جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جـــامـــعـــة ديـــــالـــــى
كلية العلوم– قسم الفيزياء

# دراسة الخواص التركيبية والكهربائية لمتراكب زر كونيا /الومينا المحضر بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك

رسالة مقدمة

إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

من قبل

**صباح علي خضر**

(بكالوريوس علوم الفيزياء 2009)

بإشـــراف

أ.د. تحسين حسين مبارك　　أ . م. مهدي حاتم ديوان

1441 هـ　　2019 م

## (1-1) مقدمـة : Introduction

المواد السيراميكية هي مواد غير عضوية وغير معدنية تتحمل درجات حرارة عالية ومن أهم المواد السيراميكية الآكاسيد و الكاربيدات و النتريدات وغيرها .

الألومينا هي واحدة من أكثر المواد السيراميكية اهميه لاستخداماتها في الصناعات على نطاق واسع بسبب امتلاكها بعض الخواص والتي منها معامل المرونة العالي ومقاومتها للتأكل وتحملها لدرجات الحرارية العالية وعيوبها الميكانيكية الضعيفة ومنها قوة الانحناء التي تصل إلى 654 ميكا باسكال ومتانة كسرها تصل إلى 5.7 2 ميكا باسكال وبسبب هذه العيوب لخواصها لذلك يتم اضافه واليها مركبات اخرى مثل زركونيوم او مغنسيوم او كالسيوم وان هذه الاضافات هي وسيلة واعدة لتصنيع المعادن ذات احجام نانوية وتحسين قدرتها خواصها الميكانيكية والكهربائية وخصائصها الفيزيائية (1) .

الزركونيا ($ZrO_2$) هي احدى المواد السيراميكية التي تتميز بالخصائص فيزيائية عدة وفريدة نجد القوة الميكانيكية الجيدة وصلابها العالية ولموصليتها الحرارية المنخفضة عند درجات حرارة العالية والتي ثبت أنها متفوقة على غيرها من المواد السيراميكية مما جعلها مواد ذو اهمية كبيرة في كثير من التطبيقات الصناعية .

ان المتراكبات السيراميكية المتكونة من ($Al_2O_3$-$ZrO_2$) كمخاليط وان امتزاجها مع بعض وذوبان الألومينا في الزركونيا تشكل خليط من هذين العنصرين مثال جيد على متراكب ثنائي الطور وان سيراميك الألومينا المشبع بالزر كونيا يكون عالياً المتانة وان الدراسات على وجه التحديد ان خصوصيات آلية توصيل الأوكسجين في الزركونيا المستقر وتأثيرها على الالومينا فقد وجد ان موصليتها تكون قليلة جدا (2) .

ان المواد السيراميكية أحرزت مؤخرا عند تطعيمها بمواد اخرى فهي تعمل على تطوير المواد صناعية وتحسين هيكليتها لكي تستخدم في تطبيقات كثيرة ومنها الطبية وكذلك كقطع غيار فقد أصبحت أهميتها متزايدة كمادة لتحسين هيكلية الغرسات الطبية وفضلا عن استخداماتها في جراحة العظام وزراعة الأسنان في حشوات الاسنان وكذاك الأطراف الاصطناعية و أدوات القطع ، وأظهرت المركبات فعاليتها في تطبيقات العظام مؤخرا من خلال تطوير أول رؤوس فخذ مركبة والتي تم تسويقها ، ويتم تحضير هذه المركبات من خلال طرق خلط المسحوق ويتم تجانسه في تحضير المواد المتفاعلة والملبدة (3) . وكذلك يمكن الحصول على حبيبات ($ZrO_2$) في مصفوفة الألومينا بخليط كيميائي ومعالجة الراسب في التحضير لا نتاج مساحيق المتراكب زركونيا – الألومينا وتطويرها بذلك يتم تصنيع متراكبات سيراميكية عالية الجودة .

اما بالنسبة للأكاسيد المركبة فإنها تحقق خلطًا جيدا ومتجانسًا من المكونات المتعددة للمواد على مقياس الجزيئي للمواد وتعمل على تقليل درجة حرارة التلبيد ومن ثم الحصول على حبيبات مجهرية نانوية وان (تكنولوجيا المعالجة السائلة) تعطي مزايا المرونة في تجانس المواد كيميائيا والحصول على الخصائص المرغوبة في المتراكبات المحضرة (4) .

زركونيا - ألومينا هي مادة سيراميكية نالت عناية علمية وتكنولوجية كبيرة من خلال العقدين الأخيرين لاستخداماتها في أدوات القطع او مكوناته والتي تستخدم في مواد صناعية كثيرة ، وإن هذه الحجوم الحبيبة المتناهية في الصغر والبنية المجهرية فيه من الخصائص البلورية الجيدة والتي آدت الى تحسين المتانة الزركونيوم - الألومينا وفضلا عن ذلك فأنها تستخدم كطلاء حيوي على الاسطح (5) . وايضا تستخدم في العديد من التطبيقات التقنية والطبية (6) .

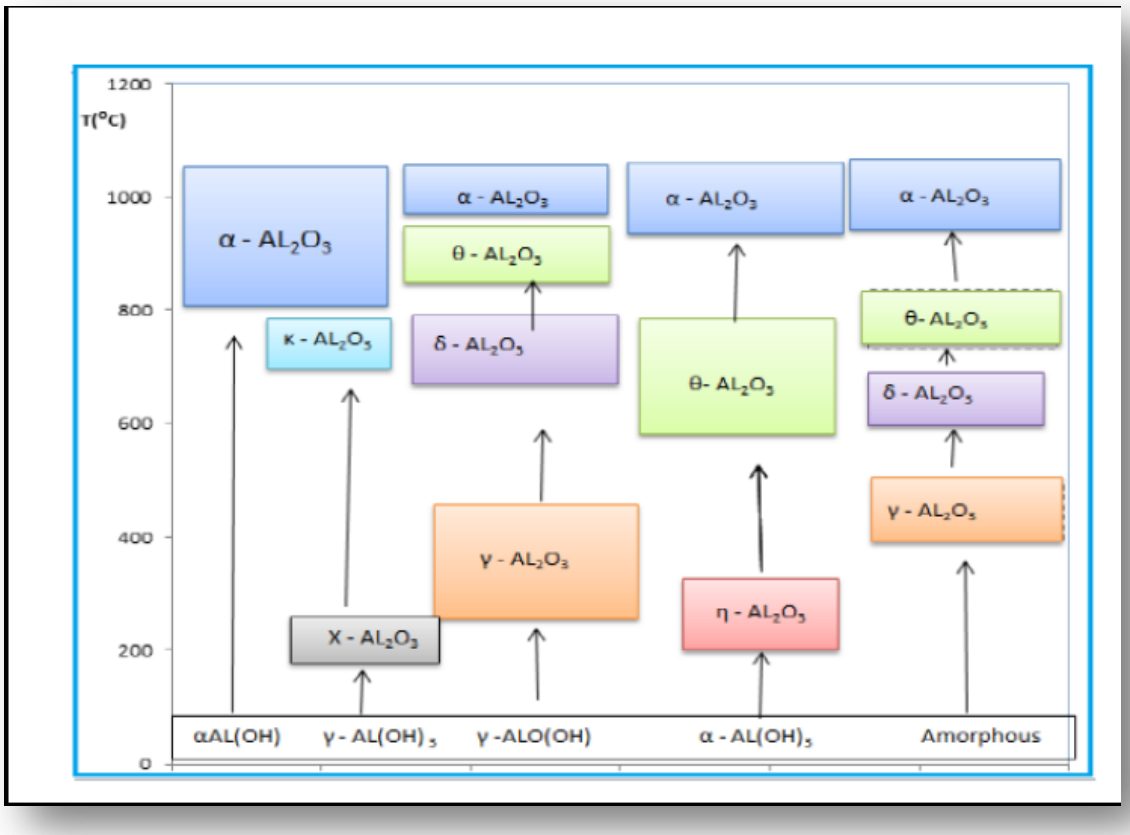
## (2-1) الالومينا Alumina

الالومينا هي آحدى المواد السيراميكية التي لها أطوار عدة مختلفة (α ,θ ,γ ,k) وتكتب بالصيغة ($\alpha$- $Al_2O_3$) الكورندم هو الطور الاكثر استقراراً ثرموديناميكيا وذو صلادة عالية وذات كثافة عالية وينتج بالمعاملة الحرارية لأوكسيد الالمنيوم (7) ، و الجدول (1-1) يوضح بعض الخصائص البلورية المهمة للأوكسيد الالمنيوم .

**الجدول (1-1) بعض الخصائص الالومينا ($Al_2O_3$) (7) .**

| Phase / Property | $\alpha$-$Al_2O_3$ | $\theta$- $Al_2O_3$ | $\gamma$-$Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| Structure | Hexagonal<br>a=4.75 $A^0$<br>c=12.991$A^0$, | Manoclinic<br>a=5.63 $A^0$ b=2.95 $A^0$ ,<br>c=11.86$A^0$ | Tetraponal<br>a=7.95 $A^0$<br>c=7.79 $A^0$ |
| Density($Kg/m^3$) | 3980 | 3560 | 3200 |
| Melt point($C^0$) | 2021 | $\theta$-$\alpha$ 1050$C^0$ | $\gamma$-$\delta$ (700-800) |
| Band gap(ev) | 8.8 | 7.4 | 7.2 |

إن أطوار اوكسيد الالمنيوم تنتقل بالتتابع اثناء المعاملة الحرارية من طور الى آخر والذي ينتهي بالطور($\alpha$ -$Al_2O_3$) الذي يتكون بدرجات حرارية اعلى من 1200 درجة سيليزية ويعد من آلاطوار الاكثر استقرار ثرموداينمكية ، كما في الشكل (1-1) .




**الشكل (1-1)اطوار الالومينا بتغير بدرجة الحرارة (7) .**

## (3-1) ثنائي اوكسيد الزر كونيا ($ZrO_2$) Zirconia dioxide

هو أوكسيد الزركونيا الثنائي ويرمز له ( $ZrO_2$ ) ويكون على شكل مسحوق ابيض ويعرف بأوكسيد الزركونيا الرباعي والشكل المكعب يعرف باسم الزركون والمجلات التي يستخدم هو كحجار كريمة واما اوكسيد الزركونيوم هو آحدى المواد السيراميكية التي تستخدم في الابحاث وهو اوكسيد الزركونيا النقي ذو نوعي من البنية البلورية وتكون أما البنية البلورية احادية الميل عند درجة حرارة الغرفة او تتحول بالحرارة الى البنية البلورية رباعية النظام و بالتبريد تتحول الى آحادية النظام وتسبب هذه العملية اجهادات على البنية البلورية وتسبب تشققها ، ولنجعل البلورة رباعية ونثبت اطوارها لابد من اضافة المثبتات اخرى او بعض الاكاسيد إليها مثل أوكسيد

المغنسيوم او أكسيد الكالسيوم او أوكسيد السيريوم الثلاثي او أكسيد الاتريوم الثلاثي (26) ويستخدم كطلاء حراري بسبب التوصيلية المنخفضة للحرارة وأيضا يستخدم في صناعة المحركات النفاثة ومحركات الديزل (33) .

## (4-1) المثبتات وتأثيراتها

## Fixings and effect

هي مواد كيميائية او اكاسيد او فلزات او أملاح او قواعد او أحماض تعمل على تسريع التفاعل وتثبيت الاطوار للزر كونيا لا نها سريعة التحول بسبب الحرارة وتغيير خواصه الكيميائية بتثبيت الاطوار لهذه المتراكبات و يدعى أيضا بالعامل المساعد الذي يعمل على تثبيت طور معين او تحويل الطور الى اطوار اخرى والمواد المحفزة تكون ، اما مواد صلبة او سائلة او غازية او مثبطات او منشطات وهي تحفز المواد المتجانسة او المواد الغير متجانسة (40) .

**ويتصف بصفات معينة منها :-**

1-كمية قليلة من المحفز تحدث تغير كبير في معدل التفاعل .

2-يزيد او يثبط من سرعة الوصول الى حالة التوازن الكيميائي.

3-يبقى المحفز دون تغير الى نهاية التفاعل .

**وله الكثير من التطبيقات العملية والمهمة في حياتنا ومنها:-**

1-يستخدم في تكرير النفط والصناعات البتروكيماوية الغير عضوية .

2-يستخدم لتحسين وقود السيارات .

3-ويستخدم للحصول على متراكبات هيدروكربونية متفرعة .

## (5-1) متراكب –زركونيا- الومينا ($ZrO_2$-$AI_2O_3$):

## Zirconia-alumina ($ZrO_2$-$AI_2O_3$) Composite

هو من المتراكبات التي لها مميزات كثيرة وذو تطبيقاتها الواسعة في المجالات الالكترونية والتي يمكن تجهيزها بكلفة آقل وبخصائص معينة والتي تتضمن زيادة المساحة السطحية وتقوية الخواص الميكانيكية بصورة عامة والتي تستخدم كأدوات مختبرية كحاملات او في صناعة الاواني المختبرية (8) ويستخدم في كثير من محفزات الاصباغ (9) وايضا لتحسين خواصها الفيزيائية وخصائصها البصرية (10) وفضلا عن ذلك ايضا تستخدم في تغليف اجهزة الموبايل (11) .

### (6-1) متراكبات –مغنسيوم – زركونيا – الومينا ($MgO-ZrO_2-AI_2O_3$):--

### Magnesium-Zirconia-Alumina Composite

هي أفضل المواد تبلورا وذو مزيج من أطوار الخاصة بالألومينا لأنها تمتلك خصائص عدة في متراكب واحد ويمتاز بدرجة انصهار عالية ومقاومة ضد التأكل (12) ، وتطبيقاته في صناعة الاجهزة الالكترونية (13) وصناعة المقاومات الكهربائية في الدوائر الالكترونية (14) وكذلك في صناعة الاسنان (29) .

