



การพัฒนาการผลิตซิลิคอนไนไตรต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย

วงศ์ ปวราจารย์

โครงการวิจัยเลขที่ 76G-CHEM-2548

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2548

สถาบันวิจัยบริหาร


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

สิงหาคม 2549



สถาบันวิจัยและพัฒนาของ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ไม่รับผิดชอบ
ต่อผลเสียใด ๆ อันอาจเกิดจากการนำความคิดเห็นในเอกสาร
ฉบับนี้ไปใช้ ความคิดเห็นที่ปรากฏในเอกสารเป็นความคิดเห็น
ของผู้เขียนซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นความคิดเห็นของสถาบัน ฯ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



การพัฒนาการผลิตซิลิคอนไนไตรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย

วงศ์ ปวรจารย์

โครงการวิจัยเลขที่ 76G-CHEM-2548

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2548

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

สิงหาคม 2549

การพัฒนาการผลิตซิลิคอนไนไตรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย

วงศ์ ปวรจารย์ Ph.D.(Oregon State University)

โครงการวิจัยเลขที่ 76G-CHEM-2548

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2548

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

สิงหาคม 2549

สารบัญ

	หน้า
แบบ วช. 4 ก/พ	1
รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย	
1) วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัย ที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	3
3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	4
รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานวิจัย	
บทคัดย่อ	6
บทที่ 1 บทนำ	7
บทที่ 2 การสำรวจการวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง	10
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	14
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	18
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	37
บทที่ 6 ปัญหาและอุปสรรค	38
เอกสารอ้างอิง	39
ภาคผนวก	
เอกสารการประชุมในการเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ	41
7 th World Congress of Chemical Engineering ณ ประเทศสก็อตแลนด์	
เอกสารประกอบการประชุมสัมมนา The First Workshop on the Utilization of Rice Hush and Rice Husk Silica	51

แบบรายงานความก้าวหน้าของการวิจัย

ที่ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมด้วยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

โครงการวิจัยเรื่อง (ภาษาไทย) การพัฒนาการผลิตซิลิคอนไนไตรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

(ภาษาอังกฤษ) Enhancement of Silicon Nitride Production by using Catalyst

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี 2548 จำนวนเงิน 556,320 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ 1 ตุลาคม 2547

รายงานความก้าวหน้าของการวิจัย ครั้งที่ 2 ระหว่าง มีนาคม 2548 ถึง กันยายน 2548

รายนามคณะผู้วิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลข โทรศัพท์

นาย วรงค์ ปวรอาจารย์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

(ลงชื่อ).....

(นาย วรงค์ ปวรอาจารย์)

หัวหน้าโครงการ

...../...../.....

หัวข้อรายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัย (แนบท้าย) ดังนี้

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

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย

(1) วัตถุประสงค์ของโครงการ

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตซิลิคอนไนไตรด์ในวิธีไนไตรเคชั่น โดยตรงของซิลิคอนหรือวิธีคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าแกลบ เพื่อให้สามารถผลิตซิลิคอนไนไตรด์ซึ่งเป็นเซรามิกที่มีความแข็งแรงสูงที่อุณหภูมิสูงได้โดยใช้เวลาหรือพลังงานในการผลิตที่น้อยลง หรือได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงขึ้น ทั้งนี้ วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัยนี้มีดังต่อไปนี้

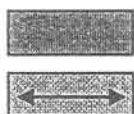
- 1.1 เพื่อศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตซิลิคอนไนไตรด์ด้วยวิธีไนไตรเคชั่น โดยตรงของซิลิคอนและวิธีคาร์โบเทอร์มอลของเจ้าแกลบ
- 1.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ตกค้างต่างๆ ต่อสมบัติทางกลของซิลิคอนไนไตรด์ที่ผลิตได้
- 1.3 เพื่อศึกษาหาสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ใช้ ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทั้งสอง



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย
(2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้
ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

ปีงบประมาณที่	1										2																
	ต.ค.47	พ.ย.47	ธ.ค.47	ม.ค.48	ก.พ.48	มี.ค.48	เม.ย.48	พ.ค.48	มิ.ย.48	ก.ค.48	ส.ค.48	ก.ย.48	ต.ค.48	พ.ย.48	ธ.ค.48	ม.ค.49	ก.พ.49	มี.ค.49	เม.ย.49	พ.ค.49	มิ.ย.49	ก.ค.49	ส.ค.49	ก.ย.49			
ศึกษาหลักการพื้นฐาน และรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	←————→																										
ทดสอบผลกระทบของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ต่อปฏิกิริยาไนโตรเคชั่น โดยตรงของซิลิคอน		←————→																									
ทดสอบผลกระทบของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ		←————→																									
ทดสอบผลกระทบของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ต่อปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ		←————→																									
ทดสอบหาช่วงของอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดเฟส α ในซิลิคอนไนไตรด์เพิ่มขึ้น		←————→																									
ทดสอบผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้าง ต่อสมบัติของชิ้นงานที่ขึ้นรูปจากซิลิคอนไนไตรด์ที่ผลิตได้								←————→																			
วิเคราะห์ผลการทดลอง		←————→																									
จัดทำรายงานสรุป																											



แผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการ
งานวิจัยที่ได้ทำการวิจัยไปแล้ว

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

(3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

- 3.1 ในช่วงปีที่ 1 ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว มีดังนี้
 - 3.1.1 ค้นคว้าหาข้อมูลในการวิจัยและศึกษาหลักการพื้นฐานของการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยวิธีไนไตรเคชันโดยตรงของซิลิคอนและวิธีคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ จากวารสารทางวิชาการต่างประเทศ
 - 3.1.2 จัดตั้งอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยทั้งสองวิธีดังกล่าวข้างต้นและสั่งซื้อสารเคมีในการทำการทดลอง
 - 3.1.3 ทำการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยวิธีไนไตรเคชันโดยตรงของซิลิคอน โดยใช้โลหะชนิดต่างๆ อันได้แก่ แมกนีเซียม ซีเรียม (cerium) อิทเทอร์เบียม (ytterbium) อิทเทรียม (yttrium) แคลเซียม ทองแดง และ ลูทีเทียม (lutetium) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมโลหะเหล่านี้เข้าไปบนซิลิคอนก่อนการทำปฏิกิริยานั้น ใช้วิธี impregnation จากนั้นจึงเปรียบเทียบผลกระทบบนโลหะที่เติมเข้าไปนั้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้กับการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้
 - 3.1.4 ศึกษาผลกระทบของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เติมเข้าไปในซิลิคอน ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้
 - 3.1.5 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไนไตรเคชัน โดยตรงของซิลิคอน ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้
 - 3.1.6 ทำการขึ้นรูปชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์เพื่อทดสอบผลกระทบของโลหะที่ตกค้างต่อสมบัติของชิ้นงานที่ผลิตได้
 - 3.1.7 ทำการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยวิธีคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ โดยยังไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยวิธีนี้ยังไม่มีการรายงานในวารสารทางวิชาการมากนัก จึงสมควรที่จะศึกษากลไกพื้นฐานสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยามาเกี่ยวข้องก่อน ทั้งนี้ได้ศึกษาผลกระทบของสถานะในการเกิดปฏิกิริยาเช่น อุณหภูมิ เวลา และอัตราการไหลของก๊าซ ต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ
 - 3.1.8 ศึกษาผลกระทบของการใช้กรดในการบำบัดเถ้าแกลบก่อนการเผาให้เป็นเถ้า ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ

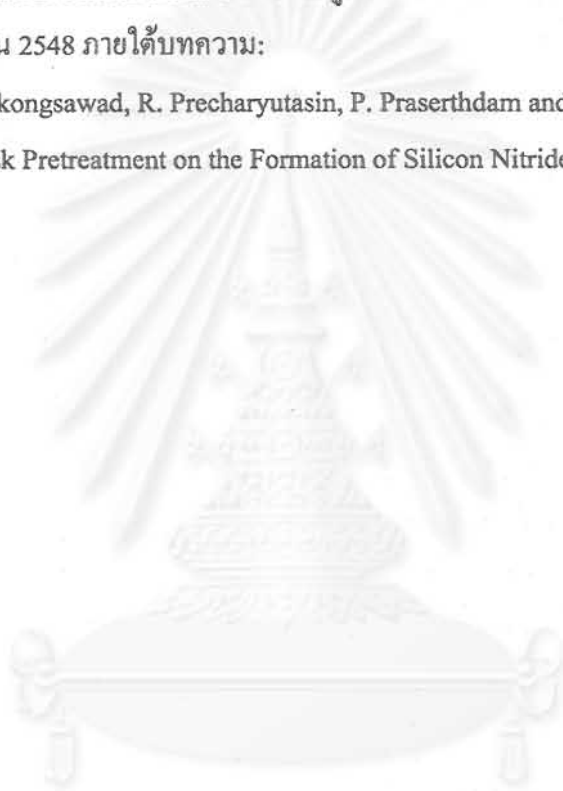
3.2 ผลงานการเผยแพร่ความรู้จากโครงการวิจัย

3.2.1 การเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในที่ประชุมวิชาการ “7th World Congress of Chemical Engineering” ที่ประเทศสก็อตแลนด์ ในวันที่ 10-14 กรกฎาคม 2548 ภายใต้นาม :

V. Pavarajarn, R. Precharyutasin and P. Prasertdam, “Effects of Reaction Parameters on Carbothermal Reduction and Nitridation of Rice Husk Ash for Silicon Nitride Synthesis”

3.2.2 การเผยแพร่ความรู้ด้วยวาจาในการประชุมสัมมนาเรื่อง The First Workshop on the Utilization of Rice Husk and Rice Husk Silica ซึ่งจัดโดยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ในวันที่ 19 กันยายน 2548 ภายใต้นาม :

P. Thanongkongsawad, R. Precharyutasin, P. Prasertdam and V. Pavarajarn, “Effects of Rice Husk Pretreatment on the Formation of Silicon Nitride from Rice Husk Ash”



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

รายงานฉบับนี้เป็นรายงานความก้าวหน้าของการวิจัยในรอบหนึ่งปีของโครงการพัฒนาการผลิตซิลิคอนไนไตรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์จาก 2 กระบวนการอันได้แก่ กระบวนการไนไตรเดชันของซิลิคอนและกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ เพื่อให้สามารถผลิตซิลิคอนไนไตรด์ที่มีเฟส α ซึ่งเป็นเฟสเป็นที่ต้องการในปริมาณที่สูงขึ้นด้วยกระบวนการที่มีราคาถูก ดังนั้นรายงานฉบับนี้จึงแบ่งออกเป็นสองส่วนใหญ่ๆ ตามกระบวนการทั้งสองนี้ ในส่วนของกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิคอนนั้น ได้ทำการศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอันได้แก่ แมกนีเซียม ซีเรียม (cerium) อิทอร์เบียม (ytterbium) อิทเทรียม (yttrium) แคลเซียม ทองแดง และ ลูทีเทียม (lutetium) โดยศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 1200 ถึง 1390 องศาเซลเซียสในเครื่องปฏิกรณ์แบบ tubular flow reactor โดยมุ่งเน้นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาและอัตราส่วนของเฟส α ในซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นโลหะที่คาดว่าไม่ส่งผลเสียต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ขึ้นรูปจากอนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ ในส่วนของกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบนั้น เป็นการศึกษาเบื้องต้นเพื่อให้ทราบถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา เพื่อเป็นความรู้พื้นฐานก่อนการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป โดยศึกษาการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 1400 ถึง 1470 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ถึง 10 ชั่วโมง โดยใช้เถ้าแกลบที่ได้จากการเผาเถ้าแกลบภายใต้สภาวะควบคุมที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวแปรของการเกิดปฏิกิริยาที่ศึกษานั้น ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์ และการบำบัดเถ้าแกลบด้วยกรดก่อนการเผาเป็นเถ้าแกลบ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1 บทนำ

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

ซิลิคอนไนไตรด์สามารถนำไปใช้ได้ในงานหลายประเภท โดยรูปแบบของงานมักเป็นงานที่อาศัยสมบัติทางกลที่ดีภายใต้อุณหภูมิสูงหรือมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็วของซิลิคอนไนไตรด์ ตัวอย่างของงานที่ใช้ซิลิคอนไนไตรด์นั้นได้แก่ การนำไปใช้เป็นใบมีดตัดโลหะซึ่งสามารถทำงานได้ที่ความเร็วที่สูงกว่าใบมีดตัดโลหะทั่วไปซึ่งทำจากทังสเตนคาร์ไบด์ถึง 25 เท่า การนำไปขึ้นรูปเป็นหัวฉีดเชื้อเพลิงสำหรับเตาเผาเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรมหรือเป็นใบพัดสำหรับเทอร์ไบน์ เนื่องจากซิลิคอนไนไตรด์นั้นสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงโดยที่มีการขยายตัวน้อย และการนำไปขึ้นรูปเป็นลูกปืนของบอลเบริงค์ซึ่งมีความทนทานกว่าเบริงค์ที่ทำจากเหล็กมากเนื่องจากมีความแข็งของพื้นผิว (hardness) สูง ทำให้สามารถใช้ได้ในสภาวะรุนแรงเช่นในการจุดเจ้าน้ำมัน เป็นต้น นอกจากนี้ชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ยังมีน้ำหนักที่เบากว่าชิ้นงานซึ่งทำมาจากโลหะที่สามารถทนต่อสภาพการใช้งานได้

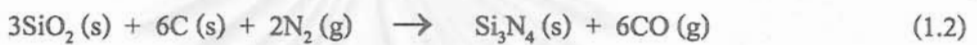
ซิลิคอนไนไตรด์นั้นไม่ได้เกิดขึ้นตามธรรมชาติ หากแต่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นมา การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์นั้นสามารถทำได้ด้วยกระบวนการหลายแบบ ทั้งนี้ ซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้มักมีลักษณะเป็นผลึกซึ่งมีโครงสร้างแตกต่างกัน 2 รูปแบบ ได้แก่ α -ซิลิคอนไนไตรด์ (หรือเฟส α) และ β -ซิลิคอนไนไตรด์ (หรือเฟส β)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

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



กระบวนการนี้เป็นกระบวนการซึ่งเป็นที่นิยมในการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ในระดับอุตสาหกรรมเนื่องจากสามารถผลิตซิลิคอนไนไตรด์ได้ภายในขั้นตอนเดียวโดยไม่เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนในการแยกผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการออกจากซิลิคอนไนไตรด์ที่ผลิตได้ ทำให้กระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอนนี้เป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำ ซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้มีสัดส่วนของเฟส α ประมาณ 92% [3]

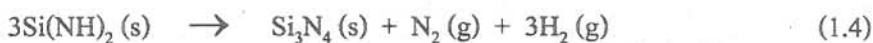
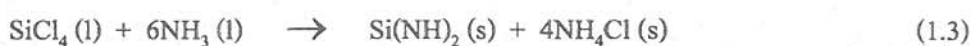
กระบวนการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์อีกกระบวนการหนึ่งซึ่งเคยเป็นที่นิยมในอดีตได้แก่กระบวนการคาร์โบเทอร์มอล (Carbothermal process) ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนไดออกไซด์ (หรือซิลิกา) คาร์บอน และก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิในช่วง 1200 ถึง 1450°C ดังสมการ



ซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลมักมีสัดส่วนของเฟส α ที่มากกว่า 95% อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์จากกระบวนการนี้มักมีคุณภาพด้อยกว่าผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอนเนื่องจากมักมีคาร์บอนที่ไม่ทำปฏิกิริยาตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์ ดังนั้น การกำจัดคาร์บอนส่วนเกินออกจากผลิตภัณฑ์จึงเป็นสิ่งจำเป็น

ซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองกระบวนการดังที่กล่าวข้างต้น มักอยู่ในรูปของอนุภาคขนาดเล็กซึ่งไม่สามารถนำไปใช้งานได้ทันที ในการใช้งานนั้น จำเป็นต้องมีการขึ้นรูปให้มีรูปร่างและขนาดตามต้องการด้วยวิธีต่างๆ เช่นการอัดด้วยความดันเสียก่อน จากนั้นยังจำเป็นต้องมีการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1700°C เพื่อให้อนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ผนึกเข้าด้วยกันเป็นเนื้อเดียว ในระหว่างการเผาผนึกนั้น เฟส α ที่มีอยู่ในอนุภาคซิลิคอนไนไตรด์จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นเฟส β ซึ่งมีความเสถียรมากกว่า และก่อให้เกิดโครงสร้างของเกรน (grain) ของชิ้นงานที่มีความแข็งแรงสูง ชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึกแล้วจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ β ทั้งหมด อย่างไรก็ตาม การขึ้นรูปโดยเริ่มจากซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส β นั้นกระทำได้ยากและไม่ส่งผลให้เกิดโครงสร้างของเกรนที่ให้ความแข็งแรงสูง ในทางปฏิบัติแล้ว ชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่มีคุณภาพเหมาะสมกับการใช้งานที่ต้องการความแข็งแรงภายใต้อุณหภูมิสูงมักจะต้องขึ้นรูปมาจากซิลิคอนไนไตรด์ที่มีสัดส่วนของเฟส α ในปริมาณสูง โดยนิยมให้มีสัดส่วนของเฟส α ต่อเฟส β ไม่น้อยกว่า 95% มิเช่นนั้นความแข็งแรงของชิ้นงานที่ได้ภายหลังการเผาผนึกจะลดลง [4] ดังนั้นอนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้โดยมีปริมาณของเฟส α สูงกว่า 95% จึงถือว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงและเป็นที่ต้องการสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ต่อไป

ในปัจจุบัน การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ที่มีปริมาณของเฟส α สูงกว่า 95% นั้น ใช้กระบวนการไดอิมิด (Diimide process) ซึ่งเป็นกระบวนการสองขั้นตอนดังสมการต่อไปนี้



ถึงแม้ว่าซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์จากวิธีไดอิมิดจะมีสัดส่วนของเฟส α สูงกว่า 95% แต่ซิลิคอนไนไตรด์ที่ผลิตได้มักมีราคาสูงเนื่องจากขั้นตอนในการผลิตมีความซับซ้อนจากความจำเป็นในการกำจัดแอมโมเนียมคลอไรด์ที่ได้จากปฏิกิริยา (1.3) ออกก่อนการทำปฏิกิริยาตามสมการ (1.4) นอกจากนี้ วัตถุดิบที่ใช้ยังมีราคาที่สูงกว่าวัตถุดิบสำหรับกระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอนหรือกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลที่ได้กล่าวมาข้างต้น

ดังนั้น การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับกระบวนการผลิตซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการอื่น เช่น กระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอนหรือกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลที่ใช้วัตถุดิบราคาถูก เพื่อให้สามารถลดระยะเวลาในการผลิตให้สั้นลง และเพิ่มสัดส่วนของเฟส α ในซิลิคอนไนไตรด์ที่ผลิตได้ จึงเป็นทางเลือกหนึ่งให้สามารถผลิตซิลิคอนไนไตรด์ในราคาถูกได้

นอกจากนี้ สำหรับกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลแล้ว จะเห็นได้ว่าสารตั้งต้นของการทำปฏิกิริยาอันได้แก่ซิลิกาและคาร์บอนนั้น เป็นสิ่งที่มีอยู่ตามธรรมชาติในถ้ำที่ได้จากการเผาถ่าน การศึกษาเบื้องต้นได้แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้ถ่านในการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอล [5] ดังนั้นการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์จากถ่านจึงเป็นการประยุกต์ใช้ผลผลิตจากการเกษตรที่มีมากในประเทศในการผลิตผลิตภัณฑ์เซรามิกที่มีความแข็งแรงสูงที่อุณหภูมิสูง เป็นการเพิ่มมูลค่าของเสียจากการเกษตร และเป็นการพัฒนาศักยภาพในการแข่งขันของประเทศได้อย่างมาก

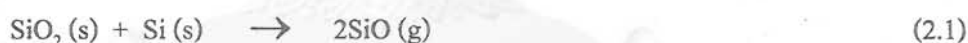
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2 การสำรวจการวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอน

กระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอนเป็นปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูงตามที่ได้กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตาม กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริงนั้นมิได้เป็นไปดังสมการที่ (1.1) แสดงไว้ หากแต่ประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยหลายปฏิกิริยา การศึกษาที่ผ่านมาพบว่าปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ เช่น อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ขนาดและลักษณะของอนุภาคซิลิคอน และสัดส่วนองค์ประกอบของก๊าซที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้น มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โครงสร้างและเฟสของซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ [6, 7]

ปัจจัยอีกประการหนึ่งที่ส่งผลกระทบอย่างมากต่อการเกิดปฏิกิริยาหรือซิลิกาที่ปะปนอยู่ในซิลิคอนซึ่งถูกใช้เป็นวัตถุดิบ ซิลิกานี้เกิดขึ้นจากการออกซิเดชันของซิลิคอนในบรรยากาศทั่วไปจึงมีอยู่เป็นจำนวนมากในบริเวณผิวภายนอกของซิลิคอน ทำให้ซิลิกาเช่นนี้มักถูกเรียกว่า “ชั้นซิลิกาตามธรรมชาติ (native silica)” ชั้นซิลิกานี้ทำให้การเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอนเป็นไปได้ยากมากขึ้นเนื่องจากซิลิกาจะขัดขวางการถ่ายโอนมวลสารของก๊าซไนโตรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับซิลิคอนซึ่งถูกปกคลุมอยู่ [8] อย่างไรก็ตาม ได้มีรายงานว่าซิลิกาตามธรรมชาตินี้ทำปฏิกิริยากับซิลิคอนเกิดเป็นซิลิคอนมอนอกไซด์ซึ่งมีสถานะเป็นไอ ดังสมการที่ (2.1) และซิลิคอนมอนอกไซด์นี้เป็นสารตัวกลาง (intermediate) ที่สำคัญในปฏิกิริยาการเกิดซิลิคอนไนไตรด์ [9]



นอกจากชั้นซิลิกาตามธรรมชาติแล้วซิลิกายังสามารถเกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาได้เนื่องจากก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามักมีก๊าซออกซิเจนปะปนอยู่เล็กน้อย ซิลิกาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงนี้จะมีโครงสร้างที่แตกต่างไปจากซิลิกาตามธรรมชาติและสามารถขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจนได้อย่างเป็นผลกว่าซิลิกาตามธรรมชาติ [10] ดังนั้น ในกระบวนการไนไตรเดชันโดยตรงของซิลิคอนนั้น มักมีการป้อนก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณน้อยๆ เข้าไปในระบบเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนกับก๊าซออกซิเจนกลายเป็นซิลิกา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้น การศึกษาในอดีตพบว่า การผสมก๊าซไฮโดรเจนเข้ากับก๊าซไนโตรเจนทำให้สามารถลดเวลาในการทำปฏิกิริยาของซิลิคอนจาก 24 ชั่วโมง ลงเหลือประมาณ 6 ชั่วโมง [11, 12] เท่านั้น

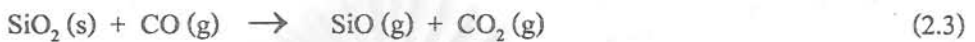
โลหะที่เจือปนอยู่ในซิลิคอนมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน ยิ่งไปกว่านั้น การศึกษาที่ผ่านมายังพบว่า โลหะต่างชนิดจะส่งผลให้สัดส่วนของเฟส α ที่มีในซิลิคอนไนไตรด์มีค่าแตกต่างกันไป [13, 14] ทั้งนี้ การศึกษาในอดีตเกี่ยวกับผลของโลหะต่อการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันนั้นสามารถ

แบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ ลักษณะแรกเป็นการศึกษาโลหะซึ่งเป็นสารปนเปื้อนตามธรรมชาติในซิลิคอน อันได้แก่ เหล็ก อลูมิเนียมและแคลเซียม เป็นต้น ส่วนการศึกษาลักษณะที่สองจะเป็นการตั้งใจเติมโลหะต่างๆ เข้าไปในซิลิคอนเพื่อศึกษาถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในไตรเคชัน ตัวอย่างของโลหะที่มีการศึกษาในรูปแบบนี้ได้แก่ ไททาเนียม ฮาฟเนียม (hafnium) เซอร์โคเนียม (zirconium) โครเมียม และพาลาเดียม (palladium) ผลจากการศึกษาพบว่า เหล็ก อลูมิเนียม ไททาเนียม ฮาฟเนียม เซอร์โคเนียม และโครเมียม ส่งผลให้เกิดเฟส β มากยิ่งขึ้น [14-16] ในขณะที่แคลเซียมสามารถช่วยให้ซิลิคอนในไตรด์ที่ผลิตได้มีสัดส่วนของเฟส α มากยิ่งขึ้นได้ [17] ทั้งนี้ ผู้วิจัยในอดีตได้เสนอไว้ว่า โลหะซึ่งสามารถก่อให้เกิดสารประกอบอัลลอยด์ (alloy) กับซิลิคอนที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา จะทำให้เกิดวิฤภาคของเหลวขึ้นบนพื้นผิวของซิลิคอนซึ่งส่งผลให้ซิลิคอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนกับซิลิกาตามธรรมชาติตามสมการ (2.1) สามารถแพร่ผ่านไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจนได้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส α ได้ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น การเติมโลหะส่วนใหญ่เข้าไปในนั้นไม่ได้มุ่งหวังเพื่อเพิ่มคุณภาพของซิลิคอนไนไตรด์ที่ผลิตได้ หากแต่เป็นเพียงเครื่องมือในการวิเคราะห์ถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาเพียงเท่านั้น ดังนั้นชนิดของโลหะที่ทำการศึกษาจึงจำกัดและปริมาณของโลหะที่ใช้จึงไม่ได้มีการศึกษาอย่างเป็นแบบแผน ยิ่งไปกว่านั้น การเลือกใช้โลหะในอดีตนั้นไม่ได้คำนึงถึงผลกระทบของโลหะที่จะตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้ได้มีการรายงานว่า โลหะบางประเภทที่ใช้ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อาทิเช่นแคลเซียม มีผลเสียด้อยความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ [18]

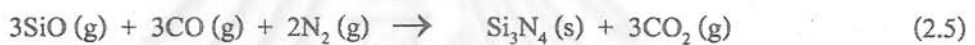
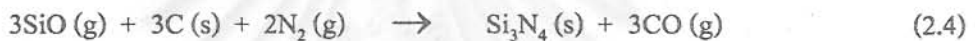
จากการการศึกษาเบื้องต้นของคณะผู้วิจัย [19] พบว่า โลหะต่างชนิดกันมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาใน ไตรเคชันของซิลิคอนที่แตกต่างกันและให้การเลือกเกิดเป็นเฟส α หรือ β ที่แตกต่างกันด้วยเช่นเดียวกัน โดยที่การเกิดเฟส α นั้นมิได้ถูกจำกัดอยู่กับการเกิดวิฤภาคของเหลวตามที่ได้มีการเสนอไว้ก่อนหน้านี้เพียงเท่านั้น โลหะบางประเภทเช่น อิทเทรียม สามารถป้องกันการเกิดเฟส β ได้ดีทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเฟส α อยู่ในปริมาณมาก อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าการศึกษาเบื้องต้นนี้ครอบคลุมชนิดของโลหะเป็นจำนวนมาก แต่ยังไม่มีการศึกษาผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่ตกค้างอยู่ต่อสมบัติทางกลของชิ้นงานที่ขึ้นรูปจากซิลิคอนไนไตรด์

2.2 กระบวนการคาร์โบเทอร์มอล

กระบวนการคาร์โบเทอร์มอลดังสมการที่ (1.2) ถือได้เป็นกระบวนการที่เก่าแก่ที่สุดในการผลิตซิลิกอนไนไตรด์ กลไกการเกิดปฏิกิริยานั้นได้มีการเสนอว่าประกอบด้วยหลายขั้นตอน โดยมีซิลิกอนมอนอกไซด์เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา [20] โดยที่ซิลิกอนมอนอกไซด์นั้นเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับคาร์บอนดังสมการต่อไปนี้



จากนั้น ซิลิกอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจึงทำปฏิกิริยาร่วมกับก๊าซไนโตรเจนได้เป็นซิลิกอนไนไตรด์



เมื่อเทียบกับกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิกอนแล้ว ซิลิกอนไนไตรด์ที่ผลิตได้จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลจะมีสัดส่วนของเฟส α ที่สูงกว่า โดยสัดส่วนของเฟส α โดยเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลจะมีค่าประมาณ 98% [3] อย่างไรก็ตาม ซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการนี้มักมีการปนเปื้อนของคาร์บอนที่ตกค้างอยู่หรือซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา



นอกจากนี้ การศึกษาในอดีตได้รายงานว่ากระบวนการนี้เกิดขึ้นได้ช้ากว่ากระบวนการไนไตรเดชันของซิลิกอนเป็นอย่างมาก เนื่องจากถูกจำกัดด้วยการสัมผัสทางกายภาพของซิลิกากับคาร์บอนเพื่อผลิตซิลิกอนมอนอกไซด์ตามสมการที่ (2.2) ดังนั้นกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลจึงนิยมใช้คาร์บอนในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้มั่นใจว่าซิลิกาทั้งหมดจะทำปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งทำให้เกิดปัญหาของการตกค้างของคาร์บอนส่วนเกินในผลิตภัณฑ์ตามที่ได้กล่าวมาแล้ว

ปัญหาเกี่ยวกับผสมผสานที่ไม่ดีระหว่างซิลิกากับคาร์บอนจะลดลงในกรณีที่ใช้ถ้ำเคลือบเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา เนื่องจากในซิลิกาและคาร์บอนในถ้ำเคลือบนั้นผสมกันเป็นเนื้อเดียวกันตามธรรมชาติ ด้วยเหตุนี้ จึงพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ้ำเคลือบจะสูงกว่าในกรณีของซิลิกาที่ผสมเข้ากับคาร์บอนด้วยการผสมทางกายภาพ [21] อย่างไรก็ตาม ยังคงมีการเกิดซิลิกอนคาร์

ไบด์ตามสมการ (2.6) ได้ค่อนข้างง่ายเนื่องจากช่วงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเป็นซลิคอนคาร์ไบด์นั้นใกล้เคียงกับช่วงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเป็นซลิคอนไนไตรด์มาก ทำให้การศึกษาในอดีตนั้นมุ่งเน้นไปถึงการสังเคราะห์ซลิคอนไนไตรด์/ซลิคอนคาร์ไบด์คอมพอสิต (composite) แทน[22]

สำหรับผลของโลหะต่างๆ ที่มีต่อกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลนั้นยังไม่มีการศึกษามากนัก ได้มีการรายงานว่เหล็กที่ปนเปื้อนอยู่ในซลิคาสามารถทำให้เกิดซลิคอนไนไตรด์มากยิ่งขึ้น [23] ในขณะเดียวกันนั้น ก็ได้มีรายงานว่เหล็กช่วยเร่งการเกิดซลิคอนคาร์ไบด์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเช่นกัน [24]



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3 วิธีการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรต์ด้วยกระบวนการไนไตรเคชันของซิลิคอน

3.1.1 วัตถุประสงค์สำหรับการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรต์

ซิลิคอนที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรต์ด้วยวิธีนี้เป็นอนุภาคซิลิคอนที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 2 ไมโครเมตรซึ่งถูกผนึกเข้าด้วยกันเป็นแกรนูล (granule) ที่มีความพรุน โดยมีขนาดเฉลี่ยของแกรนูลประมาณ 300 ไมโครเมตร แกรนูลของซิลิคอนนี้ได้มาจากบริษัท Shin-Etsu Chemical ประเทศญี่ปุ่น การผนึกอนุภาคซิลิคอนขนาดเล็กเข้าด้วยกันเช่นนี้ ทำให้สามารถรักษาพื้นที่ผิวของอนุภาคเอาไว้ ในขณะที่สามารถป้องกันไม่ให้อนุภาคถูกพัดพาไปตามการไหลของก๊าซภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้

3.1.2 การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงไปซิลิคอน

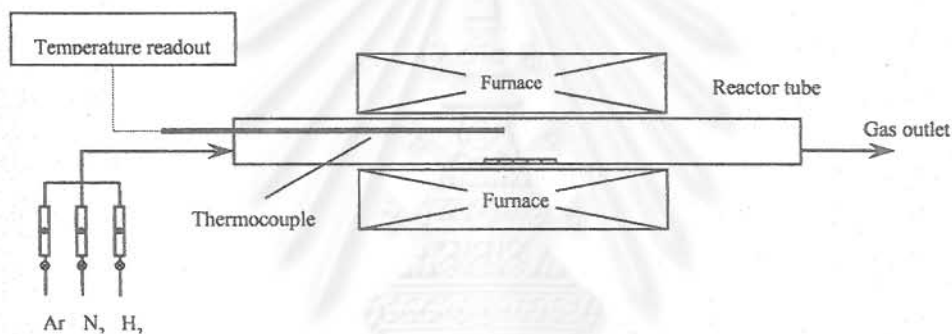
การเติมโลหะต่างๆ ลงไปในซิลิคอนนั้น ทำด้วยวิธี wet impregnation โดยใส่ซิลิคอนลงไปในสารละลายของสารประกอบไนเตรตของโลหะที่ต้องการซึ่งละลายอยู่ในเมทานอล ภายใต้การสั่นด้วยเครื่องสั่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้น จึงตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เมทานอลระเหยออกไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 110°C อีก 12 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้นและเมทานอลที่เหลืออยู่ในแกรนูล โลหะที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่ แมกนีเซียม ซีเรียม อีเทอร์เบียม อิทเทรียม แคลเซียม ทองแดง และลูทีเทียม โดยปริมาณของสารประกอบไนเตรตที่ใช้ นั้น ได้ถูกคำนวณเพื่อให้ได้ปริมาณของโลหะในสัดส่วน 0.125%, 0.45%, 1.0% และ 2.0% เมื่อเทียบกับมวลของซิลิคอนที่ใช้ โดยที่สัดส่วนของโลหะที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกกำหนดให้เท่ากับค่าที่ได้มีการรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้า เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบข้อมูลกับผลงานวิจัยในอดีตได้

3.1.3 การทำปฏิกิริยาไนไตรเคชันของซิลิคอน

ซิลิคอนที่ได้เตรียมไว้จะถูกใส่ลงไปในถาดอะลูมินาในปริมาณ 0.5 กรัม โดยให้ความหนาของชั้นซิลิคอนภายในถาดมีค่าประมาณ 2 ถึง 3 มิลลิเมตรเพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบจากการถ่ายโอนมวลสารและพลังงานภายในชั้นของซิลิคอน จากนั้นจึงวางถาดบรรจุตัวอย่างซิลิคอนไว้ที่บริเวณที่มีอุณหภูมิคงที่ของเครื่องปฏิกรณ์ tubular flow reactor (ดังแสดงในรูปที่ 3.1)

หลังจากนั้นจึงทำการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนกระทั่งอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเท่ากับอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ต้องการ โดยมีการป้อนก๊าซอาร์กอนตลอดเวลาเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเหนือจากอุณหภูมิที่

ต้องการศึกษา ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1200 1300 และ 1390°C โดยการศึกษาที่ 1200°C นั้น จะกระทำสำหรับซิลิคอนที่มีสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะในบางค่าเพียงเท่านั้น เนื่องจากงานวิจัยในอดีตได้รายงานไว้ว่าปฏิกิริยาไนโตรเจนของซิลิคอนนั้นเกิดขึ้นด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้ามากเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 1300°C [11] ดังนั้น การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่ 1200°C ในงานวิจัยนี้นั้นเป็นการทดสอบความสามารถในการลดอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ใช้ โลหะที่ไม่แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1200°C จะไม่มีการศึกษาต่อไป สำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำเช่นนี้ ส่วนอุณหภูมิในช่วงที่สูงกว่า 1300°C นั้น จะศึกษาเพียงแต่ที่ 1390°C เนื่องจากงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้ได้แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในช่วง 1300 ถึง 1370°C มีค่าใกล้เคียงกัน [19] ในขณะที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 1390°C จะทำให้เกิดการหลอมรวมกันของซิลิคอน



รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ tubular flow reactor

เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่ต้องการแล้ว จะมีการป้อนก๊าซไฮโดรเจนในสัดส่วน 10% เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดชั้นซิลิกาตามธรรมชาติที่มีอยู่บนแกรนูลของซิลิคอนและเป็นการรีดิวซ์สารประกอบโลหะไนเตรดที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิคอนให้อยู่ในรูปของโลหะในเวลาเดียวกัน หลังจากนั้นจึงเริ่มปฏิกิริยาไนโตรเจนโดยเปลี่ยนก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เป็นก๊าซผสมระหว่างไนโตรเจนและไฮโดรเจนโดยให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเท่ากับ 10% ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิตั้งที่เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งได้รับการพิสูจน์ในงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้แล้วว่าเป็นช่วงเวลาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเปลี่ยนแปลงน้อย [19] อย่างไรก็ตาม สำหรับโลหะที่ให้ค่า selectivity ของเฟส α ที่ดีแล้ว จะมีการศึกษาการทำปฏิกิริยาในช่วงเวลาที่นานขึ้น (6 ชั่วโมง) เพื่อทดสอบว่าสามารถเพิ่มค่า conversion ของปฏิกิริยาโดยให้เกิดปฏิกิริยานานขึ้นหรือไม่

3.1.4 การวิเคราะห์ตัวอย่าง

การวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์กระทำโดยใช้วิธีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อแยกแยะระหว่างซิลิคอนกับซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส α และเฟส β โดยอัตราส่วนของเฟส α ต่อเฟส β และอัตราส่วนของปริมาณซิลิคอนไนไตรด์ทั้งหมดต่อปริมาณของซิลิคอนที่ทำปฏิกิริยาไม่หมดนั้นสามารถคำนวณได้โดยใช้สัดส่วนของ peak ที่ได้จาก XRD pattern ตามเอกสารการวิจัยของ JOVANOVIC และ KIMURA [25] ส่วนลักษณะของพื้นผิวและรูปร่าง (morphology) ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์โดยใช้ Scanning Electron Microscope (SEM)

3.2 การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์จากเถ้าแกลบ

3.2.1 การเตรียมเถ้าแกลบ

เพื่อควบคุมลักษณะและปริมาณสัดส่วนของคาร์บอนและซิลิกาในเถ้าแกลบแล้ว การศึกษาในโครงการวิจัยนี้จะทำการเตรียมเถ้าแกลบจากแกลบดิบภายใต้สภาวะควบคุม

การศึกษานี้ใช้เถ้าแกลบขาวเข้าจากจังหวัดนครราชสีมา โดยเถ้าแกลบที่นำมาจะถูกล้างด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออกจากแกลบ แล้วจึงทำการอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้นออกจากแกลบ จากนั้นจึงทำการเผาเถ้าแกลบภายใต้บรรยากาศอาร์กอนที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทั้งนี้การเผาในสภาวะเช่นนี้ได้มีรายงานว่าทำให้ได้ซิลิกาในรูปอสัณฐาน (amorphous) ในเถ้าแกลบในปริมาณที่สูงที่สุด [26, 27]

สำหรับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไปบนเถ้าแกลบนั้น ทำโดยใช้วิธีเช่นเดียวกันกับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไปบนซิลิคอนดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.1.2

3.2.2 การทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเถ้าแกลบ

ในการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนั้นเป็นไปในลักษณะที่คล้ายคลึงกับกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิคอนที่ได้กล่าวมาแล้วในข้อ 3.1.3 เถ้าแกลบจะถูกใส่ลงไปในภาชนะอลูมินาแล้ววางไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ tubular flow reactor จากนั้นจึงให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C ต่อนาทีโดยมีการป้อนก๊าซอาร์กอนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง อุณหภูมิที่ศึกษามีค่าเท่ากับ 1400 1450 และ 1470°C ตามลำดับ โดยเป็นค่าที่มีการรายงานว่าสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลได้ดี [28] เมื่อเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิตามที่ต้องการแล้ว ปฏิกิริยาจะเริ่มขึ้น โดยการเปลี่ยนที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เป็นก๊าซผสมระหว่างไนโตรเจนและไฮโดรเจน โดยความเข้มข้นของไฮโดรเจนในก๊าซป้อนนั้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่ศึกษา สำหรับปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลแล้วจะ

ดำเนินปฏิกิริยาไปเป็นเวลา 10 ชั่วโมงตามที่มีการรายงานมาในงานวิจัยในอดีตสำหรับปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของซิลิกาผสมกับคาร์บอน [22]

การวิเคราะห์ตัวอย่างนั้นใช้วิธีการกระเจิงของรังสีเอกซ์เพื่อระบุเฟส α และ β ของซิลิคอนไนไตรด์ในผลิตภัณฑ์ ปริมาณของคาร์บอนที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์นั้นหาได้จากการใช้เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ซึ่งทำการเผาคาร์บอนส่วนเกินออกด้วยออกซิเจนและวัดมวลที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวอย่าง ส่วนลักษณะสัณฐานของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์โดยใช้ Transmission electron microscope (TEM)

3.3 การขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์

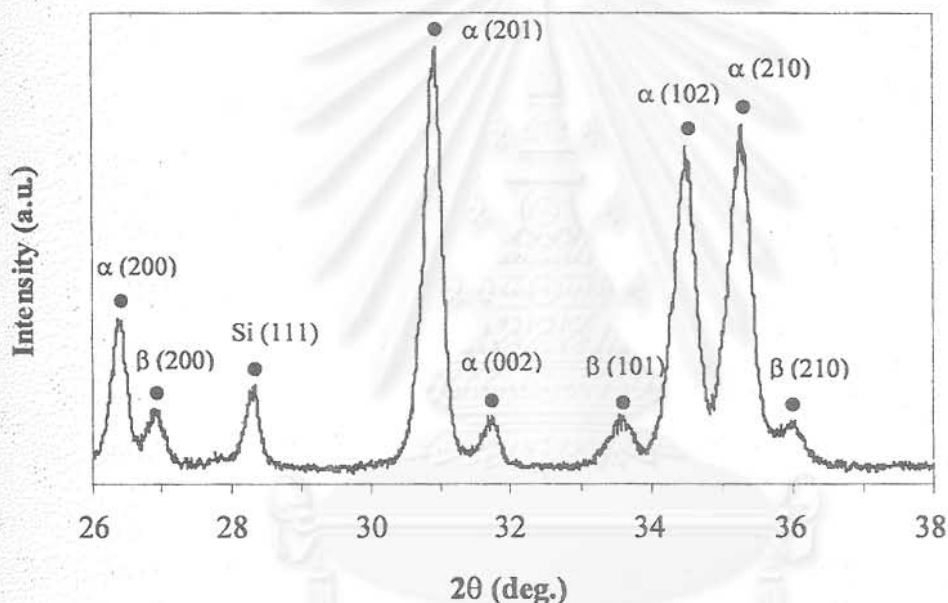
อนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาบดผสมเข้ากับสารเติมแต่งในการเผาผนึก (sintering additive) อัน ได้แก่ Al_2O_3 และ Y_2O_3 ในสัดส่วนโดยมวลของซิลิคอนไนไตรด์: $Al_2O_3:Y_2O_3$ เท่ากับ 90:5:5 โดยใช้อร์มัลโพรพานอลเป็นสารตัวกลางในการผสม หลังจากนั้นจึงนำอนุภาคผสมที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อทำให้ออร์มัลโพรพานอลที่ใช้ระเหยออกไปจากอนุภาค อนุภาคผสมจะถูกบดอีกครั้งเพื่อแยกอนุภาคที่เกาะติดเข้าด้วยกัน ก่อนที่จะนำไปอัดขึ้นรูปในแม่แบบ (die-press) โดยใช้ความดัน 20 MPa เพื่อทำให้เกิดเป็นรูปร่างของชิ้นงานที่มีรูปเป็นแผ่นกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตรหนา 3 มิลลิเมตร จากนั้นจึงนำอนุภาคที่อัดเป็นชิ้นงานแล้วไปเผาผนึกในเตากราฟไฟท์ที่อุณหภูมิ $1750^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่ความดัน 1 MPa ซึ่งสภาวะการเผาผนึกนี้ใช้ตามสภาวะที่ได้รายงานในงานวิจัยในอดีต [29]

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

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการไนไตรเดชันของซิลิคอน

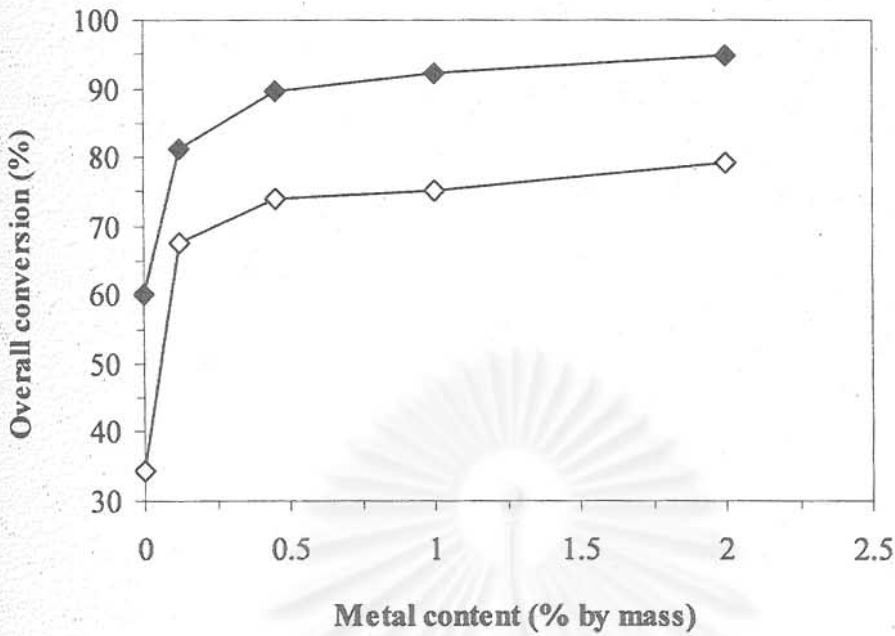
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูงกว่า 1300°C นั้นมีซิลิคอนไนไตรด์เป็นองค์ประกอบหลัก อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นไม่ได้ประกอบด้วยซิลิคอนไนไตรด์ที่มีเฟส α เพียงอย่างเดียว ดังที่สังเกตได้จากรูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างในรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ยังประกอบด้วยซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส β กับซิลิคอนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา ทั้งนี้สามารถคำนวณสัดส่วนของเฟสต่างๆ รวมถึงค่า conversion ของปฏิกิริยาได้ด้วยวิธีตามเอกสารการวิจัยของ JOVANOVIC และ KIMURA [25]



รูปที่ 4.1 ตัวอย่างของรูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจนที่ 1300°C

4.1.1 ผลกระทบของโลหะต่อการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิคอน

ในที่นี้จะใช้ค่า conversion ของการเกิดปฏิกิริยาเป็นดัชนีในการระบุความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะที่ใช้ ทั้งนี้ค่า conversion จะพิจารณาว่าเกิดซิลิคอนไนไตรด์จากปฏิกิริยามากน้อยเพียงใดโดยไม่คำนึงถึงเฟสของซิลิคอนไนไตรด์ ค่า conversion นี้สามารถคำนวณได้จากสัดส่วนของปริมาณซิลิคอนกับซิลิคอนไนไตรด์ที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาซึ่งได้มาจากการวัดด้วยวิธีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ดังกล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.4



รูปที่ 4.2 ค่า conversion จากปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซัลไฟคอนที่ 1200 องศาเซลเซียส ที่ใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนต่างๆ: (◇) – เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง; (◆) – เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง

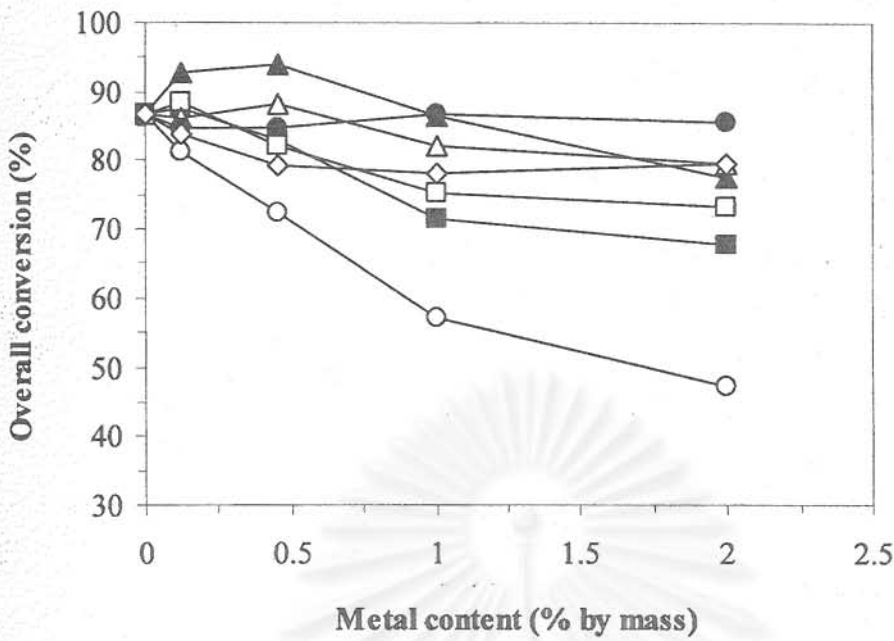
สำหรับปฏิกิริยาที่ 1200°C นั้น พบว่าค่า conversion ของปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซัลไฟคอนที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมงนั้นมีค่าน้อยกว่า 40% ซึ่งถือว่าน้อยเกินกว่าที่จะนำไปประยุกต์ใช้ได้ ส่วนการใช้โลหะชนิดต่างๆ เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับที่อุณหภูมิ 1200°C นี้ พบว่าโลหะที่ศึกษาทุกชนิดให้ผลที่ไม่แตกต่างกันไปจากปฏิกิริยาที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นในกรณีของทองแดงเพียงเท่านั้น ผลการทดลองการทำปฏิกิริยาโดยใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่าทองแดงมีความสามารถในการเร่งให้ปฏิกิริยาไนไตรเดชันสามารถเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติได้ (แสดงในรูปที่ 4.2) การเติมทองแดงลงไปบนซัลไฟคอนเพียงเล็กน้อยสามารถทำให้ค่า conversion สูงกว่า 70% ได้ อย่างไรก็ตาม ปริมาณของทองแดงที่เพิ่มขึ้นไม่ได้ส่งผลให้ได้ค่า conversion ที่ดีขึ้น เนื่องจากปริมาณของทองแดงที่ต้องการเพื่อให้ครอบคลุมพื้นผิวของซัลไฟคอนทั้งหมดนั้น ไม่ได้เป็นค่ามีสูง จากการคำนวณ โดยถือว่าทองแดงที่เติมลงไปบนพื้นผิวของซัลไฟคอนนั้นสร้างตัวเป็นชั้นฟิล์มบางที่มีความหนาสม่ำเสมอแล้ว พบว่าสัดส่วนของปริมาณทองแดงที่ต้องการเพื่อปกคลุมพื้นที่ผิวของซัลไฟคอนทั้งหมดมีค่าประมาณ 1% ทองแดงส่วนที่เกินไปกว่านี้จะปกคลุมชั้นของทองแดงที่มีอยู่แล้วโดยไม่สัมผัสกับพื้นผิวของซัลไฟคอน ดังนั้นจึงไม่ส่งผลให้เกิดความแตกต่างต่อการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองนั้นแตกต่างจากค่าที่ได้จากการคำนวณเล็กน้อย คาดว่าเกิดขึ้นจากการเกิดเป็นกลุ่ม (cluster) ของทองแดงบนพื้นผิวของซัลไฟคอน

เนื่องจากอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยามีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิปกติในการทำปฏิกิริยาในไตรเคชัน ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นด้วยอัตราที่ช้า ดังนั้นจึงได้ทดสอบโดยขยายเวลาการทำปฏิกิริยาออกไปเป็น 6 ชั่วโมง ซึ่งเป็นระยะเวลาที่ได้มีการรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิงว่าเพียงพอสำหรับปฏิกิริยาใน ไตรเคชันที่ 1200°C จะเข้าสู่ช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงน้อย [11] จากรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าทองแดงสามารถเร่งปฏิกิริยาในไตรเคชันได้จริง โดยที่สามารถทำให้ซิลิคอนเปลี่ยนไปเป็นซิลิคอนไนไตรด์มากกว่า 95% ด้วยปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการผลิตโดยทั่วไปถึง 100°C ภายในระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง เมื่อใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วน 2% โดยมวล

สำหรับผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่อุณหภูมิ 1300°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้สำหรับกระบวนการในไตรเคชันในอุตสาหกรรมนั้น ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 จากรูปจะเห็นได้ว่า ค่า conversion มีแนวโน้มที่จะลดลงเมื่อมีการเติมโลหะลงไปบนพื้นผิวของซิลิคอน เนื่องจากโลหะเหล่านี้ไปปกคลุมพื้นผิวของซิลิคอนและขัดขวางการทำปฏิกิริยาโดยตรงของก๊าซไนโตรเจนกับซิลิคอน อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองระบุว่า การเติมแคลเซียมลงไปในปริมาณเล็กน้อยนั้นส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแคลเซียมมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในไตรเคชันของซิลิคอนตรงเท่าที่พื้นที่ผิวของซิลิคอนไม่ได้ถูกปกคลุมด้วยแคลเซียมจนหมด

ในกลุ่มของโลหะที่ศึกษาทั้งหมดนี้ อีเทอร์เบียมเป็นโลหะเพียงชนิดเดียวที่ไม่มีผลกระทบต่อ การเกิดปฏิกิริยาในไตรเคชันถึงแม้ว่าจะถูกเติมลงไปบนพื้นผิวของซิลิคอนในปริมาณที่สามารถปกคลุม พื้นผิวของซิลิคอนได้ทั้งหมด ซึ่งจะเห็นได้จากรูปที่ 4.3 ว่าค่า conversion ของปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลง ไปตามปริมาณของอีเทอร์เบียมที่ใช้ เนื่องจากอีเทอร์เบียมมีความสามารถในการแพร่เข้าไปใน โครงสร้างของซิลิคอนได้ดีที่อุณหภูมิสูง [30] ทำให้ปริมาณของอีเทอร์เบียมที่มีบนพื้นผิวลดลง เป็นการ เปิดโอกาสให้มีพื้นที่ว่างของซิลิคอนที่จะทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจนได้

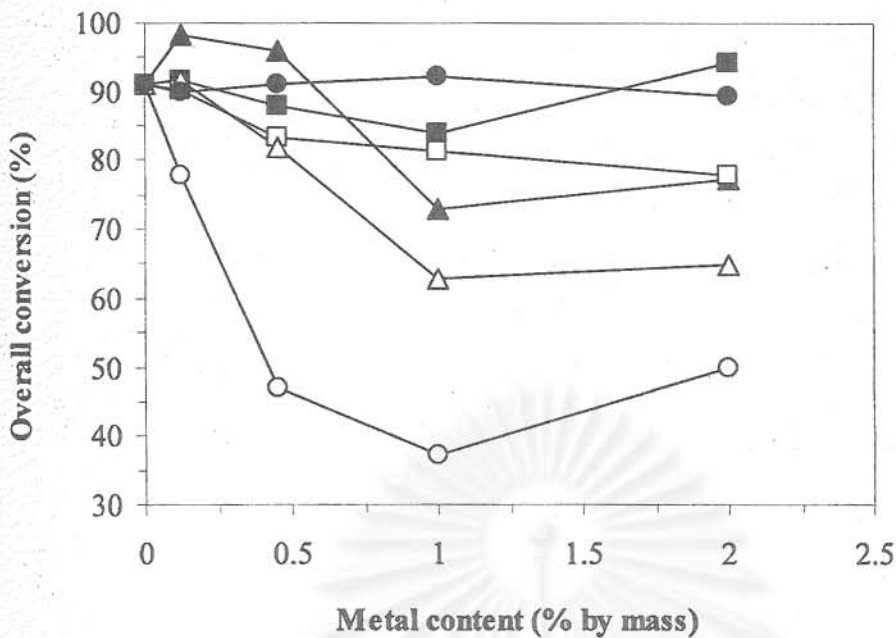
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.3 ค่า conversion จากปฏิกิริยาใน ไตรโคชันของซิลิคอนที่ 1300 องศาเซลเซียส ที่ใช้ โลหะต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนที่ต่างกัน: (▲) – แคลเซียม; (○) – ซีเรียม; (△) – ลูทีเทียม; (■) – แมกนีเซียม; (●) – อิทเทอร์เบียม; (□) – อิทเทรียม; (◇) – ทองแดง

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ที่อุณหภูมิ 1390 องศาเซลเซียสนั้นแสดงไว้ในรูปที่ 4.4 จากรูป จะเห็นได้ว่าซิลิคอนเกิดปฏิกิริยากลายเป็นซิลิคอนไนไตรด์ในปริมาณที่มากขึ้นเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1300°C ดังแสดงจากค่า conversion เมื่อปริมาณของโลหะเท่ากับศูนย์ที่สูงขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่า conversion เมื่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นนี้เกิดขึ้นในกรณีของซิลิคอนที่เดิม โลหะชนิดต่างๆ ไว้ด้วยเช่นเดียวกัน ยกเว้นเพียงแต่ในกรณีของการเติมซีเรียมและลูทีเทียมเท่านั้นที่ให้ค่า conversion จากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1390°C ต่ำกว่าค่า conversion จากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1300°C อย่างเห็นได้ชัด

สำหรับแนวโน้มของปริมาณโลหะที่ใช้ต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ 1390°C นั้นเป็นไปในลักษณะเดียวกันกับสิ่งที่พบสำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่ 1300°C นั่นคือปริมาณของโลหะที่สูงขึ้นส่งผลทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลงเนื่องจากซิลิคอนได้ถูกปกคลุมไปด้วยโลหะที่เติมลงไป ยกเว้นในกรณีของอิทเทอร์เบียมซึ่งมีความสามารถในการแพร่ลงไปในชั้นของซิลิคอน ทำให้ปริมาณของอิทเทอร์เบียมที่ใช้ นั้นไม่ส่งผลเสียต่อการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนั้น ผลการทดลองยังยืนยันถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียม การเติมแคลเซียมลงไปซิลิคอนเพียงเล็กน้อยสามารถทำให้การเกิดปฏิกิริยาของซิลิคอนเกือบจะสมบูรณ์

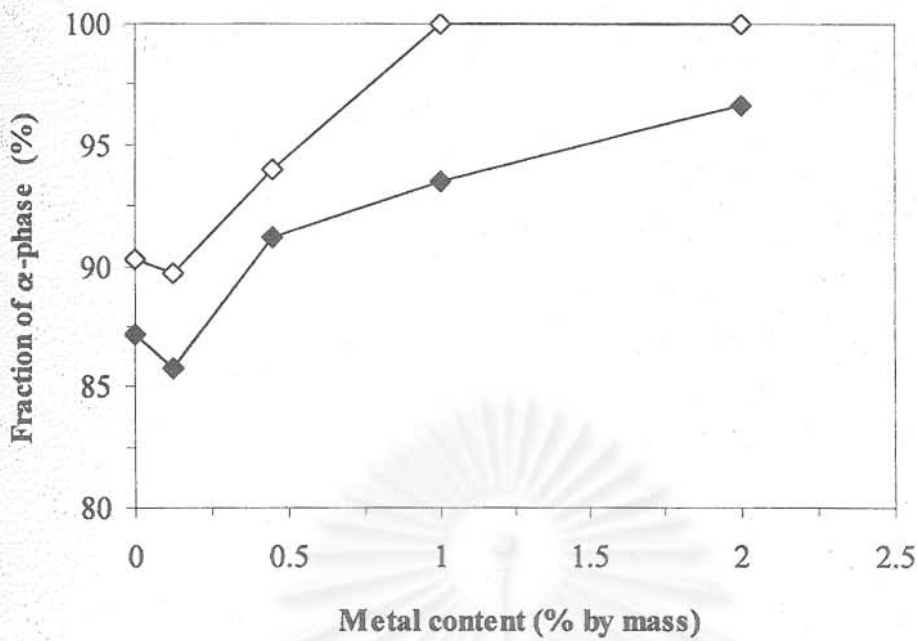


รูปที่ 4.4 ค่า conversion จากปฏิกิริยาไนโตรเดชันของซิลิกอนที่ 1390 องศาเซลเซียส ที่ใช้โลหะต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนที่ต่างกัน: (▲) – แคลเซียม; (○) – ซีเรียม; (△) – รูทีเนียม; (■) – แมงกนีเซียม; (●) – อิทเทอร์เบียม; (□) – อิทเทรียม

4.1.2 ผลกระทบของโลหะต่อเฟสของซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้

วัตถุประสงค์ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์นั้น นอกจากต้องการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาจากซิลิกอนให้เป็นซิลิกอนไนไตรด์ในปริมาณมากขึ้นแล้ว ยังต้องการเพิ่มสัดส่วนของเฟส α ในผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้อีกด้วย

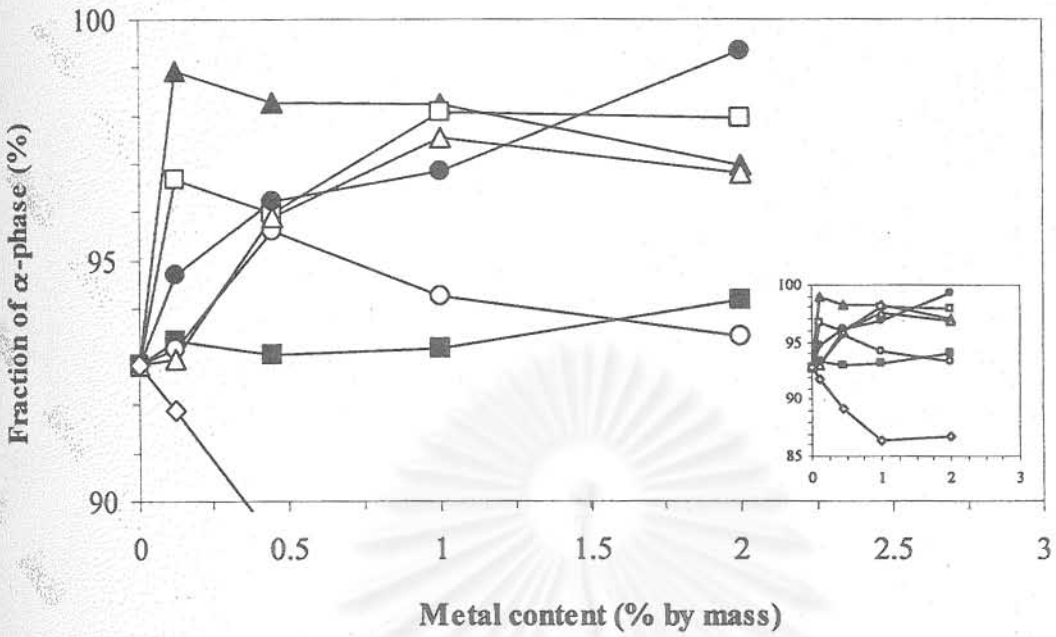
สำหรับการทำปฏิกิริยาที่ 1200°C โดยใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นพบว่าในช่วง 3 ชั่วโมงแรกของปฏิกิริยานั้น ทองแดงสามารถยับยั้งการเกิดซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส β ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีการใช้ทองแดงในสัดส่วนที่มากกว่า 1% โดยมวลของซิลิกอนซึ่งให้ซิลิกอนไนไตรด์ทั้งหมดในเฟส α อย่างไรก็ตาม เมื่อปฏิกิริยาคำเนินต่อไปถึง 6 ชั่วโมง พบว่าเกิดเฟส β ขึ้นบางส่วน แสดงให้เห็นว่าซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส β นั้นเกิดขึ้นด้วยอัตราที่ช้ากว่าเฟส α ทั้งนี้งานวิจัยในอดีตได้ระบุไว้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างจากเฟส α ไปเป็นเฟส β นั้นจำเป็นต้องใช้พลังงานกระตุ้นที่ค่อนข้างสูงและจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 1500°C เท่านั้น ในขณะที่การเปลี่ยนจากเฟส β มาเป็นเฟส α นั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้ [31] ผลการทดลองจากปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมงยังคงแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มในการเลือกเกิดเป็นเฟส α ที่มากขึ้นเมื่อมีการเติมทองแดงเข้าไปในซิลิกอนไนไตรด์ปริมาณที่สูงขึ้น



รูปที่ 4.5 สัดส่วนของเฟส α ในซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิกอนที่ 1200 องศาเซลเซียส ที่ใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนต่างๆ:
 (◇) – เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง; (◆) – เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง

สำหรับผลของปฏิกิริยาที่ 1300°C นั้นได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.6 โดยที่กราฟขนาดเล็กที่แทรกอยู่ในรูปนั้นเป็นการขยายช่วงของแกนตั้งให้เห็นข้อมูลครอบคลุมทั้งหมด จะเห็นได้ว่าโลหะที่ศึกษาทุกตัว ยกเว้นทองแดง มีความสามารถในการเพิ่มการเลือกเกิดปฏิกิริยา (selectivity) ให้ได้ α -ซิลิกอนไนไตรด์จากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1300°C สังเกตได้จากค่าสัดส่วนของเฟส α ในซิลิกอนไนไตรด์ที่ได้เมื่อมีการเติมโลหะลงไปในซิลิกอนซึ่งมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้ในกรณีที่ไม่มีการเติมโลหะใดๆ โดยพบว่าสามารถสังเคราะห์ซิลิกอนไนไตรด์ที่มีปริมาณเฟส α มากกว่า 95% ได้โดยการใช้ แคลเซียม อิทเทอร์เบียม อิทเทรียม หรือ ลูทีเทียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถสังเคราะห์ได้เฟส α สูงมากกว่า 99% ได้โดยการเติมอิตเทอร์เบียมลงไปในซิลิกอนในสัดส่วน 2% โดยมวลหรือโดยการเติมแคลเซียมลงไปในส่วน 0.125% อย่างไรก็ตาม การเติมแคลเซียมลงไปนั้นอาจทำให้เกิดผลเสียต่อความแข็งแรงและความทนทานของชิ้นงานซิลิกอนไนไตรด์ตามที่ได้มีการรายงานในงานวิจัยในอดีตได้ [18]

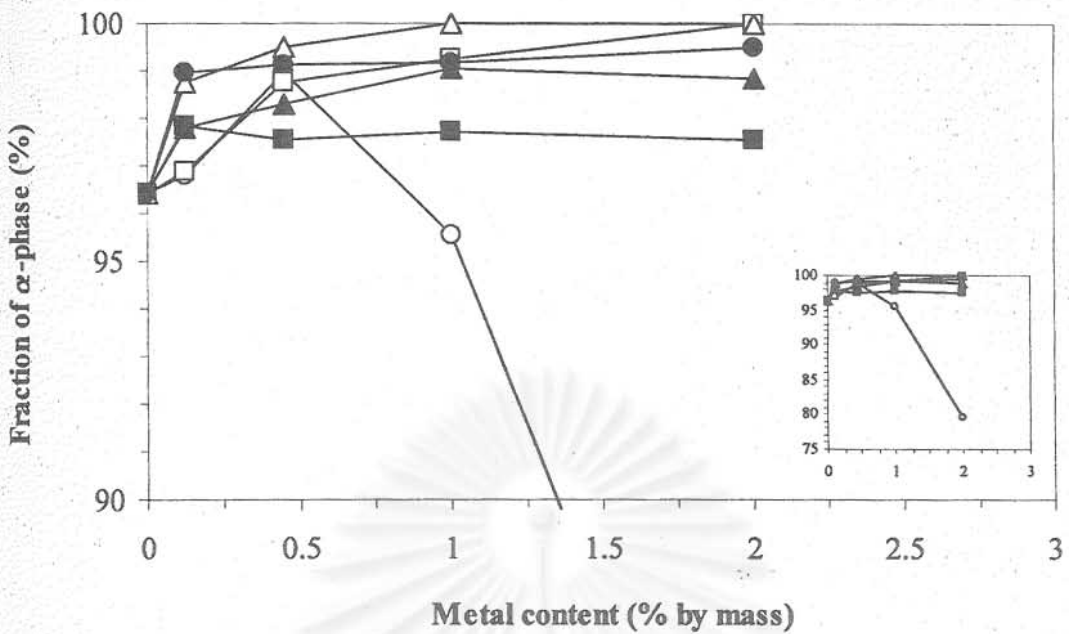
เมื่อนำผลการทดลองทางด้านค่า conversion ของปฏิกิริยาในรูปที่ 4.3 มาพิจารณาประกอบกับสัดส่วนของเฟส α ที่ได้ในรูปที่ 4.5 แล้ว จะเห็นได้ว่าอิตเทอร์เบียมเป็นโลหะที่มีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาไนไตรเดชันมากกว่า อิทเทรียมและลูทีเทียม เนื่องจาก อิตเทอร์เบียมนั้นสามารถทำให้ปฏิกิริยาเลือกเกิดเป็นซิลิกอนไนไตรด์ในเฟส α ได้มากขึ้นโดยไม่ส่งผลทำให้ค่า conversion ของการเกิดปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 4.6 สัดส่วนของเฟส α ในซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไนไตรเดชันที่ 1300 องศาเซลเซียส โดยใช้โลหะต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนที่ต่างกัน: (▲) – แคลเซียม; (○) – ซีเรียม; (△) – ลูทีเทียม; (■) – แมงกานีส; (●) – อิทเทอร์เบียม; (□) – อิทเทรียม; (◇) – ทองแดง

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาขึ้นเป็น 1390°C พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส α มากกว่าจากปฏิกิริยาที่ 1300°C ดังแสดงในรูปที่ 4.7 โลหะที่ทดสอบทุกชนิด ยกเว้นซีเรียม ให้สัดส่วนของเฟส α มากกว่า 95% โดยที่อิทเทอร์เบียม แคลเซียมลูทีเทียม และอิทเทรียมทำให้เกิดเฟส α มากกว่า 98% ซึ่งไปกว่านั้นยังสามารถสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส α ทั้งหมดโดยไม่พบเฟส β จากการใส่ลูทีเทียมหรืออิทเทรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วน 2% โดยมวล ในทางกลับกันนั้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าซีเรียมทำหน้าที่เป็นตัวเร่งการเกิดเฟส β ที่อุณหภูมิ 1390°C เนื่องจากได้เฟส β มากกว่า 20% เมื่อใช้ซีเรียมในสัดส่วน 2% โดยมวล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

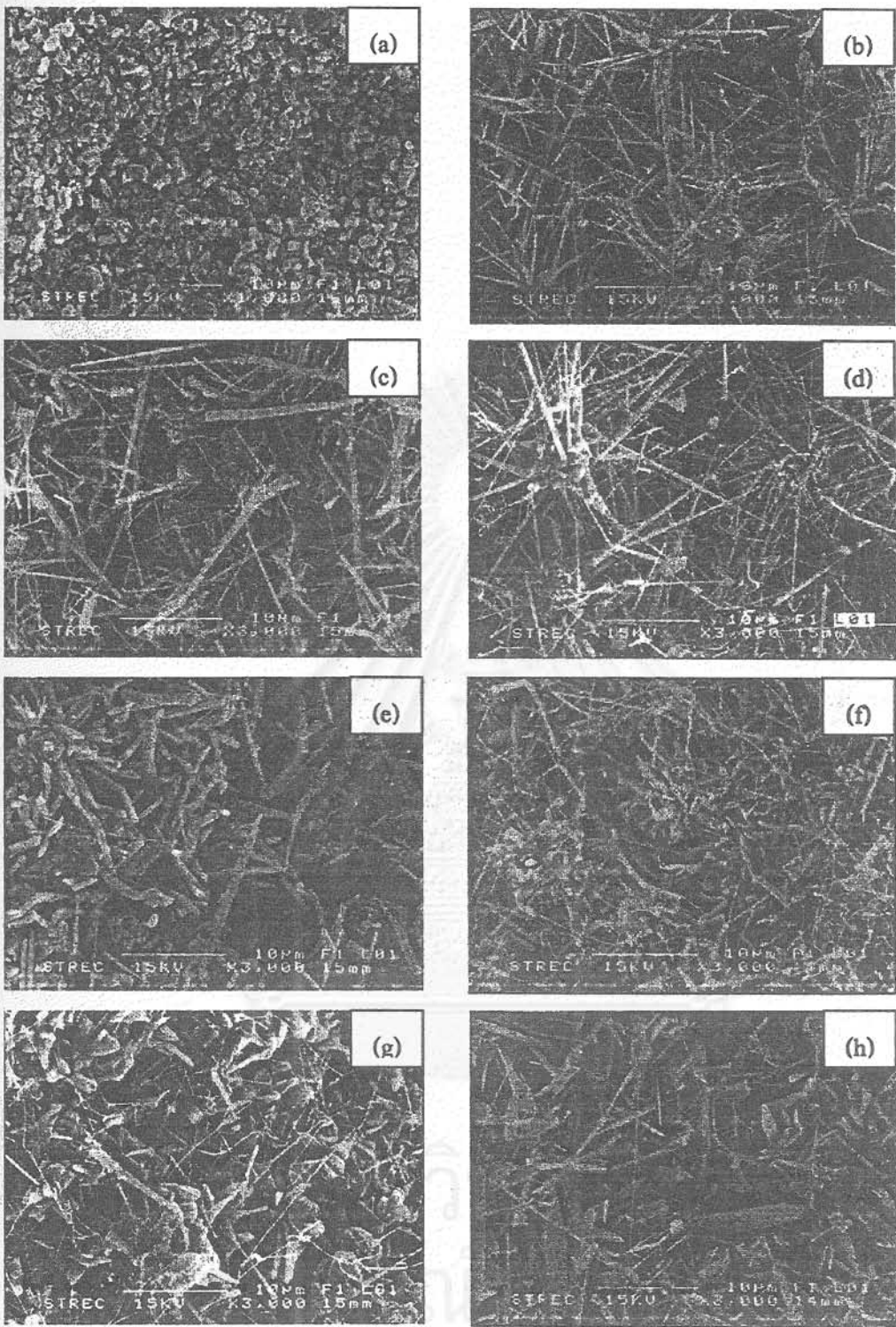


รูปที่ 4.7 สัดส่วนของเฟส α ในซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไนไตรเดชันที่ 1390 องศาเซลเซียส โดยใช้โลหะต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนที่ต่างกัน:

- (▲) – แคลเซียม; (○) – โครเมียม; (△) – นีโอบียม; (■) – แมงกานีส;
 (●) – อิทเทเนียม; (□) – อิตเรียม

4.1.3 รูปสัณฐานของซิลิกอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้

รูปสัณฐานของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้น ได้ถูกวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงการเปลี่ยนแปลงของรูปสัณฐานของวัสดุคิบเมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น ลักษณะของเส้นใยที่พบหลังจากการทำปฏิกิริยา (เมื่อเปรียบเทียบระหว่างรูปที่ 4.8a กับรูปที่ 4.8b) เป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิกอนนั้นมีกลไกที่เกี่ยวข้องกับสารตัวกลางในวัฏภาคไอ สารตัวกลางนี้ได้ถูกเสนอโดยงานวิจัยในอดีตว่าเป็นไอของซิลิกอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นตามสมการที่ 2.1 [9] อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงไปบนพื้นผิวของซิลิกอนก่อนการทำปฏิกิริยานั้นส่งผลให้รูปสัณฐานของพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะที่แตกต่างกันไปตามชนิดของโลหะที่ใช้ เป็นการยืนยันว่าโลหะนั้นมีส่วนในการปรับเปลี่ยนกลไกในการเกิดปฏิกิริยา

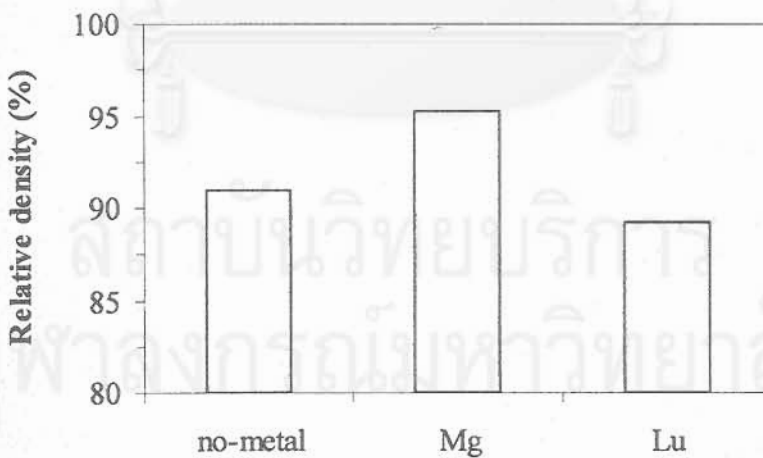


รูปที่ 4.8 SEM micrograph ของซิติคอนที่ใช้เป็นวัสดุเติม (a) และซิติคอนไฟเบอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรเคมีที่ 1390 องศาเซลเซียส โดยใช้โลหะต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา: (b) – ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา; (c) – ลูทีเทียม; (d) – แมกนีเซียม; (e) – แคลเซียม; (f) – อิทเทอร์เบียม; (g) – ซีเรียม; (h) – อิทเทรียม

4.1.4 ผลกระทบของโลหะที่ตกค้างต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์

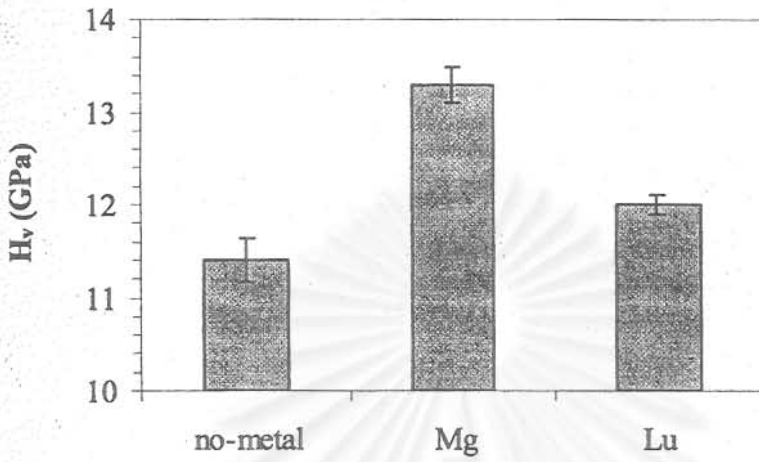
ด้วยข้อจำกัดของเตาเผาในการขึ้นรูปชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ซึ่งไม่เหมาะกับการขึ้นรูปตัวอย่างที่มีสัดส่วนของซิลิคอนตกค้างอยู่มาก ทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปชิ้นงานจากผลิตภัณฑ์ซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์จากทุกการทดลองได้ นอกจากนี้ ด้วยข้อจำกัดของปริมาณของสารตัวอย่างที่ต้องการในการขึ้นรูปแต่ละชิ้นงานซึ่งมากกว่ากำลังการผลิตของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์แล้ว การทดสอบผลกระทบของโลหะที่ตกค้างแต่ละชนิดต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์จึงเลือกซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์จากสถานะที่ให้ผลได้ (yield) ของเฟส α สูงที่สุดสำหรับการใช้โลหะหนึ่งเท่านั้น อย่างไรก็ตาม ในระยะเวลาของการวิจัยที่ผ่านมาได้ทดสอบชิ้นงานตัวอย่างที่ขึ้นรูปมาจากซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์มาโดยใช้ แมกนีเซียมและลูทีเทียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเป็นตัวอย่างซึ่งสังเคราะห์จากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1390°C และใช้สัดส่วนของแมกนีเซียมและลูทีเทียมเท่ากับ 2% และ 0.125% ตามลำดับ ทั้งนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบกับสมบัติของชิ้นงานซึ่งขึ้นรูปมาจากซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์โดยไม่มีการใช้โลหะใดๆ ในการเร่งปฏิกิริยา

ผลของการวัดความหนาแน่นของชิ้นงานเมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี (Relative density) ดังแสดงในรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าแมกนีเซียมซึ่งถูกเติมลงไปในซิลิคอนตั้งแต่ก่อนการทำปฏิกิริยาและตกค้างอยู่ในซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้นั้น ทำหน้าที่คล้ายสารช่วยการเผาผนึกซึ่งทำให้ความหนาแน่นของชิ้นงานมีค่าสูงกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่มีการใช้โลหะ ในทางตรงกันข้ามแล้ว ลูทีเทียมที่ตกค้างส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานลดลงเล็กน้อย

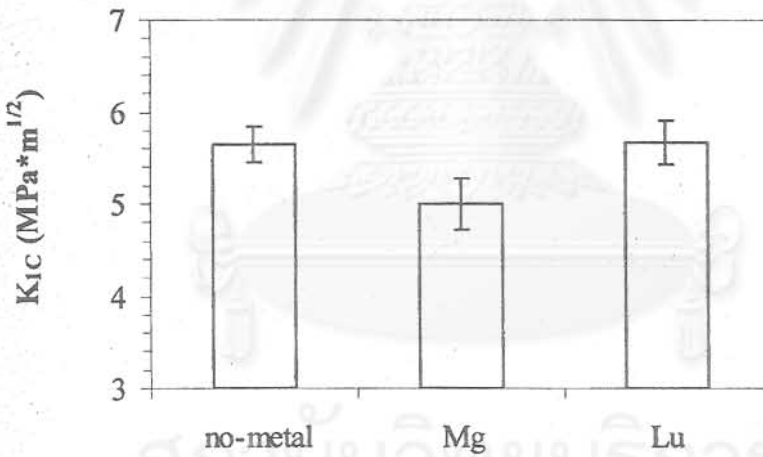


รูปที่ 4.8 ผลของโลหะที่ตกค้างต่อความหนาแน่นของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์

การเปรียบเทียบค่าความแข็ง (Vicker hardness, H_v) และค่า Fracture toughness (K_{Ic}) ของชิ้นงานตัวอย่างที่มีการใช้แมกนีเซียมและลูทีเทียม เมื่อเปรียบเทียบกับเมื่อไม่ใช้โลหะนั้น ได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ผลของโลหะที่ตกค้างต่อค่า Vicker hardness ของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์



รูปที่ 4.10 ผลของโลหะที่ตกค้างต่อค่า Fracture toughness ของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงให้เห็นว่า แมกนีเซียมที่ตกค้างอยู่ในชิ้นงานนั้น นอกจากจะทำให้เกิดการ sintering ที่ดีขึ้นแล้ว ยังส่งผลให้ชิ้นงานที่ได้มีค่า Vicker hardness สูงขึ้นประมาณ 15% แต่ทำให้ชิ้นงานมีความเหนียวลดลงเล็กน้อย (สังเกตได้จากค่า fracture toughness ที่มีค่าต่ำลง) ในขณะที่ลูทีเทียมซึ่งทำให้ค่า hardness สูงขึ้นจากการใช้ซิลิคอนที่ไม่มีการเติมโลหะเล็กน้อย หากแต่ยังสามารถรักษาค่าความเหนียวของชิ้นงานได้คงเดิม ผลที่สังเกตได้นี้คาดว่าเป็นผลจากการที่โลหะที่ตกค้างอยู่ไปทำให้ grain boundary ระหว่างผลึกของซิลิคอนไนไตรด์มีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป

อย่างไรก็ตาม การพิสูจน์สมมุติฐานเหล่านี้จำเป็นต้องศึกษาารูปลักษณะของ grain boundary และองค์ประกอบของ grain boundary ซึ่งเป็นสิ่งที่ต้องศึกษาต่อไป

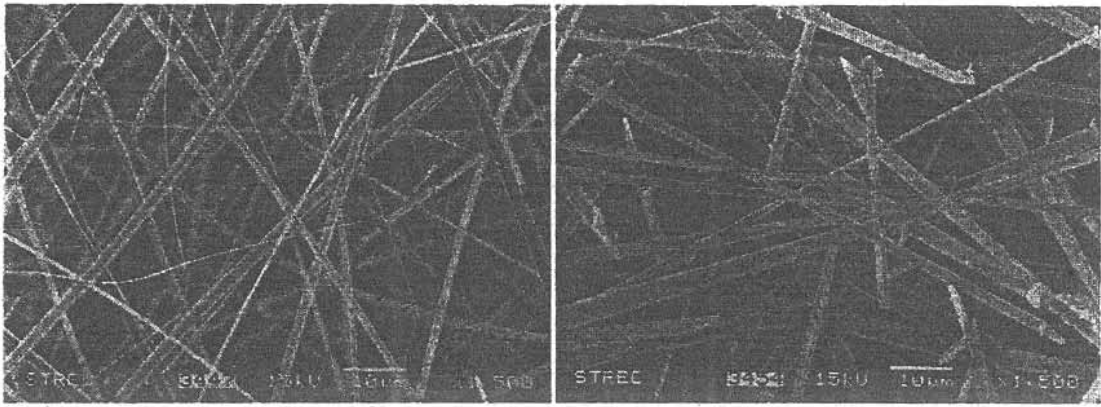
ผลการทดลองที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.8 ถึง 4.10 ยืนยันว่าโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตกค้างอยู่ในซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้นั้น ส่งผลกระทบต่อสมบัติของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ขึ้นรูป ดังนั้น การเลือกใช้โลหะเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไนไตรเดชันนั้นจำเป็นต้องคำนึงถึงผลกระทบเหล่านี้ด้วย

4.2 การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลโดยใช้ถ่านกลบ

4.2.1 การเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ่านกลบ

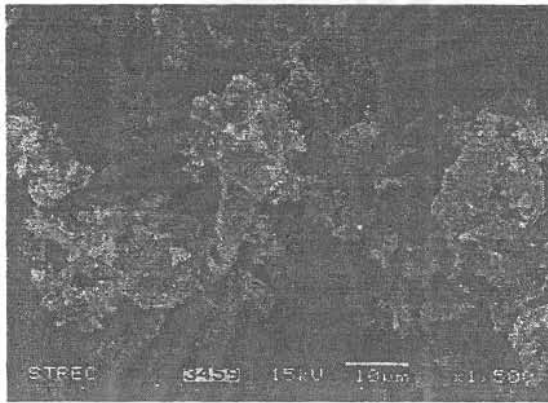
การสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์จากถ่านกลบนั้น กระทำโดยวิธีที่ได้บรรยายไว้ในหัวข้อ 3.2 โดยพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้อย่างชัดเจน ได้แก่ ส่วนที่เป็นอนุภาคสี่เหลี่ยมที่กั้นของภาชนะใส่ตัวอย่าง ชั้นของเส้นใยสั้นสีขาวที่ปกคลุมชั้นอนุภาคสี่เหลี่ยมอยู่ และเส้นใยยาวสีขาวคล้ายสาหร่ายซึ่งเกาะอยู่ตามขอบและที่ด้านบนของภาชนะใส่ตัวอย่าง การวิเคราะห์ด้วยการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ทั้งสามรูปแบบนี้มีซิลิคอนไนไตรด์เป็นองค์ประกอบที่เป็นผลึกเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ยังพบอีกว่าซิลิคอนไนไตรด์ในส่วนของชั้นเส้นใยสั้นและส่วนที่เป็นอนุภาคสี่เหลี่ยมนั้นอยู่ในเฟส α ทั้งหมดโดยไม่พบเฟส β เลย ส่วนเส้นใยยาวที่พบที่นอกภาชนะใส่ตัวอย่างนั้นมีส่วนประกอบเป็นทั้งเฟส α และเฟส β รูปลักษณะของผลิตภัณฑ์ในแต่ละส่วนซึ่งวิเคราะห์โดยใช้ Scanning electron microscope (SEM) นั้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.9

อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA พบว่าตัวอย่างในส่วนที่เป็นอนุภาคสี่เหลี่ยมนี้ประกอบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์อยู่ เนื่องจากพบว่าการลดลงของมวลของสารตัวอย่างเมื่อทำการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนและก๊าซที่ออกมาจากเครื่อง TGA นั้นเป็นก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนส่วนที่เหลือนี้สามารถถูกกำจัดออกได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 800°C ส่วนผลิตภัณฑ์ในส่วนชั้นเส้นใยสั้นและเส้นใยยาวนั้นไม่พบการเปลี่ยนแปลงมวลแม้ว่าจะทำการเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงแสดงว่าเส้นใยทั้งสองชนิดนี้เป็นเส้นใยซิลิคอนไนไตรด์ โดยไม่มีการปนเปื้อนจากสารประกอบชนิดอื่น



(a)

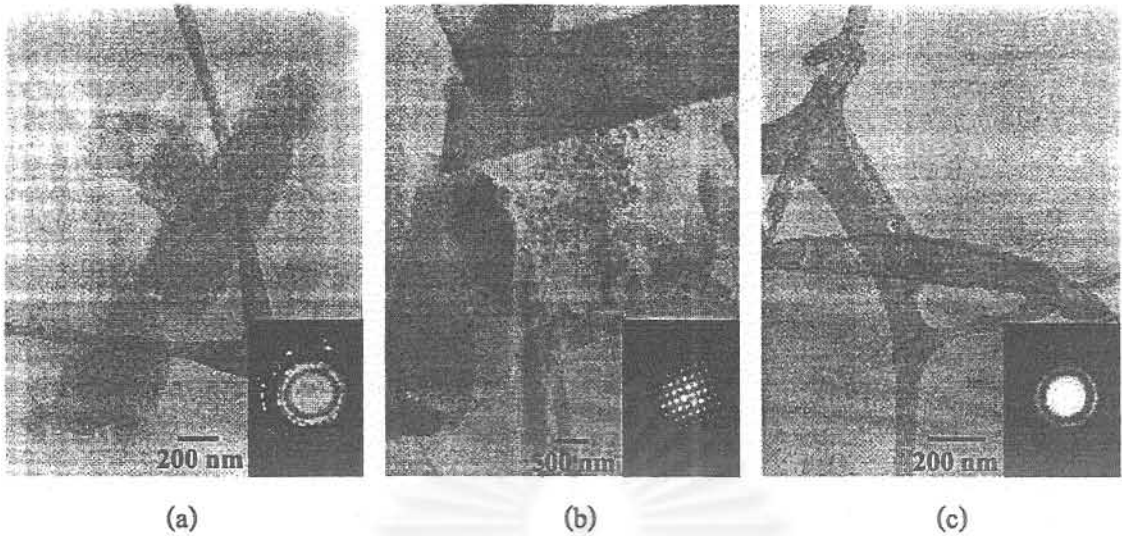
(b)



(c)

รูปที่ 4.9 SEM micrograph ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในส่วนต่างๆ จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเส้นใยแก้วที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง: (a) – เส้นใยขาวนอกลักษณะใสตัวอย่าง; (b) – ชั้นของเส้นใยสั้นที่ปกคลุมชั้นอนุภาคสีเทาเข้มอยู่; (c) – อนุภาคที่เป็นผลึกในชั้นอนุภาคสีเทาเข้มที่กั้นของภาชนะใสตัวอย่าง

การศึกษาพื้นฐานของผลึกซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ Transmission electron microscope (TEM) ประกอบกับการใช้ Selected area electron diffraction ในเครื่อง TEM นั้นบ่งบอกว่าเส้นใยสั้นที่เกิดขึ้นเหนือชั้นของอนุภาคสีเทาเข้มนั้นเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) ของซิลิคอนไนไตรด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นแบน ในขณะที่เส้นใยขาวที่พบนอกลักษณะในตัวอย่างนั้นเป็นผลึกแบบ polycrystal ส่วนชั้นของอนุภาคสีเทาเข้มนั้นประกอบด้วยอนุภาคสองชนิดอันได้แก่อนุภาคอสัณฐานซึ่งคาดว่าเป็นส่วนของสารประกอบคาร์บอนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับผลึกแบบ polycrystal ซึ่งเป็นผลึกของซิลิคอนไนไตรด์ รูปของตัวอย่างจากการวิเคราะห์ด้วย TEM นั้น แสดงไว้ในรูปที่ 4.10

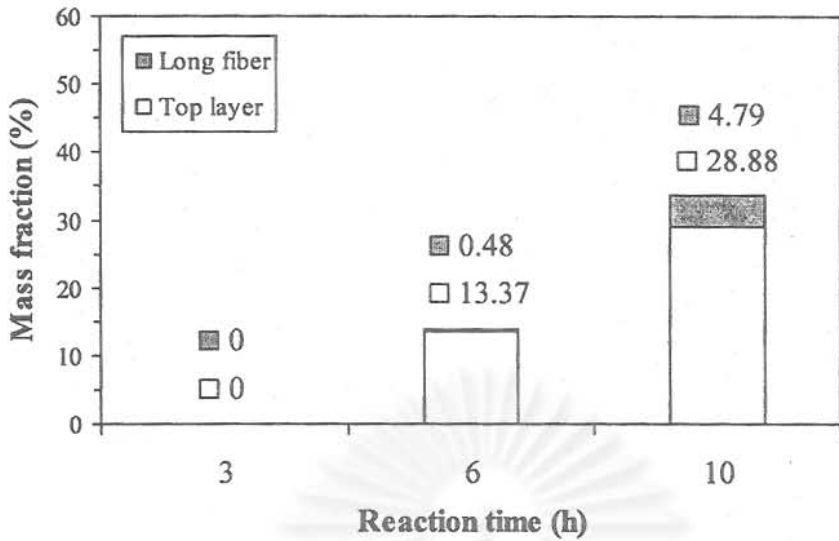


รูปที่ 4.10 TEM micrograph ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในส่วนต่างๆ จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของถ่านโค้กที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง: (a) – เส้นใยขาวนอกภาชนะใส่ตัวอย่าง; (b) – ชั้นของเส้นใยสั้นที่ปกคลุมชั้นอนุภาคสีเทาเข้มอยู่; (c) – อนุภาคที่เป็นผลึกในชั้นอนุภาคสีเทาเข้มที่ก้นของภาชนะใส่ตัวอย่าง

4.2.2 ผลของตัวแปรในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ต่อการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์จากถ่านโค้ก

เวลาในการทำปฏิกิริยา

ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่ระยะเวลาต่างๆ จาก 3 6 และ 10 ชั่วโมงนั้น พบว่าสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นเส้นใย ทั้งเส้นใยสั้นและเส้นใยยาวมีค่าสูงขึ้นตามระยะเวลาการทำปฏิกิริยาที่ยาวนานขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.11 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เป็นเส้นใยนั้น เป็นหลักฐานถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารตัวกลางที่อยู่ในสถานะไอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับเส้นใยยาวซึ่งพบอยู่นอกภาชนะใส่ตัวอย่าง นั้นหมายความว่าสารตัวกลางที่มีซิลิคอนเป็นธาตุองค์ประกอบได้เกิดขึ้นจากชั้นของถ่านโค้กในระหว่างการทำปฏิกิริยา จากนั้นจึงถูกกระแสการไหลของก๊าซไนโตรเจนพัดพาออกมาจากภาชนะใส่ตัวอย่าง ในขณะที่เดียวกันก็ทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจน ได้เป็นซิลิคอนไนไตรด์สะสมอยู่ภายนอกภาชนะใส่ตัวอย่าง



รูปที่ 4.11 สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ซึ่งอยู่ในรูปของเส้นใย ที่เวลาต่างๆ ของการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเส้นใยที่ 1450°C

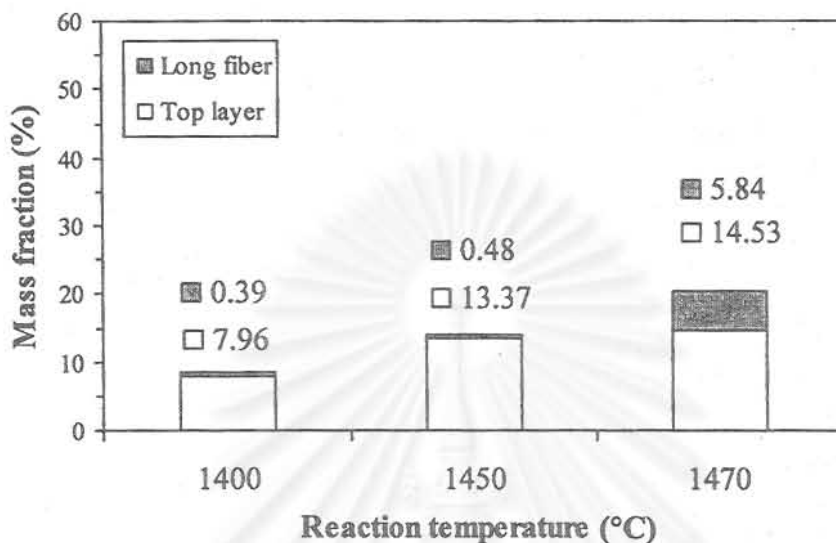
รูปที่ 4.11 ยังแสดงให้เห็นว่าการเกิดซัลฟอนไนไตรด์ในรูปของเส้นใยนั้นเกิดขึ้นภายหลังจากปฏิกิริยาได้ดำเนินไปแล้วถึง 3 ชั่วโมง ปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเส้นใยในช่วง 3 ชั่วโมงนั้นให้ซัลฟอนไนไตรด์เฉพาะในส่วนของอนุภาคที่เกาะติดกันเท่านั้น อย่างไรก็ตาม การผลิตซัลฟอนไนไตรด์จากปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนั้นเป็นไปด้วยอัตราที่ช้ากว่าปฏิกิริยาไนไตรด์ของซัลฟอนมาก

อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

ในการทดลองเบื้องต้นนั้น พบว่าปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1400°C สำหรับปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนี้ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงแล้ว มวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีค่าน้อยกว่ามวลของสารตั้งต้นมากเนื่องจากคาร์บอนจะถูกทำปฏิกิริยากลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1400°C แล้ว ไม่พบว่ามีเปลี่ยนแปลงมวลของสารตั้งต้นและไม่พบซัลฟอนไนไตรด์จากการวิเคราะห์ด้วยการกระเจิงของรังสีเอกซ์

สำหรับผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยานั้น ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.12 โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในรูปของเส้นใยยาวซึ่งเกิดขึ้นนอกภาชนะในสารตัวอย่างนั้นมีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าสารตัวกลางซึ่งอยู่ในสถานะไอดังกล่าวมาข้างต้นนั้นสามารถเกิดขึ้นได้ในปริมาณที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จากการรายงานงานวิจัยในอดีต ได้มีการเสนอว่าสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลนี้ ได้แก่ซัลฟอนมอนอกไซด์เช่นเดียวกับในปฏิกิริยาไนไตรด์ของซัลฟอน [21] โดยที่ซัลฟอนมอนอกไซด์นี้จะเกิดอยู่ในสถานะไอได้ก็ต่อเมื่ออุณหภูมิของระบบมีค่าสูง

กว่า 1300°C และจะเกิดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้น [32] ผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 4.12 นั้น สอดคล้องตามสมบัติของซิลิคอนมอนอกไซด์ จึงเชื่อว่าซิลิคอนมอนอกไซด์นั้นเป็นสารตัวกลางในการเกิดซิลิคอนไนไตรด์ในรูปของเส้นใยยาวซึ่งเกิดขึ้นนอกภาชนะใส่สารตัวอย่าง



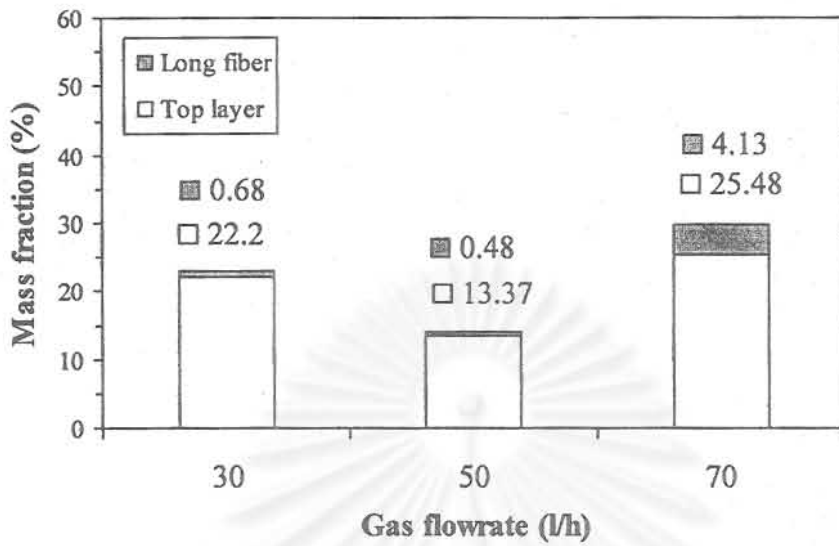
รูปที่ 4.12 สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ซึ่งอยู่ในรูปของเส้นใย จากการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเส้นใยแก้วที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

อัตราการไหลของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์

ผลของอัตราการไหลของก๊าซผสมอันได้แก่ไนโตรเจนที่มีก๊าซไฮโดรเจนผสมอยู่ในความเข้มข้น 10% นั้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.13 สำหรับการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลในงานวิจัยนี้ ก๊าซไนโตรเจนถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในปริมาณที่มากเกินไป แม้แต่ในกรณีที่ค่าอัตราการไหลของก๊าซที่ต่ำที่สุดในการศึกษา (30 ลิตรต่อชั่วโมง) ดังนั้น อัตราการไหลของก๊าซนี้จะส่งผลกระทบต่ออัตราการถ่ายเทมวลสารระหว่างภูมิภาคของแข็งและไอ

จากรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่า เมื่ออัตราการไหลของก๊าซมีค่าสูงที่สุด จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของเส้นใยยาวมากที่สุด สิ่งนี้เป็นผลมาจากค่าความดันไอของซิลิคอนมอนอกไซด์ซึ่งมีค่าต่ำมาก เมื่ออัตราการไหลของก๊าซเหนือชั้นของเส้นใยแก้วมีค่าน้อย จะทำให้ความดันย่อย (partial pressure) ของซิลิคอนมอนอกไซด์ในชั้นฟิล์มของก๊าซเหนือเส้นใยแก้วมีค่าใกล้เคียงกับความดันไอของซิลิคอนมอนอกไซด์ตลอดเวลา ทำให้อัตราการเกิดซิลิคอนมอนอกไซด์ถูกจำกัด ในทางตรงกันข้าม เมื่ออัตราการไหลของก๊าซมีค่ามาก ก๊าซที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์นี้จะพัดไอของซิลิคอนมอนอกไซด์ออกไปตลอดเวลา ทำให้เพิ่ม driving force ของการถ่ายเทมวลของซิลิคอนมอนอกไซด์ออกมา ปริมาณของเส้นใยยาวที่พบจึงมี

ค่ามากขึ้น ดังนั้น จากผลการทดลองนี้ จึงทำให้สามารถสรุปได้ว่า กระบวนการผลิตซิลิคอนมอนอกไซด์นั้นถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวล



รูปที่ 4.13 สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ซึ่งอยู่ในรูปของเส้นใย จากการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของเส้นใยที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

4.2.3 ผลของการบำบัดเคลือบด้วยกรดก่อนการเผาต่อสารสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์จากเส้นใย

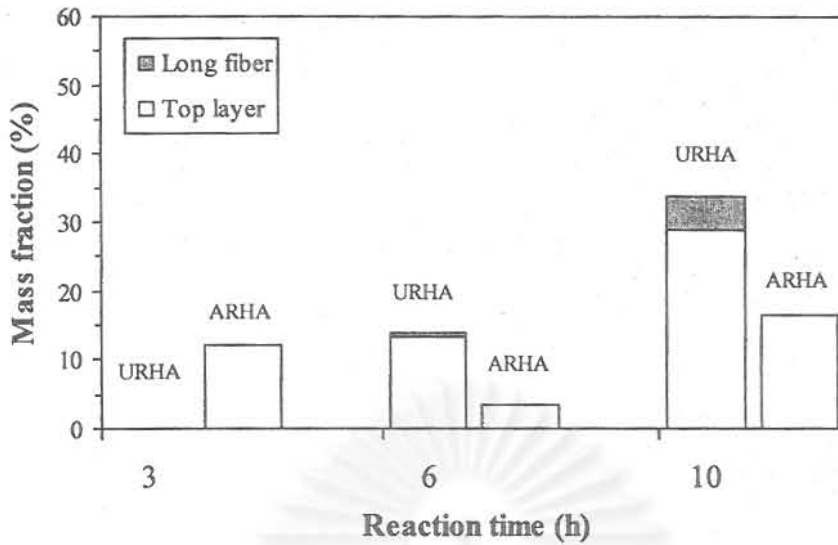
จากรายงานการวิจัยในอดีต สำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาจากเส้นใย พบว่า การบำบัดเคลือบด้วยกรดก่อนการเผาทำให้ปริมาณของสิ่งเจือปนในเส้นใยหลังการเผาลดลงและยังส่งผลกระทบต่อสัดส่วนทางเคมีของเส้นใยอีกด้วย [33] ดังนั้น ในโครงการวิจัยนี้ จึงได้ทำการศึกษาผลกระทบของการบำบัดเคลือบก่อนการเผาด้วยกรดต่อซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอล โดยทำการแช่เส้นใยลงในกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนการล้างและอบตามกระบวนการที่ได้กล่าวมาในหัวข้อ 3.2.1

ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของเส้นใยที่ได้รับการบำบัดด้วยกรดนั้นยังคงเป็นซิลิคอนไนไตรด์ โดยสามารถจำแนกออกเป็น 3 ส่วนเช่นเดียวกับการใช้เส้นใยปกติ อย่างไรก็ตาม สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ในแต่ละรูปแบบจะแตกต่างจากในกรณีของการใช้เส้นใยที่ไม่มีการบำบัด โดยรวมแล้วซิลิคอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์จากเส้นใยที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดจะมีส่วนที่เป็นเส้นใยน้อยกว่าเมื่อไม่มีการบำบัดด้วยกรดอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 4.14 และ 4.15 นอกจากนี้ยังพบว่าชั้นของอนุภาคที่ด้านล่างของภาชนะใส่สารตัวอย่างนั้นยังมีสีที่จางกว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในกรณีของการใช้เส้นใยปกติ ซึ่งหมายความว่าเส้นใยที่ได้จากเส้นใยที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดนั้นมีความว่องไวที่สูงขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาก๊าซไนโตรเจน ดังนั้นปฏิกิริยาการเกิดซิลิคอนไนไตรด์บนพื้นผิวของอนุภาคเส้นใยจึงเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น อย่างไรก็ตาม ข้อมูลของปริมาณ

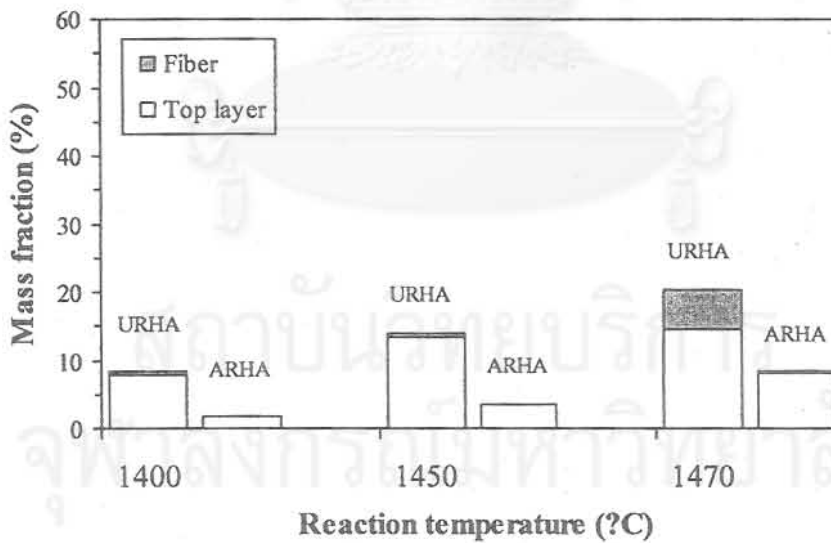
ของคาร์บอนที่ยังคงเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ของทั้งสองกรณีเป็นสิ่งจำเป็นในการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยา การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนนี้กำลังอยู่ในระหว่างการดำเนินการ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.14 การเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ซึ่งอยู่ในรูปของเส้นใย ที่เวลาต่างๆ ของการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของแก้วเคลือบที่ 1450°C โดยใช้เคลือบที่ผ่านการบำบัดด้วยกรด (ARHA) และเคลือบที่ไม่ได้ผ่านการบำบัดด้วยกรด (URHA)



รูปที่ 4.15 การเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ซึ่งอยู่ในรูปของเส้นใย จากการทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลของแก้วเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้เคลือบที่ผ่านการบำบัดด้วยกรด (ARHA) และเคลือบที่ไม่ได้ผ่านการบำบัดด้วยกรด (URHA)

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

ในการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการไนไตรเคชันของซิลิคอนนั้น พบว่าโลหะต่างๆ ชนิดที่เติมลงไปบนซิลิคอนก่อนการทำปฏิกิริยา มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในแง่ของการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาจากซิลิคอนให้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ หรือการเลือกเกิดปฏิกิริยาให้ได้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ในเฟส α ที่แตกต่างกัน จากการศึกษาพบว่าทองแดงเป็นโลหะชนิดเดียวที่มีความสามารถในการช่วยให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 1200°C ซึ่งมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิสำหรับการทำปฏิกิริยาปกติในอุตสาหกรรมอย่างมากและยังให้สัดส่วนของเฟส α ที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาให้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิดังนั้นจำเป็นต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ยาวนานกว่าที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นอย่างมาก สำหรับที่อุณหภูมิ 1300 และ 1390°C แล้ว พบว่าโลหะส่วนใหญ่ที่เติมลงไปบนซิลิคอนมีผลทำให้การเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลง ยกเว้นการใช้แคลเซียมหรืออิทเทอร์เบียมในการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าสัดส่วนของเฟส α ในซิลิคอนไนไตรด์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อใช้แคลเซียม อิทเทอร์เบียม หรือ อิทเทรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะได้สัดส่วนของเฟส α จากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1390°C ที่มีค่าสูงกว่าในกรณีของปฏิกิริยาที่ 1300°C

สำหรับการสังเคราะห์ซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลของเค้าเกลบแล้ว การศึกษาในเบื้องต้นแสดงให้เห็นว่ากระบวนการนี้สามารถเป็นไปได้ โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นซิลิคอนไนไตรด์ที่มีรูปสัณฐานแตกต่างกัน 3 รูปแบบ ได้แก่ อนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ที่มีคาร์บอนปะปนอยู่ ซิลิคอนไนไตรด์ผลึกเดี่ยวในรูปของเส้นใยสั้น และผลึกซิลิคอนไนไตรด์ในลักษณะ polycrystal ที่อยู่ในรูปของเส้นใยยาว ทั้งนี้การศึกษาผลของสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาระบุนว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้น โดยมีสารซึ่งอยู่ในสถานะไอที่คาดว่าเป็นซิลิคอนมอนอกไซด์ เป็นสารตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 6 ปัญหาและอุปสรรค

ปัญหาและอุปสรรคของการศึกษานี้เกิดขึ้นจากปริมาณของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ซึ่งมีปริมาณค่อนข้างน้อย จากข้อจำกัดของขนาดเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ ทำให้การขึ้นรูปชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ทำได้จำกัด อย่างไรก็ตามอุปสรรคนี้ไม่ส่งผลถึงการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาและไม่ส่งผลถึงการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Turkdogan, E.T., Bills, P.M. and Tippet, V.A., *Journal of Applied Chemistry*, 1958. 8: p. 296-302.
2. Wang, C.-M., Pan, X. and Ruhle, M., *J. Mater. Sci.*, 1996. 31: p. 5281-5298.
3. Segal, D.L., *Chem. Ind.*, 1985(16): p. 544-545.
4. Lange, F.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1979. 62(7-8): p. 428-430.
5. Li, Y., Liu, L.Q. and Dou, S.X., *Journal Inorganic Material*, 1991. 6(1): p. 45.
6. Atkinson, A. and Moulson, A.J., *Science of Ceramics*, 1976. 8: p. 111.
7. Jennings, H.M., *J. Mater. Sci.*, 1983. 18: p. 951-967.
8. Dervišbegovic, H. and Riley, F.L., *J. Mater. Sci.*, 1981. 16: p. 1945-1955.
9. Barsoum, M., Kangutkar, P. and Koczak, M.J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991. 74(6): p. 1248-1253.
10. Riley, F.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000. 83(2): p. 245-265.
11. Jovanovic, Z., Kimura, S. and Levenspiel, O., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994. 77(1): p. 186-192.
12. Pavarajarn, V. and Kimura, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. 42: p. 2434-2440.
13. Boyer, S.M. and Moulson, A.J., *J. Mater. Sci.*, 1978. 13(8): p. 1637-1646.
14. Cofer, C.G. and Lewis, J.A., *J. Mater. Sci.*, 1994. 29(22): p. 5880-5886.
15. Mitomo, M., *J. Mater. Sci.*, 1977. 12(2): p. 273-276.
16. Mukerji, J. and Biswas, S.K., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981. 64(9): p. 549-552.
17. Pigeon, R.G., Varma, A. and Miller, A.E., *J. Mater. Sci.*, 1993. 28(7): p. 1919-1936.
18. Clarke, D.R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983. 66(2): p. 156-158.
19. Pavarajarn, V. and Kimura, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001. 84(8): p. 1669-1674.
20. Arik, H., *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. 23: p. 2005-2014.
21. Liou, T.H. and Chang, F.W., *Ind Eng Chem Res*, 1996. 35(10): p. 3375-3383.
22. Kuskonmaz, N., Sayginer, A., Toy, C., Acma, E., Addemir, O. and Tekin, A., *High Temp Mater Proc*, 1996. 15(1-2): p. 123-127.
23. Bartnitskaya, T.S., Pikuza, P.P., Timofeeza, I.I., Lugovskaya, E.S. and Kosolapova, T.Y., *Sov. Powder Metallic Material*, 1983. 22: p. 523.
24. Siddiqi, S.A. and Hendry, A., *Journal of Materials Science*, 1985. 20: p. 3230.
25. Jovanovic, Z. and Kimura, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994. 77(8): p. 2226-2228.

26. Real, C., Alcala, M.D. and Criado, J.M., *J Am Ceram Soc*, 1996. 79(8): p. 2012-2016.
27. Yalcin, N. and Sevinc, V., *Ceramics International*, 2001. 27: p. 219-224.
28. Zhang, S.C. and Cannon, W.R., *J Am Ceram Soc*, 1984. 67(10): p. 691-695.
29. Chaiyapuck, P., *Sintering of silicon nitride ceramic in air furnace*, in *Department of Material Science, Faculty of Science*. 2003, Chulalongkorn University: Bangkok.
30. D'Addato, S., Pasquali, L. and Nannarone, S., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002. 127(1-2).
31. Grun, R., *Acta Crystallography B.*, 1979. 35: p. 800-804.
32. Lin, D. and Kimura, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996. 79(11): p. 2947-2955.
33. Feng, Q.G., Yamamichi, H., Shoya, M. and Sugita, S., *Cement Concrete Res*, 2004. 34(3): p. 521-526.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

เอกสารการประชุมในการเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

7th World Congress of Chemical Engineering เมื่อวันที่ 10-14 กรกฎาคม 2548

ณ เมือง Glasgow ประเทศสก็อตแลนด์



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Effects of Reaction Parameters on Carbothermal Reduction and Nitridation of Rice Husk Ash for Silicon Nitride Synthesis

Varong Pavarajarn*, Ruttairat Precharyutasin and Piyasan Praserttham
Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering
Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330
*Corresponding author: (Phone +66-(0)2-2186890, Fax. +66-(0)2-2186877,
E-mail: fchvppv@eng.chula.ac.th)

Abstract

The synthesis of silicon nitride, one of the most promising structural materials for high-temperature and high mechanical-stress applications, from rice husk, which is an abundant agricultural waste was investigated. Rice husk was first pyrolyzed at 600°C for 3 h to produce rice husk ash (RHA). The RHA was then subjected to the carbothermal reduction and nitridation process at the temperature in the range of 1400-1470°C. The product obtained could be categorized into three forms, i.e. carbon containing dark gray powder at the bottom of the sample holder, white fibrous material on top and long fibers on the edge of sample holder. X-ray diffraction analysis confirmed that silicon nitride is the major crystalline constituent in all product types. Transmission electron micrograph revealed that the long fiber was polycrystalline while the fibrous top layer consisted of the collection of silicon nitride single crystals. The temperature programmed oxidation of the dark gray product suggested that the remaining carbon could be removed. Mass fraction of dark gray powder decreased, while the fraction of both white long fibers and white fibrous top layer increased when either reaction temperature or reaction duration was increased. By changing the overall flow of the gas mixture during the reaction, it was suggested that the process involved in the generation of siliceous species. Mechanism of the process was also investigated by comparing with the carbothermal reduction and nitridation of pure silica mixed with excess carbon.

Keywords: Silicon nitride, Synthesis, Rice husk ash, Carbothermal reduction.

Introduction

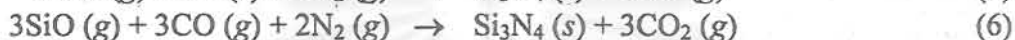
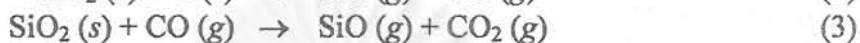
Rice husk is an abundant agricultural waste material in Thailand. The major constituents of rice husk are cellulose, lignin and hydrated silica, although their compositions vary with variety of crops, growth climate and geographic location [Luh, 1991]. The common applications of rice husks in the present are in low-value agricultural areas or to be used as fuel. However, since rice husk contains considerably high amount of silica in the tough interlayer of the husk [Ding, 1986; Houston, 1972], it can be used in high-value application as raw material for the synthesis of various siliceous species, such as pure silicon, silicon oxide, silicon carbide, as well as silicon nitride [Chen and Chang, 1991]. Burning of rice husk often results in rice husk ash (RHA) which contains amorphous silica as high as 87-97% by mass [Krishnarao and Godkhindi, 1992].

Silicon nitride (Si_3N_4) is one of the most promising structural materials for high-temperature and high mechanical stress applications because of its excellent properties such as high strength retention at elevated temperature, low thermal expansion coefficient, good thermal shock resistance and high corrosion resistance. It has much higher creep resistance

than metals and its thermal shock resistance is much better than other ceramics. Silicon nitride powders are currently produced in commercial scale by many processes. One common method to produce silicon nitride is the carbothermal reduction and nitridation of silica, according to the following overall reaction:



Reaction (1) is endothermic, with the heat of reaction approximately 1,268 kJ/mol Si_3N_4 at 1,427°C [Weimer, *et al.*, 1997]. The mechanism of reaction (1) is believed to involve multiple steps, as proposed by Arik [Arik, 2003].



Since RHA contains both silica and carbon, it is suitable to synthesize silicon nitride from RHA via the carbothermal reduction and nitridation process. In general, the reaction takes place at temperatures in the range of 1260 to 1500°C under a flow of nitrogen. It has been reported that the rate of the reaction depends upon the treatment of rice husk before the carbothermal process [Real, *et al.*, 1996]. Hydrogen addition is found to be beneficial in accelerating the rate of nitride formation [Li, *et al.*, 1991]. However, despite intensive study in previous works, the production of silicon nitride from rice husks has not yet been commercially implemented. Silicon nitride obtained is usually accompanied by other by-products, such as silicon carbide or silica. It is therefore an objective of this work to investigate the effects of reaction parameters on the carbothermal reduction and nitridation of RHA for silicon nitride synthesis.

Experimental

Rice husk used in this work was obtained from Nakornratchasima province in Thailand. The rice husk was washed, soaked in distilled water at 90°C for 3 h to remove impurities and dried in an oven at 110°C for 24 h. Then, rice husk was pyrolyzed at 600°C for 3 h under argon flow rate of 10 ml/sec to produce RHA.

For the carbothermal reduction and nitridation, a measured amount of RHA was put into an alumina trays (25 mm × 15 mm × 5 mm deep) which were then placed in the horizontal tubular flow reactor. The reactor was purged with argon and heated up to desired temperature by constant rate of 10°C/min. The reaction temperatures investigated were 1400, 1450 and 1470°C, respectively. The overall flow of the gas mixture, nitrogen mixed with 10% hydrogen, was in the range of 30-80 l/h. The reactor was held at constant temperature for 3 to 10 h. The obtained products were then characterized by using X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (IR), Temperature Programmed Oxidation (TPO) and Transmission Electron microscope (TEM).

Results and Discussion

Carbothermal Reduction and Nitridation of RHA

The products obtained from most of the carbothermal reduction and nitridation experiments can be classified into three parts, i.e. a layer consisted of dark gray powder at the bottom of the sample holder (hereafter referred to as DGP layer), a layer of white fibrous material on top of the dark gray layer (referred to as WFM layer) and cotton-like white fibers on the edge of the sample holder (referred to as CWF layer). These layers could be easily separated from each other. It should be noted that both DGP and WFM layers were contained within the sample holder where RHA was originally placed. On the contrary, the CWF layer was discovered outside the cavity of the sample holder. When two sample holders containing same RHA were placed next to each other in the reactor, it was observed that mass fraction of both WFM and CWF layers in the downstream sample holders were greater than that of the upstream holder.

Since silicon nitride is white or light gray while RHA is black, it was anticipated that the dark gray powder in the DGP layer contained mainly carbon. Nevertheless, the XRD patterns of each product portions, as shown in Figure 1, confirmed that silicon nitride was the major crystalline phase in all products, including the DGP layer. No other apparent crystalline phase was detected. However, it is inconclusive whether small amount of silicon carbide was resided in the product, because the XRD peaks of the products at 34.6° and 35.3° were broad and might overlap with the main reflection peak of silicon carbide (2θ of around 35.5°).

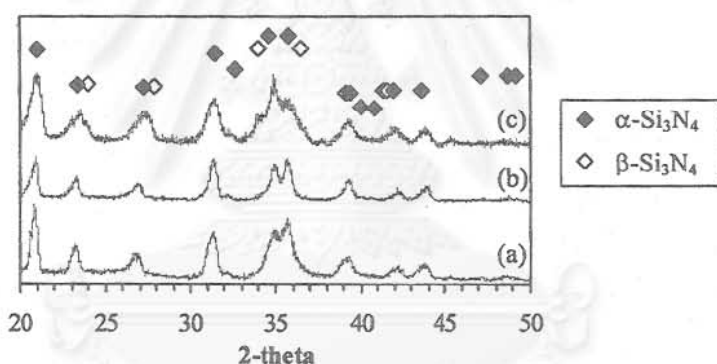


Figure 1. XRD patterns of products from the carbothermal reduction and nitridation at 1450°C for 6h: (a) dark gray powder, (b) white fibrous top layer, (c) cotton-like fibers on the edge of the sample holder.

The SEM micrographs of each part of products are shown in Figure 2. It is clearly seen that morphology of products in different portion are quite different. The dark gray powder in the DGP layer consisted of irregular shape aggregates mixed with rod-like grains. The electron dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyzer equipped on SEM revealed that the aggregates were carbon-rich, while the rod-like grains were silicon-rich, confirming the visual observation of residual carbon. The WFM layer was composed of long and flat blade-like grains, which were approximately $100\ \mu\text{m}$ in length. The fibers in the CWF layer were round and smooth, with diameter in the range of 1 to $3\ \mu\text{m}$. The length of these fibers are in the millimeter range.

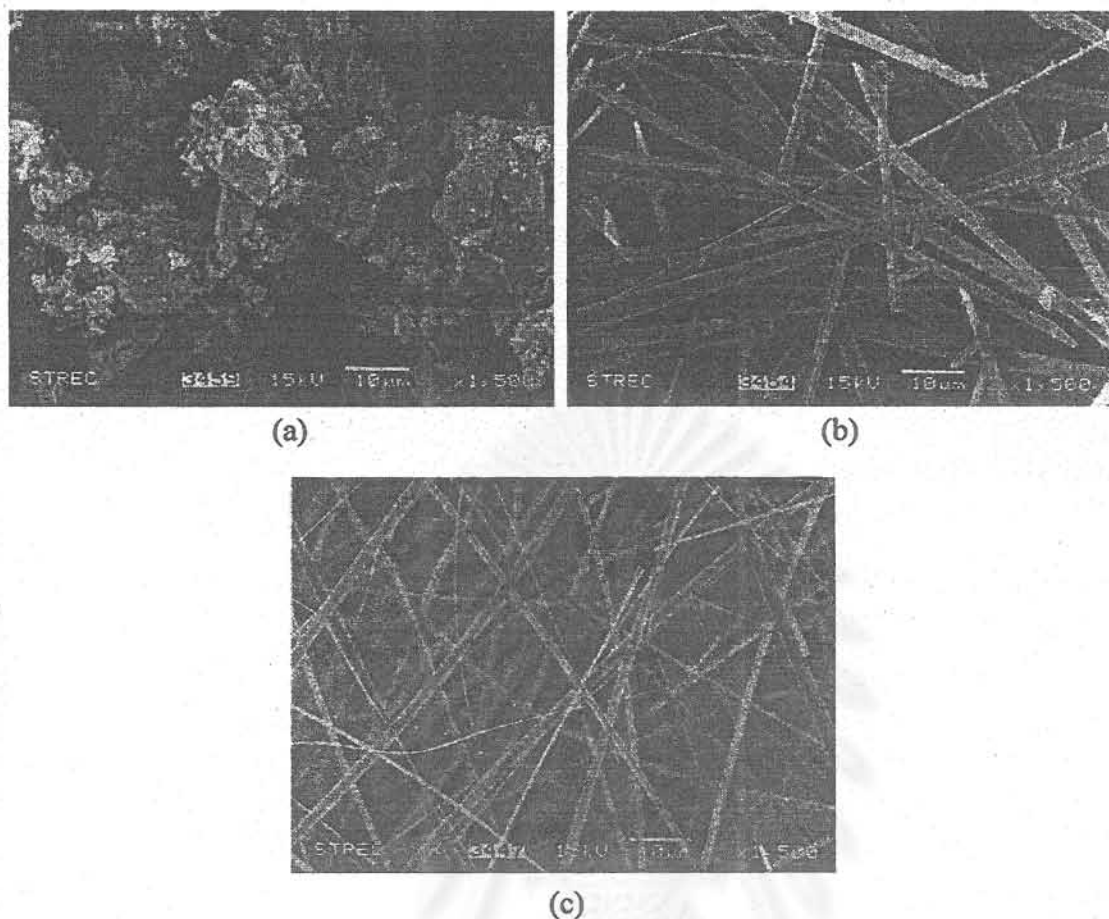


Figure 2. SEM micrographs of products from the carbothermal reduction and nitridation at 1450°C for 6h: (a) dark gray powder, (b) white fibrous top layer, (c) cotton-like fibers on the edge of the sample holder.

The results from the investigation using TEM and electron diffraction, as shown in Figure 3, also support the finding from both XRD and SEM analyses. In the DGP layer, the rod-like grains were polycrystalline with high crystallinity, while the irregular shape aggregates were amorphous. The fibers on the edge of the sample holder were also polycrystalline, but the crystallinity was not as high as grains in the bottom layer. On the other hand, it was found that the white fibrous material on the top layer of the product was in fact a collection of silicon nitride single crystals.

The results from all analytical techniques discussed above have suggested that silicon nitride can be successfully synthesized from RHA without major contamination from other crystalline phases. However, residual of carbonaceous compound from RHA in the product, especially in the bottom layer, was expected. In this regard, the Thermogravimetric Analysis (TGA) and the Temperature Programmed Oxidation (TPO) experiments were conducted to verify the presence of residual carbon and investigate whether it could be removed by oxidation. For TPO experiment, the sample was heated to 800°C at heating rate of 5°C/min in a packed column under a flow of helium mixed with oxygen. The exhausted gas was periodically monitored for both CO and CO₂ by using gas chromatography.

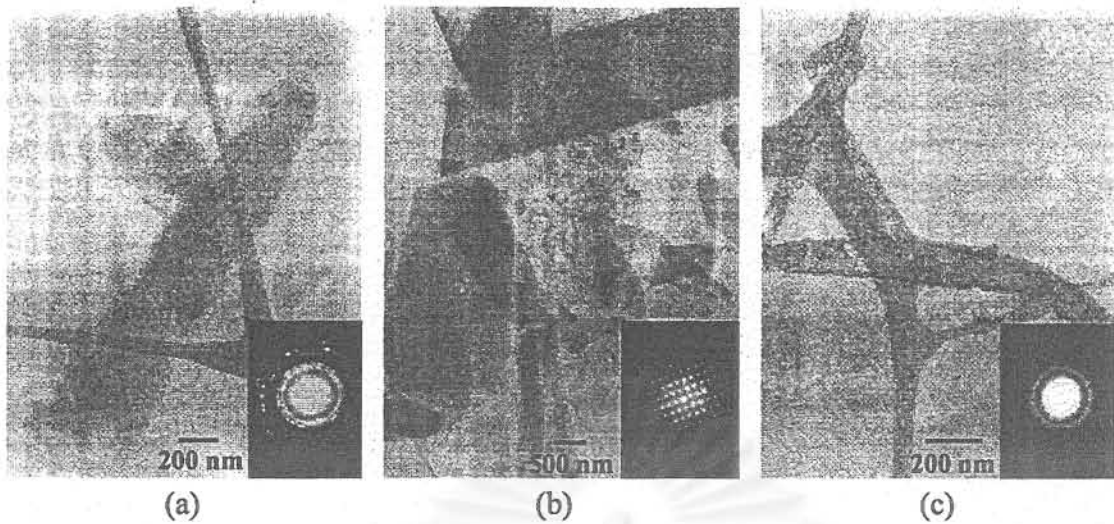


Figure 3. TEM micrographs of products from the carbothermal reduction and nitridation at 1450°C for 6h: (a) dark gray powder, (b) white fibrous top layer, (c) cotton-like fibers on the edge of the sample holder.

The TGA and TPO experiments confirmed that carbon remained only in the bottom layer. Amount of residual carbon was in the range of approximately 40 to 10%, depending on conditions of the reaction. However, the remaining carbon could be removed. When all carbon was removed, implying from the fact that neither CO or CO₂ was detected in the exhausted gas after heating to 800°C, the sample turned white. The XRD analysis of the oxidized product showed that it was silicon nitride without other crystalline materials.

Effects of Reaction Temperature

The results from preliminary experiments have shown that the carbothermal reduction and nitridation of RHA is unfavored at temperature lower than 1400°C. Neither silicon nitride nor the change in the mass of RHA was detected from the reaction at 1300°C. The effects of the reaction temperature are shown in Table 1.

Because greater amount of fiber in the CWF layer was observed downstream and the fact that these fibers were found outside the cavity of the sample holder, it is suggested that they are grown from vapor phase. No sign of liquid, e.g. melting or bead formed at tip of the fiber, was observed from SEM images. Moreover, since the fibers were silicon nitride, it was further suggested that siliceous vapor was generated from the bed of RHA powder, carried out of the sample holder, and reacted to form the fibers downstream. Although the siliceous vapor has not been identified experimentally in this work, involvement of silicon monoxide vapor in the carbothermal reduction and nitridation process has been generally recognized [Arik, 2003; Lin and Kimura, 1996]. According to literatures, generation of silicon monoxide vapor has been suggested by reactions in Eq. 2 and 3. Thermodynamic calculation shows that silicon monoxide generation is more favored at higher temperature. The calculation agreed with the experimental results that greater amount of long fibers were obtained at higher temperature, as shown in Table 1.

Table 1. Mass fraction of each portion of products obtained from the carbothermal reduction and nitridation process at various temperatures for 6 hours.

Reaction temperature (°C)	Sample number ^(a)	Sample mass change ^(b) (%)	Mass fraction of product (%)		
			DGP layer	WFM layer	CWF layer
1400	1	-53.9	approx. 100%	unmeasurable	-
	2		approx. 100%	unmeasurable	-
1450	1	-58.3	86.2	13.4	0.4
	2	-55.0	74.0	18.2	7.8
1470	1	-57.5	79.7	14.5	5.8
	2	-48.2	70.5	17.5	12.0

^(a) 1 represents sample in the upstream sample holder, while 2 represents sample downstream.

^(b) Minus sign indicates mass loss after the carbothermal reduction and nitridation process.

Effects from Gas Phase

An involvement of silicon monoxide vapor is further investigated by varying the overall flow rate of the reactant gas mixture. The results are shown in Table 2.

Table 2. Mass fraction of each portion of products obtained from the carbothermal reduction and nitridation process at 1450°C for 6 h, using different values of overall flow rate.

Overall flow rate (l/h)	Sample number ^(a)	Sample mass change ^(b) (%)	Mass fraction of product (%)		
			DGP layer	WFM layer	CWF layer
30	1	-55.9	77.1	22.2	0.7
	2	-49.9	72.2	14.0	13.8
50	1	-58.3	86.2	13.4	0.4
	2	-55.0	74.0	18.2	7.8
70	1	-59.1	70.4	25.5	4.1
	2	-52.5	63.8	19.9	16.3

^(a) 1 represents sample in the upstream sample holder, while 2 represents sample downstream.

^(b) Minus sign indicates mass loss after the carbothermal reduction and nitridation process.

Although the reactant gas flow rate did not significantly affect the mass fraction of each type of product, an increase in the overall gas flow rate resulted in higher fraction of long fibers. It was clear that the increased flow rate reduced the gas film mass transfer resistance for the diffusion of silicon monoxide vapor from RHA bed to bulk gas stream.

Furthermore, since vapor pressure of silicon monoxide vapor at temperature of the system was very low, silicon monoxide vapor generated must be continuously removed by the flow of gas in the reactor, in order to sustain its production [Lin and Kimura, 1996]. The partial pressure of silicon monoxide vapor downstream is therefore higher than that in upstream. Consequently, the mass loss due to the generation of this siliceous species for the downstream sample holder is less than that in upstream holder and the long fibers grow denser and longer downstream.

Effects of Reaction Time

The reaction time of 3, 6 and 10 hours were investigated in this work. As indicated in Table 3, when the reaction period was limited to only 3 hours, majority of the product obtained was dark gray powder with very thin layer of white fibrous material formed on top. No fibers on the edge of the sample holder was observed. On the contrary, when the reaction duration was prolonged, the amount of the dark gray powder decreased, while both white cotton-like fibers and fibrous top layer of the product in the sample holder increased. Majority of the product obtained after 10 hours of the reaction was fiber, especially on the sample holder downstream. The observation using optical microscope indicated that the fibers in both WFM and CWF layers were longer when the reaction time was lengthened. It was evident that the carbothermal reduction and nitridation process of RHA is rather slow. The process does not reach the stage of slow progress even after 6 hours of the operation. This is in agreement with the results reported earlier in the literature for the carbothermal reduction and nitridation of silica [Lencart-Silva and Vieira, 1999].

Table 3. Mass fraction of each portion of products obtained from the carbothermal reduction and nitridation process at 1450°C for various reaction periods.

Reaction time (h)	Sample number (a)	Sample mass change ^(b) (%)	Mass fraction of product (%)		
			DGP layer	WFM layer	CWF layer
3	1	-52.5	approx. 100%	unmeasurable	-
	2	-56.5	approx. 100%	unmeasurable	-
6	1	-58.3	86.2	13.4	0.4
	2	-55.0	74.0	18.2	7.8
10	1	-60.5	66.3	28.9	4.8
	2	-43.7	46.3	30.4	23.3

^(a) 1 represents sample in the upstream sample holder, while 2 represents sample downstream.

^(b) Minus sign indicates mass loss after the carbothermal reduction and nitridation process.

Comparative Study using Silica Mixed with Excess Carbon

For comparison, amorphous silica mixed with 50% excess carbon was subjected to the carbothermal reduction and nitridation process at 1450°C for 3 and 6 h, respectively. It was found that products obtained consisted of only two types of products, i.e. DGP and

WFM layers. No fibers was observed outside the cavity of the sample holder. The mass fraction data for both runs are shown in Table 4. XRD analysis revealed that both portions were silicon nitride mixed with cristobalite. Since cristobalite is one of the most stable forms of crystalline silica, silicon nitride production via carbothermal reduction of silica is indirectly retarded.

Table 4. Mass fraction of each portion of products obtained from the carbothermal reduction and nitridation of silica mixed with excess carbon.

Reaction time (h)	Sample holder ^(a)	Sample mass change ^(b) (%)	Mass fraction of product (%)		
			DGP layer	WFM layer	CWF layer
3	1	-53.8	69.7	30.3	-
	2	-53.9	70.9	29.1	-
6	1	-61.82	62.9	37.1	-
	2	-63.37	64.4	35.6	-

^(a) 1 represents sample in the upstream sample holder, while 2 represents sample downstream.

^(b) Minus sign indicates mass loss after the carbothermal reduction and nitridation process.

It was found that the transformation from amorphous silica to cristobalite in this system took place at temperature as low as 1000°C, which is significantly lower than the temperature for the carbothermal reduction process. Although the rate of cristobalite formation may not be as fast as the rate of silicon nitride formation due to the fact that silicon nitride can still be synthesized, cristobalite is unavoidable impurity. Removal of cristobalite from silicon nitride product is difficult. Therefore, the use of RHA as starting material is more advantageous because no cristobalite is formed.

It should be noted that no cotton-like fiber was observed on the edge of the sample holder when silica was used. Furthermore, the fractions of DGP and WFM layers in this case did not depend upon the location of the sample. This was different from the reaction when RHA was used as starting material. The results implied that no significant amount of silicon monoxide was generated when silica was used instead of RHA. Therefore, it was suggested that the mechanism of the carbothermal reduction and nitridation of RHA is different than that of pure silica. Detailed study to verify the actual mechanism is needed.

Conclusion

Silicon nitride is successfully synthesized from rice husk ash via the carbothermal reduction and nitridation process at temperature higher than 1400°C. There are three forms of product observed, i.e. dark gray powder of silicon nitride grains mixed with residual carbon, a layer of white fibrous material which is in fact rod-like shaped silicon nitride, and cotton-like silicon nitride long fibers. No other crystalline phase was detected. Although carbonaceous compound remains in the product, it can be removed by an oxidation process. The formation of cotton-like fibers outside the cavity of the sample holder suggests that the process involves the reaction in vapor phase.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the financial supports from the governmental budget for Chulalongkorn University (fiscal year 2005), the Thailand Research Fund (TRF) and the Thailand-Japan Technology Transfer Project (TJTTP). The authors are also grateful to Dr. Chanchana Thanachayanont of the National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Thailand, for TEM analysis.

References

- [1] Arik, H., 'Synthesis of Si_3N_4 by the Carbo-Thermal Reduction and Nitridation of Diatomite', *Journal of the European Ceramic Society*, **23** (12), pp 2005-2014, (2003).
- [2] Chen, J. M. and Chang, F. W., 'The Chlorination Kinetic of Rice Husk', *Indian Engineering Chemical Research*, **30** pp 2241-2247, (1991).
- [3] Ding, M., 'Rice Husk Silicon and Its Applications.' *Inorganic Chemistry Industry*, **24** (6), pp 36, (1986).
- [4] Houston, D. F., *Rice: Chemistry and Technology*, American Association of Cereal Chemists, Inc., St Paul, MN, (1972).
- [5] Krishnarao, R. V. and Godkhindi, M. M., 'Distribution of Silica in Rice Husk and Its Effect on the Formation of Silicon Carbide', *Ceramic International*, **18** pp 243, (1992).
- [6] Lencart-Silva, F. and Vieira, J. M., 'Carbothermal Reduction and Nitridation of Silica: Nuclei Planar Growth Controlled by Silicon Monoxide Diffusion on the Reducer Surface', *Journal of Materials Processing Technology*, **93** pp 112-117, (1999).
- [7] Li, Y., Liu, L. Q. and Dou, S. X., 'Kinetic of Si_3N_4 Formation from Rice Hull', *Journal Inorganic Material*, **6** (1), pp 45, (1991).
- [8] Lin, D. and Kimura, S., 'Kinetics of Silicon Monoxide Ammonolysis for Nanophase Silicon Nitride Synthesis', *Journal of the American Ceramic Society*, **79** (11), pp 2947-2955, (1996).
- [9] Luh, B. S., *Rice Hulls*, An AVI Book, New York, (1991).
- [10] Real, C., Alcalá, M. D. and Criado, J. M., 'Preparation of Silica from Rice Husks', *Journal of the American Ceramic Society*, **79** (8), pp 2012-2016, (1996).
- [11] Weimer, A. W., Eisman, G. A., Susnitzky, D. W., Beaman, D. R. and McCoy, J. W., 'Mechanism and Kinetics of the Carbothermal Nitridation Synthesis of Alpha-Silicon Nitride', *Journal of the American Ceramic Society*, **80** (11), pp 2853-2863, (1997).

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

เอกสารประกอบการประชุมสัมมนา

The First Workshop on the Utilization of Rice Husk and Rice Husk Silica

จัดโดยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) เมื่อวันที่ 19 กันยายน 2548



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF RICE HUSK PRETREATMENT ON THE FORMATION OF SILICON NITRIDE FROM RICE HUSK ASH

Praphat Thanongkongsawad, Ruttairat Precharyutasin, Piyasan Prasertthdam and Varong Pavarajarn*

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

*Corresponding author

ABSTRACT

Silicon nitride can be synthesized from low-valued rice husk ash (RHA) via the carbothermal reduction and nitridation at temperature in the range of 1400-1470°C. RHA, which is the natural amorphous mixture of carbon and silica, was obtained by pyrolysis of rice husk at 600°C under argon atmosphere. In this work, effects of acid pretreatment of the rice husk on properties of silicon nitride product such as morphology, crystal structure as well as amount of residing impurities and by-product, were investigated. The products were analyzed by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). It was found that although acid treatment did not affect the major chemical constituents in rice husk, metallic impurities in the husk were substantially removed after the pretreatment. More importantly, the structure of the husk was modified by acid such that the obtained RHA had significant increase in surface area. The increased surface area subsequently altered the dominant mechanism in the carbothermal reduction and nitridation of RHA. The gas-solid reaction between nitrogen and silica-carbon mixture in RHA was enhanced by the pretreatment, resulting in higher fraction of silicon nitride product in form of aggregated powder rather than the fibrous form. Other mechanisms of the silicon nitride formation via the carbothermal reduction and nitridation of RHA are also discussed.

INTRODUCTION

Rice husk is an abundant agricultural waste material in Thailand. The major constituents of rice husk are cellulose (38%), lignin (22%), ash (20%), pentosan (18%) and other (2%)¹. Silica contained in rice husk is mainly localized in the tough interlayer of the husk and fills in spaces between the epidermal cells²⁻⁴. After burning, rice husk ash (RHA) containing 87-97% amorphous silica with small proportion of metallic compounds is obtained⁵. This silica has been used to synthesize various siliceous species, such as silicon, silicon nitride, silicon carbide and magnesium silicide⁶. The high price of these materials motivated the use of rice husk as an inexpensive starting material.

Silicon nitride (Si_3N_4) is one of the most promising structural materials for high-temperature and high mechanical stress applications because of its excellent properties such as high strength retention at elevated temperature, low thermal expansion coefficient and good thermal shock resistance. One common method to produce silicon nitride is the

carbothermal reduction and nitridation of silica (SiO_2), according to the following overall reaction:



Since the rice husk ash naturally consists of well-mixed silica and carbon, it is considered to be a good candidate for synthesizing silicon nitride via the carbothermal reduction and nitridation process. Furthermore, it is considerably economical to produce high-valued silicon nitride from low-valued agricultural waste. In general, silicon nitride powder can be prepared from RHA at temperature in the range of 1260 to 1500°C under a flow of nitrogen. It has been reported that the reaction takes place at relatively lower temperature, while the nitridation rate is distinctively higher, than that of the conventional silica/carbon mixture⁷. Nevertheless, despite intensive study in previous works, the production of silicon nitride from rice husks has not yet been commercially implemented. Silicon nitride obtained is usually accompanied by other by-products, such as silicon carbide or silica. However, our previous study has reported that silicon nitride without other crystalline phase can be synthesized from RHA, but reaction parameters, such as temperature, gas composition and reaction time, greatly affect the morphology of the product as well as the reaction mechanism⁸. In this work, the effects of rice husk pretreatment on the formation of silicon nitride are investigated.

EXPERIMENTAL

Raw material used in this work was husks of jasmine rice obtained from Nakornratchasima province in Thailand. The pretreatment of rice husk was done by soaking in 1 M hydrochloric acid at room temperature for 1 h. Then, it was washed in distilled water at 90°C for 3 h and consequently dried in an oven at 110°C for 24 h to ensure the elimination of all possibly remaining moisture. RHA was obtained from pyrolysis of the pretreated rice husk at 600°C under continuous flow of argon at the rate of 10 ml/sec for 3 h.

For the carbothermal reduction and nitridation, RHA was put into an alumina tray (25 mm × 15 mm × 5 mm deep), which was then placed in the horizontal tubular flow reactor. Two sample holders containing same RHA were placed next to each other in the reactor. The reactor was purged with argon and heated up to desired temperature at constant heating rate of 10°C/min. The reaction temperatures investigated were 1400, 1450 and 1470°C, respectively. The overall flow rate of the gas mixture, i.e., nitrogen mixed with 10% hydrogen, was in the range of 30-70 l/h (measured at room temperature). The reaction time was held at constant temperature for 3 to 10 h.

RESULTS AND DISCUSSION

It has been reported in literature that acid treatment of rice husk has effect on properties of the rice husk ash⁹. The results from quantitative analysis carried out by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), as shown in Table 1, reveal that chemical composition of major constituents in the ash obtained from pyrolysis of acid treated rice husk is not significantly different than that pyrolyzed using rice husk treated only in distilled water. However, it is expected that metallic impurities, such as K_2O , P_2O_5 , CaO , Fe_2O_3 , MnO and MgO in the ash from acid treated rice husk (ARHA) are substantially

eliminated, according to the literatures^{10, 11}. The only major difference between ARHA and the ash from untreated rice husk (URHA) is the surface area. It was observed that ARHA has much higher BET surface area (311 m²/g) than URHA (110 m²/g).

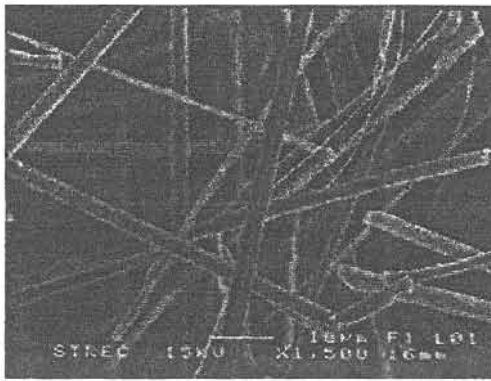
Table 1. Elemental compositions of rice husk ash obtained from untreated and acid-treated rice husk.

Element	RHA from rice husk pretreated with distilled water (URHA)		RHA from rice husk pretreated with hydrochloric acid (ARHA)	
	Atomic Concentration (%)	Mass Concentration (%)	Atomic Concentration (%)	Mass Concentration (%)
	O	26.99	29.93	25.31
C	64.65	53.80	65.63	54.45
Si	8.36	16.27	9.06	17.58

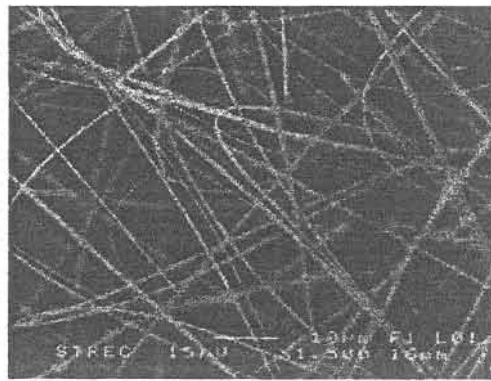
The products obtained from most of the carbothermal reduction and nitridation experiments can be classified into three parts, i.e. a layer consisted of dark gray powder at the bottom of the sample holder (hereafter referred to as DGP layer), a layer of white fibrous material on top of the dark gray layer (referred to as WFM layer) and cotton-like white fibers on the edge of the sample holder, outside the cavity of the holder, (referred to as CWF layer). The X-ray diffraction analysis (not shown) confirmed that that silicon nitride was the major crystalline phase in all products, regardless of the pretreatment condition. No other apparent crystalline phase was detected. Detailed discussion on the formation of each portion of the product has been reported in our previous work⁸.

SEM micrographs of the nitrided products from the reaction at 1450°C for 6 h, using URHA and ARHA as the starting materials, are shown in Figure 1. It can be clearly seen that morphologies of both CWF and WFM layers of the product obtained from ARHA and URHA are different. In case of the ARHA, the fibers found outside the cavity of sample holder is smaller in diameter, while the elongated grains found in WFM layer is much bigger, than those obtained from URHA. Moreover, it should be noted that the dark gray powder (DGP portion) of product using ARHA as starting material is lighter in color.

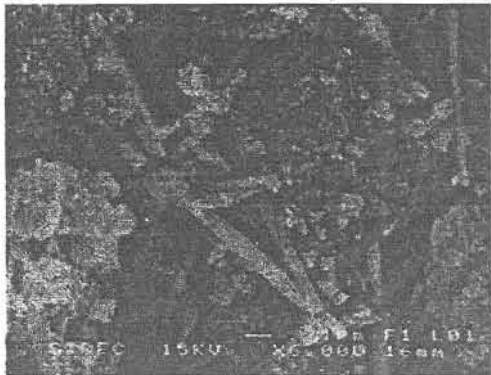
It has been proposed that the carbothermal reduction and nitridation of RHA involves at least two different mechanisms, i.e. direct gas-solid reaction according the Eq.1 and gas phase reaction between nitrogen and silicon monoxide vapor generated from the reduction of RHA⁸. Silicon nitride fibers formed outside the sample holder are the result from the later mechanism. Therefore, the fact that more silicon nitride was formed in DGP layer while less amount of fibers was found suggests that the formation of silicon nitride via gas-solid reaction is enhanced when ARHA was used. This is suggested to be the result from the increased surface area of ARHA, as well as the enhanced activity achieved from acid treatment.



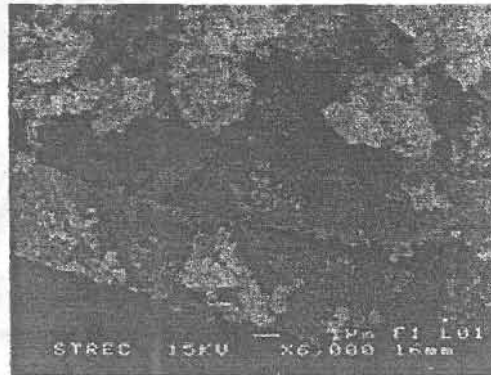
(a)



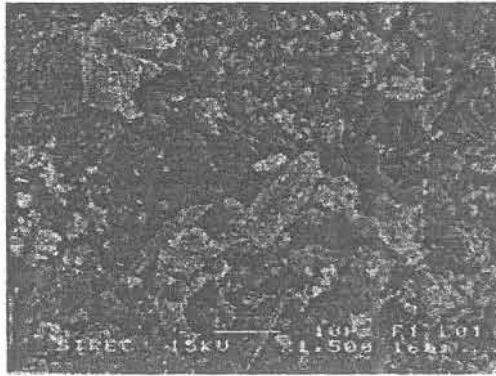
(b)



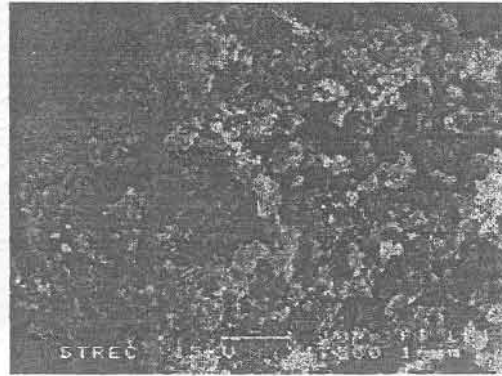
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 1. SEM micrographs of each portion of the nitrated products: cotton-like white fibers obtained from URHA (a) and ARHA (b); white fibrous top layer obtained from URHA (c) and ARHA (d); dark gray powder obtained from URHA (e) and ARHA (f).

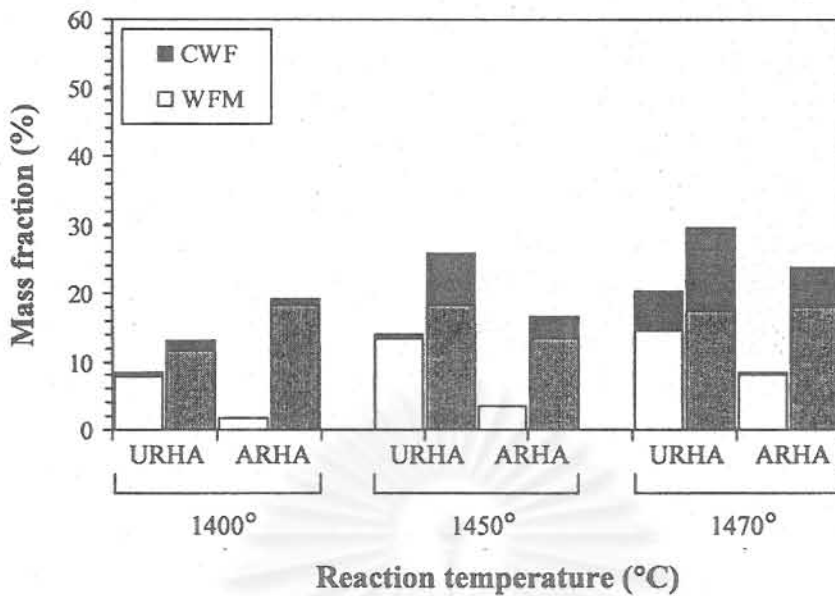


Figure 2. Comparison of mass fraction of CWF and WFM layers of products obtained from the nitridation of URHA and ARHA at various temperatures. Shaded area represents products in downstream sample holder.

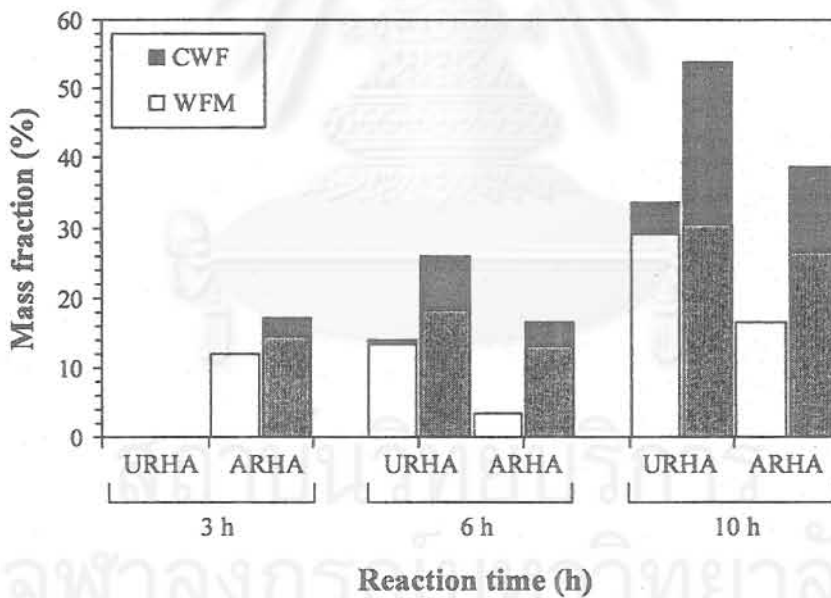


Figure 3. Comparison of mass fraction of CWF and WFM layers of products obtained from the nitridation of URHA and ARHA at various times. Shaded area represents products in downstream sample holder.

Effect of the acid pretreatment is also evident in the reaction at different temperature and time. Figure 2 and 3 show the comparison of mass fraction of CWF and WFM layers obtained from the nitridation of URHA and ARHA at various temperatures and various reaction times, respectively. It is clear that less products from vapor phase reaction, i.e. cotton-like white fibers (CWF) and white fibrous material on the top layer of the product bed (WFM), are obtained from the nitridation of ARHA at most of temperature and reaction time investigated. Only exception is the reaction at relatively low temperature (1400°C) and short period of time (3 h), in which the enhanced surface area of ARHA may increase the production of silicon monoxide vapor while the reaction conditions may not intense enough to activate the gas-solid reaction.

CONCLUSION

In this work, the effect of acid pretreatment of rice husk on the carbothermal reduction and nitridation of rice husk ash for silicon nitride synthesis was investigated. It was found that the surface area of rice husk ash was dramatically increased by the pretreatment. The pretreatment also results in the enhancement of the gas-solid reaction between nitrogen, carbon and silica in the carbothermal reduction and nitridation, which decreases the fraction of silicon nitride fiber formed according to the vapor phase reaction of silicon monoxide intermediate.

REFERENCES

- ¹J. James and M.S. Rao, "Silica from rice husk through thermal decomposition," *Thermochimica Acta*, **97**, 329-36 (1986).
- ²M. Ding, "Rice Husk Silicon and Its Applications.," *Inorganic Chemistry Industry*, **24**, 36 (1986).
- ³D.F. Houston, Rice: Chemistry and technology, American Association of Cereal Chemists, Inc., St Paul, MN, 1972
- ⁴R.V. Krishnarao and M.M. Godkhindi, "Distribution of Silica in Rice Husk and Its Effect on the Formation of Silicon Carbide," *Ceramic International*, **18**, 243 (1992).
- ⁵J.M. Chen and F.W. Chang, "The Chlorination Kinetic of Rice Husk," *Indian Engineering Chemical Research*, **30**, 2241-7 (1991).
- ⁶C. Real, M.D. Alcalá and J.M. Criado, "Preparation of silica from rice husks," *J Am Ceram Soc*, **79**, 2012-6 (1996).
- ⁷Y. Li, L.Q. Liu and S.X. Dou, "Kinetic of Si₃N₄ formation from rice hull," *journal Inorganic Material*, **6**, 45 (1991).
- ⁸R. Precharyutasin, V. Pavarajarn and P. Praserttham, "Effects of Reaction Parameters on Carbothermal Reduction and Nitridation of Rice Husk Ash for Silicon Nitride Synthesis," 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, Scotland, July 10-14, 2005.
- ⁹Q.G. Feng, H. Yamamichi, M. Shoya and S. Sugita, "Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment," *Cement Concrete Res*, **34**, 521-6 (2004).
- ¹⁰J.A. Amick, "Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells," *Journal of the Electrochemical Society*, **129**, 864-6 (1982).
- ¹¹M. Andreoli, G.T. Luca and E.S.M. Seo, "Characteristic of Rice Husks for Chlorination Reaction," *Materials Letters*, **44**, 294-8 (2000).

