

การเตรียมและการตรวจลักษณะเฉพาะวัสดุเชิงประกอบที่เกิดพันธะระหว่างมัลไลต์ – ซิลิกอนคาร์ไบด์



นายชุมพล นุชปก

สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2667-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND CHARACTERISATION OF REACTION BONDED MULLITE-SILICON
CARBIDE COMPOSITES

Mr. Chumphol Busabok

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-2667-8

ชุมพล บุษบก : การเตรียมและการตรวจลักษณะเฉพาะวัสดุเชิงประกอบที่เกิดพันธะระหว่าง
มัลไลต์- ซิลิกอนคาร์ไบด์ (PREPARATION AND CHARACTERISATION OF REACTION
BONDED MULLITE-SILICON CARBIDE COMPOSITES) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุพัตรา
จินาวัดมน, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. ชูติมา เขี่ยมโชติชวลิต 80 หน้า ISBN 974-17-2667-8

การเตรียมวัสดุเชิงประกอบเซรามิก/เซรามิก โดยอาศัยการเกิดพันธะปฏิกิริยาของมัลไลต์-
ซิลิกอนคาร์ไบด์ สารตั้งต้นคือ ซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ และมี carboxymethyl
cellulose (CMC) เป็นตัวประสาน ขึ้นรูปด้วยการอัดแบบทิศทางเดียวและอัดแบบทุกทิศทางด้วย cold
isostatic press ทำการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส และ 1500 องศาเซลเซียส ใน
บรรยากาศปกติ พันธะปฏิกิริยาของการเกิดมัลไลต์เกิดจากการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์
กลายเป็นซิลิกอน ไดออกไซด์ ซึ่งเกิดเป็นชั้นบางที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ เรียกว่าการออกซิเดชัน
เป็นแบบพาสซีฟ พลังงานการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการของ Arrhenius มีค่า 167
กิโลจูล/โมล ขณะที่ ซิลิกอนไดออกไซด์ที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์
เกิดเป็นมัลไลต์ ซิลิกอน คาร์ไบด์บางส่วนยังออกซิเดชัน เป็นผลให้เฟสสุดท้ายยังปรากฏ
ซิลิกอนไดออกไซด์คงค้างอยู่ในรูปของซิลิกอนไดออกไซด์อสัณฐานซึ่งปิดรูพรุนไว้ ความพรุนของ
ชิ้นงานประมาณร้อยละ 10 โดยปริมาตรและความทนแรงดัดโค้งของชิ้นงานที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 60
เมกะปาสคาล



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2545

ลายมือชื่อผู้ผลิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4272260023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD : REACTION BONDED/ MULLITE/ SILICON CARBIDE/ MULLITE-SILICON CARBIDE COMPOSITES

CHUMPHOL BUSABOK : PREPARATION AND CHARACTERISATION OF REACTION BONDED MULLITE-SILICON CARBIDE COMPOSITES.

THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROF. SUPATRA JINAWATH, Ph.D., THESIS

COADVISER : CHUTIMA EAMCHOTCHAWALIT, Ph.D 80 pp. ISBN 974-17-2667-8

The preparation and characterization of ceramic/ceramic composite of reaction bonded mullite-silicon carbide composite was investigated. The samples were formed by using silicon carbide (SiC) powder and aluminium oxide (Al_2O_3) as starting materials and carboxymethyl cellulose (CMC) as binder. The uniaxial press and cold isostatic press were applied in forming process. Sintering was carried out at 1450 °C and 1500 °C in air atmosphere. During reaction bonding process to form mullite, SiC were oxidized and formed SiO_2 layer on its surface. This process is so called passive oxidation. The activation energy for oxidation of SiC calculated by Arrhenius's equation was about 167 kJ/mol. It was also found out that the amorphous SiO_2 excess was formed and covered up the porosity in sample. Porosity obtained in the sample is about 10 vol.% and three point bending strength of sample around 60 MPa.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department Materials Science

Field of study Ceramic Technology

Academic year 2002

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co- advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของรองศาสตราจารย์ ดร. สุพัตรา จินาวัดน์ และ ดร. ชุตินา เอี่ยมโชติชวลิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆ ในการทำการวิจัยด้วยดีตลอดมา ขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ให้ข้อเสนอแนะ และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณฝ่ายเทคโนโลยีวัสดุ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่ให้การสนับสนุนการทำงานในทุกๆ ด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือทดลอง และวิเคราะห์ทดสอบตลอดโครงการจนงานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณ Dr. Yoshio Sakka ที่ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการแพร่ของออกซิเจนบนผิวซิลิกอนคาร์ไบด์และแก้ว ขอขอบคุณ คุณวาสนา ส่องวงศ์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการพิมพ์และแก้ไขวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี และเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา ขอขอบคุณ คุณสมศรี ทวีถาวร คุณชนินทร์ สุหร่ายนาค คุณนิตยา แก้วแพรง คุณเฉลิมชัย จีระพันธุ์ คุณปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น คุณวรรณงาม ธนวนินนาม คุณโกสุม ไวยจิรา คุณอุบลวรรณ แผลงจันทิก คุณนพฤทธิ์ แซ่อึ้ง คุณแสงเดือน ดวงดาว คุณพันธ์ฐิติ สมวงศ์ษา คุณประสงค์ เจริญพรพิทักษ์ และพนักงานในฝ่ายเทคโนโลยีวัสดุทุกคน ที่คอยให้กำลังใจ และคำปรึกษาด้วยดีตลอดมา

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณหลวงพ่อบิดา มารดา และญาติๆ ที่ให้ความสนับสนุน และเป็นกำลังใจในการศึกษามาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินด้วยทุนสนับสนุนการวิจัยของบัณฑิตวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	2
2.1 Reaction Bonded Sintering.....	2
2.1.1 Reaction Bonded Silicon Nitride (RBSN)	3
2.1.2 Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC)	5
2.1.3 Reaction Bonded Aluminium Oxide (RBAO)	6
2.1.4 Reaction Bonded Sintering วิธีอื่น ๆ	7
2.1.4.1 Solid-Solid Exchange Reactions	7
2.1.4.2 การเกิดออกซิเดชันและไนไตรเดชันโดยตรง.....	8
2.2 การออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์	8
2.3 การเกิดมัลไลต์จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนไดออกไซด์กับอะลูมิเนียมออกไซด์....	10
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
3 การทดลองและวิเคราะห์ทดสอบ.....	17
3.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุดิบ.....	18
3.1.1 การวัดการกระจายขนาดอนุภาค.....	18

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.2 การศึกษาลักษณะจุลโครงสร้าง.....	18
3.1.3 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้ Gas Adsorption.....	19
3.1.4 การหาการเกิดออกซิเดชันของผงซิลิกอนคาร์ไบด์.....	20
3.1.5 การศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกโดยเครื่อง X-ray diffractometer.....	20
3.1.6 การทดสอบความแข็งแรงดัดโค้ง.....	21
3.1.7 การศึกษาการกระจายขนาดของรูพรุนด้วยวิธี Mercury Porosimetry....	21
3.1.8 การวัดความหนาแน่นและความพรุนด้วยวิธีอาร์คิมิดีส.....	22
3.1.9 อิทธิพลของความร้อนต่อสารวัสดุเชิงประกอบ.....	23
3.2 การเตรียมสารเชิงประกอบพันธะปฏิริยาระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	24
4 ผลการทดลอง.....	27
4.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุดิบ.....	27
4.1.1 การกระจายขนาดอนุภาค.....	27
4.1.2 ลักษณะการกระจายขนาดอนุภาค.....	30
4.1.3 พื้นที่ผิวของวัสดุดิบ.....	32
4.1.4 การเกิดออกซิเดชันของผงซิลิกอนคาร์ไบด์.....	32
4.1.5 ลักษณะโครงสร้างโดย X-ray diffractometer.....	34
4.2 ผลการขึ้นรูปชิ้นงานสารเชิงประกอบพันธะปฏิริยามัลไลต์ – ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	35
4.2.1 การศึกษาการเกิดพันธะปฏิริยาด้วย DTA	35
4.2.2 ผลการศึกษาลักษณะการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ในสารผสม ซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์.....	37
4.2.3 ผลของการเติมอะลูมิเนียมออกไซด์.....	39
4.3 ผลการศึกษาอุณหภูมิซินเทอร์ที่เหมาะสม.....	51
4.4 ผลของความดันต่อการขึ้นรูป.....	61
4.5 ผลของระยะเวลาในการซินเทอร์.....	65

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	71
รายการอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก.....	77
ประวัติผู้วิจัย.....	80



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงกลไกการเกิด Reaction Bonded Silicon Nitride.....	4
รูปที่ 2.2 กราฟระหว่างอุณหภูมิและความดันของออกซิเจนในการเปลี่ยนแปลงการเกิด ออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์.....	9
รูปที่ 2.3 แสดงเฟสไดอะแกรมของมัลไลต์.....	10
รูปที่ 2.4 แสดงการเกิดมัลไลต์จากปฏิกิริยาระหว่าง cristobalite และอะลูมิเนียมออกไซด์เทียบกับ อุณหภูมิ.....	11
รูปที่ 2.5 แสดงผลการทดลองของ Low Shrinkage Reaction-Bonded Mullite.....	13
รูปที่ 2.6 แสดง X-ray Diffraction ของ Reaction-Bonded Mullite Silicon Carbide ที่ใช้ ซิลิกอนคาร์ไบด์ขนาดอนุภาคต่างกันเทียบกับอุณหภูมิ.....	14
รูปที่ 3.1 แสดงส่วนประกอบของกระเปาะ (Penetrometer) ที่ใช้วัดการกระจายของรูพรุน.....	22
รูปที่ 3.2 กระบวนการเตรียมชิ้นงานสารเชิงประกอบพันธะปฏิกิริยาระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอน คาร์ไบด์.....	24
รูปที่ 3.3 แสดงกราฟการเผาซินเทอริงของชิ้นงานสารเชิงประกอบพันธะปฏิกิริยาระหว่าง มัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	25
รูปที่ 3.4 แสดงขั้นตอนการผลิตสารเชิงประกอบระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยการ ซินเทอริงโดยอาศัยปฏิกิริยา (Reaction Bonded Sintering).....	26
รูปที่ 4.1 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของซิลิกอนคาร์ไบด์.....	27
รูปที่ 4.2 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์.....	29
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของอนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์.....	30
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของอนุภาคอะลูมิเนียมออกไซด์.....	31
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดออกซิเดชันกับอุณหภูมิ.....	33
รูปที่ 4.6 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320.....	34
รูปที่ 4.7 กราฟ XRD ของอะลูมิเนียมออกไซด์ LOW SODA AI-160-SG-1.....	35
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงผลการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วย DTA ของตัวอย่างที่ผสมกันระหว่างซิลิกอน คาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์.....	36
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงผลการเปลี่ยนแปลงของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับเวลา.....	37

สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรากที่สองของเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับ $1-(1-f)^{1/3}$..	38
รูปที่ 4.11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของอุณหภูมิกับ rate constant.....	39
รูปที่ 4.12	กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC3296A4 ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	40
รูปที่ 4.13	กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC327A3, MSC326A4 และ MSC325A5 ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	40
รูปที่ 4.14	กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC327A3, MSC326A4 และ MSC325A5 ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และ กัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก/ไฮโดรคลอริก.....	41
รูปที่ 4.15	ภาพถ่ายรอยหักด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	42
รูปที่ 4.16	ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	43
รูปที่ 4.17	ภาพถ่ายพื้นผิวที่กัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก/ไฮโดรคลอริกจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	44
รูปที่ 4.18	ภาพถ่ายจุลโครงสร้างภาคตัดขวางของ MSC325A5 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	47
รูปที่ 4.19	กราฟการกระจายตัวของรูพรุนของตัวอย่างที่ผ่านการซินเทอร์ที่ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	48
รูปที่ 4.20	กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่อุณหภูมิซินเทอร์ต่างกัน.....	52
รูปที่ 4.21	กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่อุณหภูมิซินเทอร์ต่างกัน ที่ผ่านการกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก/ไฮโดรคลอริก.....	52
รูปที่ 4.22	ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง MSC325A5 ที่อุณหภูมิซินเทอร์ต่างกัน.....	53

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.23 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง MSC325A5 ที่อุณหภูมิซินเทอร์ต่างกัน และผ่านการกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก/ไฮโดรคลอริก	54
รูปที่ 4.24 ภาพถ่ายรอยหักด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง MSC325A5 ที่อุณหภูมิซินเทอร์ต่างกัน.....	56
รูปที่ 4.25 กราฟแสดงการกระจายขนาดของรูพรุนของตัวอย่าง MSC325A5.....	59
รูปที่ 4.26 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ความดันต่างกัน.....	61
รูปที่ 4.27 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ความดันต่างกัน และผ่านการกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก/ไฮโดรคลอริก.....	62
รูปที่ 4.28 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ความดันในการขึ้นรูปต่างกัน.....	63
รูปที่ 4.29 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ซินเทอร์ในเวลาต่างกัน.....	65
รูปที่ 4.30 ภาพถ่ายภาคตัดขวางที่ผ่านการกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก/ไฮโดรคลอริกจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ MSC325A5 ที่เวลาในการซินเทอร์ต่างกัน....	66
รูปที่ 4.31 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่เผาที่เวลาต่างกัน	67
รูปที่ 4.32 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนของตัวอย่างที่ซินเทอร์ด้วยเวลาต่างกัน.....	69

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1	แสดงอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง..... 18
ตารางที่ 3.2	แสดงอัตราส่วนผสมของตัวอย่างที่เตรียมขึ้น..... 26
ตารางที่ 4.1	การกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุดิบ..... 28
ตารางที่ 4.2	พื้นที่ผิวของวัสดุดิบ..... 32
ตารางที่ 4.3	การเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์..... 32
ตารางที่ 4.4	ความแข็งแรงของตัวอย่างที่ผ่านการชินเทอร์ที่ 1500°ซ. เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 46
ตารางที่ 4.5	ความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่างที่ผ่านการชินเทอร์ที่ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง..... 46
ตารางที่ 4.6	แสดงความแข็งแรงของตัวอย่างเมื่อชินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน..... 57
ตารางที่ 4.7	ค่าความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่างที่ชินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน..... 58
ตารางที่ 4.8	ค่าความแข็งแรงของตัวอย่างที่อัดด้วยความดันต่างกัน..... 64
ตารางที่ 4.9	ความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่างที่อัดด้วยความดันต่างกัน..... 64
ตารางที่ 4.10	ค่าความแข็งแรงของตัวอย่างที่ชินเทอร์ด้วยเวลาต่างกัน..... 68
ตารางที่ 4.11	ความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่างที่ชินเทอร์ด้วยเวลาต่างกัน..... 69

บทที่ 1

บทนำ

กระบวนการขึ้นรูปสารเซรามิกเชิงประกอบโดยอาศัยพันธะปฏิกิริยา (reaction bonded) เป็นวิธีที่นิยมกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เพราะชิ้นงานที่ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และมีขนาดใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เนื่องจากวิธีนี้ชิ้นงานจะมีการหดตัวน้อยมาก หรือไม่หดตัวเลย ทำให้ลดค่าใช้จ่ายในการตกแต่งชิ้นงานลงได้มาก

จากการที่ชิ้นงานไม่มีการหดตัว เทคนิคนี้จึงเหมาะสำหรับใช้เตรียมสารเซรามิกที่มีรูพรุนเพื่อใช้ในงานกรองต่างๆ เช่น ฝุ่นร้อน น้ำเสีย น้ำโลหะ เป็นต้น ตัวกรองฝุ่นร้อน ส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมถ่านหิน หรืออุตสาหกรรมที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง ลักษณะที่สำคัญของตัวกรอง คือ ต้องทนต่อการเปลี่ยนแปลงความร้อนแบบเฉียบพลัน แก๊สสามารถผ่านได้โดยมีความดันภายในคงค้างน้อยที่สุด ใช้งานที่อุณหภูมิในช่วง 1000 -1500 องศาเซลเซียส และทำความสะอาดได้ง่าย ปัจจุบันสารที่นำมาใช้สำหรับเตรียมเป็นตัวกรองฝุ่นร้อนในอุตสาหกรรม ได้แก่ ซิลิกอนคาร์ไบด์และคลอไดไรต์ เป็นต้น

สำหรับขอบเขตการทดลองในวิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษากิจกรรมวิธีการเตรียมสารเชิงประกอบที่เกิดพันธะปฏิกิริยาระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์ เพื่อใช้กรองฝุ่นร้อนในอุตสาหกรรม เนื่องจากทั้งมัลไลต์ และซิลิกอนคาร์ไบด์ มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ ทนต่อการกัดกร่อน ทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างเฉียบพลันได้ดี จึงเหมาะสำหรับการออกแบบให้ใช้งานร่วมกันได้ โดยวิทยานิพนธ์นี้ทำการศึกษาถึงกลไกการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ และการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ทำให้เกิดเป็นมัลไลต์ รวมถึงศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ในกระบวนการผลิต เช่น อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการซินเทอร์ ปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ตลอดจนจรรยาบรรณวิชาชีพ และทางกายภาพของชิ้นงาน

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กระบวนการเตรียมวัสดุเซรามิกโดยอาศัยกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นระหว่างการซินเทอ์ ซึ่งเกิดจากกลไกการรวมตัวกันระหว่างโครงสร้างของอนุภาคโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีมากกว่ากลไกการเชื่อมต่อกัน (neck-growth mechanism) ของอนุภาคที่เกิดจากแรงอ่อนๆ ของพลังงานที่ผิว (surface energy)

วิธีการเตรียมวัสดุเซรามิกโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีมีหลายวิธี เช่น

- Chemical vapor deposition (CVD)
- Chemical vapor Infiltration (CVI)
- Direct oxidation and nitridation
- Self-propagation high-temperature synthesis (SHS)

วิธีการที่กล่าวมาข้างต้น เป็นวิธีที่มีความได้เปรียบในการสังเคราะห์วัสดุ โดยเฉพาะวัสดุที่มีความซับซ้อนมากๆ และมีขนาดใหญ่ เนื่องจากไม่มีการหดตัวของชิ้นงานภายหลังกระบวนการซินเทอ์ ส่งผลให้ชิ้นงานมีรูปร่างใกล้เคียงกับขนาดที่ต้องการ (near-net-shape) มากที่สุด มีการตกแต่งชิ้นงานน้อยมากก่อนนำไปใช้งาน ทำให้สามารถประหยัดค่าใช้จ่ายในการตกแต่งชิ้นงาน⁽¹⁾ สำหรับงานวิจัยนี้สารผสมซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์เพื่อให้เกิดวัสดุเชิงประกอบมัลติสเฟียร์-ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความพรุนตัวสูงเป็นการซินเทอ์โดยวิธี reaction bonded sintering

2.1 Reaction Bonded Sintering

Reaction Bonded Sintering เป็นวิธีการสังเคราะห์สารเชิงประกอบด้วยปฏิกิริยาเคมีที่ทำให้ได้เนื้อสารที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าการเผาซินเทอ์แบบดั้งเดิมที่อาศัยตัวเติมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความบริสุทธิ์ในเนื้อสารอันเนื่องมาจากการที่ไม่ต้องใช้ตัวเติมอื่นๆ เข้ามาช่วยในการซินเทอ์ ส่งผลให้สารนั้นๆ มีสมบัติทางกลที่ดีขึ้น⁽¹⁾ เช่น ทนความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง ทนต่อการกัดกร่อนได้ดี เป็นต้น

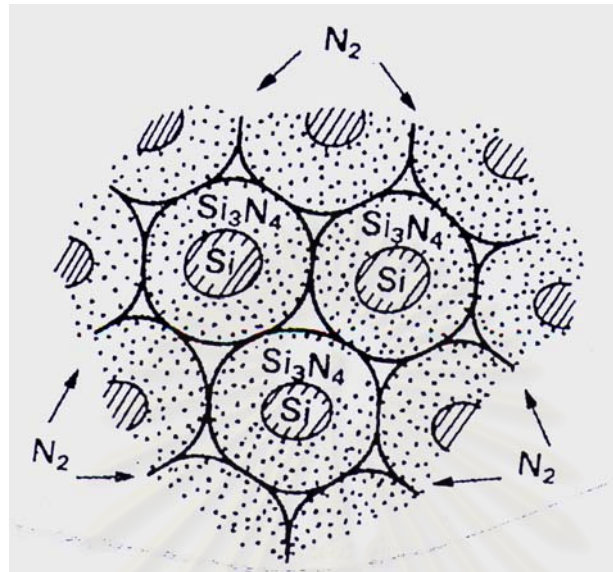
ในกระบวนการซินเทอ์โดยทั่วไปนั้น ปฏิกิริยาพื้นฐานและเฟสไดอะแกรม เป็นสิ่งสำคัญในการใช้เป็นแนวทางการกำหนดขั้นตอนและอุณหภูมิการซินเทอ์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สมบัติของสารเชิงประกอบสามารถปรับปรุงจากการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของวัสดุขณะทำการซินเทอ์ จากหลักการของการซินเทอ์โดยอาศัยกลไกการเกิดปฏิกิริยาถูกนำมาใช้เตรียมตัวอย่างของวัสดุหลายชนิด เช่น วัสดุโครงสร้าง วัสดุขั้วถั่ว เป็นต้น

การศึกษาลักษณะจุลโครงสร้างของการซินเทอริ่งใน solid state ซินเทอริ่ง แบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรก (initial stage) เป็นการลดศักย์เคมี (chemical potential) ที่จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคกับอนุภาค ขั้นตอนที่สอง (intermediate stage) เกิดการเคลื่อนตัวของมวลสารเพื่อเพิ่มผิวสัมผัสระหว่างอนุภาค ช่องว่างของอากาศในเนื้อสารเชื่อมต่อกันและเกิดการบีบตัวเนื่องจากแรงดันแล้วมีรูพรุนเกิดขึ้น ขั้นตอนที่สาม (final stage) เป็นเพียงการปิดและแยกรูพรุนและมีการขยายขนาดของเกรน การขยายขนาดของเกรนมากกว่าปกติในขั้นตอนนี้ ส่งผลให้สารที่ได้มีความพรุนต่ำ

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดสารประกอบใหม่ของเซรามิก พบว่าความร้อนมีผลต่อปฏิกิริยาเหล่านี้มาก ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) ⁽²⁾ ความร้อนที่สูงเกินไปจะทำให้ไม่สามารถควบคุมโครงสร้างจุลภาค (microstructure) และเฟสที่เกิดขึ้นได้ ดังนั้นการทำให้ได้วัสดุเฟสเดียว (single phase) ด้วยสมดุลมวลสูงๆ จึงทำได้ยาก เพราะต้องเหลือเฟสใดเฟสหนึ่งจากปฏิกิริยา เมื่อผิวของอนุภาคเกิดปฏิกิริยา diffusion path ระหว่างตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเพิ่มขึ้นทำให้ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ด้วยเหตุนี้ในการออกแบบการทดลอง ต้องทำให้สิ่งที่เหลืออยู่จากการเกิดปฏิกิริยา เป็นสิ่งที่ช่วยเสริมสมบัติของตัวอย่างให้ดีขึ้น เช่น ใน reaction bonded ของซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนกับคาร์บอน ชิ้นงานที่ได้ต้องมีซิลิกอน หรือคาร์บอนหลงเหลืออยู่ ถ้าซิลิกอนเหลืออยู่มาก จะทำให้ชิ้นงานนั้นๆ ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากซิลิกอนสัมผัสกับซิลิกอนคาร์ไบด์ไม่ดี ทำให้เกิดรอยแตก เป็นผลให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงลดลง แต่ถ้ามีคาร์บอนเหลืออยู่มาก ชิ้นงานจะเปราะและมีความแข็งแรงต่ำที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึงขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งานของแต่ละชิ้นงาน

2.1.1 Reaction Bonded Silicon Nitride (RBSN)

Reaction Bonded Silicon Nitride (RBSN) เตรียมได้จากการนำผงซิลิกอนมาขึ้นรูปเป็นรูปทรงต่างๆ ตามต้องการ แล้วนำไปซินเทอริ่งในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ซึ่งผงซิลิกอนทำปฏิกิริยากับแก๊สไนโตรเจนกลายเป็นซิลิกอนไนไตรด์ กระบวนการนี้ถูกพัฒนาโดยอาศัยพื้นฐานของ gas-phase-reaction เช่น การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาของ SiCl_4 กับ CH_4 เป็นต้น ตัวอย่างที่ได้จะมีรูปร่างใกล้เคียงกับของจริง (near-net-shape) โดยที่ซิลิกอนไนไตรด์จากปฏิกิริยาแทรกตัวอยู่ในช่องว่างระหว่างอนุภาคของซิลิกอน ข้อได้เปรียบที่สำคัญ 2 ประการของกระบวนการนี้ที่ใช้สำหรับการเตรียมเซรามิกเชิงประกอบ คือ ประการที่หนึ่ง ชิ้นงานไม่เกิดการหดตัว (shrinkage) ในขณะที่เกิดพันธะปฏิกิริยา (reaction bonding) และอีกประการหนึ่ง คือ ไม่มี liquid-phase เกิดขึ้นในกระบวนการซินเทอริ่ง ทำให้ตัวอย่างมีความบริสุทธิ์สูง และความแข็งแรงคงที่เมื่ออุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาที่เกิดแสดงดังสมการที่ 2.1 ⁽³⁾



รูปที่ 2.1 แสดงกลไกการเกิด Reaction Bonded Silicon Nitride

2.1.1.1 กระบวนการ Reaction Bonded Silicon Nitride แบบดั้งเดิม (Conventional Reaction Bonded Silicon Nitride Process)

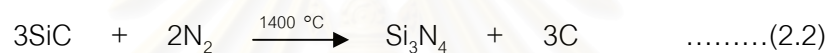
Reaction Bonded Silicon Nitride แบบดั้งเดิม หรือ RBSN แบบดั้งเดิม เตรียมจากการนำผงซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์ต่ำมาทำการขึ้นรูปด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การอัดทุกทิศทาง, การอัดทิศทางเดียว, การหล่อ, extrusion, injection-molding เป็นต้น จากนั้นชิ้นงานถูกเผาในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสก่อน เพื่อให้ชิ้นงานคงรูป และสามารถตกแต่งชิ้นงานให้มีรูปร่างและขนาดเหมือนกับชิ้นงานที่ใช้งานจริง นำชิ้นงานที่ผ่านการตกแต่งแล้วไปทำการซินเทอริ์นบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิในช่วง 1250-1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 150 ชั่วโมง ชิ้นงานที่เตรียมได้จะมีความพรุนตัวประมาณร้อยละ 20 โดยลักษณะของรูพรุนจะเชื่อมต่อกันทั้งหมด และมีรูพรุนขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตรอยู่ถึงร้อยละ 80⁽³⁾

กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยวิธีนี้ เกิดจากการฟอร์มตัวของอัลฟาซิลิกอนไนไตรด์ในลักษณะเดียวกับการเตรียมโดยวิธี CVD ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไนโตรเจนและไอของซิลิกอน สำหรับเบต้าซิลิกอนไนไตรด์เกิดขึ้นจากการเกิดนิวคลิเอชัน (nucleation) โดยตรงบนผิวของซิลิกอน แล้วเกิดการแพร่ขึ้นที่ผิวจนถึงจุดที่เกิดปฏิกิริยา

2.1.1.2 กระบวนการเตรียม RBSN โดยใช้ผงซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์สูง

ผงซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์สูงถูกสังเคราะห์จากแก๊ส silane (SiH_4) ทำให้ขนาดอนุภาคของผงซิลิกอนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กมาก ทำให้การเตรียม RBSN โดยวิธีนี้สามารถขึ้นเทอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ปัจจัยที่สำคัญในการขึ้นเทอร์ คือ อุณหภูมิ และเวลา เช่น 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส และ 10 นาทีที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นต้น

John S. Haggerty^(1,2) ได้ทำการศึกษา reaction bonded silicon nitride โดยใช้ผงซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์สูงผสมกับผงซิลิกอนคาร์ไบด์ พบว่าทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และสามารถเกิดการขึ้นเทอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ จากปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสารเจือปนมีผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา เพราะว่าผงซิลิกอนคาร์ไบด์ไม่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังแสดงในสมการที่ 2.2⁽²⁾



กลไกการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ผงซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์ แตกต่างจากวิธีทั่วไป คือ วิธีนี้จะเกิดนิวเคลียส (nucleation) โดยตรงบนอนุภาคของซิลิกอน แล้วปฏิกิริยาขยายออกไปด้วยการส่งผ่านไอของซิลิกอนไปยังจุดที่เกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดของเกรนอัลฟาและเบต้าซิลิกอนไนไตรด์ ถูกกำหนดโดย heteroepitaxial nucleation ซึ่งถูกจำกัดโดยจำนวนระนาบของการเกิดผลึก อัตรานี้ไวต่อความไม่บริสุทธิ์ของสาร

2.1.2 Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC)

Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC) ถูกพัฒนาขึ้นครั้งแรกในช่วงทศวรรษที่ 50 โดย United Kingdom Atomic Energy Authority ผู้ทำการพัฒนาการสร้างพันธะของเกรนซิลิกอนคาร์ไบด์สำหรับวัสดุทนไฟ ในส่วนของวัสดุเชิงประกอบไฟเบอร์ซิลิกอน-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้ถูกพัฒนาโดยบริษัท General Electric โดยการใส่คาร์บอนไฟเบอร์เป็นสารเริ่มต้น^(4,5)

โดยทั่วไปแล้ว RBSC เกิดจากการที่ซิลิกอนเหลวแทรกตัวเข้าไปภายในโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของคาร์บอนและเกิดปฏิกิริยาขึ้นระหว่างธาตุทั้งสองกลายเป็นสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของซิลิกอน (จุดหลอมเหลวของซิลิกอนประมาณ 1410 องศาเซลเซียส) เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์เซรามิกโดยวิธี hot press ซึ่งใช้อุณหภูมิสูงกว่า 1800 องศาเซลเซียส พบว่า RBSC สามารถเกิดการขึ้นเทอร์ได้เร็วกว่า hot press ทั้งนี้เนื่องจากกลไกการแทรกตัวของซิลิกอนเหลวในผงคาร์บอนเกิดขึ้นเร็ว เป็นผลมาจากความสามารถ

ในการเปียกผิว (wetting) ของคาร์บอนด้วยซิลิกอนเหลวและซิลิกอนเหลวมีความหนืดต่ำ อีกทั้งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาคายความร้อนของสาร เป็นผลให้อุณหภูมิรอบๆ ชิ้นงานเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกทางหนึ่งด้วย

ปัญหาที่เกิดขึ้นของวิธีนี้ คือ รอยแตกภายในชิ้นงาน ที่เกิดขึ้นเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็วมาก⁽⁶⁾

การควบคุมเฟสที่เกิดขึ้นเป็นสิ่งสำคัญสำหรับ RBSC⁽⁶⁾ ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า reaction bonded sintering ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ จึงต้องเติมสารที่มีผลต่อสมบัติการนำไปใช้งานของชิ้นงานน้อยที่สุด หรือมีผลในเชิงบวกทั้งในกระบวนการผลิต และการนำไปใช้งานใน RBSC ถ้าซิลิกอนเป็นตัวที่คงเหลือจากปฏิกิริยา อาจทำให้เกิดการแตกภายในชิ้นงานได้ เพราะซิลิกอนเหลวจะขยายตัวเมื่อเย็นลง ดังนั้นปริมาณซิลิกอนที่เหลือจากปฏิกิริยาควรมีปริมาณน้อย

สมบัติทางกลของ RBSC ขึ้นกับลักษณะจุลโครงสร้างและองค์ประกอบของเฟสที่อุณหภูมิห้อง โดยทั่วไปค่าความแข็งแรง (flexural strength) อยู่ในช่วง 200-600 เมกะปาสคาล จากการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมให้ชิ้นงานมีเกรนขนาดเล็ก ค่าความแข็งแรงของสารจะเพิ่มขึ้นถึง 700 เมกะปาสคาล⁽⁶⁾

2.1.3 Reaction Bonded Aluminium Oxide (RBAO)

Reaction Bonded Aluminium Oxide (RBAO) แสดงลักษณะการหดตัวต่ำ (low shrinkage) เมื่อซินเทอร์เช่นเดียวกับ reaction bonded วิธีอื่นๆ ซึ่งมีการขยายตัวประมาณร้อยละ 28 โดยปริมาตร วิธีนี้อาศัยการเกิดออกซิเดชันของอะลูมิเนียม ขณะที่อะลูมิเนียมหลอมจึงเกิดการหดตัวขึ้น และขณะเดียวกันก็เกิดการขยายตัวเนื่องจากการออกซิเดชัน จึงเป็นผลให้การหดตัวเข้าใกล้ศูนย์

เทคโนโลยีการผลิต RBAO สามารถออกแบบตัวเติมที่ทำให้เกิดการขยายตัวมากๆ ได้⁽⁷⁾ จากการออกซิเดชันของสารตัวเติม เช่น Zr (ร้อยละ 49) Cr (ร้อยละ 102) หรือ SiC (ร้อยละ 108)

การเติมซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมอะลูมิเนียมเพื่อเตรียม RBAO ซิลิกอนคาร์ไบด์ถูกออกซิไดซ์ และเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งเกิดจากการออกซิไดซ์ของอะลูมิเนียมกลายเป็นมัลไลต์ ผลรวมของขยายตัวและหดตัวของชิ้นงานเซรามิกเข้าใกล้ศูนย์ ในขณะที่ความหนาแน่นใกล้เคียงความหนาแน่นทางทฤษฎี เราสามารถคำนวณอัตราส่วนการหดตัวเชิงเส้น S ของชิ้นงานได้จากสมการที่ 2.3

$$S = (kp_0/p)^{1/3} - 1 \dots\dots\dots(2.3)^{(7)}$$

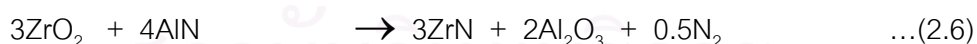
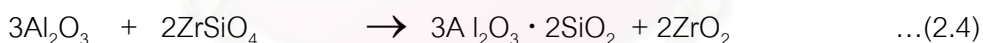
เมื่อ ρ_0 = ความหนาแน่นของตัวอย่างก่อนการซินเทอ์
 ρ = ความหนาแน่นของตัวอย่างหลังการซินเทอ์
 k = แฟกเตอร์ซึ่งถูกควบคุมโดยองค์ประกอบและการขยายตัวเชิงปริมาตร
 มีค่าเท่ากับ $\frac{0.28(1-f)V_{Al} + 1.32V_{SiC}}{1 + 0.28f V_{Al}} + 1$

โดยที่ V_{Al} และ V_{SiC} คือ สัดส่วนปริมาตร (volume fraction) ของ อะลูมิเนียมและซิลิกอนคาร์ไบด์ในสารตั้งต้น และ f คือ สัดส่วนการ ออกซิเดชันของอะลูมิเนียม ตัวเลขแฟกเตอร์อื่นๆ เป็นผลมาจากการ ขยายตัวเชิงปริมาตร เช่น 1.32 เป็นการรวมผลของการเปลี่ยนแปลง ปริมาตรของซิลิกอนคาร์ไบด์และการเกิดมัลไลต์

2.1.4 Reaction Bonded Sintering วิธีอื่นๆ

2.1.4.1 Solid-Solid Exchange Reactions

Solid-Solid Exchange Reactions คือ ปฏิริยาการแลกเปลี่ยน หรือการแทนที่ ของเฟสตั้งแต่ 2 เฟสขึ้นไป ทำให้เกิดการรวมตัวกันของเฟส ปฏิริยาการแลกเปลี่ยนโดยทั่วไป เกิดปฏิริยาคายความร้อนน้อยกว่า self-propagation high-temperature synthesis (SHS) และ บางครั้งเกิดปฏิริยาดูดความร้อน เช่น ปฏิริยาที่มีแก๊สเป็นผลิตภัณฑ์ มีค่าเอนโทรปีสูง ตัวอย่าง การเกิด solid-solid exchange reactions ดังแสดงในสมการที่ 2.4-2.7⁽⁸⁾



ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ ความสามารถในการเกิดเป็นสารเชิงประกอบหลาย เฟส ด้วยโครงสร้างจุลภาคขนาดเล็ก และสม่ำเสมอ โดยใช้สารตั้งต้นราคาถูก ในการศึกษา ปฏิริยา โดยใช้เซอร์โคเนียเป็นสารหลักดังสมการที่ 2.4 และ 2.5 เป็นผลให้เกิดสารประกอบ เซอร์โคเนียออกไซด์ ซึ่งเป็นสารที่มีการนำไปใช้อย่างแพร่หลายในทางกล เซอร์โคเนียโมโนไตรอ์ด และไททาเนียโมโนไตรอ์ด ในสมการที่ 2.6 และ 2.7 เป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูง และมีสมบัติทาง ไฟฟ้าที่ดี

2.1.4.2 การเกิดออกซิเดชันและไนไตรเดชันโดยตรง

การเกิดออกซิเดชันและไนไตรเดชันโดยตรง เป็นวิธีที่พัฒนาโดยอาศัยปฏิกิริยาของสารเซรามิกที่เป็นเฟสเดียว และเป็นสารเชิงประกอบ โดยอาศัยการเกิดออกซิเดชัน และไนไตรเดชันของน้ำโลหะ ปฏิกิริยาระหว่างโลหะเหลวและแก๊สรวมตัวกันกลายเป็นเฟสของเซรามิกด้วยการใช้ตัวเติมที่เหมาะสม การเปียกผิว (wetting) และการไหลผ่านโลหะเหลว เป็นผลให้เกิดการออกซิเดชันและไนไตรเดชันอย่างต่อเนื่องที่รอยต่อระหว่างก๊าซกับโลหะเหลว

ข้อดีของวิธีนี้ คือ อุณหภูมิที่ใช้ต่ำ อยู่ในช่วงประมาณ 900-1100 องศาเซลเซียส ขึ้นรูปได้ง่ายและหลายแบบ สามารถเปลี่ยนแปลงได้หลายระบบ เช่น Al_2O_3/Al , ZrN/Zr และ TiN/Ti เป็นต้น กระบวนการนี้ยังมีเครือข่ายโลหะเชื่อมต่อกันเหลืออยู่ ซึ่งทำให้ค่า fracture toughness สูงขึ้น⁽⁸⁾

2.2 การออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์

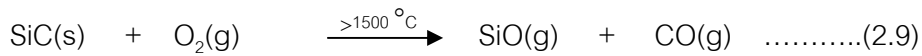
ปัจจัยการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ขึ้นอยู่กับปริมาณออกซิเจน อุณหภูมิ ขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิว จากปัจจัยเหล่านี้ทำให้สามารถแบ่งลักษณะของการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ได้เป็น 2 ลักษณะ คือ การออกซิเดชันแบบพาสซีฟ (passive oxidation) และการออกซิเดชันแบบแอคทีฟ (active oxidation)^(9,10)

2.2.1 การออกซิเดชันแบบพาสซีฟ (passive oxidation) เป็นการเกิดออกซิเดชันขึ้นอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิต่ำ โดยเกิดเป็นชั้นบางๆ ของออกไซด์ที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นผลให้การแพร่ของออกซิเจนเข้าสู่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ลดลง อัตราการเกิดออกซิเดชันลดลงตามเมื่อเวลาผ่านไปและการเปลี่ยนแปลงเฟสจากซิลิกอนคาร์ไบด์ไปเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ ทำให้มวลของสารเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันแบบพาสซีฟ (passive oxidation) ดังแสดงในสมการที่ 2.8



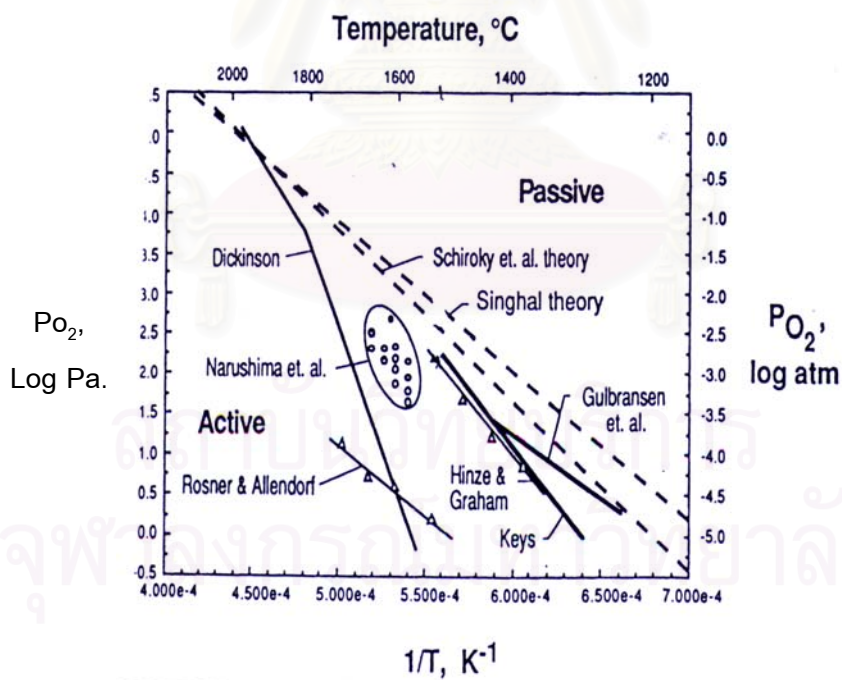
2.2.2 การออกซิเดชันแบบแอคทีฟ (active oxidation) เป็นการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงในกรณีของซิลิกอนคาร์ไบด์จะได้ซิลิกอนออกไซด์ (SiO) จากกระบวนการออกซิเดชันในสถานะแก๊ส ลักษณะดังกล่าวทำให้มวลสารลดลงที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้เนื่องจากความดันของออกซิเจน (P_{O_2}) บริเวณที่เกิดการออกซิเดชันแบบนี้้น้อยกว่าความดันของออกซิเจนในบรรยากาศปกติขณะทำปฏิกิริยา ออกซิเจนถูกรีดิวซ์ด้วยคาร์บอนในซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำให้มีออกซิเจนไม่เพียงพอต่อการเกิด SiO_2 จึงกลายเป็น SiO ในสถานะแก๊ส ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 2.9 ลักษณะการเกิดปฏิกิริยา

ดังกล่าวสามารถตรวจสอบได้จากกราฟวิเคราะห์ด้วยเทคนิค temperature gravimetric analysis (TGA)



ในขณะที่การออกซิเดชันแบบพาสซีฟนั้นความดันของออกซิเจน (P_{O_2}) มากกว่าความดันของออกซิเจนในบรรยากาศปกติ [$P_{\text{O}_2}(\text{max})$] จึงมีปริมาณออกซิเจนมากพอที่จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนในซิลิกอนคาร์ไบด์และกลายเป็น SiO_2

จากคำอธิบายข้างต้น ลักษณะการเกิดออกซิเดชันสามารถเปลี่ยนแปลงจากแบบแอคทีฟไปเป็นแบบพาสซีฟหรือแบบพาสซีฟไปเป็นแบบแอคทีฟโดยการปรับอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาและ/หรือการปรับตามความบรรยากาศของออกซิเจนในขณะที่เกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิที่เกิดขึ้นปรากฏการณ์นี้มีขึ้นได้หลายช่วงอุณหภูมิขึ้นกับสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficients) ของออกซิเจนในซิลิกอนคาร์ไบด์แต่ละชนิด และอัตราการแพร่ของ SiO และ CO ที่ชั้นนอกของสาร ลักษณะการเปลี่ยนแปลงการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์แสดงดังรูปที่ 2.2⁽⁹⁾



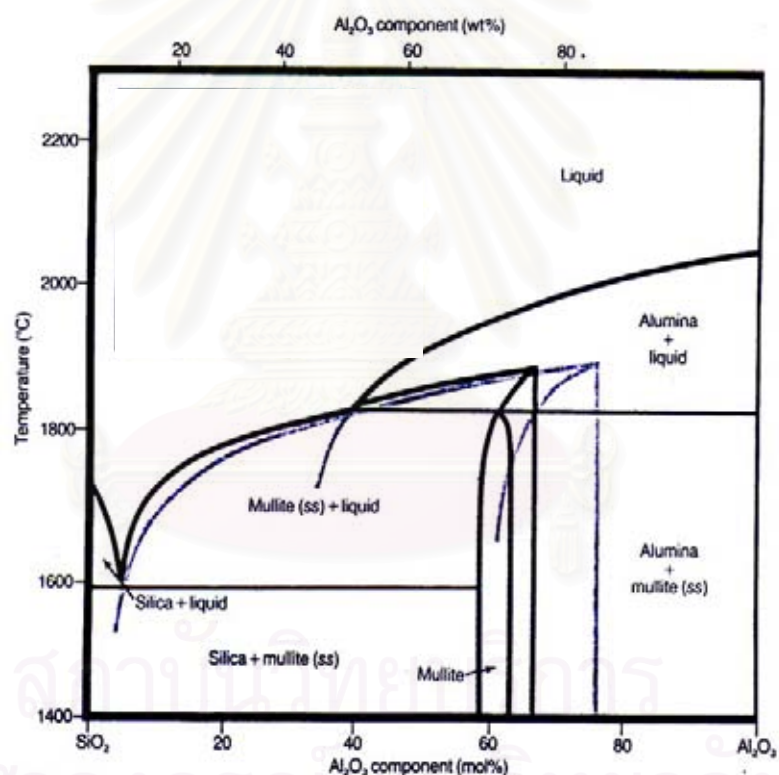
รูปที่ 2.2 กราฟระหว่างอุณหภูมิและความดันของออกซิเจนในการเปลี่ยนแปลงการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์

2.3 การเกิดมัลไลต์จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนไดออกไซด์กับอะลูมิเนียมออกไซด์

มัลไลต์เป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และองค์ประกอบเฉลี่ยอยู่ในช่วง 3:2 โมล ถึง 3:1 โมล ของ Al_2O_3 : SiO_2 อัตราส่วนที่เสถียรที่สุดคือ 3:2 โมล⁽¹¹⁾

2.3.1 เฟสไดอะแกรมของการเกิดมัลไลต์จากซิลิกอนไดออกไซด์กับอะลูมิเนียมออกไซด์

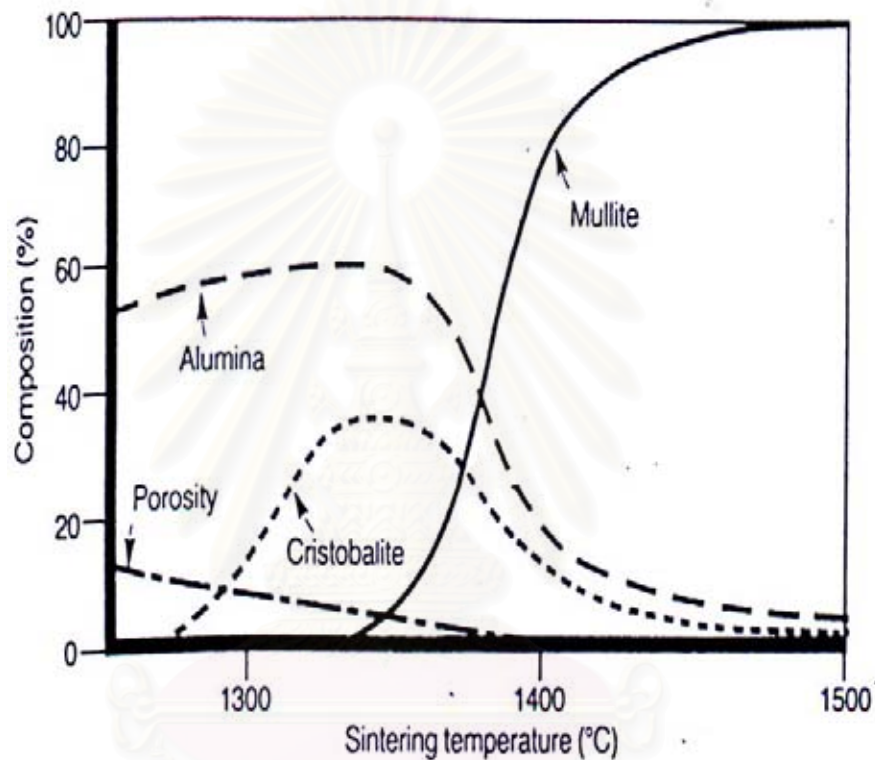
จากรูปที่ 2.3 พบว่าปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เกิดเฟสมัลไลต์อยู่ในช่วงร้อยละ 58-63 ส่วนซิลิกอนไดออกไซด์อยู่ในช่วงร้อยละ 37-42 การเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับขนาดอนุภาคและความบริสุทธิ์ของอะลูมิเนียมออกไซด์และซิลิกอนออกไซด์ ถ้าความบริสุทธิ์ของสารต่ำเป็นผลให้เกิดการหลอมตัวของซิลิกอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ การเกิดปฏิกิริยาก็เกิดได้เร็ว จุดหลอมเหลวของมัลไลต์ประมาณ 1810 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.3 แสดงเฟสไดอะแกรมของมัลไลต์

2.3.2 การซินเทอริ์โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์

การซินเทอริ์เพื่อให้เกิดเฟสของมัลไลต์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1500 องศาเซลเซียส ทำได้ยาก เพราะอัตราการแพร่ระหว่างซิลิกอนไดออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ในผลึกของมัลไลต์ค่อนข้างต่ำ⁽¹¹⁾ เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว การซินเทอริ์โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมออกไซด์ และซิลิกอนไดออกไซด์จึงถูกนำมาใช้เพื่อลดอุณหภูมิการซินเทอริ์



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซิลิกอนไดออกไซด์จากซิลิกอนไดออกไซด์ออสถฐานไปเป็น cristobalite และทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์⁽¹¹⁾

จากรูปที่ 2.4 เป็นการนำซิลิกอนไดออกไซด์ออสถฐานผสมกับอนุภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ ขึ้นรูปแล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ กันจนถึง 1500 องศาเซลเซียส การเกิดผลึกของ cristobalite เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 1275 องศาเซลเซียส ถึง 1350 องศาเซลเซียส และทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์กลายเป็นมัลไลต์ที่อุณหภูมิประมาณ 1350 องศาเซลเซียส⁽¹¹⁾

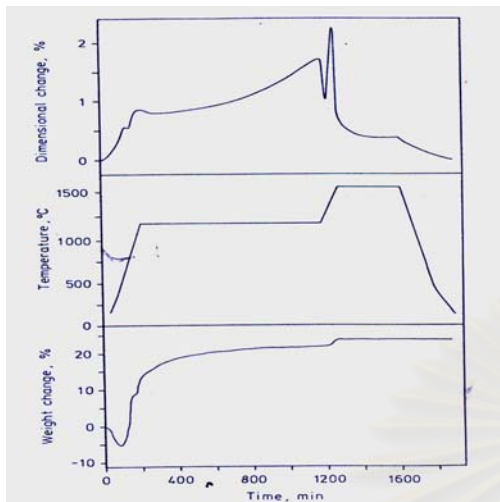
จากข้อความข้างต้น จึงทำให้มีแนวคิดที่จะเตรียมสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีรูพรุนสำหรับกรองฝุ่นร้อนในอุตสาหกรรมโดยอาศัยการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์กลายเป็น

cristobalite และทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์เกิดเป็นมัลไลต์เคลือบที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ทำให้ซิลิกอนคาร์ไบด์มีความต้านทานต่อการออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเมื่อถูกนำไปใช้งาน

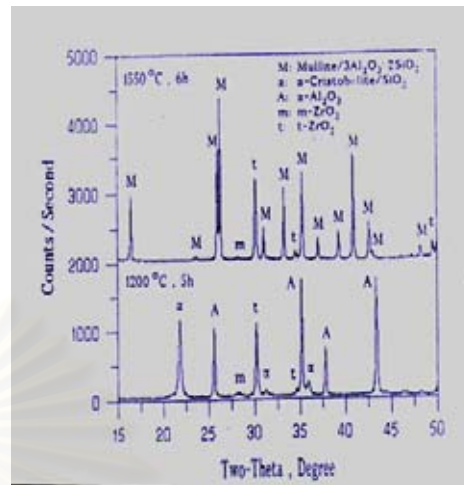
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Suxing W. และ Nils Claussen⁽¹²⁾ ได้ทำการเตรียม low-shrinkage mullite/SiC/Al₂O₃/ZrO₂ โดยอาศัยพื้นฐานจาก reaction bonded alumina oxide (RBAO) การหดตัวต่ำเป็นลักษณะเด่นของสารเซรามิกที่ขึ้นเทอริงโดยอาศัยพันธะปฏิกิริยา เช่น reaction bonded Si₃N₄, reaction bonded SiC และการออกซิเดชันโดยตรงของน้ำโลหะ

ซิลิกอนคาร์ไบด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ และผงอะลูมิเนียม ถูกใช้เป็นสารตั้งต้น จากการทดลองอะลูมิเนียมเกิดการออกซิเดชันในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส เป็นผลให้เกิดการขยายตัวและมวลเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิถึงจุดหลอมเหลวของอะลูมิเนียม ขึ้นงานเกิดการหดตัวเล็กน้อย เนื่องจากการหลอมของอะลูมิเนียมที่ยังไม่ถูกออกซิไดซ์ เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส ขึ้นงานเกิดการขยายตัวและมวลเพิ่มขึ้นจากการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ จากนั้น อะลูมิเนียมออกไซด์เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นอัลฟาอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นผลให้เกิดการหดตัวขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส การขยายตัวของขึ้นงานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของซิลิกอนไดออกไซด์เป็น α -cristobalite ในช่วงอุณหภูมิ 1200-1550 องศาเซลเซียส รูพรุนได้ถูกเปิดขึ้นเนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิประมาณ 1300 องศาเซลเซียส เกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการชินเทอร์ของอะลูมิเนียมออกไซด์บางส่วน และเมื่ออุณหภูมิประมาณ 1400 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์เกิดเป็นมัลไลต์ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มเร็วขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 1450 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเกิดการหดตัวเนื่องจากการชินเทอร์ของมัลไลต์ซึ่งทำให้เกิดการโตของเกรน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.5 จากการทดลองในครั้งนี้ใช้ลูกบด tetragonal zirconia polycrystal (TZP) ดังนั้น TZP ที่หลุดร่อนออกมาจากลูกบดในขณะที่ทำการบด จะเป็นตัวช่วยยับยั้งการโตของเกรนได้ เมื่อสิ้นสุดการชินเทอร์พบว่า การหดตัวของขึ้นงานมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ และมีความหนาแน่นร้อยละ 97-98 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี



ก



ข

รูปที่ 2.5 แสดงผลการทดลองของ Low-Shrinkage Reaction-Bonded Mullite

ก) การเปลี่ยนแปลงขนาด และน้ำหนักของชิ้นงาน Low-Shrinkage Reaction-Bonded Mullite

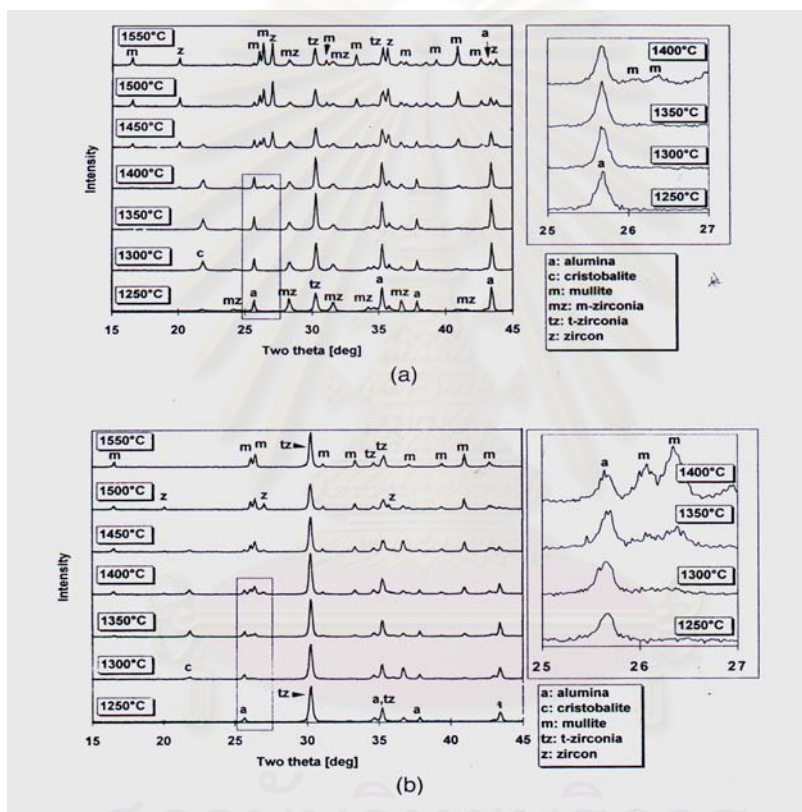
ข) ผล X-Ray Diffraction ของ Low-Shrinkage Reaction-Bonded Mullite

S. Schepokat และคณะ⁽¹³⁾ ได้พัฒนาเฟสและการหดตัวของสารเชิงประกอบ reaction-bonded mullite-silicon carbide ซึ่งถูกเตรียมโดยใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดอนุภาคต่างกัน 2 ชนิด คือ 180 นาโนเมตร และ 2.5 ไมโครเมตร ผสมกับผงอะลูมิเนียม ออกไซด์ และ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้น โดยที่เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เติมเข้าไปช่วยเพิ่มสมบัติทางกลของผลิตภัณฑ์ ขนาดอนุภาคของซิลิกอนคาร์ไบด์มีผลต่อการขึ้นเทอริง และความแข็งแรงจากการวิเคราะห์ผล พบว่า ตัวอย่างที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ขนาดใหญ่ (2.5 ไมโครเมตร) ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เกิดเฟส cristobalite ส่วนเฟส $ZrSiO_4$ เริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสและยังคงมีอยู่ที่อุณหภูมิ 1550 องศาเซลเซียส จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง ZrO_2 และ cristobalite ในขณะที่ตัวอย่างที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ 180 นาโนเมตรเป็นสารตั้งต้น พบว่า $ZrSiO_4$ หายไปเมื่ออุณหภูมิ 1550 องศาเซลเซียส เพราะ $ZrSiO_4$ ทำปฏิกิริยากับ Al_2O_3 กลายเป็นมัลไลต์ ตามสมการที่ 2.10 และ cristobalite ได้หมดไปแล้วจากการทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์ กลายเป็นมัลไลต์ และ/หรือทำปฏิกิริยากับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จากการศึกษพบว่า ปฏิกิริยา

ระหว่าง SiO₂ กับ ZrO₂ ที่เกิดขึ้นกลายเป็น ZrSiO₄ และ ZrSiO₄ จึงทำปฏิกิริยากับ Al₂O₃ กลายเป็นมัลไลต์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส⁽¹²⁾ ดังสมการที่ 2.10



อุณหภูมิการเกิดมัลไลต์ของอนุภาคสารตั้งต้นขนาดเล็กต่ำกว่าอนุภาคสารตั้งต้นขนาดใหญ่ประมาณ 50 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดง X-Ray Diffraction ของ

- a) ตัวอย่างที่ใช้ SiC ขนาดใหญ่
- b) SiC ตัวอย่างที่ใช้ SiC ขนาดเล็ก

ผลของการหดตัว จากตัวอย่างที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ขนาดใหญ่มีการหดตัวเชิงเส้นร้อยละ 0.6 มีความหนาแน่นร้อยละ 99 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี สำหรับตัวอย่างที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ขนาดเล็ก มีการหดตัวเชิงเส้นร้อยละ 1.3 มีความหนาแน่นร้อยละ 93 ของความหนาแน่น

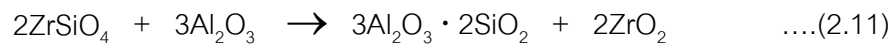
ทางทฤษฎี สาเหตุที่ความหนาแน่นของตัวอย่างที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ขนาดเล็กมีค่าต่ำ อาจเนื่องจากการขยายตัวเนื่องจากการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์หมดไป

P. Mechnich และคณะ⁽¹⁴⁾ ได้ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา reaction bonded ของมัลไลต์ (RBM) เตรียมโดยใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ผสมกับผงซิลิกอน และตัวเติมที่ใช้คือ Y_2O_3 และ CeO_2 ทำการบดผสม และขึ้นรูปชิ้นงาน แล้วนำไปซินเทอริง เพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า RBM ที่เตรียมโดยวิธีนี้มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนหนึ่งเป็นการออกซิเดชันของ ซิลิกอนไปเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ และขั้นตอนที่สองเป็นปฏิกิริยาการซินเทอริ่งของซิลิกอนไดออกไซด์กับอะลูมิเนียมออกไซด์เกิดเป็นมัลไลต์

การออกซิเดชันทำให้เกิดการขยายตัว ขณะที่ปฏิกิริยาการซินเทอริ่งเป็นผลทำให้เกิดการหดตัว การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรจากทั้งสองกระบวนการนี้เป็นการชดเชยกัน RBM โดยทั่วไปเกิดการซินเทอริ่งที่อุณหภูมิมากกว่า 1550 องศาเซลเซียส ดังนั้นเป้าหมายของการทดลองครั้งนี้คือต้องการลดอุณหภูมิการซินเทอริ่งให้ต่ำกว่า 1350 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณตัวเติม คือ Y_2O_3 และ CeO_2 ที่เติมลงไป สามารถลดอุณหภูมิการซินเทอริ่งได้ เนื่องจากเฟสของ Y-Al-Si-O หรือ Ce-Al-Si-O ที่เป็นของเหลวมีความหนืดต่ำจึงทำให้เกิดการแพร่ได้ง่าย เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่มีตัวเติม ในกรณีนี้การแพร่จะเป็นไปได้ยาก เนื่องจาก SiO_2 มีความหนืดสูง ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งสอง (oxidation & mullite nucleation) จึงขึ้นกับปริมาณเฟสของของเหลวที่มีความหนืดต่ำ คือ ปริมาณ Y_2O_3 และ CeO_2 ที่เติมเข้าไปในปริมาณที่เหมาะสม ถ้าเติมมากเกินไป จะเกิดเฟสของแก้วมาก ทำให้เกิดการอุดตันรูพรุน เป็นผลให้ออกซิเจนไม่สามารถผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยากับซิลิกอนเป็น SiO_2 ได้ อย่างไรก็ตามถ้าซิลิกอนเกิดการออกซิเดชันให้เพียงพอก่อนการเกิดเนื้อแก้ว ปัญหานี้ก็จะลดลง

M.D. Sacks, และคณะ⁽¹⁵⁾ ได้เตรียม mullite composite โดยใช้วิธี transient viscous sintering โดยใช้ผง $\alpha-Al_2O_3$ ที่เคลือบด้วยซิลิกอนอสัณฐาน อนุภาคจะเกิดปฏิกิริยาชนิด viscous sintering ที่อุณหภูมิประมาณ 1300 องศาเซลเซียส และจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Al_2O_3 กับ SiO_2 ทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิมากกว่า 1500 องศาเซลเซียส เทคนิคนี้ถูกใช้เตรียม mullite/zirconia/alumina, mullite/silicon carbide และ mullite/silicon carbide whisker composite ความหนาแน่นของสารประกอบเหล่านี้ ขึ้นกับ 3 ปัจจัย คือ viscous flow ของซิลิกอนอสัณฐานที่ใช้เคลือบบนผิวอนุภาค การเกิดมัลไลต์ที่อุณหภูมิสูง และการแพร่ของออกซิเจน

P. Descamps, และคณะ⁽¹⁶⁾ ได้ศึกษาลักษณะของ reaction-sintered mullite-zirconia composite ที่อุณหภูมิสูง เตรียมโดยใช้ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงผสมกับเซอร์คอน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา ดังสมการ 2.11



ตัวเติมที่ใช้คือ MgO และ TiO₂ ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานระหว่างเกรนของมัลไลต์และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ โดยทำหน้าที่เป็น liquid phase อย่างไรก็ดีตาม ปริมาณที่มากเกินไปของ MgO และ TiO₂ ทำให้เกิดเฟสของแก้ว ซึ่งเป็นผลให้สมบัติทางกลลดลงที่อุณหภูมิสูง และ creep ต่ำ จากการนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวัดสมบัติทางกล คือ ความแข็งแรง และ fracture toughness ที่อุณหภูมิสูง พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิค่าความแข็งแรงจะลดลง โดยตัวอย่างที่เติม MgO มีค่าความแข็งแรงลดลงต่ำสุด ที่อุณหภูมิ (T_m) 600 องศาเซลเซียส ส่วนตัวอย่างที่เติม TiO₂ มีค่าความแข็งแรงลดลงต่ำสุด ที่อุณหภูมิ (T_m) 700 องศาเซลเซียส เนื่องจาก MgO และ TiO₂ รวมตัวเซอร์คอนกลายเป็นเนื้อแก้ว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าความแข็งแรงของตัวอย่างทั้งสองเพิ่มขึ้นอีกครั้ง จนมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 800 องศาเซลเซียส และหากเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ความแข็งแรงของทั้งสองตัวอย่างจะลดต่ำลงอีกครั้งหนึ่งเพราะการเปลี่ยนเฟสของ ZrO₂

fracture toughness ที่อุณหภูมิต่างๆ ขึ้นกับชนิดของตัวเติม ในกรณีของตัวอย่างที่เติม MgO เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิจากจนถึง T_m (600 องศาเซลเซียส) พบว่าค่า fracture toughness ของตัวอย่างลดลงอย่างช้าๆ และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า T_m และมีค่าสูงสุดที่ 800 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นลดลงอย่างรวดเร็วอีกเช่นกันเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวอย่างที่เติม TiO₂ ค่า fracture toughness ของตัวอย่างมีการลดลงอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากอุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส และมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 1200 องศาเซลเซียส

ความแตกต่างของค่า fracture toughness เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เข้าใกล้อุณหภูมิ glass transition (T_g) เนื้อแก้วมีความหนืดต่ำ ทำให้ความแข็งแรงที่ขอบเกรนลดลง ส่งผลให้เกิดรอยแตก (crack) และเมทริกซ์ไม่เกาะตัวกัน ในกรณีตัวอย่างที่เติม TiO₂ จะเห็นว่าค่า fracture toughness ไม่ลดลงที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g ที่เป็นเช่นนั้นก็เพราะเฟสของเนื้อแก้วทำให้เกิดการเป็น plastic zone ก่อนการเกิดรอยแตก และดูดซับพลังงานที่จะทำให้เกิดรอยแตกไว้ ทำให้ค่าสูงสุดของ fracture toughness เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวอย่างที่เติม MgO

บทที่ 3

การทดลองและการวิเคราะห์ทดสอบ

ในการศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบที่เกิดพันธะระหว่างมัลด์ไซด์-ซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งวิธีการทดลองและการวิเคราะห์ทดสอบได้รวบรวมไว้ในบทนี้ ครอบคลุมถึงการวิเคราะห์วัตถุดิบ การขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบโดยอาศัยพันธะปฏิกิริยา และการตรวจสอบลักษณะ และสมบัติของชิ้นงานที่เตรียมได้ ตลอดจนวิธีการเตรียมตัวอย่าง และหลักการทำงานของเครื่องมือ

วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ ได้แก่ ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 50 ไมโครเมตร ผลิตโดยบริษัท NORTON Technology ประเทศนอร์เวย์ ส่วนตัวเติมคือ อะลูมิเนียมออกไซด์ ชนิด LOW SODA AI-160-SG-1 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.5 ไมโครเมตร ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท SHOWA DENKO ประเทศญี่ปุ่น และ carboxymethyl cellulose (CMC) ผลิตโดยบริษัท Fluka ใช้เป็นตัวประสาน

รายละเอียดของอุปกรณ์ และเครื่องมือที่จำเป็นในการทดลองเตรียมสารเซรามิก และอุปกรณ์สำหรับการเตรียมสารวัสดุเชิงประกอบ แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์และเครื่องมือ	บริษัท	ข้อมูลเฉพาะ
เครื่องชั่ง 2 ตำแหน่ง	Mettler instrument	รุ่น Mettler AM 2300
ตู้อบ	Tabai espec corporation	รุ่น Safty oven SPHH-100
เตาเผา	Yamamoto corporation	รุ่น FJ-31
เครื่องอัดไฮดรอลิก	T. M. C. hydraulic press	แรงดันสูงสุด 10 ตัน
เครื่องเคลือบทอง	Eiko	รุ่น Eiko IB-3
Particle size analyzer	Shimadzu corporation	รุ่น SA-CP3
X-ray diffraction (XRD)	Shimadzu corporation	รุ่น XRD 6000
Scanning electron microscope	JEOL	รุ่น JSM-T330A
Thermogravimetric analyzer and differential thermal analyzer	SETARAM	SETARAM 92
Poresizer	Micromeritic instrument	Poresizer 9320
BET surface area	Micromeritic instrument	ASAP 2000

3.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุดิบ

3.1.1 การวัดการกระจายขนาดอนุภาค

การวัดการกระจายขนาดอนุภาคใช้วิธีการวัด 2 วิธี คือ ใช้ตะแกรงร่อน (Sieve : ASTM Standard ของบริษัท ENDECOTTS ประเทศอังกฤษ) และใช้เครื่อง centrifugal particle size analyzer รุ่น SA-CP3 ผลิตโดยบริษัท Shimadzu corporation สำหรับการวัดการกระจายขนาดอนุภาคโดยใช้ตะแกรงร่อน จะใช้วัดการกระจายขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า 45 ไมโครเมตร

การเตรียมตัวอย่างทำโดยนำผงตัวอย่างที่ผ่านการอบแห้งมาชั่งน้ำหนัก 100 กรัม แล้วนำไปผ่านตะแกรงร่อนด้วยวิธีแบบเปียก (wet sieve) จะสามารถศึกษาขนาดอนุภาคตั้งแต่ 212 ไมโครเมตร ถึง 45 ไมโครเมตร โดยผ่านตะแกรงร่อนตั้งแต่เบอร์ 70 จนถึงเบอร์ 325 นำผงตัวอย่างที่ค้างตะแกรงแต่ละอันไปอบให้แห้งสนิท แล้วนำมาชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณสารค้างตะแกรงในแต่ละช่วง สำหรับผงตัวอย่างที่ขนาดเล็กกว่า 45 ไมโครเมตร จะถูกนำไปวิเคราะห์ต่อโดยใช้วิธีที่สอง วัสดุดิบที่ถูกวิเคราะห์โดยวิธีนี้ ได้แก่ ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320

สำหรับการวัดโดยใช้เครื่อง centrifugal particle size analyzer จะใช้วัดการกระจายขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่า 45 ไมโครเมตร เตรียมตัวอย่างโดยการทำให้สารตัวอย่างที่ต้องการนำมาวิเคราะห์มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอโดยใช้สารละลายโซเดียมเฮกซะเมตาฟอสเฟตร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก เป็นตัวช่วยในการกระจายตัว (dispersing agent) และกวนโดยใช้ magnetic stirrer เพื่อให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ก่อนนำเข้าเครื่องวัดการกระจายขนาดอนุภาค วัสดุดิบที่ถูกวิเคราะห์โดยวิธีนี้ ได้แก่ ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 ที่ผ่านตะแกรง 325 เมสแล้ว และผงอะลูมิเนียมออกไซด์

3.1.2 การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาค

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น JSM-T33A ผลิตโดยบริษัท JEOL เพื่อศึกษาขนาด รูปร่าง และการกระจายขนาดอนุภาค ขนาดรูพรุน รอยแตก โดยตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นได้ทั้งผง และชิ้นงาน (เม็ด แท่ง แผ่น ฯลฯ) การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ มีการเตรียมตัวอย่างดังนี้

ตัวอย่างที่เป็นผง : การเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการโรยผงตัวอย่างลงบนแท่นรอง (sample holder) ที่ติดคาร์บอนเทป ให้ผงกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ สำหรับตัวอย่างที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ เช่น ซิลิกอนคาร์ไบด์ทั้ง 3 ชนิด ในกรณีที่ตัวอย่างมีอนุภาคขนาดเล็ก เตรียมได้โดยนำผงที่ได้จากการสุมตัวอย่างมาทำให้กระจายตัว โดยใช้สารละลายโซเดียมเฮกซะเมตาฟอสเฟต แล้วใช้หลอดหยดหยดสารแขวนลอยลงบนแท่นรอง ทิ้งไว้จนแห้งที่อุณหภูมิห้อง นำไปเคลือบผิวด้วยทอง โดยการ sputtering เพื่อทำให้เกิดสภาพนำไฟฟ้า แล้วให้อิเล็กทรอนิกส์ที่ค้ำบนผิวตัวอย่างถูกปล่อยออกไป จากนั้นนำมาวิเคราะห์ลักษณะอนุภาค เช่น รูปร่าง ขนาด และการกระจายขนาดอนุภาค

ตัวอย่างที่เป็นชิ้นงาน : การเตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจลักษณะพื้นผิวโดยทั่วไปนำตัวอย่างมาติดกับแท่นรอง แล้วเคลือบด้วยทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า จากนั้นนำมาตรวจลักษณะพื้นผิวและการกระจายขนาด รูพรุน และลักษณะผิวที่แตกที่เกิดหลังจากการทดสอบความแข็งแรง สำหรับการศึกษาคูโครงสร้างของวัสดุที่อยู่ติดจากเนื้อแก้วของตัวอย่างหลังผ่านการขึ้นเทอริงต้องนำตัวอย่างไปกัดด้วยกรด HCl/HF ในอัตราส่วน 2: 5 แล้วชะล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาดก่อนนำตัวอย่างไปอบให้แห้ง รอให้เย็น แล้วนำไปเคลือบด้วยทอง ส่วนการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคบริเวณผิวของรอยหักของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบเชิงกลมาแล้ว สามารถนำชิ้นงานที่หักมาเคลือบด้วยทองบริเวณผิวรอยหัก แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อตรวจลักษณะโครงสร้างจุลภาค

3.1.3 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้ gas adsorption

การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้ gas adsorption วัดโดยใช้เครื่อง surface area analyzer รุ่น ASAP2000 ของบริษัท Micromeritic instrument โดยการนำผงตัวอย่างไปอบให้แห้ง หลังจากนั้นจึงนำไปใส่กระเปาะ เพื่อวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของผิวอนุภาคเต็ม 1 ชั้น แล้วนำมาคำนวณหาพื้นที่จากพื้นที่หน้าตัด และคำนวณโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ 1 ชั้น ได้จากสมการ

$$S_T = N_m A_{cs} \dots\dots\dots(3.1)$$

- S_T คือ พื้นที่ผิวทั้งหมด
- N_m คือ จำนวนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับทั้งหมดบนพื้นผิว 1 ชั้น
- A_{cs} คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (สำหรับไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 16.2×10^{-20} ตารางเมตร)

จำนวนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ (N_m) หาได้จาก

$$N_m = W_m N / M \quad \dots\dots\dots(3.2)$$

แทนค่า N_m ในสมการที่ 3.1 จะได้

$$S_T = W_m N A_{cs} / M \quad \dots\dots\dots(3.3)$$

เมื่อ	W_m	คือ	น้ำหนักที่ถูกดูดซับ 1 ชั้น
	N	คือ	เลขอะโวกาโด (6.02×10^{23} โมเลกุล/โมล)
	M	คือ	มวลโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ

3.1.4 การศึกษาการเกิดออกซิเดชันของผงซิลิกอนคาร์ไบด์

การเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ ใช้วิธีการเปรียบเทียบมวลของสารก่อนเผา และหลังเผา โดยวัดค่าเป็นร้อยละของมวลที่เพิ่มขึ้น ปฏิบัติโดยเตรียมผงซิลิกอนคาร์ไบด์ใส่ในถ้วยรองเผาที่ทำด้วยอะลูมินา ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100, 1200, 1300, 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส รักษาอุณหภูมินาน 1 ชั่วโมง โดยใช้เตา YAMATO FJ-31 จากประเทศญี่ปุ่น ให้อัตราการเพิ่มความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที หลังจากนั้นทำการคำนวณผลตามสมการที่ 3.4

$$\text{การเกิดออกซิเดชัน} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100 \dots\dots\dots(3.4)$$

โดยที่ W_1 คือ มวลก่อนเผา

W_2 คือ มวลหลังเผา

3.1.5 การศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกโดยเครื่อง X-ray diffractometer

ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกโดยเครื่อง X-ray diffractometer รุ่น XRD 6000 ของบริษัท Shimadzu corporation โดยใช้รังสี $CuK\alpha_1$ ซึ่งมีความยาวคลื่น 1.54056 นาโนเมตร สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตัวอย่างที่เป็นผง และชิ้นงาน

การเตรียมตัวอย่างที่เป็นผง ทำโดยนำผงตัวอย่างอัดให้แน่นบนแผ่นรอง (sample holder) โดยต้องให้ผิวหน้าได้ระนาบเดียวกับขอบนอกของแผ่นรอง ส่วนตัวอย่างที่เป็นชิ้นงาน ต้องนำไปขัดผิวให้เรียบก่อนนำไปติดกับแผ่นรองโดยให้ผิวด้านที่ขัดอยู่ในระนาบเดียวกับขอบของแผ่น

รอนำไปวัดโดยใช้ช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 15 ถึง 80 องศา นำกราฟ XRD ที่บันทึกได้ไปวิเคราะห์เปรียบเทียบกับคาร์ดมาตรฐาน JCPDS

3.1.6 การทดสอบความทนแรงดัดโค้ง

การทดสอบความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength) โดยใช้เครื่อง universal testing machine รุ่น 4469 ยี่ห้อ Instron ทดสอบโดยวิธี 3-point flexural ซึ่งงานที่ใช้ทดสอบควรเตรียมให้มีขนาดความยาวประมาณ 45 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร และกว้าง 4 มิลลิเมตร ลบเหลี่ยมลงมา 0.2 มิลลิเมตร โดยทำมุม 45 องศาที่ระนาบของด้านบน⁽¹⁷⁾ ส่วนที่ใช้รองรับตัวอย่าง (span) ยาว 40 มิลลิเมตร นำไปทดสอบความแข็งแรงดัดโค้งโดยกำหนดอัตราเร็วของหัวกดเท่ากับ 0.5 มิลลิเมตรต่อนาที นำค่าแรงสูงสุดที่ได้มาคำนวณหาความแข็งแรงของชิ้นงานตัวอย่างจากสมการที่ 3.5

$$\sigma = \frac{3PL}{2ab^2} \dots\dots\dots(3.5)$$

- โดยที่ σ = ค่าความแข็งแรงดัดโค้ง (เมกะปาสคาล)
- P = แรงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นงานหัก (นิวตัน)
- a = ความกว้างของชิ้นงาน (มิลลิเมตร)
- b = ความหนาของชิ้นงาน (มิลลิเมตร)
- L = ระยะของฐานรองรับด้านล่าง (มิลลิเมตร)

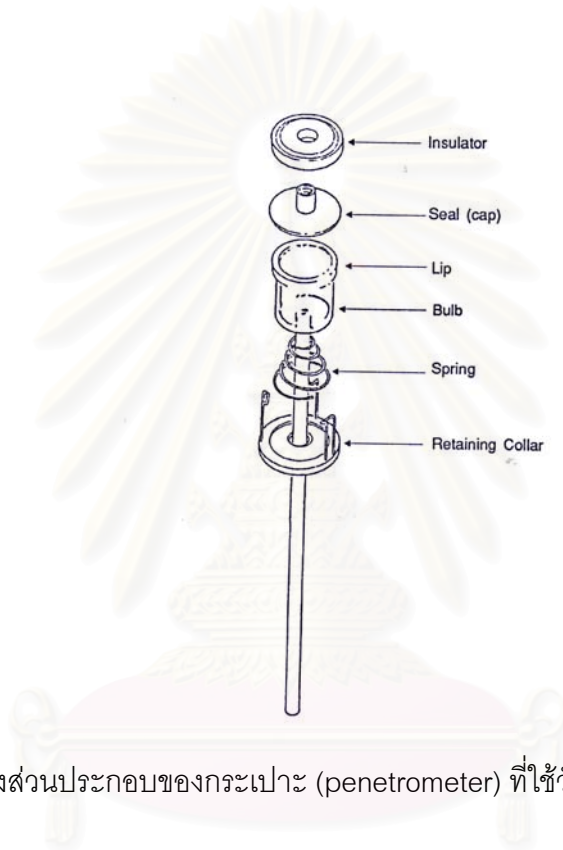
3.1.7 การศึกษาการกระจายขนาดของรูพรุนด้วยวิธี mercury porosimetry

การศึกษการกระจายขนาดของรูพรุนด้วยเครื่อง poresizer รุ่น 9320 ของบริษัท Micromeritic instrument อาศัยเทคนิค mercury porosimetry กล่าวคือ อาศัยการเปลี่ยนแปลงความดัน เพื่ออัดปรอทให้แทรกเข้าไปในรูพรุน โดยคิดว่ารูพรุนมีรูปร่างเป็นทรงกระบอก ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีของรูพรุนกับความดันที่ให้เข้าไป เป็นไปตามสมการของ Washburn

$$Pr = \gamma \cos\theta \dots\dots\dots(3.6)$$

- เมื่อ P คือ ความดันที่เข้าไป
- r คือ รัศมีของรูพรุน
- γ คือ แรงตึงผิวของปรอท
- θ คือ มุมสัมผัสระหว่างปรอทกับของแข็ง

วิธีนี้สามารถวัดการกระจายขนาดของรูพรุนได้ทั้งตัวอย่างที่เป็นผง และตัวอย่างที่เป็นชิ้นงาน โดยต้องอบตัวอย่างให้แห้งสนิทก่อนนำมานำมาวิเคราะห์ และเตรียมให้มีปริมาตรน้อยกว่ากระเปาะสำหรับใส่ตัวอย่าง ซึ่งมีขนาด 3, 5 และ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ส่วนประกอบต่างๆ ของกระเปาะแสดงไว้ดังรูปที่ 3.1 ถ้าตัวอย่างเป็นผงสามารถใส่กระเปาะได้ทันที สำหรับตัวอย่างที่เป็นชิ้นงานต้องตัดให้มีขนาดเล็กกว่ากระเปาะ โดยปริมาณตัวอย่างขึ้นกับรูพรุนที่ทำให้ปรอทสามารถแทรกเข้าไปได้ร้อยละ 25 - 90 โดยปริมาตรของ stem volume



รูปที่ 3.1 แสดงส่วนประกอบของกระเปาะ (penetrometer) ที่ใช้วัดการกระจายของรูพรุน

3.1.8 การวัดความหนาแน่น และความพรุนตัวด้วยวิธีอาร์คิมิดีส

การวัดความหนาแน่นทำได้โดยใช้ตัวอย่างที่เป็นชิ้นงาน อบให้แห้งด้วยอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักตัวอย่างที่แห้งสนิท แล้วนำไปต้มในน้ำเดือด เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นแช่น้ำทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง นำชิ้นงานมาชั่งน้ำหนักในน้ำ ใช้ผ้าเปียกซับผิวชิ้นงาน ซึ่งน้ำหนักของชิ้นงานที่อิมตัวด้วยน้ำ คำนวณหาค่า apparent density, bulk density และ porosity ตามสมการที่ 3.7, 3.8 และ 3.9 ตามลำดับ

$$\text{apparent density} = D / (D-I) \dots\dots\dots(3.7)$$

$$\text{bulk density} = D / (S-I) \dots\dots\dots(3.8)$$

$$\text{porosity} = (D-I) / (S-I) \dots\dots\dots(3.9)$$

เมื่อ	D	คือ	น้ำหนักแห้ง
	I	คือ	น้ำหนักชั่งในน้ำ
	S	คือ	น้ำหนักอ้อมตัวด้วยน้ำ

3.1.9 ผลของความร้อนต่อสารวัสดุเชิงประกอบ

ในการศึกษาผลของความร้อนต่อสารวัสดุเชิงประกอบในการทดลองนี้ใช้วิธีการศึกษา 2 วิธีด้วยกัน คือ วิธี differential thermal analysis และ thermogravimetric analysis เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ รายละเอียดการวิเคราะห์ทดสอบมีดังต่อไปนี้

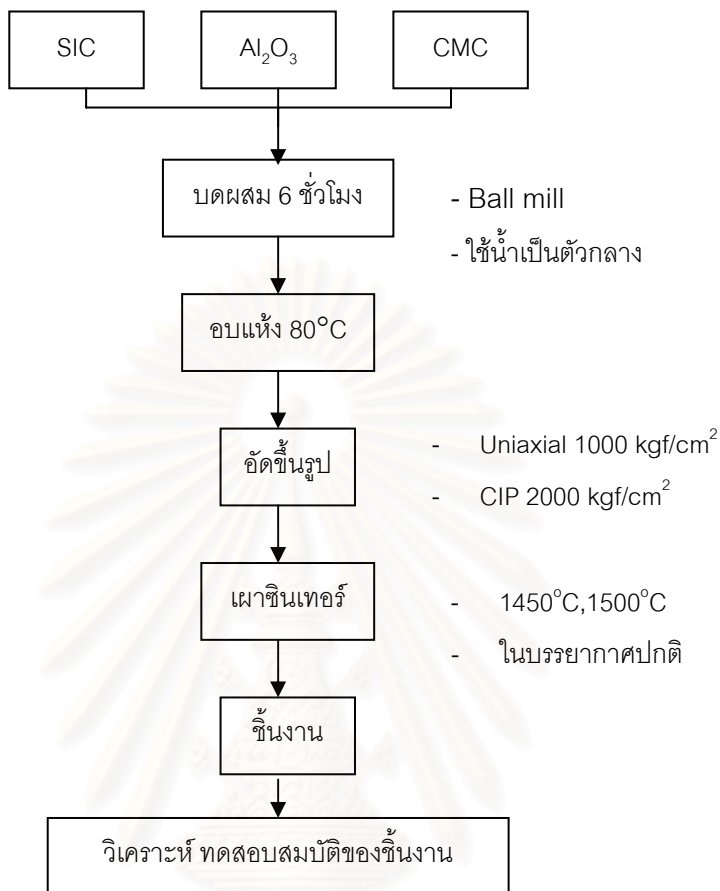
3.1.9.1 การศึกษาผลของความร้อนโดยวิธี differential thermal analysis (DTA)

การศึกษาผลของความร้อนของวัสดุผสมระหว่างซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยเครื่อง DTA รุ่น SETARAM 92 เตรียมตัวอย่างโดยนำสารผสมอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นออก และทำให้เย็นตัวใน desiccator จากนั้นนำสารผสมใส่ในครุชีเบิลแพททินัม เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ทำการวิเคราะห์ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 1500 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาทึในบรรยากาศปกติ

3.1.9.2 การศึกษาผลของความร้อนโดยวิธี thermogravimetric analysis (TGA)

การศึกษาผลของความร้อนต่อสารผสมระหว่างซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยเครื่อง TGA รุ่น SETARAM 92 เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป การเตรียมตัวอย่างโดยการนำสารผสมอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และทำให้เย็นลง นำไปตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยเครื่อง TGA อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ คือ 1100, 1200, 1300, 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทึ และคงที่ที่อุณหภูมิเหล่านี้ 3 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ

3.2 การเตรียมสารเชิงประกอบพันธะปฏิบัติการระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์



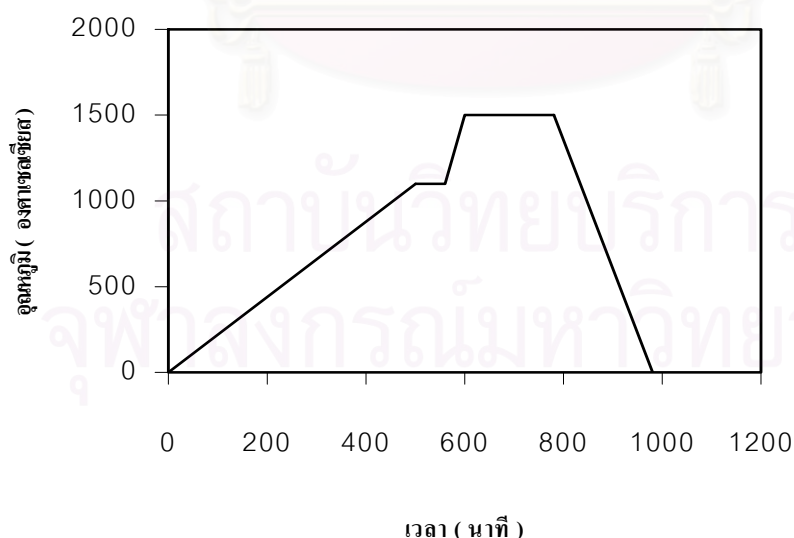
รูปที่ 3.2 กระบวนการเตรียมชิ้นงานสารเชิงประกอบพันธะปฏิบัติการระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์

กระบวนการเตรียมชิ้นงานสารเชิงประกอบพันธะปฏิบัติการระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์ แสดงในรูปที่ 3.2 การทดลองนี้ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 ร้อยละ 50 – 94.4 โดยน้ำหนัก ผสมกับอะลูมิเนียมออกไซด์ LOW SODA Al-160-SG-1 ร้อยละ 5.6 - 50 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.2 เติม carboxymethyl cellulose ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เพื่อเป็นตัวประสาน (binder) ผสมแห้งให้เข้ากัน เติมน้ำร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก บรรจุลงในขวดพลาสติก โดยใช้ลูกบดอะลูมินาในการบดผสม ทำการบดผสมด้วยเครื่องบดบอลมิล ความเร็วรอบ 214 รอบ/นาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แยกลูกบดอะลูมินาออกแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนเหลือความชื้นประมาณร้อยละ 3 แล้วอัดขึ้นรูปด้วยแบบขนาด 50 มิลลิเมตร x 10 มิลลิเมตร x 3 มิลลิเมตร อัดด้วยเครื่องไฮดรอลิกที่ความดัน 1000 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร แบ่งตัวอย่างออกมาชุดหนึ่งเพื่อศึกษาผลของความดัน โดยนำตัวอย่างชุดดังกล่าวไปอัดด้วยเครื่อง cold

