

การปรับปรุงความแข็งของกราไฟต์ผ่านการเสริมแรงด้วยซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) โดยวิธีการแทรกซึมสารละลาย

นิธิรุจน์ พงศ์สิริเมธี^{*} ลักษิกา สุขะวงษ์ และ สมศักดิ์ ศิวดำรงพงศ์^{*}

สาขาวิชาวิศวกรรมการผลิต, สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

^{*} ผู้ประสานงานเผยแพร่ (Corresponding Author), E-mail: somsaksi@sut.ac.th

วันที่รับบทความ: 30 มกราคม 2567; วันที่ทบทวนบทความ: 11 เมษายน 2567; วันที่ตอบรับบทความ: 24 เมษายน 2567

วันที่เผยแพร่ออนไลน์: 21 สิงหาคม 2567

บทคัดย่อ: กราไฟต์เป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงแต่มีข้อจำกัดในด้านความแข็งที่ค่อนข้างต่ำในการศึกษานี้ ได้ทำการพัฒนาคอมโพสิตกราไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 โดยการแทรกซึมสารละลายซิลิคอนลงในผิวของกราไฟต์ ซึ่งใช้ระยะเวลาในการแทรกซึมที่แตกต่างกัน 5, 10 และ 15 นาที โดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 1,450 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ผลการวิจัยพบว่าอนุภาค $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ และ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ปรากฏอยู่ในโครงสร้างจุลภาคของคอมโพสิตกราไฟต์ และมีปริมาณที่มากขึ้นในระยะเวลาการแทรกซึมที่ 15 นาที และการเสริมแรงด้วย Si_3N_4 มีผลต่อรูพรุนของกราไฟต์ โดยทำให้ความพรุนลดลงและความแข็งของกราไฟต์เพิ่มขึ้น 53.98%, 140.18%, และ 217.49% ในเวลาการแทรกซึม 5, 10 และ 15 นาที ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าความแข็งของกราไฟต์เสริมแรงด้วย Si_3N_4 และใช้ระยะเวลาการแทรกซึมที่ 15 นาที ให้ค่าสูงสุดที่ 217.49% ซึ่งเป็นผลจากการกระจายตัวของ Si_3N_4 ในรูพรุนของกราไฟต์ และส่งผลให้ค่าความแข็งที่สูงที่สุดคือ 15.07 GPa การปรับปรุงคุณสมบัติทางกลและการเสริมแรงด้วย Si_3N_4 นี้ทำให้ความแข็งของกราไฟต์เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ผลลัพธ์นี้มีความสำคัญในการพัฒนาวัสดุที่มีประสิทธิภาพสูงในสภาพแวดล้อมที่ต้องการความทนทานต่อการสึกหรอและความแข็งของวัสดุ

คำสำคัญ: กราไฟต์; การเสริมแรงด้วย Si_3N_4 ; การแทรกซึม; ความแข็ง; วัสดุคอมโพสิต

Hardness Improvement on Graphite by Silicon Nitride (Si_3N_4) Reinforcement using Slurry Infiltration

Nitirut Phongsirimethi, Laksika Suyawong and Somsak Siwadamrongpong*

School of Manufacturing Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology

* Corresponding author, E-mail: somsaksi@sut.ac.th

Received: 30 January 2024; Revised: 11 April 2024; Accepted: 24 April 2024

Online Published: 21 August 2024

Abstract: Graphite was an attractive material for high-temperature applications, however, there was limited in its relatively low hardness. In this study, a reinforced graphite composite with Si_3N_4 was developed through infiltrating a silicon slurry onto the graphite surface. The slurry infiltration process was carried out for different durations: 5, 10, and 15 minutes, then sintered at a high temperature of 1,450 °C in a nitrogen atmosphere. The research revealed the presence of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 particles in the microstructure of the graphite composite, with higher quantities observed after 15-minute infiltration. The Si_3N_4 reinforcement influenced the porosity of the graphite, resulting in a reduction in porosity and an increase in hardness by 53.98%, 140.18%, and 217.49% after infiltration durations of 5, 10, and 15 minutes, respectively. Notably, the maximum enhancement in hardness (217.49%) was achieved with Si_3N_4 reinforcement and a 15-minute infiltration, attributed to the effective dispersion of Si_3N_4 within the graphite porosity. This led to a remarkable increase in hardness, reaching a peak value of 15.07 GPa. The improvement in mechanical properties and the reinforcement with Si_3N_4 have significantly enhanced the hardness of the graphite composite, making it crucial for developing high-performance materials with abrasion resistance and increased mechanical strength.

Keywords: Graphite; Si_3N_4 reinforcement; Infiltration; Hardness; Composite material



1. บทนำ

กราฟไฟต์มีสมบัติที่โดดเด่นในด้านการนำความร้อนและไฟฟ้าสูง (149-160 W/mK และ 12.435 ± 0.021 S/m ที่อุณหภูมิห้อง ตามลำดับ) คุณสมบัติทนไฟ ทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ทนต่อสารเคมี และมีสมบัติในการหล่อลื่นที่ดี [1] ทำให้กราฟไฟต์ถูกนำมาใช้งานหลากหลายด้าน เช่น สารหล่อลื่น ถ้วยใส่ตัวอย่าง สารขัดเงา แบตเตอรี่ แปร่งถ่านสำหรับมอเตอร์ไฟฟ้า และแกนของเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ เป็นต้น [2]

อย่างไรก็ตาม กราไฟต์นั้นยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องความแข็งที่ต่ำ และเนื่องจากความแข็งของวัสดุนี้สามารถส่งผลต่อความทนทานต่อการสึกหรอ โดยวัสดุที่มีความแข็งสูงสามารถต้านทานต่อการเสียดทานและการกัดกร่อนที่สูงขึ้น [3, 4] ดังนั้นการใช้งานกราฟไฟต์ในด้านโทรโพลีจึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานกราฟไฟต์ในด้านโทรโพลี จึงได้มีการศึกษาหาวิธีการเพิ่มความแข็งแรงและทนทานต่อการสึกหรอ ซึ่งจะนำไปสู่การยืดอายุการใช้งานของส่วนประกอบที่ผลิตจากกราฟไฟต์ในงานด้านโทรโพลีให้เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ และยังคงช่วยลดต้นทุนการบำรุงรักษาได้อีกด้วย

จากการศึกษางานวิจัย พบว่า หนึ่งในวิธีการที่สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของกราฟไฟต์คือการผสมผสานกับวัสดุอื่นที่มีความแข็งแรงสูง หรือมีการเพิ่มความแข็งของกราฟไฟต์สามารถทำได้โดยใช้วัสดุที่มีอนุภาคแข็งกว่ากราฟไฟต์ [5] เช่น อนุภาคของ Si_3N_4 ที่มีความแข็งประมาณ 35.31 GPa [6] โดย Si_3N_4 ได้ถูกนำมาใช้เสริมแรงให้กับเส้นใยคาร์บอน ซึ่งสามารถช่วยเพิ่มความแข็งให้กับเส้นใยคาร์บอนได้ [7, 8] และมีการ

ใช้งาน Si_3N_4 กับวัสดุคอมโพสิตอื่น ๆ โดยให้ผลต่อความแข็งในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน เช่น คอมโพสิตที่เสริมความแข็งให้กับอะลูมิเนียม ทองแดง และโพลีเมอร์ [9-12] นอกจากนี้ยังมีการรายงานการเสริมแรงของกราฟไฟต์โพลีคริสตัลไลน์ที่ขึ้นรูปโดยใช้การแทรกซึมของซิลิคอนแบบปฏิกิริยาละลายเพื่อปรับปรุงความต้านทานการสึกหรอของเมทริกซ์กราฟไฟต์

การแทรกซึมแบบปฏิกิริยาละลายช่วยให้สามารถสังเคราะห์วัสดุเซรามิกได้อย่างรวดเร็วและมีต้นทุนต่ำ เช่น การแทรกซึมและไพโรไลซิสของโพลีเมอร์ (Polymer Infiltration and Pyrolysis: PIP) [13] การแทรกซึมของไอเคมี (Chemical Vapor Infiltration: CVI) [14] การแทรกซึมของปฏิกิริยาหลอมละลาย (Reactive Melt Infiltration: RMI) [15] รีแอคชันบอนด์ (Reaction Bonded: RB) [16] การแทรกซึมของโซลเจล [17] และการแทรกซึมสารละลาย (Slurry Infiltration) [4] รวมทั้งการรวมกันของปฏิกิริยาเหล่านี้ [18] เมื่อเปรียบเทียบกันแล้วพบว่า การแทรกซึมสารละลายเป็นวิธีการที่ทำได้ง่าย ประหยัด และใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า นอกจากนี้ในการเสริมแรงด้วยวิธีการแทรกซึมสารละลายมีประสิทธิผลที่ดีในการก่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนกับไนโตรเจนและคาร์บอนในกระบวนการให้ความร้อน [19] โดยการแทรกซึมสารละลายนี้เป็นการใช้ผงซิลิคอน ซึ่งจะกระจายตัวในสารละลาย และแทรกซึมเข้าไปในบล็อกที่ประกอบเป็นเมทริกซ์ที่มีรูพรุน จากนั้นบล็อกที่เกิดการแทรกซึมจะถูกให้ความร้อนเพื่อสร้างปฏิกิริยาระหว่างผงซิลิคอนกับเมทริกซ์ [20] และเทคนิคนี้ถูกนำมาใช้เพื่อสร้างอนุภาค SiC และ Si_3N_4 โดยพบว่าการเสริมแรงด้วย Si_3N_4 มีความแข็งและสามารถต้านทาน



การสึกหรอได้ดีกว่าการเสริมแรงด้วย SiC แต่เมื่อเทียบค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายแล้วมีค่าที่ใกล้เคียงกัน [4]

ในการตรวจสอบการแทรกซึมสารละลายที่เข้าไปแทนที่ในรูพรุน การวัดความพรุนแบบ Quantitative Digital Image Analysis (QDIA) เป็นกระบวนการที่ใช้ภาพดิจิทัลเพื่อวัดปริมาณของสารต่าง ๆ ในภาพโดยการแบ่งภาพเป็นพื้นที่ตามสารต่าง ๆ ซึ่งสามารถทำได้โดยการกำหนดค่าความเข้มของสีหรือค่าความสว่างในภาพ เช่น การใช้ Grayscale Thresholding เพื่อแบ่งภาพออกเป็นพื้นที่ที่เป็นรูพรุน, คาร์บอน และซิลิคอน และวัดปริมาณของแต่ละสารโดยการนับจำนวนพิกเซลที่เป็นสารนั้น ๆ และหารด้วยจำนวนพิกเซลทั้งหมดในภาพ เพื่อหาเปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ที่เป็นสารนั้น ๆ ในภาพ ซึ่งช่วยในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารและเข้าใจกระบวนการที่เกิดขึ้นในภาพได้อย่างชัดเจนและเชื่อถือได้ [21]

การก่อตัวของ Si_3N_4 สามารถเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาโดยตรงของซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 1,400-1,450 °C จากกระบวนการไนไตรเดชัน [22] ซึ่งกระบวนการนี้จะสามารถเกิด Si_3N_4 ได้ 2 แบบคือ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) และ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) โดย $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ที่มีโครงสร้างคล้ายเข็ม (Needle) จะก่อตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,400 °C และ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ โครงสร้างแบบละเอียด (Fine) จะก่อตัวในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 1,450 °C และจะก่อตัวเป็น $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ หากอุณหภูมิสูงกว่า 1,450 °C [23] โดยในระหว่างการสร้าง Si_3N_4 นั้นมีการก่อตัวของ SiC โดยซิลิคอนจะทำปฏิกิริยากับกราฟไฟต์ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน และ

ระหว่างการทำปฏิกิริยานั้นซิลิคอนและกราฟไฟต์อาจเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 1,200 – 1,400 °C ได้แม้ว่าจะมีออกซิเจนที่มีความเข้มข้นต่ำมากก็ตาม (0.001%) ทำให้เกิดซิลิคอนสถานะไอ (Si) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังสมการที่ (1) และ (2) ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าการสร้าง Si_3N_4 และสามารถก่อตัวเป็นนิวเคลียสของ $\beta\text{-SiC}$ ($\beta\text{-SiC}$) และวิสเกอร์ได้ [24, 25]



โดยสรุปกราฟไฟต์มีความแข็งค่อนข้างต่ำและสามารถสูญเสียความแข็งได้ง่ายในสภาวะการใช้งานที่อุณหภูมิสูงหรือในสภาพแวดล้อมที่ทำให้เกิดการสึกหรอ ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญในการนำไปใช้ในงานที่ต้องการความทนทานสูง อนุภาค Si_3N_4 สามารถช่วยเสริมแรงให้กราฟไฟต์ได้ [26] อย่างไรก็ตาม การศึกษาความแข็งที่เกิดจากการเสริมแรงกราฟไฟต์ด้วย Si_3N_4 ยังพบได้น้อย ดังนั้นเพื่อการปรับปรุงสมบัติด้านความแข็งของกราฟไฟต์ให้สามารถต้านทานต่อการสึกหรอได้งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาการแทรกซึมสารละลายซิลิคอนบนพื้นผิวของกราฟไฟต์ โดยจะทำความเข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลงความแข็งและการเปลี่ยนแปลงด้านสัณฐานวิทยาของกราฟไฟต์ที่ได้รับการเสริมแรงด้วย Si_3N_4 และวัดระยะเวลาการแทรกซึมของซิลิคอนที่แทรกซึมเข้าไปภายในรูพรุนของกราฟไฟต์ด้วยระยะเวลาต่าง ๆ และประเมินความแข็งที่เกิดขึ้นหลังการเสริมแรงเปรียบเทียบกับกราฟไฟต์ที่ไม่ได้เสริมแรง



2. วิธีการดำเนินการทดลอง

2.1 การเตรียมตัวอย่าง

เตรียมตัวอย่างกราฟไฟต์ขนาด 12×12×3 mm ทำการเตรียมผิวชิ้นงาน โดยขัดตัวอย่างด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 800 1,200 และ 2,500 ตามลำดับ และขัดเงาด้วยผงเพชรขัดเงาขนาด 1 μm ขณะเดียวกันเตรียมสารละลายซิลิคอนโดยการผสมผงซิลิคอน (Si) (325 เมช, 99% Trace Metals Basis, Sigma-Aldrich) ในเอทานอล ด้วยอัตราส่วน 1 ต่อ 2 โดยน้ำหนัก กวนผสมด้วยเครื่องกวนสารแบบแม่เหล็กเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นเติม Polyvinyl Butyral B-98 (Sigma-Aldrich) ปริมาณ 1.33 wt% ลงในสารละลายและกวนต่อเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อเตรียมตัวอย่างและสารละลายซิลิคอนแล้ว แच्छกราฟไฟต์ตัวอย่างในสารละลายซิลิคอนโดยวางในเครื่องสุญญากาศ ให้เกิดการแทรกซึมบนผิวของกราฟไฟต์เป็นเวลา 5 10 และ 15 นาที โดยใช้สุญญากาศแรงดัน 85 kPa หลังจากच्छกราฟไฟต์ในสารละลายซิลิคอนแล้ว นำกราฟไฟต์ขึ้นจากสารละลายและทำให้แห้งในสุญญากาศแรงดัน 85 kPa ใช้เวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่แห้งแล้วมาเผาในเตา (ยี่ห้อ Carbolite รุ่น CTF18/300) ที่อุณหภูมิ 1,450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา Heating – Cooling rate 400 °C/hr ควบคุมบรรยากาศในเตาด้วยก๊าซไนโตรเจน (N_2) เพื่อสร้างการเสริมแรงด้วยซิลิคอนไนไตรต์ (Si_3N_4) โดยใช้อัตราการไหลไนโตรเจน 2 l/min

2.2 ดำเนินการทดสอบ

ทดสอบความแข็งของตัวอย่างด้วยไมโครวิกเกอร์ (Hv) (ยี่ห้อ Future-Tech รุ่น FM-310) ตามมาตรฐาน ASTM E 92 – 82 โดยใช้หัวกดเพชรพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมที่มีมุมรวมอยู่ที่ 136° ใช้น้ำหนักปกติ

2 กิโลกรัม เป็นระยะเวลา 12 วินาทีที่พื้นผิวของตัวอย่าง จำนวน 9 จุดต่อชิ้น โดยแต่ละจุดห่างกัน 4 มิลลิเมตร

โครงสร้างและระยการแทรกซึมทดสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6010LV) โดยใช้โหมด Secondary Electrons และใช้ซอฟต์แวร์วิเคราะห์ภาพ (Image Analysis Software) เพื่อวัดการกระจายและระยะที่ซิลิคอนแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนของกราฟไฟต์ ในส่วนขององค์ประกอบธาตุของตัวอย่างทดสอบด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX) (ยี่ห้อ Oxford Instrument รุ่น X-Max 20) ด้วยแรงดันเร่ง 15 kV จากนั้นวิเคราะห์สารประกอบ โครงสร้างภายใน และสัดส่วนเฟสของตัวอย่าง โดยเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction : XRD) (ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 ADVANCE) ในช่วงมุม 2 θ เท่ากับ 10 - 90° ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ Cu-K α พลังงาน 40 keV และกระแส 40 mA

ตารางที่ 1 สัดส่วนเฟสที่วิเคราะห์ด้วย XRD และความพรุนของกราฟไฟต์ฐานและคอมโพสิตกราฟไฟต์

ตัวอย่าง	Graphite (wt%)	α - Si_3N_4 (wt%)	β - Si_3N_4 (wt%)	β -SiC (wt%)	ความพรุน (%)
กราฟไฟต์ฐาน	100	-	-	-	27
5 นาที	97.3	1.79	0.32	0.59	20
10 นาที	86.5	8.34	1.98	3.18	16
15 นาที	78.8	12.6	3.24	5.36	13



3. ผลการทดลองและการอภิปรายผล

3.1 ระยะเวลาการแทรกซึมของสารละลาย

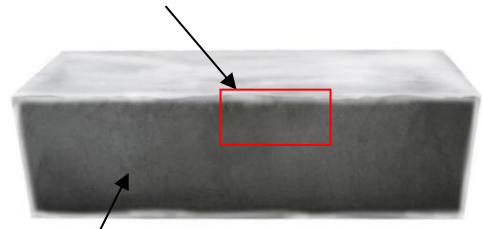
การแทรกซึมของ Si_3N_4 ภายในรูพรุนของกราไฟต์ ถูกเตรียมโดยวิธีการตัดขวาง (Cross-Section) ตัวอย่าง เพื่อให้เห็นระยะเวลาการแทรกซึมที่เกิดขึ้นภายในเนื้อกราไฟต์ ซึ่งลักษณะการตัดขวางจะเป็นไปตามรูปที่ 1 ระยะเวลาที่ Si_3N_4 แทรกซึมเข้าไปในรูพรุนกราไฟต์ที่เวลา 5, 10 และ 15 นาที ดังรูปที่ 2 มีระยะของการแทรกซึมที่มากที่สุดประมาณ 20 μm , 60 μm และ 120 μm ตามลำดับ จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการแทรกซึมของ Si_3N_4 ในรูพรุนกราไฟต์เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น จะทำให้ระยะเวลาการแทรกซึมเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นจากการทดลองอาจกล่าวได้ว่า ระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อระยะเวลาการแทรกซึมของ Si_3N_4 ในรูพรุนกราไฟต์

3.2 สมบัติทางโครงสร้างและทางกลของตัวอย่าง

สัณฐานวิทยาของกราไฟต์และคอมโพสิตกราไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 แสดงในรูปที่ 3 ซึ่งรูปที่ 3 (a) แสดงพื้นผิวของกราไฟต์ที่ไม่ได้เสริมแรง ประกอบด้วยเกรนและรูพรุนขนาดต่างกัน รูปที่ 3 (b) - (d) แสดงพื้นผิวของคอมโพสิตกราไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 พบว่ามีบริเวณที่เป็นสีเข้มและจาง โดยพื้นที่สีจางพบว่าเป็น Si_3N_4 โดยเกรนของตัวอย่างที่ถูกเสริมแรงมีลักษณะคล้ายกับรูพรุนของกราไฟต์ ซึ่งแสดงว่ารูพรุนของกราไฟต์ถูกเติมเต็มด้วย Si_3N_4 ในขณะที่ยังมีรูพรุนขนาดเล็กกว่า ~5 μm ไม่มีการแทรกซึมหรือมีการแทรกซึมเล็กน้อย

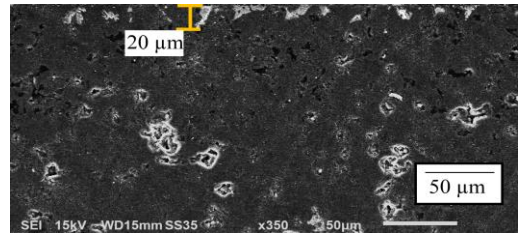
นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าการกระจายตัวของ Si_3N_4 ค่อนข้างเป็นลักษณะเดียวกันกับการกระจายของ รูพรุน ดังนั้นความพรุนของคอมโพสิตกราไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 จึงต่ำกว่ากราไฟต์ฐาน ความพรุนที่วัดได้

บริเวณที่สังเกตระยะเวลาการแทรกซึม

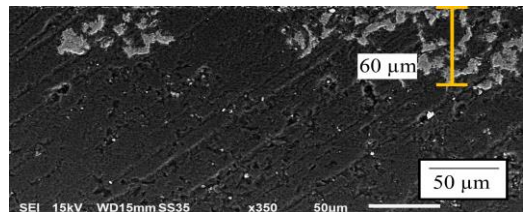


ด้านที่ตัด section

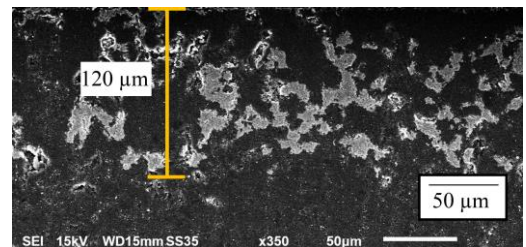
รูปที่ 1 ลักษณะ Cross-section ของตัวอย่างที่ใช้ในการสังเกตระยะเวลาการแทรกซึมของกราไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4



(a) 5 min



(b) 10 min



(c) 15 min

รูปที่ 2 ระยะเวลาการแทรกซึมของ Si_3N_4 ภายในรูพรุนของกราไฟต์ ณ เวลาต่าง ๆ

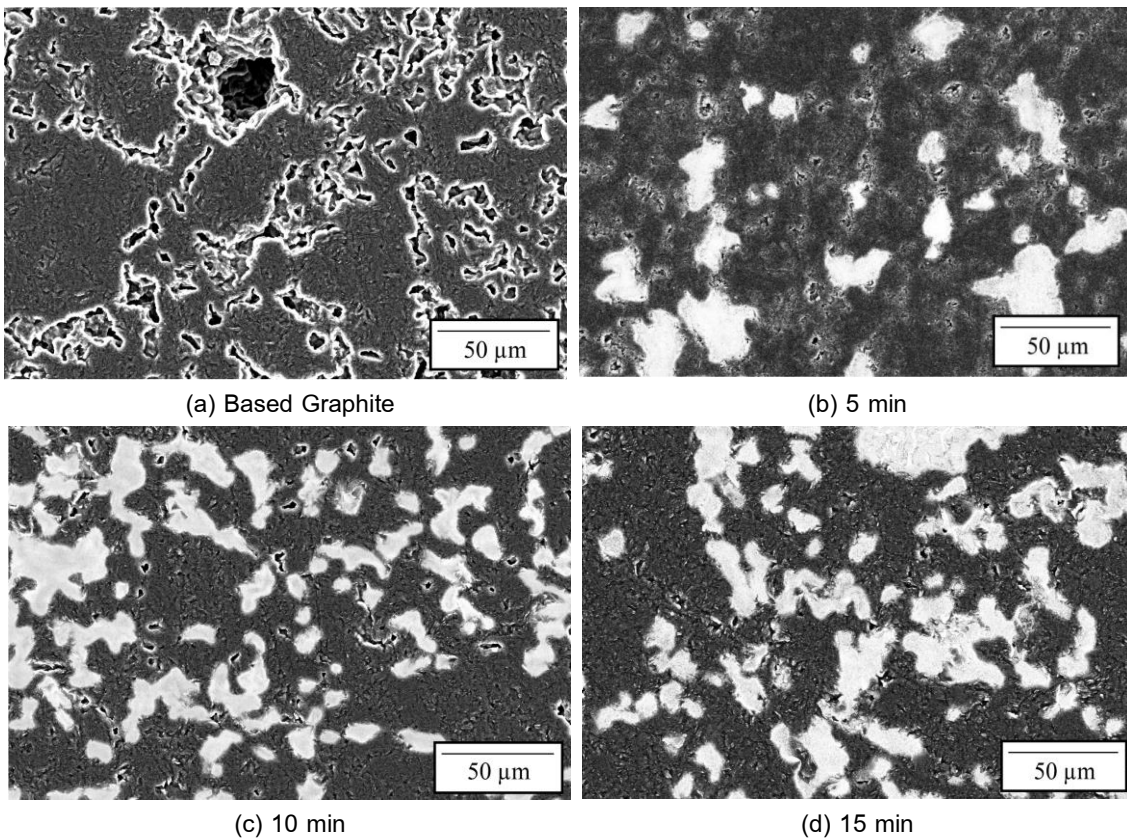


จากไมโครกราฟ SEM ใช้การคำนวณตามวิธี Qualitative Digital Image Analysis (QDIA) [4] มีค่าประมาณ 27% 20% 16% และ 13% สำหรับกราฟไฟต์ฐาน และคอมโพสิตกราฟไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 ที่เวลา 5, 10 และ 15 นาที ตามลำดับ

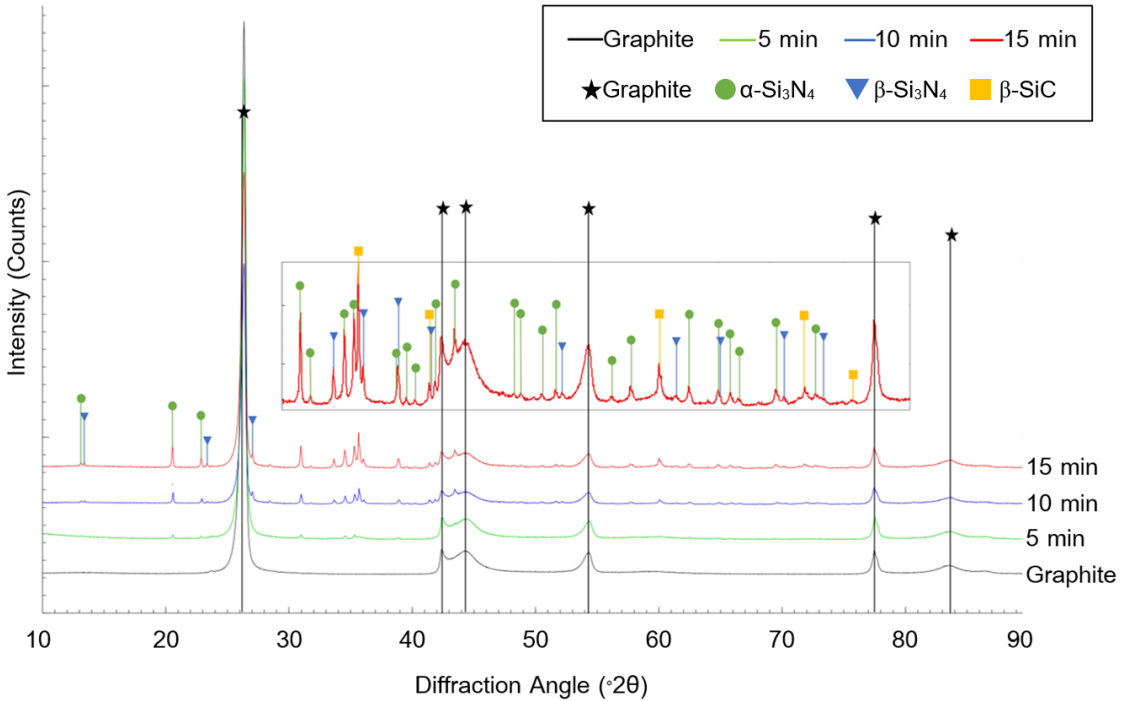
รูปที่ 4 แสดงผลการศึกษาของ XRD จากกราฟไฟต์ฐานและคอมโพสิตกราฟไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 พบว่าสารประกอบกราฟไฟต์เป็นเฟสหลักในทุกตัวอย่าง ในตัวอย่างคอมโพสิตกราฟไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 ที่ระยะเวลาการแทรกซึมต่างกัน พบว่าตัวอย่างที่มี

ระยะเวลาแทรกซึม 5 นาที พบ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ และ $\beta\text{-SiC}$ ปริมาณเล็กน้อย และเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาแทรกซึมเพิ่มขึ้น ซึ่งผลของ XRD สามารถแบ่งสัดส่วนเฟสของกราฟไฟต์ฐานและคอมโพสิตกราฟไฟต์ได้ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งสอดคล้องกับผลในรูปที่ 2 และ 3

ชั้นตัวอย่างการแทรกซึมที่ระยะเวลา 5 นาที พบ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ปรากฏค่อนข้างชัดเจน ในขณะที่ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ และ SiC นั้นสังเกตเห็นได้ค่อนข้างยาก และจะสังเกตเห็นชัดเจนขึ้นในชั้นตัวอย่างที่แทรกซึมด้วยเวลา 10 และ 15 นาที

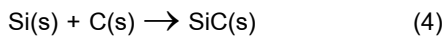


รูปที่ 3 SEM แสดงการแทรกซึมของวัสดุเสริมแรงในรูพรุน ณ เวลาต่าง ๆ

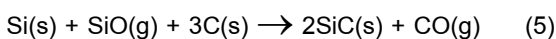


รูปที่ 4 ผลการศึกษา XRD เปรียบเทียบองค์ประกอบธาตุของตัวอย่างกราฟไฟต์และคอมโพสิตกราฟไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 ณ เวลาการแทรกซึมต่าง ๆ

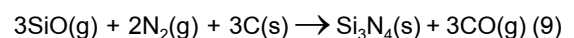
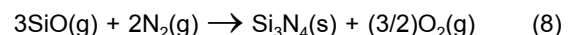
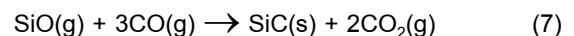
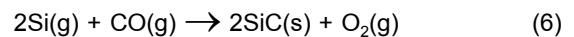
นอกจากนี้ยังเกิดการรวมกันของซิลิคอนและคาร์บอนของกราฟไฟต์ที่ทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างการสร้างสารประกอบ Si_3N_4 ซึ่งเกิดเป็นสารประกอบนิวเคลียส SiC ขึ้นตามปฏิกิริยาของสมการที่ (4) [25]



การทำปฏิกิริยาของ Si(g) และ SiO(g) ที่กระจายอยู่ในกราฟไฟต์ที่อุณหภูมิ 1,200 - 1,400 °C สร้าง พันธะ Si-C และ Si-O-C ตามปฏิกิริยาของสมการที่ (5) [27]



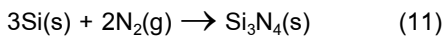
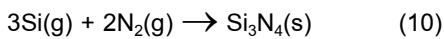
การก่อตัวของ SiC ที่เป็น Whiskers ตามสมการที่ (6) และ (7) ต่อเนื่องจากการเกิดนิวเคลียสในสมการที่ (4) และ (5) จากการทำปฏิกิริยากับ Si(g), SiO(g) และ CO(g) ที่ตกค้างในปริมาณที่ค่อนข้างน้อย และการก่อตัวของ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ที่มีสัณฐานคล้ายเข็มตามปฏิกิริยาของสมการที่ (8) และ (9) [24, 28-30]





ในระหว่างปฏิกิริยาของสมการที่ (10) เกิดการก่อตัวของ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ที่มีสัณฐานวิทยาเกรนละเอียดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง Si(g) และ $\text{N}_2\text{(g)}$ [31] นิวเคลียสในไนโตรดจะเกิดขึ้นในขณะที่ Si(g) แพร่กระจายบนพื้นผิวนิวเคลียสและถูกไอของ N_2 ปกคลุมทำปฏิกิริยากับ Si(g) หรือ SiO(g) ก่อตัวเป็น $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [30, 31] ประเภทเกรนละเอียดและประเภทสัณฐานคล้ายเข็มตามลำดับ

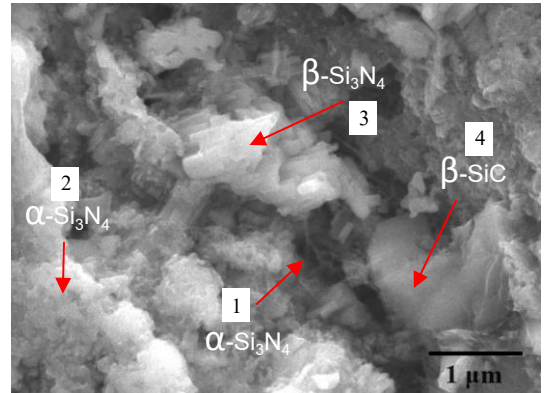
ในขณะที่เดียวกันอาจมีซิลิคอนบางส่วนทำปฏิกิริยาโดยตรงกับ $\text{N}_2\text{(g)}$ ก่อตัวเป็น $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ที่มีสัณฐานคล้ายใบมีดที่โดยปกติจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า $1,450^\circ\text{C}$ ตามปฏิกิริยาในสมการที่ (11)



สัณฐานวิทยาของคอมโพสิตกราฟไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 ดังรูปที่ 5 แสดงให้เห็นถึงสารประกอบ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ที่มีลักษณะคล้ายเข็ม (1), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ เกรนละเอียด (2), $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ที่คล้ายใบมีด (3) และนิวเคลียสของ $\beta\text{-SiC}$ (4) ตามลำดับ โดย SiC ได้จากการรวมกันของกราฟไฟต์และผงซิลิคอน และได้รับความร้อนที่อุณหภูมิ $1,200 - 1,400^\circ\text{C}$ และ Si_3N_4 ได้จากการให้ความร้อนซิลิคอนในเตาเผาที่อุณหภูมิ $1,200 - 1,450^\circ\text{C}$ ในบรรยากาศไนโตรเจน [23]

3.3 ความแข็ง

ความแข็งที่วัดได้จากเครื่องไมโครวิกเกอร์ โดยค่าความแข็งวิกเกอร์ถูกแปลงหน่วยจาก HV เป็นหน่วย SI คือ GPa [32] ซึ่งวัดความแข็งเฉลี่ยของกราฟไฟต์ฐาน คือ 4.75 ± 0.60 GPa และ หลังการแทรกซึม



รูปที่ 5 SEM ของตัวอย่างที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 ในโหมดดิเล็กตรอนทุติยภูมิ

และสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตกราฟไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 ที่เวลาต่างกัน 5, 10 และ 15 นาที มีค่าสูงขึ้นเป็น 7.31 ± 1.37 , 11.40 ± 3.70 และ 15.07 ± 4.89 GPa ตามลำดับ แม้ว่าค่าความแข็งของคอมโพสิตกราฟไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 จะมีค่าที่สูงขึ้น แต่ก็มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสูง ดังรูปที่ 6 อาจมาเนื่องจากการกระจายตัวแบบสุ่มของ Si_3N_4 ไปตามตำแหน่งรูพรุน บนผิวกราฟไฟต์

จากการเปรียบเทียบสัดส่วนเฟสจาก XRD ในตารางที่ 1 พบว่าสัดส่วนเฟสของกราฟไฟต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4 ถูกแบ่งออกเป็น $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ และ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ซึ่งเมื่อดูจากสัดส่วนเฟสจะพบว่าเฟสของ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ เมื่อเวลาในการแทรกซึมเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเฟสที่มีผลต่อความแข็งของกราฟไฟต์มากที่สุดคือ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ เนื่องจาก $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (16.80 GPa) โครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่เสถียรภาพและมีการ slip ที่น้อยกว่าเมื่อถูกแรงกระทำ จึงช่วยให้มีความแข็งและรับแรงดีกว่า $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (11.52 GPa) ที่มีโครงสร้าง Triclinic



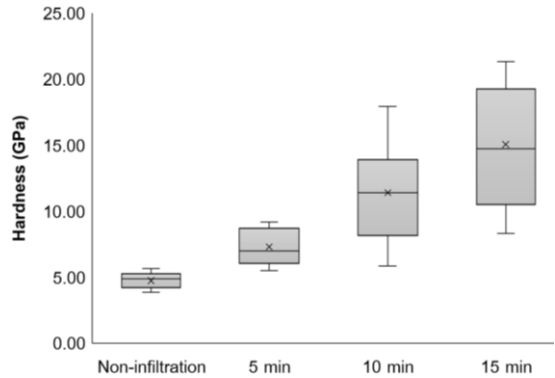
ที่ซับซ้อนกว่า [33] ดังนั้นจึงอธิบายได้ว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณ Si_3N_4 ที่แทรกซึมเข้าสะสมในรูพรุนของกราฟิต์ที่มากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป มีผลต่อการเพิ่มความแข็งแรงของกราฟิต์เสริมแรง

รายงานระบุค่าความแข็งแรงของเซรามิกส์ Si_3N_4 ปกติอยู่ที่ประมาณ 35.31 Gpa [6] และดังนั้นความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นของกราฟิต์เสริมแรงด้วย Si_3N_4 เมื่อเทียบกับตัวอย่างกราฟิต์ฐาน เป็นผลมาจากการสะสมของอนุภาค Si_3N_4 และ SiC ในรูพรุนของกราฟิต์ตามสัดส่วนเฟสของอนุภาคเสริมแรงที่ก่อตัวขึ้น

4. บทสรุป

อนุภาคของ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ และ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนของกราฟิต์โดยวิธีการแทรกซึมสารละลายซิลิคอน โดยใช้เวลาแทรกซึมแตกต่างกันคือ 5, 10 และ 15 นาที และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $1,450^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน มีการเปลี่ยนแปลงด้านสัญญาณวิทยาที่เกิดขึ้นในรูพรุนของ กราไฟต์ การแทรกซึมที่เวลา 15 นาที สารละลายซิลิคอนสามารถแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนได้มากที่สุด ประมาณ $120\ \mu\text{m}$ ความแข็งแรงของกราฟิต์เสริมแรงด้วย Si_3N_4 เพิ่มขึ้นสูงสุด 217.49% เป็นผลจากการกระจายตัวของ Si_3N_4 ในรูพรุนของกราฟิต์ทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ซึ่งในการศึกษานี้การเสริมแรงด้วย Si_3N_4 มีค่าความแข็งแรงที่สูงที่สุดคือ 15.07 GPa

ดังนั้น วิธีการแทรกซึมสารละลายนี้สามารถเสริมแรงด้วยอนุภาค Si_3N_4 เข้าไว้ในรูพรุนของกราฟิต์ได้ คาดว่าจะส่งผลให้มีอายุการใช้งานยาวนานขึ้น



รูปที่ 6 ความแข็งวิกเกอร์สเฉลี่ยของกราฟิต์ฐานและคอมโพสิตกราฟิต์ที่เสริมแรงด้วย Si_3N_4

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับความช่วยเหลือจากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ให้ความอนุเคราะห์เพื่อสถานที่และเครื่องมือสำหรับทำงานวิจัย รวมถึงขอขอบคุณบริษัท สี่มาเทคโนโลยี จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างกราฟิต์และวัสดุ

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] T.D. Burchell and T.R. Pavlov, Graphite: Properties and characteristics, *Comprehensive Nuclear Materials*, 2020, 7, 355-381.
- [2] <https://www.britannica.com/science/graphite-carbon>. (Accessed on 22 June 2023)
- [3] N.B. Dhokey and K.K. Rane, Wear behavior and its correlation with mechanical properties of TiB₂ reinforced aluminium-based composites, *Advances in Tribology*, 2011, 2011, 837469.



- [4] M.A. Hernandez, K.D. Bakoglidis and P. Xiao, A new slurry infiltration method to enhance the wear resistance of bulk graphite with development of reinforced graphitic composites including SiC or Si₃N₄ hard particles, *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(6), 1984-1992.
- [5] H.S. Kim, On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites, *Materials Science and Engineering*, 2000, 289(1-2), 30-33.
- [6] J.Z. Jiang, F. Kragh, D.J. Frost, K. Ståhl and H. Lindelov, Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride, *Journal of Physics Condensed Matter*, 2001, 13(22), 515-520.
- [7] P. Ge, Y. Cheng and K. Sun, Structure and performance of Si₃N₄/SiC/CNT composite fibres, *Ceramics International*, 2019, 45(10), 12677-12681.
- [8] A.K. Kothari, J. Kengqing, R. Janet and B.W. Sheldon, Comparison between carbon nanotube and carbon nanofiber reinforcements in amorphous silicon nitride coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(8), 2743-2746.
- [9] P. Sharma, S. Sharma and D. Khanduja, Production and some properties of Si₃N₄ reinforced aluminium alloy composites, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, 3(3), 352-359.
- [10] J.K. Kim, P.K. Rohatgi, J.O. Choi and C.O. Choi, Wear properties and effect of molds on microstructure of graphite reinforced copper alloy composites made by centrifugal casting, *Metals and Materials International*, 2005, 11(4), 333-340.
- [11] M. Chen, W. Zhou, J. Zhang and Q. Chen, Dielectric property and space charge behavior of polyimide/silicon nitride nanocomposite films, *Polymers*, 2020, 12(2), 322.
- [12] A. Khan, M. Puttegowda, P. Jagadeesh, H.M. Marwani, A.M. Asiri, A. Manikandan, A.A.P. Khan, G. Md Ashraf, S.M. Rangappa and S. Siengchin, Review on nitride compounds and its polymer composites: a multifunctional material, *Materials Research and Technology*, 2022, 18, 2175-2193.
- [13] I.E. Aparicio, D.T. Fishpool, V.R. Diaz, R.A. Dorey and J.A. Yeomans, Evaluation of polymer matrix composite manufacturing routes for production of an oxide/oxide ceramic matrix composite, *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(5), 2420-2428.



- [14] C. Wang, X. Wang, B. Wang, G. Xiao, R. Qiao, F. Zhang, Y. Bai, Y. Li, Y. Wu, Z. Wang and H. Wang, Enhancement of thermal shock resistance in B-Si₃N₄ coating with in situ synthesized β-Si₃N₄ nanowires/nanobelts on porous Si₃N₄ ceramics, *Ceramics International*, 2021, 47(18), 25449-25457.
- [15] Y. Tong, S. Bai, X. Liang, Q.H. Qin and J. Zhai, Reactive melt infiltration fabrication of C/C-SiC composite: Wetting and infiltration, *Ceramics International*, 2016, 42(15), 17174-17178.
- [16] X. Liu, D. Zhang, R. Ma, Y. Wang, X. Yang and Y. Liu, The two-tier tissue reinforcing and toughening mechanism caused by dual-granularity Si powders ingredient, and dielectric properties in reaction bonded and sintered reaction bonded Si₃N₄ porous ceramics, *Ceramics International*, 2022, 48(16), 22877-22884.
- [17] S. Li, H. Cui, Q. Ma, X. Liu, Y. Wang, L. Shang and Y. Zheng, The one-step pyrolysis process of rattan-based silicon carbide multiphase ceramics prepared by sol-gel method, *Journal of Wood Science*, 2021, 67(1), 58.
- [18] D. Kopeliovich, Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques, *Advances in Ceramic Matrix Composites*, 2014, 79-108.
- [19] M. Rosso, Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties, *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 175(1-3), 364-375.
- [20] W. Guo, Y. Ye, S. Bai, L. Zhu and S. Li, Preparation and formation mechanism of C/C-SiC composites using polymer-Si slurry reactive melt infiltration, *Ceramics International*, 2020, 46(5), 5586-5593.
- [21] J. C. Margiotta, D. Zhang and D.C. Nagle, Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy, *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 28, 191-197.
- [22] J. Rakshit and P.K. Das, Optimization of time-temperature schedule for nitridation of silicon compact on the basis of silicon and nitrogen reaction kinetics, *Bulletin of Materials Science*, 2000, 23, 249-253.
- [23] H.M. Jennings and M.H. Richman, Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride, *Journal of Materials Science*, 1976, 11, 2087-2098.



- [24] M. Long, Y. Li, H. Qin, W. Xue, J. Chen, J. Sun and R.V. Kumar, Formation mechanism of Si_3N_4 in reaction-bonded Si_3N_4 -SiC composites, *Ceramics International*, 2016, 42(15), 16448-16452.
- [25] Y. Li, Q. Wang, H. Fan, S. Sang, Y. Li and L. Zhao, Synthesis of silicon carbide whiskers using reactive graphite as template, *Ceramics International*, 2014, 40(1), 1481-1488.
- [26] A. Saleem, Y. Zhang, H. Gong, M.K. Majeed, M.Z. Ashfaq, J. Jing, X. Lin and M. Sheng, Carbon nanostructure-reinforced $\text{SiC}_w/\text{Si}_3\text{N}_4$ composite with enhanced thermal conductivity and mechanical properties, *RSC Advances*, 2020, 10(25), 15023–15029.
- [27] S. Larpiattaworn, P. Ngemchuklin, W. Khongwong, N. Pankurdee and S. Wada, The influence of reaction parameters on the free Si and C contents in the synthesis of nano-sized SiC, *Ceramics International*, 2006, 32(8), 899-904.
- [28] M. Saito, S. Nagashima and A. Kato, Crystal growth of SiC whisker from the $\text{SiO}(\text{g})$ -CO system, *Journal of Materials Science*, 1992, 11, 373–376.
- [29] Y. H. Gao, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato, SiC nanorods prepared from SiO and activated carbon, *Journal of Materials Science*, 2002, 37(10), 2023–2029.
- [30] G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wötting, Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride, *Journal of Materials Science*, 1987, 22(9), 3041–3086.
- [31] H.M. Jennings, On reactions between silicon and nitrogen, *Journal of Materials Science*, 1983, 18(4), 951–967.
- [32] <https://sm-nitk.vlabs.ac.in/exp/vickers-hardness-test/theory.html#:~:text=The%20corresponding%20units%20of%20HV,get%20the%20answer%20in%20GPa>. (Accessed on 9 April 2024)
- [33] Q. Wu, Z. Huo, C. Chen, X. Li, Z. Wang, C. Wang, L. Zhang, Y. Gao, M. Xiong and K. Pan, Prediction of four Si_3N_4 compounds by first-principles calculations, *AIP Advances*, 2023, 13, 045310.