الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690

تلبيد 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 بتلبيدها وبدرجة حرارة وصلت إلى c° 1100 ولمدة سبعة ساعات لأجل الحصول على أغشية ذات التصاقية عالية بسطح أرضيات من الكوارتز والسليكون .

Sintering Of Ceramic Powders Prepared By Gaseous Interaction

Abstract

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

التلبيد هو عملية تحويل المساحيق الى أجسام ذات إشكال 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 التلبيد يكون هناك انجذاب للجزيئات من حيث الانتقال بسب 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، وامتازت 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 صلادتها واستقراريتها الكيميائية. [٤]

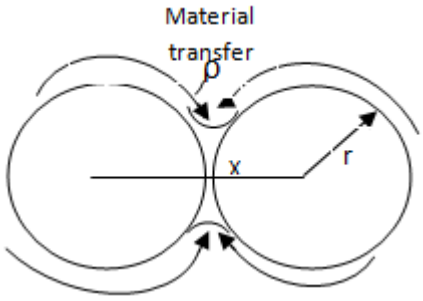
البحوث والدراسات السابقة

استطاع الباحثان (TakashGoTo& Toshio Hirail) عام 1981 من تحضير مساحيق SICNعلى ارضيات من الكرافيت الساخن بامرار تيار الكتروني، 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 الكبس الحراري[٧].وتمكن (Heinz&Anderson Rendted) عام 1988 من دراسة الخصائص الميكانيكية لهذه المساحيق، سلوك التبلور، اللزوجة والمحضرة بمدى حراري يصل الى(C° 1500–1400)[٨].ودرس الباحثان (G. Ziegler etal) عام 1999 اختلاف سلسلة التبلور من حيث التحلل الموضعي والحساسية المؤثرة على سلوك التبلور وبدرجات حرارية تزيد عن°1000C.[٩].واستطاع الباحث (Galusek. D.) عام ٢٠٠٨ من الحصول على مساحيق – (SICN) – بعد تلبيدها وبدرجة حرارية

(1450 C°) وبضغوط مختلفة من غاز الأركون لتفادي 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– التكثيف 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 التكثيف والذي ينتج منه تناقص المساحة السطحية وجعل الطاقة السطحية في مستوى واطئ . فلو تتبعنا المراحل الاولى من عملية التلبيد، فأنها ترتكزعلى تداخل الجسيمات وكما موضح بالشكل(١) :



شكل (١) المراحل البدائية من عملية التلبيد

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 ترابط 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 التلبيد سنجد بأن المساحة بين مراكز الجسيمات الكروية لا يتاثر بنقل المادة من سطح الجسيمة الى الجسيمات الداخلية القريبة من منطقة التخصر، وهذا يعني بأن الانكماش (shrinkage) لا يتأثر بنقل المادة بالطور البخاري، وأنما شكل المسامات هو الذي يتغير والذي بدوره يؤدي الى تكوين فجوات (voids) ونتوآت مسطحة ( ) Facets وبالتالي حصول الانتشار السطحي [١١]. يمكن وصف الأنكماش (shrinkage) للمساحيق الملبدة وبمدى حراري يتراوح بين (1200–1320 C°) بالعلاقة التالية. [١٣]

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

حيث ان:–

o

Lo= طول النموذج الابتدائي ،Δ L= الطول عند الانكماش،A = ثابت،

t= زمن التلبيد،Q =طاقة التنشيط،

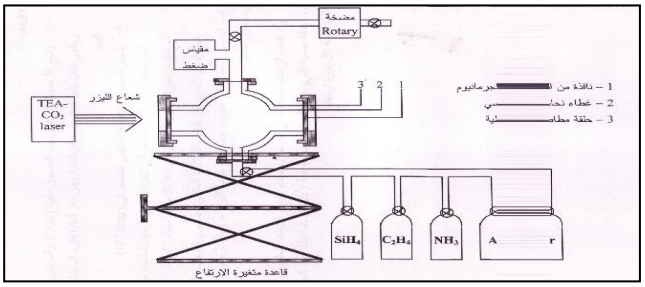
K= ثابت بولتزمان،T =درجة حرارة التلبيد.

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

الجزء العملي

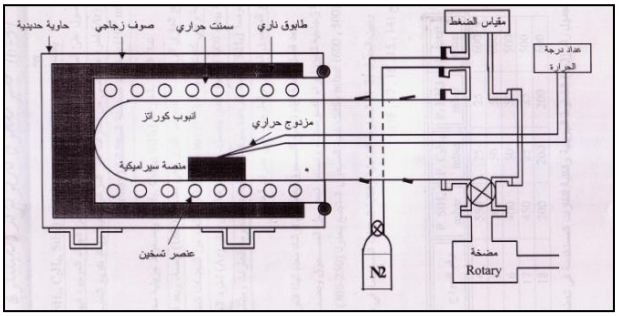
يتطلب عمل وتكوين المساحيق السيراميكية من نوع SICN–مرحلتين :–

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 نهايتيها بنوافذ من الجرمانيوم وبقطر (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 H4 ,SiH4). توضع العينات وهي عبارة عن أرضيات من الكوارتز والسيليكون داخل خلية التفاعل وبداخل 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) .



شكل (٢) خلية الترسيب

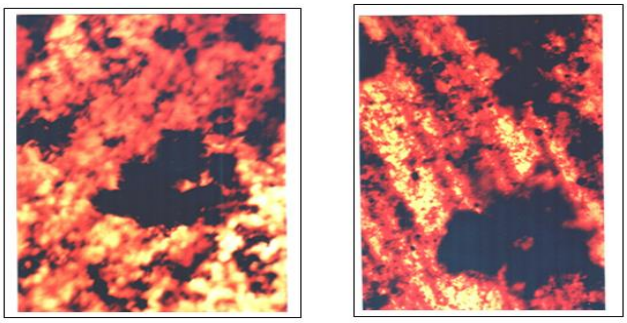
المرحلة الثانية:- وهي المرحلة المهمة في تحضير المساحيق الملبدة ، اذ تتطلب هذة المرحلة تصميم فرن حراري صغير الحجم ذو طبقة عازلة من الصوف الزجاجي وطابوق ناري بسمك (9cm) وضعت بداخل حاوية من الحديد ، وعنصر التسخين في هذا الفرن هو من نوع سلك كانثل (Kanthal) وبقطر (2cm) ملفوف بشكل لولبي (Spring) وبقطر(4cm) 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 الانبونة 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) ، أحداهما لغرض التفريغ والاخرى تتصل بانبوب معدني الى قنينة غاز النتروجين وفي داخل الفرن وضعت منصة سيراميكية لغرض وضع النماذج والمساحيق المراد تلبيدها كما موضح في الشكل (٣).



شكل (٣) منظومة التلبيد

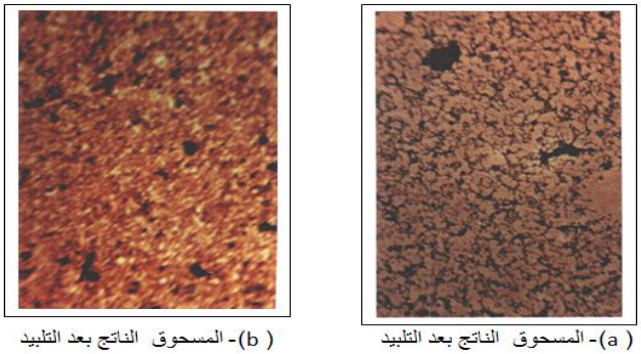
النتائج والمناقشة

ان السمة الاساسية في تكوين المساحيق السيراميكية الملبدة هي في طريقة ايجاد الدرجة الحرارية اللازمة في تحويل المساحيق السيراميكية الهشة الى مساحيق ملتصقة ومتماسكة على سطوح الأرضيات (الكوارتز، السيلكون) المراد التصاق المساحيق بها. اذ تمكنا ومن خلال البحث من إيجاد الدرجة الحرارية الخاصة في تلبيد هذة المساحيق وتحويلها الى مساحيق ملتصقة على سطوح الارضيات (الكوارتز، السيلكون) وهي 1100C° من دون تحويل هذه المساحيق الى منصهر. استخدم المجهر البصري في تحديد طوبوغرافية سطوح المساحيق المحضرة بدرجة حرارة المختبر وبعد تلبيدها بدرجة حرارية عالية، اذ تبين لنا ان هذه المساحيق قد تكونت بشكل تجمعات هشة وبشكل متقارب وبالأمكان ازالتها وبسهولة شكل (4–a) (5–a) ، اما بعد التلبيد 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) .



(a)- المسحوق الناتج قبل التلبيد (b)- المسحوق الناتج قبل التلبيد

شكل(٤) الترسيب على شريحة الكوارتز والسليكون

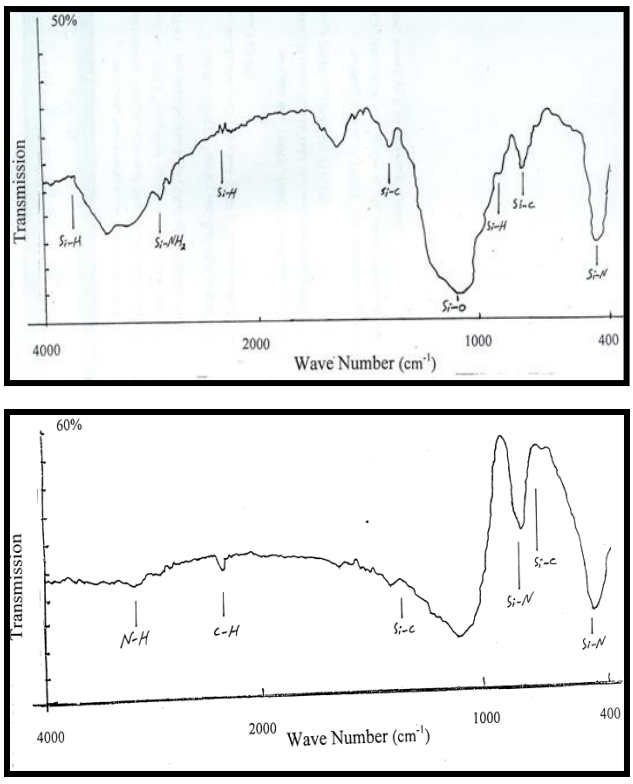


(a)- المسحوق الناتج بعد التلبيد (b)- المسحوق الناتج بعد التلبيد

شكل(٥) الترسيب على شريحة الكوارتز السليكون

ويبين الشكل (٦) طيف الاشعة تحت الحمراء وللمساحيق المحضرة وبدرجة حرارة المختبر وبالمدى الطيفي من ($400- 4000\ cm^{-1}$) باحتواء المسحوق على كمية مناسبة من ذرات الهيدروجين ، أما الشكل (٧) فيبين المدى الطيفي لهذه المساحيق وبعد تلبيدها بدرجة حرارة (1100C°) 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 الكاربون والنتروجين والهيدروجين للنماذج المحضرة وبدرجة حرارة المختبر. فيما تميزت المرحلة بعد التلبيد من بقاء النسب المئوية للكاربون 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 التلبيد	٢٧.٣	٩.٢	٣.١	٦٠.٣
٢	سيليكون بعد التلبيد	٢٩.٥	٩.١	١.٠	٦٠.٣
٣	كوارتز قبل التلبيد	٢٦.٨	١٣.٥	٣.٥	٥٦.١
٤	كوارتز بعد التلبيد	٢٨.٩	١٣.٤	١.٢	٥٦.٤



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

الأستنتاجات

تبين لنا ومن خلال البحث إمكانية تلبيد المساحيق SICN وبدرجة حرارة 1100 C° ولمدة ٧ ساعة للحصول على إغشية سيراميكية ذات التصاقية عالية على سطوح الإرضيات وبمسامية عالية للاستفادة منها في طلاء سطوح مختارة

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.weiblelzahl , 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) .