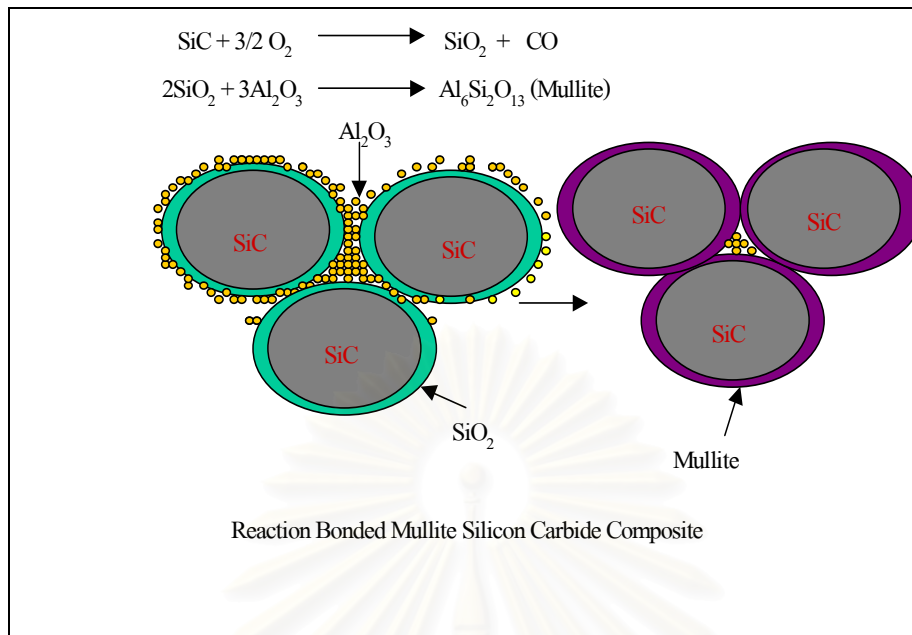
isostatic press ด้วยแรงอัด 2000 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อให้ชิ้นงานแห้งสนิท วัดขนาด ซึ่งน้ำหนักเพื่อหาค่าความหนาแน่น นำไปซินเทอร์ ด้วยอัตราให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียส/นาที่คงที่ที่ 1100 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ เพื่อให้ ซิลิกอนคาร์ไบด์เกิดออกซิเดชันเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ หลังจากนั้นจึงให้ความร้อนขึ้นไปด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียส/นาที่ จนถึงอุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียสและ 1500 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 1, 2 และ 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ กราฟการเผาซินเทอร์แสดงในรูปที่ 3.3 และกลไกปฏิกิริยาระหว่าง cristobalite กับอะลูมิเนียมออกไซด์กลายเป็นมัลไลต์ แสดงดังรูปที่ 3.4

ตารางที่ 3.2 แสดงอัตราส่วนผสมของตัวอย่างที่เตรียมขึ้น

รหัส	SiC SIKA NOR IF 320 (ร้อยละ)	Al ₂ O ₃ (ร้อยละ)	CMC (ร้อยละ)
MSC3294A5	94.4	5.6	2
MSC327A3	70	30	2
MSC326A4	60	40	2
MSC325A5	50	50	2



รูปที่ 3.3 แสดงกราฟการเผาซินเทอร์ของชิ้นงานสารเชิงประกอบพันธะปฏิกิริยาระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์



รูปที่ 3.4 แสดงขั้นตอนการผลิตสารเชิงประกอบระหว่างมัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยการซินเทอร์โดยอาศัยพันธะปฏิกิริยา (reaction bonded sintering)

บทที่ 4

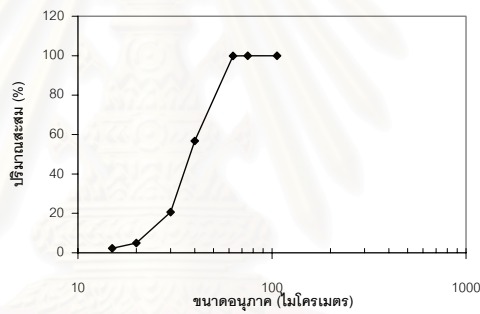
ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุดิบ

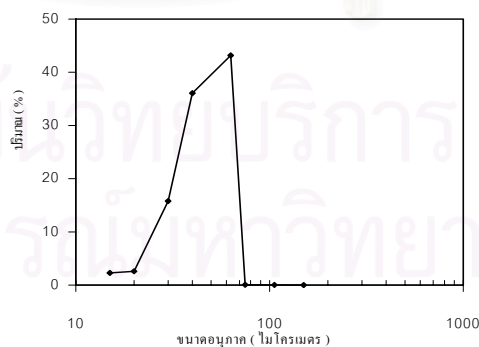
วัสดุดิบที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ คือ ซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 ผลิตโดยบริษัท NORTON Technology ประเทศนอร์เวย์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ชนิด LOW SODA AI-160-SG-1 ผลิตโดยบริษัท SHOWADENKO ประเทศญี่ปุ่น carboxymethyl cellulose (CMC) ผลิตโดยบริษัท Fluka

4.1.1 การกระจายขนาดอนุภาค (Particle Size Distribution)

ผลการกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุดิบ ดังแสดงในรูปที่ 4.1-4.4 และตารางที่ 4.1



ก)



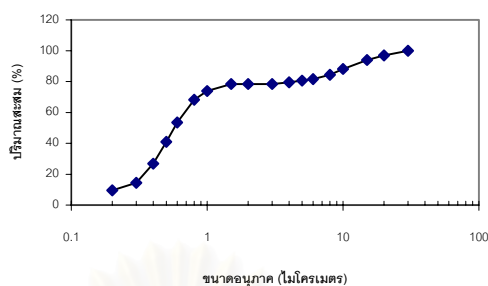
ข)

รูปที่ 4.1 แสดงปริมาณสะสม และการกระจายขนาดในช่วงต่างๆ ของซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 ก) ปริมาณสะสม ข) การกระจายขนาดในช่วงต่างๆ

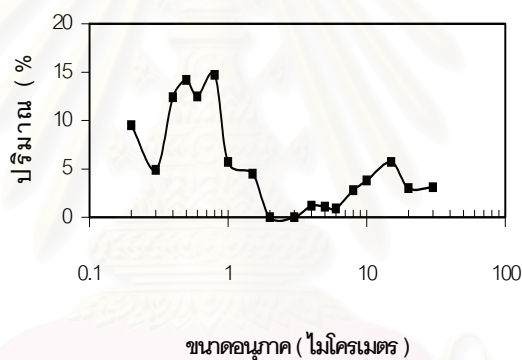
ซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 มีการกระจายขนาดอนุภาค อยู่ในช่วง 15-75 ไมโครเมตร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 55.02 ไมโครเมตร และมีค่ากลาง (d_{50}) อยู่ที่ประมาณ 35 ไมโครเมตร โดยอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 40-75 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุดิบ

ขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)	ปริมาณสะสม	
	SiC 320#	Al ₂ O ₃
<212	-	-
<150	100	-
<106	99.98	-
<75	99.92	-
<63	56.76	-
<40	20.69	-
<30	4.9	100
<20	2.3	96.9
<15	-	93.9
<10	-	88.2
<8	-	84.4
<6	-	81.6
<5	-	80.7
<4	-	79.6
<3	-	78.4
<2	-	78.4
<1.5	-	78.4
<1	-	73.9
<0.8	-	68.2
<0.6	-	53.5
<0.5	-	41.0
<0.4	-	26.8
<0.3	-	14.4
<0.2	-	9.5



ก)



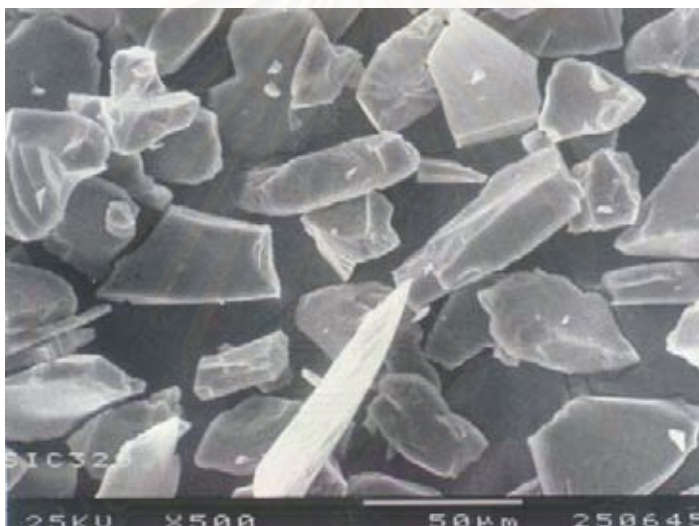
ข)

รูปที่ 4.2 แสดงปริมาณสะสม และการกระจายขนาดในช่วงต่างๆ ของอะลูมิเนียมออกไซด์
LOW SODA AI-160-SG-1 ก) ปริมาณสะสม ข) การกระจายขนาดในช่วงต่างๆ

อะลูมิเนียมออกไซด์ ชนิด LOW SODA มีอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.57 ไมโครเมตร มีค่ากลาง (d_{50}) ประมาณ 0.5 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคเล็กกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 ประมาณ 100 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.2

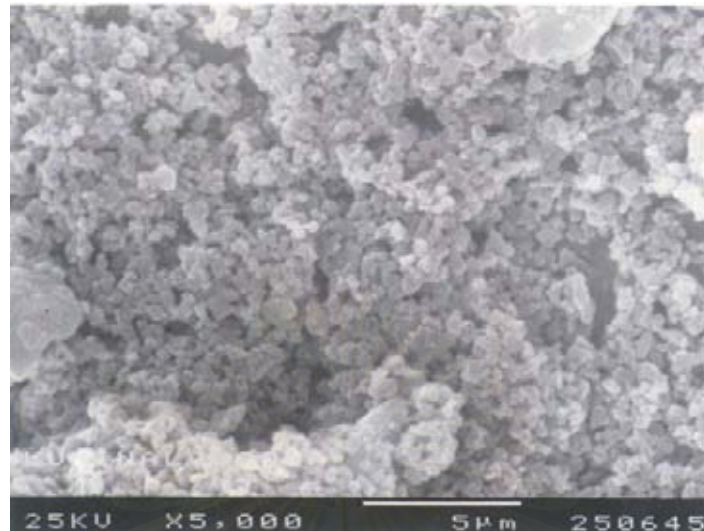
4.1.2 ลักษณะการกระจายขนาดอนุภาค

การวิเคราะห์ลักษณะอนุภาคของวัสดุดิบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าผงซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 มีลักษณะเป็นเหลี่ยมแหลมคม มีรูปร่างไม่แน่นอน ส่วนใหญ่มีรูปร่างยาว ทำให้การวิเคราะห์การกระจายขนาดอนุภาคด้วยตะแกรงมีความผิดพลาดได้ ขนาดอนุภาคที่สังเกตได้จากภาพถ่ายโดยวัดจากส่วนที่เป็นความยาวส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 40-60 ไมโครเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการกระจายขนาดอนุภาคที่วิเคราะห์ด้วยตะแกรง โดยมี aspect ratio อยู่ในช่วง 1 - 3 ดังแสดงในรูปที่ 4.3

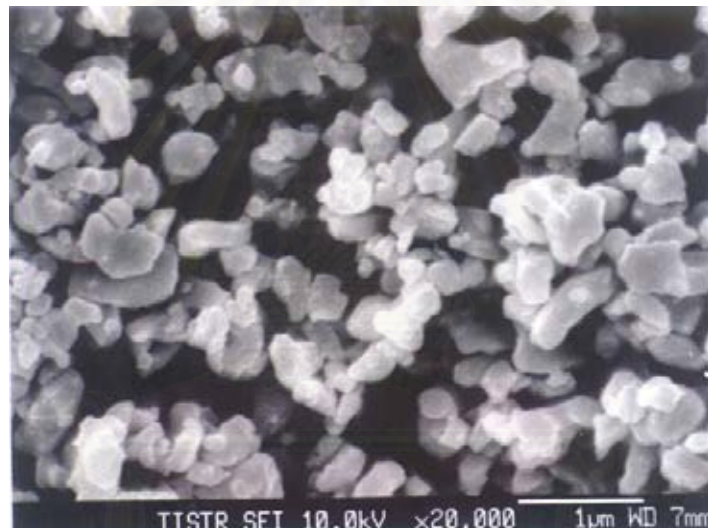


รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 ที่กำลังขยาย 500 เท่า

รูปที่ 4.4 ลักษณะอนุภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ LOW SODA AI-160-SG-1 มีลักษณะกลมมน เกาะกันเป็นก้อน กระจายตัวกันอยู่อย่างสม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคเมื่อสังเกตจากภาพถ่ายใกล้เคียงสม่ำเสมอมาก โดยมีการกระจายขนาดอยู่ในช่วง 0.2-0.8 ไมโครเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการกระจายที่หาโดยวิธี sieve และ particle size analyzer



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอะลูมิเนียมออกไซด์

LOW SODA AI-160-SG-1

(ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

(ข) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

4.1.3 พื้นที่ผิวของวัสดุดิบ

พื้นที่ผิวของวัสดุดิบทั้ง 2 ชนิด คือ ซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 และ อะลูมิเนียมออกไซด์ LOW SODA AI-160-SG-1 ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของวัสดุดิบ

สาร	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)
ซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320	0.3206
อะลูมิเนียมออกไซด์ LOW SODA AI-160-SG-1	6.621

พื้นที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 มีค่า 0.3206 ตารางเมตร/กรัม พื้นที่ผิวของ อะลูมิเนียมออกไซด์ LOW SODA AI-160-SG-1 มีค่า 6.621 ตารางเมตร/กรัม ซึ่งสูงกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ประมาณ 20 เท่า ซึ่งเป็นผลทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยาระหว่างการเผาเกิดได้ดี

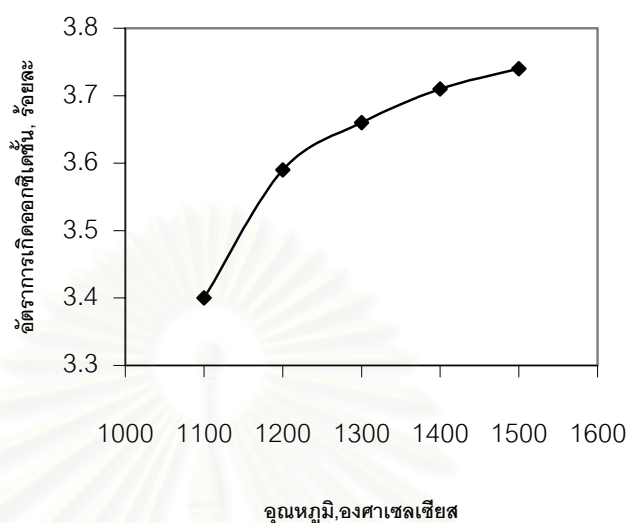
พื้นที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ มีผลต่อการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีพื้นที่ผิวมาก มีโอกาสเกิดออกซิเดชันได้มากกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีพื้นที่ผิวน้อย เนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากกว่ามีค่า surface energy สูงกว่าและไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าจึงทำให้เกิดพันธะปฏิกิริยาของมัลติไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ดี

4.1.4 การเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์

มวลที่เพิ่มขึ้นจากการเกิดออกซิเดชันของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่ผ่านการเผาในช่วง อุณหภูมิ 1100 – 1500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 มวลที่เพิ่มขึ้นจากการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	1100	1200	1300	1400	1500
มวลที่เพิ่มขึ้น (ร้อยละ)	3.40	3.59	3.66	3.71	3.74

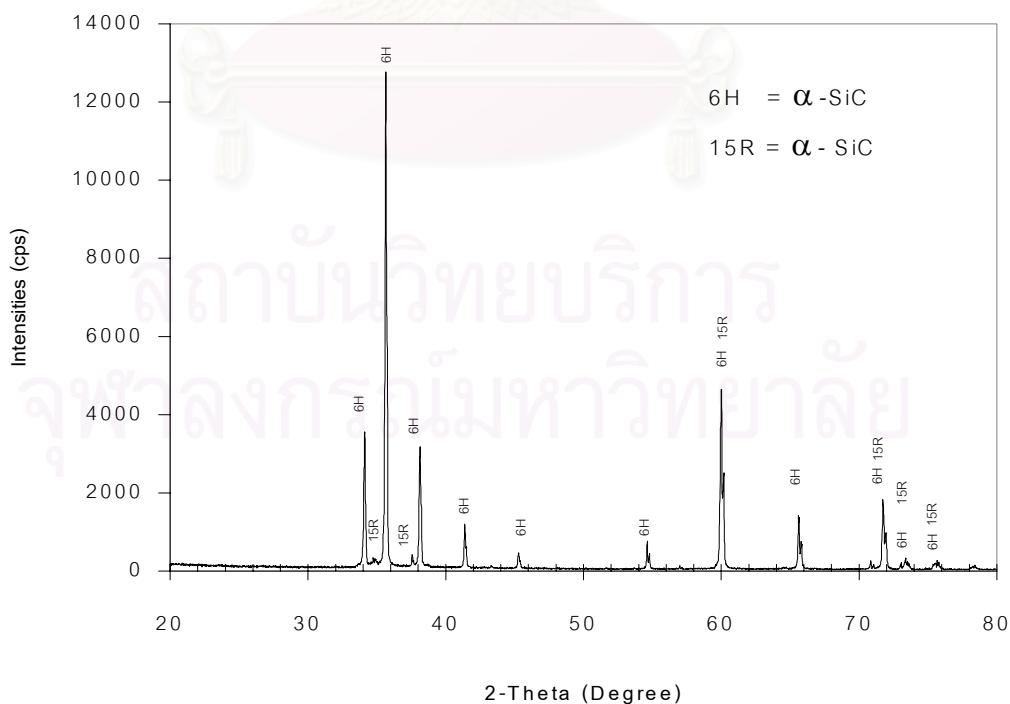


รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมวลที่เพิ่มขึ้นจากการเกิดออกซิเดชันกับอนุภาคนิวทริเจน

จากรูปที่ 4.5 และ ตารางที่ 4.3 ตั้งแต่อนุภาคนิวทริเจน 1100 องศาเซลเซียส ซิลิกอนคาร์ไบด์ Sika NOR IF 320 มีอัตราการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จากกราฟเมื่ออนุภาคนิวทริเจนเพิ่มขึ้น ความชันของกราฟลดลง แสดงว่าอัตราการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ลดลงเนื่องจากมีชั้นของซิลิกอนไดออกไซด์เคลือบที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ทำให้ diffusion path ระหว่างออกซิเจนและซิลิกอนคาร์ไบด์เพิ่มขึ้นการเกิดปฏิกิริยาลดลง การเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์มีผลต่อพันธะปฏิกิริยาของมัลไลต์ ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างซิลิกอนไดออกไซด์กับอะลูมิเนียมออกไซด์ ที่แทรกอยู่ระหว่างเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ ถ้าการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์มาก โอกาสเกิดพันธะปฏิกิริยาของมัลไลต์ก็มากตามไปด้วย

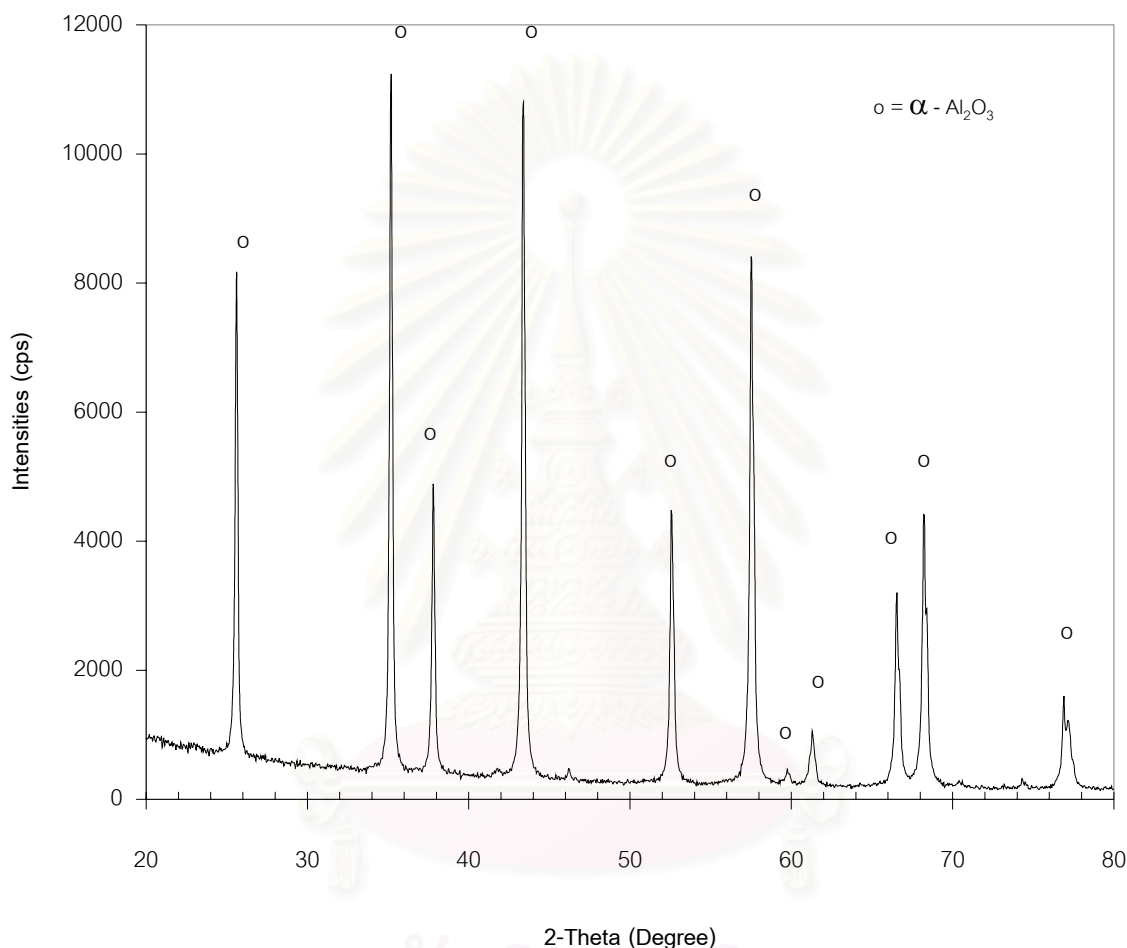
4.1.5 ลักษณะโครงสร้างโดย X-ray diffractometer (XRD)

จากรูปที่ 4.6 เมื่อนำผงซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320 มาวิเคราะห์โดย X-ray diffractometer (XRD) พบว่า ลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบอัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ โดย peak เกิดขึ้นที่ 2θ ประมาณ 35.65, 60.0, 71.7 และ 75.5 องศา เป็นมุมที่ตรงกับอัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ 2 ชนิด คือ moissanite-6H ซึ่งตรงกับการคมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 29-1128 ที่มีโครงสร้างแบบ เฮกซะโกนอล และ moissanite-15R มีโครงสร้างแบบรวมโมอีตรอล ตรงกับการคมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 22-1301 และเมื่อพิจารณา peak อื่นๆ ที่เกิดขึ้น พบว่า peak ที่เกิดขึ้นที่ 2θ ประมาณ 34.01, 38.1, 41.4, 45.3, 54.7, 65.7, 70.8 และ 73.3 องศา เป็น peak ของ moissanite-6H และ peak ที่เกิดขึ้นที่ 2θ ประมาณ 34.7, 37.4, 66.8 และ 73.9 องศาเป็นของ moissanite-15R เมื่อพิจารณา peak ที่มี intensity สูงสุดของผลึกทั้งสอง พบว่า peak ที่สูงสุดของกราฟเป็น peak ร้อยละ 100 ของ moissanite-6H และรองลงมาคือ peak ที่ประมาณ 60 องศา ซึ่งเป็น peak อันดับที่สองของ moissanite-6H และ peak 100 เปอร์เซ็นต์ของ moissanite-15R แต่จากการพิจารณา peak อันดับที่ 2 และ 3 ของ moissanite-15R ซึ่งเกิดขึ้นที่ 34.7 และ 37.4 ตามลำดับ พบว่ามี intensity ต่ำจึงเป็นไปได้ว่า moissanite-6H มีปริมาณมากกว่า moissanite-15R ซึ่งมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูปที่ 4.6 กราฟ XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ SIKA NOR IF 320

ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ LOW SODA AI-160-SG-1 เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD พบเฟสของอัลฟาอะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล โดยมี peak อยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 25.5, 35.1, 37.8, 43.4, 52.5, 57.5, 59.7, 61.3, 66.5, 68.2 และ 76.9 องศา ตามลำดับ ซึ่งตรงกับการ์ดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 10-0173 หรือ corundum ดังแสดงในรูปที่ 4.7

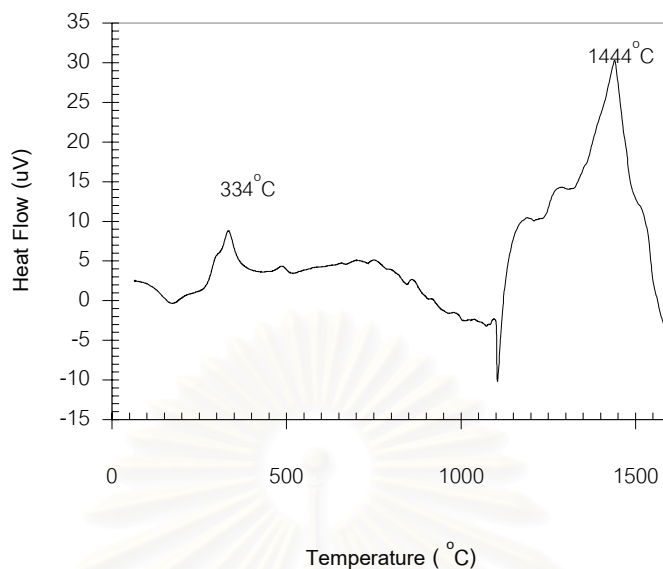


รูปที่ 4.7 กราฟ XRD ของอะลูมิเนียมออกไซด์ LOW SODA AI-160-SG-1

4.2 ผลการขึ้นรูปชิ้นงานสารเชิงประกอบพันธะปฏิกิริยามัลไลต์-ซิลิกอนคาร์ไบด์

4.2.1 การศึกษาการเกิดพันธะปฏิกิริยาด้วย DTA

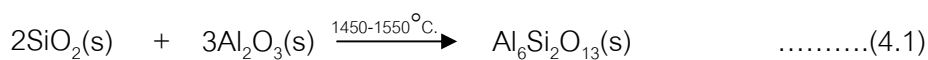
ผลการศึกษาการเกิดออกไซด์ชั้นของซิลิกอนคาร์ไบด์ และผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่างที่ผสมกันระหว่างอะลูมิเนียมออกไซด์กับซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วย DTA โดยการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ยี่นไฟ 1 ชั่วโมง และเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1600 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงผลของความร้อนต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารผสมซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์

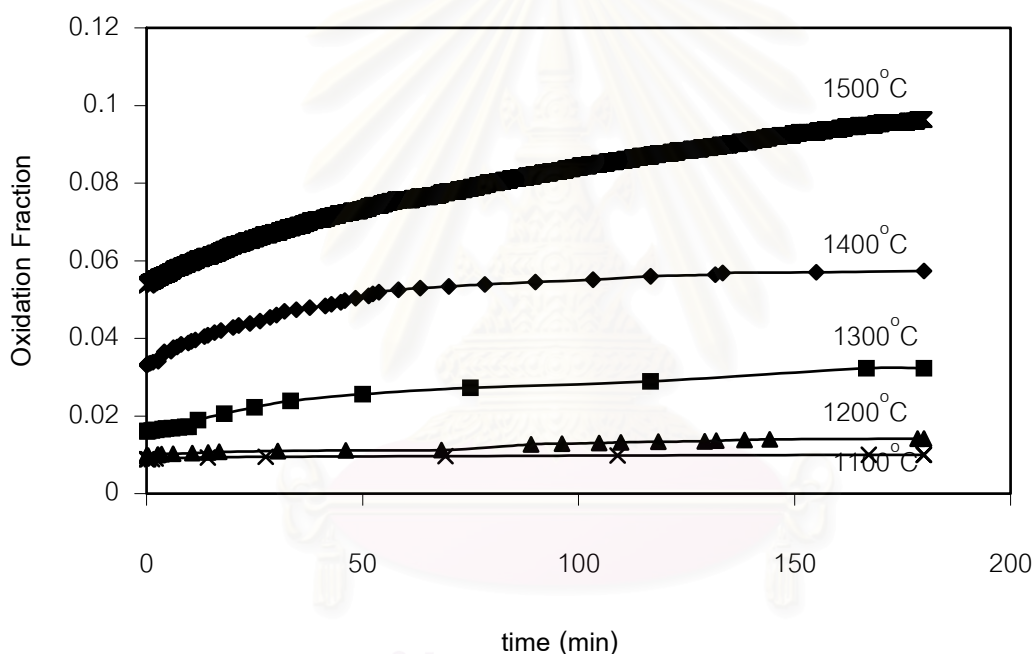
จากกราฟแสดงผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่างที่ผสมกันระหว่างซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วย DTA ดังแสดงในรูปที่ 4.8 สังเกตเห็นว่าช่วงอุณหภูมิประมาณ 334 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ CMC ในขณะที่ CMC สลายตัวนั้นเกิดการรวมตัวกับออกซิเจนเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic)

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปในช่วง 1300 องศาเซลเซียส ลักษณะของเส้นกราฟสูงขึ้นซึ่งแสดงลักษณะของปฏิกิริยาคายความร้อน(exothermic)จุดสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ1444 องศาเซลเซียส จากปฏิกิริยาคายความร้อนที่เกิดขึ้น คาดว่าเป็นปฏิกิริยาระหว่าง cristobalite กับอะลูมิเนียมออกไซด์เกิดเป็นมัลไลต์^(13,18,19,20,21,22) ดังสมการที่ 4.1



4.2.2 ผลการศึกษาลักษณะการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ในสารผสมซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์

การศึกษากการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำการศึกษาโดยการนำผงตัวอย่างที่เตรียมโดยอาศัยสมมูลมวลของสมการที่ 4.2 โดยใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ 320 ไร่ย่อยละ 50 และเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ไร่ย่อยละ 50 เตรียมตามวิธีในบทที่ 3 วิเคราะห์ผงตัวอย่างด้วย thermal gravimetry เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงมวลเนื่องจากการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำผลมาคำนวณหา oxidation fraction โดยจับเวลาเมื่ออุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำซ้ำที่อุณหภูมิ 1200, 1300, 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส ตามลำดับและนำผลมาเขียนกราฟกับเวลาดังแสดงในรูปที่ 4.9



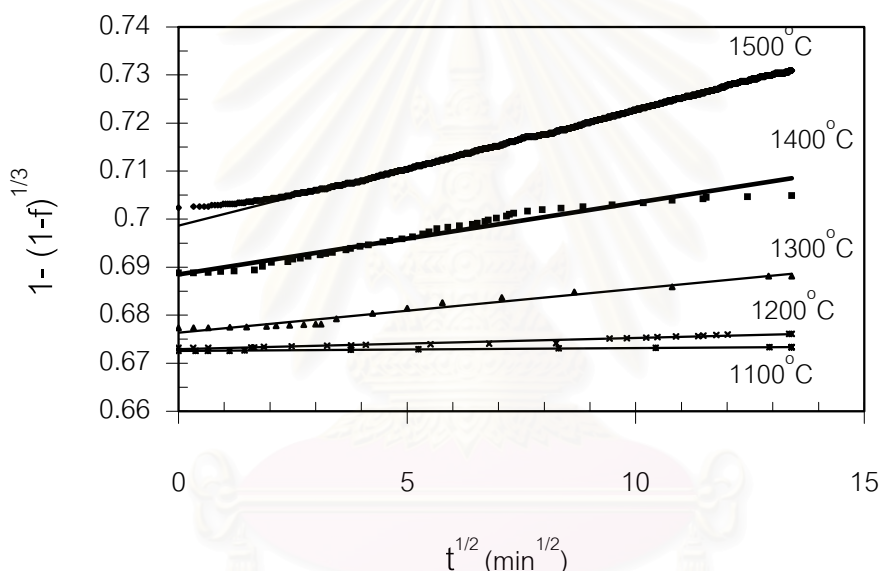
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับเวลาที่เผา

จากรูปที่ 4.9 พบว่าความชันของกราฟสูงในช่วงแรกและค่อยๆ ลดลง แสดงว่าอัตราการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์สูงและลดลงเรื่อยๆ เนื่องจาก diffusion path ระหว่างออกซิเจนกับผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์เพิ่มขึ้น⁽⁷⁾ เพราะเกิดขึ้นของซิลิกอนไดออกไซด์ที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ และการเกิดออกซิเดชันเริ่มเห็นชัดเจนที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียสขึ้นไป การออกซิเดชันของตัวอย่างที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมินี้เป็นการออกซิเดชันแบบพาสซีฟ เนื่องจากมวลของสารเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 3.5 ($\text{SiC} + 3/2\text{O}_2 \xrightarrow{850^\circ\text{C}} \text{SiO}_2 + \text{CO}$) ค่า oxidation fraction สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของ Jander (Jander's Equation)⁽¹³⁾

$$1-(1-f)^{1/3} = (kt)^{1/2} \dots\dots\dots(4.2)$$

- เมื่อ f = Oxidation fraction
- t = เวลาของการเกิดปฏิกิริยา (นาที)
- k = rate constant (นาที⁻¹)

ผลการทดลองสอดคล้องกับสมการของ Jander โดยกราฟที่ได้เป็นไปตามสมการเมื่อเขียนกราฟระหว่าง $1-(1-f)^{1/3}$ กับรากที่สองของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรากที่สองของเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับ $1-(1-f)^{1/3}$

ความชันของกราฟในรูปที่ 4.10 คือรากที่สองของ rate constant (k) ซึ่งสอดคล้องกับสมการของ Arrhenius (Arrhenius Equation) ดังแสดงในสมการที่ 4.3 และ 4.4

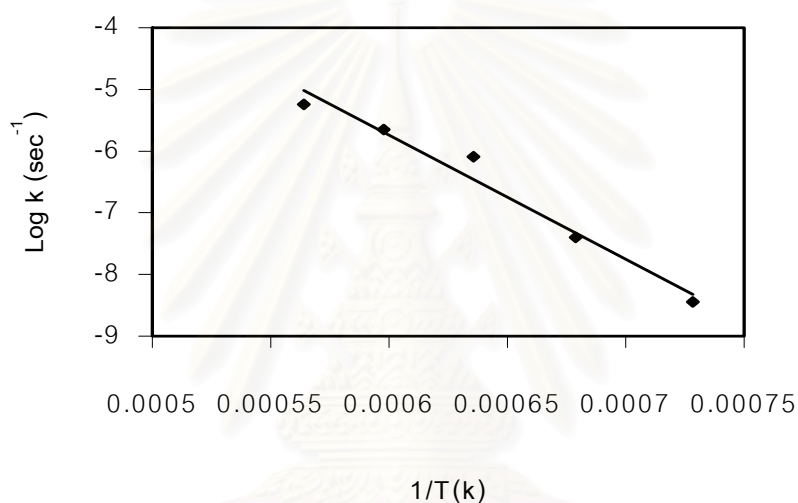
$$k = A \exp(-E_a/RT) \dots\dots\dots(4.3)$$

$$\log k = (-E_a/RT) + \log A \dots\dots\dots(4.4)$$

- เมื่อ A = ค่าคงที่
- E_a = Activation Energy (กิโลจูล/โมล)
- R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314x10⁻³ กิโลจูล/โมล.เคลวิน)
- T = อุณหภูมิ (เคลวิน)

จากสมการที่ 4.4 เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของอุณหภูมิ $[1/T(K)]$ และ $\log k$ จะได้ความชันเป็น E_a/R เราสามารถคำนวณค่า E_a จากความชันของกราฟคูณด้วย R จากรูปที่ 4.11 พลังงานการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา (activation energy) มีค่า 167 กิโลจูล/โมล ซึ่งค่าพลังงานการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์อยู่ในช่วง 134-498 กิโลจูล/โมล⁽²³⁾ ค่าพลังงานที่อยู่ในช่วงกว้างนี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ขนาดอนุภาค โครงสร้างผลึก และ single crystal⁽¹⁸⁾

พลังงานการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาของการทดลองนี้ใกล้เคียงพลังงานการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาการแพร่ของโมเลกุลของออกซิเจน (113 กิโลจูล/โมล)⁽¹⁸⁾ แต่ต่างจากพลังงานการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาของการแพร่ของออกซิเจนไอออนในแก้ว (vitreous silica : 298 กิโลจูล/โมล)⁽¹⁸⁾



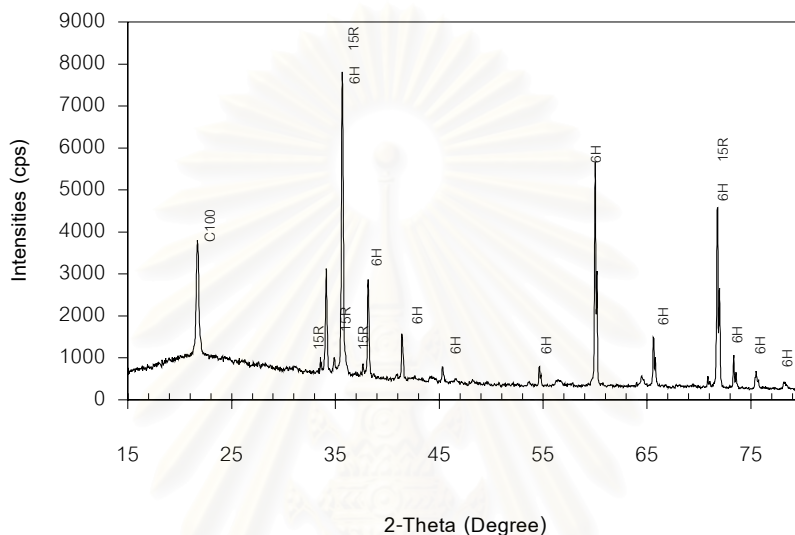
รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของอุณหภูมิกับ rate constant

ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ในการทดลองนี้เกิดจากการแพร่ของโมเลกุลของออกซิเจน เพื่อทำให้เกิดชั้นของซิลิกอนไดออกไซด์บนผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ ตามการออกซิเดชันแบบพาสซีสดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

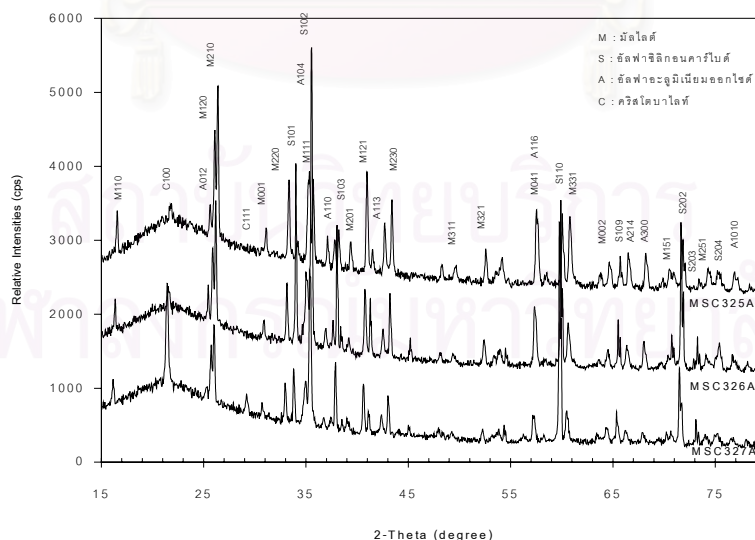
4.2.3 ผลการเติมอะลูมิเนียมออกไซด์

จากสมการที่ 4.1 และผลของอัตราการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำการคำนวณสมมูลมวลจากสมการข้างต้น และจากปริมาณการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ Sika NOR IF 320 ซึ่งได้อัตราส่วนของซิลิกอนคาร์ไบด์ร้อยละ 95.4 และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 4.6 ในการทดลองขั้นต้น โดยเตรียมตามวิธีในบทที่ 3 ดังสูตร MSC3296A4 ซินเทอร์ที่ 1500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อนำไปวิเคราะห์ผลด้วย XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบเฟสของซิลิกอนคาร์ไบด์ซึ่ง

เป็นสารตั้งต้น และพบ cristobalite (SiO₂) ซึ่งมี peak ร้อยละ 100 ที่มุม 2θ ประมาณ 22 องศา แต่ไม่พบเฟสของมัลไลต์ และอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เติมไป เนื่องจากมีปริมาณน้อย ซึ่งวิเคราะห์ด้วย XRD ต้องมีปริมาณมากกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ทำให้ไม่เกิดการเกิดปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วย XRD ได้ชัดเจน ต่อมาจึงเพิ่มปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 30, 40 และ 50 ดังในสูตร MSC327A3, MSC326A4 และ MSC325A5 ตามลำดับ ผลของ XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.13

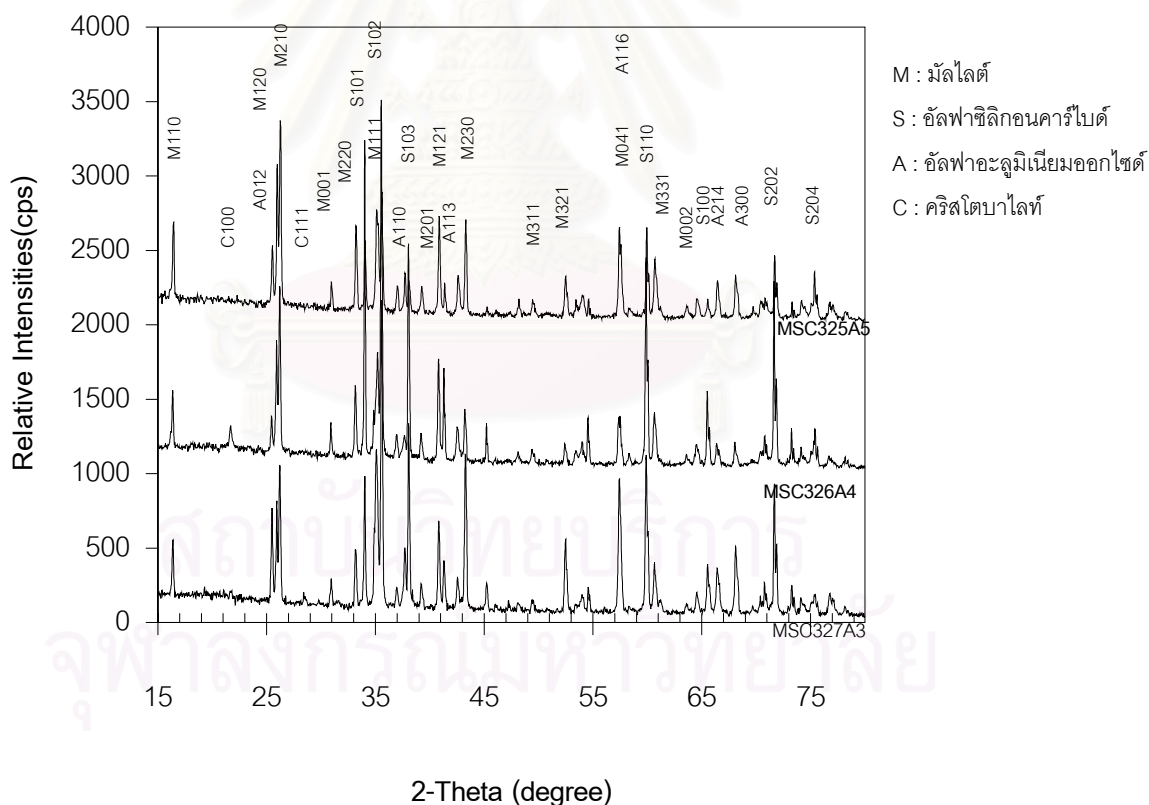


รูปที่ 4.12 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC3296A4 ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC327A3, MSC326A4 และ MSC325A5 ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

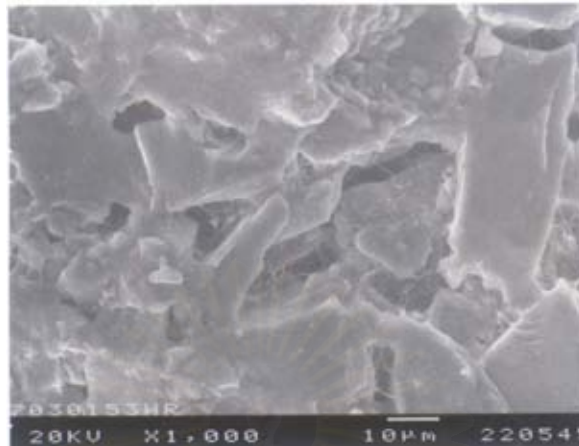
จากรูปที่ 4.13 พบเฟสของมัลไลต์เกิดขึ้น เป็นผลมาจากซิลิกอนไดออกไซด์ ซึ่งเกิดจากการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เติมลงไป เฟสของมัลไลต์ซึ่งมี peak สูงสุดที่มุม 2θ ประมาณ 26 องศา เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของอะลูมิเนียมออกไซด์ ขณะที่เฟสของ cristobalite และซิลิกอนคาร์ไบด์ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยากันเปลี่ยนเฟสไปเป็นมัลไลต์ แสดงว่ามี การเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนไดออกไซด์กับอะลูมิเนียมออกไซด์ในสภาวะที่เป็นของแข็ง (solid state reaction) จากการสังเกตรูปภาพ ปรากฏว่าที่ช่วงใกล้กับ peak ร้อยละ 100 ของ cristobalite เกิด broad peak ขึ้น ซึ่งอาจเป็นการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ไปเป็นซิลิกอนไดออกไซด์อสัณฐาน (amorphous silicon dioxide) แทรกซึมตามรูพรุนภายในชิ้นงาน และอาจเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์ขึ้นอีกทางหนึ่ง เมื่อทดลองกัดผิวชิ้นงานด้วยกรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริก เป็นเวลานาน 5 นาที ปรากฏว่าลักษณะ broad peak หายไป และ peak ของ cristobalite ลดลงเหลือเพียงเฟสของ ซิลิกอนคาร์ไบด์ มัลไลต์ และอะลูมิเนียมออกไซด์เท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.14



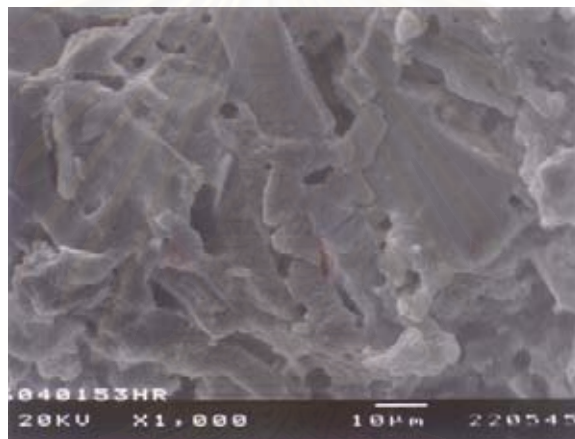
รูปที่ 4.14 กราฟ XRD ของ MSC327A3, MSC326A4 และ MSC325A5 ซินเทอร์ ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง ผ่านการกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริก

เมื่อนำตัวอย่างมาส่องดูลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่

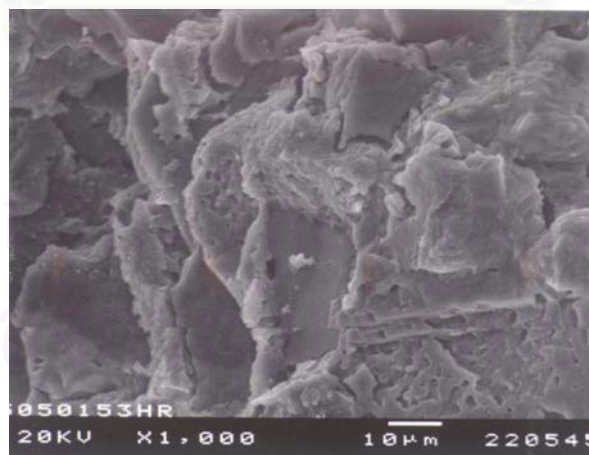
4.15 - 4.17



(ก)



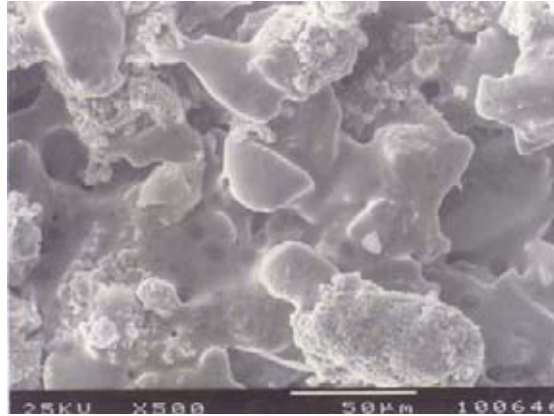
(ข)



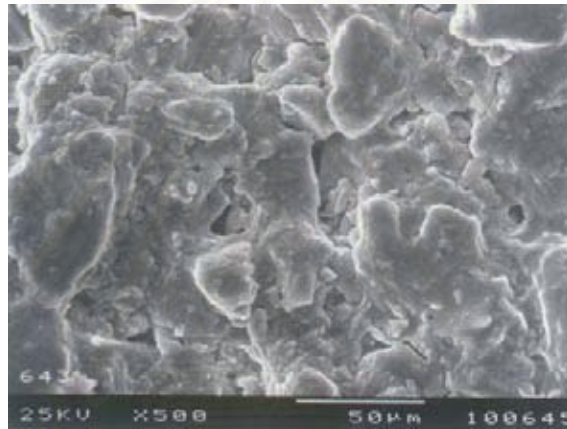
(ค)

รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายรอยหักของชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธี RBMS ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

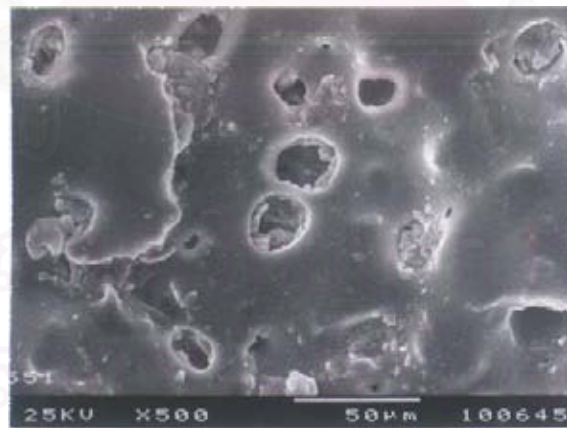
(ก) MSC327A3 (ข) MSC326A4 (ค) MSC325A5



(ก)



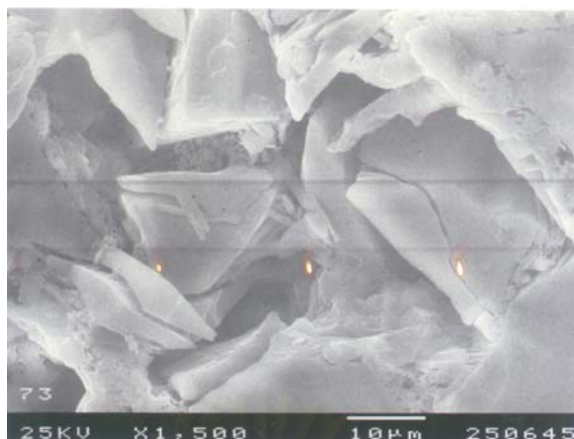
(ข)



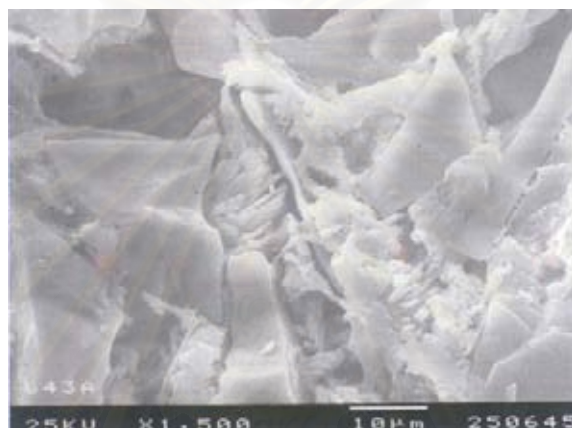
(ค)

รูปที่ 4.16 ภาพถ่ายพื้นผิวของชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธี RBMS ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ
ส่องกราดของตัวอย่าง ที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

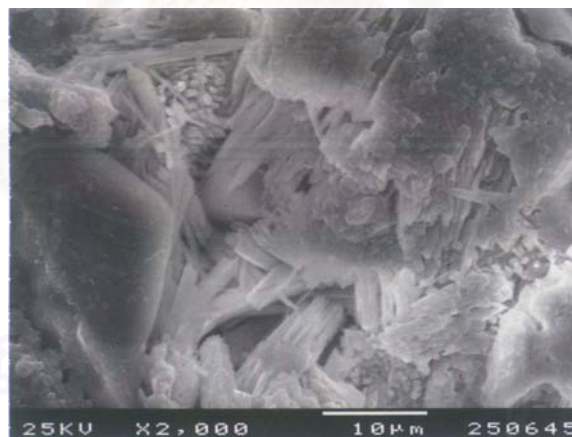
(ก) MSC327A3 (ข) MSC326A4 (ค) MSC325A5



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่ผ่านการกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกด้วยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง

(ก) MSC327A3 (ข) MSC326A4 (ค) MSC325A5

ภาพถ่ายรอยหักของตัวอย่าง MSC327A3 พบว่าที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ มีลักษณะคล้ายเนื้อแก้วเคลือบอยู่ และรอยต่อที่เป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ก็มีลักษณะคล้ายกัน เกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์มีขนาดอยู่ในช่วง 10 - 20 ไมโครเมตร ซึ่งลดลงจากสารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 55 ไมโครเมตร เกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ยึดเกาะกันโดยอาศัยรอยเชื่อมต่อกันของเฟสที่มีลักษณะคล้ายเนื้อแก้ว

รูปที่ 4.15 (ข) รอยต่อระหว่างอนุภาคซิลิกอนคาร์ไบด์ถูกแทรกด้วยอะลูมิเนียมออกไซด์, cristobalite แก้ว และมัลไลต์ เช่นเดียวกับรูปที่ 4.15 (ก) เพียงแต่ปริมาณของอะลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยามาก และมีรูพรุนระหว่างรอยต่อเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับรูปที่ 4.15 (ค) ซึ่งเป็นของตัวอย่าง MSC325A5 พบว่ารอยต่อระหว่างเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์พรุนตัวเพิ่มขึ้น

ภาพถ่ายพื้นผิวของตัวอย่าง MSC327A3 มีลักษณะคล้ายเนื้อแก้วเคลือบผิวอยู่ และมีมัลไลต์ และอะลูมิเนียมออกไซด์กระจายตัวเป็นหย่อมๆ โดยฟองก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาถูกเนื้อแก้วเคลือบไว้ ทำให้เกิดเป็นโพรงที่ใต้เนื้อแก้ว ขณะที่ MSC326A4 ก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาสามารถดันออกมาได้บางส่วน เมื่อเปรียบเทียบกับ MSC325A5 เนื้อแก้วเคลือบที่ผิวเป็นแผ่นใหญ่ มองไม่เห็นเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ และมีรูพรุนเนื่องจากการดันตัวของแก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยา ซึ่งเนื้อแก้วเคลือบไว้ไม่อยู่

เมื่อกัดตัวอย่างด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก พบว่าเนื้อแก้วที่เคลือบหายไป และพบมัลไลต์แทรกตัวอยู่ระหว่างเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ ลักษณะของมัลไลต์ ที่พบมีลักษณะคล้ายเข็มเรียงซ้อนกันอยู่ ซึ่งจัดเรียงตัวสานกันแบบไม่มีทิศทางที่แน่นอน ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ลักษณะพื้นผิวที่พบของ MSC325A5 มีปริมาณมัลไลต์มากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ เนื่องจากเติมอะลูมิเนียมออกไซด์มาก ส่วนชิ้นงาน MSC326A4 และ MSC327A3 มีความหนาแน่นขึ้น ตามลำดับ เนื่องจากมีปริมาณมัลไลต์น้อยกว่า

จากลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน ในรูปที่ 4.15-4.17 พบว่าผิวชิ้นงานมีรอยต่อเป็น 2 ชั้นคือ ชั้นภายนอกเป็นชั้นบางๆ ประกอบด้วยช่องว่างที่เกิดจากการ trap แก๊สที่ออกมาของเนื้อแก้ว เป็นรูพรุนขนาดใหญ่ และชั้นในเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่แทรกด้วยมัลไลต์ และอะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็ก เกิดจากการจัดเรียงตัวของมัลไลต์ที่มีรูปร่างคล้ายเข็ม

เมื่อนำชิ้นงานที่ผ่านการชินเทอร์แล้วไปทดสอบความแข็งแรงด้วย 3-point flexural strength ที่อุณหภูมิห้อง ได้ความแข็งแรง ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงความทนแรงดัดโค้งของตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นเทอร์ที่ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	ความทนแรงดัดโค้ง (เมกกะปาสคาล)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (เมกกะปาสคาล)
MSC327A3	59.76	4.53
MSC326A4	60.24	6.38
MSC325A5	61.34	4.68

จากตารางที่ 4.4 ความทนแรงดัดโค้งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเติมอะลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณมวลโพลีเมอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งมวลโพลีเมอร์เป็นตัวสร้างพันธะให้เกิดขึ้นระหว่างเกรนซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่จากการคำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานความแข็งแรงของตัวอย่างทำให้ความแตกต่างของความแข็งแรงที่ได้ไม่ปรากฏชัดเจนนัก เนื่องจากมวลโพลีเมอร์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายเข็มซึ่งเกิดการเชื่อมต่อกับเกรนซิลิกอนคาร์ไบด์ไม่สมบูรณ์

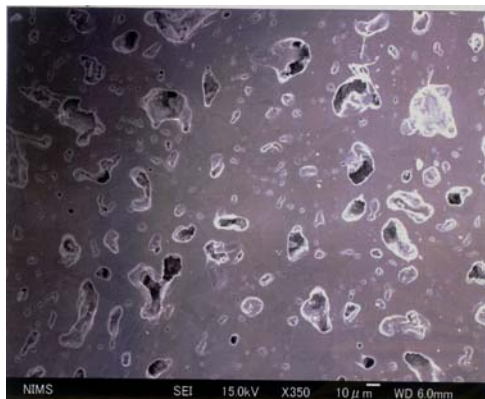
เมื่อนำตัวอย่างมาวัดค่าความหนาแน่น ความพรุนตัว และการกระจายขนาดของรูพรุน ได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่าง

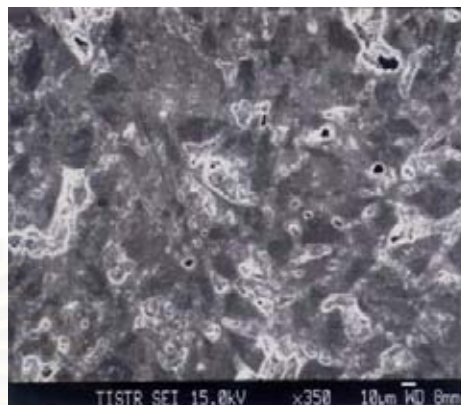
ตัวอย่าง	ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ความพรุนตัว (ร้อยละ)
MSC327A3	2.42	10.33
MSC326A4	2.44	8.47
MSC325A5	2.50	8.71

ความพรุนตัวของตัวอย่างทั้งสามอัตราส่วนมีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากผิวชั้นนอกของตัวอย่างถูกเคลือบด้วยแก้ว และปิดรูพรุนทำให้รูพรุนไม่ต่อเนื่องกันดังแสดงในรูปที่ 4.18 ทำให้ค่าความพรุนตัวเป็นช่องอากาศของผิวด้านนอก และผิวด้านในบางส่วนที่ไม่ถูกเคลือบด้วยแก้ว ยังไม่ใช่ความพรุนตัวด้านในของตัวอย่าง ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากความหนาแน่นของอะลูมิเนียมออกไซด์สูงถึง 3.99 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ในขณะที่ซิลิกอนคาร์ไบด์ และมวลโพลีเมอร์มีความหนาแน่น 3.2 และ 3.1 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ และการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นผลทำให้ความหนาแน่นลดลง ความหนาแน่นของสารอยู่

ในช่วงร้อยละ 70-80 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี แต่ความพรุนตัวของชิ้นงานต่ำกว่าความเป็นจริง เนื่องจากการวัดความพรุนตัวโดยวิธี mercury porosimetry เป็นการวัดเฉพาะรูพรุนเปิดเท่านั้น



ก)



ข)

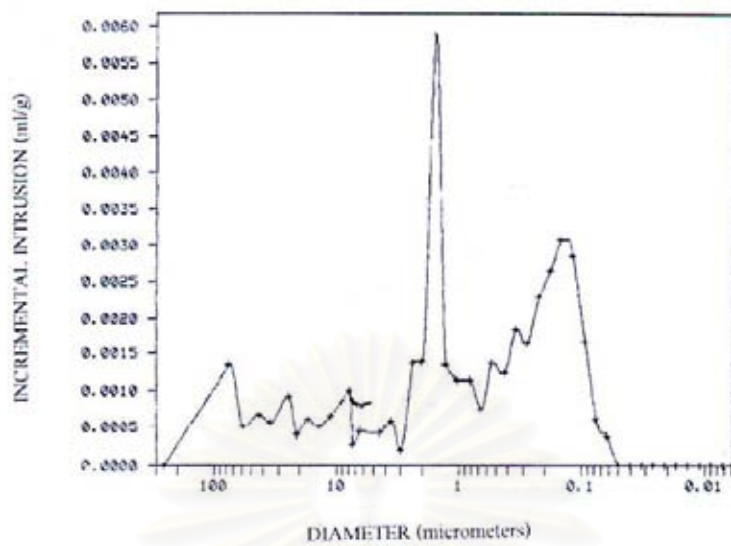
รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางของ MSC325A5 ด้วยกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

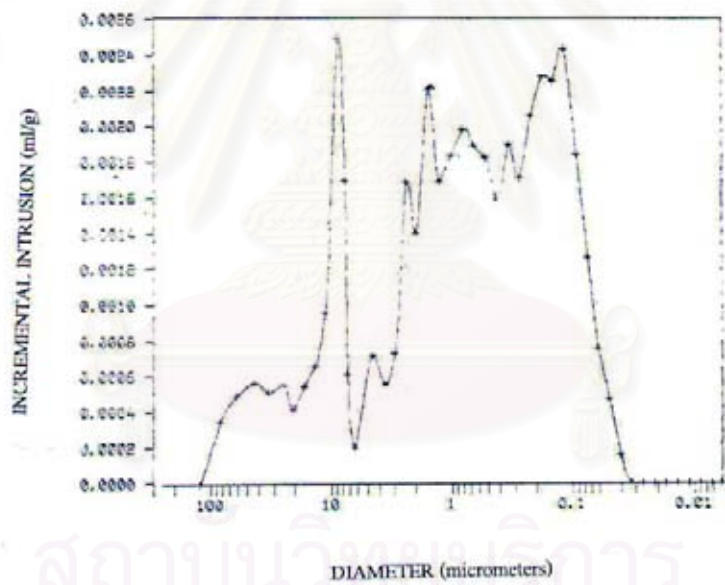
ก) ก่อนการกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริก

ข) หลังการกัดกรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริก

รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของตัวอย่าง MSC325A5 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในรูปที่ 4.18 ก) ลักษณะของรูพรุนเป็นลักษณะของรูพรุนปิด (close pore) ไม่เชื่อมต่อกันเป็นเครือข่าย ซึ่งเกิดจากการแทรกตัวของซิลิกอนไดออกไซด์ออสซิลอนปิดกั้นรูพรุนไว้ไม่ให้เชื่อมต่อกัน เมื่อกัดผิวหน้าเพื่อไล่ซิลิกอนไดออกไซด์ออสซิลอนออกไป ลักษณะของรูพรุนเริ่มแสดงลักษณะเชื่อมต่อกันเป็นเครือข่าย ซึ่งจากค่าความพรุนตัวของชิ้นงานที่เกิดจากรูพรุนเปิด (open pore) มีปริมาณน้อย เป็นผลเนื่องมาจากการปิดกั้นของซิลิกอนไดออกไซด์ออสซิลอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ และการเปลี่ยนแปลงเฟสของ cristobalite ไปเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ออสซิลอน



ก

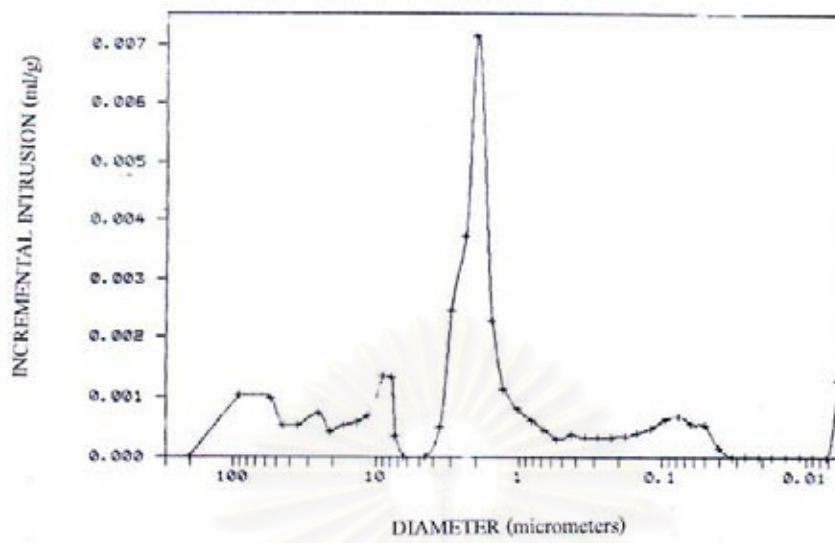


ข

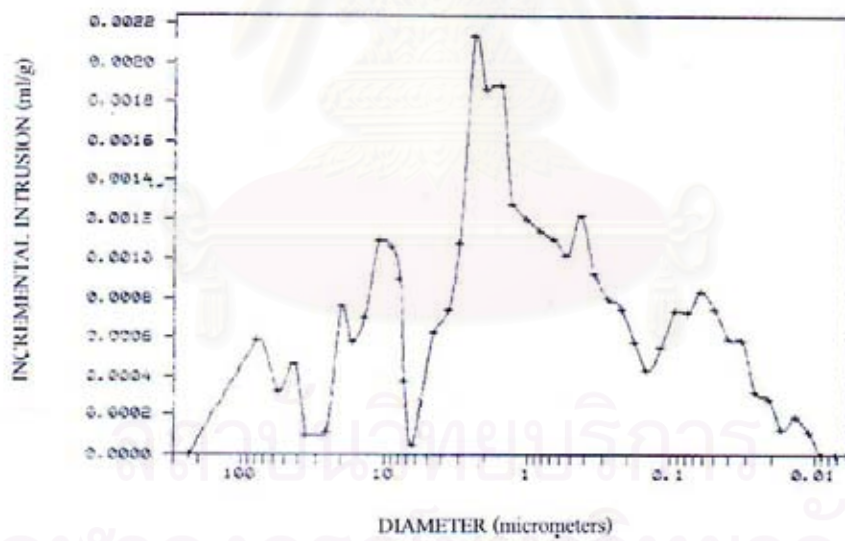
รูปที่ 4.19 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนของตัวอย่างที่ผ่านการชินเทอริงที่ 1500 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง

(ก) MSC327A3 (ไม่ผ่านการกััดผิวด้วยกรด)

(ข) MSC327A3 (ผ่านการกััดผิวด้วยกรด)



ค

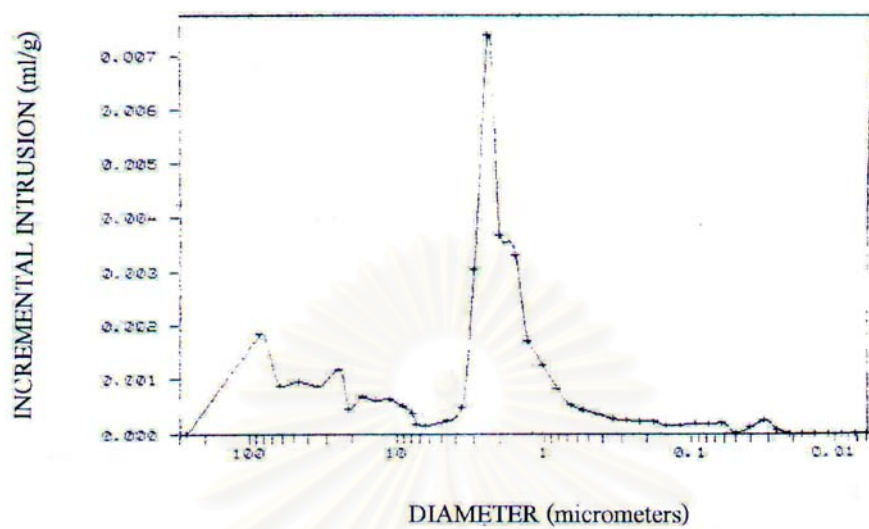


ง

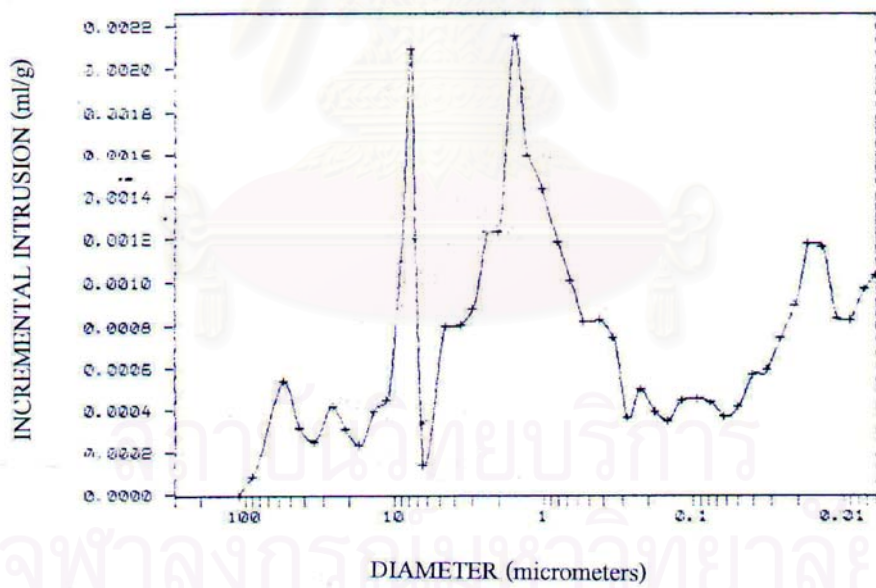
รูปที่ 4.19 (ต่อ)

(ค) MSC326A4 (ไม่ผ่านการกัดผิวด้วยกรด)

(ง) MSC326A4 (ผ่านการกัดผิวด้วยกรด)



จ



ข

รูปที่ 4.19 (ต่อ)

(จ) MSC325A5 (ไม่ผ่านการกักผิวด้วยกรด)

(ข) MSC325A5 (ผ่านการกักผิวด้วยกรด)

จากรูปที่ 4.19 (ก) การกระจายตัวของรูพรุนของผิวด้านนอกของ MSC327A3 ซึ่งเป็นรูพรุนที่เกิดจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์⁽¹⁴⁾ ดันตัวออกมาจากภายใน ซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วง 2 ไมโครเมตร 10 ไมโครเมตร ขึ้นไปจนถึง 100 ไมโครเมตร ส่วนรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 2 ไมโครเมตร เป็นรูพรุนชั้นในที่ไม่ถูกปิดด้วยแก้ว เมื่อทำการกัดผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริก รูพรุนขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น ในขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่มีปริมาณลดลง เนื่องจากเหลือเพียงรูพรุนของชั้นงานชั้นในเท่านั้น แสดงว่าการกระจายตัวของรูพรุนในชั้นงานชั้นในมีการกระจายตัวในช่วงกลางตั้งแต่ 0.3-7 ไมโครเมตร และ 7-100 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (ข)

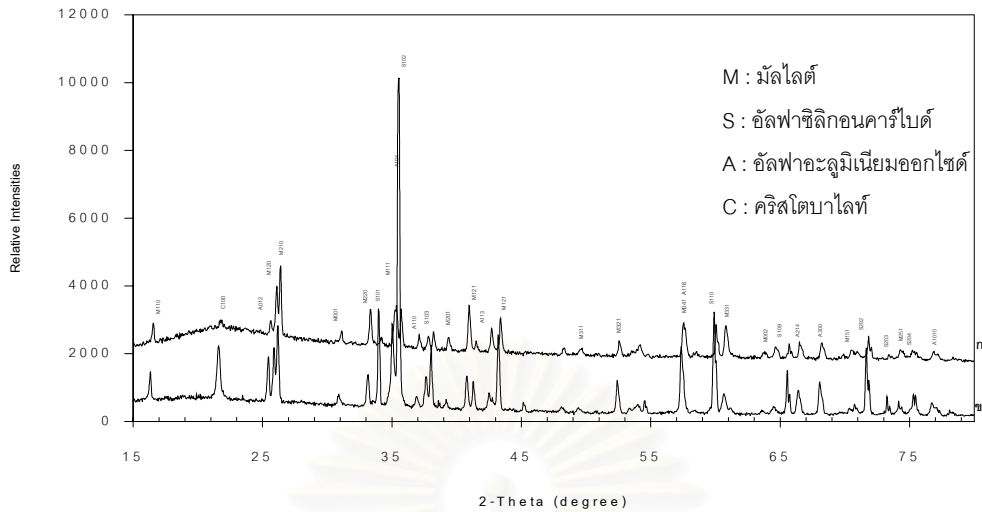
รูปที่ 4.19 (ค) และ (ง) แสดงการกระจายตัวของรูพรุนของ MSC326A4 พบว่ารูพรุนของ MSC326A4 ที่ยังไม่ได้กัดกรวด มีการกระจายอยู่ในช่วง 2 ไมโครเมตร เป็นส่วนใหญ่ และมีรูพรุนขนาดใหญ่ในช่วง 10-100 ไมโครเมตร ขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการกัดกรวด รูพรุนขนาดเล็กเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และมีขนาดเล็กมากเกินกว่า 0.006 ไมโครเมตร เป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวของมัลไลต์ จึงทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็ก เมื่อเนื้อแก้วถูกกัดออกไป

สำหรับอัตราส่วน MSC325A5 มีการกระจายของรูพรุนในลักษณะเดียวกันกับ MSC326A4 คือ มีการกระจายขนาดส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 2 ไมโครเมตร เมื่อเปรียบเทียบจุดแตกต่างของทั้งสามอัตราส่วน พบว่าปริมาณรูพรุนที่มีขนาดเล็กลดลงเมื่อปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณของ cristobalite ลดลงเมื่อทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมออกไซด์ ทำให้รูพรุนขนาดเล็กลดลงตามไปด้วย

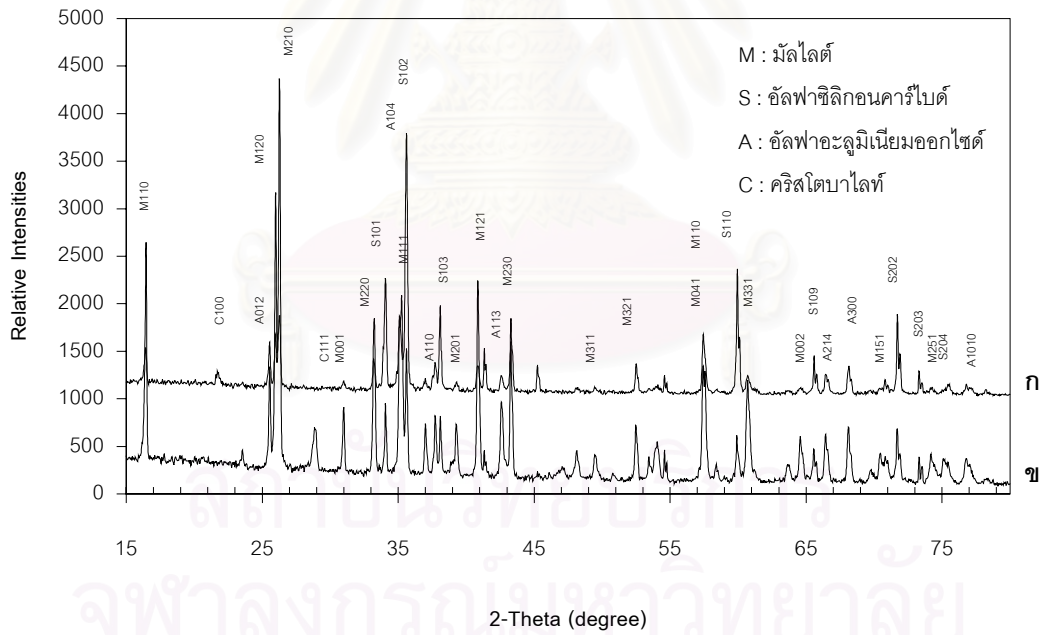
4.3 ผลการศึกษาอุณหภูมิซินเทอริงที่เหมาะสม

จากการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมา พบว่ามีเฟสของเนื้อแก้วเกิดขึ้นมาก จึงทำการลดอุณหภูมิการซินเทอริงโดยนำตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วนซิลิกอนคาร์ไบด์ร้อยละ 50 ผสมกับอะลูมิเนียมออกไซด์ ร้อยละ 50 หรือสูตร MSC325A5 ซินเทอริงที่อุณหภูมิ 1450 และ 1500 องศาเซลเซียส เพื่อเปรียบเทียบผล

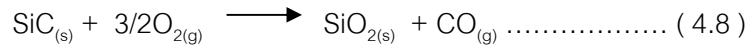
เมื่อนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่า ตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส พบเฟสของมัลไลต์ และ cristobalite ปะปนกัน peak ของ cristobalite มีปริมาณมาก ขณะที่ตัวอย่างที่ซินเทอริงที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส พบเฟสมัลไลต์ ซิลิกอนคาร์ไบด์ และ cristobalite โดยสัดส่วนของมัลไลต์ต่อซิลิกอนคาร์ไบด์มากกว่าการเผาที่ 1450 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม พบลักษณะ peak ที่มีฐานกว้าง (broad peak) บริเวณ 2θ เท่ากับ 22 องศา ซึ่งคาดว่าเป็น peak ของเนื้อแก้วที่เกิดจากการออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ ผลของ XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.20



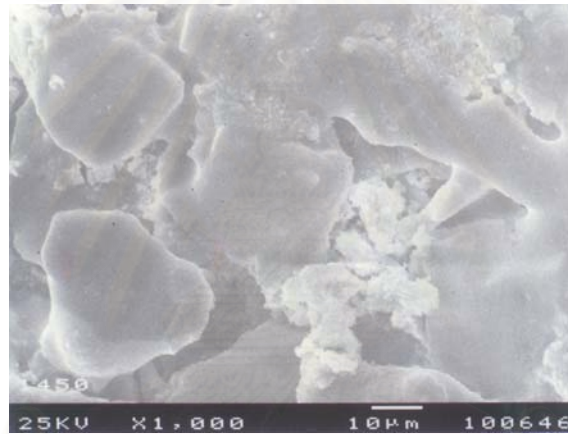
รูปที่ 4.20 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ไม่ผ่านการกัดด้วยกรด HF/HCl
(ก) อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส



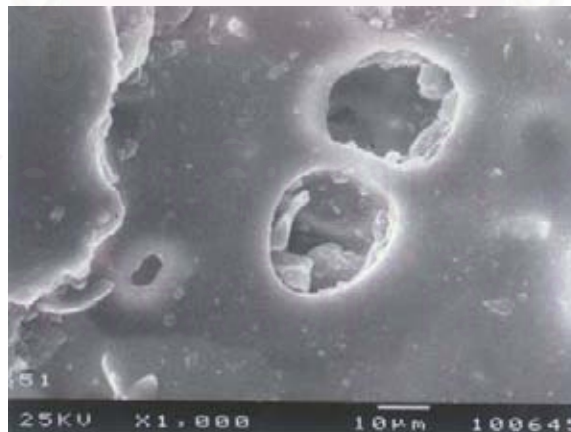
รูปที่ 4.21 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ผ่านการกัดด้วยกรด HF/HCl
(ก) อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ องศาเซลเซียส



เมื่อนำตัวอย่างไปแช่กรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริกแล้วทำการวิเคราะห์ด้วย XRD เพิ่มเติมพบว่าลักษณะ broad peak ของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่ 1500 องศาเซลเซียส หายไป ในขณะที่ peak ของมัลไลต์ชัดเจนขึ้นกว่าเดิม ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าเนื้อแก้วเกิดขึ้นระหว่างการเผาเคลือบที่ผิวปิดบังมัลไลต์ที่แทรกอยู่ระหว่างเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ การเกิดเนื้อแก้วของซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 1700 องศาเซลเซียส⁽¹²⁾ แต่ในกรณีนี้การเกิดเนื้อแก้วของซิลิกอนไดออกไซด์น่าจะมาจากการเจือของโซเดียมใน CMC ที่เติมเข้าไปเป็นตัวประสาน สำหรับตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่ 1450 องศาเซลเซียส พบว่า ความสูง peak ของ cristobalite ลดลงแต่ยังเหลืออยู่ ส่วน peak ของ มัลไลต์ ซิลิกอนคาร์ไบด์ และอะลูมิเนียมออกไซด์ คงลักษณะเหมือนเดิม ดังแสดงในรูปที่ 4.21



(ก)

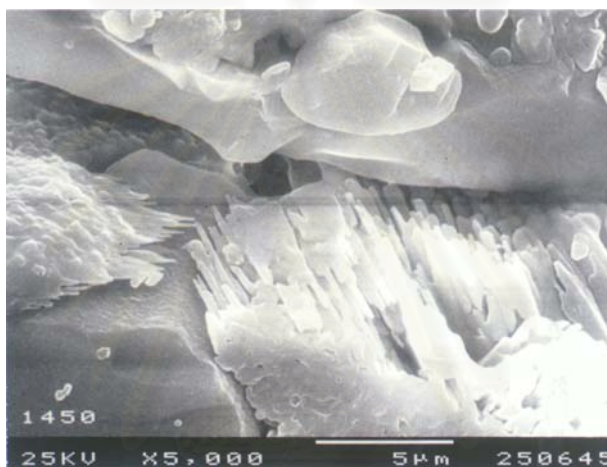


(ข)

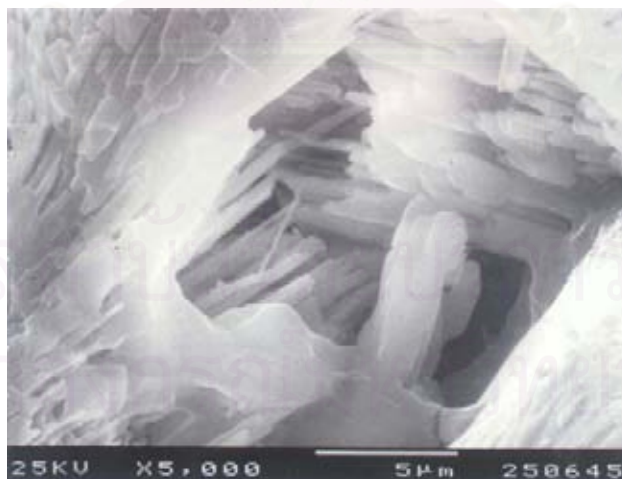
รูปที่ 4.22 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง MSC325A5

(ก) ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส (ข) ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส

จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.22 พบว่าที่เกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์มีลักษณะคล้ายเนื้อแก้ว แต่ยังมีลักษณะพุ่มตัวเหมือนมีอนุภาคเล็กๆ เกาะติดอยู่ที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ ระหว่างช่องว่างของเกรนซิลิกอนคาร์ไบด์ ประกอบด้วยอนุภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ที่แทรกอยู่ ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เนื้อแก้วที่เคลือบมีลักษณะเรียบติดกันเป็นแผ่น และมีรูพรุน คาดว่าเนื่องจากการหลุดออกมาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำให้ที่ผิวด้านนอกของทั้งสองตัวอย่างมีลักษณะต่างกัน



(ก)



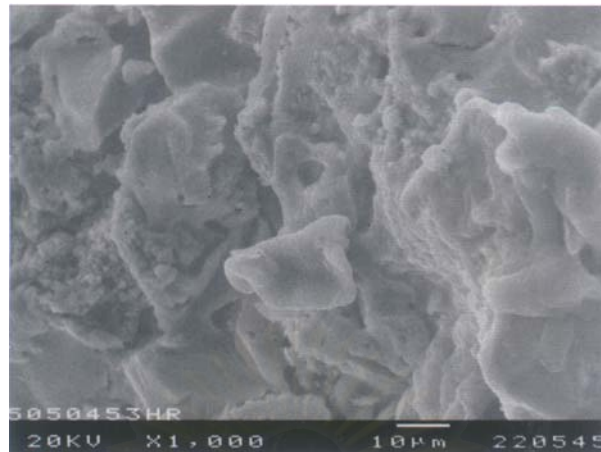
(ข)

รูปที่ 4.23 ภาพถ่ายพื้นผิวที่ถูกกัดด้วยกรดของตัวอย่าง MSC325A5 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส

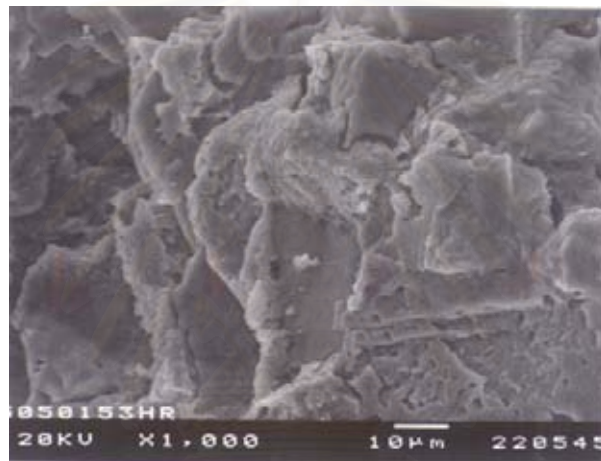
จากรูปที่ 4.23 เป็นภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง MSC325A5 ซึ่งเป็นตัวอย่างเดียวกันกับภาพที่ 4.21 แต่การเตรียมตัวอย่างต่างกัน โดยตัวอย่างในภาพที่ 4.22 ผ่านการกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งทำให้เนื้อแก้วละลายออกไป จึงเห็นลักษณะของมัลไลต์ที่มีเกรนคล้ายเข็มชัดเจนขึ้น และพบว่ามัลไลต์ที่เกิดขึ้นกระจายตัวกันแบบไม่มีทิศทางที่แน่นอนแทรกอยู่ระหว่างเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ และขนาดเกรนของมัลไลต์มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



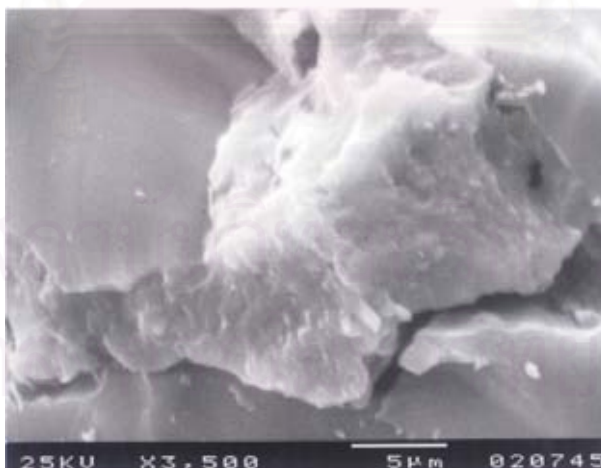
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.24 ภาพถ่ายรอยหักด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง

MSC325A5 (ก) คุณหนุมิ 1450 องศาเซลเซียส (กำลังขยาย 1,000 เท่า)

(ข) คุณหนุมิ 1500 องศาเซลเซียส (กำลังขยาย 1,000 เท่า)

(ค) คุณหนุมิ 1500 องศาเซลเซียส (กำลังขยาย 3,500 เท่า)

เมื่อสังเกตจากรอยหักของตัวอย่างทั้งสอง พบว่าตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส มีลักษณะคล้ายอนุภาคเล็กๆ เกาะอยู่ที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งน่าจะเป็น cristobalite ซึ่งอธิบายได้จากผล XRD เมื่ออุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส peak ของ cristobalite ชัดเจน ลักษณะ peak ไม่ broad แต่เมื่ออุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เกิด broad peak ขึ้น และ cristobalite ลดลง ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของมัลไลต์ไปเป็นซิลิกอนไดออกไซด์อสัณฐาน ตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่ 1500 องศาเซลเซียส ที่ผิวเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ดูเรียบคล้ายเนื้อแก้ว เคลือบอยู่ และมีเฟสอื่นๆ แทรกอยู่ระหว่างเกรน ซิลิกอนคาร์ไบด์ เมื่อถ่ายภาพกำลังขยายสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.24 (ค) พบว่า มีลักษณะเหมือนอนุภาคเล็กๆ เชื่อมต่อกันด้วย liquid phase และเชื่อมต่อกับเกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์ให้ยึดติดกัน จากรูปนี้ยังมองไม่เห็นลักษณะของมัลไลต์ เนื่องจากการปกคลุมของ liquid phase ที่เคลือบอนุภาคเหล่านั้นอยู่

เมื่อนำตัวอย่างมาทดสอบความทนแรงดัดโค้งโดยใช้ 3-point flexural strength ให้ค่าความแข็งแรง ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงความทนแรงดัดโค้งของตัวอย่างเมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน

อุณหภูมิซินเทอร์ (องศาเซลเซียส)	ความทนแรงดัดโค้ง (เมกกะปาสคาล)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (เมกกะปาสคาล)
1450	62.54	5.67
1500	61.34	4.68

จากตารางที่ 4.6 ค่าความทนแรงดัดโค้งของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส และ 1500 องศาเซลเซียส ใกล้เคียงกันมาก เนื่องจากตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส มีเนื้อแก้วซึ่งเปราะผสมอยู่น้อยกว่าตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าความทนแรงดัดโค้งของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส มากกว่า และมัลไลต์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายเข็มซึ่งไม่ยึดติดเกรนเป็นผลทำให้ค่าความทนแรงดัดโค้งไม่แตกต่างกันมาก

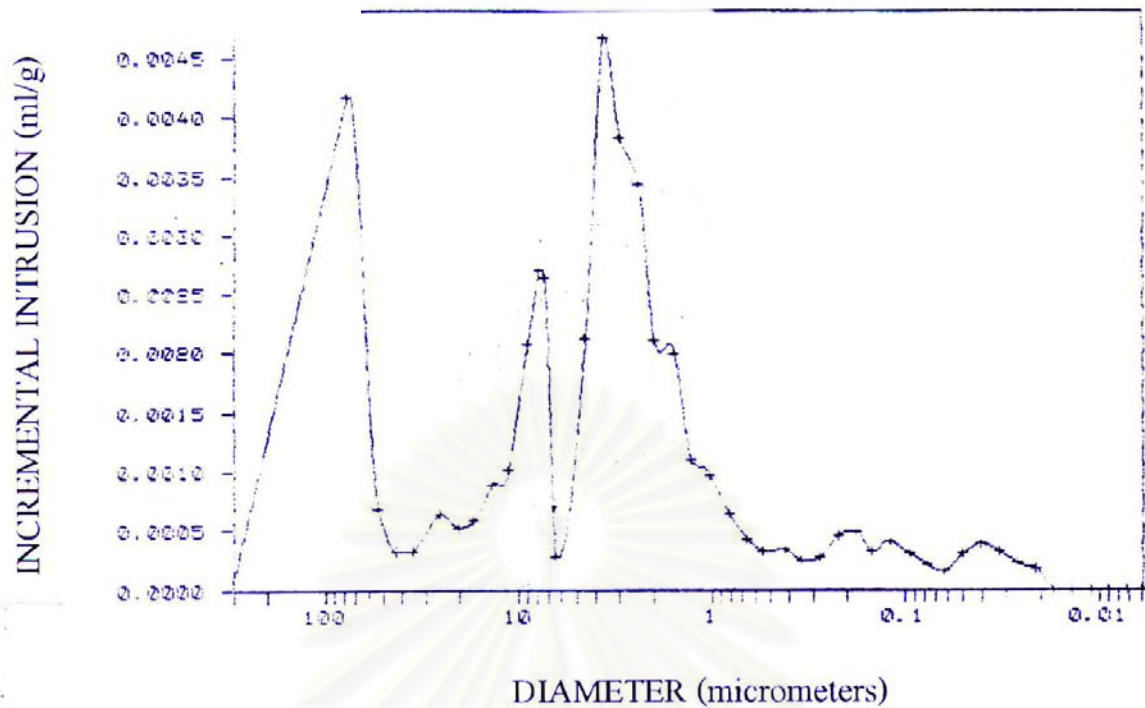
ตารางที่ 4.7 ค่าความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน

อุณหภูมิซินเทอร์ (องศาเซลเซียส)	ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ความพรุนตัว (ร้อยละ)
1450	2.47	10.60
1500	2.50	8.71

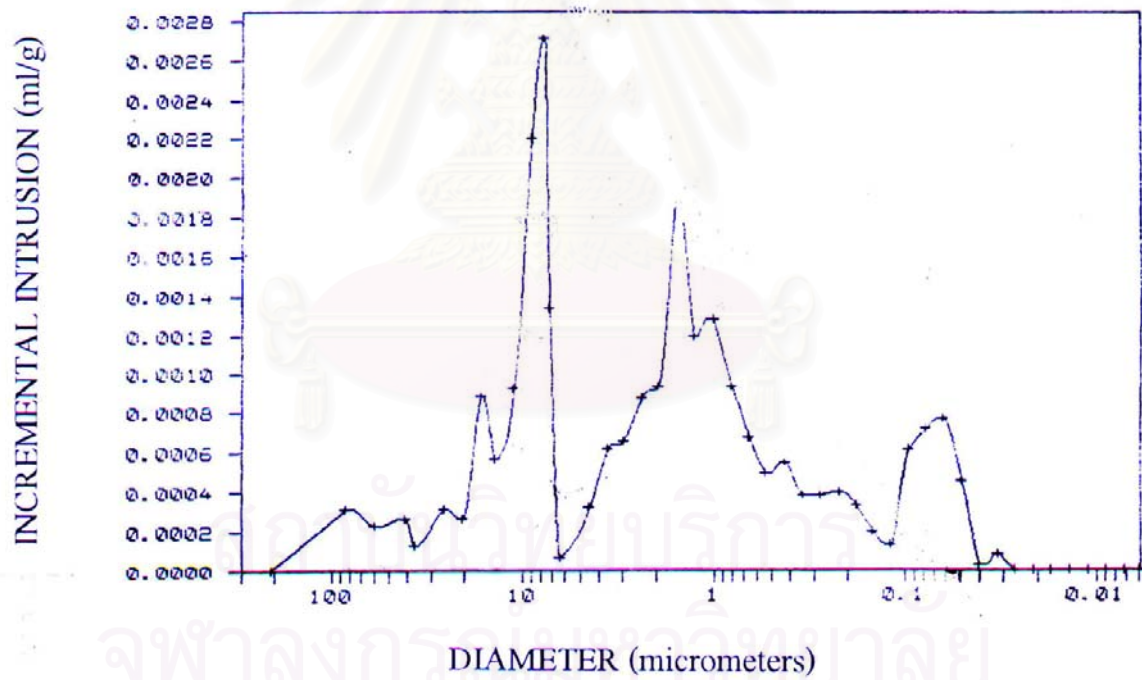
ความหนาแน่นของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส และ 1500 องศาเซลเซียส มีค่าใกล้เคียงกัน โดยความพรุนตัวมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื้อแก้วเกิดมากขึ้น และปิดพื้นผิวของตัวอย่างทำให้ความพรุนตัวลดลง



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)

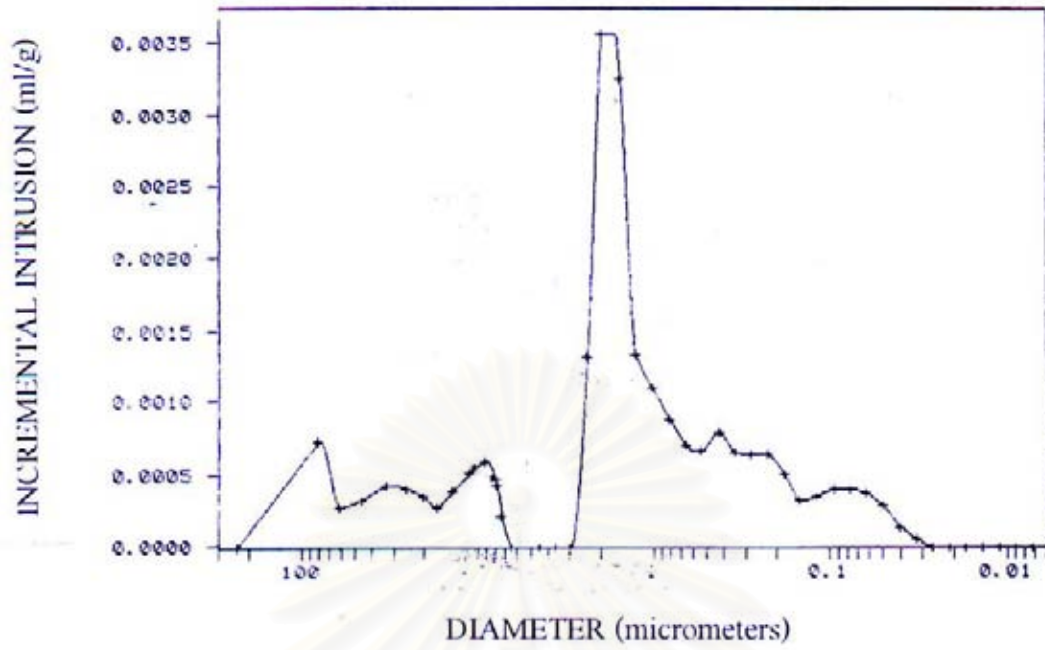


(ข)

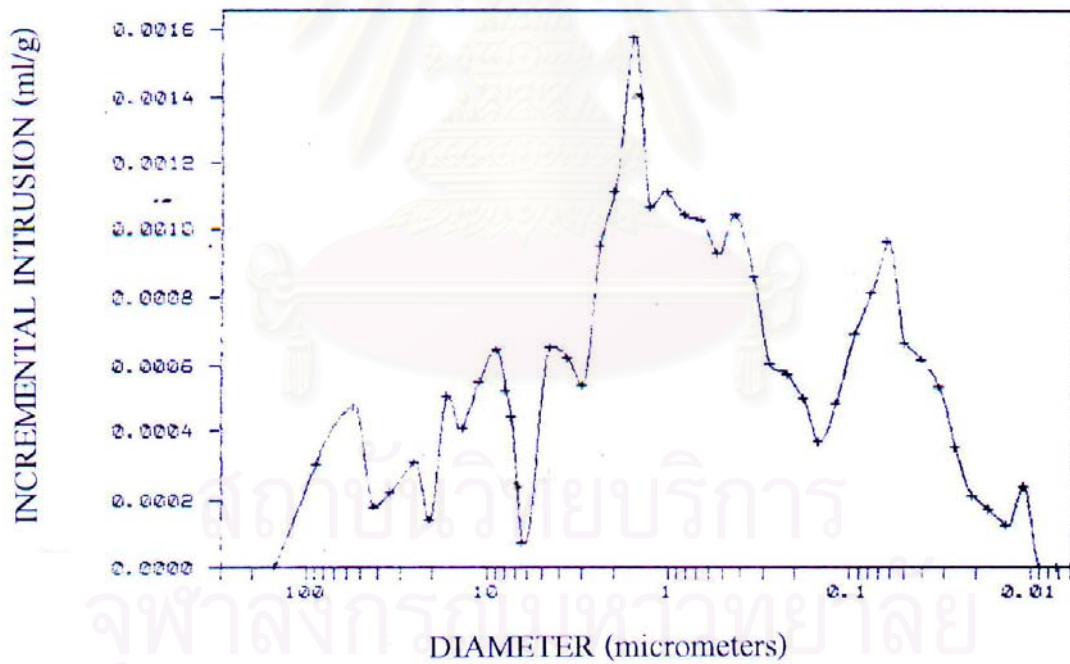
รูปที่ 4.25 กราฟแสดงการกระจายขนาดของรูพรุนของตัวอย่าง MSC325A5

(ก) คุณหมุมิ 1450 องศาเซลเซียส (ไม่ผ่านการกัดผิวด้วยกรด)

(ข) คุณหมุมิ 1450 องศาเซลเซียส (ผ่านการกัดผิวด้วยกรด)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.25 (ต่อ)

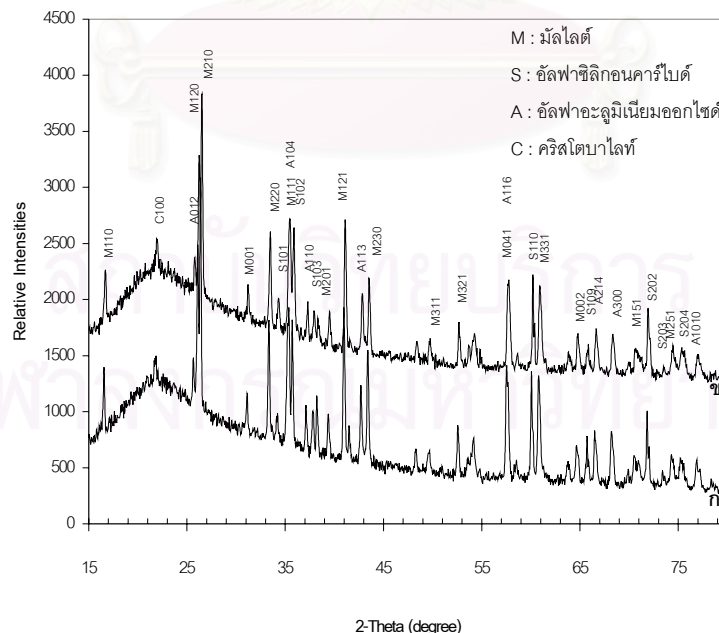
(ค) อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส (ไม่ผ่านการกั้วด้วยกรด)

(ง) อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส (ผ่านการกั้วด้วยกรด)

จากรูปที่ 4.25 การกระจายขนาดของรูพรุนของตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส มีการกระจายขนาดเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงที่มีค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 100,10 และ 3 ไมโครเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส การกระจายรูพรุนปริมาณสูงสุดอยู่ในช่วง ประมาณ 3 ไมโครเมตร ขณะที่การกระจายขนาดรูพรุนในช่วง 100 และ 10 ไมโครเมตรลดลง อันเป็นผลมาจากการเกิดเฟสของมัลไลต์เพิ่มขึ้น และเข้าไปแทนที่ในรูพรุนขนาดใหญ่ ทำให้รูพรุนขนาดใหญ่มีปริมาณลดลง และเป็นผลทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อแช่ด้วยกรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริก พบว่ารูพรุนขนาดใหญ่หายไป ปรากฏเป็นรูพรุนขนาดเล็กเพิ่มขึ้น เนื่องจากรูพรุนขนาดใหญ่ คือรูพรุนที่ผิวซึ่งเกิดจากการ trap แก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยา และรูพรุนขนาดเล็กที่เพิ่มขึ้นเกิดจากซิงเกิลไดออกไซด์ออสซิลเลชันที่เชื่อมระหว่างเกรนของมัลไลต์หลุดออกไป

4.4 ผลของความดันต่อการขึ้นรูป

นำตัวอย่างที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ในอัตราส่วนร้อยละ 50 ผสมกับอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 50 ตามสูตร MSC325A5 อัดด้วยความดัน 1000 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร แบ่งเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกอัดเพิ่มเติมด้วยเครื่อง cold isostatic press (CIP) ด้วยความดัน 2000 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร กลุ่มที่สองไม่ต้องนำไป CIP นำตัวอย่างทั้งสองกลุ่มซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ตามวิธีการในบทที่ 3

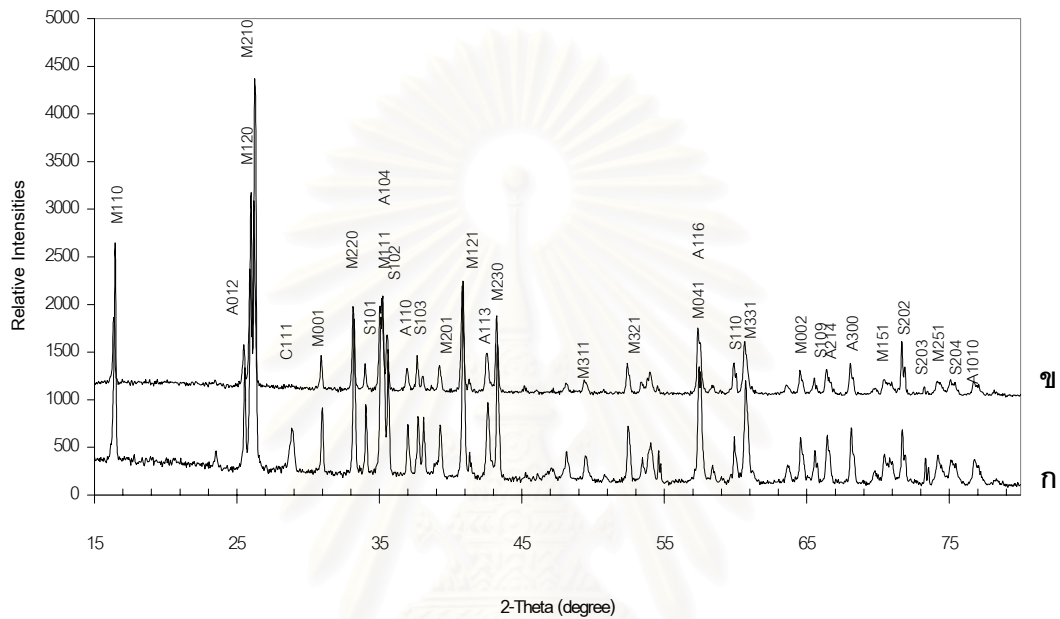


รูปที่ 4.26 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ความดันต่างกัน

(ก) CIP

(ข) ไม่ CIP

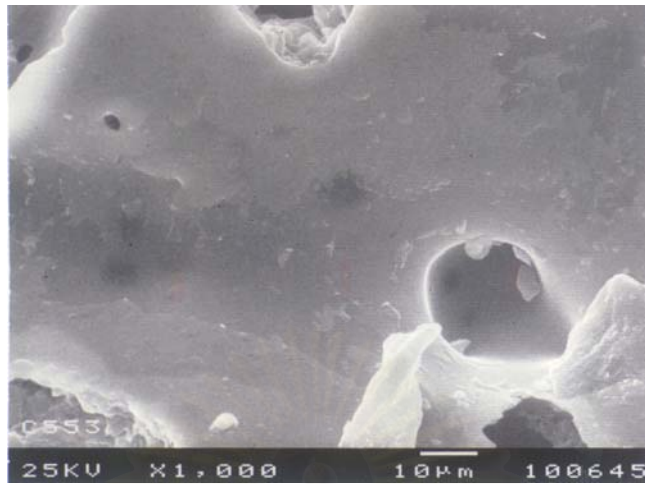
ผลวิเคราะห์ด้วย XRD ของตัวอย่างทั้งสองกลุ่มดังแสดงในรูปที่ 4.26 พบว่า peak ของ มัลไลต์ต่อซิลิกอนคาร์ไบด์ไม่แตกต่างกันมาก เนื่องจากอัตราการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ใกล้เคียงกัน ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง cristobalite กับอะลูมิเนียมออกไซด์จึง ใกล้เคียงกันด้วย



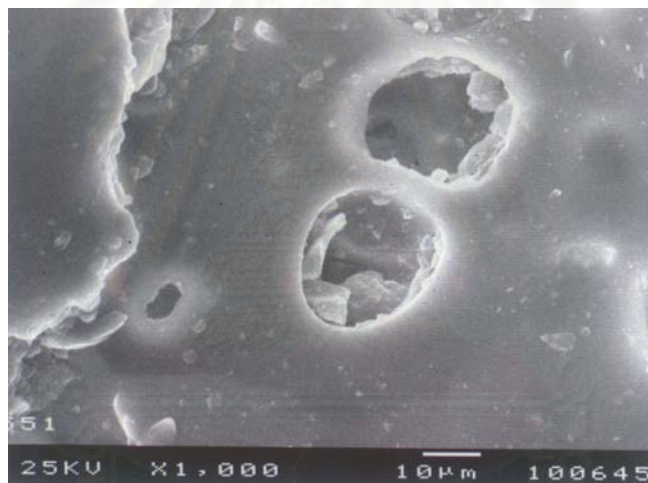
รูปที่ 4.27 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ผ่านการกัดกรดแล้ว
(ก) ไม่ผ่านการ CIP (ข) ผ่านการ CIP

เมื่อตัวอย่างถูกกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก ทำให้เนื้อแก้วที่ผิวของตัวอย่างหลุดออกไป peak XRD ของตัวอย่างทั้งสองไม่แตกต่างกัน โดย peak ของมัลไลต์โดดเด่นขึ้น ในขณะที่ intensity ของ peak ซิลิกอนคาร์ไบด์เล็กลงไป เนื่องจากแก้วที่เคลือบผิวอยู่บนบั้งมัลไลต์ ดังแสดง ในรูปที่ 4.27

ลักษณะผิวของตัวอย่างจากภาพถ่ายจุลโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่า เนื้อแก้วเคลือบเป็นแผ่น และมีรูพรุนในลักษณะเดียวกัน เนื่องจาก CIP ไม่มีผลต่อปฏิกิริยา ที่เกิดขึ้น ทำให้รูพรุนที่ผิวที่เกิดจากการดันตัวของก๊าซ มีลักษณะเช่นเดียวกัน



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.28 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
ของตัวอย่าง MSC325A5

(ก) CIP

(ข) ไม่ CIP

เมื่อทดสอบความทนแรงดัดโค้งของตัวอย่างที่ผ่านการ CIP และไม่ผ่านการ CIP ได้ค่าดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าความทนแรงดัดโค้งของตัวอย่างที่อัดด้วยความดันต่างกัน

ตัวอย่าง	ค่าความทนแรงดัดโค้ง (เมกะปาสคาล)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (เมกะปาสคาล)
ไม่ผ่านการ CIP	61.34	4.68
ผ่านการ CIP	62.11	3.49

ความทนแรงดัดโค้งของทั้งสองตัวอย่างไม่แตกต่างกัน เนื่องจากอัตราการเกิดพันธะปฏิกิริยาของมัลไลต์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณใกล้เคียงกัน ซึ่งกล่าวไปแล้วในผล XRD ความทนแรงดัดโค้งจึงไม่ต่างกันมากนัก เนื่องจากความทนแรงดัดโค้งในชิ้นงานมาจากพันธะปฏิกิริยาของมัลไลต์

ความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่างที่ผ่านการ CIP และไม่ผ่านการ CIP แสดงดังตารางที่ 4.9

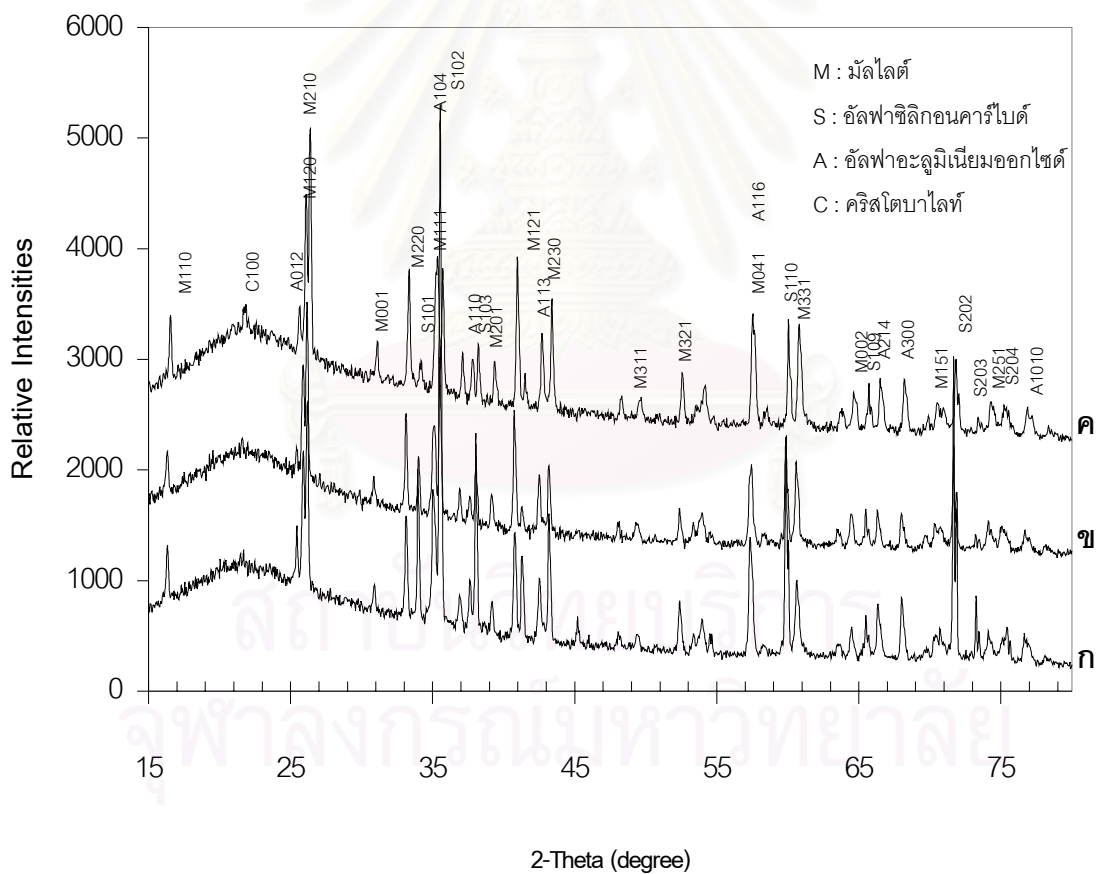
ตารางที่ 4.9 ความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่างที่ผ่านการ CIP และไม่ผ่านการ CIP

ตัวอย่าง	ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ความพรุนตัว (ร้อยละ)
ไม่ผ่านการ CIP	2.50	8.71
ผ่านการ CIP	2.75	6.38

ตัวอย่างที่ผ่าน CIP มีความหนาแน่นสูงกว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการ CIP คือ 2.75 กรัม/ตารางเซนติเมตร กับ 2.50 กรัม/ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ความพรุนตัวของตัวอย่างที่ผ่าน CIP มีค่าน้อยกว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการ CIP เพราะอะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งมีขนาดเล็กมีปริมาณถึงร้อยละ 50 ความดันเนื่องจากการ CIP สามารถทำให้อนุภาคขนาดเล็กชิดกันได้

4.5 ผลของเวลาในการซินเทอส์

นำตัวอย่าง MSC325A5 ทำการขึ้นรูปแล้วซินเทอส์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมงตามลำดับ ตามวิธีการในบทที่ 3. เมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าอัตราการเกิดมัลไลต์ไม่แตกต่างกัน ลักษณะการเกิดออกไซด์ขึ้นเกิดจากการสัมผัสผิวซิลิกอนคาร์ไบด์ของก๊าซออกซิเจน จากนั้นก๊าซออกซิเจนก็แพร่ผ่านซิลิกอนไดออกไซด์เข้าไปทำปฏิกิริยากับซิลิกอนคาร์ไบด์ ในขณะที่อนุภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ส่วนหนึ่งทำปฏิกิริยากับซิลิกอนไดออกไซด์ที่ผิวด้านนอกของซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่ไม่สามารถแพร่เข้าไปข้างในได้จึงทำให้อัตราการเกิดมัลไลต์ไม่เพิ่มขึ้น เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

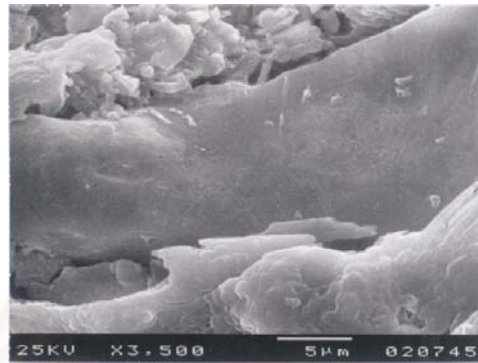


รูปที่ 4.29 กราฟแสดงผล XRD ของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ซินเทอส์ในเวลาต่างกัน

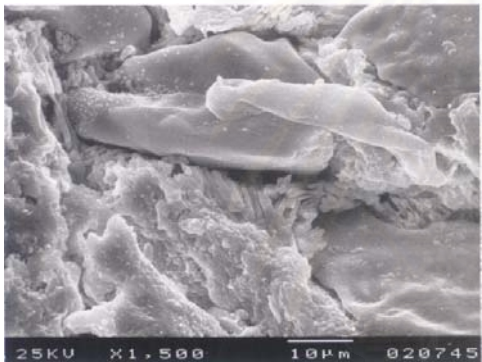
(ก) 1 ชั่วโมง (ข) 2 ชั่วโมง (ค) 3 ชั่วโมง



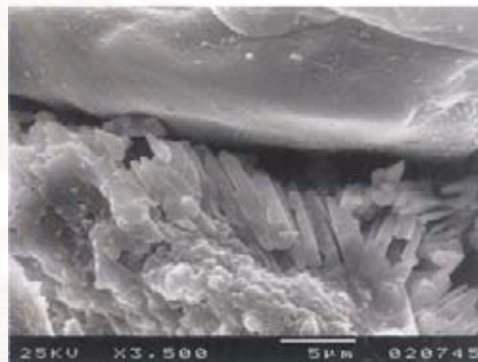
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.30 ภาพถ่ายภาคตัดขวางแล้วแช่กรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริกด้วยกล้องจุลทรรศน์

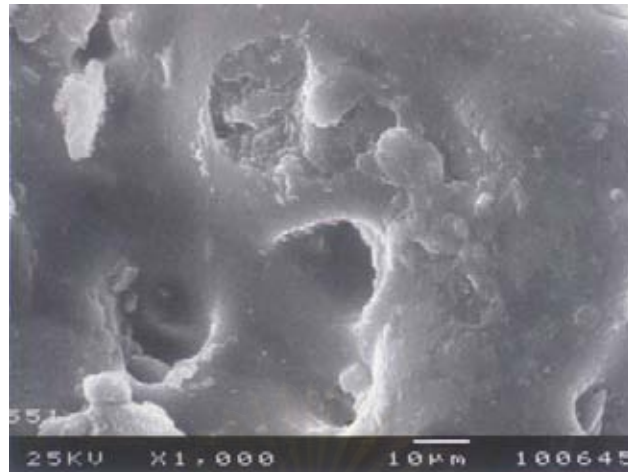
อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง MSC325A5

(ก) 1 ชั่วโมง กำลังขยาย 1,500 เท่า

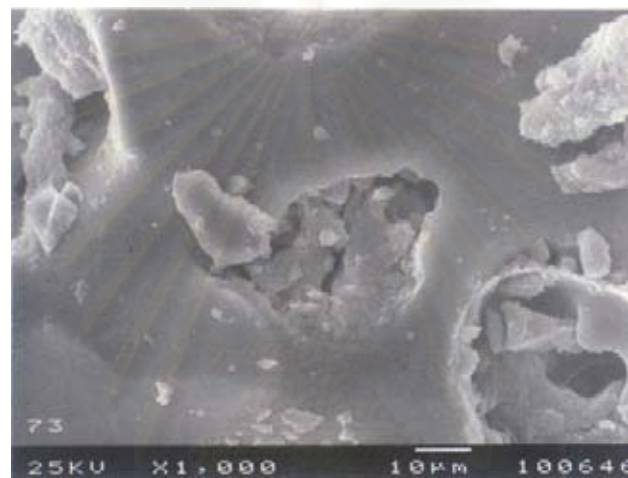
(ข) 1 ชั่วโมง กำลังขยาย 3,500 เท่า

(ค) 3 ชั่วโมง กำลังขยาย 1,500 เท่า

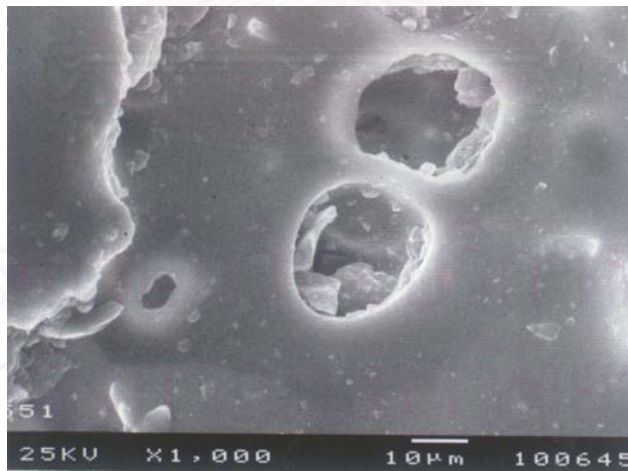
(ง) 3 ชั่วโมง กำลังขยาย 3,500 เท่า



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.31 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่เผาที่เวลาต่างกัน

(ก) 1 ชั่วโมง

(ข) 2 ชั่วโมง

(ค) 3 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.30 ซึ่งเป็นภาพถ่ายภาคตัดขวางของตัวอย่าง MSC325A5 โดยผ่านการแช่กรดไฮโดรคลอริก/ไฮโดรฟลูออริก จะเห็นวาร์บๆ เกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์เกิดช่องว่างขึ้น เนื่องจาก cristobalite และซิลิกอนไดออกไซด์ออสฐานหลุดออกไป และชั้นถัดมาเป็นเกรนของมัลไลต์ จัดเรียงตัวกันเป็นแท่ง ถัดจากมัลไลต์เป็นเกรนของอะลูมิเนียมออกไซด์เกาะตัวกันอยู่ ซึ่งเวลาการเผาในช่วง 1-3 ชั่วโมง ช่องว่างที่ซิลิกอนไดออกไซด์ออสฐานหลุดออกไปเพิ่มขึ้นตามเวลา การออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์เกิดจากการแพร่ของออกซิเจนไปสัมผัสผิวของเกรนซิลิกอนคาร์ไบด์ และแพร่เข้าสู่ใจกลางของเกรนขณะที่อะลูมิเนียมออกไซด์ถูกกัดด้วยมัลไลต์ที่เกิดขึ้นอีกที่หนึ่ง diffusion path ระหว่างอะลูมิเนียมออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาลดลง

รูปที่ 4.31 พื้นผิวของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ขึ้นเทอร์ด้วยเวลาที่ต่างกัน พบว่าลักษณะพื้นผิวเป็นไปในลักษณะเดียวกัน คือ มีเนื้อแก้วเคลือบผิวภายนอก และมีรูพรุนขนาดประมาณ 10-20 ไมโครเมตร เกิดขึ้นตามผิวแก้ว ซึ่งเกิดจากการดันตัวของก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ ลักษณะรูพรุนจึงค่อนข้างกลม

เมื่อทดสอบความทนแรงดัดโค้ง ของตัวอย่างที่ใช้เวลาขึ้นเทอร์ต่างกัน ผลทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.10

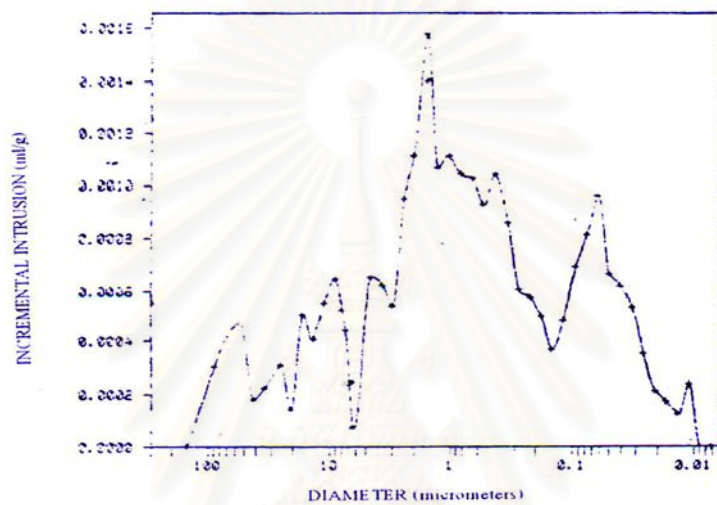
ตารางที่ 4.10 แสดงค่าความทนแรงดัดโค้งของตัวอย่างที่ขึ้นเทอร์ด้วยเวลาต่างกัน

เวลาในการขึ้นเทอร์	ความทนแรงดัดโค้ง (เมกะปาสคาล)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (เมกะปาสคาล)
1	49.82	6.55
2	77.86	6.47
3	61.34	4.68

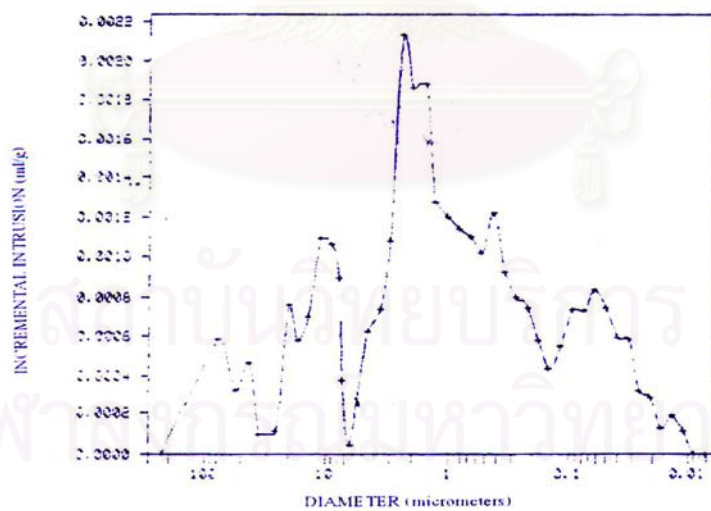
เมื่อทดสอบความทนแรงดัดโค้ง พบว่า ความทนแรงดัดโค้งของตัวอย่างที่ขึ้นเทอร์ด้วยเวลา 1 ชั่วโมง มีค่า 49.82 เมกะปาสคาล และเพิ่มขึ้นเป็น 77.86 เมกะปาสคาล เมื่อเวลาขึ้นเทอร์เพิ่มขึ้นเป็น 2 ชั่วโมง เนื่องจากเกิดเนื้อแก้วเพิ่มขึ้นทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น และความพรุนตัวลดลง เมื่อเพิ่มเวลาขึ้นเทอร์เป็น 3 ชั่วโมง ความทนแรงดัดโค้งลดลง เนื่องจากมีเฟสของแก้วเกิดมากขึ้น ซึ่งจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ ความหนาแน่นลดลงจากเวลาขึ้นเทอร์ 2 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 4.10 และ 4.11

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าความหนาแน่น และความพรุนตัวของตัวอย่างที่ขึ้นเทอร์ด้วยเวลาต่างกัน

เวลาการขึ้นเทอร์ (ชั่วโมง)	ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ความพรุนตัว (ร้อยละ)
1	2.47	9.32
2	2.59	8.19
3	2.50	8.71



(ก)

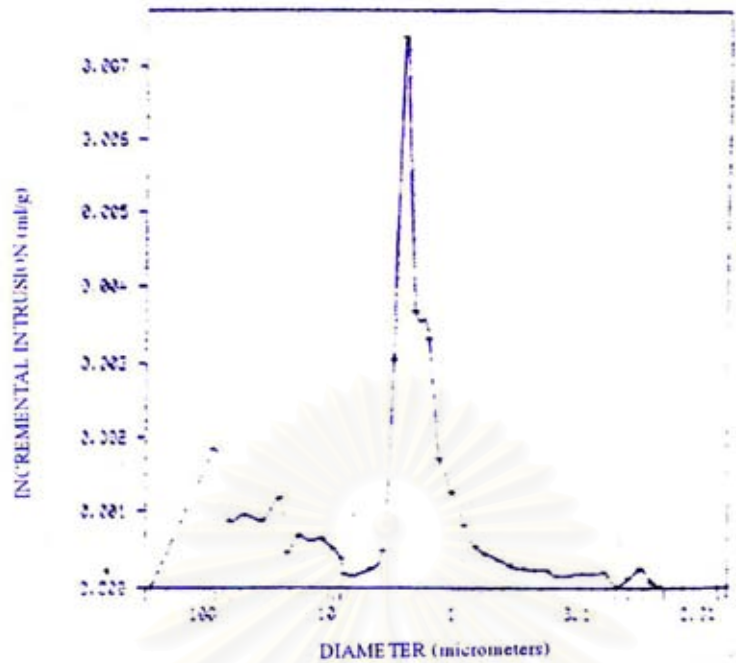


(ข)

รูปที่ 4.32 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวอย่างที่ขึ้นเทอร์ด้วยเวลาต่างกัน

(ก) 1 ชั่วโมง

(ข) 2 ชั่วโมง



(ค)

รูปที่ 4.32 (ต่อ) (ค) 3 ชั่วโมง

รูปที่ 4.32 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวอย่าง MSC325A5 ที่ซินเทอร์โดยใช้เวลา 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่า การซินเทอร์ที่ 1 ชั่วโมง รูพรุนขนาดเล็กมีปริมาณมาก และลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ 1 ชั่วโมงการเปลี่ยนแปลงเฟสของ cristobalite ไปเป็นเนื้อแก้วมีปริมาณน้อย จึงแสดงลักษณะพรุนตัวอยู่ เมื่อเกิดเนื้อแก้ว ซึ่งมีผิวหนาแน่น ทำให้รูพรุนขนาดเล็กลดลงเมื่อเวลาผ่านไป 2 และ 3 ชั่วโมง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุเชิงประกอบมัลไลต์พันธะปฏิกิริยา-ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้ อัตราส่วนผสมระหว่างซิลิกอนคาร์ไบด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วนที่เหมาะสมคือ ชีงงานที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

1. วัสดุที่มีรูพรุนสามารถเตรียมโดยอาศัยพันธะปฏิกิริยาระหว่างมัลไลต์และซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่ง การเกิดมัลไลต์ขึ้นอยู่กับปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วนที่เหมาะสมคือ ชีงงานที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก

2. กลไกการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นการออกซิเดชันแบบพาสซีฟ (passive oxidation) เกิดจากการแพร่ของโมเลกุลออกซิเจนที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์เกิดเป็นชั้นของ ซิลิกอนไดออกไซด์บนผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำนายได้จากค่าพลังงานกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาซึ่งมีค่า 167 กิโลจูล/โมล

3. อุณหภูมิการขึ้นเทอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส ไม่ปรากฏเนื้อแก้วชัดเจนเมื่อเทียบกับการขึ้นเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ซึ่งเนื้อแก้วเป็นเฟสที่ไม่ต้องการ

4. ความทนแรงดัดโค้งของชีงงานมีความแตกต่างกันไม่ชัดเจน อยู่ในช่วง 50 – 63 เมกะ ปาสคาล ความพรุนตัวของชีงงานที่อยู่ในช่วงร้อยละ 6-10

5. ความดันที่ใช้ในการขึ้นรูปตัวอย่างไม่มีผลต่อ Reaction Bonded Mullite เพียงแต่ช่วยให้ ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นในขณะที่ความแข็งแรงยังคงเดิม

6. เมื่อเวลาที่ใช้ในการขึ้นเทอร์เพิ่มขึ้นอัตราการเกิด Reaction Bonded Mullite ลดลง เนื่องจาก diffusion path ของอะลูมิเนียมออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

ข้อเสนอแนะ

1. หลังจากซิลิกอนคาร์ไบด์เกิดการออกซิเดชันที่อุณหภูมิในช่วง 1300-1400 องศาเซลเซียส เปลี่ยนบรรยากาศการขึ้นเทอร์จากบรรยากาศปกติเป็นบรรยากาศแก๊สเฉื่อย เพื่อลดการเกิดออกซิเดชันในขณะขึ้นเทอร์

2. เตรียมสารเชิงประกอบโดยใช้เทคนิคอื่น เช่น chemical vapour infiltration จะทำให้สามารถควบคุมเฟสที่เกิดขึ้นและควบคุมความพรุนตัวของชิ้นงานได้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. Haggerty, J.S. Reaction Sintering Engineered Materials Handbook : Ceramic and Glass. 4 (1991) : 292-295.
2. Chiang, Y.M., et al. Reaction-Based Processing Methods for Ceramic-Matrix Composites. Am. Ceram. Soc. Bull. 68 , 2 (1989) : 420-428.
3. Haggerty, J.S. Ceramic-Ceramic Composites with Reaction Bonded Materials. Mat. Sci. Eng. A107 (1989) : 117-125.
4. Ness, J.N.; and Page, T.F. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide. J. Mat. Sci. 21 (1986) : 1377-1397.
5. Joseph, H., et al. Processing and Mechanical Properties of SiC-Whisker- Al_2O_3 -Matrix Composites. Am. Ceram. Soc. Bull. 67, 2 (1987) : 333-338.
6. Haggerty, J.S.; and Chiang, Y.M. 14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics : Reaction Based Processing Method for Ceramic and Composites. J. Am. Ceram. Soc. Florida (Jan 1990).
7. Wallace, L.V.; and Howard, G.M. Active-to Passive Transition in the Oxidation of Silicon carbide and Silicon Nitride in Air. J. Am. Ceram. Soc. 73, 6 (1990) : 1540-1543.
8. Arthur, H.H.; and Victor, L.K. Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation. J. Am. Ceram. Soc. 73,10 (1990) : 2785-3128.
9. Ilhan, A.A., et al. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Application. J. Am. Ceram. Soc. 74,10 (1991) : 2343-2358.
10. Sexing, W.; and Claussen, N. Reaction Bonding and Mechanical Properties of Mullite/Silicon Carbide Composite. J. Am. Ceram. Soc. 77 (November 1994).
11. Schepokat, S., et al. Phase Development and Shrinkage of Reaction-Bonded Mullite Composites with Silicon Carbide of Different Particle Sizes. J. Am. Ceram. Soc. 82 (February 1999) : 319-324.
12. Mechnich, P., et al. Accelerated Reaction Bonding of Mullite. J. Am. Ceram. Soc. 81 (July 1998)

13. Sacks, D.M., et al. Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders. J. Am. Ceram. Soc. 74 10 (1991) : 2428-2437.
14. Seseamps, P., et al. High-Temperature characterization of Reaction-Sintered Mullite Zirconia Composites. J. Am. Ceram. Soc. 74 (October 1994).
15. Testing Method for Flexural Strength (Modulus of Rupture) of High Performance Ceramics. Japanese Industrial Standard. JIS R 1601 (1981).
16. Yoshio, S., et al. Processing of Silicon Carbide-Mullite-Alumina Nanocomposites. J. Am. Ceram. Soc. 78 , 2 (1995) : 479-486.
17. Samanta, A.K., et al. Near net shape SiC-mullite composites from a powder precursor prepared through an intermediate Al-hydroxyhydrogel. Ceramics International 27 (2001) : 195-199.
18. Xinwen, Z., et al. Reaction bonding of open cell SiC-Al₂O₃ composites. Mat. Res. Bull. 3(2001) : 2003-2015.
19. Basil, R.M.; and David, J.G. Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing : III, Mechanical Properties. J. Am. Ceram. Soc. 74 ,10 (1991) : 2453-2459.
20. Yung-Jen, L.; and Chia-Ping, T. Fabrication of mullite/SiC and mullite/zirconia/SiC composites by 'dual' in-situ reaction syntheses. Mat. Sci. Eng. A344 (2003) : 168-174.
21. Lowell, S.; and Shield, J.E. Powder Surface Area and Porosity : Third Edition. Padstow, Cornwall : T.J. Pess Ltd, 1991.
22. Reed, J.S. Principle of Ceramic Processing : Second Edition . New York, John Wiley & Sons, Inc. 1994.
23. William B. H., et al. Silicon-Silicon Carbide Composites. Am. Ceram. Soc. Bull. 54,12 (1975).
24. Robert, L., et al. SiC-Whisker-Reinforced Si₃N₄ Composites. Am. Ceram. Soc. Bull. 66, 2 (1987) : 330-333.
25. Hyoun-Ee, K.; and Arthur, J.M. Effect of Hydrogen-Water Atmospheres on Corrosion and Flexural Strength of Sintered α -Silicon Carbide. J. Am. Ceram. Soc. 73, 3(1990) : 694-99.
26. Ronald, J. K., et al. Interface Design for Oxidation-Resistant ceramic Composites. J. Am. Ceram. Soc. 85,11 (2002) : 2599-2632.

27. Miranzo, P., et al. TEM study of reaction-sintered zirconia-mullite composites with CaO and MgO additives. J. Mat. Sci. 22 (1987) : 2987-2992.
28. Basil, R.M.; and David, J.G. Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing. J. Am. Ceram. Soc. 72,11 (1989) : 2043-2048.
29. Hyoun-Ee, K.; and Moorhead, A. J. High-Temperature Gaseous Corrosion of Si_3N_4 in H_2 - H_2O and Ar-O_2 Environment. J. Am. Ceram. Soc. 73,10 (1990) : 3007-3014.
30. Jihong, S., et al. Reaction-bonding behavior of mullite ceramics with Y_2O_3 addition. J. Euro. Cer. Soc. 22 (2003) : 323-328.
31. Rodriguez, J. L., et al. Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures. J. Euro. Cer. Soc. 2(2001) : 343-354.
32. Li, W. B., et al. Stresses Developed in Reaction-bonded Ceramics. J. Euro. Cer. Soc. 19(1999) : 277-283.
33. Wang, Z., et al. Fabrication of composite coatings using a combination of electrochemical methods and reaction bonding process. J. Euro. Cer. Soc. 20 (2000) : 1469-1473.
34. Hinze, J. W.; and Graham, H. C. Solid-State Science and Technology : The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas- Flow Regime. J. Electrochem. Soc. 123, 7 (July 1976).
35. Suxing, W.; and Claussen, N . Fabrication and Properties of Low-Shrinkage Reaction-Bonded Mullite. J. Am. Ceram. Soc. 74,10 (1991) : 2460-2463.
36. Hyoun-Ee, K., et al. Strengthening of Alumina by Formation of a Mullite/Glass Layer on the Surface. J. Am. Ceram. Soc. 80, 7 (1997) : 1877-1880.
37. Sergej, T. B., et al. Si_3N_4 -SiC Composites. Am. Ceram. Soc. Bull. 66, 2 (1987) : 347-352.
38. Ali, S. F., et al. Thermomechanical Properties of SiC Yarn. Am. Ceram. Soc. Bull. 66, 2 (1987) : 353-358.
39. Porz, F.; and Thummler, F. Oxidation Mechanism of Porous Silicon Nitride. J. Mat. Sci. 19(1984) : 1283-1295.
40. Miranzo, P., et al. Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering. J. Mat. Sci. 20 (1985) : 2702-2710.
41. Rupo, D. E.; and Anseau, M. R. Solid State Reactions in the ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 System. J. Mat. Sci. 15 (1980) : 114-118.

42. Rupo, D. E.; and . Anseau, M. R. Reaction Sintering: Correlation Between Densification and Reaction. J. Mat. Sci. 14 (1979) : 2924-2928.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การ์ดมาตรฐาน JCPDS

10-0173		Wavelength= 1.5405										i
Al ₂ O ₃		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Aluminum Oxide		25.583	75	0	1	2	111.023	4	3	1	8	
		35.134	90	1	0	4	114.119	4	2	2	9	
		37.782	40	1	1	0	116.134	14	3	2	4	
		41.682	<1	0	0	6	116.623	4	0	1	14	
Corundum, syn		43.360	100	1	1	3	117.894	8	4	1	0	
Rad.: CuK α λ : 1.5405	Filter: Ni Beta											
	M d-sp:											
Cut off:	Int.: Diffract.											
	I/teor.: 1.00											
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9, 3 (1960)												
		52.549	45	0	2	4	120.220	<1	2	3	5	
		57.515	80	1	1	6	124.638	2	0	4	8	
		59.765*	4	2	1	1	127.722	12	1	3	10	
		61.161*	6	1	2	2	129.907	4	3	0	12	
		61.341*	8	0	1	8	131.138	4	2	0	14	
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R $\bar{3}c$ (167)											
a: 4.758	b:	c: 12.991	A:	C: 2.7303								
α :	β :	γ :	Z: 6	mp: 2050								
Ref: Ibid.												
		74.263*	4	2	0	8	149.271	7	0	5	4	
		76.877	16	1	0	10	150.227	14	1	0	16	
		77.223*	8	1	1	9	152.420	13	3	3	0	
		80.688*	8	2	2	0						
Dx: 3.989	Dm: 4.050	SS/FOM ₃	=50(0.188, 32)									
ω : 1.7604	η : 1.7686	ϵ :	Sign- 2V:									
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 520												
		83.213	<1	3	0	6						
		84.371*	6	2	2	3						
		85.177*	2	1	3	1						
		86.371*	6	3	1	2						
		86.457*	4	1	2	8						
		89.013*	8	0	2	10						
		90.658*	4	0	0	12						
Color: Blue, colorless, yellow		91.197*	8	1	3	4						
Pattern taken at 26 C. Sample annealed at 1400 C for four hours in an Al ₂ O ₃ crucible. Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni. Also called: ruby. Also called: sapphire. Al ₂ O ₃ type. Corundum group, corundum subgroup. Also called: alumina. Also called: diamonite. PSC: hR10. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.70.		95.255	14	2	2	6						
		98.401*	2	0	4	2						
		101.080	12	2	1	10						
		102.780	<1	1	1	12						
		103.339	4	4	0	4						
		109.510	<1	3	2	1						
		109.820	<1	1	2	11						

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

29-1128		Wavelength= 1.54056										
SiC		2 θ	Int	h	k	l						
Silicon Carbide		34.088	35	1	0	1						
		35.650	100	1	0	2						
		38.150	35	1	0	3						
Moissanite-6H, syn		41.403	14	1	0	4						
Rad.: CuK α λ : 1.5417	Filter:											
	d-sp: Calculated											
Cut off:	Int.: Calculated											
	I/teor.:											
Ref: Bind, J., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977)												
		45.322*	5	1	0	5						
		54.683*	6	1	0	7						
		59.994	43	1	1	0						
		65.712	12	1	0	9						
		70.838*	2	2	0	1						
		71.783	28	2	0	2						
		73.347*	4	2	0	3						
Sys.: Hexagonal	S.G.: P ₆ 3mc (186)											
a: 3.081	b:	c: 15.092	A:	C: 4.8984								
α :	β :	γ :	Z: 6	mp:								
Ref: Thibault, Am. Mineral., 29 (1944)												
		75.513*	3	2	0	4						
		89.994*	3	2	0	8						
		95.079*	3	2	0	9						
		100.786	5	2	1	2						
		102.310	2	2	1	3						
		104.483	3	2	1	4						
		109.816	2	1	0	15						
		119.987	6	3	0	0						
Dx: 3.220	Dm:	SS/FOM ₂	=28(0.111, 68)									
Color: Yellow, black		126.054	3	2	1	9						
Peak height intensity. PSC: hP12. To replace 22-1273. Deleted: experimental pattern 29-1131 confirms calculated pattern, PB letter 4/91. Mwt: 40.10. Volume[CD]: 124.07.		133.425	5	3	0	6						

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

15-0776		Wavelength = 1.54056									
Al ₆ Si ₂ O ₁₃		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Aluminum Silicate		16.432	50	1	1	0	66.514*	8	5	2	0
		23.554*	8	2	0	0	67.130	<2	1	1	2
		25.971	95	1	2	0	69.616*	6	2	0	2
Mullite, syn		26.267	100	2	1	0	69.806*	6	4	4	0
Rad: CuK α : 1.5405 Filter: Ni Beta \square M d-sp:		30.960	20	0	0	1	70.442	12	1	5	1
Cut off: Int.: Diffract. I/Corr.:		33.228	40	2	2	0	70.844*	5	1	2	2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 3 (1964)		35.278	50	1	1	1	70.991*	5	2	1	2
		36.993	14	1	3	0	71.576*	4	5	1	1
		37.554	<2	3	1	0	71.904*	3	3	5	0
		38.992*	4	0	2	1	72.647*	4	5	3	0
		39.276	20	2	0	1	73.901*	7	0	6	0
Syn.: Orthorhombic S.G.: Pbam (55)		40.874	60	1	2	1	74.191	13	2	5	1
a: 7.5456 b: 7.6898 c: 2.8842 A: 0.9812 C: 0.3751		42.590	25	2	3	0	74.580*	6	2	2	2
α : β : γ : Z: .75 mp:		42.908*	8	3	2	0	75.162	12	5	2	1
Ref: Ibid.		46.059*	2	2	2	1	75.555	<2	6	0	0
		47.227*	2	0	4	0	76.836*	6	1	3	2
		48.184*	8	4	0	0	77.182*	2	3	1	2
		48.845	<2	1	4	0	78.311*	2	4	4	1
Dx: 3.171 Dm: 3.000 SS/FOM ₃ (=60(0135, 37)		49.468	10	3	1	1	78.835	<2	2	6	0
w: 1.637 η ₀ : 1.641 η ₁ : 1.652 Sign+ 2V: 45-5 θ		50.812	<2	3	3	0	80.480*	4	2	3	2
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 2, 401		53.462*	6	2	4	0	81.046*	3	5	3	1
		53.883	14	3	2	1	84.493	<2	4	0	2
		54.093	10	4	2	0	87.002*	1	2	6	1
		57.561	20	0	4	1	88.569*	4	2	4	2
		58.412	12	4	0	1	89.090*	5	4	2	2
Color: Colorless		58.994*	2	1	4	1	93.817	<2	2	7	0
Pattern taken at 25 C. Sample was prepared from stoichiometric mixture of Al ₂ O ₃ and SiO ₂ (x H ₂ O. Sample was repeatedly ground and heated up to temperature of 1725 C. Spectrographic analysis: 0.01 to 0.1% Fe, and 0.001 to 0.01% each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti and Zr. Chemical analysis showed Al ₂ O ₃ 61.6, SiO ₂ 38 (mole%). Tungsten used as an internal stand. PSC: α P15.75. Mwt: 426.05. Volume[CD]: 167.35.		59.763*	2	4	1	1	98.446*	4	1	7	1
		60.711	35	3	3	1	98.958*	4	2	5	2
		61.492	<2	1	5	0	99.868*	8	3	7	0
		62.674	<2	5	1	0					
		63.054	<2	2	4	1					
		63.661*	8	4	2	1					
		64.571	18	0	0	2					
		65.494*	4	2	5	0					

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
		21.985	100	1	0	1	78.020	<1	4	0	1
		25.320	<1	1	1	0	79.394	1	4	1	0
		28.439	8	1	1	1	81.150	1	3	2	3
Cristobalite, syn		31.462	9	1	0	2	81.862	<1	2	1	5
		36.080	13	2	0	0	82.884	<1	3	1	4
		36.381	4	1	1	2	83.620	<1	3	3	1
		38.410	<1	2	0	1	87.840	<1	3	3	2
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Drago, A., NBS, Gaithersburg, MD, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1988)		42.656	2	2	1	1	89.120	1	4	2	1
		44.843	2	2	0	2	89.280	1	1	1	6
		47.063	4	1	1	3					
		48.611	4	2	1	2					
		51.940	<1	2	2	0					
		52.869	<1	0	0	4					
		54.156	2	2	0	3					
		56.220	<1	1	0	4					
Ref: Wong-Ng, W et al., Powder Diffraction, 3, 253 (1988)		57.084	3	3	0	1					
		57.507	1	2	1	3					
		58.680	<1	3	1	0					
		58.870	<1	2	2	2					
		60.304	2	3	1	1					
		62.019	2	3	0	2					
		65.102	2	3	1	2					
		65.650	1	2	0	4					
		66.813	1	2	2	3					
		68.676	2	2	1	4					
		69.420	<1	3	2	1					
		69.790	<1	3	0	3					
		70.542	1	1	0	5					
		72.690	1	3	1	3					
		73.908	1	3	2	2					
		77.312	<1	2	2	4					

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

ประวัติผู้วิจัย

นายชุมพล บุษบก เกิดวันที่ 11 พฤษภาคม พ.ศ. 2513 ที่จังหวัดอุดรธานี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เมื่อปีการศึกษา 2536 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2542 สำเร็จการศึกษาในภาคการศึกษาปลาย ปีการศึกษา 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย