

การพัฒนาการผลิตซิลิคอนไนไตรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย

ผศ.ดร. วรงค์ ปวราจารย์

โครงการวิจัยเลขที่ 83G-CHEM-2549

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2549

ศูนย์วิจัยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

มกราคม 2550

## สารบัญ

	หน้า
แบบ วช. 4 ก/พ	1
รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย	
1) วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัย ที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	3
3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	4
รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานวิจัย	
กิตติกรรมประกาศ	5
บทคัดย่อ	6
บทที่ 1 บทนำ	7
บทที่ 2 การสำรวจการวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง	10
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	13
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	17
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	45
บทที่ 6 ปัญหาและอุปสรรค	46
เอกสารอ้างอิง	47
ภาคผนวก	
เอกสารการประชุมในการเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ The Forth Thailand Materials Science and Technology Conference ผลงานวิจัยที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการนานาชาติ	49   53

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แบบรายงานความก้าวหน้าของการวิจัย  
ที่ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมด้วยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

โครงการวิจัยเรื่อง (ภาษาไทย) การพัฒนาการผลิตซิลิกอนไนไตรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  
(ภาษาอังกฤษ) Enhancement of Silicon Nitride Production by using Catalyst

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี 2549 จำนวนเงิน 621,100 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ 1 ตุลาคม 2548

รายงานความก้าวหน้าของการวิจัย ครั้งที่ 4 ระหว่าง สิงหาคม 2549 ถึง กันยายน 2548

รายนามคณะผู้วิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์

นาย วรงค์ ปวรอาจารย์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โทรศัพท์ 02-218-6890 โทรสาร 02-218-6877

(ลงชื่อ).....

(นาย วรงค์ ปวรอาจารย์)

หัวหน้าโครงการ

29 / 10 / 2550

หัวข้อรายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัย (แนบท้าย) ดังนี้

- (1) วัตถุประสงค์ของโครงการ
- (2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยตามที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว
- (3) รายละเอียดของผลการวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

## รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย

### (1) วัตถุประสงค์ของโครงการ

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตซิลิกอนไนไตรด์ในวิธีไนไตรเคชั่นโดยตรงของซิลิกอนหรือวิธีคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าแกลบ เพื่อให้สามารถผลิตซิลิกอนไนไตรด์ซึ่งเป็นเซรามิกที่มีความแข็งแรงสูงที่อุณหภูมิสูงได้โดยใช้เวลาหรือพลังงานในการผลิตที่น้อยลง หรือได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงขึ้น โดยโครงการวิจัยในปีงบประมาณ 2549 นี้เป็นโครงการต่อเนื่องจากโครงการวิจัยในชื่อเดียวกันที่ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2548 ทั้งนี้ วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัยนี้ มีดังต่อไปนี้

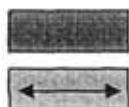
- 1.1 เพื่อศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตซิลิกอนไนไตรด์ด้วยวิธีไนไตรเคชั่นโดยตรงของซิลิกอนและวิธีคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าแกลบ
- 1.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ตกค้างต่างๆ ต่อสมบัติทางกลของซิลิกอนไนไตรด์ที่ผลิตได้
- 1.3 เพื่อศึกษาหาสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ใช้ ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทั้งสอง

สำหรับการวิจัยในปีงบประมาณ 2548 นั้นได้ทำการศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตซิลิกอนไนไตรด์ด้วยวิธีไนไตรเคชั่นโดยตรงของซิลิกอน (ตามวัตถุประสงค์ในข้อที่ 1 และ 3) พร้อมทั้งได้ศึกษาถึงผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ตกค้างบางตัวต่อสมบัติทางกลของซิลิกอนไนไตรด์ที่ผลิตได้ (ตามวัตถุประสงค์ในข้อที่ 2) นอกจากนี้ยังได้ศึกษาถึงผลกระทบของปัจจัยบางปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าแกลบในการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ไปแล้ว ส่วนโครงการวิจัยในปี 2549 นี้จะมุ่งเน้นถึงการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าแกลบ รวมถึงการศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตซิลิกอนไนไตรด์ด้วยวิธีคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าแกลบ ซึ่งเป็นไปตามวัตถุประสงค์ในข้อที่ 1 และ 3 ของโครงการวิจัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย  
 (2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้  
 ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

ปีงบประมาณที่	1										2												
	ต.ค.47	พ.ย.47	ธ.ค.47	ม.ค.48	ก.พ.48	มี.ค.48	เม.ย.48	พ.ค.48	มิ.ย.48	ก.ค.48	ส.ค.48	ก.ย.48	ต.ค.48	พ.ย.48	ธ.ค.48	ม.ค.49	ก.พ.49	มี.ค.49	เม.ย.49	พ.ค.49	มิ.ย.49	ก.ค.49	ส.ค.49
ศึกษาหลักการพื้นฐาน และรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง																							
ทดสอบผลกระทบของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ต่อปฏิกิริยาในโครเคชั่นโดยตรงของซิลิกอน																							
ทดสอบผลกระทบของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการไบเทอรัมอลของเด้าแกลบ																							
ทดสอบผลกระทบของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ต่อปฏิกิริยาการไบเทอรัมอลของเด้าแกลบ																							
ทดสอบหาช่วงของอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดเฟส $\alpha$ ในซิลิกอนในโครเคชั่นเพิ่มขึ้น																							
ทดสอบผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้าง ต่อสมบัติของชิ้นงานที่ขึ้นรูปจากซิลิกอนในโครเคชั่นที่ผลิตได้																							
วิเคราะห์ผลการทดลอง																							
จัดทำรายงานสรุป																							



■ แผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการ  
 ↔ งานวิจัยที่ได้ทำการวิจัยไปแล้ว

## รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

### (3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

- 3.1 สำหรับโครงการวิจัยในปี 2549 นี้ ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว มีดังนี้
- 3.1.1 ทำการศึกษาผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ตกค้างต่อสมบัติทางกลของซิลิกอนไนไตรด์ที่ผลิตได้ด้วยวิธีในไตรเคชั่นโดยตรงของซิลิกอนต่อเนื่องจากโครงการในปีที่แล้ว
  - 3.1.2 ค้นคว้าหาข้อมูลในการวิจัยและศึกษาหลักการพื้นฐานของปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของซิลิกา โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ จากวารสารทางวิชาการต่างประเทศ
  - 3.1.3 ศึกษาถึงผลกระทบของปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบในการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ต่อเนื่องจากโครงการในปีที่แล้ว โดยได้ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา
  - 3.1.4 ศึกษาผลของการป้อนก๊าซผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและอาร์กอนเข้าไปก่อนการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ เพื่อศึกษาถึงกลไกและบทบาทของก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ
  - 3.1.5 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอันได้แก่ ทองแดง เหล็ก อิทเทรียม (yttrium) แมกนีเซียม และอะลูมิเนียม ที่มีต่อปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ การเติมโลหะเหล่านี้เข้าไปบนซิลิกอนก่อนการทำปฏิกิริยานั้น ใช้วิธี impregnation จากนั้นจึงเปรียบเทียบผลกระทบของโลหะที่เติมเข้าไปนั้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้กับการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้
  - 3.1.6 ศึกษาติดตามการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบซึ่งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่ระยะเวลาต่างๆ เพื่อให้เข้าใจถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ดียิ่งขึ้น
- 3.2 ผลงานการเผยแพร่ความรู้จากโครงการวิจัย
- 3.2.1 การเสนอผลงานด้วยวาจาในการประชุมวิชาการ “The Forth Thailand Materials Science and Technology Conference” ซึ่งจัดโดยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ในวันที่ 31 มีนาคม – 1 เมษายน 2549 ภายใต้บทความ :  
P. Thanongkongsawad, P. Prasertdam and V. Pavarajarn, “Catalytic Effects of Metals in the Carbothermal Reduction and Nitridation of Rice Husk Ash”
  - 3.2.2 การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารทางวิชาการนานาชาติ:  
V. Pavarajarn, T. Vongthavorn and P. Prasertdam, “Enhancement of Direct Nitridation of Silicon by Common Metals in Silicon Nitride Processing”, *Ceramics International* (in press)

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี  
งบประมาณ 2549



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทคัดย่อ

รายงานฉบับนี้เป็นรายงานความก้าวหน้าของการวิจัยในรอบหนึ่งปีของโครงการพัฒนาการผลิตซิลิคอนไนไตรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งได้รับการสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2549 โดยโครงการวิจัยนี้เป็นโครงการต่อเนื่องเป็นปีที่สองต่อจากโครงการวิจัยในปีงบประมาณ 2548 ในโครงการวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์จาก 2 กระบวนการอันได้แก่ กระบวนการไนไตรเดชันของซิลิคอนและกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าเกลือ เพื่อให้สามารถผลิตซิลิคอนไนไตรด์ที่มีเฟส  $\alpha$  ซึ่งเป็นเฟสเป็นที่ต้องการในปริมาณที่สูงขึ้นด้วยกระบวนการที่มีราคาถูก ดังนั้นรายงานฉบับนี้จึงแบ่งออกเป็นสองส่วนใหญ่ๆ ตามกระบวนการทั้งสองนี้ ในส่วนของกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิคอนนั้น ได้ทำการศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอันได้แก่ แมกนีเซียม ซีเรียม (cerium) อิทเทอร์เบียม (ytterbium) อิทเทรียม (yttrium) แคลเซียม ทองแดง และ ลูทีเทียม (lutetium) โดยศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันโดยใช้การเพิ่มอุณหภูมิแบบเป็นขั้นตอนจาก 1300 ไปเป็น 1390 องศาเซลเซียส และมุ่งเน้นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาและอัตราส่วนของเฟส  $\alpha$  ในซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยพบว่าสามารถสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ที่มีปริมาณเฟส  $\alpha$  มากกว่า 95% ได้โดยการใช้ แคลเซียม อิทเทอร์เบียม หรือ อิทเทรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถสังเคราะห์ได้เฟส  $\alpha$  สูงมากกว่า 99% ได้โดยการเติมอิตเทอร์เบียมลงไป ในซิลิคอนไนไตรด์ในสัดส่วน 2% โดยมวลหรือโดยการเติมแคลเซียมลงไปในสัดส่วนเพียง 0.125% ในส่วนของกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าเกลือนั้นเป็นการศึกษาถึงอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลในการเร่งปฏิกิริยาให้สามารถเกิดขึ้นได้ภายในเวลาที่ไม่ยาวนานจนเกินไป รวมถึงการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ อันได้แก่ เหล็ก อะลูมิเนียม แมกนีเซียม ทองแดง และ อิทเทรียม โดยพบว่าโลหะเช่นเหล็กและอะลูมิเนียมสามารถช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ อย่างไรก็ตามชนิดของโลหะที่ใช้ส่งผลต่อเฟสของซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ ในกลุ่มของโลหะที่ศึกษานั้น มีเพียงอิตเทรียมที่ส่งผลในการช่วยเร่งการเกิดซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 1 บทนำ

ซิลิคอนไนไตรด์เป็นเซรามิกที่เหมาะสมกับการใช้งานที่ต้องการความแข็งแรงภายใต้อุณหภูมิที่สูงเกินกว่าที่โลหะสามารถทนได้ ซิลิคอนไนไตรด์นั้นมีสมบัติทางกลที่ดีหลายประการ อาทิเช่น มีความคงทนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว (thermal shock) สามารถรักษาความแข็งแรง (strength) แม้กระทั่งที่อุณหภูมิสูงและ มีความสามารถในการต้านทานการหย่อนตัว (creep) เป็นต้น นอกจากนี้ซิลิคอนไนไตรด์ยังสามารถทนต่อการกัดกร่อนจากสารเคมีหลายชนิดและสามารถทนต่อการกัดเซาะจากโลหะที่หลอมละลายได้อีกด้วย

ซิลิคอนไนไตรด์สามารถนำไปใช้ได้ในงานหลายประเภท โดยรูปแบบของงานมักเป็นงานที่อาศัยสมบัติทางกลที่ดีภายใต้อุณหภูมิสูงหรือมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็วของซิลิคอนไนไตรด์ ตัวอย่างของงานที่ใช้ซิลิคอนไนไตรด์นั้นได้แก่ การนำไปใช้เป็นไบมอดคัลโลหะซึ่งสามารถทำงานได้ที่ความเร็วที่สูงกว่าไบมอดคัลโลหะทั่วไปซึ่งทำจากทั้งสเตนคาร์ไบด์ถึง 25 เท่า การนำไปขึ้นรูปเป็นหัวฉีดเชื้อเพลิงสำหรับเตาเผาเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรมหรือเป็นไบพัดสำหรับเทอร์ไบน์ เนื่องจากซิลิคอนไนไตรด์นั้นสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงโดยที่มีการขยายตัวน้อย และการนำไปขึ้นรูปเป็นลูกปืนของบอลเบริงค์ซึ่งมีความทนทานกว่าเบริงค์ที่ทำจากเหล็กมากเนื่องจากมีความแข็งของพื้นผิว (hardness) สูง ทำให้สามารถใช้ได้ในสภาวะรุนแรงเช่นในการขุดเจาะน้ำมัน เป็นต้น นอกจากนี้ชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ยังมีน้ำหนักที่เบากว่าชิ้นงานซึ่งทำมาจากโลหะที่สามารถทนต่อสภาพการใช้งานเดียวกันได้

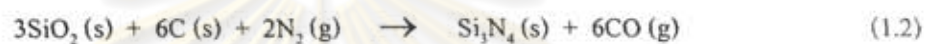
ซิลิคอนไนไตรด์นั้นไม่ได้เกิดขึ้นตามธรรมชาติ หากแต่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นมา การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์นั้นสามารถทำได้ด้วยกระบวนการหลายแบบ ทั้งนี้ ซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้มักมีลักษณะเป็นผลึกซึ่งมีโครงสร้างแตกต่างกัน 2 รูปแบบ ได้แก่  $\alpha$ -ซิลิคอนไนไตรด์ (หรือเฟส  $\alpha$ ) และ  $\beta$ -ซิลิคอนไนไตรด์ (หรือเฟส  $\beta$ ) ซิลิคอนไนไตรด์ทั้งสองเฟสนี้มีโครงสร้างผลึกเป็น Hexagonal เช่นเดียวกัน หากแต่มีขนาดของ Unit cell ที่แตกต่างกัน [1, 2] ซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาด้วยกระบวนการโดยทั่วไปมักมีทั้งเฟส  $\alpha$  และเฟส  $\beta$  ปะปนกันอยู่ โดยที่สัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ต่อเฟส  $\beta$  จะขึ้นอยู่กับลักษณะของกระบวนการและตัวแปรต่างๆ ในการสังเคราะห์

การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์สามารถทำได้จากหลายกระบวนการ วิธีการหนึ่งในการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ได้แก่กระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอน (Direct nitridation of silicon) ซึ่งอาศัยการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิในช่วง 1200 ถึง 1300 องศาเซลเซียส ดังสมการ



กระบวนการนี้เป็นกระบวนการซึ่งเป็นที่นิยมในการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ในระดับอุตสาหกรรมเนื่องจากสามารถผลิตซิลิกอนไนไตรด์ได้ภายในขั้นตอนเดียวโดยไม่เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนในการแยกผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการออกจากซิลิกอนไนไตรด์ที่ผลิตได้ ทำให้กระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิกอนนี้เป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำ ซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้มีสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ประมาณ 92% [3]

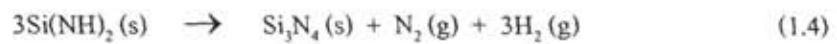
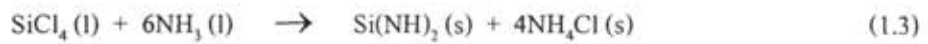
กระบวนการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์อีกกระบวนการหนึ่งซึ่งเคยเป็นที่นิยมในอดีตได้แก่กระบวนการคาร์โบเทอร์มอล (Carbothermal process) ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนไดออกไซด์ (หรือซิลิกา) คาร์บอน และก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิในช่วง 1200 ถึง 1450°C ดังสมการ



ซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลมีสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ที่มากกว่า 95% อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์จากกระบวนการนี้มีคุณภาพด้อยกว่าผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิกอนเนื่องจากมีคาร์บอนที่ไม่ทำปฏิกิริยาตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์ ดังนั้น การกำจัดคาร์บอนส่วนเกินออกจากผลิตภัณฑ์จึงเป็นสิ่งจำเป็น

ซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองกระบวนการดังกล่าวข้างต้น มักอยู่ในรูปของอนุภาคขนาดเล็กซึ่งไม่สามารถนำไปใช้งานได้ทันที ในการใช้งานนั้น จำเป็นต้องมีการขึ้นรูปให้มีรูปร่างและขนาดตามต้องการด้วยวิธีต่างๆ เช่นการอัดด้วยความดันเสียก่อน จากนั้นยังจำเป็นต้องมีการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1700°C เพื่อให้อนุภาคซิลิกอนไนไตรด์ผนึกเข้าด้วยกันเป็นเนื้อเดียว ในระหว่างการเผาผนึกนั้น เฟส  $\alpha$  ที่มีอยู่ในอนุภาคซิลิกอนไนไตรด์จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นเฟส  $\beta$  ซึ่งมีความเสถียรมากกว่า และก่อให้เกิดโครงสร้างของเกรน (grain) ของชิ้นงานที่มีความแข็งแรงสูง ชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึกแล้วจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ  $\beta$  ทั้งหมด อย่างไรก็ตาม การขึ้นรูปโดยเริ่มจากซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\beta$  นั้นกระทำได้ยากและไม่ส่งผลให้เกิดโครงสร้างของเกรนที่ให้ความแข็งแรงสูง ในทางปฏิบัติแล้ว ชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์ที่มีคุณภาพเหมาะสมกับการใช้งานที่ต้องการความแข็งแรงภายใต้อุณหภูมิสูงมักจะต้องขึ้นรูปมาจากซิลิกอนไนไตรด์ที่มีสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ในปริมาณสูง โดยนิยมให้มีสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ต่อเฟส  $\beta$  ไม่น้อยกว่า 95% มีเช่นนั้น ความแข็งแรงของชิ้นงานที่ได้ภายหลังการเผาผนึกจะลดลง [4] ดังนั้นอนุภาคซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้โดยมีปริมาณของเฟส  $\alpha$  สูงกว่า 95% จึงถือว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงและเป็นที่ต้องการสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์ต่อไป

ในปัจจุบัน การสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ที่มีปริมาณของเฟส  $\alpha$  สูงกว่า 95% นั้น ใช้กระบวนการไดอิมิด (Diimide process) ซึ่งเป็นกระบวนการสองขั้นตอนดังสมการต่อไปนี้



ถึงแม้ว่าซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์จากวิธีไดอิมิดจะมีสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  สูงกว่า 95% แต่ซิลิกอนไนไตรด์ที่ผลิตได้มักมีราคาสูงเนื่องจากขั้นตอนในการผลิตมีความซับซ้อนจากความเป็นในการกำจัดแอมโมเนียมคลอไรด์ที่ได้จากปฏิกิริยา (1.3) ออกก่อนการทำปฏิกิริยาตามสมการ (1.4) นอกจากนี้ วัตถุดิบที่ใช้ยังมีราคาที่สูงกว่าวัตถุดิบสำหรับกระบวนการไนไตรเคชันโดยตรงของซิลิกอนหรือกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลที่ได้กล่าวมาข้างต้น

ดังนั้น การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับกระบวนการผลิตซิลิกอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการอื่น เช่น กระบวนการไนไตรเคชันโดยตรงของซิลิกอนหรือกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลที่ใช้วัตถุดิบราคาถูก เพื่อให้สามารถลดระยะเวลาในการผลิตให้สั้นลง และเพิ่มสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ในซิลิกอนไนไตรด์ที่ผลิตได้ จึงเป็นทางเลือกหนึ่งให้สามารถผลิตซิลิกอนไนไตรด์ในราคาถูกได้

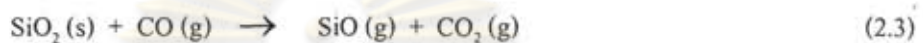
นอกจากนี้ สำหรับกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลแล้ว จะเห็นได้ว่าสารตั้งต้นของการทำปฏิกิริยาอันได้แก่ซิลิกาและคาร์บอนนั้น เป็นสิ่งที่มีอยู่ตามธรรมชาติในถ้ำที่ได้จากการเผาถ่าน การศึกษาเบื้องต้นได้แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้ถ่านในการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอล [5] ดังนั้นการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์จากถ่านจึงเป็นการประยุกต์ใช้ผลผลิตจากการเกษตรที่มีมากในประเทศในการผลิตผลิตภัณฑ์เซรามิกที่มีความแข็งแรงสูงที่อุณหภูมิสูง เป็นการเพิ่มมูลค่าของเสียจากการเกษตร และเป็นการพัฒนาศักยภาพในการแข่งขันของประเทศได้อย่างมาก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

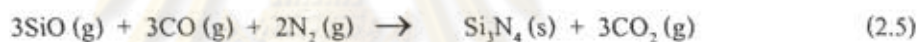
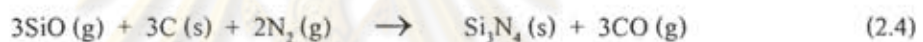
## บทที่ 2 การสำรวจการวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 กระบวนการคาร์โบเทอร์มอล

กระบวนการคาร์โบเทอร์มอลดังสมการที่ (1.2) ถือได้เป็นกระบวนการที่เก่าแก่ที่สุดในการผลิตซิลิกอนไนไตรด์ กลไกการเกิดปฏิกิริยานั้นได้มีการเสนอว่าประกอบด้วยหลายขั้นตอน โดยมีซิลิกอนมอนอกไซด์เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา [6] โดยที่ซิลิกอนมอนอกไซด์นั้นเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับคาร์บอนดังสมการต่อไปนี้



จากนั้น ซิลิกอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจึงทำปฏิกิริยาร่วมกับก๊าซไนโตรเจนได้เป็นซิลิกอนไนไตรด์



เมื่อเทียบกับกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิกอนแล้ว ซิลิกอนไนไตรด์ที่ผลิตได้จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลจะมีสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ที่สูงกว่า โดยสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  โดยเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลจะมีค่าประมาณ 98% [3] อย่างไรก็ตาม ซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการนี้มักมีการปนเปื้อนของคาร์บอนที่ตกค้างอยู่หรือซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา



นอกจากนี้ การศึกษาในอดีตได้รายงานว่ากระบวนการนี้เกิดขึ้นได้ช้ากว่ากระบวนการไนไตรเดชันของซิลิกอนเป็นอย่างมาก เนื่องจากถูกจำกัดด้วยการสัมผัสทางกายภาพของซิลิกากับคาร์บอนเพื่อผลิตซิลิกอนมอนอกไซด์ตามสมการที่ (2.2) ดังนั้นกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลจึงนิยมใช้คาร์บอนในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้มั่นใจว่าซิลิกาทั้งหมดจะทำปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งทำให้เกิดปัญหาของการตกค้างของคาร์บอนส่วนเกินในผลิตภัณฑ์ตามที่ได้อธิบายมาแล้ว

## 2.2 กระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของถ่านแกลบ

ถ่านเป็นผลิตภัณฑ์จากการเกษตรที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบร่วมกับสารอินทรีย์ต่างๆ เช่น เซลลูโลส (cellulose) และลิกนิน (lignin) ตามธรรมชาติ ถ่านที่ได้จากการเผาถ่านภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนในปริมาณน้อยจึงมีซิลิกาและคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งสารทั้งสองนี้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญของการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลดังที่ได้แสดงไว้ในสมการ (1.2) ดังนั้นจึงได้เริ่มมีการค้นคว้าการผลิตซิลิกอนไนไตรด์จากถ่านแกลบด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลขึ้น

งานวิจัยในอดีตที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์จากถ่านแกลบนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่งานวิจัยที่พยายามปรับปรุงสมบัติของซิลิกาในถ่านแกลบเพื่อให้เหมาะกับการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล และงานวิจัยที่ศึกษากระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของถ่านแกลบเอง สำหรับงานวิจัยในกลุ่มแรกนั้น ได้มีความพยายามในการสกัดซิลิกาออกจากถ่านแกลบด้วยวิธีต่างๆ เช่น การสกัดด้วยกรด การสกัดด้วยด่าง การใช้กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification) และการใช้กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) [7-9] โดยพบว่าถ่านแกลบที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียสนั้นประกอบด้วยซิลิกาในสภาวะอสัณฐานปะปนอยู่กับคาร์บอน โดยมีสัดส่วนของซิลิกาอยู่ประมาณ 48-50% ซึ่งซิลิกาในสภาวะอสัณฐานนี้มีสมบัติเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาต่อไป ในทางตรงกันข้าม ถ่านแกลบที่ได้จากการเผาที่ไม่มีการควบคุมสภาวะของการเผา มักประกอบด้วยซิลิกาที่อยู่ในรูปผลึกซึ่งมีความเสถียร จึงไม่เหมาะกับการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาอื่นๆ ต่อไป [7]

สำหรับการศึกษากระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของถ่านแกลบในการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์นั้น พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ่านแกลบจะสูงกว่าในกรณีของซิลิกาที่ผสมเข้ากับคาร์บอนด้วยการผสมทางกายภาพ เนื่องจากซิลิกาและคาร์บอนในถ่านแกลบนั้นผสมกันเป็นเนื้อเดียวตามธรรมชาติ [10] อย่างไรก็ตาม ยังคงมีการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ตามสมการ (2.6) ได้ค่อนข้างง่ายเนื่องจากช่วงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์นั้น ใกล้เคียงกับช่วงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเป็นซิลิกอนไนไตรด์มาก ทำให้การศึกษาในอดีตนั้นมุ่งเน้นไปถึงการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์/ซิลิกอนคาร์ไบด์คอมพอสิต (composite) แทน [11] อย่างไรก็ตาม ได้มีรายงานถึงการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ที่ไม่มีการปนเปื้อนด้วยซิลิกอนคาร์ไบด์ได้จากงานวิจัยของ BARNITSKAYA และคณะ [12] โดยเสนอให้ใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนั้นมีผลในการควบคุมชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอล อย่างไรก็ตาม บทบาทและผลของการเติมเหล็กเข้าไปในระบบปฏิกิริยานี้ยังไม่เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไป โดย SIDDIQI และ HENRY ได้เสนอผลงานวิจัยที่ขัดแย้งกับงานวิจัยของ BARNITSKAYA โดยเสนอว่าเหล็กนั้นส่งผลช่วยเร่งการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับคาร์บอน [13]

สำหรับผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีต่อกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลนั้นยังไม่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางอย่างเช่นในการศึกษาผลของโลหะต่อปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิกอน งานวิจัยส่วนใหญ่ยังคงมุ่งเน้นไปที่อิทธิพลของเหล็กเนื่องจากเหล็กเป็นสารปนเปื้อนตามธรรมชาติที่มีอยู่ในแกลบ RAHMAN และคณะได้รายงานว่าการเติม निकิลออกไซด์ลงไปในการแกลบทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เป็นซิลิกอนคาร์ไบด์มากขึ้น ในขณะที่การเติมอะลูมิเนียมออกไซด์จะช่วยเร่งการเกิดซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\beta$  [14] ผลของงานวิจัยในอดีตเหล่านี้เป็นสิ่งยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทในการควบคุมการเลือกเกิดปฏิกิริยาให้เป็นซิลิกอนไนไตรด์หรือซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ในกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของแกลบนี้ โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ศึกษาไว้แล้วสำหรับปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิกอน เนื่องจากปฏิกิริยาทั้งสองนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกันในแง่ที่จะต้องมีการผลิตสารตัวกลางอันได้แก่ ซิลิกอนมอนอกไซด์ ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาต่อกลายเป็นซิลิกอนไนไตรด์



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3 วิธีการทดลอง

### 3.1 การสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิกอน

#### 3.1.1 วัตถุประสงค์สำหรับการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์

ซิลิกอนที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ด้วยวิธีนี้เป็นอนุภาคซิลิกอนที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 2 ไมโครเมตรซึ่งถูกผนึกเข้าด้วยกันเป็นแกรนูล (granule) ที่มีความพรุน โดยมีขนาดเฉลี่ยของแกรนูลประมาณ 300 ไมโครเมตร แกรนูลของซิลิกอนนี้ได้มาจากบริษัท Shin-Etsu Chemical ประเทศญี่ปุ่น การผนึกอนุภาคซิลิกอนขนาดเล็กเข้าด้วยกันเช่นนี้ ทำให้สามารถรักษาพื้นที่ผิวของอนุภาคเอาไว้ ในขณะที่สามารถป้องกันไม่ให้อนุภาคถูกพัดพาไปตามการไหลของก๊าซภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้

#### 3.1.2 การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงไปในซิลิกอน

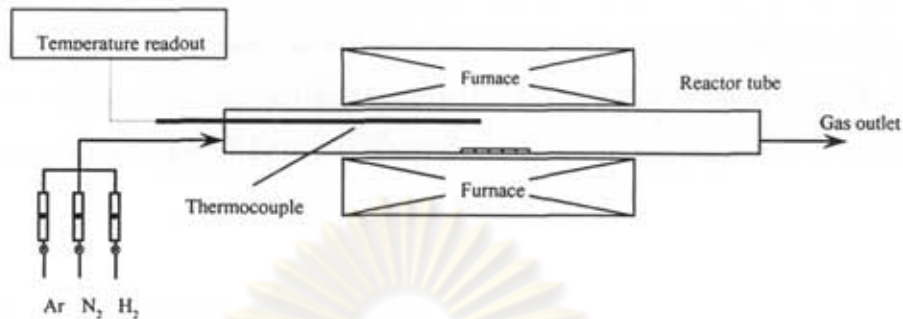
การเติมโลหะต่างๆ ลงไปในซิลิกอนนั้น ทำด้วยวิธี wet impregnation โดยใส่ซิลิกอนลงไปในสารละลายของสารประกอบไนเตรตของโลหะที่ต้องการซึ่งละลายอยู่ในเมทานอล ภายใต้การสั่นด้วยเครื่องสั่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้น จึงตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เมทานอลระเหยออกไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 110°C อีก 12 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้นและเมทานอลที่เหลืออยู่ในแกรนูล โลหะที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่ แมกนีเซียม ซีเรียม อีเทอร์เบียม อิทเทรียม แคลเซียม ทองแดง และลูทีเทียม โดยปริมาณของสารประกอบไนเตรตที่ใช้นั้น ได้ถูกคำนวณเพื่อให้ได้ปริมาณของโลหะในสัดส่วน 0.125%, 0.45%, 1.0% และ 2.0% เมื่อเทียบกับมวลของซิลิกอนที่ใช้ โดยที่สัดส่วนของโลหะที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกกำหนดให้เท่ากับค่าที่ได้มีการรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้า เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบข้อมูลกับผลงานวิจัยในอดีตได้

#### 3.1.3 การทำปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิกอน

ซิลิกอนที่ได้เตรียมไว้จะถูกใส่ลงไปในถาดอะลูมินาในปริมาณ 0.5 กรัม โดยให้ความหนาของชั้นซิลิกอนภายในถาดมีค่าประมาณ 2 ถึง 3 มิลลิเมตรเพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบจากการถ่ายโอนมวลสารและพลังงานภายในชั้นของซิลิกอน จากนั้นจึงวางถาดบรรจุตัวอย่างซิลิกอนไว้ที่บริเวณที่มีอุณหภูมิคงที่ของเครื่องปฏิกรณ์ tubular flow reactor (ดังแสดงในรูปที่ 3.1)

หลังจากนั้นจึงทำการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนกระทั่งอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเท่ากับอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ต้องการ โดย

มีการป้อนก๊าซอาร์กอนตลอดเวลาเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมินอกเหนือจากอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา



รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ tubular flow reactor

เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่ต้องการแล้ว จะมีการป้อนก๊าซไฮโดรเจนในสัดส่วน 10% เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดชั้นซิลิกาตามธรรมชาติที่มีอยู่บนแกนบุลของซิลิคอนและเป็นการรีดิวซ์สารประกอบโลหะไนเตรดที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิคอนให้อยู่ในรูปของโลหะในเวลาเดียวกัน หลังจากนั้นจึงเริ่มปฏิกิริยาไนไตรเดชันโดยเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เป็นก๊าซผสมระหว่างไนโตรเจนและไฮโดรเจนโดยให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเท่ากับ 10% สำหรับงานวิจัยในปีนี้เป็นงานวิจัยต่อเนื่องนั้น จะควบคุมให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้เป็น 1390°C แล้วรักษาให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปที่อุณหภูมิ 1390°C อีก 2 ชั่วโมง การเปลี่ยนอุณหภูมิของการสังเคราะห์เช่นนี้นั้น ได้พัฒนาขึ้นมาโดยอาศัยข้อมูลของการทำปฏิกิริยาที่ได้ศึกษาไว้ในปีที่แล้วของโครงการวิจัย ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาไนไตรเดชันที่ 1390°C นั้นให้ค่า conversion ที่สูงกว่าปฏิกิริยาที่ 1300°C อย่างไรก็ตาม การทำปฏิกิริยาที่ 1390°C มักส่งผลให้เกิดการหลอมรวมตัวกันของอนุภาคซิลิคอนเนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่ใกล้กับจุดหลอมเหลวของซิลิคอน (1414°C) และปฏิกิริยาไนไตรเดชันนี้เป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนในปริมาณมาก การหลอมรวมตัวกันเช่นนี้ส่งผลให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ในการทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจนและทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าที่ควรจะเป็น ดังนั้นหากให้ซิลิคอนทำปฏิกิริยาที่ 1300°C เป็นเวลาช่วงหนึ่งก่อน จะทำให้เกิดชั้นของซิลิคอนไนไตรด์มาคลุมอนุภาคซิลิคอนไว้และหลีกเลี่ยงการหลอมรวมกันของอนุภาคซิลิคอนได้ เนื่องจากซิลิคอนไนไตรด์สามารถทนต่ออุณหภูมิที่สูงกว่า 1500°C ได้โดยไม่หลอมเหลว



### 3.1.4 การวิเคราะห์ตัวอย่าง

การวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์กระทำโดยใช้วิธีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อแยกแยะระหว่างซิลิกอนกับซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$  และเฟส  $\beta$  โดยอัตราส่วนของเฟส  $\alpha$  ต่อเฟส  $\beta$  และอัตราส่วนของปริมาณซิลิกอนไนไตรด์ทั้งหมดต่อปริมาณของซิลิกอนที่ทำปฏิกิริยาไม่หมดนั้นสามารถคำนวณได้โดยใช้สัดส่วนของ peak ที่ได้จาก XRD pattern ตามเอกสารการวิจัยของ JOVANOVIC และ KIMURA [15] ส่วนลักษณะของพื้นผิวและรูปร่าง (morphology) ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จะวิเคราะห์โดยใช้ Scanning Electron Microscope (SEM)

## 3.2 การสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์จากถ่านแกลบ

### 3.2.1 การเตรียมถ่านแกลบ

เพื่อควบคุมลักษณะและปริมาณสัดส่วนของคาร์บอนและซิลิกาในถ่านแกลบแล้ว การศึกษาในโครงการวิจัยนี้จะทำการเตรียมถ่านแกลบจากแกลบดิบภายใต้สภาวะควบคุม

การศึกษานี้ใช้แกลบข้าวเจ้าจากจังหวัดนครราชสีมา โดยแกลบที่นำมาจะถูกล้างด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ  $90^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออกจากแกลบ แล้วจึงทำการอบที่อุณหภูมิ  $110^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้นออกจากแกลบ จากนั้นจึงทำการเผาแกลบภายใต้บรรยากาศอาร์กอนที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทั้งนี้การเผาในสภาวะเช่นนี้ได้มีรายงานว่าทำให้ได้ซิลิกาในรูปอสัณฐาน (amorphous) ในถ่านแกลบในปริมาณที่สูงที่สุด [16, 17]

สำหรับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไปบนถ่านแกลบนั้น ทำโดยใช้วิธีเช่นเดียวกันกับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไปบนซิลิกอนดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.1.2

### 3.2.2 การทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ่านแกลบ

ในการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนั้นเป็นไปในลักษณะที่คล้ายคลึงกับกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิกอนที่ได้กล่าวมาแล้วในข้อ 3.1.3 ถ่านแกลบจะถูกใส่ลงไปในถาดอะลูมินาแล้ววางไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ tubular flow reactor จากนั้นจึงให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^{\circ}\text{C}$  ต่อนาทีโดยมีการป้อนก๊าซอาร์กอนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง อุณหภูมิที่ศึกษามีค่าเท่ากับ 1400 1450 และ  $1470^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ โดยเป็นค่าที่มีการรายงานว่าสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลได้ดี [18] เมื่อเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิตามที่ต้องการแล้ว ปฏิกิริยาจะเริ่มขึ้นโดยการเปลี่ยนที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เป็นก๊าซผสมระหว่างไนโตรเจนและไฮโดรเจน โดยความเข้มข้นของไฮโดรเจนในก๊าซป้อนนั้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่ศึกษา สำหรับปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลแล้วจะ

ดำเนินปฏิกิริยาไปเป็นเวลา 6 ชั่วโมงตามที่มีการรายงานมาในงานวิจัยในอดีตสำหรับปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของซิลิกาผสมกับคาร์บอน [11]

การวิเคราะห์ตัวอย่างนั้นใช้วิธีการกระเจิงของรังสีเอกซ์เพื่อระบุเฟส  $\alpha$  และ  $\beta$  ของซิลิกอนไนไตรด์ในผลิตภัณฑ์ ปริมาณของคาร์บอนที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์นั้นหาได้จากการใช้เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ซึ่งทำการเผาคาร์บอนส่วนเกินออกด้วยออกซิเจนและวัดมวลที่เปลี่ยนไปของตัวอย่าง ส่วนลักษณะสัณฐานของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์โดยใช้ Scanning electron microscope (SEM) และ Transmission electron microscope (TEM)

### 3.3 การขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์

อนุภาคซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาบดผสมเข้ากับสารเติมแต่งในการเผาผนึก (sintering additive) อันได้แก่  $Al_2O_3$  และ  $Y_2O_3$  ในสัดส่วนโดยมวลของซิลิกอนไนไตรด์:  $Al_2O_3$ :  $Y_2O_3$  เท่ากับ 90:5:5 โดยใช้คาร์บอนผงเป็นสารตัวกลางในการผสม หลังจากนั้นจึงนำอนุภาคผสมที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $110^\circ C$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อทำให้คาร์บอนที่ใส่ระเหยออกไปจากอนุภาค

อนุภาคผสมจะถูกบดอีกครั้งเพื่อแยกอนุภาคที่เกาะติดเข้าด้วยกัน ก่อนที่จะนำไปอัดขึ้นรูปในแม่แบบ (die-press) โดยใช้ความดัน 20 MPa เพื่อให้ได้เป็นรูปร่างของชิ้นงานที่มีรูปเป็นแผ่นกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร จากนั้นจึงนำอนุภาคที่อัดเป็นชิ้นงานแล้วไปเผาผนึกในเตากราฟไฟท์ที่อุณหภูมิ  $1750^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่ความดัน 1 MPa ซึ่งสภาวะการเผาผนึกนี้ใช้ตามสภาวะที่ได้รายงานในงานวิจัยในอดีต [19]

ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่เผาผนึกแล้ว จะถูกหาด้วยวิธีของ Archimedes ตามมาตรฐาน ASTM-C830-93-1996 ค่าความแข็ง (hardness) ของชิ้นงานจะถูกหาโดยใช้เครื่อง Vicker indenter (Zwick 3212, Zwick GmbH & Co.) ที่ใช้ภาระแรง 98 N เป็นเวลา 15 วินาทีในอากาศที่อุณหภูมิห้อง โดยที่สามารถนำลักษณะของรอยแตกบนพื้นผิวไปใช้คำนวณหาค่า Vicker hardness ( $H_v$ ) และค่า fracture toughness ( $K_{IC}$ ) ของชิ้นงาน โดยที่ชิ้นงานที่นำมาวัดความแข็งจะต้องถูกขัดด้วยผงขัดจนกระทั่งผิวหน้าเรียบเสมอกันจนมีลักษณะเรียบคล้ายกระจก นอกจากนั้นยังศึกษาโครงสร้างผลึกของชิ้นงานภายหลังจากการเผาผนึกโดยใช้การกระเจิงของรังสีเอกซ์

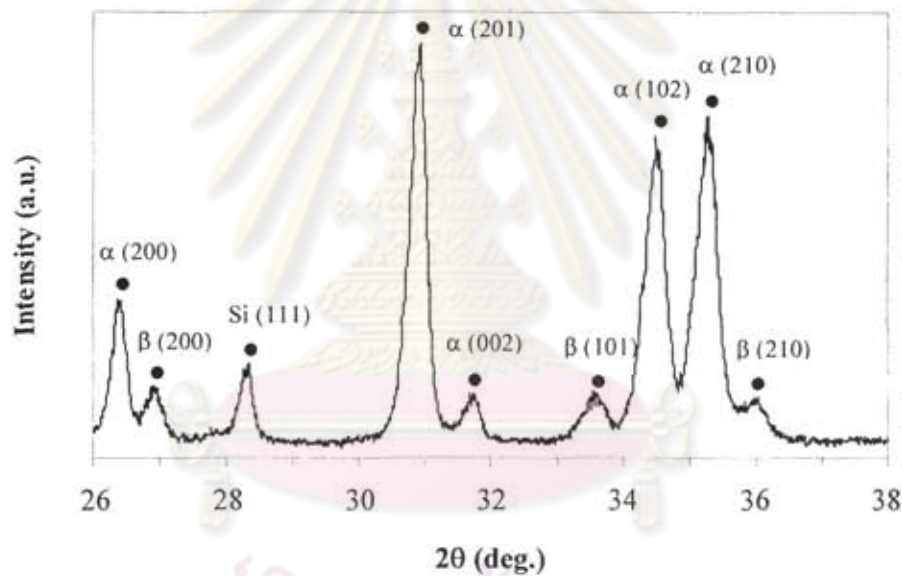
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

### 4.1 การสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิกอน

#### 4.1.1 ผลกระทบของโลหะต่อการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิกอน

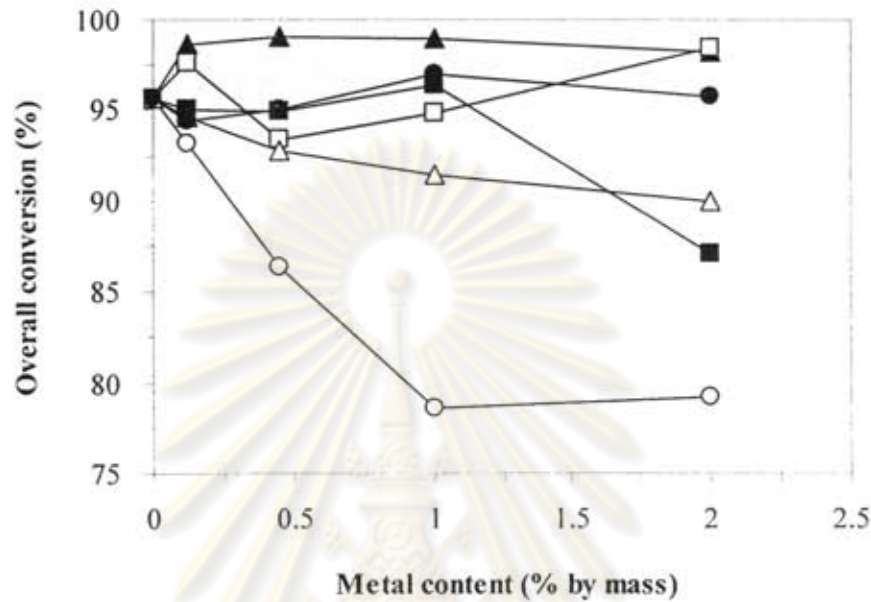
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนกับก๊าซไนโตรเจนตามวิธีการทดลองในข้อ 3.1 นั้นมีซิลิกอนไนไตรด์เป็นองค์ประกอบหลัก อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นไม่ได้ประกอบด้วยซิลิกอนไนไตรด์ที่มีเฟส  $\alpha$  เพียงอย่างเดียว ดังที่สังเกตได้จากรูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างในรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ยังประกอบด้วยซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\beta$  กับซิลิกอนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา ทั้งนี้สามารถคำนวณสัดส่วนของเฟสต่างๆ รวมถึงค่า conversion ของปฏิกิริยาได้ด้วยวิธีตามเอกสารการวิจัยของ JOVANOVIC และ KIMURA [15]



รูปที่ 4.1 ตัวอย่างของรูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนกับก๊าซไนโตรเจน

ค่า conversion ของการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันภายใต้การเพิ่มอุณหภูมิอย่างเป็นขั้นตอนนั้นแสดงไว้ในรูปที่ 4.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิเช่นนี้สามารถเพิ่มค่า conversion ของการเกิดปฏิกิริยาให้มีค่าใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ได้ โดยที่ค่า conversion ที่ได้นี้มีค่าสูงกว่าค่า conversion ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิกงที่ทั้งที่ 1300 และ 1390°C ที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัย

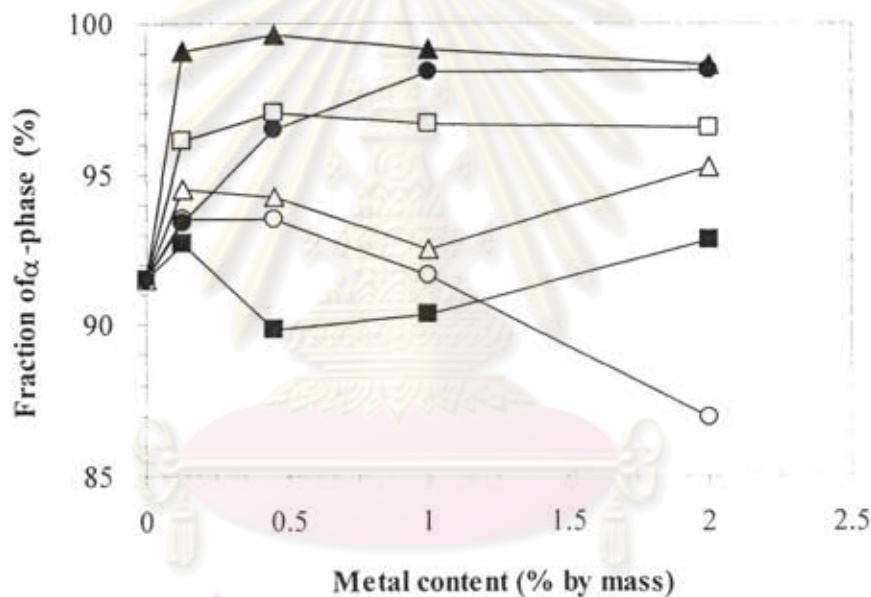
ของปีที่แล้วอย่างน้อย 5-10% ดังนั้นการป้องกันการสูญเสียพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาจากการหลอมรวมกันของอนุภาคซิลิกอนด้วยการสร้างชั้นซิลิกอนไนไตรด์จากปฏิกิริยาที่ 1300°C ก่อนการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเป็น 1390°C เพื่อเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงหลังนั้น จึงเป็นวิธีที่สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 4.2 ค่า conversion จากปฏิกิริยาไนไตรด์ของซิลิกอนที่ใช้โลหะต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนที่ต่างกัน: (▲) – แคลเซียม; (○) – ซีเรียม; (△) – ทูทียม; (■) – แมกนีเซียม; (●) – อิทเทอร์เบียม; (□) – อิทเรียม

