว่า เมื่อค่าของแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น วัสดุจะมีการแยกเฟสกันได้มากขึ้น แต่ในกรณีของระบบ V-Al₂O₃ ซึ่งมีปริมาตรในของเหลวต่ำ 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 ตามลำดับจากระบบสารตั้งต้นในสมการที่ (2.8) ซึ่งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 2073°C สำหรับ Co และ 2573°C สำหรับ Al₂O₃ ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิของการเผาไหม้ 3173°C และชุดอุปกรณ์ในการทดลองได้แสดงในรูปที่ 2.9



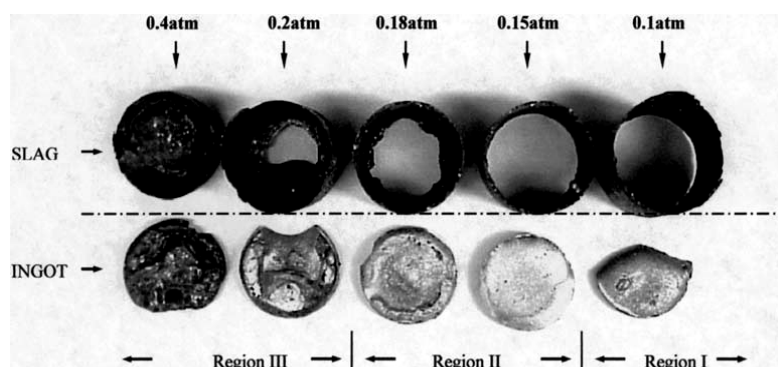
รูปที่ 2.9 รายละเอียดของชุดการทดลอง LPCS (Li et al., 2003)

Li และคณะอธิบายไว้ว่า ความดันของแก๊ส Ar ในช่วงแรกของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความหนาแน่นของสารผลิตภัณฑ์ลดลงอย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 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 เนื้อของโลหะผสมเพิ่มขึ้นสูงถึงร้อยละ 90 แต่ความหนาแน่นที่ได้มีค่าต่ำมากและมีโพรง (Cavity) ขนาดใหญ่เกิดขึ้นในแท่งวัสดุนี้ด้วยเนื่องจากการหดตัว (Shrinkage) ระหว่างการแข็งตัว (Solidification) หรือการที่แก๊สถูกกักไว้ในระหว่างการตกผลึก (Crystallization) ของ Al_2O_3 ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งความสัมพันธ์ในแต่ละช่วงของความดันแก๊สกับความหนาแน่นและปริมาตรได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.11

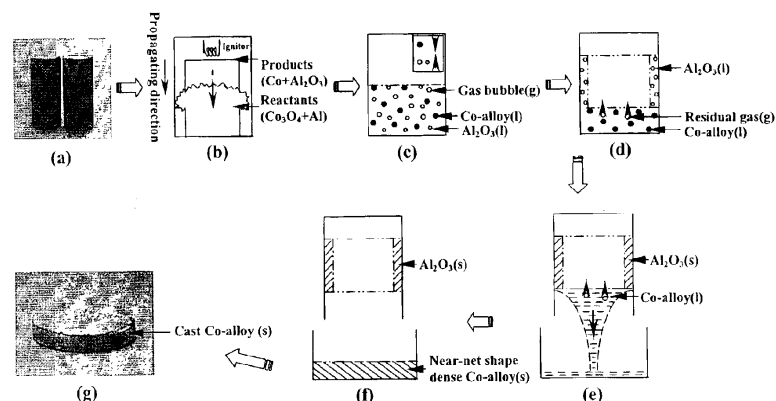


รูปที่ 2.11 ลักษณะของโลหะผสมฐาน Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ LPCS (Li et al., 2003)

ในช่วงของความดัน I และ II พบว่าอะลูมิน (Al₂O₃) ก่อรูปขึ้นในลักษณะการพอกเป็นฟิล์มตลอดบนผิวของท่อควอร์ซ เนื่องจาก Al₂O₃ และควอร์ซเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution: SiO₂-Al₂O₃) ที่มีการเปื่อยกฉีกที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเฟสของโลหะเพราะสารประกอบทั้งสองชนิดมีโครงสร้างแบบสปินเนล (Spinel) ซึ่งเมื่อส่วนของเตตระฮีดรอล (Tetrahedral side) กับส่วนของออกตะฮีดรอล (Octahedral side) ระหว่างออกไซด์ทั้งสองชนิดเกิดการจัดเรียงตัวกัน ทำให้ค่าของเอนโทรปีของการจัดเรียง (Entropy of configuration) เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าพลังงานกิบส์ลดต่ำลง (Mchale et al., 1997) ในขณะที่ช่วงของความดันที่ III พบว่า Al₂O₃ จะไปครอบ (Cap) อยู่ด้านบนของแท่งโลหะผสม เนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นระหว่าง Co กับ Al₂O₃ ($\rho_{Co} = 8.5 \text{ g/cm}^3$ และ $\rho_{Al_2O_3} = 2.8 \text{ g/cm}^3$) Li และคณะ จึงสรุปได้ว่า ความดันของแก๊สที่เหมาะสมที่ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูงและมีเนื้อของเฟสโลหะผสมในปริมาณสูงมีค่าอยู่ในช่วง 0.15 ถึง 0.18 atm

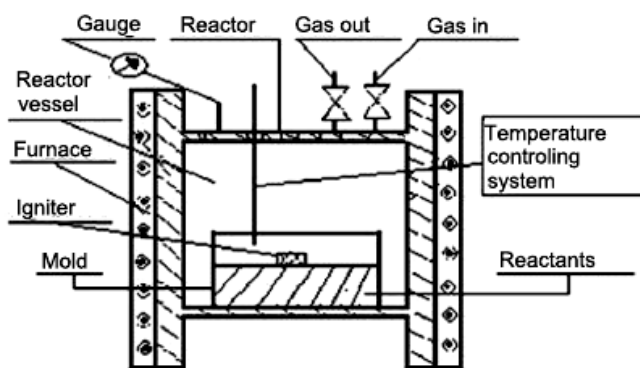
นอกจากนี้ การทดลองของ Li และคณะยังสามารถบ่งบอกได้อีกว่าการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ในสถานะของแก๊ส เช่น แก๊สของโลหะ (Metal vapor) แก๊สของออกไซด์ย่อย (Sub-oxide) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งแก๊สดังกล่าวจะเพิ่มปริมาณขึ้นเรื่อยๆ เมื่อความดันของแก๊สที่ใช้เป็นสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้นและการใช้ความดันของแก๊สสูงๆ และการนำเอาเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยง (Centrifugal force) มาประยุกต์ใช้ สามารถช่วยลดการกระเด็นเนื่องจากการปะทุของของเหลว (Splash) ที่พบได้บ่อยๆ ระหว่างการเผาไหม้ลงได้อีกทางหนึ่ง

ในปี 2005 Varma (Varma, 2005) ได้นำเอาเทคโนโลยีการผลิตวัสดุดังกล่าวไปพัฒนาและได้จดสิทธิบัตรสิ่งประดิษฐ์ (Patent) ในเวลาต่อมา โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ได้แสดงเป็นรูปแบบจำลองไว้ในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 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 2.13 แก๊ส Ar ที่มีความดันเท่ากับ 5 MPa จะถูกเติมเข้าไปภายในเตาปฏิกรณ์ (Reactor) สำหรับกดอัดของเหลวที่เกิดขึ้น ภายหลังจากการเผาไหม้ พบว่าลักษณะของชิ้นงานหลังทำปฏิกิริยาจะมีชั้นสีดำอยู่ด้านบนซึ่งสามารถเอาออกได้ด้วยมือเปล่า เมื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเป็นเฟสของ Al_2O_3 ด้วยเหตุผลที่ว่า Al_2O_3 มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Coefficient of thermal expansion) เท่ากับ $8-9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ได้ค่อนข้างมาก ($20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ส่งผลให้ความเค้นเนื่องจากความร้อน (Thermal stress) ที่บริเวณอินเตอร์เฟซ (Interface) ระหว่าง Al_2O_3 กับสารประกอบเชิงโลหะมีค่าสูงมาก จนทำให้ Al_2O_3 กับสารประกอบเชิงโลหะไม่สามารถเชื่อมติดกันได้



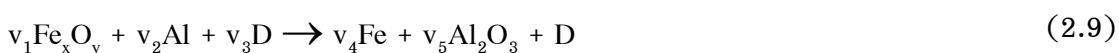
รูปที่ 2.13 แบบร่างของการติดตั้งเครื่องมือในกระบวนการ SHS-casting (Ding et al., 2008)

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

การหล่อภายใต้สภาวะความดันของแก๊สเฉื่อยหรือโดยอาศัยแรงเหวี่ยง มักถูกนำมาใช้สังเคราะห์แท่งเซรามิกผสม (Cermets) ผิวเคลือบที่ต้านทานการกัดกร่อนและทนต่อการสึกหรอและการเคลือบท่อด้วยเซรามิก (Ceramic-lined pipe) สำหรับการหล่อภายใต้ความดันของแก๊สนั้นมีลักษณะคล้ายคลึงกับการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS แบบดั้งเดิม ในขณะที่การหล่อเหวี่ยงสามารถควบคุมการกระจายตัวของเฟสต่างๆ โดยอาศัยการควบคุมเวลาของการแยกเฟสได้ดีกว่า สำหรับการหมุนเหวี่ยงในแนวรัศมี (Radial centrifuges) ในรูปที่ 2.14(a) แสดงให้

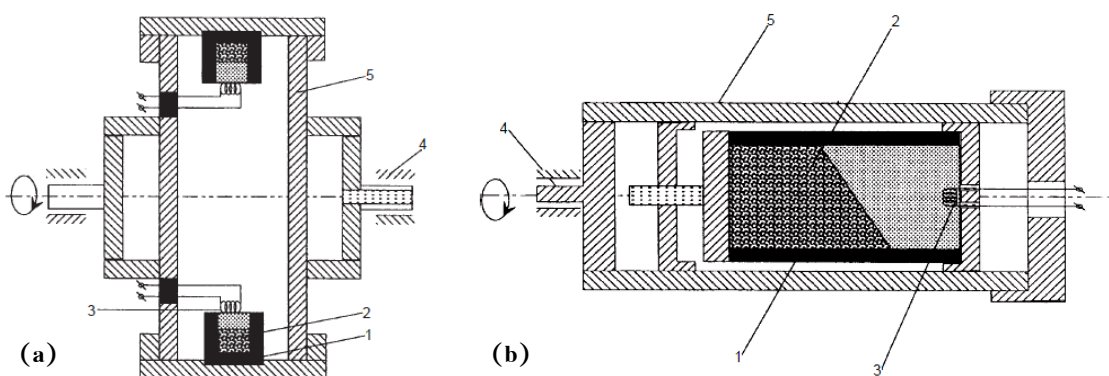
เห็นว่าตัวอย่างถูกยึดไว้ในแนวรัศมีจากแกนหมุน เมื่อให้แรงเหวี่ยงในแนวขนานกับทิศทางของการก้าวหน้าด้วยตัวเอง ผลที่ตามมาคือ แรงเหวี่ยงจะไปเร่งให้เฟสเกิดการกระจายและแยกตัวเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Wei, 2008)

การหล่อเหวี่ยงชนิดที่สองคือ การหล่อในแนวแกน (Axial centrifuges) ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วนำมาประยุกต์ใช้สำหรับเคลือบผิวท่อด้านในที่มีความยาวด้วยเซรามิกหลายชั้นดังแสดงในรูปที่ 2.14(b) สำหรับกระบวนการนี้ สารผสมเทอร์ไมต์ (Thermite mixture) Aluminothermic mixture เช่น $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al}$ จะถูกนำมาใช้ (Patil, 1993) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในท่อสามารถแสดงได้ตามสมการที่ 2.9 (Andreev, 2011)

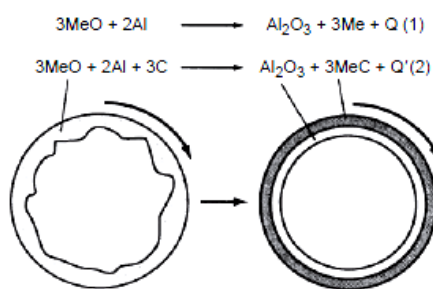


โดยที่ D คือสารตัวเติมเช่น Cr_2O_3 SiO_2 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ C และ Si เป็นต้น

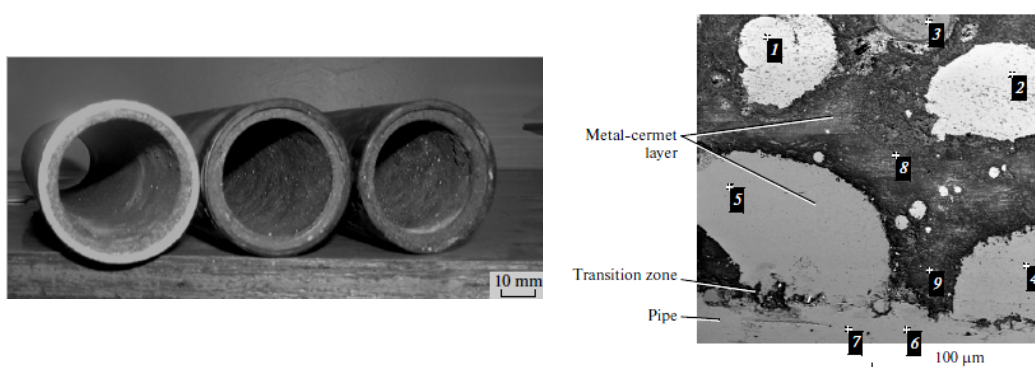
สารผสมตั้งต้นดังกล่าวจะถูกกรอกเข้าไปในท่อที่หมุนได้และจุดระเบิดในภายหลัง การเผาไหม้ด้วยการลดรูปจะก้าวหน้าด้วยตัวเองไปตลอดทั้งสารผสมนั้นและแรงจะช่วยให้เกิดการแยกชั้นระหว่างโลหะกับออกไซด์ของเซรามิก และในที่สุด สารผลิตภัณฑ์จะไปก่อรูปบนผิวท่อด้านในดังแสดงในรูปที่ 2.15 และ 2.16 ตามลำดับ กระบวนการดังกล่าวสามารถทำในอากาศภายใต้ความดันปกติ และสามารถใช้กับท่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 30 cm และมีความยาวมากกว่า 5.5 m (Wei, 2008)



รูปที่ 2.14 แบบร่างของกระบวนการ SHS-centrifugal casting (a) การหล่อในแนวรัศมี และ (b) การหล่อในแนวแกน: 1. ห้องบรรจุตัวอย่าง 2. สารผสมตั้งต้น 3. ตัวจุดระเบิด 4. แกนหมุน และ 5. เตาปฏิกรณ์ (Wei, 2008)



รูปที่ 2.15 รูปแบบของกระบวนการหมุนเหวี่ยงสำหรับการเคลือบผิวท่อด้านในด้วยเซรามิก (Wei, 2008)

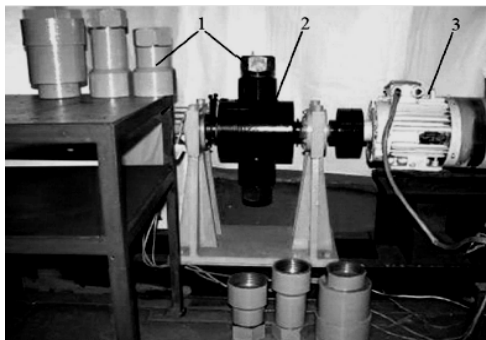


รูปที่ 2.16 ลักษณะของท่อโลหะที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธี SHS-centrifugal casting และลักษณะการกระจายตัวของเฟสในระดับจุลภาค (Andreev, 2011)

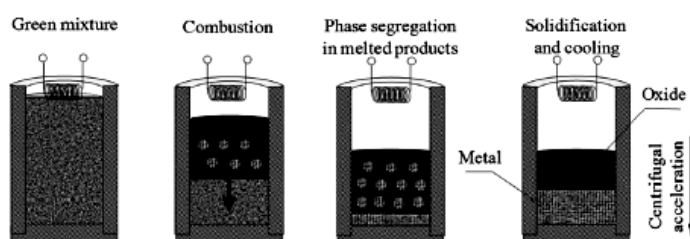
Sanin และคณะ (Sanin et al., 2011) ได้สังเคราะห์โลหะหล่อผสมในระบบ Ti-Al Ti-Al-Nb (Ni, Co, Mn) Al_x Ni-Cr-Al-Si-C และระบบ Co-V-Al-Si-C ด้วยวิธี SHS thermit-type ภายใต้แรงโน้มถ่วงสูงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุทนความร้อน โลหะผสมพิเศษ (Master alloys) และสารตั้งต้นสำหรับเร่งปฏิกิริยา (Precursors for catalysts) ซึ่งปฏิกิริยาโดยรวมได้แสดงไว้ในสมการที่ 2.9



โดยที่ O_{xi} คือ โลหะของออกไซด์จำพวก Ni Co Ti Cr Nb Mo W V และ Mn ส่วน R คือ โลหะลดรูป (Al หรือ Ti) และ Q คือ ความร้อนของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการเผาไหม้จะ ถูกทำให้เกิดในแม่พิมพ์การไฟต์ทรงกระบอก สำหรับการติดตั้งเครื่องมือรวมถึงปรากฏการณ์ของการสังเคราะห์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.17 และ 2.18 ตามลำดับ



รูปที่ 2.17 ลักษณะโดยรวมของเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ใช้ในการสังเคราะห์ 1: แม่พิมพ์ที่สามารถถอดเปลี่ยนได้ 2: แกนหมุน (Rotor) และ 3: มอเตอร์ไฟฟ้า (Electric motor) (Sanin et al., 2011)

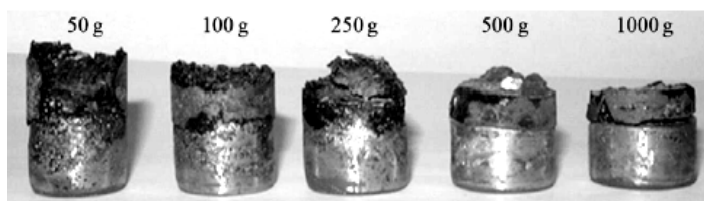


รูปที่ 2.18 แบบจำลองปรากฏการณ์การสังเคราะห์ด้วยวิธี SHS thermit-type (Sanin et al., 2011)

Sanin และคณะได้แนะนำว่าสำหรับระบบสารตั้งต้นออกไซด์ใดๆที่มีอุณหภูมิของการเผาไหม้ (T_c) ต่ำ สามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้โดยการเติมแคลเซียมเปอร์ออกไซด์ (CaO_2) เพราะเมื่อ CaO_2 ทำปฏิกิริยากับ Al จะส่งผลให้ความร้อน (Q_1) และ T_{ad} ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 2.10



เมื่ออุณหภูมิของการเผาไหม้เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดเฟสของแก๊สของออกไซด์ย่อยและ Al เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ของเหลวเกิดการปะทุ (Melt splashing) มากขึ้น ระดับการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์จึงขึ้นอยู่กับความเร่งของแรงหมุนเหวี่ยง (Centrifugal acceleration: a) ดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 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) และเวลาการหลอมเหลวของเนื้อพูน โดยพบว่าถ้าสังเคราะห์ที่แรงโน้มถ่วงสูงและของเหลวมีความหนืดต่ำ จะทำให้เวลาในการเป็นของเหลวนั้นยาวนานขึ้น ส่งผลต่อการแยกเฟสโดยความแตกต่างของความหนาแน่นที่ดี สำหรับวิธีการทำให้ความหนืดดังกล่าวต่ำลงได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยการใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราการคายความร้อนสูง นอกจากนี้ การใช้ความดันสูงกับของเหลว ความดันดังกล่าวจะไปลดขนาดวิกฤตของฟองแก๊สที่ก่อให้เกิดการนิวเคลียชัน (Nucleation) ขึ้นในของเหลว ทำให้แก๊สถูกกำจัดออกไปอย่างรวดเร็วขึ้น ในขณะเดียวกันความดันจะไปลดการหดตัวในระหว่างการแข็งตัวโดยการเพิ่มการแปลงรูปแบบพลาสติก (Plastic deformation)

2.3 สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds)

สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds: IMC) หรือสารประกอบแบบแทรกที่ (Interstitial compounds) โดยส่วนใหญ่หมายถึงเฟสในสถานะของแข็งที่เกี่ยวข้องกับโลหะ หรืออาจเรียกอีกอย่างว่าโลหะผสม (Alloys) ซึ่งอาจเป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นจากโลหะสองชนิด หรือโลหะกับอโลหะในอัตราส่วนที่คงที่ เกิดการยึดติดกันด้วยการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุล จนเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่บริเวณผิวสัมผัส และเฟสที่ได้จะเขียนเป็นสูตรเคมีของสารประกอบ A_mB_n เช่น การเชื่อม (Welding) การเปียกผิว (Wetting) ซึ่งเกิดพันธะที่แข็งแรงมาก สารประกอบที่เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสจำเป็นต้องมีชนิดเดียว 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 สารประกอบเชิงโลหะอาจมีสมบัติที่ต่างไปจากธาตุองค์ประกอบโดยสิ้นเชิง 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 Ag_3Sn และ Cu_3Sn เป็นต้น (Sauthoff, 1995)

2.4 สารประกอบเชิงโลหะทั้งสแตนซิลไซด์ (Tungsten silicide)

วัสดุประเภทโลหะทรานซิชันซิลไซด์ (Transition metal silicide: TMS) กำลังเป็นที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุทนความร้อนสูงมากกว่า $1000^{\circ}C$ เพราะวัสดุชนิดนี้ มีจุดหลอมเหลวสูง มีความเสถียรในเชิงโครงสร้างจุลภาคและมีสมบัติเชิงกลที่ดีตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิปฏิบัติการ โลหะซิลไซด์จึงเหมาะแก่นำไปใช้

เป็นอุปกรณ์จำพวกใบพัดเทอร์ไบด์ (Turbine blade) ส่วนประกอบในเตาเผา ชั้นส่วนของอากาศยานยนต์ (Aerospace) หรือแม้กระทั่งใช้เป็นหัวจรวด (Missile nozzle) ในทางทหาร เป็นต้น

ในขณะเดียวกัน วัสดุดังกล่าวก็ยังถูกนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับการผลิตอุปกรณ์สำหรับแผงวงจรรวมขนาดเล็ก (Sub-micron integrated circuit) และประสบความสำเร็จไปแล้วในไม่กี่ปีที่ผ่านมาในแวดวงเทคโนโลยีวัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ซึ่งโลหะซิลิไซด์ถูกใช้เป็นที่เกต (Gate) และ ช่องเชื่อมต่อ (Interconnect) ในการสร้างอุปกรณ์กึ่งตัวนำ เนื่องจากเป็นที่ทราบกันว่าวัสดุดังกล่าวมีสมบัติความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ (Low electric resistivity) นอกจากนี้ วัสดุซิลิไซด์ยังมีความต้านทานต่อการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอน (Electron migration resistance) และมีลักษณะเฉพาะเป็นตัวกั้นการแพร่ (Diffusion barrier) ที่ดีเยี่ยม ซึ่งเป็นหัวใจสำคัญสำหรับการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Microelectronic) (Chadrasekharaiah et al., 1993) (Murarka, 1995) (Radhakrishnan et al., 1997) (Callanan, 1997) (Ma et al., 2005) และ (Chen, 2005)

ทังสเทนซิลิไซด์ (Tungsten silicide: WSi_2) จัดว่าเป็นวัสดุในกลุ่มของโลหะซิลิไซด์ที่มีความสำคัญมากชนิดหนึ่ง 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 2.2

ตารางที่ 2.2 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 2.2 (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

2.4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi₂

โดยดั้งเดิม WSi₂ สามารถเตรียมได้จากหลายวิธีการอาทิเช่น การทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะทั้งสแตน (W) กับโลหะซิลิกอน (Si) ที่อุณหภูมิสูง การบดเชิงกล (Mechanical alloying) การระเหยไอเคมีแบบร่วม (Co-evaporation) ระหว่างไอของ W และไอของ Si การทำสปัตเตอร์ร่วม (Co-sputtering) ระหว่างระหว่าง W กับ Si การสปัตเตอร์จากเป้า (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 เช่นเดียวกับกับคณะของ 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) โดยวิธีการสปัตเตอร์จากอะตอมของสารตั้งต้น 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 WSi_2 เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุเป้า (Target materials) สำหรับเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสเปตเตอร์ริง โดยการเหนี่ยวนำด้วยอำนาจแม่เหล็ก (Magnetron sputtering) โดยการนำเอาผงของ Si กับผง W บริสุทธิ์ไปผ่านกระบวนการอบผนึกในสุญญากาศที่อุณหภูมิ $1100^{\circ}C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำกลับมาหล่อใหม่ในเตาสุญญากาศแล้วเทลงแบบขนาด $20 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$ แท่งของ WSi_2 จะถูกเรียงต่อกันเป็นลักษณะโมเสก (Mosaic) ภายในเบ้าทองแดงดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 รูปแบบการเรียงแท่งสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ในลักษณะโมเสก (Glebovsky et al., 1998)

Sato (Sato, 2001) ผลิตวัสดุเป้า WSi_2 โดยที่ขั้นตอนการผลิตเริ่มจากบดผสมผง W ($15 \mu\text{m}$) กับผง Si ให้เข้ากันด้วย Ball mill เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar ผงผสมจะถูกอบผนึกจนถึงอุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ ในสุญญากาศ หลังจากนั้นนำผงที่มีลักษณะกึ่งอบผนึก (Semi-sintered) มาบดอีกครั้งเป็นเวลา 72 ชั่วโมงเพื่อให้ได้สัดส่วนของ W กับ Si ตามที่ต้องการ แล้วนำกลับไปให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ $1250^{\circ}C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในสุญญากาศ (10^{-4} Torr) ผงกึ่งอบผนึกที่ได้จะถูกอัดเย็นด้วยแรงอัด 50 kg/cm^2 (5 MPa) ให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 280 mm และหนา 40 mm แล้วนำไปอัดขึ้นรูปร้อน (Hot isostatic pressing: HIP) ด้วยอุณหภูมิ $1380^{\circ}C$ ด้วยแรงอัด 300 kg/cm^2 (30 MPa) คงแรงอัดนั้นไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในสุญญากาศ (10^{-4} Torr) โลหะเป้าที่ผลิตได้มีขนาดผ่านศูนย์กลาง 280 mm และมีความหนาตลอดเหลือ 14 mm สุดท้ายนำไป Machining จนได้ความหนา 10 mm และในปี 2003 Ivanov (Ivanov 2003) ได้ผลิตวัสดุเป้าจากสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ด้วยวิธี HIP ด้วยแรงอัด 20000 ถึง 40000 psi ($137\text{--}275 \text{ MPa}$) ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 ถึง $1350^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ถึง 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส N_2 โดยวัสดุที่ได้มีองค์ประกอบของ W-Si- N_2

โลหะเป้าดังกล่าวถูกใช้ในการเคลือบผิวด้วยเทคนิครีเอกทีฟสปัตเตอริง (Reactive sputtering) ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส N_2 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

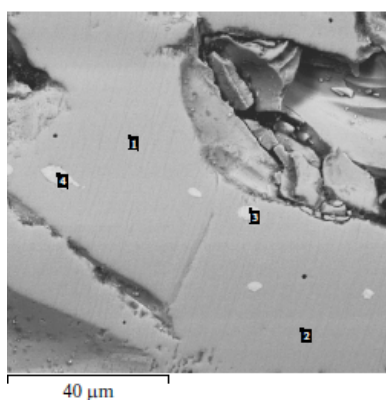
Zmii และคณะ (Zmii et al., 2003) ศึกษาจลนศาสตร์ของการแพร่ (Kinetic of diffusion) ของระบบ WSi_2 -W บน WSi_2 ที่ให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1500 – $2000^\circ C$ ในบรรยากาศปกติ คณะวิจัยพบว่าผิวเคลือบ WSi_2 บนผิวของ W ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนนั้น ถูกควบคุมด้วยการแพร่ไปข้างหน้าผ่านอินเตอร์เฟซ (Interphase) 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) จะก่อรูอยู่บริเวณผิวของ WSi_2 และบริเวณระหว่างเฟสของ WSi_2 กับ W โดยการลดลงของปริมาณของ Si ที่เกิดการสลายตัวเชิงความร้อนจากเฟส WSi_2 ซึ่งถูกควบคุมโดยกลไกของการแพร่

Jianhua และคณะ (Jianhua et al., 2005) สังเคราะห์ผง WSi_2 ในระดับนาโนเมตร โดยอาศัยวิธีการการสลายตัวเชิงความร้อนร่วมกับการลดรูป (Thermal decomposition co-reduction) ในขณะที่ทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะโพแทสเซียม (K) กับโซเดียมฟลูออโรซิลิเกต (Na_2SiF_6) และทังสเตนเฮกซะคลอไรด์ (WCl_6) ภายในหม้ออัดไอ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ $650^{\circ}C$ โดยอนุภาค WSi_2 ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 50 nm และมีความเสถียรในอากาศที่อุณหภูมิต่ำกว่า $600^{\circ}C$

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 $1100^{\circ}C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar สำหรับฟิล์ม WSi_2 ได้มีความหนาประมาณ 50 μm

Gorshkov และคณะ (Gorshkov et al., 2011) สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ภายในแก้วควอร์ซ (Quartz glasses) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 22 mm ภายใต้ความดันของแก๊ส Ar ปริมาตร 5 MPa เพื่อจำกัดการปะทุของเหลวและเติมสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา (Heat generating) CaO_2-Al ลงไปในระบบสารตั้งต้นหลักในสมการที่ 2.11 และผลของการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.21



	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 2.21 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคและข้อมูลการกระจายตัวของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Gorshkov et al., 2011)

จากรูปที่ 2.20 Gorshkov และคณะพบว่าเนื้อพื้นของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วย W และ Si ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ WSi_2 ที่มีลักษณะผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) สำหรับเฟสสว่างที่แทรกอยู่ในเนื้อพื้น (Bright inclusion) คือ W กับ Si ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ W_5Si_3

มีงานวิจัยจำนวนไม่น้อยที่สังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ 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 หลังจากนั้นชิ้นงานจะถูกอัดด้วยผงกราฟไฟต์ภายในแม่พิมพ์กราฟไฟต์โดยใช้แท่งซิลิกอนคาร์ไบด์ (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) ได้สังเคราะห์วัสดุผสม WSi_2-SiC จากการผสมสารตั้งต้นระหว่าง W Si และ C ด้วยปฏิกิริยา SHS โดยอาศัยการเติม Mg กับโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (C_2F_2) เป็นสารเพิ่มอุณหภูมิ ($\Delta H_{298}^\circ = -1123.2 \text{ kJ/mol}$, $T_{ad} = 3237^\circ\text{C}$)

นอกจากนี้ WSi_2 ยังถูกนำไปใช้เป็นสารตัวเติมในสารประกอบเชิงโลหะชนิดอื่น อาทิเช่น ในงานวิจัยของ Gorshkov และคณะ (Gorshkov et al., 2011) ที่ใช้ WSi_2 เป็นตัวเติมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ $MoSi_2$ เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลสำหรับใช้เป็นผิวเคลือบป้องกัน (Protective coating) ภายใต้การกระทำเชิงกลและสภาวะอุณหภูมิสูง โดยการผสมผงสารตั้ง 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 อุณหภูมิของการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นนี้อาจมีค่ามากกว่าอุณหภูมิของจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ (MoO_3 และ Al_2O_3) ผลิตภัณฑ์ของการเผาไหม้ที่ยังอยู่ในสถานะของเหลว

บางส่วนมีการปะทุอย่างกระจัดกระจาย แต่โดยส่วนใหญ่จะถูกแก๊สกดอัด (Squeezed) ให้มีการแยกตัว (Separated) โดยอาศัยค่าความหนาแน่นออกเป็นสองชั้นคือ ชั้นของโลหะและชั้นของออกไซด์ ระดับของการแยกเฟส องค์ประกอบทางเคมี องค์ประกอบของเฟส และโครงสร้างจุลภาคของชั้นที่เป็นโลหะถูกควบคุมโดยองค์ประกอบของสารผสมตั้งต้นและตัวแปรของกระบวนการ Gorshkov และคณะพบว่า ค่าดัชนีของแก๊สในระบบและสัดส่วนของสารตั้งต้นส่งผลกระทบหลักต่อกระบวนการการเผาไหม้

2.5 สารประกอบเชิงโลหะทังสเตนโบไรด์ (Tungsten boride)

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

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

สมบัติของทังสเตนโบไรด์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 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

2.5.1 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 เพื่อประยุกต์ใช้ในงานด้านทานการสึกหรอ (Wear resistance) เป็นผลสำเร็จด้วยกระบวนการ Electrospark เช่นเดียวกับสิ่งประดิษฐ์ลิทธิบัตรของ Sue (Sue, 1999) ที่สามารถผลิตผิวเคลือบหลายชั้นของ TiC/W_2CoB_2 บนวัสดุฐานเหล็กกล้าเกรด AISI 1018 เพื่อใช้ในงานด้านทานการสึกหรอเป็นผลสำเร็จโดยวิธีการพ่นเคลือบด้วยละอองพลาสมา (Plasma spray)

Itoh และคณะ (Itoh et al., 1987) สังเคราะห์ผงทั้งสแตนบอไรต์ในหลายระบบ (W_2B WB W_2B_5 และ WB_4) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ระหว่างผง W ($0.5 \mu m$) กับผง Si อัดแน่น (0.9 μm) 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) ผลิตฟิล์มของวัสดุขี้WB (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 และความแข็ง 2500 HV

Gromilov และคณะ (Gromilov et al., 2010) สามารถเคลือบผิวแผ่นเหล็กกล้าและแผ่นไทเทเนียมด้วย W_2B และ β -WB ด้วยโดยการผสมผงสารตั้งต้น W และ B_4C เข้ากับผง B ออสัณฐาน (Amorphous B) โดยอาศัยวิธีการเคลือบแบบ Shaped charge explosion เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวแข็งสำหรับท่อส่งแก๊สและน้ำมัน 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 $W_{1-x}B_3$ 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 และอุณหภูมิของการสังเคราะห์ต่อการก่อรูปของเฟสทั้งสแตนบอไรต์อีกด้วย

บทที่ 3

การดำเนินการวิจัย (Research methodology)

สำหรับการดำเนินการของงานวิจัยนี้ สามารถแบ่งออกเป็นสองส่วนหลัก ๆ โดยส่วนแรกเป็นการหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์และกระบวนการเตรียมสารประกอบเชิงโลหะทังสเทนซิลิไซด์ (Tungsten silicide: WSi_2) และทังสเทนโบไรด์ (Tungsten boride: W_2B) รวมถึงการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของวัสดุทั้งสองชนิดดังกล่าว

ส่วนที่สองเป็นการนำเอาสารประกอบเชิงโลหะทั้งสองชนิดไปทดลองประยุกต์ใช้เป็นวัสดุสำหรับเคลือบผิว (Coating materials) เพื่อต้นตอตรวจการตรวจสอบลักษณะเฉพาะที่สำคัญของผิวเคลือบที่เตรียมได้

3.1 สารเคมี

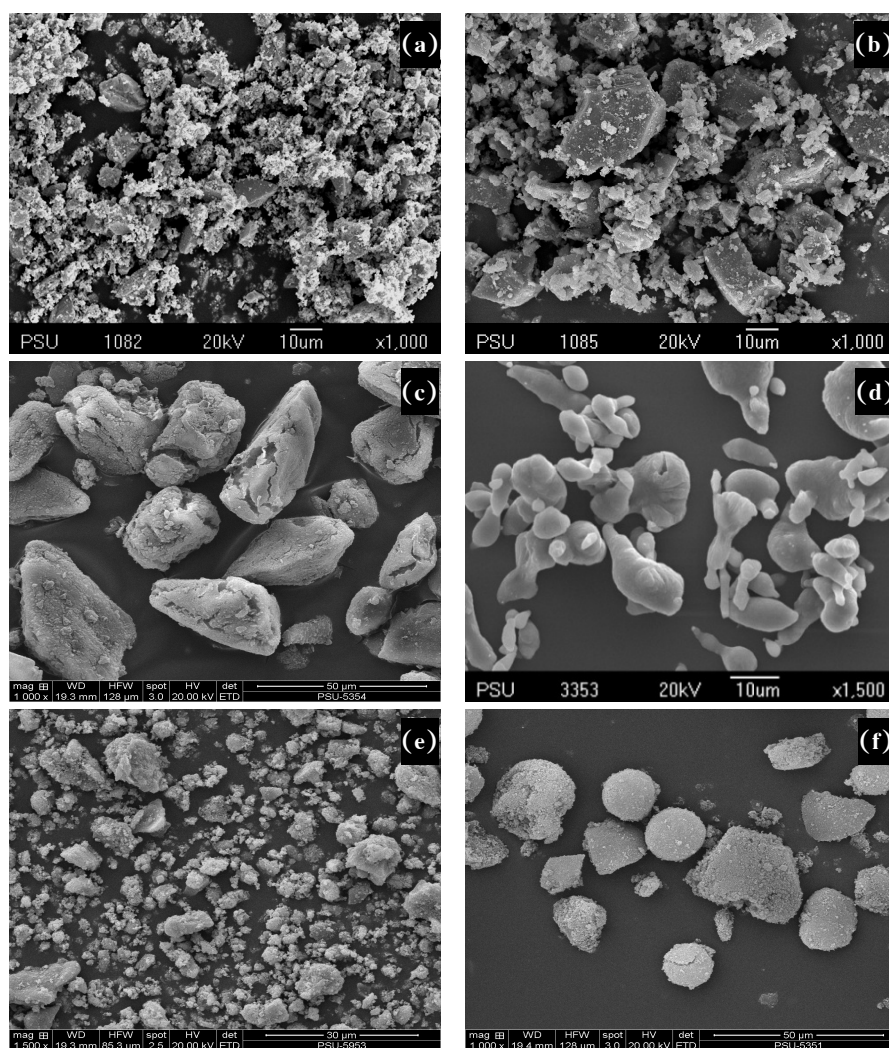
ข้อกำหนดทางเทคนิค (Specification) ของสารเคมีที่ใช้ในการทำการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ส่วนลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ของผงสารตั้งต้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.1 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ข้อกำหนดทางเทคนิคของสารเคมี

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ (%)	ขนาดอนุภาค (μm)	หมายเลข CAS	ผู้ผลิต
<i>ผงสาร</i>				
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

ตารางที่ 3.1(ต่อ)

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 3.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง (a) WO_3 (b) Si (lump) (c) B_2O_3 (d) Al (e) CaO_2 และ (f) SiO_2

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับทำการทดลอง ตรวจสอบลักษณะเฉพาะ และทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ข้อมูลทางเทคนิคของเครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือ/อุปกรณ์	ยี่ห้อ	รุ่น/ชนิด
สำหรับทำปฏิบัติการ		
เครื่องชั่งไฟฟ้า	AND	GF-300
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
เครื่องตัดขนาดแบบตะแกรงร้อน เส้นใย Al ₂ O ₃	Retsch	AS200
ท่อควอร์ซ (26 mm ϕ)	ISOLITE นำเข้าโดยบริษัทอินเทลแมท จ.เชียงใหม่	-
อุปกรณ์พ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน: Thermal splay 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
เครื่องขัดชิ้นงานแบบจานหมุน Polishing machine	Pace Technologies	NANO 2000T

ตารางที่ 3.2(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

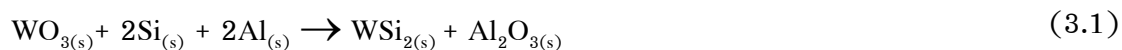
3.3 หัวข้อศึกษาและวิธีการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์เบื้องต้นสำหรับสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตน

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

3.3.1.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$

ผง WO_3 , Si และ Al ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 โดยเป็นไปตามสมการเคมีที่ (3.1) และมีสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ดังแสดงในตารางที่ 3.3

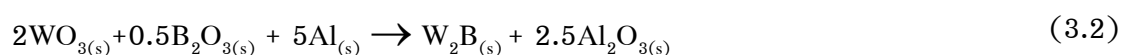


ตารางที่ 3.3 สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.1) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2

	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

3.3.1.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

ผง WO_3 , B_2O_3 และ Al ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B โดยเป็นไปตามสมการเคมีที่ (3.2) และมีสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ดังแสดงในตารางที่ 3.4

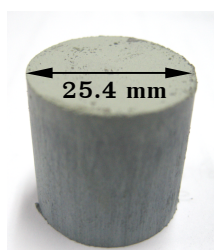


ตารางที่ 3.4 สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.2) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

	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

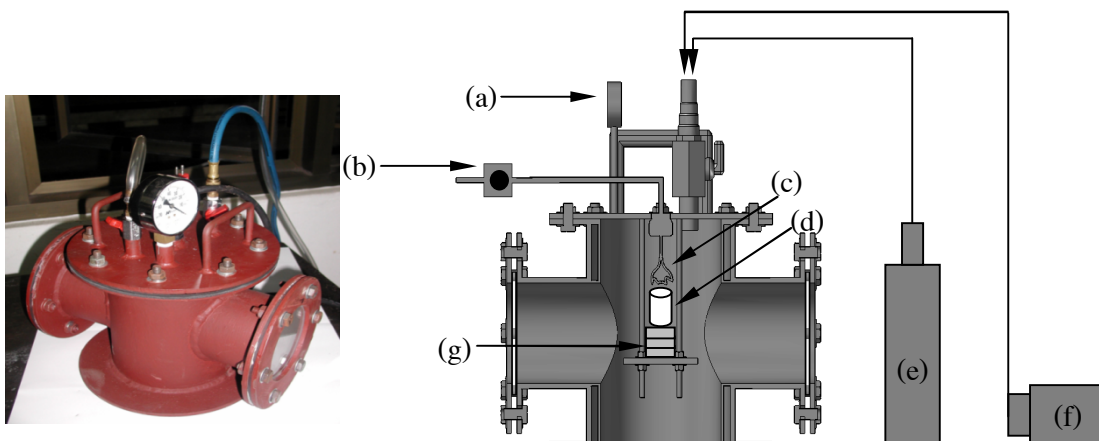
ผงสารตั้งต้นแต่ละชนิดที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วจะถูกตวงน้ำหนักโดยคำนวณสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์จากสมการที่ (3.1) และ (3.2) ซึ่งจะมีน้ำหนักสุทธิประมาณ 20 g ผงสารตั้งต้นจะถูกผสมแบบแห้งด้วยลูกบอลเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 60 นาที หลังจากนั้นสารผสมดังกล่าวจะถูกอัดขึ้นรูปในแกนเดียว (Uniaxial)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



รูปที่ 3.2 ลักษณะของชิ้นงานกรีนก่อนการทำปฏิกิริยา SHS

ชิ้นงานตัวอย่างจะถูกนำไปวางบนแผ่นกราฟที่ปรับความสูงได้ภายในเตาปฏิกรณ์ SHS โดยที่ห้องสำหรับทำปฏิกิริยาจะถูกสูบล้ออากาศออกเพื่อทำให้เป็นสุญญากาศที่ความดันประมาณ 0.09 MPa (70 mmHg) เป็นเวลา 5 นาที และเติมด้วยแก๊สอาร์กอนในปริมาตร 0.5 MPa โดยที่กระบวนการดังกล่าวจะถูกทำซ้ำอย่างน้อยสองรอบเพื่อให้มั่นใจได้ว่าระบบจะมีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้น

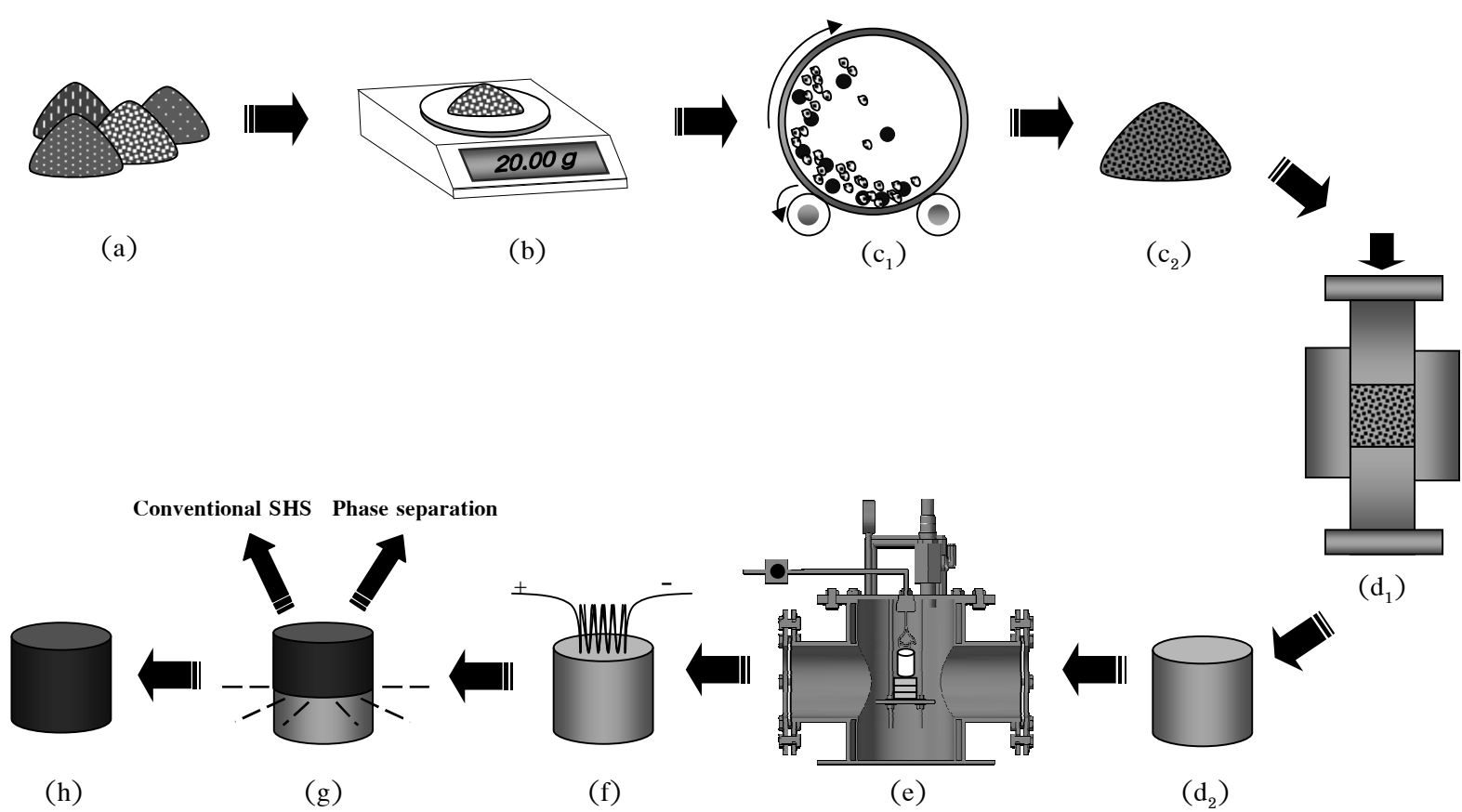
สำหรับเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์จะประกอบไปด้วยเตาปฏิกรณ์ SHS ที่สามารถควบคุมบรรยากาศภายในได้ และมีขดลวดทังสเตน (W filament) ที่เชื่อมต่อด้วยระบบควบคุมและแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นตัวให้พลังงานความร้อนที่ต้องการสำหรับการจุดระเบิด (Ignition) เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา SHS และได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ลักษณะของเตาปฏิกรณ์ SHS แสดงรายละเอียดของเครื่องและการติดตั้งชิ้นงาน ตัวอย่าง (a) มาตรวัดความดัน (b) ชุดควบคุมกระแสไฟฟ้าและแหล่งจ่าย (c) ขดลวดทั้งสแตน (d) ชิ้นงานตัวอย่าง (e) แก๊สอาร์กอน (f) ระบบปั๊มสุญญากาศ และ (g) แผ่นกราฟไฟต์

หลังจากจุดระเบิด ชิ้นงานจะได้รับความร้อนที่คายออกมาจากขดลวดทั้งสแตน และแนวของการเผาไหม้ (Combustion front) จะมีทิศทางการแผ่ขยายลูกกลมจากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งของชิ้นงานจนปฏิกิริยาดำเนินเสร็จสมบูรณ์

ภายหลังจากปฏิกิริยาและชิ้นงานเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ความดันภายในเตาปฏิกรณ์จะถูกปล่อยออกไปพร้อมกับฝุ่นผงสู่ระบบกักเก็บ และสารผลิตภัณฑ์จะถูกนำออกจากเตาปฏิกรณ์ SHS หลังจากนั้น ผลิตภัณฑ์จะถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติต่อไป โดยขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะโดยสรุปได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.4



รูปที่.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะด้วยกระบวนการก้าวนำด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงในสภาวะตั้งตัว (a) ตวงน้ำหนัก c_1 และ c_2) ผสมสารแบบแห้งด้วยลูกบอลและผงผสมเสร็จ c_1 และ d_2) การอัดแน่นและขึ้นงานหลังอัดแน่นติดตั้งในเตาปฏิกรณ์ (f) การจุกตะเปิด (g) ทำปฏิกิริยา SHS และ (h) ผลิตภัณฑ์ก่อนการตรวจสอบลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติ

3.3.2 การศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2

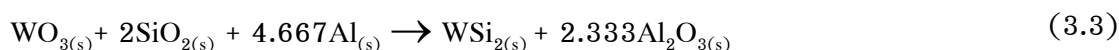
ในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันต่อลักษณะการก่อรูป ลักษณะเฉพาะ และเนื้อสารของสารผลิตภัณฑ์ WSi_2 ที่สังเคราะห์โดยอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง ซึ่งประกอบไปด้วยระบบสารตั้งต้นสองระบบ ได้แก่ ระบบ WO_3+SiO_2+Al และระบบ $WO_3+Si+Al$ ตามลำดับ

3.3.2.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$

สำหรับระบบที่ใช้ศึกษาในหัวข้อนี้อาศัยสมการเคมีที่ (3.1)

3.3.2.2 ระบบ WO_3+SiO_2+Al

ผง WO_3 SiO_2 และ Al ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 โดยเป็นไปตามสมการเคมีที่ (3.3) และมีสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ดังแสดงในตารางที่ 3.5



ตารางที่ 3.5 สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.3) 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 จะกระทำภายใต้เงื่อนไขเดียวกันกับหัวข้อที่

3.3.1.1

3.3.3 การศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการลดการสูญเสียความร้อนระหว่างการเกิดปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ

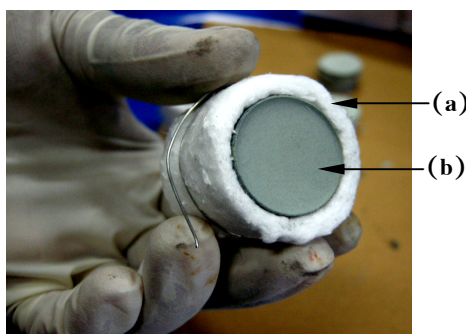
แม้ว่ากระบวนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะด้วยปฏิกิริยา SHS จะถูกดำเนินการภายใต้สถานะเสมือนเอดิยาติก (Pseudo-adiabatic) แต่อย่างไรก็ตาม ในสถานะที่เป็นจริงเมื่อปฏิกิริยา SHS เกิดขึ้น ปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการสูญเสียความร้อน (Heat loss) ออก

จากชิ้นงานกรีนผ่านทางแนวของปฏิกิริยา (Reaction front) อย่างรวดเร็ว ซึ่งการสูญเสียความร้อนอย่างรวดเร็วดังกล่าวส่งผลต่อปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ หรืออีกนัยหนึ่งก็คือการเย็นตัวที่เร็วเกินไป จนทำให้สารผลิตภัณฑ์มีเวลาไม่เพียงพอต่อการก่อรูปที่สมบูรณ์ และอีกผลกระทบหนึ่งก็คือ การปะทุ (Splash) ที่เกิดจากการปลดปล่อยความดันภายในชิ้นงานขณะเกิดปฏิกิริยา ก็ยังส่งผลให้เนื้อสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณน้อยตามไปด้วย

ขั้นตอนการดำเนินการ

สำหรับระบบสารตั้งต้นที่นำมาใช้ศึกษาในหัวข้อนี้คือ ระบบในสมการที่ (3.1) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 และ ระบบในสมการที่ (3.2) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B ซึ่งเป็นระบบที่ผ่านการศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์แล้วในหัวข้อที่ 3.3.1 และ 3.3.2 และเป็นระบบที่จะใช้ทดลองในทุกๆ หัวข้อต่อจากนี้ด้วย

โดยวิธีการคือ การนำเอาเส้นใย Al_2O_3 หุ้มชิ้นงานกรีนดังแสดงในรูปที่ 3.5 ส่วนขั้นตอนการและวิธีดำเนินการอื่นๆ จะกระทำภายใต้เงื่อนไขเดียวกันกับหัวข้อที่ 3.3.1.1



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

3.3.4 การศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการตรึงตะกรันออกไซด์สำหรับการแยกเฟสออกจากผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ

หลังจากการศึกษาในหัวข้อที่ 3.3.1-3.3.3 แล้ว พบปัญหาในแง่รูปทรงของชิ้นงาน ความหนาแน่นต่ำ รวมไปถึงความบริสุทธิ์ของสารผลิตภัณฑ์ นั่นคือ สารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ได้ ยังคงถูกเจือปนด้วยมลทิน (Impurity) ของตะกรันออกไซด์ (Oxide slag)

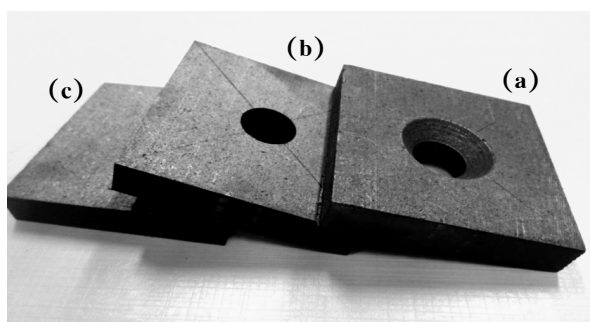
จากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง จึงได้แนวคิดที่อาจสามารถช่วยแก้ปัญหาดังกล่าวได้ คือ การบังคับให้เกิดการแยกเฟสระหว่างสารประกอบโดยอาศัยความแตกต่างของ

ความหนาแน่น รวมถึงการใช้สารเคมีหรือวัสดุบางชนิดที่มีความสามารถในการตรึงออกไซด์ออก จากสารประกอบ (Compounds) หรือโลหะผสม (Alloys)

3.3.4.1 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

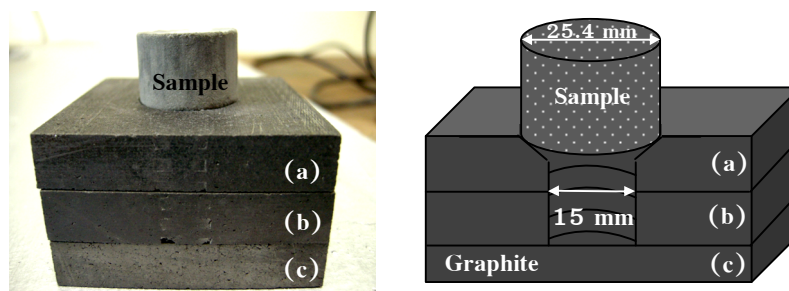
ขั้นตอนการดำเนินการ

สำหรับแบบหล่อกราไฟต์ที่นำมาใช้มีทั้งหมดสามชิ้น ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 70x70x10 mm โดยชิ้นแรกจะถูกกลึงให้มีลักษณะเป็นเทเปอร์ (Taper) ทำมุม 40° มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 25.4 mm เจาะรูให้กึ่งกลางตรงกลางด้วยเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 15 mm และ ส่วนชิ้นที่สองจะถูกเจาะรูให้กึ่งกลางตรงกลางด้วยเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 15 mm เช่นเดียวกับชิ้นแรก และชิ้นสุดท้ายไม่ต้องเจาะแสดงไว้ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ลักษณะของแบบหล่อกราไฟต์ที่ใช้ในการศึกษาและทดลอง (a) ชิ้นที่ 1 (b) ชิ้นที่ 2 และ (c) ชิ้นที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินการจะเป็นเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.1.1 แต่จะมีความแตกต่างกันตรงที่ชิ้นงานตัวอย่างจะถูกนำไปวางบนแผ่นกราไฟต์ที่เรียงซ้อนกันสามชั้นตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 3.7(a) และ (b) ตามลำดับ



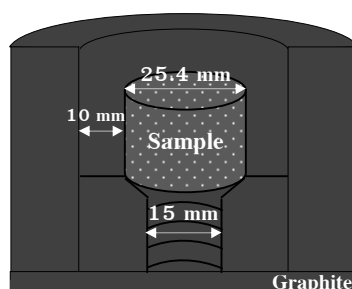
รูปที่ 3.7 (a) ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแผ่นกราไฟต์ก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS และ (b) แบบจำลองภาคตัดขวาง

3.3.4.2 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตระกรัน ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องอื่น ๆ ยังพบว่ามีการใช้สารเคมีชนิดออกไซด์ที่มีความเข้ากันได้ (Compatibility) และสามารถสร้างพันธะ (Bonding) กับตะกั่วออกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์หรือของเหลือจากปฏิกิริยา (By product) คือ SiO_2 ซึ่งอาจจะสามารถช่วยตั้งตระกรันออกไซด์และแยกเฟสออกจากสารประกอบเชิงโลหะได้

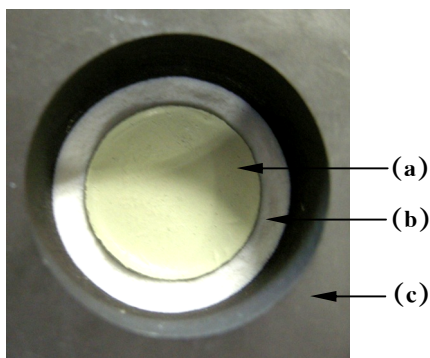
ขั้นตอนการดำเนินการ

แท่งกราไฟต์ตันที่มีความสูง 70 mm จะถูกเจาะเป็นช่องว่างให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 35.4 mm ความลึก 40 mm กลึงส่วนฐานให้มีลักษณะเป็นเทเปอร์ (Taper) ทำมุม 40° ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 25.4 mm เจาะรูให้กลวงตรงกลางด้วยเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 15 mm เพื่อให้ของเหลวที่ทำปฏิกิริยาแล้วไหลลงสู่ด้านล่าง ซึ่งแสดงแบบจำลองภาคตัดขวางไว้ในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ลักษณะภาคตัดขวางของแบบหล่อกราไฟต์ที่ใช้ในการศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ SiO_2 เป็นสารตั้งตระกรัน

ขั้นตอนการดำเนินการคือ ก่อนทำปฏิกิริยา SHS ชี้นงานกรีและถูกวางลงบนช่องเทเปอร์ที่กลึงเอาไว้ และนำผง SiO_2 กรอกใส่ช่องว่างระหว่างกราฟไฟต์กับชี้นงาน แล้วอัดโดยรอบให้แน่นรอบ ดังแสดงในรูปที่ 3.9 หลังจากนั้นดำเนินการเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.1.1



รูปที่ 3.9 ลักษณะของการวางชี้นงานและการอัดผง SiO_2 ไว้รอบ ๆ ชี้นงานก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS ซึ่งมองจากด้านบน (a) กราไฟต์ (b) ผง SiO_2 และ (c) ชี้นงานสารตั้งต้น

3.3.4.3 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรันที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราฟไฟต์

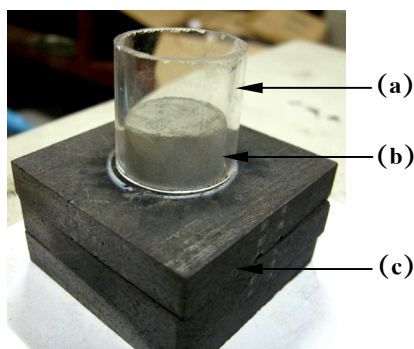
นอกจากการใช้สารเคมีบางชนิดแล้ว จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพิ่มเติมท่อควอร์ซ (Quartz tube) เป็นวัสดุอีกชนิดหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เป็นวัสดุในการตั้งตระกรันออกไซด์ได้ เพราะนอกจากจะมีปริมาณของ SiO_2 เข้มข้นสูง (มากกว่าร้อยละ 99) แล้ว ท่อควอร์ซยังสามารถช่วยลดการสูญเสียความร้อนและลดการประทุได้อีกทางหนึ่งด้วย

ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS ยังพบปัญหาเกี่ยวกับการปะทุของเนื้อสารและสูญเสียไปอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยความดันของปฏิกิริยาที่รุนแรงหนึ่งในสาเหตุสำคัญที่อาจส่งผลต่อปรากฏการณ์ดังกล่าวคือความดันของแก๊สที่ใช้เป็นบรรยากาศสำหรับปรับสภาวะให้เหมาะสมในเตาปฏิกรณ์ SHS ดังนั้นการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar จึงถูกนำมาศึกษาในครั้งนี้อย่าง

ขั้นตอนการดำเนินการ

ขั้นตอนการดำเนินการคือ ก่อนทำปฏิกิริยา SHS ชี้นงานกรีและถูกนำไปวางบนแผ่นกราฟไฟต์ที่เรียงซ้อนกันสามชั้นตามลำดับและครอบชี้นงานด้วยท่อควอร์ซที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 26 mm และมีความสูง 30 mm ดังแสดงในรูปที่ 3.10 หลังจากนั้นดำเนินการ

เช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.1.1 โดยมีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ตั้งแต่ 0.0 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 MPa ตามลำดับ



รูปที่ 3.10 ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแบบหล่อการไฟต์และการใช้ท่อควอร์ชครอบชิ้นงาน ก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (a) ท่อควอร์ช (b) ชิ้นงานกรีน และ (c) แผ่นกรราไฟต์

3.3.4.4 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้เบ้าทรายปืนวัสดุตั้งตระกรันที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS

จากการศึกษาในหัวข้อที่ 3.3.4.2 และ 3.3.4.3 ที่ผ่านมา พบว่าเมื่อใช้วิธีการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกรราไฟต์ รวมถึงการใช้ท่อควอร์ชครอบชิ้นงาน พฤติกรรมการแยกเฟสระหว่างตะกรันออกไซด์กับสารประกอบเชิงโลหะเกิดขึ้นได้น่าพอใจในระดับหนึ่ง แต่ก็ยังมีตะกรันออกไซด์บางส่วนที่ยังค้างหรือยึดติดอยู่กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ และอีกประการหนึ่งก็คือ ท่อควอร์ชที่ทำมาใช้นั้นสามารถใช้ได้เพียงครั้งเดียว จึงต้องเสียค่าใช้จ่ายในส่วน of ท่อควอร์ชที่ค่อนข้างสูง ซึ่งต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ดังนั้นจึงได้เกิดแนวความคิดในการหาวัสดุที่สามารถใช้ทดแทนและมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับท่อควอร์ช

เป็นที่ทราบว่ ทรายที่มีอยู่ในแหล่งต่าง ๆ ตามธรรมชาตินั้นมีองค์ประกอบหลักที่สำคัญคือ SiO_2 ผู้เขียนจึงสนใจนำทรายดังกล่าวมาประยุกต์และประดิษฐ์เป็นเบ้าทรายเพื่อทดแทนใช้แทนท่อควอร์ช

ขั้นตอนการดำเนินการ

การเตรียมเบ้าทรายสำหรับตั้งตระกรันออกไซด์

ในขั้นตอนแรก ทรายธรรมชาติจากพื้นที่หาดแก้ว อำเภอสิงหนคร จังหวัดสงขลา จะถูกตรวจองค์ประกอบเชิงออกไซด์ด้วยเทคนิค XRF และได้แสดงรายละเอียดไว้ในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 องค์ประกอบเชิงออกไซด์ของทรายธรรมชาติที่ผ่านการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRF

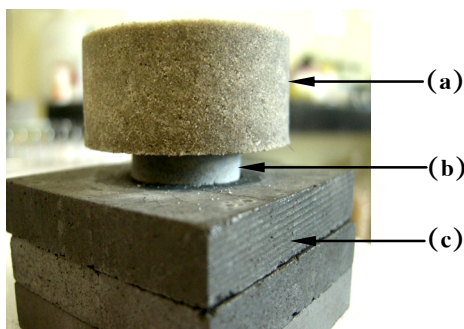
องค์ประกอบ	ปริมาณ (%wt)
SiO ₂	97.16
Na ₂ O	1.44
Fe ₂ O ₃	0.53
Al ₂ O ₃	0.21
Trace elements	Balance

ทรายธรรมชาติจะถูกนำไปคัดขนาดคัดขนาดด้วยตะแกรงร้อนและวัดขนาดอนุภาคให้มีขนาดอยู่ในช่วง 200 μm จากนั้นนำไปบดเพื่อไล่ความชื้นในตู้ด้วยอุณหภูมิ 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 3.11



รูปที่ 3.11 ลักษณะของเบ้าทรายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ขั้นตอนหลังจากเตรียมเบ้าทรายเรียบร้อยแล้ว คือ ก่อนทำปฏิกิริยา SHS ชิ้นงานกรีนจะถูกนำไปวางบนแผ่นกราฟไฟต์ที่เรียงซ้อนกันสามชั้นตามลำดับ และครอบชิ้นงานด้วยเบ้าทราย ดังแสดงในรูปที่ 3.12 หลังจากนั้นดำเนินการเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.1.1



รูปที่ 3.12 ลักษณะการวางชิ้นงานบนชั้นของแบบหล่อการไฟต์และการใช้เบ้าทรายครอบชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (a) เบ้าทราย (b) ชิ้นงานกรีน และ (c) แผ่นกราฟไฟต์ (ในรูปแสดงให้เห็นชิ้นงานกรีนก่อนที่จะถูกครอบจนมิดทั้งชิ้น)

3.3.5 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 (3.1) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 และ ระบบในสมการที่ (3.2) สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

ในส่วนของสารเพิ่มอุณหภูมิที่นำมาศึกษาในหัวข้อนี้ คือ CaO_2-Al ซึ่งมีการแปรค่าปริมาณของ CaO_2-Al ตั้งแต่ร้อยละ 1 จนถึงร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ได้จากการคำนวณปริมาณสารสัมพัทธ์ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.7 และดำเนินการเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.4.4 แต่มีการเปลี่ยนค่าความดันของแก๊ส Ar เป็น 0.3 MPa สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 และ 0.5 MPa สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

ตารางที่ 3.7 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

3.3.6 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณของ B_2O_3 ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B

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

ขั้นตอนการดำเนินการ

สำหรับกรณีนี้ ปริมาณของ B_2O_3 จะถูกแปรค่าตั้งแต่ร้อยละ 1 ถึง 3 โดยน้ำหนัก และเติมลงในระบบสารตั้งต้นในสมการที่ (3.2) โดยใช้เงื่อนไขการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยสัดส่วนของ B_2O_3 ที่ได้จากการคำนวณปริมาณสารสัมพันธ์ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.8 และอาศัยกระบวนการดำเนินการตามหัวข้อที่ 3.3.5

ตารางที่ 3.8 สัดส่วนของ B_2O_3 ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพล สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

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

3.4 การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนที่ได้จากกระบวนการSHS

3.4.1 การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะ WSi₂

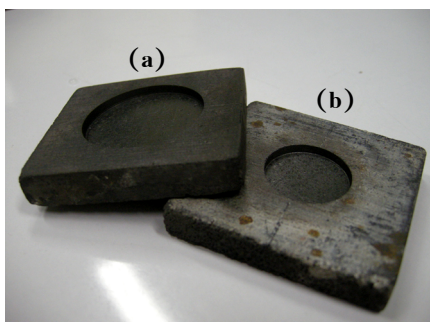
3.4.1.1 การศึกษาแนวทางการเตรียมวัสดุเป้า WSi₂ สำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิคสเปตเตอร์ริง

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

ขั้นตอนการดำเนินการ

ระบบสารตั้งต้นที่นำมาใช้ศึกษาในหัวข้อนี้ คือ ระบบในสมการที่(3.1) โดยเติมสารเพิ่มอุณหภูมิ CaO₂-Al ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ใช้ความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.3 MPa และใช้เป้าหมายเป็นวัสดุรีงออกไซด์ และดำเนินการเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.1.1

ในส่วนขนาดของวัสดุเป้าจะแปรตามขนาดของแบบหล่อกราไฟต์ชั้นที่ 3 (ดูรูปที่ 3.5(c) และ 3.6(b) ซึ่งมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ลักษณะของแบบหล่อกราไฟต์ชั้นที่ 3 ที่ใช้ในการศึกษาและทดลอง (a) เส้นผ่านศูนย์กลาง 38.1 mm และ (c) เส้นผ่านศูนย์กลาง 25.4 mm

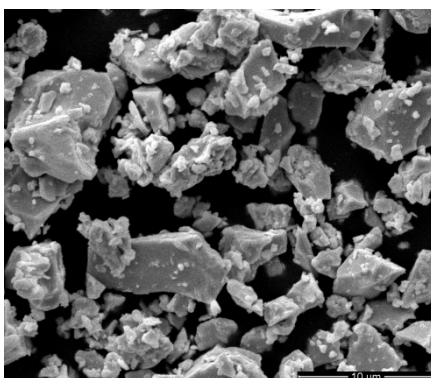
3.4.2 การประยุกต์ใช้สารประกอบเชิงโลหะ W_2B

3.4.2.1 การเคลือบผิวต้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B

สำหรับหัวข้อนี้ เป็นการศึกษาแนวทางของกระบวนการเคลือบผิวแข็งเพื่อต้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขที่ดีที่สุด ในเบื้องต้น โดยอาศัยเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน (Thermal spray coating)

ขั้นตอนการดำเนินการ

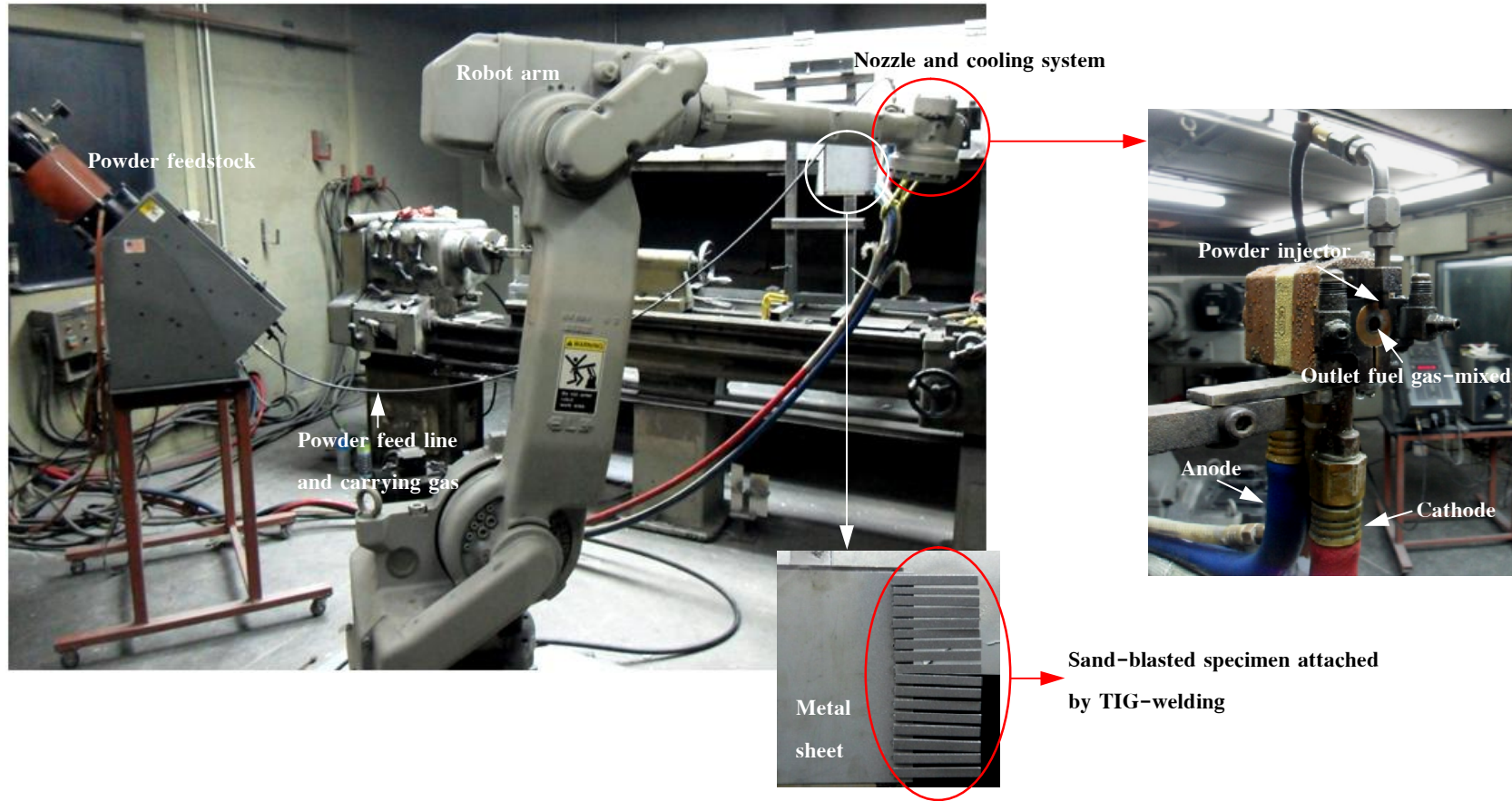
ผสมผงซิงค์สเตียเรต (Zinc Stearate: $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$) ปริมาณร้อยละ 4 โดยน้ำหนักกับ ผง W_2B ที่ผ่านการบดแบบพลังงานสูงด้วยเครื่องผสมแบบแห้งให้เข้ากันดีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ผงมีการไหล (Flow) ผ่านท่อนำส่งได้ดียิ่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ผ่านการบดแบบพลังงานสูง

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

ผงที่ถูกส่งมายังบริเวณหัวพ่นจะถูกหลอมให้อยู่ในลักษณะละอองของของเหลว โดยแก๊สเชื้อเพลิงที่เกิดจากการอาร์ค (Arc) ระหว่างหัวแคโทดและแอโนดด้วยกระแสไฟฟ้า 500 Amp และความต่างศักย์ 62 Volt ละอองของของเหลวจะถูกพ่นไปพอกให้ติดอยู่บนผิวของวัสดุฐานเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำที่มีระยะห่างจากหัวพ่นเท่ากับ 4 นิ้วในที่สุด สำหรับการติดตั้งชุดอุปกรณ์สำหรับพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.15



รูปที่.15 ลักษณะของชุดอุปกรณ์พ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนและการติดตั้งชิ้นงานตัวอย่าง

3.5 การวิเคราะห์และการทดสอบสมบัติผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสแตนท์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการSHS

3.5.1 การวิเคราะห์เชิงอุณหพลศาสตร์

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

พัฒนาการของการก่อรูปของสาร จะถูกคำนวณจากการลดลงของบรรยากาศซึ่งเป็นฟังก์ชันในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 0 ถึง 3000°C และในการคำนวณสมมติให้เป็นสถานะแก๊สอุดมคติ (Ideal gas) และการผสมของแก๊สอุดมคติ และเฟสควบแน่น (Condense phase) เป็นเฟสบริสุทธิ์ พลังงานรวมของกิบส์ของระบบสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 3.4

$$G = \sum_{\text{gas}} n_i (g_i^\circ + RT \ln P_i) + \sum_{\text{condensed}} n_i g_i^\circ + \sum_{\text{solution}} n_i (g_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i) \quad (3.4)$$

โดยที่

G คือ พลังงานกิบส์รวมของระบบ

g_i° คือ โมลาร์มาตรฐานของพลังงานกิบส์ของสาร i ที่ค่าความดันและอุณหภูมิ

n_i คือ จำนวนโมลของสาร i

x_i คือ สัดส่วนโมลของสาร i

γ_i คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสาร i

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

3.5.2 การหาปริมาณของสารประกอบโดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณ

การหาปริมาณของสารประกอบโดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณ (Semi-quantitative) อาศัยพื้นฐานการคำนวณจากค่าที่ได้จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของสารประกอบแต่ละชนิด โดยคำนวณได้จากสมการที่ (3.5)

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

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

3.5.3 การหาค่าความหนาแน่น

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

ขั้นตอนการดำเนินการ

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

ชิ้นงานหลังจากแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะถูกนำไปชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำ (S) ต่อด้วยการชั่งน้ำหนักอิมเมอร์ชันในน้ำ (M) โดยใช้ผ้าชุบน้ำบิดให้หมาดแล้วเช็ดน้ำส่วนเกินที่ผิวออก แล้วจึงชั่งน้ำหนัก สุดท้ายนำผลที่ได้ไปคำนวณหาค่าความหนาแน่น จากสมการที่ (3.6)

$$\text{ความหนาแน่นของตัวอย่าง (Bulk density)} = D/V \quad (3.6)$$

โดยที่

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

3.5.4 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)

เวลาทดสอบ = 10 วินาที

กำลังขยายในการวัดรอยกด = 100 เท่า

จำนวนจุดกด = 5 จุด

หัวกดเป็นเพชรรูปทรงสี่เหลี่ยมปิรามิดมีมุมปลายแหลม 136°

การคำนวณหาค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ (HV) อาศัยการคำนวณจากสมการ

(3.7)

$$\text{ความแข็งวิกเกอร์} = \frac{0.1891F}{d^2} \text{ MPa} \quad (3.7)$$

โดยที่

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

F = แรงที่ใช้กด หน่วยเป็น N

บทที่ 4

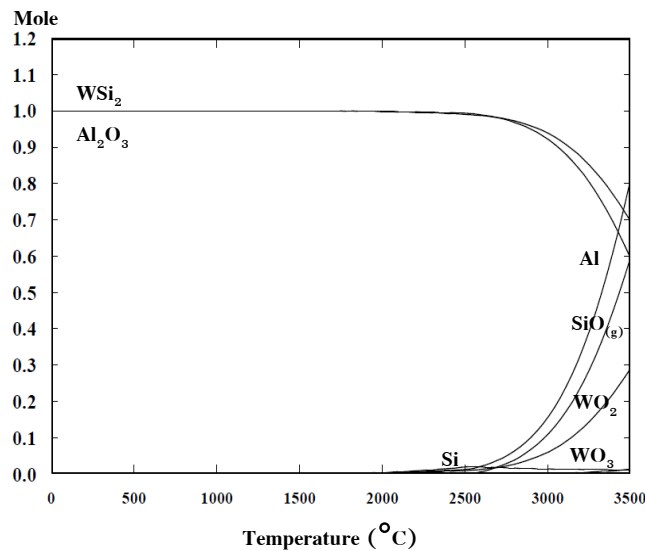
ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล (Results and discussions)

4.1 ผลการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์

4.1.1 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 4.1 โดยจากรูปพบว่าสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 เริ่มมีการก่อรูปที่อุณหภูมิประมาณ $2000^{\circ}C$ โดยสังเกตได้จากการลดลงของสารตั้งต้น

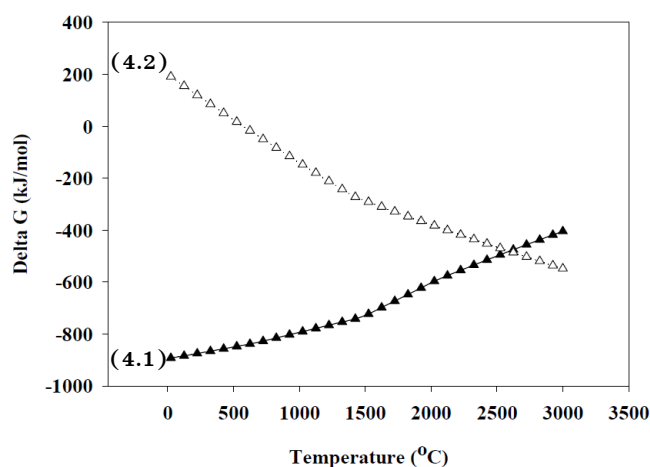


รูปที่ 4.1 สมดุลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการก้าวหน้าด้วยตัวเอง อะตอมของสารตั้งต้น WO_3 , Si และสารเชื้อเพลิงอะลูมิเนียมเทอร์มิท Al จะมีอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างกันเพื่อก่อรูปเป็นสารประกอบผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้ โดยปฏิกิริยาระหว่างกลาง (Intermediate reaction) ที่เกิดขึ้นจากสมการเคมีที่ (3.1) สามารถแสดงได้ดังสมการของปฏิกิริยาที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ



หลังจากการจุดระเบิด ณ อุณหภูมิหลอมเหลวของ Al ($660^\circ C$) ปฏิกิริยาที่ (4.1) จะเกิดขึ้นและหลังจากนั้นจะตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาที่ (4.2) เพื่อก่อรูปเป็นเฟสของ Al_2O_3 กับ WSi_2 ในสถานะของแข็ง และ SiO ในสถานะของแก๊ส โดยได้แสดงผลการคำนวณทางทฤษฎีของพลังงานกิบส์ (ΔG) ของปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสำหรับสมการที่ (4.1) และ (4.2) ตามลำดับ ไว้ในรูปที่ 4.2

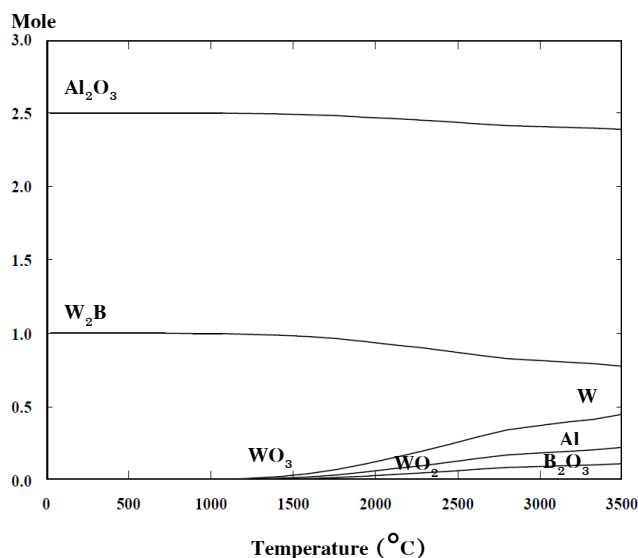


รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกิบส์กับอุณหภูมิในสถานะของแก๊ส Ar สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะในระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

4.1.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

จากผลการศึกษาในเชิงอุณหพลศาสตร์พบว่าระบบสารตั้งต้นดังกล่าวมีค่า T_{ad} เท่ากับ $3081.1^\circ C$ และมีค่า ΔH_{f298}° เท่ากับ $-1033.76 kJ/mol$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และยังบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าได้ด้วยตัวเอง

สำหรับสมมูลขององค์ประกอบสำหรับระบบสารตั้งต้น $WO + B_2O_3 + Al$ ภายใต้หลักการพลังงานกิบส์ต่ำสุดที่อาจเกิดขึ้น ในขณะที่ทำปฏิกิริยา SHS ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 โดยจากรูปพบว่าสารประกอบเชิงโลหะ W_2B เริ่มมีการก่อรูปที่อุณหภูมิประมาณ $1000^\circ C$ โดยสังเกตได้จากการลดลงของสารตั้งต้น



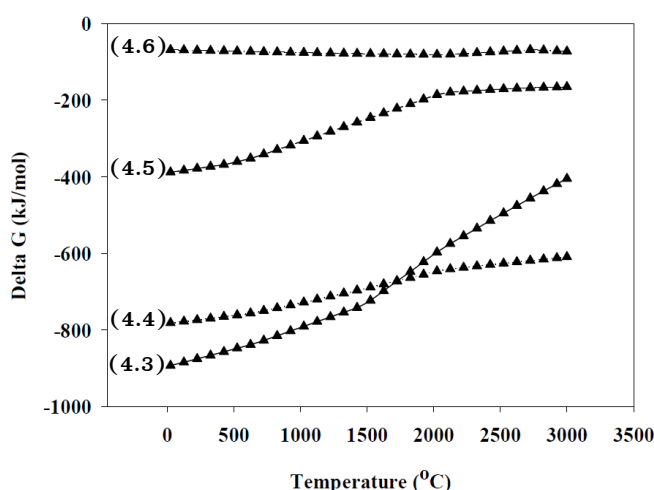
รูปที่ 4.3 สมมูลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา SHS อะตอมของสารตั้งต้น WO_3 , B_2O_3 และสารเชื้อเพลิงอะลูมิเนียมเทอร์มิก Al จากสมการเคมีที่ (3.2) อาจมีอันตรกิริยาระหว่างกันเพื่อก่อรูปเป็นสารประกอบผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้ ตามปฏิกิริยาเคมีระหว่างกลางที่ (4.3) (4.4) (4.5) และ (4.6) ตามลำดับ



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

ปฏิกิริยาเริ่มต้น ณ อุณหภูมิหลอมเหลวของ Al ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์จาก WO_3 และก่อรูปเป็นเฟสระหว่างกลาง WO_2 ในสมการที่ (4.3) หลังจากนั้น เฟสระหว่างกลางดังกล่าวจะเข้าทำปฏิกิริยาต่อกับ Al หลอมเหลวที่ยังเหลืออยู่ในปฏิกิริยา ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ B_2O_3 ไปพร้อมๆกัน จนได้ธาตุ W กับ B อิสระ และ Al_2O_3 ตามสมการที่ (4.4) และ (4.5) ในขั้นตอนสุดท้าย ความร้อนที่ถูกคายออกจากปฏิกิริยาก่อนหน้าจะช่วยให้เฟสสองระบบของ W-B (W-B binary) สำหรับการก่อรูปเป็นสารผลิตภัณฑ์ W_2B เกิดขึ้น ตามปฏิกิริยาที่ (4.6) โดยได้แสดงผลการคำนวณทางทฤษฎีของพลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสำหรับสมการที่ (4.3) (4.4) (4.5) และ (4.6) ตามลำดับ ไว้ในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกิบส์กับอุณหภูมิในสภาวะของแก๊ส Ar สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะในระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

4.2 ผลการศึกษาการสังเคราะห์เบื้องต้นสำหรับสารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งตน

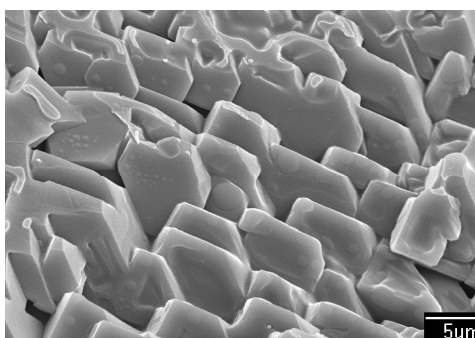
4.2.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$

ภายหลังจากการสังเคราะห์พบว่า ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ไม่สามารถคงรูปร่างให้เหมือนในลักษณะก่อนการสังเคราะห์ได้ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงที่รุนแรงด้วย T_{ad} เท่ากับ $3399.2^{\circ}C$ โดยมีลักษณะหลอมเหลว และมีการปะทุกระจายตัวกระจายเป็นเม็ดเล็กๆ ไม่สามารถแบ่งแยกเฟสได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.5

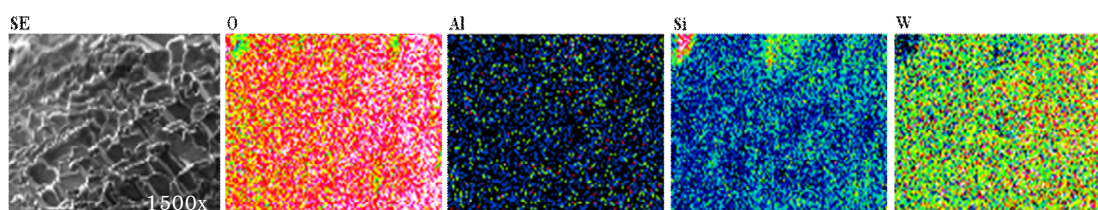


รูปที่ 4.5 ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$

ลักษณะของโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีการเรียงตัวของผลึกที่มีรูปทรงแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ที่ค่อนข้างเป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีธาตุทั้งสแตน (W) ซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) และออกซิเจน (O) กระจายเป็นลักษณะเชิงผสมที่แบ่งแยกค่อนข้างยาก ดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$



รูปที่ 4.7 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$

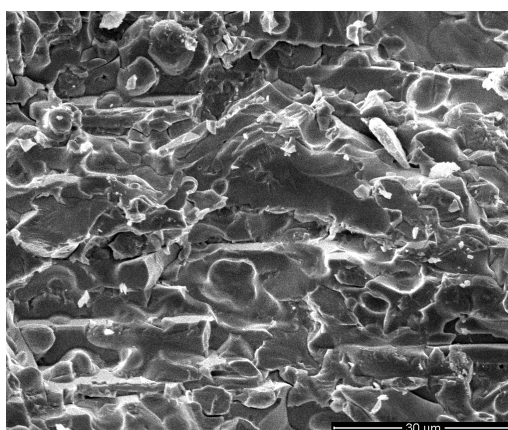
4.2.2 ระบบ $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$

ภายหลังจากการสังเคราะห์พบว่า ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ไม่สามารถคงรูปร่างให้เหมือนในลักษณะก่อนการสังเคราะห์ได้เช่นเดียวกับระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงด้วย T_{ad} เท่ากับ 3081.1°C โดยมีลักษณะหลอมเหลว แต่เนื่องจากการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วของปฏิกิริยา ทำให้เฟสต่างๆ ไม่สามารถแบ่งแยกได้อย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8



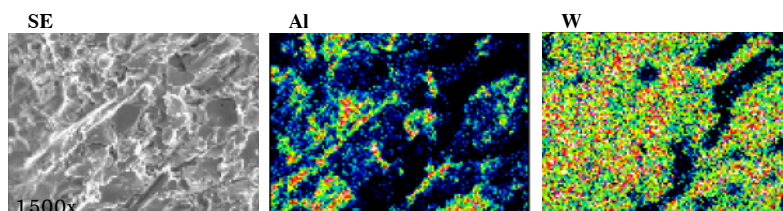
รูปที่ 4.8 ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$

ลักษณะของโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีลักษณะเป็นเนื้อพื้นของโลหะผสมอย่างต่อเนื่อง (Continuous alloys matrix) ดังแสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$

เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีธาตุทั้งสแตน (W) และอะลูมิเนียม (Al) ก่อรูปและกระจายเป็นลักษณะเชิงผสมที่แบ่งแยกค่อนข้างยาก ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$

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

4.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของระบบสารตั้งต้นที่ต่างกันสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะ WSi_2

4.3.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$

สำหรับผลของการศึกษาในระบบนี้ สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกันกับหัวข้อที่

4.2.1

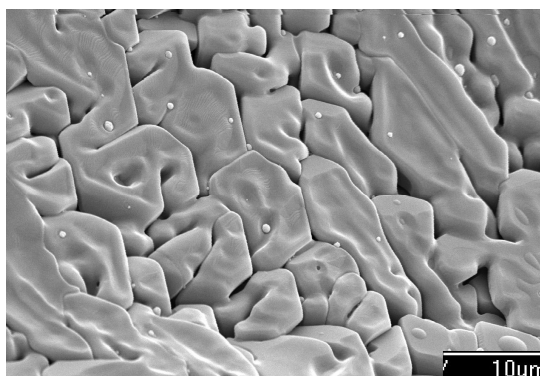
4.3.2 ระบบ WO_3+SiO_2+Al

ภายหลังจากการสังเคราะห์พบว่า ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ไม่สามารถคงรูปร่างให้เหมือนในลักษณะก่อนการสังเคราะห์ได้ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงด้วย T_{ad} เท่ากับ $2636.7^{\circ}C$ และด้วยค่า T_{ad} ที่น้อยกว่าจึงพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากระบบสารตั้งต้นนี้มีอัตราการเย็นตัวที่เร็วกว่าระบบ $WO_3+Si+Al$ มาก สารผลิตภัณฑ์จึงไม่สามารถแบ่งแยกเฟสได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.11

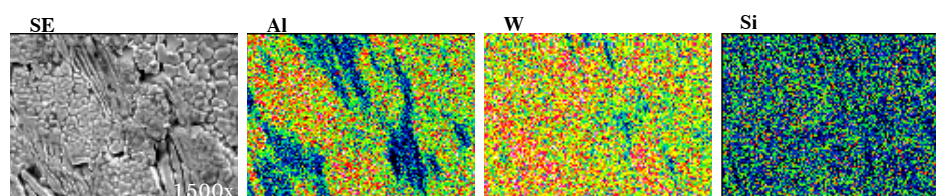


รูปที่ 4.11 ลักษณะทางกายภาพชิ้นงานของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO_3+SiO_2+Al

ลักษณะของโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีการเรียงตัวของผลึกที่มีรูปร่างไม่แน่นอน (Irregular) ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีธาตุ ทังสเตน (W) ซิลิกอน (Si) และอะลูมิเนียม (Al) กระจายเป็นลักษณะเชิงผสมที่แบ่งแยกค่อนข้างยาก ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.12 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO_3+SiO_2+Al



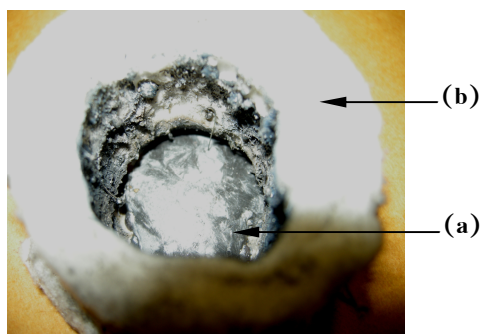
รูปที่ 4.13 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น WO_3+SiO_2+Al

4.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการลดการสูญเสียความร้อนระหว่างการเกิดปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ

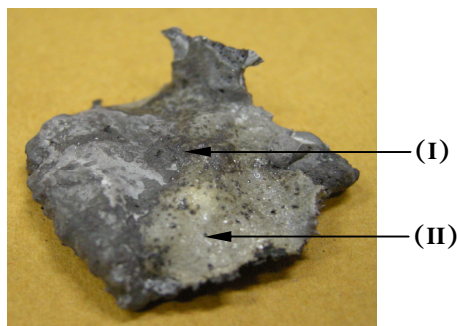
จากผลการวิจัยในหัวข้อศึกษาที่ผ่านมา พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีองค์ประกอบไม่เป็นไปตามที่ต้องการ คือยังไม่มีการแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์ เมื่อนำปัญหาดังกล่าวไปวิเคราะห์และทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจึงพบแนวคิดเกี่ยวกับการถ่ายเทความร้อนหรือการสูญเสียความร้อนของปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้สารประกอบเชิงโลหะแยกออกจากออกไซด์ได้น้อยและชิ้นงานไม่สามารถคงรูปร่างเดิมเอาไว้ได้ จึงได้แก้ปัญหาที่เกิดขึ้นโดยการใช้วัสดุทนความร้อนหุ้มชิ้นงานก่อนทำปฏิกิริยา

4.4.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$

ภายหลังจากทดลองทำปฏิกิริยา SHS โดยใช้เส้นใย Al_2O_3 หุ้ม พบว่าชิ้นงานยุบตัวลงสู่ด้านล่าง การปะทุลดลง แต่ชิ้นงานยังไม่สามารถรักษารูปร่างเอาไว้ได้อย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 แต่สังเกตเห็นได้ว่าเริ่มมีพฤติกรรมแยกเฟสออกจากกันเป็นสองส่วน คือ เฟส I และ เฟส II เนื่องจากชิ้นงานสารตั้งต้นถูกหลอมเหลวเป็นเวลานานขึ้น โดยอาศัยความร้อนที่ถูกกักเอาไว้จากการหุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3 จนส่งผลให้มีเวลาสำหรับการแยกเฟสออกจากกันดังแสดงในรูปที่ 4.15

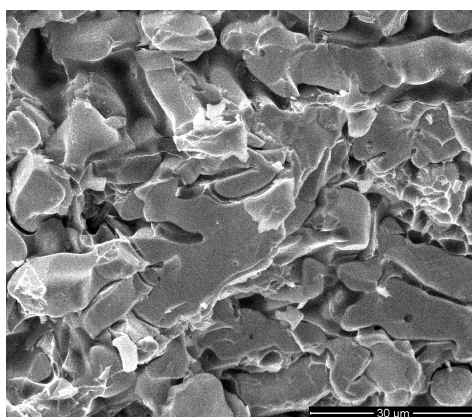


รูปที่ 4.14 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ที่ยุบตัวลงสู่ด้านล่างหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3 (a) ชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ และ (b) เส้นใย Al_2O_3

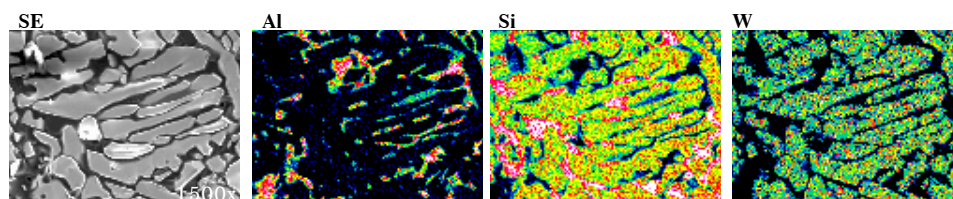


รูปที่ 4.15 ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

หลังการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเฟส I มีลักษณะพรุนตัวเนื่องจากการปลดปล่อยแก๊สออกจากแนวปฏิกิริยา ดังแสดงรูปที่ 4.16 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าการกระจายตัวของธาตุยังคงมีลักษณะเป็นวัสดุผสมระหว่าง W Si และ Al ดังแสดงในรูปที่ 4.17

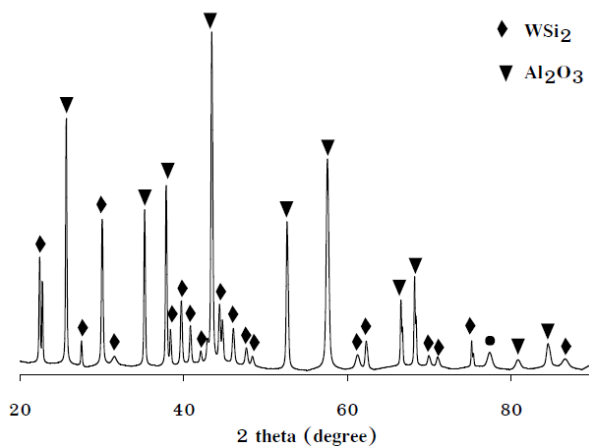


รูปที่ 4.16 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3



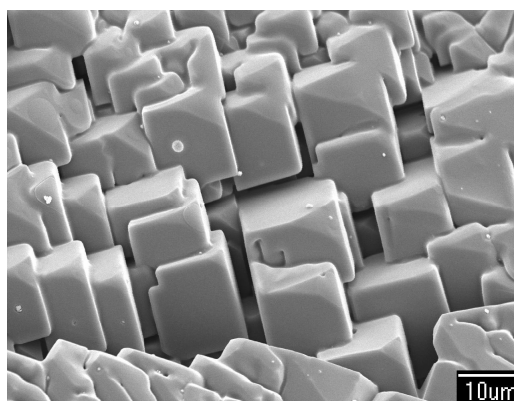
รูปที่ 4.17 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

จากการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารผลิตภัณฑ์ในเฟส I มีองค์ประกอบเป็นวัสดุผสมคือ WSi_2 และ Al_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 4.18

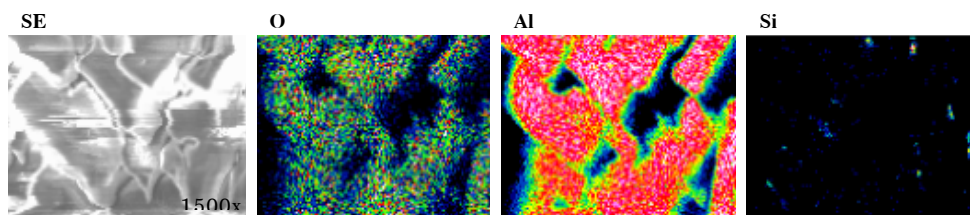


รูปที่ 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

ในขณะที่เฟส II มีโครงสร้างจุลภาคในลักษณะของการเรียงตัวของผลึกรูปทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (Cubic) ดังแสดงในรูปที่ 4.19 และเมื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีกระจายตัวของธาตุหลัก ๆ สองชนิดคือ Al กับ O และยังมีธาตุ Si แทรกอยู่ระหว่างกลาง ดังแสดงในรูปที่ 4.20

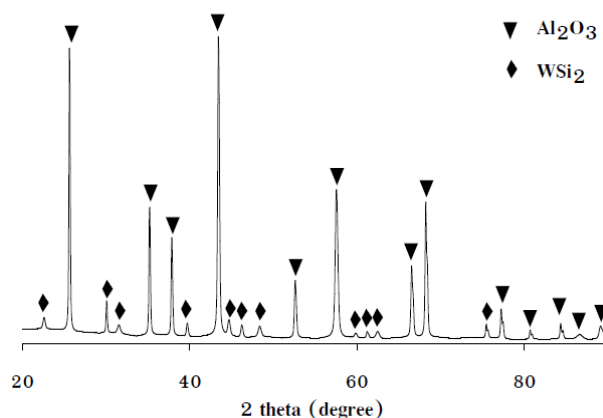


รูปที่ 4.19 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3



รูปที่ 4.20 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

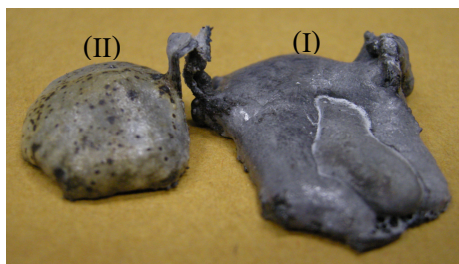
เมื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารผลิตภัณฑ์ในเฟส II มีองค์ประกอบหลักเป็น Al_2O_3 และมีเฟสของ WSi_2 ที่ตกค้างอยู่ในเนื้อของ Al_2O_3 เนื่องจากการเย็นตัวอย่างรวดเร็วดังแสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

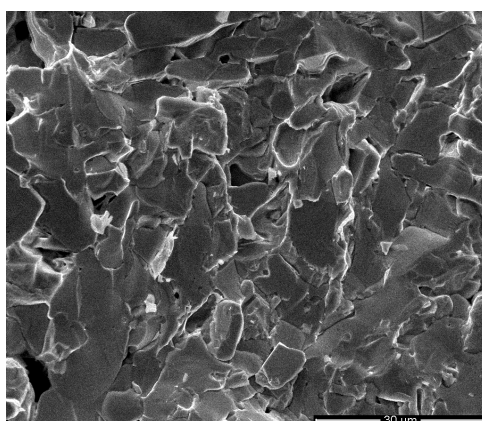
4.4.2 ระบบ $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$

ภายหลังจากทดลองทำปฏิกิริยา SHS โดยใช้เส้นใย Al_2O_3 หุ้ม พบว่าการปะทุลดลง สารผลิตภัณฑ์มีการแบ่งแยกออกเป็นสองเฟส คือ เฟส I (แต่ส่วนก็ยังคงถูกพอกล้อมด้วยออกไซด์ซึ่งทำให้เนื้อสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จริง ๆ ยังมีปริมาณน้อย) และ เฟส II แต่ชิ้นงานยังรักษารูปร่างเอาไว้ไม่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.22

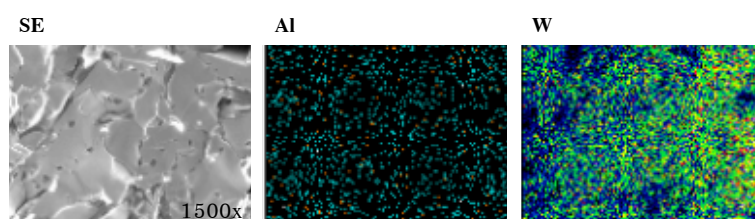


รูปที่ 4.22 ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

หลังการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเฟส I มีลักษณะเป็นเนื้อฟุ้งของโลหะผสมอย่างต่อเนื่องและมีรูพรุน ดังแสดงรูปที่ 4.23 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีการกระจายตัวของธาตุหลัก ๆ คือ W และ Al ดังแสดงในรูปที่ 4.24



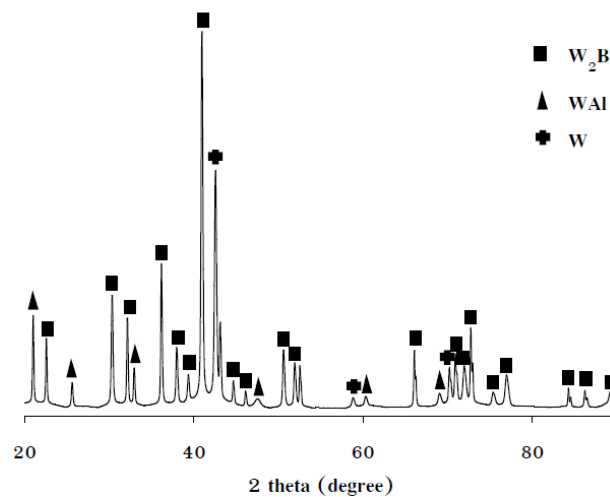
รูปที่ 4.23 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3



รูปที่ 4.24 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

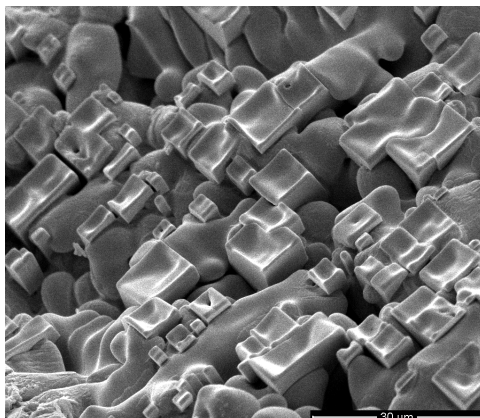
เนื่องจากขีดความสามารถของเทคนิค EDX และเนื่องจาก B เป็นธาตุที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมาก เทคนิคดังกล่าวจึงตรวจไม่พบธาตุ B แต่อาศัยการสันนิษฐานจากพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ในเบื้องต้นได้ว่าบริเวณที่มี W กระจายตัวอยู่เป็นส่วนใหญ่ น่าจะเป็นบริเวณเดียวกันกับ B และส่วนที่เหลือน่าจะเป็นบริเวณของ W กับ Al เพราะพลังงานกิบส์สำหรับการก่อเกิดระหว่าง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

จากการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารผลิตภัณฑ์ในเฟส I มีองค์ประกอบเป็นวัสดุผสมระหว่าง W_2B W อิสระ และ WAl ซึ่งเกิดจากการถูกกักเอาไว้ในขณะที่เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 4.25



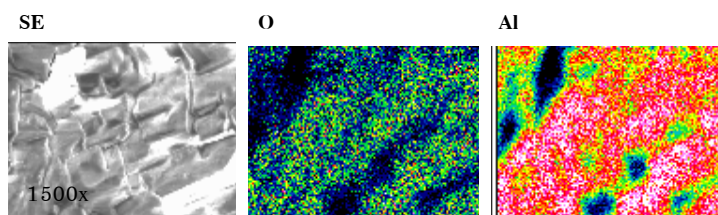
รูปที่ 4.25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส I) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM แสดงให้เห็นว่าเฟส II มีโครงสร้างจุลภาคในลักษณะเช่นเดียวกับเฟส II ของระบบสาร $WO_3+Si+Al$ คือผลึกมีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ฝังอยู่ในเนื้อพื้น ดังแสดงในรูปที่ 4.26



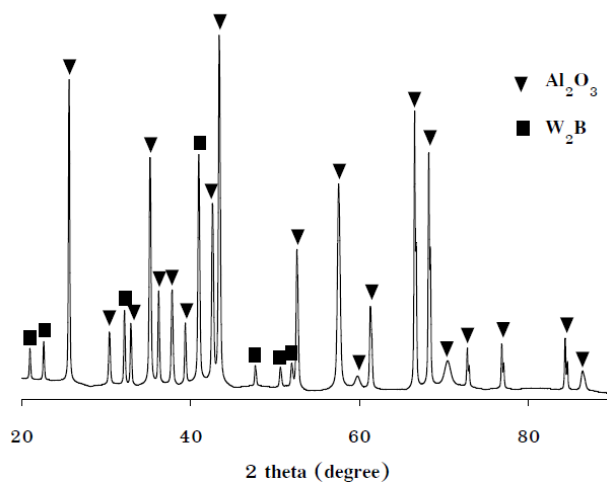
รูปที่ 4.26 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีการกระจายตัวของธาตุหลักๆ คือ W และ O ดังแสดงในรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.27 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารผลิตภัณฑ์ในเฟส II มีองค์ประกอบหลักคือ Al_2O_3 และยังพบเฟสของ W_2B ตกค้างรวมอยู่ในเนื้อของ Al_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ (เฟส II) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หุ้มด้วยเส้นใย Al_2O_3

หมายเหตุ: ในกรณีที่ข้อมูลทีวิเคราะห์ได้จากเทคนิค EDX ตรวจไม่พบธาตุ W และ B แต่เมื่อนำวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD และมีการตรวจสอบสารประกอบ W_2B นั้น น่าจะมีสาเหตุมาจากการที่เทคนิค EDX เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ในเชิงพื้นผิวและวิเคราะห์เป็นบางพื้นที่จึงอาจตรวจไม่พบธาตุดังกล่าว แต่สำหรับเทคนิค XRD เป็นการวิเคราะห์ชิ้นงานทั้งชิ้นจึงมีความสามารถตรวจวัดได้อย่างละเอียดกว่า

4.5 ผลการศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการตรึงตะกัร้นออกไซด์สำหรับการแยกเฟสออกจากผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ

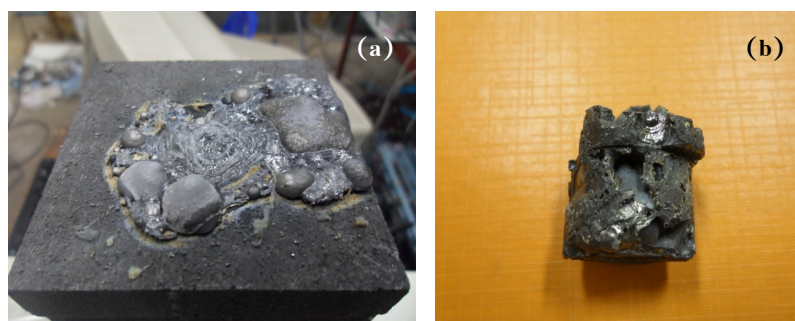
จากผลการวิจัยในหัวข้อที่ 4.4 ที่ผ่านมา พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีการแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์ยังมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอ ซึ่งสังเกตได้จากองค์ประกอบที่ปนอยู่ทั้งในสารประกอบเชิงโลหะที่ยังมีออกไซด์และเฟสอื่น ๆ ปนอยู่ ส่วนองค์ประกอบในตะกัร้นออกไซด์ก็ยังมีสารประกอบเชิงโลหะบางส่วนปนอยู่เช่นกัน ดังนั้นหลังจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องจึงเกิดแนวคิดสำหรับการออกแบบเทคนิคสำหรับตรึงตะกัร้นออกไซด์เพื่อแยกออกจากสารประกอบเชิงโลหะที่ต้องการ โดยแบ่งออกเป็น 4 เทคนิค ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อต่อไป

4.5.1 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกั่วออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

สำหรับกลไกของปฏิกิริยาเป็นการทำปฏิกิริยา SHS พร้อมไปกับหลอมเหลว (Melt) การไหลตัวของของเหลว (Fluid) การแยกเฟส (Phase separation) และการแข็งตัว (Solidification) โดยอาศัยความแตกต่างของความหนาแน่น (Density) และแรงลอยตัว (Buoyancy force) ซึ่งทำให้ออกไซด์ที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าลอยขึ้นสู่ด้านบน ส่วนสารประกอบเชิงโลหะที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะตกลงด้านล่าง ซึ่งแบบจำลองปรากฏการณ์และกลไกของปฏิกิริยาแสดงไว้ดังรูปที่ 4.30(a)

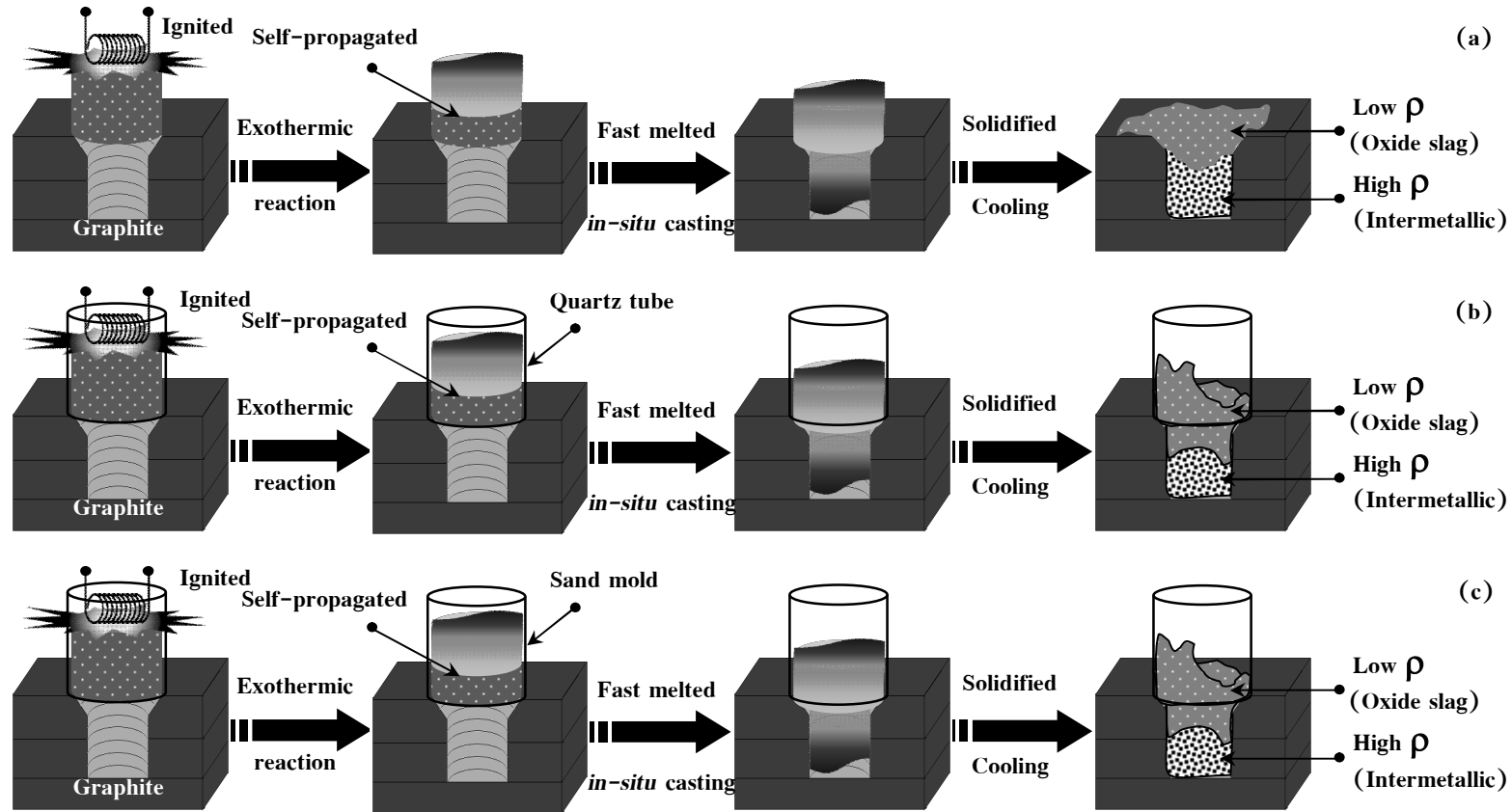
4.5.1.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$

หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS พบว่ามีการแยกเฟสออกเป็นสองส่วน โดยตะกั่วออกไซด์ลอยขึ้นสู่ด้านบนดังแสดงในรูปที่ 4.29(a) ส่วนที่เป็นสารประกอบเชิงโลหะตกลงสู่บริเวณด้านล่างและสามารถคงรูปร่างได้ตามแบบหล่อแต่ไม่เต็มแบบหล่อ และยังมีออกไซด์บางส่วนเกาะติดอยู่ตามส่วนต่างๆ ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะ ดังแสดงในรูปที่ 4.29(b)

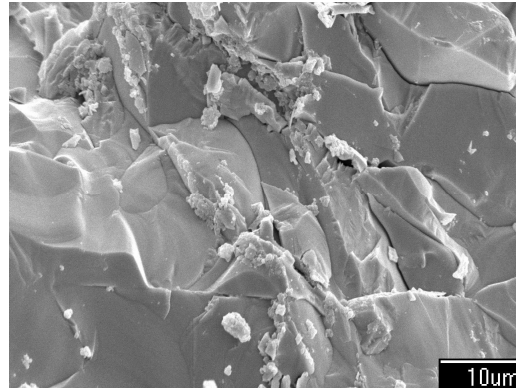


รูปที่ 4.29 ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ (a) ตะกั่วออกไซด์ และ (b) สารประกอบเชิงโลหะ

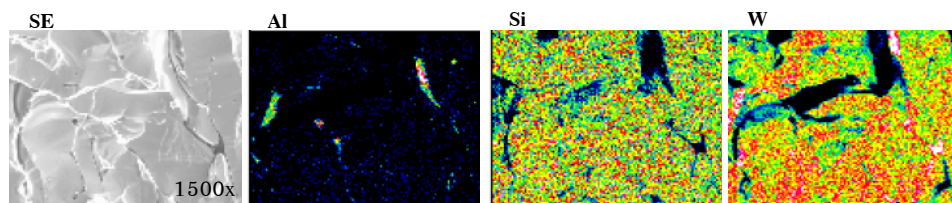
โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ของสารประกอบเชิงโลหะส่วนที่ตกลงด้านล่างมีลักษณะเป็นเนื้อพื้นของโลหะผสมอย่างต่อเนื่องแต่ยังคงมีรูพรุนแทรกอยู่อันเนื่องมาจากฟองแก๊สขนาดเล็กซึ่งถูกกักเอาไว้ในขณะที่เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วดังแสดงในรูปที่ 4.31 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบการกระจายตัวของธาตุหลัก ๆ คือ W กับ Si ส่วน Al ยังคงติดค้างอยู่ในเนื้อเล็กน้อยดังแสดงในรูปที่ 4.32



รูปที่ 4.30 แบบจำลองลักษณะปรากฏการณ์และกลไกการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นที่นำไปสู่สารผลิตภัณฑ์ตั้งแต่เริ่มต้น ใขณะทำปฏิกิริยา และสิ้นสุดปฏิกิริยา SHS ด้วยเทคนิคการตั้งตระกรันออกไซด์แบบต่างๆ (a) หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ (b) การใช้ท่อควอร์ซและหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ และ (c) การใช้เบ้าทรายและหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

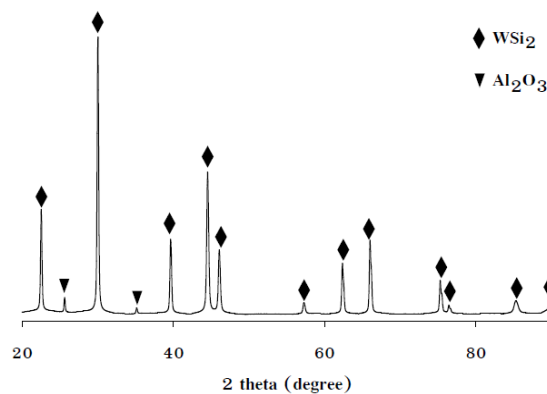


รูปที่ 4.31 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์



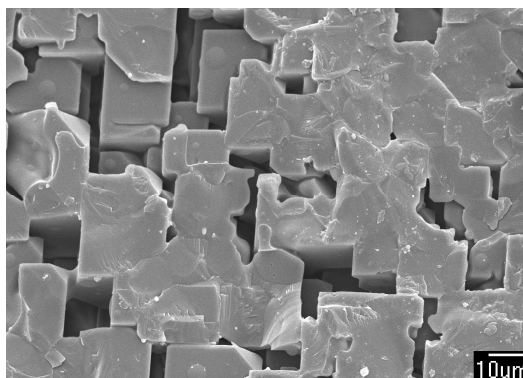
รูปที่ 4.32 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารประกอบเชิงโลหะมีองค์ประกอบหลักคือ WSi_2 และยังคงมีเฟสของ Al_2O_3 ซึ่งถูกกักเอาไว้ในระหว่างการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว เป็นองค์ประกอบอยู่อีกเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.33

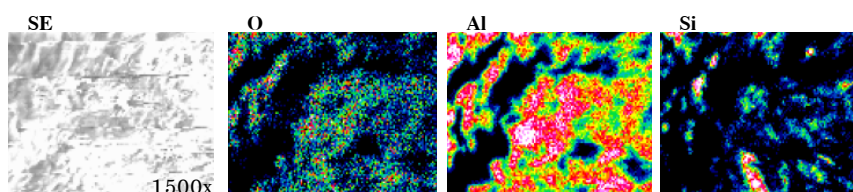


รูปที่ 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

สำหรับตะกรันออกไซด์ที่ลอยขึ้นสู่ด้านบน มีโครงสร้างจุลภาคในลักษณะของการเรียงตัวของผลึกทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (Cubic) ดังแสดงในรูปที่ 4.34 และเมื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีกระจายตัวของธาตุหลัก ๆ สองชนิดคือ Al กับ O และยังมีธาตุ Si แทรกอยู่ระหว่างกลาง ซึ่งก็คือองค์ประกอบของ WSi_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.35

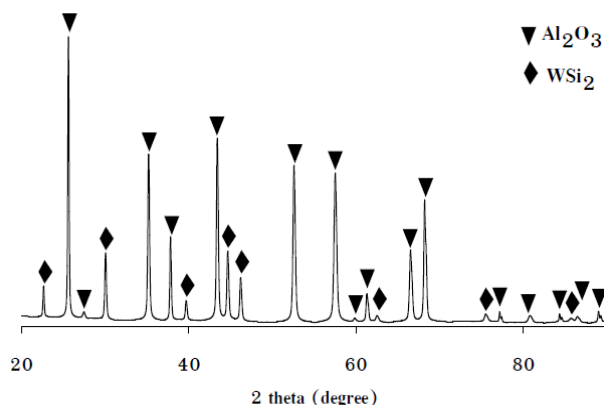


รูปที่ 4.34 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะกรันออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์



รูปที่ 4.35 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของตะกรันออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

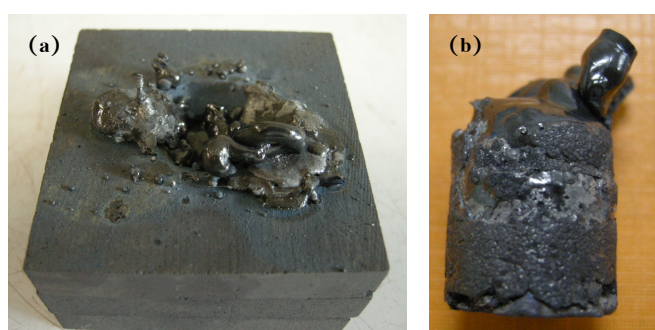
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าตะกรันออกไซด์มีองค์ประกอบหลักคือ Al_2O_3 และยังคงมีเฟสของ WSi_2 เป็นองค์ประกอบอยู่อีกเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.36



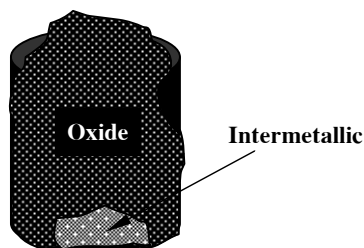
รูปที่ 4.36 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกรันที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

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

หลังจากการสังเคราะห์ ด้วยปฏิกิริยา SHS ในเบื้องต้นพบว่ามีสารแยกเฟส ออกเป็นสองส่วน โดยตะกรันออกไซด์ลอยขึ้นสู่ด้านบน ในขณะที่สารประกอบเชิงโลหะตกลงสู่ด้านล่างดังแสดงในรูปที่ 4.37(a) และ 4.37(b) แต่เมื่อตรวจสอบอย่างละเอียดบริเวณส่วนที่ คาดว่าจะเป็นเนื้อสารประกอบเชิงโลหะพบว่าจริงๆ แล้วเนื้อของสารประกอบเชิงโลหะที่ต่อนั้น จะถูกโอบล้อมด้วยออกไซด์อย่างหนาแน่น และส่วนที่เป็นเนื้อของสารประกอบเชิงโลหะมี เหลืออยู่น้อยมากเนื่องจากการปะทุและพุ่งขึ้นด้านบนของของเหลวในขณะเกิดปฏิกิริยาซึ่งได้ แสดงลักษณะจำลองไว้ในรูปที่ 4.38

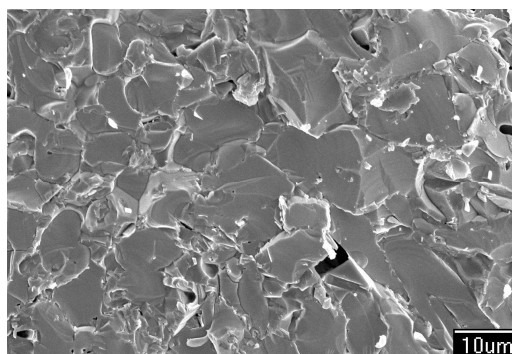


รูปที่ 4.37 ลักษณะของการแยกเฟสของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จาก ระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์ (a) ตะกรันออกไซด์ และ (b) สารประกอบเชิงโลหะ

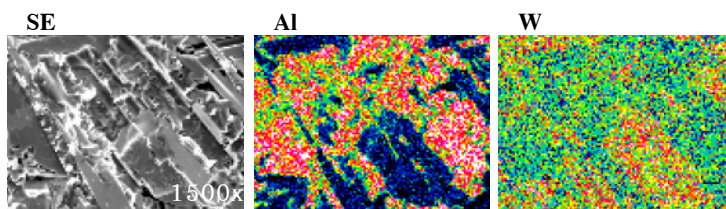


รูปที่ 4.38 แบบจำลองแสดงตำแหน่งของสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์สำหรับส่วนที่ตกลงสู่ด้านล่างภายในแบบหล่อกราไฟต์ หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$

โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ของสารประกอบเชิงโลหะส่วนที่ตกลงด้านล่างมีลักษณะเป็นเนื้อพื้นของโลหะผสมอย่างต่อเนื่อง และยังคงมีรูพรุนแทรก ดังแสดงในรูปที่ 4.39 และเมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบการกระจายตัวของธาตุหลักๆ คือ W B และ Al ดังแสดงในรูปที่ 4.40

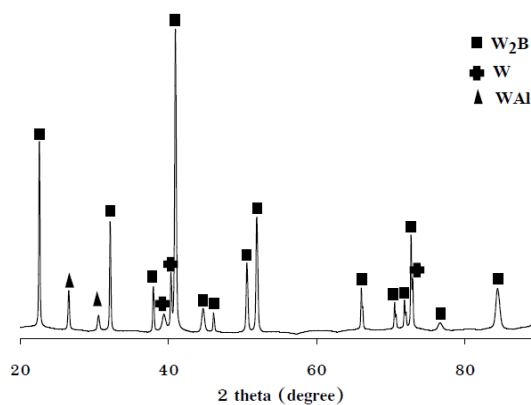


รูปที่ 4.39 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์



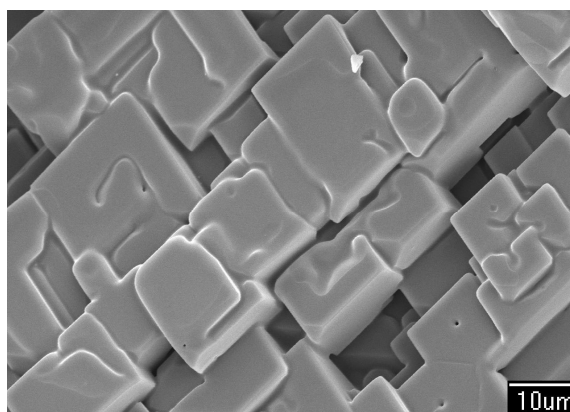
รูปที่ 4.40 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของธาตุของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากข้อมูลที่ได้จากเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.41 พบว่านอกจาก W_2B ที่เป็นองค์ประกอบหลักแล้ว ก็ยังมีองค์ประกอบอื่นๆ ปะปนอยู่ คือ WAI กับ W อีสระ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิค EDX ที่ยังคงมีธาตุ Al เหลืออยู่ในเนื้อสาร

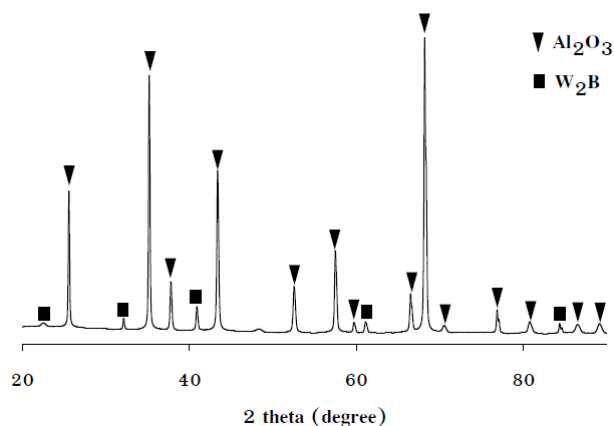


รูปที่ 4.41 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

สำหรับตะกรันออกไซด์ที่ลอยขึ้นสู่ด้านบน มีโครงสร้างจุลภาคในลักษณะของการเรียงตัวของผลึกรูปทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ดังแสดงในรูปที่ 4.42 และเมื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าโดยส่วนใหญ่เป็นเฟสของ Al_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 4.43



รูปที่ 4.42 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะกรันออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

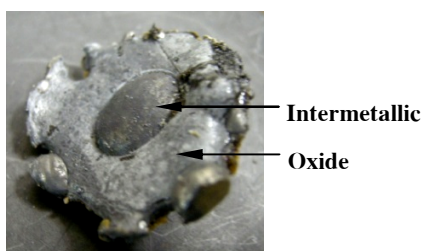


รูปที่ 4.43 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะแกรงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่หลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

4.5.2 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะแกรงออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตะแกรง ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

4.5.2.1 ระบบ $WO_3+Si+Al$

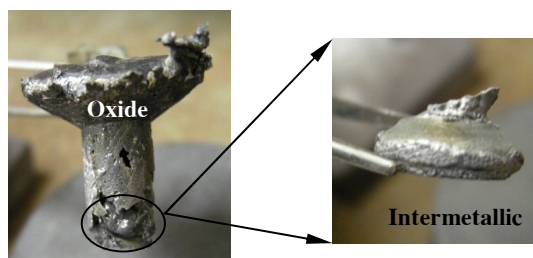
หลังทำปฏิกิริยา SHS ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นวัสดุผสมระหว่างออกไซด์กับสารประกอบเชิงโลหะ โดยที่สารประกอบเชิงโลหะไม่มีการไหลตัวลงสู่แบบหล่อด้านล่าง ดังแสดงในรูปที่ 4.44 เนื่องจากในระหว่างที่เกิดการหลอมเหลว ของเหลวจะไปตั้งเอาอนุภาคของ SiO_2 ที่มีน้ำหนักเบาซึ่งอัดอยู่ด้านข้างลงไปรวมตัวกับของเหลว และผง SiO_2 ดังกล่าวจะไปดูดความร้อนออกจากของเหลว ทำให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วก่อนการแยกเฟสกันอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.44 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตะแกรงออกไซด์และหลอมลงในแบบหล่อกราไฟต์

4.5.2.2 ระบบ $WO_3+B_2O_3+Al$

หลังทำปฏิกิริยา SHS ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นวัสดุผสมระหว่างออกไซด์และสารประกอบเชิงโลหะ โดยที่สารประกอบเชิงโลหะมีการไหลตัวลงสู่แบบหล่อด้านล่างได้ไม่มาก ดังแสดงในรูปที่ 4.45 เนื่องจากสาเหตุเช่นเดียวกับระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$



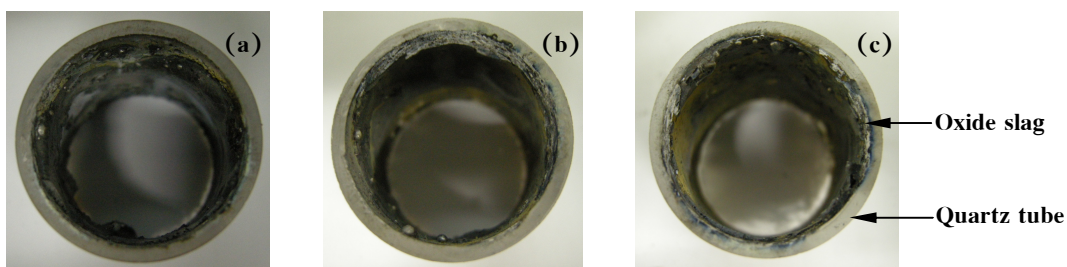
รูปที่ 4.45 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ผง SiO_2 เป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

4.5.3 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้ท่อควอร์ซเป็นวัสดุตั้งตระกรัน ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

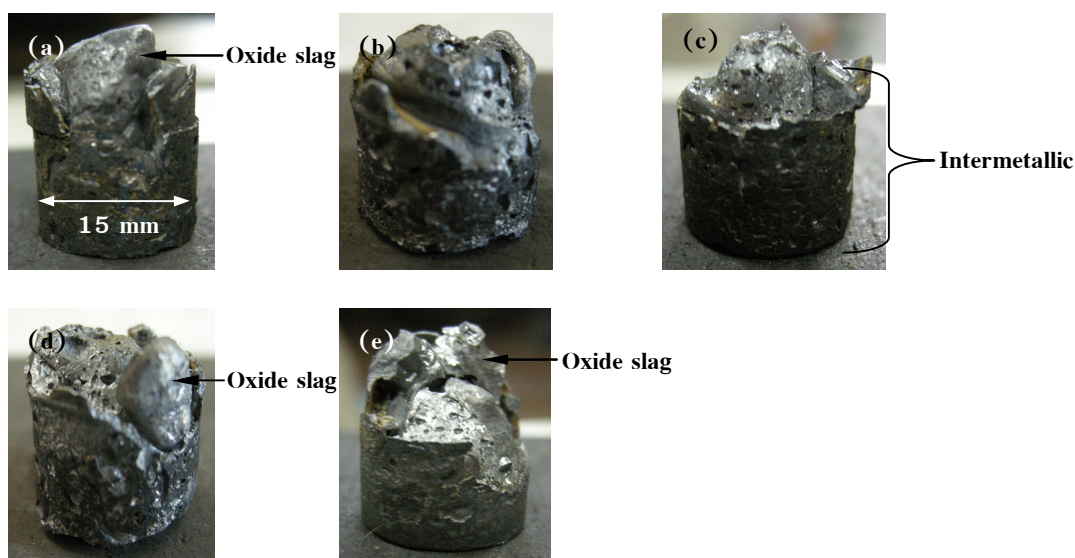
สำหรับกลไกของปฏิกิริยาเป็นการทำปฏิกิริยา SHS พร้อมไปกับหลอมเหลวการไหลตัวของของเหลว การแยกเฟสและการแข็งตัว โดยอาศัยความแตกต่างของความหนาแน่นและแรงลอยตัว ซึ่งทำให้ออกไซด์ (Al_2O_3) ที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าลอยขึ้นสู่ด้านบนและถูกตรึง (Trap) เอาไว้โดยผนังของท่อควอร์ซ (SiO_2) และรวมตัวกันเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ระหว่าง Al_2O_3 กับ SiO_2 ส่วนสารประกอบเชิงโลหะที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะตกลงด้านล่าง ซึ่งแบบจำลองปรากฏการณ์และกลไกของปฏิกิริยาแสดงไว้ดังรูปที่ 4.30(b)

4.5.3.1 $WO_3+Si+Al$

หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS สารผลิตภัณฑ์มีการแยกเฟสออกจากกันได้เป็นอย่างดี สำหรับตะกรันออกไซด์จะไปก่อรูปอยู่ในสองบริเวณ คือ บริเวณผิวของท่อควอร์ซดังแสดงในรูปที่ 4.46 กับบางส่วนไปเคลือบและยึดติดอยู่ที่ส่วนบนของแท่ง (Ingot) สารประกอบเชิงโลหะ และสำหรับสารประกอบเชิงโลหะนั้น มีรูปร่างที่ดีตามแบบหล่อและมีแนวโน้มที่จะมีความหนาแน่นมากกว่ากรณีศึกษาที่ไม่มีการใช้ท่อควอร์ซ ดังแสดงในรูปที่ 4.47

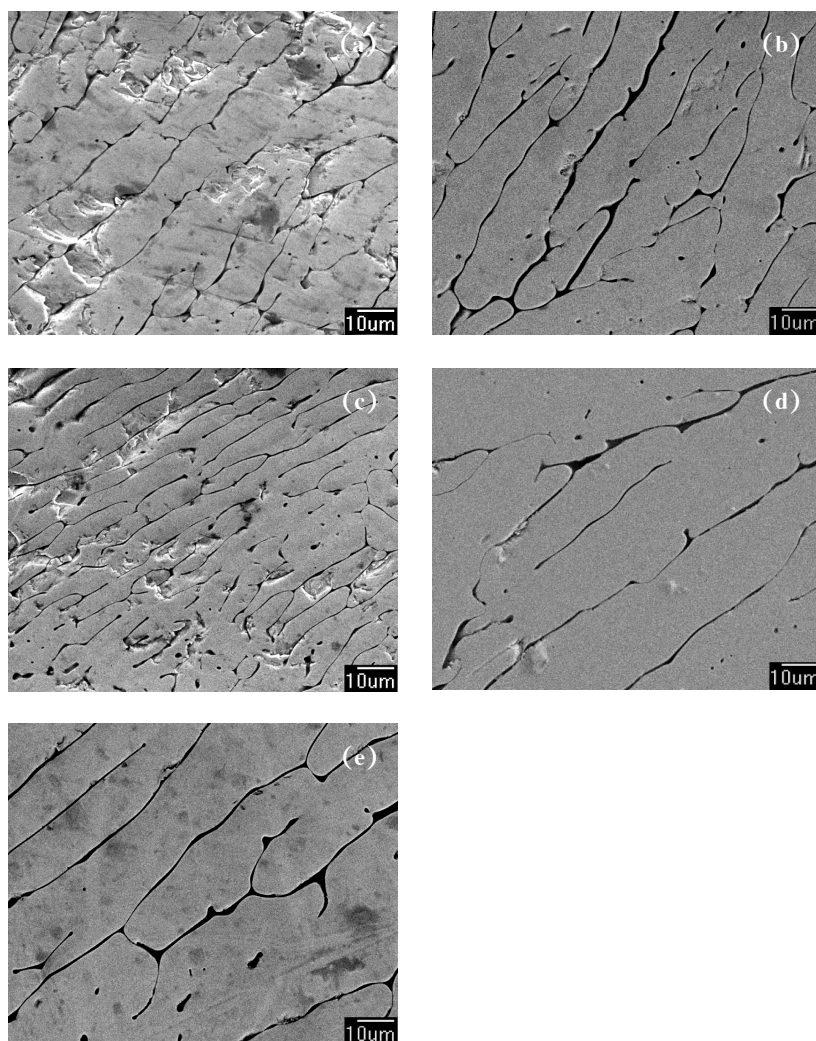


รูปที่ 4.46 ลักษณะของตะกรันออกไซด์ที่ถูกผนังท่อควอร์ชตรงเอาไว้หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.3 MPa และ (c) 0.5 MPa



รูปที่ 4.47 ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะถูกนำไปผ่านกระบวนการเตรียมผิวหน้าทางโลหะวิทยาและศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ซึ่งพบว่าโครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นเกรน (Grain) ที่มีรูพรุนขนาดเล็กที่กระจายอยู่ โดยเกรนเรียงซ้อนกันเป็นชั้น ๆ (Layer) และถูกชั้นกลางด้วยช่องว่างระหว่างเกรนอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยของแก๊สระหว่างปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.48

ส่วนที่เป็นแท่งของสารประกอบเชิงโลหะถูกนำไปผ่านกระบวนการเตรียมผิวหน้าทางโลหะวิทยาและศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ซึ่งพบว่าโครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นเกรน (Grain) ที่มีรูพรุนขนาดเล็กที่กระจายอยู่ โดยเกรนเรียงซ้อนกันเป็นชั้น ๆ (Layer) และถูกชั้นกลางด้วยช่องว่างระหว่างเกรนอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยของแก๊สระหว่างปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.48

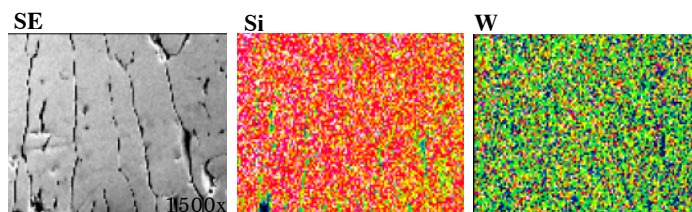


รูปที่ 4.48 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อคอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

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

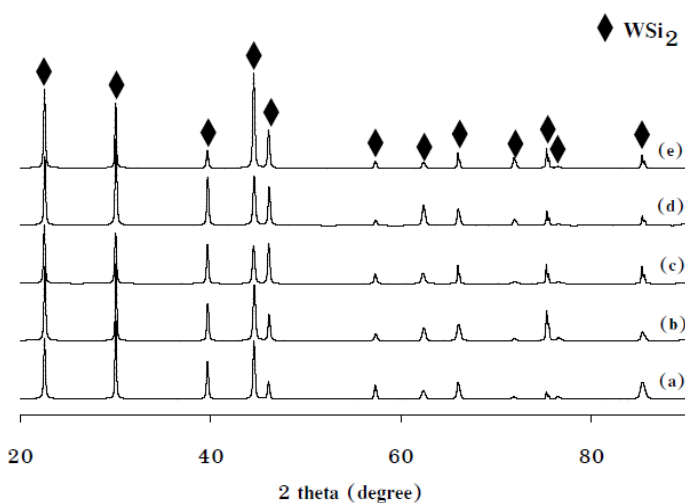
สำหรับที่ความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.3 MPa พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเกรนมีขนาดแคบที่สุด เนื่องจากเกรนเหล่านั้นถูกแก๊สที่มีปริมาตรที่สมดุลระหว่างภายนอกและภายในชิ้นงานบีบอัด (Squeeze) จึงส่งผลให้อัตราการโตของเกรนลดลง รวมถึงการปะทุของของเหลวลดลง ทำให้ได้เนื้อของสารประกอบเชิงโลหะที่มากขึ้น (Li et al., 2003)

เมื่อนำชิ้นงานไปวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าแท่งสารประกอบเชิงโลหะจะประกอบไปด้วยธาตุในระบบ W-Si เป็นหลัก ดังแสดงดังรูปที่ 4.49

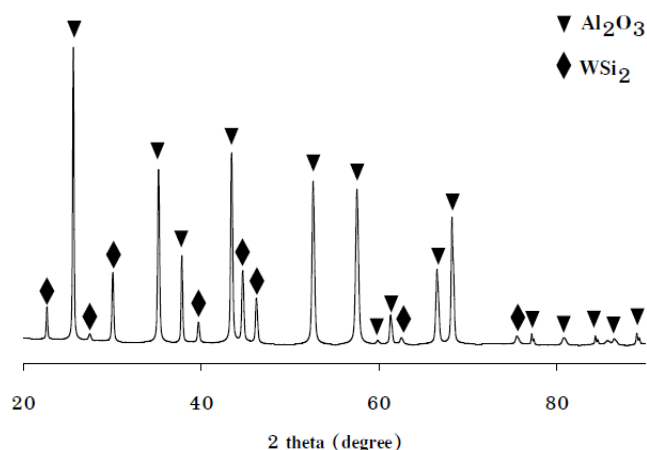


รูปที่ 4.49 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าส่วนที่เป็นแท่งสารประกอบเชิงโลหะมีองค์ประกอบเป็น WSi_2 เพียงเฟสเดียวในทุกๆ ค่าความดันของแก๊ส Ar ดังแสดงในรูปที่ 4.50 และส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควอร์ชมีเฟสหลักเป็น Al_2O_3 และมี WSi_2 ที่โดนกักเอาไว้ในขณะเย็นตัวอย่างรวดเร็วปนอยู่เล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.51



รูปที่ 4.50 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่างๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa



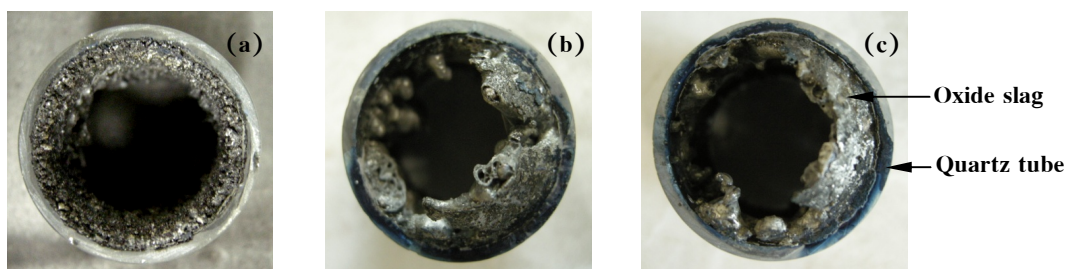
รูปที่ 4.51 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควอร์ชที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรีนออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

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

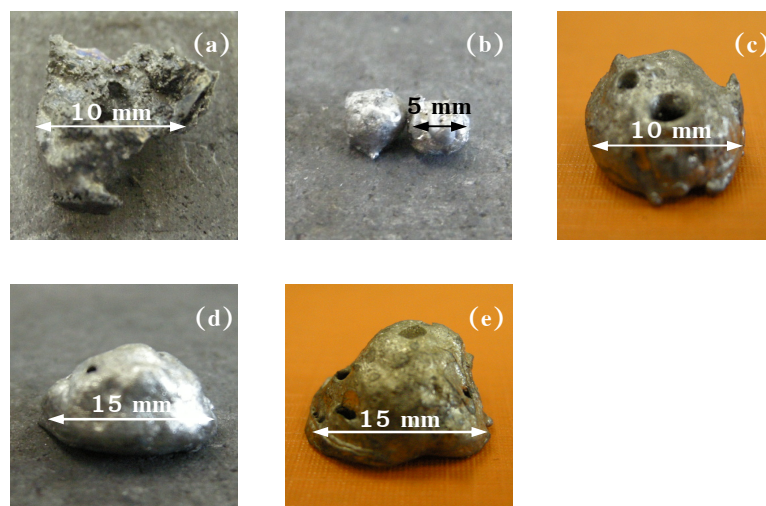
4.5.3.2 ระบบ $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$

หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS พบว่าผลิตภัณฑ์มีลักษณะเช่นเดียวกับในหัวข้อที่ 4.5.1.2 สาเหตุส่วนหนึ่งอาจเป็นเพราะอะตอมของสารประกอบเชิงโลหะถูกผิวของท่อควอร์ชดึงไปปะปนกับตะกรีนออกไซด์ โดยสามารถสังเกตได้จากมีเฟสของของแข็งเกาะอยู่ที่บริเวณผิวท่อควอร์ชหนาๆ ซึ่งเป็นผลมาจากน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) ของสารประกอบเชิงโลหะในระบบนี้ (W_2B) กับ Al_2O_3 มีค่าใกล้เคียงกัน จึงมีอาจมีความสามารถในการสร้างพันธะบนผิวของท่อควอร์ชได้เท่า ๆ กัน ดังตัวอย่างเช่นในรูปที่ 4.52

เมื่อพิจารณาจากลักษณะภายในกึ่งกลางของส่วนที่คาดว่าเป็นบริเวณของสารประกอบเชิงโลหะ พบว่าสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นก้อนที่มีขนาดตั้งแต่ 5 mm ถึง 15 mm โดยสังเกตได้ว่าเมื่อความดันของแก๊ส Ar ในระบบเพิ่มสูงขึ้น สารประกอบเชิงโลหะจะมีเนื้อสารที่เพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.53



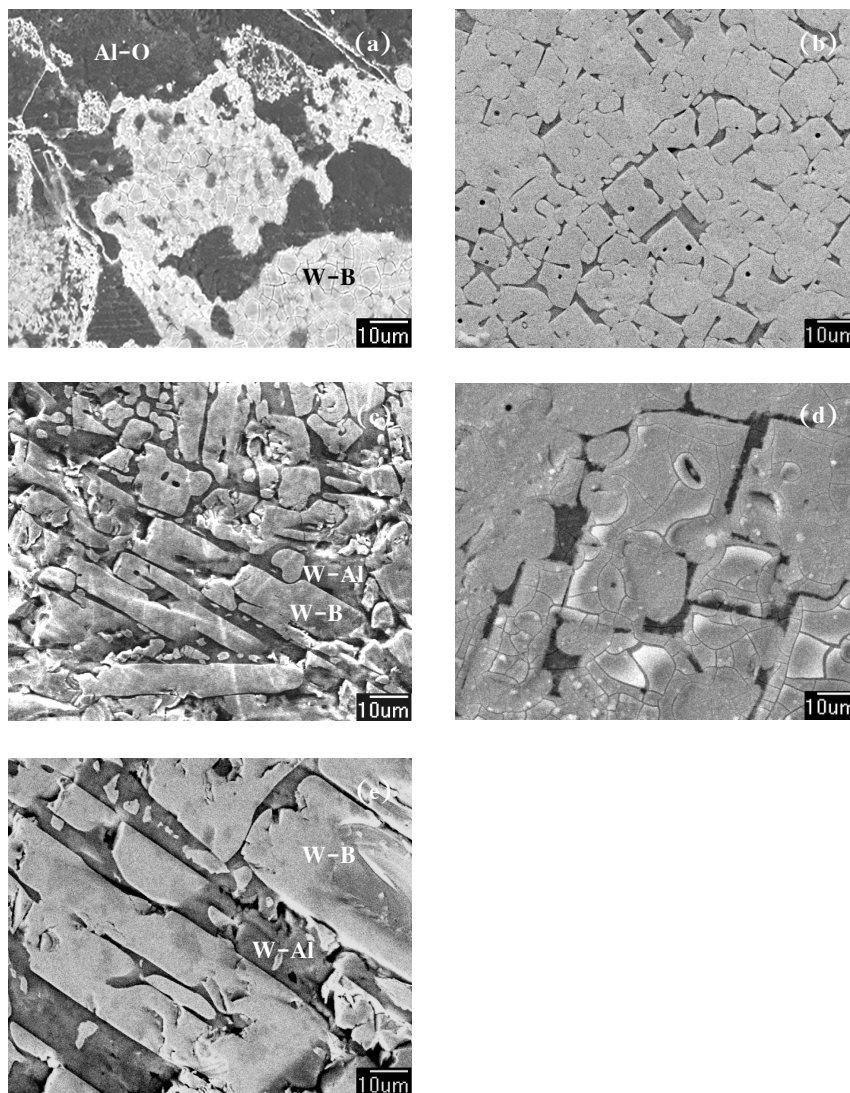
รูปที่ 4.52 ลักษณะของตะกรันออกไซด์ที่ถูกผนังท่อควอร์ตซ์ริงเอาไว้หลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ตซ์เป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราฟไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.3 MPa และ (c) 0.5 MPa



รูปที่ 4.53 ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ตซ์เป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราฟไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

ส่วนที่เป็นแท่งของสารประกอบเชิงโลหะถูกนำไปผ่านกระบวนการเตรียมผิวหน้าทางโลหะวิทยาและศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.0 MPa โครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นเฟสสีขาวสว่างที่คาดว่าเกิดจากการแข็งตัวอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถก่อรูปเป็นโครงผลึกได้ไม่สมบูรณ์กระจายอยู่ในเนื้อพื้นสีเทา ซึ่งสาเหตุอาจเนื่องจากไม่มีความดันของแก๊ส Ar ไปกดอัดเฟสที่มีความหนาแน่นมากกว่าให้เคลื่อนที่ไปก่อรูปในบริเวณที่ควรจะเป็นในระหว่างที่ของเหลวเกิดความปั่นป่วน รวมถึงเกิดการปะทุขึ้นร่วมด้วยดังแสดงในรูปที่ 4.54(a)

ที่ปริมาตรความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.2 และ 0.3 MPa พบว่ามีการก่อรูปของผลึกลักษณะคล้ายแท่ง (Rod-like) ที่ค่อนข้างสมบูรณ์ขึ้นในบริเวณเนื้อพื้ นสีที่บดตั้งแสดงในรูปที่ 4.54(b) และ (c) ส่วนที่ค่าความดันของแก๊ส Ar 0.4 และ 0.5 MPa ก็พบว่าผลึกลักษณะคล้ายแท่งมีการก่อรูปที่โตขึ้นและบริเวณเนื้อพื้ นสีที่บดตั้งกล่าวเหลือน้อยลงอย่างเห็นได้ชัดดังแสดงในรูปที่ 4.54(d) และ (e)

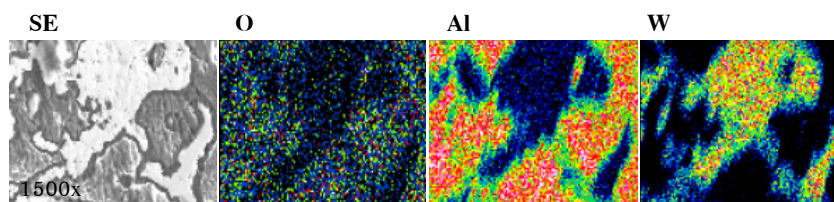


รูปที่ 4.54 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งสารประกอบเชิงโลหะหลังการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

เหตุผลที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อมีความดันของแก๊ส Ar เพิ่มขึ้นในระบบมากขึ้นทำให้ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา SHS และระหว่างการหลอมเหลว เฟสของของเหลวที่มีความหนาแน่นสูงกว่าจะถูกกดอัดให้ตกลงสู่ด้านล่างและผลึกเฟสที่มีความหนาแน่นต่ำกว่าให้ลอยขึ้นสู่ด้านบน ซึ่งทำให้พื้นที่ที่มีสีทึบลดลงและส่งผลให้ผลึกคล้ายแท่งมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีพื้นที่ในการโตมากขึ้น

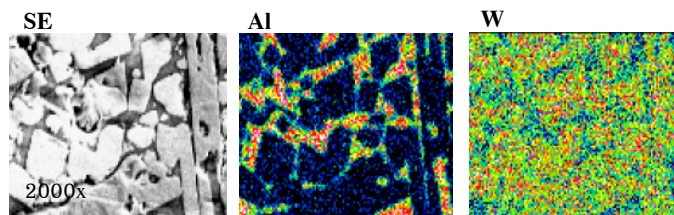
สำหรับลักษณะการเรียงตัวของผลึกคล้ายแท่งในรูปที่ 4.54(b) และ (d) ที่มีลักษณะต่างออกไป อาจมีสาเหตุมาจากการตัดชิ้นงานคนละแนวหรือคนละระนาบ

เมื่อนำโครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 4.54(a) ไปวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าเฟสสีขาวสว่างนั้นคือการกระจายตัวของธาตุในระบบ W-B และเฟสสีทึบคือระบบ Al-O ดังแสดงในรูปที่ 4.55



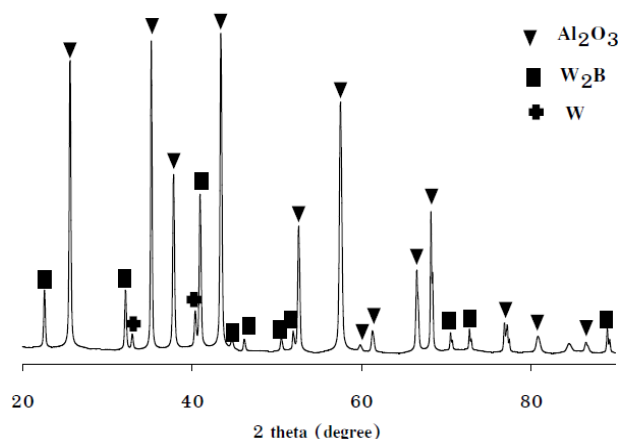
รูปที่ 4.55 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรีนออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ ที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.00 MPa

เมื่อวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX สำหรับสารประกอบเชิงโลหะที่แปรค่าความดันของแก๊ส Ar ตั้งแต่ 0.2 ถึง 0.5 MPa พบว่ามีการกระจายตัวของธาตุที่มีความคล้ายคลึงกัน กล่าวคือ ผลึกลักษณะคล้ายแท่งคือระบบของ W-B และเฟสสีทึบคือระบบของ W-Al ดังแสดงในรูปที่ 4.56



รูปที่ 4.56 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ ที่ค่าความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.05 MPa

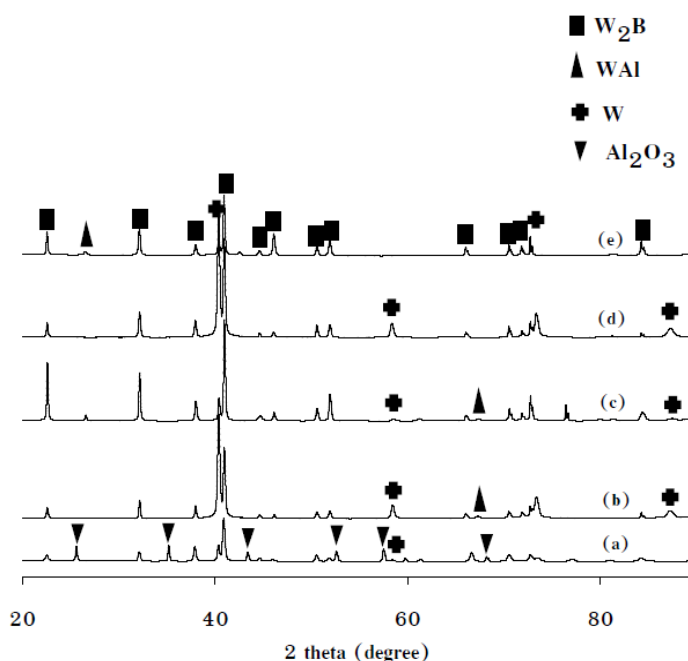
จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าส่วนที่ถูกตรึงไว้บริเวณผิวของท่อควอร์ชมีเฟสหลักเป็น Al_2O_3 และประกอบกับ W_2B และ W ที่โดนตรึงเอาไว้ในขณะที่เย็นตัวอย่างรวดเร็วตามลำดับ ซึ่งเฟส W_2B มีปริมาณมากพอสมควรเนื่องจากผลของน้ำหนักโมเลกุลของ W_2B กับ Al_2O_3 ที่มีค่าใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.57



รูปที่ 4.57 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

เมื่อเพิ่มปริมาณของแก๊ส Ar ขึ้นเป็น 0.5 MPa พบว่าเฟส WAl และ W มีปริมาณลดลงอย่างมาก ซึ่งทำให้มีเฟสของ W_2B เป็นส่วนใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 4.58

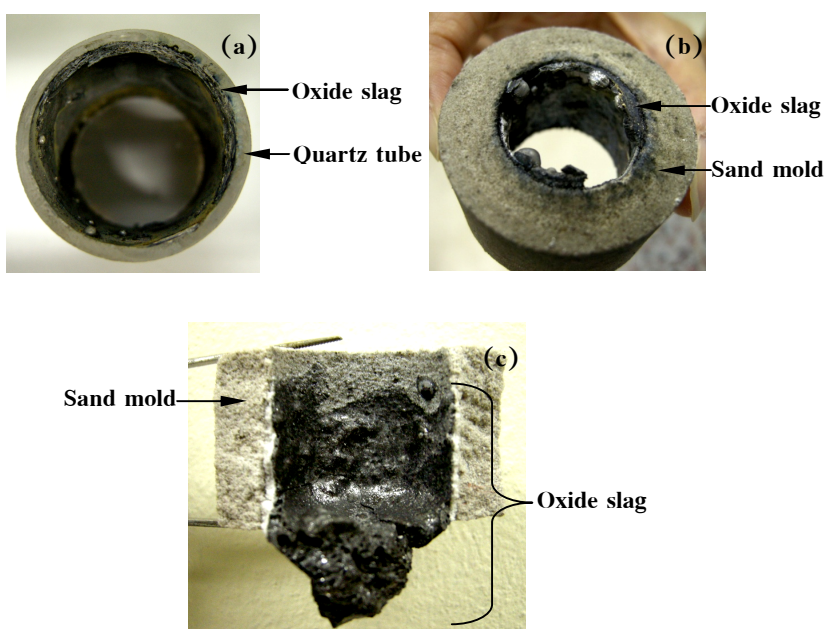


รูปที่ 4.58 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่ใช้ท่อควอร์ชเป็นวัสดุตั้งตระกรันออกไซด์และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar ต่าง ๆ (a) 0.0 MPa (b) 0.2 MPa (c) 0.3 MPa (d) 0.4 MPa และ (e) 0.5 MPa

ค่าความแข็งเฉื่อยของสารผลิตภัณฑ์ที่ความดันของแก๊ส Ar เท่ากับ 0.0 MPa เท่ากับ 14.45 GPa เนื่องจากเนื้อของสารผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นเม็ดผสม โดยมีส่วนที่รับแรงและกระจายแรงกดเป็น Al_2O_3 จึงทำให้มีค่าความแข็งสูง แต่ที่ความดันของแก๊ส Ar 0.2 0.3 และ 0.4 MPa สารประกอบเชิงโลหะมีค่าความแข็งเฉื่อยเท่ากับ 7.68 9.16 และ 9.41 GPa ซึ่งลดลงเนื่องจากออกซิเจนได้ถูกกำจัดออกจากระบบของของเหลวในระหว่างปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ทำให้การรับแรงและกระจายแรงกดถูกเน้นหนักไปที่เฟสของ W_2B-WAl ซึ่งมีความแข็งน้อยกว่าและเมื่อความดันของแก๊ส Ar เพิ่มขึ้นเป็น 0.5 MPa สารประกอบเชิงโลหะมีค่าความแข็งเฉื่อยเพิ่มขึ้นเป็น 9.60 GPa ด้วยสาเหตุจากส่วนที่รับแรงและกระจายแรงกดส่วนใหญ่เป็นผลึกขนาดใหญ่ของ W_2B

4.5.4 การศึกษาการแยกเฟสระหว่างตะกรันออกไซด์กับผลิตภัณฑ์สารประกอบเชิงโลหะ โดยการใช้เบ้าทรายเป็นวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์ที่อาศัยการทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์

หลังการทำปฏิกิริยา SHS พบว่าตะกรันออกไซด์ที่แยกตัวออกมาจะไปพอกติดอยู่บนผิวของเบ้าทรายตลอดจนถึงส่วนท้ายซึ่งมีความหนาแน่นมากกว่าเมื่อเทียบกับตะกรันออกไซด์บนผิวท่อควอร์ซ เนื่องจากพื้นที่ผิว (Surface area) ของเบ้าทรายที่มากกว่าท่อควอร์ซ แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของเบ้าทรายในการตั้งตะกรันออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับท่อควอร์ซ โดยได้แสดงลักษณะเปรียบเทียบกับการใช้ท่อควอร์ซไว้ในรูปที่ 4.59

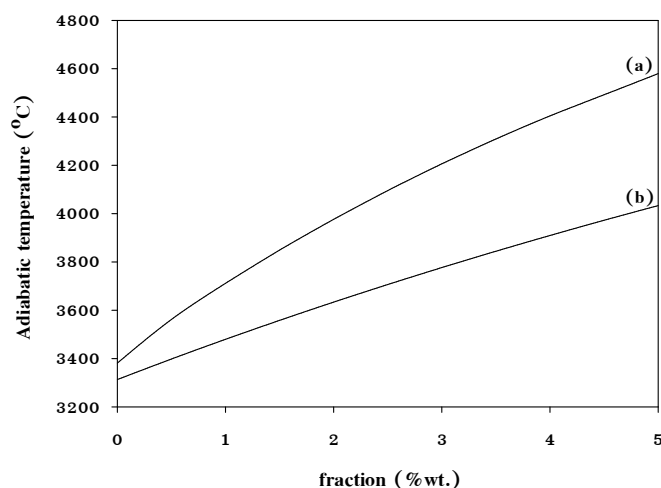


รูปที่ 4.59 ลักษณะของตะกรันออกไซด์ที่พอกอยู่บนผิวของวัสดุตั้งตะกรันออกไซด์ (a) บนผิวของท่อควอร์ซ (b) บนผิวของเบ้าทราย และ (c) ภาคตัดขวางของเบ้าทราย

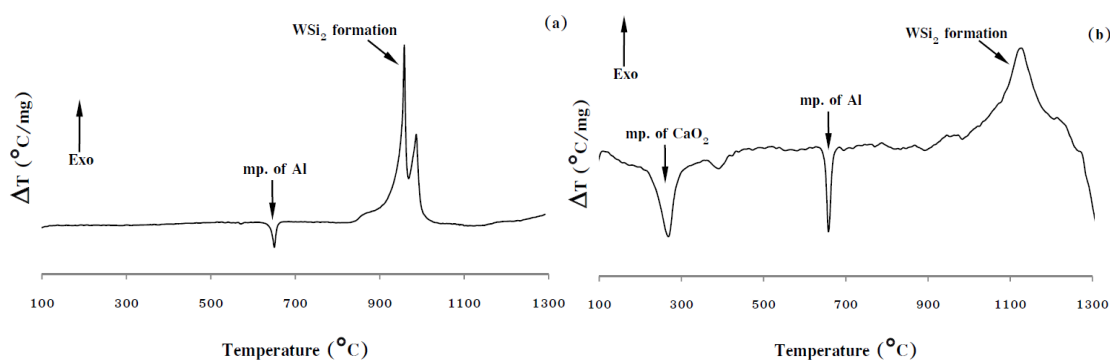
4.6 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา SHS ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารผลิตภัณฑ์

อย่างไรก็ตาม ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา SHS การสูญเสียความร้อนที่เกิดขึ้นก็ยังคงส่งผลให้ความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ไม่เพียงพอ และระยะเวลาการเป็นของเหลวนั้นยังคงสั้นอยู่ จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า การเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ลงไปในระบบสารตั้งต้นจะช่วยให้ T_{ad} หรือโดนนัยแล้วก็คือ ทำให้ T_c เพิ่มขึ้นนั่นเอง ซึ่งความร้อดังกล่าวจะมี

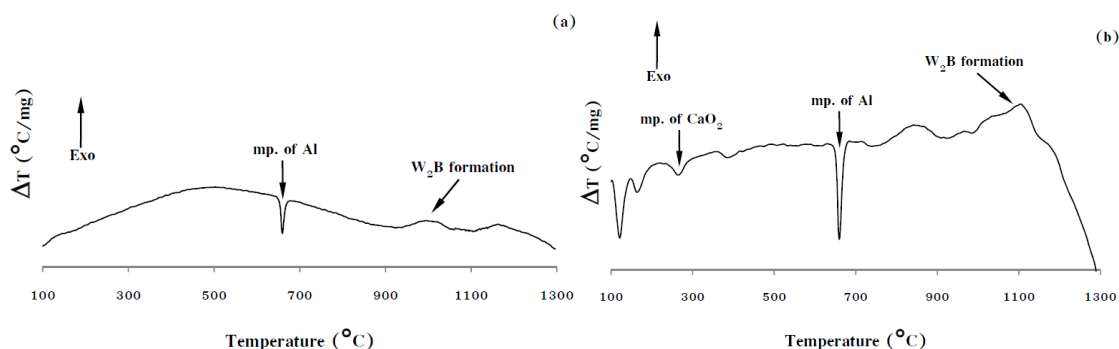
ค่าสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารผลิตภัณฑ์ ทำให้สารผลิตภัณฑ์อยู่ในสภาวะร้อนยิ่งยวด (Superheat) เนื่องจากการคายความร้อนในอัตราที่สูงขึ้นส่งผลให้ของเหลวมีเวลาในการแยกเฟสออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ยิ่งขึ้น โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ กับ T_{ad} ไว้ในรูปที่ 4.60 และแสดงอัตราการคายความร้อนของแต่ละระบบสารตั้งต้นไว้ในรูปที่ 4.61 และ 4.61 ตามลำดับ



รูปที่ 4.60 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเอดีบาติกกับปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ 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[®])



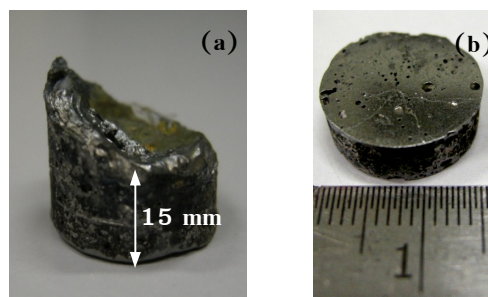
รูปที่ 4.61 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสำหรับระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3\text{+Si+Al}$ (a) ไม่เติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ และ (b) เติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$



รูปที่ 4.62 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก สำหรับระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$ (a) ไม่เติม CaO_2-Al และ (b) เติม CaO_2-Al

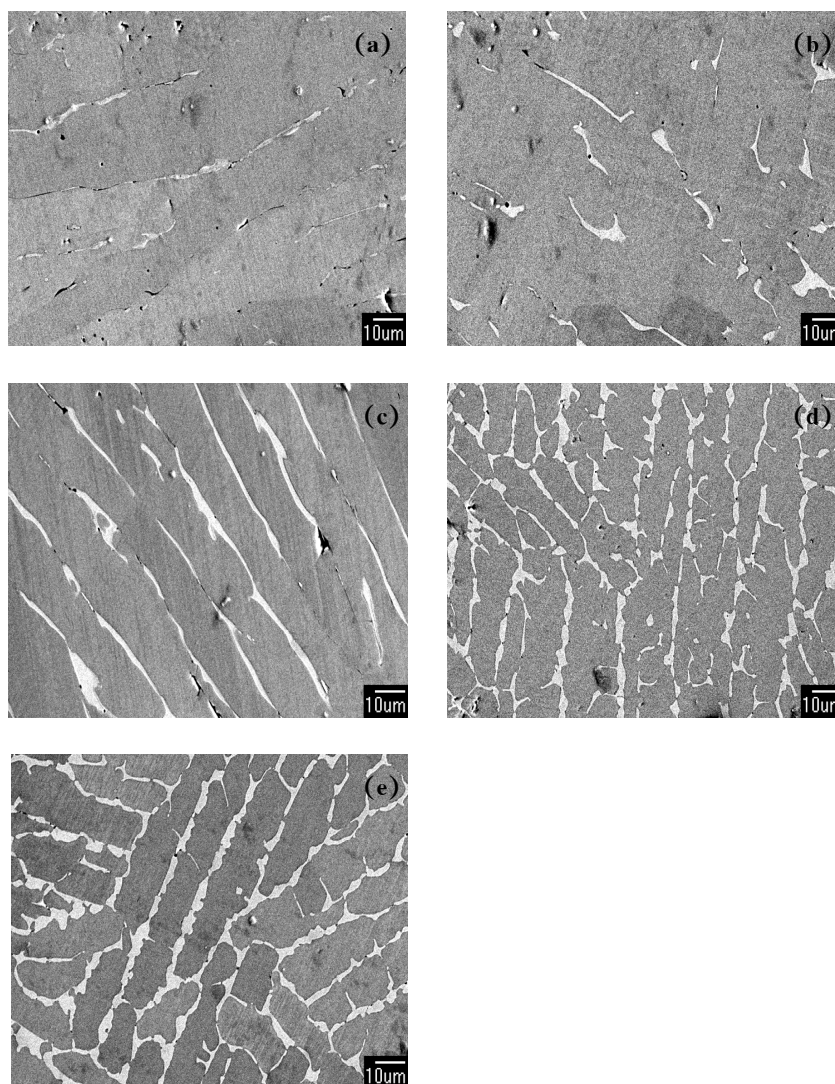
4.6.1 ระบบ $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$

หลังทำปฏิกิริยา SHS พบว่าออกไซด์ส่วนใหญ่จะถูกตรึงเอาไว้บนผนังเบ้าทราย มีการหลอมเหลวของสารตั้งต้นที่สมบูรณ์และยาวนาน และเกิดการปะทุที่น้อยมาก เนื้อสาประกอบเชิงโลหะที่ได้มีแนวโน้มที่จะมีความหนาแน่นมากกว่าเมื่อเทียบกับกรณีศึกษาโดยการแปรค่าด้วยความดันของแก๊ส Ar ดังแสดงในรูปที่ 4.63



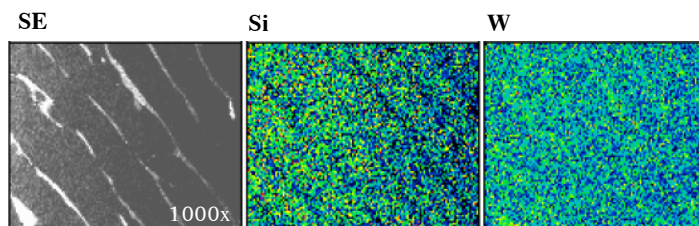
รูปที่ 4.63 ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่มีการเติม CaO_2-Al (a) ชิ้นงานหลังทำปฏิกิริยา SHS และ (b) ชิ้นงานหลังจากการตัดและขัดผิวหน้า

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าโครงสร้างโดยทั่วไปที่เติมด้วย CaO_2-Al ในปริมาณร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนัก จะมีความแตกต่างจากกรณีที่มีการแปรค่าความดันของแก๊ส Ar โดยมีหนาแน่นมากกว่าอย่างเห็นได้ชัด ภายในบริเวณเนื้อพื้น (α) พบเฟสที่มีลักษณะเป็นเดนไดรต์สีขาวเทา (White-gray cellular dendrite: β) ก่อรูปขึ้นและก่อรูปเพิ่มขึ้น กลายเป็นโครงร่างแห (Network) ในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 4.64(a) ถึง (e)

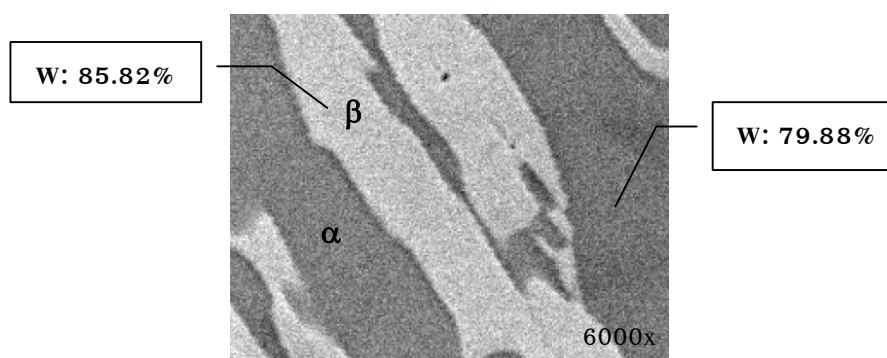


รูปที่ 4.64 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

เมื่อวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าชั้นของเฟส β ที่ก่อรูปขึ้นใน α นั้นคือ ระบบสองเฟสระหว่าง W กับ Si และเมื่อวิเคราะห์ธาตุโดยการนับด้วยวิธีเชิงปริมาณแบบจุด (Point scan) พบว่าเฟส β ดังกล่าวมี W สะสมอยู่ในปริมาณสูง ดังแสดงในรูปที่ 4.65 และ 4.66 ตามลำดับ

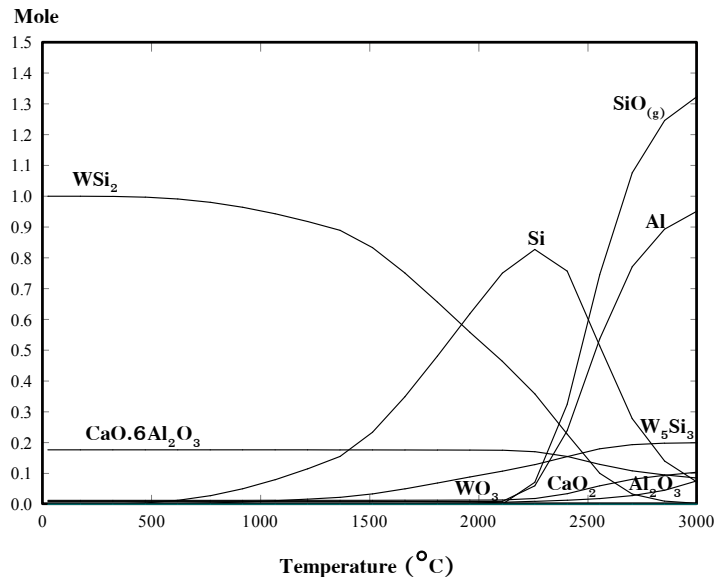


รูปที่ 4.65 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al



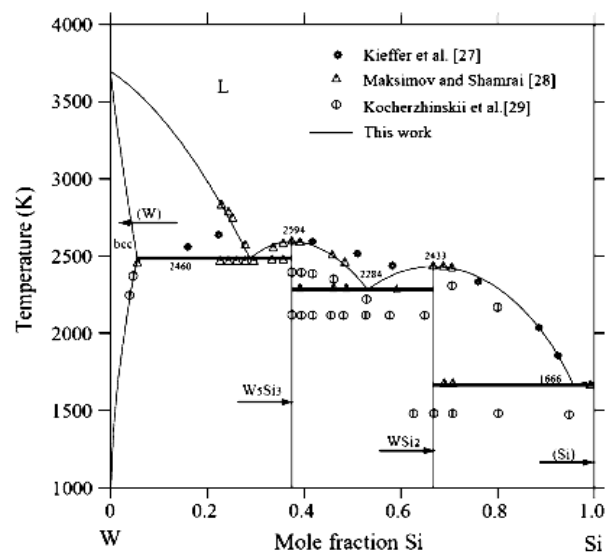
รูปที่ 4.66 ภาพขยายโครงสร้างจุลภาคจากเทคนิค SEM/EDX แสดงความต่างเฟสและปริมาณของ W ระหว่างเฟส α และ β ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+Si+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al

Cai และ Wang (Cai and Wang, 2004) ได้รายงานไว้ว่า เฟส β คือเฟสของ W_5Si_3 ซึ่งมีความแข็งสูงกว่า WSi_2 และถ้าพิจารณาจากแผนภาพสมดุลขององค์ประกอบโดยอาศัยพื้นฐานการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ในรูปที่ 4.67 ก็พบว่าเฟส W_5Si_3 สามารถก่อรูปร่วมกับเฟส WSi_2 ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง $1500-2400^\circ C$



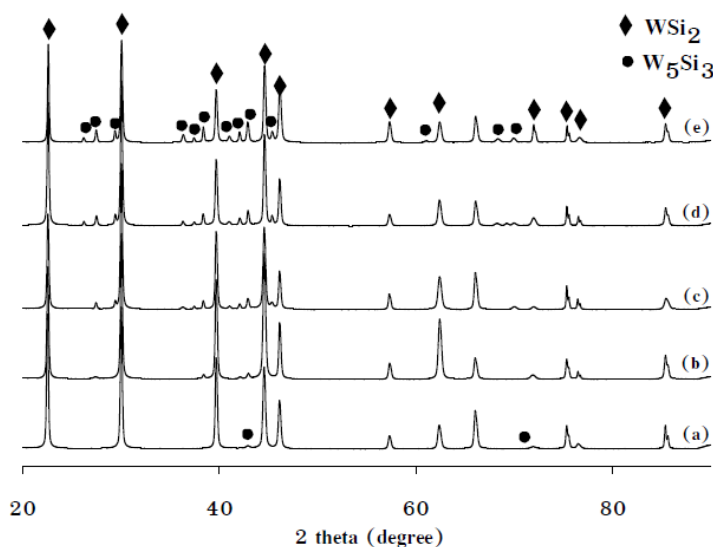
รูปที่ 4.67 สมดุลขององค์ประกอบของระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3 + \text{Si} + \text{Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2 - \text{Al}$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar (พื้นฐานการคำนวณจากโปรแกรม HSC chemistry[®])

จากงานวิจัยของ Guo และคณะ (Guo et al., 2009) ได้เสนอปฏิกิริยาการแปรผันของเฟส (Invariant reaction) เกี่ยวกับ WSi_2 ไว้ว่าเมื่อของเหลวที่มีอุณหภูมิประมาณ 2011°C เย็นตัวลง จะมีการก่อรูปของเฟส W_5Si_3 กับ WSi_2 ($\text{L} \leftrightarrow \text{W}_5\text{Si}_3 + \text{WSi}_2$) ดังแสดงไว้ในแผนภาพสมดุลเฟสของระบบ W กับ Si ในรูปที่ 4.68



รูปที่ 4.68 แผนภาพสมดุลเฟสสำหรับระบบ W-Si (Guo et al., 2009)

จากการวิเคราะห์ข้างต้น สามารถยืนยันได้ด้วยผลการวิเคราะห์องค์ประกอบจากเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.69 ที่พบว่าสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในสารผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนักนั้น คือ WSi_2 ซึ่งเป็นเฟสหลัก และมีเฟส W_5Si_3 ซึ่งเป็นเฟสที่สอง ซึ่งปริมาณของเฟส W_5Si_3 จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ เนื่องจากการละลายของเฟสที่มากขึ้นจากอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่สูงขึ้น



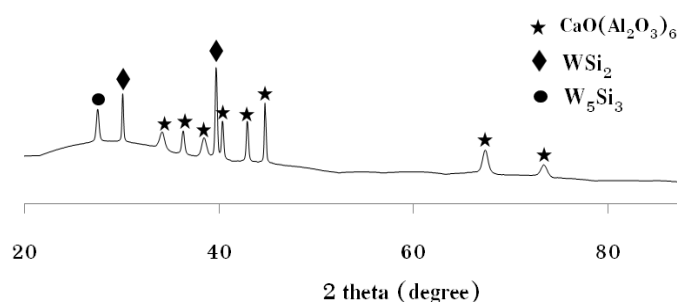
รูปที่ 4.69 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ในปริมาณต่างๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.1 ปริมาณองค์ประกอบในเชิงปริมาณของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา 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

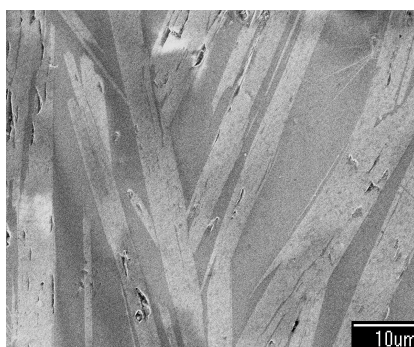
แท่งสารประกอบเชิงโลหะ ถูกนำไปหาความหนาแน่นตามหลักแทนที่น้ำ พบว่าที่ ปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ร้อยละ 1 2 3 4 และ 5 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นเฉลี่ยเท่ากับ 7.68 g/cm^3 โดยให้ค่าความแข็งเฉลี่ย 8.83 8.89 9.06 9.37 และ 9.71 GPa ตามลำดับ

เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ถูกผนังของเบ้าทรายตรง เอาไว้จะประกอบไปด้วยสามเฟส 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 4.70



รูปที่ 4.70 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะแกรงออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3\text{+Si+Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$

เมื่อนำตะแกรงออกไซด์ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าตะแกรง ออกไซด์เหล่านั้นมีลักษณะคล้ายแท่ง (Rod-like) ก่อรูปในเนื้อ อพีนของระบบ Ca-O-Al-W-Si ดังแสดงในรูปที่ 4.71



รูปที่ 4.71 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะแกรงออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จาก ระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3\text{+Si+Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$

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

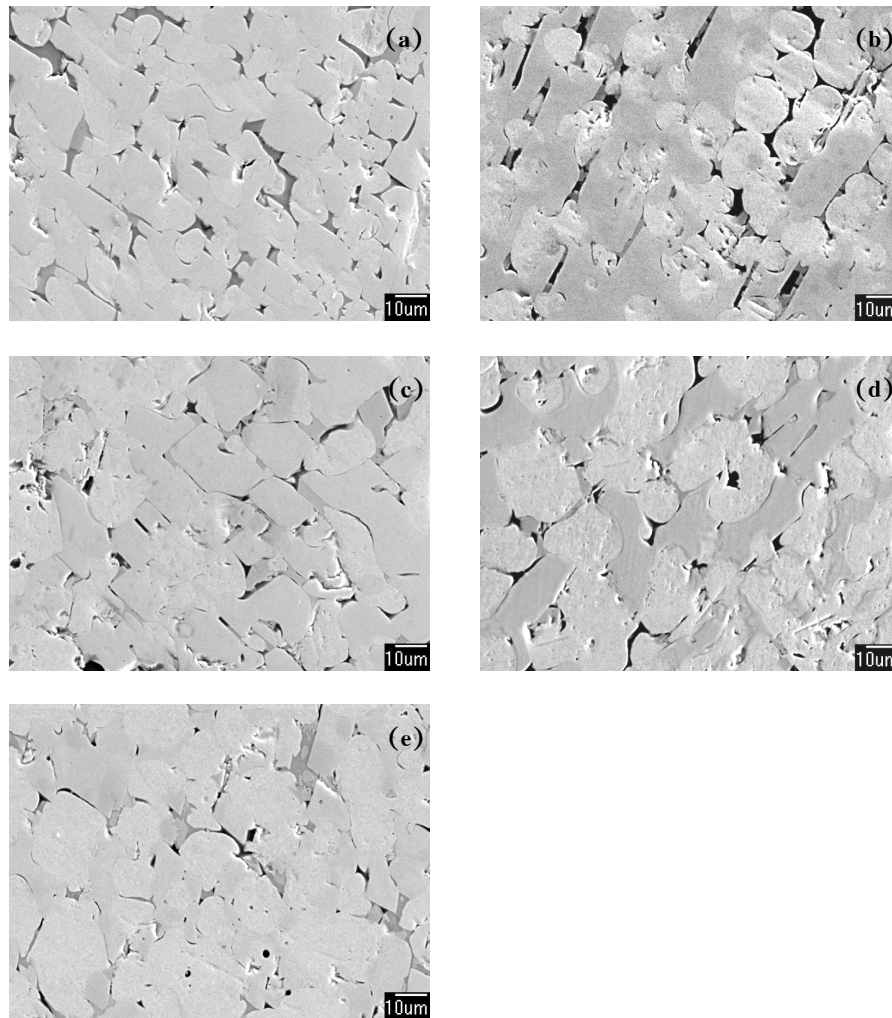
หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS พบว่าชิ้นงานสารประกอบเชิงโลหะมีความสามารถในการแยกเฟสออกจากตะกอนออกไซด์ได้ดี ออกไซด์ส่วนใหญ่จะถูกตรึงเอาไว้ด้วยผนังเข้าทรายและได้เนื้อสารที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.72 แต่โดยรวมแล้วเนื้อสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็ยังไม่สามารถคงรูปร่างตามแบบหล่อได้



รูปที่ 4.72 ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$ ที่มีการเติม CaO_2-Al

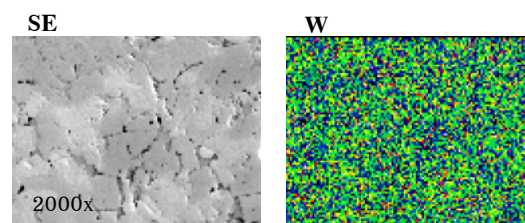
แท่งสารประกอบเชิงโลหะ ถูกนำไปหาความหนาแน่นตามหลักแทนที่น้ำ พบว่าที่ปริมาณของ CaO_2-Al ร้อยละ 1-4 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นเฉลี่ยเท่ากับ 10.2 g/cm^3 โดยให้ค่าความแข็งเฉลี่ย 8.23 GPa และที่ปริมาณของ CaO_2-Al ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นเฉลี่ยเท่ากับ 11.12 g/cm^3 โดยให้ค่าความแข็งเฉลี่ย เท่ากับ 10.05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

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าโครงสร้างโดยทั่วไปมีการก่อรูปของผลึกลักษณะคล้ายแท่งสี่เหลี่ยม (Rectangular bar) ฝังอยู่ในเนื้อที่กระจายไปด้วยรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 4.73 โดยที่ปริมาณของ CaO_2-Al ร้อยละ 1-4 โดยน้ำหนัก พบว่าโครงสร้างยังมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก แต่เมื่อปริมาณของ CaO_2-Al เพิ่มเป็นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สังเกตได้ว่ารูพรุนจะมีปริมาณลดลง นั่นทำให้สารประกอบเชิงโลหะมีความหนาแน่นที่สูงขึ้น



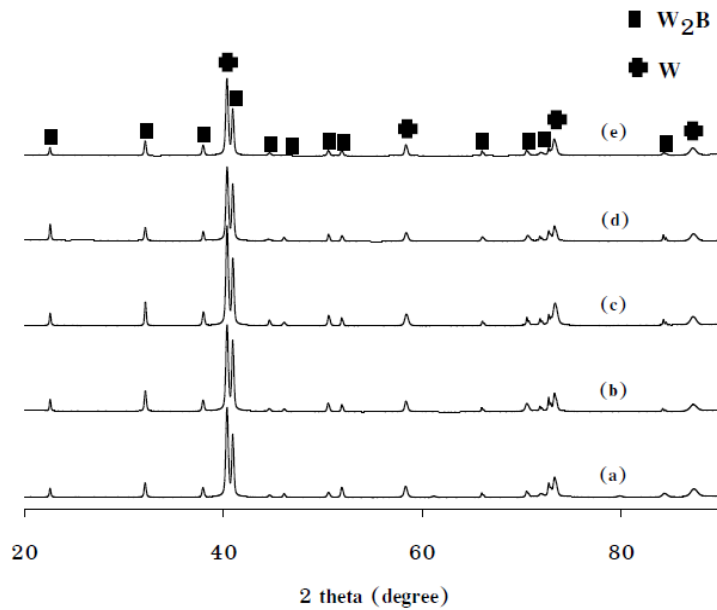
รูปที่ 4.73 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al ในปริมาณต่าง ๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX พบว่าผลึกคล้ายแท่งและเนื้อที่ นั้นคือระบบของ W-B ในทุกๆ ปริมาณของ CaO_2-Al ดังแสดงตัวอย่างไว้ในรูปที่ 4.74



รูปที่ 4.74 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al

จากการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในแท่งสารประกอบเชิงโลหะ สำหรับทุก ๆ ปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ คือ W_2B เป็นเฟสหลัก และพบเฟสเสถียร W เป็นเฟสรอง ดังแสดงในรูป ที่ 4.75 โดยปริมาณจากการคำนวณเชิงกึ่งปริมาณไว้ในตารางที่ 4.2 ซึ่งสังเกตได้ว่ามีปริมาณที่ใกล้เคียงกันในทุก ๆ เงื่อนไข

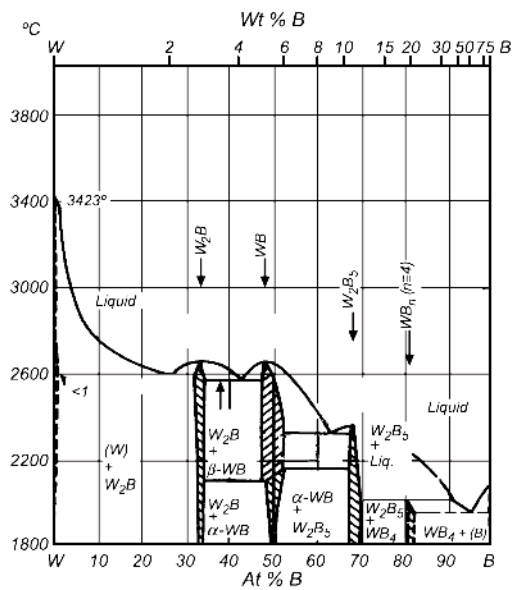


รูปที่ 4.75 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ในปริมาณต่าง ๆ (a) ร้อยละ 1 (b) ร้อยละ 2 (c) ร้อยละ 3 (d) ร้อยละ 4 และ (e) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.2 ปริมาณองค์ประกอบในเชิงกึ่งปริมาณของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$ ที่มีการเติม $\text{CaO}_2\text{-Al}$ ในปริมาณต่าง ๆ

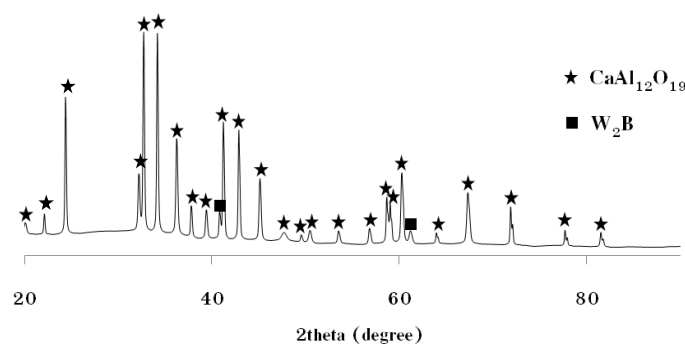
ปริมาณของ $\text{CaO}_2\text{-Al}$ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)	
	W_2B	W
1	55.46	44.54
2	59.46	40.54
3	58.42	41.58
4	59.84	40.16
5	51.83	48.17

ผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yeh และ Wang (Yeh and Wang, 2011) ที่ได้รายงานไว้ว่าเมื่อปริมาณของโลหะ W อีกระเพิ่มขึ้น เนื่องจากการลดรูปและกีดปฏิกิริยาคายความร้อนที่สูงขึ้น ระบบของ W-B จะเปลี่ยนจากเฟส W_2B ซึ่งเป็นโครงสร้างแรกและโครงสร้างเดียวที่สามารถก่อรูปขึ้นได้ไปเป็นเฟส W_2B และเฟส W เข้มข้น (W-rich) ดังแสดงไว้ในแผนภาพสมดุลเฟสระหว่าง W กับ B ดังแสดงในรูปที่ 4.76



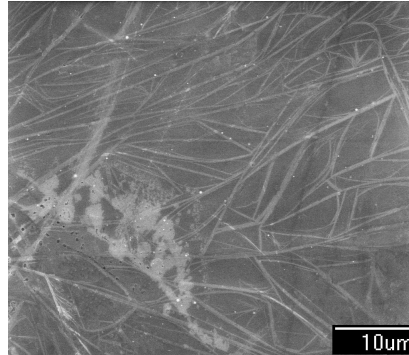
รูปที่ 4.76 แผนภาพสมดุลเฟสสำหรับระบบ W-B (Usta et al., 2005)

สำหรับของแข็งที่ถูกผนังของแม่พิมพ์ทรายตรึงเอาไว้ ถูกนำไปตรวจสอบองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD และพบว่าประกอบไปด้วยสองเฟส คือ เฟสระหว่าง $CaO-Al_2O_3$ เป็นเฟสหลัก และมี W_2B เป็นเฟสรอง ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4.77



รูปที่ 4.77 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่มีการเติม $CaO_2 - Al$

เมื่อนำตะกรันออกไซด์ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าตะกรันออกไซด์เหล่านั้นมีลักษณะคล้ายเส้นใย (Fibrous-like) ก่อรูปในเนื้อพื้ของระบบ Ca-O-Al-W-B ดังแสดงในรูปที่ 4.78

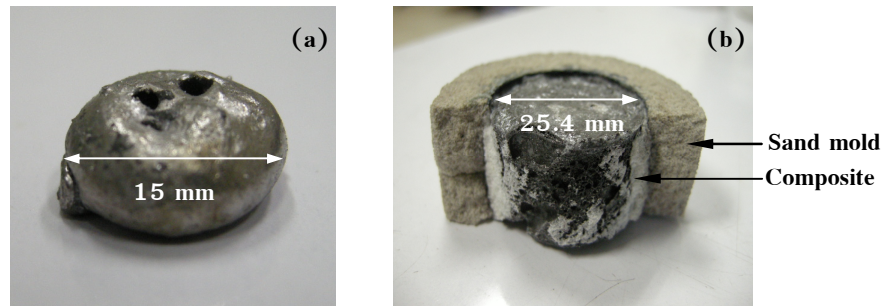


รูปที่ 4.78 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตะกรันออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม CaO_2-Al

4.7 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของ B_2O_3 ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B

หลังจากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS พบว่าเมื่อเติม B_2O_3 ลงในระบบสารตั้งต้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ชี้นงานสารประกอบเชิงโลหะมีแยกเฟสออกจากออกไซด์ได้ดีและมีลักษณะคล้ายกับชี้นงานในระบบเดียวกันกับในหัวข้อที่ 4.6.2 ดังแสดงในรูปที่ 4.79a แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ B_2O_3 เป็นร้อยละ 2 และ 3 ตามลำดับ พบว่าชี้นงานไม่สามารถแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับออกไซด์ได้ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาจะมีลักษณะเป็นแท่งของวัสดุผสมที่มีความพรุนตัว ดังแสดงในรูปที่ 4.79b

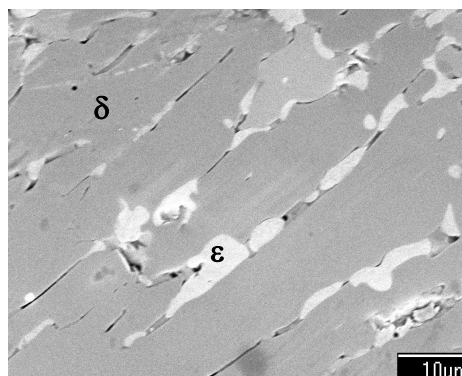
สาเหตุของปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจเนื่องมาจากออกไซด์ที่เพิ่มเข้าไปในระบบมากเกินไป ออกไซด์เหล่านั้นจึงไปดูดซับความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาให้ลดลง ส่งผลให้เกิดการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 4.79 ลักษณะของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณต่าง ๆ (a) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และ (b) ร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนัก

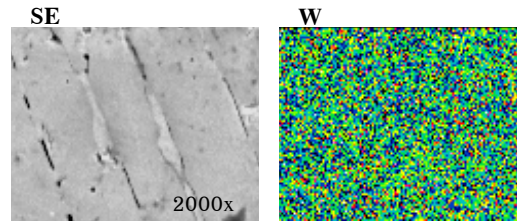
แท่งสารประกอบเชิงโลหะที่เติม B_2O_3 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ถูกนำไปหาความหนาแน่นตามหลักแทนที่น้ำและพบว่ามีความหนาแน่นเฉลี่ยสูงถึง 13.53 g/cm^3 และมีความแข็งเฉลี่ยสูงถึง 10.71 GPa

นอกจากนี้ แท่งสารประกอบเชิงโลหะที่เติม B_2O_3 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ยังถูกนำไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM และพบว่าโครงสร้างที่ก่อรูปขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกลักษณะคล้ายแท่งที่มีขนาดใหญ่และยาวขึ้น ปริมาณของรูพรุนลดลงอย่างเห็นได้ชัด และยังสามารถได้ว่ามีเฟสสีขาวเทา (ϵ) ไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างเกรนของเฟสสีเทา (δ) ดังแสดงในรูปที่ 4.80



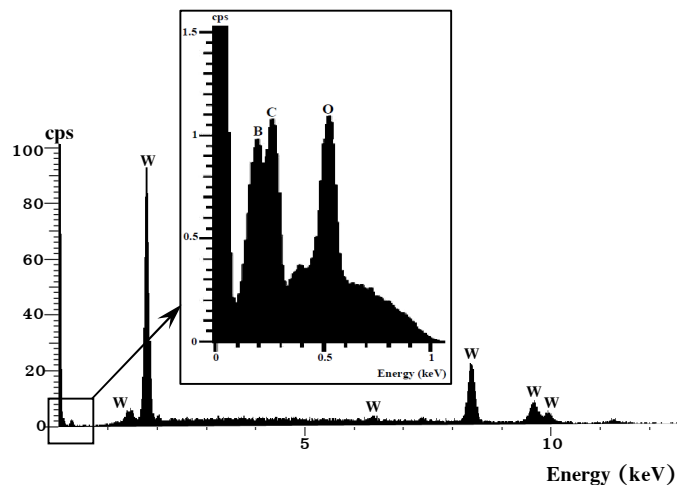
รูปที่ 4.80 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3+B_2O_3+Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

เมื่อนำวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าเฟส ϵ ที่ก่อขึ้น ระหว่างเกรนของเฟส δ คือระบบสองเฟสระหว่างธาตุ W กับธาตุ B ดังแสดงในรูปที่ 4.81



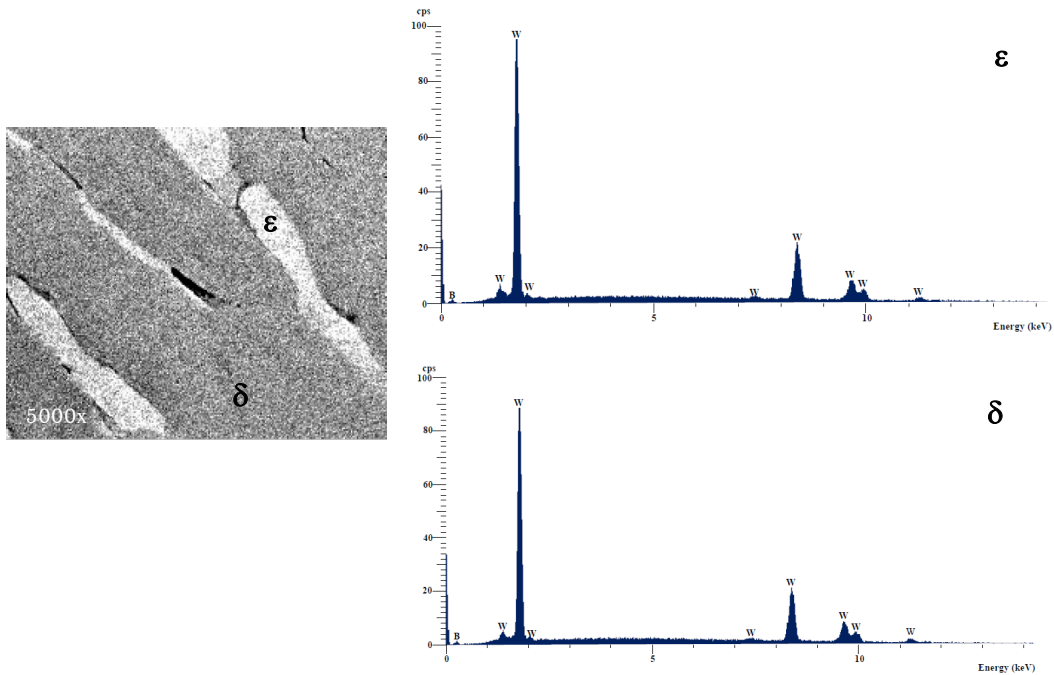
รูปที่ 4.81 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของแท่งสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

สำหรับธาตุ B ซึ่งเป็นธาตุที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมากสามารถวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ (Identify) ได้โดยการลดกระแสที่ใช้เร่งลำอิเล็กตรอนสำหรับเทคนิค EDX ลงให้มีค่าสูงสุดเพียง 1 keV จึงจะสามารถตรวจวัดธาตุ B ได้ และได้แสดงปริมาณของธาตุ B ดังกล่าวโดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณแบบจุดไว้ในรูปที่ 4.82



รูปที่ 4.82 ลักษณะสเปกตรัมของธาตุในสารประกอบเชิงโลหะที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS จากระบบสารตั้งต้น $WO_3 + B_2O_3 + Al$ ที่มีการเติม B_2O_3 ในปริมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

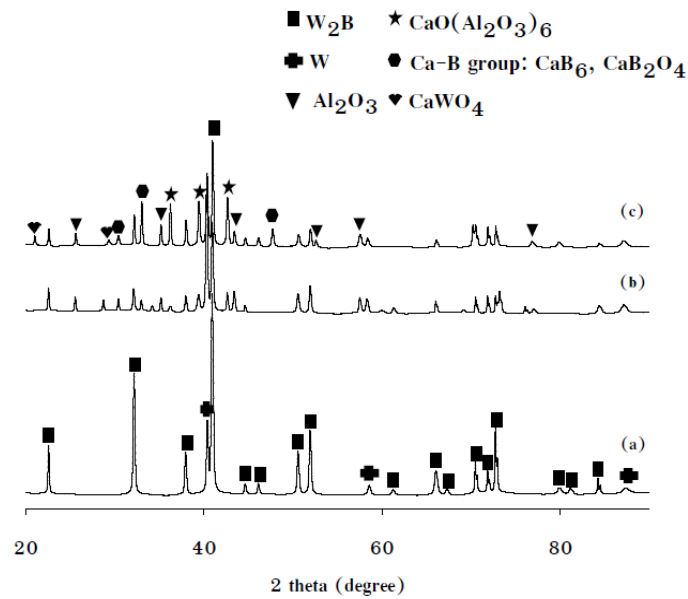
จากการนับด้วยวิธีเชิงกึ่งปริมาณแบบจุดและสเปกตรัมค่าพลังงาน พบว่าบริเวณเฟส ϵ มีปริมาณของธาตุ W สูงกว่าบริเวณเฟส δ ดังแสดงในรูปที่ 4.83



รูปที่ 4.83 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

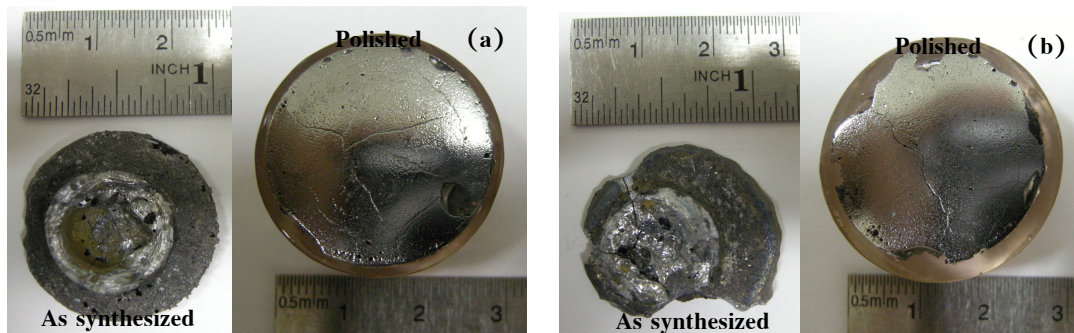
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในแท่งสารประกอบเชิงโลหะ เมื่อเติม B_2O_3 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก คือ W_2B ซึ่งเป็นเฟสหลัก และพบ W เป็นเฟสที่เสถียรรองลงมา และหลังจากการคำนวณเชิงปริมาณพบว่า มีปริมาณของเฟส W_2B สูงถึงร้อยละ 90.9 ในขณะที่เฟสของ W มีปริมาณลดลงเหลือเพียงร้อยละ 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 4.84



รูปที่ 4.84 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

4.8 ผลการศึกษาแนวทางการเตรียมวัสดุเป้า WSi_2 สำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิคสเปตเตอร์ริง

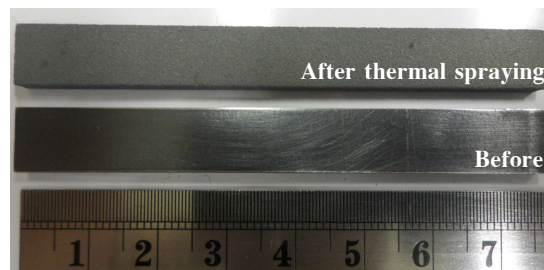
หลังจากทำปฏิกิริยา SHS และหล่อลงแบบหล่อกราไฟต์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน พบว่าเมื่อหล่อลงในแบบหล่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 25.4 mm จะได้ชิ้นงานหล่อที่ค่อนข้างสมบูรณ์ โดยเนื้อสารมีความหนาประมาณ 8 mm แต่เมื่อหล่อลงในแบบหล่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 38.1 mm ชิ้นงานที่ได้จะไม่สมบูรณ์ และไม่เต็มแบบหล่อ เนื่องจากของเหลวมีการเย็นตัวและแข็งตัวก่อนการแผ่กระจายเต็มทั้งแบบหล่อ ดังแสดงในรูปที่ 4.85(a) และ (b) ตามลำดับ



รูปที่ 4.85 ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS และหล่อลงในแบบหล่อกราไฟต์ที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางต่างๆ (a) เส้นผ่านศูนย์กลาง 25.4 mm และ (c) เส้นผ่านศูนย์กลาง 38.1 mm

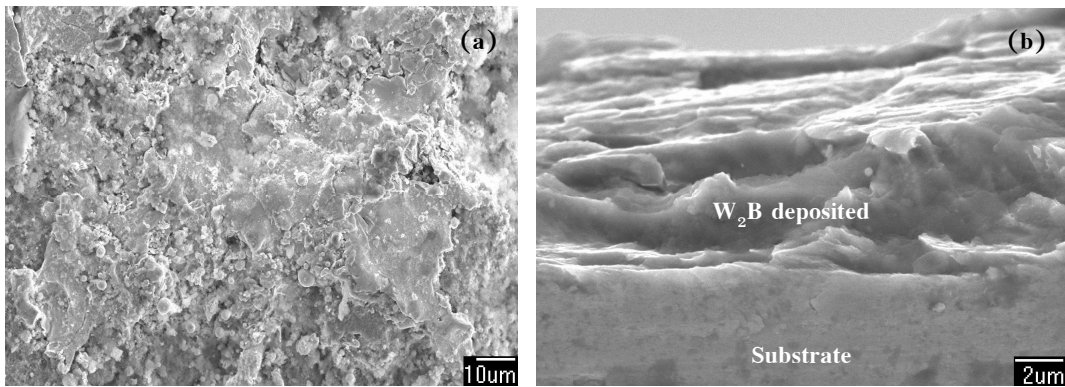
4.9 ผลการศึกษาการเคลือบผิวต้านทานการสึกหรอด้วยสารประกอบเชิงโลหะ W_2B

ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานหลังจากผ่านกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.86

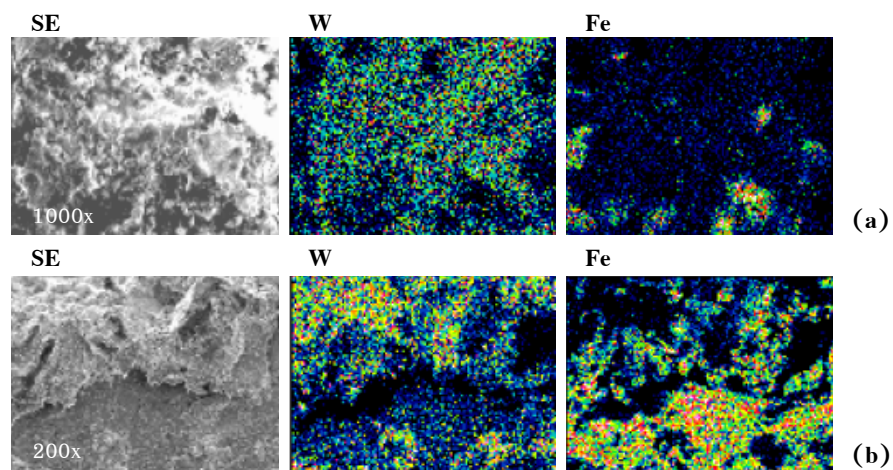


รูปที่ 4.86 ลักษณะของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ถูกเคลือบลงบนวัสดุฐาน หลังจากผ่านกระบวนการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน

เมื่อนำชิ้นงานที่มีผิวเคลือบของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM และพบว่าผิวเคลือบของ W_2B ที่ได้มีลักษณะไม่สม่ำเสมอ พอกติดเป็นบางพื้นที่ ซึ่งเกี่ยวเนื่องจากประสิทธิภาพในการไหลตัวของผงที่ถูกส่งผ่านออกจากหัวพ่นที่ขาดตอน นอกจากนี้ ยังพบว่ามีส่วนที่เป็นก้อนเล็กๆ ซึ่งเกิดจากการเย็นตัวของละอองของเหลว ก่อนการเคลื่อนที่ถึงวัสดุฐาน ดังแสดงในรูปที่ 4.87 และแสดงธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX ในรูปที่ 4.88 ตามลำดับ



รูปที่ 4.87 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบ W_2B ที่ได้จากการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนบนผิวของวัสดุฐาน (a) ผิวหน้า และ (b) ภาคนตัดขวาง



รูปที่ 4.88 ลักษณะการกระจายตัวของธาตุของของผิวเคลือบ W_2B ที่ได้จากการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนบนผิวของวัสดุฐาน (a) ผิวหน้า และ (b) ภาคนตัดขวาง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ (Conclusions and Suggestions)

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 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

5.1.2 การใช้วัสดุฉนวนหุ้มชิ้นงานสามารถช่วยลดอัตราการสูญเสียความร้อนไปจากแนวปฏิกิริยาในระหว่างการสังเคราะห์ เพิ่มแนวโน้มในการเกิดการแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับตะแกรงออกไซด์ รวมไปถึงช่วยลดการปะทุของของเหลว

5.1.3 การนำเข้าทรายมาใช้ เป็นเทคนิคที่ดีที่สุดสำหรับการแยกเฟสระหว่างสารประกอบเชิงโลหะกับตะแกรงออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพของวัตถุดิบที่ได้จากธรรมชาติ

5.1.4 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

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

5.1.6 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

5.1.7 เป้าสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ที่สามารถเตรียมได้ด้วยปฏิกิริยา SHS สำหรับนำไปประยุกต์ใช้กับการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 25.4 mm และมีความหนาประมาณ 5 mm

5.1.8 ผิวเคลือบของสารประกอบเชิงโลหะ W_2B ที่ได้จากเทคนิคการพ่นเคลือบ ด้วยเปลวความร้อนมีความหนาไม่เกิน $10 \mu m$ และยังมีความสม่ำเสมอของผิวเคลือบค่อนข้างต่ำ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ทรายที่ใช้ผลิตเป็นเบ้าทราย มีประสิทธิภาพในการนำไปใช้ซ้ำสำหรับตริง ตะกรันออกไซด์ได้ประมาณ 2 ครั้ง หลังจากนั้นจำเป็นต้องเตรียมทรายชุดใหม่มาใช้แทน เนื่องจากการเตรียมเบ้าทรายแต่ละครั้งต้องมีการเติมสารตัวเติม Na_2SiO_3 ลงไปเพิ่ม ซึ่งทำให้ทรายดังกล่าวมีความเป็นแก้วสูงขึ้นเรื่อยๆ และเมื่อได้รับความร้อนอย่างฉับพลันจากการทำปฏิกิริยา SHS เบ้าทรายจะเกิดการขยายตัวทันทีและแตกในที่สุด

5.2.2 แนวทางสำหรับการเตรียมเบ้าสารประกอบเชิงโลหะ WSi_2 ให้ได้ขนาดตามมาตรฐานสำหรับเทคนิคการเคลือบผิวด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $78.1 mm$) คือ ต้องมีการเพิ่มปริมาณของสารตั้งต้นและปริมาณของสารตัวเติมสำหรับเพิ่มอุณหภูมิรวมไปถึงการเพิ่มปริมาตรของแก๊สเฉื่อยที่ใช้เป็นบรรยากาศ ซึ่งนั่นหมายความว่า ขนาดของเตาปฏิกรณ์ SHS ต้องมีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อรองรับความร้อนและความดันที่เพิ่มขึ้นด้วย

5.2.3 ความไม่สม่ำเสมอของผิวเคลือบ W_2B ที่เตรียมได้ มีสาเหตุมาจากประสิทธิภาพของการไหลของผงออกสู่หัวพ่นที่ขาดตอนจนเกิดการอุดตัน โดยวิธีการที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้ผงมีการไหลตัวที่ดีขึ้น อาทิเช่น ลักษณะและขนาดอนุภาคของผงที่เหมาะสมกับกระบวนการ คือ ลักษณะกลมและมีขนาดไม่น้อยกว่า $45 \mu m$ รวมถึงการใช้สารช่วยในการหล่อลื่น (Lubricant) เช่น การผสมด้วยผงซิงค์สเตียเรต เป็นต้น

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 Yuxhvid, 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 $FeAl-Fe_3AlC_{0.5}$ 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 WSi_2 and $MoSi_2$ 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., Yuxhvid, 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., Yuxhvid, 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 W_2B 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 Puszyński, J. (2010). "Synthesis of WSi_2 –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– Al_2O_3 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 W_2B_4 ". *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 W_5Si_3 layer in WSi_2/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 $\text{WSi}_2\text{-SiC}$ 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 $\text{WSi}_2\text{-xvol.\%SiC}$ 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 Yuhvid, 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 -20vol.% 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 Fe₃Al-Fe₃AlC_{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 CaWO₄ 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 WO₃ 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 WO₃." *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.

ภาคผนวก
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

I-SEEC2011

Novel Synthesis of Tungsten Alloys from Metal Oxide by Self Propagating High-Temperature Synthesis Reaction

T. Chanadee^{a,c}, S. Niyomwas^{b,c*}, J. Wannasin^{a,c}

^aDepartment of Mining and Materials Engineering,

Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand

^bDepartment of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand

^cCeramic and Composite Materials Engineering Research Group, Materials Engineering Research Center,

Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand

Elsevier use only: Received 30 September 2011; Revised 10 November 2011; Accepted 25 November 2011.

Abstract

Tungsten alloys was synthesized by self propagating high-temperature synthesis (SHS) from two different reactants systems of $\text{FeWO}_4\text{-Ni-Al}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Ni-Al}$. The reaction was carried out in a SHS reactor under static argon gas at the pressure of 0.5 MPa. The standard Gibbs energy minimization method was used to calculate the equilibrium composition of the reacting species. The reactants mixture was activated by high energy milling for 1 hour. The effect of the difference of starting materials to the result products were investigated and discussed. The products were characterized by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive x-ray (EDX) technique.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of I-SEEC2011

Keywords: Tungsten alloys; FeWO_4 ; Self propagating high-temperature synthesis

1. Introduction

Tungsten alloys or tungsten composite have received considerable attention for both scientific and military applications such as, core materials of kinetic-energy penetrator, counter weights, radiation shields and electrical contacts because of their high density, strength and ductility. Tungsten alloys used to suffer from limit use due to its blunt behavior while penetrating the tough target materials. The blunt

* Corresponding author. Tel.: +6674 287196; fax: +6674 558830.

E-mail address: sutham.n@psu.ac.th.

behavior of tungsten alloy core is induced by the adiabatic shear deformation, which is related to a high strain rate and local shear deformation [1, 2].

By refining the microstructure, we can improve the mechanical property of tungsten alloy core and so as to mend the blunt behaviour [3]. Since the self propagating high-temperature synthesis (SHS) process has been proved as an effective method to refine many kinds of materials. Higher of quenching rate during SHS reaction has improved the formation of a small crystalline materials [4]. In addition, oxide dispersed strengthened (ODS) is one choice of the most promising candidates for kinetic energy penetrator owing to their high strength at elevated temperature and possibility to control the fracture mode from ductile to brittle fracture according to oxide content [5]. Due to the high melting point of tungsten, it is difficult to fabricate tungsten alloys by melt process. The conventional tungsten alloys is manufactured by a powder metallurgical process employing a liquid-phase sintering of the mixed powders of tungsten (W), nickel (Ni), and iron (Fe) with some combination of cobalt (Co) or copper (Cu) at a temperature above 1460°C [3, 5].

Recently, self propagating high - temperature synthesis (SHS) method has been developed to produce ceramics, intermetallics, catalysts, composite and alloys and magnetic materials at low cost. It is based on the use of highly exothermic reactions which are commonly found when synthesizing such materials. This method exploits self-sustaining solid-flame combustion, which develops very high temperatures inside the materials over a short period. A stoichiometric mixture of the reactant powders, carefully mixed, were pressed to obtain a powder compact are the common steps. The sample is then heated locally, thus reducing the heat consumption to synthesize the ceramic or alloys. As the reaction is highly exothermic, it releases a lot of heat which will, in turn, heat the inside of the sample. Where the reaction will be able to start and progressively, the reaction front will be able to propagate through the sample until the reactants are completely converted. SHS method therefore offers many advantages over traditional methods, such as much lower energy loss, lower environmental impact, convenient manufacturing process and unique properties of the product [6].

Here, we present the tungsten alloys in which resulting from SHS reaction. The effects of the different of starting materials to the result products were investigated.

2. Experimental

The reactant powders used in this works (see the different reaction systems in the Eq. (2) and (3)) were ferberite minerals (FeWO_4), Fe_2O_3 , WO_3 , Ni and Al powder whose properties are listed in Table. 1. The powders were mechanical activated and dry mixed in the planetary ball milled (Tungsten carbide jar and ball) (Fritsch GMBH, Pulverisette 6) for 1 hours. The powder mixture was uniaxially pressed (Herzog, TP20P) without binder at 30 MPa into cylindrical pellets compact of 25.4 mm diameter represented in Fig. 1(a).

The compact was transferred to SHS reactor and placed on a movable graphite plate. The reaction chamber was evacuated with a vacuum pressure of 70 mmHg for 5 minutes and filled with argon gas up to a pressure of 0.5 MPa.

Table 1. Properties of the reactant powders

Reactant	Vendor	Purity (%)	Particle size (μm)	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)
FeWO_4	Sakorn Minerals CO.,LTD.	-	-	-
WO_3	Fluka analytical	99.90	45	1472
Fe_2O_3	Riedel-deHaen	97.00	45	1565
Ni	Sigma-Aldrich	99.99	148	1455
Al	Himedia Laboratories	93.00	45	660

The experimental setup in this work consisted of a SHS reactor with a controlled atmospheric reaction chamber and tungsten filament connected to a power source through a current controller, which provides the energy required for the ignition of the reaction [7].

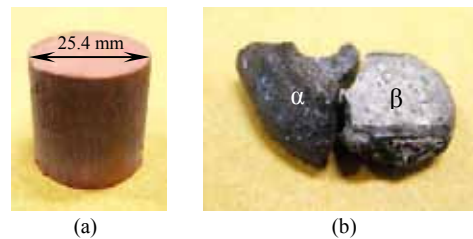


Fig. 1. Photograph of (a) the green pellet of the precursors and (b) the synthesized product (α = non metal), (β = metal alloys).

This operation was repeated at least twice in order to ensure an inert environment during the reaction revolution. A combustion front was generated at one sample end by using a heated tungsten filament. Then, under self-propagating conditions, the reaction travels until it reaches the opposite end of the sample.

Different phase of the SHS products were identified by inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (Perkin Elmer, Optima 4300 DV). Microstructure of specimens was investigated using scanning electron microscope (Quanta 400, FEI and JSM-5800LV, JEOL) included energy dispersive x-ray (ISIS 300, Oxford).

3. Results and discussion

3.1 Thermodynamic analysis

Thermodynamic calculations for equilibrium concentration of stable species produced by SHS reaction were performed based on the Gibbs energy minimization method [8]. The evolution of species was calculated for a reducing atmosphere and as a function of temperature in the temperature range of 0-3500 $^{\circ}\text{C}$. It was assumed that evolved gases are ideal and form ideal gas mixture, and condensed phases are pure. The total Gibbs energy of the system can be expressed by the following equation:

$$G = \sum_{\text{gas}} n_i (g_i^{\circ} + RT \ln P_i) + \sum_{\text{condensed}} n_i g_i^{\circ} + \sum_{\text{solution}} n_i (g_i^{\circ} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i) \quad (1)$$

where, G is the total Gibbs energy of the system; g_i° is the standard molar Gibbs energy of species i at P and T ; n_i is the molar number of species i ; P_i is the partial pressure of species i ; x_i is the mole fraction of

species i ; and γ_i is the activity coefficient of species i . The exercise is to calculate n_i such that G is a minimized subject to the mass balance constraints.

The equilibrium composition of the $FeWO_4$ - Fe_2O_3 - WO_3 - Ni - Al system at different temperatures was calculated using HSC[®] program [9] based on Gibbs energy minimization method and the results are shown in Fig. 4. The overall chemical reactions of the two systems of reactants can be expressed as:

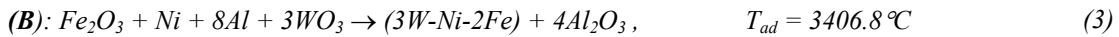
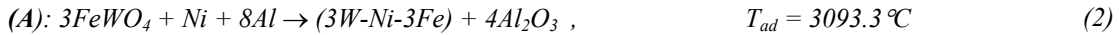


Fig. 2 reveals that it is thermodynamically feasible to synthesis the composite alloys by heat up the system of the reaction (2) and (3). Accepting that, the reaction can be a self-sustained manner due to its exothermic character, when the adiabatic temperature of the reaction is higher than 1800°C [10]. Calculations have shown that the adiabatic temperature of the reaction system is higher than 1800°C thus the use of SHS is feasible for both systems.

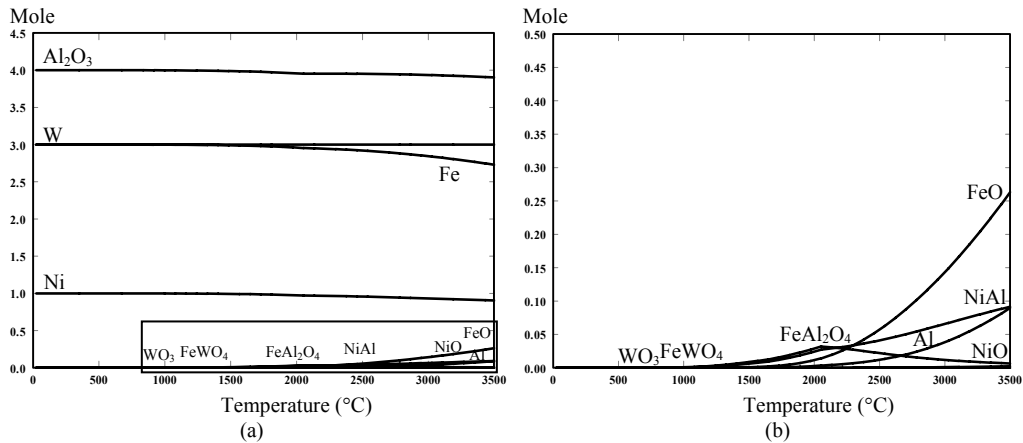


Fig. 2. (a) Equilibrium composition of $FeWO_4$ - Fe_2O_3 - WO_3 - Ni - Al system in Ar gas atmosphere, and (b) Magnified in the rectangular projection of (a).

During the SHS process, $FeWO_4$, Ni and Al in the reactants system (A) may have been interacted to form some possible compounds as following intermediate chemical reactions below:

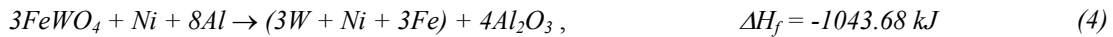


Fig. 3(a) shows that the reaction of Eq. (4) has the lowest Gibbs energy of all four reactions. If all reactants were located in the same area, the reaction will complete to the final products. Estimated at 660°C, Al reacted first with $FeWO_4$ (Eq. (5), (7)) to yield Fe , FeO , Al_2O_3 and WO_2 . The WO_2 are sudden continue reacted with a residual molten Al (Eq. (6)) provided which lowest of Gibbs energy and higher of exothermically final, these character made it to elemental W combined with Fe and Ni at the closed area to form metal alloys of W - Ni - Fe and separated Al_2O_3 .

For the reactants system (B) Fe_2O_3 , Al , WO_3 and Ni may be interacted to form some possible compounds through the following reactions below:

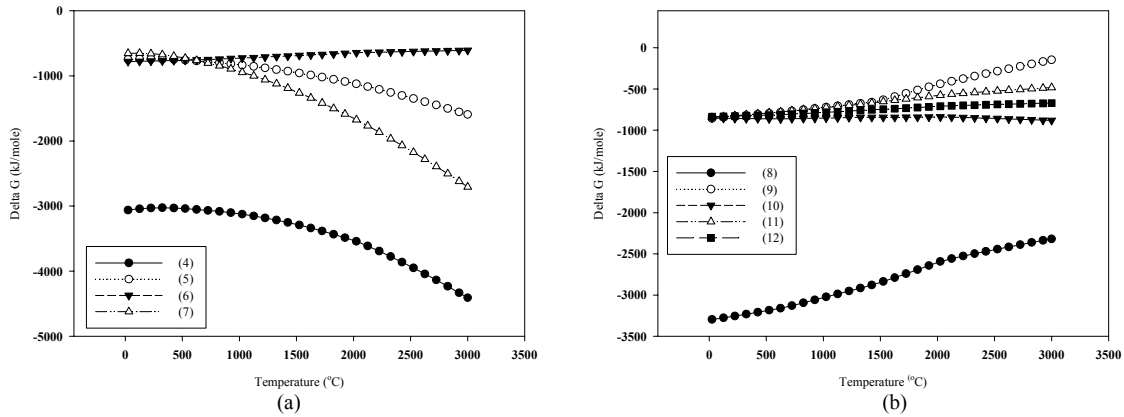
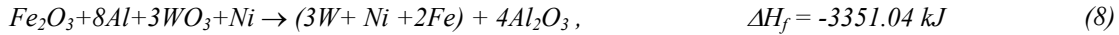


Fig. 3. Gibbs energy of the different reactants system (a): system (A) (Eq. 4, 5, 6, and 7, see text) and (b): reactants system (B) (Eq. 8, 9, 10, 11 and 12, see text) at a temperature range from 0 to 3500°C.

As well as, for the reactants system (B) (see Fig. 3(b)), the reactions was completed to produce the final products if the reactants were located in the same area or has suitable of the reactions side (Eq. (8)). The reactions began at the melting point of Al reacts with metal oxide of WO_3 and Fe_2O_3 together with Ni to form intermediate phases of WO_2 , NiO and FeO (Eq. (9) and (10)). Later, these intermediate phases reacted with the residual molten Al and yield metal element of W, Ni and Fe and Al_2O_3 (Eq. (11) and (12)). The heat releases from reactions was then help form W alloys of W-Ni-Fe system.

It is found that the phase separation as shown in Fig. 2(b) between Al_2O_3 and W-Ni-Fe alloys takes place in the combustion wave due to their differences density and surface tension [11].

3.2 Products formations

Table 2. Elements found in SHS products of different reactants system analyzed with ICP-OES.

Elements (%w/w)	Reactants system	
	FeWO ₄ -Ni- Al	Fe ₂ O ₃ -WO ₃ - Ni- Al
W	82.73	84.62
Fe	4.20	1.74
Ni	3.08	0.38
Al	5.29	3.15
Sn and Mn trace elements	balance	-

Table 2 shows elements found in SHS products of different reactants system analyzed with ICP-OES. The determination of metal elements in the products on the both reactants system has been identified by ICP-OES detection.

The amount of Fe, Ni and Al that found in the products of Fe₂O₃-WO₃-Ni-Al system were less than that of the reactants system of FeWO₄-Ni-Al. It is due to the higher heat release for exothermic reaction from thermite-oxide agents (Fe₂O₃ and Al) while, the thermal decomposition, partial sublimation and vaporization of some intermediate phase or elements *in-situ* SHS reaction can possibly be occurred.

3.3 Microstructure evolution

Morphological observation of all SHS products are shown in Fig. 4 (a and b) and quantitatively included phase distribution of these products are given in Fig. 5 and 6, respectively. It is observed from SEM images that the microstructures for the system of FeWO₄-Ni-Al have been clearly separated between metal alloys (W and Fe) and matrix phase shows in Fig. 4(a) and has been verified by elemental mapping in Fig. 5(a) which, a W-Ni-Fe alloys are coexisting with Al₂O₃. The formations of W crystal are hexagonal shape and spherical shape in case of Fe.

On the other hand, the metal alloys phase of W-Ni-Fe in the Fe₂O₃-WO₃-Ni-Al system were covered by melted Al₂O₃. The melted Al₂O₃ are generated by exothermic heat release due to the thermite reaction compared to the previous reactants system, which shown in Fig. 4(b) and elemental mapping in Fig. 6(a).

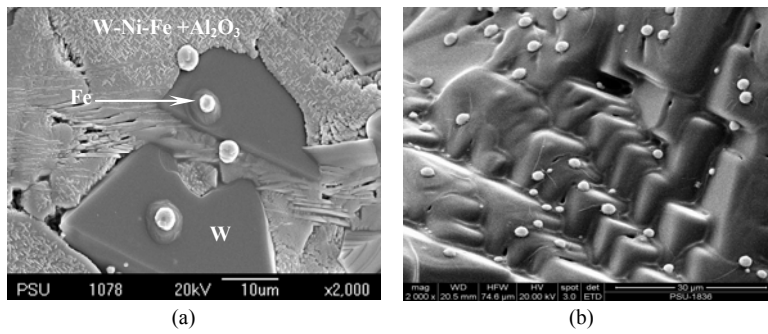


Fig. 4. SEM micrograph of the SHS products from (a) FeWO₄-Ni-Al system and (b) Fe₂O₃-WO₃-Ni-Al system.

The EDX spectrums of FeWO₄-Al-Ni and Fe₂O₃-WO₃-Ni-Al system show W peaks along with Ni and Fe for W-Ni-Fe alloys and Al and O for Al₂O₃ phase. In addition, Sn and Mn trace element was found in the system of FeWO₄-Ni-Al because of their existent in FeWO₄ minerals.

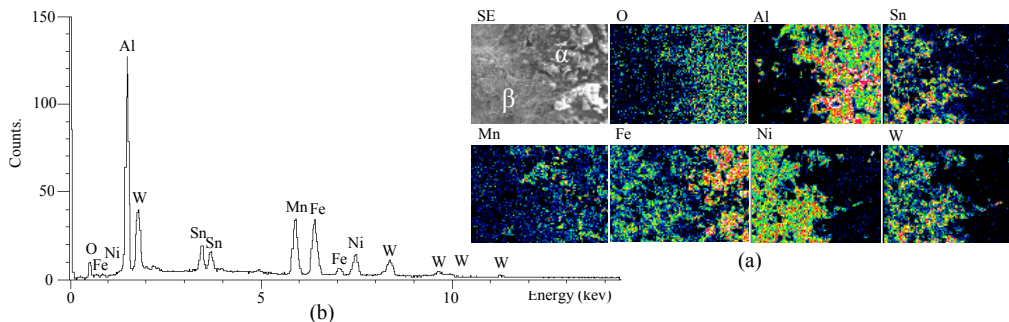


Fig. 5. EDX analysis of FeWO₄-Ni-Al system (a) elemental mapping of and (b) quantity spectrum

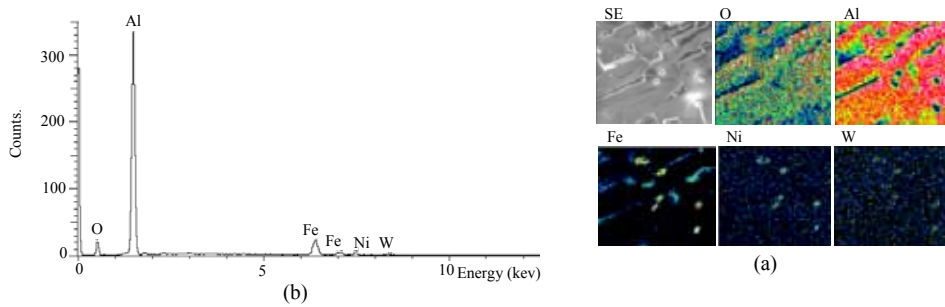


Fig. 6. EDX analysis of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Ni-Al}$ system (a) elemental mapping of and (b) quantity spectrum

4. Conclusions

The novel self propagating high-temperature synthesis (SHS) method has successfully produced (W-Ni-Fe) alloys with separated Al_2O_3 from the different reactants system of FeWO_4 (mineral tailing)-Ni-Al and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Ni-Al}$. The morphology and amounts of product phase from the different reactants system are depending on exothermic degree of the SHS reactions.

Acknowledgements

This work was supported by PSU Ph.D. Scholarship, and partial financial support from the Ceramic and Composite Materials Engineering Research Group (CMERG), Materials Engineering Research Center (MERC), Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Thailand.

References

- [1] Bahgat M , Min K.P, Jong J.P. Reduction investigation of $\text{WO}_3/\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and synthesis of nanocrystalline ternary W-Ni-Fe alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; **472**: 314-318.
- [2] Farid A. An investigation on the solid state sintering of mechanically alloyed nano-structured 90W-Ni-Fe tungsten heavy alloy. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2008; **26**: 145-151.
- [3] Soon H.H, Ho J.R. Combination of mechanical alloying and two-stage sintering of a 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy. *Materials Science and Engineering A* 2003; **344**: 253-260.
- [4] Guindil M.J, Benko E, Rodriguez M.A. Nanostructured metastable cermets of Ti- Al_2O_3 through activated SHS reaction. *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **454**: 352-358.
- [5] Kyong H.L, Seung I.C, Ho J.R, Soon H.H. Effect of two-stage sintering process on microstructure and mechanical properties of ODS tungsten heavy alloy. *Materials Science and Engineering A* 2007; **458**: 323-329.
- [6] Niyomwas S. Preparation of aluminum reinforced with $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{Al}_y$ composites derived from natural ilmenite. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2010; 19 (2): 150-156.
- [7] Niyomwas S, Chaichana N, Memongkol N, Wannasin J. The effects of milling time on the synthesis of titanium diboride powder by self-propagating high temperature synthesis. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 2008; 30 (2): 233-238.
- [8] Gokcen N.A, Reddy R.G. *Thermodynamic*. New York: Plenum Press; 1996, p. 291-294.
- [9] Outokumpu HSC Chemistry[®] for windows, *HSC 4.1*. Finland: Outokumpu Research Oy; 1999.
- [10] Moore J.J, Feng H.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameter. *Progress in Materials Science* 1995; **39**: 243-273.
- [11] Weimer A.W, Eisman G.A, Susnitzky D.W, Beaman D.R, McCoy J.W. Mechanism and kinetics of the carbothermal nitridation synthesis of α -silicon nitride. *Journal of American Ceramic Society* 1997; 80 (11): 2853-2863.

Investigations of Tungsten based Intermetallic Alloys by Self Propagating High temperature Synthesis from Metal Oxide Precursors

Tawat Chanadee^{1,3,a}, Jessada Wannasin^{1,3,b} and Sutham Niyomwas^{2,3,c}

¹Department of Mining and Materials Engineering

²Department of Mechanical Engineering

³Ceramic and Composite Materials Engineering Research Group (CMERG), Materials Engineering Research Center (MERC), Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Hat Yai, Thailand, 90112

^a5410130023@email.psu.ac.th, ^bwannasin@msn.com, ^csutham.n@psu.ac.th

Keywords: self Propagating High Temperature Synthesis (SHS), Tungsten based Intermetallic Alloys, WSi_2 , WB

Abstract. The in-situ self propagating high temperature synthesis technique were used to synthesis tungsten based intermetallic alloys from $WO_3/SiO_2/Al$ and $WO_3/B_2O_3/Al$ reactant mixture system. The reaction was carries out in a SHS reactor under static argon gas at the pressure of 0.5 MPa. The standard Gibbs energy minimization method was used to calculate the equilibrium composition of the reacting species. The microstructure and phase distribution of the SHS reaction products were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray (EDX), respectively. The results indicate that complete reaction of precursors to yield $Al_2O_3-WSi_2$ and Al_2O_3-WB as product composites with clearly separation between Al_2O_3 and WB.

Introduction

Tungsten (W) is an attractive material for high temperature applications because of its high melting point (3410°C). Hence, tungsten is an obvious choice for structural applications exposed to very high

temperature. In addition, the silicide and boride of tungsten based intermetallic alloys have a wide application as materials for modern technical use due to their unique properties such as high hardness, chemical inertness, thermal shock and corrosion resistance at high temperature, electronic conductivity, and have potentially industrial applications such as abrasive media, turbine blades, the nozzle of a gas burner, electrode materials and thin film of electronic components, which are exposed to exacting environments [1-3]. Furthermore, the boride of tungsten has been a promising reinforcement for carbon materials and refractory carbides such as B_4C and WC while, the silicide of tungsten are frequently considered as a second phase particularly for zirconia or carbides composite system (e.g. WSi_2-ZrO_2 , WSi_2-MoSi_2-SiC) [4].

Tungsten based intermetallic alloys are usually produced by solid state reaction between pure elements powders at high temperatures, which is carried out in multistage process. The synthesis process can be described base on mechanical mixing of elemental reactant powders followed by high temperature reaction sintering or hot isostatic pressing process (HIP)[4]. On the other hand, Self propagating high temperature synthesis (SHS) method has been developed to produce ceramics, intermetallics, catalysts, and magnetic materials at low cost. This method exploits self-sustaining solid-flame combustion, which develops very high temperatures inside the materials over a short period in a single step. It therefore offers many advantages over traditional methods, such as much lower energy loss, lower environmental impact, convenient manufacturing process, and unique properties of the product [5-8].

In this present study, the attempt was made to demonstrate the synthesis of tungsten based intermetallic alloys by self propagating high temperature synthesis method. This will be the preliminary guide for SHS-casting process of tungsten based intermetallic alloys in the further study.

Experimental

The reactant powders used in this study were tungsten trioxide (WO₃), boron trioxide (B₂O₃), silicon dioxide (SiO₂) and aluminum metal (Al) powders which properties are listed in Table 1. First, the powders were mixed and dry-blended in the planetary ball milled (Tungsten carbide jar and ball) (Fritsch GMBH, Pulverisette 6) for 30 minute. Then, the powder mixture was uniaxially pressed without binder with green density in the range of 50-60% of the theoretical value into cylindrical pellets compact with the diameter 25.4 mm.

Table 1. Properties of the reactant powders.

Reactant	Vendor	Purity (%)	Particle size (μm)	Melting point (°C)
WO ₃	Fluka Analytical	99.90	45	1472
B ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99.00	1017	450
SiO ₂	Ajax Finechem	98.00	0.018	1410
Al	Himedia Laboratories	93.00	45	660

The compact was transferred to SHS reactor and placed on a movable graphite plate. The reaction chamber was evacuated with a vacuum pressure of 70 mmHg for 5 minutes and filled with argon gas up to a pressure of 0.5 MPa. This operation was repeated at least twice in order to ensure an inert environment during the reaction revolution. The experimental setup in this work is consisted of a SHS reactor with a controlled atmospheric reaction chamber and tungsten filament connected to a power source through a current controller, which provides the energy required for the ignition of the reaction. A combustion front was generated at one sample end by using a heated tungsten filament. Then, under self propagating conditions, the reaction front travels until it reaches the opposite end of the sample.

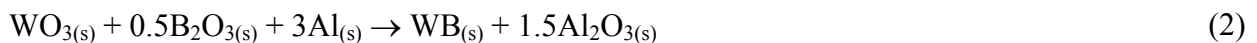
The microstructure of the SHS products was investigated using scanning electron microscope (JSM-5800LV, JEOL) and energy dispersive x-ray spectrometer (ISIS 300, Oxford).

Results and Discussion

Thermodynamic analysis

Thermodynamic calculations were performed for equilibrium concentration of stable species produced by SHS reactions based on the Gibbs energy minimization method [6]. The evolution of species was calculated for a reducing atmosphere and as a function of temperature in the temperature range of 0 - 3000°C. Calculation assume that evolved gases are ideal and from ideal gas mixture and condensed phases are pure.

The equilibrium composition of the WO₃-SiO₂-Al and WO₃-B₂O₃-Al system at different temperatures were calculated using HSC[®] program [7] based on Gibbs energy minimization method and the results are shown in Fig. 1. The overall chemical reactions of the two systems of reactants can be expressed as:



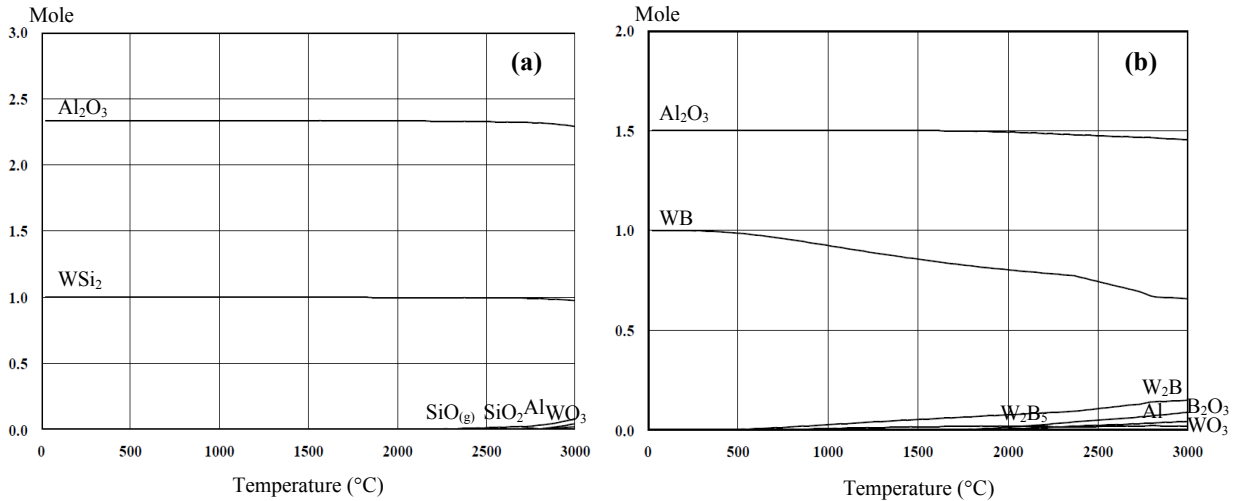


Fig. 1. Equilibrium composition of (a) $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}$ systems and (b) $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ systems in Ar gas atmosphere.

The adiabatic temperature (T_{ad}) of the SHS process can be calculated from the enthalpy of the reaction [6]. This is the maximum theoretical temperature that the reactants can reach, and it is determined from Eq. (3). This equation applies to a phase change occurring between the initial temperature and T_{ad} . The calculated results of overall reaction from Eqs. 1 and 2 are 2636.7°C and 3081.1°C , respectively.

$$\Delta H = \int_{298}^{T_m} C_{p,\text{solid}} dT + \Delta H_f + \int_{T_m}^{T_{\text{ad}}} C_{p,\text{liquid}} dT \quad (3)$$

Where, ΔH is the enthalpy of the reaction, ΔH_f is the enthalpy of transformation, C_p is the specific heat capacity, T_m is the melting temperature, and T_{ad} is the adiabatic temperature.

It had been accepting that, the reaction can be a self-sustained manner due to its exothermic character, when the adiabatic temperature of the reaction is higher than 1800°C [5]. The calculated adiabatic temperature of the $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}$ and $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ system are higher than 1800°C , thus the using of SHS is feasible for these systems.

Microstructure and Phase Distributions

The SEM micrographs of WSi_2 and WB intermetallics alloys were shown in Fig. 2(a) and Fig. 3, respectively. Fig. 2(a) shows the overall formation of WSi_2 structure which nucleated and grew into a hexagonal-like grain coexisting with Al_2O_3 grain. Phases confirmation was performed by the EDX spectrum and elemental mapping as viewed in Fig. 2(b).

The microstructure of product from the $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ system was shown by SEM image in Fig. 3(a) and 3(b). It is clearly seen as two regions of separation phases. Figure 3(a) has shown the cubic-like crystal of oxide phase and Fig. 3(b) has shown a cracking surface of continuous alloys matrix phase in the non-oxide region.

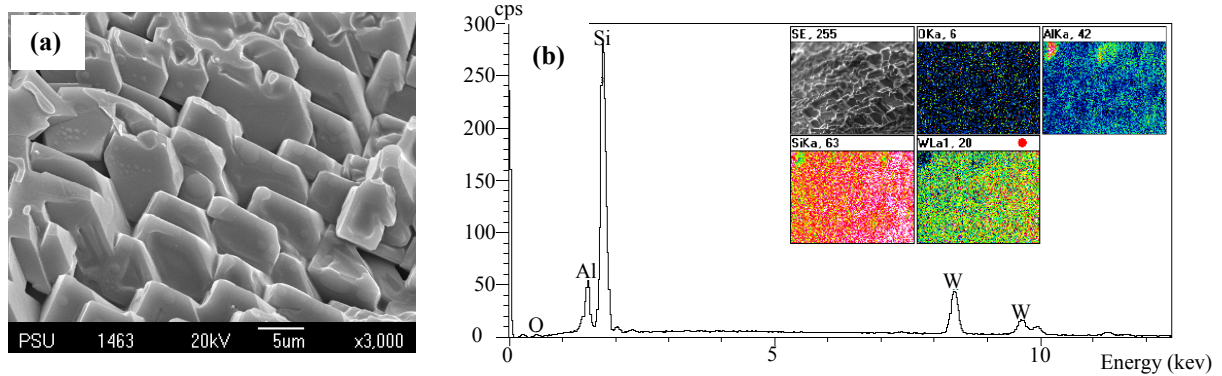


Fig. 2. (a) SEM images of product from the $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}$ System. (b) EDX analysis of product from the $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}$ System.

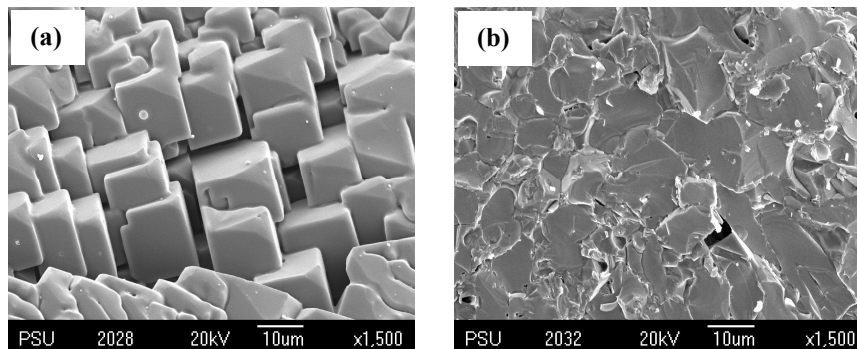


Fig. 3. SEM images of product from the $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ System. (a) oxide region and (b) non-oxide region.

The EDX spectrums of $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ system for the oxide region in Fig. 4 shows Al peaks along with O for clarifying of Al_2O_3 phase and Fig. 5 shows tungsten element as a matrix phase but because the boron was light element that cannot be detected, therefore, the W-B binary compound or WB stable phase was expected. In addition, these WB intermetallics regions still contained with a slight dispersion of Al_2O_3 particle.

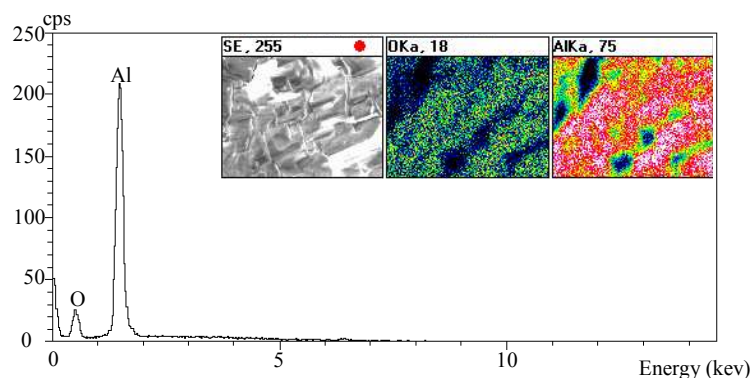


Fig. 4. EDX analysis of oxide region of product from the $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ system.

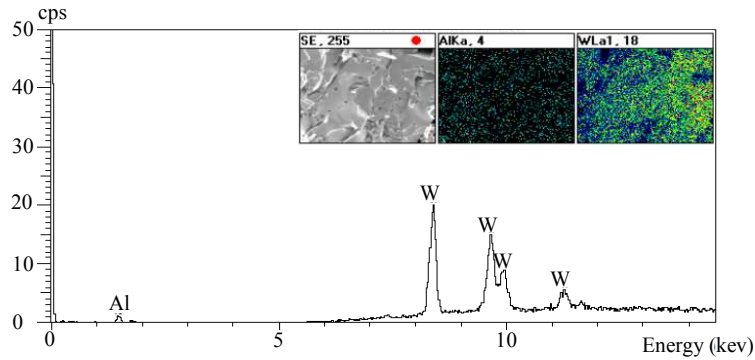


Fig. 5. EDX analysis of non-oxide region of product from the $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ system.

Summary

The self propagating high-temperature synthesis (SHS) method has successfully produced WSi_2 and WB intermetallics with separated Al_2O_3 from the $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}$ and $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ reactant system. The morphology and the degree of phase separation of $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ reactant system are better than $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}$ reactant system because the higher of adiabatic temperature were take place. The higher adiabatic temperature of reaction resulted in longer time to cool down and so enough time for oxide and intermetallics phases to completed separation.

Acknowledgements

This work was supported by PSU Ph.D. Scholarship program, and financial support from Prince of Songkla University Research Fund and the Ceramic and Composite Materials Engineering Research Group (CMERG), Materials Engineering Research Center (MERC), Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Thailand.

References

- [1] K.A. Khor, L.G. Yu and G. Sundararajan: *Thin Solid Films* Vol. 478, (2005), p. 232
- [2] S. Yazici and B. Derin: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* Vol. 29, (2011), p. 90
- [3] C.L. Yeh and H.J. Wang: *Ceramics International* Vol. 37, (2011), p. 2597
- [4] A.A. Hambardzumyan, S.L. Kharatyan, H.L. Khachatryan and J.A. Puszynski: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* Vol. 28, (2010), p. 605
- [5] J.J. Moore and H.J. Feng: *Progress in Materials Science* Vol. 39, (1995), p. 243
- [6] S. Niyomwas: *Songklanakarinn Journal of Science and Technology* Vol. 30(2), (2008), p. 227
- [7] S. Niyomwas: *Songklanakarinn Journal of Science and Technology* Vol. 32(2), (2010), p. 175
- [8] S. Niyomwas: *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* Vol. 19(2), (2010), p. 152
- [9] N.A. Gokcen and R.G. Reddy: *Thermodynamic* (Plenum Press, New York 1996)
- [10] Outokumpu HSC Chemistry[®] for windows: *HSC 4.1* (Outokumpu Research Oy, Finland 1999)

Effect of Ar Gas Pressure on Phase Separation of Tungsten Silicides Intermetallic Compound *in-situ* Self Propagating High Temperature Synthesis-Casting Process

Tawat Chanadee^{1,3,a}, Sutham Niyomwas^{2,3,b} and Jessada Wannasin^{1,3,c}

¹Department of Mining and Materials Engineering

²Department of Mechanical Engineering

³Ceramic and Composite Materials Engineering Research Group (CMERG), Materials Engineering Research Center (MERC), Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Hat Yai, Songkhla, Thailand, 90112

^a5410130023@email.psu.ac.th, ^bsutham.n@psu.ac.th, ^cwannasin@msn.com

Keywords: Self propagating high temperature synthesis-casting, Phase separation, Tungsten silicides intermetallic compound

Abstract. Tungsten silicides intermetallic compound (WSi_2) was synthesized *in-situ* by self propagating high temperature synthesis-casting of WO_3 -Si-Al system in Ar gas environment. It is proposed that the extent of phase separation between oxide ceramic and intermetallic compound depends on the reaction temperature that made a lower viscosity and longer lifetime of the melted. The effects of inert gas pressure on densification of the intermetallic product were investigated.

Introduction

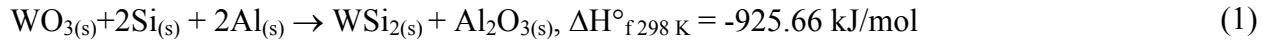
In contrast to metals and alloys, which are generally produced by casting from melts, polycrystalline ceramics are mainly fabricated by sintering from fine powders. A major obstruction involved in the melt-casting of ceramics is the extremely high temperatures (e.g. $>2000^\circ C$) required for producing homogeneous ceramic melts. Such high temperatures are usually fulfilled by induction heating or by laser-induced heating [1, 2].

Self propagating high temperature synthesis (SHS) is potentially an energy-efficient process to produce *in situ* refractory ceramics, ceramic composites, and intermetallic compound compared to other methods such as conventional melt-casting, powder metallurgy and reactive sintering due to they require long heating time of solid metal in the furnace at high temperatures. SHS also offers advantages with respect to simplicity, economy and high efficiency process [3, 4]. Recently, a new approach to the SHS-casting, melt-casting or reactive casting of bulk ceramic materials has been reported. In this approach, exothermic reactions are utilized to achieve high temperatures for melting the products. An example, cast Fe_3Al - $Fe_3AlC_{0.5}$ composites, molybdenum, niobium, and tungsten silicides were prepared using an SHS-casting [5, 6].

This preliminary work makes a systematic investigation on the phase separation of bulk tungsten silicides intermetallic compound by self propagating high temperature synthesis-casting technique, in which materials were simultaneously synthesized, melted and solidified in a single step. The effect of gas pressure on phase separation mechanism during SHS reaction are described, as well as to characterization, including analysis of microstructure, chemical composition and density.

Experimental

The general chemical reaction formula of target products can be express in Eq. (1). The reactants used in this study were WO_3 (Fluka Analytical, 99.90%), Si (lump) (Sigma-Aldrich, 98.50%) and Al (HiMedia, 99%).



First, the powders were weighed according to a stoichiometry of the reaction (1), mixed and dry-blended in the planetary ball milled (Tungsten carbide jar and ball) (Fritsch GMBH, Pulverisette 6) for 30 minute. Then, the powder mixture was uniaxially pressed without binder with green density in the range of 50-60% of the theoretical value into cylindrical pellets compact with the diameter of 25.4 mm.

The compact were inserted in to a 26 mm inner diameter quartz tube and placed on a graphite plate with 10 mm diameter hole at the center. Then, the compact and graphite plate was transferred into SHS reactor. The reaction chamber was evacuated with a vacuum pressure of 70 mmHg for 5 minutes and filled with argon gas up to a required pressure. This operation was repeated at least twice in order to ensure an inert environment during the reaction revolution. The experimental setup in this work is consisted of a SHS reactor with a controlled atmospheric reaction chamber and tungsten filament connected to a power source through a current controller, which provides the energy required for the ignition of the reaction. A combustion front was generated at one sample end by using a heated tungsten filament [7]. Then, under self propagating conditions, the reaction front travels until it reaches the opposite end of the sample. After cooling down to room temperature, the products were taken out of the reactor. The obtain products were characterized in term of microstructure and phase compositions was investigated using scanning electron microscope (JSM-5800LV, JEOL) associated with energy dispersive x-ray spectrometer (ISIS 300, Oxford). The apparent density was measured according to the Archimedes principle.

Results and Discussion

The phenomena of *in-situ* SHS-casting process.

Reaction is normally initiated from the compact surface with a heat flux. After initiation, a large amount of heat energy was created by highly exothermic-aluminothermic reactions and fulfilled the synthesis of the products proceeds in the mode of self-propagation. Because the reaction temperature was extremely high, the oxide reactant compact was melted, cast and subsequently solidified and cooled at the tube wall or inside a graphite substrate cavity where the whole synthesis process lasts only seconds time. The product were separated to two immiscible phases: relatively heavy intermetallic compound at the bottom and light oxide ceramic slag on the top, as shown cross-section sketch in Figure 1.

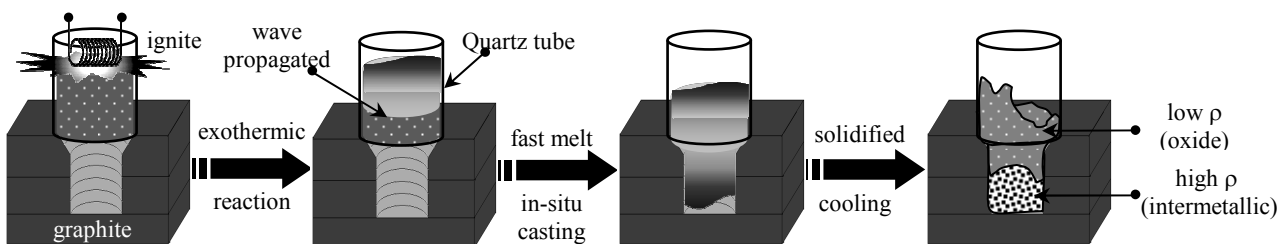


Fig. 1. The shortly phenomena *in-situ* SHS-casting reaction of reactant compact through product.

For system investigated in this work, it was shown that this process is controlled primarily by non-gravity driven mechanisms, such as surface tension and wetting ability, as well as by buoyancy force, owing to difference density of the product [8].

Effect of Ar gas pressure on the product character.

It is found that the use of quartz tube helped the phase separation of the oxide and intermetallic product. This is due to the formation of spinel solid solution formation ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) between quartz surface and oxide product. The intermetallic phases are completed separated and located at the bottom

as shown in Figure 2. Two types of oxide slag configuration were observed along the quartz tube wall and cap on top of the intermetallic ingot.

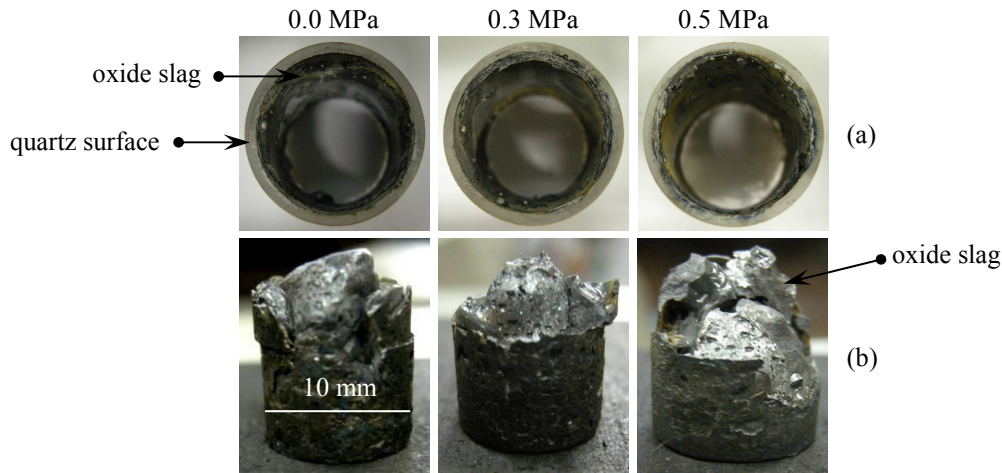


Fig. 2. Product configurations of (a) oxide slag and (b) intermetallic ingot synthesized by SHS-casting at different applied Ar gas pressures (overall view after extraction from a mould).

At high reaction temperature, parts of the products are in gas phases (metal vapor and suboxides) and the intensive gasification causes an increase of gas pressure in the reaction medium. It is clear that there is a pressure difference between inside and outside of the melted products (ΔP). These pressure gradients control the location of oxide slag and the intermetallic compound. Without Ar pressure, it leads to melted product splashing, the low density (5.16 g/cm^3). When applied Ar pressure up to 0.5 MPa, no splash was detected during the process. Solid oxide slag cap forms first on top of the melted intermetallic compound, leading to the formation of pores in the ingot and thus resulting in lower density (5.14 g/cm^3). Moderate Ar gas pressure (0.3 MPa) lead to the formation of thin oxide slag tube along the quartz tube wall, which permits continuous gas evolution from the melt. On the other hand, ΔP is not high enough to blow out metal alloy, providing the highest density (5.73 g/cm^3).

Phase identification and microstructure.

The results of elementals analysis of the product are shown in Figure 3. It can be seen that the product composition on the wall of quartz tube mainly consists of Al_2O_3 phase. It was also noticed that, the partial Si element existed in the Al_2O_3 phase, which were entrap by shrinkage during fast cooling. Whereas, the tungsten intermetallic ingot have only a minor residual Al present as Al_2O_3 inclusions.

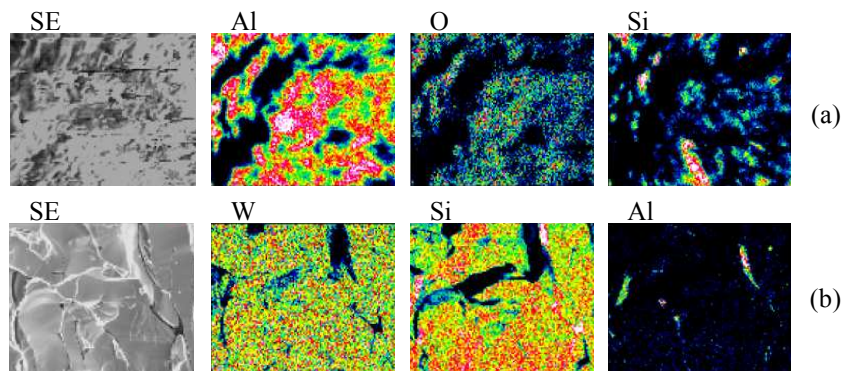


Fig.3. Distribution of elements of the product synthesized by SHS-casting showing (a) oxide slag on quartz tube wall and (b) intermetallic ingot.

The typical microstructures of these materials are given in Figure 4. The microstructure showed a continuous of tungsten silicides intermetallic compound matrix and orderly arranged faceted Al_2O_3 free growth crystals.

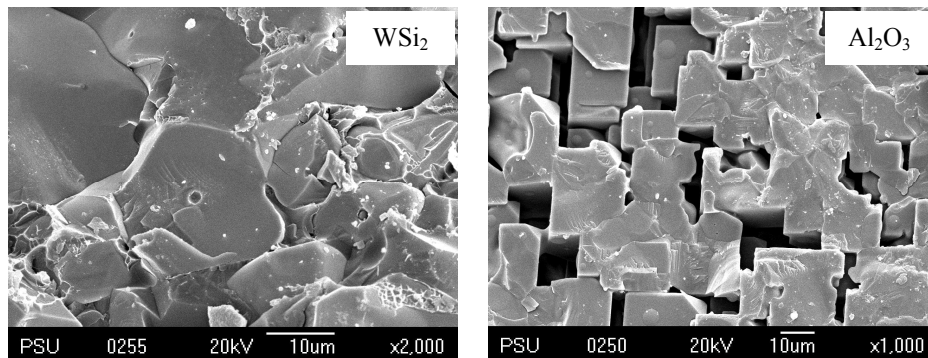


Fig. 4. Typical microstructures of the product synthesized by SHS-casting.

Summary

The tungsten silicides intermetallic materials were prepared by self propagating high temperature synthesis-casting process from the WO_3 -Si-Al reactant system consists of three stages, including alumino-exothermic reaction and the formation of melts, phase separation, and solidification in a few second synthesis time.

Application of Ar pressure as optimum and the used of quartz tube as oxide slag wetting substrate are helpful for the reduced melted splash favor gas evolution and thus, reduction of porosity with satisfactory on phase separation and density has been achieved.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge support for this work from PSU Ph.D. Scholarship program, and financial support from Prince of Songkla University Research Fund (Funding No. ENG-550115S) and the Ceramic and Composite Materials Engineering Research Group (CMERG), Materials Engineering Research Center (MERC), Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Thailand.

References

- [1] G. Liu, J. Li and Y. Chen: Materials Chemistry and Physics Vol. 133, (2012), p. 661
- [2] G. Liu, J. Li, K. Chen, Y. Chen, Z. Jiang and Y. Song: Materials Research Bulletin Vol. 47, (2012), p. 222
- [3] S. Niyomwas: International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis Vol. 19(2), (2010), p. 152
- [4] S. Niyomwas: Songklanakarin Journal of Science and Technology Vol. 30(2), (2008), p. 227
- [5] K. Morsi: Journal of Materials Science Vol. 47, (2012), p. 68
- [6] V.I. Yuxhvid: Pure and Applied Chemistry Vol. 64, (1992), p. 977
- [7] S. Niyomwas: Songklanakarin Journal of Science and Technology Vol. 32(2), (2010), p. 175
- [8] B. Li, A. Mukasyan and A. Varma: Materials Research Innovation Vol. 7, (2003), p. 245

Influence of Ar Pressure on Product Characteristics of Self Propagating High-Temperature Synthesis from WO₃/B₂O₃/Al Reactant System

Tawat Chanadee^{1,3,a}, Jessada Wannasin^{1,3,b} and Sutham Niyomwas^{2,3,c}

¹Department of Mining and Materials Engineering

²Department of Mechanical Engineering

³Ceramic and Composite Materials Engineering Research Group (CMERG),
Materials Engineering Research Center (MERC), Faculty of Engineering,
Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand, 90112

^a5410130023@email.psu.ac.th, ^bwannasin@msn.com, ^csutham.n@psu.ac.th

Keywords: Self propagating high temperature synthesis-casting, Phase separation, Tungsten boride, Aluminium tungsten

Abstract Influence of Ar gas pressure on the SHS reaction products from WO₃/B₂O₃/Al system has been investigated. The pressure of Ar gas has a significant effect on the phase separation and microstructures of SHS products. Increase in Ar gas pressure has a effect on the phase compositions of SHS products and results in the increase of the amount of W₂B. Furthermore, the crystalize sizes of W₂B increase with the increase of Ar gas pressure from 0.3 to 0.5 MPa, respectively.

Introduction

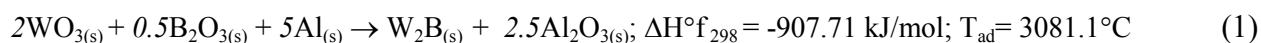
Tungsten-based intermetallic are being used as superhard and heat-resistant coating materials, abrasive, contacts and interconnects materials for integrated circuitry, electrodes for electrospark alloying of fast wearing parts of machines. Among various hard ceramic or intermetallic, tungsten boride (W₂B) is potential materials because of their outstanding properties, such as high strength, great hardness, heat/corrosion/oxidation resistance and electronic conductivity [1-4].

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS), also termed combustion synthesis, has been widely utilized to produce in-situ a variety of materials including refractory ceramics, ceramic composites, and intermetallic compound [5]. Recently, a new approach to the “SHS-casting” of bulk ceramic materials has been reported. In this approach, exothermic reactions are utilized to achieve at high temperatures well above the melting points of reaction products. Normally, in-situ melted reaction contains an oxide of metal redactant (such as Al₂O₃) and target product (intermetallic and alloys). After solidification and cooling down, SHS casting product consist of two layers and can be easily separated into an oxide (lighter) and a “metallic” (heavier) fragment. At a sufficiently long melt lifetime, a lighter oxide phase and heavier product phase can undergo partial phase segregation in the field of gravity forces (flotation) [6-7]. It has been reported that pressure of gas environment plays an important role in many aspects of the SHS product such as melt splashing, phase separation, density, and product yield [8].

The purpose of the present study is to investigate the effects of Ar pressure on the characteristics of the Tungsten boride intermetallic product synthesized via SHS reaction in WO₃/B₂O₃/Al reactant system. It is expected that the results could be significant in promoting the understanding of SHS-casting process in the WO₃/B₂O₃/Al system.

Experimental

The overall reaction schemes can be written in Eq. (1). Laboratory grade tungsten oxide (WO₃) supplied by Fluka Analytical, USA and boron oxide (B₂O₃) supplied by Sigma-Aldrich, USA have been used as starting materials for oxides. Aluminum (Al) fine powder supplied by HiMedia, India has been used as a reducing agent. The morphology of the reactant powders are viewed in Figure 1.



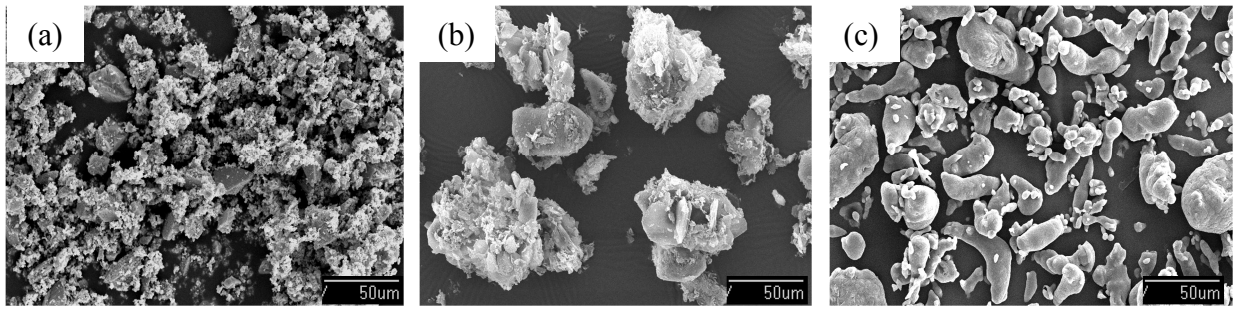


Fig. 1. Morphology of the reactant powders: (a) WO_3 , (b) B_2O_3 and (c) Al.

The precursor powders have been mixed and dry-blended thoroughly in the desired ratio in a planetary ball milled at room temperature, using Fritsch GMBH, Pulverisette 6 at a rotation speed of 250 rpm for 30 minute. Then, the powder mixture was uniaxially pressed without binder with green density in the range of 50-60% of the theoretical value into cylindrical pellets compact with the diameter of 25.4 mm.

The compact were inserted in to a 26 mm inner diameter quartz tube and placed on a graphite plate with 15 mm diameter hole at the center. Then, the compact and graphite plate was transferred into SHS reactor. The reaction chamber was evacuated with a vacuum pressure of 70 mmHg for 5 minutes and filled with argon gas up to a required pressure. This operation was repeated at least twice in order to ensure an inert environment during the reaction revolution. The details of experimental setup were given in a previous study [5]. Then, under self propagating conditions, the reaction once initiated, goes to completion on its own at a rapid rate without needing any external supply of heat. After the reactor is cooled to room temperature, a distinctly separated intermetallic bottom is then recovered by breaking the top slag layer [9]. The intermetallic SHS-cast products were characterized in term of microstructure and phase compositions was investigated using scanning electron microscope, SEM (Quanta 400, FEI, Czech Republic) attached with energy dispersive x-ray spectrometer, EDX (ISIS 300, Oxford, England) and X-ray diffraction, XRD (PHILIPS, X' Pert MPD, Netherlands), respectively.

Results and Discussion

SEM secondary image of the SHS product with without Ar gas as shown in Figure 2(a) is constituted by W with B, Al and O, as revealed by EDX microanalysis (Figure 3(a)). These are W_2B and Al_2O_3 with a minor W as confirmed by XRD analysis (Figure 4(a)). These may be considered as the result of the rapidly cooling down and solidified before completed crystallization.

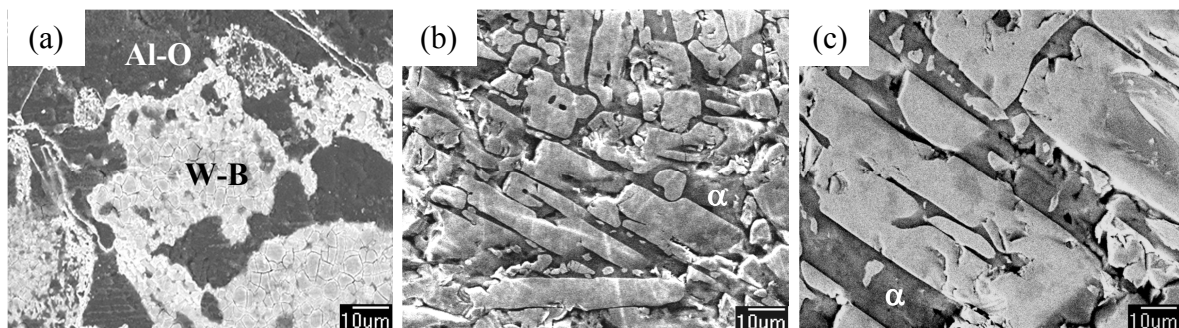


Fig. 2. SEM micrograph of polished SHS products at various Ar gas pressure: (a) 0.0 MPa, (b) 0.3 MPa and (c) 0.5 MPa.

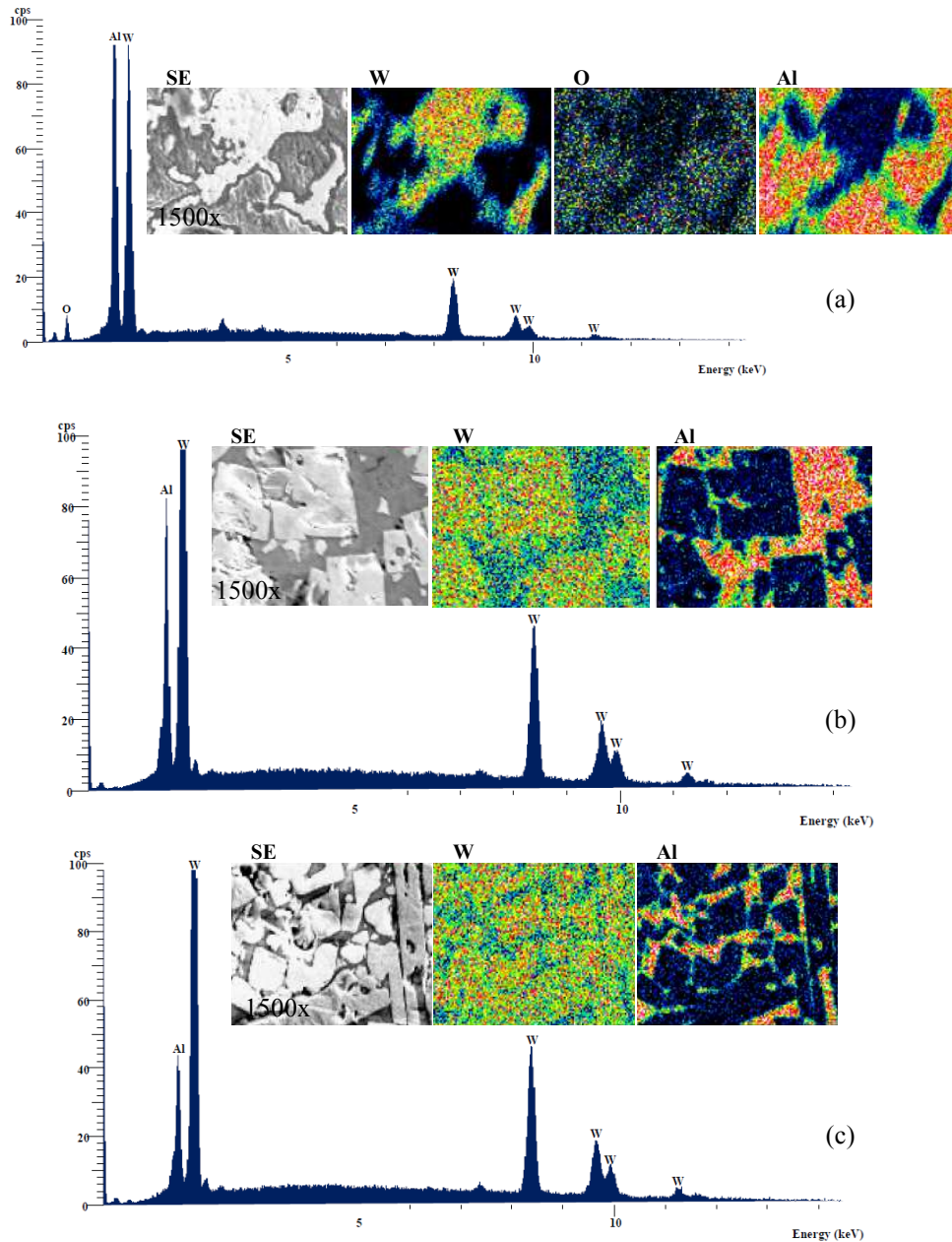


Fig. 3. EDX spectrum and elemental mapping of SHS products at various Ar gas pressure: (a) 0.0 MPa, (b) 0.3 MPa and (c) 0.5 MPa.

Application for 0.3 MPa of Ar gas pressure, the microstructure changes became to a rod-like crystal appears in the α region (Figure 2(b)). A more detailed view of this case is also reported together with the corresponding EDX and XRD data. It is apparent that, rod-like crystal is consisting between W-B binary compounds, while α region is constituted by W-Al binary system (Figure 3(b)). By performing a XRD analysis, the results indicated that Al_2O_3 was disappeared and a major W_2B phase was detected with the WAl_4 species (Figure 4(b)).

When Ar gas pressure was applied up to 0.5 MPa, it can be observed that the W_2B rod-like crystals continuously grew up as shown in SEM in Figure 2(c) and EDX in Figure 3(c). The XRD analysis in Figure 4(c) was found to be W_2B as a major phase. The products have very low impurity levels, with a small residual W and Al present as W-Al inclusions, thus the phase composition of the product was W_2B matrix. As it clearly shown, an increase of Ar gas pressure resulted in an increase in the intermetallic W_2B formations and a decrease in the WAl_4 and W ratio in the SHS product. This Ar pressure controlled the formation of intermetallic microstructure, as well as the location of Al_2O_3 slag by activated gas entrapped by the crystallization of Al_2O_3 at high temperatures.

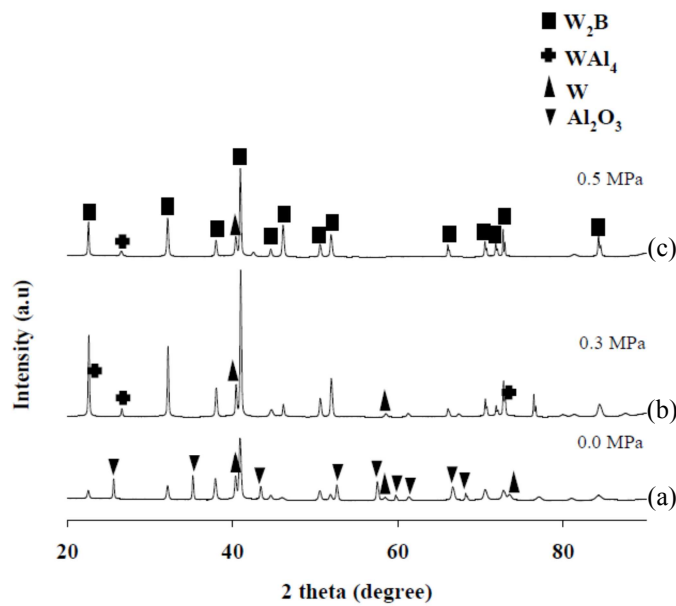


Fig. 4. XRD patterns of SHS products at various Ar gas pressure: (a) 0.0 MPa, (b) 0.3 MPa and (c) 0.5 MPa.

Summary

In this paper, investigations concerning in-situ self propagation high-temperature synthesis-casting of W_2B are presented. The composition and microstructures can vary with the Ar gas pressure. Higher Ar gas pressure (0.5 MPa) resulted in amount of pure W_2B phase increases significantly with the decreasing of W-Al.

Acknowledgements

Financial support from the PSU Ph.D. Scholarship program is gratefully acknowledged. Partial financial support comes from Prince of Songkla University Research Fund (Funding No. ENG-550115S) and the Ceramic and Composite Materials Engineering Research Group (CMERG), Materials Engineering Research Center (MERC), Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Thailand.

References

- [1] S. Stadlera, R. Winarski, J. Maclaren, D. Ederer, J. vanek, A. Moewes, M. Grush, T. Callcott and R. Perer: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* Vol. 110-111, (2000), p. 75
- [2] H. Itoh, T. Matsudaira and S. Naka: *J. Mater. Sci.* Vol. 22, (1987), p. 2811
- [3] S. Gromilov, S. Kinelovski, A. Alekseev and I. Kirienko: *J. Struct. Chem.* Vol. 51(6), (2010), p. 1126
- [4] S. Yazici and B. Derin: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* Vol. 29, (2011), p. 90
- [5] S. Niyomwas: *Songklanakar. J. Sci. Technol.* Vol. 32(2), (2010), p. 175
- [6] G. Liu, J. Li and Y. Chen: *Mater. Chem. Phys.* Vol. 133, (2012), p. 661
- [7] G. Liu, J. Li, K. Chen, Y. Chen, Z. Jiang and Y. Song: *Mater. Res. Bull.* Vol. 47, (2012), p. 222
- [8] B. Li, A. Mukasyan and A. Varma: *Mater. Res. Innov.* Vol. 7, (2003), p. 245
- [9] T. Chanadee, J. Wannasin and S. Niyomwas: *Adv. Mater. Res.* Vol. 626, (2013), p. 143

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล ธวัช ชนะดี
 รหัสประจำตัวนักศึกษา 5410130023
 วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วท.บ. (วัสดุศาสตร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2551
วศ.ม. (วิศวกรรมวัสดุ)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2553

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

- ทุนบัณฑิตศึกษาสงขลานครินทร์ ปีงบประมาณ 2554
- ทุนสนับสนุนการทำวิจัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (เลขที่ ENG-550115S)
- ทุนอุดหนุนทำวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ บัณฑิตวิทยาลัย ปีงบประมาณ 2555

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- Chanadee, T., Niyomwas, S., and Wannasin, J. (2012) "Novel synthesis of tungsten alloys from metal oxide by self propagating high-temperature synthesis reaction". *Proc. Eng.*, 32., 628-634.
- Chanadee, T., Wannasin, J., and Niyomwas, S. (2012) "Investigations of tungsten based intermetallic alloys by self propagating high temperature synthesis from metal oxide precursors". *Adv. Mat. Res.*, 488-489., 300-304.
- Chanadee, T., Wannasin, J., and Niyomwas, S. (2013) "Effect of Ar gas pressure on phase separation of tungsten silicides intermetallic compound *in-situ* self propagating high temperature synthesis-casting process". *Adv. Mat. Res.*, 626., 143-146.
- Chanadee, T., Wannasin, J., and Niyomwas, S. (2013) "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.*, 748., 32-35.
- Chanadee, T., Wannasin, J., and Niyomwas, S. (2014) "Synthesis of WSi_2 and W_2B intermetallic compound by *in-situ* self propagating high-temperature synthesis reaction". *JCS-Japan.*, Article in press, DOI: <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.122.1>