

1. บทนำ

1.1 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุพูนโดยวิธีการแผ่ด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS))

กระบวนการ SHS เริ่มต้นจากการนำผงโลหะธาตุทั้งสองมาคลุกเคล้าให้เข้ากันในเบื่องตัน ก่อนนำผงตั้งต้นนี้ไปอัดและจุดระเบิดที่ปลายด้านหนึ่งของผงตั้งต้น ปฏิกิริยาการเผาไหม้จะขยายและลุกลามต่อไปทั้งชิ้นงานโดยอาศัยคลื่นความร้อนที่คายจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีแบบคายความร้อนอย่างต่อเนื่อง ข้อดีของกระบวนการ SHS เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์เซรามิกส์แบบดั้งเดิม ได้แก่

(1) อุณหภูมิของระบบที่เกิดปฏิกิริยาโดยกระบวนการ SHS จะมีขนาดสูงถึง 6,500 องศาเซลวิน ทำให้สิ่งแปลกปลอม (Impurities) กลายเป็นไอ ผลผลิตที่ได้จึงบริสุทธิ์กว่าเทคนิคการผลิตแบบอื่น [7-9]

(2) เนื่องจากกระบวนการ SHS เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือและอุปกรณ์การผลิตที่มีราคาแพง

(3) ค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตต่ำเนื่องจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาก่อนข้างสั้น

(4) มีโอกาสที่จะเกิดเฟสกึ่งเสถียร (Metastable Phase) ใหม่ ๆ ขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว

(5) ในวัสดุบางชนิด เราสามารถสังเคราะห์และขึ้นรูปในขั้นตอนเดียวกันได้ ทำให้ต้นทุนการผลิตลดลง จากข้อดีที่กล่าวมานี้ ทำให้งานวิจัยสังเคราะห์วัสดุขั้นสูงนำกระบวนการ SHS มาใช้กันอย่างแพร่หลาย

พิจารณาปฏิกิริยาคายความร้อน SHS โดยเริ่มจากผงผสมที่มีอุณหภูมิตั้งต้นเท่ากับ T_0 ถูกนำมาให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงขึ้นถึงอุณหภูมิจุดระเบิด (T_{ig}) และการระเบิดเกิดขึ้นภายใต้สถานะแอเดียแบติก ความร้อนที่ต้องใช้ในการเพิ่มอุณหภูมิแก่ผงตั้งต้นมีขนาดเท่ากับ $H(R)$ ดังแสดงในรูปที่ 1 [1] โดย

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i c_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i)$$

เมื่อ n_i เป็นจำนวนโมลของสารตั้งต้น $C_p(R_i)$ และ $L(R_i)$ เป็นความจุความร้อนของสารตั้งต้น และการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของสารตั้งต้นโดยลำดับ

ในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นแบบแอเดียแบติก ความร้อนของปฏิกิริยามีขนาดเท่ากับ $\Delta H(T_{ig})$ โดย

$$\Delta H(T_{ig}) = -[H(P) + H(R)]$$

เมื่อ $H(P)$ เป็นความร้อนที่ผลิตภัณฑ์ต้องดูดซับภายใต้สถานะแอเดียแบติก ดังนั้นอุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ถูกเพิ่มเป็น $T_{ad}(T_0)$ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 โดย

$$H(P) = \int_{T_0}^{T_m(T_0)} \sum n_j c_p(P_j) dT + \sum_{T_0 - T_m(T_0)} n_j L(P_j)$$

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะไม่เป็นแบบแอเดียแบติก จึงเกิดการสูญเสียความร้อนขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์จริง $T_c(T_0)$ ต่ำกว่า $T_m(T_0)$ (รูปที่ 1.1)

เทคนิคที่ใช้ในการทำให้เกิดการจุดระเบิดในกระบวนการ SHS มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น Combustion wave, Thermal explosion on linear heating, Radiant flux, Laser radiation, Heated gas, Heating coil, และ Chemical oven ในที่นี้จะขอกล่าวถึงกระบวนการ SHS ที่จุดระเบิดด้วย Combustion wave ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย และเป็นเทคนิคที่นำมาใช้ในการสร้างเครื่องสังเคราะห์ในโครงการนี้ด้วย

ในกระบวนการ SHS ซึ่งจุดระเบิดด้วย Combustion wave เริ่มต้นจากการเตรียมสารตั้งต้นให้มีลักษณะเป็นเม็ดหรือแท่งเล็กๆ แล้วนำไปวางในเตาที่มีตัวจุดระเบิดติดไว้ที่ปลายด้านหนึ่งของสารตั้งต้น ได้แก่ ขดลวดทังสเตน หรือขดลวดนิกเกิล-โครเมียม และส่วนผสมของสารจุดระเบิด เช่น $CaSi_2$, Fe_2O_3 , Mg , Al_2O_3 , SiO_2 , Ti และ B หรือในบางกรณีอาจใช้เพียงขดลวดให้ความร้อนเป็นตัวจุดระเบิดเพียงอย่างเดียว หลังจากปลายด้านหนึ่งของสารตั้งต้นเกิดการจุดระเบิดแล้ว ส่วนที่เหลือของสารตั้งต้นจะเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองตลอดทั้งชิ้น ด้วยความเร็วของการเผาไหม้ประมาณ 0.1-10 เซนติเมตร/วินาที และอุณหภูมิของสารขณะเกิดปฏิกิริยาสูงถึง 4000 องศาเซลเซียส รูปแบบการเผาไหม้ในภาชนะที่ใช้กันอยู่ทั่วไปมี 4 แบบด้วยกัน (ดังแสดงในรูปที่ 1.2) ได้แก่

แบบ (ก) เผาไหม้แบบเปิด (Open combustion)

แบบ (ข) เผาไหม้ภายในภาชนะปิด (Combustion in tight reactor)

แบบ (ค) เผาไหม้ภายในภาชนะที่ปล่อยแก๊สออก (Combustion with dosed gas outlet from reactor)

แบบ (ง) เผาไหม้ภายในภาชนะที่มีแก๊สไหลผ่านต่อเนื่อง (Combustion in continuous-flow reactor)

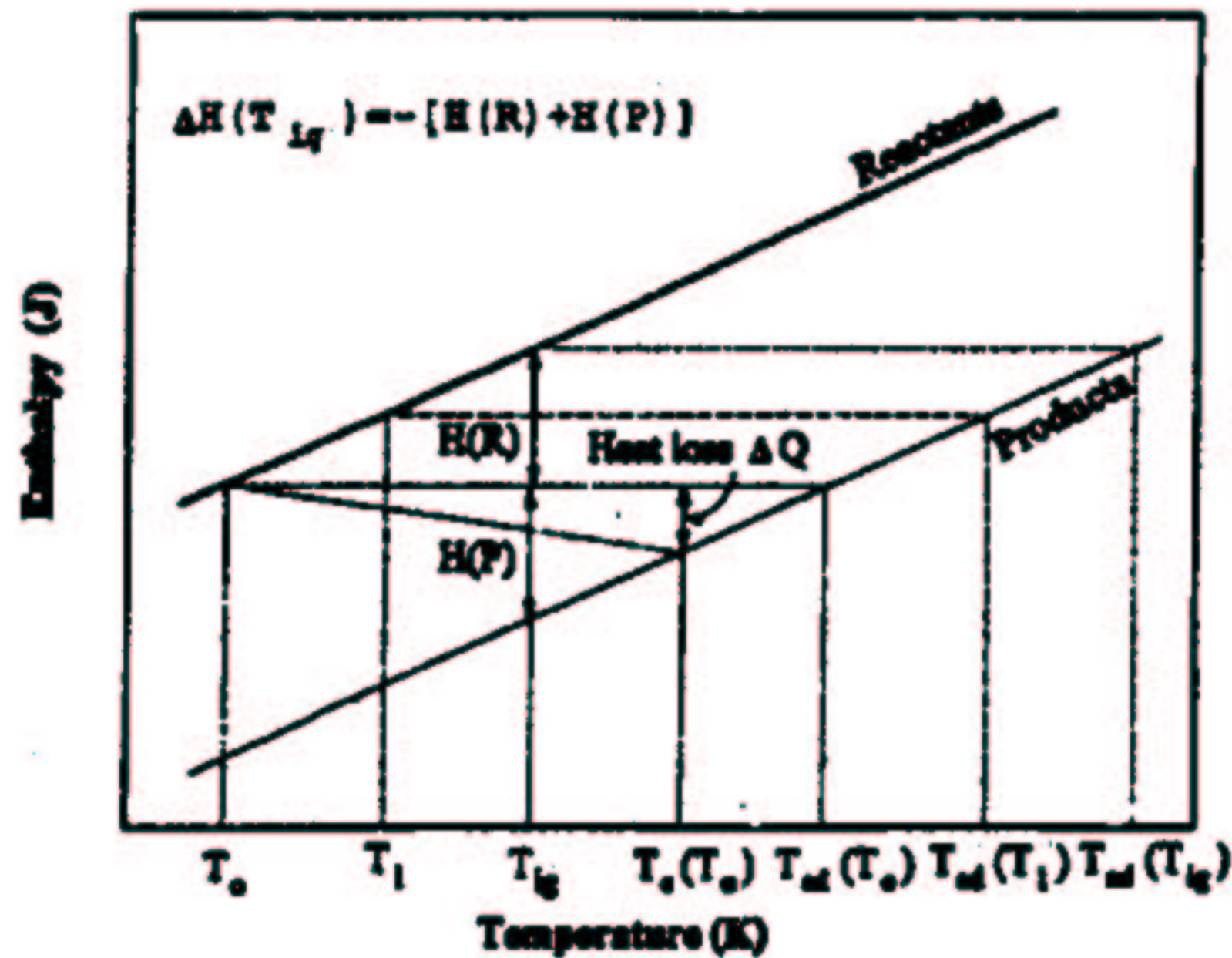
แบบ (ก) (ค) และ (ง) มีทางเปิดสำหรับปล่อยแก๊สขณะเกิดการเผาไหม้ออก ในขณะที่แบบ (ข) ไม่มีทางปล่อยแก๊สออก จึงเหมาะสำหรับการเผาไหม้ที่ต้องการสภาวะสุญญากาศ นอกจากนี้แบบ (ข) และ (ง) เหมาะสำหรับระบบที่ต้องใช้แก๊สอาร์กอน ในโครเจน หรือไฮโดรเจนในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ [2]

ภาชนะที่ใช้สำหรับกระบวนการ SHS ต้องสามารถรับอุณหภูมิและความดันสูงที่เกิดขึ้นขณะเกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่ง Yukhivd [2] ได้คำนวณได้ค่าทั้งสองไว้โดยตั้งสมมุติฐานว่าหน้าสัมผัสระหว่างสารที่เกิดปฏิกิริยา SHS กับผนังภาชนะเป็นแบบอุดมคติ โดยอุณหภูมิของผนังภาชนะ (T_k) มีขนาดเท่ากับ

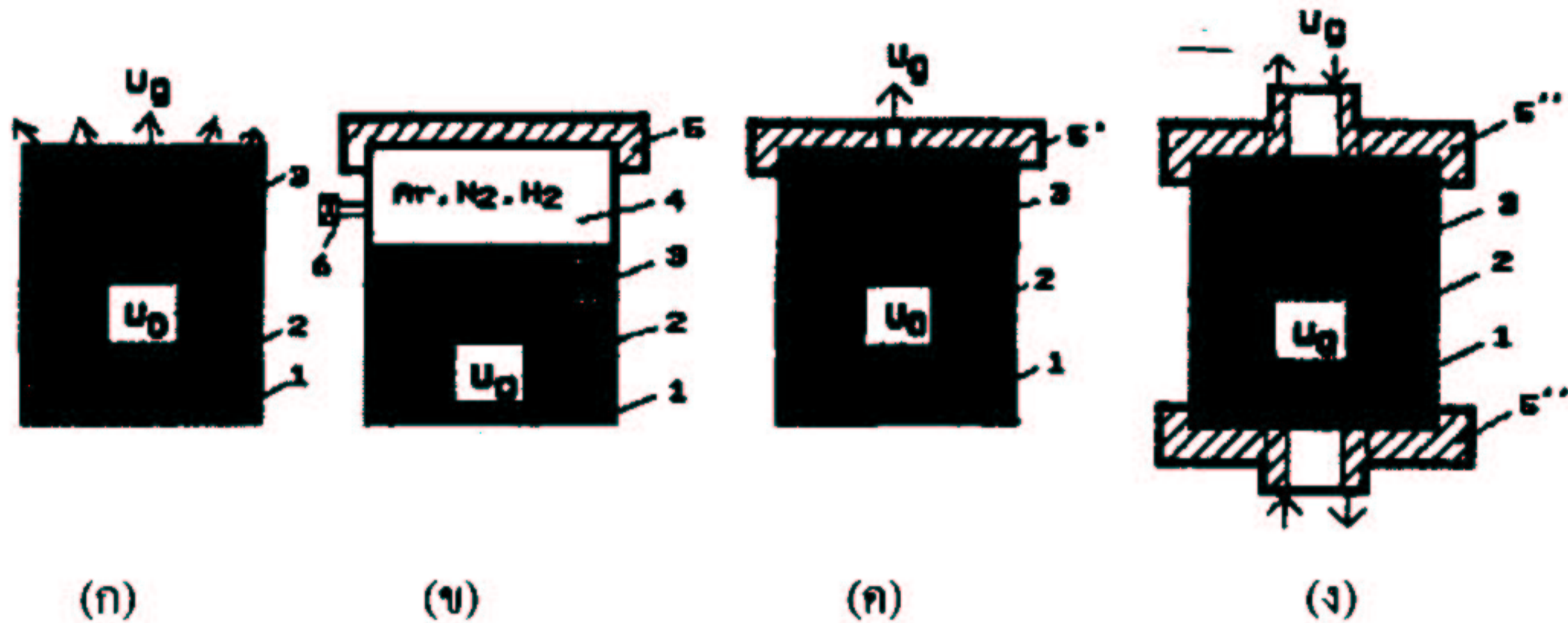
$$T_k = T_0 + (T_c - T_0) \cdot \frac{z}{(1+z)}$$

เมื่อ T_0 เป็นอุณหภูมิของสารตั้งต้น T_c เป็นอุณหภูมิการเผาไหม้ z เป็นอัตราส่วนของแอกติวิตีทางความร้อนระหว่างสารที่ทำปฏิกิริยากับวัสดุที่ทำผนังภาชนะ

โดยทั่วไปแล้วเทอม $T_0 = 300$ องศาเซลวิน $T_c = 3000$ องศาเซลวิน $z = 1$ ดังนั้น T_k มีค่าประมาณ 1650 องศาเซลวิน ในทางปฏิบัติเราสามารถลดอุณหภูมิของผนังภาชนะลงได้ด้วยการเสริมแกรไฟต์ลงไป ระหว่างสารที่เกิดปฏิกิริยากับผนังภาชนะ หรือทำความเย็นรอบภาชนะด้วยน้ำ



รูปที่ 1.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทาลปีกับอุณหภูมิของสารตั้งต้น (Reactants) และผลิตภัณฑ์ (Products) [1]



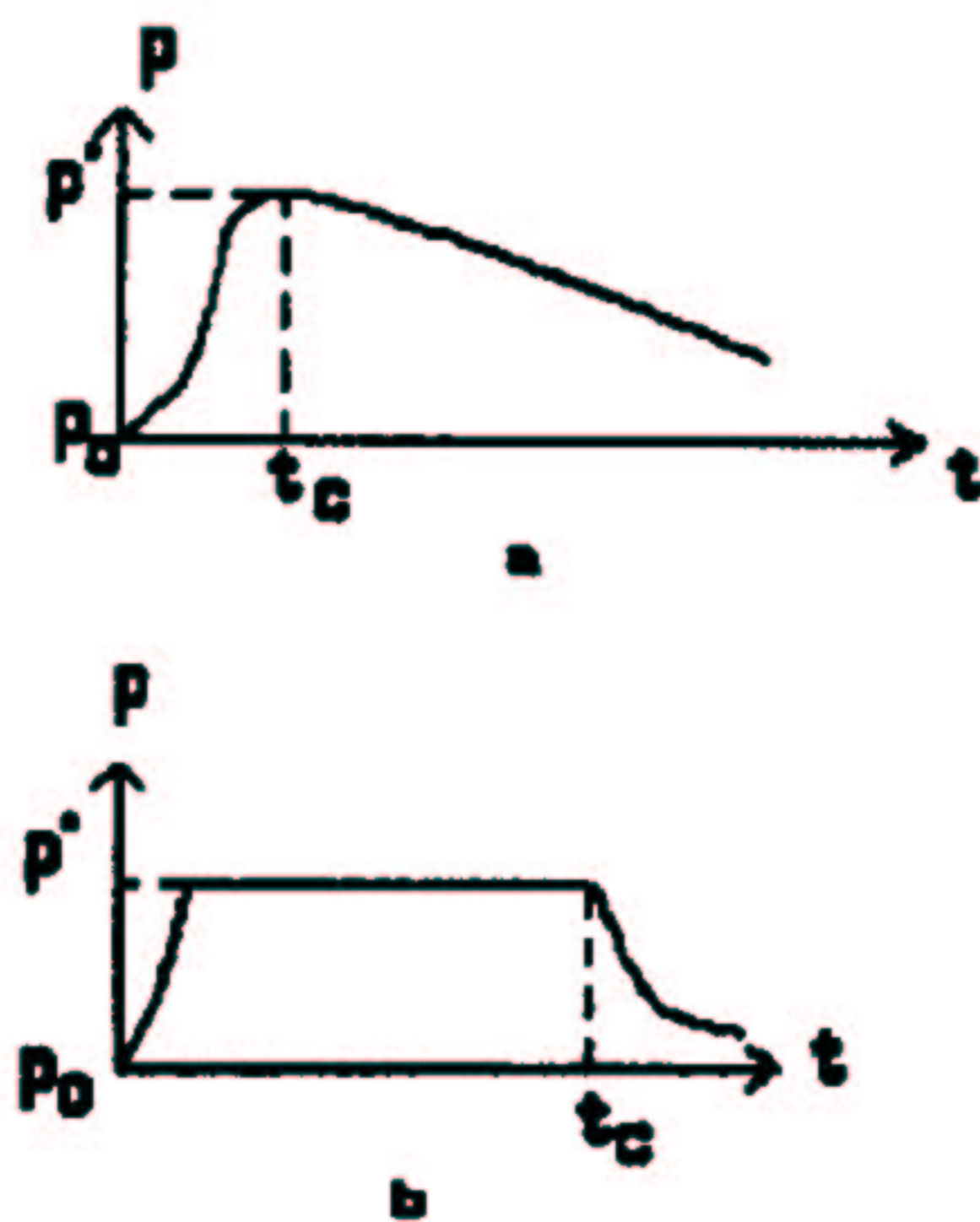
รูปที่ 1.2 รูปแบบการเผาไหม้ในภาชนะที่ใช้ในระบบ SHS (จากรูป 1-ภาชนะ 2-สารตั้งต้น 3-สารที่เกิดการเผาไหม้แล้ว 4-บริเวณว่างภายในภาชนะ 5-ฝาปิดภาชนะ 5'-ฝาปิดภาชนะที่มีทางให้แก๊สไหลออก 5''- ฝาปิดภาชนะที่มีทางแก๊สเข้าออก 6-อุปกรณ์สำหรับใส่หรือปล่อยแก๊ส U_g -ความเร็วของการเผาไหม้ U_c -ความเร็วของแก๊ส [2]

ความดันที่เกิดขึ้นภายในภาชนะขึ้นอยู่กับรูปแบบการเผาไหม้ในภาชนะ ดังตัวอย่างแสดงในรูปที่ 1.3 เป็นความดันที่เกิดขึ้นในรูปแบบการเผาไหม้ (ก) และ (ข) ตามลำดับ ในการออกแบบต้องมั่นใจว่าความดันสูงสุดที่เกิดขึ้นภายในภาชนะ (P') ต้องมีค่าน้อยกว่าความดันวิกฤติที่ภาชนะรับได้ (P'') โดยเทอม P' คำนวณจากสมการ

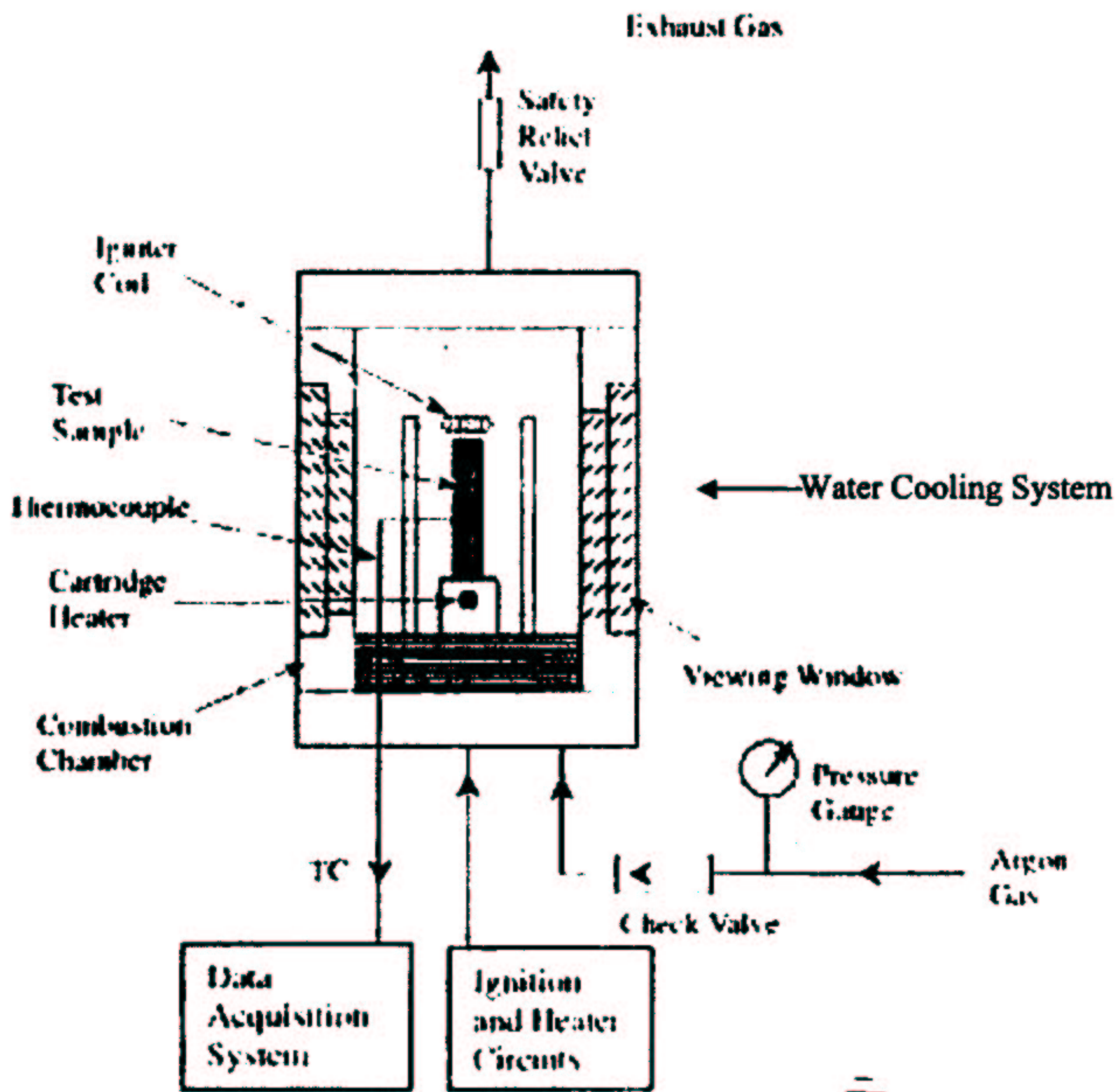
$$P'' \leq \frac{4\sigma_T \Delta}{d_p}$$

เมื่อ σ_T เป็นความเค้นครากของวัสดุที่ใช้ทำภาชนะจะรับได้ Δ เป็นความหนาของผนังภาชนะ และ d_p เป็นเส้นผ่าศูนย์กลางภายในของภาชนะ ดังนั้นถ้าต้องการเพิ่มขีดความสามารถในการรับแรงดันสูงสุด จึงจำเป็นต้องเพิ่มความหนาของผนังภาชนะและลดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของภาชนะลง และสิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการออกแบบภาชนะ คือ ความแข็งแรงของวัสดุจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น โดยทั่วไปแล้วภาชนะที่ทำการออกแบบต้องสามารถรับแรงดัน P'' ประมาณ 20-30 MPa

ในโครงการนี้จะทำการออกแบบและสร้างเครื่องสังเคราะห์วัสดุผสมโดยวิธี SHS ที่มีรูปแบบการเผาไหม้แบบ (ง) โดยมีแผนผังระบบการทำงานดังแสดงในรูปที่ 1.4 จากรูปนี้ภาชนะทำจากวัสดุโลหะ(เหล็กกล้าไร้สนิม หรือ Tool steel) ชิ้นงานทดลอง (Test sample) ที่วางบนแท่นจะถูกเจาะและฝัง Thermocouple ลงไปเพื่อทำการบันทึกข้อมูลอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา ก่อนการทดลองต้องทำการป้อนแก๊สภายในภาชนะออกจากภาชนะก่อน และเติมแก๊สอาร์กอนหรือแก๊สที่ต้องการลงไปภายในภาชนะ สำหรับเครื่องมือที่ทำการออกแบบนี้ได้ติดตั้งวาล์วตรงทางออก เพื่อควบคุมการเปิด-ปิดการไหลออกของแก๊สขณะเกิดปฏิกิริยาได้ตามที่ต้องการ ทั้งนี้ชิ้นงานทดลองบางชนิดที่คายความร้อนขณะเกิดการเผาไหม้ต่ำ ต้องได้รับการอุ่นชิ้นงานก่อนการจุดระเบิดโดยใช้แท่นความร้อน (Cartridge heater) หรือขดลวดที่อยู่โดยรอบชิ้นงาน การจุดระเบิดของชิ้นงานอาศัยความร้อนจากขดลวดจุดระเบิด (Igniter coil) ซึ่งเป็นขดลวดทั้งสแตน โดยนำขดลวดมาแตะที่ปลายด้านหนึ่งของชิ้นงาน เมื่อเกิดการระเบิดขึ้นเราสามารถศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากการบันทึกภาพจากบริเวณ Viewing window ของภาชนะ ชิ้นงานที่ได้หลังจากปฏิกิริยา SHS จะถูกนำไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาด (SEM) และศึกษาส่วนประกอบของเฟสต่างๆ โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD)



รูปที่ 1.3 ความดันที่เกิดขึ้นภายในภาชนะ SHS ที่มีรูปแบบการเผาไหม้แบบ (ก) และ (ข) ตามลำดับ (P_0 เป็นความดันเริ่มต้น P' เป็นความดันสูงสุดในภาชนะ [2])



รูปที่ 1.4 แผนผังการทำงานของเครื่องสังเคราะห์วัสดุผสมโดยวิธี SHS [3]

1.2 ความเป็นมาของการพัฒนาเครื่องสังเคราะห์โดยวิธีขยายด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

ในช่วงปี ค.ศ. 1940 และ 1950 ได้มีกลุ่มนักวิทยาศาสตร์อเมริกาหลายท่าน ได้ทำการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีเผาไหม้ (Combustion synthesis) เช่น Alexander [4] ได้ทำการสังเคราะห์ไนไตรด์ของกลุ่มโลหะอัลคาไลน์ โดยอาศัยปฏิกิริยาคายความร้อน Walton [5] ทำการทดลองโดยการใส่แผ่นแมกนีเซียมซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวจุดระเบิดให้เกิดการเผาไหม้ เข้าไปในผงผสมระหว่างผงอลูมิเนียม และผงฟอสฟอรัส เมื่อเกิดการจุดระเบิดแล้ว ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ได้อะลูมิเนียมฟอสไฟด์ตามที่ต้องการ การศึกษากระบวนการดังกล่าวได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง โดยในปี ค.ศ. 1967 นักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย 3 ท่าน ได้แก่ Borovinskaya, Shkiro และ Merzhanov [6] ได้นำกระบวนการดังกล่าวมาใช้สังเคราะห์วัสดุขั้นสูง (Advanced materials) และนิยามคำว่า “การสังเคราะห์โดยวิธีขยายด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (Self propagating high temperature synthesis, SHS)” งานวิจัยที่ใช้กระบวนการ SHS ได้รับการศึกษาวิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่องในการสังเคราะห์เซรามิกส์ผสม และสารประกอบระหว่างโลหะ เช่น โลหะจำรูป NiTi ผงซัลไฟด์ TiC ขดลวดความร้อนต้านทาน MoSi₂ เป็นต้น นอกจากนี้ Merzhanov et al. [7] Stangle et al. [8] และ Kopyt [9] ได้ทำการจดสิทธิบัตรเครื่องสังเคราะห์

โดยวิธีขยายด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเครื่องสังเคราะห์ของ Merzhanov et al. เหมาะสำหรับผลิตชิ้นงานที่มีขนาดยาว เนื่องจากเครื่องดังกล่าวสามารถทำการอัดรีด (Extrusion) ชิ้นงานได้ทันทีภายหลังจากการเกิดปฏิกิริยาจุกระเบิดเสร็จสิ้นแล้ว ในขณะที่เครื่องสังเคราะห์ของ Stangle et al. อาศัยแรงดันขนาด 3.45-34.5 MPa กดชิ้นงานสังเคราะห์ทั้งก่อนและขณะเกิดปฏิกิริยาจุกระเบิด Kopyt ได้ออกแบบเครื่องสังเคราะห์แบบต่อเนื่อง ซึ่งสามารถป้อนสารตั้งต้นและนำสารที่สังเคราะห์ออกจากเครื่องได้อย่างต่อเนื่องโดยไม่ต้องหยุดการทำงานของเครื่องเป็นช่วงๆ แต่อย่างใด

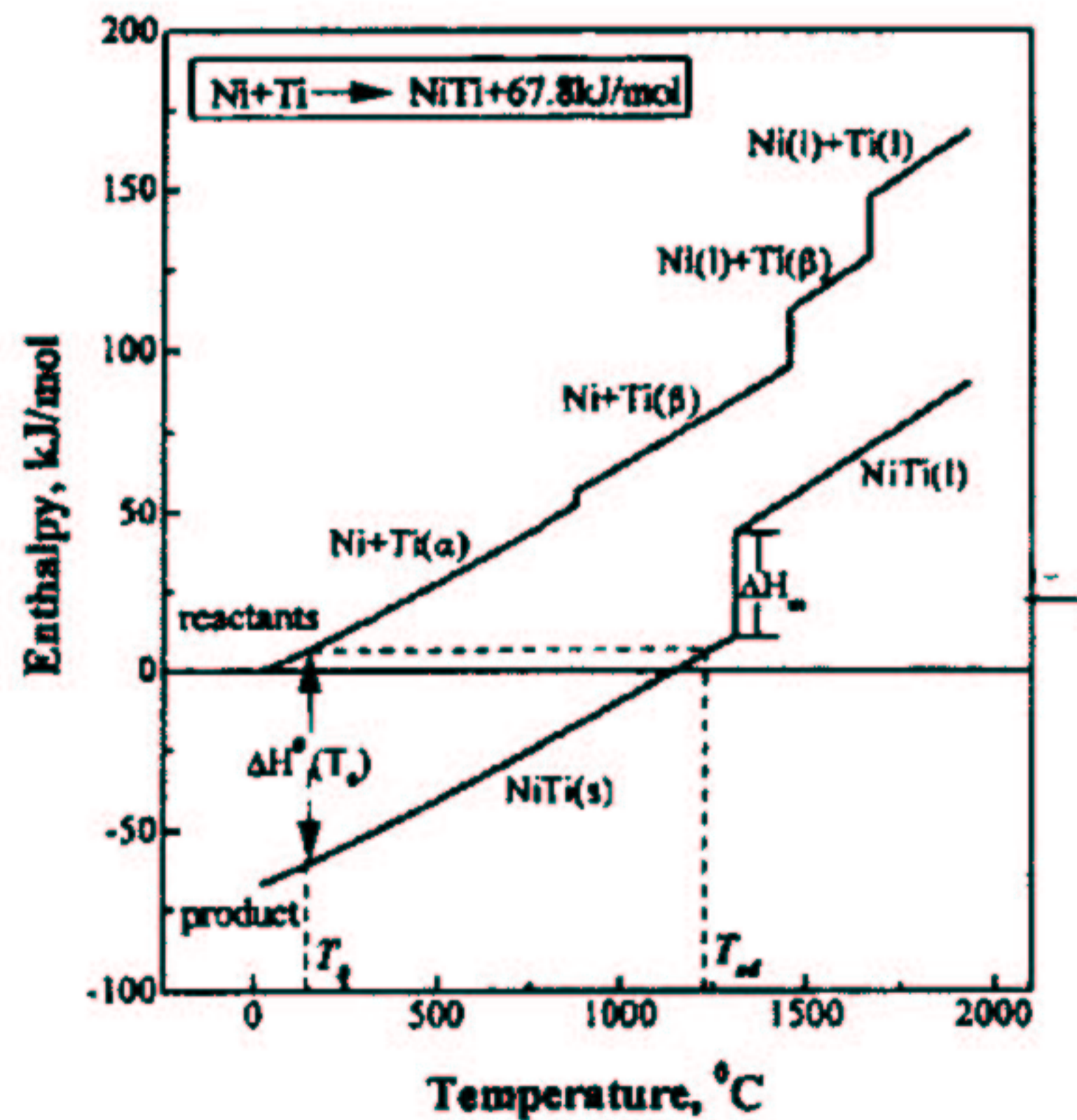
1.3 โลหะผสมจำรูปนิกเกิล-ไทเทเนียมพอร์น (Porous NiTi Shape Memory Alloy)