สำหรับแนวโน้มของปริมาณโลหะที่ใช้ต่อการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไปนั้นเป็นไปในลักษณะเดียวกันกับสิ่งที่พบสำหรับการเกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิคงที่ ทั้งที่ 1300 และ 1390°C กล่าวคือปริมาณของโลหะที่สูงขึ้นส่งผลทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลงเนื่องจากซิลิกอนได้ถูกปกคลุมไปด้วยโลหะที่เติมลงไป ยกเว้นในกรณีของอิตเทอร์เบียมซึ่งมีความสามารถในการแพร่เข้าไปในโครงสร้างของซิลิกอนได้ดีที่อุณหภูมิสูง [20] จึงไม่เกิดการปกคลุมของอิตเทอร์เบียมบนพื้นผิวของซิลิกอน อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองในรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าแคลเซียม อิทเรียม และอิตเทอร์เบียมมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไนไตรด์ของซิลิกอนเนื่องจากส่งผลทำให้ค่า conversion ของการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงกว่าในกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในแง่ของสัดส่วนของซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$  ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการนั้น พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนเช่นนี้ มิได้ส่งผลเสียต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยา (selectivity) ให้ได้  $\alpha$ -ซิลิกอนไนไตรด์ จะเห็นได้จากผลการทดลองในรูปที่ 4.3 ว่าโลหะที่ศึกษาส่วนใหญ่ส่งผลให้ค่าสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ในซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากปฏิกิริยาที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าสามารถสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ที่มีปริมาณเฟส  $\alpha$  มากกว่า 95% ได้โดยการใช้ แคลเซียม อิทเทอร์เบียม หรือ อิทเทรียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถสังเคราะห์ได้เฟส  $\alpha$  สูงมากกว่า 99% ได้โดยการเติมอิตเทอร์เบียมลงไปในซิลิกอนไนไตรด์ในสัดส่วน 2% โดยมวลหรือโดยการเติมแคลเซียมลงไปในส่วนเพียง 0.125% อย่างไรก็ตาม การเติมแคลเซียมลงไปนั้นอาจทำให้เกิดผลเสียต่อความแข็งแรงและความทนทานของชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์ตามที่ได้มีการรายงานในงานวิจัยในอดีตได้ [21]

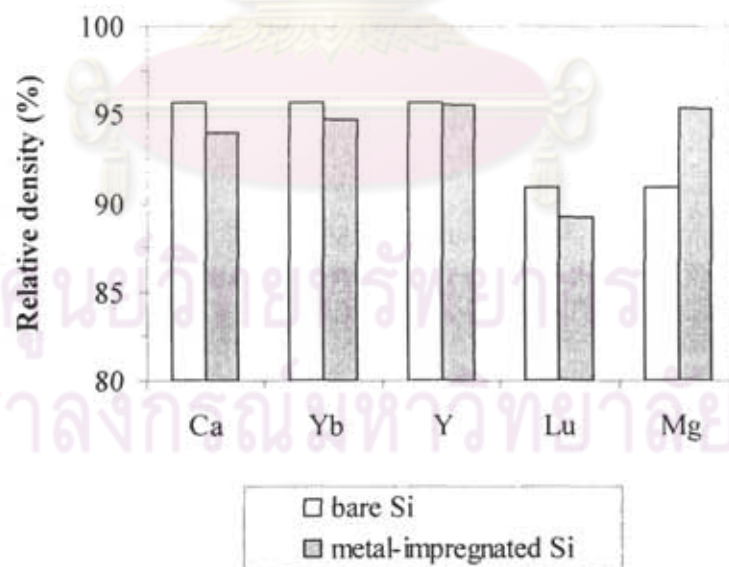


รูปที่ 4.3 สัดส่วนของเฟส  $\alpha$  ในซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาในไนโตรเจนโดยใช้โลหะต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนที่ต่างกัน:  
 (▲) – แคลเซียม; (○) – ซีเรียม; (△) – ลูทีเทียม; (■) – แมกนีเซียม;  
 (●) – อิทเทอร์เบียม; (□) – อิทเทรียม

#### 4.1.2 ผลกระทบของโลหะที่ตกค้างต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์

การศึกษาผลกระทบของโลหะที่ตกค้างอยู่ในชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์นี้เป็นการวิจัยต่อเนื่องจากโครงการวิจัยในปี 2548 โดยศึกษาผลของแคลเซียม อิทเทรียม และอิตเทอร์เบียมเพิ่มเติมจากผลของแมกนีเซียมและลูทีเทียมที่ได้ศึกษาไปแล้ว ทั้งนี้ ซิลิกอนไนไตรด์ที่นำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานนี้ได้ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไนโตรเคชันโดยตรงของซิลิกอน อย่างไรก็ตาม ด้วยข้อจำกัดของเตาเผาในการขึ้นรูปชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์ซึ่งไม่เหมาะกับการขึ้นรูปตัวอย่างที่มีสัดส่วนของซิลิกอนตกค้างอยู่มากและด้วยเหตุที่เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์มีขนาดกำลังการผลิตที่น้อยกว่าประมาณสารตัวอย่างที่จำเป็นต้องใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงาน ทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปชิ้นงานจากผลิตภัณฑ์ซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์จากทุกการทดลองได้ ดังนั้นการทดสอบผลกระทบของโลหะแต่ละชนิดจึงเลือกศึกษาโดยใช้ซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะที่ให้ผลได้ (yield) ของเฟส  $\alpha$  สูงที่สุดสำหรับการใช้โลหะชนิดนั้นๆ ผลกระทบของโลหะตกค้างนั้นจะพิจารณาเปรียบเทียบกับสมบัติของชิ้นงานซึ่งขึ้นรูปมาจากซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาจากได้สภาวะเดียวกัน แต่ไม่มีการใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ซิลิกอนไนไตรด์ที่มีแคลเซียม อิตเทอร์เบียม และอิตเทรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสังเคราะห์ขึ้นมาจากได้สภาวะการเปลี่ยนอุณหภูมิเป็นขั้นตอน ในขณะที่ซิลิกอนไนไตรด์ที่ใช้ลูทีเทียมและแมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสังเคราะห์จากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1390°C

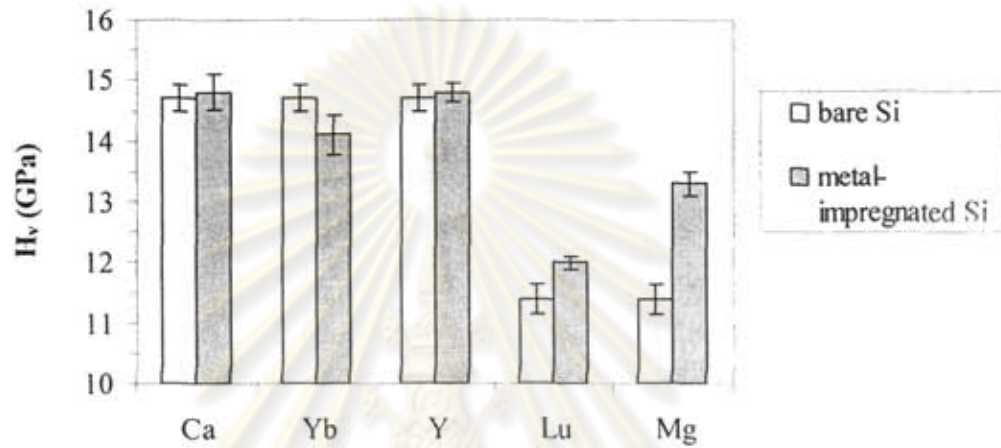
ผลของการวัดความหนาแน่นของชิ้นงานเมื่อเปรียบเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี (Relative density) นั้นแสดงในรูปที่ 4.4



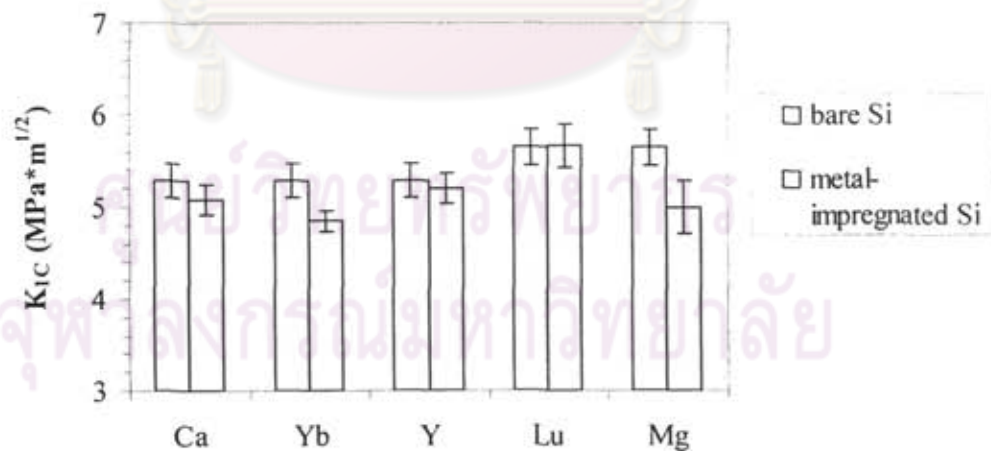
รูปที่ 4.4 ผลของโลหะที่ตกค้างต่อความหนาแน่นของชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์

รูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่า โลหะที่ตกค้างอยู่ในซิลิคอนไนไตรด์ส่วนใหญ่ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานมีค่าลดลงเล็กน้อย ยกเว้นในกรณีของแมกนีเซียมซึ่งทำหน้าที่คล้ายสารช่วยการเผาผลึก (sintering aid) ซึ่งทำให้ความหนาแน่นของชิ้นงานมีค่าสูงกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่มีการใช้โลหะ

ผลการเปรียบเทียบค่าความแข็ง (Vicker hardness,  $H_v$ ) และค่า Fracture toughness ( $K_{Ic}$ ) ระหว่างชิ้นงานตัวอย่างที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆ เมื่อเทียบกับเมื่อไม่ใช้โลหะนั้น ได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 ผลของโลหะที่ตกค้างต่อค่า Vicker hardness ของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์



รูปที่ 4.6 ผลของโลหะที่ตกค้างต่อค่า Fracture toughness ของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์

ผลการทดลองในรูปที่ 4.5 และ 4.6 นั้นแสดงให้เห็นว่าแมกนีเซียมและลูทีเทียมเป็นสารที่ส่งผลให้ชิ้นงานมีค่า Vicker hardness สูงขึ้นอย่างชัดเจน ในขณะที่อิทเทอร์เบียมทำให้ค่า Vicker hardness ลดลง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ นั้นส่งผลต่อค่า Vicker hardness เพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ตกค้างอยู่ในชิ้นงานนี้มักส่งผลให้ชิ้นงานมีความเหนียวลดลง โดยสังเกตได้จากค่า fracture toughness ที่มีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ผลที่ได้นี้คาดว่าเป็นผลจากการที่โลหะที่ตกค้างอยู่ไปทำให้ grain boundary ระหว่างผลึกของซิลิคอนไนไตรด์มีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป แต่เนื่องจากโลหะที่ตกค้างอยู่ในชิ้นงานมีปริมาณที่น้อยมาก จึงไม่สามารถตรวจพบได้เมื่อใช้เครื่อง Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ในการตรวจวัด จำเป็นต้องทำการศึกษาในรายละเอียดต่อไปเพื่อพิสูจน์สมมุติฐานนี้ อย่างไรก็ตาม การศึกษาโครงสร้างของเกรน (grain) ในชิ้นงานโดยการวิเคราะห์พื้นผิวที่แตกหักของชิ้นงานด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) แสดงให้เห็นว่าลูทีเทียมและแมกนีเซียมที่ตกค้างอยู่ในชิ้นงานส่งผลให้เกิดการขยายตัวของเกรนในระหว่างการซินเทอร์ซึ่งส่งผลโดยตรงให้ชิ้นงานที่มีโลหะนี้ตกค้างอยู่มีค่าความแข็งที่สูงขึ้นอย่างชัดเจน

ผลการทดลองในรูปที่ 4.4 ถึง 4.6 ยืนยันว่าโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตกค้างอยู่ในซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้นั้น ส่งผลกระทบต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ขึ้นรูป ดังนั้นการเลือกใช้โลหะเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องคำนึงถึงผลกระทบเหล่านี้ด้วย

## 4.2 การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลโดยใช้ถ้ำแคลบ

### 4.2.1 การเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ้ำแคลบ

ผลจากการวิจัยในปีหนึ่งของโครงการวิจัยนี้พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ้ำแคลบโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วนได้อย่างชัดเจน ได้แก่ ส่วนที่เป็นอนุภาคสี่เหลี่ยมที่กั้นของภาชนะใส่สารตัวอย่างซึ่งเป็นซิลิคอนไนไตรด์ปะปนอยู่กับคาร์บอนที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ส่วนที่สองนั้นเป็นชั้นของเส้นใยสั้นสีขาวที่ปกคลุมชั้นอนุภาคสี่เหลี่ยม โดยที่เส้นใยสั้นเหล่านี้เป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) ของซิลิคอนไนไตรด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นบาง และส่วนสุดท้ายของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นเส้นใยยาวสีขาวที่มีลักษณะคล้ายลำลีเกาะอยู่ตามขอบและที่ด้านนอกของภาชนะใส่สารตัวอย่าง โดยเส้นใยยาวนี้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ชนิด polycrystal ทั้งนี้ เส้นใยทั้งสองประเภทที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นซิลิคอนไนไตรด์โดยไม่มีสารปนเปื้อนชนิดอื่น

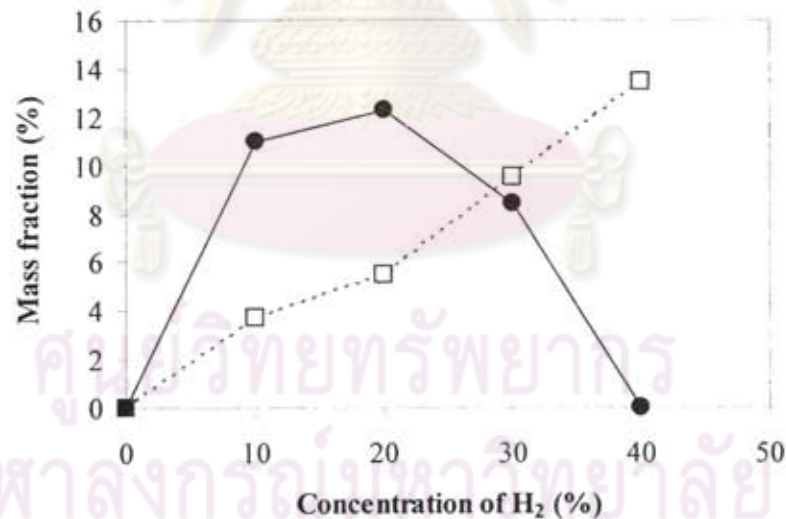
อิทธิพลของตัวแปรในการทำปฏิกิริยาต่างๆ เช่น เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และอัตราการไหลของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์ นั้น ได้ศึกษาและรายงานไว้ในผลการวิจัยในปีที่หนึ่งของโครงการวิจัยนี้ โดยสรุปได้ว่าปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ้ำแคลบนี้เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1400°C โดยมีซิลิคอนมอนอกไซด์เป็นสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา ซิลิคอนมอนอกไซด์



บางส่วนซึ่งถูกพัดพาออกไปจากภาชนะใส่สารตัวอย่างนั้นเป็นสาเหตุหลักของการเกิดเส้นใยซิลิกอนใน ไตรด์ที่ภายนอกของภาชนะใส่สารตัวอย่าง

ในโครงการวิจัยสำหรับปีนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้ การวิจัยเบื้องต้นพบว่าการป้อนก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปในระบบเป็นสิ่งจำเป็นในการเร่งปฏิกิริยาकार์โบเทอร์มอลให้เกิดขึ้นได้ภายในเวลา 6 ชั่วโมง ผลึกภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาकार์โบเทอร์มอลที่ไม่มีการใช้ก๊าซไฮโดรเจนนั้นเป็นเพียงซิลิกาในเฟสคริสโตบาลิต (cristobalite) โดยไม่พบซิลิกอนในไตรด์เป็นส่วนประกอบอยู่เลย ในขณะที่พบซิลิกอนในไตรด์ในผลึกภัณฑ์เมื่อมีการป้อนก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปในระบบด้วย ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับรายงานการวิจัยในอดีตของ RAHMAN และ RILEY [14]

ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนที่ศึกษาในที่นี้ อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0-40% ทั้งนี้ ในการทดลองจะยึดให้ค่าอัตราการไหลของก๊าซใน ไตรเจนมีค่าคงที่และใช้ก๊าซอาร์กอนในการชดเชยให้ความเร็วของก๊าซที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์มีค่าคงที่ (สำหรับในกรณีที่ใช้ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนต่ำ) เพื่อหลีกเลี่ยงผลของการเปลี่ยนแปลงความเร็วและปริมาณของก๊าซใน ไตรเจนที่เข้าทำปฏิกิริยากับเตาเคลือบ ผลที่ได้จากการทดลองนั้นพบว่าความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนที่สูงขึ้นส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนนี้ยังส่งผลกระทบต่อสัดส่วนของผลึกภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้อีกด้วย ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 สัดส่วนของผลึกภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาकार์โบเทอร์มอลของเตาเคลือบที่มีการเติมก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปในระบบที่ความเข้มข้นต่างๆ:

- (●) – ส่วนเส้นใยสั้นที่เป็นผลึกเดี่ยวของซิลิกอนในไตรด์
- (□) – ส่วนเส้นใยยาวที่เป็นซิลิกอนในไตรด์ชนิด polycrystal

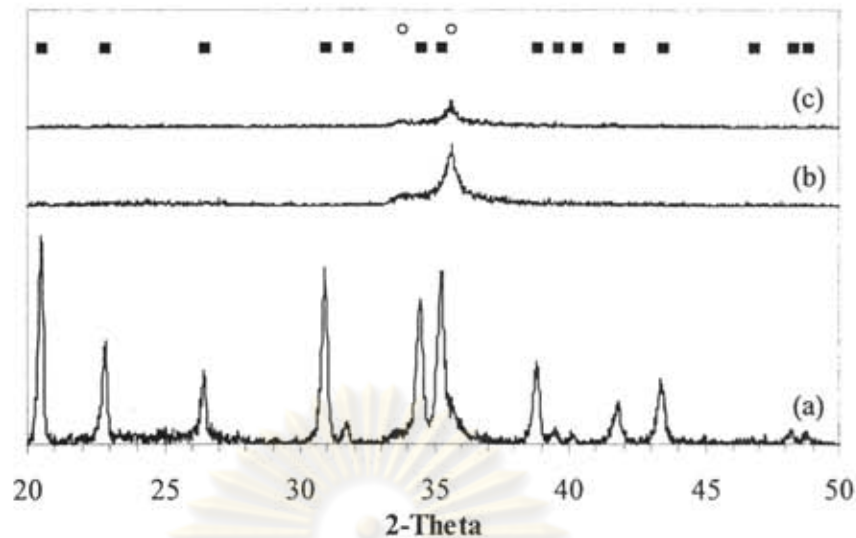
สัดส่วนของเส้นใยยาวที่พบอยู่ที่ด้านนอกของภาชนะใส่สารตัวอย่างนั้นเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนในระบบ สิ่งนี้เกิดขึ้นเนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์นั้นทำปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) กับซิลิกาที่อยู่ในถ้ำเคลือบให้เป็นซิลิกอนมอนอกไซด์ (ปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาบริสุทธิ์กับก๊าซไฮโดรเจนนั้นได้มีการรายงานไว้ในงานวิจัยของ SILVA และ FIGUEIREDO [22] ) แต่ซิลิกอนมอนอกไซด์นั้นมีสถานะเป็นไอภายใต้สภาวะของการทำปฏิกิริยา ซิลิกอนมอนอกไซด์จึงถูกพัดพาออกจากภาชนะใส่สารตัวอย่าง ในขณะที่เดียวกันกับที่ซิลิกอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจนเกิดเป็นซิลิกอนไนไตรด์เกาะอยู่นอกภาชนะใส่สารตัวอย่าง ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนในระบบมีค่าสูงขึ้น จึงเกิดซิลิกอนมอนอกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้นและเกิดเส้นใยซิลิกอนไนไตรด์ในสัดส่วนที่มากขึ้นตามไปด้วย

สำหรับเส้นใยสั้นที่เป็นซิลิกอนไนไตรด์ผลิตเดี่ยวนั้น เมื่อความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่า 20% แล้ว จะมีสัดส่วนที่ลดลง และเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 40% จะไม่พบชั้นของเส้นใยสั้นนี้อยู่ในผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตาม ที่ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนที่สูงนั้น ชั้นของอนุภาคสีเทาภายในภาชนะใส่สารตัวอย่าง (สารผสมระหว่างซิลิกอนไนไตรด์กับคาร์บอน) จะมีสัดส่วนของซิลิกอนไนไตรด์ที่สูงขึ้นมาก (สัดส่วนของคาร์บอนที่ตกค้างมีค่าน้อยกว่าในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่ำมาก) นั้นหมายความว่าก๊าซไฮโดรเจนนั้นมีความสามารถในการช่วยเร่งปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างก๊าซไนโตรเจนกับซิลิกาด้วยเช่นกัน

#### 4.2.2 ผลของการป้อนก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับถ้ำเคลือบก่อนการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล

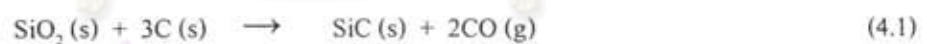
การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาถึงผลของก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อซิลิกาในถ้ำเคลือบก่อนการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล โดยการทดลองในเบื้องต้นจะทำการป้อนก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนกับอาร์กอนเข้าไปในระบบเมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเท่ากับอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล (1450°C) แล้วทิ้งให้ถ้ำเคลือบทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนในสภาวะนั้นเป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมงตามลำดับ (เรียกช่วงการทำปฏิริยานี้ว่าช่วง pretreatment) หลังจากนั้นจึงเริ่มป้อนก๊าซไนโตรเจนที่ผสมกับก๊าซไฮโดรเจนเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ้ำเคลือบเป็นเวลาอีก 6 ชั่วโมงตามสภาวะที่ได้ศึกษามาก่อนหน้านี้

ผลการทดลองเมื่อมี pretreatment ด้วยก๊าซไฮโดรเจนก่อนการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนั้นพบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นอนุภาคสีเทาเข้มในภาชนะใส่สารตัวอย่างเป็นส่วนใหญ่ โดยพบเส้นใยทั้งชนิดสั้นและชนิดยาวในปริมาณที่น้อยมาก ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (XRD) นั้นแสดงไว้ในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของดีบุกซึ่งผ่านการ pretreat ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 1450°C ด้วยเวลาต่างๆ : (a) – ไม่มีการ pretreat; (b) – pretreatment 1 ชั่วโมง; (c) – pretreatment 6 ชั่วโมง; (■) – ตำแหน่งมาตรฐานของซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$ ; (○) – ตำแหน่งมาตรฐานของซิลิคอนคาร์ไบด์

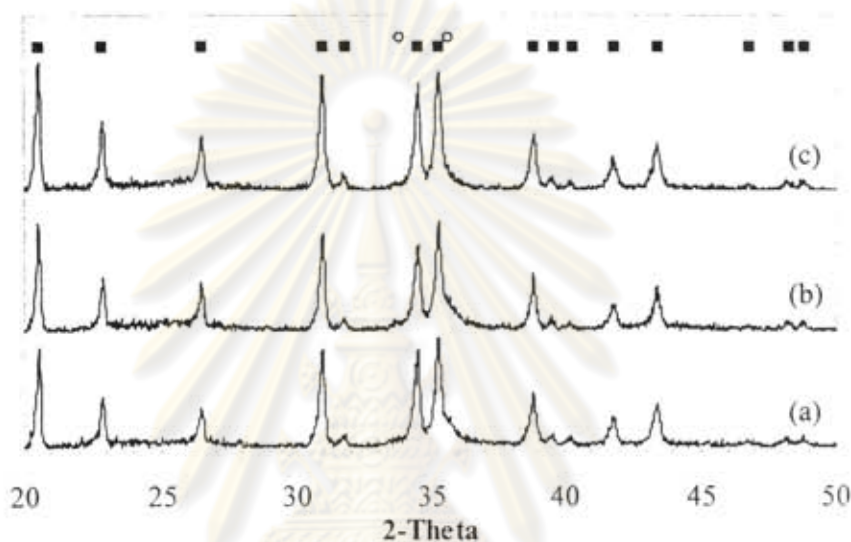
จากผลการทดลองในรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าการป้อนก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับดีบุกก่อนการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนั้นส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลเป็นซิลิคอนคาร์ไบด์แทนที่จะเป็นซิลิคอนไนไตรด์ ทั้งนี้ การเกิดซิลิคอนคาร์ไบด์นั้นคาดว่าเป็นไปตามสมการต่อไปนี้ [23]



ปฏิกิริยาตามสมการที่ 4.1 นี้เกิดขึ้นในวัฏภาคของแข็งซึ่งมักเกิดขึ้นได้ยาก อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าก๊าซไฮโดรเจนนั้นส่งผลให้ซิลิกาในดีบุกมีความว่องไวมากยิ่งขึ้น ทำให้สามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนในวัฏภาคของแข็งเกิดเป็นซิลิคอนคาร์ไบด์ในระหว่างกระบวนการ pretreatment ที่อุณหภูมิสูง (1450°C) และไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเป็นซิลิคอนไนไตรด์ได้

ถึงแม้ว่าการ pretreatment ด้วยก๊าซไฮโดรเจนนี้จะส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาของซิลิกาไปเป็นซิลิคอนไนไตรด์ แต่การ pretreat ด้วยไฮโดรเจนเป็นสิ่งจำเป็น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้องการใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโลหะนั้นมิได้ถูกเติมเข้าไปในดีบุกโดยตรง หากแต่ใช้วิธี wet

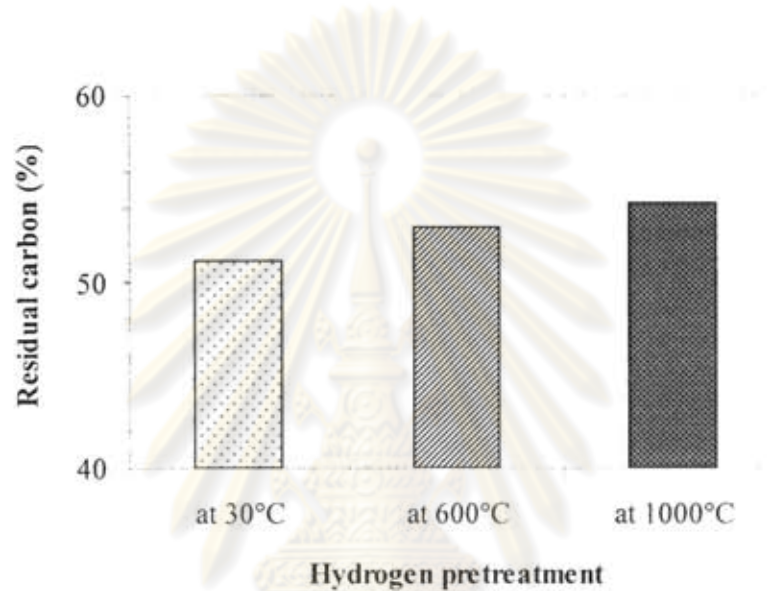
impregnation ด้วยสารประกอบชนิดอื่นที่มีอะตอมของโลหะประกอบอยู่ (ในโครงการวิจัยนี้ใช้ สารประกอบโลหะไนเตรต) แล้วจึงอาศัยก๊าซไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยารีดักชันให้สารประกอบ โลหะดังกล่าวสลายตัวเป็นโลหะบนตัวกลาง ดังนั้นจึงทำการศึกษาการ pretreatment ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1450°C เพื่อหลีกเลี่ยงปฏิกิริยากลายเป็นซิลิคอนคาร์ไบด์ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น โดยทำการป้อนก๊าซ ไฮโดรเจนในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิของระบบ ก่อนที่ระบบจะมีอุณหภูมิเท่ากับ 1450°C แล้วจึงเริ่ม กระบวนการคาร์ไบด์เทอร์มอลเมื่อเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิเท่ากับ 1450°C ผลการทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการกระเจิงของรังสีเอกซ์นั้นแสดงอยู่ในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ในสถานะใส่สารตัวอย่างที่ได้จาก ปฏิกิริยาคาร์ไบด์เทอร์มอลของตัวกลางซึ่งผ่านการ pretreat ด้วยก๊าซไฮโดรเจนใน ระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิของระบบโดยเริ่มป้อนก๊าซไฮโดรเจนเมื่อระบบมีอุณหภูมิ เท่ากับ: (a) – อุณหภูมิห้อง; (b) – 600°C; (c) – 1000°C; (■) – ตำแหน่งมาตรฐาน ของซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$ ; (○) – ตำแหน่งมาตรฐานของซิลิคอนคาร์ไบด์

จะเห็นได้ว่าการ pretreat ที่อุณหภูมิต่ำนั้นสามารถหลีกเลี่ยงการเกิดซิลิคอนคาร์ไบด์ได้ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดเป็นซิลิคอนไนไตรด์ ทั้งนี้การ pretreat เช่นนี้ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ ในสองรูปแบบอันได้แก่ ส่วนที่เป็นอนุภาคสี่เหลี่ยมที่ก้นของภาชนะใส่สารตัวอย่าง (ซิลิคอนไนไตรด์ ปะปนอยู่กับคาร์บอนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา) และชั้นของเส้นใยสั้นสีขาว (ซิลิคอนไนไตรด์ผลึก เดียว) ที่ปกคลุมชั้นอนุภาคสี่เหลี่ยมอยู่ โดยผลิตภัณฑ์ทั้งสองประเภทให้รูปแบบการกระเจิงของรังสี เอกซ์ที่เหมือนกัน อย่างไรก็ตาม ผลจากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA) พบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นอนุภาคสี่เหลี่ยมที่ได้ในกรณีที่เริ่มการ pretreat เมื่อระบบมีอุณหภูมิ

สูงนั้นมีคาร์บอนตกค้างอยู่ในปริมาณมากกว่าในผลิตภัณฑ์ที่เริ่มทำการ pretreat ที่อุณหภูมิห้อง (ดังแสดงในรูปที่ 4.10) นั้นหมายความว่า การ pretreat พร้อมกับการเพิ่มอุณหภูมิของระบบโดยเริ่มต้นตั้งแต่ที่อุณหภูมิห้องนั้นส่งผลให้ซิลิกาที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาในไตรเดชันที่เหมาะสมกว่าผลจากการ เริ่ม pretreat ที่อุณหภูมิสูง โดยความว่องไวของซิลิกาในระดับนี้มิได้ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยา กลายเป็นซิลิคอนคาร์ไบด์ ดังนั้นในการทดลองเพื่อศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะในกระบวนการ คาร์ไบเทอร์มอลของถ่านโค้กต่อไปนั้น จะทำการ pretreat โดยการป้อนก๊าซไฮโดรเจนเข้าสู่เครื่อง ปฏิกรณ์ตั้งแต่ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.10 ปริมาณคาร์บอนที่ตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์จากกระบวนการคาร์ไบเทอร์มอลของถ่านโค้ก ซึ่งผ่านการ pretreat ด้วยก๊าซไฮโดรเจนในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิของระบบ โดยเริ่มป้อนก๊าซไฮโดรเจนเมื่อระบบมีอุณหภูมิต่างๆ กัน

#### 4.2.3 ผลกระทบของโลหะต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์ไบเทอร์มอลของถ่านโค้ก

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ในกระบวนการคาร์ไบเทอร์มอลของถ่านโค้ก โดยเลือกศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีการศึกษาไว้แล้ว สำหรับปฏิกิริยาใน ไตรเดชันของซิลิคอนเนื่องจากปฏิกิริยาทั้งสองนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน ในแง่ที่จะต้องมีการผลิตสารตัวกลางอันได้แก่ ซิลิคอนมอนอกไซด์ ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาต่อกลายเป็นซิลิคอนไนไตรด์ ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาได้แก่ ทองแดง เหล็ก อิทเทรียม แมกนีเซียม และ อะลูมิเนียม

ผลจากการศึกษาเปรียบเทียบผลของโลหะต่างๆ โดยใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเพียงแค่ 0.5% โดยมวลนั้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์ไบเทอร์มอลของถ่านโค้กโดยใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนได้อย่างชัดเจน ได้แก่ ส่วนที่เป็นอนุภาคสี่เหลี่ยมที่  
กันของภาชนะใส่สารตัวอย่าง และชั้นของเส้นใยสั้นสีขาวที่ปกคลุมชั้นอนุภาคสี่เหลี่ยมอยู่ อย่างไรก็ตาม  
ตามในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางประเภท เช่น เหล็กและทองแดง จะไม่พบชั้นเส้นใยสีขาว การศึกษา  
ด้วย SEM แสดงให้เห็นว่าชั้นภาพชั้นสี่เหลี่ยมที่ด้านล่างในสารตัวอย่างส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นอนุภาค  
ซึ่งมีรูปร่างไม่แน่นอนมาเกาะเข้าด้วยกัน ในขณะที่ชั้นสีขาวที่ปกคลุมอยู่นั้นมีลักษณะเป็นผลึกที่มีรูปร่าง  
เป็นเส้นที่มีความยาวอย่างชัดเจน รายละเอียดของรูปร่างและขนาดของอนุภาคดังกล่าวนั้นขึ้นอยู่กับชนิด  
ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ดังแสดงในรูปที่ 4.11

จากการวิเคราะห์ผลึกภัณฑ์ที่ได้ด้วย XRD พบว่าการเติมโลหะลงไปบนผ้าเคลือบก่อนการทำ  
ปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของผ้าเคลือบส่งผลให้ได้ซิลิกอนในไตรด์ที่มีสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  กับเฟส  $\beta$   
แตกต่างจากเมื่อไม่มีการเติมโลหะ โดยในภาพรวมแล้ว เหล็ก อะลูมิเนียม และแมกนีเซียม ส่งผลให้เกิด  
เฟส  $\beta$  ที่มากขึ้น ส่วนอิทธิพลนั้นให้เฟส  $\alpha$  ในผลึกภัณฑ์ อย่างไรก็ตามผลกระทบจากโลหะแต่ละ  
ชนิดต่อเฟสของซิลิกอนในไตรด์ที่สังเคราะห์ได้นั้น จะทำการวิเคราะห์อย่างละเอียดในหัวข้อถัดไป



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

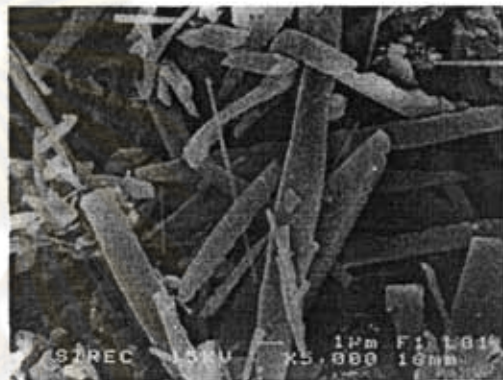


ผลึกภัณฑ์ส่วนบน



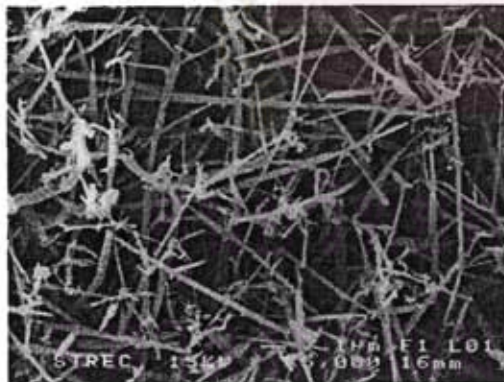
ผลึกภัณฑ์ส่วนล่าง

ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

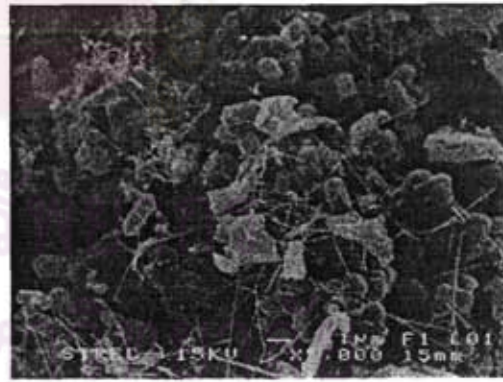


ผลึกภัณฑ์ส่วนล่าง

ใช้เหล็กลูกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



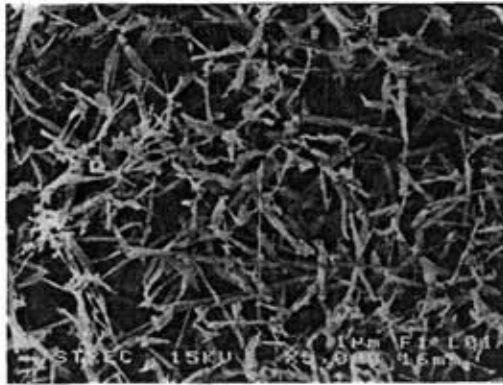
ผลึกภัณฑ์ส่วนบน



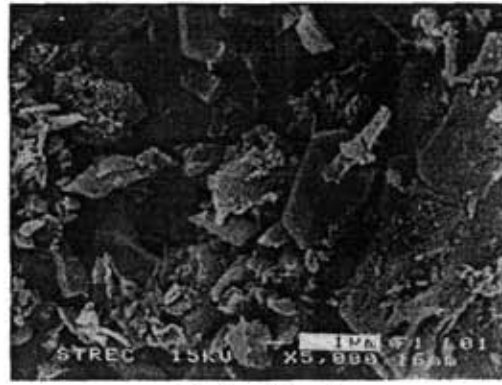
ผลึกภัณฑ์ส่วนล่าง

ใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ของผลึกภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการโบเทอรัมอลของแก้วเคลือบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

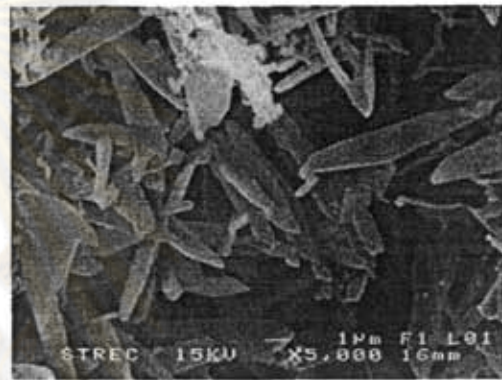


ผลิตภัณฑ์ส่วนบน



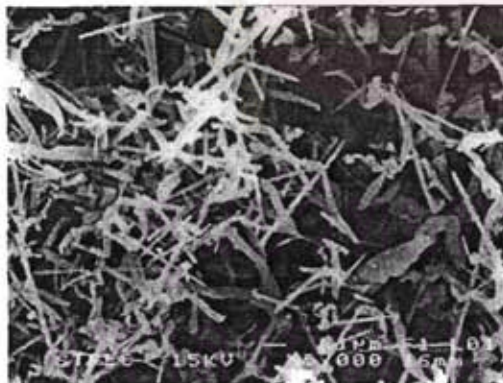
ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

ใช้แมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

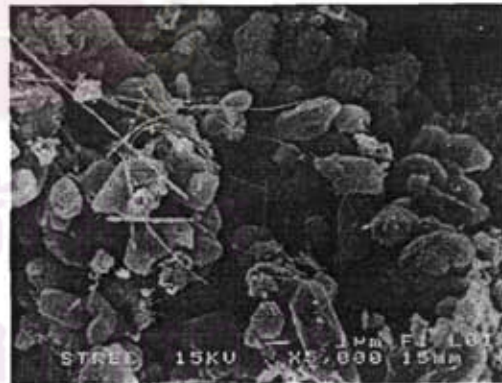


ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

ใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ผลิตภัณฑ์ส่วนบน



ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

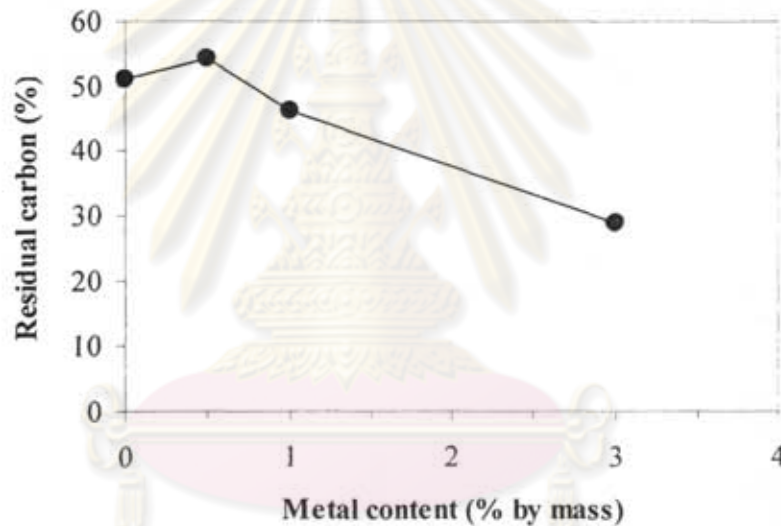
ใช้โพแทสเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.11(ต่อ) ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาकारโบเทอร์มอลของเด้าเกลบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ



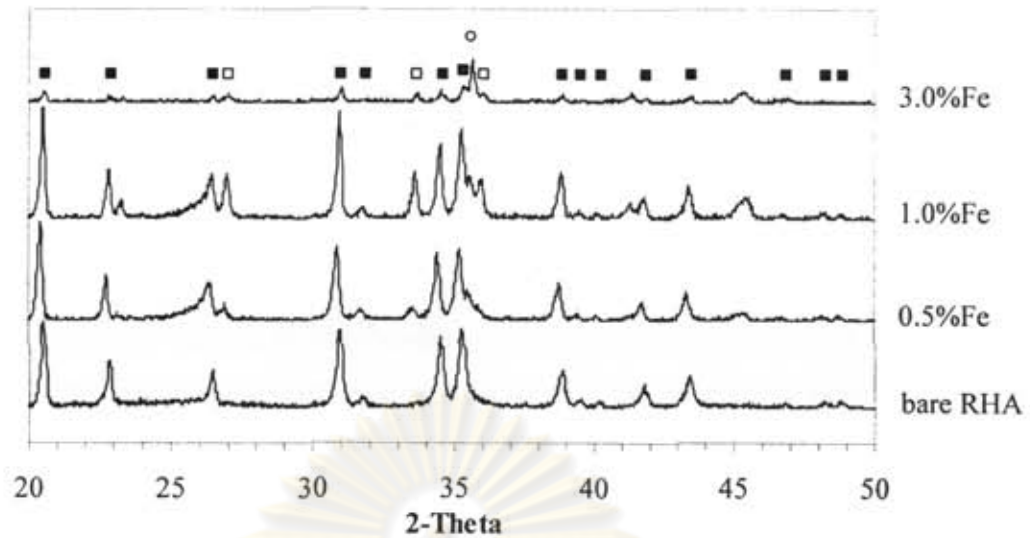
### ผลของการใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้น โดยสังเกตได้จากปริมาณของคาร์บอนตกค้างที่ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อมีการใช้เหล็กในปริมาณที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.12 อย่างไรก็ตาม ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 4.13) แสดงให้เห็นว่าซิลิคอนในไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลเป็นเวลา 6 ชั่วโมงโดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีสัดส่วนของเฟส  $\beta$  ที่สูงขึ้นอย่างมาก โดยมีสัดส่วนของเฟส  $\beta$  ถึง 20% เมื่อใช้เหล็กในปริมาณเพียงแก่ 1% ทั้งนี้เป็นที่น่าสังเกตว่าผลการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนของเฟส  $\beta$  จากการมีเหล็กอยู่ในระบบนี้เป็นไปในลักษณะเดียวกันกับผลที่เหล็กมีต่อการเกิดซิลิคอนในไตรด์ด้วยปฏิกิริยาไนโตรเคชันของซิลิคอน โดย CAMPOS-LORIZ และ RILEY ได้เสนอไว้ว่าอัลลอย (alloy) ของเหล็กกับซิลิคอนหรือซิลิกามักอยู่ในสถานะหลอมเหลวภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาและประพฤติตัวเป็นจุดเริ่มต้นในการเกิดผลึกซิลิคอนในไตรด์ โดยซิลิคอนในไตรด์ซึ่งเกิดขึ้นในของเหลวดังกล่าวนี้มักเกิดเป็นเฟส  $\beta$  [24]

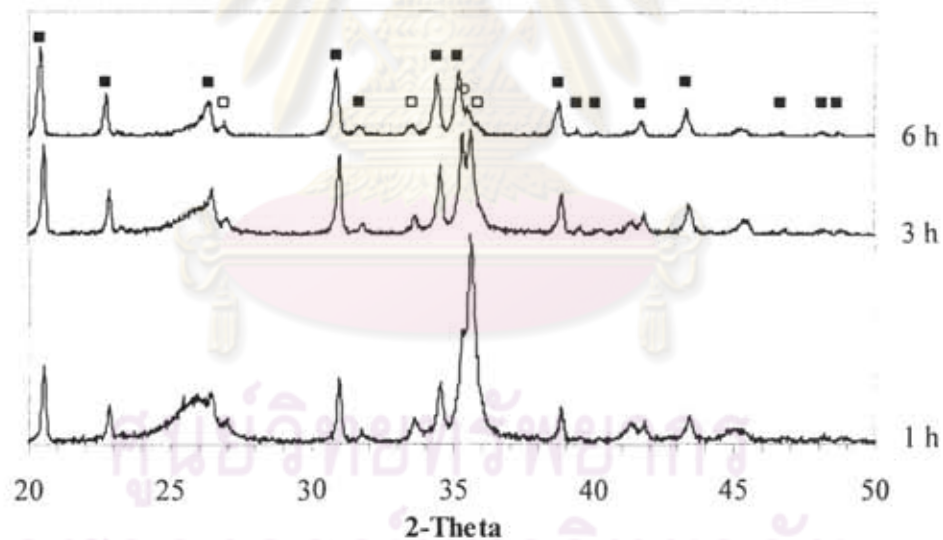


รูปที่ 4.12 ปริมาณคาร์บอนที่ตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของเด้าแกลอปซึ่งใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนปริมาณต่างๆ

ข้อแตกต่างที่สำคัญของการใช้เหล็กในปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนั้นได้แก่ ผลที่พบว่าการใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอันได้แก่ซิลิคอนคาร์ไบด์ขึ้น ดังจะเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ในรูปที่ 4.13 ทั้งนี้ปริมาณของซิลิคอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นนั้นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามปริมาณเหล็กที่ใช้ โดยที่ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะเป็นซิลิคอนคาร์ไบด์เมื่อใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนเพียงแก่ 3.0%



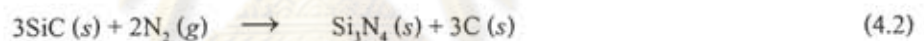
รูปที่ 4.13 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบเป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) –  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (□) –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (○) – SiC



รูปที่ 4.14 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบที่เวลาต่างๆ โดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) –  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (□) –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (○) – SiC

นอกจากผลการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมงแล้ว โครงการวิจัยนี้ยังทำการศึกษาคัดตามการเกิดปฏิกิริยา โดยศึกษาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ (1, 3 และ 6 ชั่วโมง) โดยใช้สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.5% ผลการทดลองที่ได้ยืนยันว่าการใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยาคาร์ไบด์คาร์บอนเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้นด้วยเหตุที่ปริมาณของคาร์บอนตกค้างในผลิตภัณฑ์มีค่าลดลงกว่าในกรณีที่ไม่ใช้เหล็กอย่างเห็นได้ชัดเจน นอกจากนี้ยังพบว่าสัดส่วนของคาร์บอนที่ตกค้างนี้มีค่าต่ำแม้แต่ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเพียงแค่ 1 ชั่วโมง นั่นหมายความว่าเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในแง่ของการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้คาร์บอนทำปฏิกิริยากับซิลิกาในเตาเผาและก๊าซใน ไครเจนที่ป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ได้เร็วมากขึ้น

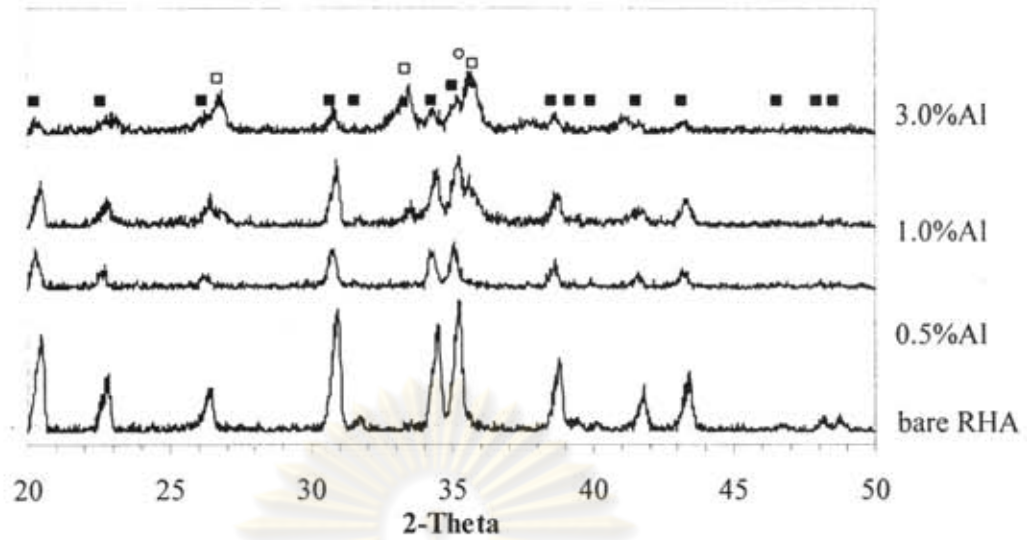
เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ แล้ว พบว่าเหล็กสามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด อย่างไรก็ตาม ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยาในช่วงต้นให้ซิลิคอนคาร์ไบด์เป็นหลัก แต่เกิดการทำให้ปฏิกิริยาต่อเนื่องได้เป็นซิลิคอนไนไตรด์เมื่อปฏิกิริยาได้ดำเนินต่อไป สิ่งนี้แตกต่างจากผลการทดลองที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.8(b-c) (ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทำการ pretreat ที่อุณหภูมิ 1450°C) ซึ่งพบว่าเมื่อเกิดเป็นซิลิคอนคาร์ไบด์แล้วจะไม่เกิดปฏิกิริยาต่อเป็นซิลิคอนไนไตรด์ นั่นหมายความว่า เมื่อมีเหล็กอยู่ในระบบ ซิลิคอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นในช่วงแรกของกระบวนการคาร์ไบด์คาร์บอนสามารถทำปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นซิลิคอนไนไตรด์ได้ ตามสมการที่ 4.2 โดยมีเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



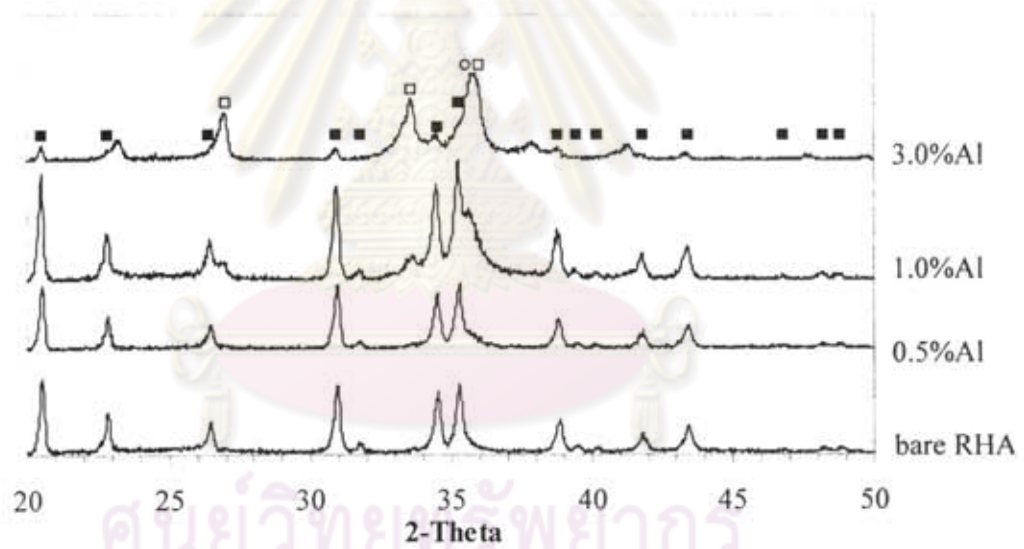
#### ผลของการใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

อะลูมิเนียมส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น และให้ซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส  $\beta$  เช่นเดียวกับกับการใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม อะลูมิเนียมส่งผลให้เกิดเฟส  $\beta$  ที่รุนแรงกว่าเหล็กมาก (ดังแสดงในรูปที่ 4.15) โดยให้เฟส  $\beta$  ถึง 70% เมื่อใช้อะลูมิเนียมในปริมาณ 3% (ในขณะที่เหล็กในปริมาณเดียวกันนี้ให้เฟส  $\beta$  ประมาณ 20%) อะลูมิเนียมทำให้เกิดซิลิคอนคาร์ไบด์ขึ้นเช่นเดียวกับกับการใช้เหล็ก หากแต่ปริมาณของซิลิคอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยกว่ากรณีของเหล็ก

ผลที่แตกต่างที่สำคัญอีกประการหนึ่งของการใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังคงสามารถแบ่งออกเป็นสองชนิดได้อย่างชัดเจน โดยที่ผลิตภัณฑ์ทั้งสองส่วนมีสัดส่วนองค์ประกอบโดยรวมที่คล้ายคลึงกัน (เว้นเพียงแต่ ผลิตภัณฑ์ส่วนล่างนั้นมีคาร์บอนที่ตกค้างปะปนอยู่ในปริมาณมากกว่าผลิตภัณฑ์ส่วนบนมาก) ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM แสดงให้เห็นว่าเส้นใยในผลิตภัณฑ์ชั้นบนมีความยาวมากขึ้นเมื่อใช้อะลูมิเนียมในปริมาณที่มากขึ้น แสดงให้เห็นว่าอะลูมิเนียมมีส่วนเร่งปฏิกิริยาทั้งในส่วนของปฏิกิริยาในวัฏภาคไอและวัฏภาคของแข็ง

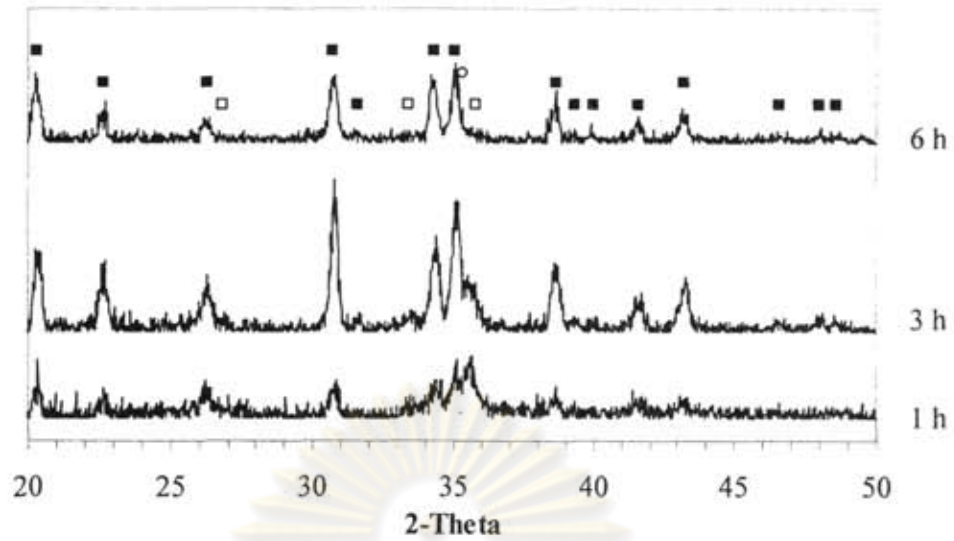


ผลิตภัณฑ์ส่วนบน

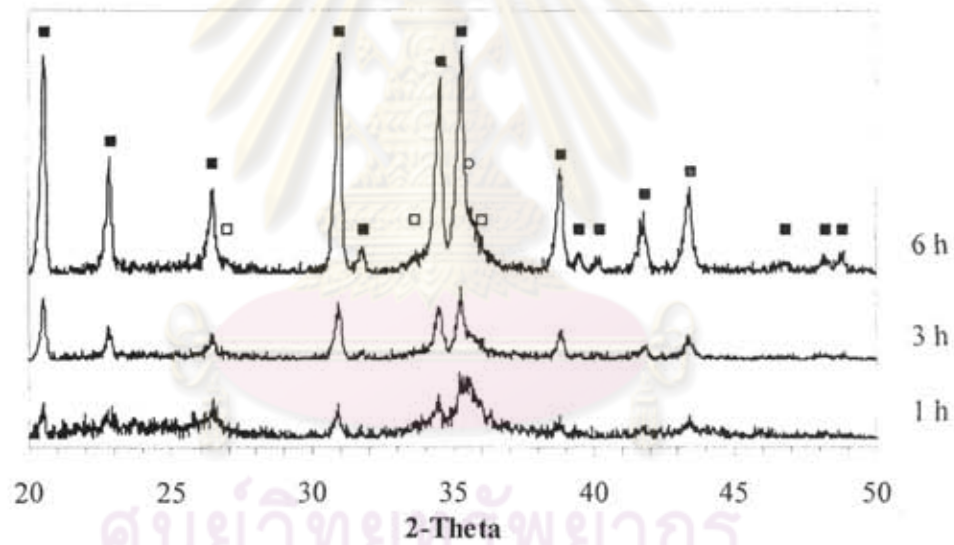


ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

รูปที่ 4.15 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบเป็นเวลา 6 ชั่วโมงโดยใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) -  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (□) -  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (○) - SiC



ผลิตภัณฑ์ส่วนบน



ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

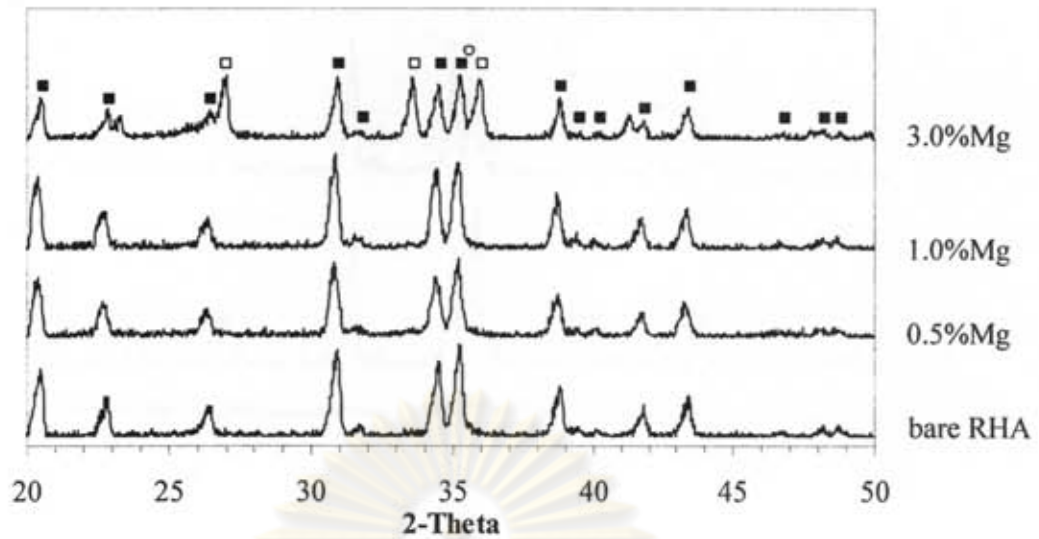
รูปที่ 4.16 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเต้าเคลือบที่เวลาต่างๆ โดยใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) -  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (□) -  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (○) - SiC

เมื่อศึกษาติดตามการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่าน้อยกว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสังเกตได้จากปริมาณคาร์บอนที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงที่มีค่าสูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์เท่ากันแต่ใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ในรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว สารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นซิลิคอนคาร์ไบด์ในช่วงต้นของการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับที่พบในกรณีที่ใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หากแต่สัดส่วนของซิลิคอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นมานั้นน้อยกว่าในกรณีของเหล็กเป็นอย่างมาก เมื่อปฏิกิริยาคำเนินต่อไปจึงพบสัญญาณของซิลิคอนไนไตรด์เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตาม จากสัดส่วนความสูงของ XRD peak ระหว่างซิลิคอนคาร์ไบด์กับซิลิคอนไนไตรด์ที่ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเวลาเปลี่ยนไป ทำให้ไม่สามารถสรุปได้ว่าซิลิคอนไนไตรด์ที่เกิดขึ้นเป็นผลจากการทำปฏิกิริยาของซิลิคอนคาร์ไบด์กับก๊าซไนโตรเจนหรือจากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา คาร์บอน และก๊าซไนโตรเจน

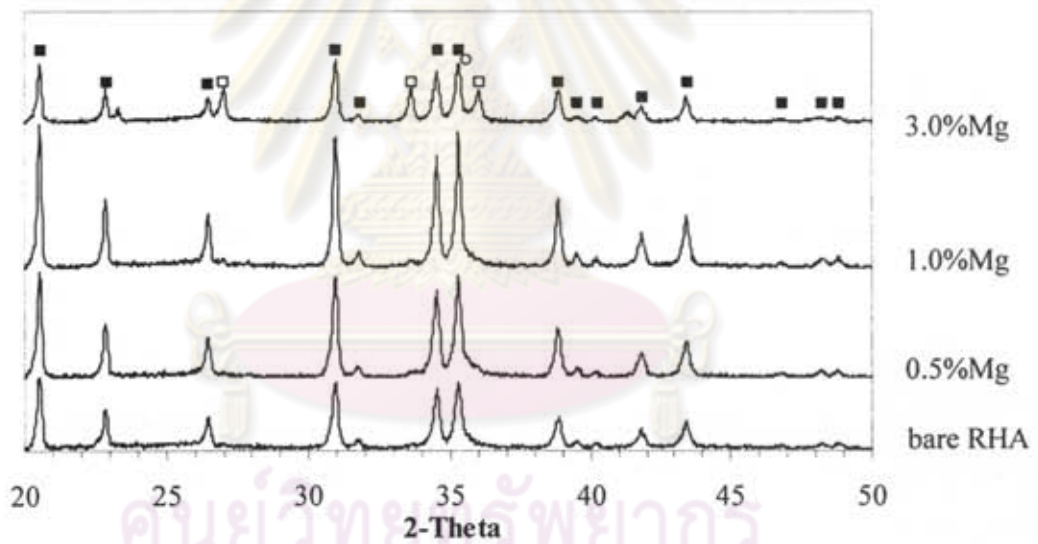
#### ผลของการใช้แมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้แมกนีเซียมในปริมาณที่น้อยกว่า 1% นั้นไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเด้าเกลส ทั้งในแง่ของการเกิดปฏิกิริยาและสัดส่วนของเฟส  $\alpha$  กับเฟส  $\beta$  ของซิลิคอนไนไตรด์ที่เกิดขึ้น โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีรูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ที่ใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 4.17) อย่างไรก็ตาม แมกนีเซียมนั้นส่งผลต่อรูปร่างของผลิตภัณฑ์ โดยที่เส้นใยในผลิตภัณฑ์ชั้นบนจะสั้นกว่าเส้นใยที่ได้เมื่อใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เดียวกับที่แมกนีเซียมจะส่งผลให้ซิลิคอนไนไตรด์ในผลิตภัณฑ์ชั้นล่าง (อนุภาคสีเทาเข้ม) นั้นเกิดการรวมตัวกันเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งการรวมตัวเช่นนี้คาดว่าเกิดจากกลไกการ sintering ของผลิตภัณฑ์ซิลิคอนไนไตรด์ เนื่องจากแมกนีเซียมมีสมบัติเป็นสาร sintering aid ที่ได้มีการใช้งานกับซิลิคอนไนไตรด์มาตั้งแต่ในอดีต [25]

เมื่อใช้แมกนีเซียมในปริมาณที่สูงขึ้น (3%) พบว่าแมกนีเซียมช่วยเร่งปฏิกิริยาในลักษณะที่คล้ายคลึงกันกับอะลูมิเนียม กล่าวคือ แมกนีเซียมทำให้เกิดซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส  $\beta$  มากขึ้น (มากกว่าในกรณีการใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลเป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่ใช้แมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่มีซิลิคอนคาร์ไบด์ปะปนอยู่ ไม่ว่าจะใช้แมกนีเซียมในสัดส่วนเท่าใด

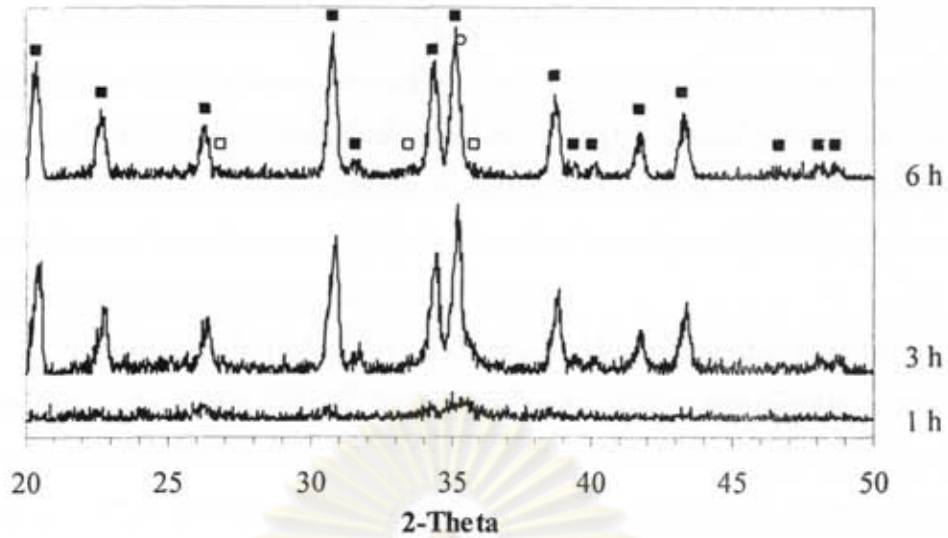


ผลิตภัณฑ์ส่วนบน

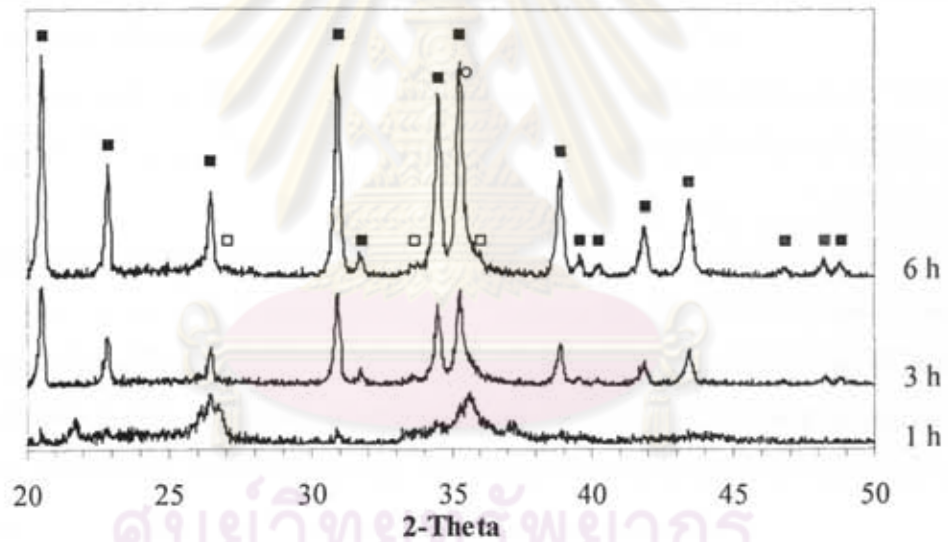


ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

รูปที่ 4.17 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเส้นแกลบเป็นเวลา 6 ชั่วโมงโดยใช้แมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) –  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (□) –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (○) – SiC



ผลิตภัณฑ์ส่วนบน



ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

รูปที่ 4.18 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของแผ่นเคลือบที่เวลาต่างๆ โดยใช้แมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) -  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (□) -  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (○) - SiC



เป็นที่น่าสังเกตว่าผลการเร่งเฟส  $\beta$  ของแมกนีเซียมนี้ เป็นไปในลักษณะที่คล้ายคลึงกันกับในกรณีของปฏิกิริยาในไตรเคชันของซิลิกอนซึ่งพบว่าการใช้แมกนีเซียมในปริมาณมากส่งผลให้เกิดซิลิกอนในไตรด์ในเฟส  $\beta$  ที่มากขึ้นเช่นเดียวกัน ดังนั้น อาจสรุปได้ว่าแมกนีเซียมนั้นส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนโตรเจนกับซิลิกอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งในระบบปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลและปฏิกิริยาในไตรเคชัน ส่วนกลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในรายละเอียดนั้นจำเป็นต้องอาศัยการศึกษาในเชิงลึกต่อไป

ถึงแม้ว่าการเกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมงของการใช้แมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะให้ผลที่ใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ แสดงให้เห็นว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้แมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีบางส่วนที่แตกต่างไปจากในกรณีที่ใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพบซิลิกอนคาร์ไบด์ในช่วงต้นของปฏิกิริยาเฉพาะในผลิตภัณฑ์ส่วนล่างเพียงเท่านั้น (ผล XRD แสดงอยู่ในรูปที่ 4.18) ผลิตภัณฑ์ส่วนบนนั้นมีลักษณะเป็นเส้นใยสีขาวนั้นเป็นซิลิกอนไนไตรด์ทั้งหมดตลอดทุกช่วงของการทำปฏิกิริยา นอกจากนั้นยังสังเกตได้อีกว่าซิลิกอนไนไตรด์ในผลิตภัณฑ์ส่วนบนจะเกิดขึ้นช้ากว่าในกรณีที่ใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการวิเคราะห์ด้วย XRD แทนจะไม่แสดงสัญญาณของสารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

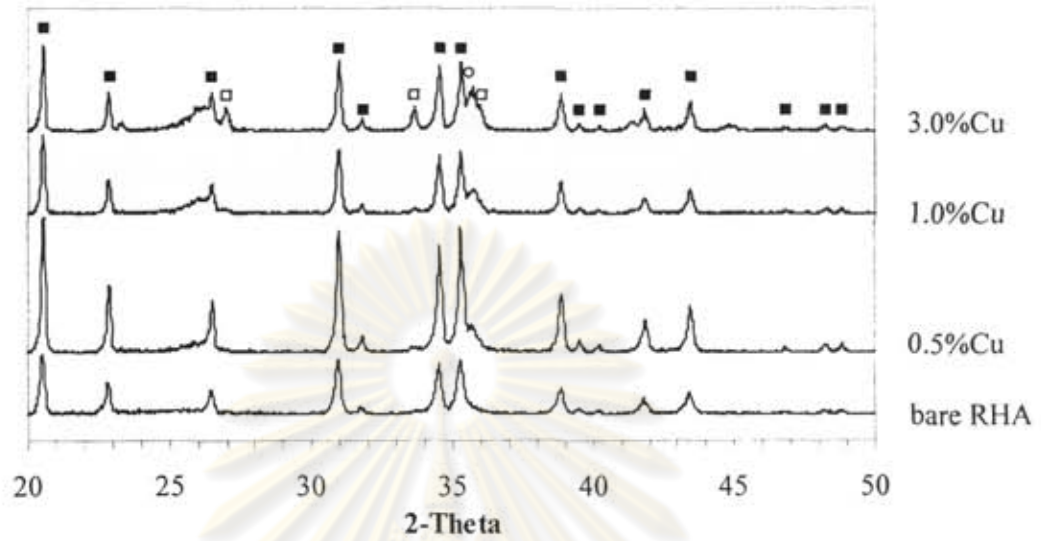
นอกเหนือจากสิ่งที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้ว รูปแบบการเกิดผลิตภัณฑ์ในส่วนล่าง ในกรณีที่ใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับการใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

#### ผลของการใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

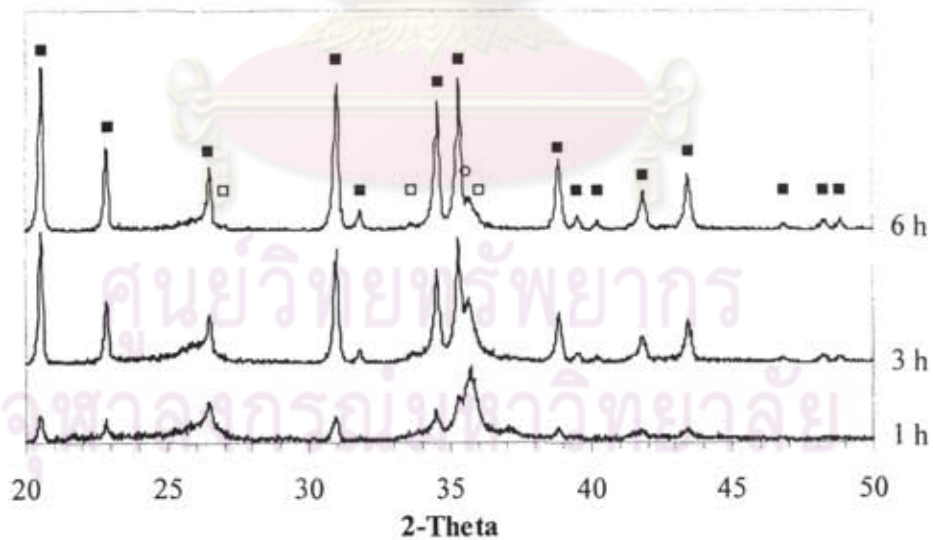
ผลการเร่งปฏิกิริยาของทองแดงนั้นเป็นไปในลักษณะเดียวกันกับเหล็ก กล่าวคือ การเพิ่มปริมาณทองแดงทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถแยกออกได้เป็นสองชั้น และเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ในสัดส่วนที่มากขึ้นเมื่อใช้ทองแดงมากขึ้น อย่างไรก็ตาม ทองแดงนั้นไม่ส่งผลเร่งการเกิดซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\beta$  ที่รุนแรงเท่ากับเหล็ก ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีเฟส  $\beta$  ในสัดส่วนที่น้อยกว่า 2% เมื่อใช้ทองแดงในปริมาณที่น้อยกว่า 1% ดังแสดงในรูปที่ 4.19

นอกจากนั้นยังพบว่า การใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาในลักษณะเช่นเดียวกับเหล็ก นั่นคือพบซิลิกอนคาร์ไบด์ในสัดส่วนที่สูงในช่วงต้นของการเกิดปฏิกิริยาแล้วจึงพัฒนากลายเป็นซิลิกอนไนไตรด์เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปนานขึ้น อย่างไรก็ตาม สัญญาณของซิลิกอนคาร์ไบด์ในกรณีที่ใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ต่ำกว่าในกรณีที่ใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาก นอกจากนั้นทองแดงยังไม่แสดงการเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดีเท่าเหล็ก (สังเกตจากปริมาณคาร์บอนที่ตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ยังคงมีค่าสูงอยู่) ดังนั้นบ่งบอกว่าทองแดงนั้นไม่สามารถทำให้ซิลิกาในแก้วเคลือบมีความว่องไวได้มากเท่าในกรณีของเหล็ก จึงไม่เกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคของแข็งระหว่างซิลิกากับคาร์บอนให้เป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ในสัดส่วนที่สูงเท่ากับเมื่อใช้เหล็ก

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ทองแดงยังคงสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนคาร์ไบด์กับ  
 ก๊าซไนโตรเจนให้เป็นซิลิกอนไนไตรด์ (ตามสมการที่ 4.2) ได้ดี จึงสามารถตรวจพบซิลิกอนไนไตรด์ใน  
 ผลิตภัณฑ์



รูปที่ 4.19 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล  
 ของเต้าแกลบเป็นเวลา 6 ชั่วโมงโดยใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับ  
 ตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) –  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (□) –  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (○) – SiC



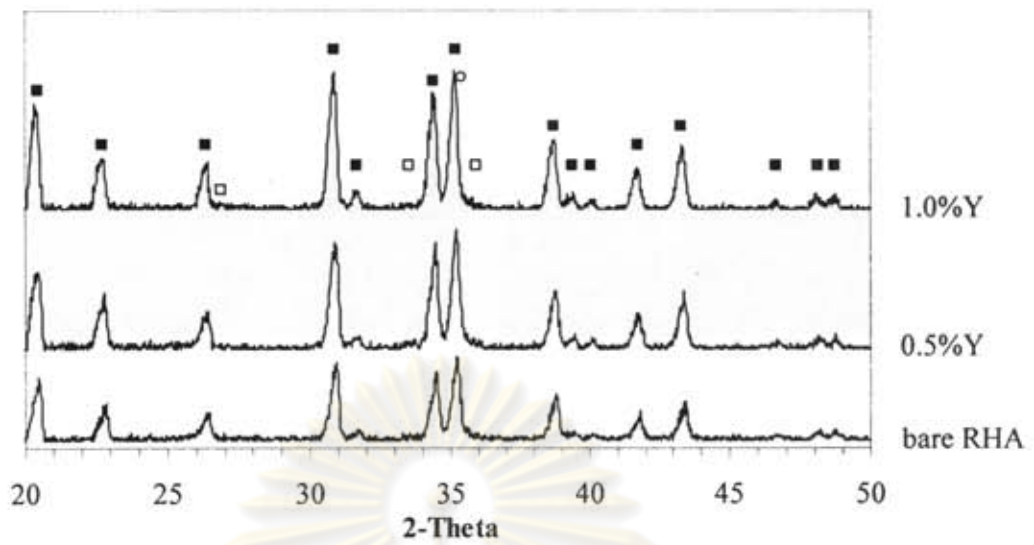
รูปที่ 4.20 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล  
 ของเต้าแกลบที่เวลาต่างๆ โดยใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง  
 XRD มาตรฐาน: (■) –  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (□) –  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (○) – SiC

### ผลของการใช้อิทธิกรรมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

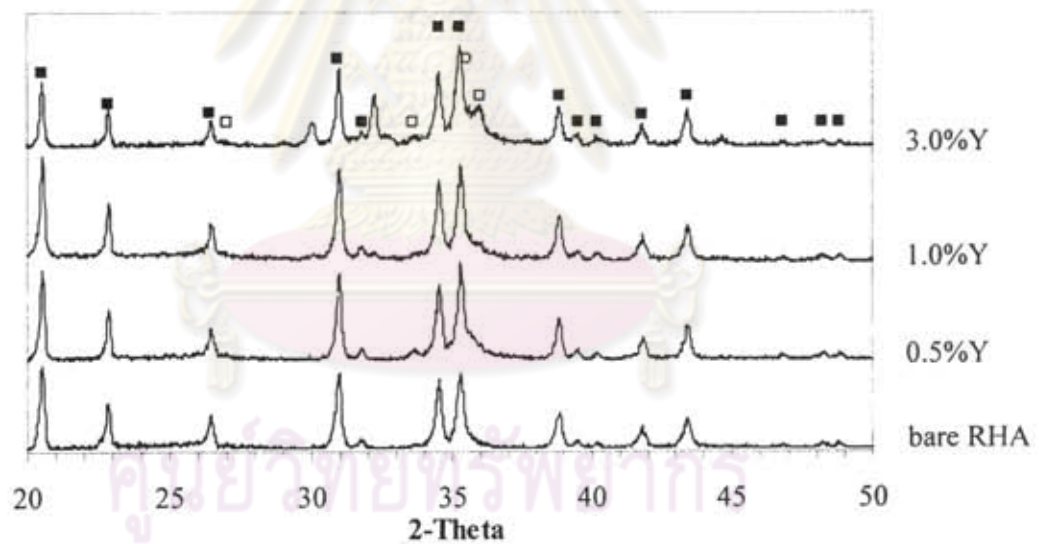
เมื่อมีการเติมอิทธิกรรมเข้าไปในเตาเคลือบ พบว่าอิทธิกรรมส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ในส่วนบนมีสัดส่วนของซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$  ที่สูงมาก โดยผลการวิเคราะห์ด้วยการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าแทบจะไม่มีซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\beta$  หรือซิลิกอนคาร์ไบด์ปนเปื้อนอยู่ในผลิตภัณฑ์เลย นอกจากนั้นการวิเคราะห์ด้วย SEM ยังแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ในส่วนบนนี้มีรูปร่างเป็นเส้นใยอย่างชัดเจน โดยเส้นใยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 1 ไมโครเมตร และมีความยาวที่หลากหลาย ผลจากการวิเคราะห์ด้วย Thermogravimetric analysis (TGA) ยังแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ในส่วนบนนี้มีคาร์บอนที่หลงเหลือตกค้างจากปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อยกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ มาก ผลิตภัณฑ์ในส่วนบนซึ่งเป็นซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$  ที่มีลักษณะเช่นนี้ สอดคล้องกับซิลิกอนไนไตรด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาตามกลไกแบบ Vapor-solid (VS) deposition โดยคาดว่าเส้นใยซิลิกอนไนไตรด์เหล่านี้เติบโตขึ้นมาโดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนโตรเจนกับซิลิกอนมอนอกไซด์ (มีสถานะเป็นไอภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยา) ซึ่งเกิดขึ้นที่ปลายของเส้นใย [25] ดังนั้นจึงคาดว่าอิทธิกรรมสามารถเร่งการเกิดซิลิกอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับคาร์บอน (ตามสมการที่ 2.2) ได้ อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณของอิทธิกรรมในระบบให้มีค่าเท่ากับ 3% จะพบว่าปริมาณของเส้นใยเหล่านี้ลดลงอย่างมาก โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นอนุภาคสี่เหลี่ยม นั่นหมายความว่าปริมาณของอิทธิกรรมที่มากขึ้นจะปกคลุมอนุภาคซิลิกาที่เป็นสารตั้งต้นและกีดขวางการเกิดซิลิกอนมอนอกไซด์

ในส่วนของผลิตภัณฑ์ในส่วนล่างนั้น พบว่ามีลักษณะที่คล้ายคลึงกับการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ กล่าวคือ เมื่อเพิ่มปริมาณของอิทธิกรรมที่ใช้แล้วจะ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส  $\beta$  ในสัดส่วนที่สูงขึ้นและอนุภาคของผลิตภัณฑ์เกิดการจับตัวกันเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น นอกจากนั้น เมื่อเพิ่มปริมาณของอิทธิกรรมจนถึง 3% จะพบซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมอยู่ในผลิตภัณฑ์ในส่วนล่างนี้ด้วย

ทั้งนี้ จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ พบว่ารูปแบบของการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้อิทธิกรรมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคล้ายคลึงกับการใช้แมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาก กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์ส่วนบนที่มีลักษณะเป็นเส้นใยสีขาวนั้นเกิดขึ้นอย่างช้าๆ โดยเป็นซิลิกอนไนไตรด์ที่อยู่ในเฟส  $\alpha$  เพียงอย่างเดียวตั้งแต่ช่วงต้นของการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ในผลิตภัณฑ์ส่วนล่างนั้น มีเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ขึ้นก่อนในช่วงต้น จากนั้นสัดส่วนของซิลิกอนไนไตรด์จึงสูงขึ้นในช่วงหลังของการเกิดปฏิกิริยา โดยที่สัดส่วนระหว่างเฟส  $\alpha$  และเฟส  $\beta$  ในผลิตภัณฑ์นั้นมีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงการเกิดปฏิกิริยาซึ่งแสดงให้เห็นว่าไม่เกิดการเปลี่ยนเฟสของซิลิกอนไนไตรด์ขึ้น

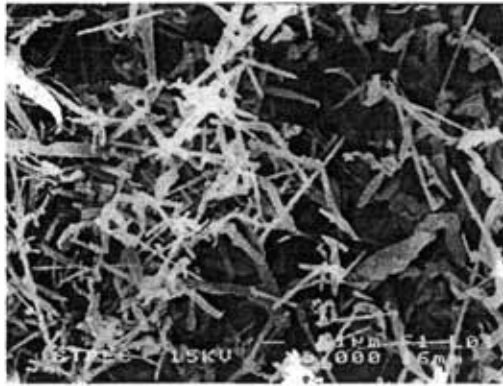


ผลิตภัณฑ์ส่วนบน

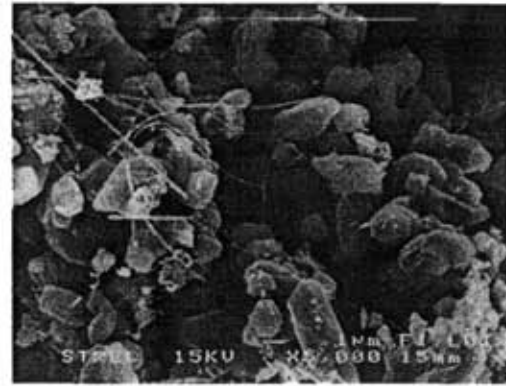


ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

รูปที่ 4.21 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของแก้วแกลบเป็นเวลา 6 ชั่วโมงโดยใช้อิทธิพลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) –  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (□) –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (○) – SiC

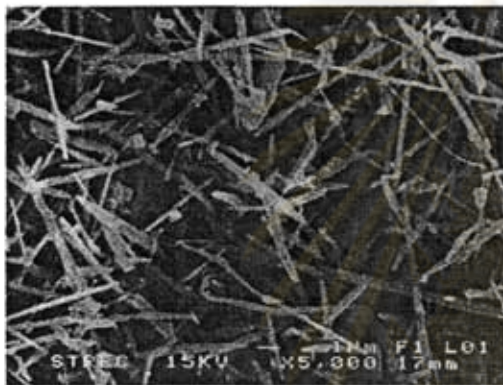


ผลิตภัณฑ์ส่วนบน

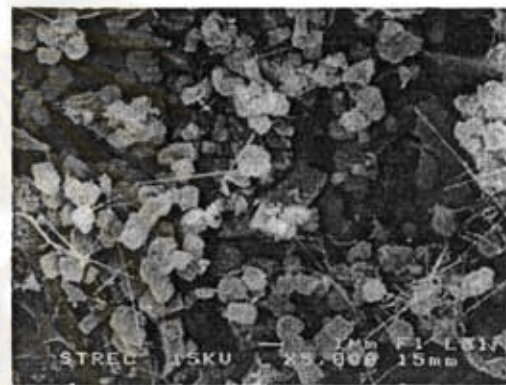


ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

ไช้ือทเทรียมเป็นตั้แรงปฏิกริยาในสัคส่วน 0.5%

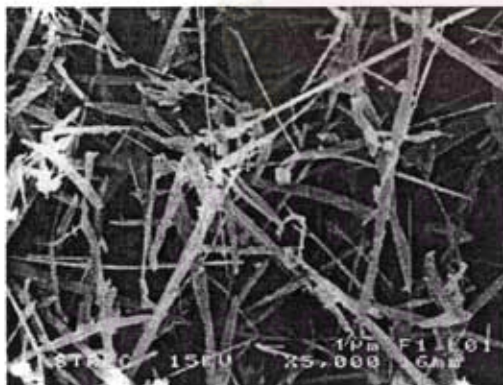


ผลิตภัณฑ์ส่วนบน

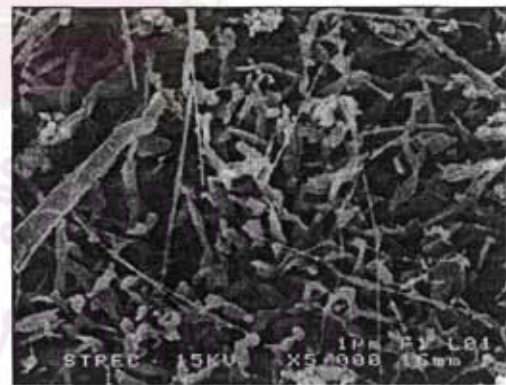


ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

ไช้ือทเทรียมเป็นตั้แรงปฏิกริยาในสัคส่วน 1.0%



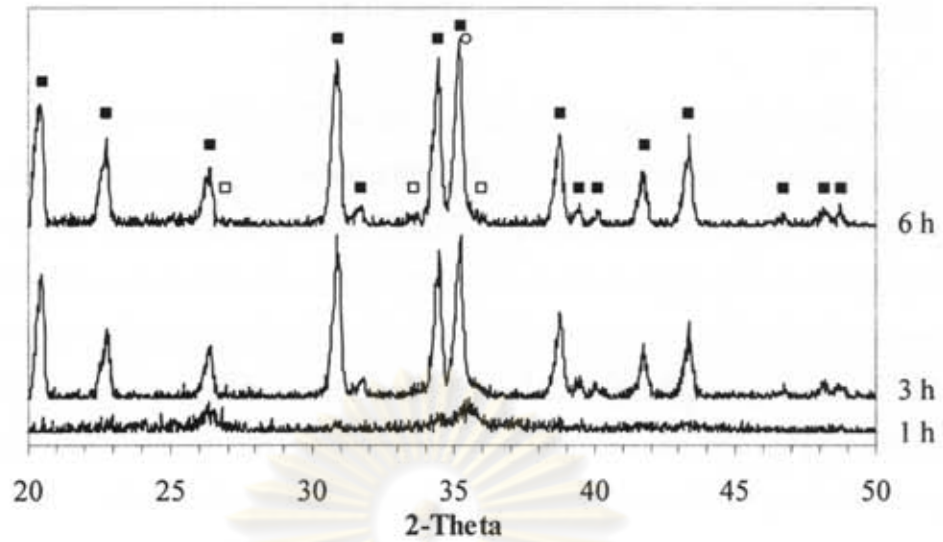
ผลิตภัณฑ์ส่วนบน



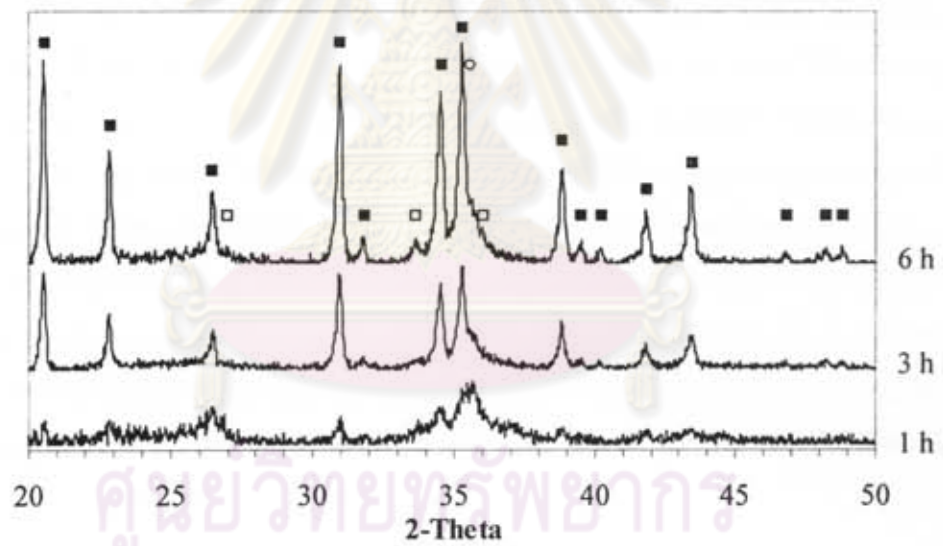
ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

ไช้ือทเทรียมเป็นตั้แรงปฏิกริยาในสัคส่วน 3.0%

รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกริยาคาร์โบเทอร์มอลของเด้าเกลบโดยไช้ือทเทรียมเป็นตั้แรงปฏิกริยาในปริมาณต่างๆ



ผลิตภัณฑ์ส่วนบน



ผลิตภัณฑ์ส่วนล่าง

รูปที่ 4.23 รูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของแก้วเคลือบที่เวลาต่างๆ โดยใช้อิทธิพลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตำแหน่ง XRD มาตรฐาน: (■) -  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (□) -  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (○) - SiC

## บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

ในการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิคอนนั้น พบว่าโลหะต่างๆ ชนิดที่เติมลงไปบนซิลิคอนก่อนการทำปฏิกิริยา มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในแง่ของการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาจากซิลิคอนให้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ หรือการเลือกเกิดปฏิกิริยา (selectivity) ให้ได้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$  ที่แตกต่างกัน นอกจากนั้นยังสามารถเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาให้มีค่าใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ได้ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิจาก 1300 ไปเป็น 1390 องศาเซลเซียสอย่างเป็นขั้นตอน โดยพบว่าสามารถสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ที่มีปริมาณเฟส  $\alpha$  มากกว่า 95% ได้โดยใช้ แคลเซียม อิทเทอร์เบียม หรือ อิทเทรียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถสังเคราะห์ได้เฟส  $\alpha$  สูงมากกว่า 99% ได้โดยการเติมอิตเทอร์เบียมลงไปบนซิลิคอนในสัดส่วน 2% โดยมวลหรือโดยการเติมแคลเซียมลงไปในส่วนเพียง 0.125%

สำหรับการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของแร่แคลบแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นซิลิคอนไนไตรด์ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน 3 รูปแบบ ได้แก่ อนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ที่มีคาร์บอนปะปนอยู่ ซิลิคอนไนไตรด์ผลึกเดี่ยวในรูปของเส้นใยสั้น และผลึกซิลิคอนไนไตรด์ลักษณะ polycrystal ที่อยู่ในรูปของเส้นใยยาว โดยกลไกการเกิดผลิตภัณฑ์ในแต่ละแบบนี้มีลักษณะที่ต่างกันแต่จะเกิดขึ้นพร้อมกันโดยไม่สามารถควบคุมให้เกิดผลิตภัณฑ์อย่างใดอย่างหนึ่งได้อย่างสมบูรณ์ ทั้งนี้การศึกษาผลของสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาระบุว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยมีสารซึ่งอยู่ในสถานะไอที่คาดว่าเป็นซิลิคอนมอนอกไซด์ เป็นสารตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนั้นยังพบว่าการป้อนก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปในระบบทั้งก่อนและในระหว่างการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนั้น ส่งผลกระทบต่อความว่องไวของซิลิกาที่มีอยู่ในแร่แคลบซึ่งส่งผลให้เกิดกลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ส่วนผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของแร่แคลบนั้นพบว่าโลหะเช่น เหล็กและอะลูมิเนียมสามารถช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ อย่างไรก็ตามชนิดของโลหะที่ใช้ส่งผลต่อเฟสของซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ ในกลุ่มของโลหะที่ศึกษานั้น มีเพียงอิตเทรียมที่ส่งผลในการช่วยเร่งการเกิดซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส  $\alpha$

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 6 ปัญหาและอุปสรรค

ปัญหาและอุปสรรคของการศึกษานี้เกิดขึ้นจากปริมาณของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ซึ่งมีปริมาณค่อนข้างน้อย จากข้อจำกัดของขนาดเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ ทำให้การขึ้นรูปชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ทำได้จำกัด อย่างไรก็ตามอุปสรรคนี้อาจไม่ส่งผลถึงการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาและไม่ส่งผลถึงการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## เอกสารอ้างอิง

1. Turkdogan, E.T., P.M. Bills, and V.A. Tippet, Silicon Nitrides: Some Physico-Chemical Properties. *Journal of Applied Chemistry*, 8(1958): 296-302.
2. Wang, C.-M., X. Pan, and M. Ruhle, Review Silicon Nitride Crystal Structure and Observations of Lattice Defects. *Journal of Materials Science*, 31(1996): 5281-5298.
3. Segal, D.L., Developments in the Synthesis of Silicon Nitride. *Chemistry and Industry*, (16)(1985): 544-545.
4. Lange, F.F., Fracture Toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as a Function of the Initial  $\alpha$ -Phase Content. *Journal of the American Ceramic Society*, 62(7-8)(1979): 428-430.
5. Li, Y., L.Q. Liu, and S.X. Dou, Kinetic of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  formation from rice hull. *Journal Inorganic Material*, 6(1)(1991): 45.
6. Arik, H., Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by the Carbo-Thermal Reduction and Nitridation of Diatomite. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(2003): 2005-2014.
7. James, J. and M.S. Rao, Silica from rice husk through thermal decomposition. *Thermochimica Acta*, 97(1986): 329-336.
8. Chakraverty, A., P. Mishra, and H.D. Banerjee, Investigation of thermal decomposition of rice husk. *Thermochimica Acta*, 94(1985): 267-275.
9. Hunt, L.P., J.P. Dismukes, J.A. Amick, A. Schei, and K. Larsen, Rice Hulls as a Raw Material for Producing Silicon. *Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 131(7)(1978): 1683-1686.
10. Liou, T.H. and F.W. Chang, The nitridation kinetics of pyrolyzed rice husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(10)(1996): 3375-3383.
11. Kuskonmaz, N., A. Sayginer, C. Toy, E. Acma, O. Addemir, and A. Tekin, Studies on the Formation of Silicon Nitride and Silicon Carbide from Rice Husk. *High Temperature Materials and Processes*, 15(1-2)(1996): 123-127.
12. Bartnitskaya, T.S., P.P. Pikuza, I.I. Timofeeza, E.S. Lugovskaya, and T.Y. Kosolapova, Thermodynamic Calculations for the Assessment of Possible Ways of Formatin of Silicon Nitride. *Soviet Powder Metallic Materials*, 22(1983): 523.
13. Siddiqi, S.A. and A. Hendry, The Influence of Iron on the Preparation of Silicon Nitride from Silica. *Journal of Materials Science*, 20(1985): 3230.

14. Rahman, I.A. and F.L. Riley, The Control of Morphology in Silicon Nitride Powder Prepared from Rice Husk. *Journal of the European Ceramic Society*, 5(1989): 11.
15. Jovanovic, Z. and S. Kimura, Use of Two-Phase Standards of Unknown Compositions to Determine Calibration Constants for Powder XRD by Linear Regression. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(8)(1994): 2226-2228.
16. Real, C., M.D. Alcala, and J.M. Criado, Preparation of silica from rice husks. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8)(1996): 2012-2016.
17. Yalcin, N. and V. Sevinc, Studies on Silica Obtained from Rice Husk. *Ceramics International*, 27(2001): 219-224.
18. Zhang, S.C. and W.R. Cannon, Preparation of Silicon Nitride from Silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(10)(1984): 691-695.
19. Chaiyapuck, P., *Sintering of silicon nitride ceramic in air furnace*, in *Department of Material Science, Faculty of Science*. 2003, Chulalongkorn University: Bangkok.
20. D'Addato, S., L. Pasquali, and S. Nannarone, Surface electronic states of Yb silicide ultrathin films studied with He metastable deexcitation spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 127(1-2)(2002):
21. Clarke, D.R., High-Temperature Environmental Strength Degradation of a Hot-Pressed Silicon Nitride: An Experimental Test. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(2)(1983): 156-158.
22. Silva, P.C. and J.L. Figueiredo, Production of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers in C+SiO<sub>2</sub> solid mixtures. *Materials Chemistry and Physics*, 72(3)(2001): 326-331.
23. vanDijen, F.K. and E. Mayer, Liquid phase sintering of silicon carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(4)(1996): 413-420.
24. Campos-Loriz, D. and F.L. Riley, Factors Affecting the Formation of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -Phases of Silicon Nitride. *Journal of Materials Science*, 13(1978): 1125-1127.
25. Riley, F.L., Silicon Nitride and Related Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(2)(2000): 245-265.

ภาคผนวก

เอกสารการประชุมในการเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ  
The Forth Thailand Materials Science and Technology Conference  
เมื่อวันที่ 31 มีนาคม – 1 เมษายน 2549



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# Catalytic Effects of Metals in the Carbothermal Reduction and Nitridation of Rice Husk Ash

**Praphat Thanongkongsawad**, Piyasan Praserttham and Varong Pavarajarn\*

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering,

Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330

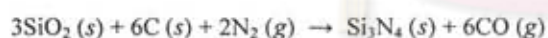
\*Corresponding author: (Phone 0-2218-6890, Fax. 0-2218-6877, E-mail: [fchvpv@eng.chula.ac.th](mailto:fchvpv@eng.chula.ac.th))

## Abstract

Silicon nitride could be synthesized by carbothermal reduction and nitridation of rice husk ash (RHA). In this work, catalytic effects of various metals, i.e. aluminum, magnesium, yttrium, copper and iron were investigated. It was found that magnesium enhanced the formation of  $\beta$ -silicon nitride, while yttrium enhanced the formation of  $\alpha$ -silicon nitride. Beside the catalytic activity toward the formation of silicon nitride, some of the impregnated metal also enhanced the formation of silicon carbide.

## 1. Introduction

Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) is one of the most promising structural materials for high-temperature and high mechanical stress applications because of many excellent high temperature related properties. Silicon nitride exists in two common crystalline phases, i.e.  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase. One common method for silicon nitride synthesis is the carbothermal reduction and nitridation process, according to the following overall reaction:



Since rice husk ash (RHA) naturally contains both silica and carbon which are well mixed to each other, it is considered to be a good candidate for the carbothermal reduction and nitridation process. It is also economical to produce high-valued silicon nitride from low-valued agricultural waste. However, despite the extensive studies, the production of silicon nitride from RHA has not been commercially implemented because of the problem associated with impurities as well as the very long reaction time required [1].

Many parameters contribute to the extent of the nitridation process, such as temperature, particle size,

reaction time, heating rate and reactant gas composition [2,3]. Addition of metals to RHA, for their catalytic effects, is also an effective approach to regulate the subsequent reaction of silica in RHA [4,5]. In this study, the catalytic effect of various metals such as iron, aluminum, copper, yttrium and magnesium on the carbothermal reduction and nitridation process of RHA is investigated.

## 2. Experimental

Rice husk used in this work was jasmine rice husk from Nakornratchasima province in Thailand. The husk was thoroughly soaked in distilled water at  $90^\circ\text{C}$  for 3 h, subsequently dried in an oven at  $110^\circ\text{C}$  for 24 h and pyrolyzed at  $600^\circ\text{C}$  under argon flow rate of 10 ml/sec for 3 h to form RHA. Metal was added to RHA by impregnation. About 2 g of RHA was immersed in 10 ml of solution of metal-nitrate compound (e.g.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , all of which had 99.9% purity and were used as received) in methanol. The amount of metal-nitrate compound used was adjusted according to the desired level of metal impregnation. After all methanol was naturally evaporated, the samples were put in an oven at  $110^\circ\text{C}$  for 24 h to ensure the elimination of all possibly remaining methanol and moisture.

Silicon nitride was synthesized via the carbothermal reduction and nitridation of RHA. The RHA was put into an alumina tray (25 mm  $\times$  15 mm  $\times$  5 mm deep), which was placed in the uniform temperature zone of a horizontal tubular flow reactor. The reactor was continuously purged with argon and heated up to the reaction temperature ( $1450^\circ\text{C}$ ) at constant heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Then, the nitridation was initiated by

switching the supplying gas to a gas mixture of 90% nitrogen and 10% hydrogen. The flow rate of the gas was maintained at 50 l/h (measured at room temperature). The reaction was maintained at constant temperature for 6 h. The product was characterized by various techniques, such as powder X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

### 3. Results and Discussion

The product obtained from the carbothermal reduction and nitridation of undoped RHA was similar to the results reported earlier in our previous work [2]. Generally, the product residing in the sample holder can be categorized into two portions, i.e. dark gray powder at the bottom of the holder and thin layer white fibrous materials on the top, all of which were confirmed by XRD analysis to have silicon nitride as the major crystalline phase. For all experiments, mass fraction of the dark gray portion of the product was much higher than the top layer. Examples of SEM image for each portion of the product are shown in Figure 1.

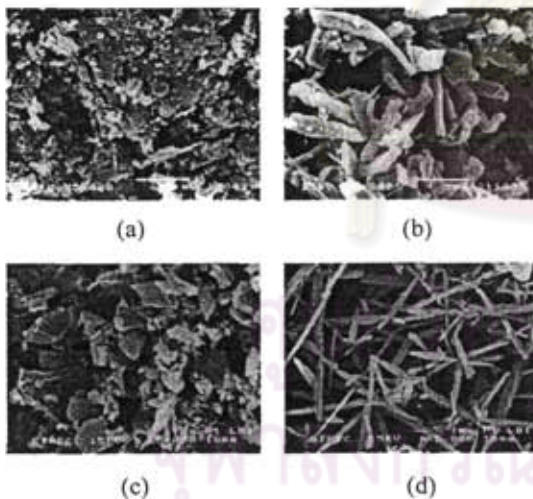


Figure 1. SEM micrographs of products from the carbothermal reduction and nitridation of RHA impregnated with 0.5% aluminum: (a) bottom portion, (b) top portion; comparing with products from non-impregnated RHA: (c) bottom portion, (d) top portion.

According to Figure 1, the dark gray powder consists of irregular shape aggregates, while the top layer of white fibrous material is rod-like grains. This observation is in agreement with the report in our previous work [2]. However, when metal was present in the system, grains in top layer were much bigger than that of bare RHA.

Figure 2 shows the XRD patterns of products from the nitridation of RHA impregnated with various metals (0.5% wt.). It is clearly indicated that metal has catalytic effect toward the phase formation of silicon nitride. Addition of magnesium enhanced the formation of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , especially in the top portion of the product. On the other hand, yttrium enhanced the formation of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . No silicon nitride in  $\beta$ -phase was observed from the top layer of the product when yttrium was used.

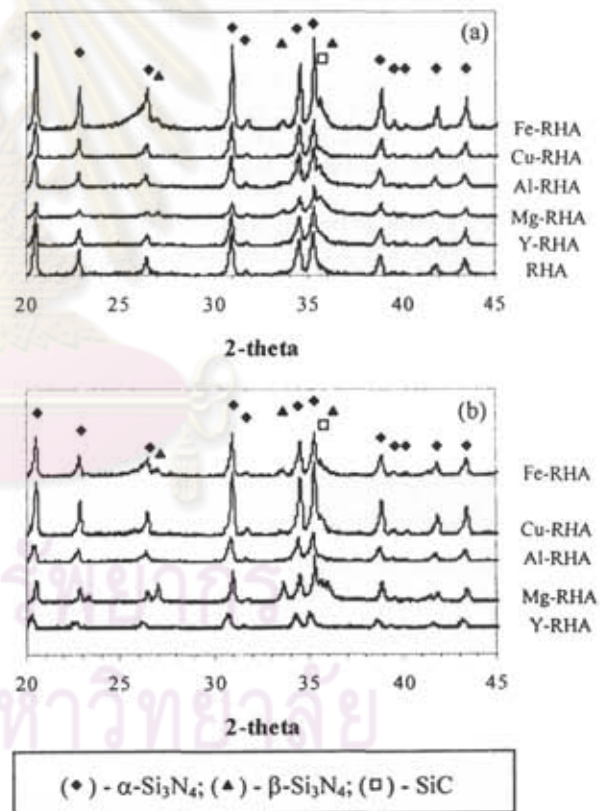


Figure 2. XRD patterns of products from carbothermal reduction and nitridation of RHA impregnated with various metals: (a) bottom portion of product, (b) top portion of product.

The results shown in Figure 2 also suggest that metal impregnated to RHA regulates the reaction for silicon carbide formation. Many metals, such as magnesium, aluminum and iron tend to have catalytic effect toward silicon carbide. Although, it has been generally accepted that the reaction between silica and carbon to form silicon carbide takes place at temperature higher than 1500°C [6], the presence of these metals can result in high fraction of SiC in the product (as observed from high XRD peak at 2-theta around 35.5°). It should be noted that, in case when SiC was detected in the product, SiC was present in both portions of the product. This observation is particularly interesting because silicon carbide-silicon nitride composite formed from RHA usually has non-fibrous morphology [7,8].

The catalytic activity of metal was increased when the amount of impregnated metal was increased. As seen in Figure 3, for the case of aluminum impregnation, the higher the aluminum content, the more  $\beta$ -silicon nitride as well as silicon carbide was produced. Very high content of  $\beta$ -silicon nitride/silicon carbide composite was obtained from the carbothermal reduction and nitridation of 3% aluminum impregnated RHA.

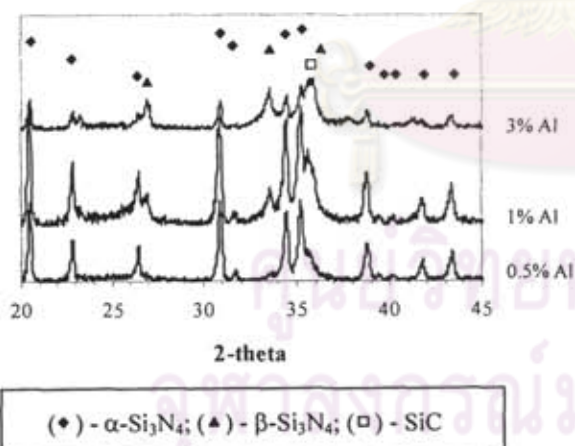


Figure 3. XRD patterns of bottom products from carbothermal reduction and nitridation of aluminum-impregnated RHA in various concentrations.

#### 4. Conclusion

Catalytic activity of metal for the carbothermal reduction and nitridation of RHA was investigated. The crystalline phase of silicon nitride product was significantly influenced by the presence of metal in RHA. Moreover, formation of silicon carbide was also enhanced by metal, such as magnesium, aluminum and iron.

#### 5. Acknowledgement

The authors would like to thank the Graduate School of Chulalongkorn University and Thailand Research Fund (TRF) for their financial support.

#### References

- [1] Riley, F.L., Journal of the American Ceramic Society, 83, 245, 2000.
- [2] Pavarajarn, V., Precharyutasin, R. and Praserttham, P. Proceedings of the 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, Scotland.2005.
- [3] Arik, H., Journal of the European Ceramic Society, 23, 2005, 2003.
- [4] Rahman, I.A. and Riley, F.L., Journal of the European Ceramic Society, 5, 11, 1989.
- [5] Liou, T.H., Carbon, 42, 785, 2004.
- [6] Krishnarao, R.V. and Godkhindi, M.M., Ceramics International, 18, 243, 1992.
- [7] Hnatko, M., Galusek, D. and Sajgalik, P., Journal of the European Ceramic Society, 24, 189, 2004.
- [8] Kuskonmaz, N., Sayginer, A., Toy, C., Acma, E., Addemir, O. and Tekin, A., High Temperature Materials and Processes, 15, 123, 1996.

ภาคผนวก

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการนานาชาติ

Ceramics International



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## Enhancement of direct nitridation of silicon by common metals in silicon nitride processing

Varong Pavarajarn\*, Tananya Vongthavorn, Piyasan Praserttham

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering,  
Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Received 27 June 2005; received in revised form 22 November 2005; accepted 21 December 2005

### Abstract

Catalytic effects of metals, which are often involved in the fabrication of silicon nitride product, on the direct nitridation of silicon were investigated. Silicon granules impregnated with 0.125–2.0% by mass of ytterbium, yttrium, calcium, lutetium, magnesium or cerium were nitrided in a tubular flow reactor operated at temperature in the range of 1300–1390 °C. Enhanced selectivity of  $\alpha$ -silicon nitride formation was observed when calcium, yttrium or ytterbium was used. It was also found that a stepwise increase in the nitridation temperature from 1300 to 1390 °C enhanced the conversion of silicon while keeping high content of  $\alpha$ -silicon nitride. Yield of  $\alpha$ -silicon nitride over 95% was achievable within 3 h of the reaction from an addition of calcium or ytterbium to silicon raw material. It is suggested that characteristic of the impregnated metal, rather than the presence of liquid phase formed during the reaction, has the dominant effects on the  $\alpha$ -silicon nitride formation.

© 2006 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** A. Powders; chemical preparation; D.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; Direct nitridation; Catalyst

### 1. Introduction

Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) is one of the most promising structural materials for high-temperature and high mechanical-stress applications because of its excellent properties such as high strength retention at elevated temperature, good thermal shock resistance, high-temperature deformation resistance as well as high corrosion resistance. Two well-known crystal structures of silicon nitride are designated as  $\alpha$ -phase and  $\beta$ -phase, respectively. Silicon nitride ceramics are commonly fabricated from  $\alpha$ -silicon nitride powder because densification and sintering of  $\alpha$ -silicon nitride powder is much easier than sintering of  $\beta$ -powder [1]. Moreover, the fracture toughness of the sintered silicon nitride parts is increased when powder with high content of  $\alpha$ -phase is used [2]. The fabrication of silicon nitride parts typically starts from silicon nitride powder, predominantly  $\alpha$ -phase, mixed with sintering additives, shaped into a desired component and finally sintered at high temperatures (1700–1800 °C). High content of  $\alpha$ -silicon nitride in the starting powder is the very important for making good silicon nitride components.

The direct nitridation of silicon is one of the most commonly used processes to produce silicon nitride powder. It is an inexpensive option for silicon nitride production, but the product usually contains about 92% of  $\alpha$ -silicon nitride [3], which is considered as moderately low quality powder. It is therefore desired to increase the content of  $\alpha$ -silicon nitride in the product from the direct nitridation of silicon.

It has been known that transition metals can regulate kinetics of silicon nitridation as well as the phase formation [4–8]. However, the metals investigated in the past have been employed in the attempt to understand mechanism of the nitridation. Therefore, metals used are not common elements for silicon nitride processing operation and the impact of the metal residual on the physical properties of the silicon nitride articles has not been reported. Since sintering additives are always used in the fabrication of articles from silicon nitride powder, yet the catalytic effects of the metal species contained in the additive on the nitridation of silicon have not been systematically investigated, it is the objective of this work to investigate the enhancement of the direct nitridation of silicon from elements that have been reported for use as sintering additives, i.e. calcium, yttrium, magnesium, cerium, ytterbium and lutetium [9–11]. It should be noted that, although the effects of calcium and yttrium have already been discussed in

\* Corresponding author. Tel.: +66 2 218 6890; fax: +66 2 218 6877.

E-mail address: fchvpv@eng.chula.ac.th (V. Pavarajarn).



the previous work from one of the current authors [8], they are included in this study for comparison purpose. In addition, alumina, which is the most common sintering additive for silicon nitride, is not considered in this study because alumina has been reported to enhance the growth of  $\beta$ -silicon nitride [12].

## 2. Experimental

### 2.1. Raw material preparation

Raw material used in this study was 300  $\mu\text{m}$  average-sized porous silicon granules composed of 2  $\mu\text{m}$  average-sized grains. The impurities contained in the silicon granules are listed in Table 1. All other physical properties of the granules should be referred to elsewhere [13].

Impregnation of metals onto the silicon raw materials was done by immersing about 10 g of silicon granules in 30 ml of methanol solution of metal-nitrate compounds under continuous agitation using ultrasonic bath. The amount of each metal-nitrate compound dissolved in methanol was adjusted so that a desired level of metal impregnation, e.g. 0.125, 0.45, 1.00 and 2.00% by mass, was achieved after the decomposition and reduction of the nitrate compound at high temperature before the silicon-nitridation reaction. After methanol was completely evaporated, the samples were put in an oven at 110  $^{\circ}\text{C}$  for 24 h to ensure the elimination of moisture as well as possibly remaining methanol.

### 2.2. Silicon nitride synthesis

For the nitridation of silicon, about 0.5 g of impregnated silicon granules were put into an alumina tray (25 mm  $\times$  15 mm  $\times$  5 mm deep) and placed in the horizontal tubular flow reactor. The granules were then heated in continuous flow of argon to the predetermined temperature at the rate of 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . It has been known that the overall conversion of the direct nitridation at temperature lower than 1300  $^{\circ}\text{C}$  is unacceptably low and the temperature near 1400  $^{\circ}\text{C}$  would result in melting of the silicon raw materials [13]. Moreover, the extent of the nitridation at temperature in the range of 1300 to 1370  $^{\circ}\text{C}$  are roughly constant [8]. Therefore, in this study, the nitridation was conducted only at 1300 and 1390  $^{\circ}\text{C}$ . After the system had reached the prescribed temperature, the granules were pretreated for 1 h with a mixture of 90% argon and 10% hydrogen to remove any native oxide layer on the silicon as well as to convert metal nitrates into reduced metals. Then, the nitridation was initiated by substituting argon feed by nitrogen. The reactant gas mixture was supplied to the reactor at the constant rate of 4.28 l/min. Hydrogen was always supplied into the reactor at the concentration of 10% to prevent the formation

of the protective layer, which retarded the progress of the reaction [14]. The nitridation was done for 3 h, since it was shown that the nitridation of silicon granules reached a stage of very slow progress in about 3 h [13].

### 2.3. Characterization

The nitridation product was characterized by powder X-ray diffraction (XRD) using a SIEMENS D5000 diffractometer with Cu  $K\alpha$  radiation. The mass fractions of silicon as well as  $\alpha$ - and  $\beta$ -silicon nitride in the product were calculated from the integrated intensity of various peaks of silicon,  $\alpha$ - and  $\beta$ -silicon nitride [15]. Surface morphology of the products was observed on JEOL Scanning Electron Microscope (SEM).

## 3. Results and discussion

### 3.1. The direct nitridation at constant temperature

The results regarding the effects of different metals on the overall conversion and selectivity of  $\alpha$ -phase from 3 h nitridation at constant temperatures of 1300 and 1390  $^{\circ}\text{C}$  are shown in Figs. 1 and 2, respectively. It is clearly indicated that the addition of metal investigated to silicon raw material results in silicon nitride product containing higher content of  $\alpha$ -phase than that obtained from the nitridation of bare silicon. However, most metal investigated affects the extent of reaction

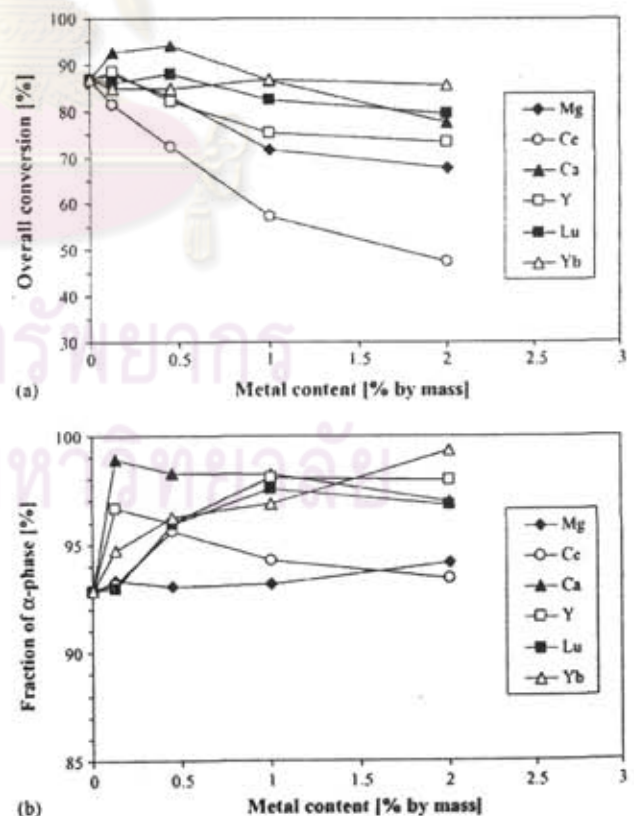


Fig. 1. Effects of different metals on the nitridation of silicon at 1300  $^{\circ}\text{C}$ : (a) overall conversion, (b) fraction of  $\alpha$ -phase in silicon nitride product.

Table 1  
Specification of silicon raw material

Trace impurities (% by mass)				
Fe	Al	Ca	C	O
0.08	0.10	0.02	0.02	0.51

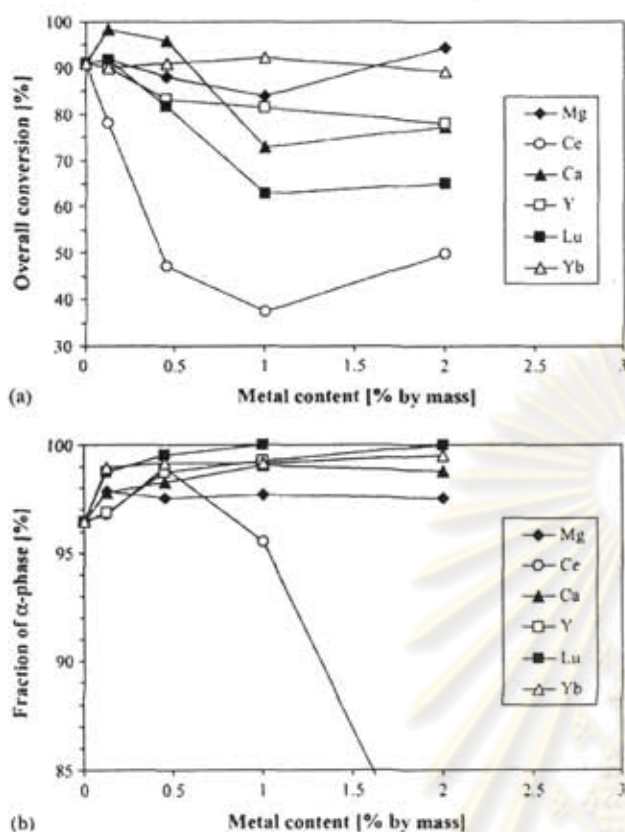


Fig. 2. Effects of different metals on the nitridation of silicon at 1390 °C: (a) overall conversion, (b) fraction of  $\alpha$ -phase in silicon nitride product.

as well. The overall conversion is generally decreased when metal is added to the silicon raw material because the metal covering silicon surface hinders direct interaction between nitrogen gas and silicon. It is further found that cerium particularly retards the nitridation of silicon. The reaction is limited to only 50% conversion when 2% by mass of cerium is present in silicon raw materials, regardless of the operating temperature. On the other hand, ytterbium is the only metal investigated that does not affect the overall conversion of silicon nitridation, i.e. ytterbium can improve the fraction of  $\alpha$ -silicon nitride without retarding effect on the progress of the reaction. It has been reported that diffusion of silicon atoms to the ytterbium-covered surface is enhanced by thermal treatment at temperature above 700 °C, resulting in the dilution of ytterbium content at the surface [16]. In the other words, ytterbium partially penetrates into silicon substrate at high temperature, allowing nitrogen to directly react with silicon to form silicon nitride.

For the reaction at 1300 °C, calcium, yttrium, lutetium and ytterbium demonstrate greater enhancement in the formation of  $\alpha$ -silicon nitride than magnesium and cerium, as shown in Fig. 1b. The content of  $\alpha$ -phase in the products obtained from the nitridation of silicon impregnated with one of these four metals is roughly 97%. Over 99% of  $\alpha$ -phase is achievable by using silicon impregnated with 2% ytterbium. Calcium is the only metal that can be used in small amount, i.e. as low as

0.125%, to achieve effective suppression of  $\beta$ -phase formation. For yttrium, lutetium and ytterbium, greater amount is required to attain equivalently high fraction of  $\alpha$ -phase in the product. However, the use of calcium is not practically preferred since the deterioration in high-temperature strength of sintered silicon nitride parts from calcium impurities has been reported [17]. On the contrary, yttrium, lutetium and ytterbium unlikely cause unfavorable effect on physical properties of sintered products because they have been a part of sintering aid for silicon nitride. Therefore, addition of these metals into silicon raw material is a promising option for the quality improvement of the silicon nitride produced by the direct nitridation process. It should be noted that the results for calcium and yttrium impregnated samples in this work are in agreement with the values reported in the previous work [8].

When the nitridation temperature is increased to 1390 °C, the achieved overall conversion from bare silicon is improved from that obtained at 1300 °C. This behavior is also observed in most of the metal-impregnated silicon (Fig. 2). Only cerium and lutetium present adverse effects with an increase in the reaction temperature. The conversion from the reaction at 1390 °C for silicon impregnated with either cerium or lutetium is significantly lower than the conversion achieved at 1300 °C.

Trend for the selectivity toward  $\alpha$ -silicon nitride from the nitridation at 1390 °C with respect to the amount of metal impregnated into silicon is similar to that observed at 1300 °C. However, the selectivity from the reaction at 1390 °C is dramatically improved. Addition of all metals investigated, except cerium, results in the product with fraction of  $\alpha$ -phase higher than the nitrided product from bare silicon. Majority of the silicon nitride products contains over 99% of  $\alpha$ -phase, which is extraordinarily high for silicon nitride synthesized by the direct nitridation method. On the contrary, cerium is found to be  $\beta$ -silicon nitride enhancer at high temperature. The nitridation of 2% cerium impregnated silicon yields only 79.6% of  $\alpha$ -phase (20.4%  $\beta$ -phase). This data was excluded from the plot in Fig. 2b for clarity of the plot.

By comparing SEM micrographs of silicon raw material (Fig. 3a) to that of the silicon nitride product (Fig. 3b), it is indicated that the nitridation of bare silicon is associated with the reaction in gas phase because the surface of the nitrided product is covered by lots of long fibers with diameter in submicrometer range. These fibers are grown via vaporization-condensation type mechanism where siliceous vapor generated from the surface reacts with nitrogen gas in the vapor phase and redepot as  $\alpha$ -silicon nitride whisker [7]. Nevertheless, since the amount of observed fibers cannot account for total mass of the product, it is clear that the direct nitridation process is associated with more than one reaction pathway. Another mechanism proposed in literatures involves gas-solid reaction of nitrogen at the surface of silicon [18]. The formation of silicon nitride via this pathway has been reported to be enhanced by dissociative-chemisorbed nitrogen [7,19].

When metals are impregnated to silicon, morphologies of the resulting nitrided products are different from one sample to another, depending on type of metal impregnated. For lutetium and magnesium impregnated samples (Fig. 3c and d,

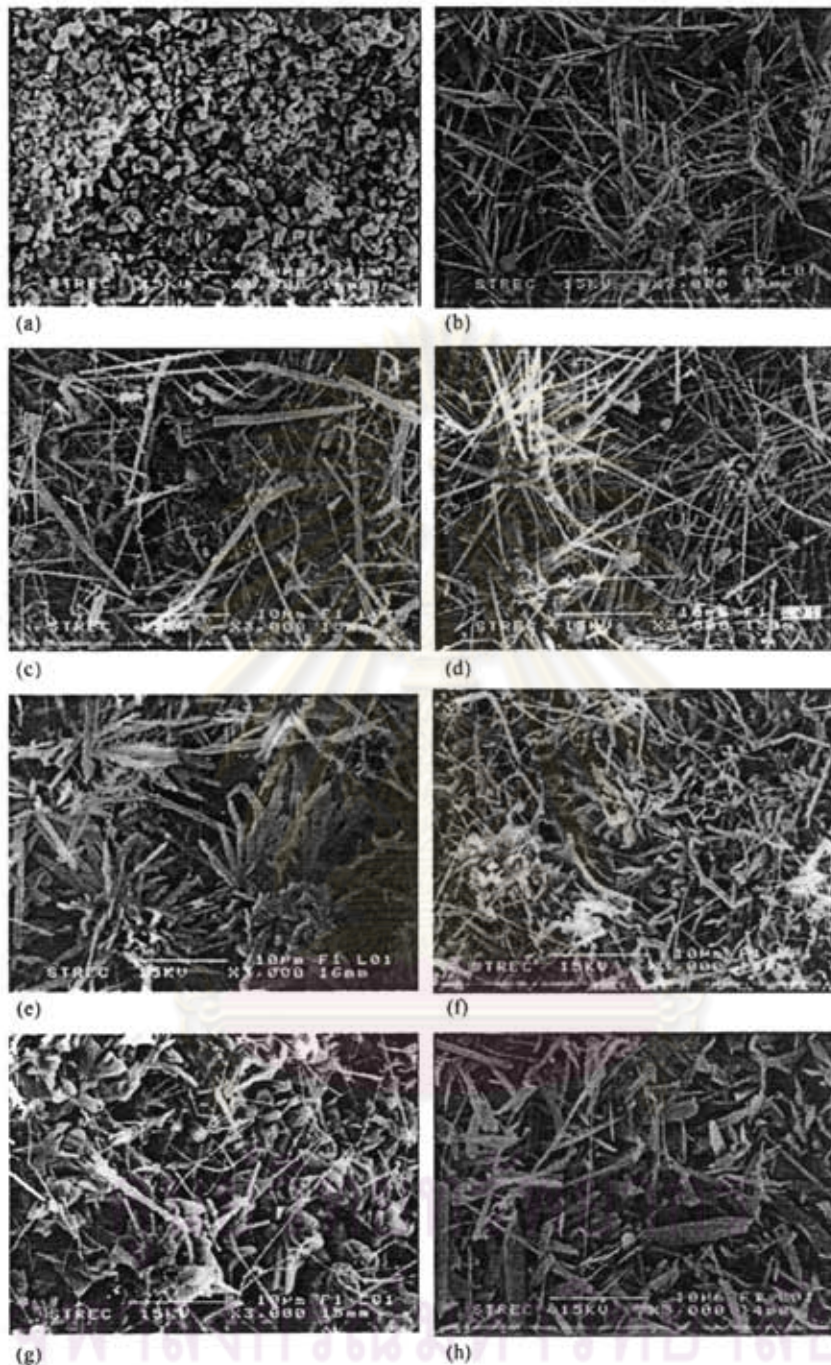


Fig. 3. SEM images of (a) silicon raw material and products from the nitridation at 1390 °C of: (b) bare silicon, (c) Lu-impregnated silicon, (d) Mg-impregnated silicon, (e) Ca-impregnated silicon, (f) Yb-impregnated silicon, (g) Ce-impregnated silicon, (h) Y-impregnated silicon.

respectively), morphologies of the products are generally close to the product from bare silicon, except the fact that less fibers are observed. On the contrary, samples impregnated with calcium (Fig. 3e) do not have sub-micrometered fibers on the surface. Instead, large non-uniform grains forming bush-like pattern, which seem to grow from particular spot on the surface, are observed. The grains resemble silicon nitride grains grown from liquid silicon, as reported by Shue [20]. Similar observations are also found on ytterbium- and cerium-impregnated samples

(Fig. 3f and g, respectively), but size and shape of the grains are different than those observed in calcium-impregnated samples. For ytterbium-impregnated samples (Fig. 3h), well-defined rod-like grains are formed without the sign of grain sintering. Therefore, it is suggested that silicon nitride grain grows individually during the reaction when ytterbium is present in the system. It should be noted that, according to the energy dispersive X-ray (EDX) analysis, all grains are silicon nitride, regardless of their different morphologies.

### 3.2. Catalytic effects of metals

The results clearly indicate that the nitridation mechanisms are altered by the presence of metal. Many researchers have claimed that liquid phase resulting from molten alloys of silicon and metal impregnated is a major contributor to the change in reaction mechanism, which, in turn, results in the enhancement of  $\alpha$ - and/or  $\beta$ -phase formation [4,7,21]. Since most of the previous studies focused on limited choice of metals and narrow range of metal content, it was inconclusive whether such enhancement was the result from liquid phase or the catalytic characteristic of metal.

The formation of liquid phase from the molten alloy on silicon surface depends upon the operating temperature and concentration of metal in the alloy. However, since actual distribution of metal on silicon surface, i.e. surface concentration of metal, is not known, the presence of liquid on the surface can not be confirmed. Nevertheless, according to data from silicon-metal phase diagram (Table 2), it can be seen that liquid phase is likely present in the system of calcium-, magnesium- and ytterbium-silicon because the reaction temperature in this study (1300 or 1390 °C) is higher than the range of temperature in phase diagram where liquid phase is present. Yet, the nitridation at 1300 °C of silicon impregnated with magnesium shows less significant enhancement in both overall conversion and fraction of  $\alpha$ -silicon nitride in the product, comparing to the results from calcium- or ytterbium-impregnated silicon. The results imply that the presence of liquid is not the dominant contributor to the enhancement of  $\alpha$ -silicon nitride formation, even though liquid formed may facilitate diffusion of silicon and/or nitrogen during the reaction.

By comparing the results in this work to those reported in literatures, it is interestingly noticed that the formation of  $\alpha$ -silicon nitride is enhanced by an addition of metal which is a strong charge donor, e.g. calcium, lutetium, magnesium, ytterbium and yttrium, while no  $\alpha$ -phase enhancement, or even enhancement in  $\beta$ -phase, is observed from a weak charge donor or a charge receptor, such as iron, copper, silver, chromium, aluminum and palladium. It should be noted that the electropositivity of metal is categorized by using the standard potential,  $E^\circ$  (shown in Table 3) as proposed by Grochala and Edwards [22]. This finding suggests that electronic character-

Table 2  
Melting points and range of temperature where liquid phase is present in metal-silicon binary systems [25]

Metal	Melting point of metal (°C)	Range of temperature where liquid is present* (°C)
Silicon	1414	–
Calcium	842	792–1268
Cerium	798	650–1620
Lutetium	1663	1220–1420
Magnesium	650	637.6–1085
Ytterbium	819	670–1260
Yttrium	1522	1215–1710

\* Formation of liquid also depends on the concentration of metal in the alloy. In the temperature range reported, liquid is present at certain concentration of metal in alloy.

Table 3  
Standard potential,  $E^\circ$ , for the respective redox pairs

Redox pair	$E^\circ$ (V)	Redox pair	$E^\circ$ (V)
$\text{Ca}^{\text{II}}_{(\text{aq})}/\text{Ca}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–2.87	$\text{Ag}^{\text{I}}_{(\text{aq})}/\text{Ag}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	+0.80
$\text{Ce}^{\text{III}}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–2.34	$\text{Cr}^{\text{III}}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–0.74
$\text{Ce}^{\text{IV}}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{\text{III}}_{(\text{s})}$	+1.76	$\text{Cu}^{\text{II}}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	+0.34
$\text{Lu}^{\text{III}}_{(\text{aq})}/\text{Lu}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–2.30	$\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–0.04
$\text{Mg}^{\text{II}}_{(\text{aq})}/\text{Mg}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–2.36	$\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–0.44
$\text{Yb}^{\text{III}}_{(\text{aq})}/\text{Yb}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–2.22	$\text{Pd}^{\text{II}}_{(\text{aq})}/\text{Pd}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	+0.92
$\text{Yb}^{\text{II}}_{(\text{aq})}/\text{Yb}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–2.80	$\text{Al}^{\text{III}}_{(\text{aq})}/\text{Al}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–1.68
$\text{Y}^{\text{III}}_{(\text{aq})}/\text{Y}^{\text{0}}_{(\text{s})}$	–2.37		

istic of the metal employed contributes to the catalytic effect of metals on the direct nitridation of silicon. Although the actual role of metal on the enhancement of  $\alpha$ -silicon nitride formation is still unclear, it has been reported that bond strength of the nitrogen molecule ( $\text{N}_2$ ) during the dissociative adsorption as well as the dissociative adsorption mechanism of  $\text{N}_2$  are affected by the presence of a potent charge donor on the surface [23]. Conjoining with the findings that the gas-solid reaction pathway of the silicon nitridation is controlled by  $\text{N}_2$  dissociation [7,19,24], it is suggested that the presence of strong charge-donor metal regulates the reaction pathway of the direct nitridation process. Nevertheless, further study is needed to verify the detailed mechanism.

### 3.3. The direct nitridation using stepwise increase in temperature

The results in above section confirm the enhancement of the  $\alpha$ -silicon nitride formation by the addition of some common metals to silicon raw materials, especially from the reaction at 1390 °C. However, practical use of these metals is limited by the fact that the achievable overall conversion is not high enough, although the results are promising in term of the content of  $\alpha$ -phase in silicon nitride product. Furthermore, agglomeration of the obtained product may occur if the temperature is not well controlled because the nitridation is highly exothermic and 1390 °C is very close to melting point of silicon raw materials. This problem can be overcome by using a stepwise increase in the reaction temperature from 1300 to 1390 °C, as suggested elsewhere [8]. In this work, the reaction was carried out at 1300 °C for 1 h. Then, the temperature was raised at the rate of 10 °C/min to 1390 °C where the system was held at this temperature for 2 h. The reaction gas mixture was maintained during the increase in temperature. After silicon nitride product is formed as the covering shell on silicon raw material by the reaction at 1300 °C, agglomeration due to sintering of silicon can be prevented, even when the temperature is subsequently raised to 1390 °C. The results of the operation with programmed temperature are shown in Fig. 4.

According to Fig. 4, it is clearly illustrated that the overall conversion is significantly improved when the programmed temperature operation is employed. The fraction of  $\alpha$ -phase in silicon nitride product remains at relatively high level, although it is not as high as the results from the reaction at 1390 °C. The nitridation of 1% ytterbium impregnated silicon results in

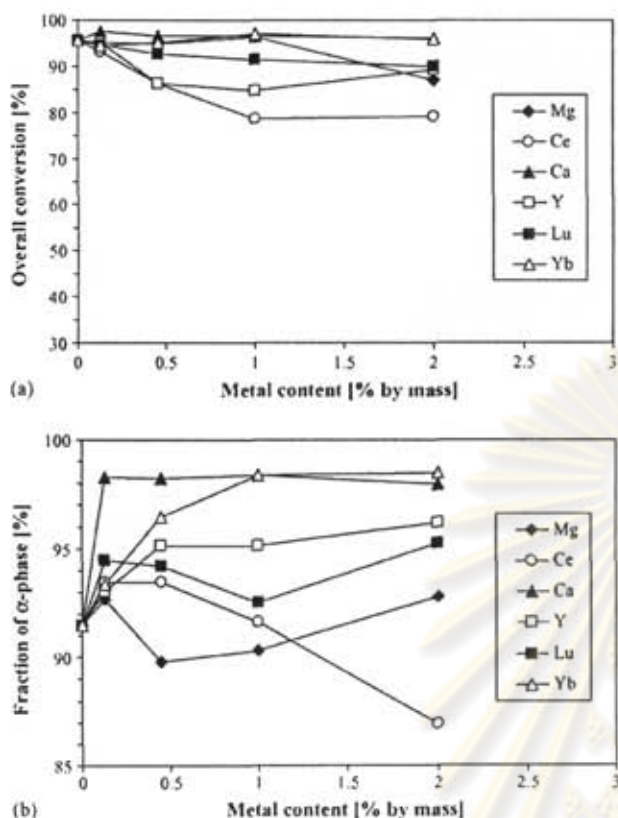


Fig. 4. Effects of different metals on the nitridation of silicon by using the programmed temperature operation: (a) overall conversion, (b) fraction of  $\alpha$ -phase in silicon nitride product.

overall conversion of 97% and the product obtained contains over 98% of  $\alpha$ -silicon nitride. This result is comparable to the enhancement obtained by using small amount of calcium. However, ytterbium may be more preferable than calcium, because of the deterioration resulted from calcium as mentioned earlier. Nonetheless, further study is needed to investigate effects of residue of these metals on physical properties of sintered products.

#### 4. Conclusion

This work has shown that the enhancement of the direct nitridation of silicon can be achieved by an addition of calcium, yttrium or ytterbium into the silicon raw materials. The direct nitridation of silicon impregnated with calcium as small as 0.125% or ytterbium 2% at 1300 °C results in the product with  $\alpha$ -phase content higher than 98%. High fraction of the  $\alpha$ -phase can also be obtained from the nitridation at 1390 °C of silicon impregnated with all metals investigated, except cerium.

The overall conversion can be dramatically improved, while retaining relatively high fraction of  $\alpha$ -phase in the product, by raising the reaction temperature in step-wised fashion, from 1300 to 1390 °C. The effects of the impregnated metal on the nitridation are discussed. It is suggested that characteristic of the impregnated metal, especially electronic characteristic, rather than the presence of liquid phase formed during the reaction, has the dominant effects on the  $\alpha$ -silicon nitride formation.

#### Acknowledgements

The author would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Graduate School of Chulalongkorn University and the National Research Council of Thailand (NRCT) for their financial supports. Silicon granules used in this study were supplied by Prof. Shoichi Kimura, Oregon State University.

#### References

- [1] N. Hirotsuki, Y. Okamoto, Y. Akimune, M. Mitomo, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 102 (1994) 791–795.
- [2] F.F. Lange, *Int. Metals Rev.* 25 (1) (1980) 1–20.
- [3] D.L. Segal, *Chem. Ind.* (16) (1985) 544–545.
- [4] S.M. Boyer, A.J. Moulson, *J. Mater. Sci.* 13 (8) (1978) 1637–1646.
- [5] H.M. Jennings, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 951–967.
- [6] S.S. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1–2) (1977) 78–81.
- [7] R.G. Pigeon, A. Varma, A.E. Miller, *J. Mater. Sci.* 28 (7) (1993) 1919–1936.
- [8] V. Pavarajarn, S. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (8) (2001) 1669–1674.
- [9] J. Dai, J. Li, Y. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 356–359.
- [10] C. Santos, S. Ribeiro, K. Strecker, C.R.M. da Silva, *J. Mater. Process. Technol.* 142 (3) (2003) 697–701.
- [11] S. Guo, N. Hirotsuki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, M. Mitomo, *Scripta Materialia* 45 (2001) 867–874.
- [12] M. Mitomo, *J. Mater. Sci.* 12 (2) (1977) 273–276.
- [13] Z. Jovanovic, S. Kimura, O. Levenspiel, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1) (1994) 186–192.
- [14] V. Pavarajarn, S. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2434–2440.
- [15] Z. Jovanovic, S. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (8) (1994) 2226–2228.
- [16] S. D'Addato, L. Pasquali, S. Nannarone, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* 127 (1–2) (2002).
- [17] F.L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2) (2000) 245–265.
- [18] H.L. Zhu, D.R. Yang, L. Wang, D.L. Due, *Thin Solid Films* 474 (1–2) (2005) 326–329.
- [19] A. Atkinson, A.J. Moulson, E.W. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (7–8) (1973) 285–289.
- [20] T.S. Sheu, *Ceram. Eng. Science Proceedings* 18 (4) (1997) 609–615.
- [21] J. Mukerji, S.K. Biswas, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (9) (1981) 549–552.
- [22] W. Grochala, P.P. Edwards, *Chem. Rev.* 104 (3) (2004) 1283–1315.
- [23] R.A. de Paola, F.M. Hoffman, D. Heskett, E.W. Plummer, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 35 (9) (1987) 4236–4249.
- [24] Z.R. Jovanovic, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2339–2355.
- [25] T.B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.