

การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่ม ไทเทเนียม-ซิลิคอน และไทเทเนียม-ซิลิคอน-  
คาร์บอน โดยวิธีการโลหวิทยาผง

นาง พัชณี เทพน้อย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

STUDY OF COMPOUND SYNTHESIS FROM Ti-Si AND Ti-Si-C SYSTEMS BY POWDER  
METALLURGY METHOD

Mrs Pachanee Thapnuy

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Metallurgical Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่ม ไทเทเนียม-ซิลิคอน  
และไทเทเนียม-ซิลิคอน-คาร์บอน โดยวิธีการโลหวิทยาผง

โดย

นาง พัทธนี เทพน้อย

สาขาวิชา

วิศวกรรมโลหการ

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ ดร.ธชาชาย เหลืองวรรณันท์

อาจารย์ที่ปรึกษา (ร่วม)

ดร.ศิริพร ลาภเกียรติถาวร

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการสอบ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไสว ด่านชัยวิจิตร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(อาจารย์ ดร.ธชาชาย เหลืองวรรณันท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ดร.ศิริพร ลาภเกียรติถาวร)

..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.ปฐมมา วิสุทธิพิทักษ์กุล)

พัชณี เทพน้อย : การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่ม ไทเทเนียม-ซิลิคอน และ ไทเทเนียม-ซิลิคอน-คาร์บอน โดยวิธีการโลหวิทยาผง ( STUDY OF COMPOUND SYNTHESIS FROM Ti-Si AND Ti-Si-C SYSTEMS BY POWDER METALLURGY METHOD ) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ดร. ธาชาชาย เหลืองวรานันท์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.ศิริพร ลากเกียรติถาวร, 81 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์ ( $Ti_5Si_3$ ) จากผงไทเทเนียมและผงซิลิคอน และสารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ ) จากผงไทเทเนียม ผงซิลิคอน และผงคาร์บอน โดยการเผาผนึก เพื่อศึกษาผลของสัดส่วนสารตั้งต้น อุณหภูมิ วิธีการขึ้นรูป และปริมาณคาร์บอน ต่อการเกิดสารประกอบ โดยทำการเตรียมสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์ ที่ใช้ผงไทเทเนียมและซิลิคอน ในสัดส่วนร้อยละของอะตอมเท่ากับ 50:50, 55:45, 60:40, 65:35 และ 70:30 และขึ้นรูปโดยใช้การอัดขึ้นรูปแบบให้แรงทิศทางเดียวด้วยแรงอัด 64 MPa ทำการเผาผนึกแบบไม่ใช้ความดันที่ อุณหภูมิระหว่าง  $1100-1600^{\circ}C$  พบว่าที่สูตรส่วนผสมจากไทเทเนียมและซิลิคอน 60:40 หลังการเผาผนึกที่ อุณหภูมิ  $1100-1500^{\circ}C$  เกิดสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์เพียงอย่างเดียว และเมื่ออุณหภูมิเผาสูงขึ้นเป็น  $1600^{\circ}C$  พบว่าเกิดสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์ และ ไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC) สูตรที่มีส่วนผสม 70:30 หลังการเผาผนึกพบสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  เกิดร่วมกับ  $Ti_5Si_3$  และ TiC สำหรับการเตรียมสารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์จากผงไทเทเนียม ผงซิลิคอน และผงคาร์บอน เมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C, 1400^{\circ}C, 1600^{\circ}C$  สูตรที่มีผงคาร์บอน 33.3 at% ผงไทเทเนียม 50 at% และ ผงซิลิคอน 16.67 at% ( $3Ti-Si-2C$ ) เกิดสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  มากที่สุด โดยทุกอุณหภูมิเกิด TiC ร่วมด้วย และเมื่ออุณหภูมิเผาสูงขึ้นพบว่า TiC เกิดมากขึ้นตามลำดับ ที่อุณหภูมิ  $1600^{\circ}C$  เกิดสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  และ TiC ในปริมาณใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังพบว่ากรณีการเตรียมสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  จากสารตั้งต้น 2 องค์ประกอบโดยเพิ่มแรงอัดขึ้นรูปก่อนการเผาผนึกโดยวิธี Cold isostatic press (CIP) ด้วยความดัน 200 MPa และโดยวิธี Hot forging ด้วยความดัน 648 MPa ไม่ช่วยเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผามากนัก ในขณะที่การเผาผนึกแบบให้ความดันขณะเผา (Hot press) 24.24 MPa ช่วยเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานได้มากถึง 93% และ 99% สำหรับการเตรียมสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  และ  $Ti_3SiC_2$  ตามลำดับ

ภาควิชา.....วิศวกรรมโลหการ..... ลายมือชื่อนิสิต.....  
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมโลหการ..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา...2551..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

# # 4870395221 : MAJOR METALLURGICAL ENGINEERING

KEYWORDS : TITANIUM-SILICON/ TITANIUM-SILICON-CARBON/POWDER  
METALLURGY METHOD

PACHANEE THAPNUY : STUDY OF COMPOUND SYNTHESIS FROM Ti-Si  
AND Ti-Si-C SYSTEMS BY POWDER METALLURGY METHOD. ADVISOR :  
TACHAI LUANGVARANUNT, Ph.D, CO-ADVISOR : SIRIPORN  
LARPKIATTAWORN, Ph.D, 81 pp

Titanium Silicide ( $Ti_5Si_3$ ) and Titanium Silicon Carbide ( $Ti_3SiC_2$ ) was prepared from Titanium-Silicon and Titanium-Silicon-Carbon respectively. The parameter of starting material ratio, temperature, forming pressure and carbon content were studied. Ti : Si with atomic percent of 50:50, 55:45, 60:40, 65:35 and 70:30 were mixed and uniaxial pressed into pellet at 64 MPa. The pressed pellets were sintered in Ar atmosphere at temperature range of 1100-1600°C. Only one compound of  $Ti_5Si_3$  was found from Ti : Si ratio of 60:40 at sintering temperature of 1100-1500°C. However, by increasing temperature to 1600°C, Titanium Carbide (TiC) occurred along with Titanium Silicide ( $Ti_5Si_3$ ). For Ti : Si ratio of 70:30, after sintering the compounds of  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3$  and TiC were found. To synthesize  $Ti_3SiC_2$  compound, carbon was mixed with Titanium and Silicon then sintered at 1200°C, 1400°C, 1600°C. The sample prepared from composition of 33.3 at% carbon, 50 at% Titanium and 16.67 at% Silicon (3Ti : Si : 2C) has the most significant amount of compound  $Ti_3SiC_2$  together with minor compound of TiC. This TiC compound will increase with increasing sintering temperature. In addition, the synthesis of  $Ti_5Si_3$  from binary component, increasing the forming pressure to 200 MPa by Cold isostatic press (CIP) and 648 MPa by Hot forging have not affected much on density. On the other hand, sample prepared from binary ( $Ti_5Si_3$ ) and ternary ( $Ti_3SiC_2$ ) component sintered by hot pressing with 24.24 MPa results in high density of 93% and 99% respectively.

Department : Metallurgical Engineering..... Student's Signature .....

Field of Study : Metallurgical Engineering..... Advisor's Signature .....

Academic Year : 2008..... Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของอาจารย์ ดร. ฐาชาย เหลืองวรานันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.ศิริพร ลาภเกียรติถาวร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษา ความรู้ และ คำแนะนำต่างๆที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งในงานวิจัยตลอดมา ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาวิศวกรรมโลหการที่ให้คำแนะนำและข้อคิดต่างๆต่องานวิจัยฉบับนี้

ขอขอบคุณ ดร.จุน อีเคอจึ ผู้เชี่ยวชาญอาสาสมัครจากไจก้า (JICA) เจ้าหน้าที่ฝ่ายนวัตกรรมวัสดุ ศูนย์พัฒนาและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย โครงการภาคีบัณฑิตที่สนับสนุนทุนวิจัย เครื่องมือ และสถานที่ในการทดลอง

สุดท้าย ผู้วิจัยขอขอบคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่สนับสนุนทางการศึกษา จนกระทั่งสำเร็จการศึกษา ในระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต ได้ตามเจตนารมณ์ รวมถึงบุคคลรอบข้างที่คอยให้กำลังใจและช่วยเหลือตลอดมา

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในอุตสาหกรรมการผลิตสำหรับแม่พิมพ์ (mold, Die) อุปกรณ์สำหรับกลึงไส เช่น ไขตัด ไบมีดกลึง (cutting tool, blade, cutter) ซึ่งต้องรับภาระกรรม เช่น แรงเฉือน แรงกระแทก แรงเสียดสีในการทำงาน จึงต้องมีความแข็งแรงสูง ทนทานการสึกหรอ ใช้งานได้นานขึ้น วัสดุที่เลือกใช้มักอยู่ในกลุ่มที่มีโลหะผสมกลุ่มเหล็กกล้าเครื่องมือมีธาตุที่สามารถฟอร์มคาร์ไบด์ที่แข็งเช่น ทังสแตน โคบอลต์ วานาเดียม เป็นต้น เมื่อเติมโลหะผสมที่ทำให้เกิดคาร์ไบด์ที่แข็งสูงขึ้น ราคาจึงสูงขึ้นด้วย หรือ ใช้วัสดุผสมที่ประกอบด้วย วัสดุในกลุ่มเหล็กกล้าเครื่องมือเป็นส่วนที่ใช้ในการรับแรง และมีเหล็กกล้าคาร์บอนปานกลางหรือ เหล็กกล้าผสมต่ำที่ผ่านการชุบแข็งแทรกเป็นแผ่นรอง (backing) แล้วทำการเคลือบผิวเพื่อเพิ่มอายุการใช้งาน

การเคลือบผิวทางวิศวกรรมมีหลายประเภท เช่น การเคลือบผิวโดยวิธีโครเมียมเพลทติ้ง (Hard chromium plating) การเคลือบผิวอิเล็กโทรเลสเพลทติ้ง (Electroless nickel plating) การเคลือบผิวด้วยสเปรย์ร้อน (Thermal spraying) การเชื่อมพอกผิวแข็ง (Weld hard facing) การเคลือบไอทางกายภาพ (Physical vapour deposition) และการเคลือบไอทางเคมี (Chemical vapour deposition) เป็นต้น ในการเคลือบผิวแต่ละวิธีมีกระบวนการ และข้อจำกัดที่แตกต่างกัน กระบวนการเคลือบผิวที่นิยมเป็นการเคลือบไอทางกายภาพและการเคลือบไอทางเคมี จุดประสงค์ของการเคลือบไอทั้งสองประเภทเพื่อเพิ่มความต้านทานการเสียดสีของเหล็กกล้าเครื่องมือ หรือวัสดุผสมที่ทำการเคลือบติดด้วยสารประกอบคาร์ไบด์ สารประกอบไนไตรด์ ซึ่งมีหลายประเภทเช่น ไทเทเนียมคาร์ไบด์ หรือ ไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีความแข็งแรงสูงถึง 3,000 กิโลกรัมต่อตารางมิลลิเมตร แต่ยังมีปัญหาว่า ใช้งานได้ที่อุณหภูมิจำกัด เมื่ออุณหภูมิสูงเกินค่าที่สารประกอบคาร์ไบด์สามารถรับได้ มีผลต่อการสูญเสียคุณสมบัติทางด้านความแข็ง จึงได้มีการศึกษาการเคลือบผิวด้วยสารประกอบที่มีคุณสมบัติทางด้านความแข็ง และความแข็งแรงสูง ซึ่งมีคุณสมบัติทางกล และด้านการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ดี

สารประกอบที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้คือ สารประกอบกลุ่ม MAX คือสารประกอบที่เกิดจากธาตุสามชนิดที่พอร์มตัวในกลุ่มที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $M_{n+1}AX_n$  ซึ่ง n คือ 1,2 หรือ 3 M คือธาตุในกลุ่มทรานซิชัน A คือธาตุในตารางธาตุตั้งแต่ IIB ถึง VIA และ X คือ คาร์บอนหรือไนโตรเจน ในกรณีของ n คือ 2 ตัวอย่างเช่นโลหะคาร์ไบด์ คือ  $Ti_3C_2$  และ A คือ ซิลิคอน จะได้เป็นสารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ ) เป็นสารประกอบที่รวมคุณสมบัติที่ดีของโลหะ และเซรามิกไว้ด้วยกัน เหมือนโลหะคือ สามารถกลึงตัดไส มีค่าการนำความร้อนและมีการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าไทเทเนียม 2-3 เท่า และเหมือนเซรามิกคือ คือ มีคุณสมบัติทางกลที่ดีที่อุณหภูมิสูง ต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ดี และเป็นสารหล่อลื่นด้วยตัวมันเอง (self lubrication) ชิ้นงาน  $Ti_3SiC_2$  ที่มีหลายผลึก (Polycrystal) จะเปราะที่อุณหภูมิต่ำเหมือนเซรามิกอื่นๆ แต่หากเป็นผลึกเดี่ยว (Single crystal) จะมีความยืดหยุ่น (ductile) เพราะว่ามี การเสียรูปในลักษณะคิงแบนด์ (Kink band)

จากคุณสมบัติที่ดีของ  $Ti_3SiC_2$  ที่รวมสมบัติเด่นของทั้งโลหะและเซรามิกเข้าด้วยกัน ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจ เพื่อศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  โดยทำการปรับอัตราส่วนผสม ของสารตั้งต้น ความดันในการขึ้นรูป และอุณหภูมิการเผา เพื่อให้ทราบถึงสภาวะที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมซิลิไซด์ ( $Ti_5Si_3$ ) และไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ ) ให้ได้ปริมาณองค์ประกอบของเฟสที่สูง

1.2.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิ และอัตราส่วนของผงไทเทเนียม : ซิลิคอน และอัตราส่วนของ ผงไทเทเนียม : ซิลิคอน : คาร์บอน ต่อการเผาผนึกของสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์ ( $Ti_5Si_3$ ) และไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ )

1.2.3 เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกลของสารประกอบกลุ่ม ไทเทเนียม : ซิลิคอน และไทเทเนียม :ซิลิคอน : คาร์บอน คือ ความแข็ง และทางกายภาพ คือ ความหนาแน่น และ โครงสร้างจุลภาค



### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

การเผาผนึกผงโลหะโดยทดลองที่สัดส่วน สององค์ประกอบ และ สามองค์ประกอบดังนี้

1.3.1 ศึกษาอัตราส่วนผสมของสารประกอบกลุ่ม ไทเทเนียม : ซิลิคอนในสัดส่วนอะตอม เปอร์เซ็นต์ 50:50 55:45 60:40 65:35 และ 70:30 และอุณหภูมิเผาผนึกที่  $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $1500^{\circ}\text{C}$  และ  $1600^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชม.ในบรรยากาศของอาร์กอน

1.3.2 ศึกษาอัตราส่วนผสมของสารประกอบกลุ่มไทเทเนียม : ซิลิคอน : คาร์บอน (  $3\text{Ti} : 2\text{Si} : \text{C}$ ,  $3\text{Ti} : \text{SiC} : \text{C}$ ,  $\text{Ti} : \text{Si} : 2\text{TiC}$ ,  $2\text{Ti} : \text{SiC} : \text{TiC}$ ,  $2\text{Ti} : \text{TiC} : \text{Si} : \text{C}$ ) โดยใช้ สัดส่วนองค์ประกอบโดย โมล และเผาผนึกที่  $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $1400^{\circ}\text{C}$  และ  $1600^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชม.ในบรรยากาศของอาร์กอน

1.3.3 วิเคราะห์สมบัติของชิ้นงานที่ได้ เพื่อหาชนิดของสารประกอบ ความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค และความแข็ง

### 1.4 คำจำกัดความที่ใช้ในการวิจัย

1.4.1 ไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ )

1.4.2 ไทเทเนียมซิลิไซด์ ( $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{Ti}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ )

1.4.3 กรรมวิธีโลหะวิทยาผง (Powder Metallurgy)

1.4.4 Hot Press (HP)

1.4.5 Cold isostatic pressing (CIP)

1.4.6 Hot isostatic pressing (HIP)

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 มีความรู้ความเข้าใจในการผลิตสารประกอบ  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  และ  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  โดยวิธีโลหะผง

1.5.2 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง Ti และ Si

1.5.3 สามารถผลิตสารประกอบ  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  หรือ  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ให้ได้เองภายในประเทศ เพื่อลดการนำเข้า

## บทที่ 2

### การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี [1]

โลหะวิทยาผง (Powder Metallurgy) เป็นกระบวนการผลิตชิ้นส่วนหลายประเภท เช่น งานโครงสร้าง แบร็ง หรืออุปกรณ์สำหรับตัด (cutting tool) โดยผ่านกระบวนการเผาผนึกที่เรียกว่า sintering ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน คือการผลิตและเตรียมผงโลหะ การผสมผงโลหะ (Mixing) การอัดขึ้นรูปผงที่ผสมแล้วลงในแบบ (green compact) ซึ่งผงโลหะจะเกาะตัวกันจนมีความแข็งแรงมากพอที่จะเคลื่อนย้ายหรือการกลึงให้ได้รูปร่างที่ต้องการ และทำการเผาผนึก (Sintering)

2.1.1 การผลิตและเตรียมผงโลหะ แบ่งได้ 3 แบบ คือ วิธีทางกล วิธีทางฟิสิกส์ และวิธีทางเคมี

วิธีทางกล มักใช้กับผงเซรามิก เริ่มจากขบวนการย่อยวัสดุด้วยการบดอัด (crusher) แบบต่างๆ จนถึงขั้นสุดท้ายเป็นบอลลมิล (ball mill) เหมาะกับวัสดุที่เปราะแตกง่าย โลหะสามารถใช้วิธีนี้ได้ เพราะโลหะจะเปราะขึ้นเมื่อผ่านการบด การบดมีจุดมุ่งหมายหลายอย่าง เช่น ลดขนาดอนุภาค เปลี่ยนรูปร่าง ทำให้เกิดอัลลอยด์จากกระบวนการทางกล (Mechanical alloying) เปลี่ยนคุณสมบัติของผงโลหะเช่น ความหนาแน่น การสามารถในการไหล และ ความแข็งที่ผิว (work hardening) นอกจากนี้ยังใช้ในการผสมวัสดุสองชนิดหรือมากกว่าให้เข้ากันอย่างสม่ำเสมอ เป็นต้น

กลไกการบดมี 3 ชั้น คือ

ชั้นที่ 1 เกิดการเปลี่ยนรูประดับจุลภาค (Microforging) โดยผงโลหะจะถูกบดและกระแทกหลายๆ ครั้ง ผงโลหะเกิดเปลี่ยนรูปจาก กลมเป็นแบน และเกิดความแข็งที่ผิว ทำให้โลหะเปลี่ยนคุณสมบัติจากเหนียวเป็นเปราะ

ชั้นที่ 2 อนุภาคที่เปราะจะเริ่มเกิดการแตก จากรอยร้าวเล็กๆ ขยายตัวเป็นรอยแตกที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และในที่สุดอนุภาคเกิดการแตกออกจากกัน

ชั้นที่ 3 โลหะที่แตกออก อาจเกิดเชื่อมติดกันเป็นกลุ่มก้อน หรือล็อกติดกันด้วยผิวที่ขรุขระ อุปกรณ์ที่ใช้ในการบด เช่น tumbler ball mill, vibratory ball mill, attrition mill, cold stream impact process เป็นต้น

วิธีทางฟิสิกส์ กระบวนการที่สำคัญคือ การทำให้แตกตัวเป็นอะตอม (Atomization) โดยน้ำโลหะจะถูกพ่นออกมาเป็นผงโลหะ ถ้าโลหะที่พ่นออกมาพบปัญหาการเกิดออกซิเดชันสามารถควบคุม

โดยการพ่นในสุญญากาศ หรือในบรรยากาศแก๊สเฉื่อย คุณสมบัติของผงที่เตรียมด้วยวิธีการทำให้แตกตัวเป็นอะตอมมีหลายเทคนิค เช่น การใช้น้ำ (water atomize) แก๊ส (gas atomize) สุญญากาศ (Vacuum atomize) และคลื่นอัลตราโซนิกในแก๊ส (ultrasonic gas atomize) จะได้ขนาดเฉลี่ยของผงและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันออกไป และรูปร่างของอนุภาคมี 3 แบบคือ กลม มีรูพรุน และมีรูปร่างที่ไม่สม่ำเสมอ (irregular) องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างจุลภาคที่ได้จะต่างกัน ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติคือ ความหนาแน่น การไหลตัว ความแข็งแรงก่อนเผา (green strength) ความสามารถในการอัดขึ้นรูป (compressibility) อัตราการเผาผนึก ความสามารถในการขึ้นรูป (forge ability) และความแกร่ง (toughness)

วิธีทางเคมี โดยใช้ปฏิกิริยาทางเคมี ใช้ได้ทั้งโลหะและเซรามิก มี 5 แบบคือ การใช้ไฮดรอกไซด์ การรีดิวซ์ การใช้กระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลาย การสลายตัวโดยใช้ความร้อน การใช้ปฏิกิริยาแก๊สและของแข็ง และ การใช้กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า

### 2.1.2 กระบวนการอัดขึ้นรูปผง ( powder compaction )

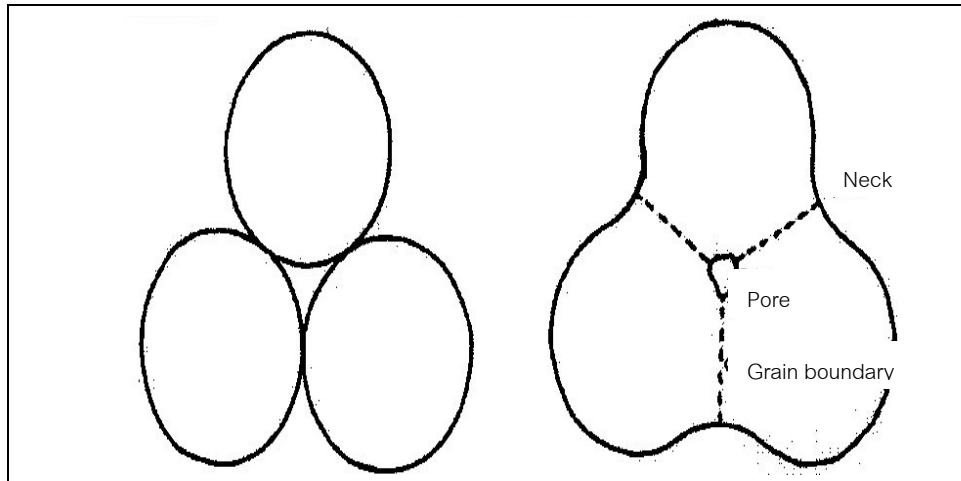
การอัดขึ้นรูปผงโดยแรงจากภายนอกมี 4 วิธีหลักคือ

- การกดอัดผงโดยใช้แม่พิมพ์แข็ง (Rigid die)
- การขึ้นรูปโดยใช้แรงอัดแบบทุกทิศทาง (Isostatic pressing)
- การรีดผ่านลูกกลิ้งให้เป็นแผ่น (Roll compacting)
- การรีดผ่านหัวแบบ (Extrusion)

### 2.1.3 การเผาผนึก (Sintering)

การเผาผนึก คือ กระบวนการซึ่งผงอัดตัวแน่นเปลี่ยนเป็นเนื้อเดียวกัน โดยผ่านการเชื่อมติดกันของอนุภาคเกิดเป็นคอ การโตขึ้นของคอ และการขจัดรูพรุน ดังภาพ 2.1 ผงที่อัดตัวแน่นเกิดการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก (Specific surface area) การอบเผาขึ้นงานที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวในบรรยากาศที่ควบคุมปฏิกิริยาเคมี ผงโลหะจะเชื่อมติดกันและแข็งแรงมากพอต่อการใช้งาน โลหะเชื่อมติดกันที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวได้เพราะมีพลังงานเกิดขึ้นจากการลดลงของพื้นที่ผิว บางกระบวนการเกิดขึ้นตอน การอัดและการเผาผนึกเกิดพร้อมกันที่อุณหภูมิสูง เรียกว่าการอัดขึ้นรูปร้อน (hot pressing หรือ Pressure sintering) ในระหว่างการเผาผนึกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงคือ มีการเชื่อมติดกันระหว่างอนุภาคและเกิดคอ มีการลดลงของพื้นที่ผิว มีการหดตัว และมีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่น ซึ่งอุณหภูมิจากการเผาผนึกมีผลต่อกลไกในการเกิดสารประกอบ

ถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกไม่ทำให้สารตั้งต้นใดๆ อยู่ในสภาวะของเหลว เราเรียกสภาวะในการเกิดปฏิกิริยานั้นเป็น Solid State sintering แต่ถ้าอุณหภูมิที่ใช้ทำให้สารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งอยู่ในสภาวะของเหลวเราเรียกสภาวะในการเกิดปฏิกิริยานั้นว่าเป็นแบบ Liquid phase sintering



ภาพที่ 2.1 ภาพจำลองลักษณะผงอนุภาค ก่อนเผาผนึก (ซ้าย) และขณะเผาผนึก (ขวา) เมื่อมีการถ่ายเทมวลสารของอนุภาคที่อยู่ติดกันขณะได้รับความร้อน [17]

#### 2.1.3.1 การเผาผนึกในสภาวะของแข็ง (Solid State sintering) แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน

- ขั้นเริ่มต้นของการเผาผนึก (Initial stage sintering) ขั้นตอนนี้ช่องว่างมีความต่อเนื่องและเปิด แต่มีรูปร่างผิดปกติ มีการลดลงของพื้นที่ผิว และอาจเกิดหรือไม่เกิดการหดตัว หรือเพิ่มขึ้นของความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาคมีคุณสมบัติใกล้เคียงอนุภาคเริ่มต้น

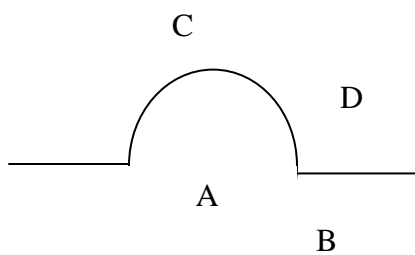
- ขั้นกลางของการเผาผนึก (Intermediate stage sintering) ขั้นตอนนี้ช่องว่างเป็นรูปทรงกระบอก มีความต่อเนื่องตามขอบของ เกรน มีการลดลงของพื้นที่ผิว และพลังงานของขอบเกรน โครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นเกรนมากกว่าเป็นอนุภาค

- ขั้นสุดท้ายของการเผาผนึก (Final stage sintering) ขั้นตอนนี้มีรูพรุนน้อยกว่า 8% ช่องว่างรูปทรงกระบอกแตกออกเป็นช่องว่างกลมที่ไม่ต่อเนื่อง อยู่ตามขอบของเกรน มีการโตขึ้นของเกรน และการเผาผนึกเกิดขึ้นสมบูรณ์

กลไกของการเผาผนึกกำหนดโดยวิธีทางซึ่งมวลถูกเคลื่อนย้ายเนื่องจากความแตกต่างกันของ ศักย์ทางเคมี (chemical potential) ที่จุดต่างๆ กลไกมี 2 กลุ่มใหญ่คือ

1. กลไกการเคลื่อนที่ของอะตอมที่ผิว (Surface transport mechanisms) นำไปสู่การลดลงของพื้นที่ผิว และโตขึ้นของรอยเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคที่พื้นผิว A และ B ดังภาพ 2.2 สามารถเกิดขึ้นได้ในขั้นเริ่มต้นของการเผาผนึกซึ่งเป็นไปได้ 3 แบบ และสามารถเกิดขึ้นพร้อมกันขึ้นกับขนาดของอนุภาคคือ การกลายเป็นไอ/ การควบแน่น (Evaporation/Condensation) การแพร่ที่ผิว (Surface diffusion) และการแพร่ที่แลตทิซ (Lattice diffusion)

ที่สภาวะเริ่มแรกของการเผาผนึก กลไกที่เกิดเป็นกลไกของการกลายเป็นไอ/ การควบแน่น มีความสัมพันธ์กันตามสมการ 1.1-1.7



$$\mu_A - \mu_B = \gamma \Omega \quad (1.1)$$

$$\mu_C - \mu_D = RT \ln (P/P_0) \quad (1.2)$$

$$\mu_A = \mu_B \quad \text{และ} \quad \mu_C = \mu_D \quad (1.3)$$

$$\mu_A - \mu_B = \mu_C - \mu_D \quad (1.4)$$

ดังนั้น จากสมการ(1.3) จะได้

$$RT \ln (P/P_0) = \gamma \Omega ((1/r_1) + (1/r_2)) \quad (1.5)$$

$$\text{และ} \quad \Omega = M/\rho \quad (1.6)$$

ดังนั้น

$$\ln (P/P_0) = (M/\rho RT)((1/r_1) + (1/r_2)) \quad (1.7)$$

ภาพที่ 2.2 ภาพจำลองผิวอนุภาคที่มีค่าความต่างศักย์ทางเคมี ( $\mu$ ) ต่างกัน

ซึ่ง  $P$  คือ equilibrium vapor pressure at C  $P_0$  คือ equilibrium vapor pressure at D

$\Omega$  คือ Molar volume of solid  $\gamma$  คือ specific surface energy of solid

$r_1$  &  $r_2$  คือ principle radii of curvature

2. กลไกการเคลื่อนที่แบบทั้งชิ้นงาน (Bulk transport: mechanisms) นำไปสู่การหดตัว โดยอาศัย การแพร่ที่ขอบเกรน (Grain boundary diffusion) การแพร่ที่แลตทิซ (Lattice diffusion) และการหนืด (Viscous Flow)

2.1.3.2 การเผาผนึกในสภาวะของเหลว (Liquid phase sintering) เป็นวิธีสำคัญในการผลิตเซรามิกที่มี density สูง ข้อดีของวิธีการนี้ คือ เพิ่ม Kinetic ของการเผาผนึก ปรับปรุงคุณสมบัติด้าน

ความแข็ง ความแข็งแรง แต่ข้อเสียคือ รูปทรงอาจบิดเบี้ยวได้ง่าย และ การควบคุมการเผาผนึกยากขึ้น เพราะมีเฟสของเหลวเป็นตัวแปร การใช้งานที่อุณหภูมิสูงไม่ได้ เงื่อนไขของการเกิดการเผาผนึกในสถานะของเหลว คือต้องมีของเหลวเกิดที่อุณหภูมิเผาผนึก ต้องมีมุมเปียก (Wetting angle) ที่ดีคือมีมุมเปียกระหว่างของแข็งและของเหลวต่ำ และ ต้องมีความสามารถในการละลายของเฟสของแข็งในของเหลวพอสมควร กลไกในการเกิดสารประกอบมี 3 ขั้นตอน คือ

- การจัดเรียงตัว (Rearrangement) เริ่มแรกจะเกิดการหลอม เกิดมุมเปียก เกิดการแพร่กระจาย และการกระจายตัวของเฟสของเหลวขึ้นต่อเนื่องกัน ทั้งของแข็งและของเหลวจะเกิดการจัดตัวใหม่ เพราะการไม่สมดุลของแรงแคปิลลารี (Capillary force) รอบๆอนุภาค จะหยุดเมื่ออนุภาคกลายเป็นแบบบรรจุชิดกัน (close pack)
- การตกตะกอนของ สารละลาย (Solution precipitation) เกิดที่ผิวสัมผัสระหว่างเกรน ความสามารถในการละลายจะเป็นสัดส่วนกับแรงดึง เนื่องจากแรงแคปิลลารีของตัวถูกละลายจะแพร่ผ่านของเหลว และไปตกตะกอนบนผิวอนุภาคในบริเวณที่ไม่ถูกบด การเคลื่อนตัวของวัสดุจะทำให้การหดตัวลดลง และพื้นที่สัมผัสเพิ่มขึ้น กระบวนการทั่วไปมี 2 แบบ คือ กลไกที่ควบคุมโดย การแพร่ (Diffusion control) และ ควบคุมด้วยปฏิกิริยาที่ผิวสัมผัส (Interfacial reaction control)
- การกำจัดรูพรุน จะขึ้นกับความเครียดเป็นแรงขับเคลื่อน (driving stress) เพื่อปิดรูพรุน เป็นไปตามความสัมพันธ์ตามสมการที่ 1.8 ถ้ารูพรุนมารวมกัน ค่า  $R_p$  จะเพิ่ม และ  $\sigma_p$  ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการโตของรูพรุน และความหนาแน่นลดลง

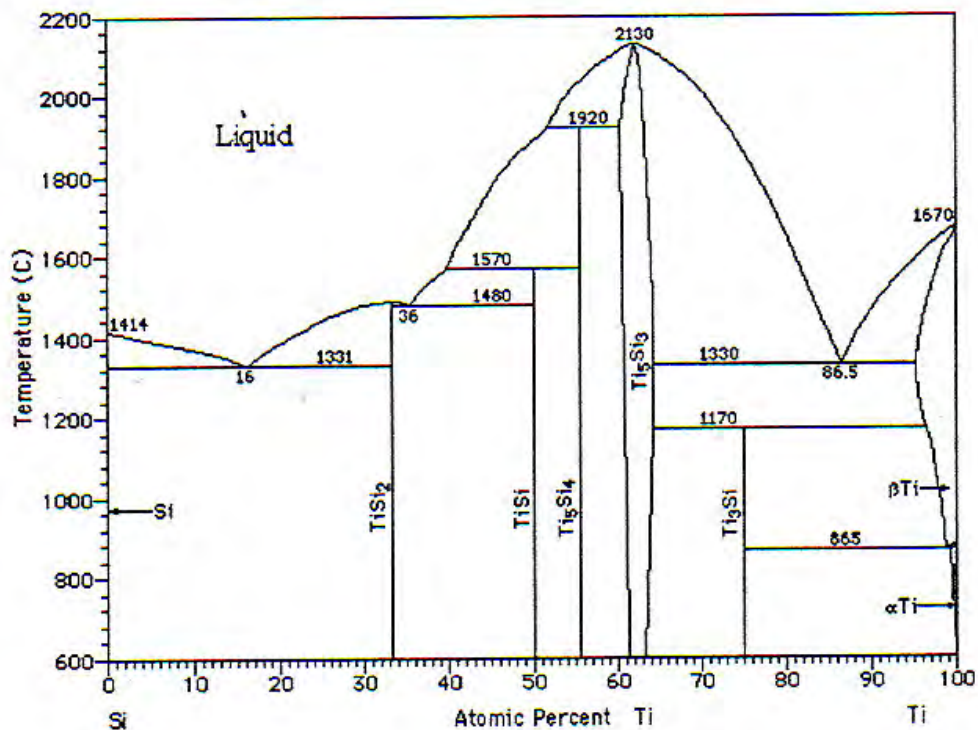
$$\text{Driving stress} = (2\gamma_v / R_p) - \sigma_p \quad (1.8)$$

ซึ่ง  $\sigma_p$  คือ vapour pressure และ  $R_p$  คือ รัศมีของรูพรุน

## 2.2 สารประกอบไทเทเนียม-ซิลิคอน (Ti-Si) [11,12]

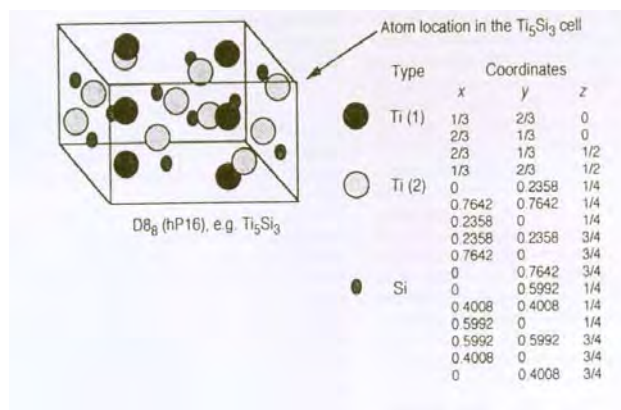
สารประกอบของซิลิคอนเรียก สารประกอบซิลิไซด์จัดเป็นสารในกลุ่มสารประกอบกึ่งโลหะ (Intermetallic compound) เป็นสารประกอบที่นิยมในวัสดุโครงสร้างที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงเช่น นำไปใช้เป็นชิ้นส่วนยานอวกาศ ตัวให้ความร้อนในเตา (heating element) หรือใช้เป็นผิวเคลือบที่ทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง

สารประกอบซิลิไซด์ที่สนใจในงานเคลือบผิวได้แก่ สารประกอบของ ไทเทเนียม-ซิลิคอน เรียกว่า ไทเทเนียมซิลิไซด์ (titanium silicide) ทนต่อความร้อน เนื่องจากมีอุณหภูมิสลายตัวที่อุณหภูมิสูง ประกอบด้วย 5 เฟส เป็นไปตามเฟสไดอะแกรมดังภาพที่ 2.3 ได้แก่  $\text{TiSi}_2$  สลายตัวที่อุณหภูมิ  $1480^\circ\text{C}$   $\text{TiSi}$  มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ  $1570^\circ\text{C}$   $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ  $1920^\circ\text{C}$   $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ  $2130^\circ\text{C}$  และ  $\text{Ti}_3\text{Si}$  มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ  $1170^\circ\text{C}$



ภาพที่ 2.3 แผนภูมิสมดุล ไทเทเนียม-ซิลิคอน [11, 12]

สารประกอบซิลิไซด์  $Ti_5Si_3$  คือสารประกอบที่เสถียรที่สุดมีโครงสร้างผลึกดังภาพที่ 2.4 ซึ่งเหมาะที่จะนำไปพัฒนาเพื่อใช้งาน อันเนื่องมาจากการมีอุณหภูมิสลายตัวสูงดังกล่าวข้างต้น มีความหนาแน่นต่ำคือ  $4.32 \text{ g/cm}^3$  ความแข็งสูง  $11.3 \text{ GPa}$  ซึ่งสัมพันธ์กับ ค่า Young's modulus)  $225 \text{ GPa}$  และมีรายงานจากการทดลอง พบว่า  $Ti_5Si_3$  เป็นอินเทอร์มีเดียทเฟส ในการสังเคราะห์ สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ )

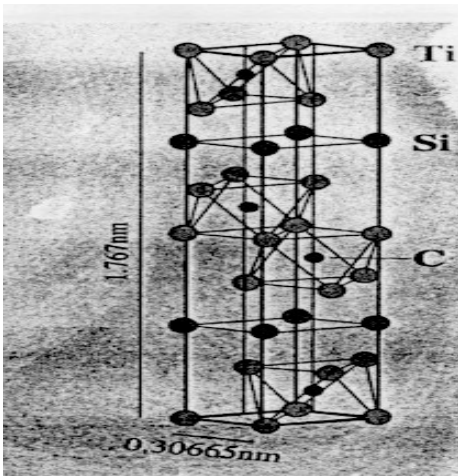


ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึก  $Ti_5Si_3$  [13]

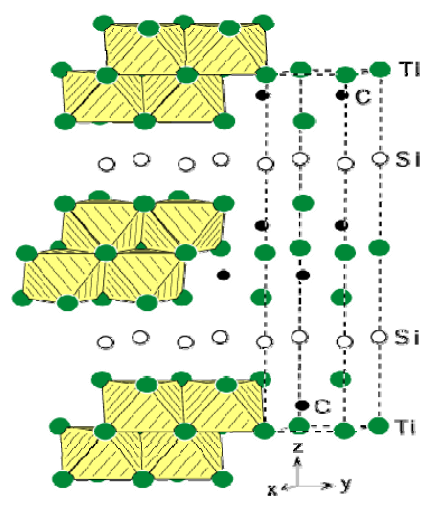
### 2.3 สารประกอบไทเทเนียม-ซิลิคอน-คาร์บอน ( $Ti-Si-C$ ) [2]

สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ ) มีโครงสร้างผลึกเป็นหกเหลี่ยม (hexagonal) ที่ประกอบไปด้วยระนาบของซิลิคอน ที่เชื่อมต่อโครงสร้างออกตะฮีดรอลของไทเทเนียมคาร์ไบด์ (octahedral) ที่แยกกันอยู่ใกล้กับ close pack ของชั้นไทเทเนียม ดังภาพที่ 2.5





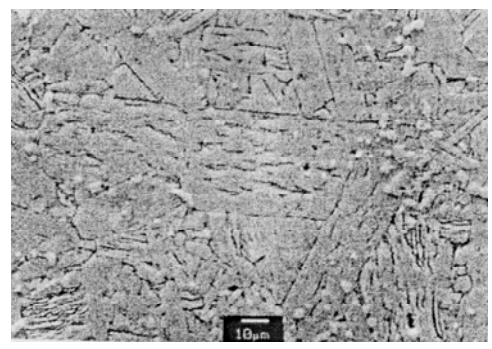
[ 9 ]



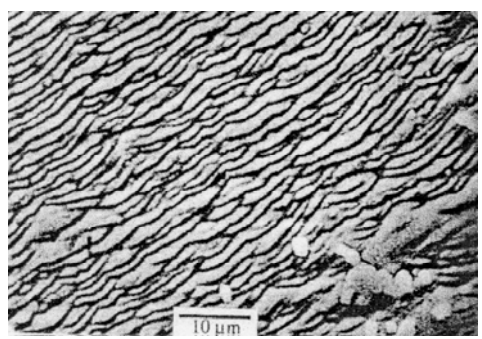
[ 15 ]

(ก) (ข)  
 ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>)

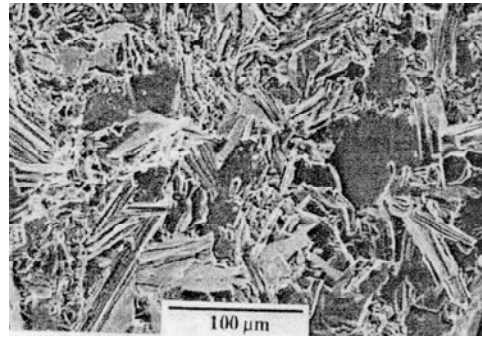
โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางขึ้นตัวอย่างที่ กัดกรดด้วยสารละลายของกรดไฮโดรฟลูออริกและกรดไนตริก โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด ดังภาพที่ 2.6 ก และภาพ 2.6 ข เป็นภาพแสดงกำลังขยายที่สูงขึ้น แสดงลักษณะโดยธรรมชาติของชั้น สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ และ ภาพ 2.6 ค แสดงลักษณะรอยแตกแบบ cleavage plane



(ก)



(ข)

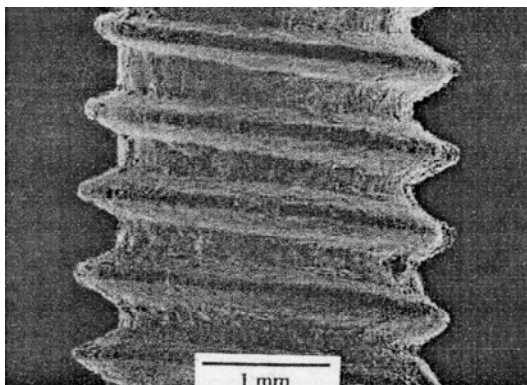


(ค)

ภาพที่ 2.6 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดของสารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ ) หลังการขัดผิวและกัดกรด (ข) ภาพขยายสูงซึ่งแสดงลักษณะเกรนและชั้นของวัสดุ (ค) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดแสดงผิวแตกของวัสดุ [2]

สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  มีจุดหลอมเหลว สูงกว่า  $3000^{\circ}C$  ความหนาแน่นทางทฤษฎีเท่ากับ 4.53 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่ายังโมดูลัสเท่ากับ 320 GPa ค่าความแข็งที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง 4- 8 GPa [14] การนำไปใช้งานนิยมใช้เป็นสารเคลือบผิวต้านทานการเสียดสีและการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ เป็นสารประกอบในวัสดุกลุ่มเซรามิก ที่อยู่ในเฟส “  $M_{n+1}AX_n$  ” ซึ่ง M เป็นธาตุในกลุ่มแรกของธาตุทรานซิชัน (ส่วนมากอยู่ในกลุ่ม IIIA และ IVA) และ X เป็นได้ทั้ง คาร์บอนและไนโตรเจนเป็นธาตุที่นักวิทยาศาสตร์ และนักฟิสิกส์ให้ความสนใจ เพราะมีคุณสมบัติที่พิเศษของ โลหะและเซรามิกผสมกัน คือมีทั้งคุณสมบัติการนำไฟฟ้าและการนำความร้อน

คุณสมบัติทางความร้อน และ ความจุความร้อนจำเพาะของ  $Ti_3SiC_2$  ที่มีความหนาแน่นเท่ากับ 4.48 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรที่ 27 องศาเซลเซียสมีค่า 43 W/ m.K ( 588 J / kg.K) ซึ่งใกล้เคียงกับคุณสมบัติการนำความร้อน และความจุความร้อนจำเพาะของไทเทเนียมคือ 31 W/ m.K ( 523 J/ kg.K) มีค่าคลาดเคลื่อนที่ยอมรับได้ก่อนจะเกิดความเสียหาย (damage tolerant) มีพร้อมทั้งคุณสมบัติความสามารถในด้านการกลึงไสด้วยเครื่อง ( machineability) ซึ่งสามารถเป็นสารหล่อลื่นในตัวเอง เช่น การเจาะรูสำหรับทำเกลียวสามารถใช้เครื่องมือทั่วไปที่ทำจากเหล็กกล้าเครื่องมือแบบรอบสูง ( high speed) โดยไม่ต้องใช้สารหล่อลื่น ร่องเกลียวที่ได้จากการเจาะมีขนาดแม่นยำ และไม่มีครีบกจากการเจาะ ดังภาพที่ 2.7

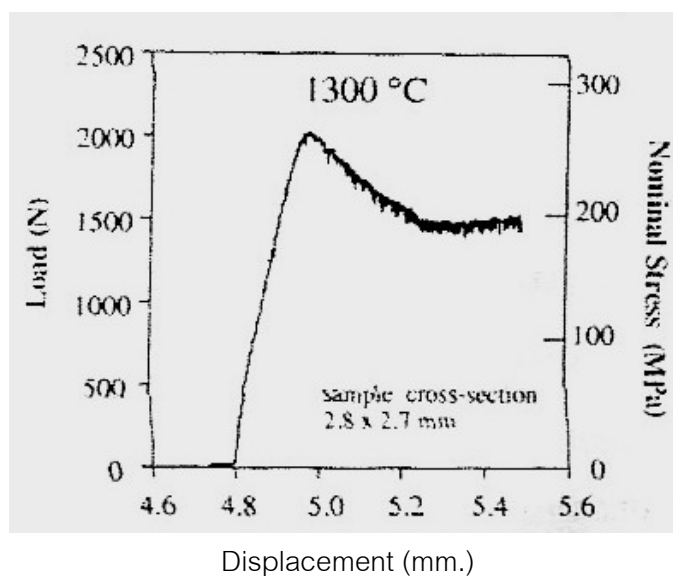


ภาพที่ 2.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดของภาคตัดบริเวณร่องเกลียวขึ้นรูปโดยใช้ดอกสว่านที่มีอยู่ทั่วไป และไม่ใช้สารหล่อลื่น [ 2 ]

นอกจากนี้สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ยังมีคุณสมบัติต้านทานการเกิดความเสียหายจากการเปลี่ยนอุณหภูมิสูงโดยฉับพลัน (Thermal shock resistance) มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำ (relative density) เสถียรที่อุณหภูมิสูงถึง  $1700^{\circ}C$  ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย และสุญญากาศ สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์มีค่างโมดูลัสที่วัดด้วยเทคนิคเรโซแนนซ์ ฟรีควีนซี (resonance frequency Technique) เท่ากับ 320 GPa มีค่าความแข็งวัดในหน่วยวิกเกอร์เป็น 4 GPa ซึ่งใกล้เคียงกับค่าต่ำสุดที่เคยทำการทดลองได้ ซึ่งอาจเป็นผลจากความบริสุทธิ์ของตัวอย่าง ค่าความแข็งแรงต่อแรงดัด

(Flexural strength) หรือ MOR จากการทดสอบแรงดัดโค้งแบบแรงกด 4 จุดมีค่า  $260 \pm 20$  MPa ซึ่งไม่สูงมาก ซึ่งในทางทฤษฎีคาดว่าถ้าขนาดเกรนมีความละเอียดขึ้นจะมีผลทำให้ค่า MOR สูงขึ้น

ความแข็งแรงในการรับแรงกดของสารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}C$  จากตัวอย่างขนาด 2.7 มม.×1.8 มม. ×4.3 มม. ด้วยเครื่อง EDM โดยใช้อัตราการกัด 0.0033 มม./วินาที และไม่ลดแรงเสียดทานระหว่างตัวอย่างกับหัวกดมีค่าเท่ากับ  $260 \pm 5$  MPa จากภาพที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ ระหว่างการเปลี่ยนรูปและน้ำหนักกด ซึ่งแสดงค่า substantial yield ซึ่งสูงกว่า โลหะผสมพิเศษ (superalloy) ที่มีอยู่ในปัจจุบัน

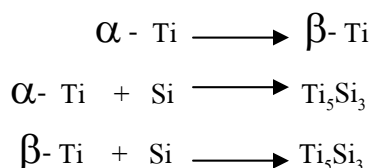


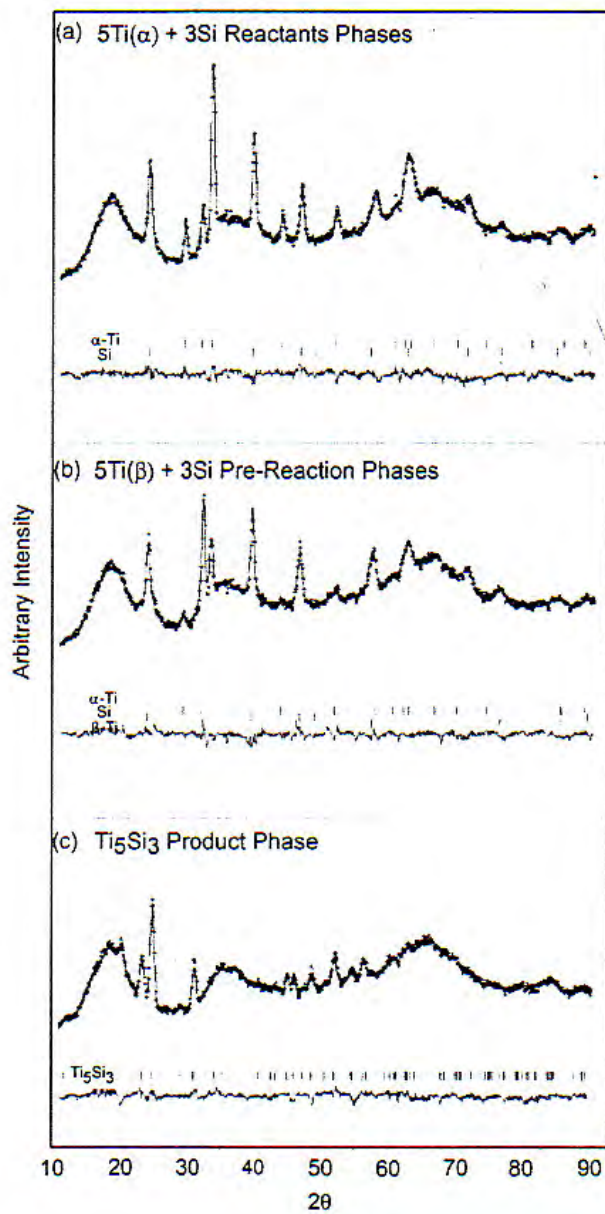
ภาพที่ 2.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างการเปลี่ยนรูปและการกระทำที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}C$  [ 2 ]

ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่วัดที่อุณหภูมิ 25-1000°C คือ  $(10 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ค่านี้ต่ำกว่าไทเทเนียมบริสุทธิ์เล็กน้อย ความต้านทานทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องมีค่าเท่ากับ  $4.5 \times 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  และสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง ค่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิต่อความต้านทานคือ  $0.019 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ 50-300 K และพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์สูงกว่าไทเทเนียมบริสุทธิ์ ( $2.3 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ ) หรือ ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ( $1.6 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ )

## 2.4 วรรณกรรมปริทรรศน์

D.P.Riley, C.P. Oliver และ E.H. Kisi [11] ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบ  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  จากไทเทเนียมและซิลิคอน ด้วยเทคนิค self propagating high –temperature synthesis (SHS) โดยเตรียม Ti-Si สัดส่วน Ti 5 โมลและ Si 3 โมล ผสมในอาร์กอน (Ti 99.98% ขนาดอนุภาค 325 mesh และ ก้อน Si 99.9% ที่ผ่านการบด 1 ซม.จนได้ได้ขนาดอนุภาคเล็กกว่า 50 ไมครอน อัตรา 2 ตัวอย่าง แยกวางแต่ละตัวอย่างตรงกลางในท่อซิลิกาที่รองด้วยอลูมินา และ ไทเทเนียม ที่อยู่บนฐานเพื่อแยกความร้อน และ ปฏิริยาเคมี เผาในเตาสัญญากาศสุญญากาศ ความดัน  $10^{-2} \text{ mbar}$  ให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง 673 K อัตราการให้ความร้อน  $30 \text{ K min}^{-1}$  คงอัตรานี้ไว้ระหว่างอุณหภูมิ 673 ถึง 1123 K บันทึกลงด้วยนิวตรอนดิฟแฟรคชันเป็นเวลา 5 วินาที และเพิ่มอัตราการให้ความร้อนเป็น  $100 \text{ } ^\circ\text{C/min}$  ในระหว่าง 1123-1323 K โดยศึกษาจุดหลอมเหลวของ  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  บันทึกลงด้วยรูปแบบดิฟแฟรคชัน ที่มีความละเอียดของเวลาเป็น 0.9 วินาที ระหว่างการให้ความร้อน  $> 100 \text{ K/s}$  ผลการเปรียบเทียบเฟสเริ่มต้นและเฟสที่เกิดระหว่างปฏิกิริยาดังภาพที่ 2.9 ซึ่งแสดงกลไกปฏิกิริยาพบว่า มีการเปลี่ยนจาก ไทเทเนียมแอลฟา สู่ เบตา ซึ่งเริ่มจากการแพร่ระหว่างกัน และกระตุ้นด้วยการเผาไหม้แบบคายความร้อนเกิด SHS และการฟอร์ม  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  เกิดขึ้นโดยตรงจากปฏิกิริยาของ เบตา-ไทเทเนียม และ ซิลิคอน เป็นไปตามปฏิกิริยาดังนี้

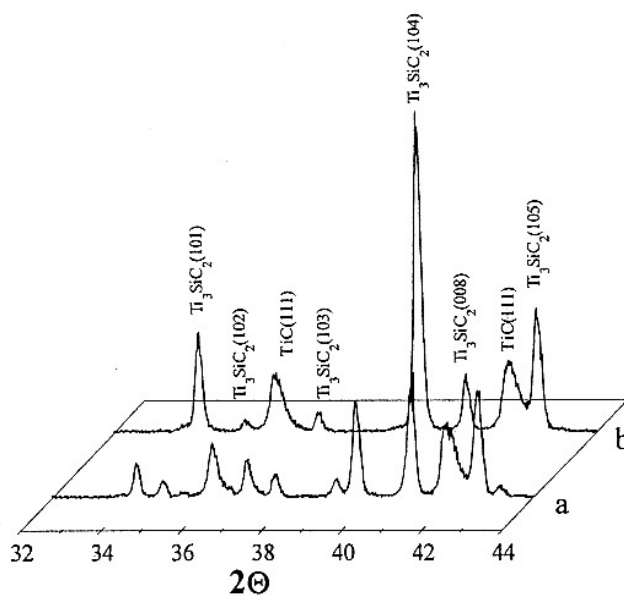




ภาพที่ 2.9 Rietveld analysis patterns สำหรับ (a) เฟสสารตั้งต้น (b) pre – reaction phase (c) เฟสผลิตภัณฑ์ [11]

Jeitschko Nowotny [2] ได้ทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ขึ้นเป็นครั้งแรก จากปฏิกิริยาของ ไทเทเนียมไฮไดรด์ ( $\text{TiH}_2$ ) ซิลิคอน และ กราไฟท์ ที่อุณหภูมิ  $2000^\circ\text{C}$  แต่มีข้อจำกัดเนื่องจากสังเคราะห์ได้เฉพาะในระดับห้องปฏิบัติการ

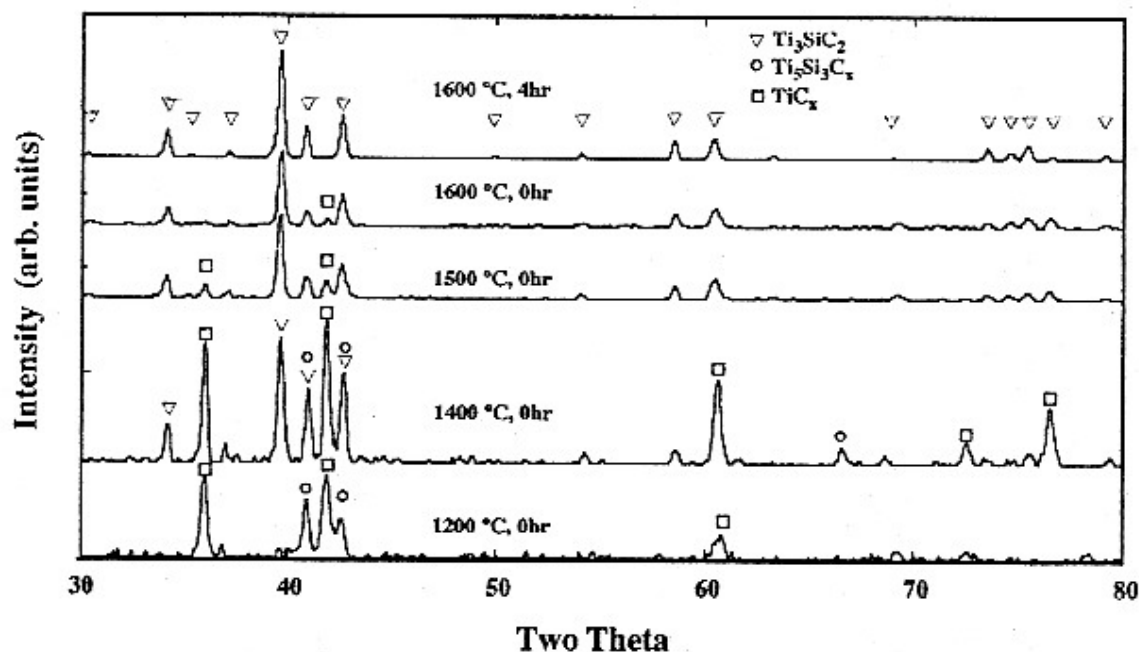
Sun Zhimei, Zhang Yi และ Zhou Yanchun [3 ] ได้สังเคราะห์ ไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ ) จาก Ti-Si-C ด้วยปฏิกิริยาแบบ solid-liquid reaction โดยผสมผงไทเทเนียม (99% ,ขนาดอนุภาค 40 ไมครอน) ซิลิคอน( 99.8%ขนาดอนุภาค 80ไมครอน) กราไฟท์ ( 99.5%ขนาดอนุภาค 10 ไมครอน) ด้วยอัตราส่วน 0.42 : 0.23 : 0.35 โดยเลือกจากเฟสไดอะแกรม และ เต็มโซเดียมฟลูออไรด์ 4% โดยน้ำหนักเพื่อช่วยให้เกิดเฟสของเหลว นำผงผสมวางโบรอนไนไตรด์คูลิงเบด เฝานในท่อSiC ที่ควบคุมบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $10^{\circ}C/min$  เฝานี้กที่  $1200-1300^{\circ}C$  2 ชม.ตรวจสอบด้วย XRD พบว่าอุณหภูมิ  $1250^{\circ}C$  เกิดพีค  $Ti_3SiC_2$  สูงสุดถึง 80% ภาพ 2.10 เปรียบเทียบการสังเคราะห์โดยใช้ ปฏิกิริยา แบบ solid-solid reaction และ solid liquid reaction



ภาพที่ 2.10 รูปแบบผล XRD เปรียบเทียบของ  $Ti_3SiC_2$  ที่ได้จากการสังเคราะห์ (a ) ปฏิกิริยา แบบ solid-solid reaction (b) solid liquid reaction [3]

Tamer El-Raghy และ Michel W.Barsoum [4] เตรียมไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์  $Ti_3SiC_2$  จาก Ti:SiC:C ด้วยการเผาผนึกแบบใช้แรงดันทุกทิศทาง (HIP) ที่อุณหภูมิ  $1200-1600^{\circ}C$  เป็นเวลา 0-24 ชม. ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และโครงสร้างจุลภาคระหว่างเกิดปฏิกิริยา ตรวจสอบด้วย XRD

ผลดังภาพที่ 2.11 ที่อุณหภูมิ 1200°C พบอินเตอร์มีเดียทเฟส คือ  $TiC_x$  และ  $Ti_5Si_3C_x$  มีความหนาแน่นสูง และเกิดเฟสเดียว ที่อุณหภูมิ 1450- 1700 °C ได้โครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยเกรน 2 ขนาด ขนาดเกรนเล็ก 3-5 ไมครอน และขนาดเกรนใหญ่ 200 ไมครอน

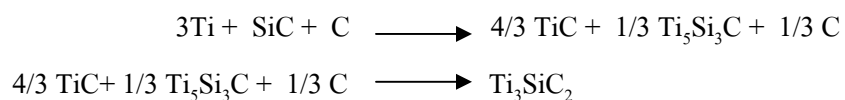


ภาพที่ 2.11 XRD ของปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ [4]

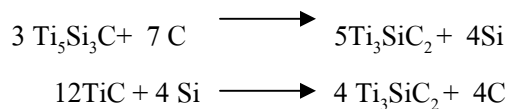
พบโครงสร้างจุลภาค  $Ti_3SiC_2$  เสถียรที่อุณหภูมิ 1600° C ในสุญญากาศ และในบรรยากาศอาร์กอนเป็นเวลา 24 ชม. พบว่าเฟส  $TiC$  ที่เหลืออยู่ช่วยยับยั้งเกรนโต ในลักษณะแอนไอโซทรอปิกคือในทิศแกน c และ a

Erdong Wu และ Erich H. Kisi ร่วมกับ Shane J. Kenedy และ Andrew [5] ศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ ) จากผงผสมไทเทเนียม / ซิลิคอนคาร์ไบด์ / คาร์บอน ( $Ti/SiC/C$ ) ในบรรยากาศอาร์กอน และอัดขึ้นรูปเย็นในแม่พิมพ์ จากนั้นเผาผนึกที่อุณหภูมิ 800-1600°C โดยให้ความร้อนแบบไดนามิก ภายใต้สภาวะแบบไม่ใช้ความดันพบเริ่มเกิดเฟส คือ  $TiC_x$  และ  $Ti_5Si_3C_x$  ( $x < 1$ ) ที่อุณหภูมิ 800°C อัตราการเกิดเป็น  $Ti_3SiC_2$  นั้นต่ำกว่า  $TiC_x$  การเกิดเป็น  $Ti_3SiC_2$  เริ่มเกิดที่ 1200 °C และอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิ 1300-1600 °C ควบคุมกลไกโดยการแพร่

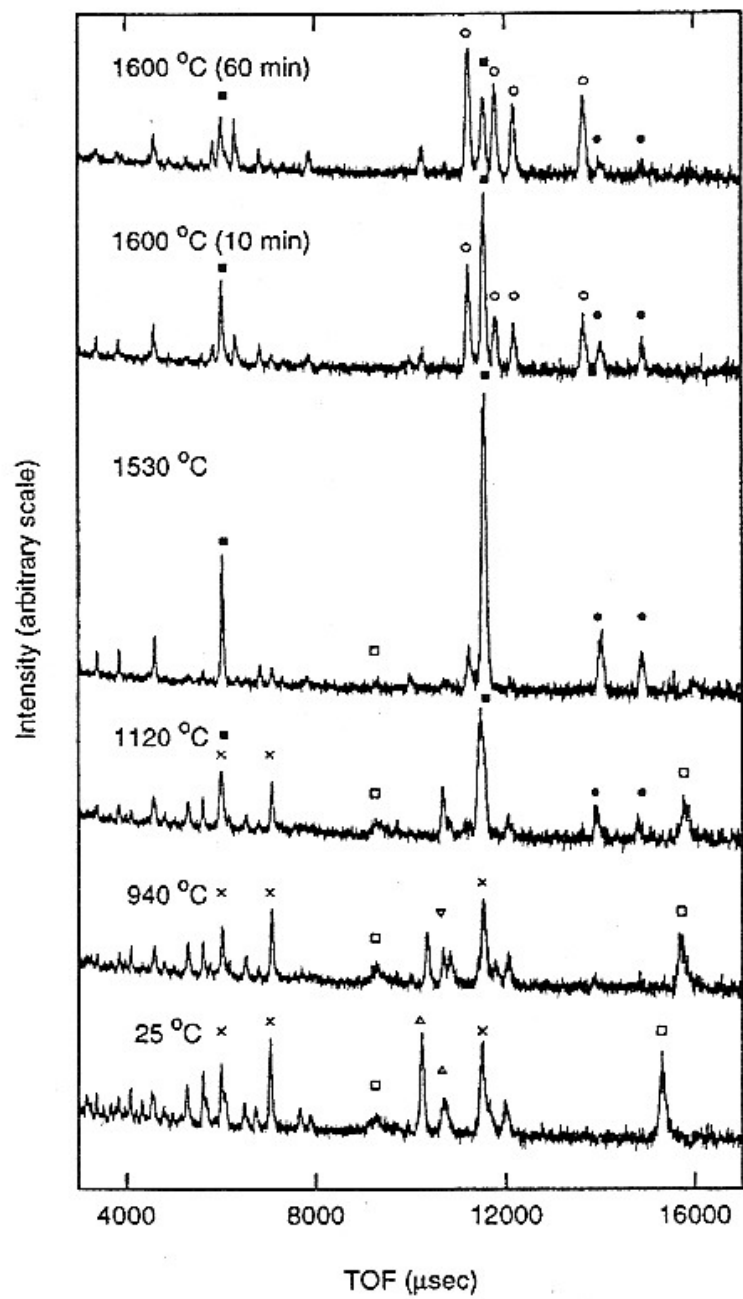
การเกิดนิวเคลียสของ  $Ti_3SiC_2$  เกิดจากการแพร่ของ  $TiC_x$  บน  $Ti_5Si_3C_x$  โดยมีข้อมูลสนับสนุนจากงานวิจัยของ El-Raghy และ Barsoum กล่าวว่า การพบ  $TiC$  บน  $Ti_3SiC_2$  เป็นผลเสีย คือจะไปเร่งให้เกิดการสลายตัวของ  $Ti_3SiC_2$  มาเป็น  $TiC$  และ  $Si$  ในภาวะแก๊ส ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1400^{\circ}C$  จากนั้นเขาได้ทำการทดลองใหม่ร่วมกับ Ronald I. Smith และคณะ [6] ด้วยเทคนิคเดิม โดยศึกษาอินเตอร์มีเดียทเฟสที่เกิดขึ้นระหว่าง ปฏิกิริยาเผาผนึกของ  $3 Ti/SiC/C$  พบว่าเกิดชั้นสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  โดยสังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง  $1600^{\circ}C$  เกิดกลไกคือเริ่มเกิดไทเทเนียมแอลฟาและไทเทเนียมเบตาที่อุณหภูมิ  $882^{\circ}C$  และ  $900-1000^{\circ}C$  ตามผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ดังภาพที่ 2.12 เริ่มมีอินเตอร์มีเดียทเฟส  $TiC_x$  และ  $Ti_5Si_3C_x$  ( $x < 1$ ) และเกิดสมบรูณ์ที่อุณหภูมิในช่วง  $1500-1600^{\circ}C$  ก่อนจะเกิดสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  และนอกช่วงอุณหภูมิตดลองพบคาร์บอนอิสระ และ สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ขึ้นกลไกของปฏิกิริยาเคมีคือ



หรือ







ภาพที่ 2.12 TOF neutron diffraction pattern ที่อุณหภูมิทดลอง แสดงเฟสต่างๆ [6 ]

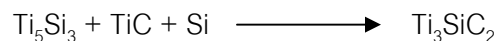
(□) C , (×) SiC, (Δ)α-Ti, (∇) β-Ti, (■) TiC<sub>x</sub>, (●) Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>, (○) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Songlan Yang, Zheng Ming Sun, Hitoshi Hashimoto [7] ทำการทดลอง โดยสังเคราะห์ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> จาก ผสม Ti : Si: TiC และผสม 2Ti: 2Si: 3 TiC (Ti 99.9% ขนาดอนุภาค 10 ไมครอน , Si 99%, ขนาดอนุภาค 2-3 ไมครอน, TiC 99% ขนาดอนุภาค 2-5 ไมครอน) ผสมและสั่นในเครื่อง

ผสมในบรรยากาศของอาร์กอน 24 ซม. เฝ้านี้กหลายช่วงอุณหภูมิจาก 700 ถึง 1200 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 15 °C/ นาที ตรวจสอบเฟสด้วย XRD และ SEM พบว่าอินเตอร์มีเดียทเฟสที่เกิดระหว่างการให้ความร้อนคือ  $Ti_5Si_3$  , TiC และ Si และมีผลต่อการฟอร์ม  $Ti_3SiC_2$  และพบว่านิวเคลียสของ  $Ti_3SiC_2$  นั้นเกิดบน TiC



Zheng Ming Sun, Aitishi Hashimoto ทำการสังเคราะห์  $Ti_3SiC_2$  จาก 3 การทดลอง การทดลองที่ 1 [8] การสังเคราะห์  $Ti_3SiC_2$  โดยปรับส่วนผสมหลายอัตราส่วนผสม Ti , Si และ TiC (Ti 99.9% ขนาดอนุภาค 10 ไมครอน, Si 99%, ขนาดอนุภาค 2-3 ไมครอน TiC 99% ขนาดอนุภาค 2-5 ไมครอน) ผสมและสั่นในเครื่องผสมในบรรยากาศอาร์กอน 24 ซม. ศึกษาการเฝ้านี้ที่อุณหภูมิ 1100-1400 °C ในสุญญากาศ ใช้อัตราการให้ความร้อน 15 °C/ นาที และตรวจสอบด้วย XRD พบว่า อุณหภูมิ 1250 -1300 °C เกิดเฟสของ  $Ti_3SiC_2$  เป็นปริมาณที่สูงกว่า 99% สำหรับสัดส่วนผสม Ti/ 1.10Si/ 2TiC และ Ti/1.15Si/2TiC เกิดอินเตอร์มีเดียทเฟสคือ  $Ti_5Si_3$  และพบนิวเคลียสของ  $Ti_3SiC_2$  ซึ่งเกิดจาก  $Ti_5Si_3$  และพบการโตของ  $Ti_3SiC_2$  จากอนุภาคของ TiC โดยมีปฏิกิริยาที่เกิดคือ



การทดลองที่ 2 [9] เตรียมจากการผสมผง Ti/Si/TiC ในอัตราส่วน 1:1:2 และ 2:2:3, ผสมผง Ti/SiC/C ในอัตราส่วน 3:1:1 และ 5:2:1, ผสมผง Ti/Si/C ในอัตราส่วน 3:1:2 และ 5:2:3 ในบรรยากาศอาร์กอน 24 ซม. เฝ้านี้กในช่วงอุณหภูมิ 1573-1773 K ในสุญญากาศ และในอาร์กอนเป็นเวลา 2-6 ซม. พบว่าความหนาแน่นของ  $Ti_3SiC_2$  ที่เฝ้านี้กในบรรยากาศของอาร์กอนหนาแน่นกว่าในสุญญากาศ มีความหนาแน่นสูง 97% คือในส่วนผสมผง Ti/SiC/C ในสัดส่วน 3:1:1 มีอินเตอร์มีเดียทเฟสคือ  $Ti_5Si_3$  และพบว่าเกิดเฟสของเหลว ระหว่างการเฝ้านี้ก

การทดลองที่ 3 [10] เตรียมจากการผสมผง 1Ti/ (1+x) Si/ 2TiC ในอัตราส่วน 1:1+x :2 (x=0,0.5,0.10,0.15) โดยเฝ้านี้กในสุญญากาศ ในช่วงอุณหภูมิ 1100-1300 °C เป็นเวลา 2 ซม. และตรวจสอบด้วย XRD และ SEM ทำการศึกษาผลของซิลิคอน พบว่าสามารถสังเคราะห์  $Ti_3SiC_2$  ใน

ปริมาณที่สูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิคอนเพิ่มขึ้น ได้สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ที่สังเคราะห์ได้สูงถึง 99 wt% โดยใช้สัดส่วน Ti/Si/TiC เท่ากับ 1/1.1/2 และ 1/1.15/2 ภายหลังจากอบชุบขึ้นงานที่ 1250-1300°C 2 ชม.

พบว่ากลไกความเสียหายและการเปลี่ยนรูประดับไมครอน ของ ผลึก  $Ti_3SiC_2$  [14] พบว่า สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ที่เตรียมจากหลายวิธีเช่น SHS, HIP, solid-liquid sintering เมื่อทดสอบแรงอัด (compression test) แรงดึง (tension) แรงดัดโค้ง (bending) ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูงพบว่ามีคุณสมบัติที่ดี และการเตรียมด้วยการเผาผลึกที่อุณหภูมิต่ำ ที่เรียกว่า pulse discharge sintering (PDS) พบว่ากลไกความเสียหายที่ได้จากการรับแรงอัด และการกดความแข็ง ทดสอบได้ในช่วงกว้าง ในหลายๆภาวะกรรม

ผลการทดสอบความแข็งวิกเกอร์ ของสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ขึ้นกับแรงที่ใช้ ที่ได้จาก กระบวนการต่างๆ [14] กรณีใช้แรงสูงกว่า 10 นิวตันค่าเฉลี่ยจากการวัดจำนวน 20 จุดมีค่าความแข็ง ประมาณ 4 GPa การทดสอบความแข็งในผลึกเดี่ยวขนาดเล็กที่เตรียมโดยเทคนิคเคลือบไอทางเคมี (CVD) วัดความแข็ง knoop ที่ระนาบปกติเท่ากับ 12-15 GPa และที่ basal plane เท่ากับ 3-4 GPa การทดสอบความแข็งตัวอย่างที่เตรียมด้วย hot press โดยมีการเติมเฟสที่แข็ง วัดความแข็งได้ ประมาณ 6 GPa การทดสอบความแข็งตัวอย่าง  $Ti_3SiC_2$  ที่มี TiC ร่วมด้วยมีค่าความแข็งประมาณ 4 GPa การทดสอบความแข็งตัวอย่าง  $Ti_3SiC_2$  ที่ 98% มีค่าความแข็งประมาณ 4 GPa และกลไกการเปลี่ยนรูปของรอยกดมีลักษณะ เป็นแบบการเปลี่ยนรูปแบบคืนรูป (ductile)

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ผงไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.7% ขนาดผง < 45 ไมครอน
- 3.1.2 ผงซิลิคอนบริสุทธิ์ 97% ขนาดผง < 45 ไมครอน
- 3.1.3 ผงคาร์บอนบริสุทธิ์ 99 % ขนาดผง 1 ไมครอน
- 3.1.4 ผงไทเทเนียมคาร์ไบด์ 99.999% < 45 ไมครอน
- 3.1.5 ผงซิลิคอนคาร์ไบด์ 99 % ขนาดผง 1 ไมครอน
- 3.1.6 แก๊สอาร์กอน, แก๊สฮีเลียม
- 3.1.7 แผ่นคาร์บอนบริสุทธิ์ (graphite sheet)

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 เครื่องชั่งน้ำหนัก ยี่ห้อ Mettler Toledo AB 304-S ความละเอียด 4 ตำแหน่ง และ Mettler Toledo PJ 3000 ความละเอียด 2 ตำแหน่ง
- 3.2.2 ลูกบิดซิลิคอนคาร์ไบด์ เส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร
- 3.2.3 หม้อบดสาร (ball mill)
- 3.2.4 ถุงเตรียมสารแบบควบคุมบรรยากาศ (glove bag)
- 3.2.5 แม่พิมพ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง  $\varnothing$  13 มม. สำหรับอัดเม็ดตัวอย่างก่อนเผาผนึก
- 3.2.6 เครื่องอัดไฮดรอลิก (TMC Hydraulic Presses No.1136) ขนาด 10 ตัน
- 3.2.7 เตาเผาผนึกแบบอัดความดัน (hot press) บริษัท FUJIDEMPA KOGYO CO.LTD  
Furnace Model High-multi 5,000 FVPHP- R-5 FRET-20  
Gas pressure  $9.5 \text{ kgf/cm}^2$  (0.95 Mpa) Vacuum degree  $5 \times 10^{-5}$  torr ( $6.65 \times 10^{-3}$  Pa)  
Time for temp rise 60 min RT ~ 2200°C
- 3.2.8 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) (ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น model XRD6000)

3.2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope)(ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410LV)

3.2.10 เครื่องขัดชิ้นงาน (ยี่ห้อ Buehler รุ่น Metaserve)

3.2.11 เครื่องวัดความแข็ง (ยี่ห้อ Buehler รุ่น Model HV0.3-20 Kgf)

3.2.12 กล้องจุลทรรศน์แสง (ยี่ห้อ Ziess รุ่น inverted microscope model 405)

3.2.13 เครื่อง Hot forge (ยี่ห้อ ENOMOTO MACHINE CO.LTD. Model 100200)

3.2.14 โถดูดความชื้น

3.2.15 ครอบบดสาร

### 3.3 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน

3.3.1 การเตรียมและการตรวจสอบคุณลักษณะจากผงผสมที่มีสององค์ประกอบ และ สามองค์ประกอบ

3.3.1.1 เตรียมผงผสมในสัดส่วนต่างๆ ตามตารางที่ 3.1 และ 3.2 ทำการบดโดย Ball Milling เป็นเวลา 2 ชม. โดยใช้ถังบดซิลิคอนคาร์ไบด์

ตารางที่ 3.1 สัดส่วนองค์ประกอบระหว่างไทเทเนียม - ซิลิคอน

สัดส่วนองค์ประกอบ	อัตราส่วน	ปริมาณ ( กรัม)
Ti:Si		
70:30	2.33 : 1	20
65:35	1.86 : 1	20
60:40	1.50 : 1	20
55:45	1.22 : 1	20
50:50	1 : 1	20

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนองค์ประกอบระหว่างไทเทเนียม – ซิลิคอน - คาร์บอน

สารตั้งต้น	อัตราส่วน	ปริมาณ ( กรัม)
Ti : Si : C	3 : 1 : 2	20
Ti : SiC : C	3 : 1 : 1	20
Ti : Si : TiC	1 : 1 : 1	20
Ti : SiC : TiC	2 : 1 : 1	20
Ti : TiC : Si : C	2 : 1 : 1 : 1	20

ทำการชั่งสารในสัดส่วนตามตารางที่ 3.1 และ 3.2 ภายในถุงเตรียมสารแบบควบคุมบรรยากาศ ซึ่งควบคุมบรรยากาศด้วยก๊าซฮีเลียม เนื่องจากไทเทเนียมและซิลิคอนเป็นธาตุที่ง่ายต่อการออกซิไดซ์ในอากาศ โดยแต่ละสัดส่วนเตรียมในปริมาณ 20 กรัม บรรจุลงในขวดพลาสติกที่บรรจุเม็ดลูกบดประมาณ 100 กรัม ปิดฝาสนิท จึงนำออกจากถุงเตรียมสารแบบควบคุมอากาศ

3.3.1.2 นำขวดผงผสมวางบนรางบด (Ball mill) เป็นเวลา 20 ชม.

3.3.1.3 เก็บผงตัวอย่างต้องทำในถุงเตรียมสารแบบควบคุมบรรยากาศ ใส่ขวดปิดฝาแล้วเก็บในโถดูดความชื้น

3.3.1.4 ทำการอัดขึ้นรูปเย็นด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ด้วยแรงอัด 1 ตัน (64 MPa) ได้ชิ้นงานขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มม.

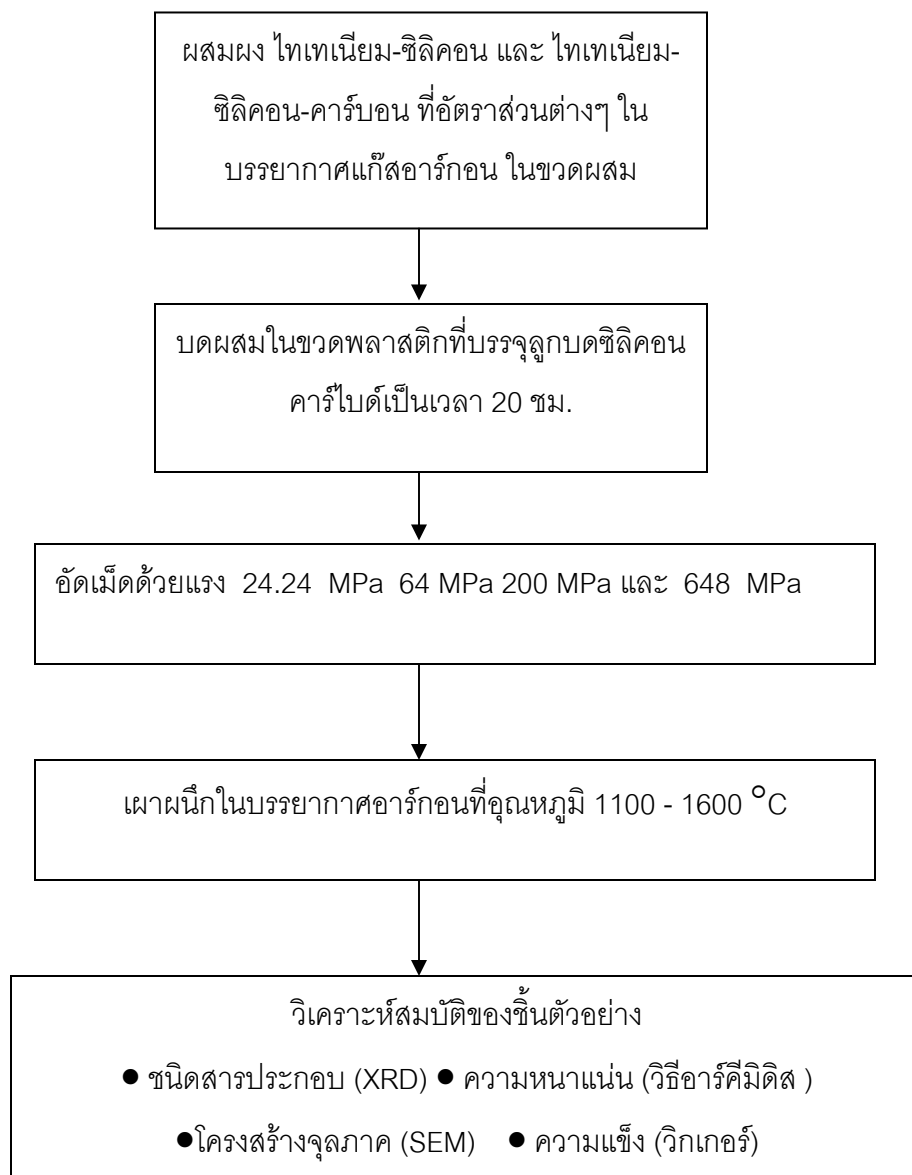
3.3.1.5 ห่อเม็ดสารตัวอย่างที่ต้องการเผาผนึกด้วยแผ่นคาร์บอน (graphite sheet) ที่มีความบริสุทธิ์สูง ก่อนเผาผนึกในเตาสู่ญญากาศ การห่อด้วยแผ่นกราไฟท์เพื่อป้องกันสารประกอบของคาร์บอนที่อาจเกิดได้จากภาชนะกราไฟท์ระหว่างเผาผนึก (sintering) มาร่วมทำปฏิกิริยาในสารตัวอย่าง

3.3.1.6 การเผาผนึก (sintering) ของชิ้นตัวอย่างชนิด 2 องค์ประกอบที่อุณหภูมิ

1100, 1200, 1300, 1500 และ 1600 °C และ การเผาผนึกชิ้นตัวอย่างชนิด 3

องค์ประกอบที่อุณหภูมิ 1200, 1400, 1600°C ในเตาสู่ญญากาศที่ควบคุมบรรยากาศอาร์กอนเป็นเวลา 2 ชม.

3.3.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการทำการวิจัย การเตรียมและการตรวจสอบคุณลักษณะจากผงผสม 2 องค์ประกอบและ 3 องค์ประกอบ



ภาพที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงาน

### 3.4 การวิเคราะห์ชิ้นงานหลังเผา

3.4.1 การวิเคราะห์สารประกอบด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer ( XRD) นำชิ้นงานหลังการเผาผืนนี้มาขัดผิวด้วยกระดาษทราย เล็กน้อยแล้วเป่าแห้ง วิเคราะห์ชิ้นงานด้วย XRD เพื่อตรวจสอบหาสารประกอบ ไทเทเนียม และ ซิลิคอนในรูปของไทเทเนียมซิลิไซด์ ( $Ti_5Si_3$ ) และ ไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ )

3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) เตรียมผิวชิ้นงานหลังการเผาผืนนี้ด้วยการขัดหยาบด้วยกระดาษทราย ขัดละเอียดจนถึง 1 ไมครอน ทำการกัดกรดเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด เพื่อศึกษาการกระจายตัวและเปอร์เซ็นต์ของธาตุในแต่ละเฟสด้วย EDS

3.4.3 การทดสอบความแข็งวิกเกอร์ นำชิ้นงานที่เตรียมผิวในหัวข้อ 3.4.2 มาทดสอบความแข็งโดยการใช้แรง 300 กรัม และ 500 กรัม วัดค่าเส้นแท่งมุม และคำนวณหาค่าความแข็ง

3.4.4 การหาความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส โดยนำชิ้นงานทดสอบมาอบเพื่อไล่ความชื้น ชั่งน้ำหนักแห้ง แล้วนำไปต้มในน้ำเดือดนาน 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นแช่น้ำทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง และนำมาทดสอบโดยการชั่งน้ำหนักด้วยชุดอุปกรณ์การทดสอบการดูดซึมน้ำแล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณค่าร้อยละโดยน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงตามสมการโดยบันทึกน้ำหนักดังนี้ บันทึกน้ำหนักแห้ง (D) ก่อนทำการทดลอง บันทึกน้ำหนักอิมิตัว(S) ภายหลังจากแช่น้ำทิ้งไว้ นาน 24 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนักชิ้นงานที่ชั่งในน้ำ (I) แล้วนำมาคำนวณตามสมการคำนวณค่าการดูดซึมน้ำ (Water absorption) แสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ของความสัมพันธ์น้ำหนักของน้ำซึ่งถูกดูดซับต่อน้ำหนักแห้งของตัวอย่าง

$$\text{Water absorption} = (S-D/D) \times 100$$

คำนวณ bulk density ในหน่วยกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร หาได้จากการหารน้ำหนักแห้งต่อปริมาตรภายนอก รวมทั้งรูพรุน

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



คำนวณ Apparent specific gravity ในส่วนของตัวอย่างที่น้ำเข้าไปไม่ถึง

$$\text{Apparent specific gravity} = (D / (D-I))$$

คำนวณ Apparent porosities แสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ความสัมพันธ์ของปริมาตรรูพรุนเปิดของตัวอย่างต่อปริมาตรภายนอก

$$\text{Apparent porosities} = ((S-D)/(S-I)) \times 100$$

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุดิบ

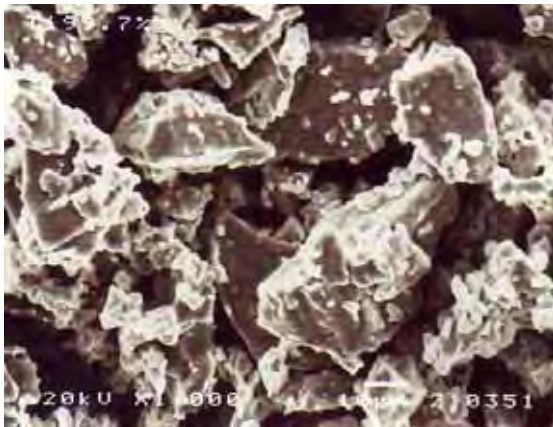
วัสดุดิบที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์ ( $Ti_5Si_3$ ) และไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ ) ที่ใช้ในงานนี้ได้แก่ผง Ti, Si, SiC และ TiC ถูกนำมาทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยวิธี XRF (X-ray Fluorescent) เพื่อศึกษาความบริสุทธิ์ก่อนการใช้งานและผลการวิเคราะห์แสดงว่าวัสดุดิบที่ใช้ทั้งหมดมีความบริสุทธิ์มากกว่า 97% ดังรายละเอียดในตารางที่ 4.1 นอกจากนี้วัสดุดิบข้างต้น ยังมีการใช้ผงคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์ 99.99%

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุดิบ

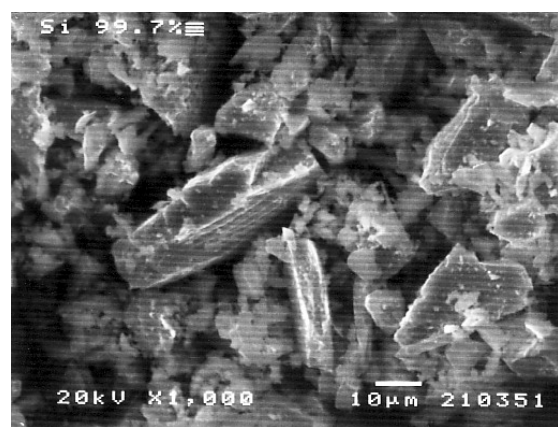
วัสดุดิบ / ส่วนผสม	ผง Ti	ผง Si	ผง SiC	ผง TiC
Ti (wt%)	99.24	0.0848	-	-
Al (wt%)	0.046	0.889	-	-
Si (wt%)	0.0538	98.87	-	-
SiC (wt%)	-	-	99.91	-
TiC (wt%)	-	-	-	97.95
Ba (wt%)	0.458	-	-	0.406
Fe (wt%)	0.0833	-	-	-
Mn (wt%)	0.038	0.031	-	-
Zr (wt%)	-	0.0127	-	0.0157
K (wt%)	-	0.088	-	-
W (wt%)	-	-	-	1.4
Co (wt%)	-	-	-	0.0651
Cr (wt%)	-	-	-	0.044
Se (wt%)	-	-	-	0.0174

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของสารตั้งต้นจากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคพบว่ารูปร่างของผงอนุภาคไทเทเนียมมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน (irregular shape) และมีการกระจายขนาดในช่วง 1-50 ไมครอน ขนาดอนุภาคซิลิคอนมีรูปร่างเป็นแบบหลายเหลี่ยม (angular) และมีการกระจายขนาดในช่วง 1-40 ไมครอน อนุภาคผงไทเทเนียมคาร์ไบด์มีรูปร่างคล้ายทรงกลมไม่สม่ำเสมอ (nodular) และมีการกระจายขนาดในช่วง 1-10 ไมครอน อนุภาคของผงซิลิคอนคาร์ไบด์มีรูปร่างเป็นเข็มละเอียด (accicular) และมีขนาดต่ำกว่า 5 ไมครอน อนุภาคของผงคาร์บอนมีรูปร่างคล้ายเส้นใย (Fibrous) และมีการกระจายขนาดในช่วง 1-36 ไมครอน ดังภาพ 4.1 ก,ข,ค,ง และ จ ตามลำดับ

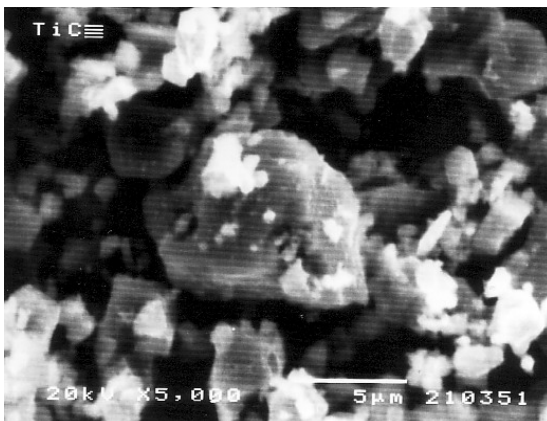
ก)



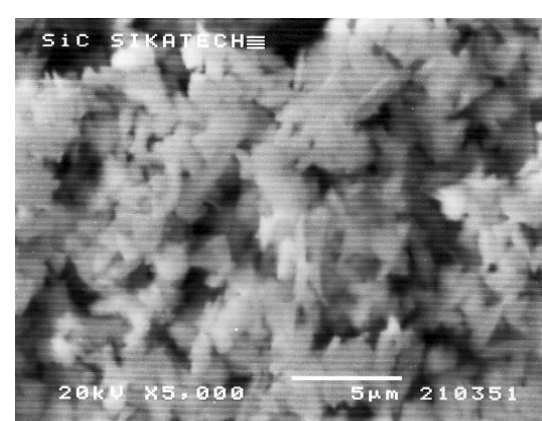
ข)

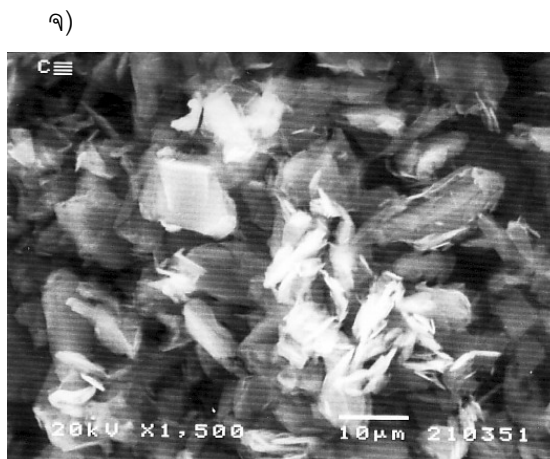


ค)



ง)





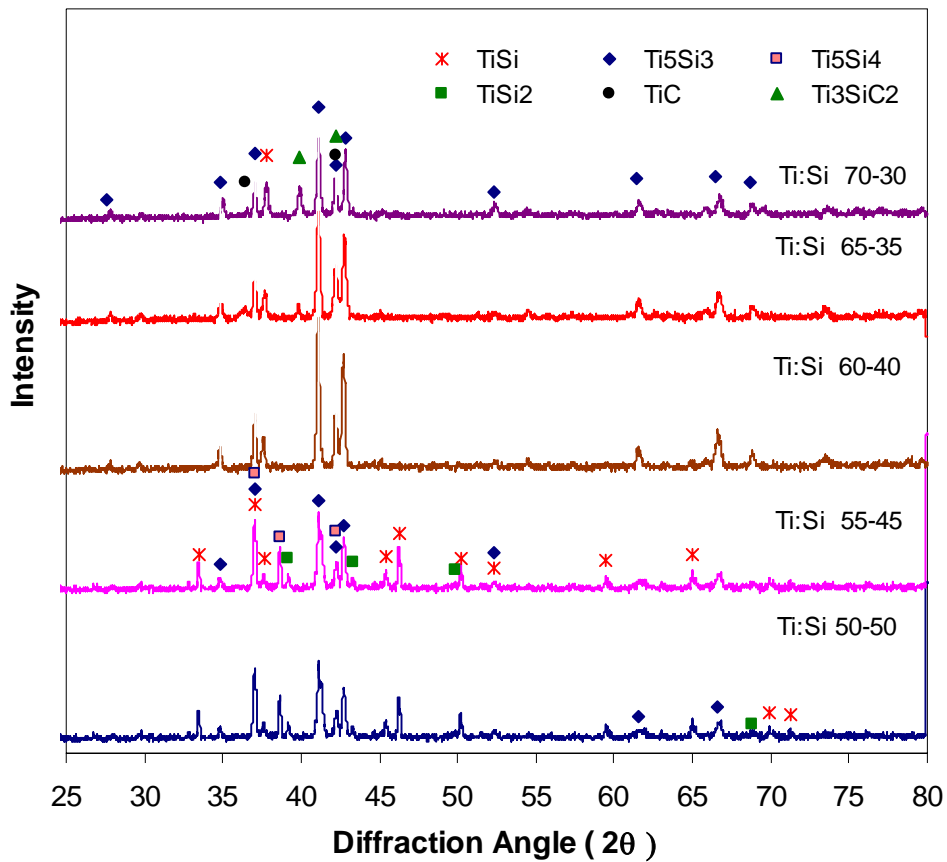
ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM)

ก) ผงไทเทเนียม ข) ผงซิลิคอน ค) ผงไทเทเนียมคาร์ไบด์ ง) ผงซิลิคอนคาร์ไบด์ จ) ผงคาร์บอน

## 4.2 ผลการศึกษาการเตรียมสารประกอบไทเทเนียม-ซิลิคอน

### 4.2.1 ผลการปรับอัตราส่วนระหว่างไทเทเนียมและซิลิคอน

หัวข้อนี้ศึกษาการเกิดสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์ จากการเผาผนึกส่วนผสมไทเทเนียมและซิลิคอนแบบไม่ใช้ความดันที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชม. ทำการปรับส่วนผสมไทเทเนียมต่อซิลิคอนในอัตราส่วนร้อยละของอะตอมเท่ากับ 50:50, 55:45, 60:40, 65:35, 70:30 ช่วงของสัดส่วนที่ทำการศึกษาเลือกจากแผนภูมิสมดุลจากภาพที่ 2.2 ซึ่งเป็นช่วงที่สามารถเกิดไทเทเนียมซิลิไซด์ ( $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ) ที่เสถียร ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD เป็นไปตามภาพ 4.2 และ สารประกอบที่สังเคราะห์ได้ถูกสรุปตามตารางที่ 4.2



ภาพ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ภายหลังจากการเผาผนึกที่  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชม. โดยมีการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมระหว่างไทเทเนียมและซิลิคอน

ตารางที่ 4.2 สารประกอบที่สังเคราะห์ได้จากการเผาผนึกที่  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชม.

