

บทที่ 2 ปรีทรรศน์วรรณกรรม

ซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) เป็นวัสดุในตระกูลของเซรามิกส์ประเภทไนไตรด์ ซึ่งมีการพัฒนาขึ้นสำหรับใช้ในงานวิศวกรรม โดยสมบัติของซิลิคอนไนไตรด์จะแตกต่างกันไปตามกรรมวิธีการผลิต

2.1 สมบัติของซิลิคอนไนไตรด์

ซิลิคอนไนไตรด์สามารถเกิดผลึกได้ 2 รูป คือ ผลึกแอลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์ ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) และผลึกเบตา-ซิลิคอนไนไตรด์ ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) ผลึกทั้ง 2 รูปจะเป็นแบบเตตระฮีดรอน (tetrahedron) จะต่างกันตรงระยะทางในทิศทางแกน C โดยโครงสร้างแบบแอลฟามีความยาวมากกว่าแบบเบตาประมาณ 2 เท่า โครงสร้างทั้ง 2 แบบ เกิดจากการใช้มุมร่วมกันของกลุ่ม Si_3N_4 -tetrahedra โครงสร้างซิลิคอนไนไตรด์ประกอบด้วยชั้นอะตอมซิลิคอน และชั้นอะตอมของไนโตรเจนมีลำดับเป็น ABAB... หรือ ABCDABCD... โดยเป็นเฟสเบตาและเฟสแอลฟาตามลำดับ ชั้น AB ในเฟสแอลฟาและเฟสเบตามีลักษณะเหมือนกัน ส่วนชั้น CD เกิดจากการลื่นไถลของระนาบ C (Ekstrom and Nygren,1992) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของผลึก ผลึก $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และผลึก $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ จะเกิดที่อุณหภูมิสูง โครงสร้างแบบ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ มีความสมมาตรมากกว่า ทำให้มีความเครียดน้อยกว่าแบบ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ จากผลดังกล่าวผลึกแบบเบตาจึงมีความเสถียรมากกว่า

ซิลิคอนไนไตรด์มีคุณสมบัติที่น่าสนใจดังแสดงในตารางที่ 2.2 มีทั้งความแข็งและความแข็งแรง (เฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ แข็งกว่าเฟส $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) มีความต้านทานต่อการสึกกร่อน มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงถึง 1400°C มีการนำความร้อนที่ดี และมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนอุณหภูมิอย่างทันทีทันใดที่ดีมาก โดยที่สมบัติที่ดีนี้จะประกอบกับความหนาแน่นที่ต่ำ (ความหนาแน่นน้อยกว่าครึ่งหนึ่งของเหล็ก) [William and Mark ,1994]

สมบัติของซิลิคอนไนไตรด์จะสัมพันธ์กับกระบวนการผลิต โดยซิลิคอนไนไตรด์สามารถผลิตได้หลายวิธีได้แก่ การอัดด้วยความร้อน (Hot pressing) การอัดร้อนด้วยความดันทุกทิศทาง (Hot isostatic pressing) การเผาโดยปราศจากความดัน (Pressureless sintering) หรือการทำปฏิกิริยาระหว่างผงซิลิคอนกับก๊าซไนโตรเจน (Reaction-bonding)

ตารางที่ 2.1. ตารางแสดงข้อมูลโครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรด์

Crystal structure	α -phase, hexagonal	β -phase, hexagonal
	a-axis 0.775-0.777 nm	a-axis 0.759-0.761 nm
	c-axis 0.516-0.569 nm	c-axis 0.217-0.292 nm
	$c/a \approx 0.70$	$c/a \approx 0.37$
Theoretical density (g/cm^3)	α -phase 3.168-3.188	β -phase 3.19-3.202
JCPDS card number	41-360	33-1160

[William and Mark ,1994]

ตารางที่ 2.2. แสดงความหนาแน่นและสมบัติทางกลของซิลิคอนไนไตรด์โดยทดสอบที่อุณหภูมิห้อง

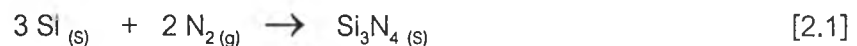
Property	RBSN	HPSN	SSN
Relative density (ρ), % theoretical	70-88	99-100	95-99
Young's modulus (E), GPa	120-250	310-330	260-320
Flexural strength (σ), MPa	150-350	450-1000	600-1200
Flexural strength (σ), MPa (1200°C)	150-350	450-850	500-780
Hardness ,(HV)	400-700	1600-1800	1350-1600
Fracture toughness (K_{IC}), $MPa \cdot m^{1/2}$	1.5-2.8	4.2-7.0	5.0-8.5

[Taffner et al,1991]

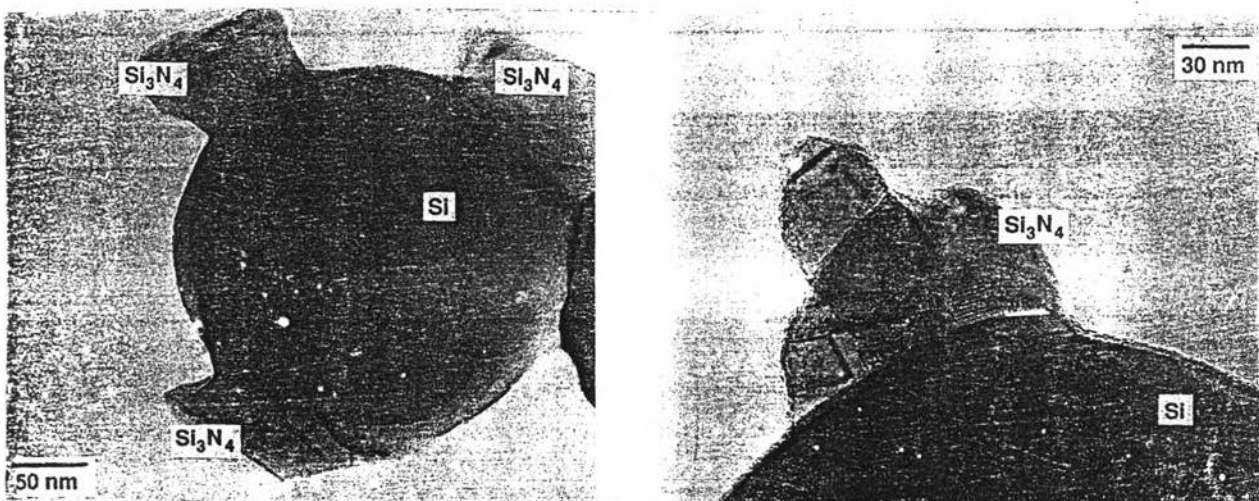
จากตารางที่ 2.2 จะเห็นว่าสมบัติทางกลที่อุณหภูมิห้องของซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านกระบวนการ RBSN จะต่ำกว่าซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการขึ้นรูปแบบอื่น แต่การขึ้นรูปแบบ Hot Press Silicon Nitride (HPSN) มีข้อจำกัดคือไม่สามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ การขึ้นรูปแบบ Sintered Silicon Nitride (SSN) เป็นวิธีที่ควบคุมขนาดของชิ้นงานยาก เนื่องจากมีการหดตัวหลังการเผาผนึก (sintering) สูง ข้อดีของการขึ้นรูปแบบ RBSN คือสามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่ซับซ้อนได้ ได้ขนาดและรูปร่างใกล้เคียงชิ้นงานจริง (near net shape) ทำให้ลดต้นทุนในการตัดเจาะกลึงไส (machining) ต้นทุนด้านวัสดุจะต่ำกว่ากรรมวิธีอื่นเนื่องจากวัสดุเริ่มต้นจากผงซิลิคอน อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่ำกว่ากรรมวิธี SSN ทำให้ไม่มีปัญหาข้อจำกัดด้านอุณหภูมิของเตา และความยังคงความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากไม่มีปัญหาเรื่องเฟสแก้ว (glassy phase) บริเวณขอบเกรน

2.2 กระบวนการขึ้นรูปซิลิคอนไนไตรด์ด้วยวิธี Reaction-bonded silicon nitride (RBSN)

กระบวนการ RBSN โดยทั่วไปจะใช้วัตถุดิบเป็นผงซิลิคอน เริ่มจากการขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน โดยการขึ้นรูปสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การอัดด้วยความดันทุกทิศทาง (isostatic pressing) การหล่อแบบ (slip casting) การอัดผ่านหัวแบบ (extrusion) การฉีดขึ้นรูป (injection molding) และการอัดธรรมดา (die pressing) ได้ออกมาเป็นชิ้นงาน powder compact แล้วนำไปผ่านการเผาผืนกเบื้องต้น (pre-sintering หรือ pre-nitride) ที่อุณหภูมิประมาณ 1200 °C ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับชิ้นงานสำหรับการเคลื่อนย้าย และการนำไปตัดแต่งให้ได้รูปร่างและขนาดที่ต้องการ จากนั้นจะนำชิ้นงานไปทำไนไตรเดชัน (nitridation) ที่อุณหภูมิ 1250-1450 °C ในบรรยากาศไนโตรเจน [John et al, 1985] ที่ความดันบรรยากาศ ให้เกิดปฏิกิริยาดังนี้



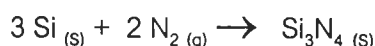
โดยซิลิคอนจะทำปฏิกิริยากับกับไนโตรเจนได้เป็นซิลิคอนไนไตรด์ ซึ่งจะเกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ (Si-N covalent bond) ที่มีความแข็งแรง โดยชิ้นงานสุดท้ายที่ได้จะมีรูพรุน (porosity) ประมาณ 20% โดยปริมาตร และขนาดของรูพรุนส่วนใหญ่ใน RBSN จะมีขนาดประมาณ 10-100 nm แต่อาจพบรูพรุนขนาดใหญ่ถึง 250 μm



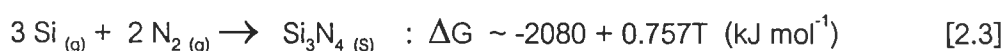
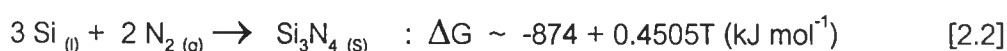
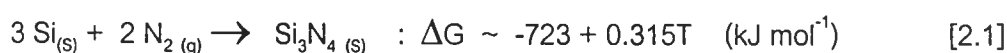
รูปที่ 2.1. ภาพจากกล้อง TEM หลังจากไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 28 นาที [Brian, 1995]

2.2.1 เทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic) ของปฏิกิริยาไนไตรเดชั่น

ซิลิคอนไนไตรด์สามารถเกิดขึ้นได้จาก การนำผงซิลิคอนมาทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูง โดยจะเกิดปฏิกิริยา



โดยอาจเกิดปฏิกิริยาย่อยดังนี้ [Pehlke and Elliott, 1959]



ทั้ง 3 ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งนักวิจัยหลายๆ ท่าน (Longland,[1978] Moulson,[1979] Jennings,[1983]) เชื่อว่าเฟสแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์จะเกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส แต่เฟสเบตาซิลิคอนไนไตรด์จะเกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นสถานะของเหลว Henderson และ Taylor [1975] อธิบายไว้ว่าพันธะที่เกิดระหว่าง Si-N ซับซ้อนและยากที่จะเกิดเป็น $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ เมื่อเกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส และที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของซิลิคอน ซิลิคอนจะเป็นของเหลวทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดเฟสเบตาได้ง่ายขึ้น [Jennings et al, 1988] โดย $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ จะเป็นเฟสที่เกิดที่อุณหภูมิสูง และ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ เป็นเฟสที่เกิดที่อุณหภูมิต่ำ การเปลี่ยนเฟสจากแอลฟาไปเป็นเบตาจะพบเมื่อเกิดเฟสของเหลว [Messier,1978 Morgan,1980] แต่การเปลี่ยนเฟสจากเบตาไปเป็นแอลฟายังไม่มีการค้นพบ

2.2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยา (kinetic) ของปฏิกิริยาไนไตรเดชั่น

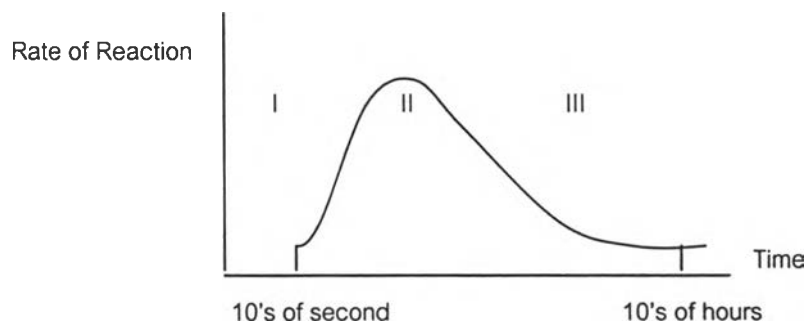
อัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดของซิลิคอนไนไตรด์ เกิดจากปฏิกิริยาของเฟสแอลฟาและเฟสเบตาซิลิคอนไนไตรด์ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับสถานะต่างๆ คือ อุณหภูมิและเวลาในการไนไตรเดชั่น ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด

1) การแพร่ของสารตั้งต้น (reactant) ไปที่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา หรือการสร้างช่องว่างและเคลื่อนย้ายของซิลิคอน โดยปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับสารปนเปื้อน (impurities) ที่อยู่ในผงซิลิคอนเริ่มต้น

2) การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส จะเกิดขึ้นได้ง่ายที่บริเวณผิวของซิลิคอน โดยปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับส่วนผสมของแก๊สในระหว่างการไนโตรเดชั่น

ไม่ว่าจะเกิดปฏิกิริยาในลักษณะใด สามารถแสดงขั้นตอนของอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชั่น ดังรูปที่ 2.2 โดยจะแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ในระยะเริ่มแรกปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างช้าๆ เกิดจากการเคลื่อนย้ายของฟิล์มซิลิคอนออกไซด์ (SiO) ที่ผิวของซิลิคอน อัตราจะคงที่เป็นสัดส่วนกับความดันของไนโตรเจน ในระยะที่สองเป็นระยะที่เกิดนิวเคลียสของ Si_3N_4 ที่ผิวของซิลิคอน ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และระยะที่สามปฏิกิริยาจะช้าลง ซึ่งเป็นระยะที่ไนโตรเจนแพร่ผ่านชั้นของ Si_3N_4 เข้าไปทำปฏิกิริยากับซิลิคอนภายในโพรง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะควบคุมโดยอัตราการแพร่ [Atkinson et al, 1976]

ในระยะที่สองเป็นขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสของ Si_3N_4 โดยปกติจะต้องการให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้เกิดขึ้นอย่างช้าๆ เนื่องจากในการเกิดนิวเคลียส (nucleation) จะต้องใช้เวลาเพื่อให้เกิดนิวเคลียสของ Si_3N_4 ขึ้นทั่วไปที่ผิวของซิลิคอน ในการควบคุมจะทำโดยควบคุมความดันและอุณหภูมิ จากการทดลองพบว่าสถานะที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูงจะสนับสนุนให้เกิดนิวเคลียสและเกิดการโตขึ้น (growth) ของ Si_3N_4 ที่อุณหภูมิสูงและความดันต่ำจะทำให้เกิดขึ้นของ Si_3N_4 ที่หนากว่าที่อุณหภูมิต่ำความดันสูง ซึ่งไม่เป็นผลดีเนื่องจาก จะทำให้ขั้นตอนที่สามเกิดขึ้นได้ช้าเพราะไนโตรเจนจะต้องแพร่ผ่านชั้นของ Si_3N_4 เป็นระยะทางมากขึ้นทำให้การเพิ่มความหนาแน่นเป็นไปได้ช้า



รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนโตรเดชั่นกับเวลา [Atkinson et al, 1976]

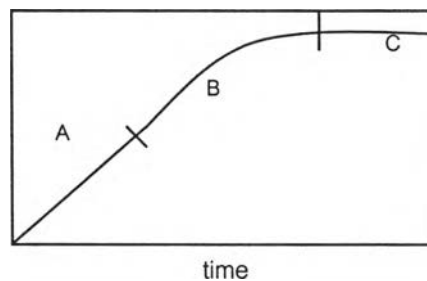
2.2.3 กลไกการเกิด Reaction-bonded silicon nitride (RBSN)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชัน เป็นกระบวนการที่ซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยาที่ได้อธิบายไว้ก่อนหน้านี้นี้ เนื่องจากปฏิกิริยาจะดำเนินไปด้วยหลาย ๆ ปัจจัยซึ่งมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในการศึกษาจึงเริ่มศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของซิลิคอนผลึกเดี่ยว (single crystal silicon) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.2.3.1 การเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันระหว่างซิลิคอนในสภาวะของแข็งและก๊าซไนโตรเจน

ปฏิกิริยาระหว่างซิลิคอนในสภาวะของแข็งและก๊าซไนโตรเจนจะเกิดอย่างรวดเร็ว เมื่อความดันของไนโตรเจน P_{N_2} มีค่าประมาณ 1 atm และอัตราจะลดลงเมื่อ P_{N_2} ลดลง โดยปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ในรูปแบบของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal) โดยสามารถแบ่งช่วงปฏิกิริยาออกเป็น 3 ช่วง ช่วงแรกจะเป็นเส้นตรงเป็นขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสของซิลิคอนไนไตรด์บนผิวของซิลิคอน ช่วงที่สองเป็นขั้นตอนการโตขึ้นของซิลิคอนไนไตรด์ ขั้นตอนนี้จะสิ้นสุดถ้าเกิดซิลิคอนไนไตรด์บริเวณผิวอย่างรวดเร็ว และช่วงสุดท้ายเป็นขั้นตอนที่ชั้นของซิลิคอนไนไตรด์หนาเพิ่มขึ้นจนอัตราการเกิดปฏิกิริยาเข้าใกล้ศูนย์ เนื่องจากสารตั้งต้นไม่สามารถผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ ดังแสดงในรูป กลไกทั้งหมดนี้มีชื่อเรียกว่า "pore-closure model"

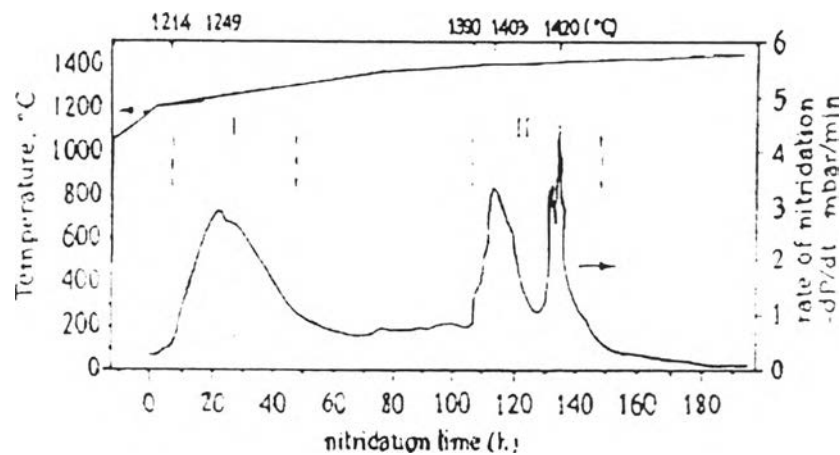
extent of reaction



รูปที่ 2.3 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันที่อุณหภูมิคงที่ 3 ช่วง [Moulson,1979]

A) อัตราคงที่เป็นเส้นตรง B) อัตราลดลง C) อัตราเป็นศูนย์

จากปฏิกิริยาที่กล่าวมาเป็นปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal) แต่ในความเป็นจริง ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นขณะที่อุณหภูมิกำลังเพิ่มขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาจะดำเนินไปและแสดงอย่างชัดเจนโดยสังเกตได้ใน 2 ช่วงของอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.4 โดยช่วงแรกเกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 1190°C ถึง 1300°C และช่วงที่สอง เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 1390°C ถึง 1450°C อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิแรกจะเกิดผลิตภัณฑ์คิดเป็น 30-40% ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด และเมื่อสิ้นสุดช่วงที่ 2 จะเกิดผลิตภัณฑ์ถึง 99% ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด



รูปที่ 2.4 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันแบบสมบูรณ
แสดง 2 ช่วงที่เกิดปฏิกิริยาสูงสุด [Lei et al, 1994]

2.2.3.2 การเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันระหว่างซิลิคอนในสภาวะก๊าซและก๊าซไนโตรเจน

ซิลิคอนจะกลายเป็นไอที่ความดันไอสมดุล 10^{-2} - 10^{-4} Pa ที่อุณหภูมิไนไตรเดชันปกติ Moulson [1979] แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิไนไตรเดชัน 1350°C ความดันไอสมดุลของซิลิคอน P_{Si} มีค่า 10^{-2} Pa จะเกิดอัตราการกลายเป็นไอที่ 10^{-6} $\text{kgm}^{-2}\text{sec}^{-1}$

สารปนเปื้อน (impurities) จะช่วยเร่งปฏิกิริยาไนไตรเดชันของซิลิคอน โดยกลไกการกลายเป็นไอของซิลิคอน สารที่จะพาซิลิคอนให้กลายเป็นไอคือ silicon monoxide (SiO) โดยเกิดจากฟิล์มออกไซด์ที่ผิว หรือเกิดจากออกซิเจน หรือไอน้ำในระบบไนไตรเดชัน ดังสมการ



การเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชั่นของ SiO จะเกิดตามปฏิกิริยาดังนี้

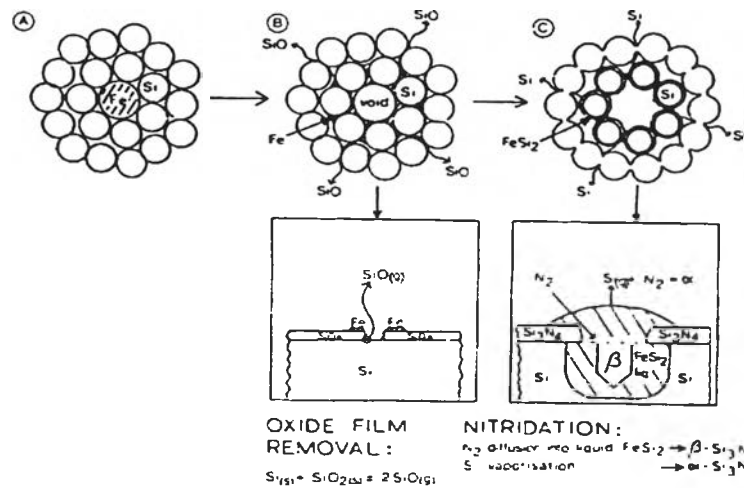


จากการวิเคราะห์พบว่า SiO จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชั่นที่ความดันย่อยของออกซิเจน P_{O_2} ประมาณ 10^{-5} atm และความดันย่อยของซิลิคอน P_{Si} ประมาณ 10^{-8} atm ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อมา จะเกิดในพื้นที่ที่มีความดันย่อยของออกซิเจนต่ำ จากการวิจัยของ Moulson พบว่าความดันย่อยของ น้ำที่สูงจะสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชั่น และปฏิกิริยาไนไตรเดชั่นจะเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มก๊าซ ไฮโดรเจนในก๊าซไนโตรเจน

2.2.3.3 การเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชั่นระหว่างซิลิคอนในสถานะของเหลวและก๊าซไนโตรเจน

Jenning และ Richman [1976] พบว่าก๊าซไนโตรเจนจะไม่ทำปฏิกิริยากับซิลิคอนในสถานะ ของเหลวโดยตรง แต่เฟสของเหลวจะเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชั่น การเกิดเฟสของเหลวใน กระบวนการ Reaction-Bonded Silicon Nitride ส่วนใหญ่มักจะมีสารปนเปื้อน (impurities) พวก เหล็ก อลูมิเนียม และแคลเซียม ซึ่งจะมีผลทำให้จุดยูเทคติก (eutectic) ของซิลิคอนต่ำลง

ผงซิลิคอนทางการค้าส่วนใหญ่จะมีเหล็กปนอยู่ มีการรายงานไว้ว่า สารประกอบ Fe-Si จะเกิด ที่อุณหภูมิเหนือ 1207°C [Kaiser and Thermond, 1959] โครงสร้างจุลภาคที่มี FeSi_2 จะทำให้เกิด การโตขึ้นของซิลิคอนไนไตรด์อย่างรวดเร็ว ปัจจัยอื่นที่มีผลต่อปฏิกิริยาไนไตรเดชั่นคือการเกิด การเคลื่อนย้าย eutectic melts ในชิ้นงาน powder compact เป็นผลทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของผิวหน้าที่ ทำปฏิกิริยา ส่งเสริมการเกิดทั้ง α และ β - Si_3N_4 ในบริเวณที่มี FeSi_x อยู่ โดย α - Si_3N_4 จะเกิดจากการ กลายเป็นไอของซิลิคอนบริเวณ FeSi_x ที่หลอม ขณะที่ β - Si_3N_4 จะเกิดผลึกซิลิคอนไนไตรด์ในบริเวณ ตำแหน่ง FeSi_x ที่หลอมเหลวดังรูปแสดง



รูปที่ 2.5 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยานไตรเดชั่นระหว่างซิลิคอนในสถานะของเหลวกับก๊าซไนโตรเจน

(A) ซิลิคอนที่มีเหล็กผสมอยู่ (B) ระยะเวลาของปฏิกิริยา, เกิดช่องว่างและการขจัดออกไซด์ฟิล์ม

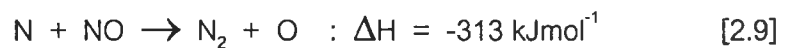
(C) ปฏิกิริยานไตรเดชั่น, ของเหลว FeSi_2 จะเพิ่มการเกิดของทั้ง α และ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

[Boyer and Moulson, 1978]

2.2.4 ตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการกระบวนการ RBSN

2.2.4.1 พื้นที่ผิว (Specific surface area)

ขนาดของอนุภาคซิลิคอนและพื้นที่ผิวจะมีผลต่อปฏิกิริยานไตรเดชั่น ขนาดของอนุภาคที่เล็กจะเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา โดยออกซิเจนจำนวนน้อยๆ บริเวณผิวของซิลิคอน สามารถเปลี่ยนไนโตรเจนอะตอม (active nitrogen) ไปเป็นไนโตรเจนโมเลกุลได้ดังปฏิกิริยา



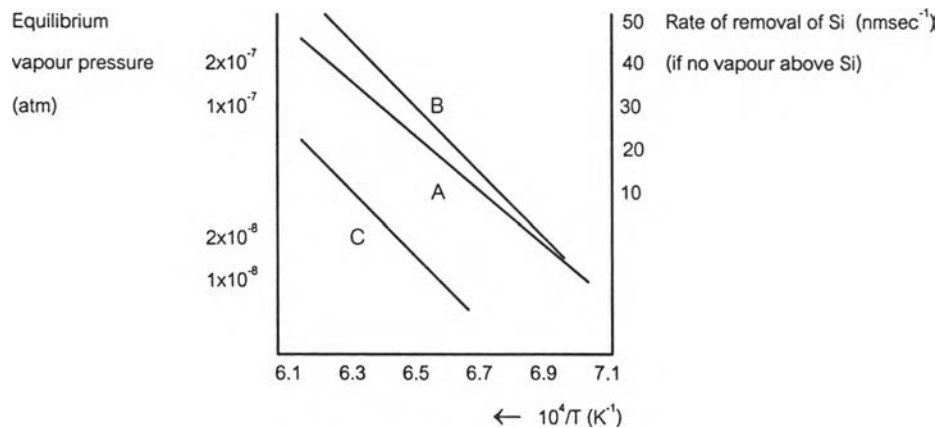
ไนโตรเจนโมเลกุลจะส่งเสริมให้เกิดเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ เนื่องจากผลิตภัณฑ์เกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส และไนโตรเจนอะตอมจะส่งเสริมให้เกิดเฟส $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ดังนั้นการที่มีพื้นที่ผิวมากจะส่งผลให้เกิดเฟสแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ขึ้นบริเวณพื้นที่ทำปฏิกิริยา (พื้นที่ผิวที่ปกติจะถูกปกคลุมด้วยออกไซด์) โดย $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ จะสนับสนุนให้ผลิตภัณฑ์ต่อไปที่เกิดขึ้นเป็นเฟสแอลฟา ทำให้อัตราส่วนของ α/β เพิ่มขึ้น [Jennings, 1983]

2.2.4.2 อุณหภูมิ (Temperature)

การแพร่เป็นขั้นตอนสำคัญที่ควบคุมปฏิกิริยาซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ความดันไอสมดุล
เหนือ condense material มีความสัมพันธ์ดังนี้

$$p = A \exp(-L/RT) \quad [2.10]$$

เมื่อ p เป็นความดันไอ L คือความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (สำหรับ Si = 442 kJmol⁻¹ ที่ 1400°C) R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ T คืออุณหภูมิในองศาสัมบูรณ์ และ A คือค่าคงที่ของการ integrate จะพบว่าความดันไอจะขึ้นอยู่กัอุณหภูมิเป็นอย่างมาก แต่ไม่ขึ้นอยู่กัความดันของก๊าซอื่น โดย Moulson [1979] ได้แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 1350°C ความดันไอเท่ากับ 10⁻⁷ atm และมีอัตราการกลายเป็นไอเท่ากับ 10⁻⁶ kgm⁻² sec⁻¹ รูปที่ 2.6 แสดงอัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอนจากสารตั้งต้นบริสุทธิ์ (อัตราจะเปลี่ยนไปถ้าใช้สารตั้งต้นไม่บริสุทธิ์) จากรูปจะเห็นว่าที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการกลายเป็นไออย่างรวดเร็ว โดยวัสดุที่หายไปจะเท่ากับความต่างระหว่างอัตราการกลายเป็นไอและอัตราการควบแน่น

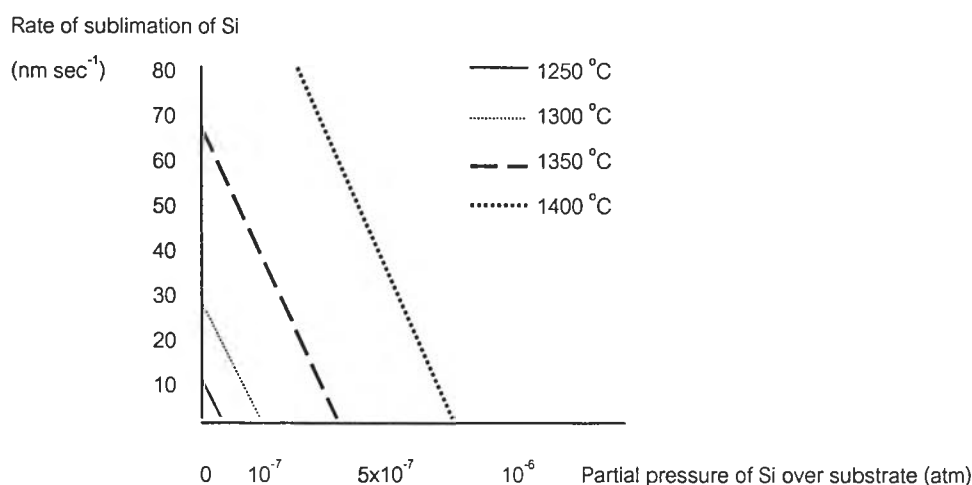


รูปที่ 2.6 แสดงการกลายเป็นไอและความดันย่อยสมดุลบนผิวซิลิคอนกับอุณหภูมิ

(A) Unvala, 1963 (B) Honig, 1957 (C) Batdorf and Smits, 1959 [Jennings, 1983]

อัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอนจะขึ้นอยู่กัความดันย่อยเหนือผิวซิลิคอน ดังแสดงในรูป การเกิดรูพรุนในชิ้นงานจะเกิดได้ 2 กรณี โดยการกลายเป็นไอโดยตรงและโดยการสร้างช่องว่าง (vacancies) ซิลิคอนสามารถสร้างช่องว่างโดยไม่จำเป็นต้องหลอมเหลว โดยขึ้นอยู่กัความดันย่อย

ของซิลิคอน เนื่องจากอัตราการแพร่ของช่องว่าง (self-diffusion of vacancies) ในซิลิคอน และอัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอน จะเกิดพร้อมกับการแพร่ของก๊าซไนโตรเจนผ่านชั้นของซิลิคอนไนไตรด์ การสร้างช่องว่างจึงเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะความดันย่อยที่สูง ซึ่งเป็นผลมาจากทั้งอุณหภูมิ และอัตราการผ่านก๊าซ



รูปที่ 2.7 แสดงความดันย่อยของซิลิคอนเหนือผิวกับอัตราการกลายเป็นไอของซิลิคอน [Jennings, 1983]

2.2.4.3 ความดัน (Pressure)

ความหนาแน่นของนิวเคลียสของซิลิคอนไนไตรด์ จะขึ้นอยู่กับปริมาณไนโตรเจน, ซิลิคอนที่เกิดการแพร่ซึม และความดัน โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความดัน ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ

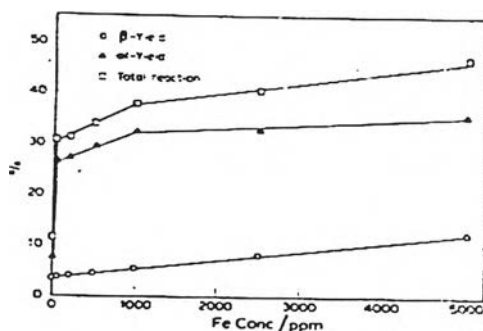
$$K = AP_{Si}P_N e^{-\Delta E+ / RT} \quad [2.11]$$

โดยที่ A คือ activation entropy, P_{Si} และ P_N เป็นความดันย่อยของสารตั้งต้นบนผิวเมื่อเกิดปฏิกิริยา $\Delta E+$ คือ activation barrier โดยค่าจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ การที่ความดันสูงจะทำให้เกิดการฟอร์มนิวเคลียสของซิลิคอนไนไตรด์มาก เป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น ความดันย่อยที่สูงของซิลิคอนจะช่วยในการเกิดปฏิกิริยาในสถานะก๊าซให้เร็วขึ้น ทำให้โครงสร้างที่ได้ละเอียดทั่วไปบริเวณผิว เป็นผลทำให้ได้โครงสร้างสุดท้ายของซิลิคอนไนไตรด์ที่ละเอียด และยังช่วยลดการเกิดรูพรุนในชิ้นงาน [Jennings, 1983]

2.2.4.4 อิทธิพลของธาตุเหล็ก (Iron)

เหล็ก (Iron) จะเร่งอัตราการไนไตรต์เดชันในขั้นตอนแรกซึ่งจะช่วยจัดฟิล์มออกไซด์ โดยสนับสนุนให้ฟิล์ม SiO_2 กลายเป็นไอ [Atkinson,1976] และจะมีผลต่อรูปทรงของเฟส Si_3N_4 ที่เกิดขึ้น คือ ถ้ามีเหล็กผสมอยู่ในผงซิลิคอนจะทำให้จุดหลอมเหลวของซิลิคอนต่ำลงเกิดเป็นของเหลว FeSi_2 ซึ่งจะสนับสนุนให้เกิดเฟสเบตา [Atkinson,1974] โดย $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ จะโตเป็นมุมแหลม (spilke) จะโตจากปลายมุมเข้าไปข้างในโพรงที่เป็นที่เกิดปฏิกิริยาในทิศทางแกน z และยังช่วยในการกลายเป็นไอของซิลิคอนส่งเสริมให้เกิดเฟส $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ อีกด้วย

รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยปรับเปลี่ยนปริมาณเหล็กที่เติม โดยใช้ซิลิคอนความบริสุทธิ์สูง ทำปฏิกิริยาที่ 1350°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้ผลว่าการเติมเหล็กมากกว่าประมาณ 1000 ppm ปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเฟสแอลฟา [Moulson,1979]



รูปที่ 2.8 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของเหล็กที่เติมในผงเริ่มต้น [Moulson,1979]

2.2.4.5 ผลของก๊าซไฮโดรเจน

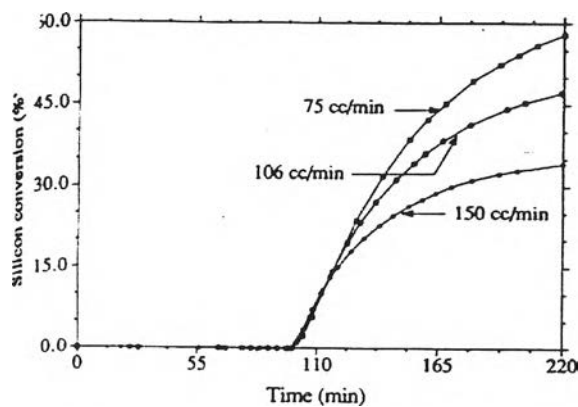
Moulson,[1979] ได้อธิบายผลของแก๊สต่อการกลายเป็นไอและการเกิดปฏิกิริยาไนไตรต์เดชันของซิลิคอนดังได้กล่าวในสมการที่ 2.5 และ 2.7



จากปฏิกิริยาพบว่า ไฮโดรเจนจะลด P_{O_2} เมื่อมี H_2 เกินในสมการที่ 2.12 ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางซ้ายและจะใช้ออกซิเจน เมื่อเติมไฮโดรเจน 0.1 ถึง 10 % ในไนโตรเจนปฏิกิริยาไนไตรเดชันจะเพิ่มขึ้น และ H_2 จะยับยั้ง active nitrogen ส่งเสริมการรีดักชัน (reduction) ของ SiO ดังนั้นก๊าซไฮโดรเจนไม่เพียงแต่เพิ่มอัตราการเกิดแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ แต่ยังลดอัตราการเกิดเบตาซิลิคอนไนไตรด์ (ในรูปวงเปิด)

2.2.4.6 อัตราเร็วในการผ่านก๊าซ (Gas-flow rate)

ผลของการผ่านก๊าซต่อการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชันยังไม่มีคำอธิบายอย่างชัดเจน โดยสิ่งปนเปื้อน (impurities) จะเข้าไปหรือจะออกจากตำแหน่งที่จะเกิดปฏิกิริยา Jennings และ Richman [1976] อธิบายว่าการผ่านก๊าซไนโตรเจนเร็วจะนำซิลิคอนออกไซด์ที่เป็นไอออกไป ทำให้การเกิดแอลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์ลดลงเนื่องจากแอลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์เกิดจากปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส และทำให้ความดันย่อยลดลง ซึ่งจะทำให้เกิดรูพรุนและเกิดซิลิคอนไนไตรด์ที่หยาบ (ลดความแข็งแรงทางกล) ดังนั้นการเกิด turbulence จากการผ่านก๊าซจะช่วยให้ก๊าซไนโตรเจนเข้าไปในรูพรุน จากรูปที่ 2.9 แสดงผลของการผ่านก๊าซไนโตรเจน 95% ไฮโดรเจน 5% ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา $1350^{\circ}C$ จะเห็นว่าในขั้นแรกของการเกิดปฏิกิริยาความเร็วในการผ่านก๊าซจะไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และพบว่าเมื่อความเร็วในการผ่านก๊าซเพิ่มขึ้นจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 2.9 แสดงผลของการผ่านก๊าซต่อการเกิดปฏิกิริยาไนไตรเดชัน [Mostafa and Arvind, 1996]

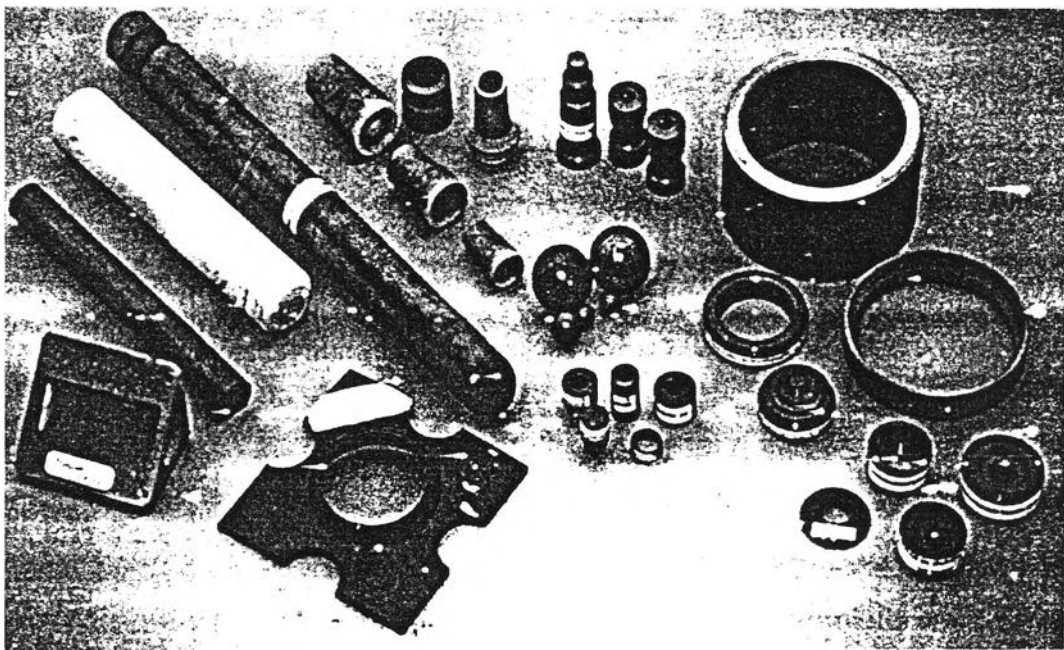
ตารางที่ 2.3 สรุปอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

ตัวแปร	อิทธิพลต่อ α - Si_3N_4	อิทธิพลต่อ β - Si_3N_4	อิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
ขนาดของผง (particle size)	อัตราส่วน α/β เพิ่มขึ้นเมื่อลดขนาดของผง		อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยการลดขนาดของผง
อุณหภูมิ (Temperature)	อุณหภูมิต่ำ ช่วยให้เกิด α - Si_3N_4 : โครงสร้างละเอียด	อุณหภูมิสูง ช่วยให้เกิด β - Si_3N_4 : โครงสร้างหยาบ	อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น
ความดัน (Pressure)	เนื้อหาของผลิตภัณฑ์จะละเอียดเมื่อเพิ่มความดัน		ขั้นแรกของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และปฏิกิริยาขั้นสุดท้ายลดลงเมื่อเพิ่มความดัน
สารปนเปื้อน (impurity)	สารปนเปื้อนส่งผลกระทบต่อเกิด SiO ซึ่งช่วยเพิ่มการเกิด α - Si_3N_4	สารปนเปื้อนส่งผลกระทบต่อเกิดเฟสของเหลว ช่วยให้เกิดเฟส β - Si_3N_4	เพิ่มการเกิดปฏิกิริยาขั้นตอนสุดท้าย และทำให้ขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยาลดลง
ไฮโดรเจน (Hydrogen)	เติม H_2 จะเพิ่มอัตราส่วน α/β		อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเติม H_2
เวลา (Time)	ในขั้นตอนแรกๆของปฏิกิริยาจะช่วยให้อัตราส่วน α/β เพิ่มขึ้น	ระยะเวลาจะทำให้อัตราส่วน α/β ลดลง	อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น
ระดับความดันของออกซิเจน (oxygen potential)	เนื้อหาของผลิตภัณฑ์จะละเอียดขึ้นเมื่อเพิ่มความดันของออกซิเจน		มีการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเล็กน้อย ขั้นตอนแรกๆของปฏิกิริยาอาจเพิ่มขึ้น เพิ่มการเกิดปฏิกิริยาในขั้นสุดท้าย
อัตราการให้ความร้อน (Heating rate)	อัตราการให้ความร้อนมีผลอย่างเด่นชัดต่ออัตราส่วน α/β		ไม่ชัดเจน ปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกๆจะส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในขั้นตอนหลัง
ขนาดของชิ้นงาน (compact size)	ไม่ชัดเจน		อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับเกรเดียนของอุณหภูมิ และเกรเดียนของส่วนผสมของแก๊สขณะทำปฏิกิริยา ซึ่งจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของชิ้นงานเพิ่มขึ้น

2.4 การใช้งานซิลิคอนไนไตรด์

ซิลิคอนไนไตรด์เป็นเซรามิกส์ที่มีการใช้งานอย่างหลากหลาย เนื่องจากสมบัติที่ดีในด้านต่างๆ จากสมบัติด้านความแข็งแรง ความแข็ง และความต้านทานการสึกกร่อนของซิลิคอนไนไตรด์การใช้งานส่วนใหญ่ของซิลิคอนไนไตรด์จึงใช้งานเป็นจำพวกอุปกรณ์ตัด (cutting tool) ลูกบด (grinding media) หัวฉีดพ่นทราย (grit blasting nozzles) จากสมบัติด้านความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และการนำความร้อนที่ดี ซิลิคอนไนไตรด์สามารถนำใช้งานในเตา (burner) หัวฉีดงานเชื่อม (welding nozzles) อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchangers)

นอกจากนี้ยังมีการใช้งานเกี่ยวกับส่วนประกอบของเครื่องจักร ได้แก่ วาล์ว (valves) เทอร์โบชาร์จเตอร์โรเตอร์ (turbo-charger rotor) แก๊สเทอร์ไบน์ (gas turbine) และ สปาร์คปลั๊ก (spark plugs) และซิลิคอนไนไตรด์ยังมีความต้านทานการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างทันทีทันใดที่ดี จึงสามารถนำมาทำเป็นอุปกรณ์ทนความร้อนในเตา, thermocouple shielding tube ในอุตสาหกรรมโลหะ ,ส่วนประกอบของ handling molten aluminium , combustion chambers ฯลฯ [William and Mark ,1994]



รูปที่ 2.10 แสดงชิ้นส่วนทางวิศวกรรมที่ผลิตจากซิลิคอนไนไตรด์ ส่วนใหญ่ใช้ในโรงหล่ออลูมิเนียม และ ชิ้นส่วนเครื่องยนต์ (Courtesy Tenmat,Ltd. ; International Syalon (Newcastle) ; and Morgan Matroc, Ltd.)