



การสังเคราะห์โดยการเผาไหม้และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสม

เซอร์โคเนียมไดโบไรด์ – มัลไลต์

Combustion Synthesis and Characterization of  $ZrB_2$  – Mullite Composite

ณัฐวรา รัตเกล้าโชติเสถียร

Nutwara Radklaochotsatain

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Master of Science in Materials Science

Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การสังเคราะห์โดยการเผาไหม้และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสม

เซอร์โคเนียมไดบอไรด์ – มัลไลต์

Combustion Synthesis and Characterization of  $ZrB_2$  – Mullite Composite

ณัฐวรา รัตเกล้าโชติเสถียร

Nutwara Radklaochotsatain

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Master of Science in Materials Science

Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์โดยการเผาไหม้และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมเซอริโคเนียมได  
 บอไรด์ – มัลไลต์  
 ผู้เขียน นางสาวณัฐวรา รัตเกล้าโชติเสถียร  
 สาขาวิชา วัสดุศาสตร์

---

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....  
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช ชนะดี)

.....ประธานกรรมการ  
 (ดร.เสาวณีย์ สิงห์สโรทัย)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ  
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช ชนะดี)

.....  
 (รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นียมवास)

.....กรรมการ  
 (รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นียมवास)

.....กรรมการ  
 (ดร.ไพโรจน์ สังขไพฑูรย์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วน  
 หนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

.....  
 (ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้างู่งสูง)  
 คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช ชนะดี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นางสาวณัฐวรา รัตเกล้าโชติเสถียร)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และไม่ได้ถูกใช้  
ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาวณัฐวรา รัตเกล้าโชติเสถียร)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์โดยการเผาไหม้และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสม เซอร์โคเนียมไดโบไรด์ – มัลไลต์
ผู้เขียน	นางสาวณัฐวรา รัตเกล้าโชติเสถียร
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์
ปีการศึกษา	2561

### บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การสังเคราะห์วัสดุผสมเซอร์โคเนียมไดโบไรด์ – มัลไลต์ ( $ZrB_2$  – mullite) จากสารตั้งต้นในระบบเซอร์โคเนียมซิลิเกต ( $ZrSiO_4$ ) โบรอนออกไซด์ ( $B_2O_3$ ) และอะลูมิเนียม (Al) ซึ่งแบ่งการวิจัยออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ และหาลักษณะเฉพาะเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์โดยการเผาไหม้ ได้แก่ ผลของระบบสารตั้งต้น หรือ แหล่งของเซอร์โคเนียมซิลิเกตที่ต่างกัน (เซอร์โคเนียมซิลิเกตทางการค้า กับทรายเซอร์คอน) ผลของบรรยากาศในการสังเคราะห์ที่ต่างกัน (บรรยากาศปกติกับบรรยากาศอาร์กอน (Ar)) ผลของระยะเวลาในการบดทรายเซอร์คอนแบบพลังงานสูงเป็นเวลา 120 240 360 และ 480 นาที และผลของการเติมซิลิกอน (Si) ลงในระบบสารตั้งต้นในปริมาณเท่ากับ 0.01 0.02 0.03 และ 0.05 โมล

การวิจัยในส่วนที่สองเป็นการเตรียมชิ้นงานวัสดุผสมที่ได้จากเงื่อนไขที่เหมาะสมจากการวิจัยในส่วนแรก โดยเป็นการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 1,550 และ 1,650 °C ด้วยแรงดันเท่ากับ 25 MPa ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน เป็นเวลา 60 นาที นอกจากนี้ การทดสอบสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่นและความพรุนตัว สมบัติทางกล ได้แก่ ความแข็ง ความแข็งแรงและความแกร่ง และสมบัติทางความร้อน ได้แก่ การหุ้มประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน

จากการศึกษาพบว่า วัสดุผสมโคเนียมไดโบไรด์ – มัลไลต์ที่สังเคราะห์โดยการเผาไหม้ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนจากระบบสารตั้งต้นที่ใช้ทรายเซอร์คอนที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที และมีการเติมซิลิกอนในปริมาณ 0.01 โมล ทำให้ได้เฟสของเซอร์โคเนียมไดโบไรด์กับมัลไลต์ ในปริมาณที่เหมาะสมเป็นที่น่าพอใจ (ร้อยละ 76.98 กับ 14.96 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ)

วัสดุผสมเซอร์โคเนียมไดโบไรด์ – มัลไลต์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 1,550 และ 1,650 °C มีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 3.38 – 3.42  $g/cm^3$  และมีความพรุนตัวที่เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ วัสดุผสมที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,650 °C มีสมบัติทางกลที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุผสมที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1450 และ 1,550 °C โดยมีค่าความแข็งแรงต่อการดัดโค้ง ความแข็ง ความแกร่ง และสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ 153.25 MPa 1,084 HV 4.23  $MPa.m^{1/2}$  และ  $6.53 \times 10^{-6}/K$  ตามลำดับ

<b>Thesis Title</b>	Combustion Synthesis and Characterization of ZrB <sub>2</sub> – Mullite Composite
<b>Author</b>	Miss Nutwara Radklaochotsatain
<b>Major Program</b>	Materials Science
<b>Academic Year</b>	2018

## ABSTRACT

The purpose of this research was synthesize the zirconium diboride – mullite composite (ZrB<sub>2</sub> – mullite) from the reactant system of zirconium silicate (ZrSiO<sub>4</sub>), boron oxide (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and aluminium (Al), which divided into two sections. In the first part of the research was to study the effect of experiment parameters and characterizations in order to determine the optimal conditions for combustion synthesis. The effect of different of reactant system or the source of zirconium silicate (commercial ZrSiO<sub>4</sub> and zircon sand), the synthesis atmosphere (air and inert gas (Ar)), the high-energy milling durations of zircon sand (120, 240, 360 and 480 minute), and the effect of silicon (Si) addition (0.01, 0.02, 0.03 and 0.05 mole) were investigated.

In the second part of the research was to prepare composite specimens from appropriate condition of the first part, by hot pressing at 1,450, 1,550 and 1,650 °C with the pressure of 25 MPa under argon atmosphere for 60 minute. In addition, the physical (density and porosity), mechanical (hardness, flexural strength and fracture toughness), and thermal properties (thermal expansion) were also performed.

The experimental study results indicated that the using zircon sand milled 360 minute with 0.01 mole of silicon and synthesized under inert gas was the optimal condition for synthesis the zirconium diboride – mullite composite. The chemical composition of the composite in which compose 76.98 wt% of zirconium diboride and 14.96 wt% of mullite.

The zirconium diboride - mullite composite hot pressed at 1,450, 1,550 and 1,650 °C had a density in the range between 3.38 – 3.42 g/cm<sup>3</sup> with insignificant change in porosity. Furthermore, the best mechanical properties including hardness, flexural strength, fracture toughness and coefficient of thermal expansion in this research were 153.25 MPa, 1084 HV, 4.23 MPa.m<sup>1/2</sup> and 6.53 x 10<sup>-6</sup>/K, respectively, obtained from the composite hot pressed at 1,650 °C.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความมานะของผู้เขียนและความอนุเคราะห์จากหน่วยงานต่าง ๆ รวมถึงบุคคลอีกหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณผู้เกี่ยวข้องทุกท่านเป็นอย่างสูง ทั้งที่ออกนามและมิได้ออกนาม ที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือข้าพเจ้าในทุกด้านไว้ โอกาสนี้ด้วย

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช ชนะดี และรองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นิยมवास อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาอนุญาตให้ผู้เขียนได้ทำวิจัยในหัวข้อที่น่าสนใจและท้าทาย ขอขอบคุณสำหรับความช่วยเหลือ และคำแนะนำที่ดีแก่ผู้เขียนตลอดระยะเวลาการทำวิทยานิพนธ์ที่ผ่านมา ขอขอบพระคุณ ดร.เสาวณีย์ สิงห์สโรทัย และ ดร.ไพโรจน์ สังข์ไพฑูรย์ ที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบและแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้มีความถูกต้อง สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณบุคลากรจากกลุ่มวิจัยวิศวกรรมเซรามิกและวัสดุผสม (CMERG) สถานวิจัยวิศวกรรมวัสดุ (MERC) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเฟื้อและสนับสนุนเกี่ยวกับการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำปฏิบัติการ

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ และบุคลากรภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ ที่คอยให้คำแนะนำและเป็นທີ່ปรึกษาเกี่ยวกับการทำปฏิบัติการและงานด้านเอกสารต่าง ๆ

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา ในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ที่คอยให้คำแนะนำ ช่วยเหลือ สร้างบรรยากาศที่ดี และเป็นกำลังใจในการปฏิบัติงานด้วยดีเสมอ ระหว่างการทำวิทยานิพนธ์

ท้ายที่สุดผู้เขียนขอกราบเป็นกตเวทิต์คุณแก่มารดา บิดา พี่ชาย และบุคคลอันเป็นที่รักที่อยู่เบื้องหลัง ให้ความช่วยเหลือ สร้างแรงบันดาลใจและเป็นกำลังใจที่ดีที่สุดในการทำวิทยานิพนธ์นี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และเป็นที่พึงให้ผู้เขียนมีสติทั้งในการเรียนและการใช้ชีวิตเสมอมา

ณัฐวรา รัตเกล้าโชติเสถียร



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(10)
รายการรูป	(12)
บทที่	
1. บทนำ (Introduction)	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของหัวข้อวิจัย	2
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	3
1.5 สถานที่ทำการวิจัย	3
2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related literatures)	4
2.1 พื้นฐานวัสดุเชิงประกอบ	4
2.2 ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบของแข็ง	10
2.3 ปฏิกิริยาการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง	12
2.4 การอัดขึ้นรูปร้อน	18
2.5 การตรวจเอกซเรย์และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19
3. การดำเนินการวิจัย (Research methodology)	25
3.1 สารเคมี	25
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	27
3.3 หัวข้อศึกษาและวิธีการทดลอง	32
3.3.1 ศึกษาผลของระบบสารตั้งต้นจากแหล่งที่ต่างกัน	32
3.3.2 ศึกษาผลของบรรยากาศในการสังเคราะห์ที่ต่างกัน	36
3.3.3 ศึกษาผลของระยะเวลาในการบดทรายเซอร์คอน (Zircon sand)	37
3.3.4 ศึกษาผลของการเติมซิลิกอน (Si) ในระบบสารตั้งต้น	38
3.3.5 การเตรียมผงสารสำหรับนำไปอัดขึ้นรูปร้อน	39
3.3.6 การขึ้นรูปและการเตรียมชิ้นงานสำหรับการทดสอบสมบัติ	40
3.3.7 การทดสอบความหนาแน่นและปริมาตรรูพรุน	41

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.8 การทดสอบความแข็งแรงต่อการตัดโค้ง	42
3.3.9 การทดสอบความแข็งจุลภาค	43
3.3.10 การทดสอบสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน	44
4. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล (Results and Discussions)	45
4.1 ผลการศึกษาระบบสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน	45
4.2 ผลการศึกษาบรรยากาศในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน	53
4.3 ผลการศึกษาระยะเวลาในการบดทรายเซอร์คอน	55
4.4 ผลการศึกษาการเติมซิลิกอนในระบบสารตั้งต้น	58
4.5 ผลการศึกษาชิ้นงานสำหรับนำไปทดสอบสมบัติ	61
4.6 ผลการทดสอบความหนาแน่นและปริมาตรรูพรุน	67
4.7 ผลการทดสอบความแข็งแรงต่อการตัดโค้ง	68
4.8 ผลการทดสอบความแข็งจุลภาค	70
4.9 ผลการทดสอบสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน	72
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ (Conclusions and Suggestions)	75
5.1 สรุปผลการวิจัย	75
5.2 ข้อเสนอแนะ	75
บรรณานุกรม	76
ภาคผนวก	80
ประวัติผู้เขียน	91

### รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติเชิงฟิสิกส์และเชิงกลของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zimmermann et al. 2008)	5
2.2	ตัวอย่างของสารประกอบและวัสดุที่สังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยา SHS (ธวัช 2558)	13
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	25
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	27
3.3	สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.1) สำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ในระบบสารตั้งต้น $ZrSiO_4 + B_2O_3 + Al$	32
3.4	สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.1) สำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน + $B_2O_3 + Al$	32
3.5	สัดส่วนของสารผสมระหว่าง $Fe_2O_3$ และ $Al$ ใช้ในสมการที่ (3.2) สำหรับจุดระเบิดและเพิ่มความร้อนแก่ปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์วัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ทั้งในระบบสารตั้งต้น $ZrSiO_4 + B_2O_3 + Al$ และทรายเซอร์คอน + $B_2O_3 + Al$	33
3.6	สัดส่วนการเติมซิลิกอนที่ใช้ในสมการที่ (3.2) สำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูง 360 นาที) + $B_2O_3 + Al$	38
4.1	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของทรายเซอร์คอนด้วยเทคนิคการเรืองด้วยรังสีเอกซ์ (XRF)	45
4.2	ผลการคำนวณองค์ประกอบทางเคมีเชิงปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ $ZrB_2 - mullite$ ในระบบสารตั้งต้น $ZrSiO_4 + B_2O_3 + Al$ และ ระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ขนาด $<45 \mu m$ ) + $B_2O_3 + Al$ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน	48
4.3	ผลการคำนวณสารเชิงปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ $ZrB_2 - mullite$ ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน ( $<45 \mu m$ ) + $B_2O_3 + Al$ ภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศแก๊สอาร์กอน	55
4.4	ผลการคำนวณสารเชิงปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ $ZrB_2 - mullite$ ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน ( $<45 \mu m$ ) + $B_2O_3 + Al$ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่ระยะเวลาการบดทรายเซอร์คอนแตกต่างกัน	57

รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.5	ผลการคำนวณเชิงกึ่งปริมาณเฟสของสารผลิตภัณฑ์ $ZrB_2 - mullite$ ในสารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที) + $B_2O_3$ + Al ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน ที่มีการเติมซิลิกอนในปริมาณที่แตกต่างกัน	59
4.6	ผลการคำนวณเชิงกึ่งปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ	63
4.7	ผลการคำนวณการหาความหนาแน่นและความพรุนตัวของชิ้นงานวัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ที่อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อนต่างกัน	67
4.8	ผลการคำนวณการหาความความต้านทานต่อการดัดโค้งของชิ้นงานวัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ที่อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อนต่าง ๆ	69
4.9	ผลการคำนวณหาค่าความแข็งและความแกร่งของชิ้นงานวัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ	72
4.10	ผลการคำนวณหาสัมประสิทธิ์ทางความร้อนของวัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ	73
4.11	การเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์ทางความร้อนของวัสดุต่าง ๆ ในช่วงอุณหภูมิ 20 – 1,200 °C	74

## รายการรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างทางเคมีของผลึกเซอร์โคเนียมไดบอไรด์ (Low et al. 2013)	4
2.2	ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูงของ $ZrB_2$ (ก) ครูชีเบิล (www.coleparmer.com) (ข) ชิ้นส่วนต้านทานต่อการสึกหรอ (Wear part) (http://www.microtools-imc.com) และ (ค) หัวพ่น (Nozzle) (www.vortec.com)	6
2.3	โครงสร้างทางเคมีของมัลไลต์ (Anggono 2005)	6
2.4	ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้งานของมัลไลต์ (ก) โครงหลังคาของเตาหลอมไฟฟ้า (http://pnco.co.th) (ข) ผิวนเคลือบป้องกัน (www.digitaljournal.com) และ (ค) ใช้เป็นชิ้นส่วนในเครื่องยนต์เทอร์ไบด์ (www.seals.saint-gobain.com)	7
2.5	ระบบสองเฟสของ $SiO_2 - Al_2O_3$ (Callister 2005)	8
2.6	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของมัลไลต์ที่มีโครงสร้างเกือบเท่ากันทุกทิศทาง (Anggono 2005)	10
2.7	ปฏิกิริยาระหว่างสองผลึก (A และ B) ที่มีผิวสัมผัสด้านหนึ่งภายหลังการเริ่มต้นก่อรูปของผลิตภัณฑ์ C อีออนจาก A และ B จะต้องมีการแพร่ในทิศตรงกันข้ามผ่านชั้นของผลิตภัณฑ์ เพื่อก่อเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ ที่ผิวหน้ารอยต่อระหว่าง A/C และ B/C (ธวัช 2010)	10
2.8	ลักษณะการก้าวหน้าด้วยตัวเองของแนวปฏิกิริยากับเวลาของวัสดุผสม $TiB_2 - Mullite - Al_2O_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (ธวัช 2010)	14
2.9	แบบจำลองการก้าวหน้าด้วยตัวเองของแนวปฏิกิริยาขณะเกิดปฏิกิริยา SHS (Tawat 2012)	15
2.10	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยา SHS (ธวัช 2015)	16
2.11	แบบจำลองการเคลื่อนที่ของการเผาไหม้ที่ก้าวหน้าด้วยตัวเองแบบหมุน (ธวัช 2015)	17
3.1	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง (ก) $ZrSiO_4$ (ข) Zircon sand (ค) Si (ง) $B_2O_3$ (จ) Al และ (ฉ) $Fe_2O_3$	26
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ (ก) เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง (ข) ตู้อบ (ค) เตาปฏิกิริยา SHS (ง) เครื่องผสมสารด้วยลูกบอล (จ) เครื่องอัดไฮดรอลิก และ (ฉ) แม่พิมพ์เหล็กไร้สนิมสำหรับอัดสาร	29

รูปที่	รายการรูป (ต่อ)	หน้า
3.3	เครื่องมือที่ใช้ในการอัดแน่นและเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบสมบัติ (ก) เครื่องอัดขึ้นรูปร้อน และ (ข) เครื่องตัดชิ้นงานขนาดเล็ก	30
3.4	เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติเชิงกล (ก) เครื่องมือทดสอบความแข็งแรงต่อการตัดโค้ง และ (ข) เครื่องมือทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์	30
3.5	เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติทางความร้อน ไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer)	31
3.6	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ (ก) SEM with EDX (ข) XRD และ (ค) XRF	31
3.7	ชิ้นงานตัวอย่างก่อนจุดระเบิด	34
3.8	แสดงวิธีการวางชิ้นงานในการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน	34
3.9	แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุผสม $ZrB_2 - mullite$ ด้วยกระบวนการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงที่ใช้ในงานวิจัยนี้	35
3.10	ภาพลักษณะการจุดระเบิดสารตั้งต้นด้วยการใช้เปลวความร้อนจากแก๊สออกซิอะเซทิลีนในอากาศปกติ	37
3.11	ชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา SHS	39
3.12	ผงสารผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากคัดขนาด $<45 \mu m$	39
3.13	รูปชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูป (ก) ลักษณะของชิ้นงานแผ่นกลมหลังผ่านการอัดขึ้นรูปร้อน และ (ข) ชิ้นงานที่ถูกตัดให้อยู่ในลักษณะแท่ง (Bar shape) ตามมาตรฐาน ISO 14704: 2000	40
3.14	ลักษณะการทดสอบหา (ก) การชั่งน้ำหนักในน้ำแขวนลอย และ (ข) การชั่งน้ำหนักอิมตัวในอากาศ	42
3.15	แสดงรูปการทดสอบความแข็งแรงต่อการตัดโค้งแบบแรงกระทำ 3 จุด	42
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของทรายเซอร์คอน (x หมายถึง สารประกอบที่พบแต่ไม่สามารถระบุเฟสได้)	46
4.2	ลักษณะของชิ้นงานผลิตภัณฑ์โดยทั่วไป (ก) สารตั้งต้นระบบ $ZrSiO_4 + B_2O_3 + Al$ และ (ข) สารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน (ขนาด $<45 \mu m$ ) + $B_2O_3 + Al$ หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน	47

รูปที่	รายการรูป (ต่อ)	หน้า
4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของผลิตภัณฑ์ (ก) ระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ขนาด $<45 \mu\text{m}$ ) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al และ (ข) ระบบสารตั้งต้น $\text{ZrSiO}_4$ + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน	48
4.4	การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ขนาด $<45 \mu\text{m}$ ) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al หลังเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน (ก) แสดงปริมาณของธาตุ และ (ข) แสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)	50
4.5	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ผลิตภัณฑ์ของสารเพิ่มความร้อน	51
4.6	การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นในสารผลิตภัณฑ์ของสารเพิ่มความร้อน หลังปฏิกิริยาการเผาไหม้ (ก) แสดงปริมาณของธาตุ และ (ข) แสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)	52
4.7	ชิ้นงานผลิตภัณฑ์โดยทั่วไปที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน ( $<45 \mu\text{m}$ ) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al (ก) ภายใต้บรรยากาศปกติ และ (ข) ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้	53
4.8	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของผลิตภัณฑ์สารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน ( $<45 \mu\text{m}$ ) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al (ก) ภายใต้บรรยากาศปกติ และ (ข) ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน หลังปฏิกิริยาการเผาไหม้	54
4.9	ลักษณะของชิ้นงานโดยทั่วไปที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้น (ก) ระบบทรายเซอร์คอน ( $177 \mu\text{m}$ ) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al และ (ข) ระบบทรายเซอร์คอน ( $<45 \mu\text{m}$ ) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al	55
4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของผลิตภัณฑ์สารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน ( $<45 \mu\text{m}$ ) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al ที่ระยะเวลาการบดทรายเซอร์คอน (ก) 120 นาที (ข) 240 นาที (ค) 360 นาที และ (ง) 480 นาที หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน	56
4.11	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของสารผลิตภัณฑ์ในสารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al โดยเติมซิลิกอนปริมาณ (ก) 0.01 โมล (ข) 0.02 โมล (ค) 0.03 โมล และ (ง) 0.05 โมล หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน	58

รูปที่	รายการรูป (ต่อ)	หน้า
4.12	การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ผ่านการบดพลังงานสูง 360 นาที) + $B_2O_3$ + Al ที่เติมซิลิกอนที่ 0.01 โมล หลังเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน (ก) แสดงปริมาณของธาตุ และ (ข) แสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)	60
4.13	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงวัสดุผสม $ZrB_2$ – mullite ก่อนนำไปร้อน (ก) ผิวหน้าของชิ้นงาน และ (ข) ผงสารผลิตภัณฑ์	61
4.14	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 1,450 °C (ข) 1,550 °C และ (ค) 1,650 °C	62
4.15	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (BSE) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของชิ้นงานวัสดุผสม $ZrB_2$ - mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ (ก) 1,450 °C (ข) 1,550 °C และ (ค) 1,650 °C	64
4.16	การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ (ก) แสดงปริมาณธาตุจุดที่ 1 (บริเวณสีสว่าง) (ข) แสดงปริมาณธาตุจุดที่ 2 (บริเวณสีเทาเข้ม) และ (ค) แสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)	65
4.17	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะพื้นผิวรอยแตกหลังจากการทดสอบความแข็งแรงต่อการดัดโค้งของชิ้นงานวัสดุผสม $ZrB_2$ – mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 1,450 °C (ข) 1,550 °C และ (ค) 1,650 °C	68
4.18	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงขนาดของรอยกดและรอยร้าวที่เกิดจากเทคนิคการกดของชิ้นงานวัสดุผสม $ZrB_2$ – mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 1,450 °C (ใช้น้ำหนักกด 10 kg) (ข) 1,550 °C (ใช้น้ำหนักกด 20 kg) และ (ค) 1,650 °C (ใช้น้ำหนักกด 20 kg)	70
4.19	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุผสม $ZrB_2$ – mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 1,450 °C (ข) 1,550 °C และ (ค) 1,650 °C	72



## บทที่ 1

### บทนำ (Introduction)

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของหัวข้อวิจัย

วัสดุผสม (Composite materials) ที่มีความแข็ง (Hardness) ความแข็งแรง (Strength) และมีความต้านทานต่อการแปรรูป (Deformation) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (Thermal shock) กำลังเป็นที่สนใจสำหรับงานที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิสูง อาทิเช่น ในภาคอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนเครื่องจักรกล ซึ่งโดยส่วนใหญ่วัสดุดังกล่าว ล้วนแล้วแต่ถูกนำเข้าจากต่างประเทศและมีราคาค่อนข้างแพง

วัสดุผสม เช่น เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ - อะลูมินา ( $ZrB_2 - Al_2O_3$ ) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของวัสดุเซรามิกจำพวกที่ทนต่อความร้อนสูงมาก (Ultra - high temperature ceramics : UHTCs) เป็นวัสดุที่ถูกผลิตและถูกใช้สำหรับงานที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิสูงอยู่ในปัจจุบัน แต่อย่างไรก็ตามพบว่าวัสดุผสม  $ZrB_2 - Al_2O_3$  ยังมีจุดด้อยในแง่ของอัตราการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion) สูง สาเหตุมาจากเฟสของอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ผู้วิจัยจึงเล็งเห็นถึงความสำคัญและได้เกิดแนวความคิดที่จะนำเอาสารประกอบชนิดอื่นมาประยุกต์ใช้แทน  $Al_2O_3$  สำหรับวัสดุผสมดังกล่าว ซึ่งในที่นี้พบว่า มัลไลต์ (Mullite :  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีอัตราการขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำกว่า  $Al_2O_3$  มีความแข็ง ความแข็งแรง รวมถึงการต้านทานต่อการออกซิเดชัน (Oxidation resistance) ไม่ต่างจาก  $Al_2O_3$  ดังนั้น วัสดุผสมระหว่าง  $ZrB_2$  กับ Mullite จึงถูกนำมาศึกษาในงานวิจัยครั้งนี้

สำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2 - Mullite$  โดยการเผาไหม้นั้น จะอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (Self - propagating high - temperature: SHS) โดยที่ SHS เป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน ให้พลังงานสูงจากการคายความร้อนด้วยตัวเองในคราวเดียวโดยไม่ต้องการพลังงานความร้อนจากภายนอกอีก ทำให้ประหยัดพลังงานในการสังเคราะห์และเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้สารตั้งต้นบางชนิด เช่น เซอร์โคเนียมซิลิเกต ( $ZrSiO_4$ ) หรือทรายเซอร์คอน ซึ่งเป็นหางแร่ (Mineral tailing) ที่เป็นของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมการทำเหมืองแร่ จะถูกนำมาใช้ ซึ่งเป็นการนำเอาวัสดุเหลือทิ้งมาใช้ให้เกิดประโยชน์และสร้างมูลค่าเพิ่ม เป็นการช่วยลดต้นทุนในการผลิตและอาจสามารถช่วยลดการนำเข้าชิ้นส่วนวัสดุผสมจากต่างประเทศได้อีกทางหนึ่งด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

วัตถุประสงค์หลักของโครงการวิจัยนี้ คือ เพื่อสังเคราะห์ ตรวจสอบลักษณะเฉพาะ รวมถึงการทดสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุผสม  $ZrB_2 - Mullite$  โดยอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเอง ที่อุณหภูมิสูง เป็นวิธีการสังเคราะห์ โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์และลักษณะเฉพาะตลอดจนการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ดังนี้

1.2.1 ผลของระบบสารตั้งต้นจากแหล่งที่ต่างกัน คือ ทรายเซอร์คอนที่เป็นหางแร่ และ  $ZrSiO_4$  ทางการค้า (Commercial grade) ต่ออัตราการคายความร้อน อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดเฟสของสารผลิตภัณฑ์ ( $ZrB_2 - Mullite$ )

1.2.2 ผลของบรรยากาศในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ บรรยากาศปกติ (Air) และบรรยากาศแก๊สอาร์กอน (Ar) ต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิว อัตราการคายความร้อน อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดเฟสของสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2 - Mullite$

1.2.3 ผลของระยะเวลาในการบด (Milling duration) ทรายเซอร์คอน ต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิว อัตราการคายความร้อน อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดเฟสของสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2 - Mullite$

1.2.4 ผลของสัดส่วนซิลิกอนที่เติมลงในสารตั้งต้นต่อการเกิดเฟส  $ZrB_2$  และ Mullite

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการศึกษาหาสภาวะหรือเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ วัสดุผสมเซอร์โคเนียมไดบอไรด์ – มัลไลต์ จากสารตั้งต้น  $ZrSiO_4-Al-B_2O_3$  ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยจะอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (SHS) ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาค พิสูจน์เฟสที่พบและทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่น ๆ ของวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 สามารถสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  – Mullite โดยอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงได้ ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์วัสดุที่มีต้นทุนต่ำ กระบวนการไม่ซับซ้อนและประหยัดพลังงาน เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

1.4.2 ได้สร้างองค์ความรู้ใหม่ในการสังเคราะห์และพัฒนาวัสดุผสมประเภทต่าง ๆ ที่ยากต่อการสังเคราะห์หรือผลิตโดยวิธีการแบบดั้งเดิม ให้มีสมบัติที่เหมาะสมแก่การนำไปใช้งาน

1.4.3 สามารถนำเอาวัสดุเหลือทิ้งกลับมาใช้ประโยชน์และสร้างมูลค่าเพิ่มได้

1.4.4 พัฒนาระบบการคิดและการแก้ปัญหาด้วยวิธีการทางวิทยาศาสตร์/วัสดุศาสตร์

1.4.5 สร้างองค์ความรู้ใหม่ที่เป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ในอนาคต

1.4.6 ได้ตีพิมพ์และเผยแพร่ผลงานทางวิชาการในระดับชาติและระดับนานาชาติ

## 1.5 สถานที่ทำการวิจัย

1.5.1 ห้องปฏิบัติการ ML. 206 และ วท. 304 สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

1.5.2 ห้องปฏิบัติการวิจัยวิศวกรรมเซรามิกและวัสดุผสม (S408) ศูนย์ความเป็นเลิศทางวิศวกรรมวัสดุ อาคารวิจัยวิศวกรรมประยุกต์สิรินธร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

1.5.3 ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

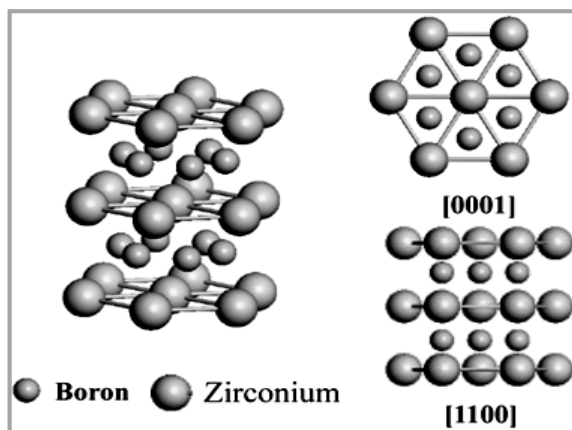
1.5.4 หน่วยนวัตกรรมวัสดุ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

## บทที่ 2

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related literatures)

#### 2.1 พื้นฐานวัสดุผสม

เซอร์โคเนียมไดโบไรด์ (Zirconium diboride:  $ZrB_2$ ) จัดเป็นเซรามิกโบไรด์ที่มีความเสถียรสูงมาก เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูง มีพันธะที่แข็งแรง มีอัตราการแพร่ (Diffusion) ในตัวเองต่ำและมีความหนาแน่นปานกลาง ซึ่งถูกจัดอยู่ในตระกูลของเซรามิกอุณหภูมิสูง (Ultra – high temperature ceramic : UHTCs)  $ZrB_2$  มีโครงสร้างผลึกชนิด  $AIB_2$  ประกอบด้วยโครงข่ายเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ของโบรอน (B) ซึ่งจัดอยู่ระหว่างชั้นเฮกซะโกนอลของเซอร์โคเนียม (Zr) (รูปที่ 2.1) โครงสร้างผลึกในลักษณะนี้ทำให้  $ZrB_2$  มีสมบัติที่ตีเยี่ยมในแง่ของความแข็ง (Hardness) การนำความร้อน (Thermal conductivity) ทนต่อการเปลี่ยนแปลงรูป (Deformation) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (Thermal shock) มีประสิทธิภาพการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion) ต่ำ และมีเสถียรภาพทางเคมีและสิ่งแวดล้อมสูง (Akgun et al. 2011; Sonber et al. 2011)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของผลึกเซอร์โคเนียมไดโบไรด์ (Low et al. 2013)

ZrB<sub>2</sub> เป็นวัสดุเซรามิกชั้นสูงที่นำไปประยุกต์ใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิสูง เช่น ถ้วยสำหรับใช้ในการระเหยสาร (Evaporation boat) ครุชีเบิล (Crucible) สำหรับใช้หลอมและเทน้ำโลหะในกระบวนการหล่อโลหะ (Metal casting) ชิ้นส่วนต้านทานต่อการสึกหรอ (Wear part) กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) ของอะลูมิเนียม (รูปที่ 2.2 (ก) – (ค)) นอกจากนี้ ZrB<sub>2</sub> ยังเป็นที่สนใจสำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับนิวตรอน (Neutron absorber) ในเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์ (Nuclear reactor) อีกด้วย (Khanra et al. 2008; Martinez et al. 2002)

**ตารางที่ 2.1** สมบัติเชิงฟิสิกส์และเชิงกลของเซอร์โคเนียมไดโบไรด์ (Zimmermann et al. 2008)

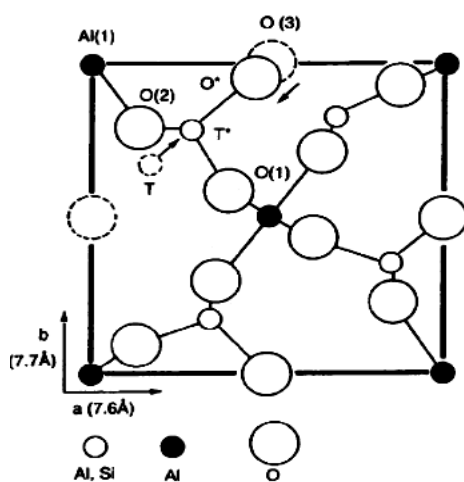
สมบัติเชิงฟิสิกส์และเชิงกล	ค่า
ความหนาแน่นทางทฤษฎี (Theoretical Density)	6.085 g/cm <sup>3</sup>
จุดหลอมเหลว (Melting Point)	2,990 – 3,040 °C
การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion)	6.8 x 10 <sup>-6</sup> /°C
การนำความร้อน (Thermal Conductivity)	140 W/m.k
การนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity)	1 x 10 <sup>8</sup> S/m
ความจุความร้อนจำเพาะ (Specific Heat Capacity)	0.422 J/g.k
ความแข็งสเกลโมส์ (Mohs Hardness)	8

\* สมบัติมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์



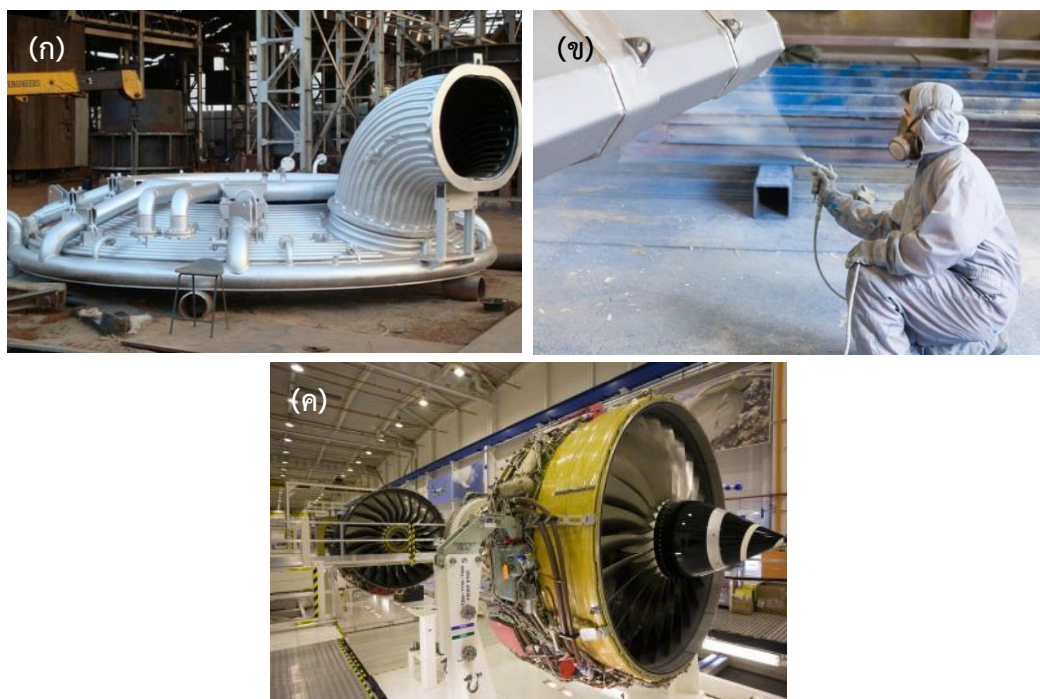
รูปที่ 2.2 ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูงของ  $ZrB_2$  (ก) ครุชิเปิล (www.coleparmer.com) (ข) ชิ้นส่วนต้านทานต่อการสึกหรอ (Wear part) (<http://www.microtools-imc.com>) และ (ค) หัวพ่น (Nozzle) (www.vortec.com)

มัลไลต์ (Mullite:  $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) เป็นสารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกตที่มีโครงสร้างผลึกแบบอโรธอมบิก (Orthorhombic) (รูปที่ 2.3) มีความหนาแน่น ( $3.2 \text{ g/cm}^3$ ) มีอัตราการขยายตัวเนื่องจากความร้อนเท่ากับ  $4.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  มัลไลต์เป็นองค์ประกอบอยู่ในดินขาว (Clay :  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) แร่ซิลิมาไนต์ (Silimanite :  $Al_2SiO_5$ ) แอนดาลูไซต์ (Andalusite :  $Al_2SiO_5$ ) และไคยาไนต์ (Kyanite :  $Al_2SiO_5$ ) โดยประกอบไปด้วย  $Al_2O_3$  ร้อยละ 71.83 โดยน้ำหนัก



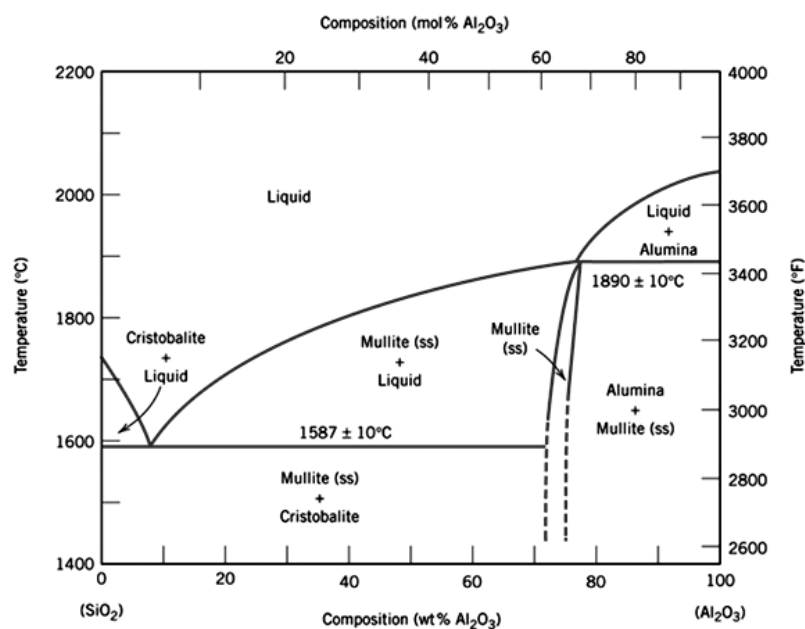
รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของมัลไลต์ (Anggono 2005)

มัลไลต์นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมวัสดุทนไฟ จำพวกโครงหลังคาของเตาหลอมไฟฟ้า (Electric – furnace roof) อุปกรณ์สำหรับผสมโลหะร้อน (Hot metal mixers) อุปกรณ์ในเตาหลอมโลหะเหนี่ยวนำความถี่ต่ำ (Low frequency induction furnace) โครงสร้างของถังที่ใช้หลอมแก้ว และใช้เป็นถังสำหรับขึ้นรูปแก้ว (Drawing) นอกจากนี้ ยังใช้เป็นวัสดุบุผนัง (Lining) เตาเผาเซรามิกอุณหภูมิสูง และเมื่อไม่นานมานี้มัลไลต์ยังสามารถนำมาพัฒนาเป็นวัสดุเนื้อพื้นสำหรับวัสดุผสมที่ใช้งานเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิสูง วัสดุฐาน (Substrate) ในตัวจัดเก็บหลายชั้น (Multilayering packaging) ผิวเคลือบป้องกัน (Protective coating) รวมไปถึงใช้เป็นชิ้นส่วนในเครื่องยนต์แก๊สเทอร์ไบน์ (Gas turbine engine) ดังรูปที่ 2.4 (ก) – (ค) (Schneider et al. 2008)



รูปที่ 2.4 ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้งานของมัลไลต์ (ก) โครงหลังคาของเตาหลอมไฟฟ้า (<http://pnco.co.th>) (ข) ผิวเคลือบป้องกัน ([www.digitaljournal.com](http://www.digitaljournal.com)) และ (ค) ใช้เป็นชิ้นส่วนในเครื่องยนต์เทอร์ไบน์ ([www.seals.saint-gobain.com](http://www.seals.saint-gobain.com))

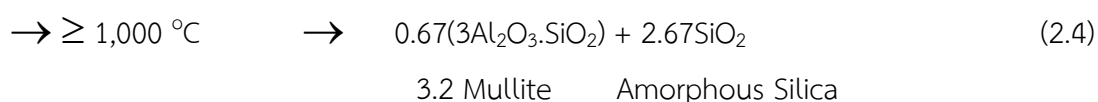
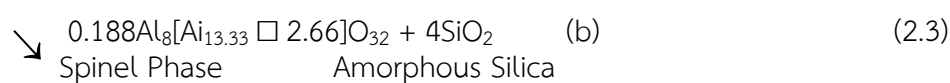
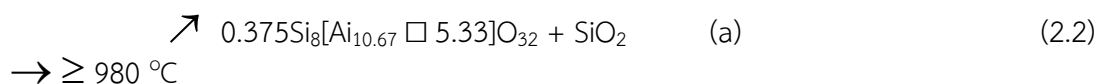
เมื่อให้ความร้อนแก่สารประกอบระหว่าง  $\text{SiO}_2$  กับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จนมีอุณหภูมิสูงกว่า  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$  พบว่าเฟสของมัลไลต์จะเริ่มก่อรูป (Formation) ขึ้น โดยเรียกปฏิกิริยาการเกิดมัลไลต์นี้ว่า “Mullitization” ดังรูปที่ 2.5 (Callister 2005)



รูปที่ 2.5 ระบบสองเฟสของ  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Callister 2005)

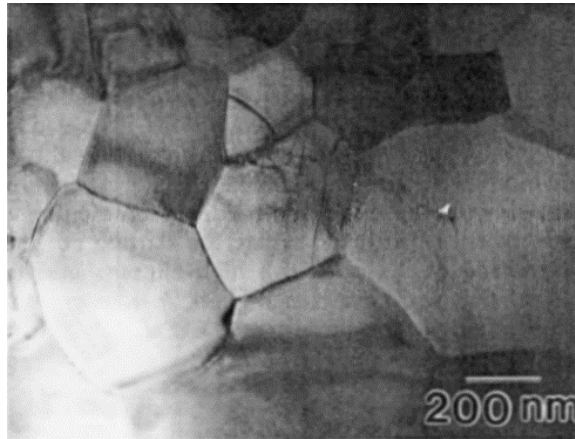


โดยทั่วไป มัลไลต์เกิดจากการสลายตัวทางความร้อน (Thermal Decomposition) จากสารตั้งต้นที่ได้กล่าวมา ซึ่งมีปรากฏการณ์เกิดขึ้นในหลายขั้นตอน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงไว้ในสมการที่ 2.1 ถึงสมการที่ 2.4 (Anggono 2005)



โดยที่ รูปสี่เหลี่ยม ( $\square$ ) คือ ช่องว่างในโครงผลึก และ (a) กับ (b) เป็นชนิดของสปิเนลที่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของสารตั้งต้น ปฏิกริยาระหว่างอะลูมินากับซิลิกาที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิสูง โดยการนิวเคลียส (Nucleation) และการโต (Growth) บริเวณอินเตอร์เฟซ (Interface) ระหว่างสองเฟส

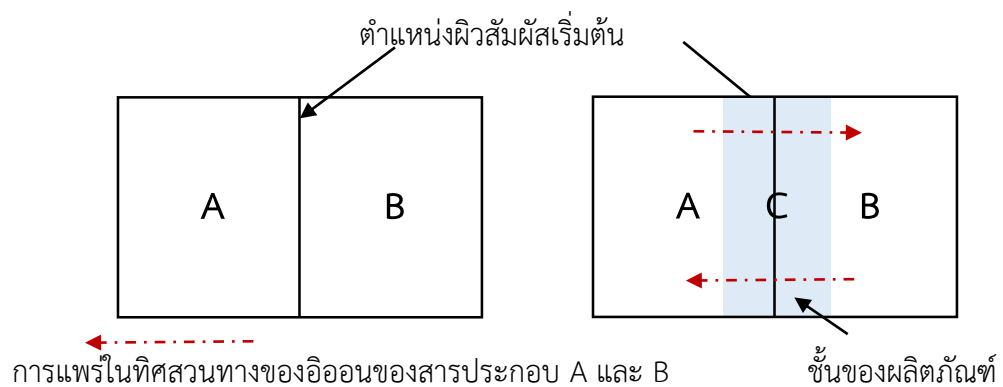
ส่วนใหญ่มัลไลต์จะถูกนำไปใช้งานที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิสูง เนื่องจากมีความต้านทานต่อการคืบ (Creep) และมีความแข็งแรงกด (Compressive Strength) สูง เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง ความแข็งแรงต่อการแตกหักแบบเปราะของมัลไลต์เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมีผลมาจากการรวมตัวของขอบแก้ว (Glassy Boundary) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.6 ขอบเขตคล้ายแก้วดังกล่าวจะทำให้เกิดการอ่อนตัว (Softening) อย่างรวดเร็วและเกิดการแตกหักระดับจุลภาค (Microcracking) ซึ่งทำให้ความแข็งแรงลดลง เฟสของมัลไลต์แบบหลายผลึก (Polycrystalline) มีความแข็งแรงสูงกว่าแบบผลึกเดี่ยวร้อยละ 90 จากอุณหภูมิห้องถึง  $1,500^\circ\text{C}$  รวมถึงมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างฉับพลัน และด้วยความที่มีอัตราการแพร่ที่ต่ำ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้มัลไลต์มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง (Anggono 2005)



รูปที่ 2.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของมัลติไลต์ที่มีโครงสร้างเกือบเท่ากันทุกทิศทาง (Anggono 2005)

## 2.2 ปฏิกริยาระหว่างสารประกอบของแข็ง

สำหรับการทำความเข้าใจความแตกต่างระหว่างปฏิกริยาในสารละลายและในสถานะของแข็ง รวมทั้งปัญหาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกริยาของแข็ง จะใช้การพิจารณาปฏิกริยาทางความร้อนของผลึกสารประกอบ A และ B ที่สัมผัสกันอย่างแนบสนิทตลอดผิวหน้าด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 2.7 ในกรณีที่ไม่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นระหว่างปฏิกริยา ดังนั้นปฏิกริยาจะต้องเกิดขึ้นที่จุดสัมผัสระหว่างสารประกอบทั้งสองเป็นจุดเริ่มต้น แล้วต่อมาปฏิกริยาจะดำเนินไปโดยการแพร่เข้าสู่เนื้อผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.7 ปฏิกริยาระหว่างสองผลึก (A และ B) ที่มีผิวสัมผัสด้านหนึ่งภายหลังการเริ่มต้นก่อรูปของผลิตภัณฑ์ C ไอออนจาก A และ B จะต้องมีการแพร่ในทิศตรงกันข้ามผ่านชั้นของผลิตภัณฑ์ เพื่อก่อเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ ที่ผิวหน้ารอยต่อระหว่าง A/C และ B/C (ดัดแปลงจาก ธวัช 2010)

ในขั้นต้นแรกของปฏิกิริยา คือ การก่อเกิดนิวคลีไอ (Nuclei) ของผลิตภัณฑ์ C ที่พื้นที่ผิวหน้าสัมผัสระหว่างสาร A และ B ซึ่งอาจพบอุปสรรค ถ้าหากก่อเกิดสารใหม่นี้ ต้องการการจัดระเบียบโครงสร้างใหม่อย่างสูง ซึ่งภายหลังกระบวนการนิวคลีเอชัน (Nucleation) ของผลิตภัณฑ์ C ชั้นของผลิตภัณฑ์ได้ถูกก่อตัวขึ้น ในขั้นตอนนี้ผิวหน้าสัมผัสเพิ่มเป็นสองตำแหน่ง นั่นคือ ผิวหน้าสัมผัสระหว่างสาร A กับ สาร C และสาร B กับสาร C ในการที่จะทำปฏิกิริยาดำเนินต่อไปได้ การแพร่ในทิศทางของอ็อนจากสาร A และ B จะต้องเคลื่อนที่ผ่านชั้นของสาร C เพื่อไปสู่ผิวหน้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใหม่

เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไป ชั้นของผลิตภัณฑ์หนาขึ้น ส่งผลให้การแพร่ของอ็อนจากสาร A กับสาร B เพื่อทำปฏิกิริยายากขึ้น และทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง เนื่องจากชั้นของผลิตภัณฑ์ทำหน้าที่คล้ายเป็นแนวป้องกัน ในกรณีอย่างง่ายที่ปฏิกิริยาถูกควบคุม โดยการแพร่แบบแลตทิซ ผ่านชั้นระนาบ (Planar Layer) กฎอัตรา (Rule Law) จะอยู่ในรูปของสมการพาราโบลา ดังนี้

$$dx/dt = k \cdot x^{-1} \quad (2.5)$$

โดยที่	x	คือ	ปริมาณของปฏิกิริยา (ในที่นี้ คือ ชั้นความหนาของผลิตภัณฑ์)
	t	คือ	เวลา
	k	คือ	ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate Constant)

โดยปกติอ็อนจะถูกกักอยู่ในแลตทิซที่เหมาะสมและยากที่จะเคลื่อนย้ายไปสู่ตำแหน่งอื่น ๆ มีเพียงแต่กรณีที่อุณหภูมิสูงเพียงพอที่อ็อนจะมีพลังงานเพียงพอในการแพร่ผ่านแลตทิซของผลึก โดยสำหรับสารหนึ่ง ๆ อุณหภูมิสองในสามของจุดหลอมเหลว ก็เพียงพอที่จะกระตุ้นให้เกิดการแพร่ดังกล่าวและส่งผลให้สามารถทำปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ (รัวช 2010)

### พื้นที่ผิวของของแข็ง

พื้นที่ผิวของของแข็งจำนวนหนึ่ง ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคของของแข็งนั้น ๆ การคำนวณอย่างง่ายแสดงได้ดังนี้ เช่น พิจารณาผลึกลูกบาศก์ที่มีปริมาตร  $1 \text{ cm}^3$  ซึ่งประกอบไปด้วยหกด้าน ที่มีพื้นที่ในแต่ละด้านเท่ากับ  $1 \text{ cm}^2$  นั่นคือ มีพื้นที่ผิวรวมเท่ากับ  $6 \text{ cm}^2$  เมื่อตัดผลึกก้อนนี้ตามแนวขนานแต่ละด้าน จะเป็นสี่เหลี่ยมเท่า ๆ กัน ผลที่ได้ คือ ผลึกลูกบาศก์จำนวน  $10^3$  ลูก มีขนาด  $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ cm}^3$  ในแต่ละลูก ทั้งนี้ ผลึกลูกบาศก์จำนวน  $10^3$  ลูก มีมวลและปริมาตรรวมเท่ากับผลึกลูกใหญ่ แต่พื้นที่ผิวโดยรวมใหม่จะมีความมากกว่าลูกบาศก์เดิมถึง 10 เท่า ( $10^3 \times 6 \times 0.01 \text{ cm}^2$ )

ในการบดลดขนาดของอนุภาคในช่วงหนึ่ง สามารถลดขนาดผลึกจาก  $1 \text{ cm}^3$  ไปสู่อุณหภูมิในช่วงขนาด  $10 \mu\text{m}$  ดังนั้น ถ้าหากทุก ๆ อนุภาคเป็นผลึกลูกบาศก์ พื้นที่ผิวรวมของผงจะกลายเป็น  $6 \times 10^3 \text{ cm}^2$  ( $0.6 \text{ m}^2$ )

แม้ว่าพื้นที่ผิวของของแข็งจะเป็นตัวควบคุมส่วนใหญ่ของพื้นที่สัมผัสของเกรนของตัวทำปฏิกิริยาของสารผสม แต่ก็ไม่ได้ปรากฏอย่างชัดเจนโดยตรงในสมการความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการที่ 2.5 แต่อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวได้ถูกใส่ไว้โดยอ้อม จากการที่มีผลผกผันของความสัมพันธ์ของความหนาของชั้นผลิตภัณฑ์ (x) และพื้นที่ของการสัมผัส ตัวอย่างเช่น เมื่ออนุภาคลูกบาศก์ ขนาด 10  $\mu\text{m}$  สองลูก ทำปฏิกิริยาระหว่างกัน ชั้นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงร้อยละ 50 คือ ความหนา 10  $\mu\text{m}$  เมื่อขนาดผลึกถูกลดลงเป็น 1  $\mu\text{m}$  พื้นที่ผิวของผลึกมีน้ำหนักเท่ากัน จะเพิ่มขึ้นถึงสิบเท่าตัว แต่ความหนาของชั้นผลิตภัณฑ์ที่การเปลี่ยนรูปร้อยละ 50 มีค่าเพียง 1  $\mu\text{m}$  ซึ่งตามความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.5 ผลที่ได้จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น

ในทางปฏิบัติ การที่จะทำให้ผิวสัมผัสของสารตั้งต้นของแข็งสัมผัสกันอย่างดีทุกส่วนเป็นไปได้ยาก โดยปกติพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นจะมีค่าน้อยกว่าพื้นที่ผิวทั้งหมด พื้นที่ผิวสัมผัสอาจเพิ่มขึ้นได้โดยการใช้แรงกดอัดผงผสมสารตั้งต้นให้เป็นเม็ด (Pellet) อย่างไรก็ตาม แม้จะใช้ความดันสูงในการอัด แต่ก็ยังไม่สามารถทำให้ได้ผิวสัมผัสสูงสุดได้ ผิวสัมผัสระหว่างสารสามารถเพิ่มขึ้นได้อีกโดยการใช้แรงอัดและความร้อนในเวลาเดียวกัน เช่น วิธีการอัดขึ้นรูปร้อน (*Hot pressing*; HP) แต่ก็เป็นกระบวนการที่ช้าและอาจต้องใช้เวลาหลายชั่วโมงต่อกระบวนการ (ธวัช 2010)

### 2.3 ปฏิกิริยาการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

ปฏิกิริยาการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง (Self propagating high temperature synthesis: SHS) เป็นกระบวนการสังเคราะห์วัสดุด้วยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งรูปแบบหนึ่ง (Solid – solid reaction) โดยอาศัยปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Combustion: CS) มีข้อดี คือ สามารถประหยัดพลังงานและประหยัดต้นทุนในการสังเคราะห์ โดยถูกพัฒนาขึ้นเพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิกขั้นสูงทางด้านวิศวกรรม เช่น วัสดุทนไฟ (Refractory) วัสดุเชิงประกอบเนื้อพื้นเซรามิก (Ceramic matrix composites : CMC) และสารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallics compounds) (ธวัช 2015)

ตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์จำพวกโบไรด์ คาร์ไบด์ ไนไตรด์ ไฮไดรด์ และสารผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่สามารถสังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยา SHS แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของสารประกอบและวัสดุที่สังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยา SHS (ธวัช 2015)

ชนิดของวัสดุ	ตัวอย่างสารประกอบและอุณหภูมิเอเดียเบติกบางระบบ (°C)
โบไรด์ (Boride)	TaB <sub>2</sub> (3,370), TiB <sub>2</sub> (3,190), ZrB <sub>2</sub> (3,310), NbB <sub>2</sub> (2,400)
คาร์ไบด์ (Carbide)	ZrC (3,400), TiC (3,210), SiC (1,800), WC (1,000)
คาร์โบไนไตรด์ (Carbonitrides)	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
ไนไตรด์ (Nitrides)	TiN (4,900), Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (4,300), BN (3,700), AlN (2,900)
ซิลิไซด์ (Silicides)	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (2,900), Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (2,800), MoSi (1,900), WSi <sub>2</sub> (1,500)
อลูมินด์ (Aluminides)	Ni <sub>3</sub> Al, NiAl, Ni <sub>2</sub> Al, TiAl, CuAl, FeAl
ไฮไดรด์ (Hydrides)	TiH <sub>2</sub> , ZrH <sub>2</sub> , NbH <sub>2</sub>
สารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallics)	NiAl, FeAl, CuAl, NiTi
ซัลโคจีไนด์ (Chalcogenides)	NbS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> , TaSe <sub>2</sub>
ออกไซด์เชิงซ้อน (Complex oxides)	Ferrite (BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), Aluminates (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
เซอร์เมท (Cermets)	TiC-Ni-Cr, TiC-Fe-Cr, TiC-Co
MAX phases	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> AlC, Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
วัสดุผสม (Composites)	MoSi <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,300), TiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2,300)

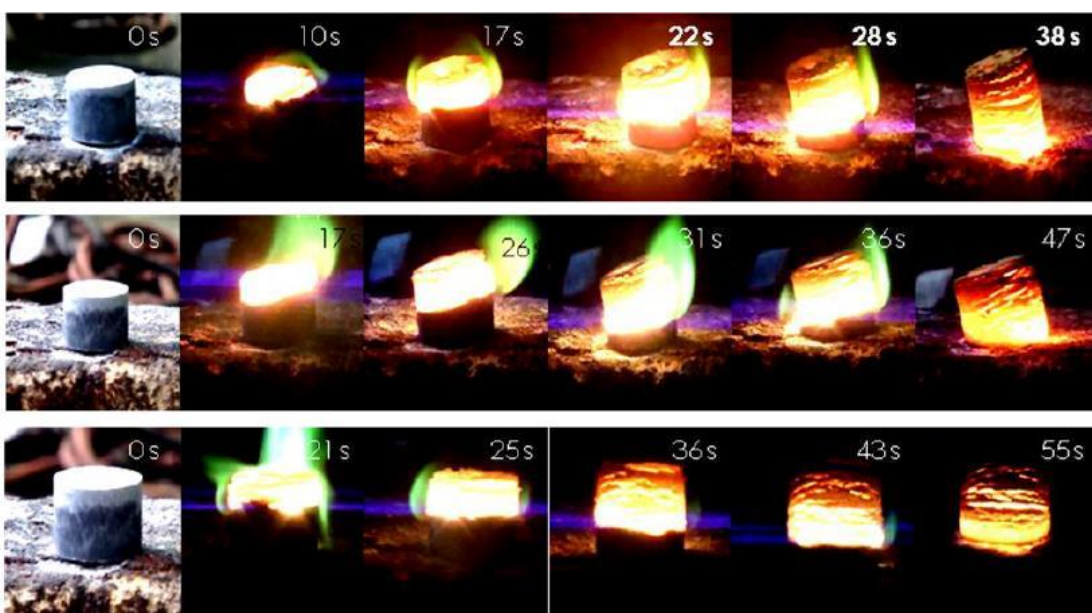
ปฏิกิริยา SHS เป็นการสังเคราะห์วัสดุโดยการเผาไหม้ เป็นปฏิกิริยาที่อาศัยการคายความร้อน (Exothermic reaction) สูง ทำให้เกิดพลังงานกระตุ้น (Activation reaction) สูง และสามารถสร้างความร้อนจากปฏิกิริยาในปริมาณที่สูงด้วย เมื่อปฏิกิริยาเริ่มต้นขึ้น โดยการเพิ่มพลังงานจากภายนอกอย่างรวดเร็ว ความร้อนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากปฏิกิริยา มีเพียงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องได้ด้วยตัวเอง ตัวทำปฏิกิริยาจึงถูกทำให้ร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว ( $10^3 - 10^6$  K/s) ไปสู่อุณหภูมิที่สูงมาก (2,573 – 3,773 °C) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในระดับวินาที (ดังรูปที่ 2.8) จนอยู่ในสถานะเสมือนของปฏิกิริยาเอเดียเบติก (Pseudo – adiabatic) หมายถึง พลังงานที่ปลดปล่อยออกจากปฏิกิริยาคายความร้อนถูกใช้ไปกับการทำความร้อนให้กับสารตัวอย่างโดยไม่มีการสูญเสียให้กับสิ่งแวดล้อม

จากการวิจัยพบว่า อุณหภูมิเอดิเยเบติก (Adiabatic temperature,  $T_{ad}$ ) คือ อุณหภูมิที่ได้จากการวัดค่าความร้อนของปฏิกิริยาคายความร้อน และเป็นตัวกำหนดค่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบการเผาไหม้นั้น ๆ ทำให้ทราบว่า

ถ้า  $T_{ad} < 1,200$  °C จะไม่เกิดการเผาไหม้

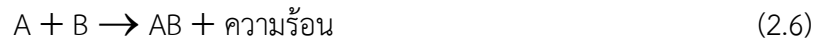
$T_{ad} > 1,800$  °C จะเกิดการเผาไหม้โดยการแผ่ด้วยตัวเอง

$T_{ad}$  อยู่ระหว่าง 1,200 – 1,800 °C คลื่นการเผาไหม้ไม่สามารถแผ่ออกไป จึงต้องให้ความร้อนกับชิ้นงานก่อนทำปฏิกิริยา



รูปที่ 2.8 ลักษณะการก้าวหน้าด้วยตัวเองของแนวปฏิกิริยากับเวลาของวัสดุผสม  $TiB_2$  – Mullite –  $Al_2O_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา SHS (ธวัช 2010)

ปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นของของแข็ง A และ B ที่เกิดขึ้น สามารถประมาณได้จากปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังสมการที่ 2.6 (รั้วช 2010)



สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน (Oxidation - reduction) ที่เกิดขึ้น ขณะเกิดปฏิกิริยา SHS ที่มีสารประกอบชนิดออกไซด์เข้ามาเกี่ยวข้อง มีรูปแบบความสัมพันธ์ ดังแสดงในสมการที่ 2.7



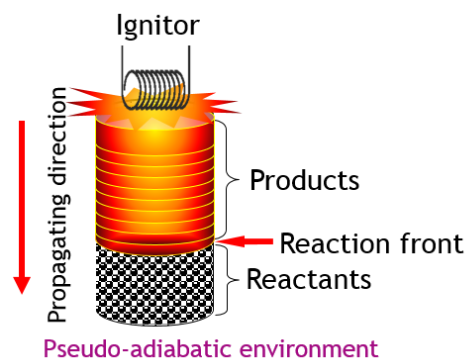
โดยที่

M	คือ	โลหะหรือโลหะผสม
A	คือ	โลหะหรือโลหะ
MO และ AO	คือ	ออกไซด์
$\Delta H$	คือ	ความร้อนที่ถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยา

ปฏิกิริยา SHS แบ่งเป็นขั้นตอนหลัก ได้ 3 ขั้นตอน ได้แก่

- การให้ความร้อนแก่ชิ้นงาน ณ ปลายด้านใดด้านหนึ่ง
- การเกิดปฏิกิริยา
- การผ่อนคลายหรือเย็นตัวกลับสู่สภาวะเริ่มต้น

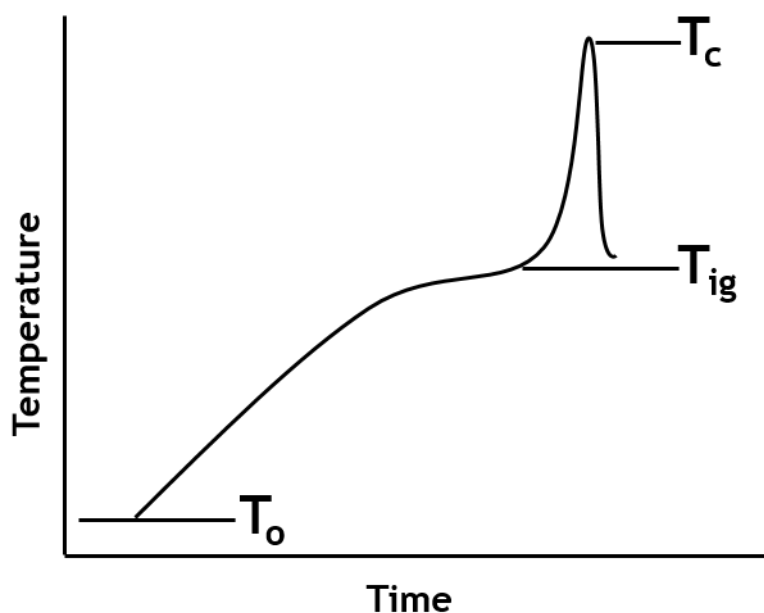
โดยปฏิกิริยาเริ่มต้นจากด้านหนึ่งของชิ้นงานที่อัดแน่น (Compact) และลูกกลมหักหน้าด้วยตัวเองไปยังอีกด้านหนึ่ง เมื่อแนวของปฏิกิริยา (Reaction front) เคลื่อนผ่านสารตั้งต้น ทำให้สารตั้งต้นนั้นเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยา SHS ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แบบจำลองการหักหน้าด้วยตัวเองของแนวปฏิกิริยาขณะเกิดปฏิกิริยา SHS (Tawat 2012)

ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิด (Gibbs energy of formation) จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิสำหรับกลุ่มของโลหะลดรูป (Reducing metals) (Al Mg Ca Zr Zn Ti C และ H<sub>2</sub>) ทุก ๆ สารตั้งต้นของโลหะจะให้ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิดออกไซด์เป็นลบในทุก ๆ ช่วงของอุณหภูมิ โลหะจะทำหน้าที่เป็นสารลดรูปได้ดีกว่าโลหะ และมีแนวโน้มของความสามารถในการลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยที่ Ca และ Mg จะให้ค่าพลังงานกิบส์ของการก่อเกิดออกไซด์สูงที่อุณหภูมิต่ำและมีอุณหภูมิจุดเดือด (Boiling) และการระเหย (Volatile) ที่ความดัน 1 atm เท่ากับ 1,090 °C และ 1,484 °C ตามลำดับ สำหรับ Al และ Zr จัดได้ว่าเป็นสารลดรูปที่ได้รับความนิยมมากกว่า เนื่องจากหาง่ายและราคาไม่สูงมากนัก (Wang et al. 1993)

จากรูปที่ 2.10 กระบวนการ SHS เริ่มต้นที่อุณหภูมิ (Original temperature : T<sub>0</sub>) สารตั้งต้นจะถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิการจุดระเบิด (Ignition temperature : T<sub>ig</sub>) ซึ่งก็คือจุดที่กระบวนการไม่ต้องการพลังงานเพิ่มเติมในการทำปฏิกิริยาแต่กลไกของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก โดยอุณหภูมิทางทฤษฎีสูงสุดของปฏิกิริยาหรือเรียกว่าอุณหภูมิเอเดียเบติกเกิดขึ้นภายใต้สมมุติฐานไม่สูญเสียความร้อนของปฏิกิริยาไปสู่สิ่งแวดล้อม ทำให้ในความเป็นจริงค่าอุณหภูมิการเผาไหม้สูงสุด (Combustion temperature : T<sub>c</sub>) จะมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิเอเดียเบติกเสมอ โดยปกติการเตรียมผงอัดของสารตั้งต้น จะกระทำภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิสูงสุดนี้



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยา SHS (ธวัช 2015)



ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเผาไหม้ในกระบวนการ SHS มีหลายประการ ดังนี้

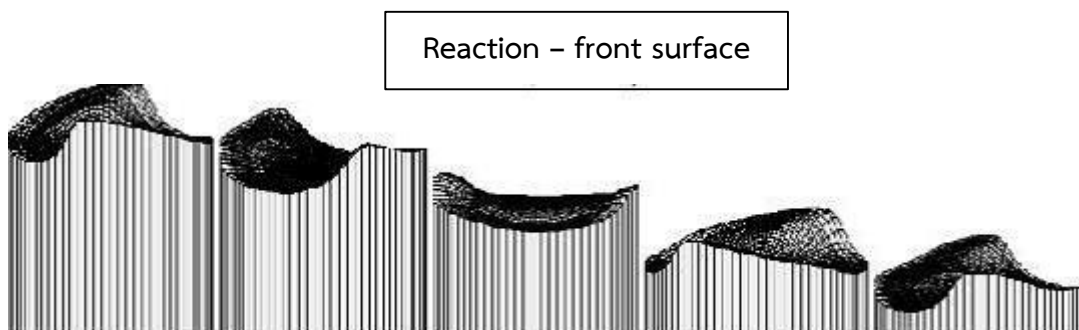
ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น (Reactant particle size)

ขนาดของสารตั้งต้นส่งผลต่อปฏิกิริยา SHS เนื่องจากกลไกของปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ขึ้นอยู่กับการกระจายของขนาดและบริเวณที่สัมผัสกัน (Contact area) ระหว่างอนุภาคกับสารตั้งต้น อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีการเสียดทานระหว่างอนุภาค (Interparticle friction) และมีสะพานเชื่อมอนุภาค (Particle bridging) จำนวนมาก

ความหนาแน่นก่อนทำปฏิกิริยา (Green density)

อนุภาคขนาดเล็กจะให้ความหนาแน่นกรีนที่สูง ทำให้ความเป็นไปได้ในการมีบริเวณที่แต่ละอนุภาคสัมผัสกันมีมากขึ้น ซึ่งอาจง่ายต่อการจุดระเบิดและการสูญเสียความร้อนไปจากการทำปฏิกิริยาน้อยลง ส่งผลให้การแพร่ระหว่างสารตั้งต้นมีอัตราสูงหลังจากเกิดความร้อนขึ้นในชิ้นงาน

ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นกรีนต่ำ เมื่อผ่านกระบวนการ SHS จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดโดยการยึดสูงขึ้น ส่วนชิ้นงานที่มีความหนาแน่นกรีนสูง ที่ผิวจะเกิดรอยเป็นชั้น เนื่องจากเกิดการเผาไหม้แบบหมุนวน ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แบบจำลองการเคลื่อนที่ของการเผาไหม้ที่ก้าวหน้าด้วยตัวเองแบบหมุนวน (ธวัช 2015)

ความหนาแน่นของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้นยังทำให้อัตราการซึมผ่านของแก๊สลดลง เมื่อความเร็วและการขยายตัวเชิงปริมาตรของแก๊สที่ติดขัดอยู่บนอนุภาคของสารตั้งต้นเพิ่มสูงขึ้น แก๊สที่กักอยู่ในช่องระหว่างอนุภาค (Interstices) จะพยายามดันสู่ภายนอก ทำให้ความดันภายในชิ้นงานเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีอุณหภูมิการจุดระเบิด วิธีการจุดระเบิด อุณหภูมิของการเผาไหม้ สัดส่วนทางเคมีและปริมาณสารสัมพันธ์ และสิ่งเจือปน ปัจจัยเหล่านี้สามารถส่งผลต่อการสังเคราะห์โดยการเผาไหม้ได้

ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการ SHS สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานในด้านต่าง ๆ เช่น

- วัสดุตัด ชัด และผงสำหรับขัด เช่น TiC
- วัสดุต้านทานความร้อน เช่น MoSi<sub>2</sub>
- วัสดุจำรูป เช่น TiNi
- สารประกอบเชิงโลหะทนความร้อนสูง เช่น NiAl
- ซีวีเล็กโทรดใช้สำหรับต้านทานการกัดกร่อน
- วัสดุเคลือบผิว
- ฟิ์มบาง เช่น MoSi<sub>2</sub> และ TiB<sub>2</sub>
- วัสดุผสม เช่น TiC + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- วัสดุแม่เหล็ก เช่น BaTiO<sub>3</sub> (ธวัช 2010)

## 2.4 การอัดขึ้นรูปร้อน (Hot pressing)

การอัดขึ้นรูปและนำไปเผา เพื่อให้ชิ้นงานมีความแน่นตัว (Densification) เริ่มต้นจากการอัดแน่นผงวัสดุ มีช่องว่างระหว่างอนุภาคปรากฏอยู่และไม่มี ความแข็งแรง เมื่อเริ่มให้ความดัน จะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค โดยอนุภาคมีการเติมในรูปขนาดใหญ่มาก่อน ส่งผลให้จำนวนการสัมผัสกับอนุภาครอบข้างสูงขึ้น การเพิ่มความดันจะทำให้การจัดเรียงตัวอนุภาคสูงขึ้น เนื่องจากความพยุบลงเมื่อจำนวนการสัมผัสและพื้นที่ที่สัมผัสกันของอนุภาคเพิ่มมากขึ้น ที่จุดสัมผัสต่าง ๆ เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงรูปแบบยึดหยุ่น โดยความดันสูงทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นโดยการขยายบริเวณสัมผัสผ่านการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก (นภิสพร 2005)

ในงานวิจัยนี้ เลือกใช้วิธีการอัดขึ้นรูปร้อน เนื่องจากต้องการให้ชิ้นงานมีความแน่นตัวสูง และให้ผงวัสดุเชื่อมติดกัน เพื่อคุณสมบัติที่ดีของชิ้นงาน ในการนำไปทดสอบเชิงกลต่อไป การอัดขึ้นรูปร้อน (Hot pressing; HP) หรือเรียกอีกชื่อว่า Hot isostatic pressing (HIP) สามารถใช้อัดผงโลหะหรือเซรามิก โดยภาชนะที่ใช้ใส่ผงสารนั้นจะทำมาจากโลหะที่มีจุดหลอมเหลวสูง และในกระบวนการจะใช้กลุ่มแก๊สอาร์กอนเป็นแรงดันในการอัด ซึ่งชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อน จะมีความคงทนต่อการแตกหักมากกว่าชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแบบปกติ

ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ จะได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูง มีโครงสร้างเกรนที่สม่ำเสมอ เนื่องจากมีแรงอัดทุกทิศทาง และสามารถอัดขึ้นรูปชิ้นงานที่มีความซับซ้อนและอัดขึ้นงานที่มีขนาดใหญ่ได้ และมีข้อจำกัด คือ เครื่องมือมีราคาแพงและใช้เวลานานกว่ากระบวนการอัดอื่น ๆ (วสุวัชรและสิริพรรณ)

## 2.5 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ที่ใช้เป็นแนวทางในการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ด้วยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง ซึ่งการสังเคราะห์ดำเนินการตามเงื่อนไขต่าง ๆ สรุปได้ดังนี้

Tamari และคณะ (1993) ศึกษาวัสดุผสมเซรามิกอะลูมินาที่มีปริมาณเส้นใยมัลไลต์แบบวิสเกอร์สูงถึงร้อยละ 30 ต่อปริมาตร ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,400 ถึง 1,600 °C ภายใต้แรงดัน 30 MPa เป็นเวลา 30 นาที งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค่าความต้านทานแรงดัด ความแข็ง โมดูลัสความยืดหยุ่น และความต้านทานต่อการแตกหักของชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนถูกตรวจสอบ วัสดุผสมเซรามิกอะลูมินา – เส้นใยมัลไลต์แบบวิสเกอร์ที่มีความหนาแน่นสูงได้จากการเผาที่ 1,600 °C กับปริมาณเส้นใยสูงถึงร้อยละ 30 ต่อปริมาตร วัสดุผสมที่มีปริมาณเส้นใยวิสเกอร์ร้อยละ 10 ต่อปริมาตรและผ่านการเผาอบที่อุณหภูมิ 1,600 °C แสดงถึงความแข็งแรงดัดที่อุณหภูมิห้องสูงสุดประมาณ 750 MPa ค่านี้ยังต่ำกว่าค่าความแข็งแรงสูงสุดของเซรามิกอะลูมินาซึ่งมีค่าประมาณ 850 MPa อย่างไรก็ตาม วัสดุผสมแสดงถึงความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูงและความแข็งที่สูงกว่าอะลูมินา โมดูลัสความยืดหยุ่นมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณเส้นใยวิสเกอร์ ไม่มีการปรับปรุงใด ๆ ถูกพบเกี่ยวกับความแกร่งของอะลูมินาโดยการเติมเส้นใยมัลไลต์แบบวิสเกอร์ มีการเปื่อยเบนของรอยแตกร้าวน้อยมาก โดยเส้นใยวิสเกอร์และการดึงออกของเส้นใยวิสเกอร์เกิดขึ้นในวัสดุผสม

Zhang และคณะ (2004) ศึกษาวัสดุผสมมัลไลต์ – โบรอนไนไตรด์ (BN) มีความแข็งแรงสูง โมดูลัสความยืดหยุ่นต่ำ และทนต่อความเครียดสูง ซึ่งถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีปฏิกิริยาการอัดขึ้นรูปร้อน (RHP) โดยใช้อะลูมิเนียมโบเรต ( $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  และ  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ) และซิลิคอนไนไตรด์เป็นวัสดุตั้งต้น เมื่อเทียบกับโมโนลิติกมัลไลต์แล้ว วัสดุผสมที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,800 °C แสดงให้เห็นถึงความแข็งแรงที่สูงกว่า 1.64 เท่า (540 MPa) โมดูลัสความยืดหยุ่นร้อยละ 70 (153 GPa) และความทนทานต่อความเครียดที่สูงกว่า 2.34 เท่า ( $3.53 \times 10^3$ ) การสังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านพบว่าวัสดุผสมนั้นมีโครงสร้างจุลภาคแบบไอโซโทรอปิกที่มีเกรนของเนื้อพื้นมัลไลต์ขนาดน้อยกว่า 1  $\mu m$  และแผ่นเฮกซะโกนอล BN (h – BN) ขนาดนาโน ที่มีความยาวประมาณ 200 nm และมีความหนาประมาณ 60 – 80 nm ความแข็งแรงที่สูงนั้นมาจากขนาดเกรนของเนื้อพื้นทีลดลงและผลของการเพิ่มความแกร่งเล็กน้อยจากแผ่น h – BN

Liu และคณะ (2011) ศึกษาผลของการเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ Ni ต่อความสามารถในการเผาอบพ่นึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลถูกศึกษาอย่างเป็นระบบ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าวัสดุผสม  $\text{TiB}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  ร้อยละ 30 ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อน มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณร้อยละ 96.2 เนื่องจากอนุภาคของ  $\text{TiB}_2$  ที่มีลักษณะคล้ายแผ่นและมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม และมีการโตของเกรน  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ส่วนเกิน เมื่ออุณหภูมิการเผาอบพ่นึกสูงกว่า  $1,700\text{ }^\circ\text{C}$  เกรน  $\text{TiB}_2$  ที่โตขึ้นสามารถพบได้ ซึ่งเห็นได้ชัดว่าช่วยเพิ่มความแข็งแรงต่อการแตกหักของเนื้อพื้น  $\text{TiB}_2$  แต่ทำให้ความแกร่งลดลง ดูเหมือนว่านอกเหนือจากการโตของเกรน สมบัติเชิงกลของวัสดุผสม  $\text{TiB}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  นั้นขึ้นอยู่กับความหนาแน่นสัมพัทธ์อีกด้วย อีกนัยหนึ่งสมบัติเชิงกลจะถูกกำหนดร่วมกันระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์และความแข็งแรงของเนื้อพื้น  $\text{TiB}_2$  อย่างไรก็ตามการเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  สามารถลดขอบเกรนและทำให้ความแกร่งของวัสดุดีขึ้น การเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ร้อยละ 30 ลงใน  $\text{TiB}_2$  ทำให้ได้ความแข็งแรงต่อการแตกหักเท่ากับ  $529\text{ MPa}$  ความแข็งวิกเกอร์เท่ากับ  $24.8\text{ GPa}$  และความแกร่งเท่ากับ  $4.56\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

Schneider และคณะ (2015) พบว่ามัลไลต์เป็นหนึ่งในวัสดุที่สำคัญที่สุดสำหรับทั้งเซรามิกดั้งเดิมและเซรามิกขั้นสูง มัลไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต  $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$  มีองค์ประกอบหลัก คือ ซิลิมาไนต์ งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับมัลไลต์ผลึกเดี่ยว มีการตรวจสอบเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของมัลไลต์ โดยเฉพาะการตรวจสอบมัลไลต์ที่มีโครงสร้าง backbone และศึกษาเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้ทางเทคนิคของมัลไลต์รวมถึงสมบัติเชิงกล (เช่น ความสามารถทางการอัดตัว ความแข็งแรง ความแกร่ง การคืบ) สมบัติทางความร้อน (เช่น การขยายตัวทางความร้อน ความจุความร้อน การแพร่ของอะตอม การนำความร้อน) สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง โดยเฉพาะความสัมพันธ์ของสมบัติทางโครงสร้างสำหรับการอธิบายข้อมูลการทดลองที่เกี่ยวข้อง พร้อมทั้งการปรับปรุงให้มัลไลต์มีสมบัติที่ดีขึ้น

Popov และคณะ (2015) ศึกษาวิธีการผลิตวัสดุผสมเซรามิก  $\text{TiB}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  ความแกร่งสูง โดยปฏิกิริยาการอัดขึ้นรูปร้อน โดยปฏิกิริยาคายความร้อนกับ  $\text{Al}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}$  และ  $\text{TiB}_2$  ถูกพัฒนา การใช้ส่วนประกอบเริ่มต้นที่หลอมเหลวได้ ( $\text{Al}$  และ  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ในขั้นตอนการอัดขึ้นรูปร้อนสามารถสร้างเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงกับโครงสร้างที่มีความละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิ  $1,900\text{ }^\circ\text{C}$  และความดัน  $20\text{ MPa}$  (หลังจากเผาอบพ่นึกไปแล้ว 8 นาที) โดยไม่มีการบดผงสารตั้งต้น วัสดุผสม  $\text{TiB}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนแสดงให้เห็นความแกร่งเท่ากับ  $9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ซึ่งมีค่าสูงกว่าของเซรามิก  $\text{TiB}_2$  ( $6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )

Ma และคณะ (2016) ศึกษาความเค้นคงค้างในเซรามิก  $ZrB_2 - SiC$  ที่มีการเติม WC หรือ ZrC ที่ถูกตรวจสอบโดยรามานสเปกโทสโกปี (RS) และเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) อุณหภูมิที่ความเค้นเริ่มสะสมถูกคำนวณ ความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปที่อุณหภูมิสูงของเซรามิก  $ZrB_2 - SiC$  ถูกตรวจสอบโดยการทดสอบความแข็งแรงดัดแบบ 4 จุด ภายใต้ความเค้นเท่ากับ 15, 25 MPa เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 1,600 °C และ 1,800 °C ผลการวิจัยพบว่าความเค้นอัดคงค้างอยู่ในอนุภาค SiC และมีความสอดคล้องกับความเค้นแรงดึงที่เกิดขึ้นในเนื้อพื้น  $ZrB_2$  ค่าความเค้นคงค้างเพิ่มขึ้นเป็น  $ZSZ (ZrB_2 - SiC - ZrC) < ZS (ZrB_2 - SiC) < ZSW (ZrB_2 - SiC - WC)$  ตามลำดับ อุณหภูมิที่วัสดุผสมเริ่มสะสมความเค้นที่เพิ่มขึ้นในลักษณะเดียวกัน ผลของพฤติกรรมที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเป็นผลมาจากขอบเกรนที่แตกต่างกันและเฟสที่แตกต่างกันในเซรามิกทั้งสาม ปรากฏการณ์นี้ถูกอธิบายโดยใช้แบบจำลอง ผลที่ได้สามารถเป็นแนวทางในการออกแบบวัสดุที่มีสมบัติเชิงกลที่เหมาะสมและเหมาะต่อการใช้งาน

Monteiro และ Sabioni (2016) เตรียมเส้นใยมัลไลต์โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนจากผงโทปาซ (Topaz) ทางธรรมชาติ ทั้งที่บริสุทธิ์และที่เจือด้วย  $La_2O_3$  และ/หรือ  $Y_2O_3$  ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การวิเคราะห์โดยเทอร์โมกราวิเมตรี (TG) และเทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของวัสดุ (DSC) แสดงให้เห็นว่าโทปาซมีการเปลี่ยนแปลงไปเป็นมัลไลต์ที่อุณหภูมิ 1,315 °C อุณหภูมิที่ลดลงเป็น 1,298 °C และ 1,111 °C เป็นผลมาจากการเจือ  $Y_2O_3$  และ  $La_2O_3$  ตามลำดับ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงให้เห็นถึงการสลายตัวทางความร้อนของโทปาซ เมื่อเจือด้วย  $La_2O_3$  ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ มัลไลต์และอะลูมินา และเมื่อเจือด้วย  $Y_2O_3$  ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ มัลไลต์ อะลูมินา และ  $Y_2Si_2O_7$  ภาพถ่าย SEM พิสูจน์ให้เห็นว่า สารตัวอย่างที่ถูกเจือมีอัตราส่วนของเส้นใยลดลง และแสดงให้เห็นถึงเฟสแก้วเล็กน้อยที่เหลืออยู่ เมื่อเทียบกับมัลไลต์บริสุทธิ์

Kumar และคณะ (2016) ศึกษาวัสดุผสมมัลไลต์ – เซอร์โคเนีย ที่มีเซอร์โคเนียร้อยละ 20 (โดยน้ำหนัก) ซึ่งถูกเตรียมโดยปฏิกิริยาการเผาไหม้ โดยใช้ผงเซอร์คอนที่ได้จากทะเลชายฝั่งอินเดียและทราย ซิลิมาไนท์ (Silimanite) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ร้อยละ 4 – 12 (โดยน้ำหนัก) ถูกนำมาใช้เป็นสารเติมแต่ง ผลของสารเติมแต่งต่อความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค รวมทั้งสมบัติทางกลและทางความร้อนถูกศึกษา การรวมตัวกันของ CaO ช่วยลดอุณหภูมิการแน่นตัวของวัสดุผสมลงเหลือ 1,550 °C เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีการเติม CaO ที่มีอุณหภูมิ 1600 °C CaO เกิดการก่อตัวเป็นเฟสของเหลวเล็กน้อย (แคลเซียมอะลูมินซิลิเกต) ซึ่งทำให้ง่ายต่อการเผาไหม้ เมื่อเติม CaO ทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของวัสดุผสมลดลงถึงร้อยละ 4 หลังจากนั้นขนาดเกรนเพิ่มขึ้นอีกครั้ง เมื่อเติม CaO สารตัวอย่างที่เติม CaO ร้อยละ 4 แสดงค่าความแข็งแรงดัดเท่ากับ 225 MPa ค่าความต้านทานต่อการแตกหักเท่ากับ 6 MPa.m<sup>1/2</sup> และมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยฉับพลันที่เพิ่มขึ้น CaO ทำให้เซอร์โคเนียเกิดเป็นเฟสเตตระโกนอล ซึ่งทำให้มีสมบัติทางกลที่ดีขึ้น

Kiumars และคณะ (2016) ศึกษาวัสดุผสมเซรามิก  $TiB_2 - SiC$  ที่มีปริมาณของเส้นใยวิสเกอร์  $SiC$  ( $SiC_w$ ) ที่แตกต่างกันเป็นสารตัวเติมเซรามิกในการเผาอบผนัง เตรียมโดยกระบวนการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ  $1,850\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้ความดัน  $20\text{ MPa}$  สำหรับการเปรียบเทียบเซรามิกโมโนลิติก  $TiB_2$  ก็ถูกผลิตขึ้นภายใต้อุณหภูมิ ความดันบรรยากาศ และเวลาในการเผาเดียวกันโดยกระบวนการอัดขึ้นรูปร้อน ผลของกระบวนการผลิตและเส้นใยวิสเกอร์  $SiC$  ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค พัฒนาการของเฟส และสมบัติเชิงกลถูกศึกษา การวัดความแข็งแรงแสดงให้เห็นความแข็งแรงเริ่มต้นเพิ่มขึ้นสำหรับ  $TiB_2 - SiC$  เมื่อเปรียบเทียบกับ  $TiB_2$  นอกจากนี้ การปรับปรุงความแกร่งก็มีสาเหตุมาจากผลของการเพิ่มความแข็งแรงและความแข็งแรงของเส้นใยวิสเกอร์  $SiC$  เช่น การเบี่ยงเบนของรอยแตกร้าว ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าความแน่นตัวที่เพิ่มขึ้นของวัสดุผสมเซรามิก  $TiB_2 - SiC$  เกิดจากการเพิ่มเส้นใยวิสเกอร์  $SiC$  และการลดลงของสิ่งเจือปนออกไซด์ จากการทำปฏิกิริยากับเส้นใยวิสเกอร์  $SiC$  และถูกกำจัดออกจากชั้นผิวของอนุภาค  $TiB_2$  เช่นเดียวกันกับปฏิกิริยาระหว่างอนุภาค  $TiB_2$  และเส้นใยวิสเกอร์  $SiC$  นำไปสู่การก่อเกิดของเฟส  $TiC$  ในเนื้อพื้น โดยทั่วไปสรุปได้ว่าความสามารถในการเผาอบผนังของวัสดุผสมเนื้อพื้น  $TiB_2$  นั้น ได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นอย่างยอดเยี่ยม โดยการเติมเส้นใยวิสเกอร์  $SiC$  เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก  $TiB_2$  เฟสเดียว

Arish และคณะ (2017) สังเคราะห์เซรามิกจากปฏิกิริยาระหว่าง  $H_3BO_3$   $C_{14}H_{16}O_2Si$  และ  $C_{12}H_{28}O_4Zr$  โดยวิธีการ Solventless การวิเคราะห์ทางความร้อน (TGA) ของพอลิเมอร์แสดงการสลายตัวที่อุณหภูมิ  $900\text{ }^{\circ}C$  เท่ากับร้อยละ 71 การแตกตัวของเซอร์โคโนโบโรไฮไลเซนในบรรยากาศอาร์กอนถูกตรวจสอบตามมาตรฐานกระบวนการไพโรไลติกจนถึงอุณหภูมิ  $1,650\text{ }^{\circ}C$  พัฒนาการทางโครงสร้างจุลภาคของเฟสเซรามิก ถูกสร้างขึ้นมาโดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด, รามานสเปกโตรสโกปี, เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลที่ได้แสดงการแตกตัวที่ดีที่อุณหภูมิ  $1,650\text{ }^{\circ}C$  ซึ่งประกอบด้วย  $\beta - SiC$ ,  $ZrB_2$  และคาร์บอนอิสระ

Hui และคณะ (2017) ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิก  $ZrB_2 - SiC$  โดยวิธีการอัดขึ้นรูปร้อนแบบสองขั้นตอน ในช่วงอุณหภูมิ  $1,500 - 1,800\text{ }^{\circ}C$  โดยใช้ผง  $ZrB_2$  ขนาดนาโน เซรามิก  $ZrB_2 - SiC$  ที่ได้ มีความแข็งแรงดัดสูงเท่ากับ  $1,044 \pm 79\text{ MPa}$  และมีความต้านทานต่อการแตกหักเท่ากับ  $6.21 \pm 0.25\text{ MPa}\cdot m^{1/2}$  พร้อมทั้งมีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงมากกว่าร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ยังมีความแข็งแรงดัดที่สูงกว่า  $ZrB_2 - SiC$  ที่ใช้วิธีการอัดขึ้นรูปร้อนในขั้นตอนเดียว ณ อุณหภูมิการเผาอบผนังเดียวกัน

Xu และคณะ (2017) สังเคราะห์วัสดุผสมเซรามิกคอร์รันดัม – มัลไลต์ ที่มีความแข็งแรงสูง มีการเปลี่ยนรูปแบบถาวรต่ำ และมีประสิทธิภาพด้านต่าง ๆ ดีที่อุณหภูมิสูง วัสดุผสมเซรามิกคอร์รันดัม – มัลไลต์ ถูกสังเคราะห์จากแอนดาลูไซต์ และ  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  โดยเทคนิคการสังเคราะห์ขณะเกิดปฏิกิริยา ผลของอัตราส่วนระหว่างมัลไลต์/คอร์รันดัม และอุณหภูมิการเผาอบมีต่อการดูดซึมน้ำ ความพรุนตัวปรากฏ ความหนาแน่นรวม ความแข็งแรงดัด ความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยฉับพลัน เฟสสารประกอบ และโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานถูกตรวจสอบ ผลการศึกษาพบว่า การสังเคราะห์มัลไลต์จากแอนดาลูไซต์และคอร์รันดัมเป็นที่น่าพอใจ ซึ่งช่วยปรับปรุงความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยฉับพลัน โดยไม่มีการแตกร้าวกเกิดขึ้น หลังจากทำการทดสอบการเปลี่ยนอุณหภูมิโดยฉับพลัน 30 รอบ ( $1,100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ถึงอุณหภูมิห้อง ปล่อยให้เย็นในอากาศ) สูตร A4 (แอนดาลูไซต์ : ร้อยละ 37.31  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  : ร้อยละ 62.69  $\text{TiO}_2$  : ร้อยละ 1, มัลไลต์ : คอร์รันดัม = ร้อยละ 6:4) เมื่อเผาอบที่อุณหภูมิ  $1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  วัสดุผสมชนิดที่เหมาะสม ซึ่งได้ระบุไว้ดังนี้ : การดูดซึมน้ำร้อยละ 0.15 ความพรุนตัวปรากฏร้อยละ 0.42 และความหนาแน่นรวมเท่ากับ  $3.21\text{ g/cm}^3$  ความแข็งแรงดัดเท่ากับ  $117.32\text{ MPa}$  เฟสสารประกอบของชิ้นงานก่อนเผาอบผนึกและหลังการทดสอบการเปลี่ยนอุณหภูมิโดยฉับพลัน ได้แก่ มัลไลต์และคอร์รันดัม การแตกหักของผลึกเป็นการแตกหักแบบผ่าเกรนและแตกหักแบบตามขอบเกรน

A. Raghdi และคณะ (2017) ศึกษาเกี่ยวกับฮาลอยไซต์แอลจีเรีย (Algerian) ซึ่งเป็นแร่ดินที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติและถูกใช้เป็นสารตั้งต้นราคาถูกสำหรับการผลิตวัสดุผสมมัลไลต์ – เซอร์โคเนีย ฮาลอยไซต์ถูกทำปฏิกิริยาโดยการเผากับโบฮีไมต์ (Boehmite) และเซอร์โคเนีย ในช่วงอุณหภูมิ  $1,250 - 1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การวิเคราะห์ความแตกต่างทางความร้อนของสาร (DTA) การศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร (TG) การศึกษาสัมประสิทธิ์การขยายตัวของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ที่อุณหภูมิสูง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นเทคนิคที่ทำมาใช้กับวัสดุที่เตรียมได้ อิทธิพลของปริมาณ  $\text{ZrO}_2$  ต่อโครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น ความแข็งแรง และสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุผสมถูกตรวจสอบ ฮาลอยไซต์แอลจีเรียถูกพบว่าเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสมมัลไลต์ต้นทุนต่ำ ตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งหมดแสดงการเปลี่ยนแปลงภายในชั้นเดียวที่อุณหภูมิ  $1,550\text{ }^{\circ}\text{C}$  พร้อมทั้งมีการก่อเกิดของโมนอลิติกมัลไลต์ในส่วนผสมฮาลอยไซต์ – โบฮีไมต์ และวัสดุผสมมัลไลต์ – เซอร์โคเนีย วัสดุผสมที่ได้มีค่าความแข็งแรงและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำ เมื่อเทียบกับโมนอลิติกมัลไลต์ วัสดุผสมที่มี  $\text{ZrO}_2$  ร้อยละ 10 มีค่าความแข็งแรงสูงสุดเท่ากับ  $13.5\text{ GPa}$  วัสดุผสมที่มี  $\text{ZrO}_2$  ร้อยละ 30 มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำสุดเท่ากับ  $7.5725 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง  $200$  ถึง  $1,500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Hui และคณะ (2018) ศึกษาวัสดุผสมมัลไลต์ – เซอร์โคเนีย ( $ZrO_2$ ) ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการอัดขึ้นรูปร้อน ผลของอุณหภูมิการเผาอบผนังและเวลาในการเผาต่อโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบเฟสและสมบัติเชิงกลของวัสดุผสมถูกตรวจสอบ ผลการทดลองพบว่าขนาดเกรนของ  $t - ZrO_2$  มีการแปรผันตามอุณหภูมิและเวลาการเผาอบผนัง และความแข็งแรงต่อการแตกหักสูงสุดเท่ากับ 674.05 MPa และความแกร่งเท่ากับ  $12.08 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  เมื่ออุณหภูมิในการเผาอบอยู่ที่  $1,500 \text{ }^\circ\text{C}$  กับเวลาในการเผาเท่ากับ 20 นาที และ 60 นาที ตามลำดับ วิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนและสมบัติเชิงกลของวัสดุผสม mullite –  $ZrO_2$  เป็นครั้งแรก ผลการวิจัยพบว่าความเค้นสูงสุดที่อินเทอร์เฟซของ mullite –  $ZrO_2$  เพิ่มขึ้นตามการโตของเกรน  $t - ZrO_2$  ซึ่งเพิ่มการสร้างและการกักตัวของรอยแตกบนขอบเกรนอย่างมีนัยสำคัญ และลดความแข็งแรงต่อการแตกหักและความแกร่งของวัสดุผสมเซรามิก mullite –  $ZrO_2$

Zhezhen และ Rasit (2018) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของผง  $TiB_2$  ขนาดเล็กกว่าไมครอน ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อน ที่ได้จากวิธีการสารตั้งต้นที่เคลือบด้วยคาร์บอนแบบพิเศษ เมื่ออุณหภูมิในการอัดขึ้นรูปร้อนเพิ่มขึ้นจาก  $1,500 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็น  $1,800 \text{ }^\circ\text{C}$  ทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นและตัวอย่างยังคงมี  $TiB_2$  เพียงเฟสเดียว ผง  $TiB_2$  สามารถถูกเผาอบผนังให้ได้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณร้อยละ 94.5 ที่อุณหภูมิ  $1,800 \text{ }^\circ\text{C}$  ในครั้งแรกโครงสร้างเกรนที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่เป็นเอกลักษณ์ ซึ่งถูกตรวจพบจากเฟสของเหลวชั่วคราวหรือปฏิกิริยาการเผาอบผนังบอไรต์ ยังเกิดจากปฏิกิริยาเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ  $1,800 \text{ }^\circ\text{C}$  นอกจากนี้ ตัวอย่างเผาอบผนังที่อุณหภูมิ  $1,800 \text{ }^\circ\text{C}$  มีโครงสร้างจุลภาคที่ละเอียด (เกรนยาวประมาณ  $0.3 - 3 \mu\text{m}$ ) และมีสมบัติเชิงกลสูง (ความแข็งแรงประมาณ  $27.6 \pm 2.3 \text{ GPa}$  ความแข็งแรงต่อการแตกหักประมาณ  $560 \pm 49 \text{ MPa}$  และความแกร่งประมาณ  $6.5 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ )

Xianzhi และคณะ (2019) ศึกษาผลของปริมาณ SiC อุณหภูมิการเผาอบผนังและอัตราส่วนของ  $Al_2O_3/SiO_2$  ต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของวัสดุผสมเซรามิก อะลูมินา – มัลไลต์ – เซอร์โคเนีย – ซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $Al_2O_3 - \text{mullite} - ZrO_2 - SiC$ ) ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อน ถูกตรวจสอบอย่างเป็นระบบ ผลการวิจัยพบว่าวัสดุผสมเซรามิกมีการรวมกันของสมบัติต่าง ๆ ที่ยอดเยี่ยม เมื่อปริมาณ SiC อยู่ที่ร้อยละ 20 ต่อปริมาตร และเผาที่อุณหภูมิ  $1,530 \text{ }^\circ\text{C}$  โดยมีความแข็งแรง ความแกร่ง และความต้านทานต่อการแตกหักมีค่าเท่ากับ  $17.5 \text{ GPa}$ ,  $12.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  และ  $970 \text{ MPa}$  ตามลำดับ ความแกร่งและความต้านทานต่อการแตกหักที่สูงกว่าเซรามิกโมโนลิติก  $Al_2O_3$  และวัสดุผสมพื้น  $Al_2O_3$  ซึ่งมีสาเหตุมาจากโครงสร้างจุลภาคที่เล็กละเอียดของวัสดุผสมและผลที่เสริมกันของการหักเหของรอยแตกเร็ว การดึงออก การแตกแขนง และกลไกการเพิ่มความแกร่งจากการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เกิดจากเกรน  $Al_2O_3$  แบบคอลัมน์และแผ่น SiC ที่เกิดขึ้นในเซรามิก รวมถึงอนุภาค  $ZrO_2$  ที่พบในเซรามิก



### บทที่ 3

#### การดำเนินการวิจัย (Research methodology)

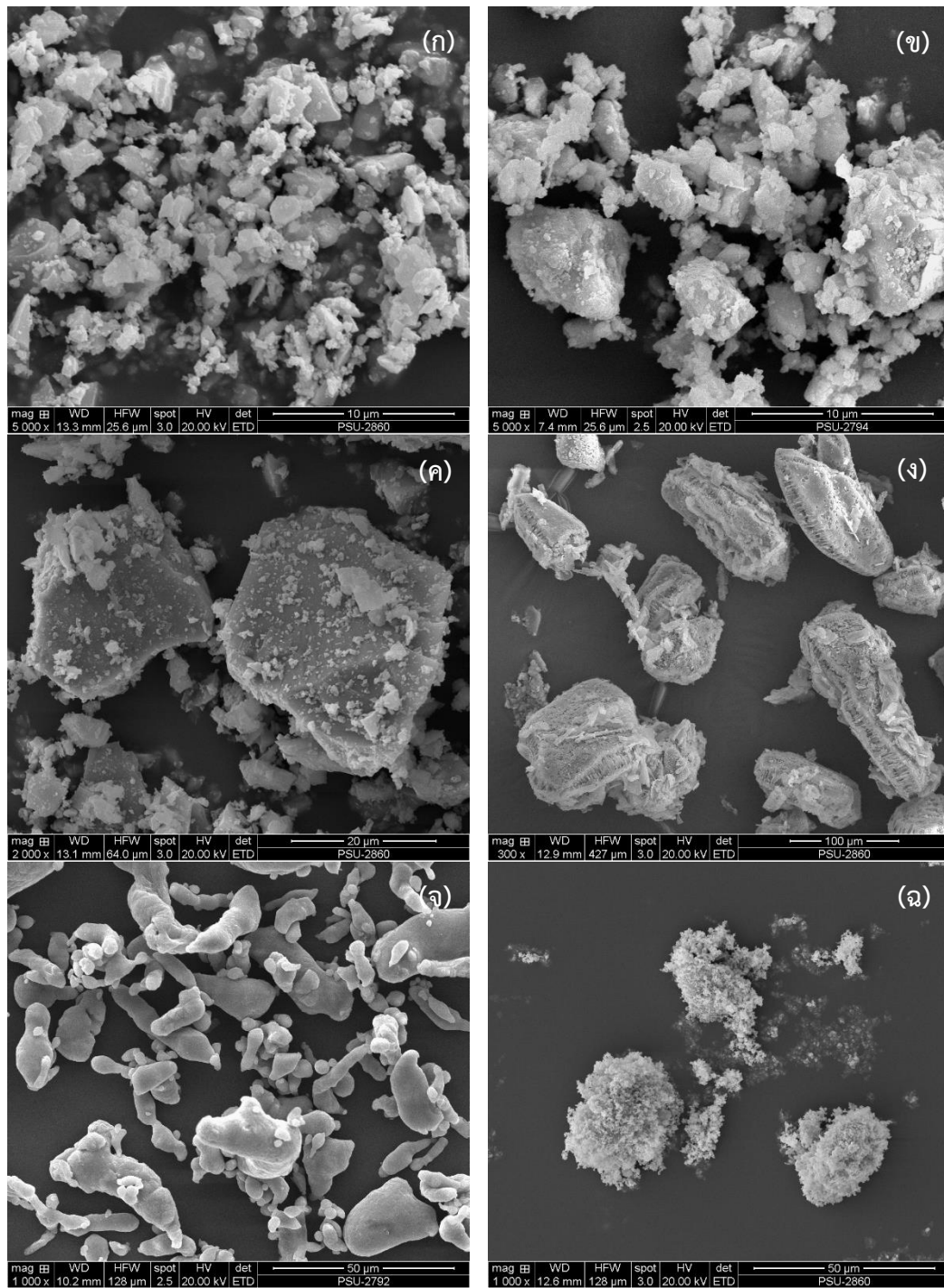
สำหรับการดำเนินการในงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วยสารเคมีที่ใช้ วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite รวมถึงขั้นตอนการดำเนินการ

##### 3.1 สารเคมี

ข้อกำหนดทางเทคนิค (Specification) ของสารเคมีที่ใช้ในการทำการทดลอง แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 และลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ของผงสารตั้งต้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.1 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ (%)	ขนาดอนุภาค ( $\mu\text{m}$ )	ผู้ผลิต
Zirconium (IV) silicate ( $ZrSiO_4$ )	–	$<2$	Alfa Aesar, USA
Zircon sand	–	$\sim 177.70$ (วิเคราะห์ด้วย LPSA)	บ.สินแร่สาคร จ.นราธิวาส
Silicone (lume) (Si)	98.5	37	Sigma – Aldrich, USA
Boron trioxide ( $B_2O_3$ )	98	$\sim 44-50$	Sigma – Aldrich, USA
Aluminium (Al)	93	45	Himedia Laboratories, India
Iron oxide ( $Fe_2O_3$ )	99	$<5$	Sigma – Aldrich, USA



รูปที่ 3.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง (ก)  $ZrSiO_4$  (ข) Zircon sand (ค) Si (ง)  $B_2O_3$  (จ) Al และ (ฉ)  $Fe_2O_3$

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

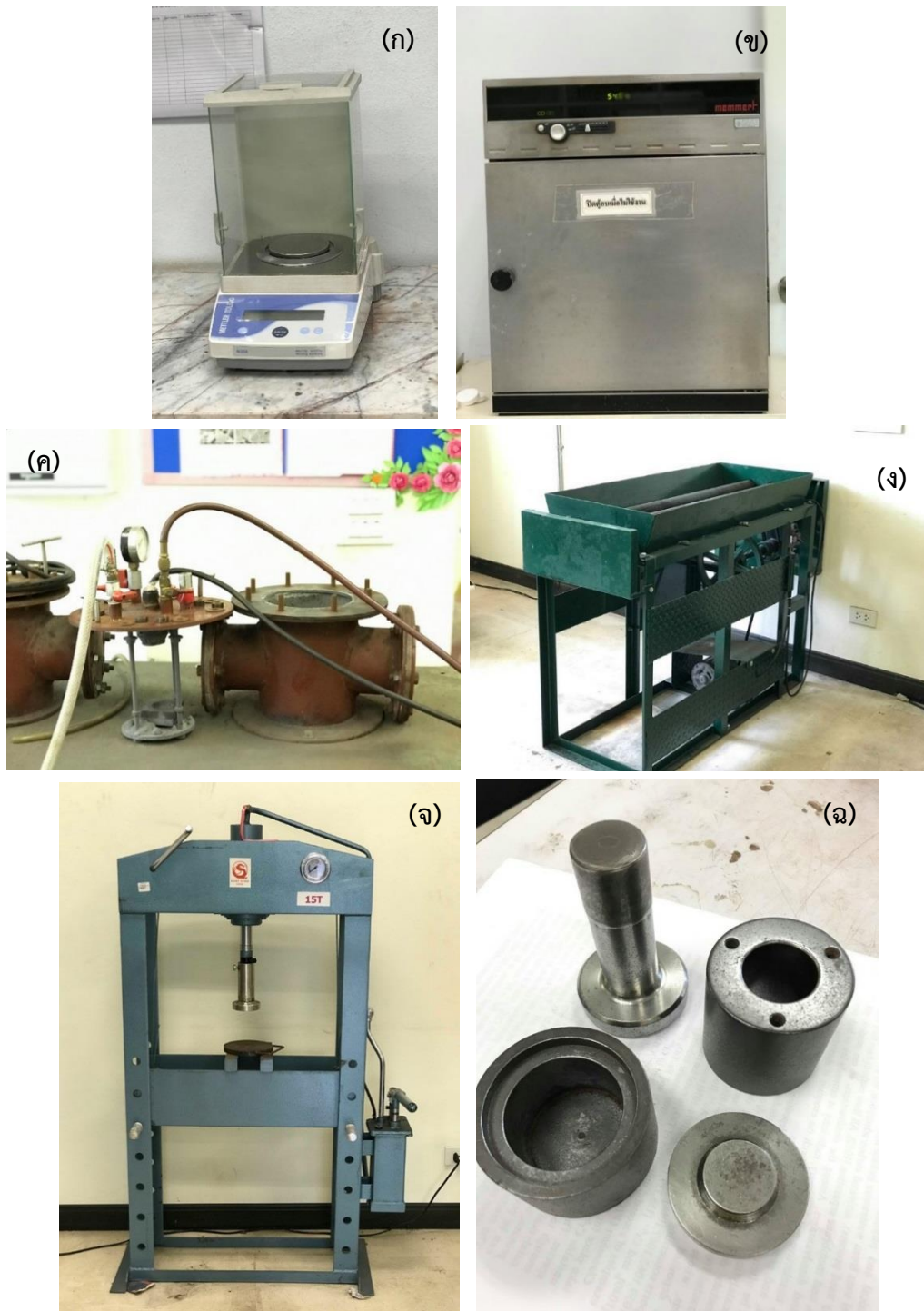
อุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับทำการทดลอง ตรวจสอบลักษณะเฉพาะ และทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 และรูปเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เครื่องมือที่ใช้ในการอัดแน่นและเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบสมบัติ เครื่องมือทดสอบสมบัติเชิงกล และเครื่องมือสำหรับตรวจสอบลักษณะเฉพาะได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.2 3.3 3.4 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์และเครื่องมือ	ยี่ห้อ	รุ่น/ชนิด
เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง: Electronic balance	Mettler Toledo	AL204
ตู้อบ: Oven	Memmert	UNB400
เครื่องผสมสารด้วยลูกบอล: Ball mill	ประดิษฐ์โดย กลุ่มวิจัยเซรามิก และวัสดุผสม, CEME	-
แม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม (25.4 mm $\phi$ ): Tool steel mould	-	SKD11
เตาปฏิกรณ์ SHS: SHS reactor	ประดิษฐ์โดย รศ.ดร.สุธรรม นียมवास	-
ตะแกรงคัดขนาด: Sieve	TOKYO SCREEN CO.,LTD.	JIS Z8801
เครื่องคัดขนาด	Nitto	ANF – 30
เครื่องบดผสมสารแบบพลังงานสูง (High energy ball mill)	Fritsch GMBH	Pulverisette 6
กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด: Scanning electron microscope, SEM	FEI	QUANTA 400
เครื่องวิเคราะห์สารประกอบโดยอาศัย การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์: X – ray diffractometer, XRD	PANalytical	Empyrean
เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสง รังสี: X – ray fluorescence, XRF	PANalytical	Axios – Max

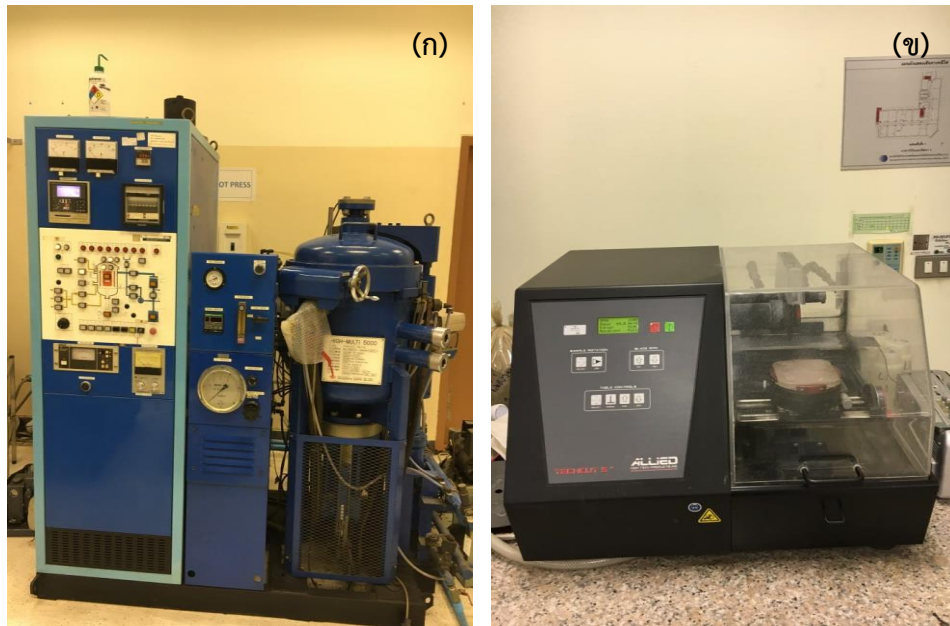
ตารางที่ 3.2 (ต่อ) อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์และเครื่องมือ	ยี่ห้อ	รุ่น/ชนิด
เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน: Simutaneous thermal analysis, STA	Jupiter	449F3
เครื่องวิเคราะห์ธาตุโดยอาศัยการกระจายค่าพลังงาน: Energy dispersive x – ray spectrometer, EDX	Oxford	X-Max
เครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค: Laser particle size analyzer (LPSA)	Beckman Coulter	LS 230
ชุดวัดความหนาแน่น	Sartorius	YDK03
เครื่องอัดขึ้นรูป (Hydraulic press)	HUAT SENG	1939
เครื่องอัดขึ้นรูปร้อน (Hot pressing)	FUJI DEMPA KOGYO CO.,LTD.	FVPHP-R-5 FRET-20
เครื่องตัดขึ้นงาน (Precision high speed saw)	ALLIED	TechCut 5
เครื่องทดสอบอเนกประสงค์: Universal testing machine	LLOYD Instruments LTD.	LF plus
เครื่องทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์: Vicker micro – hardness	KARL FRANK GMBH	38532
เครื่องทดสอบการขยายตัวทางความร้อน: Dilatometer	NETSCH	DIL 402 Expedis Classic



รูปที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite (ก) เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง (ข) ตู้อบ (ค) เตาปฏิกรณ์ SHS (ง) เครื่องผสมสารด้วยลูกบอล (จ) เครื่องอัดไฮดรอลิก และ (ฉ) แม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับอัดสาร





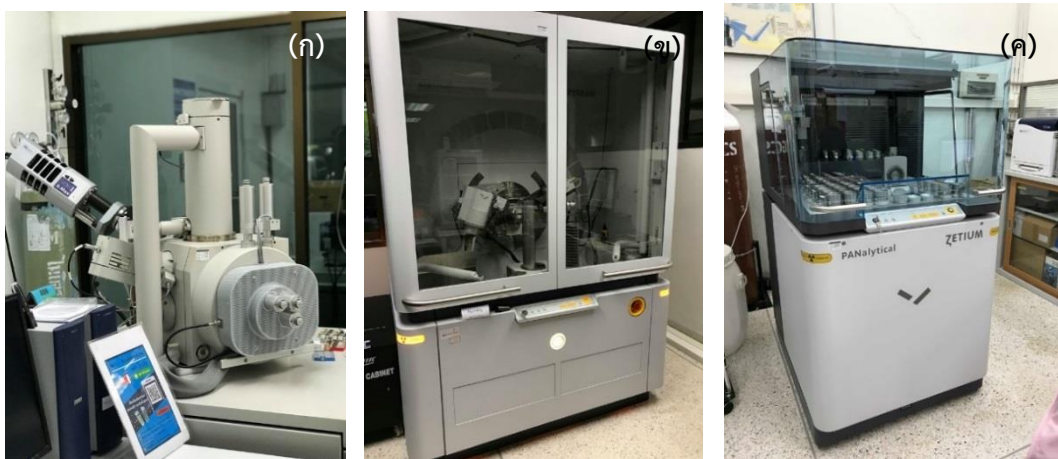
รูปที่ 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการอัดแน่นและเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบสมบัติ (ก) เครื่องอัดขึ้นรูปร้อน และ (ข) เครื่องตัดชิ้นงานขนาดเล็ก



รูปที่ 3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติเชิงกล (ก) เครื่องมือทดสอบความแข็งแรงต่อการดัดโค้ง และ (ข) เครื่องมือทดสอบความแข็งแรงแบบวิกเกอร์



รูปที่ 3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติทางความร้อน ไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer)



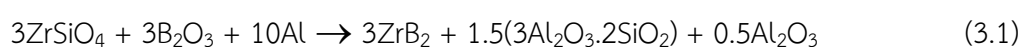
รูปที่ 3.6 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ (ก) SEM with EDX (ข) XRD และ (ค) XRF

### 3.3 หัวข้อศึกษาและวิธีการทดลอง

#### 3.3.1 ศึกษาผลของระบบสารตั้งต้นจากแหล่งที่ต่างกัน

1. ศึกษาผลของระบบสารตั้งต้นจากแหล่งที่ต่างกัน ได้แก่  $ZrSiO_4$  ที่เป็นหางแร่ และ  $ZrSiO_4$  ทางเชิงการค้า (Commercial grade) ต่ออัตราการคายความร้อน อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดเฟสของสารผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

2. ทำการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite จากสมการที่ 3.1 ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$T_{ad}^* = 2,035 \text{ } ^\circ\text{C}$$

\* พื้นฐานจากการคำนวณด้วยโปรแกรม HSC<sup>®</sup> chemistry V. 5.1

โดยสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่มีความดันเท่ากับ 0.5 MPa โดยอาศัยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง และใช้ขดลวดทังสเตนเป็นแหล่งให้ความร้อน

**ตารางที่ 3.3** สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.1) สำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite ในระบบสารตั้งต้น  $ZrSiO_4 + B_2O_3 + Al$

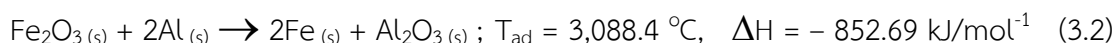
	สารตั้งต้น		
	$ZrSiO_4$	$B_2O_3$	Al
อัตราส่วนโดยโมล	3.00	3.00	10.00
อัตราส่วนโดยน้ำหนัก	2.04	4.06	1.00
น้ำหนักสารสุทธิ 10 g	5.35	2.03	2.62

**ตารางที่ 3.4** สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในสมการที่ (3.1) สำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน +  $B_2O_3 + Al$

	สารตั้งต้น		
	Zircon sand	$B_2O_3$	Al
อัตราส่วนโดยโมล	3.00	3.00	10.00
อัตราส่วนโดยน้ำหนัก	2.04	4.06	1.00
น้ำหนักสารสุทธิ 10 g	5.35	2.03	2.62



โดยในสมการที่ 3.1  $T_{ad}$  ของระบบน้อยกว่า  $2,200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทำให้การสังเคราะห์ในขั้นตอนนี้อาจมีปัญหากับอุณหภูมิที่ยังไม่สูงมากพอที่จะหลอมละลายสารตั้งต้นได้ เนื่องจากมีความร้อนไม่เพียงพอและมีเฟสที่ไม่ต้องการเหลืออยู่ ทำให้ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ดังนั้น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Al}$  จึงถูกนำมาใช้เป็นสารเพิ่มความร้อนแก่ปฏิกิริยา (Heat generator) ดังแสดงในสมการที่ 3.2 (Tawat 2017)

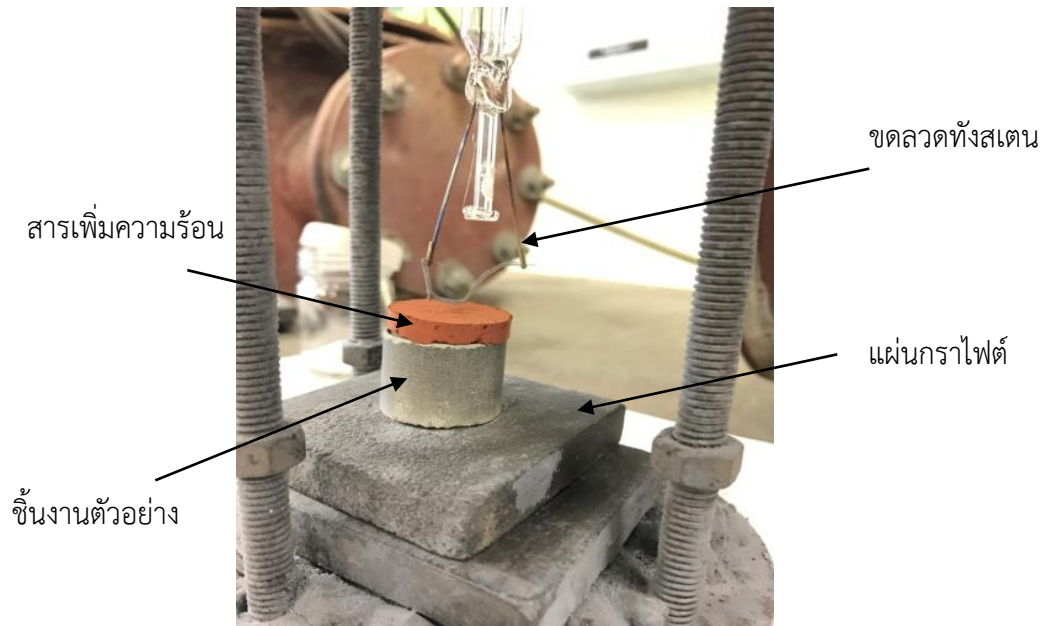


ตารางที่ 3.5 สัดส่วนของสารผสมระหว่าง  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Al}$  ใช้ในสมการที่ (3.2) สำหรับจุดระเบิดและเพิ่มความร้อนแก่ปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์วัสดุผสม  $\text{ZrB}_2 - \text{mullite}$  ทั้งในระบบสารตั้งต้น  $\text{ZrSiO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  และทรายเซอร์คอน +  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$

	Heat generator	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}$
อัตราส่วนโดยโมล	1	2
อัตราส่วนโดยน้ำหนัก	2.95939	1
น้ำหนักสารสุทธิ 5 g	3.7372	1.2628

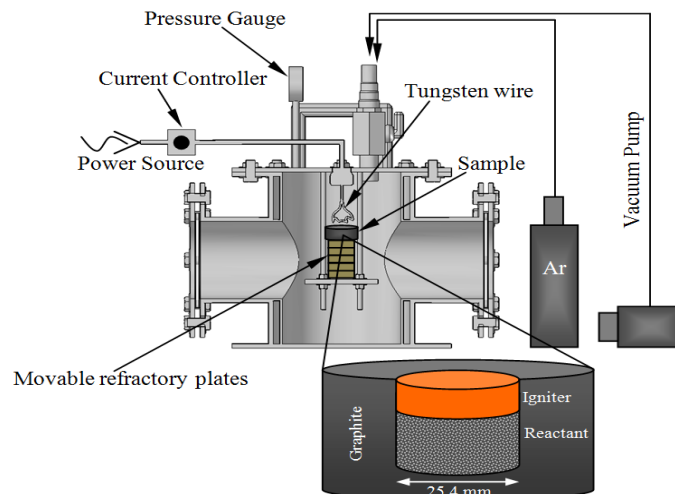
#### ขั้นตอนการดำเนินการ : สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน

1. ผงสารตั้งต้นแต่ละชนิดจะถูกตวงน้ำหนักตามสัดส่วนปริมาณสารสัมพันธ์ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ ซึ่งมีน้ำหนักสุทธิ 10 กรัม
2. ผงสารตั้งต้นจะถูกบดผสมแบบแห้งด้วยลูกบอลโดยใช้ลูกบอลเซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ ) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 60 นาที
3. หลังจากนั้นสารผสมดังกล่าวจะถูกอัดขึ้นรูปในแกนเดี่ยว (Uniaxial) ให้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง  $25.4\text{ mm}$  และมีความหนาแน่นกรีน (Green density) ร้อยละ 50 – 60 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี
4. ชิ้นงานตัวอย่างจะถูกนำไปวางบนแผ่นกราฟไฟต์ที่ปรับความสูงให้ได้ระดับภายในเตาปฏิกรณ์ SHS และมีสารเพิ่มความร้อนวางด้านบนของชิ้นงานตัวอย่าง (แสดงในรูปที่ 3.7) โดยห้องสำหรับทำปฏิกิริยาจะถูกสุบอากาศออก เพื่อให้ภายในเป็นสุญญากาศเป็นเวลา 5 นาที
5. เติมด้วยแก๊สอาร์กอนปริมาตร  $0.5\text{ MPa}$  โดยที่กระบวนการดังกล่าวจะถูกทำซ้ำอีกสองรอบ เพื่อให้มั่นใจได้ว่าระบบจะมีแก๊สอาร์กอนปกคลุมอยู่อย่างสมบูรณ์ ซึ่งช่วยให้ไม่มีการสูญเสียความร้อนให้แก่สิ่งแวดล้อม



รูปที่ 3.7 ชิ้นงานตัวอย่างก่อนจุดระเบิด

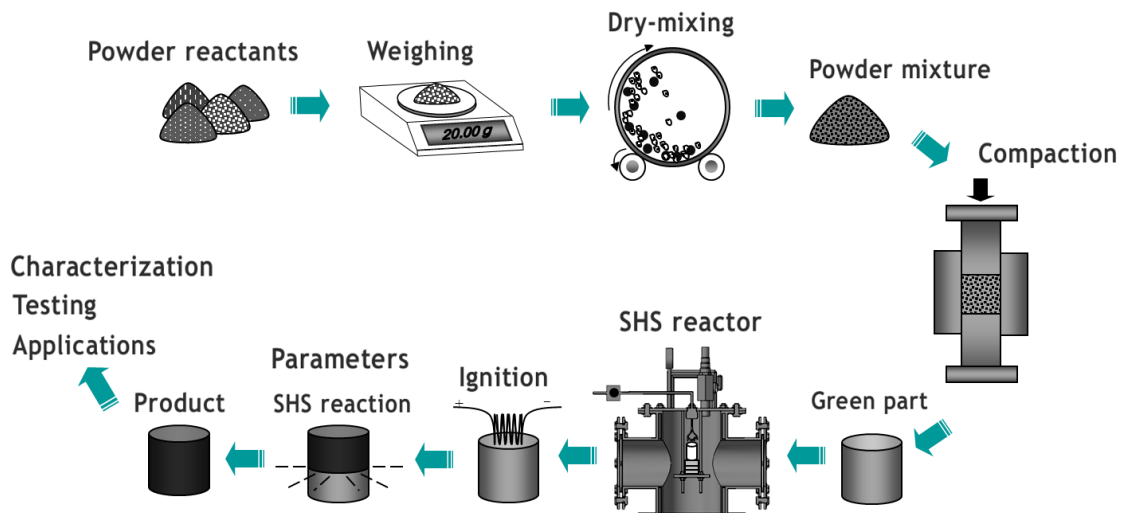
เครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์จะประกอบไปด้วยเตาปฏิกรณ์ SHS ที่สามารถควบคุมบรรยากาศภายในได้ และมีขดลวดทังสเตนที่เชื่อมต่อกับระบบควบคุมและแหล่งจ่ายไฟฟ้าเป็นตัวให้ความร้อนสำหรับการจุดระเบิด เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา SHS ดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 แสดงวิธีการวางชิ้นงานในการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน (ดัดแปลงจาก ธวัช 2017)

6. หลังจากจุดระเบิด ชิ้นงานจะได้รับความร้อนและคายความร้อนออกมาจากขดลวดทังสเตน และแนวของการเผาไหม้ (Combustion front) จะมีทิศทางการแผ่ขยายลุกลามจากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งของชิ้นงาน จนปฏิกิริยาดำเนินเสร็จสมบูรณ์

ภายหลังจากปฏิกิริยาและชิ้นงานเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ความดันภายในเตาปฏิกรณ์จะถูกปล่อยออกไปพร้อมกับฝุ่นผงสู่ระบบกักเก็บ และสารผลิตภัณฑ์จะถูกนำออกจากเตาปฏิกรณ์ SHS หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์จะถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติต่อไป ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite โดยสรุป ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite ด้วยกระบวนการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูงที่ใช้ในงานวิจัยนี้ (ดัดแปลงจาก ธวัช 2014)

#### การหาปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ โดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณ (Semi quantitative)

การหาปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของพีคจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของวัสดุผสม โดยคำนวณได้จากสมการที่ 3.3 (ธวัช 2014)

$$\text{ปริมาณเฟส (ร้อยละโดยน้ำหนัก)} = \frac{\text{เฟสที่ต้องการ}}{\text{เฟสทั้งหมด}} \times 100\% \quad (3.3)$$

### 3.3.2 ศึกษาผลของบรรยากาศในการสังเคราะห์ที่ต่างกัน

จากการศึกษาในหัวข้อที่ 3.3.1 พบว่าการใช้สารตั้งต้นในระบบทรายเซอร์คอน +  $B_2O_3$  + Al สามารถสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite ได้เป็นผลสำเร็จ ดังนั้นผู้วิจัยจึงนำทรายเซอร์คอนมาทำการศึกษาค้นคว้าผลของบรรยากาศในการสังเคราะห์ที่ต่างกัน

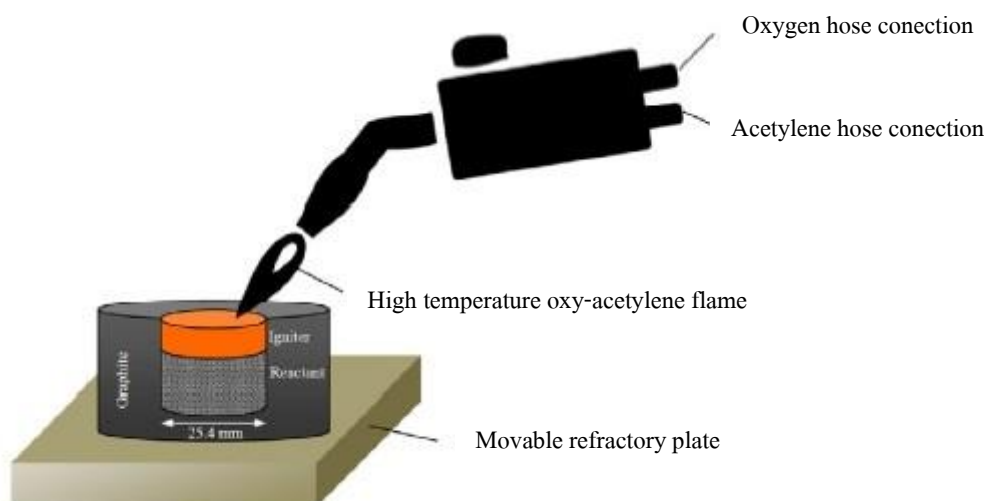
กล่าวคือ สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ (Air) และแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่ส่งผลต่ออัตราการคายความร้อน อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดเฟสของสารผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาการเผาไหม้

โดยใช้สารตั้งต้นในระบบทรายเซอร์คอน,  $B_2O_3$  และ Al จากปฏิกิริยาที่ (3.1) และใช้สัดส่วนสารตั้งต้นดังตารางที่ 3.4

ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์และวิธีการดำเนินการในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน จะดำเนินการภายใต้เงื่อนไขเดียวกันกับหัวข้อที่ 3.3.1

#### ขั้นตอนการดำเนินการ : สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ

1. ผงสารตั้งต้นแต่ละชนิดจะถูกตวงน้ำหนักตามสัดส่วนปริมาณสารสัมพันธ์ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.4 และสารตั้งต้นที่ผสมแล้วมีน้ำหนักสุทธิเท่ากับ 10 กรัม
2. ผงสารตั้งต้นจะถูกผสมแบบแห้งด้วยลูกบอลโดยใช้ลูกบอลเซอร์โคเนีย ( $ZrO_2$ ) ที่อุณหภูมิห้องให้เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 60 นาที
3. หลังจากนั้นสารผสมจะถูกอัดขึ้นรูปในแกนเดี่ยว (Uniaxial) ให้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25.4 mm และมีความหนาแน่นกรีน (Green density) ร้อยละ 50 – 60 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี
4. วางชิ้นงานลงบนวัสดุทนไฟและวางสารเพิ่มความร้อนด้านบนของชิ้นงานตัวอย่างแล้วพ่นเปลวไฟจากแก๊สออกไซด์เซเทิลลงบนชิ้นงานบริเวณมุมด้านใดด้านหนึ่ง (ดังแสดงในรูปที่ 3.10) เมื่อชิ้นงานเกิดการจุดระเบิดและเริ่มต้นปฏิกิริยาแล้ว จึงนำเปลวไฟออกได้



รูปที่ 3.10 ภาพลักษณะการจุดระเบิดสารตั้งต้นด้วยการใช้เปลวความร้อนจากแก๊สออกซิอะเซทีลีนในอากาศปกติ (ดัดแปลงจาก ธวัช 2017)

### 3.3.3 ศึกษาผลของระยะเวลาในการบดทรายเซอร์คอน (Zircon sand)

จากการศึกษาในหัวข้อที่ 3.3.2 พบว่าการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนได้ผลที่ดีกว่าการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ (ผลจะแสดงไว้ในบทที่ 4)

ดังนั้น ผู้วิจัยจึงนำการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนมาใช้ในการศึกษาผลของระยะเวลาในการบด (Milling duration) ทรายเซอร์คอน ที่ส่งผลต่ออัตราการคายความร้อน อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดเฟสของสารผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาการก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง

1. ศึกษาผลของเวลาในการบดทรายเซอร์คอนแบบพลังงานสูง ที่ใช้ระยะเวลาในการบดทรายเซอร์คอนแตกต่างกัน ได้แก่ 120 240 360 และ 480 นาที
2. ใช้สารตั้งต้นในระบบ Zircon sand  $B_2O_3$  และ Al โดยอาศัยปฏิกิริยาที่ (3.1) และใช้สัดส่วนสารตั้งต้นดังตารางที่ 3.4
3. ขั้นตอนการสังเคราะห์และวิธีการดำเนินการในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน จะกระทำภายใต้เงื่อนไขเดียวกันกับหัวข้อที่ 3.3.1

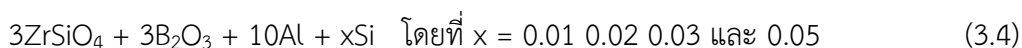
### 3.3.4 ศึกษาผลของการเติมซิลิกอน (Si) ในระบบสารตั้งต้น

จากการศึกษาในหัวข้อที่ 3.3.3 พบว่าการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ใช้ทรายเซอร์คอนที่บดพลังงานสูงในระยะเวลา 360 นาที เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด (ผลจะแสดงไว้ในบทที่ 4) ผู้วิจัยจึงนำทรายเซอร์คอนที่ผ่านการบดพลังงานสูง 360 นาที มาใช้ทำการศึกษาผลของผลของการเติมซิลิกอนในระบบสารตั้งต้นต่อเกิดเฟส  $ZrB_2$  และ Mullite โดยปฏิกิริยาการเผาไหม้

ในเงื่อนไขนี้ ผู้วิจัยต้องการลดปริมาณอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ที่เหลืออยู่จากเงื่อนไขก่อนหน้านี้ (ผลแสดงไว้ในบทที่ 4) จึงทำการศึกษาโดยการเติมซิลิกา ( $SiO_2$ ) เพื่อให้ไปทำปฏิกิริยากับอะลูมินาที่เหลืออยู่ เกิดเป็นมัลไลต์ ( $3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$ ) มากขึ้น แต่เมื่อเติมซิลิกา พบว่า หลังการเผาไหม้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ กับสารตั้งต้น สาเหตุอาจมาจากซิลิกาเป็นสารประกอบออกไซด์ มีการอมความร้อนสูง จึงทำให้ไม่เกิดการเผาไหม้

จากการสืบค้นงานวิจัยเพิ่มเติม ผู้วิจัยพบว่าการเติมซิลิกอน (Si) ลงในระบบสารตั้งต้น มีส่วนช่วยในการเพิ่มโอกาสให้เฟสอะลูมินาทำปฏิกิริยากับซิลิกอนในระหว่างเกิดการเผาไหม้อะลูมินาที่เหลือค้างมีปริมาณลดลงและก่อเกิดเฟสมัลไลต์ที่มากขึ้นได้ โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Yeh และคณะ ในปี ค.ศ. 2014 และ 2016 ดังนั้น ผู้วิจัยจึงได้ศึกษาการเติมซิลิกอนลงในระบบสารตั้งต้น เพื่อสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ในเงื่อนไขนี้ ดังนี้

1. ศึกษาผลของการเติมซิลิกอนในปริมาณ 0.01 0.02 0.03 และ 0.05 โมล
2. ทำการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  โดยใช้สารตั้งต้นในระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดด้วยพลังงานสูง 360 นาที)  $B_2O_3$  และ Al โดยอาศัยปฏิกิริยาที่ (3.4) และใช้สัดส่วนการเติมซิลิกอนดังตารางที่ 3.6



ตารางที่ 3.6 สัดส่วนการเติมซิลิกอนที่ใช้ในสมการที่ (3.2) สำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูง 360 นาที) +  $B_2O_3$  + Al

ปริมาณการเติม Si	
อัตราส่วนโดยโมล	น้ำหนักสาร (g)
0.01	0.32
0.02	0.64
0.03	0.95
0.05	1.59

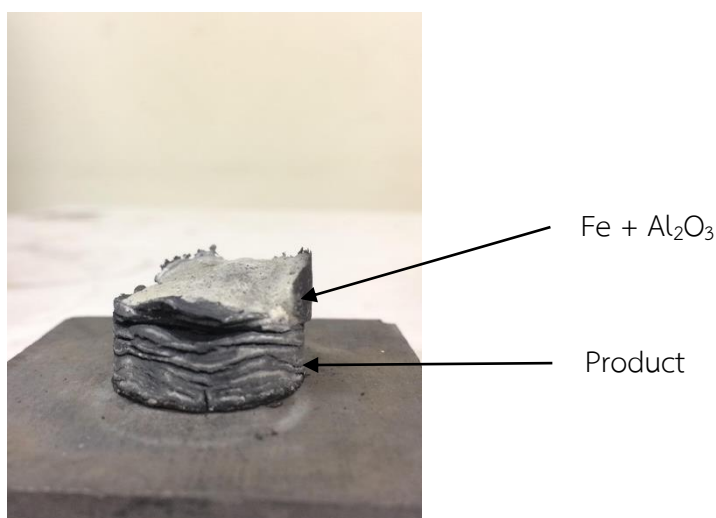
โดยขั้นตอนการสังเคราะห์และวิธีการดำเนินการในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน จะกระทำภายใต้เงื่อนไขเดียวกันกับหัวข้อที่ 3.3.1

### 3.3.5 การเตรียมผงสารสำหรับนำไปอัดขึ้นรูปร้อน

#### ขั้นตอนการดำเนินการ

1. สังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ที่ได้จากเงื่อนไขที่ดีที่สุด คือ ใช้สารตั้งต้นในระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที),  $B_2O_3$  และ Al สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน (Ar) และเติมซิลิกอนปริมาณ 0.01 โมล

ชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้จะแยกส่วนกันอย่างชัดเจนระหว่าง  $Fe + Al_2O_3$  (ผลิตภัณฑ์จากสารเพิ่มความร้อน) และ  $ZrB_2 + mullite$  (ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ) ดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 ชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา SHS

2. กระจาย  $Fe + Al_2O_3$  และสารผลิตภัณฑ์ออกจากกัน จากนั้นนำสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการไปย่อยให้เป็นชิ้นที่เล็กลงและนำไปบดพลังงานสูงเป็นเวลา 60 นาที

3. นำผงสารผลิตภัณฑ์มาคัดขนาดด้วยเครื่องขนาด  $<45 \mu m$  แสดงในรูปที่ 3.12



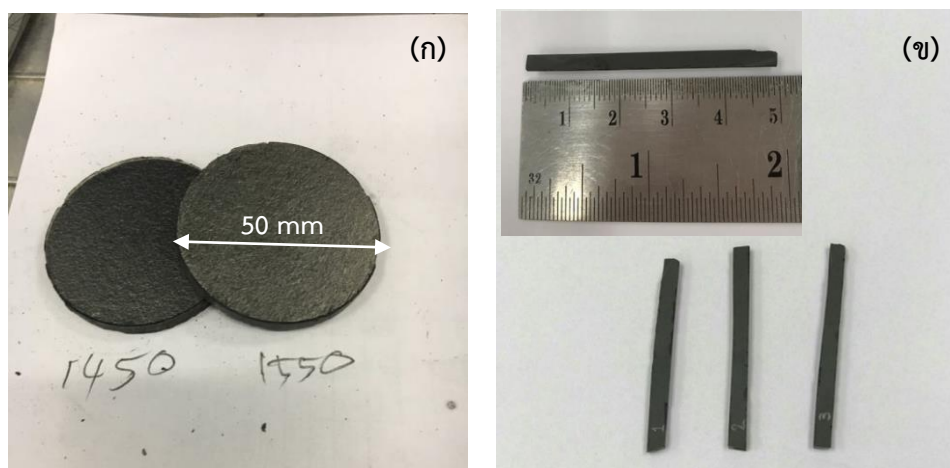
รูปที่ 3.12 ผงสารผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากคัดขนาด  $<45 \mu m$

### 3.3.6 การขึ้นรูปและการเตรียมชิ้นงานสำหรับการทดสอบสมบัติ

#### ขั้นตอนการดำเนินการ

1. ใช้ผงสารน้ำหนัก 30 กรัม ต่อการอัดขึ้นรูปร้อนแต่ละอุณหภูมิ (1,450 °C, 1,550 °C และ 1,650 °C) อัดขึ้นรูปร้อนในลักษณะแผ่นกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 mm (รูปที่ 3.13 (ก)) ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปร้อน ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน (Ar) โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาที ให้แรงอัดเท่ากับ 25 MPa คงแรงอัดไว้เป็นเวลา 60 นาที

2. นำไปตัดด้วยเครื่องตัดชิ้นงานขนาดเล็ก ให้ชิ้นงานมีลักษณะเป็นแท่ง (Bar shape) ให้ได้ขนาด 3 x 4 x 40 mm ตามมาตรฐาน ISO 14704: 2000 ดังแสดงในรูปที่ 3.13 (ข)



รูปที่ 3.13 รูปชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูป (ก) ลักษณะของชิ้นงานแผ่นกลมหลังผ่านการอัดขึ้นรูปร้อน และ (ข) ชิ้นงานที่ถูกตัดให้อยู่ในลักษณะแท่ง (Bar shape) ตามมาตรฐาน ISO 14704: 2000



### 3.3.7 การทดสอบความหนาแน่นและปริมาตรรูพรุน

การทดสอบความหนาแน่นและปริมาตรรูพรุนของตัวอย่าง จะดำเนินการทดสอบตามหลักการของอาร์คิมิดีสแสดงในสมการที่ (3.5) และ (3.6) (Sililuk et al. 2019) หรือตามมาตรฐาน ASTM C373 – 72

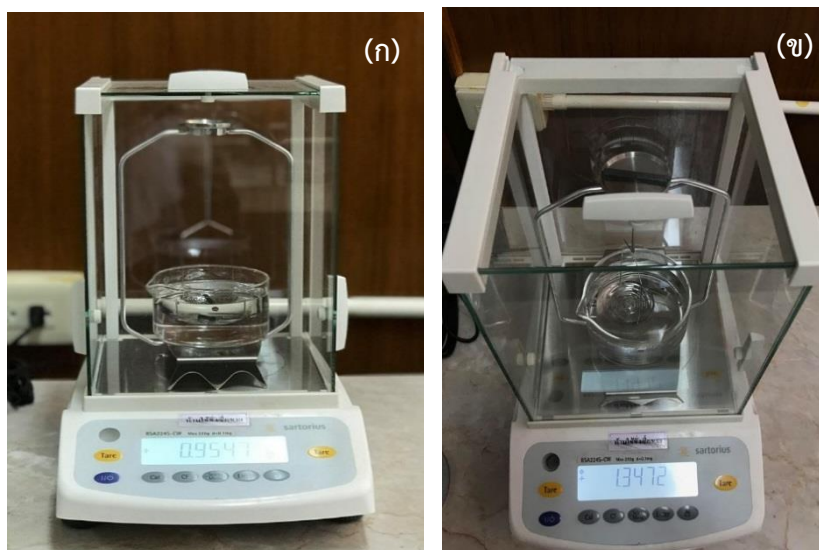
$$D_{\text{sintered}} = \frac{W_0}{W_2 - W_1} \rho_{\text{water}} \quad (3.5)$$

$$P = \frac{W_2 - W_0}{W_2 - W_1} \times 100\% \quad (3.6)$$

โดยที่	$D_{\text{sintered}}$	=	ความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผา
	$P$	=	ความพรุนตัว
	$W_0$	=	น้ำหนักแห้ง
	$W_1$	=	น้ำหนักแขวนลอยในน้ำ
	$W_2$	=	น้ำหนักอิมมัวในน้ำ
	$\rho$	=	ความหนาแน่นของน้ำ (1 g/cm <sup>3</sup> )

#### ขั้นตอนการดำเนินการ

- นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนไปทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 150 °C จากนั้นนำไปพักไว้ให้เย็นในหม้อดูดความชื้น (Dessicator) แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนักแห้ง ( $W_0$ )
- นำชิ้นงานไปต้มในน้ำกลั่นให้เดือดเป็นเวลา 300 นาที จากนั้นทิ้งตัวอย่างไว้ในน้ำเป็นเวลา 1,440 นาที
- นำชิ้นงานไปชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำ ( $W_1$ )
- นำชิ้นงานที่ผ่านการชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำแล้ว ไปชั่งน้ำหนักอิมมัวในน้ำ ( $W_2$ ) โดยใช้ผ้าชุบน้ำบิดให้หมาดแล้ว เช็ดน้ำส่วนเกินที่ผิวออก แล้วจึงทำการชั่งน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 3.14
- นำผลที่ได้ไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นและปริมาตรรูพรุนของตัวอย่าง

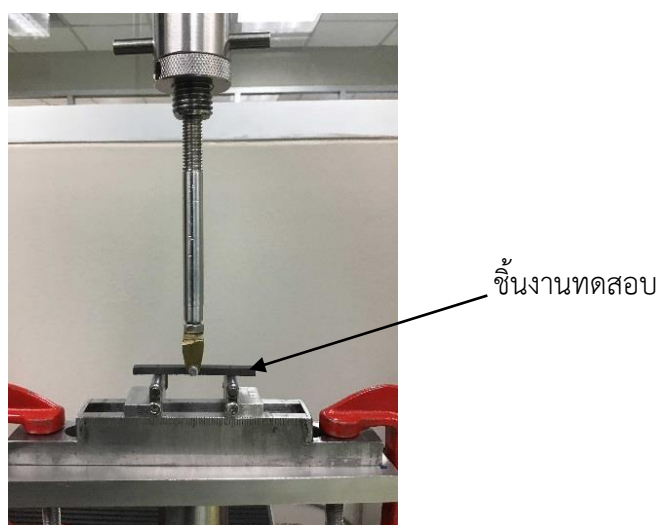


รูปที่ 3.14 ลักษณะการทดสอบหา (ก) การชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำ และ (ข) การชั่งน้ำหนักอิมมิดีวในอากาศ

### 3.3.8 การทดสอบความแข็งแรงต่อการดัดโค้ง

#### ขั้นตอนการดำเนินการ

ทดสอบความแข็งแรงต่อการดัดโค้ง ด้วยเทคนิคการดัดโค้งแบบแรงกระทำ 3 จุด (Three – point bending) ดังแสดงในรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 แสดงรูปการทดสอบความแข็งแรงต่อการดัดโค้งแบบแรงกระทำ 3 จุด

### เงื่อนไขและสถานะที่ใช้ในการทดสอบ

- ความกว้างของจุดรองรับตัวอย่าง (Support span) = 30 mm
- ความเร็วในการกดตัดโค้ง (Crosshead speed) = 0.5 mm/min
- ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง

การคำนวณความทนต่อการตัดโค้งแบบแรงกระทำ 3 จุด คำนวณได้จากสมการที่ (3.5) (Chen et al. 2019)

$$\sigma = \frac{3FL}{2BH^2} \quad (3.5)$$

โดยที่	$\sigma$	=	ความทนต่อการตัดโค้งของชิ้นงาน
	F	=	ขนาดของแรงกดที่ทำให้ชิ้นงานแตกหัก (N)
	L	=	ความกว้างของจุดรองรับตัวอย่าง (mm)
	B	=	ความกว้างของตัวอย่าง (mm)
	H	=	ความสูงของตัวอย่าง (mm)

### 3.3.9 การทดสอบความแข็งจุลภาค

ทดสอบความแข็งแรงจุลภาค ด้วยการวัดความแข็งแบบวิกเกอร์ (Vickers hardness)

#### เงื่อนไขและสถานะที่ใช้ในการทดสอบ

- น้ำหนักกด = 10 kg (98 N) ในกรณีอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 °C และ
- น้ำหนักกด = 20 kg (196 N) ในกรณีอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,550 °C และ 1,650 °C
- เวลาทดสอบ = 15 วินาที
- กำลังขยายในการวัดรอยกด = 100 เท่า
- จำนวนจุดกด = 5 จุด
- หัวกดเป็นเพชรรูปทรงสี่เหลี่ยมปิรามิดมีมุมปลายแหลม

การคำนวณหาค่าความแกร่งของวัสดุโดยใช้เทคนิคอินเดนเทนชัน (Farhadi et al. 2016) คำนวณได้จากสมการที่ 3.6

$$K_{IC} = \frac{0.203Ha^{1/2}}{(c/a)^{3/2}} \quad (3.6)$$

โดยที่	$K_{IC}$	=	ค่าความแกร่ง (MPa.m <sup>1/2</sup> )
	H	=	ค่าความแข็งวิกเกอร์ (HV)
	a	=	ความยาวเส้นทแยงมุม (mm)
	c	=	ความยาวรอยแตก (mm)

### 3.3.10 การทดสอบสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน

ทดสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion) ด้วยเครื่องวัดการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Dilatometer)

เงื่อนไขและสภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

- ขนาดของตัวอย่าง 3 x 4 x 10 mm
- อุณหภูมิเริ่มต้น 30 °C
- อุณหภูมิสิ้นสุด 1,200 °C
- อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5 °C/min

การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of Thermal expansion) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.7

$$CTE = \frac{\Delta L / L_0}{\Delta T} \quad (3.7)$$

โดยที่	CTE	=	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (/K)
	$\Delta L$	=	ความยาวที่เปลี่ยนแปลงไป (mm)
	$L_0$	=	ความยาวที่อุณหภูมิห้อง (mm)
	$\Delta T$	=	อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป (K)

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล (Results and Discussions)

#### 4.1 ผลการศึกษาาระบบสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน

ศึกษาผลของระบบสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ได้แก่  $ZrSiO_4$  ทางการค้า และ  $ZrSiO_4$  ที่เป็นหางแร่ คือ ทรายเซอร์คอน ดังนั้น จึงนำทรายเซอร์คอนไปวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบเชิงออกไซด์ด้วยเทคนิคการเรืองด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRF) แสดงดังตารางที่ 4.1

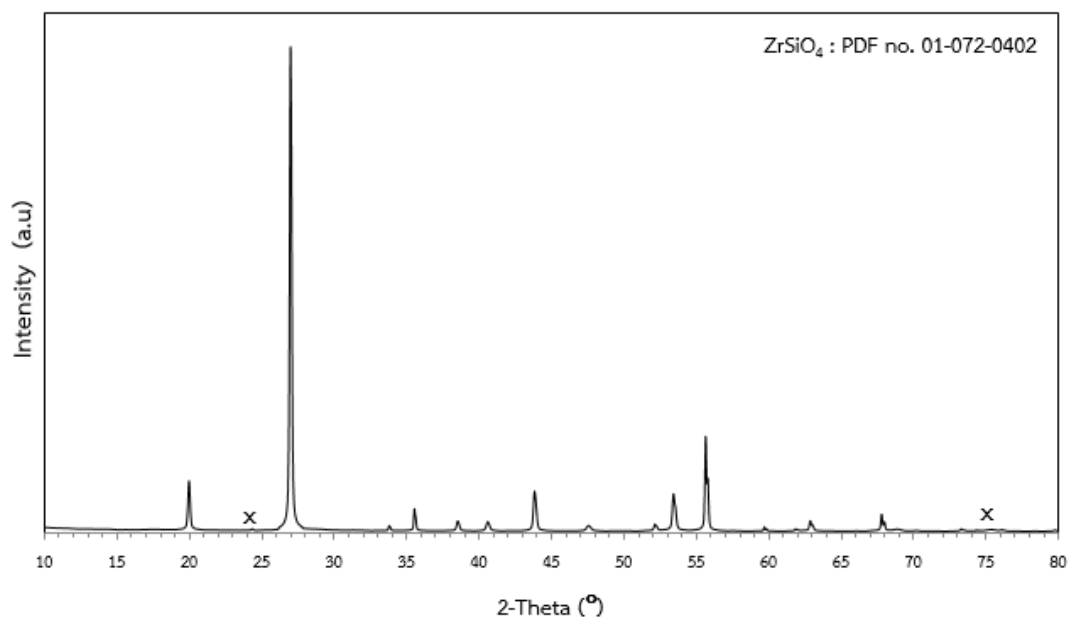
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของทรายเซอร์คอนด้วยเทคนิคการเรืองด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRF)

สารประกอบ	ความเข้มข้น (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
$Al_2O_3$	2.14
$As_2O_3$	0.14
CaO	0.16
$CeO_2$	0.32
$Cr_2O_3$	0.10
$Cs_2O$	1.50
$Fe_2O_3$	0.87
$HfO_2$	1.90
$K_2O$	0.03
$La_2O_3$	0.16
MnO	0.11
$Nd_2O_3$	0.23
$P_2O_5$	0.63
$Sc_2O_3$	0.07
$SiO_2$	28.37
$ThO_2$	0.14
$TiO_2$	1.61
U	0.05
$Y_2O_3$	0.33
ZnO	0.02
$ZrO_2$	61.12

จากตารางที่ 4.1 พบว่า ในทรายเซอร์คอนประกอบด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) และซิลิกา ( $SiO_2$ ) เป็นสารประกอบหลัก และเมื่อนำทรายเซอร์คอนไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่ามี เซอร์โคเนียมซิลิเกต ( $ZrSiO_4$ ) เป็นสารประกอบหลัก

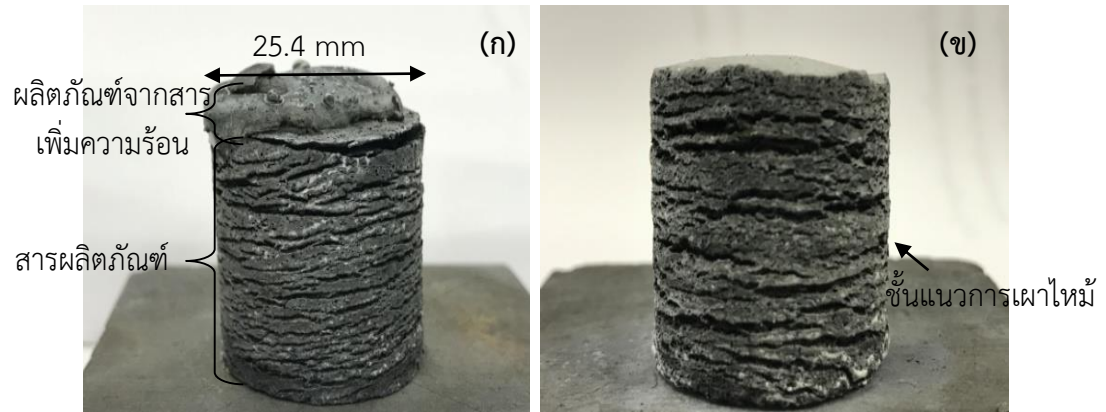
อย่างไรก็ตาม ยังพบว่ามีฟิคนขนาดเล็กอื่น ๆ ซึ่งเป็นมลทิน (Impurity) ที่ไม่สามารถระบุเฟสได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงออกไซด์ด้วยเทคนิคการเรืองด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRF)

ดังนั้น จึงสามารถนำทรายเซอร์คอนที่เป็นของเหลือทิ้ง มาใช้ศึกษาเปรียบเทียบกับ  $ZrSiO_4$  ทางการค้าได้



**รูปที่ 4.1** รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของทรายเซอร์คอน (x หมายถึง สารประกอบที่พบแต่ไม่สามารถระบุเฟสได้)

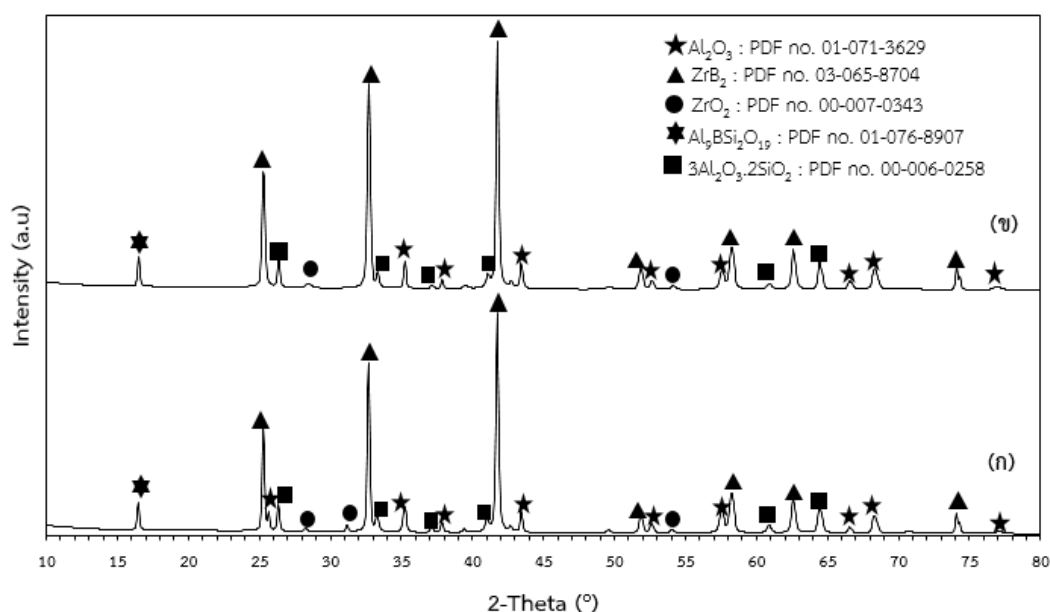
หลังจากการดำเนินการสังเคราะห์เพื่อศึกษาผลของระบบสารตั้งต้นจากแหล่งที่แตกต่างกัน ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์หลังจากการสังเคราะห์ที่ได้ แสดงในรูปที่ 4.2



**รูปที่ 4.2** ลักษณะของชิ้นงานผลิตภัณฑ์โดยทั่วไป (ก) สารตั้งต้นระบบ  $ZrSiO_4 + B_2O_3 + Al$  และ (ข) สารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน (ขนาด  $<45 \mu m$ ) +  $B_2O_3 + Al$  หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน

จากรูปที่ 4.2 พบว่าสารผลิตภัณฑ์มีลักษณะพรุณตัวสูงและมีโครงสร้างแบบชั้นเรียกว่า แนวการเผาไหม้ (Combustion wave) ซึ่งเกิดจากสารตั้งต้นที่ผ่านการอัดแน่น เมื่อทำปฏิกิริยา อนุภาคของสารที่เชื่อมต่อกันอย่างหนาแน่นจะทำให้คลื่นความร้อนส่งผ่านแต่ละอนุภาคอย่างต่อเนื่อง และมีแรงดันจากภายในถูกส่งออกมาผ่านชิ้นงานลงไปเป็นลักษณะก้นหอย (Spiral) อย่างรวดเร็ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ซึ่งความดันภายในชิ้นงานดังกล่าว ทำให้ชิ้นงานมีโครงสร้างลักษณะเป็นชั้น

จากการนำสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ โดยผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของผลิตภัณฑ์ (ก) ระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ขนาด <math><45\ \mu\text{m}</math>) +  $\text{B}_2\text{O}_3$  + Al และ (ข) ระบบสารตั้งต้น  $\text{ZrSiO}_4$  +  $\text{B}_2\text{O}_3$  + Al หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน

ตารางที่ 4.2 ผลการคำนวณองค์ประกอบทางเคมีเชิงกึ่งปริมาณของสารผลิตภัณฑ์  $\text{ZrB}_2$  – mullite ในระบบสารตั้งต้น  $\text{ZrSiO}_4$  +  $\text{B}_2\text{O}_3$  + Al และ ระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ขนาด <math><45\ \mu\text{m}</math>) +  $\text{B}_2\text{O}_3$  + Al ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน

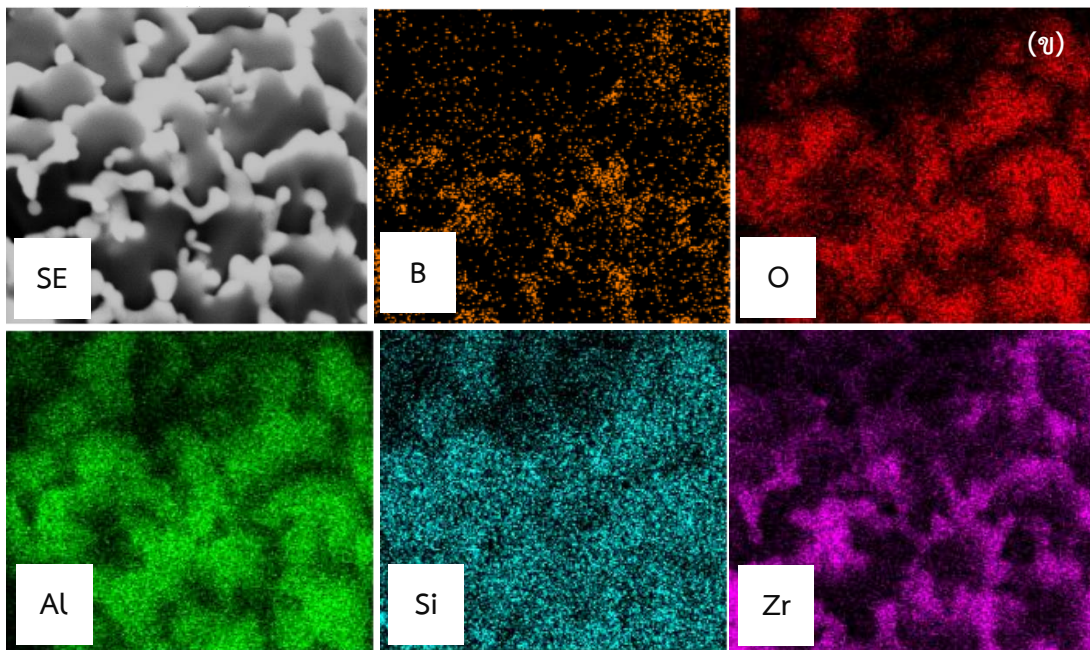
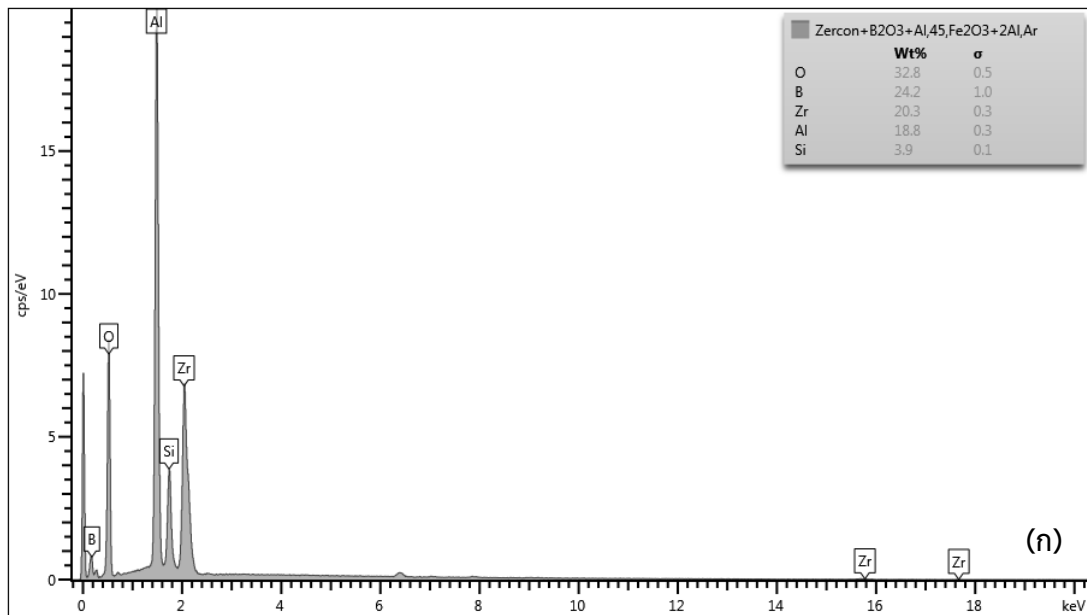
ระบบสารตั้งต้น	เฟสของสารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	$\text{ZrB}_2$	Mullite	Boromullite	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
$\text{ZrSiO}_4$ + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al	65.35	10.36	8.29	8.43	7.57
ทรายเซอร์คอน (<math><45\ \mu\text{m}</math>) + $\text{B}_2\text{O}_3$ + Al	64.44	8.50	13.27	6.88	6.91



จากรูปที่ 4.3 พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทั้ง 2 ระบบ ปรากฏเฟสหลัก (Major phases) ได้แก่ เซอร์โคเนียมไดโบไรด์ ( $ZrB_2$ ) และมัลไลต์ ( $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) เฟสระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate phase) ได้แก่ โบโรมัลไลต์ (Boromullite) และเฟสที่ไม่ทำปฏิกิริยา (Unreacted phase) ได้แก่ อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ซึ่งเป็นเฟสที่ไม่ต้องการ

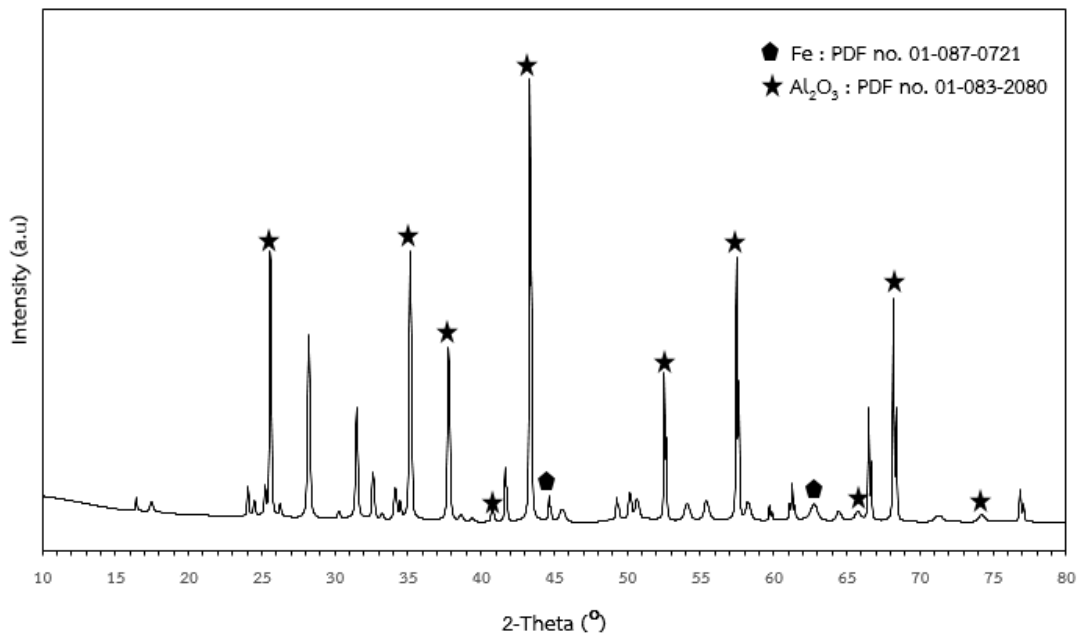
จากการคำนวณองค์ประกอบทางเคมีเชิงกึ่งปริมาณ (Semi quantitative) แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่า ในระบบสารตั้งต้นที่ใช้  $ZrSiO_4 + B_2O_3 + Al$  มีสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ( $ZrB_2$  และ mullite) มากกว่าในระบบทรายเซอร์คอน (ขนาด  $<45 \mu m$ ) +  $B_2O_3 + Al$  ซึ่งพบว่าองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2 - mullite$  หลังการทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ประกอบไปด้วยเฟสหลัก ได้แก่ เซอร์โคเนียมไดโบไรด์ ( $ZrB_2$ ) และมัลไลต์ ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) และยังพบสารประกอบอื่น ๆ เจือปนอยู่ซึ่งสอดคล้องกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์

สารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2 - mullite$  ที่ได้จากการสังเคราะห์ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ขนาด  $<45 \mu m$ ) +  $B_2O_3 + Al$  ถูกนำไปวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ ด้วยเทคนิคการกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ (EDX) แบบแผนที่ (Mapping) ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าในสารผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยเซอร์โคเนียมไดโบไรด์และมัลไลต์ ซึ่งเป็นเฟสหลักของสารผลิตภัณฑ์

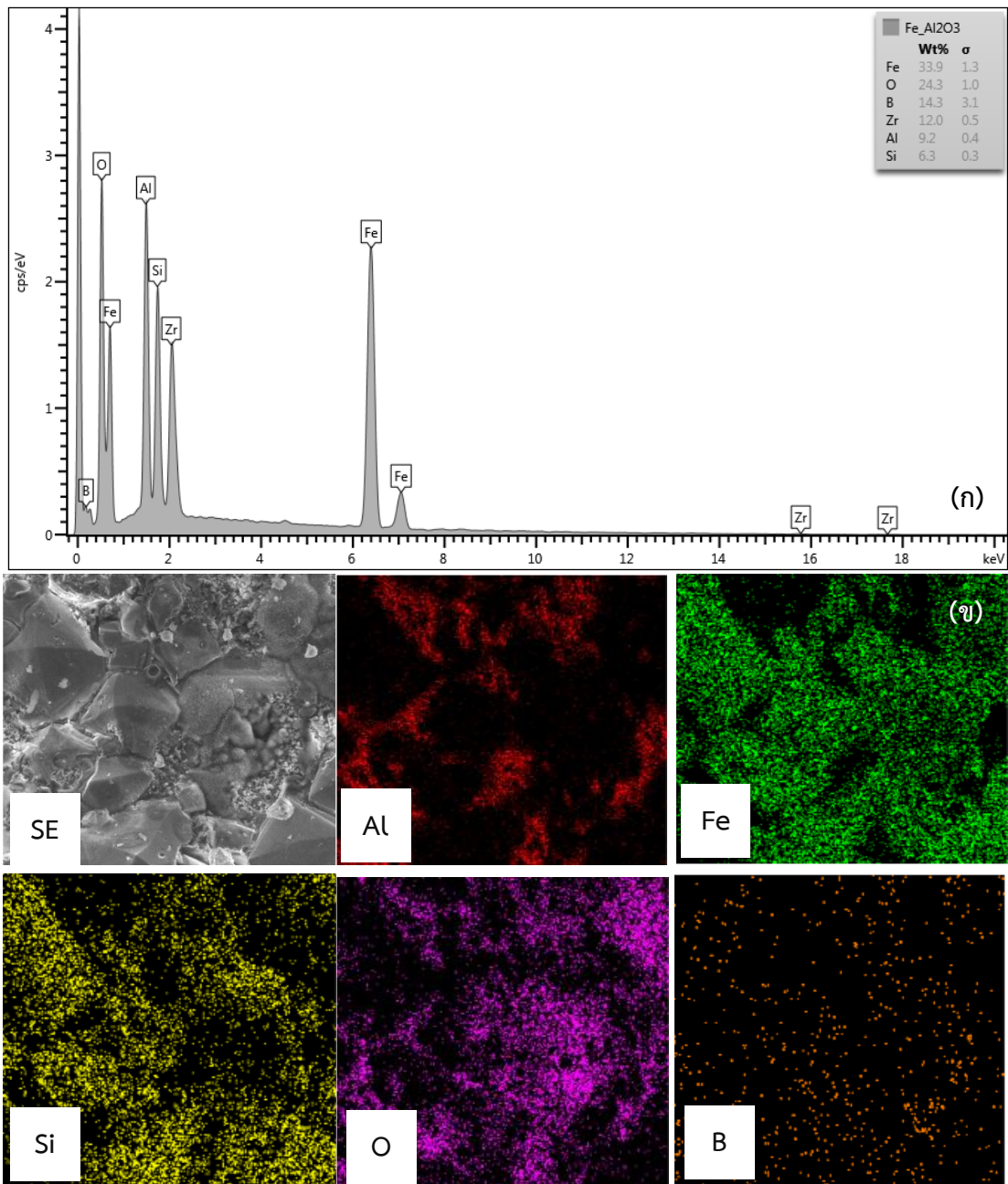


รูปที่ 4.4 การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ในระบบสารตั้งต้น ทรายเซอร์คอน (ขนาด <math>< 45 \mu\text{m}</math>) +  $\text{B}_2\text{O}_3$  + Al หลังเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊ส อาร์กอน (ก) แสดงปริมาณของธาตุ และ (ข) แสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)

นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้นำสารผลิตภัณฑ์ของสารเพิ่มความร้อนที่เหลืออยู่บริเวณด้านบนของชิ้นงานสารผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์และเทคนิคการกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ (EDX) แบบแผนที่ (Mapping) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ ซึ่งพบว่า องค์ประกอบของสารเพิ่มความร้อน หลังจากทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ประกอบไปด้วยเหล็ก (Fe) และ อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นเฟสหลัก นอกจากนี้ยังพบว่ามีสารผลิตภัณฑ์และสารประกอบอื่น ๆ ได้แก่ เซอร์โคเนียมไดโบไรด์ ( $\text{ZrB}_2$ ) มัลไลต์ ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) เจือปนอยู่บางส่วน ซึ่งมีความสอดคล้องกับเทคนิคการกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ ในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ผลิตภัณฑ์ของสารเพิ่มความร้อน

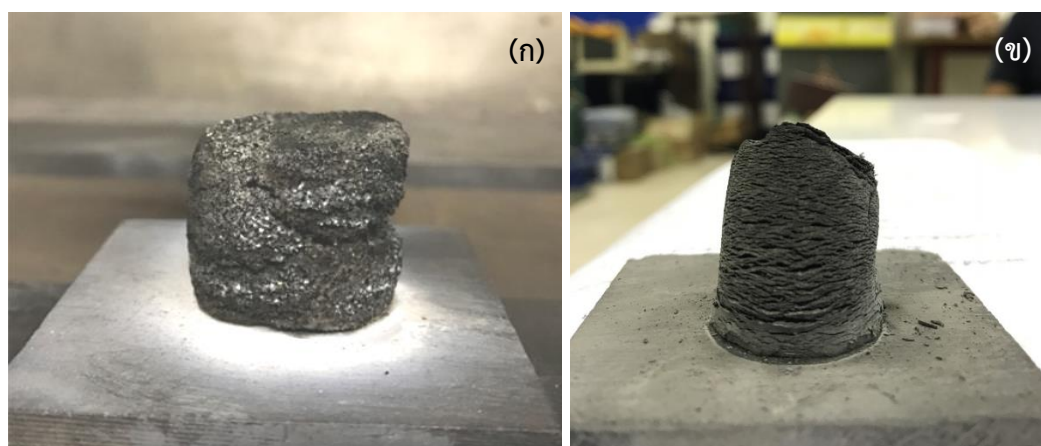


รูปที่ 4.6 การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นในสารผลิตภัณฑ์ของสารเพิ่มความร้อน หลังปฏิกิริยาการเผาไหม้ (ก) แสดงปริมาณของธาตุ และ (ข) แสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)

## 4.2 ผลการศึกษาบรรยากาศในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน

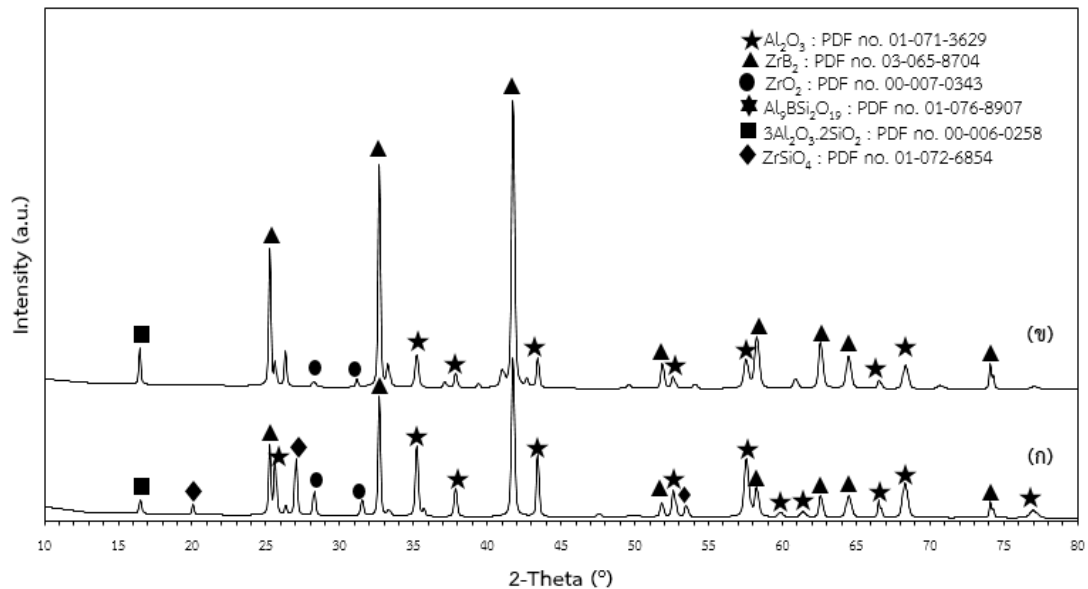
ผลการศึกษาผลของบรรยากาศที่แตกต่างกัน ได้แก่ สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ (Air) และบรรยากาศแก๊สอาร์กอน (Ar) โดยใช้สารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน ( $<45 \mu\text{m}>$ ) +  $\text{B}_2\text{O}_3$  + Al

จากรูปที่ 4.7 พบว่าชิ้นงานผลิตภัณฑ์โดยทั่วไปมีลักษณะโครงข่ายพรุน จากลักษณะทางกายภาพเห็นได้ชัดว่าชิ้นงานผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน (รูปที่ 4.7 (ข)) มีลักษณะแนวการเผาไหม้ที่สมบูรณ์กว่า เนื่องจากการสังเคราะห์ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่ดำเนินการในเตาปฏิกรณ์ มีการให้แก๊สอาร์กอนเข้าไปในระบบปิด โดยแก๊สจะปกคลุมชิ้นงานและในระหว่างปฏิกิริยาการเผาไหม้ แก๊สดังกล่าวทำหน้าที่กีดกั้นแนวการเผาไหม้ให้เคลื่อนที่จากจุดเริ่มต้นสู่จุดสุดท้ายตลอดทั้งชิ้นงาน และยังช่วยบีบอัดความดันภายในชิ้นงานให้ถูกปลดปล่อยออกมาน้อยลง ทำให้ระบบได้ใช้ความร้อนไปในการเผาไหม้อย่างเต็มที่ ซึ่งช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์กว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ (รูปที่ 4.7 (ก))



รูปที่ 4.7 ชิ้นงานผลิตภัณฑ์โดยทั่วไปที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน ( $<45 \mu\text{m}>$ ) +  $\text{B}_2\text{O}_3$  + Al (ก) ภายใต้บรรยากาศปกติ และ (ข) ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้

เมื่อนำชิ้นงานผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.8



**รูปที่ 4.8** รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของผลิตภัณฑ์สารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน (<math>< 45 \mu\text{m}</math>) +  $\text{B}_2\text{O}_3$  + Al (ก) ภายใต้บรรยากาศปกติ และ (ข) ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน หลังปฏิบัติการเผาไหม้

จากรูปที่ 4.8 พบว่า การทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศปกติ (รูปที่ 4.8 (ก)) สารผลิตภัณฑ์ยังคงมีสารตั้งต้นหลงเหลืออยู่ คือ เซอร์โคเนียมซิลิเกต ( $\text{ZrSiO}_4$ ) และมีเฟสที่เหลือจากปฏิกิริยา คือ อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ในปริมาณมาก ในขณะที่สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน (รูปที่ 4.5 (ข)) ไม่พบเซอร์โคเนียมซิลิเกต สาเหตุเนื่องมาจากการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ในขณะที่การสังเคราะห์ภายใต้ปกติ อาจเป็นไปได้ว่าชิ้นงานไม่มีแก๊สปกคลุม เมื่อเกิดปฏิกิริยา แรงดันภายในชิ้นงานถูกปลดปล่อยออกมาอย่างอิสระ ความร้อนจึงไม่เพียงพอและไม่สามารถเผาไหม้ได้ทั่วทั้งชิ้นงาน อีกทั้งการสังเคราะห์ในบรรยากาศปกติ นั้น ออกซิเจนในบรรยากาศสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมได้โดยง่าย ทำให้เกิดเป็นอะลูมินาในปริมาณมาก ดังนั้นการสังเคราะห์ในเงื่อนไขนี้จึงยังคงมีสารตั้งต้นและเฟสที่ไม่ต้องการเหลืออยู่ในสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีเชิงปริมาณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

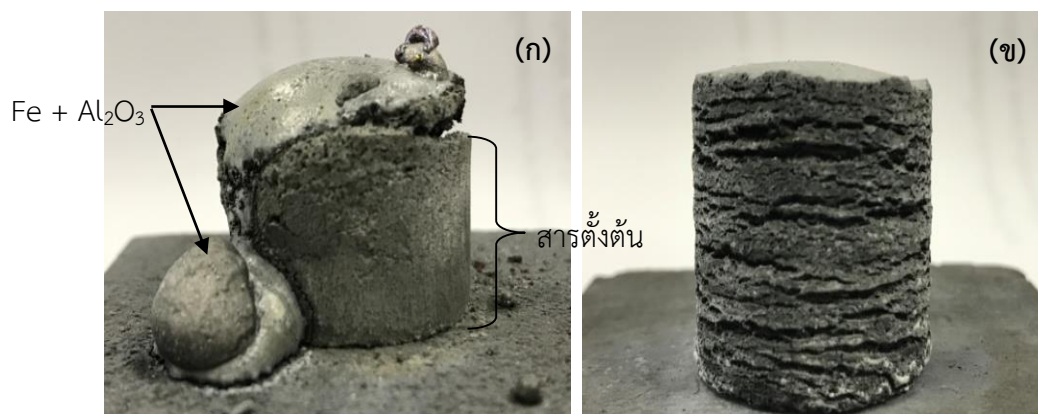
ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณสารเชิงกิ่งปริมาณของสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2$  – mullite ในระบบสารตั้งต้น ทรายเซอร์คอน (<math>45\ \mu\text{m}</math>) +  $B_2O_3$  + Al ภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศแก๊สอาร์กอน

บรรยากาศ	เฟสของสารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)						
	การสังเคราะห์	$ZrB_2$	Mullite	Boromullite	$Al_2O_3$	$ZrO_2$	$ZrSiO_4$
บรรยากาศปกติ		44.25	5.23	10.36	24.78	5.47	9.91
บรรยากาศแก๊สอาร์กอน		64.44	8.50	13.27	6.88	6.91	–

จากตารางที่ 4.3 พบว่าการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน มีสารผลิตภัณฑ์ คือ เซอร์โคเนียมไดโบไรด์และมัลไลต์ ซึ่งมีปริมาณมากกว่าการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ และนอกจากนี้ การสังเคราะห์ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนไม่ปรากฏเฟสของสารตั้งต้น คือ เซอร์โคเนียมซิลิเกต และเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ในบรรยากาศปกติพบว่าอะลูมินามีปริมาณมากกว่าการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน อย่างไรก็ตามยังคงพบเฟสระหว่างปฏิกิริยา คือ โบโรมัลไลต์ ในทั้ง 2 เงื่อนไขการสังเคราะห์

#### 4.3 ผลการศึกษาระยะเวลาในการบดทรายเซอร์คอน

ลักษณะทางกายภาพโดยทั่วไปของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ในระบบทรายเซอร์คอน +  $B_2O_3$  + Al ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน แสดงในรูปที่ 4.9



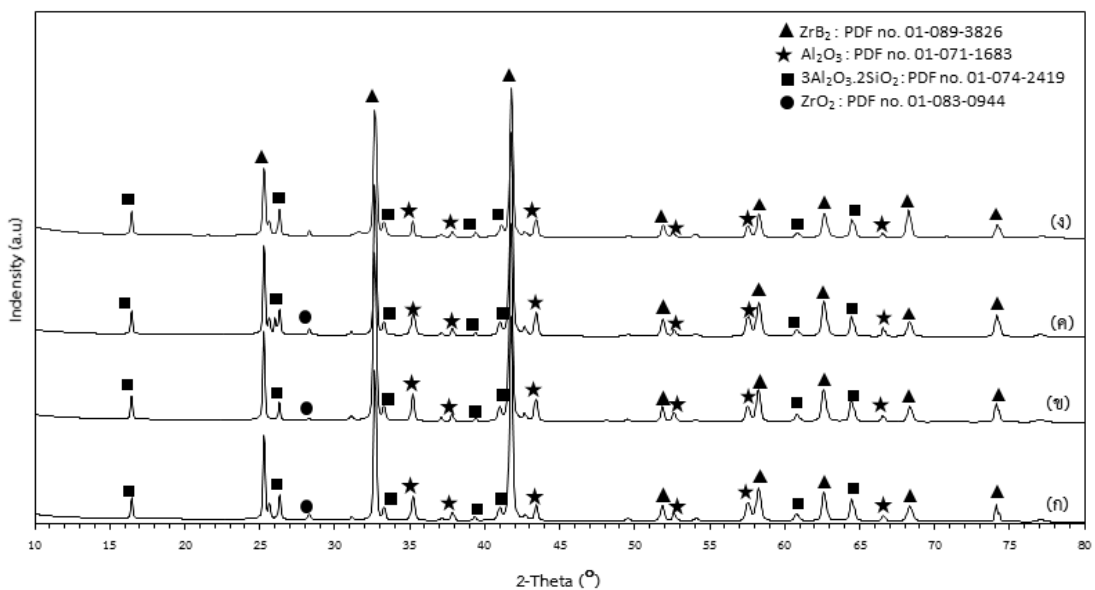
รูปที่ 4.9 ลักษณะของชิ้นงานโดยทั่วไปที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้น (ก) ระบบทรายเซอร์คอนที่ไม่ได้ผ่านการบด ( $177\ \mu\text{m}$ ) +  $B_2O_3$  + Al และ (ข) ระบบทรายเซอร์คอนที่ผ่านการบดเป็นเวลา 120 นาที (<math>45\ \mu\text{m}</math>) +  $B_2O_3$  + Al



จากรูปที่ 4.9 (ก) เห็นได้ชัดว่าสารตั้งต้นในระบบทรายเซอร์คอนที่ไม่ผ่านการบำบัดพลังงานสูง ไม่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้และชิ้นงานยังคงสภาพของสารตั้งต้นอยู่ โดยเกิดการเผาไหม้เพียงสารเพิ่มความร้อนที่บริเวณด้านบนของชิ้นงานเท่านั้น

ในขณะที่การสังเคราะห์ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (<45  $\mu\text{m}$ ) (รูปที่ 4.9 (ข)) เป็นการนำทรายเซอร์คอนไปอบแบบพลังงานสูง และคัดขนาดให้มีขนาดเล็กกว่า 45  $\mu\text{m}$  พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ สังเกตเห็นแนวการเผาไหม้อย่างชัดเจน เนื่องจากการอบพลังงานสูงเป็นการทำให้อุณหภูมิมีขนาดเล็กลง พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น เมื่อทำปฏิกิริยาการเผาไหม้จึงมีการคายความร้อนสูง ทำให้มีอุณหภูมิสูงการเผาไหม้ ซึ่งมีโอกาสที่สารตั้งต้นจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า

ดังนั้นจากสมมุติฐาน เงื่อนไขนี้จึงได้สังเคราะห์วัสดุผสม  $\text{ZrB}_2 - \text{mullite}$  จากสารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน +  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน โดยนำทรายเซอร์คอนไปอบแบบพลังงานสูง ด้วยระยะเวลาที่ต่างกัน ที่ได้กำหนดไว้ ได้แก่ 120 240 360 และ 480 นาที ภายหลังจากการสังเคราะห์ สารผลิตภัณฑ์ถูกนำไปวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ในรูปที่ 4.10 รวมไปถึงการคำนวณองค์ประกอบทางเคมีเชิงปริมาณ ผลการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของผลิตภัณฑ์สารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน (<45  $\mu\text{m}$ ) +  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  ที่ระยะเวลาการอบทรายเซอร์คอน (ก) 120 นาที (ข) 240 นาที (ค) 360 นาที และ (ง) 480 นาที หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้อากาศแก๊สอาร์กอน



**ตารางที่ 4.4** ผลการคำนวณสารเชิงกิ่งปริมาณของสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2$  – mullite ในระบบสารตั้งต้น ทรายเซอร์คอน (<45  $\mu\text{m}$ ) +  $B_2O_3$  + Al ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่ระยะเวลาการบดทรายเซอร์คอนแตกต่างกัน

ระบบสารตั้งต้น	เฟสของสารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	$ZrB_2$	Mullite	$Al_2O_3$	$ZrO_2$
ทรายเซอร์คอน (120 นาที) + $B_2O_3$ + Al	78.37	9.46	10.18	1.99
ทรายเซอร์คอน (240 นาที) + $B_2O_3$ + Al	76.48	9.56	11.04	2.92
ทรายเซอร์คอน (360 นาที) + $B_2O_3$ + Al	77.65	10.67	9.93	1.75
ทรายเซอร์คอน (480 นาที) + $B_2O_3$ + Al	75.67	10.79	10.62	2.91

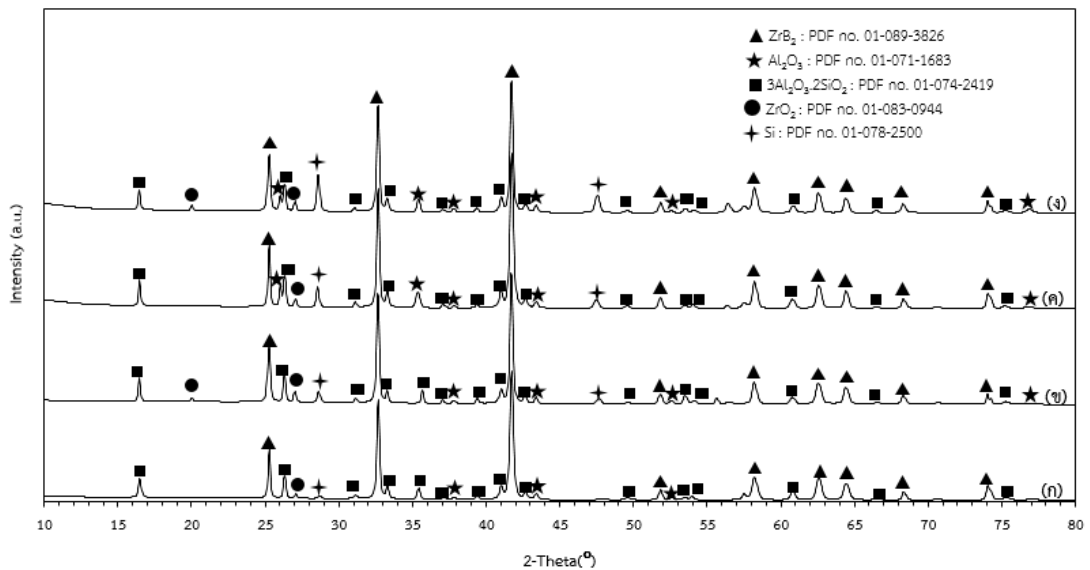
จากตารางที่ 4.4 พบว่าระยะเวลาการบดทรายเซอร์คอนที่ต่างกัน ส่งผลต่อการเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และถึงแม้ว่าจะใช้เงื่อนไขการบดทรายเซอร์คอนแบบพลังงานสูงนานถึง 480 นาที ก็ยังพบว่าเฟสที่ไม่ต้องการ คือ อะลูมินาและเซอร์โคเนียมออกไซด์ ยังคงเหลือค้างอยู่ในสารผลิตภัณฑ์ในปริมาณมาก (อาจเป็นเพราะเริ่มมีการเกาะกลุ่มกันอีกครั้งของอนุภาค (Agglomerate) ตามธรรมชาติของการบดเชิงกล (Mechanical milling) ทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลง) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Rendtorff และคณะ (Rendtorff et al. 2012) ที่กล่าวว่า เซอร์คอนที่ผ่านการบดเป็นระยะเวลา 120 นาที จะมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าเซอร์คอนที่ผ่านการบดเป็นระยะเวลา 60 นาที โดยปรากฏการณ์นี้เกิดจากการรวมตัวกันและการยึดประสานกัน ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างระยะเวลาการบดที่ยาวนาน

หากเปรียบเทียบระหว่างเวลาบดแบบพลังงานสูงทั้ง 4 เงื่อนไข พบว่าระยะเวลาการบดที่ 360 นาที เหลือเฟสของอะลูมินาและเซอร์โคเนียมออกไซด์ในปริมาณน้อยที่สุด เพียงร้อยละ 9.93 และ 1.75 ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับสารผลิตภัณฑ์ในระบบเดียวกันโดยที่ทรายเซอร์คอนไม่ผ่านการบดแบบพลังงานสูง (แสดงในตารางที่ 4.3 ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน) พบว่าสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2$  และ mullite มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น เฟสระหว่างปฏิกิริยา ได้แก่ โบโรมัลไลต์ ถูกเปลี่ยนไปเป็นมัลไลต์อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งยังพบว่าสารเหลือจากปฏิกิริยา ได้แก่ เซอร์โคเนียมออกไซด์ มีปริมาณลดลงเหลือเพียงร้อยละ 1.75 จากเดิมร้อยละ 6.91 ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเงื่อนไขการบดพลังงานสูงของทรายเซอร์คอนที่เหมาะสม คือ 360 นาที

#### 4.4 ผลการศึกษาการเติมซิลิกอนในระบบสารตั้งต้น

ในการศึกษาเงื่อนไขนี้ ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite โดยมีการเติมซิลิกอนลงไปในระบบสารตั้งต้น โดยตั้งสมมุติฐานว่าอาจมีส่วนช่วยในการเพิ่มโอกาสให้เฟสอะลูมินาทำปฏิกิริยากับซิลิกอนที่เติมเข้าไปในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ ซึ่งจะทำให้อะลูมินาที่เหลือค้างอยู่ในระบบลดลงและก่อเกิดเป็นเฟสมัลไลต์ได้มากขึ้น โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Yeh และคณะ (Yeh et al 2014, 2016)

ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นในระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที) +  $B_2O_3$  + Al ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน โดยเติมซิลิกอนในปริมาณที่แตกต่างกัน ได้แก่ 0.01 0.02 0.03 และ 0.05 โมล ซึ่งผลจากการสังเคราะห์ดังแสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ในรูปที่ 4.11



**รูปที่ 4.11** รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของสารผลิตภัณฑ์ในสารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที) +  $B_2O_3$  + Al โดยเติมซิลิกอนปริมาณ (ก) 0.01 โมล (ข) 0.02 โมล (ค) 0.03 โมล และ (ง) 0.05 โมล หลังทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน

จากรูปที่ 4.11 พบว่าสารผลิตภัณฑ์เป็นเฟสหลัก ได้แก่ เซอร์โคเนียมไดโบไรด์ และมัลไลต์ มีซิลิกอนส่วนที่เกินมาเหลืออยู่ และนอกจากนี้ยังมีเฟสเหลือจากปฏิกิริยา คือ อะลูมินา และเซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยผลการคำนวณสารเชิงกิ่งปริมาณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (รูปที่ 4.11) แสดงในตารางที่ 4.5

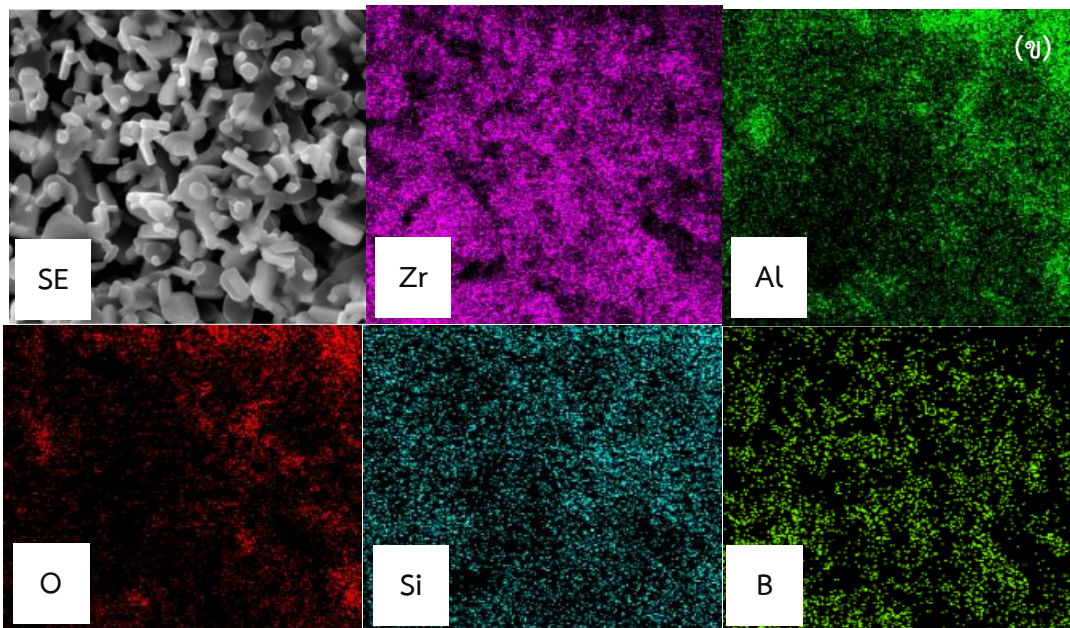
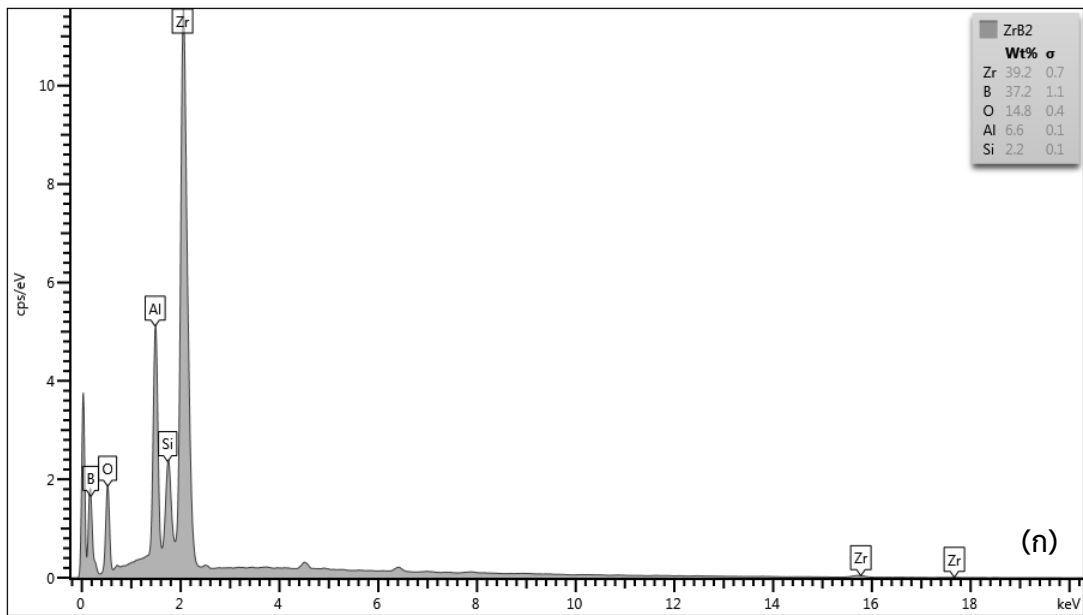
ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณเชิงกึ่งปริมาณเฟสของสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2$  – mullite ในสารตั้งต้นระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที) +  $B_2O_3$  + Al ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน ที่มีการเติมซิลิกอนในปริมาณที่แตกต่างกัน

ระบบสารตั้งต้น	เฟสของสารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	$ZrB_2$	Mullite	$Al_2O_3$	$ZrO_2$	Si
Si 0.01 โมล (0.318 กรัม)	76.98	14.96	6.19	1.12	0.75
Si 0.02 โมล (0.636 กรัม)	73.49	15.16	6.24	2.47	2.64
Si 0.03 โมล (0.954 กรัม)	70.58	15.02	8.73	1.63	4.04
Si 0.05 โมล (1.59 กรัม)	67.52	14.45	7.64	2.14	8.25

จากตารางที่ 4.5 พบว่าการเติมซิลิกอนลงในระบบสารตั้งต้นทำให้ปริมาณมัลไลต์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณของอะลูมินาและเซอร์โคเนียออกไซด์ลดลง (เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นในระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที) +  $B_2O_3$  + Al ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน ที่ไม่มีการเติมซิลิกอน แสดงดังตารางที่ 4.4)

แต่อย่างไรก็ตาม ยังมีสารตั้งต้น คือ ซิลิกอน เหลือค้างอยู่ในสารผลิตภัณฑ์ และหากเปรียบเทียบทั้ง 4 เงื่อนไขที่มีการเติมซิลิกอน พบว่าเงื่อนไขที่มีการเติมซิลิกอนในปริมาณ 0.01 โมล ให้ผลเป็นที่น่าพอใจมากที่สุด

นอกจากนี้สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที) +  $B_2O_3$  + Al ที่เติมซิลิกอนที่ 0.01 โมล ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ แบบแผนที่ (Mapping) ดังแสดงในรูปที่ 4.12



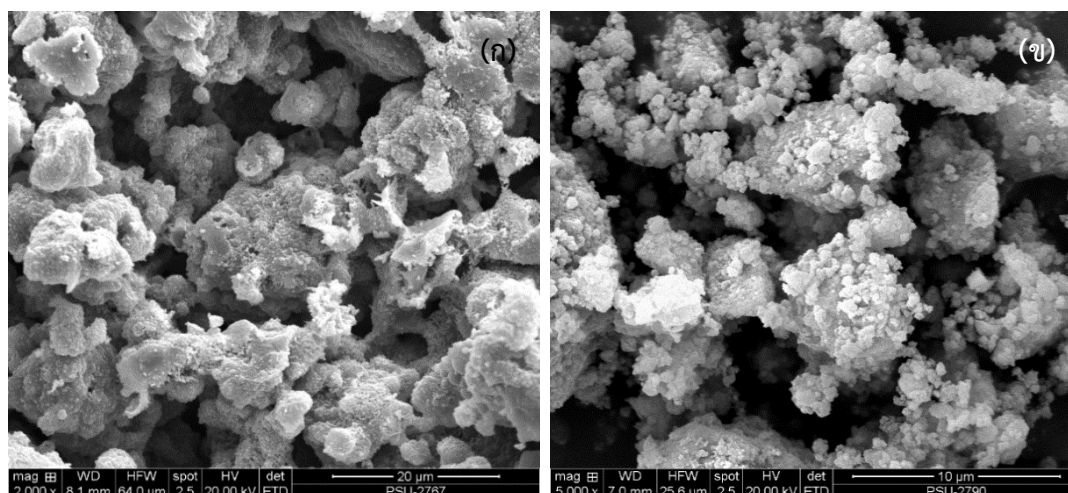
รูปที่ 4.12 การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ในระบบสารตั้งต้น ทรายเซอร์คอน (ผ่านการบำบัดพลังงานสูง 360 นาที) +  $B_2O_3$  + Al ที่เติมซิลิกอนที่ 0.01 โมล หลัง เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน (ก) แสดงปริมาณของธาตุ และ (ข) แสดง ลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)

จากรูปที่ 4.12 พบว่าองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2 - mullite$  ในระบบสารตั้งต้นทรายเซอร์คอน (ผ่านการบดพลังงานสูง 360 นาที) +  $B_2O_3 + Al$  ที่เติมซิลิกอนที่ 0.01 โมล ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน ประกอบไปด้วยเฟสหลัก ได้แก่ เซอร์โคเนียมไดโบไรด์และมัลไลต์ และยังพบสารประกอบอื่น ๆ เจือปนอยู่ ซึ่งสอดคล้องกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (ในรูปที่ 4.11)

ดังนั้น จากผลการทดลองทั้งหมด ผู้วิจัยจึงสรุปได้ว่า เงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  คือ ระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที ขนาด  $<45 \mu m$ ) +  $B_2O_3 + Al$  ที่เติมซิลิกอนในปริมาณ 0.01 โมล สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน โดยในขั้นตอนต่อไป จะดำเนินการนำผงสารวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยการอัดขึ้นรูปร้อน (Hot pressing) ที่อุณหภูมิสูง และเตรียมชิ้นงานเพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลและทดสอบสมบัติในด้านอื่น ๆ ต่อไป

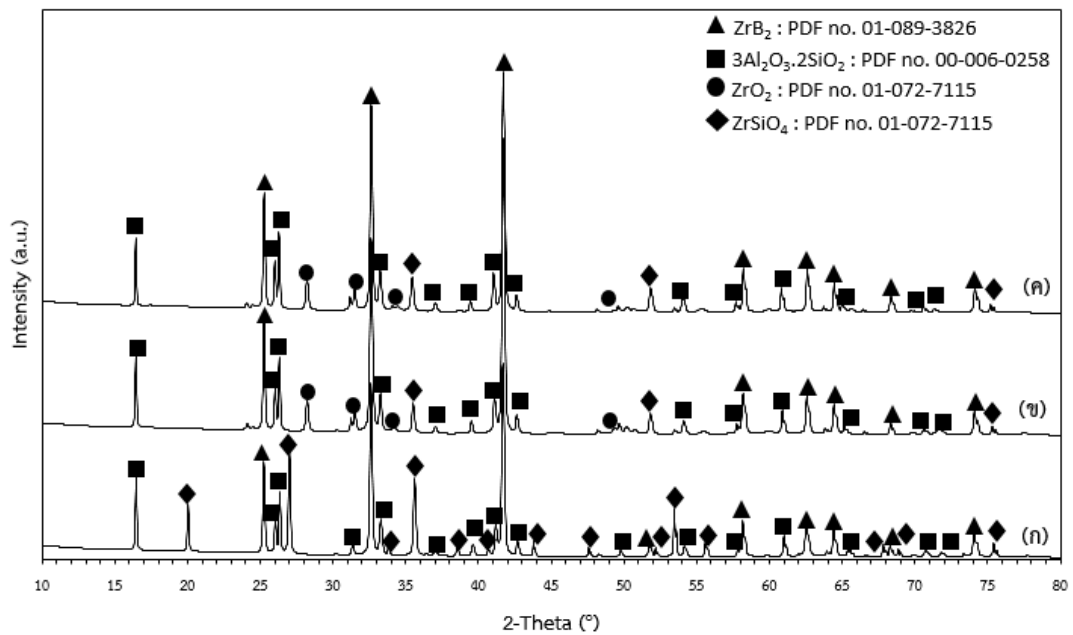
#### 4.5 ผลการศึกษาชิ้นงานเพื่อนำไปทดสอบสมบัติ

ภาพถ่ายของสารผลิตภัณฑ์  $ZrB_2 - mullite$  ที่สังเคราะห์ได้จากเงื่อนไขที่ดีที่สุด (สารตั้งต้นในระบบทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูงเป็นเวลา 360 นาที ขนาด  $<45 \mu m$ ) +  $B_2O_3 + Al$  ที่เติมซิลิกอนในปริมาณ 0.01 โมล สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน) ทั้งที่เป็นชิ้นงานหลังจากการเผาไหม้ และหลังจากบดเป็นผงสารที่ผ่านการคัดขนาด ( $<45 \mu m$ ) เรียบร้อยแล้ว แสดงในรูปที่ 4.13 ซึ่งมีลักษณะเป็นผงที่มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหลวม (Agglomerate)



รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงลักษณะพื้นฐานวิทยาของผงวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ก่อนนำไปอัดขึ้นรูปร้อน (ก) ผิวหน้าของชิ้นงานก่อนบด และ (ข) ผงสารผลิตภัณฑ์หลังบด

โดยในการอัดขึ้นรูปร้อนเป็นการนำผงสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ไปอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 °C 1,550 °C และ 1,650 °C ใช้แรงอัดเท่ากับ 25 MPa โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.14 และผลการคำนวณสารเชิงกิ่งปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ แสดงในตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 1,450 °C (ข) 1,550 °C และ (ค) 1,650 °C

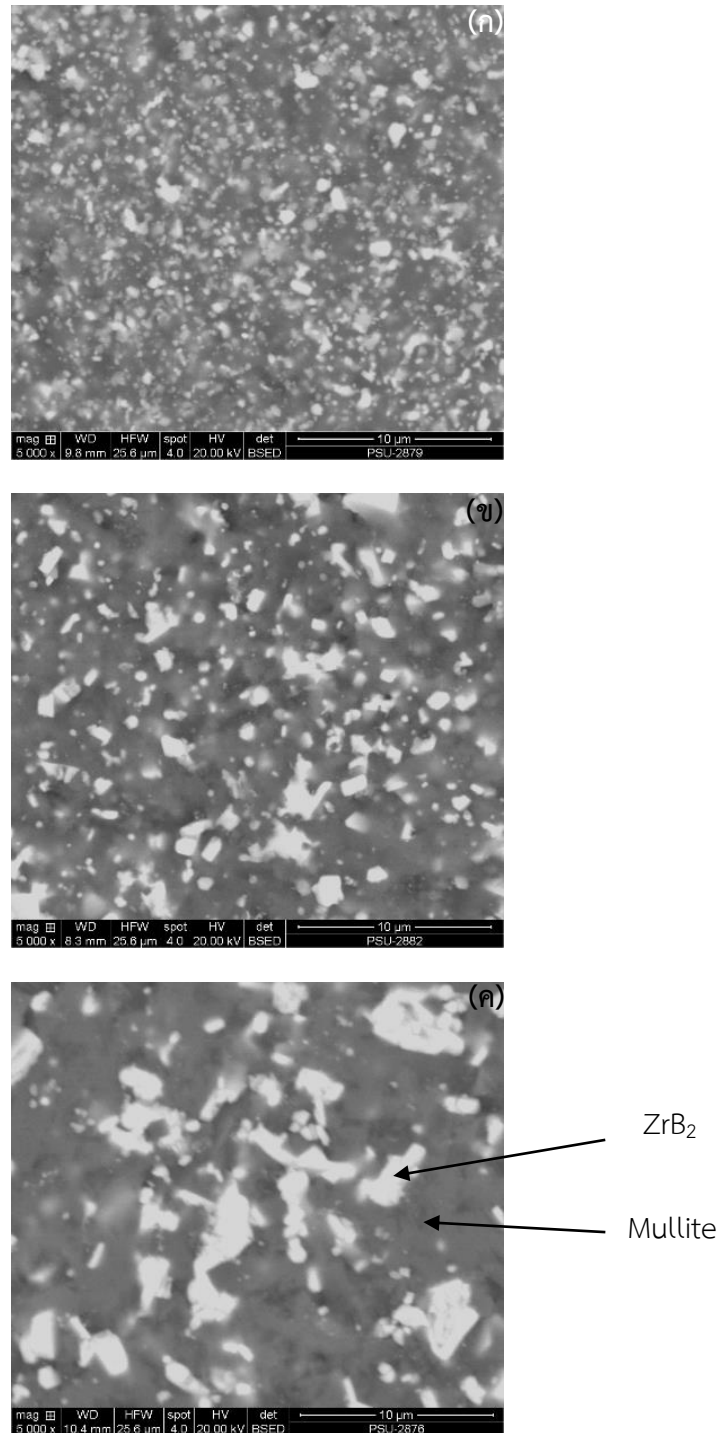
จากรูปที่ 4.14 พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ มีผลิตภัณฑ์ที่เป็นเฟสหลัก ได้แก่ เซอร์โคเนียมไดโบไรด์และซิลิเกต อีกทั้งยังมีสารประกอบอื่น ๆ เหลืออยู่ คือ เซอร์โคเนียมซิลิเกต และมีสารเหลือจากปฏิกิริยา คือ เซอร์โคเนียมออกไซด์ อย่างไรก็ตาม เห็นได้ว่าไม่พบอะลูมินาเหลือค้างอยู่ในสารผลิตภัณฑ์แล้ว ซึ่งผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับผลการคำนวณเชิงกิ่งปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ ในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลการคำนวณเชิงกึ่งปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อน	เฟสของสารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ZrB <sub>2</sub>	Mullite	ZrSiO <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1,450 °C	53.35	19.19	26.35	1.11
1,550 °C	68.36	24.65	4.56	2.43
1,650 °C	69.41	23.74	4.49	2.36

นอกจากนี้สังเกตเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อนเพิ่มขึ้นจาก 1,450 °C 1,550 °C และ 1,650 °C ตามลำดับ พบว่าปริมาณของเซอร์โคเนียมซิลิเกตลดลงจากร้อยละ 26.35 เป็น ร้อยละ 4.56 และ 4.49 ตามลำดับ อาจเป็นไปได้ว่า ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เซอร์โคเนียมซิลิเกตเกิดการสลายตัวทางความร้อน (Thermal decomposition) ไปเป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>) กับซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Arno และคณะ (Arno et al 2008) ที่นำเซอร์คอนไปให้ความร้อน (Annealing) ระหว่างอุณหภูมิ 1,400 °C ถึง 2,000 °C เป็นเวลา 120 นาที และทำให้เย็นตัวลงเป็นเวลา 45 นาที โดยพบว่าเซอร์โคเนียมซิลิเกตเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 1,556 °C ซึ่งสอดคล้องกับช่วงอุณหภูมิที่ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาในครั้งนี้ (1,450 °C – 1,650 °C)

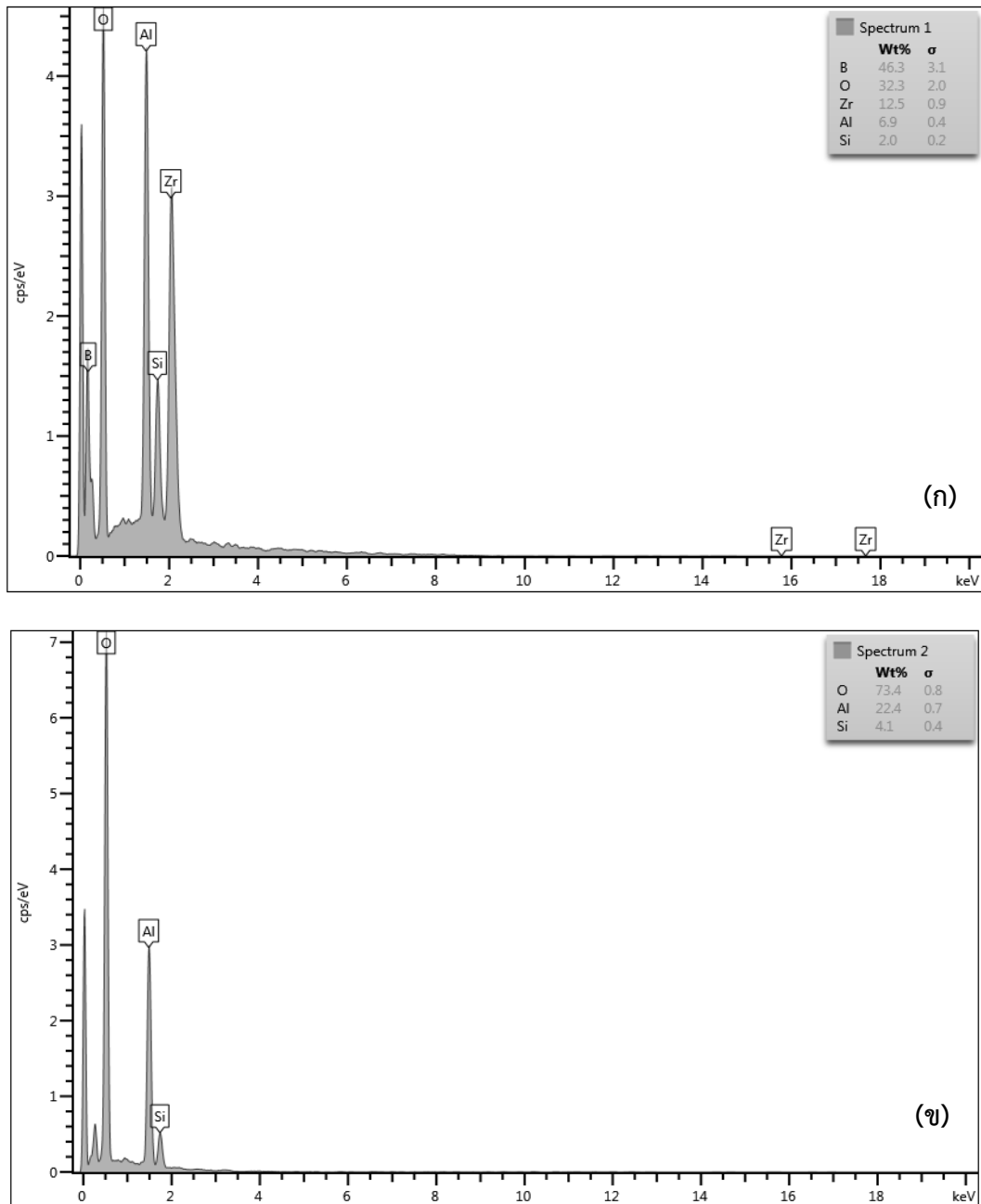
ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 °C, 1,550 °C และ 1,650 °C แสดงในรูปที่ 4.15



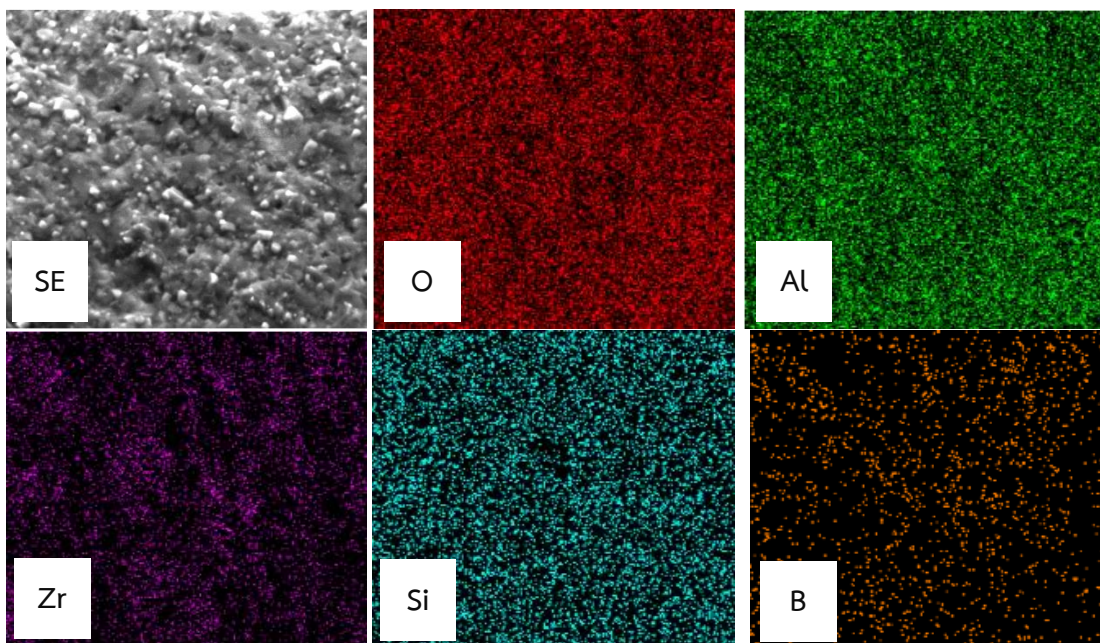
รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (BSE) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของชิ้นงานวัสดุผสม ZrB<sub>2</sub> - mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ (ก) 1,450 °C (ข) 1,550 °C และ (ค) 1,650 °C



รูปที่ 4.15 ปรากฏเฟสสีขาวกระจายตัวอยู่ในเนื้อพื้นสีเทาเข้ม โดยเมื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์แบบจุด (Spot) และแบบแผนที่ (Mapping) ผลแสดงในรูปที่ 4.16



**รูปที่ 4.16** การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ (ก) แสดงปริมาณธาตุจุดที่ 1 (บริเวณสีขาว) (ข) แสดงปริมาณธาตุจุดที่ 2 (บริเวณสีเทาเข้ม) และ (ค) แสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)



รูปที่ 4.16 (ต่อ) การกระจายค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ก่อรูปขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ (ก) แสดงปริมาณธาตุจุดที่ 1 (บริเวณสีสว่าง) (ข) แสดงปริมาณธาตุจุดที่ 2 (บริเวณสีเทาเข้ม) และ (ค) แสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุ (หมายเหตุ : บริเวณสีเข้ม คือ บริเวณที่มีปริมาณของธาตุนั้น ๆ กระจายอยู่มาก)

จากรูปที่ 4.16 พบว่า เฟสสว่าง ประกอบด้วยธาตุเซอร์คอน (Zr) และโบรอน (B) ในปริมาณสูง ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นองค์ประกอบของเซอร์โคเนียมไดโบไรด์ ( $ZrB_2$ ) ในขณะที่เฟสเนื้อพื้นสีเทาเข้ม ประกอบด้วยธาตุซิลิกอน (Si), อะลูมิเนียม (Al) และ ออกซิเจน (O) เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นองค์ประกอบของมัลไลต์ ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )

นอกจากนี้ในรูปที่ 4.15 ยังพบว่า เมื่ออุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อนเพิ่มขึ้นจาก  $1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$  ไปเป็น  $1,550\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ ทำให้เกรนของ  $ZrB_2$  มีปริมาณน้อยลง แต่มีขนาดใหญ่ขึ้น สาเหตุเนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น กระตุ้นให้เกิดการแพร่ในเนื้อวัสดุและแพร่ไปตามขอบเกรน รูพรุนที่อยู่บริเวณขอบเกรนจะหายไป โดยที่เกรนที่มีขนาดเล็กจะรวมตัวกัน เกาะกลุ่ม และกลายเป็นเกรนขนาดใหญ่ที่มีความเสถียรมากกว่า เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า *Ostwald ripening* (นภิสพร 2005)

#### 4.6 ผลการทดสอบความหนาแน่นและปริมาตรรูพรุน

ชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 °C ถึง 1,650 °C ถูกนำไปทดสอบและคำนวณหาความหนาแน่น (Density) และความพรุนตัว (Porosity) โดยแสดงไว้ในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ผลการคำนวณการหาความหนาแน่นและความพรุนตัวของชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ที่อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อนต่างกัน

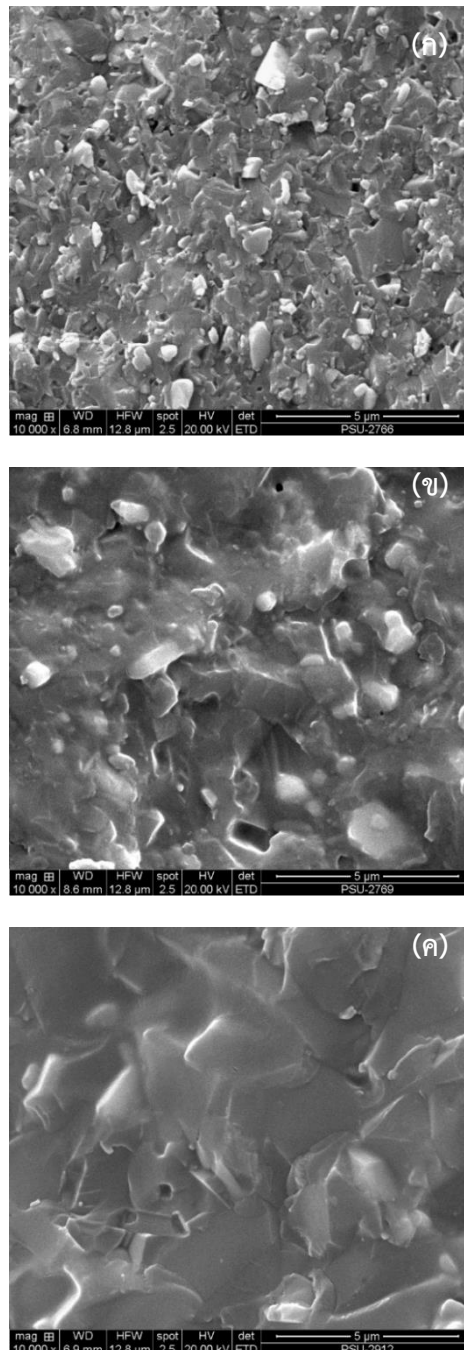
อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อน	ความหนาแน่น ( $g/cm^3$ )	ความพรุนตัว (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
1450 °C	$3.42 \pm 0.005$	$0.04 \pm 0.02$
1550 °C	$3.38 \pm 0.005$	$0.29 \pm 0.45$
1650 °C	$3.38 \pm 0.005$	$0.46 \pm 0.05$

จากตารางที่ 4.7 พบว่าความหนาแน่นของชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite มีค่าต่างกันเพียงเล็กน้อยหรือแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิ 1,450 °C วัสดุผสมมีความหนาแน่นสูงกว่าเงื่อนไขอื่นเล็กน้อยซึ่งขึ้นอยู่กับเฟสที่พบในผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีความหนาแน่นเฉพาะตัวของแต่ละเฟส ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ Mishra และคณะ (Mishra et al. 2007)

อาจเป็นไปได้ว่าการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิสูง มีการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของสารประกอบออกไซด์มลทินต่าง ๆ ที่เจือปนอยู่ในชิ้นงาน ในกรณีการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,550 °C ถึง 1,650 °C คาดว่าเซอร์โคเนียมซิลิเกตสลายตัวทางความร้อน (ดูข้อมูลปริมาณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ในรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.6 ประกอบ) โดยในระหว่างการสลายตัวทางความร้อนนี้ แก๊สออกไซด์บางชนิดถูกปลดปล่อยออกมาจำนวนหนึ่ง ซึ่งแก๊สเหล่านี้ อาจเป็นสาเหตุทำให้เกิดรูพรุนขึ้นในเนื้อวัสดุผสม ทำให้ความพรุนตัวโดยรวมสูงขึ้นสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่ลดลงเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 °C

#### 4.7 ผลการทดสอบความต้านทานต่อการตัดโค้ง

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งแสดงลักษณะพื้นผิวรอยแตก (Fracture surface) หลังจากการทดสอบความแข็งแรงต่อการตัดโค้ง แสดงในรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะพื้นผิวรอยแตก หลังจากการทดสอบความแข็งแรงต่อการตัดโค้งของชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  - mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 1,450 °C (ข) 1,550 °C และ (ค) 1,650 °C

จากรูปที่ 4.17 พบว่าชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 °C พื้นผิวรอยแตกมีลักษณะของเกรนที่หยาบ (Rough) และมีรูพรุนมากกว่าชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,550 °C และ 1,650 °C และเมื่อนำไปคำนวณความต้านทานต่อการดัดโค้ง (แสดงดังตารางที่ 4.8) พบว่าค่าความแข็งแรงต่อการดัดโค้งของชิ้นงานมีค่าแตกต่างกันในแต่ละอุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อน โดยที่อุณหภูมิ 1,450 °C ความต้านทานต่อการดัดโค้งของวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite มีค่าเท่ากับ 88.73 MPa เนื่องจากที่อุณหภูมินี้มีปริมาณเซอร์โคเนียมซิลิเกตในปริมาณสูงถึงร้อยละ 26.35 ซึ่งต่างกับที่อุณหภูมิ 1,550 °C และ 1,650 °C ที่พบเซอร์โคเนียมซิลิเกตเพียงร้อยละ 4.56 และ 4.49 เท่านั้น (ดูข้อมูลจากตารางที่ 4.6 ประกอบ) โดยความต้านทานต่อการดัดโค้งของชิ้นงานที่อุณหภูมิ 1,550 °C ลดลงจากอุณหภูมิ 1,450 °C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 65.73 MPa อาจมีสาเหตุมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เซอร์โคเนียมซิลิเกตเริ่มเกิดการสลายตัวทางความร้อนไปเป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์และซิลิกาซึ่งมีความแข็งแรงที่ต่ำกว่า อีกทั้งยังพบว่าเกรนของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เริ่มโตขึ้น (Growth) ดังนั้นจะสังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิ 1,650 °C เซอร์โคเนียมไดออกไซด์มีขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (ดูรูปที่ 4.15 (ค) ประกอบ) ความต้านทานต่อการดัดโค้งจึงมีค่าสูงขึ้นถึง 153.25 MPa ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Zaki และคณะ ที่มีค่าความแข็งแรงเท่ากับ 161 MPa (Zaki et al. 2017)

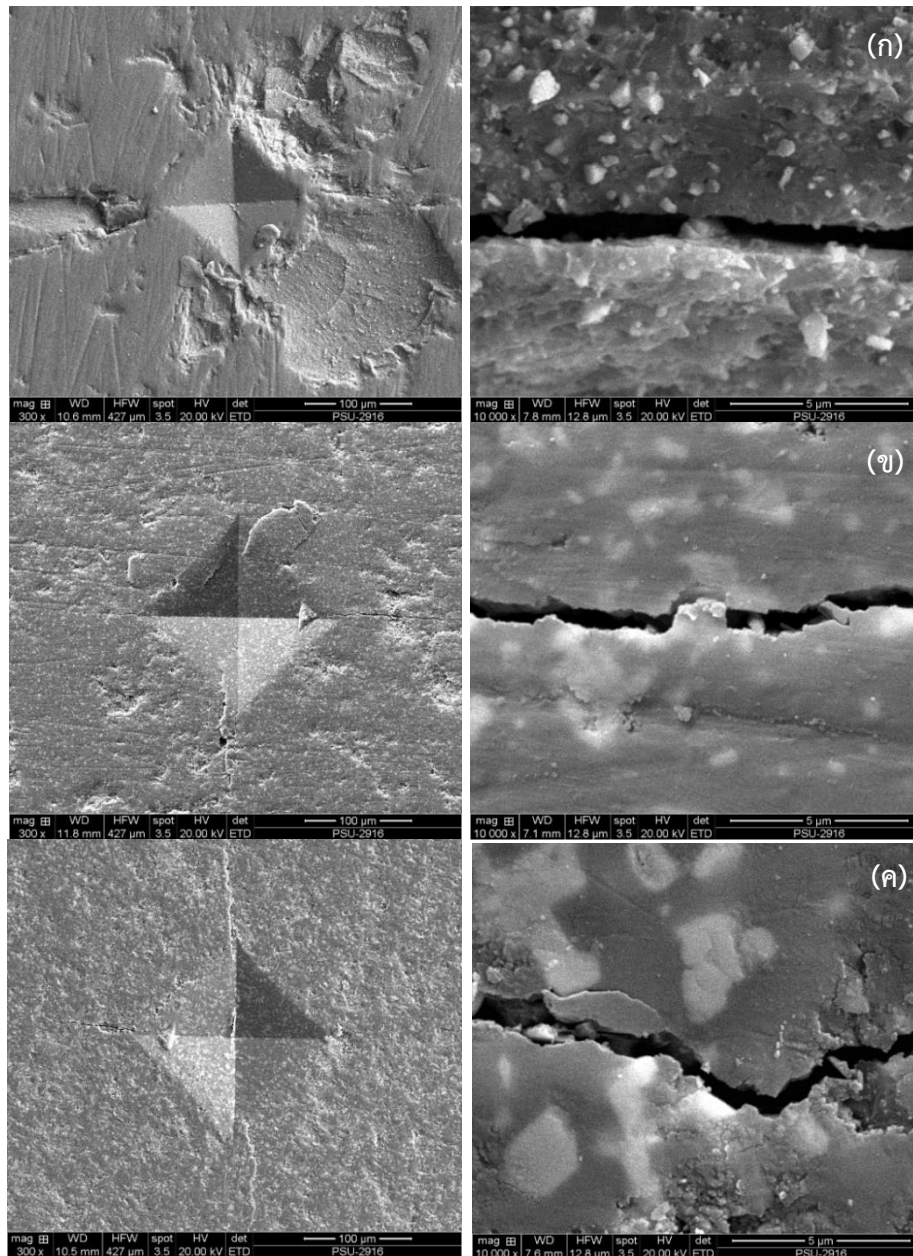
**ตารางที่ 4.8** ผลการคำนวณการหาความความต้านทานต่อการดัดโค้งของชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ที่อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อนต่าง ๆ

อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อน	ความต้านทานต่อการดัดโค้ง (MPa)
1450 °C	88.73 ± 15.60*
1550 °C	65.73 ± 11.36*
1650 °C	153.25 ± 1.19*

\* หมายเหตุ ; เนื่องจากความไม่สม่ำเสมอในขั้นตอนการดัดขึ้นงาน ทำให้ชิ้นงานมีขนาดแตกต่างกัน รวมถึงจำนวนของชิ้นงานที่มีไม่มากพอ

#### 4.8 ผลการทดสอบความแข็งจุลภาค

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่แสดงขนาดของรอยกด (ซ้าย) และรอยร้าวที่เกิดจากเทคนิคการกด (Indentation technique) (ขวา) แสดงในรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงขนาดของรอยกดและรอยร้าวที่เกิดจากเทคนิคการกดของชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 1,450 °C (ใช้น้ำหนักกด 10 kg) (ข) 1,550 °C (ใช้น้ำหนักกด 20 kg) และ (ค) 1,650 °C (ใช้น้ำหนักกด 20 kg)

จากรูปที่ 4.18 (ก) ชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ  $1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$  ผิวหน้าเกิดการกะเทาะออก หลังจากกดวัดความแข็ง ในขณะที่ชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนอุณหภูมิ  $1,550\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบการกะเทาะออกของผิวหน้าเพียงเล็กน้อย และชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่  $1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  ผิวหน้าหลังจากการกดวัดความแข็งมีลักษณะค่อนข้างเรียบและมีรูปทรงของรอยกดที่สมมาตร ค่าความแข็งที่วัดได้ในชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.9 ซึ่งพบว่าเมื่อทำการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น จาก  $1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$  ถึง  $1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทำให้ความแข็งเพิ่มขึ้นจาก  $946\text{ HV}$  เป็น  $1,084\text{ HV}$  และเมื่อเทียบกับค่าความแข็งจากงานวิจัยของ Zaki และคณะ (Zaki et al. 2017) พบว่าได้ค่าความแข็งที่สูงกว่า ( $1,040\text{ HV}$ )

นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบความแข็ง ถูกนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าความแกร่ง (Fracture toughness) ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.9 เช่นกัน เมื่ออุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อนสูงขึ้น ชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  จะมีความแข็งมากขึ้น ส่งผลให้ค่าความแกร่งมากขึ้นด้วยสาเหตุเนื่องจากเกรนของเซอร์โคเนียมไดบอไรด์มีขนาดโตขึ้นตามอุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อนที่สูงขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงในเนื้อพื้มีลไลต์ดีขึ้น โดยอาศัยกลไกที่ทำให้รอยร้าวเกิดการหักเหซึ่งทำให้พลังงานของรอยร้าวลดลง โดยจากรูปที่ 4.18 (ก) รอยร้าวของชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ  $1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีลักษณะเรียบตรงและมีการแตกร้าวระหว่างเกรน (Intergranular) สังเกตจากเกรนของเซอร์โคเนียมไดบอไรด์แยกออกจากกันเกรนของมีลไลต์อย่างชัดเจน ซึ่งเกิดจากรอยร้าวที่ขยายตัวไปปะทะกับเกรนของตัวเสริมแรงที่มีความแข็งแรงสูง ทำให้สนามความเครียดที่เกิดจากรอยร้าวถูกสร้างขึ้น ทำให้อรอยร้าวเกิดการหักเหให้ก้าวหน้า (Propagate) ไปตามบริเวณขอบเกรน (Grain boundary) ทำให้มีการร้าวตามขอบเกรนเกิดขึ้น

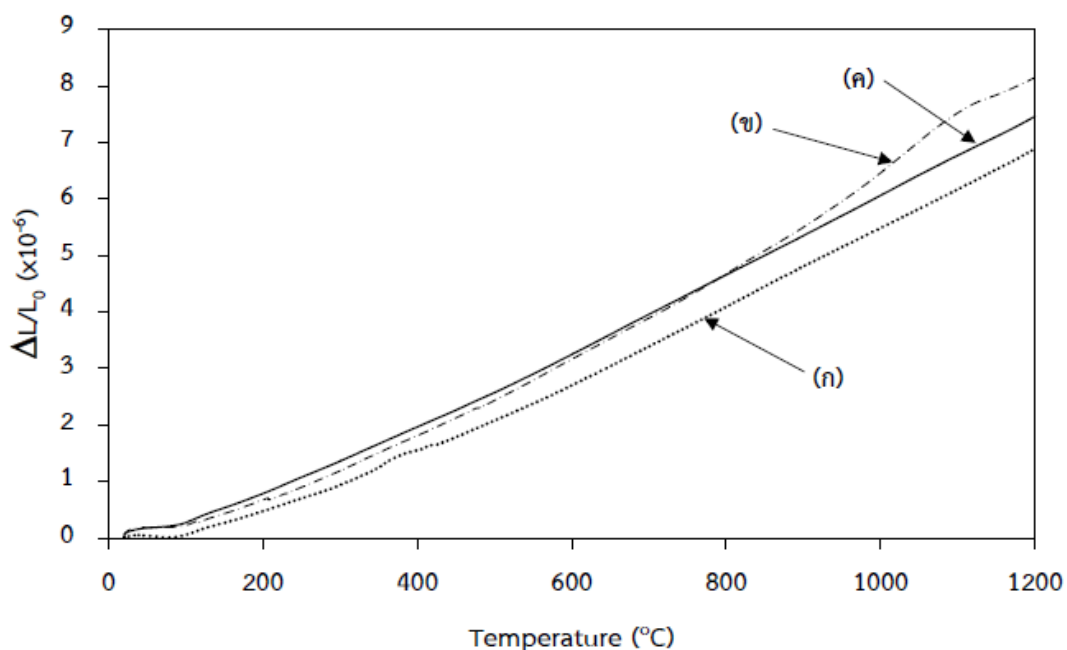
ในกรณีชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ  $1,550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (รูปที่ 4.18 (ข)) เป็นการร้าวแบบกิ่งผ่านเกรนเนื่องจากยังมีบางเกรนของเซอร์โคเนียมไดบอไรด์ที่แยกออกจากกันอยู่เล็กน้อย และยังพบว่าบางเกรนของเซอร์โคเนียมไดบอไรด์ก็มีรอยร้าวที่ทะลุผ่าน และกรณีชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ  $1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (รูปที่ 4.18 (ค)) เป็นการร้าวแบบผ่านเกรนหรือร้าวผ่านผลึก (Transgranular or transcrystalline) การร้าวในลักษณะนี้จะพบได้ในชิ้นงานที่มีความแข็งและความแกร่งสูง (ธวัช 2016) ซึ่งสอดคล้องกับค่าความแข็ง ( $1,084\text{ HV}$ ) และผลการคำนวณความแกร่ง ( $4.23\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ; มีค่าสูงกว่างานวิจัยของ Jamal และคณะ (Jamal et al. 2014) ที่สังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2 - Al_2O_3$  โดยมีค่าเท่ากับ  $4.10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) ดังแสดงในตารางที่ 4.9 นอกจากนี้ผลดังกล่าวยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ (Wang et al. 2016) ที่รายงานว่าเกรนของเซอร์โคเนียมไดบอไรด์ขนาดใหญ่จะไปยับยั้งการโตของเกรนเนื้อพื้ (มีลไลต์) และไปขัดขวาง กระจายและดูดซับพลังงานของรอยร้าว

ตารางที่ 4.9 ผลการคำนวณหาค่าความแข็งและความแกร่งของชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อน	ความแข็ง (HV)	ความแข็ง (GPa)	ความแกร่ง ( $MPa \cdot m^{1/2}$ )
1450 °C	946	9.28	1.44
1550 °C	1027	10.07	3.55
1650 °C	1084	10.66	4.23

#### 4.9 ผลการทดสอบสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน

ชิ้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 1,450 °C ถึง 1,650 °C ถูกนำไปทดสอบสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนที่อุณหภูมิ 20 °C ถึง 1,200 °C แสดงในรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 1,450 °C (ข) 1,550 °C และ (ค) 1,650 °C



จากรูปที่ 4.19 ชั้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite เริ่มมีการขยายตัวที่อุณหภูมิประมาณ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น การขยายตัวจะมีอัตราเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่ประมาณ  $7.22 \times 10^{-6}/\text{K}$  (ที่อุณหภูมิ  $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ของชั้นงานวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ  $1,550\text{ }^{\circ}\text{C}$  วัสดุ โดยชั้นงานวัสดุผสมมีอัตราการขยายตัวทางความร้อนที่สูงกว่าชั้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ  $1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากที่อุณหภูมิ  $1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่ายังมีเฟสของเซอร์โคเนียมซิลิเกตเหลืออยู่ในปริมาณมาก (มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ 4.1 ถึง 5.1) จึงทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำกว่า ในขณะที่ชั้นงานวัสดุผสมที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ  $1,550\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  เซอร์โคเนียมซิลิเกตได้สลายตัวไปแล้ว สอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนแสดงในตารางที่ 4.10 และ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุต่าง ๆ จากแหล่งอ้างอิงอื่น ๆ ที่แสดงในตารางที่ 4.11

**ตารางที่ 4.10** ผลการคำนวณหาสัมประสิทธิ์ทางความร้อนของวัสดุผสม  $ZrB_2$  – mullite ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อน	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )
$1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$	6.18
$1,550\text{ }^{\circ}\text{C}$	7.22
$1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$	6.53

ตารางที่ 4.11 การเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์ทางความร้อนของวัสดุต่าง ๆ ในช่วงอุณหภูมิ 20 – 1,200 °C

วัสดุ	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ( $\times 10^{-6}/K$ )	อ้างอิง
ZrB <sub>2</sub> – mullite (HP = 1650 °C)	6.53	จากงานวิจัยนี้
Monolithic mullite	4.50	Schneide et al. 2015
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.40	Wang et al. 2016
ZrO <sub>2</sub>	10.00	Schneide et al. 2015
ZrB <sub>2</sub>	5.90	Stefan et al. 2000
ZrSiO <sub>4</sub>	4.10 – 5.10	Eleswarapu et al. 1990 และ Xiang et al. 2015
ZrB <sub>2</sub> – SiC	7.10	Justin et al. 2017

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ (Conclusions and Suggestions)

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 จากการทดลองในงานวิจัยนี้ สามารถสังเคราะห์วัสดุผสมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ – มัลไลต์ ( $ZrB_2 - mullite$ ) ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยการสารประกอบที่ได้จากของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเหมืองแร่เป็นองค์ประกอบชนิดหนึ่งในระบบสารตั้งต้นได้

5.1.2 ระบบที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสม  $ZrB_2 - mullite$  คือ ทรายเซอร์คอน (ที่ผ่านการบดพลังงานสูง 360 นาที่ (ขนาด  $<45 \mu m$ )) + โบรอนออกไซด์ ( $B_2O_3$ ) + (อะลูมิเนียม) Al ที่มีการเติมซิลิกอนในปริมาณ 0.01 โมล สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน ให้เฟสสารผลิตภัณฑ์เซอร์โคเนียมไดออกไซด์กับมัลไลต์ ร้อยละ 76.98 และ 14.96 โดยน้ำหนักตามลำดับ

5.1.3 ค่าความแข็ง ความแกร่ง ความต้านทานต่อการดัดโค้งและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนจะมีค่าสูงสุด ที่อุณหภูมิการอัดขึ้นรูปร้อน  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  ได้แก่  $1084 \text{ HV}$   $4.23 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$   $153.25 \text{ MPa}$  และ  $6.53 \times 10^{-6}/\text{K}$  ตามลำดับ

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรหาวิธีการแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากสารผลิตภัณฑ์ของสารเพิ่มความร้อนให้ได้มากที่สุด เนื่องจากมีการสูญเสียปริมาณผงสารเป็นจำนวนมากในขั้นตอนนี้ ซึ่งส่งผลกระทบต่อการใช้งานไปใช้ในการเตรียมชิ้นงานเพื่อทำการทดสอบ

5.2.2 ควรมีความแม่นยำในการตัดชิ้นงานวัสดุผสม เพื่อลดความไม่สม่ำเสมอของชิ้นงาน ซึ่งมีผลกระทบต่อการศึกษาความหนาแน่นและความพรุน ชิ้นงานทดสอบที่มีขนาดเท่ากัน จะส่งผลให้การนำไปคำนวณหาค่าต่าง ๆ มีค่าความคลาดเคลื่อนน้อยลง

### บรรณานุกรม

- ธวัช ชนะดี. (2015). การผลิตวัสดุชั้นสูงด้วยปฏิกิริยาก้าวหน้าด้วยตัวเองที่อุณหภูมิสูง : วารสารวิชาการเทคโนโลยีอุตสาหกรรม, 11(3), 97 – 112.
- ธวัช ชนะดี. (2016). การแตกหักและการเพิ่มความเหนียวของเซรามิก, ว. วิทย. มข. 44(2), 249 – 261.
- นภิสพร มีมงคล. (2005). โลหกรรมวัสดุผง, หน่วยโสตทัศนศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์., สงขลา.
- Anggono J. (2005). “Mullite ceramics : Its properties, structure and synthesis.” *J. Teknik. Mesin.*, 7(2), 1 – 10.
- Arno K., Markus L. and Rainer T. (2008) “Thermal stability of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>).” *J. Euro. Ceram. Soc.*, 28, 2199 – 2211.
- Akgun B., Camurlu H., Topkaya Y., and Sevinc N. (2011). “Mechanochemical and volume combustion synthesis of ZrB<sub>2</sub>.” *Inter. J. Refrac. Metal. Hard Mater.*, 29, 601 – 607.
- Arish D., Shiju C., Joseyphus R. and Pushparajan J. (2017). “Synthesis of ZrB<sub>2</sub> – SiC ceramic composites from a single – source.” *J. Mater. Chem. Phys.*, 194, 308 – 312.
- Callister W. (2005). “Materials science and engineering : An introduction” John Wiley & Sons, New York.
- Fu Z. and Koc R. (2018). “Microstructure and mechanical properties of hot pressed submicron TiB<sub>2</sub> powder.” *Ceram. Int.*, 44, 9995 – 9999.
- Hui P., Gui K., Hong W. and Zhang X. (2017). “Preparation of ZrB<sub>2</sub> – SiC ceramics by single – step and optimized two – step hot pressing using nanosized ZrB<sub>2</sub> powders.” *Mater. Lett.*, 200, 14 – 17.
- Hui Y., Yongjun C., Xiaodong G., Lijie L., Jianbao L., Wei L., Zhichao X., Tianfeng L. and Gaolong W. (2018) “Study on mechanical properties of hot pressing sintered mullite – ZrO<sub>2</sub> composites with finite element method.” *Ceram. Int.*, 44, 7509 – 7514.
- Jamal B., Zakeri M. and Tayebifard S. (2014). “High frequency induction heated sintering of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrB<sub>2</sub> composite produced by MASHS technique.” *Ceram. Int.*, 40, 9217 – 9224.
- Khanra A., Pathak L., and Godkhindi M. (2008). “Double SHS of ZrB<sub>2</sub> powder.” *J. Mater. Proc. Technol.*, 202, 389 – 390.

- Kiumars E., Abbas N., Mehdi A., Ahad M. and Mahdi K. (2016). "Characterization of hot pressed SiC whisker reinforced TiB<sub>2</sub> based composites." *Int. J. Refract. Metal. Hard. Mater.*, 61, 84 – 90.
- Kumar P., Nath M., Ghosh A. and Tripathi H. (2016). "Thermo – mechanical properties of mullite – zirconia composites derived from reaction sintering of zircon and silimanite beach sand : Effect of CaO." *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 26, 2397 – 2403.
- Liu G., Yan D. and Zhang J. (2011). "Microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites." *J. Wuhan univ. Technol.- Mater. Sci. Ed.*, 26(4), 696 – 699.
- Low I., Sakka Y., and Hu C. (2013). "Max phases and ultra – high temperature ceramics for extreme environments." IGI Global, USA.
- Mikio F., Kenji F. and Akira F. (1985) "Physical properties and cutting performance of silicon nitride ceramic." *Wear.*, 102, 195 – 210.
- Martinez J., Rodriguez A., Monteverde F., Melandri C., and de Portu G. (2002). "Characterization and high temperature mechanical properties of zirconium boride – based materials." *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2543 – 2549.
- Mishra S., Rupa P., Das S. and Shcherbakov V. (2007). "Effect of titanium diluent on the fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrB<sub>2</sub> composite by SHS dynamic compaction." *Comp. Sci. Tech.*, 67, 1734 – 1739.
- Ma H., Zhang G., Liu H., Lu Y. and Xu F. (2016). "Effect of WC or ZrC addition on thermal residual in ZrB<sub>2</sub> – SiC ceramics." *Mater. Des.*, 110, 340 – 345.
- Monteiro R. and Sabioni A. (2016). "Preparation of mullite whiskers derived from topaz doped with rare earth oxides for applications in composite materials." *Ceram. Int.*, 42, 49 – 55.
- Popov A., Sivak A., Borodianska H. and Shabalin I. (2015) "High toughness TiB<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic produced by reactive hot pressing with fusible components." *Adv. Appl. Ceram.*, 114(3), 178 – 182.
- Qiu H., Guo W., Zou J., and Zhang G. (2012). "ZrB<sub>2</sub> powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO<sub>2</sub> : The effect of carbon source and reaction atmosphere." *Powd. Tech.*, 217, 462 – 466.
- Rendtorff N., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E. and Sakka Y. (2012). "Dense zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) Ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering." *Ceram. Int.*, 38, 1793 – 1799.

- Raghdi A., Heraiz M., Sahnoune F. and Saheb N. (2017). "Mullite – zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia." *J. Appl. Clay. Sci.*, 146, 70 – 80.
- Setoudeh N., and Welham N. (2006). "Formation of zirconium diboride ( $ZrB_2$ ) by room temperature mechanochemical reaction between  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ , and Mg." *J. Alloy. Compd.*, 420, 225 – 228.
- Schneider H., Schreure J., and Hildmann B. (2008). "Structure and properties of mullite – A review." *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 329 – 334.
- Sonber J., Murthy T., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R., and Suri A. (2011). "Investigation on synthesis of  $ZrB_2$  and development of new composites with  $HfB_2$  and  $TiSi_2$ ." *Inter. J. Refrac. Metal. Hard Mater.*, 29, 21 – 30.
- Sonber J., Murthy T., Subramanian C., Hubli R., and Suri A. (2012). "Effect of  $EuB_6$  addition on densification and properties of  $ZrB_2$ ." *Inter. J. Refrac. Metal. Hard Mater.*, 35, 96 – 101.
- Schneider H., Fischer R. and Schreuer J. (2015). "Mullite : Crystal structure and related properties." *J. Am. Ceram. Soc.*, 98(10), 2948 – 2967.
- Sililuk C., Thitiwat R. and Tawat C. (2019) "Calcium titanate from food waste: Combustion synthesis, sintering, characterization, and properties." *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 1 – 9.
- Tamari N., Kondoh I., Tanaka T. and Katsuki H. (1993). "Mechanical properties of aluminum – mullite whisker composites." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101(6), 721 – 724.
- Wang L., Munir Z. and Maximov Y. (1993). "Thermite reactions : Their utilization in the synthesis and processing of materials." *J. Mater. Sci.*, 28, 3698 – 3708.
- Wang X., La P., Wang B. and Yang G. (2016). "Toughening effect of  $ZrB_2$  in  $Al_2O_3$  –  $ZrB_2$  nanocomposite ceramics." *Rare. Metal. Mater. Eng.*, 45(7), 1714 – 1718.
- Xinghong Z., Zhi W., Xin S., Wenbo H. and Changqing H. (2008). "Effect on graphite flake on the mechanical properties of hot pressed  $ZrB_2$  – SiC ceramics." *Mater. Letts.*, 62, 4360 – 4362.
- Xu X., Li J., Wu J., Tang Z., Chen L., Li Y. and Li C. (2017). "Preparation and thermal shock resistance of corundum – mullite composite ceramics from andalusite." *Ceram. Int.*, 43, 1762 – 1767.

- Xianzhi C., Lijie L., Longyang L., Jianbao L., Hui Y., Wei L. and Yongjun C. (2019). “Microstructure and mechanical properties of hot – pressed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – mullite –  $\text{ZrO}_2$  –  $\text{SiC}$  composites.” *Mater. Sci. Eng. A.*, 740 – 741, 390 – 397.
- Yeh C. and Kao W. (2014) “Preparation of  $\text{TaB}_2/\text{TaB}_2/\text{mullite}$  composites by combustion synthesis involving aluminothermic reduction of oxide precursors.” *J. Alloy. Compd.*, 615, 734 – 739.
- Yeh C., Chou C. and Kang C. (2016) “Combustion synthesis of mullite/metal boride composites.” *Proc. Eng. Tech. Innov.*, 2, 17 – 19.
- Zimmermann J., Hilmas G., and Fahrenholtz W. (2008) “Thermophysical properties of  $\text{ZrB}_2$  and  $\text{ZrB}_2$  –  $\text{SiC}$  ceramics.” *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 1405 – 1411.
- Zhang G., Yang J., Ando M., Ohji T. and Kanzaki S. (2004). “Mullite – boron nitride with high strength and low elasticity.” *J. Am. Ceram. Soc.*, 87(2), 296 – 298.
- Zaki Z., Mohsen Q., Mostafa N. and Ahmed Y. (2017) “Microstructure and Mechanical Properties of  $\text{ZrB}_2/\text{Alumina}/\text{Mullite}$  Composites Synthesized by Combined SHS and Direct Consolidation.” *Combust. Sci. Technol.*, 189:10, 1728 – 1738.
- Cole – Parmer Inc. (2019) “Crucibles.” *Cole-Parmer High-Form Crucible with Cover, Porcelain; 15 mL*, < <https://www.coleparmer.com/i/cole-parmer-high-form-crucible-with-cover-porcelain-15-ml/6310048>> (Feb. 26, 2018).
- Microtools – IMC. (2019) “Product.” *Wear Part*, < <http://www.microtools-imc.com/WearParts.html>> (Feb. 26, 2018).
- Voetec.com. (2019) “Air Nozzles.” *Air Nozzles-1200SS*, <<https://www.vortec.com/1200ss>> (Feb. 26, 2018).
- Pajoohandeh Niroo Electrical Consultation & Industrial research (2014) “Projects.” *EAF Roof*, <<http://pnco.co/en/company/view/id:172>> (Feb. 26, 2018).
- วสวัชร นาคเขี้ยว (ไม่ระบุปี) “การขึ้นรูปโลหะ (Metal Forming) รหัสวิชา 255417 กรรมวิธีผง Powder Metallurgy)” <[http://personel.eng.cmu.ac.th/wasawat/Powder\\_PM20All.pdf](http://personel.eng.cmu.ac.th/wasawat/Powder_PM20All.pdf)> (May. 20, 2019)
- สิริพรรณ นิลไพรัช (ไม่ระบุปี) เทคโนโลยีการผลิตเครื่องมือตัด: วารสารโลหะ วัสดุ และแร่, 8 – 20. (May. 20, 2019)

ภาคผนวก  
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์



## Experimental Study of Combustion Synthesis in Air of ZrB<sub>2</sub>-Mullite Composite from Different Zirconium Silicate Sources<sup>1</sup>

Nutwara Dhanglert<sup>a</sup>, Sutham Niyomwas<sup>b, c</sup>, and Tawat Chanadee<sup>a, c, \*, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University (PSU),  
Hat Yai, Songkhla, 90110 Thailand

<sup>b</sup>Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU),  
Hat Yai, Songkhla, 90110 Thailand

<sup>c</sup>Ceramic and Composite Materials Engineering Research Group (CMERG),  
Center of Excellence in Materials Engineering (CEME), Prince of Songkla University (PSU),  
Hat Yai, Songkhla, 90110 Thailand

\*e-mail: tawat.ch@psu.ac.th

\*\*e-mail: chanadee.mst@gmail.com

Received November 1, 2017

**Abstract**—ZrB<sub>2</sub>-mullite composite was synthesized by combustion synthesis (CS) from two different reactant systems: commercial ZrSiO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, and zircon sand (mineral tailing)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al. The reactant mixture was activated by high-energy ball milling for 2 hours. The reaction was carried out under an air atmosphere and initiated with an oxy-acetylene flame. The standard Gibbs energy minimization method was used to calculate the equilibrium composition of the reacting species. The effects of different starting materials on the resulting combustion products were investigated and discussed. The as-synthesized products were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) coupled with energy dispersive X-Ray (EDS) detector. Examination of the self-propagated velocity showed that the reactivity was marginally higher when using commercial ZrSiO<sub>4</sub>. The results also showed that both reactant systems successfully produced ZrB<sub>2</sub>-mullite composite by the combustion reaction but that the commercial ZrSiO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al reactants system exhibited fewer undesirable phases than zircon sand-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al due to a better conversion of the reactants into combustion products.

**Keywords:** ZrB<sub>2</sub>-mullite composite, zircon sand, commercial ZrSiO<sub>4</sub>, combustion synthesis

**DOI:** 10.3103/S1067821218040053

### INTRODUCTION

Zirconium boride (ZrB<sub>2</sub>) is an advanced ceramic used in various high-temperature applications including evaporation boats, crucibles for metal casting processes, wear parts, rocket nozzles, armor, cutting tools, thermocouples, and cathodes for electrochemical processing of aluminium. It also has a potential use as a neutron absorber in nuclear reactors [1–5]. ZrB<sub>2</sub> is the most stable ceramic material due to its very high-melting point (3245°C), high bonding strength, low self-diffusion rate, and moderate density (6.09 g/cm<sup>3</sup>), thus, it is classified in the group of ultra-high temperature ceramics (UHTCs). ZrB<sub>2</sub> is also attractive because its excellent properties such as high-hardness (23 GPa), high thermal conductivity

(57.9 W/M.K), high elastic modulus (>500 GPa), good thermal shock resistance, low coefficient of thermal expansion ( $5.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), retention of strength at elevated temperatures, and stability in extreme environments [6–9]. However, the fabrication process of composites of ZrB<sub>2</sub>, such as ZrB<sub>2</sub>-ZrC, ZrB<sub>2</sub>-SiC, and ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC, is crucial to final mechanical properties, and oxidation resistance of the composites [10–15].

Postrach and Potschke [16] reported the synthesis of ZrB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite with the addition of 20% vol ZrB<sub>2</sub> into Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leading to an increase in thermal conductivity and hardness of this composite. However, an undesirable outcome of this method was the high thermal expansion of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) [17]. This problem lowered the fracture toughness of the composite. Thus, we realized the importance of the study

<sup>1</sup>The article is published in the original.

of a new  $ZrB_2$  composite with mullite, which has attracted substantial interest for this purpose. Mullite is an aluminosilicate compound ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) with a density of  $3.2 \text{ g/cm}^3$ , and a thermal expansion of  $4.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . Furthermore, polycrystalline mullite retains more than 90% of its room-temperature strength up to  $1500^\circ\text{C}$  and also shows high creep resistance and high temperature mechanical stability because of its low thermal diffusivity [17–19].

Most advanced ceramic materials, inorganic compounds, or ceramic matrix composites (CMCs) have high-melting points and low diffusivity. They are difficult to synthesize using a conventional solid-state method. Therefore, a new potential synthesis method, which is called “combustion synthesis” or CS has been applied. We believe that the CS method can synthesize  $ZrB_2$ -mullite composite with high efficiency. Combustion synthesis (CS) is a wave-like propagation of an exothermic chemical reaction which permits the efficient synthesis of a wide range of advanced engineering ceramics. This includes refractory materials, carbides, borides, silicides, oxides, hydrides, intermetallics, and complex composites. CS is a very energy-efficient method because a high-temperature furnace is not required, and synthesis time is short. The process is relatively simple, hence CS is considered less expensive. Furthermore, CS can be used to produce a variety of materials with fine microstructures and unique properties [20]. In this paper, we present a  $ZrB_2$ -mullite composite from a combustion synthesis reaction. The effects of the different sources of zirconium silicate on the combustion products were investigated.

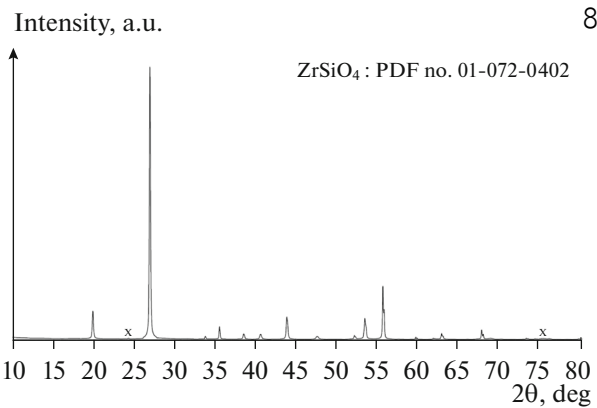
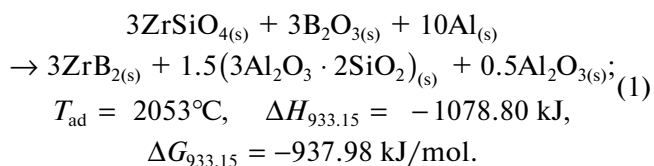
## MATERIALS AND METHODS

### Materials

The starting materials for the  $ZrB_2$ -mullite composite were powders of zircon sand ( $>45 \mu\text{m}$ , Sakorn Minerals Co., Ltd, Narathiwat, Thailand), commercial zirconium silicate ( $ZrSiO_4$ ;  $<40 \mu\text{m}$ , Alfa Aesar), aluminium (Al;  $<40 \mu\text{m}$ , Himedia Laboratories), and boron oxide ( $B_2O_3$ ;  $<50 \mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich). All starting powders were consisted of irregular shaped particles. The compound and oxide composition of the as-received zircon sand are shown in Fig. 1 and Table 1, respectively.

### Experimental Procedures

The stoichiometric reactants were mixed according to the typical reactions (1):



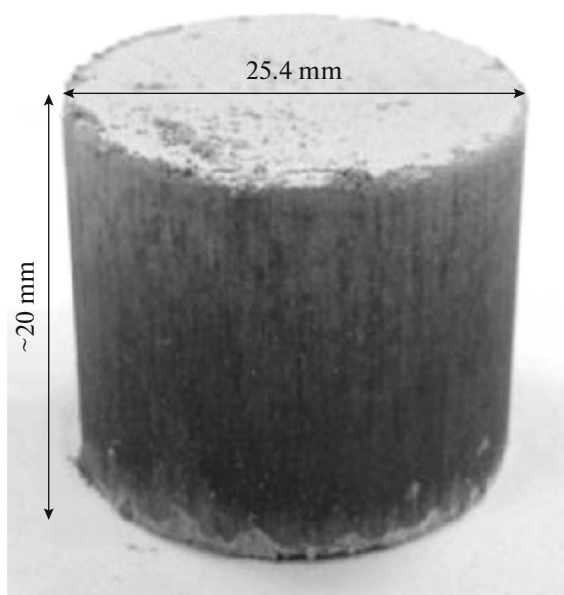
**Fig. 1.** XRD patterns of as-received zircon sand (“x” denotes unidentified phases).

To compare the effect of different zirconium silicate sources on the final products, both  $ZrSiO_4-B_2O_3-Al$ , and zircon sand- $B_2O_3-Al$  reactant systems were selected and subjected to combustion synthesis.

All reactant powders were sifted on a vibrating screen through a set of standard sieves into a  $-325$  mesh. Having mixed together all the sifted reactants. 20 g of the powder mixture was weighed according to the required chemical stoichiometry and then milled for 2 h at 250 rpm in air at room temperature in a high-energy planetary ball mill (Fritsch GMBH, Pulverisette 6, Germany) featuring a WC-Co jar and milling ball. Using a load of 8.27 MPa, the mixture was compacted

**Table 1.** Composition of as-received zircon sand analyzed by XRF

Compound	Concentration, wt %
$Al_2O_3$	3.68
CaO	0.14
$Fe_2O_3$	0.43
$HfO_2$	1.65
$SiO_2$	28.19
$TiO_2$	0.13
$Y_2O_3$	0.25
$ZrO_2$	65.52
Trace compound	Balance



**Fig. 2.** The geometry and dimensions of the reactant compact used in this work.

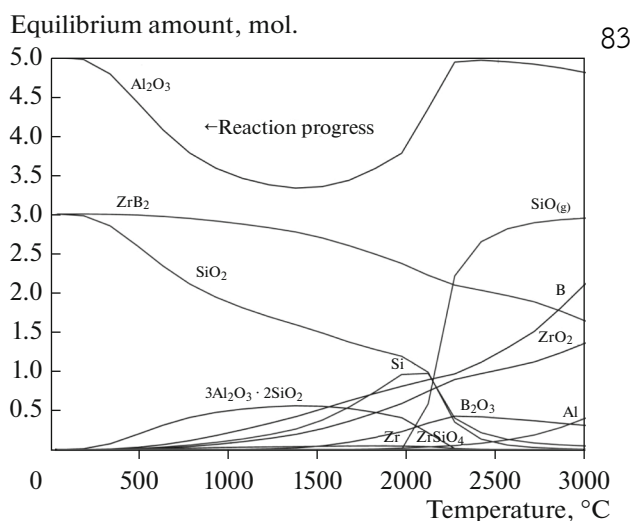
into cylindrical pellets 25.4 mm in diameter and approximately 20 mm in height, depicted in Fig. 2.

The reactant compact was loaded onto a refractory plate (the sketch of the SHS experimental setup is referenced in Tawat's work [21]). The SHS reaction was initiated by igniting the top of the reactant compact with an oxy-acetylene flame under air atmosphere. Then, under self-propagating conditions, the reaction traveled until it reached the opposite end of the reactant compact. After cooling down to room temperature, the combustion products were characterized.

#### Characterizations

To study the effect of different zirconium silicate sources on the combustion reaction mechanisms, the mixed reactant powders were prepared and tested using simultaneous thermal analysis (STA: Jupiter, 449 F3, Germany) in differential scanning calorimetry (DSC) mode. All samples were heated from 30 to 1300°C at a rate of 10°C/min under a flowing N<sub>2</sub> atmosphere.

The composition of the as-received zircon sand was examined by X-Ray fluorescence (XRF: AXIOS, MAX, the Netherlands). The phase identification of the combustion products was accomplished by X-Ray diffraction (XRD: PHILIPS, X' Pert MPD, the Netherlands) using Cu K<sub>α</sub> (λ = 1.5406 Å) radiation. The combustion products were recorded and weighed. The density of each combustion product was evaluated from the measurement of the weight of specimen and



**Fig. 3.** An equilibrium composition of ZrSiO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al system performed using HSC<sup>®</sup> computer program.

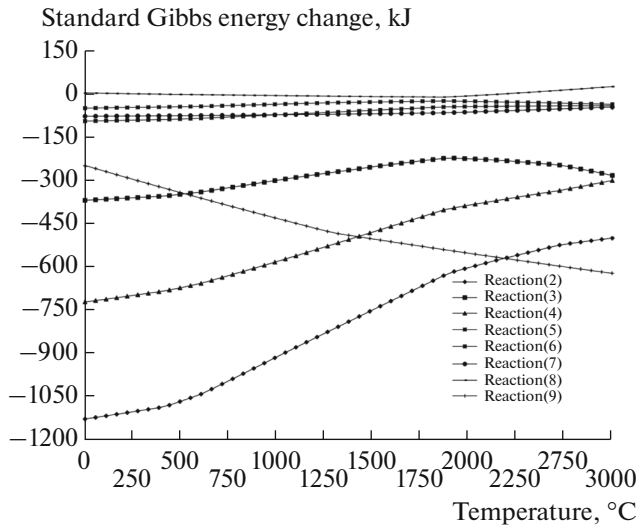
its volume (determined by dimensional measurement). In addition, scanning electron microscope (SEM: Quanta 400, FEI, USA) micrographs were taken to reveal the microstructural evolution of the combustion products. Energy dispersive X-Ray spectrometry (EDS: X-Max, Oxford, UK) was used to analyze the elemental composition in each area of the combustion products.

## RESULTS AND DISCUSSION

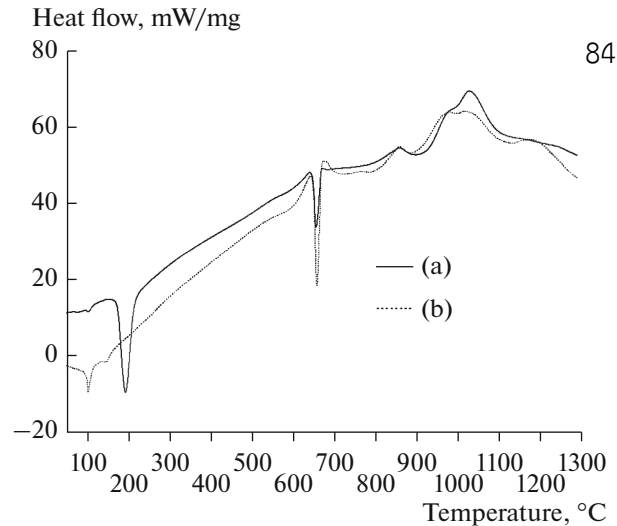
### Thermodynamic Investigation and Combustion Reaction Mechanism

The thermodynamic feasibility of synthesizing the ZrB<sub>2</sub>-mullite composite was predicted with the aid of the HSC<sup>®</sup> computer program through computational calculations based on Gibbs energy minimization method [22] for reaction (1) heated at different temperatures. The results are presented in Fig. 3. Merzhanov's empirical criterion postulated that a reaction can progress in a self-sustained manner in the absence of preheating due to its exothermicity if the adiabatic temperature ( $T_{ad}$ ) of the reaction is higher than 1800°C [23]. The calculations for reaction (1) showed the  $T_{ad}$  (2053°C) to be higher than 1800°C, and thus the use of combustion synthesis is feasible for this reaction system.

During the combustion reactions, ZrSiO<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Al may have interacted to form some of the elements and compounds that are possible according to the intermediate chemical sub-reactions (2)–(9) and the thermodynamic calculations in terms of standard

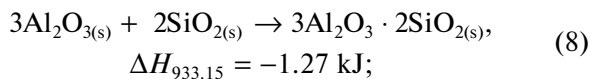
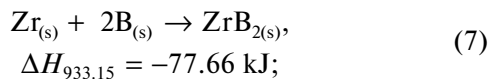
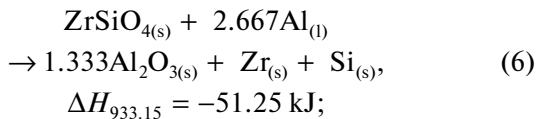
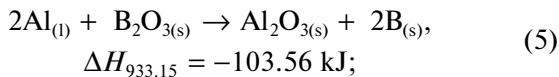
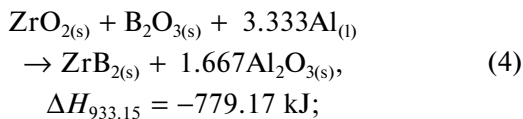
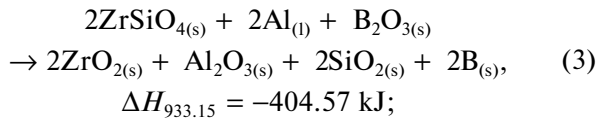
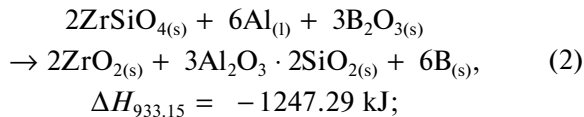


**Fig. 4.** Standard Gibbs energy change-temperature relations of the typical reaction (1) given in sub-reactions (2) to (8).



**Fig. 5.** DSC curve of the reactants with different zirconium silicate sources (a)  $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ , and (b) zircon sand- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$  in  $\text{N}_2$  flow.

Gibbs energy change ( $\Delta G$ ) performed using the HSC<sup>®</sup> chemistry program and presented in Fig. 4.

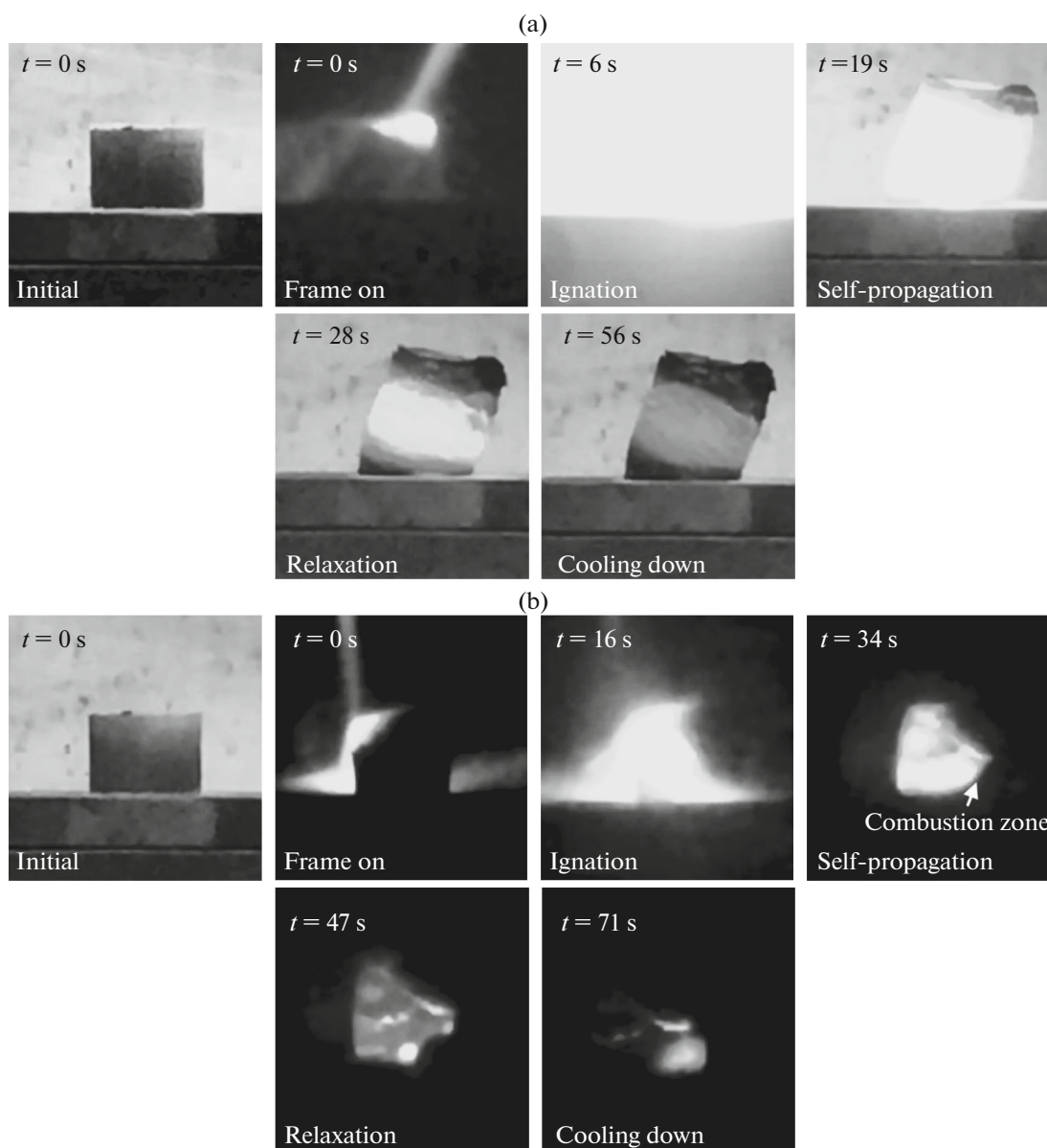


In the early stage of the combustion reaction, all the reactants were in solid state. If all the reactants were intimately mixed throughout the compact, the reaction should complete to the final products. When the reaction temperature reached the ignition tem-

perature ( $T_{ig}$ ) estimated at  $660^\circ\text{C}$  (melting point of Al, see the DSC thermogram in Fig. 5), the extremely exothermic heat of over  $1587^\circ\text{C}$  was released [24, 25]. The  $\text{ZrSiO}_4$  first reacts in-situ with molten Al and  $\text{B}_2\text{O}_3$  to form zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), and elemental boron (B) consistent with reaction (2), which has the lowest  $\Delta G$  shown in Fig. 4. Simultaneously, the reaction between  $\text{ZrSiO}_4$ , molten Al, and  $\text{B}_2\text{O}_3$  might have formed  $\text{ZrO}_2$ , alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silica ( $\text{SiO}_2$ ), and free B (reaction (3)) as well as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and free B formed by the reaction between molten Al and  $\text{B}_2\text{O}_3$  (reaction (5)). Then, the  $\text{ZrO}_2$  which was obtained from the previous reaction reacted with the remaining  $\text{B}_2\text{O}_3$  and molten Al to yield zirconium boride ( $\text{ZrB}_2$ ) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (reaction (4)). Further, molten Al could react with solid  $\text{ZrSiO}_4$  to produce  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , free zirconium (Zr) and silicon (Si) (reaction (6)), thus the reaction between free Zr and B occurred according to reaction (7). Moreover, based on the aluminothermic reduction of reactions (2) and (3), high exothermic heat was released into the system and helped to form the  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  phase from the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in the system (reaction (8)). In addition, the research of Zhu and co-worker [26] reported that silicon monoxide ( $\text{SiO}$ ) is can be released into the gas by reaction (9).

Figure 5 shows the DSC plots for two reactant mixtures ( $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ , and zircon sand- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ ) heated at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  from  $30$  to  $1300^\circ\text{C}$ . The two endothermic peaks at low temperature appear to be related to the vaporization of water molecules that were physically and chemically adsorbed in the  $\text{B}_2\text{O}_3$  [15]. The endothermic peak at  $662.3^\circ\text{C}$  represents the melting point of Al and the endothermic peak at  $863^\circ\text{C}$  correspond to the initiation of  $\text{ZrO}_2$  reduction





**Fig. 6.** Individual frame snapshots from video monitoring the sequential combustion phenomena of reactant compacts from reactant system of (a)  $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ , and (b) zircon sand- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$  synthesized under air atmosphere.

by Al with  $\text{B}_2\text{O}_3$  (reaction (4)) and the reaction between Zr and B to form  $\text{ZrB}_2$  (reaction (7)) [15]. The exothermic peaks at  $982.8^\circ\text{C}$  onwards are attributed to the reaction between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  to produce  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  called “mullitization” [17, 27, 28] which occurs in reaction (8). However, a higher exothermic heat was released when commercial  $\text{ZrSiO}_4$  was used as a reactant.

#### *Observation of Combustion Phenomena and Physical Characteristics of Combustion Products*

The combustion reactions were observed and recorded using a digital video camera. Figures 6a, 6b

shows a sequence of images of different stages of the combustion reaction and Table 2 presents the parameters obtained for the different reactant systems. Upon ignition, the entire reaction was completed in second as a distinct and self-sustained combustion front traveled downward from the ignited top surface and transformed the cold reactant compact into combustion products. The reactant compacts in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode burned with a spinning convective heat transfer. As shown in Fig. 6a and Table 2, there was a variation in the ignition time ( $t_{\text{ig}}$ ), which represents the time interval from the onset of heating to the initiation of the combustion reaction. The ignition time of the

**Table 2.** Some relevant combustion synthesis parameters obtained for the different reactant systems

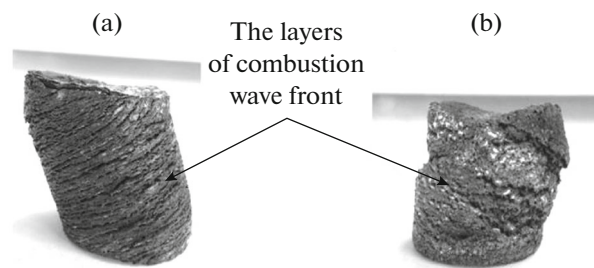
Parameters	Reactant systems		86
	ZrSiO <sub>4</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al	zircon sand-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al	
Ignition time, s	6	16	
Self-combustion time, s	13	18	
Self-propagated velocity, mm/s	1.54	1.11	
Weight of combustion product, g	22.41	22.71	
Density of combustion product, g/cm <sup>3</sup>	2.21	2.24	

zircon sand-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al reactant system was 16 s which was longer than that of the ZrSiO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al system (6 s). This is attributed to local melting of Al from impurities in the raw zircon sand. The impurities, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (see Table 2), needed more kinetic energy which is consistent with the deeper endothermic peak at about 660°C in Fig. 5b. The combustion front reached the bottom of the reactant compact after about 13 s with a velocity of 1.54 mm/s when using the ZrSiO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al reactant system, while the zircon sand-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al reactant system reached a velocity of 1.11 mm/s during the reaction time of 18 s (Fig. 6b). This difference between the two systems implies the formation quantity of a liquid phase of molten Al during the combustion process [29]. This was most probably due to an increase in combustion temperature, confirmed by the higher exothermic in Fig. 5a. Therefore, the presence of a liquid phase during the combustion reaction improved the transfer of heat flux from the burned to the unburned zone, thus leading to the increased propagation rate of the combustion wave front [30]. However, another parameter that could influence the combustion velocity is the “fluid-dynamic factor” which determines the rate and depth of capillary adsorption of melt into the porous material [31]. An insufficient combustion temperature, exhibited in large capillary absorption accompanied by high heat loss, would lead to a reduced combustion velocity. Additionally, the combustion products were slightly heavier than the original weight of the reactant mixtures (see Table 2). This is due to the oxidation process which took place during combustion. Because the combustion reaction occurred under an air atmosphere, the surface of the reactant compact would have oxidized to form an oxide layer [32, 33] which resulted in combustion products with a combined weight greater than a reactant compact. The densities of the combustion products, calculated by dividing the mass of a sample by its volume, are also shown in Table 2. The densities of both combustion products were not significantly different at 2.21 and 2.24 g/cm<sup>3</sup>.

The typical characteristics of the combustion products synthesized from the different zirconium silicate sources are represented in Figs. 7a, 7b. Both combustion products expanded significantly during combustion propagation, but maintained their cylindrical shape and exhibited a distinct layered structure with spiral marks. These characteristics could be attributed to the ejection of gas SiO formed within the combustion zone of the reactant compact (reaction (9)) [34, 35]. The combustion product from the reactant of zircon sand-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al had discontinuous large layers thicker than the layers of the product of the ZrSiO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al reactant system. This implies the formation of a discrete structure in the combustion product from the zircon sand-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al reactant perhaps related to the lower combustion temperature, the depth of melt penetration into pores of the reactant compact, the surface tension of the melt, temperature change, and heat loss [31, 36].

### Phase Identification

The XRD patterns of the combustion products are presented in Figs. 8a, 8b the phase composition of the combustion products calculated by a semi-quantitative method are shown in Table 3. The results show that the combustion products from the reactant system



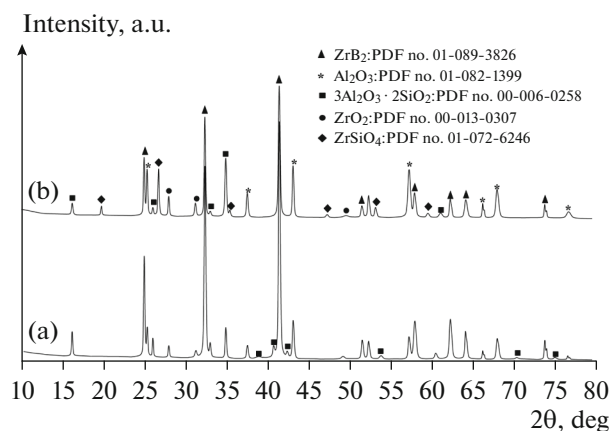
**Fig. 7.** Macrostructure photograph of typical combustion products synthesized from reactants with different zirconium silicate sources (a) ZrSiO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, and (b) zircon sand-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al.

**Table 3.** Comparison of the phase composition of the combustion products

Reactant systems	Composition, wt %					87
	ZrB <sub>2</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>	
ZrSiO <sub>4</sub> –B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Al	64.65	20.07	11.95	3.33	–	
Zircon sand–B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Al	44.25	15.59	24.78	5.47	9.91	

of ZrSiO<sub>4</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al consisted of ZrB<sub>2</sub>, mullite, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a minor amount of ZrO<sub>2</sub>. The combustion products from the reactant system of zircon sand–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al consisted of ZrB<sub>2</sub>, mullite, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and ZrSiO<sub>4</sub>. The presence of unstable ZrO<sub>2</sub> and unreacted ZrSiO<sub>4</sub> in the XRD pattern of these products may be due to an incomplete conversion of phases caused by

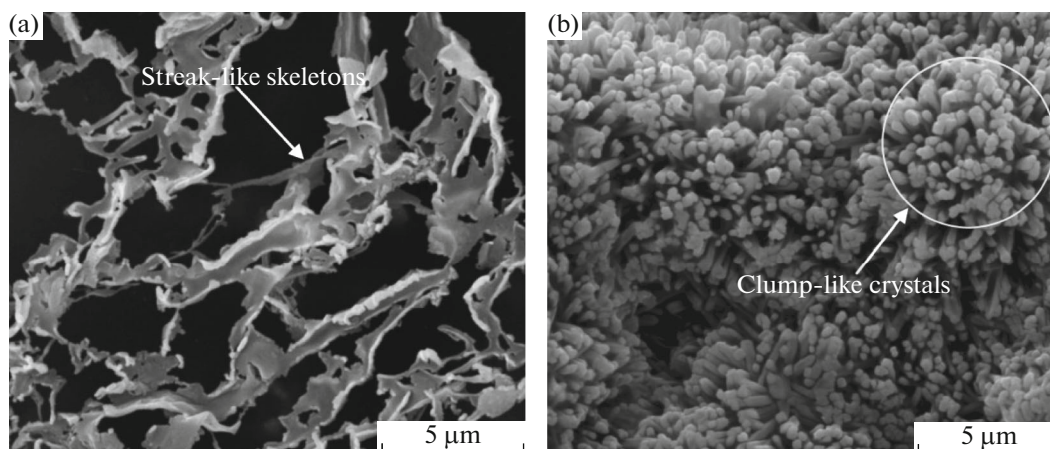
the fast cooling rate of the combustion reaction which is in the nature of combustion synthesis. The XRD results in Fig. 8b and Table 3 also confirm the presence of more unstable ZrO<sub>2</sub> and unreacted ZrSiO<sub>4</sub> phases when zircon sand was used as the zirconium silicate source. This is attributed to this reaction's lesser exothermic quality and its faster cooling rate from the combustion temperature. Consequently, the ZrO<sub>2</sub> and unreacted ZrSiO<sub>4</sub> phases did not have enough time to react completely and form the desired products. This phenomenon was also confirmed by the lower exothermic character of this reaction established by DSC (Fig. 5b).



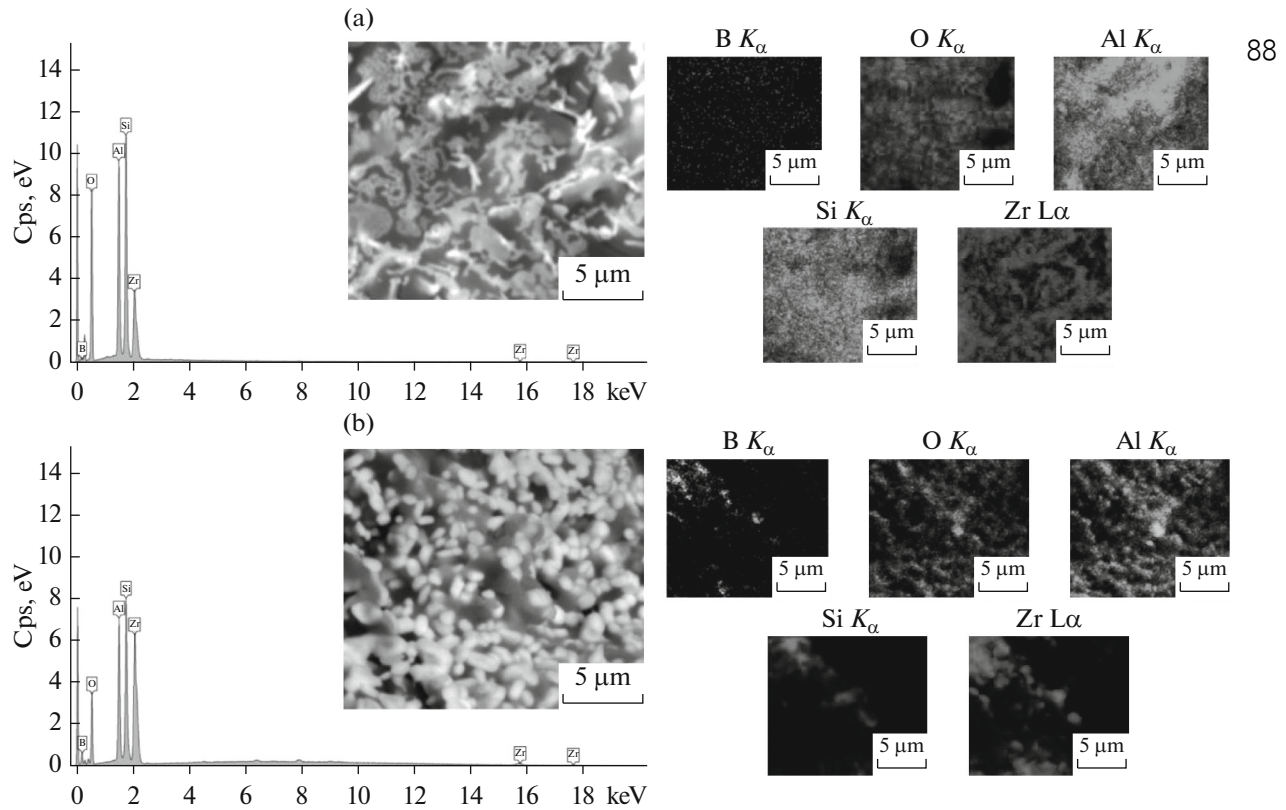
**Fig. 8.** XRD patterns of the products synthesized in air from the different zirconium silicate sources (a) ZrSiO<sub>4</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al, and (b) zircon sand–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al.

#### Microstructure of the Combustion Products

Morphological observation of both combustion products is shown in Figs. 9a, 9b and quantitatively included phase distribution of these products is given in Figs. 10a, 10b. The SEM image of the reactant system of ZrSiO<sub>4</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al in Fig. 9a shows a skeletal microstructure clearly apparent in the dark areas was verified by elemental mapping in Fig. 10a. It can also be seen from EDS microanalysis in Fig. 10a, that the streak-like skeletons are the elemental Zr coexisting with B (Zr combined with B in ZrB<sub>2</sub>) and the dark area is the coexisted between Al, Si, and O (the compounds



**Fig. 9.** SEM micrographs of product synthesized from different reactant systems (a) ZrSiO<sub>4</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al, and (b) zircon sand–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al.



**Fig. 10.** SEM-EDS microanalysis (spectra and elemental mapping) of the combustion products from different reactant systems (a)  $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ , and (b) zircon sand- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ .

of mullite and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). On the other hand, the microstructure of the reactant system of zircon sand- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$  observed in the SEM image in Fig. 9b reveals small grains which have grown into clump-like crystals and are distributed over the whole area, and these small grains of Zr and B or  $\text{ZrB}_2$  are also present in the EDS microanalysis in Fig. 10b.

## CONCLUSIONS

The combustion synthesis (CS) in air successfully produced  $\text{ZrB}_2$ -mullite composite from the different reactant systems of commercial  $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ , and zircon sand (mineral tailing)- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ . The morphology and amounts of product phase from the different reactant systems depended on the heat absorption of the reactants, the in-situ generation of liquid or molten Al and the exothermic degree of the CS reactions. The successful completion of the synthesis makes it possible to recover valuable oxide compounds from raw materials of mineral tailing for production of composite materials, and to increase the economic efficiency of the technology by which these valuable composite products are obtained.

## ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Prince of Songkla University under the contract no. SCI590646 is gratefully acknowledged. Sincere thanks and appreciation are extended to Mr. Thomas Duncan Coyne for editing and proofreading the English text.

## REFERENCES

- Martinez, J., Rodriguez, A., Monteverde, F., Melandri, C., and Portu, G.de., Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride based materials, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 22, nos. 14–15, pp. 2543–2549. doi 10.1016/S0955-2219(02)00114-0
- Setoudeh, N., and Welham, N., Formation of zirconium diboride ( $\text{ZrB}_2$ ) by room temperature mechanochemical reaction between  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  and Mg, *J. Alloys. Compd.*, 2006, vol. 420, nos. 1–2, pp. 225–228. doi 10.1016/j.jallcom.2005.07.083
- Khanra, A., Pathak, L., and Godkhindi, M., Double SHS of  $\text{ZrB}_2$  powder, *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, vol. 202, no. 1–3, pp. 386–390. doi 10.1016/j.jmatprotec.2007.09.007
- Sonber, J., Murthy, T., Subramanian, C., Hubli, R., and Suri, A., Effect of  $\text{EuB}_6$  addition on densification



- and properties of  $ZrB_2$ , *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2012, vol. 35, pp. 96–101. doi 10.1016/j.ijrmhm.2011.10.001
5. Arish, D., Shiju, C., Joseyphus, R., and Pushparajan, J., Synthesis of  $ZrB_2$ -SiC ceramic composite from a single-source precursor, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, vol. 194, pp. 308–312. doi 10.1016/j.matchemphys.2017.03.055
  6. Akgun, B., Camurlu, H., Topkaya, Y., and Sevinc, N., Mechanochemical and volume combustion synthesis of  $ZrB_2$ , *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2011, vol. 29, pp. 601–607. doi 10.1016/j.ijrmhm.2011.04.005
  7. Sonber, J., Murthy, T., Subramanian, C., Kumar, S., Fotedar, R., and Suri, A., Investigations on synthesis of  $ZrB_2$  and development of new composites with  $HfB_2$  and  $TiSi_2$ , *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2011, vol. 29, pp. 21–30. doi 10.1016/j.ijrmhm.2010.06.007
  8. Qiu, H., Guo, W., Zou, J., and Zhang, G.,  $ZrB_2$  powders prepared by boro/carbothermal reduction of  $ZrO_2$ : The effects of carbon source and reaction atmosphere, *Powder Technol.*, 2012, vol. 217, pp. 462–466. doi 10.1016/j.powtec.2011.11.002
  9. Hu, Q., Luo, P., Zhang, M., Song, M., and Li, J., Combustion and formation behavior of hybrid  $ZrB_2$  and ZrC particles in Al–Zr– $B_4C$  system during self-propagation high temperature synthesis, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2012, vol. 31, pp. 89–95. doi 10.1016/j.ijrmhm.2011.09.011
  10. Tsuchida, T., and Yamamoto, S., MA–SHS and SPS of  $ZrB_2$ -ZrC composites. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 172, nos. 1–4, pp. 215–216. doi 10.1016/j.ssi.2004.05.020
  11. Agaogullari, D., Gokce, H., Duman, I., and Ovecoglu, M., Characterization investigations of  $ZrB_2$ /ZrC ceramic powders synthesized by mechanical alloying of elemental Zr, B and C blends, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 32, no. 7, pp. 1447–1455. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.026
  12. Hu, P., Gui, K., Hong, W., and Zhang, X., Preparation of  $ZrB_2$ -SiC ceramics by single-step and optimized two-step hot pressing using nanosized  $ZrB_2$  powders, *Mater. Lett.*, 2017, vol. 200, pp. 14–17. doi 10.1016/j.matlet.2017.04.089
  13. Jalaly, M., Tamizifar, M., Bafghi, M., and Gotor, F., Mechanochemical synthesis of  $ZrB_2$ -SiC-ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon, *J. Alloys. Compd.*, 2013, vol. 581, pp. 782–787. doi 10.1016/j.jallcom.2013.07.142
  14. Jalaly, M., Bafghi, M., Tamizifar, M., and Gotor, F., The role of boron oxide and carbon amounts in the mechanosynthesis of  $ZrB_2$ -SiC-ZrC nanocomposite via a self-sustaining reaction in the zircon/magnesium/boron oxide/graphite system, *J. Alloys. Compd.*, 2014, vol. 598, pp. 113–119. doi 10.1016/j.jallcom.2014.02.033
  15. Jalaly, M., Bafghi, M.Sh., Tamizifar, M., and Gotor, F.J., An investigation on the formation mechanism of nano  $ZrB_2$  powder by a magnesiothermic reaction, *J. Alloys. Compd.*, 2014, vol. 588, pp. 36–41. doi 10.1016/j.jallcom.2013.11.050
  16. Postrach, S., and Potschke, J., Pressureless sintering of  $Al_2O_3$  containing up to 20 vol % zirconium diboride ( $ZrB_2$ ), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 20, no. 10, pp. 1459–1468. doi 10.1016/S0955-2219(00)00026-1
  17. Schneider, H., and Hildmann, B., Structure and properties of mullite—A review, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 28, no. 2, pp. 329–334. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017
  18. Xu, X., Li, J., Wu, J., Tang, Z., Chen, L., Li, Y., and Lu, C., Preparation and thermal shock resistance of corundum–mullite composite ceramics from andalusite, *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, no. 2, pp. 1762–1767. doi 10.1016/j.ceramint.2016.10.116
  19. Raghdi, A., Heraiz, M., Sahnoune, F., and Saheb, N., Mullite–zirconia composite prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia, *Appl. Clay Sci.*, 2017, vol. 146, pp. 70–80. doi 10.1016/j.clay.2017.05.037
  20. Varma, A., and Mukasyan, A., Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications, *Korean J. Chem. Eng.*, 2004, vol. 21, no. 2, pp. 527–536. doi 10.1007/BF02705444
  21. Tawat, C., Combustion synthesis of nickel–ferrite magnetic materials, *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 2017, vol. 26, no. 1, pp. 40–43. doi 10.3103/S1061386217010058
  22. Sutham, N., In situ synthesis of silicon–silicon carbide composites from  $SiO_2$ -C-Mg system via self-propagating high-temperature synthesis, in *Properties and Applications of Silicon Carbide*, Gerhardt, R., Ed., Rijeka: InTech, 2011, pp. 411–425.
  23. Schubert, U., and Hüsing, N., *Synthesis of Inorganic Materials*, Weinheim: Wiley, 2012.
  24. David, J.D., Subhash H.R., and James F.S., Mullite, in *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Shackelford, J.F. and Doremus, R.H., Ed., New York: Springer, 2008, pp. 27–39.
  25. William, D.C, Jr., and David G.R., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Massachusetts: Wiley, 2010.
  26. Zhu, T.B., Li, Y.W., Sang, S.B., and Jin, S.L., The influence of Al and Si additives on the microstructure and mechanical properties of low-carbon MgO–C refractories, *J. Ceram. Sci. Tech.*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 127–134. doi 10.4416/JCST2015-00055
  27. Wei, W., Duan, W., and Xiaodong, W., Thermal behavior of zirconia-doped mullite gel fibers, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2012, vol. 22, no. 3, pp. 213–218. doi 10.1016/j.pnsc.2012.04.002
  28. Pengchao, L., Yizheng, Z., Jinghong, M., Shuguang, Y., Jinghua, G., and Jian, X., Effect of boehmite sol on the crystallization behavior and densification of mullite formed from a sol-gel precursor, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2013, vol. 23, no. 2, pp. 145–151. doi 10.1016/j.pnsc.2013.02.004
  29. Yong, J.K., Makoto, K., Takao, C., and Naoyuki, K., Fabrication of  $TiB_2$ /Al composites by combustion synthesis of Al–Ti–B system, *Mater. Trans.*, 2002, vol. 43, no. 11, pp. 2796–2801.

30. Yeh, C.L., Chuang, H.C., Liu, E.W., and Chang, Y.C., Effects of dilution and preheating on SHS of vanadium nitride, *Ceram. Int.*, 2005, vol. 31, no. 1, pp. 95–104. doi 10.1016/j.ceramint.2004.03.043
31. Prokofiev, V.G., and Smolyakov, V.K., On the theory of self-propagating high-temperature synthesis in layered systems, *Combust. Expl. Shock Waves*, 2012, vol. 48, no. 5, pp. 636–641. doi 10.1134/S0010508212050152
32. Chen, T., Green, P.M., Jordan, J.L., Hampikian, J.M., and Thadhani, N.N., Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  composites in air, *Metall. Mater. Trans. A.*, 2002, vol. 33, pp. 1732–1742. doi 10.1007/s11661-002-0182-6
33. Jianguang, X., Yuchen, W., Baicheng, W., and Fang, C., Preparation and characterization of  $MoSi_2/WSi_2$  composites from MASHed powder, *Mater. Trans.*, 2015, vol. 56, pp. 313–316. doi 10.2320/mater-trans.M2014370
34. Vadchenko, S.G., and Sytshev, A.E., SHS in microgravity: The Ti–Si–Al–C system, *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 2008, vol. 17, no. 2, pp. 149–153. doi 10.3103/S1061386208020118
35. Yeh, C.L., and Chen, Y.C., Effects of PTFE activation and carbon sources on combustion synthesis of  $Cr_2AlC/Al_2O_3$  composites, *Ceram. Int.*, in press, 2017. doi 10.1016/j.ceramint.2017.09.187
36. Prokofiev, V.G., and Smolyakov, V.K., Gasless combustion in two-layer structures: A theoretical model, *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 5–10. doi 10.3103/S1061386213010093