### (7-1) متراكبات –كالسيوم –زركونيا –الومينا ($CaO-ZrO_2-AI_2O_3$) :-

### Calcium-Zirconia-Alumina Composite

هذه المتراكبات لها صفات عدة ومميزة الجيدة لأنها تمتلك صفات ميكانيكية وخواص فيزيائية الجيدة بسبب وجود عدة مركبات في متراكب ومن أهم آستخدمه في صناعة الخزفيات الحرارية وبطانات الافران وصناعة بطانات الانابيب وتحسين صفات مواد البناء وتقوية الصفات الميكانيكية لها وهذه المتراكبات تجعل المادة الناتجة منها ذات درجات انصهارها عالية جدا (15) .

### (8-1) طرق تحضير المواد السيراميكية :-

### Methods the preparation of ceramic materials

هناك طرائق عدة لتحضير المتراكبات وبعدة آطوار مختلفة والتي تؤثر على الخواص التركيبية والعزلية للمواد الناتجة ومنها :-

### (1-8-1) الطرق التقليدية Traditional Method

صناعة المواد السيراميكية تعتمد على خواص الشوائب المضافة وعلى عمليتة تجانسها ونسب المواد التي تضاف اليها وعلى تفاعلها وعملية التحضيرها تبدأ باختيار المواد الاولية والتي تكون على شكل أكاسيد العناصر او املاحها مثل النترات او الكلوريدات او الكاربونات ، وبعدها يتم حساب الكتل والاوزان بدقة وعملية الخلط وتكون على نوعين اولها بصورة جافة وثانيها بإضافة الماء الى الخليط او بإضافة الكحول وتكون المادة المضافة غير متفاعلة كيميائيا مع المواد وبعدها

يتم خلطها والفائدة من الخلط هو لتجانس المواد ومنع تكتلها في منطقة معينة ولكي تتجانس المواد الناعمة والمتوسطة والخشنة (16) . يتم الخلط في مدة معينة وبعدها يرشح بورق ترشيح ثم تسخن ليجف المسحوق الناتج (17) . ثم يتشكل المسحوق بعد تسخينه ثم تكبس بقوالب خاصة حسب الطلب ، وبتسلط عليها ضغط يتراوح (100-300) MPa ، وهذه العينات المكبوسة لها خواص ميكانيكية ضعيفة جدا وهي تعود الى سابق عهدها كمسحوق بتسليط قوة ميكانيكية ضعيفة عليها من خلال طحنها بهاون خزفي وان عملية الكبس تحتاج قوة فيزيائية وميكانيكية و بعد المعاملة الحرارية التي تسمى بالتلبيد الحراري وتكون بمرحلتين المرحلة الاولى الكلسنة اولية وترفع من ( 0 الى 700) سيليزية للتخلص من الشوائب والماء وغيرها (18) . واما المرحلة الثانية وترفع فيها درجات الحرارة (0 الى 1300) سيليزية كتلبيد نهائي ويتم الحصول فيها على الأطوار المطلوبة وبعدها تطحن المواد الملبدة حراريا للحصول على حبيبات مطحونة صغيرة بواسطة كرات فولاذية وبعد طحنها تتجانس المواد مع بعضها البعض ثم تكبس في مكبس هيدروليكي ويمكن اضافة مادة اخرى من البوليمرات مثل (PVA) لتماسكها عند الكبس بحيث لا تؤثر على المادة الاصلية كمادة رابطة للعينات المكبوسة ثم تلبد تلبيدا نهائيا في فرن كهرباي حراري (19) .

## (1-8-2) الطرق الكيميائية الرطبة لتحضير المساحيق:

## Wet chemical methods for powder preparation

**هناك نوعان منها:-**

**اولا- طريقة الترسيب الكيميائي المشترك Co-precipitation Method**

في هذه الطريقة يتم استخدام القواعد القوية مثل هيدروكسيد الامونيا أوهيدروكسيد الصوديوم وهناك كثير من المرسبات المستخدمة في عملية الترسيب الكيميائي كمادة وتضاف الى المحاليل لتكوين مركب او متراكب فيكون الناتج هيدروكسيد الفلز المراد ترسيبها وان سرعة ترسيبها تعتمد على ال pH ويكون ضمن مدى (10-12) في المحلول الهيدروكسيد الناتج (20) . ثم تكلسن بحرارة (0-600 سيليزية) (21) . وبعدها ثم التلبيد النهائي للمسحوق عند درجات حرارية (0 الى 1300) سيليزية لكي نحصل على الاطوار المطلوبة ، ويقصد بالترسيب الكيميائي المشترك او الكلي (ان جميع المواد المشاركة في التفاعل الكيميائي تترسب) (95) .

**مزايا طريقة الترسيب الكيميائي المشترك:-**

1- تعتبر عملية سهلة ورخيصة للإنتاج المساحيق .

2- درجة حرارة التلبيد تقل .

**عيوب طريقة الترسيب الكيميائي المشترك:-**

1- ناتج اطوار المركبات غير دقيق .

2- معدل الترسيب يختلف في حالة وجود فرق كبير في قابليتها ذوبانها في المواد المتفاعلة (21).

**ثانيا- طريقة المحلول - هلام Sol-Gel Method**

في هذه الطريقة نبدأ بخلط املاح المعادن او اكاسيدها في الماء المقطر او مذيب آخر مناسب لعملية الإذابة ويخلط في حرارة الغرفة او بدرجة اعلى من حرارة الغرفة مع الاخذ بالاعتبار السيطرة على المحلول الحامضي ال pH والذي له اهمية لمنع التكتلات وتمنع الترسيب اثناء الخلط عندما تضاف اليها محاليل القواعد القوية ومنها هيدروكسيد الامونيا او محاليل حامضية ومنها حامض الستريك او حوامض اخرى ، وبعدها يتم خلطها بجهاز الخلاط المغناطيسي في درجات حرارية بين (50-75) وتخلط المواد وتكثف وبعد ذلك تكون على شكل مادة هلامية لزجة (22) . ويمكن اضافة بعض البوليمرات للحصول على المحلول هلامي ، ثم نجففها بحرارة محصورة بين (5-65) لمدة 12 ساعة نحصل على مادة جافة (23) .

**مزايا طريقة المحلول - هلام ومنها:-**

1- بشكل عام يزداد النمو البلوري مع زيادة درجة الحرارة .

2- يمكن السيطرة عليها وانتاج مساحيق وتكون الجسيمات نانوية .

3-النتائج تكون افضل من حيث النقاوة والتجانس.

**مساوئ طريقة المحلول - هلام ومنها:-**

1- تكون ذو تكلفة من حيث المواد الخام المستخدمة .

2- تحتاج مراقبة دقيقة والعمل بخطوات .

3- تنتج العمليات كمية كبيرة من الكاربون التي تؤدي الى منع التكثيف اثناء التلبيد (22) .

## (1-9) الدراسات السابقة Previous studies

الكثير من البحوث العلمية درست الخصائص التركيبية والعزلية لهذه المتراكبات وتأثير التدعيم عليها ، فيما يلي بعض الدراسات والبحوث السابقة في هذا المجال :-

- درس الباحث (A.Ghosh) وآخرون في عام 2000 متراكب ($ZrO_2$-$MgAl_2O_4$) وتحضيره باستخدام عملية المحلول – هلام والملبدة عند درجة حرارة 1550 و 1600 درجة مئوية وبزيادة نسبة $ZrO_2$ وكشفت أنماط XRD للمتراكب $ZrO_2 – MgAl_2O_4$ ان التركيب البلوري $ZrO_2$ تحول إلى شكل رباعي الزوايا (t) المتحول من الطور أحادي الميل (m) مما جعل قوة الانثناء عند 1300 درجة مئوية تزداد مع زيادة محتوى $ZrO_2$ وأظهرت نتائج ايضا ان الخواص الميكانيكية وخصائص المتراكب $ZrO_2 – MgAl_2O_4$ تكون محسنة وكانت حبيبات $ZrO_2$ صغيرة الحجم حيث كان النمو الحبيبي مع زيادة درجة حرارة التلبيد والتي تؤدي الى تقليل المسامات في المتراكب في درجة حرارة أعلى تلبيد وتحسنت قوة الانثناء للمتراكب الناتج وان هذا التحول الناتج عن الإجهاد t-$ZrO_2$ يبدو انه الأكثر احتمالا لتحسين قوة الانثناء و التكثيف العالي مع زيادة $ZrO_2$ (24) .

- ودرس الباحث (D. Sarkar ) وآخرون في عام 2006 متراكب زركونيا - الومينا وتحضيره باتباع عملية الترسيب الكيميائي والتي تحتوي على 5٪ زركونيوم ويتم تجفيفها ونحصل على هيدروكسيد الناتج وتلبيده عند $1550\ C^0$ إذ اثبتت النتائج ان نمو حبيبات بين درجة حرارة الغرفة و درجة حرارة منخفضة تقلل من تحول المسحوق النانوي وكذلك يتم تحديد المساحة السطحية وحجم الحبيبات الناتجة بالتحليل الحراري وضغط مسحوق النانوي بالتضاغط البارد في تحقيق الحد الأقصى من التكثيف بنسبة 98.4٪ من خلال المسافة بين الحبيبات وتم نشر حول حدود الحبيبات لمتراكب زركونيوم - الومينا والتي تعمل على اعاقة تحول جزيئات من الطور T-$ZrO_2$ الى M-$ZrO_2$ (4) .

- ودرس الباحث (Janis Grabis) وآخرون في عام 2006 متراكب الزركونيا - الالومينا $Al_2O_3$-($Y_2O_3$) $ZrO_2$ النانوي بمتوسط حجم كروية وتكون الجسيمات في نطاق 30-40 نانومتر وتم عن طريق تبخر أكاسيد الحبيبات الخشنة في البلازما وتحتوي المساحيق على اطوار مركبات ($\delta$- $Al_2O_3$ , $\theta$- $ZrO_2$ , t- $ZrO_2$ , m- $ZrO_2$ ) ووجود $Al_2O_3$ يقلل من حجم البلورات والمركب $ZrO_2$ يزيد من فرصة انتقاله الى مرحلة t-$ZrO_2$ ويمنع انتقال طوره أثناء التلبد الإضافي واثبتت ان الخصائص السطحية للجسيمات $ZrO_2$-$Al_2O_3$ للمتراكب بان كل جزيئات الزر كونيا مغطاة بالألومينا (25) .

- ودرس الباحث (S.-S. Zhang) وآخرون في عام 2008 مساحيق ($Al_2O_3$– $ZrO_2$) المركبة وتحضيرها بطريقة الترسيب المشترك وبطريقة الكسر المولي ونسب وزنية المختلفة وتم تلبيدها في 1200 درجة مئوية لمدة 1 ساعة و 5 ساعات واثبتت النتائج انماط حيود الأشعة السينية (XRD) إن حجم البلوري لزر كونيا كان أصغر من الحجم الحرج و احتفظ زر كونيا بمرحلة رباعي الزوايا عند التلبيد ب 500- 750 درجة مئوية ، واما الزركونيوم ذات الحجم الأكبر من حجم حرج قد تحولت إلى مرحلة أحادية وعندما تكون درجة حرارة التلبيد أكثر من 800 درجة مئوية فان الاحجام البلورية يم حسابها ل T-$ZrO_2$ باستخدام معادلة شرر وتكون بين 30 و 81 نانومتر للأول عينة وبين 34 و 11 نانومتر لثاني عينة على التوالي ، هذه كلها تكون أكبر من الحجم الحرج الذي يكون (30 نانومتر) وايضا تم العثور على أن جزءًا فقط من $ZrO_2$ يحتفظ بمرحلة رباعي الزوايا بسبب الحجم المتأثر بمحتوى $Al_2O_3$ أقل من 40mol %بالنسبة الوزنية وعندما يكون محتوى $Al_2O_3$ أعلى من 50 mol% بالنسبة الوزنية يكون التأثر اكثر، وبما ان لا يمكن زيادة حجم تأثير $Al_2O_3$ أعلى من 60 mol% بسبب التكتل اثناء التحضير الزر كونيا مع الألومينا وان معامل التمدد الحراري الألومينا أصغر من معامل تمدد أكسيد الزركونيوم في حين أن معامل مرونة الألومينا أكبر من زركونيا ، وعندما تكون درجة حرارة التلبيد تحت 1200سليزية فان معاملات التمدد الحراري للالومينا و زركونيا لا تتطابق لذلك سيظهر الضغط داخل جزيئات الألومينا وفي في نفس الوقت ويكون هناك انضغاط شعاعي في جزيئات الزركونيوم وتم اثبات النتائج بواسطة (TEM) بان زركونيا تكون مقيدة بمرحلة t ويصبح من صعب جدا تحولها الى مرحلة اخرى (27) .

- ودرس الباحث (Ozgecan.Barlay. Ergu) وآخرون في عام 2008 الزركونيا - الألومينا وتحضيرها بنسب وزنية مختلفة بطريقة المحلول- الهلام باستخدام آيزوبوكسيد الألومنيوم وكلوريد الزركونيا وتم إنتاج المواد مركبة عن طريق تغيير النسب الوزنية في الألومينا. وكانت المواد المركبة والملبدة عند 600 درجة مئوية و 900 درجة مئوية و 1300 درجة مئوية وتبين من تغير النسب الوزنية وبدرجات حرارة التلبيد تؤثر على مساحة السطح والمسام وتم تحديد نصف قطرها و قياس كثافتها وتم تسجيل كثافة المواد الناتجة و مساحة السطح المحددة وقطر المسام التي تكون أخف من المواد على الرغم من أن قطر المسام التجريبية التي تم اختبارها عن طريق خفض نسبة حامض - ألكوكسايد وزيادة الكثافة بشكل طفيف ولوحظ أن درجة حرارة التلبيد تؤثر بشكل كبير على مساحة السطح وكثافة المادة (28) .

- ودرس الباحثان (Dr. Ashhab Zidan and Antsur Khudair) في عام 2009 تأثير الزركونيوم على الالومينا وتأثيرها على (الكثافة والمسامية) وبنسبة (64.2%) المحروقة بدرجة حرارة 1400 سيليزية وبتدرج حبيبي بعد اضافة الكأولينات وسليكات الصوديوم لزيادة ترابط حبيبات الالومينا وبنسب وزنية مختلفة واضيف الزركونيا الى الخليط بنسب وزنية مختلفة (20,15,10,5,0%wt) وبدرجتي حرارة مختلفتين ($1200C^0$ ,$1400C^0$) وتحضيرها باتباع عملية الترسيب الكيميائي واثبتت النتائج ان المسامية في درجة حرارة 1200 سيليزية تناقصت مع زيادة الزركونيوم عند درجة حرارة $1400\ C^0$ وبينت الكثافة ومتانة الكسر تزداد مع زيادة الزركونيوم (29) .

- ودرس الباحث ( Piotr Czaja) وآخرون في عام (2012) تأثير الكالسيوم على المتراكب ($ZrO_2$ - $Al_2O_3$) وتحضير بنسب وزنية مختلفة وحسب الصيغة ($(ZrO_2)_x (Al_2O_3)_{100-x}$) حيث ان ( 100 ٪ ، 90 ٪ ، 80 ٪ ) = x عن طريق الخلط الفيزيائي للمساحيق وتوحيد ناتج الخلطات والتلبيدها عند $T = 1350C^0$ ولمدة 2 ساعة ، واثبتت النتائج ان من خلال تحليل صورة SEM ان العينات دون إضافة أكسيد الكالسيوم CaO هي مجهرية ومتجانسة وتتكون من الحبوب وبأحجام ميكرو مترية وتكون أحادية التبلور وتبين ايضا أن جزء من الحبوب لها شكل حبيبات وحواف غير منتظمة كلما زاد المحتوى من $Al_2O_3$ ، وان نتائج تحليل EDS لمتراكب سيراميك $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ اثبتت ان جميع عناصر الأساسية في المتراكب متواجدة ( Zr ، Ca، O، Al) (30) .

- ودرس الباحث (D. Chandra) وآخرون في عام 2013 متراكبات زركونيا - الالومينا وتحضيرها بطريقة الخلط الفيزيائي وتلبيد الألومينا مع الزركونيا بنسب وزنية مختلفة وتمت إضافة $TiO_2$ اليها بنسب مختلفة وضغط المواد بشكل ثابت حيث اثبتت النتائج ان الخواص الفيزيائية والميكانيكية تتأثر مع النسب على $ZrO_2-Al_2O_3$ و تأثير النسب بإضافات من $TiO_2$ وتكون ذات كثافة عالية حيث ان القوة الميكانيكية ومقاومة التآكل التي تنتج من التحليل الهيكلي والمجهري ولوحظ أن الحجم الحبيبي ل$ZrO_2$ التي تتحول بسرعة الى $t-ZrO_2$ اذا احتوت على مادة $TiO_2$ المضافة ، اما المركبات التي لا تحتوي على مادة $TiO_2$ فان الحجم الحبيبي ل $ZrO_2$ فأنها لا يتحول الى $t- ZrO_2$ (31) .

- ودرس الباحث (Z. Jafari Ayoub) وآخرون في عام 2013 مساحيق متراكب زركونيا-الألومينا وتحضيرها بطريقة المحلول - هلام باستخدام بيكربونات الأمونيوم كوقود جديد وتأثير تلبيدها بدرجات حرارة مختلفة ($1100C^0$ , $1200C^0$ , $1300C^0$) وأظهرت النتائج (XRD) من المساحيق الملبدة في درجة حرارة ($1100C^0$ و $1200C^0$) ان الطور $T-ZrO_2$ ذات أحجام

بلورية صغيرة (14 نانومتر) والمساحيق الملبدة في ($1300C^0$) وتكون ذات أحجام بلورية بين 14.90 نانومتر و 50 نانومتر للمركبات $ZrO_2$ و $Al_2O_3$ على التوالي والتي بدأت في $1300\ C^0$ تتحول من $t\text{-}ZrO_2$ إلى $m\text{-}ZrO_2$ ، واثبتت نتائج (TEM) ان الجسيمات نانوية المتكونة تكون كروية الشكل (32) .

