



วท.

โครงการวิจัยที่ อ.-น. 33-01 / รายงานฉบับที่ 1

โครงการพัฒนาขีดความสามารถ ทางด้าน Engineering Ceramics



สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

โครงการวิจัยที่ อ.-น. 33-01

โครงการพัฒนาขีดความสามารถทางด้าน Engineering Ceramics

รายงานฉบับที่ 1

โครงการพัฒนาขีดความสามารถทางด้าน Engineering Ceramics

โดย

ศดาวัลย์ โชติมงคล

นงลักษณ์ ปานเกิดดี ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต

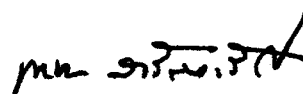
เรวัฒน์ เหล่าไพฑูริย์ กรกช มีชำนาญ

พิสุทธิ จุลอุษณ์ ชนินทร์ สุหร่ายนาค

บรรณาธิการ
นางพางา จิตรกร
วัลย์ลดา หงส์ทอง

วท., กรุงเทพฯ 2542
สงวนลิขสิทธิ์

รายงานฉบับนี้ได้รับการอนุมัติให้พิมพ์โดย
ผู้ว่าการสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย



(ดร. เกชา ลาวัลยะวัฒน์)

ผู้ว่าการ

สารบัญ

	หน้า
สารบัญรูป	iv
สารบัญตาราง	vii
กิตติกรรมประกาศ	ix
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	x
Abstract	1
บทคัดย่อ	2
บทที่ 1 บทนำ	3
1.1 ความเป็นมา	3
1.2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.2.1 ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC)	4
1.2.2 การศึกษาและรวบรวมกระบวนการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์	6
1.2.3 การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ (Rice husk)	9
1.2.4 การศึกษากระบวนการขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ริง	12
1.2.5 การศึกษาและรวบรวมวิธีการวิเคราะห์ ทดสอบ และคุณสมบัติ	15
บทที่ 2 การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ	16
2.1 วิธีดำเนินการวิจัยและพัฒนา	16
2.1.1 การวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบ	16
2.1.2 การทดลองผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ	17
2.1.3 การวิเคราะห์สมบัติของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาได้	21
2.2 ผลการทดลองและบทวิจารณ์ การผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ	24
2.2.1 ผลการวิเคราะห์วัตถุดิบ	24
2.2.2 การวิเคราะห์ถ่านแกลบและเถ้าแกลบ	27
2.2.3 การวิเคราะห์สารซิลิกอนคาร์ไบด์จากการเผาไพโรไลซิสถ่านแกลบ และเถ้าแกลบ	27

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 การซินเตอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์	44
3.1 การเลือกวัตถุดิบและการวิเคราะห์สมบัติ	44
3.2 การเลือกตัวเติมและหาสภาวะในการผสมตัวเติม	45
3.2.1 การศึกษาการกระจายตัวของอะลูมินาในซิลิกอนคาร์ไบด์ โดย NAA	45
3.2.2 การวัดการกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธี PGNA	46
3.3 การทดลองเผาซินเตอร์ริง	47
3.3.1 การเผาซินเตอร์ริงโดย Hot Pressing	44
3.3.2 การซินเตอร์ริงโดย Pressureless Sintering	52
3.3.3 การซินเตอร์ริงโดยวิธี Hot Isostatic Press	52
3.4 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติชิ้นงานที่เตรียมได้	55
3.4.1 ความหนาแน่น (density)	55
3.4.2 ความเค้นแรงดัดโค้ง (bending strength)	56
3.4.3 ความแข็ง (hardness)	57
3.4.4 จุลโครงสร้างของชิ้นงาน	57
3.4.5 โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน	57
บทที่ 4 ผลการวิจัยการซินเตอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์	58
4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบ	58
4.2 ผลการศึกษาการกระจายของตัวเติม	58
4.2.1 การศึกษาการกระจายตัวของอะลูมินาในซิลิกอนคาร์ไบด์	58
4.2.2 การศึกษาการกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์	59
4.3 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงานที่ขึ้นรูป โดย Hot Press	60
4.3.1 ศึกษาผลของการเติมโบรอนผสมคาร์บอนต่อสมบัติของชิ้นงาน ซิลิกอนคาร์ไบด์	60
4.3.2 ศึกษาผลของการเติมอะลูมินาต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์	82
4.4 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงานหลังผ่านกระบวนการซินเตอร์ริง โดย Pressureless Sintering	94

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4.1 ความหนาแน่น	94
4.4.2 การวิเคราะห์จุลโครงสร้าง	95
4.5 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงานหลังผ่านกระบวนการ Hot Isostatic Press (HIP)	96
4.5.1 ความหนาแน่น	96
4.5.2 การวิเคราะห์จุลโครงสร้าง	96
4.5.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยการ X-Ray Diffractometry	97
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	98
5.1 การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบ	98
5.2 การซินเตอร์ิงสารซิลิกอนคาร์ไบด์	98
5.2.1 การซินเตอร์ิง โดยวิธี Hot Press	98
5.2.2 การซินเตอร์ิง โดย Pressureless Sintering	99
5.2.3 การซินเตอร์ิง โดยวิธี Hot Isostatic Press	99
เอกสารอ้างอิง	100

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ขั้นตอนของปฏิกิริยาไพโรไลซิสการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบ	18
2.2	ขั้นตอนการเตรียมแคลบ Preheat และการเผาไพโรไลซิส	19
2.3	Profile ในการเผาไพโรไลซิส	22
2.4	X-ray Diffraction Pattern ของแคลบ	26
2.5	XRD pattern ของ RHA ₁ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส	28
2.6	XRD pattern ของ RHA ₂ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส	29
2.7	XRD pattern ของ RHA ₃ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส	30
2.8	XRD pattern ของ RHC ₁ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส	32
2.9	XRD pattern ของ RHC ₂ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส	33
2.10	XRD pattern ของ RHC ₃ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส	34
2.11	XRD pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาไพโรไลซิส	35
2.12	ลักษณะโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์จากการเผา RHA ₁ rate 50 °ซ./ นาที, soaking 1 ชม.	37
2.13	ลักษณะโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์จากการเผา RHA ₁ rate 50 °ซ./ นาที, soaking 2 ชม.	38
2.14	ลักษณะโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์จากการเผา RHA ₁ rate 10 °ซ./ นาที, soaking 1 ชม.	40
2.15	ลักษณะโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์จากการเผา RHA ₁ rate 10 °ซ./ นาที, soaking 2 ชม.	41
2.16	ลักษณะโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์จากการเผา RHA ₁ rate 50 °ซ./ นาที, soaking 1 ชม.	42
3.1	Profile ที่ใช้ในการ Hot Press	48
3.2	Profile ที่ใช้ในการเผาโดยแปรค่าอุณหภูมิสูงสุดในการซินเตอร์ริงด้วย Hot Press	51
3.3	Profile ที่ใช้ในการเผาโดยการแปรค่าเวลาช่วงรักษาอุณหภูมิสูงสุดในการซินเตอร์ริงด้วย Hot Press	52
3.4	Temperature and pressure profile of Hot Isostatic Press	54

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับปริมาณตัวเติม โบรอนและคาร์บอนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b	62
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎีกับปริมาณตัวเติม โบรอนและคาร์บอนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b	63
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งกับปริมาณตัวเติม โบรอนและคาร์บอนของซิลิกอน คาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b	65
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับปริมาณตัวเติม โบรอนและคาร์บอนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b	66
4.5	จุลโครงสร้างของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนกับคาร์บอน Hot Press ด้วย Profile a	68
4.6	จุลโครงสร้างของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนกับคาร์บอน Hot Press ด้วย Profile b	70
4.7	X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 2.5	72
4.8	X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 4	73
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ริงของ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์	75
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎีกับอุณหภูมิซินเตอร์ริงของ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์	75
4.11	ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งกับอุณหภูมิซินเตอร์ริงของ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์	76
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับอุณหภูมิซินเตอร์ริงของ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์	77
4.13	จุลโครงสร้างของชิ้นซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอนร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก Hot Press ด้วย Profile a แปรค่าอุณหภูมิสูงสุด	78

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.14	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับเวลาช่วงที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดในการ ซินเตอร์ริง	79
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎีกับช่วงเวลาการรักษา อุณหภูมิสูงสุดในการซินเตอร์ริง	79
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับช่วงเวลาที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดในการ ซินเตอร์ริง	80
4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับช่วงเวลาที่รักษาอุณหภูมิสูงสุด ในการซินเตอร์ริง	80
4.18	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับปริมาณตัวเติมอะลูมินาของ ซิลิกอนคาร์ไบด์ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile c	84
4.19	ความสัมพันธ์ร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎีกับปริมาณตัวเติมอะลูมินา ของซิลิกอนคาร์ไบด์ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile c	84
4.20	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับปริมาณตัวเติมอะลูมินาของซิลิกอน คาร์ไบด์ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile c	85
4.21	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับปริมาณตัวเติมอะลูมินาของ ซิลิกอนคาร์ไบด์ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile c	86
4.22	จุลโครงสร้างของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย Profile a	87
4.23	จุลโครงสร้างของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย Profile c	88
4.24	X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก	89
4.25	X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา ร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก	92
4.26	X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ หลังผ่านกระบวนการ HIP	97

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	สมบัติของผงซิลิกอนคาร์ไบด์	5
1.2	สมบัติเฉพาะของ SiC Whiskers	6
1.3	สารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของเคลือบ	10
1.4	ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเคลือบ (ไม่รวม SiO ₂)	10
2.1	ผลการวิเคราะห์ปริมาณความชื้นในเคลือบจากแหล่งต่างๆ	24
2.2	ธาตุองค์ประกอบของเคลือบสด	25
2.3	ชุดโครงสร้างและโครงสร้างผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการเผาไพโรไลซิส	43
3.1	องค์ประกอบของสารตัวอย่างที่ใช้โบรอนและคาร์บอนเป็นตัวเติมในอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อโบรอน เป็น 5:1 โมล	47
3.2	องค์ประกอบของสารตัวอย่างที่ใช้อะลูมินาเป็นตัวเติม	48
3.3	ปริมาณตัวเติมและสภาวะการทำ presintering ขึ้นตัวอย่างโดยวิธี Hot Press	54
4.1	ผลการวิเคราะห์อะลูมินาในซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธี NAA	59
4.2	ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อแปรค่าเวลาในการบดผสม	60
4.3	ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อแปรค่าปริมาณตัวเติม ใช้เวลาในการบดผสม 60 นาที	61
4.4	สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน Hot Press ด้วย Profile a	61
4.5	สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน Hot Press ด้วย Profile b	62
4.6	เฟสต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอนหลัง Hot Press	74
4.7	สมบัติต่างๆ ของชิ้นงาน Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก เมื่อแปรค่าอุณหภูมิ	74

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

โครงการวิจัยที่ อ.-น. 88-01

โครงการพัฒนาขีดความสามารถทางด้าน Engineering Ceramics

รายงานฉบับที่ 1

โครงการพัฒนาขีดความสามารถทางด้าน Engineering Ceramics

โดย

ธดาวัลย์ โชติมงคล

นงลักษณ์ ปานเกิดดี ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต

เรวัฒน์ เหล่าไพฑูริย์ กรกช มีชำนาญ

พิสุทธิ จุลฤกษ์ ชนิมตร์ สุหร่ายนาค

บรรณาธิการ
นางพางา จิตรกร
วัลย์ธดา หงส์ทอง

วท., กรุงเทพฯ 2542
สงวนลิขสิทธิ์

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.8	สมบัติต่างๆ ของชิ้นงาน Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก เมื่อแปรค่าเวลาที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดใช้ Profile a	81
4.9	สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย Profile a	82
4.10	สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย Profile c	83
4.11	เฟสต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา หลัง Hot Press	91
4.12	ค่าความหนาแน่นของชิ้นตัวอย่างซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 2,050 °ซ.	94
4.13	ค่าความหนาแน่นของชิ้นตัวอย่างซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 2,150 °ซ.	95
4.14	ความหนาแน่นของชิ้นงานก่อนและหลังกระบวนการ Hot Isostatic Press	96

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและพัฒนาเรื่อง การพัฒนาขีดความสามารถทางด้าน Engineering Ceramics ได้สำเร็จล่วงด้วยดีนั้น คณะผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ได้ให้ทุนอุดหนุนการวิจัย ปีงบประมาณ 2533-2535 เป็นเงินทั้งสิ้น 30,810,700 บาท และสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยที่ให้สถานที่และอำนวยความสะดวกในการบริหารโครงการทุกประการ เพื่อให้งานวิจัยนี้ดำเนินไปด้วยดี.

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

WC	ทังสเตนคาร์ไบด์ (Tungsten carbide)
SiC	ซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon carbide)
β -SiC	เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ (β -Silicon carbide)
α -SiC	แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ (α -Silicon carbide)
M.W.	น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight)
M.P.	จุดหลอมเหลว (Melting point)
GPa	จิกะพาสคัล (Giga pascal)
μ m	ไมครอน (Micron)
ppm	ส่วนในล้านส่วน (part per million)
CH ₃ SiH ₃	Methylsilane
SEM	Scanning Electron Microscope
B ₄ C	Boron carbide
XRD	X-ray Diffractometer
mV	milli Volt
kV	kilo Volt
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
WDX	Wavelength Dispersive X-ray Analysis
ASTM	American Society for Testing and Materials
RHC	ถ่านแกลบ (rice husk char)
RHA	Rice husk ash
R ₁	แกลบจากจังหวัดพิจิตร
R ₂	แกลบจากจังหวัดนครราชสีมา
R ₃	แกลบจากจังหวัดชัยภูมิ
RHA ₁	เถ้าแกลบจากจังหวัดพิจิตร
RHA ₂	เถ้าแกลบจากจังหวัดนครราชสีมา
RHA ₃	เถ้าแกลบจากจังหวัดชัยภูมิ
RHC ₁	ถ่านแกลบจากจังหวัดพิจิตร
RHC ₂	ถ่านแกลบจากจังหวัดนครราชสีมา

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (ต่อ)

RHC ₃	ถ่านแกลบจากจังหวัดชัยภูมิ
NAA	Neutron Activation Analysis
PGNAA	Prompt Gamma Neutron Activation
P _o	ความดันเริ่มต้นที่คำนวณได้
P _f	ความดันสุดท้ายที่ต้องการ
σ _β	ค่าความดันแรงคัดโค้ง
SBC-1	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 1.5
SBC-2	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 2.0
SBC-3	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 2.5
SBC-4	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 3.0
SBC-5	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 4.0
SBC-6	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 5.0
TD	Theoretical density
HV	Vicker hardness number
SA1	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา ร้อยละ 1
SA2	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา ร้อยละ 2
SA3	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา ร้อยละ 3
SA4	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา ร้อยละ 4
SA5	ชิ้นงานชดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา ร้อยละ 5

Development of Capability in Engineering Ceramics

**L. Chotimongkol, N. Pankarddee, C. Eamshotchawalit
R. Laopaiboon, K. Meechumnarn, P. Chullarerk and C. Surainark**

Abstract

Development of Capability in Engineering Ceramics consists of two parts i.e. production of silicon carbide from waste material in Thailand (rice husk) by pyrolysis and the development on sintering process of β silicon carbide by Hot Pressing, Hot Isostatic Pressing (HIP) and Pressureless Sintering using mix boron carbon and alumina for additives.

Rice husk from three provinces in Thailand were used in the production of rice husk char and rice husk ash then followed by pyrolysis to produce silicon carbide which is the mixture of β -SiC whiskers and crystalline particle.

Three methods used for sintering SiC include Hot Pressing, Pressureless Sintering and Hot Isostatic Pressing. It was found from these experiments that SiC could be sintered to a high density of 3.2129 g/cm^3 or 99.77% of the theoretical density.

The testing of various properties indicated that sintered SiC has high density and high hardness value while bending strength depends on the parameter used in sintering process which can be controlled during sintering to obtain material specification for each application.

โครงการพัฒนาขีดความสามารถทางด้าน Engineering Ceramics

ดชาวัลย์ โชติมงคล, นงลักษณ์ ปานเกิดดี, ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต, เรวัต เหล่าไพบูลย์,
กรกช มีชำนาญ, พิสุทธิ จุลฤกษ์ และ ชนินทร์ สุหรัยนาค

บทคัดย่อ

โครงการพัฒนาขีดความสามารถทางด้าน Engineering Ceramics ประกอบด้วย การวิจัยและพัฒนา 2 เรื่อง คือ การทดลองผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ จากวัสดุเหลือใช้ภายในประเทศคือ แกลบ โดยใช้วิธีเผาไพโรไลซิส (Pyrolysis) และการพัฒนากระบวนการซินเตอร์ริง สาร β -SiC โดยวิธี Hot Pressing, Hot Isostatic Pressing และ Pressureless Sintering โดยใช้ตัวเติมคือ สารโบรอน ผสมคาร์บอน และสารอะลูมินา

การทดลองผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ ทดลองโดยนำแกลบจากแหล่งต่างๆ ใน 3 จังหวัดของประเทศไทย มาผลิตเป็นถ่านแกลบและเถ้าแกลบ แล้วจึงนำมาผลิตเป็นสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้เป็นสาร β -SiC แบบวิสเกอร์และ Crystalline Particle ผสมกัน

ส่วนการซินเตอร์ริง สารซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้ใช้วิธี Hot Pressing, Pressureless Sintering และ Hot Isostatic Pressing ซึ่งพบว่าสามารถผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่มีความหนาแน่นสูงถึง 3.2129 กรัม/ซม.³ หรือร้อยละ 99.77 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี

การทดสอบสมบัติของชิ้นงานที่ได้ พบว่ามีความหนาแน่นสูง มีค่าความแข็งสูง ส่วนค่าความเค้นแรงดัดโค้ง (bending strength) ขึ้นกับตัวแปรที่ใช้ในการซินเตอร์ริง ซึ่งสามารถปรับสภาวะการซินเตอร์ริง เพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีสมบัติเหมาะสมตามความต้องการของการใช้งาน

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

นับตั้งแต่มีการค้นพบการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ในปลายศตวรรษที่ 18 การใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC ในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้เป็นไปอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะในงาน Engineering Ceramics ปัจจุบันการใช้งานที่สำคัญๆ อาทิ ด้านวิศวกรรมเซรามิก เช่น วัสดุขัดถู วัสดุทนไฟ วัสดุเพิ่มความแข็งแรงในโลหะ ส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ทั้งนี้เพราะสารซิลิกอนคาร์ไบด์มีคุณสมบัติเด่นในด้านความแข็งแรงและค่า Young's modulus สูงที่อุณหภูมิสูง น้ำหนักเบา มีความทนทานต่อการขีดสี ทนทานต่อสภาพแวดล้อมและการสึกกร่อน การขึ้นรูปสามารถดำเนินการได้ง่ายกว่าโลหะ จึงได้มีการนำสารซิลิกอนคาร์ไบด์ มาใช้แทนทั้งสแตนคาร์ไบด์ (WC) เพื่อใช้ประโยชน์ด้าน wear resistance สารซิลิกอนคาร์ไบด์ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นภาชนะรองรับและห่อหุ้มสำหรับเครื่องมือ เครื่องจักร เพื่อความทนทานต่อการเกิดสนิมและการขีดข่วน เช่น ชิ้นส่วนของ slurry pump, hydrocyclone liners รวมถึงการผลิตเป็น mechanical seals และ ชิ้นส่วนอุปกรณ์ต่างๆ ในอุตสาหกรรมรถยนต์

สารซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารสังเคราะห์การผลิตในอุตสาหกรรม ใช้กระบวนการ Acheson โดยมีทรายบริสุทธิ์และผงคาร์บอนเป็นสารตั้งต้นแต่เป็นกระบวนการผลิตที่ใช้พลังงานสูง ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เพื่อลดพลังงานโดยใช้สารตั้งต้นอื่นที่มี Si และ C เป็นองค์ประกอบ แกลบก็เป็นสารตั้งต้นชนิดหนึ่งที่มีความสนใจมากขึ้น

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการผลิตข้าวเป็นปริมาณมากประเทศหนึ่งของโลกและมีแกลบเป็นวัสดุเหลือทิ้งในปริมาณสูงถึง 16 ล้านตันต่อปี จึงควรนำมาพัฒนาเพื่อประโยชน์ทางอุตสาหกรรมและเพื่อเป็นการเพิ่มคุณค่าของเหลือทิ้ง นอกจากนี้กระบวนการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ จากแกลบยังเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานต่ำ

ในการผลิตผลิตภัณฑ์จากสารซิลิกอนคาร์ไบด์ กระบวนการเผาซินเตอร์ริง นับเป็นหัวใจสำคัญที่จะทำให้อนุภาคของสารซิลิกอนคาร์ไบด์เกาะติดกัน อย่างไรก็ตามสารซิลิกอนคาร์ไบด์เป็น

สารที่มีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรง อัตราส่วนของ Grain boundary energy ต่อ Surface energy มีค่าสูงมากทำให้ vacancy diffusion เกิดมากกว่า Surface diffusion หรือ vacancy transport ดังนั้นการเกาะตัวของอนุภาค ซิลิกอนคาร์ไบด์จึงจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูง หรืออาศัยการเติมสารช่วยเพื่อให้เกิดการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิต่ำ เช่น สารโบรอน คาร์บอน หรืออะลูมินา เป็นต้น นอกจากนี้กระบวนการซินเตอร์ริงเพื่อทำให้ชิ้นงานที่ผลิตมีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการใช้งาน ยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบอื่นๆ เช่น เทคนิคการอัดขึ้นรูป การซินเตอร์ริงพร้อมการใช้ความดัน เช่น Hot Pressing, Hot Isostatic Pressing หรือแบบปราศจากความดัน (Pressureless) และการควบคุมบรรยากาศการเผา ปัจจุบันการพัฒนาเทคโนโลยีด้านนี้ได้รับความสนใจคิดค้นดำเนินการอย่างต่อเนื่องในสถาบันต่างประเทศหลายแห่ง สำหรับประเทศไทยได้มีการนำเข้าสู่สารซิลิกอนคาร์ไบด์ และผลิตภัณฑ์ซิลิกอนคาร์ไบด์มาใช้ในภาคอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้นทุกปี ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาให้เกิดเทคโนโลยีด้านซิลิกอนคาร์ไบด์ เพื่อใช้เป็นชิ้นส่วนวิศวกรรมและการใช้ประโยชน์วัสดุเหลือทิ้ง เช่น แกลบ จึงมีความสำคัญและเป็นแนวทางของการศึกษาวิจัยและพัฒนาในโครงการนี้

1.2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.2.1 ซิลิกอนคาร์ไบด์

ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดตามธรรมชาติมีปริมาณน้อยมาก อาจพบอยู่ในแร่ moissanite ใน meteorite ผลิตภัณฑ์จากภูเขาไฟ และอาจพบปะปนอยู่เล็กน้อยในแร่ carnallite ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ส่วนที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจากทรายซิลิกา และถ่านโค้ก ซิลิกอนคาร์ไบด์ผลิตขึ้นทางการค้าครั้งแรกในปลายศตวรรษที่ 19 เมื่อ Acheson ได้พัฒนากระบวนการผลิตโดยใช้ซิลิกา และถ่านโค้กทำปฏิกิริยากันในเตาเผา "Acheson" ซึ่งกระบวนการนี้เป็นพื้นฐานการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จนถึงปัจจุบัน (1)

ซิลิกอนคาร์ไบด์มีรูปผลึกหลายแบบ เช่น คิวบิก (cubic), เฮกซะโกนอล (hexagonal) และรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) เป็นต้น พวกที่มีรูปผลึกเป็นแบบคิวบิก เรียกว่า เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ (β -SiC) เกิดจากกระบวนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำ พวกที่มีรูปผลึกแบบเฮกซะโกนอลและรอมโบฮีดรอล เรียกว่าแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ (α -SiC) เป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ซิลิกอนคาร์ไบด์จะมีการเปลี่ยนระบบผลึกจากเบตาไปเป็นแอลฟาเมื่อให้ความร้อนสูงกว่า 2,000 °ซ. ซิลิกอนคาร์ไบด์มีได้หลายสีขึ้นกับความบริสุทธิ์ และชนิดของสิ่งเจือปน สารที่มีความบริสุทธิ์จะ

ไม่มีสีแต่เมื่อมีสิ่งเจือปนก็จะมีสีต่างๆ เช่น สีเหลืองอ่อน เขียวอ่อน เขียวแก่ ดำ หรือเทา สมบัติทั่วไปของซิลิกอนคาร์ไบด์แสดงรายละเอียดในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 สมบัติของผงซิลิกอนคาร์ไบด์

ชนิด	แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ (α - SiC)	เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ (β - SiC)
ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)	3.20 - 3.22	3.17 - 3.20
ระบบผลึก (crystalline form)	เฮกซะโกนอล และรอมโบฮีดรอล	คิวบิก
น้ำหนักโมเลกุล (M.W.)	40.097	40.097
จุดหลอมเหลว (M.P.)	2,300 - 2,500 °ซ.	2,300 - 2,500 °ซ.
พื้นที่ผิวจำเพาะ (ม. ² /กรัม) (specific surface area)	15.7	9.4 - 13.6
ความร้อนจำเพาะ (specific heat) cal/g °ซ.	0.34	0.31 ที่ 600 °ซ.
ความแข็งที่แรงกด 100 กรัม (knoop hardness, กก./มม. ²)	2,600 - 2,800	2,800
การนำความร้อน (thermal conductivity, cal/cm sec °ซ.)	0.1 ที่อุณหภูมิ 20 °ซ.	0.17 - 0.21 ที่อุณหภูมิห้อง

ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์

วิสเกอร์ของซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้รับการพัฒนาขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ.1966 โดยการร่วมมือทางเทคโนโลยีภายใต้สัญญาของกองทัพอากาศสหรัฐอเมริกา ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์เป็นซิลิกอนคาร์ไบด์รูปแบบพิเศษประกอบด้วย ซิลิกอนและคาร์บอน อย่างละ 1 อะตอม ยึดกันด้วยพันธะทางเคมี ซึ่งในกระบวนการผลิตจะออกแบบให้ grow ได้เป็นเส้นยาว จึงมีลักษณะเป็นเส้นใยผลึกเดี่ยว (single crystal) มีเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับไมครอน และมีความยาวประมาณ 10-100 ไมครอน การที่เป็นผลึกเดี่ยวจึงแสดงสมบัติได้ใกล้เคียงกับสมบัติทางทฤษฎี

ซิลิกอนคาร์ไบด์ whisker เป็นวัสดุที่แข็งแรงมีความหนาแน่นต่ำ จุดหลอมเหลวสูง มอร์ดูลัสสูง สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ มีความทนทานต่อสภาวะทางเคมีที่รุนแรง ดังสมบัติแสดงในตารางที่ 1.2 จากสมบัติที่เหมาะสมของวัสดุนี้จึงมักใช้เป็นวัสดุเสริมแรง สำหรับ composite material ที่ใช้เป็น tool ต่างๆ

ตารางที่ 1.2 สมบัติเฉพาะของ SiC Whiskers

1. สมบัติทางเคมี	Stoichiometric SiC
2. ลักษณะผลึก	α หรือ β -SiC
3. Elastic modulus (GPa)	400 - 500
4. ความต้านทานแรงดึง (GPa)	>5
5. ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง (μm)	0.5 - 1.5
6. Aspect ratio	10 - 25
7. ความถ่วงจำเพาะ	3.26
8. Metallic impurities (ppm)	< 1,000

1.2.2 การศึกษาและรวบรวมกระบวนการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์

วิธีการเตรียมสารซิลิกอนคาร์ไบด์มีด้วยกันหลายวิธี ซึ่งก็จะให้ผลแตกต่างกันออกไปทางด้านความบริสุทธิ์ ขนาดอนุภาค และลักษณะของจุลโครงสร้าง

กระบวนการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ อาจแยกได้อย่างกว้างๆ เป็น 3 วิธี

1.2.2.1 Carbothermic Reduction

1.2.2.2 Polymer Conversion

1.2.2.3 Gas Phase Synthesis

1.2.2.1 Carbothermic Reduction

วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้มากในอุตสาหกรรม โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชัน ทรายแก้วหรือควอร์ตซ์ (quartz) ที่มีความบริสุทธิ์สูงกับผงคาร์บอน โดยใช้ electric resistance furnace (1) ผงคาร์บอนที่ใช้ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ ถ่านโค้ก (petroleum coke) หรือ anthracite coal ดังปฏิกิริยาในสมการที่ 1.1

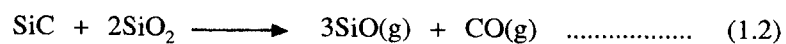


การเตรียมผงซิลิกอนคาร์ไบด์ วิธีนี้เรียกว่า Acheson process ส่วนใหญ่มักเติมผงซิลิโคนลงไปเพื่อเพิ่มช่องว่างระหว่างประจุไฟฟ้า ทำให้ก๊าซสามารถหมุนเวียนได้ดีขึ้น และช่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (2) บางที่ยังใช้ anthracite coal แทนผงคาร์บอน (3) ใช้ก๊าซคลอรีนผ่านเข้าไปเพื่อช่วยขจัดสิ่งเจือปน (4) และเติมโบรอน (Boron) ไทเทเนียม (Titanium) หรือ เซอร์คอน (Zircon) ในเตาเพื่อลดการเกิดออกซิเดชัน (oxidation) (5)

ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้จะเป็นแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ (α -SiC) มีลักษณะเป็นก้อนผลึกซึ่งมีสีแตกต่างกันในแต่ละส่วน ตั้งแต่สีเหลือง สีเขียว สีนํ้าเงินจนถึงสีดำ ขึ้นกับความบริสุทธิ์ และชนิดของสิ่งเจือปน ส่วนที่อยู่แกนกลางจะมีความบริสุทธิ์สูงที่สุด ส่วนที่อยู่ริมนอกจะประกอบด้วยทรายและผงคาร์บอนบางส่วนที่เหลือค้างอยู่ยังมิได้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งหลังจากนั้นจะต้องทำให้แตกและแยกออกเป็นส่วนๆ ตามความบริสุทธิ์ และนำไปปด

การผลิตผงซิลิกอนคาร์ไบด์ชนิดละเอียด สามารถผลิตอย่างต่อเนื่องได้ โดยใช้เตา electric arc (6) หรือผลิตจากเกลบได้ก็ด้วย (7) โดยใช้ iron oxide เป็นตัว catalyst และใช้บรรยากาศอาร์กอน (Argon) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)

ปกติ Acheson process จะทำที่อุณหภูมิ 2,600°ซ. เพื่อให้ได้ α -SiC แต่ก็ยังมีผู้ทดลองผลิต β -SiC โดยวิธีนี้โดยให้ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 1,500-1,600°ซ. (8) ในระหว่าง process ที่อุณหภูมิต่ำนี้ขั้นต้นจะได้ Silicon monoxide intermediate product เกิดขึ้นก่อน ดังนั้นถ้าต้องการให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์จำนวนมาก จำเป็นต้องมีระบบกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกจากกระบวนการ และเหลือแต่ SiO₂ ไว้ (9) นอกจากนี้ควรมีปริมาณคาร์บอนที่มากเกินไปในระบบ เพื่อป้องกันปฏิกิริยาสลายตัวของ SiC ดังสมการที่ 1.2



1.2.2.2 Polymer Conversion

กระบวนการผลิตโดยวิธีนี้ได้เริ่มครั้งแรกโดย Professor Yajima และผู้ร่วมงาน (9) โดยการให้ความร้อนสาร organosilicon polymer ซึ่งเป็นสารที่มีซิลิกอน และคาร์บอนเป็นส่วนประกอบอยู่ในโครงสร้าง สารพอลิเมอร์ที่ใช้เริ่มต้นคือ Polycarbosilanes และ Polyborosiloxanes นอกจากนี้ได้มีผู้ทดลองใช้สารพอลิเมอร์ชนิดอื่นอีก เช่น Polydimethyl Silane ในช่วงแรกของการวิจัยพบว่าการใช้วิธีนี้ไม่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ได้สมบูรณ์ ส่วนใหญ่จะได้

β -SiC ปนอยู่กับกราฟไฟต์ ออกซิเจน และไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้ Polyborosiloxane เฝ้าในบรรยากาศที่เป็น non-oxidizing ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,500°C. ให้ β -SiC ที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดคือง่ายต่อการขึ้นรูปและการเผาอุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้สารที่มีความหนาแน่นสูง เนื่องจากผงซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ผลิตได้มีสิ่งเจือปนมากจึงต้องผ่านกระบวนการแยกสิ่งเจือปน โดยใช้ความร้อนและปฏิกิริยาทางเคมี (10)

นอกจากนี้ได้มีการทดลองใช้สารพอลิเมอร์ตัวอื่นๆ เช่น West *et al.* (11) ทดลองใช้ Polysilostyrene มาผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยการฉายรังสี Ultraviolet สารนี้จะสลายตัวให้ SiC fibers ซึ่งมีลักษณะสีดำใส และเป็น Amorphous, Bancy (12) ทดลองโดยใช้ disilane, Schilling *et al.* (13) เตรียม Polycarbosilanes จากปฏิกิริยาระหว่าง Vinylsilane และ Chloromethylsilanes และเปลี่ยนเป็น SiC โดยวิธี Pyrolysis และ Wills *et al.* (14) ได้ศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนพอลิเมอร์และการใช้ pyrolysis ในการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการที่จะเข้าใจและสามารถคาดการณ์ล่วงหน้าถึงลักษณะของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่จะได้ โดยในขั้นแรกพบว่าเฉพาะพอลิเมอร์ที่เป็น chain หรือมี branch จะเป็นสารตั้งต้นได้ ส่วนพวกที่มีโครงสร้างเป็น Cyclic หรือ Polycyclic จะใช้ไม่ได้ ซึ่งผลงานนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ Schilling *et al.* (13)

จนถึงปัจจุบันวิธี Polymer conversion ก็ยังมีการทำวิจัยกันเป็นจำนวนมากเพื่อหาสารพอลิเมอร์ที่เหมาะสมและกระบวนการผลิตสารพอลิเมอร์นั้นๆ เนื่องจากสารพอลิเมอร์เหล่านี้จะต้องถูกเตรียมขึ้นมาก่อน ซึ่งสารเริ่มต้นและกระบวนการผลิตที่แน่นอนและมีประสิทธิภาพยังไม่ถูกค้นพบ การใช้วิธีนี้ยังไม่มีผู้ประสบความสำเร็จอย่างเป็นที่น่าพอใจ และยังมีปัญหาอยู่มาก ดังนั้นจึงยังต้องการผลงานวิจัยอีกมากทางด้านนี้

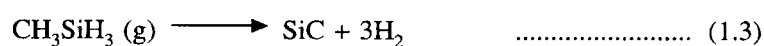
1.2.2.3 Gas Phase Synthesis

ในปัจจุบันมีการวิจัยเพื่อผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สำหรับใช้ในงาน Electronics และ Engineering Ceramics โดยวิธี Gas Phase Synthesis อยู่เป็นจำนวนมาก Venkaleswaran *et al.* (15) และ Halstead *et al.* (16) ได้ศึกษากระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยใช้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขณะที่สารมีสถานะเป็นก๊าซ โดยใช้ methane เป็นตัวกำเนิด Carbon ส่วน Si ได้ทดลองใช้ Silicon tetrachloride, Dimethyl dichlorosilane และ Methyl trichlorosilane พบว่าเมื่อนำสารที่ได้ไปผ่านกระบวนการ Sintering ในสุญญากาศ สามารถให้

ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูงถึงร้อยละ 89-92 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี นอกจากนี้ก็ยังได้ทดลองศึกษาการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยกระบวนการ Sol-gel ด้วย Neuenschwander *et al.* (17) พบว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง SiCl_4 และก๊าซ methane โดยใช้ hydrogen plasma จะสามารถผลิต $\alpha\text{-SiC}$ ปริมาณสูงถึงร้อยละ 90 และ Evans *et al.* (18) ได้กล่าวว่าการใช้ plasma process ในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและก๊าซที่มีองค์ประกอบของคาร์บอน เช่น methane ที่อุณหภูมิ 2,200-2,700°ซ. สามารถผลิต $\alpha\text{-SiC}$ ได้ และ Strepkoff (19) ได้ศึกษากระบวนการใหม่ในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้ก๊าซที่มีส่วนผสมของ silane, propane, hydrogen และ hydrogen chloride และใช้อุณหภูมิต่ำเพียง 1,200°ซ. ซึ่งสามารถผลิต $\beta\text{-SiC}$ ที่มีขนาดสม่ำเสมอได้

จากกระบวนการดังกล่าวนี้ ได้มีผู้พยายามพัฒนาให้มีประสิทธิภาพขึ้นอีก เช่น Stroke (20) ได้พัฒนากระบวนการผลิตโดยใช้ Boron เป็นตัวเติม และใช้ hydrogen plasma เป็นสารตั้งต้นซึ่งทำให้ได้ $\beta\text{-SiC}$ หลังจากผ่านกระบวนการซินเตอร์ริง แล้วมีความหนาแน่นสูงถึงร้อยละ 97 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี

การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์โดยกระบวนการ Gas Phase Synthesis นี้ ในปัจจุบันก็ได้มีผู้คิดค้นวิธีการที่ไม่ต้องใช้ plasma เช่น Boccker (21) ได้ใช้วิธีให้ความร้อนเพื่อเกิดการสลายตัวของ methylsilane และให้ซิลิกอนคาร์ไบด์ในบรรยากาศ Argon ที่อุณหภูมิ 1,000-1,800°ซ. ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 1.3 ซึ่งได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาด Submicron มีปริมาณออกซิเจนต่ำ และสามารถซินเตอร์ริง ได้ง่าย



1.2.3 การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ (rice husk)

องค์ประกอบหลักของแกลบคือ สารอินทรีย์พวกเซลลูโลส, ลิกนิน ฯลฯ ดังแสดงในตารางที่ 1.3 ปริมาณองค์ประกอบเหล่านี้อาจแตกต่างกันเนื่องจากการวิเคราะห์แต่ละวิธี (22-23) ที่ใช้สมมุติฐานที่ต่างกัน ดังนั้นจึงมักสรุปในรูปของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ดังตารางที่ 1.4 จะเห็นว่าสารอินทรีย์แต่ละชนิดในแกลบประกอบด้วยธาตุ C, H และ O คิดเป็นปริมาณ 51.185 wt%, 6.935% และ 41.88 wt% ตามลำดับ นอกจากสารอินทรีย์ที่มีอยู่เป็นส่วนใหญ่แล้ว บนผิวของแกลบจะมี SiO_2 ในรูปของ amorphous SiO_2 กระจายตัวอยู่ จากผลการศึกษาของ Sharma (24) เมื่อนำแกลบสดมาเผาจะได้เถ้าแกลบ (ash) ในปริมาณ 13-29 wt% ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น บรรยากาศและสภาพพื้นที่ที่ปลูกข้าว เถ้าแกลบที่เผาได้ จะประกอบด้วย Silica (SiO_2) มากกว่า 87% และมี

สาร alkali และ trace element อื่นๆ อยู่บ้างเล็กน้อย Silica ในเกลือบอยู่ในรูป hydrated amorphous form ซึ่งเชื่อมโยงอยู่กับองค์ประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ใน epidermal layers (25-27) ธาตุ Si ในเกลือบมีลักษณะเป็น pure element เช่นเดียวกับ Si ในควอร์ตซ์ จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำเกลือบมาผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ นอกจากนี้ SiO₂ ในเกลือบซึ่งอยู่ในรูป amorphous silica และคาร์บอน มี free energies สูงกว่า Si ในควอร์ตซ์ และ C ในกราไฟต์ ดังนั้นจึงทำให้ equilibrium ของปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นไปได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ จากควอร์ตซ์ และกราไฟต์

ตารางที่ 1.3 สารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของเกลือบ

องค์ประกอบ	ปริมาณ โดยน้ำหนัก (wt%)	
	Ref. 22	Ref. 23
Cellulose	34-44	42.2
Lignin	19-47	19.2
Hemicellulose	17-26	26.0

ตารางที่ 1.4 ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเกลือบ (ไม่รวม SiO₂)

องค์ประกอบ	ปริมาณโดยน้ำหนัก (wt%)	สัดส่วนโดยน้ำหนักของธาตุ C, H และ O		
		C	H	O
α-cellulose	43.30	0.444	0.0618	0.4938
Lignin	22.00	0.815	0.0925	0.0925
D-Xylose	17.52	0.400	0.0670	0.5330
L-Arbinose	6.53	0.400	0.0670	0.5330
Methoxylglucuronic acid	3.27	0.404	0.0250	0.5710
D-Galactose	2.37	0.357	0.0720	0.5710
Total (wt%)		51.185	6.935	41.88

กลีบมีความเหมาะสมในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ชนิดวิสเกอร์ เนื่องจากเส้นแนวกลางของกลีบแข็งแรงกว่าส่วนอื่น จึงทำหน้าที่เป็น Substrate base ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นในการเกิดวิสเกอร์ โดยทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอ

ในปี ค.ศ. 1975 Cutler (28) ได้อธิบายเกี่ยวกับเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์จากการย่อยสลายกลีบด้วยความร้อน โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี ที่อุณหภูมิระหว่าง 1,290-1,600 °ซ. และ partial pressure ของคาร์บอนมอนอกไซด์ (P_{CO}) ระหว่าง 0.01-1.00 atm. นอกจากนี้ยังศึกษาผลของคะตะลิสต์ เช่น เหล็ก (Fe) พบว่าปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและคาร์บอนเกิดขึ้นในก๊าซเฟส โดยคาร์โบเทอร์มิกรีตักชั้นของซิลิกา เกิดเป็นซิลิกอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะเป็ปฏิกิริยาสำคัญที่ควบคุมการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มพื้นที่ผิวของคะตะลิสต์ ซึ่งมีผลทำให้ (activity) ของคาร์บอนสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ประมาณ 130 Kcal/mol แต่ถ้าธาตุเหล็ก (Fe) ประมาณ 7.5% เป็นคะตะลิสต์ พลังงานกระตุ้นที่ต้องการจะลดลงเหลือเพียง 80 Kcal/mol ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

การทดลองเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากกลีบพบว่า ระหว่างปฏิกิริยาไพโรไลซิสของกลีบในบรรยากาศที่เป็น non-oxidizing (29) จะทำให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ในปริมาณสูงสุดคือประมาณร้อยละ 8.5 ของทฤษฎี หลังจากเผาที่อุณหภูมิไม่น้อยกว่า 1870 K เป็นเวลา 10-15 นาที ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากกระบวนการนี้อยู่ในรูปของไฟเบอร์และเกรนที่มีขนาด submicron

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของกลีบในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์โดยใช้ Infrared Spectrophotometer และ SEM (30) พบว่าซิลิกอนคาร์ไบด์จากกลีบเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 1,500-1,800 °ซ. และ IR peak ของถ่านโค้ก และผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสสันนิษฐานได้ว่าเป็นพันธะระหว่าง Si กับ C ที่สลายตัวจากสารอินทรีย์ที่ประมาณ wave number 790 cm^{-1}

การทดลองใช้ถ่านกลีบที่ได้จากการเผากลีบที่อุณหภูมิ 500 °ซ. ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ (7) พบว่า β -SiC เกิดจากการเผาถ่านกลีบอุณหภูมิ 1,550 °ซ. ในอาร์กอนใช้เวลา 2 ชั่วโมง

การศึกษาการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบโดยกระบวนการแบบ single-stage พบว่ามีข้อดีกว่ากระบวนการแบบ conventional two-stage (31) คือประหยัดเวลาและให้ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ที่มีปริมาณสูงกว่า การทดลองแบ่งเป็น 2 แบบคือ direct pyrolysis และ multistep pyrolysis ซึ่งพบว่าเวลาและอุณหภูมิมีอิทธิพลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ การไพโรไลซิสของแคลบจะได้ 4 ผลิตภัณฑ์คือ ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์, ซิลิกอนคาร์ไบด์พอลิคริสตอล, ผลึกของซิลิกาอสัณฐานและกราไฟต์ของคาร์บอนอสัณฐาน ซิลิกาและซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์เกิดที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 1,150-1,310 °ซ. ส่วนกราไฟต์และซิลิกอนคาร์ไบด์พอลิคริสตอลเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,310 °ซ.

1.2.4 การศึกษากระบวนการขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ริง

การขึ้นรูปและการเผาซินเตอร์ริง สารซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นกระบวนการที่สำคัญที่สุดในการผลิตผลิตภัณฑ์จากสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่ไม่สามารถใช้ความร้อนทำให้เชื่อมตัวและจับตัวกันเองได้ และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงก็จะสลายตัวไม่สามารถคงสภาพอยู่ได้ อาจแบ่งลักษณะชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากกระบวนการซินเตอร์ริงเป็น 4 ชนิดคือ

1.2.4.1 Reaction-Sintered Silicon Carbide

1.2.4.2 Hot-pressed Silicon Carbide

1.2.4.3 Sintered Silicon Carbide

1.2.4.4 Sintered Silicon Carbide Composites

1.2.4.1 Reaction-Sintered Silicon Carbide

ในสมัยแรกๆ การผลิตชิ้นงานจากซิลิกอนคาร์ไบด์จะอยู่ในลักษณะ Composite ของ Silicon-Silicon Carbide เพื่ออาศัย reaction sintering หรือ reaction bonding จนกระทั่งในปี 1960 Popper (32) ได้ค้นพบวิธีที่ทำให้ซิลิกอนคาร์ไบด์จับตัวกันเอง (Self-bonding) โดยใช้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ ผสมผงกราไฟต์และให้ความร้อนขณะที่ส่วนผสมอยู่ในซิลิกอนเหลว ทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนกับกราไฟต์ เกิดเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ จับตัวกันเองต่อมา Taylor (33) ได้ทดลองใช้วิธีคล้ายกันแต่ใช้ Thermoset หรือ Thermoplastic resin เป็นตัว binder ชั่วคราวในขั้นต้น เพื่อให้ซิลิกอนคาร์ไบด์เกาะกันโดยตัว binder แล้วทำการขึ้นรูปตามที่ต้องการ นอกจากนี้ Thermoplastic resin ยังทำหน้าที่เป็นตัวกำเนิดคาร์บอนอีกด้วย เมื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานนี้ thermoset ก็จะสลายตัวให้คาร์บอนจับอยู่ระหว่างเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นลักษณะชิ้นงานที่มีรูพรุน หลังจากนั้นจึงเติมคาร์บอนและซิลิกอนให้ความร้อนอีกครั้งหนึ่ง คาร์บอนและซิลิกอนจะ

ทำปฏิกิริยาเกิดเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์โมเลกุลใหม่เกาะอยู่ตามช่องว่างของรูพรุน ทำให้ได้ชิ้นงานที่มีเนื้อแน่นไม่เป็นรูพรุน จึงเรียกชิ้นงานนี้ว่า Reaction Sintering SiC เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์เกิดพร้อมๆ กับการทำซินเตอร์ริง ดังนั้นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เป็นสารเริ่มต้นจะอยู่ในรูปแอลฟาหรือเบตาก็ได้และขนาดของอนุภาคจะใช้งานตั้งแต่ 5 ถึง 100 ไมครอน ซึ่งความแข็งแรงของชิ้นงานก็จะแปรตามขนาดของอนุภาคที่ใช้ ยังมีผู้วิจัยอีกหลายท่านได้ศึกษากระบวนการเผาขึ้นรูปวิธีนี้

1.2.4.2 Hot pressed silicon carbides

การเผาขึ้นรูปซิลิกอนคาร์ไบด์โดย Hot Pressing คือการขึ้นรูปโดยให้ความร้อนและแรงอัดในขณะเดียวกัน การทำ Hot Pressing ต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 2,000°ซ. ความสม่ำเสมอในเนื้อสารขึ้นกับกระบวนการผสมก่อนขึ้นรูป และการควบคุมอุณหภูมิในขณะทำ Hot Pressing ชิ้นงานที่ได้จากการทำ Hot Pressing จะมีคุณภาพดี คือ มีความแข็งแรงสูง มีความต้านทานต่อแรงเสียดสีและการกัดกร่อน โดยเฉพาะการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ (34) แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ยังไม่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานที่มีรูปทรงซับซ้อนและมีรายละเอียดมาก การพัฒนาเครื่องมือ hot isostatic press จะทำให้ได้ผลที่ดีกว่าเกี่ยวกับรูปทรงที่ซับซ้อน ในการทำ Hot Pressing มักใช้ อะลูมิเนียม และสารประกอบของอะลูมิเนียมเป็นตัวช่วยในการซินเตอร์ริง (34) เพื่อให้ได้สารที่มีความหนาแน่นสูง นอกจากนี้ยังใช้ตัวเติมอื่นๆ อีก เช่น โบรอนคาร์ไบด์ (35) โบรอนร่วมกับอะลูมิเนียม (36) อะลูมิเนียมออกไซด์ เหล็ก โบรอนอะลูมิเนียม และซิลิกอนผสมกัน (37)

1.2.4.3 Sintered silicon carbide

ดังที่กล่าวมาแล้วการทำซินเตอร์ริง ซิลิกอนคาร์ไบด์ จำเป็นต้องใช้แรงดันช่วย การทำซินเตอร์ริง ที่อุณหภูมิสูงเพียงอย่างเดียวนั้นไม่เพียงพอ นอกจากจะต้องใส่ตัวเติมลงไปในผงซิลิกอนคาร์ไบด์เพื่อช่วยในการจับตัว และขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น ความบริสุทธิ์และอัตราการผสมระหว่างตัวเติมกับซิลิกอนคาร์ไบด์ ยังต้องถูกควบคุมให้พอเหมาะอีกด้วยการซินเตอร์ริง โดยไม่ใช้แรงดันได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Prochazka (38) โดยใช้โบรอนและคาร์บอนเป็นตัวเติม ซึ่งคาร์บอนสามารถช่วยลดพื้นที่ผิวของซิลิกาในสาร β -SiC และพบว่าไอของซิลิกอนในบรรยากาศจะทำให้การจับตัวเกิดขึ้นยากแต่จะทำให้ขนาดอนุภาคขยายขึ้น การมีไนโตรเจนในบรรยากาศก็จะทำให้การรวมตัวยากขึ้นเช่นกัน และคาร์บอนในบรรยากาศจะทำปฏิกิริยากับโบรอน และเป็นอุปสรรคต่อการซินเตอร์ริงสารเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ (39) ยังมีนักวิจัยหลายท่านศึกษาวิธีควบคุมสิ่งเจือปนในสารซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วย (40-41) ในช่วงแรกนี้นักวิจัยผู้ศึกษา sintered silicon carbide คือ

ซินเตอร์ริง โดยไม่ใช้แรงดันนั้น เน้นเฉพาะเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่เนื่องจากเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นสารที่มีราคาแพง นักวิจัยจึงได้เริ่มให้ความสนใจในการพัฒนากระบวนการซินเตอร์ริงสาร แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ (42-47) และในที่สุด Murata and Smoak (48) พบว่าการใช้โบรอน ไนไตรด์, โบรอนฟอสเฟต และโบรอนคาร์ไบด์ เป็นตัวเติมให้ผลดี การใช้อะลูมิเนียม และสาร ประกอบของอะลูมิเนียม หรือผสมกับโบรอน ก็เป็นวิธีที่ให้ผลอีกวิธีหนึ่ง (49-58) เช่นเดียวกับในกรณีของ Hot Pressing หลังจากนั้นก็ได้มีการคิดค้นตัวเติมเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่เหมาะสมที่จะใช้ในอุตสาหกรรมก็คือ การใช้อะลูมิเนียมออกไซด์มากถึง 35% โดยน้ำหนัก (59) และยังใช้ตัวเติมอื่นอีก ที่ได้ผลคือ อะลูมิเนียมไนไตรด์, อะลูมิเนียมคาร์ไบด์, อะลูมิเนียมไดโบไรด์, อะลูมิเนียมฟอสเฟต, อะลูมิเนียมซิลิกอนคาร์ไบด์, เบอริลเลียม และเบอริลเลียมคาร์ไบด์

1.2.4.4 Sintered silicon carbide composites

เนื่องจากการขึ้นรูปและการเผาซินเตอร์ริง ซิลิกอนคาร์ไบด์ค่อนข้างยาก จึงได้มีการมีนักวิจัยพัฒนา silicon carbide composite โดยใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์กับธาตุหรือสารประกอบอื่นผสมกันซึ่งสามารถทำให้การซินเตอร์ริงง่ายขึ้น และเพื่อให้ได้สารใหม่ที่มีคุณสมบัติเด่นบางประการที่เหมาะสมกับการใช้งานเฉพาะอย่าง เช่น การผสมคาร์บอนกับซิลิกอนคาร์ไบด์ให้ผลดีคือ คาร์บอนจะช่วยลดพื้นที่ผิวของซิลิกา และป้องกันการขยายตัวของอนุภาค จึงได้มีการทดลองผสมซิลิกอนคาร์ไบด์และคาร์บอนในรูปแบบต่างๆ (60-63) เช่น เส้นใยคาร์บอนกราไฟต์ และผงเพชร

SiC-B₄C เป็น composite อีกชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจ (39, 64, 65) โดยใช้เทคนิคต่างๆ กันในการเตรียม เช่น การหลอมเหลวที่ eutectic phase แล้วทำให้เย็นตัว แต่กรณีนี้ไม่ได้ผลดีเพราะมี microcrack ภายในเนื้อสาร จึงต้องเปลี่ยนเป็นการผสมผง B₄C และซิลิกอนคาร์ไบด์แล้วซินเตอร์ริง โดย Hot Press หรือ Pressureless Sintering

Titanium diboride และซิลิกอนคาร์ไบด์เป็น composite ที่มีคุณภาพสูงเหมาะสมกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง Murata และ Weber (66) ได้ทดลองการผสมส่วนประกอบในอัตราส่วนที่พอเหมาะแล้วใช้ Pressureless Sintering นอกจากนี้ก็ยังมี composite ตัวอื่น เช่น ซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมกับอะลูมิเนียมไนไตรด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ไนไตรด์ ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ซึ่งเป็นสารที่มีความต้านทานต่อการแตกหักสูง

1.2.5 การศึกษาและรวบรวมวิธีการวิเคราะห์ ทดสอบ และคุณสมบัติ

1.2.5.1 Microstructure

การศึกษา microstructure ของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ช่วยให้เข้าใจถึงบทบาทของตัวเติมต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการซินเตอร์ริง และมีความหนาแน่นของชิ้นงาน รวมทั้งอิทธิพลของบรรยากาศและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำซินเตอร์ริง (67-83) เช่น การศึกษาว่ามี second phase deposit อยู่ตาม grain-boundary หรือไม่ก็จะช่วยให้สามารถอธิบายถึง mechanism ในการเพิ่มความหนาแน่นโดยตัวเติมและพบว่า Boron มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นลักษณะของ solid state diffusion ส่วนอะลูมิเนียมจะเกิดในลักษณะของ liquid phase sintering นอกจากนี้พบว่าในบรรยากาศที่แตกต่างกันและอุณหภูมิที่ต่างกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นก็จะแตกต่างกันไปด้วย ดังนั้น microstructure จะช่วยให้เข้าใจถึงกลไกต่างๆ ได้ดีขึ้นและยังทำให้สามารถควบคุมคุณสมบัติของชิ้นงานที่ผลิตได้อีกด้วย

1.2.5.2 Mechanical strength

การศึกษา mechanical strength ของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีผู้ให้ความสนใจมากและสามารถทำได้ง่าย คือ การวัด bending strength ทั้งแบบ 3 จุด และ 4 จุด (84) นอกจากนี้ก็มีนักวิจัยเริ่มให้ความสนใจและพยายามหาวิธีวัดค่า tensile strength ของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เช่น Govila (85) ได้ทดลองวัดค่า tensile strength ของแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิห้อง และ Seshadri and Chia (86) ทำการทดลองในทำนองเดียวกันโดยใช้ sintered silicon carbide ซึ่งพบว่า sintered alpha SiC มีคุณสมบัติตรงกันข้ามกับพวกโลหะและอัลลอยด์ เนื่องจาก strength ที่อุณหภูมิห้องจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น แต่ในกรณีของ reaction sintered silicon carbide ค่า strength ลดลงเมื่อขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น (87) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า mechanical strength ของ sintered silicon carbide ไม่เปลี่ยนแปลงจนถึงอุณหภูมิ 1,500°ซ. ซึ่งนับว่าเป็นผลดีต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่นพวก gas turbine engines (46, 85, 88, 89)

ความแข็งของซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสมบัติอีกอย่างหนึ่ง ส่วนใหญ่จะวัดในลักษณะของ micro-hardness โดยใช้วิธีของ Knoop หรือ Vickers ปกติ Knoop hardness ของซิลิกอนคาร์ไบด์ มีค่าประมาณ 2,500-2,800 กก./มม. แต่ก็ขึ้นกับความหนาแน่นหรือปริมาณช่องว่างในเนื้อสารหลังการเผาและขนาดของ grain

บทที่ 2

การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ

2.1 วิธีดำเนินการวิจัยและพัฒนา

วัตถุดิบหลักที่ใช้ในการทดลองผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์นี้คือ แกลบและผงคาร์บอน โดยเลือกใช้แกลบจากแหล่งต่างๆ ในประเทศ 3 แหล่ง คือ

- แกลบจากจังหวัดพิจิตร, R1
- แกลบจากจังหวัดนครราชสีมา, R2
- แกลบจากจังหวัดชัยภูมิ, R3

การเลือกใช้แกลบจากแหล่งต่างๆ นั้น เพื่อเปรียบเทียบสมบัติของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้รวมทั้งศึกษาว่ากระบวนการผลิตมีความแตกต่างหรือไม่ ถึงแม้ว่าองค์ประกอบของแกลบจะมีทั้งธาตุ Si และ C เป็นหลักอยู่แล้ว ซึ่งสามารถใช้เป็นทั้ง Si-source และ C-source ในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ได้แต่ปริมาณของธาตุทั้ง 2 อาจจะไม่อยู่ในอัตราส่วนที่เหมาะสมพอดีในการเกิดปฏิกิริยาให้สารซิลิกอนคาร์ไบด์ นอกจากนี้ในกระบวนการผลิตจะต้องมีขั้นตอนการเผาไล่ความชื้นและสารอินทรีย์ต่างๆ โอกาสที่จะสูญเสียธาตุคาร์บอนในกระบวนการดังกล่าว สามารถเกิดขึ้นได้ง่าย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเติมผงคาร์บอนลงในแกลบให้เพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ ขั้นตอนการดำเนินงานแบ่งได้ดังนี้

2.1.1 การวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบ

(1) ความชื้น (moisture) นำแกลบจากแต่ละแหล่งมาหาค่าความชื้น โดยวิธี thermo-gravimetric measurement ประกอบด้วยการอบแกลบ ชั่งน้ำหนัก โดยให้มีความแม่นยำถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง นำแกลบที่ชั่งได้มาอบที่อุณหภูมิประมาณ 100°C. ทิ้งให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก ทำซ้ำกันจนได้น้ำหนักที่คงที่ ซึ่งแสดงว่าได้เผาไล่ความชื้นออกไปหมด น้ำหนักที่หายไปคือปริมาณความชื้นจึงคำนวณหาปริมาณความชื้นได้จากความแตกต่างของน้ำหนักที่วัดได้ก่อนและหลังอบ

(2) การศึกษาจุลโครงสร้าง ศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ผลิตโดยบริษัท Jeol เพื่อดูลักษณะจุลโครงสร้างของแกลบและสารที่ผลิตได้จากแกลบ

(3) ศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึก โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer, XRD ซึ่งผลิตโดยบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น ใช้ Cu tube ที่กระแสไฟฟ้า 30 mA และ Voltage 30 kV เพื่อศึกษารูปผลึกและชนิดของสารประกอบที่ผลิตได้

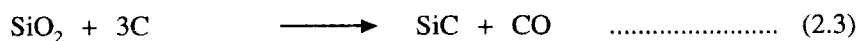
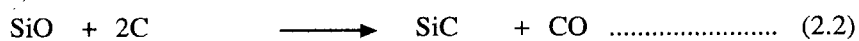
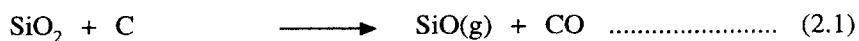
(4) การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ ศึกษาโดยใช้เครื่อง Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) ร่วมกับเครื่อง SEM ผลิตโดยบริษัท Jeol เพื่อหาปริมาณของธาตุองค์ประกอบ

2.1.2 การทดลองผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบ

ไพโรไลซิส (Pyrolysis) หมายถึง การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยความร้อนในที่ซึ่งปราศจากอากาศ หรืออาจเรียกว่า เทอร์มัลดีคอมโพสิชัน (thermal decomposition)

ขั้นตอนปฏิกิริยาไพโรไลซิส แสดงดังแผนภูมิในรูปที่ 2.1 ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นโดยวิธีนี้จะอยู่ในรูปของอนุภาคละเอียด (ultrafine crystallize particles) หรือวิสเกอร์ขึ้นกับการควบคุมสถานะและบรรยากาศในการเผา เช่น อุณหภูมิ soaking time และ step of heating เป็นต้น

การเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากปฏิกิริยาของซิลิกาและคาร์บอน เกิดจากขั้นตอนดังนี้



ซึ่งจะเห็นได้ว่า ตัวแปรที่สำคัญของการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ คืออัตราการเกิด SiO (gas) (ปฏิกิริยาที่ 2.1) อัตราการ Deposit SiO บน C Substrate และอัตราการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จาก Reduction process ของ SiO (ปฏิกิริยาที่ 2.2)

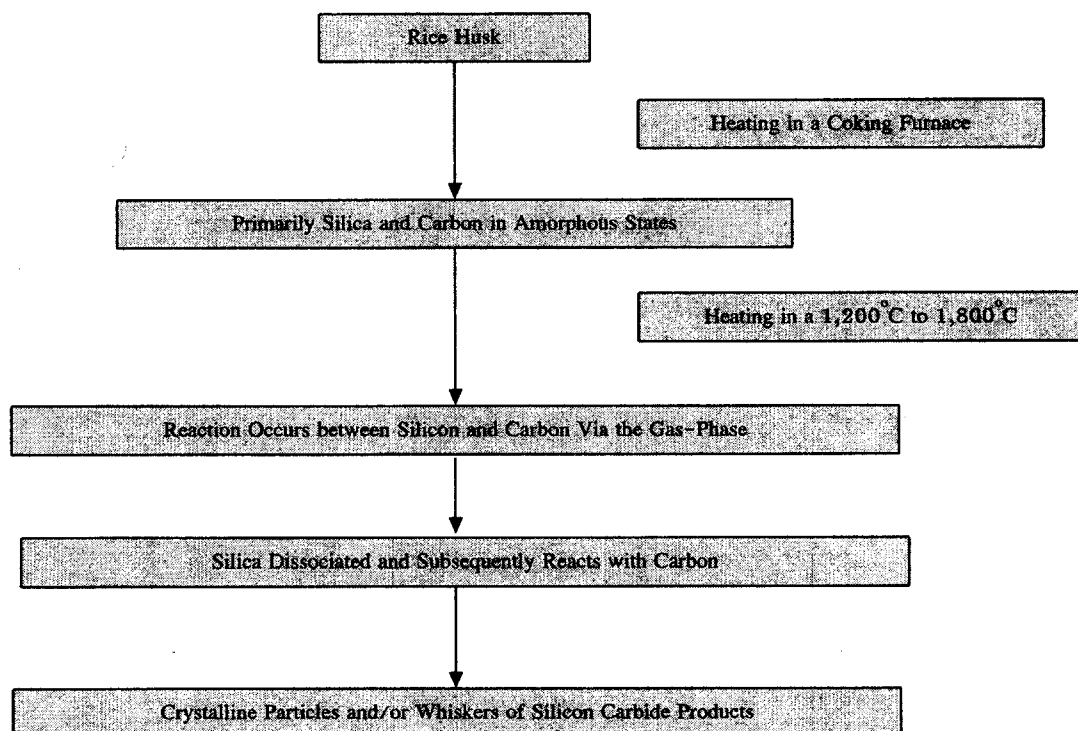
ตัวแปรเหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดผลิตภัณฑ์ว่าจะได้ซิลิกาหรือซิลิกอนคาร์ไบด์และลักษณะจุลโครงสร้างอยู่ในรูปอนุภาคหรือในรูปวิสเกอร์ จากผลงานวิจัยของ Lakiza and Dyban (90) พบว่าปฏิกิริยาที่ 2.1 จะเป็นปฏิกิริยาสำคัญที่ควบคุมการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ คือ ซิลิกาจะต้องเปลี่ยนรูปเป็น SiO(gas) ดังปฏิกิริยาที่ 2.1 ก่อนจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นซิลิกอน-

คาร์ไบด์ได้ เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์ถูก form ขึ้นบน carbon surface เมื่อมีการลดขนาดของซิลิกา เป็น SiO โดยปฏิกิริยาใน Gas phase แล้วจึงทำให้การทำปฏิกิริยากับ C เกิดได้ง่าย

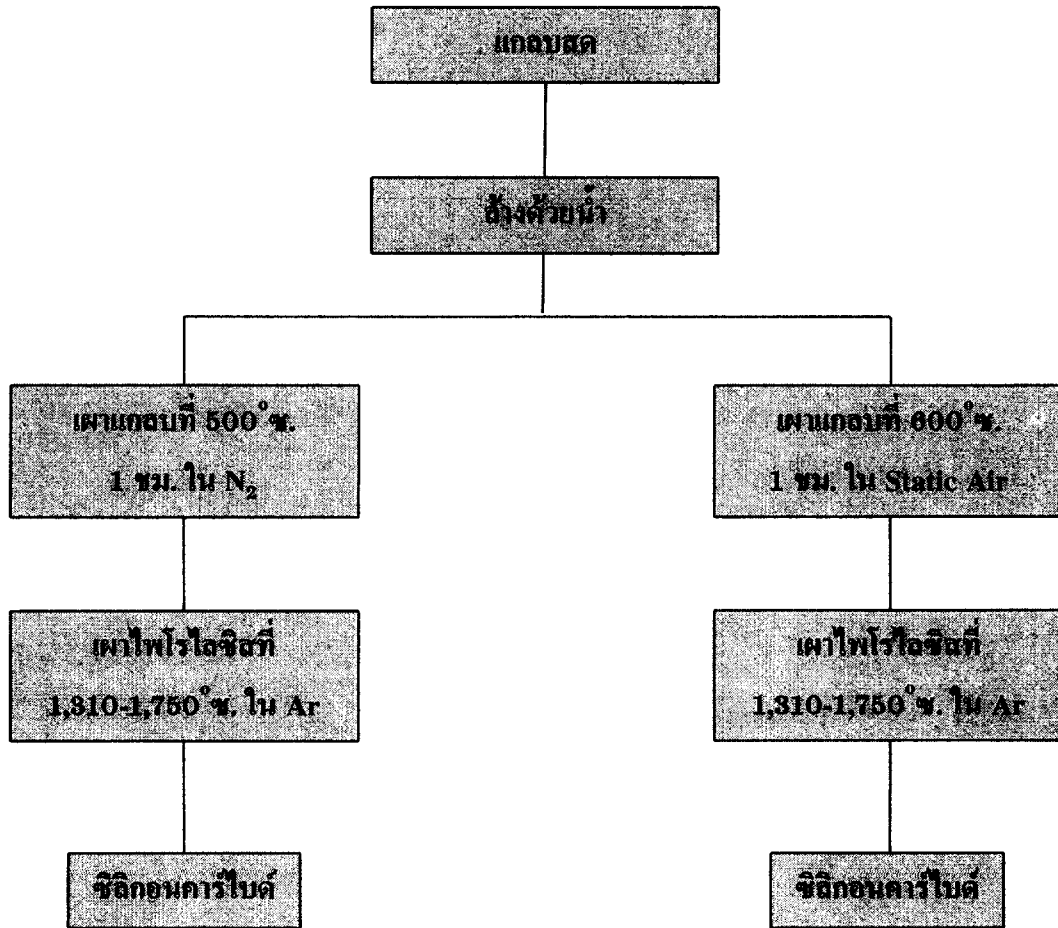
- นอกจากนี้การเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ ยังมีองค์ประกอบอื่นที่เกี่ยวข้องอีกหลายประการคือ
- ลักษณะสารเริ่มต้น คือลักษณะโครงสร้างของสารซิลิกา (amorphous or crystal) และขนาดของอนุภาค
 - อัตราการเกิดปฏิกิริยา Reduction ของ SiO (ปฏิกิริยาที่ 2.2)
 - สภาพที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส

การทดลองผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบนี้ ได้ทำการศึกษาโดยแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังแผนภูมิรูปที่ 2.2 ประกอบด้วย

- (1) นำแกลบสดมาเผาที่อุณหภูมิต่ำ (preheat) ให้เป็นถ่านแกลบ หรือถ่านแกลบเสียก่อน เพื่อกำจัดสารระเหย และย่อยสลายเซลล์ลูโลสให้อยู่ในรูปของคาร์บอนที่มีโครงสร้างอัมมูเนียม ในขั้นตอนนี้จะช่วยลดปริมาตรของแกลบก่อนการนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงด้วย
- (2) นำถ่านแกลบหรือถ่านแกลบมาเผาที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศอาร์กอนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับซิลิกอนเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนของปฏิกิริยาไพโรไลซิสการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ.



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการเตรียมแกลบ Preheat และการเผาไพโรไลซิส.

2.1.2.1 การเตรียมแกลบ Preheat

ในการทำแกลบ Preheat แบ่งเป็น 2 วิธี คือ ทำถ่านแกลบ (rice husk char) และเถ้าแกลบ (rice husk ash) โดยนำแกลบสดมาล้างเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่ผิววนอก แล้วจึงนำไปเผา

- ถ่านแกลบ ได้จากการเผาแกลบสดที่ล้างแล้วในบรรยากาศ N_2 ที่อุณหภูมิ $500^\circ C$. เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ถ่านแกลบมีลักษณะสีดำ

- เถ้าแกลบ ได้จากการเผาแกลบสดในบรรยากาศปกติ (static air) ที่อุณหภูมิ $600^\circ C$. เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้เถ้าแกลบละเอียดสีเทา

ถ้ำแคลบและถ้ำแคลบที่ได้จากการเผาแคลบสดจะถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณที่เผาได้ (yield) และศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้วิธี X-ray Diffraction และวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบโดยวิธี Energy Dispersive X-ray Analysis

2.1.2.2 การทดลองเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากถ้ำแคลบและถ้ำแคลบ

ในขั้นตอนนี้เป็นการนำถ้ำแคลบและถ้ำแคลบที่เตรียมได้มาเผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศอาร์กอน โดยการควบคุมสถานะในการเผา ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา (soaking time) และอัตราการให้ความร้อน (heating rate) เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์

การเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากถ้ำแคลบสามารถใช้ถ้ำแคลบเพียงอย่างเดียวเนื่องจากการเผาถ้ำแคลบใช้อุณหภูมิต่ำและใช้ระยะเวลาสั้น จึงเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์เท่านั้น ส่วนสารคาร์บอนที่มีในถ้ำแคลบสูงถึงร้อยละ 51 นั้นยังคงอยู่ (42) ส่วนการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ จากถ้ำแคลบนั้นจำเป็นต้องเติมผงคาร์บอนในถ้ำแคลบในอัตราส่วนโมเลกุลของ SiO_2 และคาร์บอนเป็น 1 ต่อ 3 โดยใช้สมมติฐานว่าคาร์บอนสลายตัวไปจนหมดในระหว่างการ Preheat

ถ้ำแคลบหรือถ้ำแคลบที่ผสมคาร์บอนแล้วถูกนำไปเผาในเตา Hot Press อุณหภูมิสูง ผลิตโดยบริษัท Fujidempa Kogyo, Model High - Multi 5000 FV PHP-R-6 FRET-26 ในบรรยากาศอาร์กอน โดยใช้สภาวะการให้ความร้อนดังนี้

- (ก) ศึกษากระบวนการเผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 1,310-1,750^oซ. ใช้ soaking time 1 ชั่วโมง ให้อัตราในการให้ความร้อนเร็ว คือ 50^oซ./นาที ในบรรยากาศอาร์กอน
- (ข) ศึกษากระบวนการเผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 1,310-1,750^oซ. ใช้ soaking time 2 ชั่วโมง ให้อัตราในการให้ความร้อนเร็ว คือ 50^oซ./นาที ในบรรยากาศอาร์กอน
- (ค) ศึกษากระบวนการเผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 1,310-1,750^oซ. ใช้ soaking time 1 ชั่วโมง ให้อัตราในการให้ความร้อนเร็ว คือ 10^oซ./นาที ในบรรยากาศอาร์กอน
- (ง) ศึกษากระบวนการเผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 1,310-1,750^oซ. ใช้ soaking time 2 ชั่วโมง ให้อัตราในการให้ความร้อนเร็ว คือ 10^oซ./นาที ในบรรยากาศอาร์กอน

การทดลอง :

นำถ่านแกลบ หรือถ่านแกลบที่เติมผงคาร์บอนและผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้วมาใส่ใน crucible ที่ทำด้วยกราฟไฟต์ที่มีฝาปิดสนิท แล้วใส่ใน chamber ของเตา Hot Press แล้วเผาโดยใช้ Profile การเผาซึ่งแปรค่าอุณหภูมิ เวลา soaking ที่อุณหภูมิสูงสุด และอัตราการให้ความร้อนดัง profile รูปที่ 2.3 ซึ่งประกอบด้วย

(ก) Profile 1 : เป็นการเผาไฟโรไลซิสด้วยอัตราการให้ความร้อนเร็ว 50 °ซ./นาทีก และให้ soaking time 1 ชั่วโมง แล้วแปรค่าอุณหภูมิสูงสุดเป็น 1,310, 1,410, 1,550 และ 1,750 °ซ.

(ข) Profile 2 : เป็นการเผาไฟโรไลซิสด้วยอัตราการให้ความร้อนเร็ว 50 °ซ./นาทีก และให้ soaking time 2 ชั่วโมง แล้วแปรค่าอุณหภูมิสูงสุดเป็น 1,310, 1,410, 1,550 และ 1,750 °ซ.

(ค) Profile 1 : เป็นการเผาไฟโรไลซิสด้วยอัตราการให้ความร้อนเร็ว 10 °ซ./นาทีก และให้ soaking time 1 ชั่วโมง แล้วแปรค่าอุณหภูมิสูงสุดเป็น 1,310, 1,410, 1,550 และ 1,750 °ซ.

(ง) Profile 2 : เป็นการเผาไฟโรไลซิสด้วยอัตราการให้ความร้อนเร็ว 10 °ซ./นาทีก และให้ soaking time 2 ชั่วโมง แล้วแปรค่าอุณหภูมิสูงสุดเป็น 1,310, 1,410, 1,550 และ 1,750 °ซ.

2.1.3 การวิเคราะห์สมบัติของซลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาได้

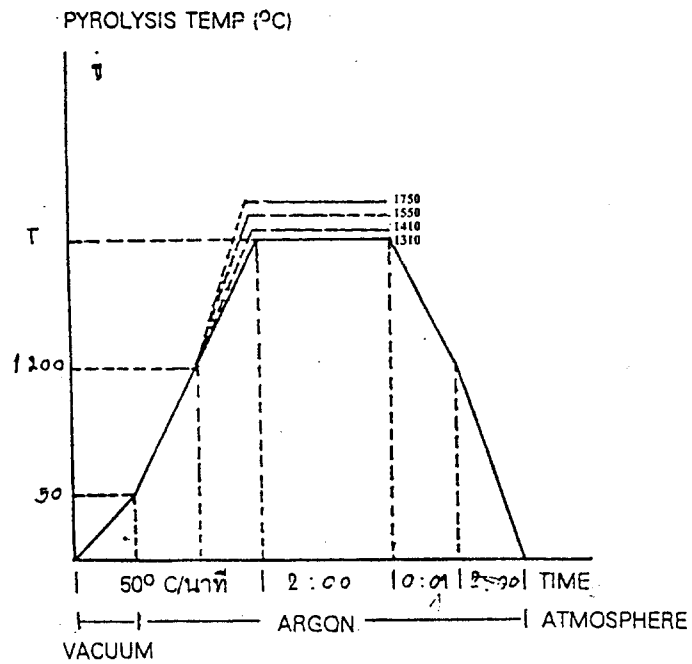
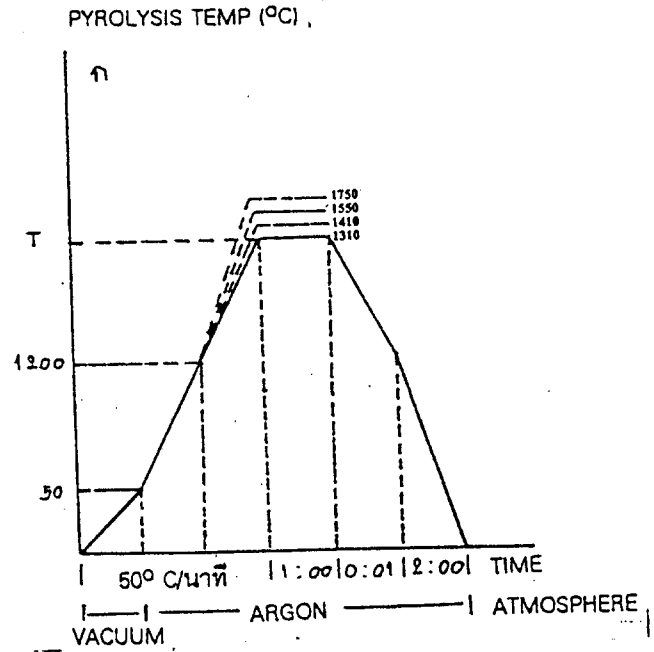
สารซลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาถ่านแกลบและถ่านแกลบได้ถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและจุลโครงสร้าง เพื่อศึกษาว่าสารที่ได้จากกระบวนการเผาอุณหภูมิสูงนั้น เป็นสารซลิกอนคาร์ไบด์หรือไม่ และมีโครงสร้างผลึกรูปใด

2.1.3.1 การศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึก

โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer ผลิตโดยบริษัท Philips ประเทศญี่ปุ่น Model PW 1130/90 ใช้ Cu -tube ที่กระแสไฟฟ้า 25 mA และ Voltage 30 kV range-1,000 ด้วยอัตรา $2\theta = 2^\circ$ /นาทีก ศึกษา XRD ในช่วง $2\theta = 14^\circ$ - 78° ซ. โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาบดให้ละเอียดก่อนนำมาวิเคราะห์

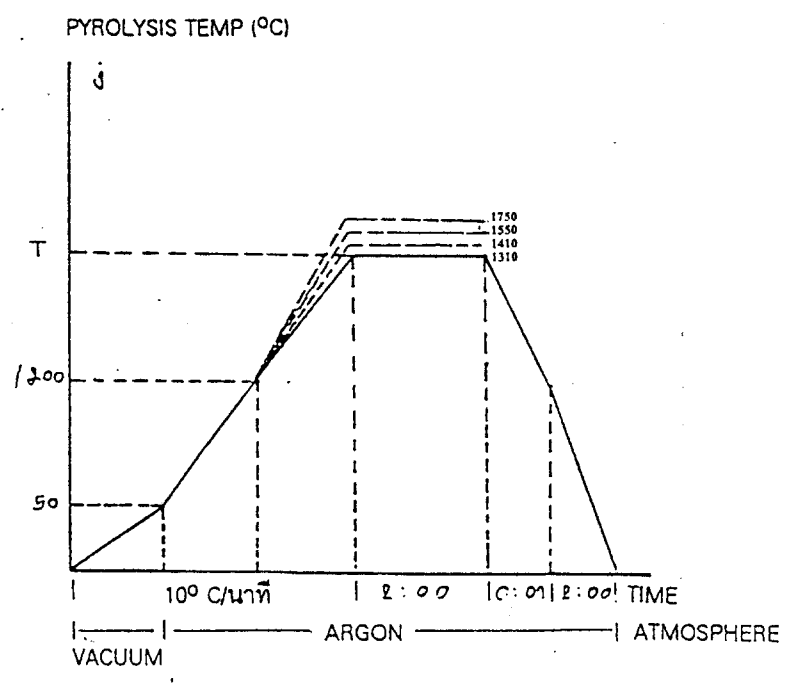
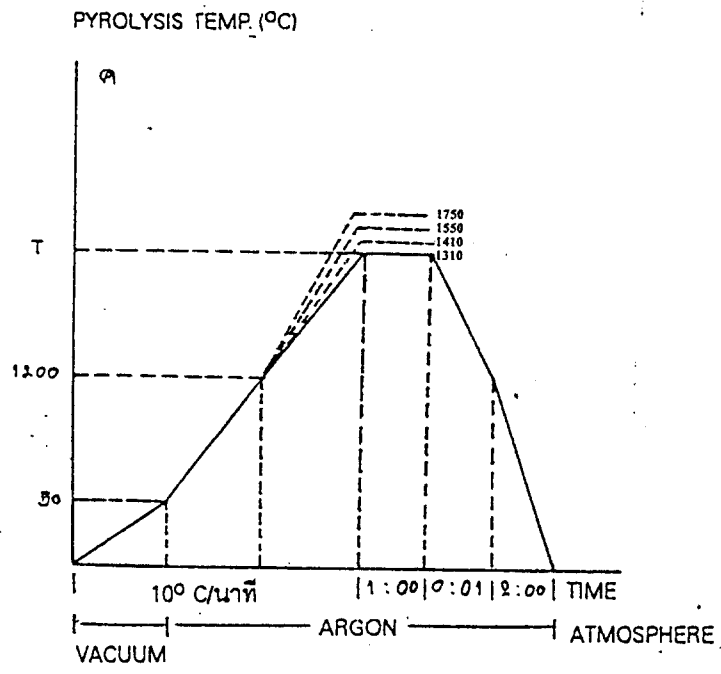
2.1.3.2 การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอิสระ (free carbon) ที่เหลืออยู่

โดยการนำสารซลิกอนคาร์ไบด์ที่ผ่านการเผา แล้วทำให้เย็นใน desiccator ชั่งน้ำหนัก (M_1) นำมาเผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ. เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ (static air) หลังจากนั้นนำมาทำให้เย็นใน desiccator ชั่งน้ำหนัก (M_2) และคำนวณหาปริมาณคาร์บอนที่เหลือจากปฏิกิริยาจากน้ำหนักที่หายไป



รูปที่ 2.3 Profile ในการเผาไพโรไลซิส.

- ก) ที่อุณหภูมิ 1,310, 1,410, 1,550 และ 1,750°ซ. เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที
- ข) ที่อุณหภูมิ 1,310, 1,410, 1,550 และ 1,750°ซ. เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที



รูปที่ 2.3 (ต่อ) Profile ในการเผาไพโรไลซิส.

