



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการลดอุณหภูมิการสังเคราะห์
ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC)

โดย

นางสาว ศิริพร ลาภเกียรติถาวร

กันยายน พ.ศ. 2547

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการลดอุณหภูมิ
การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC)

ผู้วิจัย

นางสาว ศิริพร ลากเกียรติถาวร (หัวหน้าโครงการ)
สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

ดร. นงลักษณ์ ปานเกิดดี (นักวิจัยที่ปรึกษา)
สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

Dr. Shigetaka Wada (นักวิจัยที่ปรึกษา)
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่อง ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการลดอุณหภูมิการสังเคราะห์สารซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งในด้านทุนอุดหนุนการวิจัย จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ในปีงบประมาณ 2545

ขอขอบพระคุณนักวิจัยที่ปรึกษา ดร. นงลักษณ์ ปานเกิดดี รักษาการผู้อำนวยการ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย และ Dr. Shigetaka Wada ศาสตราจารย์จาก จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆด้วยดีตลอดมา

ขอขอบพระคุณ ดร. ชุตินา เอี่ยมโชติชวลิต รักษาการผู้อำนวยการฝ่ายเทคโนโลยีวัสดุ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่ให้การสนับสนุนและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือทดลองและวิเคราะห์ทดสอบตลอดโครงการ และพนักงานในฝ่ายเทคโนโลยีวัสดุ โดยเฉพาะ นางสาวปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น และ นางสาววาสนา ช้องวงศ์ ในการช่วยวิจัยและวิเคราะห์ทดสอบ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : TRG 4580076

ชื่อโครงการ : ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการลดอุณหภูมิการสังเคราะห์สารซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC)

ชื่อนักวิจัย : นางสาว ศิริพร ลาภเกียรติถาวร

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

E-mail Address : siriporn@tistr.or.th

ระยะเวลาโครงการ : 1 กรกฎาคม 2545 – 30 กันยายน 2547 (2 ปี 3 เดือน)

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารซิลิกอนคาร์ไบด์ และควบคุมตัวแปรเพื่อสามารถสังเคราะห์สารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็กละเอียดที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้ผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็คเป็นวัตถุดิบตั้งต้น บดผสมและทำการเผาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ ขนาดอนุภาคของวัตถุดิบ ชนิดของสารละลาย การเกาะตัวของอนุภาคและภาวะการเผา ซึ่งรวมถึงอุณหภูมิ เวลา อัตราการเพิ่มความร้อนและบรรยากาศในการเผา ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณซิลิกอนและคาร์บอนอิสระ โครงสร้างจุลภาคและพื้นที่ผิว เป็นต้น จากผลการทดลอง พบว่าการใช้คาร์บอนแบล็คที่มีพื้นที่ผิวของอนุภาคสูงขึ้น จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้น และลักษณะการเกาะตัวของอนุภาคจะมีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันในบรรยากาศที่ต่างกัน เช่น เมื่ออนุภาคเกาะตัวกันแน่นเป็นเม็ด (pellet) ซิลิกอนและคาร์บอนแบล็คเกิดปฏิกิริยาได้ดีในสุญญากาศ ในทางตรงกันข้าม ถ้าอนุภาคเกาะตัวกันอย่างหลวมๆ (loose powder) ปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน เมื่อกำหนดให้อุณหภูมิ เวลาและอัตราการเพิ่มความร้อนมีค่าคงที่ ทั้งนี้เนื่องจากกลไกของปฏิกิริยาเป็นการเกิดปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนในภาวะของแข็ง-ของแข็ง กับซิลิกอนมอนอกไซด์และคาร์บอนในภาวะแก๊ส-ของแข็ง จากการตรวจวัดปริมาณซิลิกอนและคาร์บอนอิสระในผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า ผงที่สังเคราะห์แบบ loose powder สามารถเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์และให้อนุภาคขนาดเล็กที่อุณหภูมิต่ำสุด คือ ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการเผา 1 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งพบว่าปริมาณซิลิกอนและคาร์บอนอิสระที่เหลืออยู่ เท่ากับ 0.017 และ 0.06 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กในช่วง 10-100 นาโนเมตร อนุภาคมีการกระจายตัวของขนาดอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งสมบัติส่วนใหญ่ใกล้เคียงกับซิลิกอนคาร์ไบด์ของผลิตภัณฑ์ท้องตลาด แต่ความบริสุทธิ์ยังต่ำกว่าของท้องตลาด ดังนั้นควรดำเนินการวิจัยต่อ โดยนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปผ่านกระบวนการล้างทางเคมี หรือใช้สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น จะได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์ และขนาดละเอียดที่ใกล้เคียงกับท้องตลาดมากขึ้น

คำหลัก : ซิลิกอนคาร์ไบด์, การสังเคราะห์, ซิลิกอน, คาร์บอน, บรรยากาศ

Abstract

Project Code : TRG 4580076

Project Title : Study on the Optimal Condition to Reduce the Synthesis Temperature of Silicon Carbide (SiC) Powder.

Investigator : Miss Siriporn Larpkittaworn

Thailand Institute of Scientific and Technological Research

E-mail Address : siriporn@tistr.or.th

Project Period : 1 July 2002 - 30 September 2004 (2 years and 3 months)

The objective of this research is to study the parameters of silicon carbide (SiC) synthesis reaction and control the reaction parameters to produce fine SiC powder at low temperature. Silicon (Si) and Carbon (C) were used as starting powder. They were mixed and fired to generate the reaction. The parameters of particle size, solvent type, particle packing, firing temperature, time, heating rate and atmosphere were studied. After firing reaction the synthesized SiC powders were measured free Si and C content, surface area and investigated the microstructure. Experimental results showed that higher surface area of carbon black powder gave better reaction. In addition, particle packing showed the effect on Si-C reaction relating to the atmosphere. Closed packing particle gave better reaction in vacuum but loose powder gave better reaction in argon at the same reaction temperature, time and heating rate. This is because Si-C reaction performed two reactions simultaneously. One was solid-solid reaction of Si and C and another one was gas-solid reaction of SiO and C. The complete reaction was observed by measuring the free Si and C content in the synthesized SiC powder. At reaction temperature 1150 °C for 1 hour and 50°C/min heating rate in argon was the lowest temperature to give complete reaction from loose powder system and produce very fine SiC powder of 10-100 nm. This synthesized powder had particle size and free Si and C content closed to the commercial grade powder but still had high other impurities such as Sn, Al, Fe and S. These impurities can be removed by chemical treatment or using higher purity of starting powder to get high quality synthesized powder.

Keywords : Silicon Carbide, Synthesis, Silicon, Carbon, Atmosphere

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 โครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์	3
2.1.1 ระบบการเรียกชื่อของโครงสร้างผลึกซิลิกอนคาร์ไบด์	5
2.1.2 การเปลี่ยนรูปจากบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นแอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	5
2.2 สมบัติทั่วไปของซิลิกอนคาร์ไบด์.....	6
2.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงซิลิกอนคาร์ไบด์.....	8
2.3.1 Carbothermic reduction ของซิลิกา (SiO ₂).....	8
2.3.2 Direct reduction ของโลหะซิลิกอนและคาร์บอน.....	11
2.3.3 Thermal decomposition ของสารพอลิเมอร์ชนิดออกแกโนซิลิกอน (organosilicon polymer).....	13
2.3.4 Gas phase synthesis.....	15
2.4 การนำซิลิกอนคาร์ไบด์ไปใช้ประโยชน์.....	16
3 การทดลองและวิเคราะห์ทดสอบ.....	18
3.1 การคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์.....	18

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 การวิเคราะห์วัตถุดิบและสารที่สังเคราะห์ได้.....	19
3.2.1 การวัดการกระจายขนาดอนุภาค.....	19
3.2.2 การศึกษาลักษณะจุลโครงสร้าง	20
3.2.3 การศึกษาโครงสร้างผลึก.....	20
3.2.4 การวัดพื้นที่ผิวโดย gas adsorption	20
3.2.5 การวัดค่าน้ำหนักที่หายไป (Weight loss).....	21
3.2.6 การวัดความหนาแน่น.....	21
3.2.7 การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ.....	23
3.2.8 การวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนโดยรวม (Total Oxygen).....	23
3.2.9 การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอิสระ (Free C) ที่หลงเหลืออยู่.....	24
3.2.10 การวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ (Free Si) ที่หลงเหลืออยู่.....	24
3.3 การทดสอบชิ้นงานที่เตรียมจากสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมได้.....	26
3.3.1 การวัดค่าน้ำหนักที่หายไป.....	26
3.3.2 การวัดค่าการหดตัว.....	26
3.3.3 การวัดความหนาแน่นและความพรุนตัว.....	26
3.3.4 ค่าความทนแรงดัดโค้ง (Bending strength).....	27
3.3.5 ความแข็ง (Hardness).....	28
3.4 การสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	29
3.5 การเตรียมชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์จากสารที่สังเคราะห์ได้.....	30
4 ผลการทดลอง.....	31
4.1 ผลการคำนวณค่าพลังงานอิสระ (Gibbs Free Energy, ΔG).....	31
4.2 ผลการวิเคราะห์วัตถุดิบตั้งต้น.....	33
4.2.1 การกระจายขนาดอนุภาค.....	33
4.2.2 ลักษณะจุลโครงสร้างของวัตถุดิบ.....	37
4.2.3 ลักษณะโครงสร้างผลึกของวัตถุดิบ.....	38
4.2.4 พื้นที่ผิวของวัตถุดิบ.....	41
4.2.5 ความหนาแน่นของวัตถุดิบ.....	42

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.6 องค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบ.....	42
4.2.7 ปริมาณออกซิเจนโดยรวม (Total Oxygen).....	43
4.3 ผลของตัวแปรต่อการสังเคราะห์สารปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	43
4.3.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนผสมระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน.....	43
4.3.2 ผลของชนิดสารละลายที่ใช้เป็นตัวกลางในการบดผสมซิลิกอนและคาร์บอน.....	44
4.3.3 ผลของขนาดอนุภาคของซิลิกอนต่อการสังเคราะห์สารปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	45
4.3.4 ผลของชนิดคาร์บอนต่อการสังเคราะห์ผงปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	47
4.3.5 ผลของบรรยากาศการเผาต่อการสังเคราะห์ผงปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	48
4.3.6 ผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ผงปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	51
4.3.7 ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ผงปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	54
4.3.8 ผลของเวลาต่อการสังเคราะห์ผงปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	57
4.3.9 ผลของการเกาะตัวของอนุภาค (particle packing) ต่อการสังเคราะห์ผงปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	60
4.3.10 ผลการเปรียบเทียบผงปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้กับห้องตลาด.....	64
4.4 ผลวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของชิ้นงานที่เตรียมจากผงปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้.....	66
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	69
รายการอ้างอิง.....	71
Out put จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.....	74
ภาคผนวก.....	75

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	สมบัติทั่วไปของซิลิกอนคาร์ไบด์.....	7
ตารางที่ 2.2	ปฏิกิริยาทั้งหมดในการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธี Gas phase synthesis.....	16
ตารางที่ 3.1	รายละเอียดของวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง.....	19
ตารางที่ 4.1	การกระจายขนาดอนุภาคของวัตถุดิบ.....	33
ตารางที่ 4.2	ค่าพื้นที่ผิวของผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค.....	41
ตารางที่ 4.3	ความหนาแน่นของผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค.....	42
ตารางที่ 4.4	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค.....	42
ตารางที่ 4.5	ค่าพื้นที่ผิวและปริมาณคาร์บอนอิสระในอัตราส่วนผสมระหว่าง Si : C ต่างๆ.....	44
ตารางที่ 4.6	ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ และความหนาแน่นของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่เตรียมจากคาร์บอนแบล็คต่างชนิดกัน.....	47
ตารางที่ 4.7	ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ และน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์โดยขึ้นรูปเป็นเม็ด เฝานในสุญญากาศ และบรรยากาศก๊าซอาร์กอน.....	49
ตารางที่ 4.8	ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ ความหนาแน่น และน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เฝานที่อุณหภูมิต่างๆ ในสุญญากาศ.....	51
ตารางที่ 4.9	ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ ความหนาแน่น และน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เฝานที่อุณหภูมิ และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ กัน ในสุญญากาศ.....	54
ตารางที่ 4.10	ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ ความหนาแน่น และน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เฝานที่อุณหภูมิ 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ และอัตราการเพิ่มความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลานาน 1 และ 3 ชั่วโมง.....	57
ตารางที่ 4.11	ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระและคาร์บอนอิสระของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่สังเคราะห์ได้ โดยเฝานที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีการเกาะตัวของอนุภาคแบบ pellet และ loose powder เฝานในบรรยากาศก๊าซอาร์กอนและสุญญากาศ.....	61

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 4.12 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนและคาร์บอนอิสระของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆจากสารผสมที่เตรียมแบบ loose powder.....	62
ตารางที่ 4.13 พื้นที่ผิวของอนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์สังเคราะห์ที่ภาวะต่างๆ.....	64
ตารางที่ 4.14 เปรียบเทียบสมบัติของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้กับท้อง ตลาด.....	64
ตารางที่ 4.15 สมบัติทางกายภาพและทางกลของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เติมอะลูมินา- อิทเทรีย หลังซินเตอร์ที่ 1850 และ 1900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ใน บรรยากาศอาร์กอน.....	66

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 การเชื่อมกันแบบเตตระฮีดรอลของอะตอมคาร์บอน (C) กับอะตอมซิลิกอน (Si) ทั้ง 4 ที่อยู่ล้อมรอบ.....	4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์.....	4
รูปที่ 2.3 การจัดเรียงอะตอมของซิลิกอนคาร์ไบด์ในรูปแบบต่างๆ.....	5
รูปที่ 2.4 ผลของความดันบรรยากาศต่อการเกิดแอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ และบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	6
รูปที่ 2.5 ผลของเวลาในการบดผสมที่มีต่อการกระจายขนาดของผง $Si_{50}C_{50}Alloy$	12
รูปที่ 2.6 กลไกของปฏิกิริยาของพอลิคาร์โบไซด์ในระหว่างการผ่านความร้อนในช่วงอุณหภูมิต่างๆ.....	14
รูปที่ 2.7 ชิ้นส่วนอุปกรณ์ต่างๆ ที่ทำมาจากซิลิกอนคาร์ไบด์.....	17
รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ชุดทดสอบหาปริมาณซิลิกอนอิสระ.....	25
รูปที่ 3.2 ลักษณะรอยกดจากการทดสอบความแข็งโดยหัวกดวิกเกอร์ส.....	29
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ จากปฏิกิริยาระหว่างโลหะซิลิกอนกับคาร์บอนแบล็ค.....	30
รูปที่ 4.1 พลังงานอิสระ (ΔG) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	32
รูปที่ 4.2 การกระจายอนุภาคของผงซิลิกอน.....	34
รูปที่ 4.3 การกระจายอนุภาคแบบสะสมของผงซิลิกอน.....	34
รูปที่ 4.4 การกระจายอนุภาคของผงอะลูมินา.....	35
รูปที่ 4.5 การกระจายอนุภาคแบบสะสมของผงอะลูมินา.....	35
รูปที่ 4.6 การกระจายอนุภาคของผงอิทเทรีย.....	36
รูปที่ 4.7 การกระจายอนุภาคแบบสะสมของผงอิทเทรีย.....	36
รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิลิกอน ที่กำลังขยาย 750 เท่า.....	37
รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงคาร์บอนแบล็ค ที่กำลังขยาย 500 เท่า.....	38
รูปที่ 4.10 กราฟ XRD ของผงซิลิกอน.....	39

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.11 กราฟ XRD ของผงคาร์บอนแบล็ค-1.....	39
รูปที่ 4.12 กราฟ XRD ของผงคาร์บอนแบล็ค-2.....	40
รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของผงอะลูมินา.....	40
รูปที่ 4.14 กราฟ XRD ของผงอิทเทรีย.....	41
รูปที่ 4.15 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนผสมระหว่าง Si : C ต่างๆ.....	43
รูปที่ 4.16 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่บดผสมในสารละลายต่างชนิดกัน หลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 °C อัตราการเพิ่มความร้อน 50 °C/min นาน 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ.....	44
รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างจาก FE-SEM ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่บดผสมในสารละลายต่างชนิดกัน หลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 °C อัตราการเพิ่มความร้อน 50 °C/min นาน 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ.....	45
รูปที่ 4.18 กราฟการกระจายขนาดอนุภาคของซิลิกอนทั้งสองขนาด.....	46
รูปที่ 4.19 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์จากซิลิกอนขนาดต่างๆ โดยเตรียมในรูปเม็ด (pellet).....	46
รูปที่ 4.20 กราฟ XRD ของผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์จากซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค-1 คาร์บอนแบล็ค-2 ที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส.....	48
รูปที่ 4.21 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิและบรรยากาศต่างๆ กัน.....	49
รูปที่ 4.22 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 1250 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส.....	52
รูปที่ 4.23 กราฟแสดงปริมาณของซิลิกอนอิสระในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในสุญญากาศ และบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	53

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.24 ภาพถ่ายจาก FE-SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่สังเคราะห์จากการเผาในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อหน้าที่ นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างกัน.....	53
รูปที่ 4.25 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ได้จากการเผาในสุญญากาศ นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ กัน.....	55
รูปที่ 4.26 กราฟแสดงปริมาณของซิลิกอนอิสระในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในภาวะสุญญากาศ นาน 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 และ 50 องศาเซลเซียสต่อหน้าที่.....	56
รูปที่ 4.27 ภาพถ่ายจาก FE-SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่ 1300 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ นาน 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างกัน.....	57
รูปที่ 4.28 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่ 1250 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อหน้าที่ ที่ระยะเวลาในการรักษาอุณหภูมิต่างกัน.....	58
รูปที่ 4.29 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่ 1300 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อหน้าที่ ที่ระยะเวลาในการรักษาอุณหภูมิต่างกัน.....	59
รูปที่ 4.30 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อัตราให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อหน้าที่ เวลา 1 ชั่วโมง.....	61
รูปที่ 4.31 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณซิลิกอนอิสระในสารที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิการเกาะตัวแบบ pellet และ loose powder ที่อุณหภูมิและบรรยากาศต่างๆ.....	63
รูปที่ 4.32 กราฟ XRD ของสารที่สังเคราะห์ได้จากสารผสม Si-C ที่เตรียมแบบ loose powder ที่อุณหภูมิและบรรยากาศต่างๆ.....	63
รูปที่ 4.33 ภาพถ่าย FE-SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่าของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์จากห้องตลาด และที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะต่างๆ.....	65
รูปที่ 4.34 ภาพถ่ายจาก SEM ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า ของลักษณะพื้นผิวชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เติมอะลูมินา-อิทเทรีย หลังซินเตอร์ที่ 1850 และ 1900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศอาร์กอน.....	67

บทที่ 1

บทนำ

ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) เป็นสารประกอบที่มีพันธะโควาเลนต์แข็งแรงมาก มีโครงสร้างผลึกหลายรูปแบบ สามารถจำแนกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่มีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก เรียกว่า บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ (β -SiC) และประเภทที่มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล และรอมโบอีดรอล เรียกว่า แอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ (α -SiC) ซิลิกอนคาร์ไบด์สามารถเปลี่ยนระบบผลึกจากบีตาไปเป็นแอลฟา เมื่อให้ความร้อนสูงกว่า 2000 องศาเซลเซียส สีของซิลิกอนคาร์ไบด์ขึ้นกับความบริสุทธิ์ โดยถ้ามีความบริสุทธิ์สูงมาก จะไม่มีสี แต่ถ้ามีสิ่งเจือปนจะมีสีต่างๆ กัน เช่น เขียวอ่อน เขียวแก่ ฟ้ำ เทา ดำ เป็นต้น สารซิลิกอนคาร์ไบด์มีสมบัติเด่นด้านความแข็งแรง ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมี และมีความคงทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง จึงมีการนำไปใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นวัสดุทนไฟ วัสดุขัดถู ใช้ในส่วนประกอบต่างๆ ของเครื่องยนต์ หรือเป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ปัจจุบันยังมีการพัฒนาเพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุโครงสร้างแทนโลหะ และอัลลอยด์ต่างๆ เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ และน้ำหนักเบา

การสังเคราะห์สารซิลิกอนคาร์ไบด์มีหลายวิธี วิธีที่นิยมมากที่สุด คือ วิธีการเผาเม็ดขึ้นระหว่างทรายแก้วกับถ่านโค้ก เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน วัตถุดิบหาง่าย ราคาถูก แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ใช้พลังงานในการผลิตสูง อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสูงประมาณ 1900 ถึง 2700 องศาเซลเซียส สำหรับแอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่ถ้าเป็นบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ จะอยู่ในช่วง 1500 ถึง 1600 องศาเซลเซียส และอนุภาคของผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้มีขนาดใหญ่กว่า 10 ไมครอน นอกจากนี้ยังควบคุมความบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคของผลึกซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ยาก สำหรับการสังเคราะห์โดยวิธี polymer conversion และ gas phase synthesis จะให้สารที่มีความบริสุทธิ์สูงและอนุภาคขนาดเล็กกว่า แต่มีกระบวนการที่ค่อนข้างซับซ้อน ต้องใช้เครื่องมืออุปกรณ์ที่เฉพาะ และสารตั้งต้นมีราคาสูง นอกจากนี้การทำให้เกิดปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างโลหะซิลิกอนและคาร์บอน เป็นอีกหนึ่งวิธีที่สามารถผลิตผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ละเอียดได้ ซึ่งเป็นวิธีการที่ไม่ยุ่งยาก ราคาของสารตั้งต้นไม่สูงมากนัก ทั้งนี้ต้องควบคุมปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาให้เหมาะสมด้วย จากการศึกษาพบว่า การใช้สารตั้งต้นที่มีขนาดละเอียดและทำการบดผสมให้เข้ากัน มีส่วนช่วยให้เกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง และยังพบว่าขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันของคาร์บอน การเกาะตัวของอนุภาค บรรยากาศ และภาวะการเผาต่างมีผลต่อปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างโลหะซิลิกอนและคาร์บอน จึงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาและควบคุมตัวแปรในการสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดละเอียดที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้โลหะซิลิกอนและคาร์บอนเป็นสาร

ตั้งต้น โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ ขนาดอนุภาคของวัตถุดิบ การเกาะตัวของอนุภาคและ
ภาวะการเผา ซึ่งรวมถึงอุณหภูมิ เวลา อัตราการเพิ่มความร้อนและบรรยากาศในการเผา
เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่อุณหภูมิต่ำและ
สามารถทำการขึ้นรูปชิ้นงานจากผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมได้และทดสอบสมบัติของ
ชิ้นงาน เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานต่อไป

บทที่ 2

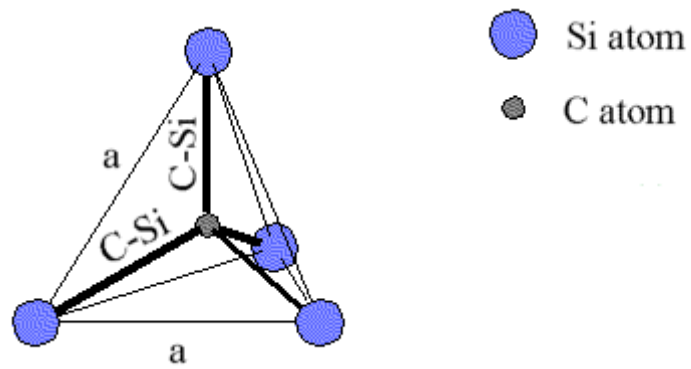
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นวัสดุเซรามิกที่มีบทบาทสำคัญในการนำไปใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นวัสดุทนไฟ วัสดุขัดถู ส่วนประกอบต่างๆ ของเครื่องยนต์ หรือเป็นส่วนประกอบของ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูง (อยู่ในช่วง 9-10 Mohs scale) ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมีที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังมีการนำความร้อนที่ดี ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ น้ำหนักเบา^[1-4] และวัตถุดิบที่ใช้เตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ มีราคาถูกกว่าซิลิกอนไนไตรด์ ทำให้มีการพัฒนาซิลิกอนคาร์ไบด์เพื่อใช้เป็นวัสดุโครงสร้างแทนโลหะ และอัลลอยด์ต่างๆ ด้วย

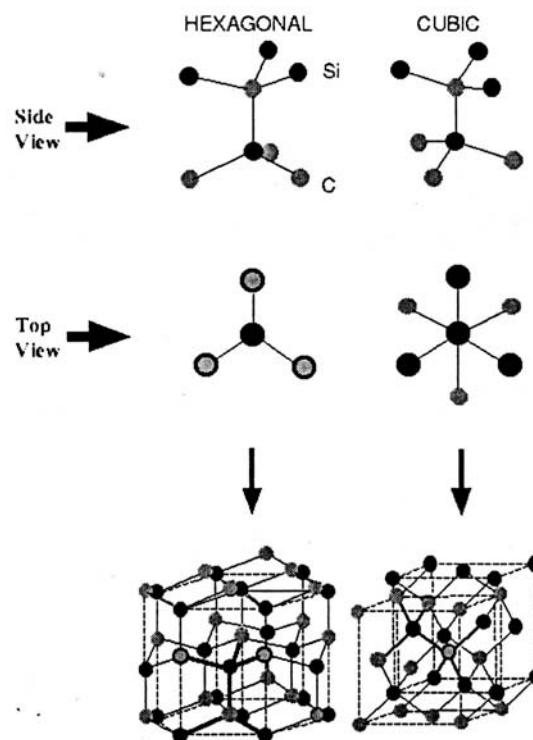
ซิลิกอนคาร์ไบด์อาจพบได้ในธรรมชาติ แต่ไม่บ่อยนัก และมีปริมาณน้อย โดยพบอยู่ในแร่ moissanite ใน meteorite ตามบริเวณภูเขาไฟ และอาจพบปะปนอยู่ในแร่ carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ดังนั้นในอุตสาหกรรมจึงจำเป็นต้องสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ขึ้นเอง วิธีการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ เริ่มแรกเกิดขึ้นในปี 1890^[1] โดยเรียกว่า “Acheson process” เนื่องจาก Edward G. Acheson ซึ่งเป็นผู้ช่วยของ T. Edison ค้นพบโดยบังเอิญ ขณะที่เขาทดลองสังเคราะห์เพชร แต่ Acheson คิดว่าสารที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบระหว่างคาร์บอน (carbon) และอะลูมิเนียม (alundum) ที่มีอยู่ในดิน เขาจึงตั้งชื่อสารใหม่นี้ว่า คาร์บอนดัม (carbolundum) จากนั้นได้มีนักวิจัยทำการศึกษา พัฒนา และปรับปรุงกระบวนการในการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์อย่างต่อเนื่อง ทำให้ปัจจุบันสามารถสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้หลายวิธี ซึ่งในแต่ละวิธีจะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกันไป

2.1 โครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์

โครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์มีประมาณ 200 รูปแบบ แต่ที่พบบ่อยๆ มีเพียง 2-3 รูปแบบเท่านั้น^[1] แต่ละรูปแบบประกอบด้วยชั้นของเตตระฮีดรอลที่มีอะตอมของคาร์บอนและอะตอมของซิลิกอนมาเชื่อมต่อกัน ดังรูปที่ 2.1^[5] เมื่อเรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆแล้วเกิดการหมุนลำดับทิศทางในแต่ละชั้นจะต่างกัน ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.2^[6] ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทหลัก คือ ประเภทที่มีโครงสร้างผลึกเป็นระบบคิวบิก (cubic) เรียกว่า บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ($\beta\text{-SiC}$) และประเภทที่มีโครงสร้างผลึกเป็นระบบอนคิวบิก เรียกว่า แอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ($\alpha\text{-SiC}$) ซึ่งได้แก่ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) และรอมโบฮีดรอล (rhombohedral)



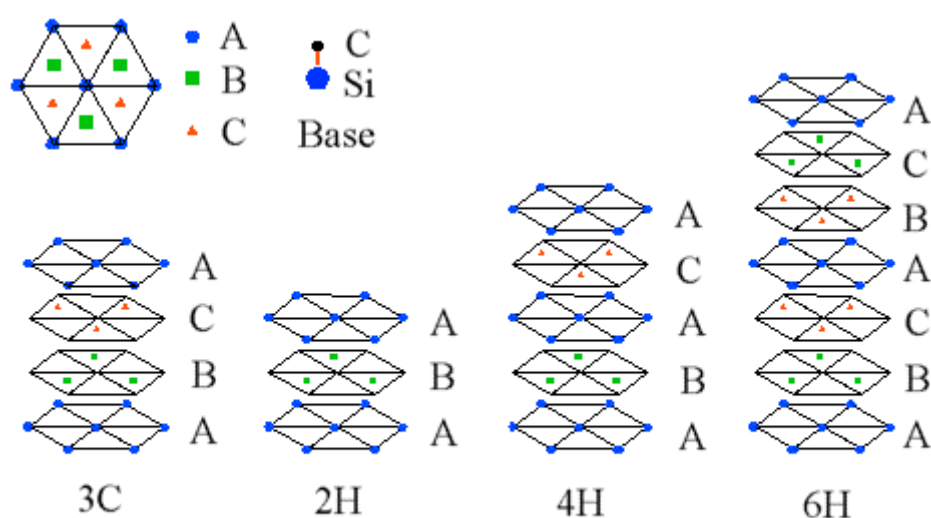
รูปที่ 2.1 การเชื่อมกันแบบเตตระฮีดรอลของอะตอมคาร์บอน (C) กับอะตอมซิลิกอน (Si) ทั้ง 4 ที่อยู่ล้อมรอบ (ระยะ a และ C-Si มีค่าประมาณ 3.08 และ 1.89 อังสตรอม)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์

2.1.1 ระบบการเรียกชื่อของโครงสร้างผลึกซิลิกอนคาร์ไบด์^[1,5,7]

ระบบในการเรียกชื่อเพื่ออธิบายความแตกต่างโครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้กำหนดให้มีตัวเลขอยู่ด้านหน้า และตามด้วยตัวอักษร โดยตัวเลข แสดงถึงจำนวนชั้นของอะตอมที่จัดเรียงเป็นระบบเดียวกันซ้ำไปเรื่อย ๆ ส่วนตัวอักษรด้านหลัง แสดงถึงโครงสร้างผลึกว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบใด โดยให้ “C” แทน คิวบิก “H” แทน เฮกซะโกนอล และ “R” แทน รอมโบอีตรอล ตัวอย่างการจัดเรียงอะตอมของซิลิกอนคาร์ไบด์ในรูปแบบ 3C 2H 4H และ 6H แสดงดังรูปที่ 2.3^[5]

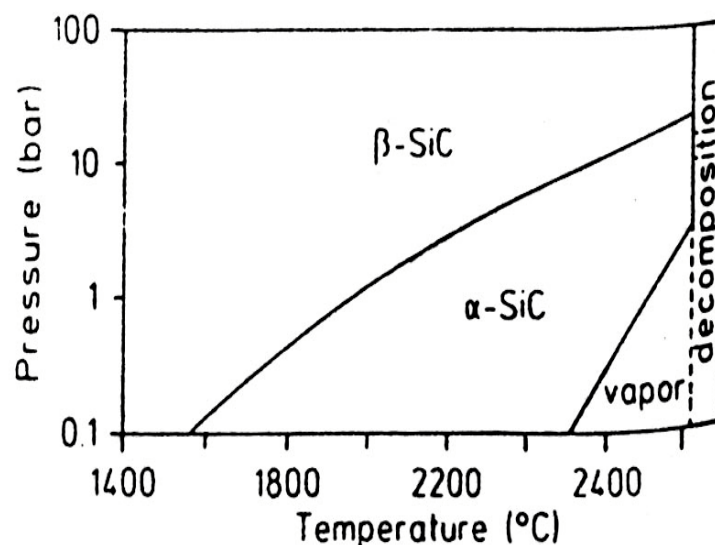


รูปที่ 2.3 การจัดเรียงอะตอมของซิลิกอนคาร์ไบด์ในรูปแบบต่างๆ

2.1.2 การเปลี่ยนรูปจากบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นแอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

โดยปกติแอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้มาจากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นในสถานะของไอ-ของเหลว-ของแข็ง ที่อุณหภูมิสูงในช่วง 2300-2700 องศาเซลเซียส ส่วนบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้จากกระบวนการผลิตที่มีพอลิเมอร์เป็นสารตั้งต้น ซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2000 องศาเซลเซียส^[7] และมีความเสถียรภาพต่ำกว่า เมื่อเทียบกับแอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังนั้น บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์สามารถเปลี่ยนรูปเป็น แอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อให้ความร้อนมากกว่า 2000 ในกรณีที่ไม่มีการเติมตัวเติมเข้าไป โดยเปลี่ยนไปอยู่ในรูป 6H และ 15R แต่ถ้ามีการเติมสารตัวเติมเข้าไป อุณหภูมิในการเปลี่ยนรูปจะลดลง โดยการเติมตัวเติมต่างชนิดกัน ทำให้ได้รูปแบบผลึกต่างกันด้วย เช่น ถ้าเติมโบรอน จะได้เป็น 4H ในขณะที่เติมไนโตรเจน จะได้เป็น 6H^[1]

แต่ในบางกรณีสามารถผลิตปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ที่อุณหภูมิสูง เช่น ภายใต้ความดันบรรยากาศที่เหมาะสม รูปที่ 2.4 แสดงผลของความดันบรรยากาศต่อการเกิด แอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ และปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ^[7]



รูปที่ 2.4 ผลของความดันบรรยากาศต่อการเกิดแอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์และปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ (Ryan และคณะ, 1968)

2.2 สมบัติทั่วไปของซิลิกอนคาร์ไบด์

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารประกอบที่มีพันธะระหว่างอะตอมเป็นพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงมาก ทำให้มีค่ายังมอดูลัส (Young's modulus) สูง การสลายตัวเกิดเป็นแก๊สของซิลิกอนและคาร์บอนจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงมากกว่า 2200 องศาเซลเซียส ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์มากๆ จะไม่มีสี แต่ถ้ามีธาตุไนโตรเจน อะลูมิเนียม เจือปนอยู่จะมีสีเขียว และสีฟ้า ตามลำดับ และหากมีธาตุหลายชนิดปนอยู่จะมีสีดำ ซิลิกอนคาร์ไบด์ชนิดแอลฟามีความเสถียรภาพมากกว่าชนิดปีตา ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่ต่ำของทั้งคาร์บอนและซิลิกอน ทำให้ยากต่อการซินเตอร์ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ให้ได้ความหนาแน่นสูงๆ ดังนั้นในการซินเตอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์ จึงจำเป็นต้องใส่สารตัวเติม เช่น โบรอน คาร์บอน อะลูมิเนียม เป็นต้น เพื่อช่วยให้การซินเตอร์เกิดได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ซิลิกอนคาร์ไบด์ยังมีน้ำหนักเบาเมื่อเทียบกับโลหะ นำความร้อนสูง และยังทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างฉับพลันได้ดี สมบัติทั่วไปของซิลิกอนคาร์ไบด์แสดงดังตารางที่ 2.1 ^[8]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของซิลิกอนคาร์ไบด์

สมบัติ	แอลฟา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ (α -SiC)	บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ (β -SiC)
สมบัติทางระบบผลึก -น้ำหนักโมเลกุล (M. W.) -ความหนาแน่นทางทฤษฎี (TD, g/cm ³) -โครงสร้างผลึก (crystal structure)	40.10 3.21 เฮกซะโกนอล	40.10 3.21 คิวบิก
สมบัติทางเทอร์โมไดนามิก และความร้อน -ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ (C _p , J/mol.K) ¹ -เอนทัลปี ($\Delta_f H^\circ_{298}$, kJ/mol) -พลังงานเสรีของกิบส์ ($\Delta_f G^\circ_{298}$, kJ/mol) เอนโทรปี (S ^o ₂₉₈ , J/mol.K) -จุดหลอมเหลว (T _{mp} , K) -สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (α , 10 ⁻⁶ /K) -การนำความร้อน (K, W/m.K)	298-662 (เคลวิน) ^a 662-3200 (เคลวิน) ^b -71.6 -69.1 16.5 3103 5.12 (298-1273 เคลวิน) 5.48 (298-1773 เคลวิน) 5.77 (298-2273 เคลวิน) 5.94 (298-1773 เคลวิน) - 41.0 (293 เคลวิน) 33.5 (873 เคลวิน) 25.5 (1073 เคลวิน) 21.3 (1273 เคลวิน)	298-678 (เคลวิน) ^c 678-3200 (เคลวิน) ^d -73.2 -70.9 16.6 - 3.8 (473 เคลวิน) 4.3 (673 เคลวิน) 4.8 (873 เคลวิน) 5.2 (1073 เคลวิน) 5.8 (1273 เคลวิน) 42.0 (300 เคลวิน) 19.0 (1000 เคลวิน) 13.0 (1500 เคลวิน) -
สมบัติทางกล (ที่อุณหภูมิ 293 เคลวิน) -ยังมอดูลัส (E, GPa) -ความทนแรงดัดโค้ง (σ_{bend} , MPa)	408 350 ± 40	432 560
สมบัติทางไฟฟ้า (ที่อุณหภูมิ 293 เคลวิน) ความต้านทานไฟฟ้า ($\rho \times 10^8$, Ω .m)	4x10 ⁵	(0.17-1)x10 ⁶

$$^1 C_p = A + 1.0E-3 \cdot B \cdot T(K) + 1.0E5 \cdot C \cdot T^{-2} + 1.0E^{-6} \cdot D \cdot T^2$$

$$^a A = 36.489 \quad B = 14.652 \quad C = -13.037 \quad D = 0$$

$$^b A = 49.597 \quad B = 2.636 \quad C = -35.606 \quad D = 0$$

$$^c A = 35.648 \quad B = 15.954 \quad C = -12.523 \quad D = 0$$

$$^d A = 50.576 \quad B = 1.992 \quad C = -37.639 \quad D = 0$$

2.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงซิลิกอนคาร์ไบด์

กระบวนการในการสังเคราะห์ผงซิลิกอนคาร์ไบด์มีอยู่หลายวิธี สามารถจัดเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้ 4 วิธี คือ

1. Carbothermic reduction ของซิลิกา (SiO_2)
2. Direct reaction ของโลหะซิลิกอนและคาร์บอน
3. Thermal decomposition ของสารพอลิเมอร์ชนิดอแกโนซิลิกอน (organosilicon polymer)
4. Gas phase synthesis

ในแต่ละวิธีมีข้อดี และข้อเสียที่แตกต่างกันไป ในการเลือกวิธีที่เหมาะสม ควรคำนึงถึงรูปแบบของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น ความบริสุทธิ์ ขนาด และรูปร่าง เป็นต้น

2.3.1 Carbothermic reduction ของซิลิกา (SiO_2)

เป็นวิธีการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่นิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากต้นทุนต่ำ วิธีนี้มีพื้นฐานมาจากวิธี Acheson process ที่มีมากกว่า 100 ปีแล้ว กระบวนการ carbothermic reduction ระหว่างซิลิกาและคาร์บอนเป็นการอาศัยคาร์บอนเป็นตัวรีดิวซ์ซิลิกา ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากวิธีนี้มีขนาดใหญ่ เพราะเกิดการโตของเกรน เนื่องจากอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงถึง 2000 ถึง 2300 องศาเซลเซียส^[9,19] และใช้เวลานาน ดังนั้นจึงมีการพัฒนา ปรับปรุงกระบวนการ เพื่อที่จะลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์

Ruiming Ren และคณะ^[9] ทำการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้เทคนิค integrated mechanical thermal activity process (IMTA) ซึ่งเป็นการสังเคราะห์โดย carbothermic reduction วิธีหนึ่งที่ได้มีการพัฒนาขึ้นมา โดยใช้หลักการกระตุ้นด้วยพลังงานกล เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา และคาร์บอน ที่อุณหภูมิห้องด้วย high-energy milling และตามด้วยการเผาที่อุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ที่สมบูรณ์ กระบวนการผลิตสามารถออกแบบให้ทำอย่างต่อเนื่องได้ การบดผสมด้วย high-energy milling ก่อนการเกิด carbothermic reduction จะช่วยลดเวลาและอุณหภูมิของ carbothermic reduction ซึ่งพบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1600 องศาเซลเซียส เนื่องจากการบดผสมในลักษณะนี้จะช่วยให้ผลึกของซิลิกาและคาร์บอนมีขนาดลดลง มีผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอยู่ในช่วง 20-30 นาโนเมตร ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปดังสมการที่ 2.1

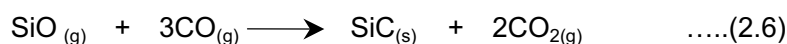
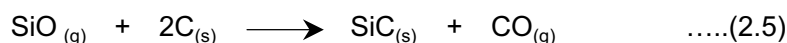
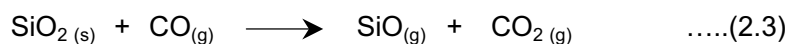
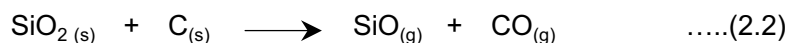


ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้น ได้มีปฏิกิริยาย่อยเกิดขึ้นถึง 3 ปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

(1) เกิดการรีดิวซ์ซิลิกาด้วยคาร์บอน ได้ผลลัพธ์เป็นก๊าซซิลิกอนมอนอกไซด์ (SiO) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังสมการที่ 2.2

(2) เกิดการรีดิวซ์ซิลิกาด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ 2.3 จากนั้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากสมการที่ 2.3 ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนทำให้มีก๊าซซิลิกอนมอนอกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ

(3) การเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ จากการรวมตัวของก๊าซซิลิกอนมอนอกไซด์กับผงคาร์บอน ดังสมการที่ 2.5 และซิลิกอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการที่ 2.6



จากปฏิกิริยาข้างต้น พบว่าขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา^[2,4,9-12] ถ้าขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นเล็กลงทำให้อัตราการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นยังขึ้นกับโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นด้วย โดยถ้าสารตั้งต้นเป็นแบบอสัณฐาน ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เร็ว และสามารถใช้เหล็ก (Fe) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) โดยเติมเหล็กไม่เกินร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของซิลิกา การทำให้เหล็กมีขนาดเล็กมากๆ และมีการกระจายตัวที่ดี จะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น^[10]

Junn-Gunn Lee และคณะ^[10] ได้ทำการศึกษาผลของ CO ต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา พบว่า ปริมาณ CO มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างเห็นได้ชัด โดยถ้าปริมาณ CO เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง ดังสมการที่ 2.7

$$\text{SiC yield (\%)} = A(P_{\text{CO}})^{-1/3} t \exp(-\Delta E/RT) \quad \text{.....(2.7)}$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } A &= 4.25 \times 10^{16} \text{ สำหรับตัวอย่างที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (\% - atm}^{1/3} / \text{min)} \\ &= 2.8 \times 10^{10} \text{ สำหรับตัวอย่างที่เติมเหล็กประมาณร้อยละ 7.5} \\ &\quad (\% - atm}^{1/3} / \text{min)} \end{aligned}$$

$$P_{\text{CO}} = \text{ความดันของ CO (บรรยากาศ, atm)}$$

t = เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)
 $\Delta\varepsilon$ = พลังงานการกระตุ้น
 T = อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (เคลวิน)

V.M.Kevorkijan และคณะ^[11] ได้ทดลองสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยใช้ผงคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวต่างกัน 2 ชนิด เติมลงในซิลิกาเจล บดผสมในอะซิโตน แล้วเผาในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 1150 และ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0.5 ถึง 2 ชั่วโมง พบว่าความดันและอุณหภูมิมีผลต่อปฏิกิริยา carbothermic reduction โดยมีผลต่อปฏิกิริยาในสมการที่ 2.2 และ 2.5 เมื่อความดันต่ำมากๆ ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ผลการทดลองพบว่า ที่ความดัน 1-2 ปาสคาล ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส สารตั้งต้นร้อยละ 50 เปลี่ยนไปเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้เวลาน้อยกว่า 1 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม ก๊าซซิลิกอนมอนอกไซด์ (SiO) จะสูญเสียไป เนื่องจากถูกดูดออกจากระบบ ทำให้ผลผลิตที่ได้ต่ำ รูปร่างของผงคาร์บอนที่เติมลงไปมีผลต่อลักษณะของผงซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยถ้าผงคาร์บอนมีขนาดเล็ก จะทำให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ขนาดเล็กด้วย

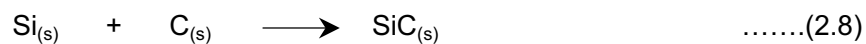
ผลของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน เช่น colloidal silica, quartz, คาร์บอนจาก phenolic resin และ carbon black ผสมกัน พบว่า การเกิดปฏิกิริยาเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ เกิดได้ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน คือที่ 1500 องศาเซลเซียส และพบคาร์บอนหลงเหลืออยู่ในตัวอย่างที่ใช้สารตั้งต้นเป็น quartz กับ carbon black และ colloidal silica กับ phenolic resin และลักษณะจุลโครงสร้างของอนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ เป็นผลเนื่องมาจากลักษณะเฉพาะตัวของคาร์บอนที่ใช้เป็นสารตั้งต้น นอกจากนี้คาร์บอนที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ยังมีผลต่อความเสถียรของซิลิกาอีกด้วย โดย carbon black จะทำให้ซิลิกาเปลี่ยนรูปจากอสัณฐาน หรือ quartz เป็น cristobalite ในขณะที่คาร์บอนจาก phenolic resin ไม่เปลี่ยนรูปกับซิลิกา^[2]

Rasit Koc และ Sai V. Chattamanchit^[4] ใช้วิธี carbothermic reduction ของซิลิกาที่เคลือบผิวด้วยคาร์บอน เพื่อสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ พบว่า การเคลือบผิวซิลิกาด้วยคาร์บอน ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้น สารที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น โดยที่ไม่มีการเกาะกันของอนุภาค (agglomerate)

นอกจากนี้ยังมีการใช้เทคนิคการแผ่ความร้อนจากไมโครเวฟ มาใช้ในการรีดิวซ์ซิลิกาขนาดละเอียดด้วยคาร์บอน^[3] ซึ่งสามารถผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้ การเตรียมสารตั้งต้นมาจากเจล (gel) แล้วค่อยมาผ่านกระบวนการ carbothermic reduction^[13] เป็นอีกหนึ่งวิธีที่สามารถสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดละเอียดได้ แต่ไม่เป็นที่นิยมมากนัก เนื่องจากเป็นวิธีที่ควบคุม morphology ได้ยาก

2.3.2 Direct reaction ของโลหะซิลิกอนและคาร์บอน

วิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยอาศัยการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างโลหะซิลิกอนและคาร์บอน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นดังสมการที่ 2.8 วิธีการที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์จากโลหะซิลิกอนและคาร์บอน ได้แก่ กระบวนการ carbothermic^[14], microwave reaction^[17] และ mechanical reaction^[18-20] เป็นต้น



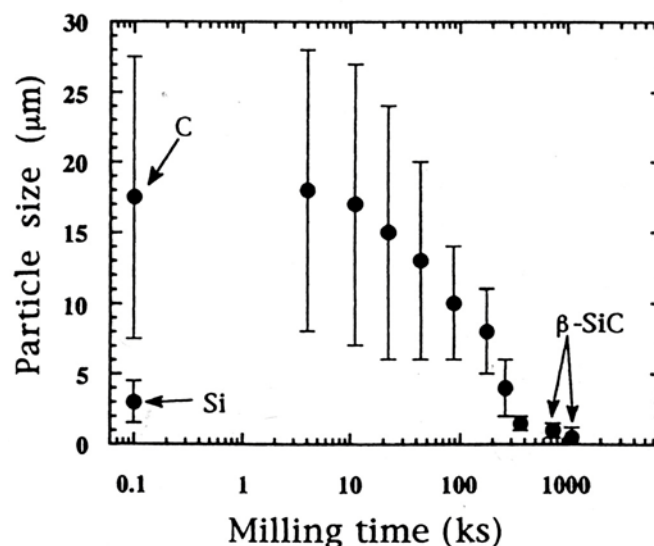
Karine Saulig-Wenger และคณะ^[14] สามารถเตรียม β -SiC nanowire จากการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างซิลิกอนกับคาร์บอน โดยใช้ผงซิลิกอนในครุชีเบิ้ลอะลูมินา แล้วใส่ในครุชีเบิ้ลแกรไฟต์อีกที ปิดฝา นำไปเผาที่ 1200 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง ตัวอย่างหลังการเผาที่มีการปล่อยก๊าซไนโตรเจนเข้าไปจะมี β -SiC nanowire เกิดขึ้น โดยมีขนาดผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-60 นาโนเมตร ผงที่เหลือเป็นซิลิกอน ในขณะที่เผาในอาร์กอน จะไม่มี nanowire เกิดขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก N_2 ทำปฏิกิริยากับแกรไฟต์เกิดเป็นไอของคาร์บอน-ไนโตรเจน^[15] แสดงว่าการโตของ nanowire เป็นลักษณะของ vapor-solid (VS) nucleation process^[16]

การเกิดปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่ำ จากการแผ่รังสีไมโครเวฟ อธิบายได้ว่า ความร้อนจากการแผ่รังสีเกิดขึ้นตลอดทั้งก้อนตัวอย่าง (bulk) ทำให้การเกิด nucleation และโตขึ้นของเฟสปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นไปอย่างรวดเร็ว โดยรังสีไมโครเวฟไปกระตุ้นพันธะในแกรไฟต์ (graphitic bond) เนื่องจากคาร์บอนเป็นตัวที่ไวต่อการรับรังสีไมโครเวฟ (microwave susceptor) แล้วส่งผ่านความร้อนไปยังซิลิกอน เกิดการทำปฏิกิริยากันกลายเป็นปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ข้อได้เปรียบของการเตรียมโดยใช้ไมโครเวฟ คือ สามารถสังเคราะห์ปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ในเวลารวดเร็ว และมีความบริสุทธิ์สูง^[3,17]

P.D.Ramesh และคณะ^[17] ทำการสังเคราะห์ผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้ซิลิกอนและผงคาร์บอน (charcoal powder) เป็นสารตั้งต้น ผงซิลิกอนที่ใช้มีเหล็ก (Fe) แคลเซียม (Ca) และแมกนีเซียม (Mg) เจือปนอยู่ร้อยละ 0.59, 0.11 และ 0.08 ตามลำดับ ส่วนผงคาร์บอนมีคลอไรด์ (Cl) ซัลเฟต (SO_4) และเหล็ก (Fe) เจือปนอยู่ร้อยละ 0.2, 0.2 และ 0.1 ตามลำดับ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายใต้ความร้อนจากการแผ่รังสีไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1250 เคลวิน นาน 10 นาที ซึ่ง X-ray pattern ของผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในบรรยากาศปกติ มีพีคของซิลิกา และซิลิกอนรวมอยู่ด้วย แต่ถ้าใส่ผงคาร์บอนให้มากเกินไป จะพบแต่พีคซิลิกาเท่านั้น ส่วนกรณีที่เผาในบรรยากาศไฮโดรเจน ซึ่งช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชัน ทำให้ได้ผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ไม่มีซิลิกาและซิลิกอนปนอยู่เลย

การใช้เทคนิคการเตรียมแบบอัลลอยด์โดยใช้หลักการทางกลเข้าช่วย (mechanical alloying ; MA) เป็นอีกหนึ่งเทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ M. Sherif El-Eskandarany และคณะ^[18] ใช้โลหะซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ขนาดอนุภาคเล็กกว่า 300 mesh ผสมกับคาร์บอนที่มีอนุภาคเล็กกว่า 350 mesh ให้ได้สัดส่วนของซิลิกอน : คาร์บอน เท่ากับ 1:1 ขวดบดและลูกบดเป็นซัฟไฟร์ (sapphire) การบดผสมจะใช้เครื่องบดที่มีการสั่นด้วยพลังงานสูง (high – energy ball mill) และมีการปล่อยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในระบบด้วย จากการทดลองพบว่า ผงที่ผ่านการบดผสมนานถึง 300 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จะทำปฏิกิริยากัน กลายเป็นปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ละเอียดมาก มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ 0.4357 นาโนเมตร ทั้งนี้ตัวแปรต่างๆ เช่น ความเร็วและเวลาที่ใช้ในการบด อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักลูกบดต่อสารที่ใช้ เป็นต้น ล้วนมีผลต่อสมบัติของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้^[19-20] กลไกในการสังเคราะห์ปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยเทคนิคดังกล่าวนี้สามารถแบ่งตามช่วงเวลาของการบดผสม ได้เป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนแรก เป็นขั้นตอนของการเกิดสารเชิงประกอบระหว่างซิลิกอนกับคาร์บอน คือ ตั้งแต่ 0 ถึง 12 ชั่วโมง ของการบดผสม ผงซิลิกอนและคาร์บอนเกิดกระจายตัว แล้วมารวมกัน ความเค้นเฉือน (shear stress) จากการชนกันระหว่างลูกบดกับผงตัวอย่าง มีผลให้ผงตัวอย่างเปลี่ยนรูปร่างให้มีลักษณะคล้ายแท่ง (rodlike) ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิว รูปที่ 2.5 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคให้เล็กลงเมื่อเพิ่มเวลาในการบดผสม



รูปที่ 2.5 ผลของเวลาในการบดผสมที่มีต่อการกระจายขนาดของผง $\text{Si}_{50}\text{C}_{50}$ alloy

ขั้นตอนที่สอง เป็นขั้นตอนของการเกิด solid state reaction ระหว่างซิลิกอนกับคาร์บอนเกิดเป็นบิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งเกิดขึ้นในช่วงเวลาของการบด 24 ถึง 100 ชั่วโมง โดยถ้าเวลานานขึ้นสัดส่วนโดยปริมาตรของบิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ก็ยิ่งสูงขึ้น และมีรูปร่างเป็น equiax มากขึ้นด้วย โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 ไมครอน

ขั้นตอนสุดท้าย เป็นการทำให้เกิดเฟสของบิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ homogeneous มากยิ่งขึ้น คือ ช่วงเวลาตั้งแต่ 100 ถึง 300 ชั่วโมง ของการบดผสม ผงตัวอย่างหลังผ่านขั้นตอนนี้จะ มีขนาดเล็กกว่า 0.5 ไมครอน มีรูปร่างทรงกลม ผิวเรียบ และมีการกระจายขนาดอนุภาคในช่วงแคบ ถ้าใช้เวลาในการบดผสมถึง 300 ชั่วโมง จะมีขนาดผลึกประมาณ 7 นาโนเมตร

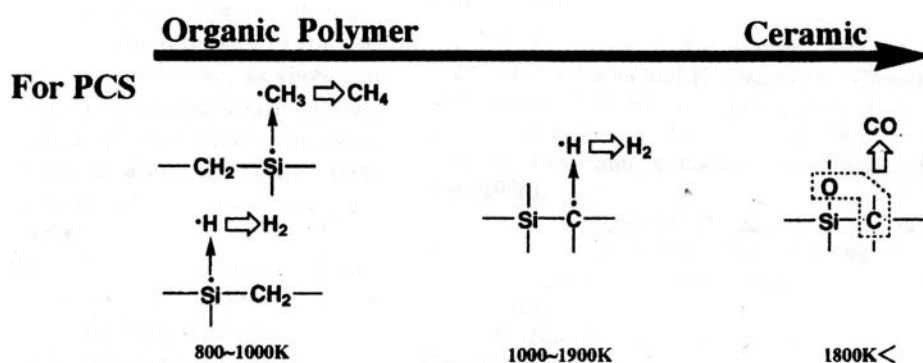
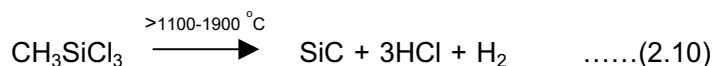
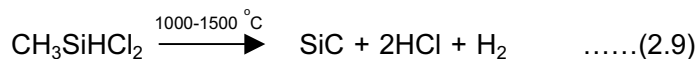
นอกจากนี้บรรยากาศในการเผายังมีผลต่อการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์จากผงซิลิกอนและคาร์บอน ที่งานของ Jorge Cruz Fernandes^[21] ได้นำส่วนผสมของซิลิกอนกับคาร์บอนที่อัดเป็นเม็ด ไปเผาในเตาแสงอาทิตย์ ที่สามารถควบคุมบรรยากาศการเผาได้ เตาแสงอาทิตย์ชนิดที่ใช้ในการทดลองนี้มีส่วนประกอบของกระจกแก้ว และมีจุดรวมแสงที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 5 เซนติเมตร จึงสามารถรับแสงได้ที่มีความเข้มสูง และสามารถเพิ่มพลังงานความร้อนจากธรรมชาติ ที่มีค่า 800 W/m^2 ให้เป็น 1350 kW/m^2 คิดเทียบเป็นค่าอุณหภูมิได้เท่ากับ 1650 องศาเซลเซียส การที่ความร้อนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอ ทำให้ผงตัวอย่างทำปฏิกิริยากันกลายเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สมบูรณ์ในกรณีที่เผาในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอน แต่การเผาในบรรยากาศของไนโตรเจน พบว่ายังมีซิลิกอนเหลือปนอยู่ในตัวอย่าง

อีกวิธีหนึ่ง คือ Self-propagating high temperature synthesis (SHS)^[22] โดยอาศัยหลักของการคายความร้อน (exothermic) จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนที่ ignition temperature (1250 ถึง 1700 องศาเซลเซียส) ได้ถูกพัฒนาเพื่อใช้ในการเตรียมบิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยเช่นกัน

2.3.3 Thermal decomposition ของสารพอลิเมอร์ชนิดอแกโนซิลิกอน (organosilicon polymer)

Thermal decomposition เป็นการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยการให้ความร้อนแก่สารพอลิเมอร์ชนิดอแกโนซิลิกอน (organosilicon polymer)^[7-8,23-27] ซึ่งมีธาตุซิลิกอนและคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซเฉื่อยหรือสุญญากาศ สิ่งสำคัญสำหรับการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธีนี้ คือ สารตั้งต้นที่ใช้จะต้องมีอัตราส่วนของซิลิกอนและคาร์บอนที่ใกล้เคียงกัน เพื่อไม่ให้มีคาร์บอนหลงเหลืออยู่หลังจากการเผา สารพอลิเมอร์ที่นิยมใช้ได้แก่ ไดคลอโรเมทิลไซเลน ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$), ไตรคลอโรเมทิลไซเลน (CH_3SiCl_3)^[7,8] ปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อนของสารทั้ง 2 ชนิด แสดงดังสมการที่ 2.9 และ 2.10 ตามลำดับ

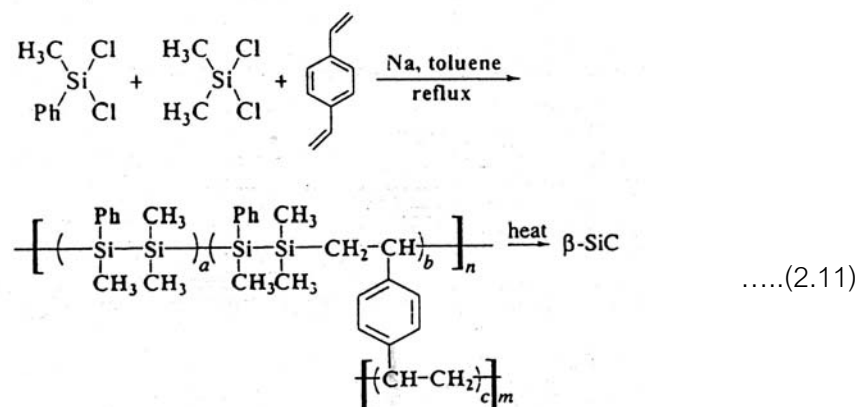
นอกจากนี้ยังมีพอลิคาร์โบไซเลน, พอลิไซเลนและพอลิคาร์โบไซโลเซน (Yajima และคณะ, 1981; Schilling และคณะ, 1983)^[7] เป็นต้น รูปที่ 2.6 แสดงกลไกของปฏิกิริยาของพอลิคาร์โบไซเลน ในระหว่างการผ่านความร้อนในช่วงอุณหภูมิต่างๆ^[23]



รูปที่ 2.6 กลไกของปฏิกิริยาของพอลิคาร์โบไซเลน ในระหว่างการผ่านความร้อนในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

ปัจจุบันมีการพัฒนาและปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์ โดยใช้โคพอลิเมอร์ซึ่งเกิดจากการเชื่อมพันธะระหว่างพอลิเมอร์สองชนิดมาใช้ในการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วย ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ West และคณะ^[24-26] ที่ใช้พอลิไซลาสไตรีน ซึ่งเกิดจากการเชื่อมพันธะกันระหว่างไดเมทิลไดคลอโรไซเลนกับฟีนิลเมทิลไดคลอโรไซเลน มาผ่านความร้อนที่อุณหภูมิสูง เพื่อให้ได้ปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

Venkatasubbaiah Krishnan และคณะ^[27] ใช้ไดไวนิลเบนซีน ซึ่งเกิดจากการเชื่อมพันธะกันระหว่างไดเมทิลไดคลอโรไซเลนกับฟีนิลเมทิลไดคลอโรไซเลน มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยนำไดไวนิลเบนซีนมาผ่านกระบวนการทางเคมี และความร้อน พบว่าไดไวนิลเบนซีน สามารถเปลี่ยนไปเป็นปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ เมื่อผ่านความร้อนที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส กลไกของปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงดังสมการที่ 2.11 ปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดระดับนาโนและมีการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 8-12 นาโนเมตร



วิธีนี้สามารถสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความละเอียดและบริสุทธิ์สูง อุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่สูงมากนัก ส่วนข้อด้อยของวิธีนี้ คือ ปริมาณซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จะน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณของสารตั้งต้นและจะมีแก๊สพิษเกิดขึ้น เช่น แก๊สไฮโดรคาร์บอน แก๊สมีเทน เป็นต้น

2.3.4 Gas phase synthesis

การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธี Gas phase synthesis นี้ส่วนมากแล้วสารตั้งต้นที่ใช้มักเป็นสารจำพวกไฮโดรเจน (SiH_4) หรือคลอโรไฮโดรเจน (SiCl_4) ทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนหรือไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาตามหลักเทอร์โมไดนามิก จะเห็นได้ว่าชนิดของไฮโดรคาร์บอนไม่ใช่เรื่องสำคัญ ดังนั้นจะเลือกใช้ชนิดใดก็ได้ แต่สิ่งสำคัญคือ จำนวนโมลของ Si, C และ H ที่สภาวะสมดุล

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธี Gas phase synthesis นี้ส่วนใหญ่แล้วเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) ดังนั้น จะต้องมีความร้อนจากภายนอกเข้าไปช่วยรักษาอุณหภูมิของปฏิกิริยาไว้ ตารางที่ 2.2 แสดงปฏิกิริยาทั้งหมดในการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธี Gas phase synthesis^[8]

การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธี Gas phase synthesis ที่นิยมกันมากได้แก่เทคนิค chemical vapor deposition (CVD)^[28-30] และ chemical vapor infiltration (CVI)^[31-33] ซึ่งสารตั้งต้นที่นิยมใช้คือ ethyltrichlorosilane (ETS) และ methyltrichlorosilane (MTS) เพราะสามารถเตรียมได้ในความดันไม่ต่ำมากนัก (10^{-3} torr) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่ (2.12) และ (2.13)



วิธีดังกล่าวนี้จะให้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดเล็ก ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความดันของก๊าซไฮโดรเจนและปริมาณของ vapor ที่ถูกปล่อยเข้าไปใน reactor นิยมใช้เตรียมฟิล์มบางของซิลิกอนคาร์ไบด์บน substrate หรือใช้เตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นเมตริกซ์ไป deposit ลงบนซิลิกอนคาร์ไบด์ไฟเบอร์เพื่อเตรียมสารเชิงประกอบซิลิกอนคาร์ไบด์ไฟเบอร์/ซิลิกอนคาร์ไบด์

ตารางที่ 2.2 ปฏิกริยาทั้งหมดในการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธี Gas phase synthesis

Reaction	ΔH_R (298K) (kJ/mol)	ΔG_R (298K) (kJ/mol)	T_G (K)	ΔH_R (T_G) (kJ/mol)
$\text{SiCl}_4 + \text{Cl}_4 = \text{SiC}(\beta) + 4\text{Cl}_2$	142.9	162.0	2694	156.3
$\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 = \text{SiC}(\beta) + 4\text{HCl}$	287.5	214.0	1140	290.7
$\text{HSiCl}_3 + \text{CH}_4 = \text{SiC}(\beta) + 3\text{HCl} + \text{H}_2$	317.4	272.2	1901	322.7
$\text{H}_2\text{SiCl}_2 + \text{CH}_4 = \text{SiC}(\beta) + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2$	151.8	98.5	793	165.9
$\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 = \text{SiC}(\beta) + 4\text{H}_2$	-28.9	-73.2	$\Delta G < 0$	-
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 = \text{SiC}(\beta) + 3\text{CH}_4$	-11.2	-75.0	$\Delta G < 0$	-
$\text{SiCl}_4 + 1/2\text{C}_2\text{H}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{SiC}(\beta) + 4\text{HCl}$	99.3	58.6	753	92.5
$\text{SiCl}_4 + 1/2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{SiC}(\beta) + 4\text{HCl}$	186.5	129.1	977	182.3
$\text{SiCl}_4 + 1/3\text{C}_3\text{H}_8 + 4/3\text{H}_2 = \text{SiC}(\beta) + 4\text{HCl}$	247.3	196.9	1648	211.5
$1/2\text{Si}_2\text{H}_6 + 1/2\text{C}_2\text{H}_4 = \text{SiC}(\beta) + 5/2\text{H}_2$	-65.0	-79.0	$\Delta G < 0$	-

2.4 การนำซิลิกอนคาร์ไบด์ไปใช้ประโยชน์

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารเซรามิกที่มีสมบัติเด่นหลายประการ อาทิเช่น มีความแข็งแรงสูง มีความต้านทานต่อปฏิกิริยาทางเคมี ทนทานต่อการสึกกร่อน นำความร้อนได้ดี น้ำหนักเบา เป็นต้น สมบัติของซิลิกอนคาร์ไบด์ แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ทำให้มีการนำซิลิกอนคาร์ไบด์มาใช้ในงานหลายๆ ด้าน โดยยุคแรกๆ นิยมนำไปใช้เป็นวัสดุขัดถู และวัสดุทนไฟ แต่เมื่อมีการพัฒนา ปรับปรุงกระบวนการผลิตให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีคุณภาพดีขึ้น จึงมีการนำผงซิลิกอนคาร์ไบด์ไปใช้ในการผลิตเป็นวัสดุอุปกรณ์เพื่อใช้งานทางด้านวิศวกรรม ตลอดจนชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ และมีแนวโน้มที่จะมีการนำไปใช้เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ รูปที่ 2.7 แสดงชิ้นส่วนอุปกรณ์ต่างๆ ที่ทำมาจากซิลิกอนคาร์ไบด์^[34-37]

วัสดุอุปกรณ์ต่างๆ ที่ผลิตโดยใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารหลัก มีหลายชนิด สามารถแบ่งเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ตามการนำไปใช้งานได้ 6 กลุ่ม^[8] ดังนี้

1. กลุ่มที่ใช้ในงานที่ต้องการความทนทานต่อการเสียดสี เช่น กระสวย (thread guides), bearing, pump seal, abrasive waterjet cutting เป็นต้น
2. กลุ่มที่ใช้เป็นอาวุธ
3. กลุ่มที่ใช้ในงานที่อุณหภูมิสูง เช่น ceramic burners, special crucibles และ thermocouple protection tube เป็นต้น
4. กลุ่มที่ใช้ในงานที่ต้องการความทนทานต่อการสึกกร่อน เนื่องจากสารเคมี หรือแก๊ส เช่น engine exhaust port เป็นต้น
5. กลุ่มที่ใช้เป็นชิ้นส่วนยานยนต์ เช่น turbo-exchanger, piston pin และ turbine เป็นต้น
6. กลุ่มที่ใช้งานทางด้านไฟฟ้า เช่น semiconductor และ substrate เป็นต้น



รูปที่ 2.7 ชิ้นส่วนอุปกรณ์ต่างๆ ที่ทำมาจากซิลิกอนคาร์ไบด์

บทที่ 3

การทดลองและการวิเคราะห์ทดสอบ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิก วิธีการวิเคราะห์วัตถุดิบ สารที่สังเคราะห์ได้ และการทดสอบชิ้นงานที่เตรียมจากสารปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยมีการทดสอบทั้งทางกายภาพและทางกล รวมถึงวิธีการสังเคราะห์สารปีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่ำ และวิธีการขึ้นรูปชิ้นงานจากผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้

3.1 การคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิก

การคำนวณค่า Gibbs Free Energy (ΔG) เพื่อทำนายความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ในการทดลองนี้ได้คำนวณค่า ΔG ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ จำนวน 11 ปฏิกิริยา โดยใช้หลักการการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกพื้นฐาน และใช้ฐานข้อมูลจากตาราง JANAF เพื่อประกอบการคำนวณตามสมการ

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T\Delta S_T \quad \text{.....(3.1)}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \text{.....(3.2)}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad \text{.....(3.3)}$$

เมื่อ ΔG_T = ค่าพลังงานอิสระในการเกิดปฏิกิริยาของสาร (Gibbs Free Energy) ที่อุณหภูมิใดๆ [J]
 ΔH_T = ค่าพลังงานความร้อนที่สารได้รับ (Enthalpy) ที่อุณหภูมิใดๆ [J]
 ΔS_T = ค่าเอนโทรปีของสาร (Entropy) ที่อุณหภูมิใดๆ [J]
 C_p = ค่าความจุความร้อนของสาร [J/molK]

$$\Delta H_{298} = \sum_{\text{ผลิตภัณฑ์}} n_p \Delta H_{p,298} - \sum_{\text{สารตั้งต้น}} n_r \Delta H_{r,298} \quad \text{.....(3.4)}$$

$$\Delta S_{298} = \sum_{\text{ผลิตภัณฑ์}} n_p \Delta S_{p,298} - \sum_{\text{สารตั้งต้น}} n_r \Delta S_{r,298} \quad \text{.....(3.5)}$$

เมื่อ n_p และ n_r คือ จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์และจำนวนโมลของสารตั้งต้น

3.2 การวิเคราะห์วัตถุดิบและสารที่สังเคราะห์ได้

วัตถุดิบหลักที่ใช้ในการทดลอง คือ ผงโลหะซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค ส่วนสารตัวเติมที่ใช้ในขั้นตอนของการเตรียมเป็นชิ้นงานจากผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ มี 2 ชนิด ได้แก่ ผงอะลูมินาและผงอิทเทรีย รายละเอียดดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสาร	แหล่งที่มา	ข้อมูลเฉพาะ
Si-1	บริษัท Riedel-DeHaën	ความบริสุทธิ์ 97 %
Carbon black-1	บริษัทไทยคาร์บอนแบล็ค จำกัด (มหาชน)	เป็นเม็ดเล็ก, สีดำเข้ม
Carbon black-2	บริษัทไทยคาร์บอนแบล็ค จำกัด (มหาชน)	เป็นผง, สีดำเข้ม
อะลูมินา (Al_2O_3) low soda	บริษัท Showadenko	ความบริสุทธิ์ 99.99 % ขนาดเฉลี่ย 0.6 ไมครอน
อิทเทรีย (Y_2O_3)	บริษัท Aldrich Chemical	ความบริสุทธิ์ 99.99 % ขนาดเฉลี่ย 5.2 ไมครอน

3.2.1 การวัดการกระจายขนาดอนุภาค

การวัดการกระจายขนาดอนุภาค วัดโดยเครื่อง Centrifugal Particle Size Analyzer รุ่น SA-CP3L ผลิตโดยบริษัท Shimadzu Corporation ทำโดยนำสารมาทำให้เกิดการกระจายตัวในสารละลายโซเดียมเฮกซะเมตาฟอสเฟต (sodium hexametaphosphate; $\text{Na}_2(\text{PO}_4)_3$) ความเข้มข้น 0.2 % โดยน้ำหนัก ทำให้อนุภาคกระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ประมาณ 15 นาที จนเกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นใช้หลอดหยดสาร (dropper) สุ่มตัวอย่างอนุภาคมาวิเคราะห์การกระจายขนาดอนุภาค ซึ่งในการวัดของเครื่องมือนี้ อาศัยการวัดความเข้มของแสงที่ส่องผ่านอนุภาค เพื่อวัดปริมาณที่เวลาใดๆ และคำนวณขนาดอนุภาคโดยใช้สมการของ Stoke ดังสมการที่ 3.6

$$D = \sqrt{\frac{18\eta L}{(S-S_0)gt}} \quad \dots\dots(3.6)$$

โดยที่

D = เส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาค (เซนติเมตร)

η = ความหนืดของของเหลว (พอยส์)

L = ระยะทางที่อนุภาคตก (เซนติเมตร)

S = ความถ่วงจำเพาะของสาร

S_0 = ความถี่จำเพาะของของเหลว

g = แรงโน้มถ่วงโลก (980 เซนติเมตรต่อวินาที²)

3.2.2 การศึกษาลักษณะจุลโครงสร้าง

ศึกษาลักษณะ ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของอนุภาค ตลอดจนขนาดของรูพรุน และรอยแตก โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) รุ่น JSM-6304F ผลิตโดยบริษัท JEOL ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นได้ทั้งผงและชิ้นงาน (แผ่น แท่ง เม็ด ฯลฯ) การเตรียมตัวอย่างทำดังนี้

ตัวอย่างที่เป็นผง ในกรณีที่ผงตัวอย่างมีขนาดอนุภาคค่อนข้างใหญ่ เช่น ผงซิลิกอน ผงคาร์บอนแบล็ค เป็นต้น สามารถเตรียมได้โดยโรยผงตัวอย่างลงบนแท่งรอง (stud) ที่ติดคาร์บอนเทปไว้ ให้ผงตัวอย่างกระจายอย่างสม่ำเสมอ ส่วนกรณีที่ผงตัวอย่างมีขนาดอนุภาคเล็ก เช่น ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากภาวะต่างๆ เตรียมได้โดยผสมผงตัวอย่างกับอะซีโตน แล้วทำให้อนุภาคเกิดการกระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ประมาณ 20 นาที แล้วใช้หลอดหยดหยดสารลงบน stud ทิ้งให้แห้ง แล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทองโดยการ sputtering เพื่อให้เกิดสภาพนำไฟฟ้า แล้วจึงนำมาวิเคราะห์ลักษณะจุลโครงสร้าง

ตัวอย่างที่เป็นชิ้นงาน การเตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจลักษณะพื้นผิว โดยทั่วไปนำตัวอย่างมาติดกับ stud แล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทอง เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า แล้วจึงนำมาตรวจดูลักษณะพื้นผิว และการกระจายของรูพรุน และลักษณะผิวที่แตก ซึ่งเกิดหลังจากการทดสอบความแข็งแรง

3.2.3 การศึกษาโครงสร้างผลึก

ศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น XRD 6000 ผลิตโดยบริษัท Shimadzu corporation โดยใช้รังสี $\text{CuK}\alpha_1$ ที่มีความยาวคลื่น 1.54056 นาโนเมตร สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตัวอย่างที่เป็นผงและเป็นชิ้นงาน โดยสามารถเตรียมตัวอย่างได้ดังนี้

ตัวอย่างที่เป็นผง การเตรียมตัวอย่างทำโดยนำผงตัวอย่างอัดให้แน่น บนแผ่นรอง (sample holder) โดยต้องให้ผิวหน้าได้ระนาบเดียวกับขอบของแผ่นรอง

ตัวอย่างที่เป็นชิ้นงาน ต้องนำชิ้นงานไปขัดผิวให้เรียบก่อนนำไปติดกับแผ่นรอง โดยให้ผิวด้านที่ขัดอยู่ในระนาบเดียวกับขอบของแผ่นรอง

เมื่อเตรียมตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว นำไปวัดโดยใช้ช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 20 ถึง 80 องศา นำกราฟ XRD ที่บันทึกได้เปรียบเทียบกับการ์ดมาตรฐาน JCPDS

3.2.4 การวัดพื้นที่ผิวโดย gas adsorption

วัดพื้นที่ผิวของผงซิลิกอน และผงคาร์บอนแบล็ค โดยใช้เครื่อง Surface Area Analyzer รุ่น Autosorb-1 ที่ผลิตโดยบริษัท Quantachrome Corporation โดยต้องนำผงตัวอย่างไปอบ

แห้ง หลังจากนั้นนำมาใส่กระเปาะของแท่งแก้วทดสอบ แล้วนำไปหาค่าพื้นที่ผิว โดยเครื่องจะทำการวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของผิวอนุภาคเต็ม 1 ชั้น แล้วนำมาคำนวณหาพื้นที่จากพื้นที่หน้าตัด และคำนวณโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ 1 ชั้น ได้จากสมการ

$$S_T = N_m A_{cs} \quad \text{.....(3.7)}$$

โดยที่ S_T = พื้นที่ผิวทั้งหมด
 N_m = จำนวนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับทั้งหมดบนพื้นผิว 1 ชั้น
 A_{cs} = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ
 (สำหรับไนโตรเจน โดยทั่วไปใช้ ค่า 16.2×10^{-20} ตารางเมตร)

เมื่อแทนที่ค่า N_m ดังสมการที่ 3.8 ลงในสมการที่ 3.7 จะได้เป็นดังสมการ 3.9

$$N_m = (W_m N) / M \quad \text{.....(3.8)}$$

$$S_T = (W_m N A_{cs}) / M \quad \text{.....(3.9)}$$

โดยที่ W_m = น้ำหนักสารที่ถูกดูดซับทั้งหมดบนพื้นผิว 1 ชั้น
 N = เลขอะโวกาโด (6.023×10^{23} โมเลกุล/โมล)
 M = มวลโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ

3.2.5 การวัดค่าน้ำหนักที่หายไป (Weight loss)

นำผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้มาอัดขึ้นรูปเป็น pellet และนำมาวัดค่าน้ำหนักที่หายไป โดยชั่งน้ำหนัก pellet ก่อนและหลังเผา แล้วนำมาคำนวณน้ำหนักที่หายไป ดังสมการ 3.10

$$\% \text{ weight loss} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \text{.....(3.10)}$$

เมื่อ $\% \text{ weight loss}$ = ร้อยละของน้ำหนักที่หายไป
 W_1 = น้ำหนักของชิ้นงานก่อนเผา
 W_2 = น้ำหนักของชิ้นงานหลังเผา

3.2.6 การวัดความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นของผงซิลิกอน ผงคาร์บอนแบล็ค และผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากภาวะต่างๆ วัดโดยใช้เครื่อง AccuPyc1330 Pycnometer ผลิตโดยบริษัท

micromeritics .เครื่องนี้ใช้หลักการแทรกซึมของก๊าซฮีเลียม (He) เข้าไปในสารตัวอย่าง ความหนาแน่นของตัวอย่างสามารถคำนวณได้จากน้ำหนักของตัวอย่างซึ่งต้องทราบก่อนที่จะทำการวัดกับปริมาตรของตัวอย่าง ซึ่งได้จากการคำนวณผลการเปลี่ยนแปลงของความดันภายในระบบเมื่อปล่อยให้ก๊าซฮีเลียมถูกดูดซับบนตัวอย่างในช่วงเวลาที่เหมาะสม ตามทฤษฎีดังนี้

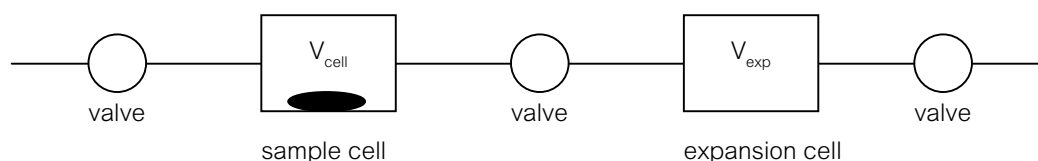
เมื่อปล่อยก๊าซเข้าไปในเซลล์ก๊าซจะแทรกซึมเข้าไปในตัวอย่างจนได้ปริมาตรของตัวอย่างดังสมการ

$$V_{\text{samp}} = V_{\text{cell}} - V_{\text{gas}} \quad \dots\dots\dots(3.11)$$

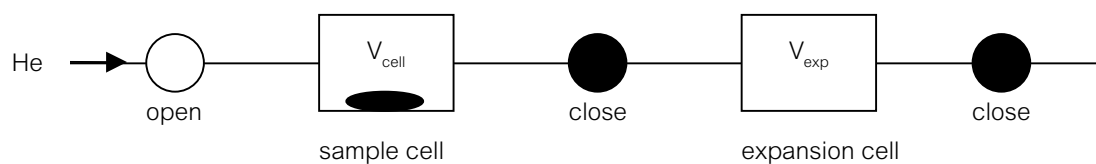
มวลของสาร (m) ได้มาจากการชั่ง ดังนั้น

$$\text{ความหนาแน่น } (\rho) = \frac{m}{(V_{\text{cell}} - V_{\text{gas}})} \quad \dots\dots\dots(3.12)$$

แต่เนื่องจากก๊าซมีการหด และขยายตัว ดังนั้นจึงออกแบบเซลล์ให้มี 2 เซลล์ ดังรูปข้างล่างนี้



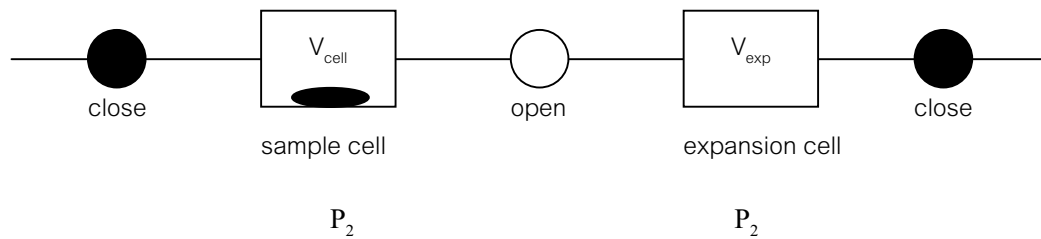
โดยระบบอยู่ในสภาวะปกติ คือ ความดันบรรยากาศ (P_a) อุณหภูมิห้อง (T_a) เมื่อปล่อยก๊าซเข้าไปใน sample cell ด้วยความดัน P_1 ดังแสดงในรูปข้างล่างนี้



$$P_1(V_{\text{cell}} - V_{\text{samp}}) = n_c RT_a \quad \dots(3.13)$$

$$P_a V_{\text{exp}} = n_e RT_a \quad \dots\dots(3.14)$$

โดยที่ n_c = จำนวนโมลของก๊าซใน V_{cell}
 n_e = จำนวนโมลของก๊าซใน V_{exp}



$$P_2(V_{\text{cell}} - V_{\text{samp}} + V_{\text{exp}}) = n_c RT_a + n_e RT_a \quad \text{.....(3.15)}$$

จากทั้ง 3 สมการ จะได้

$$P_2(V_{\text{cell}} - V_{\text{samp}} + V_{\text{exp}}) = P_1(V_{\text{cell}} - V_{\text{samp}}) + P_a V_{\text{exp}} \quad \text{.....(3.16)}$$

สามารถหา V_{samp} ได้จากสมการ

$$V_{\text{samp}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\left[\frac{P_1 - P_a - 1}{P_2 - P_a} \right]} \quad \text{.....(3.17)}$$

โดย P_1 , P_2 , P_a ได้จากการวัดโดย Pressure Transducer และหาความหนาแน่นได้จากสมการ

$$\text{ความหนาแน่น } (\rho) = \frac{m}{V_{\text{samp}}} \quad \text{.....(3.18)}$$

3.2.7 การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ

วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงวัตถุดิบ สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ที่มีสถานะต่างๆ โดยใช้เครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) ผลิตโดยบริษัท Noran ซึ่งต่ออยู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น JSM-T330 A JEOL การเตรียมตัวอย่างทำในลักษณะเดียวกันกับการเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาลักษณะจุลโครงสร้าง

3.2.8 การวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนโดยรวม (Total oxygen)

นำผงซิลิกอนไปวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนโดยรวม ก่อนนำมาใช้สังเคราะห์บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้เครื่อง Nitrogen/Oxygen Determinator รุ่น TC-436DR ซึ่งมี Electrode Furnace ประกอบอยู่ด้วย ปริมาณออกซิเจนถูกวัดโดยอินฟราเรด การวัดเริ่มจากการวางครุชีเบิ้ลระหว่างอิเล็กโตรดทั้งสองในเตา ปิดครุชีเบิ้ล และเป่าไล่ก๊าซในบรรยากาศทั้งหมด

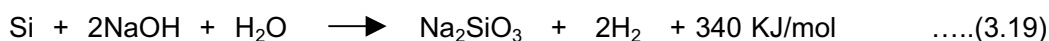
ออกไป การส่งผ่านของกระแสไฟฟ้าแรงสูงไปยังครุชีเบิ้ล ทำให้ครุชีเบิ้ลเกิดความร้อนสูงไปไล่ก๊าซที่อยู่ภายในออกมา จากนั้นซอฟต์แวร์ของเครื่องจะสั่งให้ส่งตัวอย่างลงในครุชีเบิ้ล แล้วผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูงไปยังครุชีเบิ้ลเพื่อไล่ก๊าซออกจากตัวอย่าง ออกซิเจนที่ออกจากตัวอย่างจะรวมกับคาร์บอนจากครุชีเบิ้ลเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) กรณีที่ปริมาณออกซิเจนสูงจะเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)

3.2.9 การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอิสระ (Free C) ที่หลงเหลืออยู่

วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอิสระที่มีอยู่ในผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่อง Multiphase Carbon/Moisture Determinator ทำการวิเคราะห์โดยการเผาในบรรยากาศออกซิเดชั่น ซึ่งคาร์บอนอิสระจะถูกเปลี่ยนรูปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อวิเคราะห์เสร็จซอฟต์แวร์ของเครื่องจะคำนวณเป็นร้อยละของคาร์บอนอิสระที่มีอยู่ในตัวอย่าง

3.2.10 การวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ

วิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระที่มีอยู่ในผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้มาตรฐาน JIS R 1616-1994 “Methods for chemical analysis of fine Silicon Carbide powders for fine ceramics” ในข้อที่ 8 กล่าวถึงการวิเคราะห์เชิงปริมาณของซิลิกอนอิสระ โดยใช้หลักการเกิดของแก๊สไฮโดรเจนภายในระบบ^[38] จากการทำปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอน โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และน้ำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่ 3.19



การวิเคราะห์เริ่มจากการประกอบชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 แล้วปล่อยน้ำเข้าไปใน Allihn condenser รอให้อุณหภูมิของน้ำคงที่ จากนั้นชั่งผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ 5 กรัม ใส่ลงใน Flask เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไป ปิด Flask ด้วยจุกยางที่เจาะรูตรงกลางเพื่อต่อเข้ากับปลายของ Allihn condenser ได้ จากนั้นนำ heater วางไว้ด้านล่าง ใส่ น้ำที่มีกรดซัลฟิวริกกับสารละลายเมธิลเอเธนจ์ผสมอยู่ในขวดปรับระดับ จากนั้นยกขวดขึ้นเพื่อระดับน้ำในบิวเรตให้เท่ากับสเกลศูนย์ของบิวเรต แล้ววางไว้ที่ตำแหน่งนั้น ใช้ข้อต่อเชื่อมที่ด้านบนระหว่างบิวเรตกับ Allihn condenser ระวังอย่าให้มีรอยรั่ว อ่านสเกลเริ่มต้นของบิวเรต เปิด heater รอให้ส่วนผสมใน Flask เดือดนาน 90 นาที จากนั้นเลื่อน heater ออกไป แล้วนำบีกเกอร์ที่มีน้ำเย็นอยู่เข้าไปแช่ Flask แทน เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงจุดก่อนเกิดปฏิกิริยา (before reaction) ให้อ่านสเกลของบิวเรต วัดอุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ (อุณหภูมิห้องในขณะที่ทำการทดลองไม่ควรแกว่งเกิน 3 องศาเซลเซียส) ในการทดลองนี้ให้ทำในกรณีที่ไม่มีผงตัวอย่างอยู่ด้วยเพื่อเป็นชุดอ้างอิง

คำนวณหาปริมาณซิลิกอนอิสระได้จากสมการ 3.20

$$\text{Free Si} = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times 0.000627}{m} \times 100 \quad \dots(3.20)$$

โดยที่

Free Si = ปริมาณของซิลิกอนอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

V_1 = ปริมาตรของไฮโดรเจนที่ได้จากการทดลองที่มีผงตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรของไฮโดรเจนที่ได้จากการทดลองที่ไม่มีผงตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

F = correction factor

M = มวลของตัวอย่าง (กรัม)

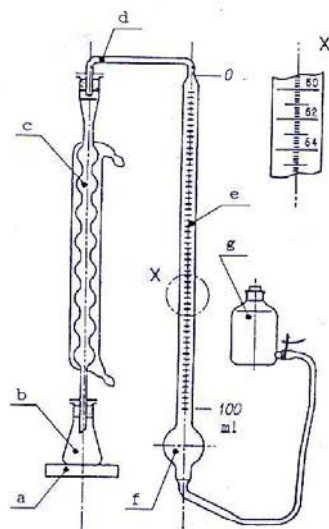
ซึ่ง correction factor (f) คำนวณได้จากสมการที่ 3.21

$$f = \frac{273 \times (p - p')}{(273 + t) \times 101.3} \quad \dots(3.21)$$

โดยที่ p = ความดันบรรยากาศ (กิโลปาสกาล)

p' = ความดันของไอน้ำที่ t องศาเซลเซียส (ที่ 25 °C = 3.1676 กิโลปาสกาล)

t = อุณหภูมิห้อง หรืออุณหภูมิที่คงที่ของน้ำ (25 °C)



a : electric heater

b : Erlenmeyer flask (100 ml)

c : Allihn condenser

d : connecting tube

e : gas buret (100 ml)

f : bulb (180 ml to 200 ml)

g : level bottle (500 ml)

รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ชุดทดสอบหาปริมาณซิลิกอนอิสระ

3.3 การทดสอบชิ้นงานที่เตรียมจากสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมได้

3.3.1 การวัดค่าน้ำหนักที่หายไป

ชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาคำนวณหาร้อยละของน้ำหนักที่หายไป โดยชั่งน้ำหนักของชิ้นงานก่อนซินเทอร์และหลังซินเทอร์ แล้วนำมาคำนวณดังสมการที่ 3.22

$$\% \text{ weight loss} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \text{.....(3.22)}$$

เมื่อ $\% \text{ weight loss}$ = ร้อยละของน้ำหนักที่หายไป
 W_1 = น้ำหนักของชิ้นงานก่อนซินเทอร์
 W_2 = น้ำหนักของชิ้นงานหลังซินเทอร์

3.3.2 การวัดค่าการหดตัว

นำชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผ่านการซินเทอร์มาคำนวณร้อยละของการหดตัวหลังจากการซินเทอร์เปรียบเทียบกับขนาดของชิ้นงานก่อนซินเทอร์ ดังสมการที่ 3.23

$$\% \text{ shrinkage} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100 \quad \text{.....(3.23)}$$

เมื่อ $\% \text{ shrinkage}$ = ร้อยละของการหดตัว
 l_1 = ขนาดของชิ้นงานก่อนซินเทอร์
 l_2 = ขนาดของชิ้นงานหลังซินเทอร์

3.3.3 การวัดค่าความหนาแน่นและความพรุนตัว

ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์หาได้จากวิธีการแทนที่น้ำ โดยนำชิ้นงานไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส แล้วปล่อยให้เย็นลงใน desiccator นำไปชั่งน้ำหนักแห้ง แล้วนำชิ้นงานใส่หม้อสุญญากาศ จากนั้นเปิดปั๊มที่ต่ออยู่กับหม้อสุญญากาศเพื่อดูดอากาศออกจนกระทั่งมีความดันภายในอยู่ที่ประมาณ 100 กิโลปาสกาล นาน 30 นาที จึงค่อยเติมน้ำลงไปในภาชนะที่ใส่ชิ้นงานเพื่อให้ น้ำเข้าไปแทนที่อากาศในรูพรุน เปิดปั๊มดูดเอาอากาศออกอีก 60 นาที นำชิ้นงานไปชั่งน้ำหนักในน้ำ หลังจากนั้นใช้ผ้าชุบน้ำหมาดๆ ชุบน้ำที่ผิวชิ้นงานออก แล้วชั่งน้ำหนักของชิ้นงานที่อิมมิดด้วยน้ำ นำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นและความพรุนตัวของชิ้นงานตามสมการที่ 3.24 และ 3.25 ตามลำดับ

$$\text{Bulk Density} = \frac{W_d}{W_{\text{sat}} - W_{\text{sus}}} \quad \text{.....(3.24)}$$

$$\text{Apparent porosity} = \frac{(W_{\text{sat}} - W_d)}{(W_{\text{sat}} - W_{\text{sus}})} \times 100 \quad \dots\dots(3.25)$$

โดยที่ Bulk Density	=	ความหนาแน่นของชิ้นงาน (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
Apparent porosity	=	ความพรุนตัวปรากฏ (ร้อยละ)
W_d	=	น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน (กรัม)
W_{sus}	=	น้ำหนักของชิ้นงานเมื่อชั่งในน้ำ (กรัม)
W_{sat}	=	น้ำหนักของชิ้นงานเมื่อซับน้ำส่วนเกินที่ผิวออกไป (กรัม)

ค่าความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical Density, TD)

$$TD = \frac{W_{\text{total}}}{W_a/\rho_a + W_b/\rho_b + \dots} \quad \dots\dots\dots(3.26)$$

เมื่อ W_{total}	=	น้ำหนักรวมทั้งหมด
W_a, W_b	=	น้ำหนักของสาร a และ b ตามลำดับ
ρ_a, ρ_b	=	ความหนาแน่นของสาร a และ b ตามลำดับ
a, b	=	สารที่ใช้

โดยความหนาแน่นเชิงทฤษฎีของสารต่างๆ มีค่าดังนี้

ซิลิกอนคาร์ไบด์	มีความหนาแน่น 3.21 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
อะลูมินา	มีความหนาแน่น 3.99 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
อิทเทรีย	มีความหนาแน่น 4.83 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ค่าความหนาแน่นเชิงสัมพัทธ์ (Relative Density)

ค่าความหนาแน่นเชิงสัมพัทธ์ (Relative Density) คือ การเปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นของชิ้นงานกับความหนาแน่นเชิงทฤษฎี สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.27

$$\text{Relative Density} = \frac{\text{Bulk Density}}{\text{Theoretical Density}} \times 100 \quad \dots\dots(3.27)$$

3.3.4 ค่าความทนแรงดัดโค้ง (Bending strength)

ทดสอบความทนแรงดัดโค้งของชิ้นงาน โดยใช้เครื่อง universal testing machine รุ่น 4469 ยี่ห้อ Instron ทดสอบโดยวิธี 4-point flexural ตัดชิ้นงานที่ใช้ทดสอบให้มีขนาดความยาว 35 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร และกว้าง 4 มิลลิเมตร จากนั้นขัดผิวให้เรียบด้วยกระดาษซิลิกอนคาร์ไบด์เบอร์ 800 และ 1000 ตามลำดับ แล้วขัดต่อด้วยผงขัดเพชรเบอร์ 15 ไมครอน

ลบเหลี่ยมลงมา 0.2 มิลลิเมตร โดยทำมุม 45 องศาับระนาบของด้านบน⁽³⁹⁾ นำไปทดสอบความทนแรงดัดโค้ง โดยฐานที่ใช้รองรับตัวอย่าง (span) ยาว 30 มิลลิเมตร และมีจุดให้แรง 2 จุดอยู่ด้านบน มีระยะห่างกัน 10 มิลลิเมตร กำหนดอัตราเร็วของหัวกดเท่ากับ 0.5 มิลลิเมตรต่อนาที นำค่าแรงสูงสุดที่ได้มาคำนวณหาความทนแรงดัดโค้งของชิ้นงาน ตัวอย่างจากสมการที่ 3.28

$$\sigma = \frac{3P(L - l)}{2wt^2} \quad \dots(3.28)$$

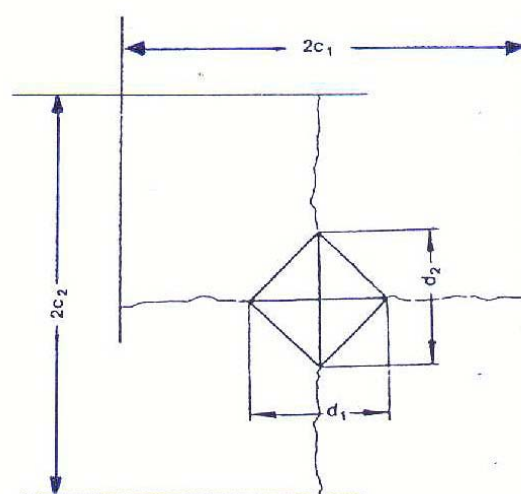
โดยที่	σ	=	ความทนแรงดัดโค้ง (เมกะปาสคาล)
	P	=	ค่าแรงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นงานหัก (นิวตัน)
	L	=	ระยะห่างของฐานรองรับด้านล่าง (มิลลิเมตร)
	l	=	ระยะห่างระหว่างจุดให้แรงด้านบน (มิลลิเมตร)
	w	=	ความกว้างของชิ้นงาน (มิลลิเมตร)
	t	=	ความหนาของชิ้นงาน (มิลลิเมตร)

3.3.5 ค่าความแข็ง (Hardness)

ค่าความแข็งของชิ้นงานวัดโดยใช้หัวกดวิกเกอร์ส (Vickers) โดยใช้เครื่องวัดความแข็งรุ่น DVK-2 No. DV 6133 ผลิตโดยบริษัท Matsuzawa Seiki Co.,Ltd. นำชิ้นงานที่หักจากการวัดความทนแรงดัดโค้ง มาขัดด้วยผงขัดเพชรขนาด 6 ไมครอน 3 ไมครอน และ 1 ไมครอน ตามลำดับจนผิวชิ้นงานมีลักษณะมันวาว นำไปทดสอบความแข็งโดยใช้หัวกดวิกเกอร์สที่มีลักษณะเป็นรูปปิรามิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัส มีมุมระหว่างด้านตรงข้ามเท่ากับ 136 องศา โดยใช้แรงกด 98 นิวตัน ความเร็วในการให้แรงกดเท่ากับ 70 ไมครอนต่อวินาที และคงแรงกดไว้นาน 15 วินาที วัดเส้นทแยงมุมของรอยกดทั้งสองด้าน ดังรูปที่ 3.2 แล้วหาค่าเฉลี่ย นำค่าที่ได้มาคำนวณค่าความแข็งตามสมการที่ 3.29

$$HV = 0.1891 \times (F/d^2) \quad \dots(3.29)$$

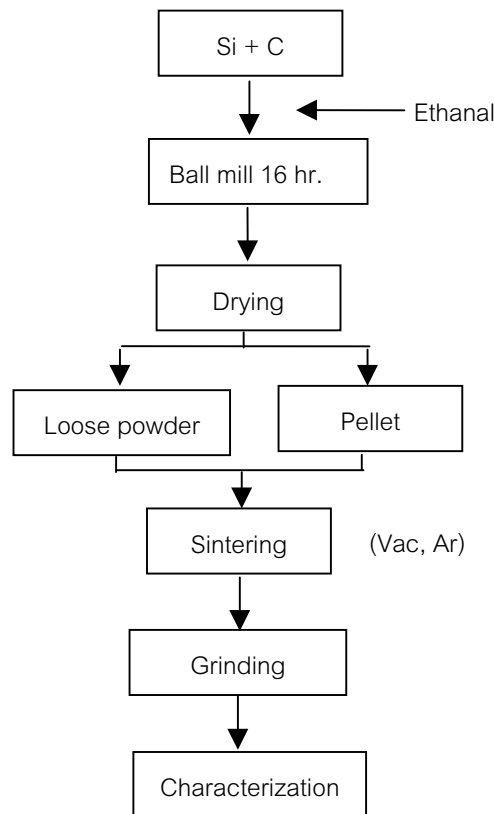
เมื่อ	HV	=	ความแข็งแบบวิกเกอร์ส (Vickers Hardness)
	F	=	แรงที่ใช้กด (นิวตัน)
	d	=	ความยาวของเส้นทแยงมุมของรอยกด (มิลลิเมตร)



รูปที่ 3.2 ลักษณะรอยกดจากการทดสอบความแข็งโดยหัวกดวิกเกอร์ส

3.4 การสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

ในการทดลองนี้สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์สังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง โลหะซิลิกอนกับคาร์บอน โดยทำการทดลองปรับตัวแปรต่างๆ เช่น ความบริสุทธิ์และอัตราส่วน ผสมของสารตั้งต้น ลักษณะการเกาะตัวของอนุภาคขณะทำปฏิกิริยา อุณหภูมิและบรรยากาศ การเผา ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.3 โดยซังผงซิลิกอนและคาร์บอนในอัตราส่วน ตามต้องการ แล้วนำไปบดผสมนาน 16 ชั่วโมง ในขวดบดโพลีเอทิลีนที่มีลูกบดอะลูมินา และ ใช้เอทิลแอลกอฮอล์ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 เป็นตัวกลาง จากนั้นนำส่วนผสมหลังบดไปอบ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แยกลูกบดออกจากสารผสม นำสารผสมที่ได้ ไปขึ้นรูปหรือบรรจุในภาชนะเพื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1150, 1200, 1250, 1300 และ 1350 เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อน 20 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ใน บรรยากาศก๊าซอาร์กอนและสูญญากาศ จากนั้นทำการบดละเอียดและวิเคราะห์สมบัติของสาร บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารด้วย XRD ลักษณะจุลโครงสร้างของสารโดย FE-SEM พื้นที่ผิวของอนุภาคโดย BET และวิเคราะห์หา ปริมาณธาตุซิลิกอนและคาร์บอนอิสระ



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์จากปฏิกิริยาระหว่างโลหะซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค

3.5 การเตรียมชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์จากสารที่สังเคราะห์ได้

เลือกผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากชนิดที่เผาแบบผงและเผาแบบอัดเม็ดอย่างละ 3 สูตร เพื่อเตรียมเป็นชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยนำมาเติมอะลูมินา (Al_2O_3) และอิทเทรีย (Y_2O_3) เพื่อช่วยในการซินเตอร์ โดยมีสัดส่วนของสาร SiC 90 % Al_2O_3 6.25 % และ Y_2O_3 3.75 % ทำการชั่งน้ำหนักส่วนผสมแล้วนำไปบดผสมนาน 24 ชั่วโมง โดยใช้ขวดบดโพลีเอทิลีน ลูกบดซิลิกอนคาร์ไบด์ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร และใช้เอทิลแอลกอฮอล์ ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 เป็นตัวกลาง นำส่วนผสมหลังบดไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นแยกลูกบดออกแล้วบดให้ละเอียดด้วยโกร่ง นำผงที่ได้ไปอัดขึ้นรูปขนาด $3 \times 5 \times 1$ เซนติเมตร โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 6 เมกะปาสคาล จากนั้นนำไปซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1850 และ 1900 องศาเซลเซียส ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 1200 องศาเซลเซียส ใช้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และจาก 1200 องศาเซลเซียสถึงอุณหภูมิสูงสุดเป็นการซินเทอร์ในสภาพสุญญากาศ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที รักษาอุณหภูมิที่อุณหภูมิสูงสุดนาน 1 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลง นำชิ้นงานที่เตรียมได้มาตรวจวัดสมบัติทางกายภาพ เช่น น้ำหนักที่หายไป การหดตัว ความหนาแน่น ความพรุนตัว เป็นต้น ทดสอบสมบัติทางกล เช่น ความทนแรงดัดโค้ง (bending strength) ความแข็ง (hardness) และวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

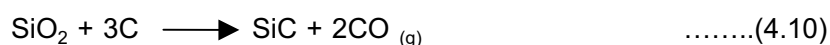
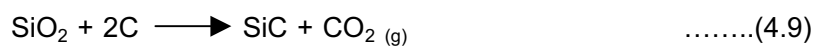
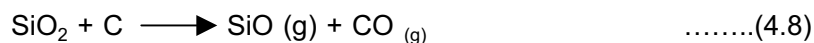
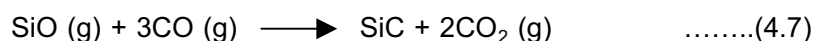
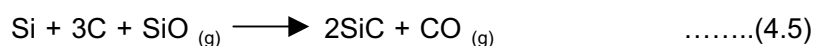
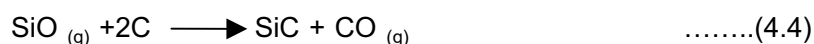
บทที่ 4

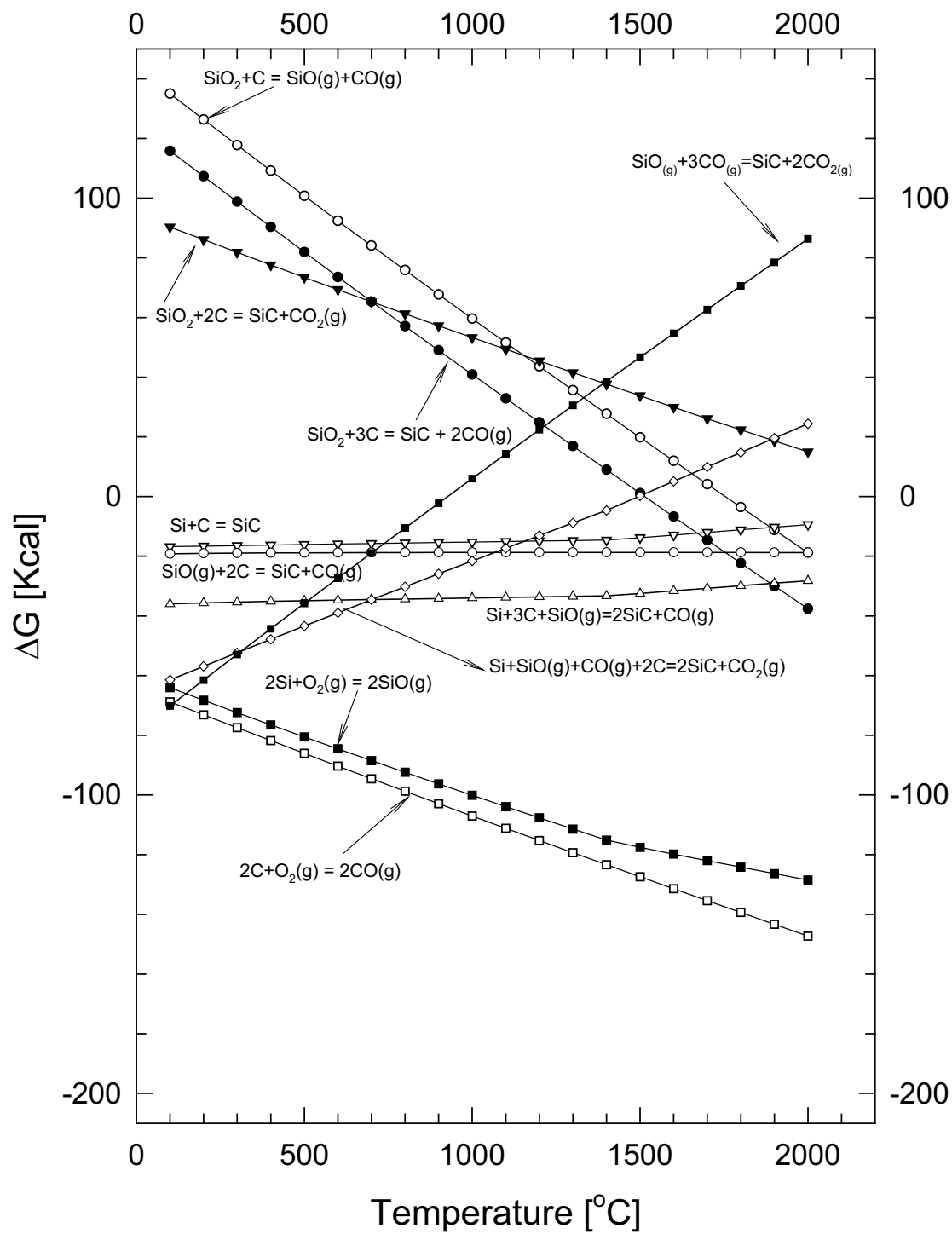
ผลการทดลอง

ในบทนี้แสดงถึงผลการทดลองซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก คือ ผลการคำนวณค่าพลังงานอิสระ (Gibbs Free Energy) ของปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์วัตถุตั้งต้น ผลของตัวแปรต่อการสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ (β -SiC) และผลการทดสอบชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์

4.1 ผลการคำนวณค่าพลังงานอิสระ (Gibbs Free Energy, ΔG)

ทำการคำนวณค่าพลังงานอิสระที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาต่างๆ ที่มีสารตั้งต้นเป็นซิลิกอน (Si) และคาร์บอน (C) หรือสารประกอบของซิลิกอนและคาร์บอน เช่น SiO_2 , SiO และ CO ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) ค่าพลังงานอิสระของปฏิกิริยาตามสมการเคมีที่ 4.1 และ 4.10 ถูกคำนวณจากอุณหภูมิห้องถึง 2000 องศาเซลเซียส แสดงผลดังกราฟ รูปที่ 4.1





รูปที่ 4.1 พลังงานอิสระ (ΔG) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2 ผลการวิเคราะห์วัตถุบัตั้งต้น

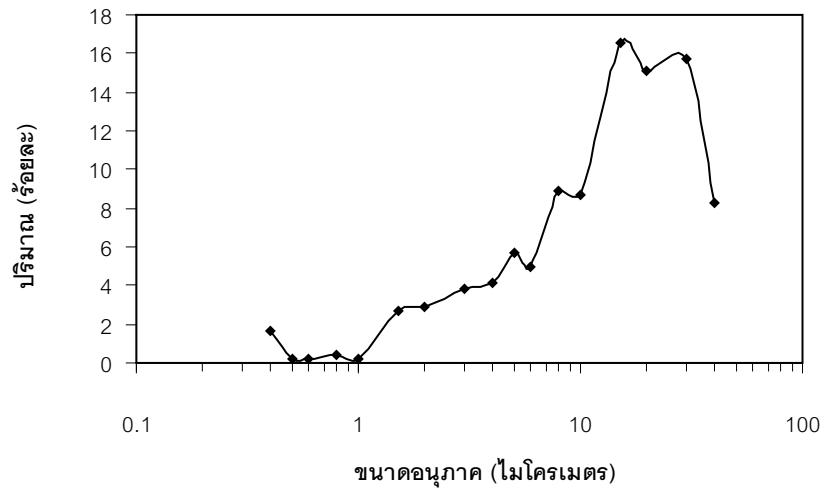
4.2.1. การกระจายขนาดอนุภาค

ผลการวัดการกระจายขนาดอนุภาคของวัตถุบัตั้ง ด้วยเครื่อง Centrifugal Particle Size Analyzer แสดงดังตารางที่ 4.1

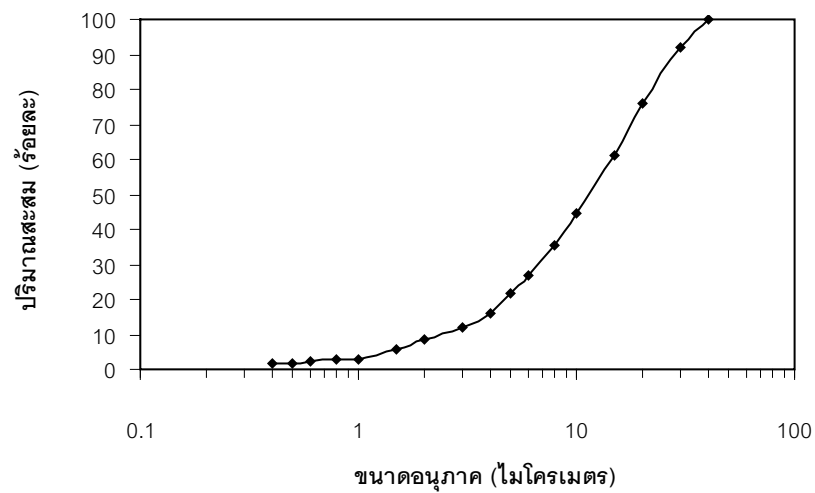
ตารางที่ 4.1 การกระจายขนาดอนุภาคของวัตถุบัตั้ง

ขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)	ปริมาณสะสม (ร้อยละ)		
	ซิลิกอน	อะลูมินา	อิทเทรีย
<50	-	-	-
<40	100.00	-	-
<30	91.75	100.00	-
<20	76.05	98.30	100.00
<15	60.90	96.70	95.00
<10	44.35	93.60	85.00
<8	35.70	91.50	78.50
<6	26.80	87.00	61.50
<5	21.85	87.00	46.60
<4	16.20	87.00	31.60
<3	12.10	85.40	18.00
<2	8.30	82.40	8.20
<1.5	5.45	82.20	7.00
<1.0	2.80	76.60	3.90
<0.8	2.60	67.50	-
<0.6	2.15	47.80	-
<0.5	1.90	32.80	-
<0.4	1.70	18.40	-
<0.3	-	9.10	-

ผงซิลิกอน มีขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วงประมาณ 8-30 ไมโครเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 (d_{50}) เท่ากับ 12 ไมโครเมตร กราฟการกระจายขนาดของอนุภาคแสดงดังรูปที่ 4.2 และ 4.3

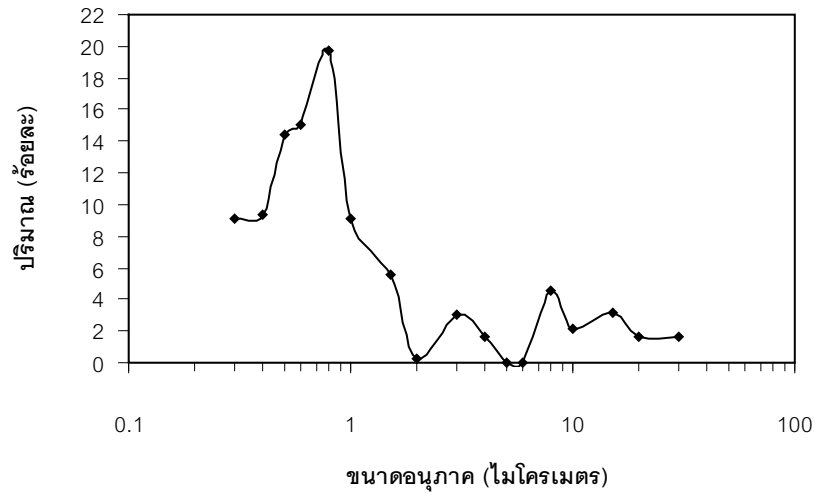


รูปที่ 4.2 การกระจายขนาดอนุภาคของผงซิลิกอน

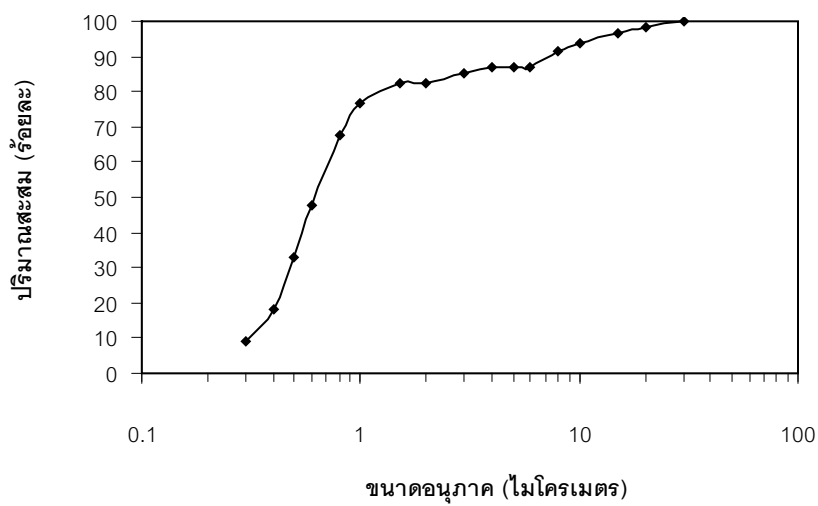


รูปที่ 4.3 การกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของผงซิลิกอน

ผงอะลูมินา อนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดประมาณ 0.6 ไมโครเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 (d_{50}) เป็น 0.62 ไมโครเมตร กราฟการกระจายขนาดของอนุภาคแสดงดังรูปที่ 4.4 และ 4.5

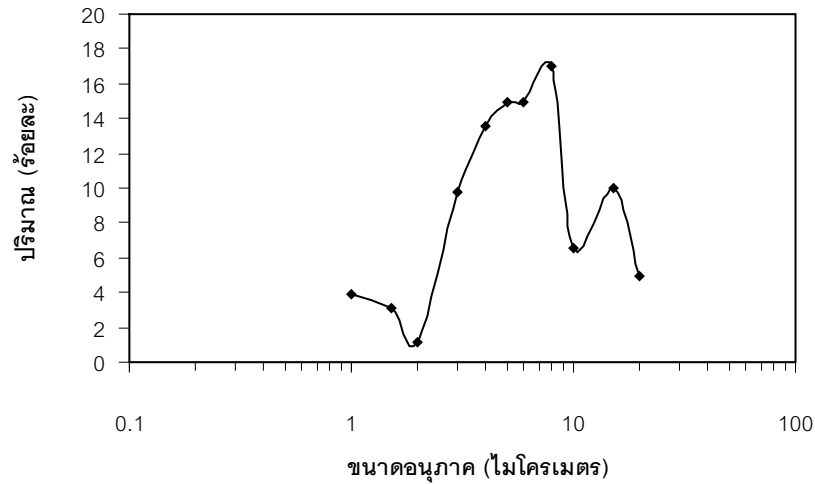


รูปที่ 4.4 การกระจายขนาดอนุภาคของผงอะลูมินา

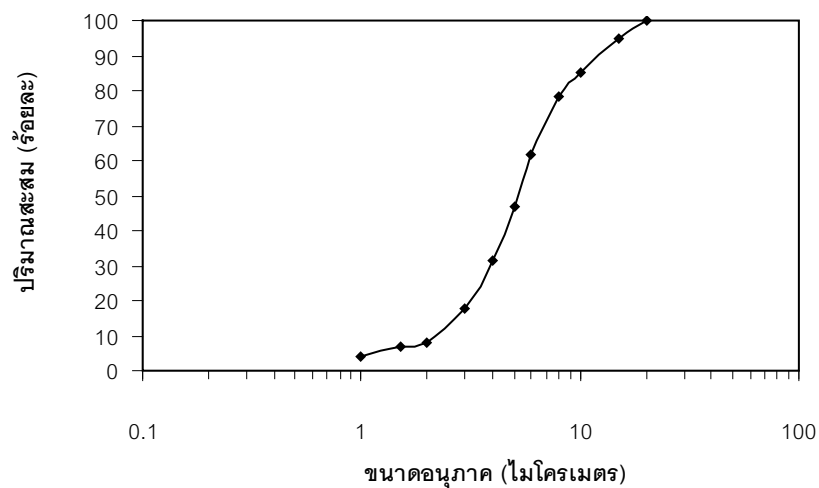


รูปที่ 4.5 การกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของผงอะลูมินา

ผงอิทเทรีย อนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดประมาณ 5 ไมโครเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 (d_{50}) เป็น 5.23 ไมโครเมตร กราฟการกระจายขนาดของอนุภาคแสดงดังรูปที่ 4.6 และ 4.7



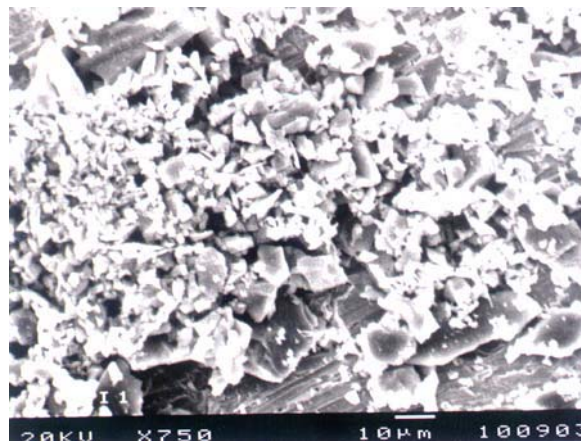
รูปที่ 4.6 การกระจายขนาดอนุภาคของผงอิทเทรีย



รูปที่ 4.7 การกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของผงอิทเทรีย

4.2.2 ลักษณะจุลโครงสร้างของวัตถุดิบ

การศึกษาลักษณะจุลโครงสร้างของวัตถุดิบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) พบว่า ซิลิกอนมีลักษณะเป็นเหลี่ยมแหลม เกาะกันเป็นก้อน มีทั้งอนุภาคขนาดเล็กและใหญ่ผสมกันอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ขนาดอนุภาคที่สังเกตได้จากภาพถ่าย คือ อนุภาคขนาดเล็กมีขนาดต่ำกว่า 5 ไมโครเมตร ส่วนอนุภาคขนาดใหญ่มีขนาดอยู่ในช่วง 8-30 ไมโครเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลของการกระจายขนาดอนุภาคที่ได้กล่าวไปแล้ว

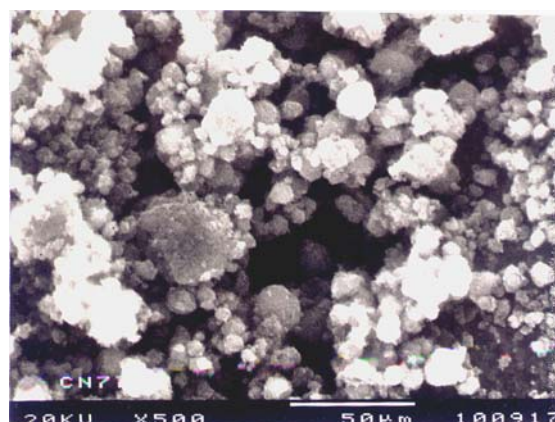


รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิลิกอน
ที่กำลังขยาย 750 เท่า

จากภาพถ่าย SEM รูปที่ 4.9 ก) และ ข) ผงคาร์บอนแบล็ค-1 มีขนาดเกรนใหญ่กว่าคาร์บอนแบล็ค-2 โดยคาร์บอนแบล็ค-1 มีขนาดเกรนกระจายอยู่ในช่วง 10-50 ไมโครเมตร และขนาดเกรนของคาร์บอนแบล็ค-2 กระจายอยู่ในช่วงที่แคบกว่า คือ ระหว่าง 5-25 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตาม ในเกรนของคาร์บอนแบล็คทั้งสองชนิด ประกอบด้วยคาร์บอนอนุภาคเล็กๆ หลายอนุภาครวมกันอยู่



ก)



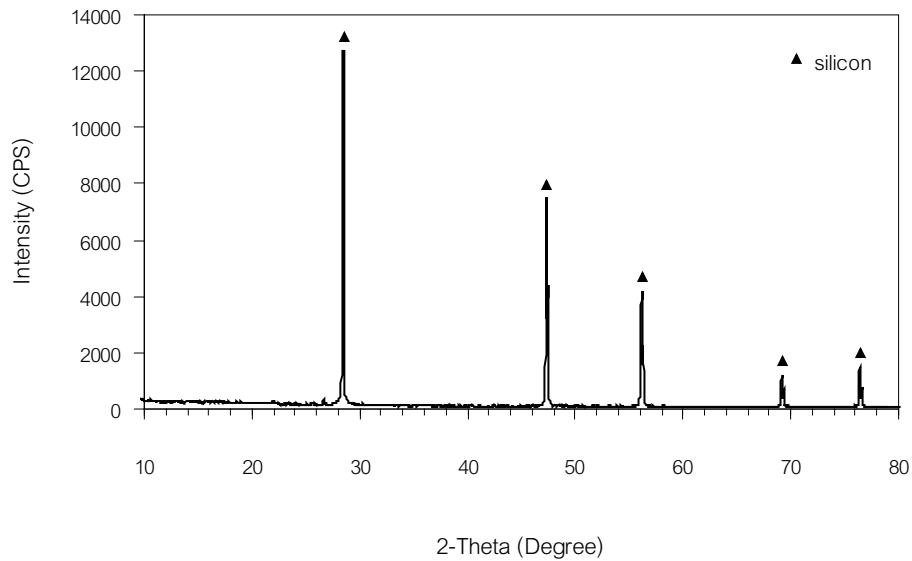
ข)

รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงคาร์บอนแบล็คที่กำลังขยาย 500 เท่า ก) คาร์บอนแบล็ค-1 ข) คาร์บอนแบล็ค-2

4.2.3 ลักษณะโครงสร้างผลึกของวัตถุดิบ

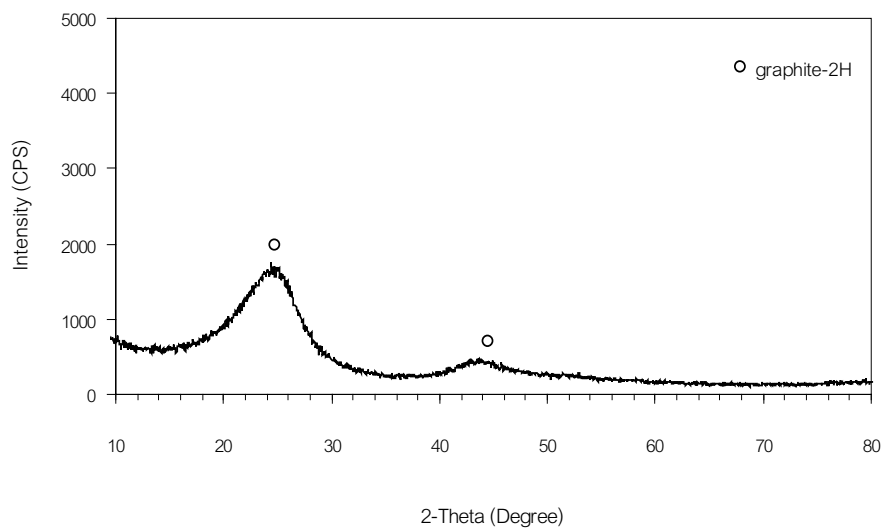
จากการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ของผงซิลิกอน ผงคาร์บอนแบล็คทั้งสองชนิด ผงอะลูมินา และผงอิทเทรีย พบพีคหลักที่มุมต่างๆ ดังแสดงในกราฟ XRD รูปที่ 4.10-4.14

โครงสร้างผลึกของซิลิกอน สอดคล้องกับการวัดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 27-1402 ซึ่งมีค่า 2θ ของ 3 พีคหลักที่ 28.44, 47.30 และ 56.12 องศา ซึ่งเป็นซิลิกอน ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก กราฟ XRD ของผงซิลิกอน แสดงดังรูปที่ 4.10



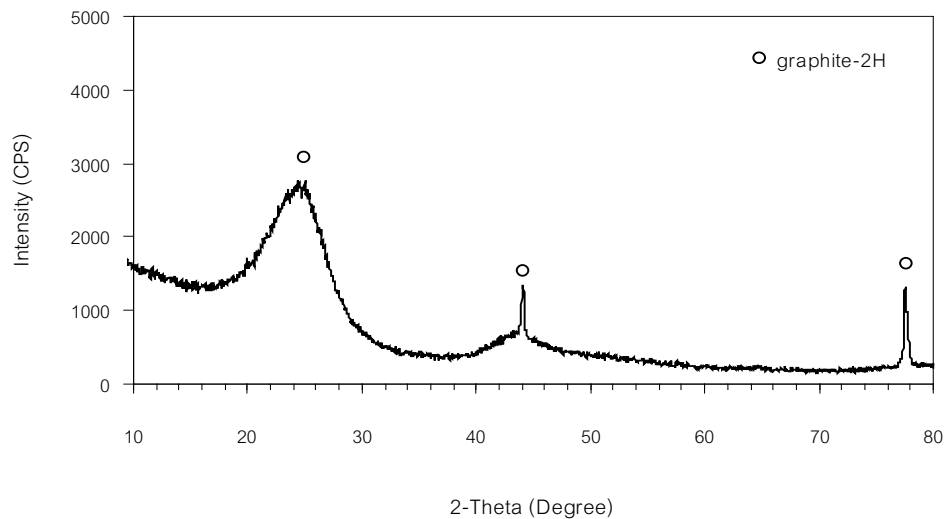
รูปที่ 4.10 กราฟ XRD ของผงซิลิกอน

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของคาร์บอนแบล็ค-1 พบว่ากราฟที่ได้เป็นลักษณะบรอดพีค ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งบรอดพีคครอบคลุมตำแหน่งของพีคแกรไฟต์ ที่มีโครงสร้างผลึกเป็น เฮกซะโกนอล สอดคล้องกับการวัดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1487 แสดงว่าคาร์บอนแบล็ค-1 มีโครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์ หรือกล่าวได้ว่าโครงสร้างผลึกอยู่ในรูปอสัณฐาน



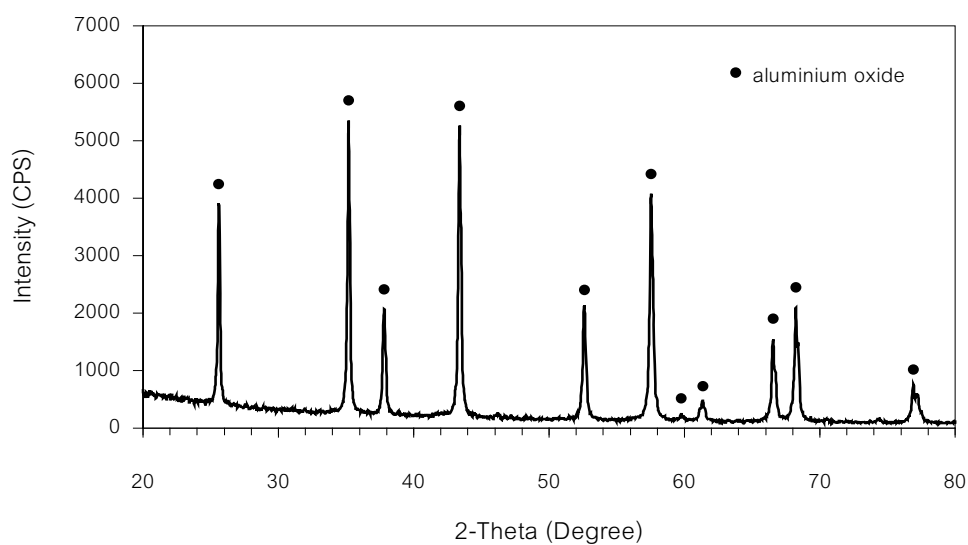
รูปที่ 4.11 กราฟ XRD ของผงคาร์บอนแบล็ค-1

ส่วนกราฟ XRD ของผงคาร์บอนแบล็ค-2 แสดงดังรูปที่ 4.12 พบทั้งบรอตฟีก และฟีกปนกันอยู่ ตำแหน่งบรอตฟีกครอบคลุมตำแหน่งของฟีกแกรไฟต์ ตามการวัดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1487 ที่มุม 2θ เท่ากับ 26.38 องศา และพบฟีกแกรไฟต์ที่มุม 2θ เท่ากับ 44.39 และ 77.24 องศา แสดงว่า คาร์บอนแบล็ค-2 มีความเป็นผลึกมากกว่าคาร์บอนแบล็ค-1



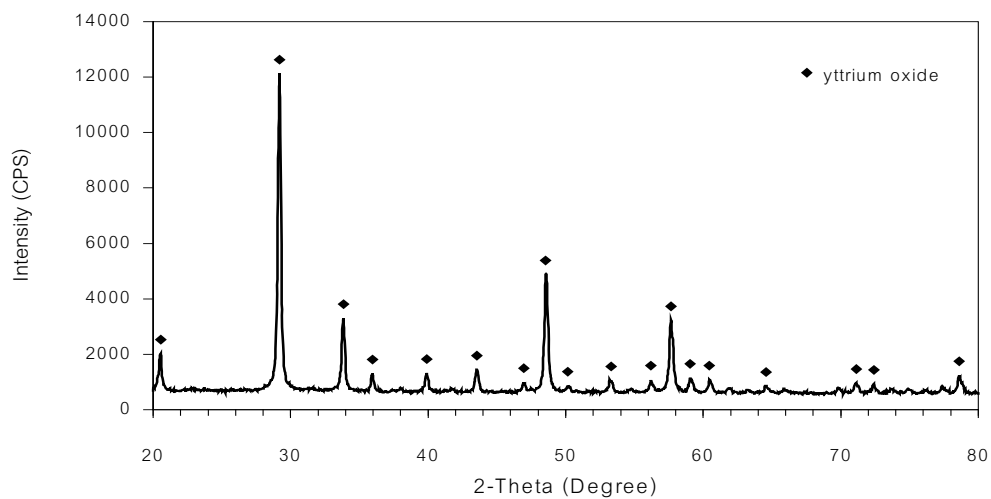
รูปที่ 4.12 กราฟ XRD ของผงคาร์บอนแบล็ค-2

เมื่อนำผงอะลูมินา มาวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ฟีกที่ได้เป็นดังรูปที่ 4.13 เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่าตรงกับการวัดมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 10-0173 ซึ่งเป็นแอลฟา-อะลูมินา ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล



รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของผงอะลูมินา

ผงอิทเทรียมมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก ซึ่งเป็นไปตามการวัดมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 41-1105 ดังแสดงในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 กราฟ XRD ของผงอิทเทรียม

4.2.4 พื้นที่ผิวของวัตถุดิบ

พื้นที่ผิวของผงซิลิกอน ผงคาร์บอนแบล็ค-1 และผงคาร์บอนแบล็ค-2 วัดโดยเครื่อง Surface Area Analyzer ผลการวัดแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าพื้นที่ผิวของผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค

สาร	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)
ซิลิกอน	1.62
คาร์บอนแบล็ค-1	76.13
คาร์บอนแบล็ค-2	69.98

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นว่า ผงคาร์บอนแบล็ค-1 มีพื้นที่ผิวสูงกว่าผงคาร์บอนแบล็ค-2 โดยมีค่าเท่ากับ 76.13 ตารางเมตรต่อกรัม และ 69.98 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ส่วนพื้นที่ผิวของซิลิกอนมีค่า 1.62 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับคาร์บอนแบล็คทั้งสองชนิดพบว่า คาร์บอนแบล็ค-1 มีพื้นที่ผิวสูงกว่าซิลิกอนถึง 47 เท่า ขณะที่คาร์บอนแบล็ค-2 มีพื้นที่ผิวสูงกว่าซิลิกอนประมาณ 43 เท่า

4.2.5 ความหนาแน่นของวัตถุดิบ

การตรวจวัดความหนาแน่นของผงซิลิกอน ผงคาร์บอนแบล็ค-1 และผงคาร์บอนแบล็ค-2 โดยเครื่อง Accupyc 1330 Pycnometer ผลแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ความหนาแน่นของผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค

สาร	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
ซิลิกอน	2.42
คาร์บอนแบล็ค-1	2.05
คาร์บอนแบล็ค-2	1.97

ผงซิลิกอนมีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 2.42 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ส่วนความหนาแน่นของผงคาร์บอนแบล็คทั้งสองชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน คือประมาณ 2 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความหนาแน่นน้อยกว่าผงซิลิกอนเพียงเล็กน้อย

4.2.6 องค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบ

เมื่อนำวัตถุดิบมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง EDS ผลวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าผงซิลิกอนมีปริมาณซิลิกอนสูงถึงร้อยละ 97 โดยมีเหล็ก (Fe) แคลเซียม (Ca) อะลูมิเนียม (Al) ไททาเนียม (Ti) และดีบุก (Sn) เจือปนอยู่ ส่วนคาร์บอนแบล็ค-1 และคาร์บอนแบล็ค-2 มีปริมาณคาร์บอนอยู่ใกล้เคียงกัน โดยมีค่าอยู่ที่ประมาณร้อยละ 99

ตารางที่ 4.4 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค

ผลวิเคราะห์ ทางเคมี (%)	สาร		
	ซิลิกอน	คาร์บอนแบล็ค-1	คาร์บอนแบล็ค-2
Si	97.35	0.13	-
Fe	0.44	-	-
Ca	0.42	-	-
Al	1.20	-	-
Ti	0.11	-	-
Sn	0.49	-	-
C	-	98.53	98.63
O	-	-	-
S	-	1.34	1.37

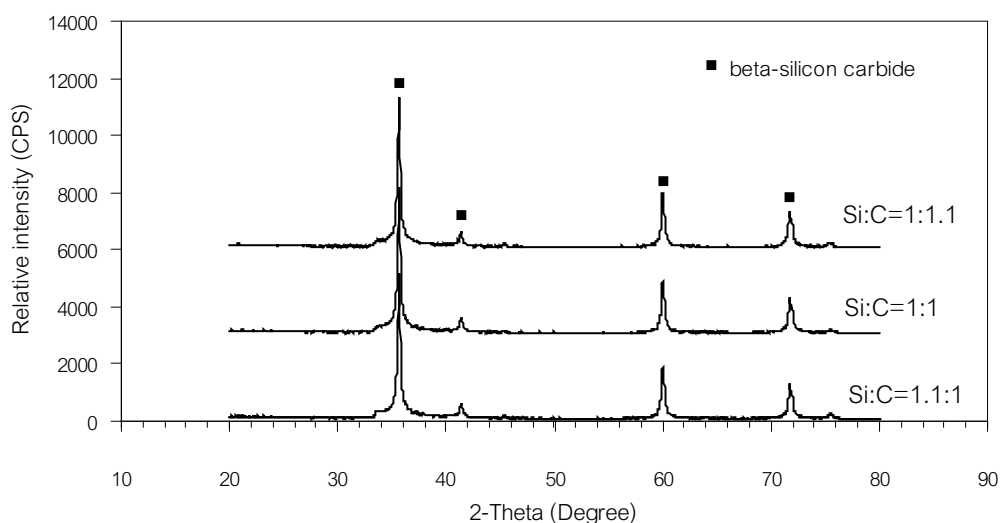
4.2.7 ปริมาณออกซิเจนโดยรวม (Total Oxygen)

ผลการวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนโดยรวมของผงซิลิกอน โดยเครื่อง Nitrogen/Oxygen Determinator (TC-436DR) พบว่า มีปริมาณออกซิเจนโดยรวมอยู่ในผงซิลิกอนร้อยละ 2.54

4.3 ผลของตัวแปรต่อการสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

4.3.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนผสมระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน

ทำการทดลองศึกษาอัตราส่วนผสมระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน 3 อัตราส่วนโดยโมล คือ Si:C เท่ากับ 1.1:1, 1:1, และ 1:1.1 โดยใช้ผงซิลิกอนผสมกับคาร์บอนแบล็ค-1 ทำการขึ้นรูปเป็นเม็ด (pellet) และเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที และรักษาเวลาที่อุณหภูมิสูงสุด 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ พบว่าสารสังเคราะห์ที่ได้หลังการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 3 อัตราส่วนมีโครงสร้างเฟสเป็น β -SiC ทั้งหมด ดังกราฟ XRD แสดงในรูปที่ 4.15 ขนาดอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ตรวจวิเคราะห์โดยการหาจากพื้นที่ผิวพบว่าปริมาณซิลิกอนต่อคาร์บอนทั้ง 3 อัตราส่วนมีขนาดไม่แตกต่างกัน สำหรับสีหลังเผาพบว่าที่อัตราส่วนของคาร์บอนสูงจะให้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีสีเทาเข้มกว่าอัตราส่วนที่มีคาร์บอนต่ำ เนื่องจากยังคงมีปริมาณคาร์บอนเหลืออยู่ในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังการทำปฏิกิริยาในปริมาณมากกว่า แสดงดังตารางที่ 4.5 ดังนั้นในการทดลองต่อไปจะทำการศึกษาโดยใช้ซิลิกอนและคาร์บอนในอัตราส่วน 1:1 เพื่อศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์



รูปที่ 4.15 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนผสมระหว่าง Si:C

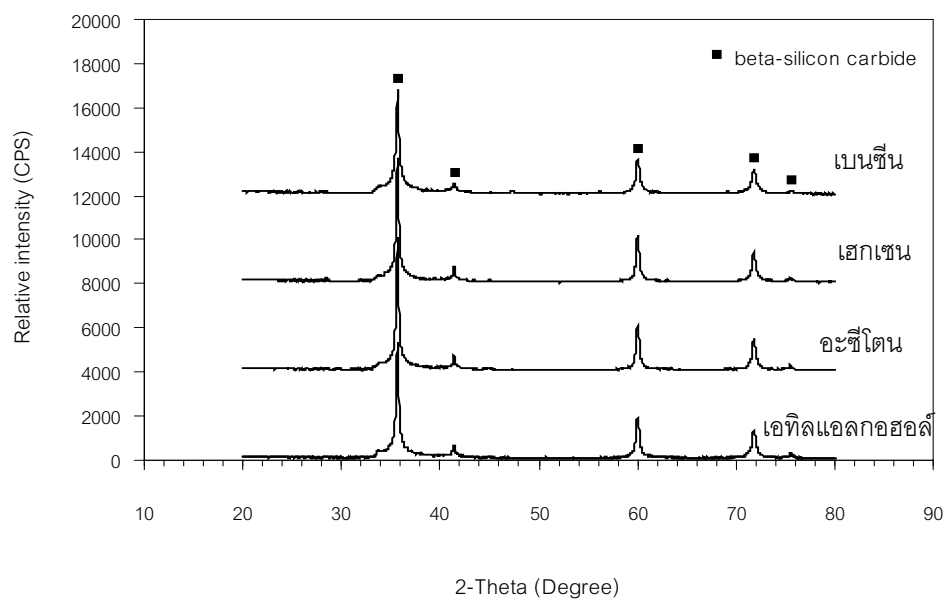
ต่างๆ ก) Si:C = 1.1:1 ข) Si:C = 1:1 ค) Si:C = 1:1.1

ตารางที่ 4.5 ค่าพื้นที่ผิวและปริมาณคาร์บอนอิสระในอัตราส่วนผสมระหว่าง Si:C ต่างๆ

Si:C	พื้นที่ผิว (กรัม/ตารางเมตร)	ปริมาณคาร์บอนอิสระ (ร้อยละ)
1.1:1	17.95	0.124
1:1	10.85	0.141
1:1.1	12.99	0.185

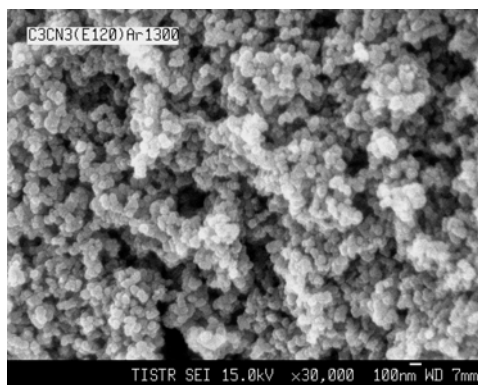
4.3.2 ผลของชนิดสารละลายที่ใช้เป็นตัวกลางในการบดผสมซิลิกอนและคาร์บอน

การทดลองบดผสมผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค-1 ในสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ อะซีโตน เฮกเซนและเบนซีน นำสารที่ได้จากการบดผสมในสารละลายทั้ง 4 ชนิด ไปอัดขึ้นรูปเป็นเม็ด (pellet) เคาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียส ต่อนาที รักษาเวลาที่อุณหภูมิสูงสุด 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ ให้ผลในทำนองเดียวกันโดยเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ในทุกๆสารละลายที่ใช้ เนื่องจากผลวิเคราะห์ XRD พบพีคของบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์เพียงชนิดเดียว แสดงดังกราฟ XRD ในรูปที่ 4.16

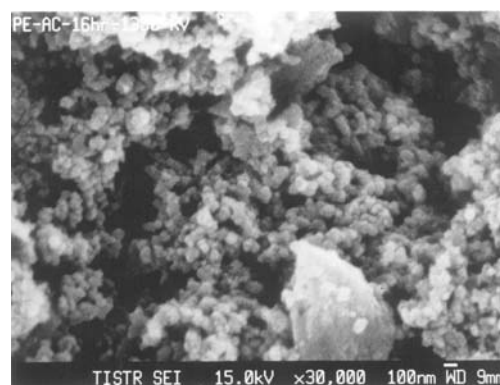


รูปที่ 4.16 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์บดผสมในสารละลายต่างชนิดกัน หลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 °C อัตราการเพิ่มความร้อน 50 °C/min นาน 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ ก) เอทิลแอลกอฮอล์ ข) อะซีโตน ค) เฮกเซน ง) เบนซีน

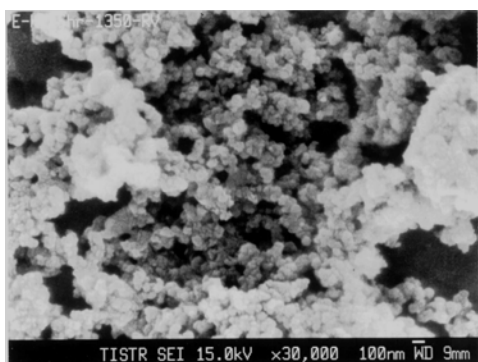
จากลักษณะจุลโครงสร้างจากภาพถ่าย FE-SEM ของผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากการบดผสมในสารละลายทั้ง 4 ชนิด แสดงในรูปที่ 4.17 พบว่า การใช้เอทิลแอลกอฮอล์ อะซีโตน เฮกเซนและเบนซีนเป็นตัวกลางในการบดผสม ไม่แสดงความแตกต่างของลักษณะจุลโครงสร้างที่เด่นชัด จากผลการทดลองแสดงว่าสารละลายทั้ง 4 ชนิดที่เลือกใช้ไม่มีผลต่อปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน และลักษณะจุลโครงสร้างของสารที่ภาวะการเผาที่ทำการทดลองอย่างเด่นชัด ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงเลือกใช้เอทิล-แอลกอฮอล์เป็นสารละลายในการบดผสมเพื่อทำการศึกษาตัวแปรอื่นๆ



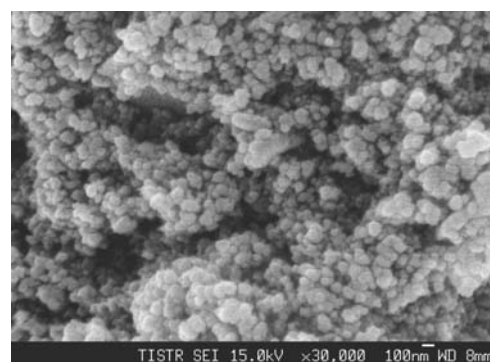
ก)



ข)



ค)



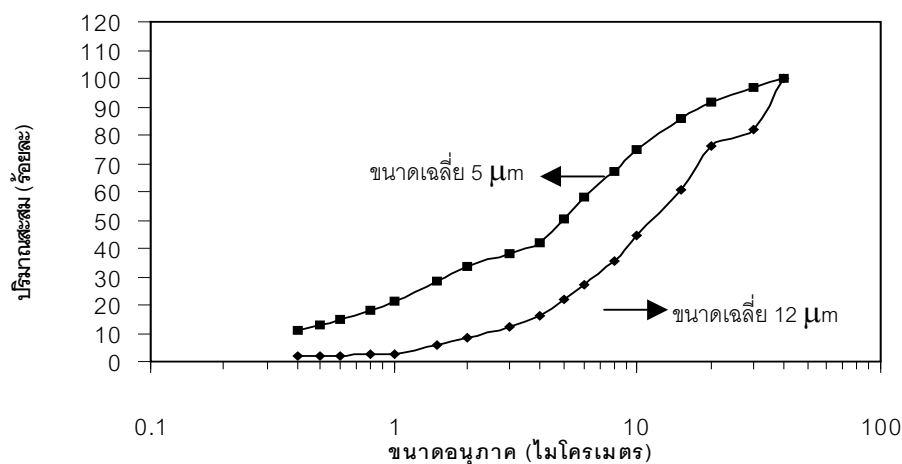
ง)

รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างจาก FE-SEM ของผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่บดผสมในสารละลายต่างชนิดกัน หลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 °C อัตราการเพิ่มความร้อน 50 °C/min นาน 1 ชั่วโมง ในสูญญากาศ ก) เอทิลแอลกอฮอล์ ข) อะซีโตน ค) เฮกเซน ง) เบนซีน

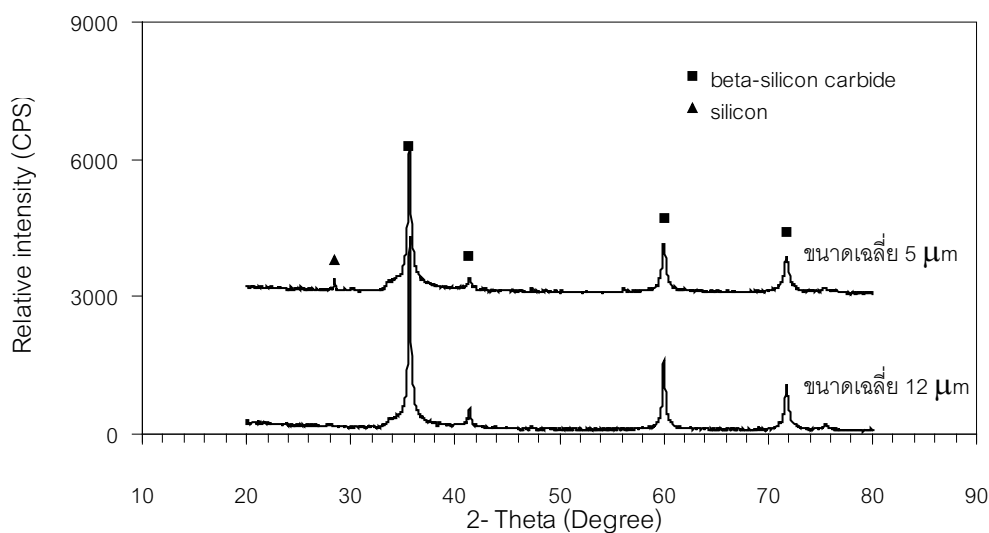
4.3.3 ผลของขนาดอนุภาคของซิลิกอนต่อการสังเคราะห์สารปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

ทำการบดผงซิลิกอนที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 12 ไมครอน เป็นเวลา 300 นาที จะได้ผงซิลิกอนที่มีขนาดเฉลี่ย 5 ไมครอน การกระจายขนาดอนุภาคของซิลิกอนทั้งสองขนาดแสดงดังรูปที่ 4.18 จากนั้นทำการบดผสมผงซิลิกอนแต่ละขนาดเฉลี่ยกับผงคาร์บอนแบล็ค-1 นำไปขึ้นรูปเป็นเม็ด เผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที

รักษาเวลาที่อุณหภูมิสูงสุด 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ จากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดย XRD พบว่า สารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ซิลิกอนที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 5 ไมครอน พบพิกซิลิกอนปนอยู่กับซิลิกอนคาร์ไบด์ ในขณะที่ไม่พบพิกซิลิกอนในสูตรที่ใช้ซิลิกอนตั้งต้นขนาดเฉลี่ย 12 ไมครอน ดังกราฟ XRD รูปที่ 4.19 จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการใช้ซิลิกอนตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กไม่ได้ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนดีขึ้น แต่กลับไปลดความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในกรณีนี้ที่เตรียมสารตั้งต้นในรูปของ pellet จึงเลือกใช้ซิลิกอนที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 12 ไมครอน ในการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.18 กราฟการกระจายขนาดอนุภาคของซิลิกอนทั้งสองขนาด



รูปที่ 4.19 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์จากซิลิกอนขนาดต่าง ๆ โดยเตรียมในรูปเม็ด (pellet)

4.3.4 ผลของชนิดคาร์บอนต่อการสังเคราะห์ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

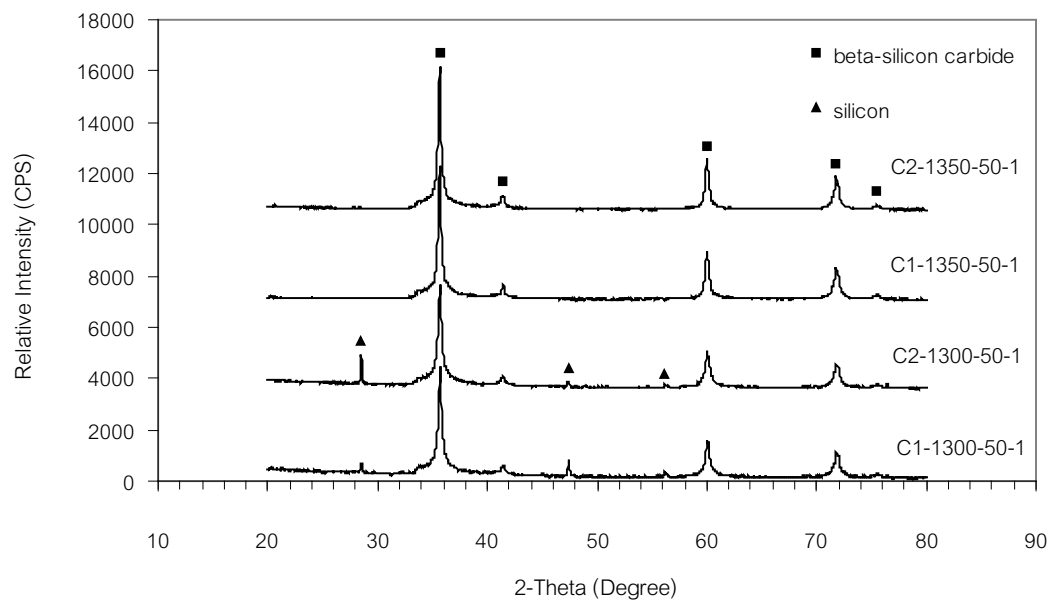
ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากซิลิกอนบดผสมกับคาร์บอนแบล็ค-1 เปรียบเทียบกับคาร์บอนแบล็ค-2 หลังจากขึ้นรูปเป็นเม็ด เเผาในภาวะสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าปริมาณซิลิกอนอิสระในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากผงคาร์บอนแบล็ค-1 มีปริมาณต่ำกว่าที่พบในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากคาร์บอนแบล็ค-2 แสดงดังตารางที่ 4.6 ซึ่งสอดคล้องกับผล X-ray diffraction ดังแสดงในรูปที่ 4.20

ตารางที่ 4.6 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระและความหนาแน่นของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่เตรียมจากคาร์บอนแบล็คต่างชนิดกัน

ตัวอย่าง	ซิลิกอนอิสระ (ร้อยละ)	คาร์บอนอิสระ (ร้อยละ)	ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เมตร)
Carbon-1-(1300-50-1)	1.235	0.108	3.02
Carbon-2-(1300-50-1)	2.961	0.089	3.04
Carbon-1-(1350-50-1)	0.106	0.141	เม็ดงานแตก
Carbon-2-(1350-50-1)	0.347	0.075	เม็ดงานแตก

ซึ่งพบว่า ความเข้มของพีคซิลิกอนที่พบในตัวอย่างที่เตรียมจากคาร์บอนแบล็ค-2 มีค่ามากกว่าพีคซิลิกอนที่พบในตัวอย่างที่เตรียมจากคาร์บอนแบล็ค-1 ดังนั้นผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากผงคาร์บอนแบล็ค-1 มีความบริสุทธิ์สูงกว่าผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากผงคาร์บอนแบล็ค-2 เนื่องจากพื้นที่ผิวของคาร์บอนแบล็ค-1 มีค่าสูงกว่าคาร์บอนแบล็ค-2 คือ 76.13 และ 69.98 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค-1 มีค่าสูงกว่า นอกจากนี้โครงสร้างของคาร์บอนมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเช่นกัน จาก XRD รูปที่ 4.12 คาร์บอนแบล็ค-2 มีความเป็นผลึกมากกว่าคาร์บอนแบล็ค-1 ซึ่งไม่แสดงพีคของผลึกคาร์บอนให้เห็น แสดงว่าความเป็นผลึกของคาร์บอนมีผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้ากว่าคาร์บอนที่ไม่มีรูปผลึก (amorphous) และที่อุณหภูมิการสังเคราะห์สูง ความแตกต่างของปริมาณซิลิกอนอิสระเมื่อใช้คาร์บอนต่างชนิดกันจะมีค่าน้อยกว่าที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ต่ำ

ค่าความหนาแน่นและปริมาณคาร์บอนอิสระที่พบในผงที่สังเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อใช้คาร์บอนแบล็ค-1 และคาร์บอนแบล็ค-2 สังเคราะห์ที่ภาวะการเผาเดียวกัน ดังตารางที่ 4.6 จากผลวิเคราะห์ข้างต้น จะเห็นว่าคาร์บอนแบล็ค-1 มีแนวโน้มที่ทำปฏิกิริยากับผงซิลิกอนได้ดีกว่าคาร์บอนแบล็ค-2 ดังนั้นจึงเลือกใช้คาร์บอนแบล็ค-1 ในการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.20 กราฟ XRD ของผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์จากซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค-1 และคาร์บอนแบล็ค-2 ที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส

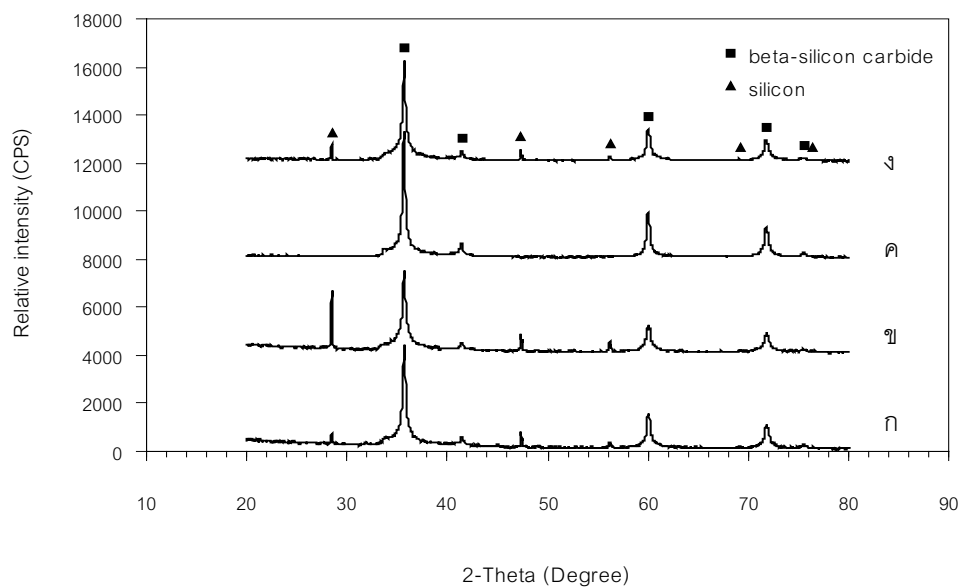
4.3.5 ผลของบรรยากาศการเผาต่อการสังเคราะห์ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

ทดลองสังเคราะห์ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้ผงซิลิกอนบดผสมกับคาร์บอนแบล็ค-1 ในสารละลายเอธิลแอลกอฮอล์ ขึ้นรูปเป็นเม็ด (pellet) เผาที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เปรียบเทียบผลที่เผาในสุญญากาศและบรรยากาศก๊าซอาร์กอน พบว่าผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาในสุญญากาศ มีปริมาณซิลิกอนอิสระเหลืออยู่น้อยกว่าในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน สำหรับปริมาณคาร์บอนอิสระของตัวอย่างที่เตรียมจากทั้งสองบรรยากาศมีค่าใกล้เคียงกัน และผงที่ได้จากการเผาในสุญญากาศ มีการสูญเสียน้ำหนักมากกว่าผงที่เผาในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ผลแสดงดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ และน้ำหนักที่หายไปของผง ปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์โดยขึ้นรูปเป็นเม็ด เผาในสุญญากาศและบรรยากาศก๊าซ อาร์กอน

สูตร	บรรยากาศ การเผา	ซิลิกอนอิสระ (ร้อยละ)	คาร์บอนอิสระ (ร้อยละ)	น้ำหนักที่หายไป (ร้อยละ)
C1-1300-50-1	สุญญากาศ	1.235	0.108	2.71
C1-1300-50-1	ก๊าซอาร์กอน	5.190	0.086	0.998
C1-1350-50-1	สุญญากาศ	0.106	0.141	เม็ดงานแตก
C1-1350-50-1	ก๊าซอาร์กอน	0.347	0.075	เม็ดงานแตก

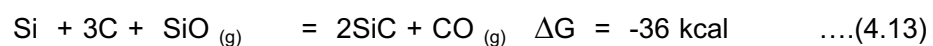
ผล XRD ของผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในทั้งสองบรรยากาศแสดงในรูปที่ 4.21 ผง ปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในสุญญากาศ อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงความเข้มของพีคซิลิกอนอิสระน้อยกว่าในผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในบรรยากาศ อาร์กอนที่อุณหภูมิเดียวกัน สำหรับอุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ไม่พบพีคซิลิกอนอิสระในผง ปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในสุญญากาศ แต่ยังคงพบในผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่เผาใน บรรยากาศก๊าซอาร์กอน โดยความเข้มของพีคไม่สูงมาก เมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิ 1300 องศา-เซลเซียส



รูปที่ 4.21 กราฟ XRD ของผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิและบรรยากาศต่างๆ กัน

- ก) 1300 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ข) 1300 องศาเซลเซียส ในก๊าซอาร์กอน
ค) 1350 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ง) 1350 องศาเซลเซียส ในก๊าซอาร์กอน

จากผลการวัดปริมาณซิลิกอนอิสระที่เหลือจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ขึ้นรูปโดยอัดเป็นเม็ด (pellet) แสดงว่าปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนแบล็คในสุญญากาศ เกิดได้ดีกว่าในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาที่เท่ากัน ทั้งนี้ อาจเป็นสาเหตุเนื่องมาจากสารตั้งต้นทั้งซิลิกอนและคาร์บอนแบล็คไม่ได้ทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารซิลิกอนคาร์ไบด์ในทันที แต่ซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ผิวของอนุภาคซิลิกอนและคาร์บอน หรือออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ในเตาที่ภาวะสุญญากาศ เกิดเป็นแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ (SiO) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) รอบอนุภาคซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค แก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจะแพร่เข้าไปในอนุภาคของคาร์บอน เกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบซิลิกอนคาร์ไบด์ แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 2 สภาวะร่วมกันระหว่าง solid-solid reaction และ gas-solid reaction ดังสมการเคมีที่ 4.11 ถึง 4.14



สมการที่ 4.13 เป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบ solid-solid reaction ร่วมกับ gas-solid reaction มีค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG) ที่อุณหภูมิห้อง เท่ากับ -36 กิโลแคลอรี ซึ่งต่ำกว่าสมการที่ 4.14 ที่มีค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่อุณหภูมิห้อง เท่ากับ -17 กิโลแคลอรี และเป็น การเกิดปฏิกิริยาแบบ solid-solid reaction อย่างเดียว แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนในระบบที่มีปฏิกิริยาทั้ง 2 สภาวะร่วมกัน คือ solid-solid และ gas-solid เกิดได้ดีกว่าในสภาวะที่เป็น solid-solid อย่างเดียว ดังนั้นสมการที่ 4.13 จัดเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลักสำหรับการทดลองนี้ ในภาวะสุญญากาศ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อยู่ล้อมรอบอนุภาคของคาร์บอนจะถูกดูดออกจากระบบเพื่อให้แก๊ส SiO และอนุภาค Si สัมผัสกับคาร์บอนเกิดเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปทางขวาได้มากขึ้น ดังนั้นจึงพบปริมาณซิลิกอนอิสระน้อยกว่าในผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น ไม่ได้ถูกดูดออกจากระบบจึงไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง SiO กับ C และ Si กับ C ปฏิกิริยาเกิดไปทางขวาได้น้อยกว่า ทำให้ปริมาณซิลิกอนอิสระเหลือปะปนอยู่ในผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์มากกว่า

4.3.6 ผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการผสมผงซิลิกอนกับคาร์บอนแบล็ค-1 ในสารละลาย เอทิลแอลกอฮอล์ ขึ้นรูปเป็นเม็ด เเผาในภาวะสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 1250 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที่ รักษาอุณหภูมิสูงสุดนาน 1 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์สมบัติของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังตารางที่ 4.8

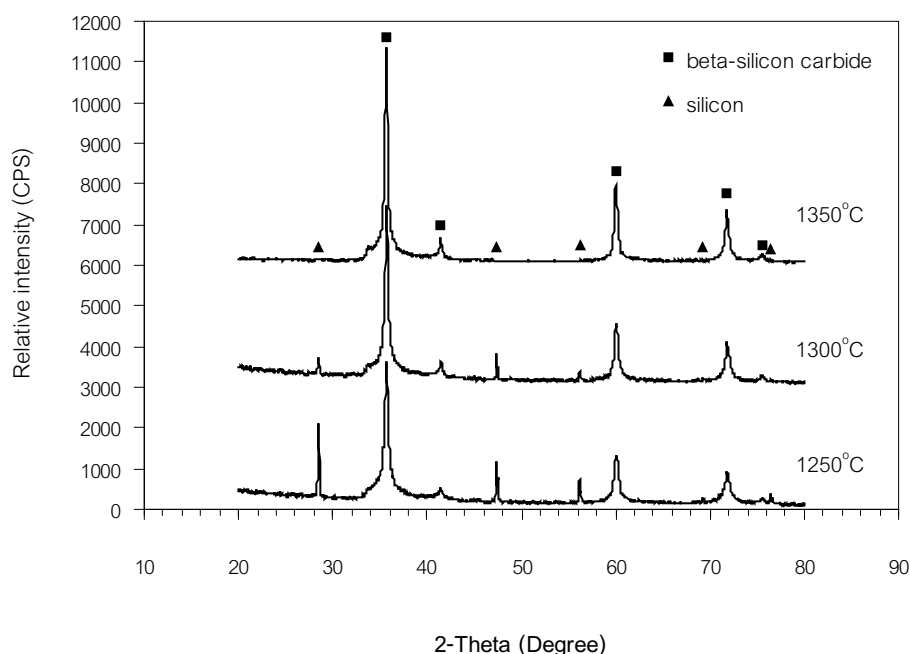
ตารางที่ 4.8 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ ความหนาแน่นและน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ในสุญญากาศ

สูตร	ซิลิกอนอิสระ (ร้อยละ)	คาร์บอนอิสระ (ร้อยละ)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร)	น้ำหนักที่หายไป (ร้อยละ)
C1-1250-50-1	6.464	0.085	2.95	2.48
C1-1300-50-1	1.235	0.108	3.02	2.71
C1-1350-50-1	0.106	0.141	3.10	เม็ดงานแตก

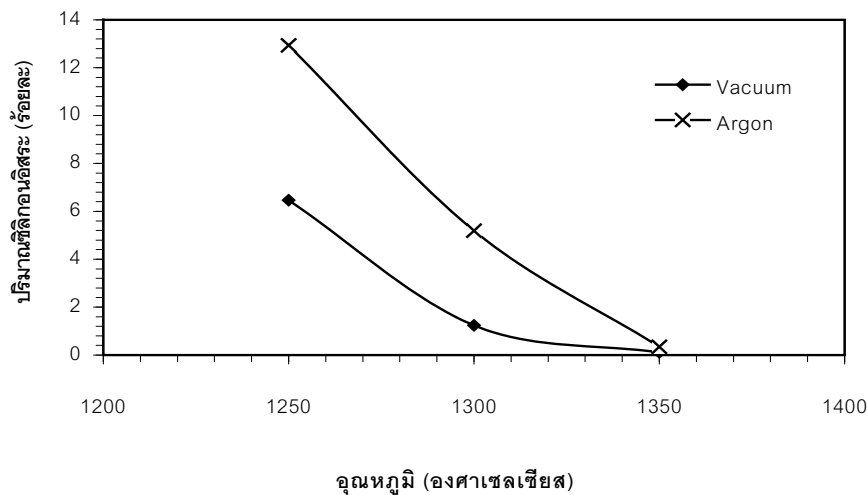
จากตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณซิลิกอนอิสระที่เหลืออยู่ในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ น้อยลงตามลำดับ คือ ร้อยละ 6.464 1.235 และ 0.106 สำหรับอุณหภูมิ 1250 1300 และ 1350 ตามลำดับ และพบคาร์บอนอิสระในปริมาณน้อย คือ ต่ำกว่าร้อยละ 0.2 ในทุกอุณหภูมิ สำหรับค่าความหนาแน่น แสดงการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก โดยเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้น และมีค่าการสูญเสียน้ำหนักมากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 1250 เป็น 1300 องศาเซลเซียส ร้อยละของน้ำหนักที่หายไปมีค่าเท่ากับ 2.48 และ 2.71 ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส เม็ดงาน (pellet) แตกหลังเผา ไม่สามารถหาค่าน้ำหนักที่หายไปได้ แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงปริมาณแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่เกิดขึ้นมีปริมาณมาก และมากพอจนทำให้เม็ดงานแตกที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการยืนยันว่าปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนแบล็คในการทดลองนี้ เป็นปฏิกิริยาร่วมระหว่าง solid-solid reaction และ gas-solid reaction ดังสมการที่ 4.13 ที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.3.5 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปฏิกิริยาจะสมบูรณ์มากขึ้น โดยเกิดไปทางขวามากขึ้น สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากปฏิกิริยามีความบริสุทธิ์มากขึ้น ปริมาณซิลิกอนอิสระที่เหลือจากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดและความหนาแน่นของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์มีค่ามากขึ้น

ผลวิเคราะห์ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1250 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ แสดงดังรูปที่ 4.22 พบฟีกบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์และฟีกซิลิกอนปนอยู่ด้วย เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสูงของฟีกบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งตรงกับมุม 2 θ เท่ากับ 35.6 องศา จะสูงขึ้น ในขณะที่ความสูงของฟีก

ซิลิกอน ซึ่งตรงกับมุม 2θ เท่ากับ 28.5° องศา ลดลงตามลำดับ และไม่พบฟีกซิลิกอนเลย เมื่อเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1350°C องศาเซลเซียส เนื่องจากปริมาณซิลิกอนอิสระเหลืออยู่น้อยจนไม่สามารถวัดได้จากเครื่อง X-ray diffractometer และที่ทั้ง 3 อุณหภูมิไม่พบฟีกของคาร์บอนอิสระปรากฏอยู่ เนื่องจากคาร์บอนที่เหลืออยู่จากปฏิกิริยามีปริมาณน้อยมาก ซึ่งไม่สามารถตรวจวัดโดยเครื่อง X-ray diffractometer ได้เช่นกัน นอกจากนี้คาร์บอนแบล็คที่ใช้เป็นสารตั้งต้นอยู่ในรูปของอสัณฐานซึ่งไม่แสดงฟีก ผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.23 แสดงปริมาณของซิลิกอนอิสระที่อุณหภูมิต่างๆ เปรียบเทียบระหว่างการสังเคราะห์บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาในสุญญากาศและบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ปริมาณซิลิกอนอิสระจะแปรผกผันกับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณซิลิกอนอิสระลดลงในทั้งสองบรรยากาศ แต่ปริมาณซิลิกอนอิสระในตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่บรรยากาศก๊าซอาร์กอนมีค่าสูงกว่าที่สังเคราะห์ในสุญญากาศ อย่างไรก็ตาม ค่าความแตกต่างของปริมาณซิลิกอนอิสระในตัวอย่างที่เผาในบรรยากาศก๊าซอาร์กอนและสุญญากาศ มีค่าน้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงปริมาณแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เกิดขึ้นมากและพยายามเคลื่อนตัวออกจากเม็ด pellet แรงดันของแก๊สดังกล่าวมีมากจนถึงจุดหนึ่งที่เม็ด pellet เกิดการแตก ขณะที่แก๊สมีการเคลื่อนตัวออกจากเม็ด pellet มาก ปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกอนและคาร์บอนในลักษณะ solid-solid ในเนื้อ pellet มากขึ้นด้วยในสองบรรยากาศ ปริมาณซิลิกอนอิสระที่เหลือจากปฏิกิริยาจึงมีค่าลดลง

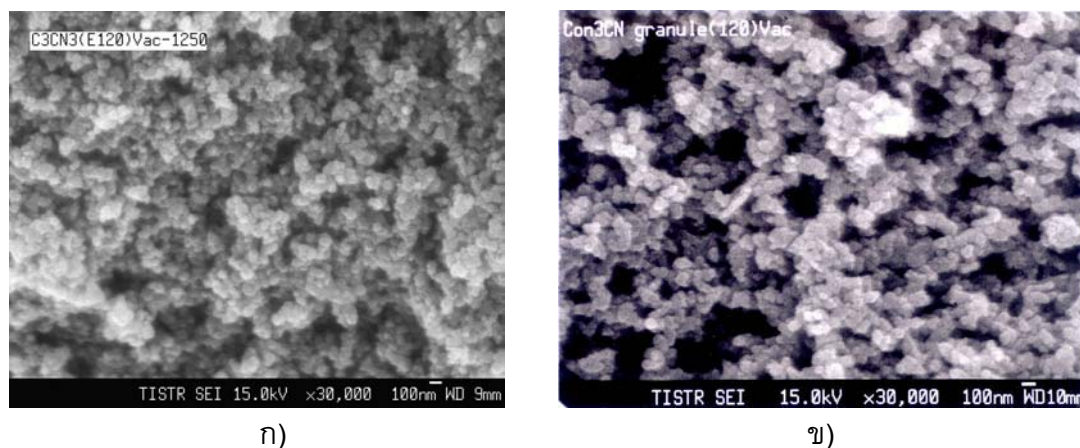


รูปที่ 4.22 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ได้จากการเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50°C องศาเซลเซียสต่ออนาที นาน 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 1250°C 1300°C และ 1350°C องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.23 กราฟแสดงปริมาณของซิลิกอนอิสระในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่เผาในสุญญากาศ และบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที่ นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างๆ

ลักษณะจุลโครงสร้างจากภาพถ่าย FE-SEM ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 1250 และ 1350 องศาเซลเซียส มีลักษณะใกล้เคียงกัน คือ ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กต่ำกว่า 100 นาโนเมตร เกาะกันเป็นกลุ่มๆ ขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวอยู่ในช่วงที่แคบ และอนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลม ดังแสดงในรูปที่ 4.24



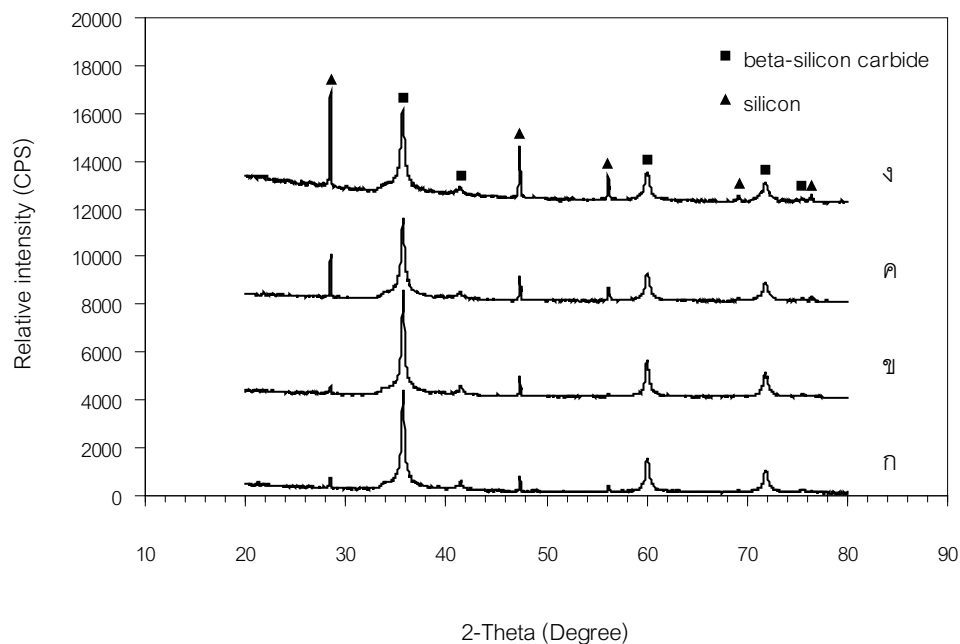
รูปที่ 4.24 ภาพถ่ายจาก FE-SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์จากการเผาในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ต่อนาที่ นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ ก) 1250 องศาเซลเซียส ข) 1350 องศาเซลเซียส

4.3.7 ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1250 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติเปรียบเทียบกัน พบว่า การเปลี่ยนอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้ช้าลง จากเดิม 50 องศาเซลเซียสต่อนาที มาเป็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาคอนข้างสูงที่อุณหภูมิต่ำ (1250 องศาเซลเซียส) แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเพิ่มอุณหภูมิมิมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง จากตารางที่ 4.9 แสดงผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ ความหนาแน่น และน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เผาที่อุณหภูมิและอัตราการเพิ่มความร้อนต่างกัน จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมได้ มีปริมาณซิลิกอนเพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ จาก 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยมีค่าร้อยละ 6.464 และ 11.180 ตามลำดับ ขณะที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละ 1.235 และ 1.719 และที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส มีซิลิกอนอิสระเหลืออยู่ปริมาณใกล้เคียงกัน คือ มีค่าร้อยละ 0.106 และ 0.111 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.9 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ ความหนาแน่นและน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เผาที่อุณหภูมิและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างกัน ในสุญญากาศ

สูตร	ซิลิกอนอิสระ (ร้อยละ)	คาร์บอนอิสระ (ร้อยละ)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	น้ำหนักที่หายไป (ร้อยละ)
C1-1250-50-1	6.464	0.085	2.95	2.48
C1-1250-20-1	11.180	0.070	2.85	1.66
C1-1300-50-1	1.235	0.108	3.02	2.71
C1-1300-20-1	1.719	0.077	3.04	2.54
C1-1350-50-1	0.106	0.141	3.10	เม้ดงานแตก
C1-1350-20-1	0.111	0.177	3.19	เม้ดงานแตก

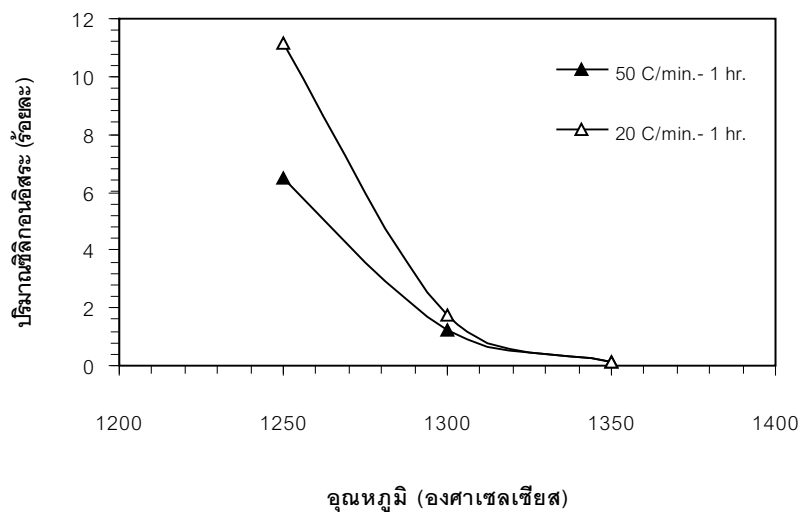


รูปที่ 4.25 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ได้จากการเผาในสุญญากาศ นาน 1

ชั่วโมง ที่อุณหภูมิและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ กัน

- ก) 1300 องศาเซลเซียส, 50 องศาเซลเซียสต่อนาที
- ข) 1300 องศาเซลเซียส, 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
- ค) 1250 องศาเซลเซียส, 50 องศาเซลเซียสต่อนาที
- ง) 1250 องศาเซลเซียส, 20 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผล X-ray diffraction ดังแสดงในรูปที่ 4.25 พบว่า ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงพีคความเข้มของซิลิกอนต่ำกว่าพีคความเข้มของซิลิกอนที่พบในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน เมื่อลดอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงให้เห็นว่าปริมาณซิลิกอนเพิ่มขึ้น เมื่อใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ให้ช้าลงสำหรับอุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส ขณะที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ความเข้มของพีคซิลิกอน มีค่าใกล้เคียงกัน ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในตารางที่ 4.9

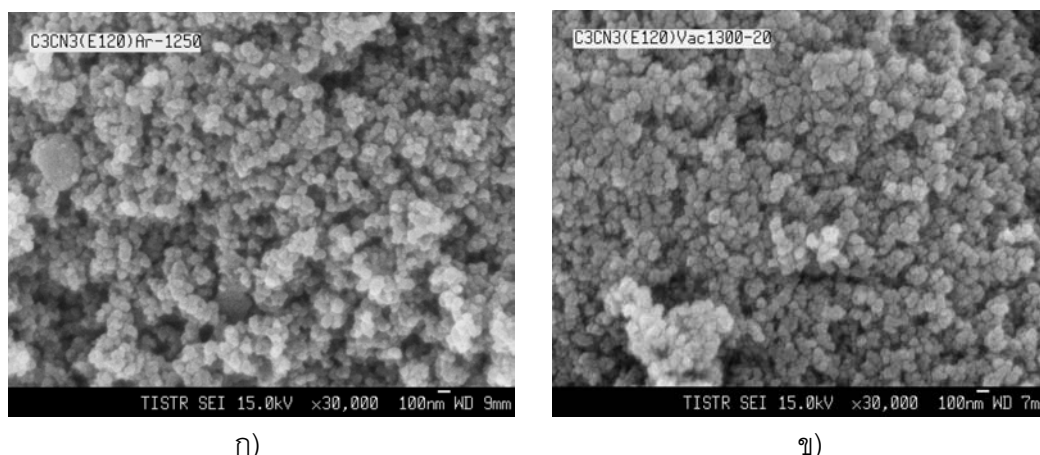


รูปที่ 4.26 กราฟแสดงปริมาณของซิลิกอนอิสระในผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในภาวะสูญญากาศ นาน 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที

จากการทดลองจะเห็นได้ว่า อัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ต่ำมากกว่าที่อุณหภูมิการสังเคราะห์สูง ดังกราฟรูปที่ 4.26 ซึ่งแสดงความแตกต่างของปริมาณซิลิกอนอิสระที่อุณหภูมิ 1250 มากกว่าที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมื่อเผาในบรรยากาศเดียวกัน โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิช้า เกิดปฏิกิริยาช้าหรือเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์มากกว่า จึงพบซิลิกอนอิสระปนอยู่ในสารปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ในปริมาณมากกว่าและมีการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่า เนื่องจากแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามีปริมาณน้อยกว่าที่อุณหภูมิการสังเคราะห์นั้น เนื่องจากถูกใช้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา gas-solid ($\text{SiO}-\text{C}$) ในระหว่างการเพิ่มของอุณหภูมิ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่เกิดปฏิกิริยา แก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์หมดไป จึงเหลือแต่ปฏิกิริยาระหว่าง solid-solid ($\text{Si}-\text{C}$) ซึ่งเกิดขึ้นได้ยากกว่ากรณีที่มี 2 ปฏิกิริยาร่วมกัน ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิที่ทำการสังเคราะห์ ยังคงมีแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์เหลืออยู่เพื่อทำปฏิกิริยาเกิดเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ ร่วมกับปฏิกิริยาระหว่าง $\text{Si}-\text{C}$ ในสถานะ solid-solid reaction

สำหรับผลการวัดปริมาณคาร์บอนอิสระในสารปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ และความหนาแน่น โดยเปรียบเทียบค่าที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาเท่ากัน พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.9 ส่วนลักษณะจุลโครงสร้างของตัวอย่างที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิทั้งสองค่าใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.27 แสดงให้

เห็นว่าอัตราการเพิ่มอุณหภูมิไม่มีผลอย่างเด่นชัดต่อปริมาณคาร์บอนอิสระ ความหนาแน่น และลักษณะจุลโครงสร้างของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะการเผาเดียวกัน



รูปที่ 4.27 ภาพถ่ายจาก FE-SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่ 1300 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ นาน 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างกัน ก) 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ข) 20 องศาเซลเซียสต่อนาที

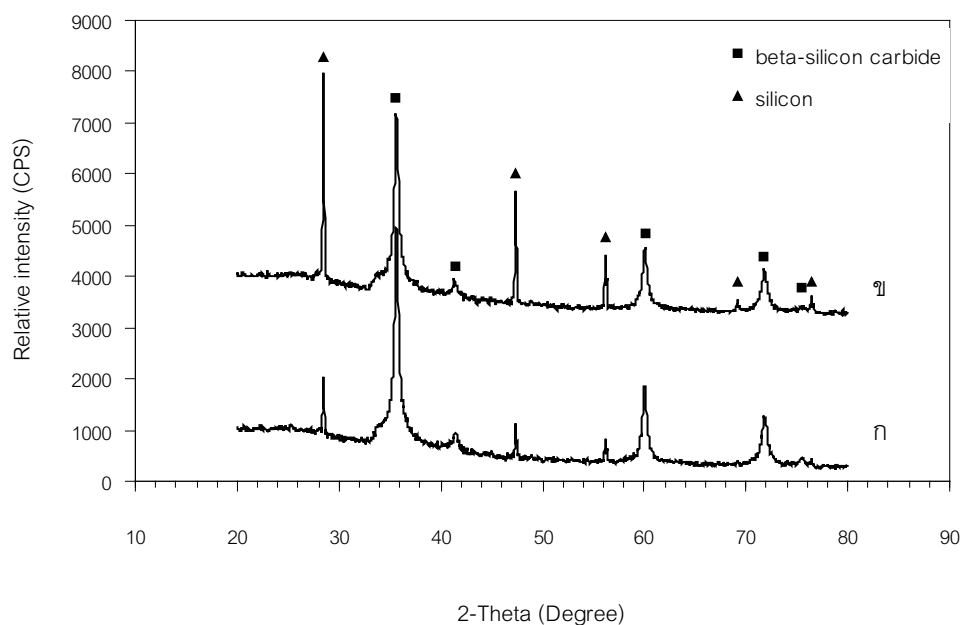
4.3.8 ผลของเวลาต่อการสังเคราะห์ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

นำผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง มาวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ผลแสดงดังตารางที่ 4.10

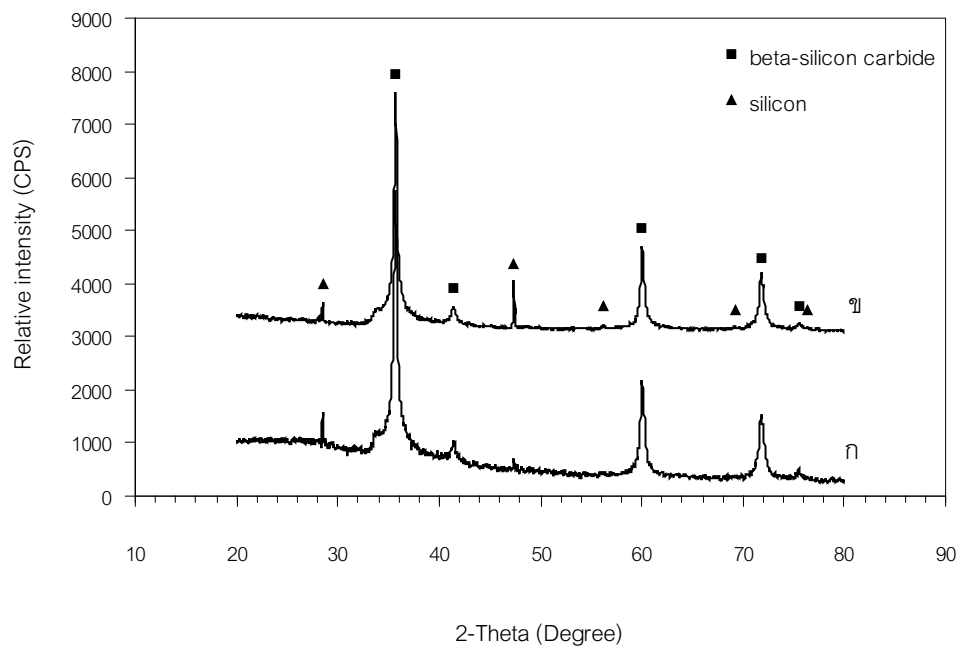
ตารางที่ 4.10 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ ความหนาแน่น และน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เผาที่อุณหภูมิ 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลานาน 1 และ 3 ชั่วโมง

สูตร	ซิลิกอนอิสระ (ร้อยละ)	คาร์บอนอิสระ (ร้อยละ)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	น้ำหนักที่หายไป (ร้อยละ)
C1-1250-20-1	11.180	0.070	2.85	1.66
C1-1250-20-3	3.835	0.073	2.99	2.54
C1-1300-20-1	1.719	0.077	3.04	2.54
C1-1300-20-3	1.100	0.104	3.08	3.62

เมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาในการรักษาอุณหภูมิที่อุณหภูมิสูงสุดระหว่าง 1 ชั่วโมง กับ 3 ชั่วโมง พบว่า ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการรักษาอุณหภูมิสูงสุดมีผลต่อความบริสุทธิ์ของผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้น้อย จะเห็นได้ว่าปริมาณซิลิกอนอิสระที่หลงเหลืออยู่ในผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ มีปริมาณไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ปริมาณซิลิกอนอิสระมีความแตกต่างกันมากที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส คือ เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาจาก 1 ชั่วโมง เป็น 3 ชั่วโมง ปริมาณซิลิกอนอิสระที่หลงเหลืออยู่ลดลงอย่างมากจากร้อยละ 11.180 เหลือร้อยละ 3.835 ตามลำดับ สำหรับปริมาณคาร์บอนอิสระ และค่าความหนาแน่น มีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ที่การรักษาเวลาที่อุณหภูมิสูงสุดนานขึ้น ส่วนร้อยละของน้ำหนัที่หายไปจะเพิ่มขึ้นเมื่อการรักษาเวลาการเผาที่อุณหภูมิสูงสุดนานขึ้น สำหรับทั้งสองอุณหภูมิ



รูปที่ 4.28 กราฟ XRD ของผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่ 1250 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่ระยะเวลาในการรักษาอุณหภูมิต่างกัน ก) 3 ชั่วโมง ข) 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.29 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่ 1300 องศาเซลเซียส

ในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่ระยะ
เวลาในการรักษาอุณหภูมิต่างกัน ก) 3 ชั่วโมง ข) 1 ชั่วโมง

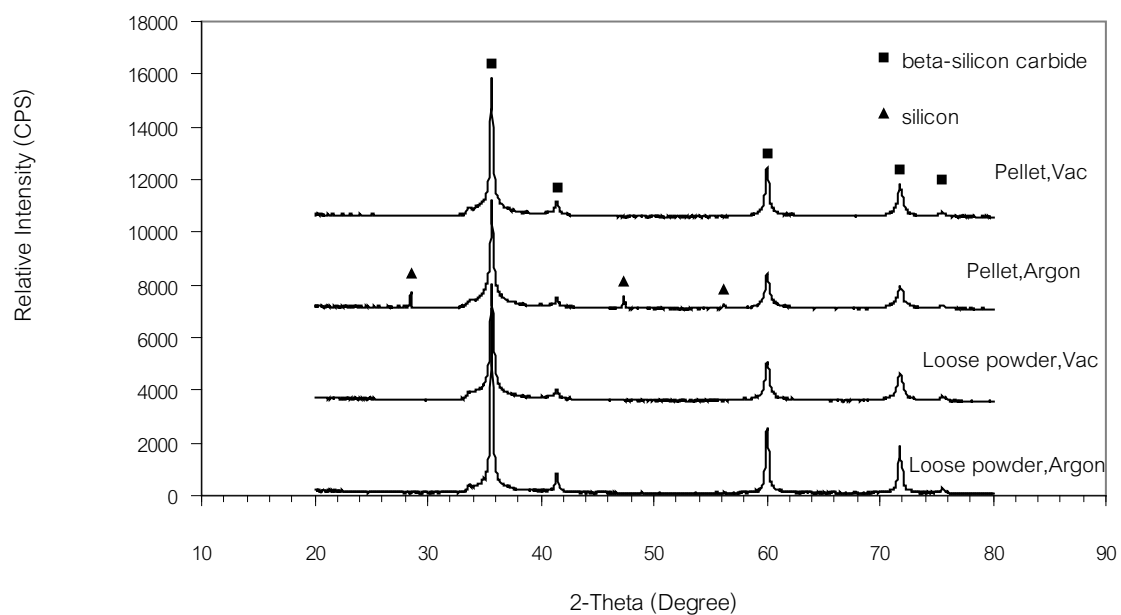
รูปที่ 4.28 และ 4.29 แสดงกราฟ X-ray diffraction ของตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าความเข้มของพีคซิลิกอนลดลง เมื่อรักษาเวลาในการเผาที่อุณหภูมิสูงสุทธนานขึ้นจาก 1 ชั่วโมง เป็น 3 ชั่วโมง ของทั้งสองอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ 1250 องศาเซลเซียส แสดงค่าความแตกต่างของความเข้มพีคมากกว่าที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณซิลิกอนอิสระ ดังแสดงในตารางที่ 4.10 อธิบายได้ว่าที่เวลานานขึ้นปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์มากขึ้น ปฏิกิริยาระหว่าง gas-solid เกิดมากในช่วงแรกของเวลาและจะหมดไปเนื่องจากปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยปริมาณออกซิเจนที่มีอยู่ในระบบ ดังนั้นในช่วงเวลาที่นานขึ้นปฏิกิริยาจะเป็น solid-solid (Si-C) เด่นกว่า ซึ่งใช้คาร์บอนแบล็คในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า จึงมีซิลิกอนอิสระเหลือจากปฏิกิริยาน้อยกว่า

4.3.9 ผลของการเกาะตัวของอนุภาค (particle packing) ต่อการสังเคราะห์ บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

ทดลองเปรียบเทียบผลการสังเคราะห์บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยใช้ผงผสมซิลิกอนและคาร์บอนที่อัดขึ้นรูปเป็นเม็ด (pellet) กับการใช้ผงผสมซิลิกอนและคาร์บอนที่ไม่ได้อัดขึ้นรูป (loose powder) ที่ภาวะการเผาเดียวกัน พบว่าผงผสมที่อยู่ในรูปของ loose powder พบปริมาณซิลิกอนอิสระในสารที่สังเคราะห์ได้ในบรรยากาศอาร์กอนน้อยกว่าในสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ อัตราการเผาและเวลาเดียวกัน ขณะที่ผงผสมที่อัดขึ้นรูปเป็น pellet สารหลังจากสังเคราะห์ พบซิลิกอนอิสระในปริมาณที่น้อย เมื่อเผาในสุญญากาศเมื่อเทียบกับสารที่สังเคราะห์ในบรรยากาศอาร์กอน ดังแสดงในตารางที่ 4.11 และกราฟ X-ray diffraction รูปที่ 4.30 แสดงให้เห็นว่าการเกาะตัวของอนุภาคสารผสมที่ขึ้นรูปเป็น pellet และแบบ loose powder ทำปฏิกิริยาได้ดีในบรรยากาศการเผาที่แตกต่างกัน สารผสมที่อยู่ในรูป pellet เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์มากกว่าในสุญญากาศ แต่สารผสมที่อยู่ในรูป loose powder เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์มากกว่าในบรรยากาศอาร์กอน ที่อุณหภูมิ อัตราการเผา และเวลาที่เท่ากัน เนื่องจากใน pellet อนุภาคมีการเกาะตัวกันแน่น แก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นไม่สามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนได้ทันที เพราะอนุภาคคาร์บอนถูกปกคลุมด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยา ขณะที่อนุภาคซิลิกอนถูกปกคลุมด้วยแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ ซึ่งไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Si-C ในสถานะของแข็ง ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน การเคลื่อนตัวของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกไปจากอนุภาคคาร์บอนช้ากว่าในสุญญากาศ ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เคลื่อนตัวออกจากอนุภาคของคาร์บอนและผิวของ pellet ได้เร็วกว่า เป็นผลให้แก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์สามารถไปจับที่ผิวคาร์บอนได้แทนและเกิดปฏิกิริยาได้เป็นสารซิลิกอนคาร์ไบด์ได้มากกว่า ขณะเดียวกันซิลิกอนสามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนในสถานะของแข็งด้วย ในทางตรงกันข้ามกรณีอนุภาคเกาะตัวแบบ loose powder การเคลื่อนตัวของซิลิกอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากอนุภาคของซิลิกอนและคาร์บอนเกิดได้ง่ายทั้งในบรรยากาศอาร์กอนและสุญญากาศ แต่การที่ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์มากกว่าในบรรยากาศอาร์กอน เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง solid-solid (Si-C) เกิดขึ้นมากกว่าปฏิกิริยา gas-solid (SiO-C) ซึ่งต้องการปริมาณคาร์บอนมากกว่าในการทำปฏิกิริยา โดยแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นในช่วงต้นของปฏิกิริยา จากนั้นแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนและซิลิกอนทำปฏิกิริยากับคาร์บอน กรณีอนุภาคเกาะตัวกันแบบ loose powder เมื่อทำการสังเคราะห์ในบรรยากาศอาร์กอน ปฏิกิริยาระหว่าง Si-C ในสถานะ solid-solid จะเด่นกว่าในสถานะ gas-solid ซึ่งสังเกตได้จากปริมาณซิลิกอนอิสระที่เหลือน้อยกว่า

ตารางที่ 4.11 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระและคาร์บอนอิสระของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีการเกาะตัวของอนุภาคแบบ pellet และ loose powder เผาในบรรยากาศก๊าซอาร์กอนและสุญญากาศ

การเกาะตัวของอนุภาค	บรรยากาศการเผา	ภาวะการเผา			ปริมาณซิลิกอนอิสระ (%)	ปริมาณคาร์บอนอิสระ (%)
		อุณหภูมิ (°C)	อัตราการให้ความร้อน (°C/min)	เวลาที่อุณหภูมิสูงสุด (ชั่วโมง)		
อนุภาคเกาะตัวกันแน่น (pellet)	สุญญากาศ	1350	50	1	0.106	0.141
	อาร์กอน	1350	50	1	0.347	0.075
อนุภาคเกาะตัวกันแบบหลวมๆ (loose powder)	สุญญากาศ	1350	50	1	0.147	0.21
	อาร์กอน	1350	50	1	0.067	0.085

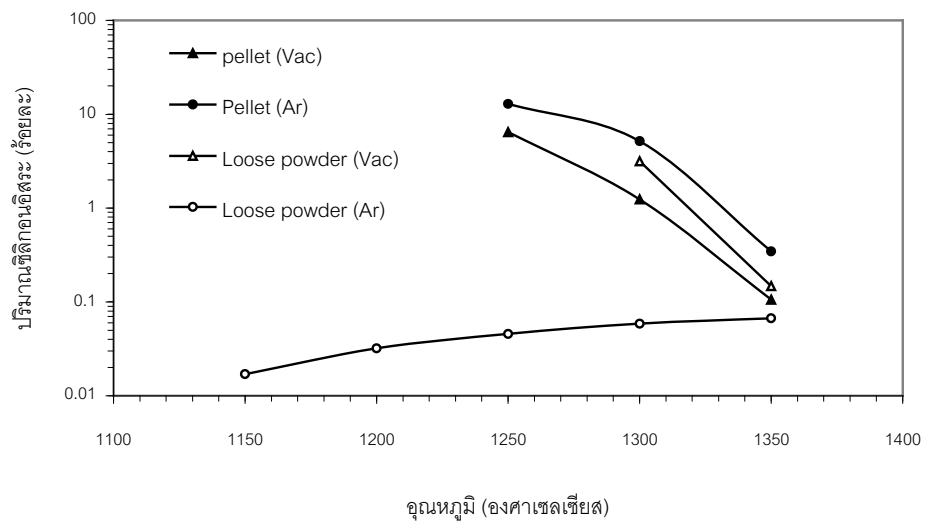


รูปที่ 4.30 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อัตราให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เวลา 1 ชั่วโมง

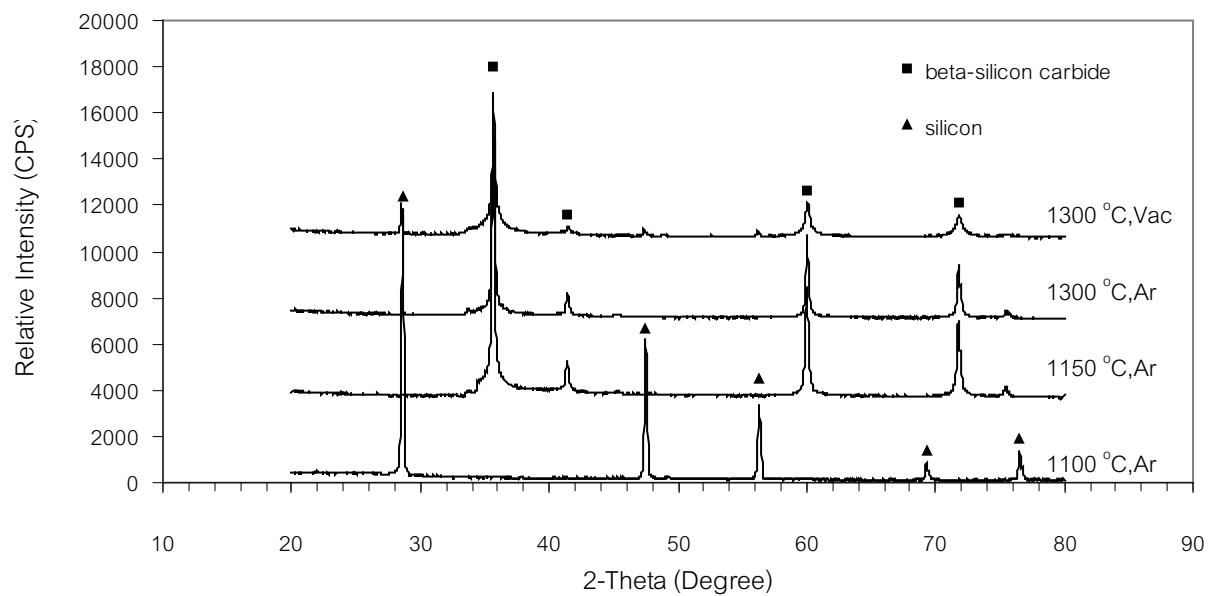
จากตารางที่ 4.12 และรูปที่ 4.31 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิลดลงปริมาณซิลิกอนอิสระลดลงเมื่อเผาในบรรยากาศอาร์กอนแต่เพิ่มขึ้นในสุญญากาศ ส่วนปริมาณคาร์บอนไม่แสดงความแตกต่างอย่างเด่นชัดตามอุณหภูมิการสังเคราะห์ สำหรับสารผสมที่เตรียมแบบ loose powder ในการทดลองนี้ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่สารสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ซิลิกอนคาร์ไบด์และมีปริมาณซิลิกอนอิสระเหลืออยู่น้อยที่สุด โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1150 องศาเซลเซียส พบปริมาณซิลิกอนอิสระเหลืออยู่มากจนไม่สามารถตรวจสอบปริมาณตามวิธี JIS R 1616-1994 ได้ สังเกตได้จากกราฟ XRD ของสารที่สังเคราะห์ได้จากสารผสมที่เตรียมแบบ loose powder ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.32 ซึ่งไม่พบพีคซิลิกอนคาร์ไบด์พบเพียงพีคซิลิกอน แสดงว่าที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ซิลิกอนและคาร์บอนไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาให้สารซิลิกอนคาร์ไบด์ การลดลงของปริมาณซิลิกอนอิสระตามอุณหภูมิของ loose powder ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน อธิบายได้ว่า ที่อุณหภูมิต่ำปฏิกิริยา solid-solid (Si-C) จะเด่นกว่าปฏิกิริยา gas-solid (SiO-C) สังเกตได้จากปริมาณซิลิกอนอิสระที่เหลือน้อยกว่าและพื้นที่ผิวของอนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำมีค่าน้อยกว่าที่อุณหภูมิสูง แสดงว่าที่อุณหภูมิต่ำ อนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าที่อุณหภูมิสูง ผลของพื้นที่ผิวของอนุภาคแสดงในตารางที่ 4.13 สำหรับซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมแบบ pellet ให้ค่าพื้นที่ผิวสูงกว่าที่เตรียมแบบ loose powder เนื่องจากปฏิกิริยา gas-solid (SiO-C) เด่นกว่า solid-solid (Si-C) ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์เท่ากัน

ตารางที่ 4.12 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนและคาร์บอนอิสระของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากสารผสมที่เตรียมแบบ loose powder

อุณหภูมิการเผา (°C)	อัตราการให้ความร้อน (°C/min)	เวลาที่อุณหภูมิสูงสุด (ชั่วโมง)	บรรยากาศการเผา	ปริมาณซิลิกอนอิสระ (%)	ปริมาณคาร์บอนอิสระ (%)
1350	50	1	อาร์กอน	0.067	0.085
			สุญญากาศ	0.147	0.21
1300	50	1	อาร์กอน	0.059	0.067
			สุญญากาศ	3.150	0.061
1250	50	1	อาร์กอน	0.046	0.054
1200	50	1	อาร์กอน	0.032	0.063
1150	50	1	อาร์กอน	0.017	0.06



รูปที่ 4.31 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณซิลิกอนอิสระในสารที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิมีการเกาะตัวแบบ pellet และ loose powder ที่อุณหภูมิและบรรยากาศต่างๆ



รูปที่ 4.32 กราฟ XRD ของสารที่สังเคราะห์ได้จากสารผสม Si-C ที่เตรียมแบบ loose powder ที่อุณหภูมิและบรรยากาศต่างๆ

ตารางที่ 4.13 พื้นที่ผิวของอนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์สังเคราะห์ที่ภาวะต่างๆ

การเกาะตัวของอนุภาค	อุณหภูมิ (°C)	อัตราการให้ความร้อน (°C/min)	เวลา (ชั่วโมง)	บรรยากาศ	พื้นที่ผิว (m ² /g)
Pellet	1350	50	1	สุญญากาศ	19.75
	1300	50	1	สุญญากาศ	22.36
Loose powder	1350	50	1	อาร์กอน	15.14
	1300	50	1	อาร์กอน	8.71
	1250	50	1	อาร์กอน	8.32
	1200	50	1	อาร์กอน	9.03
	1150	50	1	อาร์กอน	8.90

4.3.10 ผลการเปรียบเทียบผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้กับท้องตลาด

จากผลการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ในหัวข้อ 4.3 พบว่าการใช้ผงซิลิกอนกับคาร์บอนแบล็ค-1 เมื่อเผาในรูปของ pellet พบว่า การเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ในสุญญากาศ จะได้ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีปริมาณซิลิกอนอิสระ 0.106 เปอร์เซ็นต์ สำหรับกรณีของสารผสมที่อยู่ในรูปของ loose powder การเผาในบรรยากาศอาร์กอน ให้สารที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าในสุญญากาศ โดยการเผาในอาร์กอนที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ได้อนุภาคบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์มากที่สุด โดยมีปริมาณซิลิกอนอิสระน้อยสุด เท่ากับ 0.017 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งน้อยกว่าผลิตภัณฑ์ของท้องตลาด ดังผลวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.14

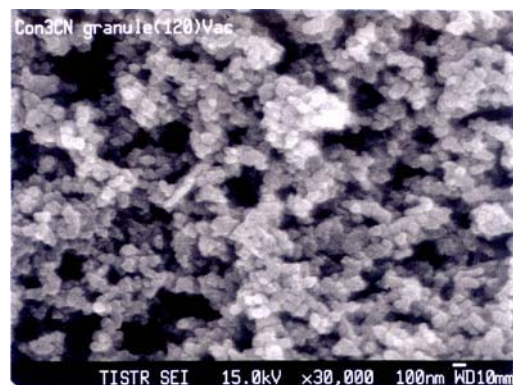
ตารางที่ 4.14 เปรียบเทียบสมบัติของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้กับท้องตลาด

ผงซิลิกอนคาร์ไบด์	ซิลิกอนอิสระ (%)	คาร์บอนอิสระ (%)	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ธาตุองค์ประกอบ (%)				
				Si	Sn	Al	S	Fe
Betarundum (ท้องตลาด)	0.048	0.068	18.03	98.75	0.81	0.34	0.09	0
C1-1350-50-1 (pellet,vac)	0.106	0.141	19.75	93.91	2.36	2.23	0.54	0.95
C1-1350-50-1 (loose powder,Ar)	0.067	0.085	15.14	95.84	1.96	1.10	0.28	0.82
C1-1150-50-1 (loose powder,Ar)	0.017	0.06	8.90	95.32	1.93	1.25	0.64	0.86

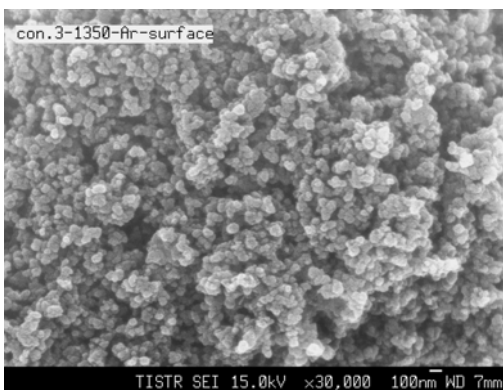
ค่าพื้นที่ผิวของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมแบบ pellet และ loose powder มีค่าใกล้เคียงกับท้องตลาด (betarundum) เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศและอาร์กอนตามลำดับ แต่การเผาผสมแบบ loose powder ในอาร์กอนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1350 องศาเซลเซียส บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้มีพื้นที่ผิวน้อยกว่า เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงและน้อยกว่าของท้องตลาดด้วย ซึ่งลักษณะจุลโครงสร้างของสารจากการสังเคราะห์และท้องตลาดแสดงความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่จุลโครงสร้างของสารจากการสังเคราะห์มีลักษณะที่ใกล้เคียงกันในทุกสภาวะการสังเคราะห์ ดังรูปที่ 4.33 โดยอนุภาคจากการสังเคราะห์มีขนาดเล็กและมีการกระจายขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10-100 นาโนเมตร และมีความสม่ำเสมอหรือกระจายตัวในช่วงที่แคบ สำหรับผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ของท้องตลาดประกอบด้วยอนุภาคที่มีการกระจาย 2 ช่วง ขนาดใหญ่อยู่ในช่วง 0.5-1 ไมครอน และอนุภาคขนาดเล็กอยู่ในช่วง 10-100 นาโนเมตร



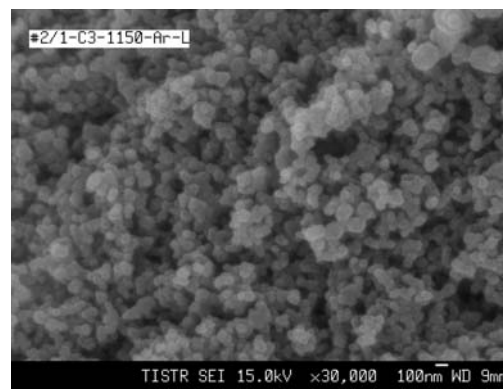
ก)



ข)



ค)



ง)

รูปที่ 4.33 ภาพถ่าย FE-SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์จากท้องตลาดและที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะต่างๆ

ก) Betarundum ข) C1-1350-50-1 (pellet,Vac)

ค) C1-1350-50-1 (loose powder, Ar) ง) C1-1150-50-1 (loose powder,Ar)

ผลวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) พบว่าผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ มีสารเจือปนมากกว่าผงซิลิกอนคาร์ไบด์จากท้องตลาด ปริมาณธาตุซิลิกอนที่ตรวจพบในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ มีค่าประมาณร้อยละ 95 ซึ่งต่ำกว่าของท้องตลาดที่วัดได้เท่ากับร้อยละ 98.75 และปริมาณซิลิกอนอิสระในผงซิลิกอนคาร์ไบด์จากท้องตลาดมีค่าต่ำกว่าในผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ขายในท้องตลาดหลังจากผ่านกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเป็นสารซิลิกอนคาร์ไบด์แล้ว มีการนำมาผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีการทางเคมี เพื่อกำจัดสารเจือปนต่างๆออกไป อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร ถ้านำมาผ่านกระบวนการกำจัดสารเจือปนจะได้สารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงทัดเทียมท้องตลาดได้

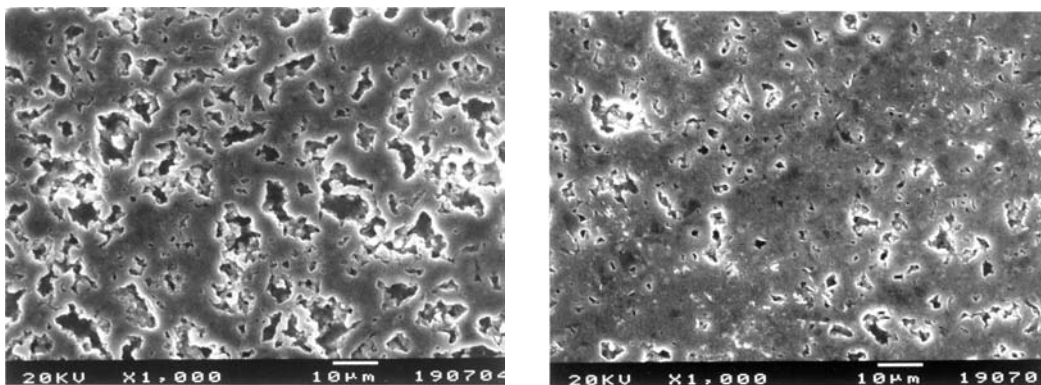
4.4 ผลวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของชิ้นงานที่เตรียมจากผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้

ทดลองนำผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สูตรที่มีปริมาณซิลิกอนอิสระน้อย และพื้นที่ผิวของอนุภาคใกล้เคียงกับท้องตลาด โดยสังเคราะห์แบบ loose powder บดผสมกับสารตัวเติมอะลูมินาร้อยละ 6.25 และอิทเทรียร้อยละ 3.75 ทำการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1850 และ 1900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน นำชิ้นงานที่ได้มาวิเคราะห์และทดสอบสมบัติทางกายภาพ ทางกลและลักษณะจุลโครงสร้าง ดังรายละเอียดในตารางที่ 4.15 และ รูปที่ 4.34 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.15 สมบัติทางกายภาพและทางกลของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เติมอะลูมินา-อิทเทรีย หลังเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1850 และ 1900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศอาร์กอน

สมบัติ	Loose-1350°C-Ar ซินเตอร์ที่ 1850 °C	Loose-1350°C-Ar ซินเตอร์ที่ 1900 °C
น้ำหนักที่หายไป (ร้อยละ)	4.16	4.41
การหดตัว (ร้อยละ)	11.57	17.87
ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (ร้อยละ)	85.27	88.96
ความพรุนตัว (ร้อยละ)	17.76	13.38
ความทนแรงดัดโค้ง (เมกะปาสคาล)	168	191
ความแข็ง (HV)	801	873

จากตารางที่ 4.15 จะเห็นว่าร้อยละของการหดตัวและค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่เตรียมจากผงที่สังเคราะห์แบบ loose powder มีการหดตัวและความหนาแน่นสูงกว่า เมื่อทำการขึ้นเตอร์ชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นจาก 1850 องศาเซลเซียส เป็น 1900 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.27 เป็น 88.96 ตามลำดับ และค่าร้อยละของความพรุนตัวมีค่าเท่ากับ 17.76 และ 13.38 เมื่อขึ้นเตอร์ชิ้นงานที่ 1850 และ 1900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจุลโครงสร้างของชิ้นงานขึ้นเตอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังรูปที่ 4.34



ก)

ข)

รูปที่ 4.34 ภาพถ่ายจาก SEM ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า ของลักษณะพื้นผิวชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เติมอะลูมินา-อิทเทรีย หลังเผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ ก) 1850 องศาเซลเซียส ข) 1900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศอาร์กอน

จากสมบัติทางกายภาพและลักษณะจุลโครงสร้างของชิ้นงานขึ้นเตอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติทางกลด้านความทนแรงดัดโค้งและความแข็ง พบว่าให้ผลสอดคล้องกัน ดังตารางที่ 4.15 พบว่าชิ้นงานขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1900 องศาเซลเซียส ให้ค่าสมบัติเชิงกลสูงสุด คือ ค่าความทนแรงดัดโค้ง 191 เมกะปาสคาล ความแข็ง 873 HV ส่วนชิ้นงานขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1850 องศาเซลเซียส ให้ค่าความทนแรงดัดโค้งและความแข็งที่ต่ำกว่า เท่ากับ 168 เมกะปาสคาล และ 801 HV ตามลำดับ อย่างไรก็ตามสมบัติเชิงกลของขึ้นเตอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้ยังไม่ดีเท่าที่ควร ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณซิลิกอนอิสระ และสารเจือปนอื่นๆที่เหลืออยู่ในผงซิลิกอนคาร์ไบด์มีปริมาณมากกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ของท้องตลาดทำให้ไปลดอัตราการขึ้นเตอร์ของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ อะลูมินาและอิทเทรีย ซึ่งโดยปกติแล้วการเติมอะลูมินาและอิทเทรียจะช่วยลดอุณหภูมิการขึ้นเตอร์ของซิลิกอนคาร์ไบด์จาก 2000 องศาเซลเซียส ให้มาอยู่ที่ 1900 หรือ 1850 องศาเซลเซียส เพราะสารตัวเติมอะลูมินาและอิทเทรียจะทำให้เกิดเป็น liquid phase ช่วยในการขึ้นเตอร์ได้ อย่างไรก็ตามซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองนี้ ถึงแม้จะมีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร แต่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการกำจัดสาร

เจือปนเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ ทำให้ชิ้นงานที่เตรียมได้มีความหนาแน่นต่ำ สารตัวเติมอะลูมินา และอิทเทรีย ไม่สามารถสร้าง liquid phase ในปริมาณที่เพียงพอ เพื่อช่วยในการซินเตอร์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

การใช้ผงโลหะซิลิกอนบดผสมกับผงคาร์บอนแบล็คและนำไปเผาที่ภาวะต่างๆ สามารถสังเคราะห์บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรได้ โดยมีการศึกษาตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น ชนิดของคาร์บอนแบล็ค การเกาะตัวของอนุภาค บรรยากาศในการเผา อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อนและระยะเวลาที่ใช้ในการรักษาอุณหภูมิสูงสุด เป็นต้น ล้วนแต่มีบทบาทต่อสมบัติของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งสรุปได้ดังนี้

1. การใช้เอธิลแอลกอฮอล์ อะซีโตน เฮกเซน และเบนซีน เป็นตัวกลางในการบดผสม ไม่แสดงความแตกต่างที่ชัดเจนของสมบัติผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้
2. ขนาดพื้นที่ผิวและความเป็นผลึกของผงคาร์บอนแบล็ค มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน โดยคาร์บอนแบล็คที่มีพื้นที่ผิวมาก และมีความเป็นผลึกน้อยกว่า จะเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์มากกว่า
3. อัตราส่วนซิลิกอนต่อคาร์บอนที่ค่า 1:1:1, 1:1 และ 1:1.1 ไม่แสดงความแตกต่างของปฏิกิริยาที่เด่นชัดที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ
4. บรรยากาศการเผา มีผลต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งขึ้นกับการเกาะตัวของอนุภาคสารผสมซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค ถ้าอนุภาคเกาะตัวกันแน่น (pellet) ปฏิกิริยาเกิดได้ดีในสุญญากาศ แต่ถ้าอนุภาคเกาะตัวกันแบบหลวมๆ (loose powder) ปฏิกิริยาเกิดได้ดีในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาเดียวกัน
5. ถ้าสารผสมมีการเกาะตัวกันแน่น ที่อุณหภูมิสูงขึ้นปฏิกิริยาการเกิดสารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์สมบูรณ์มากขึ้น สังเกตได้จากปริมาณซิลิกอนอิสระมีค่าน้อยกว่าที่พบในสารบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า
6. อัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ต่ำมากกว่าอุณหภูมิการสังเคราะห์สูงและที่อุณหภูมิเดียวกัน เมื่อใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิช้า ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาน้อยกว่าการใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว เมื่อใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเร็วจะพบปริมาณซิลิกอนอิสระในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ต่ำกว่าการใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆ
7. ที่อุณหภูมิเท่ากัน การใช้เวลาในการรักษาอุณหภูมิสูงสุดนานกว่า ปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์มากขึ้น โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำจะแสดงความแตกต่างมากกว่า
8. ที่อุณหภูมิสูงตัวแปรด้านบรรยากาศ การเกาะตัวของอนุภาค อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ และเวลา มีผลต่อปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์น้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

9. ปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน สามารถเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1300 องศาเซลเซียส ได้ ถ้าเกิดปฏิกิริยาร่วมระหว่าง Si-C (solid-solid) และ SiO-C (gas-solid)
10. ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการผสมผงซิลิกอนและคาร์บอนแบล็ค-1 เตรียมแบบ loose powder เเผที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน มีปริมาณซิลิกอนอิสระต่ำที่สุดและต่ำกว่าผลิตภัณฑ์ในท้องตลาด แต่พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าต่ำกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์จากท้องตลาด สำหรับผงที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส มีปริมาณซิลิกอนอิสระและพื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกับท้องตลาด ขนาดอนุภาคของบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง 10-100 นาโนเมตร
11. ชิ้นงานที่เตรียมจากผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ หลังชินเทอร์ที่ 1900 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน มีค่าความหนาแน่นสูงสุดร้อยละ 89 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ความทนแรงดัดโค้งเท่ากับ 191 เมกะปาสคาล ส่วนความแข็งอยู่ที่ 873 HV ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีคุณสมบัติไม่เหมาะในการใช้งานด้าน high performance

ข้อเสนอแนะ

1. ควรดำเนินการวิจัยต่อในด้านการพัฒนากระบวนการทางเคมี เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ซึ่งจะทำให้ได้ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่บริสุทธิ์มากขึ้น เมื่อนำไปขึ้นรูปและชินเตอร์เป็นชิ้นงาน จะได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นมากขึ้นและมีคุณสมบัติเชิงกลที่สูงขึ้น
2. ทดลองใช้สารตั้งต้นซิลิกอนและคาร์บอนแบล็คที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น ในการวิจัยเพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีคุณสมบัติสูงขึ้นและประเมินด้านเศรษฐกิจ

รายการอ้างอิง

1. Properties and Characteristics of Silicon Carbide. Available from :
<http://www.poco.com/Library/semi/11517SiCPreface.pdf>
2. Yung-Jen Lin and Chia-Ping Tsang. The Effects of Starting Precursors on The Carbothermal Synthesis of SiC Powders. Ceramics International. 29 (2003) : 69-75.
3. Dai Changhong, et al. The Synthesis of Ultrafine SiC Powder by the Microwave Heating Technique. J. Mat. Sci. 32 (1997) : 2469-2472.
4. Rasit Koc and Sai V. Cattamanchi. Synthesis of Beta Silicon Carbide Powders Using Carbon Coated Fumed Silica. J. Mat. Sci. 33 (1998) : 2537-2549.
5. General Properties of Silicon Carbide. Available from :
www.ifm.liu.se/matephys/new_page/research/sic/chapter2.html.
6. ณัฐจิตา ชวนเกริกกุล. การขึ้นรูปและสมบัติของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีรูพรุนสำหรับใช้ในการกรอง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต เทคโนโลยีเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 1999.
7. Rainer T. Boride and Carbide Ceramics. In Cahn R.W. Haasen P. and Kramer E.J. (eds). Materials Science and Technology, Vol.11, Structure and Properties of Ceramics. pp. 180-206. New York : Weinheim, 1994.
8. Alan W. Weimer. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Chapman & Hall, 1997.
9. R. Ren, et al. Synthesis of Nanostructured Silicon carbide Through an Integrated Mechanical and Thermal Activation Process. J. Am. Ceram. Soc. 85 [4] (2002) : 819-827.
10. June-Gunn Lee and Ivan B. Cuter. Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls. Ceramic Bulletin. 54 [2] (1975) : 195-198.
11. V. M. Kevorkijan, et al. Low-Temperature Synthesis of Sinterable SiC Powders by Carbothermic Reduction of Colloidal SiO₂. J. Mat. Sci. 27 (1992) : 2705-2712.
12. J. J Biernacki and G. P. Wotzak. Stoichiometry of the C+SiO₂ Reaction. J. Am. Ceram. Soc. 72 [1] (1989) : 122-129.
13. M. Narisawa, et al. Synthesis of Ultrafine SiC Powders from Carbon-Silica Hybridized Precursors with Carbothermic Reduction. Journal of Sol-Gel Science and Technology 12 (1998) : 143-152.
14. Karine Saulig-Wenger, et al. Direct Synthesis of β -SiC and h-BN Coated β -SiC Nanowires. Solid State Communications. 124 (2002) : 157-161.

15. C. Popov, et al. Thin Solid Films. 406 (1999) : 355-356.
16. H.Y. Peng, et al. J. Mater. Res. 15 [9] (2002) : 2020.
17. P. D. Ramesh, et al. Synthesis of β -SiC Powder by Use Microwave Radiation. J. Mat. Res. 9 [12] (1994) : 3025-3027.
18. M. Sherif El-Eskandarany, et al. Mechanical Solid State Reaction for Synthesis of β -SiC Powder. J. Mat. Res. 10 [3] (1995) : 659-667.
19. Zhen-Guo Yang and L.L.Shaw. Synthesis of Nanocrystalline SiC at Ambient Temperature Through High Energy Reaction Milling. NanoStructured Materials. 7 [8] (1996) : 873-886.
20. X.Y. Yang, et al. HREM Observations of the Synthesized Process of Nano-sized SiC by Ball Milling of Si and C Mixed Powders. Materials Science and Engineering. A300 (2001) : 278-283.
21. Jorge Cruz Fernandes, et al. Influence of Gas Environment on Synthesis of Silicon Carbide Through Reaction Between Silicon and Amorphous Carbon in a Solar Furnace at P.S.A. (Plataforma solar de Almeria). Journal of the Ceramic Society of Japan. 106 [8] (1998) : 839-841.
22. Narayan J., et al. J. Appl. Phys. 75 (1994) : 7252.
23. M. Narisawa, et al. Reaction mechanism of the pyrolysis of polycarbosilane and polycarbosilazane as ceramic precursors. Bull. Chem. Soc. Jpn. 68 (1995) : 1098-1104.
24. K. S. Mazdiasni, et al. Characterization of Organosilicon Infiltrated porous sintered Si_3N_4 . J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) : 504-508.
25. R. West, et al . Phenylmethylpolysilanes : Formable Silane Copolymer with Potential Semiconducting Properties. J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) : 7352-7354.
26. R. West, et al . Polysilastyrene : Phenylmethylsilane-Dimethylsilane Copolymers as Precursors to Silicon Carbide. Am. Ceram. Soc. Bull. 62 (1983) : 899-903.
27. V. Krishnan, et al. Single-Step Synthesis of Chemically Cross-Linked Polysilastyrene and Its Conversion to β -Silicon Carbide. J. Am.Ceram Soc. 85 [2] (2002) : 504-506.
28. T. M. Besmann and M. L. Johnson. Kinetics of the Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide. pp. 443-56, in Proceeding of the International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines (Las Vegas, 1988). Edited by V. J. Tenney. Am. Ceram. Soc. Westerville, OH, 1989.
29. F. Kobayashi, et al. Formation of Carbon-Excess SiC from Pyrolysis of CH_3SiCl_3 . J. Crystal Growth. 28 (1975) : 95-95.

30. X. T. Zhou, et al. β -SiC Nanorods Synthesized by Hot Filament Chemical Vapor Deposition. APPLIED PHYSICS LETTERS. 74 [26] (1999) : 3942-3944.
31. R. Naslain and F. Langlais. Fundamental and Practical Aspects of the Chemical Vapor Infiltration of Porous Substrates. High Temp. Sci. 27 (1990) : 221-235.
32. Nyan-Hwa Tai and Che-Fu Chen. Nanofiber Formation in the Fabrication of Carbon/Silicon Carbide Ceramic Matrix Nanocomposites by Slurry Impregnation and Pulse Chemical vapor Infiltration. J. Am. Ceram. Soc. 84 [8] (2001) : 1683-1688.
33. T. M. Besmann, et al. Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition From Methyltrichlorosilane. J. Am. Ceram. Soc. 75 [10] (1992) : 2899-2903.
34. Applications of SiC. Available from : <http://www.applsc.com/sic>
35. Silicon Carbide Products. Available from : http://www.exolon.com/silicon_carbide.html
36. Sintered Silicon Carbide (SiC) - Properties and Applications. Available from : <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=15>
37. Products from SiC. Available from : <http://www.advancedmat.com/sic>
38. Methods for chemical analysis of fine silicon carbide powders for fine ceramics. JIS R 1616 (1994).
39. Testing Method for Flexural Strength (Modulus of Rupture) of High Performance Ceramics. JIS R 1601 (1981).
40. JANAF Thermochemical Tables. J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, Suppl.1 (1985).

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- 1.1 S. Larpiattaworn, P. Ngernchuklin, W. Khongwong, N. Pankurdee, and S, Wada "Effect of Particle Size and Powder Packing on the SiC Forming Reaction of Si and C" *J. Metals, Materials and Minerals*.
(ได้รับการตอบรับเมื่อวันที่ 30 เมษายน 2547 และอยู่ในระหว่างการตีพิมพ์ สำหรับฉบับ Dec. 2004)
- 1.2 S. Larpiattaworn, P. Ngernchuklin, W. Khongwong, N. Pankurdee, and S, Wada " The Influence of Sintering Parameters on the Free Si and C Contents in nano-sized SiC powder Synthesized From the Reaction of Si and C" *Ceramics International* (อยู่ในระหว่างการพิจารณาตอบรับ)

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงวิชาการ ผลิตนักศึกษาปริญญาโท 1 ท่าน โดยงานบางส่วนเป็นวิทยานิพนธ์ ปริญญาโทของนางสาววาสนา ช้องวงศ์
หัวข้อวิทยานิพนธ์ "การสังเคราะห์บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีอนุภาคระดับนาโนที่อุณหภูมิต่ำ"
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547

3. อื่นๆ

- 3.1 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ "Congress on Science and Technology of Thailand, 2003" (STT 29th) ที่มหาวิทยาลัยขอนแก่น
Title : Effects of Particle Size and Powder Packing on the SiC Forming Reaction of Si and C.

EFFECTS OF PARTICLE SIZE AND POWDER PACKING ON THE SiC FORMING REACTION OF Si AND C

Siriporn Larпкиattaworn, Piyaluck Ngermchuklin, Wasana Khongwong

Nongluck Pankurdee, and Shigetaka Wada¹

Thailand Institute of Scientific and Technological Research

196 Phahonyothin Rd., Chatuchak, Bangkok 10900

¹Material Science Department, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

E-mail: siriporn@tistr.or.th

Abstract: In this study, SiC was synthesized from the reaction between Si and C powders at 1350°C in vacuum. The effects of particle size and particle packing of Si powder on the reaction were observed. The results showed that the complete reaction to form SiC was obtained from loose powder of all sizes of Si (5-12 μm) hence the particle size of Si in the range of 5-12 μm had no effect on the SiC formation. On the other hand in the closed packed powder system, the complete reaction was found in the large size of Si (12 μm) while the small size Si showed uncomplete reaction.

Keywords : Si-C system; Particle size; Particle packing; SiC formation

Introduction: Silicon carbide (SiC) is one of ceramic materials, which is good for high temperature applications. It possesses good mechanical, thermal, and electrical properties at high temperature, such as high strength, high corrosion resistant, high thermal conductivity, high dielectric strength and high electron saturation velocity. With these outstanding properties, SiC is widely applied in mechanical parts and in high temperature and high-power microelectronic devices. It is well known as a highly covalent and difficult-to-sinter substance. Using fine SiC powder is one of the methods to reduce the sintering temperature. Among the various methods to synthesize fine SiC powder, the carbothermal reaction is popular in industrial process.¹⁻⁵ Silica and carbon powders are used as raw material. In this process, the reaction to form SiC can be obtained above 1500°C. Thermodynamic data of SiC forming shows that the reaction of SiO₂-C system becomes viable at temperature higher than the reaction of Si-C system.^{6, 7} According to some information, the method of SiC synthesis (Si-C system) without heating was also studied by using high energy milling process.^{8, 9} Although this method can produce SiC at ambient temperature, the purity of product was not described in the reports. In the present study, Si and C was used to produce SiC powder at low temperature. To control the Si and C reaction, various factors are required to investigate, such as particle size, particle packing and reaction atmosphere. The morphology and purity of synthesized powder were examined in relation to particle size and particle packing of Si.

Experimental Procedure: SiC powder was synthesized from the reaction between Si and C powders. The effects of Si particle size and particle packing on the purity of synthesized SiC powder were studied. Si powder of 97% purity was ground at three different grinding time to get three sets of median sizes (5, 8, and 12 μm) of Si powder then mixed with C powder, using Si:C mole ratio of 1:1. Powder mixing was done in dry process and then prepared in forms of pellet and loose powder. The pellets were formed by using 0.5 tons pressure to the size of 12 mm diameter and 3.6 mm thickness. After forming the samples were put in a carbon crucible and fired at temperature of 1350 °C for 1 hour in vacuum with a heating rate of 50 °C /min.

The crystalline phases of samples were investigated by X-ray diffractometry(XRD: Model XD-610, Shimadzu). Microstructure of powders was observed by Field emission scanning electron microscope(FESEM: Model JSM-6304F, JEOL). Furthermore, surface area and particle size of powder were measured by using BET (Model Autosorb-1, Quantachrome) and sedigraph (Model SA-CP3, Shimadzu) methods respectively.

Results and Discussion: The free energies of Si-C and SiO₂-C systems were calculated at different temperatures and the results were plotted versus temperatures as shown in figure 1. The SiC forming reactions of both systems show significant free energy different. The reaction of SiO₂-C system is possible at temperature above 1500°C while Si-C and the related reactions occur at much lower temperature. Therefore to synthesize SiC at low temperature, Si-C system was chosen for the present study.

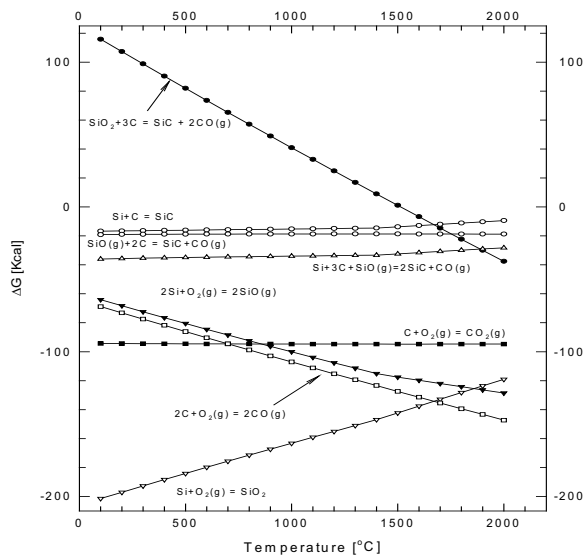


Figure 1. The plots of free energy versus temperature of SiC forming reactions.

The reactions between Si and C in vacuum atmosphere were observed depending on the size of Si and powder packing. Three different sizes of Si ,12, 8, and 5 μm were used in the mixing with carbon powder. Two forms of specimens, pellet and loose powder, were prepared and fired at 1350°C for 1 h in vacuum

atmosphere. The surface areas of starting and synthesized powder were measured using BET method as shown in table 1. It was found that all the synthesized SiC has larger surface area than that of the starting powder, and the SiC powder synthesized from pellets gives the larger surface area than that of loose powder. However, in figure 2 the microstructures of both SiC powders do not show much difference . XRD patterns of figure 3 and 4 show free Si peaks along with SiC peaks in pellet samples with 5 and 8 μm Si. On the contrary, free Si was not found in the sample synthesized from the 12 μm Si in pellet form. In loose powder batch, free Si peak was not observed in both samples prepared from 5 and 12 μm sizes of Si.

Table 1. Surface area of Si, C and SiC powder synthesized at 1350°C for 1 h in vacuum.

Si Size(μm)	Si (m^2/g)	C-CN330 (m^2/g)	SiC, pellet(m^2/g)	SiC, loose (m^2/g)
12	1.62	7.61	20.37	14.36
5	3.63	7.61	27.87	19.14

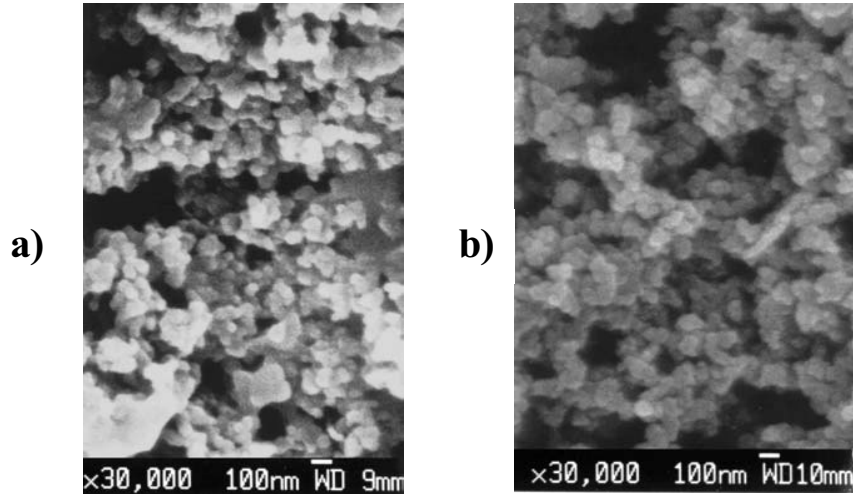


Figure 2 FESEM images of SiC powder synthesized as a) loose powder and b) pellet.

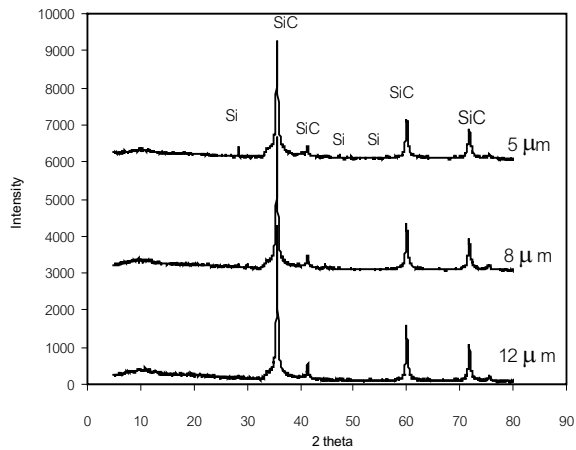


Figure 3. XRD patterns of SiC synthesized as pellet from various sizes of Si .

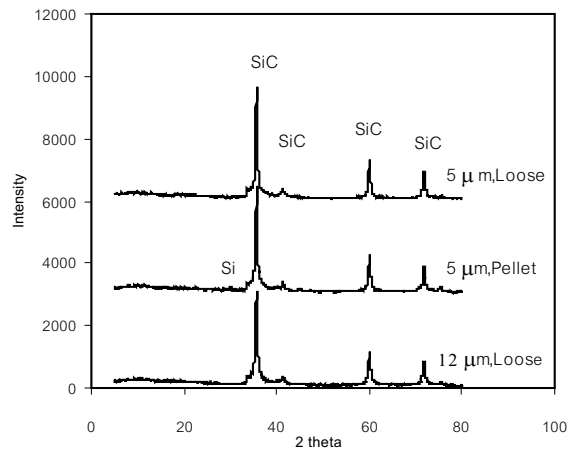


Figure 4. XRD patterns of SiC synthesized from pellet and loose powder.

It has been known that the better reaction can be obtained from the smaller particle size, due to its large surface area. However, the opposite result was obtained in the experiment with closed packing powder as previously mentioned (Fig. 3 and 4). Therefore the surface area of Si particles may not be the only major factor of reaction. On the contrary, particle packing is investigated to be more effective than particle size in the SiC formation since the loose powder yields better reaction than the closed packing powder and the reaction in loose powder system was independent on the Si size in the study range.

Conclusions: According to the free energy values, the synthesis of SiC following the reaction of Si-C system could be performed at temperature lower than that of SiO₂-C system. In closed pack powder system, the reaction was affected by the size of Si particles in the way that larger size of Si resulted in a better reaction. On the contrary, SiC forming reaction in loose powder system was independent on the size of Si, and more effective than the closed pack system.

Acknowledgment: The authors gratefully acknowledge the Thailand Research Fund for financial support.

References:

1. Vladimir D. Krstic "Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powder" J.Am.Ceram.Soc., 75[1] 170-174 (1992).
2. Fumio Hatakeyama and Shuzo Kanzaki "Synthesis of Monodispersed Spherical - Silicon Carbide Powder by a Sol-Gel Process" J.Am. Ceram. Soc. 73[7]2107-10 (1990).
3. V.M.Kevorkijan, M.Komac and D.Kolar "Low Temperature Synthesis of Sinterable SiC Powders by Carbothermic Reduction of Colloidal SiO₂" J. Mat. Sci. 27,2705-2712 (1992).
4. V.Krishnan, R.Bindu, V.Chandrasekhar, and V.S. R.Murthy "Single-Step Synthesis of Chemically Cross-Linked Polysilastyrene and Its Conversion to -Silicon Carbide" J.Am. Ceram.Soc., 85[2] 504-506(2002).
5. Yung-Jen Lin and Chia-Ping Tsang "The Effects of Starting Precursors on the Carbothermal Synthesis of SiC Powders" Ceramics International ,29, 69-75 (2003).
6. J.J. Biernacki and G.P. Wotzak "Stoichiometry of the C+SiO₂ Reaction" J.Am.Ceram.Soc., 72[1] 122-29(1989).
7. R. Ren, Z. Yang, and L.L. Shaw "Synthesis of Nanostructured Silicon Carbide through an Integrated Mechanical and Thermal Activation Process" J.Am.Ceram.Soc., 85[4] 819-27(2002).
8. M. S. El-Eskandarany , K. Sumiyama, and K. Suzuki "Mechanical Solid State Reaction for Synthesis of β -SiC Powders" J.Mater.Res.,V.10, no.3, 659-67(1995).
9. Z.G.Yang and L.L.Shaw "Synthesis of Nanocrystalline SiC at Ambient Temperature through High Energy Reaction Milling" Nanostructured Materials, V.7, no.8, 873-86 (1996).

The Influence of Reaction Parameters on the Free Si and C Contents in Nano-sized SiC Powder Synthesized From the Reaction of Si and C

S. Larпкиattaworn^a, P. Ngerchuklin^a, W. Khongwong^a, N. Pankurdee^a and S. Wada^b

^a*Thailand Institute of Scientific and Technological Research, 196 Chatutak Bangkok 10900, Thailand*

^b*Material Science Department, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand*

Abstract

The uniform nano-sized beta-silicon carbide (β -SiC) powder was synthesized from the reaction of silicon (Si) and carbon-black (C). Four reaction parameters of temperature, heating rate, soaking time and atmosphere were studied. The mixed Si and C-black powder was pressed into pellets and fired at 1250-1350 °C, heating rate 20-50 °C/min, and soaking time 1-3 hr. in vacuum and argon atmosphere. Low Si content was observed in SiC powder synthesized at high temperature, high heating rate or long soaking time in vacuum. Temperature was the most significant parameters affect on Si content of SiC powder. Si-C reaction performed better in vacuum than in Ar atmosphere. Furthermore, two reactions of gas-solid (SiO-C) and solid-solid (Si-C) were used to describe SiC formation in this study.

1. Introduction

Silicon carbide (SiC) is a material used in advanced ceramic applications due to its many superior properties of strength, hardness, corrosion resistance, low thermal expansion coefficient and high thermal conductivity. However, SiC has covalent bond and is difficult to be sintered without sintering aids of additives or pressure [1-2]. Using high pure and fine starting powder, the well-sintered SiC bodies can be produced with limited additive and pressure. SiC powder can be produced through many approaches. Most of the SiC powder produced today is manufactured by Acheson process [3]. This process is carbothermic reaction of SiO₂ by carbon powder at temperature around 2200-2400 °C for several hours. Powders from this process have large particle size and mostly alpha-phase SiC because of high reaction temperatures and long reaction times. The fine SiC powder can be synthesized through pyrolysis of organosilicon polymer [4-5] and gas-phase reaction methods [6-7]. Polymers such as trichloromethylsilane or polycarbosilane are decomposed at temperature 1000-1500 °C to get SiC. For gas-phase synthesis, Silane or chlorosilane is used to react with hydrocarbons to produce SiC. Although the methods of polymer pyrolysis and gas-phase synthesis produce high purity and fine particles, these processes give low yield of SiC and generate hazardous gas products such as HCl or CH₄.

According to economy and efficiency, the carbothermal reduction is the best choice for SiC production. Because the inexpensive silica and carbon are used as starting materials. Many techniques of carbothermal reduction process have been studied to reduce the reaction temperature. For example, using high energy reaction milling can synthesize nanosized SiC powder without heating [8-10]. Microwave heating is another technique to produce fine and uniformity of SiC powder at lower temperature and shorter time than the conventional process [11-12]. However, thermodynamic data [9,13] show that SiC can be prepared from the reaction of silicon (Si) and carbon (C) at room temperature due to a negative free energy of formation of reaction. In contrast, Silica (SiO₂) and carbon (C) reaction has a large positive free energy of SiC formation at room temperature [14-15]. This means SiC forming from the reaction of Si-C system require lower temperature than the reaction of SiO₂-C system.

In this research, β -SiC was synthesized from the reaction of Si and C. The reaction parameters of temperature, soaking time, heating rate and atmosphere were studied for Si and C reaction. The residues of free Si and C after reaction were measured and reaction mechanisms were described in relation to these residue contents. The morphology and surface area of SiC powder were also examined.

2. Experimental Procedure

97 % purity of Si powder (Riedel-DeHaën) was mixed with carbon black in a polyethylene bottle by using alumina balls and ethyl alcohol as medium. The chemical composition and physical properties of Si and carbon black powder are shown in table I. The Si and C mole ratio of 1:1 was prepared for the mixed powder. After mixing the slurry was dried in the oven and formed into pellets. The pellets were formed by using 0.5 tons pressure to the size of 12 mm. diameter and 3.6 mm. thickness. Pellet samples were placed in the covered carbon crucibles and fired in the controlled atmosphere furnace using temperature range of 1250 to 1350 °C and soaking time of 1 and 3 hours. Two heating rates of 20 and 50 °C/min were operated and the reaction was carried under vacuum and argon atmosphere. The controlled pressure in vacuum and argon atmosphere were 4 Pa and 1.01×10^5 Pa respectively. After reaction the pellets were measure weight loss and ground to pass 325 mesh of sieves for characterization.

The crystalline phases of synthesized powder were identified by X-ray diffractometer (XRD : Model XRD-6000, Shimadzu). Free Si and C contents were measured by using the standard method JIS R1616

and multiphase carbon and moisture determinator (Model RC-412), respectively. The shape and size of the powder were observed by using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM : Model JSM-6304F, JEOL). The specific surface area of powder was measured by using nitrogen adsorption based on the Braunauer-Emmett-Teller (BET) theory (Model Autosorb-1, Quantachome).

Table I. Chemical composition and physical properties of Si and C powder.

Powder	Element (%)								Total oxygen (%)	Surface area (m ² /g)	Average size (μm)	Average Density (g/cm ³)
	Si	Fe	Ca	Al	Ti	Sn	C	S				
Silicon	97.35	0.44	0.42	1.2	0.11	0.49	-	-	2.54	1.62	11.68	2.42
Carbon-black	0.13	-	-	-	-	-	98.53	1.34	7.57	80	-	2.05

3. Results

1) SiC powder synthesized in vacuum and Ar atmosphere

The pellets of mixed Si and C-black powders were fired at 1300 and 1350 °C soaking for 1 hour with heating rate 50 °C/min. The results of SiC powder synthesized in vacuum and argon atmosphere were compared. Table II shows free Si and C contents and weight loss of SiC pellet synthesized in vacuum and argon. At 1300 °C, samples reacted in the vacuum atmosphere gave higher weight loss than samples reacted in Ar atmosphere and samples were broken at temperature 1350 °C in both atmosphere due to the high amount of product gas. The free Si contents in SiC powders synthesized in vacuum were lower than those synthesized in Ar. While the free C contents in SiC powders synthesized in both atmosphere did not show much different. The XRD peaks in figure 1 show Si peaks along with the β-SiC peaks. The high intensity of Si peaks was observed for samples synthesized in Ar but it shows lower intensity for samples synthesized in vacuum, which support the free Si contents in table II.

Table II. Free Si and C contents, weight loss and specific surface area of synthesized β -SiC powders.

Heating temperature-Rate-Time	Atmosphere	Free Si (%)	Free C (%)	Weight loss (%)	Specific surface area (m ² /g)
1250-50-1	Vac	6.464	0.085	2.48	-
1250-50-1	Ar	12.935	0.078	0.057	-
1300-50-1	Vac	1.235	0.108	2.710	22.36
1300-50-1	Ar	5.190	0.086	0.998	29.32
1350-50-1	Vac	0.106	0.141	Broken Pellet	19.75
1350-50-1	Ar	0.347	0.075	Broken Pellet	25.06

Moreover, figure 2 shows equiaxed morphology and uniform size of synthesized powder in both reaction atmosphere. However, the specific surface area in table II shows that powder synthesized in Ar has little higher specific surface area than powder synthesized in vacuum at the same temperature, soaking time and heating rate.

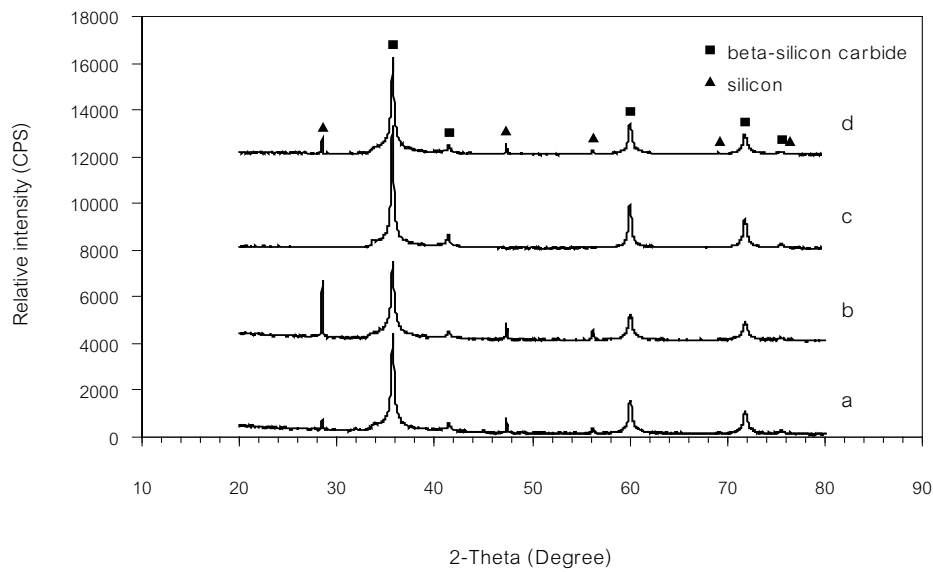


Figure 1. XRD results of SiC powder synthesized with heating rate 50 °C/min for 1 hr at
a) 1300 °C in vacuum b) 1300 °C in Ar c) 1350 °C in vacuum d) 1350 °C in Ar

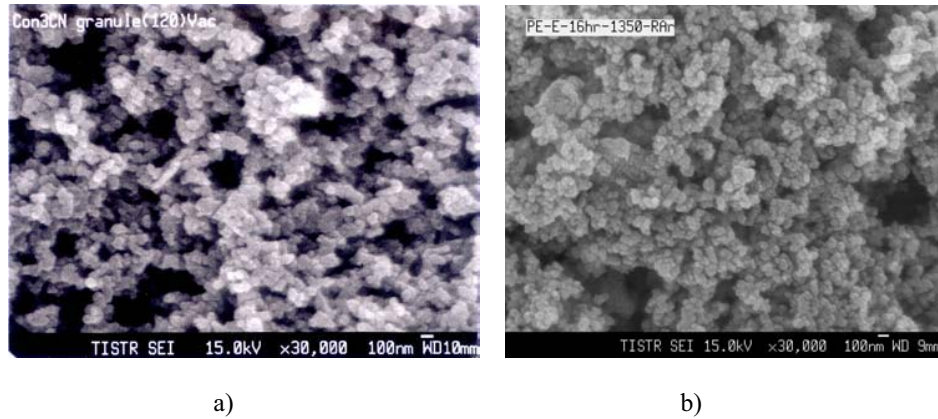


Figure 2. FE-SEM micrographs of SiC powder synthesized at 1350 °C, heating rate 50 °C/min for 1 hr in : a) Vacuum b) Ar

2) SiC powder synthesized at various reaction temperatures, heating rates and soaking times

The XRD results of powder synthesized at various temperatures, heating rates and soaking times are shown in figures 3 and 4, respectively. The peaks of β -SiC and Si were observed at the temperature range of 1250-1300 °C, but only β -SiC peak was observed at higher temperature (1350 °C). At the same heating rate, soaking time and reaction atmosphere, the higher reaction temperature resulted in smaller amount of free Si. From the first part results, reaction in vacuum gave smaller amount of free Si than reaction in Ar. However, figure 5 shows that as temperature increases the difference of free Si content in both atmosphere decrease until temperature reaches the point of equal free Si content. The effect of heating rate on the synthesized powders shows in figure 4 and 6. Using high heating rate 50 °C/min resulted in more complete reaction (smaller amount of free Si) than slow heating rate (20 °C/min). At low reaction temperature (1250 °C), the synthesized powders from two heating rate had large different amount of free Si while they had almost the same amount at high reaction temperature (1350 °C). Soaking time is also one of the parameters that affect the reaction of Si and C as the results shown in table III. Increasing soaking time increased the weight loss but this decreased the free Si content of synthesized powder. In figure 7, the morphology does not show significant difference of β -SiC powders synthesized at various reaction parameters. All synthesized powder had equiaxed morphology and fine particle size of 10-100 nm.

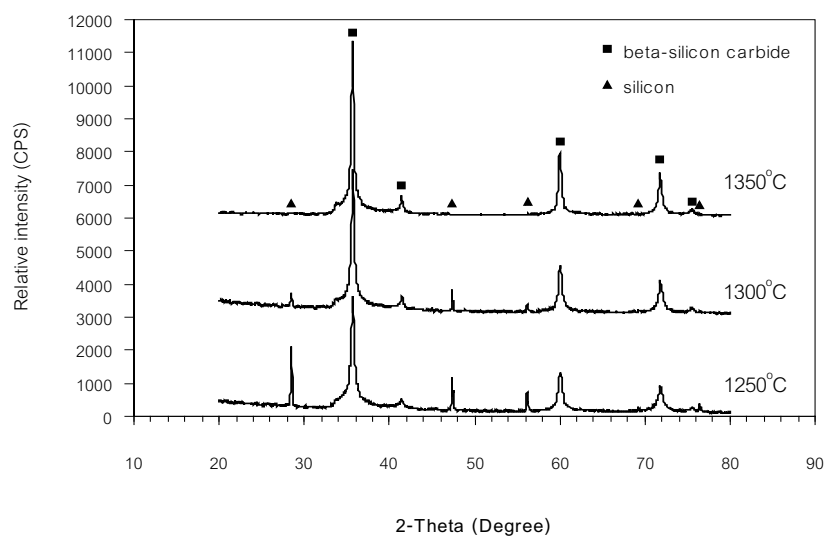


Figure 3. XRD results of synthesized powder produced at 1250-1350 °C for 1 hr, heating rate 50 °C/min in vacuum.

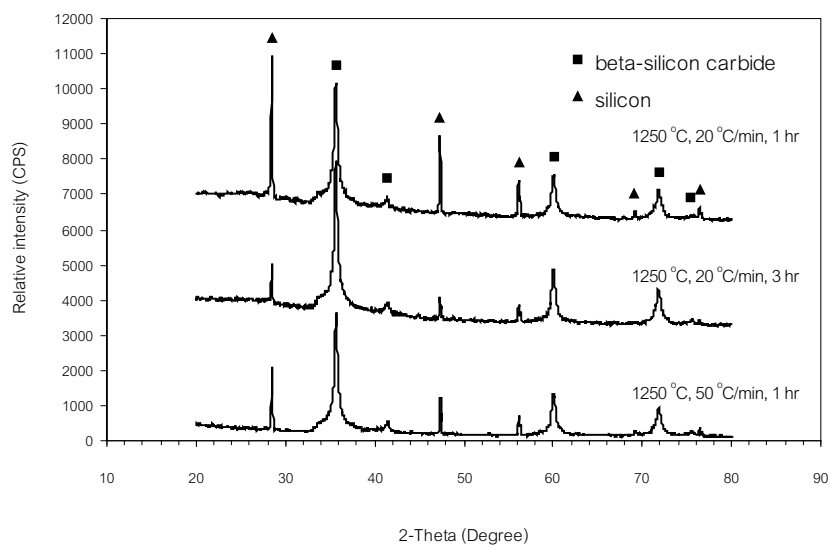


Figure 4. XRD results of synthesized powder produced at 1250 °C for 1-3 hr, heating rate 20-50 °C/min in vacuum.

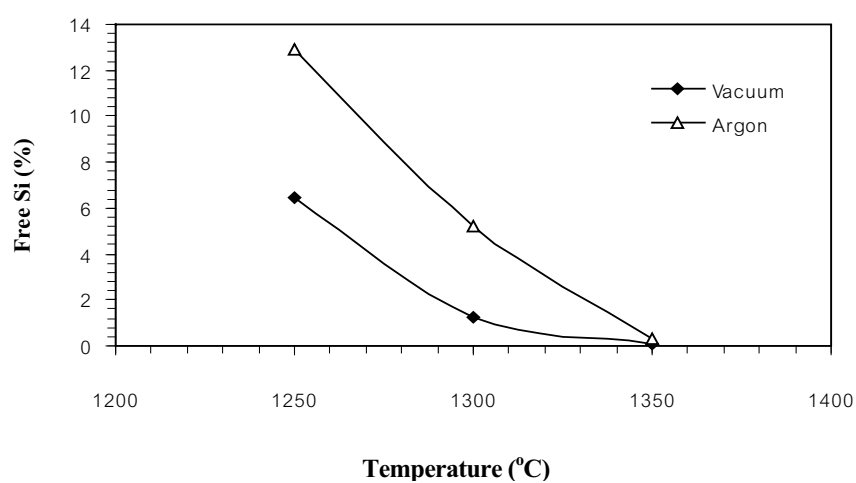


Figure 5. Free Si content in β -SiC powders synthesized at 1250-1350 °C for 1 hr, heating rate 50 °C/min in vacuum and Ar atmosphere.

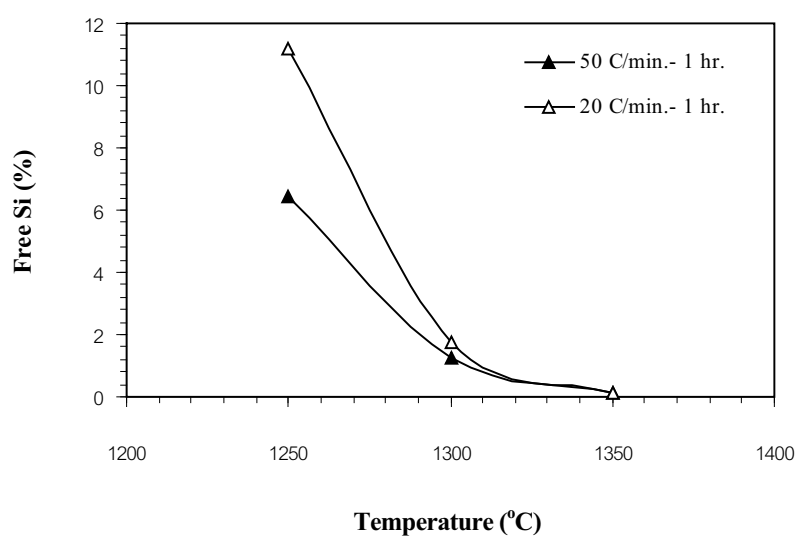
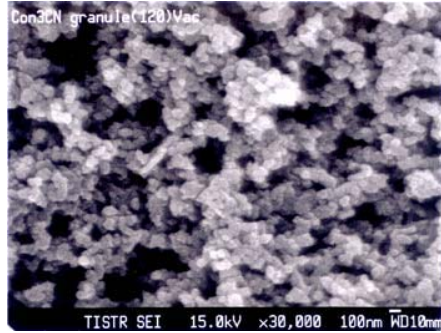
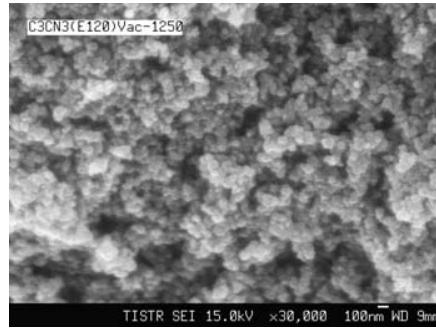


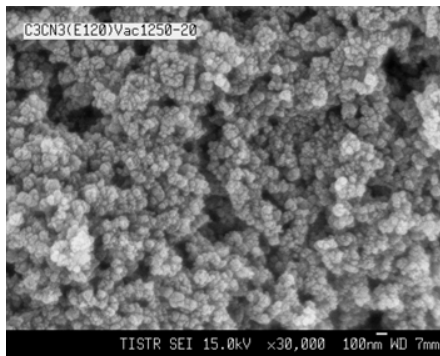
Figure 6. Free Si content in β -SiC powders synthesized at 1250-1350 °C for 1 hr, heating rate 50 and 20 °C/min in vacuum.



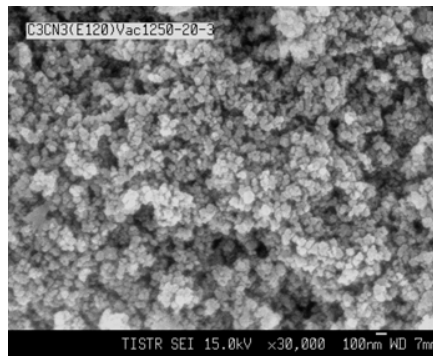
a)



b)



c)



d)

Figure 7. FE-SEM micrographs of β -SiC powder synthesized in vacuum at :

a) 1350 °C, 50 °C/min, 1 hr

b) 1250 °C, 50 °C/min, 1 hr

c) 1250 °C, 20 °C/min, 1 hr

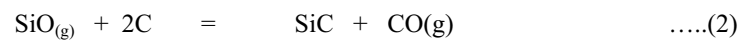
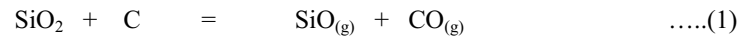
d) 1250 °C, 20 °C/min, 3 hr

Table III. Free Si and C contents and weight loss of synthesized β -SiC powders.

Heating temperature-Rate-Time	Free Si (%)	Free C (%)	Weight loss (%)
1250-20-1	11.180	0.070	1.66
1250-20-3	3.835	0.073	2.54
1300-20-1	1.719	0.077	2.54
1300-20-3	1.1	0.104	3.62

4. Discussion

Normally, SiC powder is produced by the reaction of SiO₂ and C. It is well known that the reaction mechanism in the carbothermal reduction of SiO₂ process proceeds through the intermediate gaseous silicon monoxide (SiO) according to the following reactions [14-16]:



The Gibbs free energy change of SiO₂-C system (reaction 3) at temperature range from 1200°C to 1400 °C is positive ($\Delta G \approx 104$ to 37 kJ) [13,17]. In contrast, the Gibbs free energy change of Si-C system (reaction 4) at the same temperature range is negative ($\Delta G \approx -61$ kJ). Therefore, SiC formation from the reaction of Si and C can occur at lower temperature than that of SiO₂ and C system. In this experimental results, Si and C gave the better reaction in vacuum than in Ar atmosphere. In vacuum, the lower content of free Si and higher weight loss were investigated from the synthesized SiC powder. At temperature up to 1350 °C the pellets were broken, which is due to large amount of gas products in the reaction. According to the experimental result, SiC was not reacted directly from Si-C reaction but gaseous phase of SiO and CO were generated as the intermediate products in the reaction. Initially, Si and C reacted with the limited amount of oxygen on the surface of Si and C particles to form SiO and CO respectively (reaction 5,6). Consequently, SiO reacted with C as gas-solid reaction and Si reacted with C as solid-solid reaction simultaneously (reaction 7). The Si and C reactions are shown as the following :



At temperature range of 1200-1400 °C, the Gibbs free energy change of reaction 7 is –140 kJ which is lower than that of reaction 4 ($\Delta G \approx -61$ kJ). Therefore, reaction 7 can perform better than reaction 4 at the same temperature range. In vacuum system the SiO and CO gas generated at the surface of Si and C particles were removed out from their surface. This will result in more complete reaction due to high contact area of SiO to C and Si to C, which perform gas-solid and solid-solid reactions respectively (Figure 8). In contrast, reaction in Ar atmosphere will result in less contact area due to slowly moving out of SiO and CO from particle surface which will decrease the ability of SiC forming reaction. Moreover, Si and C reaction at high reaction temperature, heating rate and soaking time in vacuum gave better reaction than at lower value of these heating parameters.

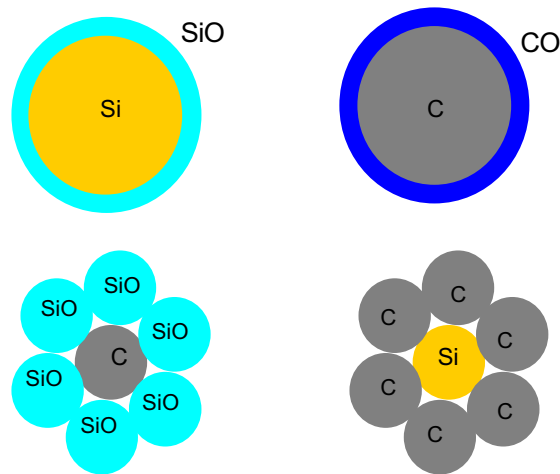


Figure 8. SiC synthesis reaction mechanism for the system of using Si and C as reactants with some oxygen in the reaction system

5. Conclusions

- 1) The reaction of Si and C-black powder can produce uniform nano-sized β -SiC powder in both vacuum and Ar atmosphere.
- 2) β -SiC powder synthesized in vacuum had lower free Si content than that synthesized in Ar atmosphere.
- 3) Using high reaction temperature, heating rate or long soaking time for reaction of Si and C in vacuum system can produce lower free Si content of β -SiC powder.
- 4) Free C content in synthesized β -SiC powder showed non-significant difference on reaction parameters of temperature, heating rate, soaking time and atmosphere.
- 5) At low temperature, the effect of heating rate, soaking time and atmosphere on the Si-C reaction was more dominant than that at high temperature.
- 6) Si-C reaction with some amount of oxygen in the system produced SiC through gas-solid (SiO-C) and solid-solid (Si-C) reaction simultaneously.

References

- [1] R.A. Alliegro, L.B. Coffin, J.R. Tinkkpaugh, Pressure-Sintered Silicon Carbide, J. Am. Ceram. Soc. 39 (11) (1956).
- [2] J.H. She, K. Ueno, Effect of Additive Content on Liquid-Phase Sintering on Silicon Carbide Ceramics, Materials Research Bulletin. 34 (10/11) (1999) 1629-1636.
- [3] Rainer T., Boride and Carbide Ceramics, In Cahn R.W. Haasen P. and Kramer E.J. (eds), Materials Science and Technology, Vol. 11, Structure and Properties of Ceramics, New York, Weinheim, (1994) 181.
- [4] Masaki Narisawa, et al, Reaction Mechanism of the Pyrolysis of Polycarbosilane and Polycarbosilazane as Ceramic Precursors, Bull. Chem. Soc. Jpn. 68 (1995) 1098-1104.
- [5] Venkatasubbaiah Krishnan, et al, Single-Step Synthesis of Chemically Cross-Linked Polysilastyrene and Its Conversion to β -Silicon Carbide, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2) (2002) 504-506.
- [6] Stefan Kavecky, et al, Silicon Carbide Powder Synthesis by Chemical Vapour Deposition from Silane/Acetylene Reaction System, J. European Ceramic Society. 20 (2000) 1939-1946.

- [7] T. Zhou, et al, β -SiC Nanorods Synthesized by Hot Filament Chemical Vapor Deposition, *Applied Physics Letters*, Vol. 74 (26) (1999).
- [8] Zhen-Guo Yang, L.L. Shaw, Synthesis of Nanocrystalline SiC at Ambient Temperature Through High Energy Reaction Milling, *NanoStructured Materials*. Vol. 7 (8) (1996) 873-886.
- [9] R. Ren, Z. Yang, L.L. Shaw, Synthesis of Nanostructured Silicon carbide Through an Integrated Mechanical and Thermal Activation Process, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (4) (2002) 819-27.
- [10] M.S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Suzuki, Mechanical Solid State Reaction for Synthesis of β -SiC Powder, *J. Mat. Res.* 10 (3) (1995) 659-667.
- [11] D. Changhong, et al, The Synthesis of Ultrafine SiC Powder by the Microwave Heating Technique, *J. Mat. Sci.* 32 (1997) 2469-2472.
- [12] P. D. Ramesh, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, K.J. Rao, Synthesis of β -SiC Powder by Use Microwave Radiation, *J. Mat. Res.* 9 (12) (1994) 3025-3027.
- [13] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, Germany, and Verlag Stahleisen mbH, Diisseeldorf, Germany, (1973).
- [14] Vladimir D. Kastic, Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powder, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1) (1992) 170-174.
- [15] G.C. Wei, Beta SiC Powders Produced by Carbothermic Reaction of Silica in a High-Temperature Rotary Furnace, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (7) (1983) C-111-C-113.
- [16] Rasit Koc and Sai V. Cattamanchi, Synthesis of Beta Silicon Carbide Powders Using Carbon Coated Fumed Silica, *J. Mat. Sci.* 33 (1998) 2537-2549.
- [17] JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, Suppl.1 (1985).