

ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์
และการเกิดออกซิเดชันของรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์



นางสาวกิตติมา ศิลปะษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-171-756-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF SILICON POWDER SIZE ON THE PROCESSING OF
REACTION-BONDED SILICON NITRIDE (RBSN) AND OXIDATION OF RBSN



Miss Kittima Sillapasa

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial in Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Metallurgical Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-171-756-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอน-
ไนไตรต์ และการเกิดออกซิเดชันของรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรต์
โดย นางสาวกิตติมา ศิลปะษา
สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไสว ด่านชัยวิจิตร
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. กุลจิรา สุจิโรจน์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการสอบ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชวกร จารุพิสิฐธร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไสว ด่านชัยวิจิตร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร. กุลจิรา สุจิโรจน์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุมาลี วงศ์จันทร์)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติมา ศิลปะ : ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ และการเกิดออกซิเดชันของรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์. (Effects of Silicon Powder Size on the Processing of Reaction-bonded Silicon Nitride (RBSN) and Oxidation of RBSN) อ.ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไสว ด้านชัยจิตร, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร. กุลจิรา สุจิโรจน์, 113 หน้า. ISBN 974-171-756-3.

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นการศึกษาผลของขนาดผงซิลิคอนต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ และการเกิดออกซิเดชันของรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ โดยในส่วนแรก ถูกตรวจสอบด้วยการใช้ผงซิลิคอนสามขนาดซึ่งมีขนาดเฉลี่ย 3, 6 และ 12 ไมโครเมตร อัดขึ้นรูปด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa แล้วทำการอัดขึ้นรูปด้วยแรงแบบทุกทิศทางที่ 300 MPa จากนั้นเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1200 °C ในบรรยากาศอาร์กอนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และทำการไนไตรด์ที่อุณหภูมิ 1500 °C ในบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกล จากผลการทดลองพบว่าเมื่อขนาดของผงซิลิคอนเล็กลงสมบัติต่างๆ ทั้งความหนาแน่น, โมดูลัสของยัง, ความแข็ง และความแข็งแรงต่อการดัดจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในส่วนที่สองทำการศึกษาการเกิดออกซิเดชันโดยเผาชิ้นงานรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ในบรรยากาศที่อุณหภูมิ 700, 800, 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง หาค่าพลังงานกระตุ้นและตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค จากผลการทดลองพบว่าการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิระหว่าง 700-1000 °C มีค่าพลังงานกระตุ้นที่จะเกิดซิลิกาเป็น 209 kJ/mol (50 kcal/mol)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... วิศวกรรมโลหการ..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา..... วิศวกรรมโลหการ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2545..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4370229321: MAJOR METALLURGICAL ENGINEERING

KEYWORD: REACTION-BONDED SILICON NITRIDE (RBSN) / RBSN / NITRIDATION / MECHANICAL PROPERTY/ OXIDATION

KITTIMA SILLAPASA: EFFECTS OF SILICON POWDER SIZE ON THE PROCESSING OF REACTION-BONDED SILICON NITRIDE (RBSN) AND OXIDATION OF RBSN, THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR DR. SAWAI DANCHAIVIJIT, THESIS CO-ADVISOR: DR. KULJIRA SUJIROTE, 113 pp. ISBN 974-171-756-3

The objectives of this thesis were to study the effects of silicon powder size on the processing of reaction-bonded silicon nitride (RBSN) and oxidation of RBSN. The first part was investigated by using three silicon powders of 3, 6 and 12 μm in average size. The procedure for processing of RBSN body was as follows: compacting the silicon powder with uniaxial press at 72 MPa and then cold isostatic press (CIP) at 300 MPa; pre-sintering the green compact at 1200 °C in argon atmosphere for 3 hrs; then nitriding the preform body at 1500 °C in nitrogen atmosphere for 3 hrs. The physical and mechanical properties were measured. From the results, bulk density, hardness, young's modulus and flexural strength are increased with decreasing the silicon powder size. For the second part the oxidation of RBSN was investigated at 700°C, 800°C, 900°C and 1000°C in air atmosphere for 20 hrs. The activation energy was calculated and microstructure was observed. In the range of 700-1000 °C, SiO_2 is formed with activation energy of 209 kJ/mol (50 kcal/mol).

Department.....Metallurgical Engineering.....Student's signature.....

Field of study.....Metallurgical Engineering....Advisor's signature.....

Academic year.....2002.....Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ทั้งนี้ด้วยความช่วยเหลือจากหลายฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไสว ด้านชัยวิจิตร และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. กุลจิรา สุจิโรจน์ ซึ่งได้ให้ความช่วยเหลือและแนะนำแนวทางที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการวิจัย ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง รวมทั้งขอขอบพระคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านในคำแนะนำและข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่างๆ มากมาย ขอขอบพระคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่อนุเคราะห์เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีที่ส่งเสริมสนับสนุน การศึกษาต่อและให้ทุนบางส่วนในการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณ คุณกันยาทิพย์ ตันติคมน์ คุณกรรณิการ์ เดชรักษา คุณกฤติภาค โกยดุลย์ รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ แห่งชาติทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือในการปฏิบัติงานวิจัย และเพื่อนๆ ที่เป็นกำลังใจจนกระทั่ง งานวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ทำยนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่อบรม ส่งเสริม และสนับสนุนด้าน การศึกษาเป็นอย่างดีเยี่ยม รวมทั้งคุณตา คุณยาย และครอบครัวทุกคนที่เป็นกำลังใจที่สำคัญ ทำ ให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีตั้งเจตนารมณ์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | จ |
| กิตติกรรมประกาศ | ฉ |
| สารบัญตาราง | ฎ |
| สารบัญรูป | ฐ |
| บทที่ | |
| 1. บทนำ | |
| 1.1 ความสำคัญของงานวิจัย | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงงานวิทยานิพนธ์ | 3 |
| 1.3 ขอบเขตของการศึกษา | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 4 |
| 2. ปรีทรรศน์วรรณกรรม | |
| 2.1 สมบัติของซิลิคอนไนไตรด์ | 5 |
| 2.2 โครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรด์ | 6 |
| 2.2.1 โครงสร้างของ α -Si ₃ N ₄ และ β -Si ₃ N ₄ | 6 |
| 2.2.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของ α และ β ซิลิคอนไนไตรด์ | 7 |
| 2.3 กระบวนการขึ้นรูปรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 7 |
| 2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 9 |
| 2.3.2 ผลของสารปนเปื้อนต่อการเกิดรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 12 |
| 2.3.3 ผลของก๊าซต่อการเกิดรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 13 |
| 2.3.4 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 15 |
| 2.3.4.1 ผลของขนาดผงต่อการเกิดปฏิกิริยาของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 15 |
| 2.3.4.2 ผลของขนาดผงต่อสมบัติของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 17 |
| 2.4 การเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์ | 19 |
| 2.4.1 หลักเคมีความร้อนของการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์ | 19 |
| 2.4.2 การเกิดออกซิเดชันของผงซิลิคอนไนไตรด์บริสุทธิ์ | 21 |
| 2.4.3 การคำนวณหาความสัมพันธ์จากการเกิดออกซิเดชัน | 23 |
| 2.4.4 ผลการเกิดออกซิเดชันต่อสมบัติของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 25 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| 2.5 การใช้งานของซิลิคอนไนไตรต์ | 28 |
| 3. ระเบียบวิธีการวิจัย | |
| 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง | 29 |
| 3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การบดและขึ้นรูปงานซิลิคอน | 29 |
| 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การผลิตชิ้นงาน | 29 |
| 3.1.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ทดสอบและตรวจสอบ | 29 |
| 3.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง | 30 |
| 3.2.1 ผงโลหะซิลิคอน | 30 |
| 3.2.2 สารช่วยเกาะยึด | 31 |
| 3.2.3 ก๊าซที่ใช้ควบคุมบรรยากาศในเตา | 31 |
| 3.3 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง | 31 |
| 3.3.1 วิธีการบดและผสมผง | 31 |
| 3.3.2 วิธีการอัดขึ้นรูปชิ้นงานซิลิคอน | 32 |
| 3.4 วิธีการเผาผนึกชิ้นต้น | 33 |
| 3.5 การตรวจสอบสมบัติของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกชิ้นต้น | 34 |
| 3.5.1 วิธีการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการวัดความหนาแน่น | 34 |
| 3.5.2 การตรวจสอบสมบัติทางกล | 34 |
| 3.5.2.1 วิธีการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน | 34 |
| 3.5.2.2 วิธีการวัดค่าความแข็งแรงต่อการดัด | 35 |
| 3.5.2.3 วิธีการวัดค่าโมดูลัสของยัง | 36 |
| 3.5.3 วิธีการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด | 37 |
| 3.6 วิธีการทำไนไตรเดชัน | 37 |
| 3.7 การตรวจสอบสมบัติของชิ้นงานที่ผ่านการทำไนไตรเดชัน | 38 |
| 3.7.1 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการหาค่าความหนาแน่น | 38 |
| 3.7.1.1 วิธีการหาความหนาแน่นด้วยการวัด | 38 |
| 3.7.1.2 วิธีการหาความหนาแน่นด้วยการแทนที่ด้วยน้ำ | 38 |
| 3.7.1.3 วิธีการหาความหนาแน่นด้วย Ultracycnometer | 39 |
| 3.7.2 การตรวจสอบสมบัติทางกล | 39 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 3.7.2.1 วิธีการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน | 39 |
| 3.7.2.2 วิธีการวัดค่า Fracture toughness, K_{1C} | 40 |
| 3.7.2.3 วิธีการวัดค่าความแข็งแรงต่อการตัด | 41 |
| 3.7.2.4 วิธีการวัดค่าโมดูลัสของยัง | 41 |
| 3.7.3 วิธีการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วย X-ray diffractometer | 42 |
| 3.7.4 วิธีการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแบบส่องกวาด..... | 42 |
| 3.8 การศึกษาการเกิดออกซิเดชัน | 42 |
| 3.8.1 ชิ้นงานที่ใช้ในการทดลอง..... | 42 |
| 3.8.2 วิธีการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิต่างๆ..... | 43 |
| 3.8.3 วิธีการหาค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันและความหนาชั้นฟิล์ม SiO_2 | 43 |
| 3.8.4 วิธีการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแบบส่องกวาด..... | 45 |
| 3.8.5 วิธีการวัดค่าความแข็งของชิ้นงานที่เกิดออกซิเดชัน | 45 |
| 3.8.6 วิธีการวัดค่า Fracture toughness, K_{1C} | 46 |
| 4. ผลการทดลอง | |
| 4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการวัดค่าความหนาแน่น..... | 48 |
| 4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกล | 52 |
| 4.2.1 ผลการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน | 52 |
| 4.2.2 ผลการวัดค่าความแข็งแรงต่อการตัด | 54 |
| 4.2.3 ผลการวัดค่าโมดูลัสของยัง | 55 |
| 4.2.4 ผลการวัดค่า Fracture toughness, K_{1C} | 56 |
| 4.3 ผลการหาปริมาณเฟสในโครงสร้างจากการตรวจสอบด้วย X-ray diffractometer | 57 |
| 4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด | 59 |
| 4.5 ผลการศึกษาการเกิดออกซิเดชัน | 63 |
| 4.5.1 ผลการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูง | 63 |
| 4.5.2 ผลการหาค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน | 63 |
| 4.5.3 ผลการหาความหนาของชั้นฟิล์ม SiO_2 | 66 |
| 4.5.4 ผลการวัดค่าความแข็งของชิ้นงานที่เกิดออกซิเดชัน..... | 67 |
| 4.5.5 ผลการวัดค่า Fracture toughness, K_{1C} | 68 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 4.5.6 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด | 69 |
| 4.5.7 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วย Energy Dispersive Spectroscopy ร่วมกับการทำ mapping | 70 |
| 5. อภิปรายผลการทดลอง | |
| 5.1 สมบัติต่างๆ ของชิ้นงาน Perform และ RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ..... | 72 |
| 5.1.1 ความหนาแน่น | 72 |
| 5.1.2 ความแข็ง | 74 |
| 5.1.3 ความแข็งแรงต่อการัด | 75 |
| 5.1.4 โมดูลัสของยัง | 76 |
| 5.1.5 Fracture toughness, K_{1C} | 77 |
| 5.2 ปริมาณเฟสในโครงสร้างของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ..... | 79 |
| 5.3 การเกิดออกซิเดชันของรีแอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ | 80 |
| 5.3.1 ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน RBSN | 80 |
| 5.3.2 ความแข็งของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน..... | 81 |
| 5.3.3 Fracture toughness, K_{1C} ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน..... | 82 |
| 6. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ | |
| 6.1 สรุปผลการทดลอง | 83 |
| 6.2 ข้อเสนอแนะ | 83 |
| รายการอ้างอิง | 84 |
| ภาคผนวก | |
| ภาคผนวก ก. ข้อมูลการวัดขนาดผงด้วยเครื่อง Mastersizer..... | 88 |
| ภาคผนวก ข. ข้อมูลการหา True density ด้วย Ultracycrometer..... | 91 |
| ภาคผนวก ค. ข้อมูลและกราฟจากการทดสอบ Three-point bending..... | 92 |
| ภาคผนวก ง. กราฟและข้อมูลจากการวัดด้วย XRD..... | 101 |
| ภาคผนวก จ. กราฟจากการตรวจสอบด้วย EDS..... | 105 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ | 113 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 ความหนาแน่นและสมบัติทางกลของซิลิคอนไนไตรต์..... | 5 |
| 2.2 ข้อมูลโครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรต์..... | 7 |
| 2.3 สรุปอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น..... | 18 |
| 3.1 ส่วนผสมหลักของ silicon metal ตรวจสอบโดย X-ray fluorescence | 30 |
| 3.2 ขนาดของผงซิลิคอน 3 ขนาดที่วัดได้จากเครื่อง Mastersizer..... | 30 |
| 3.3 ชิ้นงานที่ใช้ในการทดลองสำหรับวิเคราะห์ผลของขนาดผง..... | 32 |
| 3.4 ข้อมูลการให้ความร้อนในการเผาผงนี้ขึ้นต้น..... | 33 |
| 3.5 ข้อมูลการให้ความร้อนในการเผาไนไตรเดชั่น..... | 37 |
| 3.6 ข้อมูลการให้ความร้อนในการเผาเพื่อศึกษาการเกิดออกซิเดชั่น..... | 43 |
| 4.1 ความหนาแน่นของ Bulk density ของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN..... | 48 |
| 4.2 % รุพ-run ของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 50 |
| 4.3 % รุพ-run ของชิ้นงาน RBSN เมื่ออัดแบบแนวเดียวด้วยแรงต่างๆ โดย green compact มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 μm และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 51 |
| 4.4 ความแข็งของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดยที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 53 |
| 4.5 ความแข็งแรงต่อการดัดของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 54 |
| 4.6 โมดูลัสของยังของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 55 |
| 4.7 Fracture toughness ของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนต่างๆ โดย green compact ผ่านการอัดแนวเดียว ที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 56 |
| 4.8 Relative integrated intensity ของ peak α - Si_3N_4 เทียบกับ β - Si_3N_4 ของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ..... | 57 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.9 ปริมาณของ α -Si ₃ N ₄ และ β - Si ₃ N ₄ ของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 58 |
| 4.10 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเฉลี่ยของชิ้นงานที่ผ่านการเผาในบรรยากาศ..... | 63 |
| 4.11 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน RBSN ที่ผ่านการเผาในบรรยากาศ..... | 64 |
| 4.12 ค่าความสัมพันธ์ต่างๆ ที่ได้ในแต่ละอุณหภูมิการเกิดออกซิเดชัน..... | 65 |
| 4.13 ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 700 -1000 °C..... | 65 |
| 4.14 สรุปลักษณะของชั้นฟิล์มซิลิกาบนผิวของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน..... | 66 |
| 4.15 ความแข็งของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ..... | 67 |
| 4.16 ค่า K _{IC} ของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 3 ไมครอน โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 68 |
| 5.1 ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์..... | 81 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 โครงสร้างผลึกของ a) α -Si ₃ N ₄ และ b) β -Si ₃ N ₄ [Hampshire et al., 1987]..... | 6 |
| 2.2 การเกิดซิลิคอนไนไตรต์หลังจากไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 28 นาที [Sheldon, 1995]..... | 8 |
| 2.3 การเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันกับเวลา [Atkinson et al, 1976] | 10 |
| 2.4 การกลายเป็นไอและความดันย่อยสมดุลบนผิวซิลิคอนกับอุณหภูมิ (A) Unvala, 1963 (B) Honig, 1957 (C) Batdorf and Smits, 1959 [Jennings, 1983]..... | 10 |
| 2.5 ความดันย่อยของซิลิคอนเหนือผิวกับอัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอน[Jennings, 1983]... | 11 |
| 2.6 เปรอ์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของเหล็กที่เติมในผงเริ่มต้น [Moulson,1979].... | 13 |
| 2.7 ผลของการผ่านก๊าซต่อการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชัน [Mostafa and Arvind, 1996]..... | 14 |
| 2.8 a) ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผงซิลิคอนและชั้นที่เกิดไนไตรต์ และ b) อิทธิพลของขนาดผงซิลิคอนต่ออัตราการเกิดชั้นไนไตรต์ [Yasutomi et al., 1997]..... | 15 |
| 2.9 ขอบเขตสำหรับการเกิดออกซิเดชันแบบ passive และ active ของซิลิคอนไนไตรต์ [Singhal, 1976]..... | 20 |
| 2.10 ค่าคงที่อัตราเส้นโค้งพาราโบลิกของการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรต์ ที่มีรูปแบบต่างกัน, E เป็นพลังงานกระตุ้น (kJ/mol) [Goursat et al., 1972, 1973] | 22 |
| 2.11 ความสัมพันธ์ของ ΔW^2 กับเวลา ของการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ [Kainasskii et al.,1960]..... | 24 |
| 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า k_p และอุณหภูมิ [Kainasskii et al.,1960]..... | 25 |
| 2.13 อัตราการเกิดออกซิเดชันของ RBSN [Haggerty et al.,1989]..... | 26 |
| 2.14 Fracture strength ของชิ้นงานที่ถูกลอกซีไดซ์ [Haggerty et al.,1989]..... | 26 |
| 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและน้ำหนักของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้น [Gogotsi and Grathwohl, 1993]..... | 27 |
| 2.16 ชิ้นส่วนทางวิศวกรรมที่ผลิตจากซิลิคอนไนไตรต์ (Trademark T&N plc)..... | 28 |
| 3.1 การกระจายตัวของขนาดผงซิลิคอนทั้ง 3 ขนาด ที่วัดได้จากเครื่อง Mastersizer..... | 30 |
| 3.2 ขนาดขึ้นทดสอบที่ได้จากการอัดขึ้นรูป..... | 32 |
| 3.3 กระบวนการให้ความร้อนในการเผาผนึกขั้นต้น..... | 33 |
| 3.4 การทดสอบแบบ Three-point bending..... | 35 |
| 3.5 กระบวนการให้ความร้อนในการเผาไนไตรเดชัน..... | 37 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 3.6 ลักษณะรอยกดจากการวัดความแข็งแบบ Vickers..... | 40 |
| 3.7 กระบวนการให้ความร้อนในการเผาเพื่อศึกษาการเกิดออกซิเดชัน..... | 43 |
| 3.8 ลักษณะชิ้นงาน RBSN ที่ใช้ในการทดลองการเกิดออกซิเดชัน..... | 43 |
| 3.9 แผนผังแสดงขั้นตอนกระบวนการขึ้นรูป RBSN..... | 47 |
| 4.1 ผลของผงซิลิคอนต่อค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 49 |
| 4.2 ผลของแรงอัดแบบแนวเดียวต่อค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ green compact มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นที่ 6 μ และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 49 |
| 4.3 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อ % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรง แบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa | 51 |
| 4.4 ผลของแรงอัดแบบแนวเดียวต่อ % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN ที่ green compact มี ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นที่ 6 μ m โดยผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 52 |
| 4.5 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่าความแข็งของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa.... | 53 |
| 4.6 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่าความแข็งแรงต่อการดัดของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 54 |
| 4.7 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่าโมดูลัสของยัง ของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 56 |
| 4.8 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่า Fracture toughness ของชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ผ่านการอัดแนวเดียว ที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 57 |
| 4.9 ข้อมูล XRD ของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 3 μ m โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 58 |
| 4.10 Calibration curve แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง integrated intensity ของ α -Si ₃ N ₄ เทียบกับ weight fraction ของ β - Si ₃ N ₄ [Charles and Donald, 1977] | 59 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.11 โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้อง SEM ของชิ้นงาน Preform ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น ต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa | 60 |
| 4.12 โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้อง SEM ของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น ต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa..... | 62 |
| 4.13 ความสัมพันธ์ของ ΔW^2 (g^2) กับ เวลา (ชั่วโมง) ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน..... | 64 |
| 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า k_p ($g^2/(cm^4 \cdot min)$) และอุณหภูมิ ($^{\circ}C$) ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันในแต่ละอุณหภูมิ..... | 65 |
| 4.15 ความหนาของชั้นฟิล์ม SiO_2 ในแต่ละอุณหภูมิการเกิดออกซิเดชัน เมื่อทำการเผา เป็นเวลา 20 ชั่วโมง | 66 |
| 4.16 ความแข็งของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ..... | 67 |
| 4.17 ค่า K_{1C} ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ..... | 68 |
| 4.18 ความหนาของชั้นฟิล์ม SiO_2 ของชิ้นงาน RBSN ที่ทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ ตรวจสอบด้วยกล้อง SEM..... | 69 |
| 4.19 ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่ $1000^{\circ}C$ ที่บริเวณผิว เทียบกับภายในชิ้นงาน..... | 70 |
| 4.20 โครงสร้างจุลภาค และ mapping ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่ $1000^{\circ}C$ | 71 |
| 5.1 Diagram ของการเกิดซิลิคอนไนไตรด์ระหว่างกระบวนการ reaction-bonded silicon nitride [Atkinson et al., 1976] | 74 |
| 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงต่อการดัดและ % รูพรุน | 76 |
| 5.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสของยังและ % รูพรุน..... | 77 |
| 5.4 ชิ้นงานทดสอบสำหรับหาค่า K_{1C} [ASTM E1820-01, pp.1046] | 78 |
| 5.5 Fracture surfaces ที่ได้จากกล้อง SEM ของชิ้นงาน GPSed-RBSN ของ a) ผงซิลิคอนขนาด $2 \mu m$ และ b) ผงซิลิคอนขนาด $7 \mu m$ [Lee และคณะ, 2001] | 79 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันมีการพัฒนาและให้ความสำคัญกับวัสดุประเภทเซรามิกส์เป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากเซรามิกส์มีสมบัติที่ดีหลายประการ คือมีความแข็งแรงสูงทั้งที่มีน้ำหนักเบากว่าเมื่อเทียบกับโลหะ และสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี จึงมีการใช้เซรามิกส์ในอุตสาหกรรมในปริมาณมากขึ้นและหลากหลายขึ้น โดยอุตสาหกรรมเซรามิกส์ในประเทศไทยได้มีการพัฒนาขึ้นมากจากการผลิตเพื่อทดแทนการนำเข้ามาเป็นการผลิตเพื่อส่งออก เน้นการใช้วัตถุดิบจากแหล่งในประเทศ ปัจจุบันทำรายได้ไม่ต่ำกว่าปีละ 1,000 ล้านบาท และทำให้ไทยเป็นหนึ่งในผู้ผลิตที่สำคัญของภูมิภาคอาเซียน โดยหากสามารถผลิตซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) ซึ่งเป็นเซรามิกส์ที่ยังไม่ได้มีการผลิตในไทยขึ้นใช้เองได้ก็จะเป็นประโยชน์ให้กับประเทศได้มากขึ้น

ซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) เป็นวัสดุในตระกูลของเซรามิกส์ประเภทไนไตรด์ที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ ได้แก่ มีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนอย่างทันทีทันใด (shock resistance) มีความต้านทานต่อการสึกหรอ (wear resistance) ที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นส่วนที่ทำจากโลหะ [Sujit and Randall, 1992] ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient) ต่ำ ความหนาแน่นน้อย ต้านทานต่อการกัดกร่อน (corrosion resistance) ได้ดี มีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง [Neil et al., 1992] สมบัติดังกล่าวสนับสนุนให้วัสดุที่ผลิตจากซิลิคอนไนไตรด์สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี

โครงสร้างและคุณสมบัติของซิลิคอนไนไตรด์จะแตกต่างกันไปตามกรรมวิธีการผลิต โดยสามารถผลิตซิลิคอนไนไตรด์ได้หลายวิธีได้แก่ การอัดด้วยความร้อน (hot pressing) การอัดร้อนด้วยความดันทุกทิศทาง (hot isostatic pressing) การเผาโดยปราศจากความดัน (pressureless sintering) หรือการทำปฏิกิริยาระหว่างผงซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจน (reaction-bonding) เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตซิลิคอนไนไตรด์แล้ว อาจกล่าวได้ว่าวิธีแยกชั้นบนอนดซิลิคอนไนไตรด์ (reaction-bonded silicon nitride, RBSN) มีข้อได้เปรียบดังนี้คือ ต้นทุนด้านวัสดุต่ำเมื่อเทียบกับวิธีอื่นเนื่องจากใช้วัตถุดิบเป็นซิลิคอนซึ่งมีราคาต่ำกว่า และอุณหภูมิที่ใช้ยังต่ำกว่าการขึ้นรูปวิธีอื่น ทำให้สามารถใช้เตาที่อุณหภูมิไม่สูงมากได้ การควบคุมบรรยากาศไม่ยุ่งยากนักเพราะต้องการเพียงควบคุมบรรยากาศให้เป็นไนโตรเจน โดยไม่

จำเป็นต้องเพิ่มความดัน และจะได้ขนาดของชิ้นงานสำเร็จใกล้เคียงกับชิ้นงานจริง (near net shape) เนื่องจากกระบวนการผลิตไม่ก่อให้เกิดการหดตัวเหมือนการเผาเซรามิกส์ทั่วไป ทำให้ลดต้นทุนค่าใช้จ่ายในส่วนของการตัดเจาะกลึงไส (machining) สามารถขึ้นรูปวัสดุที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ อย่างไรก็ตามในการใช้งานรีแอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์มีข้อจำกัดจากกระบวนการผลิต ทำให้ยังมีความพรุนเหลืออยู่ ดังนั้นสมบัติโดยทั่วไป เช่นความแข็งแรงและความหนาแน่นจะต่ำกว่าการขึ้นรูปวิธีอื่น จึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้งานที่ต้องทนอุณหภูมิสูงแต่ไม่ต้องรับแรงมาก

ปัจจุบันในประเทศไทยมีการใช้งานหัวฉีด เป็นชิ้นส่วนอุปกรณ์โรงไฟฟ้าพลังความร้อนแก๊สเทอร์ไบน์ (gas turbine power plant) หรือพลังความร้อน (thermal power plant) เช่นอุปกรณ์ชุดหัวเผา, อุปกรณ์ชุดหัวฉีด โดยใช้วัสดุหลายชนิด เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม (AISI 304) เหล็กกล้าเครื่องมือ (SKD11) และนิกเกิลอัลลอย (Inconel 750) ซึ่งต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูง ต้องมีความแข็งแรงสูงเนื่องจากต้องทนต่อการสึกหรอ (wear resistance) และต้องมีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน (oxidation resistance) ที่อุณหภูมิสูงได้ดี โดยอุปกรณ์ที่ใช้อยู่ในปัจจุบันมีอายุการใช้งานสั้น ทำให้เสียโอกาสในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากการหยุดเดินเครื่องสำหรับการบำรุงรักษา เพื่อเปลี่ยนอุปกรณ์ดังกล่าว [วีรศักดิ์ หอมกระจาย, 2543]

โครงการนี้จึงสนใจในการศึกษาข้อมูลเบื้องต้น และความเป็นไปได้ในการผลิตชิ้นส่วนหัวฉีดน้ำมันที่ใช้กับอุปกรณ์โรงไฟฟ้าด้วยซิลิคอนไนไตรด์ โดยได้แบ่งโครงการออกเป็น 3 เฟส ดังนี้

เฟสที่ 1 ศึกษาการขึ้นรูปของซิลิคอน ความสามารถในการตัดเจาะกลึงไสของชิ้นงานซิลิคอน ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเมื่อปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำไนไตรเดชัน ศึกษาสมบัติทางกลเบื้องต้นของชิ้นงาน และศึกษาโครงสร้างจุลภาคของซิลิคอนไนไตรด์

เฟสที่ 2 ศึกษาผลของขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ ศึกษาการเกิดออกซิเดชันของรีแอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

เฟสที่ 3 สร้างชิ้นงานต้นแบบ นำชิ้นงานต้นแบบของหัวฉีดน้ำมันรีแอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ไปทดลองใช้จริงในโรงไฟฟ้า ศึกษาสมบัติที่อุณหภูมิสูง ศึกษาสมบัติทางด้านความต้านทานการกัดกร่อนและการสึกกร่อนเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ เทียบกับวัสดุเดิมที่เป็นเหล็ก SKD11

ในโครงการก่อนหน้า (เฟสที่ 1) กัญยาทิพย์ ตันติคมน์, [2543] ได้ศึกษาเรื่องการขึ้นรูปและคุณลักษณะของรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์เพื่อเป็นข้อมูลในการผลิตหัวฉีดในโรงไฟฟ้า แต่สมบัติต่างๆ ที่ได้ยังไม่สูงพอ โดยเฉพาะความหนาแน่นของชิ้นงานที่มี 72-82% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งยังมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับชิ้นงานเชิงพาณิชย์ (84% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี) เปอร์เซนต์รูพรุนที่มีอยู่ในชิ้นงานมีค่าอยู่ในช่วง 16-24% ซึ่งมากกว่าชิ้นงานเชิงพาณิชย์ที่มีรูพรุนเพียง 10% การที่ค่าความหนาแน่นไม่สูงเท่าที่ควรและเปอร์เซนต์รูพรุนมากมีสาเหตุจากขนาดผงซิลิคอนใหญ่ (25 ไมครอน) และเวลาในการไนไตรเดชันน้อยจึงไม่เกิดเป็นซิลิคอนไนไตรด์สมบูรณ์ โดยค่าความแข็งแรงต่อการดัดเท่ากับ 42-143 MPa และค่าโมดูลัสของยังเท่ากับ 68-138 GPa ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานเชิงพาณิชย์ (197 MPa และ 255 GPa ตามลำดับ) เนื่องจากมีรูพรุนมากในชิ้นงานนั่นเอง

โครงการนี้เป็นเฟสที่ 2 จึงสนใจที่จะศึกษาผลของขนาดผงซิลิคอนต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ และศึกษาการเกิดออกซิเดชันของรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงงานวิทยานิพนธ์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลของขนาดผงซิลิคอนต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ (reaction-bonded silicon nitride, RBSN)
- 1.2.2 เพื่อศึกษาการเกิดออกซิเดชันของรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

- 1.3.1 ขึ้นรูปผงซิลิคอนที่แตกต่างกัน 3 ขนาด โดยการอัดแบบแนวเดียว (uniaxial press) และอัดแบบทุกทิศทาง (cold isostatic press) ทำการปรับเปลี่ยนแรงในการอัดแต่ละแบบเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นของชิ้นงานภายหลังการอัดขึ้นรูป
- 1.3.2 ศึกษาผลของขนาดผงซิลิคอนที่แตกต่างกัน 3 ขนาด ต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ โดยการตรวจสอบ ความหนาแน่น (density), ความแข็งแรงต่อการดัด (flexural strength), ความแข็ง (hardness), โมดูลัสของยัง (young's modulus), โครงสร้างทางเคมี และโครงสร้างจุลภาค ของชิ้นงานภายหลังการอัดขึ้นรูป (green compact), ชิ้นงานหลังการเผาขึ้นต้น (preform) และชิ้นงานหลังไนไตรเดชัน (RBSN)
- 1.3.3 ศึกษาการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ในอากาศที่อุณหภูมิสูง โดยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการเผาเป็น 700, 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา

ประมาณ 20 ชั่วโมง ทำการชั่งน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น หาค่าพลังงานกระตุ้นที่จะเกิดออกซิเดชัน ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี และโครงสร้างจุลภาค

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ได้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดออกซิเดชัน และข้อมูลเกี่ยวกับผลของผงซิลิคอนต่อกระบวนการขึ้นรูปรีแอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ (RBSN) เพื่อใช้ในการสร้างต้นแบบหัวฉีดน้ำมันในโรงไฟฟ้าแทนที่วัสดุเดิมที่ทำด้วยเหล็ก SKD 11 ต่อไป
- 1.4.2 เป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้หัวฉีดแบบ RBSN (Reaction-Bonded Silicon Nitride) เพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในงานอุณหภูมิสูงอื่นๆ เช่น ในโรงงานไฟฟ้า โรงงานหลอมโลหะ โรงงานที่เผาเหล็กให้ร้อนด้วยน้ำมันโดยใช้โลหะทนความร้อนที่มีอายุการใช้งานสั้น เช่น เปลี่ยนทุกๆ 6 เดือน
- 1.4.3 ได้ข้อมูลที่เหมาะสมเกี่ยวกับการขึ้นรูป และสมบัติต่างๆ ของชิ้นงาน RBSN



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2 ปริทรรศน์วรรณกรรม

2.1 สมบัติของซิลิคอนไนไตรด์

ซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) เป็นวัสดุในตระกูลของเซรามิกส์ประเภทไนไตรด์ ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในงานวิศวกรรม มีสมบัติแตกต่างกันไปตามกรรมวิธีการผลิต โดยซิลิคอนไนไตรด์สามารถผลิตได้หลายวิธีได้แก่ การอัดด้วยความร้อน (hot pressing) การอัดร้อนด้วยความดันทุกทิศทาง (hot isostatic pressing) การเผาโดยปราศจากความดัน (pressureless sintering) หรือการทำปฏิกิริยาระหว่างผงซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจน (reaction-bonding)

ตารางที่ 2.1 ความหนาแน่นและสมบัติทางกลของซิลิคอนไนไตรด์

| Property | RBSN | HPSN | SSN |
|--|---------|-----------|-----------|
| Relative density (ρ), % theoretical | 70-88 | 99-100 | 95-99 |
| Young's Modulus(E), GPa | 120-250 | 310-330 | 260-320 |
| Flexural strength (σ), MPa | 150-350 | 450-1000 | 600-1200 |
| Flexural strength (σ), MPa (1200 °C) | 150-350 | 450-850 | 500-780 |
| Hardness, (HV) | 400-700 | 1600-1800 | 1350-1600 |
| Fracture toughness (K_{IC}), MPam ^{1/2} | 1.5-3.0 | 4.2-7.0 | 5.0-8.5 |
| Density (g/cm ³) * | 2.5 | 3.19 | 3.19 |
| Conductivity (W/mK) * | 5-13 | 25 | 5-13 |
| Expansion (K ⁻¹ 10 ⁻⁴) * | 1.5-3.0 | 1.5-3.0 | 1.5-3.0 |

[Taffner et al, 1991] และ * [Morrell, 1985]

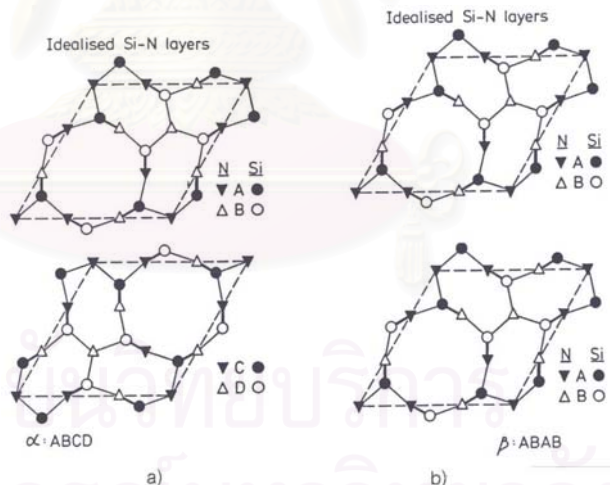
จากตารางที่ 2.1 จะเห็นว่าสมบัติของซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านกระบวนการ RBSN จะต่ำกว่าซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการขึ้นรูปแบบอื่น แต่การขึ้นรูปแบบ Hot Press Silicon Nitride (HPSN) มีข้อจำกัดคือไม่สามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ การขึ้นรูปแบบ Sintered Silicon Nitride (SSN) เป็นวิธีที่ควบคุมขนาดชิ้นงานยากเนื่องจากการหดตัวหลังการเผาผนึก (sintering) สูง ข้อดีของการขึ้นรูปแบบ RBSN คือสามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่ซับซ้อนได้ ได้ขนาดและรูปร่างใกล้เคียงชิ้นงานจริง (near net shape) ทำให้ลดต้นทุนในการตัดเจาะกลึงไส (machining) ต้นทุนด้านวัสดุ

จะต่ำกว่ากรรมวิธีอื่นเนื่องจากใช้ผงซิลิคอนเป็นวัตถุดิบ คุณสมบัติที่ใช้ในการเผาต่ำกว่ากรรมวิธี SSN ทำให้ไม่มีปัญหาข้อจำกัดด้านอุณหภูมิของเตา

2.2 โครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรด์

2.2.1 โครงสร้างของ α -Si₃N₄ และ β -Si₃N₄

ซิลิคอนไนไตรด์สามารถเกิดผลึกได้ 2 รูป คือ ผลึกแอลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์ (α -Si₃N₄) และผลึกเบตา-ซิลิคอนไนไตรด์ (β -Si₃N₄) ผลึกทั้งสองรูปจะเป็นเฮกซะโกนอล (hexagonal) จะต่างกันตรงระยะทางในทิศทางแกน C โดยโครงสร้างแบบแอลฟามีความยาวมากกว่าแบบเบตาประมาณ 2 เท่า โครงสร้างทั้ง 2 แบบ เกิดจากการใช้มุมร่วมกันของกลุ่ม Si₃N₄-tetrahedral โครงสร้างซิลิคอนไนไตรด์ประกอบด้วยชั้นอะตอมซิลิคอนและชั้นอะตอมของไนโตรเจนมีลำดับเป็น ABCDABCD... หรือ ABAB... โดยเป็นเฟสแอลฟาและเบตาตามลำดับ ชั้น AB ในเฟสแอลฟาและเบตามีลักษณะเหมือนกัน ส่วนชั้น CD เกิดจากการเลื่อนไถลของระนาบ C [Ekstrom and Nygren, 1992] ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของ a) α -Si₃N₄ และ b) β -Si₃N₄ [Hampshire et al., 1987]

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของผลึก ผลึก α -Si₃N₄ จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และผลึก β -Si₃N₄ จะเกิดที่อุณหภูมิสูง เฟส α -Si₃N₄ แข็งกว่าเฟส β -Si₃N₄ แต่โครงสร้างแบบ β -Si₃N₄ มีความสมมาตรมากกว่า ทำให้มีความเครียดน้อยกว่าแบบ α -Si₃N₄

จากผลดังกล่าวผลึกแบบเบตาจึงมีความเสถียรมากกว่า แสดงข้อมูลของโครงสร้างผลึกแต่ละรูปดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ข้อมูลโครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรด์

| Silicon nitride | Unit cell contents | a (Å) | c (Å) | c/a | V (Å ³) | Calculated density (g/cm ³) | JCPDS card number* |
|-----------------|----------------------------------|-------|--------|--------|---------------------|---|--------------------|
| α | Si ₁₂ N ₁₆ | 7.748 | 5.617 | 0.7250 | 292.0 | 3.184 | 41-360 |
| β | Si ₆ N ₈ | 7.608 | 2.9107 | 0.3826 | 145.9 | 3.187 | 33-1160 |

[Hardie and Jack, 1957] และ* [William and Mark, 1994]

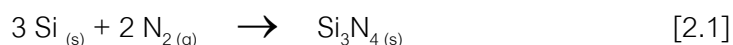
2.2.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของ α และ β ซิลิคอนไนไตรด์

Longland [1978], Moulson [1979] และ Jennings [1983] พบว่าเฟสแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ (α -Si₃N₄) จะเกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส แต่เฟสเบตาซิลิคอนไนไตรด์ (β -Si₃N₄) จะเกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว Henderson และ Taylor [1975] อธิบายไว้ว่าพันธะของ Si-N จะเกิดเป็น β -Si₃N₄ ได้ยากและซับซ้อนเมื่อเกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส และที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของซิลิคอน ซิลิคอนจะเป็นของเหลวทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดเฟสเบตาได้ง่ายขึ้น [Jennings et al, 1988] โดย β -Si₃N₄ จะเป็นเฟสที่เกิดที่อุณหภูมิสูง และ α -Si₃N₄ เป็นเฟสที่เกิดที่อุณหภูมิต่ำ การเปลี่ยนเฟสจาก α -Si₃N₄ ไปเป็นเฟส β -Si₃N₄ จะพบเมื่อเกิดเฟสของเหลว [Messier, 1978; Morgan, 1980] แต่การเปลี่ยนเฟสจาก β -Si₃N₄ ไปเป็น α -Si₃N₄ ยังไม่มีการค้นพบ

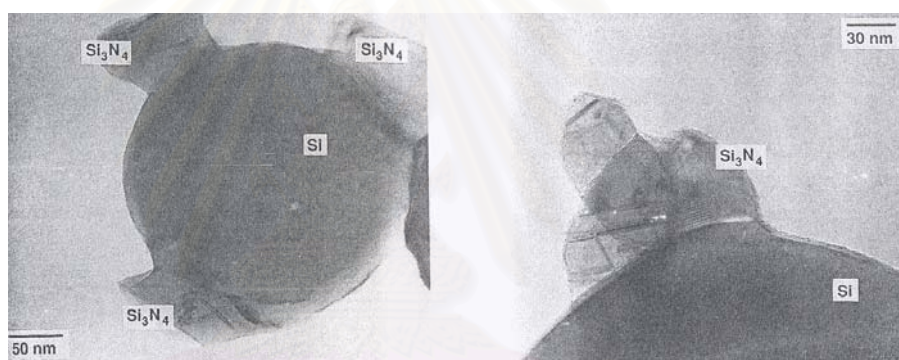
2.3 กระบวนการขึ้นรูปรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

กระบวนการขึ้นรูป RBSN เริ่มจากการขึ้นรูปผงซิลิคอน ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การอัดด้วยความดันทุกทิศทาง (isostatic pressing) การหล่อแบบ (slip casting) การอัดผ่านหัวแบบ (extrusion) การฉีดขึ้นรูป (injection molding) และการอัดธรรมดา (die pressing) ได้ออกมาเป็นชิ้นงาน silicon compact แล้วนำไปผ่านการเผาผนึกขั้นต้น (pre-sintering หรือ pre-nitride) ที่อุณหภูมิประมาณ 1200 °C ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับชิ้นงานสำหรับการเคลื่อนย้ายและการนำไปตัดแต่งให้ได้ขนาดและรูปร่างที่ต้องการ จากนั้นนำ

ชิ้นงานที่ได้ไปทำไนไตรเดชัน (nitridation) ที่อุณหภูมิ 1250-1450 °C ในบรรยากาศไนโตรเจน [John et al, 1985] ให้เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ [2.1]

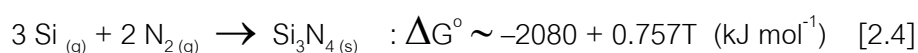
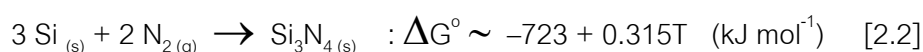


โดยซิลิคอนจะทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนได้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ (ดังรูปที่ 2.2) ซึ่งจะเกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ (Si-N covalent bond) ที่มีความแข็งแรง ประกอบไปด้วยโครงสร้างของ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ และ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ โดยชิ้นงานสุดท้ายที่ได้จะมีรูพรุน (porosity) ประมาณ 15-30 %โดยปริมาตร และขนาดของรูพรุนส่วนใหญ่ใน RBSN จะมีขนาดประมาณ 10-100 nm แต่อาจพบรูพรุนขนาดใหญ่ถึง 250 μm ความหนาแน่นจริง (true density) ของซิลิคอนมีค่า 2.33 g/cm^3 ขณะที่เมื่อเป็นซิลิคอนไนไตรด์มีค่าเป็น 3.187 g/cm^3



รูปที่ 2.2 การเกิดซิลิคอนไนไตรด์หลังจากไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 28 นาที [Sheldon, 1995]

ซิลิคอนไนไตรด์ของ RBSN ที่เกิดตั้งปฏิกิริยาที่ [2.1] อาจเกิดเป็นปฏิกิริยาลอยดังนี้ [Pehlke and Elliott, 1959]



2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของรีแอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของซิลิคอนไนไตรด์จะขึ้นอยู่กับสภาวะต่างๆ คือ อุณหภูมิและเวลาในการไนไตรเดชัน โดยปฏิกิริยาจะเกิดอยู่ 2 ลักษณะ คือ

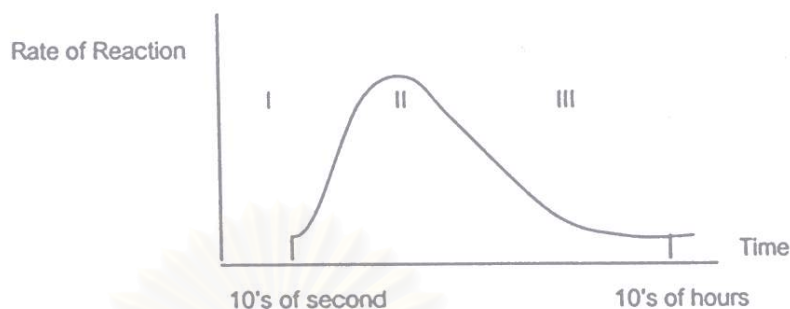
ลักษณะที่ 1 เกิดการแพร่ของสารตั้งต้น (reactant) ไปที่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา หรือเกิดการสร้างช่องว่างและการเคลื่อนย้ายของซิลิคอน โดยปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับสารปนเปื้อน (impurities) ที่อยู่ในผงซิลิคอนเริ่มต้น ได้แก่ ฟิล์มออกไซด์ที่ผิว ออกซิเจน ioni หรือธาตุเหล็กที่ปนเปื้อน

ลักษณะที่ 2 เกิดปฏิกิริยาจากสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ง่ายที่บริเวณผิวของซิลิคอน โดยปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับส่วนผสมของแก๊สในระหว่างการไนไตรเดชัน

การเกิดปฏิกิริยาทั้งสองลักษณะ สามารถแสดงขั้นตอนของอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชัน ดังรูปที่ 2.3 โดยจะแบ่งเป็น 3 ระยะ ในระยะเริ่มแรกปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างช้าๆ เกิดจากการเคลื่อนย้ายของฟิล์มซิลิคอนมอนอกไซด์ (SiO) ที่ผิวของซิลิคอนด้วยอัตราคงที่เป็นสัดส่วนกับความดันของไนโตรเจน ในระยะที่สองเป็นระยะที่เกิดนิวเคลียสของ Si_3N_4 ที่ผิวของซิลิคอนปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และระยะที่สามปฏิกิริยาจะช้าลงเพราะเป็นระยะที่ไนโตรเจนแพร่ผ่านชั้นของ Si_3N_4 เข้าไปทำปฏิกิริยากับซิลิคอนภายในโพรง ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยอัตราการแพร่ [Atkinson et al., 1976]

โดยในระยะที่สองนั้น ช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงซิลิคอนยังมีความดันย่อย (partial pressure) ต่ำทำให้ซิลิคอนแพร่ออกจากผิวอย่างรวดเร็ว เป็นผลให้ไนโตรเจนไม่สามารถแพร่ซึมเข้าไปทำปฏิกิริยาเป็นซิลิคอนไนไตรด์ได้ ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดนิวเคลียสของซิลิคอนไนไตรด์ได้น้อยและเกิดโครงสร้างของซิลิคอนไนไตรด์ที่หยาบ ส่งผลให้ระยะต่อไปเกิดได้ช้า เนื่องจากไนโตรเจนต้องแพร่ผ่านซิลิคอนไนไตรด์เข้าไปทำปฏิกิริยา และที่อุณหภูมิสูงยังส่งผลให้เกิดการสูญเสียซิลิคอนอีกด้วย ในระยะนี้โดยปกติควรจะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างช้าๆ เพราะต้องการให้มีเวลาสำหรับการเกิดนิวเคลียส (nucleation) ของ Si_3N_4 ขึ้นทั่วไปที่ผิวของซิลิคอน ซึ่งจะทำให้ได้โดยการควบคุมความดันและอุณหภูมิ จากการทดลองพบว่าที่สภาวะอุณหภูมิต่ำและความดันสูงจะสนับสนุนให้เกิดนิวเคลียสและเกิด

การโตขึ้น (growth) ของ Si_3N_4 ได้ดีกว่าที่สภาวะอุณหภูมิสูงและความดันต่ำเพราะจะเกิดขึ้นของ Si_3N_4 ที่หนากว่า ทำให้ระยะที่สามเกิดขึ้นได้ช้าเนื่องจากไนโตรเจนจะต้องแพร่ผ่านชั้นของ Si_3N_4 เป็นระยะทางมากขึ้น

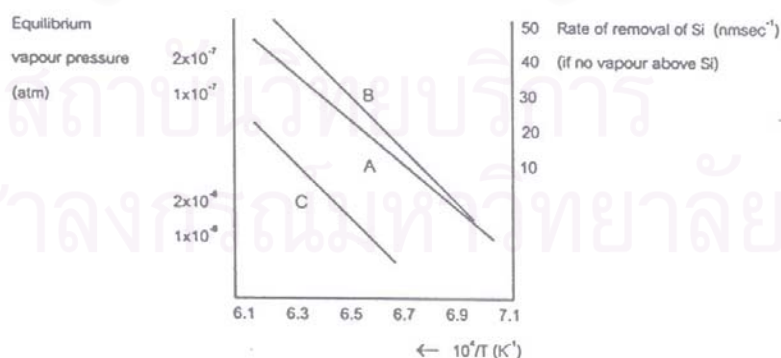


รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชันกับเวลา [Atkinson et al, 1976]

โดยความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันไอ เป็นไปดังปฏิกิริยาที่ [2.5]

$$p = A \exp(-L/RT) \quad [2.5]$$

เมื่อ p คือความดันไอของซิลิคอน, L คือความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (สำหรับ Si = 442 kJ mol^{-1} ที่ 1400 $^{\circ}\text{C}$), R คือค่าคงที่ของแก๊ส, T คืออุณหภูมิในองศาสัมบูรณ์ และ A คือค่าคงที่ของการ integrate จะพบว่าความดันไอขึ้นอยู่กัอุณหภูมิเป็นอย่างมากและไม่ขึ้นอยู่กัความดันของแก๊สอื่น

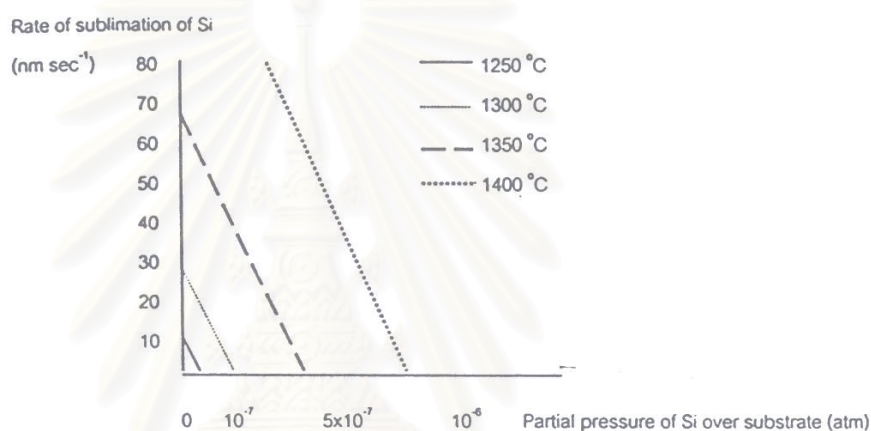


รูปที่ 2.4 การกลายเป็นไอและความดันย่อยสมดุลบนผิวซิลิคอนกับอุณหภูมิ

(A) Unvala, 1963 (B) Honig, 1957 (C) Batdorf and Smits, 1959 [Jennings, 1983]

รูปที่ 2.4 แสดงอัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอนจากสารตั้งต้นบริสุทธิ์ (อัตราจะเปลี่ยนไปถ้าใช้สารตั้งต้นไม่บริสุทธิ์) จากรูปจะเห็นว่าที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการกลายเป็นไออย่างรวดเร็ว

อัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอน นอกจากขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแล้วยังขึ้นอยู่กับความดันย่อยเหนือผิวซิลิคอนด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.5 พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่าจะให้อัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอนได้มากกว่า และเมื่อความดันย่อยเพิ่มขึ้นอัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอนจะลดลงเป็นอย่างมาก



รูปที่ 2.5 ความดันย่อยของซิลิคอนเหนือผิวกับอัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอน [Jennings, 983]

ความหนาแน่นของนิวเคลียสของซิลิคอนในไตรด์ที่เกิดในระบะที่สองนั้น (จากรูปที่ 2.3) พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความดันย่อยของไนโตรเจนและซิลิคอน มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังปฏิกิริยาที่ [2.6]

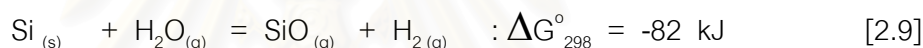
$$K = A P_{Si} P_N e^{-\Delta E + RT} \quad [2.6]$$

โดยที่ A คือ activation entropy, P_{Si} และ P_N เป็นความดันย่อยบนผิวเมื่อเกิดปฏิกิริยาของซิลิคอนและไนโตรเจน ตามลำดับ, ΔE คือ activation barrier โดยค่าจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ การที่ P_{Si} และ P_N มีความดันสูงจะทำให้เกิดการฟอร์มนิวเคลียสของซิลิคอนในไตรด์มาก เป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น ความดันย่อยที่สูงของซิลิคอนจะช่วยในการ

เกิดปฏิกิริยาในสถานะก๊าซให้เร็วขึ้น ทำให้ได้นิวเคลียสของซิลิคอนไนไตรด์ที่ละเอียดทั่วไป บริเวณผิว เป็นผลทำให้ได้โครงสร้างสุดท้ายของซิลิคอนไนไตรด์ที่ละเอียด และยังช่วยลดการเกิดรูพรุนในชิ้นงาน [Jennings, 1983]

2.3.2 ผลของสารปนเปื้อน (impurities) ต่อการเกิดรีเอกชันบนอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

สารปนเปื้อนที่อยู่ในผงซิลิคอน ได้แก่ ฟิล์มออกไซด์ที่ผิว ออกซิเจน ioni และธาตุเหล็ก จะช่วยเร่งปฏิกิริยาไนไตรเดชันด้วยกลไกการกลายเป็นไอของซิลิคอน โดยฟิล์มออกไซด์ที่ผิว ออกซิเจน และioni จะเกิดปฏิกิริยากับซิลิคอนกลายเป็นไอซิลิคอนมอนอกไซด์ (silicon monoxide, SiO) ดังปฏิกิริยาที่ [2.7], [2.8] และ [2.9] ตามลำดับ



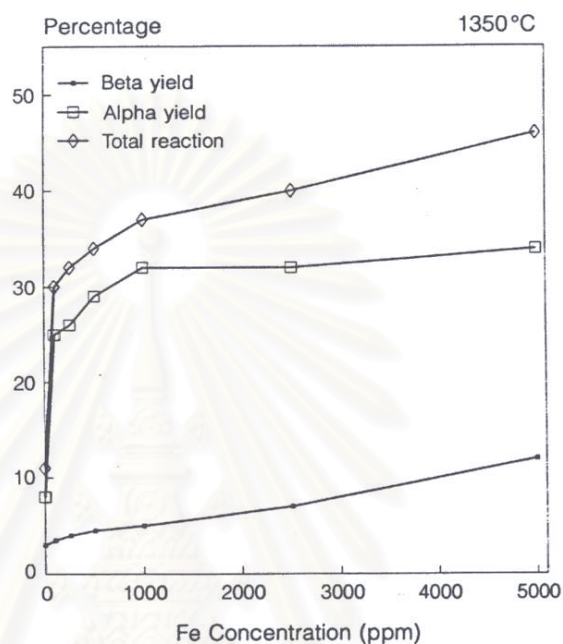
โดยไอซิลิคอนมอนอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจนได้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ ดังปฏิกิริยาที่ [2.10]



จากการวิเคราะห์พบว่า SiO จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันที่ความดันย่อยของออกซิเจน P_{O_2} ประมาณ 10^{-5} atm และความดันย่อยของซิลิคอน P_{Si} ประมาณ 10^{-8} atm ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อมาจะเกิดในพื้นที่ที่มีความดันย่อยของออกซิเจนต่ำ จากการวิจัยของ Moulson [1997] พบว่าความดันย่อยของน้ำที่สูงจะสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชัน และปฏิกิริยาไนไตรเดชันจะเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซไนโตรเจน

สำหรับธาตุเหล็ก (Iron) ที่ปนเปื้อนในผงซิลิคอนจะเร่งอัตราการไนไตรเดชันในการเกิดปฏิกิริยาระยะแรกโดยจะช่วยขจัดฟิล์มออกไซด์ สนับสนุนให้ฟิล์ม SiO_2 กลายเป็นไอ [Atkinson, 1976] และจะมีผลต่อการเกิดเฟสของ Si_3N_4 คือ ถ้ามีเหล็กผสมอยู่ในผงซิลิคอน จะทำให้จุดหลอมเหลวของซิลิคอนต่ำลงเกิดเป็นของเหลว FeSi_2 ซึ่งจะสนับสนุนให้เกิดเฟส $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [Atkinson, 1974] และยังช่วยในการกลายเป็นไอของซิลิคอนส่งเสริมให้เกิดเฟส

α - Si_3N_4 อีกด้วย รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยปรับเปลี่ยนปริมาณเหล็กที่เติม โดยใช้ซิลิคอนความบริสุทธิ์สูง ทำปฏิกิริยาที่ 1350°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเติมเหล็กมากกว่าประมาณ 1000 ppm ปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการลดลงของอัตราการผลิตปฏิกิริยาของเฟสแอลฟา

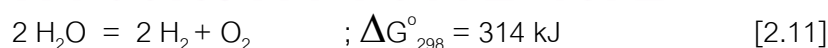


รูปที่ 2.6 เปอร์เซนต์การเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของเหล็กที่เติมในผงเริ่มต้น

[Moulson, 1979]

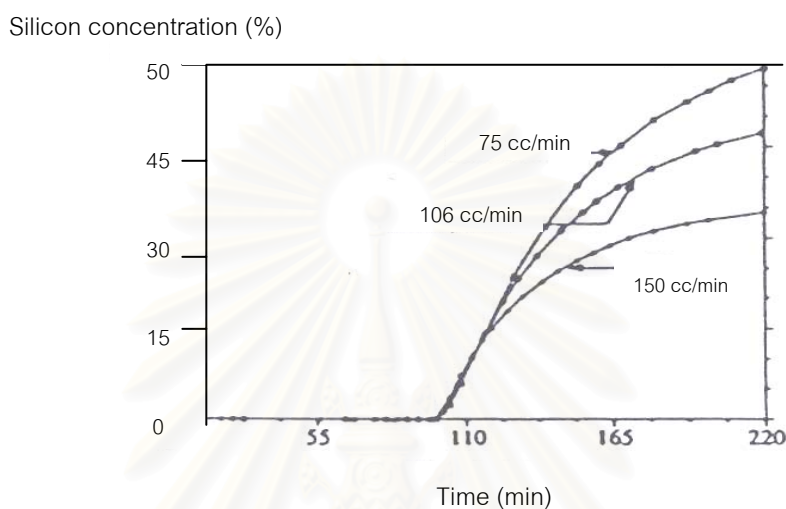
2.3.3 ผลของก๊าซต่อการเกิดรีแอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

Moulson, [1979] ได้อธิบายผลของก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจนต่อการกลายเป็นไอและการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิคอนดังกล่าวไว้ในสมการที่ [2.8] และ [2.10]



จากปฏิกิริยาที่ [2.11] พบว่าไฮโดรเจนจะลด P_{O_2} ลงเมื่อมี H_2 เกิดในปฏิกิริยาที่ [2.11] ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางซ้ายและจะใช้ออกซิเจน ดังนั้นไฮโดรเจนจะช่วยจัดชั้นของซิลิกาที่อยู่บนผิวของซิลิคอน เมื่อเติมไฮโดรเจน 0.1 ถึง 10% ในไนโตรเจนปฏิกิริยาไนไตรเดชันจะเพิ่มขึ้น โดย H_2 จะขัดขวางการเกิดไนโตรเจนอะตอมและส่งเสริมการรีดักชัน

(reduction) ของ SiO ดังนั้นก๊าซไฮโดรเจนไม่เพียงแต่เพิ่มอัตราการเกิด α -Si₃N₄ แต่ยังคงอัตราการเกิด β -Si₃N₄ ดังนั้นถ้าขัดขวางการเกิดไนโตรเจนอะตอมในการเกิดปฏิกิริยาแรกได้ จะสามารถควบคุมการเกิดนิวเคลียสของซิลิคอนไนไตรด์ในระยะที่สองได้ ส่งผลให้โครงสร้างซิลิคอนไนไตรด์ละเอียดขึ้น และยังทำให้เกิดเฟส α -Si₃N₄ เพิ่มขึ้น อัตราส่วนของเฟส α/β จะเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.7 ผลของการผ่านก๊าซต่อการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชัน [Mostafa and Arvind, 1996]

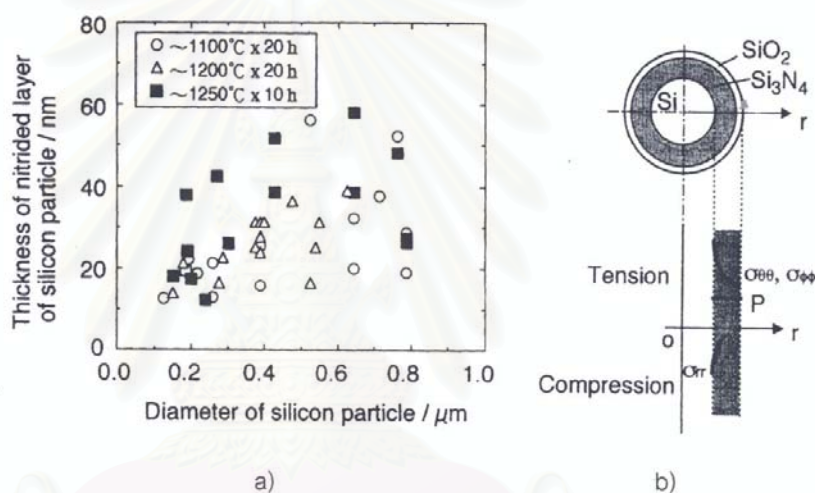
ผลของอัตราเร็วในการผ่านก๊าซ (Gas-flow rate) ต่อการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันยังไม่มีกรอธิบายอย่างชัดเจน Jennings และ Richman [1976] อธิบายว่าการผ่านก๊าซไนโตรเจนเร็วจะนำซิลิคอนออกไซด์ที่เป็นไอออกไป ทำให้การเกิด α -Si₃N₄ ลดลง เนื่องจาก α -Si₃N₄ เกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส และทำให้ความดันย่อยลดลง ซึ่งจะก่อให้เกิดรูพรุนและเกิดซิลิคอนไนไตรด์ที่หยาบ (ลดความแข็งแรงทางกล) ดังนั้นการเกิด turbulence จากการผ่านก๊าซ จะช่วยให้ก๊าซไนโตรเจนเข้าไปในรูพรุนได้ดีกว่า จากรูปที่ 2.7 แสดงผลของการผ่านก๊าซไนโตรเจน 95% ไฮโดรเจน 5% ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 1350 °C จะเห็นว่าในขั้นแรกของปฏิกิริยา ความเร็วในการผ่านก๊าซจะไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และพบว่าเมื่อความเร็วในการผ่านก๊าซเพิ่มขึ้นจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดลง

2.3.4 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อรีเอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

2.3.4.1 ผลของขนาดผงต่อการเกิดปฏิกิริยาของรีเอกชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

Yasutomi และคณะ [1997] ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดไนไตรเดชันของอนุภาคซิลิคอน พบว่าชั้นของ Si_3N_4 จะบางลงเมื่อขนาดผงลดลง และชั้นของ Si_3N_4 นี้จะเกิดขึ้นเมื่อเริ่มเกิดไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1100-1250 °C ระหว่างผงซิลิคอนและชั้นของออกไซด์ด้านนอก พบว่าชั้นมีความบางประมาณ 10-50 nm มีผลทำให้การเกิดไนไตรเดชันช้าลง ดังรูปที่

2.8



รูปที่ 2.8 a) ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผงซิลิคอนและชั้นที่เกิดไนไตรด์ และ b) อิทธิพลของขนาดผงซิลิคอนต่ออัตราการเกิดชั้นไนไตรด์ [Yasutomi et al., 1997]

Lee และคณะ [2001] พบว่าขนาดผงซิลิคอนที่มีขนาดเล็ก (2 ไมครอน) จะมีพื้นที่ผิวและมีปริมาณออกซิเจนมากกว่าผงขนาดใหญ่ (7 ไมครอน) แต่จะได้รับความหนาแน่นหลังการอัดขึ้นรูปมากกว่าผงขนาดใหญ่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อผ่านการไนไตรเดชันพบว่าผงขนาดเล็กจะมีเฟสของซิลิคอนเหลืออยู่มากกว่า ในขณะที่ผงขนาดใหญ่มีรูพรุนเหลืออยู่จำนวนมากว่า โดยผงขนาดเล็กจะมีรูพรุนละเอียดขนาด 0.1-0.4 ไมครอน ขณะที่รูพรุนที่พบในผงขนาดใหญ่จะโตกว่าและมีปริมาณมากกว่า

ผงขนาดเล็กจะมีอัตราการเกิดไนโตรเดชันได้ต่ำกว่าขนาดผงใหญ่ [Lee et al., 2001] เนื่องจากว่ามีความหนาแน่นของ green density มากกว่า และมีชั้นของซิลิกาปกคลุมที่ผิวในปริมาณมากกว่าจึงทำให้ระดับการไนโตรเดชันต่ำกว่า โดยระดับการเกิดไนโตรเดชันจะลดลงเมื่อปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้นซึ่งจะส่งผลมากกว่าผลจากขนาดผง เช่นในกรณีเมื่อผงขนาดใหญ่มีปริมาณออกซิเจนมากกว่าผงขนาดเล็ก จะทำให้อัตราการเกิดไนโตรเดชันต่ำกว่า แต่ถ้าปริมาณออกซิเจนเท่ากันผงขนาดเล็กกว่า จะเกิดอัตราการไนโตรเดชันได้ดีกว่า

ขนาดของอนุภาคที่เล็กจะเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา โดยออกซิเจนจำนวนน้อยๆ บริเวณผิวของซิลิคอนสามารถเปลี่ยนไนโตรเจนอะตอม (active nitrogen) ไปเป็นไนโตรเจนโมเลกุลได้ดังปฏิกิริยาที่ [2.12] และ [2.13]



ไนโตรเจนโมเลกุลจะส่งเสริมให้เกิดเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ เนื่องจากผลิตภัณฑ์เกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส และไนโตรเจนอะตอมจะส่งเสริมให้เกิดเฟส $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ดังนั้นการที่มีพื้นที่ผิวมากจะส่งผลให้เกิดเฟสแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ขึ้นบริเวณพื้นที่ทำปฏิกิริยา (พื้นที่ผิวที่ปกติจะถูกปกคลุมด้วยออกไซด์) ทำให้อัตราส่วนของ α/β เพิ่มขึ้น [Jennings, 1983]

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ และ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ จะเกิดได้ในทั้ง 2 ขนาด โดยไม่คำนึงถึงขนาดผงเริ่มต้น [Lee et al., 2001] ซึ่งสัดส่วนของ $\beta/(\alpha+\beta)$ จะขึ้นกับขนาดของผง โดยที่ผงขนาดใหญ่จะพบว่า $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ เปลี่ยนไปเป็น $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ได้เร็วกว่าผงขนาดเล็ก เพราะว่าผงขนาดใหญ่มีเฟสของเหลวมากกว่านั่นเอง ทั้งนี้เนื่องจากผงขนาดใหญ่จะมีชั้นของซิลิกาปกคลุมน้อยกว่าและจากการกระจายตัวของ additive เป็นแบบ heterogeneous มากกว่าผงขนาดเล็กถึงแม้ว่าปริมาณ additive จะเท่ากัน ซึ่งจะส่งผลให้เกิดเฟสของเหลวมากขึ้นทำให้ได้สัดส่วนของ $\beta/(\alpha+\beta)$ เพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

2.3.4.2 ผลของขนาดผดงต่อสมบัติของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

Lee และคณะ [2001] พบว่า gas-pressure-sintering RBSN (GPSed-RBSN) ที่มีขนาดผดงซิลิคอนเริ่มต้นใหญ่กว่าจะให้ค่าความแข็ง (Hardness) ที่ต่ำกว่า แต่จะให้ค่า Fracture strength และค่า Fracture toughness มากกว่าทั้งนี้เนื่องจากเกิดโครงสร้างที่เป็นแท่งยาว (rod-like) ขึ้นเป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันของรอยร้าว (crack bridging) และเกิดการสะท้อนของรอยร้าว (crack deflection) บนพื้นผิวที่แตกหักได้ดี

จากข้อมูลข้างต้นสามารถสรุปอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ ได้ดังตารางที่ 2.3



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 สรุปอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

| ตัวแปร | อิทธิพลต่อ α - Si_3N_4 | อิทธิพลต่อ β - Si_3N_4 | อิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา |
|---|---|--|--|
| ขนาดของผง (particle size) | อัตราส่วนของ α/β เพิ่มขึ้น เมื่อลดขนาดของผง | อัตราส่วนของ β/α เพิ่มขึ้น เมื่อขนาดของผงเพิ่มขึ้น | อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ด้วยการลดขนาดของผง |
| อุณหภูมิ (Temperature) | อุณหภูมิต่ำ ช่วยให้เกิด α - Si_3N_4 :โครงสร้างละเอียด | อุณหภูมิสูงช่วยให้เกิด β - Si_3N_4 :โครงสร้างหยาบ | อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น |
| ความดัน (Pressure) | เนื้อของผลิตภัณฑ์จะละเอียดเมื่อเพิ่มความดัน | | ระยะแรกของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และปฏิกิริยาระยะที่สามลดลง เมื่อเพิ่มความดัน |
| สารปนเปื้อน (impurity) (ออกไซด์ที่ผิว, ออกซิเจน, ไขมัน) | สารปนเปื้อนส่งผลต่อการเกิด SiO_2 ซึ่งช่วยเพิ่มการเกิด α - Si_3N_4 | สารปนเปื้อนส่งผลต่อการเกิดเฟสของเหลวซึ่งช่วยให้เกิดเฟส β - Si_3N_4 | เพิ่มการเกิดปฏิกิริยาขั้นตอนสุดท้าย และทำให้ขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยาลดลง |
| ไฮโดรเจน (Hydrogen) | เติม H_2 จะเพิ่มอัตราส่วนของ α/β | | อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเติม H_2 |
| เวลา (Time) | ระยะแรกของปฏิกิริยาจะช่วยให้อัตราส่วนของ α/β เพิ่มขึ้น | ระยะยาวจะทำให้อัตราส่วนของ α/β ลดลง | อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น |
| ระดับความดันของออกซิเจน (Oxygen potential) | เนื้อของผลิตภัณฑ์ละเอียดขึ้นเมื่อเพิ่มความดันของออกซิเจน | | มีการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเล็กน้อย ขั้นตอนแรกของปฏิกิริยายาวขึ้น เพิ่มการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนสุดท้าย |
| อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) | อัตราการให้ความร้อนมีผลอย่างเด่นชัดต่ออัตราส่วนของ α/β | | ไม่ชัดเจน ปฏิกิริยาขั้นตอนแรกจะส่งผลปฏิกิริยาในขั้นตอนหลัง |
| ขนาดของชิ้นงาน (Compact size) | ไม่ชัดเจน | | อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับเกรเดียนของอุณหภูมิและเกรเดียนของส่วนผสมของแก๊สขณะทำปฏิกิริยา ซึ่งจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดชิ้นงานเพิ่มขึ้น |

[กันยาทิพย์ ตันติคมน์, 2543]

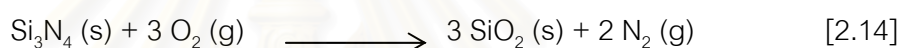
2.4 การเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์

2.4.1 หลักเคมีความร้อนของการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์

(Thermochemical aspects of oxidation of silicon nitride)

ซิลิคอนไนไตรด์มีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันที่เด่นชัด 2 ชนิดเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น นั่นคือ พาสซีบออกซิเดชัน (“passive” oxidation) และ แอคทีบออกซิเดชัน (“active” oxidation) ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับความดันของออกซิเจนที่อยู่ล้อมรอบ

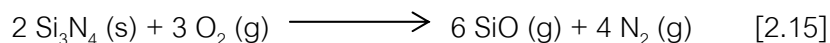
พาสซีบออกซิเดชัน (“passive” oxidation) เป็นการเกิดออกซิเดชันชนิดที่หนึ่ง จะเกิดเมื่อมีความดันออกซิเจนสูง โดยเกิดขึ้นของซิลิกา (silica, SiO_2) ขึ้นบนผิวของซิลิคอนไนไตรด์ เป็นไปตามปฏิกิริยาที่ [2.14]



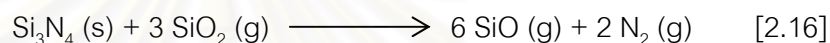
เมื่อพิจารณาสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ จะพบว่ามีเฟสของซิลิคอนออกซิไนไตรด์ (silicon oxy-nitride, Si_2ON_2) เกิดขึ้นในช่วงกลางขณะเกิดออกซิเดชันด้วย [S.C. Singhal, 1976] แต่อย่างไรก็ตาม Si_2ON_2 ที่เกิดขึ้นจะเกิดออกซิไดซ์ต่อไปอีกจนได้เป็นซิลิกาในที่สุด [T.N. Zabruskova, 1971] โดยในการเกิดขึ้นของซิลิกาบนผิวของซิลิคอนไนไตรด์ถือเป็นพาสซีบออกซิเดชัน (น้ำหนักซิลิคอนไนไตรด์มีค่าเพิ่มขึ้น) ซึ่งกรณีดังกล่าวจะทำให้การเกิดออกซิเดชันต่อไปถูกจำกัดลง จึงถือเป็นตัวต้านทานการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation-resistance) ที่ยอดเยี่ยมในตัวด้วย

ในระหว่างการเกิดออกซิเดชัน จากสมการ [2.14] พบว่าจะเกิดแก๊สไนโตรเจนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของซิลิคอนไนไตรด์กับซิลิกา (Si_3N_4 - SiO_2 interface) เพิ่มมากขึ้นไปด้วย ตัวอย่างเช่นข้อมูลที่ได้จากตาราง JANAF [D.R. Stull, 1971] แสดงค่าความดันแก๊สไนโตรเจนเป็น 7.5×10^{37} และ 4.3×10^{23} atm ที่อุณหภูมิ 1200, 1800 K ตามลำดับ ซึ่งค่าถูกคำนวณมาจากสมการ [2.14] ที่ออกซิเจนความดัน 1 บรรยากาศ การประเมินค่าแก๊สไนโตรเจนจากรอยต่อระหว่างเฟสนี้มีความสำคัญเนื่องจากว่าไนโตรเจนเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดรูพรุนและรอยแยกในผิวของออกไซด์

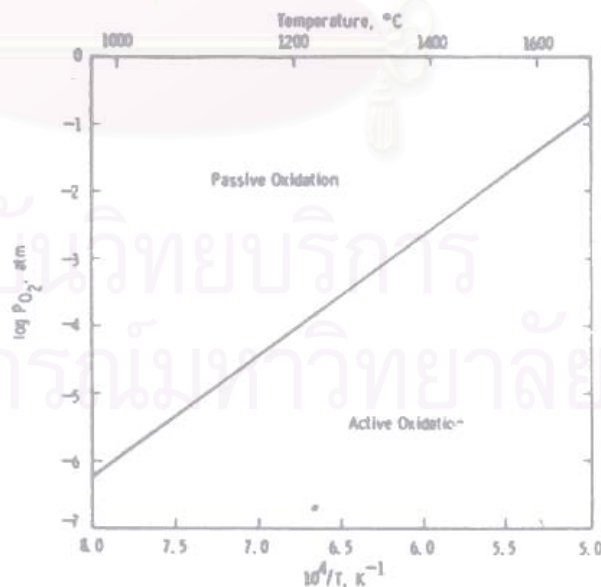
ในส่วนของพาสซีบออกซิเดชัน จะเกิดในสิ่งแวดล้อมที่เกิดออกซิไดซ์สูงๆ ส่วนชนิดที่สองคือ แอคทีบออกซิเดชัน (“active” oxidation) (น้ำหนักซิลิคอนไนไตรด์มีค่าลดลง) จะสามารถเกิดได้ในสภาวะที่มีความดันออกซิเจนต่ำ (low oxygen partial pressure) เป็นไปตามปฏิกิริยาที่ [2.15]



โดยในการเกิดแอคทีบออกซิเดชัน (“active” oxidation) วัสดุจะมีการสูญเสียออกซิเจนอย่างต่อเนื่องที่ผิว เกิดเป็นแก๊สซิลิคอนมอนอกไซด์ (silicon monoxide, SiO) ซึ่งเกิดจากการที่ซิลิกาทำปฏิกิริยากับซิลิคอนไนไตรด์ เกิดเป็นแก๊สซิลิคอนมอนอกไซด์ ดังปฏิกิริยาที่ [2.16]



จากปฏิกิริยาที่ [2.16] เมื่อซิลิกาที่ผิวกลายเป็นแก๊สซิลิคอนมอนอกไซด์ทั้งหมด ก็จะทำให้เกิดออกซิเดชันดังปฏิกิริยาที่ [2.15] ดำเนินไปแทน ขอบเขตของ “active” และ “passive” สำหรับการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์เป็นค่าที่ได้จากคำนวณโดยใช้สมมติฐานของ Wagner [1958] ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ขอบเขตสำหรับการเกิดออกซิเดชันแบบ passive และ active ของซิลิคอนไนไตรด์ [Singhal, 1976]

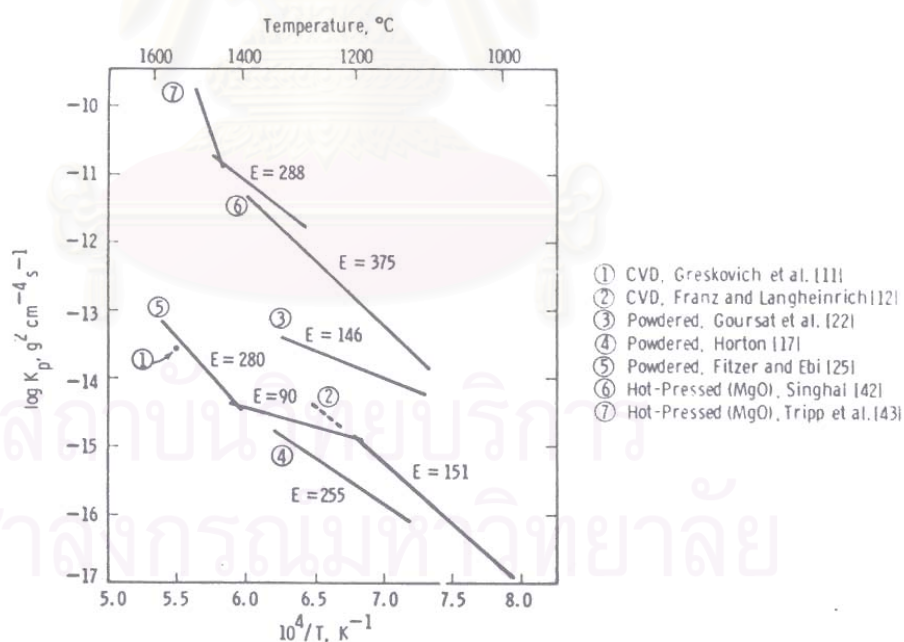
2.4.2 การเกิดออกซิเดชันของผงซิลิคอนไนไตรด์บริสุทธิ์

มีงานวิจัยมากมาย เกี่ยวกับการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์บริสุทธิ์ Krasotkina [1967] พบว่าผงซิลิคอนไนไตรด์จะถูกออกซิไดซ์ในอากาศที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 °C ถึง 1500 °C โดยพบซิลิกาเกิดขึ้นที่ผิวเป็นส่วนใหญ่, Goursat และคณะ [1972, 1973] ได้ศึกษาการเกิดออกซิเดชันเมื่อมีปริมาณของเฟส α -Si₃N₄ และ β -Si₃N₄ แตกต่างกันในความดันออกซิเจนที่ (P_{O₂}) 2.2 x 10⁻¹ ถึง 2.1 x 10⁻² atm อุณหภูมิ 1100 °C ถึง 1300 °C โดยผงในขั้นตอนแรกจะถูกเก็บรักษาให้อยู่ในอุณหภูมิที่มีความเป็นสุญญากาศสูง เพื่อให้ผงปราศจากออกไซด์อื่นๆ เกาะบนผิวก่อนการทดสอบออกซิเดชัน พบว่าการเกิดออกซิเดชันในช่วงแรกดำเนินไปโดยขึ้นการควบคุมด้วยปฏิกิริยา (reaction-controlled stage) มีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 293 kJ/mol ทั้งนี้จะขึ้นกับค่าพลังงานพันธะของ Si-N รวมทั้งพบว่า α -Si₃N₄ จะเกิดออกซิไดซ์ได้เร็วกว่า β -Si₃N₄ ในระยะการเกิดออกซิเดชันช่วงที่เป็นเส้นตรงเริ่มต้น (initial linear region) ซึ่งเป็นเช่นเดียวกันกับการทดลอง CVD-Si₃N₄ ที่ทดลองโดย Franz และ Langheinrich [1971,1972] อย่างไรก็ตามในการศึกษาการเกิดออกซิเดชันในช่วงเส้นตรงเริ่มต้นของ Si₃N₄ นั้นส่วนใหญ่ไม่ได้ถูกกล่าวถึง แต่สันนิษฐานได้ว่าเกิดจากการที่เกิดขึ้นออกไซด์ขึ้นที่ผิวก่อนเริ่มต้นการทดลองออกซิเดชัน โดยออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะเพิ่มแนวความหนาเมื่อเกิดออกซิเดชันขึ้น เมื่อเกิดออกซิเดชันผ่านชั้นความหนาดังกล่าวจะอาศัยขบวนการควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion-controlled) มีผลทำให้เกิดพฤติกรรมออกซิเดชันเป็นเส้นโค้งพาราโบลิก (parabolic oxidation) ซึ่งผู้วิจัยส่วนใหญ่ได้กล่าวไว้

Goursat และคณะ [1972, 1973] ได้กล่าวไว้ว่าพฤติกรรมออกซิเดชันแบบเส้นโค้งพาราโบลิกจะเกิดหลังจากช่วงเส้นตรงเริ่มต้นเกิด โดยในช่วงเส้นโค้งพาราโบลิกนี้พบว่าอัตราการเกิดออกซิเดชันจะเท่ากันถึงแม้ชนิดของผงซิลิคอนไนไตรด์ต่างกันและจะไม่ขึ้นกับ P_{O₂} รวมทั้งยืนยันว่า P_{N₂} ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดออกซิเดชันด้วย โดย P_{N₂} จะเกิดขึ้นสูงมากเฉพาะที่รอยต่อระหว่างเฟสของไนไตรด์กับออกไซด์ (nitride/oxide interface) นั่นทำให้มีการเปลี่ยนแปลง P_{N₂} ที่ล้อมรอบเพียงไม่กี่บรรยากาศ จึงไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราการเกิดเส้นโค้งพาราโบลิก (K_p) ได้จากการแปลงข้อมูลความหนาของออกไซด์ตามน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งมีค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) เท่ากับ 146 kJ/mol โดยค่าพลังงานกระตุ้นนี้เป็นค่าที่บอกถึงการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์บริสุทธิ์ที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่ของออกซิเจนผ่านชั้นของซิลิกา พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นมีความแตกต่างกันไม่

มาก ทั้งนี้อาจจะเกิดจากอิทธิพลเล็กน้อยของไนโตรเจนต่ออัตราการแพร่ของออกซิเจน หรือจากผลน้อยมากของความดันออกซิเจนต่ออัตราการแพร่

Horton [1969], Fitzer และ Ebi [1974] ได้กล่าวไว้เกี่ยวกับพฤติกรรมการศึกษาออกซิเดชันเป็นเส้นโค้งพาราโบลาของผงซิลิคอนไนไตรด์ในออกซิเจนความดัน 1 atm ค่าคงที่ของอัตราเส้นโค้งพาราโบลา (K_p) หาได้จากการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2.10 ในอากาศแห้งที่อุณหภูมิระหว่าง 1065-1340 °C Horton ได้ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 255 kJ/mol ในขณะที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1600 °C Fitzer และ Ebi พบว่าการเกิดออกซิเดชันมี 3 ช่วงจะมีค่าพลังงานกระตุ้นที่แตกต่างกัน 3 ค่า โดยที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 °C จะเกิดซิลิกาด้วยพลังงานกระตุ้น 151 kJ/mol ซึ่งสามารถนำไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จาก Goursat และคณะ [1972, 1973] อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิระหว่าง 1200-1400 °C จะเกิดขึ้นของออกไซด์ที่ประกอบด้วย คริสโตบาไลต์ (cristobalite) และเกิดออกซิเดชันขึ้น ด้วยพลังงานกระตุ้น 90 kJ/mol ขณะที่อุณหภูมิระหว่าง 1400-1600 °C พบว่าอัตราการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นสูงมากเช่นเดียวกันกับค่าพลังงานกระตุ้น เนื่องจากที่ผิวมีการหลอมของ SiO_2 เกิดขึ้น



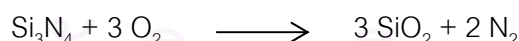
รูปที่ 2.10 ค่าคงที่อัตราเส้นโค้งพาราโบลาของการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์ที่มีรูปแบบต่างกัน, E เป็นพลังงานกระตุ้น (kJ/mol) [Goursat et al., 1972, 1973]

ข้อมูลการเกิดออกซิเดชันของผงซิลิคอนไนไตรด์บริสุทธิ์ สรุปได้ดังรูปที่ 2.10 จากรูปแสดงอัตราการเกิดออกซิเดชันและพลังงานกระตุ้นมีค่าที่ต่างกันมาก ทั้งนี้เพราะว่าแต่ละค่าได้จากผู้ตรวจสอบที่ต่างกัน ผลที่แตกต่างเหล่านี้อาจเกิดจากการที่ Goursat และคณะ ได้คำนึงถึงพื้นที่ที่ลดลงเมื่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของผงซิลิคอนไนไตรด์ดำเนินไป ขณะที่ Horton, Fitzer และ Ebi ได้ละเลยการพิจารณาพื้นที่ที่ลดลงเมื่อคำนวณหาอัตราการเกิดออกซิเดชัน

อย่างไรก็ตามอัตราการเกิดออกซิเดชันที่ไม่เท่ากันก็สามารถเกิดขึ้นได้ เนื่องจากความแตกต่างกันทางด้าน โครงสร้างของผงซิลิคอนไนไตรด์ (amorphous, เฟส α หรือ เฟส β), ความพรุนและความหนาแน่นของผง และเนื่องจากความแตกต่างกันในเงื่อนไขของการทดลองด้วย ตัวอย่างเช่น ปริมาณความชื้นในออกซิเจนที่ใช้, ปริมาณของออกไซด์ที่ผิวก่อนทดลองออกซิเดชัน และวิธีการให้อุณหภูมิออกซิเดชันกับชิ้นงาน ปัจจัยเหล่านี้อาจจะเป็นสาเหตุให้เกิดพลังงานกระตุ้นสำหรับการเกิดออกซิเดชันเป็นเส้นโค้งพาราโบลิกที่ต่างกันดี ตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนจาก extrinsic เป็น intrinsic จะถูกควบคุมด้วยการแพร่ โดยการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งพลังงานกระตุ้นมักจะขึ้นกับความบริสุทธิ์ของวัสดุและอุณหภูมิ [Kofstad, 1966] รูปผลึกของซิลิกาจะขึ้นกับอุณหภูมิและสารปนเปื้อนซึ่งมีผลต่อการเกิดนิวเคลียสของผลึก

2.4.3 การคำนวณหาความสัมพันธ์จากการเกิดออกซิเดชัน

Kainasskii และคณะ [1960] ได้เสนอการเกิดออกซิเดชัน ดังสมการที่ [2.14]



น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อการเกิดออกซิเดชัน แสดงถึงความแตกต่างของน้ำหนักระหว่าง Si_3N_4 และ 3SiO_2 การเกิดออกซิเดชันที่สมบูรณ์ของตัวอย่างเป็นเหตุให้น้ำหนักเพิ่มขึ้นประมาณ 28.5%

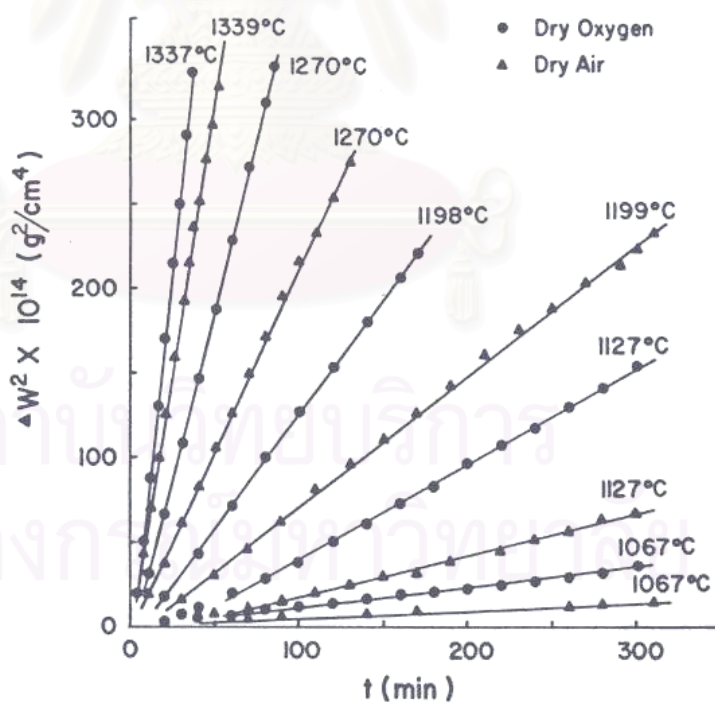
การเกิดออกซิเดชันที่สามารถพบได้บ่อยที่สุดคือ สมการพาราโบลิกแบบผสม (mixed parabolic equation) หรือเรียกว่า สมการอัตราพาราโบลิกทั่วไป (general parabolic rate equation) ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ [2.17]

$$\Delta W^2 + A \Delta W = kt + c \quad [2.17]$$

เมื่อ ΔW คือน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยพื้นที่, t คือเวลา และ A, k, c คือค่าคงที่ สำหรับฟิล์มออกไซด์ที่บางมาก (ΔW มีค่าน้อย) ทำให้พจน์แรกในสมการ [2.17] เป็นค่าที่น้อยมากจนละเลยได้ จากสมการทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นเส้นตรง ซึ่งนำไปใช้ในการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ถูควบคุมด้วยผิว (surface-controlled reaction) สำหรับฟิล์มออกไซด์ที่หนา (ΔW มีค่ามาก) ทำให้พจน์ที่สองในสมการ [2.17] เป็นพจน์ที่น้อยจนละเลยได้ ทำให้พฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันเป็นเส้นโค้งพาราโบลา จากสมการที่ [2.17] จะได้เป็นสมการที่ [2.18]

$$\Delta W^2 = k_p t + c \quad [2.18]$$

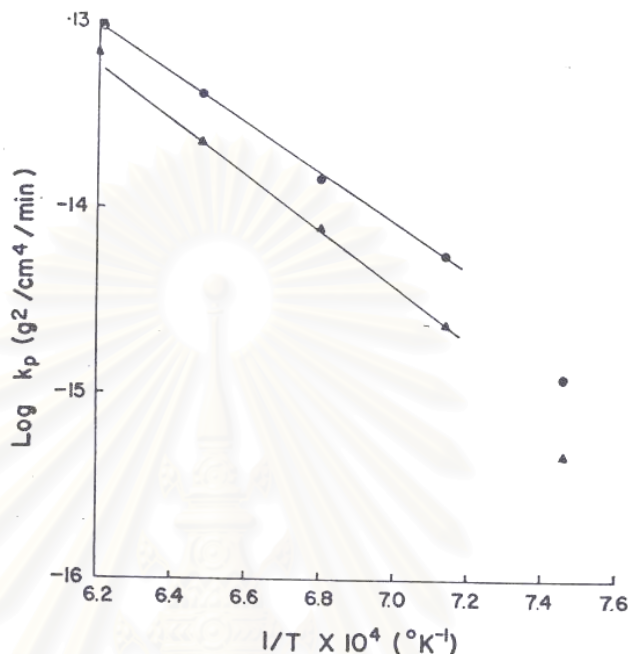
เมื่อ k_p คือค่าคงที่อัตราเส้นโค้งพาราโบลา (parabolic rate constant) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดออกซิเดชันเป็นเส้นโค้งพาราโบลาใช้อธิบายการแพร่ของบาง species หรือเรียกว่า การควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion-controlled)



รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ของ ΔW^2 กับเวลา ของการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ

[Kainasskii et al., 1960]

จากรูปที่ 2.11 พบว่าในออกซิเจนแห้งจะมีอัตราการเกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าในอากาศแห้ง ซึ่งกราฟได้จากการนำค่า ΔW^2 ที่เกิดขึ้นที่เวลาต่างๆ มา plot โดยสามารถหาค่า k_p ได้จากค่าความชันของเส้นโค้งพาราโบลา จากนั้นนำค่าที่ได้ไป plot กราฟระหว่าง k_p และอุณหภูมิดังรูปที่ 2.12 ซึ่งจะสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความสัมพันธ์แบบ Arrhenius



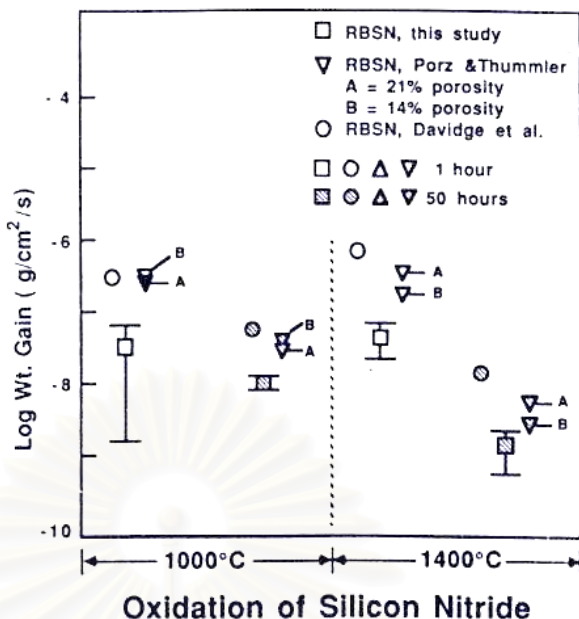
รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า k_p และอุณหภูมิ [Kainasskii et al., 1960]

Deal และคณะ [1965] พบว่าการเกิดออกซิเดชันมีความสัมพันธ์เป็นแบบโค้งพาราโบลาดังสมการที่ [2.17] และ [2.18] เช่นกัน

2.4.4 ผลการเกิดออกซิเดชันต่อสมบัติของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

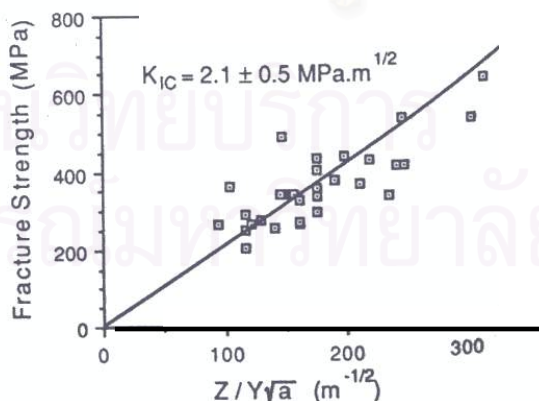
การเกิดออกซิเดชันของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ในอากาศ จะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 800 °C และเกิดชั้นป้องกันบางๆ ขึ้นจากการเกิดซิลิกา (SiO_2) ขึ้นที่ผิวของ RBSN ดังปฏิกิริยาที่ [2.14]

Haggerty และคณะ [1989] พบว่าอัตราการเกิดออกซิเดชันเฉลี่ย ขึ้นกับอุณหภูมิในทุกชิ้น งาน ดังแสดงในรูปที่ 2.13 โดยที่ชิ้นงานของ Davidge และคณะจะมีรูพุนน้อยที่สุด รองลงมาคือ RBSN ของ Porz และ Thummier และชิ้นงาน RBSN ของ Haggerty และคณะมีรูพุนมากที่สุดคือ 23% พบว่าชิ้นงานที่มีรูพุนต่ำจะมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นมากกว่า



รูปที่ 2.13 อัตราการเกิดออกซิเดชันของ RBSN [Haggerty et al.,1989]

Horton [1969] พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวอย่างที่มีขนาดผกต่างกันมาก จะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อน้ำหนักของผกมีค่าเท่ากัน หรือกล่าวได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแต่ละขนาดผกจะเป็นสัดส่วนกับน้ำหนักของตัวอย่าง ที่เป็นเช่นนั้นเพราะว่าพื้นที่ผิวของทุกขนาดผกมีค่าประมาณเท่ากัน และจะสามารถเป็นจริงได้ถ้าทุกอนุภาคมีการเผาผนึก (sintering) จากผกขนาดเล็กที่ขนาดใกล้เคียงกันให้ติดกันเป็นก้อน (agglomerate)



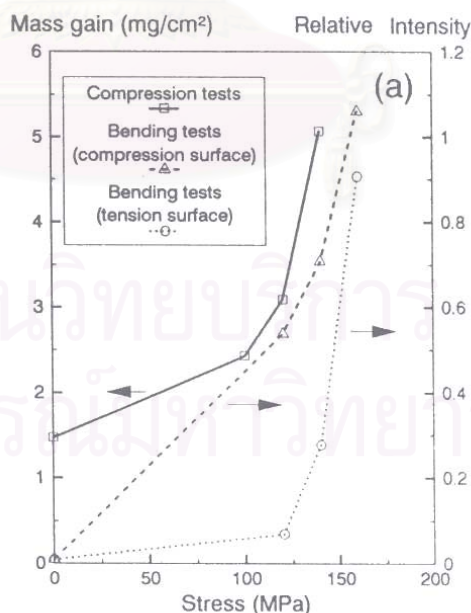
รูปที่ 2.14 Fracture strength ของชิ้นงานที่ถูกออกซิไดซ์ [Haggerty et al.,1989]

Haggerty และคณะ [1989] พบว่าการวางชั้นงานไว้ที่อุณหภูมิห้องจะไม่ทำให้ความแข็งแรงลดลง เพราะว่าชั้นงานมีชั้นฟิล์มออกไซด์บางๆ ป้องกันการเกิดออกซิเดชันไว้ เมื่อเกิดออกซิเดชัน ความหนาของชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้น ความแข็งแรงต่อการแตกหักจะลดลง ได้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 2.14 พบว่า Fracture strength ของชั้นงานที่ถูกออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อ flaw มีขนาดเล็กลง คำนวณจากสมการที่ [2.19]

$$\sigma_f = \frac{Z K_c}{Y (a^{1/2})} \quad [2.19]$$

เมื่อ σ_f คือค่า fracture strength, Y คือ geometric constant, Z คือค่าคงที่ของ flaw ที่เป็นรูปร่างรี, a คือค่าความลึกของ flaw และ K_c คือค่า fracture toughness ของวัสดุ

Gogotsi และ Grathwohl [1993] พบว่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นจากการเกิดออกซิเดชันทำให้ความเค้น (stress) เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.15 แต่ในทางตรงกันข้ามการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์จะกระทบกับสมบัติของวัสดุที่ต้องการได้ ตัวอย่างเช่น การแปรรูป (deformation), โฟรง (cavitation) และรอยร้าว (cracking)

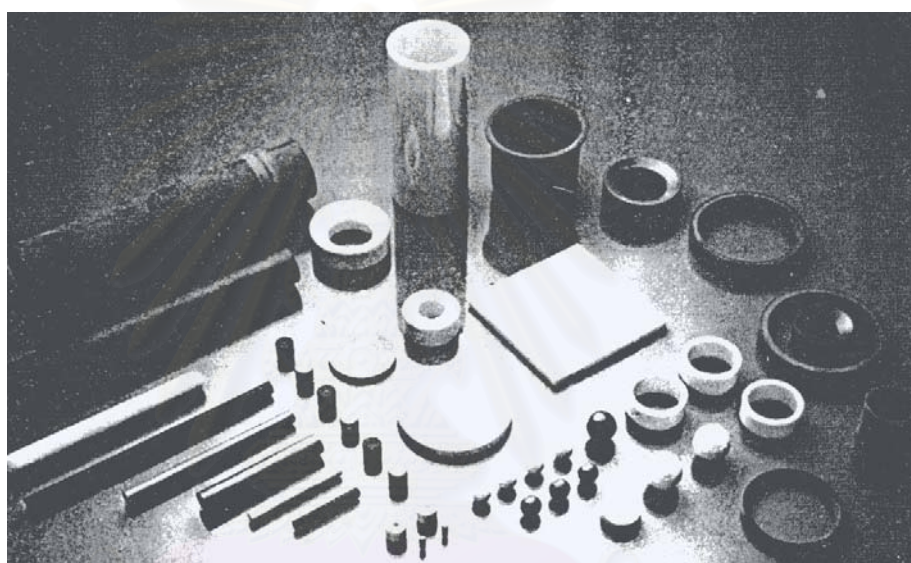


รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและน้ำหนักของชั้นงานที่เพิ่มขึ้น

[Gogotsi and Grathwohl, 1993]

2.5 การใช้งานของซิลิคอนไนไตรด์

ซิลิคอนไนไตรด์เป็นเซรามิกส์ที่มีการใช้งานอย่างหลากหลาย เนื่องจากมีสมบัติที่ดีในด้านต่างๆ จากสมบัติด้านความแข็งแรง ความแข็ง และความต้านทานการสึกกร่อนของซิลิคอนไนไตรด์ การใช้งานส่วนใหญ่จึงใช้งานเป็นพวกอุปกรณ์ตัด (cutting tools) ลูกบด (grinding media) หัวฉีดพ่นทราย (grit blasting nozzles) จากสมบัติด้านความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และการนำความร้อนที่ดี ซิลิคอนไนไตรด์สามารถนำไปใช้งานในเตา (burner) หัวเชื่อมงานเชื่อม (welding nozzles) อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchangers)



รูปที่ 2.16 ชิ้นส่วนทางวิศวกรรมที่ผลิตจากซิลิคอนไนไตรด์ (Trademark T&N plc)

รูปที่ 2.16 แสดงตัวอย่างชิ้นส่วนทางวิศวกรรมที่ผลิตจากซิลิคอนไนไตรด์ (Trademark T&N plc) นอกจากนี้ยังมีการใช้งานเกี่ยวกับส่วนประกอบของเครื่องจักร ได้แก่ วาล์ว (valves) เทอร์โบชาร์จเจอร์โรเตอร์ (turbo-charger rotor) แก๊สเทอร์ไบน์ (gas turbine) และ สปาร์คปลั๊ก (spark plugs) และซิลิคอนไนไตรด์ยังมีความต้านทานการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างทันทีทันใดที่ดี จึงสามารถนำมาทำเป็นอุปกรณ์ทนความร้อนในเตา, thermocouple shielding tube ในอุตสาหกรรมโลหะ, ส่วนประกอบของ handling molten aluminum, combustion chambers ฯลฯ [William and Mark, 1994]

บทที่ 3
ระเบียบวิธีการวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การบดและขึ้นรูปงานซิลิคอน

- 3.1.1.1 Disc Grinding Mill Model HSM 100 A
- 3.1.1.2 Retsch Sieve มาตรฐาน ASTM E 11 ขนาด 60, 120, 325 และ 400 mesh
- 3.1.1.3 Attritor Model 01-HD
- 3.1.1.4 Hydraulic Pressing
- 3.1.1.5 Cold-Isostatic Pressing
- 3.1.1.6 Furnance 1500 Model LTF 15/75
- 3.1.1.7 Sintering Furnace HT 1600

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การผลิตชิ้นงาน

- 3.1.2.1 Drilling Machine
- 3.1.2.2 Machine Tool Plant-Silven CU 500 M
- 3.1.2.3 Cutting Machine Struers Accutom-5

3.1.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ทดสอบและตรวจสอบ

- 3.1.3.1 Grindosonic Model MK 51
- 3.1.3.2 Universal Testing Machine Instron 4502
- 3.1.3.3 Micro Hardness Tester MHT-10 Anton Paar
- 3.1.3.4 X-Ray Diffractometer System JDX-3530
- 3.1.3.5 Optical Microscope
- 3.1.3.6 Scanning Electron Microscope (JEOL)

3.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 ผงโลหะซิลิคอน

ผงวัสดุที่ใช้ในการทดลองคือผง silicon metal ซึ่งมีส่วนผสมดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมหลักของ silicon metal ตรวจสอบโดย X-ray fluorescence (XRF)

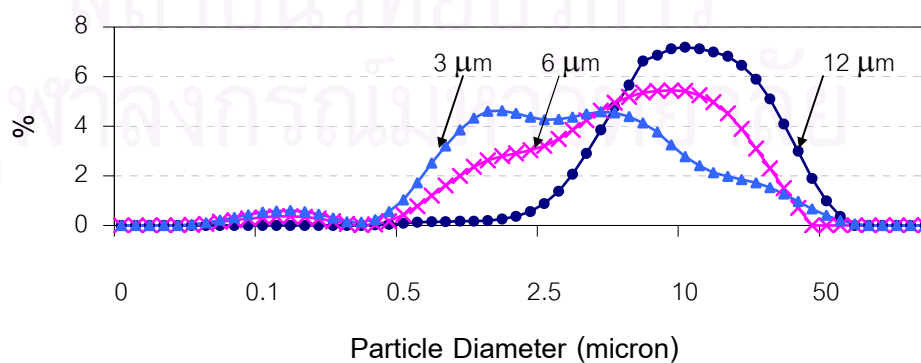
| ตัวอย่าง | ปริมาณธาตุ (%โดยน้ำหนัก) | | | | |
|------------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | Si | Al | Ca | Fe | W |
| ผง Silicon Metal | 99.11 | 0.14 | 0.47 | 0.17 | 0.10 |

Trace element: Na, Mg, K, Ti, Cr, Mn

วัดขนาดผงซิลิคอนที่บดได้ด้วยเครื่อง Mastersizer ในสภาวะน้ำกลั่นธรรมดาโดยได้ขนาดผงรูปดังตารางที่ 3.2 และแสดงลักษณะการกระจายตัวของผงดังรูปที่ 3.1 (ข้อมูลการวัดด้วยเครื่อง Mastersizer แสดงในภาคผนวก ก.)

ตารางที่ 3.2 ขนาดของผงซิลิคอน 3 ขนาดที่วัดได้จากเครื่อง Mastersizer

| Powder (μm) | Particle size distribution | | | Specific Surface Area (m^2/g) |
|-----------------------------|----------------------------|-------|-------|--|
| | d10 | d50 | d90 | |
| 3.26 | 0.76 | 3.26 | 17.42 | 1.99 |
| 6.23 | 1.14 | 6.23 | 20.43 | 1.27 |
| 11.87 | 4.28 | 11.87 | 30.88 | 0.32 |



รูปที่ 3.1 การกระจายตัวของขนาดผงซิลิคอนทั้ง 3 ขนาด ที่วัดได้จากเครื่อง Mastersizer

3.2.2 สารช่วยเกาะยึด

3.2.2.1 สารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly Vinyl Alcohol, PVA) ความเข้มข้น 2% โดยมวลต่อปริมาตร (กรัม/มิลลิลิตร) (เช่น ใช้สาร PVA 2 g ต่อน้ำ 100 ml)

3.2.3 ก๊าซที่ใช้ควบคุมบรรยากาศในเตา

3.2.3.1 ก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ 99.9% ใช้ในการบดผงด้วย Attritor และใช้ในการเผาผนึกชิ้นต้น

3.2.3.2 ก๊าซไนโตรเจนและไฮโดรเจน ในอัตราส่วน 95:5 common grade ใช้ในการไนโตรเดชั่น

3.3 การเตรียมตัวอย่างชิ้นงาน

3.3.1 วิธีการบดและผสมผง

3.3.1.1 ทูบก้อน silicon metal จนได้ก้อนเล็กขนาดประมาณ 1 มม.

3.3.1.2 บด silicon metal ที่ได้ด้วยเครื่อง Disc grinding mill โดยใส่ผงครั้งละประมาณ 50 กรัม / ครั้ง / 3 นาที ด้วยความเร็วสูงสุด

3.3.1.3 ร่อนผงที่ได้ด้วยตะแกรงของ Retsch ตามมาตรฐาน ASTM E.11 ขนาด 60 และ 120 mesh ตามลำดับ ซึ่งจะได้ผงขนาดเล็กกว่า 125 μm

3.3.1.4 บดผงที่ได้ด้วย Attritor โดยใส่ผงครั้งละประมาณ 350 g ต่อลูกบด tungsten carbide 6 กิโลกรัม ใช้บรรยากาศก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ 99.9% ใช้เวลาในการบด 1 ชั่วโมง 30 นาที และ 4 ชั่วโมง 30 นาที (ยิ่งใช้เวลานานผงที่ได้ก็จะเล็กลง)

3.3.1.5 ร่อนผงที่ได้ด้วยตะแกรงของ Retsch ตามมาตรฐาน ASTM E.11 ขนาด 325 และ 400 mesh ตามลำดับ ซึ่งจะได้ผงขนาดเล็กกว่า 38 μm

3.3.1.6 ทำการวัดขนาดผงด้วยเครื่อง Mastersizer

3.3.1.7 ผสมสารละลาย PVA ที่มีความเข้มข้น 2 % กรัม/มิลลิลิตร (ละลายผง PVA ในน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 80 °C ในอัตราส่วน PVA 2 กรัม:น้ำ 100 มิลลิลิตร) ลงบนผงซิลิคอนที่ได้ คนผสมให้ทั่ว

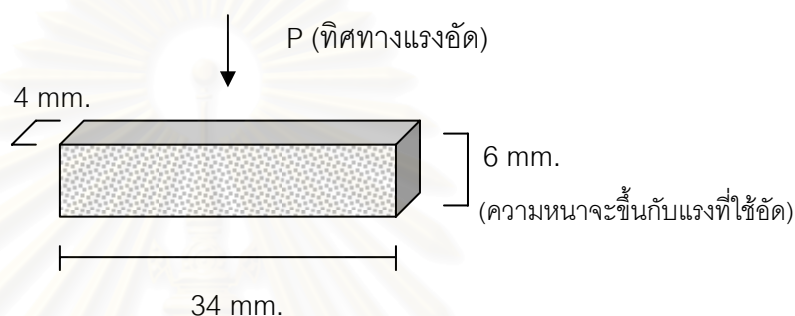
3.3.1.8 นำผงที่ผสมแล้วไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 50 °C ประมาณ 45 นาที

3.3.1.9 ร่อนผงที่ได้ผ่านตะแกรงขนาด 120 mesh อีกครั้ง

3.3.1.10 จากนั้นนำผงที่ได้ไปทำการอัดขึ้นรูปต่อไปทันที อย่างปล่อยให้จมน้ำนานจนผงเกาะตัวกันจนแข็ง

3.3.2 วิธีการอัดขึ้นรูปชิ้นงานซิลิคอน

นำผงที่ได้จากข้อ 3.3.1.9 (ผงที่ผสมสารละลาย PVA และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 120 mesh แล้ว) มาอัดด้วยไฮดรอลิกแบบแนวเดียว (uniaxial press) ใน Stainless steel die ขนาดประมาณ 4 x 34 x 6 mm (ดังรูปที่ 3.2) จำนวนประมาณ 200 ชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานบางส่วนไปทำ Cold Isostatic Press (CIP) โดยใส่ในถุงยางทำให้เป็นสุญญากาศ และทำการ CIP ที่แรงดัน 300 MPa เป็นเวลา 2 นาที



รูปที่ 3.2 ขนาดชิ้นทดสอบที่ได้จากการอัดขึ้นรูป

โดยตารางที่ 3.3 แสดงรายละเอียดของชิ้นงานที่ใช้ในการทดลองวิเคราะห์ผลของขนาดผง

ตารางที่ 3.3 ชิ้นงานที่ใช้ในการทดลองสำหรับวิเคราะห์ผลของขนาดผง

| แรงที่ใช้ในการอัดด้วย | จำนวนชิ้นงาน | | | | | |
|-----------------------|--------------------|-----|--------------------|-----|---------------------|-----|
| | Uniaxial | CIP | Uniaxial | CIP | Uniaxial | CIP |
| 1 ตัน | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2 ตัน | - | - | 10 | 10 | - | - |
| 4 ตัน | - | - | 10 | 10 | - | - |
| | ผงมีขนาด ~ 3 μ | | ผงมีขนาด ~ 6 μ | | ผงมีขนาด ~ 12 μ | |
| รวมทั้งหมด | 100 ชิ้นงาน | | | | | |

การ CIP ชิ้นงานดังตารางที่ 3.3 จะทำหลังจากอัดด้วย Uniaxial Press แล้ว เช่นใช้ Uniaxial Press อัดด้วยแรง 1 ตัน ต่อพื้นที่หน้าตัด 1.36 cm² (735 kg/cm², 72 MPa) จากนั้นทำการ CIP ด้วยแรง 300 MPa เป็นต้น โดยชิ้นงานแต่ละเงื่อนไข เงื่อนไขละ 10 ชิ้นนั้น จะนำไป

ตรวจสอบหาค่าความหนาแน่น, ความแข็ง, โมดูลัสของยัง, ความแข็งแรงต่อการดัด, ตรวจสอบด้วย SEM และ XRD ต่อไป

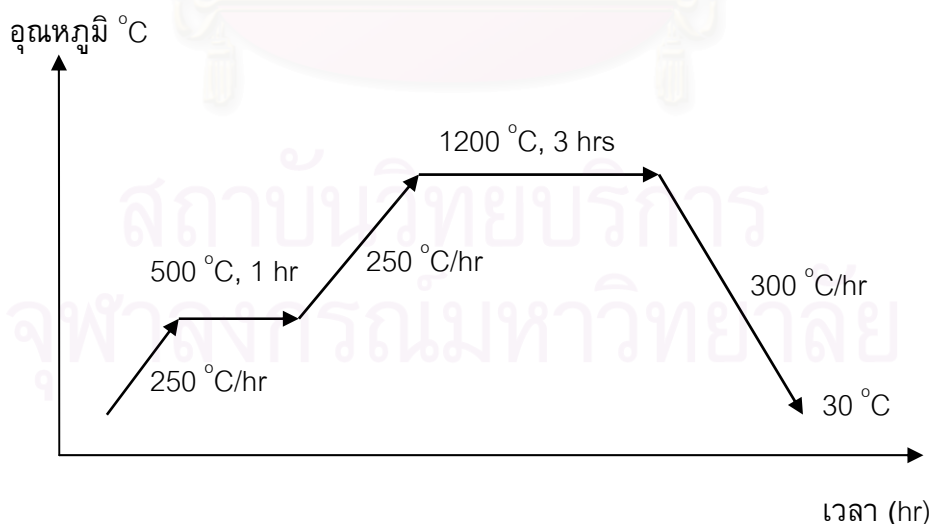
3.4 วิธีการเผาผนึกขั้นต้น

นำชิ้นงานที่ได้เข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลาประมาณ 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สเฉื่อยอาร์กอน นำชิ้นงานเข้าเตาเผา Tube Furnace (LTF 15/75) โดยตั้งโปรแกรมตามตารางที่ 3.4 และแสดงแผนภาพการทำงานดัง รูปที่ 3.3 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นชิ้นงานพรีฟอร์ม (Preform)

ตารางที่ 3.4 ข้อมูลการให้ความร้อนในการเผาผนึกขั้นต้น

| Heating Step | Heating rate (°C/hr) | Temperature (°C) | Dwell time (hr) |
|------------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| Calcination & binder removal | 250 | 500 | 1 |
| Pre-sintering | 250 | 1200* | 3 |
| Cooling | 300 | 30 | - |

* [กุลจิรา สุจิโรจน์ และเบญญา เชิดหิรัญกร, 2541]



รูปที่ 3.3 กระบวนการให้ความร้อนในการเผาผนึกขั้นต้น

3.5 การตรวจสอบสมบัติของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกขั้นต้น

3.5.1 วิธีการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการวัดความหนาแน่น

3.5.1.1 ขัดเตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600,800,1000 และ 1200 ตามลำดับ

3.5.1.2 วัดขนาดเพื่อหาปริมาตรของชิ้นงาน

3.5.1.3 ชั่งน้ำหนักชิ้นงาน

3.5.1.4 จากนั้นนำค่าที่ได้มาแทนค่าในสูตรดังสมการที่ 3.1

$$\rho = m / V \text{ (กรัม/ซ.ม.}^3\text{)} \quad [3.1]$$

โดย ρ คือค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน, m คือน้ำหนักชิ้นงาน (กรัม) และ V คือปริมาตรของชิ้นงาน (ซ.ม.³)

3.5.2 การตรวจสอบสมบัติทางกล

สมบัติที่ทำการตรวจสอบชิ้นงานพรีฟอร์ม ได้แก่ ความแข็ง (Hardness, HV), โมดูลัสของยัง (Young's modulus, E, MPa) และความแข็งแรงต่อการดัด (Flexural strength, σ , MPa) โดยการตรวจสอบแต่ละสมบัติมีวิธีการดังนี้

3.5.2.1 วิธีการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน

ใช้การวัดความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์ (Micro Vickers Hardness, HV) (JIS R 1610) ด้วยเครื่อง Micro Hardness Tester MHT-10 โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.5.2.1.1 ขัดเตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600,800,1000 และ 1200 ตามลำดับ

3.5.2.1.2 ทำการ sputtering ด้วยทอง โดยใช้กระแสไฟฟ้า 15 A เป็นเวลา 120 วินาที

3.5.2.1.3 ทดสอบความแข็งของชิ้นงานพรีฟอร์ม โดยใช้แรงกด 300 กรัม เป็นเวลา 10 วินาที ทดสอบขึ้นละ 10 จุด และหาค่าเฉลี่ย

3.5.2.1.4 คำนวณค่าความแข็งโดยใช้สมการ 3.2

$$HV = 0.1891 P / d^2 \quad [3.2]$$

โดย HV คือค่าความแข็งซึ่งงานแบบ Vickers (N/mm^2), d (diagonal) คือความยาวเส้นทแยงมุมเฉลี่ยของรอยกด (mm), P คือแรงที่ใช้กด (N)

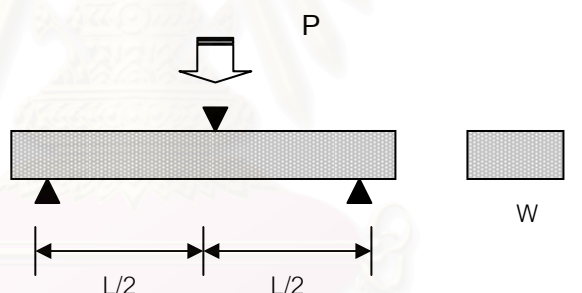
3.5.2.2 วิธีการวัดค่าความแข็งแรงต่อการดัด

3.5.2.2.1 เตรียมชิ้นงานพีไฟฟอร์มให้ได้ขนาด $3 \times 5 \times 25$ mm.

3.5.2.2.2 ขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ

3.5.2.2.3 ลบมุมชิ้นงานด้วยการขัดกระดาษทรายเบอร์ 1000 ให้ทำมุม 45° เพื่อลด stress concentration ที่จะเกิดบริเวณมุมชิ้นงานขณะทดสอบ

3.5.2.2.4 ทดสอบความแข็งแรงต่อการดัดแบบ Three-point-bending ด้วยเครื่อง Instron 4502 โดยใช้ crosshead speed 0.045 mm/min ตามมาตรฐาน ASTM C 1161 โดยมีลักษณะการทดสอบดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การทดสอบแบบ Three-point bending

3.5.2.2.5 จากนั้นคำนวณโดยสมการ 3.3

$$\sigma_{\text{flex}} = \frac{3 \times P \times L}{2 \times t^2 \times W} \quad (\text{MPa}) \quad [3.3]$$

โดย σ_{flex} คือค่าความแข็งแรงต่อการดัด (MPa), P คือแรงที่ทำให้ชิ้นงานแตกหัก (N), L คือความยาวช่วงที่รับแรงดัด (mm), W คือความกว้างของชิ้นงาน (mm) และ t คือความหนาของชิ้นงาน (mm)

3.5.2.3 วิธีการวัดค่าโมดูลัสของยัง

ทำการวัดค่าโมดูลัสของยัง (Young's modulus) ตามมาตรฐาน ASTM C 1259-94 โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.5.2.3.1 เตรียมชิ้นงานพรีฟอร์มให้ได้ขนาด 4 x 6 x 30 mm.

3.5.2.3.2 ขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ

3.5.2.3.3 ทำการชั่งน้ำหนัก (m), วัดความกว้าง (W), ความหนา (t) และความยาวของชิ้นงาน (L) เพื่อหาค่า T_1 ดังสมการที่ 3.4

$$T_1 = \left[1 + 6.585 (1 + 0.0752\mu + 0.8109\mu^2)(t/L)^2 - 0.868(t/L)^4 \right] - \left[\frac{8.340 (1 + 0.2023\mu + 2.173\mu^2)(t/L)^4}{1 + 6338(1 + 0.1408\mu + 1.536\mu^2)(t/L)^2} \right] \quad [3.4]$$

โดย m คือน้ำหนักของชิ้นงาน (กรัม), W คือความกว้างของชิ้นงาน (mm), L คือความยาวของชิ้นงาน (mm), t คือความหนาของชิ้นงาน (mm) และ μ คือค่า Poisson's ratio ของซิลิโคน ซึ่งมีค่า = 0.17

3.5.2.3.4 ทดสอบหาค่าโมดูลัสของยังด้วยเครื่อง Grindosonic โดยการเคาะที่บริเวณกึ่งกลางงาน เป็นจำนวน 10 ครั้ง บันทึกค่าความถี่ก่าทอนพื้นฐาน (fundamental resonant frequency, f_r) ที่ได้ในแต่ละครั้ง และหาค่าเฉลี่ย

3.5.2.3.5 คำนวณหาค่าโมดูลัสของยัง ด้วยการแทนค่าต่างๆ ที่ได้ในสมการที่ 3.5

$$E = 0.9465(mf_r^2/b)(L^3/t^3)T_1 \quad [3.5]$$

โดย E คือค่าโมดูลัสของยัง (Pa) และ f_r คือค่า fundamental resonant frequency (Hz)

3.5.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด

3.5.3.1 เตรียมชิ้นงานพรีฟอร์มให้ได้ขนาดประมาณ $4 \times 6 \times 30$ mm.

3.5.3.2 ขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ

3.5.3.3 ทำการ sputtering ด้วยทอง โดยใช้กระแสไฟฟ้า 15 A เป็นเวลา 120 วินาที ทั้งนี้ เพื่อให้ชิ้นงานสามารถนำไฟฟ้าได้

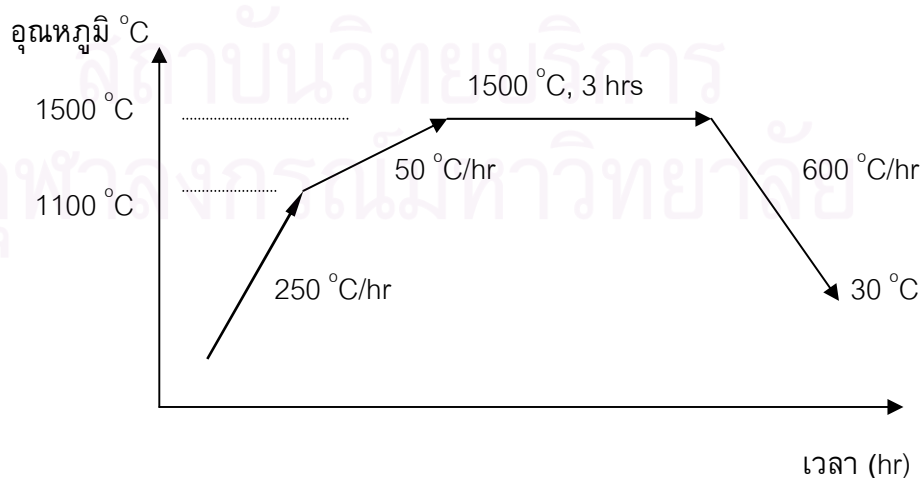
3.5.3.4 ตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

3.6 วิธีการทำไนไตรเดชัน

นำชิ้นงานพรีฟอร์มเผาไนไตรเดชัน (Nitridation) ที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน โดยนำชิ้นงานเข้าเตาเผา High Temperature Furnace HT 1600°C โดยตั้งโปรแกรมตามตารางที่ 3.5 และแสดงแผนภาพการทำงานดังรูปที่ 3.5 จะได้เป็นชิ้นงาน RBSN

ตารางที่ 3.5 ข้อมูลการให้ความร้อนในการเผาไนไตรเดชัน

| Heating Step | Heating rate ($^{\circ}\text{C/hr}$) | Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | Dwell time (hr) |
|--------------|--|------------------------------------|-----------------|
| Heating | 250 | 1100 | 0 |
| Nitriding | 50 | 1500 | 3 |
| Cooling | 600 | 30 | 0 |



รูปที่ 3.5 กระบวนการให้ความร้อนในการเผาไนไตรเดชัน

3.7 การตรวจสอบสมบัติของชิ้นงานที่ผ่านการทำไนไตรเดชั่น

3.7.1 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการหาค่าความหนาแน่น

การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการหาค่าความหนาแน่น (Density, ρ , g/cm³) ของชิ้นงาน RBSN แบ่งออกเป็น 3 วิธีการ ดังนี้คือ

3.7.1.1 วิธีการหาความหนาแน่นด้วยการวัด

3.7.1.1.1 ขัดเตรียมผิวชิ้นงาน RBSN ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180, 220, 320, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นขัดด้วยผงเพชรขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ

3.7.1.1.2 ทำการวัดขนาดของชิ้นงานเพื่อหาปริมาตร และชั่งน้ำหนักชิ้นงาน

3.7.1.1.3 แทนค่าที่ได้ทั้งหมดในสูตรดังสมการที่ 3.1

3.7.1.2 วิธีการหาความหนาแน่นด้วยการแทนที่ด้วยน้ำ

3.7.1.2.1 ขัดเตรียมผิวชิ้นงาน RBSN ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180, 220, 320, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นขัดด้วยผงเพชรขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ

3.7.1.2.2 อบชิ้นงานที่อุณหภูมิประมาณ 110 °C ประมาณ 3 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการชั่งน้ำหนักในอากาศ (m_1)

3.7.1.2.3 นำชิ้นงานไปต้มในน้ำเดือดประมาณ 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้จนเย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ทำการชั่งน้ำหนักในน้ำ (m_2)

3.7.1.2.4 คีบชิ้นงานออกมา ซับด้วยผ้าเปียก จากนั้นชั่งน้ำหนักในอากาศ (m_3)

3.7.1.2.5 คำนวณหาค่าความหนาแน่นตามสูตร ดังสมการที่ 3.6

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_0}{m_3 - m_2} \quad (\text{กรัม/ซ.ม.}^3) \quad [3.6]$$

โดย ρ คือความหนาแน่นของชิ้นงาน, ρ_0 คือความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิที่ตรวจสอบ

3.7.1.3 วิธีการหาความหนาแน่นด้วย Ultracycnometer

เป็นการตรวจสอบความหนาแน่นเพื่อหาค่า true density ของชิ้นงาน RBSN โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 3.7.1.3.1 ทำการ Calibrate เครื่องโดย calibrate Vcell และ Vadded
- 3.7.1.3.2 ชั่งน้ำหนักผงซิลิคอนไนไตรต์ที่ได้จากการบดชิ้นงาน RBSN ด้วยโถงอลูมินา เพื่อนำค่าที่ได้ป้อนลงในเครื่อง Ultracycnometer ต่อไป
- 3.7.1.3.3 นำผงซิลิคอนไนไตรต์เข้าเครื่องเพื่อทำการวัด โดยเครื่องจะเปรียบเทียบปริมาตรของผงเทียบกับมาตรฐาน แล้วทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่น
- 3.7.1.3.4 ผ่านก๊าซฮีเลียม (He) เป็นเวลาประมาณ 10 นาที ทำการตรวจสอบ 5 ครั้งต่อ 1 ผงตัวอย่าง

3.7.2 การตรวจสอบสมบัติทางกล

สมบัติที่ทำการตรวจสอบ ได้แก่ ความแข็ง (Hardness, HV), โมดูลัสของยัง (Young's modulus, E, MPa) และความแข็งแรงต่อการดัด (Flexural strength, σ , MPa) โดยการตรวจสอบแต่ละสมบัติมีวิธีการดังนี้

3.7.2.1 วิธีการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน

ใช้การวัดความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์ (Micro Vickers Hardness, HV) (JIS R 1610) ด้วยเครื่อง Micro Hardness Tester MHT-10 โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 3.7.2.1.1 ขัดเตรียมผิวชิ้นงาน RBSN ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180, 220, 320, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นขัดด้วยผงเพชร (Diamond paste) ขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ
- 3.7.2.1.2 ทำการ sputtering ด้วยทอง โดยใช้กระแสไฟฟ้า 15 A เป็นเวลา 120 วินาที
- 3.7.2.1.3 ทดสอบความแข็งของชิ้นงาน RBSN โดยใช้แรงกด 300 กรัม เป็นเวลา 10 วินาที ทดสอบขึ้นละ 10 จุด และหาค่าเฉลี่ย
- 3.7.2.1.4 คำนวณค่าความแข็งโดยใช้สมการ 3.2

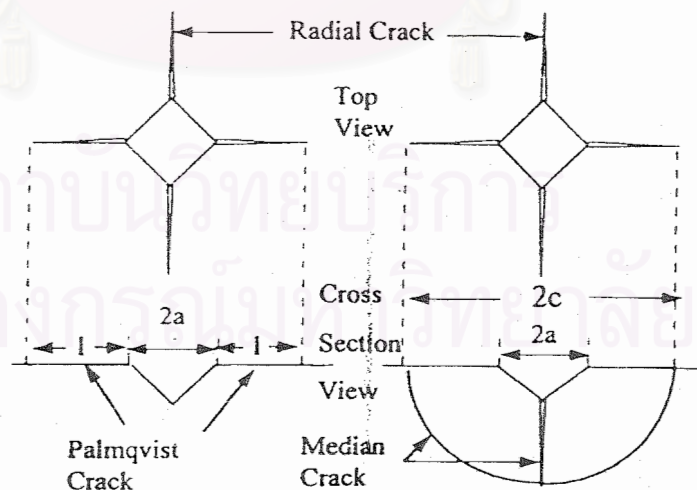
3.7.2.2 วิธีการวัดค่า Fracture toughness, K_{1c}

การหาค่า Fracture toughness ด้วยวิธี Indentation Fracture โดยหาได้จากการประมาณความยาวรอยแตกที่เกิดขึ้นเนื่องจากการกดแบบ Vickers hardness tester ดังรูปที่ 3.6 โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 3.7.2.2.1 เตรียมผิวชิ้นงานและทำการ sputtering ด้วยทองเช่นเดียวกับการวัดค่าความแข็ง
- 3.7.2.2.2 ทดสอบความแข็งของชิ้นงาน RBSN โดยใช้แรงกด 1.5 กิโลกรัม เป็นเวลา 20 วินาที ทดสอบขึ้นละ 10 จุด และหาค่าเฉลี่ย
- 3.7.2.2.3 คำนวณค่า Fracture toughness โดยใช้สมการที่ 3.7

$$K_{1c} = 0.016 (E/HV)^{1/2} \cdot (F/C^{3/2}) \quad [3.7]$$

เมื่อ K_{1c} คือค่า Fracture toughness ($\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$), E คือค่าโมดูลัสของยัง (Pa), HV คือค่าความแข็งแบบ Vickers (Pa), F คือภาระที่ใช้ในการกด (N) และ C คือครึ่งหนึ่งของความยาวเส้นทแยงมุมเฉลี่ยของรอยแตก (m)



รูปที่ 3.6 ลักษณะรอยกดจากการวัดความแข็งแบบ Vickers

3.7.2.3 วิธีการวัดค่าความแข็งแรงต่อการดัด

การวัดค่าความแข็งแรงต่อการดัด (Flexural strength, σ , MPa) เป็นไปตามมาตรฐาน ASTM C 1161 โดยมีขั้นตอนในการหาค่าดังนี้

- 3.7.2.3.1 เตรียมชิ้นงาน RBSN ให้ได้ขนาด 3 x 5 x 25 mm.
- 3.7.2.3.2 ขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180, 220, 320, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นขัดด้วยผงเพชรขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ
- 3.7.2.3.3 ลบมุมชิ้นงานด้วยการขัดกระดาษทรายเบอร์ 1000 ให้ทำมุม 45° เพื่อลด stress concentration ที่จะเกิดบริเวณมุมชิ้นงานขณะทดสอบ
- 3.7.2.3.4 ทดสอบความแข็งแรงต่อการดัดแบบ Three-point-bending ด้วยเครื่อง Instron 4502 โดยใช้ crosshead speed 0.045 mm/min ตามมาตรฐาน ASTM C 1161 โดยมีลักษณะการทดสอบดังรูปที่ 3.4
- 3.7.2.3.5 จากนั้นคำนวณหาค่าความแข็งแรงต่อการดัด ดังสมการที่ 3.3

3.7.2.4 วิธีการวัดค่าโมดูลัสของยัง

ทำการวัดค่าโมดูลัสของยัง (Young's modulus) ตามมาตรฐาน ASTM C 1259-94 โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 3.7.2.4.1 เตรียมชิ้นงาน RBSN ให้ได้ขนาด 4 x 6 x 30 mm.
- 3.7.2.4.2 ขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180, 220, 320, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นขัดด้วยผงเพชรขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ
- 3.7.2.4.3 ทำการชั่งน้ำหนัก (m), วัดความกว้าง (W), ความหนา (t) และความยาวของชิ้นงาน (L) เพื่อหาค่า T_1 ดังสมการที่ 3.4
- 3.7.2.4.4 ทดสอบหาค่าโมดูลัสของยังด้วยเครื่อง Grindosonic โดยการเคาะที่บริเวณกึ่งกลางงาน เป็นจำนวน 10 ครั้ง บันทึกค่าความถี่กำทอนพื้นฐาน (fundamental resonant frequency, f_1) ที่ได้ในแต่ละครั้ง และหาค่าเฉลี่ย
- 3.7.2.4.5 คำนวณหาค่าโมดูลัสของยัง ด้วยการแทนค่าต่างๆ ที่ได้ในสมการที่ 3.5

3.7.3 การตรวจสอบสัดส่วนโครงสร้างทางเคมีด้วย X-Ray Diffractometer

- 3.7.3.1 นำชิ้นงาน RBSN มาตัดตามขวาง (ทิศตามแรงอัด) ขนาดประมาณ 4x6x30 มม.
- 3.7.3.2 ขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180, 220, 320, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นขัดด้วยผงเพชรขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ
- 3.7.3.3 ทำการตรวจสอบโดยการใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) โดยใช้ step angle 0.04 deg. Count time 1.0 วินาที ใช้ Cu target receiving slit 0.2° , beam slit 1.0° ตรวจหา peak ที่มุมตั้งแต่ 10° ถึง 90°
- 3.7.3.4 ทำ peak search เพื่อเทียบกับ peak มาตรฐานที่มีอยู่
- 3.7.3.5 หาค่า integrated intensity ของแต่ละ peak และทำการคำนวณ relative integrated intensity เพื่อหาปริมาณเฟส α , เฟส β และปริมาณ Si ที่เหลืออยู่

3.7.4 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด

- 3.7.4.1 เตรียมชิ้นงาน RBSN ให้ได้ขนาดประมาณ 4 x 6 x 30 mm.
- 3.7.4.2 ขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180, 220, 320, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นขัดด้วยผงเพชรขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ
- 3.7.4.3 ทำการ sputtering ด้วยทอง โดยใช้กระแสไฟฟ้า 15 A เป็นเวลา 120 วินาที ทั้งนี้ เพื่อให้ชิ้นงานสามารถนำไฟฟ้าได้
- 3.7.4.4 ตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น JEOL (JSM-5410)

3.8 การศึกษาการเกิดออกซิเดชัน

3.8.1 ชิ้นงานที่ใช้ในการทดลอง

ใช้ชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดอนุภาคซิลิคอนเริ่มต้น 3 ไมครอน ผ่านการอัดด้วย Uniaxial Press 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa ผ่านการเผาขึ้นที่ 1200°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ไนโตรเดชันที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีความหนาแน่น 2.61 กรัม/ซ.ม.³ ฐานพรุน 13.98 % ความแข็งแรงต่อการดัด 251 MPa และมีค่าโมดูลัสของยัง 199 GPa

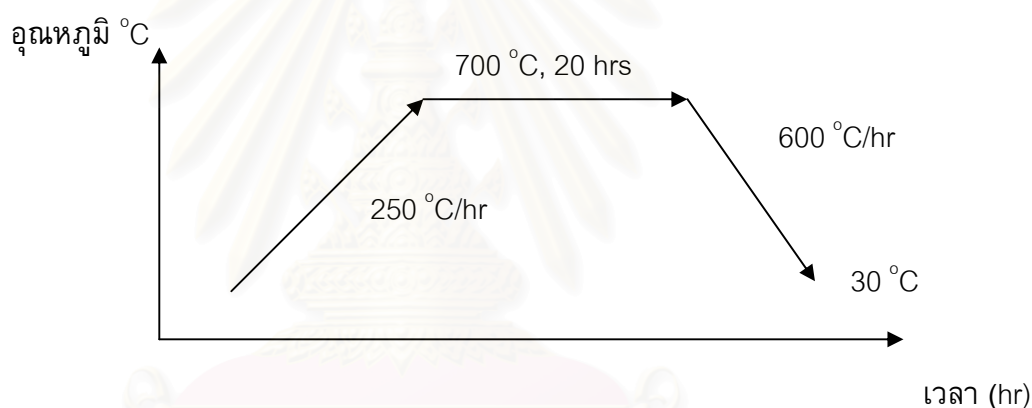
3.8.2 วิธีการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิต่างๆ

นำชิ้นงาน RBSN ตามข้อ 3.8.1 เข้าเตาเผาอุณหภูมิสูง (High Temperature Furnace) ในบรรยากาศธรรมดา โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการเผาเป็น 700, 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 20 ชั่วโมง โดยตั้งโปรแกรมตามตารางที่ 3.6 และแสดงแผนภาพการทำงานดังรูปที่ 3.7 จะได้เป็นชิ้นงาน RBSN

ตารางที่ 3.6 ข้อมูลการให้ความร้อนในการเผาเพื่อศึกษาการเกิดออกซิเดชัน

| Heating Step | Heating rate ($^{\circ}\text{C/hr}$) | Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | Dwell time (hr) |
|--------------|--|------------------------------------|-----------------|
| Oxidation | 250 | 700* | 20 |
| Cooling | 600 | 30 | 0 |

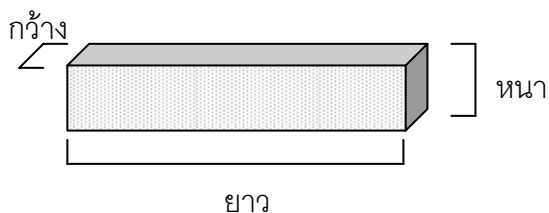
*อุณหภูมิการเผาจะเปลี่ยนไปเป็น 800, 900 และ 1000 $^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ



รูปที่ 3.7 กระบวนการให้ความร้อนในการเผาเพื่อศึกษาการเกิดออกซิเดชัน

3.8.3 วิธีการหาค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันและความหนาชั้นฟิล์ม SiO_2

3.8.3.1 วัดขนาดเพื่อหาพื้นที่ผิวของชิ้นงานก่อนเผา โดยทำการวัดชิ้นงานซึ่งมีลักษณะเป็นปริซึมสี่เหลี่ยมดังรูปที่ 3.8 โดยวัดความกว้าง, ความยาว, และความหนาแล้วคำนวณหาพื้นที่ผิว



รูปที่ 3.8 ลักษณะชิ้นงาน RBSN ที่ใช้ในการทดลองการเกิดออกซิเดชัน

3.8.3.2 นำชิ้นงานออกจากเตา ปล่อยให้เย็นในอากาศ แล้วทำการชั่งน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นขณะเผา ในแต่ละช่วงเวลา รวมเวลาทั้งหมด 20 ชั่วโมง

3.8.3.3 ทำการคำนวณหาค่าต่างๆ ที่ได้จากการเกิดออกซิเดชันตามความสัมพันธ์ของสมการอัตราพาราโบลิกทั่วไป (general parabolic rate equation) ดังสมการที่ 2.17 คือ

$$\Delta W^2 + A\Delta W = k_p t + c$$

3.8.3.4 หาน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่ผิว (ΔW) และ (ΔW^2) โดยหาได้จากสมการที่ 3.8

$$\Delta W = \frac{\text{น้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (g)}}{\text{พื้นที่ผิวทดสอบ (cm}^2\text{)}} \quad [3.8]$$

3.8.3.5 ทำการ plot กราฟระหว่าง ΔW^2 (g^2/cm^4) และ เวลา (ชั่วโมง)

3.8.3.6 คำนวณค่า parabolic rate constant, k_p โดยหาได้จากสมการที่ 3.9

$$k_p = \text{ความชันของกราฟ} = \frac{\Delta W^2 (\text{g}^2/\text{cm}^4)}{\text{เวลา (นาที)}} \quad [3.9]$$

3.8.3.7 ทำการ plot กราฟระหว่าง $\log k_p$ ($\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{min}^{-1}$) และ $1/T$ (K^{-1})

3.8.3.8 คำนวณหาค่า Activation Energy, Q (kJ/mol) โดยหาได้จากสมการที่ 3.10

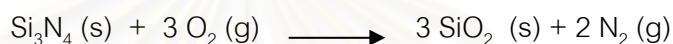
$$\begin{aligned} Q &= -(\text{ความชันของกราฟ}) \times 2.303 R \quad [3.10] \\ &= -\left(\frac{\log k_p (\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{min}^{-1})}{1/T (\text{K}^{-1})} \right) \times 2.303 R \end{aligned}$$

เมื่อ R คือค่าคงที่ของแก๊ส = 8.314 J/mol-K หรือ = 1.987 cal/mol-K

3.8.3.9 คำนวณหาค่าความหนาของชั้นฟิล์มซิลิกา (film thickness of SiO_2 , t) โดยหาได้จากสมการที่ 3.11 [John et al., 1989]

$$\text{Film thickness, } t \text{ (}\mu\text{m)} = \frac{\Delta w_g \times 3 \times 10^4 \times M_{\text{SiO}_2}}{A \times 39.97 \times \rho_{\text{SiO}_2}} \quad [3.11]$$

เมื่อ t คือความหนาของชั้นฟิล์มออกไซด์ (thickness of oxide films) (μm), Δw_g คือน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (g), A คือพื้นที่ผิวของชิ้นงานทดสอบ (cm^2), M_{SiO_2} คือค่า molecular weight ของ SiO_2 , ρ_{SiO_2} คือค่าความหนาแน่นของ SiO_2 (g/cm^3), ทั้งนี้ สมมุติว่าเกิดบนผิวด้านบนทั้งหมด (external surface) โดยที่เลข 3 ในสมการ หมายถึง 1 mole ของ Si_3N_4 จะเกิด 3 mole ของ cristobalite- SiO_2 ดังสมการที่ 2.14 คือ



ส่วนตัวเลข 39.97 คือค่ามวลที่เปลี่ยนแปลงต่อ 1 mole ของ Si_3N_4 (mass change per mole of Si_3N_4) ที่เปลี่ยนไปเป็น 3 mole ของ SiO_2

3.8.4 วิธีการตรวจสอบโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด

- 3.8.4.1 ตัดชิ้นงานตามขวาง แล้วขัดเตรียมผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 320, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นขัดด้วยผงเพชรขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ
- 3.8.4.2 ทำการ sputtering ด้วยทอง โดยใช้กระแสไฟฟ้า 15 A เป็นเวลา 120 วินาที
- 3.8.4.3 ตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)
- 3.8.4.4 ตรวจสอบส่วนประกอบทางเคมีด้วย Energy Dispersive Spectrometer (EDS)
- 3.8.4.5 ตรวจสอบส่วนประกอบทางเคมีด้วย mapping ที่ผิวเปรียบเทียบกับภายในชิ้นงาน

3.8.5 วิธีการวัดค่าความแข็งของชิ้นงานที่เกิดออกซิเดชัน

ทำการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน (Hardness, HV) ตามมาตรฐาน JIS R 1610 โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 3.8.5.1 ทำการ sputtering ด้วยทอง โดยใช้กระแสไฟฟ้า 15 A เป็นเวลา 120 วินาที

3.8.5.2 ทดสอบความแข็งของชิ้นงาน RBSN โดยใช้แรงกด 300 กรัม เป็นเวลา 10 วินาที
ทดสอบขึ้นละ 10 จุด และหาค่าเฉลี่ย

3.8.5.3 คำนวณค่าความแข็งโดยใช้สมการ 3.2

3.8.6 วิธีการวัดค่า Fracture toughness, K_{1c}

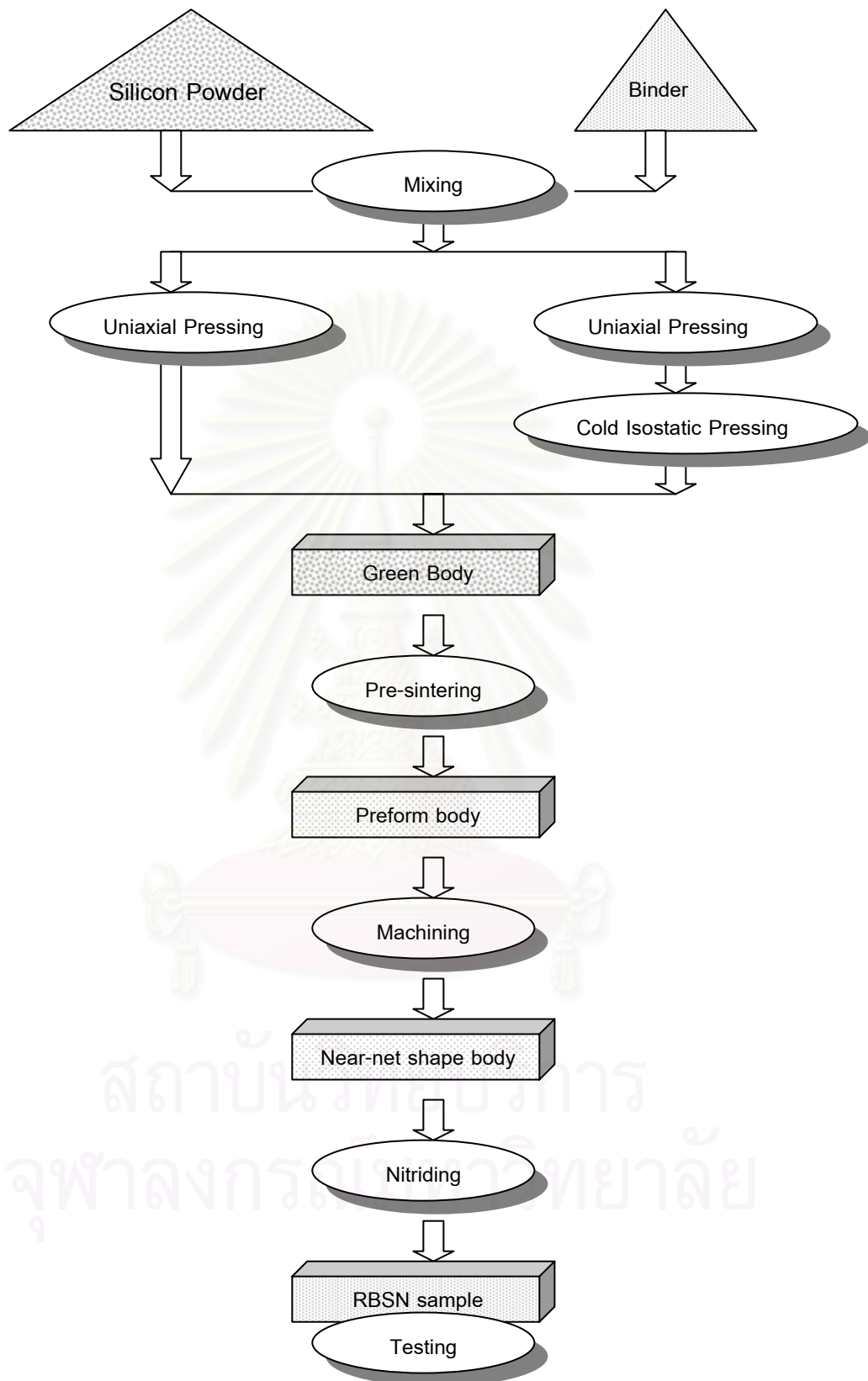
การหาค่า Fracture toughness ด้วยวิธี Indentation Fracture โดยหาได้จากการประมาณความยาวของรอยแตกที่เกิดขึ้นเนื่องจากการกดแบบ Vickers hardness tester ดังรูปที่ 3.6 โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.8.6.1.1 เตรียมผิวชิ้นงานและทำการ sputtering ด้วยทองเช่นเดียวกับการวัดค่าความแข็ง

3.8.6.1.2 ทดสอบความแข็งของชิ้นงาน RBSN โดยใช้แรงกด 1.5 กิโลกรัม เป็นเวลา 20 วินาที ทดสอบขึ้นละ 10 จุด และหาค่าเฉลี่ย

3.8.6.1.3 คำนวณค่า Fracture toughness โดยใช้สมการที่ 3.7

สามารถสรุปกระบวนการขึ้นรูปรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ทั้งหมดได้ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 แผนผังแสดงขั้นตอนกระบวนการขึ้นรูป RBSN

บทที่ 4
ผลการทดลอง

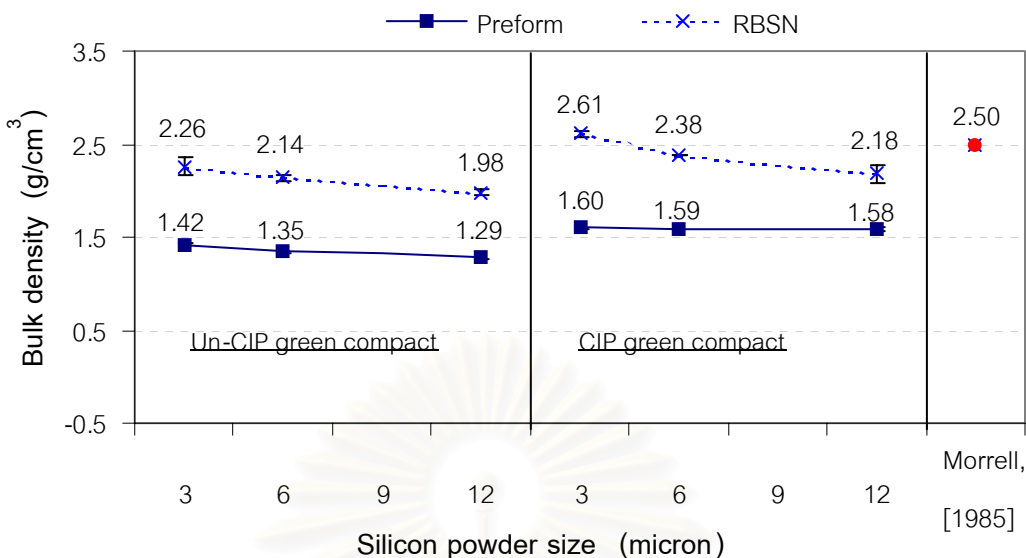
4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการวัดค่าความหนาแน่น

ผลจากการทดลองสรุปค่าความหนาแน่นจากการวัดขนาด (ชิ้นงาน green compact และ preform) และจากการต้มด้วยน้ำ (ชิ้นงาน RBSN) ได้ดังตารางที่ 4.1 โดยแสดงความสัมพันธ์ของผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่าความหนาแน่น ได้ดังรูปที่ 4.1 และแสดงความสัมพันธ์ของผลของแรงอัดแบบแนวเดียวต่อค่าความหนาแน่น ได้ดังรูปที่ 4.2

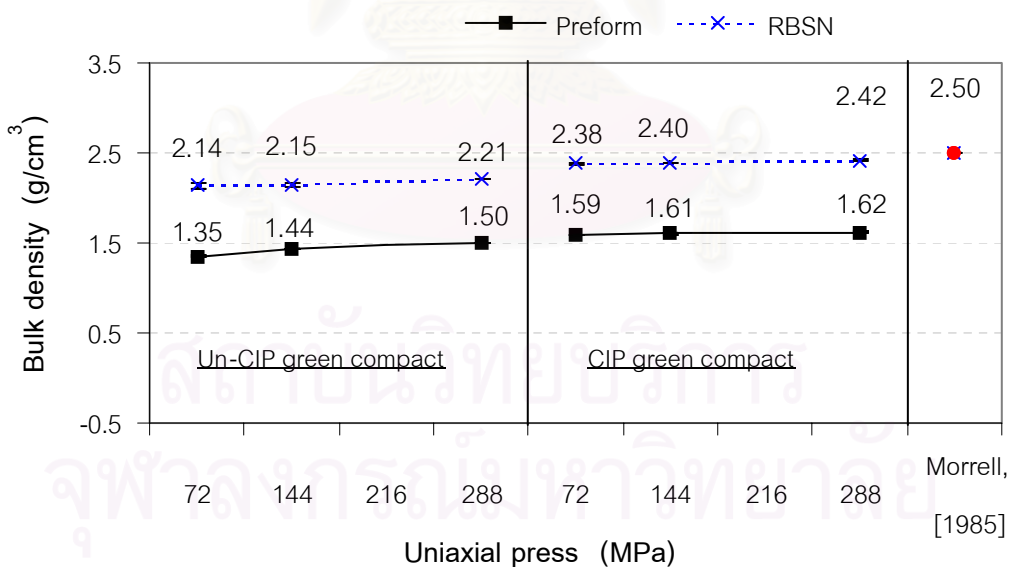
ตารางที่ 4.1 ความหนาแน่นของ Bulk density ของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN

| เงื่อนไขชิ้นงาน | | | ความหนาแน่นเฉลี่ยของ Bulk density, ρ (g/cm ³) | | | | | | จำนวน ชิ้นงาน ทดสอบ |
|----------------------|-------------------|-----|--|------|---------|-------|--------|-------|---------------------------|
| ขนาดผง (μ m) | Uniaxial (ton) | CIP | Green compact | | Preform | | RBSN | | |
| | | | Uniaxial | CIP | ρ | STDV | ρ | STDV | |
| 3 | 1 | ไม่ | 1.30 | - | 1.42 | .0113 | 2.26 | .0985 | 10 |
| 6 | 1 | ไม่ | 1.29 | - | 1.35 | .0125 | 2.14 | .0347 | 10 |
| 6 | 2 | ไม่ | 1.38 | - | 1.44 | .0044 | 2.15 | .0228 | 10 |
| 6 | 4 | ไม่ | 1.48 | - | 1.50 | .0053 | 2.21 | .0042 | 10 |
| 12 | 1 | ไม่ | 1.27 | - | 1.29 | .0159 | 1.98 | .0356 | 10 |
| 3 | 1 | CIP | 1.31 | 1.49 | 1.60 | .0073 | 2.61 | .0316 | 10 |
| 6 | 1 | CIP | 1.29 | 1.53 | 1.59 | .0088 | 2.38 | .0026 | 10 |
| 6 | 2 | CIP | 1.37 | 1.53 | 1.61 | .0103 | 2.40 | .0059 | 10 |
| 6 | 4 | CIP | 1.49 | 1.54 | 1.62 | .0085 | 2.42 | .0067 | 10 |
| 12 | 1 | CIP | 1.51 | 1.55 | 1.58 | .0230 | 2.18 | .0995 | 10 |
| Commercial * | | | | | | | 2.67 | - | - |
| RBSN ** | | | | | | | 2.50 | - | - |

*[กัณยาทิพย์ ตันติคมนตรี, 2543], ** [Morrell, 1985]



รูปที่ 4.1 ผลของผงซิลิคอนต่อค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa



รูปที่ 4.2 ผลของแรงอัดแบบแนวเดียวต่อค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ green compact มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นที่ 6 μ และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

จากรูปที่ 4.1 พบว่าเมื่อผงซิลิคอนมีขนาดเล็กลง จะได้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN จะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน Preform จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความหนาแน่นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่เมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน RBSN จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความหนาแน่นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะที่ขนาดอนุภาค 3 ไมครอนที่มีค่าความหนาแน่นถึง 2.61 กรัม/ซ.ม³ เมื่อพิจารณาชิ้นงานที่ผ่านการ CIP และไม่ผ่านการ CIP จะพบว่าชิ้นงานที่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa จะได้ค่าความหนาแน่นที่มากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากชิ้นงานมีความหนาแน่นที่สม่ำเสมอกว่าและมีความหนาแน่นของ green compact ที่สูงกว่าด้วยนั่นเอง

จากรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มแรงในการอัดแบบแนวเดียวในชิ้นงาน green compact ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 ไมครอนสูงขึ้นไปจะได้ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะเป็นค่าแรงสูงสุดในการอัดชิ้นงานแล้ว โดยพบว่าที่ 288 MPa นั้นชิ้นงานบางชิ้นมีการแตกหักขณะอัด ดังนั้นค่าแรงในการอัดที่ 72 MPa ถือว่าเหมาะสมดีแล้ว

จากผลการทดลอง สรุป % รูพรุนได้ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งแสดง % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ผ่านการอัดแบบแนวเดียวที่ 72 และ CIP ที่ 72 MPa และ 300 MPa ตามลำดับ สำหรับตารางที่ 4.3 แสดง % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 ไมครอน โดย green compact มีแรงอัดแบบแนวเดียวต่างกัน โดยซิลิคอนไนไตรด์มีความหนาแน่นทางทฤษฎี 3.19 g/cm³

ตารางที่ 4.2 % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

| ชิ้นงาน RBSN | True density (g/cm ³) | Bulk density (g/cm ³) | % Theoretical density (%) | % Porosity (%) |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|----------------|
| 3 μ | 2.77 | 2.61 | 81.70 | <u>5.78</u> |
| 6 μ | 2.77 | 2.38 | 74.49 | 14.08 |
| 12 μ | 2.77 | 2.18 | 68.32 | 21.30 |
| Commercial* | 2.99 | 2.67 | 84.46 | 10.74 |
| RBSN | - | - | 70-88 ** | 18 *** |

*[กันยาทิพย์ ตันติคมน์, 2543], ** [Traffner et al , 1991] และ ***[Gellner et al, 1983]

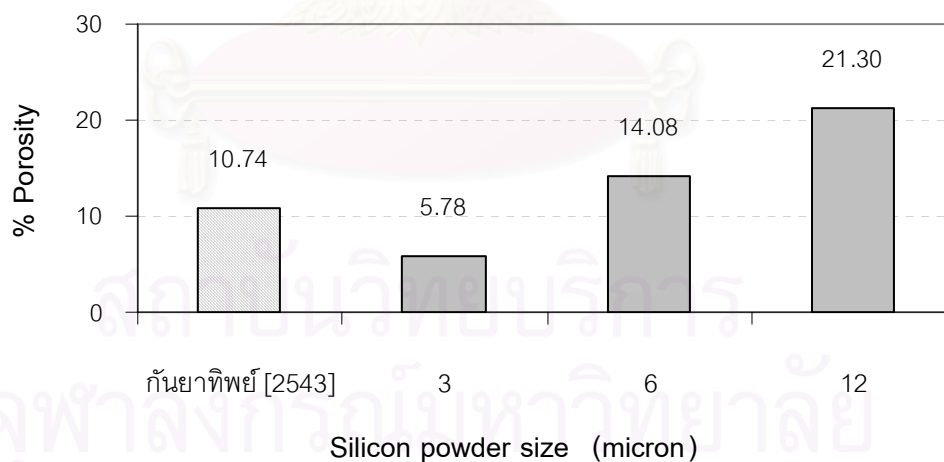
ตารางที่ 4.3 % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN เมื่ออัดแบบแนวเดียวด้วยแรงต่างๆ โดย green compact มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 μm และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

| Uniaxial Press (MPa) | True density (g/cm^3) | Bulk density (g/cm^3) | % Theoretical density (%) | % Porosity (%) |
|----------------------|---|---|---------------------------|----------------|
| 72 | 2.77 | 2.38 | 74.49 | 14.08 |
| 144 | 2.77 | 2.40 | 75.37 | 13.36 |
| 288 | 2.77 | 2.42 | 75.71 | 12.64 |
| Commercial * | 2.99 | 2.67 | 84.46 | 10.74 |
| RBSN | - | - | 70-88 ** | 18 *** |

* [กันยาทิพย์ ต้นติคมนตรี, 2543], ** [Traffner et al , 1991] และ ***[Gellner et al, 1983]

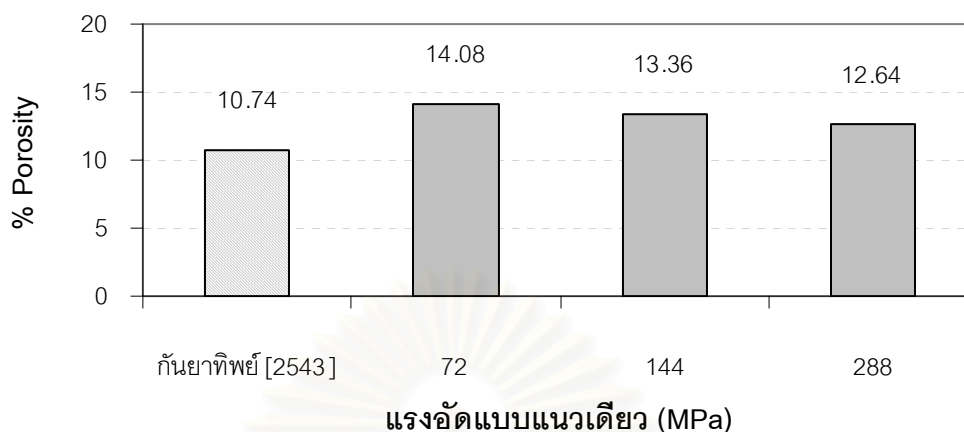
จากผลการทดลอง จะได้ค่าความหนาแน่นจริง (true density) มีค่าประมาณ $2.77 \text{ g}/\text{cm}^3$ (ข้อมูลแสดงในภาคผนวก ข.) และแสดงแผนภูมิความสัมพันธ์ของผลของขนาดของผงซิลิคอนเริ่มต้น ต่อ % porosity ได้ดังรูปที่ 4.3 และแสดงแผนภูมิความสัมพันธ์ของผลของแรงอัดแบบแนวเดียวที่ต่างกันต่อ % porosity ได้ดังรูปที่ 4.4

แผนภูมิแสดง % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างกัน



รูปที่ 4.3 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อ % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

แผนภูมิแสดง % Porosity ของชิ้นงาน RBSN ที่มีแรงอัดแบบเดียวต่างกัน



รูปที่ 4.4 ผลของแรงอัดแบบแนวเดียวต่อ % รูพรุนของชิ้นงาน RBSN ที่ green compact มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นที่ 6 μm โดยผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

จากรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นของชิ้นงาน RBSN ลดลง จะได้ค่า % รูพรุนที่ลดลงตามไปด้วย และจากรูปที่ 4.4 พบว่าเมื่อเพิ่มแรงอัดแบบแนวเดียว จะทำให้ชิ้นงาน RBSN มีค่า % รูพรุนที่ลดลงไปด้วย ทั้งนี้เนื่องจากค่าความหนาแน่นที่ได้เพิ่มขึ้นนั่นเอง

4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกล

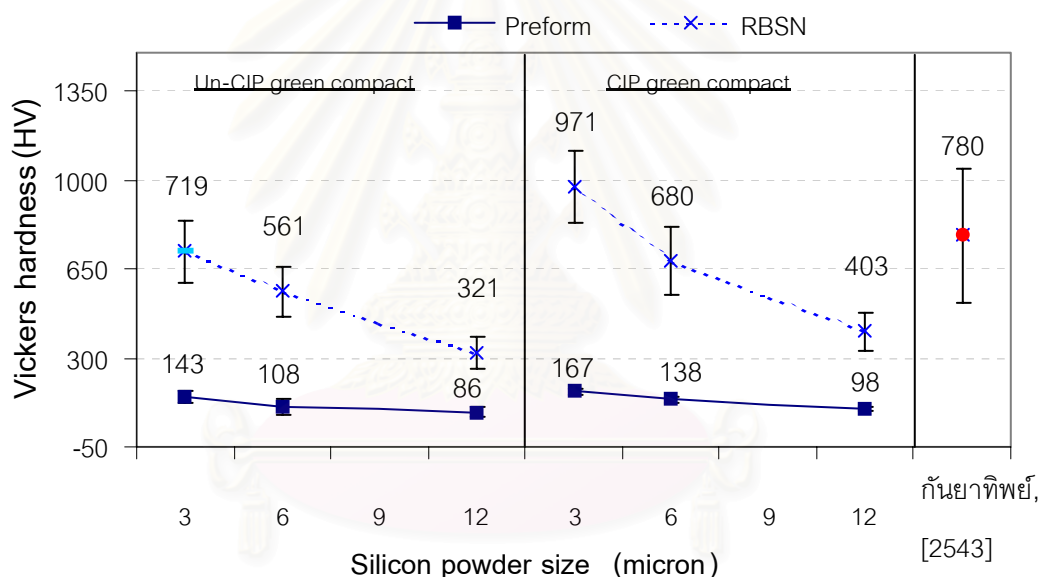
4.2.1 ผลการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน

จากผลการทดลอง สามารถสรุปค่าความแข็งของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ผ่านการอัดแบบเดียวและ CIP ที่ 72 MPa และ 300 MPa ตามลำดับ ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 4.4 โดยแสดงความสัมพันธ์ของผลของขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่อค่าความแข็งได้ดังรูปที่

4.5

ตารางที่ 4.4 ความแข็งของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดยที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

| ขนาดผง (μm) | Vickers Hardness (HV) | | | | | | | | จำนวน ครั้งที่ ทดสอบ |
|---|-----------------------|-------|--------|-------|--------|--------|---------------|--------|----------------------------|
| | Preform | | | | RBSN | | | | |
| | Un_CIP | | CIP | | Un_CIP | | CIP | | |
| | HV | STDV | HV | STDV | HV | STDV | HV | STDV | |
| 3 | 143.33 | 23.89 | 167.18 | 11.21 | 718.51 | 121.09 | <u>971.06</u> | 141.04 | 10 |
| 6 | 107.70 | 31.13 | 137.94 | 11.98 | 560.80 | 96.08 | 680.47 | 136.16 | 10 |
| 12 | 86.33 | 20.03 | 98.03 | 6.74 | 321.41 | 64.64 | 403.24 | 74.18 | 10 |
| Commercial [กันยาทิพย์ ตันติคมน์, 2543] | | | | | | | 780.30 | 263.64 | 10 |
| RBSN [Traffner et al , 1991] | | | | | | | 400-700 | | |



รูปที่ 4.5 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่าความแข็งของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

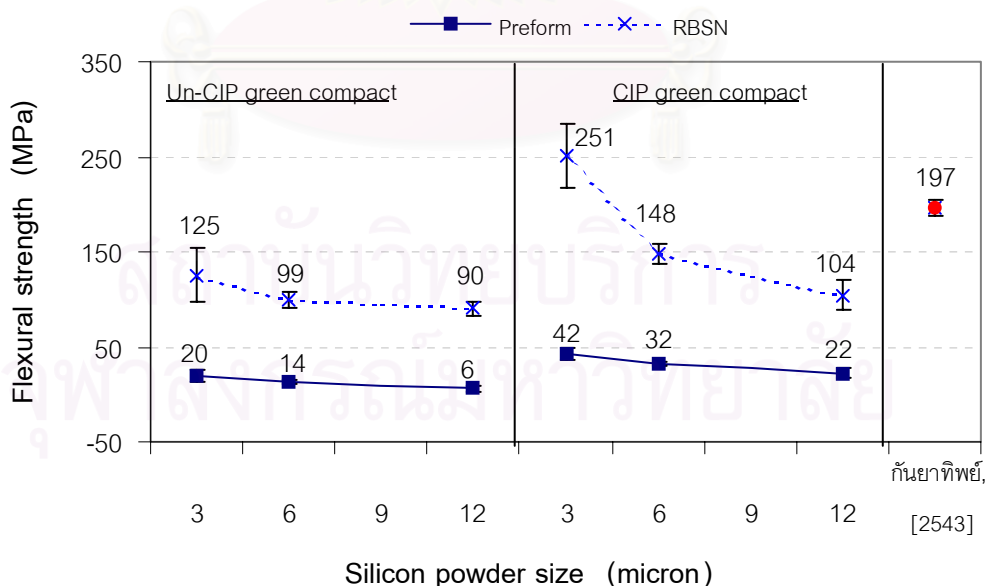
จากรูปที่ 4.5 แสดงผลของขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่อค่าความแข็ง พบว่าเมื่อผงซิลิคอนมีขนาดเล็กลง จะได้ค่าความแข็งของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน Preform จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความแข็งเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่เมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน RBSN จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความแข็งอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อพิจารณาชิ้นงานที่มี green compact ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa จะได้ค่าความแข็งที่มากกว่าชิ้นงานที่ green compact ไม่ผ่านการ CIP

4.2.2 ผลการวัดค่าความแข็งแรงต่อการดัด

สรุปค่าความแข็งแรงต่อการดัด (Flexural strength, σ) ด้วยวิธี Three-point bending ของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ผ่านการอัดแนวเดียวที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa ได้ดังตารางที่ 4.5 (ข้อมูลจากการทดสอบแสดงในภาคผนวก ค.) และแสดงผลของขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นที่ต่างกันต่อค่าความแข็งแรงต่อการดัด ได้ดังรูปที่ 4.6

ตารางที่ 4.5 ความแข็งแรงต่อการดัดของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

| ขนาดผงซิลิคอน (μm) | Flexural strength, σ (MPa) | | | | | | | | จำนวนชิ้นทดสอบ | |
|---|-----------------------------------|------|----------|------|----------|-------|----------|---------|----------------|---|
| | Preform | | | | RBSN | | | | | |
| | Un_CIP | | CIP | | Un_CIP | | CIP | | | |
| | σ | STDV | σ | STDV | σ | STDV | σ | STDV | | |
| 3 | 19.67 | 6.05 | 42.33 | 6.88 | 125.36 | 27.90 | 250.79 | 33.52 | 5 | |
| 6 | 13.61 | 2.52 | 32.12 | 2.19 | 99.35 | 8.05 | 147.50 | 11.01 | 5 | |
| 12 | 6.12 | 3.44 | 22.05 | 5.55 | 90.35 | 7.60 | 104.03 | 16.12 | 5 | |
| Commercial [กันยาทิพย์ ต้นติคมน์, 2543] | | | | | | | | 196.99 | 8.71 | 5 |
| RBSN [Traffner et al , 1991] | | | | | | | | 150-350 | - | - |



รูปที่ 4.6 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่าความแข็งแรงต่อการดัดของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

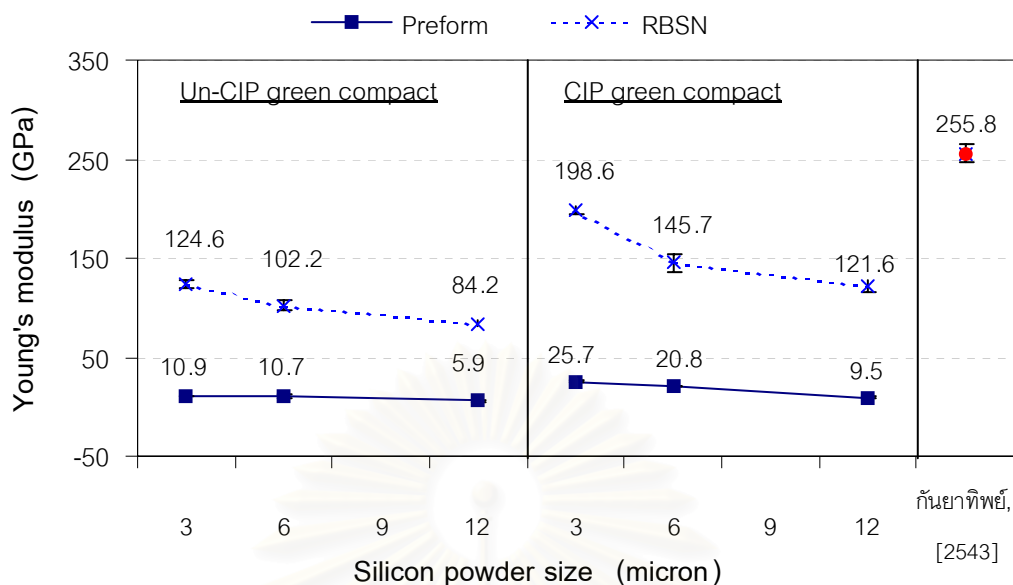
จากรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อขนาดของผงซิลิคอนเล็กลง จะได้ค่าความแข็งแรงต่อการดัดเพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน Preform จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความแข็งแรงต่อการดัดเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่เมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน RBSN จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความแข็งแรงต่อการดัดอย่างเด่นชัด โดยเฉพาะชิ้นงานที่มีขนาดเล็กที่สุดคือ 3 ไมครอน มีค่าความแข็งแรงต่อการดัดถึง 251 MPa ซึ่งมากกว่าชิ้นงานเชิงพาณิชย์ที่มีค่าเพียง 197 MPa

4.2.3 ผลการวัดค่าโมดูลัสของยัง

สรุปค่า Young's Modulus (E) ที่ได้จากการวัดด้วย Grindosonic ของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ผ่านการอัดแนวเดียวและ CIP ที่ 72 MPa และ 300 MPa ตามลำดับ ได้ผลดังตารางที่ 4.6 และแสดงผลของขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นที่ต่างกันต่อค่าโมดูลัสของยัง ได้ดังรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.6 โมดูลัสของยังของชิ้นงาน Preform และ RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

| ขนาดผง (μm) | Young's modulus, E (GPa) | | | | | | | | จำนวน ชิ้น ทดสอบ |
|---|--------------------------|------|-------|------|--------|-------|---------------|------|------------------------|
| | Preform | | | | RBSN | | | | |
| | Un_CIP | | CIP | | Un_CIP | | CIP | | |
| | E | STDV | E | STDV | E | STDV | E | STDV | |
| 3 | 10.88 | 0.50 | 25.66 | 0.84 | 124.63 | 23.96 | <u>198.63</u> | 3.45 | 5 |
| 6 | 10.74 | 2.57 | 20.75 | 0.51 | 102.24 | 4.97 | 145.66 | 9.39 | 5 |
| 12 | 5.88 | 1.48 | 9.45 | 0.91 | 84.22 | 3.07 | 121.64 | 5.92 | 5 |
| Commercial [กันยาทิพย์ ดันติคมน์, 2543] | | | | | | | 255.84 | 8.38 | 3 |
| RBSN [Traffner et al , 1991] | | | | | | | 120-250 | - | - |



รูปที่ 4.7 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่าโมดูลัสของยัง ของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

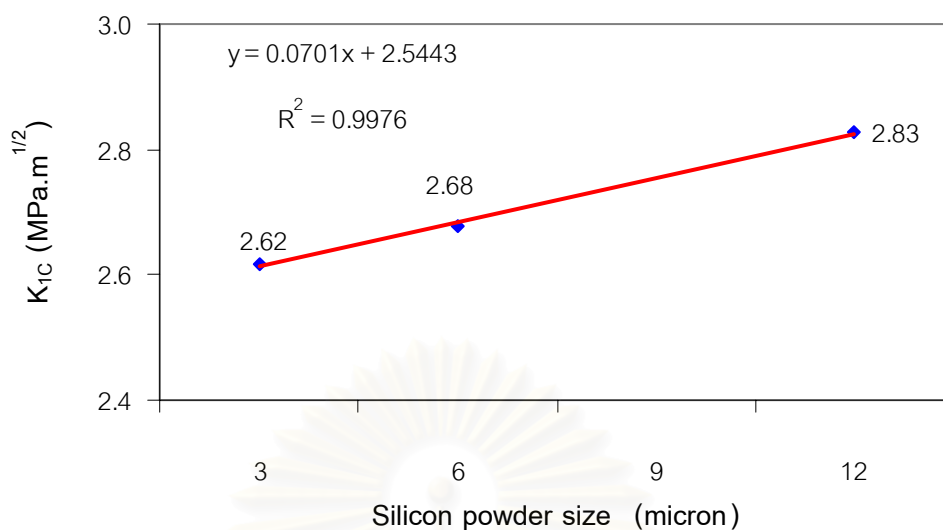
จากรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อขนาดของผงซิลิคอนเล็กลง จะได้ค่าโมดูลัสของยังเพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน Preform จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าโมดูลัสของยังเล็กน้อย แต่เมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน RBSN จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อโมดูลัสของยังอย่างเด่นชัด

4.2.4 ผลการวัดค่า Fracture toughness, K_{1C}

ผลการวัดค่า Fracture toughness หรือ K_{1C} ด้วยวิธี Indentation Fracture ของชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ผ่านการอัดแนวเดียว ที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa ได้ผลดังตารางที่ 4.7 และแสดงผลของขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นที่ต่างกันต่อ K_{1C} ได้ดังรูปที่ 4.8

ตารางที่ 4.7 Fracture toughness ของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนต่างๆ โดย green compact ผ่านการอัดแนวเดียว ที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

| Particle size (μm) | Fracture toughness, K_{1C} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) |
|---------------------------------|--|
| 3 | 2.62 |
| 6 | 2.68 |
| 12 | 2.83 |
| Traffner และคณะ [1991] | 1.5-3.0 |



รูปที่ 4.8 ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อค่า Fracture toughness ของชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ผ่านการอัดแนวเดียว ที่ 72 MPa และผ่าน/ไม่ผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

จากรูปที่ 4.8 พบว่าเมื่อขนาดของผงซิลิคอนเล็กลง จะได้ Fracture toughness ลดลง

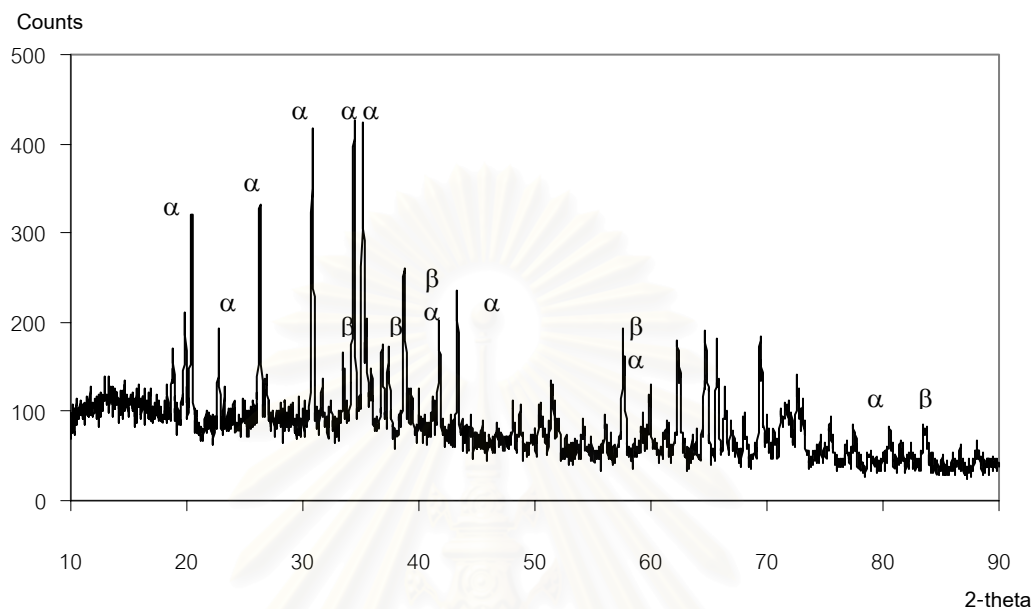
4.3 ผลการหาปริมาณเฟสในโครงสร้างจากการตรวจสอบด้วย X-Ray Diffractometer

ผลจากการตรวจสอบด้วย X-Ray Diffractometer (XRD) พบว่าชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ ซึ่ง green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa ทั้งหมดไม่พบ peak ที่เป็น Si เหลืออยู่ และเมื่อตรวจสอบพบว่าเป็นเฟส α -Si₃N₄ และ β -Si₃N₄ โดยสามารถแสดง Relative integrated intensity ของ peak α -Si₃N₄ เทียบกับ peak β -Si₃N₄ ได้ค่าดังตารางที่ 4.8 และแสดงตัวอย่างกราฟที่ได้จากการตรวจสอบดังรูปที่ 4.9 (รูปแสดงในภาคผนวก ง.)

ตารางที่ 4.8 Relative integrated intensity ของ peak α -Si₃N₄ เทียบกับ β -Si₃N₄ ของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ

| RBSN sample size (μm) | Relative Integrated Intensity ของ peak α -Si ₃ N ₄ | Relative Integrated Intensity ของ peak β -Si ₃ N ₄ | $\frac{I_{\beta(210)}}{I_{\beta(210)} + I_{\alpha(210)}}$ |
|------------------------------------|---|--|---|
| 3 | 1180 | 215 | 0.15 |
| 6 | 1437 | 377 | 0.21 |
| 12 | 2473 | 728 | 0.23 |

จากข้อมูลพบว่าพื้นที่ใต้กราฟ (Integrated intensity) ของ peak α - Si_3N_4 ที่ peak (210), 2θ ($\text{CuK}\alpha$) มีค่าเท่ากับ 2.54 เทียบกับพื้นที่ใต้กราฟของ peak β - Si_3N_4 ที่ peak (210), 2θ ($\text{CuK}\alpha$) มีค่าเท่ากับ 2.49



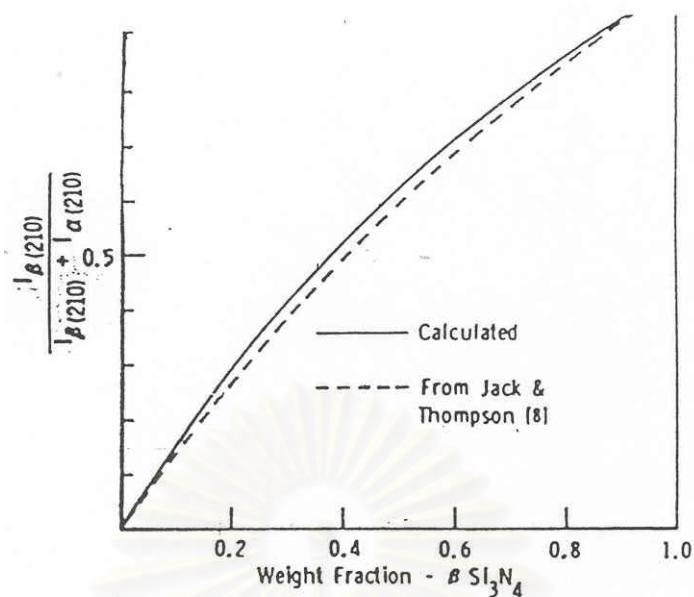
รูปที่ 4.9 ข้อมูล XRD ของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น $3\ \mu\text{m}$ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

นำค่า Relative integrated intensity จากตารางที่ 4.8 มาเปรียบเทียบกับ calibration curve จากรูปที่ 4.10 จะได้ค่า weight fraction ของ β - Si_3N_4 ที่เหลือก็คือปริมาณเฟส α - Si_3N_4 สรุปได้ดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ปริมาณของ α - Si_3N_4 และ β - Si_3N_4 ของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

| RBSN size (μm) | ปริมาณ α - Si_3N_4 (%) | ปริมาณ β - Si_3N_4 (%) |
|-----------------------------|---|--|
| 3 | 90 | 10 |
| 6 | 86 | 14 |
| 12 | 83 | 17 |
| Commercial * | 81 | 19 |

* [กันยาทิพย์ ตันติคมน์, 2543]

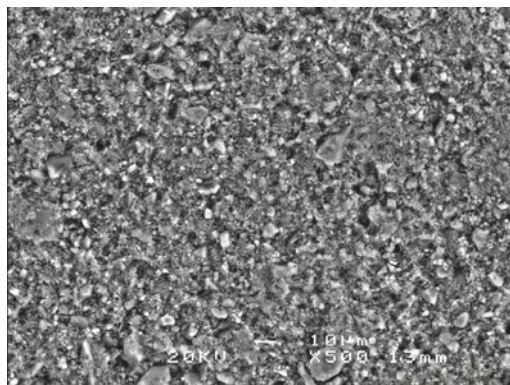
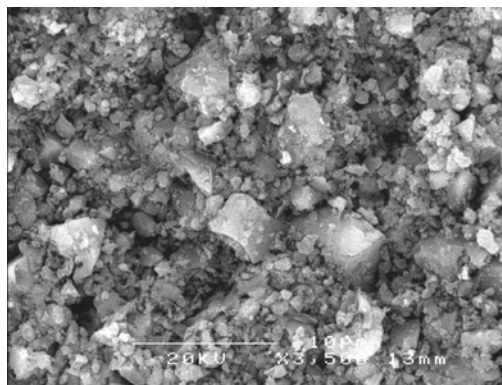
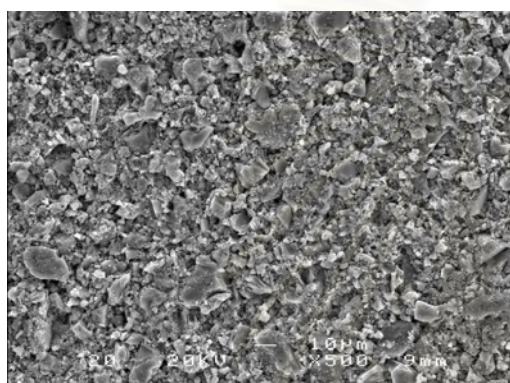
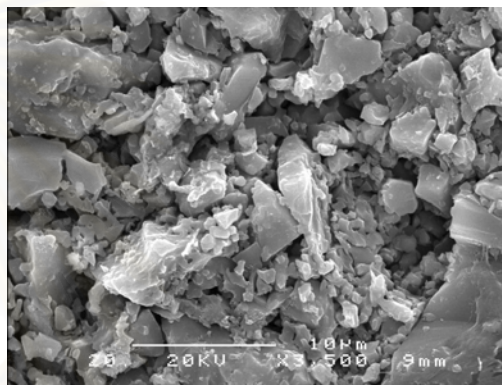
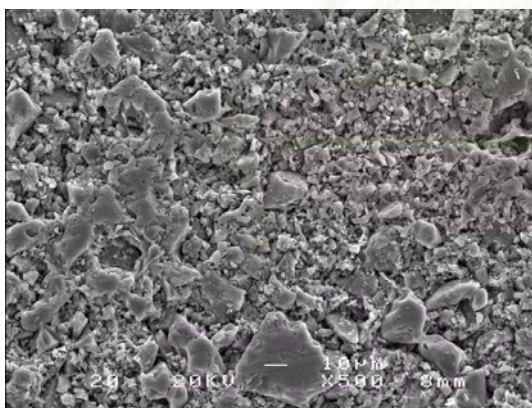
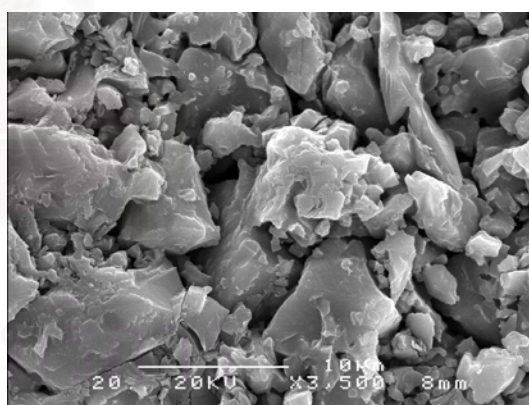


รูปที่ 4.10 Calibration curve แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง integrated intensity ของ α - Si_3N_4 เทียบกับ weight fraction ของ β - Si_3N_4 [Charles and Donald, 1977]

จากตารางที่ 4.9 พบว่าปริมาณ α - Si_3N_4 มีแนวโน้มที่จะเกิดมากขึ้นเมื่อขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นเล็กลง โดยที่ชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอน 3 ไมครอนมีปริมาณของ α - Si_3N_4 ถึง 90% ซึ่งมากกว่าชิ้นงานเชิงพาณิชย์ที่มีปริมาณเพียง 81% ทำให้ได้สมบัติบางอย่างมีค่าสูงกว่า ดังจะได้อภิปรายในบทต่อไป

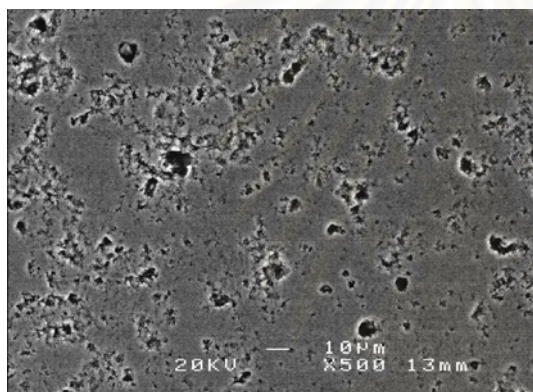
4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM) ของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa ได้ผลดังรูปที่ 4.11 และรูปที่ 4.12

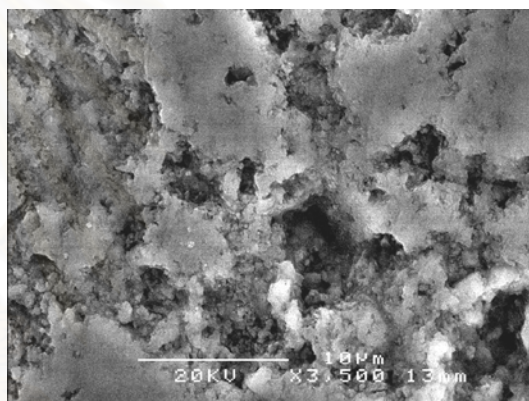
a) preform ขนาด 3 μm (x500)b) preform ขนาด 3 μm (x3500)c) preform ขนาด 6 μm (x500)d) preform ขนาด 6 μm (x3500)e) preform ขนาด 12 μm (x500)f) preform ขนาด 12 μm (x3500)

รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้อง SEM ของชิ้นงาน Preform ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

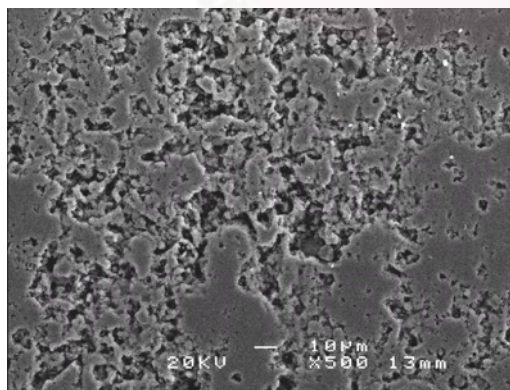
จากรูปที่ 4.11 แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน Preform ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นแตกต่างกัน ซึ่ง green compact ผ่านการอัดแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa จากรูปพบว่าอนุภาคของซิลิคอนมีขนาดแตกต่างกัน โดยชิ้นงาน preform ที่มีขนาดผงเริ่มต้นเฉลี่ย 3 ไมครอนพบว่าส่วนใหญ่มีขนาดอนุภาคเล็กประมาณ 1-2 ไมครอน และพบขนาดอนุภาคประมาณ 3-4 ไมครอน กระจายอยู่ทั่วไปในโครงสร้าง ส่วนชิ้นงาน preform ที่มีขนาดผงเริ่มต้นเฉลี่ย 6 ไมครอนพบว่าส่วนใหญ่มีขนาดอนุภาคเล็กประมาณ 3-4 ไมครอน และพบขนาดอนุภาคประมาณ 7-8 ไมครอน กระจายสลับกันทั่วไปในโครงสร้าง และสำหรับชิ้นงาน preform ที่มีขนาดผงเริ่มต้นเฉลี่ย 12 ไมครอนพบว่าอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาด 10-12 ไมครอนกระจายอยู่ทั่วไป โดยที่ชิ้นงาน preform ที่มีขนาดผงเริ่มต้นเฉลี่ยทั้ง 3 ขนาด พบว่าอนุภาคมีการเกาะกันแบบไม่สม่ำเสมอ บางบริเวณมีอนุภาคเกาะกันแน่น ส่วนบางบริเวณมีอนุภาคเกาะกันหลวมๆ ซึ่งจะพบรูพรุนเกิดขึ้นกระจายทั่วไปในโครงสร้าง



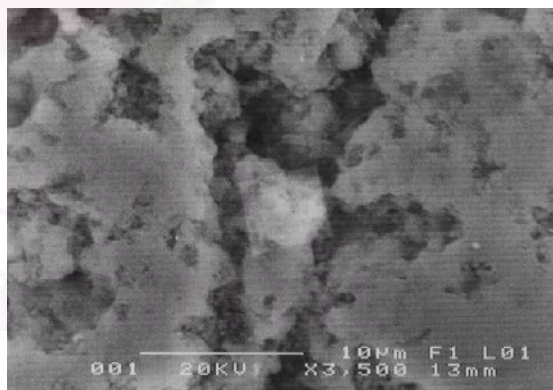
a) RBSN ขนาด 3 μm (x500)



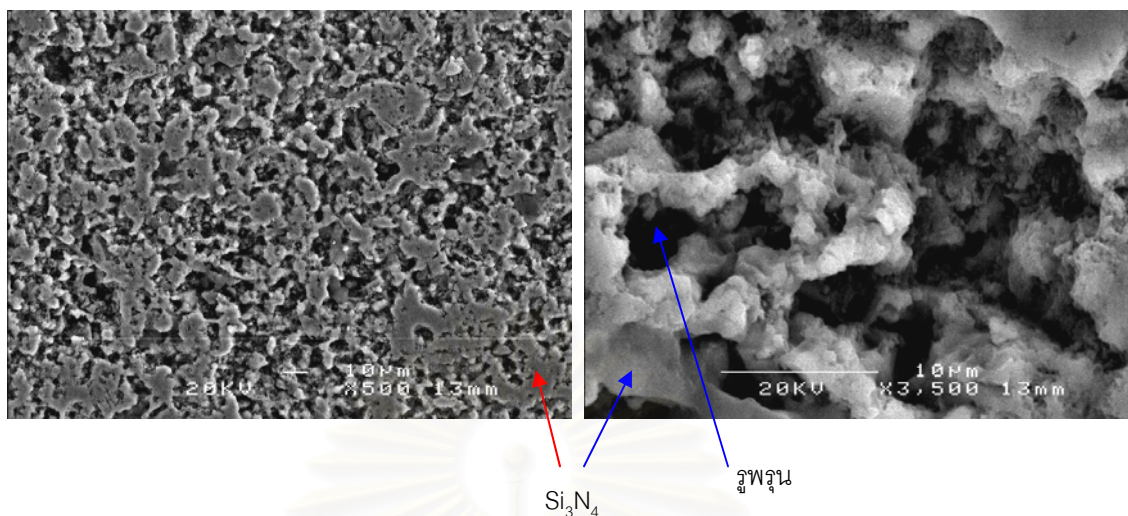
b) RBSN ขนาด 3 μm (x3500)



c) RBSN ขนาด 6 μm (x500)



d) RBSN ขนาด 6 μm (x3500)

e) RBSN ขนาด 12 μm (x500)f) RBSN ขนาด 12 μm (x3500)

รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้อง SEM ของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

จากรูปที่ 4.12 แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน RBSN ที่ green compact ผ่านการอัดแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa โดยพบว่าโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นซิลิคอนไนไตรด์เกือบทั้งหมด โดยการกระจายตัวของซิลิคอนไนไตรด์ไม่สม่ำเสมอ มีบริเวณเนื้อซิลิคอนไนไตรด์ที่เกาะกันแน่นเป็นบริเวณขนาดใหญ่บ้างเล็กบ้าง สลับกับบริเวณที่ซิลิคอนไนไตรด์เกาะกันหลวมๆ ทำให้พบรูพรุนอยู่ทั่วไปในโครงสร้าง และยังพบว่าชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 3 ไมครอนจะมีบริเวณที่เป็นรูพรุนน้อยกว่า อีกทั้งรูพรุนมีขนาดเล็กและตื้นกว่าชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 และ 12 ไมครอน โดยเฉพาะผงซิลิคอนเริ่มต้นขนาด 12 ไมครอน นั้นพบว่าอนุภาคเกาะกันหลวมๆ อีกทั้งยังมีรูพรุนที่ลึกและใหญ่โดยในบางบริเวณมีขนาดมากกว่า 10 ไมครอน

4.5 ผลการศึกษาการเกิดออกซิเดชัน

4.5.1 ผลการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูง

ผลจากการนำชิ้นงาน RBSN ที่ green compact มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 3 ไมครอน ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa เผาในเตาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 700, 800, 900 และ 1000 °C เป็นเวลาประมาณ 20 ชั่วโมง ทำการจับเวลา และชั่งน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นขณะเผา ได้ผลดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเฉลี่ยของชิ้นงานที่ผ่านการเผาในบรรยากาศ

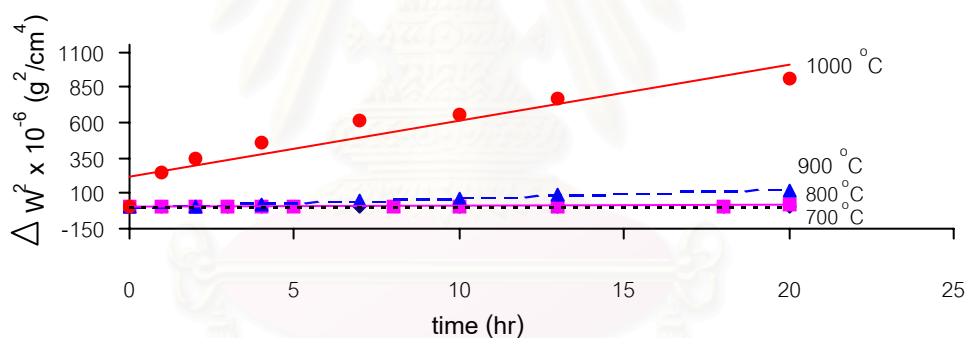
| เวลา (ช.ม.) | น.น. ที่เพิ่มขึ้น (g) x 10 ⁻⁴ | | | |
|-------------------------------|--|--------------------|--------------------|---------------------|
| | เมื่อเผาที่ 700 °C | เมื่อเผาที่ 800 °C | เมื่อเผาที่ 900 °C | เมื่อเผาที่ 1000 °C |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1 | 10 | - | 352 |
| 2 | 11 | 25 | 83 | 420 |
| 3 | 14 | 33 | - | - |
| 4 | 18 | 35 | 118 | 485 |
| 5 | - | 44 | - | - |
| 7 | 20 | - | 164 | 563 |
| 8 | - | 51 | - | - |
| 10 | 24 | 63 | 195 | 580 |
| 13 | 29 | 66 | 226 | 628 |
| 18 | 43 | 74 | - | - |
| 20 | 43 | 98 | 275 | 684 |
| พื้นที่ผิว (cm ²) | 23.25 | 24.41 | 24.68 | 22.72 |

4.5.2 ผลการหาค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน

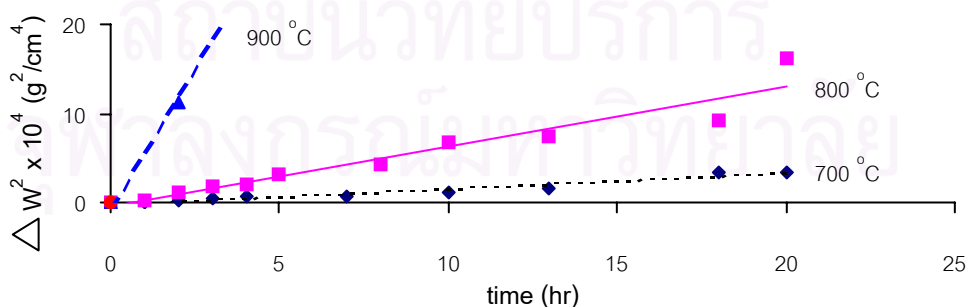
ผลจากตารางที่ 4.10 นำไปคำนวณหาค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา (ΔW) จากนั้นคำนวณหาค่า (ΔW^2) สรุปได้ดังตารางที่ 4.11 จากนั้นนำค่าที่ได้ไป plot กราฟระหว่าง ΔW^2 และ เวลา (ชั่วโมง) เพื่อหาค่า k_p จากความชันของกราฟ ดังรูปที่ 4.13 และทำการ plot กราฟระหว่าง $\log k_p$ และ $1/T$ (K) ดังรูปที่ 4.14 โดยค่าที่คำนวณได้ต่างๆ สรุปดังตารางที่ 4.12 และทำการคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นที่เกิดออกซิเดชัน สรุปได้ดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.11 น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน RBSN ที่ผ่านการเผาในบรรยากาศ

| เวลา (ข.ม.) | $\Delta W \times 10^4$ (g) | | | | $\Delta W^2 \times 10^8$ (g ²) | | | |
|----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| | เมื่อเผาที่ 700 °C | เมื่อเผาที่ 800 °C | เมื่อเผาที่ 900 °C | เมื่อเผาที่ 1000 °C | เมื่อเผาที่ 700 °C | เมื่อเผาที่ 800 °C | เมื่อเผาที่ 900 °C | เมื่อเผาที่ 1000 °C |
| 1 | 0.04 | 0.41 | - | 15.50 | 0.00 | 0.17 | - | 240.25 |
| 2 | 0.47 | 1.02 | 3.36 | 18.49 | 0.22 | 1.04 | 11.29 | 341.88 |
| 3 | 0.60 | 1.35 | - | - | 0.36 | 1.82 | - | - |
| 4 | 0.77 | 1.43 | 4.78 | 21.35 | 0.59 | 2.04 | 22.85 | 455.82 |
| 5 | - | 1.80 | - | - | - | 3.24 | - | - |
| 7 | 0.86 | - | 6.65 | 24.78 | 0.74 | - | 44.22 | 614.05 |
| 8 | - | 2.09 | - | - | - | 4.37 | - | - |
| 10 | 1.03 | 2.58 | 7.90 | 25.53 | 1.06 | 6.66 | 62.41 | 651.78 |
| 13 | 1.25 | 2.70 | 9.16 | 27.65 | 1.56 | 7.29 | 83.91 | 764.52 |
| 18 | 1.85 | 3.03 | - | - | 3.42 | 9.18 | - | - |
| 20 | 1.85 | 4.02 | 11.14 | 30.11 | 3.42 | 16.16 | 124.10 | 906.61 |

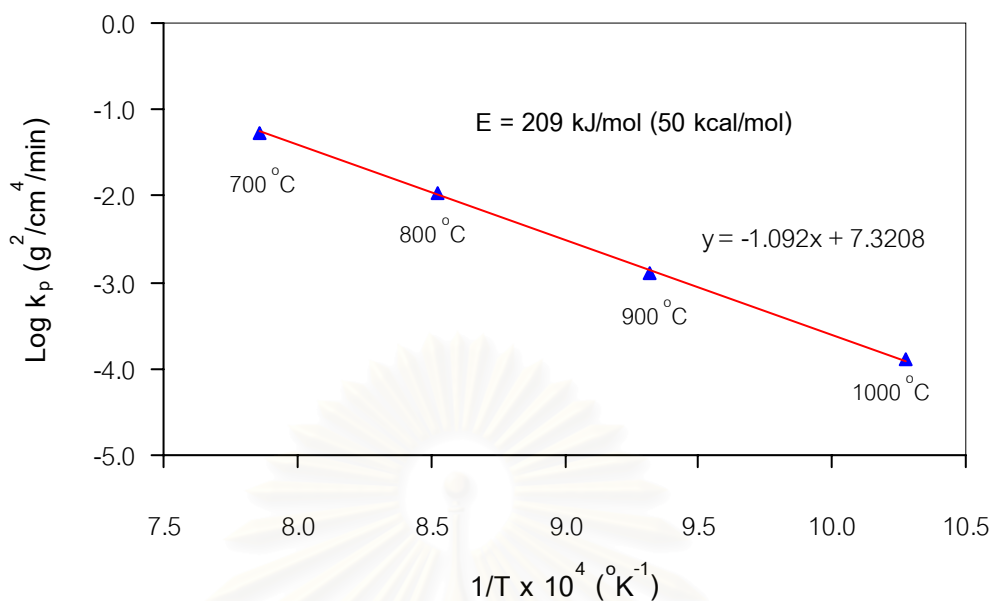


a) เส้นความสัมพันธ์ของการเกิดออกซิเดชันในแต่ละอุณหภูมิ



b) เส้นความสัมพันธ์ของการเกิดออกซิเดชันเฉพาะที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C

รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ของ ΔW^2 (g²) กับ เวลา (ชั่วโมง) ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า k_p ($\text{g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{min}$) และอุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันในแต่ละอุณหภูมิ

ตารางที่ 4.12 ค่าความสัมพันธ์ต่างๆ ที่ได้ในแต่ละอุณหภูมิการเกิดออกซิเดชัน

| | | | | |
|---|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T ($^{\circ}\text{C}$) | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| $1/T \times 10^4$ (K^{-1}) | 10.28 | 9.32 | 8.53 | 7.86 |
| k_p ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{min}^{-1}$) | 1.30×10^{-4} | 12.79×10^{-4} | 109.92×10^{-4} | 544.63×10^{-4} |
| $\text{Log } k_p$ ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{min}^{-1}$) | -3.89 | -2.89 | -1.96 | -1.26 |

จากรูปที่ 4.14 สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, Q) ได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ 3.10 ซึ่งได้จากความชันของกราฟ โดยสรุปค่าได้ดังตารางที่ 4.13 ซึ่งจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่จะทำให้ชิ้นงาน RBSN เกิดออกซิเดชัน (เกิดชั้นฟิล์มซิลิกาบนผิวชิ้นงาน) ระหว่างอุณหภูมิ 700-1000 $^{\circ}\text{C}$ มีค่าเท่ากับ 209 kJ/mole (50 kcal/mol)

ตารางที่ 4.13 ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 700 -1000 $^{\circ}\text{C}$

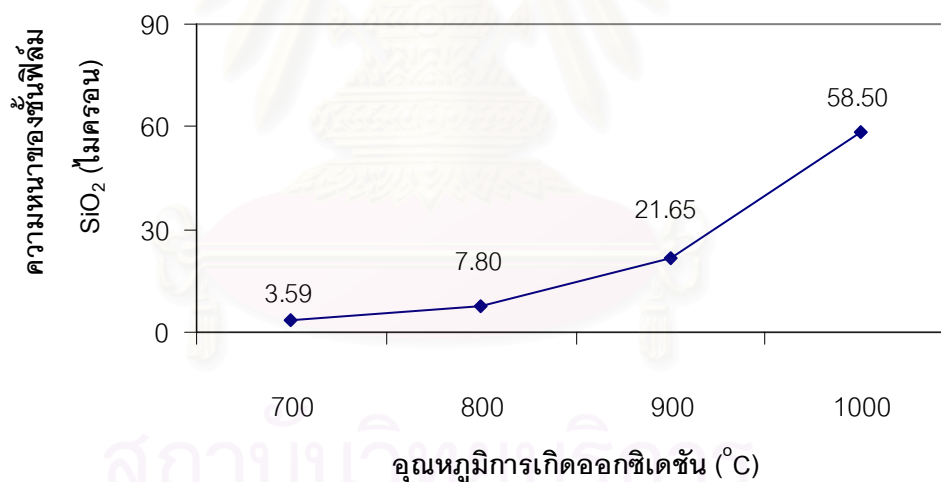
| | |
|----------------------|--|
| Activation energy, Q | อุณหภูมิการเกิดออกซิเดชัน 700 -1000 $^{\circ}\text{C}$ |
| E (kJ/mole) | 209.09 |
| E (kcal/mole) | 49.97 |

4.5.3 ผลการหาความหนาของชั้นฟิล์ม SiO_2

ผลจากคำนวณตามสมการที่ 3.11 จะสามารถทราบถึงความหนาของชั้นฟิล์มซิลิกาของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดบริเวณผิว ณ อุณหภูมิต่างๆ เมื่อเผาเป็นเวลา 20 ชั่วโมง สรุปได้ดังตารางที่ 4.14 และแสดงความหนาของชั้นฟิล์มซิลิกาในแต่ละอุณหภูมิการเกิดออกซิเดชันได้ดังรูปที่ 4.15

ตารางที่ 4.14 สรุปความหนาของชั้นฟิล์มซิลิกาบนผิวของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน

| อุณหภูมิการเกิดออกซิเดชัน ($^{\circ}\text{C}$) | น้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (g) | พื้นที่ผิว (cm^2) | ความหนาของชั้นฟิล์ม SiO_2 (μm) |
|--|-------------------------|------------------------------|--|
| 700 | 0.0043 | 23.25 | 3.59 |
| 800 | 0.0098 | 24.41 | 7.80 |
| 900 | 0.0275 | 24.68 | 21.65 |
| 1000 | 0.0684 | 22.72 | 58.50 |



รูปที่ 4.15 ความหนาของชั้นฟิล์ม SiO_2 ในแต่ละอุณหภูมิการเกิดออกซิเดชัน เมื่อทำการเผาเป็นเวลา 20 ชั่วโมง

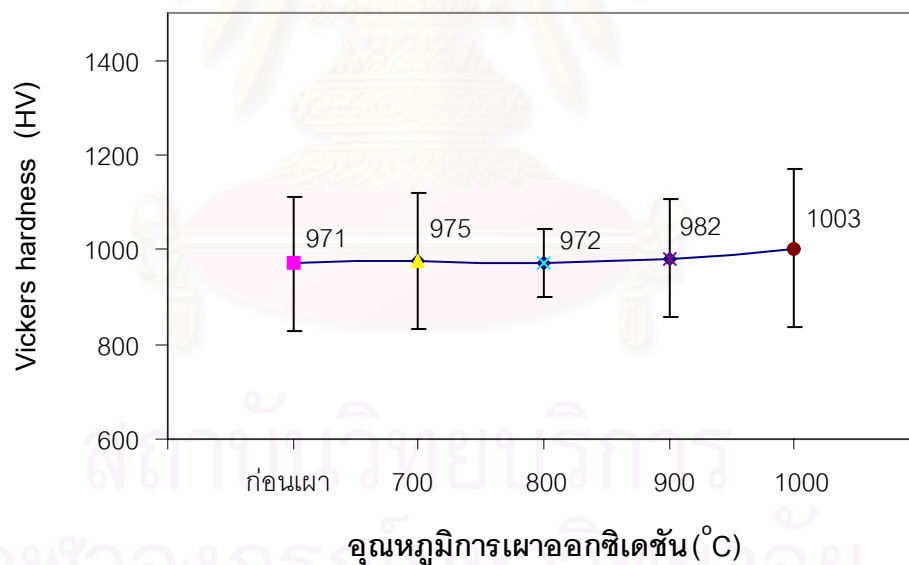
จากรูปที่ 4.15 พบว่าความหนาของชั้นฟิล์มซิลิกา (SiO_2) ที่เกิดขึ้นบนผิวของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเกิดออกซิเดชันสูงขึ้น ซึ่งที่ 700°C พบว่าชั้นของ SiO_2 มีความหนาเพียงเล็กน้อย และชั้นของ SiO_2 จะหนาขึ้นเรื่อยๆ โดยเฉพาะที่ 1000°C พบว่าชั้นของซิลิกามีความหนาถึง 58 ไมครอน

4.5.4 ผลการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน

จากผลการทดลอง สามารถสรุปค่าความแข็งของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดังตารางที่ 4.15 โดยแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นขณะเผาต่อค่าความแข็งได้ดังรูปที่ 4.16

ตารางที่ 4.15 ความแข็งของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ

| อุณหภูมิที่เกิดออกซิเดชัน (°C) | Vickers Hardness (HV) | | จำนวนครั้งที่ทดสอบ |
|--------------------------------|-----------------------|--------|--------------------|
| | HV | STDV | |
| RBSN ก่อนเผา | 971.06 | 141.04 | 10 |
| 700 | 974.96 | 142.67 | 10 |
| 800 | 972.12 | 70.59 | 10 |
| 900 | 982.32 | 123.75 | 10 |
| 1000 | 1003.41 | 168.15 | 10 |



รูปที่ 4.16 ความแข็งของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ

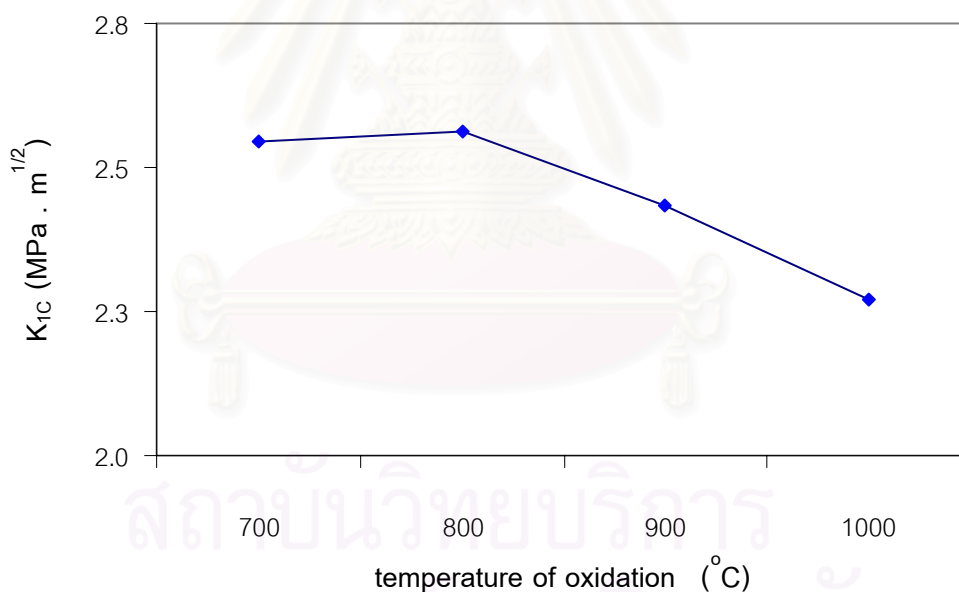
จากรูปที่ 4.16 แสดงค่าความแข็งของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาชิ้นงานเพิ่มสูงขึ้นจะได้ค่าความแข็งเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และพบว่ามีความเบี่ยงเบนมาตรฐานแต่ละตัวอย่างสูง แสดงถึงว่าค่าที่ได้อาจไม่แตกต่างกันมากนัก

4.5.5 ผลการวัดค่า Fracture toughness, K_{1C}

ผลการวัดค่า Fracture toughness หรือ K_{1C} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ สรุปค่าได้ดังได้ดังตารางที่ 4.16 โดยแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่เกิดออกซิเดชันต่อค่า K_{1C} ได้ดังรูปที่ 4.17

ตารางที่ 4.16 ค่า K_{1C} ของชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดวงชิลิคอนเริ่มต้น 3 ไมครอน โดย green compact ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และผ่านการ CIP ที่ 300 MPa

| Temperature of Oxidation ($^{\circ}\text{C}$) | Fracture toughness, K_{1C} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) |
|---|--|
| ก่อนเผา | 2.62 |
| 700 | 2.54 |
| 800 | 2.56 |
| 900 | 2.43 |
| 1000 | 2.27 |

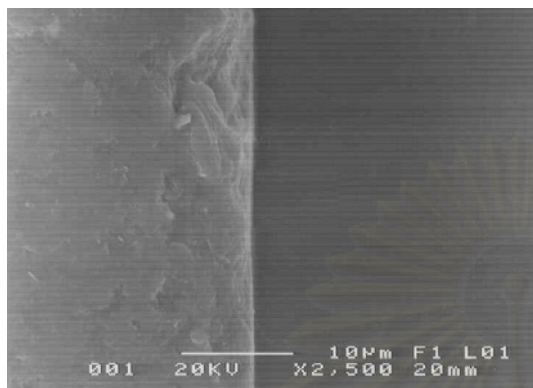


รูปที่ 4.17 ค่า K_{1C} ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ

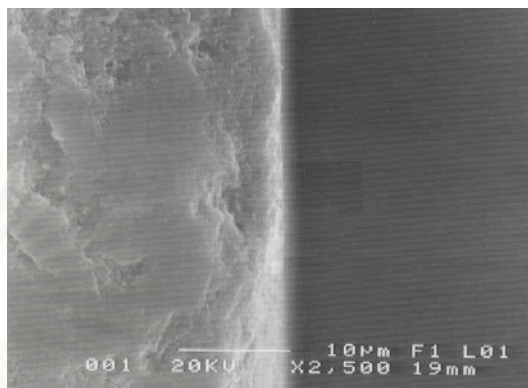
จากรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่อชิ้นงาน RBSN เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะได้ค่า Fracture toughness ลดลง

4.5.6 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชั้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด

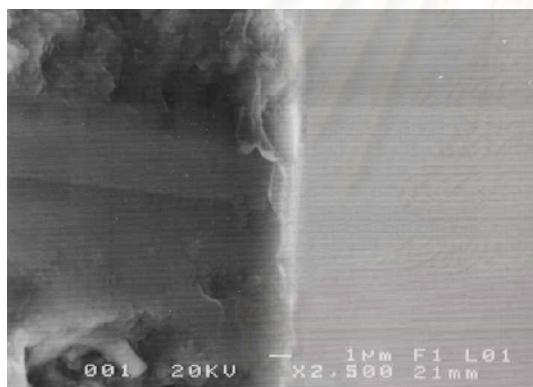
จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชั้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยกล้อง SEM ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.18



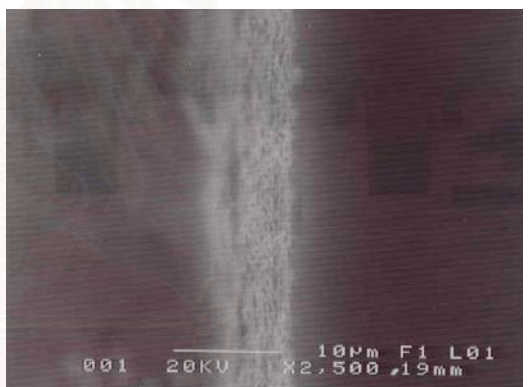
a) เผาที่ 700 °C (x2500)



b) เผาที่ 800 °C (x2500)



c) เผาที่ 900 °C (x2500)



d) เผาที่ 1000 °C (x2500)

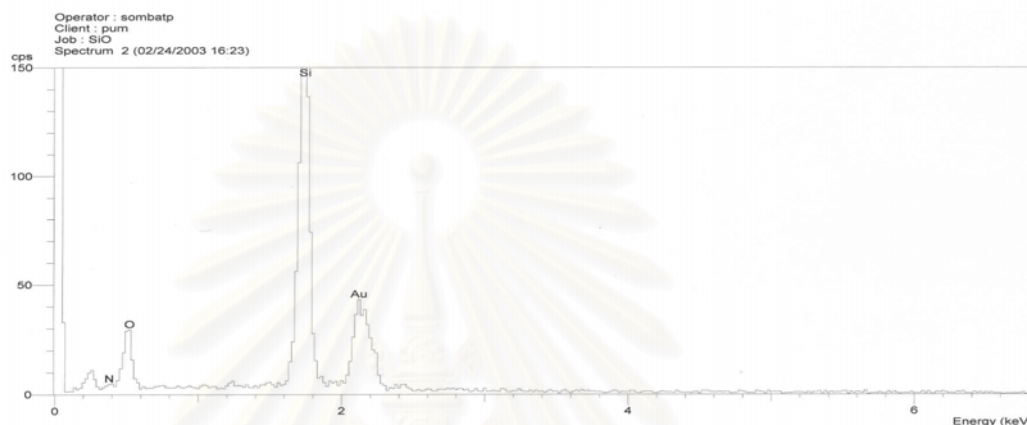
รูปที่ 4.18 ความหนาของชั้นฟิล์ม SiO_2 ของชั้นงาน RBSN ที่ทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ ตรวจสอบด้วยกล้อง SEM

จากรูปที่ 4.18 พบว่าชั้นงาน RBSN จะเกิดชั้นของ SiO_2 ชั้นบริเวณผิว โดยพบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะยิ่งพบชั้นของ SiO_2 หนามากขึ้น ซึ่งที่ 700 °C พบว่าชั้นของ SiO_2 แทบจะมองไม่เห็น และชั้นของ SiO_2 จะหนาขึ้นเรื่อยๆ โดยเฉพาะที่ 1000 °C จะเห็นชั้นของซิลิกาได้อย่างชัดเจน

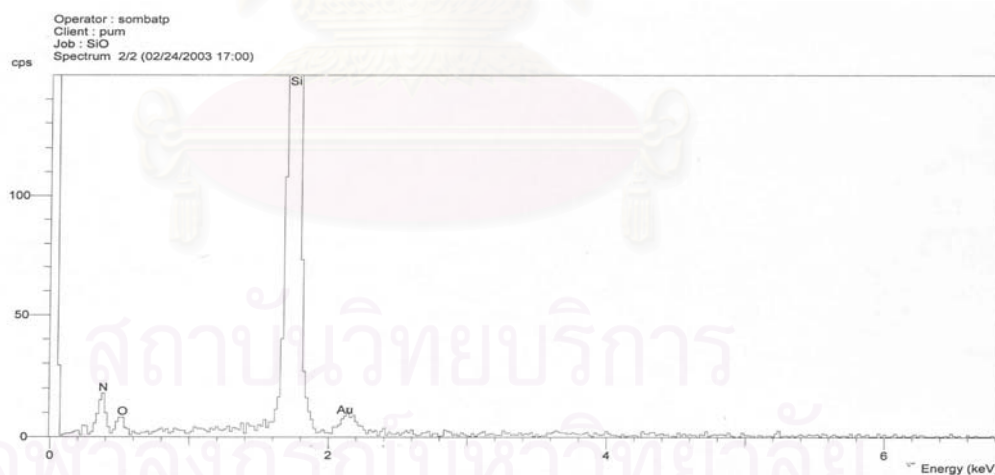
4.5.7 ผลการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีด้วย Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

ร่วมกับการทำ Mapping

ผลจากการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วย Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) แสดงดังรูปที่ 4.19 (อุณหภูมิอื่นแสดงในภาคผนวก จ.) และผลจากการ mapping แสดงได้ดังรูปที่ 4.20



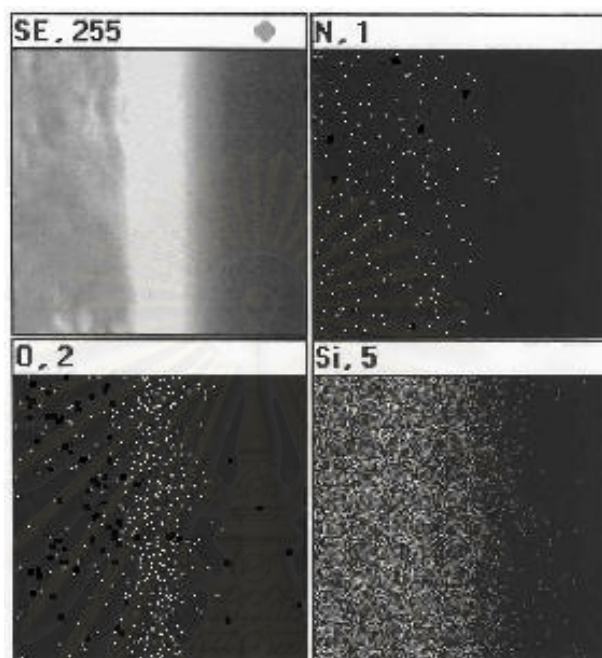
a) ส่วนผสมบริเวณผิวของชิ้นงาน RBSN



b) ส่วนผสมบริเวณภายในชิ้นงาน RBSN

รูปที่ 4.19 ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่ 1000 °C
ที่บริเวณผิวเทียบกับภายในชิ้นงาน

จากรูปที่ 4.19 เมื่อเปรียบเทียบรูป a) เป็นส่วนผสมบริเวณผิว และ b) เป็นส่วนผสมบริเวณภายในชิ้นงาน พบว่ามีออกซิเจนเกิดขึ้นที่บริเวณผิวในปริมาณที่มากกว่า



รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาค และ mapping ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่ 1000 °C

จากรูปที่ 4.20 เมื่อพิจารณาที่บริเวณภายในชิ้นงานจะตรวจพบไนโตรเจนกระจายตัวอยู่ทั่วไป ส่วนซิลิคอนพบว่าการกระจายตัวในสัดส่วนที่หนาแน่น และพบออกซิเจนกระจายตัวไปด้วยเล็กน้อย ส่วนบริเวณผิวของชิ้นงานพบว่าไนโตรเจนและซิลิคอนกระจายตัวเบาบางลง ขณะที่พบว่าออกซิเจนกระจายตัวในสัดส่วนที่หนาแน่นขึ้นเป็นลักษณะแนวเส้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5 อภิปรายผลการทดลอง

จากผลการทดลองที่ได้ในบทที่ 4 มีข้อสังเกตหลายประการทั้งที่เกี่ยวกับผลของขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่อสมบัติต่างๆ ของชิ้นงานพรีฟอร์มและชิ้นงานรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ (Reaction-bonded silicon nitride, RBSN) และที่เกี่ยวกับการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน RBSN ดังจะได้กล่าวในรายละเอียดต่อไปนี้

5.1 สมบัติของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่าง ๆ

5.1.1 ความหนาแน่น

เมื่อชิ้นงานมีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นลดลง จะพบว่าทั้งชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN มีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน Preform จะพบว่าหลังจากผ่านการเผาขึ้นต้น (pre-sintering) แล้วชิ้นงานที่มีขนาดผงซิลิคอนที่เล็กกว่าจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากการที่ชิ้นงานที่มีขนาดผงเล็กจะมี driving force ในการเกิด sintering เพิ่มขึ้น จากสมการที่ 5.1

$$\text{driving force} = \Delta\mu = \mu_A - \mu_B = \gamma\Omega \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad [5.1]$$

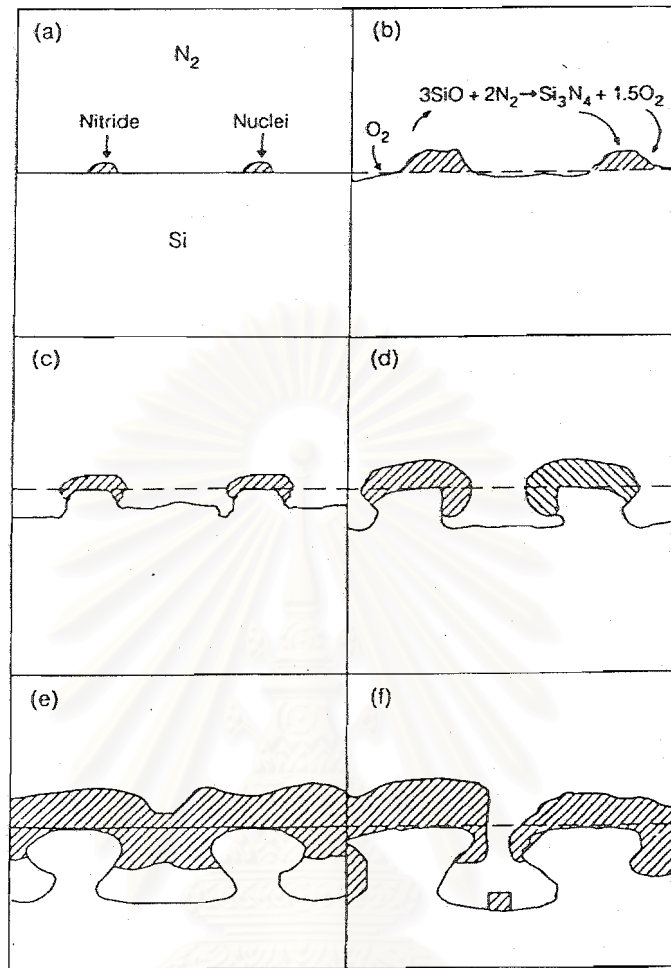
เมื่อ μ_A & μ_B คือค่า chemical potential ของบริเวณ surface source (A) และ surface sink (B) , γ คือค่า specific surface energy ของของแข็ง, Ω คือค่า molar volume ของของแข็ง และ R_1 & R_2 คือค่า principle radii of the curvature

จากสมการที่ 5.1 พบว่าเมื่อรัศมีของส่วนโค้งเล็กลง จะได้ค่า driving force เพิ่มขึ้น ดังนั้นจะช่วยให้การลดลงของพื้นที่ผิวได้มากขึ้น มีการถ่ายมวลได้มากขึ้น ทำให้ชิ้นงาน dense ได้ดีกว่า ดังนั้นจึงได้ความหนาแน่นที่มากกว่า และรูพรุนลดลงไปด้วย

เมื่อพิจารณาชิ้นงาน RBSN จะพบว่ามีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้พิจารณาจากการที่เมื่อชิ้นงานมีขนาดผงดเล็ก จะมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากขึ้นทำให้เมื่อทำการไนไตรเดชันก็จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าและมากกว่า ทำให้ได้ความหนาแน่นสูงขึ้น อีกทั้งได้รูพรุนที่เล็กและตันกว่าจึงทำให้มี % รูพรุนต่ำไปด้วย โดยที่ขนาดผงดซิลิคอนเริ่มต้น 3 ไมครอนมีรูพรุนประมาณ 6 % ซึ่งต่ำกว่าชิ้นงานเชิงพาณิชย์ที่มีรูพรุนประมาณ 11%

จากการตรวจสอบด้วย XRD พบว่ามีเฟสที่เกิดในโครงสร้าง 2 เฟสคือ α - Si_3N_4 และ β - Si_3N_4 โดยไม่พบซิลิคอนเหลือในโครงสร้าง โดยกลไกการเกิดเฟสในโครงสร้างของชิ้นงานเมื่อเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันนั้น ช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยาซิลิคอนจะทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนที่ผิวของซิลิคอนที่มีอนุภาคขนาดเล็ก เกิดเป็นชั้นของซิลิคอนไนไตรด์ที่ละเอียด โดยปฏิกิริยาจะเกิดได้ง่ายที่ผิว จากนั้นซิลิคอนจะแพร่ผ่านชั้นของซิลิคอนไนไตรด์เพื่อไปทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้บริเวณที่ซิลิคอนแพร่ออกไปเกิดเป็นช่องว่างขึ้นและไนโตรเจนก็จะแพร่ผ่านชั้นซิลิคอนไนไตรด์ที่เกิดก่อนเข้าไปทำปฏิกิริยากับซิลิคอนยังบริเวณช่องว่างที่เกิดขึ้นภายใน โดยปฏิกิริยาจะเกิดเข้าไปในอนุภาคของซิลิคอนเรื่อยๆ จนไนโตรเจนไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นของซิลิคอนไนไตรด์ได้ ดังนั้นขนาดอนุภาคผงดซิลิคอนที่เล็กกว่าจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ และปฏิกิริยาจะเกิดสิ้นสุดก่อนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งอาจจะเหลือซิลิคอนในโครงสร้างได้ [Jennings และ Richman, 1976] แสดงกลไกได้ดังรูปที่ 5.1

เมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน โดยพบว่าขนาดผงดซิลิคอนเริ่มต้นที่เล็กลงจะทำให้ชิ้นงาน Preform มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่สำหรับชิ้นงาน RBSN จะพบว่ามีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยเฉพาะชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3 ไมครอนซึ่งมีความหนาแน่นสูงถึง 2.61 กรัม/ซ.ม³ ทั้งนี้เนื่องจากชิ้นงาน Preform นั้นในขั้นการ sintering จะเป็นเพียงการลดพื้นที่ผิวและอนุภาคเกิดเป็นเกรน แต่ไม่ได้เปลี่ยนเฟสในโครงสร้างแต่อย่างใด ยังคงเป็นซิลิคอนเหมือนเดิมซึ่งมีความหนาแน่นในทางทฤษฎีเพียง 2.32 g/cm³ ขณะที่การทำไนไตรเดชันจะทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากซิลิคอนเป็นซิลิคอนไนไตรด์ซึ่งมีความหนาแน่นในทางทฤษฎีสูงถึง 3.19 g/cm³



รูปที่ 5.1 Diagram ของการเกิดซิลิคอนไนไตรด์ระหว่างกระบวนการ reaction-bonded silicon nitride [Atkinson et al., 1976]

5.1.2 ความแข็ง

จากการทดลองพบว่าเมื่อผงซิลิคอนมีขนาดเล็กลง จะได้ค่าความแข็งของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน Preform จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความแข็งเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่เมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน RBSN จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความแข็งอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากชิ้นงาน preform ซึ่งมีโครงสร้างเป็นซิลิคอนนั้น พบว่าขนาดผงซิลิคอนที่เล็กกว่าจะมีค่าความหนาแน่นที่สูงกว่า และมี % รูพรุนที่ต่ำกว่าด้วย ดังอภิปรายไว้ในเรื่องความหนาแน่น ส่วนชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดอนุภาคผงซิลิคอนเล็กกว่านอกจากมีความหนาแน่นที่มากกว่า มี % รูพรุนต่ำกว่า แล้วยังพบว่ามีโครงสร้างของเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ในโครงสร้างมากกว่าในชิ้นงานที่มีอนุภาคผงซิลิคอนเริ่มต้น

ขนาดใหญ่ ซึ่งเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ นี้จะมีความแข็งสูงกว่า $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ซึ่งส่งผลให้ได้ความแข็งเพิ่มขึ้น (อธิบายการเกิดเฟสในหัวข้อ 5.2)

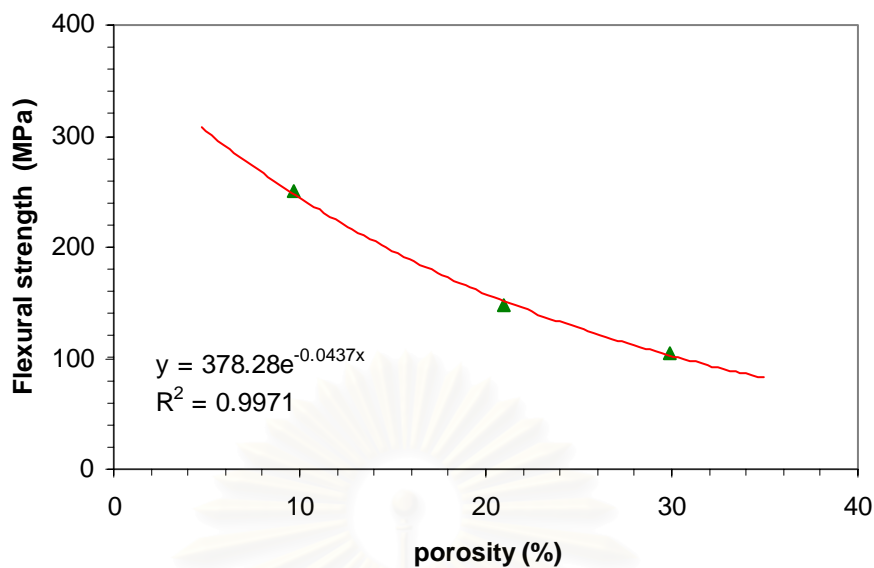
5.1.3 ความแข็งแรงต่อการตัด

จากการทดลองพบว่าเมื่อขนาดของผงซิลิคอนเล็กลง จะได้ค่าความแข็งแรงต่อการตัดของชิ้นงาน Preform และชิ้นงาน RBSN เพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน Preform จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความแข็งแรงต่อการตัดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน RBSN จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าความแข็งแรงต่อการตัดอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากชิ้นงาน preform มีโครงสร้างเป็นซิลิคอน โดยพบว่าชิ้นงาน preform ที่มีขนาดผงซิลิคอนที่เล็กกว่าจะมีค่าความหนาแน่นที่สูงกว่าและมี % รูพรุนที่ต่ำกว่าด้วย ดังอภิปรายไว้ในเรื่องความหนาแน่น จึงส่งผลให้ได้ค่าความแข็งแรงต่อการตัดเพิ่มขึ้น ส่วนชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดอนุภาคผงซิลิคอนเล็กกว่านั้นนอกจากมีความหนาแน่นมากกว่า มี % รูพรุนต่ำกว่าแล้วยังมีโครงสร้างของเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ในโครงสร้างมากกว่าในชิ้นงานที่มีอนุภาคผงซิลิคอนเริ่มต้นขนาดใหญ่ ซึ่งเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ นี้จะมีความแข็งสูงกว่า $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ซึ่งส่งผลให้ได้ความแข็งแรงต่อการตัดเพิ่มขึ้น (อธิบายการเกิดเฟสในหัวข้อ 5.2)

โดยสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงต่อการตัดกับสัดส่วน % รูพรุนในชิ้นงาน ดังสมการที่ 5.2 [William, 1994]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP) \quad [5.2]$$

เมื่อ σ_0 และ n เป็นค่าคงที่จากการทดลอง และ P คือสัดส่วนปริมาตรรูพรุนในชิ้นงาน ซึ่งจากสมการที่ 5.2 พบว่าเมื่อชิ้นงาน RBSN มีความหนาแน่นมากหรือมีรูพรุนในชิ้นงานน้อย จะทำให้ค่าความแข็งแรงต่อการตัดมีค่าเพิ่มขึ้น และผลจากการทดลองก็เป็นไปในแนวเดียวกับสมการที่ 5.2 โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงต่อการตัดและ % รูพรุน ของชิ้นงาน RBSN ได้ดังรูปที่ 5.2 ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้นจะได้ค่าความแข็งแรงต่อการตัดลดลง



รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงต่อการตัดและ % รูพรุน

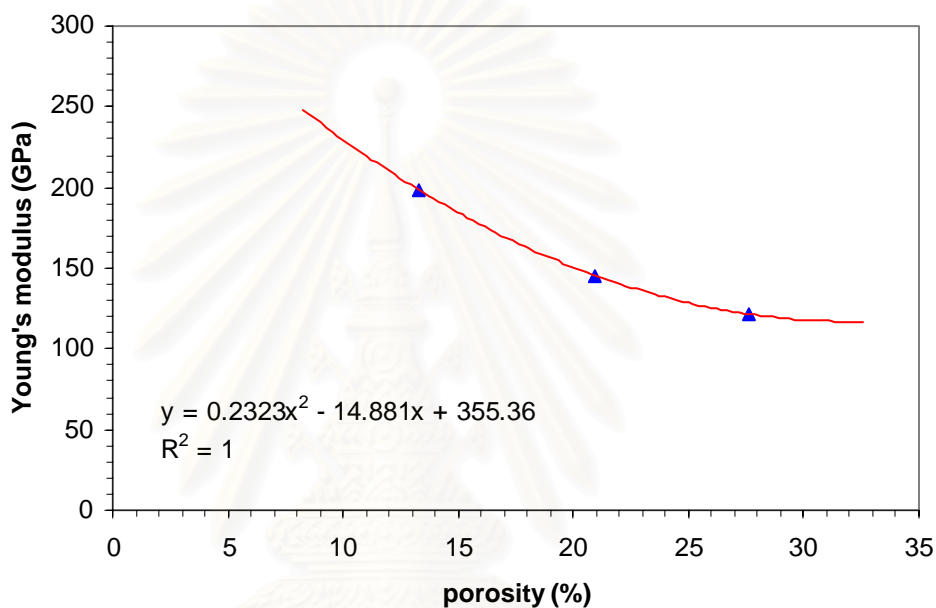
5.1.4 โมดูลัสของยัง

จากการทดลองพบว่าเมื่อขนาดของผงซิลิคอนเล็กลง จะได้ค่าโมดูลัสของยังเพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน Preform จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อค่าโมดูลัสของยังเล็กน้อย แต่เมื่อพิจารณาที่ชิ้นงาน RBSN จะพบว่าขนาดผงซิลิคอนส่งผลต่อโมดูลัสของยังอย่างเด่นชัด ทั้งนี้เหตุผลเดียวกันกับสมบัติด้านความแข็งแรงต่อการตัด คือเมื่อพิจารณาชิ้นงาน preform ซึ่งยังมีโครงสร้างเป็นซิลิคอน เมื่อมีขนาดผงซิลิคอนที่เล็กกว่าจะมีค่าความหนาแน่นที่สูงกว่าและมี % รูพรุนที่ต่ำกว่าด้วย ส่งผลให้ได้ค่าโมดูลัสของยังเพิ่มขึ้น ส่วนชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดอนุภาคผงซิลิคอนเล็กกว่านั้นนอกจากมีความหนาแน่นมากกว่า มี % รูพรุนต่ำกว่าแล้วยังมีโครงสร้างของเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ในโครงสร้างมากกว่าในชิ้นงานที่มีอนุภาคผงซิลิคอนเริ่มต้นขนาดใหญ่ ซึ่งเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ นี้จะมีความแข็งแรงสูงกว่า $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ซึ่งส่งผลให้ได้ค่าโมดูลัสของยังเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน (อธิบายการเกิดเฟสในหัวข้อ 5.2)

โดยสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสของยังกับสัดส่วน % รูพรุนในชิ้นงาน ดังสมการที่ 5.3 [William, 1994]

$$E = E_0 (1 - 1.9 P + 0.9 P^2) \quad [5.3]$$

เมื่อ E_0 คือ modulus of elasticity of the nonporous material และ P คือสัดส่วนปริมาตรรูพรุนในชิ้นงาน ซึ่งจากสมการที่ 5.3 พบว่าเมื่อชิ้นงาน RBSN มีความหนาแน่นมากหรือมีรูพรุนในชิ้นงานน้อย จะทำให้ค่าโมดูลัสของยังมีค่าเพิ่มขึ้น และยังมีสัดส่วนปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้นยิ่งได้ค่าโมดูลัสของยังลดลงเป็นอย่างมาก และผลจากการทดลองนี้ก็เป็นที่ไปในแนวทางเดียวกับสมการที่ 5.3 โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสของยังและ % รูพรุน ของชิ้นงาน RBSN ได้ดังรูปที่ 5.3 ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้นจะได้ค่าโมดูลัสของยังลดลง



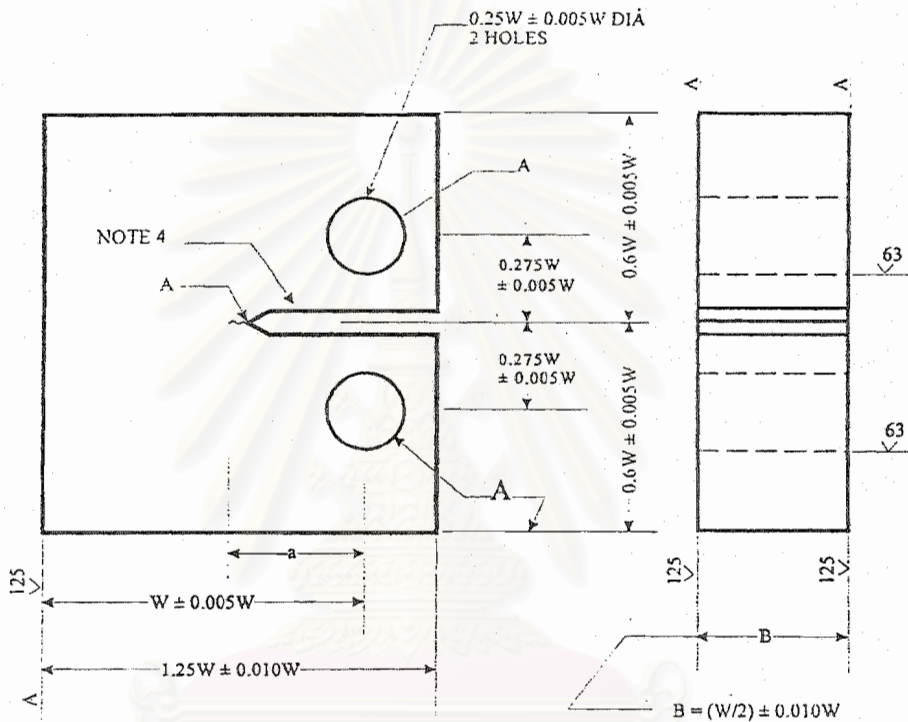
รูปที่ 5.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสของยังและ % รูพรุน

5.1.5 Fracture toughness, K_{1C}

จากการทดลองพบว่าเมื่อผงซิลิคอนมีขนาดเล็กลง จะได้ค่า Fracture toughness หรือ K_{1C} ของชิ้นงาน RBSN ลดลงตามไปด้วย ทั้งนี้เนื่องจากชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดอนุภาคผงซิลิคอนเล็กกว่า มีค่าความแข็งสูงกว่า (ดังได้อภิปรายในหัวข้อ 5.1.2) ซึ่งจากสมการหาค่า Fracture toughness (สมการที่ 3.7) พบว่าค่า K_{1C} จะเป็นสัดส่วนผกผันกับค่าความแข็งของชิ้นงาน แต่ทั้งนี้ค่าความแข็งที่ได้มีความเบี่ยงเบนมาตรฐานสูง อีกทั้งรอยแตกบนผิวชิ้นงานไม่คมทำให้การวัดความยาวรอยแตกที่ได้ไม่ชัดเจน ส่งผลให้การคำนวณค่า K_{1C} ในกรณีนี้เทียบกับค่าความแข็งนี้มีความไม่ชัดเจนตามไปด้วย อีกทั้งวิธีการทดสอบหาค่า K_{1C} แบบ Indentation Fracture ที่ใช้ในการทดลองนี้ไม่เหมาะที่จะนำมาทดสอบ เนื่องจากชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ

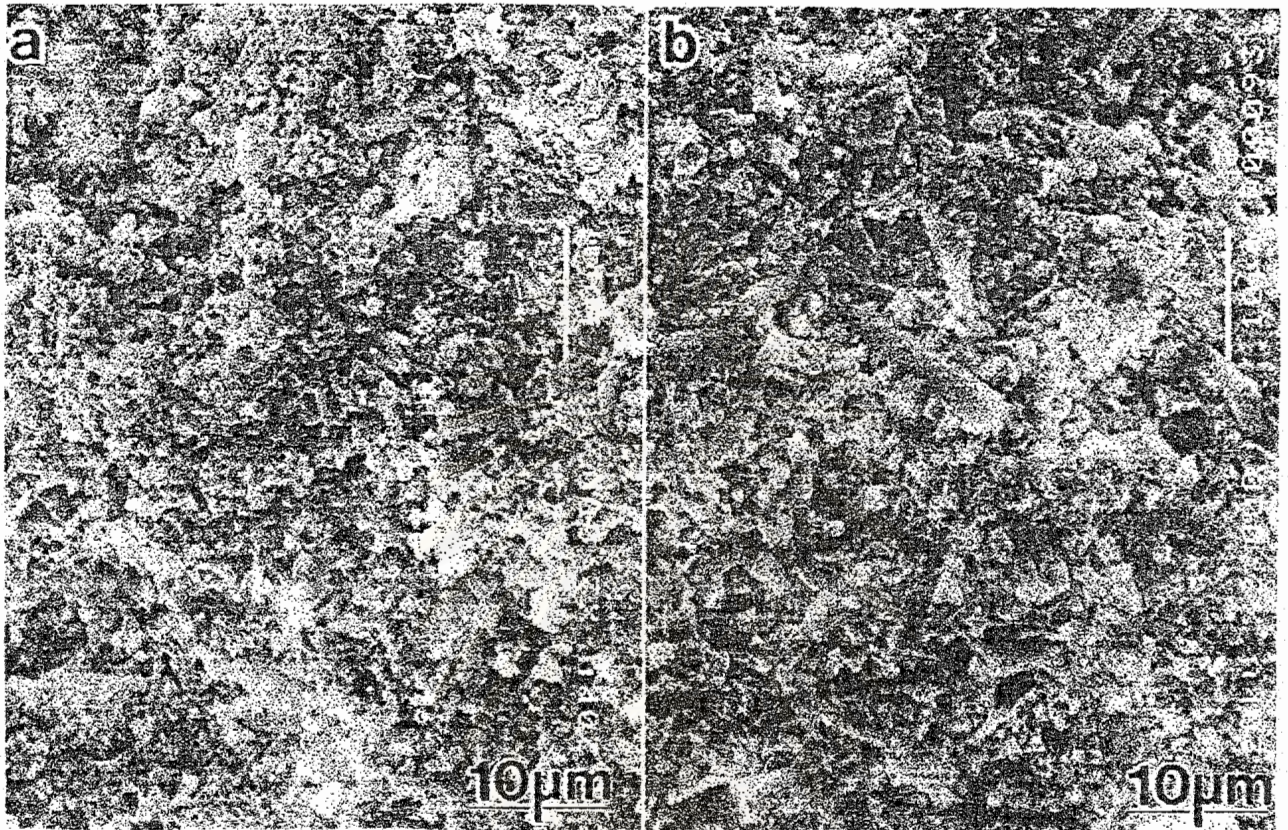
มีรอยแตกจากการกดที่ไม่คม โดยทั้งนี้วิธี Indentation Fracture จะเหมาะกับชิ้นงานที่มีความเปราะสูงและให้รอยแตกที่มีความคมเท่านั้น ตัวอย่างเช่นวัสดุประเภทแก้ว เป็นต้น

สำหรับวิธีที่เหมาะสมในการวัดค่า K_{Ic} ของชิ้นงาน RBSN ซึ่งมีรอยแตกที่ไม่คม ควรจะใช้วิธีทดสอบ compact ตามมาตรฐาน ASTM E 813 โดยเตรียมชิ้นงาน ดังรูปที่ 5.4 ซึ่งมีลักษณะเป็น edge-notched



รูปที่ 5.4 ชิ้นงานทดสอบสำหรับหาค่า K_{Ic} [ASTM E1820-01, pp.1046]

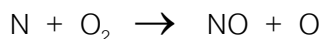
หรืออีกวิธีในการช่วยวิเคราะห์ค่า K_{Ic} คือการตรวจสอบโครงสร้างของชิ้นงาน RBSN เพื่อตรวจสอบลักษณะเฟสที่เกิดในโครงสร้าง เพราะจากการทดลองที่ผ่านมา เช่น การทดลองของ Lee และคณะ [2001] ที่พบว่าชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นใหญ่จะให้ค่าความแข็งแรงที่ต่ำกว่า แต่จะให้ค่า Fracture strength และค่า Fracture toughness มากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นใหญ่ จะเกิดการโตของเกรนซิลิคอนในไตรด์ที่เป็นแท่งยาว (rod-like Si_3N_4 grain) ขึ้นเป็นจำนวนมาก ดังรูปที่ 5.5 ซึ่งชิ้นงานที่มีผงซิลิคอนขนาดใหญ่จะมี rod-like Si_3N_4 ที่โตกว่าและมากกว่า ซึ่งจะส่งเสริมการ crack bridging และ crack deflection ได้ดีกว่า ทำให้มีค่า K_{Ic} สูง



รูปที่ 5.5 Fracture surfaces ที่ได้จากกล้อง SEM ของชิ้นงาน GPSed-RBSN ของ
 a) ผงซิลิคอนขนาด 2 μm และ b) ผงซิลิคอนขนาด 7 μm [Lee และคณะ, 2001]

5.2 ปริมาณเฟสในโครงสร้างของชิ้นงาน RBSN ที่ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นต่างๆ

จากผลการทดลอง พบว่าปริมาณ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ มีแนวโน้มที่จะเกิดมากขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคผงซิลิคอนเริ่มต้นลดลง ทั้งนี้เมื่อพิจารณาชิ้นงานที่มีขนาดของอนุภาคผงเล็กกว่า จะมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้มีออกซิเจนจำนวนน้อยๆ บริเวณผิวของซิลิคอน ซึ่งออกซิเจนเหล่านี้จะสามารถเปลี่ยนไนโตรเจนอะตอม (active nitrogen) ไปเป็นไนโตรเจนโมเลกุลได้ดังปฏิกิริยา [2.12] และ [2.13] ดังแสดงด้านล่าง



โดยที่ไนโตรเจนโมเลกุลที่เกิดขึ้นจะส่งเสริมให้เกิดเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ เนื่องจากผลิตภัณฑ์เกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส และไนโตรเจนอะตอมจะส่งเสริมให้เกิดเฟส $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ดังนั้นการที่มีพื้นที่ผิวมากจะส่งผลให้เกิดเฟสแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ขึ้นบริเวณพื้นที่ทำปฏิกิริยา (พื้นที่ผิวที่ปกติจะถูกปกคลุมด้วยออกไซด์) ทำให้อัตราส่วนของ α/β เพิ่มขึ้น [Jennings, 1983]

และพบว่า $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ และ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ จะเกิดได้ในทั้ง 2 ขนาด โดยไม่คำนึงถึงขนาดผงเริ่มต้น [Lee et al., 2001] ซึ่งสัดส่วนของ $\beta/(\alpha+\beta)$ จะขึ้นกับขนาดของผง โดยที่ผงขนาดใหญ่จะพบว่า $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ เปลี่ยนไปเป็น $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ได้เร็วกว่าผงขนาดเล็ก เพราะผงขนาดใหญ่มีเฟสของเหลวมากกว่านั่นเอง ทั้งนี้เนื่องจากผงขนาดใหญ่จะมีชั้นของซิลิกาปกคลุมน้อยกว่าและจากการกระจายตัวของ additive เป็นแบบ heterogeneous มากกว่าผงขนาดเล็กถึงแม้ว่าปริมาณ additive จะเท่ากัน ซึ่งจะส่งผลให้เกิดเฟสของเหลวมากขึ้นทำให้ได้สัดส่วนของ $\beta/(\alpha+\beta)$ เพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

Yasutomi และคณะ [1997] ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดไนโตรเดชันของอนุภาคซิลิคอน พบว่าชั้นของ Si_3N_4 จะบางลงเมื่อขนาดผงลดลง และชั้นของ Si_3N_4 นี้จะเกิดขึ้นเมื่อเริ่มเกิดไนโตรเดชันที่อุณหภูมิ 1100-1250 °C ระหว่างผงซิลิคอนและชั้นของออกไซด์ด้านนอก ซึ่งพบว่าชั้นของซิลิคอนไนไตรด์ที่เกิดขึ้นมีความบางประมาณ 10-50 nm มีผลทำให้การเกิดไนโตรเดชันช้าลง เนื่องจากปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยการแพร่ ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งการที่ผงขนาดเล็กมีชั้นซิลิคอนไนไตรด์ที่บางกว่าผงขนาดใหญ่จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชันได้ดีกว่าด้วย

5.3 การเกิดออกซิเดชันของรีเอกซ์บอนด์ซิลิคอนไนไตรด์

5.3.1 ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน RBSN

จากการทดลองนี้ พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้ชิ้นงาน RBSN ที่มีขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 3 ไมครอน เกิดออกซิเดชันระหว่างอุณหภูมิ 700-1000 °C (เกิดชั้นฟิล์มซิลิกาขึ้นบนผิวชิ้นงาน) มีค่าเท่ากับ 209 kJ/mol (50 kcal/mol) ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับการทดลองที่ผ่านมา

เช่นในการทดลองของ Horton [1969] ได้ทดสอบออกซิเดชันของผงซิลิคอนไนไตรด์บริสุทธิ์ในอากาศแห้งที่อุณหภูมิระหว่าง 1065-1340 °C Horton ได้ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 255 kJ/mol หรือในการทดลองของ Fitzer และ Ebi [1974] พบว่าการเกิดออกซิเดชันมี 3 ช่วงที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1600 °C โดยได้ค่าพลังงานกระตุ้นแตกต่างกัน 3 ค่า โดยที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 °C, 1200-1400 °C และ 1400-1600 °C จะเกิดซิลิกาด้วยพลังงานกระตุ้น 151 kJ/mole, 90 kJ/mole และ 280 kJ/mole ตามลำดับ หรือในการทดลองอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันของซิลิคอนไนไตรด์

| Investigators | Temperature range (K) | Activation energy, Q (kJ/mol) |
|-----------------|-----------------------|-------------------------------|
| Deal และ Grove | 1073-1473 | 119.3 |
| Du และคณะ | 1373-1673 | 464 |
| Choi และคณะ | 1273-1573 | 330 |
| Hirai และคณะ | 1823-1923 | 420 |
| Schiroky และคณะ | 1673-1873 | 276 |

[Jacobson, 1993]

5.3.2 ความแข็งของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน

จากการทดลองพบว่าเมื่อชิ้นงาน RBSN เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีค่าความแข็งเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากชั้นฟิล์มซิลิกาบนผิวของชิ้นงานนั่นเอง โดยเมื่อเปรียบเทียบความแข็งพบว่าซิลิกามีความแข็งมากกว่าคืออยู่ที่ 11.5-13.5 GPa ในขณะที่ RBSN มีค่าความแข็งอยู่ที่ประมาณ 11 GPa ซึ่งเมื่ออุณหภูมิการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจะได้ชั้นฟิล์มซิลิกามากขึ้น ทำให้ความแข็งโดยรวมของชิ้นงานเพิ่มขึ้นตามไปด้วย แต่จากผลการทดลองพบว่ามีความเบี่ยงเบนมาตรฐานมาก ทำให้ค่าความแข็งที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้อาจเพราะการเกิดของชั้นซิลิกามีความไม่สม่ำเสมอในโครงสร้าง โดยในแต่ละบริเวณบนผิวของชิ้นงานอาจจะ dense ไม่เท่ากัน และเมื่อพิจารณาจากภาพโครงสร้างจะพบว่าชั้นความหนาของซิลิกามีความลึกในแต่ละบริเวณไม่เท่ากันอีกด้วย

5.3.3 Fracture toughness, K_{1C} ของชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชัน

จากการทดลองพบว่าเมื่อชิ้นงาน RBSN เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีค่า Fracture toughness หรือ K_{1C} ของชิ้นงาน RBSN ลดลงตามไปด้วย ทั้งนี้เนื่องจากชิ้นงาน RBSN ที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงกว่าจะมีความหนาของชั้นซิลิกามากกว่า ซึ่งซิลิกาที่เกิดขึ้นส่งผลให้ชิ้นงานมีความเปราะมากขึ้น เนื่องจากซิลิกาเป็นเฟสที่มีความเปราะ ดังนั้นจึงส่งผลให้ชิ้นงานที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงขึ้นมีค่า K_{1C} ลดลง

และเช่นเดียวกับที่ได้กล่าวในหัวข้อ 5.1.5 การใช้วิธี Indentation Fracture ในการหาค่า K_{1C} ไม่เหมาะกับการทดสอบชิ้นงานในการทดลองนี้เนื่องจากชิ้นงานมีรอยแตกจากการกดไม่คม ดังนั้นค่า K_{1C} ที่ได้จากการทดลองนี้จึงไม่ชัดเจน

บทที่ 6

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลอง ผลของขนาดผงซิลิคอนต่อกระบวนการขึ้นรูปรีเอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรต์ และการเกิดออกซิเดชันของรีเอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรต์ สามารถสรุปได้ดังนี้

1. เมื่อขนาดอนุภาคผงซิลิคอนเริ่มต้นเล็กลง จะส่งผลให้ความหนาแน่น ความแข็งแรง ความแข็งแรงต่อการดัด และโมดูลัสของยัง มีค่าเพิ่มขึ้น และมีสัดส่วนปริมาณเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ เพิ่มขึ้น โดยสมบัติทางกลจะแปรตามความหนาแน่น % ฐพูน และ ปริมาณ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
2. ชิ้นงานพรีฟอร์มและชิ้นงานรีเอ็กชันบอนด์ซิลิคอนไนไตรต์ ที่ผ่านการ CIP จะได้ความหนาแน่น ความแข็งแรง ความแข็งแรงต่อการดัด และโมดูลัสของยัง มากกว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านการ CIP
3. ชิ้นงาน RBSN มีค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิระหว่าง 700-1000 °C เท่ากับ 209 kJ/mol (50kcal/mol)
4. เมื่ออุณหภูมิการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นฟิล์ม SiO_2 จะเพิ่มขึ้น

6.2 ข้อเสนอแนะ

1. จากการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงาน RBSN นั้นพบว่าหากใช้งานที่อุณหภูมิ 1000 °C ขึ้นไปพบว่ามีเกิดการเกิดขึ้นของชั้นฟิล์ม SiO_2 มากพอสมควร (58 ไมครอน เมื่อเผาเป็นเวลา 20 ชั่วโมง) ถึงแม้ว่าสมบัติต่างๆ ที่ได้อยู่ในค่าที่ยอมรับได้ แต่ก็ควรศึกษาการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิใช้งานจริงเพื่อให้แน่ใจว่าไม่เกิดปัญหาในการใช้งาน พร้อมทั้งหาแนวทางการป้องกันและแก้ปัญหาการเกิดออกซิเดชันนั้น
2. ในการใช้งานจริงของหัวฉีดในโรงไฟฟ้า อยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เสี่ยงต่อการเกิดการกัดกร่อน ดังนั้นควรทำการศึกษาสมบัติด้านทนต่อการกัดกร่อนของชิ้นงาน RBSN ด้วย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

กุลจิรา สุจิโรจน์ และเบญญา เชิดหิรัญกร. การผลิตและหาลักษณะเฉพาะของ Reaction-bonded silicon nitride. รายงานการวิจัยพัฒนาและวิศวกรรมฉบับสมบูรณ์, 2541.

กันยาทิพย์ ตันติคมน์. การขึ้นรูปและวิเคราะห์คุณลักษณะของรีแอกชั่นบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

วีรศักดิ์ หอมกระจ่าง. การเผาแบบปราศจากแรงดันของซิลิคอนไนไตรด์โดยใช้ฮีทเทียมนอกไซด์

อลูมิเนียมออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์เป็นสารปรับปรุงคุณสมบัติ. วิทยานิพนธ์ปริญญา

มหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.

ภาษาอังกฤษ

Atkinson, A., Leatt, P.J., Moulson, A.J., and Roberts, E.W. A Mechanism for the Nitridation of Silicon Powder Compacts. Journal of Materials Science (1974): 981-984.

Ekstrom, T., and Ingelstrom, N. Characterisation and Properties of Sialon Materials in Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics 5 (ed. S. Hampshire). Elsevier, 1992.

Fitzer, E., and Ebi, R. Kinetics Studies all the Oxidation of Silicon Carbide, in: Silicon Carbide-1973, ed. By R. C. Marshall et al, Columbia, SC, 1974.

Franz, I., And Langheinrich, W. Solid State Electron. vol. 14 (1971): 499.

Franz, I., And Langheinrich, W. Proc. Seventh Internat. Symp. Reactivity of Solid, ed. By J.S. Anderson et al, London, 1972.

Gogotsi, Y.G., and Grathwohl, G. Stress-Enhanced Oxidation of Silicon Nitride Ceramics. J. Amer. Ceram. Soc. Vol.76 No.12 (1993): 3093-30104.

Goursat, P., Lortholary, P., Tetard, D., and Billy, M. Silicon Nitride and Oxynitride Stability in Oxygen Atmosphere at High Temperature. Proc. Seventh Internat. Sym. Reactivity Of Solids, ed. By Anderson J. S. et al, London, 1972.

Haggerty, J.S., and Lightfoot, A. Oxidation and Fracture Strength of High-Purity Reaction-Bonded Silicon Nitride. J. Amer. Ceram. Soc. 72 (September 1989): 1675-1679.

Henderson, C.M.B., and Taylor, D. Trans. Brit. Ceram. Soc. 74 (1975).

- Horton, R. M. J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969): 121.
- Jacobson, N., S. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments. American Ceramic Society Vol.76 No.1 (1993): 3-28.
- Jennings, H.M., Dalgleish, B.J., and Pratt, P.L. Reactions between silicon and nitrogen Part 2 Microstructure. Journal of Materials Science 23 (1983).
- Jennings, H.M. Review on Reactions between silicon and nitrogen Part 1 Mechanisms. Journal of Materials Science 18 (1983).
- Jennings, H.M., and Richman, M.H. Formation Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Silicon Nitride. Journal of Materials Science 11 (1976).
- John, S., Haggerty, Ceramic-Ceramic Composites with Reaction Bonded Matrices. Materials Science and Engineering, Vol. A107, (1989).
- Kainasskii, I. S., Degtyareva, E.V., and Kukhtenko. Carborundum Products Bonded with Silicon Nitride. Ogneupory 25 (April 1960): 175-180.
- Kofstad, P. High Temp. Oxidation of Metals. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
- Krasotkina, N. I. Ogneupory, 6 (1967): 33.
- Lee, B.T., Yoo, J.H., and Kim, H.D. Size effect of raw Si powder on microstructures and mechanical properties of RBSN and GPSed-RBSN bodies. Journal of Materials Science A000 (2001): 000-000.
- Longland, P., and Moulson, A.J. Journal of Materials Science 13 (1978).
- Messier, D.R., Riley, F.L., and Brook, R.J. Journal of Materials Science 13 (1978).
- Morgan, P.E.D. ibid 15 (1980).
- Morrell, R., Handbook of Porosities of Technical and Engineering Ceramics, Part I: An Introduction for the Engineer and Designer. London, 1985.
- Mostafa Maalimi and Arvind Varma. Intrinsic Nitridation Kinetics of High-Purity Silicon Powder. AIChE Journal Vol. 42 No.12 (1996).
- Moulson, A.J. Review Reaction-Bonded Silicon Nitride; its formation and properties. Journal of Materials Science 14 (1979).
- Neil, N., Ault, and Russell, L., Yeckley. Silicon Nitride. Ceramic Bulletin Vol. 71 No. 5 (1992).
- Pehlke, R.D., and Elliott, J.F. Trans. Met. Soc. AIME 215 (1959).

- Sheldon, B. W., Rankin, J., and Haggerty, J. S. Formation of Reaction-Boned Silicon Nitride from Silane-Derived Silicon Powders: Nucleation and Growth Mechanisms. J. Amer. Ceram. Soc. Vol.78 No.6 (1995): 1624-1632.
- Singhal, S. C. J. Mater. Sci. 11 (1976): 500.
- Stull, D.R., and Prophet, H. JANAF Thermochemical Tables. U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971.
- Sujit, Das, and T., Randall Curlee. The Cost of Silicon Nitride Powder and the Economic Viability of Advanced Ceramics. American Ceramic Society Bulletin Vol.71 No.7 (1992).
- Taffner, U., Carle, V., Schafer, U., et al. Ceramography of high performance ceramics Part V; silicon nitride. Pract. Met. (1991).
- Wagner, C. J. Appl. Phys. 29 (1958): 1295.
- William, E., Lee, and Mark, W., Rainforth. Ceramic Microstructures Property Control by Processing. Chapman & Hall, London, UK, 1994.
- Yasutomi, Y., Sawai, Y., and Miyata, M. J. Ceram. Soc. Japan vol.105 (1997): 634-639.
- Ziegler G., Heinrich J., Wotting G., Review: Relationships between processing, microstructure and properties of Dense and Reaction-Boned Silicon Nitride, Journal of Materials Science, Vol. 22, (1987).

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวกิตติมา ศิลปะ เกิดเมื่อวันที่ 5 มีนาคม 2516 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีสาขาวิศวกรรมอุตสาหการ (เกียรตินิยมอันดับ 2) จากภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีเมื่อปี พ.ศ. 2539 จากนั้นเข้าทำงานที่บริษัทโตโยต้ามอเตอร์ประเทศไทยจำกัด จังหวัดสมุทรปราการ ตำแหน่งวิศวกรประจำโรงงาน จนกระทั่งปี 2540 จึงลาออกและเข้ารับราชการตำแหน่งอาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี จนถึงปัจจุบัน และได้ลาศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมโลหการมหาบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2543



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

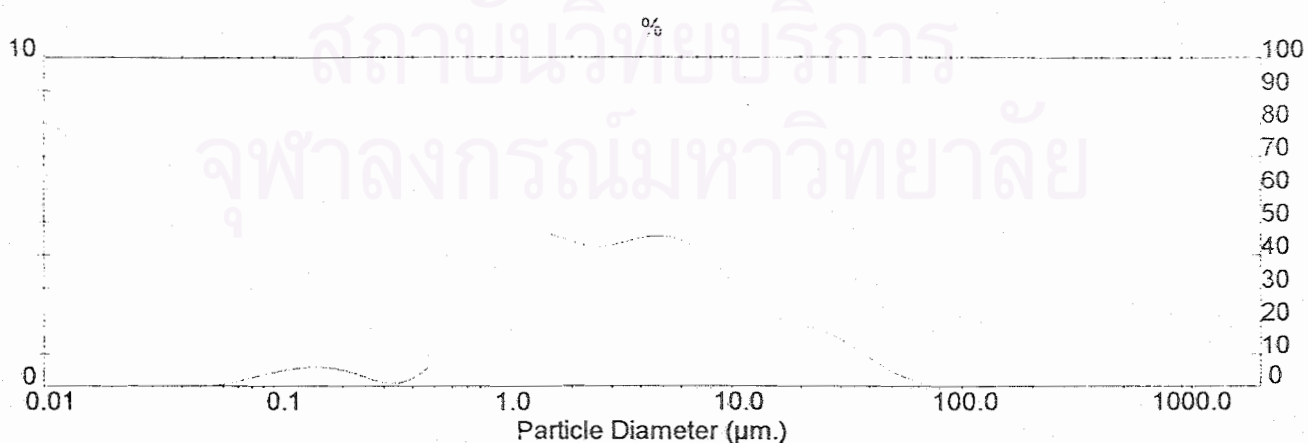
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก. ข้อมูลการวัดขนาดผงด้วยเครื่อง Mastersizer

System Details
 Range Lens: 300RF mm Beam Length: 2.40 mm Sampler: MS1 Obscuration: 12.6 %
 Presentation: 3TJD [Particle R.I. = (2.5935, 1.0000); Dispersant R.I. = 1.3300] Residual: 0.751 %
 Analysis Model: Polydisperse
 Modifications: None

Result Statistics
 Distribution Type: Volume Concentration = 0.0023 %Vol Density = 2.320 g / cub. cm Specific S.A. = 1.9866 sq. m / g
 Mean Diameters: D (v, 0.1) = 0.76 um D (v, 0.5) = 3.26 um D (v, 0.9) = 17.42 um
 D [4, 3] = 6.68 um D [3, 2] = 1.30 um Span = 5.118E+00 Uniformity = 1.595E+00

| Size Low (um) | In % | Size High (um) | Under% | Size Low (um) | In % | Size High (um) | Under% |
|---------------|------|----------------|--------|---------------|------|----------------|--------|
| 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 6.63 | 4.13 | 7.72 | 75.00 |
| 0.06 | 0.11 | 0.07 | 0.15 | 7.72 | 3.77 | 9.00 | 78.77 |
| 0.07 | 0.21 | 0.08 | 0.37 | 9.00 | 3.25 | 10.48 | 82.03 |
| 0.08 | 0.33 | 0.09 | 0.69 | 10.48 | 2.78 | 12.21 | 84.81 |
| 0.09 | 0.44 | 0.11 | 1.13 | 12.21 | 2.40 | 14.22 | 87.21 |
| 0.11 | 0.53 | 0.13 | 1.66 | 14.22 | 2.13 | 16.57 | 89.34 |
| 0.13 | 0.58 | 0.15 | 2.24 | 16.57 | 1.97 | 19.31 | 91.31 |
| 0.15 | 0.60 | 0.17 | 2.84 | 19.31 | 1.85 | 22.49 | 93.16 |
| 0.17 | 0.56 | 0.20 | 3.40 | 22.49 | 1.72 | 26.20 | 94.88 |
| 0.20 | 0.46 | 0.23 | 3.85 | 26.20 | 1.53 | 30.53 | 96.42 |
| 0.23 | 0.31 | 0.27 | 4.16 | 30.53 | 1.27 | 35.56 | 97.69 |
| 0.27 | 0.16 | 0.31 | 4.32 | 35.56 | 0.96 | 41.43 | 98.65 |
| 0.31 | 0.12 | 0.36 | 4.45 | 41.43 | 0.66 | 48.27 | 99.31 |
| 0.36 | 0.24 | 0.42 | 4.69 | 48.27 | 0.40 | 56.23 | 99.71 |
| 0.42 | 0.55 | 0.49 | 5.24 | 56.23 | 0.23 | 65.51 | 99.94 |
| 0.49 | 1.03 | 0.58 | 6.27 | 65.51 | 0.06 | 76.32 | 100.00 |
| 0.58 | 1.73 | 0.67 | 7.99 | 76.32 | 0.00 | 88.91 | 100.00 |
| 0.67 | 2.51 | 0.78 | 10.50 | 88.91 | 0.00 | 103.58 | 100.00 |
| 0.78 | 3.20 | 0.91 | 13.70 | 103.58 | 0.00 | 120.67 | 100.00 |
| 0.91 | 3.84 | 1.06 | 17.53 | 120.67 | 0.00 | 140.58 | 100.00 |
| 1.06 | 4.33 | 1.24 | 21.87 | 140.58 | 0.00 | 163.77 | 100.00 |
| 1.24 | 4.61 | 1.44 | 26.48 | 163.77 | 0.00 | 190.80 | 100.00 |
| 1.44 | 4.63 | 1.68 | 31.11 | 190.80 | 0.00 | 222.28 | 100.00 |
| 1.68 | 4.51 | 1.95 | 35.61 | 222.28 | 0.00 | 258.95 | 100.00 |
| 1.95 | 4.36 | 2.28 | 39.97 | 258.95 | 0.00 | 301.68 | 100.00 |
| 2.28 | 4.26 | 2.65 | 44.23 | 301.68 | 0.00 | 351.46 | 100.00 |
| 2.65 | 4.27 | 3.09 | 48.51 | 351.46 | 0.00 | 409.45 | 100.00 |
| 3.09 | 4.37 | 3.60 | 52.87 | 409.45 | 0.00 | 477.01 | 100.00 |
| 3.60 | 4.49 | 4.19 | 57.37 | 477.01 | 0.00 | 555.71 | 100.00 |
| 4.19 | 4.57 | 4.88 | 61.94 | 555.71 | 0.00 | 647.41 | 100.00 |
| 4.88 | 4.54 | 5.69 | 66.48 | 647.41 | 0.00 | 754.23 | 100.00 |
| 5.69 | 4.39 | 6.63 | 70.87 | 754.23 | 0.00 | 878.67 | 100.00 |



รูปที่ 1 แสดงผลของขนาดผงซิลิคอนที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง Mastersizer

a) แสดงขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นเฉลี่ย 3 µm (50% distribution)

Range Lens: 300RF mm
 Presentation: 3TJD
 Analysis Model: Polydisperse
 Modifications: None

System Details
 Beam Length: 2.40 mm
 [Particle R.I. = (2.5935, 1.0000); Dispersant R.I. = 1.3300]

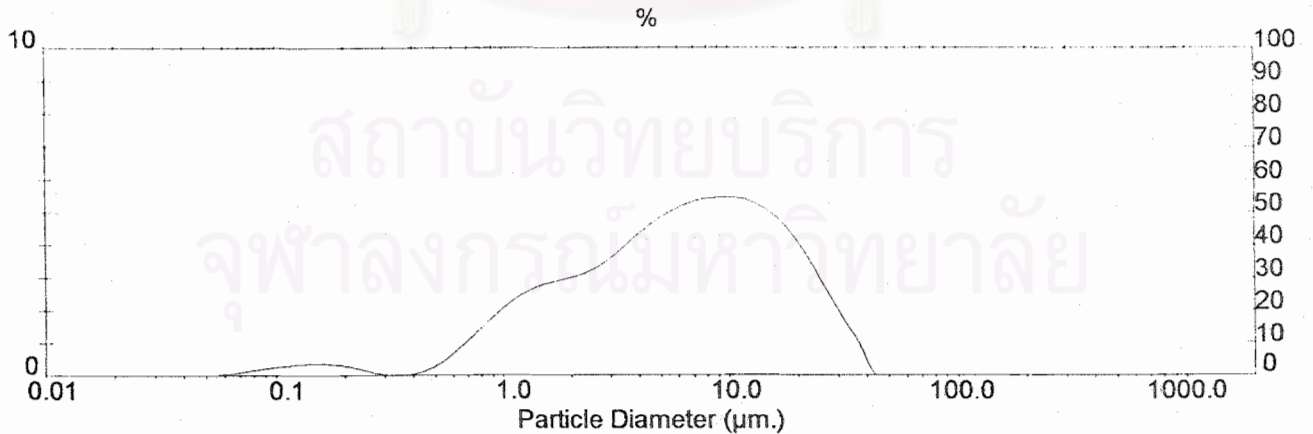
Sampler: MS1
 Obscuration: 15.5 %
 Residual: 0.682 %

Distribution Type: Volume
 Mean Diameters:
 D [4, 3] = 8.76 um

Result Statistics
 Concentration = 0.0046 %Vol
 D (v, 0.1) = 1.14 um
 D [3, 2] = 2.03 um
 Density = 2.320 g / cub. cm
 D (v, 0.5) = 6.23 um
 Span = 3.096E+00

Specific S.A. = 1.2736 sq. m / g
 D (v, 0.9) = 20.43 um
 Uniformity = 9.558E-01

| Size Low (um) | In % | Size High (um) | Under% | Size Low (um) | In % | Size High (um) | Under% |
|---------------|------|----------------|--------|---------------|------|----------------|--------|
| 0.05 | 0.03 | 0.06 | 0.03 | 6.63 | 5.35 | 7.72 | 57.47 |
| 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.10 | 7.72 | 5.43 | 9.00 | 62.90 |
| 0.07 | 0.14 | 0.08 | 0.24 | 9.00 | 5.44 | 10.48 | 68.34 |
| 0.08 | 0.21 | 0.09 | 0.45 | 10.48 | 5.42 | 12.21 | 73.76 |
| 0.09 | 0.28 | 0.11 | 0.72 | 12.21 | 5.25 | 14.22 | 79.01 |
| 0.11 | 0.33 | 0.13 | 1.05 | 14.22 | 4.96 | 16.57 | 83.96 |
| 0.13 | 0.36 | 0.15 | 1.42 | 16.57 | 4.51 | 19.31 | 88.48 |
| 0.15 | 0.37 | 0.17 | 1.79 | 19.31 | 3.89 | 22.49 | 92.36 |
| 0.17 | 0.34 | 0.20 | 2.13 | 22.49 | 3.10 | 26.20 | 95.46 |
| 0.20 | 0.27 | 0.23 | 2.41 | 26.20 | 2.30 | 30.53 | 97.76 |
| 0.23 | 0.17 | 0.27 | 2.57 | 30.53 | 1.51 | 35.56 | 99.28 |
| 0.27 | 0.06 | 0.31 | 2.64 | 35.56 | 0.72 | 41.43 | 100.00 |
| 0.31 | 0.01 | 0.36 | 2.65 | 41.43 | 0.00 | 48.27 | 100.00 |
| 0.36 | 0.04 | 0.42 | 2.69 | 48.27 | 0.00 | 56.23 | 100.00 |
| 0.42 | 0.18 | 0.49 | 2.87 | 56.23 | 0.00 | 65.51 | 100.00 |
| 0.49 | 0.42 | 0.58 | 3.29 | 65.51 | 0.00 | 76.32 | 100.00 |
| 0.58 | 0.78 | 0.67 | 4.07 | 76.32 | 0.00 | 88.91 | 100.00 |
| 0.67 | 1.20 | 0.78 | 5.26 | 88.91 | 0.00 | 103.58 | 100.00 |
| 0.78 | 1.61 | 0.91 | 6.88 | 103.58 | 0.00 | 120.67 | 100.00 |
| 0.91 | 2.01 | 1.06 | 8.89 | 120.67 | 0.00 | 140.58 | 100.00 |
| 1.06 | 2.37 | 1.24 | 11.26 | 140.58 | 0.00 | 163.77 | 100.00 |
| 1.24 | 2.63 | 1.44 | 13.89 | 163.77 | 0.00 | 190.80 | 100.00 |
| 1.44 | 2.79 | 1.68 | 16.68 | 190.80 | 0.00 | 222.28 | 100.00 |
| 1.68 | 2.90 | 1.95 | 19.58 | 222.28 | 0.00 | 258.95 | 100.00 |
| 1.95 | 3.03 | 2.28 | 22.61 | 258.95 | 0.00 | 301.68 | 100.00 |
| 2.28 | 3.21 | 2.65 | 25.82 | 301.68 | 0.00 | 351.46 | 100.00 |
| 2.65 | 3.48 | 3.09 | 29.30 | 351.46 | 0.00 | 409.45 | 100.00 |
| 3.09 | 3.84 | 3.60 | 33.14 | 409.45 | 0.00 | 477.01 | 100.00 |
| 3.60 | 4.24 | 4.19 | 37.39 | 477.01 | 0.00 | 555.71 | 100.00 |
| 4.19 | 4.62 | 4.88 | 42.00 | 555.71 | 0.00 | 647.41 | 100.00 |
| 4.88 | 4.94 | 5.69 | 46.94 | 647.41 | 0.00 | 754.23 | 100.00 |
| 5.69 | 5.18 | 6.63 | 52.12 | 754.23 | 0.00 | 878.67 | 100.00 |



รูปที่ 1 - b) แสดงขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นเฉลี่ย 6 µm (50% distribution)

Range Lens: 300RF mm
 Presentation: 3TJD
 Analysis Model: Polydisperse
 Modifications: None

System Details
 Beam Length: 2.40 mm
 [Particle R.I. = (2.5935, 1.0000); Dispersant R.I. = 1.3300]

Sampler: MS1

Obscuration: 21.6 %

Residual: 0.733 %

Result Statistics

Distribution Type: Volume
 Mean Diameters:
 D [4, 3] = 15.11 um

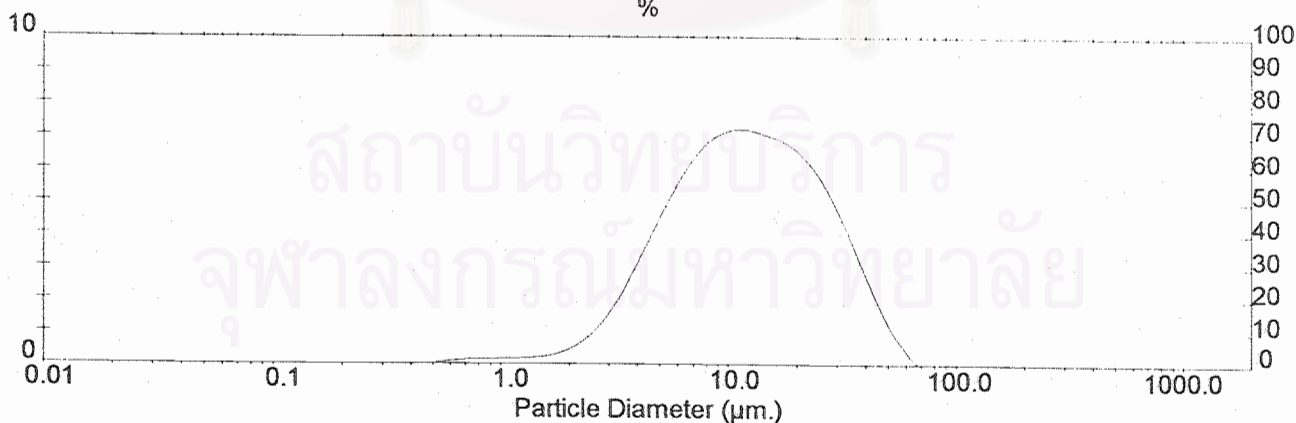
Concentration = 0.0246 %Vol
 D (v, 0.1) = 4.28 um
 D [3, 2] = 8.09 um

Density = 2.320 g / cub. cm
 D (v, 0.5) = 11.87 um
 Span = 2.241E+00

Specific S.A. = 0.3197 sq. m / g
 D (v, 0.9) = 30.88 um
 Uniformity = 6.961E-01

| Size Low (um) | In % | Size High (um) | Under% | Size Low (um) | In % | Size High (um) | Under% |
|---------------|------|----------------|--------|---------------|------|----------------|--------|
| 0.05 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 6.63 | 6.36 | 7.72 | 30.17 |
| 0.06 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 7.72 | 6.85 | 9.00 | 37.02 |
| 0.07 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 9.00 | 7.11 | 10.48 | 44.13 |
| 0.08 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 10.48 | 7.19 | 12.21 | 51.32 |
| 0.09 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 12.21 | 7.12 | 14.22 | 58.45 |
| 0.11 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 14.22 | 6.98 | 16.57 | 65.43 |
| 0.13 | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 16.57 | 6.81 | 19.31 | 72.23 |
| 0.15 | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 19.31 | 6.45 | 22.49 | 78.68 |
| 0.17 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 22.49 | 5.89 | 26.20 | 84.57 |
| 0.20 | 0.00 | 0.23 | 0.00 | 26.20 | 5.09 | 30.53 | 89.66 |
| 0.23 | 0.00 | 0.27 | 0.00 | 30.53 | 4.09 | 35.56 | 93.75 |
| 0.27 | 0.00 | 0.31 | 0.00 | 35.56 | 2.98 | 41.43 | 96.73 |
| 0.31 | 0.00 | 0.36 | 0.00 | 41.43 | 1.90 | 48.27 | 98.63 |
| 0.36 | 0.02 | 0.42 | 0.02 | 48.27 | 1.00 | 56.23 | 99.63 |
| 0.42 | 0.05 | 0.49 | 0.06 | 56.23 | 0.37 | 65.51 | 100.00 |
| 0.49 | 0.08 | 0.58 | 0.15 | 65.51 | 0.00 | 76.32 | 100.00 |
| 0.58 | 0.12 | 0.67 | 0.27 | 76.32 | 0.00 | 88.91 | 100.00 |
| 0.67 | 0.16 | 0.78 | 0.42 | 88.91 | 0.00 | 103.58 | 100.00 |
| 0.78 | 0.16 | 0.91 | 0.59 | 103.58 | 0.00 | 120.67 | 100.00 |
| 0.91 | 0.17 | 1.06 | 0.76 | 120.67 | 0.00 | 140.58 | 100.00 |
| 1.06 | 0.18 | 1.24 | 0.95 | 140.58 | 0.00 | 163.77 | 100.00 |
| 1.24 | 0.20 | 1.44 | 1.15 | 163.77 | 0.00 | 190.80 | 100.00 |
| 1.44 | 0.25 | 1.68 | 1.40 | 190.80 | 0.00 | 222.28 | 100.00 |
| 1.68 | 0.36 | 1.95 | 1.76 | 222.28 | 0.00 | 258.95 | 100.00 |
| 1.95 | 0.56 | 2.28 | 2.32 | 258.95 | 0.00 | 301.68 | 100.00 |
| 2.28 | 0.89 | 2.65 | 3.21 | 301.68 | 0.00 | 351.46 | 100.00 |
| 2.65 | 1.38 | 3.09 | 4.59 | 351.46 | 0.00 | 409.45 | 100.00 |
| 3.09 | 2.06 | 3.60 | 6.65 | 409.45 | 0.00 | 477.01 | 100.00 |
| 3.60 | 2.90 | 4.19 | 9.54 | 477.01 | 0.00 | 555.71 | 100.00 |
| 4.19 | 3.84 | 4.88 | 13.38 | 555.71 | 0.00 | 647.41 | 100.00 |
| 4.88 | 4.78 | 5.69 | 18.16 | 647.41 | 0.00 | 754.23 | 100.00 |
| 5.69 | 5.65 | 6.63 | 23.81 | 754.23 | 0.00 | 878.67 | 100.00 |

%



รูปที่ 1 - c) แสดงขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นเฉลี่ย 12 µm (50% distribution)

ภาคผนวก ข. ข้อมูลการหา True density ด้วย Ultracycrometer

QUANTACHROME CORPORATION
Ultracycrometer 1000 Version 2.12
Analysis Report

Sample & User Parameters

Sample ID: N3
Weight: 0.7316 grams
Analysis Temperature: 24.8 degC
Date: 03-18-03
Time: 14:03:42
User ID: PATARAWAN

Analysis Parameters

Cell Size: Small
V added - Small: 13.2349 cc
V cell: 14.1472 cc
Target Pressure: 17.0 psi
Equilibrium Time: Auto
Flow Purge: 1:00 min.
Maximum Runs: 5
Number of Runs Averaged: 5

Results

Deviation Requested: 0.010 %
Average Volume: 0.2646 cc
Average Density: 2.7651 g/cc
Coefficient of Variation: 0.4392 %

Deviation Achieved: +/- 0.1878 %
Std. Dev. : 0.0012 cc
Std. Dev. : 0.0122 g/cc

Tabular Data

| RUN | VOLUME (cc) | DENSITY (g/cc) |
|-----|-------------|----------------|
| 1 | 0.2629 | 2.7833 |
| 2 | 0.2638 | 2.7730 |
| 3 | 0.2652 | 2.7583 |
| 4 | 0.2648 | 2.7632 |
| 5 | 0.2662 | 2.7479 |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2 แสดงข้อมูลการวัดค่า True density ของชิ้นงาน RBSN ที่ได้จากการทดลอง

ภาคผนวก ค. ข้อมูลและกราฟจากการทดสอบ Three-point bending

Mechanical Characterization Laboratory
National Metal and Materials Tech Center
Rama VI Rd, Rajdhevec, Bangkok, Thailand

Kanyatip test-S.I.unit
Modulus Limits: .25 & .75 Of Yield Load
Compression Mode

Test type: Flex Instron Corporation
Operator name: test Series IX Automated Materials Testing System 7.51.00
Sample Identification: Preform_3µ Test Date: Friday, January 25, 2002
Interface Type: 4500

Sample Rate (pts/secs): 5.0000 Humidity (%): 64
Crosshead Speed: 0.0450 mm/min Temperature: 23 C
2nd Crosshead Speed: 0.0000 mm/min
Full Scale Load Range: 10.003 kN

Sample comments:

| | Displcment at Yield (mm) | Load at Yield (kN) | Stress at user Break (MPa) | Strain at user Break (mm/mm) | Stress at Yield (Max Load) (MPa) | Strain at Yield (Max Load) (mm/mm) | Modulus (AutYoung) (MPa) | Load at Yield (Max Load) (kN) |
|------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|--|
| 1 | 0.071 | 0.159 | 28.236 | 0.006 | 44.514 | 0.006 | 7788.195 | 0.159 |
| 2 | 0.055 | 0.183 | 15.646 | 0.005 | 43.553 | 0.005 | 9031.102 | 0.183 |
| 3 | 0.056 | 0.170 | 0.064 | 0.005 | 42.406 | 0.005 | 8820.971 | 0.170 |
| 4 | 0.059 | 0.195 | 0.085 | 0.005 | 49.995 | 0.005 | 10121.709 | 0.195 |
| 5 | 0.035 | 0.120 | 0.034 | 0.003 | 31.171 | 0.003 | 10401.704 | 0.120 |
| Mean | 0.055 | 0.166 | 8.813 | 0.005 | 42.328 | 0.005 | 9232.736 | 0.166 |
| S.D. | 0.013 | 0.029 | 12.784 | 0.001 | 6.884 | 0.001 | 1055.185 | 0.029 |

รูปที่ 3 แสดงข้อมูลจากการวัดชิ้นงานแบบ Three-point bending ด้วยเครื่อง Instron 4502 ของชิ้นงานที่ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa

a) ชิ้นงาน preform ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 3 µm

Mechanical Characterization Laboratory
National Metal and Materials Tech Center
Rama VI Rd, Rajdhevec, Bangkok, Thailand

Kanyatip test-S.I. unit
Modulus Limits: .25 & .75 Of Yield Load
Compression Mode

Test type: Flex Instron Corporation
Operator name: test Series IX Automated Materials Testing System 7.51.00
Sample Identification: Preform_6µ Test Date: Friday, January 25, 2002
Interface Type: 4500

Sample Rate (pts/secs): 5.0000 Humidity (%): 64
Crosshead Speed: 0.0450 mm/min Temperature: 23 C
2nd Crosshead Speed: 0.0000 mm/min
Full Scale Load Range: 10.003 kN

Sample comments:

| | Displcment at Yield (mm) | Load at Yield (kN) | Stress at user Break (MPa) | Strain at user Break (mm/mm) | Stress at Yield (Max Load) (MPa) | Strain at Yield (Max Load) (mm/mm) | Modulus (AutYoung) (MPa) | Load at Yield (Max Load) (kN) |
|------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|--|
| 1 | 0.051 | 0.126 | 9.633 | 0.004 | 31.285 | 0.004 | 7344.598 | 0.126 |
| 2 | 0.042 | 0.093 | 0.053 | 0.003 | 28.864 | 0.003 | 8934.589 | 0.093 |
| 3 | 0.055 | 0.127 | 0.047 | 0.005 | 33.023 | 0.005 | 7210.797 | 0.127 |
| 4 | 0.049 | 0.136 | -0.167 | 0.004 | 34.722 | 0.004 | 8329.445 | 0.136 |
| 5 | 0.047 | 0.128 | 0.074 | 0.004 | 32.718 | 0.004 | 8382.311 | 0.128 |
| Mean | 0.049 | 0.122 | 1.928 | 0.004 | 32.122 | 0.004 | 8040.348 | 0.122 |
| S.D. | 0.005 | 0.017 | 4.308 | 0.001 | 2.193 | 0.001 | 736.954 | 0.017 |

รูปที่ 3 - b) ชิ้นงาน Preform ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 µm

Mechanical Characterization Laboratory
National Metal and Materials Tech Center
Rama VI Rd, Rajdhevee, Bangkok, Thailand

Kanyatip test-S.I.unit
Modulus Limits: .25 & .75 Of Yield Load
Compression Mode

Test type: Flex Instron Corporation
Operator name: test Series IX Automated Materials Testing System 7.51.00
Sample Identification: Preform_12µ Test Date: Friday, January 25, 2002
Interface Type: 4500

Sample Rate (pts/secs): 5.0000 Humidity (%): 64
Crosshead Speed: 0.0450 mm/min Temperature: 23 C
2nd Crosshead Speed: 0.0000 mm/min
Full Scale Load Range: 10.003 kN

Sample comments:

| | Displcment at Yield (mm) | Load at Yield (kN) | Stress at user Break (MPa) | Strain at user Break (mm/mm) | Stress at Yield (Max Load) (MPa) | Strain at Yield (Max Load) (mm/mm) | Modulus (AutYoung) (MPa) | Load at Yield (Max Load) (kN) |
|------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|--|
| 1 | 0.039 | 0.121 | 16.594 | 0.003 | 32.224 | 0.003 | 10196.726 | 0.121 |
| 2 | 0.041 | 0.098 | 2.914 | 0.003 | 26.428 | 0.003 | 7789.217 | 0.098 |
| 3 | 0.046 | 0.075 | 0.055 | 0.004 | 22.017 | 0.004 | 6170.607 | 0.075 |
| 4 | 0.044 | 0.074 | 0.038 | 0.004 | 21.466 | 0.003 | 6444.677 | 0.074 |
| 5 | 0.044 | 0.128 | 0.067 | 0.004 | 33.331 | 0.004 | 9044.181 | 0.128 |
| Mean | 0.043 | 0.099 | 3.934 | 0.003 | 27.093 | 0.003 | 7929.082 | 0.099 |
| S.D. | 0.003 | 0.025 | 7.185 | 0.000 | 5.548 | 0.000 | 1710.329 | 0.025 |

รูปที่ 3 - c) ชิ้นงาน Preform ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 12 µm

Mechanical Characterization Laboratory
National Metal and Materials Tech Center
Rama VI Rd, Rajdhevee, Bangkok, Thailand

Kanyatip test-S.I.unit
Modulus Limits: .25 & .75 Of Yield Load
Compression Mode

Test type: Flex Instron Corporation
Operator name: test Series IX Automated Materials Testing System 7.51.00
Sample Identification: RBSN_3µ Test Date: Monday, March 04, 2002
Interface Type: 4500

Sample Rate (pts/secs): 5.0000 Humidity (%): 64
Crosshead Speed: 0.0450 mm/min Temperature: 23 C
2nd Crosshead Speed: 0.0000 mm/min
Full Scale Load Range: 10.000 kN

Sample comments:

| | Displment at Yield (mm) | Load at Yield (kN) | Stress at user Break (MPa) | Strain at user Break (mm/mm) | Stress at Yield (Max Load) (MPa) | Strain at Yield (Max Load) (mm/mm) | Modulus (AutYoung) (MPa) | Load at Yield (Max Load) (kN) |
|------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|--|
| 1 | 0.101 | 1.037 | -0.854 | 0.009 | 270.773 | 0.008 | 31851.037 | 1.037 |
| 2 | 0.140 | 1.016 | 0.523 | 0.012 | 251.482 | 0.012 | 21081.879 | 1.016 |
| 3 | 0.153 | 1.218 | 0.781 | 0.013 | 292.675 | 0.013 | 21996.549 | 1.218 |
| 4 | 0.111 | 0.682 | 0.351 | 0.009 | 205.644 | 0.009 | 24069.080 | 0.682 |
| 5 | 0.104 | 0.785 | 0.330 | 0.008 | 233.393 | 0.008 | 28952.039 | 0.785 |
| Mean | 0.122 | 0.948 | 0.226 | 0.010 | 250.793 | 0.010 | 25590.117 | 0.948 |
| S.D. | 0.023 | 0.214 | 0.630 | 0.002 | 33.522 | 0.002 | 4638.241 | 0.214 |

รูปที่ 3 - d) ชิ้นงาน RBSN ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 3 µm

Mechanical Characterization Laboratory
 National Metal and Materials Tech Center
 Rama VI Rd, Rajdhevee, Bangkok, Thailand

Kanyatip test-S.I.unit
 Modulus Limits: .25 & .75 Of Yield Load
 Compression Mode

Test type: Flex Instron Corporation
 Operator name: test Series IX Automated Materials Testing System 7.51.00
 Sample Identification: RBSN_6µ Test Date: Monday, March 04, 2002
 Interface Type: 4500

Sample Rate (pts/secs): 5.0000 Humidity (%): 64
 Crosshead Speed: 0.0450 mm/min Temperature: 23 C
 2nd Crosshead Speed: 0.0000 mm/min
 Full Scale Load Range: 10.000 kN

Sample comments:

| | Displcment at Yield (mm) | Load at Yield (kN) | Stress at user Break (MPa) | Strain at user Break (mm/mm) | Stress at Yield (Max Load) (MPa) | Strain at Yield (Max Load) (mm/mm) | Modulus (AutYoung) (MPa) | Load at Yield (Max Load) (kN) |
|------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|--|
| 1 | 0.079 | 0.619 | 0.195 | 0.007 | 152.391 | 0.007 | 22540.199 | 0.619 |
| 2 | 0.086 | 0.645 | 0.292 | 0.007 | 154.733 | 0.007 | 20904.609 | 0.645 |
| 3 | 0.072 | 0.556 | 0.234 | 0.006 | 135.964 | 0.006 | 21999.109 | 0.556 |
| 4 | 0.079 | 0.561 | 0.290 | 0.007 | 135.469 | 0.007 | 19645.729 | 0.561 |
| 5 | 0.079 | 0.630 | 0.290 | 0.007 | 158.930 | 0.007 | 23767.707 | 0.630 |
| Mean | 0.079 | 0.602 | 0.260 | 0.007 | 147.498 | 0.007 | 21771.471 | 0.602 |
| S.D. | 0.005 | 0.041 | 0.044 | 0.000 | 11.008 | 0.000 | 1573.050 | 0.041 |

รูปที่ 3 - e) ชิ้นงาน RBSN ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 µm

Mechanical Characterization Laboratory
National Metal and Materials Tech Center
Rama VI Rd, Rajdhevee, Bangkok, Thailand

Kanyatip test-S.I.unit
Modulus Limits: .25 & .75 Of Yield Load
Compression Mode

Test type: Flex
Operator name: test
Sample Identification: RBSN_12 μ
Interface Type: 4500

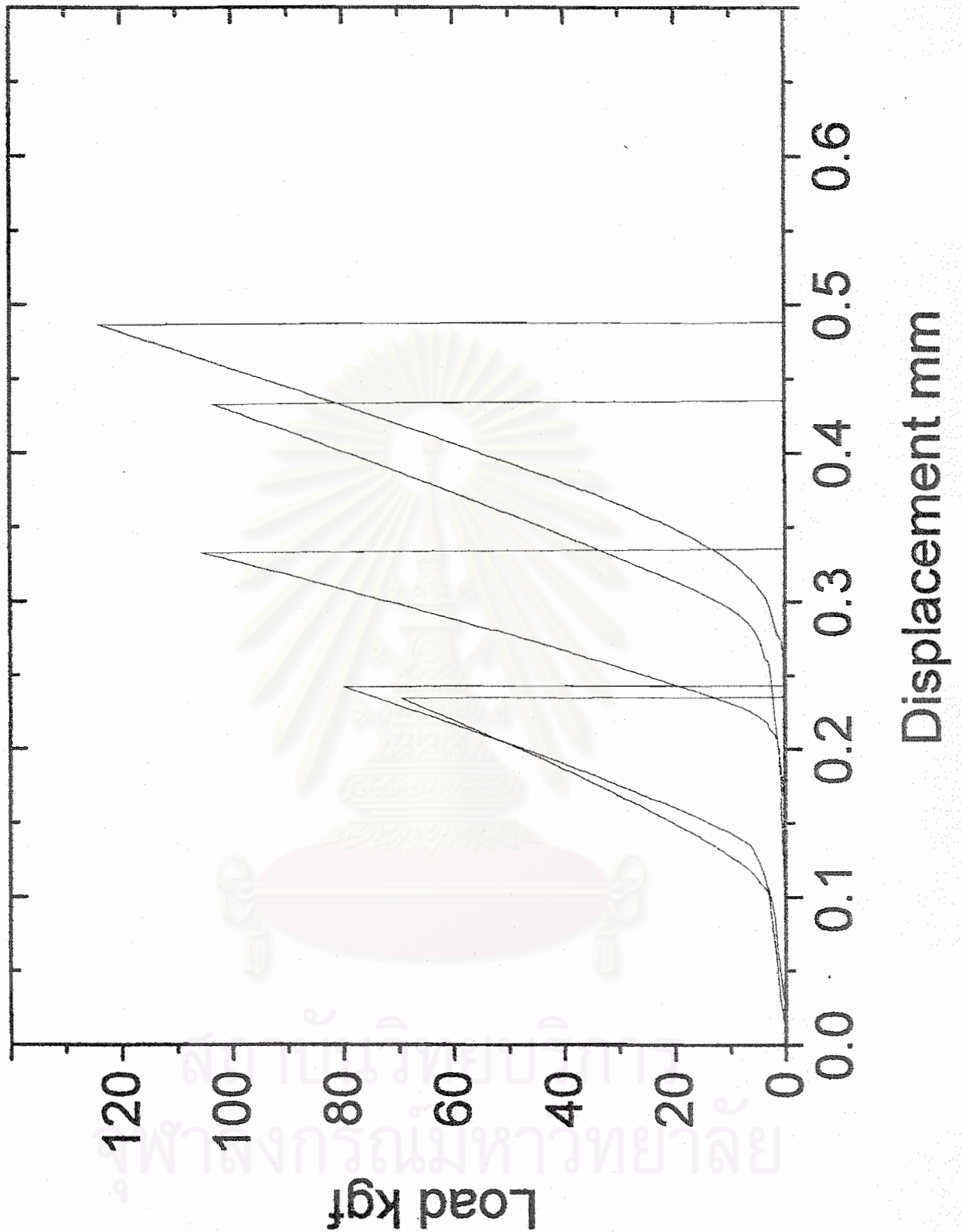
Instron Corporation
Series IX Automated Materials Testing System 7.51.00
Test Date: Monday, March 04, 2002

Sample Rate (pts/secs): 5.0000
Crosshead Speed: 0.0450 mm/min
2nd Crosshead Speed: 0.0000 mm/min
Full Scale Load Range: 10.000 kN
Humidity (%): 64
Temperature: 23 C

Sample comments:

| | Displment at Yield (mm) | Load at Yield (kN) | Stress at user Break (MPa) | Strain at user Break (mm/mm) | Stress at Yield (Max Load) (MPa) | Strain at Yield (Max Load) (mm/mm) | Modulus (AutYoung) (MPa) | Load at Yield (Max Load) (kN) |
|------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|--|
| 1 | 0.051 | 0.313 | 0.187 | 0.004 | 84.390 | 0.004 | 20637.504 | 0.313 |
| 2 | 0.068 | 0.340 | 0.193 | 0.006 | 93.403 | 0.005 | 16922.682 | 0.340 |
| 3 | 0.065 | 0.396 | 0.217 | 0.005 | 107.604 | 0.005 | 20086.207 | 0.396 |
| 4 | 0.062 | 0.390 | 0.215 | 0.005 | 108.107 | 0.005 | 21482.738 | 0.390 |
| 5 | 0.070 | 0.470 | 0.204 | 0.006 | 126.643 | 0.006 | 21901.566 | 0.470 |
| Mean | 0.063 | 0.382 | 0.203 | 0.005 | 104.029 | 0.005 | 20206.141 | 0.382 |
| S.D. | 0.008 | 0.060 | 0.013 | 0.001 | 16.120 | 0.001 | 1967.596 | 0.060 |

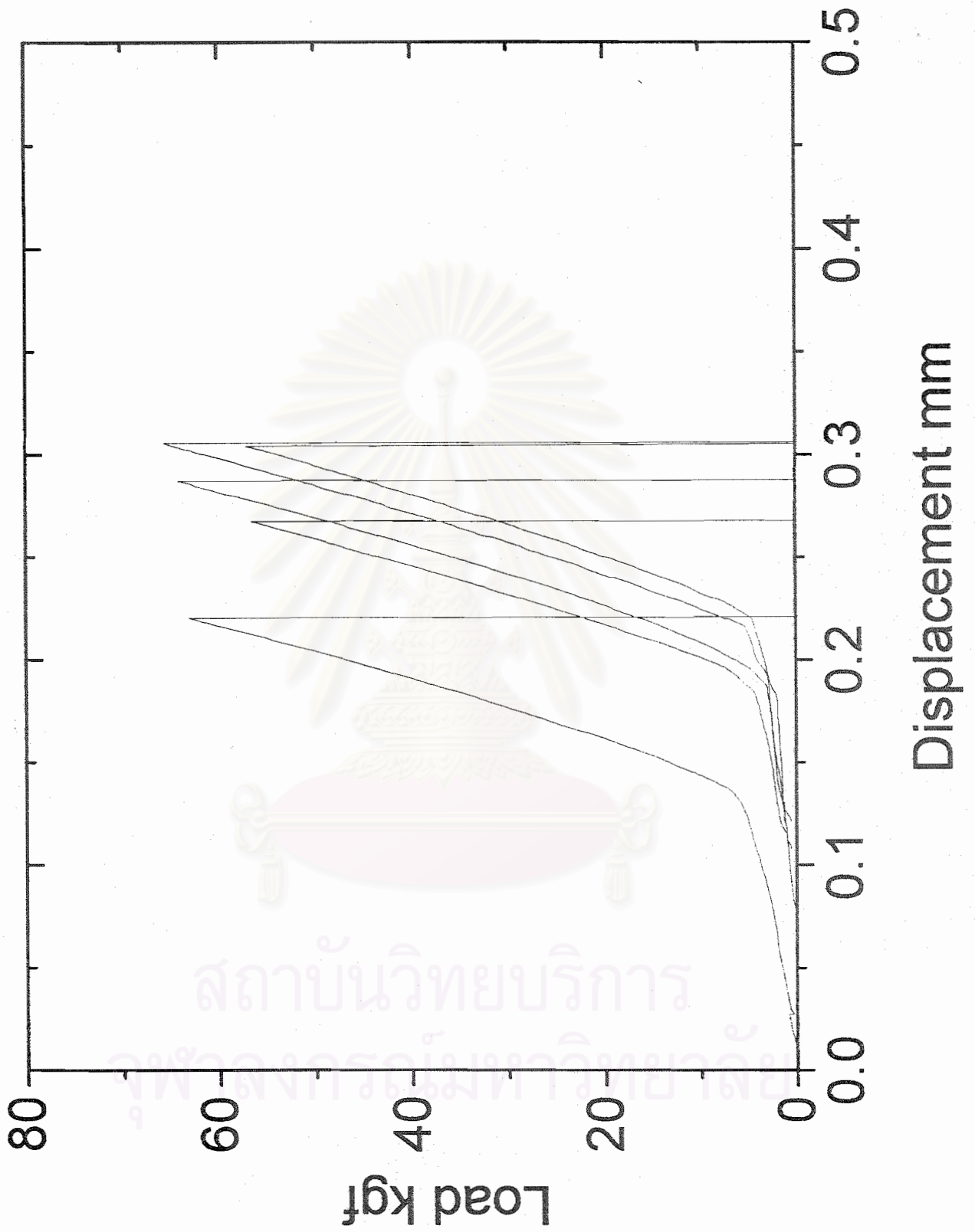
รูปที่ 3 - f) ชิ้นงาน RBSN ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 12 μ m



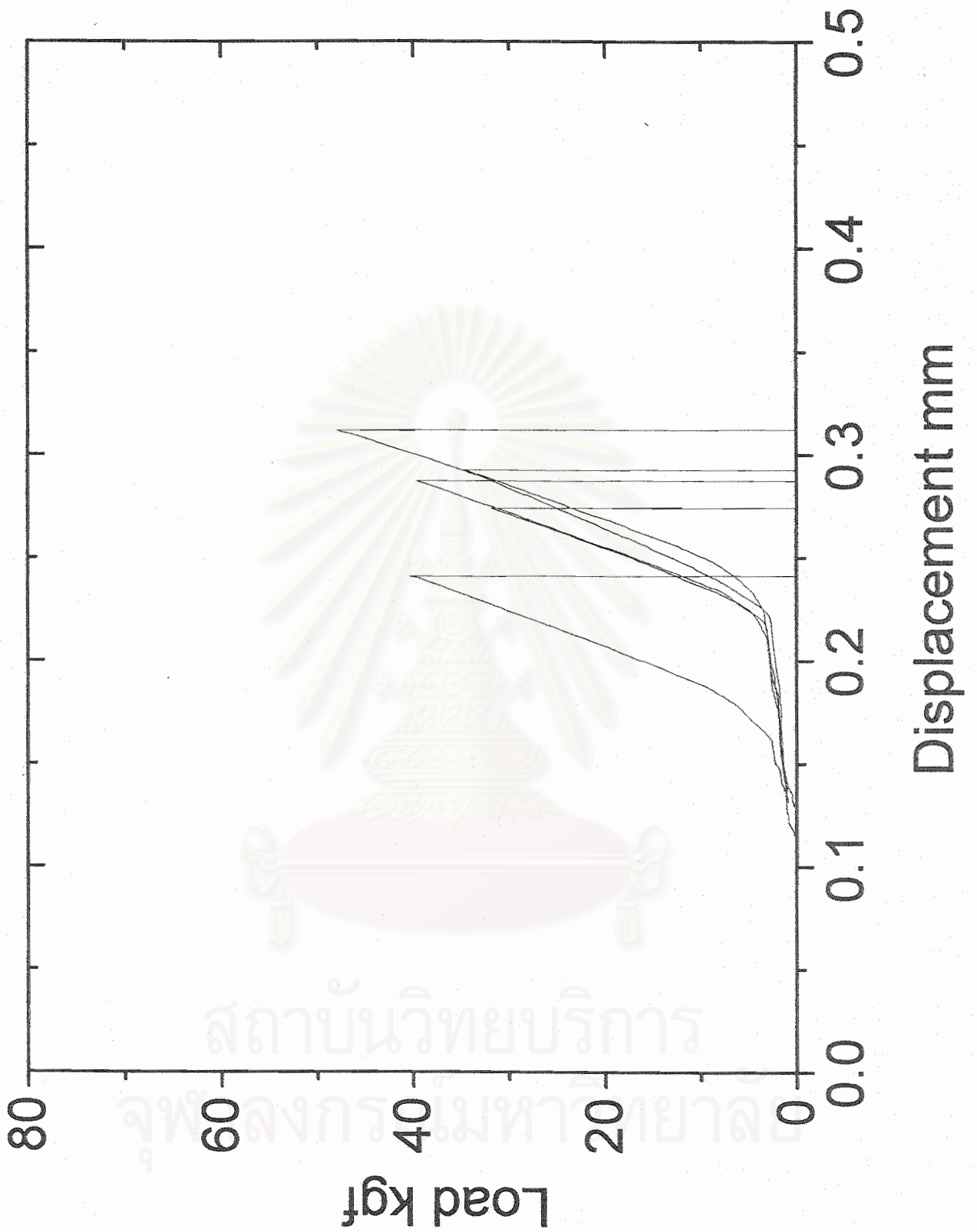
รูปที่ 4 แสดงกราฟระหว่าง Load & Displacement ที่ได้จากการทดสอบหาค่า Flexural Strength ของ

ชิ้นงานที่ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa

a) ชิ้นงาน RBSN ขนาดวงชิลิคอนเริ่มต้น 3 μm

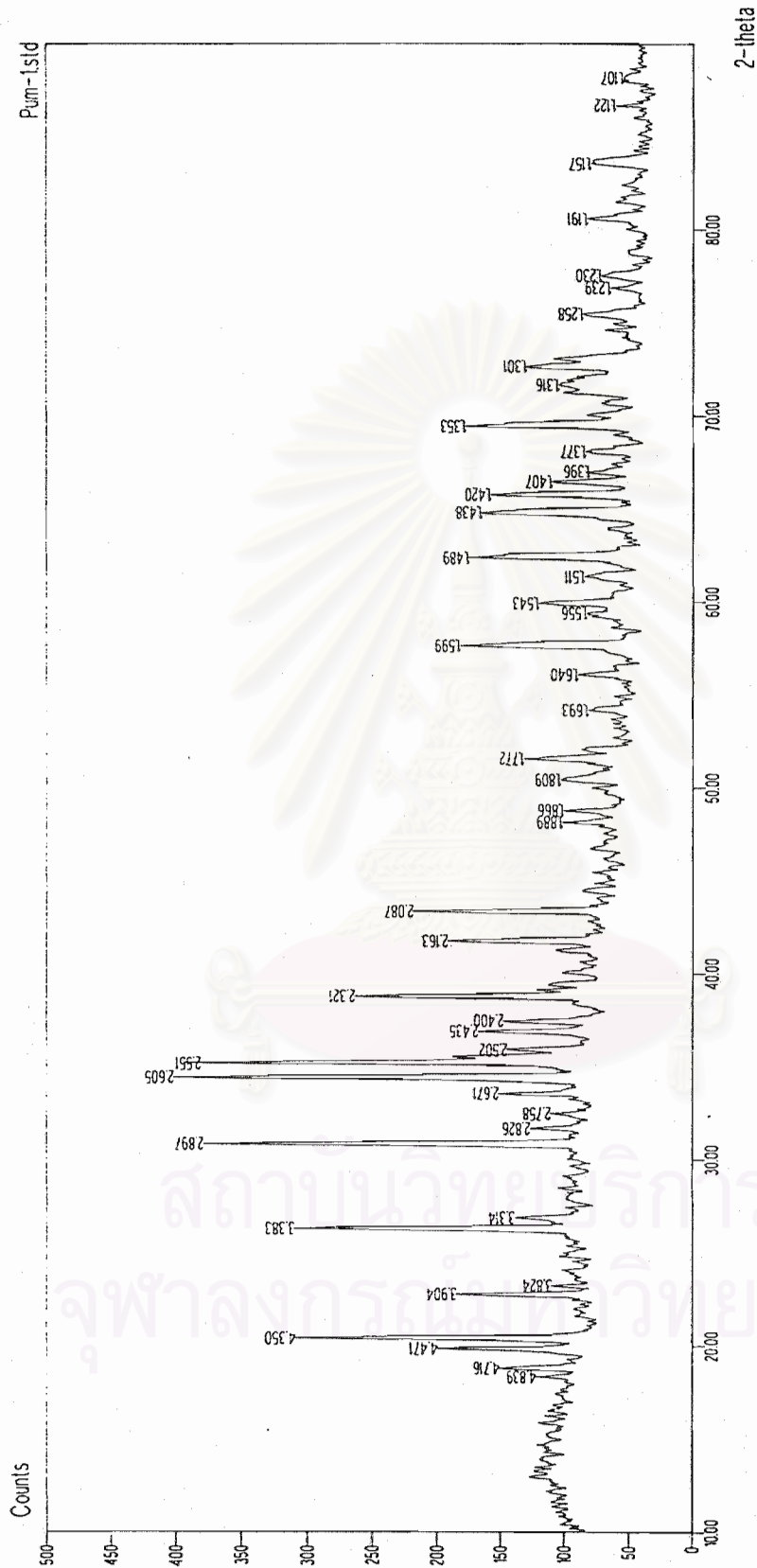


รูปที่ 4 - b) ชิ้นงาน RBSN ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 μm



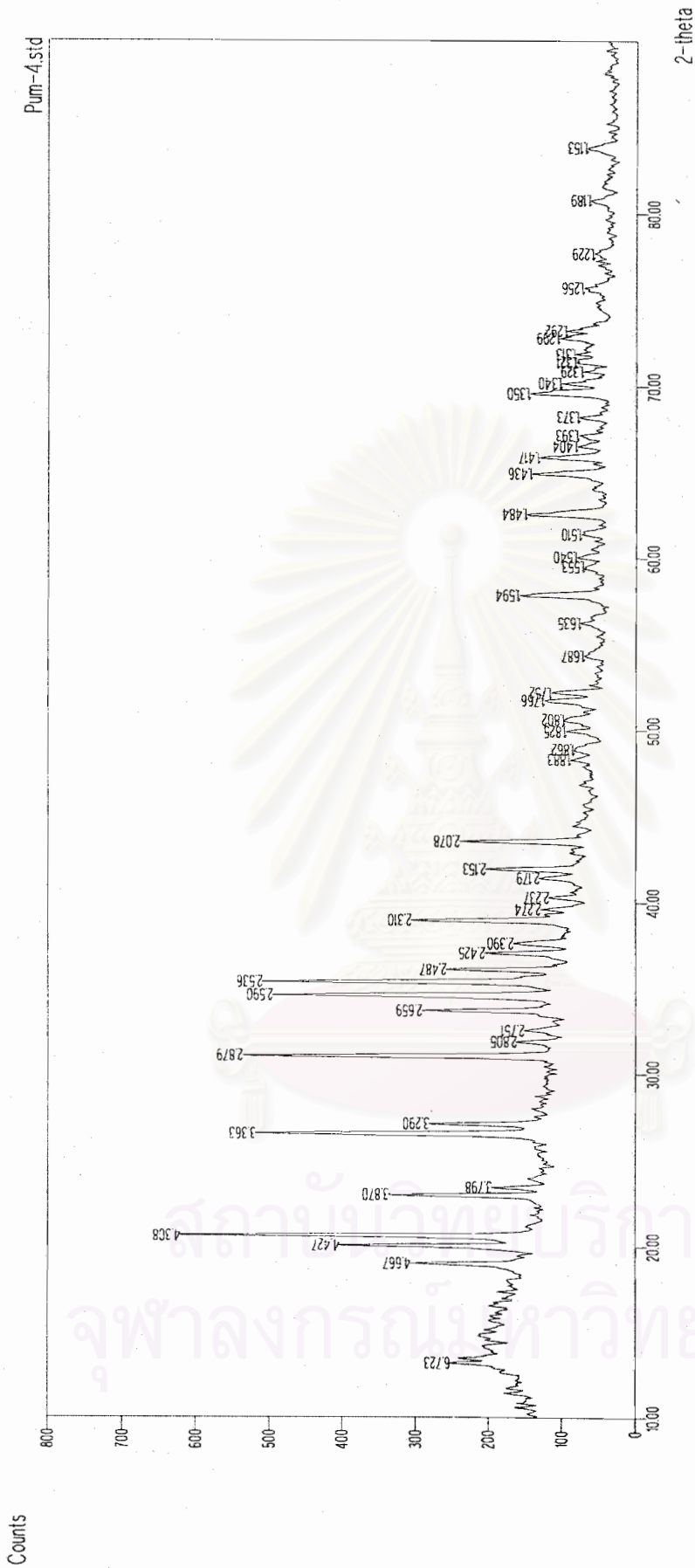
รูปที่ 4 - c) ชิ้นงาน RBSN ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 12 μm

ภาคผนวก ง. กราฟและข้อมูลจากการวัดด้วย XRD



| Condition | |
|--------------------------|---------------|
| Filename | Pum-1std |
| Sample name | RBSN-3 |
| Operator name | 2003/Feb/19 |
| Measurement date | Step |
| Measurement method | 2-theta/theta |
| Measurement axis | Ordinary |
| Mode | Ordinary |
| Step angle (deg) | 0.040 |
| Count time (sec) | 100 |
| Voltage (kV) | 30.00 |
| Current (mA) | 40.00 |
| Target name | Cu |
| Divergence slit | 1 (degree) |
| Receiving slit | 0.2(mm) |
| Scattering slit | 1 (degree) |
| Smoothing points | 7 |
| Smoothing times | 1 |
| 2-theta correction angle | 0.00 |

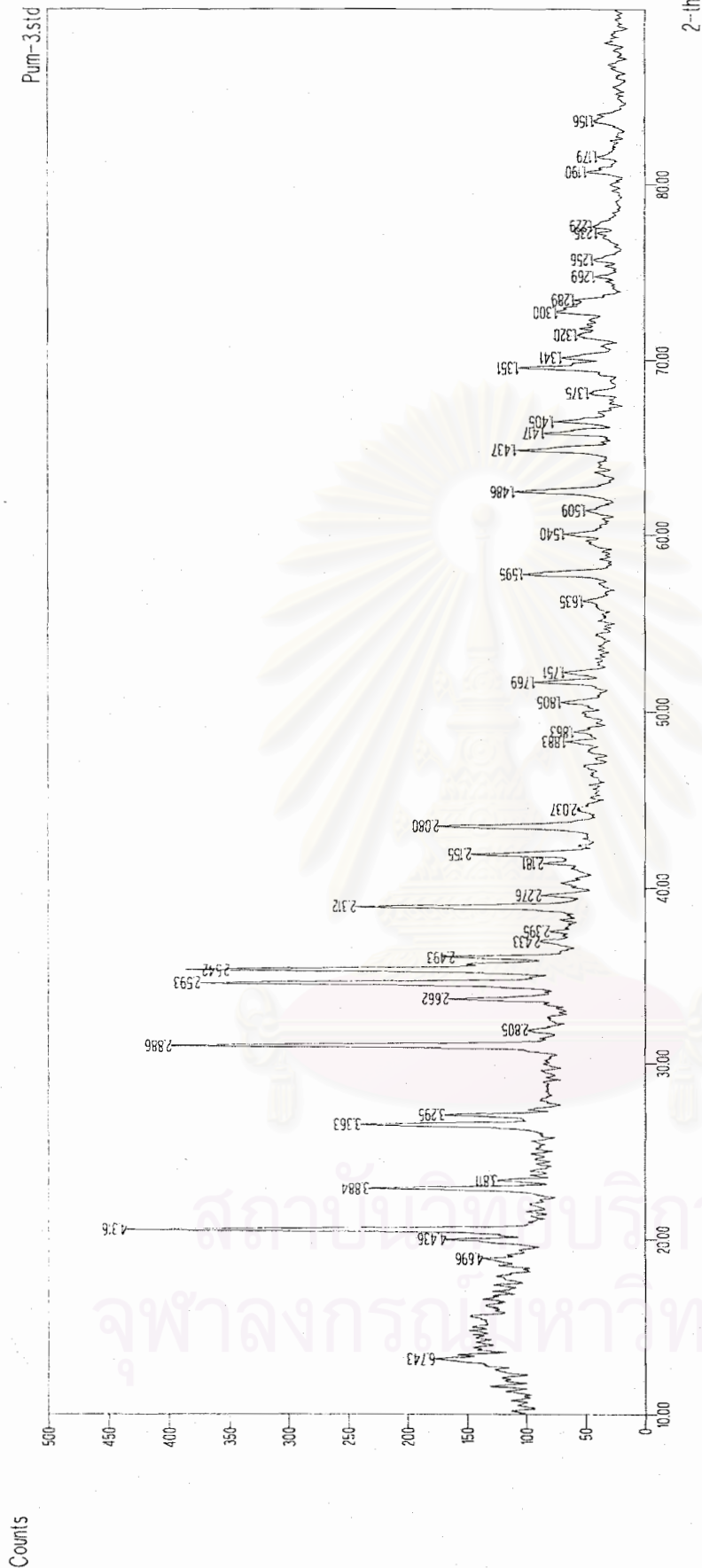
รูปที่ 5 แสดงกราฟที่ได้จากการตรวจสอบชิ้นงาน RBSN ด้วย XRD ของชิ้นงานที่ถูกอัดด้วยแรงแบบแนวเดียวที่ 72 MPa และ CIP ที่ 300 MPa
 a) ชิ้นงาน RBSN ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 3 μm



Condition

| | | | | | |
|--------------------|---------------|-------------------|------------|--------------------------|------------|
| Filename | Pum-4.std | Step angle (deg.) | 0.040 | Scattering slit | 1 (degree) |
| Sample name | RBSN6 | Count time (sec) | 100 | Smoothing points | 7 |
| Operator name | | Voltage (kV) | 30.00 | Smoothing times | 1 |
| Measurement date | 2003/feb/26 | Current (mA) | 40.00 | 2-theta correction angle | 0.00 |
| Measurement method | Step | Target name | Cu | | |
| Measurement axis | 2-theta/theta | Divergence slit | 1 (degree) | | |
| Mode | Ordinary | Receiving slit | 0.2(mm) | | |
| Memo | | | | | |

รูปที่ 5 - b) ซึ่งาน RBSN ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 6 μ m



Condition

| | | | | | |
|--------------------|---------------|-------------------|------------|--------------------------|------------|
| Filename | Pum-3.std | Step angle (deg.) | 0.040 | Scattering slit | 1 (degree) |
| Sample name | RBSN-12 | Count time (sec) | 1.00 | Smoothing points | 7 |
| Operator name | | Voltage (kV) | 30.00 | Smoothing times | 1 |
| Measurement date | 2003/Feb/19 | Current (mA) | 40.00 | 2-theta correction angle | 0.00 |
| Measurement method | Step | Target name | Cu | | |
| Measurement axis | 2-theta/theta | Divergence slit | 1 (degree) | | |
| Mode | Ordinary | Receiving slit | 0.2(mm) | | |
| Memo | | | | | |

รูปที่ 5 - c) ชิ้นงาน RBSN ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้น 12 μm

41-0360

Wavelength= 1.5406

| α -Si ₃ N ₄ | | d . | Int | h | k | l | d . | Int | h | k | l |
|--|--|---------|-----|---|---|---|---------|-----|---|---|---|
| Silicon Nitride | | 6.71245 | 8 | 1 | 0 | 0 | 1.41768 | 24 | 4 | 1 | 1 |
| | | 4.30985 | 78 | 1 | 0 | 1 | 1.40517 | 13 | 0 | 0 | 4 |
| | | 3.87683 | 41 | 1 | 1 | 0 | 1.37539 | 3 | 1 | 0 | 4 |
| | | 3.35902 | 31 | 2 | 0 | 0 | 1.35066 | 30 | 3 | 2 | 2 |
| Rad.: CuK α 1 λ : 1.5406 Filter: Graph Mono. d-sp: Diffractometer | | 2.88270 | 100 | 2 | 0 | 1 | 1.32062 | 10 | 3 | 1 | 3 |
| Cut off: Int.: Diffract. l/lor.: | | 2.80998 | 11 | 0 | 0 | 2 | 1.30593 | 5 | 5 | 0 | 1 |
| Ref: Norris, D et al., Powder Diffraction, 5, 225 (1990) | | 2.59276 | 85 | 1 | 0 | 2 | 1.29914 | 20 | 4 | 1 | 2 |
| | | 2.53819 | 99 | 2 | 1 | 0 | 1.29218 | 11 | 3 | 3 | 0 |
| | | 2.31318 | 54 | 2 | 1 | 1 | 1.26912 | 2 | 4 | 2 | 0 |
| | | 2.27551 | 11 | 1 | 1 | 2 | 1.23745 | 5 | 4 | 2 | 1 |
| | | 2.23788 | 6 | 3 | 0 | 0 | 1.22901 | 9 | 2 | 1 | 4 |
| Sys.: Hexagonal S.G.: P31c (159) | | 2.15527 | 28 | 2 | 0 | 2 | 1.21069 | 1 | 5 | 0 | 2 |
| a: 7.7541(4) b: c: 5.6217(4) A: C: 0.7250 | | 2.07962 | 44 | 3 | 0 | 1 | 1.18972 | 9 | 3 | 2 | 3 |
| α : β : γ : Z: [4] mp: | | 1.93847 | 16 | 2 | 2 | 0 | 1.17885 | 5 | 5 | 1 | 1 |
| Ref: Ibid. | | 1.88373 | 9 | 2 | 1 | 2 | 1.15488 | 8 | 4 | 1 | 3 |
| | | 1.86268 | 8 | 3 | 1 | 0 | 1.06580 | 2 | 2 | 0 | 5 |
| | | 1.80458 | 10 | 1 | 0 | 3 | 1.05047 | 3 | 4 | 2 | 3 |
| | | 1.76792 | 19 | 3 | 1 | 1 | 1.03803 | 3 | 3 | 2 | 4 |
| Dx: 3.183 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =75(.0108, 37) | | 1.75217 | 1 | 3 | 0 | 2 | 1.02755 | 7 | 4 | 3 | 2 |
| | | 1.59554 | 22 | 2 | 2 | 2 | 1.01404 | 3 | 5 | 1 | 3 |
| | | 1.55206 | 3 | 3 | 1 | 2 | 1.00711 | 2 | 6 | 1 | 1 |
| | | 1.53978 | 3 | 3 | 2 | 0 | .951047 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| | | 1.50680 | 5 | 2 | 1 | 3 | .945521 | 1 | 5 | 3 | 1 |
| | | 1.48557 | 32 | 3 | 2 | 1 | .931122 | 4 | 6 | 2 | 0 |
| | | 1.43648 | 24 | 3 | 0 | 3 | .907846 | 4 | 5 | 3 | 2 |
| Produced by thermal decomposition of silicon diimide and the Starck powder by nitridation of metallic silicon. N4 Si3 type. Silicon used as an internal stand. PSC: hP28. To replace 9-250. Mwt: 140.28. Volume[CD]: 292.73. | | | | | | | | | | | |

33-1160

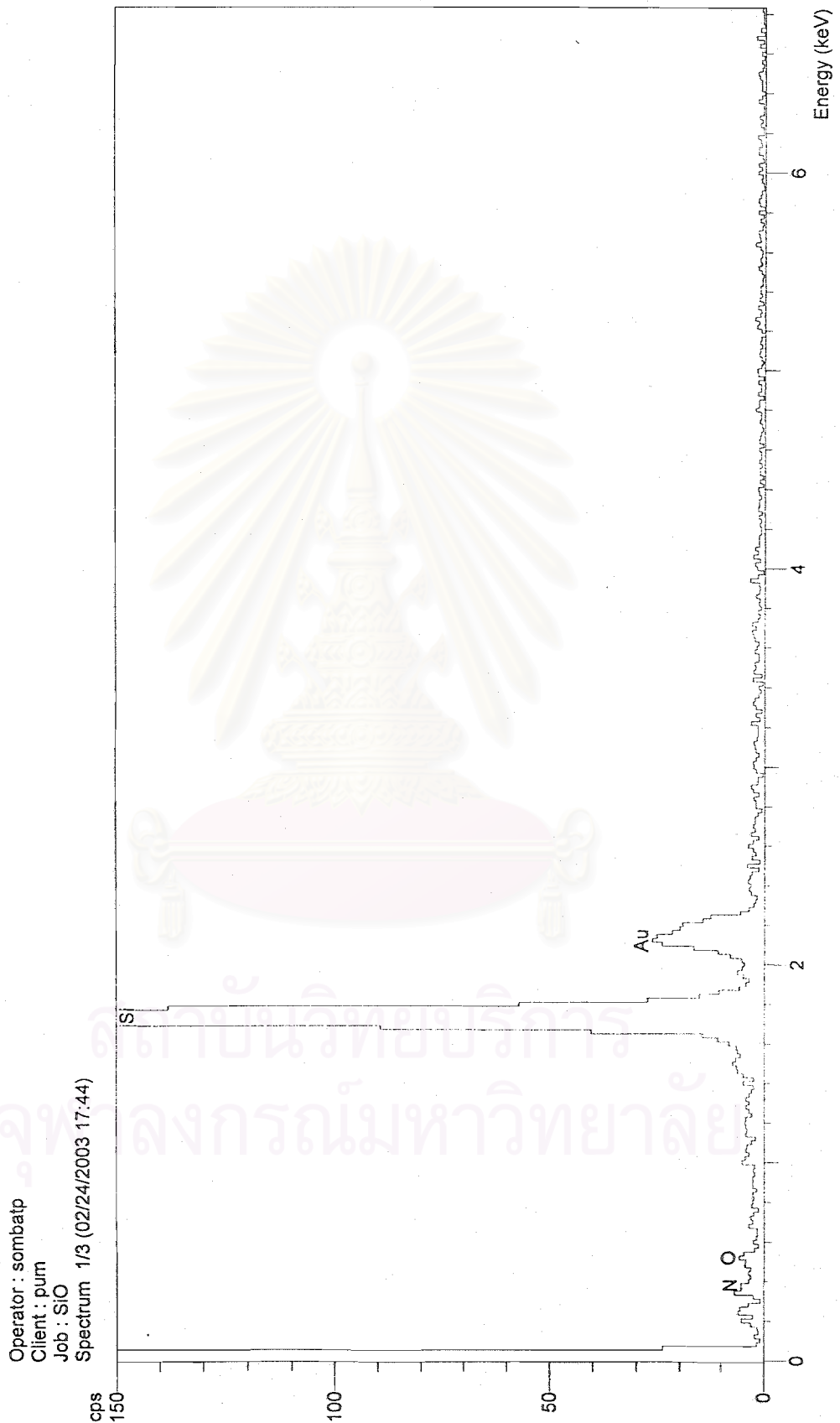
Wavelength= 1.540598

| β -Si ₃ N ₄ | | d . | Int | h | k | l | d . | Int | h | k | l |
|--|--|---------|-----|---|---|---|---------|-----|---|---|---|
| Silicon Nitride | | 6.58300 | 34 | 1 | 0 | 0 | 1.16180 | <1 | 3 | 3 | 1 |
| | | 3.80000 | 35 | 1 | 1 | 0 | 1.15510 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 3.29300 | 100 | 2 | 0 | 0 | 1.14450 | 3 | 4 | 2 | 1 |
| | | 2.66000 | 99 | 1 | 0 | 1 | 1.13770 | 3 | 3 | 1 | 2 |
| Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Mono. d-sp: Diffractometer | | 2.48900 | 93 | 2 | 1 | 0 | 1.09570 | 4 | 5 | 1 | 1 |
| Cut off: Int.: Diffract. l/lor.: | | 2.31000 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1.08280 | 3 | 4 | 3 | 0 |
| Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 59 (1981) | | 2.19390 | 10 | 3 | 0 | 0 | 1.05450 | <1 | 5 | 2 | 0 |
| | | 2.17970 | 31 | 2 | 0 | 1 | 1.04760 | 6 | 3 | 2 | 2 |
| | | 1.90130 | 8 | 2 | 2 | 0 | 1.02690 | <1 | 6 | 0 | 1 |
| | | 1.89160 | 5 | 2 | 1 | 1 | 1.02190 | 4 | 4 | 1 | 2 |
| | | 1.82750 | 12 | 3 | 1 | 0 | 1.01470 | 1 | 4 | 3 | 1 |
| Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ /m (176) | | 1.75250 | 37 | 3 | 0 | 1 | 1.00430 | 2 | 6 | 1 | 0 |
| a: 7.6044(2) b: c: 2.9075(1) A: C: 0.3823 | | 1.59110 | 12 | 2 | 2 | 1 | .991400 | 3 | 5 | 2 | 1 |
| α : β : γ : Z: 2 mp: | | 1.54670 | 6 | 3 | 1 | 1 | .976100 | 4 | 5 | 0 | 2 |
| Ref: Ibid. | | 1.51080 | 15 | 3 | 2 | 0 | .958900 | 3 | 1 | 0 | 3 |
| | | 1.45340 | 15 | 0 | 0 | 2 | .955400 | 5 | 3 | 3 | 2 |
| | | 1.43680 | 8 | 4 | 1 | 0 | .949200 | 8 | 6 | 1 | 1 |
| | | 1.43250 | 5 | 4 | 0 | 1 | .945500 | 1 | 4 | 2 | 2 |
| Dx: 3.200 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =108(.0087, 32) | | 1.41970 | 1 | 1 | 0 | 2 | .940800 | 1 | 5 | 3 | 0 |
| | | 1.35790 | 1 | 1 | 1 | 2 | .929800 | 2 | 2 | 0 | 3 |
| | | 1.34080 | 39 | 3 | 2 | 1 | .917500 | 1 | 5 | 1 | 2 |
| Color: Grayish white | | 1.32990 | 6 | 2 | 0 | 2 | .913200 | 3 | 6 | 2 | 0 |
| The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by J. Waring by heating Si ₃ N ₄ obtained from GTE Products, Towanda, Pennsylvania, USA to 1785 C for 1 hour at 15 psig. The sample was contained in a Si ₃ N ₄ crucible within a molybdenum crucible, N4 Si3 type. Also called: HPSN (hot pressed silicon nitride). Silicon used as an internal stand. PSC: hP14. To replace 9-259 and 29-1132. Mwt: 140.28. Volume[CD]: 145.61. | | 1.31730 | 5 | 5 | 0 | 0 | .903400 | 4 | 4 | 4 | 1 |
| | | 1.28830 | 18 | 4 | 1 | 1 | .895000 | 3 | 5 | 3 | 1 |
| | | 1.26750 | 7 | 3 | 3 | 0 | .886600 | 5 | 3 | 0 | 3 |
| | | 1.25540 | 16 | 2 | 1 | 2 | .872200 | 6 | 7 | 1 | 0 |
| | | 1.24470 | 1 | 4 | 2 | 0 | .871200 | 5 | 6 | 2 | 1 |
| | | 1.19980 | 2 | 5 | 0 | 1 | .868200 | 5 | 4 | 3 | 2 |
| | | 1.18310 | 2 | 5 | 1 | 0 | .863400 | 1 | 2 | 2 | 3 |

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

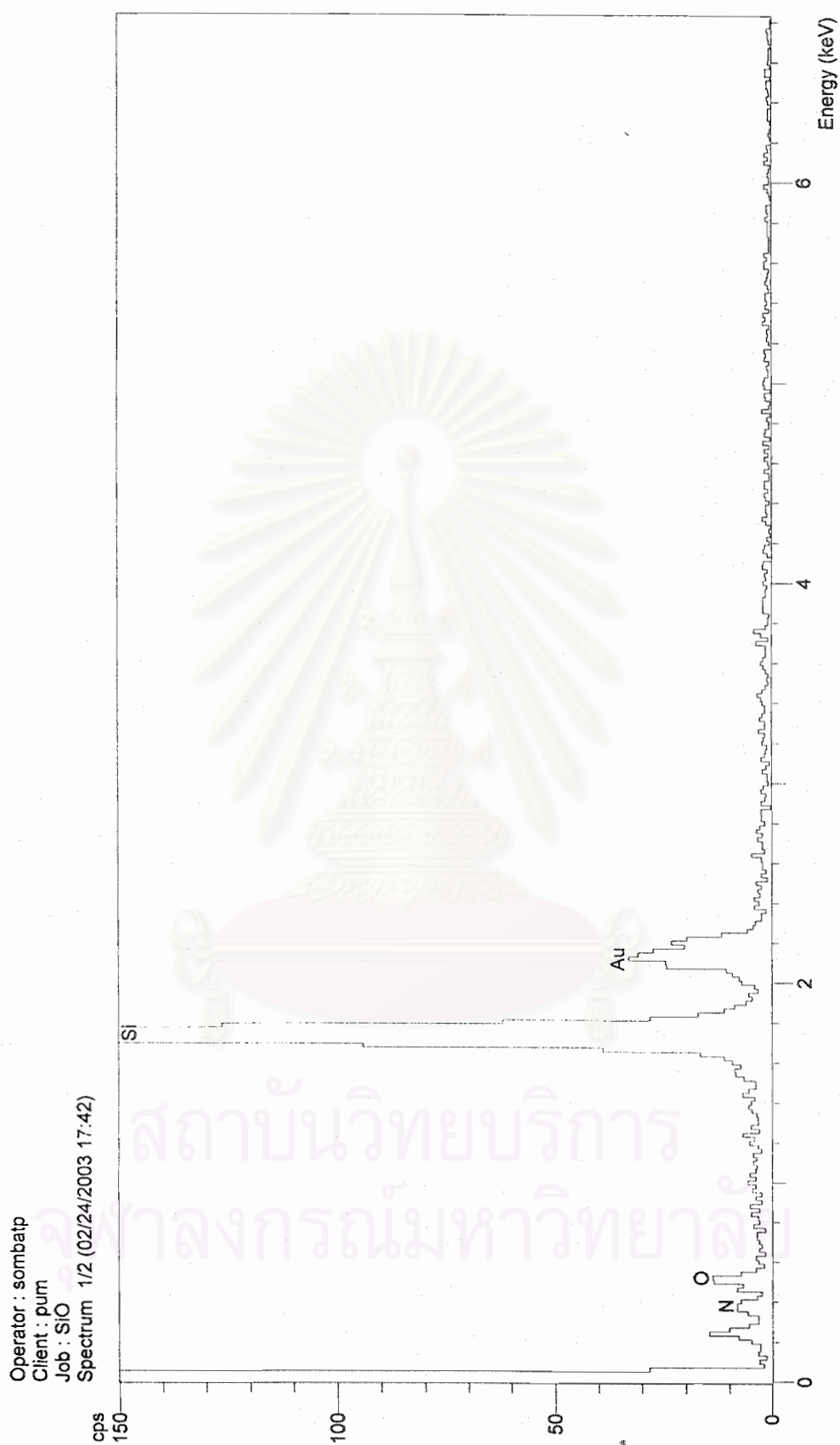
รูปที่ 5 - d) แสดง Diffraction data เพื่อใช้ในการหา Integrate intensity ที่มุม θ แต่ละมุม ของ α -Si₃N₄ และ β -Si₃N₄

ภาคผนวก จ. กราฟจากการตรวจสอบด้วย EDS

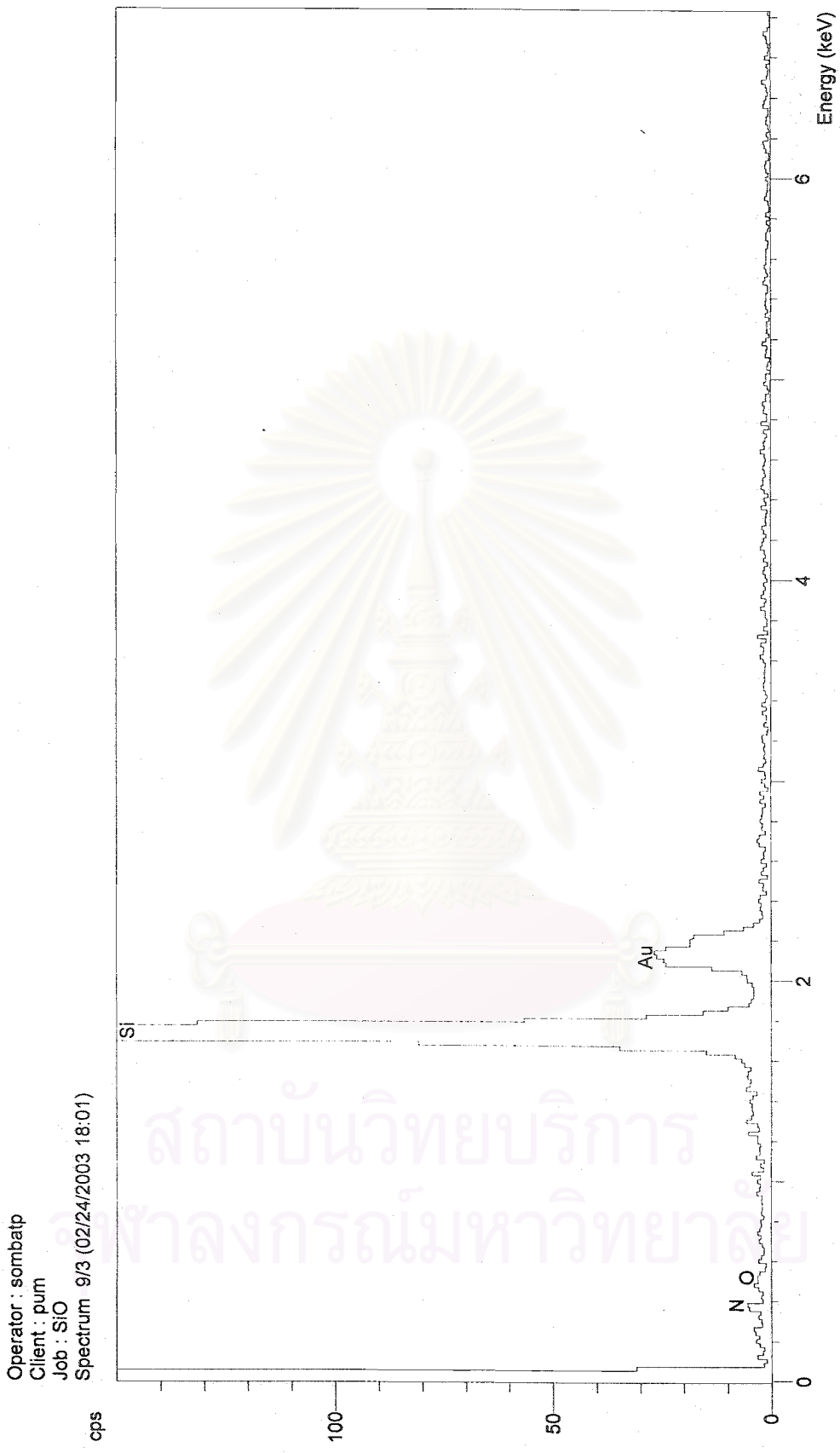


รูปที่ 6 แสดงกราฟที่ได้จากการตรวจสอบชิ้นงานที่เกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิต่างๆ ด้วย EDS

a) บริเวณภายในชิ้นงานที่เผาออกซิเดชันที่ 700 °C

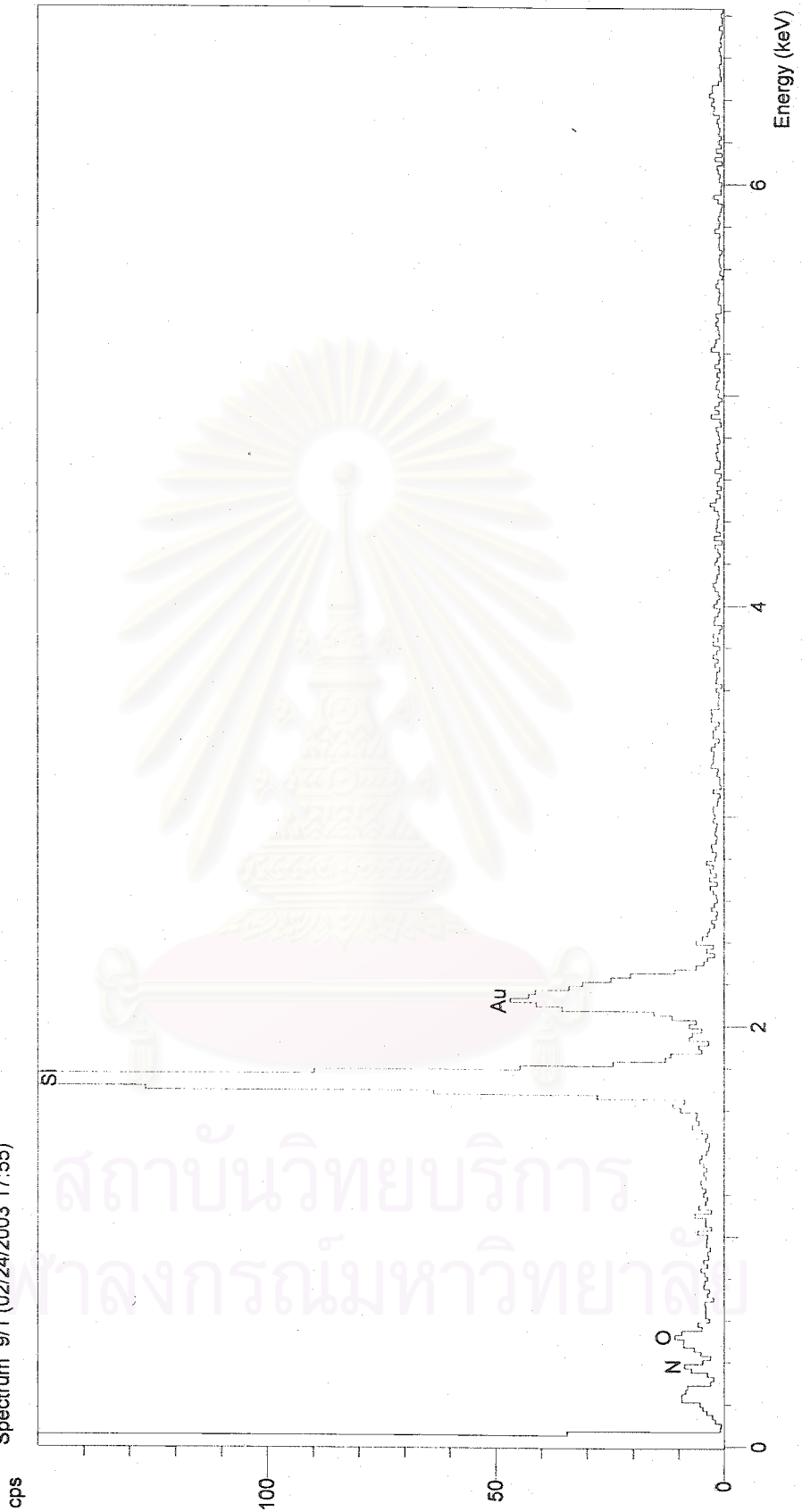


รูปที่ 6 - b) บริเวณผิวชิ้นงานที่เผาออกซิเดชันที่ 700 °C



รูปที่ 6 - c) บริเวณภายในชิ้นงานที่เผาออกซิเดชันที่ 800 °C

Operator : sombatp
Client : pum
Job : SIO
Spectrum 9/1 (02/24/2003 17:55)

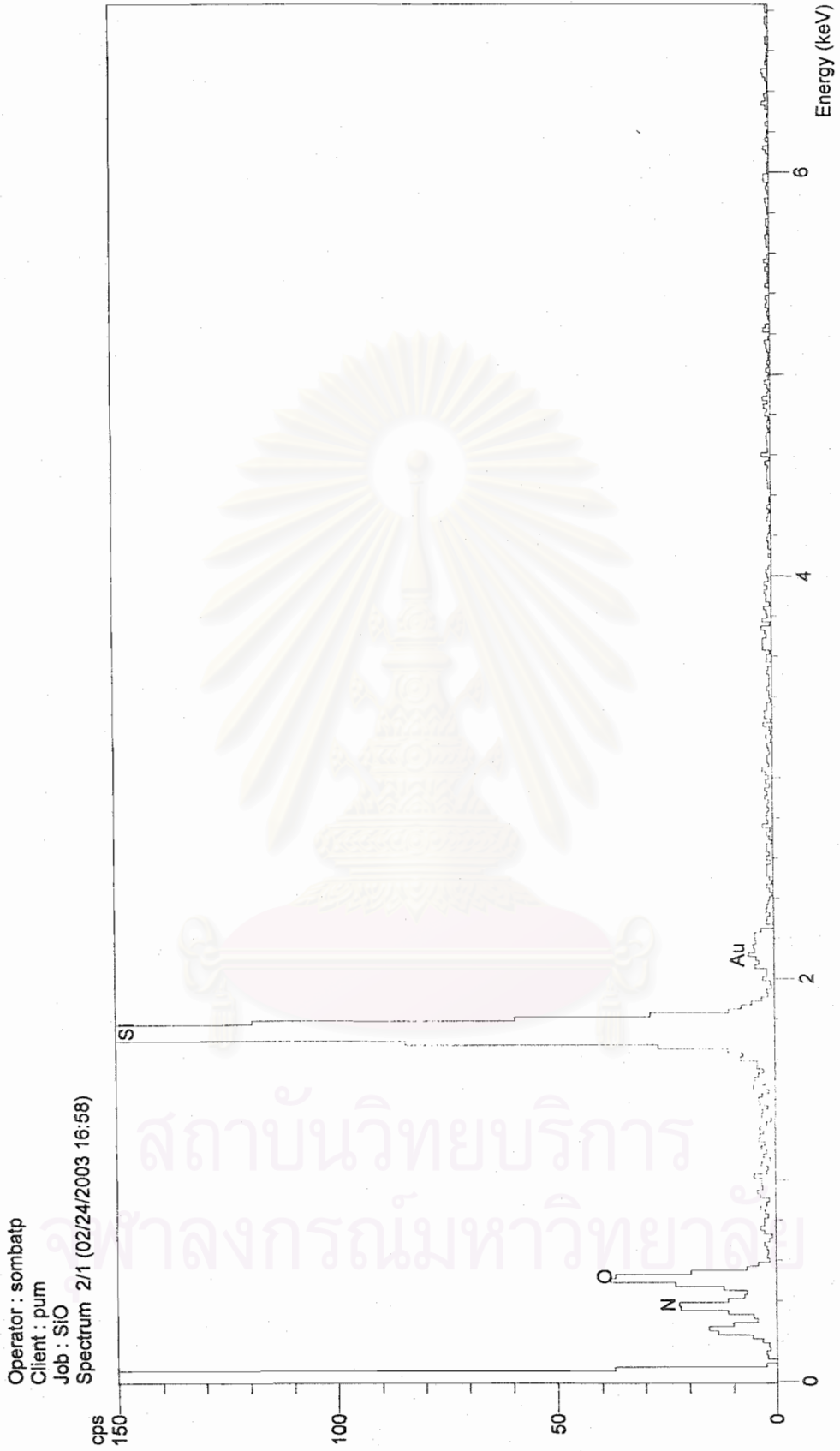


รูปที่ 6 - d) บริเวณผิวชิ้นงานที่เผาออกซิเดชันที่ 800 °C

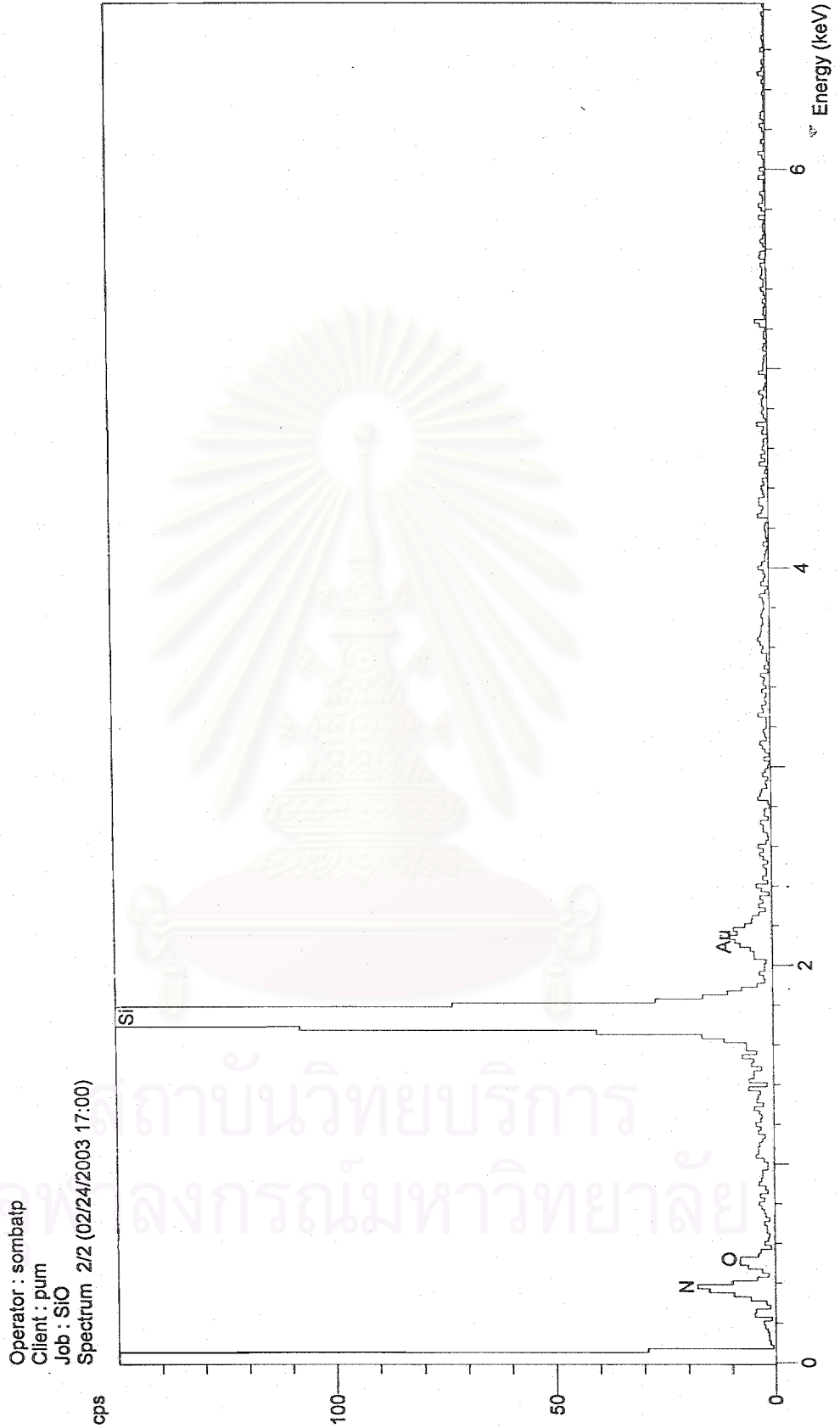
Operator : sombatp
Client : pum
Job : SiO
Spectrum 2/2 (02/24/2003 17:00)



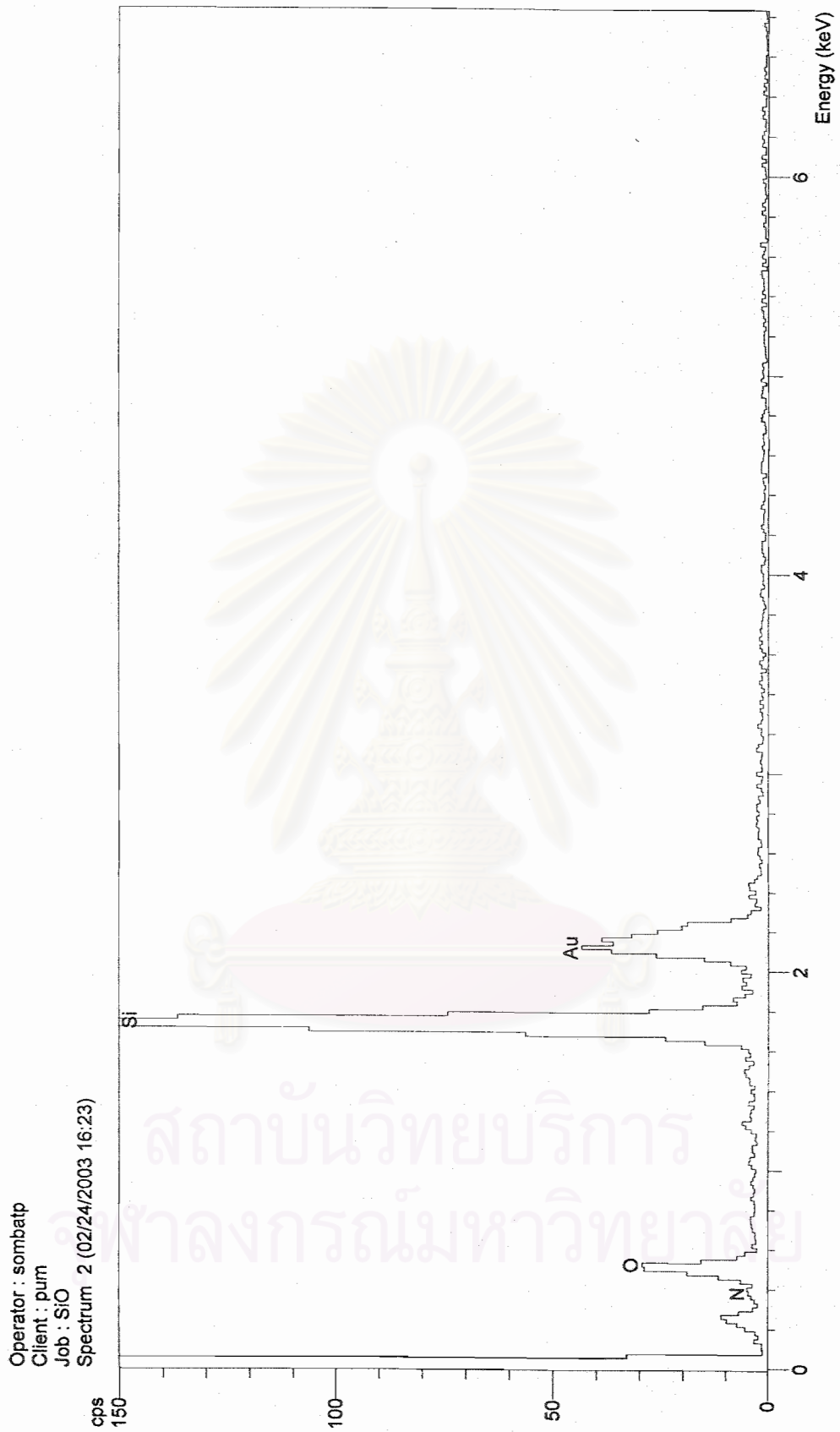
รูปที่ 6 - e) บริเวณภายในชิ้นงานที่เผาออกซิเดชันที่ 900 °C



รูปที่ 6 - f) บริเวณผิวชิ้นงานที่เผาออกซิเดชันที่ 900 °C



รูปที่ 6 - g) บริเวณภายในชิ้นงานที่เผาออกซิเดชันที่ 1000 °C



รูปที่ 6 - h) บริเวณผิวชิ้นงานที่เผาออกซิเดชันที่ 1000 °C