

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 การผลิตซิลิคอนไนไตรด์ความหนาแน่นสูง

ซิลิคอนไนไตรด์มีสูตรทางเคมี คือ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  มีโครงสร้าง 2 รูปแบบ คือ แบบแอลฟา ( $\alpha$ ) และแบบเบตา ( $\beta$ ) สมบัติเฉพาะต่าง ๆ ทางฟิสิกส์ แสดงในตารางที่ 2.1 คือ (Ziegler, 1987)

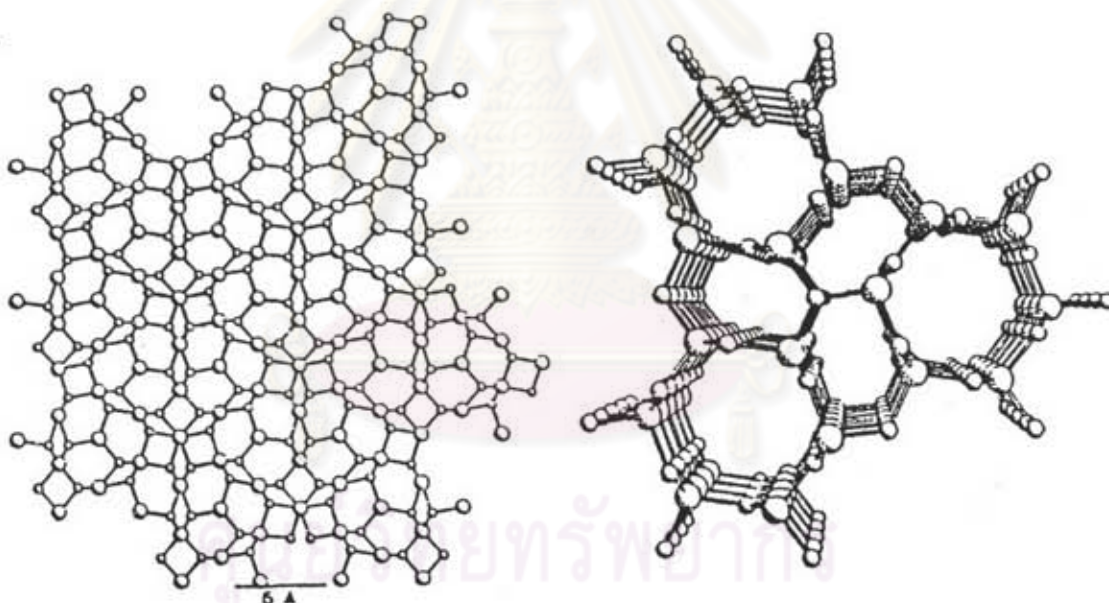
ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติ ของซิลิคอนไนไตรด์ (Ziegler, 1987)

Property	Dense $\text{Si}_3\text{N}_4$
Coefficient of thermal expansion at 20-1500 $^{\circ}\text{C}$ ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	2.9-3.6
Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	90-100% th.d.
Thermal conductivity at room temp (W/mK)	15-50
Thermal diffusivity at room temp ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.08-0.29
Specific heat ( $\text{J}/\text{kg}^{\circ}\text{C}$ )	700
Electrical resistivity at room temp ( $\Omega\text{cm}$ )	$\approx 10^{13}$
Microhardness, HV ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	1600-2200
Young's modulus at room temp (GPa)	300-330
Flexural strength at room temp (MPa)	400-950
Fracture toughness ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	1.4-8.2
Thermal stress resistance parameters	R = 300-780
R = $\sigma_f (1-\nu)/\alpha E$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) and R' = $R \cdot \lambda (10^3 \text{W}/\text{m})$	R' = 7-32

\*Theoretical density depends on the amount and composition of sintering aids  
(th.d. of pure  $\text{Si}_3\text{N}_4 = 3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ )

### 2.1.1 โครงสร้างผลึก

ซิลิคอนไนไตรด์สามารถเกิดผลึกได้ 2 รูป คือ แอลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์ ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) และ เบตา-ซิลิคอนไนไตรด์ ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระบบผลึก ระยะทางในทิศทางแกน c มีความแตกต่างกันคือ โครงสร้างแบบแอลฟามีความยาวมากกว่าแบบเบตาประมาณ 2 เท่า โครงสร้างทั้ง 2 แบบ เกิดจากการใช้มุมร่วมกันของกลุ่ม  $\text{SiN}_4$ -tetrahedra โครงสร้างซิลิคอนไนไตรด์ประกอบด้วยชั้นของอะตอมซิลิคอนและอะตอมไนโตรเจน มีลำดับเป็น ABAB.... หรือ ABCDABCD.... ตามลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเฟส เบตาและเฟสแอลฟาโดยลำดับ ชั้น AB ในเฟสแอลฟาและเฟสเบตามีลักษณะเหมือนกัน ส่วนชั้น CD เกิดจากการเลื่อนไถลของระนาบ C (Alena, 1995) ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างซิลิคอนไนไตรด์แบบแอลฟา และแบบเบตา (Alena, 1995)

เบตา-ซิลิคอนไนไตรด์ มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลที่มีความสมมาตร คือ ระยะ a เท่ากับ 0.760 นาโนเมตร และระยะ c เท่ากับ 0.2908 นาโนเมตร โครงสร้างแบบเบตา-ซิลิคอนไนไตรด์มีความสมมาตรมากกว่าและมีความเครียดน้อยกว่าแบบแอลฟา จากผลดังกล่าวทำให้แบบเบตามีความเสถียรมากกว่า การเปลี่ยนแปลงจากแบบแอลฟาเป็น

แบบเบตาสามารถสังเกตรพบได้ทั่วไป แต่การเปลี่ยนแปลงจากแบบเบตาเป็นแบบอัลฟายังไม่มี รายงานการค้นพบที่มีหลักฐานน่าเชื่อถือพอเพียง (Meisser, 1978)

โครงสร้างแอลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์มีลักษณะเหมือนรูปแบบเบตา-ซิลิคอนไนไตรด์ที่ ผิดรูป คือเป็นลักษณะแกนหมุนรอบซึ่งกันและกัน มีการเชื่อมพันธะแบบโควาเลนต์ ในทิศทาง แกน c กลุ่ม  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ซึ่งเป็นระนาบจำกัด มีรูปทรงปิรามิด เหมือนกับการเกิดของแบบเบตา ลักษณะความสมมาตรเป็นแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งมีระยะ a เท่ากับ 0.7748 นาโนเมตร และ ระยะ c เท่ากับ 0.5619 นาโนเมตร โครงสร้างที่ผิดรูปนี้ทำให้เกิดความเครียดภายใน จึงทำให้ รูปแบบแอลฟา มีความเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์น้อยกว่าแบบเบตา แต่ก็ยังเป็นลักษณะที่ สำคัญต่อกลไกการเปลี่ยนรูปของซิลิคอนไนไตรด์

ในกระบวนการผลิตผงซิลิคอนไนไตรด์หลาย ๆ รูปแบบ การเกิดเป็นกลุ่ม แอลฟามีโอกาสมากกว่า เพราะการเปลี่ยนรูปเป็นแบบเบตาเกิดขึ้นช้า ต้องเกี่ยวข้องกับ การเปลี่ยนโครงสร้างช้าใหม่อย่างมากในโครงสร้างโควาเลนต์ทั้งหมด (McColm, 1990)

กลไก 2 ประการที่นำไปสู่การเกิดรูปซิลิคอนไนไตรด์ทั้ง 2 แบบ ได้รับการ ยืนยันเป็นหลักฐานว่าขึ้นกับความแตกต่างของกลไกการเกิดปฏิกิริยาของไนโตรเจนกับซิลิคอน ดังสมการ



ในกรณีการเตรียมซิลิคอนไนไตรด์เป็นไปตามสมการ (1) อะตอมไนโตรเจน จะเคลื่อนที่ และมีพันธะ  $p\pi-d\pi$  ที่สมมาตรมากกว่า ทำให้ได้โครงสร้างแบบเบตา ( $\beta$ )

กรณีการเตรียมเป็นไปตามสมการ (2) ซิลิคอนจะแพร่ซึมผ่านทางสถานะ ของเหลวหรือก๊าซ ตรงไปสู่โมเลกุล  $\text{N}_2$  และการขัดขวางแบบสเตอริค (steric hindrance) จาก พันธะไนโตรเจน  $\text{N}\equiv\text{N}$  จะทำให้เกิดรูปแบบแอลฟาที่มีความเครียดได้มากกว่า นอกจากนี้ยังมีสิ่ง มลทินที่ลดความน่าจะมีของอะตอมไนโตรเจนลง เช่น  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งทำหน้าที่เป็นพาหะ ช่วยขนถ่ายโมเลกุลไนโตรเจน ทำให้โอกาสของการเกิดรูปแบบแอลฟา มีความเป็นไปได้สูงกว่า ในการเตรียมผงซิลิคอนไนไตรด์ด้วยวิธีทั่วไป

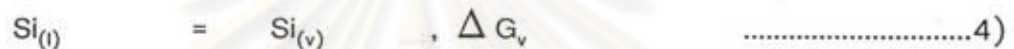


### 2.1.2 คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิก

ซิลิคอนไนไตรด์ไม่มีจุดหลอมเหลวที่แท้จริงแต่จะเกิดการสลายตัวภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่ความดัน 0.1 เมกกะพาสคาล และอุณหภูมิ 1900 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาระหว่างการสลายตัว คือ



ที่ระดับอุณหภูมิมากกว่า 1500 องศาเซลเซียส ความดันย่อย (P) เกิดขึ้นภายหลังการหลอมเหลวของซิลิคอน ดังแสดงในปฏิกิริยาสมดุลย์



ความดันไอที่เกิดจากการสลายตัวของซิลิคอนไนไตรด์ ทำให้เกิดความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลย์กับความดัน ดังสมการ

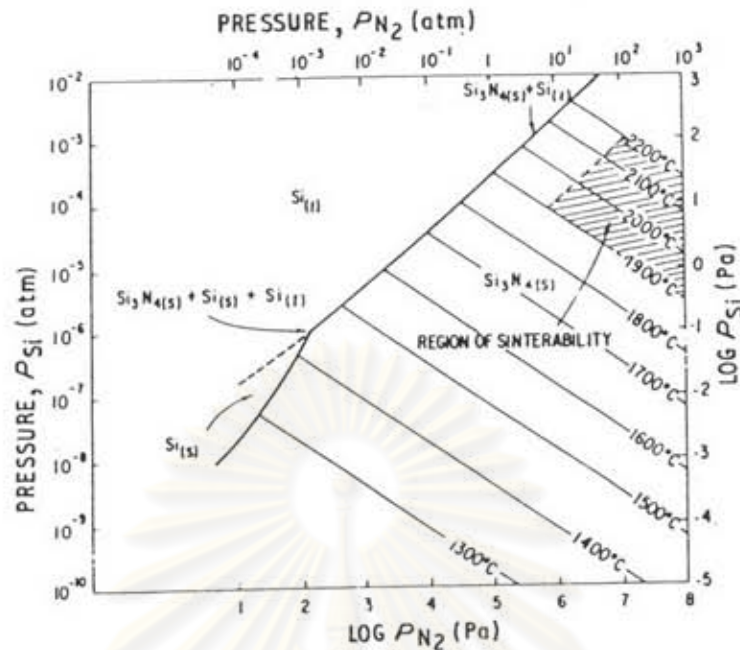
$$P_{\text{Si}}^3 \times P_{\text{N}_2}^2 = K \dots\dots\dots 5)$$

โดย K คือ ค่าคงที่สมดุลย์ และมีค่าดังนี้

$$K = \exp(-(\Delta G_f - 3\Delta G_v)/RT) \dots\dots\dots 6)$$

ความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิก แสดงในรูปที่ 2.2

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 แสดงความดันไอของซิลิคอนที่สภาวะสมดุลกับซิลิคอนไนไตรด์ (Ziegler, 1987)

ปฏิกิริยาการสลายตัวมีความสำคัญเพราะซิลิคอนไนไตรด์มีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงต้องใช้อุณหภูมิการซินเทอร์สูงมาก นอกจากนี้สัมประสิทธิ์การแพร่ซึมภายในตัวเอง (self diffusion coefficient) มีค่าต่ำ โดยเฉพาะการแพร่ซึมของไนโตรเจนในแอลฟา-ซิลิคอนไนไตรด์และเบตา-ซิลิคอนไนไตรด์ช้าที่สุดจึงเป็นชั้นควบคุมอัตราการซินเทอร์

การจัดเรียงตัวแบบสเตอริก (steric arrangement) และความเป็นกลางของอิเล็กตรอน (electron neutrality) ทำให้การซินเทอร์ซิลิคอนไนไตรด์โดยวิธีปกติไม่สามารถให้ความหนาแน่นสูงมากได้ จึงเกิดการพัฒนาคณิตศาสตร์ต่าง ๆ เช่น การใส่สารปรับปรุงคุณสมบัติ หรือใช้กระบวนการพิเศษแบบต่างๆ เช่น กระบวนการ HIP เพื่อให้สามารถผลิตชิ้นส่วนหรือผลิตภัณฑ์จากซิลิคอนไนไตรด์ได้

### 2.1.3 กระบวนการผลิตซิลิคอนไนไตรด์ความหนาแน่นสูง

กระบวนการผลิตซิลิคอนไนไตรด์ความหนาแน่นสูง โดยทั่วไปมีหลายวิธี เช่น กระบวนการ Reaction-Bonding การกดอัดด้วยความร้อน (Hot Pressing) การซินเทอร์ริง (Sintering) และ Hot Isostatic Pressing ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงกระบวนการและขั้นตอนของเทคนิคการผลิตซิลิคอนไนไตรด์ ด้วยวิธีต่าง ๆ (Ziegler, 1987)

	Reaction-bonding RBSN	Hot-pressing HPSN	Sintering SSN	Sintering SRBSN	Hot-isostatic pressing
(a)					
Starting materials	Si-powder	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -powder + additives	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -powder + additives	Si-powder + additives	→ ① Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (powder + additive)-compacts (HIPSN)
Processing steps	Moulding ↓ Nitridation ≤ 1420°C, ≥ 72 h	Hot-pressing ≥ 1700°C, ≥ 0.5 h ~ 30 MN m <sup>-2</sup>	Moulding ↓ →HIP ① Sintering ≥ 1750°C, ≥ 1 h p <sub>N<sub>2</sub></sub> ≥ 0.1 MPa ↓ →HIP ③	Moulding ↓ Nitridation ≤ 1420°C, ≥ 72 h ↓ →HIP ② Sintering ≥ 1750°C, ≥ 1 h p <sub>N<sub>2</sub></sub> ≥ 0.1 MPa ↓ →HIP ④	→ ② RBSN-parts with additives (HIPRBSN) → ③ Pre-sintered Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -parts (HIPSSN)
Final product	Final part	Machining of the final part	Final part	Final part	→ ④ Post-sintered RBSN (HIPSRBSN)
(b)					
Shrinkage (%)	0	-	~ 15	~ 5	~ 15
Post-machining	None	Intensive	Low	Low	Low
Final porosity (%)	≥ 20	~ 0	< 3	< 5	~ 0
Flexural strength (MN m <sup>-2</sup> )	~ 300 (RT-1400°C)	≥ 700 (RT-1000°C)	≥ 700 (RT-1000°C)	≥ 700 (RT-1000°C)	> 700 (RT-1000°C)

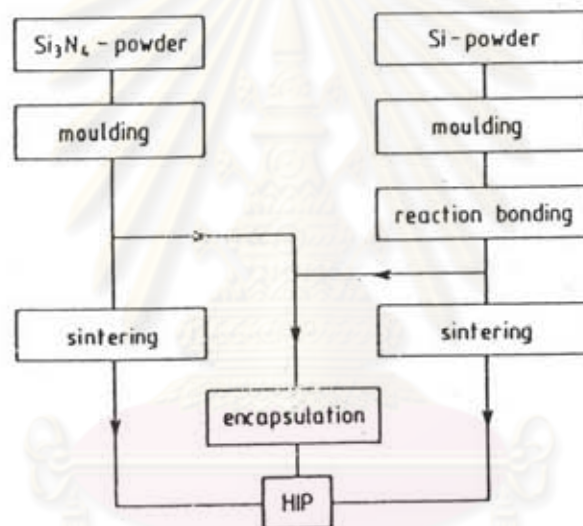
กระบวนการ Hot Isostatic Pressing (HIP) เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถผลิตซิลิคอนไนไตรด์ความหนาแน่นสูง ให้มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี รูปร่างผลิตภัณฑ์มีความซับซ้อนได้ กระบวนการ HIP เป็นวิธีที่เหมาะสมต่อการผลิตชิ้นส่วนเซรามิกเพื่องานโครงสร้าง ด้วยเหตุนี้อุปกรณ์ HIP จึงได้รับการพัฒนาให้สามารถใช้งานได้ที่ระดับอุณหภูมิมากกว่า 1700 องศาเซลเซียส การผลิตโดยวิธี HIP ไม่จำเป็นต้องอาศัยการแต่งรูปด้วยวิธีกล (machining) ยกเว้นผิวงานที่ยอมให้มีช่วงความคลาดเคลื่อน (tolerance) สูง การ HIP จึงเป็นวิธีที่สามารถทำให้รูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความเที่ยงตรงของมิติสูง

เทคนิคการขึ้นรูปซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการ HIP มี 3 วิธี ดังแสดงในรูปที่ 2.3 คือ

ก) การทำให้ผงวัสดุซิลิคอนไนไตรด์เกิดความหนาแน่น โดยการอัดให้แน่น ด้วยแม่แบบ แล้วนำไป HIP

ข) การทำให้เกิดความหนาแน่นโดยกระบวนการ Reaction-Bonding ของผงซิลิคอนก่อน แล้วนำไป HIP

ค) การนำผงวัสดุซิลิคอนไนไตรด์ไปผ่านการซินเทอริงด้วยวิธีธรรมดา ก่อน แล้วจึงนำไป HIP ภายหลัง



รูปที่ 2.3 แสดงรูปแบบเทคนิคการผลิตซิลิคอนไนไตรด์ด้วยกระบวนการ HIP แบบต่าง ๆ (Ziegler, 1987)

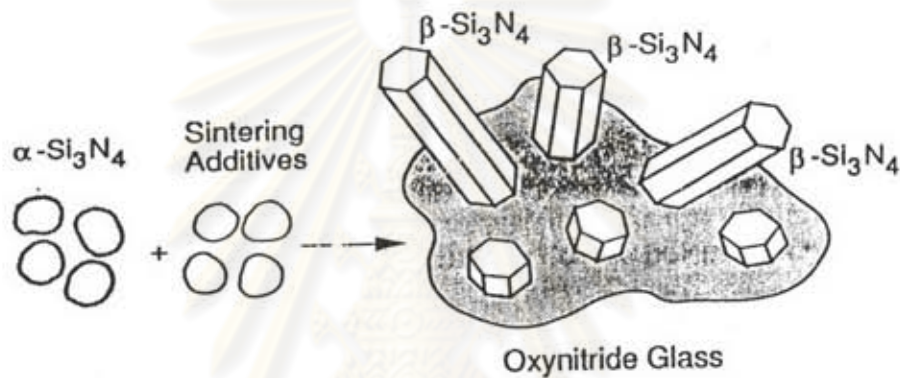
#### 2.1.4 กลไกการเปลี่ยนแปลง

การเกิดความหนาแน่นอย่างสมบูรณ์ของซิลิคอนไนไตรด์เป็นไปได้ โดยการ ใช้ขั้นตอนต่าง ๆ ประกอบกัน ดังนี้

1. ใช้ผงวัสดุความละเอียดสูง
2. ใช้ความดันภายนอกช่วยเสริมการเกิดความหนาแน่น
3. เพิ่มอุณหภูมิการซินเทอริง พร้อม ๆ กับการเพิ่มความดัน
4. ใส่สารปรับปรุงสมบัติ (additive) ช่วยให้เกิดเฟสของเหลวระหว่างการซินเทอริง



ใน 3 ขั้นตอนแรก ไม่ทำให้เกิดความหนาแน่นได้พอเพียง การใส่สารปรับปรุงสมบัติช่วยการซินเทอร์ ทำให้เกิดของเหลวที่เหมาะสมเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการทำให้เกิดความหนาแน่นของซิลิคอนไนไตรด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ระหว่างการเกิดความหนาแน่น ถ้าเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นทำให้เกิดสภาพเปียก (wetting) ที่พื้นผิวได้ดี การเกิดความหนาแน่นสามารถอธิบายได้โดยกลไกของการซินเทอร์แบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering) ซึ่งสร้างขึ้นโดย Kingery ประกอบด้วย การจัดเรียงตัวใหม่ การเกิดสารละลาย-การแพร่ซึม-การพรีซิพิเตชัน และโคอะเลสเซนซ์ (Rearrangement, Solution-Diffusion-Precipitation, Coalescence)



รูปที่ 2.4 แสดงแบบจำลองการเกิดสารละลายและการพรีซิพิเตชันในการซินเทอร์แบบเกิดเฟสของเหลวของซิลิคอนไนไตรด์ (Pyzik, 1994)

สารปรับปรุงสมบัติเกิดปฏิกิริยากับเฟสที่มีออกซิเจน เช่น ซิลิกา (silica) หรือออกซิไนไตรด์ (oxynitride) ซึ่งมักจะพบอยู่บนผิวของอนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ที่ผลิตในเชิงพาณิชย์อยู่เสมอ จะเกิดเป็นเฟสของเหลวเมื่อได้รับความร้อนจนถึงจุดหลอมตัว ถ้าปริมาณเฟสของเหลวสูงพอและมีความหนืดต่ำเพียงพอ กระบวนการจัดเรียงตัวใหม่จะเกิดขึ้นโดยแรงคาปิลลารี การเกิดความหนาแน่นในขั้นเริ่มต้นส่วนใหญ่ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของอนุภาคและความหนืดของเฟสของเหลว

การเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้กระบวนการละลาย-การแพร่ซึม-การพรีซิพิเตชันเริ่มต้น และซ้อนทับกระบวนการจัดเรียงตัวใหม่ แรงขับเคลื่อนในขั้นที่สองนี้ คือ ความสามารถในการละลายที่สูงกว่าบริเวณจุดสัมผัสของอนุภาคซึ่งเกิดจากแรงคาปิลลารี (Capillary force) และความแตกต่างของศักย์เคมีระหว่างอนุภาคขนาดเล็กและขนาดใหญ่ ช่วยส่งเสริมการละลายของอนุภาคขนาดเล็ก การแพร่ซึมของกลุ่มอนุภาคที่ละลายได้มีค่าสูงกว่าการแพร่ซึมภายในตัวเอง



ของซิลิคอนไนไตรด์ (self-diffusion) ประมาณ 10 เท่า ทำให้การเกิดความหนาแน่นมีอัตราเร็วขึ้น กลไกเหล่านี้สามารถเร่งให้เกิดเร็วขึ้นได้โดยการใช้ความดันจากภายนอก เช่น กรณี Hot Isostatic Pressing (HIP) เป็นต้น

โดยทั่วไปจะเลือกใช้ผงซิลิคอนไนไตรด์ที่มีปริมาณเฟสแอลฟาสูงมากกว่าร้อยละ 95 เนื่องจากเฟสแอลฟาไม่มีความเสถียรที่อุณหภูมิมากกว่า 1400 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนรูปไปสู่เฟสเบตาที่มีความเสถียรมากกว่า การขาดเสถียรภาพของเฟสแอลฟาช่วยเสริมการเกิดสารละลายและมีผลถึงกระบวนการเกิดความหนาแน่น ยิ่งไปกว่านั้น การพริชปีเตชันของอนุภาคที่ละลายได้มีความเกี่ยวข้องกับองค์ประกอบของเฟสของวัสดุตั้งต้น ถ้าวัสดุผงตั้งต้นมีอนุภาคเบตาอยู่จำนวนมาก อนุภาคที่ละเอียดเริ่มละลายเพราะมีศักย์เคมีสูงกว่ากลุ่มอนุภาคที่ละลายจะเริ่มพริชปีเตตอย่างต่อเนื่องบนอนุภาคเบตาเดิมที่มีความหยابกว่า ภายใต้สภาวะใกล้เคียงสมดุลในทิศทางที่มีพลังงานผิวต่ำที่สุด ทำให้เกิดเกรนรูปทรงกลมหรืออิกวิแอกซ์ (equiaxed) ขนาดใหญ่ ถ้าผงวัสดุตั้งต้นมีความเข้มข้นของเฟสเบตาต่ำ การอิมิตัวยิ่งยวดอย่างมากในเฟสของเหลวเกิดขึ้น เพราะขาดนิวเคลียสเบตาในปริมาณที่พอเพียง ผลที่เกิดขึ้นคือการเกิดนิวคลีเอชัน (Nucleation) ได้เอง และการพริชปีเตตของเกรนเบตาที่มีรูปร่างแบบแท่ง (rod-like  $\beta$  grains) รูปร่างของเกรนเบตาที่ยืดยาวนี้เป็นลักษณะเฉพาะของซิลิคอนไนไตรด์ที่มีความหนาแน่น

ขั้นที่สามของกระบวนการซินเทอร์แบบมีเฟสของเหลว คือ การโคอะเลสซ์ ซึ่งเกือบจะไม่มีส่วนสนับสนุนต่อการเกิดความหนาแน่นได้ต่อไป ในขั้นตอนนี้ความหยابของเกรนซึ่งเกิดขึ้นจากความพยายามลดแรงที่ผิว จะทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปร่างจากแบบแท่งไปเป็นโครงสร้างที่มีเกรนแบบอิกวิแอกซ์ ซึ่งเป็นลักษณะที่ไม่ต้องการ

### 2.1.5 โครงสร้างจุลภาค

โครงสร้างจุลภาคของซิลิคอนไนไตรด์ที่มีความหนาแน่น ส่วนใหญ่ประกอบด้วยโครงสร้างเฮกซะโกนอลทั้ง 2 แบบ คือ เฟสแอลฟา และ เฟสเบตา และมีเฟสซิลิเกต (silicate) หรือ ออกซิไนไตรด์ (oxynitride) แบบอะมอร์ฟัส จำนวนประมาณร้อยละ 5-20 โดยปริมาตร เกิดเป็นชั้นความหนาง ๆ ประมาณ 1-5 นาโนเมตร ตามขอบเกรน และมีความเข้มข้นสูงที่รอยต่อสามเหลี่ยมของขอบเกรน เฟสที่เกิดขึ้นตามขอบเกรนนี้มีผลต่อสมบัติของซิลิคอนไนไตรด์ที่อุณหภูมิสูง

## 2.1.6 ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของผงวัสดุ สารปรับปรุงสมบัติ และสภาวะของกระบวนการ ต่อการเกิดความหนาแน่นและโครงสร้างจุลภาค

สมบัติของผงวัสดุตั้งต้น ส่วนผสมของสารปรับปรุงสมบัติ และตัวแปรของกระบวนการซึ่งขึ้นกับเทคนิคการขึ้นรูป มีผลกระทบต่อความหนาแน่นและโครงสร้างจุลภาคของผลิตภัณฑ์ ปัจจัยสำคัญคือ แอคติวิตีของผงวัสดุ เฟส ออกซิเจน ปริมาณสิ่งมลทิน และรูปร่างลักษณะของเกรนในวัสดุตั้งต้น ประเภทและจำนวนสารปรับปรุงสมบัติ และตัวแปรของกระบวนการ เช่น อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศการซินเทอร์ ในกรณีใช้ความดันช่วยทิศทางและขนาดความดันก็มีความสำคัญต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

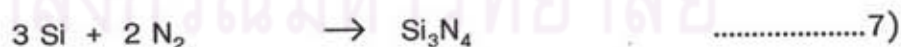
### 2.1.6.1 ผลของสมบัติของวัสดุผงซิลิกอนไนไตรด์

สมบัติต่าง ๆ ของวัสดุผง เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ปริมาณออกซิเจนในรูปของชั้นซิลิกาหรือออกซิไนไตรด์บนผิวอนุภาค จำนวนคาร์บอนสิ่งมลทินที่เป็นโลหะ และองค์ประกอบของเฟสของวัสดุตั้งต้น มีผลกระทบต่อพฤติกรรมการซินเทอร์ รูปร่างลักษณะของผงอนุภาคมีผลสำคัญต่อการเกิดความหนาแน่นของชิ้นงานกรีน (Green compact) และลักษณะการซินเทอร์ โดยทั่วไปสมบัติของวัสดุผงเหล่านี้ขึ้นกับเทคนิคการผลิตและขั้นตอนที่เกิดขึ้นภายหลังการผลิต

#### 1) วิธีการผลิตผงวัสดุซิลิกอนไนไตรด์

เทคนิคการผลิตผงซิลิกอนไนไตรด์ มีรูปแบบหลัก 4 วิธี คือ

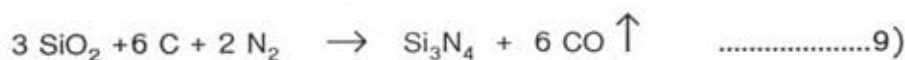
#### ก) วิธี Nitridation จากผงโลหะซิลิกอน



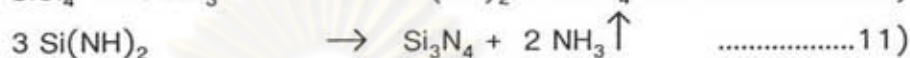
#### ข) วิธี Gas-Phase Deposition



ค) วิธี Carbo-thermal Reduction ของซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) ในบรรยากาศไนโตรเจน



ง) วิธี Precipitation ของ silicon diimide และ Thermal Decomposition



ความแตกต่างที่สังเกตได้จากเทคนิคเหล่านี้ คือ ชนิด จำนวน และปริมาณสิ่งมลทิน ขนาดและรูปร่างของอนุภาค และองค์ประกอบของเฟส การปรับเปลี่ยนสภาวะของกระบวนการผลิตอาจทำให้คุณสมบัติของผงวัสดุที่ผลิตได้เปลี่ยนไป เช่น องค์ประกอบของเฟส ดัชนีของผลึก และรูปร่างของอนุภาค คุณสมบัติของผงวัสดุที่ผลิตได้จากวิธี ก) ถึง ง) แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติทั่วไปของผงซิลิคอนไนไตรด์ด้วยเทคนิคการผลิตต่าง ๆ

Technique	Nitridation of Si	Vapour phase deposition	Carbo-thermal reduction	Diimide precipitation
Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	8-25	3.7	4.8	9.1
O (wt%)	1.0-2.0	1.0	1.6	1.4
C (wt%)	0.14-0.4	-	1.05	0.1
$\Sigma \text{Fe,Al,Ca}$ (wt%)	0.07-0.15	0.03	0.06	0.006
Crystallinity (%)	100	60	100	100
$\alpha/(\alpha+\beta)$ (%)	95	95	95	86
Morphology	equiaxed	equiaxed + rodlike	equiaxed+rodlike	equiaxed

## 2) ความละเอียดของผงวัสดุ

พื้นที่ผิวจำเพาะส่วนใหญ่ขึ้นกับขั้นตอนภายหลังการผลิต ตัวอย่างเช่น การเพิ่มพื้นที่ผิวโดยการบดให้มีพื้นที่เท่ากับ 25 ตารางเมตรต่อกรัม การเพิ่มความละเอียดของผงวัสดุมีผลต่อพฤติกรรมที่เกิดความหนาแน่น โดยผงวัสดุตั้งต้นที่มีความละเอียด



กว่า จะมีความหนาแน่นภายหลังการซินเทอร์สูงกว่า ทั้งนี้การเพิ่มพื้นที่ผิวมักจะมีความเกี่ยวข้องกับ การเพิ่มขึ้นของปริมาณออกซิเจนอย่างใกล้ชิด

### 3) ปริมาณออกซิเจน

ปริมาณออกซิเจนที่ สูงกว่า มีผลต่อการเพิ่มปริมาณเฟสของ เหลวและเสริมกระบวนการจัดเรียงตัวใหม่ และการแพร่ซึมสำหรับผงวัสดุที่มีขนาดเกรนหนายบ กว่า ผลของปริมาณออกซิเจนนี้มีความเด่นชัดในกรณีที่ผงวัสดุมีเกรนละเอียด

### 4) ปริมาณคาร์บอน

ผลของคาร์บอนอิสระซึ่งตรวจพบว่ามีปริมาณสูงในวิธีการ ผลิตซิลิคอนไนไตรด์แบบ ค) เป็นตัวลดปริมาณออกซิเจน โดยการเกิดปฏิกิริยากับพื้นผิว อนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ที่มีความเข้มข้นของออกซิเจนสูง เกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) หรือซิลิคอนออกไซด์ (SiO) ที่ระเหยได้ ด้วยเหตุนี้การเกิดเฟสของเหลวจึงมีอุปสรรค เพราะ ปริมาณและองค์ประกอบของเฟสของเหลวเปลี่ยนไป

### 5) ปริมาณสิ่งมลทิน

ความบริสุทธิ์ของผงวัสดุตั้งต้นขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของสาร ที่ใช้ในการผลิต เทคนิคการผลิต และขั้นตอนของกระบวนการที่ตามมาภายหลัง โดยทั่วไป ปริมาณสิ่งมลทินของวิธีการผลิตแบบ ข) และ ง) ต่ำกว่าวิธี ก) และ ค) สิ่งมลทิน เช่น อัลคาไลน์ อัลคาไลน์เอิร์ธเมทัล และสารประกอบของอะลูมิเนียมหรือเหล็ก ทำให้เกิดเฟสของ เหลวที่มีความหนืดต่ำ ลักษณะเช่นนี้เป็นผลเชิงบวกต่อพฤติกรรมที่เกิดความหนาแน่น แต่ เป็นผลเสียต่อสมบัติที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้สิ่งมลทินอาจจะนำไปสู่การเกิดอินคลูชัน (inclusion) เช่น WC, SiC และ FeSi ซึ่งอาจจะลดกำลังวัสดุลงได้

### 6) องค์ประกอบของเฟส

ปริมาณความเข้มข้นของเฟสแอลฟาสูง ๆ ช่วยเสริมการเกิด ความหนาแน่นและการเกิดเกรนแบบเบตาที่มีรูปร่างเป็นแท่งยาว สัดส่วนของลักษณะรูปร่าง (aspect ratio, a) ของเกรนเบตาที่มีรูปร่างยาวในรูปของฟังก์ชันสัดส่วนแอลฟาต่อเบตา ( $\alpha/\beta$ ) ในผงวัสดุตั้งต้น คือ

$$a = 1 + \alpha/\beta \dots\dots\dots 12)$$

ส่วนของวัสดุผงที่เป็นแบบอะมอร์ฟัส (amorphous) เช่น กรรมวิธีการผลิตแบบ ข) แสดงแอกติวิตีของการซินเทอร์ได้สูงกว่า เนื่องจากเกิดการละลายของ เฟสอะมอร์ฟัสในเฟสของเหลวระหว่างการซินเทอร์ หรือเกิดอนุภาคแอลฟาขนาดเล็กมาก พรีซิพิเตตจากเฟสอะมอร์ฟัสที่มีอยู่ก่อน อย่างไรก็ตามชิ้นงานกรีนที่ได้จากการกดอัดมีลักษณะ ไม่ดี เพราะรูปร่างของอนุภาคไม่เอื้ออำนวย

### 7) รูปร่างของอนุภาค

รูปร่างอนุภาคทำให้เกิดผล 2 ประการ คือ ประการแรก ส่วน ของผงวัสดุที่มีรูปร่างแท่งยาวหรือไฟเบอร์ ในการผลิตวิธี ข) และ ค) ทำให้ชิ้นงานกรีนมีความ หนาแน่นต่ำ ประการที่สอง คือ เปลี่ยนแปลงลักษณะการซินเทอร์ ผลของรูปร่างอนุภาคแบบยาว ทำให้เกิดการหดตัวสูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับรูปร่างอนุภาคแบบอิกวิแอกซ์ จึงเป็นปัญหาต่อ การซินเทอร์ชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อน และการเกิดความหนาแน่นจะเกิดในช่วงระยะอุณหภูมิที่ แคบกว่า พฤติกรรมเช่นนี้เชื่อได้ว่ามีสาเหตุมาจากการขัดขวางการจัดเรียงตัวใหม่ เพราะรูปร่าง ของเกรนไม่เหมาะสม ตำแหน่งของการจัดเรียงตัวใหม่และขั้นตอนการละลาย-การพรีซิพิเตชัน ของการซินเทอร์แบบเกิดเฟสของเหลว อัตราการละลายอาจจะเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผง วัสดุจากการผลิตวิธี ก) โดยมีสัดส่วนปริมาตรต่อพื้นที่ผิวสูงกว่า และบางที่สิ่งบกพร่องภายใน โครงร่างผลึก (lattice) มีปริมาณสูงกว่า ซึ่งลักษณะการเกิดความหนาแน่นแบบนี้จะยากต่อการ ซินเทอร์ชิ้นงานขนาดใหญ่

เพื่อให้การผลิตชิ้นงานมีความหนาแน่นสูง โครงสร้างจุลภาคมี ลักษณะตามต้องการ และมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี สมบัติของวัสดุผงควรมีลักษณะดังแสดงใน ตารางที่ 2.4 คือ พื้นที่ผิวจำเพาะสูง ปริมาณเฟสแอลฟาสูง ปริมาณออกซิเจนบนพื้นผิว ประมาณร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ปริมาณคาร์บอนและสิ่งมลทินต่ำ และมีรูปร่างของอนุภาค ตั้งต้นแบบอิกวิแอกซ์ แต่อย่างไรก็ตามความสำคัญของสมบัติวัสดุผงจะลดลงเมื่อใช้กระบวนการ ซินเทอร์แบบกดอัดด้วยความร้อนแทนที่การซินเทอร์แบบปกติ และจะมีความสำคัญน้อยลงมาก เมื่อใช้กระบวนการ HIP

ตารางที่ 2.4 แสดงผลของสมบัติของผงวัสดุต่อกลไกการซินเทอร์และสมบัติเชิงกล (Ziegler, 1987)

Powder Characteristics	Sintering mechanisms		Mechanical Properties	
	Rearrangement	S-D-P*	RT	HT
High specific surface area	+	++		++
Spherical particle morphology	+	0		+
High O content	++	++	+	-
High C content	-	-		-
High impurity content	++	++	+	-
High $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> content	0	++		++
High amorphous constituents	-	+		+

\* S-D-P : Solution-Diffusion-Precipitation

+ : positive effect/promotion

0 : indifferent/unknown effect

- : negative effect

#### 2.1.6.2 ผลของสารปรับปรุงสมบัติ

ชนิดและปริมาณสารปรับปรุงสมบัติ เป็นตัวกำหนดอุณหภูมิที่เริ่มต้นการเกิดความหนาแน่นและอัตราการซินเทอร์ทั้งในกรณีที่มีการใช้ความดันและไม่ใช้ความดัน นอกจากนี้ยังเป็นตัวกำหนดรูปร่างเกรนเบตาและลักษณะของเฟสที่เกิดตามขอบเกรน ซึ่งควบคุมสมบัติที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นลักษณะของเฟสที่สองที่เกิดขึ้นจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณา

อุณหภูมิการอ่อนตัวของสารปรับปรุงสมบัติกับซิลิกา ปริมาณและความหนืดของเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิซินเทอร์ ความสามารถในการละลายของไนโตรเจน และความสามารถในการเปียกบนพื้นผิว (wettability) ของซิลิคอนไนไตรต์โดยเฟสของเหลว ลักษณะเหล่านี้มีความเกี่ยวข้องกับใกล้ชิดกับความเข้มข้นของซิลิกาบนผิวอนุภาคซิลิคอนไนไตรต์และปริมาณสิ่งมลทินของวัสดุผงตั้งต้น



สารปรับปรุงสมบัติ แบ่งเป็น 3 กลุ่ม คือ

ก) โลหะออกไซด์ และส่วนผสมของออกไซด์ที่ไม่ทำให้เกิดสารละลายของแข็ง (Solid solution) กับซิลิคอนไนไตรด์ เช่น  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $SrO$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $ZrSiO_4$  เป็นต้น โดยมากผลิตภัณฑ์ทางการค้ามีการใส่สารปรับปรุงสมบัติ เช่น  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  หรือส่วนผสมระหว่าง  $Y_2O_3$  และ  $Al_2O_3$  ออกไซด์เหล่านี้เกิดปฏิกิริยากับซิลิคอนไนไตรด์ของอนุภาค เกิดเป็นเฟสของเหลวลักษณะคล้ายอะมอร์ฟัสหรือตกผลึกหลงเหลืออยู่ตามขอบเกรนภายหลังการเย็นตัว

ข) สารออกไซด์หรือไมซ์ออกไซด์หรือส่วนผสมที่ทำให้เกิดสารละลายของแข็ง เช่น  $BeO$ ,  $Al_2O_3 + AlN$ ,  $AlN + Y_2O_3$ ,  $BeSiN_2$  ในกรณีของสารเหล่านี้ เฟสของเหลวเกิดจากปฏิกิริยาของสารปรับปรุงสมบัติและซิลิกาที่อยู่บนผิวของอนุภาคซิลิคอนไนไตรด์ละลายในของเหลว สารละลายของแข็งซิลิคอนไนไตรด์จะพริชิตีเตดร่วมกับสารปรับปรุงสมบัติในปริมาณที่แน่นอนจำนวนหนึ่ง ดังนั้นปริมาณและองค์ประกอบทางเคมีของเฟสของเหลวจะค่อย ๆ เปลี่ยนไปที่ละน้อย ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ในกลุ่มนี้ คือ  $SiAlON$  และ  $SiBeON$  ซึ่งมีการผลิตในเชิงพาณิชย์

ค) สารที่ไม่ใช่ซิลิคอนไนไตรด์หรือส่วนผสม เช่น  $Mg_3N_2$ ,  $Be_3N_2$ ,  $ZrN$ ,  $ZrC$ ,  $Zr + AlN$  สารปรับปรุงสมบัติกลุ่มนี้ใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติที่อุณหภูมิสูงโดยเลี่ยงไม่ให้เกิดเฟสของเหลวที่มีความหนืดต่ำตามขอบเกรน

### 2.1.6.3 ผลของสภาวะของกระบวนการ

พารามิเตอร์ที่สำคัญของกระบวนการ คือ อุณหภูมิ เวลา บรรยากาศ และความดัน โดยทั่วไปอุณหภูมิที่สูงกว่าและเวลาซินเทอร์ที่นานกว่า ช่วยเสริมการเกิดความหนาแน่น แต่เวลาที่นานเกินไปที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการโตของเกรน และนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเกรนเป็นแบบอควิแอกซ์ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคนี้ทำให้กำลังวัสดุ (strength) ลดลง เมื่อใช้ระยะเวลาจนถึงแม้ความหนาแน่นจะยังคงมีค่าเท่าเดิม

สภาวะที่สำคัญของการ HIP คือการใช้ความดันไอโซสแตติกที่สูงมากซึ่งส่งผ่านโดยก๊าซที่ถูกกดอัด

อุณหภูมิตัวแปรสำคัญที่ถูกควบคุมได้ง่ายที่สุด การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะเปลี่ยนอัตราเร็วของการชนเทอร์ และผลของอุณหภูมิต่อแต่ละอัตรากำหนดได้โดยสมการของอาร์เรเนียส ถ้ากระบวนการทั้งหมดได้รับผลกระทบเหมือน ๆ กัน ผลโดยรวม คือการเปลี่ยนแปลงอัตราการชนเทอร์ แต่ถ้าการเติบโตของเกรนเปลี่ยนไปมากกว่าการแพร่ซึมของช่องว่าง (Vacancy diffusion) ลักษณะโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจจะเปลี่ยนไป การให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะช่วยคงลักษณะเกรนที่ละเอียด เพราะการหดตัวเกิดก่อนเวลาที่การเติบโตของเกรนจะเกิดขึ้น การหดตัวและการเติบโตของเกรนเป็นอิสระต่อกันแต่มีความสัมพันธ์กัน และการให้อัตราความร้อนที่เร็วอาจจะให้ผลลัพธ์แตกต่างกันมากกว่าการให้ความร้อนแบบช้า ๆ



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.2 กระบวนการอัดขึ้นรูปแบบไอโซสแตติก

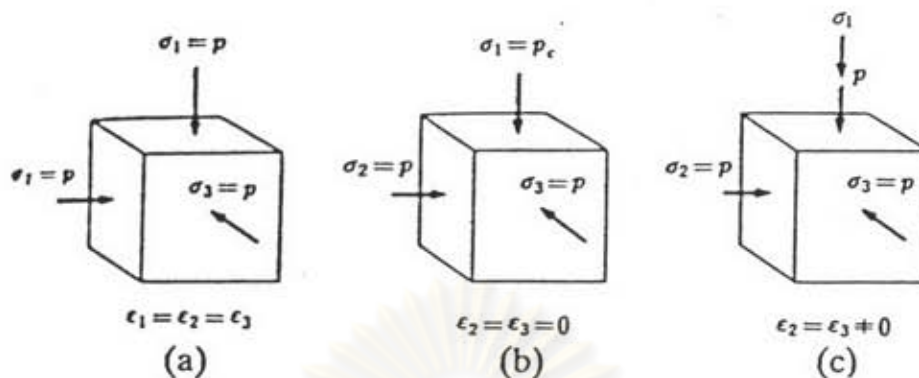
เมื่อผงวัสดุภายในแม่แบบถูกกดอัดภายใต้ความดัน กระบวนการอัดแน่นสามารถเกิดขึ้นได้จากการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของอนุภาคแบบอิลาสติก และแบบพลาสติก หรือการแตกหัก (Koizumi, 1987)

ปรากฏการณ์ต่าง ๆ นี้จะเกิดขึ้นทับกัน อนุภาคของวัสดุที่เปราะมีแนวโน้มที่จะแตกหักมากกว่าที่จะเปลี่ยนรูปร่างแบบพลาสติก อนุภาคของวัสดุประเภทเซรามิกมีความแข็งมาก ดังนั้นอนุภาคจะเปลี่ยนรูปร่างแบบอิลาสติกเพียงอย่างเดียว แต่ถ้ามีอนุภาคที่สองซึ่งสามารถเปลี่ยนรูปร่างแบบพลาสติกได้รวมอยู่ด้วย การแตกหักก็จะไม่เกิดขึ้น

การอัดขึ้นรูปแบบไอโซสแตติก เป็นลักษณะของการกดอัดด้วยความดันที่เท่ากันทุกทิศทาง มีหลักการคือ การส่งผ่านแรงดันโดยของไหล และจากกฎของปาสคาล (Pascal's Law) พฤติกรรมของอนุภาคเมื่อได้รับแรงดันขึ้นกับจำนวนทิศทางของแรงที่ได้รับ การให้แรงดันอย่างเท่ากันทุกทิศทางจึงเป็นวิธีที่ดีในการขึ้นรูปวัสดุที่มีลักษณะเป็นผงให้เป็นชิ้นงาน เพื่อให้มีการหดตัวเท่ากันทุกทิศทาง แรงอัดแบบไอโซสแตติกที่แท้จริงจะทำให้ปริมาตรลดลงโดยไม่ได้รับแรงเฉือน หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบผิดรูป (Reed, 1988)

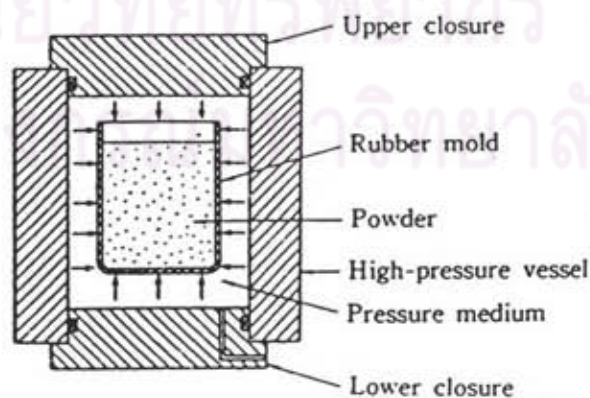
ผงวัสดุที่ขึ้นแบบด้วยการกดอัดแบบไอโซสแตติก เช่น Cold Isostatic Pressing (CIP) หรือ Hot Isostatic Pressing (HIP) ในขั้นเริ่มต้นผงวัสดุจะถูกปิดล้อมอยู่ภายในแม่แบบยาง โลหะ หรือ แก้ว เมื่อให้ความดันไอโซสแตติกล้อมรอบ ในกรณีของการ CIP ถ้าความหนาแน่นของผงวัสดุที่ถูกปิดล้อมอยู่ภายในแม่แบบที่มีความหนาสม่ำเสมอและกำลังวัสดุ (strength) น้อยพอที่จะไม่ค้ำแข็งได้ ก็สามารถสมมุติได้ว่าทุก ๆ ส่วนของผงวัสดุได้รับความดันไอโซสแตติกแบบเดียวกัน คือ ความเค้นหลัก (Principal stress) ทุกแนวแกนเท่ากับ ความดัน ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = P$ ) ดังรูปที่ 2.5 ดังนั้น จึงสมมุติให้รูปร่างของชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปแล้ว มีรูปร่างคล้ายคลึงกับรูปร่างบรรจุตอนเริ่มต้น ซึ่งเป็นสถานะความดันไอโซสแตติกอย่างแท้จริง แต่เพราะสถานะของผงวัสดุที่อัดตัวกันอยู่เปลี่ยนแปลงจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่งและกำลังวัสดุของแม่แบบหรือแคปซูลไม่อาจจะละทิ้งได้ จึงทำให้สถานะของความเค้นไม่ใช่แบบไอโซสแตติกที่แท้จริง การกระจายของความหนาแน่นจึงไม่เท่ากันตลอดชิ้นงาน ด้วยเหตุดังกล่าวจึงอาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้รูปร่างของชิ้นงานมีความคลาดเคลื่อนจากแม่แบบได้





รูปที่ 2.5 แสดงความเค้นและความเครียดที่เกิดขึ้นระหว่างการขึ้นรูปแบบ (a) Isostatic pressing (b) Metallic molds (c) Triaxial compression molding (Koizumi, 1987)

การอัดขึ้นรูปแบบ CIP มี 2 ประเภท คือ ประเภทที่แม่แบบสัมผัสกับของเหลวที่ส่งผ่านแรงดัน (wet bag) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และประเภทที่แม่แบบไม่สัมผัสกับของเหลวที่ส่งผ่านแรงดัน (dry bag) ความแตกต่างของ 2 วิธีนี้ คือ ประเภทที่แม่แบบสัมผัสของเหลว ใช้กับการอัดชิ้นงานจำนวนน้อย ๆ ชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ สามารถใช้แรงดันได้สูง (20.7-689 เมกกะปาสคาล) ต้นทุนในการอัดและอุปกรณ์ราคาถูก แต่ในกรณีที่แม่แบบเกิดการรั่ว จะมีสิ่งมลทินเจือปนในสารตั้งต้นและในของเหลวที่ใช้ส่งผ่านแรง สำหรับประเภทแม่แบบไม่สัมผัสของเหลว สามารถให้อัตราการผลิตสูงจากการกดอัดด้วยระบบอัดโนมิติหรือกึ่งอัดโนมิติ ไม่มีสิ่งปนเปื้อน รูปร่างของชิ้นงานที่ได้มีขนาดแน่นอน แต่ไม่สามารถอัดชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่มากได้ ใช้ความดันในช่วงต่ำไม่เกิน 276 เมกกะปาสคาล (Reed, 1988)



รูปที่ 2.6 แสดงแผนภาพการอัดขึ้นรูปแบบไอโซสแตติกประเภทแม่แบบสัมผัสของเหลว (Koizumi, 1987)

ปริมาณการอัดตัวของชิ้นงานขึ้นกับ ลักษณะเฉพาะของแกรนูล ขนาด และรูปร่าง  
ของตัวอย่าง เทคนิคการใส่อนุภาคลงในแบบ รวมถึงลักษณะและความแรงของความดันที่ใช้ใน  
การอัดขึ้นรูป



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.3 กระบวนการ HIP

### 2.3.1 ประวัติการวิจัยและพัฒนากระบวนการ HIP

HIP (Hot Isostatic Pressing หรือ Hot Isostatic Processing) เกิดขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1955 โดยคณะนักวิจัย จำนวน 4 คน คือ Dayton, Saller, Paprocki และ Hodge แห่ง Battelle Memorial Institute ในประเทศสหรัฐอเมริกา ภายใต้โครงการวิจัยผลิตเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ ซึ่งได้รับการสนับสนุนโดยคณะกรรมการด้านพลังงานปรมาณูแห่งสหรัฐอเมริกา

เทคนิคที่ใช้ผลิตเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ในเวลานั้น อาศัยหลักการเกิดพันธะโดยการแพร่ซึม (Diffusion bonding) และเมื่อมีการใช้ความดันจากภายนอกเข้าเสริม จะเรียกว่า "Gas Pressure Bonding" ในระยะเริ่มแรก อุปกรณ์เป็นประเภทให้ความร้อนภายนอก แต่เพราะข้อจำกัดด้านอุณหภูมิ ความดัน และขนาด จึงทำให้มีการพัฒนาเป็นแบบให้ความร้อนจากภายใน ซึ่งคล้ายคลึงกับอุปกรณ์ HIP ที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน แต่ไม่ประสบความสำเร็จด้านพัฒนาความดันสูง เพราะอุปกรณ์ทำงานได้ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส และความดัน 69 เมกกะปาสคาล เท่านั้น

ในช่วงต้นปี ค.ศ. 1960 การวิจัยด้านปรากฏการณ์ถ่ายเทความร้อนภายใต้ความดันสูงเริ่มต้นขึ้น มีการพัฒนานวนป้องกันการพาความร้อน ทำให้อุปกรณ์สามารถทำงานได้ภายใต้สภาวะบรรยากาศ ที่ระดับอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และความดัน 100 เมกกะปาสคาล ช่วงเวลาดังกล่าวทำให้เกิดการปรับเปลี่ยนเทคโนโลยี HIP ที่สำคัญหลายประการ

การใช้ HIP เพื่อขึ้นเทอร์มอสตัทครั้งแรก คือ การขึ้นเทอร์มอสตัทเบอริเลียมที่มีราคาแพง เพราะการผลิตชิ้นส่วนเบอริเลียมที่มีรูปร่างซับซ้อนโดยใช้วิธีทางโลหะผงวิทยาแบบธรรมดามีความยากมาก การคำนึงด้านกำลังวัสดุที่ต้องทนต่อความเค้นสูงในขณะนั้นไม่มีความสำคัญเท่ากับการลดความสูญเสียจากการปรับแต่งชิ้นงานด้วยวิธีทางกล (machining) ต่อมาในช่วงกลางปี ค.ศ. 1960 เริ่มมีความพยายามใช้เทคโนโลยี HIP เพื่อการผลิตเชิงพาณิชย์ ด้วยการขึ้นรูปผงโลหะเพื่อใช้งานที่ความเร็วรอบสูง (high speed steel) โดยบริษัท Kennametal นอกจากนี้ยังมีการวิจัยและพัฒนากระบวนการ HIP เพื่อใช้กำจัดสิ่งบกพร่องจากงานหล่อปรับปรุง fatigue เช่น ชิ้นส่วนลูกสูบอลูมิเนียมของเครื่องยนต์ดีเซล



ในช่วงต้นของปี ค.ศ. 1970 เริ่มประสบผลสำเร็จในการพัฒนา HIP เพื่อการผลิตระดับอุตสาหกรรม โดยเฉพาะการผลิตชิ้นส่วนในอุตสาหกรรมการบิน เช่น โลหะผสมนิกเกิล และ โคบอลต์ โลหะผสมไทเทเนียม การพัฒนาเพื่อลดต้นทุนและการพัฒนาด้านรูปร่างเหมือน (near net shape) เกิดขึ้นด้วยในช่วงเวลานี้ และในช่วงกลางปี ค.ศ. 1970 เริ่มมีความพยายามที่จะใช้ HIP ในการซินเทอร์เซรามิกเพื่องานวิศวกรรม เช่น ซิลิคอนไนไตรด์ ซิลิคอนคาร์ไบด์ เป็นต้น

ปัจจุบัน การวิจัยและพัฒนาอุปกรณ์ HIP มีความก้าวหน้าสูงมาก สามารถใช้งานได้ที่ระดับอุณหภูมิ 2000 องศาเซลเซียส ความดัน 200 เมกกะปาสคาล และขึ้นรูปวัสดุได้หลายประเภท เช่น soft ferrite, วัสดุผสมไบรอน-อะลูมิเนียม และวัสดุอื่น ๆ อีกหลายประเภท

### 2.3.2 ลักษณะของกระบวนการ HIP

Hot Isostatic Pressing (HIP) เป็นเทคนิคหนึ่งในกรรมวิธีการขึ้นรูปวัสดุผง ซึ่งประยุกต์ใช้ความดันสูง โดยการกดอัดด้วยความดันที่เท่ากันจากทุกทิศทางภายใต้อุณหภูมิสูง เพื่อทำให้เกิดพันธะระหว่างอนุภาคขึ้น และลดช่องว่างระหว่างอนุภาค ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความหนาแน่นสูง

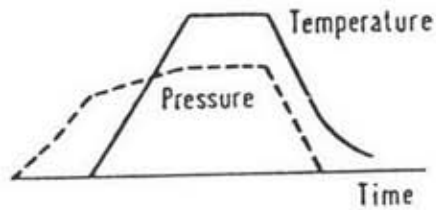
อุณหภูมิสูงโดยทั่วไป หมายถึง อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการตกผลึกใหม่ (recrystallization) ของวัสดุ และความดันสูงหมายถึง ความดันสูงกว่าความดันปกติที่ใช้ในดึงกาซ (ประมาณ 15 เมกกะปาสคาล) ช่วงทำงานสูงสุดคือ อุณหภูมิ 500 ถึง 1800 องศาเซลเซียส และ ความดัน 50 ถึง 200 เมกกะปาสคาล

กาซที่มีการใช้เป็นตัวกลางความดันมากที่สุด คือ อาร์กอน เพราะมีความเสถียรภาพทางเคมี นอกจากนี้ยังมีการใช้กาซไนโตรเจนเพื่อซินเทอร์ซิลิคอนไนไตรด์แบบไม่ใช้แคปซูล

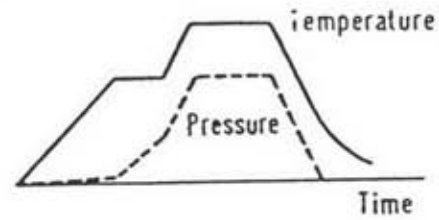
### 2.3.3 การควบคุมอุณหภูมิและความดัน

รูปแบบหลักของการควบคุมอุณหภูมิและความดันในกระบวนการ HIP แบ่งออกเป็น 4 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 คือ

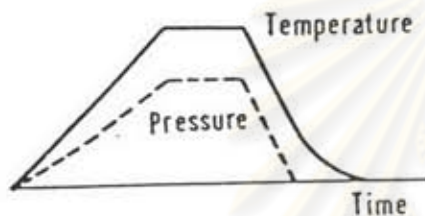
(a) Pressure preceding pattern



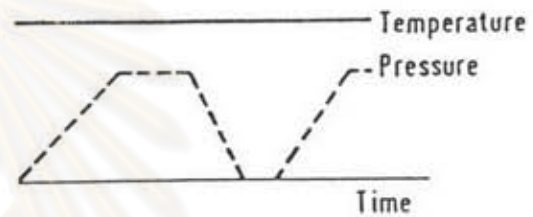
(b) Temperature preceding pattern



(c) Simultaneous pattern



(d) Preheating pattern



Level for selecting compressor discharge pressure for each operating pattern

Pressure preceding pattern	$P_C < P_V$ (Usually, $P_C \approx \frac{P_V}{3}$ )	$T \leq 2000 \text{ } ^\circ\text{C}$
Temperature preceding and simultaneous patterns	$P_C = P_V$	$T \leq 2000 \text{ } ^\circ\text{C}$
Preheating patterns	$P_C = P_V$	$T \leq 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$

รูปที่ 2.7 แสดงรูปแบบการควบคุมอุณหภูมิและความดัน (Koizumi, 1987)

2.3.3.1 รูปแบบที่เพิ่มอุณหภูมิหน้าหน้าความดัน (Temperature preceding pattern) เป็นรูปแบบที่ใช้กับวิธีแคปซูล เพราะแคปซูลจะแตกเร็ว ถ้าความดันถูกเพิ่มขึ้นก่อนที่จะเพิ่มอุณหภูมิถึงระดับที่แคปซูลมีการเปลี่ยนแปลงมิติรูป (deformation) ได้เพียงพอ โดยปกติรูปแบบนี้จะใช้กับกระบวนการ HIP ที่ใช้แก้วเป็นวัสดุทำแคปซูล

2.3.3.2 รูปแบบที่เพิ่มความดันหน้าหน้าการเพิ่มอุณหภูมิ (Pressure preceding pattern) เป็นรูปแบบที่เน้นการลดต้นทุน เพราะการลดการใช้ความดันสูงสุดจากคอมเพรสเซอร์ ช่วยลดต้นทุนหลักของอุปกรณ์สนับสนุนอื่น ๆ หลักการคือให้คอมเพรสเซอร์ทำงานกวดอัดความดันภายในภาชนะความดัน HIP ให้สูงมากที่สุดที่อุณหภูมิห้องแล้วเพิ่มอุณหภูมิ

ภายหลัง การขยายตัวของก๊าซซึ่งเป็นผล มาจากความร้อนจะทำให้สามารถเพิ่มความดันถึงจุดที่ต้องการได้ มีการใช้รูปแบบนี้บ่อยมากกับวิธี HIP ที่ไม่ใช่แคปซูล

2.3.3.3 รูปแบบที่มีการเพิ่มอุณหภูมิและความดันพร้อม ๆ กัน (Simultaneous pattern) ใช้กับวิธี HIP ที่ไม่ใช่แคปซูล เพื่อลดระยะเวลาที่ต้องการสำหรับเพิ่มอุณหภูมิและความดัน

2.3.3.4 รูปแบบที่วัสดุได้รับการให้ความร้อนมาก่อน (Preheating pattern) เป็นรูปแบบพิเศษที่ต้องอาศัยการให้ความร้อนขั้นต้น (preheat) คือ วัสดุต้องได้รับการให้ความร้อนเริ่มแรกจากภายนอกอุปกรณ์ HIP แล้วจึงถ่ายเทวัสดุมาใส่ในอุปกรณ์ HIP ซึ่งมีการให้ความร้อนจนถึงระดับอุณหภูมิที่ต้องการไว้ก่อนแล้ว หลังจากให้ความดันแก่ตัวกลางความดันถึงระดับที่ต้องการ การ HIP ก็จะมีเริ่มดำเนินต่อไปทันที และจะปลดปล่อยตัวกลางความดันทันทีที่ระยะเวลาที่กำหนดเสร็จสิ้น การนำชิ้นงานออกมาจากภาชนะในขณะที่ความรียังสูงอยู่ ทำให้ชิ้นงานต้องสัมผัสกับอากาศขณะอุณหภูมิสูง รูปแบบนี้จึงเป็นรูปแบบ HIP ที่ต้องใช้แคปซูล

การเลือกใช้อุณหภูมิและความดันสุดท้ายของการ HIP ในเบื้องต้นควรพิจารณาจากคุณสมบัติของวัสดุ ระยะเวลาที่ใช้สามารถกำหนดได้จากชนิดของวัสดุและขนาดชิ้นงาน หรือหมายถึงสถานะการนำความร้อน (heat conduction) นั้นเอง

## 2.3.4 วิธีการแคปซูล

### 2.3.4.1 แนวคิดและลักษณะเฉพาะ

วิธีแคปซูล เป็นวิธีที่มีการใช้บ่อยมากที่สุดในการขึ้นเทอร์วัสดุผงให้ได้ความหนาแน่นสูง หลังจากที่ผงวัสดุหรือชิ้นงานที่ขึ้นรูปจากผงวัสดุมาแล้วถูกปิดล้อมอยู่ในแคปซูลที่ทำด้วยวัสดุซึ่งกั้นตัวกลางส่งความดันไม่สามารถซึมผ่านได้แล้ว จะตั้งอากาศออกและซีลปิดผนึกทันที หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่แคปซูลแล้วไปกดอัดที่อุณหภูมิสูงโดยแรงกระทำจากก๊าซที่มีความดันสูง เพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงภายหลังการขึ้นเทอร์เสร็จ

การ HIP โดยการใช้แคปซูล มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น การขึ้นเทอร์ผงวัสดุที่ยากต่อการขึ้นเทอร์ด้วยวิธีอื่น ๆ หรือการผลิตวัสดุคอมโพสิต เป็นต้น แคปซูลทำหน้าที่เป็นเหมือนซีลป้องกันการซึมผ่านของก๊าซตัวกลางความดันเข้าสู่ชิ้นงาน แต่ถ่ายเทความดันของตัวกลางนั้นสู่ชิ้นงานภายในแคปซูล รูปแบบการทำแคปซูลมีหลาย



ลักษณะ เช่น การใช้โลหะหรือแก้วเป็นแคปซูล การเคลือบพ่น หรือ Chemical Vapor Deposit (CVD) วิธีต่าง ๆ เหล่านี้มีลักษณะเฉพาะของตัวเอง ดังนั้นการเลือกใช้งานจึงขึ้นกับประเภทวัสดุของชิ้นงานและเป้าหมายของงาน

#### ประโยชน์ของวิธีแคปซูล มีดังนี้

- 1) มีความเป็นไปได้ที่จะผลิตชิ้นงานความหนาแน่นสูง ถึงแม้ว่าวัสดุนั้นจะยากต่อการขึ้นเทอร์ด้วยวิธีธรรมดา ตัวอย่างเช่น วัสดุผงเซรามิกประเภท ไนไตรด์ คาร์ไบด์ และผงโลหะซูเปอร์อัลลอยด์
- 2) สามารถควบคุมบรรยากาศและความบริสุทธิ์ได้ง่าย
- 3) สามารถใช้ระบบการให้ความร้อนขึ้นต้นก่อนการ HIP ได้ เพราะชิ้นงานไม่สัมผัสกับอากาศภายนอก

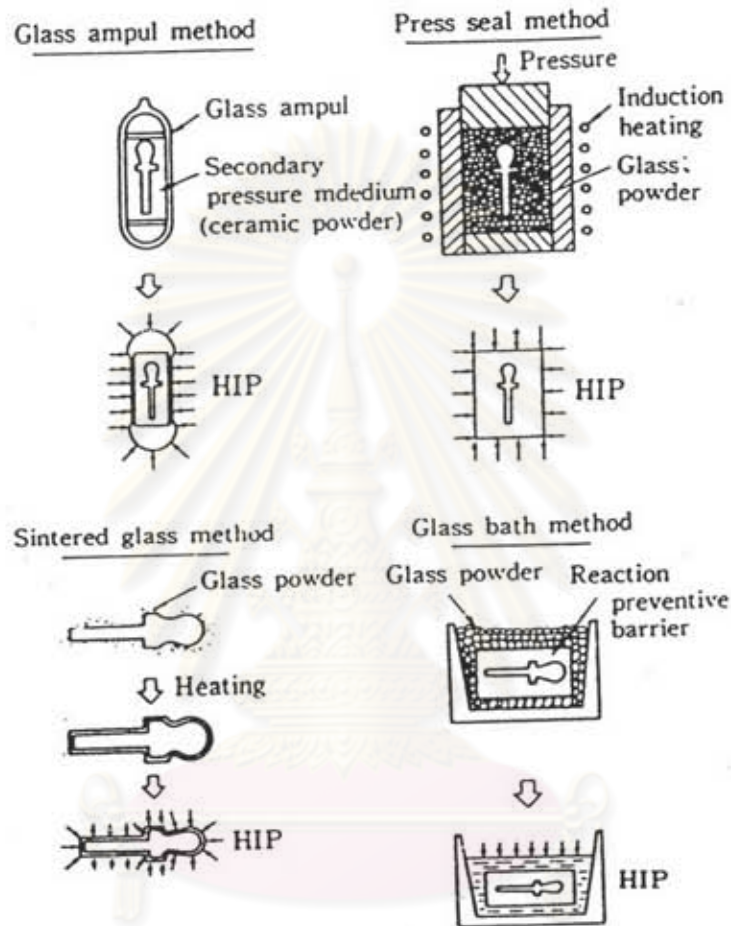
#### แต่วิธีแคปซูลก็มีข้อเสีย คือ

- 1) การเตรียมการมีความยุ่งยาก เช่น การขึ้นรูป การซีลปิด การกำจัดแคปซูลภายหลังการ HIP
- 2) มีข้อจำกัดที่ถูกบังคับโดยวัสดุที่ใช้ทำแคปซูลซึ่งมีความจำเป็นต้องพิจารณาเลือกใช้ให้เหมาะสมระหว่างวัสดุที่ใช้ทำแคปซูลกับวัสดุที่เป็นส่วนผสมของชิ้นงาน เช่น ปฏิริยาเคมี สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน
- 3) ประสิทธิภาพของปริมาตรภายในภาชนะของอุปกรณ์ HIP ลดลงประมาณร้อยละ 10 ถึง 15 ในกรณีต้องผลิตชิ้นงานจำนวนมาก เพราะเกิดการหดตัวเชิงเส้นระหว่างการ HIP

#### 2.3.4.2 วิธีแคปซูลแก้ว

วิธีแคปซูลแก้วเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสำหรับการใช้ HIP ผลิตชิ้นส่วนเซรามิกเพื่องานวิศวกรรมที่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น ซีลคอนไนไตรด์ หรือ ซีลคอนคาร์ไบด์ ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของวัสดุสมัยใหม่ที่ได้รับการสนใจในการวิจัยและพัฒนาในขณะนี้ วิธีการนี้มีการใช้กันมาเป็นเวลานานและใช้มากในระดับห้องปฏิบัติการ ภาชนะแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 20 มิลลิเมตร สามารถนำมาเตรียมเป็นแคปซูลได้โดยง่าย แต่ไม่นิยมใช้หลอดแก้วทำแคปซูลเมื่อต้องการผลิตชิ้นส่วนที่มีรูปร่างซับซ้อน หรือการผลิตในระดับ

อุตสาหกรรม โดยทั่วไปจะนิยมใช้ผงแก้วในการทำแคปซูลสำหรับการผลิตระดับอุตสาหกรรม แทน รูปที่ 2.8 แสดงการทำแคปซูลแก้วด้วยเทคนิคแบบต่าง ๆ



รูปที่ 2.8 แสดงการทำแคปซูลแก้วแบบต่าง ๆ (Koizumi, 1987)

การใช้แก้วทำแคปซูล มีปัจจัยด้านลักษณะเฉพาะของแก้วที่ต้องพิจารณา ดังนี้

#### 1) สมบัติด้านอุณหภูมิหรือสมบัติด้านความเหน็ด

ลักษณะสมบัติของแก้วที่ระดับอุณหภูมิจุดต่าง ๆ เช่น จุดเครียด (strain point) จุดแอนนีส (anneal point) จุดอ่อนตัว (softening point) และจุดทำงาน (working point) ของแก้วแต่ละชนิดไม่เท่ากัน ดังแสดงในตารางที่ 2.5 แต่เกี่ยวข้องกับ

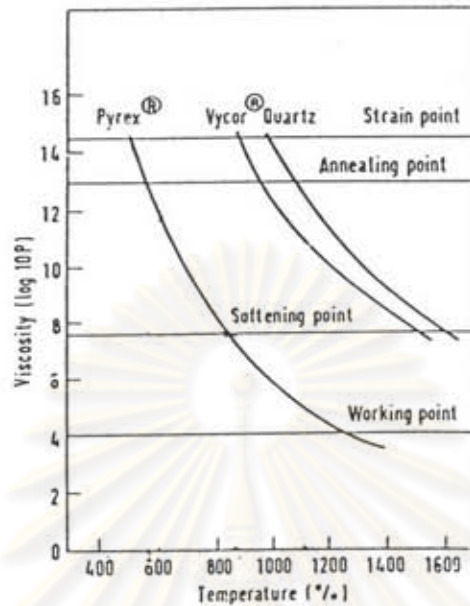
ความหนืดโดยตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของจุดอุณหภูมิต่าง ๆ เหล่านี้ ในรูปแบบของอุณหภูมิและความหนืด เมื่อระดับอุณหภูมิสูงเกินจุดแอนเนิล การเปลี่ยนแปลง ผิดรูปจะปรากฏให้เห็น ซึ่งเป็นผลของแรงที่กระทำต่อแก้ว ถ้าการกดอัดชิ้นงานเริ่มขึ้นที่อุณหภูมิ ต่ำกว่าจุดแอนเนิล (จุดอุณหภูมิที่สามารถเริ่มการกดอัดด้วยความดันได้อย่างปลอดภัย) การ แดกร้าวจะปรากฏขึ้นที่เนื้อแก้วที่ใช้ทำแคปซูล ซึ่งทำให้การ HIP ไม่ประสบผลสำเร็จ แต่ถ้า อุณหภูมิเพิ่มสูงมากไปก่อนเริ่มต้นการกดอัด แก้วจะเป็นของเหลวและไหลหนีออกจากผิวของ ชิ้นงาน และสูญเสียลักษณะการเป็นซีลป้องกันก๊าซตัวกลางส่งความดันไป โดยทั่วไประดับ อุณหภูมิที่สามารถเริ่มต้นการกดอัดจะอยู่ในช่วงระหว่างจุดแอนเนิลและจุดอ่อนตัว

ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติของแก้ว (Koizumi, 1987)

		Pyrex <sup>®</sup>	Vycor <sup>®</sup>	Quartz
Composition		SiO <sub>2</sub> :80.9% :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.3% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.03%:B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :12.7% Na <sub>2</sub> O:4.0% K <sub>2</sub> O:0.04%	SiO <sub>2</sub> :96% :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2.6% others:Remainder	SiO <sub>2</sub> 100%
Thermal expansion	0-300°C	32.5	7.5	5.5
coefficient(x10 <sup>-4</sup> /°C)	25 (Strain point +5 °C)	35	5.5	3.5
Characteristic temperature (°C)	Strain point	510	890	956
	Slow-cooling point	560	1020	1084
	Softening point	821	1530	1580
	Operational point	1252	-	-
Density (g/cm <sup>3</sup> )		2.23	2.18	2.20
Young's modulus (x10 kg/mm <sup>2</sup> )		6.4	6.9	7.4

Pyrex,Vycor : Corning Glass Works.



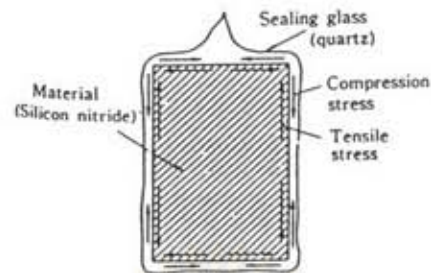


รูปที่ 2.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความหนืดของแก้ว (Koizumi, 1987)

การเลือกใช้ชนิดแก้วที่อุณหภูมิ HIP อยู่ในช่วงระหว่างจุดแอนนิลและจุดทำงาน แต่ถ้าระดับอุณหภูมิ HIP สูงเกินกว่าจุดอ่อนตัว ความหนืดของแก้วจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ถ้าชิ้นงานมีความพรุนสูง แก้วก็อาจจะซึมเข้าสู่รูพรุนและเกิดปฏิกิริยา จึงควรเคลือบด้วยวัสดุบางชนิดเพื่อป้องกันปฏิกิริยากับแก้ว

## 2) สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน

โดยทั่วไปควรใช้แก้วที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนใกล้เคียงกับวัสดุของชิ้นงาน เพื่อป้องกันการแตกร้าวของผลิตภัณฑ์ระหว่างช่วงการลดอุณหภูมิภายหลังการ HIP ณ จุดที่มีระดับอุณหภูมิและความดันสูงนานพอ แก้วจะเกิดการเชื่อมติดแน่นกับชิ้นงาน เมื่อถึงช่วงของการลดอุณหภูมิ โดยเฉพาะที่ระดับอุณหภูมิต่ำกว่าจุดแอนนิล ความเค้นเนื่องจากความแตกต่างของการขยายตัวระหว่างแก้วและชิ้นงานเพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 2.10 ดังนั้น จึงปรากฏรอยแตกร้าวขึ้นภายในชิ้นงาน โดยเฉพาะส่วนที่มีความบางหรือบริเวณขอบ ทำให้ต้องใช้สารเคลือบป้องกันระหว่างชิ้นงานและแก้ว เพราะไม่มีแก้วชนิดที่มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนใกล้เคียงกับวัสดุชิ้นงาน



รูปที่ 2.10 แสดงความเค้นเนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นระหว่างช่วงการลดอุณหภูมิ (Koizumi, 1987)

### 3) องค์ประกอบของแก้ว

เมื่อชิ้นวัสดุและแก้วสัมผัสกันโดยตรง จะเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของวัสดุทั้งสองระหว่างการ HIP โดยเฉพาะเมื่อถึงระดับอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดอ่อนตัวของแก้ว แก้วบางชนิดแทรกซึมเข้าสู่ภายในชิ้นวัสดุ และมีหลายกรณีที่เกิดปฏิกิริยาขึ้นให้เห็น โดยเฉพาะแก้ว Pyrex<sup>®</sup> ซึ่งมีส่วนประกอบประเภทอัลคาไลน์ เช่น Na<sub>2</sub>O องค์ประกอบอัลคาไลน์ก็จะซึมผ่านเข้าสู่ชิ้นงานได้

### 4) การซีลป้องกันก๊าซ

เมื่อใช้แก้วเป็นวัสดุซีลป้องกันก๊าซตัวกลางความดันระหว่างการ HIP และระดับจุดอุณหภูมิสูงกว่าจุดอ่อนตัวของแก้ว ก๊าซบางชนิดอาจจะละลายในแก้ว ขณะที่แก้วอยู่ในสถานะของเหลวและมีความหนืดต่ำ ทำให้ความสามารถในการซีลลดลง

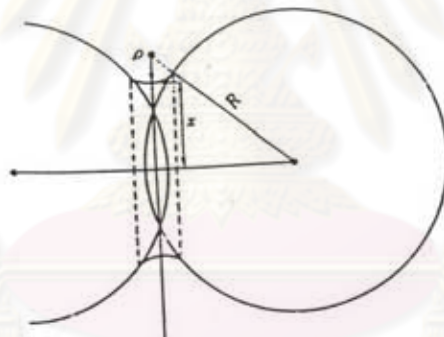
แก้วทั้ง 3 ประเภทนี้ Pyrex<sup>®</sup> มีจุดอ่อนตัวต่ำที่สุด จึงมีการละลายของก๊าซอาร์กอนมากกว่าแก้ว Vycor<sup>®</sup> และ Quartz การละลายของก๊าซอาร์กอนซึมผ่านรูพรุนของชิ้นวัสดุซึ่งอยู่ภายในแก้ว ทำให้ความสามารถด้านการซีลไม่สมบูรณ์ ปริมาณก๊าซอาร์กอนที่เกิดขึ้นในชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการ HIP (ไม่มีการใส่สารปรับปรุงสมบัติ) ด้วย Pyrex<sup>®</sup> หรือ Quartz เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 2000 องศาเซลเซียส ความดัน 150 เมกกะปาสคาล พบว่ามีปริมาณอาร์กอนที่เกิดจากแก้ว Pyrex<sup>®</sup> สูงกว่าที่พบใน Quartz ประมาณ 10 เท่า แต่สามารถอนุมานได้ว่าผลการซีลที่ไม่สมบูรณ์นี้ไม่มีผลเสียต่อการเกิดความหนาแน่น เพราะปริมาณอาร์กอนสัมบูรณ์ที่ตรวจวัดได้น้อยมากในทั้ง 2 กรณี

## 2.4 ปฏิกริยาซินเทอร์ริงระหว่างการ HIP

ผิวของของแข็งมีความแตกต่างจากผิวภายใน คือมีพลังงานอิสระ ( $\gamma_{sv}$ , surface free energy) ที่ผิวรอยต่อระหว่างเฟสของแข็งและเฟสก๊าซ ดังนั้นความเค้นที่เกิดขึ้นจึงขึ้นอยู่กับขนาดความโตของส่วนโค้งของผิวของแข็งและพลังงานผิว ในระยะเริ่มต้นของการซินเทอร์ริง ถ้าคอคอด (neck) ซึ่งมีรัศมีส่วนโค้ง  $\rho$  เกิดขึ้นจากการหลอมรวมกันของวงกลมขนาดเล็กจำนวน 2 วงกลม ซึ่งมีรัศมี  $R$  ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ความเค้นจะมีค่าเท่ากับ

$$\sigma = \gamma_{sv} \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{\rho} \right) \quad \dots\dots\dots 13)$$

เมื่อ  $\rho = \frac{x^2}{4R} \quad \dots\dots\dots 14)$



รูปที่ 2.12 แสดงแบบจำลองการซินเทอร์ริงระหว่างอนุภาควงกลมจำนวน 2 วง (Koizumi, 1987)

ในระยะเริ่มต้น ความยาวคอคอดมีค่ามากกว่ารัศมีส่วนโค้งของคอคอด ( $x \geq \rho$ ) ดังนั้นความเค้นที่เกิดบนส่วนของคอคอดจึงเป็นแรงดึง (tensile force) ซึ่งเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force) ระหว่างการหลอม

$$\sigma = \frac{-\gamma_{sv}}{\rho} \quad \dots\dots\dots 15)$$

แต่ถ้าค่าความเค้นที่เกิดขึ้นบนส่วนคอคอดเป็นความเค้นแบบกดอัด (compressive stress) ความเค้นประเภทนี้มีผลต่อความดันไอ ความสามารถในการละลาย และความเข้มข้น



ของช่องว่างระหว่างส่วนของคอคอดและส่วนที่เชื่อมต่อกับผิวของทรงกลม ถ้าการแพร่ซึมที่เกิดขึ้นเป็นการแพร่ซึมแบบปริมาตร (volume diffusion) จะต้องอาศัยการเคลื่อนไหวภายในของอนุภาคไปยังส่วนคอคอดอย่างมากในช่วงระยะเริ่มต้นของการซินเทอร์ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของช่องว่างอะตอมนี้เป็นผลมาจากความเค้นที่เกิดขึ้นบนส่วนคอคอด

ถ้ากำหนดให้  $C_0$  คือ ความเข้มข้นของช่องว่างซึ่งต่ำกว่าระดับผิว  
 $\Delta C$  คือ ความแตกต่างของความเข้มข้นของช่องว่าง  
 $V$  คือ ปริมาตรช่องว่าง

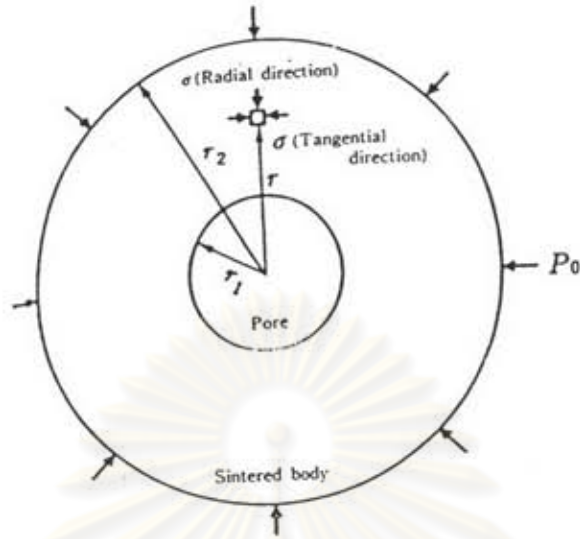
$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\gamma_{sv} V \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{\rho} \right)}{kt} \quad \dots\dots\dots 16)$$

$$\approx \frac{V (\gamma_{sv}/\rho)}{kt} \quad \dots\dots\dots 17)$$

โดย  $k$  คือ ค่าคงที่โบลทซ์มาน (Boltzman constant)

จากสมการ ในบริเวณจุดที่ใกล้ชิดกันระหว่างส่วนคอคอดและรูช่องว่าง ความเข้มข้นของช่องว่างเพิ่มขึ้นผกผันกับส่วนโค้ง ผลของเกรเดียนต์ความเข้มข้นทำให้ช่องว่างที่มากเกินไปเหล่านี้เคลื่อนที่ได้โดยการแพร่ซึมของช่องว่างของอะตอม (atomic void diffusion) ตรงไปยังผิวส่วนโค้งที่เชื่อมต่อกันหรือบริเวณขอบเขตของอนุภาค และเริ่มเกิดปฏิกิริยาซินเทอร์

ในระยะเริ่มต้นของการซินเทอร์ รัศมีส่วนโค้งของคอคอดมีขนาดเล็ก ดังนั้น ความแตกต่างของความเข้มข้นของช่องว่างจึงเกิดจากความเค้นปริมาณมากที่กระทำบนคอคอด ด้วยเหตุดังกล่าว การให้ความดันไอไฮสแตติกขนาด 100 ถึง 200 เมกกะปาสคาล จากภายนอกเข้าไปในขั้นตอนการซินเทอร์นี้ จะมีผลกระทบที่รุนแรงต่อปฏิกิริยาซินเทอร์ แต่ถึงกระนั้นปฏิกิริยาซินเทอร์สามารถดำเนินต่อไปโดยที่รัศมีส่วนโค้งของคอคอดเริ่มเพิ่มขึ้น นั่นคือ  $\rho \rightarrow \infty$  จากผลดังกล่าวทำให้ความเค้นบนคอคอดเริ่มน้อยลง ความแตกต่างของความเข้มข้นของช่องว่างมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ และไม่เกิดเกรเดียนต์ความเข้มข้นของช่องว่างซึ่งจำเป็นต่อการขจัดรูช่องว่างภายในที่ถูกปิดล้อมไว้ในระหว่างขั้นระยะกลางและขั้นสุดท้ายของการซินเทอร์ ดังนั้นความดันภายนอกที่ให้เข้าไปในขณะนี้อาจมีอิทธิพลต่อการขจัดรูช่องว่างอย่างมาก



รูปที่ 2.12 แสดงความเค้นที่เกิดขึ้นบนผิวของรูช่องว่างภายในชิ้นงานและที่ผิวของอนุภาค (Koizumi, 1987)

รูปที่ 2.12 แสดงลักษณะรูช่องว่างที่ถูกปิดอยู่ภายในชิ้นงานที่ผ่านการซินเทอร์แล้ว ความเค้นที่เกิดขึ้นบนผิวของรูช่องว่างเมื่อให้ความดันจากภายนอกเข้าไป ( $P_0$ ) มีความสัมพันธ์กับรัศมีรูช่องว่างและความเค้น ดังนี้

$$\sigma \text{ (ทิศทางแนวรัศมี)} = P_0 r_2^2 (1 - r_1^2 / r^2) / (r_2^2 - r_1^2) \dots\dots\dots 18)$$

$$\sigma \text{ (ทิศทางแนวเส้นรอบวง)} = P_0 r_2^2 (1 + r_1^2 / r^2) / (r_2^2 - r_1^2) \dots\dots\dots 19)$$

ที่ผิวของรูช่องว่าง รัศมี  $r=r_1$  ฉะนั้น ความเค้นที่เกิดขึ้นในทิศทางแนวรัศมีจึงกลายเป็นศูนย์ ส่วนความเค้นในแนวเส้นรอบวงจะมีค่าเท่ากับ

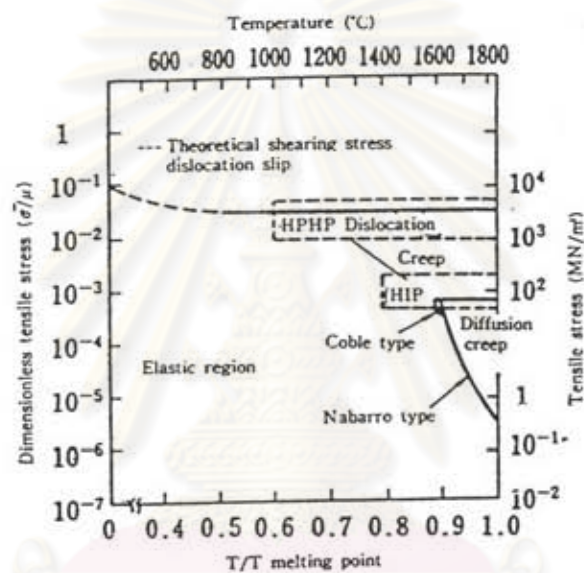
$$\sigma \text{ (ทิศทางแนวเส้นรอบวง)} = 2P_0 r_2^2 / (r_2^2 - r_1^2) \dots\dots\dots 20)$$

ถ้ารูช่องว่างมีขนาดเล็กมาก รัศมี  $r_1 \rightarrow 0$  ความเค้นที่เกิดในแนวเส้นรอบวง จะมีค่าเป็น 2 เท่าของความดันภายนอก P

$$\sigma \text{ (ทิศทางแนวเส้นรอบวง)} = 2P_0 \dots\dots\dots 21)$$

ความเค้นที่เกิดบนผิวสัมผัสระหว่างรูช่องว่างและเมตริกซ์ และความแตกต่างของปริมาณช่องว่างนี้เกิดขึ้นภายใต้ความดันโดยตรง จึงเป็นการง่ายที่จะขจัดรูช่องว่างด้วยแรงกระทำจากความดันแบบไอโซสแตติกที่ให้เข้าไป

ผลของความดันที่สำคัญประการหนึ่งคือเมื่อปฏิกิริยาซินเทอร์เกิดขึ้นภายใต้ความดันไอโซสแตติก การเคลื่อนไหวของวัสดุซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงผิวดรูป (deformation) เกิดขึ้น ตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนแปลงผิวดรูปของ เบตา-ซิลิคอนไนไตรด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.14 แสดงกลไกการเปลี่ยนแปลงผิวดรูปของซิลิคอนไนไตรด์ ระหว่างการ HIP (Koizumi, 1987)

ภายใต้สภาวะซินเทอร์ที่อุณหภูมิและความดันสูง กระบวนการเปลี่ยนแปลงผิวดรูปจะถูกควบคุมโดยการคืบของดิสโลเคชัน (Dislocation creep)

ภายใต้อุณหภูมิที่ไม่สูงมากแต่มีความดันสูง จะเป็นรูปแบบการคืบ-การแพร่ซึมแบบโคเบิล (Coble creep-diffusion) ซึ่งเส้นทางการเคลื่อนที่ของวัสดุเกิดขึ้นตามขอบเกรนของอนุภาค

ภายใต้อุณหภูมิสูงและความดันต่ำ เป็นการคืบ-การแพร่ซึมแบบนาบาร์โร (Nabarro creep-diffusion) ซึ่งเป็นผลของการแพร่ซึมภายในอนุภาค



เมื่อพิจารณากระบวนการกำจัดรูช่องว่างด้วยวิธีการคืบ-การแพร่ซึมแบบโคเบิล ที่อุณหภูมิ 1300 ถึง 1600 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันไอโซสแตติก 200 เมกกะปาสคาล โดยกำหนดให้ปริมาตรของรูช่องว่าง คือ  $V$  อัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาตร คือ

$$\frac{dV}{dt} = \frac{4\pi D_v \Delta C r_1 r_2}{r_2 - r_1} \Omega \quad \text{.....22)}$$

โดยที่  $\Omega$  คือ ปริมาตรของอะตอม

ถ้ารัศมีรูช่องว่าง  $r_1$  มีขนาดเล็กมาก เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดรัศมีของอนุภาค  $r_2$  ดังนั้น  $r_2 - r_1 = r_2$  ทำให้ได้สมการที่มีรูปสมการง่ายลง คือ

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi D_v \Delta C r_1 \Omega \quad \text{.....23)}$$

เมื่อให้ความเค้นที่ผิวของรูช่องว่างเป็น  $\sigma$  พลังงานผิวของรูช่องว่าง ( $\gamma_{vs}$ ) ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ( $\rho$ ) และความเข้มข้นของรูช่องว่างที่ปริมาตรสมมูลย์ ( $C_o$ ) ความแตกต่างของความเข้มข้นของรูช่องว่าง ( $\Delta C$ ) คือ

$$\Delta C = \frac{C_o \Omega (2\gamma_{vs} + \sigma) kT}{r_1 \rho} \quad \text{.....24)}$$

โดยทั่วไป ความหนาแน่นสัมพัทธ์มีค่าถึงร้อยละ 98 ถึง 99 ในขั้นตอนสุดท้ายของการซินเทอร์ ดังนั้นถ้าสมมุติให้ค่าความหนาแน่นมีค่าประมาณเท่ากับ 1 รูปสมการที่เกิดขึ้นใหม่ คือ

$$\Delta C = \frac{C_o \Omega (2\gamma_{vs} + \sigma) kT}{r_1} \quad \text{.....25)}$$

การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของรัศมีของรูช่องว่าง  $r_1$  คือ

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi r_1^2 \frac{dr_1}{dt} \quad \text{.....26)}$$

ฉะนั้น จะได้สมการความสัมพันธ์ในรูปของ

$$r_1 \frac{dr_1}{dt} = \frac{D_v C_o \Omega^2 (2\gamma_{vs} + \sigma)}{kT r_1} \dots\dots\dots 27)$$

สัมประสิทธิ์การแพร่ซึมของรูช่องว่าง และสัมประสิทธิ์การแพร่ซึมของ lattice  $D'$  มีความสัมพันธ์กัน คือ

$$D' = D_v C_o \Omega \dots\dots\dots 28)$$

เพราะว่า ความเค้นที่เกิดขึ้นสูง  $\sigma \gg 2\gamma_{vs}/r_1$  จึงทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาดังนี้

$$dt = kT r_1 dr_1 / D' \Omega \sigma \dots\dots\dots 29)$$

$$\text{หรือ } \Delta t = - [ kT r_1^2 / 2D' \Omega \sigma ]'_{r_1} \dots\dots\dots 30)$$

ถ้ารูช่องว่างหายไปทั้งหมด นั่นคือรัศมีรูช่องว่างมีค่าเป็นศูนย์ ( $r=0$ ) การคำนวณเพื่อคาดคะเนเวลาที่ต้องการใช้สำหรับการจัดรูช่องว่างสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$\Delta t = kT r_1^2 / 2D' \Omega \sigma \dots\dots\dots 31)$$

สมการดังกล่าว แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงเวลาที่ต้องการสำหรับการจัดรูช่องว่างที่ถูกปิดล้อมอยู่ภายในโดยกลไกการคืบและการแพร่ซึมแบบโคเบิลภายใต้ความดันไอไฮสแตติก

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย