



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม อะลูมินา-ซิลิกอนคาร์ไบด์จากดินขาว

Synthesis of Al_2O_3 SiC Ceramic Composite Materials from Kaolin

โดย

ผศ. ดร.สุธรรม นียมวาส

และคณะ

วันที่ 20 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม อะลูมินา-ซิลิกอนคาร์ไบด์จากดินขาว
Synthesis of Al_2O_3 -SiC Ceramic Composite Materials from Kaolin

โดย

ผศ. ดร. สุธรรม นิยมवास
ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

รศ. ดร. เล็ก สีคง

ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สนับสนุนโดยทบวงมหาวิทยาลัยและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย ทบวงฯ และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณหน่วยงานสนับสนุนโครงการวิจัยนี้ ซึ่งได้รับการสนับสนุน จากทบวงมหาวิทยาลัย และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย หากไม่มีทุนวิจัยนี้ งานวิจัยคงไม่สามารถเริ่มต้นและดำเนินจนสำเร็จลงได้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รศ. ดร. เล็ก สีคง ที่สละเวลาให้คำปรึกษาและคำแนะนำตลอดโครงการวิจัย ขอขอบพระคุณบริษัท มิเนอร์อัล รีซอร์สเซส ดีเวลอปเมนต์ จำกัด สำหรับดินขาวที่บริษัทมอบให้ใช้ในการวิจัยและในท้ายที่สุด โครงการนี้จะไม่สำเร็จลงได้เลยหากไม่ได้รับการสนับสนุนให้ใช้สถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการวิจัย จาก ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล และภาควิชาเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ผู้วิจัยขอขอบคุณไว้ ณ. ที่นี้

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG 4680024

ชื่อโครงการ : การสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม อะลูมินา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ จากดินขาว

ชื่อนักวิจัย : ผศ. ดร. สุธรรม นียมวาส

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Sutham.n@psu.ac.th

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา : รศ.ดร.เล็ก สีคง

ระยะเวลาโครงการ : 1 กรกฎาคม 2546 ถึงวันที่ 31 ตุลาคม 2549

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม Al_2O_3 -SiC จากดินขาว (แหล่งจังหวัดระนอง) โดยวิธีปฏิกิริยาคาร์โบรีดักชัน และศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่อการสังเคราะห์ คือ เวลาในการบดสารตั้งต้น (1-48 ชั่วโมง) อุณหภูมิการสังเคราะห์ ($1400 - 1600^{\circ}C$) อัตราส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นคาร์บอนต่อดินขาว (6-10) เวลาในการอบสังเคราะห์ (30 – 60 นาที) และอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (1-5 LPM) เพื่อวิเคราะห์และเสนอแนวทางที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ Al_2O_3 -SiC จากดินขาว

การทดลองเริ่มจากการบดสารตั้งต้นดินขาวและถ่านกัมมันต์ตามสัดส่วน บดผสมสารตั้งต้น นำอนุภาคผสมไปวางในเตาอบที่บริเวณกึ่งกลางเตา หลังจากปิดหน้าแปลนฝาของเตาอบเรียบร้อยแล้ว จึงเปิดชุดควบคุมการไหลของแก๊สอาร์กอนให้แก๊สอาร์กอนไหลปกคลุมระบบภายในเตาอบ หลังจากนั้นปรับชุดควบคุมอุณหภูมิให้เริ่ม การทำความร้อนภายในเตาอบ โดยมีขั้นตอนการทำความร้อนคือ จากอุณหภูมิห้องสู่ $1500^{\circ}C$ เพิ่มขึ้นด้วยอัตรา $10^{\circ}C \text{ min}^{-1}$ และจาก $1500^{\circ}C$ สู่ $1600^{\circ}C$ เพิ่มขึ้นด้วยอัตรา $5^{\circ}C \text{ min}^{-1}$ และให้รักษาอุณหภูมิไว้ที่ $1600^{\circ}C$ หรืออุณหภูมิที่จะศึกษาตามเวลาที่ต้องการ หลังจากนั้นชุดควบคุมอุณหภูมิก็จะตัดการทำงาน เพื่อให้เตาอบเย็นตัวลงจนเข้าสู่อุณหภูมิห้อง อนุภาคผสมที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD และ SEM เพื่อศึกษาหาชนิดของสารประกอบ และลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผสม

จากการทดลองศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆ พบว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ และสามารถสังเคราะห์วัสดุผสม Al_2O_3 -SiC จากดินขาว เมื่อบดสารตั้งต้นด้วยอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอนต่อดินขาว เท่ากับ 6 นาน 6 ชั่วโมง นำไปสังเคราะห์ที่ $1600^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 1 LPM

คำหลัก : วัสดุเซรามิกผสม Al_2O_3 -SiC ปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล รีดักชัน ดินขาว

Abstract

Project Code: MRG 4680024

Project Title: Synthesis of Al_2O_3 -SiC Ceramic Composite Materials from Kaolin

Investigator: Asst. Prof. Dr. Sutham Niyomwas

E-mailAddress: sutham.n@psu.ac.th

Project Period: July 1, 2003 to October 31, 2006

The objective of this research project is to synthesize Al_2O_3 -SiC composites by carbothermal reduction of kaolin (Ranong based). The research intends to study the effects of process parameters to the synthesized products. The studied process parameters are the reactants milling time (1-48 hr.), synthesized temperature ($1400 - 1600^\circ\text{C}$), carbon to kaolin mole ratio (6-10), soaking time at synthesized temperature (30 – 60 min.) and argon gas flow rate (1-5 LPM). The results were characterized and the best condition to synthesize Al_2O_3 -SiC from kaolin was presented.

Kaolin and activated carbon were weighted as of studied molar ratio and milled in planetary ball-milled. This mixed powder was loaded into alumina crucible and placed it in the middle of the tube furnace. The furnace was heated in a programmed manner from room temperature to 1500°C at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ and 1500°C to 1600°C at 5°C min^{-1} . Soaking at the final temperature for 1 hr or as of studied, then the furnace was turned off, allowing the products cool in the furnace. The product powders were characterized using XRD (PHILIPS with Cu K α radiation) and SEM (JEOL, JSM-5800 LV) analyses.

From the experimental results we found that the complete reaction to synthesis Al_2O_3 -SiC composites from kaolin can be achieved via process conditions as carbon to kaolin mole ratio of 6, milling time of 6 hr., synthesized temperature of 1600°C at soaking time of 60 min. and argon gas flow rate of 1 LPM.

Keywords : Al_2O_3 -SiC ceramic composite, carbothermal reduction reaction, kaolin

สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	iii
บทคัดย่อ	iv
Abstract	v
สารบัญเรื่อง	vi
สารบัญตาราง	vii
สารบัญรูป	viii
บทนำ	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
วิธีวิจัย	3
ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล	
ผลกระทบของเวลาในการบดต่อขนาดและโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้น	9
ผลกระทบของเวลาในการบดอนุภาคผสมต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม	13
ผลกระทบของอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่มีต่อผลิตภัณฑ์เซรามิกผสม	16
ผลกระทบของเวลาในการอบต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม	18
ผลกระทบของอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอนต่อดินขาวที่มีต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม	20
ผลกระทบของอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม	23
สรุปผลการวิจัย	25
บรรณานุกรม	25
สรุป Output จากงานวิจัย	27
ภาคผนวก	28
● การสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม อะลูมินาซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยปฏิกิริยาคาร์โบรีดักชันของ ดินขาว	29
● Synthesis of Al ₂ O ₃ – SiC Ceramic Matrix Composite by Carbothermal Reduction of Kaolin	43

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา คาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน	5
ตารางที่ 2 ผลึกของสารประกอบที่พบในดินขาวจากการวิเคราะห์โดยวิธี XRD	6
ตารางที่ 3 ขนาดอนุภาคที่ได้จากการบดผสมดินขาวและถ่านกัมมันต์ที่เวลาบดต่าง ๆ กัน	9
ตารางที่ 4 สัญลักษณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์สารตั้งต้นที่ใช้เวลาในการบดต่าง ๆ	13

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1 กราฟความสมดุลของส่วนผสมในระบบ $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 6\text{C}_{(s)})$ ในบรรยากาศของ แก๊สอาร์กอน ที่ อุณหภูมิต่างๆ	5
รูปที่ 2 ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของสารก่อนผสม จากการวิเคราะห์แบบ SEM	6
รูปที่ 3 แสดงพีคของผลึกของสารประกอบที่พบในดินขาวจากการวิเคราะห์โดยวิธี XRD	7
รูปที่ 4 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย (ก) ระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ (ข) ชุดเตาอบควบคุม บรรยากาศอุณหภูมิสูง (ค) เครื่องบดผสมชนิดพลังงานสูง	8
รูปที่ 5 แสดงขนาดของอนุภาคดินขาวผสมถ่านกัมมันต์ที่เวลาบดต่าง ๆ กัน	10
รูปที่ 6 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผสมที่เวลาในการบดต่างกัน	11
รูปที่ 7 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของตัวอย่างดินขาว หลังการบดผสม ที่เวลาต่าง ๆ	12
รูปที่ 8 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้ บรรยากาศของอาร์กอน โดยมีสารตั้งต้นจากการบดที่เวลาต่างๆ	14
รูปที่ 9 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ จากสาร ตั้งต้นที่ใช้เวลาในการบดผสมเท่ากับ (S1) 1 (S3) 3 (S5) 12 และ (S7) 48 ชั่วโมง	15
รูปที่ 10 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $1400 - 1600^\circ\text{C}$ ภายใต้ บรรยากาศของอาร์กอน	16
รูปที่ 11 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $1400 - 1600^\circ\text{C}$ ภายใต้ บรรยากาศของอาร์กอน	17
รูปที่ 12 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้ บรรยากาศของอาร์กอน เท่ากับ 30 45 และ 60 นาที	18
รูปที่ 13 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาสังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้ บรรยากาศของอาร์กอน เท่ากับ 30 45 และ 60 นาที	19
รูปที่ 14 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของผลิตภัณฑ์ จากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วน เชิงโมล C:Kaolin เท่ากับ 6 8 และ 10	21
รูปที่ 15 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิว ด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ จากสารตั้งต้นที่มี อัตราส่วนเชิงโมล C:Kaolin เท่ากับ (ก) 6 (ข) 8 (ค) 10	22

- รูปที่ 16 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ
1600°C ภายใต้ อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน เท่ากับ 1 3 และ 5 LPM 17 23
- รูปที่ 17 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิว ด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ
1600°C ภายใต้ อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน เท่ากับ 1 3 และ 5 LPM 24

บทนำ

วัสดุเซรามิก มีบทบาทสำคัญต่อการผลิตชิ้นส่วนในอุตสาหกรรมเนื่องมาจากสมบัติที่ดีหลายประการของเซรามิกเช่น ความทนทานต่อความร้อน มีความแข็งและความแข็งแรงสูง มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ มีความหนาแน่นต่ำ ทนการสึกหรอ และการกัดกร่อนของสารเคมีได้ดี แต่ประสิทธิภาพของวัสดุเหล่านี้ ยังไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์อย่างเต็มที่ในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากมีความเหนียวต่ำ เกิดการแตกหักง่าย การปรับปรุงความเหนียวของวัสดุเซรามิกได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางและพบว่าการเสริมแรงด้วยเส้นใยเซรามิกสามารถเพิ่มความเหนียวให้เซรามิกได้หลายเท่า เช่นระบบ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ [1]

วิธีการสังเคราะห์หรือผลิตวัสดุเซรามิกผสมเสริมแรง ด้วยเซรามิกคาร์ไบด์ ทำได้สองแนวทางใหญ่ ๆ คือ ทางกายภาพ ซึ่งใช้การผสมกันโดยตรง และการสังเคราะห์ทางเคมี โดยระบบวัสดุเซรามิกผสมที่มีการศึกษา และรายงานผล เช่น $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$, $\text{ZrO}_2\text{-SiC}_w$, $\text{TiO}_2\text{-SiC}_w$ และ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$ ผลิตโดยวิธีการทางกายภาพที่มีการผสมกันระหว่างโลหะออกไซด์กับอนุภาคชนิดเส้นของซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งมีราคาสูงกว่าและมีประสิทธิภาพต่ำกว่าการสังเคราะห์อนุภาคเซรามิกผสมโดยวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี เช่น ปฏิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน

ปฏิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน คือปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และใช้คาร์บอนเป็นตัวทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้ใช้ได้ผลดีกับการลดรูปโลหะออกไซด์หลายชนิดไปสู่โลหะบริสุทธิ์ และรวมถึงโลหะคาร์ไบด์หรือออกไซด์คาร์ไบด์ โดยปกติปฏิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชันจะถูกศึกษาในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยของอาร์กอน (Ar) หรือไนโตรเจน (N_2) เพื่อป้องกันคาร์บอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ จากรายงานของ Bechtold และ Cutler [2] ซึ่งศึกษาการแยกสินแร่ดินเหนียว เพื่อให้ได้อะลูมินา โดยปฏิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน และในกระบวนการ พวกเขาก็สามารถสังเคราะห์อนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์ชนิดเส้น ออกมาด้วย

จากการทดลองในยุคแรกเริ่ม ซึ่งยังไม่ทราบว่าเป็นการผลิตวัสดุเซรามิกผสม โดยกระบวนการปฏิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน ทำให้ต่อมาในกลุ่มวิจัยอื่น ๆ นำเอาระบบนี้ไปสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสมของ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ [3-11] โดยการใช้ดินขาวและอนุภาคคาร์บอนเป็นสารตั้งต้นราคาถูก

เนื่องจากผลการสังเคราะห์ของกลุ่มวิจัยข้างต้นได้รับผลกระทบโดยตรงจากคุณภาพของสารตั้งต้น ในการวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาถึงการนำดินขาวจากแหล่งจังหวัดระนองมาสังเคราะห์เพื่อให้ได้วัสดุเซรามิกผสม $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ และศึกษาผลกระทบจากตัวแปรที่อาจส่งผลต่อผลลัพธ์ด้วย เช่น เวลาในการบดผสมสารตั้งต้น อัตราส่วนผสมเชิงโมลของดินขาว-คาร์บอน อุณหภูมิของปฏิกิริยา และเวลาในการอบ

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ จากดินขาว โดยวิธีปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน
2. เพื่อศึกษาตัวแปร เวลาในการบดผสมสารตั้งต้น อัตราส่วนผสมเชิงโมลของดินขาว-คาร์บอน อุณหภูมิของปฏิกิริยา และเวลาในการอบ ที่มีผลกระทบต่อการสังเคราะห์ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$
3. เพื่อวิเคราะห์ และเสนอแนวทางที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ จากดินขาว

วิธีวิจัย

การวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์

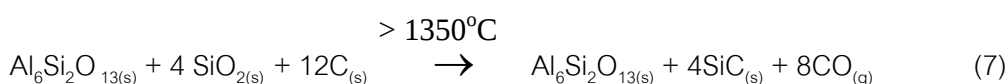
ในงานวิจัยนี้ดินขาว (Kaolin : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และถ่านกัมมันต์ (activated carbon : C) ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้น สำหรับปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการปฏิกิริยาเคมีรวมว่า

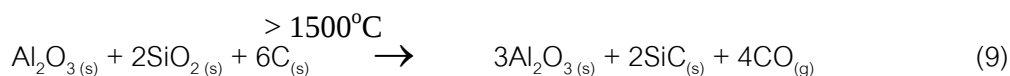


ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน ดินขาวจะคายน้ำ (dehydroxylates) ไปเป็นเมตะเกอลิน (metakaolin) ที่อุณหภูมิประมาณ 500°C ที่อุณหภูมิสูงขึ้น แกมมา-อะลูมินาชนิดผลึกไม่สมบูรณ์ (γ -alumina) และมัลไลต์ (mullite) จะก่อตัวเกิดขึ้น เฟสของสารที่อุณหภูมิสูง เช่น มัลไลต์และคริสโตบอลไลต์ (cristobalite) จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1350°C อุณหภูมิช่วง $1500 - 1600^\circ\text{C}$ ซิลิกาออสระ (amorphous silica, cristobalite) และซิลิกาที่มีพันธะอยู่ในมัลไลต์จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน โดยปฏิกิริยาแก๊ส-ของแข็ง [2] ดังเช่น



ดังนั้นปฏิกิริยาที่จะทำให้ผลลัพธ์เป็นวัสดุเซรามิกผสมของ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ จากส่วนผสมของดินขาวและคาร์บอน ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน โดยการให้ความร้อนสามารถเขียนได้ว่า



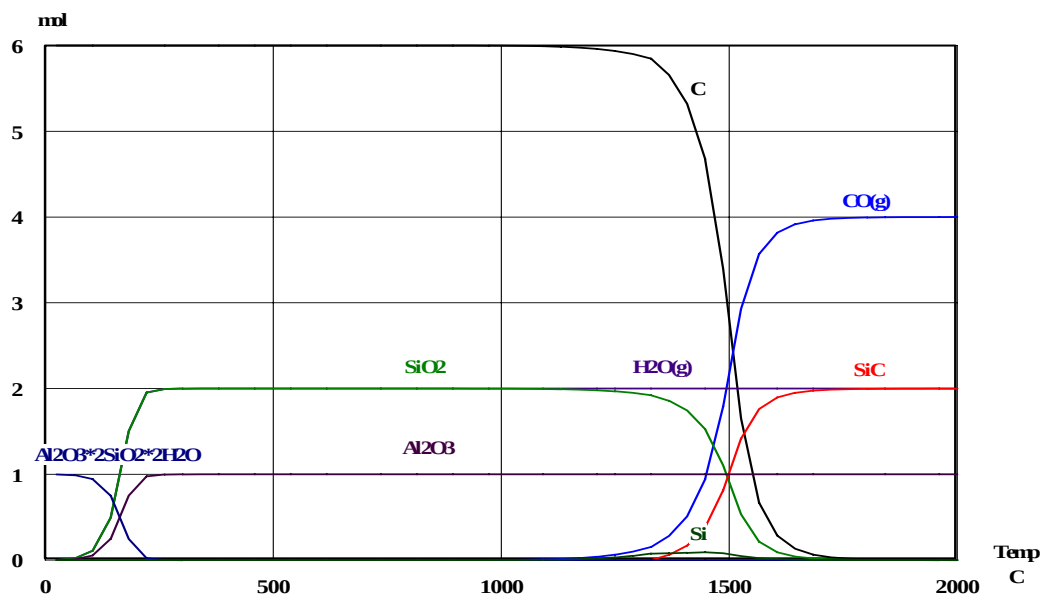


จากการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ โดยอาศัยหลักการของ พลังงานกิบส์ต่ำสุด (Gibbs energy minimization) จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์สูงที่สุด นำไปคำนวณเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้ แล้วแสดงผลในรูปของกราฟความสมดุลของส่วนผสมในระบบที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่า ที่ประมาณ $>1500^\circ\text{C}$ SiO_2 ทำปฏิกิริยากับ คาร์บอน เป็น SiC แทบทั้งหมด โดยที่สารเสถียรในรูปของแข็งอื่น มีเพียง Al_2O_3 ทำให้สามารถสังเคราะห์ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ที่อุณหภูมิประมาณ $1500 - 1750^\circ\text{C}$ และเมื่อปล่อยให้เย็นตัวลงก็จะได้เซรามิกผสม $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ตามต้องการ เนื่องจาก Al_2O_3 และ SiC เป็นสารเสถียรไม่ทำปฏิกิริยาย้อนกลับในที่อุณหภูมิดังกล่าว

วิธีการทดลอง

วัตถุดิบ

ดินขาวจากแหล่งจังหวัดระนอง (จากบริษัท MRD Co. Ltd.) และอนุภาคถ่านกัมมันต์ (charcoal activated decolorizing PDR : Ajax Finechem) ถูกลำมาใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา คาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน เพื่อสังเคราะห์อนุภาคเซรามิกผสม ดินขาวเป็นสินแร่ที่มีองค์ประกอบหลักคือ อะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่มีราคาถูก และผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวที่นำมาทดลอง โดยวิธีวิเคราะห์แบบ XRF (X-ray fluorescence spectrometer : PHILIPS, PW2400) ดังแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1 กราฟความสมดุลของส่วนผสมในระบบ $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 6\text{C}_{(s)})$ ในบรรยากาศของ แก๊สอาร์กอน ที่ อุณหภูมิต่างๆ

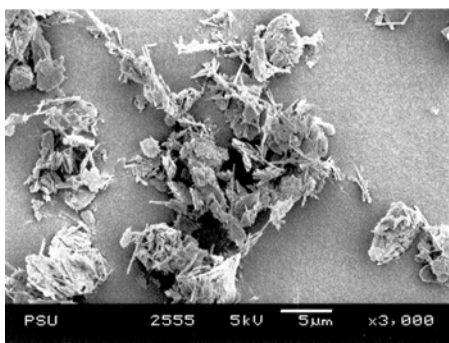
ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน

สารประกอบ	Conc. %
Al_2O_3	38.86
SiO_2	53.18
K_2O	5.28
Fe_2O_3	2.43
MnO_2	0.20
Rb	0.04
Trace Elements : Mg S Ti Cu Zr Sn W	-

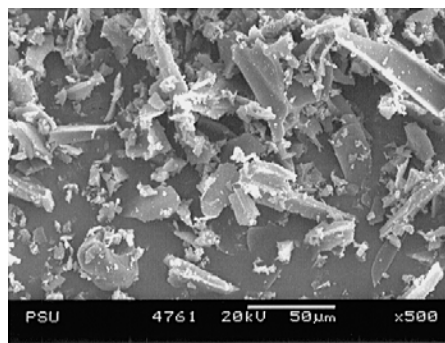
จากการวิเคราะห์โดยวิธี XRD (X-ray Diffractometer : PHILIPS, X'Pert MPD with Cu K α radiation) ในการจำแนกชนิดของสารที่มีอยู่ในวัสดุ และวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวของวัสดุโดย SEM (Scanning Electron Microscope : JEOL JSM-5800LV) พบว่า ดินขาวที่นำมาใช้ในการทดลองมีลักษณะเป็นแผ่น และก้านเรียวยาวขนาดสั้น ดังแสดงในรูปที่ 2(ก) ส่วนถ่านกัมมันต์ แสดงอยู่ในรูปที่ 2(ข) โดยผลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ทำให้ทราบว่าสารประกอบด้วยผลึกของสารประกอบต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 และแสดงพีคในรูปที่ 3

ตารางที่ 2 ผลึกของสารประกอบที่พบในดินขาวจากการวิเคราะห์โดยวิธี XRD

Chemical Name	Chemical Formular
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Vermiculite	$(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Muscovite	$(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



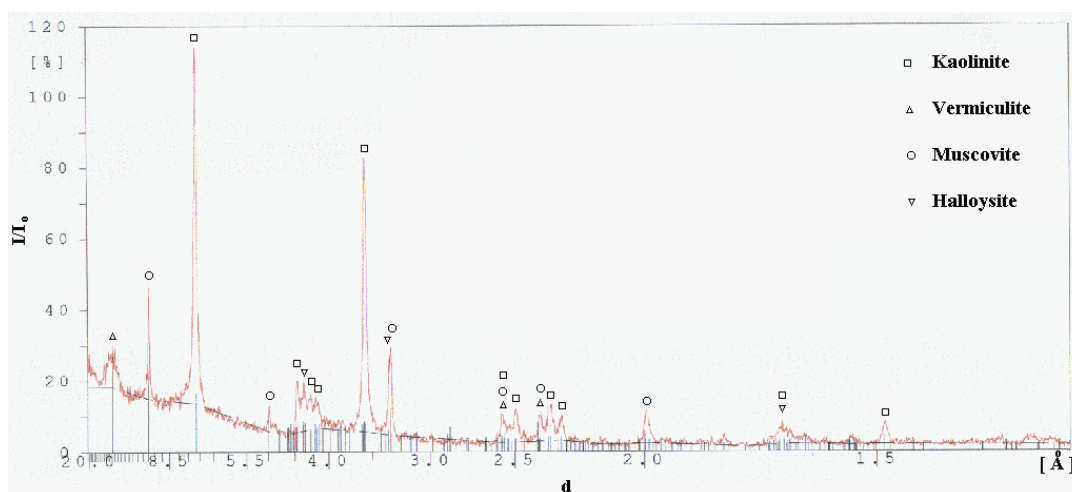
(ก)



(ข)

รูปที่ 2 ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของสารก่อนผสม จากการวิเคราะห์แบบ SEM

(ก) ดินขาว (ข) ถ่านกัมมันต์



รูปที่ 3 แสดงพีคของผลึกของสารประกอบที่พบในดินขาวจากการวิเคราะห์โดยวิธี XRD

อุปกรณ์และเครื่องมือ

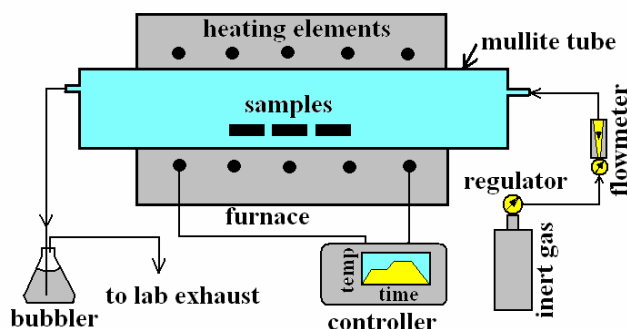
อุปกรณ์หลักที่ใช้ในการวิจัยประกอบด้วย

- 1) เครื่องบดผสมชนิดพลังงานสูง (Planetary ball-milled : Fritsch GMBH, Pulverisette 6)
- 2) ชุดเตาอบควบคุมบรรยากาศอุณหภูมิสูง (High Temperature Tube Furnace : Carbolite , CTF 18/75/600) ดังแสดงในรูปที่ 4 เตาอบนี้สามารถทำความร้อนภายในเตาได้สูงถึง 1800°C ท่อของเตาอบทำมาจากมุลไลต์ และควบคุมอุณหภูมิของเตาอบด้วยชุดควบคุมอุณหภูมิ Carbolite 2408 การควบคุมบรรยากาศภายในเตาทำได้โดยการผ่านแก๊สอาร์กอน เข้าสู่เตาที่อัตราการไหลคงที่ เพื่อให้ภายในเตาอบมีความดันสูงกว่าบรรยากาศเพียงเล็กน้อย

ขั้นตอนการทดลอง

การเตรียมสาร

การตรวจสอบการตั้งต้นของปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน จะใช้อัตราส่วนเชิงโมลของดินขาวต่อถ่านกัมมันต์ เท่ากับ 6 : 1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนเชิงโมลของสมการปฏิกิริยาเคมีรวม ดังสมการที่ (1) ส่วนผสมที่ตรวจได้ถูกนำไปบดผสมด้วยเครื่องบดที่ความเร็วถ่วงหมุนเท่ากับ 250 rpm และอัตราส่วนน้ำหนักลูกบดต่อสาร เท่ากับ 39.26 โดยใช้เวลาในการบดต่าง ๆ กัน เท่ากับ 1 2 3 6 12 24 และ 48 ชั่วโมง



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย (ก) ระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ (ข) ชุดเตาอบควบคุมบรรยากาศอุณหภูมิสูง (ค) เครื่องบดผสมชนิดพลังงานสูง

การสังเคราะห์

ภายหลังการบดผสมสารตั้งต้นที่เวลาการบดต่าง ๆ กัน นำอนุภาคผสมที่ได้ ใส่ลงในเบ้าหลอมที่ทำมาจากอะลูมินา แล้วนำไปวางในเตาอบที่บริเวณกึ่งกลางเตาเพื่อให้สารตั้งต้นได้รับความร้อนที่สม่ำเสมอ ภายหลังจากปิดหน้าแปลนฝาของเตาอบเรียบร้อยแล้ว จึงเปิดชุดควบคุมการไหลของแก๊สอาร์กอนให้มีอัตราการไหลเท่ากับ 3 LPM หลังจากนั้นปรับชุดควบคุมอุณหภูมิให้เริ่มทำความร้อนภายในเตาอบ โดยมีขั้นตอนการทำความร้อนคือ จากอุณหภูมิห้องสู่ 1500°C เพิ่มขึ้นด้วยอัตรา $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ และจาก 1500°C สู่ 1600°C เพิ่มขึ้นด้วยอัตรา $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ และให้รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นชุดควบคุมอุณหภูมิก็จะตัดการทำงาน เพื่อให้เตาอบเย็นตัวลงจนเข้าสู่อุณหภูมิห้อง อนุภาคผสมที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD และ SEM เพื่อศึกษาหาชนิดของสารประกอบ และลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผสมต่อไป

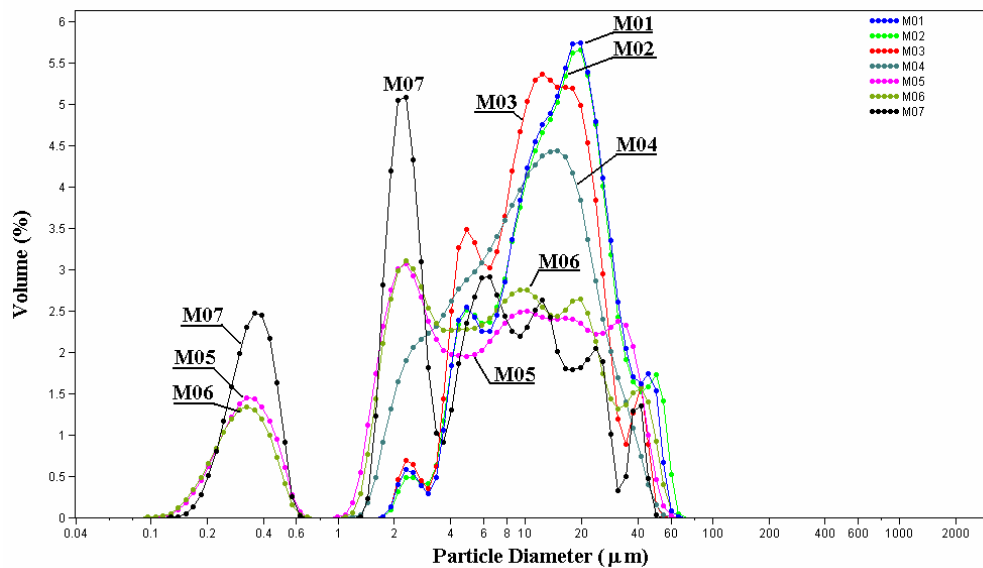
ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

ผลกระทบของเวลาในการบดต่อขนาดและโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้น

ข้อมูลของขนาดอนุภาคที่เวลาในการบดผสมต่าง ๆ กัน ได้จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยลำแสงเลเซอร์ (Laser Particle Size Analyzer : COULTER LS230) ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 3 และรูปที่ 5 พบว่า ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มเวลาในการบดจาก 1 ชั่วโมง สู่ 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นการลดลงของขนาดเฉลี่ยมีเพียงเล็กน้อย แต่มีข้อแตกต่างที่เด่นชัดคือ ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดจะลดลงค่อนข้างมาก เมื่อเวลาในการบดเพิ่มจาก 6 ชั่วโมง เป็น 12 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาควบคู่กับผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ซึ่งแสดงในรูปที่ 6 และ XRD ซึ่งแสดงในรูปที่ 7 พบว่า เวลาในการบดอนุภาคที่เพิ่มขึ้นทำให้รูปร่างของอนุภาคมีลักษณะกลมมนมากขึ้น อนุภาคที่มีลักษณะเป็นเส้นหายไป เมื่อใช้เวลาในการบด 1-4 ชั่วโมง พีคของสารที่แสดงอยู่ในผลการวิเคราะห์ XRD เหลือเพียงผลึกของ Kaolinite และ Muscovite ส่วนผลึกของ Vermiculite และ Halloysite กว้างขึ้นเล็กน้อย และหายไปในที่สุด เมื่อใช้ในการบดที่ 12 ชั่วโมง ผลึกของ Kaolinite และ Muscovite หายไป แต่ปรากฏผลึกของซิลิกา (SiO_2) ขึ้นแทนที่ เมื่อใช้เวลาในการบดเพิ่มสูงขึ้นเป็น 24 ชั่วโมง และ 48 ชั่วโมง อนุภาคผสมแปลงผันเป็นสารอสัณฐาน (amorphous) ซึ่งไม่แสดงพีคของผลึกของสารใด ๆ

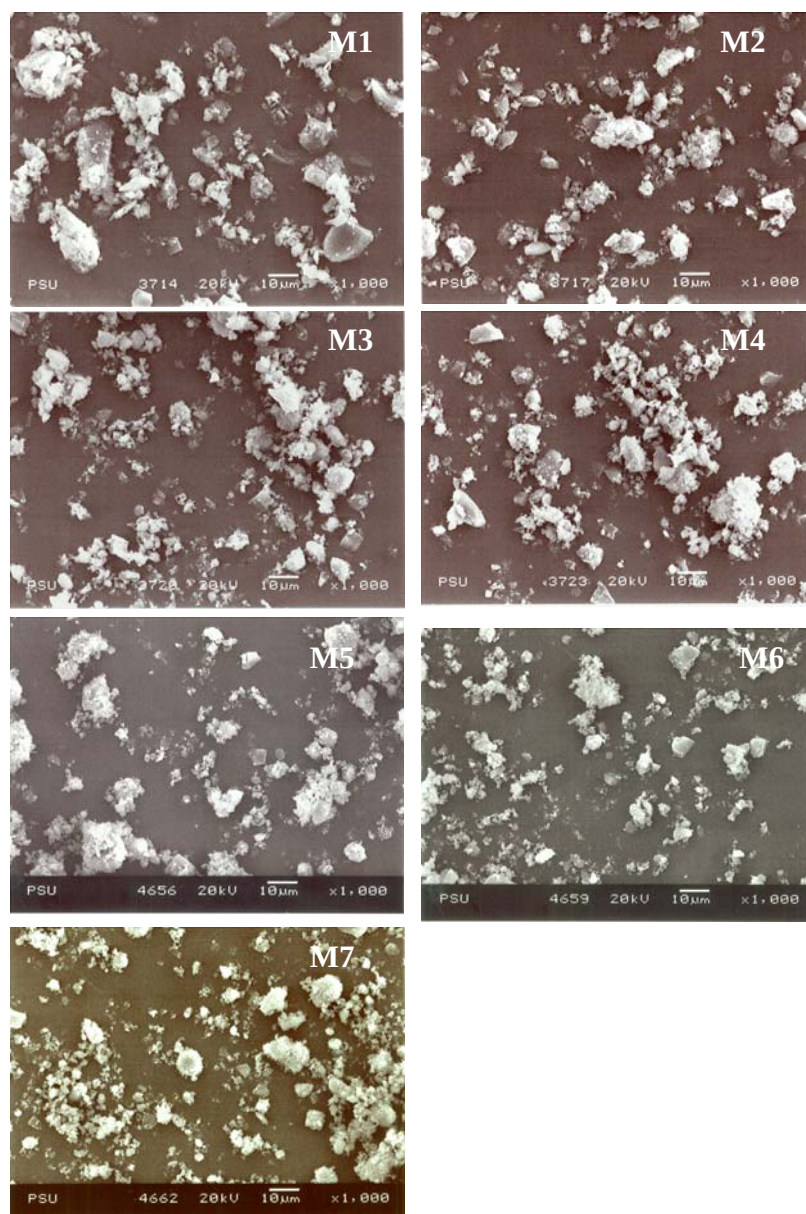
ตารางที่ 3 ขนาดอนุภาคที่ได้จากการบดผสมดินขาวและถ่านกัมมันต์ที่เวลาบดต่าง ๆ กัน

การทดลอง	เวลาในการบด (ชม.)	ขนาดของอนุภาค (μm)			
		Mean	S.D.	Min.	Max.
M1	1	16.46	11.41	0.496	69.61
M2	2	16.97	12.25	0.375	69.61
M3	3	13.57	9.565	0.375	57.77
M4	6	11.64	9.210	0.375	63.41
M5	12	11.33	11.93	0.040	69.61
M6	24	11.52	12.21	0.040	76.42
M7	48	7.688	8.375	0.040	52.62



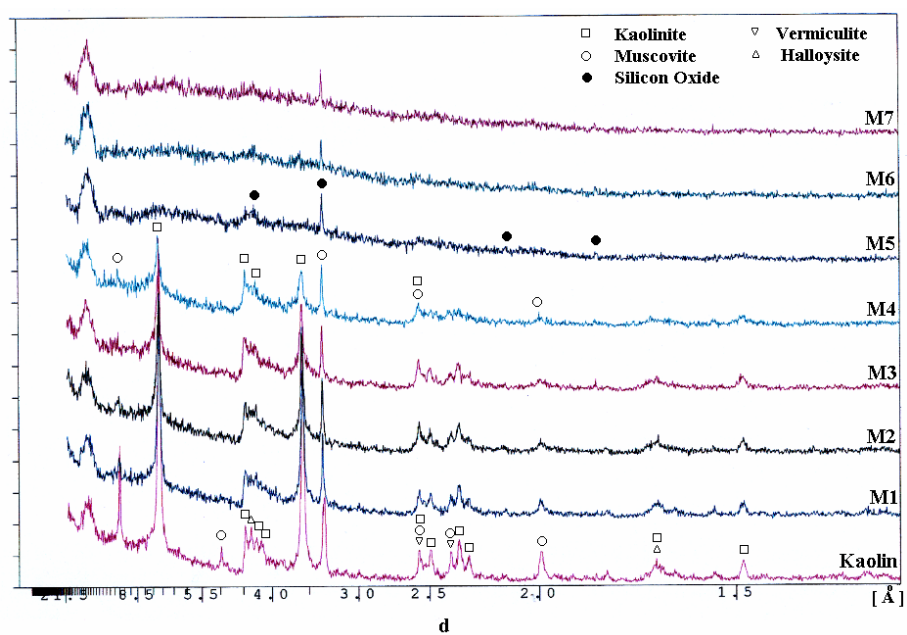
รูปที่ 5 แสดงขนาดของอนุภาคดินขาวผสมถ่านกัมมันต์ที่เวลาบดต่าง ๆ กัน

ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า อนุภาคเมื่อถูกนำไปบดผสมได้รับพลังงานสะสม ในรูปของแวนแคนซี (vacancy) ดิสโลเคชัน (dislocation) ขนาดเกรน (grain) ที่เล็กลง และความไร้ระเบียบ (disordering) ของโครงสร้างผลึกที่เพิ่มขึ้น [12] ส่งผลให้สารมีพลังงานเพียงพอที่จะเอาชนะอุปสรรคทางเทอร์โมไดนามิก (thermodynamic barrier) และเปลี่ยนจากสถานะผลึกไปสู่สถานะอสัณฐาน



รูปที่ 6 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผสมที่เวลาในการบดต่างกัน โดย M1 = 1 ชม.

M2 = 2 ชม. M3 = 3 ชม. M4 = 6 ชม. M5 = 12 ชม. M6 = 24 ชม. M7 = 48 ชม.



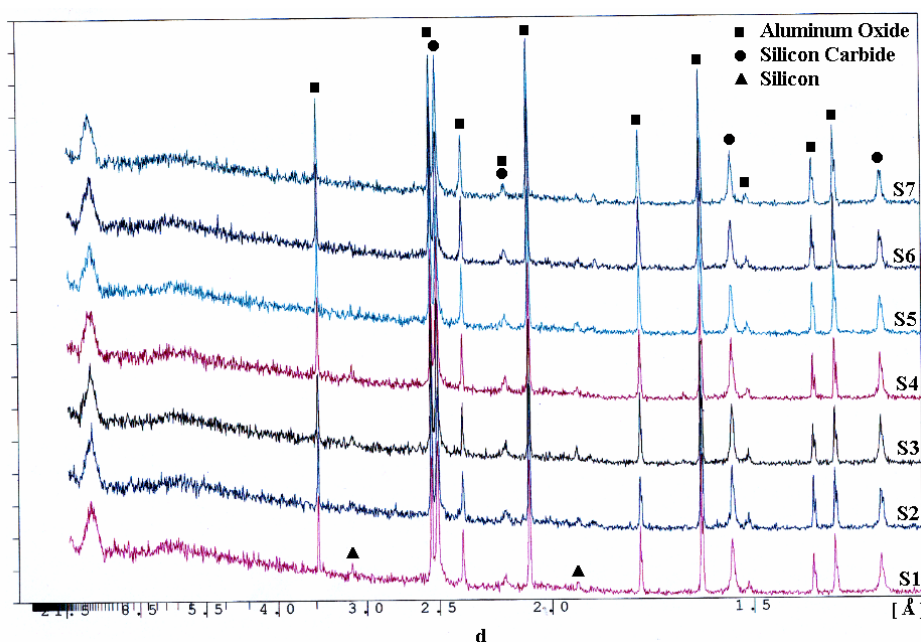
รูปที่ 7 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของตัวอย่างดินขาว หลังการบดผสม ที่เวลาต่างๆ

ผลกระทบของเวลาในการบดอนุภาคต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม

การทดลองทั้งหมดตามตารางที่ 4 เกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน และได้ผลลัพธ์เป็น อะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังแสดงในรูปที่ 8 แต่ในการทดลองที่ S1 ถึง S3 ปรากฏมีซิลิกอน บริสุทธิ์ ที่ยังไม่ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนเหลืออยู่ในระบบ ทั้งนี้การทดลอง S1 ถึง S3 ซึ่งใช้อนุภาคสาร ตั้งต้นจากการบดที่ 1 ชั่วโมง ถึง 3 ชั่วโมง และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยสูงกว่าการทดลอง S4 ถึง S7 ที่ใช้ สารตั้งต้นจากการบดที่ 6 ชั่วโมง ถึง 48 ชั่วโมง ผลที่เกิดขึ้นนี้อาจสามารถอธิบายได้ว่า สารตั้งต้นของ การทดลองที่ S1 ถึง S3 ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าและมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า รวมทั้ง เวลาในการบดที่น้อยกว่าทำให้พลังงานสะสมในรูปของแวนเดอวาลส์ และความไร้ระเบียบของผลึกมีน้อย กว่า การทดลองที่ S4 ถึง S7 จึงส่งผลให้การทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชันของ ซิลิกา และ คาร์บอนไม่สมบูรณ์

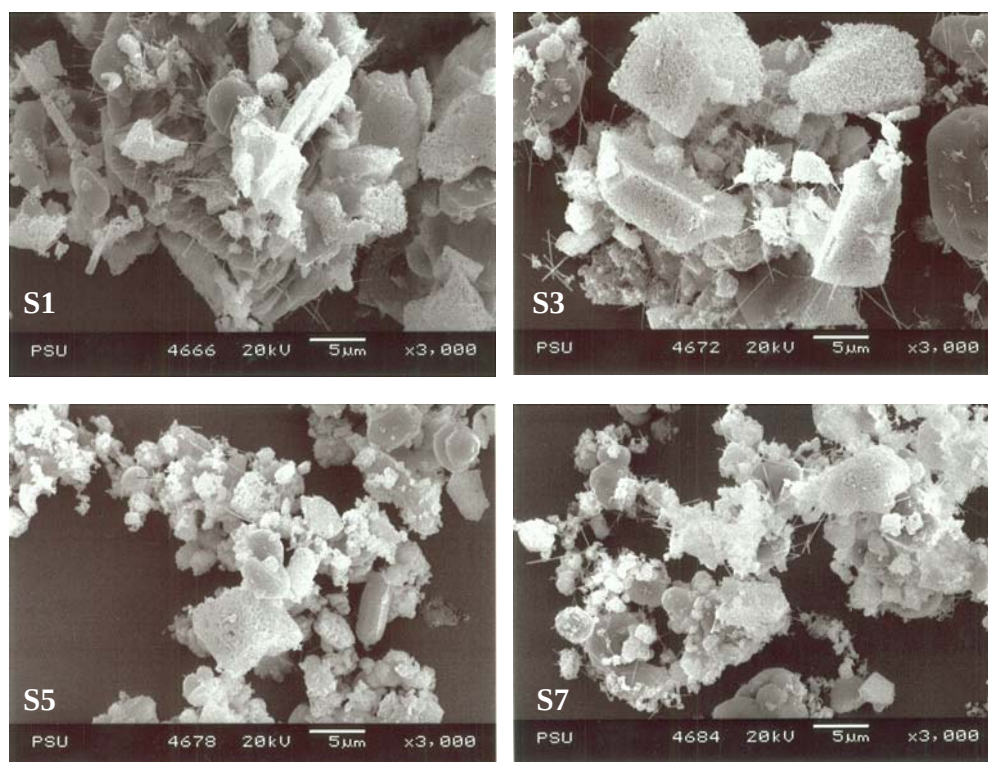
ตารางที่ 4 สัญลักษณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์สารตั้งต้นที่ใช้เวลาในการบดต่าง ๆ

เวลาที่ใช้ในการบด (ช.ม.)	1	2	3	6	12	24	48
การบด	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
การสังเคราะห์	S1	S2	S3	S4	S5	S6	



รูปที่ 8 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้ บรรยากาศของอาร์กอน โดยมีสารตั้งต้นจากการอบที่เวลาต่างๆ

โดยธรรมชาติของปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มิก ซึ่งแสดงอยู่ในสมการที่ (2) ถึง (5) พบว่า ปฏิกิริยาหลักจะเป็นปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส (vapor phase reaction) ซึ่งส่งผลให้เกิดการก่อรูปของ ซิลิกอนคาร์ไบด์ในรูปของเส้นใย (whiskers) พบว่า นอกจากอนุภาครูปร่างเป็นเส้น ซึ่งคือ ซิลิกอนคาร์ไบด์แล้วยังมีผลึกเป็นแผ่น (plate) และกลุ่มเส้นใย (fibrous cluster) ซึ่งมีลักษณะคล้ายอนุภาคพูน (รูปที่ 9) ซึ่งอนุภาคกลุ่มเส้นใยนี้เกิดจากการที่โลหะซึ่งปนอยู่ในดินขาว (เหล็กและโปแตสเซียมจากตารางที่ 1) ละลายที่อุณหภูมิสูง ทำให้เป็นตัวดึงดูดอะตอมของซิลิกอนและคาร์บอนจากแก๊สที่ปกคลุมอยู่ และเป็นตัวเร่ง (catalysts) ในการก่อรูปของเส้นใยซิลิกอนคาร์ไบด์ [3] เมื่ออะตอมเหล่านี้รวมตัวในตัวเร่งที่หลอมเหลว ทำให้เกิดการนิวเคลียสในทิศด้านข้าง (side branched nucleation) ส่งผลให้เกิดเป็นโครงสร้างกลุ่มเส้นใย ส่วนอะลูมินาไม่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้จึงยังคงลักษณะของผลึกไว้ และมีลักษณะเป็นแผ่น

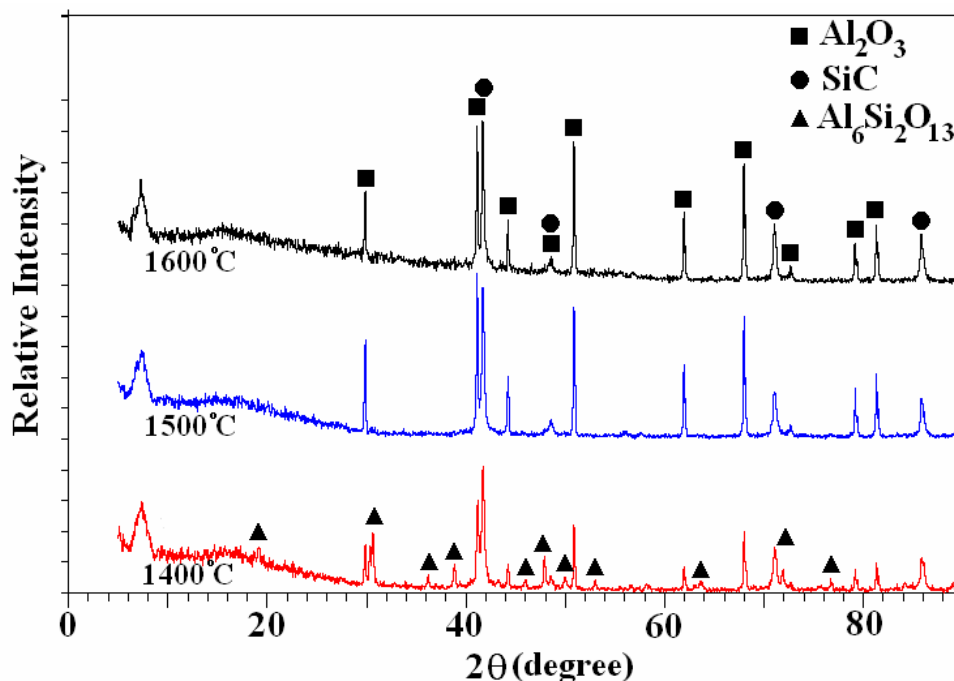


รูปที่ 9 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ จากสารตั้งต้นที่ใช้เวลาในการบดผสมเท่ากับ (S1) 1 (S3) 3 (S5) 12 และ (S7) 48 ชั่วโมง

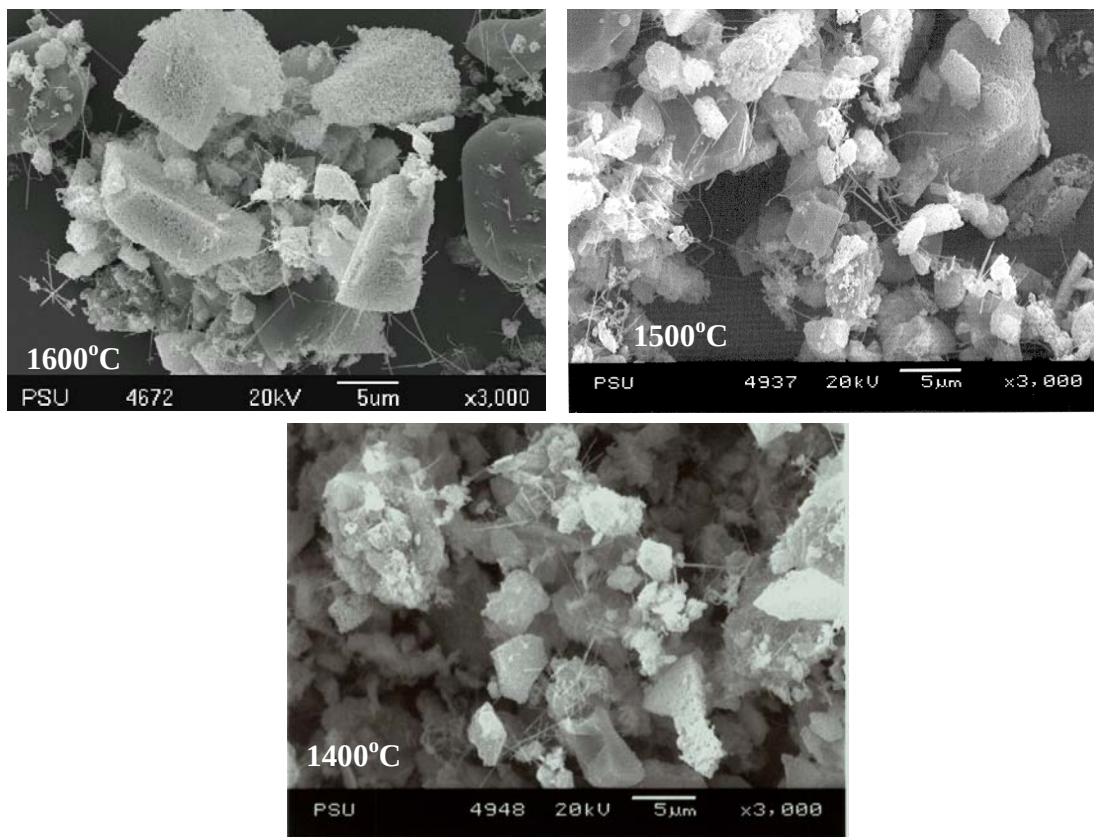
ผลกระทบของอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่มีต่อผลิตภัณฑ์เซรามิกผสม

จากการทดลองสังเคราะห์อนุภาคสารตั้งต้น M3 ที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าเกิดปฏิกิริยาคาร์ไบด์เทอร์มอลรีดักชัน และได้ผลลัพธ์เป็นอะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 1500°C และ 1600°C ดังแสดงในรูปที่ 10 แต่ในการทดลองที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 1400°C ปรากฏมีเฟสมัลไลต์ ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) อยู่ร่วมกันกับ อะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาในสมการที่ (6) และ (7) โดยปฏิกิริยาการรวมตัวกันของเฟสอะลูมินา และซิลิกาในดินขาวเป็นมัลไลต์ดังสมการที่ (6) ในช่วงอุณหภูมิ 500-1200°C โดยปลดปล่อยให้มีซิลิกาอิสระเหลืออยู่ในระบบ และทำปฏิกิริยาคาร์ไบด์เทอร์มอลรีดักชันกับคาร์บอน ที่อุณหภูมิมากกว่า 1350°C ทำให้เกิดการก่อรูปของ ซิลิกอนคาร์ไบด์ ส่วนที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 1500°C มัลไลต์เริ่มทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น อะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์ และเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น ที่อุณหภูมิ 1600°C ดังจะเห็นได้จากสัดส่วนของพีค SiC ต่อ Al_2O_3 ที่สูงขึ้นที่อุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้น

จากภาพพื้นผิวของอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 11 พบว่า ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้น ซิลิกอนคาร์ไบด์ในรูปของเส้นใยจะมีมากขึ้น และแผ่นเรียบของอะลูมินาปรากฏเด่นชัดขึ้น



รูปที่ 10 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1400 - 1600°C ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน

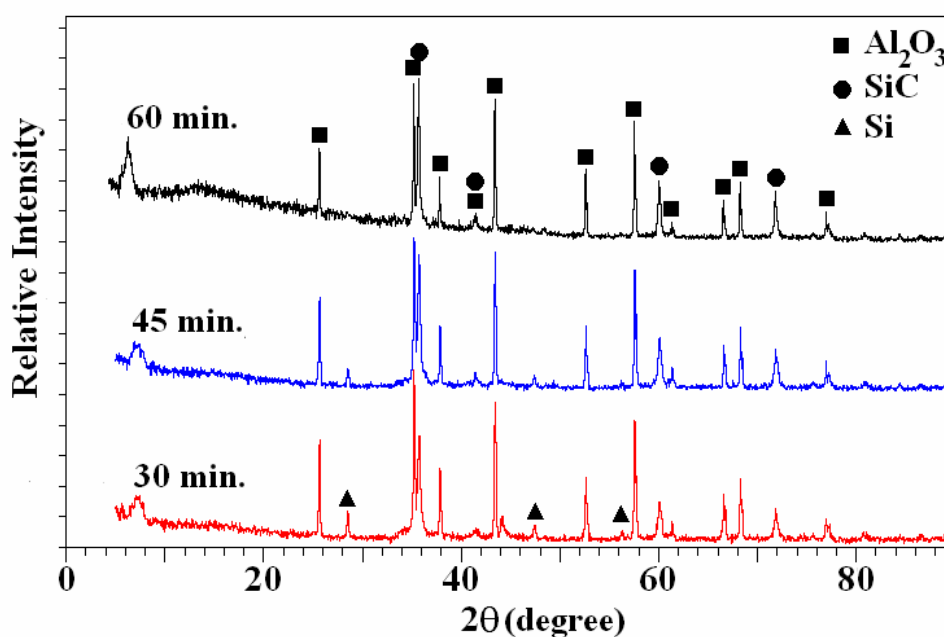


รูปที่ 11 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1400 - 1600°C ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน

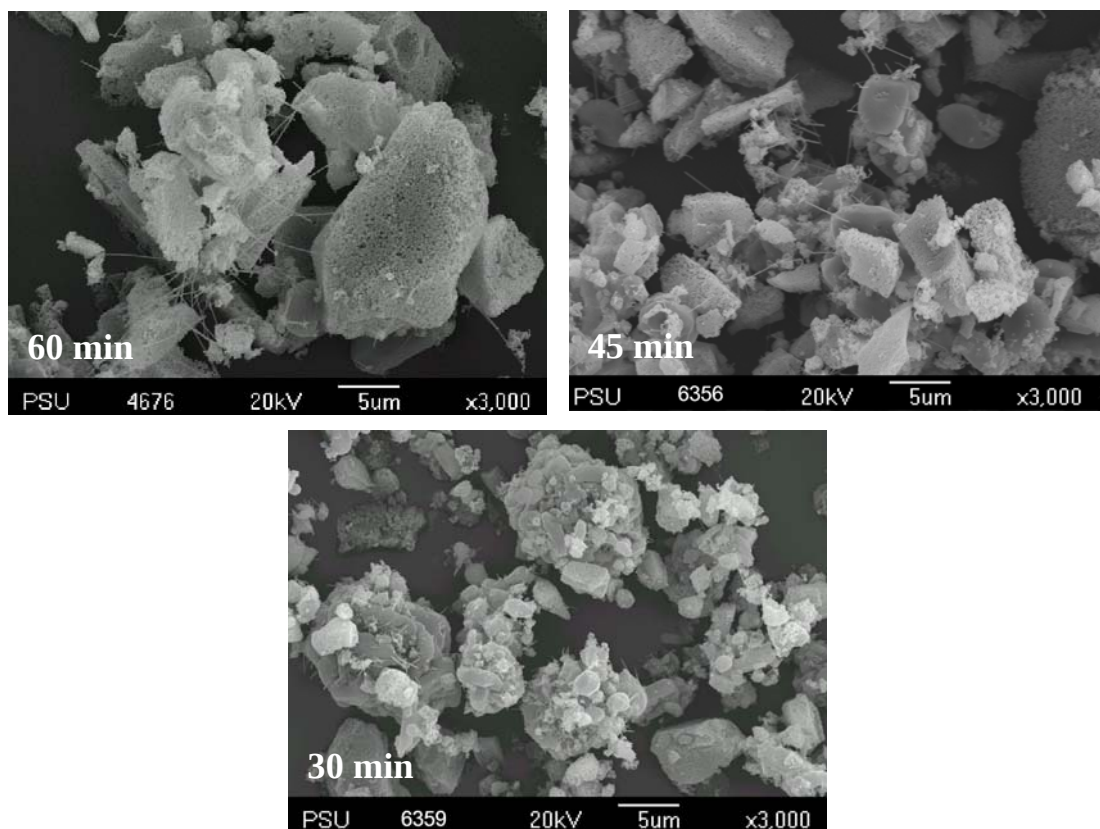
ผลกระทบของเวลาในการอบต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม

จากการทดลองสังเคราะห์อนุภาคสารตั้งต้น M4 ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน เป็นเวลา 30 45 และ 60 นาที พบว่าปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชันเกิดสมบูรณ์ และได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อสังเคราะห์นาน 45 และ 60 นาที โดยที่ เวลาสังเคราะห์นาน 30 นาที มีเฟสซิลิกอน (Si) เหลืออยู่ในระบบ ดังแสดงในรูปที่ 12 ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน ระหว่างซิลิกากับคาร์บอนเป็นปฏิกิริยาระหว่างแก๊ส-ของแข็งที่ที่มีความซับซ้อนของปฏิกิริยาย่อยถึง 4 ปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ (2) ถึง (5) จึงเป็นกระบวนการที่ใช้เวลานาน

ถึงแม้การสังเคราะห์เป็นเวลา 45 นาที จะเกิดเป็นเฟส อะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์แล้ว แต่ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 13 แสดงให้เห็นว่าการก่อรูปเป็นแผ่นผิวเรียบของอะลูมินา อนุภาคพรุนของกลุ่มเส้นใยและเส้นใยของซิลิกอนคาร์ไบด์ ยังมีไม่มาก



รูปที่ 12 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้ บรรยากาศของอาร์กอน เท่ากับ 30 45 และ 60 นาที

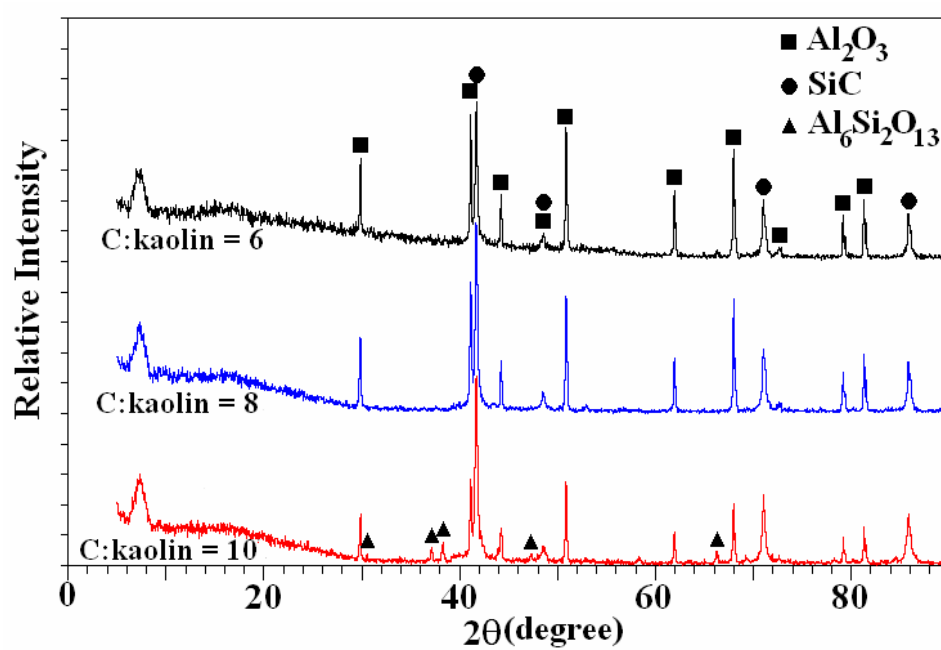


รูปที่ 13 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน เท่ากับ 30 45 และ 60 นาที

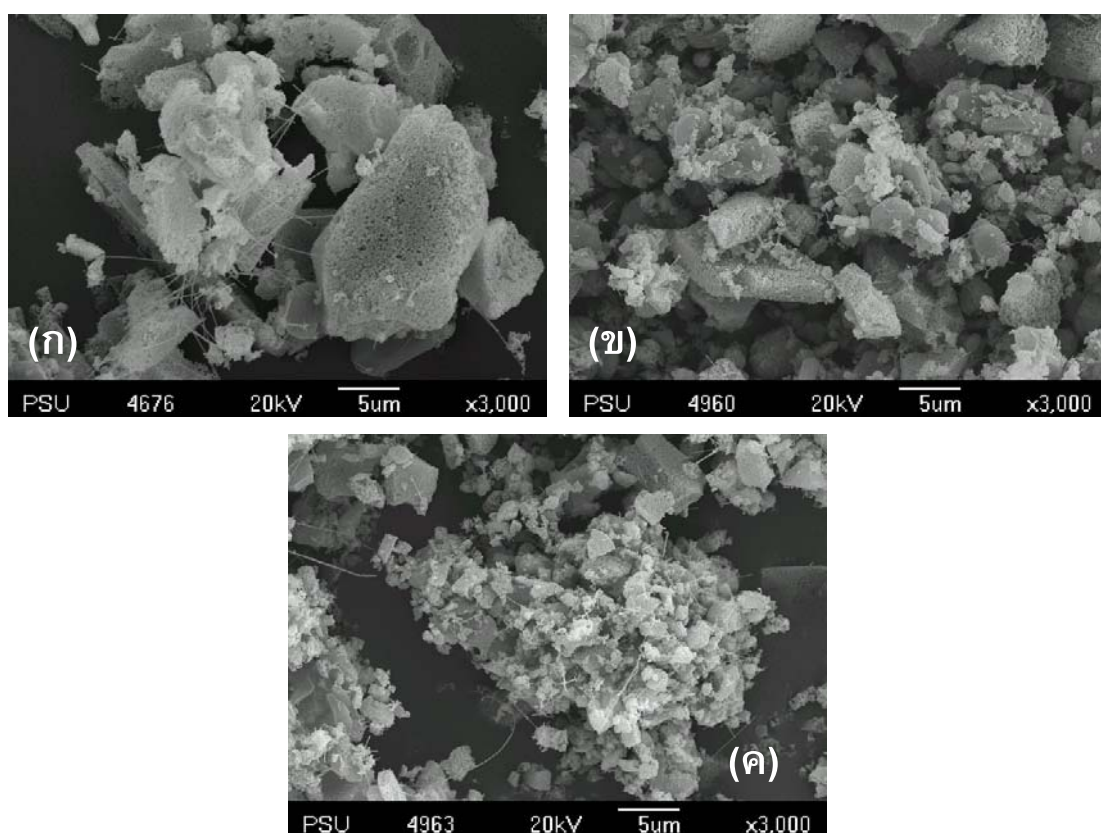
ผลกระทบของอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอนต่อดินขาวที่มีต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม

จากการทดลองสังเคราะห์อนุภาคสารตั้งต้น ด้วยอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน ต่อดินขาว เท่ากับ 6 8 และ 10 ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ปฏิกิริยาการโบเทอรั่มอลรีดักชันเกิดสมบูรณ์ และได้ผลลัพท์เป็นอะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน ต่อดินขาวเท่ากับ 6 และ 8 โดยที่ อัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน ต่อดินขาวเท่ากับ 10 มีเฟสซิลไลต์ เหลืออยู่ในระบบ ดังแสดงในรูปที่ 14 ทั้งนี้ ที่อัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน ต่อดินขาวเท่ากับ 6 เป็นอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาตามสัดส่วนสโตยคิโอเมตริก ของปฏิกิริยาหลักในสมการที่ (1) แต่ดินขาวที่ใช้ในการทดลองเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีสารประกอบออกไซด์อื่น ๆ รวมทั้งซิลิกาอิสระ ปนเปื้อนอยู่เล็กน้อยและเป็นตัวที่ทำให้เกิดการสูญเสียคาร์บอนไปบางส่วน เมื่อเพิ่มอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน ต่อดินขาวเป็น 8 ทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ขึ้นและมีสัดส่วนของฟีด SiC ต่อ Al_2O_3 ที่สูงขึ้น ในกรณีที่อัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน ต่อดินขาวเป็น 10 ปริมาณคาร์บอนมีมากเกินไปจนความจำเป็น สัดส่วนของฟีด SiC ต่อ Al_2O_3 มีค่าสูงที่สุดแต่เหลือเฟสซิลไลต์อยู่ในระบบ

ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผลิตภัณฑ์ดังแสดงในรูปที่ 15 (ก) มีความแตกต่างจากอนุภาคผลิตภัณฑ์ (ข) และ (ค) อย่างเห็นได้ชัด โดยที่อัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน ต่อดินขาวสูงขึ้น อนุภาคมีขนาดเล็กลงอาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยากระจายตัวไปมากกว่า ในเวลาที่เท่ากัน และทำให้มีเวลาในการเติบโตของอนุภาคและเส้นใยน้อยลง



รูปที่ 14 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของผลิตภัณฑ์ จากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนเชิง
โมล C:Kaolin เท่ากับ 6 8 และ 10

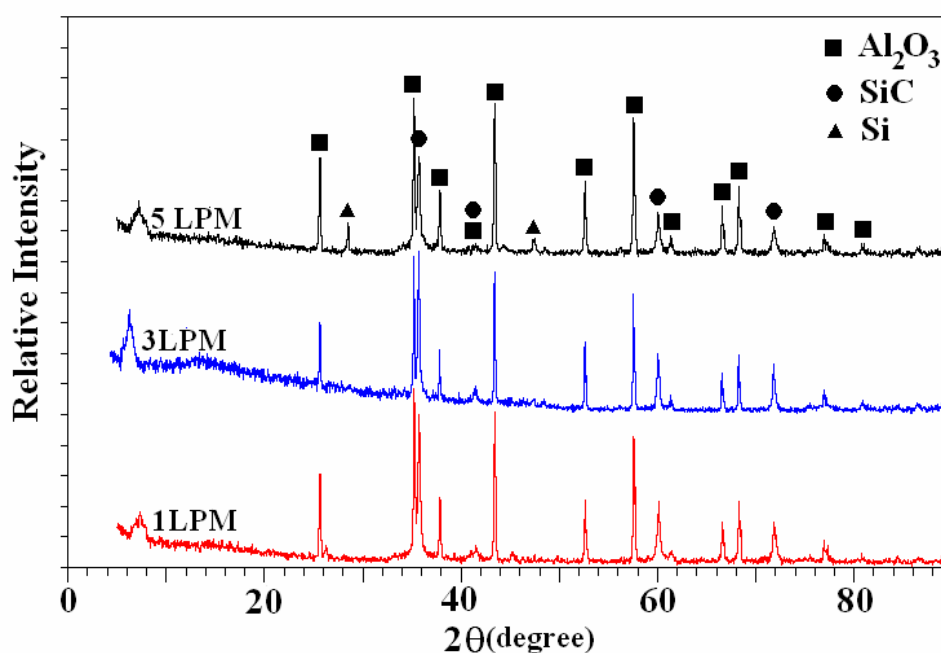


รูปที่ 15 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิว ด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ จากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนเชิงโมล C:Kaolin เท่ากับ (ก) 6 (ข) 8 (ค) 10

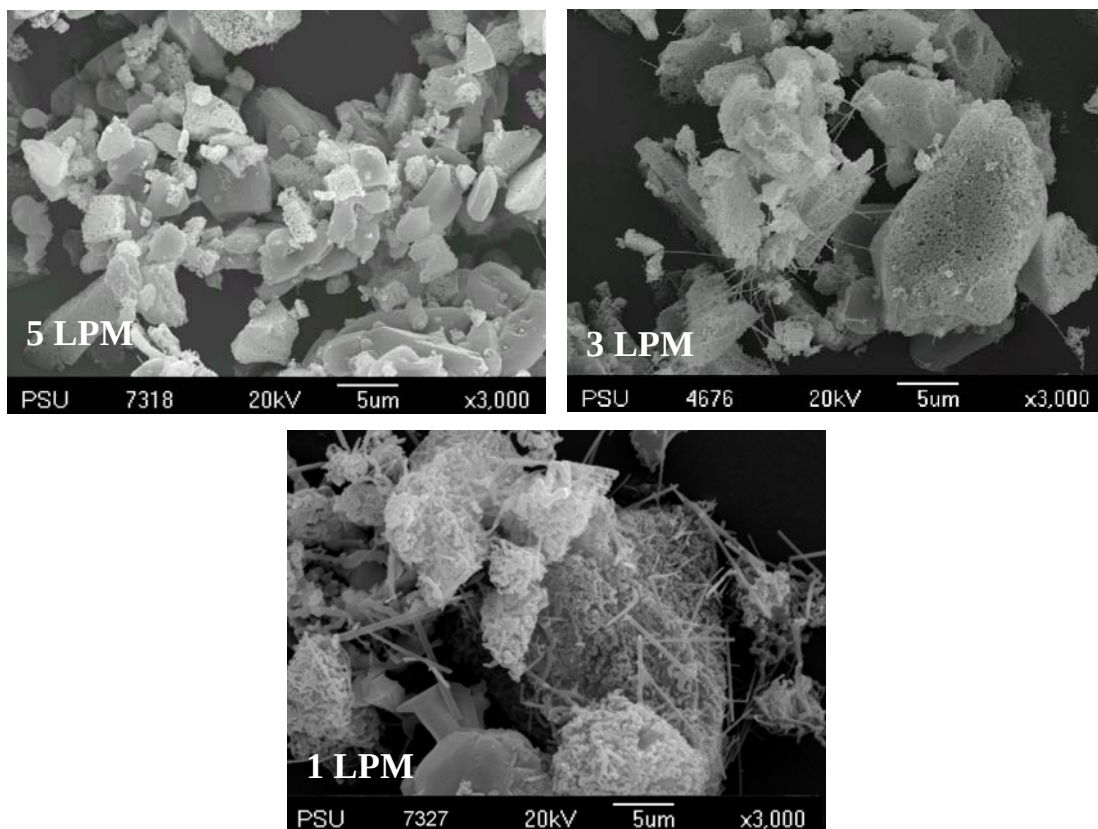
ผลกระทบของอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม

จากการทดลองสังเคราะห์อนุภาคสารตั้งต้น M4 ที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ที่อัตราการไหล 1 3 และ 5 LPM พบว่าปฏิกิริยาคาร์ไบด์เทอร์มอลเริ่มต้นเกิดสมบูรณ์ และได้ผลลัพธ์เป็นอะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อใช้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน เท่ากับ 1 และ 3 LPM ดังแสดงในรูปที่ 16 โดยที่ เมื่อใช้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน เท่ากับ 5 LPM มีเฟสซิลิกอน (Si) เหลืออยู่ในระบบ ทั้งนี้เนื่องจากการก่อรูปของ ซิลิกอนคาร์ไบด์ มีปฏิกิริยาแก๊ส-ของแข็ง เกี่ยวข้องอยู่หลายขั้นตอน ดังสมการที่ (2) – (5) ทำให้แก๊สดำเนินปฏิกิริยาเช่น CO(g) หรือ SiO(g) ถูกพัดพาออกจากตำแหน่งพื้นผิวปฏิกิริยา

ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 17 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน เท่ากับ 1 LPM ลักษณะผลิตภัณฑ์มีเส้นใยของซิลิกอนคาร์ไบด์จำนวนมากโดยลดน้อยลงที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนเท่ากับ 3 LPM และแทบไม่ปรากฏที่อัตราการไหล 5 LPM สอดคล้องกับคำอธิบายข้างต้น



รูปที่ 16 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้ อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน เท่ากับ 1 3 และ 5 LPM



รูปที่ 17 ผลวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิว ด้วยเครื่อง SEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้ อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน เท่ากับ 1 3 และ 5 LPM

สรุปผลการวิจัย

จากผลการทดลองพบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคเซรามิกผสมของอะลูมินา ซิลิกอน คาร์ไบด์ จากสารตั้งต้นดินขาว และถ่านกัมมันต์ โดยปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มิกที่อุณหภูมิ 1600°C ลักษณะอนุภาคที่ได้แสดงให้เห็นว่า ซิลิกอน คาร์ไบด์ก่อรูปเป็นเส้นใย และกลุ่มเส้นใย ส่วนอะลูมินาจะมีลักษณะเป็นแผ่น

จากการทดลองศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆ พบว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ และสามารถสังเคราะห์วัสดุผสม $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ จากดินขาว เมื่อป้อนสารตั้งต้นด้วยอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอนต่อดินขาว เท่ากับ 6 โดยเวลาที่ใช้ในการบด 6 ชั่วโมงขึ้นไป เมื่อนำไปสังเคราะห์ที่ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 1 LPM

เอกสารอ้างอิง

1. Becher, P.F. and Wel, G.C., "Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina", Comm. Am. Soc., Vol 67[12], pp. C267-C269, 1984.
2. Bechtold, B.C., and Cutler, I.B., "Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al_2O_3 and SiC", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63, pp. 271-275, 1980.
3. Chaklader, A.C.D., Das Gupta, S., Lin, E.C.Y., and Gutowski, B., " Al_2O_3 – SiC Composites from Aluminosilicate Precursors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, pp. 283-285, 1992.
4. Dubois, J., Amroune, A., Carbonneau, X., Murate, M., and Kannan, T.S., "High-Temperature Transformation in Kaolin : the Role of the Crystallinity and of the Firing Atmosphere", Appl. Clay Sci., Vol. 10, No 3, pp. 187-198, 1995.
5. Dubois, J., Murat, M., Amroune, A., Carbonneau, X., Gardon, R., and Kannan, T.S., "High-temperature Carbo-reduction of Kaolin of Different Crystallinity", Appl. Clay Sci., Vol. 13, pp. 1-12, 1998.
6. Panda, P.K., Mariappan, L., and Kannan, T.S., "The Effect of Various Reaction Parameters on Carbothermal Reduction of Kaolinite", Ceramics International, Vol.25, pp. 467-473, 1999.

7. Chen, C.Y., Lan, G.S., and Tuan, W.H., "Microstructure Evolution of Mullite During the Sintering of Kaolin Powder Compacts", *Ceramics International*, Vol.26, pp. 715-720, 2000.
8. Fagury-Neto, E., and Kiminami, R.H.G.A., " Al_2O_3 /mullite/SiC Powders Synthesized by Microwave-assisted Carbothermal Reduction of Kaolin", *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 815-819.
9. Chen, C.Y., and Tuan, W.H., "The Processing of Kaolin Powder Compact", *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 795-800.
10. Mariappan, L., Kannan, T.S., and Umarji, A.M., "In Situ Synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 - SiC_w Ceramic Matrix Composites by Carbothermal Reduction of Natural Silicates", *Mat. Chem & Phys.*, Vol. 75, pp. 284-290, 2002.
11. Lin, Y.J., and Tsang, C.P., "The Effects of Starting Precursors on the Carbothermal Synthesis of SiC Powders", *Ceramics International*, Vol. 29, pp. 69-75, 2003.
12. Zhang, D.L., "Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 49, pp. 537-560, 2004

สรุป Output จากงานวิจัย

ผลงานที่มีการรวมเล่มตีพิมพ์จากที่ประชุมวิชาการระดับประเทศ

- สุธรรม นียมวาส และ เล็ก สีคง, “การสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม อะลูมินาซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยปฏิกิริยาการโบริดักชัน ของ ดินขาว”, การประชุมวิชาการด้านเมืองแร่ วัสดุ และปิโตรเลียม ครั้งที่ 7, จ.เชียงใหม่, 1-3 ธันวาคม 2547, หน้า 7:10-7:17

ผลงานที่มีการรวมเล่มตีพิมพ์จากที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- S. Niyomwas and L. Sikong, “Synthesis of Al_2O_3 – SiC Ceramic Matrix Composite by Carbothermal Reduction of Kaolin”, EPD Congress 2005, ed.M.E. Schlesinger, TMS, Warrendale, PA, 2005, pp.801-812.

ผลงานที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ (อยู่ในระหว่างจัดทำ)

- ชื่อเรื่องที่กำลังจะตีพิมพ์ : Effect of Preparation of Raw Materials and Process Parameters on Synthesizing Al_2O_3 -SiC Ceramic Composites Materials by Carbothermal Reduction of Kaolins.
ชื่อวารสารที่กำลังจะตีพิมพ์ : Ceramics International

ภาคผนวก

การสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม อะลูมินา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยปฏิกิริยาการโบริดักชัน ของดินขาว

Synthesis of Al_2O_3 -SiC Ceramic Composites by Carbothermal Reduction of Kaolin

สุธรรม นิยมวาส* และ เล็ก สีกง**

*ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ หาดใหญ่
สงขลา 90112 โทร 074 287 196 e-mail: sutham.n@psu.ac.th

**ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
หาดใหญ่ สงขลา 90112 โทร 074 287 324 e-mail: slek@ratree.psu.ac.th

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้ได้สังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสม อะลูมินา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งก่อรูปขึ้นจากปฏิกิริยาการโบริดักชัน ของดินขาว และ ถ่านกัมมันต์ ดินขาว และถ่านกัมมันต์ ผสมกัน ในอัตราส่วนเชิงโมลเท่ากับ 1:6 อุณหภูมิของปฏิกิริยาถูกควบคุมไว้ที่ 1600°C ผลกระทบของเวลาในการบดสารตั้งต้นต่อผลปฏิกิริยาที่ได้ถูกนำเสนอในที่นี้ ผลปฏิกิริยาที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD และ SEM ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการโบริดักชันของสารตั้งต้นเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุภาค อะลูมินา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยซิลิกอนคาร์ไบด์อยู่ในรูปของเส้นใย

Abstract

The formations of Al_2O_3 -SiC_w composite have been obtained in situ by carbothermal reduction of a mixture of Kaolin and activated carbon. The Kaolin was mixed with activated carbon in a molar ratio of 1:6. The reaction temperature was controlled at 1600°C . The synthesized products were mixtures of alumina and silicon carbide. The effects of milling time of precursors are presented. XRD and SEM analyses indicate complete reaction of precursors to yield Al_2O_3 -SiC_w as product powders, with the SiC having whiskers morphology.

คำหลัก : วัสดุเซรามิกผสม อะลูมินา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ปฏิกิริยาการโบริดักชัน

Keywords: Al_2O_3 -SiC_w carbothermal reduction

1. บทนำ

วัสดุเซรามิก(ceramic) มีบทบาทสำคัญต่อการผลิตชิ้นส่วนในอุตสาหกรรม เนื่องจากสมบัติที่ดีหลายประการของเซรามิกเช่น ความทนทานต่อความร้อน มีความแข็งและความแข็งแรงสูง มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ มีความหนาแน่นต่ำ ทนการสึกหรอ และการกัดกร่อนของสารเคมีได้ดี แต่ประสิทธิภาพของวัสดุเหล่านี้ยังไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์อย่างเต็มที่ในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากมีความเหนียวต่ำ เกิดการแตกหักง่าย การปรับปรุงความเหนียวของวัสดุเซรามิกได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางและพบว่าการเสริมแรงด้วยเส้นใยเซรามิกสามารถเพิ่มความเหนียวให้เซรามิกได้หลายเท่า เช่นระบบ $Al_2O_3-SiC_w$ [1]

วิธีการสังเคราะห์หรือผลิตวัสดุเซรามิกผสมเสริมแรง (reinforced) ด้วยเซรามิกคาร์ไบด์ ทำได้สองแนวทางใหญ่ ๆ คือ ทางกายภาพ ซึ่งใช้การผสมกันโดยตรง (physical mixing) และการสังเคราะห์ทางเคมี (chemical synthesis) โดยระบบวัสดุเซรามิกผสมที่มีการศึกษา และรายงานผล เช่น $Al_2O_3-ZrO_2-SiC_w$, ZrO_2-SiC_w , TiO_2-SiC_w และ $Al_2O_3-ZrO_2-SiC_w$ ผลิตโดยวิธีการทางกายภาพที่มีการผสมกันระหว่างโลหะออกไซด์กับอนุภาคชนิดเส้นของซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งมีราคาสูงกว่าและมีประสิทธิภาพต่ำกว่าการสังเคราะห์อนุภาคเซรามิกผสมโดย

วิธีการสังเคราะห์ทางเคมี เช่น ปฏิริยาคาร์โบไรด์กั้น

ปฏิริยาคาร์โบไรด์กั้น คือปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และใช้คาร์บอนเป็นตัวทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้ใช้ได้ผลดีกับการลดรูปโลหะออกไซด์หลายชนิดไปสู่โลหะบริสุทธิ์ และรวมถึงโลหะคาร์ไบด์หรือออกไซด์คาร์ไบด์ โดยปกติปฏิกิริยาคาร์โบไรด์กั้นจะถูกศึกษาในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ของอาร์กอน (Ar) หรือไนโตรเจน (N_2) เพื่อป้องกันการคาร์บอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ จากรายงานของ Bechtold และ Cutler [2] ซึ่งศึกษาการแยกสลายแร่ดินเหนียว (clay minerals) เพื่อให้ได้อะลูมินา โดยปฏิกิริยาคาร์โบไรด์กั้น และในกระบวนการ พวกเขาสามารถสังเคราะห์อนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์ชนิดเส้น ออกมาด้วย

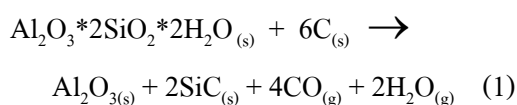
จากการทดลองในยุคแรกเริ่ม ซึ่งยังไม่ทราบว่าเป็นการผลิตวัสดุเซรามิกผสม โดยกระบวนการปฏิกิริยาคาร์โบไรด์กั้น ทำให้ต่อมาในกลุ่มวิจัยอื่น ๆ นำเอาระบบนี้ไปสังเคราะห์วัสดุเซรามิกผสมของ $Al_2O_3-SiC_w$ [3-11] โดยการใช้ดินขาว (kaolin) และอนุภาคคาร์บอนเป็นสารตั้งต้นราคาถูก

เนื่องจากผลการสังเคราะห์ของกลุ่มวิจัยข้างต้นได้รับผลกระทบโดยตรงจากคุณภาพของสารตั้งต้น ในการวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาถึงการนำดินขาวจากแหล่งจังหวัดระนองมาสังเคราะห์เพื่อให้ได้วัสดุเซรามิกผสม $Al_2O_3-SiC_w$ และศึกษา

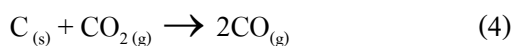
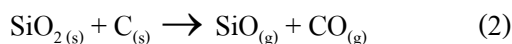
ผลกระทบจากตัวแปรที่อาจส่งผลต่อผลลัพธ์ด้วย เช่น เวลาในการบดผสมสารตั้งต้น อัตราส่วนผสมเชิงโมลของดินขาว-คาร์บอน อุณหภูมิของปฏิกิริยา และเวลาในการอบ

2.การวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์

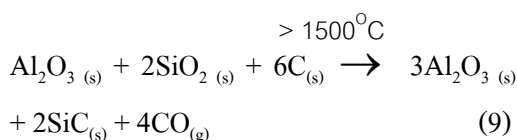
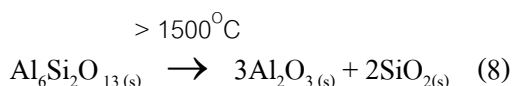
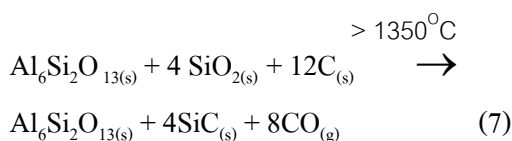
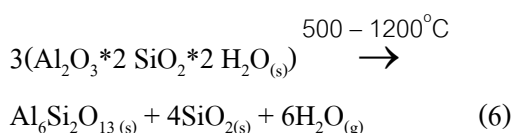
ในงานวิจัยนี้ดินขาว (Kaolin : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และถ่านกัมมันต์ (activated carbon : C) ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้น สำหรับปฏิกิริยาการโบรคชัน ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการปฏิกิริยาเคมีรวมว่า



ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาการโบรคชัน ดินขาวจะคายน้ำ (dehydroxylates) ไปเป็น เมตะเกอลิน (metakaolin) ที่อุณหภูมิประมาณ 500°C ที่อุณหภูมิสูงขึ้น แกมมา-อะลูมินา ชนิดผลึกไม่สมบูรณ์ (γ -alumina) และมัลไลต์ (mullite) จะก่อตัวเกิดขึ้น เฟสของสารที่อุณหภูมิสูง เช่น มัลไลต์และคริสโตบอลไลต์ (cristobalite) จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1350°C อุณหภูมิช่วง $1500 - 1600^\circ\text{C}$ ซิลิกาอิสระ (amorphous silica, cristobalite) และซิลิกาที่มีพันธะอยู่ในมัลไลต์จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน โดยปฏิกิริยาแก๊ส-ของแข็ง [2] ดังเช่น



ดังนั้นปฏิกิริยาที่จะทำให้ผลลัพท์เป็นวัสดุเซรามิกผสมของ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ จากส่วนผสมของดินขาวและคาร์บอน ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน โดยการให้ความร้อนสามารถเขียนได้ว่า



จากการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ โดยอาศัยหลักการของ พลังงานกิบส์ต่ำสุด (Gibbs energy minimization) จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์สูงที่สุด นำไปคำนวณเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้ แล้วแสดงผลในรูปของกราฟความสมดุลของส่วนผสมในระบบที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่า ที่ประมาณ $>1500^\circ\text{C}$

SiO_2 ทำปฏิกิริยากับ คาร์บอน เป็น SiC แทบทั้งหมด โดยที่สารเสถียรในรูปของแข็งอื่น มีเพียง Al_2O_3 ทำให้สามารถสังเคราะห์ Al_2O_3 - SiC ที่ อุณหภูมิประมาณ 1500 - 1750 °C และเมื่อปล่อยให้เย็นตัวลงก็จะได้เซรามิกผสม Al_2O_3 - SiC ตามต้องการ เนื่องจาก Al_2O_3 และ SiC เป็นสารเสถียรไม่ทำปฏิกิริยาย้อนกลับในที่อุณหภูมิดังกล่าว

3. วิธีการศึกษา

3.1 วัตถุดิบ

ดินขาวจากแหล่งจังหวัดระนอง (จากบริษัท MRD Co. Ltd.) และอนุภาคถ่านกัมมันต์ (charcoal activated decolorizing PDR : Ajax Finechem) ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาคาร์โบไรด์ชัน เพื่อสังเคราะห์อนุภาคเซรามิกผสม ดินขาวเป็นสินแร่ที่มีองค์ประกอบหลัก คือ อะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ที่มีราคาถูก และผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวที่นำมาทดลอง โดยวิธีวิเคราะห์แบบ XRF (X-ray fluorescence spectrometer : PHILIPS, PW2400) แสดงในตารางที่ 1

จากการวิเคราะห์โดยวิธี XRD (X-ray Diffractometer : PHILIPS, X'Pert MPD with $\text{Cu K}\alpha$ radiation) ในการจำแนกชนิดของสารที่มีอยู่ในวัสดุ และวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวของวัสดุโดย SEM

(Scanning Electron Microscope : JEOL JSM-5800LV) พบว่า ดินขาวที่นำมาใช้ในการทดลองมีลักษณะเป็นแผ่น และก้านเรียวยาวขนาดเส้น ดังแสดงในรูปที่ 2(ก) ส่วนถ่านกัมมันต์ แสดงอยู่ในรูปที่ 2(ข) โดยผลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ทำให้ทราบว่าสารประกอบด้วยผลึกของสารประกอบต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 และแสดงฟิล์มในรูปที่ 3

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์หลักที่ใช้ในการวิจัย

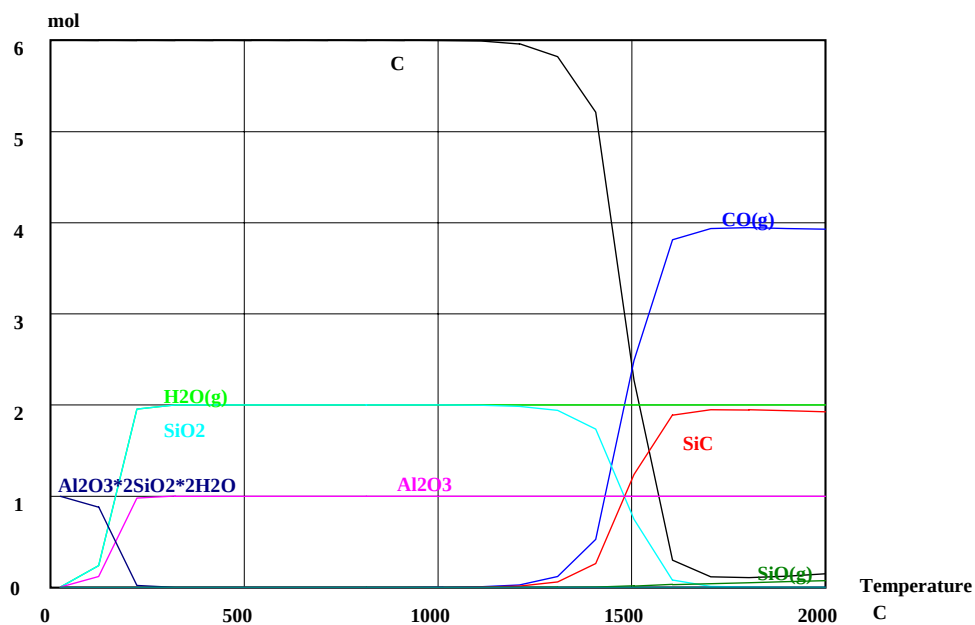
ประกอบ ด้วย

1) เครื่องบดผสมชนิดพลังงานสูง

(Planetary ball-milled : Fritsch GMBH, Pulverisette 6)

2) ชุดเตาอบควบคุมบรรยากาศ

อุณหภูมิสูง (High Temperature Tube Furnace : Carbolite , CTF 18/75/600) ดังแสดงในรูปที่ 4 เตาอบนี้สามารถทำความร้อนภายในเตาได้สูงถึง 1800°C ท่อของเตาอบทำมาจากมุลไลต์ และควบคุมอุณหภูมิของเตาอบด้วยชุดควบคุมอุณหภูมิ Carbolite 2408 การควบคุมบรรยากาศภายในเตาทำได้โดยการผ่านแก๊สอาร์กอน เข้าสู่เตาที่อัตราการไหลคงที่ เพื่อให้ภายในเตาอบมีความดันสูงกว่าบรรยากาศเพียงเล็กน้อย



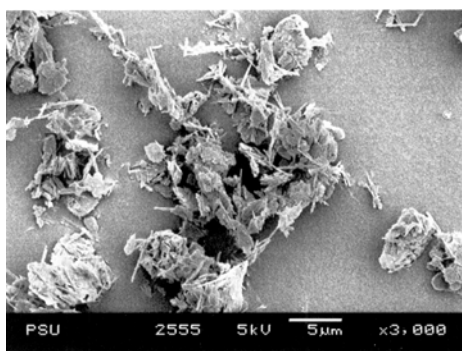
รูปที่ 1 กราฟความสมดุลของส่วนผสมในระบบ $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 6\text{C}_{(\text{s})}$ ในบรรยากาศของ แก๊สอาร์กอน ที่ อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาคาร์โบรีดักชัน

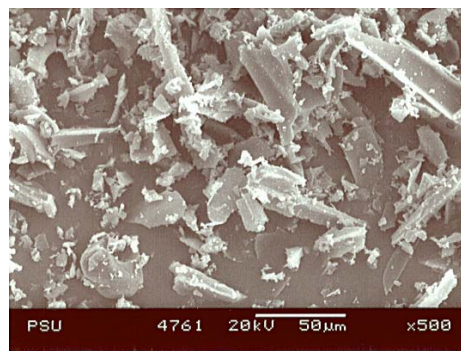
สารประกอบ	Conc. %
Al_2O_3	38.86
SiO_2	53.18
K_2O	5.28
Fe_2O_3	2.43
MnO_2	0.20
Rb	0.04
Trace Elements : Mg S Ti Cu Zr Sn W	-

ตารางที่ 2 ผลึกของสารประกอบที่พบในดินขาวจากการวิเคราะห์โดยวิธี XRD

Chemical Name	Chemical Formular
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Vermiculite	$(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Muscovite	$(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

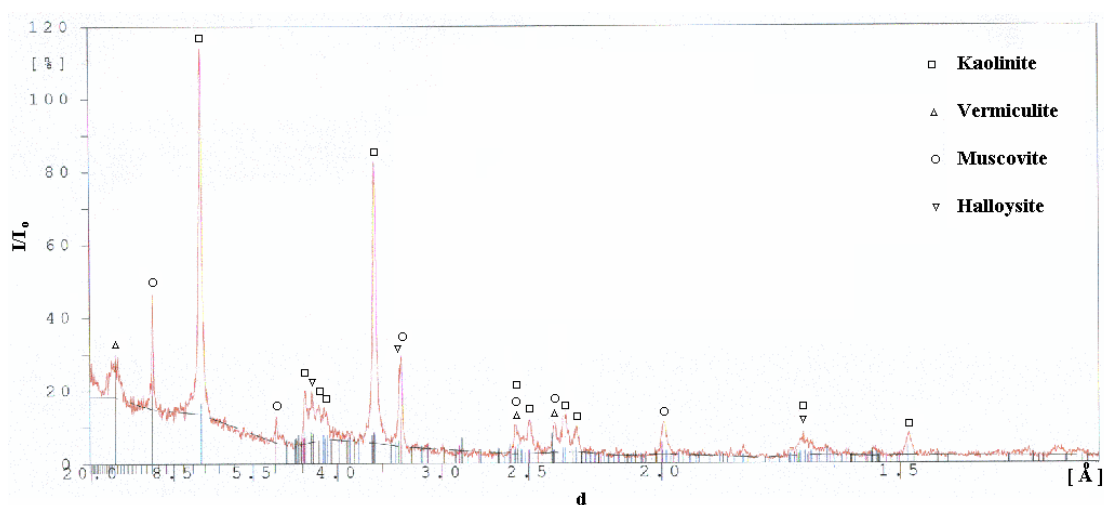


(ก)



(ข)

รูปที่ 2 ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของสารก่อนผสม จากการวิเคราะห์แบบ SEM (ก) ดินขาว (ข) ถ่านกัมมันต์



รูปที่ 3 แสดงพีคของผลึกของสารประกอบที่พบในดินขาวจากการวิเคราะห์โดยวิธี XRD



รูปที่ 4 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย (ก) เครื่องบดผสมชนิดพลังงานสูง (ข) ชุดเตาอบควบคุมบรรยากาศอุณหภูมิสูง

4. ขั้นตอนการทดลอง

4.1 การเตรียมสาร

การตรวจสอบการตั้งต้นของปฏิกิริยาการโพรีดักชัน จะใช้อัตราส่วนเชิงโมลของดินขาวต่อถ่านกัมมันต์ เท่ากับ 6 : 1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนเชิงโมลของสมการปฏิกิริยาเคมีรวม ดังสมการที่ (1) ส่วนผสมที่ดวงได้ถูกนำไปบดผสมด้วยเครื่องบดที่ความเร็วด้วยบดหมุนเท่ากับ 250 rpm และอัตราส่วนน้ำหนักลูกบดต่อสาร เท่ากับ 39.26 โดยใช้เวลาในการบดต่าง ๆ กัน เท่ากับ 1 2 3 6 12 24 และ 48 ชั่วโมง

4.2 การสังเคราะห์

ภายหลังการบดผสมสารตั้งต้นที่เวลาการบดต่าง ๆ กัน นำอนุภาคผสมที่ได้ใส่ลงในเบ้าหลอมที่ทำมาจากอะลูมินา แล้วนำไปวางในเตาอบที่บริเวณกึ่งกลางเตา เพื่อให้สารตั้งต้นได้รับความร้อนที่สม่ำเสมอ

ภายหลังจากปิดหน้าแปลนฝาห้องของเตาอบเรียบร้อยแล้ว จึงเปิดชุดควบคุมการไหลของแก๊สอาร์กอนให้มีอัตราการไหลเท่ากับ 3 LPM หลังจากนั้นปรับชุดควบคุมอุณหภูมิให้เริ่ม การทำความร้อนภายในเตาอบ โดยมีขั้นตอนการทำความร้อนคือ จากอุณหภูมิห้องสู่ 1500°C เพิ่มขึ้นด้วยอัตรา $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ และจาก 1500°C สู่ 1600° เพิ่มขึ้นด้วยอัตรา $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ และให้รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นชุดควบคุมอุณหภูมิก็จะตัดการทำงาน เพื่อให้เตาอบเย็นตัวลงจนเข้าสู่อุณหภูมิห้อง อนุภาคผสมที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD และ SEM เพื่อศึกษาหาชนิดของสารประกอบ และลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผสมต่อไป

5. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนที่หนึ่งแสดงผลการบดผสมสารตั้งต้นที่เวลาในการบดผสมต่าง ๆ กัน และส่วนที่สองแสดงผลการสังเคราะห์ของสารตั้งต้นที่ใช้เวลาบดผสมต่างกัน

5.1 ผลกระทบของเวลาในการบดต่อขนาดและโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้น

ข้อมูลของขนาดอนุภาคที่เวลาในการบดผสมต่าง ๆ กัน ได้จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วย

ลำแสงเลเซอร์ (Laser Particle Size Analyzer : COULTER LS230) ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 3 และรูปที่ 5 พบว่าค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มเวลาในการบดจาก 1 ชั่วโมง สู่ 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นการลดลงของขนาดเฉลี่ยมีเพียงเล็กน้อย แต่มีข้อแตกต่างที่เด่นชัดคือ ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดจะลดลงค่อนข้างมาก เมื่อเวลาในการบดเพิ่มจาก 6 ชั่วโมง เป็น 12 ชั่วโมง สำหรับการบดที่ 24 ชั่วโมง อนุภาคโตขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลจากการรวมตัวกัน (agglomeration) ของอนุภาค แล้วถูกแรงบดกระแทกให้แตกอีกครั้งเป็นอนุภาคขนาดเล็ก ในการบดที่ 48 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาควบคู่กับผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ซึ่งแสดงในรูปที่ 6 และ XRD ซึ่งแสดงในรูปที่ 7 พบว่า เวลาในการบดอนุภาคที่เพิ่มขึ้นทำให้รูปร่างของ

อนุภาคมีลักษณะกลมมนมากขึ้น อนุภาคที่มีลักษณะเป็นเส้นหายไป เมื่อใช้เวลาในการบด 1-4 ชั่วโมง พิกของสารที่แสดงอยู่ในผลการวิเคราะห์ XRD เหลือเพียงผลึกของ Kaolinite และ Muscovite ส่วนผลึกของ Vermiculite และ Halloysite กว้างขึ้นเล็กน้อยและหายไปในที่สุด เมื่อใช้ในการบดที่ 12 ชั่วโมง ผลึกของ Kaolinite และ Muscovite หายไป แต่ปรากฏผลึกของซิลิกา (SiO_2) ขึ้นแทนที่ เมื่อใช้เวลาในการบดเพิ่มสูงขึ้นเป็น 24 ชั่วโมง และ 48 ชั่วโมง อนุภาคผสมแปลงผันเป็น สารอสัณฐาน (amorphous) ซึ่งไม่แสดงพิกของผลึกของสารใด ๆ

ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า อนุภาคเมื่อถูกนำไปบดผสมได้รับพลังงานสะสมในรูปของเวแคนซี (vacancy) ดิสโลเคชัน (dislocation) ขนาดเกรน (grain) ที่เล็กลง และความไร้ระเบียบ (disordering) ของโครงสร้างผลึกที่เพิ่มขึ้น [12] ส่งผลให้สารมีพลังงานเพียงพอที่จะเอาชนะอุปสรรคทางเทอร์โมไดนามิก (thermodynamic barrier) และแปลงผันจากสถานะผลึกไปสู่สถานะอสัณฐาน

5.2 ผลของเวลาในการบดอนุภาคผสม ต่อการสังเคราะห์เซรามิกผสม

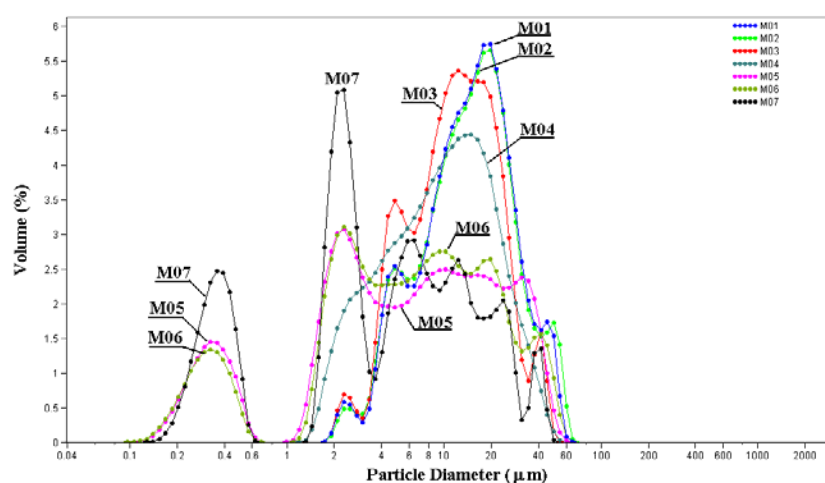
การทดลองทั้งหมดตาม ตารางที่ 4 เกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มิก และได้ผลลัพท์เป็นอะลูมินา และซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 8 แต่ในการทดลองที่ S1 ถึง S3 ปรากฏมีซิลิกอนบริสุทธิ์ ที่ยังไม่ทำปฏิกิริยา

กับคาร์บอนเหลืออยู่ในระบบ ทั้งนี้การทดลอง S1 ถึง S3 ซึ่งใช้อนุภาคสารตั้งต้นจากการบดที่ 1 ชั่วโมง ถึง 3 ชั่วโมง และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยสูงกว่าการทดลอง S4 ถึง S7 ที่ใช้สารตั้งต้นจากการบดที่ 6 ชั่วโมง ถึง 48 ชั่วโมง ผลที่เกิดขึ้นนี้อาจสามารถอธิบายได้ว่า สารตั้งต้นของการทดลองที่ S1 ถึง S3 ซึ่ง

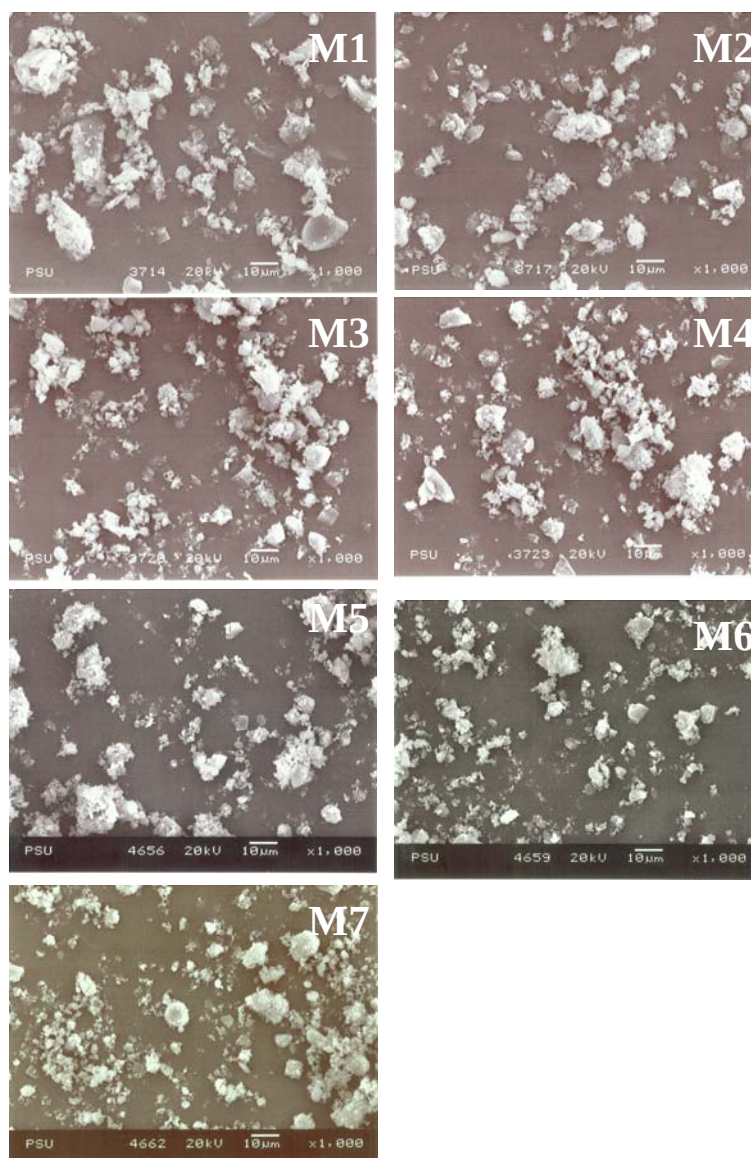
มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าและมีขนาดพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า รวมทั้งเวลาในการบดที่น้อยกว่าทำให้พลังงานสะสมในรูปของแวนเดอวาลส์ และความไร้ระเบียบของผลึกมีน้อยกว่า การทดลองที่ S4 ถึง S7 จึงส่งผลให้การทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มิกของซิลิกาและคาร์บอนไม่สมบูรณ์

ตารางที่ 3 ขนาดอนุภาคที่ได้จากการบดผสมดินขาวและถ่านกัมมันต์ที่เวลาบดต่าง ๆ กัน

การทดลอง	เวลาในการบด (ชม.)	ขนาดของอนุภาค (μm)			
		Mean	S.D.	Min.	Max.
M1	1	16.46	11.41	0.496	69.61
M2	2	16.97	12.25	0.375	69.61
M3	3	13.57	9.565	0.375	57.77
M4	6	11.64	9.210	0.375	63.41
M5	12	11.33	11.93	0.040	69.61
M6	24	11.52	12.21	0.040	76.42
M7	48	7.688	8.375	0.040	52.62



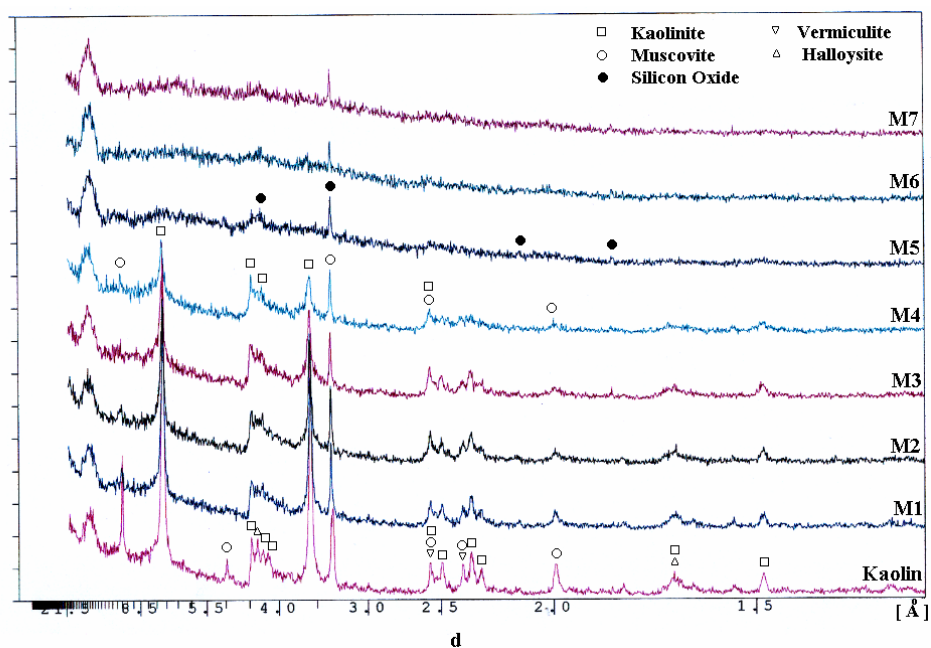
รูปที่ 5 แสดงขนาดของอนุภาคดินขาวผสมถ่านกัมมันต์ที่เวลาบดต่าง ๆ กัน



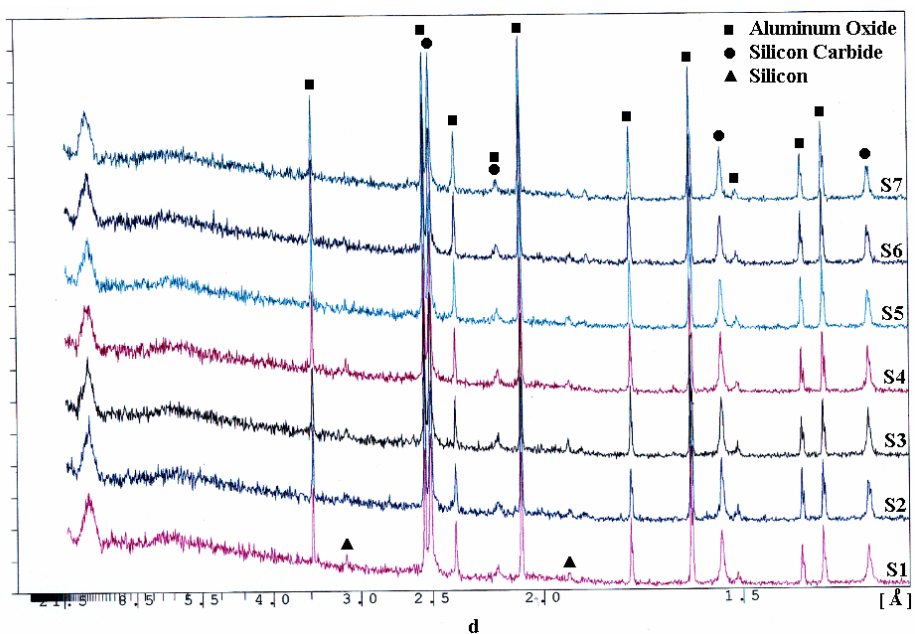
รูปที่ 6 โครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผสมที่เวลาในการบดต่างกัน โดย M1 = 1 ชม.
M2 = 2 ชม. M3 = 3 ชม. M4 = 6 ชม. M5 = 12 ชม. M6 = 24 ชม.
M7 = 48 ชม.

ตารางที่ 4 สัญลักษณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์สารตั้งต้นที่ใช้เวลาในการบดต่าง ๆ

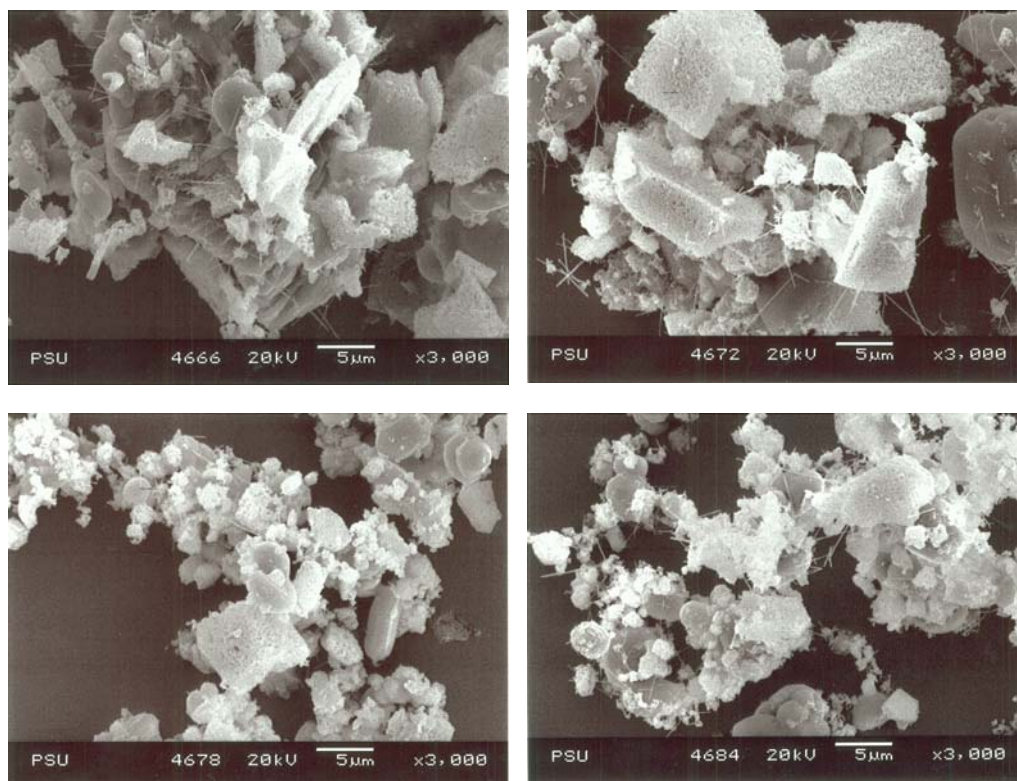
เวลาที่ใช้ในการบด (ชม.)	1	2	3	6	12	24	48
การบด	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
การสังเคราะห์	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7



รูปที่ 7 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของตัวอย่างดินขาว หลังการบดผสมที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 8 ผลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1600°C ภายใต้ บรรยากาศของอาร์กอน โดยมีสารตั้งต้นจากการบดที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 9 โครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคจากการสังเคราะห์

โดยธรรมชาติของปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มิก ซึ่งแสดงอยู่ในสมการที่ (2) ถึง (5) พบว่า ปฏิกิริยาหลักจะเป็นปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส (vapor phase reaction) ซึ่งส่งผลให้เกิดการก่อรูปของ ซิลิกอน คาร์ไบด์ในรูปของเส้นใย (whiskers) พบว่า นอกจากอนุภาครูปร่างเป็นเส้น ซึ่งคือ ซิลิกอน คาร์ไบด์แล้วยังมีผลึกเป็นแผ่น (plate) และกลุ่มเส้นใย (fibrous cluster) ซึ่งมีลักษณะคล้ายอนุภาคพรุณ (รูปที่ 9) ซึ่งอนุภาคกลุ่มเส้นใยนี้เกิดจากการที่โลหะซึ่งปนอยู่ในดินขาว (เหล็กและโปแตสเซียมจากตารางที่ 1) ละลายที่อุณหภูมิสูง ทำให้เป็นตัวดึงดูด

อะตอมของซิลิกอนและคาร์บอนจากแก๊สที่ปกคลุมอยู่ และเป็นตัวเร่ง (catalysts) ในการก่อรูปของเส้นใยซิลิกอนคาร์ไบด์ [3] เมื่ออะตอมเหล่านี้รวมตัวในตัวเร่งที่หลอมเหลวทำให้เกิดการนิวคลีเอตในทิศด้านข้าง (side branched nucleation) ส่งผลให้เกิดเป็นโครงสร้างกลุ่มเส้นใย ส่วนอะลูมินา ไม่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้จึงยังคงลักษณะของผลึกไว้ และมีลักษณะเป็นแผ่น

6. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองพบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคเซรามิกผสมของอะลูมินา

ซิลิกอน คาร์ไบด์ จากสารตั้งต้นดินขาว และ ถ่านกัมมันต์ โดยปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มิกที่ อุณหภูมิ 1600°C ลักษณะอนุภาคที่ได้แสดงให้เห็นว่า ซิลิกอน คาร์ไบด์ก่อรูปเป็นเส้นใย และกลุ่มเส้นใย ส่วนอะลูมินาจะมีลักษณะเป็นแผ่น

เวลาในการบดของสารตั้งต้นส่งผลถึงขนาดของอนุภาค และการแปลงรูปเป็นสาร อสังฐาน ที่เวลาในการบดมากขึ้น โดยเวลาที่ใช้ในการบด 6 ชั่วโมงขึ้นไป จะสามารถสังเคราะห์อะลูมินา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้อย่างสมบูรณ์

7. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ

ทบวงมหาวิทยาลัย และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำหรับการให้ทุนสนับสนุนการวิจัย (รหัสโครงการ MRG 4680024) ขอขอบคุณบริษัท มินเนรัล รีซอร์สเซส ดีเวลอปเมนต์ จำกัด สำหรับดินขาวที่บริษัทมอบให้ใช้ในการวิจัย และขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ และเครื่องมือประกอบการวิจัย ทำให้การวิจัยดำเนินไปด้วยดี

8. เอกสารอ้างอิง

1. Becher, P.F. and Wel, G.C., "Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina", Comm. Am. Cer. Soc., Vol. 67[12], 1984, pp. C267-C269
2. Bechtold, B.C. and Cutler, I.B., "Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al_2O_3 and SiC", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63, 1980, pp. 271-275
3. Chaklader, A.C.D., Das Gupta, S., Lin, E.C.Y., and Gutowski, B., " Al_2O_3 - SiC Composites from Aluminosilicate Precursors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, 1992, pp. 283-285
4. Dubois, J., Amroune, A., Carbonneau, X., Murate, M., and Kannan, T.S., "High-Temperature Transformation in Kaolin : the Role of the Crystallinity and of the Firing Atmosphere", Appl. Clay Sci., Vol. 10, No 3, 1995, pp. 187-198
5. Dubois, J., Murat, M., Amroune, A., Carbonneau, X., Gardon, R., and Kannan, T.S., "High-temperature Carboreduction of Kaolin of Different Crystallinity", Appl. Clay Sci., Vol. 13, 1998, pp. 1-12,
6. Panda, P.K., Mariappan, L., and Kannan, T.S., "The Effect of Various

- Reaction Parameters on Carbothermal Reduction of Kaolinite”, *Ceramics International*, Vol.25, 1999, pp. 467-473,
7. Chen, C.Y., Lan, G.S., and Tuan, W.H., “Microstructure Evolution of Mullite During the Sintering of Kaolin Powder Compacts”, *Ceramics International*, Vol.26, 2000, pp. 715-720,
 8. Fagury-Neto, E., and Kiminami, R.H.G.A., “ Al_2O_3 /mullite/SiC Powders Synthesized by Microwave-assisted Carbothermal Reduction of Kaolin”, *Ceramics International*, Vol. 27, 2001, pp. 815-819.
 9. Chen, C.Y., and Tuan, W.H., “The Processing of Kaolin Powder Compact”, *Ceramics International*, Vol. 27, 2001, pp. 795-800.
 10. Mariappan, L., Kannan, T.S., and Umarji, A.M., “In Situ Synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 - SiC_w Ceramic Matrix Composites by Carbothermal Reduction of Natural Silicates”, *Mat. Chem & Phys.*, Vol. 75, 2002, pp. 284-290,
 11. Lin, Y.J., and Tsang, C.P., “The Effects of Starting Precursors on the Carbothermal Synthesis of SiC Powders”, *Ceramics International*, Vol. 29, 2003, pp. 69-75
 12. Zhang, D.L., “Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling”, *Progress in Materials Science*, Vol. 49, 2004, pp. 537-560

SYNTHESIS OF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ CERAMIC MATRIX COMPOSITE BY CARBOTHERMAL REDUCTION OF KAOLIN

Sutham Niyomwas¹, Lek Sikong²

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkla, Thailand

²Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering,
Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkla, Thailand

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$, Ceramic Matrix Composite, Carbothermal Reduction, Kaolin

Abstract

The formations of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ composite have been obtained in situ by carbothermal reduction of a mixture of kaolin and activated carbon. The reaction temperature was controlled at between 1400°C to 1600°C . The synthesized products were mixtures of alumina and silicon carbide in the form of whiskers. The effects of milling time of precursors and reaction temperature are presented. XRD and SEM analyses indicate complete reaction of precursors to yield $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ as product powders, with the SiC having porous and whisker morphology.

Introduction

Ceramic materials have important roles in structural materials and everyday needs applications such as pottery, cements, high-temperature refractory materials and their coatings. There are some problems with ceramic materials, however, are that they are frequently fragile, lack toughness and can fracture readily upon impact. In order to overcome these problems, many systems of ceramic matrix composites have been proposed. One important system was silicon carbide whisker (SiC_w) reinforced alumina ceramic [1].

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ ceramic matrix composite can be fabricated via two routes, physical mixing or ceramic processing and chemical synthesis. Many of earlier works reported on the ceramic composite were via ceramic processing route. The ceramic processing of ceramic powder with SiC_w required expensive starting materials and special cautions because SiC_w are potentially harmful to human health [2]. The chemical synthesis route such as carbothermal reduction of kaolin-carbon is considered as less expensive precursors to produce *in situ* $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$.

Carbothermal reaction uses carbon as a reducing agent for high temperature reaction. The reaction has been found very effective in reducing oxides to lower oxides, metallic oxides to metals and even metallic carbides [3]. Normally, carbothermal reaction is carried out under inert gas atmosphere to prevent oxidation of carbon. Bechtold and cutler [4] studied the separation of clay minerals in order to obtain alumina by carbothermal reaction and in the process they were able to obtain silicon carbide whiskers as well.

In the early trials, which were not known as a route to produced ceramic matrix composites powders by carbothermal reaction, many research groups exploited this reaction for producing $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ composites powders [5-13]. Base on the results reported by those research groups which have the direct effect from properties of precursors, this present work was carried out the effect of milling time of the precursors and reaction temperature to the synthesis products.

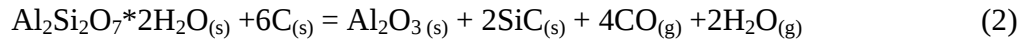
Thermodynamic Analysis

Thermodynamic analysis is based on Gibbs energy minimization method, owing to the fact that the Gibbs energy of the system reaches its minimum value at equilibrium. The thermodynamic formulation is given as [14]:

$$G = \sum_{\text{gas}} n_i (g_i^\circ + RT \ln P_i) + \sum_{\substack{\text{pure} \\ \text{condensed} \\ \text{phase}}} n_i g_i^\circ + \sum_{\text{solution-1}} n_i (g_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i) + \sum_{\text{solution-2}} n_i (g_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i) \quad (1)$$

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 .

In this study kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and activated carbon (C) were used as precursors for the carbothermal reaction. The overall chemical reaction can be expressed as:



The equilibrium composition of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -C system at different temperatures was calculated using Gibbs energy minimization method and the results are shown in Figure 1.

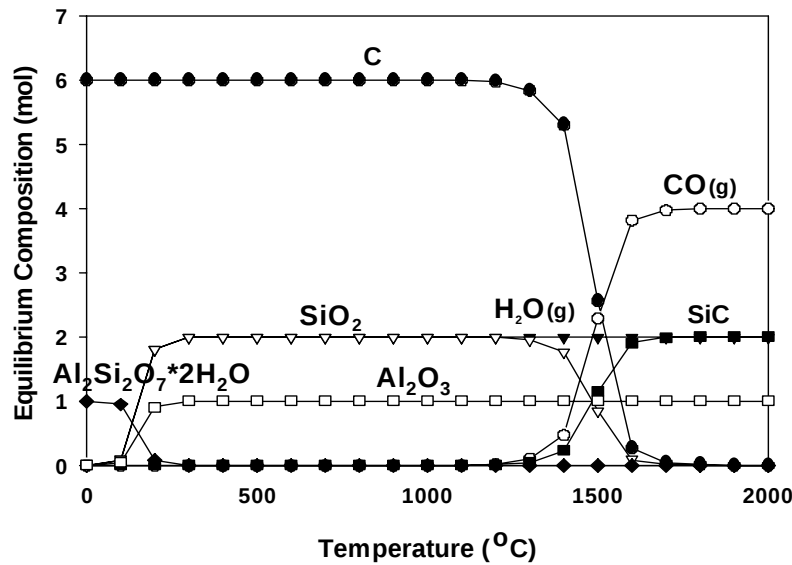
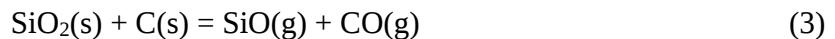
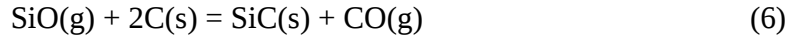
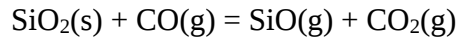


Figure 1: Equilibrium composition of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -C system in Ar(g) atmosphere.

In the temperature range of 1200 – 1600°C, some species become unstable and begin to form other stable phase. For example, silica reacts with carbon to form silicon carbide. Bechtold and Cutler [4] showed that at 1300 – 1500°C the only major oxide in kaolin clay to be reduced by carbon will be SiO_2 . These authors showed that the reaction (3) or its reactions (4) and (5) enough carbon was mixed with clay to reduced all the $\text{SiO}_2(s)$ to SiO(g) and additional carbon surrounding this mixture was used to satisfy reaction (6). When temperature is over 1600°C in the furnace, only the alumina and silicon carbide are thermodynamic stable phase. The final composition in the product depends not only on the thermodynamic condition, but also on the kinetic parameters in the reactor.



(4)



Experimental

Raw Materials and experimental setup

Kaolin powders from Ranong province of Thailand and activated carbon powder (Ajax Finechem) were used as the precursors. The constituents in the as-received powder as analyzed by XRF(PHILIPS, PW2400) were Al_2O_3 (38.86 wt%), SiO_2 (53.18 wt%), K_2O (5.28 wt%), Fe_2O_3 (2.43 wt%), MnO_2 (0.20 wt%), Rb (0.04 wt%) and trace elements of Mg, Ti, Sn, and W. SEM micrographs and XRD pattern of these precursors are presented in Figure 2 and 3.

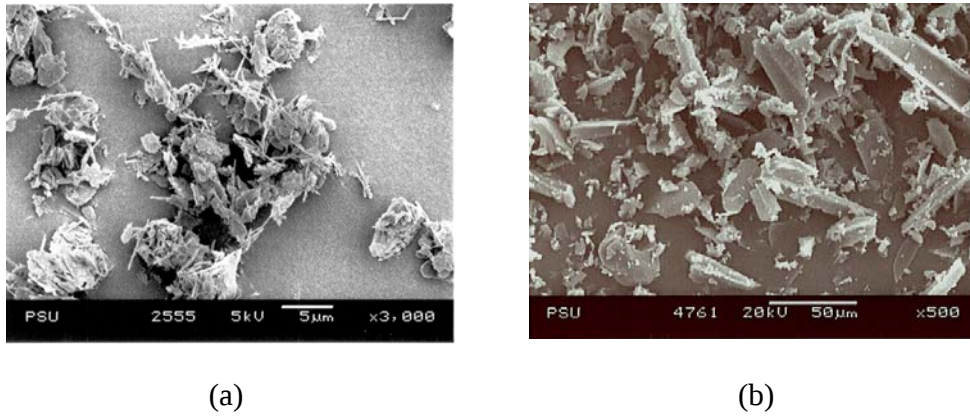


Figure 2: SEM micrographs of precursors: (a) kaolin (b) activated carbon

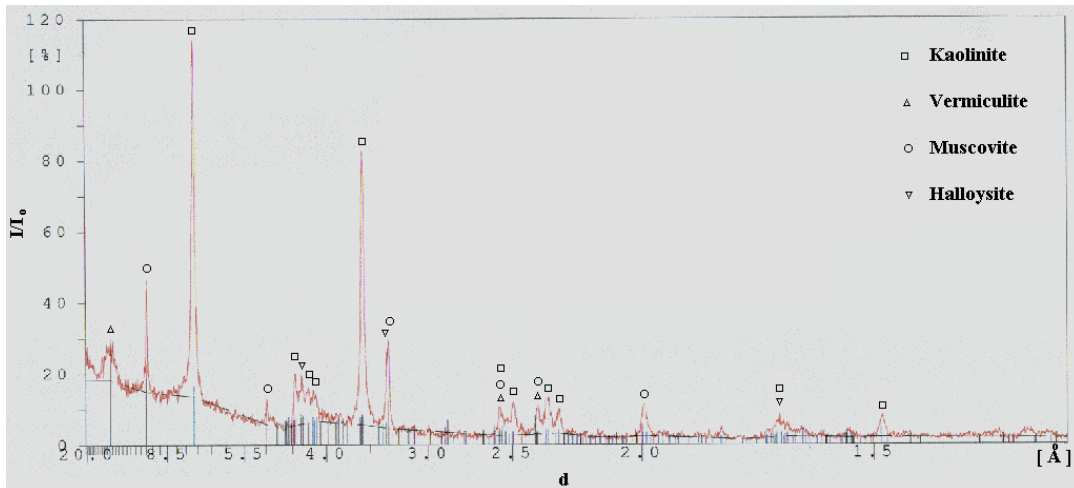


Figure 3: XRD pattern of as-received kaolin powder.

The experimental setup is shown in the Figure 4. A tube furnace (Carbolite, CTF 18/75/600) with maximum working temperature of 1800°C was used in the experiments. The *in-situ* reaction was performed in an alumina crucible, located in a furnace tube with one end connected to Ar gas supply system and another end partially open. Before heating, the furnace tube was evacuated and flushed with pure Ar gas for 2-3 times to remove O_2 and moisture. Then, pure Ar gas introduced at a constant rate (3 LPM) to the furnace throughout the

experimental process to maintain an inert atmosphere. An opening in the furnace end cover serves as the exit for gas. However, the gas in the environment cannot enter the system due to the small pressure difference maintained by the flowing Ar gas.

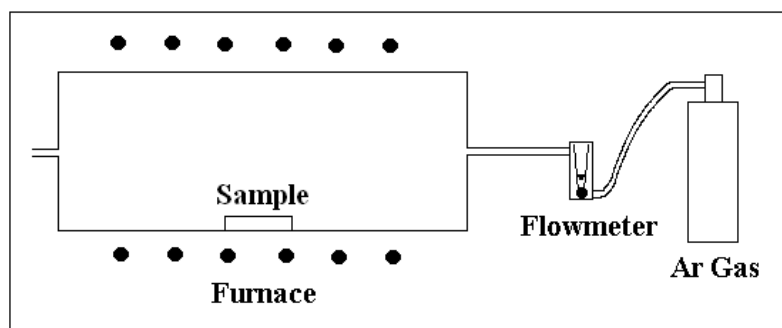


Figure 4: The schematic of experimental setup

Experimental procedure

Kaolin and activated carbon were milled (kaolin/carbon mole ratio = 1/6, 1/8, 1/10) in planetary ball-milled with the speed of 250 rpm and ball to powder weight ratio of 39.26 at different milling time (1, 2, 3, 6, 12, 24 and 48 h). This mixed powder was loaded into alumina crucible and placed it in the middle of the tube furnace. The furnace was heated in a programmed manner from room temperature to 1500°C at 10°C min⁻¹ and 1500°C to 1600°C at 5°C min⁻¹. Soaking at the final temperature for 1 h, then the furnace was turned off, allowing the products cool in the furnace. In case of the study of different reaction temperature, the furnace was heated at 10°C min⁻¹ to 1350°C and 1450°C then 5°C min⁻¹ to final temperature of 1400°C and 1500°C, respectively. Soaking time at the final temperature is also 1 h. The product powders were characterized using XRD (PHILIPS with Cu K α radiation) and SEM (JEOL, JSM-5800 LV) analyses.

Results and Discussions

Effect of milling time on the precursors

The particles size of milled product was analyzed by LPSA (laser particle size analyzer : COULTER LS230) as shown in Table I and Figure 5. The mean particle size decreased rapidly at the milling time of 1 to 6 h, then it showed no significant different during 6 to 24 h of milling time. One obvious different, though, was the increasing of nano-scale particles at the milling time of 12 to 48 h.

Table I: Mean particle size of the mixture of kaolin and activated carbon at different milling time.

Milling Time (h)	1	2	3	6	12	24	48
Mean particle size (μm)	16.46	16.97	13.57	11.64	11.33	11.52	7.69

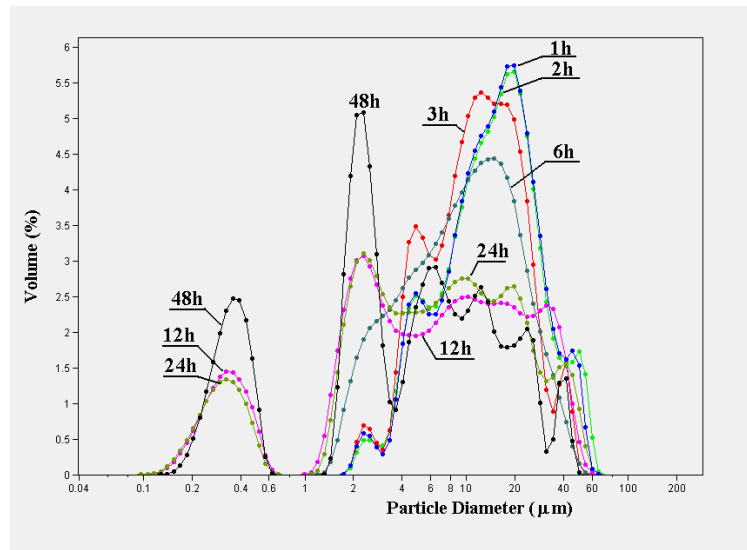


Figure 5: Particles size distribution of the mixture of kaolin and activated carbon at different milling time.

The SEM micrographs (Figure 6) and the XRD patterns (Figure 7) were used to follow the morphological and structural changes of particles during the different milling time. We found that as milling time increases, the particle shape become rounder and the rod-like particles disappear. The XRD patterns display the broader peaks of kaolinite, muscovite, vermiculite and halloysite as milling time increase from 1 to 3 h. The peaks of vermiculite and halloysite disappear at milling time of 6 h and the peaks of kaolinite and muscovite disappear at 12 h and peaks of SiO_2 appeared instead. After milling time of 24 and 48 h all peaks disappeared, indicating of transformation to amorphous phase of all compounds.

These phenomena can be explained as the energy absorption of particles in the form of vacancy, dislocation, grain reduction and the increasing of disordered crystal structure [15]. As the absorbed energy high enough to overcome thermodynamic barrier then the transformation to amorphous phase happen.

Effect of milling time to the synthesis products of ceramic composites

All the synthesized experiments in the Table II had carbothermal reaction and produced alumina and silicon carbide as shown in Figure 8. But in the experiment of S1 to S3 there were pure silicon left unreacted in the system. The reasons for incompleted carbothermal reaction to happen may explain from the precursors used. Since S1 to S3 used milled precursors of 1 to 3 h milling time that have higher mean particles size to the S4 to S7, resulting to the lower surface area for reaction and lower absorbed energy from milling process as well.

Table II: Symbols use for the synthesized experiments and milled precursors

Milling Time (h)	1	2	3	6	12	24	48
Milling	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Synthesis (1600°C)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Synthesis (1500°C)	-	-	S8	S9	S10	S11	-
Synthesis (1400°C)	-	-	S12	S13	S14	S15	-

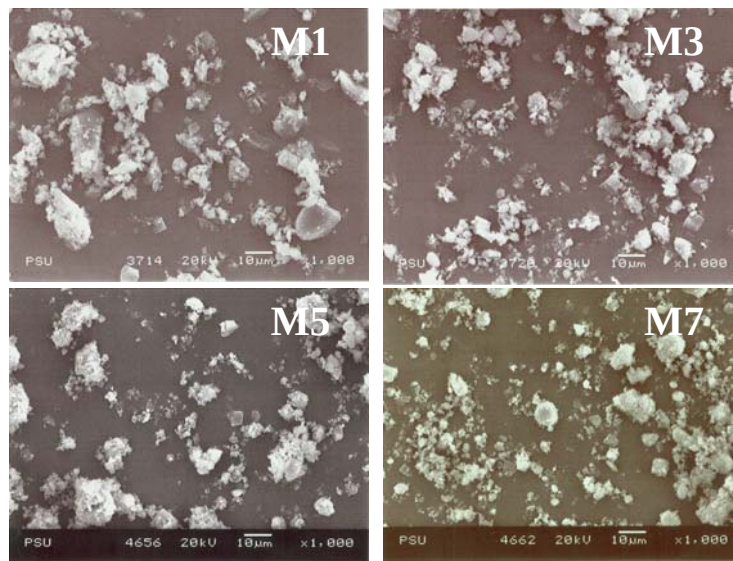


Figure 6: SEM micrographs of the mixture of kaolin and activated carbon at different milling time.

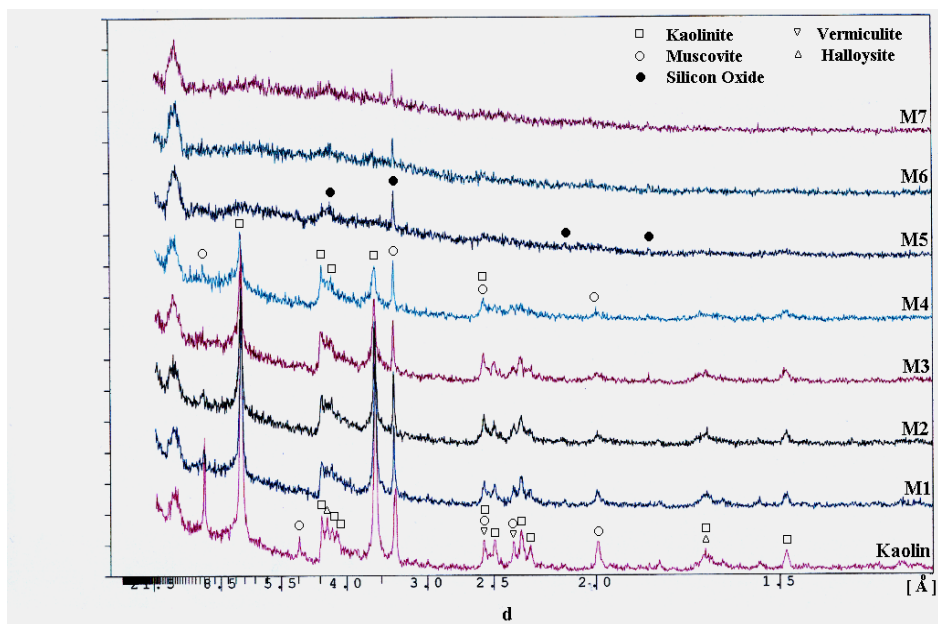


Figure 7: XRD patterns of the mixture of kaolin and activated carbon at different milling time.

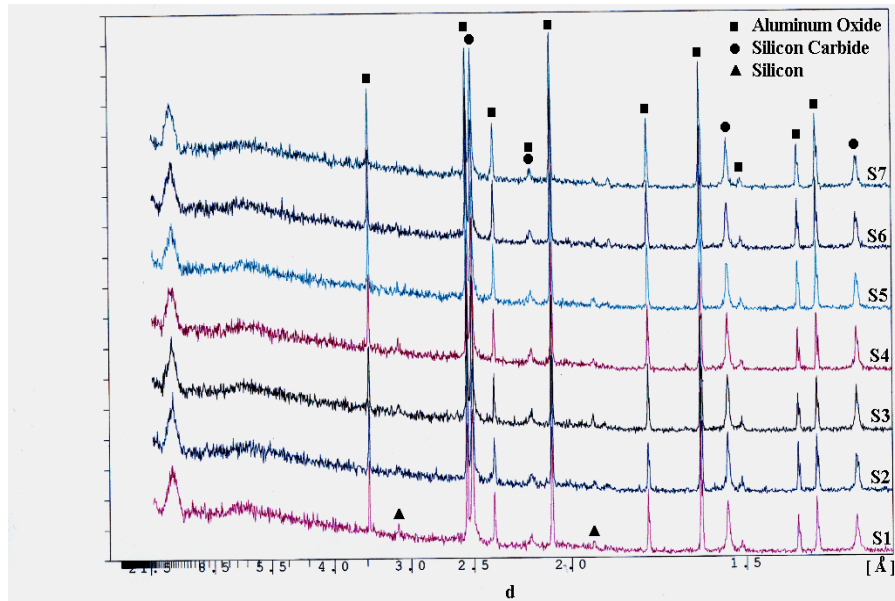


Figure 8: XRD patterns of products from the reaction temperature of 1600°C under Ar gas atmosphere of the precursors at different milling time

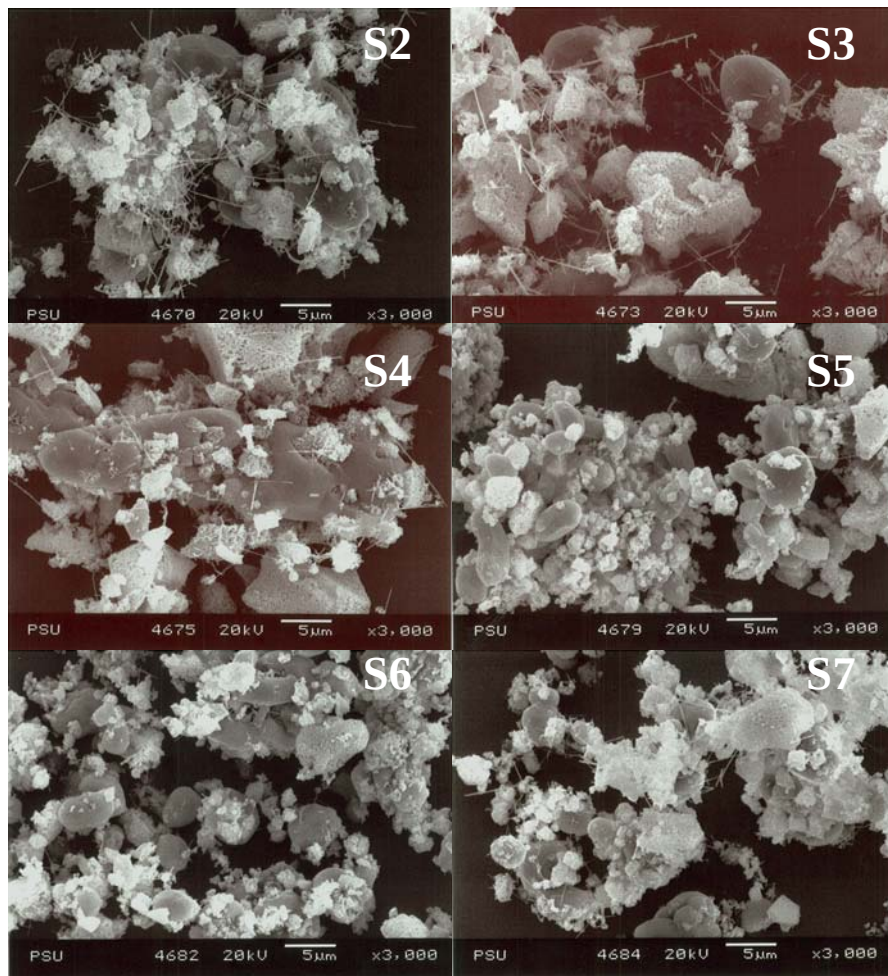


Figure 9: SEM micrograph of typical products morphology from the reaction temperature of 1600°C

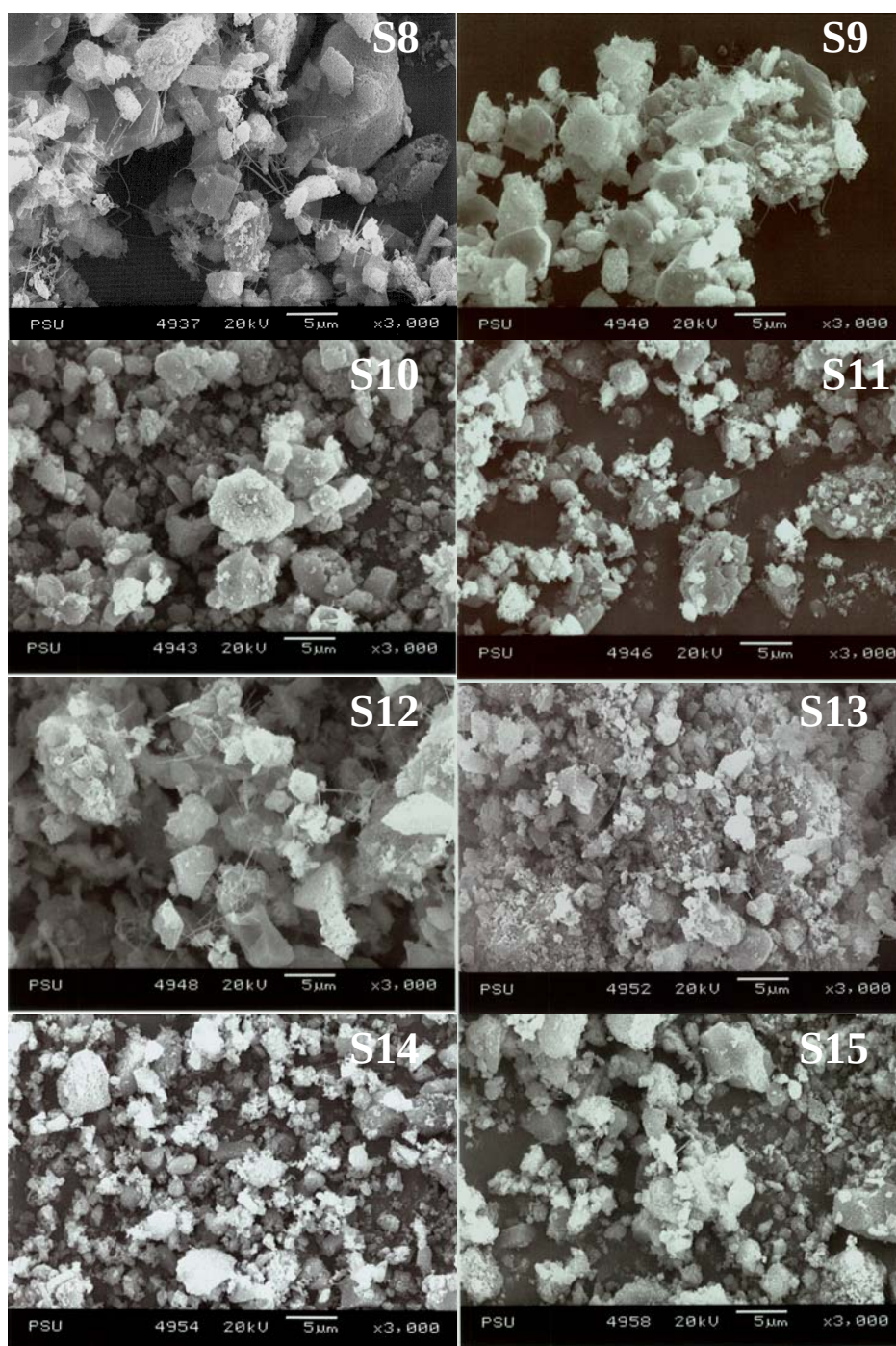
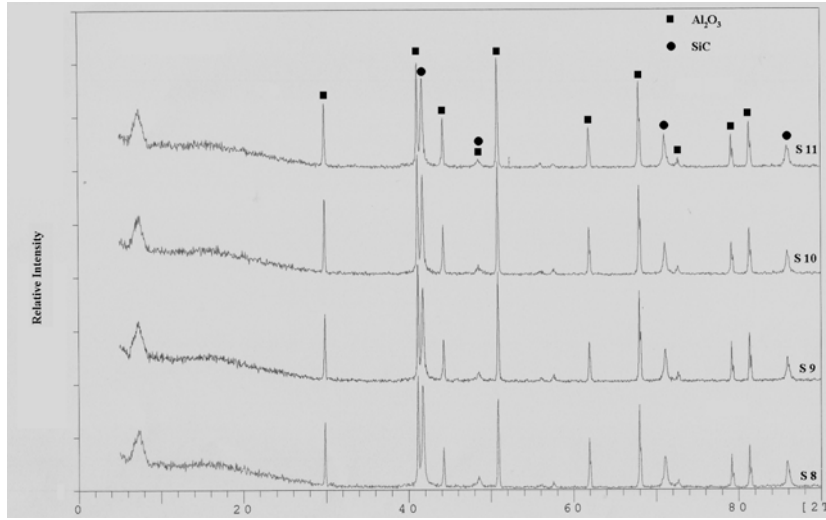
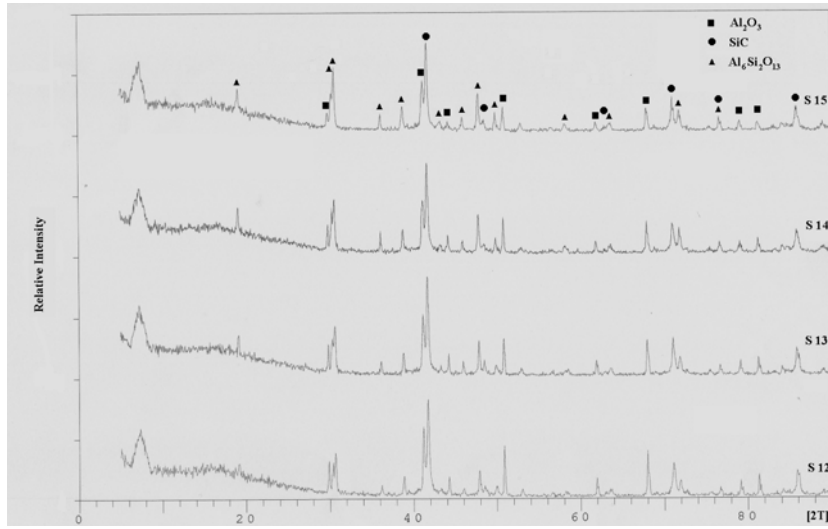


Figure 10: SEM micrographs of products from the reaction temperature of 1500°C (S8, S9, S10 and S11) and 1400°C (S12, S13, S14, and S15) under Ar gas atmosphere of the precursors at different milling time



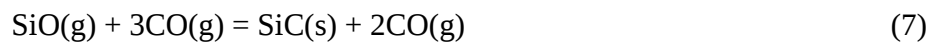
(a)



(b)

Figure 11: XRD patterns of products from the synthesis temperature of (a) 1500°C (b) 1400°C under Ar gas atmosphere of the precursors at different milling time

The product morphology obtained from SEM micrograph in Figure 9 shows 3 different forms of plate, whisker and porous particle. Since the main reaction in the carbothermal reaction is gas-solid reaction (Equation (6)), resulting in formation of SiC in porous form. The formation of SiC whisker cannot be explained by the gas-solid reaction of SiO(g) and C(s). It is more likely that the whiskers formed via gas-gas reaction between SiO(g) and CO(g). The reaction can proceed as follows [16]:



Porous morphology of SiC is found in all samples but the whisker morphology found higher volume in products of lower milling time precursors. The Al₂O₃ remain stable throughout the experiment temperature and has the platelet morphology in the final product.

Effect of the reaction temperature

The reaction temperature has significant effect on the formation of Al₂O₃ and SiC. At the lower

reaction temperature of 1400°C the carbothermal reduction of kaolinite and carbon produced Al_2O_3 , SiC and $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite), as shown in Figure 11(a). But at the reaction temperature of 1500°C (Figure 11(b)) and 1600°C (Figure 8) the result products are Al_2O_3 and SiC.

Figure 10 shows SEM micrographs of product particles from reaction temperature of 1400°C and 1500°C. The morphology of products mainly are platelet particles of Al_2O_3 (all experiments) and $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (experiment S12 to 15) and porous particles of SiC (all experiments). The whiskers form of SiC has been found only in the experiment S8 and S12 for the synthesis of 1400°C and 1500°C. When increasing reaction temperature from 1400°C to 1600°C, the whiskers SiC increase as well. These may cause by the higher partial pressure of SiO(g) and CO(g) at higher temperature, resulting in more favorable to react as Equation (7).

Conclusions

Alumina and silicon carbide ceramic composite powders were produced *in-situ* from kaolin powder and activated carbon powder by carbothermal reaction at 1500°C to 1600°C under argon gas atmosphere. Experimental results have shown that the composite powders were consisted of platelet alumina and porous and whisker silicon carbide. At lower reaction temperature of 1400°C, mullite formed and remained as stable phase in the products.

The milling time higher than 6 hours would transformed the precursors to amorphous phase and resulting in completeness of carbothermal reaction.

Acknowledgements

The authors are pleased to acknowledge the financial support for this research by Thai Research Fund (TRF), grant No. MRG 4680024. and The Mineral Resources Development Company for kaolin powder supply.

References

1. Becher, P.F. and Wel, G.C., "Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina", *Comm. Am. Cer. Soc.*, Vol. 67[12], 1984, pp. C267-C269
2. Birchall, J.D., Stanley, D.R., Mockford, M.J., Pigott, G.H., and Pinto, P.J., "Toxicity of Silicon Carbide Whiskers", *J. Mat. Sci.*, Vol. 7, 1988, pp. 350-352
3. Khalafalla, S.E. and Payne, S.L., "Accelerated Oxidation Of Ferrous Materials in CO_2/CO Gas Mixture", *Mat. Sci.&Eng.*, Vol. 9, 1972, pp. 313-321
4. Bechtold, B.C. and Cutler, I.B., "Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al_2O_3 and SiC", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 63, 1980, pp. 271-275
5. Chaklader, A.C.D., Das Gupta, S., Lin, E.C.Y., and Gutowski, B., " Al_2O_3 – SiC Composites from Aluminosilicate Precursors", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, 1992, pp. 283-285
6. Dubois, J., Amroune, A., Carbonneau, X., Murate, M., and Kannan, T.S., "High-Temperature Transformation in Kaolin : the Role of the Crystallinity and of the Firing Atmosphere", *Appl. Clay Sci.*, Vol. 10, No 3, 1995, pp. 187-198
7. Dubois, J., Murat, M., Amroune, A., Carbonneau, X., Gardon, R., and Kannan, T.S., "High-temperature Carbo-reduction of Kaolin of Different Crystallinity", *Appl. Clay Sci.*, Vol. 13, 1998, pp. 1-12,
8. Panda, P.K., Mariappan, L., and Kannan, T.S., "The Effect of Various Reaction Parameters on Carbothermal Reduction of Kaolinite", *Ceramics International*, Vol.25, 1999, pp. 467-473,

9. Chen, C.Y., Lan, G.S., and Tuan, W.H., "Microstructure Evolution of Mullite During the Sintering of Kaolin Powder Compacts", *Ceramics International*, Vol.26, 2000, pp. 715-720,
10. Fagury-Neto, E., and Kiminami, R.H.G.A., " Al_2O_3 /mullite/SiC Powders Synthesized by Microwave-assisted Carbothermal Reduction of Kaolin", *Ceramics International*, Vol. 27, 2001, pp. 815-819.
11. Chen, C.Y., and Tuan, W.H., "The Processing of Kaolin Powder Compact", *Ceramics International*, Vol. 27, 2001, pp. 795-800.
12. Mariappan, L., Kannan, T.S., and Umarji, A.M., "In Situ Synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 -SiC_w Ceramic Matrix Composites by Carbothermal Reduction of Natural Silicates", *Mat. Chem & Phys.*, Vol. 75, 2002, pp. 284-290,
13. Lin, Y.J., and Tsang, C.P., "The Effects of Starting Precursors on the Carbothermal Synthesis of SiC Powders", *Ceramics International*, Vol. 29, 2003, pp. 69-75
14. Gokcen, N.A. and Reddy, R.G., *Thermodynamics*, Plenum Press, New York, 1996
15. Zhang, D.L., "Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 49, 2004, pp. 537-560
16. Koc, R. and Cattamanchi, S.V., "Synthesis of beta Silicon Carbide Powders Using Carbon Coated Fumed Silica", Vol. 33(10), 1998, pp. 2537-2549