

บทที่ 1

บทนำ



## 1.1 ความเป็นมาของปัญหา

สารซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นสารที่ใช้ประโยชน์มากทางด้าน advanced structural ceramics โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปัจจุบัน ได้มีการพัฒนาสารนิเวศรามิกเพื่อนำมาใช้ในงานทางด้านวิศวกรรมแทนการใช้โลหะ เช่น การผลิตชิ้นส่วนเครื่องยนต์ซึ่งต้องอาศัยเทคโนโลยีสมัยใหม่และอาศัยสมบัติของสารเซรามิก เช่น ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความทนทานต่อสิ่งแวดล้อม, กรด-ด่าง, การขีดถูและทนต่ออุณหภูมิสูง ทำให้ปริมาณการใช้งานมีสูงขึ้นเป็นลำดับ

จากการสำรวจข้อมูลสถิติการค้าระหว่างประเทศของไทย กรมศุลกากร กระทรวงการคลัง เกี่ยวกับการนำเข้าสารซิลิกอนคาร์ไบด์เพื่อใช้ในงานอุตสาหกรรมต่างๆ แสดงถึงภาคผนวก ก พบว่าความต้องการสารซิลิกอนคาร์ไบด์ในภาคอุตสาหกรรมต่างๆมีมากขึ้น ปริมาณการนำเข้าสารซิลิกอนคาร์ไบด์มีเพิ่มขึ้นทุกปี ทำให้ประเทศไทยต้องเสียดุลการค้ากับต่างประเทศเป็นจำนวนมาก กระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากทรายและผงคาร์บอน เป็นกระบวนการที่ใช้อยู่ทั่วไปในอุตสาหกรรมปัจจุบัน แต่เป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานสูง ไม่เหมาะสมกับประเทศไทย

และเมื่อเร็วๆนี้ แกลบเริ่มได้รับความสนใจ ที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เนื่องจากมีซิลิกอนและคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการผลิตข้าวเป็นอันดับหนึ่งของโลก และมีแกลบเป็นวัตถุดิบที่เหลือใช้อยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้นการพัฒนากระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบจะทำให้เกิดประโยชน์อย่างยิ่งในการพัฒนาวัตถุดิบเหลือใช้ เพื่อเป็นการเพิ่มพูนมูลค่าวัตถุดิบภายในประเทศ และยังเป็นการลงทุนการผลิต เพราะเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานต่ำ ทำให้เกิดเทคโนโลยีพึ่งตนเอง ซึ่งจะเป็นประโยชน์แก่ภาคอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก

## 1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่ผ่านมา ของการศึกษากาการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบบ มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในต่างประเทศ

Lee และ Cutler (1975) ทำการทดลองผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบบและศึกษาจลนศาสตร์ (kinetic) ของปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี ที่อุณหภูมิระหว่าง 1290 - 1600°C และ partial pressure ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $P_{CO}$ ) ระหว่าง 0.01 - 1.00 atm นอกจากนี้ยังศึกษาผลของคะตะลิสต์ เช่น เหล็ก (Fe) พบว่าปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและคาร์บอนดำเนินไปโดยแกสเฟส โดยคาร์บอนที่มีกรดชั้นของซิลิกา เกิดเป็นซิลิกอนมอนอกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาสำคัญที่ควบคุมการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มพื้นที่ผิวของคะตะลิสต์ คะตะลิสต์ที่มีผลทำให้แอกติวิตี (activity) ของคาร์บอนสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า พลังงานกระตุ้นของการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์คือ 130 K cal / mole แต่เมื่อมี 7.5% Fe เป็นคะตะลิสต์ พลังงานกระตุ้นที่ต้องการลดลงเหลือ 80 kcal / mole ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น

ปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นไปตาม Linear Rate law ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและ partial pressure ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $P_{CO}$ ) จากการทดลองที่อุณหภูมิ 1290 - 1600°C  $P_{CO} = 0.01 - 1.00$  atm , SiC yield = 10 - 60 % โดยมี Rate equation ดังนี้

$$\text{SiC yield (\%)} = A (P_{CO})^{-1/3} \cdot t \cdot \exp(-\Delta E / RT)$$

เมื่อ  $P_{CO}$  = partial pressure of CO ในหน่วย atm

t = reaction time ในหน่วย นาที

$\Delta E$  = experimental activation energy

A =  $4.25 \times 10^{16}$  สำหรับตัวอย่างที่ไม่เติมคะตะลิสต์ (% atm<sup>1/3</sup> / min)

=  $2.8 \times 10^{10}$  สำหรับตัวอย่างที่เติม 7.5% Fe ( $\approx 10 \mu\text{m}$ )

(% atm<sup>1/3</sup> / min)

จากผลวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันพบว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบคิวบิก มีขนาดอนุภาคเล็กมาก ประมาณ 0.1  $\mu\text{m}$  โดยซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้ส่วนน้อยประมาณ 10 % อยู่ในรูปของวิสเกอร์

N.A.L Mansour และ S.B. HANNA ( 1976 ) ศึกษาอิทธิพลของเหล็กต่อการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยการนำแกรบมาแช่ ( impregnation ) ในสารละลายเฟอร์ริตซัลเฟต (  $\text{FeSO}_4$  ) แล้ว soak ในสารละลายแอมโมเนีย หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1/2 ชั่วโมง ในสูญญากาศ จะได้ถ่านแกรบ นำถ่านแกรบไปเผาที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  ในบรรยากาศแอมโมเนีย จะได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ ในการทดลองนี้เราได้ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของเฟอร์ริตซัลเฟตและอิทธิพลของเวลาและอุณหภูมิของการแช่ต่อการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ ขณะที่เงื่อนไขของการตกตะกอนและการเกิดโค้ก ( coking ) ถูกกำหนดไว้แน่นอน พบว่า วิธีการใช้เหล็กในสารละลายในการแช่แกรบ การเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ขึ้นกับ ปริมาณของเหล็กเพียงอย่างเดียว ส่วนอุณหภูมิและเวลาในการแช่ ไม่มีอิทธิพลแต่อย่างใด แต่จะเพิ่มถึงขีดจำกัดที่ประมาณ  $0.075 \text{ Fe} / \text{SiO}_2$  จากการศึกษาด้วยเอ็กซ์เรย์ พบว่าเหล็กรวมตัวกับซิลิกอนเกิดเป็น molten ferrosilicon ที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  แล้วซิลิกอนใน molten ferrosilicon จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน เกิดเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ ขั้นตอนการควบคุมการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์คือ ความสามารถในการละลายของซิลิกอนใน molten iron จนถึงประมาณ  $0.075 \text{ Fe} / \text{SiO}_2$  ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นอยู่ในฟอร์มของเบต้า (  $\beta$  ) ซิลิกอนคาร์ไบด์

S.N. Lakiza และ Yu.P. Dyban (1982) ทดลองเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกรบ พบว่า ระหว่างปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแกรบในบรรยากาศที่เป็นอนออกซิไดซิง ซิลิกอนคาร์ไบด์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ  $1,740^\circ\text{K}$  ปริมาณของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้มีค่าสูงสุด (ประมาณ 85% ของทฤษฎี) หลังจากเผาที่อุณหภูมิไม่น้อยกว่า  $1,870^\circ\text{K}$  เป็นเวลา 10-15 นาที ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากกระบวนการนี้ อยู่ในรูปของไฟเบอร์และเกรน ( grain ) ที่มีขนาดซึบไมครอน ไฟเบอร์เกิด จาก Vapor - Liquid -Solid mechanism และเกรนเกิดจากปฏิกิริยา Solid - Solid และ Solid - Liquid ใน condense phase

N.K..Sharma และ S. Williams(1984) ได้ศึกษาการกระจายตัวของซิลิกอนในแกรบ ทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส โดยการย่อยสลายด้วยความร้อน ( thermal decomposition ) การศึกษาด้วย SEM, Auger Electron Spectroscopy และ EDX ยืนยันการมีอยู่ของซิลิกอนปริมาณมากทั้งในบริเวณด้านนอกและด้านในชั้นอีพิเดอมีสของแกรบ ซิลิกอนอยู่ในรูปอสัณฐาน ที่ยึดกับสารประกอบอินทรีย์ซึ่งเป็นแหล่งของคาร์บอน พบว่า ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตขึ้นโดยวิธีไพโรไลซิสอยู่ในรูปของอนุภาคละเอียด มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเบต้า (  $\beta$  ) และอยู่ในรูปของวิสเกอร์ส ซึ่งวิสเกอร์สที่ได้มีลักษณะคล้ายกับวิสเกอร์สที่ได้จากกระบวนการ CVD ( Chemical Vapor Deposition ) ซึ่งมี  $\text{SiO}$  และ  $\text{CO}$  เป็นสารตั้งต้น

M. Patel (1989) ค้นพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการเกิดโค้กและไพโรไลซิสของแกลบในการผลิตซีลิกอนคาร์ไบด์ ศึกษาโดยใช้ Infrared Spectrophotometry และ SEM ซีลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 1500 - 1800°C พบ IR peak ที่ประมาณ  $790 \text{ cm}^{-1}$  ทั้งในผลิตภัณฑ์จากโค้กและไพโรไลซิสซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นพันธะซีลิกอนคาร์ไบด์ การศึกษาด้วย SEM ของถ่านแกลบ พบโครงสร้างที่เป็นเส้นใย ซึ่งทำหน้าที่เป็นสับสเตรทและนิวคลีโอ สำหรับการเกิดซีลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส

Ueda Y. และคณะ (1989) ทำการทดลองโดยใช้ถ่านแกลบที่ได้จากการเผาแกลบที่อุณหภูมิ 500 °C ในไนโตรเจนเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีลิกอนคาร์ไบด์และซีลิกอนไนไตรด์ พบว่า เบต้าซีลิกอนคาร์ไบด์เกิดจากการเผาถ่านแกลบที่อุณหภูมิ 1550°C ในอาร์กอน ใช้เวลา 2 ชั่วโมง ส่วนแอลฟาซีลิกอนไนไตรด์ เกิดจากการเผาถ่านแกลบที่อุณหภูมิ 1520 - 1550°C ในไนโตรเจน ใช้เวลา 2 ชั่วโมง

M. Patel และ P. Prasanna (1990) พบว่า การทดสอบแกลบด้วยกรดจะไปทำลายไฟเบอร์ที่อยู่ในแกลบ มีผลทำให้ไม่สามารถเกิดซีลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สได้

Raghavarapu Venkata Knshnrao และคณะ (1991) ได้ศึกษาการผลิตซีลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบโดยกระบวนการแบบ single - stage พบว่ามีข้อดีกว่ากระบวนการแบบ conventional two - stage คือ ประหยัดเวลา และให้ซีลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สมีปริมาณที่สูงกว่า การทดลองแบ่งเป็น 2 แบบ คือ direct pyrolysis และ multistep pyrolysis พบว่าเวลาและอุณหภูมิมีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ ไพโรไลซิสของแกลบเกิดเป็น 4 ผลิตภัณฑ์ คือเกิดซีลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์ส, เกิดซีลิกอนคาร์ไบด์โพสิคริสตอล, เกิดผลึกของซิลิกาอสัณฐาน และ เกิดกราฟไฟต์ของคาร์บอนอสัณฐาน โดยการเกิดผลึกของซิลิกาและซีลิกอนคาร์ไบด์วิสเกอร์สเกิดที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 1150 - 1310°C ส่วนการเกิดกราฟไฟต์และซีลิกอนคาร์ไบด์โพสิคริสตอลเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1310 °C

### 1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อใช้วัตถุดิบในประเทศ และวัตถุดิบที่จำเป็นจากต่างประเทศในการผลิตสารซีลิกอนคาร์ไบด์เพื่อใช้ในอุตสาหกรรม
2. เพื่อศึกษากระบวนการผลิตที่เหมาะสมในการผลิตสารซีลิกอนคาร์ไบด์

3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และเวลาที่มีผลต่อคุณลักษณะ ( characteristics ) ของซิลิกอนคาร์ไบด์

4. เพื่อเผยแพร่การวิจัยทางด้านนี้ให้มากขึ้น เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาอุตสาหกรรมด้านวิศวกรรมเซรามิก

#### 1.4 แนวทางการวิจัย

การวิจัยได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักๆ คือ

##### 1.4.1 การวิเคราะห์วัตถุดิบเบื้องต้น โดยทำการวิเคราะห์ดังนี้

1.4.1.1 ความชื้น ( moisture )

1.4.1.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตรเมตรี ( X - ray diffractometry)

1.4.1.3 การศึกษาจุลโครงสร้างโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ( Scanning Electron Microscope )

1.4.1.4 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดย EDX และ WDX

##### 1.4.2 การศึกษากระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบ

โดยศึกษาอิทธิพลของตัวแปร

- อุณหภูมิสูงสุด
- soaking time ที่อุณหภูมิสูงสุด
- อัตราในการให้ความร้อน (heating rate)

##### 1.4.3 การวิเคราะห์สมบัติผลิตภัณฑ์ดังนี้

1.4.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตรเมตรี ( X - ray diffractometry )

1.4.3.2 การศึกษาจุลโครงสร้างโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ( Scanning Electron Microscope )



### 1.5 สถานที่ทำการวิจัย

สาขาวิจัยอุตสาหกรรมโลหะและเซรามิก      สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
แห่งประเทศไทย

### 1.6 ความสำคัญหรือประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากวัตถุดิบเหลือใช้ภายในประเทศได้ เพื่อเพิ่มมูลค่า  
ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อเศรษฐกิจ
2. เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาเทคโนโลยีด้านวิศวกรรมเซรามิก โดยเกิดอุตสาหกรรม  
ต่อเนื่อง เช่น ชิ้นส่วนทางวิศวกรรม
3. เกิดขีดความสามารถทางด้านเทคโนโลยีพึ่งตนเองเพิ่มมากขึ้น เพื่อเป็นฐานรองรับ  
การเป็นประเทศอุตสาหกรรมใหม่ต่อไป