Ti:Si ratio (at%)	อัตราส่วนโดยโมล (Ti:Si)	สารประกอบที่พบ
50:50	1:1	$\text{Ti}_5\text{Si}_3, \text{Ti}_5\text{Si}_4, \text{TiSi}, \text{TiSi}_2$
55:45	1.22:1	$\text{Ti}_5\text{Si}_3, \text{Ti}_5\text{Si}_4, \text{TiSi}, \text{TiSi}_2$
60:40	1.50:1	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$
65:35	1.86:1	$\text{Ti}_5\text{Si}_3, \text{Ti}_3\text{SiC}_2, \text{TiC}$
70:38	2.33:1	$\text{Ti}_5\text{Si}_3, \text{Ti}_3\text{SiC}_2, \text{TiC}$

จากการวิเคราะห์สารประกอบที่เกิดขึ้นพบว่าทุกสัดส่วนผสมเกิดสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์  $Ti_5Si_3$  และที่สัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 60:40 พบ สารประกอบ  $Ti_5Si_3$  เพียงเฟสเดียว ในขณะที่สัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 50:50 และ 55:45 พบสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์หลายชนิดคือ  $Ti_5Si_3, Ti_5Si_4, TiSi_2$  และ  $TiSi$  ส่วนสัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 65:35 และ 70:30 นอกจากพบสารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์  $Ti_5Si_3$  ยังพบสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  และ  $TiC$  ร่วมด้วย เนื่องจากสัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 60:40 ให้พีคสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  ที่มากที่สุดและสัดส่วน 70:30 เกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  ร่วมกับ  $Ti_3SiC_2$  จึงเลือก 2 สัดส่วนนี้เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาผนึกต่อไป

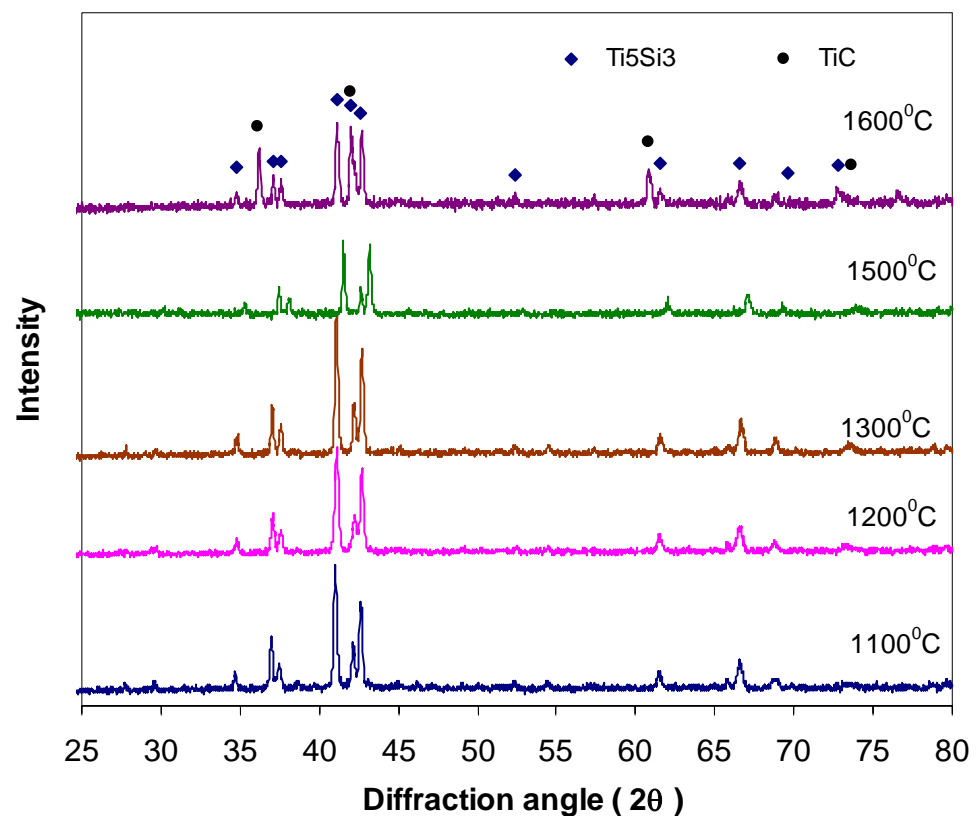
จากแผนภูมิสมดุลของ  $Ti$  และ  $Si$  ดังภาพที่ 2.3 ซึ่งถูกสร้างขึ้นที่สภาวะสมดุลสภาวะหนึ่ง แสดงเฟสและองค์ประกอบต่างๆ ที่เกิดขึ้น เมื่อเปอร์เซ็นต์อะตอมของไทเทเนียมเปลี่ยนไปกับอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟส จะพบว่าเมื่อระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลแล้ว สัดส่วนไทเทเนียมต่อซิลิคอนเท่ากับ 60:40 เกิด  $Ti_5Si_3$  เป็นเฟสหลักซึ่งตรงกันกับผลการทดลอง ส่วนอัตราส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 50:50 ควรจะเกิดเฟสหลักคือ สารประกอบ  $TiSi$  สัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 55:45 ควรจะพบ สารประกอบ  $Ti_5Si_4$  และสัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 60:40 ควรจะพบ สารประกอบ  $Ti_5Si_3$  สัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 65:35 และ 70:30 ควรจะพบสารประกอบ  $Ti_3Si$

จากผลการทดลองของสัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 60:40 ซึ่งเป็นช่วงใกล้เคียงกับการเกิด  $Ti_5Si_3$  ตามแผนภูมิสมดุลน่าจะเกิด  $Ti_5Si_4$  ร่วมด้วยแต่พบว่าเกิด  $Ti_5Si_3$  เพียงเฟสเดียว ส่วนในสัดส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 50:50 และ 55:45 สารประกอบหลักที่ควรจะเกิดขึ้น  $TiSi$  และ  $Ti_5Si_4$  ตามลำดับ และจากผลการทดลอง ก็พบ  $TiSi$  และ  $Ti_5Si_4$  เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังเกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  และ  $TiSi_2$  ร่วมด้วย เป็นไปได้ว่าอุณหภูมิการ เกิดปฏิกิริยา ที่  $1300^{\circ}C$  ซึ่งต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของไทเทเนียม และซิลิคอน เป็นช่วงของ solid-solid reaction ซึ่งกลไกที่ควบคุมปฏิกิริยาคือการแพร่ในสภาวะของแข็ง และยังไม่เข้าสู่ภาวะสมดุลปฏิกิริยายังดำเนินไปไม่สิ้นสุด ซึ่งการจะเกิดสารประกอบตัวใดตัวหนึ่งนั้นจะขึ้นกับปริมาณและการกระจายตัวของไทเทเนียมและซิลิคอนในแต่ละบริเวณ ทำให้เกิดสารประกอบซิลิไซด์ตัวอื่นๆด้วย ส่วนอัตราส่วน  $Ti:Si$  เท่ากับ 65:35 และ 70:30 เมื่อทำปฏิกิริยาเกิดเป็น  $Ti_5Si_3$  แล้วยังมีไทเทเนียมเหลืออยู่ ไทเทเนียมส่วนเกินน่าจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่มาจากแหล่งอื่นจนเกิดเป็น  $TiC$  ซึ่งเป็นอินเตอร์มีเดียทเฟสของการเกิด  $Ti_3SiC_2$  ทำให้พบว่าหลังการเผาผนึกทั้งสองสัดส่วนนี้เกิด  $Ti_5Si_3, Ti_3SiC_2$  และ  $TiC$  อยู่ร่วมกัน ซึ่งสอดคล้องกับรายงานผลการทดลองของ Songlan Yang, Zheng Ming Sun, Hitoshi Hashimoto [7] ว่า  $TiC$  และ  $Ti_5Si_3$  เป็นอินเตอร์มีเดียทเฟสระหว่างการให้ความร้อนที่  $1100-1300^{\circ}C$  และเกิดเป็น  $Ti_3SiC_2$  ในสัดส่วนที่มีไทเทเนียมเกินจาก  $Ti:Si$  เท่ากับ 5:3 และแม้ว่าไม่ได้เติมคาร์บอนลงไปในการผสมนั้น แต่คาดว่าน่าจะมาจากภาชนะบรรจุตัวอย่างที่ทำจากกราไฟท์ ซึ่งการเผาผนึกในช่วง

1300 °C เกิดคาร์บอนอิสระไปจับตัวกับไทเทเนียมที่เหลือเพียงพอในตัวอย่างจึงเกิด  $Ti_3SiC_2$  และ TiC ขึ้นได้ แม้ว่าจะทำการป้องกันโดยการห่อด้วย แผ่นกราไฟท์ที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อป้องกันคาร์บอนจากแหล่งอื่นเข้าร่วมทำปฏิกิริยาก็คตาม ดังนั้นสัดส่วนสูตรที่น่าสนใจที่จะเลือกมาศึกษาผลของอุณหภูมิในหัวข้อถัดไปคือ Ti:Si เท่ากับ 60:40 ซึ่งเป็นสูตรที่เกิด  $Ti_5Si_3$  สูงสุด และสัดส่วน 70:30 เพราะนอกจากเกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  แล้วพบว่ามี  $Ti_3SiC_2$  และ TiC ร่วมด้วย ซึ่ง  $Ti_3SiC_2$  เป็นสารประกอบที่น่าสนใจในการวิจัยนี้

#### 4.2.2. ผลของอุณหภูมิเผาผนึกต่อการเกิดสารประกอบของอัตราส่วน Ti:Si เท่ากับ 60:40 และ 70:30

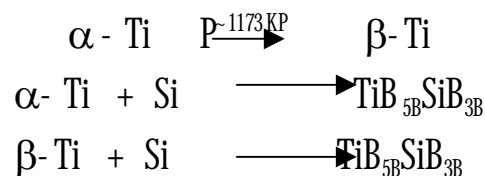
ทำการผสม Ti และ Si ที่ร้อยละของอะตอม 60 และ 40 อัดเม็ดแล้วเผาผนึกในช่วงอุณหภูมิ 1100, 1200, 1300, 1500 และ 1600 °C เป็นเวลา 2 ชม. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสารประกอบที่เกิดขึ้น ภาพ 4.3 แสดงผล x-ray diffractogram ของตัวอย่างหลังเผาผนึก พบว่า อุณหภูมิเผาผนึกระหว่าง 1100 ถึง 1300 °C พบพีคของ  $Ti_5Si_3$  เพียงอย่างเดียวและเริ่มลดต่ำลงเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิระหว่าง 1500 และ 1600 °C พร้อมกับมีการเกิดสารประกอบ TiC ที่อุณหภูมิ 1600 °C



ภาพ 4.3 ผลการวิเคราะห์ XRD ภายหลังจากเผาผนึกสารที่มีส่วนผสมระหว่างไทเทเนียมและซิลิคอนเท่ากับ 60:40 ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100°C ถึง 1600°C เป็นเวลา 2 ชม.

จากผล XRD ชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆของสัดส่วนไทเทเนียมต่อซิลิคอนเท่ากับ 60:40 ทุกอุณหภูมิเกิด  $Ti_5Si_3$  ซึ่งสอดคล้องกับแผนภูมิสมดุระหว่างไทเทเนียมและซิลิคอน อุณหภูมิที่เกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  มากที่สุดคือ 1300°C และเริ่มเกิดไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1600°C

กลไกในการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้ว่ามีการเปลี่ยนจาก ไทเทเนียมแอลฟาสู่เบตา ซึ่งตามเฟสไดอะแกรม  $\alpha$  - Ti เปลี่ยนไปเป็น  $\beta$ - Ti ที่อุณหภูมิประมาณ 1173 K ( 900°C) ซึ่งเริ่มจากการแพร่ระหว่างกันเมื่อได้รับความร้อนในการเผาผนึก และทำปฏิกิริยาต่อกับ Si เกิด  $Ti_5Si_3$  ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ D.P.Riley, C.P. Oliver และ E.H. Kisi [11] ที่ศึกษาการเตรียมสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  จากไทเทเนียมและซิลิคอน ด้วยเทคนิค self propagating high –temperature synthesis (SHS) กลไกปฏิกิริยาดังนี้

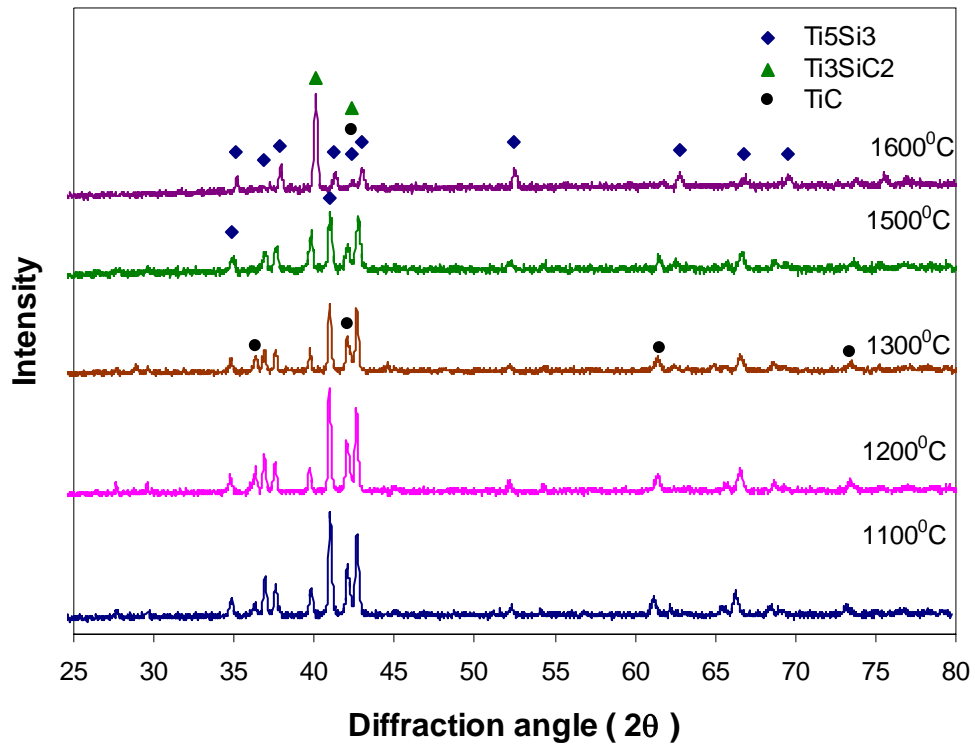


สำหรับสูตรไทเทเนียมและซิลิคอน ในอัตราส่วนร้อยละของอะตอม 70 และ 30 เมื่อทำการเผาผนึกในช่วงอุณหภูมิ 1100, 1200, 1300, 1500 และ 1600 °C เป็นเวลา 2 ชม. ผลของอุณหภูมิต่อสารประกอบที่เกิดขึ้น แสดงดังภาพ 4.4 ผล x-ray diffraction ของตัวอย่าง พบว่าที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1600 °C เกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  และ  $Ti_3SiC_2$  ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200°C สารประกอบ  $Ti_5Si_3$  เกิดขึ้นใกล้เคียงกันและที่อุณหภูมิสูงขึ้นสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  ค่อยๆลดลงขณะที่สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  เกิดเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ 1600 °C นอกจากนี้พบว่าเกิด TiC ในช่วงอุณหภูมิ 1100 - 1300 °C และหายไปที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600 °C

จากผล XRD ของไทเทเนียมและ ซิลิคอนเท่ากับ 70:30 พบว่าทุกอุณหภูมิเกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  และ  $Ti_3SiC_2$  และเกิดไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีความเข้มข้นสูงสุดที่ 1600°C เมื่อนำผลจาก XRD มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง relative intensity ดังภาพที่ 4.5 (วิธีการหา

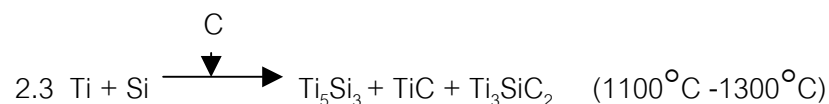


relative intensity ตามภาคผนวก ข) จะเห็นว่าสารตั้งต้นไม่มีการเติมธาตุคาร์บอนลงไป ดังนั้น เป็นไปได้ว่าคาร์บอนที่เข้าร่วมทำปฏิกิริยามาจากภาชนะกราฟไฟท์ซึ่งแม้ได้มีการหล่อหุ้มเม็ดตัวอย่าง ขณะเผาผนึกด้วยแผ่นกราฟไฟท์ที่มีความบริสุทธิ์สูง 99.% แสดงถึงปริมาณไทเทเนียมที่สูงมากพอ ทำให้เกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนเกิด TiC และสามารถทำปฏิกิริยาต่อกับสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  เกิดเป็น สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$

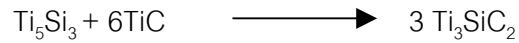


ภาพ 4.4 ผลการวิเคราะห์ XRD ภายหลังจากเผาผนึกสารที่มีส่วนผสมระหว่างไทเทเนียมซิลิคอน 70:30 โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ 1100°C-1600°C เป็นเวลา 2 ชม.

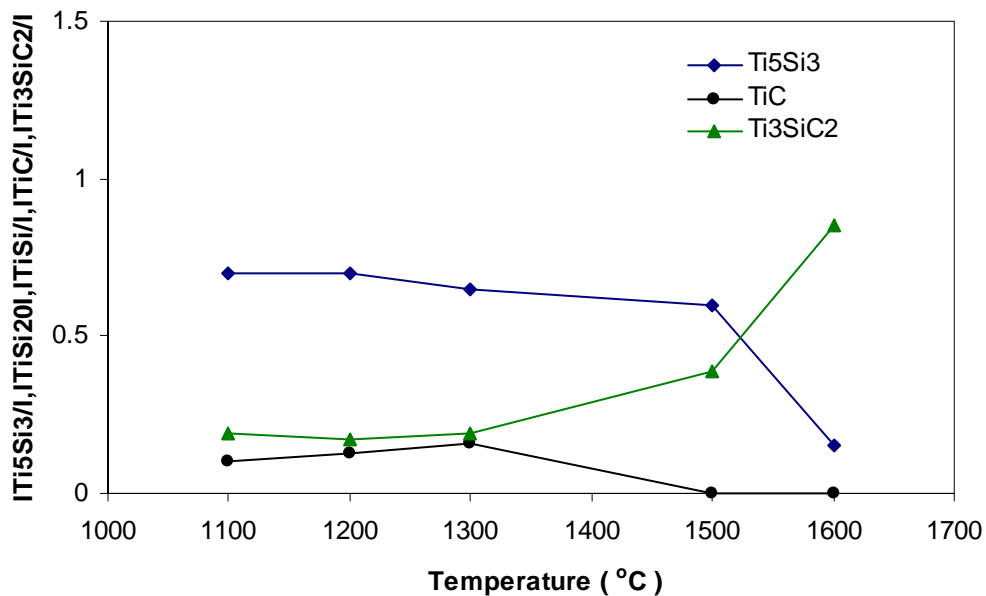
กลไกในการเกิดปฏิกิริยาที่ 1100°C -1300°C เป็นไปได้ว่า



เมื่ออุณหภูมิเผาผนึกสูงถึง 1500°C และ 1600°C พิค XRD ของ  $Ti_5Si_3$  ลดลง เป็นไปได้ว่า  $Ti_5Si_3$  บางส่วนทำปฏิกิริยากับ TiC ซึ่ง  $Ti_5Si_3$  และ TiC เป็น intermediate phase ของการเกิดสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  จึงพบว่าเกิด  $Ti_3SiC_2$  สูงขึ้นและ  $Ti_5Si_3$  ลดลง



สูตรของไทเทเนียมและซิลิคอน ที่มีสัดส่วนร้อยละของอะตอม 70 และ 30 เป็นตัวที่น่าสนใจในการนำไปศึกษาต่อ แต่จำเป็นต้องทดลองเพิ่มเติมเพื่อหาปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสม และต้องหาวิธีป้องกันไม่ให้คาร์บอนจากอุปกรณ์ที่ไม่สามารถควบคุมได้มาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นในการทดลองต่อไปในส่วนของเตรียมสารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ จึงได้ทำการศึกษาผลของปริมาณคาร์บอนต่อการเกิดสารประกอบ



ภาพที่ 4.5 Relative Intensity ของสารประกอบที่เกิดจากการเผาผนึก Ti:Si เท่ากับ 70:30 ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1100-1600 °C

#### 4.2.3 ผลของการขึ้นรูปด้วย HF, CIP ก่อนเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C 2 ชม. ต่อความหนาแน่น

หัวข้อนี้ศึกษากระบวนการขึ้นรูปก่อนการเผาผนึก โดยเปรียบเทียบความหนาแน่นของชิ้นงานที่ได้ในแต่ละวิธี โดยทำการเลือกผงผสมไทเทเนียมและซิลิคอนที่มีสัดส่วนเท่ากับ 60:40 และ 70:30 มาขึ้นรูปด้วยแรงอัดที่แตกต่างกัน 3 วิธีคือ

วิธีที่1 อัดเม็ดผงผสมโดยใช้แม่พิมพ์แข็งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มม. โดยเครื่องอัดไฮดรอลิกทิศทางเดียว ด้วยแรงอัด 63.69 MPa

วิธีที่2 นำเม็ดสารที่ผ่านการขึ้นรูปจากวิธีที่1 มาอัดต่อด้วยแรงดันทุกทิศทางด้วยเครื่องอัด CIP ด้วยแรง 200 MPa

วิธีที่3 อัดเม็ดผงผสมด้วย แม่พิมพ์แข็งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 34 มม. โดย เครื่องอัดไฮดรอลิกทิศทางเดียวด้วยแรง 500 ปอนด์/นิ้ว<sup>2</sup> แล้วนำไปให้ความร้อนใน furnace tube ที่อุณหภูมิ 500 °C แล้วขึ้นรูปร้อนด้วย HF ด้วยแรง 3 จังหวะ คือ 648 MPa 270 MPa และ 270 MPa ตามลำดับ

ทำการเผาผนึกแบบไม่ใช้ความดันที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 2 ชม. จากนั้นนำตัว ตัวอย่างมาหาความหนาแน่นด้วยวิธีการอาร์คิมิดีส ผลของความหนาแน่นเป็นไปตามตารางที่ 4.3 พบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยวิธี HF ที่ใช้แรงอัดสูง ให้ค่าความหนาแน่นหลังเผาที่สูงกว่า ในขณะที่ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการ CIP ที่ใช้แรงอัด 200 MPa และชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยแรงอัดทิศทางเดียวด้วยแรงอัด 63.69 MPa ไม่แสดงค่าความแตกต่างของความหนาแน่นมากนัก อย่างไรก็ตามการขึ้นรูปด้วยแรงอัดที่ต่างกัน 3 วิธี มีผลน้อยมากต่อค่าความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผาแบบไม่ใช้ความดันที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 2 ชม. เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง Ti:Si 2สัดส่วน ความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผาที่เตรียมจากสัดส่วนเท่ากับ 70:30 ให้ค่าความหนาแน่น สูงกว่า 60:40 ในทุกกระบวนการขึ้นรูป ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงเลือกศึกษาในสัดส่วน 70:30 ด้วยการเผาผนึกแบบใช้ความดัน

ตารางที่ 4.3 ความหนาแน่นของสัดส่วน 60:40 และสัดส่วน 70:30 หลังการเผาผนึกที่ 1300 °C 2 ชม. จาก 3 วิธีการขึ้นรูป

Ti:Si	Bulk density		Apparent density		(Bulk density/Apparent density density) x100	
	60:40	70:30	60:40	70:30	60:40	70:30
Uniaxial press (63.69 MPa)	1.89	2.49	4.37	4.35	43.24	57.24
CIP ( 200 MPa )	1.79	2.33	4.27	4.36	41.92	53.44
HF	2.38	2.63	4.31	4.40	55.22	59.77

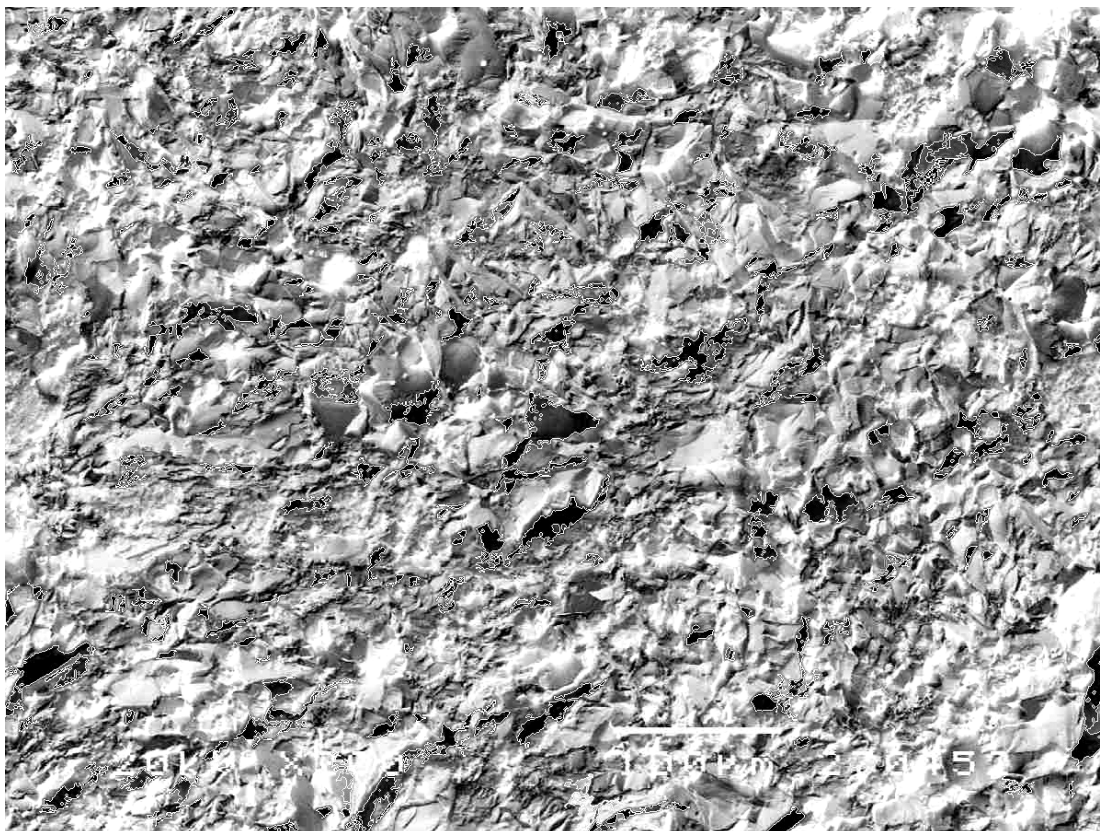
( 648MPa )						
------------	--	--	--	--	--	--

#### 4.2.4 ผลของการเผาผนึกแบบ Hot press กับอัตราส่วน Ti: Si เท่ากับ 70: 30 at% ที่อุณหภูมิ 1600°C

ชิ้นงานที่เตรียมจากสูตรส่วนผสมของไทเทเนียมและซิลิคอนในสัดส่วนร้อยละ 70: 30 ทำการขึ้นรูปแบบเผาผนึกและให้ความดันในเวลาเดียวกัน (Hot press) ที่อุณหภูมิ 1600°C เมื่อนำมาหาความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดิส และเปรียบเทียบกับแบบไม่ให้ความดันขณะเผา (Uniaxial press) ดังผลแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่า การเผาผนึกที่ให้ความดันในขณะเผาด้วยความหนาแน่นสูงถึง 98% ทั้งนี้เนื่องจากการให้แรงอัดจากภายนอกขณะเผาจะช่วยลดช่องว่างระหว่างอนุภาคได้ดีกว่าการเคลื่อนย้ายของอนุภาคและเกิดการหดตัวของชิ้นงานในกลไกการเผาด้วยตัวเองโดยไม่มีแรงจากภายนอก นอกจากนี้ยังทำการหาปริมาณรูพรุนที่ผิวชิ้นงานที่เผาผนึกและให้ความดันขณะเผาด้วย โดยวิธีการ Image analyzer กับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดแสดงตามภาพที่ 4.6 พบว่าให้ค่าร้อยละของรูพรุนเท่ากับ 6.88 ซึ่งให้ค่าที่ต่างจากวิธีอาร์คิมิดิส เป็นไปได้ว่าวิธีอาร์คิมิดิสเป็นการหาปริมาณรูพรุนโดยไม่รวมรูพรุนปิดของทั้งชิ้นตัวอย่าง แต่การนับปริมาณรูพรุนด้วย Image analyzer เป็นการหาปริมาณรูพรุนที่ผิวหน้าทั้งหมดทั้งรูพรุนเปิดและรูพรุนปิด

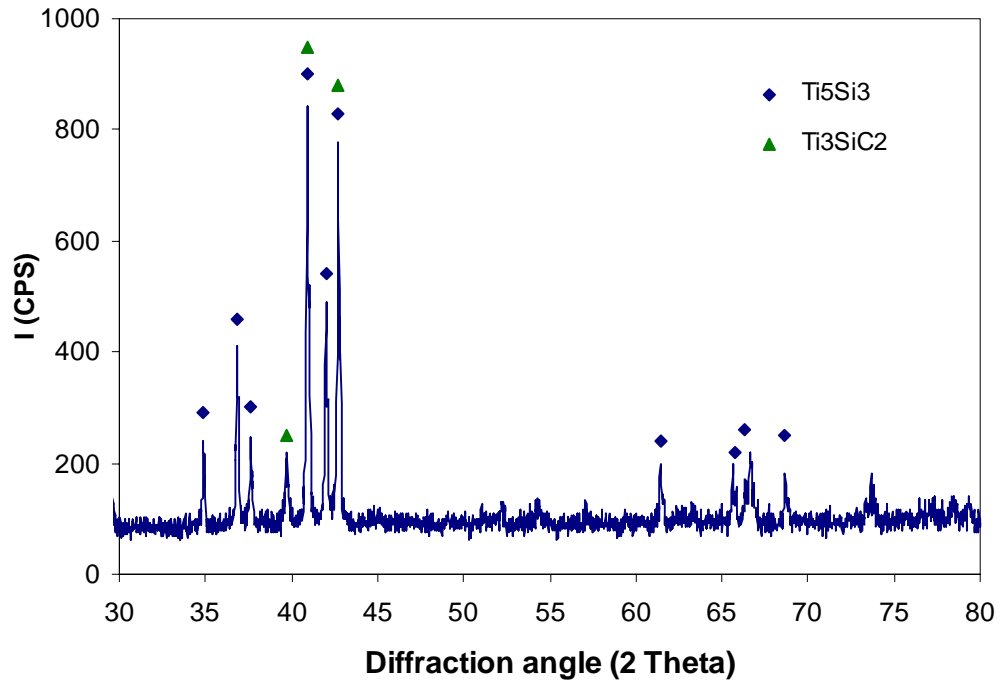
ตารางที่ 4.4 ความหนาแน่นของสัดส่วน 70:30 หลังการเผาผนึกที่ 1600 °C 2 ชม.เปรียบเทียบแบบ Uniaxial press และ Hot press

Ti:Si	Bulk density	Apparent density	(Bulk density/ Apparent density) x100	% pore ด้วยวิธี อาร์คิมิดิส โดยไม่ รวมรูพรุนปิด
Uniaxial press ( 63.69 MPa )	3.70	4.31	85.84	14.16
Hot press ( 24.24 MPa )	4.34	4.40	98.63	1.37



ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายผิวชิ้นตัวอย่างไทเทเนียม และซิลิคอน ในสัดส่วน 70:30 หลังเผาผนึกแบบ Hot press จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด ที่กำลังขยาย 1000x ที่ผ่านการวัด ร้อยละของรูพรุนด้วย Image analyzer

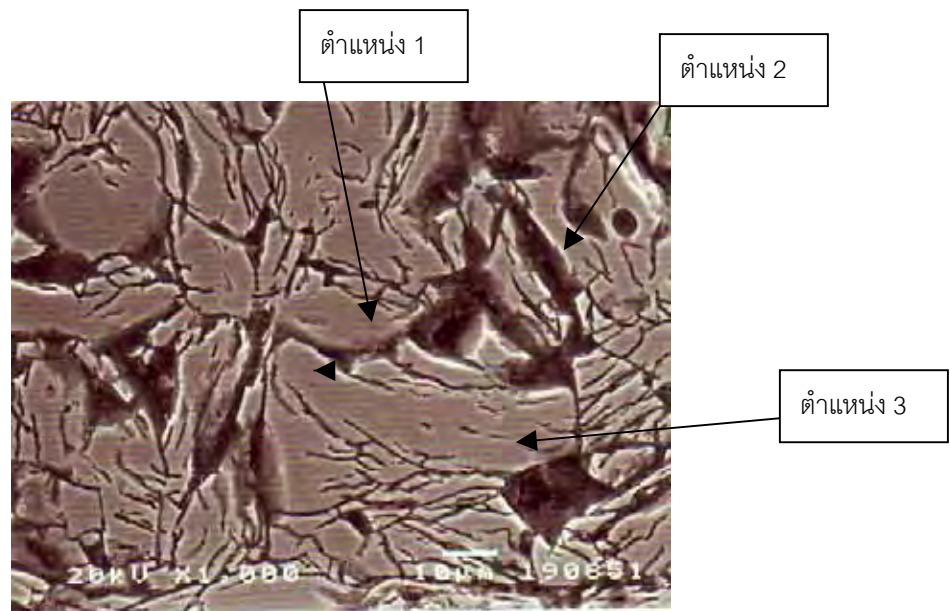
เมื่อนำชิ้นงานหลังเผาที่ 1600°C ด้วย Hot press 5 ton 2 ชม. มาทำการวิเคราะห์ด้วย XRD ผลการวิเคราะห์แสดงตามภาพที่ 4.7 พบว่ามีเฟสสารประกอบหลายชนิด โดยเฟสหลักคือ  $Ti_5Si_3$  พร้อมกับพบ  $Ti_3SiC_2$  จำนวนเล็กน้อยเกิดรวมด้วย ชิ้นงานถูกนำไปทำ mapping เพื่อดูการกระจายตัวของ ไทเทเนียม ซิลิคอน และ คาร์บอน ผลที่ได้เป็นดังภาพที่ 4.8 (ก่อน mapping) และ 4.9 (หลัง mapping )



ภาพ 4.7 ผลการวิเคราะห์ XRD ภายหลังจากการเผาผนึกสารที่มีส่วนผสมระหว่างไทเทเนียม

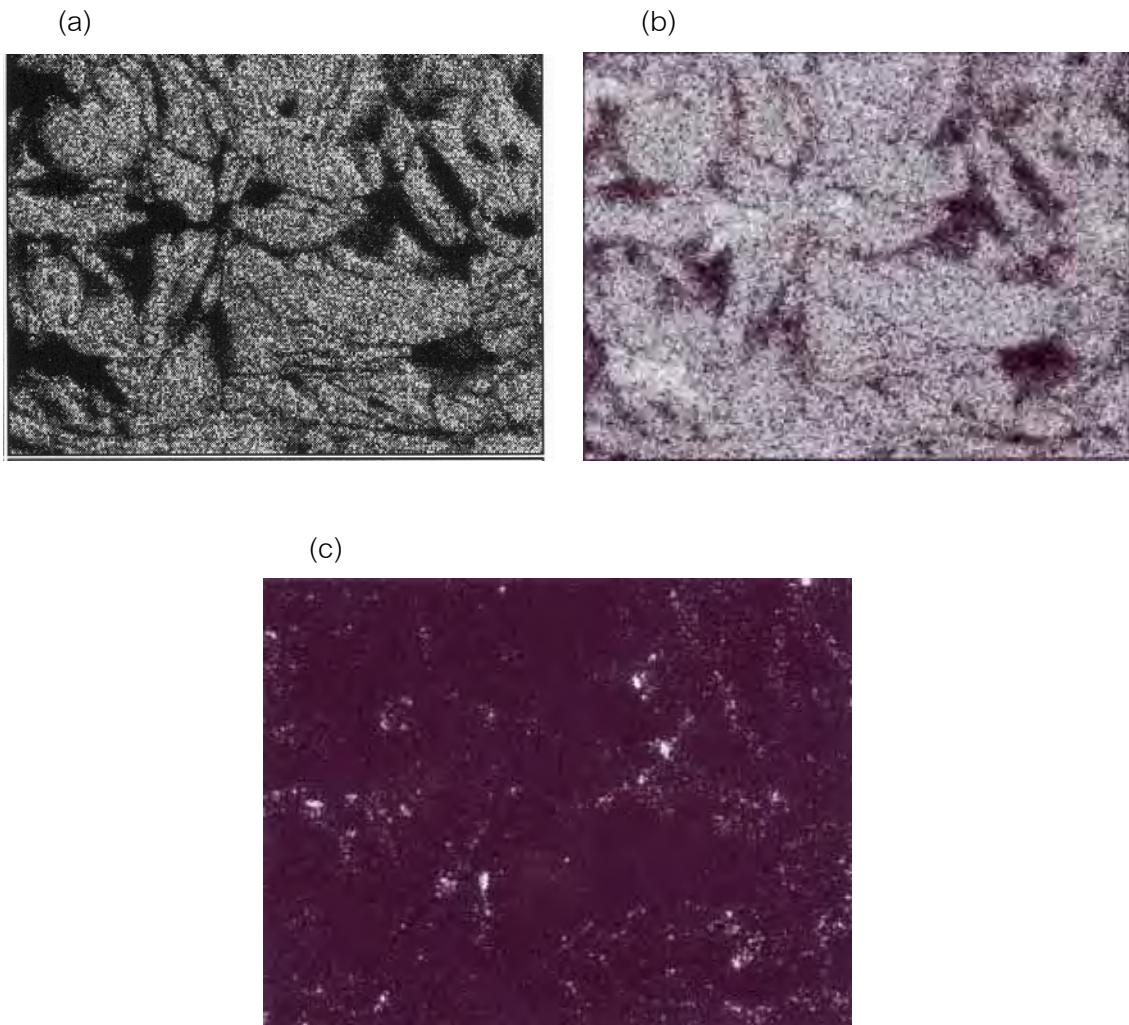
ซิลิคอน 70:30

แบบ Hot press 5 ton ที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 2 ชม.



ภาพ 4.8 โครงสร้างทางโลหะวิทยา ที่กำลังขยาย 1000 X ก่อนทำ mapping และลูกศรแสดง

ตำแหน่ง 1-3 เพื่อทำ EDX



ภาพ 4.9 โครงสร้างทางโลหะวิทยาที่กำลังขยาย 1000 X หลังทำ mapping  
a) Ti (b) Si และ (c) C

ภาพ 4.9 จะเห็นว่า Mapping Ti และ Mapping Si มีลักษณะการกระจายตัวสม่ำเสมอใกล้เคียงกัน แสดงว่าสารที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้เกิดเป็นสารประกอบ คาดว่าน่าจะเป็น  $Ti_5Si_3$  ซึ่งสอดคล้องกับพีคหลักของ XRD ดังภาพที่ 4.7 ส่วน Mapping Carbon มีการกระจายตัวเล็กน้อย ซึ่งน่าจะอยู่ในรูป  $Ti_3SiC_2$  ซึ่งปรากฏพีคเล็กๆตามผลของ XRD ดังภาพที่ 4.7 เช่นกัน ภาพ 4.8 แสดงตำแหน่งที่ 1-3 ในการทำ EDS และตารางที่ 4.5 แสดงผล EDS ซึ่งแสดงองค์ประกอบของธาตุที่แต่ละตำแหน่งใน 2 คอลัมน์แรก โดย 6 คอลัมน์ถัดมาแสดงการเปรียบเทียบปริมาณของ Ti และ Si ในสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบต่างๆ จะเห็นว่า ตำแหน่งที่ 1 แสดงค่าใกล้เคียงกับสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  และตำแหน่งที่ 2 และ 3 ปริมาณของ Ti และ Si ใกล้เคียงกับสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  แต่ไม่พบ C ขึ้นที่ตำแหน่ง 2 และ 3 ทั้งนี้เนื่องจากการตรวจวัด

คาร์บอนโดยใช้ EDS ให้ค่าคลาดเคลื่อนสูง จึงเป็นวิธีที่ไม่เหมาะสมในการใช้ EDS สำหรับวัดค่าปริมาณคาร์บอน และเมื่อทำการวิเคราะห์ EDS ของผิวชิ้นงานที่มีส่วนผสมระหว่างไทเทเนียมและซิลิคอนเท่ากับ 70:30 เผาที่อุณหภูมิเดียวกันแต่ไม่ใช้ความดัน (ผลวิเคราะห์ตามภาคผนวก ง) แสดงค่าที่ต่างไปจากสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  จึงสรุปได้ว่าการเผาแบบใช้ความดันได้ผลการวิเคราะห์ที่ดีกว่า

ตารางที่ 4.5 ผล EDS ของตำแหน่งที่ 1-3 ในภาพ 4.8 และเปรียบเทียบปริมาณของ Ti และ Si ในสัดส่วนร้อยละของน้ำหนักของสารประกอบ

ผล EDS (% นน.อะตอม)	Ti	Si	% นน.อะตอม Ti:Si ในรูป $Ti_5Si_3$	% นน อะตอมTi:Si ในรูป $TiSi_2$	% นน.อะตอม Ti:Si ในรูป TiSi	% นน.อะตอม Ti:Si ในรูป $Ti_5Si_4$	% นน.อะตอม Ti:C ในรูป TiC	% นน.อะตอม Ti:Si:C ใน รูป $Ti_3SiC_2$
ตำแหน่งที่ 1	73.35	24.09	74:26	46:54	62:37	68:31.9	80:20	73:14:12
ตำแหน่งที่ 2	68.49	10.28						
ตำแหน่งที่ 3	68.14	21.23						

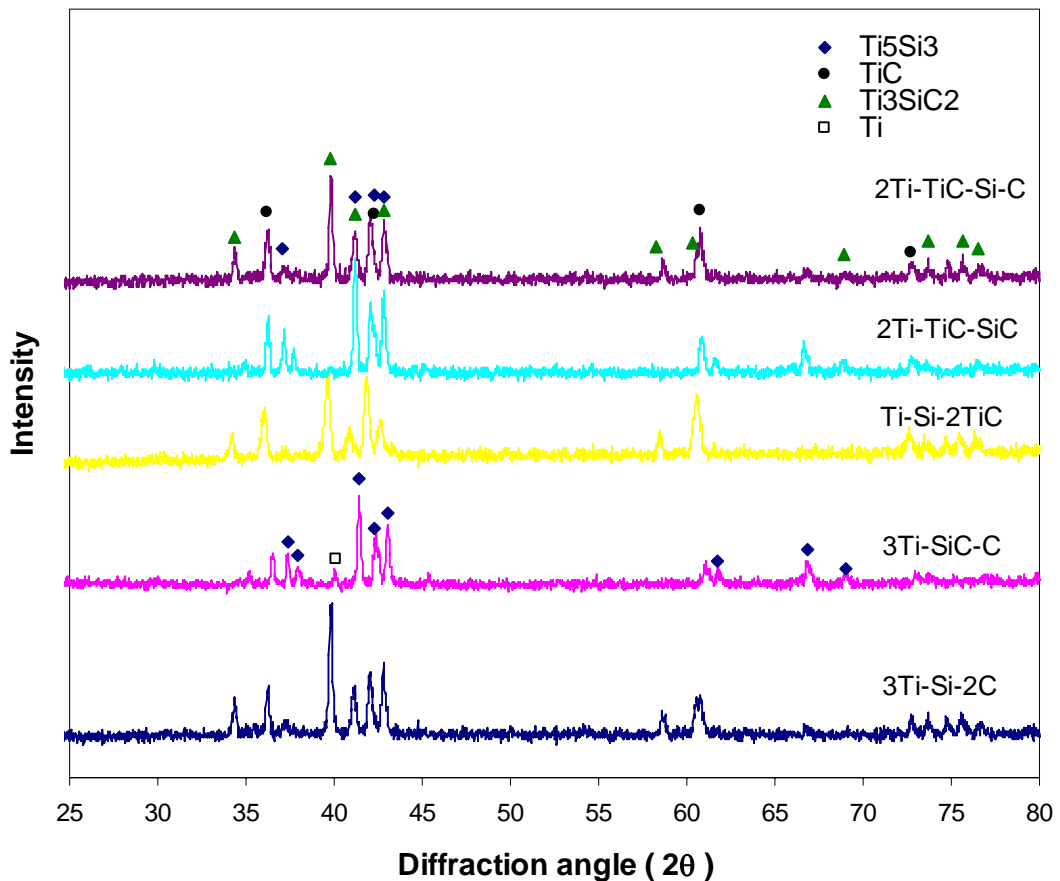
การสังเคราะห์สารประกอบไทเทเนียมซิลิไซด์ ( $Ti_5Si_3$ ) จากไทเทเนียม-ซิลิคอน โดยผลของปริมาณสัดส่วนของสารตั้งต้น อุณหภูมิ และการขึ้นรูปต่อการเกิดสารประกอบ โดยการเตรียมจากผงไทเทเนียมและผงซิลิคอน ในช่วง 50:50 ถึง 70:30 การเผาผืนิกแบบไม่ใช้ความดันที่ 1100-1600°C พบว่าที่สัดส่วน Ti : Si เท่ากับ 60:40 เกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  เพียงเฟสเดียว ที่ 1100-1500°C และ  $Ti_5Si_3$  สลายตัวที่อุณหภูมิ 1600°C เกิด TiC ขึ้น ถ้าสารตั้งต้นมีไทเทเนียมเพียงพอที่ 70:30 พบว่าหลังเผาเกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  TiC และ  $Ti_3SiC_2$  อย่างไรก็ตามการเพิ่มแรงอัดขึ้นงานก่อนเผาไม่สามารถแก้ปัญหาในเรื่องความหนาแน่นหลังเผาได้ แต่การเผาผืนิกแบบให้ความดันขณะเผา (hot press) ที่อุณหภูมิ 1600°C ช่วยเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานได้อย่างมีนัยสำคัญสูงถึง 93%



### 4.3 ผลการศึกษาสารประกอบกลุ่มไทเทเนียม ซิลิคอน และคาร์บอน ต่อการสังเคราะห์สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์

#### 4.3.1 ผลของอัตราสารตั้งต้นจากสารประกอบในกลุ่มส่วนไทเทเนียม ซิลิคอน และคาร์บอน

สารตั้งต้นที่ใช้เป็นแหล่งของธาตุเตรียมจากสารประกอบในกลุ่มไทเทเนียม ซิลิคอน และคาร์บอน ในการทดลองนี้คือไทเทเนียม ซิลิคอน คาร์บอน ไทเทเนียมคาร์ไบด์ และซิลิคอนคาร์ไบด์ ตามสูตรในตารางที่ 3.2 ผสมผง อัดเม็ด และเผาผนึกด้วยเทคนิคแบบไม่ใช้ความดัน ที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}\text{C}$  ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD เป็นไปตามภาพ 4.10 และตารางที่ 4.6 พบว่าสูตรที่มีส่วนผสม  $3\text{Ti-Si-2C}$   $\text{Ti-Si-2TiC}$  และ  $2\text{Ti-TiC-Si-C}$  เกิดสารประกอบ  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  และ  $\text{TiC}$

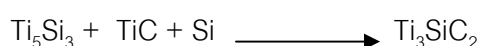


ภาพ 4.10 ผลการวิเคราะห์ XRD ภายหลังจากเผาผนึกสารที่มีส่วนผสมระหว่างไทเทเนียม ซิลิคอน คาร์บอน 5 สูตร เผาผนึกที่  $1400^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชม.

ส่วนสูตร  $3\text{Ti-SiC-C}$  และ  $2\text{Ti-TiC-SiC}$  เกิดพีคหลักคือ  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  และ  $\text{TiC}$  ซึ่ง  $\text{TiC}$  ในสูตร  $3\text{Ti-SiC-C}$  พบน้อยกว่าในสูตร  $2\text{Ti-TiC-SiC}$  นอกจากนี้ยังพบพีค  $\text{Ti}$  เหลือ เพียงเล็กน้อย สำหรับสูตร  $3\text{Ti-Si-2C}$

และ 2Ti-TiC-Si-C เกิดพิกัด  $Ti_3SiC_2$  ที่มีความเข้มข้นใกล้เคียงกัน แต่สูตร 3Ti-Si-2C สารตั้งต้นไม่ได้เติม TiC ดังนั้น TiC ที่เกิดขึ้นมาจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง Ti กับ C ส่วนสูตรที่สารตั้งต้นมี TiC อยู่แล้วนั้นอาจเป็นไปได้ว่า TiC ที่เกิดขึ้นมาจากการปฏิกิริยา และส่วนที่เหลือจากสารตั้งต้นรวมกัน

จากเอกสารที่ได้มีการตีพิมพ์ในรายงานผลการทดลองของ Songlan Yang, Zheng Ming Sun, Hitoshi Hashimoto [7] และ Zheng Ming Sun, Aitishi Hashimoto [8] กล่าวว่าสารที่จะเกิดสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ได้นั้นจะต้องมีอินเตอรัมีเดียทเฟสเป็น  $Ti_5Si_3$ , Si และ TiC เป็นไปตามสมการ



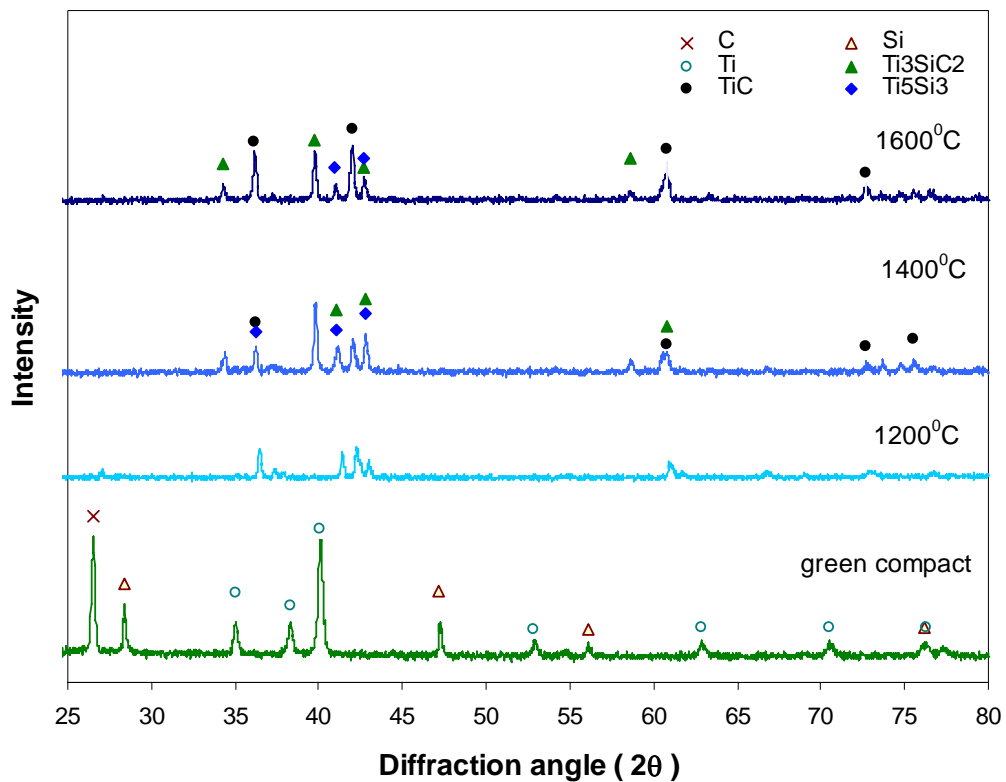
การเกิดสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ในสูตร 3Ti-Si-2C Ti-Si-2TiC และ 2Ti-TiC-Si-C สอดคล้องกับการรายงานของ Songlan Yang, Zheng Ming Sun, Hitoshi Hashimoto [7] และ Zheng Ming Sun, Aitishi Hashimoto [8] สำหรับสูตรที่ไม่พบสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  เกิดขึ้นหลังการเผาผนึกที่  $1400^{\circ}C$  คือสูตร 3Ti-SiC-C และ 2Ti-TiC-SiC ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสูตรทั้งสองไม่มี Si อิสระเป็นสารตั้งต้น แต่ใช้ SiC เป็นเป็นสารตั้งต้นแทน ซึ่งการทำปฏิกิริยาระหว่าง SiC กับ Ti หรือ TiC เพื่อให้ได้  $Ti_3SiC_2$  นั้น อาจเกิดขึ้นยากกว่าในกรณีที่ใช้ Si อิสระเป็นสารตั้งต้น และ SiC เป็นสารประกอบที่มีพันธะแข็งแรง การที่จะสลายพันธะเพื่อให้ได้ Si ทำได้ยาก ดังนั้นจึงมีผลทำให้สูตรที่ใช้ SiC เป็นสารตั้งต้นโดยไม่มี Si อิสระไม่พบสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  หลังการทำปฏิกิริยาที่  $1400^{\circ}C$  เมื่อทำการเปรียบเทียบความเข้มข้นของพิกัด  $Ti_3SiC_2$  ที่เกิดขึ้น พบว่าสูตร 3Ti-Si-2C ให้ค่าสูงที่สุด และเกิด TiC เหลือน้อยกว่าสูตรอื่น จึงได้เลือกสูตรนี้เพื่อนำไปศึกษาในหัวข้อต่อไป

ตารางที่ 4.6 สารประกอบที่สังเคราะห์ได้จากการเผาผนึกไทเทเนียม-ซิลิคอน-คาร์บอนที่  $1400^{\circ}C$

สูตรที่	Ti:Si:C ratio	$1400^{\circ}C$
1	3Ti-Si-2C	$Ti_3SiC_2$ , TiC, $Ti_5Si_3$
2	3Ti-SiC-C	$Ti_5Si_3$ , TiC
3	Ti-Si-2TiC	$Ti_3SiC_2$ , TiC, $Ti_5Si_3$
4	2Ti-TiC-SiC	$Ti_5Si_3$ , TiC
5	2Ti-TiC-Si-C	$Ti_3SiC_2$ , TiC, $Ti_5Si_3$

#### 4.3.2 ผลของอุณหภูมิการเผาผนึกต่อการสังเคราะห์สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์

สารตั้งต้นตามสูตร 3Ti-Si-2C ถูกนำมาอัดขึ้นรูป และทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C 1400 °C และ 1600 °C ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ก่อนการเผาผนึก (green compact) และหลังการเผาผนึกเป็นไปตามภาพ 4.11 พบว่าที่อุณหภูมิ 1200°C เกิดสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  และ TiC ส่วนที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1600°C เกิดพีคของสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  และ TiC เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ สารประกอบที่เกิดขึ้นแสดงตามตารางที่ 4.7



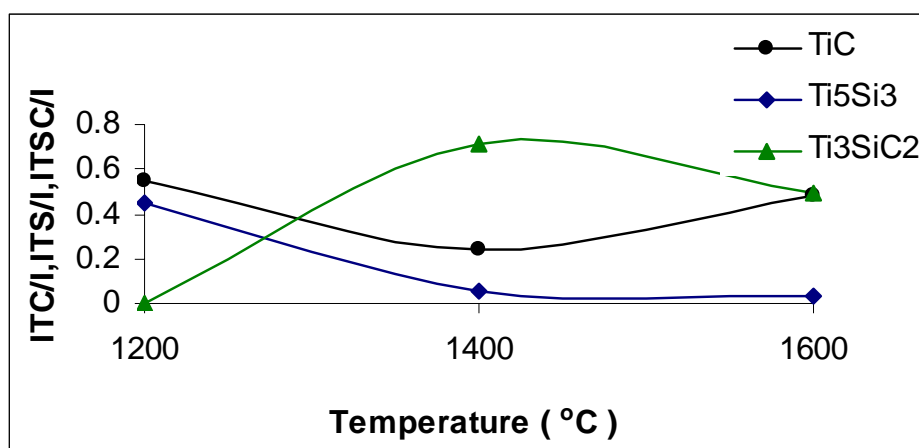
ภาพ 4.11 ผลการวิเคราะห์ XRD ภายหลังจากการเผาผนึกสารที่มีส่วนผสมระหว่าง 3Ti-Si-2C ก่อนเผาผนึก (green compact) และเผาผนึกที่ 1200°C 1400°C 1600°C เป็นเวลา 2 ชม.

ผลจากการเผาผนึกทั้ง 3 อุณหภูมิ สารประกอบที่เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับ สารตั้งต้นที่พบว่าสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาหมดทั้ง 3 อุณหภูมิ เมื่อนำผลจาก XRD มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มของพีคกับอุณหภูมิเพื่อดูแนวโน้มของสารประกอบที่เกิดขึ้นหรือลดลงตามอุณหภูมิ ดังภาพ 4.12 พบว่าที่ 1200°C เริ่มเกิด TiC และ  $Ti_5Si_3$  เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1400°C เกิด  $Ti_3SiC_2$  สูงสุด และเกิด TiC ร่วมด้วย ส่วนที่ 1600°C เกิด  $Ti_3SiC_2$  ต่ำกว่าอุณหภูมิ 1400°C เล็กน้อยแต่ TiC สูงขึ้น ถ้าเทียบดูแล้วการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นอุณหภูมิที่น่าสนใจนำไปทดลองต่อ

ซึ่งจากการทดลองของ Tamer El-Raghy และ Michel W.Barsoum [4] ได้รายงานไว้ว่า  $Ti_3SiC_2$  เสถียรที่อุณหภูมิ  $1600^{\circ}C$  และพบ TiC เกิดร่วมด้วย ซึ่งสารประกอบ TiC ที่เกิดร่วมนี้ สามารถยับยั้งเกรนโตของ  $Ti_3SiC_2$  ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิ  $1600^{\circ}C$  นี้มาเพื่อทดลองต่อโดยการปรับปริมาณคาร์บอน

ตารางที่ 4.7 สารประกอบที่สังเคราะห์ได้จากการเผาผนึก 3Ti-Si-2C ที่  $1200^{\circ}C$ ,  $1400^{\circ}C$  และ  $1600^{\circ}C$

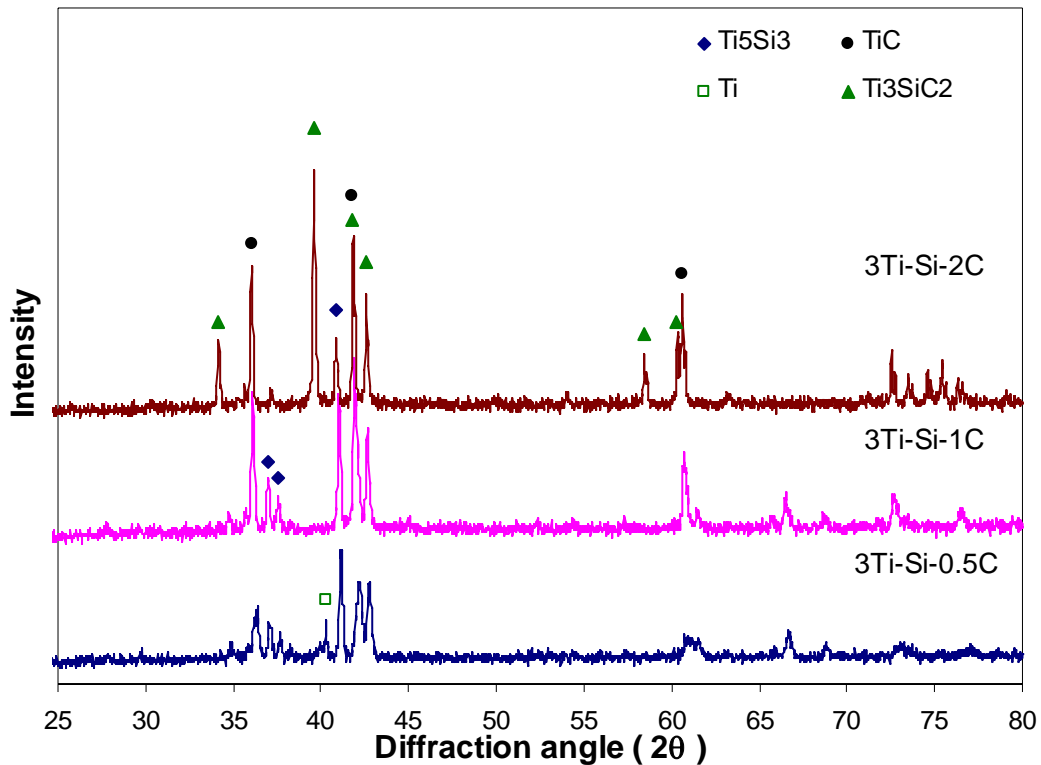
Ti:Si:C ratio	$1200^{\circ}C$	$1400^{\circ}C$	$1600^{\circ}C$
3Ti-Si-2C	$Ti_5Si_3$ , TiC	$Ti_3SiC_2$ , TiC, $Ti_5Si_3$	$Ti_3SiC_2$ , TiC, $Ti_5Si_3$



ภาพที่ 4.12 Relative Intensity ของสารประกอบ 3 Ti-Si-2C ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$ ,  $1400^{\circ}C$  และ  $1600^{\circ}C$

#### 4.3.3 ผลของปริมาณคาร์บอน ต่อการสังเคราะห์ไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์

สารตั้งต้นที่เตรียมจาก Ti 3 โมล Si 1 โมล และ ปรับปริมาณการเติม C ที่ 0.5, 1 และ 2 โมล ขึ้นรูป และเผาผนึกแบบไม่ใช้ความดันที่  $1600^{\circ}C$  ผลการวิเคราะห์ ด้วย XRD เป็นไปตามภาพ 4.13 และ สารประกอบที่สังเคราะห์ได้เป็นไปตามตารางที่ 4.8



ภาพ 4.13 ผลการวิเคราะห์ XRD ภายหลังจากเผาผนึกสารที่มีส่วนผสมระหว่าง Ti 3 โมล Si 1 โมล และ ปรับสัดส่วน C 0.5, 1 และ 2 โมล ตามลำดับ เผาผนึกที่  $1600^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชม.

เมื่อปริมาณคาร์บอน 0.5 และ 1 โมล สารประกอบหลักคือ  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  และ  $\text{TiC}$  ซึ่ง  $\text{TiC}$  สูงขึ้นตามปริมาณคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น ขณะที่คาร์บอนต่ำ 0.5 โมลพบว่ายังมีพีคหลักของ Ti เหลืออยู่เล็กน้อยและหมดไปเมื่อเพิ่มคาร์บอนเป็น 1 โมล พีคสารประกอบ  $\text{TiC}$  สูงขึ้นเมื่อเพิ่มคาร์บอนเป็น 2 โมลและ  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ลดลงเกิด  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  เป็นพีคหลักและ  $\text{TiC}$  เกิดร่วมด้วย

ตารางที่ 4.8 สารประกอบที่สังเคราะห์ได้จากปรับปริมาณคาร์บอน และการเผาผนึกที่  $1600^{\circ}\text{C}$

Ti:Si:C ratio	3Ti-Si-0.5C	3Ti-Si-1C	3Ti-Si-2C
$1600^{\circ}\text{C}$	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , $\text{TiC}$ , $\text{Ti}$	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , $\text{TiC}$	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , $\text{TiC}$ , $\text{Ti}_5\text{Si}_3$

#### 4.3.4 ผลของการเผาผนึกแบบใช้ความดัน (Hot press)

สูตร 3Ti-Si-2C ถูกเตรียมโดยการเผาผนึกแบบใช้ความดันขณะเผาที่อุณหภูมิ  $1600^{\circ}\text{C}$  ในบรรยากาศอาร์กอน ชั่งงานหลังเผาถูกขัดผิวและนำมาหาความหนาแน่นโดยวิธีการอาร์คิมิดีส ผลของความหนาแน่นเปรียบเทียบกับชั่งงานสูตรเดียวกัน และเผาที่อุณหภูมิและบรรยากาศเดียวกัน

ระหว่างชิ้นงานที่เผาผนึกแบบไม่ใช้ความดันกับชิ้นงานที่อัดให้ความดันขณะเผา ผลความหนาแน่นแสดงดังตารางที่ 4.9 พบว่าชิ้นงานที่เตรียมจากการเผาผนึกแบบให้ความดัน มีความหนาแน่นสูงถึง 99.5% ซึ่งมีค่าสูงกว่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่เตรียมจากการเผาแบบไม่ใช้ความดันที่อุณหภูมิเดียวกันถึงสองเท่าตัว จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่เผาผนึกแบบใช้ความดัน มีค่าใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Ti_3SiC_2$ )  $4.49 \text{ g/cm}^3$

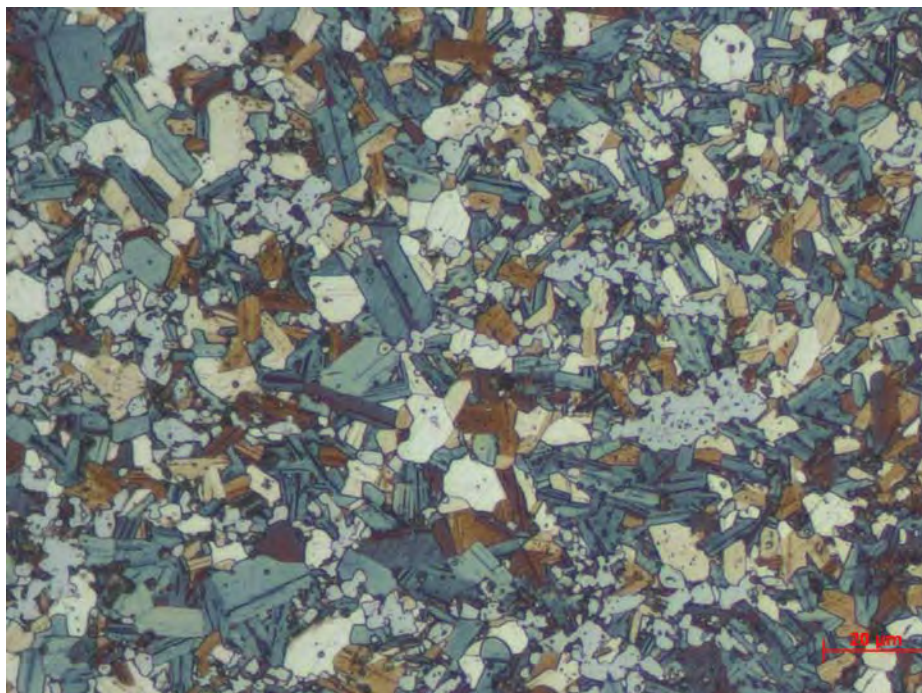
ตารางที่ 4.9 ความหนาแน่นของสัดส่วน  $3Ti:Si:2C$  หลังการเผาผนึกที่  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  2 ชม.

เปรียบเทียบ แบบ Pressureless และ Hot press

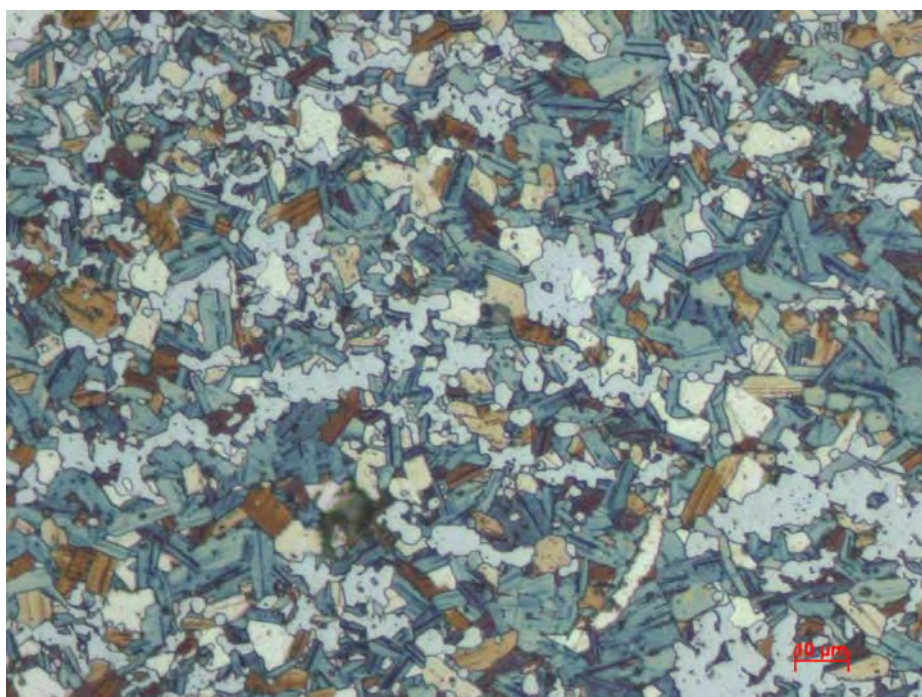
3Ti:Si:2C	Bulk density	Apparent density	(Bulk density/Apparent density) x 100	% pore ด้วยวิธีอาร์คีมิดีส โดยไม่รวมรูพรุนปิด	% pore ด้วย image analyzer
Pressureless	2.05	4.51	45.45	54.55	59
Hot press 5 ton 2hr.	4.54	4.56	99.56	0.44	0.8

ชิ้นงานที่เตรียมจากการเผาผนึกแบบใช้ความดันถูกนำมาตรวจสอบโครงสร้างทางโลหะวิทยา โดยการขัดผิวละเอียดและกัดกรดด้วย กรดไนตริก : กรดไฮโดรคลอริก : น้ำ ในสัดส่วน 1:1:1 ได้ผลตามภาพที่ 4.14 (a), (b) 2 บริเวณ เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างจุลภาคที่เตรียมโดย Linh H.Ho-Duc [ 16 ] จาก Drexel university ของตัวอย่าง  $Ti_3SiC_2$  ที่เตรียมจากสารตั้งต้นไทเทเนียมไฮโดรด์ แอลฟาซิลิคอนคาร์ไบด์ และกราไฟท์ และเผาผนึกแบบให้ความดัน (HIP) ที่อุณหภูมิ  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  และ  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  แสดงดังภาพ 4.15 (a) และ (b) ตามลำดับ พบว่าลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เตรียมได้ มีลักษณะใกล้เคียงกับชิ้นงานที่เตรียมโดย Linh H.Ho-Duc [ 16 ] ซึ่งแสดงได้ว่า  $Ti_3SiC_2$  มีลักษณะรูปร่างเป็นแท่ง ในขณะที่ TiC มีลักษณะกระจายตัวเป็นกลุ่มก้อน แสดงดังภาพ 4.16 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคสอดคล้องกับชนิดของสารประกอบที่เกิดขึ้น จากการวิเคราะห์โดย XRD ซึ่งยืนยันการพบพีคหลักของ  $Ti_3SiC_2$  ร่วมกับพีคของสารประกอบ TiC ดังภาพ 4.17 เมื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  และ TiC ที่เกิดขึ้นในชิ้นงาน โดยการวิเคราะห์จากลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างจากสารประกอบทั้ง 2 ชนิด และแสดงค่าในรูปของร้อยละของพื้นที่ พบว่าสูตร  $3Ti-Si-2C$  ที่เผาผนึกแบบให้ความดันที่

อุณหภูมิ 1600 °C มีปริมาณของ  $Ti_3SiC_2$  และ TiC เท่ากับร้อยละ 87 และ 11.88 ของพื้นที่ทั้งหมดตามลำดับ



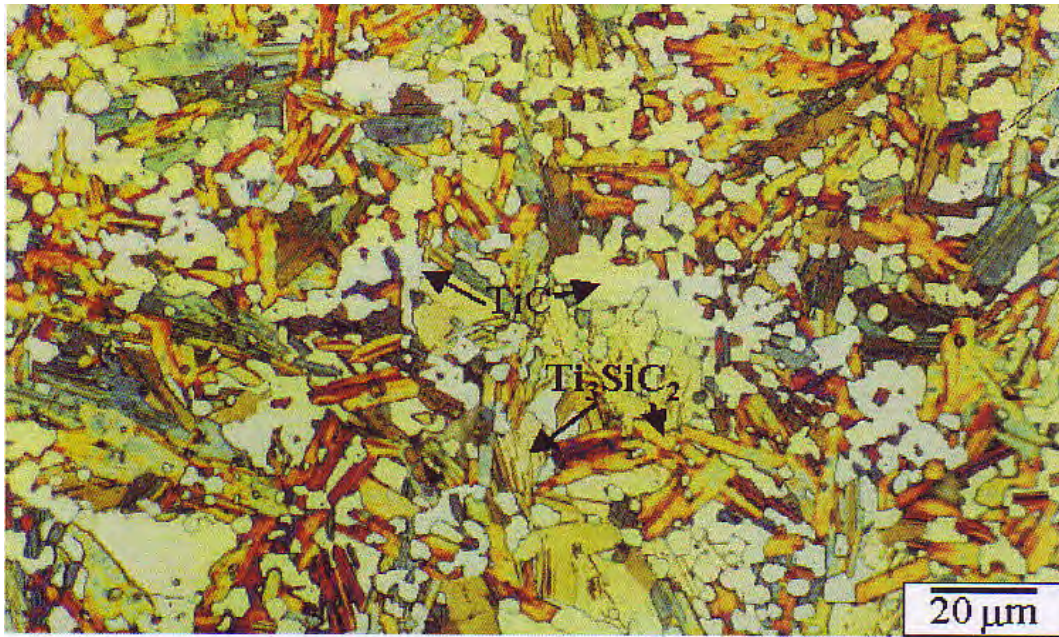
(a)



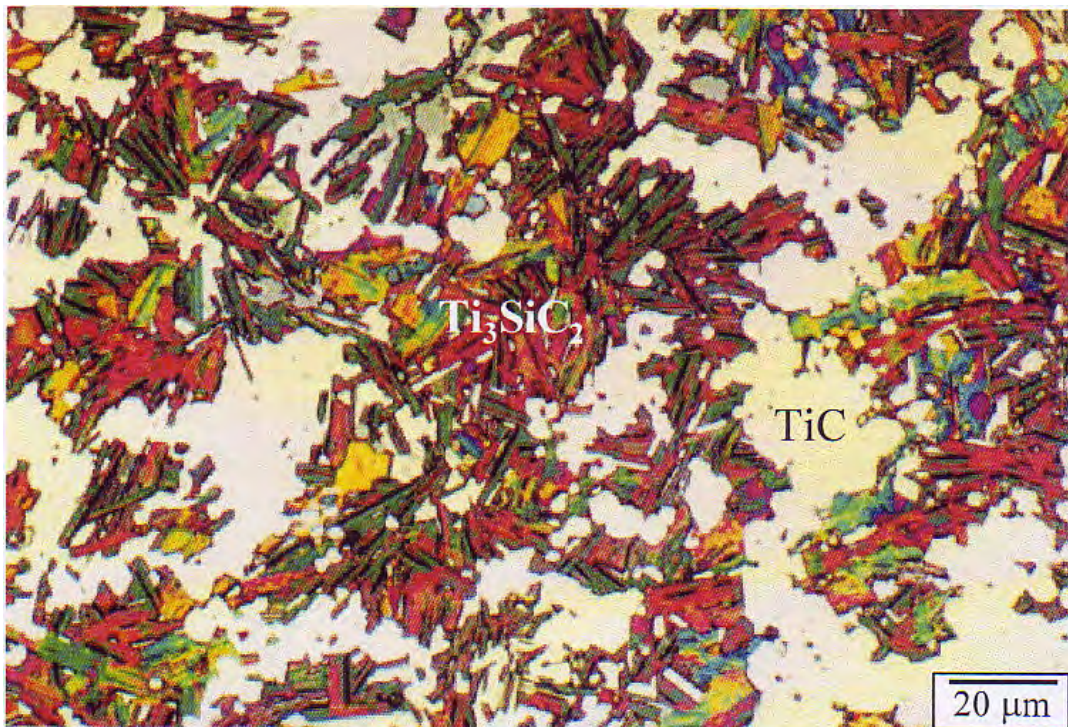
(b)

ภาพที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคทางโลหะวิทยาจาก ตัวอย่างเผาผนึกโดยใช้ hot press ด้วย optical microscope หลังการกัดกรด 2 บริเวณที่กำลังขยาย 500X





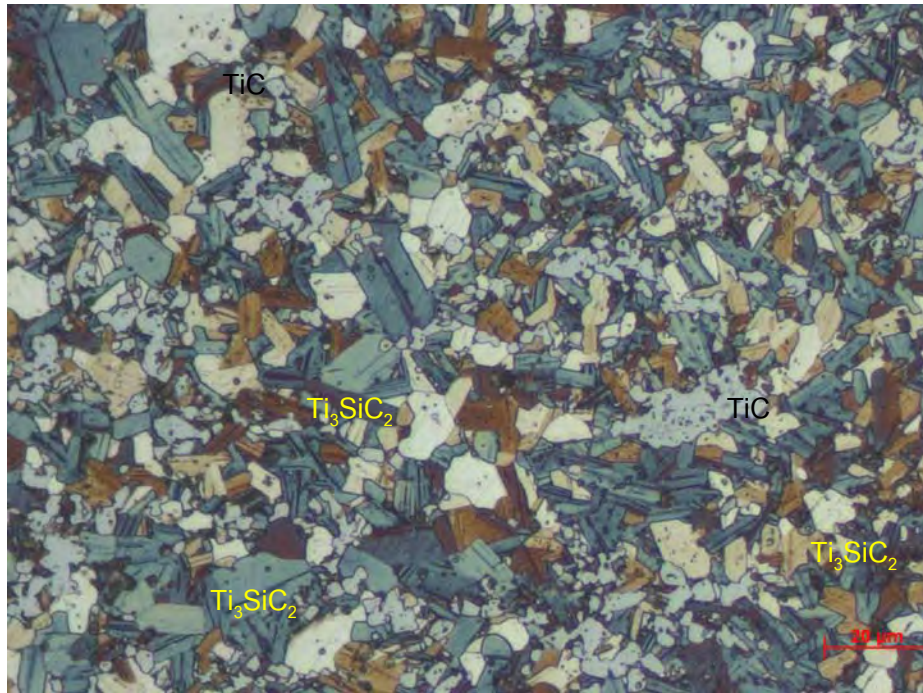
(a)



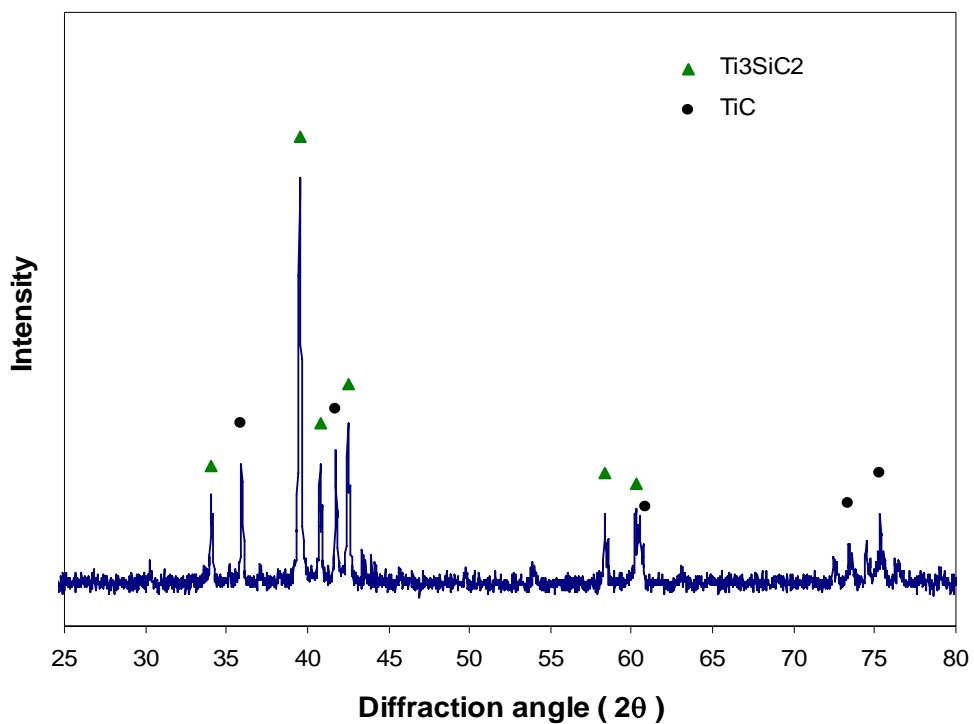
(b)

ภาพที่ 4.15 โครงสร้างทางโลหะวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงของตัวอย่าง  $Ti_3SiC_2$  ที่เตรียมจากสารตั้งต้น  $TiH:\alpha SiC:C$  เผาผนึกแบบให้ความดัน (HIP) ที่ (a) อุณหภูมิ  $1500\text{ }^{\circ}C$  และ (b)  $1600\text{ }^{\circ}C$



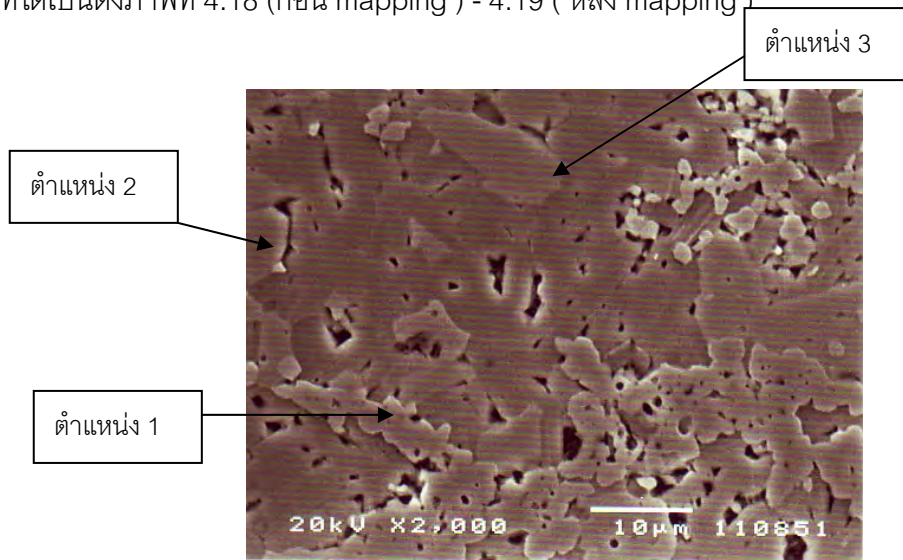


ภาพ 4.16 โครงสร้างจุลภาคทางโลหะวิทยาจาก ตัวอย่างแผ่นนี้กโดยใช้ hot press ด้วย กล้องจุลทรรศน์แสง หลังการกัดกรด ที่กำลังขยาย 500X

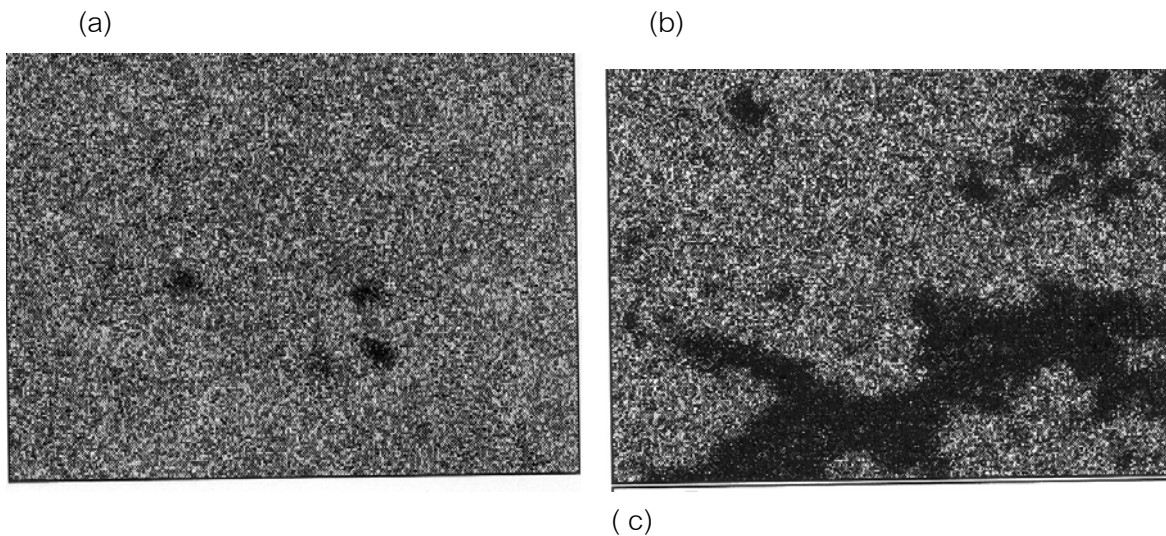


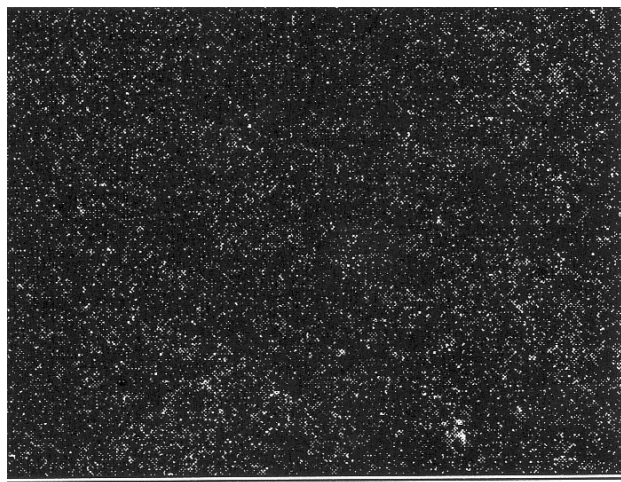
ภาพ 4.17 ผลการวิเคราะห์ XRD ภายหลังจากการเผาผนึก Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> แบบ Hot press 5 ton ที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 2 ชม.

ชิ้นตัวอย่างถูกนำไปทำ mapping เพื่อดูการกระจายตัวของ ไทเทเนียม ซิลิคอน และ คาร์บอน ผลที่ได้เป็นดังภาพที่ 4.18 (ก่อน mapping ) - 4.19 ( หลัง mapping )



ภาพ 4.18 โครงสร้างทางโลหะวิทยา ที่กำลังขยาย 2000 X ก่อนทำ mapping และดูการกระจาย  
ตำแหน่ง 1-3 เพื่อทำEDS





ภาพ 4.19 โครงสร้างทางโลหะวิทยา ที่กำลังขยาย 2000 X หลังทำ mapping  
(a) Ti (b) Si และ (c) C

จากภาพ 4.19 จากภาพการ Mapping จะเห็นว่า Ti มีลักษณะการกระจายตัวสม่ำเสมอ และ Si มีบางส่วนในพื้นที่ที่ซ้ำกับ Ti แสดงว่าสารที่เกิดขึ้นจากการเผาผนึกเกิดเป็นสารประกอบที่มีทั้ง Ti และ Si เป็นองค์ประกอบ ซึ่งอาจเป็น  $Ti_3SiC_2$  ซึ่งสอดคล้องกับพีคหลักของ XRD ดังภาพที่ 4.17 ส่วน C มีการกระจายตัวทั่วไปแต่บางกว่า

จากภาพ 4.18 แสดงตำแหน่งที่ 1-3 ในการทำ EDS ตารางที่ 4.10 แสดงผล EDS ของแต่ละตำแหน่งใน 3 คอลัมน์แรก โดย 2 คอลัมน์ถัดมาแสดงการเปรียบเทียบร้อยละสัดส่วนของธาตุ Ti:C ของสารประกอบ TiC และ Ti:Si:C ในรูปสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  จะเห็นว่าตำแหน่งที่ 1 มีรูปร่างเป็นก้อน EDS แสดงพีคของ Ti เป็นหลักและรองลงมาคือ C แต่ปริมาณสัดส่วนของ Ti:C เท่ากับ 94.39 : 0.11 ซึ่งผิดไปจากสารประกอบ TiC ค่อนข้างมาก แต่การวิเคราะห์คาร์บอนด้วยวิธี EDS ให้ค่าที่ไม่ถูกต้องนักเนื่องจากคาร์บอนเป็นธาตุเบาส่วนตำแหน่งที่ 2 และ 3 ปริมาณสัดส่วนของ Ti : Si : C ใกล้เคียงกันคือมี Ti ประมาณ 80% และ Si ประมาณ 15% ถ้าไม่พิจารณาคาร์บอน ก็ถือว่ามีแนวโน้มใกล้เคียงสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ซึ่งสามารถยืนยันจากพีค XRD ได้

ตารางที่ 4.10 ผล EDS ของตำแหน่งที่ 1-3 ในภาพ 4.17 และการเปรียบเทียบปริมาณของธาตุ Ti:Si:C ในสัดส่วนร้อยละของน้ำหนักสารประกอบ

ผล EDS (% นน.อะตอม)	Ti	Si	C	% นน. อะตอม Ti:C ในรูป TiC	% นน. อะตอม Ti:Si:C ในรูป $Ti_3SiC_2$
ตำแหน่งที่ 1	94.39	1.34	0.11		
ตำแหน่งที่ 2	80.95	15.64	0.12	80 : 20	73 : 14 : 12

ตำแหน่งที่ 3	82.49	15.50	0.04		
--------------	-------	-------	------	--	--

4.3.5 ผลการทดสอบคุณสมบัติทางกลโดยการทดสอบความแข็ง และเปรียบเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารประกอบกลุ่ม Binary และ Ternary compound

ตารางที่ 4.11 เปรียบเทียบความแข็งและความหนาแน่นทฤษฎีกับค่าที่ได้จากการทดลองของ Binary compound

คุณสมบัติ	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> [11]	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> 70:30 5 ton 1600°C
Hardness	11.3 GPA ( 11300 N/mm <sup>2</sup> )	978.86 HV ( 9592 N/mm <sup>2</sup> )
Densities (g/cm <sup>3</sup> )	4.32 (ความหนาแน่นทางทฤษฎี)	4.02 (ความหนาแน่นโดยวิธี Image Analyzer) 4.32 (Archemedis Method)

ตารางที่ 4.12 เปรียบเทียบความแข็งและความหนาแน่นทฤษฎีกับค่าที่ได้จากการทดลองของ Ternary compound

Properties	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> [14]	3Ti/Si/2C 5 ton 1600°C
Hardness	4-8 GPA (4000-8000 N/mm <sup>2</sup> )	516.81 HV ( 5064.73 N/mm <sup>2</sup> )
Densities (g/cm <sup>3</sup> ) at 27 °C	4.53 (ความหนาแน่นทางทฤษฎี)	4.49 (ความหนาแน่นโดยวิธี Image Analyzer) 4.49 (Archemedis Method)

ชิ้นงานที่เตรียมจากสูตร Ti 70 at% และ Si 30 at% เมื่อเผาผืนี้ก็แบบให้ความดันที่อุณหภูมิ 1600°C ให้ค่าความหนาแน่น 4.02 และความแข็ง 9592 N/mm<sup>2</sup> และชิ้นงานที่เตรียมจากสูตร Ti

50 at% Si 16.7 at% และ C 33.3 at% ให้ค่าความหนาแน่น 4.49 และความแข็ง 5064.73 N/mm<sup>2</sup> ซึ่งใกล้เคียงกับสมบัติของสารประกอบ Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> และ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> แสดงดังตารางที่ 4.11 และ 4.12 ตามลำดับ

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### การเตรียมสารประกอบ $Ti_5Si_3$

ผลการปรับอัตราส่วนร้อยละต่อมระหว่างไทเทเนียมและซิลิคอนต่อการเกิดสารประกอบ หลังการเผาในแบบไม่ใช้ความดัน สัดส่วนที่เกิด  $Ti_5Si_3$  เพียงเฟสเดียวคือสัดส่วนเท่ากับ 60:40 ขณะที่เมื่อไทเทเนียมสูงขึ้นเป็น 70 และซิลิคอนเป็น 30 พบว่าเกิด  $Ti_3SiC_2$  และ  $TiC$  ร่วมด้วย

ผลของอุณหภูมิเผาผนึกต่อการเกิดสารประกอบ สัดส่วนระหว่างไทเทเนียมและซิลิคอนเท่ากับ 60:40 เกิดเฟส สูงสุดที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}C$  และ สัดส่วนระหว่างไทเทเนียมและซิลิคอนเท่ากับ 70:30 พบเฟส  $Ti_3SiC_2$  สูงที่อุณหภูมิ  $1600^{\circ}C$

การเพิ่มความดันในการขึ้นรูปขึ้นส่วน และเผาแบบไม่ใช้ความดันขณะเผาไม่ช่วยเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงาน  $Ti_5Si_3$

การเผาผนึกแบบใช้ความดันขณะเผาที่อุณหภูมิ  $1600^{\circ}C$  ช่วยเพิ่มความหนาแน่นถึง 93%

#### การเตรียมสารประกอบ $Ti_3SiC_2$

สารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  ที่เตรียมได้สูงสุดจากการเผาแบบไม่ใช้ความดันที่  $1400^{\circ}C$  คือสูตรไทเทเนียม ซิลิคอน และคาร์บอนในสัดส่วนเท่ากับ 3:1:2

อุณหภูมิที่เกิดสารประกอบ  $Ti_3SiC_2$  และมี  $TiC$  ร่วมด้วยสูงสุดที่อุณหภูมิ  $1600^{\circ}C$

ผลการปรับปริมาณคาร์บอน ปริมาณคาร์บอน 0.5 และ 1 โมล หลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1600^{\circ}C$  พบเพียงสารประกอบ  $Ti_5Si_3$  แต่เมื่อคาร์บอนสูงถึง 2 โมล จึงเกิด  $Ti_3SiC_2$  ขึ้น

การเผาผนึกแบบใช้ความดันขณะเผาช่วยเพิ่มความหนาแน่นถึง 99%

## บทที่ 6

### ข้อเสนอแนะ

ในการทดลองศึกษาการเตรียมสารประกอบไทเทเนียม-ซิลิคอน และการศึกษาสารประกอบกลุ่มไทเทเนียม ซิลิคอน และคาร์บอน ต่อการสังเคราะห์สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ ในขั้นต่อไปคือ

1. ศึกษาการเผาผลาญโดยไม่ใช้ภาชนะที่ทำจากคาร์บอน เพื่อควบคุมปริมาณคาร์บอนให้มาจากสารตั้งต้นที่ใส่ไปเท่านั้น
2. ศึกษาปริมาณของซิลิคอนต่อการเกิดสารประกอบ

ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ข้อมูลของสารประกอบ จาก PCPDFWIN V.201

ภาคผนวก ข

การคำนวณ Relative Intensity from XRD results.

ภาคผนวก ค

การคำนวณความหนาแน่นด้วยวิธี อาร์คิมิดีส

ภาคผนวก ง

ผลวิเคราะห์ EDS ขึ้นตัวอย่าง Ti:Si เท่ากับ 70:30 ที่อุณหภูมิ  
1600°C แบบไม่ใช้ความดันขณะเผา

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ	นางพัชณี เทพนุ้ย
วันเกิด	30 กย. 2512
สถานที่	กรุงเทพ
การศึกษา	วทบ. เคมี มหาวิทยาลัยรามคำแหง ปี 2536
ประวัติการทำงาน	สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ปี 2536 -ปัจจุบัน