



รายงานฉบับสมบูรณ์

**การสังเคราะห์ และศึกษาลักษณะด้านพรุน และซิลิกอนคาร์ไบด์พรุนจากไม้
ยางพารา**

**Synthesis and Characterizations of Porous Charcoal and Porous Silicon
Carbide from Rubber Wood**

คณะผู้ดำเนินการวิจัย

ผศ.ดร.สุธรรม นียมवास

ผศ.ดร.นภิสพร มีมงคล

ดร.เจษฎา วรรณสินธุ์

30 มิถุนายน 2552

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้จะไม่สำเร็จลงได้ ถ้าหากคณะผู้วิจัยไม่ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย จากเงินงบประมาณแผ่นดิน โดยผ่านทางสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ คณะผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ คณะผู้บริหารสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติในการอนุมัติทุนวิจัยนี้

คณะผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับความเอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมืออุปกรณ์ ที่จำเป็นต้องใช้ในการวิจัยจากภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล และภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ มา ณ ที่นี้ด้วย

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิคซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) จากถ่านไม้ธรรมชาติ งานวิจัยนี้ทำการศึกษาไม้สองชนิดคือไม้ยางพาราและไม้สะเดาช้าง ซึ่งเป็นไม้ท้องถิ่นภาคใต้ เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบภายในประเทศ และเป็นอีกทางหนึ่งในการลดการนำเข้า SiC จากต่างประเทศ โดยโครงการวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็นสามส่วนด้วยกัน ส่วนแรกทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตถ่านไม้พอรุน จากการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์ถ่านไม้พอรุน ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นระยะเวลา 1 ชม. ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนเมื่อใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆ จะทำให้ได้โครงสร้างถ่านไม้พอรุนที่คงรูปเดิม และไม่เกิดรอยแตก โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ถ่านไม้พอรุนคืออัตรา 10 °C min⁻¹ ที่อุณหภูมิ 25-70 °C ต่อด้วย 3 °C min⁻¹ จนถึงอุณหภูมิ 500 °C และ 5 °C min⁻¹ จนถึงอุณหภูมิ 800 °C สำหรับรูปแบบการแตกหักของไม้ทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกัน ซึ่งไม้สะเดาช้าง มีการปริแตกตามแนวเซลล์ลูลอส แต่ในไม้ยางพารามีการแตกหักแบบผ่าตามแนวเซลล์ และเกิดการปริแตกรุนแรงกว่าไม้สะเดาช้าง

ในส่วนที่สองทำการศึกษาระยะเวลาและจำนวนครั้งในการเคลือบถ่านไม้พอรุนด้วยของสารละลายซิลของ SiO₂ พบว่า ปริมาณของ SiO₂ ที่แทรกซึมภายในโครงสร้างถ่านไม้พอรุน แปรผันตรงกับ ระยะเวลาการเคลือบ ในส่วนของการศึกษาเกี่ยวกับจำนวนครั้งการเคลือบพบว่า ถ่านไม้ยางพาราที่เคลือบด้วย SiO₂ มีน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นในอัตราที่ลดลงและในถ่านไม้สะเดาช้างพบว่า น้ำหนักของผิวเคลือบมีอัตราเพิ่มขึ้นจนถึงการเคลือบครั้งที่ 4 และในการเคลือบครั้งที่ 5 และ 6 น้ำหนักของผิวเคลือบลดลง

ในส่วนที่สามทำการศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิคซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยตัวแปรที่ศึกษาคือ อัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน (ถ่านไม้พอรุน) ต่อ SiO₂ (ผิวเคลือบ) ระยะเวลาในการเคลือบ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และระยะเวลาการบ่ม พบว่า ถ่านไม้สะเดาช้างที่จำนวนการเคลือบซ้ำครั้งที่ 3 เป็นต้นไป มีอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอน (ถ่านไม้พอรุน) ต่อ SiO₂ (ผิวเคลือบ) ต่ำกว่า 2 ส่งผลให้ SiO₂ เหลืออยู่ในโครงสร้างของไบโอโมอร์ฟิคซิลิกอนคาร์ไบด์ ภายหลังจากเผาสังเคราะห์ โดยระยะเวลาที่ดีที่สุดสำหรับการอัดเคลือบสารละลาย SiC บนถ่านไม้ยางพารา และถ่านไม้สะเดาช้างคือ 60 นาที อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิคซิลิกอนคาร์ไบด์ คือ อุณหภูมิ 1600 °C ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ ส่วนระยะเวลาการบ่มเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดโครงสร้างของ α-SiC และ β-SiC พบว่าเมื่อระยะเวลาการบ่มเพิ่มขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนโครงสร้างของ β-SiC เป็น α-SiC มากขึ้น ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนเฟสของสารดังกล่าว อีกทั้งจากความแข็งแรงกด (Compressive Strength) ของไบโอโมอร์ฟิคซิลิกอนคาร์ไบด์เพิ่มขึ้นโดยแปรผันตรงกับระยะเวลาในการเผา

Abstract

The purpose of this research project is to investigate the synthesis of biomorphic SiC from natural woods. Rubber woods and sadao-chang woods which are local woods of the Southern Thailand were used as raw materials. The experimental studies were divided into 3 parts. In first part, the methods of carbonizing woods for producing porous carbon preform were developed. The charcoal was heat-treated at heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from room temperature to 70°C , $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ applied up to 500°C and $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ applied up to 800°C then keep it for 1 hour at this temperature before cooling down to room temperature with flowing argon gas. The resulted porous carbon was in the original shape and had no crack. For different heating pattern the crack appeared on the resulted products. The cracking pattern of rubber wood was a separation of inter-cells that located from the edge to the middle of sample. On the contrary, the cracking pattern of sadao-chang wood was a separation of cells along the growth ring that located at the middle. In the second part, the effect of times and cycles of SiO_2 sol infiltrated process were studied. The results showed that the longer time and more cycles of SiO_2 sol infiltrating, the higher conversion of SiC was obtained. The SiO_2 coat on rubber woods increased with cycle times of infiltrated process. In contrast, The SiO_2 coat on sadao-chang woods were be increased only up until cycle 4. In the third part, the effects of pyrolyzed temperature and soaking time were studied. The results showed that the completed reactions of precursors to form SiC/C were synthesized at 1600°C . The longer times of pyrolysis provided better results on SiC transformation and also the transformation of β - SiC to α - SiC phase. The compressive strength of the synthesized biomorphic SiC increased with the longer pyrolyzed soaking times.

สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

กิตติกรรมประกาศ	iii
บทคัดย่อ	iv
Abstract	v
บทนำ	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
การทบทวนวรรณกรรม	3
ขอบเขตของการวิจัย	6
ทฤษฎี สมมุติฐาน หรือกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	7
ระเบียบวิธีวิจัย	11
แผนงานวิจัย	11
อุปกรณ์ที่ใช้ทำการวิจัย	12
ผลการวิจัย	
1. ผลกระทบของ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิภายในเตาเผา อุณหภูมิที่ใช้เผา และ เวลาในการเผา ที่มีต่อ สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตถ่านพูนจากไม้ยางพารา	
1.1 ผลกระทบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของไม้ยางพาราและสะเดาข้าง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น	15
1.2 ผลกระทบของระยะเวลาในการคายน้ำของไม้ที่อุณหภูมิ 70 °C	16
1.3 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสในกระบวนการผลิต ถ่านไม้พูน โดยควบคุมอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10°C ต่อนาที	17
1.4 ผลกระทบของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่มีผลต่อการสังเคราะห์ถ่านไม้พูน	18
1.5 ผลกระทบของการหดตัวของถ่านไม้ ภายหลังจากการสังเคราะห์ด้วย กระบวนการไพโรไลซิส	24
2. ศึกษาความสัมพันธ์ของอัตราส่วนเชิงโมล C/SiO ₂ ต่อจำนวนครั้งการเคลือบ โซิลของ SiO ₂ บนถ่านพูนและผลกระทบที่มีต่อการสังเคราะห์ SiC พูน ที่ อุณหภูมิการสังเคราะห์ 1600 °C และใช้เวลาในการเผา 1 ชม.	
2.1 ศึกษาผลกระทบของระยะเวลาอัดสุญญากาศด้วยเครื่อง vacuum chamber ต่ออัตราส่วนเชิงโมล C/SiO ₂	25
2.2 ศึกษาจำนวนครั้งการเคลือบที่มีผลกระทบต่ออัตราส่วนเชิงโมล	

C/SiO ₂ ต่อจำนวน การเคลือบของ SiO ₂ บนผิวถ่าน	26
2.3 ผลกระทบของเวลาและจำนวนครั้งการเคลือบต่อสมบัติของไบโอมอร์ฟิค SiC/C และปริมาณการสังเคราะห์ SiC ที่ผลิตได้	29
3. ผลกระทบของ อุณหภูมิการสังเคราะห์ และเวลาในการเผา ที่มีต่อการสังเคราะห์ SiC พรุณ	34
4. กระบวนการไพโรไลซิสในอากาศเพื่อสลายคาร์บอนในไบโอมอร์ฟิค SiC/C	39
5. การทดสอบสมบัติการต้านทานแรงกด (Compressive Strength)	40
สรุปผล	42
บรรณานุกรม	44
ภาคผนวก	46

บทนำ

ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) เป็นวัสดุที่จัดอยู่ในกลุ่มของ โลหะคาร์ไบด์ ที่สามารถทนความร้อนได้สูง และมีสมบัติดีเด่นหลายประการ เช่น มีความแข็งแรงสูง ทนทานต่อการสึกหรอ มีการขยายตัวทางความร้อนต่ำ และยังสามารถนำความร้อนและไฟฟ้าได้อีกด้วย ดังนั้นการนำ SiC ไปประยุกต์ใช้งานในทางอุตสาหกรรม จึงทำได้อย่างกว้างขวาง ดังเช่น เครื่องมือตัดเฉือน แผ่นเจียร์นีย์ หินขัด ตลอดจนจนถึงชิ้นส่วนที่ประกอบอยู่ใน เทอร์โบไต์ ชิ้นส่วนของยานยนต์ เกเราะกันกระสุน เซมิคอนดักเตอร์ ท่อหรือชิ้นส่วนที่ทนต่อการสึกหรอและ กัดกร่อน และตัวแลกเปลี่ยนความร้อน เป็นต้น

จากข้อมูลสถิติการนำเข้าคาร์ไบด์ ของประเทศไทย (<http://www.customs.go.th/Statistic/StatisticIndex.jsp> วันที่ 22/9/05) (ดังแสดงในตารางที่ 1) ในระยะ 5 ปีพบว่ามีมูลค่าสูงขึ้นทุกปี และมีความต้องแบบก้าวกระโดด ในปี 2548 (302 ล้านบาท) ซึ่งเป็นข้อมูลครึ่งปี แต่มีมูลค่าการนำเข้าสูงกว่า ปี 2547 (188 ล้านบาท) ถึง 38.6 %

การนำ SiC ไปใช้งาน สามารถผลิตให้อยู่ในรูปแบบต่างๆ เช่น ผง แท่ง หรือขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยมี โครงสร้างภายในเป็นเนื้อเต็ม หรือเนื้อพรุน โดยเฉพาะ SiC ที่มีโครงสร้างพรุนแบบเซลลูลาร์ มีสมบัติเพิ่มเติมที่โดดเด่น (P. Greil, 2001) ดังเช่น มีค่าความแข็งดึงจำเพาะที่ดี มีความแข็งแรงและการดูดซับ พลังงานจากการกระแทกได้ดี รวมทั้งลักษณะโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นเซลล์เปิดของ SiC ก็มีประโยชน์ต่อ การนำไปใช้ในชิ้นส่วนอุปกรณ์ที่ต้องการความต่อเนื่องของรูพรุน ดังเช่นตัวกรอง หรือตัวแลกเปลี่ยน ความร้อน เป็นต้น ด้วยสมบัติดังกล่าวนี้ทำให้ SiC ที่มีโครงสร้างพรุนแบบเซลลูลาร์ มีศักยภาพสูงในการนำไปใช้ ในงานอุตสาหกรรมหลายแขนง แต่การผลิต SiC ที่มีโครงสร้างพรุนแบบเซลลูลาร์ มีความซับซ้อน ส่งผลให้ ต้นทุนการผลิตสูง

ในปัจจุบันมีนักวิจัยหลายกลุ่ม ได้มีการศึกษาและนำเสนอแนวทางการสังเคราะห์ SiC ที่มี โครงสร้างพรุนแบบเซลลูลาร์ใหม่ โดยอาศัยประโยชน์จากโครงสร้างพรุนแบบเซลลูลาร์ที่มีอยู่ตามธรรมชาติ ในเนื้อไม้ ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิต SiC ที่มีโครงสร้างพรุนแบบเซลลูลาร์ลงได้ และยังมีข้อดีเด่นอีก ประการคือ สามารถขึ้นรูปชิ้นงานในระหว่างขั้นตอนที่เป็นถ่านไม้พรุน ก่อนที่จะนำไปผ่านกระบวนการผลิต ให้เป็น SiC ทำให้สามารถผลิตชิ้นส่วนได้ใกล้เคียงรูปร่างที่ต้องการ เป็นการช่วยลดขั้นตอนการตกแต่งและ สูญเสียพลังงานน้อยกว่าเมื่อขึ้นรูปในขณะที่เป็นถ่านไม้

ตัวอย่างไม้ที่มีการศึกษาและทดลองให้เป็นโครงสร้างเริ่มต้นของการสังเคราะห์ SiC แล้ว เช่น ไม้ ไคค ไม้สน และไม้ยูคาลิปตัส แต่ยังไม่มีการนำไม้ยางพาราไปศึกษาวิจัยเป็นโครงสร้างเริ่มต้นของการ สังเคราะห์ SiC ทางคณะผู้วิจัยได้เล็งเห็นว่าสำหรับพื้นที่ภาคใต้ของประเทศไทยเป็นแหล่งปลูกยางพาราที่ สำคัญของประเทศ และมีการประกอบอุตสาหกรรมทางด้านไม้ยางพาราจำนวนมาก ซึ่งไม้ที่ได้จะถูก นำไปใช้ในอุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์ภายในประเทศรวมถึงการส่งออกไม้ยางพาราไปยังต่างประเทศ ดังนั้น

ผลจากการวิจัยนี้ ก็จะสามารถเปิดช่องทางการเพิ่มมูลค่าให้กับไม้ยางพาราและเป็นการสร้างองค์ความรู้ในการสังเคราะห์ SiC ที่มีโครงสร้างพูนแบบเซลล์ูลาร์ โดยใช้โครงสร้างเริ่มต้นของการผลิตจากไม้ยางพาราและเป็นการทดแทนการนำเข้า SiC จากต่างประเทศได้อีกด้วย

ตารางที่ 1 ข้อมูลการนำเข้า คาร์ไบด์

ปี	มูลค่า(ล้านบาท)	เพิ่มขึ้น (%)
2544	120	-
2545	140	13.6
2546	171	17.7
2547	188	9.6
2548*	306	38.6

*ข้อมูลเฉพาะเดือนมกราคมถึงกรกฎาคม

ที่มา <http://www.customs.go.th/Statistic/StatisticIndex.jsp> วันที่ 22/9/05

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ไม้ยางพาราเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ SiC พูน
2. ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการผลิตถ่านพูนจากไม้ยางพาราเพื่อเป็นโครงสร้างเริ่มต้นของการสังเคราะห์ SiC
3. ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ SiC พูน จากถ่านพูนของไม้ยางพารา

การทบทวนวรรณกรรม

A. Herzog et al. (2004) ทำการศึกษาไม้สองชนิดคือ ไม้บีชและไม้สน ซึ่งเป็นการเตรียมตัวอย่างตามแนวของเซลลูโลส ใช้กระบวนการซิล-เจล ในการอินฟิลเทรชัน โดยศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ SiC พบว่าที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ กระบวนการสังเคราะห์ SiC จากไม้ธรรมชาติทำให้สามารถผลิตรูปร่างได้ง่าย และการเตรียมตัวอย่างตามแนวเซลลูโลสมีการหดตัวน้อย

C.E. Byrne และ D.C. Nagle (1997) ได้ศึกษากระบวนการคาร์โบไนเซชัน (Carbonization) หรือการเผาถ่านไม้ ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน จนถึงอุณหภูมิ 900 °C โดยมุ่งเน้นให้ถ่านไม้รักษาโครงสร้างเซลลูลาร์ ไม่มีรอยแตกปริ และไม่เปลี่ยนรูปทรง ไม้ตัวอย่างที่นำมาศึกษา 7 ชนิดคือ ไม้โอ๊ค ไม้เมเปิล ไม้แบลวด ไม้สนไพน์ ไม้สนเรดวูด ไม้ลิคัม และไม้บัลซาร์ พบว่าอัตราการเพิ่มความร้อนในเตาเผามีผลต่อถ่านไม้ที่ได้ โดยถ่านไม้จะปริแตก ถ้าหากความเครียดจากการหดตัวที่ผิวไม้ เนื่องจากการคายน้ำและแตกตัวของเฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส เร็วกว่าเนื้อไม้ภายใน ซึ่งจะมีอัตราที่แตกต่างกันในไม้แต่ละชนิด

C.R. Rambo et al. (2005) ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอเมอร์พิกคาร์ไบด์ ในระบบของ MeC/C (Me=Si,Ti,Zr) เป็นกระบวนการอินฟิลเทรชันในระบบสุญญากาศความหนืดต่ำ ภายหลังจากกระบวนการไฮโดรไลซิสของซิล-เจล หลังจากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 1600 °C ในการสังเคราะห์ SiC ใช้ Tetraethoxysilane (TEOS) เป็น Sol โดยใช้อัตราส่วนในการสังเคราะห์ SiO₂ (TEOS:Ethanol:H₂O = 1:1:3) พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1600 °C มี ปริมาณคาร์บอนเปลี่ยนเป็น SiC 92%

C. Vix-Guterl et al. (1997) ศึกษาการสังเคราะห์ SiC พรุณ จากปฏิกิริยาของซิลิกา (SiO₂) ซึ่งเคลือบผิวเส้นใยคาร์บอน และ กราไฟท์ไว้โดยวิธีซิล-เจล และเผาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิ 1400 – 1650 °C พบว่าในกรณีของเส้นใยกราฟท์ การเปลี่ยนเฟสจาก SiO₂ เป็น SiC มีแนวโน้มลดลงที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเส้นใยคาร์บอนรวมทั้งมีการเกิดของ SiC วิสเคอร์

P. Greil et al. (1998) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ SiC พรุณ โดยการอินฟิลเทรชัน (infiltration) ซิลิกอนเหลว (liquid Si) เข้าไปในรูพรุนของถ่านไม้ชนิดต่างๆ (อีโบนี บีช โอ๊ค เมเปิล สนและบัลซาร์) ก่อนที่จะเผาสังเคราะห์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอล รีดักชันที่อุณหภูมิ 1600 °C ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนนี้ พบว่าโครงสร้างเซลลูลาร์ของไม้ต่างชนิดกันมีขนาดและรูปร่างของรูพรุนต่างกัน และถ่านไม้ที่มีขนาดรูพรุนที่โตกว่าจะไม่มี Si เหลือตกค้างหลังจากที่ คาร์บอนถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยากับ SiO₂ เป็น SiC ทั้งหมดแล้ว

P. Greil (1999) ได้นำเสนอแนวทางการลดการหดตัวของถ่านพรุณ เพื่อเป้าหมายในการผลิต SiC พรุณที่มีขนาดใกล้เคียง ชิ้นงานที่ต้องการมากที่สุด ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนในการตบแต่งชิ้นงานได้มาก โดยการอินฟิลเทรชัน ซิลิกอนเหลว เข้าไปในรูพรุนของถ่านไม้ ด้วยการวางถ่านไม้ไว้บนซิลิกอนเหลวที่อุณหภูมิ 1600 °C ในทิศทางที่รูพรุนโครงสร้างเซลลูลาร์ที่มีลักษณะเหมือนท่อขนาดเล็กจะดูดซิลิกอนเหลวขึ้นมา

บรรจุอยู่เต็มช่องว่างรูพรุนด้วยแรงแคปิลลารี และเกิดปฏิกิริยาระหว่าง ซิลิกอนกับคาร์บอนของถ่านไม้ได้ผลเป็น SiC ในเวลาเดียวกัน

J.M. Qian et al. (2003) ได้เตรียมถ่านไม้จาก ผงไม้เบสวูด (ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 250 μm) ผสมกับเรซิน ฟีนอลิก (phenolic resin) แล้วนำไปฝังอยู่ในผงของ Si ที่มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 2 mm ที่อุณหภูมิ 1450 – 1600 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 0.5 – 2 ชม. เพื่อให้เกิด การอินฟิลเทรชัน ของซิลิกอนเหลว พร้อมกับปฏิกิริยา ของ ซิลิกอนกับคาร์บอนเป็น SiC ในเวลาเดียวกัน ต่อจากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1700 $^{\circ}\text{C}$ เพื่อกำจัด Si ที่เหลือจากปฏิกิริยา

J.M. Qian et al. (2004) ทำการสังเคราะห์ SiC พรุณ โดยใช้วิธีโซล-เจล เคลือบสารละลายของ SiO_2 บนผิวและภายในรูพรุน ของถ่านไม้พรุณ (เตรียมจากการเผาไม้ที่เสีย และไม้โอ๊ค ในสุญญากาศ ที่ 1200 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชม.) แล้วนำไปเผาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนนิ่ง ที่อุณหภูมิ 1600 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชม. และได้ศึกษาผลกระทบของจำนวนครั้งการเคลือบ SiO_2 ต่อผลการสังเคราะห์ พบว่า SiC พรุณที่ได้ มีความหนาของผนังลดลงเมื่อเพิ่มจำนวนการเคลือบ โดยการเคลือบ 5 ครั้งจะทำให้อัตราส่วนเชิงโมลของ C/SiO_2 เท่ากับ 3 ซึ่งส่งผลให้สังเคราะห์ได้ SiC ดีที่สุด

J.M. Qian et al. (2005) ได้เตรียมถ่านไม้พรุณจากไม้สน ที่เผาในสุญญากาศ ที่ 1200 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชม. แล้วจึงใช้วิธี อินฟิลเทรชันด้วยสุญญากาศ อัดสารผสมของเรซิน ฟีนอลิกกับสารละลายของ SiO_2 เข้าสู่รูพรุนของถ่านไม้ นำถ่านที่ได้ไปเผาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนนิ่ง ที่อุณหภูมิ 1200-1600 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1-4 ชม. พบว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงรูปของคาร์บอนเป็น SiC เนื่องมาจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น

E. Vogli (2002) ศึกษาการสังเคราะห์ SiC พรุณ จากการทำปฏิกิริยาของถ่านไม้พรุณ (เตรียมจากไม้สน) กับแก๊ส Si ซึ่งได้จากการระเหยของ Si เหลว ที่ 1600 $^{\circ}\text{C}$ ในเวลา 1-8 ชม. ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน พบว่าเวลาการทำปฏิกิริยา 4 ชม. ทำให้สามารถเปลี่ยน คาร์บอนไปเป็น SiC ได้ 92 % และที่ 8 ชม. สามารถเปลี่ยน คาร์บอนไปเป็น SiC ได้ 94%

L. Teresa et al. (2007) ทำการสังเคราะห์ไบโอมอร์ฟิค คอมโพสิต โดยประกอบด้วย SiO_2 ที่มีความบริสุทธิ์สูง เพื่อให้เกิด $\beta\text{-SiC}$ Nanowires หลังจากนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1200-1400 $^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจากงานวิจัยนี้พบว่า จะเกิด Nanowires ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 200-500 nm เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1400 $^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 10 ชั่วโมง และจากการทดลองนี้เองพบว่า Nanowires มักจะเกิดในบริเวณที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ การเติบโตของ Nanowires แบ่งเป็น 2 สภาวะ เป็นการเกิดจากเติบโตจากโลหะเจือปน ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยา Nucleation ณ บริเวณนั้น อีกสถานะหนึ่ง เป็นการเกิด Nanowires จากปฏิกิริยา vapor-liquid-solid (VLS)

จากงานวิจัยที่ได้บทวนมาข้างต้นพบว่ามีแนวทางการสังเคราะห์ SiC พรุณ จากถ่านไม้พรุณอยู่ 3 แนวทาง คือ (ก) การทำปฏิกิริยา ของ Si เหลว กับคาร์บอน (โดยวิธีอินฟิลเทรชัน Si เหลวเข้าไปในรูพรุณของ ถ่านไม้) (ข) การทำปฏิกิริยา ของ SiO_2 กับคาร์บอน (โดยใช้วิธีโซล-เจล เคลือบสารละลายของ SiO_2 บนผิว และภายในรูพรุณของถ่านไม้) และ (ค) การทำปฏิกิริยา ของแก๊ส Si กับคาร์บอน นอกจากนี้ยังพบว่า SiC พรุณ ที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับชนิดของไม้ วิธีการเตรียมถ่านไม้พรุณ อัตราส่วนเชิงโมลของ C/SiO_2 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้จะเลือกใช้แนวทาง (ข) ในการสังเคราะห์ SiC พรุณเนื่องจากเป็นแนวทางที่สามารถควบคุมอัตราส่วนเชิงโมลของ C/SiO_2 จากจำนวนครั้งการเคลือบ และใช้ถ่านไม้พรุณที่เตรียมจากไม้ ยางพารา ซึ่งยังไม่เคยมีการศึกษาโดยนักวิจัยใดมาก่อน โดยจะศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม ถ่านไม้พรุณ และการสังเคราะห์ SiC พรุณ

ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้มุ่งเน้นถึงการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ SiC พรุณ จากไม้ยางพารา โดยมี

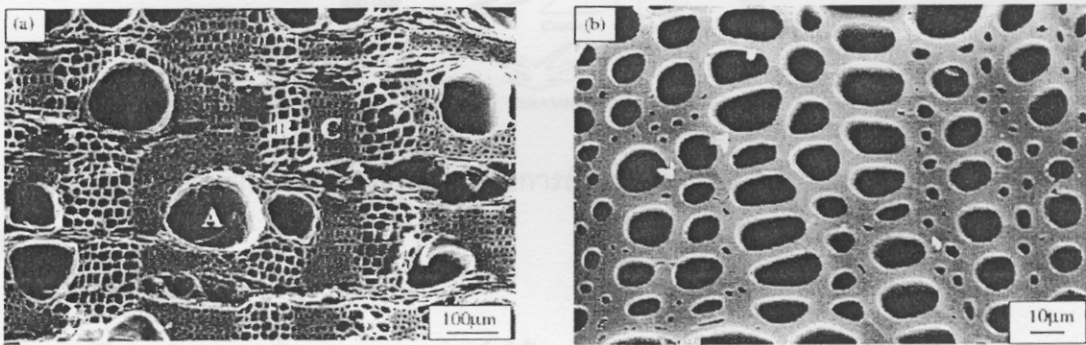
ขอบเขตการวิจัยดังนี้

1. วิเคราะห์คุณภาพ และโครงสร้างของวัตถุดิบ (องค์ประกอบ ลักษณะรูพรุน การกระจายขนาดของรูพรุน)
2. ออกแบบการทดลองโดยใช้หลักการทางอุณหพลศาสตร์ เพื่อกำหนดอัตราส่วนเชิงโมลของคาร์บอนต่อซิลิกา และช่วงอุณหภูมิ ของการสังเคราะห์ SiC
3. ทำการทดลองตามสภาวะที่ได้ออกแบบไว้ในข้อ 2
4. วิเคราะห์ผลและเสนอแนวทางที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ SiC พรุณ จากไม้ยางพารา

ทฤษฎี สมมุติฐาน หรือกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

กลไกของการเปลี่ยนจากเนื้อไม้ ไปเป็นถ่านไม้พอรุนหรือกระบวนการคาร์โบไนเซชัน สามารถอธิบายตามช่วงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นได้ดังนี้ (ก) กระบวนการคายน้ำจะเกิดขึ้นจนถึง 150 °C (ข) ที่ 200-260 °C จะเกิดการแตกตัวของเฮมิเซลลูโลส (ค) ที่ 240-350 °C จะเกิดการแตกตัวของเซลลูโลส (ง) ที่ 280-500 °C จะเกิดการแตกตัวของลิกนิน (จ) ที่ 400-800 °C ปฏิกิริยาของสารระเหย (aromatic reaction) เกิดขึ้น ทำให้มีการดึงเอาคาร์บอนไปใช้ในปฏิกิริยา เกิดเป็นแวแคนซีในโครงสร้าง และ(ฉ) ที่สูงกว่า 800 °C ปฏิกิริยาต่างๆ แทบสิ้นสุดหมด เหลือไว้แต่โครงสร้างถ่านไม้พอรุน โดยยังมีการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนที่ตกค้าง และคาร์บอนจัดเรียงตัวเป็นผลึกเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น

ตัวอย่างของถ่านพอรุนที่ได้จากการเผาไม้โอ๊คที่ 1200°C เป็นเวลา 4 ชม. แสดงอยู่ในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงภาพ SEM ของ ถ่านพอรุนจากไม้โอ๊ค โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย

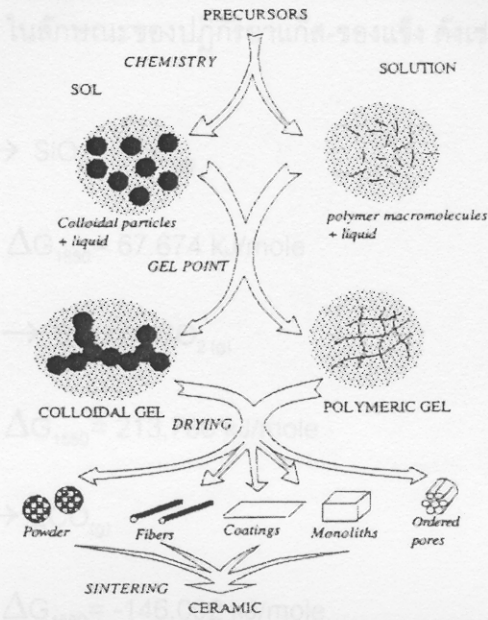
$d_A=100 \mu\text{m}$, $d_B=25 \mu\text{m}$, $d_C=6 \mu\text{m}$ (J. Qian, J. Wang and Z. Jin, 2004)

สำหรับกระบวนการโซล-เจลที่จะนำมาใช้เป็นวิธีการเคลือบ SiO_2 เข้ากับพื้นผิวคาร์บอนของถ่านพอรุน เป็นวิธีสำหรับการเตรียมของแข็ง จากสารละลาย ซึ่งกระบวนการโซล-เจล ประกอบไปด้วยหลายขั้นตอน ดังนี้ (ก) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis reaction) และการรวมตัวของโมกุลของสารตั้งต้น และการก่อรูปเป็นโซล (ข) เจลชัน (gelation) (ค) การบ่ม (aging) และ(ง) การอบแห้ง (drying)



ส่วนที่ปฏิบัติยากกับเทอร์โมล วัลคั้น ของ ซิลิกาจะเกิดขึ้น ที่อุณหภูมิสูง 1500 - 1800°C โดย

ซิลิกา จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ในลักษณะรูป



รูปที่ 2 แสดงภาพกระบวนการโซล-เจลเพื่อการสังเคราะห์เซรามิก (U. Schubert and N. Husing, 2005)

$\Delta G_{m} = 77.071 \text{ kJ/mole}$

การเตรียมสารละลายโซลของ SiO_2 ทำได้จากการไฮโดรไลซิส สารกลุ่มอีทอกไซด์ (ethoxide group) ด้วยน้ำกลั่นที่เกินความต้องการ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย โดยสารกลุ่มอีทอกไซด์ที่มักนำมาใช้คือ เตตระอีทอกซิไซเลน (tetraethoxysilane : TEOS) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการนำมาใช้เช่น กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid: HCl) กรดไนตริก (nitric acid: HNO_3) เป็นต้น

ภายหลังจากที่ผ่านพูนได้ผ่านกระบวนการโซล-เจล ของสารละลายโซลของ SiO_2 ทำให้ผ่านพูนมี SiO_2 เคลือบอยู่ (เป็นวัสดุผสม C- SiO_2) แล้วจึงนำไปเผาในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สอาร์กอน ซึ่งวัสดุผสม C- SiO_2 จะเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล รีดักชันขึ้น ทำให้ได้ผลปฏิกิริยาเป็น ของแข็ง SiC และแก๊ส CO ดังสมการปฏิกิริยารวมคือ



ปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล รีดักชัน คือปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และใช้คาร์บอนเป็นตัวทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้ใช้ได้ผลดีกับการลดรูปโลหะออกไซด์หลายชนิดไปสู่โลหะบริสุทธิ์ และรวมถึงโลหะคาร์ไบด์หรือออกไซด์คาร์ไบด์ โดยปกติปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล รีดักชันจะถูกศึกษาในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ของอาร์กอน (Ar) หรือไนโตรเจน (N_2) เพื่อป้องกันคาร์บอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ

สำหรับปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล รีดักชัน ของ ซิลิกาจะเกิดขึ้น ที่อุณหภูมิช่วง 1500 – 1600°C โดย ซิลิกา จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ในลักษณะของปฏิกิริยาแก๊ส-ของแข็ง ดังเช่น



$$\Delta G_{1550} = 67.674 \text{ kJ/mole}$$



$$\Delta G_{1550} = 213.766 \text{ kJ/mole}$$

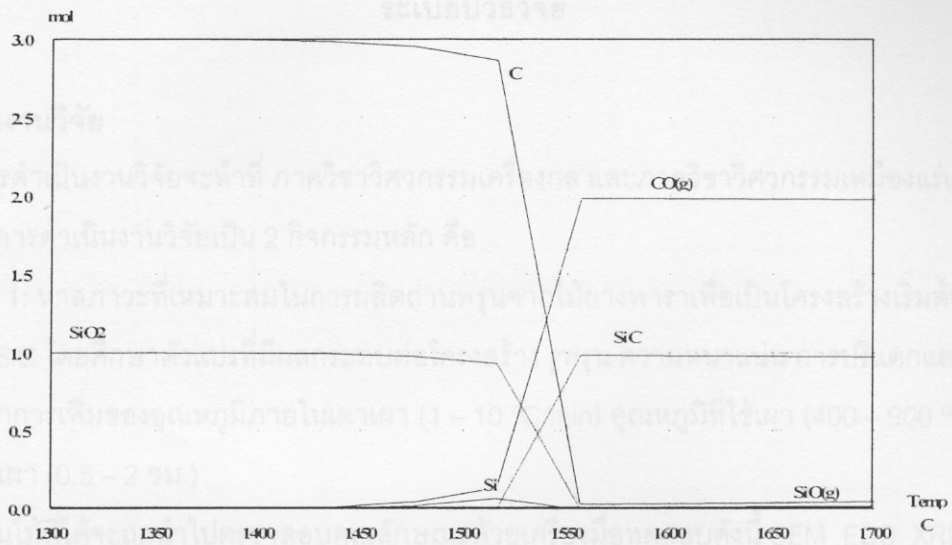


$$\Delta G_{1550} = -146.092 \text{ kJ/mole}$$

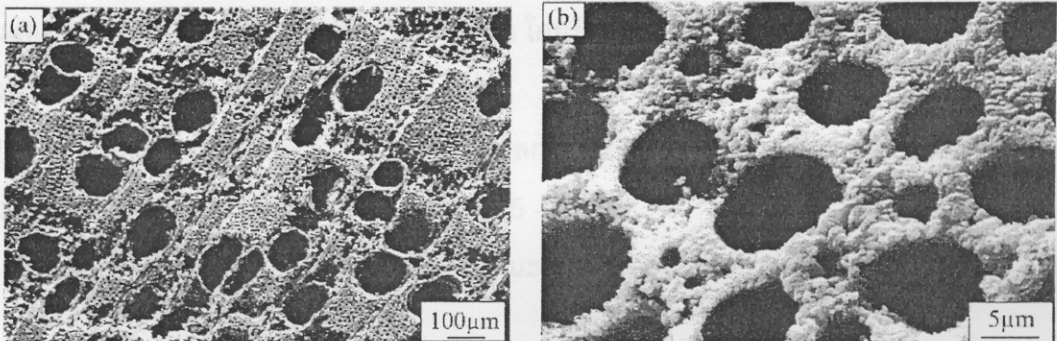


$$\Delta G_{1550} = 77.071 \text{ kJ/mole}$$

จากการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ โดยอาศัยหลักการของ พลังงานกิบส์ต่ำสุด (Gibbs energy minimization) จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์สูงที่สุด นำไปคำนวณเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้ แล้วแสดงผลในรูปของกราฟความสมดุลของส่วนผสมในระบบที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่า ที่อุณหภูมิประมาณ >1500 °C SiO₂ ทำปฏิกิริยากับ คาร์บอน เป็น SiC แทบทั้งหมด ทำให้สามารถสังเคราะห์ SiC ที่ อุณหภูมิประมาณ 1500 - 1600 °C และเมื่อปล่อยให้เย็นตัวลงก็จะได้เซรามิก SiC ตามต้องการ เนื่องจาก SiC เป็นสารเสถียรไม่ทำปฏิกิริยาย้อนกลับในที่อุณหภูมิดังกล่าว และเนื่องจากคาร์บอนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อยู่ในรูปของถ่านพูนแบบเซลล์ูลาร์ ดังนั้น SiC ที่เป็นผลลัพท์จากปฏิกิริยาจึงมีโครงสร้างพูนแบบเซลล์ูลาร์ด้วย (แสดงตัวอย่าง SiC พูนในรูปที่ 4)



รูปที่ 3 กราฟความสมดุลของส่วนผสม ระบบ ($\text{SiO}_2 + 3\text{C}$) ในบรรยากาศของ แก๊สอาร์กอน ที่ อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4 แสดงภาพ SEM ของ SiC พูรณจากถ่านไม้ไผ่ที่เผาที่อุณหภูมิ (a) 1600 °C 4ชม.
(b) 1500 °C 4ชม. (J. Qian, J. Wang and Z. Jin, 2004)

ระเบียบวิธีวิจัย

แผนงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยจะทำที่ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล และภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ โดยจะแบ่งการดำเนินงานวิจัยเป็น 2 กิจกรรมหลัก คือ

กิจกรรมที่ 1: หาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตถ่านพูนจากไม้ยางพาราเพื่อเป็นโครงสร้างเริ่มต้นของการสังเคราะห์ SiC โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่อโครงสร้าง รูพูน ความหนาแน่น การปริแตกและการหดตัว คือ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิภายในเตาเผา ($1 - 10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) อุณหภูมิที่ใช้เผา ($400 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$) และเวลาในการเผา ($0.5 - 2 \text{ ชม.}$)

ถ่านไม้ที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่องมือทดสอบดังนี้ SEM EDS XRD TGA DSC

กิจกรรมที่ 2: หาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ SiC พูน จากถ่านพูนของไม้ยางพารา โดยภายใต้กิจกรรมนี้จะแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 กรณี คือ

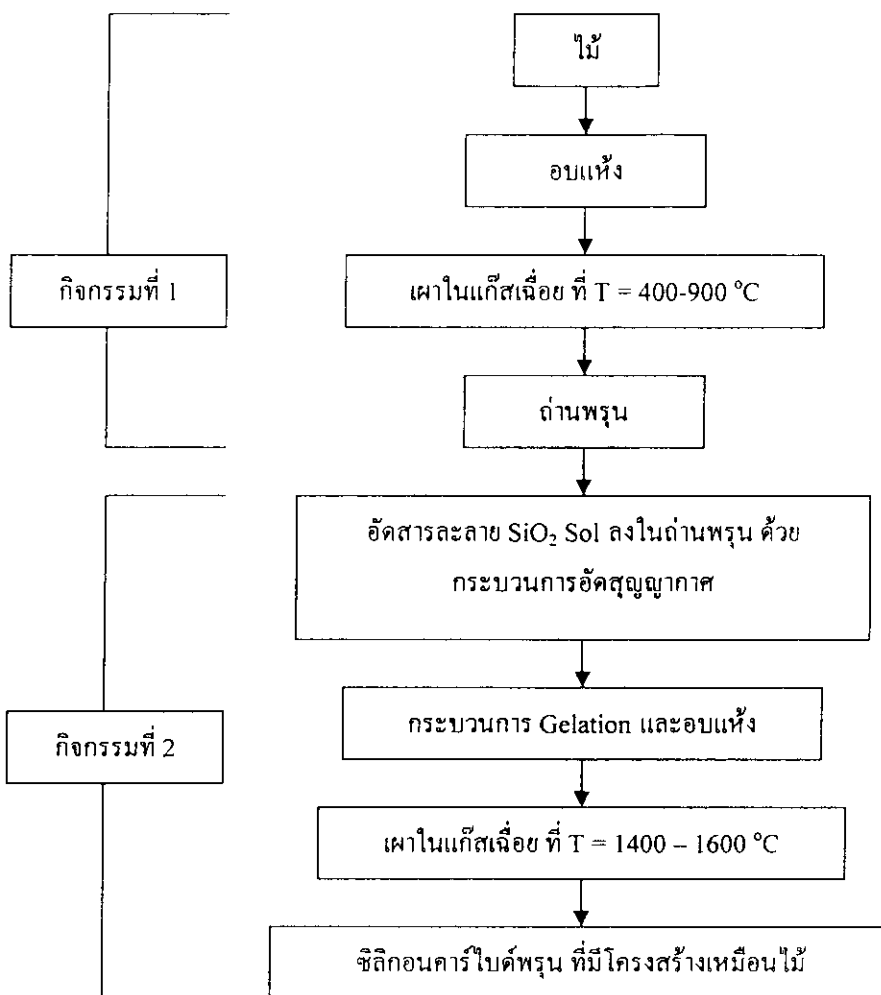
กรณีที่ 1 ศึกษาความสัมพันธ์ของอัตราส่วนเชิงโมล C/SiO_2 ต่อจำนวนครั้งการเคลือบ ซิลของ SiO_2 บนถ่านพูนและผลกระทบต่อสังเคราะห์ SiC พูน โดยรักษาอุณหภูมิการสังเคราะห์ให้คงที่ ($1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) และใช้เวลาในการเผา 1 ชม.

กรณีที่ 2 ศึกษาความสัมพันธ์ของตัวแปรการผลิตที่มีผลกระทบต่อสังเคราะห์ SiC พูน คือ อุณหภูมิการสังเคราะห์ ($1400 - 1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) และเวลาในการเผา ($0.5 - 3 \text{ ชม.}$)

SiC พูน ที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่องมือทดสอบดังนี้ SEM EDS XRD และ FTIR

รายละเอียดวิธีวิจัย

วิธีวิจัยในทั้ง 2 กิจกรรมสามารถนำมาเขียนต่อเนื่องกันเป็นขั้นตอนของการสังเคราะห์ SiC พูนจากไม้ยางพาราได้ดังรูปที่ 5 โดยในขั้นตอนกระบวนการอัดด้วยสุญญากาศจะใช้อุปกรณ์การทดลองที่จะจัดสร้างขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 6 ส่วนชุดการทดลองสำหรับขั้นตอนการเผาสังเคราะห์ SiC พูนได้แสดงไว้ในรูปที่ 7



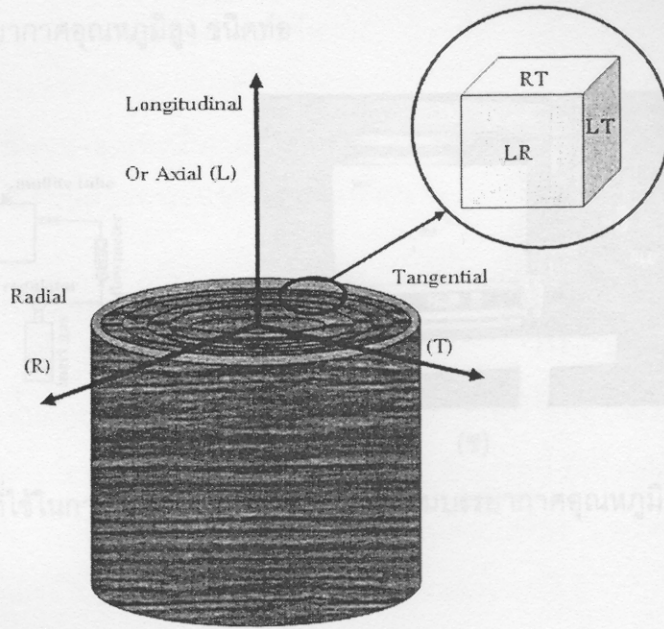
รูปที่ 5 แสดงขั้นตอนการผลิต ซิลิกาออร์คาร์ไบด์พอรุน และกิจกรรมการดำเนินงานวิจัย

วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ทำการวิจัย

วัสดุที่ใช้ทำการวิจัย

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้นำวัสดุซึ่งเป็นไม้ในท้องถิ่นภาคใต้ 2 ชนิดด้วยกัน คือไม้ยางพาราและไม้สะเดาช้าง เป็นวัสดุเริ่มต้นในการสังเคราะห์ถ่านไม้ (Charcoal) ซึ่งทำการเตรียมตัวอย่างขนาด 1 ลูกบาศก์นิ้ว ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6

2) เตาอบระบบควบคุมบรรยากาศอุณหภูมิสูง ชนิดท่อ

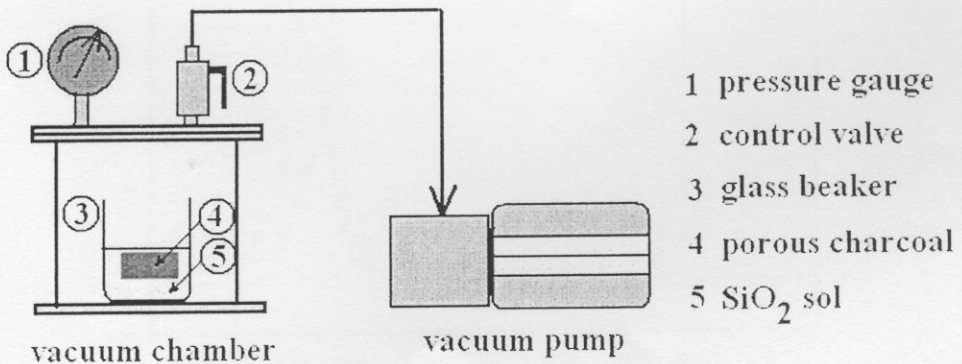


รูปที่ 6 แสดงขนาดและทิศทางของตัวอย่างที่นำมาวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ Tetraethoxysilane (TEOS; $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; Fluka $\geq 98\%$ GC) Ethanol HCl สารเคมีดังกล่าวเป็นสารประกอบในกระบวนการเตรียมโซลเจลของซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2)

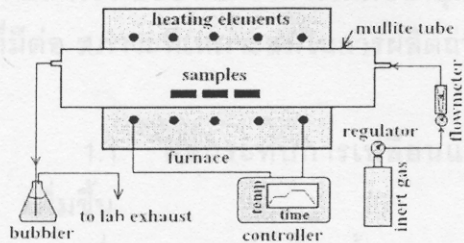
อุปกรณ์ที่ใช้ทำการวิจัย

1) อุปกรณ์กระบวนการอัดด้วยสุญญากาศ

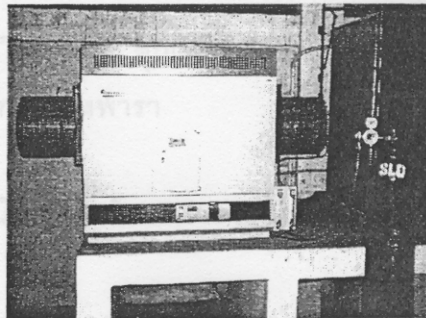


รูปที่ 7 แสดงชุดอุปกรณ์กระบวนการอัดด้วยสุญญากาศ

2) เตาอบควบคุมบรรยากาศอุณหภูมิสูง ชนิดท่อ



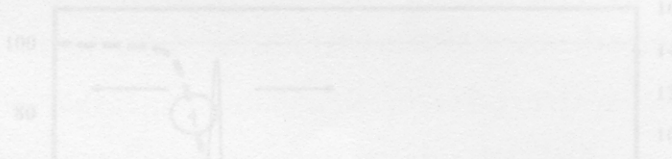
(ก)



(ข)

รูปที่ 8 แสดง (ก) ระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ (ข) เตาอบควบคุมบรรยากาศอุณหภูมิสูงชนิดท่อ

(a)



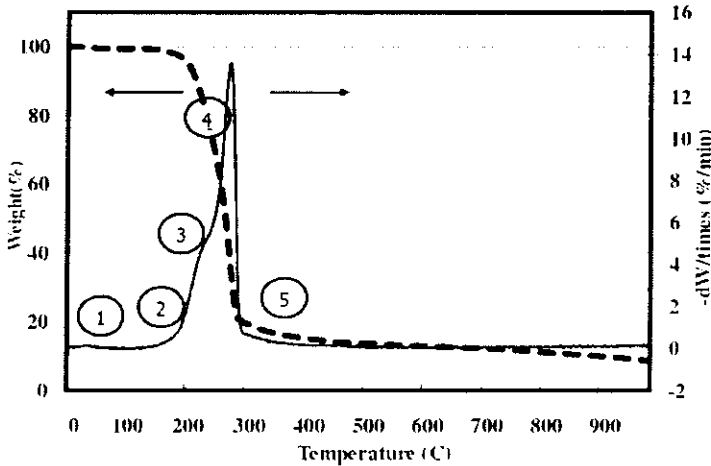
ผลการวิจัย

1. ผลกระทบของ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิภายในเตาเผา อุณหภูมิที่ใช้เผา และเวลาในการเผา ที่มีต่อ สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตถ่านพรุนจากไม้ยางพารา

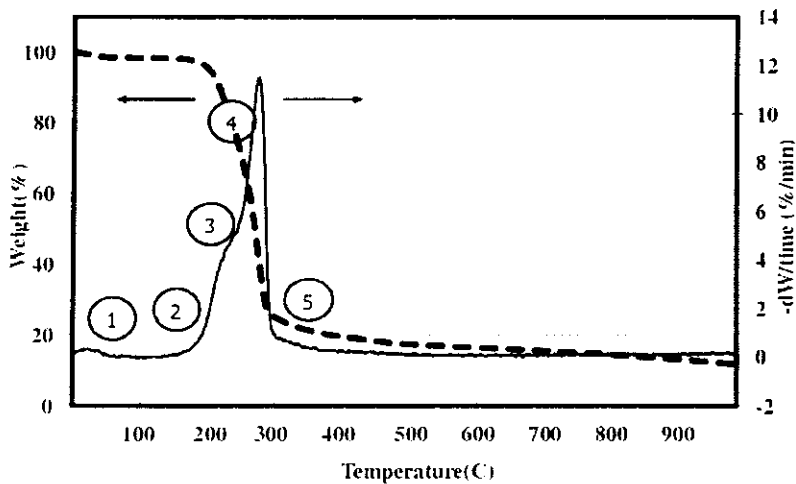
1.1 ผลกระทบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของไม้ยางพาราและสะเดาข้างเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับเซลล์ภายในเนื้อไม้ ในกระบวนการไพโรไลซิส เพื่อสังเคราะห์ถ่านไม้พรุนที่มีคุณภาพดี เพื่อนำไปผลิตไบโอเมอร์ฟิค SiC/C ในลำดับต่อไป ด้วยเหตุนี้ จึงนำไม้ดิบ (ไม้ยางพารา และไม้สะเดาข้าง) มาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อความร้อนด้วยเครื่อง PerkinElmer (TGA7) อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C ต่อนาทีในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ดังแสดงในรูปที่ 9

(a)



(b)



รูปที่ 9 Thermogravimetric analysis (TGA) ของไม้เนื้อแข็ง (a) ไม้ยางพารา (b) ไม้สะเดาข้าง
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C ต่อนาที ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

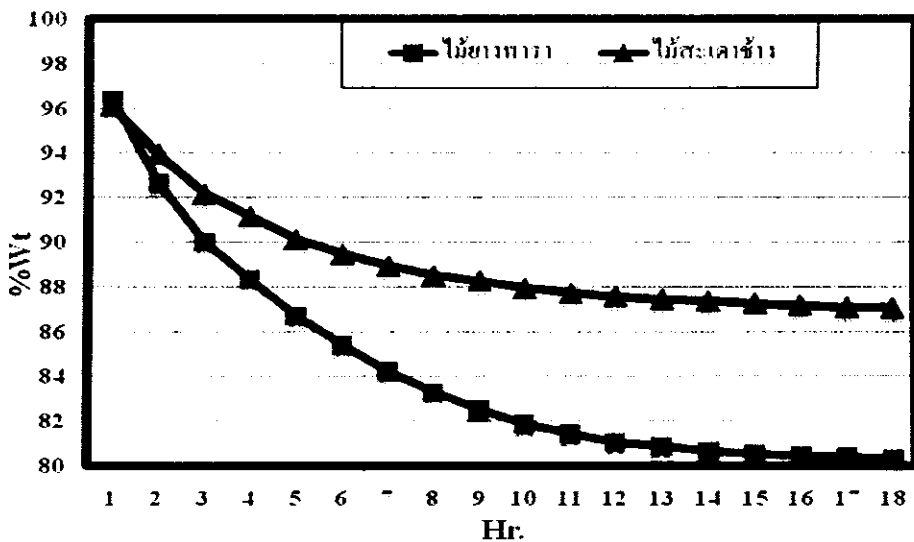
จากการวิเคราะห์ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของไม้ยางพาราและไม้สะเดาข้างที่ผ่านการอบแห้ง ด้วยเครื่อง TGA โดยทำการเปรียบเทียบข้อมูลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง สามารถสรุปผลกระบวนการที่เกิดขึ้น ตามตัวเลขที่ปรากฏในรูปที่ 9 ดังนี้

- (1) เป็นกระบวนการคายน้ำ
- (2) เป็นการเริ่มของการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส
- (3) เป็นช่วงที่เฮมิเซลลูโลสสลายตัวหมด เซลลูโลสและลิกนินเริ่มสลายตัว
- (4) เป็นช่วงของการสลายตัวอย่างรวดเร็วของเซลลูโลสและลิกนิน
- (5) ลิกนินเริ่มสลายตัวจนถึงอุณหภูมิประมาณ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

1.2 ผลกระทบของระยะเวลาในการคายน้ำของไม้ที่อุณหภูมิ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

เนื่องจากในกระบวนการผลิตถ่านไม้พูน ไม้ดิบ (ไม้ยางพาราและไม้สะเดาข้าง) ต้องผ่านกระบวนการอบไล่ความชื้น ก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์ถ่านไม้พูนด้วยกระบวนการไพโรไลซิส ในลำดับต่อไป ทั้งนี้ทำการศึกษาเพื่อให้ทราบระยะเวลาในการอบไล่ความชื้นที่เหมาะสม ดังแสดงในรูปที่ 10

จากกราฟดังกล่าวแสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงไปของอัตราการคายน้ำที่อุณหภูมิ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าเส้นกราฟมีความชันเข้าสู่เส้นตรงที่ระยะเวลาการอบ 16 ชั่วโมง แสดงถึงปริมาณการคายน้ำที่เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จากการทดลองจึงสรุปได้ว่า ที่อุณหภูมิการอบไล่ความชื้น $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ระยะเวลา 16 ชั่วโมงเป็นระยะเวลาที่เหมาะสม



รูปที่ 10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์ การคายน้ำของไม้ยางพาราและไม้สะเดาข้างต่อเวลาการอบที่อุณหภูมิ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

1.3 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสในกระบวนการผลิตถ่านไม้พรุน โดยควบคุมอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10°C ต่อนาที

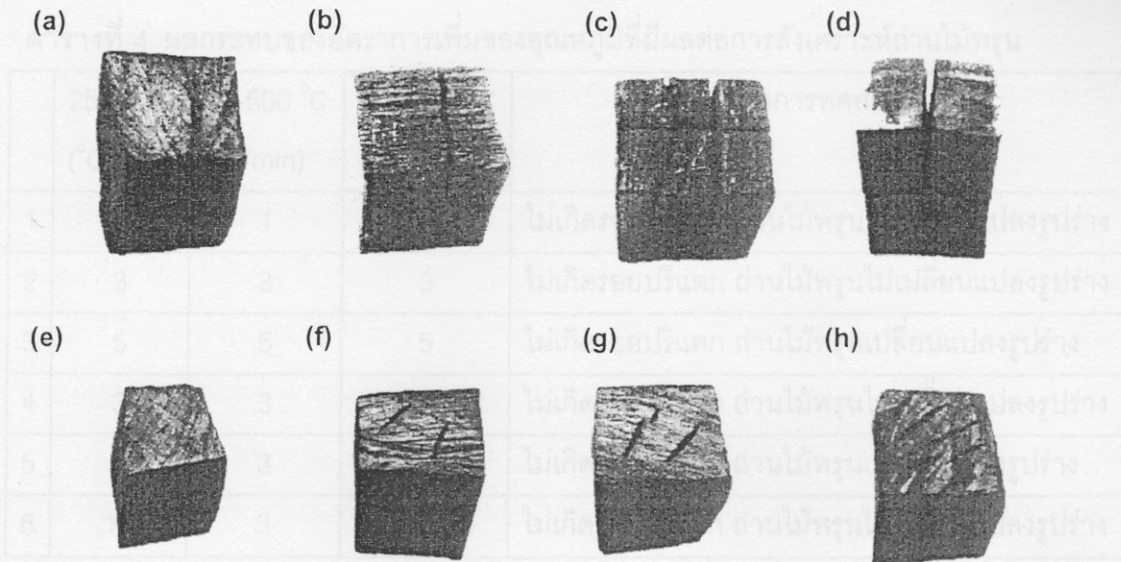
เนื่องจากการศึกษาข้อมูลในกระบวนการสลายตัวของโครงสร้างเซลลูโลสในกระบวนการไพโรไลซิส ในการสังเคราะห์ถ่านไม้พรุน จากข้อมูลอ้างอิงในตารางที่ 2 และ จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อความร้อนด้วยเครื่อง PerkinElmer (TGA7) อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาทีในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ด้วยเหตุนี้ทำการศึกษาอุณหภูมิไพโรไลซิส 800 850 และ 900 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาทีในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ด้วยเตาเผา (อุณหภูมิสูงสุด 1,200 °C)

ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ถ่านไม้พรุน ที่ผลิตจากไม้ยางพาราและไม้สะเดาข้าง พบว่ามีลักษณะการแตกหักเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 850 และ 900 °C ดังแสดงในรูปที่ 11 และสรุปผลการทดลองตามตารางที่ 3

จากการวิเคราะห์ผลการทดลอง พบว่ากระบวนการไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 800 °C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาที เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม ในกระบวนการสังเคราะห์ถ่านไม้พรุน เนื่องจากถ่านไม้ที่สังเคราะห์ได้นั้น เกิดรอยปริแตกเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้สันนิษฐานในเบื้องต้นว่ารอยปริแตกดังกล่าวน่าจะเกิดจาก ผลกระทบของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ จึงเป็นที่มาของการศึกษาอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ผลต่อการสังเคราะห์ถ่านไม้พรุน

ตารางที่ 2 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับเซลภายในเนื้อไม้ ในกระบวนการคาร์บอนเซชัน(ที่มา:C.E. Byrne and D.C. Nagle, 1997)

ช่วงอุณหภูมิ	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น
25-150 °C	กระบวนการคายน้ำ
200-260 °C	การแตกตัวของเฮมิเซลลูโลส
240-350 °C	การแตกตัวของเซลลูโลส
280-350 °C	การแตกตัวของลิกนิน
400-800 °C	ปฏิกิริยาของสารระเหย (Aromatic reaction) เกิดการตั้งเอาคารบอนมาใช้ในปฏิกิริยา เกิดเป็นวาแคนซีในโครงสร้าง
มากกว่า 800 °C	ปฏิกิริยาทุกอย่างแทบหมดสิ้นเหลือไว้แต่ถ่านไม้



รูปที่ 11 แสดงภาพถ่ายของถ่านไม้ยางพารา (a-d) และไม้สะเดาข้าง (e-g) ที่ผ่านกระบวนการเผา ที่อุณหภูมิ 800 °C ((a) และ (e)) 850 °C ((b) และ (f)) 900 °C ((c) (d) (g) และ (e)) ตามลำดับ ตารางที่ 3 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อกระบวนการไพโรไลซิสที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาที

อุณหภูมิไพโรไลซิส	ผลการทดลอง
800 °C	รอยปริแตกเล็กน้อย
850 °C	เปลี่ยนแปลงรูปร่าง เกิดรอยปริแตก
900 °C	เปลี่ยนแปลงรูปร่าง เกิดรอยปริแตก

1.4 ผลกระทบของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่มีผลต่อการสังเคราะห์ถ่านไม้พรุน

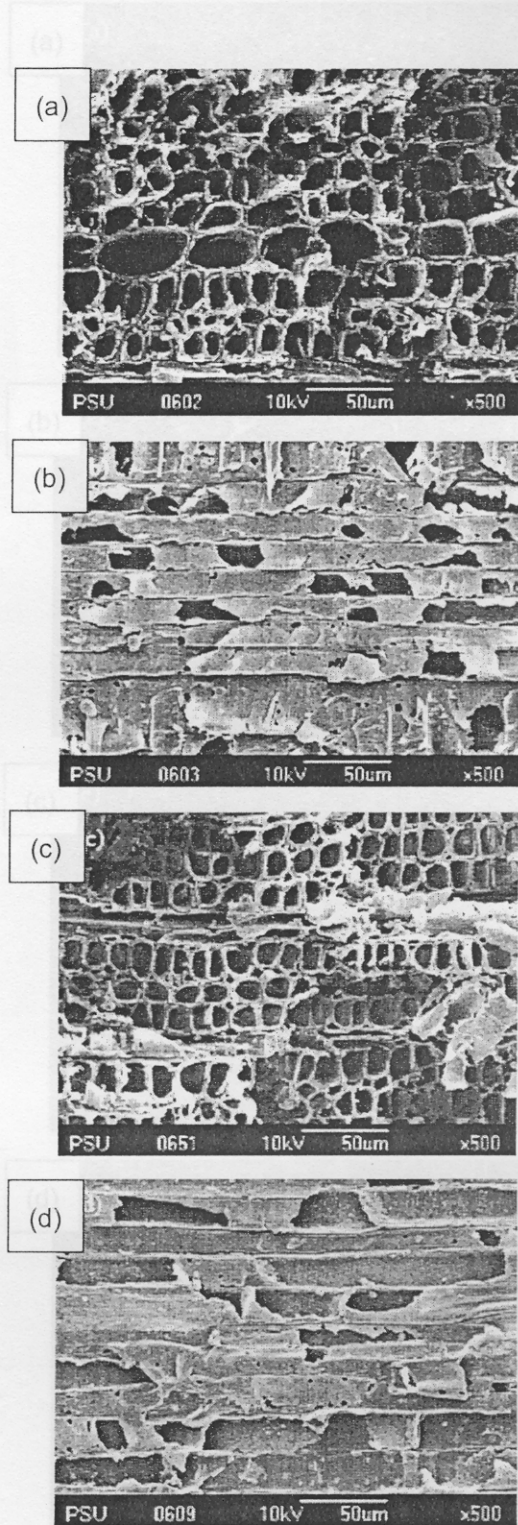
จากข้อมูลขั้นตอนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับเซลล์ภายในเนื้อไม้ พบว่าอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส มีผลต่อคุณภาพของถ่านไม้ที่ผลิต ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นแนวทางการทดลอง โดยทำการศึกษาอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 1 3 5 และ 10 °C ต่อนาที ทั้งนี้แบ่งช่วงอุณหภูมิในการศึกษา เป็น 3 ช่วงด้วยกัน คือ ช่วงที่ 1 อุณหภูมิ 25-70 °C (กระบวนการคายน้ำ) ช่วงที่ 2 อุณหภูมิ 70-500 °C (เป็นช่วงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน) ช่วงที่ 3 อุณหภูมิ 500-800 °C (เป็นช่วงการสลายตัวของสารระเหย) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลกระทบของอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่มีผลต่อการสังเคราะห์ถ่านไม้พรุน

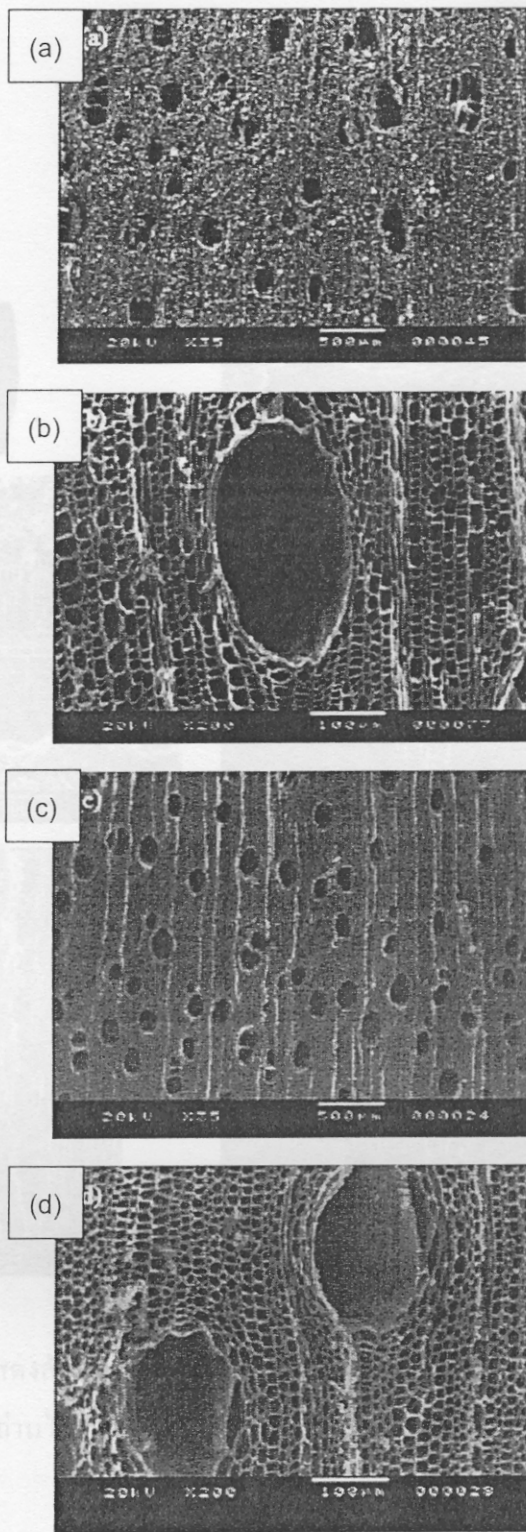
	25-70 °C (°C/min)	70-500 °C (°C/min)	500-800 °C (°C/min)	ผลการทดลอง
1	1	1	1	ไม่เกิดรอยปริแตก ถ่านไม้พรุนไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่าง
2	3	3	3	ไม่เกิดรอยปริแตก ถ่านไม้พรุนไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่าง
3	5	5	5	ไม่เกิดรอยปริแตก ถ่านไม้พรุนเปลี่ยนแปลงรูปร่าง
4	3	3	5	ไม่เกิดรอยปริแตก ถ่านไม้พรุนไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่าง
5	3	3	10	ไม่เกิดรอยปริแตก ถ่านไม้พรุนเปลี่ยนแปลงรูปร่าง
6	10	3	5	ไม่เกิดรอยปริแตก ถ่านไม้พรุนไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่าง

จากผลการทดลองพบว่า อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 1 และ 3 °C ต่อนาที จากอุณหภูมิ 25-800 °C ถ่านไม้พรุนที่สังเคราะห์ได้ ไม่เกิดรอยปริแตก และไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่าง แต่เมื่ออัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที ถ่านไม้พรุนเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง ดังนั้นอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 1 °C ต่อนาที สามารถสังเคราะห์ถ่านไม้พรุนที่มีคุณภาพดีที่สุด แต่เนื่องจากระยะเวลาในการสังเคราะห์เป็นเวลานาน ซึ่งมีต้นทุนในการผลิตสูง ด้วยเหตุนี้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 3 °C ต่อนาที จึงเป็นอัตราที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ถ่านไม้พรุน ซึ่งมีความเหมาะสมในเชิงของต้นทุนและระยะเวลาในการผลิต จากรูปแบบการทดลองที่ 4 และ 5 ควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 °C ต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 25-500 °C โดยศึกษาอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ จากช่วงอุณหภูมิ 500-800 °C พบว่า เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาที ถ่านไม้พรุนที่สังเคราะห์ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง ดังนั้นอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 500-800 °C เป็นอัตราที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ถ่านไม้พรุนที่ไม่เกิดรอยปริแตกและไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่าง

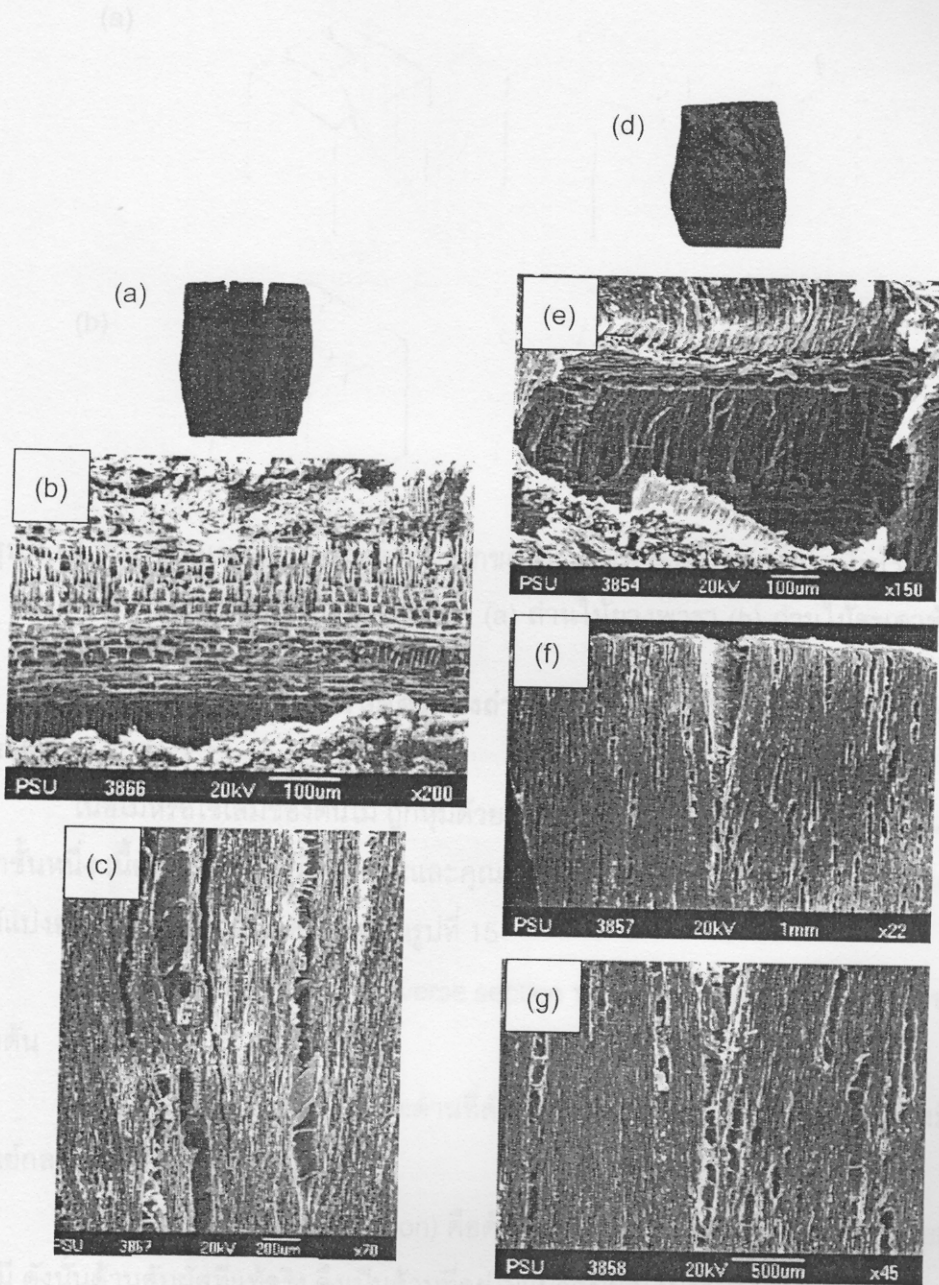
จากการวิเคราะห์ผลการทดลองดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า อัตราการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอย่างช้าๆ ทำให้สามารถผลิตถ่านไม้พรุนที่มีคุณภาพดีกว่าอัตราการเพิ่มอุณหภูมಿಯ่างรวดเร็ว ซึ่งถ่านไม้พรุนที่เผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมಿಯ่างรวดเร็ว ทำให้เกิดการแตกหักและเสียรูปร่างของถ่านไม้พรุน อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสมในกระบวนการไพโรไลซิส เพื่อสังเคราะห์ถ่านไม้พรุนที่มีคุณภาพดีและเหมาะสมในการเป็นวัสดุเริ่มต้นในการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C คืออัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 3 °C ต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 25-500 °C และอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 500-800 °C แต่เนื่องจากไม้ดิบได้ผ่านกระบวนการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 70 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาที ด้วยเหตุนี้ กระบวนการไพโรไลซิส ในช่วงอุณหภูมิ 25-70 °C จึงสามารถใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาที ซึ่งไม่มีผลต่อการสังเคราะห์ถ่านไม้พรุน



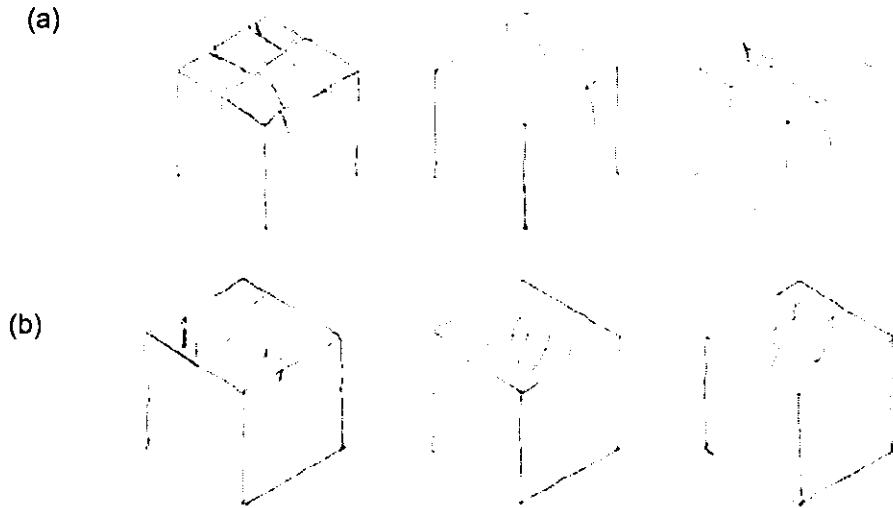
รูปที่ 11 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างภาคตัดขวางภายในเนื้อไม้ (a) ไม้ยางพารา แนวขวาง (b) ไม้ยางพารา แนวยาว (c) ไม้สะเดาช้าง แนวขวาง (d) ไม้สะเดาช้าง แนวยาว



รูปที่ 12 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างภาคตัดขวางภายในของถ่านไม้พรุน ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง (a) และ (b) ถ่านไม้ยางพารา (c) และ (d) ถ่านไม้สะเดาช้าง



รูปที่ 13 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะการปริแตกของถ่านไม้ที่เผาที่อุณหภูมิ 850 °C ของ ((a) (b) และ(c)) ถ่าน ไม้ยางพารา ((d) (e) (f) และ(g)) ถ่าน ไม้สะเดาช้าง



รูปที่ 14 ภาพวาดแสดงลักษณะการปริแตกของถ่านไม้ที่ ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง (a) ถ่านไม้ยางพารา (b) ถ่านไม้สะเดาช้าง

1.5 ผลกระทบของการหดตัวของถ่านไม้ ภายหลังจากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส

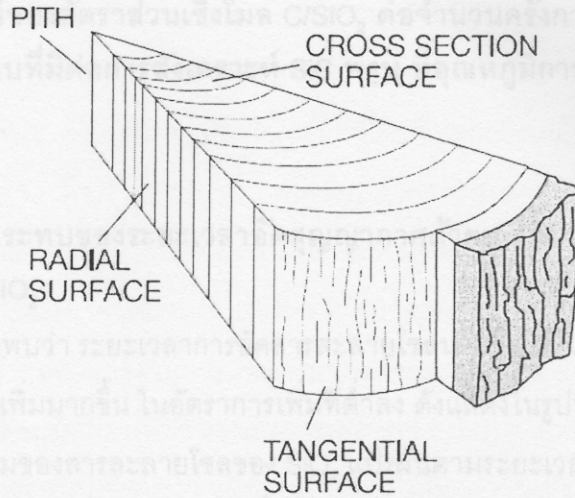
เนื้อไม้หรือไซเลมของต้นไม้ ถูกหุ้มด้วยแคมเบียม แล้วทับด้วยเปลือก ซึ่งมีส่วนของโพเอมอยู่ด้านในอีกชั้นหนึ่ง เนื้อไม้เป็นวัสดุที่มีลักษณะและคุณสมบัติในด้านต่างๆ ไม่เหมือนกัน(anisotropic) ด้านของเนื้อไม้แบ่งออกได้เป็นสามด้าน ดังแสดงในรูปที่ 15

ด้านหน้าตัด (Cross or transverse section หรือ axial) คือด้านที่ตัดขวางตั้งฉากกับลำต้น

ด้านรัศมี (Radial section) คือด้านที่ตัดตามยาว ในแนวของแถบเซลล์รัศมีซึ่งมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่ใจไม้ (pith)

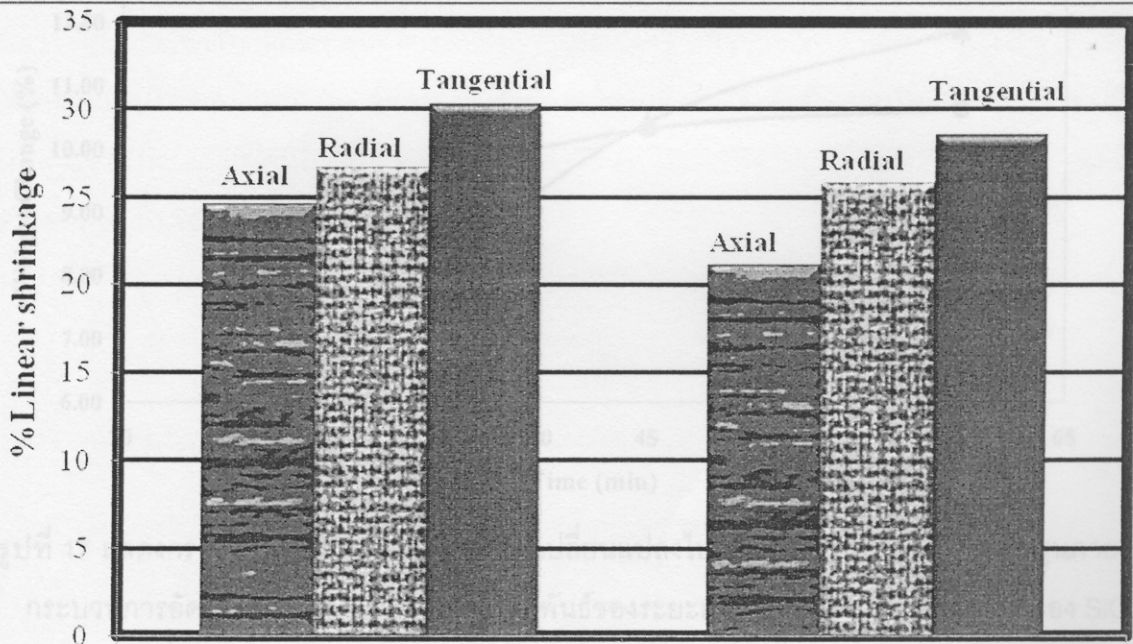
ด้านสัมผัส (Tangential section) คือด้านที่ตัดตามยาว ในแนวตั้งฉากกับแถบเซลล์รัศมี ดังนั้นด้านสัมผัสที่แท้จริง จึงเป็นด้านที่อยู่ในแนวสัมผัสเส้นรอบวงของไซเลมหรือวงรอบปี แต่ในทางปฏิบัติในกรณีของไม้แผ่นที่มีหน้าตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมมุมฉาก มักจะถือเอาด้านที่ตั้งได้ฉากกับรัศมีที่กึ่งกลางแผ่น ที่อยู่ห่างจุดนี้ออกไปก็จะเบี่ยงเบนไปบ้าง

จากผลการทดลองสอดคล้องกับข้อมูลข้างต้น โดยด้านสัมผัสเป็นแนวตั้งฉากกับด้านรัศมี ซึ่งจะทำให้โครงสร้างของแนวด้านสัมผัสดังกล่าวมีการหดตัวตามแนวยาวของเซลล์ ซึ่งในไม้ยางพาราและไม้สะเดาช้างมีแนวโน้มเปอร์เซ็นต์การหดตัวแนวทางเดียวกันคือ Tangential > Radial > Axial ดังแสดงในรูปที่ 16 โดยไม้สะเดาช้างจะหดตัวน้อยกว่าไม้ยางพาราในทุกแนว เนื่องจากไม้สะเดาช้างมีความชื้นน้อยกว่า อีกทั้งโครงสร้างภายในที่มีความสม่ำเสมอว่า



รูปที่ 15 แสดงโครงสร้างตามแนวแกนของเนื้อไม้ ด้านหน้าตัด (Cross section หรือ Axial) ด้านรัศมี (Radial) และด้านสัมผัส (Tangential)

(ที่มา www.forest.ku.ac.th/Products/text_doc/wood1.doc สืบค้น สิงหาคม 2551)



ไม้ยางพารา

ไม้สะเดาช้าง

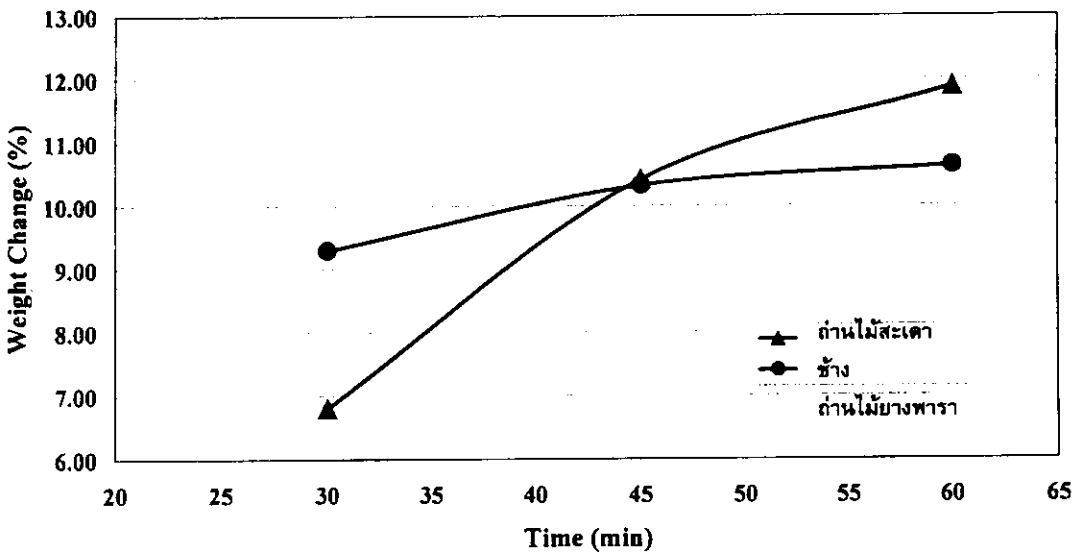
รูปที่ 16 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การหดตัวของไม้ยางพาราและไม้สะเดาช้างตามแนว Axial Radial และ Tangential

2. ศึกษาความสัมพันธ์ของอัตราส่วนเชิงโมล C/SiO₂ ต่อจำนวนครั้งการเคลือบ โซิลของ SiO₂ บนถ่านพรุนและผลกระทบที่มีต่อการสังเคราะห์ SiC พรุน ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 1600 °C และใช้เวลาในการเผา 1 ชม.

2.1 ศึกษาผลกระทบของระยะเวลาอัดสุญญากาศด้วยเครื่อง vacuum chamber ต่ออัตราส่วนเชิงโมล C/SiO₂

ผลการทดลองพบว่า ระยะเวลาการอัดสารละลายโซิลนานขึ้น ปริมาณของ SiO₂

ในโครงสร้างถ่านไม้พรุนเพิ่มมากขึ้น ในอัตราที่เพิ่มที่ต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 17 ด้วยเหตุนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าปริมาณการแทรกซึมของสารละลายโซิลของ SiO₂ แปรผันตามระยะเวลาการอัดสุญญากาศ และเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวที่เวลาการอัดประมาณ 60 นาที ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากรูพรุนของถ่านถูกเคลือบปิดด้วย SiO₂ เกือบหมด ทำให้พื้นที่ผิวที่จะทำการเคลือบลดลงเหลือเพียงผิวภายนอกเท่านั้น



รูปที่ 17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของ SiO₂ ที่บรรจุในถ่านไม้พรุนภายหลังกระบวนการอัดสุญญากาศ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของระยะเวลาในการอัดสารละลายโซิลของ SiO₂

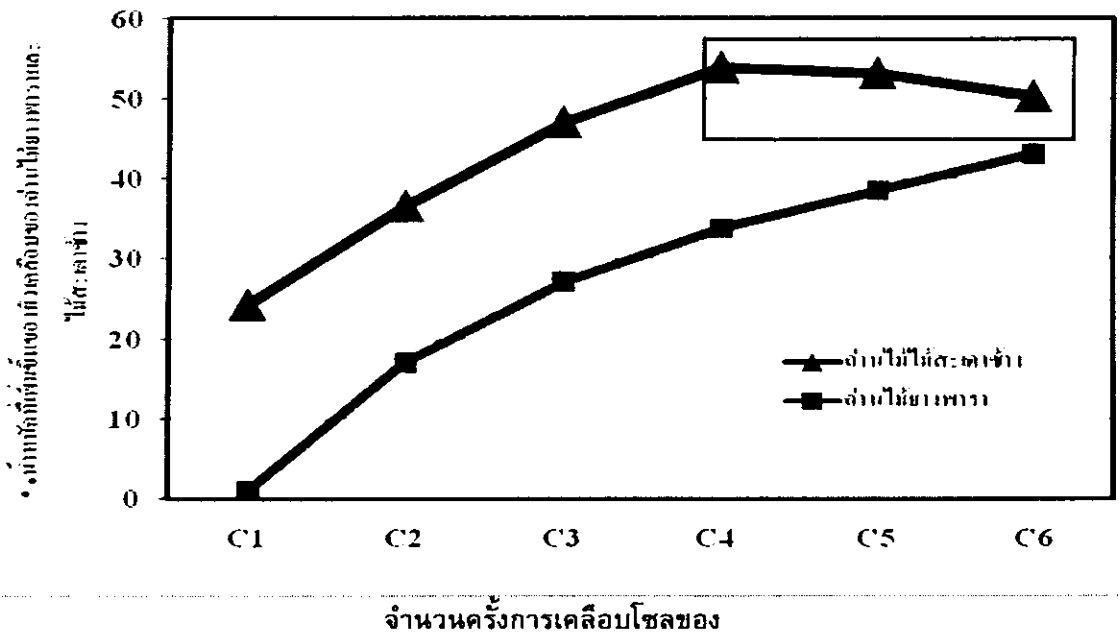
2.2 ศึกษาจำนวนครั้งการเคลือบที่มีผลกระทบต่ออัตราส่วนเชิงโมล C/SiO₂ ต่อจำนวนการเคลือบของ SiO₂ บนผิวถ่าน

การทดลองนี้ทำการศึกษาจำนวนครั้งการเคลือบที่มีผลกระทบต่ออัตราส่วนเชิงโมล C/SiO₂ ต่อจำนวนการเคลือบของ SiO₂ บนผิวถ่าน ด้วยกระบวนการอัดสุญญากาศ โดยอาศัยหลักการของแรงคาปิลลารี ในการแทรกซึมสารละลายโซิลของ SiO₂ เข้าสู่โครงสร้างภายในของถ่านไม้พรุนด้วยเครื่อง Vacuum chamber ในการทดลองนี้ระยะเวลาในการอัดสารละลายโซิลของ SiO₂ เป็นเวลา 30 นาที นำถ่านไม้ที่ผ่านกระบวนการเคลือบ ทั้งไว้ในอุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 4 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเจลเลชัน

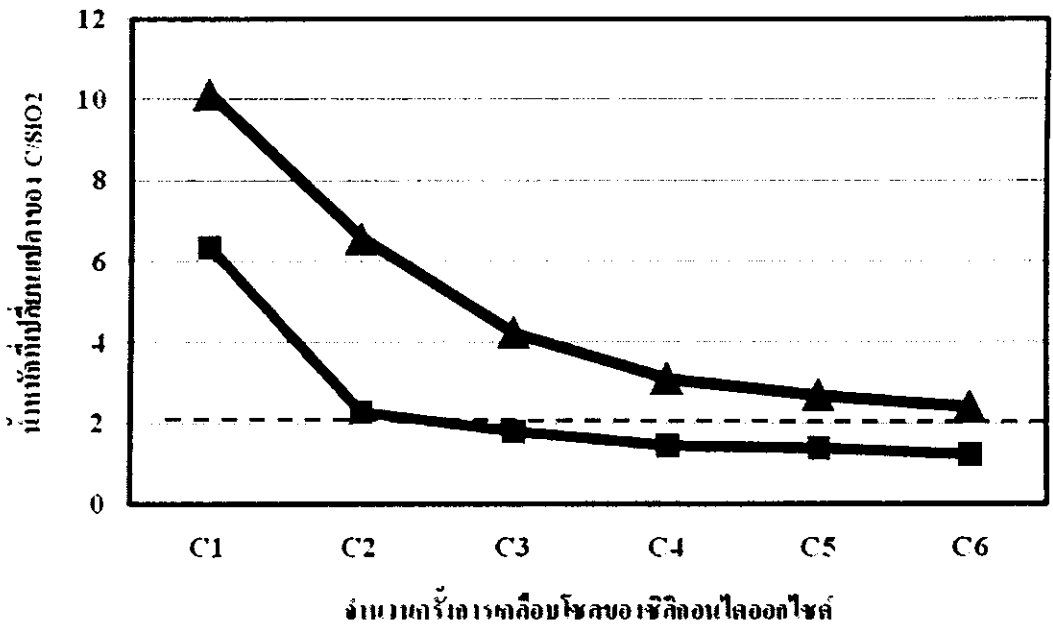
เกิดเป็น SiO_2 มีลักษณะคล้ายแก้วเกาะบริเวณผิวของถ่านไม้ หลังจากนั้นนำถ่านไม้ดังกล่าวอบไล่ความชื้น และ Ethanol ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง และทำการอัดสารละลายซ้ำกระบวนการเดิม

ผลการทดลองพบว่าความสัมพันธ์ของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของผิวเคลือบของ SiO_2 บนผิวของ ถ่านไม้ ยางพาราและไม้สะเดาข้าง เมื่อผ่านกระบวนการเคลือบด้วยสารละลายซิลของ SiO_2 จำนวน 6 ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 18 พบว่าถ่านไม้ยางพารามีน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งแปรผันตามจำนวนรอบของการเคลือบ ทั้งนี้เนื่องมาจากถ่านไม้ยางพารามีขนาดรูพรุนขนาดใหญ่ และมีความหลากหลายของขนาดของรูพรุนทำให้มีความสามารถในการแทรกซึมของสารละลายได้ดี และในส่วนของถ่านไม้สะเดาข้างพบว่า น้ำหนักของผิวเคลือบมีอัตราเพิ่มขึ้นจนถึงการเคลือบซ้ำครั้งที่ 4 และในการเคลือบซ้ำครั้งที่ 5 และ 6 น้ำหนักของผิวเคลือบลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากโครงสร้างถ่านไม้สะเดาข้างมีรูพรุนขนาดเล็กและสม่ำเสมอทำให้ความสามารถในการดูดซึมสารละลายน้อยกว่าในถ่านไม้ยางพารา เมื่อสารละลายซิลไม่สามารถแทรกซึมเข้าสู่โครงสร้างภายในได้ จึงเกาะตัวบริเวณผิวภายนอกและเกาะตัวกันเป็นชั้น เมื่อทิ้งไว้ในอากาศจึงเกิดการร่อนหลุดออกของผิวภายนอก จึงทำให้น้ำหนักของผิวเคลือบลดลง

จากทฤษฎีอัตราส่วนเชิงโมลของ C/SiO_2 ที่ทำให้ปฏิกิริยาการเกิด SiC สมบูรณ์คือ อัตราส่วนเชิงโมลของ C/SiO_2 เท่ากับ 3 ผลการทดลองพบว่าถ่านไม้สะเดาข้างที่จำนวนการเคลือบซ้ำครั้งที่ 3 เป็นต้นไป มีอัตราส่วนเชิงโมลของ C/SiO_2 ต่ำกว่า 2 ดังแสดงในรูปที่ 19 จึงสันนิษฐานในเบื้องต้นว่า ในปฏิกิริยาดังกล่าวมีปริมาณคาร์บอนไม่เพียงพอในการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C น่าจะเกิด SiO_2 เหลืออยู่ในโครงสร้างของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C



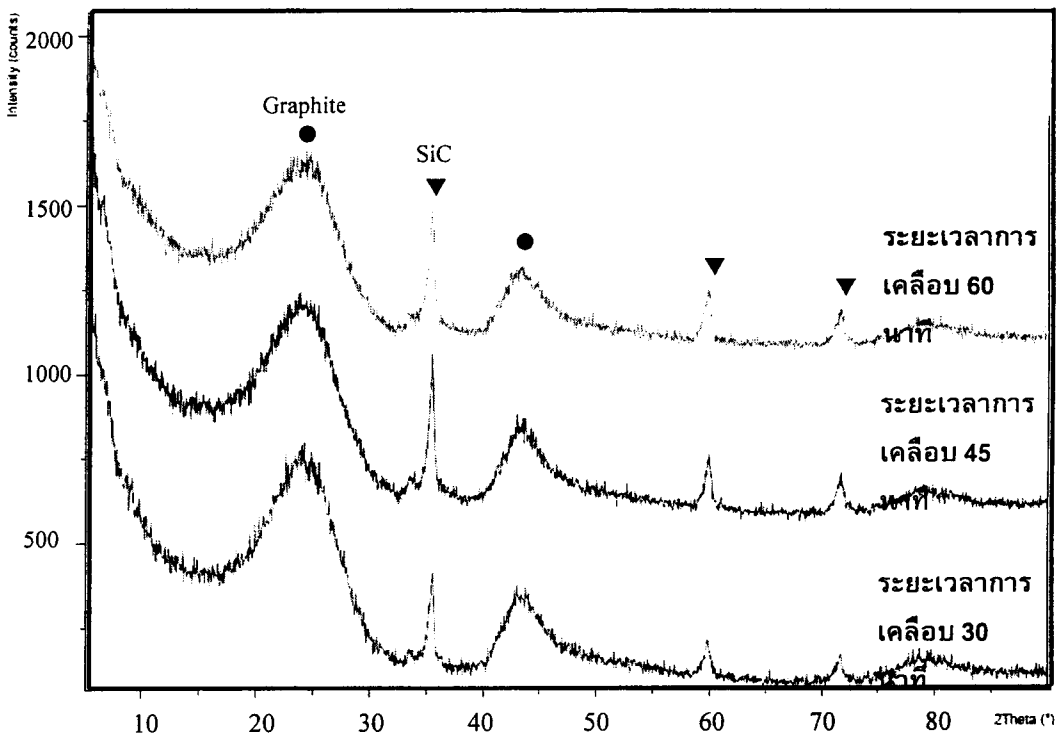
รูปที่ 18 แสดงกราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของผิวเคลือบของถ่านไม้ ยางพาราและถ่านไม้สะเดาขี้ ภายหลังจากกระบวนการอัดสารละลายด้วยระบบอัดสุญญากาศ



รูปที่ 19 แสดงกราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของ C/SiO₂ ต่อจำนวนครั้ง การเคลือบซ้ำของผิวเคลือบบนถ่านไม้ยางพาราและถ่านไม้สะเดาขี้ ภายหลังจากกระบวนการอัด สารละลายด้วยระบบสุญญากาศ

2.3 ผลกระทบของเวลาและจำนวนครั้งการเคลือบต่อสมบัติของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C และปริมาณการสังเคราะห์ SiC ที่ผลิตได้

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แสดง peak ของกลุ่มอะมอลฟัสของคาร์บอน และ SiC จากไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ที่ระยะเวลาการอัดสารละลายซิลของ SiO_2 เป็น 30 45 และ 60 นาที หลังจากผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600°C ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ดังแสดงในรูปที่ 20 พบว่า Intensity peak ของ SiC มีค่าสูงขึ้นเมื่อระยะเวลาการอัดเคลือบนานขึ้น และปริมาณของ SiO_2 ในโครงสร้างถ่านไม้พูนเพิ่มมากขึ้น ด้วยเหตุนี้ปริมาณการเกิด SiC ในไบโอโมอร์ฟิค SiC/C จึงแปรผันตรงกับปริมาณการแทรกซึมของ SiO_2 ในกระบวนการอัดสุญญากาศ



รูปที่ 20 XRD patterns ของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้สะเดาข้าง หลังจากผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600°C ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน

จากการศึกษาผลกระทบของจำนวนครั้งการเคลือบของสารละลายซิลของ SiO_2 บนผิวของถ่านไม้พรุน ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1600°C ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แสดง Patterns ของการเกิดไบโอโมอร์ฟิค SiC/C พบว่าไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ที่สังเคราะห์ได้จากถ่านไม้ยางพารา เกิด Peak ของ กราไฟต์ α - SiC และ β -SiC ซึ่ง Intensity peak ที่ปรากฏขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งการเคลือบ เมื่อจำนวนชั้นการเคลือบเพิ่มขึ้นปริมาณการเกิด SiC มากขึ้น และปริมาณการเกิดกราฟิตลดลงเนื่องจากในปฏิกิริยาการเกิด SiC ใช้คาร์บอนเพื่อทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณ SiO_2 เพิ่มมากขึ้นตามจำนวนครั้งการเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 21 ทั้งนี้ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ที่สังเคราะห์ได้จากถ่านไม้สะเดาข้าง ในการเคลือบครั้งที่ 1 ถึง 3 เกิด Peak ของ α - SiC และ β -SiC ซึ่ง Intensity peak ที่ปรากฏขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งการเคลือบ เมื่อจำนวนชั้นการเคลือบเพิ่มขึ้นปริมาณการเกิด SiC มากขึ้น และในการเคลือบครั้งที่ 4 ถึง 6 เกิด Peak ของ SiO_2 α -SiC และ β -SiC ซึ่ง Intensity peak ที่ปรากฏพบ Peak ของ SiO_2 เพิ่มขึ้นตามจำนวนครั้งการเคลือบ เนื่องจากในถ่านไม้พรุนมีปริมาณ SiO_2 แทรกซึมในปริมาณมาก ทำให้ SiO_2 มีมากเกินไปในการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนในถ่านไม้พรุน จึงทำให้เกิด SiO_2 เหลืออยู่ในโครงสร้างไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ดังแสดงในรูปที่ 22 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองหัวข้อที่ 3.2.2.2 โดยอัตราส่วนเชิงโมลของ C/ SiO_2 ต่ำกว่า 2 ซึ่งปริมาณคาร์บอนไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยากับ SiO_2 ด้วยเหตุนี้จึงเหลือ SiO_2 อยู่ในโครงสร้างของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ที่สังเคราะห์จากถ่านไม้สะเดาข้าง

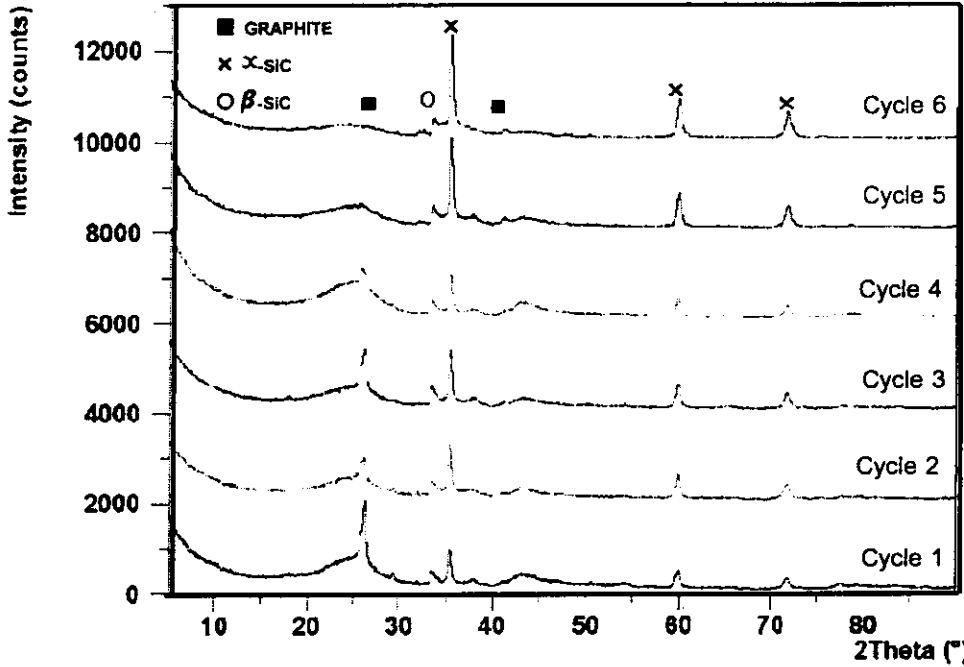
จากการวิเคราะห์ผลการทดลองข้างต้น จำนวนครั้งการเคลือบที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้ยางพารา คือ 6 ครั้ง เนื่องจาก Intensity peak ของ SiC เติบโตที่สุดในส่วนของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้สะเดาจำนวนครั้งการเคลือบที่เหมาะสมคือ 3 ครั้ง เนื่องจากไม่ปรากฏ SiO_2 ใน peak ของ XRD Pattern ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ในการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C

โครงสร้างภายในของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ของถ่านไม้ยางพารา หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600°C ที่ผ่านการเคลือบจำนวน 1 3 และ 6 ครั้ง พบว่าเมื่อจำนวนครั้งการเคลือบเพิ่มขึ้น บริเวณผนังภายในมีความหนาเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD Patterns ดังแสดงในรูป 21 ทั้งนี้ยังพบการเกิดเส้นใย SiC ที่มีขนาดระดับนาโนเมตรบริเวณผนังของท่อลำเลียงและบริเวณรูพรุนขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 23

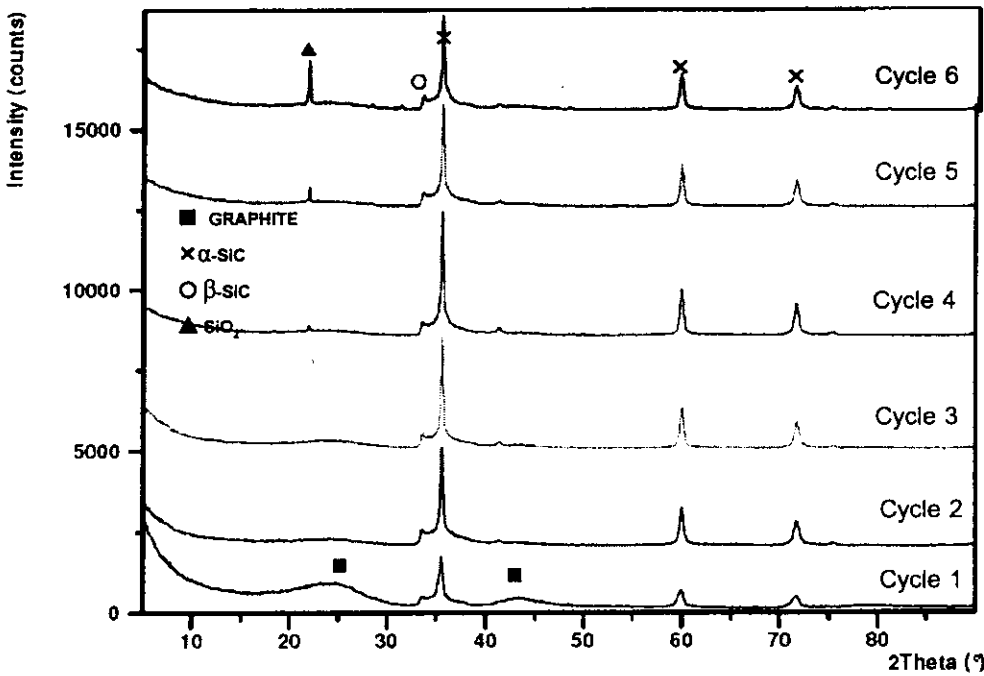
จากการศึกษานิวเคลียสที่เกี่ยวข้องพบว่าปฏิกิริยาการเกิด SiC Nanowires มีกระบวนการดังต่อไปนี้ เกิดกระบวนการ Catalyst จากสิ่งเจือปน ทำให้เกิดกระบวนการ Nucleation ขึ้น หลังจากนั้น เกิดการเจริญเติบโตของ Nanowire ด้วยกลไกของปฏิกิริยาของแก๊ส ของเหลว และแก๊ส (Vapor-Liquid-Solid; VLS) ซึ่งในกระบวนการเกิด SiC Nanowire ต้องอาศัย Si หรือ Fe เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

โครงสร้างภายในของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ของถ่านไม้สะเดาข้าง หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600°C ที่ผ่านการเคลือบจำนวน 4 5 และ 6 ครั้ง พบว่า เกิดโครงสร้าง SiC c และ SiO_2 ลักษณะ

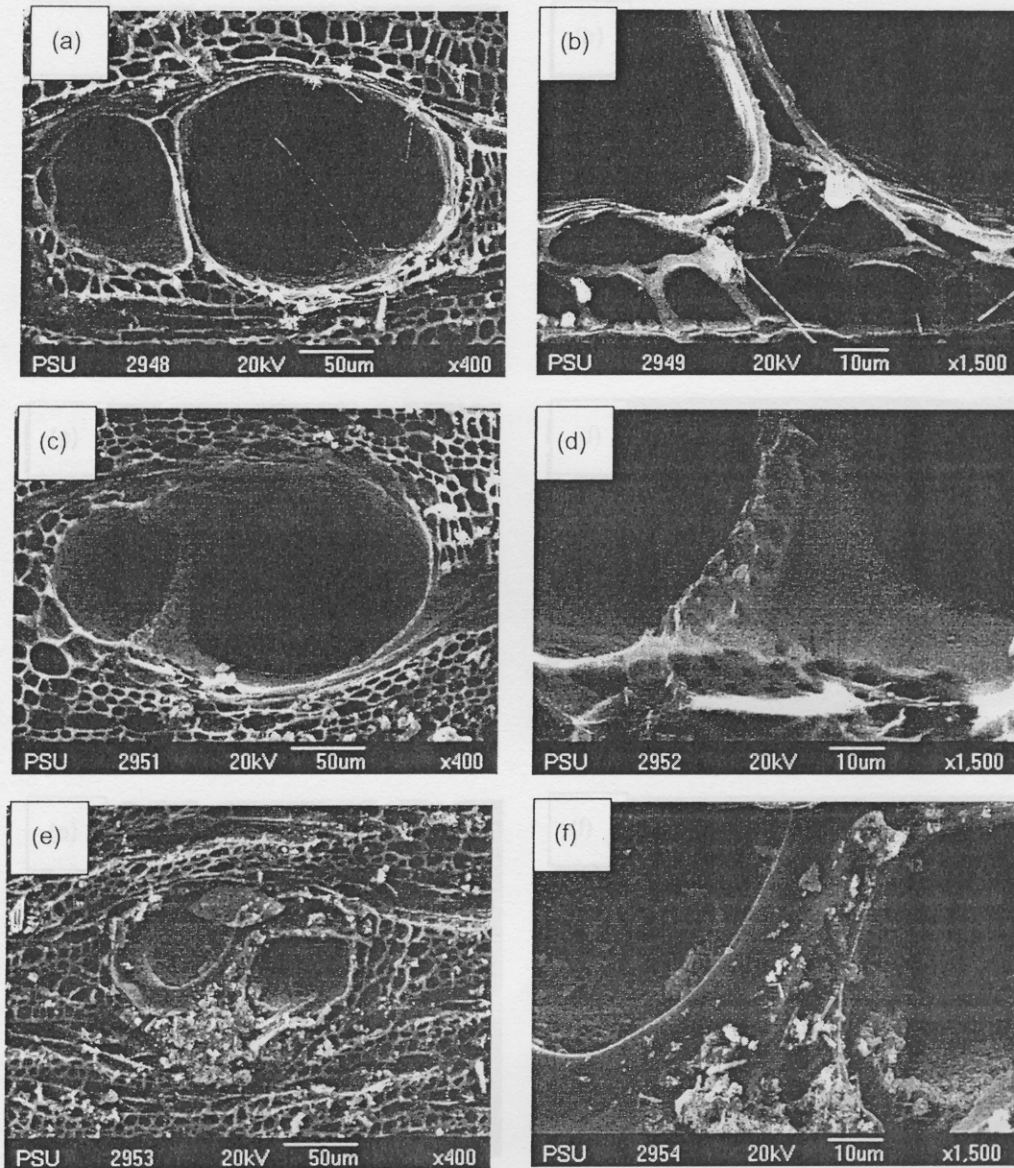
อนุภาคทรงกลมและเส้นใย SiC ซึ่งแตกต่างกับอนุภาคของ SiC ในไบโอเมอร์ฟิค SiC/C ของถ่านไม้
อย่างพารา ดังแสดงในรูปที่ 24



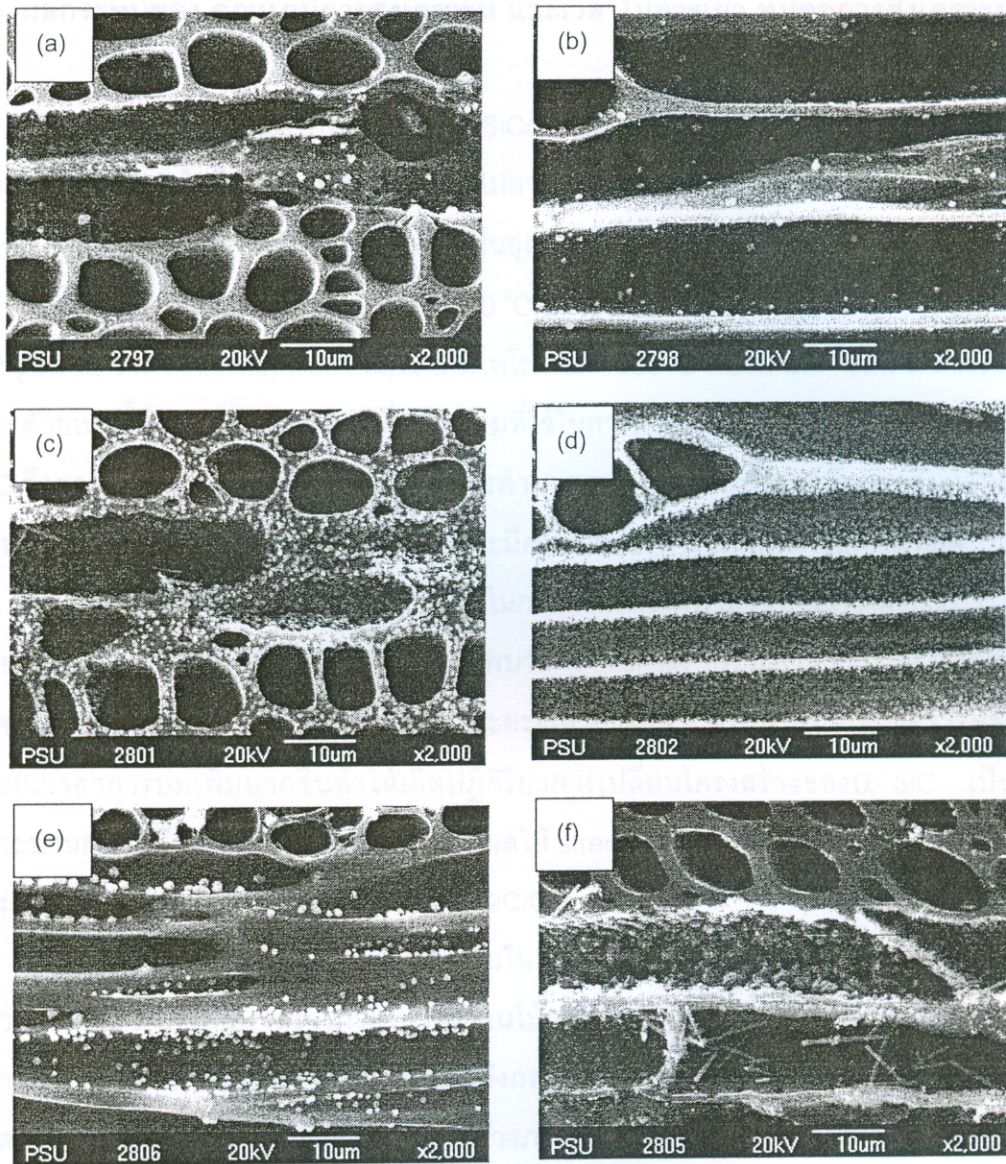
รูปที่ 21 XRD Patterns แสดงการเกิดไบโอเมอร์ฟิค SiC/C ของถ่านไม้ย่างพาราตามจำนวนครั้งการ
เคลือบของสารละลายซิลของ SiO₂ ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1600 °C



รูปที่ 22 XRD Patterns แสดงการเกิดไบโอเมอร์ฟิค SiC/C ของถ่านไม้สะเดาข้างตามจำนวนครั้งการ
เคลือบของสารละลายซิลของ SiO₂ ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1600 °C



รูปที่ 23 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างภายในของไบโอมอร์ฟิค SiC/C ของถ่านไม้ยางพารา หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C ที่จำนวนการเคลือบ 1 ครั้ง (a และ b) จำนวนการเคลือบ 3 ครั้ง (c และ d) จำนวนการเคลือบ 6 ครั้ง (e และ f)



รูปที่ 24 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างภายในของไบโอมอร์ฟิค SIC/C ของถ่านไม้สะเดาข้าง หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C ที่จำนวนการเคลือบ 4 ครั้ง (a และ b) จำนวนการเคลือบ 5 ครั้ง (c และ d) จำนวนการเคลือบ 6 ครั้ง (e และ f)

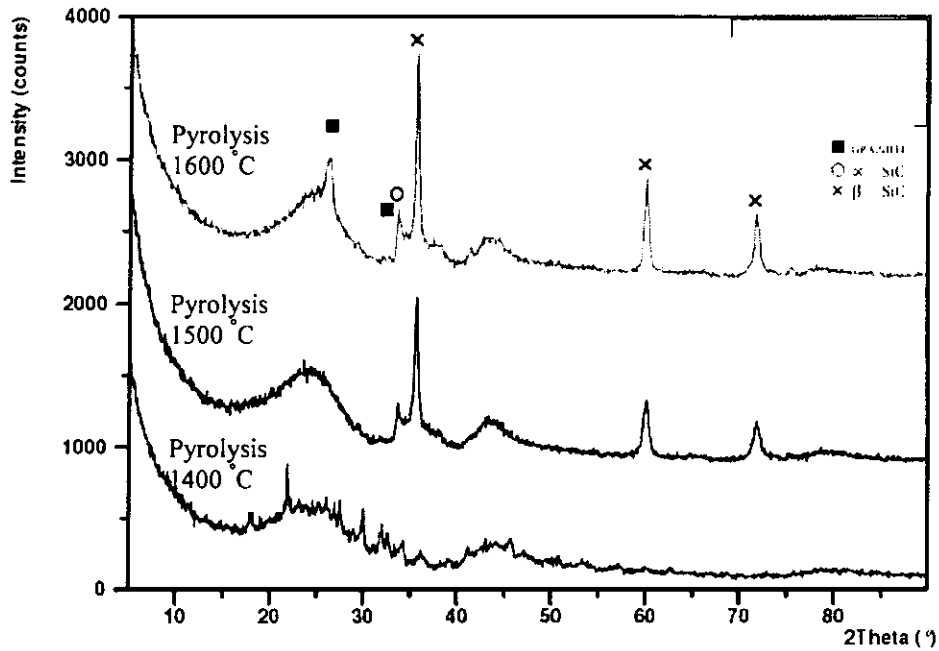
3. ผลกระทบของ อุณหภูมิการสังเคราะห์ และเวลาในการเผา ที่มีต่อการสังเคราะห์ SiC พรุณ

จากการวิเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ด้วยเครื่อง XRD พบว่าไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1400 °C ไม่สามารถแปรผลข้อมูลได้ เนื่องจากไม่ปรากฏ intensity peak ของ SiC จึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิ 1400 °C เป็นอุณหภูมิที่ไม่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารดังกล่าว และในส่วนของอุณหภูมิไพโรไลซิส 1500 และ 1600 °C ปรากฏ peak ของ กราไฟต์ α -SiC และ β -SiC ดังแสดงในรูปที่ 25 ซึ่งค่า intensity peak ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1600 °C มีปริมาณการเกิดมากกว่าที่อุณหภูมิ 1500 °C ด้วยเหตุนี้จึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C คืออุณหภูมิ 1600 °C ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวเป็นไปตามการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ โดยอาศัยหลักการของพลังงานกิบส์ต่ำสุด (Gibbs energy minimization) จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์สูงที่สุด

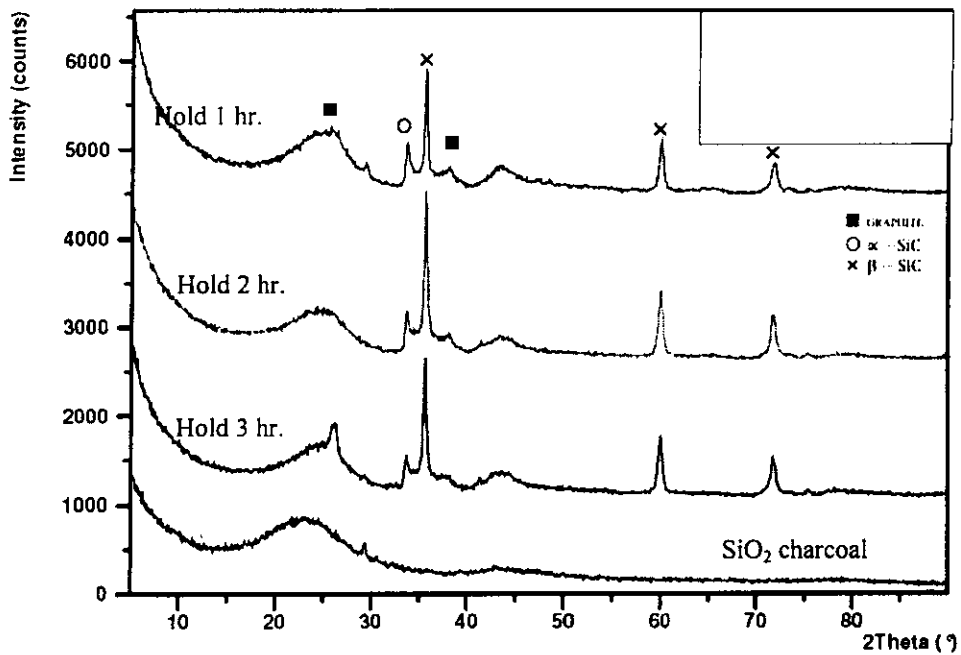
จากการศึกษาระยะเวลาในการบ่ม ในกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C ที่มีผลต่อสมบัติของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ดังแสดงในรูปที่ 26 พบว่าค่า intensity ที่ระยะเวลาการบ่ม 2 และ 3 ชั่วโมงปรากฏโครงสร้างของ α -SiC และ β -SiC เด่นชัดที่ระยะเวลาการบ่ม 1 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ข้อมูลข้างต้น เมื่อระยะเวลาการบ่มเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนโครงสร้างของ α -SiC เป็น β -SiC ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนเฟสของสารดังกล่าว ส่งผลให้ strength เพิ่มมากขึ้น การ sintering ดีขึ้น เป็นการเพิ่มสมบัติการทนต่อการขีดสีให้แก่ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C

ภาพถ่าย SEM แสดงลำดับขั้นตอนในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้ยางพารา แสดงภาพโครงสร้างภายในของถ่านไม้ยางพารา (a, b และ c) การแทรกซึมของ SiO₂ ในถ่านไม้ยางพารา (d และ e) ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C (f, g และ h) ดังแสดงในรูปที่ 27 และภาพถ่ายแสดงโครงสร้างภายในของถ่านไม้สะเดาข้าง (a, b และ c) ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C (d, e และ f) จากภาพพบว่าเกิดการจับตัวกันเป็นผนังเคลือบอยู่บนผิวของตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 28

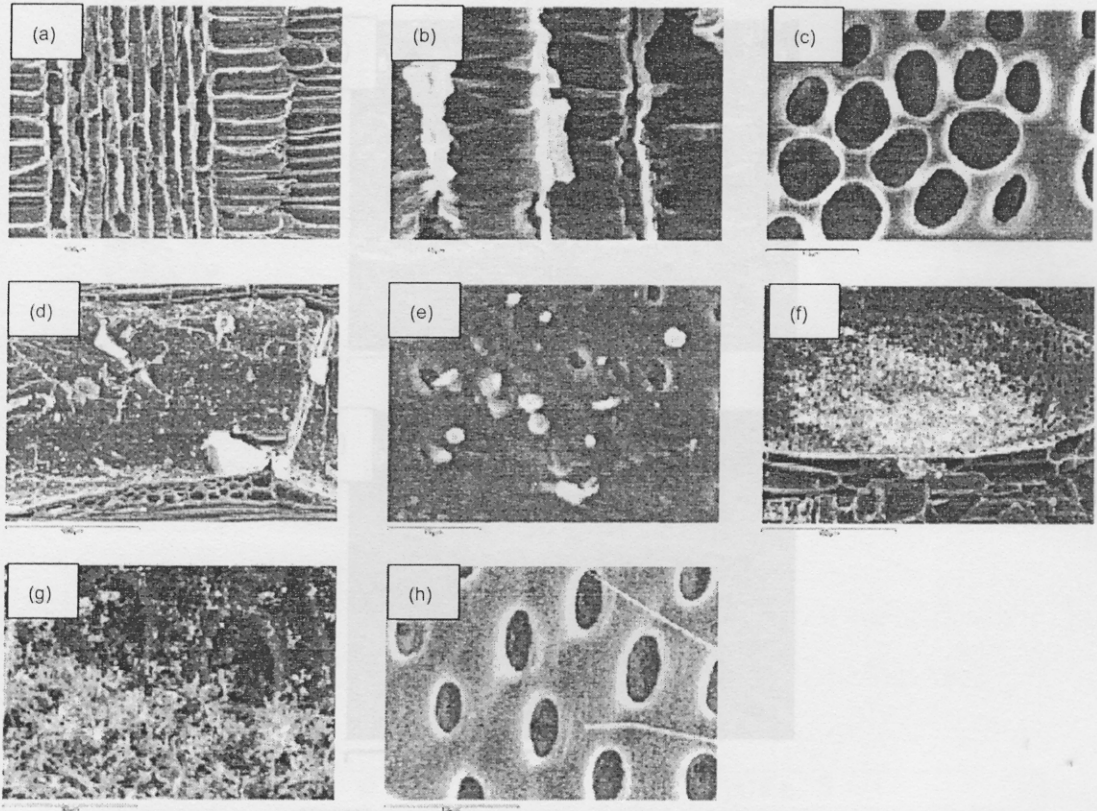
ภาพ SEM และ X-ray mapping ของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ผลวิเคราะห์ดังกล่าวพบว่า SiC ที่สังเคราะห์ได้นั้น จะเกิดมากที่บริเวณท่อลำเลียงของเซลล์พืชซึ่งก็คือบริเวณผิวของผนังท่อลำเลียงที่เป็นจุดสัมผัสของผิว SiO₂ และคาร์บอน โดยอาศัยแรงคาปิลลารีเพื่อให้สารละลายซิลของ SiO₂ แทรกซึมผ่านทางท่อลำเลียงน้ำและอาหารของพืช ดังแสดงในรูปที่ 29 30 และ 31



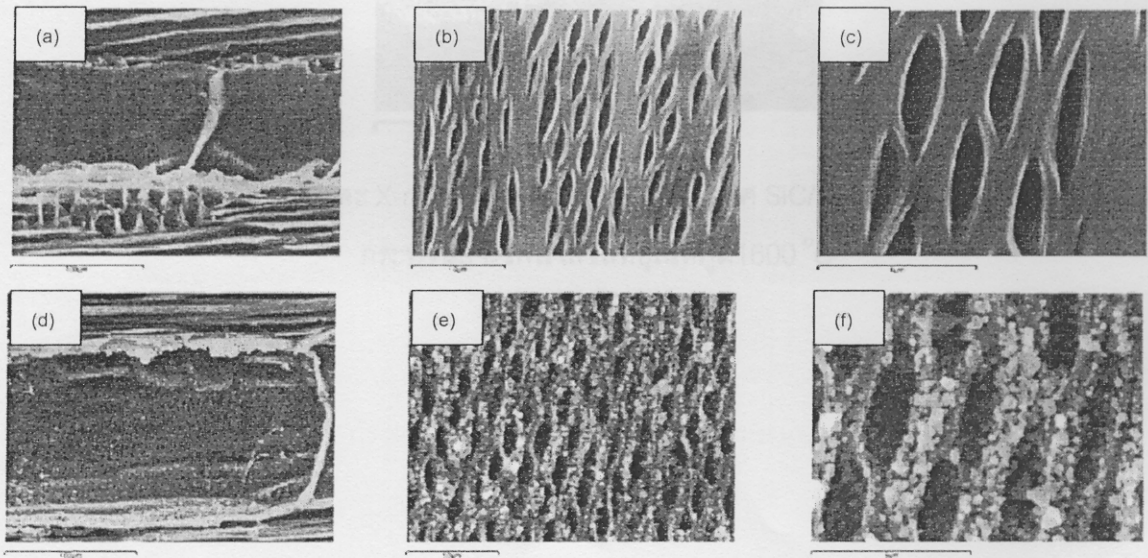
รูปที่ 25 XRD Patterns แสดงการเกิดไบโอโมรฟิค SiC/C ของถ่านไม้ยางพารา จำนวนการเคลือบ 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1400 1500 และ 1600 °C



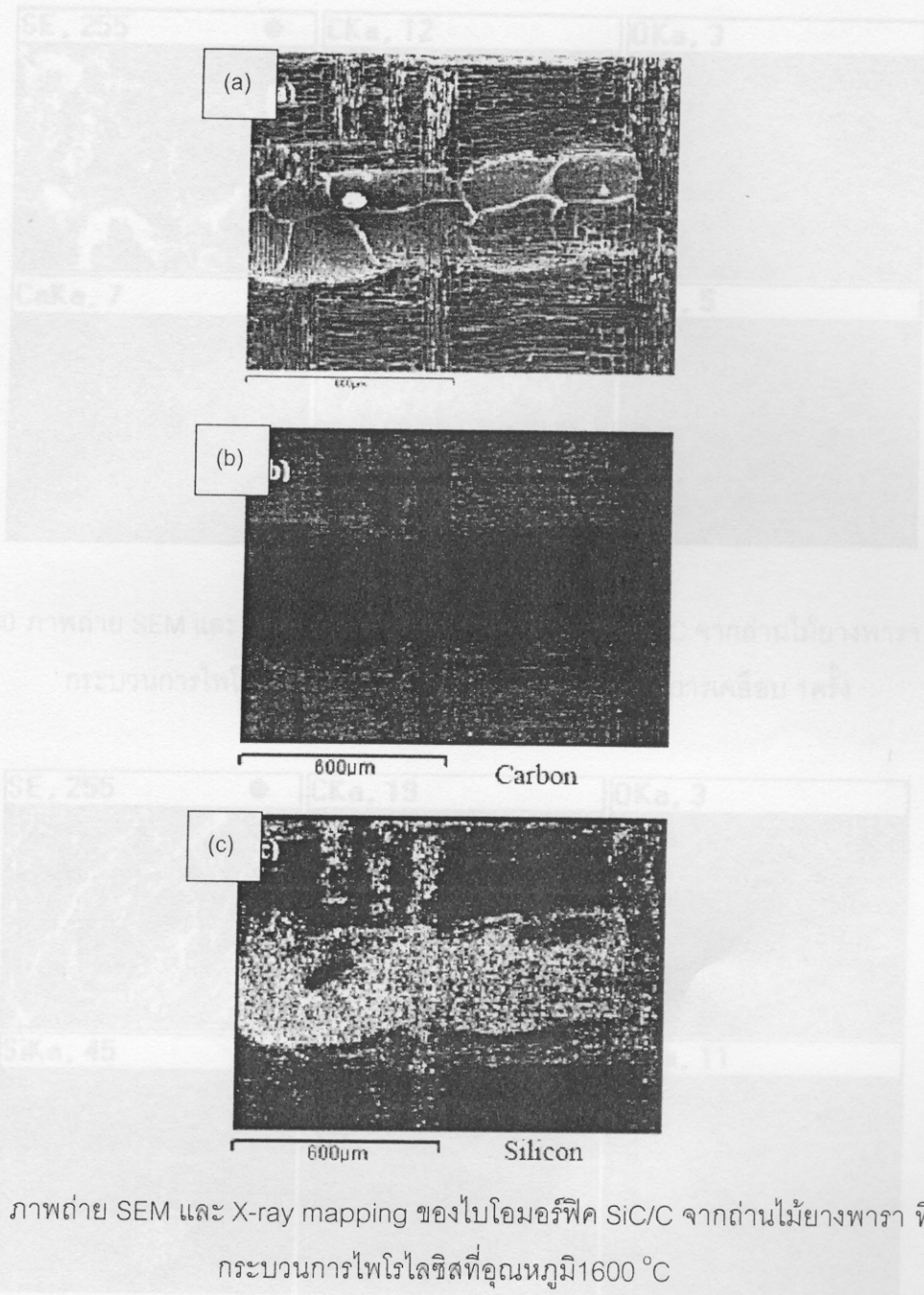
รูปที่ 26 XRD Patterns แสดงการเกิดไบโอโมรฟิค SiC/C ของถ่านไม้ยางพารา จำนวนการเคลือบ 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1600 °C ที่ระยะเวลาการบ่ม 1 2 และ 3 ชั่วโมงตามลำดับ



รูปที่ 27 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างภายในของต้นกล้วยพารา (a, b และ c) การแทรกซึมของ SiO_2 ในต้นกล้วยพารา (d และ e) ไบโอมอร์ฟิค SiC/C หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600°C (f, g และ h)

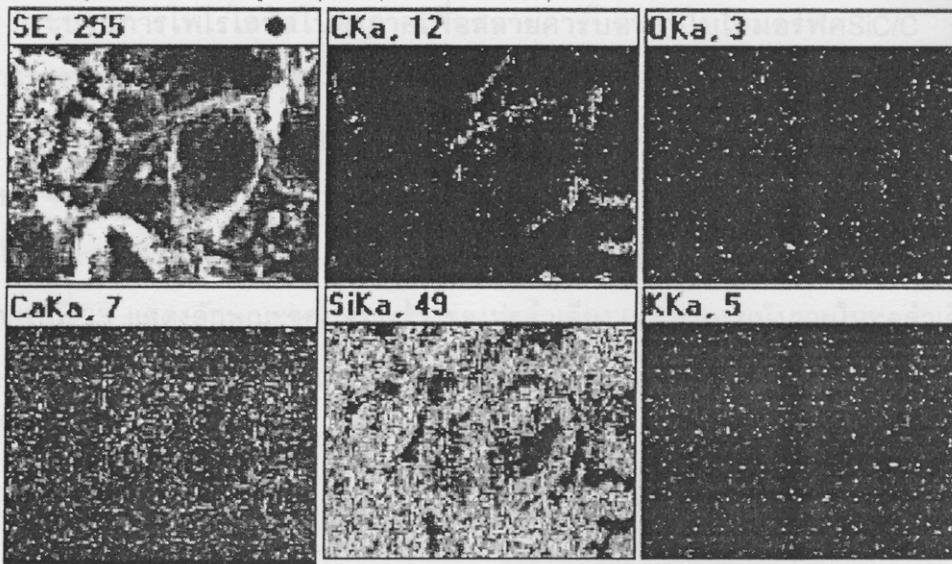


รูปที่ 28 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างภายในของต้นกล้วยพารา (a, b และ c) ไบโอมอร์ฟิค SiC/C หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600°C (d, e และ f)

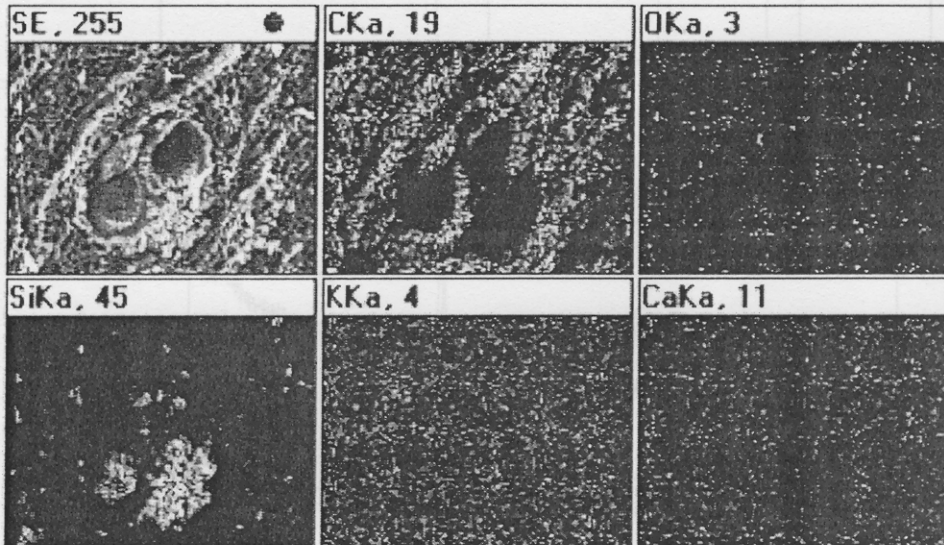


รูปที่ 29 ภาพถ่าย SEM และ X-ray mapping ของไบโอมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้ยางพารา ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C

รูปที่ 31 ภาพถ่าย SEM และ X-ray mapping ของไบโอมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้ยางพารา ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C ที่กระบวนการเคลือบ 6 ครั้ง



รูปที่ 30 ภาพถ่าย SEM และ X-ray mapping ของไบโอมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้ยางพารา ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C ที่จำนวนรอบการเคลือบ 1 ครั้ง

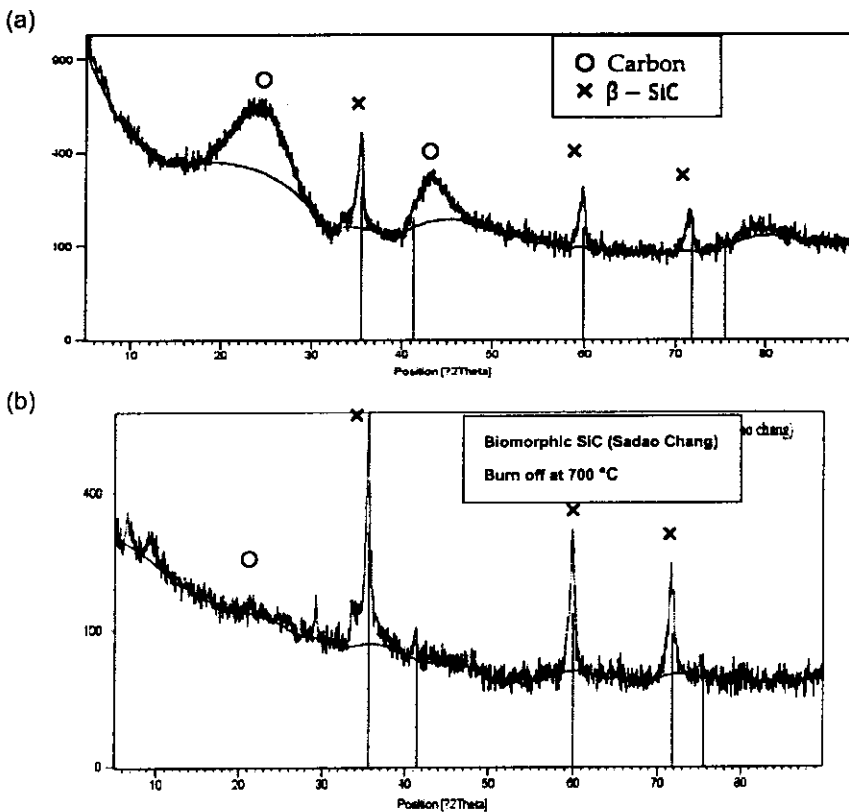


รูปที่ 31 ภาพถ่าย SEM และ X-ray mapping ของไบโอมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้ยางพารา ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C ที่จำนวนรอบการเคลือบ 6 ครั้ง

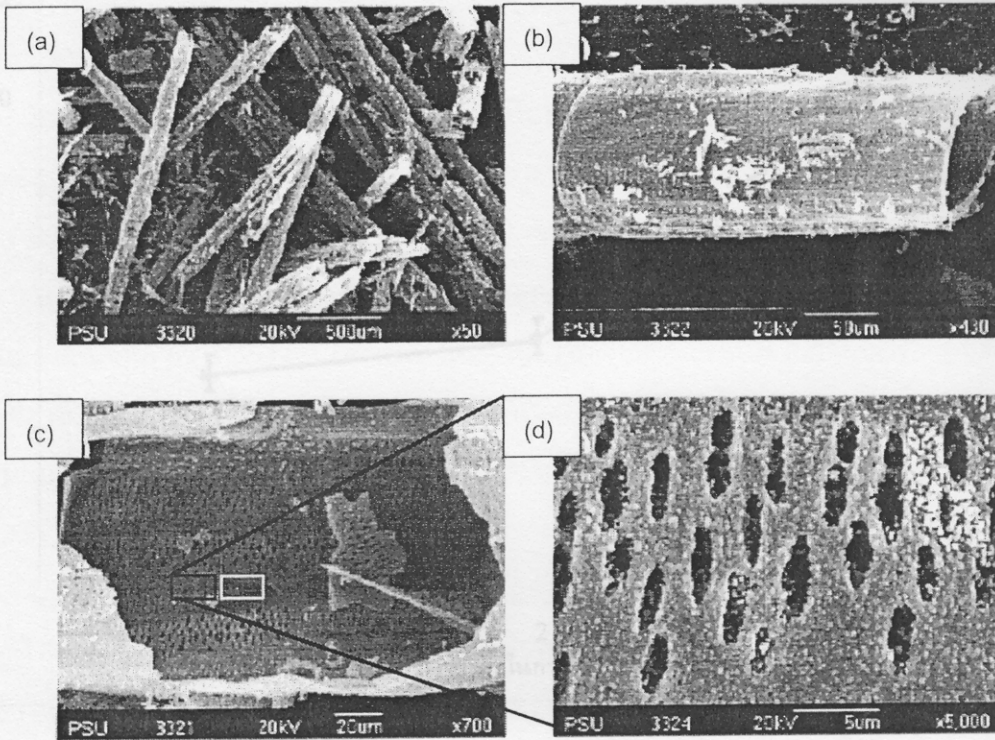
4. กระบวนการไพโรไลซิสในอากาศเพื่อสลายคาร์บอนในไบโอมอร์ฟิค SiC/C

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเครื่อง XRD แสดง XRD pattern ของ ไบโอมอร์ฟิค SiC/C ของไม้สะเดาข้างที่ผ่านกระบวนการเผาในอากาศ ที่อุณหภูมิ 700 °C ดังแสดงในรูปที่ 32 (b) ไม่ปรากฏ peak ของคาร์บอน จึงสรุปได้ว่าสามารถทำการไพโรไลซิสเพื่อสลายคาร์บอน ในไบโอมอร์ฟิค SiC/C ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งภายหลังจากการกำจัดคาร์บอน จะเหลือเพียง ไบโอมอร์ฟิค SiC

จากรูปที่ 33 แสดงลักษณะของโครงสร้างของท่อลำเลียง (a และ b) ผนังภายในท่อลำเลียงเซลล์ (c และ d) ของไบโอมอร์ฟิค SiC จากไม้สะเดาข้างเมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 25 พบว่ายังคงลักษณะของท่อลำเลียงที่เป็น SiC ไว้ แต่โครงสร้างคาร์บอนถูกเผาละลายตัวไป



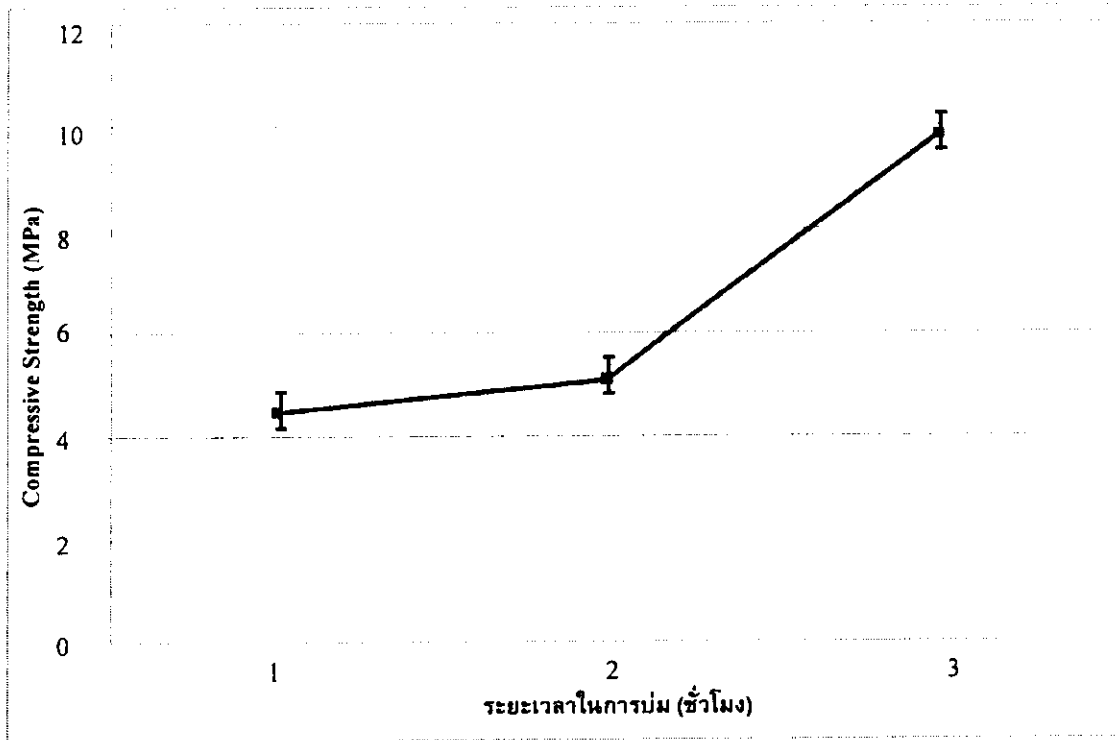
รูปที่ 32 XRD pattern ของ (a) ไบโอมอร์ฟิค SiC/C ของไม้สะเดาข้าง (b) ไบโอมอร์ฟิค SiC ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสในอากาศเพื่อสลายคาร์บอน ที่อุณหภูมิ 700 °C



รูปที่ 33 ภาพถ่าย SEM โครงสร้างของท่อลำเลียง (a และ b) ผนังภายในท่อลำเลียง (c และ d) ไบโอมอร์มอร์ฟิค SiC/C จากไม้สะเดาข้าง ที่ผ่านกระบวนการเผาเพื่อสลายคาร์บอนอุณหภูมิ 700 °C

5. การทดสอบสมบัติการต้านทานแรงกด (Compressive Strength)

เพื่อเป็นการทดสอบ Compressive Strength ของตัวอย่างไบโอมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้ยางพารา ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1600 °C ที่ระยะเวลาการบ่ม 1 2 และ 3 ชั่วโมง อย่างละ 5 ชิ้น ถูกนำมาทดสอบ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 34 โดยพบว่า Compressive Strength มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อระยะเวลาการบ่มเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า SiC ก่อรูปมากขึ้น เมื่อเวลาการบ่มสูงขึ้น และที่เวลาการบ่ม 3 ชม. α -SiC มีค่า Intensity สูงที่สุด และมีระยะเวลาในการเผาอบผนังมากที่สุด ทั้งนี้ผลการทดลองดังกล่าวเป็นค่าเฉลี่ยของข้อมูล โดยมีช่วงของค่า Compressive Strength $\pm 10\%$



รูปที่ 34 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของ Compressive Strength ของไบโอมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้
ยางพารา ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1600 °C ที่ระยะเวลาการบ่ม ต่างๆ

สรุปผล

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C จากถ่านไม้ยางพาราและไม้สะเดา ช้าง โดยอาศัยกระบวนการไซล-เจล ในการเตรียมสารละลายของ SiO_2 เพื่อนำไปเคลือบบนผิวของถ่านไม้ ซึ่งสามารถควบคุมอัตราส่วนเชิงโมลของ C/SiO_2 จากจำนวนครั้งและเวลาในการเคลือบ แล้วทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส ด้วยเตาเผาอุณหภูมิสูง ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน อีกทั้งยังศึกษาสมบัติเชิงกล นั่นคือ ความแข็งแรงในการกด โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตถ่านไม้พูน ระยะเวลาและจำนวนครั้งในการเคลือบของสารละลายไซลของ SiO_2 ที่มีต่อปริมาณการแทรกซึมของ SiO_2 อุณหภูมิและระยะเวลาในการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ในกระบวนการไพโรไลซิส ผลการศึกษาสรุปได้ดังนี้

1. ไม้ยางพาราและไม้สะเดาช้าง สามารถสังเคราะห์ถ่านไม้พูน ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ทั้งนี้ในกระบวนการไพโรไลซิส เมื่อใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้า จะทำให้ได้โครงสร้างถ่านไม้พูนที่คงรูปเดิม และไม่เกิดรอยแตก

2. กระบวนการสังเคราะห์ถ่านไม้ยางพาราและไม้สะเดาช้าง พบว่าอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สามารถผลิตถ่านไม้ที่มีคุณภาพดี อีกทั้งยังเป็นการลดต้นทุนการผลิต คือ อัตราการเพิ่ม $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่อ นาทีจากอุณหภูมิ $25\text{-}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ อัตราการเพิ่ม $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่อ นาที จนถึงอุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ และอัตราการเพิ่ม $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่อ นาที จนถึงอุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นตัวสู่อุณหภูมิต่ำ ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน

3. จากกระบวนการไพโรไลซิส พบว่ามีรูปแบบการแตกหักที่แตกต่างของไม้ทั้งสองชนิด ซึ่งไม้สะเดาช้าง มีการปริแตกตามแนวเซลล์ลูโลสเนื่องมาจากลักษณะท่อลำเลียงภายในของไม้สะเดาช้างมีขนาดใกล้เคียงกัน ทำให้ความตึงเครียดภายในระหว่างพื้นผิวภายนอกและภายในแตกต่างกันเล็กน้อย จึงทำให้การปริแตกไม่รุนแรง แต่ในไม้ยางพารามีการแตกหักแบบผาดัดตามแนวเซลล์ลูโลส เนื่องมาจากความเครียดภายในและภายนอกมีความแตกต่างกันมาก ส่งผลให้เกิดการปริแตกรุนแรงกว่าไม้สะเดาช้าง

4. ระยะเวลาในการอัดสารละลายไซลของซิลิกอนไดออกไซด์ และจำนวนครั้งการเคลือบเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อปริมาณการเกิด SiC ของไบโอโมอร์ฟิค SiC/C ภายหลังจากกระบวนการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยระยะเวลาที่ดีที่สุดสำหรับการอัดเคลือบสารละลาย SiC บนถ่านไม้ยางพารา และถ่านไม้สะเดาช้างคือ 60 นาที และจำนวนครั้งที่ให้ผลการสังเคราะห์ SiC ดีที่สุด สำหรับถ่านไม้ยางพารา และถ่านไม้สะเดาช้าง คือ จำนวน 6 และ 3 ครั้ง

5. อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอโมอร์ฟิค SiC/C คืออุณหภูมิ $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ โดยอาศัยหลักการของพลังงานกิบส์ต่ำสุด (Gibbs energy minimization) จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์สูงที่สุด ที่อุณหภูมิสูงกว่า $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

6. ที่กระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1600 °C ระยะเวลาการบ่มเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดโครงสร้างของ α -SiC และ β -SiC พบว่าเมื่อระยะเวลาการบ่มเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนโครงสร้างของ β -SiC เป็น α -SiC ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนเฟสของสารดังกล่าว ส่งผลให้ความแข็งแรงกตเพิ่มมากขึ้น

7. ไบโอมอร์ฟิก SiC/C ที่สังเคราะห์ได้ เมื่อจำนวนชั้นการเคลือบเพิ่มขึ้นปริมาณการเกิด SiC มากขึ้น และปริมาณกราฟิตลดลงเนื่องจาก ในปฏิกิริยาการเกิด SiC ใช้คาร์บอนเพื่อทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณ SiO_2 เพิ่มมากขึ้นตามจำนวนครั้งการเคลือบ โดยจำนวนการเคลือบที่ดีที่สุด ที่ส่งผลให้ได้ผลลัพธ์ในการสังเคราะห์เป็นไบโอมอร์ฟิก SiC/C จากถ่านไม้ยางพาราและถ่านไม้สะเดาข้าง คือ 6 และ 3 ครั้ง เมื่อจำนวนการเคลือบมากขึ้นกว่าค่าเหล่านี้จะส่งผลให้มีซิลิกาเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์

บรรณานุกรม

- Andreas H., Raoul K., Ulrich V. and Thomas G. (2004) "Wood-Derived Porous SiC Ceramics by Sol Infiltration and Carbothermal Reduction", *J. Am Ceram Soc.*, 87(5), 784-793
- Asomoza M., Dominguez M.P., Solis S., Lopez T. (1997) "Calorimetric study of the sol-gel gelation stage: Effect of gelation pH", *Mat. L.* 33, 153-160
- Byrne C.E. and Nagle D.C.V (1997) "Carbonization of wood for advanced materials applications", *Carbon*, 35(2), 259-266
- Byrne C.E. and Nagle D.C. (1997) "Carbonization of wood for advanced materials applications", *Carbon*, 35(2), 259-266.
- Byung-Ho Y., Chee-Sung P. and Hyoun-Ee K. (2007) "In situ synthesis of porous carbide(SiC) ceramics decorated with SiC nanowires", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1-8
- Greil P.(1998) "Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood:1", *Processing and Microstructure*, *J. Euro.Ceram. Soc.* 18 , 1961-1973
- Greil P.(1999) "Near net shape manufacturing of ceramics", *Mat. Che. Phy.*, 61, 64-68
- Greil P. (2001) "Biomorphic Ceramics from Lignocellulosics", *J. Euro. Ceram. Soc.* 21 , 105-118
- Qian J., Wang J. and Jin Z. (2004) "Preparation of biomorphic SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal", *Mat. Sci. Eng. A*, 371, 299-235
- Naggle C. and Byrne E. (1998) "Carbonized wood and Materials formed therefrom", *United States Patent, Appl. No.:* 09/220,868, Dec. 23
- Qian, J. Wang, J. and Jin, Z. (2004) "Preparation of biomorphic SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal", *Mat. Sci. Eng. A.* , 371, 299-235
- Qian, J. Wang, J. and Jin, Z. (2004) "Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing", *Mat. Sci. Eng. A.*, 24, 3251-3259
- Qian, J. Wang, Jin H. Zhi. (2005) "Preparation and characterization of porous, biomorphic SiC ceramic with hybrid pore structure", *Mat. Sci. Eng. A.*
- Rambo C.R., Rusina J. Cao, O., Sieber H. (2005) "Manufacturing of biomorphic (Si,Ti,Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing", *Carbon* 43, 1174-1183
- Teresa L. Y., Cheung and Dicko H. L. (2007) "Conversion of bamboo to Biomorphic Composites containing Silica and Silicon Carbide Nanowires", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(2), 559-564

- Toshitaka O., Minoru T., Toshiyuki H., Masakuni O., Suguru S. and Yasuo Hikichi. (1995)
Biomimetic Process for Producing SiC "wood", J. Am. Ceram. Soc, 78, (12), 3409-3411
- Vogli E., Mukerji J., Hoffman C., Kladny R., Sieber H. and Greil P. (2001) "Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gas-Phase Reaction with Silicon Monoxide", J. Am. Ceram. Soc, 84(6), 1236-1240
- Vix-Guterl C., Ehrburger P. (1997) "Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation", Carbon Vol. 35, 10-11, 1587-1592

ภาคผนวก

เอกสารแนบ 1

R. Chewawutipong, N. Memongkol , J. Wannasin, and S. Niyomwas, “Synthesis and Characterization of Porous Carbon from Natural Woods”, Proc. of Inter. Conf. on Mining, Materials, and Petroleum Engineering: The Frontiers of Technology (ICFT-2007), Phuket, Thailand, May 10-12, 2007, pp. 164-168.

เอกสารแนบ 2

R. Chewawutipong, N. Memongkol , J. Wannasin, and S. Niyomwas, “Synthesis of Biomorphic SiC/C Ceramics from Natural Woods”, Proc. of The 5th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (5th EMSES), Pataya, Thailand, Nov. 21-24, 2007, pp. 104-109

Synthesis and Characterization Of Porous Carbon from Natural Woods

Ruthawan Chewawutipong¹, Napisorn Memongkol², Jessada Wannasin³, Sutham Niyomwas^{4*}

^{1,3}Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112

²Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112

⁴Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112

E-mail: sutham.n@psu.ac.th

Abstract

The purpose of this study was to develop method of carbonizing woods for producing porous carbon. The para-rubber wood and sadao-chang wood were used as precursors. The charcoal was heat-treated at heating rate of 10°C min⁻¹ from room temperature to 70°C, 3°C min⁻¹ applied up to 500°C, 5°C min⁻¹ applied up to 800°C and cooling down to room temperature with flowing argon gas. The effects of temperature and heating rate on carbonization of wood were discussed. The result products were characterized by SEM and TGA. The carbonized porous carbon has morphology mimicking natural woods and retained their precursor shape. The cracking mechanisms of porous carbon from carbonizing process were proposed.

1. Introduction

Wood is naturally grown composite material of complex hierarchical cellular structure, and comprised of elongated tubular cells aligned with axis of the tree trunk and growth ring structures. The tubular cell of wood uses various infiltration techniques to transform internal structure. Materials synthesis from biological structures belong to the group of good properties such as good stiffness, excellent strength and high energy absorption under impact. The properties strongly depend on loading direction with respect to the cell orientation. (e.g. axial, radial and tangential). Wood had been used to prepare advanced ceramic materials such as wood ceramics, porous carbide, metal ceramic composite and biomorphic (SiC, TiC, ZrC). [1-8]

The plant can be treated under controlled atmosphere and temperature to yield a porous monolithic carbon. The porous carbon from wood may be used in applications where synthetic carbon foams are currently being employed such as high temperature filters, corrosion resistant structural materials or catalyst supports. Additional, the porous carbon may be impregnated with a polymer to form a carbon-polymer composite. A high char yielding polymer may be used with a second carbonization step to yield a carbon-carbon composite. Infiltration and reaction with molten metals can produce a near net shape carbide ceramic or metal matrix composite. [9]

The most common for preparing porous carbon from wood is using controlled conditions of thermal processing. Mechanisms involved in conversion cellulose to carbon are: (a) desorption of adsorbed water up to 150°C, (b) splitting of cellulose structure water between 150 and 240°C, (c) chain scissions, or depolymerization, and breaking of C=O and C=C bonds within ring units evolving water, CO and CO₂ between 240 and 400°C and (d) aromatization forming graphitic layers above 400°C. It occurs in a step-wise manner with hemi-cellulose breaking down first at 200-260°C, cellulose next at

240-350 °C and lignin at 280-500°C. In general, slower heating rate result in excellent charcoal. [10]

In this present study, the attempt were made to demonstrate the fabrication of porous carbon from para-rubber wood, sadao-chang wood and investigate the carbonization of charcoal in argon atmosphere.

2. Experimental

Para-rubber wood and sadao-chang wood were selected as precursors. Specimens of 25 mm. x 25 mm. x 25 mm. were dried (70°C, 24 hr.) and pyrolyzed in flowing argon gas (3 LPM) in tube furnace. A slow heating rate of 1, 3 and 5°C min⁻¹ were applied up to 500°C where the polyaromatic hydrocarbon polymers (cellulose, hemicellulose, lignin) have been completely decomposed to carbon followed by a higher rate of 3, 5 and 10°C min⁻¹ up to the peak temperature of 800-900°C and holding for 1 hr.

Dimensions in 3D were measured before and after carbonization to obtain shrinkage data and bulk density with micrometer. Thermal analysis was performed on PerkinElmer, TGA7) furnace rate of 10°C min⁻¹ and N₂ atmosphere. Photograph of carbonized was perform Scanning electron microscopy (JSM-5800LV, JEOL).

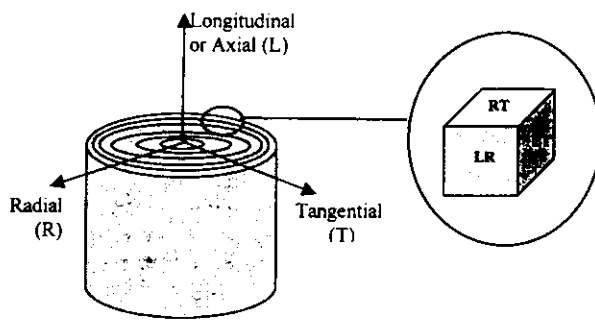


Figure 1: Principle directions used for describing physical and mechanical of wood.

3. Results and Discussion

Wood can be converted by controlled thermal decomposition in to porous carbon that retains the anatomical featured of wood. In order to study the decomposition behavior of wood were heating in thermal analyzer in N₂ atmosphere. Figure 2 shows the TGA curves of para -rubber wood and sadao-chang wood. Respectively, regions correspond to 1) adsorptions of adsorbed water; 2) polymer decomposition begins with hemi-cellulose component; 3) hemi-cellulose has decomposed, cellulose and lignin begin to

de-composed; 4) fastest rate of decomposition owing to the amount of cellulose and lignin and 5) lignin continues to decompose above 400 °C. [10]

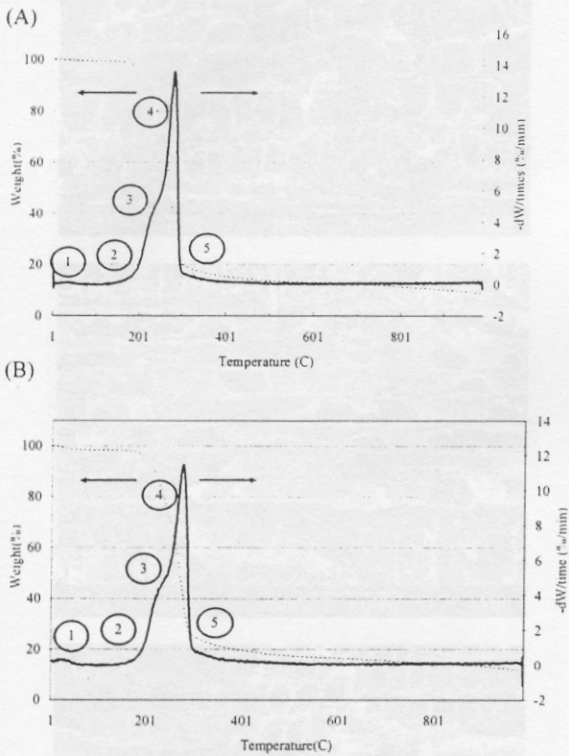


Figure 2: Thermogravimetric analysis (TGA) of hardwood (A) Para-rubber wood, (B) Sadao chang wood.

Moisture content within wood precursors were measured by periodically weighted the samples at 70°C in furnace. Figure 3 shows the weight loss percentage curves of dried wood. Weight loss of the both woods quickly decrease at the first 10 hr. of drying and slowly decrease after longer drying duration. They approach weight constant at about 18 hr. of drying. These mean that only little of moisture content still left in the dried woods. The results of step 1 shown in figure 2, match well with this suggest. Thus, drying duration of wood precursors at 70°C would economically be at 18 hr.

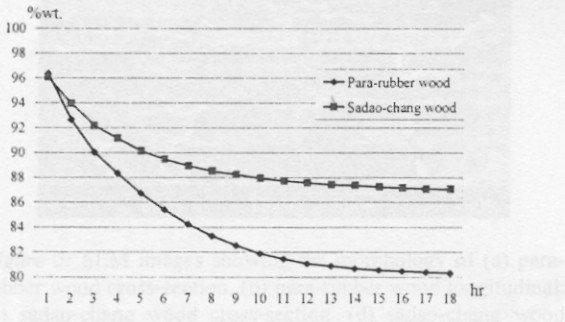


Figure 3: Weight loss percentage of dried wood at 70°C between 1-18 hour.

Shrinkage data can be measured before and after carbonization with micrometer. Figure 4 shows percent linear shrinkage of charcoal which pyrolyzed by pattern number 6 of Table 2. The results of both woods were shown a similar trend of with highest in tangential direction and lowest in the axial direction.

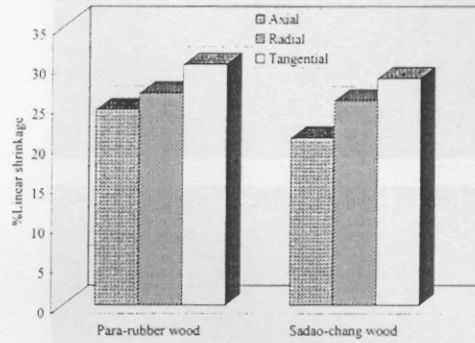


Figure 4: Percent linear shrinkage of the charcoal was heat-treated at 10°C min⁻¹ from room temperature to 70°C, 3°C min⁻¹ applied up to 500°C, 5°C min⁻¹ applied up to 800°C and cooling down to room temperature with flowing argon gas

Scanning electron microscopy used to assess the integrity of the charcoal morphology feature is shown in Figure 5. The pore channels of para-rubber and sadao-chang charcoal preforms have honeycomb structures but para-rubber wood have bigger pore than sadao-chang wood. The specimens were pyrolyzed at 800°C are shown in Figure 6. Pores size and structure of porous carbon from sadao-chang wood have more uniform than that from para-rubber wood.

Para-rubber and sadao-chang woods which pyrolyzed in argon atmosphere with the heating rate of 10°C min⁻¹ at 850°C and 900°C were cracked and the cracking pattern were difference in each wood-type. Cracking pattern of para-rubber wood was a separation of inter-cells that located from the edge to the middle of sample. On the contrary, the cracking pattern of sadao-chang wood was a separation of cells along the growth ring that located at the middle of the sample as shown in Figure 7. The cracking of pyrolyzed carbon may be due to shrinkage stress developed from the surface of materials decomposing faster than its interior. A lot of different pore sizes have internal residual stress more than surface.

In order to get rid of cracking problems, the series of pyrolyzed pattern with different heating rate have been performed (as shown in Table 2). All of pyrolyzed patterns develop no crack and retain their original shape except for pattern number 3 and 4 that have deformed shape. Thus, for economical reason the pyrolyzed pattern number 6 would be the best choice.

Figure 6: SEM images showing the morphology of charcoal pyrolysis at 800°C. (a), (b) para-rubber wood, (c), (d) sadao-chang wood.

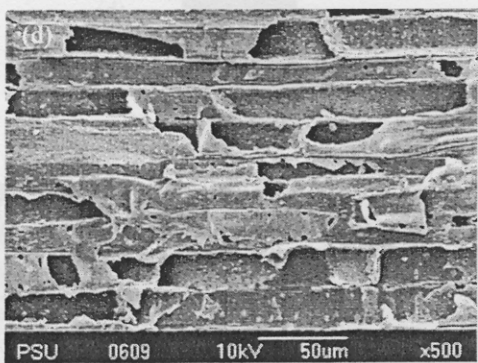
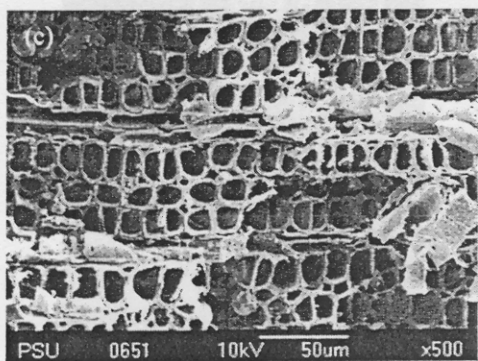
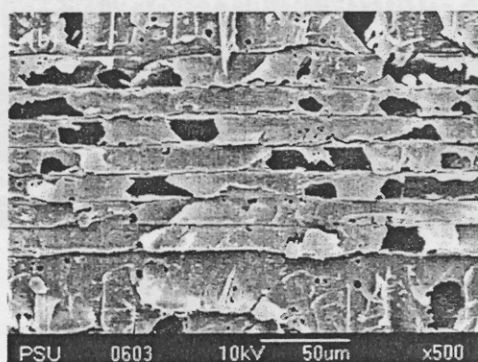
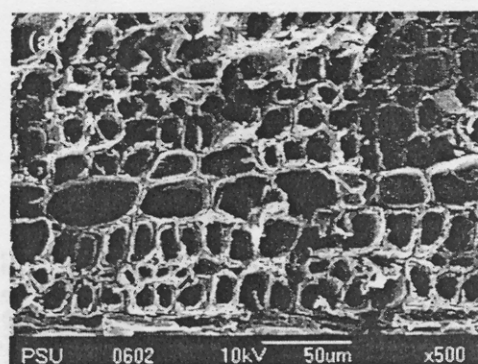


Figure 5: SEM images showing the morphology of (a) para-rubber wood cross-section. (b) para-rubber wood longitudinal. (c) sadao-chang wood cross-section. (d) sadao-chang wood longitudinal.

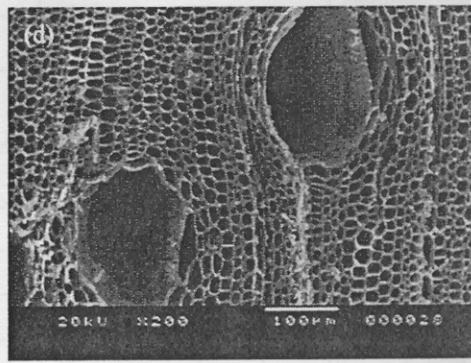
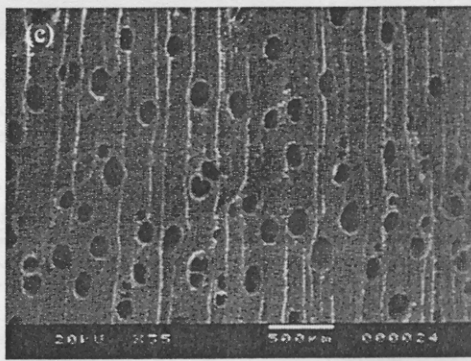
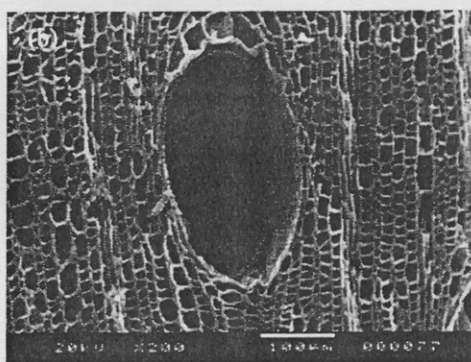
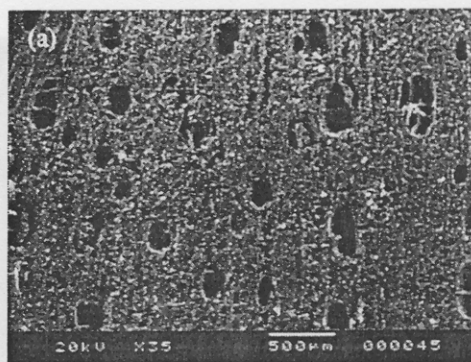


Figure 6: SEM images showing the morphology of charcoal pyrolysis at 800 °C (a), (b) para-rubber wood. (c), (d) sadao-chang wood.

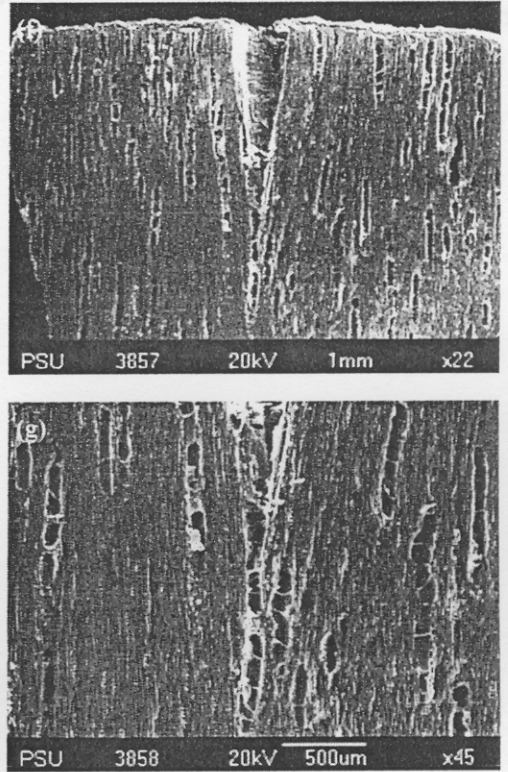
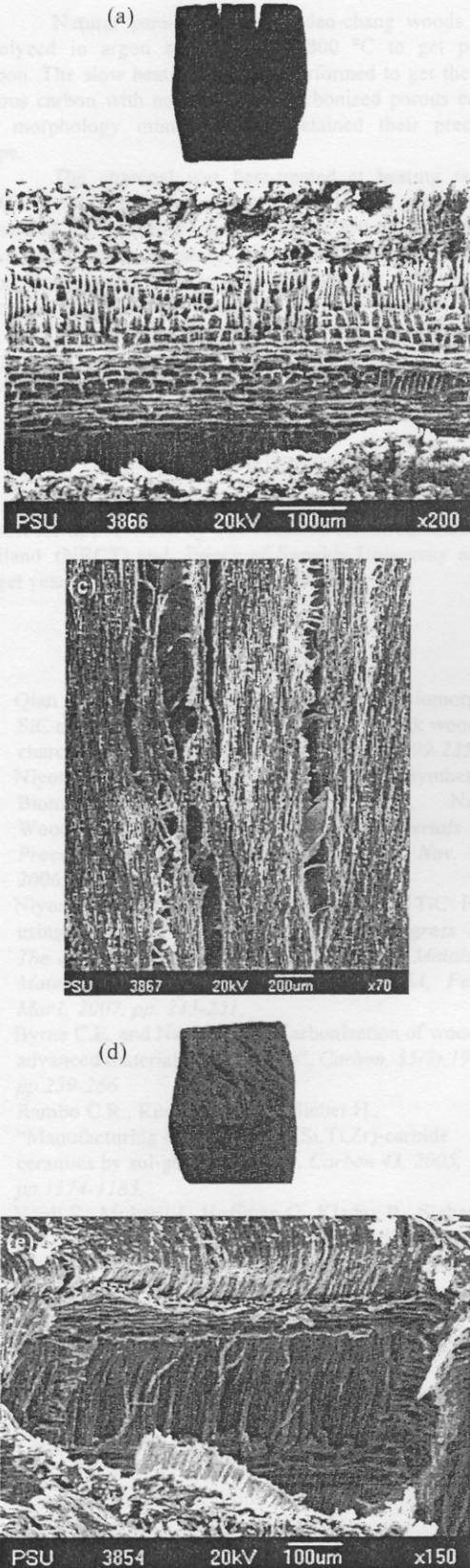


Figure7: SEM images showing characteristic of cracking charcoal pyrolysis at 850 °C (a), (b), (c) para-rubber wood. (d), (e), (f), (g) sadao-chang wood.

Table1: Effect of pyrolyzed temperature for pyrolyzed porous carbon at heating rate of 10 °C min⁻¹.

Temp Pattern	Pyrolyzed Temperature	Result
1	800°C	Crack (small)
2	850°C	Crack, deformed shape
3	900°C	Crack, deformed shape

Table2: Effect of heating rate for pyrolyzed porous carbon.

Temp Pattern	25°C- 70°C	70°C- 500°C	500°C- 800°C	Result
1	1	1	1	a, b
2	3	3	3	a, b
3	5	5	5	a, d
4	3	3	10	a, d
5	3	5	5	a, b
6	10	3	5	a, b

a: no crack, b: retain original shape, c: crack, d: deformed shape

4. Conclusions

Natural para-rubber and sadao-chang woods were pyrolyzed in argon atmosphere at 800 °C to get porous carbon. The slow heating rate was performed to get the final porous carbon with no crack. The carbonized porous carbon has morphology mimicking and retained their precursor shape.

The charcoal was heat-treated at heating rate of 10°C min⁻¹ from room temperature to 70°C, 3°C min⁻¹ applied up to 500 °C, 5°C min⁻¹ applied up to 800 °C and cooling down to room temperature with flowing argon gas. This carbonized process is an economic and giving good result of porous carbon from both woods.

Woods pyrolyzed in argon atmosphere at temperature more than 800 °C were developed cracks. The cracking patterns were difference in each wood-type.

5. Acknowledgements

The authors are pleased to acknowledge the financial support for this research by The National Research Council of Thailand (NRCT) and Prince of Songkla University annual budget year 2006 (Project No. ENG 50049)

6. References

- [1] Qian J., Wang J. and Jin Z., "Preparation of biomorphic SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal". *Mat. Sci. Eng. A*, 371, 2004, pp. 299-235.
- [2] Niyomwas S. and Karnchanalerkchai A., "Synthesis of Biomorphic TiC/C Ceramics from Natural Woods". *Proceeding symposium on materials and Processing 2006 (ASMP 2006)*, Bangkok, Nov. 9-10, 2006, pp. 6.
- [3] Niyomwas S. " Synthesis of Biomorphic TiC Fibers using Cotton as Bio-templates", *EPD Congress 2007, The 2007 annual Meeting of the Minerals, Metals and Materials society(TMS)*, Orlando, Fl, USA, Feb.25-Mar1, 2007, pp. 243-251.
- [4] Byrne C.E. and Nagle D.C., "Carbonization of wood for advanced materials applications". *Carbon*, 35(2),1997, pp.259-266.
- [5] Rambo C.R., Rusina J.Cao,O., Sieber H., "Manufacturing of biomorphic (Si,Ti,Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing". *Carbon* 43, 2005, pp.1174-1183.
- [6] Vogli E., Mukerji J., Hoffman C., Kladny R., Sieber H. and Greil P., "Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gas-Phase Reaction with Silicon Monoxide". *J. Am. Ceram. Soc*, 84(6), 2001, pp.1236-1240.
- [7] Greil P., "Biomorphic Ceramics from Lignocellulosics". *J. Euro. Ceram. Soc*. 21 , 2001, pp.105-118.
- [8] Greil P., "Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I". Processing and Microstructure. *J. Euro. Ceram. Soc*. 18 , 1998, pp.1961-1973.
- [9] Naggle C. and Byrne E., "Carbonized wood and Materials formed therefrom". *United States Patent*, *Appl. No.*: 09/220,868, Dec. 23, 1998.

- [10] Byrne C.E. and Nagle D.C., "Carbonization of wood for advanced materials applications". *Carbon*, 35(2), 1997, pp.259-266.

Synthesis of Biomorphic SiC/C Ceramics from Natural Woods

Ruthawan Chewawutipong¹, Napisorn Memongkol², Jessada Wannasin¹, Sutham Niyomwas^{3*}

¹Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112,

²Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112

³Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112

E-mail: suthum.n@psu.ac.th

Abstract: Biomorphic SiC/C ceramics were produced by vacuum-infiltrating carbon preforms with SiO₂ sol and subsequently synthesized by carbothermal reduction process. Carbon preforms were pyrolyzed from para-rubber wood and sadao-chang wood. The effect on holding infiltrated time of SiO₂ sol to the SiC/C products was analyzed. By observing the resulted products by SEM, EDX and XRD found that SiC/C was formed with retaining morphology of the original template structure.

Keywords: Biomorphic SiC, Carbothermal Reduction, Infiltration

1. INTRODUCTION

Wood is naturally grown composite material of complex hierarchical cellular structure, and comprised of elongated tubular cells aligned with axis of the tree trunk and growth ring structures. Materials synthesis form biological structures belong to the group of good properties such as good stiffness, excellent strength and high energy absorption under impact. The properties strongly depend on loading direction with respect to the cell orientation. (e.g. axial, radial and tangential). Wood had been used to prepare advanced ceramic materials such as porous carbide, metal ceramic composite (SiC/S, SiC/C and TiC/C) and biomorphic carbide (SiC, TiC, ZrC).

Silicon carbide belong to the group of high melting refractory carbides that are characterized by a high hardness and wear resistance, low thermal expansion, high thermal and electrical conductivity. Their applications include from cutting tool, grinding wheels and abrasives for components in industries. Cellular carbide offer unique properties such as good specific stiffness and strength and high energy absorption under impact and the open cell materials can be useful in applications requiring interconnected porosity (high temperature filters, catalyst carriers, heat insulation structure, etc.)

Previous work converting wood into various SiC-based ceramic materials focused on the infiltration of the pyrolysed biocarbon template with gaseous or liquid silicon bearing precursors such as silicon melt, silicon, and silicon monoxide vapors and organosilicon compounds at high temperatures, and silica sol from tetraethylorthosilicate (Si(OC₂H₅)₄, TEOS) at low temperatures followed by pyrolysis in inert atmosphere. In terms of economy and efficiency, sol-gel method is the best choice.

Sol-gel technology has been utilized to prepare ceramic materials using reactive replica techniques, owing to low cost, simple procedure, and lower processing temperatures. Recently, some advanced SiC materials such as nanowires, nanorods, and nanometer-sized powders or whiskers, have been prepared by sol-gel methods. For example, fine SiC tubes were prepared by sintering and gasifying carbon fibres covered with a silica layer produced by a sol-gel method.

In this present study, the attempt were made to demonstrate the fabrication of biomorphic cellular structure SiC/C from infiltrated para-rubber wood and sadao-chang wood and to investigate the carbothermal reduction of carbon-silicon oxide composites into SiC/C by heat treatment in argon atmosphere. [1-10]

2. EXPERIMENTAL

The local woods of Southern Thailand (para-rubber wood and sadao-chang wood) were selected as raw materials. Specimens of 25 mm. x 25 mm. x 25 mm. were dried (70°C, 24 hr.) and pyrolyzed in flowing argon gas (3 LPM) in tube furnace. The charcoal was heat-treated at heating rate of 10°C min⁻¹ from room temperature to 70°C, a slow heating rate of 3°C min⁻¹ applied up to 500 °C, where the polyaromatic hydrocarbon polymers (cellulose, hemicellulose and lignin) have been completely decomposed to carbon followed by a higher rate of 5°C min⁻¹ applied up to 800°C, holding for 1 hr and cooling down to room temperature with flowing argon gas. The resulted products were porous bio-carbon preforms.

SiO₂-sol was prepared from ethanol solution of TEOS, distilled water and hydrochloric acid at suitable molar ratio of TEOS: ethanol: H₂O by a sol-gel process. In the present work, the molar ratio was TEOS: ethanol: H₂O = 1: 1: 3.

The carbon preform was subjected to infiltration of SiO₂-sol under vacuum for 30 minute for both wood-carbon and increased holding time to 45 and 60 min for those of para-rubber wood-carbon. The SiO₂-sol infiltrated carbon specimens were dried in air for 48 h. After the infiltration and gel formation process, the samples were synthesized by carbothermal reduction method at 1600°C with the heating rate of 10°C/min under flowing of argon gas (3 LPM) for 1 h. The generic processing route to produce biomorphic SiC fibers is summarized in Fig. 1.

The experimental setup for vacuum-assisted infiltration was shown in the Fig. 2. The in-house fabricated vacuum chamber with vacuum pressure gauge and control valve on the lid was used in this study. The vacuum chamber connected to vacuum pump through the control valve to produce vacuum atmosphere in the chamber.

In the Fig. 3, the schematic of experimental setup for carbothermal reduction was shown. A tube furnace (Carbolite, CTF 18/75/600) with maximum working temperature of 1800°C was used in the experiments. The in-situ reaction was performed in a graphite crucible, located in a furnace tube with one end connected to Ar gas supply system and another end partially open. Before heating, the furnace tube was evacuated and flushed with pure Ar gas for 2-3 times to remove O₂ and moisture. Then, pure Ar gas introduced at a constant rate (3 LPM) to the furnace throughout the experimental process to maintain an inert atmosphere. An opening in the furnace end cover serves as the exit for gas. However, the gas in the environment cannot enter the system due to the small pressure difference maintained by the flowing Ar gas.

The phase composition and microstructure of the product biomorphic SiC/C ceramics were analysed by X-ray diffractometry (XRD, PHILIPS with Cu K radiation) and scanning electron microscopy (SEM, JEOL, JSM-5800 LV).

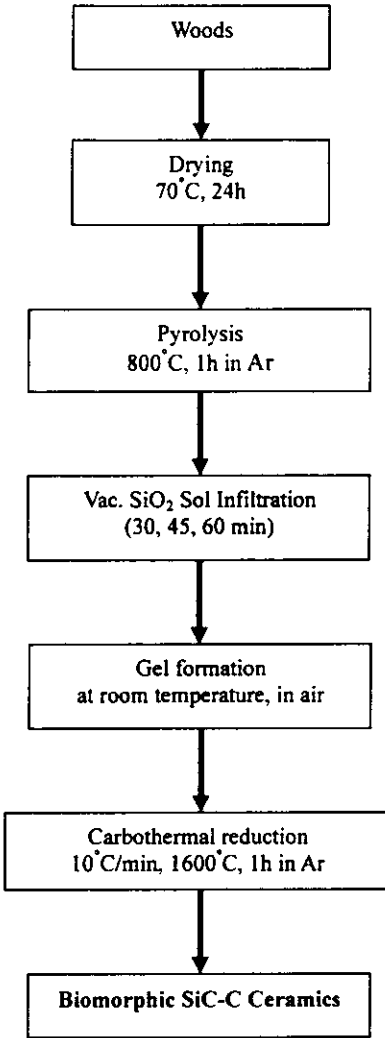


Fig. 1 Flow chart of the fabrication process.

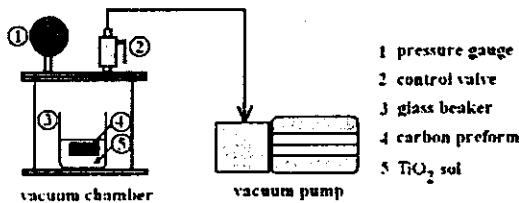


Fig. 2 The schematic of experimental setup for vacuum-assisted infiltration. [5-6]

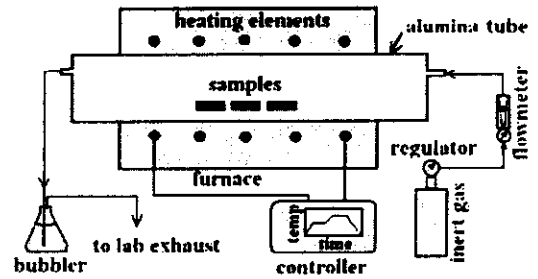
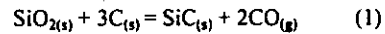


Fig. 3 The schematic of experimental setup for carbothermal reduction.

3. THERMODYNAMIC ANALYSIS

In this study carbon perform coated with SiO₂-sol were used precursors for the carbothermal reaction. The overall chemical reaction can be express as:



Thermodynamic equilibrium calculations were performed using a computer program based on Gibbs energy minimization method to determine the most stable compositions of the materials as a function of temperature.

The equilibrium composition of SiO₂ - C system at different temperatures was calculated using Gibbs energy minimization method and the results are shown in Fig. 4.

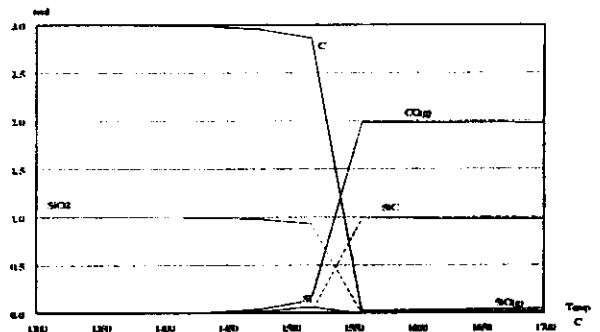


Fig. 4 Equilibrium composition of SiO₂-C system in Ar-gas atmosphere.

Fig. 4 shows that it is thermodynamically feasible to fabricate SiC ceramic fiber by using carbothermal reduction process. When increases temperature to about 1530°C, SiO₂ is reduced by carbon and produces SiC. The reaction will continue as the temperature increases until complete reaction at about 1570°C. The phase result can be maintained as titanium carbide ceramic after cooling down process under Ar gas atmosphere.[5-6]

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 XRD Analysis

The XRD patterns of SiC/C ceramics obtained under different conditions are shown in Fig. 5. Peak due to SiC phases are observed together with the broad peak of amorphous carbon, indicating that the formation of SiC has taken place and that residual free carbon still exists. The intensity of peaks due to SiC phases in the XRD patterns increases with SiO₂ sol infiltrating time increases. This is due to higher SiO₂ coated on carbon preform at higher holding infiltrating time as shown in Fig. 6.

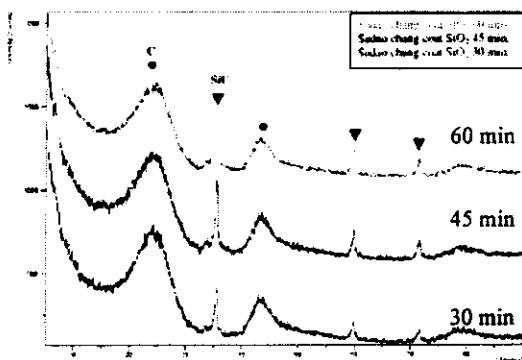


Fig. 5 XRD patterns of biomorphic SiC/C ceramics after paralyzed at 1600°C in Ar gas atmosphere.

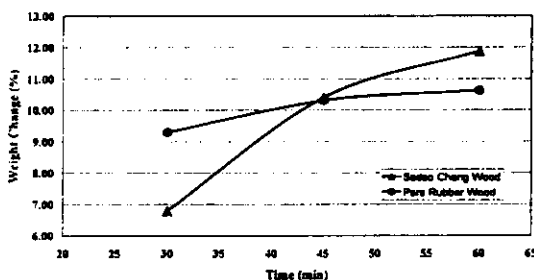


Fig. 6 Weight change of SiO₂ contained in charcoal, relative to the increasing infiltrating time

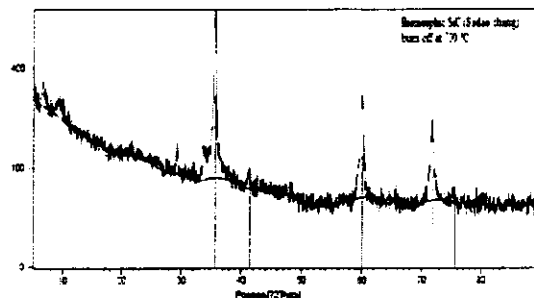


Fig. 7 XRD patterns of Biomorphic SiC burn off at 700°C

4.2 SEM Analysis

Fig. 8 and 9 shows the cellular microstructures of woods, carbon performs and SiC/C from para-rubber wood and sadao-chang wood. As seen in Fig. 8 and 9 (a, b and c), the microstructure of the as-pyrolyzed carbon performs shows hollow channels of various diameters that originate from tracheid cells that are parallel to the axis of tree. The carbon preform was subjected to infiltration of SiO₂-sol under vacuum. The SiO₂-sol infiltrated carbon specimens were shown in Fig. 8 (d and e).

The result biomorphic SiC are shown in Fig. 8 (f, g and h) and Fig 9 (d, e and f). It can be seen that the resulting of SiC material is of a microstructure pseudomorphous to carbon biocarbon template derive from para-rubber wood and sadao-chang wood. The local formation of SiC whisker could be observed within the SiC tube (Fig. 8 (f and g))

Fig. 10 (a and b) shows the SiC tube from biomorphic SiC/C after the residual carbon was burned off in air at 700°C. The X-ray powder diffraction pattern (Fig. 7) revealed only the SiC peaks. The SiC tube was attributed from the interface reaction of Carbon perform and coated SiO₂. The higher magnification images shown in Fig. 10 (c and d) revealed micro-porous nature of SiC tube's wall. At the higher magnification.

SEM images (Fig 11 (a)) and X-ray mapping (Fig 11 (b and c)) show complex microstructure of the SiC/C composite. It is clearly seen in Figure 11 (c) that SiC shown as Si concentration located on the main tubular and also interconnected cross-tube throughout the sample.

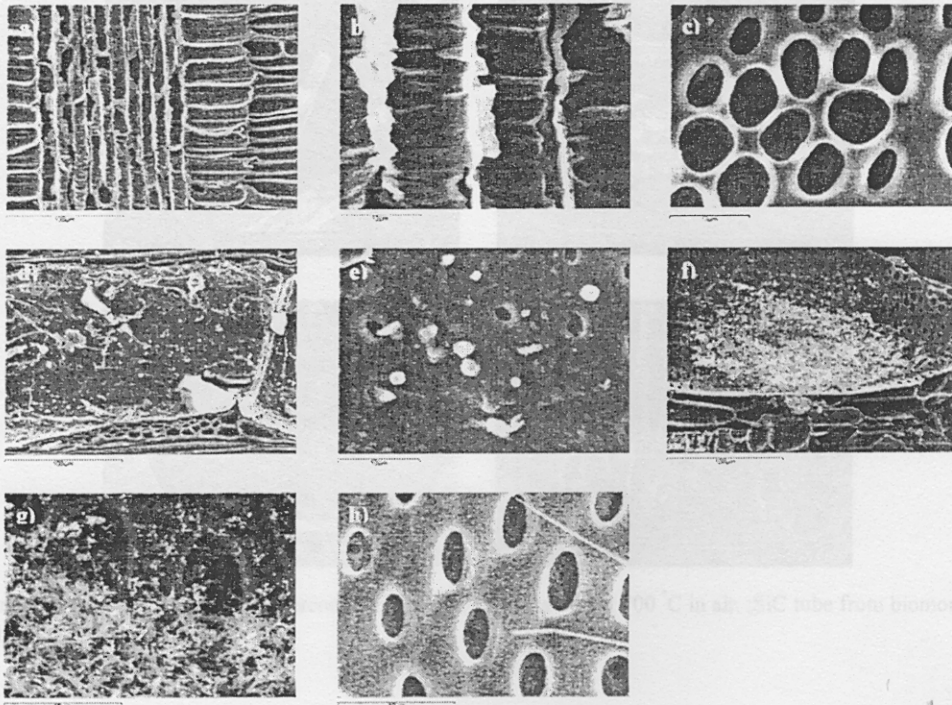


Fig. 8 SEM images of para-rubber wood- charcoal (a, b and c), infiltration SiO₂-sol to para-rubber wood-charcoal (d and e) and biomorphic SiC/C after pyrolyzed at 1600°C (f, g and h)

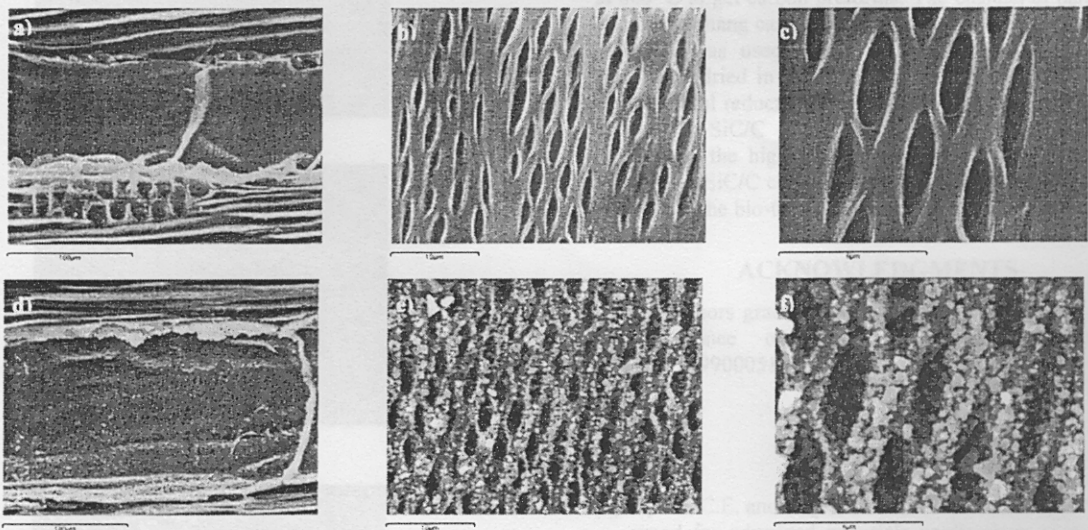


Fig. 9 SEM images of sadao-chang wood charcoal (a, b, and c), and biomorphic SiC/C after pyrolyzed at 1600°C (d, e and, f)

[1] Groll, P. (2001) Biomimetic Lignocellulotics, *Journal of the Society*, 21, pp. 105-118.
[4] Naggie, C. and Byrnes, J. (1998) Materials formed through the pyrolysis of wood for advanced applications.

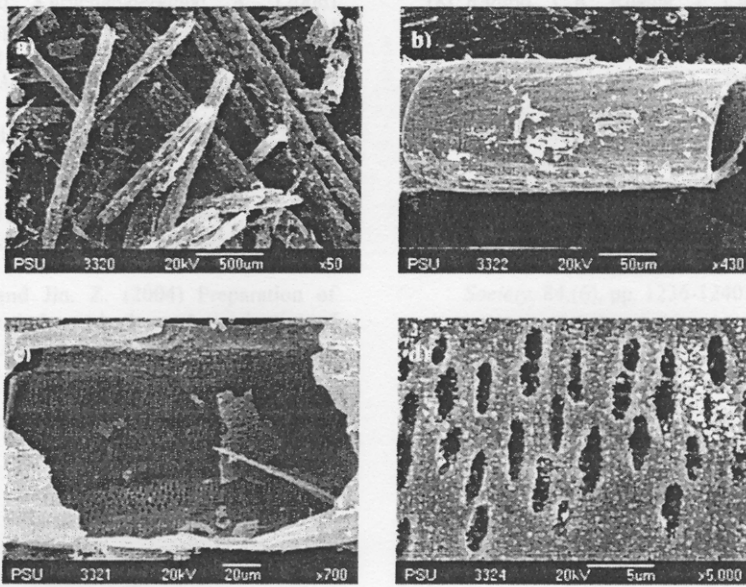


Fig. 10 SEM images of sadao-chang wood-charcoal burned off residual carbon at 700 °C in air. ;SiC tube from biomorphic (a and b), SiC tube's wall (c and d).

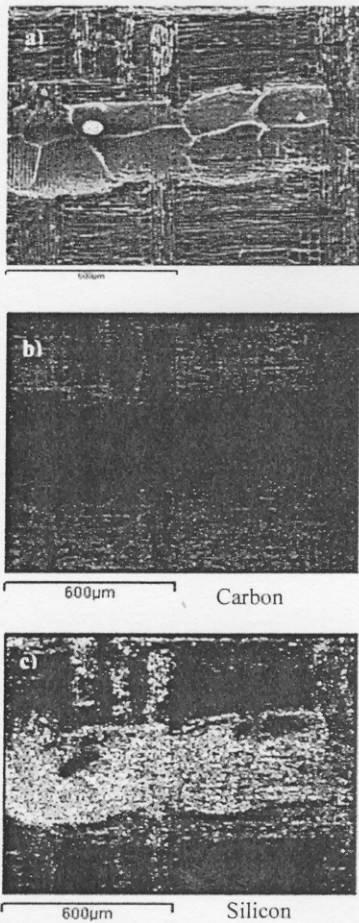


Fig. 11 SEM images and X-ray mapping of biomorphic SiC/C from para-rubber charcoal

5. CONCLUSION

Para-rubber wood and sadao-chang wood can be used as structural preforms for processing of biomorphic SiC/C ceramics. The woods were first pyrolyzed in Ar atmosphere at 800 °C to get carbon preforms. The channel of para-rubber and sadao-chang carbon preforms have honeycomb structures. SiO₂-Sol was used for infiltrating carbon preforms. The specimens dried in air. The precursors were synthesized by carbothermal reduction method at 1600 °C and got the result product of SiC/C ceramics. The longer time of SiO₂ sol infiltrating, the higher conversion of SiC can be obtained. The results SiC/C ceramics have the biomorphic morphology mimicking the bio-template of natural woods.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support from Prince of Songkla University (Grant No. ENG50109900051M).

REFERENCES

- [1] Byrne, C.E. and Nagle, D.C. (1997) Carbonization of wood for advanced materials applications, *Carbon*, 35, (2), pp. 259-266.
- [2] Greil, P. (1998) Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: 1, Processing and Microstructure, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, pp. 1961-1973.
- [3] Greil, P. (2001) Biomorphic Ceramics from Lignocellulosics, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, pp. 105-118.
- [4] Naggle, C. and Byrne, E. (1998) Carbonized wood and Materials formed therefrom, *United States Patent, Appl. No. : 09/220,868, Dec. 23.*

- [5] Niyomwas, S. and Karnchanalerkchai, A. (2006) Synthesis of Biomorphous TiC/C Ceramics from Natural Woods, *Proceeding symposium on materials and Processing 2006 (ASMP 2006)*, Bangkok, Thailand, Nov. 9-10, 2006. 6.
- [6] Niyomwas, S. and Karnchanalerkchai A., (2007). Synthesis of Biomorphous TiC Fibers using Cotton as Bio-templates. *EPD Congress 2007, The 2007 annual Meeting of the Minerals, Metals and Materials society(TMS)*. Orlando, Fl. USA, Feb.25-Mar1, 2007, pp.243-251.
- [7] Qian, J. Wang, J. and Jin, Z. (2004) Preparation of biomorphous SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal. *Materials Science and Engineering A*, 371, pp. 299-235.
- [8] Rambo, C.R. Rusina, J. Cao, O. Sieber, H. (2005) Manufacturing of biomorphous (Si,Ti,Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing, *Carbon*, 43, pp.1174-1180.
- [9] Toshitaka O., Minoru T., Toshiyuki H., Masakuni O., Suguru S. and Yasuo Hikichi (1995) Biomimetic Process for Producing SiC "wood", *Journal of the American Ceramic Society*, 78, (12), pp 3409-3411.
- [10] Vogli E., Mukerji J., Hoffman C., Kladny R., Sieber H. and Greil P., Y.2001. Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gas-Phase Reaction with Silicon Monoxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 84,(6), pp. 1236-1240.