

## تحضير وتوصيف طلاءات الكربون الحراري المترسب بطريقة (CVD)

هاني محمود حسين

د. محمد هادي شنين

ميثم حسين رشيد

جامعة بابل / كلية التربية الأساسية / قسم العلوم العامة / الفيزياء

E. mail :- ma\_altaie@yahoo. com

### الخلاصة :-

يتناول البحث إجراء دراسة تفصيلية لتحديد العوامل المؤثرة على طلاءات الكربون الحراري المترسب بواسطة التفكك الحراري ( Thermal Decomposition ) للغازات الهيدروكربونية (لسائل البنزين النقي ) عند درجات حرارية عالية (  $1500-1900\text{ C}^\circ$  ) وذلك من خلال أولاً : تحديد العلاقة بين معلمات عملية الترسيب (درجة الحرارة وضغط الغاز الهيدروكربوني وزمن الترسيب) ، ثانياً : دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية للكربون الحراري الناتج من عمليات الترسيب على القاعدة ( Substrate ) المكونة من الكرافيت كونه يتحمل درجات حرارية عالية ، حيث تم دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة وضغط الغاز على آلية تكوين طبقات الطلاء وباقي الخواص مثل المسامية الظاهرية والكثافة الحقيقية وخشونة السطح والصلادة والالتصاقية ، وتم التوصل من خلال النتائج على إمكانية تحديد البنية المجهرية والخواص الفيزيائية لطبقات الطلاء الناتجة من خلال السيطرة على معلمات عملية الترسيب وقد تبين أولاً : أن زيادة درجة حرارة القاعدة وضغط الغاز الهيدروكربوني تؤدي إلى زيادة معدل الترسيب وبالتالي زيادة سمك طبقة الطلاء . ثانياً : أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى نقصان المسامية الظاهرية وزيادة الكثافة والصلادة والالتصاقية . ثالثاً : أن زيادة الضغط تعطي نتائج ج معاكسة تماماً للمسامية والكثافة والصلادة والالتصاقية . لقد أظهرت نتائج التركيب المجهرية وحيود الأشعة السينية والتي تؤكد ترسيب الكربون الحراري .

## المقدمة

يعتبر الكربون الحراري (pyrolytic Carbon) من المواد المهمة لما يمتلكه من خصائص فيزيائية وميكانيكية وكيميائية مميزة مقارنة بالمواد الأخرى ومن أهم هذه الخصائص هي تحمله لدرجات الحرارة العالية ولأجله يستخدم دائما كطلاء للحفاظ على المواد المراد استخدامها للظروف القاسية وتحسين خواص بعض المواد مثل زيادة التوصيلية الكهربائية [1] والعزل الحراري وقابليته على امتصاص وانعكاس الضوء [2] بالإضافة إلى استخداماته في المجالات الطبية [3'4]. يتم طلاء الكربون الحراري أولا : بطريقة الترسيب الفيزيائي عن طريق التكثيف المباشر للأبخرة والغازات المتطايرة وترسيبها على سطح القاعدة . ثانيا : بطريقة الترسيب الكيميائي للبخار عن طريق إحداث تفاعلات كيميائية للمركبات المتطايرة وترسيبها على سطح القاعدة الساخنة [5, 6] بالإضافة إلى ذلك هنالك تقنيات متعددة ومنها طريقة التفكك الحراري (Thermal Decomposition) لغاز الميثان [7,8] وكذلك استخدام الميثان والاستيلين والبروبان والبنزين كغازات هيدروكربونية لتحضير غشاء الكربون الحراري عند درجات حرارة (1200-1400 °C) وكثافته ( $1.8-2 \text{ gm/cm}^3$ ) وكذلك تم الحصول على الكربون الحراري الرقيق باستخدام تقنية التفريغ التوهجي (glow discharge) لغاز الايثيلين حيث تميز هذا الغشاء بصلادته العالية [9,10] وتبين أن هنالك أنواع عديدة من الكربون الحراري منها ما يسمى بالمضغوط (Compact) والريشي (Feathery) والأسفنجي (Spongy) والهش (Brittle) وشبيه الصخام (Soot-Like) [11] أن العوامل الرئيسية لترسيب الكربون الحراري تلعب دورا مهما في عملية الترسيب ومنها درجة حرارة القاعدة وضغط الغاز ومعدل جريان الغاز الهيدروكربوني حيث تبين انه عند درجات حرارة (1000-1100 °C) وضغط (150-400 torr) وباستخدام غاز الميثان فان كثافة الكربون الحراري تزداد مع زيادة درجة الحرارة والضغط ونقصان جريان الغاز [12].

لقد درست حديثا الخواص التركيبية للكربون الحراري المترسب باستخدام غاز الميثان على قواعد مستوية عند ظروف ترسيب مختلفة من درجة حرارة وضغط الغاز الهيدروكربوني باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي للبخار (CVD) [13]. وجد في احد الدراسات أن ترسيب الكربون الحراري على قواعد الكرافايت والموليبدنيوم من مصدر البنزين وتم الحصول على معدلات ترسيب عالية

جدا وكذلك اثبت أن معدل الترسيب يعتمد بشكل أساسي على درجة حرارة القاعدة وليس على نوع المصدر الهيدروكاربوني [14,13].

لقد تميز هذا البحث عن البحوث التي تم ذكرها باستخدام تقنية (CVD) لتحضير الكربون الحراري من البنزين النقي ( $C_6H_6$ ) ذو نقاوة عالية جدا على سطح القاعدة المكونة من الكرافايت عند درجات حرارية عالية ( $1500-1900^{\circ}C$ ) وذلك لإجراء دراسة تفصيلية لتحديد العوامل المؤثرة على الطلاء حيث يتم السيطرة على عوامل مختلفة للحصول على خواص مميزة لطبقة الطلاء مثل درجات الحرارة وضغط الغاز وزمن الترسيب .

## الأجهزة وطريقة العمل

يبين الشكل (1) شكل تخطيطي لأجزاء منظومة الترسيب الكيماوي للبخر CVD ، والتي تتكون بشكل رئيسي من حجرة الترسيب (قطرها الداخلي 35 cm ، وبطول 75 cm) المصنعة من الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel) مزودة بغلاف (water jacket) حول الحجرة لتبريدها بالماء المجهز من منظومة تبريد بدرجة حرارة ( $5-10^{\circ}C$ ) ومبطنة من الداخل بصفايح من الموليبدنيوم (Mo) للحماية من الحرارة ، يغذيها من الجانب الأيسر الأقطاب الكهربائية المبردة بالماء أيضا وبواسطتها تتم عملية التسخين الحراري للقواعد وذلك بالتسخين المباشر للنموذج عن طريق جهاز قدرة (AC power supply / 600Amp, 40 volt) ، أما الجهة اليمنى للحجرة فتحتوي على ثلاث فتحات الأولى مخصصة لزجاجة نافذة الرؤيا ( glass window) التي تستخدم لمتابعة تسخين النموذج والثانية مخصصة لمنظومة الغاز الهيدروكاربوني المتولد من بخار البنزين والذي يضخ عبر صمام شعري (needle valve) للتحكم بكمية ضغط الغاز ، أما الثالثة فإنها مخصصة لمنظومة التفريغ والتي تتكون من مضخة دوارة (rotary pump) ومضخة انتشارية (diffusion pump) مع مقاييس الضغط . تتلخص طريقة عمل التجارب باختيار نموذج الكرافايت التجاري كقاعدة وبقياسات محددة بإبعاد الأقطاب الكهربائية للحجرة ( طول النموذج 10 cm ، وعرضه 1.3 cm ، وسمكة 0.2 ) ، يتم قياس إبعاد النموذج بدقة عالية قبل إجراء التجربة باستخدام جهاز الإسقاط الضوئي نوع : (light projector , SEGMA-HF750) بعدها يثبت النموذج داخل حجرة الترسيب وتغلق بإحكام لإجراء عملية تفريغ الضغط بواسطة المضخات الدوارة والانتشارية إلى ضغط حدود ( $10^{-5} - 10^{-6}$  mbar)

ومن ثم يتم تسخين النموذج برفع درجة حرارته تدريجيا من خلال زيادة التيار المسلط عليه لحين الوصول إلى الدرجة الحرارية المطلوبة للتجربة وفي الوقت نفسه تجري عملية تهيئة منظومة ضخ الغاز الهيدروكربوني عن طريق تسخين سائل البنزين للحصول على الغاز والذي يتم إدخاله عن طريق صمام محكم متصل بمقياس للضغط داخل الحجرة .

أن درجة الحرارة تم حسابها باستخدام قانون ستيفن - بولتزمان ( Stefan – Boltzmann Law ) [15]، حيث يتم قياس حجم النموذج والفولتية المسلطة عليه والتيار المار به .

## النتائج والمناقشة

تعتمد خواص المادة المترسبة بطريقة الترسيب الكيمياوي للبخار على معلمات عملية الترسيب ومنها درجة حرارة القاعدة وضغط الغاز الهيدروكربوني وزمن الترسيب وتعتمد كذلك على تأثير هذه المعلمات على الخواص الفيزيائية والميكانيكية لطبقات الطلاء مثل المسامية الظاهرية والكثافة الحقيقية والخشونة السطحية والصلادة .

### 1 - معلمات الترسيب

لقد تم إجراء تجارب لدراسة العلاقة بين زمن الترسيب وسمك طبقة الترسيب عند درجة حرارية عالية ( 1800 °C ) وضغط ثابت ( 1.5 mbar ) وتبين إن سمك طبقة الكاربون الحراري المترسبة يتناسب طرديا مع زمن الترسيب الشكل (2a) ، ومن ثم تمت دراسة العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة الحرارة كدالة للسمك عند زمن ثابت (60 min) ووجد أن السمك يتناسب طرديا مع درجة الحرارة وضغط الغاز والمثبتة بالشكل رقم (2b,c) وكان معدل الترسيب يتراوح بين (1-3µm/min) كداله لضغط الغاز ويتراوح بين (0.5-2µm/min) كدالة لدرجة الحرارة ، نستنتج من ذلك انه يمكن الحصول على سمك طبقة مترسبة واطى عند ضغط غاز قليل ودرجة حرارية واطئة ، ووجد أيضا إن ضغط الغاز يلعب دورا مهما في تغيير سمك الطبقة المترسبة ، أما درجة الحرارة فإنها اقل تأثيرا على تغيير سمك الطبقة المترسبة عند المدى المبين من درجات الحرارة.

## 2 - الخواص الفيزيائية والميكانيكية

تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية والميكانيكية للكاربون الحراري المترسب على القاعدة المكونة من الكرافايت ، حيث يلخص الشكل رقم (3a,b,c,d) الخواص الميكانيكية عند ظروف ترسيب مختلفة من درجة حرارة وضغط .

يلاحظ إن الصلادة والالتصاقية تزداد بزيادة درجة الحرارة (3a,c) وتتناقص بزيادة الضغط (3b,d) ، حيث إن لدرجة الحرارة تأثير مباشر على تصليد الطبقة المترسبة وليس الضغط ، أما الشكل (3e, f) فيبين المسامية الظاهرية حيث تتناسب طرديا مع الضغط وعكسيا مع درجة الحرارة ويتراوح المدى الكلي للمسامية بين (8-14 %). إضافة إلى ذلك يبين الشكل (4g, h) علاقة الكثافة الحقيقية كدالة للضغط ودرجة الحرارة ، حيث إن نقصان المسامية تصاحبها زيادة في الكثافة وبالعكس . ووجد إن قيم الكثافة الحقيقية تتراوح بين ( $1.7-1.9\text{gm/cm}^3$ ) أخيرا فإن الاستنتاج النهائي للمواصفات المبينة في الشكل رقم (3) عند درجات الحرارة العالية للقاعدة ( $1800-1900\text{ }^\circ\text{C}$ ) تكون الخواص أفضل مما يمكن اختياره ( اعلي صلادة  $200\text{kg/mm}^2$  ) واعلي التصاقية ( $34\text{Mpa}$ ) واقل مسامية (8%) وأعلى كثافة ( $1.9\text{ gm/cm}^3$ ) عند ثبوت الضغط ( $1.5\text{ mbar}$ ) ، لذا فيمكن أن نلخص البيانات السابقة للخواص عند ظروف ترسيب تم اختيارها كأفضل خواص كما مبين في الجدول (1).

## 3 - الخواص التركيبية

تعتمد الخواص الفيزيائية والميكانيكية على البنية المجهرية لطبقة الكاربون المترسبة فهي تحدد السلوك الميكانيكي والتي تعتمد على طريقة وظروف الترسيب المختلفة ، لذلك فقد تم دراسة البنية المجهرية لطبقة الطلاء المحضرة عند درجة حرارة ثابتة ( $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) وزمن ترسيب (60 min) وضغط غاز يتراوح بين ( $1.5-2.5\text{ mbar}$ ) ، حيث لوحظ وجود اختلاف في التوزيع الحجمي للطبقة المترسبة عند الضغوط المختلفة ( $1.5\text{ mbar}$ ) و ( $2.0\text{ mbar}$ ) و ( $2.5\text{ mbar}$ ) وكان التوزيع الحجمي يتناسب طرديا مع ضغط الغاز عند قيم معينة لدرجة الحرارة والزمن . ويبين الشكل (4) صورة لنموذج مكبر للتركيب المجهرى للكاربون الحراري المترسب عند ضغط ( $2.5\text{ mbar}$ ) ، إن الصورة عبارة عن تركيب لحبيبات ذات استطالة بشكل عمودي على سطح القاعدة وذات خشونة سطحية عالية اكبر بكثير عن تلك المحضرة بضغط واطئة وهذا ما تؤكده

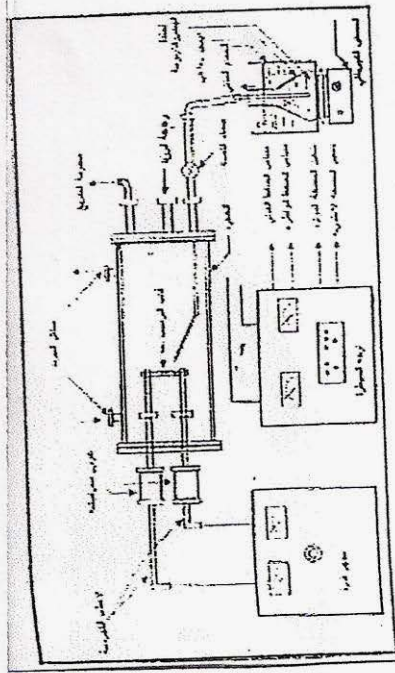
أحد البحوث المنشورة [16]. تم الحصول على أفضل توزيع متجانس لطبقة الطلاء عند ضغط (1.5 mbar) بمعدل ترسيب واطئ (1µm/min) عند درجة حرارة (1500 °C).

## الاستنتاجات

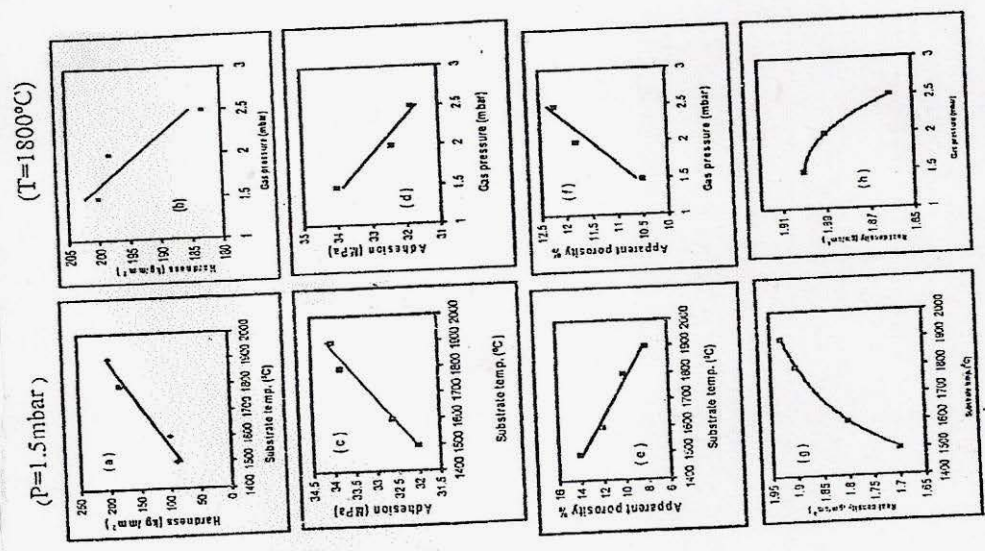
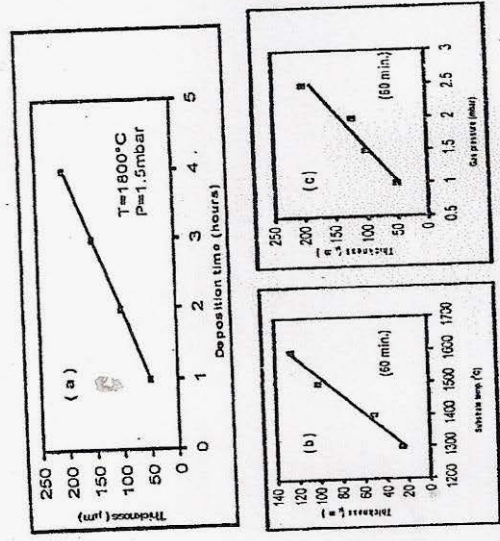
نستنتج من هذا البحث انه قد تم وبنجاح ترسيب الكاربون الحراري باستخدام البنزين كمصدر لإنتاج الكاربون وترسيبه على قاعدة من الكرافيت ، ووجد أن معدل الترسيب يزداد بزيادة درجة الحرارة وضغط الغاز الهيدروكاربوني . وقد تبين انه عند ثبوت درجة الحرارة تقل الخواص الآتية ( الصلادة والالتصاقية والكثافة ) وتزداد المسامية إثناء زيادة الضغط ، أما عند ثبوت الضغط فان الخواص الآتية (الصلادة والالتصاقية والكثافة) تزداد والمسامية تقل إثناء زيادة درجة الحرارة . لقد تم السيطرة على هذه المعلمات ( درجة الحرارة والضغط والزمن ) والحصول على خواص فيزيائية وميكانيكية أفضل ما يمكن عند ظروف ترسيب مختلفة. وتبين أن خواص التركيب المجهرية لطبقات الطلاء تتناسب مع الضغط المسلط حيث تمكن الحصول على اصغر حجم حبيبي عند الضغط الواطئ وعكسه عند الضغط العالي والذي ينعكس بدوره على مجمل الخواص

جدول (1) يبين نتائج الخواص الفيزيائية والميكانيكية للكاربون الحراري المترسب عند ظروف ترسيب مختلفة .

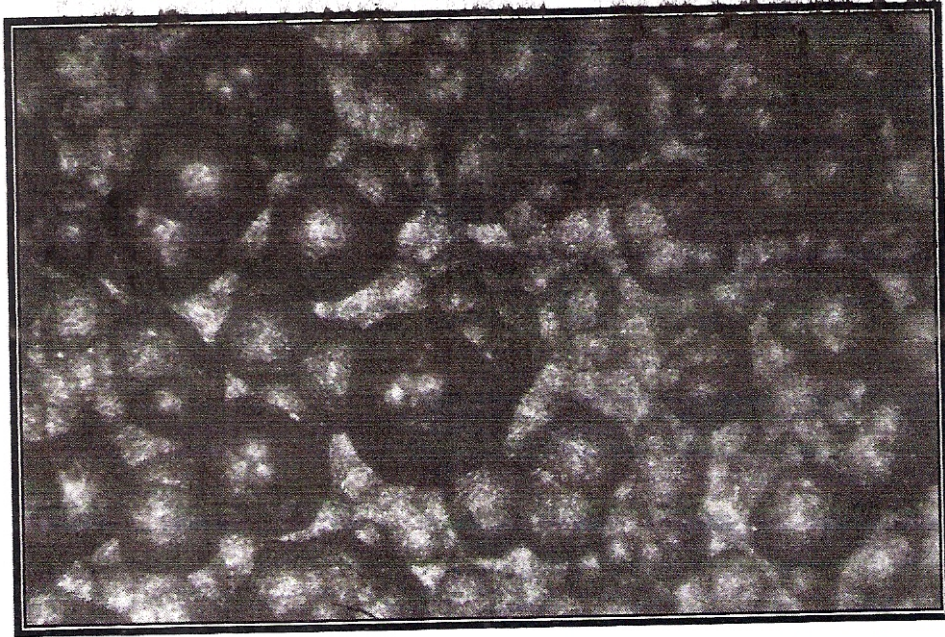
الزمن (min)	الضغط (mbar)	درجة الحرارة (°C)	الصلادة (kg/mm <sup>2</sup> )	الالتصاقية (Mpa)	المسامية الظاهرية (100%)	الكثافة (gm/cm <sup>3</sup> )
60	1.5	1900	200	34	8-10	1.9



الشكل رقم (1) : المخطط الكلي لأجزاء منظومة الترسيب .



الشكل (3) الخواص الميكانيكية (a,b,c,d) والخواص الفيزيائية (e,f,g,h) كدالة لدرجة الحرارة والضغط عند زمن ثابت (60 min).



الشكل (4) التركيب المجهرى للكربون الحراري المرسب عند درجة حرارة (1500 °C) وضغط (2.5 mbar) وزمن ترسيب (60 min) بقوة تكبير X 50.

## References

## المصادر

- 1- J.H.Je & J.Y.Lee " A study on the deposition rate of the pyrolytic carbon in tumbling bed" J . of Material Science , (2010) 643-647.
- 2- R. C .Henry " Industrial and Engineering Material " International student edition ,(1975).
- 3- F.T. Campbell " Ullmanns Encyclopedia of Industrial chemistry " fifth completely edition , ( 1986).
- 4- M.Martinis " Technology Today" southwest research institute , 2009.
- 5- W.A.Bryant" Review the fundamental of the CVD" J of Material Science , 2007.



- 6- A.S John "introduction to manufacturing process " third edition (2000).
- 7-R.G.Brown &W.Watt " the preparation and properties of high temperature pyrolytic carbon " I industrial carbon and graphite , 2002.
- 8- N.H.Shamoon " self-diffusion in pyrolytic carbon "A radiochemical investigation , University of Dundee, M.Sc Thesis , (1981).
- 9- R.J.Bard" pyrolytic carbon deposition in fluidized bed " J . of Carbon, 1999.
- 10 – R.Williamson & ect "the deposition of hard surface layers by cracking " thin solid film (1995).
- 11- C.J.Chen &M.H.Bach" the simultaneous measurement of the rate of formation of carbons and of hydrocarbons products in the pyrolysis of methane" Carbon (2006).
- 12- J.H.Je&Y.Lee " A study on the deposition of pyrolytic carbon from hydrocarbons " J. of Carbon (1990).
- 13- S.M.Oh&H.O.Choon" mechanical properties of isotropic carbons deposited in a tumbling bed" Carbon (1985).
- 14- M.X.Jiang , W.J.Lackey " liquid reagent CVD of carbon , processing and microstructure " Carbon (2004).
- 15- P.Frank "fundamentals of heat and mass transfer " (1996).
- 16- P.Delhaes " CVD and infiltration processing of carbon material " J. of carbon (2002).