บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

เนื่องจากปัจจุบัน ความต้องการใช้งานสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ทางด้านวิศวกรรมเซรามิกมีเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ และพัฒนากระบวนการผลิต เพื่อให้ได้สารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ดีที่สุด เหมาะสมกับลักษณะงานที่ใช้ ตลอดจนค้นหาวิธีการลดต้นทุนการผลิตไปพร้อมกันด้วย

2.1 ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC)

2.1.1 กระบวนการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์

ซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นสารที่ใช้กันมาแพร่หลาย แต่ส่วนใหญ่ใช้สำหรับงานทางด้านวัสดุขัดถู และวัสดุทนไฟ เริ่มค้นพบประโยชน์ของซิลิกอนคาร์ไบด์อย่างแท้จริงในปี 1970 มีนักวิจัยหลายท่านเพิ่งศึกษาคุณสมบัติเด่นหลายประการของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เช่น มีความแข็งแรงและยังส์มอดูรัส (Young's modulus) สูงที่อุณหภูมิสูง มีความทนทาน น้ำหนักเบามีความต้านทานต่อการกัดกร่อนและการผุกร่อน และที่สำคัญ คือ สามารถทำรูปร่างต่างๆได้ง่ายจึงได้มีการนำซิลิกอนคาร์ไบด์มาใช้แทนทังสเตนคาร์ไบด์ (WC) มากขึ้น เพื่อประโยชน์ในด้านทนการขัดถู (wear resistance) และเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกอนไนไตรด์ ก็นับว่าเป็นสารที่มีราคาในการผลิตถูกกว่า ลักษณะผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์มีหลายรูป เช่น คิวบิก (cubic), เฮกซะโกนอล (hexagonal) หรือรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) แต่จะอยู่ในรูปใดนั้นขึ้นกับกระบวนการผลิต เช่น กระบวนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำสารที่ได้จะอยู่ในรูปคิวบิก ซึ่งเรียกว่า เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ (β - SiC) ส่วนเฮกซะโกนอลและรอมโบฮีดรอล จะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า ซึ่งเรียกว่า แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ (α - SiC) ซิลิกอนคาร์ไบด์มีได้หลายสี ขึ้นกับความบริสุทธิ์และสิ่งเจือปน สารที่มีความบริสุทธิ์สูงจะไม่มีสี แต่เมื่อมีสิ่งเจือปนก็จะมีสีต่างๆ เช่น สีเหลืองอ่อน เขียวอ่อน เขียวแก่ ดำหรือเทา ขึ้นกับปริมาณและชนิดของสิ่งเจือปน

วิธีเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์มีด้วยกันหลายวิธี ซึ่งก็จะให้ผลแตกต่างกันออกไปทางด้านความบริสุทธิ์ ขนาดอนุภาค และลักษณะของจุลโครงสร้าง

กระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์อาจแยกได้อย่างกว้างๆ เป็น 3 วิธี

1. คาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic Reduction)
2. โพลีเมอร์คอนเวอร์ชัน (Polymer Conversion)
3. แกสเฟสซินทีซีส (Gas Phase Systhesis)

1. คาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic Reduction)

วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้มากในอุตสาหกรรม โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชัน ทรายแก้ว หรือ ควอรตซ์ (quartz) ที่มีความบริสุทธิ์สูงกับผงคาร์บอน โดยใช้เตาเผาไฟฟ้า (electric resistance furnace) (Smoak,R.H.,1980) ผงคาร์บอนที่ใช้ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของถ่านโค้ก (Petroleum coke) หรือถ่านหิน (anthracite coal) ดังปฏิกิริยา

$$SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 2CO \qquad (1)$$

ส่วนใหญ่มักเติมผงขี้เลื่อยผสมลงไป เพื่อเพิ่มช่องว่างระหว่างประจุไฟฟ้า ทำให้แกสสามารถหมุนเวียนได้ดีขึ้น และช่วยกำจัดแกสคาร์บอนมอนอกไซด์ (McMullen, J.C., 1957) บางที่ยังใช้ถ่านหินแทนผงคาร์บอน (Alterov, A.V.,1956) ใช้แกสคลอรีนผ่านเข้าไปเพื่อช่วยขจัดสิ่งเจือปน (Schroll, F. ,1959) และเติมโบรอน (Boron) ติตาเนียม (Titanium) หรือ เซอร์คอน (Zircon) ในเตาเพื่อลดการเกิดออกซิเดชัน (Frank,H. and Wilkendorf ,E.., 1959)

การเตรียมผงซิลิกอนคาร์ไบด์วิธีนี้ เรียกว่า กระบวนการแอคฮีชั่น (Achesion process) ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้จะเป็นแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์มีลักษณะเป็นก้อนผลึกซึ่งมีสีที่แตกต่างกันในแต่ละส่วนตั้งแต่สีเหลือง สีเขียว สีดำ จนถึงสีเทา ขึ้นกับความบริสุทธิ์และชนิดของสิ่งเจือปน ส่วนที่อยู่แกนกลางจะมีความบริสุทธิ์สูงที่สุด ส่วนที่อยู่ริมนอกจะประกอบด้วยทรายและผงคาร์บอนบางส่วนที่เหลือค้างอยู่ยังไม่ได้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งหลังจากนั้นจะต้องทำให้แตกและแยกออกเป็นส่วนๆ ตามความบริสุทธิ์ ซิลิกอนคาร์ไบด์ก้อนนี้เมื่อผ่านการแยกแล้วจะถูกนำไปบดโดยใช้บอล มิลลิ่ง (Ball milling) หรือไวเบรทอรีมิลลิ่ง (Vibratory milling) หรือแอททริชันไกรน์ดิง (Attrition grinding) การที่จะได้คุณภาพของผงที่ดี ขึ้นกับกระบวนการที่ใช้ ในการบดบอลมิลลิ่งจะให้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ค่อนข้างหยาบ ส่วนแอททริชันมิลลิ่งจะได้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ขนาดขับไมครอน การเลือกใช้กระบวนการบด ขึ้นกับการนำผงไปใช้งานว่าต้องการความละเอียดมากน้อยเพียงใด

การเลือกลูกบดก็เป็นสิ่งสำคัญอีกส่วนหนึ่ง เพื่อป้องกันการเกิดสิ่งเจือปนในสารที่ผลิตได้ (Stanley, D.A. et al, 1973) นอกจากนี้ขนาดของอนุภาคที่ได้ยังขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้ในการบดด้วย (Stanczyk, M.H. and Feld, I.L.,1980) เช่น ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ขนาด 1 ไมครอน จะต้องใช้เวลาในการบดประมาณ 1/4 ชั่วโมงหรือขนาด 0.4 ไมครอน ใช้เวลาถึง 2 ชั่วโมง เป็นต้น

สิ่งเจือปนที่สำคัญที่จะทำให้การเผาขึ้นรูปทำได้ยากก็คือ ออกซิเจน โดยเฉพาะพวกที่มีขนาดเล็กระดับซับไมครอน ซึ่งออกซิเจนส่วนที่อยู่ที่ผิวสามารถกำจัดได้โดยใช้กรดไฮโดรฟลูออริก (hydrofluoric acid) ล้างที่อุณหภูมิห้อง (Prochazka, S. and Scanlan, R.M., 1975 ; Prochazka,S., Johnson,C.A. and Giddings, R.A., 1978 ; Brynestad, J. et al, 1984) ล้างด้วยน้ำและเมทธานอล (methanol) แล้วอบให้แห้ง

การผลิตผงซิลิกอนคาร์ไบด์ขนิดละเอียดยังสามารถผลิตอย่างต่อเนื่องได้ โดยใช้เตาไฟฟ้า (electric arc) (Kuhn, W.E.,1963) และผลิตจากแกลบได้อีกด้วย (Ueda Y.,Shimokawa K.,Sekiguchil., Sayama S.,Kawabata J. and Taungbodhi tham S., 1989) โดยใช้ไอออนออกไซด์ (iron oxide) เป็นตัวคะตะลิสต์ (catalyst) และใช้บรรยากาศอาร์กอน (argon) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)

ปกติกระบวนการแอคฮีชัน จะทำที่อุณหภูมิ 2,600 ^{o}C เพื่อให้ได้แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่ก็ได้มีผู้ทดลองผลิตเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยให้ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 1,500-1,600^{o}C (Wei,G.C.,1983) ในระหว่างกระบวนการที่อุณหภูมิต่ำนี้เริ่มต้นจะได้ซิลิกอนมอนอกไซด์ (Silicon monoxide intermediate product) เกิดขึ้นก่อน ดังนั้น ถ้าต้องการให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์จำนวนมากต้องมีระบบกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระบวนการและเหลือแต่ซิลิกา (SiO_2) ไว้ นอกจากนี้ก็ควรมีปริมาณคาร์บอนที่มากเกินพอในระบบเพื่อป้องกันปฏิกิริยาสลายตัวของซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังสมการที่ (2)

$$SiC + 2SiO_2 \rightarrow 3SiO\ (g) + CO\ (g) \qquad (2)$$

2. โพลีเมอร์คอนเวอร์ชัน (Polymer Conversion)

กระบวนการผลิตโดยวิธีนี้ ได้เริ่มครั้งแรกโดย ศาสตราจารย์ยาจิมะ (Professor Yajima) และผู้ร่วมงาน โดยการให้ความร้อนสารออร์กาโนซิลิกอนโพลีเมอร์ (organosiligon polymer) เพื่อให้ได้สารที่มีซิลิกอนและคาร์บอนเป็นส่วนประกอบอยู่ในโครงสร้าง สารโพลีเมอร์ที่ใช้ คือ โพลีคาร์โบไซเลนส์ (Polycarbosilanes) และโพลีโบโรไซลอกเซนส์ (Polyborosiloxanes) และได้มีผู้ทดลองใช้สารโพลีเมอร์ชนิดอื่นอีก เช่น โพลีไดเมทธิลไซเลน (Polydimethyl Silane) ในการวิจัยแรกๆ พบว่าการใช้วิธีนี้ไม่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ได้สมบูรณ์ ส่วนใหญ่จะได้เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ปนอยู่กับกราไฟต์ ออกซิเจนและไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามก็พบว่าการใช้โพลีโบโรไซลอกเซนส์เผาในบรรยากาศที่เป็น นอนออกซิไดซิ่งที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,500° ให้เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีคุณสมบัติดีที่สุด คือง่ายต่อการขึ้นรูปและเผาอุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้สารเนื้อแน่น เนื่องจากผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้มีสิ่งเจือปนมาก จึงต้องผ่านกระบวนการแยกสิ่งเจือปนโดยใช้ความร้อนและปฏิกิริยาทางเคมี

นอกจากนี้ได้มีการทดลองใช้สารโพลีเมอร์ตัวอื่นๆ เช่น West et. al (1983) ทดลองใช้โพลีไซโลสไตรีน (polysilostyrene) ซึ่งผลิตจากพีนิลเมทธิลซิลิกอนคลอไรด์ (polymethyl-$SiCl_2$) และไดเมทธิลซิลิกอนคลอไรด์ (dimethyl-$SiCl_2$) การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ทำโดยการฉายรังสีอุลตราไวโอเลตลงบนสารโพลีไซโลสไตรีน ซึ่งอยู่ในบรรยากาศแกสเฉื่อย (inert gas) ที่อุณหภูมิ 800 °C สารนี้จะสลายตัวให้เส้นใยซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC fiber) ซึ่งมีลักษณะสีดำใสและเป็นอสัณฐาน (amorphous) Bancy (1979) ทดลองโดยใช้ไดไซเลน (disilane) ซึ่งผลิตจากเมทธิลคลอโรไซเลนโมโนเมอร์ (methylclorosilane monomers), Schilling et. al (1983) เตรียมโพลีคาร์โบไซเลนส์ จากปฏิกิริยาไวนิลิค (Vinilic) และคลอโรเมทธิลไซเลนส์ (cloromethyl silanes) และเปลี่ยนเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์โดยวิธีไพโรไลซีส Wills et. al (1983) ได้พยายามศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนโพลีเมอร์ และการใช้ไพโรไลซีสในการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการที่จะเข้าใจและสามารถคาดการล่วงหน้าได้ว่าสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้นั้นจะมีลักษณะเป็นอย่างไร เช่น โครงสร้างขนาดละเอียด (microstructure) โดยในขั้นตอนแรกพบว่าเฉพาะโพลีเมอร์ที่เป็นลูกโซ่ (chain) หรือมีกิ่งก้านสาขา (branch) จะเป็นสารตั้งต้นได้ ส่วนพวกที่มีโครงสร้างเป็นไซคลิก (cyclic) หรือเป็นโพลีไซคลิก (polycyclic) จะใช้ไม่ได้ ซึ่งผลงานนี้สอดคล้องกับผลงานการทดลองของ Schilling et. al

และปัจจุบันวิธีนี้ก็ยังได้มีการวิจัยกันอยู่เป็นจำนวนมาก เพื่อหาสารโพลีเมอร์ที่เหมาะสมและกระบวนการผลิตสารโพลีเมอร์นั้นๆ กระบวนการผลิตที่แน่นอนและมีประสิทธิภาพยังไม่ถูกค้นพบ การใช้วิธีนี้ยังไม่มีผู้ประสบความสำเร็จอย่างเป็นที่พอใจ และยังมีปัญหาอยู่มาก ดังนั้น จึงยังต้องการผลงานวิจัยอีกมากทางด้านนี้

3. แกสเฟสซินทีซีส (Gas Phase Synthesis)

ในปัจจุบันการวิจัยเพื่อผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง สำหรับใช้งานทางด้านอิเลคทรอนิค และทางวิศวกรรมเซรามิก โดยวิธีนี้ได้มีผู้ค้นคว้าอยู่เป็นจำนวนมาก Venkaleswaren et. al (1985) และ Halstead et. al (1986) ศึกษากระบวนการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยปฏิกิริยาที่เกิดในขณะที่สารมีสถานะเป็นแกส โดยใช้มีเทนเป็นตัวกำเนิดคาร์บอน ส่วนซิลิกอนได้ทดลองใช้ซิลิกอนเตตระคลอไรด์, ไดเมทธิลไดคลอโรไซเลนซ์ และเมทธิลไตรคลอโรไซเลนซ์ และพบว่าเมื่อนำสารที่ได้ ไปผ่านกระบวนการซินเทอริง (Sintering) ในสูญญากาศสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูงถึง 89-92 % ของความหนาแน่นตามทฤษฎี นอกจากนี้เขาก็ยังได้ทดลองศึกษาการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์โดยกระบวนการโซล-เจล ด้วย Neuenschwander et. al (1967) พบว่า การเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนเตตระคลอไรด์และแกสมีเทนโดยใช้ไฮโดรเจนพลาสมา จะสามารถผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ปริมาณสูงถึง 90% และ Evans et. al (1969) ได้กล่าวว่าการใช้กระบวนการพลาสมาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและแกสที่มีองค์ประกอบของคาร์บอน เช่น มีเทน ที่อุณหภูมิ 2200-2700°C สามารถผลิตแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ได้

Strepkoff (1973) ได้ศึกษากระบวนการใหม่ในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้แกสที่มีส่วนผสมของไซเลนส์, โปรเพน, ไฮโดรเจน และ ไฮโดรเจนคลอไรด์ และใช้อุณหภูมิต่ำเพียง 1200°C ซึ่งสามารถผลิตเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่มีขนาดสม่ำเสมอได้ Chase (1974) ได้ศึกษากระบวนการคล้ายกับสเตปคอร์ฟ โดยใช้ซิลิกอนเตตระคลอไรด์กับแกสมีเทนและแปรค่าอุณหภูมิจาก 1000 -3000 °C นอกจากนี้ Sheppard and Grocning (1976) ได้พัฒนากระบวนการนี้ให้มีความเหมาะสมในการใช้งานมากขึ้น โดยใช้แกสไฮโดรเจนเฮไลด์เป็นตัวนำสารตั้งต้นไปสู่ mixing zone เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาก่อนถึง reacting zone เพราะจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเกาะอยู่บนอะตอมของสารตั้งต้นก็จะทำให้ได้ผลผลิตต่ำ Moss (1978) ก็ได้ทำการพัฒนาคล้ายกันโดยใส่ฟิลเตอร์เข้าไป เพื่อแยกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากแกสขณะที่อยู่ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง จากกระบวนการดังกล่าวนี้ ได้มีผู้พยายามพัฒนาให้มีประสิทธิภาพขึ้นอีก เช่น Stroke (1979)

ได้พัฒนากระบวนการผลิต โดยใช้โบรอนเป็นตัวเติม และใช้ไฮโดรเจนพลาสมา สารตั้งต้นคือ ซิลิกอนเตตระคลอไรด์, ฮาโลจิเนทเต็ด ไฮโดรคาร์บอน และโบรอนไตรคลอไรด์ ให้เบต้า ซิลิกอนคาร์ไบด์ซึ่งหลังจากผ่านกระบวนการซินเทอริงแล้ว มีความหนาแน่นสูงถึง 97% ของความหนาแน่นตามทฤษฎี

ในกระบวนการแกสเฟสซินทีซิสนี้ สิ่งที่สำคัญซึ่งจะต้องพัฒนาให้ได้กระบวนการที่สามารถผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีคุณภาพสูงก็คือ การออกแบบพลาสมารีแอคเตอร์ ที่ใช้วิธีการผ่านแกสเข้าสู่รีแอคเตอร์ การควบคุมเวลาในการเกิดปฏิกิริยา และวิธีการแยกสารที่ได้จาก reaction zone

การผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยกระบวนการแกสเฟสซินทีซิสนี้ ในปัจจุบันก็ได้มีผู้คิดค้นวิธีการ ที่ไม่ต้องใช้พลาสมา เช่น Boccker (1977) ได้ใช้วิธีให้ความร้อนเพื่อเกิดการสลายตัวของเมทธิลไซเลนซ์ และให้ซิลิกอนคาร์ไบด์ในบรรยากาศอาร์กอน ที่อุณหภูมิ 1000 - 1800 ^{o}C ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ (3)

$$CH_3SiH_3\ (g) \longrightarrow SiC + 3H_2 \qquad (3)$$

ซึ่งได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดขับไมครอนมีปริมาณออกซิเจนต่ำ และสามารถซินเทอริงได้ง่าย ในปี 1987 White et. al ได้พบว่าสามารถใช้วิธีโซลเจลในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดละเอียดและมีพื้นที่ผิวมากได้

2.1.2 โครงสร้างผลึก

ซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นสารที่มีโครงสร้างประกอบด้วยพันธะโคเวเลนท์ ถูกผลิตขึ้นครั้งแรกในปี 1881 โดย Colson and Schutzenberg แต่การค้นพบสารตัวนี้จนเป็นที่ยอมรับทั่วไปในปี 1891 โดย แอคฮีซั่น (Acheson) ได้ผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์โดยการผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูงจากขั้วคาร์บอน ผ่านไปยังของผสมระหว่างซิลิกาและถ่านโค้ก

ซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นสารที่มีลักษณะเป็นรูปผลึก ซึ่งสีของมันจะเปลี่ยนแปลงจากไม่มีสีเมื่อมีความบริสุทธิ์มาก จนกระทั่งมีสีเหลืองอ่อน,เขียวอ่อน,เขียวแก่,ดำ และ เทา ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสิ่งเจือปน ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากกระบวนการแอคฮีซั่น แบ่งตามความบริสุทธิ์ได้ดังนี้

- มากกว่า 99.5% ซิลิกอนคาร์ไบด์และมีอะลูมินาเจือปนอยู่น้อยกว่า 0.01 % มีสีเขียวอ่อน

- 99.0% ซิลิกอนคาร์ไบด์ มีสีเขียวแก่

- 98.0% ซิลิกอนคาร์ไบด์ มีสีดำ

- 90.0% ซิลิกอนคาร์ไบด์ มีสีเทา

ซิลิกอนคาร์ไบด์อาจมีรูปผลึกเป็นคิวบิก, เฮกซะโกนอล หรือ รอมโบฮีดรอล โดยคิวบิกเกิดที่อุณหภูมิต่ำมีสัญญลักษณ์เป็นเบต้า (β) ส่วนเฮกซะโกนอลและรอมโบฮีดรอลในโพลีไทด์ (Polytypes) ต่างๆเกิดที่อุณหภูมิสูง มีสัญญลักษณ์เป็นแอลฟา (α) โดยทั่วๆไปแล้วที่อุณหภูมิสูงแอลฟาจะมีความเสถียรมากกว่าเบต้า ดังนั้นเมื่อเบต้าได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงมากๆ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นแอลฟาได้ ซึ่งเป็นไปตามกฎการจัดเรียงตัวของผลึก (Taylor and Jones,1960) เมื่อนำสารเหล่านี้มาใช้งาน จะช่วยเพิ่มสมบัติต่างๆให้ดีขึ้น เช่น ความแข็งแรง (strength), ความทนทานต่ออุณหภูมิและการกัดกร่อน (temperature and corrosion resistance) และความทนทานต่อการกระทำของความร้อน (thermal shock resistance) ฯลฯ ขณะที่สารเซรามิกตัวอื่นไม่สามารถทำได้

โพลีไทด์ของซิลิกอนคาร์ไบด์ แสดงโดยขั้นซิลิกอนคาร์ไบด์เตตระฮีดรอลและจำนวนชั้นที่ซ้ำๆ กันของหนึ่งหน่วยเซล เช่น 4h ,6h ,15r หรือ 3c (Hino, Iwama, Takaya and Ichikawa, 1978 ; Kawamura and Iwama, 1977 / 1978) ขึ้นอยู่กับคุณภาพของวัตถุดิบและสภาวะที่ใช้ในการผลิต ตัวอักษร h, r และ c ใช้แทนเฮกซะโกนอล (hexagonal), รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) และ คิวบิก (cubic) ตามลำดับ และตัวเลขแสดงจำนวนชั้นของหนึ่งหน่วยเซล โพลีไทด์ทุกตัวเป็นของแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ ยกเว้น 3c เป็นของเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์

เมื่อเร็วๆนี้ การศึกษาลักษณะสัณฐาณของผลึก โดยการทดสอบทางความร้อนของผงเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ พบว่าชนิดของอนุภาคขึ้นอยู่กับสิ่งเจือปน เช่น อะลูมินั่ม, โบรอน และ ไนโตรเจน ซึ่งมีอิทธิพลต่อลักษณะของการเปลี่ยนแปลงเฟส และการกระจายตัวของโพลีไทด์ (Coppi and Richarz, 1986) การพัฒนาเกี่ยวกับการซินเทอของซิลิกอนคาร์ไบด์ เพื่อนำไปใช้ในงานพิเศษต่างๆ เป็นผลให้เกิดความพยายามอย่างต่อเนื่อง ในการพัฒนาวิธีการผลิตผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์ มีขนาดละเอียด เพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้น และพัฒนาวิธีที่ลดต้นทุนการผลิต นอกจากนี้ ยังมีการพัฒนาการผลิตเกี่ยวกับไฟเบอร์และวิสเกอร์, วัสดุประกอบและการเคลือบ (comoposite and coating) อีกด้วย โดยเฉพาะเมื่อ 2-3 ปี ที่ผ่านมาได้มีการวิจัยเกี่ยวกับการเสริมแรง (reinforcement) ของโลหะด้วยซิลิกอนคาร์ไบด์ไฟเบอร์และวิสเกอร์สซึ่งเป็น

ประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมทางด้านยานอวกาศเป็นอย่างมาก

การพัฒนารูปแบบต่างๆของผงซิลิกอนคาร์ไบด์, ไฟเบอร์, วิสเกอร์, วัสดุประกอบ และ การเคลือบ ช่วยปรับปรุงสมบัติต่างๆให้ดีขึ้น เพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งานที่แตกต่างกัน สมบัติพิเศษเหล่านี้ ได้แก่

Density	Tension strength
Flexure strength	Impact resistance
Elastic modulus	Erosion resistance
Shear modulus	Contact damage resistance
Fracture toughness	Wear resistance
Creep resistance	Corrosion resistance
Static fatigue resistance	Fatigue resistance
Thermal shock resistance	Thermal expansion
Oxidation resistance	Thermal conductivity
Hardness	Thermal emissivity
Compression strength	Specific heat

ความบริสุทธิ์ของซิลิกอนคาร์ไบด์ขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน พบว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์อยู่ในช่วง 98% - 99% ถูกนำมาใช้งานทางด้านวัตถุทนไฟและวัตถุขัดถูมากที่สุด ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ถูกใช้ในงานเกี่ยวกับ special grinding-wheel และใช้เป็น resistance-heating rods สำหรับซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงมากๆ กำลังเป็นที่ต้องการสำหรับ reaction-bonded products แต่ถ้าในงานด้านโลหะ (metallurgical) ต้องการซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์ประมาณ 90%

ความต้องการวัตถุดิบที่มีความบริสุทธิ์สูงยังน้อยมาก ซึ่งมีการผลิตขึ้นโดยบางบริษัทในแถบยุโรปหรือญี่ปุ่น ส่วนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีคุณภาพต่ำกว่า มีการผลิตในประเทศจีน, บราซิล และ อาร์เจนตินา ในปี คศ. 1990 พบว่า โรงงานบางแห่งในอเมริกาเหนือได้ปิดลง เหลือเพียง 4 บริษัทเท่านั้นที่มีการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งสามารถผลิตได้ 78,943 เมตริกตัน คิดเป็นมูลค่า 39,500,000 เหรียญดอลล่าส์สหรัฐ และคาดการณ์ไว้ว่า ในปี คศ. 1992 จะสามารถผลิตได้ 84,950 เมตริกตัน คิดเป็นมูลค่า 42,414,000 เหรียญดอลล่าส์สหรัฐ และประมาณ 45%ของจำนวน

นี้ถูกนำมาใช้งานทางด้านโลหะ

ระหว่างปี คศ. 1993 ขณะที่ประเทศรัสเซียมีการขยายตัวทางด้านอุตสาหกรรมมากขึ้น ความต้องการสารซิลิกอนคาร์ไบด์มีปริมาณเพิ่มขึ้น พบว่าปริมาณครึ่งหนึ่งของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้ถูกนำไปใช้ใน metal-melting เป็นตัวเติมใน ironmaking และ steelmaking นอกจากนี้ ยังใช้เป็นแหล่งของซิลิกอนและคาร์บอนใช้ใน grinding wheel และ wiresawing of granite ในปริมาณมาก

ประโยชน์ของซิลิกอนคาร์ไบด์สำหรับผลิตภัณฑ์ประเภทวัตถุทนไฟและวัตถุขัดถูกำลังเป็นที่ต้องการอย่างมาก เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์มีสมบัติต่างๆ ที่ทำให้ได้รับความสนใจในด้านนี้มีมากขึ้น เช่น มีค่าสภาพนำความร้อนสูง, มีความทนทานต่อการกระทำของความร้อนสูง, มีความแข็งแรงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสูง และ มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ ดังนั้นจึงมีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมพวก kiln furniture,ซีเมนต์ และ crucible นอกจากนี้สารตัวนี้มีความแข็งสูงมาก จึงใช้ใน furnace skid rails, nozzles และ wear plates ซึ่งทนต่อการขีดข่วนเป็นอย่างดี

ความหวังในการขยายตัว สำหรับผลิตภัณฑ์ของซิลิกอนคาร์ไบด์ประเภทวัสดุประกอบ และ coating พบว่า มีโครงการวิจัยทั้งในภาครัฐบาล และอุตสาหกรรม เกี่ยวกับวัสดุประกอบ โดยใช้วิสเกอร์สและไฟเบอร์เป็นตัวเสริมแรงสำหรับเซรามิกสมัยใหม่ปัจจุบันนี้ ทั้งไฟเบอร์และวิสเกอร์ส ถูกผลิตในประเทศสหรัฐอเมริกาในปริมาณที่จำกัด และการทำ chemically vapor deposited (CVD) coating กำลังได้รับความสนใจในเชิงการค้าเป็นอย่างมาก เนื่องจากว่าซิลิกอนคาร์ไบด์มีความหนาแน่นสูง จึงทนต่อการขัดสีและการสึกกร่อนได้ดี

2.1.3 ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส

วิสเกอร์สของซิลิกอนคาร์ไบด์ ได้รับการพัฒนาขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ.1966 โดยการร่วมมือกันทางเทคโนโลยีภายใต้สัญญาของกองทัพอากาศสหรัฐอเมริกา การวิจัยเหล่านี้ยังคงดำเนินต่อไป และได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะเกี่ยวกับการเสริมแรง สำหรับเซรามิก, โลหะ และ แก้ว

ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส เป็นที่รู้จักกันทั่วๆไปว่าเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์รูปแบบพิเศษ ประกอบด้วยซิลิกอนและคาร์บอนอย่างละ 1 อะตอม ยึดกันด้วยพันธะทางเคมี ซิลิกอนคาร์ไบด์มีสมบัติมากมาย ซึ่งทำให้มันได้รับความสนใจเป็นวัสดุเสริมแรงสำหรับวัสดุประกอบสมัยใหม่ สมบัติเหล่านี้ได้แก่ ความหนาแน่นต่ำ จุดหลอมตัวสูง ความแข็งแรงและ

019137

มอร์ดูรัสสูง สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ ความแข็งสูง และความทนทานต่อการกระทำทางเคมีภายใต้สภาวะที่รุนแรงได้ดี ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์เป็น crystal marphology พิเศษ ซึ่งกระบวนการผลิตถูกออกแบบเพื่อ grow ได้ยาว แต่เส้นผ่าศูนย์กลางเล็ก ดังนั้นจึงเป็นเส้นใยผลึกเดี่ยว โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางในระดับไมครอน และมีความยาว 10–100 ไมครอน เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์เป็นผลึกเดี่ยว (single crystals) ดังนั้นมันจึงแสดงสมบัติได้ใกล้เคียงกับ theoretical limit ซึ่งคำนวนจากโครงสร้างอะตอม เป็นวัตถุที่แข็งแรงที่สุด และพบว่ามีการผลิตขึ้นในเชิงการค้า โดยมีสมบัติแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติเฉพาะของ SiC Whiskers

Property	Value
Chemistry	Stoichiometric SiC
Crystallographic Structure	α - or β - phase SiC
Elastic Modulus (GPa)	400 - 500
Tensile Strength (GPa)	> 5
Diameter (μm)	0.5 - 1.5
Aspect ratio	10 - 25
Spesific Garvity	3.26
Metallic Imparities (ppm)	$< 1{,}000$

ในปี ค.ศ. 1975 คัทเลอร์ (Cutler) ได้อธิบายเกี่ยวกับเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ จากการย่อยสลายด้วยความร้อน.ของแกลบซึ่งซิลิกอนคาร์ไบด์ grow โดยกระบวนการ vapor - solid (VS) condensation วิสเกอร์สที่ได้จากแกลบจะคล้ายกับวิสเกอร์ส ซึ่ง growth บนผนังของ carbon furnace เมื่อมีซิลิกอนอยู่

เปรียบเทียบกับวัสดุทางวิสวกรรมอื่นๆ ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สได้รับความสนใจถูกนำมาใช้เป็นตัวเสริมแรงสำหรับวัสดุประกอบ เนื่องจากสมบัติที่เหมาะสมของซิลิกอนคาร์ไบด์จึงถูกนำมาใช้ใน ceramic - matrix composites นำมารวมกับโลหะสำหรับ higher - temperature metal - matrix composites นอกจากนี้ยังใช้ใน polymer - matrix composite ตามความต้องการ

ใช้งาน เช่น SiC - whiskers - reinforced ceramic cutting - tool inserts ในด้านนี้ที่กำลังได้รับความสนใจ ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) เสริมแรงด้วย 25 - 30 wt% ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สสำหรับ insert used ใน high - speed cutting of high nickel - content alloys (วัสดุยานอวกาศ) จากข้อมูลที่ได้รับการยอมรับแล้ว พบว่าอลูมินาที่ประกอบด้วยซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส แสดงคุณสมบัติยังส์มอดูลัส (E) = 400 GPa, Weibull modulus = 16 และ fracture toughness = 10

ใน metal - matrix composites พบว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ถูกนำมาใช้ในคอปเปอร์, แมกนีเซียม และอลูมินัม ซึ่งเมื่อเติมซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ในอลูมินัม จะช่วยเพิ่ม elastic modulus ให้มีค่าใกล้เคียงกับโลหะ แต่มีความหนาแน่นเป็น 1/3 ของโลหะอลูมินัมที่ถูกเสริมแรงด้วยซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สจะมีความแข็งแรง, มอดูลัส และความแข็งสูงขึ้น

ถึงแม้ว่าซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สเพิ่งถูกนำมาใช้ในระบบโพลิเมอร์ แต่ก็ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากไปช่วยปรับปรุงค่ามอดูลัส ความแข็งแรง และความทนทานต่อการขัดถู ในวัสดุจำพวกพลาสติกต่างๆ

เซรามิกวิสเกอร์ส เช่น ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส จะแสดงค่าความแข็งแรงที่ดีเยี่ยม เมื่อรวมกับเซรามิก โลหะและโพลิเมอร์ ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้นการพัฒนายังคงดำเนินต่อไป เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เชื่อถือและยอมรับได้

ในแต่ละปีซิลิกอนร์คาร์ไบด์วิสเกอร์ส ยังถูกนำมาใช้ในปริมาณที่น้อยมาก ในเชิงการค้ายังถูกอยู่จำกัดอยู่เนื่องจากต้นทุนการผลิตที่สูงมาก ส่งผลให้มีราคาสูงมากจากการสำรวจ พบว่า อยู่ในช่วง $ 800 / Kg ทำให้ปริมาณถูกจำกัดในทางการตลาด ซัพพลายเออร์ (suppliers) ของซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สในตลาดทั่วโลกได้แก่ แอดวานส์ คอมโพสิท แมททีเรียล คอปเปอร์เรชัน (Advanced Composite Materials Corporation), โตไก คาร์บอน คัมพานี (Tokai Carbon Company) และ แอดวานท์ รีแฟกทอรี่ เทคโนโลยี (Advanced Refractory Technologies : ART) เมื่อต้นปี ค.ศ. 1992 ART ได้ผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สในเชิงการค้าโดยใช้เทคโนโลยีที่ใช้ต้นทุนการผลิตต่ำมาก มีการปรับปรุงราคาและกระบวนการผลิตที่สมดุลกัน ทำให้ปริมาณของซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สตอบสนองเข้าสู่ตลาดมากขึ้น

2.2 แกลบ (Rice hull / husk)

แกลบ จัดเป็นผลิตภัณฑ์เหลือใช้ในทางการเกษตร ซึ่งแกลบปริมาณมากสามารถหาได้จากโรงสีข้าวในประเทศที่มีการปลูกข้าว

2.2.1 ประโยชน์ของแกลบ

แกลบถูกนำมาใช้เป็น เชื้อเพลิง,อาหารสัตว์ และปุ๋ย เป็นต้น จากการค้นคว้าของนักวิจัยหลายท่าน ทำให้ทราบว่าแกลบเป็นแหล่งของซิลิกา นับว่าเป็นประโยชน์ต่อการวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์เป็นอย่างมาก เนื่องจากซิลิกาสามารถนำมาผลิตวัสดุสมัยใหม่เพราะว่าเถ้าแกลบมีสมบัติพิเศษหลายประการ เช่น โครงสร้างขนาดละเอียดมาก,ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง เป็นต้น

ปี ค.ศ 1986 เจมส์ และ ราวน์ (James and Rao) ทำการศึกษาซิลิกาในแกลบ และสรุปว่า ลักษณะทางกายภาพและความว่องไวทางเคมีของซิลิกาในเถ้าแกลบ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลา เมื่อศึกษาเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชั่นของเถ้าแกลบ ปรากฏพีคกว้างที่ 2θ ประมาณ 22° แสดงว่าเถ้าแกลบมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (amorphous) นอกจากนี้ยังพบว่าการเกิดผลึก (crystallization) จะไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า $700^{\circ}C$ พื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกาที่ได้จากแกลบที่ชะด้วยกรดมีค่า 95 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเวลา soaking ที่ค่ามากๆ ปริมาตรรูพรุนซึ่งมีรัศมีน้อยกว่า 10 นาโนเมตร จะลดลง

สำหรับการผลิตวัสดุสมัยใหม่จากแกลบ ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ (Sharma, Williams and Zangvil, 1984 ; Lee and Cutler, 1975 ; Raghavarapu Venkata Krishnarao et al,1991; Ueda Y. et al,1989) และการผลิตซิลิกอนไนไตรด์ (Rahman and Riley,1989) ซึ่งราคาของสารเหล่านี้สูงมาก เป็นเหตุจูงใจให้ใช้แกลบเป็นวัตถุดิบเริ่มต้นเพื่อลดต้นทุนการผลิตให้ต่ำลง

2.2.2 องค์ประกอบของแกลบ

จากผลการวิเคราะห์ของนักวิจัยที่ทำมาแล้ว (Sharma et al. , 1984) พบว่าองค์ประกอบหลักของแกลบ คือ สารอินทรีย์พวกเซลลูโลส, ลิกนิน, น้ำตาล ฯลฯ แสดงในตารางที่ 2.2 แต่ปริมาณขององค์ประกอบไม่แน่นอน จะมีปริมาณแตกต่างกันมากจากการวิเคราะห์แต่ละวิธี ดังตารางที่ 2.2 เนื่องจากการคำนวณนั้นขึ้นกับสมมุติฐานที่ใช้ ดังนั้นจึงมักสรุปปริมาณในรูปของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ดังตารางที่ 2.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารอินทรีย์แต่ละชนิดในแกลบประกอบด้วยธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจน และ ออกซิเจน ในหน่วยของสัดส่วนน้ำหนัก (Weight fraction) ต่างๆกัน และสรุปปริมาณรวมของคาร์บอน, ไฮโดรเจน และออกซิเจน ได้เป็น 51.185 wt%, 6.935 wt% และ 41.88 wt% ตามลำดับ นอกจากสารอินทรีย์ที่มีอยู่เป็นส่วนใหญ่

แล้วบนผิวของแกลบจะมีซิลิกา ในรูปอสัณฐานกระจายตัวอยู่ จากผลการศึกษาของ Sharma เมื่อนำแกลบสดมาเผาจะได้เถ้าแกลบ ในปริมาณระหว่าง 13-29 wt% ขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์ต่างๆ เช่น บรรยากาศและสภาพพื้นที่ที่ปลูกข้าว เถ้าแกลบที่เผาได้ จะประกอบด้วยซิลิกอนในรูปของซิลิกามากกว่า 87% และมีพวกอัลคาไลด์ และธาตุอื่นๆอยู่บ้างเล็กน้อย ซิลิกาในแกลบอยู่ในรูปอสัณฐานซึ่งเชื่อมโยง อยู่กับองค์ประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ในชั้นอิพิเดอร์มิส ธาตุซิลิกอนในแกลบมีลักษณะเป็นธาตุบริสุทธิ์ เช่นเดียวกับซิลิกอนในควอรตซ์ จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำแกลบมาผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ นอกจากนี้ ซิลิกาในแกลบซึ่งอยู่ในรูปอสัณฐานและคาร์บอน มีพลังงานอิสระ (free energies) สูงกว่าซิลิกอนในควอรตซ์ และคาร์บอนในกราไฟต์ ดังนั้น จึงทำให้ปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นไปได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากควอรตซ์และกราไฟต์

ตารางที่ 2.2 สารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของแกลบ

Constituent	Amount Present (wt%)	
	จาก D.F. Houston, 1972	จาก G.H. Nelson et. al, 1950
Cellulose	34-44	42.2
lignin	19-47	19.2
Hemicellulose	17-26	26.0

Considered to be α - cellulose, Composition of lignin (S.M.Siegel,1968) approximately (in wt%) 60 C. 6H. and 15-20 methyl (OCH_3) #Hemicellulose contains approximately (in wt%) 59 D-xylose, 22 L-arabinose, 11-methylglucuronic acid, and 8 D-galactose

ตารางที่ 2.3 ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของแกลบ*

Constituent	Amount present in rice husk (wt%)	calculate weight fraction of element in constituent		
		C	H	O
α-cellulose	43.30	0.444	0.0618	0.4938
Lignin	22.00	0.815	0.0925	0.0925
D-xylose	17.52	0.400	0.0670	0.5330
L-Arabinose	6.53	0.400	0.0670	0.5330
Methoxylglucuronic acid	3.27	0.404	0.0250	5710
D-Galactose	2.37	0.357	0.0720	0.5710
Total (wt%)		51.185	6.935	41.88

*Excluding SiO_2

2.2.3 การทดสอบทางเคมีของแกลบ

ถึงแม้ว่าเถ้าแกลบจะประกอบด้วยซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน แต่การเกิดผลึก สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่เดียวเมื่อได้รับความร้อน เนื่องจากสิ่งเจือปนที่มีประจุบวก (cationic impurities) เกิดเป็น mineralizers ปี ค.ศ 1989 ซูและคณะ (Xu et al.) และนากาตะและคณะ (Nakata et al.) ทำการวิจัยและสรุปว่า เกิดสารประกอบของสิ่งเจือปนและซิลิกาขึ้นโดยเคลือบอยู่ที่ผิวภายใน ดังนั้นจึงไปขัดขวางทางเข้าของออกซิเจนหรือการระเหยของสาร นอกจากนี้ฝุ่นผงจากดินสามารถเกิด mineralizers ได้ ดังนั้นจึงต้องล้างแกลบและแยกสิ่งเจือปนด้วยวิธีทางเคมีก่อน เพื่อให้ได้ซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานอย่างสมบูรณ์นักวิจัยหลายท่านได้เสนอวิธีแยกสกัดสิ่งเจือปนโดยการชะด้วยกรด เช่น 1:1 และ1:3 ของ HCl/H2O พบว่าซิลิกาในเถ้าแกลบที่ทดสอบด้วยกรดและไม่ได้ทดสอบด้วยกรดจะมีปริมาณแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเมื่อชะด้วยกรดแล้ว เถ้าแกลบจะมีซิลิกาอยู่สูงถึง 99% แต่การทดสอบด้วยกรดมีผลทำลายเส้นใยที่อยู่ในแกลบ ดังนั้นในการวิจัยบางอย่าง จึงไม่จำเป็นที่จะต้องทำการย่อยสลายด้วยกรด

ในการศึกษาการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบนี้โครงสร้าง และองค์ประกอบทางเคมีเริ่มต้นของแกลบที่กล่าวไว้ข้างต้น เหมาะสำหรับการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส (SiC whiskers) เนื่องจากเส้นแนวกลางของแกลบแข็งแรงกว่าส่วนอื่นๆ สันนิษฐานว่าประกอบด้วย

พันธะระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน (Si-C bonding) ซึ่งเป็นซับสเตรทเบส (substrate base) และการเกิดวิสเกอร์สต้องอาศัยซับสเตรทเบสเหล่านี้มาทำหน้าที่เป็นนิวคลีไอจึงจะสามารถเกิดวิสเกอร์สได้ เส้นใยที่อยู่ในแกลบสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงๆ แต่ภายใต้การย่อยสลายด้วยกรดอย่างรุนแรง เส้นใยในแกลบจะถูกทำลาย จึงเป็นการขัดขวางการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ (M. Patel, 1989 ; M. Patel and P. Prasanna, 1990)

2.2.4 การเผาไหม้ของแกลบ (Combustion of husks)

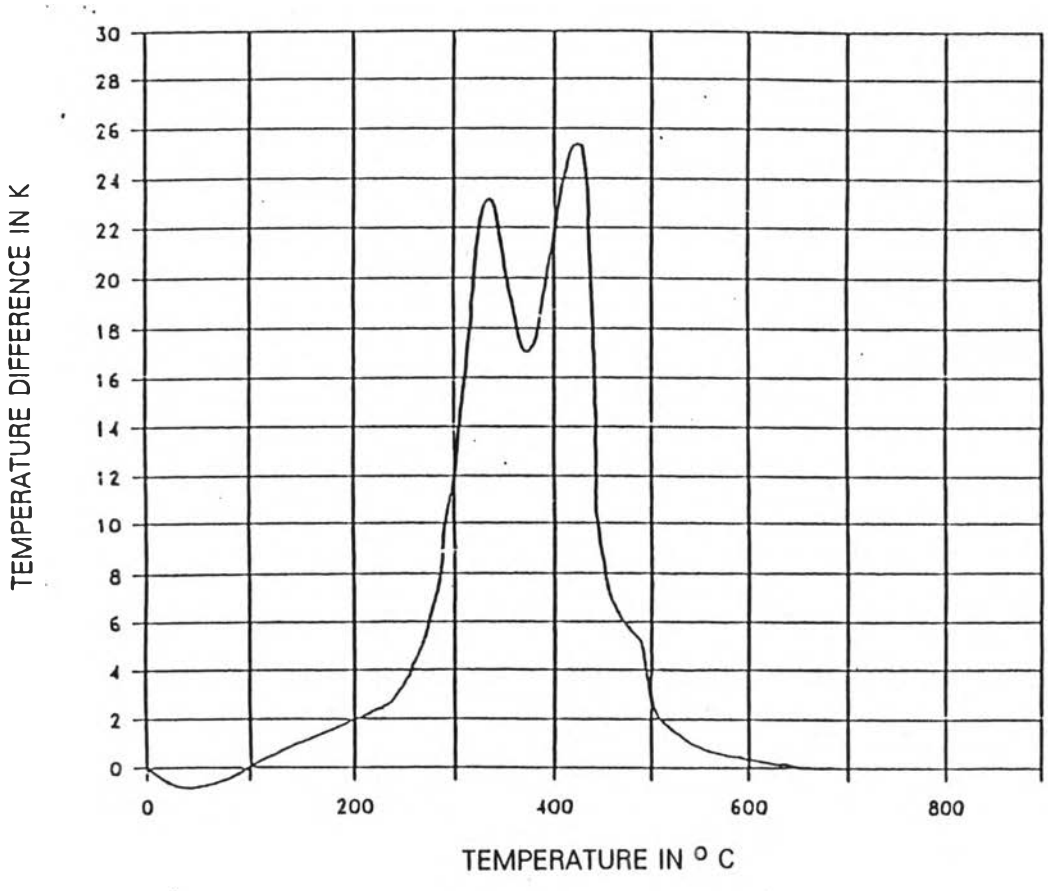
การเผาไหม้ของแกลบ ศึกษาโดยเครื่องวิเคราะห์เทอร์มัลดิฟเฟอเรนเชียล (Differential Thermal Analysis : DTA) และเทอร์โมกราวิเมตรีดิฟเฟอเรนเชียล / เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry / differential thermo-gravimetry :TG-DTG) รูปที่2.1 แสดงพีคของการเกิดปฏิกิริยาที่ประมาณ 330 ^{o}Cและที่ 425^{o}C พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่ประมาณ 650 ^{o}C เปรียบเทียบกับการวิเคราะห์จาก TG-DTG ในรูปที่ 2.2 พบว่า น้ำหนักของแกลบคงที่หลังจาก 600 ^{o}C ซึ่งสารเซลลูโลสถูกทำลายเนื่องจากความร้อนด้วยกลไก 2 แบบ คือ

ก). เกิดดีไฮเดรชัน (Dehydration) แล้วตามด้วยการเกิดถ่าน (charring)

ข). เกิดดีโพลีเมอไรเซชัน (Depolymerization) และการระเหยกลายเป็นไอของสารไฮโดรคาร์บอน

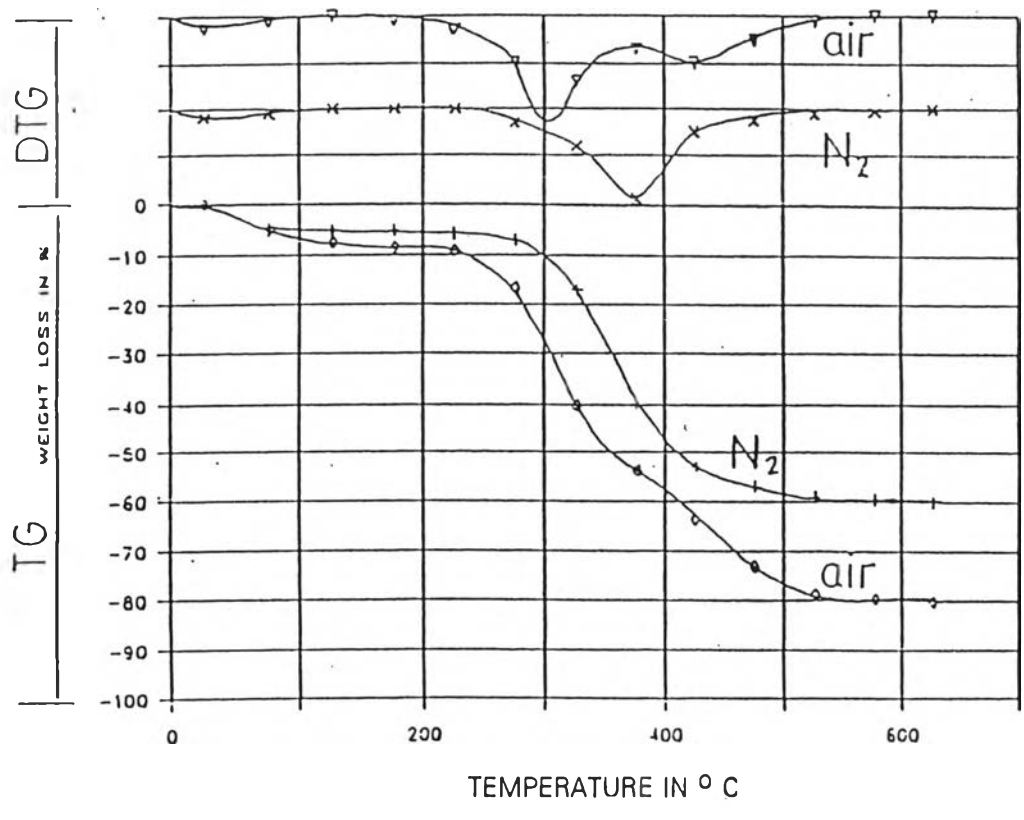
เมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงเกินไปและเวลาที่ soak น้อยเกินไปจะเกิดผลึกขึ้น เนื่องจากการ collapse ของรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 10 นาโนเมตร ดังนั้น จากการศึกษาช่วงอุณหภูมิ 600^{o}C - 650^{o}C ที่เวลา soak น้อยกว่า 10 ชั่วโมง จะช่วยรักษาสภาพโครงสร้างอสัณฐานไว้ได้ ซึ่งช่วงอุณหภูมินี้ต่ำมากสำหรับการเผาไหม้สารอินทรีย์ แต่เป็นช่วงอุณหภูมิสูงที่สุดในการรักษาสมบัติทางธรรมชาติของเถ้าแกลบ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 DTA graph **ของการเผาไหม้แกลบในอากาศ ศึกษาโดย**

Ibrahim, Kabish, and Kamal, 1987



รูปที่ 2.2 TG - DTG graph **ของการเผาไหม้แกลบในอากาศ และในบรรยากาศไนโตรเจน ศึกษาโดย** James and roa, 1986

2.2.5 สถานะปัจจุบันของแกลบและเถ้าแกลบในประเทศไทย

ระหว่างวัตถุเหลือทิ้งทางการเกษตรในประเทศไทย เช่น แกลบ, ซังข้าวโพด, ชานอ้อย ฯลฯ ถูกผลิตขึ้นเป็นจำนวนมากในแต่ละปี ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัด เมื่อวัตถุเหลือทิ้งเหล่านี้เริ่มมีบทบาทต่ออุตสาหกรรม พบว่า แกลบ ได้รับความสนใจมากที่สุด เนื่องจากสามารถหาได้ทั่วๆไป นอกจากนี้การกระจายตัวของภาคอุตสาหกรรมไปสู่ชนบทซึ่งเป็นแผนพัฒนาของประเทศไทยและเป็นที่สนใจของประเทศกำลังพัฒนาอื่นๆด้วย

ประโยชน์ของแกลบและเถ้าแกลบ ซึ่งอาจจัดออกเป็น 6 ประเภทตามกรรมวิธีได้ดังนี้

1. ประโยชน์ของแกลบ
2. ประโยชน์ของถ่านแกลบ
3. ประโยชน์ของเถ้าแกลบ
4. ใช้เป็นแหล่งของคาร์บอน
5. ใช้เป็นสารซึ่งมีลักษณะคล้ายซิลิกา (Siliceous material)
6. ใช้เป็นแหล่งของซิลิกาและคาร์บอน

ประโยชน์ของแกลบและเถ้าแกลบในประเทศไทย เช่น

1. แกลบใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงสำหรับโรงสีข้าว
2. ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาไพโรไลซีส
3. เถ้าแกลบใช้ในอุตสาหกรรมซีเมนต์
4. แกลบและเถ้าแกลบใช้ในอุตสาหกรรมอิฐ
5. ฟางข้าวใช้สำหรับวัสดุก่อสร้าง

ตารางที่ 2.4 สมบัติของแกลบไทย (Properties of Thai rice husk)

Properties	Value
Length (mm)	6 - 9
Mohs Hardness	6
Bulk Density (Kg/m^3)	95 - 150
True Density (Kg/m^3)	650 - 750
Combustion Energy (Kcal / Kg)	3,790 - 4,000
Volatile Matter (%)	61.10 - 64.34
Ash (%)	15.62 - 19.02
Moisture (%)	8.12 - 11.54
Crude Protein (%)	2.90 - 4.50
Crude Fibre (%)	39.10 - 42.25
Crude Fat (%)	1.0 - 1.7
Nitrogen Free Extract (%)	24.72 - 31.70
Ether Soluble Extract (%)	0.81 - 1.23
Cellulose (%)	36.5 - 39.0
Lignin (%)	31.5 - 34.0

ที่มา Report of International Research and Development Cooperation ITIT Project No. 83-1-8, October 1986

2.3 ปฏิกิริยาไพโรไลซีสของแกลบ

ไพโรไลซีส (Pyrolysis) หมายถึงการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยความร้อนในที่ซึ่งปราศจากอากาศ คำที่ถูกใช้บ่อยๆ และมีความหมายเช่นเดียวกับคำว่า ไพโรไลซีส คือเทอร์มัลดีคอมโพสิชัน (Thermal Decomposition) ถึงแม้ว่ามันจะมีความหมายทั่วๆไป หมายถึงการแตกสลายสารประกอบอนินทรีย์ก็ตาม

ขั้นตอนปฏิกิริยาไพโรไลซีสแสดงดังแผนภูมิในรูปที่ 2.3 ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นโดยวิธีนี้จะอยู่ในรูปของอนุภาคละเอียด (ultrafine Crystallize particles) หรือวิสเกอร์สขึ้นกับการควบคุมสภาวะและบรรยากาศในการเผา เช่น อุณหภูมิ, soaking time และ อัตราการให้ความร้อน เป็นต้น

จากการศึกษาของ Raghavarapu Venkata Krishnarao et. al (1991) พบว่าไพโรไลซีสของแกลบเกิดเป็น 4 ผลิตภัณฑ์ ดังนี้

1. ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส (Formation of Silicon Carbide whiskers)
2. ซิลิกอนคาร์ไบด์โพลีคริสตอล(Formation of Silicon Carbide Polycrystal)
3. ผลึกของซิลิกาอสัณฐาน (Crystallization of amorphous silica)
4. กราไฟต์ของคาร์บอนอสัณฐาน (Graphitization of amorphous carbon)

โดยผลึกของซิลิกาอสัณฐาน และ ซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส เกิดที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 1150 - 1310°C ส่วนกราไฟต์ของคาร์บอนอสัณฐาน และ ซิลิกอนคาร์ไบด์โพลีคริสตอล เกิดที่อุณหภูมิสูง (สูงกว่า 1310°C) ในบรรยากาศที่เป็นสูญญากาศ (vacuum)

การเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากปฏิกิริยาของซิลิกาและคาร์บอน เกิดจากขั้นตอนดังนี้

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO\ (gas) + CO \quad (1)$$

$$SiO + 2C \rightarrow SiC + CO \quad (2)$$

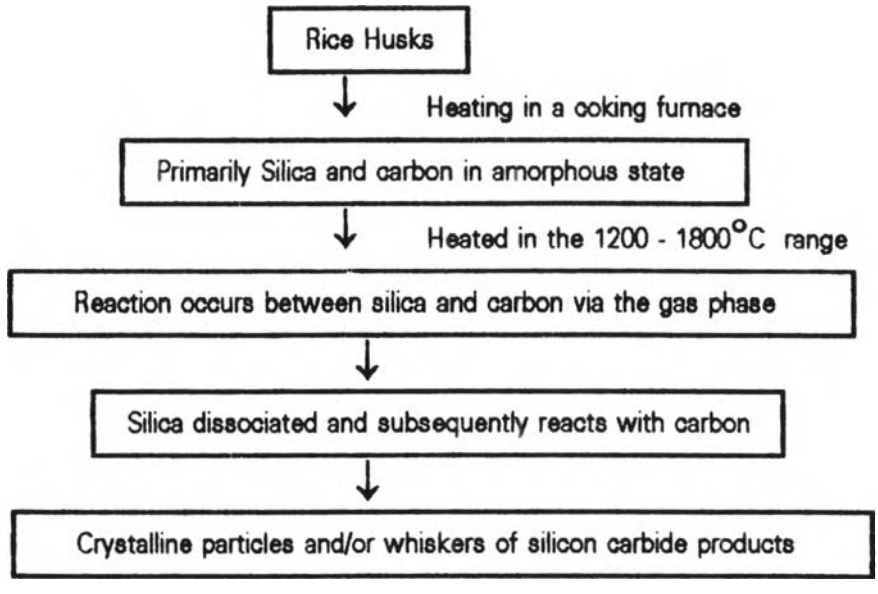
$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + CO \quad (3)$$

ซึ่งจะเห็นได้ว่า ตัวแปรที่สำคัญของการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ คือ

- อัตราการเกิดแกสซิลิกอนมอนอกไซด์ (SiO) (ปฏิกิริยาที่ 1)
- อัตราการดีโพสิท (deposite) SiO บนคาร์บอนซับสเตรท (carbon substrate) และ
- อัตราการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากกระบวนการลดรูปของ SiO (ปฏิกิริยาที่ 2)

ตัวแปรเหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดผลิตภัณฑ์ ว่าจะได้ซิลิกาหรือซิลิกอนคาร์ไบด์ และลักษณะจุลโครงสร้างอยู่ในรูปอนุภาคหรือรูปวิสเกอร์ส จากผลงานผู้วิจัยอื่นพบว่าปฏิกิริยาที่ 1 จะเป็นปฏิกิริยาสำคัญที่ควบคุมการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ คือ ซิลิกาจะต้องเปลี่ยนรูปเป็นแกส SiO ดังปฏิกิริยาที่ 1 ก่อน จึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์ถูกฟอร์ม ขึ้นบนผิวหน้าคาร์บอน (carbon surface) เมื่อมีการลดขนาดของซิลิกาเป็น SiO ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยสภาวะกาซ (gas phase) แล้วจึงทำให้การทำปฏิกิริยาต่อ กับคาร์บอน เกิดได้ง่ายขึ้น (Raghavarapu Venkata Krishnarao et. al,1991)

ขั้นตอนปฏิกิริยาไพโรไลซีสการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนของปฏิกิริยาไพโรไลซีสการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ

นอกจากนี้การเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ยังมีองค์ประกอบอื่นที่เกี่ยวข้องอีกหลายประการ คือ

1. ลักษณะสารเริ่มต้น คือ ลักษณะโครงสร้างของสารซิลิกา เป็นอสัณฐานหรือผลึก (amosphous หรือ crystal) และขนาดของอนุภาค

2. อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ SiO (ปฏิกิริยาที่ 2)

3. สภาวะที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซีส

ดังนั้น จึงจำเป็นต้องศึกษาเพื่อหาสภาวะต่างๆที่เหมาะสม ในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบในประเทศไทย