

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

ซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) เป็นวัสดุลำดับแรกของเซรามิกไนไตรด์ที่มีการพัฒนาเพื่อใช้งานในทางวิศวกรรม รูปแบบของการใช้งานและรูปร่างของชิ้นงาน จะเป็นตัวกำหนดกรรมวิธีการผลิต และส่วนผสมของผงซิลิคอนไนไตรด์ กับสารปรับปรุงสมบัติ

2.1 โครงสร้างทางผลึก

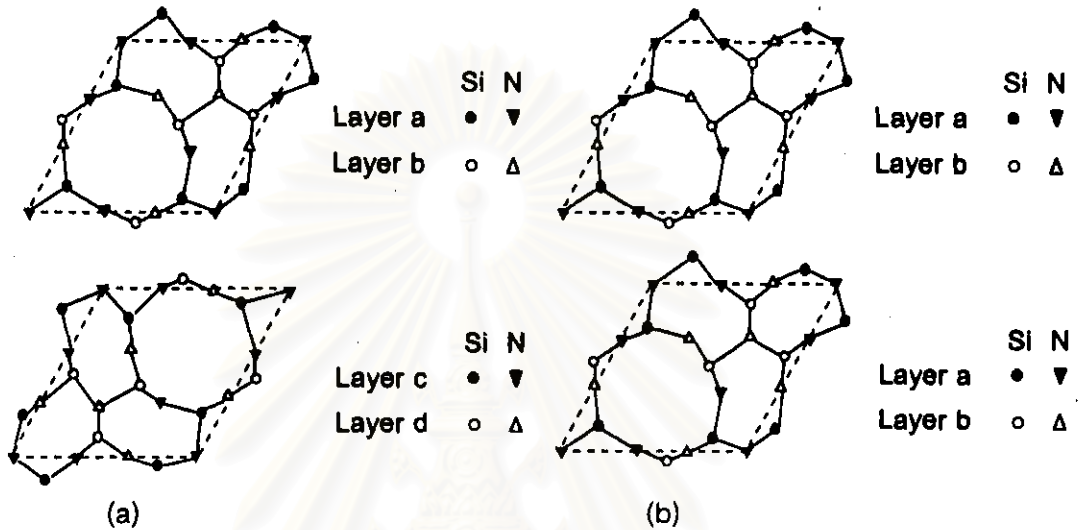
ผลึกซิลิคอนไนไตรด์มีโครงสร้างเป็น Hexagonal มี 2 แบบ คือ อัลฟา-เฟส (α -Phase) และ เบต้า-เฟส (β -Phase) ซึ่งมีคุณสมบัติดังตารางที่ 2.1

Crystal Structure:	
α -Phase, Hexagonal	a-axis 0.775-0.777 nm c-axis 0.516-0.569 nm c/a \approx 0.70
β -Phase, Hexagonal	a-axis 0.759-0.761 nm c-axis 0.217-0.292 nm c/a \approx 0.37
Decomposition Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	1900
Theoretical Density (g cm^{-3}):	
α -Phase	3.165-3.188
β -Phase	3.19-3.202
Microhardness (Vickers, MNm^{-2})	1600-2200
Young's Modulus (SSN), (RT) GNm^{-2}	300-330
Flexural strength (SSN), (RT) MNm^{-2}	400-650
Fracture Toughness (SSN), $\text{MNm}^{-3/2}$	3.4-8.2

* Theoretical density is dependent on type and composition of consolidation aids (th.d. of pure $\text{Si}_3\text{N}_4 = 3.2 \text{ g cm}^{-3}$)

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของซิลิคอนไนไตรด์¹³

ข้อแตกต่างระหว่าง α - Si_3N_4 คือ ระยะแกน c-axis ของ α - Si_3N_4 ยาวประมาณ 2 เท่า ของ β Si_3N_4 โดยที่การจัดเรียงตัวชั้นอะตอมของ α - Si_3N_4 มีลำดับเป็น ABCDABCO.... และ β Si_3N_4 มีลำดับแบบ ABAB... ดังรูปที่ 2.1



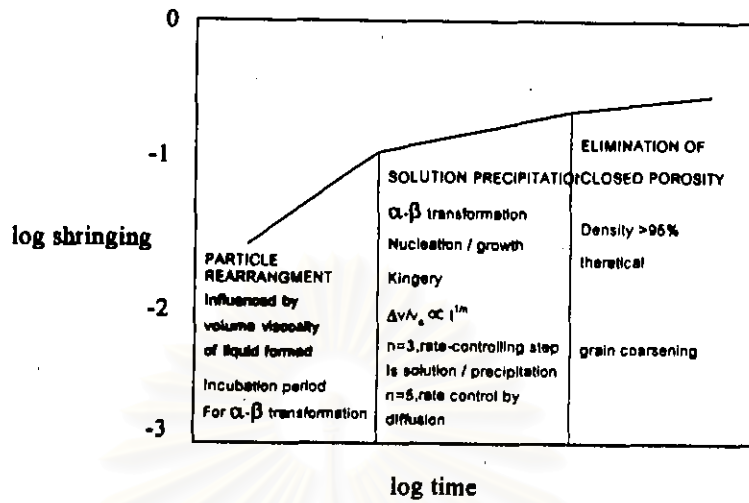
รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะโครงสร้างของ (a) อัลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์และ (b) เบต้า-ซิลิคอนไนไตรด์^{32,p.382}

2.2 กลไกและบทบาทของสารปรับปรุงสมบัติต่อการซินเทอร์เซรามิกซิลิคอนไนไตรด์

ในระหว่างการทำซินเทอร์ สารปรับปรุงสมบัติ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ หรือ อิทเรียมออกไซด์ จะทำปฏิกิริยากับชั้นซิลิกาที่อยู่ล้อมรอบผิวของผงอัลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์ (α Si_3N_4) อัลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์ (α Si_3N_4) บางส่วนเกิดเป็นเฟสของเหลวออกซิไนไตรด์ (Oxynitride Liquids) Kingery ได้แสดงขั้นตอนการเกิด Liquid Phase Sintering ดังต่อไปนี้ (รูปที่ 2.2)^{4,14}

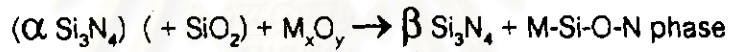
1. การจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค เนื่องจากการเกิดเฟสของเหลว
2. การละลายของอัลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์ (α Si_3N_4) ในของเหลว และหรือ การแพร่ของซิลิคอนไนไตรด์ และเกิดการตกผลึกใหม่ (Precipitation) เป็นเบต้า-ซิลิคอนไนไตรด์ (β Si_3N_4) รูปทรงที่มีความเสถียร

3. Coalescence, คือ การขจัดฟองอากาศ (Porosity) เนื่องจากของเหลวรอบ ๆ เกรน เบต้าซิลิคอนไนไตรด์ (β Si_3N_4)

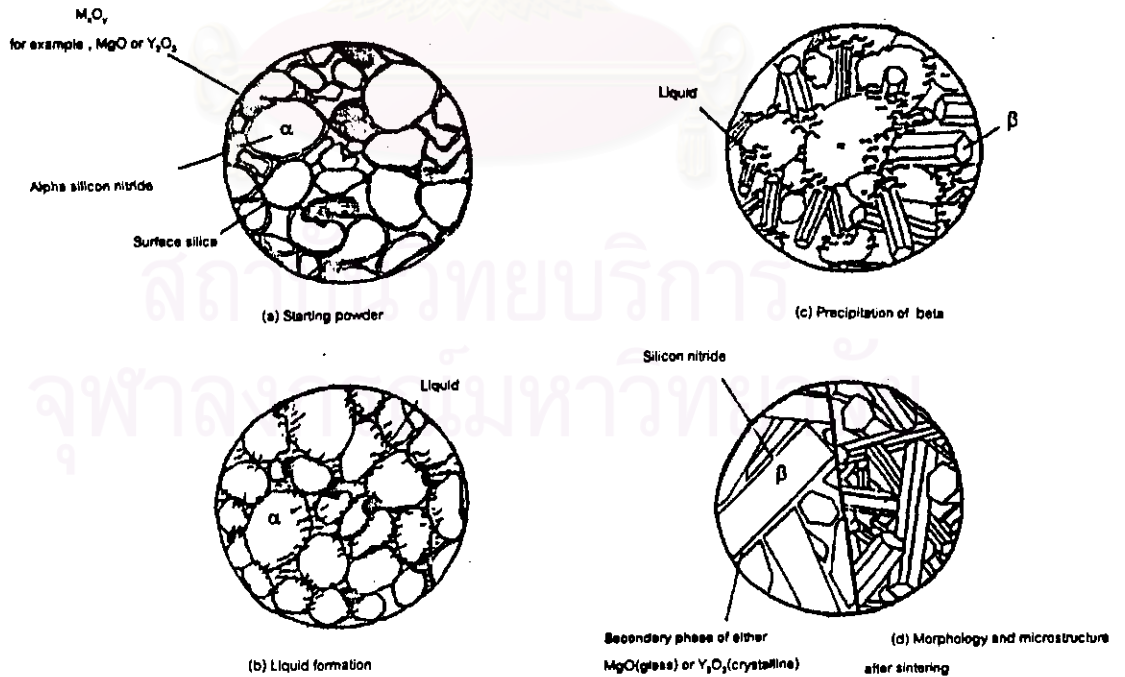


รูปที่ 2.2 Kingery Model Plot for Sintering of Nitrogen Ceramics ¹⁴

กลไกขั้นพื้นฐานของการทำซินเทอร์ซิลิคอนไนไตรด์ กับสารปรับปรุงสมบัติ เป็นดังนี้ ⁴



ลักษณะทางกายภาพของกระบวนการซินเทอร์เซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ และโครงสร้างทางจุลภาคภาย หลังการทำซินเทอร์เป็นดังรูปที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะทางกายภาพของกระบวนการ Sintering ของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ ⁴

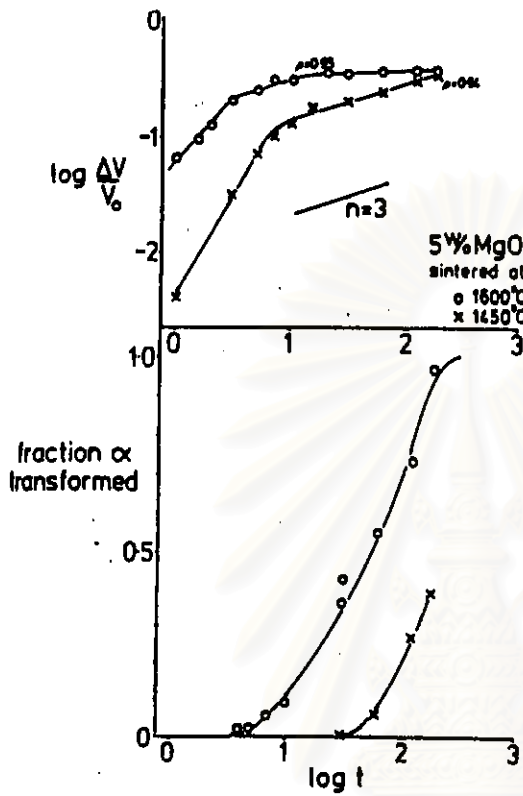


รูปที่ 2.4 แสดงภาพถ่าย SEM ภายหลังจากการทำซินเทอร์ของ Si_3N_4 กับ 7wt% Y_2O_3 / 3wt% MgO ที่อุณหภูมิ 1730°C เวลา 1 ชั่วโมง ¹⁴

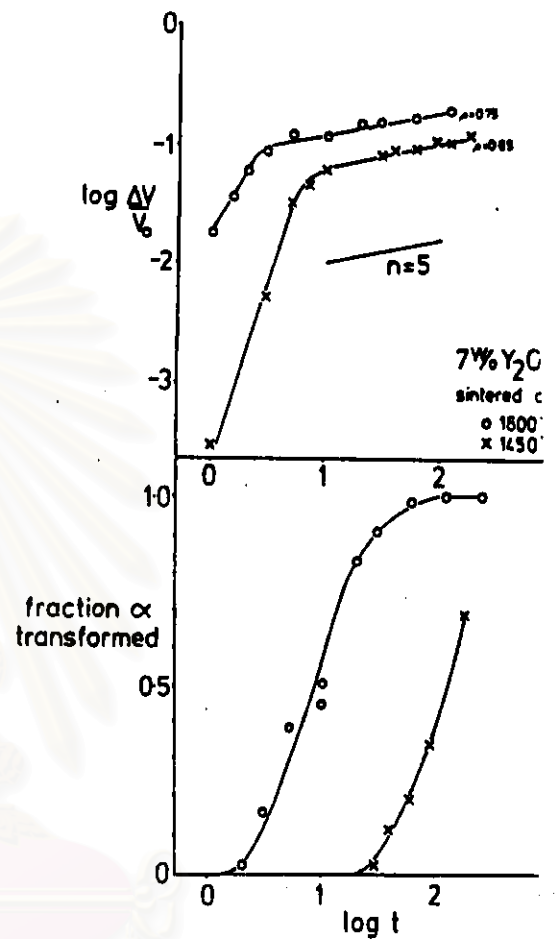
2.3 บทบาทของแมกนีเซียมออกไซด์, อิทเทรียมออกไซด์ และ อะลูมิเนียมออกไซด์ ต่อคุณสมบัติของ ซิลิคอนไนไตรด์

2.3.1 ด้านความหนาแน่น

จากรายงานของ S. Hampshire ¹⁴ รูปที่ 7 และ 8 แสดงการเปรียบเทียบการหดตัวและการเปลี่ยนแปลงเฟส ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิ 1450 และ 1600°C โดยวิธี Pressureless Sintering ของ Si_3N_4 กับ 5wt% MgO และ 7wt% Y_2O_3 พบว่าชิ้นงานที่มี MgO เป็นสารปรับปรุงสมบัติมีการอัดตัวแน่นอย่างรวดเร็วในช่วงขั้นตอนการจัดเรียงตัวใหม่ (Particle Rearrangement Stage) ซึ่งสังเกตได้จากค่าการหดตัว ในขณะที่ Y_2O_3 มีการหดตัวน้อยกว่า สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเฟสเหลวแมกนีเซียมซิลิคอนไนไตรด์ (Mg-Si-O-N Liquid) มีปริมาณมากกว่าและความหนืดต่ำกว่าเฟสของเหลวของอิตเทรียม



รูปที่ 2.5 แสดงการเปรียบเทียบความหนาแน่นและการเปลี่ยนแปลงของ Si_3N_4 ที่มี MgO เป็นสารปรับปรุงสมบัติ, t =นาทึ¹⁴

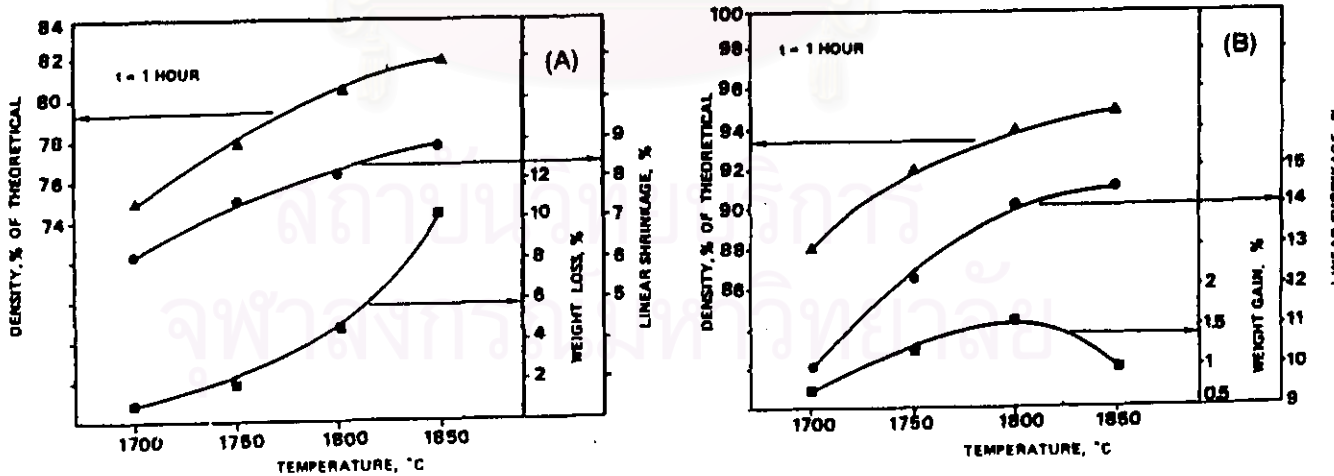


รูปที่ 2.6 แสดงการเปรียบเทียบความหนาแน่นและการเปลี่ยนแปลงของ Si_3N_4 ที่มี Y_2O_3 เป็นสารปรับปรุงสมบัติ, t =นาทึ¹⁴

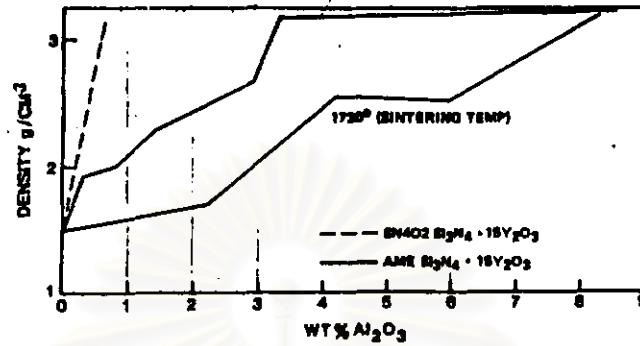
ระหว่างขั้นตอนที่ 2 สำหรับชิ้นงานที่ผสมแมกนีเซียมออกไซด์ ดัชนีการควบคุมการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 3 ($n=3$) แสดงว่าการละลายและการตกผลึกใหม่ (Solution-Precipitation) เป็นกลไกควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา และสำหรับอิทเทรียมออกไซด์มีค่าเท่ากับ 5 ($n=5$) กลไกควบคุมการเกิดปฏิกิริยาคือ อัตราการแพร่ (Rate Control by Diffusion)¹⁴

จากข้อมูลข้างต้นสามารถกล่าวได้ว่าสารปรับปรุงสมบัติแมกนีเซียมออกไซด์ ให้ความหนาแน่นของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ได้เร็วกว่า สารปรับปรุงสมบัติอิเทรียมออกไซด์ ดังนั้นการที่จะทำให้ได้ความหนาแน่นสูงของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ ที่เดิมสารปรับปรุงสมบัติอิเทรียมออกไซด์ จะต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่าการใช้สารปรับปรุงสมบัติแมกนีเซียมออกไซด์

Angelo Giachello ¹⁷ และผู้ร่วมงาน ทดลองทำการซินเทอ์ $\text{Si}_3\text{N}_4+8\text{Y}_2\text{O}_3+1\text{MgO}$ เปรียบเทียบกับ $\text{Si}_3\text{N}_4+8\text{Y}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 1800°C ในบรรยากาศไนโตรเจน พบว่า MgO ช่วยเพิ่มความหนาแน่นดังรูปที่ 2.7 ปี 1979 Galasso และ Veltri ¹⁵ ทำการศึกษา $\text{Si}_3\text{N}_4-15\text{ wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 1500°C ถึง 1950°C ภายใต้ความดันบรรยากาศไนโตรเจน 0.1 ถึง 1.8 MPa เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าความหนาแน่นที่ได้มีค่า 44% ถึง 99.2% ในทางทฤษฎี และในต้นปี 1981 ¹⁶ ได้รายงานผลการทดลองการเปลี่ยนแปลงส่วนผสม 0-8 wt% Al_2O_3 กับ AME $\text{Si}_3\text{N}_4+15\text{ wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ และ SN402+15 wt% Y_2O_3 โดยที่ AME ประกอบด้วย <0.05Ca, 0.1Al, 0.2Fe และ 0.80₂ (1.5SiO₂) wt%, SN402 ประกอบด้วย <0.1Ca, 0.1Al, 0.1Fe และ 2.20₂ (4.1SiO₂) wt% ทำซินเทอ์ที่อุณหภูมิ 1800°C ในบรรยากาศไนโตรเจน 2 MPa สรุปว่าปริมาณ wt% Al_2O_3 แปรผันตรงกับความหนาแน่นของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ ดังรูปที่ 2.8 และปริมาณ 3.2 wt% Al_2O_3 ขึ้นไปจะทำให้ซิลิคอนไนไตรด์ ภายหลังจากซินเทอ์ที่ความหนาแน่นสูง

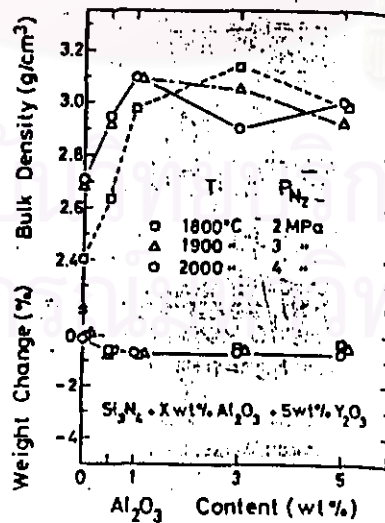


รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่น (▲), การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (■) และการหดตัว (●) กับอุณหภูมิการทำซินเทอ์ของ (A) $\text{Si}_3\text{N}_4+8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ และ (B) $\text{Si}_3\text{N}_4+8\% \text{Y}_2\text{O}_3+1\% \text{MgO}$ ¹⁷



รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}15\text{Y}_2\text{O}_3$ กับปริมาณ $\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน 2 MPa) ¹⁶

Eiji Tani และผู้ร่วมงาน⁸ ได้ทำการทดลองการซินเทอร์ $\text{Si}_3\text{N}_4 + 15\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Xwt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยที่ X มีค่าเท่ากับ 0 ถึง 5 ที่อุณหภูมิ 1800°C ในบรรยากาศไนโตรเจน 2 MPa พบว่าปริมาณ $3\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ เพิ่มความหนาแน่นสูงของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ ดังรูปที่ 2.9

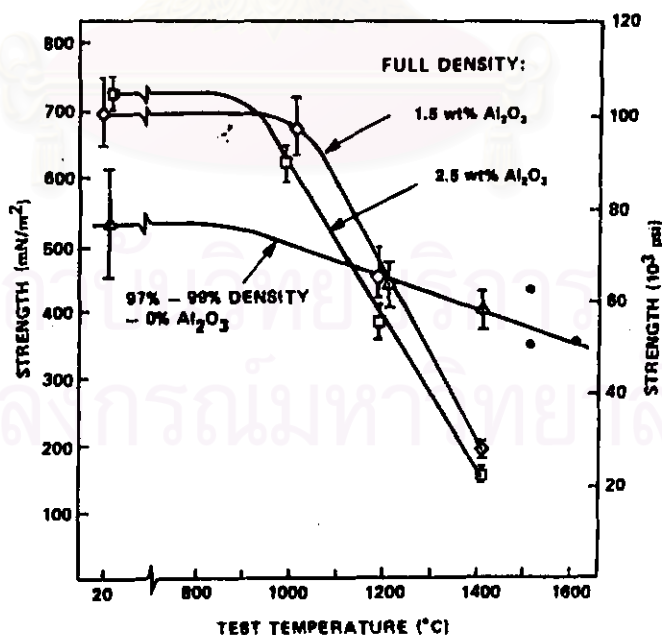


รูปที่ 2.9 แสดงผลของจำนวนการเติม Al_2O_3 ต่อการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักและความหนาแน่นของ Gas Pressure Sintered $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ⁸

2.3.2 ด้านความต้านทานแรงดัด

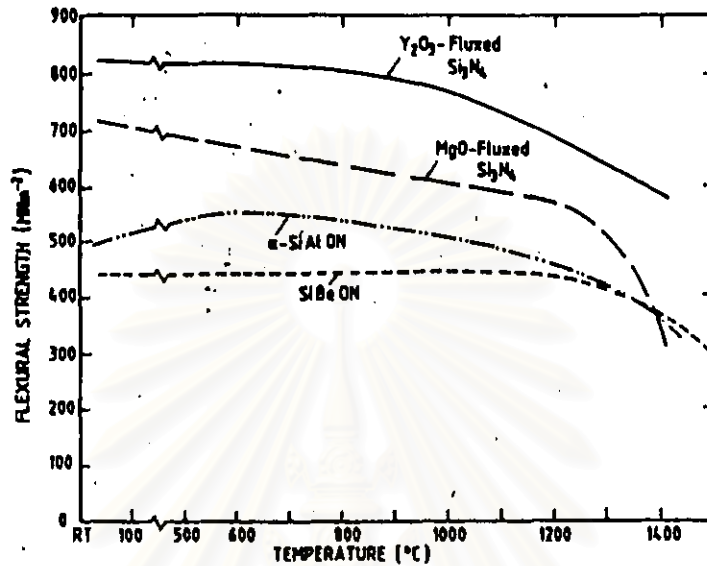
J.Thomas Smith และ Carr Lane Quackenbush¹⁰ ทำการวิจัยผลการขึ้นเทอร์ Si_3N_4 กับ 6wt% Y_2O_3 และ 0 -2.5 wt% Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 1750 °C ในบรรยากาศไนโตรเจน นาน 5 ชั่วโมง และทำการทดสอบหาค่าความแข็งแรง (Four-Point Bend) ที่อุณหภูมิห้องพบว่าที่ปริมาณ 1.5 และ 2.5 wt% Al_2O_3 ได้ค่าความแข็งแรงต่อการดัดประมาณ 700 MN.m⁻² และที่อุณหภูมิสูงชันงานที่มีการเติม Al_2O_3 ปริมาณ 2.5 wt% Al_2O_3 ค่าความแข็งแรงเริ่มลดลงที่อุณหภูมิ 970 °C ในขณะที่ชันงานปริมาณ 1.5 wt% Al_2O_3 ค่าความแข็งแรงเริ่มลดลงที่อุณหภูมิ 1080 °C ดังรูปที่ 2.10 ปี 1981 G.Ziegler¹³ รายงานผลการเปรียบเทียบระหว่าง MgO กับ Y_2O_3 ดังรูปที่ 2.11 สรุปว่าการคงความแข็งแรงต่อการดัดที่อุณหภูมิสูงของซิลิคอนไนไตรด์ที่เติม Y_2O_3 ดีกว่าการคงความแข็งแรงต่อการดัดของซิลิคอนไนไตรด์ที่เติม MgO

Sano, S. et al.¹⁸ ใช้วิธี Slip Casting พบว่าสัดส่วนที่พอเหมาะที่ทำให้ได้ความแข็งแรงต่อการดัดสูงคือ 92wt% Si_3N_4 +3wt% Al_2O_3 + 3wt% Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 1800 °C นาน 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน 0.9 MPa ได้ค่าความแข็งแรงต่อการดัด (Flexural Strength, 3-Point Bending Test, JIS R-1601) เท่ากับ 975 MPa ที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 2.12

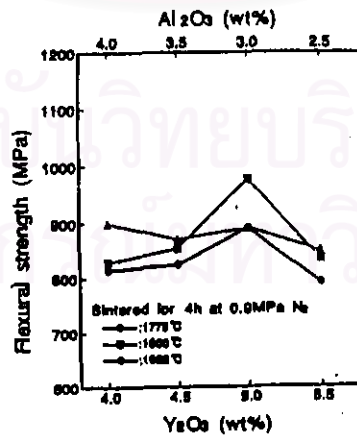


รูปที่ 2.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง กับอุณหภูมิของ Si_3N_4 + 6wt% Y_2O_3 ;

□ 2.5wt% Al_2O_3 ; ◇ 1.5 wt% Al_2O_3 ; Δ 0 wt% Al_2O_3 ¹⁹



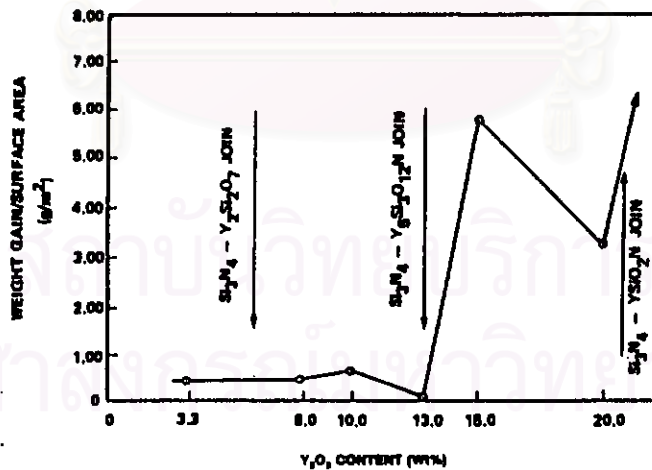
รูปที่ 2.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานแรงดัดที่อุณหภูมิสูง ของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์¹³



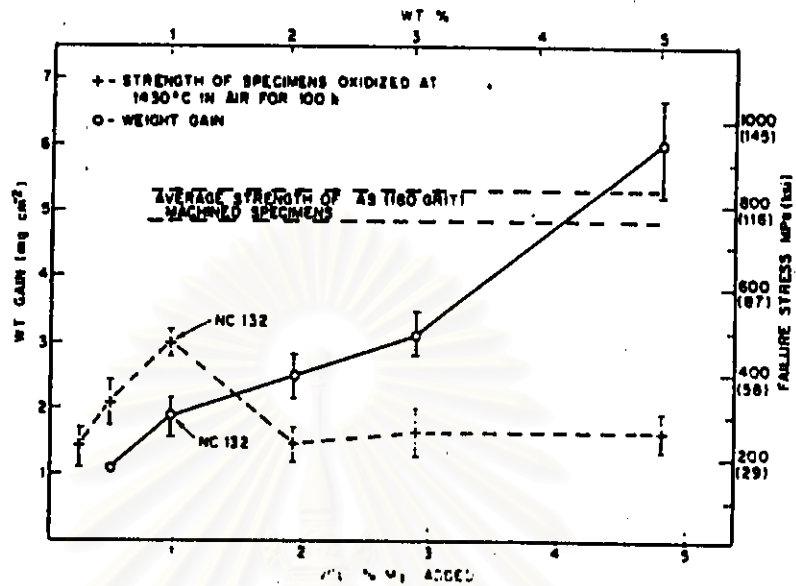
รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานแรงดัด กับปริมาณ Y₂O₃ และ Al₂O₃ ของการซินเทอร์ Si₃N₄ ที่อุณหภูมิ 1775, 1800 และ 1825 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ 0.9 MPa ของ₂¹⁸

2.3.3 ด้านความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน

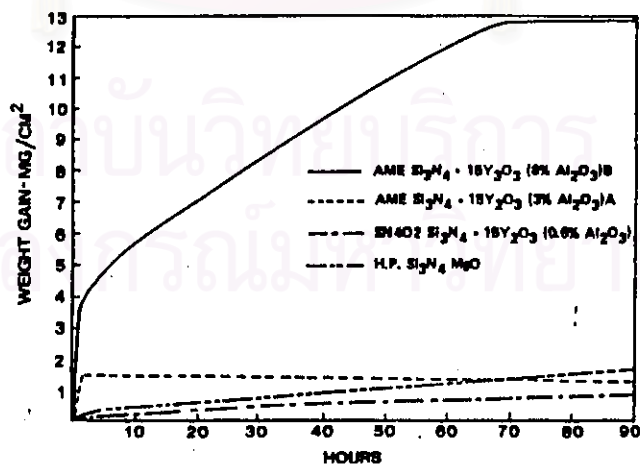
ในปี 1980 Carr Lane Quackenbush และ J. Thomas Smith²⁹ ได้ทำการวิจัยหาอิทธิพลของเฟสแก้ว (Glass Phase) ที่เกิดขึ้นภายหลังการทำซินเทอร์ เช่น $Y_2Si_2O_7$, $Y_6Si_3O_{12}N$ และ $YSiO_2N$ ในซิลิคอนไนไตรด์ที่มี $X \text{ wt}\%Y_2O_3 + 2 \text{ wt}\%Al_2O_3$ เป็นสารปรับปรุงสมบัติต่อการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ โดยที่ X มีค่าเท่ากับ 3 ถึง 25 พบว่าปริมาณ 15-25 wt% Y_2O_3 มีผลต่อการเกิดออกซิเดชัน ดังรูปที่ 2.13 C.C.M. WU²⁸ และผู้ร่วมงานทำการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ wt% MgO และ Y_2O_3 ต่อการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ $1430^\circ C$ ในอากาศพบว่าปริมาณการเติม MgO มีผลต่อการเพิ่มการเกิดออกซิเดชัน ส่วนปริมาณการเติม Y_2O_3 ไม่มีผลต่อการเพิ่มการเกิดออกซิเดชันในช่วงการทดลองดังรูปที่ 2.14 และ 2.15 Galasso และ Veltri¹⁶ ได้รายงานผลการทดลองเปรียบเทียบส่วนผสม 3 และ 8 wt% Al_2O_3 กับ $Si_3N_4 + 15 \text{ wt}\%Y_2O_3$ โดยทำซินเทอร์ที่อุณหภูมิ $1800^\circ C$ ในบรรยากาศไนโตรเจน 2 MPa สรุปว่าความต้านทานต่อออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเมื่อประมาณ wt% Al_2O_3 ลดลงดังรูปที่ 2.16



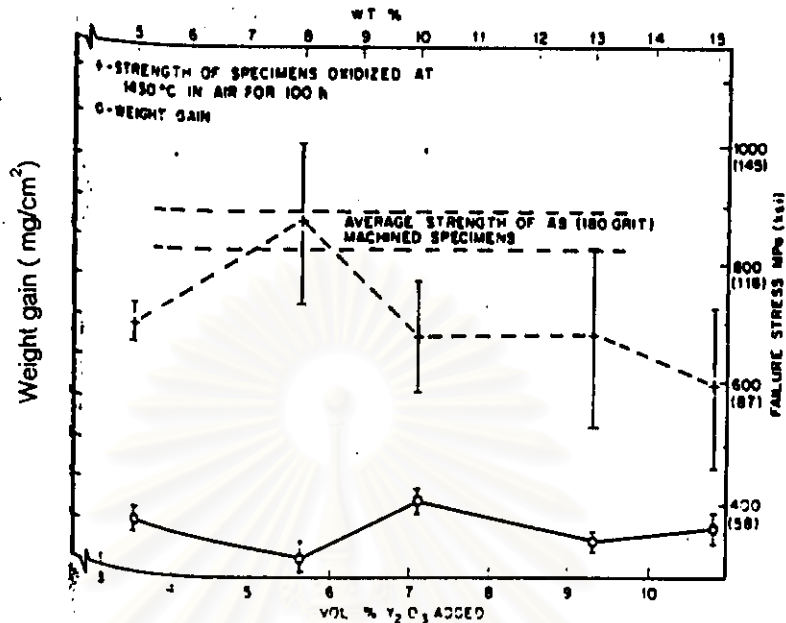
รูปที่ 2.13 แสดงน้ำหนักที่ได้เนื่องจากออกซิเดชันต่อหน่วยพื้นที่ผิว ที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ นาน 6 ชั่วโมงของ Hot Pressed $Si_3N_4 + 2 \text{ wt}\%Al_2O_3 + X \text{ wt}\%Y_2O_3$ ²⁹



รูปที่ 2.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่ได้กับปริมาณ wt%MgO ที่เติมเข้าไปใน Si_3N_4 ²⁸



รูปที่ 2.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่ได้กับปริมาณ wt% Y_2O_3 ที่เติมเข้าไปใน Si_3N_4 ²⁸



รูปที่ 2.16 แสดงการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่ได้จากการเกิดออกซิเดชันกับเวลาของ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}15\text{Y}_2\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ $\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่างกัน¹⁶

2.4 บทบาทของสารปรับปรุงสมบัติตัวอื่น ๆ

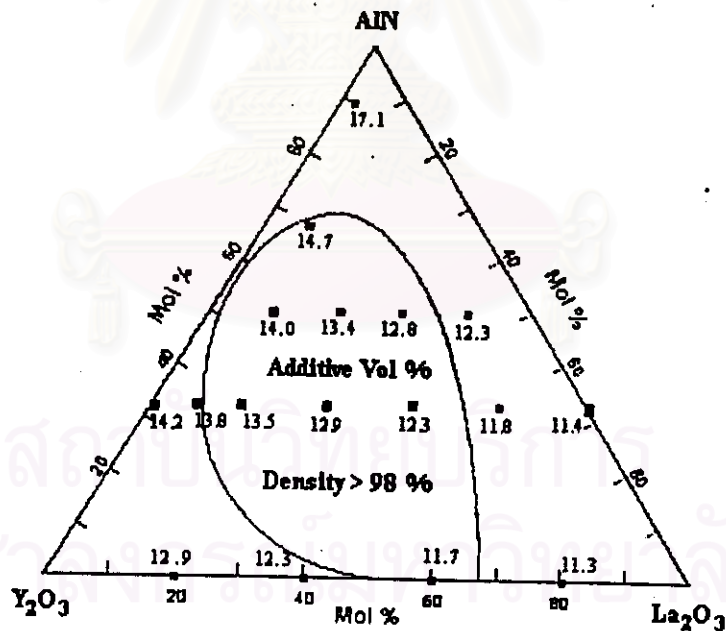
ปี 1997 Zhen-Kun Huang, Anatoly Rosenflanz และ I-Wei Chen²³ ได้รายงานผลการศึกษาการซินเทอริซิลิคอนไนไตรด์โดยวิธีปราศจากแรงดัน (Pressureless Sintering) ที่อุณหภูมิ 1800 °C นาน 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับกรรมวิธี Hot Pressed ความดัน 25 MPa ที่อุณหภูมิ 1780 °C นาน 1 ชั่วโมง โดยใช้สารปรับปรุงสมบัติที่ทำให้เกิดเฟสของเหลวคือ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-AlN}$

ผลของการศึกษาส่วนผสม 80 wt% Si_3N_4 กับ 20 wt% $((\text{Y}_{0.8}\text{La}_{0.2})_2\text{O}_3\text{:AlN})$ ดังตารางที่ 2.2 พบว่าอัตราส่วนของ $(\text{Y}_{0.8}\text{La}_{0.2})_2\text{O}_3\text{:AlN}$ ที่ 2:1, 1:1 และ 1:2 mol ให้ค่าความหนาแน่นซิลิคอนไนไตรด์ภายหลังการทำซินเทอริสูงมาก สำหรับความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นที่เกิน 98% กับสัดส่วนของสารปรับปรุงสมบัติแสดงดังรูปที่ 2.17

Property	$(Y_{0.8}La_{0.2})_2O_3$: AlN ratio				
	1:0	2:1	1:1	1:2	1:9
Sintered Density (Mg/m^3)	3.294	3.447	3.443	3.407	3.160
Hot-Pressed Density (Mg/m^3)	3.467	3.475	3.450	3.417	3.317
Density Ratio (%)	95.0	100	99.8	99.7	95.3

* Sintered at $1800^\circ C$ for 3 h and hot pressed at $1780^\circ C$ for 1 h.

ตารางที่ 2.2 แสดงความสามารถในการซินเทอร์ของซิลิคอนไนไตรด์ (80wt%) กับความแตกต่างของอัตราส่วน $(Y_{0.8}La_{0.2})_2O_3:AlN$ ²³



รูปที่ 2.17 แสดงแผนที่ความหนาแน่นของซิลิคอนไนไตรด์ในรูปแบบของการซินเทอร์กับสารปรับปรุงสมบัติ (20wt%), (■) คือ Vol% ของสารปรับปรุงสมบัติ ²³