


การเผาผนึกซิลิกอนไนไตรด์เซรามิกในเตาเผาบรรยากาศปกติ



นางสาวปิยาภรณ์ ไชยพรรค

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3450-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SINTERING OF SILICON NITRIDE CERAMIC IN AIR FURNACE



Miss Piyaporn Chaiyapuck

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003


ISBN 974-17-3450-6


Thesis Title Sintering of silicon nitride ceramic in air furnace
By Miss. Piyaporn Chaiyapuck
Department Materials science
Thesis Advisor Chair Professor Shigetaka Wada, Ph.D.
Thesis Co-advisor Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.


Accepted by the Faculty of science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



..... Dean of Faculty of science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

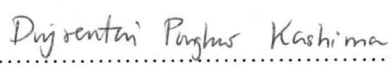
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)


..... Thesis Advisor
(Chair Professor Shigetaka Wada, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)


..... Member
(Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.)


..... Member
(Dujreutai Pongkao Kashima, Ph.D.)

ปิยาภรณ์ ไชยพรรค : การเผาผนึกซิลิกอนไนไตรด์เซรามิกในเตาเผาบรรยากาศปกติ.
(SINTERING OF SILICON NITRIDE CERAMIC IN AIR FURNACE) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร.
ชิกิตากะ วาดะ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร. สุพัตรา จินาวัดณ์ จำนวนหน้า 96 หน้า. ISBN
974-17-3450-6.

ชิ้นตัวอย่างซิลิกอนไนไตรด์ประกอบด้วย 8 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของสารเติมแต่งสองชนิด คือ อิทเรียมและอะลูมินา ถูกนำมาเผาผนึกในเตาเผาอะลูมินาและกลบทับด้วยผงซิลิกอนไนไตรด์และอะลูมินาชนิดต่างๆ ในการทดลองนี้สามารถเผาผนึกซิลิกอนไนไตรด์เซรามิกในเตาเผาบรรยากาศปกติโดยเกิดการสูญหายของมวลซิลิกอนไนไตรด์เพียงเล็กน้อย 1 ถึง 2 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงอุณหภูมิ 1550 ถึง 1700 องศาเซลเซียส นาน 1 ถึง 2 ชั่วโมง และซิลิกอนไนไตรด์ที่ประกอบด้วยสารเติมแต่ง 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1700 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ให้ค่าความหนาแน่น 98 เปอร์เซ็นต์ของค่าทางทฤษฎี ค่าเฉลี่ยความแข็ง ความเหนียว และความแข็งแรงดัด เท่ากับ 15.9 GPa 5.0 MPa.m^{1/2} และ 420 MPa ตามลำดับ นอกจากนี้ ผงกลบซิลิกอนไนไตรด์และอะลูมินาที่มีราคาถูกให้สมบัติจับกันเป็นก้อน (Agglomeration) น้อยหลังการเผาผนึก เหมาะสมสำหรับการทดลองนี้ คือ SN-F2 และ A-11 อย่างไรก็ตามแม้ว่าค่าความแข็งและความเหนียวจะมีค่าใกล้เคียงกับซิลิกอนไนไตรด์เซรามิกในทางการค้า ความแข็งแรงดัดยังมีค่าต่ำเล็กน้อยเมื่อเทียบกับทางการค้าซึ่งมีค่า 500 ถึง 600 MPa

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาวัสดุศาสตร์
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก
ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4472334023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: SILICON NITRIDE / PACKING POWDER / AGGLOMERATION / DENSITY / MECHANICAL STRENGTH

PIYAPORN CHAIYAPUCK : SINTERING OF SILICON NITRIDE CERAMIC IN AIR FURNACE THESIS ADVISOR : PROF. SHIGETAKA WADA, Ph.D., THESIS COADVISOR : ASSOC. PROF. SUPATA JINAWATH, Ph.D., 96 pp. ISBN 974-17-3450-6.

Silicon nitride specimens consisting of silicon nitride powder, SN-E10, and 8-10 mass % of yttria and alumina additives were placed in a set of specially designed alumina crucible filled with various kinds of silicon nitride and alumina packing powders. The silicon nitride ceramic was successfully sintered without serious mass loss in air furnace at temperatures ranging from 1550 to 1700 °C for 1 to 2 hours. The final relative density of 98 % was achieved when sintering silicon nitride specimen containing 10 mass % additive at 1700 °C for 2 hours. The average values of Vickers hardness (Hv), fracture toughness (K_{1C}) and flexural strength (ASTM F-294) were 15.9 GPa, 5.0 MPa.m^{1/2} and 420 MPa, respectively. Moreover, low cost powders with weak agglomeration after sintering suitable for use as packing powders, were SN-F2 for silicon nitride and A-11 for alumina. Despite the compatible hardness and toughness, the value of flexural strength is was relatively low compared to 500-600 MPa of commercial Si₃N₄ ceramics.

Department Materials Science
Field of study Ceramic Technology
Academic year 2003

Student's signature.....
Advisor's signature.....*Shigetaka Wada*
Co-advisor's signature.....*Supata*

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was accomplished under the supervision of my thesis advisor, Professor Dr. Shigetaka Wada, Chair Professor of the Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University. I would like to express my sincere thanks for his guidance, and invaluable suggestion throughout this research. My appreciation is also expressed to my thesis co-advisor, Associate Professor Dr. Supatra Jinawath, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, for her kindness understanding and valuable advises.

I wish to express my appreciation to Mr. Thanakorn Wasanapienpong for his help and suggestions. Specially thanks to staff of Department of Geology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the support of phase analysis in this experiment with sincerity and friendship. My gratitude is also extended to staff of Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University (STEC) for the instrument of microstructure investigation.

Thanks for all help and their friendship to my friends and faculty members in the Department of Materials science. In particular, I would like to express my deep appreciation to my family for their love, understanding, attention, and well intention.

Finally, I would like to express my grateful for the useful data and knowledge to the whole institute and other persons who are not expressed above.

ศูนย์วิทยุวิทยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai)	iv
Abstract (English)	v
Acknowledgements.....	vii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Target of this study.....	2
Chapter 2 Literature review	3
2.1 Properties of Si_3N_4 ceramics.....	3
2.2 Basic knowledge about crystal structures of Si_3N_4	6
2.3 Sintering mechanism of Si_3N_4 ceramics.....	7
2.4 Instability of Si_3N_4 and Si_3N_4 ceramics	9
2.4.1 Oxidation of Si_3N_4	9
2.4.2 Decomposition of Si_3N_4	9
2.4.3 Mass loss of Si_3N_4 ceramics during sintering.....	10
2.4.4 Sintering of Si_3N_4 ceramic in air furnace	10
Chapter 3 Experimental procedure	11
3.1 Sample preparation.....	11
3.1.1 Process flow chart and experimental conditions.....	11
3.1.2 Crucible structure.....	15
3.1.3 Raw powder and preparation of powder mixing	17
3.2 Temperature inside crucible.....	18
3.3 Properties measurement and characterization	19
3.3.1 Particle size distribution of raw materials and mixed powders	19
3.3.2 Oxygen analysis in mixed powder and estimation of mixed powder composition.	20
3.3.3 Outlook observation of specimens and packing powders	23
3.3.4 Mass change measurement	23
3.3.5 Bulk density and relative density	24

	Page
3.3.6 Identification of material and determination of phase content in Si_3N_4 by X-ray diffraction analysis	25
3.3.7 Observation of microstructure by scanning electron microscope (SEM)	29
3.3.8 Vickers hardness and fracture toughness	30
3.3.9 Flexural strength test by biaxial bending test at room temperature.....	32
Chapter 4 Results and discussion.....	34
4.1 Temperature inside crucible.....	34
4.2 Particle size distribution of powders.....	35
4.3 Outlook observation of specimen and packing powder.....	36
4.3.1 Mixed powder A.....	36
4.3.2 Mixed powder B.....	37
4.4 Deterioration of Al_2O_3 crucible.....	39
4.5 Mass change	40
4.5.1 Mixed powder A.....	40
4.5.2 Mixed powder B.....	41
4.5.3 Influence of particle size diameters of SN-F2 packing powder	42
4.6. Bulk density and relative density.....	43
4.6.1 Mixed powder A.....	43
4.6.2 Mixed powder B.....	44
4.6.3 Influence of particle size diameters of SN-F2 packing powder.....	45
4.7 Phase content in raw materials, packing powders and specimens	46
4.7.1 Raw material.....	46
4.7.2 Packing powder	47
4.7.2.1 Mixed powder A	47
4.7.2.2 Mixed powder B	48
4.7.3 Specimens	49
4.7.3.1 Mixed powder A	49
4.7.3.2 Mixed powder B	50

CONTENTS (Cont.)

ix

	Page
4.8. Vickers hardness and fracture toughness	51
4.9. Flexural strength	54
4.10. Surface observation by Scanning electron microscope (SEM).....	55
Chapter 5 Conclusion	59
Chapter 6 Future works	60
References.....	61
Appendices	65
Appendix A.....	66
Appendix B.....	69
Appendix C.....	74
Appendix D.....	77
Appendix E	79
Appendix F	92
Appendix G.....	95
BIOGRAPHY	96



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LISTS OF TABLES

x

	Page
<u>Table 2.1</u> Physical and mechanical properties of ceramics that are candidates for structural engineering applications.....	4
<u>Table 2.2</u> Expected fields of application of Si ₃ N ₄ ceramics.....	5
<u>Table 3.1</u> Sintering conditions of mixed powder A	13
<u>Table 3.2</u> Sintering conditions of mixed powder B	14
<u>Table 3.3</u> Name and properties of Si ₃ N ₄ packing powder.....	16
<u>Table 3.4</u> Name and properties of Al ₂ O ₃ and BN packing powder	16
<u>Table 3.5</u> Experimental conditions of mixed powder A and B.....	18
<u>Table 3.6</u> Milling conditions of mixed powder B	18
<u>Table 3.7</u> Calculated theoretical density mixed powder A and B, before and after milling	22
<u>Table 3.8</u> XRD conditions of SN-E10 and SN-7 packing powder materials.....	27
<u>Table 3.9</u> XRD conditions of SN-F2 and SN-KO5 packing powder materials.....	27
<u>Table 3.10</u> XRD conditions of mixed powder A Specimens.....	28
<u>Table 3.11</u> XRD conditions of mixed powder B specimens	28
<u>Table 3.12</u> Specimens for SEM, Vickers hardness (VH) and fracture toughness (K _{1C}) test.	31
<u>Table 4.1</u> Average particle size of powders	35
<u>Table 4.2</u> Mass change of SN-F2 packing powder after sintered at 1650 °C	42
<u>Table 4.3</u> Bulk densities and Relative densities of mixed powder B, with fine and coarse particle of SN-F2 packing powder at 1650 °C	45
<u>Table 4.4</u> α-Phase content of raw material	46
<u>Table 4.5</u> Hv and K _{1C} of specimens sintered at 1700 °C for 1 and 2 h.....	52
<u>Table 4.6</u> Comparison of K _{1C} data calculated from the equation assuming of median crack (M) and Plamqvist crack (P)	53

LISTS OF FIGURES

xi

	Page
Fig 2.1 Silicon nitride components, including other materials (Partially stabilized zirconia (white) and alumium substrates (thin plates)). ²⁴⁾	5
Fig 2.2 Outline of silicon nitride crystal structure	6
Fig 2.3 (a) The basis of crystalline Si ₃ N ₄ tetrahedra. (b) A-B layer, which is repeated in the A-B-A-B stacking sequence of β-Si ₃ N ₄ . (c) A-B and C-D layer, which are alternated in the stacking sequence of α-Si ₃ N ₄ . ²⁶⁾	7
Fig 2.4 Schematic representation of the solution precipitation mechanism during liquid phase assisted densification of Si ₃ N ₄	8
Fig 3.1 Experimental flow chart of specimen preparation.	12
Fig 3.2 Schematic diagram of the crucible structure	15
Fig 3.3 Sample preparation flow chart for SEM analysis.....	29
Fig 3.4 Relationship between X and B value for 3-point bending strength test.....	33
Fig 4.1 Relationship between the temperature inside the furnace and inside the crucible versus time.....	34
Fig 4.2 Aspects of packing powder after sintering at various conditions. a) SN-7+BN sintered at 1550 °C, 2 h, 5 °C/min. b) SN-7+BN sintered at 1600 °C, 2 h, 5 °C/min. c) SN-7+BN sintered at 1600 °C, 2 h, 10 °C/min. d) SN-F2 sintered at 1700 °C, 1 h, 10 °C/min. e) SN-F2 sintered at 1700 °C, 2 h, 10 °C/min.	38
Fig 4.3 Mass change of mixed powder A specimens sintered in each packing powder as a function of temperature.....	40
Fig 4.4 Mass change of mixed powder B specimens sintered in each packing powder as a function of temperature.....	41
Fig 4.5 Bulk density of mixed powder A specimens	43
Fig 4.6 Relative density of mixed powder A specimens.....	44
Fig 4.7 Alpha content of SN-E10 and SN-7 mixed with 10 mass % BN packing powders	47

LISTS OF FIGURES (Cont.)

xii

	Page
<u>Fig 4.8</u> Alpha content of SN-KO5 and SN-F2 packing powders.....	48
<u>Fig 4.9</u> Alpha phase content of mixed powder A specimens.....	49
<u>Fig 4.10</u> Alpha phase content of mixed powder B specimens.....	50
<u>Fig 4.11</u> Top view of indents of specimens (a) sintered at 1700 °C, 1 h soaking, (b) sintered at 1700 °C, 2 h soaking.	51
<u>Fig 4.12</u> The schematic of Plamqvist crack ¹⁵⁾	52
<u>Fig 4.13</u> Weibull plots of flexural strength at 25 °C.....	54
<u>Fig 4.14</u> SEM results of mixed powder B (lot 2) sintering at 1700 °C, 10 °C/min with SN-KO5 packing powder a) 1 h soaking b) 2 h soaking	56
<u>Fig 4.15</u> SEM results of mixed powder B (lot 2) sintering at 1700 °C, 10 °C/min with SN-F2 packing powder a) 1 h soaking b) 2 h soaking	57
<u>Fig 4.16</u> SEM micrograph of plasma etched specimen sintered at 1700 °C, 1h soaking in SN-F2 packing powder.....	58

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย