



### 1.1 ความเป็นมาของปัญหา

ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) มีการค้นพบมาหลายปี ตั้งแต่ปลายศตวรรษที่ 18 โดยใช้กระบวนการ Acheson ในการเตรียม นับแต่เริ่มในอุตสาหกรรมเซรามิกเริ่มมีการใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์มาจนถึงปัจจุบัน ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่นิยมใช้ในงานต่างๆ อย่างแพร่หลายโดยเฉพาะในงาน Engineering Ceramics ในช่วงแรกส่วนใหญ่ซิลิกอนคาร์ไบด์ถูกใช้สำหรับงานใน 3 ลักษณะคือ ทางด้านวัสดุขัดถู วัสดุทนไฟ และเป็นตัวเพิ่มความแข็งแรงในโลหะ มีผู้ค้นพบประโยชน์ของซิลิกอนคาร์ไบด์อย่างแท้จริงในปี 1970 มีการนำซิลิกอนคาร์ไบด์มาผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์มีคุณสมบัติเด่นหลายประการ เช่นมีความแข็งแรงและ Young's modulus สูงที่อุณหภูมิสูง มีความทนทาน น้ำหนักเบา มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อม มีความต้านทานการสึกกร่อนและการผุกร่อน และที่สำคัญคือสามารถทำเป็นรูปร่างต่างๆ ได้ง่าย จึงได้มีการนำซิลิกอนคาร์ไบด์มาใช้แทน ทั้งสแตนคาร์ไบด์ (WC) มากขึ้น เพื่อใช้ประโยชน์ในด้าน WEAR RESISTANCE และเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกอนไนไตรด์ก็ถือได้ว่าเป็นสารที่มีราคาถูกกว่าเนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ มีการประยุกต์ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นภาชนะรองรับและท่อหุ้มจำนวนมาก เนื่องจากมีความสามารถในการต้านทานสนิม และการขีดข่วนสูง เช่น ในชิ้นส่วนของ Slurry pump, hydrocyclone liners และหัวฉีดชนิดต่างๆ โดยมีมูลค่าทางตลาดสูงถึง 60 ล้านดอลลาร์ต่อสหรัฐอเมริกา เพิ่มขึ้นอย่างน้อยปีละร้อยละ 10 สำหรับการนำซิลิกอนคาร์ไบด์เป็น mechanical seals และคาดว่า การเจริญเติบโตจะเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการนำซิลิกอนคาร์ไบด์สำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์

กระบวนการที่สำคัญที่สุดในการผลิตผลิตภัณฑ์จากสารซิลิกอนคาร์ไบด์ก็คือกระบวนการเผา  
 ซินเทอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ สารซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่ไม่สามารถทำให้เกิดการซินเทอร์ริง  
 ด้วยตัวเองได้เนื่องจาก สารซิลิกอนคาร์ไบด์มีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรง อัตราส่วนของ grain  
 boundary energy ต่อ surface energy มีค่าสูงมาก ทำให้ vacancy diffusion เกิด  
 ยากกว่า surface diffusion หรือ vacancy transport จึงจำเป็นต้องมีการเติม  
 สารชนิดอื่น เพื่อช่วยให้เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ สารที่ช่วยให้  
 เกิดการซินเทอร์ริงของซิลิกอนคาร์ไบด์ได้แก่ สารโบรอน คาร์บอนและอะลูมิน่า เป็นต้น กระบวน  
 การซินเทอร์ริงเป็นขั้นตอนที่สำคัญ ในการทำให้ชิ้นงานที่ผลิตขึ้นมีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการใช้งาน  
 กระบวนการทำการซินเทอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ มีหลายวิธีด้วยกันคือ Reaction bonded,  
 Hot pressing (HP), Hot isostatic pressing (HIP) และการซินเทอร์ริงแบบธรรมดา  
 ในเตาที่สามารถควบคุมบรรยากาศในการเผาได้ คุณสมบัติของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์นั้น  
 จะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมผงก่อนขึ้นรูป กระบวนการซินเทอร์ริงและตัวเติมที่เติมเข้าไป  
 เพื่อปรับปรุงคุณภาพ ในปัจจุบันสถาบันทางด้านวัสดุศาสตร์ในต่างประเทศให้ความสนใจคิดค้นและ  
 พัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆ ในการขึ้นรูปและการซินเทอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เนื่องจากการนำชิ้น  
 งานที่ผลิตจากซิลิกอนคาร์ไบด์มาทดแทนวัสดุเก่า เพื่อการใช้งานให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นนั้นมีปริมาณ  
 เพิ่มขึ้นเป็นลำดับ ดังนั้นการวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการซินเทอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์โดยตัวเติมจึงเป็น  
 สิ่งจำเป็น และยังเป็นแนวทางในการพัฒนาอุตสาหกรรมต่อไป โดยเฉพาะชิ้นส่วนทางวิศวกรรม  
 เช่น ชิ้นส่วนเครื่องยนต์, cutting tool bit เป็นต้น

## 1.2 การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

R.A ALLIEGRO และคณะ (1956) ได้ศึกษาการซินเทอร์ริงแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์  
 โดยวิธี Cold Isostatic Press (CIP) ให้ได้ความหนาแน่น 2.5 กรัม/ซม.<sup>3</sup> แล้วนำไป  
 Hot Press ที่อุณหภูมิ 2,510 - 2,566 องศาเซลเซียส (°C) โดยใช้อะลูมิเนียมร้อยละ 1  
 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเติมได้ความหนาแน่นของชิ้นงานเป็น 3.18 กรัม/ซม.<sup>3</sup> ส่วนเบต้าซิลิกอน  
 คาร์ไบด์ขึ้นรูป โดยวิธี CIP ด้วยความดัน 1,600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว แล้วทำ Hot Press  
 ที่ความดัน 10,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ 2,454 °C โดยใช้เวลาที่รักษาอุณหภูมิสูงสุด  
 (soaking time) 10 นาที และใช้ตัวเติมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของอะลูมิเนียม ผสมกับร้อยละ

1 โดยน้ำหนักของเหล็ก ได้ความหนาแน่นของชิ้นงานเป็น 3.1 - 3.2 กรัม/ซม.<sup>3</sup> และค่า modulus of rupture (MOR) ที่อุณหภูมิห้องเป็น 54,000 ปอนด์/นิ้ว<sup>2</sup> และที่อุณหภูมิ 1,371 °C เป็น 70,000 ปอนด์/นิ้ว<sup>2</sup> และพบว่า ถ้าเพิ่มตัวเติมอะลูมิเนียมจะทำให้ค่า MOR เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณอะลูมิเนียมสูงเกินร้อยละ 5 จะทำให้ค่า MOR ลดลง

JOHN S. NADEAU (1973) ศึกษาการ Hot Press เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ความดัน 50 Kbar ที่อุณหภูมิ 2,500 °C โดยใช้ตัวเติมอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นร้อยละ 95 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี

SVANE และ CHARLES (1973) ศึกษาการซินเทอร์ริงเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีซิลิกอนออกไซด์เจือปนอยู่ในปริมาณสูง เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผ่านกระบวนการกำจัดซิลิกอนออกไซด์โดย leaching ด้วยกรดไฮโดรฟลูอริกเข้มข้นร้อยละ 25 และเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เติมคาร์บอนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เพื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน การซินเทอร์ริงเลือกใช้ Hot Press ที่อุณหภูมิ 1,950 °C ที่ความดัน 10 KPsi ใช้เวลาช่วงรักษาอุณหภูมิสูงสุดเป็น 30 นาที พบว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีซิลิกอนออกไซด์เจือปนอยู่เพื่อผ่านกระบวนการซินเทอร์ริง จะได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าชิ้นงานที่ได้จากซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผ่านกระบวนการ leaching และที่เติมคาร์บอน คือได้ความหนาแน่นเป็น 3.09, 3.10 และ 3.20 กรัม/ซม.<sup>3</sup> ตามลำดับ ค่าความเค้นแรงดัดโค้งของชิ้นงานที่เติมคาร์บอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

SVANTE (1975) ศึกษาการซินเทอร์ริงเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยผสมตัวเติมโบรอนและคาร์บอนใช้วิธีเผาแบบไม่ใช้ความดัน (pressureless) ที่อุณหภูมิ 2,040 °C โดยการแปรค่าปริมาณตัวเติมทั้งคาร์บอนและโบรอนในช่วงร้อยละ 0 ถึง 0.80 โดยน้ำหนัก โดยกำหนดปริมาณคาร์บอนแล้วแปรค่าปริมาณโบรอน และกำหนดค่าโบรอนแล้วแปรค่าปริมาณคาร์บอน พบว่าปริมาณคาร์บอนร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และโบรอนร้อยละ 0.36 โดยน้ำหนัก จะได้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเป็น 3.09 กรัม/ซม.<sup>3</sup>

Coppola และคณะ (1978) ศึกษาการขึ้นเทอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธีไม่ใช้ความดันผลิต ซึ่งได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นตามทฤษฎีประมาณร้อยละ 75 การเตรียมชิ้นงานประกอบด้วยซิลิกอนคาร์ไบด์ และใช้ตัวเติมโบรอนและคาร์บอนจากโบรอนคาร์ไบด์ และฟิวไรนลิตเรซิน ตามลำดับ ใช้สารที่มีหน้าที่เป็นตัวเชื่อมชั่วคราวเล็กน้อย และใช้อุณหภูมิในการขึ้นเทอร์ริงประมาณ  $1,900-2,500^{\circ}\text{C}$

Junichi (1983) ศึกษาความสามารถในการขึ้นเทอร์ริงผงเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความละเอียด คือขนาดของอนุภาคเป็น 0.01 ถึง 0.06 ไมครอน ผลิตจากวิธี CVD พบว่าถ้าสารเริ่มต้นมีปริมาณคาร์บอนเจือปนอยู่ คาร์บอนนี้จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ปนอยู่ในสารเป็นการช่วยกำจัดออกซิเจนใช้อุณหภูมิ  $2050^{\circ}\text{C}$  ในการขึ้นเทอร์ริง โดยใช้โบรอนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และได้ชิ้นงานมีความหนาแน่นร้อยละ 95 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และมีความแข็งแบบ Vickers เท่ากับ 21-25 GPa

Robert และคณะ (1984) ศึกษาเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมตัวเติมโบรอนร้อยละ 6 และคาร์บอนร้อยละ 2.8 ใช้โพลีฟีนอลเรซินและกรดโพลีอิกเป็นตัวเชื่อม อัดขึ้นรูปด้วยเครื่องไฮดรอลิคด้วยแรงอัด 41.1-275.8 MPa ได้ชิ้นงานขนาด  $50.8 \times 6.35 \times 3.17$  มิลลิเมตรนำไปขึ้นเทอร์ริงในบรรยากาศก๊าซอาร์กอนร้อยละ 87.5 ผสมกับ ก๊าซฮีเรียมร้อยละ 12.5 เพาโดยใช้อัตราการให้ความร้อน  $12^{\circ}\text{C}$  ต่อ นาที และเวลาช่วงที่รักษาอุณหภูมิ  $2,000-2,300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 20 นาที พบว่าเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์จะเปลี่ยนเป็นแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ  $2000^{\circ}\text{C}$ .

Robert และคณะ (1985) ศึกษาการขึ้นเทอร์ริงเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ไม่เติมตัวเติม และเติมตัวเติมผสมของอะลูมิเนียมกับโบรอนและคาร์บอน และอะลูมิเนียมเพียงอย่างเดียว ขึ้นเทอร์ริงที่อุณหภูมิจาก  $2,000-2,200^{\circ}\text{C}$  พบว่าการมีอะลูมิเนียมเป็นส่วนผสม หรือเป็นตัวเติมเพียงอย่างเดียว ทำให้ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่ใช้โบรอนและคาร์บอนเพียงอย่างเดียว แต่ถ้าขึ้นเทอร์ริงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $2,000^{\circ}\text{C}$  จะได้ชิ้นงานที่ขนาดอนุภาคใหญ่ เนื่องจากอะลูมิเนียมเป็นตัวเพิ่ม inversion ของการเบี่ยงเบนของคิวบิกเบต้าซิลิกอนไปเป็นผลึกเฮกซะกอนอลของแอลฟา โดยมีเฟส intermediate เป็น 4H และ 15R และการเปลี่ยนเฟสจะเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง



Bor-WENLIN (1986) ศึกษาการขึ้นเทอร์ริงเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมอะลูมิเนียม ร้อยละ 6 โบรอนร้อยละ 1 และ คาร์บอนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ใช้วิธีผสมแบบเปียกโดยใช้ สารละลายเบนซีนเป็นตัวกลาง (medium) อัดขึ้นรูปด้วยไฮดรอลิกใช้แรงอัด 250 MPa ได้ ชิ้นงานหลังอัดมีความหนาแน่นร้อยละ 58 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี เมื่อผ่านกระบวนการ Hot Press ที่อุณหภูมิ 1,600-1,800° C เวลาช่วงที่รักษาอุณหภูมิสูงสุดเป็น 30 นาที แปรค่า ความดัน 20-60 MPa ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10° C ต่อนาที พบว่า หลังการ Hot Press ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1,650° C และความดัน 50 MPa ใช้เวลาช่วงที่ รักษาอุณหภูมิสูงสุดเป็น 30 นาที เป็นชิ้นงานที่มีสมบัติทางกลและทางกายภาพที่ดีที่สุด คือมีความ หนาแน่น 3.08 กรัม/ซม<sup>3</sup> และความเค้นแรงดัดโค้ง (bending strength) เป็น 500 MPa

JIANG และคณะ (1987) ศึกษาการขึ้นเทอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งเน้นการใช้งาน ด้าน heat engine และงานทางด้านวิศวกรรมที่อุณหภูมิสูง โดยศึกษาอิทธิพลตัวเติมหลายชนิด เช่นโบรอนคาร์ไบด์, อะลูมินา และทังสเตนคาร์ไบด์เพื่อศึกษาความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน และสมบัติทางกลของชิ้นงานหลัง Hot Press และเปรียบเทียบกับการขึ้นเทอร์ริงแบบไม่ใช้ ความดัน ศึกษาอัตราการเกิดออกซิเดชันวัดในอากาศที่อุณหภูมิ และเวลาที่ต่างๆ และตรวจสอบ โดยอาศัยเทคนิค EPMA และ SEM นอกจากนี้เขาพบว่าความเค้นแรงดัดโค้งที่อุณหภูมิสูงของ ชิ้นงานที่เติมอะลูมินาจะเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ในทางการค้า

M. LANCIN และคณะ (1987) ศึกษาการเปลี่ยนเฟสของซิลิกอนคาร์ไบด์จากเบต้า ไปเป็นแอลฟาโดยการ hot press ทั้งที่ใช้ตัวเติมโบรอนและไม่ใช้ตัวเติม ทำการศึกษาผลของ เวลาในการขึ้นเทอร์ริงและอุณหภูมิ ที่มีต่อโครงสร้างผลึกของสาร พบว่าเมื่อแปรค่าเวลาและ อุณหภูมิในการขึ้นเทอร์ริง โครงสร้างของผลึกเกิดการเปลี่ยน คือเบต้าเปลี่ยนเป็นแอลฟาเฟสและ มีการเชื่อมต่อนของผลึกแอลฟา กลไกทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้ เนื่องจากการ deform ของ โครงสร้างผลึก นอกจากนี้พบว่าการใช้ความดันไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง

Torikaru และ Toshihiko (1988) ศึกษาการเปลี่ยนเฟสและค่าการนำความร้อนของซิลิกอนคาร์ไบด์หลัง Hot Press โดยใช้เติมตัวเติมอะลูมินาและคาร์บอน อัตราการทำให้เกิดความหนาแน่นขึ้นกับชนิดและปริมาณตัวเติม พบว่าการเติมคาร์บอนและอะลูมินาผสมกันจะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากคิวบิกเป็นเฮกซะกอนอลได้ และการเติมคาร์บอนเป็นตัวเติมเพียงอย่างเดียวจะทำให้ค่าการนำความร้อนของชิ้นงานต่ำลง

### 1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.3.1 เพื่อศึกษาวิธีการขึ้นเทอร์ริง สารซิลิกอนคาร์ไบด์
- 1.3.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวเติมที่มีผลต่อการขึ้นเทอร์ริง สารซิลิกอนคาร์ไบด์
- 1.3.3 เพื่อรวบรวมเทคโนโลยีเกี่ยวกับการขึ้นเทอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาอุตสาหกรรม ทางด้าน Engineering Ceramics

### 1.4 ขอบเขตการวิจัย

- 1.4.1 ศึกษาและเลือกกระบวนการขึ้นเทอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์
- 1.4.2 ศึกษาอิทธิพลของตัวเติมต่อกระบวนการขึ้นเทอร์ริง
- 1.4.3 วิเคราะห์และทดสอบสมบัติของชิ้นงานที่เตรียมได้

### 1.5 สถานที่ทำการวิจัย

- 1.5.1 สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย สาขาวิจัยอุตสาหกรรมโลหะและเซรามิก ศึกษาการขึ้นรูปชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์
- 1.5.2 สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ กองฟิสิกส์ : ศึกษาการกระจายของตัวเติมโดยใช้ NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS และ Prompt Gamma Neutron Activation Analysis

## 1.6 วิธีดำเนินการวิจัย

### 1.6.1 การเตรียมงานขั้นต้น

- ศึกษาและค้นคว้าเอกสารเกี่ยวกับ กระบวนการซินเทอร์ริง สารซิลิกอนคาร์ไบด์
- ศึกษาเอกสารเกี่ยวกับการทดสอบคุณสมบัติของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผ่านการซินเทอร์ริง
- จัดหาวัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี และอื่นๆที่จำเป็นต้องใช้สำหรับการวิจัย

### 1.6.2 ขั้นตอนการวิจัย

- วิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบที่ใช้ในการวิจัย
- ศึกษากระบวนการเตรียมชิ้นงาน
  - ศึกษาวิธีผสมเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม
  - ศึกษากระบวนการซินเทอร์ริง
- วิเคราะห์และทดสอบสมบัติของชิ้นงานที่เตรียมได้
- สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

## 1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.7.1 เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตชิ้นงานด้านวิศวกรรมจาก สารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีสมบัติในการใช้งาน

1.7.2 เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาอุตสาหกรรมด้าน Engineering Ceramics

1.7.3 เพื่อส่งเสริมเทคโนโลยีพึ่งตนเองในการผลิต ผลิตภัณฑ์ด้าน Engineering Ceramics