

تلييد المساحيق السيراميكية المحضرة بطريقة التفاعل الغازي

عماد يوسف محمود بشرى رزوقي مهدي نهلة عبد الجبار
ناثر ابراهيم محمد فراس لطيف عبدالله

الخلاصة

في هذا البحث تم ترسيب المساحيق السيراميكية من نوع -SiCN- كما تم تصميم وبناء الفرن الحراري الخاص بتلييدها وبدرجة حرارة وصلت إلى 1100 c° ولمدة سبعة ساعات لأجل الحصول على أغشية ذات التصاقية عالية بسطح أرضيات من الكوارتز والسليكون .

Sintering Of Ceramic Powders Prepared By Gaseous InteractionAbstract

In this research, the ceramic powders are deposited on quartz and silicon, and we have designed and constructed furnace for sintering this powders and heated to 1100 c° , for (7) hours.

المقدمة

التلييد هو عملية تحويل المساحيق الى أجسام ذات أشكال هندسية محددة وبدرجة حرارة اقل من درجة الحرارة اللازمة لصهر المساحيق. ولكل من درجة حرارة التسخين و زمن التسخين وسرعة التسخين والتبريد الأثر الكبير على نوع السيراميك المستخدم . ومن خلال عملية التسخين تحصل عملية التبخير - التكثيف والتي تعد من العمليات الضرورية والمهمة في دراسة الخواص السيراميكية للمساحيق الملبدة. [١] وإثناء عملية التلييد يكون هناك انجذاب للجزيئات من حيث الانتقال بسبب الفوارق في انحناء او انعطاف السطوح ، فضلا عن الفرق في ضغط البخار الناتج المكونة للمسحوق.[٢] استطاع العديد من الباحثين استحداث مكونات جديدة لإنتاج المساحيق السيراميكية ذات التراكيب الدقيقة، وامازت هذه المساحيق بامتلاكها خواص ميكانيكية جيدة وخصوصاً عند الدرجات الحرارية العالية وامتلاكها مقاومة عالية للتأكسد عند هذه الدرجات.فقد تم استخدامها في كراسي التحميل للطائرات (Bearing) [٣] فضلا عن صلابتها واستقراريتها الكيميائية. [٤]

البحوث والدراسات السابقة

استطاع الباحثان (TakashGoTo& Toshio Hirail) عام 1981 من تحضير مساحيق SiCN على ارضيات من الكرافيت الساخن بامرار تيار الكروني، اذ وصفت كل من كثافة المساحيق ومعدل الترسيب ، ميكانيكيتها، واليتها[٥].بينما تمكن الباحثان (Lukas&Erikson) عام 1988 من حساب استقرارية المساحيق ولمدى كبير من درجات الحرارة العالية[٦].فيما حصل الباحثان (Mayne M.et al) عام 1995 من حصوله على مساحيق متناهية في الصغر ذات النمو الكروي وبطريقة الكيس الحراري[٧].وتمكن (Heinz&Anderson Rendted) عام 1988 من دراسة الخصائص الميكانيكية لهذه المساحيق، سلوك التبلور، اللزوجة والمحضرة بمدى حراري يصل الى(1400-1500 C°)[٨].و درس الباحثان (Ziegler etal) عام 1999 اختلاف سلسلة التبلور من حيث التحلل الموضوعي والحساسية المؤثرة على سلوك التبلور وبدرجات حرارية تزيد عن 1000C°.[٩].واستطاع الباحث (Galusek. D.) عام ٢٠٠٨ من الحصول على مساحيق - (SiCN) - بعد تلييدها وبدرجة حرارية

يتأثر بنقل المادة بالطور البخاري، وأما شكل المسامات هو الذي يتغير والذي بدوره يؤدي الى تكوين فجوات (voids) وتتواتر مسطحة () Facets وبالتالي حصول الانتشار السطحي [١١]. يمكن وصف الانكماش (shrinkage) للمساحيق الملبدة وبمدى حراري يتراوح بين (1200-1320 C°) بالعلاقة التالية. [١٣]

$$\frac{\Delta L}{L} = At^n \exp(-nQ/KT)$$

حيث ان:-

L_0 = طول النموذج الابتدائي، ΔL = الطول عند الانكماش، A = ثابت،
 t = زمن التليد، Q = طاقة التنشيط،
 K = ثابت بولتزمان، T = درجة حرارة التليد.

وعند وصول نماذج التليد لدرجة حرارة (1100C°) يحدث الانكماش المصاحب لفقدان الوزن المذكور بسبب التبخير. [١٢، ١٣]

الجزء العملي

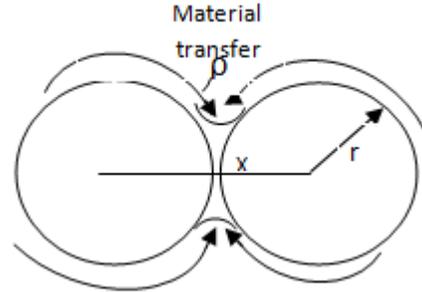
يتطلب عمل وتكوين المساحيق السيراميكية من نوع SICN-مرحلتين :-

المرحلة الاولى:- خلية الترسيب هي عبارة عن حاوية اسطوانية مصنوعة محليا من مادة الفولاذ غير قابل للصدأ طولها (10 cm) وقطرها الخارجي (6.5 cm) وقطرها الداخلي (4cm) ولها اربع فتحات تم غلق نهايتها بنوافذ من الجرمانيوم ويقطر (5cm) والفتحة الثالثة تم توصيلها بموزع (T- section) ، فالفتحة الاولى من هذا الموزع متصلة بمقياس فراغ (Absolute Gauge) لقياس ضغط الغاز داخل الخلية ، واما الفتحة الثانية فمتصلة بصمام تفاضلي لخروج الغازات ، واما الفتحة الرابعة فقد خصصت لدخول غازات التفاعل (NH3 , C2) و (H4 , SiH4). توضع العينات وهي عبارة عن أرضيات من الكوارتز والسيليكون داخل خلية التفاعل ويداخل انبوب زجاجي تلافيا لحركة النماذج وأمام نافذة الجرمانيوم المقابلة لشعاع CO2. ولأجل تفريغ الخلية ، تربط مع منظومة تفريغ ، وهي عبارة عن مضخة ميكانيكية من نوع (D 60 A) ، وتم تسجيل طاقة نبضة الليزر بمقياس طاقة موديل (20D- 253) وهو عبارة عن كاشف حراري كما موضح بالشكل (٢)

(1450 C°) وبضغوط مختلفة من غاز الأركون لتقادي التشقق لهذه المساحيق. [١٠].

الاساس النظري

ان السمة الاساسية المميزة للمواد السيراميكية عن غيرها من المواد هي في طريقة تصنيعها، اي تسخينها بدرجات حرارية اقل من الدرجة الحرارية اللازمة لتحويلها الى منصهر. من خلال عملية التسخين تحصل عملية التبخير- التكتيف والتي تعد من العمليات الضرورية والمهمة في دراسة الخواص للمساحيق السيراميكية الملبدة، فلكي تتم هذه العملية لابد من تحديد الاوجه الفاصلة بين الحالة الصلبة-البخارية وعندها سيكون هناك تغيرات في الطاقة الحرة التي تؤدي الى زيادة التكتيف والذي ينتج منه تناقص المساحة السطحية وجعل الطاقة السطحية في مستوى واطى . فلو تتبعنا المراحل الاولى من عملية التليد، فأنها تتركز على تداخل الجسيمات وكما موضح بالشكل (١) :



شكل (١) المراحل البدائية من عملية التليد

حيث ان :-

ρ : تمثل انتقال المادة في الجزيئات

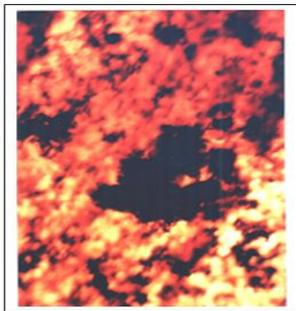
r : تمثل نصف قطر الجزيئة

x : تمثل المسافة بين انصاف اقطار الجزيئتين

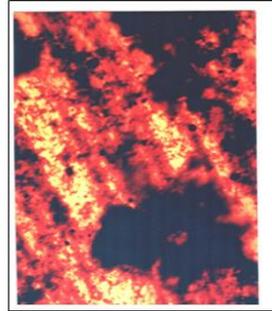
يبين الشكل أعلاه بان الجسيمة لها نصف قطر خاص بها ، وعند تراطب الجسيمات ستكون رقبة بنصف قطر صغير، وفي حالة المساحيق البلورية الملبدة فأن تكوين الرقاب يؤدي الى توليد حواجز او حدود حبيبية. [١] وعند الاخذ بعين الاعتبار التغيرات التي تحدث في تراكيب النماذج اثناء عملية التليد سنجد بأن المساحة بين مراكز الجسيمات الكروية لا يتأثر بنقل المادة من سطح الجسيمة الى الجسيمات الداخلية القريبة من منطقة التخصر، وهذا يعني بأن الانكماش (shrinkage) لا

النتائج والمناقشة

ان السمة الاساسية في تكوين المساحيق السيراميكية الملبدة هي في طريقة ايجاد الدرجة الحرارية اللازمة في تحويل المساحيق السيراميكية الهشة الى مساحيق ملتصقة وتماسكة على سطوح الأرضيات (الكوارتز، السيلكون) المراد التصاق المساحيق بها. اذ تمكنا ومن خلال البحث من إيجاد الدرجة الحرارية الخاصة في تلييد هذه المساحيق وتحويلها الى مساحيق ملتصقة على سطوح الارضيات (الكوارتز، السيلكون) وهي 1100°C من دون تحويل هذه المساحيق الى منصهر. استخدم المجهر البصري في تحديد طوبوغرافية سطوح المساحيق المحضرة بدرجة حرارة المختبر وبعد تلييدها بدرجة حرارية عالية، اذ تبين لنا ان هذه المساحيق قد تكونت بشكل تجمعات هشة وبشكل متقارب وبالامكان ازلتها وبسهولة شكل (4-a) (5-a) ، اما بعد التلييد فقد تبين لنا ان هذه المساحيق اصبحت اكثر تماسكاً وصلادة بفضل حدوث عملية النمو الحبيبي علماً ان هناك اتصال بين الحبيبات وبشكل رقاب (Necks) فضلاً على احتواءها مسامات شكل (4-b) (5-b) .

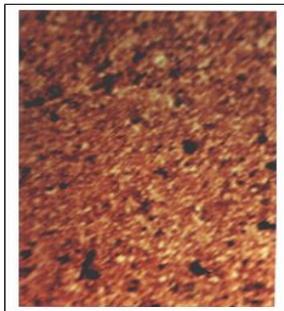


(b)- المسحوق الناتج قبل التلييد



(a)- المسحوق الناتج قبل التلييد

شكل(٤) الترسيب على شريحة الكوارتز والسيلكون

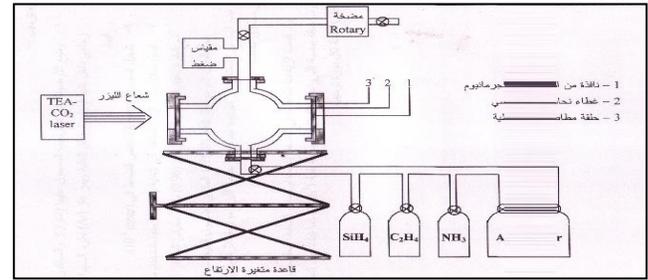


(b) - المسحوق الناتج بعد التلييد



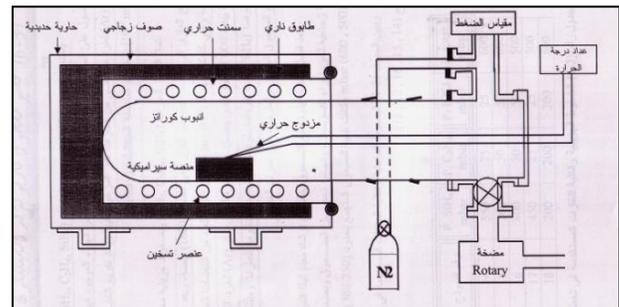
(a) - المسحوق الناتج بعد التلييد

شكل(٥) الترسيب على شريحة الكوارتز والسيلكون



شكل (٢) خلية الترسيب

المرحلة الثانية:- وهي المرحلة المهمة في تحضير المساحيق الملبدة ، اذ تتطلب هذه المرحلة تصميم فرن حراري صغير الحجم ذو طبقة عازلة من الصوف الزجاجي وطابوق ناري بسمك (9cm) وضعت بداخل حاوية من الحديد ، وعنصر التسخين في هذا الفرن هو من نوع سلك كانثال (Kanthal) وبقطر (2cm) ملفوف بشكل لولبي (Spring) وبقطر (4cm) للحلقة الواحدة وبطول (15cm) وقد لف سلك التسخين بشكل لولبي حول انبوب الكوارتز وبعدد(33) لفة ويمتلك مقاومة كلية قدرها(17.5Ω). يبلغ طول انبوبة الكوارتز الكلي (35cm) وبقطر (3.8 cm) مغلقة من احدى نهايتها ومفتوحة من الطرف الاخر، النهاية المفتوحة هذه تثبت عليها انبوبة زجاجية اخرى (Quick fit) ونهاية هذه الانبوبة تتصل بتوصيلة معدنية (KF - ADAPTER) وبدوره يتصل بتوصيلة معدنية (cross- section) ، الفتحة الأولى يدخل من خلالها مزدوج حراري عن طريق توصيلة معدنية (Feedthrow) والثانية تتصل بمقياس ضغط نوع (pennwalt) والثالثة بتوصيلة معدنية (T-section) ، أحدهما لغرض التفريغ والآخرى تتصل بانبوب معدني الى قنينة غاز النتروجين وفي داخل الفرن وضعت منصة سيراميكية لغرض وضع النماذج والمساحيق المراد تلييدها كما موضح في الشكل (٣).



شكل (٣) منظومة التلييد

الأستنتاجات

تبين لنا ومن خلال البحث إمكانية تلييد المساحيق SiCN وبدرجة حرارة $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ولمدة ٧ ساعة للحصول على إغشية سيراميكية ذات التصاقية عالية على سطوح الإرضيات وبمسامية عالية للاستفادة منها في طلاء سطوح مختارة

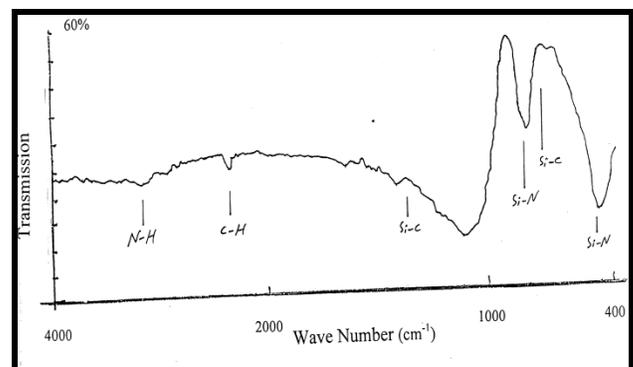
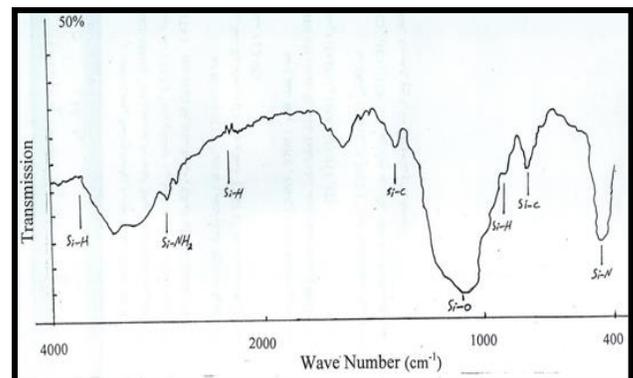
References

المصادر

- 1) G. Ramis and P.Quintard, J. Am. ceram. sec, 1989,vol.72, P.(1692)
- 2) M. clark, High-performance ceramics, first published, England 1988, P.(448).
- 3) A.M.Hart. B.C. Perts J.H. Plonkaand W.H. werst. Chem.Eng.progress , 1989 ,vol 58 P.(32).
- 4) H.wada, M.J.Wang, and T.Y. Tien,J,Am. Ceram. Soc. 1988, vol.71 P.(1837) .
- 5) T.Hirai, T.GoTo, J.of Mater. SCI. 1981, vol.16. P(17).
- 6) H.wada, M.J.Wang, and T.Y. Tien,J,Am. Ceram. Soc. 1988, vol.71 P.(837) .
- 7) M.M.Bahloulhourlier, D. Goursat, P. Besson, Chem. Sci. Lett.,1995. Vol.320 , P.(433) .\
- 8) A. Rendted and H. Hubner, J.Am. Ceram. Soc. 1998, vol. 81, P.(1109) .
- 9) D. Golusek, S.Reschke, R.Rieded, W.Drebler, P.Sajgalik, Z.lences and J. majling, J.Eur. Cer. Soc. 1999 ,vol, 19 , P.(1911).
- 10) 10)D.Galusek ,S.Reschke , R. Rieded ,W. Drebler ,P. Sajgalek, Z. Lences , J. Majling , J. Eur. Cer. Soc. 2008 , vol. 16. P.(55).
- 11) 11)G.Ziegler, H. J. kleebe,G.Motz, H.muller, S.Trabl, and W.weiblezahl , Mat. Chem. And Phys. 1999, vol.61.P.(55)
- 12) 12)H.J.moller, J.Am. Ceram.Soc. 1985.Vol.68. no. 6.P.(520)
- 13) D. Bahlol, M. Pereira. And P.Goursat, J.Am. Ceram.Soc. 2004. Vol. 76 .P.(1163) .

ويبين الشكل (٦) طيف الأشعة تحت الحمراء والمساحيق المحضرة وبدرجة حرارة المختبر وبالمدى الطيفي من $(400- 4000\text{ cm}^{-1})$ باحتواء المسحوق على كمية مناسبة من ذرات الهيدروجين ، أما الشكل (٧) فيبين المدى الطيفي لهذه المساحيق وبعد تلييدها بدرجة حرارة $(1100\text{ }^{\circ}\text{C})$ وبمدة تسخين (7) ساعات في كون ذرات الهيدروجين اصبحت قليلة وباتجاه الترددات الواطئة. من جهاز التحليل الدقيق - CHN - فقد تبين لنا احتواء النماذج على ذرات من الكربون والنتروجين والهيدروجين للنماذج المحضرة وبدرجة حرارة المختبر. فيما تميزت المرحلة بعد التلييد من بقاء النسب المئوية للكربون والنتروجين متقاربة مع تلك المحضرة وبدرجة حرارة المختبر ولكن بزيادة قليلة في نسبة النتروجين ، كما لوحظ تناقص ذرات الهيدروجين من خلال اختفاء القمم كما ظهر في فحص الأشعة تحت الحمراء في الشكل (٧).

ت	نوع الأرضيات المستخدمة	N%	C%	H%	Si%
١	سيليكون قبل التلييد	٢٧.٣	٩.٢	٣.١	٦٠.٣
٢	سيليكون بعد التلييد	٢٩.٥	٩.١	١.٠	٦٠.٣
٣	كوارتز قبل التلييد	٢٦.٨	١٣.٥	٣.٥	٥٦.١
٤	كوارتز بعد التلييد	٢٨.٩	١٣.٤	١.٢	٥٦.٤



شكل (٦) طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق SiCN قبل التلييد.