

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC)

ซิลิกอนคาร์ไบด์ในธรรมชาติอาจพบอยู่ในแร่ moissanite ใน meteorite ผลิตได้ทั้งจากภูเขาไฟ และอาจพบปะปนอยู่เล็กน้อยในแร่ carnallite ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) ซึ่งมีในประเทศเยอรมันและในสหรัฐอเมริกา (Mitchell, 1980) อย่างไรก็ตามซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติมีปริมาณน้อยมาก ส่วนที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจากทรายซิลิกา และถ่านปิโตรเลียม ซิลิกอนคาร์ไบด์ผลิตขึ้นครั้งแรกในปี 1881 โดย Colson และ Schytzenberg ต่อมามีการค้นพบการผลิตโดยใช้กระบวนการ "Achesion" ซึ่งใช้กันอย่างแพร่หลายจนถึงปัจจุบัน

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่มีระบบผลึกหลายแบบ ได้แก่ คิวบิก (cubic) และนอนคิวบิก (non-cubic) เช่น เฮกซะโกนอล (hexagonal) และรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) เป็นต้น พวกที่เป็นระบบคิวบิก เรียกว่าเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ ( $\beta$  - SiC) เกิดจากกระบวนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนใหญ่ผลิตจากสารพวกพอลิเมอร์ พวกที่เป็นระบบนอนคิวบิก เรียกว่าแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ ( $\alpha$  - SiC) จะเกิดจากกระบวนการผลิตประเภท carbothermic reduction ของซิลิกอนออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์จึงเสถียรที่อุณหภูมิสูง และดังนั้นซิลิกอนคาร์ไบด์จะมีการเปลี่ยนระบบผลึกจากเบต้าไปเป็นแอลฟา เมื่อให้ความร้อนสูงกว่า  $2000^\circ C$  (Junshiro, 1982) ซิลิกอนคาร์ไบด์มีได้หลายสีขึ้นกับความบริสุทธิ์และชนิดของสิ่งเจือปน สมบัติทั่วไปของซิลิกอนคาร์ไบด์แสดงรายละเอียดในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติของผงซิลิกอนคาร์ไบด์

ชนิด	เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์* ( $\beta$ - SiC)	แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์** ( $\alpha$ - SiC)
ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)	3.17 - 3.20	3.20 - 3.22
ระบบผลึก (crystalline form)	คิวบิก	เฮกซะโกนอล และ รอมโบฮีดรอล
น้ำหนักโมเลกุล (M.W)	40.097	40.097
จุดหลอมตัว (M.P)	2300 - 2500° C	2300 - 2500° C
พื้นที่ผิวจำเพาะ (ม <sup>2</sup> /กรัม) (specific surface area)	9.4 - 13.6	15.7
ความร้อนจำเพาะ (specific heat)	0.31 cal/g.° C ที่ 600° C	0.34 cal/°C
ความแข็งที่แรงกด 100 กรัม (hardness knoop) (กก./มม <sup>2</sup> )	2,600 - 2,800	2,800

ตารางที่ 1 (ต่อ) สมบัติของผงซิลิกอนคาร์ไบด์

ชนิด	เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์* ( $\beta$ - SiC)	แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์** $\alpha$ - SiC)
การนำความร้อน (thermal conductivity)	0.17 - 0.21 cal/cm.sec °C ที่ อุณหภูมิห้อง	0.1 cal cm/cm <sup>2</sup> .5°C ที่อุณหภูมิ 20° C.

\* จาก Ibigawa Electric Industry Co.,Ltd Technical & Development Dept.

\*\* จาก Sintering Technology of SiC by Junshiro Hayakawa และ Modern Ceramic Engineering, pp. 217 - 259, 1982.

ในปัจจุบันได้มีการค้นคว้าวิธีเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ได้หลายวิธี และซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จะมีสมบัติแตกต่างกันไปเช่น ความบริสุทธิ์ ขนาดอนุภาค และลักษณะของจุลโครงสร้าง กระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ อาจแยกอย่างกว้างๆ เป็น 3 วิธี คือ Carbothermic Reduction, Polymer Conversion และ Gas Phase Synthesis

## 1. Carbothermic Reduction

วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้มากในอุตสาหกรรม โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันทรายแก้ว หรือ quart ที่ความบริสุทธิ์สูงกับผงคาร์บอนที่อยู่ในรูปของถ่านโค้ก (Petroleum Coke) ดังปฏิกิริยา (Smoak, 1980)



การเตรียมผงซิลิกอนคาร์ไบด์วิธีนี้เรียกว่า Acheson Process ปกติจะทำที่อุณหภูมิ 2,600° C จะได้ แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่ก็ได้มีผู้ทดลองผลิต เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยที่ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 1,500-1,600° C

## 2. Polymer Conversion

กระบวนการผลิตโดยวิธีนี้ได้เริ่มครั้งแรกโดยศาสตราจารย์ Yajima และผู้ร่วมงาน (1985) โดยการให้ความร้อนแก่สารออร์แกนซิลิกอนพอลิเมอร์ (organosilicon polymer) เพื่อให้ได้สารที่มีซิลิกอนและคาร์บอนเป็นส่วนประกอบอยู่ในโครงสร้าง สารพอลิเมอร์ที่ใช้ คือ โพลีคาร์โบไซเลนส์ (Polycarbosilanes) และโพลีโบโรไซโลเซน (Polyborosiloxanes) และได้มีผู้ทดลองใช้สารพอลิเมอร์ชนิดอื่นอีก เช่น โพลีไดเมทิลไซเลน (Polydimethyl Silane) ในการวิจัยแรกๆ พบว่าการใช้วิธีนี้ไม่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ได้สมบูรณ์ ส่วนใหญ่จะได้ เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ปนอยู่กับกราไฟต์ ออกซิเจนและไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามพบว่า การใช้โพลีโบโรไซโลเซนเผาในบรรยากาศที่เป็น non-oxidizing ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,500° C ให้เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีสมบัติที่สุด คือ ยากต่อการขึ้นรูป และเผาอุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้สารเนื้อแน่น เนื่องจากผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้มีสิ่งเจือปนมาก จึงต้องผ่านกระบวนการแยกสิ่งเจือปน โดยใช้ความร้อนและปฏิกิริยาทางเคมี จนกระทั่งถึงปัจจุบันวิธีนี้ก็ยังได้รับการทำวิจัยกันอยู่เป็นจำนวนมาก เพื่อหาสารพอลิเมอร์ที่เหมาะสมและกระบวนการผลิตสารพอลิเมอร์นั้นๆ เนื่องจากสารพอลิเมอร์เหล่านี้จะถูกเตรียมขึ้นมาก่อน ซึ่งสารเริ่มต้นและกระบวนการผลิตที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพยังไม่ถูกค้นพบ การใช้วิธีนี้ยังไม่มีผู้ประสบความสำเร็จอย่างเป็นที่น่าพอใจและยังมีปัญหาอยู่มาก



### 3. Gas Phase Synthesis

ในปัจจุบันการวิจัยเพื่อผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่มีความบริสุทธิ์สูงสำหรับใช้งานอิเล็กทรอนิกส์ โดยวิธีที่มีผู้ค้นคว้าเป็นจำนวนมาก Venkaeswaren และคณะ (1985) ได้ศึกษากระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสถานะที่เป็นก๊าซ โดยใช้มีเทน (methane) เป็นตัวกำเริบคาร์บอน ส่วนซิลิกอนได้ทดลองใช้ซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (Silicon tetrachloride), ไดเมทิลไดคลอโรไซเลน (dimethyl dichlorosilane) และเมทิลไตรคลอโรไซเลน (methyl trichlorosilane) และพบว่า เมื่อนำสารที่ได้ไปผ่านกระบวนการขึ้นเทอร์ริงในสุญญากาศ สามารถได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูงถึงร้อยละ 89-92 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี นอกจากนี้เขายังได้ทดลองศึกษาการผลิต แอลฟา ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยกระบวนการ Sol-gel ด้วย Neuenschwander และคณะพบว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนเตตระคลอไรด์และก๊าซมีเทน โดยใช้ hydrogen plasma สามารถผลิตแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ ปริมาณสูงถึงร้อยละ 90 และ Evans และคณะ (1969) ได้กล่าวว่าการใช้ plasma process ในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและก๊าซที่มีองค์ประกอบของคาร์บอน เช่น มีเทนที่อุณหภูมิ 2200°-2700° C สามารถผลิต แอลฟา ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้

ในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยกระบวนการ gas phase synthesis นี้ ในปัจจุบันก็ได้มีผู้คิดค้นวิธีการที่ไม่ต้องใช้ Plasma เช่น Boccker (1977) ได้ใช้วิธีให้ความร้อนเพื่อเกิดการสลายตัวของเมทิลไซเลน และให้ซิลิกอนคาร์ไบด์ในบรรยากาศอาร์กอนที่อุณหภูมิ 1000° - 1800° C ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ



ซึ่งได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดเล็กกว่าไมครอนมีปริมาณออกซิเจนต่ำ และสามารถขึ้นเทอร์ริงได้ง่าย และในปี 1987 White และคณะได้พบว่าสามารถใช้ Sol - gel method ในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดละเอียดและมีพื้นที่ผิวมากได้

## 2.2 กระบวนการขึ้นรูปและการเผาขึ้นเทอร์ริง

การขึ้นรูปและการเผาขึ้นเทอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นกระบวนการที่สำคัญที่สุดใน การผลิตผลิตภัณฑ์จากสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่ไม่สามารถใช้ความ ร้อนทำให้เชื่อมตัวและจับตัวกันเองได้ เพราะมีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรง และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงก็ จะสลายตัวไม่สามารถคงสภาพอยู่ได้ จากกระบวนการขึ้นเทอร์ริงอาจแบ่งลักษณะขึ้นงานซิลิกอน คาร์ไบด์ ได้เป็น 4 ชนิด คือ

1. Reaction - Sintered Silicon Carbides
2. Hot - Pressed Silicon Carbides
3. Sintered Silicon Carbides
4. Sintered Silicon Carbide Composites

### 1. Reaction - Sintered Silicon Carbides

ในสมัยแรกๆ การผลิตขึ้นงานจากซิลิกอนคาร์ไบด์จะอยู่ในลักษณะ Composite ของ Silicon - Silicon Carbide โดยอาศัย Reaction Sintering หรือ Reaction bonding จนกระทั่งในปี 1960 Popper ได้ค้นพบวิธีที่ทำให้ซิลิกอนคาร์ไบด์จับตัวกันเอง (Self-Bonding) โดยใช้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมผงกราไฟต์ และให้ความร้อนขณะที่ส่วนผสมนี้ อยู่ในซิลิกอนเหลว ทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนกับกราไฟต์ เกิดเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์จับตัว กันเอง ต่อมา Taylor (1965) ได้ทดลองใช้วิธีคล้ายกันแต่ใช้เทอร์โมเซต (Thermoset) หรือ เทอร์โมพลาสติกเรซิน (Thermoplastic Resin) เป็นตัวเชื่อมชั่วคราวในขั้นต้นเพื่อให้ ซิลิกอนคาร์ไบด์เกาะกันโดยตัวเชื่อมนี้ตามรูปร่างที่ต้องการ นอกจากนี้เทอร์โมพลาสติกเรซินยัง ทำหน้าที่เป็นตัวกาวเน็คคาร์บอนอีกด้วย เมื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานนี้เทอร์โมเซต ก็จะสลายตัวให้ คาร์บอนจับอยู่ระหว่างเกรน (grain) ของซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นลักษณะขึ้นงานที่มีรูพรุน หลังจาก นั้นจึงเติมคาร์บอนและซิลิกอนและให้ความร้อนอีกครั้งหนึ่ง คาร์บอนและซิลิกอนก็จะทำปฏิกิริยาเกิด เป็นซิลิกอนคาร์ไบด์โมเลกุลใหม่เกาะอยู่ตามช่องว่างของรูพรุน ทำให้ได้ชิ้นงานที่มีเนื้อแน่นไม่เป็น รูพรุน ดังนั้นจึงเรียกชิ้นงานนี้ว่า Reaction Sintered SiC เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอน

คาร์ไบด์เกิดพร้อมๆกับการทำซินเทอร์ริง ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ใช้ที่เริ่มต้นจะอยู่ในรูปใดก็ได้ไม่ว่าจะเป็นแอลฟาหรือเบต้า และขนาดของอนุภาคก็เช่นเดียวกัน ปกติจะใช้งานตั้งแต่ 5 ถึง 100 ไมครอน ซึ่งความแข็งแรงของชิ้นงานก็จะแปรตามขนาดของอนุภาคที่ใช้ ยังมีผู้วิจัยอีกหลายท่านได้ศึกษากระบวนการเผาขึ้นรูปวิธีนี้

## 2. Hot Pressed Silicon Carbides

การเผาขึ้นรูปซิลิกอนคาร์ไบด์ โดย hot pressing คือการขึ้นรูปโดยให้ความร้อนและแรงอัดในขณะเดียวกัน การทำ hot pressing ต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่า  $2000^{\circ}\text{C}$  ได้มีการทำวิจัยมาเป็นเวลานาน โดยใช้ liquid phase sintering ซึ่งเหมาะสมกับการขึ้นรูปแบบง่าย เช่นแผ่นหรือแท่ง และสามารถควบคุมให้ได้ผิวที่เรียบสม่ำเสมอ แต่ความสม่ำเสมอในเนื้อสารขึ้นกับกระบวนการผสมก่อนขึ้นรูป และการควบคุมอุณหภูมิในขณะทำ hot pressing ชิ้นงานที่ได้จากการทำ hot pressing จะมีคุณภาพที่ดีคือมีความแข็งแรงสูง มีความต้านทานต่อแรงเสียดสีและการกัดกร่อน โดยเฉพาะการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ (Alliergro, 1956) แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ยังไม่สามารถใช้เทคนิคนี้สำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานที่มีรูปทรงซับซ้อน และมีรายละเอียดมากการพัฒนาเครื่องมือ Hot Isostatic Press จะให้ผลที่ดีกว่าเกี่ยวกับรูปทรงที่ซับซ้อน ในการทำ hot pressing มักใช้อะลูมิเนียมและสารประกอบของอะลูมิเนียม เป็นตัวช่วยในการซินเทอร์ริงเพื่อให้ได้สารที่มีความหนาแน่นสูง นอกจากนี้ก็ยังใช้ตัวเติมอื่นๆอีก เช่น โบรอนคาร์ไบด์ (Bind, 1975) โบรอนร่วมกับอะลูมิเนียม อะลูมิเนียมออกไซด์ เหล็ก โบรอนอะลูมิเนียมและซิลิกอนผสมกัน

## 3. Sintered Silicon Carbide

ดังที่กล่าวมาแล้วการทำซินเทอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์ จำเป็นต้องใช้แรงดันช่วยการทำซินเทอร์ริงที่อุณหภูมิสูงเพียงอย่างเดียวไม่เพียงพอ นอกจากจะต้องใส่ตัวเติมลงไปในผงซิลิกอนคาร์ไบด์ เพื่อช่วยในการจับตัว นอกจากนี้ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น ความบริสุทธิ์

และอัตราผสมระหว่างตัวเติมกับซิลิกอนคาร์ไบด์ ยังต้องถูกควบคุมให้พอเหมาะอีกด้วย การ  
 ซินเทอร์ริงโดยไม่มีใช้แรงดันได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Prochazka (1973) โดยที่ใช้โบรอนและ  
 คาร์บอนเป็นตัวเติม ซึ่งคาร์บอนสามารถช่วยลดพื้นที่ผิวของซิลิกาในสารเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์  
 Prochazak ยังได้ศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเทอร์ริงเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์  
 เช่นพบว่าไอของซิลิกอนในบรรยากาศจะทำให้การจับตัวเกิดขึ้นยาก แต่จะทำให้ขนาดอนุภาค  
 ขยายขึ้น การมีไนโตรเจนในบรรยากาศก็จะทำให้การรวมตัวยากขึ้นเช่นกัน และคาร์บอนใน  
 บรรยากาศจะทำปฏิกิริยากับโบรอน จึงเป็นอุปสรรคต่อการซินเทอร์ริงสารเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์  
 ยังมีนักวิจัยอีกหลายท่านศึกษาวิธีการควบคุมสิ่งเจือปนในสารซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วย ในช่วงแรก  
 นักวิจัยศึกษา Sintered Silicon Carbide คือการซินเทอร์ริงโดยไม่มีใช้แรงดันเน้นเฉพาะ  
 เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่เนื่องจากเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่แพง นักวิจัยจึงได้เริ่มให้ความสนใจ  
 ในการพัฒนากระบวนการซินเทอร์ริงสารแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ และในที่สุด Murata และ  
 Smoak (1979) พบว่า การใช้โบรอนไนไตรด์, โบรอนฟอสเฟต และโบรอนคาร์ไบด์เป็นตัวเติม  
 ให้ผลดี การใช้อะลูมิเนียมและสารประกอบของอะลูมิเนียมหรือผสมกับโบรอนก็ให้ผลเช่นเดียวกับ  
 ในกรณีของ hot-pressing หลังจากนั้นก็ได้มีการคิดค้นตัวเติมเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่เหมาะสม  
 ที่จะใช้ในอุตสาหกรรม ก็คือการใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ซึ่งสามารถใช้ได้ปริมาณมากถึงร้อยละ 35  
 โดยน้ำหนัก และยังมีตัวเติมอื่นอีกที่ได้ผลคือ อะลูมิเนียมไนไตรด์, อะลูมิเนียมคาร์ไบด์, อะลูมิเนียม  
 ไโคโบไรด์, อะลูมิเนียมฟอสเฟต, อะลูมิเนียมซิลิกอนคาร์ไบด์, เบอริลเลียม และเบอริลเลียมคาร์ไบด์

#### 4. Sintered Silicon Carbide Composites

เนื่องจากการขึ้นรูปและการเผาซินเทอร์ริงซิลิกอนคาร์ไบด์ ค่อนข้างยากจึงได้มีการวิจัย  
 พัฒนา Silicon Carbide Composite โดยที่ใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์กับธาตุหรือสารประกอบอื่น  
 ผสมกัน ซึ่งสามารถทำให้การซินเทอร์ริงง่ายขึ้นและเพื่อให้ได้สารใหม่ที่มีคุณสมบัติเด่นบางประการ  
 ที่เหมาะกับการใช้งานเฉพาะอย่าง เช่นการผสมคาร์บอนกับซิลิกอนคาร์ไบด์ ให้ผลดีคือคาร์บอนจะ  
 ช่วยลดพื้นที่ผิวของซิลิกา และป้องกันการขยายตัวของอนุภาค จึงได้มีการทดลองผสมซิลิกอนคาร์ไบด์  
 และคาร์บอนในรูปแบบต่างๆ (Hollenberg, 1976, Boccker, 1985, Yamada, 1985 and  
 Lee, 1982) เช่น เส้นใยคาร์บอนกราไฟต์ และผงเพชร



SiC - B<sub>4</sub>C เป็น Composite อีกชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจ โดยใช้เทคนิคต่างๆ กันในการเตรียม เช่นการหลอมเหลวที่ eutectic phase แล้วทำให้เย็นตัว แต่กรณีนี้ไม่ได้ผลดี เพราะมี micorcrack ภายในเนื้อสาร จึงต้องเปลี่ยนเป็นการผสมผงโบรอนคาร์ไบด์และซิลิกอนคาร์ไบด์ แล้วซินเทอร์ริง โดย Hot Press หรือ ซินเทอร์ริงโดยไม่ใช้ความดัน

ติตานิยมไดโบไรด์(Titanium Diboride)และซิลิกอนคาร์ไบด์เป็น Composite ที่มีคุณภาพสูงเหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง Murata และ Weber (1982) ได้ทดลองการผสมส่วนประกอบในอัตราส่วนที่เหมาะสม แล้วใช้การซินเทอร์ริงโดยไม่ใช้ความดัน นอกจากนี้ก็มี Composite ตัวอื่นเช่น ซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมกับอะลูมิเนียมไนไตรด์, อะลูมิเนียมออกไซด์ไนไตรด์, ติตานิยมคาร์ไบด์ ซึ่งเป็นสารที่มีความต้านทานต่อการแตกสูง ตัวอย่างสมบัติของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ขึ้นรูปและซินเทอร์ริง โดยวิธีต่างๆแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สมบัติของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ

สมบัติ	Reaction-bonded ซิลิกอนคาร์ไบด์			Sintered SiC	Hot-pressed
	REFEL SiC <sup>a</sup>	Hexoloy KT <sup>b</sup>	NC-435 <sup>c</sup>	Hexoloy SA <sup>b</sup>	SiC <sup>d</sup>
ความหนาแน่น (ก./ซม. <sup>3</sup> )	3.10	3.09	3.00	3.10	3.21
ความแข็ง (กก./มม. <sup>2</sup> )	3,000	1,900	-	3,100	3,100
ความเค้นแรงตัดโค้ง (MPa)	525	280	450	460	930
Young's modulus (GPa)	413	380	365	410	440
Poisson's ratio	0.24	0.22	-	0.14	~0.17
Coefficient of thermal expansion ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	4.3	5.04	-	4.02	4.18

ตารางที่ 2 (ต่อ) สมบัติของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ

สมบัติ	Reaction-bonded ซิลิกอนคาร์ไบด์			Sintered SiC	Hot-pressed
	REFEL SiC <sup>a</sup>	Hexoloy KT <sup>b</sup>	NC-435 <sup>c</sup>	Hexoloy SA <sup>b</sup>	SiC <sup>d</sup>
Thermal conductivity ที่อุณหภูมิห้อง (W/m <sup>o</sup> K)	-	130	-	126	79

<sup>a</sup>Kennedy (1979).

<sup>b</sup>Carborundum Resistant Materials Co. (1982).

<sup>c</sup>Larsen and Walther (1978).

<sup>d</sup>Kama and Bryzik (1984).

จาก Treatise on Materials Science and Technology V.29 (1989).

ในปัจจุบันนี้เกือบทุกสถาบันด้านวัสดุศาสตร์ในต่างประเทศให้ความสนใจ พยายามคิดค้น และพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆ ในการขึ้นรูปและเผาขึ้นเทอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เนื่องจากการนำ ชิ้นงานที่ผลิตจากซิลิกอนคาร์ไบด์มาทดแทนวัสดุเก่า เพื่อการใช้งานที่มีประสิทธิภาพสูงนั้นมีปริมาณ เพิ่มขึ้นอยู่เป็นลำดับ ดังนั้นการค้นคว้าเทคโนโลยีใหม่ๆในการพัฒนาสารนี้เพื่อการใช้งานจึงดำเนิน อยู่เป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะวิจัยเพื่อพัฒนาให้ได้กระบวนการที่ราคาถูกลงและได้สารที่มีคุณภาพ สูง รวมถึงการพัฒนาไฟเบอร์ (fibres) และ whiskers silicon carbide, composite และ coatings เพื่อวัตถุประสงค์ในการได้สารชนิดต่างๆ ที่มีคุณภาพเหมาะแก่ การใช้งานแตกต่างกันออกไป คุณสมบัติที่สำคัญๆ ของซิลิกอนคาร์ไบด์ ประกอบด้วย

Density	Tensile Strength
Flexure Strength	Impact Resistance
Elastic Modulus	Erosion Resistance
Shear Modulus	Contact Damage Resistance
Fracture Toughness	Wear Resistance
Creep Resistance	Corrosion Resistance
Static Fatigue Resistance	Fatigue Resistance
Thermal Shock Resistance	Thermal Expansion
Oxidation Resistance	Thermal Conductivity
hardness	Thermal Emissivity
Compression Strength	Specific Heat

สำหรับการขึ้นรูปสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ก็ขึ้นอยู่กับว่าจะนำไปใช้งานประเภทใด สามารถใช้วิธีการที่มีอยู่ในปัจจุบัน เช่น Dry Pressing, Slip Casting, Extrusion, Injection Molding รวมทั้งเทคโนโลยีที่พัฒนาขึ้นใหม่ เช่น Hot Press Hot Isostatic Pressing ซึ่งเป็นวิธีขึ้นรูปโดยการใช้ความร้อนและแรงดันขณะเดียวกันโดยที่ Hot Isostatic Pressing สามารถควบคุมแรงดันในทุกทิศทางให้เท่ากันโดยสม่ำเสมอ ทำให้ได้สารที่มีความแข็งแรงสูง และความหนาแน่นสูง ไม่มีรูพรุน (Honma, 1985 and Watson, 1985)

ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยวิธี Chemical Vapour Deposition (CVD) เป็นการพัฒนาผิวของวัสดุ โดยการสร้างแผ่นฟิล์มซิลิกอนคาร์ไบด์บนผิววัสดุ ซึ่งผิวนี้เป็นสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูง ปกติจะหนาประมาณ 3 มม. คุณภาพจะขึ้นกับคุณภาพของก๊าซที่เป็นวัตถุดิบที่ใช้และการเลือกตัว parameter ต่างๆ เช่น อัตราการผ่านก๊าซ ความบริสุทธิ์ก๊าซ อุณหภูมิ และสภาพบรรยากาศ (schlichting, 1980 a)



Joining of Silicon Carbides เป็นการเชื่อม (bonding) ซิลิกอนคาร์ไบด์ กับซิลิกอนคาร์ไบด์เอง หรือกับวัสดุอื่น โดย Hot Pressing, Brazing Sputtering และอื่นๆ การเลือกวิธีที่เหมาะสมต้องพิจารณาชนิด และคุณสมบัติของสารที่ใช้ เช่น Elastic และ Thermal Properties (Iseki, 1980, Bronnes, 1962, Etter, 1971 and Moore, 1985)

## 2.3 การศึกษาและรวบรวมวิธีการวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ

### 2.3.1 จุลโครงสร้าง (Microstructure)

การศึกษาจุลโครงสร้างของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ช่วยให้เข้าใจถึงบทบาทของตัวเติมต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการซินเทอร์ริงและทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงหรือต่ำ รวมทั้งอิทธิพลของบรรยากาศและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำซินเทอร์ริง เช่นการศึกษาว่ามี Second phase deposit อยู่ตาม grain - boundary หรือไม่ก็จะช่วยให้สามารถอธิบาย ถึงกลไก (Mechanism) ในการเพิ่มความหนาแน่นโดยตัวเติม และพบว่าโบรอนมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาที่เป็นลักษณะของ Solid State Diffusion ส่วนอะลูมิเนียมจะเกิดในลักษณะของ liquid phase sintering และสารทั้งสองนี้จะช่วยทำให้ขนาดของเกรนละเอียดขึ้นการควบคุมขนาดของเกรนและมุมที่แต่ละเกรนทำกัน และลักษณะการจัดตัวของอนุภาคนั้นจะสามารถเป็นเครื่องช่วยในการอธิบาย ถึงกลไกในการซินเทอร์ริงได้ นอกจากนี้พบว่าในบรรยากาศที่แตกต่างกันและอุณหภูมิที่ต่างกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นก็จะต่างกันไปด้วย ดังนั้นการศึกษา intermediate phase โดยอาศัย จุลโครงสร้างจะช่วยให้เข้าใจถึงกลไกต่างๆ ได้ดีขึ้นและยังทำให้สามารถควบคุมสมบัติของชิ้นงาน ที่ผลิตได้อีกด้วย



### 2.3.2 Mechanical Strength

การศึกษา mechanical strength ของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีผู้ให้ความสนใจมาก เป็นการทดสอบที่ง่ายกว่าการทดสอบอื่น คือการวัดความเค้นแรงตัดโค้งทั้งแบบ 3 จุด และ 4 จุด แต่เนื่องจากค่า Tensile strength เป็นค่าที่สำคัญ ซึ่งต้องการใช้ประกอบในการออกแบบ จึงได้มีนักวิจัยเริ่มให้ความสนใจและพยายามหาวิธีวัดค่า Tensile strength ของสารซิลิกอนคาร์ไบด์ เช่น Govila (1982) ได้ทดลองวัดค่า Tensile strength ของแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิห้อง และ Seshadri และ Chia (1991) ทำการทดลองในทำนองเดียวกันโดยใช้ Sintered Silicon Carbide ซึ่งพบว่า Sintered alpha SiC มีสมบัติตรงข้ามกับพวกโลหะและอัลลอยด์ เนื่องจากความเค้นแรงตัดโค้งที่อุณหภูมิห้องจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น (Srinivasan, 1980 a) แต่ในกรณีของ Reaction Sintered Silicon Carbide ค่าลดลงเมื่อขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ค่า Mechanical Strength ของ Sintered Silicon Carbide ไม่เปลี่ยนแปลงจนถึงอุณหภูมิ 1500 °C ซึ่งนับว่าเป็นผลดีต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่นพวก gas turbine engines

Fracture toughness เป็นคุณสมบัติอีกอย่างหนึ่งที่มีนักวิจัยในปัจจุบันให้ความสนใจศึกษาและพยายามค้นคว้าวิธีที่จะผลิตสารซิลิกอนคาร์ไบด์ ที่มี Fracture toughness สูงเพื่อที่มีความต้านทานต่อการเกิดรอยแตก หรือการขยายตัวของรอยแตก เพื่อทนทานต่อการใช้งาน นักวิจัยหลายท่านในมหาวิทยาลัยและสถาบันต่างๆ ได้ทดลองโดยการเติมสารชนิดอื่นเพื่อสร้าง second phase ขึ้นใน matrix ของซิลิกอนคาร์ไบด์เพื่อเป็นกำแพงหรืออุปสรรคในการขยายตัวของรอยแตกในเนื้อสาร การทดลองนี้ประสบผลสำเร็จบ้างแล้ว แต่ยังเป็นกระบวนการที่ค่อนข้างแพงจึงต้องพยายามปรับปรุงให้ถูกลง และเหมาะสมกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงด้วย

ความแข็งของซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นสมบัติที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง ส่วนใหญ่จะวัดในลักษณะของ micro - hardness โดยใช้วิธีของ Knoop หรือ Vickers ปกติ Knoop hardness ของซิลิกอนคาร์ไบด์มีค่าประมาณ 2500-2800 กก/ม<sup>2</sup> แต่ขึ้นกับความหนาแน่นหรือปริมาณช่องว่างในเนื้อสารหลังการเผาและขนาดของเกรนด้วย

สารซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่มีสมบัติพิเศษทางด้านความต้านทานต่อการเสียดสีจึงมักใช้ประโยชน์ในการผลิต Seal materials, nozzles, wear pads, valves เป็นต้น ดังนั้นในการผลิตชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ จึงต้องมีความเข้าใจกระบวนการและวิธีควบคุมตัวแปร (factors) ต่างๆ เพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีผิวเรียบสม่ำเสมอ รวมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ของลักษณะจุลโครงสร้างกับความทนทานต่อแรงเสียดทาน นักวิจัยอีกหลายท่านศึกษาความต้านทานต่อแรงเสียดสีของซิลิกอนคาร์ไบด์ และพบว่าความต้านทานดังกล่าว อาจลดลงเนื่องจากการเกิดออกซิเดชัน ของซิลิกอนอิสระ หรือซิลิกอนคาร์ไบด์หรืออาจเกิดเนื่องจากอนุภาคของฮาตุเหล็กซึ่งเป็นสิ่งเจือปนอยู่ในเนื้อสาร เคลื่อนตัวมาอยู่ที่ผิว และกราฟไฟต์ที่เกิดจากการสลายตัวของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ค้างอยู่บนผิว การทดลองได้ทำกันหลายวิธี เช่นการถูกันระหว่างSiC ring และวัตถุการสึกกร่อนต่อแรงที่ให้และเวลาเป็นต้น ส่วนใหญ่จะพบว่าการสึกกร่อนจะเกิดมากขึ้นเมื่อชิ้นงานนั้นมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น

#### 2.4 การใช้ประโยชน์

ในสมัยแรกๆ ซิลิกอนคาร์ไบด์ถูกนำมาใช้ประโยชน์ใหญ่ 3 ด้าน คือ Abrasive material, Refractories material และการใช้เป็นส่วนผสมในอุตสาหกรรมเหล็ก แต่ในปัจจุบันหลังจากที่ได้มีการพัฒนาสารซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้เทคโนโลยีขั้นสูง จึงพบว่าซิลิกอนคาร์ไบด์มีประโยชน์มากมายทางด้านชิ้นส่วนวิศวกรรมและชิ้นส่วนทางอิเล็กทรอนิกส์ การที่ค้นพบวิธีซินเทอร์ริงสารซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยอาศัยตัวเติมและการพัฒนาเทคโนโลยีในการซินเทอร์ริง จึงทำให้ทราบถึงสมบัติที่เป็นข้อดีของซิลิกอนคาร์ไบด์มากมาย เพื่อใช้ประโยชน์ในการผลิตชิ้นส่วนวิศวกรรม เช่น ความแข็ง ความต้านทานต่อปฏิกิริยาทางเคมี ความทนทานต่อแรงเสียดสี การใช้งานที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น

สำหรับประโยชน์ทางด้านชิ้นส่วนวิศวกรรมนั้น ปัจจุบันสารซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ถูกนำมาใช้ผลิตตั้งแต่ชิ้นส่วนง่ายๆ ขนาดเล็ก เช่น แหวน seals วาล์ว ข้อต่อ wear plate สำหรับเครื่อง spray dryer ไปจนถึงชิ้นส่วนของเครื่องยนต์ เครื่องบิน เช่น bearing, pump impeller, heat exchanger tubes, turbine blade, turbocharger rotors ฯลฯ ดังแสดงตัวอย่างผลิตภัณฑ์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขายในท้องตลาดในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ผลิตภัณฑ์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีขายในท้องตลาด

## 2.5 การศึกษาการกระจายตัวของสารตัวเติมในซิลิกอนคาร์ไบด์

การเตรียมชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความหนาแน่นสูง จะต้องอาศัยตัวเติมช่วยในกระบวนการซินเทอริง ปริมาณตัวเติมที่ใช้มีปริมาณน้อย ดังนั้นการผสมตัวเติมจะต้องให้เกิดการกระจายตัวของตัวเติมอย่างสม่ำเสมอ การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการบดผสมสาร จึงเป็นสิ่งที่จำเป็นเพื่อให้ได้สารที่ผสมกันสม่ำเสมอและไม่ใช้เวลาผสมนานเกินไปเพราะจะเป็นการสิ้นเปลือง อาจทำให้มีสารที่ไม่ต้องการเจือปนได้ และเกิด structure defect วิธีการศึกษาการกระจายของสารที่มีสิ่งเจือปนค่าสามารถทำได้โดย การวัดการกระจายตัวของอะลูมิเนียม โดยวิธีใช้ Neutron Activation Analysis (NAA) และการวัดการกระจายตัวของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์โดยวิธี Prompt Gamma Neutron Activation Analysis (PGNAA)

### 2.5.1 Neutron Activation Analysis (NAA)

NAA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ธาตุ โดยนำตัวอย่างมาฉายรังสีด้วยนิวตรอน และจะกลายเป็นสารกัมมันตรังสี และวัดค่ารังสี แกมมา ( $\gamma$ ) หรือช่วงชีวิต (life time) ของธาตุที่ประกอบอยู่ในตัวอย่างที่จะคายออกมาเพื่อให้ตัวเองเสถียร จากค่าดังกล่าวจะทำให้ทราบว่ามีธาตุใดบ้างและคำนวณหาปริมาณสารได้

การทำให้สารอยู่ในสภาวะกัมมันตรังสีนั้น จะมีอัตราในการเกิดเป็นนิวไคลด์กัมมันตรังสีจำเพาะ (specific radionuclide) ตามสูตรดังสมการที่ 1

$$\frac{dN^*}{dt} = N\phi\sigma - \lambda N^* \dots\dots\dots (1)$$

เมื่อ	$N$	=	จำนวนอะตอมของนิวไคลด์ (nuclide) ในสารที่สามารถเกิดเป็นไอโซโทปรังสีได้
	$N^*$	=	จำนวนอะตอมที่เกิดเป็นไอโซโทปรังสี
	$\Phi$	=	ฟลักซ์นิวตรอน ( $n.cm.^2 \cdot sec^{-1}$ )
	$\sigma$	=	ภาคตัดขวางการจับกุ่มนิวตรอน (neutron capture cross section) ( $cm^2$ )
	$\lambda$	=	ค่าคงที่การสลายตัวของไอโซโทปรังสี (decay constant of radiorisotopy formed)

เมื่อแก่สมการที่ 1 จะได้ผลดังสมการที่ 2 เป็น

$$A = N\Phi\sigma (1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots (2)$$

เมื่อ	$A$	=	induced activity present at the end of irradiation (dps)
	$t$	=	เวลาในการฉายรังสี (irradiation time) (วินาที)

การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ โดยการวัดรังสีแกมมาที่ธาตุนั้นให้ออกมาทำโดยใช้ แกมมาสเปกโตรมิเตอร์ (gamma spectrometer) ซึ่งมีหัววัดรังสีหลายชนิด เช่นหัววัด NaI (Tl) หรือ หัววัด Ge (Li) ซึ่งมีสมบัติดีกว่าชนิดแรก คือ มีการแยก (resolution) สูงกว่า ปริมาณของธาตุสามารถตรวจวัดได้โดยเปรียบเทียบที่ได้กับพีคมาตรฐานของพลังงานที่เหมือนกัน การวัดความแรงรังสีจำเพาะหรือกัมมันตภาพรังสีจำเพาะของธาตุที่สนใจ มีหน่วยเป็น dps ต่อน้ำหนัก และต้องวัดที่สภาวะเดียวกับสารมาตรฐาน แล้วจึงคำนวณปริมาณธาตุที่ต้องการทราบจากสูตรในสมการที่ 3



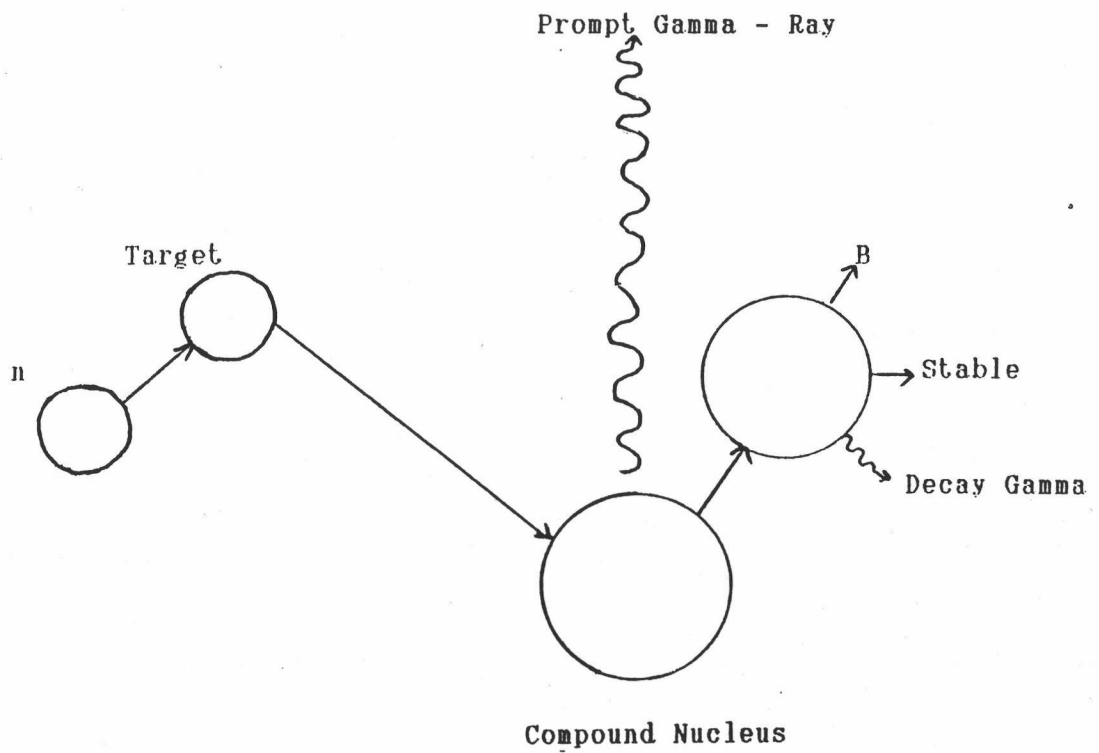
$$W_x = \frac{W R_x}{R_u} \dots\dots\dots (3)$$

- เมื่อ
- $W_x$  เป็นน้ำหนักของธาตุที่สนใจในตัวอย่าง
  - $W_u$  เป็นน้ำหนักของธาตุมาตรฐานที่สนใจ
  - $R_x$  เป็นจำนวนนับรังสีต่อหน่วยเวลา (count rate) ของตัวอย่าง
  - $R_u$  เป็นจำนวนนับรังสีต่อหน่วยเวลาของสารมาตรฐาน

สารมาตรฐานสามารถเป็นได้ทั้งธาตุบริสุทธิ์ หรือของผสมของธาตุนั้นที่รู้ส่วนประกอบที่แน่นอน

2.5.2 Prompt Gamma Neutron Activation Analysis (PGNAA)

หลักการคือเมื่อนิวตรอนจากแหล่งกำเนิดนิวตรอน รวมตัวกับนิวเคลียสของธาตุใดธาตุหนึ่ง จะเกิดเป็นนิวเคลียสประกอบ (compound nucleus) ซึ่งอยู่ในสภาวะที่มีพลังงานสูงและมีชีวิต อยู่ในช่วง  $10^{-8}$  ถึง  $10^{-4}$  วินาที นิวเคลียสประกอบนี้จะลดพลังงานของตัวเองลง เพื่อให้อยู่ในสภาวะที่เสถียรกว่า โดยการปล่อยอนุภาคหรือรังสีแกมมาอย่างฉับพลัน (Prompt Gamma - Ray) มาทำให้เกิดเป็นนิวไคลด์ใหม่ ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปไอโซโทปเสถียรหรือไอโซโทปรังสีก็ได้ ลำดับขั้นตอนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 การเกิดรังสีแกมมาแบบ Prompt Gamma - Ray

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (R) ซึ่งให้นิวไคลด์ใหม่นี้คำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$R = N \dots\dots\dots (3)$$

- N = จำนวนอะตอมของเป้า (Target)
- = ภาคตัดขวางการจับกัมมันตรังสี
- = ฟลักซ์นิวตรอน