- ก) ที่อุณหภูมิ 1,310, 1,410, 1,550 และ 1,750°ซ. เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 10°ซ./นาที
- ง) ที่อุณหภูมิ 1,310, 1,410, 1,550 และ 1,750°ซ. เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 10°ซ./นาที

2.1.3.3 การศึกษาลักษณะจุลโครงสร้าง

โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ผลิตโดยบริษัท Jeol Model T330A ใช้ Voltage 20 kV เพื่อศึกษาลักษณะจุลโครงสร้างของสารที่ผลิตได้ โดยศึกษาโดยตรงจาก powder ที่ผลิตได้

2.2 ผลการทดลองและบทวิจารณ์ การผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ

2.2.1 ผลการวิเคราะห์วัตุถุติบ

(1) ความชื้น (moisture) ผลการวิเคราะห์ความชื้นในแกลบ แสดงตามตารางที่ 2.1 พบว่าเปอร์เซ็นต์ความชื้นของแกลบทั้ง 3 แหล่ง มีค่าใกล้เคียงกัน คือประมาณ 7.8-8.0 โดยทั่วไป ปริมาณความชื้นของแกลบจะขึ้นอยู่กับสภาพบรรยากาศของแหล่งที่มา และปริมาณความชื้นจะมีอิทธิพลต่อปริมาณเถ้าแกลบที่ผลิตได้ ถ้าแกลบมีปริมาณความชื้นสูงเกินไป จะทำให้ต้องใช้พลังงานในการเผาสูง และได้ yield ต่ำ แต่ปริมาณที่พบในการวิจัยนี้ นับว่าเป็นแกลบที่มีความชื้นต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิจัยอื่น (9) ซึ่งพบว่าความชื้นของแกลบในประเทศไทยอยู่ในช่วง 8.12-11.54%

ตารางที่ 2.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณความชื้นในแกลบจากแหล่งต่างๆ

ตัวอย่างที่	แหล่งที่มา	ปริมาณความชื้น (%)
1.	พิจิตร R ₁	8.0
2.	นครราชสีมา R ₂	7.8
3.	ชัยภูมิ R ₃	7.8

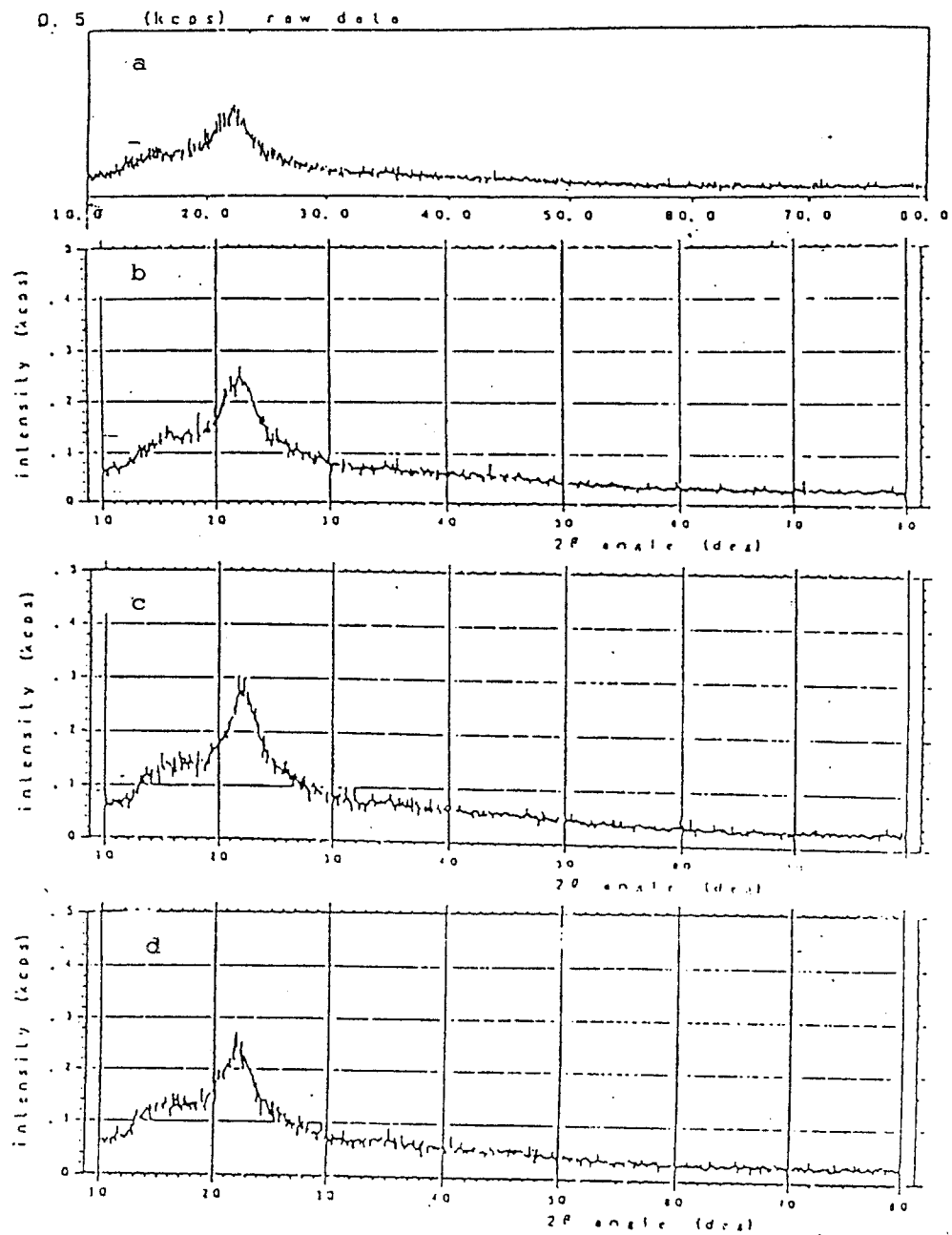
(2) การศึกษาจุลโครงสร้างและองค์ประกอบ ลักษณะโครงสร้างของแกลบสด ศึกษาโดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope แสดงให้เห็นถึงลักษณะผิวนอก (outer epidemis) ของแกลบมีลักษณะเป็น procuberances ของ SiO₂ กระจายตัวอยู่บนผิวซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาโดย SiK_α Mapping และผลงานของ Sharma et al. (24) ที่พบว่า SiO₂ ในแกลบจะอยู่ในรูปของอนุภาคเล็กๆ ที่กระจายฝังตัวอยู่ทั่วไปบนผิวของ matrix ของสารอินทรีย์

(3) การศึกษาองค์ประกอบของแกลบโดยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) ดังแสดงในตารางที่ 2.2 พบว่าองค์ประกอบหลักคือ Si และมีสิ่งเจือปนอื่นเพียงเล็กน้อย ได้แก่ Mg, Al, Na, Fe และ Ca เป็นต้น จะเห็นว่าการวิเคราะห์โดยเครื่อง EDX ไม่แสดงองค์ประกอบที่เป็นคาร์บอน เนื่องจากคาร์บอนเป็นสารที่มีน้ำหนักเบาไม่สามารถตรวจสอบด้วยเครื่อง EDX ได้ แต่เมื่อศึกษาโดยใช้ Wavelength X-ray Analysis (WDX) ก็พบ peak ของคาร์บอนที่ชัดเจน แสดงว่าคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักอีกธาตุหนึ่งของแกลบ

(4) การศึกษาจุลโครงสร้างผลึก โครงสร้างผลึกของแกลบทั้ง 3 แหล่ง ศึกษาโดยใช้เครื่อง XRD ดังแสดงในรูปที่ 2.4 พบว่าไม่ปรากฏ XRD peak ที่ชัดเจน มีเพียง broad peak ที่ $2\theta = 22^\circ$ ซึ่งเมื่อนำผลที่ได้เปรียบเทียบกับ Standard ASTM แล้วพบว่าเป็นลักษณะ XRD-pattern ของ Amorphous Silica การที่ SiO_2 ในแกลบอยู่ในรูปที่เป็น Amorphous ทำให้มีความเหมาะสมในการใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ เนื่องจากการใช้พลังงานต่ำในการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.2 ธาตุองค์ประกอบของแกลบสด

ตัวอย่าง	ธาตุองค์ประกอบ	wt %
แกลบสดจากจังหวัดพิจิตร, R ₁	Si	93.68
	Mg	0.28
	Al	5.19
	Ti	0.14
	Na	0.71
แกลบสดจากจังหวัดนครราชสีมา, R ₂	Si	87.76
	Mg	0.46
	Al	9.58
	Na	0.86
	Fe	0.48
	Ca	0.86
แกลบสดจากจังหวัดชัยภูมิ, R ₃	Si	93.57
	Mg	0.22
	Al	4.05
	Na	0.63
	Fe	0.51
	Ca	0.15
	K	0.42
	Mn	0.46



รูปที่ 2.4 X-ray Diffraction pattern ของแกลบ.

- a) Standard peak ของ amorphous silica ASTM No.11-695
- b) แกลบจากจังหวัดพิจิตร (R₁)
- c) แกลบจากจังหวัดนครราชสีมา (R₂)
- d) แกลบจากจังหวัดชัยภูมิ (R₃)

2.2.2 การวิเคราะห์ถ่านแกลบและเถ้าแกลบ

ถ่านแกลบและเถ้าแกลบที่ได้จากการเผาแกลบสด มีประมาณร้อยละ 25 และ 20 ตามลำดับ ปริมาณถ่านแกลบและเถ้าแกลบที่เผาได้นี้นับว่าได้ yield สูงพอสมควรเมื่อเปรียบเทียบกับผลงานวิจัยอื่นๆ (24, 28, 31) ซึ่งพบว่าปริมาณ ash ได้จากการเผาแกลบสดจะมีปริมาณระหว่าง 13-29 wt% ปริมาณที่ได้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของแกลบ แหล่งที่มา และบรรยากาศ

การศึกษาโครงสร้างผลึกและลักษณะจุลโครงสร้างของเถ้าแกลบและถ่านแกลบ พบว่า XRD-Pattern ยังแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้าง amorphous SiO_2 เช่นเดียวกับแกลบสด และลักษณะจุลโครงสร้างก็ไม่แตกต่างกันกับแกลบสด

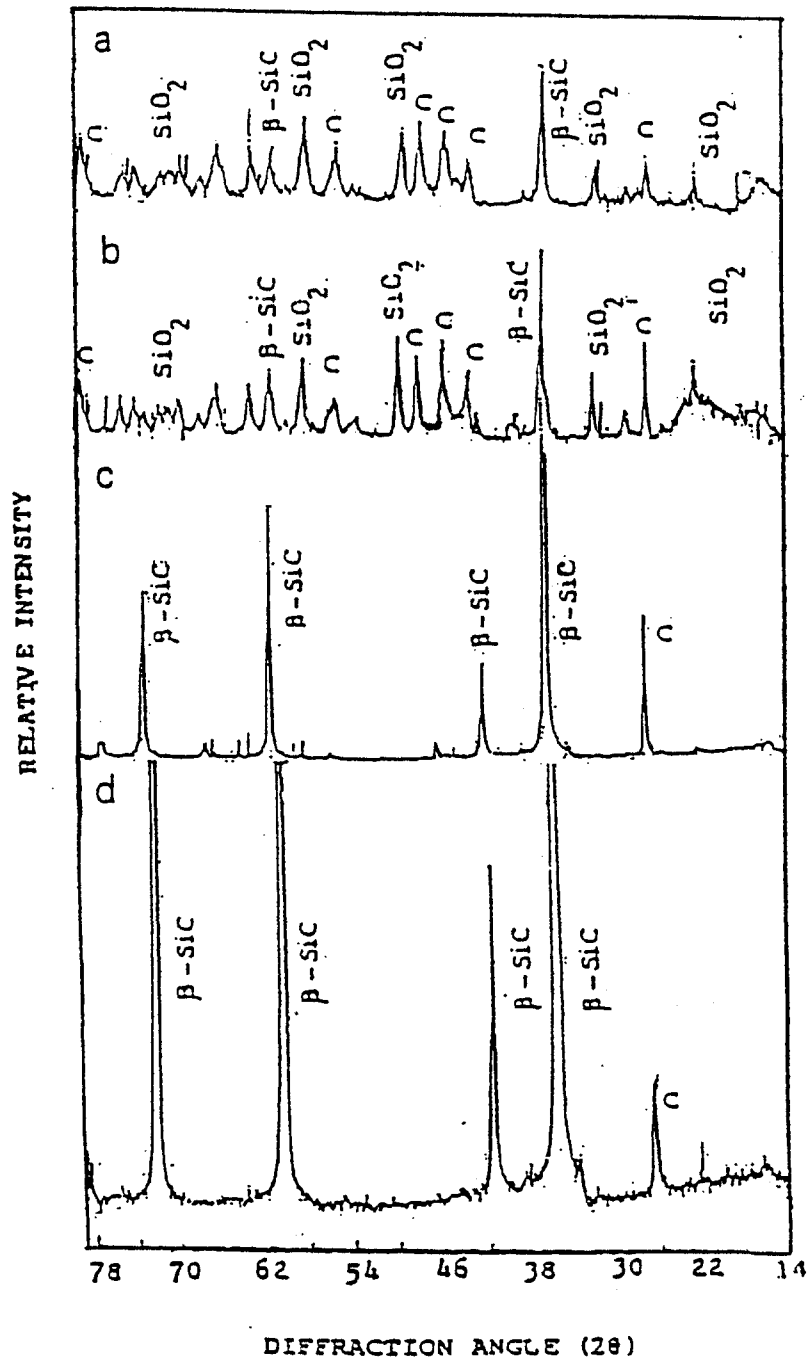
จากการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบโดย EDX ยังแสดงให้เห็นว่า ash ที่เผาได้ในรูปของถ่านแกลบหรือเถ้าแกลบ มีปริมาณธาตุสารอนินทรีย์บางตัวในปริมาณใกล้เคียงกับผลวิเคราะห์ของแกลบสด และมีสาร Si เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย แสดงว่าธาตุ Si มิได้สลายไปในกระบวนการ Preheat เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น ส่วนการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอนซึ่งเป็นธาตุเบ้าต้องวิเคราะห์โดย WDX ซึ่งพบว่า WDX Peak ของ Residual Carbon ในถ่านแกลบ แสดงให้เห็นชัดเจนที่ไม่ปรากฏ WDX Peak ของคาร์บอนในเถ้าแกลบ แสดงว่าไม่มีคาร์บอนเหลืออยู่ในเถ้าแกลบ เนื่องจากการสลายตัวของคาร์บอนในกระบวนการเผา ดังนั้นในกระบวนการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ จากเถ้าแกลบจึงจำเป็นต้องเติมผงคาร์บอนดังที่กล่าวมาแล้ว

2.2.3 การวิเคราะห์สารซิลิกอนคาร์ไบด์จากการเผาไพโรไลซิสถ่านแกลบและเถ้าแกลบ

2.2.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึก

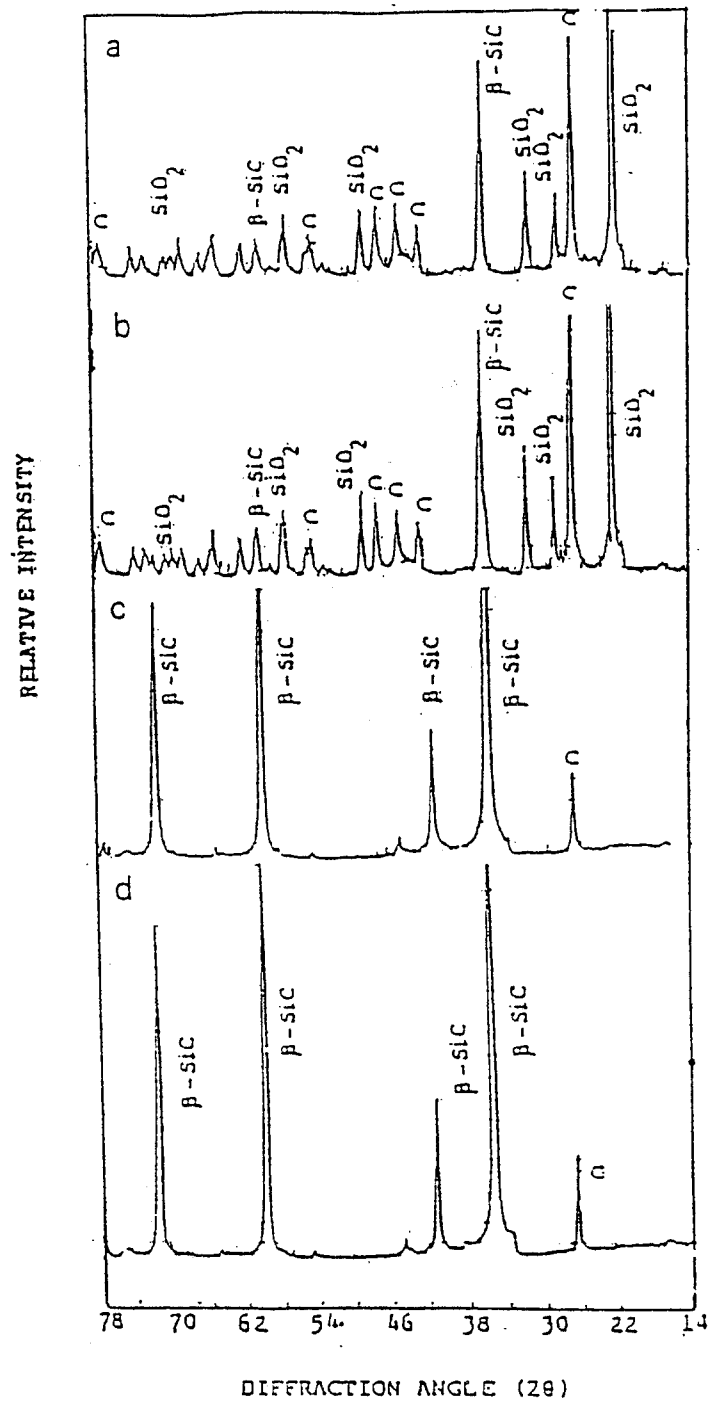
การศึกษาโครงสร้างผลึกและชนิดของสารประกอบที่ได้หลังจากการเผาไพโรไลซิสโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2.5-2.7 สำหรับการเตรียมจากเถ้าแกลบ และรูปที่ 2.8-2.10 สำหรับการเตรียมจากถ่านแกลบ ผลจากการศึกษาโดยวิธีนี้พบว่า XRD-pattern ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเถ้าแกลบและถ่านแกลบ โดยใช้แกลบจากแหล่งต่างๆ กัน ให้ผลที่ไม่แตกต่างกัน คือได้ XRD-pattern ที่สอดคล้องกับ peaks ของสาร $\beta\text{-SiC}$

สำหรับการแปรค่าอุณหภูมิในการเผาเถ้าแกลบ ดังรูปที่ 2.5-2.7 นั้น พบว่าตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ $1,310^\circ\text{C}$. แสดง XRD-pattern ที่มี peak ของ $\beta\text{-SiC}$ บาง peak ซึ่งมี intensity ต่ำปนอยู่กับ peak ของ SiO_2 รูปผลึก (cristobalite) และคาร์บอน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผา peak ของ $\beta\text{-SiC}$ ก็เริ่มปรากฏชัดเจน ส่วน intensity ของ SiO_2 และ C นั้นลดลง และเมื่อเผาที่



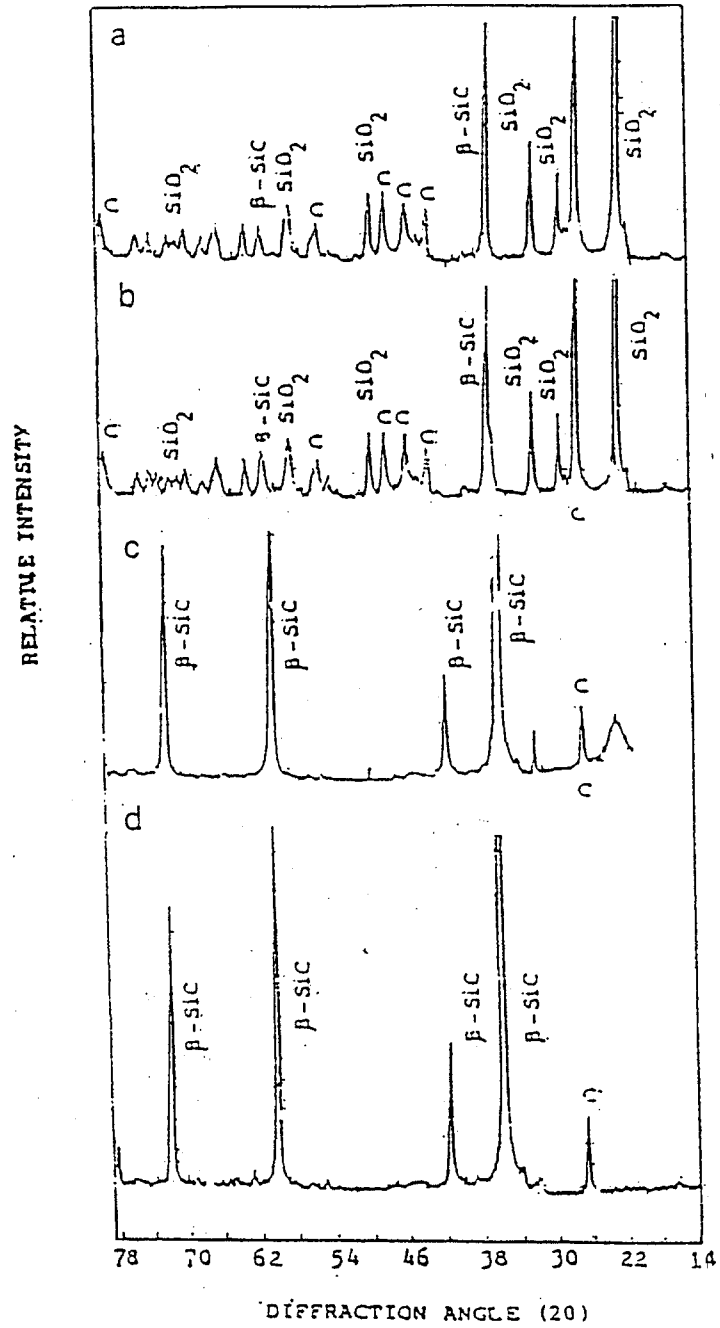
รูปที่ 2.5 XRD pattern ของ RHA₁ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส.

- a) ที่อุณหภูมิ 1,310 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที่
- b) ที่อุณหภูมิ 1,410 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที่
- c) ที่อุณหภูมิ 1,550 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที่
- d) ที่อุณหภูมิ 1,750 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที่



รูปที่ 2.6 XRD pattern ของ RHA₂ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส.

- a) ที่อุณหภูมิ 1,310 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที
- b) ที่อุณหภูมิ 1,410 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที
- c) ที่อุณหภูมิ 1,550 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที
- d) ที่อุณหภูมิ 1,750 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที



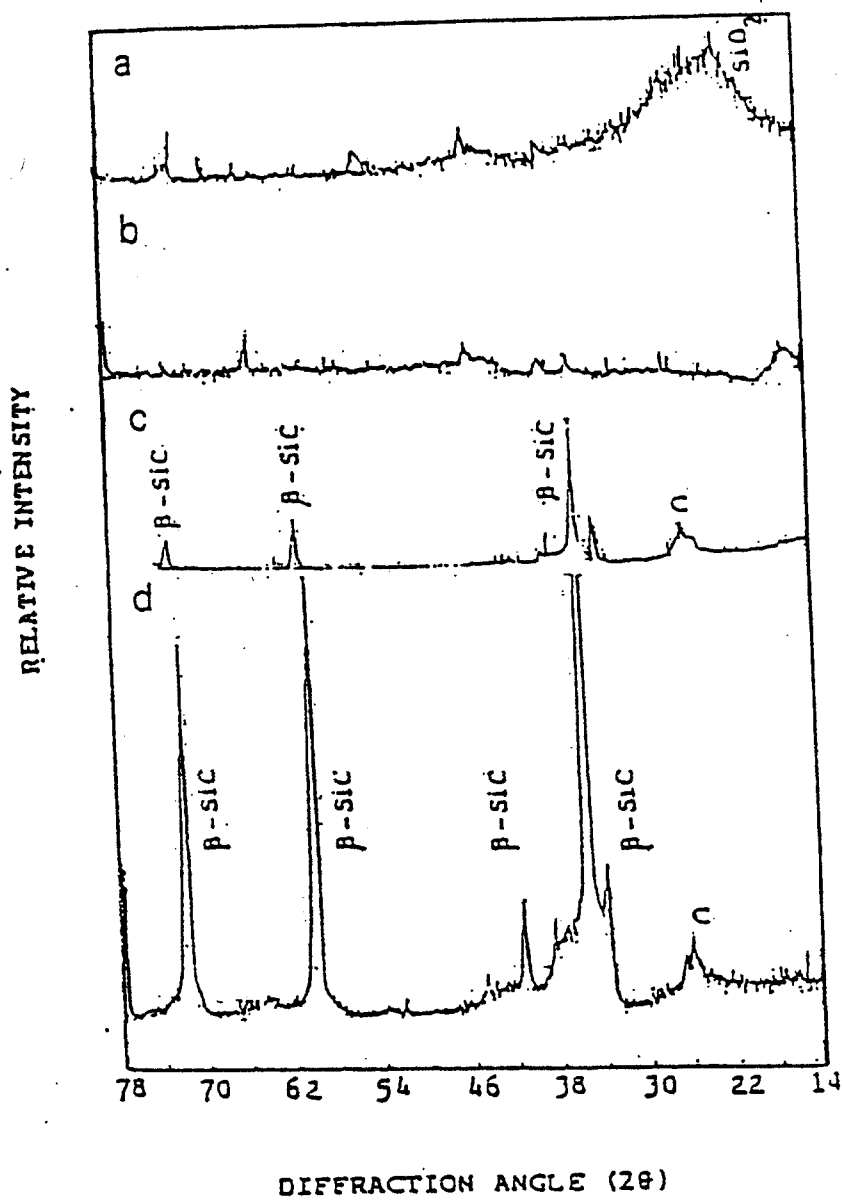
รูปที่ 2.7 XRD pattern ของ RHA₃ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส.

- ที่อุณหภูมิ 1,310 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที่
- ที่อุณหภูมิ 1,410 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที่
- ที่อุณหภูมิ 1,550 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที่
- ที่อุณหภูมิ 1,750 °ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50 °ซ./นาที่

อุณหภูมิ 1,550°ซ. ขึ้นไป ก็จะปรากฏแต่ peak ของ β -SiC ใน XRD-pattern ส่วน peak ของ SiO₂ หายไป นอกจากนั้นยังมี peak ของคาร์บอนเหลืออยู่เล็กน้อย แสดงว่าที่อุณหภูมิ 1,550°ซ. ขึ้นไป ปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นไปอย่างสมบูรณ์ และมีปริมาณคาร์บอนเหลือจากปฏิกิริยาล็ก น้อย

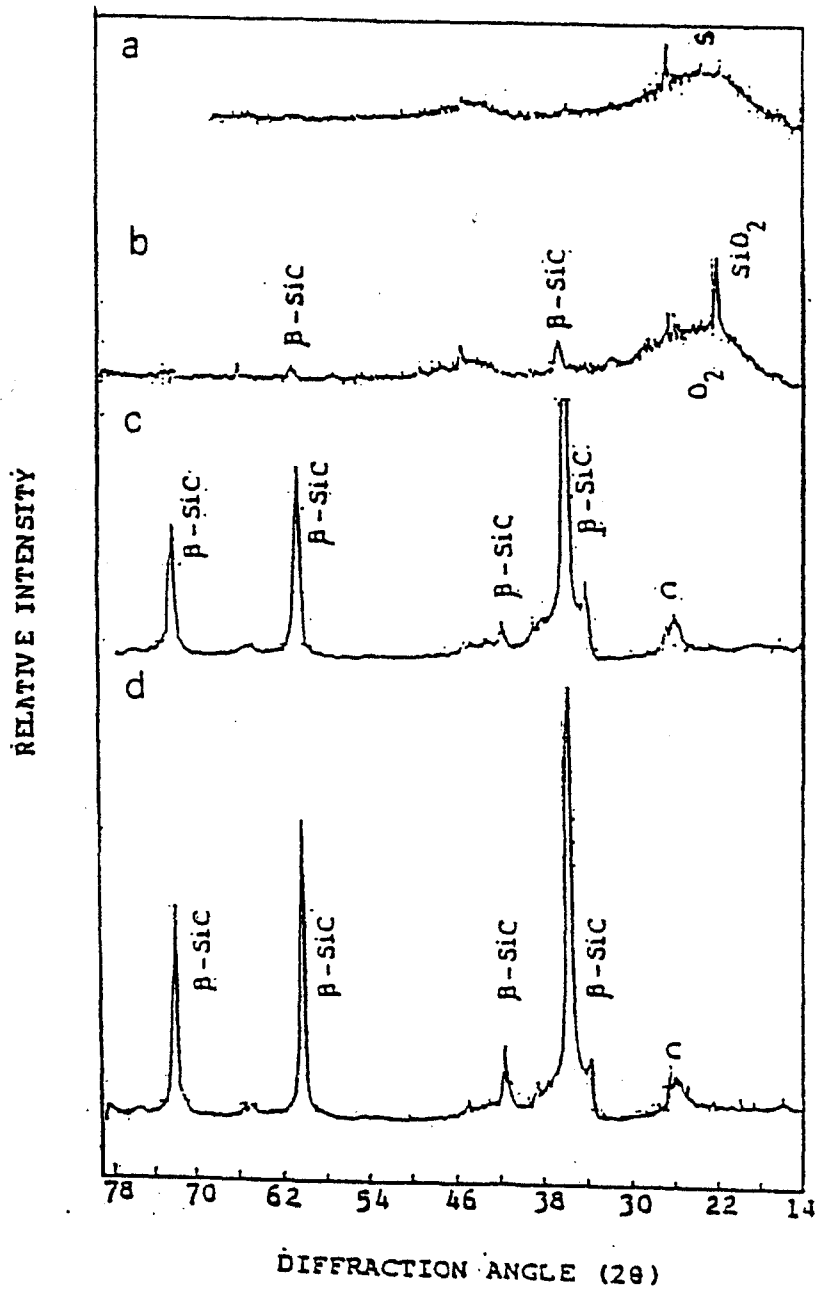
สำหรับซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตจากถ่านแกลบ (RHC) ทั้ง 3 แหล่ง ดังรูปที่ 2.8-2.10 นั้นพบว่า XRD-pattern ที่ได้จากการเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1,310°ซ. แสดงลักษณะ broad peak ของซิลิกาเป็นหลัก ส่วน peak ของซิลิกอนคาร์ไบด์ปรากฏขึ้นไม่ชัดเจน เป็น peak ที่มี intensity ต่ำมาก ส่วน XRD-pattern ของผลิตภัณฑ์เผาที่อุณหภูมิ 1,410°ซ. เริ่มปรากฏ peak ของซิลิกอนคาร์ไบด์ชัดเจนขึ้น แต่ก็ยังมี intensity ต่ำเช่นกัน นอกจากนี้ จะเห็นว่าซิลิกาที่เหลืออยู่ส่วน ใหญ่ยังอยู่ในรูปของซิลิกาอสัณฐานตามลักษณะของ XRD-broad peak ที่ $2\theta = 22^\circ$ แต่ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 1,550-1,750°ซ. peak ของ β -SiC ปรากฏชัดเจน แสดงว่าในช่วงอุณหภูมินี้เหมาะสม สำหรับการเกิดปฏิกิริยา นอกจาก peak ของซิลิกอนคาร์ไบด์ ก็จะมี peak ของคาร์บอนปรากฏอยู่ แสดงว่ามีคาร์บอนเหลือจากปฏิกิริยา เช่นเดียวกับการเผาถ่านแกลบ เมื่อเปรียบเทียบผลการเผาถ่าน แกลบและถ่านแกลบ จะเห็นว่าปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากถ่านแกลบนั้น เริ่มเกิดที่อุณหภูมิ ต่ำกว่าการใช้ถ่านแกลบ การที่ถ่านแกลบเริ่มเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่าถ่านแกลบนั้น อาจเนื่องมา จากความแตกต่างของคาร์บอนที่อยู่ในสาร Preheat ทั้งสอง (รวมทั้งคาร์บอนที่เติมลงไป) ดังที่ Krishnarao *et al.* (31) ได้ศึกษาพบว่าความแตกต่างทางด้านลักษณะ โครงสร้าง ขนาดอนุภาค และ การจัดตัวของอนุภาคของสารคาร์บอน สามารถมีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสได้ ดังนั้น การที่เผาถ่านแกลบโดยใช้แหล่งคาร์บอนจากภายนอกโดยการเติมผงคาร์บอนลงไป จึงมีส่วนทำให้ การเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน โดยเฉพาะผงคาร์บอนเป็นสารที่มี reactivity สูง (92) จึงทำให้ปฏิกิริยา ของถ่านแกลบเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนี้ในถ่านแกลบ อนุภาคของ SiO₂ และ C อยู่ใกล้ชิด กันจึงอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นก๊าซ CO ซึ่งก๊าซนี้เป็นสิ่งสำคัญที่ทำให้ปฏิกิริยาการเกิด ซิลิกอน คาร์ไบด์เป็นไปได้อย่าง (28)

จะเห็นว่าหลังจากเกิดปฏิกิริยาของถ่านแกลบและถ่านแกลบไปเป็นซิลิกอน- คาร์ไบด์แล้วยังมีคาร์บอนเหลืออยู่ ซึ่งคาร์บอนนี้สามารถถูกกำจัดออกไปได้ โดยการนำเอาสาร ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้ มาเผาที่อุณหภูมิ 700°ซ. เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ เมื่อนำสาร ซิลิกอน คาร์ไบด์หลังจากไล่คาร์บอนแล้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer จะไม่พบ peak ที่ $2\theta \approx 26^\circ$ ซึ่งเป็น peak ของคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 2.11 เป็นการเปรียบเทียบผล วิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้ก่อนและหลังการเผาไล่ คาร์บอน



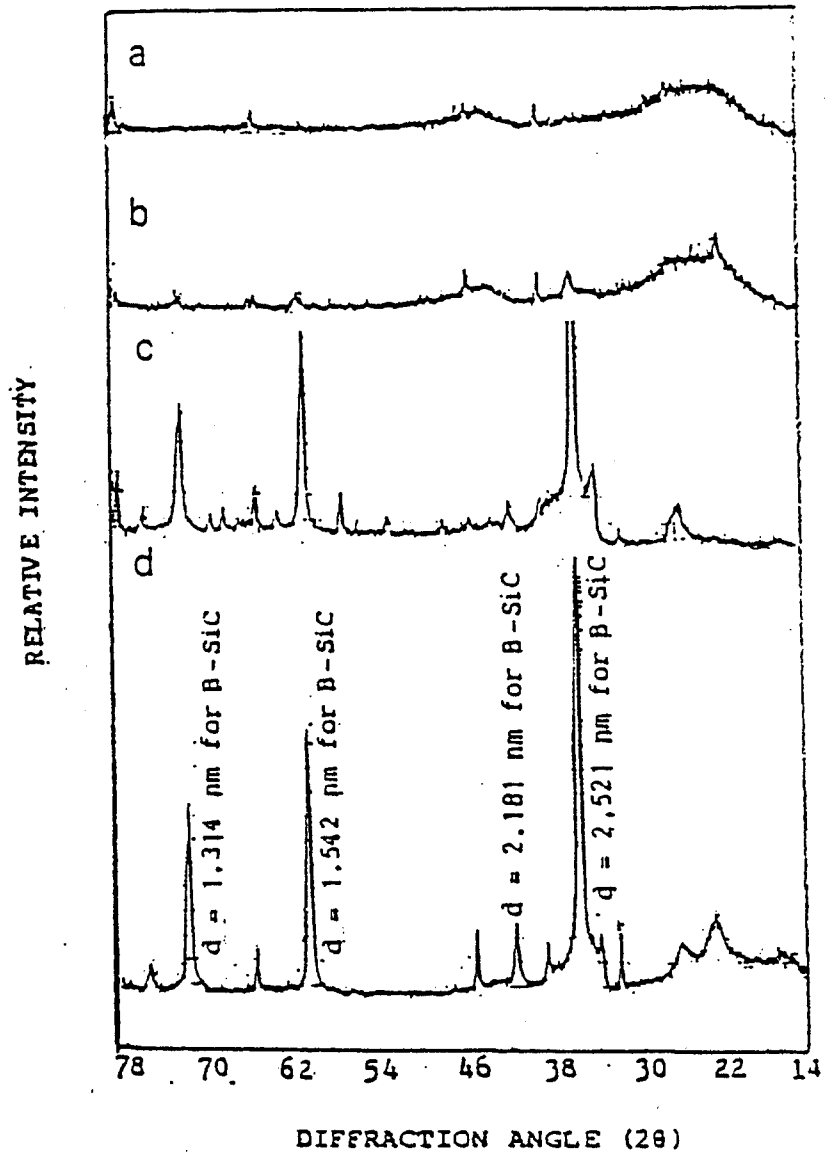
รูปที่ 2.8 XRD pattern ของ RHC₁ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส.

- a) ที่อุณหภูมิ 1,310°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที
- b) ที่อุณหภูมิ 1,410°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที
- c) ที่อุณหภูมิ 1,550°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที
- d) ที่อุณหภูมิ 1,750°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที



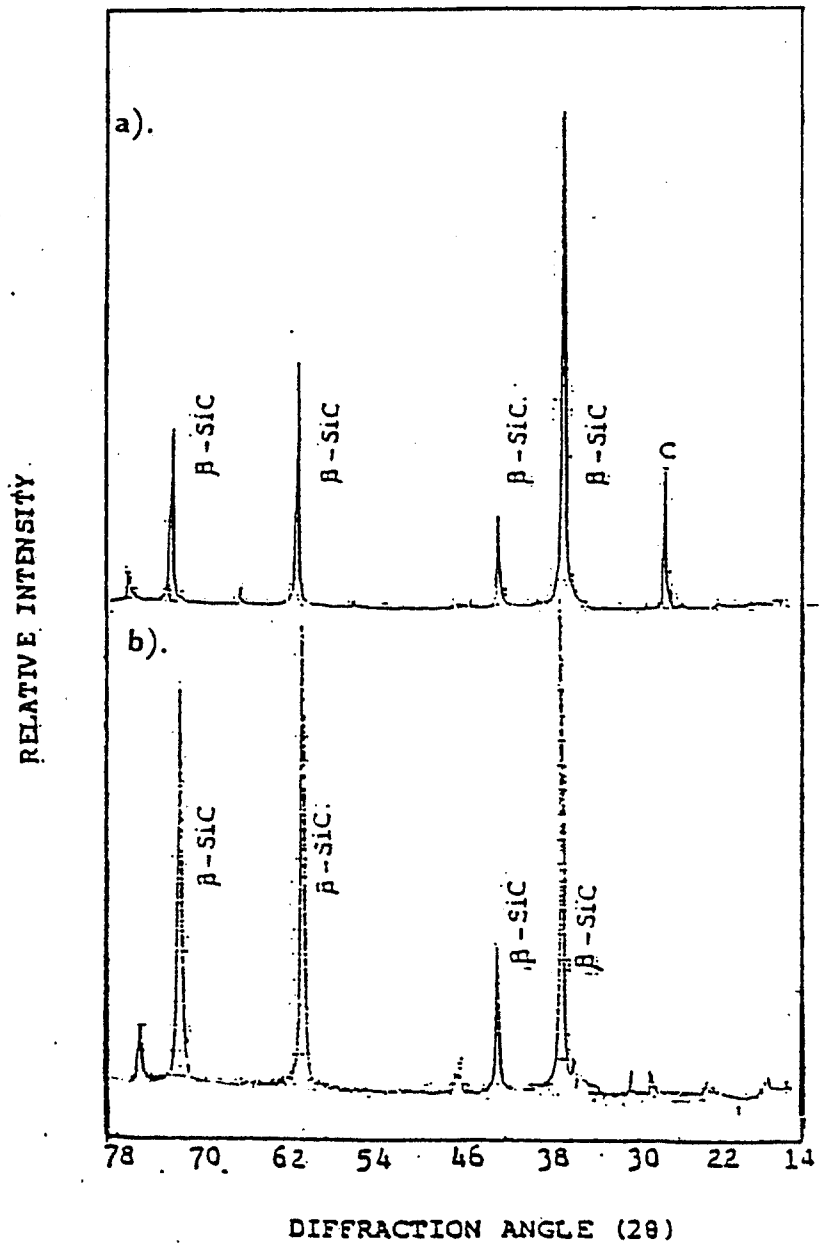
รูปที่ 2.9 XRD pattern ของ RHC₂ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส.

- ที่อุณหภูมิ 1,310°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที่
- ที่อุณหภูมิ 1,410°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที่
- ที่อุณหภูมิ 1,550°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที่
- ที่อุณหภูมิ 1,750°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที่



รูปที่ 2.10 XRD pattern ของ RHC₃ หลังปฏิกิริยาไพโรไลซิส.

- a) ที่อุณหภูมิ 1,310°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที
- b) ที่อุณหภูมิ 1,410°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที
- c) ที่อุณหภูมิ 1,550°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที
- d) ที่อุณหภูมิ 1,750°ซ., 1 ชั่วโมง อัตราในการให้ความร้อน 50°ซ./นาที



รูปที่ 2.11 XRD pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาไพโรไลซิส.

a) ก่อนเผาใส่คาร์บอน

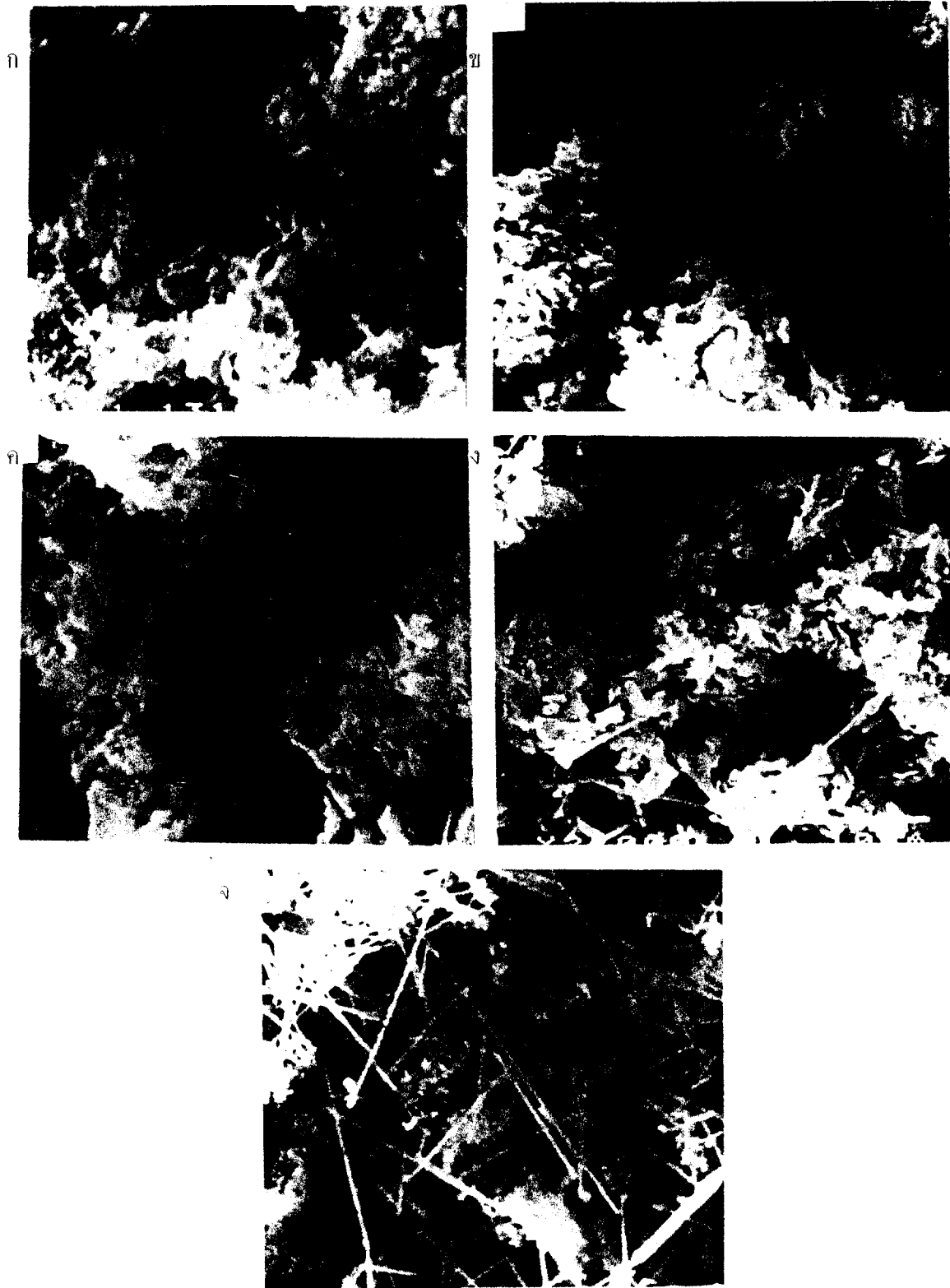
b) หลังเผาใส่คาร์บอน

2.2.3.2 การศึกษาลักษณะจุลโครงสร้าง

การใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ศึกษาลักษณะจุลโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาเต้าแกลบ RHA_1 โดยใช้สภาวะการเผาด้วยอัตราให้ความร้อนเร็ว 50°C . ต่อนาที และใช้ soaking time 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.12 พบว่าการเผาที่อุณหภูมิ $1,310^{\circ}\text{C}$. จะปรากฏลักษณะของซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ ที่เป็นไฟเบอร์ปะปนอยู่กับอนุภาคขนาดเล็กวิสเกอร์ที่ได้มีปริมาณเพียงเล็กน้อย ส่วนอนุภาคที่เหลือนั้นบางส่วนจะเป็น crystalline particle SiC และส่วนใหญ่จะเป็น SiO_2 และคาร์บอน ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลจากการศึกษาโดย X-ray Diffractometer เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผา จะพบว่าปริมาณวิสเกอร์ดังกล่าวจะเพิ่มขึ้น โดยในช่วงแรกปริมาณการเพิ่มจะเป็นไปอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิ $1,610^{\circ}\text{C}$. ยังปรากฏจุลโครงสร้างของวิสเกอร์อยู่เพียงร้อยละ 15 ส่วนที่เหลือเป็น crystalline particle SiC แต่เมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มเป็น $1,750^{\circ}\text{C}$. ในช่วงนี้มีการเกิดวิสเกอร์ถึงร้อยละ 75 (วิเคราะห์โดยใช้ Image Analyser) นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิสูง วิสเกอร์ที่ได้มีขนาดยาวต่อเนื่องกันเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.03 ไมครอน แสดงว่าวิสเกอร์ดังกล่าวมีลักษณะเป็นเส้นใยผลึกเดี่ยวของแต่ละอะตอมต่อเนื่องกัน ผลจากการทดลองนี้ไม่สอดคล้องกับผลการวิจัยบางรายที่รายงานการ Recrystallization ของไฟเบอร์เป็น particle ของสารซิลิกอนคาร์ไบด์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยการวิจัยดังกล่าวเป็นการศึกษาในบรรยากาศ CO (28, 31, 92-95) แต่ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลงานของ Lakiza และ Dyban ซึ่งศึกษาในบรรยากาศ Nonoxidizing (90) เช่นเดียวกัน

สำหรับลักษณะจุลโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการเผาเต้าแกลบ RHA_2 และ RHA_3 จากแหล่งนครราชสีมาและชัยภูมิตามลำดับ โดยใช้สภาวะการเผาเดียวกันนั้น แสดงผลที่คล้ายคลึงกับการใช้ RHA_1 คือปริมาณของวิสเกอร์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิและมีปริมาณไม่แตกต่างกัน

เมื่อเปลี่ยนสภาวะในการเผา โดยใช้อัตราการให้ความร้อนเท่าเดิม แต่เพิ่มเวลาในการ soak ที่อุณหภูมิสูงเป็น 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.13 พบว่าการใช้เวลา soak นานขึ้น ทำให้วิสเกอร์ที่ได้มีปริมาณน้อยลง เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ crystalline particle โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ $1,750^{\circ}\text{C}$. จะได้ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ เพียงประมาณร้อยละ 10 ส่วนที่เหลือเป็น crystalline particle แต่การเพิ่มปริมาณวิสเกอร์ตามการเพิ่มอุณหภูมิในการเผา ยังปรากฏอยู่เช่นเดียวกับการเผาโดยใช้ soaking time ระยะเวลาสั้น



รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างของซีกอนคาร์ไบด์จากการเผา RHA₁ rate 50 °ซ./นาที, soaking 1 ชม.

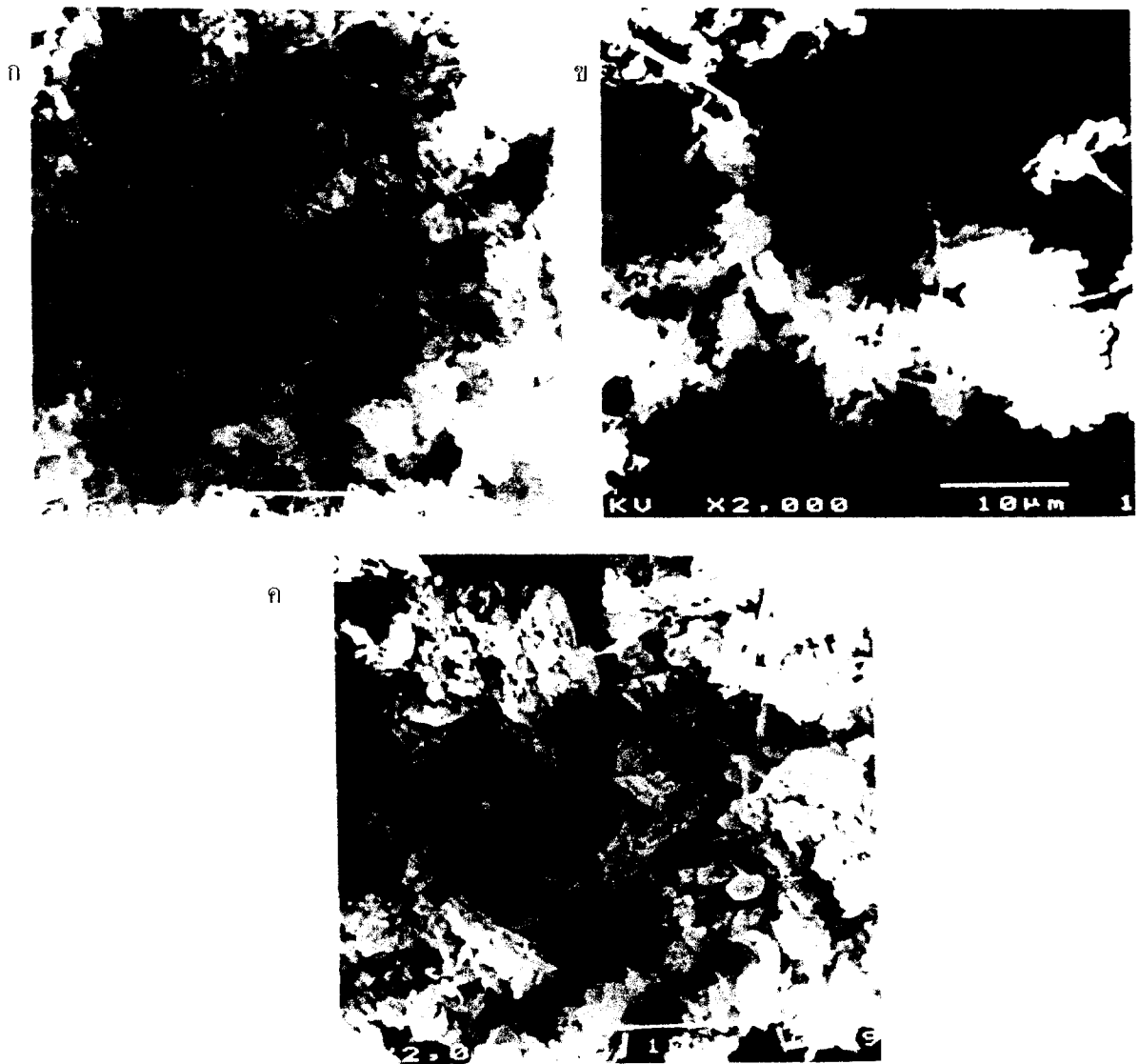
ก) ที่อุณหภูมิ 1,310 °ซ.

ข) ที่อุณหภูมิ 1,410 °ซ.

ค) ที่อุณหภูมิ 1,550 °ซ.

ง) ที่อุณหภูมิ 1,610 °ซ.

จ) ที่อุณหภูมิ 1,750 °ซ.



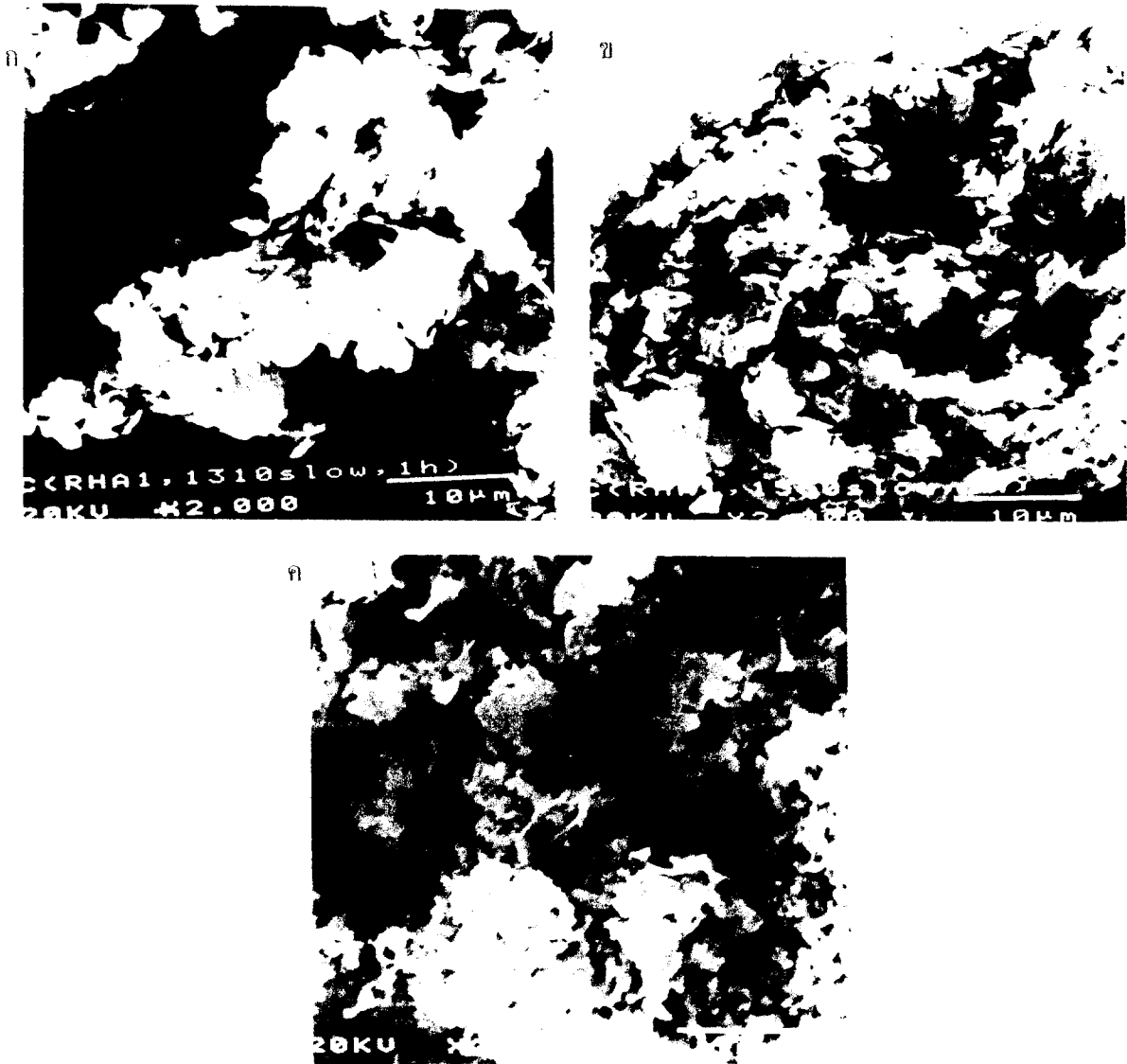
รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างของซีกอนคาร์ไบต์จากการเผา RHA₁ rate 50°ซ./นาที่, soaking 2 ชม.

- ก) ที่อุณหภูมิ 1,310°ซ.
- ข) ที่อุณหภูมิ 1,550°ซ.
- ค) ที่อุณหภูมิ 1,750°ซ.

เมื่อเปลี่ยนสภาวะในการเผาโดยใช้อัตราการให้ความร้อนช้าลง คือใช้อัตราการให้ความร้อนประมาณ 10°C . ต่อนาที และใช้ soaking time 1 ชั่วโมง ก็มีอิทธิพลทำให้การเกิดวิสเกอร์ของซิลิกอนคาร์ไบด์ลดลงด้วยเช่นกัน ตามรูปที่ 2.14 และเมื่อใช้อัตราการให้ความร้อนช้าพร้อมกับการเพิ่ม soaking time เป็น 2 ชั่วโมง ดังลักษณะจุลโครงสร้างในรูปที่ 2.15 จะเห็นว่าปริมาณวิสเกอร์ลดลงเหลือเพียงประมาณร้อยละ 5 เมื่อการเผาที่อุณหภูมิ $1,750^{\circ}\text{C}$. และขนาดของวิสเกอร์ขยายใหญ่ขึ้น แสดงว่าการควบคุมกระบวนการเผาสามารถควบคุมการเกิดวิสเกอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์หรือ crystalline particle ได้ รวมทั้งการควบคุมให้ได้ขนาดที่ต้องการ สำหรับในการวิจัยนี้จะพบว่าอนุภาคของสารที่ผลิตได้มีขนาดละเอียดมาก ประมาณ $1\ \mu\text{m}$ และ Submicron ซึ่งนับว่าเป็นอนุภาคที่เหมาะสมในการนำซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้ไปผลิตชิ้นงานทางด้านวิศวกรรมต่อไป

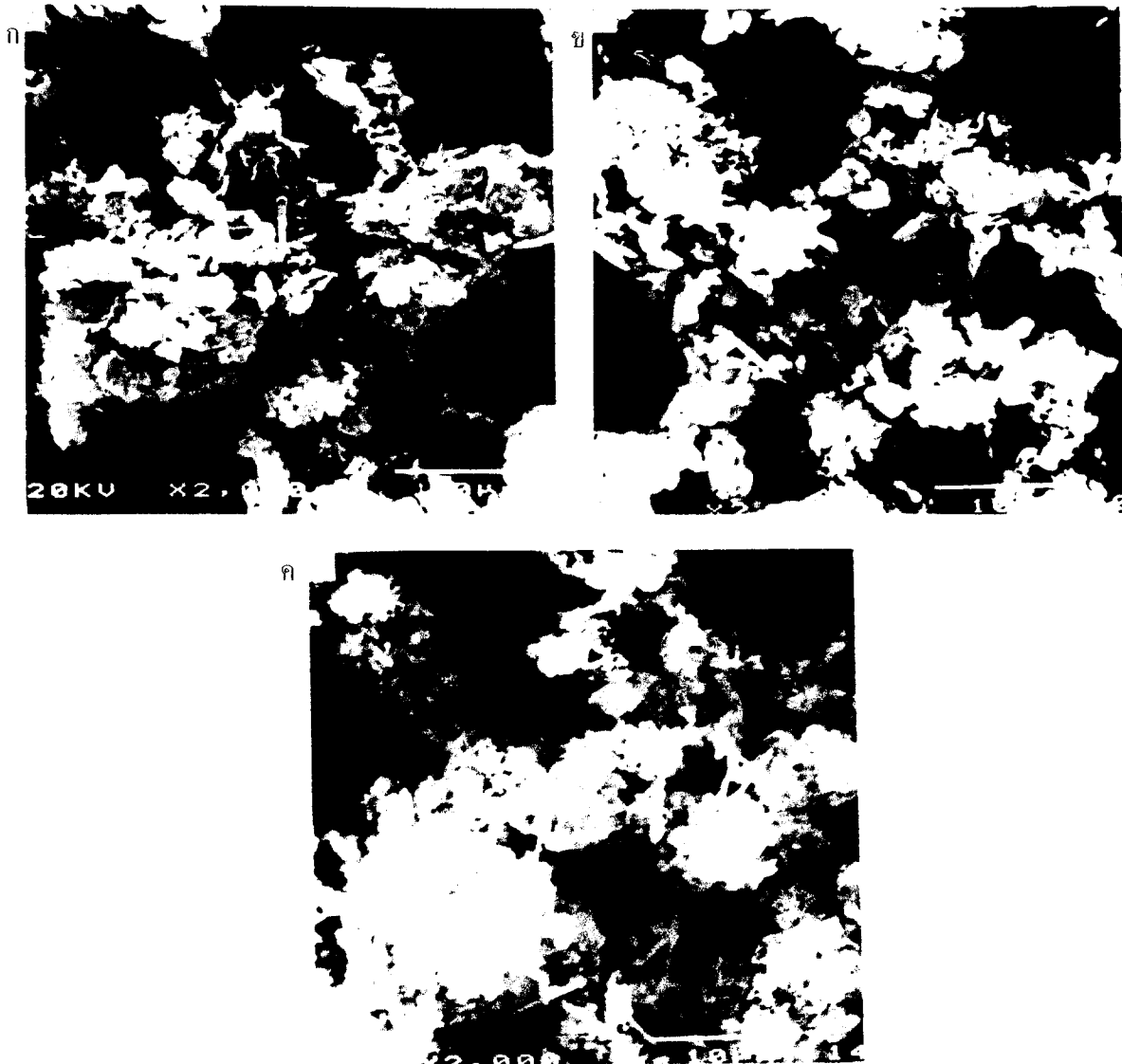
ลักษณะจุลโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ได้จากการเผาถ่านแกลบ RHC_1 , RHC_2 และ RHC_3 มีลักษณะใกล้เคียงกับตัวอย่างจุลโครงสร้างซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จาก RHC_1 แสดงในรูปที่ 2.16 พบว่าที่อุณหภูมิต่ำจะปรากฏวิสเกอร์ของซิลิกอนคาร์ไบด์อยู่เพียงเล็กน้อย การเพิ่มปริมาณซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ตามการเพิ่มอุณหภูมิการเผาที่ปรากฏอยู่เช่นเดียวกัน และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงถึง $1,750^{\circ}\text{C}$. ก็จะเห็นว่าจุลโครงสร้างที่ได้ไม่แตกต่างจากการเผาถ่านแกลบ คือมีปริมาณวิสเกอร์อยู่มาก และขนาดของอนุภาคและไฟเบอร์ของวิสเกอร์ก็มีขนาดละเอียดเช่นเดียวกัน

จากผลการศึกษาจุลโครงสร้างและ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการเผาไพโรไลซิส สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.3 ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ในการเผาที่อุณหภูมิต่ำ $1,310$ - $1,410^{\circ}\text{C}$. จะมีซิลิกอนคาร์ไบด์เกิดขึ้นบางส่วน ซิลิกาและคาร์บอนส่วนใหญ่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ นอกจากนี้ยังมีการเปลี่ยนรูปของซิลิกาส่วนที่เหลืออยู่เป็นผลึกซิลิกาและคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นกราฟไฟต์และคาร์บอนรูปอื่นบางส่วน สำหรับการเผาที่อุณหภูมิสูงระหว่าง $1,550$ - $1,750^{\circ}\text{C}$. นั้น ปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นไปอย่างสมบูรณ์ โดยเกิดเป็นส่วนผสมระหว่างซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์และ crystalline particle ซึ่งสัดส่วนการเกิดโครงสร้างทั้งสองขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการเผา



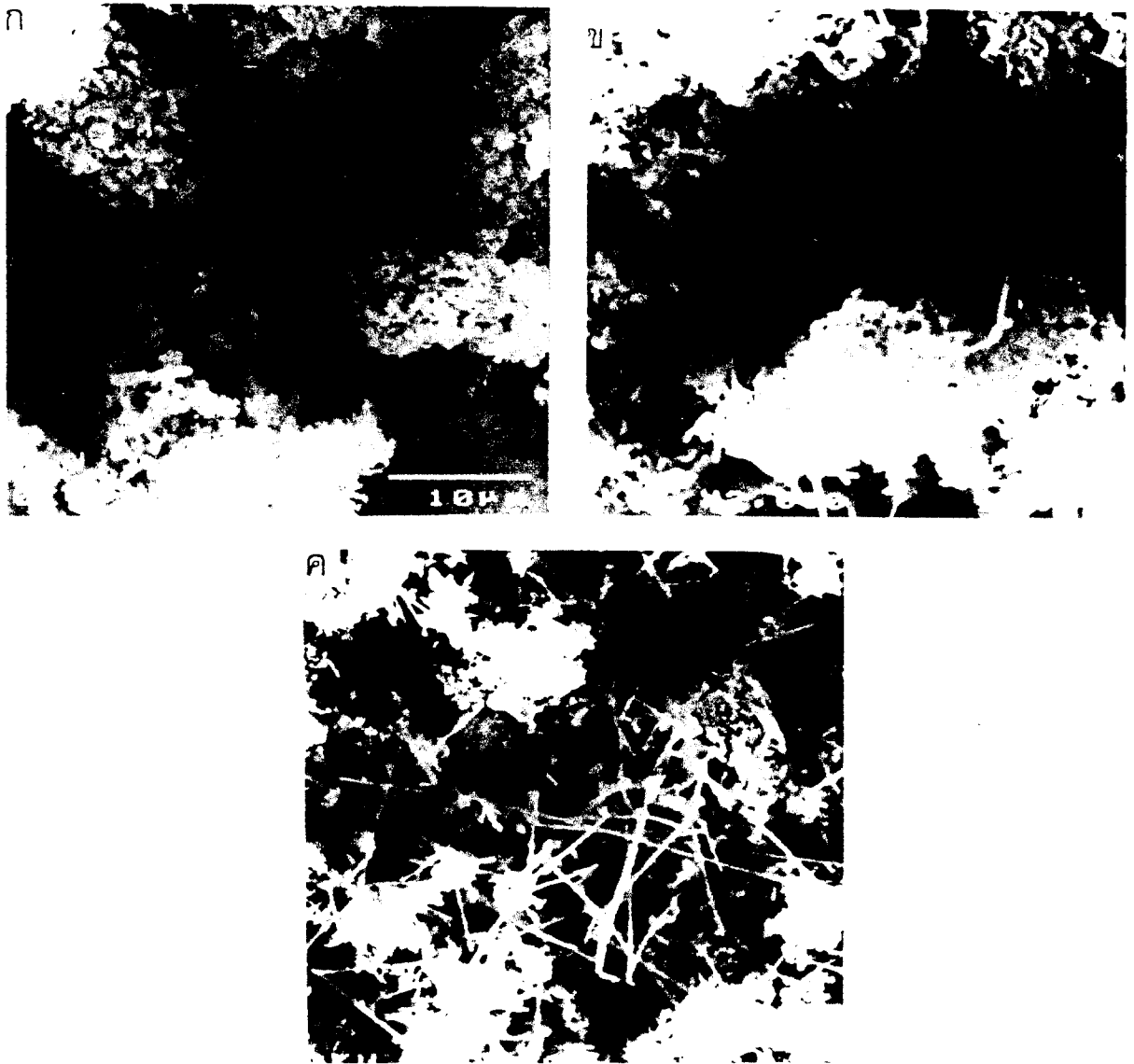
รูปที่ 2.14 ลักษณะโครงสร้างของซิลิกอนคาร์ไบด์จากการเผา RHA₁ rate 10°ซ./นาที, soaking 1 ชม.

- ก) ที่อุณหภูมิ 1,310°ซ.
- ข) ที่อุณหภูมิ 1,550°ซ.
- ค) ที่อุณหภูมิ 1,750°ซ.



รูปที่ 2.15 ลักษณะโครงสร้างของซัลฟอนคาร์ไบด์จากการเผา RHA₁ rate 10°ซ./นาที่, soaking 2 ชม.

- ก) ที่อุณหภูมิ 1,310°ซ.
- ข) ที่อุณหภูมิ 1,550°ซ.
- ค) ที่อุณหภูมิ 1,750°ซ.



รูปที่ 2.16 ลักษณะโครงสร้างของซิติคอนคาร์ไบด์จากการเผา RHC₁ rate 50°ซ./นาที, soaking 1 ชม.

- ก) ที่อุณหภูมิ 1,310°ซ.
- ข) ที่อุณหภูมิ 1,550°ซ.
- ค) ที่อุณหภูมิ 1,750°ซ.

ตารางที่ 2.3 จุดโครงสร้างและโครงสร้างผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการเผาไฟโรไลซิส

อุณหภูมิไฟโรไลซิส (°C)	ผลิตภัณฑ์ที่ได้							
	RHA ₁	RHA ₂	RHA ₃	RHC ₁	RHC ₂	RHC ₃		
1,810	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C		
1,410	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C	β-SiC particle ผสม whiskers SiO ₂ และ C		
1,550	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 15%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 15%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 15%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 8%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 8%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 8%		
1,750	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 75%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 75%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 75%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 70%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 70%	β-SiC particle ผสม whiskers ปริมาณ whiskers 70%		

บทที่ 3

การซินเตอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์

กระบวนการเผา sintering สารซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นกระบวนการที่สำคัญที่สุดในการผลิตผลิตภัณฑ์จากสารซิลิกอนคาร์ไบด์ สารซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่ไม่สามารถทำให้เกิดการซินเตอร์ริงด้วยตัวเองได้ เนื่องจากอัตราส่วนของ grain boundary energy ต่อ surface energy มีค่าสูงทำให้ vacancy diffusion เกิดได้ยากกว่า surface diffusion จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารชนิดอื่นเพื่อช่วยให้เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ สารที่ช่วยให้เกิดการซินเตอร์ริงของซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้แก่ สารโบรอน, คาร์บอน และอะลูมินา เป็นต้น กระบวนการซินเตอร์ริงเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการทำให้ชิ้นงานที่ผลิตขึ้นมีสมบัติเหมาะสมในการใช้งาน

ในการวิจัยโครงการนี้ได้ทำการทดลองซินเตอร์ริง 3 วิธี คือ Pressureless Sintering, Hot Press (HP) and Hot Isostatic Press (HIP) โดยใช้โบรอน คาร์บอน และอะลูมินาเป็นตัวเติม

การทำ Pressureless Sintering และ Hot Press Sintering เป็นวิธีที่เลือกใช้เพื่อการเผาเบื้องต้น และเพื่อเปรียบเทียบผลการเผาทั้ง 2 วิธี ส่วนการเผาโดย Hot Isostatic Press เป็นการเผาระยะที่ 2 คือ ชิ้นงานต้องผ่านการเผาวิธีอื่นก่อนจนได้ความหนาแน่นไม่น้อยกว่า 95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี แล้วจึงผ่านกระบวนการ HIP ได้ เพื่อเป็นการพัฒนาให้มีความหนาแน่นสูงขึ้น ถ้าจะใช้ HIP โดยตรงก็อาจทำได้โดยใช้วิธี Capsulation (โครงการนี้ไม่มีความพร้อมดังกล่าว)

3.1 การเลือกวัตถุดิบและการวิเคราะห์สมบัติ

วัตถุดิบที่ใช้คือ β -SiC มีความบริสุทธิ์สูงร้อยละ 99.99% เป็นผงละเอียดขนาดอนุภาค 0.15 ไมครอน จากบริษัท Mitsui Toatsu Co., Ltd. และ α -SiC จากบริษัท Onoda Cement Co., Ltd. ประเทศญี่ปุ่น ส่วนตัวเติม คือ ผงโบรอนและผงอะลูมินามีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.999% เป็นผงละเอียด ผลิตโดย Aldrich Chemical Company Inc. และผงคาร์บอนความบริสุทธิ์ 99.9995% เป็นผงละเอียดขนาดเฉลี่ย 1 ไมครอน ผลิตโดย Johnson Matthey Catalog Company

ก่อนการขึ้นเตอร้ง ให้นำวัตถุดิบต่างๆ ไปวิเคราะห์ขนาดอนุภาค จุลโครงสร้าง และ โครงสร้างผลึก ซึ่งพบว่าสมบัติเป็นไปตาม specification ของบริษัท ดังรายละเอียดในรายงานความก้าวหน้าโครงการวิจัย ครั้งที่ 2/2533

3.2 การเลือกตัวเติมและหาสภาวะในการผสมตัวเติม

ในการวิจัยนี้ได้เลือกตัวเติม 2 ชนิด คือ โบรอนผสมคาร์บอน และอะลูมินา โดยใช้โบรอน และคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์ 99.999 เป็นตัวเติมในอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อโบรอน 5:1 โมล แล้วจึงแบ่งผสมกับซิลิกอนคาร์ไบด์ในปริมาณต่างๆ กัน ตั้งแต่ร้อยละ 1-5 ส่วนอะลูมินาใช้ผสมในปริมาณร้อยละ 1-5 เช่นเดียวกัน

การเตรียมชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์จะต้องอาศัยตัวเติมช่วยในกระบวนการขึ้นเตอร้ง ปริมาณตัวเติมที่ใช้มีปริมาณน้อย ดังนั้นการผสมตัวเติมจะต้องให้เกิดการกระจายตัวของตัวเติมอย่างสม่ำเสมอ การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการบดผสมสาร จึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้ได้สารที่ผสมกันสม่ำเสมอและไม่ใช้เวลาผสมนานเกินไป เพราะจะเป็นการสิ้นเปลือง อาจทำให้สารที่ไม่ต้องการเจือปนได้ และเกิด structure defect การผสมใช้เครื่องบดผสมสารความเร็วสูง โดยทดลองใช้เวลาต่างๆ กัน แล้ววิเคราะห์การกระจายตัวของตัวเติม

การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอในการกระจายตัวของตัวเติมสำหรับการทดลองนี้ แบ่งเป็น

- 3.2.1 การวัดการกระจายตัวของ Al_2O_3 ในซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธี Neutron Activation Analysis (NAA)
- 3.2.2 การวัดการกระจายตัวของ Boron ในซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธี Prompt Gamma Neutron Activation Analysis (PGNAA)

3.2.1 การศึกษาการกระจายตัวของอะลูมินาในซิลิกอนคาร์ไบด์ โดย NAA

การวิเคราะห์การกระจายตัวของอะลูมินา โดย NAA ได้รับความร่วมมือจากกองฟิสิกส์ สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ (พปส.) ในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง Multichannel Analyzer และ HP (Ge) Detector ผลิตโดย บริษัท Canberra ประกอบด้วยต้นกำเนิดรังสีนิวตรอน²⁴¹ Am/Be ซึ่งมีความแรงรังสี 50 Ci หัววัดรังสีแกมมาแบบ HP (Ge) และ Multichannel Analyzer

ทดลองผสมสารซิลิกอนคาร์ไบด์และตัวเติมอะลูมินา ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยใช้เวลาการบดผสมต่างๆ คือ 30, 45, และ 60 นาที บดผสมโดยใช้เครื่อง FRITSCH Planetary Mixer & Mill ใช้หม้อบดทั้งสแตนคาร์ไบด์ และลูกบด 15 ลูก เติมน้ำละลาย เมทานอลเป็นตัวกลางในปริมาณ 70 มิลลิเมตร นำสารที่บดผสมเสร็จแล้วอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และนำมาบดด้วยโกร่ง สารที่บดผสมแล้วนำไปทำการกระจายตัวโดยทำ Random Sampling ตัวอย่างสารกลุ่มละ 3 ตัวอย่าง นำไปบรรจุใน Vial ขนาด 1 ลูกบาศก์ เซนติเมตร แล้วปิดผนึกฝาด้วยความร้อน นำไปอบนิวตรอนจากเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณู เมื่อเสร็จจึง วัดค่ารังสีแกมมาของตัวอย่างที่ตำแหน่งพลังงาน 1.77 Mev ซึ่งเป็นตำแหน่งของ Al^{28} เวลาที่ใช้ในการบด ซึ่งให้การกระจายตัวของตัวเติมที่สม่ำเสมอจะใช้เป็นเวลาในการทดลองขั้นต่อไป

3.2.2 การวัดการกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธี PGNA

กรณีการเตรียมชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งใช้โบรอนและคาร์บอนเป็นสารตัวเติมทั้งโบรอนและคาร์บอนเมื่อรวมตัวกับนิวตรอนจะเกิดไอโซโทปที่มีช่วงชีวิตสั้นมาก เป็นสาเหตุให้ไม่สามารถวิเคราะห์การกระจายตัวของทั้งโบรอนและคาร์บอน โดยวิธี NAA ได้ ดังนั้นจำเป็นต้องวัดรังสีที่เกิดขึ้น โดยวิธีที่เรียกว่า Prompt Gamma Neutron Activation Analysis (PGNA) เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ประกอบด้วยต้นกำเนิดนิวตรอน $^{241}Am/Be$ ขนาด 300 mc หัววัด Hyper Pure Germanium ผลิตโดยบริษัท Canberra และ Multichannel Analyzer

ทดลองผสมสารซิลิกอนคาร์ไบด์ และตัวเติมโบรอนและคาร์บอนตามขั้นตอนเดียวกับการใช้ตัวเติมอะลูมินา ยกเว้นปริมาณตัวเติมต่างกัน สารที่ผ่านการบดผสมแล้วนำมาทำ random sampling 3 ตัวอย่างต่อกลุ่มเช่นเดียวกัน ซึ่งน้ำหนักสารตัวอย่างละ 500 มิลลิกรัม นำมาอบรังสีแล้วนำมาวัดค่ารังสีแกมมาที่สารคายออกมา ในกรณีของโบรอนจำเป็นต้องเตรียมสารมาตรฐานขึ้นเอง โดยเตรียมจากทราย (SiO_2) เพื่อเป็นแหล่งของซิลิกอนและกรดบอริก (H_3BO_3) เพื่อเป็นแหล่งโบรอน โดยมีความเข้มข้นของโบรอนในปริมาณที่แน่นอนด้วยค่าต่างๆ กัน สารมาตรฐานที่เตรียมได้นี้ นำไปวัดปริมาณรังสีโดยวิธี Prompt Gamma-Ray ในสถานะเดียวกันกับสารตัวอย่าง นำค่าที่วัดได้จากสารมาตรฐานมาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของโบรอนกับพลังงานที่ใช้ เป็นกราฟมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบความเข้มข้นกับรังสีของสารตัวอย่างที่วัดได้ เพื่อหาปริมาณของโบรอนในสารตัวอย่าง

3.3 การทดลองเผาซินเตอร์

3.3.1 การเผาซินเตอร์โดย Hot Pressing

การขึ้นรูปและกระบวนการเผาซินเตอร์สารซิลิกอนคาร์ไบด์ ในงานวิจัยนี้ใช้วิธี Hot Press โดยเครื่อง Hot Press รุ่น High-Multi 500 FV PHP-R-5 FRET-25 ผลิตโดยบริษัท FUJIDEMPA KOGYO เป็นการอัดขึ้นรูปชิ้นงานและให้ความร้อนไปพร้อมๆ กัน เพื่อให้สารเกิดการหลอมละลายตัวจับกัน การใช้แรงดันมาช่วยทำให้ลดอุณหภูมิในการซินเตอร์ เนื่องจากแรงดันจากไฮดรอลิกสามารถทำให้อุณหภูมิของซิลิกอนคาร์ไบด์กับสารที่เป็นตัวเติมและสารซิลิกอนคาร์ไบด์เองอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น เป็นการส่งเสริมให้เกิดซินเตอร์ได้ง่ายขึ้น การทดลองเริ่มต้นจากการใช้ส่วนผสมของตัวเติมในปริมาณต่างๆ กัน ดังแสดงในตารางที่ 3.1 และ 3.2

ก่อนการทำ Hot Press จะต้องกำหนดสภาวะที่สามารถจะเกิดการซินเตอร์ได้ สภาวะเหล่านี้ประกอบด้วยอุณหภูมิ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ บรรยากาศในการเผาและช่วงเวลาในการเผา

ในการทดลองนี้ได้ทดลองทำการซินเตอร์ โดยกำหนดอัตราการเพิ่มอุณหภูมิสภาวะและบรรยากาศในการเผา แล้วสังเกตว่าสารที่มีปริมาณตัวเติมต่างกันจะเกิดการซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิใด โดยสังเกตจากกราฟระหว่างอุณหภูมิกับกราฟการหดตัว (shrinkage) ของสาร ถ้าเส้นกราฟแสดงการหดตัวของชิ้นงานลดลงจนคงที่ ที่อุณหภูมิใดก็ถือว่าเป็นอุณหภูมิในการซินเตอร์

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของสารตัวอย่างที่ใช้โบรอนและคาร์บอนเป็นตัวเติม

ในอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อโบรอน เป็น 5 : 1 โมล

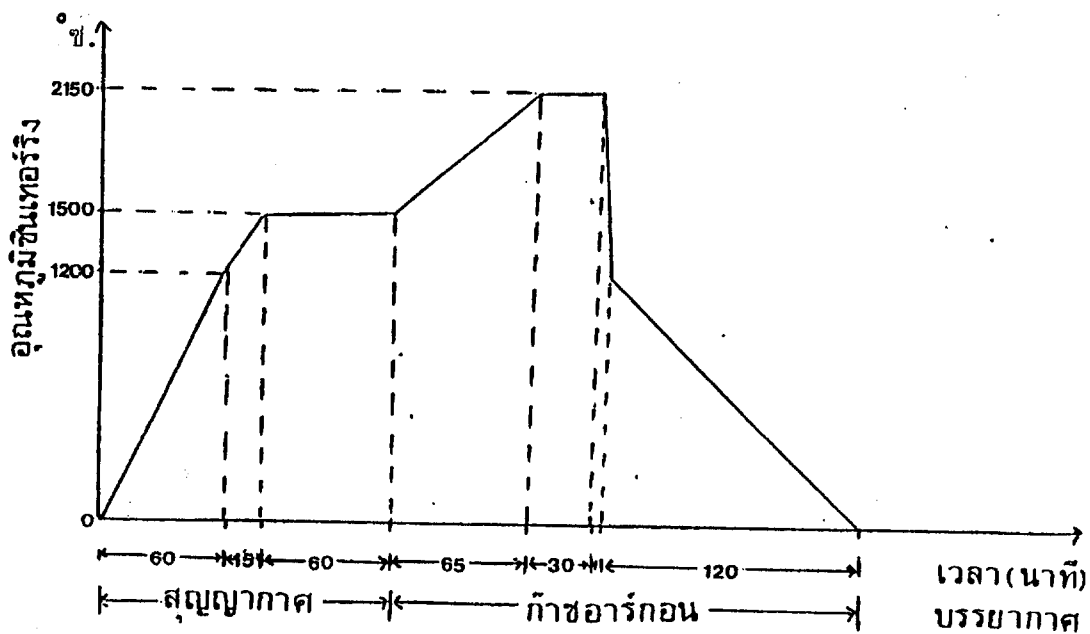
ตัวอย่าง	ปริมาณแบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณตัวเติม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณโบรอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
SBC - 1	98.5	1.5	0.23	1.27
SBC - 2	98.0	2.0	0.30	1.70
SBC - 3	97.5	2.5	0.38	2.12
SBC - 4	97.0	3.0	0.46	2.54
SBC - 5	96.0	4.0	0.61	3.40

ตารางที่ 3.2 องค์ประกอบของสารตัวอย่างที่ใช้อะลูมินาเป็นตัวเติม

ตัวอย่าง	ปริมาณคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณอะลูมินา (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
SA 1	99.0	1.0
SA 2	98.0	2.0
SA 3	97.0	3.0
SA 4	96.0	4.0
SA 5	95.0	5.0

จากการทดลองนี้ทำให้เลือกใช้สภาวะในการอัดและเผา 2 Profile คือ Profile a ในรูปที่ 3.1 (a) เป็น Profile ที่เผาที่อุณหภูมิสูงและ Profile b ในรูปที่ 3.1 (b) เป็น Profile ที่เผาที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ส่วนตัวเติมอะลูมินาที่มีจุดหลอมตัวสูงกว่า เลือกใช้ Profile a ซึ่งเผาที่อุณหภูมิสูง และเลือกใช้ Profile c ซึ่งอุณหภูมิสูงกว่า Profile b ดังแสดงในรูปที่ 3.1 (c)

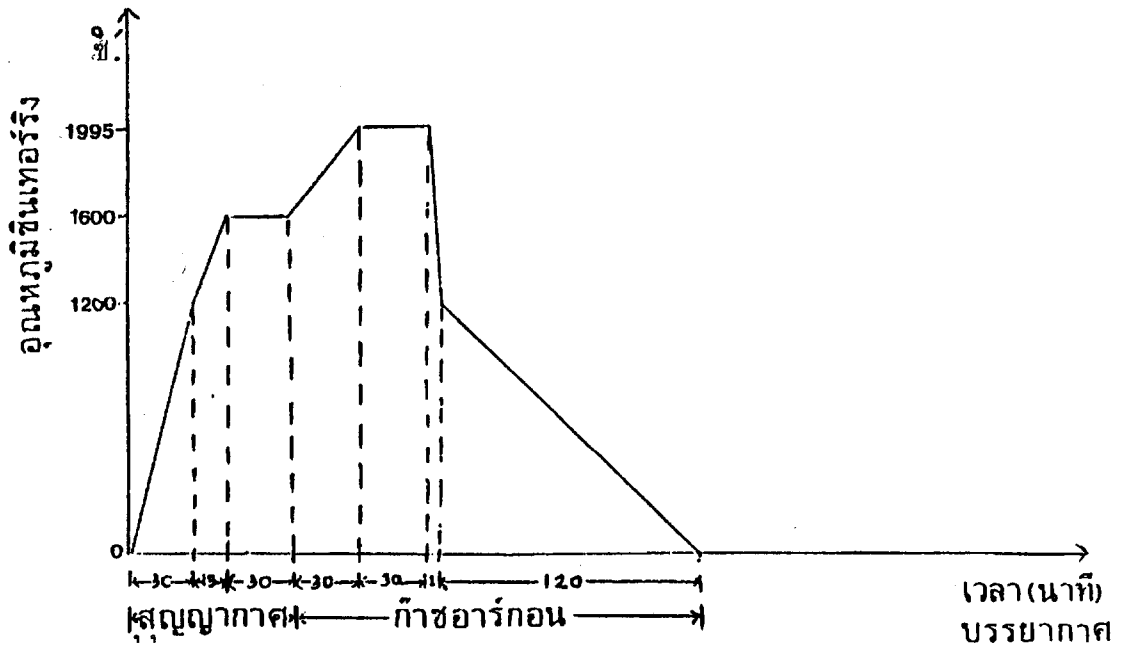
a)



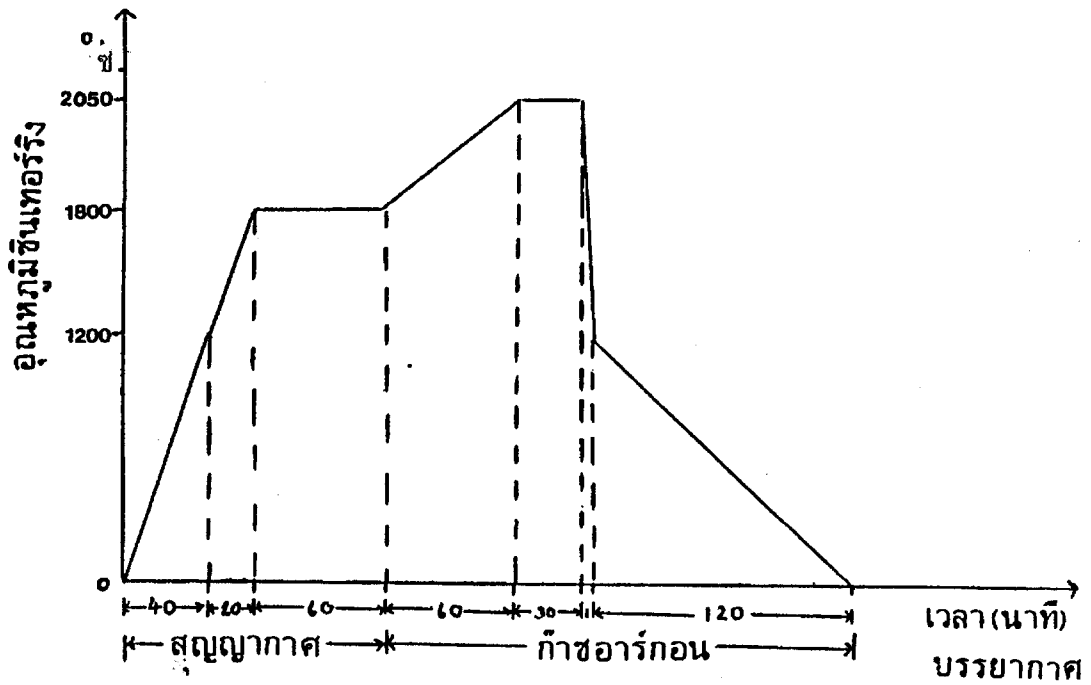
รูปที่ 3.1 Profile ที่ใช้ในการ Hot Press

a) Profile ที่มีอุณหภูมิสูงสุดเป็น 2,150 °ซ.

b)



b) Profile ที่มีอุณหภูมิสูงสุดเป็น 1,995°C.



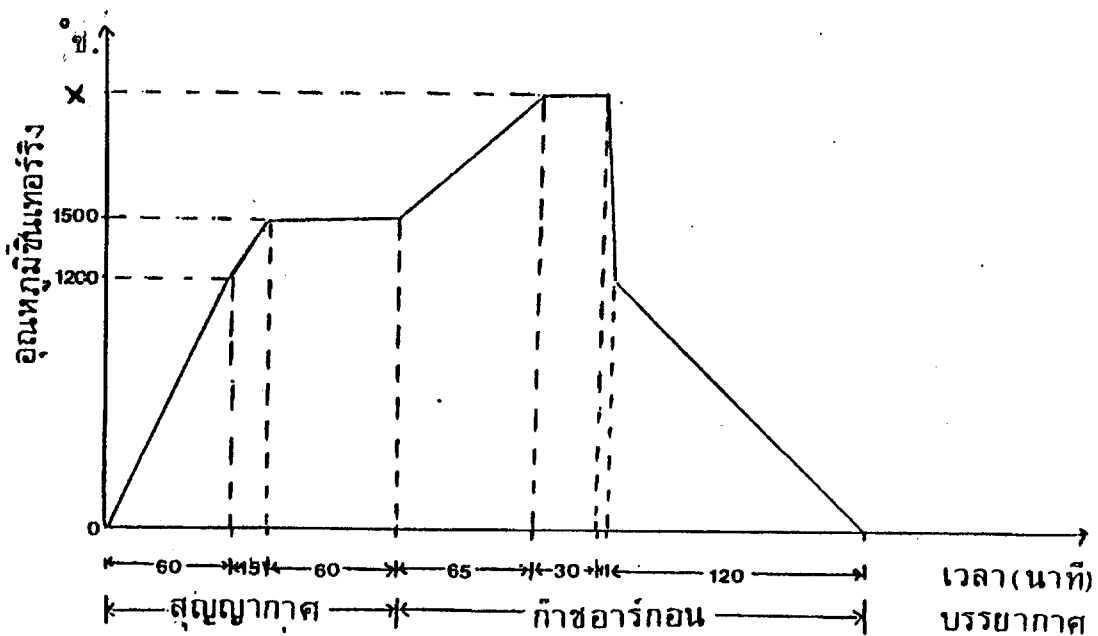
c) Profile ที่มีอุณหภูมิสูงสุดเป็น 2,050°C.

ขั้นตอนในการซินเตอร์ด้วย Profile a ประกอบด้วยการให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 1,200°ซ. ใช้เวลา 60 นาที จาก 1,200°ซ. ถึง 1,500°ซ. ใช้เวลา 15 นาที จากนั้นรักษาอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 60 นาที ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศ เพื่อกำจัดซิริคอนออกไซด์ที่อาจเกาะที่ผิวของสารให้เกิดการสลายตัวกลายเป็นออกซิเจน และซิริคอนออกไซด์อย่างสมบูรณ์ แล้วจึงใส่ก๊าซอาร์กอนเข้าไปใน chamber บรรยากาศในเตาจะเปลี่ยนเป็นบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย จากนั้นให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 1,500°ซ. ถึง 2,150°ซ. ใช้เวลา 60 นาที อัตราการให้ความร้อนประมาณ 10°ซ. ต่อนาที และรักษาอุณหภูมิไว้ที่ 2,150°ซ. เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นให้อุณหภูมิลดลงสำหรับความดันที่ใช้ในการอัดขึ้นรูปสารตัวอย่างประมาณ 5 ตัน จะดำเนินไปพร้อมกับการให้ความร้อน

ส่วนขั้นตอนการซินเตอร์ด้วย Profile b แตกต่างจาก Profile แรก คืออัตราเพิ่มของอุณหภูมิจะเร็วขึ้น และลดอุณหภูมิสูงสุดในการซินเตอร์ลง ในช่วงแรกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 1,200°ซ. ใช้เวลา 30 นาที และให้ความร้อนเพิ่มจาก 1,200°ซ. ถึง 1,600°ซ. ใช้เวลา 15 นาที รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 1,600°ซ. ใช้เวลา 15 นาที รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 1,600°ซ. เป็นเวลา 30 นาที ในบรรยากาศสุญญากาศเพื่อกำจัดซิริคอนไดออกไซด์เช่นเดียวกับ Profile แรก จากนั้นเปลี่ยนบรรยากาศการเผาจากสุญญากาศเป็นก๊าซเฉื่อยแล้วเพิ่มความร้อนจากอุณหภูมิ 1,600°ซ. จนถึง 1,995°ซ. ใช้เวลา 30 นาที อัตราการให้ความร้อนประมาณ 13°ซ. ต่อนาที และรักษาอุณหภูมิที่ 1,995°ซ. นาน 30 นาที จากนั้นให้อุณหภูมิลดลง และใช้ความดันตลอดการซินเตอร์เช่นเดียวกับ Profile แรก คือ 5 ตัน และให้พร้อมกับการให้ความร้อน

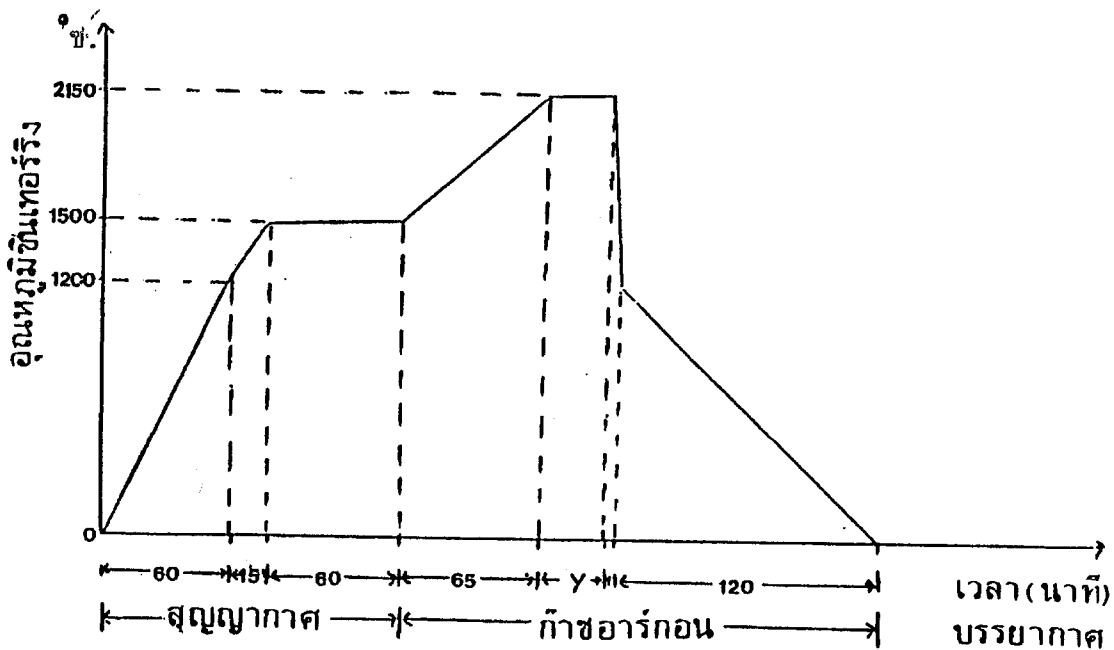
ส่วนขั้นตอนการซินเตอร์ด้วย Profile C ต่างกับ Profile แรก คือลดอุณหภูมิสูงสุดในการซินเตอร์ลงและเพิ่มอุณหภูมิในการไล่ซิริคอนออกไซด์สูงขึ้น ในช่วงแรกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 1,200°ซ. ใช้เวลา 40 นาที และให้ความร้อนเพิ่มจาก 1,200°ซ. ถึง 1,800°ซ. ใช้เวลา 20 นาที รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 1,800°ซ. เป็นเวลา 30 นาที ในบรรยากาศสุญญากาศเพื่อไล่สารซิริคอนออกไซด์ที่ผิวออก จากนั้นเปลี่ยนบรรยากาศการเผาจากสุญญากาศเป็นก๊าซเฉื่อย แล้วเพิ่มความร้อนจากอุณหภูมิ 1,800°ซ. ถึง 2,050°ซ. โดยใช้เวลา 60 นาที และรักษาอุณหภูมิที่ 2,050°ซ. นาน 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงและใช้ความดันตลอดการซินเตอร์เช่นเดียวกับ Profile แรกคือ 5 ตัน และให้พร้อมกับการให้ความร้อน

เมื่อเปรียบเทียบ Profile ทั้งสองที่ใช้ในการ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอน และเลือก Profile ที่ดีกว่าแล้วจึงทดลองต่อโดยการแปรค่าเวลาในการรักษา ช่วงอุณหภูมิสูงสุดและอุณหภูมิสูงสุด เพื่อให้ได้ Profile ที่เหมาะสมขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.2 และ 3.3 ในการเผา Hot Press ได้ดำเนินการโดยการแปรค่าเวลาช่วงรักษาอุณหภูมิสูงสุดให้เป็น Y ใน Profile รูปที่ 3.3 เมื่อ Y เท่ากับ 10, 15, 30 และ 60 นาที ตามลำดับโดยใช้อุณหภูมิ เวลาในช่วง อื่นๆ และความดันเช่นเดียวกับ Profile a นอกจากนี้ได้เลือกใช้ปริมาณตัวเติมที่ดีที่สุดมาทำการ ทดลอง คือสูตรปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ส่วนในการแปรค่าอุณหภูมิสูงสุดในการ Hot Press ให้เป็น X ดังแสดงใน Profile รูปที่ 3.2 เมื่อ X เท่ากับ 1,995°ซ., 2,050°ซ. และ 2,150°ซ. ตามลำดับ และใช้เวลา อุณหภูมิช่วงอื่นๆ และความดันเช่นเดียวกับ Profile a เลือกใช้ ปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนักเช่นเดียวกัน



เมื่อ $X = 1995, 2050$ และ 2150°ซ.

รูปที่ 3.2 Profile ที่ใช้ในการเผาโดยแปรค่าอุณหภูมิสูงสุดในการขึ้นเตอริงด้วย Hot Press.



เมื่อ $Y = 10, 15, 30$ และ 60 นาที

รูปที่ 3.3 Profile ที่ใช้ในการเผาโดยการแปรค่าเวลาช่วงรักษาอุณหภูมิสูงสุดในการซินเตอร์ริงด้วย Hot Press.

3.3.2 การซินเตอร์ริงโดย Pressureless sintering

ขั้นตอนในการทำ Pressureless sintering ประกอบด้วยการผสม (mixing) การบด (grinding) และขึ้นรูป (forming) โดยใช้เทคนิค Cold Isostatic Press และซินเตอร์ริงโดยใช้เตา Controlled Atmosphere Furnace (CAF) เพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการซินเตอร์ริงแบบ Hot Press จึงเลือกใช้ Profile การให้ความร้อนใกล้เคียงกัน โดยเลือกอุณหภูมิซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิในการทำ Hot Press คือ $2,050^{\circ}\text{C}$. และอุณหภูมิที่สูงกว่าเล็กน้อยคือ $2,150^{\circ}\text{C}$. เนื่องจากการซินเตอร์ริงวิธีนี้อาศัยความร้อนเพียงอย่างเดียวไม่มีแรงดันช่วย จึงจำเป็นต้องใช้ความร้อนมากขึ้นสำหรับตัวอย่างที่ใช้เป็นตัวอย่างเดียวกับการทำ Hot Press

3.3.3 การซินเตอร์ริงโดยวิธี Hot Isostatic Press

ในการผลิตชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์เพื่อใช้เป็นชิ้นส่วนวิศวกรรมนั้น ความหนาแน่นของเนื้อสารเป็นสมบัติสำคัญมาก หลังจากผ่านกระบวนการซินเตอร์ริงแล้ว ควรจะได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นเกือบเท่าความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งอาจแปรค่าได้บ้างขึ้นกับการใช้งาน การใช้

กระบวนการซินเตอร์แบบ Hot Isostatic Press เป็นเทคโนโลยีสมัยใหม่ที่สามารถทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงความหนาแน่นทางทฤษฎีและสามารถซินเตอร์ชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ และทำซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งจะช่วยให้ไม่เกิดการขยายตัวของอนุภาค (grain growth) ในระหว่างการเผาซินเตอร์ (96)

การใช้เทคนิค Hot Isostatic Press (HIP) มีข้อจำกัดหลายประการที่สำคัญ คือ ชิ้นตัวอย่างที่จะนำมา HIP จะต้องผ่านกระบวนการซินเตอร์โดยวิธีอื่นก่อนให้ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นไม่น้อยกว่า 95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี แล้วจึงผ่านกระบวนการ HIP ได้ หรือถ้าจะใช้ HIP โดยตรงจาก Green Form ก็จำเป็นต้องใช้วิธี Capsulation สำหรับในการวิจัยนี้เราไม่มีความพร้อมทางด้าน Capsulation จึงต้องซินเตอร์ชิ้นงานโดยวิธีอื่นก่อนแล้วจึงนำมา HIP การทำ Presintering ที่เลือกใช้มี 2 วิธี คือ Hot Press และ Pressureless sintering ในการ HIP ได้แปรค่า parameter ต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของชิ้นงานที่ได้ เช่น อุณหภูมิ แรงดัน และ Profile ของการให้ความร้อนและแรงดัน

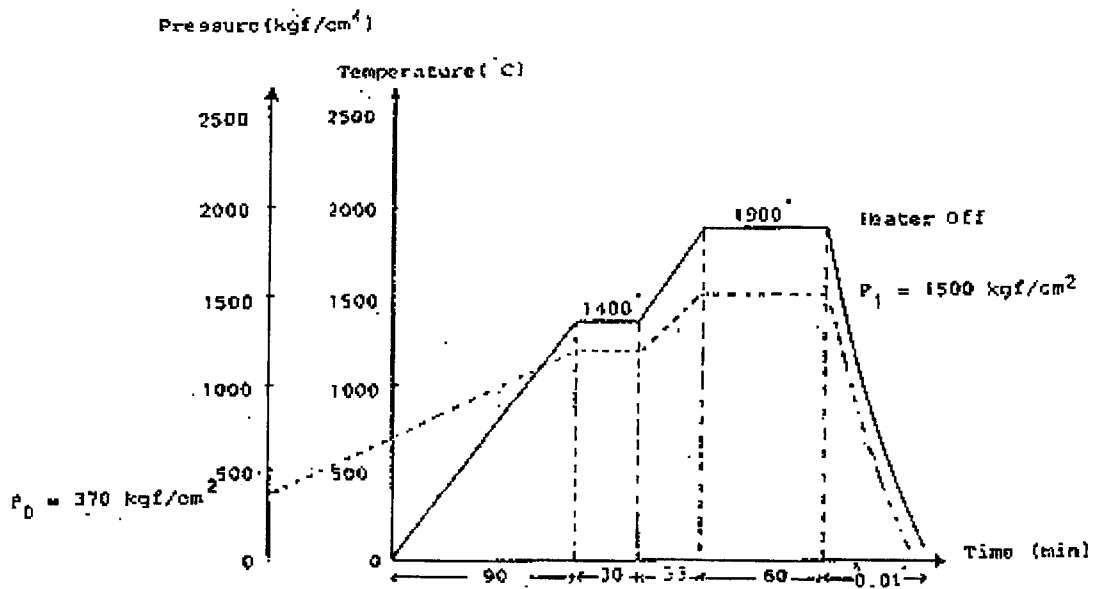
ชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการ Hot press แล้วและมีความหนาแน่นไม่ต่ำกว่า 95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี จะถูกเลือกมาผ่านกระบวนการซินเตอร์แบบ Hot Isostatic Press โดยจะต้องทำความสะอาดผิวเพื่อกำจัด oxide และวัดความหนาแน่นเสียก่อน การทำความสะอาดผิว คือ การกำจัดซิลิกอนไดออกไซด์ที่ผิว โดยการขัดผิวด้วยกระดาษทรายละเอียดจุ่มใน 20% HF แล้วล้างด้วยน้ำ และ ethanol และทำความสะอาดอีกครั้ง โดยใช้ Ultrasonic cleaner (2) ประมาณ 5 นาที แล้วจึงอบให้แห้งที่ 120°ซ. เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเก็บใน desiccator

ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ HIP จะต้องวัดความหนาแน่นของชิ้นตัวอย่าง โดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส ชิ้นตัวอย่างที่จะวัดความหนาแน่นจะต้องอบที่อุณหภูมิ 120°ซ. อย่างน้อย 3 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นใน desiccator แล้วจึงวัดความหนาแน่นโดยชั่งน้ำหนักชิ้นตัวอย่างในอากาศ และในน้ำ แล้วคำนวณหาค่าความหนาแน่น

ชิ้นตัวอย่างที่ใช้ศึกษากระบวนการซินเตอร์แบบ HIP เป็นชิ้นตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการ Hot Press แล้ว มีความหนาแน่นไม่ต่ำกว่าร้อยละ 95 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี

ตารางที่ 3.3 ปริมาณตัวเติมและสภาวะการทำ Presintering ขึ้นตัวอย่าง โดยวิธี Hot Press

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (%)	Presintering Temp. (°C)	Soaking Time (min)
SBC-2	2	1863	0
SBC-3	3	1922	0
SBC-4	4	1933	0
SBC-5	5	1995	0
H-1	3	1933	1
H-2	3	1933	5
H-3	3	1933	10



รูปที่ 3.4 Temperature and Pressure Profile of Hot Isostatic Press.

การทำซินเตอร์ริงโดย Hot Isostatic Press ได้เลือกใช้ Profile การให้ความร้อนและแรงดัน ดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยเลือกแรงดันสูงสุดที่ 1,500 kgf/cm² และอุณหภูมิสูงสุดที่ 1,900 °ซ. หลังจากใส่ชิ้นตัวอย่างใน Chamber ของเครื่อง HIP แล้ว เริ่มดันเพิ่มความดันภายใน chamber ให้อยู่ที่ P₀ ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ก๊าซอาร์กอน ค่า P₀ คำนวณจากสูตรตามสมการที่ (3.1) จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้อง โดยกำหนดอัตราการเพิ่มจากอุณหภูมิห้องถึง 1,400 °ซ. ในเวลา 1.5 ชม. และเพิ่มแรงดันไปด้วยพร้อมๆ กัน แล้วทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 1,400 °ซ. ซึ่งแรงดันที่อุณหภูมินี้ประมาณ 1,200 kgf/cm² ทิ้งไว้ที่ 1,400 °ซ. ประมาณ 30 นาที เพื่อให้ซิลิกอนไดออกไซด์ที่เกาะอยู่ที่ชิ้นงานเกิดการสลายตัวแล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิต่อไป โดยกำหนดอัตราการเพิ่มจาก 1,400 °ซ. ถึง 1,900 °ซ. ในเวลา 30 นาที ในขณะที่เพิ่มอุณหภูมิแรงดันก็จะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันจนถึง 1,500 kgf/cm² แล้วทิ้งไว้ที่อุณหภูมิและความดันนี้ประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้ชิ้นตัวอย่างเกิดการซินเตอร์ริงอย่างสมบูรณ์ แล้วจึงปล่อยให้อุณหภูมิจึงเตาลดลง โดยปิดสวิทซ์การให้ความร้อนซึ่งแรงดันก็จะลดลงด้วย

$$P_0 = \frac{330}{(1+0.12 \times T) + 273} \times P_f \quad (3.1)$$

เมื่อ P₀ = ความดันเริ่มต้นที่คำนวณได้ (กก./ซม.²)

P_f = ความดันสุดท้ายที่ต้องการ (กก./ซม.²)

T = อุณหภูมิสุดท้ายที่ต้องการ (°ซ.)

3.4. การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติชิ้นงานที่เตรียมได้

3.4.1 ความหนาแน่น (Density)

ชิ้นงานหลังผ่านการ Hot Press แล้วทำความสะอาดด้วยแอลกอฮอล์ และกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เพื่อกำจัดซิลิกอนออกไซด์ที่ผิวชิ้นงาน และนำมาวัดค่าความหนาแน่นโดยวิธีการแทนที่น้ำ โดยใช้เครื่อง Analytical Balance รุ่น METTLER AM 100 ใช้ร่วมกับ Density Determination KITME-33340 ผลิตโดยบริษัท Diethelm & Co., Ltd. ชั่งน้ำหนักในอากาศและนำชิ้นงานมาต้มในน้ำกลั่น 5 ชั่วโมง ทิ้งแช่ไว้ในน้ำอีก 24 ชั่วโมง เพื่อให้ น้ำเข้าไปแทนที่อากาศตามรูพรุน แล้วจึงชั่งน้ำหนักในน้ำ หลังจากนั้นชั่งน้ำที่ผิวของชิ้นงานให้แห้งแล้วนำมาชั่งน้ำหนักอีกครั้งหนึ่ง ค่าที่วัดได้ทั้งหมดนำมาคำนวณหาค่า Bulk Density (BD) ตามสมการที่ 3.2 ค่าความหนาแน่นที่ได้คิดจากค่าเฉลี่ยการทดสอบชิ้นงาน 10 ครั้ง

$$BD = \frac{W}{M-S} \quad (3.2)$$

- เมื่อ BD = Bulk Density (กรัม/ซม.³)
W = น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในอากาศ (กรัม)
M = น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในอากาศหลังซับน้ำที่ผิว (กรัม)
S = น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในน้ำหลังจากผ่านการต้ม (กรัม)

3.4.2 ความเค้นแรงดัดโค้ง (Bending Strength)

ค่าความเค้นแรงดัดโค้งของชิ้นงานสำหรับงานวิจัยนี้ ทดสอบโดยวิธี 3-point bending ใช้เครื่อง SHIMADZU UNIVERSAL TESTING MACHINE รุ่น DSS-10T ผลิตโดยบริษัท SHIMADZU ซึ่งประกอบด้วยจุดรองรับ 2 จุด และมีน้ำหนักกดลงมาที่กึ่งกลางของชิ้นงานระหว่างจุด 2 จุด ชิ้นงานที่ผ่านการ Hot Press แล้วทำความสะอาดด้วยแอลกอฮอล์และกรด HF เพื่อกำจัดซิลิกอนออกไซด์ ตัดด้วยเครื่อง High Precision Machine ผลิตโดยบริษัท Berney Fabrique De Machine ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ ซึ่งเป็นเครื่องที่ตัดชิ้นงานได้ขนาดที่มีความแม่นยำสูง ขนาดของชิ้นงานที่ใช้ทดสอบคือ 27 x 4 x 2 มิลลิเมตร ในการวัดความเค้นแรงดัดโค้ง นำชิ้นงานวางบนจุดรองรับ 2 จุด ที่มีระยะห่าง 20 มิลลิเมตร ใช้น้ำหนักกด 100 กิโลกรัม ความเร็วของน้ำหนักกด 0.5 มิลลิเมตรต่อนาที อ่านค่าแรงกดสูงสุดจากกราฟเป็นกิโลกรัม นำค่าที่ได้มาคำนวณค่าความเค้นแรงดัดโค้ง จากสูตรในสมการที่ 3.3 ค่าความเค้นแรงดัดโค้งที่ได้คิดจากค่าเฉลี่ยการทดสอบชิ้นตัวอย่าง 10 ชิ้น

$$\sigma_B = \frac{3LP}{2bh^2} \quad (3.3)$$

- เมื่อ σ_B = ค่าความเค้นแรงดัดโค้ง (kgf/mm²)
P = แรงกดสูงสุดที่ทำให้ชิ้นงานหัก (kfg)
L = ระยะห่างระหว่างจุดรองรับที่กำหนดไว้ (มิลลิเมตร)
H = ความหนาของชิ้นงาน (มิลลิเมตร)
B = ความกว้างของชิ้นงาน (มิลลิเมตร)

3.4.3 ความแข็ง (Hardness)

ค่าความแข็งของชิ้นงานสำหรับการวิจัยนี้วัดแบบ Vicker โดยใช้เครื่อง ISOSCAN Plus Micro-Hardness Tester ผลิตโดยบริษัท Officine Galileo Settore Automazione Industriale จากประเทศอิตาลี ทดสอบความแข็งโดยขัดผิวชิ้นงานให้เรียบเป็นมันวาวแล้วใช้หัวกดเพชรรูป square diamond pyramid และมีมุมระหว่างด้านตรงข้ามเท่ากับ 136° น้ำหนักกดที่ใช้ 300 กรัม และคงที่น้ำหนักไว้เป็นเวลา 15 วินาที วัดเส้นทแยงมุมของรอยกดทั้ง 2 ด้าน แล้วคิดเฉลี่ย ค่าที่ได้นำมาคำนวณค่าความแข็ง (HV) จากสมการ 3.4 ค่าความแข็งที่ได้คิดจากค่าเฉลี่ยการทดสอบตัวอย่าง 10 ชิ้น

$$\begin{aligned} HV &= \frac{2 \times 0.102 \times F \times \sin(136^\circ/2)}{D^2} \\ &= 0.1892 \times \frac{F}{d} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } F &= \text{น้ำหนักกดที่ใช้ (นิวตัน)} \\ d &= \text{ค่าเส้นทแยงมุม (มิลลิเมตร)} \end{aligned}$$

3.4.4 จุลโครงสร้างของชิ้นงาน

นำชิ้นงานที่ผ่านการ Hot Press และทำความสะอาดแล้ว นำมาศึกษาจุลโครงสร้างโดยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ผลิตโดยบริษัท Jeol ประเทศญี่ปุ่น

3.4.5 โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน

นำชิ้นงานที่ผ่านการ Hot Press และทำความสะอาดแล้ว นำมาศึกษาโครงสร้างโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ซึ่งผลิตโดยบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น

บทที่ 4

ผลการวิจัยการขึ้นเตอริงซิลิกอนคาร์ไบด์

4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบ

ก่อนการขึ้นเตอริงได้นำวัตถุดิบต่างๆ ไปวิเคราะห์ขนาดอนุภาคจุลโครงสร้าง และโครงสร้างหลัก ซึ่งพบว่าสมบัติเป็นไปตาม Specification ที่กำหนดโดยบริษัท ดังรายละเอียดในรายงานความก้าวหน้าโครงการวิจัย ครั้งที่ 2/2533

4.2 ผลการศึกษาการกระจายของตัวเติม

4.2.1 การศึกษาการกระจายตัวของอะลูมินาในซิลิกอนคาร์ไบด์

สารที่ผสมแล้วมีการกระจายตัวสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันตลอดนั้น จะต้องมีปริมาณอะลูมินาในแต่ละตัวอย่างที่สุ่มมามีค่าใกล้เคียงกัน ผลที่วัดได้ดังตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่มีตัวเติมร้อยละ 1 ใช้เวลาบดผสม 45 นาที ให้ค่าการกระจายตัวของทุกตัวอย่างใกล้เคียงกันมากที่สุด ข้อมูลที่ได้นำไปคำนวณทางสถิติ พบว่ามีความแตกต่างกันเล็กน้อยอยู่ในขีดจำกัดของความผิดพลาดที่ยอมรับได้ ดังนั้นเวลา 45 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมในการทำให้สารกระจายตัวสม่ำเสมอ ส่วนสารที่ใช้เวลาในการบดผสม 30 นาที มีการกระจายตัว ซึ่งมีค่าความเบี่ยงเบนถึงร้อยละ 3 นั้น มีค่าใกล้เคียงแต่ยังสูงกว่าขีดจำกัดที่ยอมรับได้ ส่วนเวลาในการบดผสม 60 นาที นั้น มีการกระจายตัว ซึ่งมีค่าความเบี่ยงเบนของการกระจายตัวสูงกว่าขีดจำกัดเล็กน้อย อาจเนื่องจากขนาดอนุภาคถูกบดให้ละเอียดมากขึ้น จึงมีการจับตัวกันบ้าง แต่อย่างไรก็ตามการบดผสม 60 นาที สูญเสียพลังงาน และเสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น ดังนั้นการบดผสมอะลูมินา จึงควรใช้เวลาในการบดผสมเพียง 45 นาที ส่วนตัวอย่างที่เติมปริมาณตัวเติมร้อยละ 0.1 ผลการวิเคราะห์ทั้งหมดให้การกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากการเติมตัวเติมปริมาณน้อยเกินไป อาจจะได้ตัวแทนในการสุ่มตัวอย่างที่ไม่เหมาะสม เพราะปริมาณสารที่นำไปวัดการกระจายตัวใช้ปริมาณน้อย

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ห่ออะลูมิเนียมในซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธี NAA

ตัวอย่าง	ปริมาณ ตัวเติม (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	เวลาบด (นาที)	ปริมาณ อะลูมิเนียม โดย NAA (% Al)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ ร้อยละของ อะลูมิเนียม	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน (SD)	ความเบี่ยงเบน ความผิดพลาด ร้อยละ (% Error)
SA 0.1 A B C	0.1	30	0.05 0.07 0.25	0.12	0.11	91
SA 0.1 A B C	0.1	45	0.06 0.03 0.08	0.06	0.02	33
SA 0.1 A B C	0.1	60	0.12 0.07 0.17	0.12	0.05	42
SA 1 A B C	1	30	0.97 1.04 0.98	1.00	0.03	3
SA 1 A B C	1	45	1.01 1.00 0.96	0.99	0.02	2
SA 1 A B C	1	60	1.01 0.92 1.06	1.00	0.06	6

4.2.2 การศึกษาการกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์

ในการผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ทำการศึกษาการกระจายตัวเติมโดยวัดการกระจายตัวของโบรอนโดยวิธี PGNAA การวัดการกระจายตัวของคาร์บอนอิสระ (คาร์บอนที่เป็นตัวเติม) ไม่สามารถวัดได้ ต้องวัดเป็นปริมาณคาร์บอนทั้งหมด ดังนั้น จึงไม่สามารถแยกวัดปริมาณคาร์บอนอิสระกับปริมาณคาร์บอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ จึงจำเป็นต้องวัดเฉพาะ

การกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ สารที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันและมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ นั้น จะต้องมีจำนวนนับรังสีที่มีค่าใกล้เคียงกันทุกตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าจำนวนนับรังสีที่ได้จากกลุ่มที่ใช้เวลาบดผสม 60 นาที มีการกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์อย่างสม่ำเสมอมากกว่าการใช้เวลาบดผสมช่วงอื่น และความเบี่ยงเบนอยู่ในขีดที่ยอมรับได้ ส่วนการใช้ช่วงเวลาอื่นๆ ได้ค่าเบี่ยงเบนที่สูงเกินไป จึงนับว่าเวลา 60 นาที เป็นระยะเวลาที่เหมาะสมในการบดผสมเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อแปรค่าเวลาในการบดผสม

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	เวลาในการบดผสม (นาที)	จำนวนนับรังสี/น้ำหนัก (count/g)
SBC 2 A	2	30	72.0
B			54.5
C			55.3
SBC 2 A	2	45	34.9
B			44.5
C			46.5
SBC 2 A	2	60	39.9
B			37.9
C			38.7

หมายเหตุ อานรังสีตัวอย่างโดยใช้ต้นกำเนิดนิวตรอน $^{241}\text{Am/Be}$ ขนาด 300 mc.

ผลการศึกษาการแปรค่าปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอน โดยใช้เวลา 60 นาที ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าให้ผลไม่แตกต่างกันมากนัก

4.3 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงานที่ขึ้นรูป โดย Hot Press

4.3.1 ศึกษาผลของการเติมโบรอนผสมคาร์บอนต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์

ผลการแปรค่าปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ในการ Hot Press ด้วย Profile a และ b แสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.5 ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการ Hot Press แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ความหนาแน่น ความแข็ง ความเค้นแรงดัดโค้ง และศึกษาจุลโครงสร้าง เพื่อเลือกปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอนที่เหมาะสมที่สุดในการขึ้นเตอริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อแปรค่าปริมาณ
ตัวเติมใช้เวลาในการบดผสม 60 นาที

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	เวลาในการบดผสม (นาที)	จำนวนนับรังสี/น้ำหนัก (count/g)
SBC 2 A	2	60	11.050
B			9.815
C			9.814
SBC 2 A	2.5	60	11.380
B			12.614
C			10.954
SBC 2 A	3	60	13.120
B			12.883
C			12.918

หมายเหตุ อาบรังสีตัวอย่างโดยใช้ต้นกำเนิดนิวตรอน ²⁴¹Am/Be ขนาด 300 mc.

ตารางที่ 4.4 สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน
Hot Press ด้วย Profile a

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ความหนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่น ร้อยละของ ความหนาแน่น ตามทฤษฎี (%TD ⁺)	ความเค้น แรงกดโค้ง (กก./มม. ²)	ความแข็ง แบบ Vicker (HV)
SBC 1	1.5	3.0695	95.33	52.50	2381.43
SBC 2	2.0	3.1514	97.87	50.23	2383.94
SBC 3	2.5	3.2092	99.66	49.80	2726.95
SBC 4	3.0	3.1791	98.73	51.48	2785.11
SBC 5	4.0	3.1782	98.69	49.81	3061.24

TD⁺ = Theoretical Density

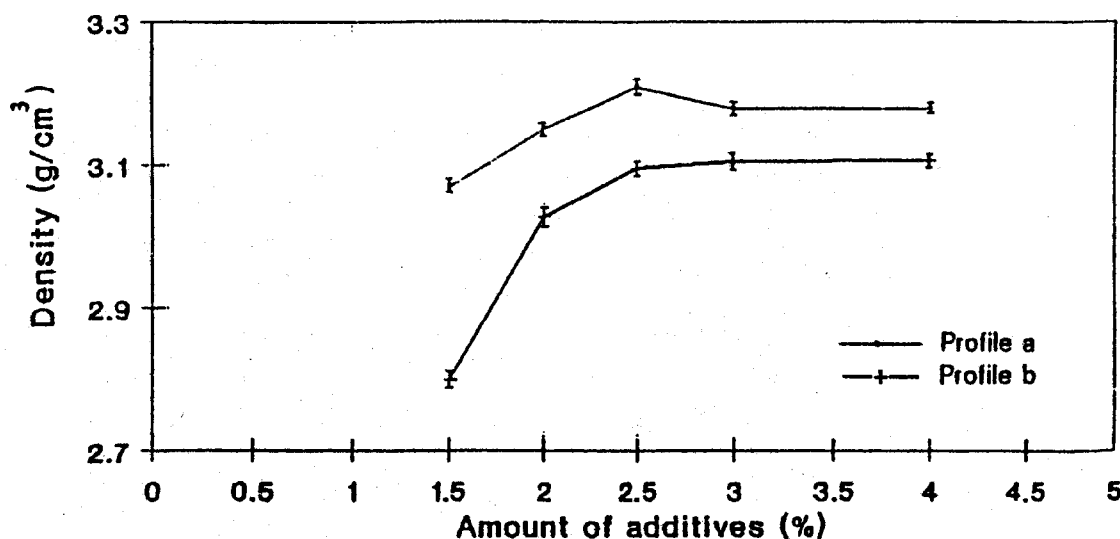
ตารางที่ 4.5 สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน
Hot Press ด้วย Profile b

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ความหนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่น ร้อยละของ ความหนาแน่น ตามทฤษฎี (%TD [†])	ความเค้น แรงกดโค้ง (กก./มม. ²)	ความแข็ง แบบ Vicker (HV)
SBC 1	1.5	2.7988	86.92	43.28	1694.30
SBC 2	2.0	3.0281	94.04	53.31	2769.66
SBC 3	2.5	3.0964	96.16	55.80	2785.31
SBC 4	3.0	3.1048	96.42	50.68	2875.26
SBC 5	4.0	3.1060	96.46	50.93	2956.12

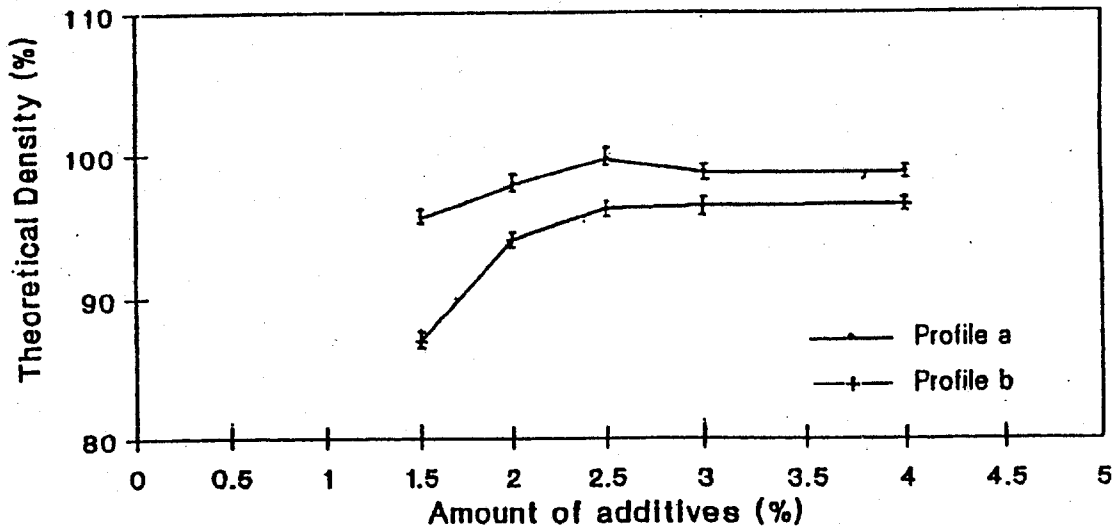
TD[†] = Theoretical Density

4.3.1.1 ความหนาแน่น

จากผลการทดลองสามารถนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอนกับความหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตัวเติมและร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎี ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b.



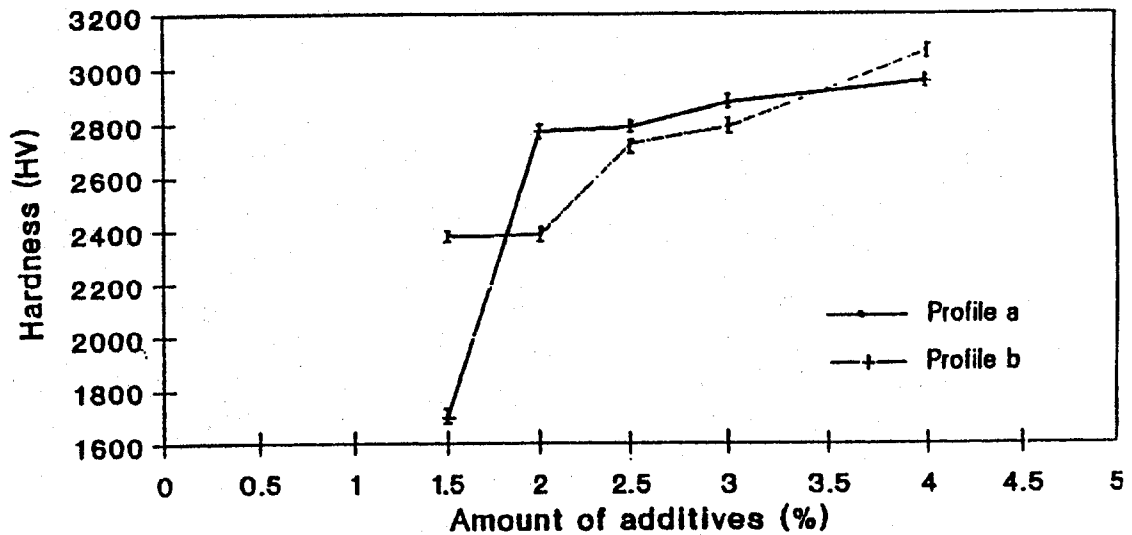
รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎีกับปริมาณตัวเติมโบรอน และคาร์บอนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b.

จากกราฟ จะเห็นได้ว่าชิ้นงานที่ผ่านการ Hot Press โดยใช้ Profile a ซึ่งใช้อุณหภูมิสูง ตัวอย่าง SBC-1 ให้ค่าความหนาแน่นต่ำสุดคือ 3.0695 กรัม/ซม.³ หรือความหนาแน่นร้อยละ 95.33 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และตัวอย่าง SBC-3 ซึ่งมีปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก จะให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดคือ 3.2092 กรัม/ซม.³ หรือความหนาแน่นร้อยละ 99.66 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี ส่วนสูตรอื่นๆ นั้น ค่าความหนาแน่นที่ได้แตกต่างกันไปเล็กน้อย จะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณตัวเติมจนถึงจุดหนึ่งคือปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเติมต่อไป จะไม่พบความเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของความหนาแน่น ซึ่งแสดงว่าปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 ซึ่งเป็นปริมาณตัวเติมของชิ้นงาน SBC-3 ทำให้ได้ค่าความหนาแน่นสูงสุด และไม่จำเป็นต้องใช้ปริมาณตัวเติมที่มากกว่านี้

ส่วนค่าความหนาแน่นตามตารางที่ 4.5 ได้จากชิ้นงานซึ่งผ่านการ Hot Press โดยใช้ Profile b ซึ่งใช้อุณหภูมิต่ำ พบว่าตัวอย่าง SBC-5 ที่มีปริมาณตัวเติมร้อยละ 4 โดยน้ำหนักมีความหนาแน่นสูงสุดคือ 3.1060 กรัม/ซม.³ หรือความหนาแน่นร้อยละ 96.46 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และมีค่าใกล้เคียงกับตัวอย่าง SCB-3 และ SCB-4 ที่มีปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 และร้อยละ 3 โดยน้ำหนักตามลำดับ คือมีค่าความหนาแน่นร้อยละ 96.42 และ 96.16 ของความหนาแน่นตามทฤษฎีตามลำดับ ซึ่งค่าความหนาแน่นที่ได้จาก Profile b ทั้งหมดมีค่าต่ำกว่าที่ได้จาก Profile a แสดงว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นเตอริงของ profile b นั้นต่ำไป เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 1,995°ซ. ใน Profile b ไปเป็น 2,150°ซ. ใน Profile a ทำให้ได้ค่าความหนาแน่นสูงขึ้น และยังใช้ปริมาณตัวเติมน้อยลงอีกด้วย คือใช้ตัวเติมเพียงร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก สำหรับตัวอย่าง SBC-1 ที่มีปริมาณตัวเติมร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก จะให้ค่าความหนาแน่นต่ำสุดคือ 2.7988 กรัม/ซม.³ หรือมีค่าความหนาแน่นร้อยละ 86.92 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับ Profile a แสดงว่าปริมาณตัวเติมเพียงร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักนั้นเป็นปริมาณที่ไม่เพียงพอในการขึ้นเตอริงซิลิกอนคาร์ไบด์ ให้ได้ความหนาแน่นสูง และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของชิ้นงานกับปริมาณตัวเติมตามรูปที่ 4.1 และ 4.2 จะเห็นว่าให้ความสัมพันธ์ลักษณะเดียวกันการ Hot press ด้วย Profile a คือ ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเติม แต่จากค่าความหนาแน่นที่ได้จาก Profile a แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิสูงสุดของ Profile นั้นยังต่ำไปสำหรับขึ้นเตอริงเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน

4.3.1.2 ความแข็ง

ผลการวัดค่าความแข็งของชิ้นตัวอย่าง แสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.5 เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟ ดังรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าความแข็งของชิ้นตัวอย่าง SBC-5 ซึ่งมีปริมาณตัวเติมร้อยละ 4 โดยน้ำหนักจะให้ค่าสูงที่สุด เหมือนกันทั้ง 2 Profile แสดงให้เห็นว่าปริมาณตัวเติมเพียงร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ไม่เพียงพอต่อการขึ้นเตอริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ให้มีความแข็งเพียงพอ และผลที่ได้สอดคล้องกับค่าความหนาแน่น เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งและปริมาณตัวเติมจากการ Hot Press ด้วย Profile ทั้งสองพบว่าค่าความแข็งจะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณตัวเติมเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับความหนาแน่น เมื่อพิจารณาตัวอย่าง SBC-3 ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีปริมาณตัวเติมที่เหมาะสม จะพบว่า profile ทั้ง 2 ให้ค่าความแข็งที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.3 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งกับปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b

4.3.1.3 การทดสอบสมบัติด้านการใช้งาน

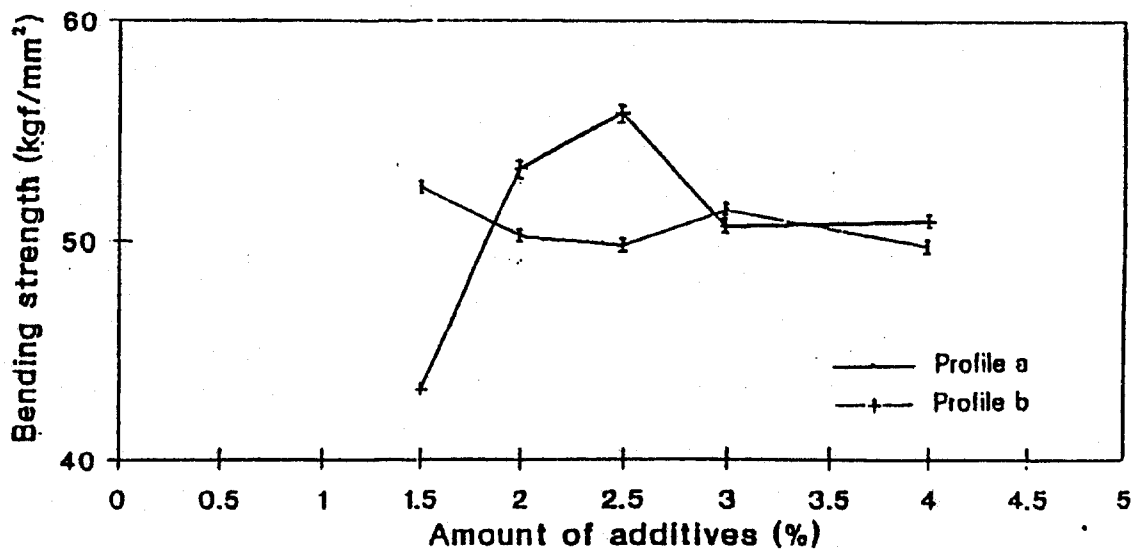
การทดสอบสมบัติที่สำคัญของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่บอกถึงความสามารถด้านการใช้งานคือ การทดสอบความทนทานต่อความเค้นแรงดัดโค้ง (bending strength) ผลการวัดความเค้นแรงดัดโค้งของชิ้นงานดังแสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.5 เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b ดังในรูปที่ 4.4 พบว่าค่าความเค้นแรงดัดโค้งของสารตัวอย่างที่ผ่านการ Hot press ด้วย Profile a และ b อยู่ในช่วง 43-56 กก./มม.² (422-549 เมกะพาสคัล)

จากผลการทดลองนี้จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับความหนาแน่น เป็นไปตามทฤษฎีของ Ryskewitch ดังสมการที่ 4.1

$$\sigma = \sigma_0 e^{cp} \dots\dots\dots (4.1)$$

- σ = ความเค้นแรงดัดโค้ง
- σ = ความเค้นแรงดัดโค้งของชิ้นงานที่ไม่มีรูพรุน
- c = ค่าคงที่
- p = ปริมาตรรูพรุน

สำหรับชิ้นงานที่มีปริมาณรูพรุนที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน จะพบว่ามีค่าความเค้นแรงดัดโค้งสูง เมื่อความหนาแน่นสูง เช่น ชิ้นงาน SBC 1, SBC 2 และ SBC 3 ในตารางที่ 4.5 แต่เมื่อชิ้นงานมีการเชื่อมตัวจับกันแน่น และปริมาณรูพรุนใกล้เคียงกัน จะเห็นว่าความสัมพันธ์ของค่าความเค้นแรงดัดโค้งไม่เป็นไปตามสมการที่ 4.1 แสดงว่าเมื่อปริมาณรูพรุนในเนื้อสารไม่แตกต่างกันหรือสารมีการเชื่อมตัวจับกันแล้ว ขนาดอนุภาคและลักษณะโครงสร้างจะมีอิทธิพลต่อค่าความเค้นแรงดัดโค้ง ดังนั้นการควบคุมสภาวะให้ได้ขนาดอนุภาคที่เหมาะสมและลักษณะโครงสร้างที่เสริมค่าแรงดัดโค้งจึงเป็นสิ่งจำเป็น



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile b.

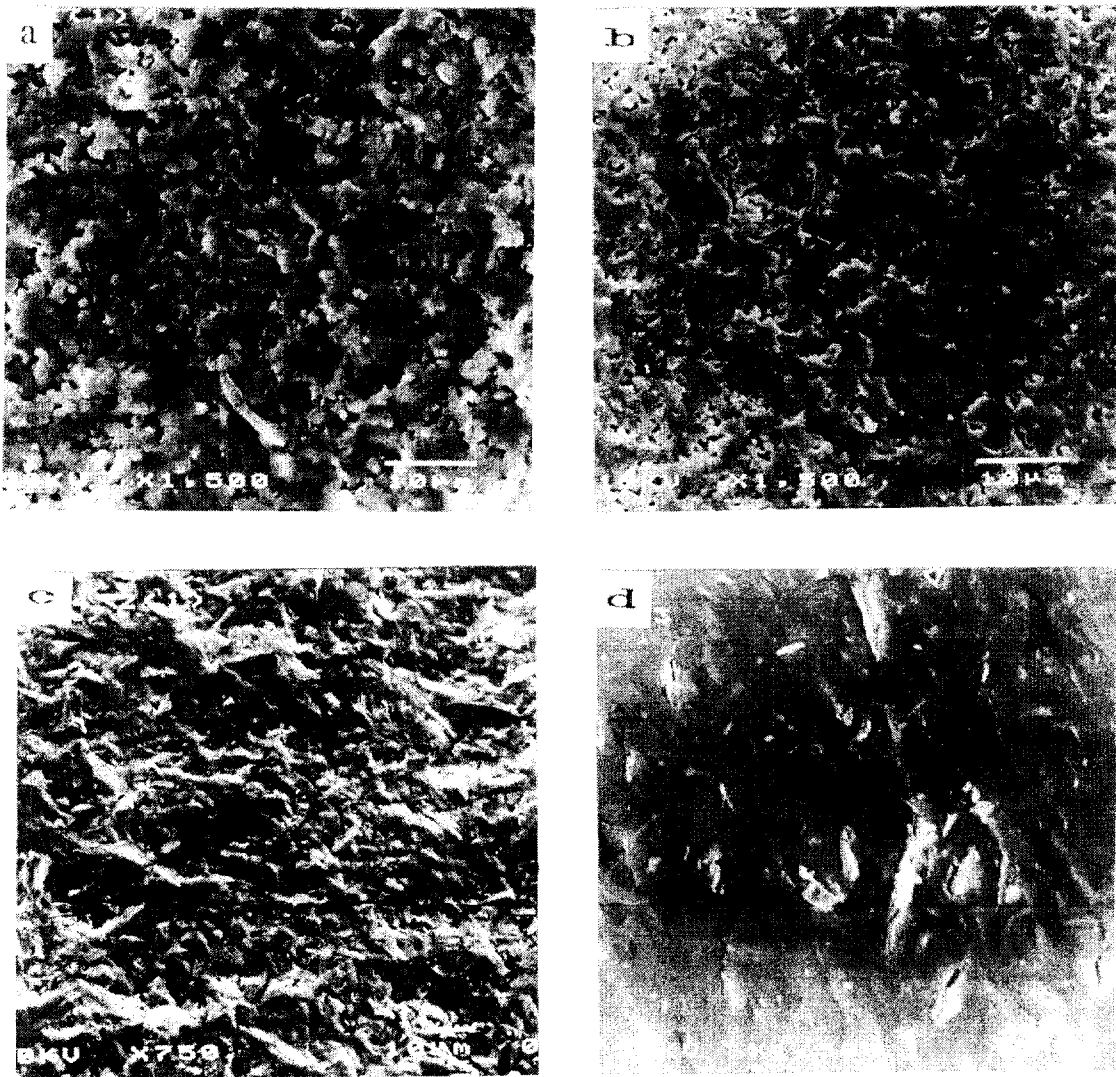
4.3.1.4 จุลโครงสร้าง

จุลโครงสร้างของซินตัวอย่างแสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.6 ภาพที่ได้เป็นภาพถ่ายจากผิวที่เป็นลักษณะ fracture surface รูปที่ 4.5(a) ถึง 4.6(e) เป็นภาพจุลโครงสร้างของซินงานที่ Hot Press ด้วย Profile a ซินงานที่มีปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนักมีสภาพการซินเตอริงที่ดี มีความพรุนตัวน้อย ซึ่งสอดคล้องกับการที่มีค่าความหนาแน่นสูง ลักษณะผลึกเชื่อมติดกันเป็นแผ่น และมีการขยายของเกรนบ้าง ส่วนซินงานที่มีปริมาณตัวเติมร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก จะเห็นว่าความพรุนตัวของซินงานมาก ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น ซึ่งเกิดเนื่องจากการซินเตอริงที่ไม่สมบูรณ์ และค่าความหนาแน่นลดลงเมื่อซินงานมีความพรุนตัวมากขึ้น สำหรับซินงานที่ Hot Press ด้วย Profile b ผลดังแสดงในรูปที่ 4.6(a) ถึง 4.6(e) พบว่าซินงานที่มีปริมาณตัวเติมร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก มีความพรุนตัวน้อยที่สุดซึ่งจะให้ผลและลักษณะผลึก เช่นเดียวกับที่ Hot Press ด้วย Profile a คือ ความพรุนตัวจะมากขึ้นเมื่อซินงานมีค่าความหนาแน่นลดลง

4.3.1.5 ผลการศึกษาโครงสร้าง

โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) พบว่าซินงานเมื่อผ่านการ Hot Press ด้วย Profile ทั้งสอง จะมีการเปลี่ยนระบบผลึกจากเบตาเป็นแอลฟาบางส่วน เฟสต่างๆ ในซินงานแสดงในตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 และ 4.8 คือ มี peak ของแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ 2θ เท่ากับ 34.1° , 35.6° , 38° , 41.3° , 65.5° , 70.8° และ 73.3° ตามลำดับ และ peak ของเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ 2θ เท่ากับ 35.6° , 41.3° , 60° , 71.7° และ 75.5° ตามลำดับ ส่วนซินงานที่มีปริมาณตัวเติมสูง จะมี peak ของโบรอนและคาร์บอนปรากฏอยู่ peak ของโบรอนที่ปรากฏคือ 2θ เท่ากับ 25.6° และ 34.7° ส่วน peak 2θ ของคาร์บอนคือ 26.6° และ 54.6° ดังนั้นการที่มีตัวเติมเหลือแยกอยู่เป็นเฟสที่ 2 อาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้สมบัติของซินงานมีคุณภาพต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองในส่วนข้างต้นคือซินงานมีความหนาแน่นลดลง

จากการศึกษาสมบัติของซินงานผ่านการ Hot Press ด้วย Profile a และ b พบว่า Profile a มีความเหมาะสมที่จะใช้ซินเตอริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้ตัวเติมโบรอนและคาร์บอนมากกว่า Profile b และปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอนที่เหมาะสม ในการซินเตอริงซิลิกอนคาร์ไบด์ในงานวิจัยนี้คือปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงเลือกปริมาณตัวเติมนี้ และ Profile a เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมยิ่งขึ้น โดยแปรค่าอุณหภูมิสูงสุดของ Profile a เป็นช่วงคือ $1,995^\circ\text{ซ.}$, $2,050^\circ\text{ซ.}$ และ $2,150^\circ\text{ซ.}$ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.7



รูปที่ 4.5 จุดโครงสร้างของชิ้นงานซีลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนกับคาร์บอน

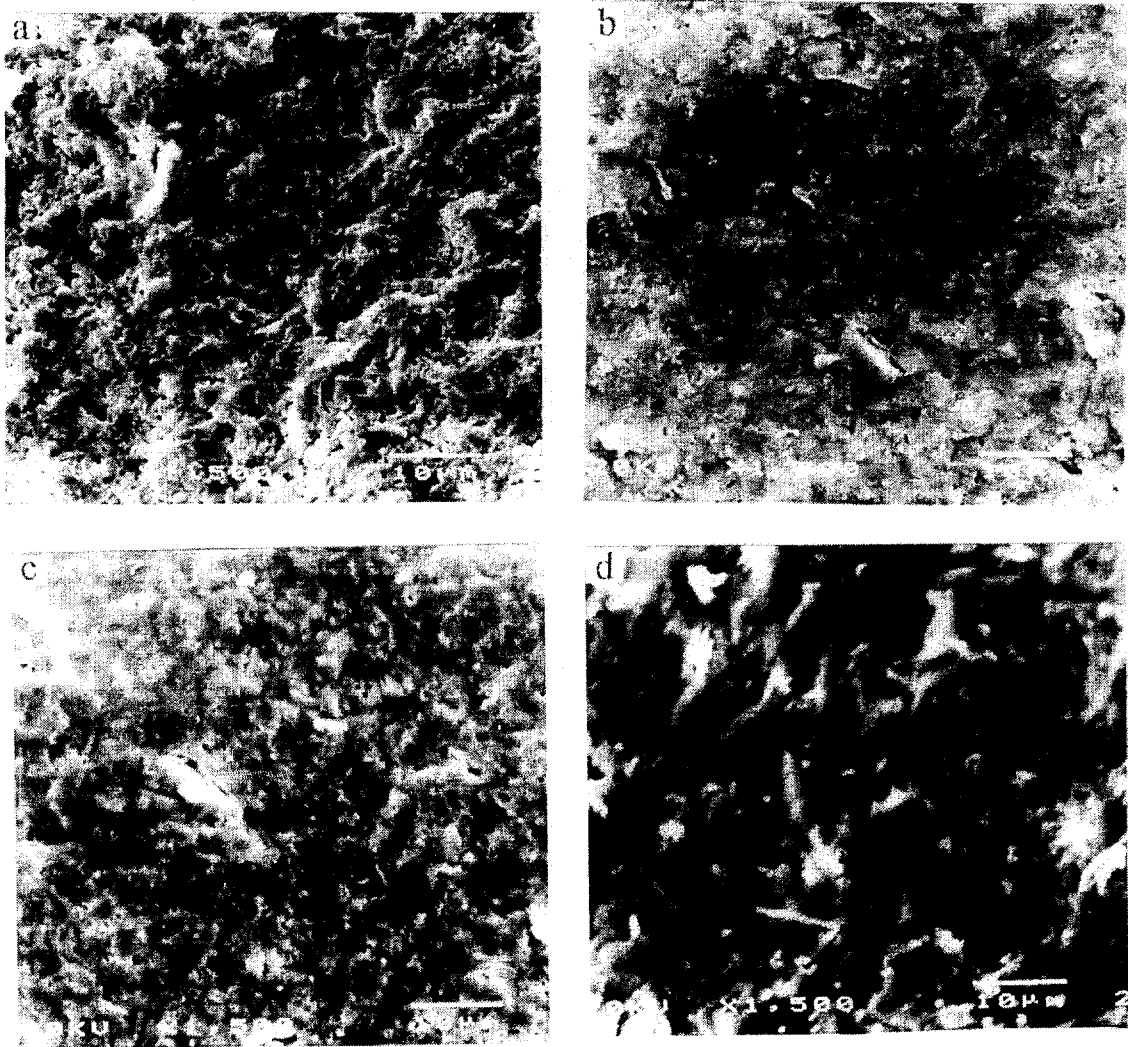
Hot Press ด้วย Profile a.

- a) SBC 1 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก
- b) SBC 2 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก
- c) SBC 3 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก
- d) SBC 4 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.5 (ต่อ) จุดโครงสร้างของชิ้นงานซีลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนกับคาร์บอน
Hot Press ด้วย Profile a.

e) SBC 5 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.6 จุลโครงสร้างของชิ้นงานซิดิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนกับคาร์บอน

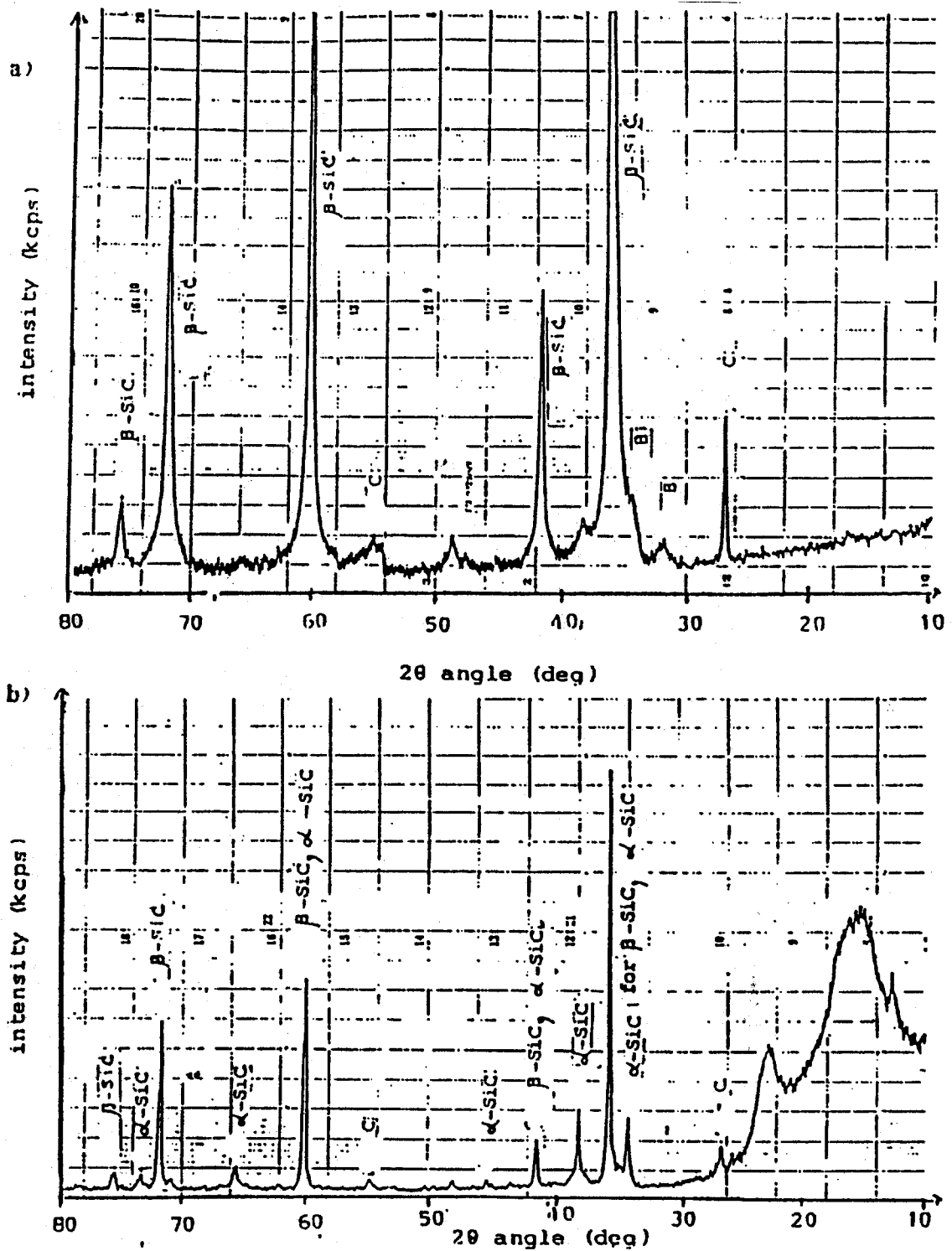
Hot Press ด้วย Profile b.

- a) SBC 1 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก
- b) SBC 2 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก
- c) SBC 3 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก
- d) SBC 4 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก



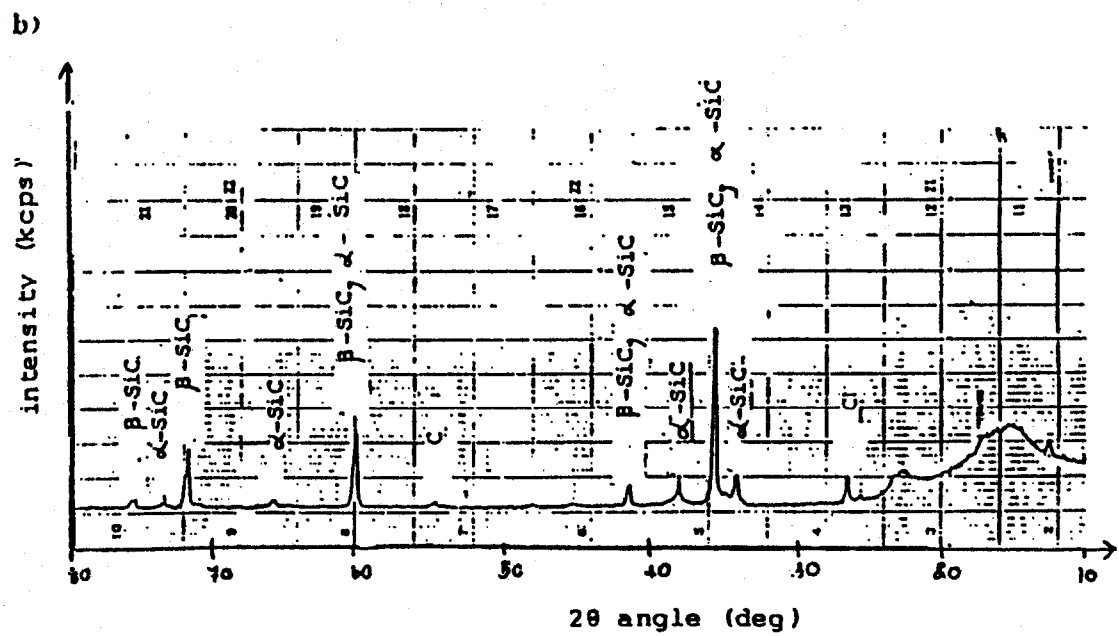
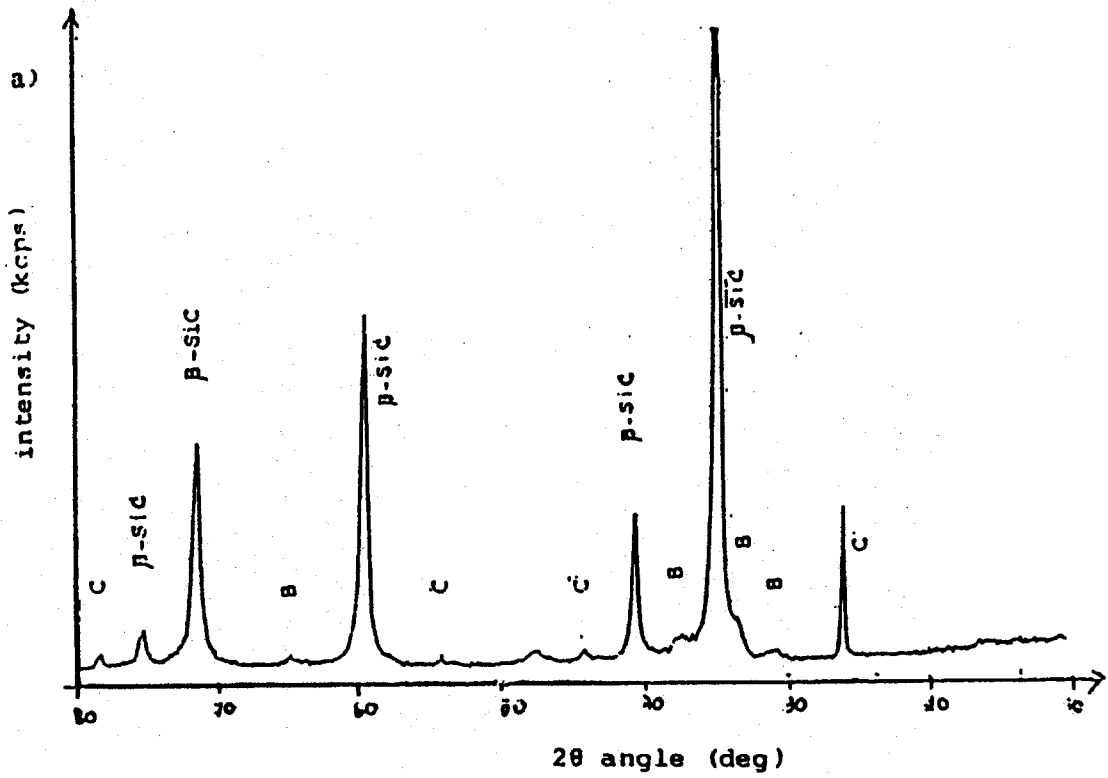
รูปที่ 4.6 (ต่อ) จุดโครงสร้างของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนกับคาร์บอน
Hot Press ด้วย Profile b.

c) SBC 5 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.7 X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 2.5.

- a) ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 2.5 ก่อน Hot Press
- b) ชิ้นงานหลัง Hot Press ด้วย Profile a



รูปที่ 4.8 X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอนร้อยละ 4.

- a) ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 4 ก่อน Hot Press
- b) ชิ้นงานหลัง Hot Press ด้วย Profile a

ตารางที่ 4.6 เฟสต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน
หลัง Hot Press

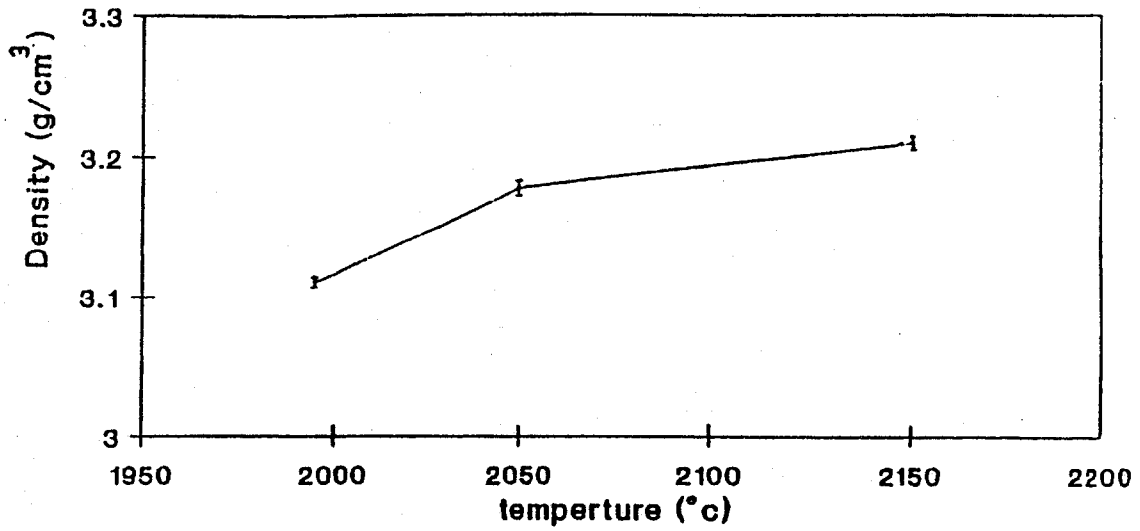
ตัวอย่างชิ้นงาน	เฟส	
	เมเจอร์เฟส (Major phase)	ไมเนอร์เฟส (Minor phase)
SBC 3 Profile a	เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์	
SBC 5 Profile a	เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์	คาร์บอน
SBC 5 Profile a	เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์	คาร์บอน โบรอน

ตารางที่ 4.7 สมบัติต่างๆ ของชิ้นงาน Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน
ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก เมื่อแปรค่าอุณหภูมิ

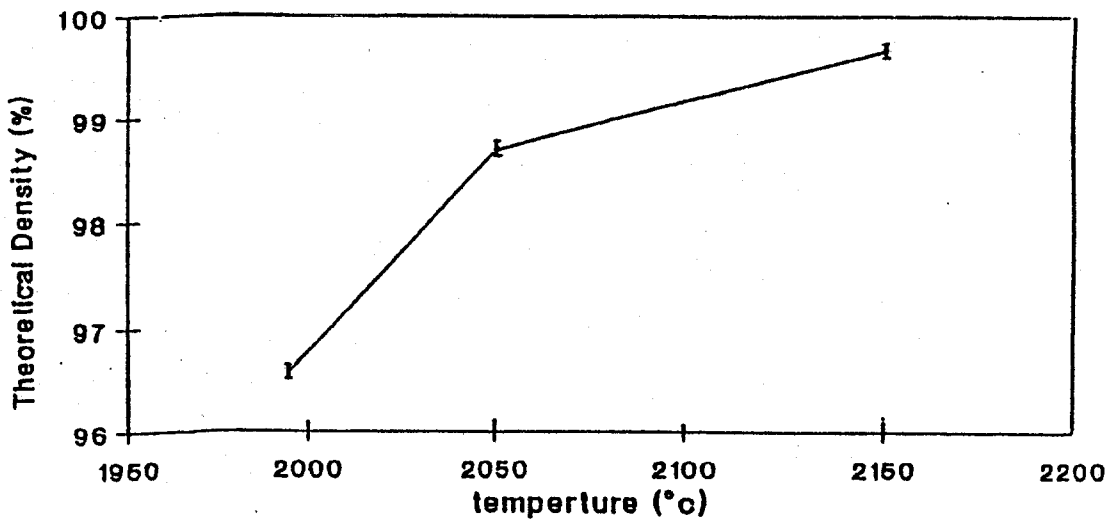
ตัวอย่าง	ปริมาณ ตัวเติม (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	อุณหภูมิสูงสุด ในการ ซินเทอริง (°ซ.)	ความ หนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่น ร้อยละของความ หนาแน่นตาม ทฤษฎี (%TD [†])	ความเค้น แรงดัดโค้ง (กก./มม. ²)	ความแข็ง แบบ Vicker (HV)
SBC 3	2.5	1995	3.1101	96.58	47.23	2558.49
		2050	3.1780	98.69	43.44	2577.34
		2150	3.2092	99.66	49.80	2726.95

TD[†] = Theoretical Density

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและอุณหภูมิ แสดงดังรูปที่ 4.9 และ 4.10 จะเห็นได้ว่าชิ้นงานที่อุณหภูมิในการซินเทอริง 2,150°ซ. ให้ความหนาแน่นสูงสุดเช่นเดิมคือ 3.2092 กรัม/ซม.³ หรือมีค่าความหนาแน่นร้อยละ 99.66 ของความหนาแน่นตามทฤษฎีและที่อุณหภูมิในการซินเทอริงเป็น 1,995°ซ. ให้ความหนาแน่นต่ำสุด คือ 3.1101 กรัม/ซม.³ หรือมีค่าความหนาแน่นร้อยละ 96.58 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี แต่ระหว่างอุณหภูมิ 2,150°ซ. และ 2,050°ซ. การเพิ่มความหนาแน่นต่อการเพิ่มอุณหภูมิเป็นไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นในช่วงอุณหภูมิ 2,050°ซ. นี้สามารถใช้ในการซินเทอริงได้

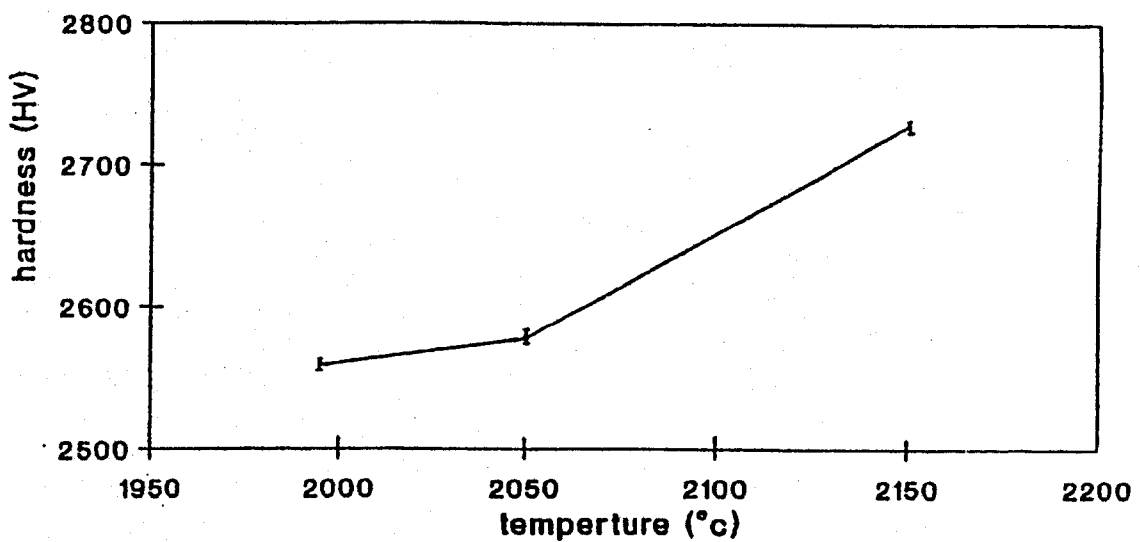


รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ริงของ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์.



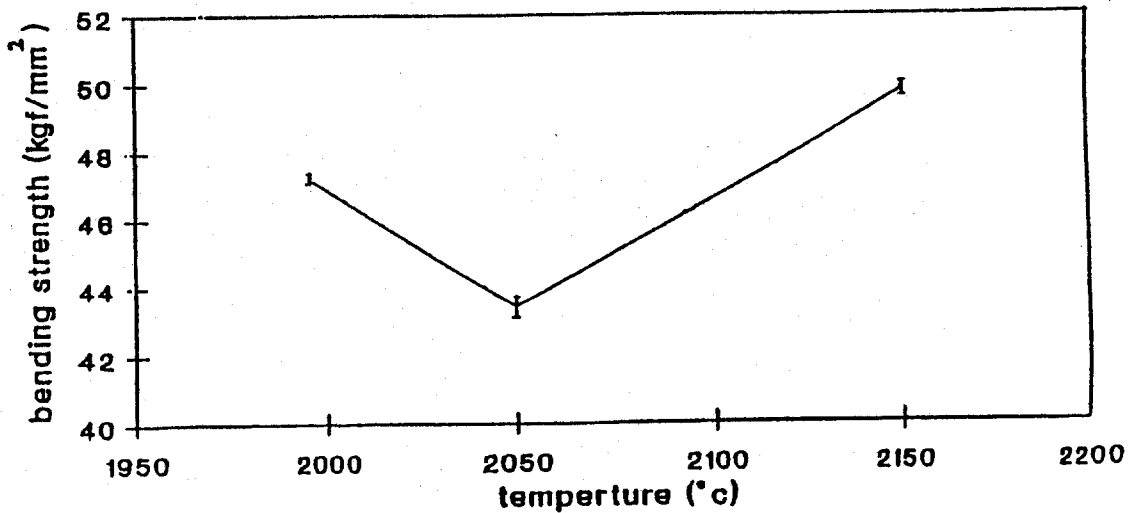
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎีกับอุณหภูมิซินเตอร์ริงของ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์.

ความแข็งของชิ้นงานตัวอย่างที่วัดได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.7 นำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งกับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูป 4.11 จะเห็นค่าความแข็งอยู่ในช่วง 2250-2730 HV และให้ผลเช่นเดียวกับความหนาแน่น คือชิ้นงานที่ขึ้นเตอริงที่อุณหภูมิ 2,150°ซ. จะให้ค่าความแข็งสูงสุด และค่าความแข็งจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการขึ้นเตอริงลดลง



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งกับอุณหภูมิขึ้นเตอริงของ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์.

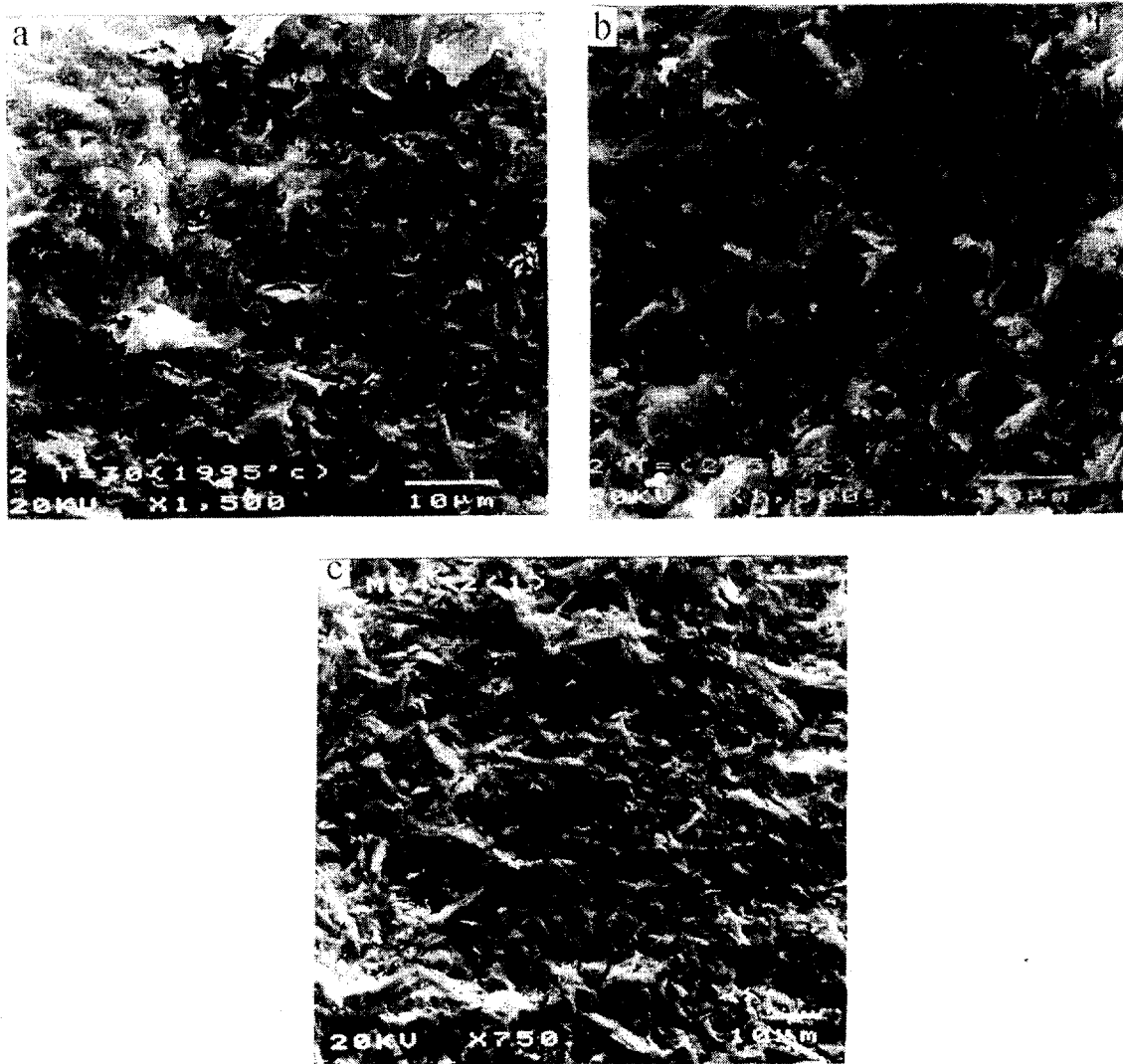
ความเค้นแรงดัดโค้ง ผลดังแสดงในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นแรงดัดโค้งกับอุณหภูมิสูงสุดรูปที่ 4.12 จะเห็นว่าค่าความเค้นแรงดัดโค้งอยู่ในช่วง 43-50 กก./มม.² หรือ 422-490 เมกะปาสคาล ชิ้นงานที่ขึ้นเตอริงที่อุณหภูมิ 2,150°ซ. จะให้ค่าความเค้นแรงดัดโค้งสูงสุด ส่วนที่อุณหภูมิอื่นค่าลดลงแต่ไม่มากนัก ดังนั้นจะเห็นว่าจากสมบัติทั้งสาม ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญในการใช้งานของชิ้นส่วนวิศวกรรม พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการขึ้นเตอริงอยู่ระหว่าง 2,050 – 2150°ซ. ซึ่งควรปรับให้เหมาะสมกับการใช้งานแต่ละประเภท



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงคดโค้งกับอุณหภูมิซินเตอร์ริงของ Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์ .

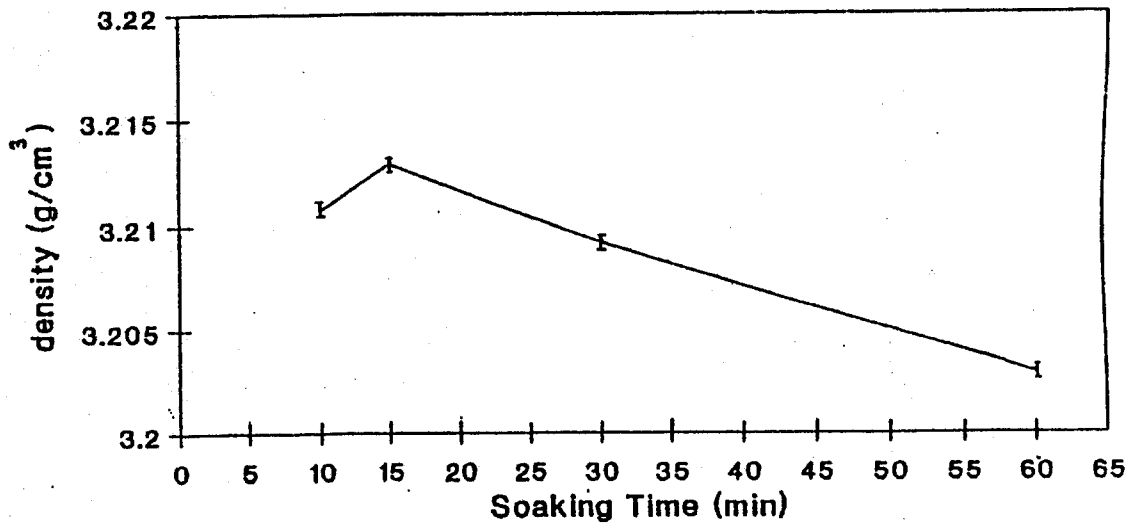
ผลการศึกษาลูกโครงสร้าง แสดงในรูปที่ 4.13(a) ถึง 4.13(c) พบว่าให้ผลสอดคล้องกับสมบัติอื่นๆ เช่นเดียวกันคือ ชิ้นงานที่อุณหภูมิในการซินเตอร์ริงเป็น 2,150°ซ. มีการพรุนตัวน้อยที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลความหนาแน่นที่ได้ ส่วนชิ้นงานที่ซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 1,995°ซ. มีความพรุนตัวมาก ตามรูปที่ 4.13(a) เนื่องจากมีความหนาแน่นน้อย

การแปรค่าเวลาช่วงรักษาอุณหภูมิสูงสุดในการ Hot Press ได้ถูกนำมาศึกษาด้วย เนื่องจากการลดเวลาจะเป็นการประหยัดพลังงาน และเพื่อศึกษาอิทธิพลที่มีต่อคุณภาพของชิ้นงานให้ละเอียดขึ้น ศึกษาโดยแปรค่าเวลาช่วงที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดเป็น 4 ช่วง คือ 10, 15, 30 และ 60 นาที ตามลำดับ ซึ่งได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.14-4.17

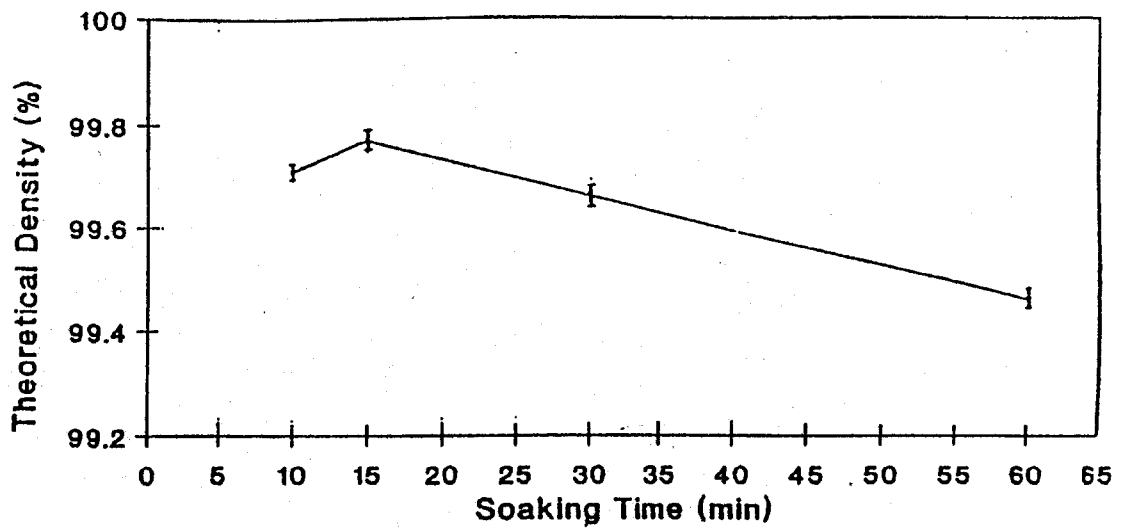


รูปที่ 4.13 จุลโครงสร้างของชิ้นงานซิติค่อนคาร์ไบต์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอนร้อยละ 2.5 โดยนำหน้า Hot Press ด้วย Profile a แปรค่าอุณหภูมิสูงสุด.

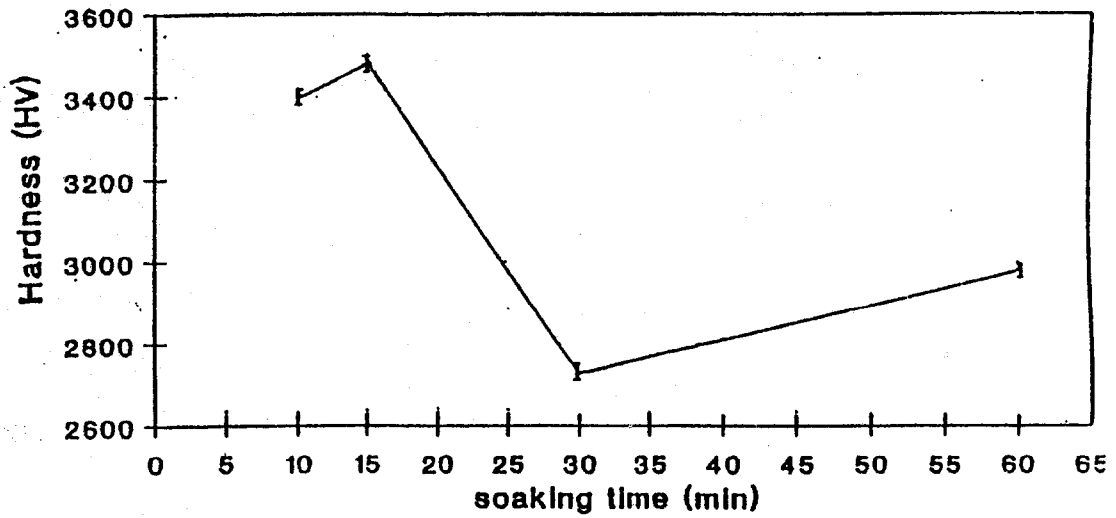
- a) อุณหภูมิสูงสุดในการขึ้นเตอริงเป็น 1,995°ซ.
- b) อุณหภูมิสูงสุดในการขึ้นเตอริงเป็น 2,050°ซ.
- c) อุณหภูมิสูงสุดในการขึ้นเตอริงเป็น 2,150°ซ.



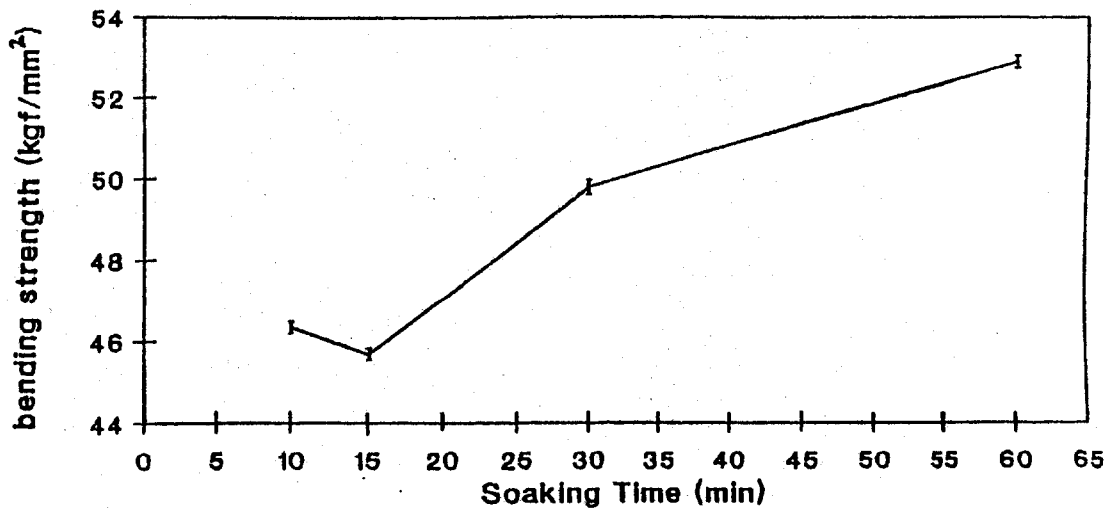
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับเวลาช่วงที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดในการซินเตอร์ริง.



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎีกับช่วงเวลาการรักษาอุณหภูมิสูงสุดในการซินเตอร์ริง.



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับช่วงเวลาที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดในการชินเตอริง.



รูปที่ 4.17. ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับช่วงเวลาที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดในการชินเตอริง.

ตารางที่ 4.8 สมบัติต่างๆ ของชิ้นงาน Hot Press ซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก เมื่อแปรค่าเวลาที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดใช้ Profile a

ตัวอย่าง	ปริมาณ ตัวเติม (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	อุณหภูมิสูง สุดในการ ซินเตอร์ (°ซ.)	ความ หนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่น ร้อยละของ ความหนาแน่น ตามทฤษฎี (%TD [†])	ความเค้น แรงดัดโค้ง (กก./มม. ²)	ความแข็ง แบบ Vicker (HV)
SBC 3	2.5	10	3.2108	99.71	46.34	3397.42
		15	3.2129	99.77	45.66	3479.66
		30	3.2092	99.66	49.80	2726.95
		60	3.2029	99.46	52.85	2977.26

TD[†] = Theoretical Density

จะเห็นได้ว่าชิ้นงานที่มีช่วงเวลาในการรักษาอุณหภูมิสูงสุดเป็น 15 นาทีนั้น ให้ค่าความหนาแน่นและความแข็งสูงสุด แต่ได้ค่าความเค้นแรงดัดโค้งต่ำกว่าการใช้ช่วงเวลาอื่น ส่วนในช่วงการใช้เวลา 60 นาที ให้ค่าความเค้นแรงดัดโค้งสูงสุด ส่วนจุลโครงสร้างพบว่าความพรุนตัวไม่ต่างกันมากนัก มีสภาพการซินเตอร์ที่ดี ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น

ดังนั้นจะเห็นว่าสามารถใช้ช่วงอุณหภูมิในการซินเตอร์สูงสุด คือ ช่วง 2,050 °ซ. ถึง 2,150 °ซ. ส่วนเวลาช่วงรักษาอุณหภูมิสูงสุดนั้น ควรจะเลือกตามสมบัติที่ต้องการในการใช้งาน เช่นถ้าต้องการใช้งานที่มีความทนทานสูง มีความแข็งสูง ใช้เวลาช่วงรักษาอุณหภูมิสูงสุดเพียง 15 นาที ถ้าใช้งานที่มีการรับน้ำหนัก ควรใช้เวลาช่วงรักษาอุณหภูมิสูงสุด 60 นาที เพื่อให้ค่าความเค้นแรงดัดโค้งสูงสุด

4.3.1.6 สรุปผลการซินเตอร์เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน

จากผลการศึกษาการซินเตอร์เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ ผสมตัวเติม โบรอนและคาร์บอนโดยวิธี Hot Press พบว่า

1. เวลาที่เหมาะสมในการบดผสมเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์กับตัวเติมโบรอน และคาร์บอนคือ 60 นาที ความเร็วรอบ 180 รอบ/นาที จะได้การกระจายตัวของตัวเติมสม่ำเสมอ

2. ปริมาณตัวเติมโบรอนและคาร์บอนที่เหมาะสมในการซินเทอริงซิลิกอนคาร์ไบด์ คือ ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีปริมาณโบรอนร้อยละ 0.36 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 2.12 โดยน้ำหนัก

3. ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงจะมีค่าความแข็งสูงด้วย แต่ค่าความเค้นแรงค้ำค้ำอาจจะลดลงหรือเพิ่มขึ้น การเลือกตัวแปรที่เหมาะสมในกระบวนการซินเทอริง จึงขึ้นกับการใช้งานด้วยว่าต้องการเน้นสมบัติด้านใด

4. Profile ที่เหมาะสมในการซินเทอริงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน คือมีอุณหภูมิสูงสุดในการซินเทอริงเป็น 2,050°-2,150°ซ. และช่วงเวลารักษาอุณหภูมิสูงสุด เลือกตามการใช้งานของชิ้นงานว่าต้องการสมบัติด้านใด เช่นถ้าต้องการให้มีความทนทานสูงใช้เวลารักษาอุณหภูมิสูงสุดเพียง 15 นาที

4.3.2 ศึกษาผลของการเติมอะลูมินาต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์

การเติมอะลูมินาใช้ช่วงร้อยละ 1 ถึงร้อยละ 5 โดยน้ำหนักในสารซิลิกอนคาร์ไบด์ แล้วนำไป Hot Press ด้วย Profile a และ c พบว่าชิ้นงานมีสมบัติดังตารางที่ 4.9 และ 4.10

ตารางที่ 4.9 สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย Profile a

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ความหนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่นร้อยละของ ความหนาแน่นตามทฤษฎี (%TD ⁺)	ความเค้นแรงค้ำค้ำ (กก./มม. ²)	ความแข็งแบบ Vicker (HV)
SA 1	1	3.0922	96.04	56.51	2595.95
SA 2	2	3.2050	99.53	63.77	2587.46
SA 3	3	3.2300	100.33	48.57	2641.02
SA 4	4	3.2281	100.24	52.48	2692.04

TD⁺ = Theoretical Density

ตารางที่ 4.10 สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา

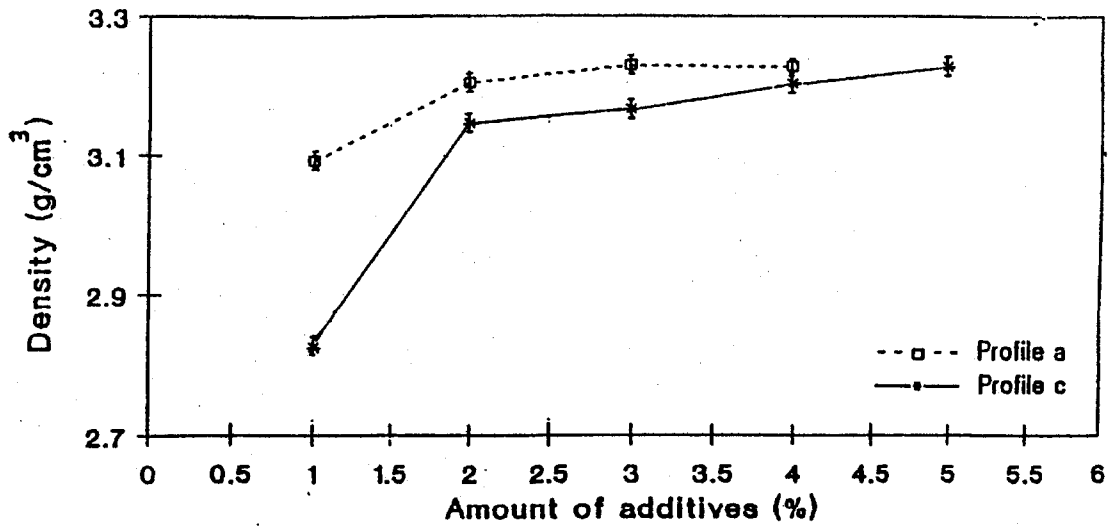
Hot Press ด้วย Profile c

ตัวอย่าง	ปริมาณ ตัวเติม (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	ความหนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่น ร้อยละของ ความหนาแน่น ตามทฤษฎี (%TD [†])	ความเค้น แรงดัดโค้ง (กก./มม. ²)	ความแข็งแบบ Vicker (HV)
SA 1	1	2.8246	87.72	58.43	2601.84
SA 2	2	3.1470	97.53	59.16	2625.45
SA 3	3	3.1669	98.35	67.27	2782.61
SA 4	4	3.2029	99.46	59.31	2864.69
SA 5	5	3.2284	100.25	58.06	2845.09

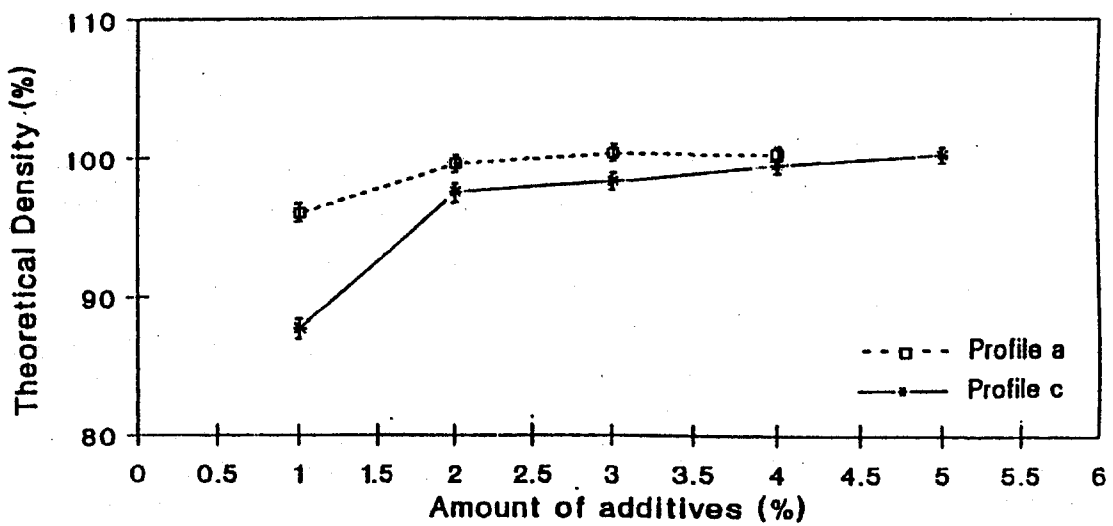
TD[†] = Theoretical Density

4.3.2.1 ค่าความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานหลังการ Hot Press แสดงในตารางที่ 4.9 และ 4.10 เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.18 และ 4.19 พบว่าชิ้นตัวอย่างที่ Hot Press ด้วย Profile a และ c ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเติมสูงขึ้น ความหนาแน่นของชิ้นงานที่ Hot Press ด้วย Profile a อยู่ในช่วง 3.0922 ถึง 3.2281 กรัม/ซม.³ หรือความหนาแน่นร้อยละ 96.04 ถึง 100.33 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี ส่วนที่ Hot Press ด้วย Profile c อยู่ในช่วง 2.8241 ถึง 3.2284 กรัม/ซม.³ หรือความหนาแน่นร้อยละ 87.73 ถึง 100.25 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และพบว่าชิ้นตัวอย่างที่ผสมตัวเติมอะลูมินาร้อยละ 3 และร้อยละ 4 โดยน้ำหนักที่ Hot Press ด้วย Profile a มีความหนาแน่นสูงกว่าความหนาแน่นตามทฤษฎีของซิลิกอนคาร์ไบด์คือ 3.22 กรัม/ซม.³ ซึ่งอาจเนื่องจากอะลูมินาที่ใช้เป็นตัวเติมมีความถ่วงจำเพาะสูงคือ 3.99 กรัม/ซม.³ เมื่อเติมในปริมาณที่มากอาจมีปริมาณตัวเติมเหลืออยู่ ซึ่งต้องศึกษาโดย XRD ต่อไป จึงแสดงให้เห็นว่าในการ Hot Press ที่อุณหภูมิสูงคือ 2,150^oซ. ปริมาณตัวเติมอะลูมินาที่เหมาะสมควรใช้ไม่เกินร้อยละ 2 ส่วนชิ้นงานที่ Hot Press ด้วย Profile c ซึ่งอุณหภูมิต่ำลงคือ 2,050^oซ. ก็ให้ผลใกล้เคียงกับการใช้ Profile แรก และพบว่าไม่ควรใช้ปริมาณตัวเติมอะลูมินาเกินร้อยละ 3 เนื่องจากปริมาณตัวเติมที่มากเกินไปจะทำให้ชิ้นงานมีคุณภาพต่ำลงค่าความหนาแน่นของทั้ง 2 Profile สอดคล้องกับผลการศึกษาดูโครงสร้างในรูปที่ 4.22 และ 4.23 คือชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงก็จะมี ความพรุนตัวน้อย ความหนาแน่นของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีตัวเติมอะลูมินา ให้ผลสอดคล้องกับที่ผสมตัวเติมโบรอน และคาร์บอน คือเมื่อใช้อุณหภูมิในการซินเทอริงสูงขึ้นก็จะใช้ปริมาณตัวเติมน้อยลง



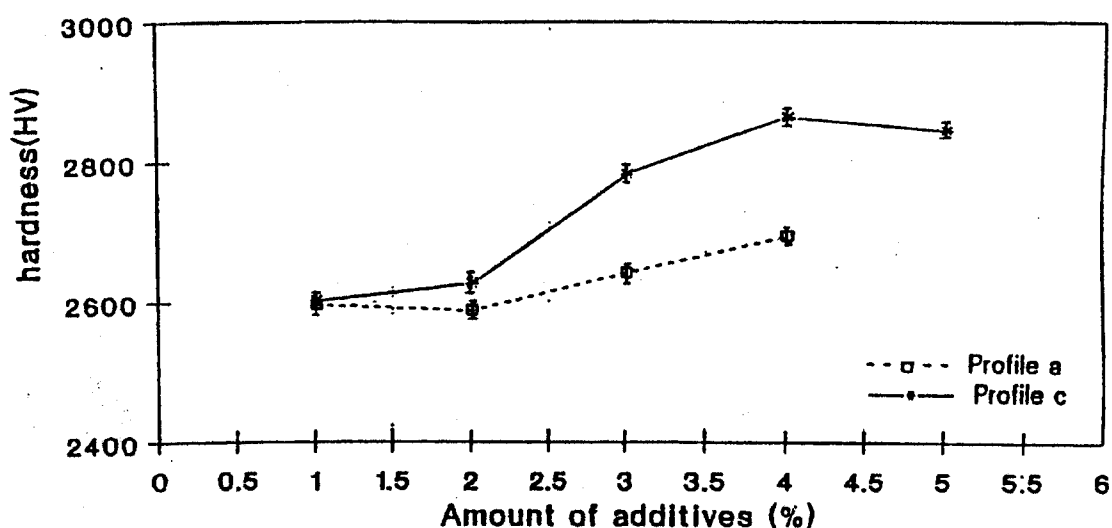
รูปที่ 4.18. ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับปริมาณตัวเติมอะลูมินาของซิลิกอนคาร์ไบด์ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile c.



รูปที่ 4.19. ความสัมพันธ์ร้อยละของความหนาแน่นตามทฤษฎีกับปริมาณตัวเติมอะลูมินาของซิลิกอนคาร์ไบด์ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile c.

4.3.2.2 การทดสอบความแข็ง

การทดสอบความแข็งได้ผลการวัดค่าความแข็งในตารางที่ 4.9 และ 4.10 เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟดังรูปที่ 4.20 จะเห็นว่าค่าความแข็งของชิ้นตัวอย่าง จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเติมเพิ่มขึ้นทั้ง 2 Profile ชิ้นตัวอย่างที่ขึ้นเตอริงด้วย Profile c ค่าความแข็งอยู่ในช่วง 2,600- 2,850 HV และชิ้นงานที่มีความหนาแน่นมากค่าความแข็งจะมากด้วย ซึ่งผลสอดคล้องกับการทดลองอื่นๆ ความแข็งของชิ้นงานจาก Profile ทั้ง 2 ไม่แตกต่างกันมากนัก และเมื่อเปรียบเทียบชิ้นงานที่ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอนกับตัวอย่างที่ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย Profile a เหมือนกันและปริมาณตัวเติมเท่ากัน พบว่าชิ้นงานที่ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอนให้ค่าความแข็งมากกว่าชิ้นงานที่เติมอะลูมินา

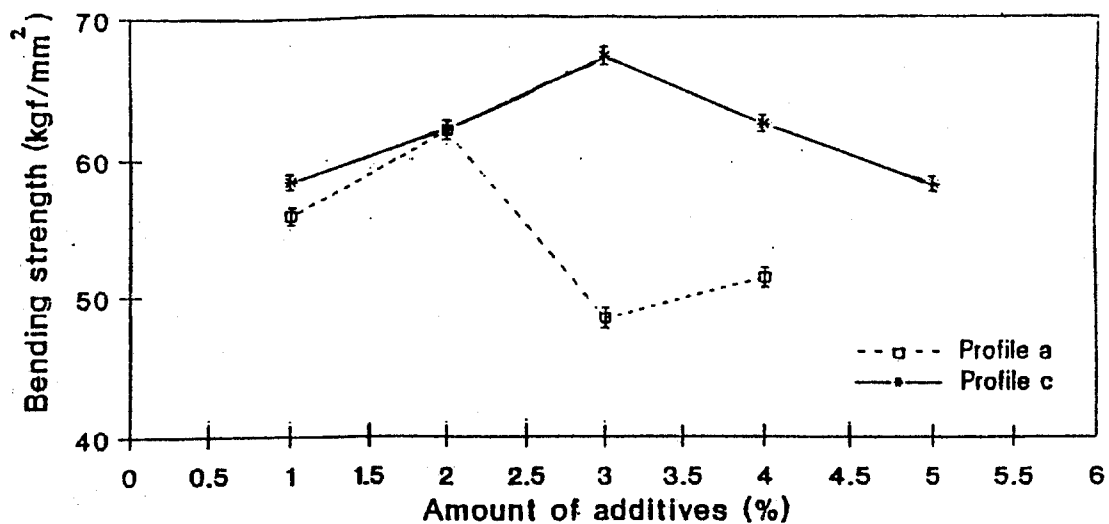


รูปที่ 4.20. ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับปริมาณตัวเติมอะลูมินาของซิลิกอนคาร์ไบด์ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile c.

4.3.2.3 การทดสอบความเค้นแรงดัดโค้ง

การทดสอบความเค้นแรงดัดโค้งได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.9 และ 4.10 เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.21 พบว่าค่าความเค้นแรงดัดโค้งของชิ้นงานที่ Hot Press ด้วย Profile a อยู่ในช่วง 52-64 กก./มม.² หรือ 510-628 เมกะปาสคาล และที่ Hot Press ด้วย Profile c อยู่ในช่วง 58-67 กก./มม.² หรือ 569-657 เมกะปาสคาล และพบว่าค่าความเค้นแรงดัดโค้งจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเติมเพิ่มขึ้น จนถึงจุดหนึ่งคือปริมาณตัวเติมร้อยละ 2 ถึง 3 เมื่อเติมปริมาณตัวเติมมากกว่านี้ค่าจะลดลง นอกจากนี้จะเห็นว่าสมบัติทั้ง 3 คือ ความเค้นแรงดัดโค้ง ความ

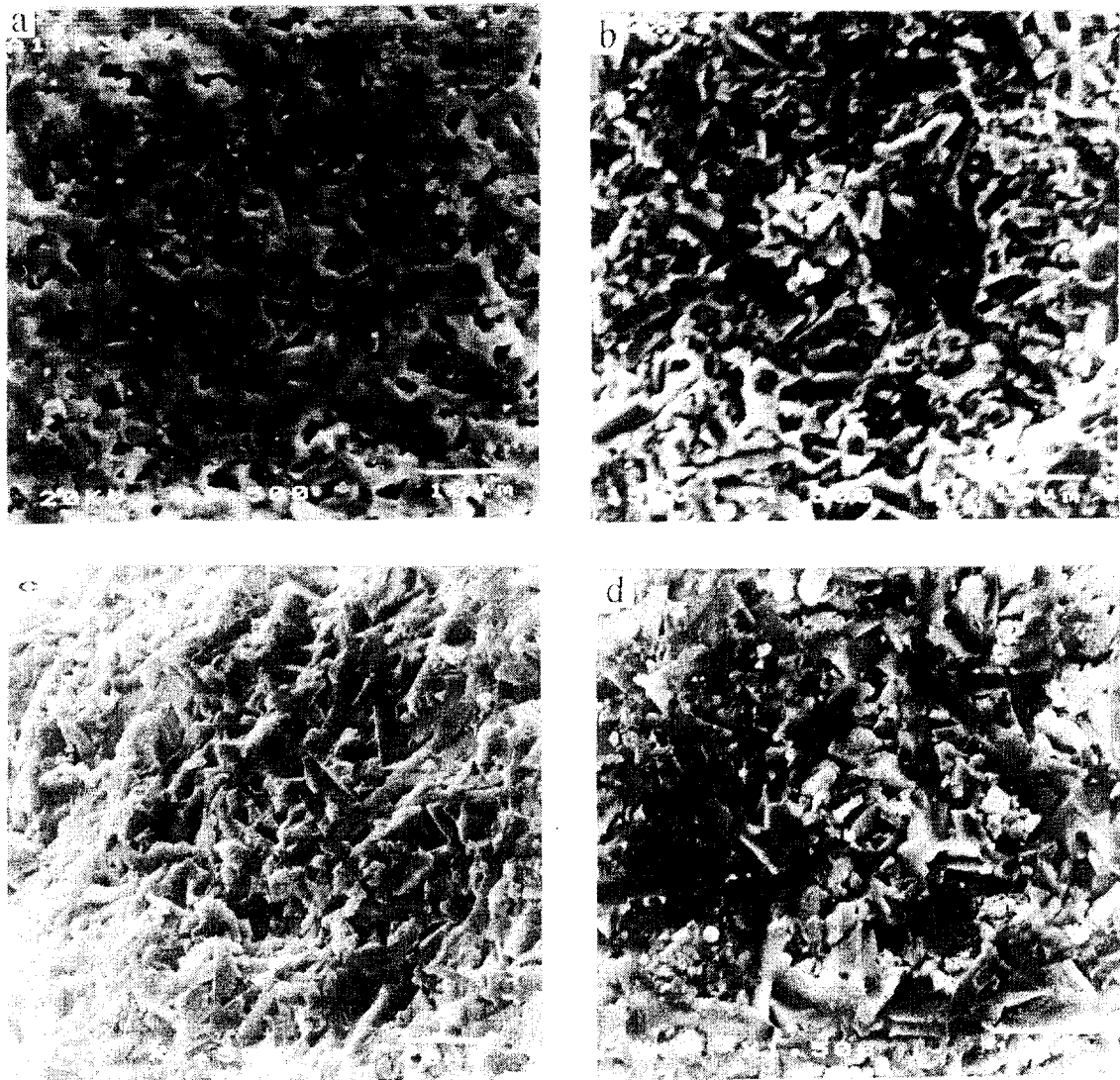
หนาแน่น ความแข็ง เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเติมตามตัวอย่าง SA 1, SA 2 และ SA 3 ในตารางที่ 4.10 ส่วน SA 4 และ SA 5 ได้ผลที่แตกต่างกันเนื่องจากปริมาณตัวเติมที่เติมนั้นสูงเกินไปจนเกิดการแยกตัวเป็นเฟสที่ 2 แล้ว และชิ้นงานที่ Hot Press ด้วย Profile a ตัวอย่าง SA 2 จะให้ค่าความเค้นแรงดัดโค้งสูงสุดคือ 63.77 กก./มม.² หรือ 628 เมกะปาสคาล ส่วนที่ Hot Press ด้วย Profile c ตัวอย่าง SA 3 จะให้ค่าสูงสุดคือ 67.27 กก./มม.² หรือ 657 เมกะปาสคาล ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอน พบว่าชิ้นงานที่ผสมตัวเติมอะลูมินา จะให้ค่าความเค้นแรงดัดโค้งที่สูงกว่า จะเห็นว่าการใช้ตัวเติมอะลูมินาจะมีอิทธิพลต่อการพัฒนาสมบัติความเค้นแรงดัดโค้งของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ได้มากกว่าตัวเติมโบรอนและคาร์บอน ขณะที่ตัวเติมโบรอนและคาร์บอนมีอิทธิพลต่อสมบัติด้านความหนาแน่นและความแข็ง ซึ่งอาจเป็นสาเหตุจากการที่ชิ้นงานที่เติมอะลูมินามีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า ดังผลจากการศึกษาจุลโครงสร้าง



รูปที่ 4.21. ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นแรงดัดโค้งกับปริมาณตัวเติมอะลูมินาของซิลิกอนคาร์ไบด์ Hot Press โดยใช้ Profile a และ Profile c.

4.3.2.4 การศึกษาจุลโครงสร้าง

พบว่าจุลโครงสร้างของชิ้นงานให้ผลสอดคล้องกับความหนาแน่นคือชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงจะมีความพรุนน้อย และชิ้นงานที่มีความหนาแน่นต่ำจะมีความพรุนตัวมาก ผลดังแสดงในรูปที่ 4.22 และ 4.23 และเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ใช้ตัวเติมโบรอนและคาร์บอน พบว่าชิ้นงานที่เติมอะลูมินาจะมีผลึกของชิ้นงานที่เล็กกว่าการเติมโบรอนและคาร์บอน ดังนั้นอะลูมินายังเป็นตัวยับยั้งการขยายตัวของเกรนอีกด้วย



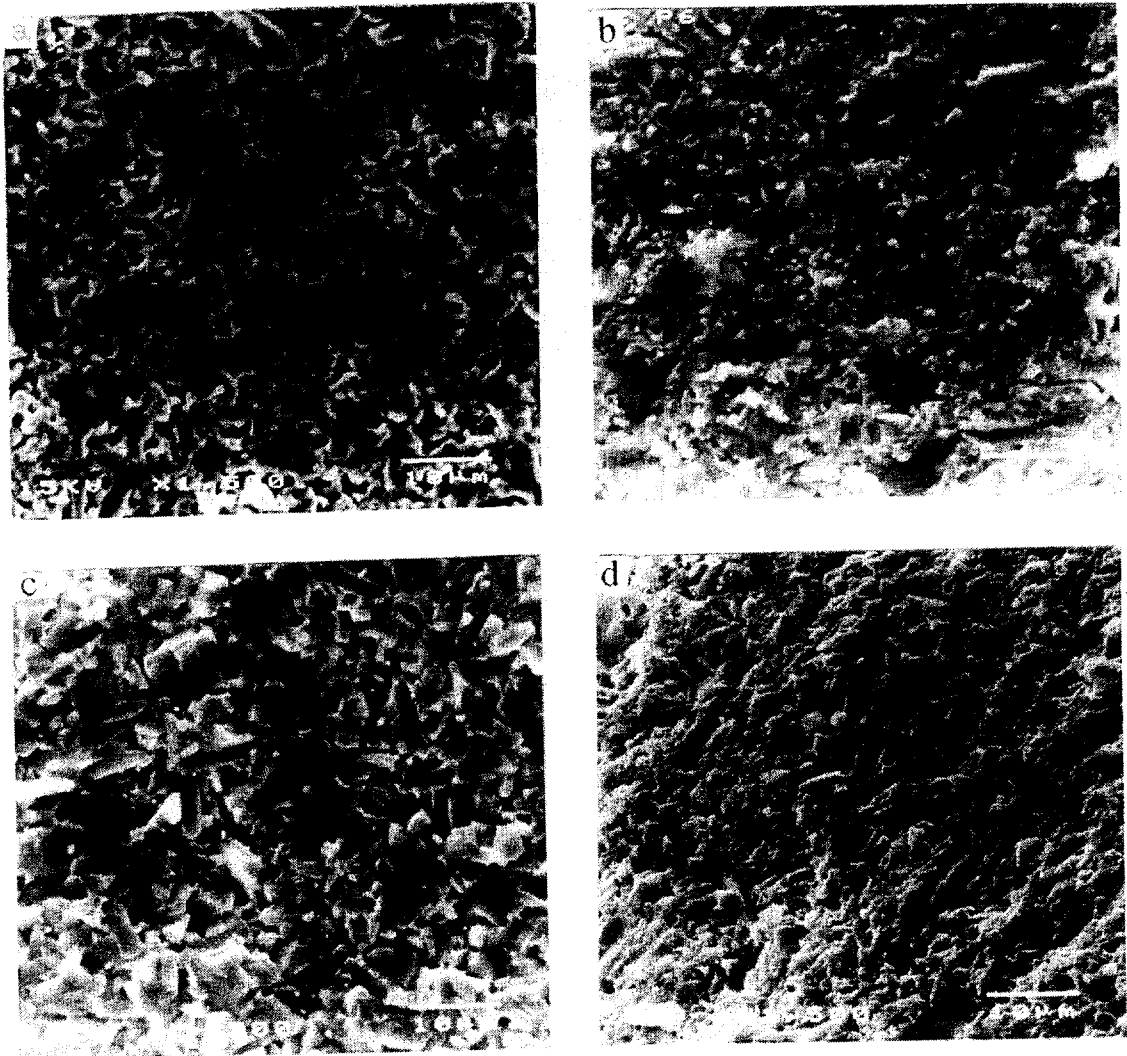
รูปที่ 4.22. จุลโครงสร้างของชิ้นงานซีลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย Profile a.

a) SA 1 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 1

b) SA 2 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 2

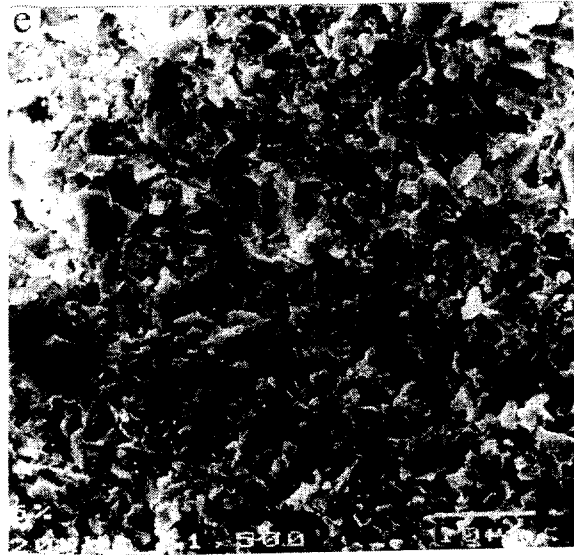
c) SA 3 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 3

d) SA 4 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 4



รูปที่ 4.23. จุดโครงสร้างของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย Profile c.

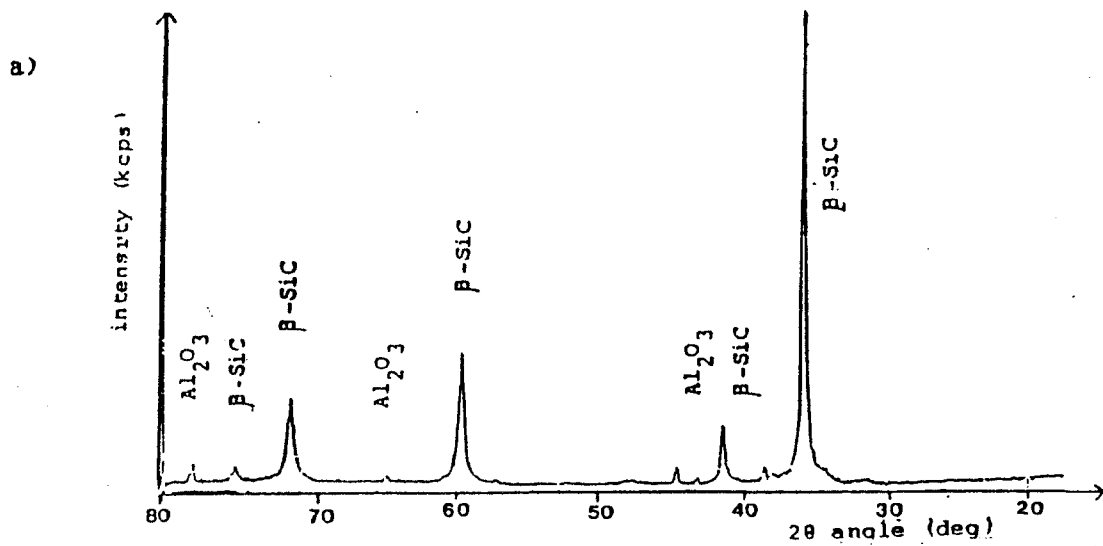
- a) SA 1 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 1
- b) SA 2 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 2
- c) SA 3 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 3
- d) SA 4 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 4



รูปที่ 4.23. (ต่อ) จุลโครงสร้างของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา Hot Press ด้วย

Profile c.

e) SA 5 ปริมาณตัวเติมร้อยละ 5



รูปที่ 4.24. X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก.

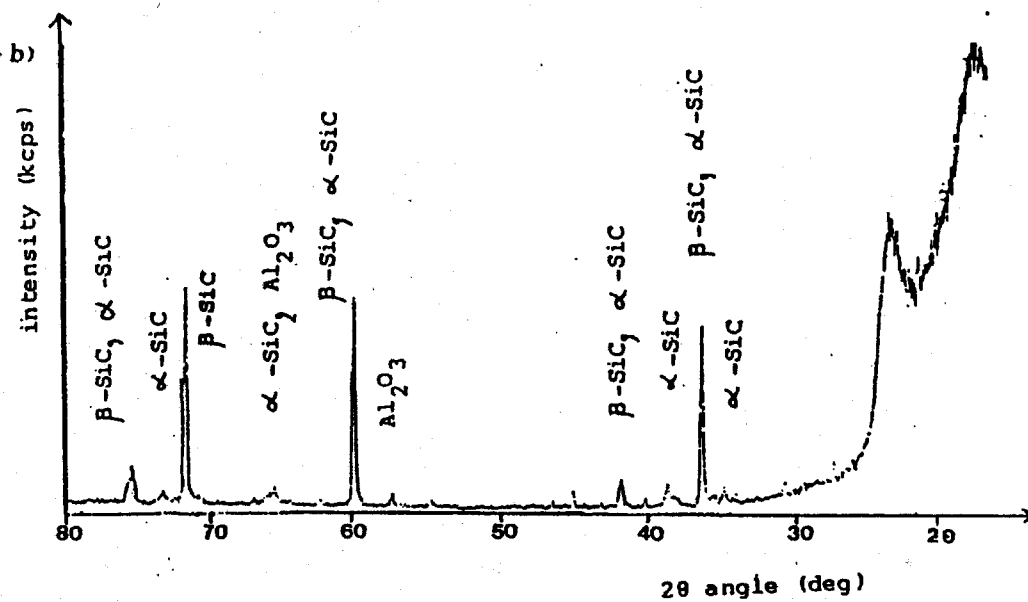
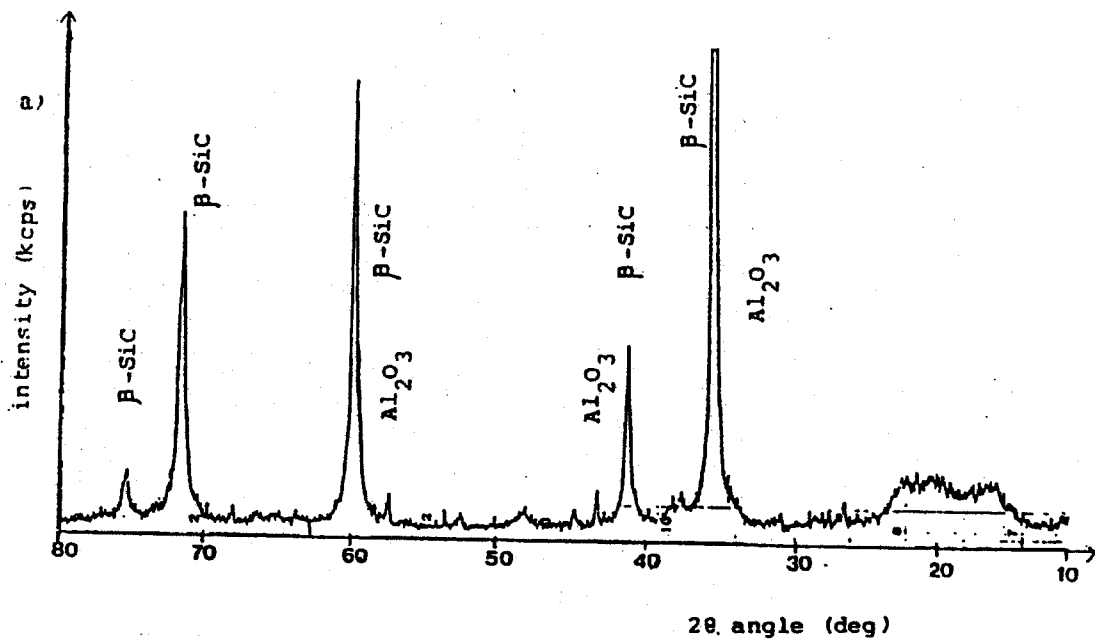
a) ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินาร้อยละ 2 ก่อน Hot Press

4.3.2.5 การศึกษาโครงสร้างผลึก

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่อง XRD พบว่าชิ้นงานเมื่อผ่านการ Hot Press ด้วย Profile ทั้ง 2 จะมีการเปลี่ยนระบบผลึกจากเบตาเป็นแอลฟาบางส่วน เฟสต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.11 และรูปที่ 4.24 และ 4.25 คือมี peak ของแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ 2 θ เท่ากับ 35.6°, 41.3°, 46.3°, 60°, 65.9° และ 73.7° ตามลำดับ และมี peak ของเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ 2 θ เท่ากับ 35.6°, 41.3°, 60°, และ 71.7° และ 75.5° ตามลำดับ และชิ้นงานที่มีตัวเติมร้อยละ 4 จะพบว่ามีอะลูมินาเหลืออยู่คง Peak 2 θ เท่ากับ 35°, 37.3° และ 65.6° ปริมาณอะลูมินาที่เหลืออยู่ ทำให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเกินค่าความหนาแน่นตามทฤษฎีของซิลิกอนคาร์ไบด์ และทำให้สมบัติของชิ้นงานมีคุณภาพต่ำลง

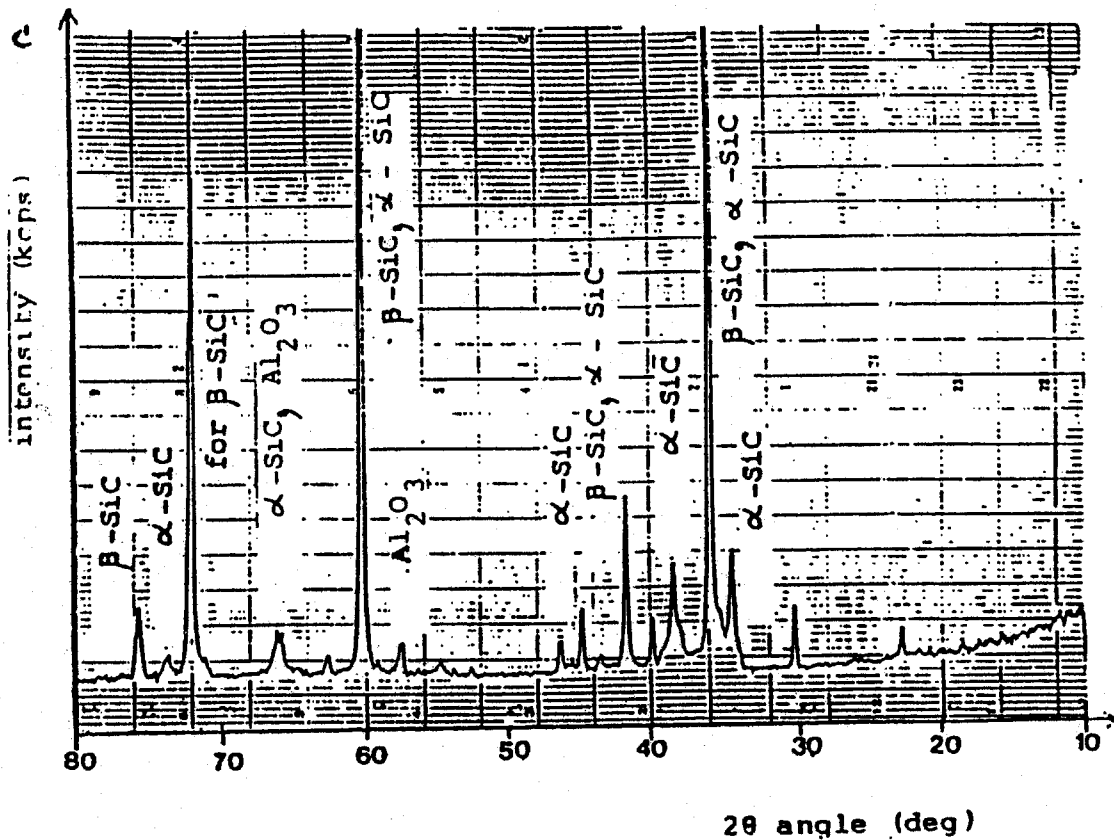
ตารางที่ 4.11. เฟสต่าง ๆ ของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินา หลัง Hot Press

ตัวอย่างชิ้นงาน	เฟส	
	เมเจอร์เฟส (Major Phase)	ไมเนอร์เฟส (Minor Phase)
SBC 3 Profile a	เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์	
SBC 5 Profile a	เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์	อะลูมินา
SBC 5 Profile b	เบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์	อะลูมินา



รูปที่ 4.25. X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก.

- ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินาร้อยละ 4 ก่อน Hot Press
- ชิ้นงานหลัง Hot Press ด้วย Profile a



รูปที่ 4.25. (ต่อ) X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินาร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก.

c) ชิ้นงานหลัง Hot Press ด้วย Profile c

4.3.2.6 สรุปผลการขึ้นเตาซิลิกอนคาร์ไบด์ ผสมตัวเติมอะลูมินา

จากผลการศึกษาการขึ้นเตาซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธี Hot Press ผสมตัวเติมอะลูมินา พบว่า

1. เวลาที่เหมาะสมในการบดผสมเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์กับตัวเติมอะลูมินา คือ 45 นาที ความเร็วรอบ 180 รอบ/นาที จะได้การกระจายตัวของตัวเติมสม่ำเสมอ
2. ตัวอย่าง SA-3 และ SA-2 ที่มีปริมาณตัวเติมร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ให้ค่าความเค้นแรงดัดโค้งสูงสุดคือ 63.77 และ 67.27 กก./มม.² หรือ 628 และ 657 เมกะปาสคาล ดังนั้นการ Hot Press โดยใช้ตัวเติมอะลูมินาควรใช้ปริมาณตัวเติมอยู่ในช่วงร้อยละ 2 ถึง 3

3. ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงจะมีความแข็งแรงสูง แต่เมื่อเติมปริมาณตัวเติมมากเกินไปร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ค่าความเค้นแรงดัดโค้งจะลดลงและค่าความหนาแน่นของชิ้นงานมากเกินไปค่าความหนาแน่นตามทฤษฎี เนื่องจากยังมีอะลูมินาเหลืออยู่และแยกเป็นเฟสที่ 2

4. Profile ที่เหมาะสมในการซินเตอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมอะลูมินาคือใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ริงอยู่ในช่วง 2,050^oซ. ถึง 2,150^oซ. และช่วงเวลารักษาอุณหภูมิสูงสุดคือ 30 นาที

4.4 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงานหลังผ่านกระบวนการ Sintering โดย Pressureless Sintering

ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการ Pressureless Sintering แล้วถูกนำมาวัดค่าความหนาแน่นและศึกษาจุลโครงสร้างได้ผลดังนี้

4.4.1 ความหนาแน่น

ตัวอย่างที่ผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิสูงสุดที่ 2,050^oซ. ค่าความหนาแน่นที่วัดได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.12 ซึ่งให้เห็นว่าชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ริงโดยวิธีนี้มีความหนาแน่นต่ำมากเพียง 2.81 กรัม/ซม.³ และ 2.4 กรัม/ซม.³ เท่านั้น ดังตารางที่ 4.12 (ความหนาแน่นทางทฤษฎีของ SiC คือ 3.22 กรัม/ซม.³)

ดังนั้นจึงทดลองซินเตอร์ริงตัวอย่างที่เหลือที่อุณหภูมิสูงขึ้น คือ 2,150^oซ. และใช้ Profile เดียวกัน พบว่าค่าความหนาแน่นยังต่ำกว่าความหนาแน่นทางทฤษฎีอยู่มากเช่นกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.12 ค่าความหนาแน่นของชิ้นตัวอย่างซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 2,050^oซ.

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (%)	ความหนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	% Theoretical Density
SBC - 2	2	2.41	74.84
SBC - 4	3	2.67	82.92
SBC - 5	4	2.81	87.27
SBC - 6	5	2.92	90.68

การซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 2,150°ซ. ก็ให้ผลค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน ดังตารางที่ 4.13 คือค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยสำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณตัวเติมสูง แต่ให้ค่าความหนาแน่นลดลงสำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณตัวเติมต่ำ อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นที่ได้ยังต่ำไปสำหรับการที่จะใช้เป็นชิ้นงานวิศวกรรม และต่ำไปสำหรับการนำไปทำ Hot Isostatic Press ซึ่งนับว่าการใช้ Pressureless ซินเตอร์อาจเป็นวิธีที่ไม่เหมาะสมกับการซินเตอร์เชิงสารซิลิกอนคาร์ไบด์

ตารางที่ 4.13 ค่าความหนาแน่นของซินตัวอย่างซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 2,150°ซ.

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (%)	ความหนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	% Theoretical Density
SBC - 2	2	2.25	69.87
SBC - 4	3	2.61	81.06
SBC - 5	4	2.90	90.06
SBC - 6	5	2.94	91.30

4.4.2 การวิเคราะห์จุลโครงสร้าง

ผลการวิเคราะห์จุลโครงสร้างให้ผลสอดคล้องกับผลที่ได้รับจากการวัดความหนาแน่นคือซินตัวอย่างแต่ละชั้นมีลักษณะเป็นรูพรุนตลอดชั้น และมีขนาดอนุภาคใหญ่ ขยายตัวออกเป็นลักษณะแผ่น ซึ่งสอดคล้องกับผลงานของ Tanaka (97) ซึ่งเป็นสาเหตุให้มีความหนาแน่นต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับ parameter ต่างๆ กัน เช่น ปริมาณตัวเติม อุณหภูมิ และ Profile การซินเตอร์จะพบว่าซินตัวอย่างที่มีปริมาณตัวเติมสูงจะสามารถซินเตอร์ได้ดีกว่า คือมีความพรุนในชิ้นงานน้อย จุลโครงสร้างแสดงถึงการเกิดซินเตอร์ที่ยังคงสภาพของ β -SiC การใช้อุณหภูมิสูงก็จะให้ผลที่ดีกว่าเช่นเดียวกัน คือตัวอย่างที่ซินเตอร์โดยใช้อุณหภูมิสูงสุดที่ 2,150°ซ. จะให้ความหนาแน่นสูงกว่าที่ 2,050°ซ. และลักษณะจุลโครงสร้างจะประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็ก

อย่างไรก็ตามซินตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ โดยใช้ Pressureless นั้นมีความหนาแน่นต่ำกว่าร้อยละ 95 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี จึงไม่สามารถจะเพิ่มความหนาแน่นโดยอาศัยวิธี Hot Isostatic Press

4.5 ผลการวิเคราะห์ชิ้นงานหลังผ่านกระบวนการ Hot Isostatic Press (HIP)

4.5.1 ความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่วัดได้ก่อนและหลัง HIP แสดงในตารางที่ 4.14 จะเห็นว่ากระบวนการ Hot Isostatic Press สามารถปรับปรุงคุณภาพของชิ้นงานให้มีความหนาแน่นสูงขึ้นใกล้เคียงกับความหนาแน่นทางทฤษฎี จากผลการทดลองนี้ พบว่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเพียงประมาณร้อยละ 1 ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากชิ้นงานก่อนการ HIP มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงความหนาแน่นทางทฤษฎีอยู่แล้ว

ตารางที่ 4.14 ความหนาแน่นของชิ้นงานก่อนและหลังกระบวนการ Hot Isostatic press

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวเติม (%)	ความหนาแน่น (กรัม/ซม. ³)	% Theoretical Density
SBC - 2	2	97.80	97.91
SBC - 4	3	98.36	98.41
SBC - 5	4	98.53	99.11
SBC - 3*	2.5	96.01	96.65
SBC - 4*	3	96.40	96.90
SBC - 5*	4	96.46	97.02

* Hot Press with Profile b

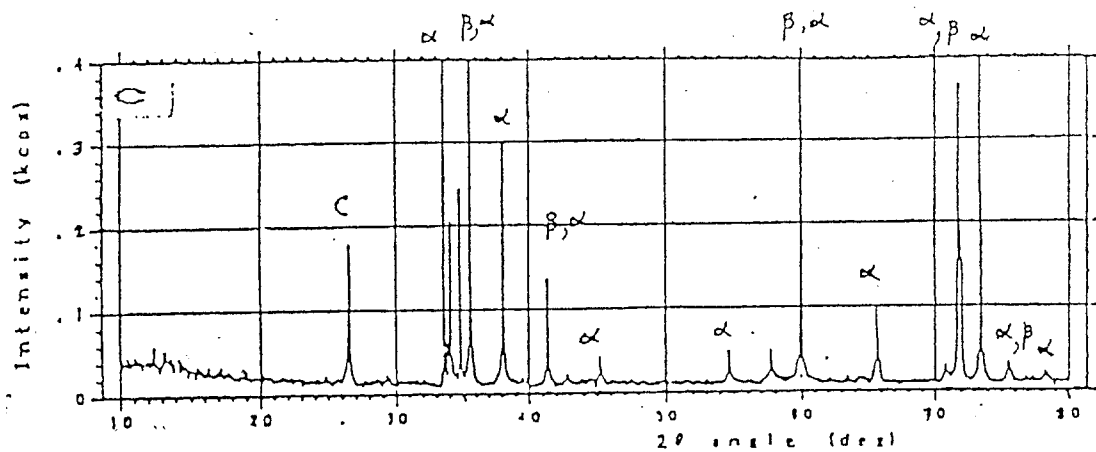
4.5.2 การวิเคราะห์จุลโครงสร้าง

ชิ้นตัวอย่างก่อนและหลัง HIP จะถูกตรวจลักษณะโครงสร้างโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เพื่อเปรียบเทียบลักษณะจุลโครงสร้างที่เปลี่ยนไปหลังจากผ่านการ HIP ซึ่งพบว่าหลังผ่านกระบวนการ HIP แล้ว ตัวอย่าง SBC-5 และ SBC-4 มีปริมาณรูพรุนน้อยลง แต่ขนาดของ grain ใหญ่ขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดจากการเผาชิ้นงานไว้ที่อุณหภูมิสูงนานเกินไป แต่อย่างไรก็ดี ลักษณะจุลโครงสร้างยังเป็นลักษณะของ β -SiC คือมีลักษณะที่เรียกว่า Equiaxed grained morphology (98) ส่วน SBC-2 ซึ่งมีปริมาณตัวเติมร้อยละ 2 ประกอบด้วยโบรอนร้อยละ 0.3 และคาร์บอนร้อยละ 1.7 นั้น มีขนาดอนุภาคเล็กลงหลังผ่านกระบวนการ HIP และยังมีลักษณะของ Equiaxed grained เช่นกัน ซึ่งเป็นผลสอดคล้องกับผลงานของนักวิจัยท่านอื่น (98-99)

จุดโครงสร้างของตัวอย่าง หลังผ่านกระบวนการ HIP แสดงลักษณะการเกิด α -SiC บางส่วนแทรกอยู่ใน matrix ของ β -SiC ซึ่งมีรูปร่างเหมือนพื้นที่หน้าตัดของ α -SiC tube แทรกอยู่กับ Equiaxed grained ของ β -SiC (98)

4.5.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยการ X-ray Diffractometry

ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวอย่างหลังผ่านกระบวนการ HIP โดยใช้ X-ray Diffractometry ดัง X-ray Diffraction Pattern แสดงในรูปที่ 4.26 ซึ่งเป็น X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ซึ่งมีโบรอนและคาร์บอนเป็นตัวเติม หลังจากผ่านกระบวนการ HIP จะสังเกตเห็นว่า peak ที่ $2\theta = 26.5^\circ$ เป็น peak ของ carbon ที่เติมเข้าไปใน additive สำหรับ peak อื่นๆ ที่ปรากฏใน pattern นั้น เป็น peak ของซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งมีทั้ง β -SiC และ α -SiC รวมกันอยู่ เนื่องจาก β -SiC จะเปลี่ยนรูปไปเป็น α -SiC ที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 4.26. X-ray Diffraction Pattern ของซิลิกอนคาร์ไบด์ หลังผ่านกระบวนการ HIP.

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบ

จากผลการวิจัยการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์จากถ่านแคลบและเถ้าแคลบ โดยใช้แคลบจากแหล่งต่างๆ สรุปได้ดังนี้

1. การใช้แคลบในประเทศไทยเป็นวัตถุดิบ สามารถผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้สมบูรณ์ ในช่วงอุณหภูมิ 1,550-1,750 °ซ.
2. ซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ผลิตได้มีโครงสร้างผลึกของ β -SiC ประกอบด้วย crystalline particles ผสมอยู่กับวิสเกอร์.
3. ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1,310 °ซ. ปฏิกิริยาการเกิด β -SiC ทั้งวิสเกอร์และ crystalline particle เริ่มปรากฏแต่ปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์.
4. ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1,750 °ซ. สามารถผลิตได้ SiC ที่ประกอบด้วยวิสเกอร์ $\approx 75\%$.
5. การเผาด้วยอัตราการให้ความร้อนช้า และใช้ soaking time นาน จะทำให้ปริมาณของวิสเกอร์ที่เกิดขึ้นน้อยกว่าการใช้อัตราการให้ความร้อนเร็ว และ soaking time น้อย.
6. การใช้ soaking time นานทำให้เกิดการขยายตัวของทั้งวิสเกอร์ และอนุภาค β -SiC
7. การใช้แคลบจาก 3 แหล่ง คือ จ.พิจิตร, จ.นครราชสีมา และ จ.ชัยภูมิ พบว่าให้ผลไม่แตกต่างกันทั้งชนิดของผลิตภัณฑ์และปริมาณของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้น

5.2 การซินเตอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์

5.2.1 การซินเตอร์ริง โดยวิธี Hot press

การศึกษากระบวนการซินเตอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ชนิดเบตา โดยวิธี Hot Press สรุปได้ดังนี้

1. เวลาที่เหมาะสมในการบดผสมสารซิลิกอนคาร์ไบด์กับตัวเติม โบรอนผสมคาร์บอน และอะลูมินา คือ 60 และ 45 นาที ตามลำดับ
2. ตัวเติมโบรอนและคาร์บอนในปริมาณ 2.5 wt% ทำให้ชิ้นงานมีค่าความแข็งสูงสุด คือ 3,479.66 HV และความหนาแน่นร้อยละ 99.77 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี

3 ตัวเติมอะลูมินาในปริมาณ 3 wt% ทำให้ชิ้นงานมีค่าความเค้นแรงดัดโค้งสูง คือ 67.27 กก./มม.² หรือ 657 เมกะปาสคัล ในการใช้ตัวเติมอะลูมินา ควรใช้ประมาณร้อยละ 2-3 เนื่องจากการเติมอะลูมินามากเกินไปจะมีอะลูนาเหลืออยู่แยกเป็นเฟสที่ 2 ทำให้สมบัติต่างๆ ของชิ้นงานลดลง

4. Profile ที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นเตอริงด้วย Hot Press โดยใช้ตัวเติมทั้ง 2 ชนิด คือ ใช้อุณหภูมิสูงสุดอยู่ในช่วง 2,050-2,150 °ซ. ส่วน soaking time ขึ้นกับสมบัติที่ต้องการใช้งาน.

5. การใช้ตัวเติมโบรอนและคาร์บอนทำให้เพิ่มความแข็ง ส่วนการใช้ตัวเติมอะลูมินาเพิ่ม bending strength และให้อนุภาคที่เล็ก

5.2.2 การขึ้นเตอริง โดย Pressureless Sintering

ในการศึกษาการขึ้นเตอริง โดยวิธี Pressureless Sintering พบว่า

1. การขึ้นเตอริงต้องใช้ตัวเติมปริมาณและอุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามชิ้นงานที่ได้ยังมีความหนาแน่นต่ำกว่าร้อยละ 95 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี จึงไม่สามารถเพิ่มความหนาแน่น โดยวิธี HIP

2. ชิ้นงานที่ได้มีลักษณะจุลโครงสร้างที่มีความพรุนมาก และมีขนาดอนุภาคใหญ่มีการขยายตัวออกเป็นลักษณะแผ่น ซึ่งเป็นสาเหตุให้ความหนาแน่นต่ำ

5.2.3 การขึ้นเตอริง โดยวิธี Hot Isostatic Press

ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการ Hot Pressing และมีค่าความหนาแน่นไม่ต่ำกว่าร้อยละ 95 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี เมื่อนำมาขึ้นเตอริง โดยวิธี Hot Isostatic Press ได้ผลดังนี้

1. สามารถปรับปรุงคุณภาพของชิ้นงานให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น
2. ลักษณะจุลโครงสร้างเปลี่ยนไปคือ มีปริมาณรูพรุนน้อยลง ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น เล็กลง และลักษณะจุลโครงสร้างยังเป็น β -SiC และมีการเกิด α

สรุปผลของโครงการนี้ สามารถผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์จากวัสดุเหลือใช้คือแกลบ และสามารถหาสถานะในการขึ้นเตอริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ให้มีสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานในสถานะต่างๆ ซึ่งจะพิจารณาได้จากความหนาแน่น ความแข็ง ความต้านทานแรงดัดโค้ง และลักษณะจุลโครงสร้าง

เอกสารอ้างอิง

1. Smoak, R. H. 1980. Method of production a high density silicon carbide product. U.S. Patent 4,237,085.
2. McMullen, J. C. 1957. *J. Electrochem. Soc.* : 104,462.
3. Alterov, A. V. 1956. *Abrasive.* 13(15).
4. Schroll, F. 1959. U.S. Patent 2,913,313.
5. Frank, H. and Wilkendorf, E. 1959. U.S. Patent 2,908,553.
6. Kuhn, W. E. 1963. *J. Electrochemical Soc.* : 110, 298.
7. Ueda, Y., Shimokawa, K., Sekiguchi, I., Sayama, S., Kawabata, J. and Taungbodhi, Tharn S. 1989. Sintering of SiC and Si₃N₄ fine powders produced from rice husk Char Reports of the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Japan.
8. Wei, G. C. 1983. *Comm. Amer. Ceram. Soc.* : C-111-C-113.
9. Yajima, S. Undated. *Ceram. Bull.* 62(8) : 893.
10. American Ceramic Society Bulletin. 1983. pp. 889-923.
11. West, R., David, L.D., Djurovich, P. I., Yu, H. and Sinclair, R. 1983. *Ceram. Bull.* 62(8) : 899, 903.
12. Bancy, R. H. 1979. U.K. Pat. Appl. 2,021,545 and 2,024,789. May 16 and May 30.
13. Schilling, C. L., Jr., Wesson, J. P. and Williams, T. C. 1983. *Ceram. Bull.* 62(8) : 912-915.
14. Wills, R. R., Markle, R. A. and Mukher Jee, S. P. 1983. *Ceram. Bull.* 62(8) : 904-911
15. Venkateswaran, V., Halstead, J. M. and Mchosky, B. 1985. Synthesis of high-purity sinterable silicon carbide powders, *In Proc. Of the 23rd Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting*, P-154 : 185-190. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA.
16. Halstead, J. M., Venkateswaran, V. and Mehosky, B. 1986. SiC powder synthesis, Presented at the 24th Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting, Dearborn, Mich.

17. Neuenschwander, W., Scheutt, K. and Scheller, W. 1967. Finely dispersed carbides and process for their production. U.S. Patent 3,340,220.
18. Evans, A.W., Wynne, R. and Marynowski, C. 1969. Preparation of pigmentary silicon carbide. U.S. Patent 3,485,591.
19. Strepkoff, S. 1973. Method and device for manufacturing silicon carbide. U.S. Patent 3,755,541
20. Stroke, F.G. 1979. Submicron beta silicon carbide powder and sintered articles of high density prepared therefrom. U.S. Patent 4,133,689.
21. Boccker, W. D. G. 1977. Process and apparatus for production of high purity silicon carbide powder and its application. German Patent Disclosure 27 44 636.
22. Houston, D. F. 1972. Rice hulls, in rice chemistry and American association of cereal chemists. Inc., St. Paul, MN : pp. 301-52.
23. Nelson, G. H., Talley, L. E. and Aronovsky, S. I. 1950. Chemical compound grain and seed hulls, nut shells and fruit pits. *Trans. Am. Assoc.* 8(58).
24. Sharma, N. K., Zangvil, A. and William, W. S. 1984. Formation and structure of SiC whiskers from rice hulls. *J. Am. Ceram. Soc.* 67(11) : 715-720.
25. (a) Yoshida, S., Onishi, Y. and Kitagishi, K. 1959. The chemical nature of rice plant. *Soil. Sci. Plant Nutr.* 5(1) : 23-27.
 (b) Histochemistry of Silicon in Rice Plant I. 1967. *Ibid.* 8(1) : 33-35.
 (c) Histochemistry of Silicon in Rice Plant II. 1967. *Ibid.* 8(1) : 26-41.
 (d) Histochemistry of Silicon in Rice Plant III. 1967. *Ibid.* 8(2) : 1-5.
26. Liu, S. L. and Ho, C. H. Undated. Study in the Silicon in plant I – Solubility of the silicon part. *J. Chin. Chem. Soc.* 6 : 141-145.
27. Lanning, F. C. 1963. Silicon in rice. *J. Agric. Food Chem.* 11(5) : 435-37.
28. Lee, J. and Cutter, I. B. 1975. Formation of SiC from rice hulls. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 54(2) : 195-198.
29. Lakiza, S.N. and Dyban, Yu. P. 1982. Preparation of silicon carbide from rice husks. *Soviet Power Met. And metal Ceramics.* 21(2) : 117-121.
30. Patel, M. and Karera, A. 1989. SiC whisker from rice husk : formation through Substrates, *Interceram*, 3.

31. Raghavarapu, Venkapa Krishnarao, *et al.*, 1991. Direct pyrolysis of raw rice husks for maximization of SiC whisker formation. *J. Am. Ceram. Soc.* 74(11) : 2869-2875.
32. Popper, P. ed. 1960. Special ceramics, British ceramic research association, stoke-on-trent. London, Heywood. p. 209.
33. Taylor, K.M. 1965. Cold molded dense silicon carbide articles and method of making the same. U.S. Patent 3,205,043.
34. Alliergro, R., Collin, L.B. and Tinkepaugh, J.R. 1956. Pressure-sintered silicon carbide. *J. Amer. Ceram. Soc.* 39(11) : 386-389.
35. Bind, J.M. and Biggers, J.K. 1975. Hot pressing of silicon carbide with 1% boron carbide addition. *J. Amer. Ceram. Soc.* 58 : 304-306.
36. Prochazka, S. and Dondalski, W.J. 1977. Improvements in silicon carbide, British Patent Specification 1,473,911.
37. Weaver, G.Q. 1976. Process for forming high density silicon carbide. U.S. Patent 3,998,646.
38. Prochazka, S. 1973. Sintering of silicon carbide, General Electric Report 73CRD325.
39. Prochazka, S. and Coblentz, W.S. 1978. Silicon carbide-boron carbide sintered body. U.S. Patent 4,081,282.
40. Johnson, C.A. and Prochazka, S. 1977. Microstructures of sintered SiC, ceramic microstructures, 76, (r>M. Fulrath and J.A. Pask, eds.)
41. Bind, J. 1978. Phase transformations during hot-pressing of cubic SiC. *Met. Res. Bull.* 13 : 91-96.
42. Gugel, E. and Leimer, G. 1979. Pressureless sintering of silicon carbide, Proc. AGARD 47th Meet. Koln, W. Germany. pp. 17-1, - 17-16.
43. Coppola, J. A., Hailey, L. N. and McMurtry, C. H. 1978. "Process for producing sintered silicon carbide body. U.S. Patent 4, 124, 667.
44. Coppola, J. A. and McMurtry, C. H. 1976. Substitution of ceramics for ductile materials in design, National Symposium on Ceramics in the Service of man, Carnegie Institution, Washington, DC.
45. Coppola, J. A., Hailey, L. N. and McMurtry, C. H. 1982b. Sintered silicon carbide ceramic body. U.S. Patent 4,312,954.

46. Coppola, J.A. and Smoak, R.H. 1980. Method of producing high density silicon carbide product. U.S. Patent 30,286.
47. Coppola, J.A., Hailey, L.N. and McMurtry, C.H. 1982a. Sintered alpha silicon carbide ceramic body having equiaxed microstructure. U.S. Patent 4,346,049.
48. Murata, Y. and Smoak, R.H. 1979. Densification of silicon carbide by the addition of BN, BP and B₄C, and correlation to their solid solubilities, *In proc. of Intl. Symp. Of Factors in densification and sintering of oxide and Non-Oxide ceramics.* Gakujutsu Bunken Fukyukai, Tokyo, Japan pp. 382-399.
49. Bocker, W. and Landfermann, R.H. 1979. Densification of silicon carbide by the addition of BN, BP, and B₄C, and correlation to their solid solubilities, *In proc. Of Intl. Symp. Of Factors in densification and sintering of oxide and Non-Oxide ceramics.* Gakujutsu Bunken Fukyukai, Tokyo, Japan. pp. 382-399.
50. Bocker, W. and Hausner, H. 1978. The influence of boron and carbon additions on the microstructure of sintered alpha silicon carbide. *Powder Met, Int. 10:* 87-89
51. Hausner, H. and Bocker, W. 1980. Verfahren zur Herstellung eines dichten Formkörpers aus Siliciumcarbid, German Patent Disclosure, Offenlegungsschrift 29 12 443.
52. Schwetz, K.S. and Lipp, A. 1979. The effect of aluminum and boron sintering additives on the properties of dense sintered alpha silicon carbide, *Science of Ceramics*, 10, Berctesgaden.
53. Schweta, K.A. and Lipp, A. 1980. Dense sintered shaped articles of polycrystalline-silicon carbide and process for their manufacture. U.S. Patent 4,230,497
54. Nakamura, K. 1982. Electrically insulation silicon carbide sintered body. European Patent application 0,081,365.
55. Denton, I. E. and Henney, J. W. 1983. Preparation of dense ceramics. U.S. Patent 4,372,902.
56. Omori, M. and Ohira, K. 1986. Sintered silicon carbide molding and process for production thereof. U.S. Patent 4,569,921.
57. Omori, M. and Takei, H. 1986. Method of preparing sintered shapes of silicon carbide. U.S. Patent 4,564,490.

58. Endou, M., Takamizawa, M., Kobayashi, T., Hayashida, A., Urasato, N., Ohsaki, H., Suzuki, N. and Toide, T. 1986. Ultrafine powder of silicon carbide, a method for the preparation thereof and a sintered body therefrom. U.S. Patent 4,571,331.
59. Suzuki, K., Ono, T. and Shinohara, N. 1982. Dense sintered silicon carbide ceramics. U.S. Patent 4,354,991.
60. Hollenberg, G. W. and Crane, R. L. 1976. Method of fabricating silicon carbide articles. U.S. Patent 3,966,855.
61. Boccker, W. D. G. and Hailey, L. N. 1985. Sintered silicon carbide/ graphite/ carbon composite ceramic body having ultra fine microstructure. U.S. Patent 4,525,461.
62. Yamada, K., Mouri, M. and Nomura, Y. 1985. Method for manufacturing high - strength sintered silicon carbide articles. U.S. Patent 4,562,040.
63. Lee, M. and Szala, L. 1982. Process for cementing diamond to silicon-silicon carbide composite and articles produced thereby. U.S. Patent 4,353,963.
64. Prochazka, S. 1974. Dense silicon carbide ceramic and method of making the same. U.S. Patent 6,652,099.
65. Weaver, G.Q. 1982. Sintered high density boron carbide. U.S. Patent 4,320,204.
66. Murata, Y. and Weber, G. 1982. Sintered silicon carbide-titanium diboride mixtures and articles thereof. U.S. 4,327,186.
67. Prochazka, S. 1975. The role of boron and carbon in sintering of silicon carbide. *Special Ceramics 6* : 171-181.
68. Lange, F.F. 1975. Hot-pressing behavior of silicon carbide powders with additions of Al_2O_3 . *J. Mater. Sci.* 10(2) : 314-320.
69. Shinozaki, S., Williams, R.M., Juterbock, B.N., Donlaon, W.T., Hangan, J. and Peters C.R. 1985. Microstructural development in pressureless sintered -SiC materials with Al, B, and C additions. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64(10) : 1389-1393.
70. Suzuki, H. 1983. Recent trends and theoretical background in sintering of silicon carbide ceramics. *Seramikkusu (Ceramics) (Japan)* 18(1) : 3-9.

71. Davis, R.F., Lane, J.E. and Carter, C.H., Jr. by Bentley, J., Waldin, W.H., Griffis, D.P., Linton, R.W. and More, K.L. 1984. Microanalytical and microstructural analysis of boron and aluminum regions in sintered alpha silicon carbide. *Scanning Electron Microscopy III* : 1161-1167.
72. Dutta, S. 1984. Sinterability, strength and oxidation of alpha silicon carbide powders. *J. Mater. Sci.* 19 : 1307-1313.
73. Stuez, D.H., Prochazka, S. and Lorenz, J. 1985. Sintering and microstructure formation of β -silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 68(9) : 479-482.
74. Tajina, Y. and Kingery, W.D. 1982. Solid solubility of aluminum and boron silicon carbide. *J. Amer. Ceram. Soc.* 65(2) : C-27.
75. Breezy, R. and Ralniello, W. 1986. Sintering of commercial SiC powders. Presented at the Ann. Meeting of The Amer. Ceram. Soc., Chicago.
76. Takeda, Y. and Nakamura, K. 1980. Effects of additives on microstructure and strength of dense silicon carbide, Proc. Of the 23rd Japan Congress on Materials Research-Nonmetallic Materials, Sept., 1979 : Kyoto, Japan Societ of Materials Science, Kyoto, Japan. pp. 215-219.
77. Takeda, Y., Nakamura, K., Maeda, K. and Ura, M. 1986. Effects of elemental additives on densification, microstructure, strength, and thermal conductivity of silicon carbide ceramics. *Advanced Ceramic Materials.* 1(2) : 162-165.
78. Venkateswaren, V. and Kim, J.H. 1985. Influence of sintering aids and atmosphere on pressureless sintering of alpha silicon carbide, extended abstracts. *Amer. Ceram. Soc.* 87: 56.
79. Heuer, A.H., Fryburg, G.A., Ogbuji, L.U., Mitchell, T.E. and Shinozaki, S. 1978. The $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in polycrystalline SiC. 1. *J. Am. Ceram. Soc.* 61(9-10) : 406-412.
80. Ogbuji, L. U., Mitchell, T.E. and Heuer, A.H. 1981a. The $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in polucrystalline SiC : III. *J. Am. Cer. Soc.* 64(2) : 91-99.
81. Hamminger, R., Grathwohl, G. and Thummler, F. 1983b. Microanalytical investigation of sintered SiC. *J. Mater. Sci.* 18(2) : 3154-3160.

82. Sherman, R. 1985. Auger analysis of hot pressed and sintered silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 68(1) : C-7-C-10.
83. Sawyer, G.R. and Page, T.F. 1978. Microstructural characterization of 'REFEL' (reaction-bonded) silicon carbides. *J. Mater. Sci.* 13 : 885-904.
84. Seshadri, S.G. and Srinivasan, M. 1983. Analysis of flexure strength data of ceramics. *J. Eng. Matl. And Technology.* 105 : 219-223.
85. Govila, R.K. 1982. High temperature strength characterization of sintered alpha SiC, Technical Report AMMRC TR 82-51. Army Mechanics and Materials Research Center, Watertown, Mass.
86. Srinivasan, M. and Kasprzyk, M. 1979. The effect of microstructure on the mechanical properties of reaction bonded silicon carbides, Presented at the 82nd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Chicago, Ill. Carborundum Publication No. A-12,0,22. Carborundum Co., Niagara Falls, NY.
87. San, M. and Smoak, R.H. 1979. Elevated temperature strength and fracture toughness variations of sintered alpha silicon carbide, Presented at the Intl. Conf. on Fracture Mechanics in Engineering Applications, bangalore, India.
88. Srinivasan, M. 1978. The temperature dependence of strength of reaction bonded silicon carbide, Unpublished work. Carborundum Co., Niagara falls, NY.
89. Lakiza, S. N. and Dyban, Yu. P. 1982. Preparation of silicon carbide from rice husks. *Soviet Powder Met. And Metal Ceramics* 21(2) : 117-121.
90. International Research and Development Cooperation ITIT. 1989. Project No. 83-1-8 October 1986.
91. Gnesin, G. G. 1977. Silicon Carbide Materials. Metallurgiya, Moscow.
92. Coblenz, W. S. 1978. Silicon carbide - Boron carbide sintered body. U.S. Patent 4,081,282.
93. Scanlan, R. M. 1984. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. *J. Amer. Cer.* 67 (1-6) : C-62-C-64.
94. Hanna, S. B., Farag, L. M. and Mansour, N. A. L. 1984. Pyrolysis and combustion of treated and untreated rice hulls. *Thermocim Acta.* 81(1-2) : 77-86.

95. Brook, R. J. 1976. Controlled Grain Growth : *In Ceramic fabrication processes*. Ed. by Wang, F. F. Y. : Academic Press. New York. pp. 331-364.
96. Brook, R. J. 1976. Controlled Grain Growth : *In Ceramic Fabrication Processes*. Ed. Wang, F. F. Y. : Academic Press. New York. pp. 331-364.
97. Tanaka, H., *et al.* 1990. Synthesis and sintering of SiC-C powder mixture from SiC (OCH₃)₄ and Phenol Resin. *J. Amer. Ceram Soc.* 98 : 619-626.
98. Prochazka, S. Undated. "Sintering of Silicon Carbide" Mass transport phenomena in ceramics, Edited by Cooper, A.R. and Heuer, A.H. Plenum publishing Corporation, New York.
99. Prochazka, S. and Scanlan, R.M. 1975. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. *Amer. Cer. Soc.* 58(1-2) : 72.