โลหะผสมจำรูปเป็นโลหะผสมที่สามารถกลับคืนสู่รูปร่างเดิมของตน หลังจากถูกนำไปยืดหรือคดได้ โดยการนำไปทำให้ร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมค่าหนึ่ง ลักษณะเฉพาะที่สำคัญของโลหะผสมจำรูป คือ การเปลี่ยนเฟสแบบมาร์เทนซิติก โดยเฟสเริ่มต้นของโลหะผสมจำรูปเป็นเฟสออสเทนไนต์ แต่เมื่อได้รับแรงภายนอก หรือนำไปไว้ที่อุณหภูมิต่ำลงจนถึงค่าหนึ่ง เฟสออสเทนไนต์จะเปลี่ยนไปเป็นเฟสมาร์เทนไซต์ การเปลี่ยนเฟสนี้เกิดได้รวดเร็วมาก เนื่องจากไม่ได้อาศัยการแพร่ของอะตอมแต่อย่างใด แต่เป็นการเฉือนหรือบิดตัวของแลตทิซ จากเดิมที่มีโครงสร้างเป็นแบบ B2 (Body centered cubic) ไปเป็นโครงสร้างแบบ B19' (Monoclinic) โดยอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสสามารถทำการปรับเปลี่ยนได้โดยเติมธาตุตัวที่สามลงไป หรือนำชิ้นงานไปผ่านกระบวนการทางความร้อน สำหรับการนำ NiTi ไปใช้งานด้านวัสดุชีวภาพนั้น อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสมักเท่ากับหรือต่ำกว่า 37 °C เล็กน้อย [10]

เนื่องจากสมบัติพิเศษในการคืนรูป และยืดหยุ่นยิ่งยวด (Super elasticity) [11] ทำให้โลหะผสมจำรูปได้รับความสนใจเป็นพิเศษในการนำไปใช้งาน ตั้งแต่งานด้านยานอวกาศ (Aerospace) อุปกรณ์ต่อ (Coupling devices) ตัวขับ (Actuators) โดยเฉพาะการนำมาใช้เป็นวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) สำหรับทางการแพทย์และทางทันตกรรม เช่น กระดูกเทียม ข้อต่อเทียม ตัวยึดกระดูก และรากฟัน เป็นต้น [10] นอกจากนี้โลหะผสมจำรูปนิกเกิล-ไทเทเนียมยังเป็นวัสดุที่โปร่งใส (Transparency) ต่อภาพถ่ายจากเครื่องแม่เหล็กเรโซแนนซ์ (Magnetic resonance tomography) และทึบ (Opacity) ต่อภาพถ่ายเอกซเรย์ และที่สำคัญคือ มีสมบัติเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) ที่ดี และทนต่อการกัดกร่อน (Corrosion) เทียบเท่ากับเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) และโลหะผสมไทเทเนียมบางตัว (Titanium alloys) [12-13] แต่โลหะผสมจำรูปนิกเกิล-ไทเทเนียมแบบเดิมที่ไม่มีความพอร์นในตัว (Solid Ni-Ti alloys) มีข้อจำกัดด้านความเข้ากันได้ทางชีวภาพเชิงกล (Biomechanical compatibility) จึงได้มีการนำโลหะผสมจำรูปนิกเกิล-ไทเทเนียมแบบพอร์นมาใช้แทนที่ เนื่องจากมีโครงสร้างพอร์นเหมือนกับกระดูก ทำให้การเติบโตและการเกาะยึดของเนื้อเยื่อกระดูก (Bony tissue ingrowths) และการไหลเวียนของเลือดเป็นไปได้ดียิ่งขึ้น โมดูลัสของความยืดหยุ่นและสมบัติทางกลของโลหะผสมจำรูปนิกเกิล-ไทเทเนียมแบบพอร์นยังเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อกระดูกของมนุษย์อีกด้วย ด้วยประโยชน์ดังกล่าวจึงได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ [14-19] โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกล [20-23]

ของโลหะผสมจำรูปนิกเกิล-ไทเทเนียมแบบพรุนอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้ได้มีการนำไปใช้งานทางการแพทย์หลายประเทศแล้ว เช่น รัสเซีย และจีน เป็นต้น ในปีค.ศ. 1981

สำหรับการนำกระบวนการ SHS มาใช้ในการสังเคราะห์โลหะผสมจำรูป Ni-Ti Munir [24] Kaeida [25] และ Moore [26-27] พบว่าขนาดผงของสารตั้งต้น (Reactant particle size) อุณหภูมิอุ่นสารตั้งต้น (Preheating temperature of the reactant, T_p) อุณหภูมิที่เริ่มเกิดปฏิกิริยา (T_p) อุณหภูมิที่เกิดการเผาไหม้จริง (Combustion temperature, T_c) อัตราการเพิ่มความร้อน (Heating rate) และสภาวะบรรยากาศโดยรอบ (Atmosphere) มีผลต่อโครงสร้างจุลภาค และสมบัติของโลหะผสมที่ได้จากปฏิกิริยา รูปที่ 1.5 แสดงให้เห็นแผนผังของปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นที่สังเกตได้ว่าปฏิกิริยา $Ni + Ti = NiTi$ เป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนค่อนข้างน้อย จึงจำเป็นต้องอุ่นสารตั้งต้นก่อน และอุณหภูมิที่ทำการอุ่นสารตั้งต้นนี้มีอิทธิพลต่อผลิตภัณฑ์ NiTi ที่ได้



รูปที่ 1.5 ไดอะแกรมแสดง เอนทาลปี-อุณหภูมิของระบบ NiTi [13]