

บทที่ 2

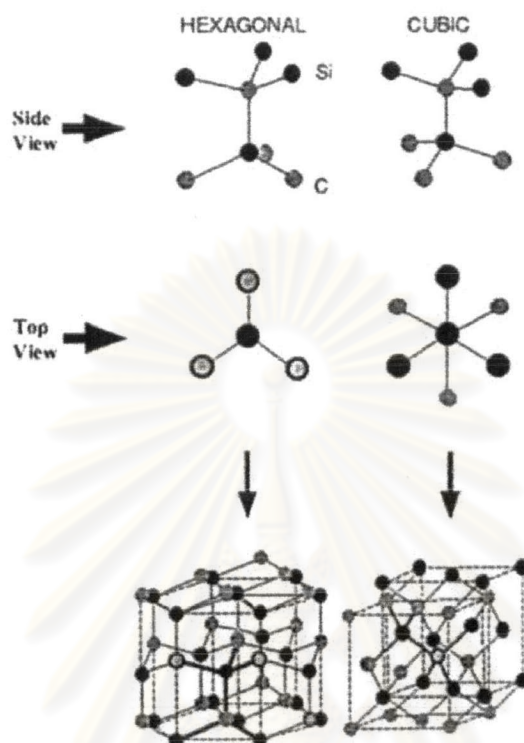
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น มีความแข็งแรงสูงที่อุณหภูมิสูง ทนทานต่อการผุกร่อน ทนทานต่อการขีดขูด มีน้ำหนักเบาเมื่อเทียบกับโลหะ และมีราคาถูกลงกว่าเมื่อเทียบกับทั้งสแตนคาร์ไบด์และซิลิกอนไนไตรด์ ดังนั้นจึงมีการนำซิลิกอนคาร์ไบด์ไปใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นวัสดุขัดถู วัสดุทนไฟ ชิ้นส่วนอุปกรณ์ในเครื่องยนต์ หรือเป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

ซิลิกอนคาร์ไบด์ตามธรรมชาติพบอยู่น้อยมากโดยอาจพบอยู่ในแร่ moissanite ซึ่งเกิดตามบริเวณภูเขาไฟ และอาจพบปะปนอยู่ในแร่ carnallite ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ดังนั้นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ใช้อยู่ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จึงเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้จากการสังเคราะห์

2.1 โครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์

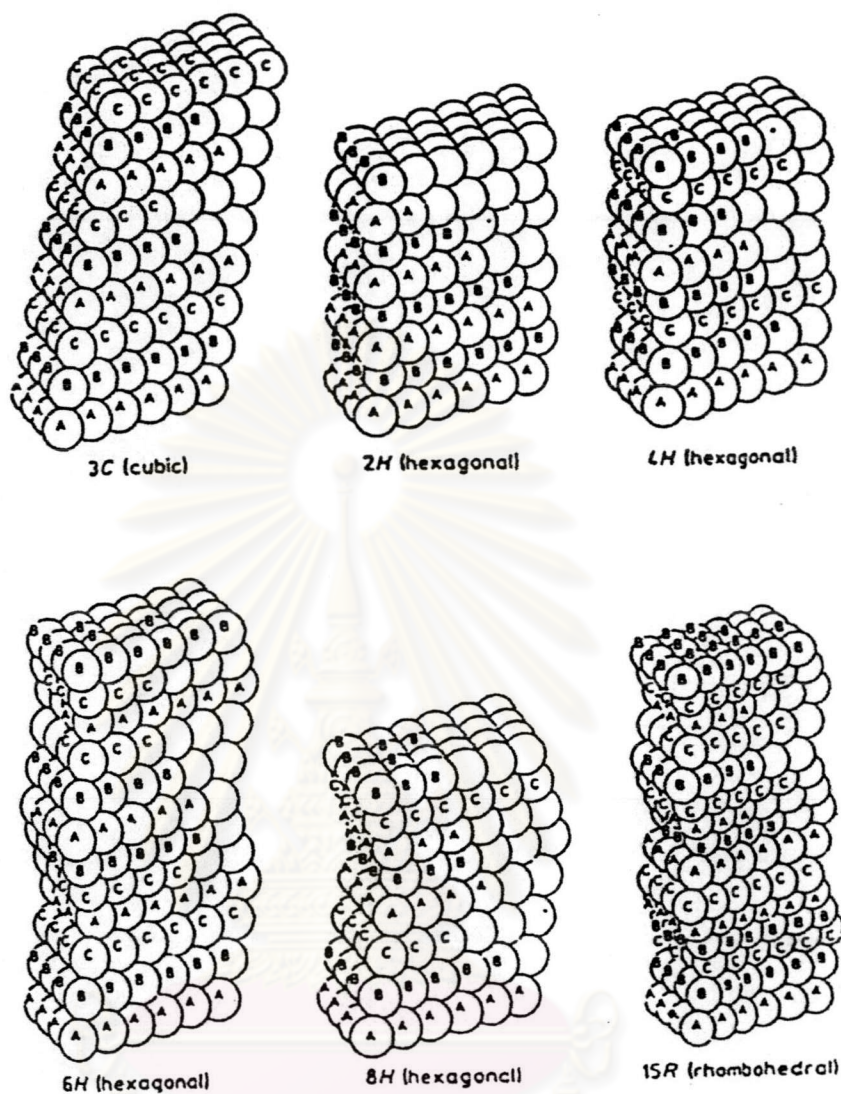
ซิลิกอนคาร์ไบด์มีโครงสร้างผลึกอยู่หลายแบบ สามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทหลัก คือ ชนิดที่มีโครงสร้างผลึกเป็นระบบคิวบิก (cubic) เรียกว่า เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ (β -SiC) และชนิดที่มีโครงสร้างผลึกเป็นนอนคิวบิก (non-cubic) เรียกว่า แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ (α -SiC) ซึ่งได้แก่ ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) และ รอมโบอีตรอล (rhombohedral) โดยโครงสร้างพื้นฐานของซิลิกอนคาร์ไบด์ประกอบด้วย การเชื่อมต่อกันของโครงสร้างเตตระอีตรอนของซิลิกอนกับคาร์บอน ประกอบกันเป็นระนาบ และซ้อนกันเป็นชั้น เมื่อเกิดการหมุนจะทำให้เกิดเป็นโครงสร้างต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.1¹



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์

Randell² ได้กำหนดสัญลักษณ์ของโครงสร้างซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยตัวเลขด้านหน้าแสดงจำนวนชั้นของอะตอมที่จัดเรียงตัวเป็นระบบเดียวกันซ้ำไปเรื่อยๆ ตัวอักษรด้านหลังได้แก่ H, R และ C แสดงโครงสร้างผลึกว่าเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอล รอมโบฮีดรอล หรือ คิวบิก ตามลำดับ การจัดเรียงซิลิกอนคาร์ไบด์แสดงดังรูปที่ 2.2

ศูนย์วิทยุทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 การจัดเรียงอะตอมของซิลิกอนคาร์ไบด์ในรูปแบบต่างๆ

2.2 กระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์²

กระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์มีหลายวิธี แต่ละวิธีจะทำให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์ ขนาด รูปร่างและการกระจายตัวของอนุภาคที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปแบ่งกระบวนการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ออกเป็น 3 วิธี Carbothermic Reaction, Polymer Conversion และ Gas Phase Synthesis

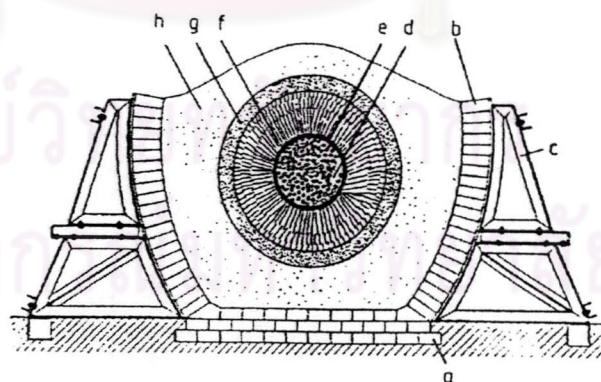
2.2.1 Carbothermic Reaction

เป็นการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์จากการทำปฏิกิริยารีดักชันระหว่างซิลิกาับคาร์บอน โดยใช้อุณหภูมิประมาณ 2200 ถึง 2400 องศาเซลเซียส ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.1



การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธีนี้เกิดโดยบังเอิญระหว่างที่ Edward G. Acheson และ T. Adison ทดลองสังเคราะห์เพชรจากคาร์บอน และดิน เมื่อนำไปเผาทำให้เกิดสารที่มีสีดำและแข็ง เขาจึงตั้งชื่อสารที่ค้นพบว่า คาร์บอนรันดัม (carborundum) เนื่องจากคาดว่าเกิดจากการทำปฏิกิริยากันของคาร์บอน และคอร์รันดัม (corundum) เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่มีความแข็งสูง ทนทานต่อการขัดสี จึงนิยมนำไปใช้งานอุตสาหกรรมเพชรพลอย และวัสดุขัดสี

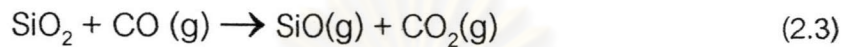
วัตถุดิบเริ่มต้นของการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธี Carbothermic Reaction ประกอบด้วยทรายแก้ว (quartz sand) ร้อยละ 58 ถึง 65 ถ่านโค้ก (petroleum coke) ร้อยละ 35 ถึง 42 เกลือ (NaCl) ร้อยละ 1 ถึง 2 โดยใส่เกลือลงไปเพื่อทำปฏิกิริยากับโลหะที่ปนเปื้อนมาจากทรายให้กลายเป็นหมุ่คลอไรด์ที่ระเหยออกไปได้ นำส่วนผสมทั้งหมดใส่ลงในเตา ลักษณะเตาแสดงดังรูปที่ 2.3



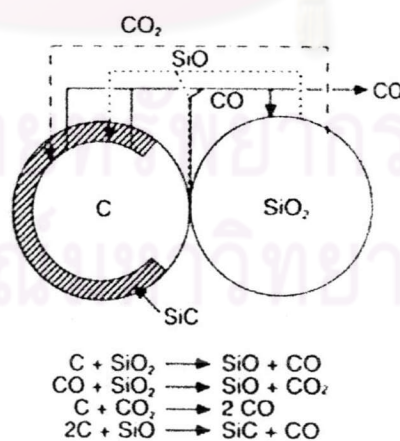
- a,b : bottom and wall construction with refractory bricks
 c : wall support
 d : graphite electrode
 e : SiC rim for electric coupling
 f : inner reaction zone
 g : outer shell of reaction zone
 h : unreacted raw material mixture

รูปที่ 2.3 โครงสร้างของเตา Acheson

ลักษณะของเตาสรางจากอิฐทนไฟมีความยาวประมาณ 10 ถึง 20 เมตร มีความกว้างและความสูงประมาณ 3 ถึง 4 เมตร ด้านล่างมีอิฐเล็กทอดทำจากกราไฟต์ ต่ออยู่กับแกนกลางซึ่งเป็นถ่านโค้กที่อัดแน่นหรือกราไฟต์ เมื่อให้ความร้อน ปฏิกิริยาจะเริ่มเกิดจากด้านในออกไปสู่ด้านนอกของเตา โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังสมการที่ 2.2 ถึง 2.5



เริ่มแรกอุณหภูมิของซิลิกาจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่อยู่ติดกัน ทำให้เกิดแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ (SiO) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังสมการที่ (2.2) จากนั้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับซิลิกาที่อยู่รอบๆ ทำให้เกิดแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการที่ (2.3) ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอนทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้นในระบบดังสมการที่ (2.4) จากนั้นแก๊สซิลิกอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิของคาร์บอนเกิดเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังรูปที่ 2.4

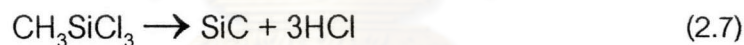
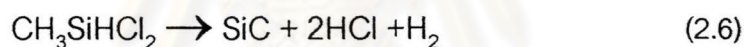


รูปที่ 2.4 แสดงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและคาร์บอน

หลังจากเผานาน 40 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เตาเย็นลง ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อยู่ด้านนอกจะทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ดังนั้นจึงถูกคัดออกแล้วนำไปผสมในส่วนผสมครั้งต่อไป ส่วนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ทำปฏิกิริยาสมบูรณ์จะถูกแบ่งออกเป็นกลุ่มๆ เพื่อนำไปบดให้ได้ขนาดและคุณภาพตามความต้องการสำหรับการใช้งานแต่ละประเภท

2.2.2 Polymer Conversion

วิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยให้ความร้อนแก่สารพอลิเมอร์ชนิดออร์แกนิกซิลิกอน (organosilicon polymer) ซึ่งมีธาตุซิลิกอน และ คาร์บอนเป็นองค์ประกอบในบรรยากาศของ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สเฉื่อย หรือสุญญากาศ สิ่งที่สำคัญสำหรับการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธีนี้ คือ สารตั้งต้นที่ใช้จะต้องมีอัตราส่วนของซิลิกอนต่อคาร์บอนใกล้เคียงกันเพื่อไม่ให้มีคาร์บอนหลงเหลืออยู่หลังจากเผาเสร็จ ตัวอย่างของสารพอลิเมอร์ที่ใช้ได้แก่ ไตรคลอโรเมทิลไซเลน ไตรคลอโรเมทิลไซเลน ซึ่งตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แสดงดังสมการที่ 2.6 และ 2.7



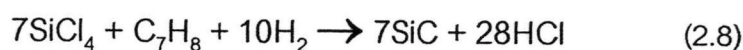
นอกจากนั้นยังมีการใช้สารพอลิเมอร์ตัวอื่นๆ เช่น พอลิคาร์โบไซเลน พอลิไซเลน และ พอลิคาร์โบไซเลน เป็นต้น

วิธีนี้สามารถสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ สามารถผลิตชิ้นงานที่มีรูปร่างใกล้เคียงกับต้นแบบ นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้โดยขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ แต่มีข้อเสียคือ ปริมาณซิลิกอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้น้อยเมื่อเทียบกับปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ การสังเคราะห์จะทำให้เกิดไอระเหยเช่น แก๊สมีเทน แก๊สไฮโดรเจน กรดไฮโดรคลอริก แอมโมเนีย เป็นต้น ซึ่งเป็นแก๊สที่เป็นอันตราย

2.2.3 Gas Phase Synthesis

เป็นวิธีที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยใช้การทำปฏิกิริยาของสารในสถานะที่เป็นแก๊ส ส่วนใหญ่ใช้สารพวกซิลิกอนเตตระคลอไรด์ ไดมethylคลอโรไซเลน

และเมทิลคลอโรไซเลน เป็นตัวให้ซิลิกอน และใช้พวกไฮโดรคาร์บอนเป็นตัวให้คาร์บอน บางครั้งมีการใช้แก๊สไฮโดรเจนเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยาด้วย ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาเช่น



ถึงแม้ว่าวิธีนี้จะสามารถผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่ไม่มีการผลิตในเชิงพาณิชย์เนื่องจากต้นทุนการผลิตสูง วิธีนี้เหมาะสำหรับการเคลือบซิลิกอนคาร์ไบด์ลงบนแผ่น substrate เช่น เคลือบซิลิกอนคาร์ไบด์ลงบนแผ่นกราฟไฟต์เพื่อใช้เป็น subceptor สำหรับการผลิตซิลิกอนเวเฟอร์

2.3 การซินเทอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่มีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงและมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในตัวเอง (self diffusion coefficient) ต่ำ ทำให้ซินเทอร์ได้ยาก ในช่วงแรกการใช้งานซิลิกอนคาร์ไบด์ถูกจำกัดการใช้งานเฉพาะเป็นวัสดุขัดสี และวัสดุทนไฟเท่านั้น

2.3.1 การซินเทอร์แบบใช้ความดัน

Alliegro และคณะ³ สามารถทำการซินเทอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ โดยให้ความดัน 10,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ระหว่างทำการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 2538 องศาเซลเซียส และเติมอะลูมิเนียมและเหล็กลงไปเป็นตัวช่วยให้เกิดการซินเทอร์ ด้วยวิธีนี้สามารถซินเทอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ความหนาแน่นร้อยละ 98 ของความหนาแน่นทฤษฎี และสามารถซินเทอร์ได้ทั้งอัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์และเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์

Prochazka⁴ พบว่าการเติมโบรอนลงไปช่วยทำให้เกิดการซินเทอร์ได้ดีขึ้น โดยเขาทำการทดลองเติมโบรอนลงไปร้อยละ 0.4 โดยน้ำหนัก แล้วนำไปซินเทอร์ที่ 1950 องศาเซลเซียส โดยให้ความดัน 10,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ปรากฏว่าสามารถซินเทอร์ชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ความหนาแน่นร้อยละ 99 ของความหนาแน่นทฤษฎี โดย Prochazka คาดว่ากลไกที่ทำให้เกิดการซินเทอร์ คือ solid state diffusion

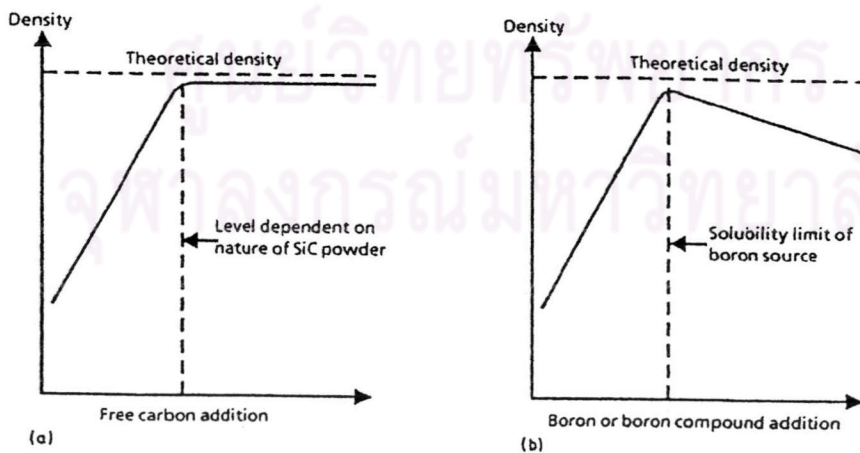
2.3.2 การซินเทอร์แบบไม่ใช้ความดัน

2.3.2.1 Solid State Sintered Silicon Carbide²⁵

Prochazka พยายามทดลองซินเทอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยไม่ใช้ความดันช่วยในการซินเทอร์ โดยดูข้อมูลจากการทดลองซินเทอร์แบบใช้ความดันเป็นต้นแบบ จากการทดลองพบว่า อัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ และเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ ขนาด submicron สามารถซินเทอร์ได้ที่อุณหภูมิ 2100 องศาเซลเซียส โดยเติมคาร์บอนลงไปร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และเติมโบรอนลงไปร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ชิ้นงานที่ได้มีความหนาแน่นร้อยละ 97 โดยทฤษฎี ซึ่งสามารถอธิบายกลไกที่ทำให้เกิดการซินเทอร์ โดยสมการ 2.9

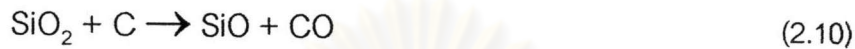
$$\gamma_{gb} = 2 \gamma_{sv} \cos(\theta/2) \quad (2.9)$$

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่มีอัตราส่วนระหว่างพลังงานผิวที่ขอบเกรน (γ_{gb}) กับพลังงานผิวระหว่างของแข็งกับไอ (γ_{sv}) สูง ทำให้เกิดการซินเทอร์ได้ยาก การที่จะเกิดการซินเทอร์ได้ dihedral angle จะต้องมากกว่า 60 องศาหรือ $\gamma_{gb} / \gamma_{sv}$ มีค่าน้อยกว่า $\sqrt{3}$ การเติมโบรอนลงไปจะช่วยลดพลังงานผิวที่ขอบเกรน โดยจะเกิด segregation ที่ขอบเกรน การเติมโบรอนลงไปมากกว่าร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ไม่สามารถเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ เนื่องจาก solubility limit ของโบรอนในซิลิกอนคาร์ไบด์มีค่าเท่ากับร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก^{2,3} ดังรูปที่ 2.5

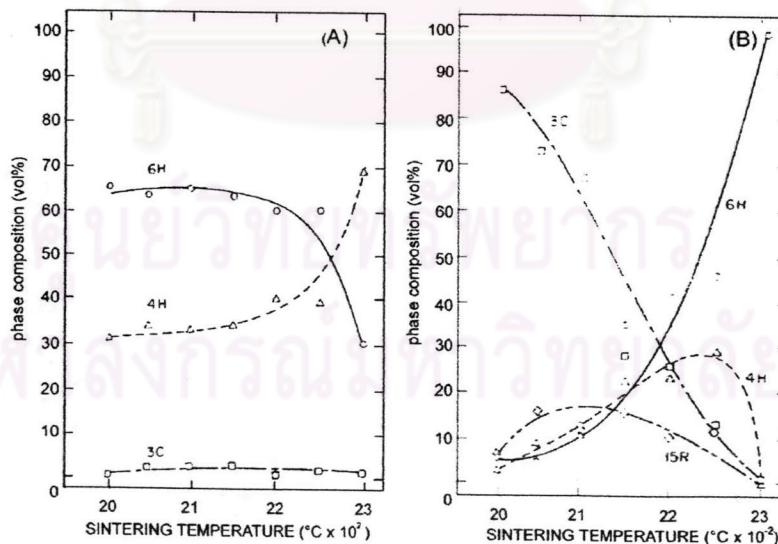


รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง a. ปริมาณคาร์บอนกับความหนาแน่น b. ปริมาณโบรอนกับความหนาแน่น⁶

โดยปกติที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์จะมีซิลิกาหุ้มอยู่ เนื่องจากเกิดออกซิเดชันที่ผิวทำให้มีค่าพลังงานผิวระหว่างของแข็งกับไอต่ำ การเติมคาร์บอนลงไป จะช่วยทำให้พลังงานผิวระหว่างของแข็งกับไอมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับซิลิกาตามสมการที่ (2.10) ช่วยลดซิลิกาที่ผิว ขณะเดียวกันคาร์บอนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับซิลิกา สามารถช่วยลดการเกิด grain growth และทำให้เกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็น equiaxed grain

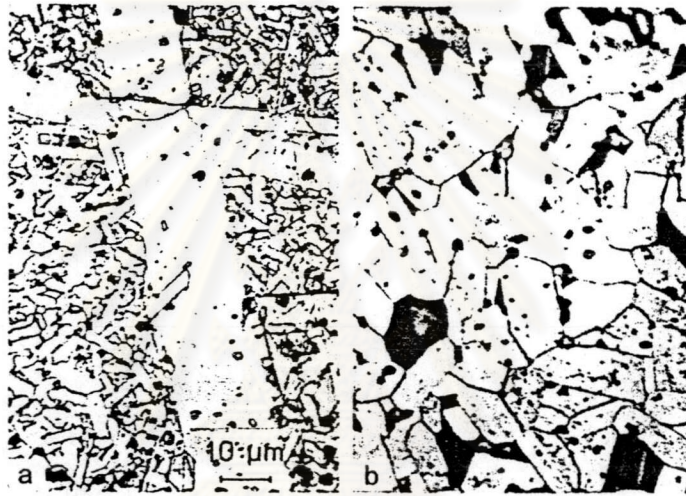


นอกจากนี้โบรอนที่เติมลงไปยังมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงด้วย อัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เติมโบรอนเมื่อนำไปซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก 6H ไปเป็น 4H ขณะที่เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เติมโบรอนเมื่อนำไปซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 2000 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเบต้าไปเป็นอัลฟา โดยเฟสที่เกิดขึ้นมีทั้ง 15R 4H และ 6H แต่เฟส 15R จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 2050 องศาเซลเซียส และเฟส 4H จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 2250 องศาเซลเซียส ขณะที่เฟส 6H จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงจากเบต้า (3C) ไปเป็นอัลฟา (6H) ทำให้เกิดเกรนที่มีลักษณะเป็นแท่งซึ่งเกิดการขยายตัวอย่างรวดเร็วทำให้เกิดเกรนโตอย่างผิดปกติ⁸



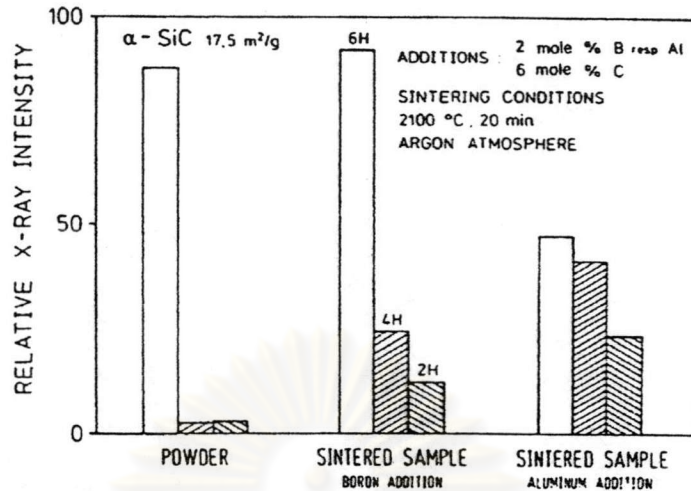
รูปที่ 2.6 เฟสของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เปลี่ยนไปที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อเติมโบรอน A. อัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ B. เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์

W.Bocker และคณะ⁹ ศึกษาการขึ้นเทอรุซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยเติมอะลูมิเนียมลงไปแทนโบรอน พบว่าสามารถขึ้นเทอรุอัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ที่อุณหภูมิ 2100 องศาเซลเซียส โดยจำเป็นต้องมีการเติมคาร์บอนลงไปเพื่อกำจัดซิลิกาที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ เหมือนกรณีการเติมโบรอน นอกจากนี้การเติมอะลูมิเนียมลงไปยังช่วยควบคุมการเกิดเกรนโตแบบผิดปกติ โดยการเติมอะลูมิเนียมลงไปจะทำให้ซิลิกอนคาร์ไบด์เปลี่ยนโครงสร้างจาก 6H เป็น 4H ช่วยยับยั้งการเกิดเกรนลักษณะเป็นแผ่นและโตแบบผิดปกติ (growth of large platelike α -SiC) ดังรูปที่ 2.7 และ 2.8



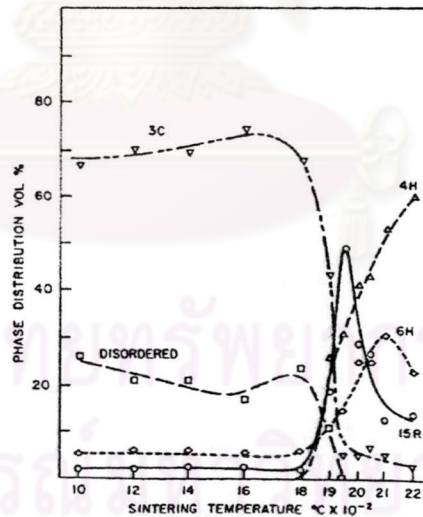
รูปที่ 2.7 โครงสร้างจุลภาคของแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ขึ้นเทอรุที่ 2090 องศาเซลเซียส นาน 20 นาที a. เติมโบรอนร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และคาร์บอนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ความหนาแน่น 3.11 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร b. เติมอะลูมิเนียมร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก โบรอนร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก และคาร์บอนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ความหนาแน่น 3.02 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.8 ปริมาณเฟสที่ต่างกันเมื่อเติมโบรอนและอะลูมิเนียม

นอกจากนี้ยังมีการทดลองเติมอะลูมิเนียมลงไปพร้อมกับโบรอนและคาร์บอน ลงไปในเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ พบว่าอะลูมิเนียมสามารถละลายเข้าไปในซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ร้อยละ 0.26 - 1 โดยน้ำหนัก ในช่วงอุณหภูมิ 1800 ถึง 2200 องศาเซลเซียส และช่วยทำให้เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์เปลี่ยนโครงสร้างจากเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นอัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ ดังรูปที่ 2.9¹⁰



รูปที่ 2.9 เฟสของเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เปลี่ยนไปที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อเติมอะลูมิเนียม

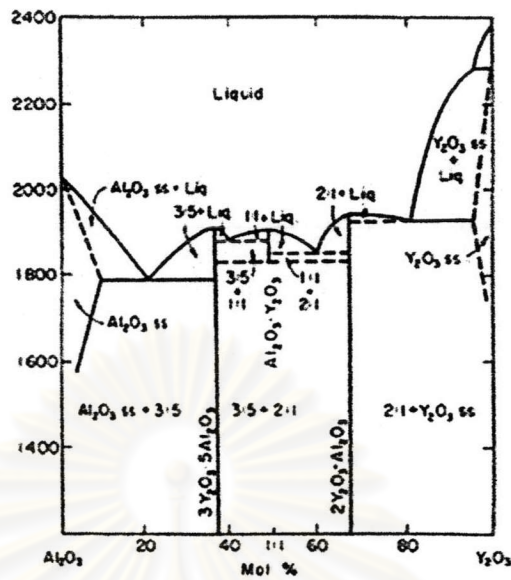
โดยในช่วง 1400 ถึง 1800 องศาเซลเซียส ปริมาณเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากคาร์บอนทำปฏิกิริยากับซิลิกาที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำให้เกิดเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ และจะมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1800 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นอัลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ และเกิดการเปลี่ยนเฟสอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ

ประมาณ 1950 องศาเซลเซียส ซึ่งลดลงมาประมาณ 100 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับ การเติมเพียงโบรอนและคาร์บอน เฟส 15R จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ 1800 ถึง 1950 องศาเซลเซียส และจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1950 องศาเซลเซียส เมื่อเฟส 15R ลดลงก็จะเกิดเฟส 4H และ 6H เพิ่มขึ้น โดย 4H จะเพิ่มขึ้นในปริมาณที่มากกว่า 6H ซึ่งการเปลี่ยนเฟสจาก 3C เป็น 4H จะทำให้โครงสร้างเปลี่ยนแปลงจากเกรนที่มีลักษณะค่อนข้างกลม (equiaxed grain) เป็นเกรนที่มีลักษณะเป็นแผ่น (platelike grain) อย่างสม่ำเสมอ ช่วยเพิ่มกลไก crack deflection ทำให้มี toughness เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเติมอะลูมิเนียมลงไปช่วยให้โครงสร้างมีความสม่ำเสมอมากกว่าการเติมเพียงโบรอนและคาร์บอน

2.3.2.2 Liquid Phase Sintered Silicon Carbide

M.Omori และ H.Takei¹¹ ทำการทดลองซินเทอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยใช้สารตัวเติมที่เป็นสารออกไซด์ โดยทดลองเติมสารที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) กับกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และอิทเทรียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Y}(\text{OH})_3$) กรดฟอร์มิก (HCOOH) ลงไปในเบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แล้วนำไปซินเทอร์ที่ 2000 องศาเซลเซียส พบว่าที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่ออิทเทรียมเป็น 5 ต่อ 5 สามารถซินเทอร์ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นร้อยละ 96.8 โดยทฤษฎี แล้วเมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่าสารตัวเติมมีส่วนประกอบของอะลูมินาและอิทเทรียม

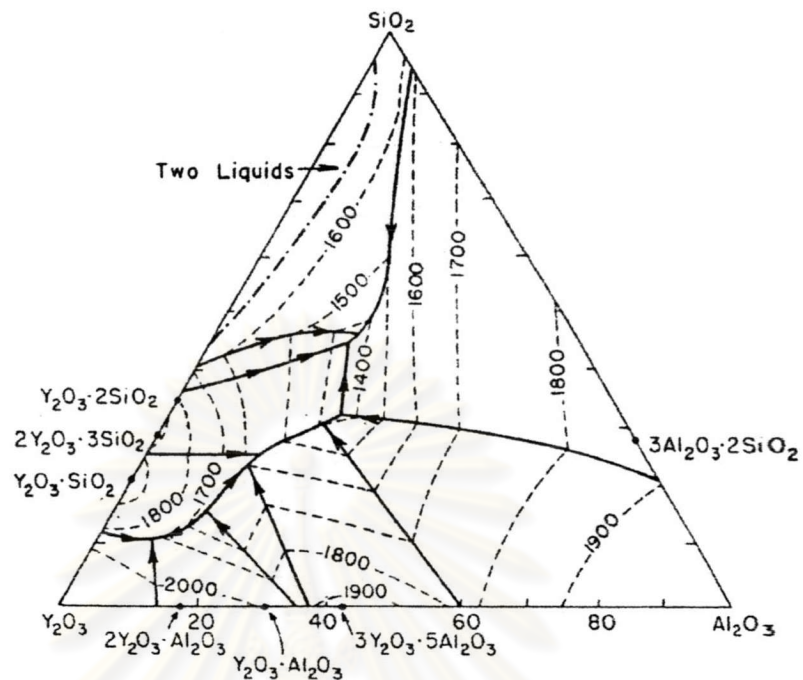
จากนั้นจึงมีการทดลองเติมอะลูมินาและอิทเทรียม เพื่อช่วยลดอุณหภูมิการซินเทอร์อย่างแพร่หลาย ซึ่งสามารถซินเทอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์ให้มีความหนาแน่นสูงในช่วงอุณหภูมิ 1850-2000 องศาเซลเซียส^{12,13} โดยอัตราส่วนของอะลูมินาต่ออิทเทรียมจะอยู่ในช่วงประมาณ 6 ต่อ 4 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่อยู่ใกล้จุดยูเทคติกที่ต่ำที่สุดของแผนภาพเฟสของอะลูมินาและอิทเทรียม ดังรูปที่ 2.10¹⁴ เมื่อนำไปซินเทอร์จะเกิด liquid phase ซึ่งช่วยในการซินเทอร์และทำให้มีความแข็งแรงและ Fracture toughness เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.10 แผนภาพเฟสของอะลูมินาและอิทเทรีย

อะลูมินาและอิทเทรียที่เติมลงไปเพื่อให้เกิด liquid phase เมื่อ liquid phase เย็นตัวลงจะตกผลึกเป็น Yttrium Aluminum Garnet (YAG) ซึ่งสัมพันธ์กับการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของ YAG ($\sim 8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) มีค่ามากกว่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำให้เกิด tensile stress ระหว่าง interface ของซิลิกอนคาร์ไบด์กับ YAG ในช่วงการเย็นตัว ซึ่ง stress ที่เกิดขึ้นทำให้ชั้นงานมี interphase boundary ที่ไม่แข็งแรง ดังนั้นจึงทำให้เกิดการแตกแบบ intergranular เมื่อเปรียบเทียบกับ การแตกของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ซินเทอร์แบบ Solid State ซึ่งแตกแบบ transgranular ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ซินเทอร์ด้วยวิธี Liquid Phase จึงมีค่า fracture toughness สูงกว่า เพราะเกิด crack deflection ไปตามขอบเกรนได้ง่ายกว่าและ residual tensile stress ที่ interphase ของซิลิกอนคาร์ไบด์กับ YAG จะทำให้เกิด microcrack ซึ่งช่วยกระจาย strain energy ทำให้ fracture toughness เพิ่มขึ้น

สำหรับ solid state sintering การมีซิลิกาอยู่ที่ผิวจะยับยั้งการซินเทอร์จึงจำเป็นต้องมีการเติมคาร์บอนลงไปเพื่อกำจัดซิลิกาออกไป ในทางตรงข้ามกับ liquid phase sintering ซิลิกาจะมีผลช่วยในการซินเทอร์^{15,16} จากแผนภาพเฟส อิทเทรีย-อะลูมินา-ซิลิกา พบว่าการเติมซิลิกาลงไปในส่วนผสมของ YAG มีผลทำให้จุดหลอมเหลวลดลง ซึ่งทำให้เกิดการซินเทอร์ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า ดังรูปที่ 2.11¹⁷



รูปที่ 2.11 แผนภาพเฟสของอิทเทรีย อะลูมินา และซิลิกา

M.Mitomo และคณะ¹⁸ สามารถขึ้นเทอร์เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์นาโนเซรามิกได้โดยให้ความดันระหว่างการขึ้นเทอร์เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ซึ่งมี ขนาด 90 นาโนเมตรที่อุณหภูมิ 1750 องศาเซลเซียส โดยเติมอะลูมินาร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก อิทเทรียร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก พบว่าสามารถขึ้นเทอร์เบต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ความหนาแน่นร้อยละ 97 ของความหนาแน่นทฤษฎี โดยอุณหภูมิขึ้นเทอร์ต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ลักษณะเกรนที่ได้จึงมีลักษณะค่อนข้างกลม (equiaxed grain) นอกจากนี้ยังมีสมบัติ superplastic deformation ที่ strain rate 5.0×10^{-4} ต่อวินาที ที่ 1700 องศาเซลเซียส

H.Miyazaki และคณะ¹⁹ พบว่าการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงไปในซิลิกอนคาร์ไบด์ร้อยละ 1 ถึง 29 โดยน้ำหนัก สามารถขึ้นเทอร์ซิลิกอนคาร์ไบด์ให้มีความหนาแน่นสูง เมื่อนำไปขึ้นเทอร์ที่ 1900 องศาเซลเซียส โดยให้ความดัน 30 เมกะปาสคาลระหว่างการขึ้นเทอร์ นอกจากนี้เมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่า แมกนีเซียมออกไซด์บางส่วนทำปฏิกิริยากับซิลิกา ซึ่งอยู่ที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์เกิดเป็นแมกนีเซียมซิลิเกต (Mg_2SiO_4)

2.4 ผลของสารตัวเติมต่อสมบัติเชิงกลของซิลิกอนคาร์ไบด์

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น มีความแข็งแรงสูง ทนทานต่อการขีดขีด แต่สมบัติต่างๆ ที่กล่าวมาก็ขึ้นกับสารตัวเติมและกระบวนการผลิตด้วย

การเติมโบรอนและคาร์บอนเพื่อช่วยในการซินเทอร์ จะต้องทำการซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 2000 องศาเซลเซียส จึงจะทำให้ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูง แต่ถ้ามีการให้ความดันจากภายนอกช่วย จะทำให้สามารถซินเทอร์ได้ที่อุณหภูมิ 1850 ถึง 1950 องศาเซลเซียส^{4,20} ชิ้นงานที่เติมโบรอนและคาร์บอนจะมีความแข็งแรงสูง ประมาณ 2800 ถึง 3400 HV⁴ เนื่องจากไม่มีเฟสอื่นปนอยู่บริเวณขอบเกรน เมื่อเกิดการแตก รอยแตกจะเกิดในลักษณะผ่านเกรนทำให้มีค่า fracture toughness ต่ำ ประมาณ 2 ถึง 4 MPa·m^{1/2}²¹ ค่าความทนแรงดัดโค้งมีค่า 270 ถึง 565 เมกะปาสคาล⁴

การเติมอะลูมิเนียมลงไปร่วมกับโบรอนและคาร์บอน สามารถช่วยปรับปรุงค่า fracture toughness ได้โดยอะลูมิเนียมจะช่วยทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก $\beta(3C)$ เป็น $\alpha(4H)$ ซึ่งมีลักษณะเกรนเป็นแท่ง จึงทำให้ค่า fracture toughness เพิ่มขึ้นสูงถึง 9 MPa·m^{1/2}²¹

การเติมอะลูมินาและอิทเทรียลงไปในอัตราส่วนโดยน้ำหนักประมาณ 6 ต่อ 4 ช่วยลดอุณหภูมิซินเทอร์ได้ เนื่องจากอะลูมินาและอิทเทรียที่เติมลงไปจะเกิด liquid phase ช่วยในการซินเทอร์ดังนั้นจึงสามารถซินเทอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2000 องศาเซลเซียส ชิ้นงานที่ได้จะมีความทนแรงดัดโค้งประมาณ 400 ถึง 650 เมกะปาสคาล^{12,16} แต่จะมีความแข็งต่ำ มีค่าประมาณ 1700 ถึง 2000 HV เนื่องจากมีเฟสอื่นซึ่งมีความแข็งน้อยกว่าปนอยู่บริเวณขอบเกรน เมื่อเกิดการแตก รอยแตกจะแตกผ่านไปตามขอบเกรนซึ่งมีความแข็งน้อยกว่า ช่วยเพิ่มกลไก crack deflection ทำให้ค่า fracture toughness เพิ่มขึ้นโดยมีค่าประมาณ 4.5 ถึง 8.3 MPa·m^{1/2}^{12,22}