

## ปริทรรศน์วรรณกรรม

ซิลิคอนไนไตรด์ ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) อยู่ในกลุ่มเซรามิกส์จำพวกซิลิคอน (Silicon-based ceramics) ประเภทเซรามิกส์ไนไตรด์ (Nitride ceramics) เป็นวัสดุลำดับแรกที่ได้รับการคัดเลือกและพัฒนาขึ้นเพื่อใช้งานทางวิศวกรรมสำหรับเครื่องจักรความร้อน (Heat engine) และอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (Heat exchanger) [Jacobson, 1993] โดยสมบัติของซิลิคอนไนไตรด์จะแตกต่างกันไปตามกระบวนการผลิต

โครงการนี้ ศึกษากระบวนการขึ้นรูปหัวฉีดน้ำมันด้วยวิธีเอกซันบอนด์ซิลิคอนไนไตรด์ (Reaction-bonded Silicon Nitride, RBSN) โดยใช้ข้อมูลเบื้องต้นจากการศึกษาที่ผ่านมาของเฟสที่ 1 และเฟสที่ 2 เป็นแนวทางในการขึ้นรูปหัวฉีดน้ำมัน RBSN

### 2.1 ตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการขึ้นรูป RBSN

#### 2.1.1 ขนาดผง

เฟสที่ 1 กัญยาทิพย์, [2543] ได้ศึกษากระบวนการขึ้นรูป RBSN พบว่าขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของชิ้นงานภายหลังการอัดขึ้นรูป การเผาผนึกขึ้นต้นและการทำไนไตรเดชัน ในการทดลองได้ใช้ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นเฉลี่ย 25 ไมครอน อัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน  $60 \text{ kg/cm}^2$  แต่สมบัติต่าง ๆ ที่ได้เมื่อเทียบกับชิ้นงานเชิงพาณิชย์ยังไม่ดีพอ ดังตารางที่ 2.1 เมื่อพิจารณาสมบัติทางกายภาพภายหลังการทำไนไตรเดชัน มีความหนาแน่นของชิ้นงาน 72-82% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งมีค่าต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานเชิงพาณิชย์ (84.46% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี) เปอร์เซ็นต์รูพรุนของชิ้นงานอยู่ในช่วง 16-24% ซึ่งมีค่ามากกว่าชิ้นงานเชิงพาณิชย์ที่มีรูพรุนเพียง 10.73% สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากใช้ขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นขนาดใหญ่ (25 ไมครอน) และเวลาในการไนไตรเดชันน้อย จึงเกิดซิลิคอนไนไตรด์ไม่สมบูรณ์ พิจารณาสมบัติทางกล พบว่ามีค่าโมดูลัสของยังอยู่ในช่วง 68-138 GPa และความแข็งแรงต่อการตัด 42-143 MPa ซึ่งมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานเชิงพาณิชย์ที่มี 255 GPa และ 197 MPa ตามลำดับ สมบัติเชิงกลที่

ต่ำเนื่องจากชิ้นงานมีรูพรุนเหลืออยู่มาก และพบว่าที่อุณหภูมิไนไตรเดชันสูงกว่ามีแนวโน้มให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานมากกว่าการทำไนไตรเดชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของชิ้นงาน RBSN ที่เป็นชิ้นงานทดสอบเปรียบเทียบกับชิ้นงานเชิงพาณิชย์ (Commercial grade)

ชิ้นงาน	Uniaxial Press		Pre-sintering		Nitridation				
	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	%Theoretical density	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	%Theoretical density	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	%Theoretical density	Porosity (%)	Young's Modulus (GPa)	Flexural Strength (MPa)
ทดสอบ	1.43	61.70	1.49	64.23	2.33	72.82	16.24	68-138	42-143
Commercial*	1.5-1.6	64.74-69.05	-	-	2.67	84.46	10.73	255	197

[กันยาทิพย์, 2543] และ \*[Moulson A.J., 1979]

ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นทางทฤษฎีของชิ้นงาน RBSN ที่ช่วงอุณหภูมิไนไตรเดชัน 1350 - 1500°C เปรียบเทียบกับชิ้นงานเชิงพาณิชย์ (Commercial grade)

Temperature (°C)	%Theoretical density
1350	72.24
1375	72.40
1400	73.32
1450	76.77
1500	82.15
Commercial*	84.46

[กันยาทิพย์, 2543] และ \*[Moulson A.J., 1979]

นอกจากนี้ การลดขนาดผงซิลิคอนเริ่มต้นเป็น 13 ไมครอน อัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน 4 ตัน เปรียบเทียบกับกลุ่มที่อัดด้วยความดัน 4 ตัน และทำ CIP (Cold Isostatic Press) ที่ 20 kpsi พบว่า ในกรณีที่มีขั้นตอน CIP เพิ่มเข้ามา ค่า %Theoretical density และ โมดูลัสของยังเพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดผงที่เล็กลงส่งผลให้การเผาผนึกสมบูรณ์และการอัดด้วยแรงดันที่เพิ่มขึ้นร่วมกับการทำ CIP ส่งผลให้ขนาดรูพรุนในชิ้นงานลดลง แสดงผลได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 % Theoretical density และ Young's Modulus ของชิ้นงานที่ใช้ผงซัลไฟคอนเริ่มต้น  
ขนาด 13 ไมครอน

ชิ้นงานซัลไฟคอนไนไตรต์	% Theoretical density	Young's Modulus (GPa)
UnCIP-1	88.7	20.7
UnCIP-2	84.1	22.3
UnCIP-3	82.2	22.3
UnCIP-4	85.8	22.7
UnCIP-5	82.1	22.2
CIP-1	91.8	24.5
CIP-2	90.8	24.4
CIP-3	93.4	24.7
CIP-4	89.4	25.6
CIP-5	96.9	26.1

[กันยาทิพย์, 2543]

กิตติมา, [2546] ได้ศึกษาต่อถึงผลของขนาดผงซัลไฟคอนเริ่มต้นต่อกระบวนการขึ้นรูป RBSN โดยลดขนาดผงเฉลี่ยของซัลไฟคอนจากเดิมเฟสที่ 1 (25 ไมครอน) เหลือ 3 ขนาด คือ 3, 6 และ 12 ไมครอนตามลำดับ สามารถสรุปผลได้ว่า ขนาดผงซัลไฟคอนที่ลดลงเป็น 3 ไมครอน จะทำให้ได้สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลภายหลังการทำไนไตรเดชันสูงมากกว่าเฟสที่ 1 และใกล้เคียงกับชิ้นงานเชิงพาณิชย์ ดังแสดงในตารางที่ 2.4

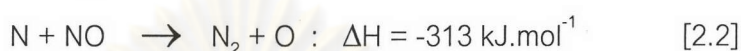
ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของชิ้นงาน RBSN ของเฟสที่ 1 เฟสที่ 2 และชิ้นงานเชิงพาณิชย์

Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Pre-sintering	Nitridation				
	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Porosity (%)	Young's Modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Vickers Hardness (HV)
*25	1.49	2.33	16.53	138.59	117.25	399.53
12	1.58	2.18	29.92	121.64	104.03	403.24
6	1.6	2.38	22.60	145.66	147.50	680.47
3	1.6	2.61	13.98	198.63	250.79	971.06
Commercial <sup>®</sup>	1.5-1.6	2.67	10.73	255.85	196.99	780.3

\*[กันยาทิพย์, 2543] [กิตติมา, 2546] และ <sup>®</sup>[Moulson A.J., 1979]



Jennings, [1983] พบว่าขนาดผงซิลิคอนและพื้นที่ผิวมีผลต่อปฏิกิริยาไนโตรเดชันโดยขนาดผงที่เล็กจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าขนาดผงที่ใหญ่ ทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชัน ปกติแล้วพื้นที่ผิวของซิลิคอนจะถูกปกคลุมด้วยออกไซด์ ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชันออกไซด์ที่อยู่บริเวณพื้นที่ผิวของซิลิคอนนี้สามารถเปลี่ยนไนโตรเจนอะตอมไปเป็นไนโตรเจนโมเลกุล ได้ดังปฏิกิริยา



ซึ่งไนโตรเจนอะตอมจะสนับสนุนให้เกิดเฟส  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  แต่ไนโตรเจนโมเลกุลสนับสนุนให้เกิดเฟส  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ดังนั้นขนาดผงซิลิคอนเล็กจะส่งผลให้เกิดไนโตรเจนโมเลกุลและส่งเสริมให้เกิดเฟส  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ในบริเวณที่ทำปฏิกิริยาและเกิดมากขึ้น ทำให้อัตราส่วน  $\alpha/\beta$  เพิ่มขึ้น

Lee และคณะ, [2001] พบว่าขนาดผงซิลิคอนที่เล็ก จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชันได้ช้ากว่าขนาดผงที่ใหญ่ เนื่องจากมีความหนาแน่นของ Green density มากกว่า และมีชั้นออกไซด์ปกคลุมที่ผิวในปริมาณมากกว่า จึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชันช้ากว่า แต่ในกรณีมีปริมาณออกซิเจนที่ผิวเท่ากัน พบว่าผงที่มีขนาดเล็กกว่ามีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชันได้ดีกว่าผงที่มีขนาดใหญ่

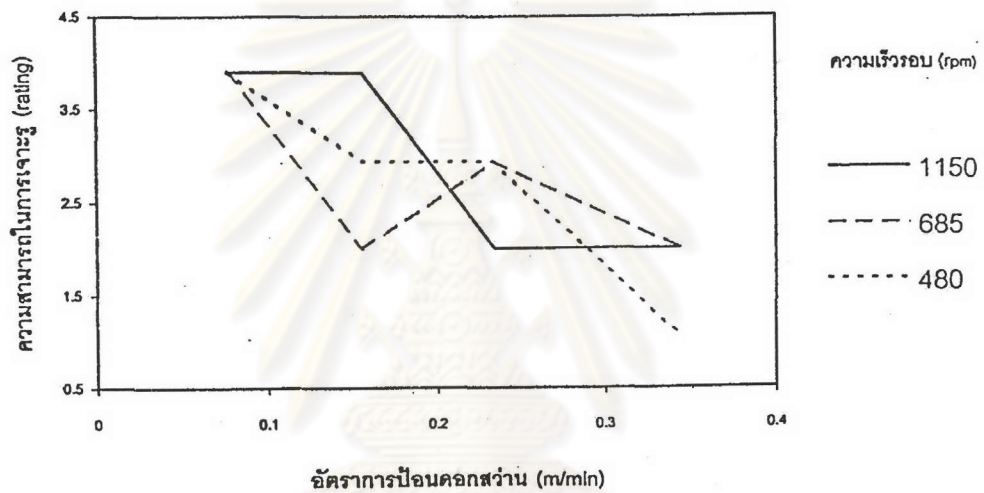
โดยขนาดผงซิลิคอนที่เล็ก (2 ไมครอน) จะมีพื้นที่ผิวและปริมาณออกซิเจนมากกว่าผงซิลิคอนที่มีขนาดใหญ่ (7 ไมครอน) ภายหลังจากอัดขึ้นรูป พบว่าผงที่มีขนาดเล็กจะมีความหนาแน่นมากกว่าผงที่มีขนาดใหญ่เพียงเล็กน้อย และเมื่อทำไนโตรเดชัน พบว่าผงที่มีขนาดเล็กจะมีเฟสของซิลิคอนเหลืออยู่มากกว่า เมื่อพิจารณารูพรุนพบว่าผงที่มีขนาดใหญ่ มีรูพรุนเหลืออยู่ในปริมาณที่มากกว่าและขนาดโตกว่าผงขนาดเล็ก ซึ่งมีรูพรุนที่ละเอียดขนาด 0.1 - 0.4 ไมครอน

### 2.1.2 การกลึงและเจาะชิ้นงานให้ได้ขนาดและรูปร่างที่ต้องการหลังการเผาผนึกขั้นต้น

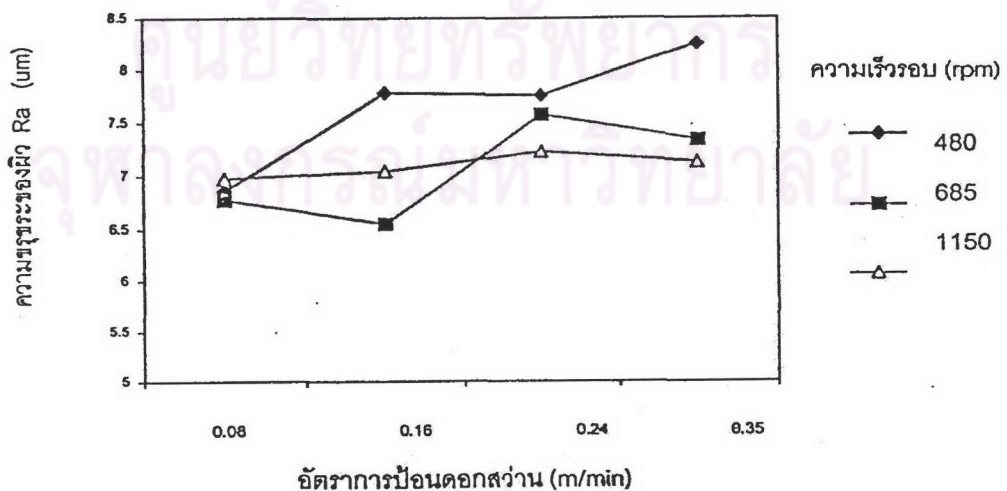
กันยาทิพย์, [2543] ได้ศึกษาความสามารถในการเจาะและกลึงชิ้นงานซิลิคอนที่ผ่านการเผาผนึกขั้นต้น ได้ผลดังนี้

### 2.1.2.1 การเจาะ (Drilling)

เจาะรูชิ้นงาน โดยปรับเปลี่ยนความเร็วรอบ (Speed) ของดอกสว่านและอัตราเร็ว (Feed rate) ของดอกสว่าน ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3, 4 และ 5 มิลลิเมตร ศึกษาความสามารถในการเจาะรูและสังเกตลักษณะรอยแตกที่เกิดหลังการเจาะรู พิจารณาความสามารถในการเจาะรูและความขรุขระของผิว ( $R_a$ ) ดังรูปที่ 2.1 และ 2.2 พบว่าทุก ๆ ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางดอกสว่าน จะให้ผลเช่นเดียวกัน โดยความเร็วรอบของดอกสว่านสูงและอัตราการป้อนดอกสว่านต่ำจะให้ความสามารถในการเจาะชิ้นงานและได้ความขรุขระผิวของชิ้นงานน้อยกว่าที่ความเร็วรอบดอกสว่านต่ำและอัตราป้อนดอกสว่านสูง

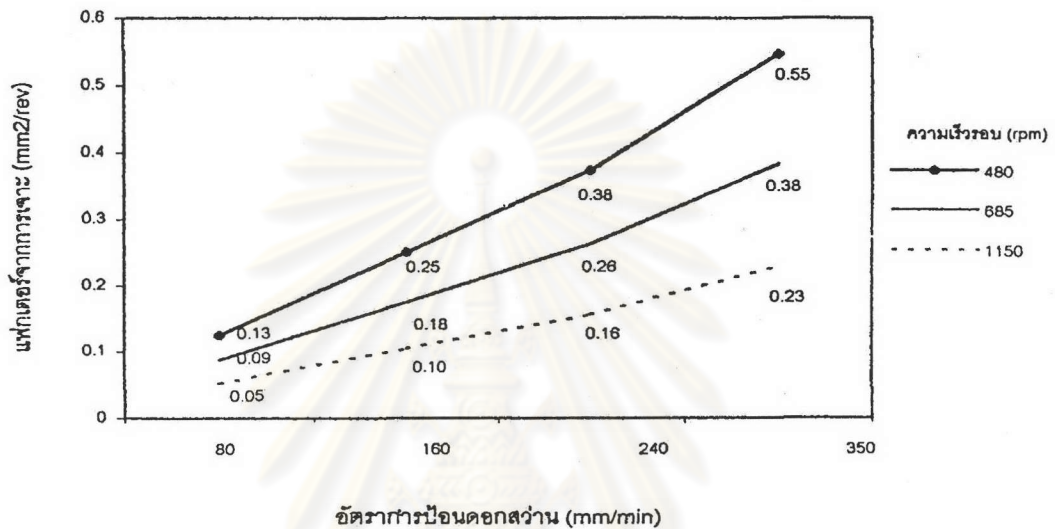


รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราป้อนและความเร็วรอบดอกสว่านกับความสามารถในการเจาะรู



รูปที่ 2.2 ความขรุขระของผิวชิ้นงานที่ดอกสว่านขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร

เนื่องจากอัตราการป้อนดอกสว่าน (feed rate) ที่เร็ว ชิ้นงานจะถูกเจาะอย่างรวดเร็วและจะกินเนื้อชิ้นงานได้มาก ทำให้บริเวณปากรูเจาะถูกกระแทก ซึ่งชิ้นงานที่ผ่านการเผานี้ก็ขึ้นต้นมีความแข็งแรงไม่มากจึงมีรอยแตกเกิดขึ้นบริเวณรูเจาะ แต่เมื่อให้อัตราการป้อนดอกสว่านคงที่และปรับเปลี่ยนความเร็วรอบดอกสว่าน ดังรูปที่ 2.3 พบว่าที่ความเร็วรอบสูง ให้ผลการเจาะที่สมบูรณ์กว่า เนื่องจากความเร็วรอบที่สูงจะทำให้การกินเนื้อชิ้นงานในแต่ละรอบการหมุนดอกสว่านต่ำและเกิดแรงเสียดทานกับชิ้นงานน้อยกว่า รอยเจาะจึงสมบูรณ์กว่าที่ความเร็วรอบต่ำ



รูปที่ 2.3 อัตราการกินเนื้อชิ้นงานรอยเจาะที่สภาวะการเจาะต่าง ๆ

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเจาะรูของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรอยเจาะที่ต่างกัน พบว่าการเจาะรูชิ้นงาน Silicon compact ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ มีโอกาสเสียหายได้มากกว่า เนื่องจากมีความเร็วในการตัดมากกว่า ดังแสดงในสมการ 2.3

$$V = \pi DN \quad [2.3]$$

โดยที่  $V$  = ความเร็วตัด (m/min)

$D$  = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (m)

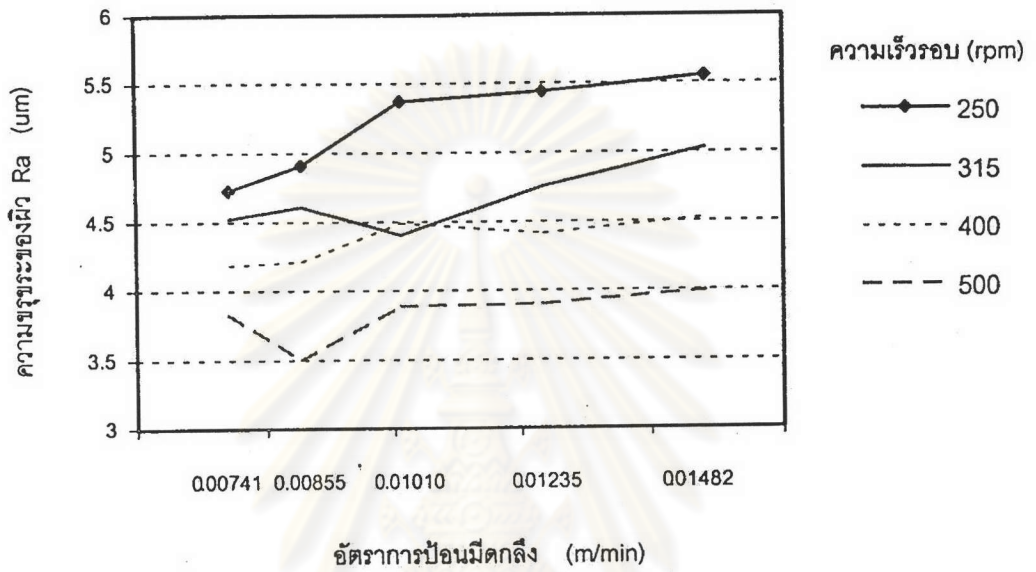
$N$  = ความเร็วรอบ (rpm)

จากสมการ ถ้าเส้นผ่านศูนย์กลางดอกสว่านใหญ่จะมีความเร็วในการตัดสูง โดยจะกินเนื้อชิ้นงานได้มากและเร็วกว่าดอกสว่านขนาดเล็กเมื่อใช้ความเร็วรอบเท่ากัน จึงทำให้ดอกสว่านร้อนและเกิดการเจาะที่รุนแรง เป็นผลให้ชิ้นงานมีโอกาสดกง่ายได้ง่าย ดังนั้นในการเจาะรูชิ้นงานที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ ( $\varnothing$  5 มิลลิเมตร) จะใช้ดอกสว่านเล็กเจาะนำร่องก่อน เพื่อลดแรงเสียดทานที่เกิดจากเนื้อชิ้นงานระหว่างการเจาะ

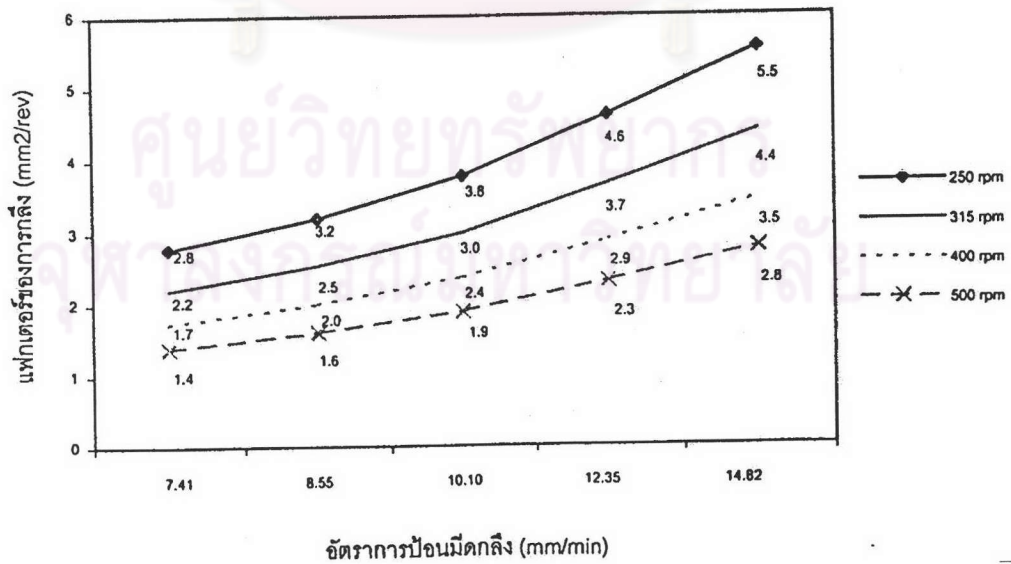


2.1.2.2 การกลึง (Turning)

พิจารณาความขรุขระของผิว (Ra) และความสามารถในการกลึง จากรูปที่ 2.4 และ 2.5 พบว่า ความเร็วรอบการหมุนชิ้นงานสูงและอัตราการป้อนมีคดลึงต่ำ จะทำให้ความขรุขระของผิวชิ้นงานน้อยกว่าที่ความเร็วรอบการหมุนชิ้นงานต่ำและอัตราการป้อนมีคดลึงสูง



รูปที่ 2.4 ความขรุขระของผิวชิ้นงานที่ผ่านการกลึงที่สภาวะต่างๆ



รูปที่ 2.5 อัตราการกินเนื้อชิ้นงานที่สภาวะการกลึงต่างๆ

เมื่อให้ความเร็วรอบชิ้นงานคงที่และปรับเปลี่ยนอัตราการป้อนมีดกลึงเร็ว จะทำให้ชิ้นงานถูกกินเนื้อได้เร็ว ส่งผลต่อความขรุขระผิวที่มากกว่าอัตราการป้อนมีดกลึงช้า ๆ และเมื่อคงอัตราการป้อนมีดกลึงให้คงที่และปรับความเร็วรอบในการหมุนชิ้นงาน พบว่าที่ความเร็วรอบสูง จะทำให้ชิ้นงานมีความขรุขระผิวน้อยกว่า เนื่องจากการกินเนื้อของชิ้นงานในแต่ละรอบการหมุนต่ำ

โดยจากการทดลอง ค่าแฟคเตอร์การเจาะและการกลึงชิ้นงาน เป็นค่าเปรียบเทียบที่แสดงถึงความสามารถในการรับแรงของชิ้นงานผงซิลิคอนอัดที่ผ่านการเผาขึ้นต้นได้โดยไม่เกิดความเสียหาย ซึ่งมีค่าไม่เกิน 0.13 และ 2.8 ตามลำดับ (ขึ้นอยู่กับความขรุขระของผิวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางดอกสว่าน) เช่น ค่าแฟคเตอร์การกลึงไม่เกิน 2.8 เมื่อต้องการความขรุขระผิวชิ้นงาน (Ra) ไม่เกิน 4.5 ไมครอน นั่นคือ ถ้ากลึงชิ้นงานด้วยแฟคเตอร์การกลึงมากกว่า 2.8 จะทำให้ชิ้นงานมีความขรุขระมากกว่า 4.5 ไมครอน และอาจเสียหายได้

### 2.1.3 อุณหภูมิไนไตรเดชัน

#### 2.1.3.1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกล

กัญยาทิพย์, [2543] ได้ศึกษาช่วงอุณหภูมิไนไตรเดชัน 1350-1500°C ให้ผลดังตารางที่ 2.5

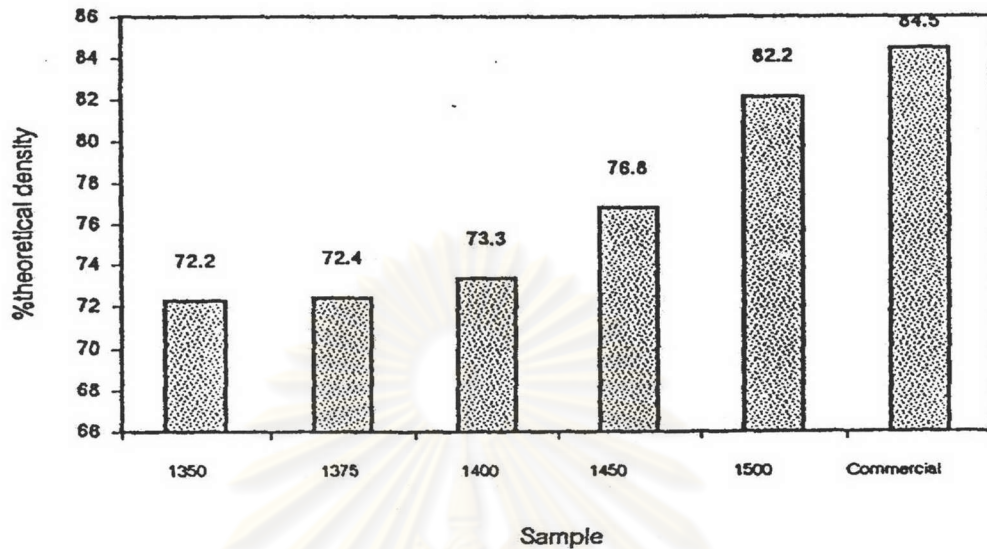
ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลที่ช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ เปรียบเทียบกับชิ้นงานเชิงพาณิชย์จากบริษัท Tenmat

Temp. (°C)	% Theoretical D.	Porosity (%)	Avg. Young's Modulus (GPa)	Flexural Strength (MPa) (3-point bending)	Vickers Hardness	
					HV	STDV
1350	72.24	16.37	128.17	143.65	575.48	149.66
1375	72.40	16.19	102.15	119.26	497.17	122.05
1400	73.32	24.53	68.31	42.44	458.42	250.70
1450	76.77	21.48	74.46	55.76	545.60	202.59
1500	82.15	16.53	138.59	117.25	399.53	129.48
Commercial*	84.46	10.73	255.54	196.99	780.30	263.64

[กัญยาทิพย์, 2543] และ \*[Moulson A.J., 1979]

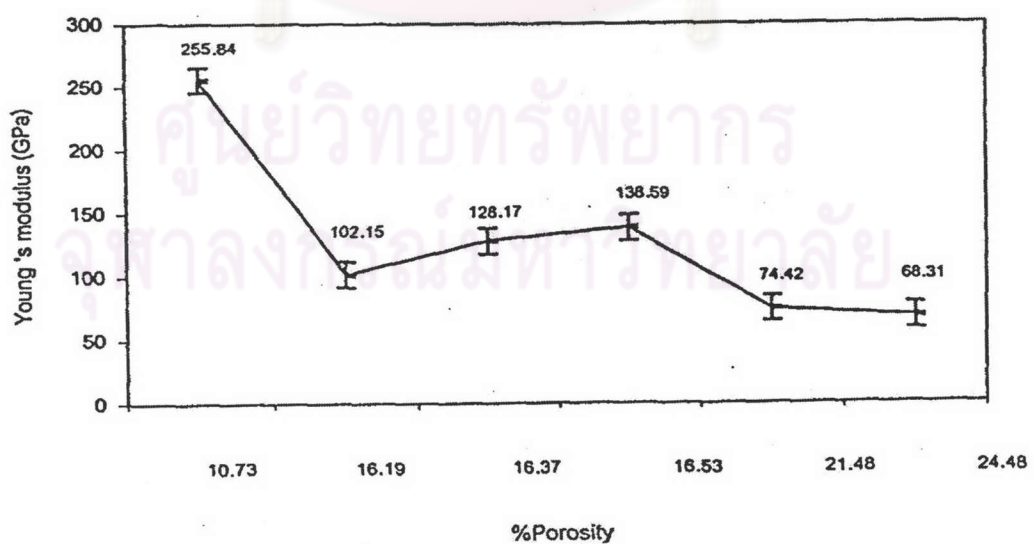


จากตารางที่ 2.5 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิการทำไนไตรเดชันสูงกว่า มีแนวโน้มให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานมากกว่าการทำไนไตรเดชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า ดังรูปที่ 2.6



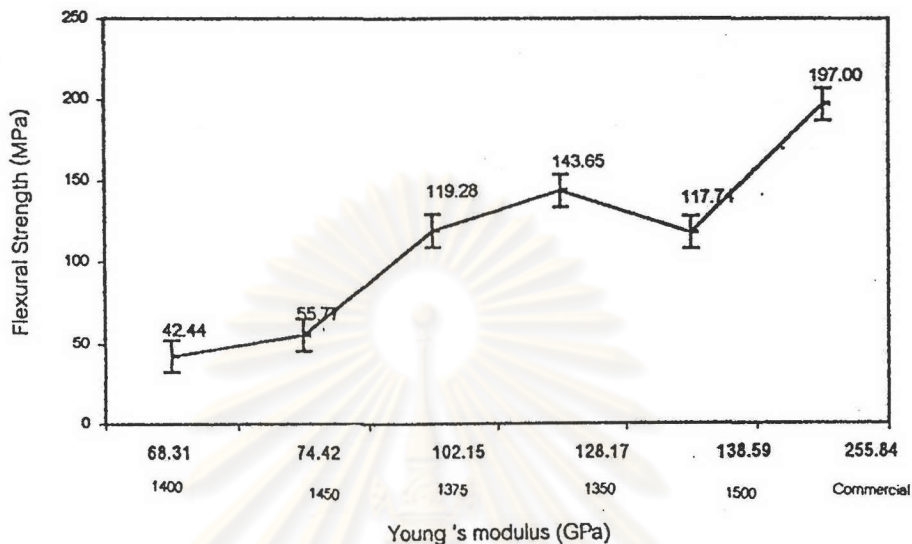
รูปที่ 2.6 ความหนาแน่นของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่อุณหภูมิไนไตรเดชันต่าง ๆ

พิจารณา % Porosity และค่าโมดูลัสของยัง พบว่าค่า Young's Modulus ของซิลิคอนไนไตรด์จะแปรผกผันกับ % Porosity ในชิ้นงาน ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ของค่า Young's Modulus กับ % Porosity

พิจารณาค่าโมดูลัสของยังและความแข็งแรงต่อการดัดของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์มีความสัมพันธ์กัน แต่ค่าความแข็งแรงต่อการดัดไม่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิการไนไตรซ์ ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรงต่อการดัดของชิ้นงานและค่าโมดูลัสของยัง

จากตารางที่ 2.5 พิจารณาความแข็งแรงภายหลังทำไนไตรซ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 400 - 575 HV โดยแต่ละช่วงอุณหภูมิมียค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานค่อนข้างมาก เนื่องจากมีรูพรุนมากและกระจายตัวอยู่ทั่วโครงสร้าง จึงทำให้ได้ความแข็งแรงที่ไม่แน่นอนและค่าความแข็งแรงไม่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิไนไตรซ์และตัวแปรอื่น ๆ ในการทดลอง อย่างไรก็ตาม พบว่าค่าความแข็งแรงของชิ้นงานเชิงพาณิชย์มีค่าสูงกว่าชิ้นงานไนไตรซ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งอาจเกิดจากการมีรูพรุนขนาดเล็กและเกิดปฏิกิริยาไนไตรซ์สมบูรณ์

### 2.1.3.2 โครงสร้างจุลภาคที่ช่วงอุณหภูมิไนไตรซ์ต่างๆ

การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างกัน จะได้ผลของโครงสร้างจุลภาคที่ต่างกัน กันยาทิพย์, [2543] ได้แบ่งช่วงอุณหภูมิการเกิดไนไตรซ์ ดังนี้คือ อุณหภูมิไนไตรซ์ต่ำ (1350-1375), 1400, 1450 และ 1500°C จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของซิลิคอนไนไตรด์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical Microscope: OM), กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope: SEM), X-Ray Diffractometer (XRD) , Nuclear Magnetic Resonance (NMR) แสดงผลได้ในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคซิลิคอนไนไตรด์ที่เกิดขึ้นหลังจากการไนไตรเดชันที่อุณหภูมิต่าง ๆ

Temp.(°C)/ Technique	1350	1375	1400	1450	1500	Commercial*	
OM	เกิด Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> น้อยกว่าชิ้นงานที่ทำไนไตรเดชันที่อุณหภูมิสูงกว่า		รูพรุนขนาดใหญ่มากกระจายอยู่		รูพรุนขนาดเล็กกระจายทั่วไป	รูพรุนขนาดเล็กกระจายทั่วไป และพบรูพรุนขนาดใหญ่ในโครงสร้างเพียงบางส่วน	
SEM	รูพรุนขนาดเล็ก ≈ 3-5 μm กระจายทั่วโครงสร้าง บางบริเวณมีรูพรุนขนาดใหญ่ ≈ 10-20 μm ซึ่งเป็นรูพรุนต่อเนื่อง	รูพรุนขนาด ≈ 5-10 μm กระจายทั่วโครงสร้าง ส่วนใหญ่เป็นรูพรุนไม่ต่อเนื่อง	รูพรุนขนาด ≈ 10 μm กระจายตัวต่อเนื่องอยู่ทั่วไปในโครงสร้าง บางบริเวณมีรูพรุนขนาดใหญ่ ≈ 20-30 μm	เกิดรูพรุนน้อยลง แต่บางกรณีมีรูพรุนขนาดใหญ่ ≈ 50 μm	รูพรุนขนาด ≈ 10 μm กระจายทั่วโครงสร้าง ไม่ค่อยพบรูพรุนขนาดใหญ่ในโครงสร้าง	รูพรุนขนาด ≈ 10 μm กระจายต่อเนื่องในโครงสร้าง	
XRD	α- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	54%	63%	73%	55%	74%	81%
	β- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	12%	4%	19%	44%	26%	19%
	Si	34%	33%	8%	1%	0%	0%
NMR	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Si	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Si	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Si + SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Si + SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Si + SiO <sub>2</sub>	-	

[กันยาทิพย์, 2543] และ \*[Moulson A.J., 1979]

จากตารางข้างต้น ผลลัพธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไนไตรเดชันด้วยเทคนิคต่าง ๆ และการสังเกตโครงสร้างจุลภาค ให้ผลได้ว่า ที่อุณหภูมิไนไตรเดชันต่ำ (1350-1375°C) เกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันยังไม่สมบูรณ์ โดยเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเฟส α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> และมี Si เหลืออยู่ในโครงสร้างประมาณ 32 - 36% ที่อุณหภูมิไนไตรเดชัน 1400-1450°C ปฏิกิริยาไนไตรเดชันจะสมบูรณ์มากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ โดยเกิดเฟส α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> , β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> และมี Si เหลืออยู่ในโครงสร้างประมาณ 2-10% และที่อุณหภูมิไนไตรเดชันสูง (1500°C) ปฏิกิริยาไนไตรเดชันที่เกิดขึ้นเกือบจะสมบูรณ์ โดยสังเกตจากการไม่พบซิลิคอนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา พบเฟส α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> , β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> และซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO<sub>2</sub>) ที่บริเวณผิวของชิ้นงาน

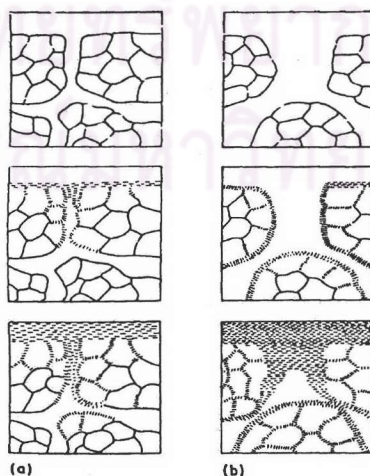


สำหรับชิ้นงานเชิงพาณิชย์ (Commercial) ใช้ผงซิลิกอนขนาดเฉลี่ย 10 - 25 ไมครอน ที่อุณหภูมิไนโตรเดชัน 1250 - 1450°C พบว่าเกิดเฟส  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  60 - 90% โดยน้ำหนักและที่เหลือเป็น  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  มีรูพรุนประมาณ 20% และจากการทดลองที่อุณหภูมิไนโตรเดชัน 1350°C เกิดอัตราส่วนของเฟส  $\alpha/\beta$  อยู่ในช่วง 1.5 - 9.0 [Metcalf B., 1974]

## 2.2 ปัญหาการใช้งาน RBSN ที่อุณหภูมิสูง

### 2.2.1 การเกิดออกซิเดชัน (Oxidation)

สิ่งที่มีผลต่อการเกิดออกซิเดชันของ RBSN คือ ปริมาตรรูพรุน (Porosity) และโครงสร้างของรูพรุน (Pore structure) สำหรับรูพรุนเปิด (Open pores) ใด ๆ การเกิดออกซิเดชันที่ผิวสามารถเกิดได้ทั้ง 2 แบบ คือ External Oxidation และ Internal Oxidation โดยชั้นออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ที่เกิดระหว่างการเกิดออกซิเดชันเกิดได้สองแบบคือ Amorphous  $\text{SiO}_2$  และ Crystalline  $\text{SiO}_2$  ซึ่งมีปริมาณมากกว่า  $\text{Si}_3\text{N}_4$  การเกิดออกซิเดชันนั้นทำให้ลดจำนวนรูพรุนทั้งหมด และลดขนาดรูพรุน สำหรับรูพรุนปิด (Closed pores) ส่วนมากเป็น macropores (ซึ่งบางกรณี macropores อาจเกิดจากการเชื่อมต่อกันระหว่าง micropores ก็ได้) โดยขนาดและการกระจายตัวของ micropores เป็นตัวแปรที่กำหนดลักษณะการเกิดออกซิเดชัน ซึ่ง micropores ที่มีขนาดเล็กกว่า 0.01  $\mu\text{m}$  จะถูกปิดลงโดย  $\text{SiO}_2$  ได้ในเวลาไม่นาน (a) แต่ micropores ที่มีขนาดใหญ่กว่าและมีอยู่ จะเพิ่มการเกิดออกซิเดชันแบบ Internal Oxidation (b) ดังรูปที่ 2.9 อธิบายได้ว่าหลังจากรูพรุนถูกปิดด้วยชั้นของ  $\text{SiO}_2$  แล้ว ออกซิเจนต้องแพร่ผ่านชั้น  $\text{SiO}_2$  และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปโดยมีอัตราการเกิดออกซิเดชันลดลง



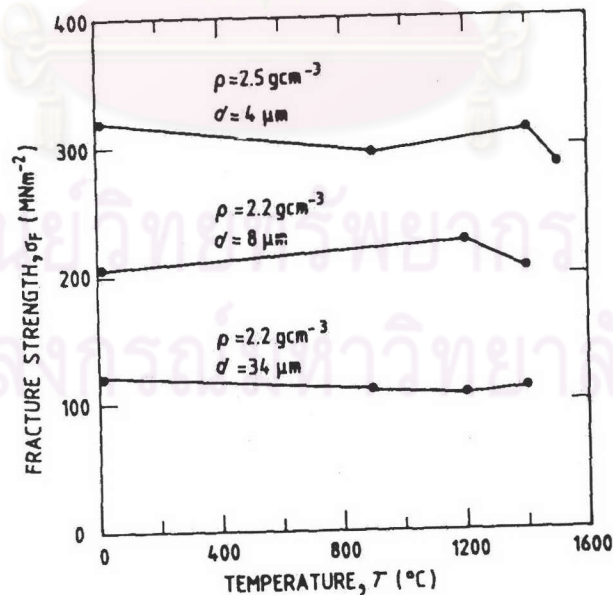
รูปที่ 2.9 ตัวอย่างการเกิดออกซิเดชันของ RBSN a) small pores b) large pores

[Grathwohl และ Thummler, 1978]

นอกจากโครงสร้างของรูพรุน (Pore structure) แล้ว อุณหภูมิก็เป็นตัวกำหนดลักษณะการเกิดออกซิเดชันด้วย โดยที่อุณหภูมิสูง ประมาณ  $1200^{\circ}\text{C}$  หรือมากกว่านี้จะเกิด External Oxidation ซึ่งรูพรุนเปิดจะถูกปิดลงโดยผลิตภัณฑ์ของการเกิดออกซิเดชัน ( $\text{SiO}_2$ ) และใช้เวลาไม่นาน จากนั้นจะเกิดออกซิเดชันโดยกระบวนการแพร่ต่อไปอย่างช้า ๆ และที่อุณหภูมิต่ำ (ไม่เกิน  $1100^{\circ}\text{C}$ ) จะเกิด Internal Oxidation ซึ่งรูพรุนเปิดที่มีอยู่จะเกิดออกซิเดชันต่อไปได้โดยการแพร่ผ่าน การเกิดออกซิเดชันวิธีนี้จะทำให้ได้น้ำหนักของชิ้นงานที่มากกว่าในกรณี External Oxidation

### 2.2.2 ความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง (High-temperature strength)

ในช่วงอุณหภูมิสูง RBSN แต่ละชนิดมีความแข็งแรงค่อนข้างคงที่ ดังรูปที่ 2.10 แสดงความแข็งแรงของ RBSN ที่แตกต่างกัน โดยมีความหนาแน่น 2.2 และ  $2.5 \text{ g/cm}^3$  มีรูพรุน (Porosity) 22 - 31% โดยปริมาตรและมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยต่างกัน จะเห็นว่าถ้าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและรูพรุนมีขนาดเล็ก ความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้น โดยความแข็งแรงของ RBSN ทุก ๆ ชนิดยังคงที่จนถึงอุณหภูมิประมาณ  $1500^{\circ}\text{C}$  แต่ความแข็งแรงที่ตกลงที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $900^{\circ}\text{C}$  ยังไม่มีการอธิบายที่ชัดเจน โดยคาดว่าจะเกิดออกซิเดชันของ RBSN

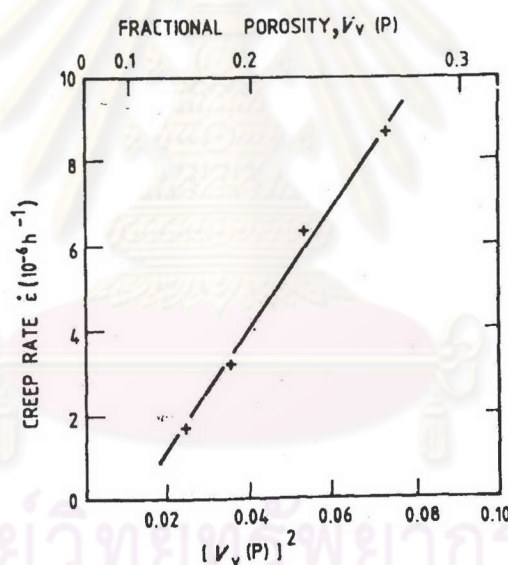


รูปที่ 2.10 ความแข็งแรงดัด (Flexural strength) ของ RBSN ที่มีความหนาแน่นและรูพรุนแตกต่างกัน [Heinrich, 1980]

### 2.2.3 ความคืบ (Creep)

ในกรณีของ RBSN กลไกการเกิดความคืบ มีสมมติฐานว่า เฟสบริเวณขอบเกรนเกิดการไหลได้ด้วยความหนืด เนื่องจากความไม่เสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ของ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ในออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง หรือเป็นการปรับตัวเนื่องจากเกิดการแยกของขอบเกรนและเกิดรอยแตกขึ้น [Heinrich et al, 1980]

อัตราการคืบของ RBSN ขึ้นอยู่กับรูพรุนเปิด (Open porosity) และขนาดของรูพรุน [Grathwhol และ Thummler, 1978] ความสัมพันธ์ระหว่างรูพรุนทั้งหมด (Total porosity) และอัตราการคืบ แสดงในรูปที่ 2.11 แสดงอัตราการคืบที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 70 \text{ MPa}$  จะเห็นว่า การมีรูพรุนที่มากทำให้อัตราการคืบสูงมากเช่นกัน



รูปที่ 2.11 อัตราการคืบของ RBSN ที่  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 70 \text{ MPa}$  [Heinrich et al, 1980]

Creep rate อธิบายได้ด้วยสมการ 2.4

$$\epsilon_p/\epsilon_d = 1 + aP^2 \quad [2.4]$$

เมื่อ  $\epsilon_p$  คือ อัตราการคืบที่ Steady state เมื่อทราบรูพรุน (P) ที่แน่นอน

$\epsilon_d$  คือ อัตราการคืบที่ Steady state เมื่อ  $P = 0$

a คือ ค่าคงที่ (Slope)



ความสัมพันธ์ดังสมการ 2.4 สามารถพบได้ทั่วไปในวัสดุที่เป็นเซรามิกส์ ขนาดของ micropores มีอิทธิพลต่ออัตราความคืบของ RBSN พบว่าขนาดของ micropores เปลี่ยนแปลงได้เมื่อทำ Treatment [Ziegler, 1981] โดยขนาดของ micropores ที่มากขึ้นทำให้เกิดการออกซิเดชันแบบ Internal Oxidation ได้มากที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  ในอากาศ ซึ่งพิจารณาจากน้ำหนักของชิ้นงานที่ได้มากขึ้น การมีออกไซด์อยู่ภายในชิ้นงานจะทำให้ขอบเกรนเกิดการเลื่อนไถลได้ง่าย ซึ่งเพิ่มอัตราความคืบ การมีสารเจือปน (Impurities) คือ Ca ในปริมาณ 0.17 %wt ปริมาณ Ca ที่สูงจะสนับสนุนให้เกิดเฟสของ Silicate ซึ่งมีความหนืดต่ำ ส่งผลให้ RBSN มีความต้านทานต่อการเสียรูปที่อุณหภูมิสูง



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย