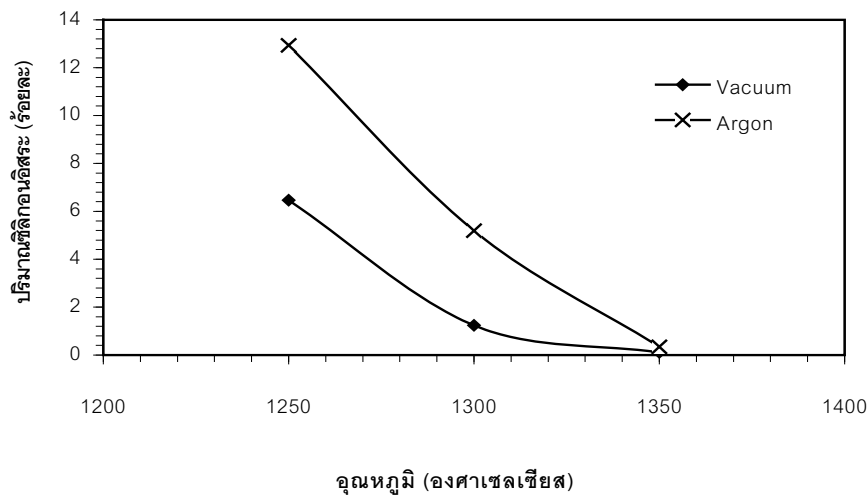
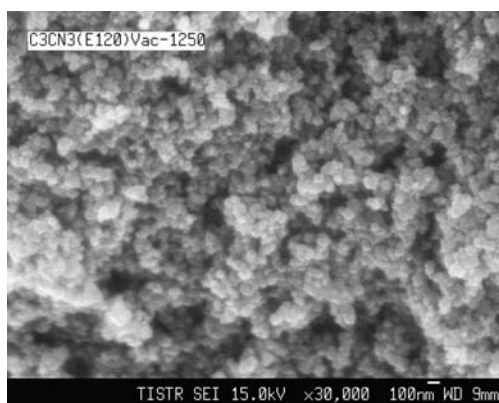


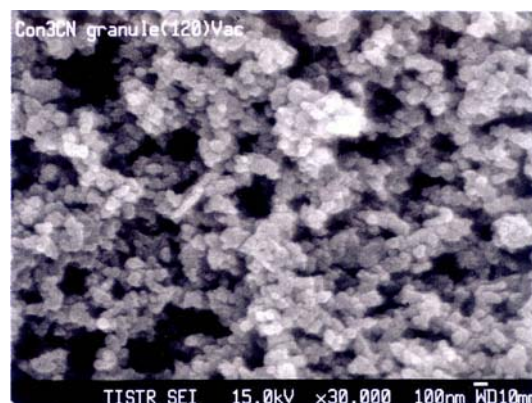


รูปที่ 4.23 กราฟแสดงปริมาณของซิลิกอนอิสระในผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่เผาในสุญญากาศ และบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที่ นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างๆ

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



ก)



ข)

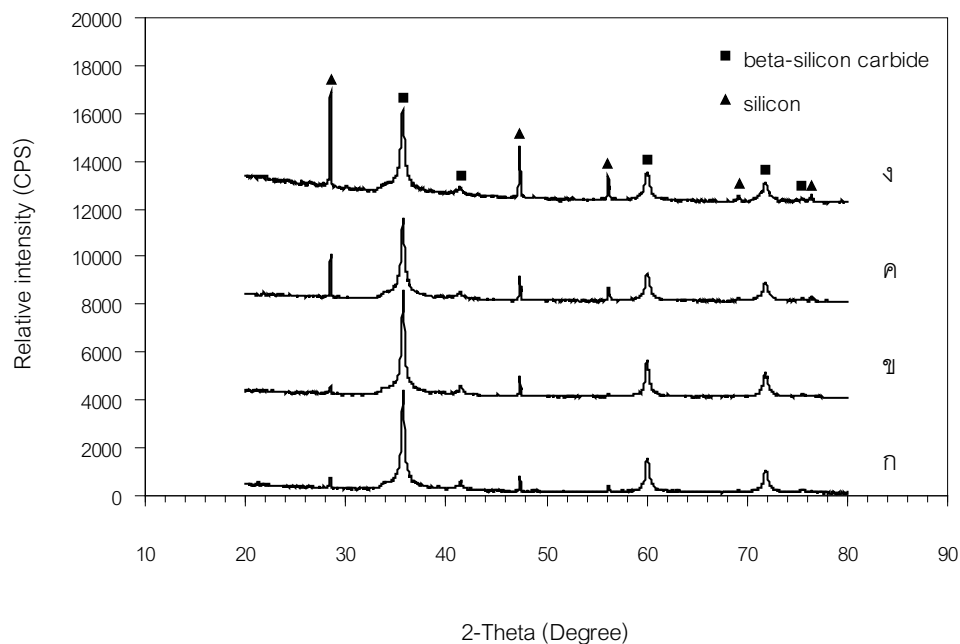
รูปที่ 4.24 ภาพถ่ายจาก FE-SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์จากการเผาในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ต่อนาที่ นาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ ก) 1250 องศาเซลเซียส ข) 1350 องศาเซลเซียส

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	เม็ดงานแตก
C1-1350-20-1	0.111	0.177	3.19	เม็ดงานแตก

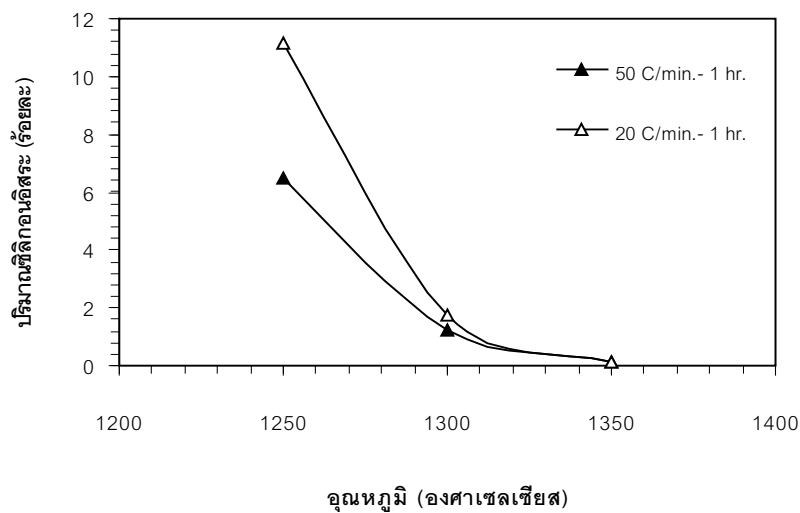


รูปที่ 4.25 กราฟ XRD ของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ได้จากการเผาในสุญญากาศ นาน 1

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

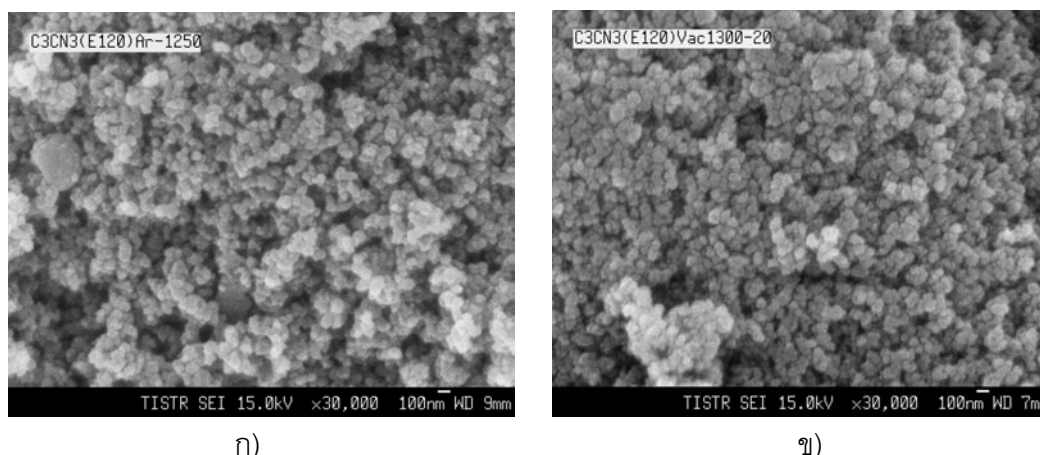


รูปที่ 4.26 กราฟแสดงปริมาณของซิลิกอนมอนอกไซด์ในผงปิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในภาวะสูญญากาศ นาน 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที

จากการทดลองจะเห็นได้ว่า อัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ต่ำมากกว่าที่อุณหภูมิการสังเคราะห์สูง ดังกราฟรูปที่ 4.26 ซึ่งแสดงความแตกต่างของปริมาณซิลิกอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 1250 มากกว่าที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมื่อเผาในบรรยากาศเดียวกัน โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิช้า เกิดปฏิกิริยาช้าหรือเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์มากกว่า จึงพบซิลิกอนมอนอกไซด์ปนอยู่ในสารปิตา-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

สำหรับผลการวัดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ในสารปิตา-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

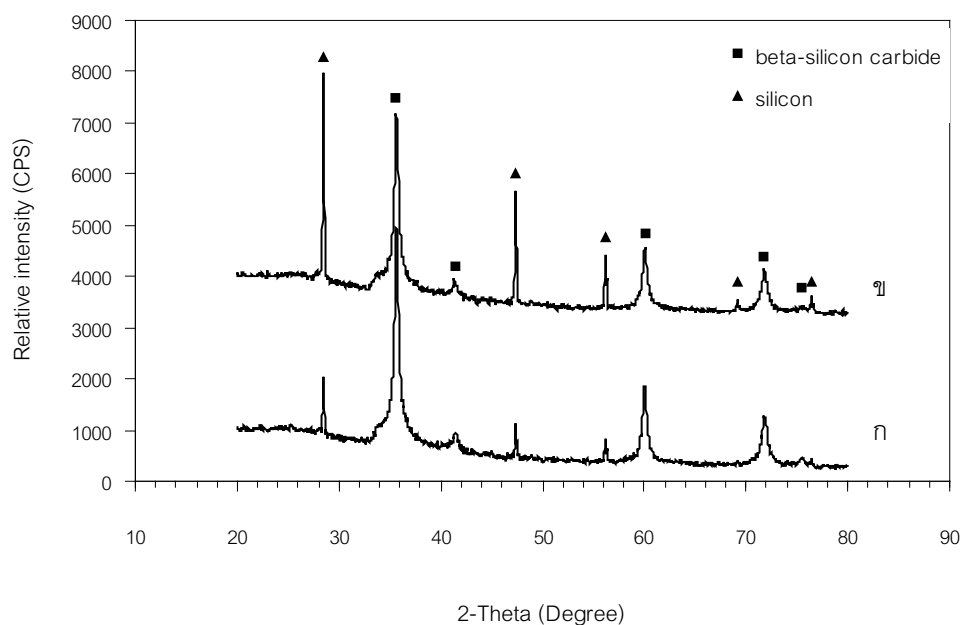
4.3.8 ผลของเวลาต่อการสังเคราะห์ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์

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

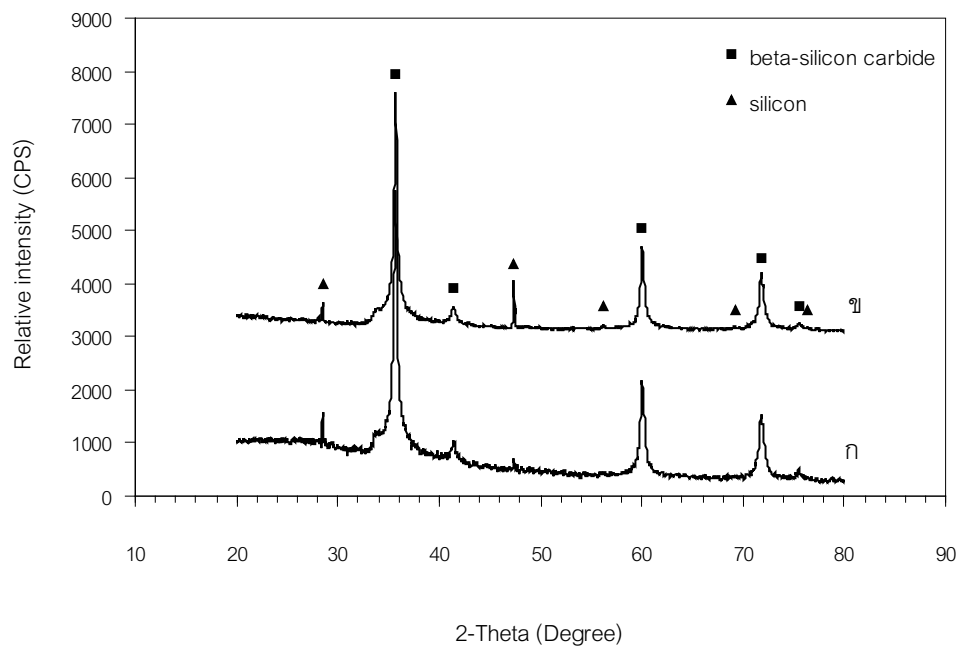
ตารางที่ 4.10 ผลวิเคราะห์ปริมาณซิลิกอนอิสระ คาร์บอนอิสระ ความหนาแน่น และน้ำหนักที่หายไปของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เผาที่อุณหภูมิ 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลานาน 1 และ 3 ชั่วโมง

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

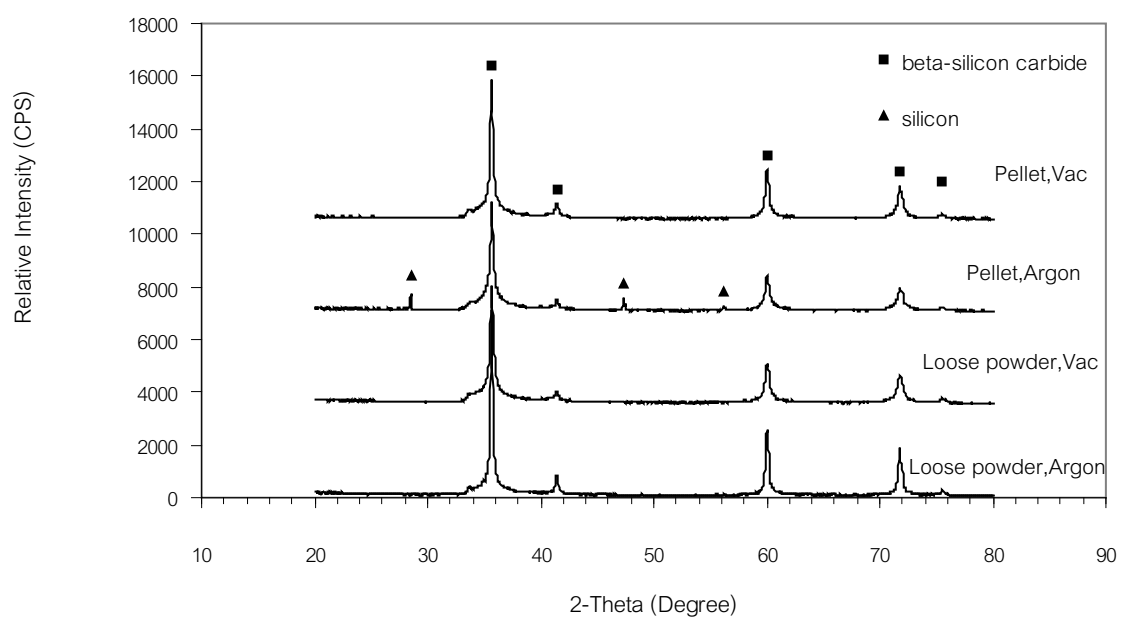
รูปที่ 4.28 และ 4.29 แสดงกราฟ X-ray diffraction ของตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าความเข้มของพีคซิลิกอนลดลง เมื่อรักษาเวลาในการเผาที่อุณหภูมิสูงสุุดนานขึ้นจาก 1 ชั่วโมง เป็น 3 ชั่วโมง ของทั้งสองอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ 1250 องศาเซลเซียส แสดงค่าความแตกต่างของความเข้มพีคมากกว่าที่อุณหภูมิ 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

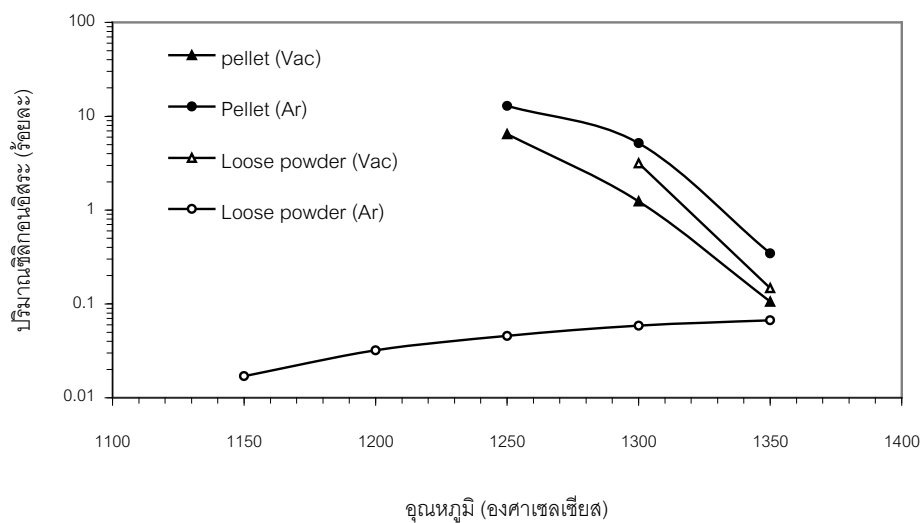


รูปที่ 4.30 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อัตราให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที เวลา 1 ชั่วโมง

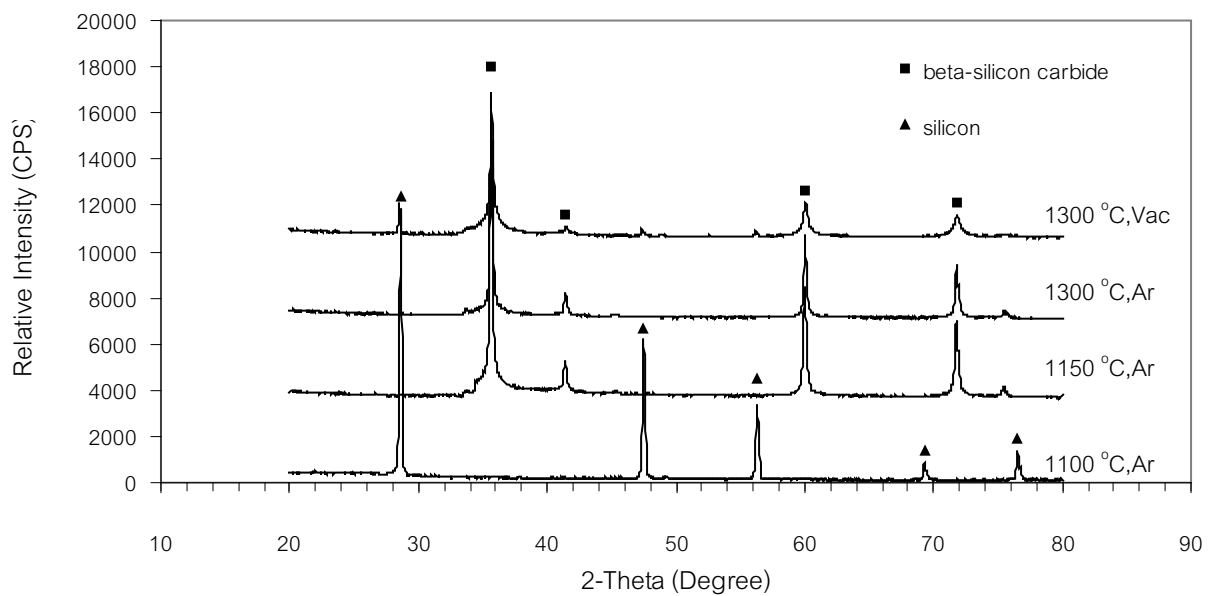
จากตารางที่ 4.12 และรูปที่ 4.31 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิลดลงปริมาณซิลิกอนอิสระลดลงเมื่อเผาในบรรยากาศอาร์กอนแต่เพิ่มขึ้นในสุญญากาศ ส่วนปริมาณคาร์บอนไม่แสดงความแตกต่างอย่างเด่นชัดตามอุณหภูมิการสังเคราะห์ สำหรับสารผสมที่เตรียมแบบ loose powder ในการทดลองนี้ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่สารสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ซิลิกอนคาร์ไบด์และมีปริมาณซิลิกอนอิสระเหลืออยู่น้อยที่สุด 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

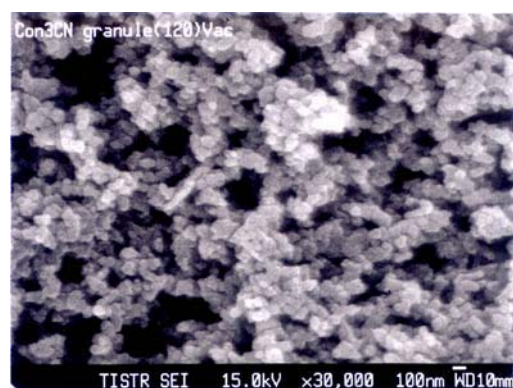
ตารางที่ 4.14 เปรียบเทียบสมบัติของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้กับท้องตลาด

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

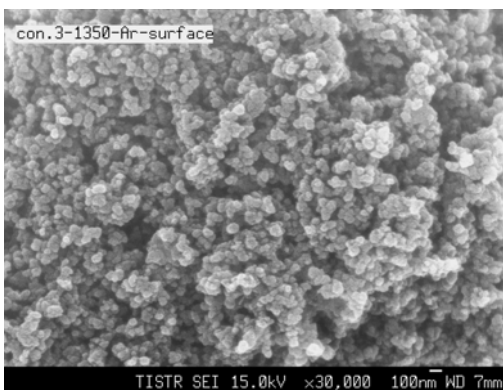
ค่าพื้นที่ผิวของผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมแบบ pellet และ loose powder มีค่าใกล้เคียงกับท้องตลาด (betarundum) เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศและอาร์กอนตามลำดับ แต่การเผาผสมแบบ loose powder ในอาร์กอนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1350 องศาเซลเซียส บีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้มีพื้นที่ผิวน้อยกว่า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



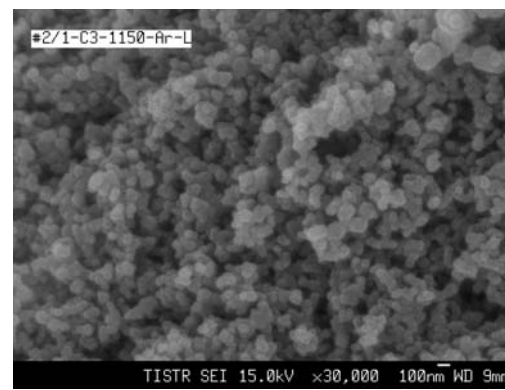
ก)



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

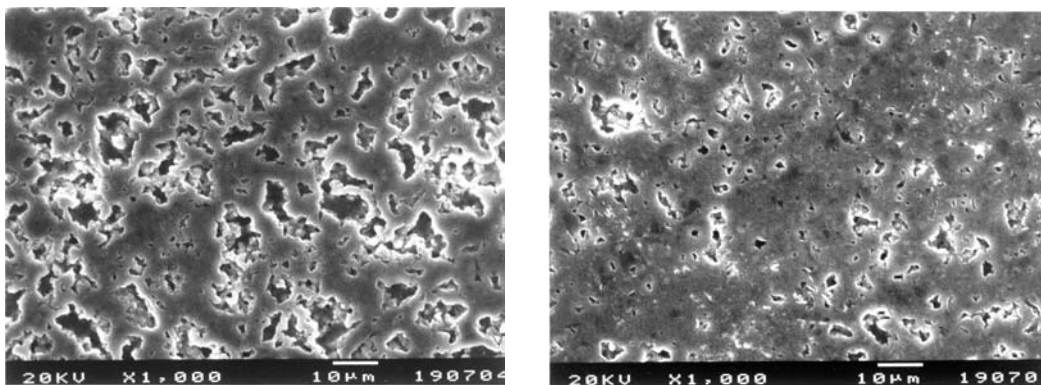
4.4 ผลวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของชิ้นงานที่เตรียมจากผงบิตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้

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 ถึงแม้จะมีอนุภาคนาโนขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร แต่ยังไม่ผ่านกระบวนการกำจัดสาร

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 หลังขึ้นเทอร์ที่ 1900 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน มีค่าความหนาแน่นสูงสุดร้อยละ 89 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ความทนแรงดัดโค้งเท่ากับ 191 เมกะปาสคาล ส่วนความแข็งอยู่ที่ 873 HV ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีคุณสมบัติไม่เหมาะในการใช้งานด้าน high performance

ข้อเสนอแนะ

1. ควรดำเนินการวิจัยต่อในด้านการพัฒนากระบวนการทางเคมี เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ซึ่งจะทำให้ได้ผงบีตา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่บริสุทธิ์มากขึ้น เมื่อนำไปขึ้นรูปและขึ้นเตอร์เป็นชิ้นงาน 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. Ngerchuklin, 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. Ngerchuklin, 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-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีอนุภาคระดับนาโน
ที่อุณหภูมิต่ำ"
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลง-
กรณ์มหาวิทยาลัย 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 μ m) hence the particle size of Si in the range of 5-12 μ m 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 μ m) 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 μ m) 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.

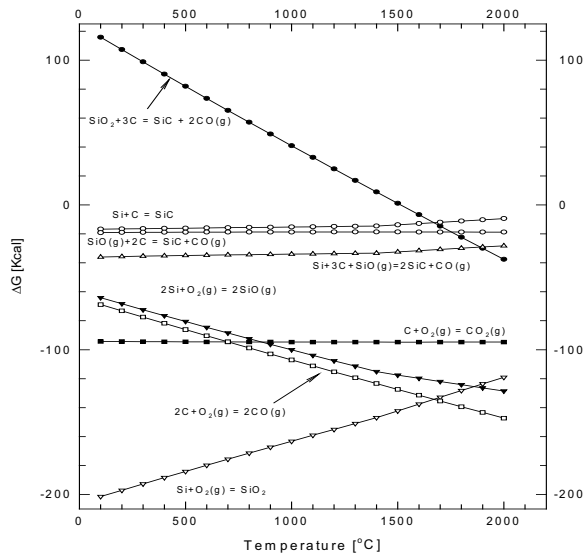


Figure 1. The plots of free energy versus temperature of SiC forming reactions.

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

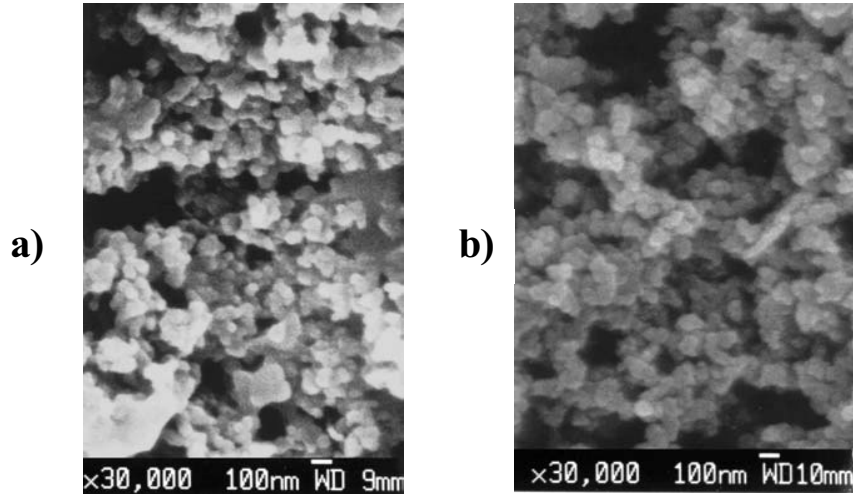


Figure 2 FESEM images of SiC powder synthesized as a) loose powder and b) pellet.

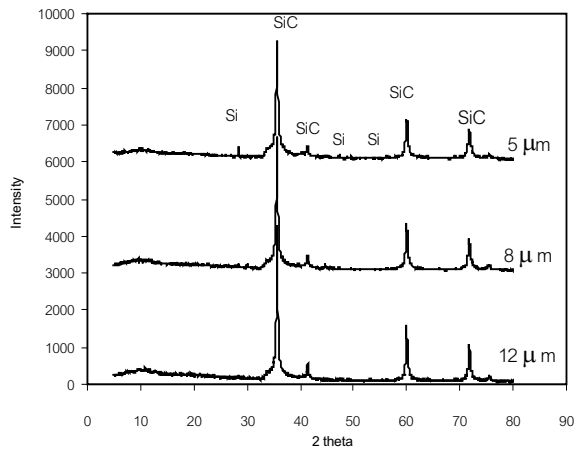


Figure 3. XRD patterns of SiC synthesized as pellet from various sizes of Si .

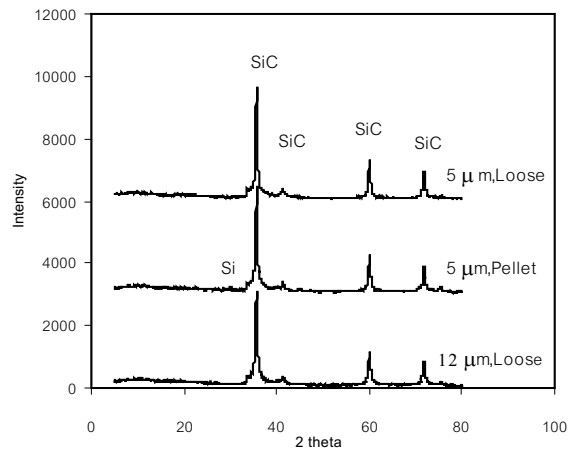


Figure 4. XRD patterns of SiC synthesized from pellet and loose powder.

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.

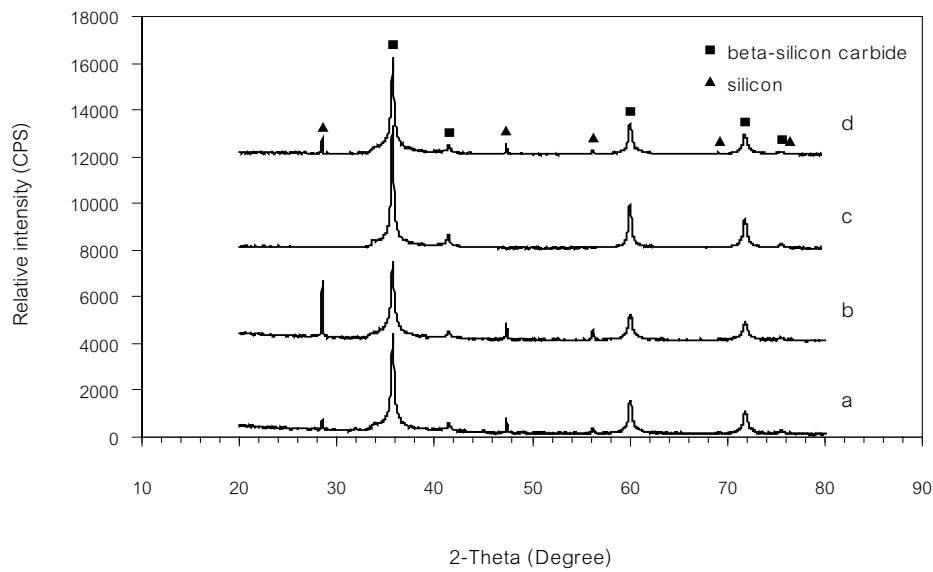


Figure 1. XRD results of SiC powder synthesized with heating rate 50 °C/min for 1 hr at
a) 1300 °C in vacuum b) 1300 °C in Ar c) 1350 °C in vacuum d) 1350 °C in Ar

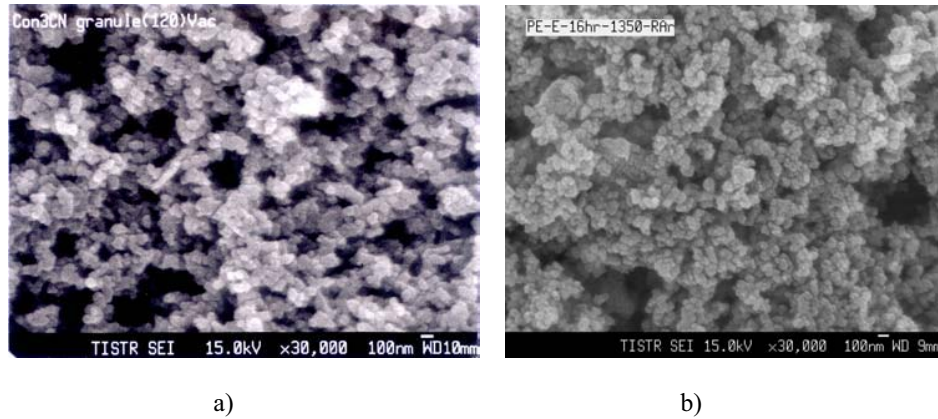


Figure 2. FE-SEM micrographs of SiC powder synthesized at 1350 °C, heating rate 50 °C/min for 1 hr in : a) Vacuum b) Ar

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.

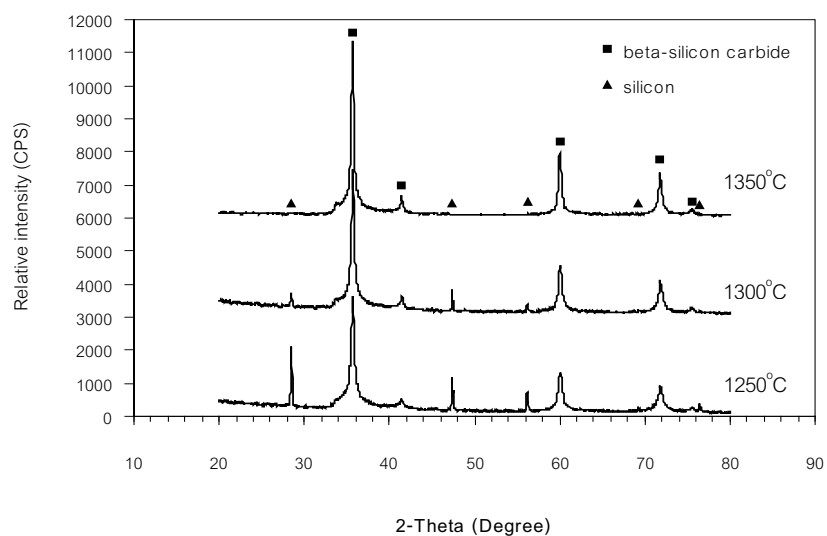


Figure 3. XRD results of synthesized powder produced at 1250-1350 °C for 1 hr, heating rate 50 °C/min in vacuum.

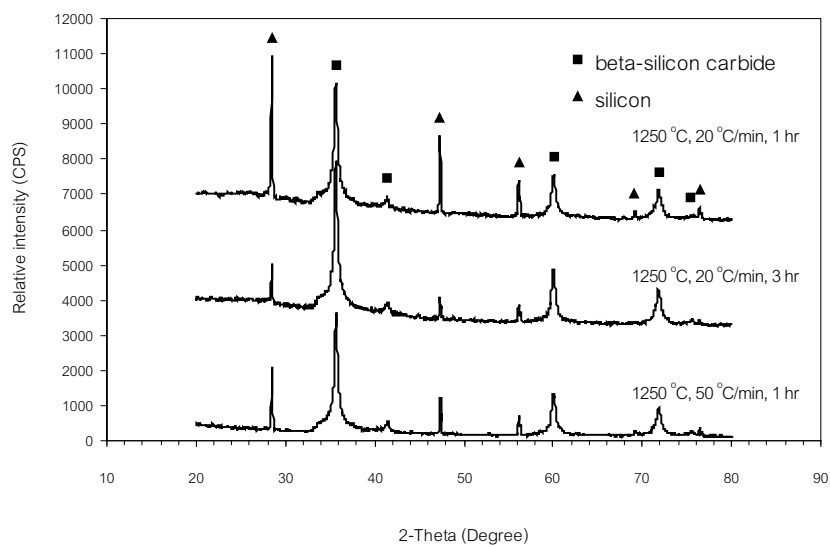


Figure 4. XRD results of synthesized powder produced at 1250 °C for 1-3 hr, heating rate 20-50 °C/min in vacuum.

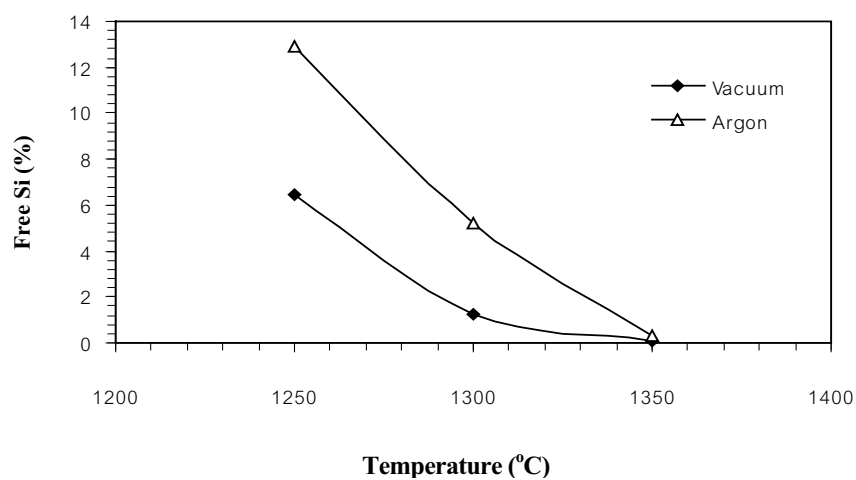


Figure 5. Free Si content in β -SiC powders synthesized at 1250-1350 °C for 1 hr, heating rate 50 °C/min in vacuum and Ar atmosphere.

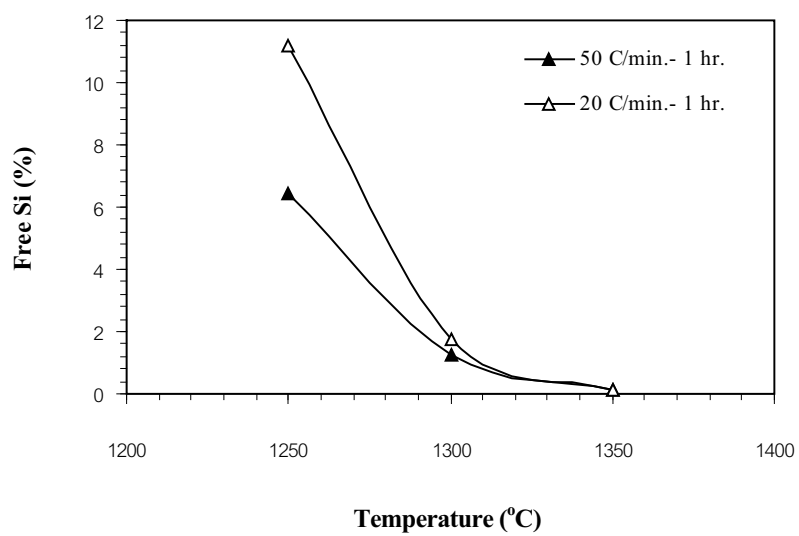
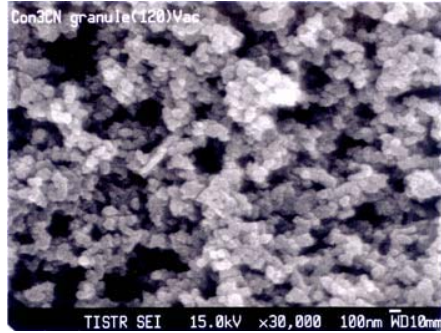
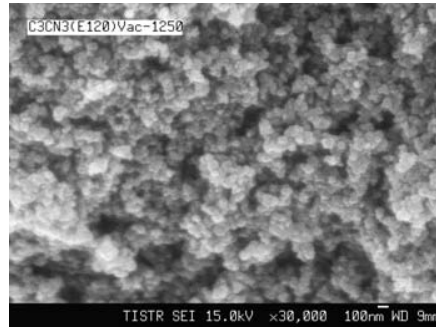


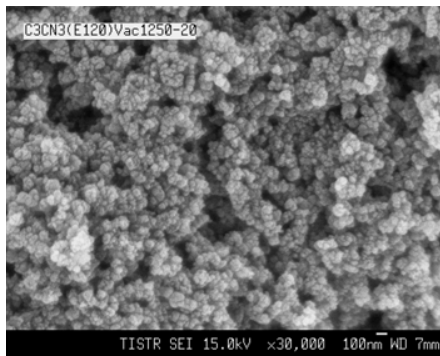
Figure 6. Free Si content in β -SiC powders synthesized at 1250-1350 °C for 1 hr, heating rate 50 and 20 °C/min in vacuum.



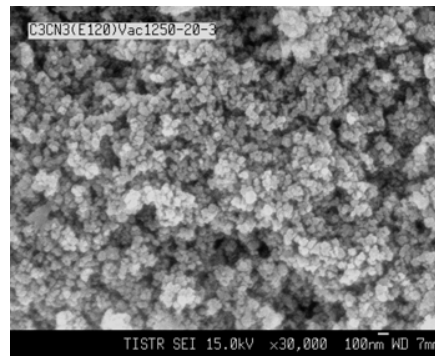
a)



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

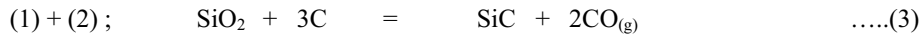
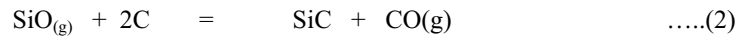
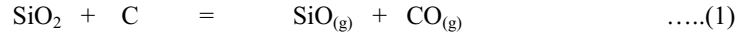
d) 1250 °C, 20 °C/min, 3 hr

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.

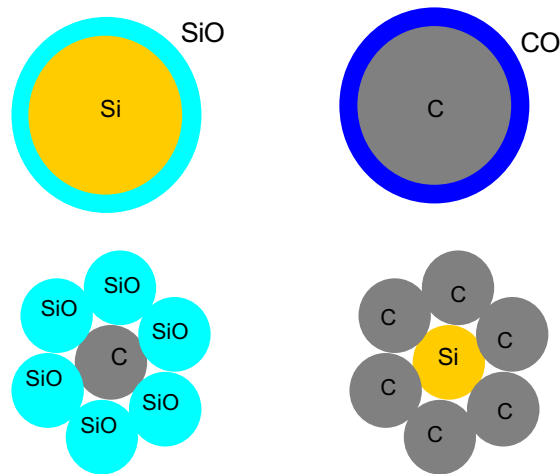


Figure 8. SiC synthesis reaction mechanism for the system of using Si and C as reactants with some oxygen in the reaction system

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).