

การผลิตวัสดุขั้นสูงด้วยวิธีปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

ธวัช ชนะดี*

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (SHS) ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อผลิตวัสดุขั้นสูงและวัสดุจำเพาะฟังก์ชันที่ใช้ต้นทุนการผลิตต่ำ SHS เป็นวิธีที่ใช้ประโยชน์จากปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นด้วยตัวเองโดยความร้อนสูงที่ถูกสร้างขึ้นภายในวัสดุในระยะเวลาอันสั้น ปฏิกิริยา SHS มีข้อดีเหนือวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม เช่น ต้นทุนด้านพลังงานที่ต่ำกว่า มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่น้อยกว่า กระบวนการผลิตไม่ยุ่งยาก และสามารถผลิตวัสดุที่มีสมบัติและลักษณะเฉพาะที่เป็นเอกลักษณ์ บทความปริทัศน์นี้ได้กล่าวถึงหัวข้อต่าง ๆ ได้แก่ (1) ข้อมูลโดยทั่วไปของวิธีปฏิกิริยา SHS จากการค้นพบจนนำไปสู่การผลิตวัสดุต่าง ๆ (2) พฤติกรรมของปฏิกิริยา SHS (ทฤษฎี และกลไกของกระบวนการเผาไหม้) (3) ประเภทของปฏิกิริยา SHS และ (4) กระบวนการและขั้นตอนสังเคราะห์วัสดุโดยอาศัยปฏิกิริยา SHS

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง, การเผาไหม้, การเกิดขึ้นด้วยตัวเอง, วัสดุขั้นสูง

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

* ผู้ติดต่อ, อีเมล: tawat.ch@psu.ac.th รับเมื่อ 9 กรกฎาคม 2558 ตอบรับเมื่อ 17 พฤศจิกายน 2558

The Manufacturing of Advanced Materials by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction Method

Tawat Chanadee *

Abstract

The self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method is being developed for the low-cost production of advanced and functional materials. The method exploits self-sustaining solid-flame combustion reactions developing very high internal material temperatures over very short periods. Thus, it offers several advantages over traditional methods, including lower energy costs, lower environmental impact, ease of manufacture, capability for producing materials with unique properties and characteristics. The following topics were considered in this review: (1) General aspect of SHS reaction method: from a discovery to producing materials; (2) SHS reaction behaviors (the theory and mechanisms of combustion process); (3) Classifications of SHS reaction; (4) Synthesis process and step by using SHS reaction.

Keywords : Self-propagating high-temperature synthesis, Combustion, Self-sustaining, advanced materials

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai Campus

* Corresponding author, E-mail: tawat.ch@psu.ac.th Received 9 July 2015, Accepted 17 November 2015

1. บทนำ

นับแต่อดีตจนถึงทุกวันนี้ การสังเคราะห์วัสดุ โดยเฉพาะวัสดุเซรามิก (Ceramic) และวัสดุผสมเนื้อพื้นเซรามิก (Ceramic matrix composite) หรือ CMC นั้นยังคงอาศัยกระบวนการพื้นฐานทางโลหกรรมวัสดุผง (Powder metallurgy) ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม (Conventional process) เนื่องจากวัตถุดิบที่นำมาใช้มีราคาสูงและวิธีการผลิตไม่ซับซ้อน โดยการนำผงสารตั้งต้น (Reactants) มาผสมให้เข้ากันอย่างสม่ำเสมอ (Homogeneous mixing) หลังจากนั้นจึงนำไปอัดแน่น (Compaction) และผ่านกระบวนการทางความร้อนที่เรียกว่าการอบผนึก (Reaction sintering) เนื่องจากวัสดุจำพวกเซรามิกเป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง อาทิเช่น มีความจุความร้อน (Heat capacity) สูง มีอัตราการแพร่ (Diffusion) ต่ำ เป็นต้น ดังนั้นกระบวนการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมจึงจำเป็นต้องอาศัยพลังงานและความร้อนสูงเป็นเวลานานหลายชั่วโมง และวัสดุที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างหรือเกรน (Grain) ขนาดใหญ่ซึ่งส่งผลกระทบต่อลดลงของความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength) [1] ซึ่งเป็นข้อด้อยของกระบวนการนี้

ปัจจุบัน การประหยัดพลังงานเป็นเรื่องสำคัญมากที่ต้องตระหนัก ดังนั้นการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธีที่ลดอัตราการใช้พลังงานจึงถูกคิดค้นขึ้นหลากหลายวิธี วิธีการหนึ่งที่ผู้เขียนเองมีความสนใจและได้ทำวิจัยอย่างต่อเนื่องอยู่ในขณะนี้คือวิธีการที่เรียกว่า ปฏิริยา ก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) หรือ SHS ซึ่งวิธีดังกล่าว

สามารถลดการใช้พลังงานและสามารถช่วยลดเวลาในการสังเคราะห์ลงได้มากเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

วิธีปฏิริยา ก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงถูกคิดค้นและใช้สังเคราะห์สารมาเป็นเวลานานในต่างประเทศ แต่สำหรับประเทศไทย วิธีการนี้ยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนัก ดังนั้น บทความนี้ ผู้เขียนจึงนำเสนอเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์วัสดุด้วยปฏิริยา ก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงให้เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลายในวงการวัสดุศาสตร์ ซึ่งเป็นการส่งเสริมและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์วัสดุแบบใหม่ๆ ต่อไป

2. ข้อมูลโดยทั่วไปของปฏิริยา ก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

วิธีปฏิริยา ก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง หรือ SHS เป็นการสังเคราะห์วัสดุด้วยปฏิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งรูปแบบหนึ่ง (Solid-solid reaction) โดยอาศัยการเผาไหม้ (Combustion) ที่ประหยัดพลังงานและประหยัดต้นทุนการสังเคราะห์ซึ่งถูกเสนอขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1960 โดยศาสตราจารย์ Alexander G. Merzhanov ซึ่งเป็นนักเคมีเชิงฟิสิกส์ จาก Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science (ISMAN) ประเทศรัสเซีย โดยปฏิริยา SHS ถูกพัฒนาและใช้สังเคราะห์สารประกอบทนไฟ (Refractories) อาทิเช่น สารประกอบคาร์ไบด์ (Carbide) บอไรด์ (Boride) ไนไตรด์ (Nitride) สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic) และสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน (Complex oxide) เป็นต้น นอกจากนี้ ปฏิริยา SHS ยังสามารถใช้ในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุผสมขั้นสูง

(Advanced composite materials) ที่มีโครงสร้างเกรน (Grains) ที่เล็กละเอียดและมีสมบัติที่ดีกว่า ปฏิกริยา SHS มีข้อดีหลายประการ เช่น ใช้เวลาสั้น ใช้พลังงานต่ำ สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากสารเจือปน (Impurities) ถูกกำจัดออกจนหมดโดยการระเหยที่อุณหภูมิสูง และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างและสมบัติที่เฉพาะตัว (Unique) หรือเกิดสารที่อยู่ในสภาวะ

กึ่งเสถียร (Meta-stable) ซึ่งไม่สามารถพบได้บ่อย ๆ เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีการแบบดั้งเดิม ข้อเปรียบเทียบบางประการระหว่างการสังเคราะห์วัสดุแบบดั้งเดิมกับวิธีปฏิกริยา SHS แสดงดังตารางที่ 1 ซึ่งพบว่าปฏิกริยา SHS เป็นวิธีการสังเคราะห์วัสดุที่ดีกว่าการสังเคราะห์วัสดุแบบดั้งเดิม

ตารางที่ 1 ข้อเปรียบเทียบแบบอัตราส่วนสัมพัทธ์ระหว่างการสังเคราะห์ผงวัสดุแบบดั้งเดิมและการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกริยา SHS ดัดแปลงจาก G. Xanthopoulou และ G. Vekinis [2]

ลักษณะ	วิธีการสังเคราะห์	
	แบบดั้งเดิม	ปฏิกริยา SHS
อุณหภูมิเผาไหม้ทำปฏิกริยา (°C)	1200-1800	600-900
อุณหภูมิการสังเคราะห์ (°C)	1200-1800	1400-2100
เวลาการทำปฏิกริยา (h)	8-48	0.02-0.2
จำนวนขั้นตอนโดยรวม	4-6	3-4
อัตราการผลิต	1	50-400
พลังงานสำหรับการสังเคราะห์ (kW/kg)	30-100	0.1-0.3
อุปกรณ์การสังเคราะห์	1.2-2	1
อัตราการปลดปล่อยมลพิษสู่อากาศ	3-20	1
ต้นทุนการผลิตโดยรวม	3-15	1

นอกจากนี้ ปฏิกริยา SHS สามารถใช้ร่วมกับกระบวนการผลิต (Processing) วัสดุอื่น ๆ ได้อีกด้วย อาทิเช่น การอัดขึ้นรูป (Pressing) การอัดรีด (Extrusion) การหล่อ (Casting) และกระบวนการอื่นสำหรับการผลิตวัสดุใกล้รูปร่างสุดท้าย (Near-net-shape) เป็นต้น

ตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์จำพวกบอไรด์ คาร์ไบด์ คาร์โบไนไตรด์ ไนไตรด์ และสารผลิตภัณฑ์ประเภทอื่น ๆ ที่สามารถสังเคราะห์โดยปฏิกริยา SHS แสดงดังตารางที่ 2 [3]

ตารางที่ 2 ตัวอย่างของสารประกอบและวัสดุที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS [3]

ชนิดของวัสดุ	ตัวอย่างสารประกอบและอุณหภูมิเฉลี่ยเบติกของบางระบบ (°C)
โบไรด์ (Borides)	TiB ₂ (3190), ZrB ₂ (3310), NbB ₂ (2400), TaB ₂ (3370)
คาร์ไบด์ (Carbides)	TiC (3210), B ₄ C (1000), SiC (1800), WC (1000), ZrC (3400)
คาร์ไบไนไตรด์ (Carbonitrides)	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
ไนไตรด์ (Nitrides)	TiN (4900), BN (3700), AlN (2900), Si ₃ N ₄ (4300)
ซิลิไซด์ (Silicides)	MoSi (1900), Ti ₅ Si ₃ (2900), Zr ₅ Si ₃ (2800), WSi ₂ (1500)
อลูมินาไนด์ (Aluminides)	Ni ₃ Al, NiAl, Ni ₂ Al ₃ , TiAl, Cu ₃ Al, CuAl, FeAl
ไฮไดรด์ (Hydrides)	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂
สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallics)	NiAl, FeAl, Ni ₆ Ge, NiTi, CuAl
ซัลไฟด์ (Chalcogenides)	MoS ₂ , TaSe ₂ , NbS ₂ , WSe ₂
ออกไซด์เชิงซ้อน (Complex oxides)	Aluminates (MgAl ₂ O ₄), niobates (BaNb ₂ O ₆ , LiNbO ₃), garnets (Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂), ferrites (BaFe ₂ O ₄ , Li ₂ Fe ₂ O ₄), titanates (BaTiO ₃ , PbTiO ₃), molybdates (BiMoO ₆), high-temperature superconductors (YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , LaBa ₂ Cu ₃ O _{7-x})
เซอรัม (Cermets)	TiC-Ni, TiC-Cr, TiC-Co, TiC-Ni-Cr, TiC-Ni-Mo, TiC-Fe-Cr
MAX phases	Ti ₂ AlC, Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₃ SiC ₂
วัสดุผสม (Composites)	TiC-TiB ₂ , TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , TiC-Al ₂ O ₃ (2300), TiN-Al ₂ O ₃ , B ₄ C-Al ₂ O ₃ , MoSi ₂ -Al ₂ O ₃ (3300), ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -2Nb, AlN-BN, AlN-SiC, AlN-TiB ₂ , Si ₃ N ₄ -TiN-SiC, sialons (SiAlO _x N _y)

3. พฤติกรรมของปฏิกิริยาที่ควบคุมด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

เนื่องจากปฏิกิริยา SHS เป็นปฏิกิริยาที่อาศัยการคายความร้อน (Exothermic reaction) สูง ทำให้เกิดพลังงานกระตุ้น (Activation energy) สูง จนสามารถผลิตความร้อนจากปฏิกิริยาเพื่อใช้เผาไหม้ในปริมาณที่สูงด้วยปฏิกิริยา SHS เริ่มต้นขึ้นเมื่อมีการป้อนพลังงานจากภายนอกอย่างรวดเร็ว ความร้อนที่ถูกปลดปล่อยจาก

ปฏิกิริยามีพลังงานเพียงพอที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปอย่างต่อเนื่องด้วยตัวเอง ตัวทำปฏิกิริยาจะถูกทำให้ร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว (10³-10⁶ K/s) จนมีอุณหภูมิสูงมาก (2,027-3,227°C) ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในเวลาสั้น ๆ ซึ่งอยู่ในสภาวะเสมือนของปฏิกิริยาเอเดียเบติก (Pseudo-adiabatic) นั่นคือ พลังงานที่ปลดปล่อยจากปฏิกิริยาคายความร้อนถูกใช้ในกระบวนการให้ความร้อนกับตัวอย่างโดยไม่มีการสูญเสียสู่สิ่งแวดล้อม (สภาวะที่ปกคลุมด้วยก๊าซเฉื่อย) จากการวิจัยและการทดลอง

พบว่า อุณหภูมิเอเดียเบติก (Adiabatic temperature, T_{ad}) คืออุณหภูมิที่ได้จากการวัดค่าความร้อนของปฏิกิริยาคายความร้อนและเป็นตัวกำหนดค่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบการเผาไหม้นั้น ๆ [4-5] โดยที่ T_{ad} สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของเอนทาลปีของปฏิกิริยา (Enthalpy of reaction, ΔH) [6] ดังสมการที่ (1)

$$-\Delta H_{r,T_0} = H_{T_{ad}} - H_{T_0} = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(\text{product})dT \quad (1)$$

โดยที่

$\Delta H_{r,T_0}$ คือ เอนทาลปี ณ อุณหภูมิเริ่มต้น โดยทั่วไปเท่ากับ 298 K

$C_p(\text{product})$ คือ ความจุความร้อนของสารผลิตภัณฑ์

การคำนวณ T_{ad} จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (1) ทำให้ทราบว่า ถ้า T_{ad} มีค่าน้อยกว่า 1,200°C ปฏิกิริยาการเผาไหม้จะไม่เกิดขึ้น และถ้า T_{ad} มีค่ามากกว่า 1,800°C จะเกิดการเผาไหม้โดยการแผ่ด้วยตัวเอง แต่ถ้า T_{ad} มีค่าระหว่าง 1,200-1,800°C แนวของคลื่นการเผาไหม้ (Reaction front) ไม่สามารถแผ่ออกไปได้ เนื่องจากพลังงานกระตุ้น (Activation energy) สำหรับการแพร่ (Diffusion) ต่ำเกินไป ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเพิ่มพลังงานของระบบให้เพียงพอโดยการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานสารตั้งต้นก่อน (Pre-heating) [4-5, 7] เช่น ระบบการสังเคราะห์วัสดุผสม ZrO_2 -Mullite/ TiB_2 จากระบบสารตั้งต้นของแข็ง $TiO_2/B_2O_3/Al/ZrSiO_4$ พบว่าที่ อุณหภูมิ 25°C ระบบสารตั้งต้นมี T_{ad} เพียง 1,723°C ซึ่งต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารผลิตภัณฑ์ทุกตัว ดังนั้นปฏิกิริยา

การเผาไหม้จึงไม่สามารถเกิดขึ้นได้ แต่เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบสารตั้งต้นถึง 605°C พบว่า T_{ad} เพิ่มขึ้นเป็น 1,850°C ส่งผลให้ระบบสารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้และก้าวหน้าด้วยตัวเองได้ [8]

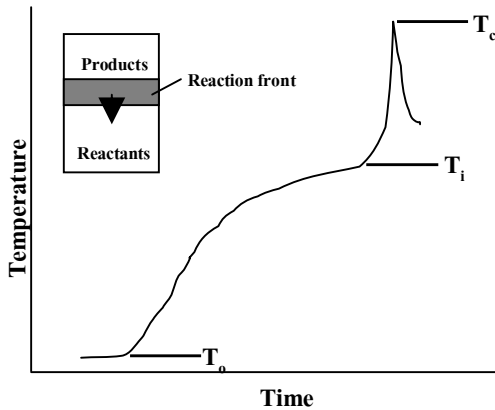
ปฏิกิริยา SHS เริ่มต้นที่อุณหภูมิเริ่มต้น (Original temperature, T_0) โดยสารตั้งต้นจะถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิการจุดระเบิด (Ignition temperature, T_{ig}) ซึ่งเป็นจุดที่ปฏิกิริยาไม่ต้องการพลังงานเพิ่มเติมอีกต่อไปแต่จลนศาสตร์ (Kinetic) ของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยที่อุณหภูมิสูงสุดของปฏิกิริยาทางทฤษฎีหรือ T_{ad} เกิดขึ้นภายใต้สมมติฐานการไม่สูญเสียความร้อนของปฏิกิริยาสู่สิ่งแวดล้อม ทำให้ค่าอุณหภูมิสูงสุดสำหรับการเผาไหม้จริง (Combustion temperature, T_c) มีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิเอเดียเบติกเสมอ โดยทั่วไปการเตรียมผงอัดของสารตั้งต้นจะกระทำภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิสูงสุด [4] ดังแสดงในรูปที่ 1

4. ประเภทของปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

การสังเคราะห์โดยวิธี SHS สามารถจำแนกตามชนิดของตัวทำปฏิกิริยา (Reactants) ได้ดังนี้

- การสังเคราะห์จากธาตุที่เป็นองค์ประกอบ

ปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นของธาตุของแข็ง A และ B ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา SHS สามารถคำนวณได้จากปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ดังแสดงด้วยปฏิกิริยาที่ (2) [9]

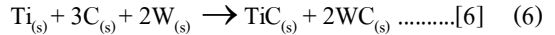
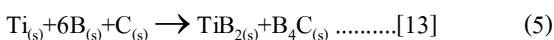
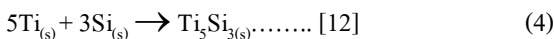
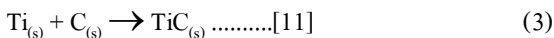


รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยา SHS ดัดแปลงจาก J. Moore และ H. Feng [4]



โดยที่ Q คือ ความร้อนจากปฏิกิริยา

วัสดุหลายชนิดถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ เช่น คาร์ไบด์ ซิลิไซด์ โบไรด์ รวมไปถึงวัสดุผสม ซึ่งแสดงด้วยปฏิกิริยาที่ (3) - (6) แต่ส่วนใหญ่ระบบสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้จำเป็นต้องได้รับการกระตุ้น (Activated) ด้วยวิธีการบดเชิงกล (Mechanical alloying) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารตั้งต้นและเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาก่อนจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ด้วยตัวเอง (Self-sustaining) ซึ่งเรียกว่า Mechanically activated SHS (MASHS) [10]



■ การสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเทอร์ไมต์
 ปฏิกิริยาเทอร์ไมต์ (Thermite reaction) เป็นปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ของสารประกอบโลหะ โดยเฉพาะการรีดิวส์โลหะออกไซด์ (Metal oxide) ด้วยโลหะรีดิวส์ (Reducing metals) ที่นิยม เช่น อลูมิเนียม (Al) และ แมกนีเซียม (Mg) เนื่องจากโลหะดังกล่าวมีจุดหลอมเหลวต่ำ มีอัตราการคายความร้อนสูง สามารถหาได้ง่ายและมีราคาถูก ถ้าใช้ Al เป็นโลหะรีดิวส์ ปฏิกิริยารีดักชันจะเรียกว่า “Aluminothermic reaction” และถ้าใช้ Mg เป็นโลหะรีดิวส์ ปฏิกิริยารีดักชันจะเรียกว่า “Magnesiothermic reaction” [5]

สำหรับปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นขณะเกิดปฏิกิริยา SHS ที่มีสารประกอบออกไซด์เข้ามาเกี่ยวข้อง มีรูปแบบของความสัมพันธ์ดังแสดงด้วยปฏิกิริยาที่ (7) [14]

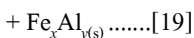
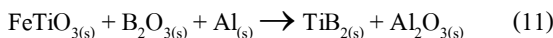
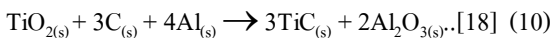
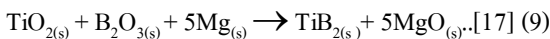
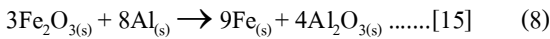


โดยที่

- M คือ โลหะหรือโลหะผสม
- A คือ โลหะหรือโลหะ
- MO และ AO คือ ออกไซด์
- ΔH คือ ความร้อนที่ถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเทอร์ไมต์สามารถแบ่งได้เป็นเป็นสองชนิด โดยชนิดหนึ่งจะเกี่ยวข้องกับการรีดิวส์โลหะออกไซด์ไปสู่ธาตุดังตัวอย่างในปฏิกิริยาที่ (8) และชนิดที่สอง

เป็นการรีดิวส์โลหะออกไซด์ไปสู่ธาตุและทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกับอีกธาตุหนึ่งเพื่อเกิด (Formation) เป็นสารประกอบชนิดใหม่ [15] ดังตัวอย่างในปฏิกิริยาที่ (9) - (11)

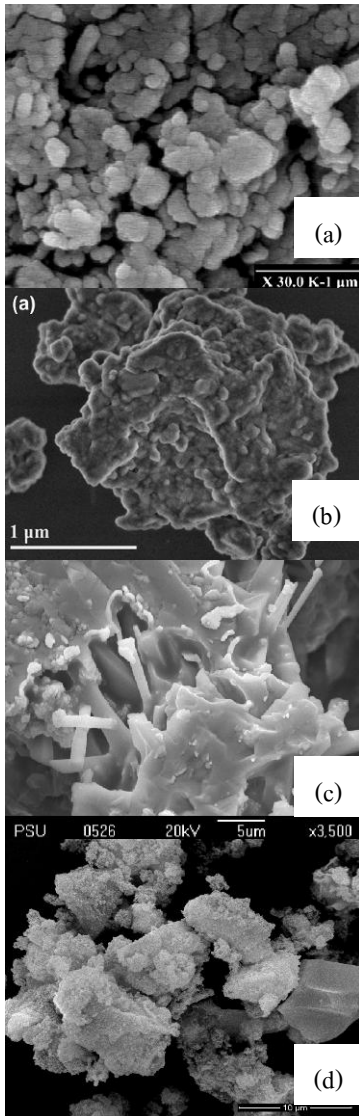


เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่ (9) ถ้าใช้ Mg เป็นโลหะรีดิวส์จะได้สารผลิตภัณฑ์ (Product) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา (By product) ซึ่งสามารถกำจัดออกได้โดยการชะละลาย (Leaching) ด้วยสารละลายกรดเจือจาง เช่น สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) [5] กรณีการสังเคราะห์วัสดุผสม Si-SiC อาจมีผลพลอยได้จากปฏิกิริยาเป็นเฟสมัธยันตร์ (Intermediate phase) เช่นแมกนีเซียมซิลิเกต (Mg₂SiO₄) เกิดร่วมกับ MgO ดังนั้นกระบวนการชะละลายจึงต้องใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกกับกรดอะซิติก (HCl + CH₃COOH) [20]

กรณีที่ผลพลอยได้เป็นอลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) ดังเช่นระบบในปฏิกิริยาที่ (10) และ (11) นั้นกระบวนการชะละลายเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

เนื่องจาก Al₂O₃ เป็นสารประกอบที่มีความเสถียรทางความร้อนและทางเคมี อย่างไรก็ตาม วัสดุผสมเนื้อพื้นเซรามิก เป็นวัสดุที่น่าสนใจ เนื่องจากปรากฏรายงานการวิจัยจำนวนมากที่ใช้วิธีการนี้เพื่อสังเคราะห์วัสดุผสมเนื้อพื้นเซรามิก เช่น SiC-Al₂O₃, TiB₂-Al₂O₃ และ Ni₃Al-Al₂O₃ เป็นต้น ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ของสารผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเทอร์มิตแสดงดังรูปที่ 2

ปัจจุบันนักวิจัยสามารถแยก Al₂O₃ จากสารผลิตภัณฑ์ได้สำเร็จ โดยอาศัยความแตกต่างของความหนาแน่นและสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion coefficient) ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยที่ต้องการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะทังสเตนซิลิไซด์ (WSi₂ intermetallic) [23-24] อาศัยปฏิกิริยา SHS ระหว่างสารตั้งต้น WO₃+Si+Al และหล่อแบบร่วมในขณะเดียวกัน เรียกว่า in-situ SHS-casting เมื่อสารตั้งต้นทุกตัวหลอมอย่างสมบูรณ์โดยปฏิกิริยา SHS แล้ว ของเหลว (Melt) จึงไหลลงสู่ช่องว่าง (Cavity) ที่เตรียมไว้โดยอาศัยแรงโน้มถ่วง (Gravity) ส่วน Al₂O₃ ที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า WSi₂ จะลอยขึ้นด้านบน อย่างไรก็ตาม Al₂O₃ บางส่วนจะถูกตรึง (Trapping) ไว้ด้วยวัสดุโดยการเกิดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid-solution) ที่เข้ากันได้ เช่น ควอตซ์ (Quartz) ดังแสดงในรูปที่ 3 และ 4 แต่ภายหลังจากการแข็งตัว (Solidification) สามารถแยก Al₂O₃ ออกจาก WSi₂ ได้ด้วยแรงเชิงกล (หักออกด้วยมือ) ลักษณะโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ของ WSi₂ แสดงดังรูปที่ 5

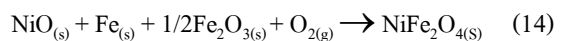


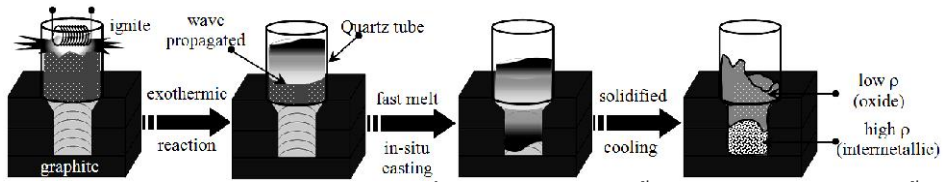
รูปที่ 2 สัณฐานวิทยาของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเทอร์มิไต์ (a) B₄C-Al₂O₃ [16] (b) ZrB₂ [21] (c) TiB₂-Mullite-Al₂O₃ [22] และ (d) Si-SiC [20]

นอกจากปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งแล้ว วิธี SHS ยังสามารถใช้สังเคราะห์สารซึ่งสารตั้งต้นอยู่ในสถานะของแข็งกับก๊าซ (Solid-gas) ได้อีกด้วย ส่วนใหญ่ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับก๊าซนิยมใช้สังเคราะห์วัสดุประเภทไนไตรด์ เช่น Si₃N₄ และ AlN และวัสดุแม่เหล็กเชิงออกไซด์ เช่น วัสดุแม่เหล็กนิคเกิลเฟอร์ไรต์ (NiFe₂O₄) เป็นต้น โดยความดันของก๊าซไนโตรเจน (N₂) กับ ออกซิเจน (O₂) มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS เป็นอย่างมาก เช่น อุณหภูมิของการเผาไหม้รวมถึงความเร็วในการเคลื่อนที่ของแนวการเผาไหม้ หากพิจารณากรณีของการสังเคราะห์วัสดุประเภทไนไตรด์ ปฏิกิริยาระหว่างธาตุของแข็ง (M) กับก๊าซไนโตรเจนจะมีความสัมพันธ์ดังปฏิกิริยาที่ (13) [25]

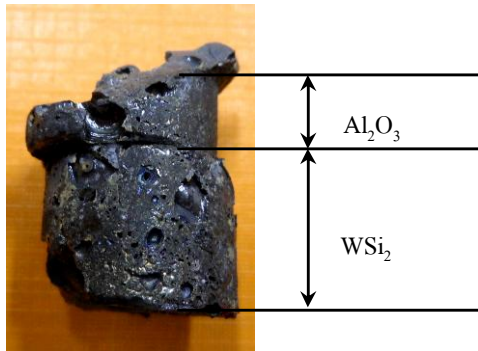


หากพิจารณาการสังเคราะห์วัสดุแม่เหล็กเชิงออกไซด์ เช่น NiFe₂O₄ ปฏิกิริยาเกิดจากของแข็ง โลหะออกไซด์และก๊าซออกซิเจน โดยมีความสัมพันธ์เป็นไปตามปฏิกิริยาที่ (14) [26]

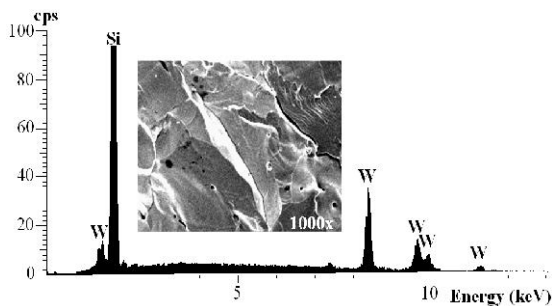




รูปที่ 3 แบบจำลองปรากฏการณ์และกลไกการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ตั้งแต่เริ่มต้นปฏิกิริยา ในขณะที่ทำปฏิกิริยา และสิ้นสุดปฏิกิริยา SHS จากเทคนิค SHS-casting [23]



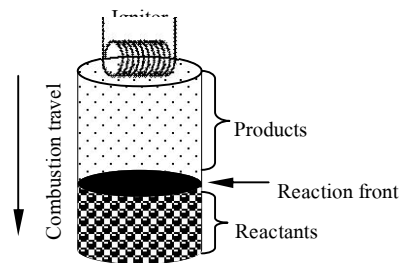
รูปที่ 4 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ WSi₂ ที่แยกชั้นจาก Al₂O₃ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา SHS ด้วยเทคนิค SHS-casting ดัดแปลงจาก T. Chanadee และคณะ [24]



รูปที่ 5 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคและปริมาณธาตุองค์ประกอบของสารประกอบเชิงโลหะ WSi₂ ที่มีความบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค SHS-casting [24]

5. กลไกของปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

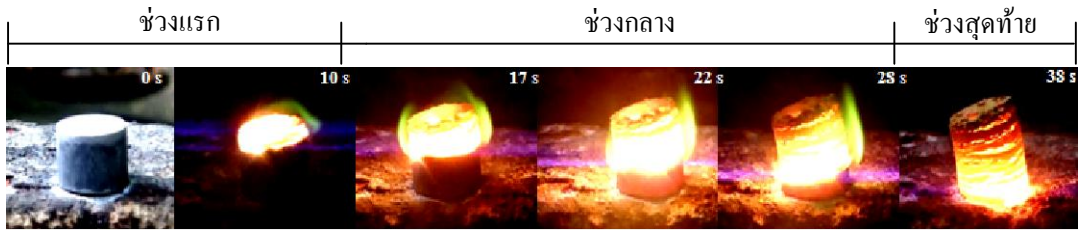
ปฏิกิริยา SHS เริ่มต้นจากด้านหนึ่งของชิ้นงานที่อัดแน่น (Compact) และลุกลามก้าวหน้าด้วยตัวเองไปยังอีกด้านหนึ่ง เมื่อแนวของปฏิกิริยา (Reaction front) เคลื่อนผ่านสารตั้งต้นทำให้สารตั้งต้นนั้นเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ [24] ดังแสดงในแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยา SHS ในรูปที่ 6



รูปที่ 6 แบบจำลองการก้าวหน้าด้วยตัวเองของแนวปฏิกิริยาขณะเกิดปฏิกิริยา SHS [24]

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นขณะทำปฏิกิริยา SHS สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงเวลาหลัก ๆ ดังแสดงในรูปที่ 7 ได้แก่

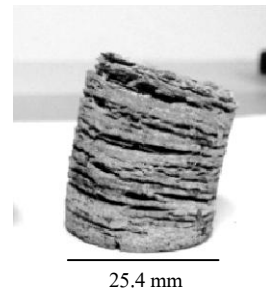
- ช่วงแรก - การให้ความร้อนแก่ชิ้นงาน ณ ปลายด้านใดด้านหนึ่งของชิ้นงานที่อัดแน่น
- ช่วงกลาง - การเกิดปฏิกิริยาและก้าวหน้าด้วยตัวเอง (Propagated)
- ช่วงสุดท้าย - การผ่อนคลาย (Relaxation) หรือการเย็นตัวกลับสู่สภาวะเริ่มต้น



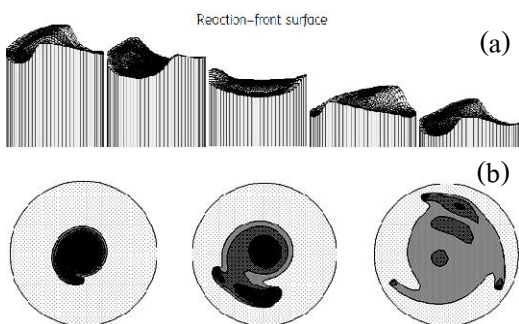
รูปที่ 7 ลักษณะการก้าวหน้าด้วยตัวเองของแนวปฏิกิริยากับเวลา ของวัสดุผสม TiB_2 -Mullite- Al_2O_3 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS ดัดแปลงจาก S. Niyomwas และ T. Chanadee [22]

การเคลื่อนที่ของแนวคลื่นการเผาไหม้สำหรับชิ้นงานสารตั้งต้นระหว่างเกิดปฏิกิริยา SHS เป็นแบบไม่เสถียร (Unstable combustion) และเปลี่ยนแปลงตามเวลา [27] โดยที่คลื่นของการเผาไหม้มีลักษณะแบบหมุนวน (Spinning) กล่าวคือ ภายหลังจากการจุดระเบิดแล้ว คลื่นความร้อนจะเกิดจากจุดความร้อน (Spot) บริเวณจุดศูนย์กลางของการจุดระเบิดและจะหมุนวนผ่านชิ้นงานลงไปแบบก้นหอย (Spiral) อย่างรวดเร็ว ซึ่งแนวการเผาไหม้จะเคลื่อนที่ได้เร็วมากถ้าชิ้นงานมีรูปร่างเป็นแบบทรงกระบอก (Cylindrical) ดังแสดงในรูปที่ 8(a) และ 8(b)

ลักษณะการเคลื่อนที่ของแนวคลื่นการเผาไหม้ดังกล่าวทำให้เกิดชั้นของการเผาไหม้ที่ผิวซึ่งมีระยะแคบ ๆ โดยผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ (Layers structure) ดังแสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9 โครงสร้างลักษณะเป็นชั้นของวัสดุผสม TiB_2 -Mullite- Al_2O_3 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS ดัดแปลงจาก S. Niyomwas และ T. Chanadee [22]



รูปที่ 8 (a) จำลองการเคลื่อนที่ของคลื่นการเผาไหม้ที่ก้าวหน้าด้วยตัวเองแบบหมุนวน และ (b) ลักษณะของการกระจายความร้อนออกจากจุดศูนย์กลางของการจุดระเบิด [28]

ปัจจัยที่อาจส่งผลต่อกลไกของปฏิกิริยา SHS มีหลายประการ [25] อาทิเช่น

- ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น (Reactant particle size) ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคส่งผลต่อปฏิกิริยา SHS อย่างมาก เช่น ความสมบูรณ์ อุณหภูมิการเผาไหม้ อัตราเร็วของแนวการเผาไหม้ของปฏิกิริยาและอัตราการเปลี่ยนเฟส (Phase conversion) กล่าวคือ

อนุภาคของสารตั้งต้นที่มีขนาดเล็ก และ มีการกระจายตัวดี สามารถนำความร้อนดี ทำให้อะตอมของสารตั้งต้นสามารถแพร่ผ่านชั้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง

■ ความหนาแน่นของสารตั้งต้น (Green density)

ความหนาแน่นของผงอัด (Compact) ส่งผลต่อการจุดระเบิดของสารตัวอย่าง ความหนาแน่นที่เหมาะสมจะช่วยให้อนุภาคมีการเชื่อมต่อ (Contact) กัน ทำให้การนำความร้อนเพิ่มขึ้นและการสูญเสียความร้อนบริเวณแนวการเผาไหม้ลดลง

■ สิ่งเจือปน (Impurities)

สิ่งเจือปนที่บริเวณผิวของอนุภาคสารตั้งต้นอาจเป็นสาเหตุของการเกิดก๊าซต่าง ๆ เช่น CO และ H₂ ซึ่งส่งผลต่อความไม่สมบูรณ์ของสารผลิตภัณฑ์ เช่น เกิดรูพรุนขนาดใหญ่ (Voids) เนื่องจากอนุภาคมีการดูดซับ (Adsorbed) ก๊าซ ทำให้ก๊าซถูกกัก (Entrapped) อยู่ในเนื้อของผงอัด และขณะเกิดปฏิกิริยา SHS ก๊าซเหล่านั้นจะเกิดการขยายตัวเชิงปริมาตรอย่างรวดเร็วและเกิดการระเบิดเนื่องจากความร้อน (Thermal explosion) จนเกิดเป็นโพรงขนาดใหญ่ในที่สุด

■ สัดส่วน ปริมาณ สาร สัมพันธ์ ของสารตั้งต้น (Stoichiometric ratios)

โดยทั่วไป สัดส่วนทางเคมีของสารตั้งต้นมักส่งผลต่อ T_{ad} และ T_C ที่ลดลง เนื่องจากการลดลงของอัตราการคายความร้อนเมื่อปริมาณสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น รวมถึงกรณีที่มีการเติมสารหน่วงปฏิกิริยา (Diluents) ซึ่งส่วนใหญ่ก็คือ การเติมสารผลิตภัณฑ์ลงในระบบนั้น ๆ โดยที่ Diluents ทำให้ปฏิกิริยาช้าลงเพื่อให้ได้เฟสของสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น การเติม TiC เพื่อใช้เป็นมวล

สำหรับดูดซับความร้อนของปฏิกิริยาในระบบสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์วัสดุ TiC เป็นต้น

■ ความดันก๊าซ (Gas pressure)

กรณีที่มีการทำปฏิกิริยา SHS ระหว่างของแข็งกับก๊าซ ยกตัวอย่างเช่น O₂ และ N₂ ก๊าซเหล่านี้จะทำให้ T_C และ อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และหากในระบบสารตั้งต้นไม่มีการทำปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับก๊าซ ความเร็วของการเผาไหม้มีกเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความดันก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยาที่ไหลจากภายนอก เช่น อาร์กอน (Ar) โดยความดันของก๊าซนี้จะช่วยบีบอัดและยับยั้ง (Suppression) การขยายตัวของชิ้นงานระหว่างทำปฏิกิริยา SHS นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงการเชื่อมต่อของอนุภาคให้ดีขึ้นด้วย

6. ขั้นตอนในการสังเคราะห์วัสดุด้วยปฏิกิริยา ก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

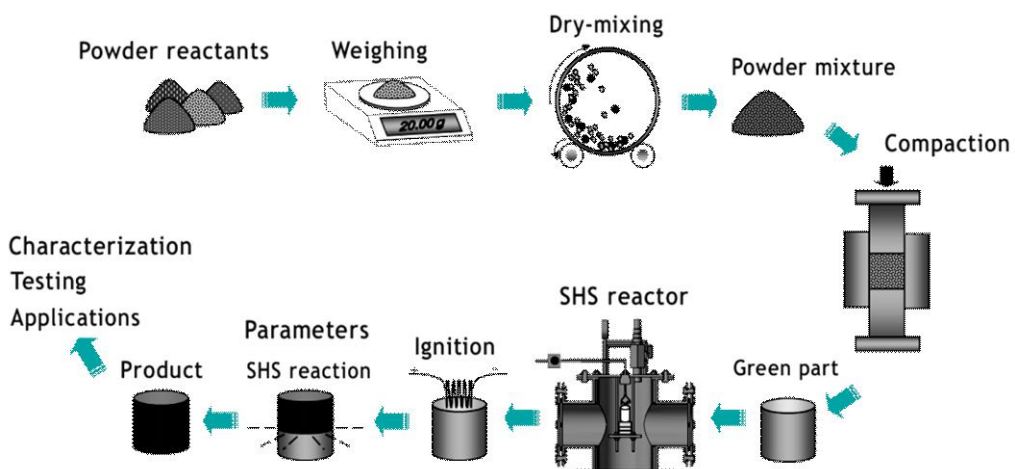
สำหรับขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานก่อนการนำไปสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS นั้นอาศัยวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิมบางส่วน ดังตัวอย่างการเตรียมและการสังเคราะห์สารประกอบเชิงโลหะฐานทั้งสเดน (WSi₂ และ W₂B) ในงานวิจัยของ Tawat และคณะ [29] ซึ่งเริ่มต้นจากการนำผงสารตั้งต้นทั้งหมดที่ผ่านการชั่งตวงตามอัตราส่วนปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometric ratio) ไปบดผสมด้วยลูกบอลแบบแห้ง (Dry-ball-mill mix) ให้เป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นผงสารที่ผ่านการผสมแล้วถูกอัดขึ้นรูปในแกนเดี่ยว (Uniaxial pressing) เป็นชิ้นงานกรีน (Green sample) ที่มีลักษณะแท่งรูปทรงกระบอก (Cylindrical pellet) ให้มีความหนาแน่นกรีน (Green density) ในช่วงร้อยละ 50-60 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี (Theoretical density) จากนั้น

ชิ้นงาน กรีน จึงถูกนำไปวางบน วัสดุทนไฟ (Refractories) และติดตั้งลงในเตาปฏิกรณ์ SHS (SHS reactor) โดยที่ภายในเตาปฏิกรณ์ SHS ถูกทำให้เป็นสุญญากาศและแทนที่ด้วยบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย (Inert gas) เช่น อาร์กอน (Ar) เป็นต้น สำหรับการจุดระเบิด (Ignite) เพื่อเริ่มต้นปฏิกิริยา SHS ของชิ้นงาน กรีนจะอาศัยแหล่งความร้อนที่คายออกจากขดลวดทังสเตน (Tungsten filament) ซึ่งเชื่อมต่อมาจากแหล่งพลังงานผ่านการควบคุมด้วยไฟฟ้ากระแสสลับ (สามารถดูรายละเอียดการติดตั้งและส่วนประกอบของเตาปฏิกรณ์ SHS ได้จากงานวิจัยของ T. Chanadee และคณะ [24]) วิธีการจุดระเบิดวิธีนี้เป็นที่นิยมที่สุดวิธีการหนึ่ง นอกจากการใช้ขดลวดทังสเตนแล้ว โลหะผสม นิกเกิล-โครเมียม (Ni-Cr) หรือขดลวดนิโครมก็มีการนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีอายุการใช้งานที่นานกว่า [27]

นอกจากการจุดระเบิดด้วยวิธีข้างต้น การจุดระเบิดปฏิกิริยา SHS ด้วยวิธีอื่น ๆ ที่มีการนำมาใช้ เช่น การใช้

ความร้อนจากเลเซอร์ (Laser) การใช้ฟลักซ์พาความร้อน (Heat flux) การทำให้เกิดประกายไฟ (Spark) และ การใช้เตาเผา (Furnace) ปัจจุบันมีผู้คิดค้นวิธีการจุดระเบิดแบบใหม่ที่เรียกว่า Direct combustion โดยการจุดระเบิดด้วยความร้อนจากก๊าซผสมระหว่างออกซิเจนกับอะเซทิลีน (Oxy-Acetylene) ซึ่งสามารถจุดระเบิดได้ในบรรยากาศปกติ ยกตัวอย่างเช่น ในการสังเคราะห์ผง SiC [30] และการสังเคราะห์วัสดุผสม TiB₂-Mullite-Al₂O₃ [22]

ภายใต้เงื่อนไขของปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเอง แนวของการเผาไหม้ที่มีลักษณะคล้ายคลื่น (Wave-like) จะก้าวหน้าจากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งของชิ้นงาน กรีนภายในเวลาอันรวดเร็ว หลังจากปฏิกิริยา SHS สิ้นสุดลง สารผลิตภัณฑ์ (Product) จึงถูกปล่อยให้เย็นตัวสู่อุณหภูมิห้องและหลังจากนั้นจึงนำไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะ (Characterization) ในขั้นตอนสุดท้าย ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 แผนผังแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุด้วยปฏิกิริยา SHS [31]

7. สรุปผล

บทความปริทัศน์ข้างต้นมุ่งเน้นในการให้ข้อมูลทั่ว ๆ ไปเกี่ยวกับหลักการพื้นฐานของปฏิกิริยา SHS ภายใต้วิธีการสังเคราะห์วัสดุที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน สารผลิตที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง (เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง) และมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสภาวะกึ่งเสถียร (เนื่องจากอัตราของปฏิกิริยาสูง) ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่า วิธีการ SHS นี้ อาจมีประโยชน์ต่อผู้ที่สนใจจะศึกษาทางด้านวัสดุศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ หรือผู้ที่กำลังทำวิจัยในหัวข้อที่เกี่ยวข้องโดยตรง รวมถึงเพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาเทคโนโลยีการสังเคราะห์วัสดุขั้นสูงต่อไปในอนาคต

8. เอกสารอ้างอิง

[1] W. Callister and D. Rethwisch, “*Materials science and engineering: an introduction*”, John Wiley & Sons, Inc, 2010.

[2] G. Xanthopoulou and G. Vekinis, “An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis”, *Advances in Environmental Research* 5, 2001, pp. 117-128.

[3] K. Boris, “*Combustion synthesis of advanced materials*”, Nova Science Publishers, Inc, 2010.

[4] J. Moore and H. Feng, “Combustion synthesis of advance materials: part I. Reaction parameter”, *Progress in Materials Science* 39, 1995, pp. 243-273.

[5] S. Niyomwas, “*Synthesis of inorganic materials*”, Audio-visual unit, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, 2009. (in Thai)

[6] M. Guindal, L. Contreras, X. Turrillas, G. Vaughan, A. Kvik and M. Rodriguez, “Self-propagating high-temperature synthesis of TiC-WC composite materials”, *Journal of Alloys and Compounds* 419, 2006, pp. 227-233.

[7] C. Bowen and B. Derby, “Finite-difference modeling of self-propagating high-temperature synthesis of materials”, *Acta Metallurgica et Materialia* 43(10), 1995, pp. 3903-3913.

[8] Z. Zaki, E. Ewais and M. Rashad, “Novel route for combustion synthesis of zirconia-mullite/TiB₂ composites”, *Journal of Alloys and Compounds* 467, 2009, pp. 288-292.

[9] F. Baras, “Determination of transport and kinetic properties in self-propagating high temperature synthesis”, *Journal of Alloys and Compounds* 455, 2008, pp. 113-120.

[10] A. Hendaoui, D. Vrel, A. Amara, P. Langlois, M. Andasmas and M. Guerioune, “Synthesis of high-purity polycrystalline MAX phases in Ti-Al-C system through mechanically activated self-propagating High-temperature synthesis”, *Journal of the European Ceramic Society* 30, 2010, pp. 1049-1057.

[11] F. Delogu, “Activation of self-sustaining high-temperature reactions by mechanical processing of Ti-C powder mixtures”, *Scripta Materialia* 69, 2013, pp. 223-226.

- [12] C. Yeh, W. Chen and C. Hsu, "Formation of titanium silicides Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ by self-propagating combustion synthesis", *Journal of Alloys and Compounds* 432, 2007, pp. 90-95.
- [13] L. Nikzad, R. Licheri, M. Vaezi, R. Orrù and G. Cao, "Chemically and mechanically activated combustion synthesis of B_4C-TiB_2 composites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 35, 2012, pp. 41-48.
- [14] L. Wang, Z. Munir and Y. Maximov, "Thermite reactions: Their utilization in the synthesis and processing of materials", *Journal of Materials Science* 28, 1993, pp. 3698-3708.
- [15] U. Schubert and N. Husing, "*Synthesis of Inorganic Materials*", Wiley-VCH, 2012.
- [16] R. Kahrizangi and O. Torabi, "Combination of mechanochemical activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite Al_2O_3/B_4C powder", *Journal of Alloys and Compounds* 514, 2012, pp. 54-59.
- [17] B. Tabrizi, T. Adhami and R. Kahrizangi, "Effect of processing parameters on the formation of TiB_2 nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction", *Ceramics International* 40, 2014, pp. 7345-7354.
- [18] M. Sharifitabar, J. khaki and M. Sabzevar, "Effects of Fe additions on self propagating high temperature synthesis characteristics of TiO_2-Al-C system", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 47, 2014, pp. 93-101.
- [19] S. Niyomwas, "Preparation of aluminum reinforced with $TiB_2-Al_2O_3-Fe_xAl_y$ composites derived from natural ilmenite", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 19(2), 2010, pp. 150-156.
- [20] T. Chanadee and S. Niyomwas, "Self-propagating high-temperature synthesis of Si-SiC composite powder", *Key Engineering Materials* 675-676, 2016, pp. 623-626.
- [21] M. Jalaly, M. Bafghi, M. Tamizifar and F. Gotor, "An investigation on the formation mechanism of nano ZrB_2 powder by a magnesiothermic reaction", *Journal of Alloys and Compounds* 588, 2014, pp. 36-41.
- [22] S. Niyomwas and T. Chanadee, "The effect of milling duration of meta-kaolin on self propagating high-temperature synthesis of TiB_2 -Mullite- Al_2O_3 composite", *Advanced Science Letters* 19(1), 2013, pp. 301-305.
- [23] T. Chanadee, J. Wannasin and S. Niyomwas, "Investigations of tungsten based intermetallic alloys by self propagating high temperature synthesis from metal oxide precursors", *Advanced Materials Research* 488-489, 2013, pp. 300-304.
- [24] T. Chanadee, J. Wannasin and S. Niyomwas, "Synthesis of WSi_2 and W_2B intermetallic compound by in-situ self propagating high-temperature synthesis reaction", *Journal of the Ceramic Society of Japan* 122(6), 2014, pp. 496-501.

- [25] P. Mossino, “Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis”, *Ceramics International* 30, 2004, pp. 311-332.
- [26] C. Peng, C. Hwang, C. Hong and S. Chen, “A self-propagating high-temperature synthesis method for Ni-ferrite powder synthesis”, *Materials Science and Engineering B* 107, 2004, pp. 295-300.
- [27] H. Yi and J. Moore, “Review self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials”, *Journal of Materials Science* 25, 1990, pp. 1159-1168.
- [28] T. Ivleva and A. Merzhanov, “Three-dimensional spinning waves in the case of gas-free combustion”, *Doklady Physics* 45(4), 2000, pp. 136-141.
- [29] T. Chanadee, S. Niyomwas and J. Wannasin, “Effect of Ar gas pressure on phase separation of tungsten silicides intermetallic compound in-situ self propagating high temperature synthesis-casting process”, *Advanced Materials Research* 626, 2012, pp. 143-146.
- [30] C. Wu and C. Chen, “Direct combustion synthesis of SiC powders”, *Journal of Materials Science* 34, 1999, pp. 4357-4363.
- [31] T. Chanadee, “Preparation and characterization of tungsten based intermetallic compound from aluminothermic mixture *in-situ* self propagating high-temperature synthesis reaction”, *Doctoral Thesis, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Thailand, 2013.*