- ودرس الباحث (M.S.Aboraia) وآخرون في عام 2013 المساحيق الألومينا - الزركونيا واضافة 10 ٪ من $Al_2O_3$ الى $ZrO_2$ وتحضيرها بالخلط الفيزيائي بواسطة طحن المكونات الممزوجة لمدة 45 دقيقة عند 300 دورة في الدقيقة واثبتت النتائج أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) انه تم الحصول على توزيع منتظم من $Al_2O_3$ و $ZrO_2$ بعد عملية طحن المساحيق و الحصول على احجام بلورية نانوية وتم التأكد من التوزيع الموحد وان التوزيع الذرات يكون بالخلط الفيزيائي للأوكسيدات ايضا من خلال الفحص (SEM) (34) .

- ودرس الباحث (M. M. Hossen) وآخرون في عام 2014 مساحيق مركبات الألومينا عالية النقاء مع 20 wt ٪ من $ZrO_2$ وتحضيرها بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك و يتم خلطها مع بعض وكذلك يتم تلبيدها عند درجات حرارية مختلفة ( $1450C^0$، $1500C^0$، $1550C^0$ ، $1600C^0$ ) ولمدة ساعتين واثبتت نتائج الفحوصات (XRD) إلى أن $\alpha\text{-}Al_2O_3$ و $m\text{-}ZrO_2$ هي أطوار بلورية في wt ٪20 موجودة في المركب ولجميع درجات الحرارة ولوحظ ذلك مع ارتفاع درجة حرارة التلبيد تزداد شدة اطوار $m\text{-}ZrO_2$ وتقلل أطوار $t\text{-}ZrO_2$ وحيث اثبتت الخصائص الميكانيكية للمتراكبات $Al_2O_3\text{-}ZrO_2$ ان أعلى مسامية تم الحصول عليها في درجة حرارة تلبيد $1450C^0$ وتأثير درجات الحرارة على زيادة الصلابة بحيث تزداد الصلابة مع زيادة درجات الحرارة واثبتت كذلك ان نتائج (SEM) تكون متجانسًه تجانسا دقائقيا وتكون متجانسة اكثر في درجة حرارة $1600C^0$ (35) .

- ودرس الباحث (Rajum. Belekar) واخرون في عام 2014 متراكب (زركونيا - ألالومينا) يحتوي على 20 ٪ بالوزن من زر كونيا وتحضيره بواسطة المحلول الهلام باستخدام نترات الألومنيوم ونترات الزركونيوم كمواد أولية في حين استخدام اليوريا كمرسب لها و كشف انماط حيود الأشعة السينية في نطاق درجة حرارة $600C^0$ إلى $1200\ C^0$ درجة حرارية ان زيادة درجة الحرارة يتحول الطور $t\text{-}ZrO_2$ إلى $m\text{-}ZrO_2$ ، واثبتت النتائج FTIR ذلك بتأييد XRD وتؤكد على انها بلورة كور ندم ($\alpha$- $Al_2O_3$) كأحد أطوار الألومينا والطور الآحادي من الزركونيا عند درجة حرارة $1200\ C^0$ (1) .

- ودرس الباحث (Paola Palmer) وآخرون في عام 2015 متراكب ($Al_2O_3$-$ZrO_2$) وتحضيرها بطريقة المحلول الهلام و يتم تلبيدها عند درجة حرارة $1500C^0$ ، والحصول على عينات متجانسة بالكامل مع حبيبات $ZrO_2$ فائقة النعومة وموزعة في مصفوفة ألالومينا شبه ميكروية واثبتت الاختبارات الخواص الميكانيكية منها اختبارات الثني في درجة الحرارة العالية ان الانتقال من سلوك هش إلى البلاستيك ويتراوح بين درجات حرارية $1350C^0$ و $1400C^0$ وانخفض انخفاضا كبير في قوة الانثناء عند درجات حرارة أعلى من $1400C^0$ وأظهرت الأبحاث التي أجريت على العينات المعاد تسخينها ان النمو الحبيبي يكون محدودًا جدًا عندما يصل إلى $1650C^0$ (36) .

- ودرس الباحث (Galina Lyamina) وآخرون في عام 2016 متراكب ($ZrO_2$-$Al_2O_3$) وتحضيره باستخدام طريقة التجفيف بالرش وبنسب وزنية مختلفة والمساحيق الناتجة من أكاسيد الألمنيوم وأكاسيد الزركونيا التي تكون حسب ٪ ( 10 ، 50 ، 90) إذ أثبتت ان المساحيق التي تم الحصول عليها في بنسبة خلط متساوية من الزركونيوم والألمنيوم (0.5: 0.5 جزيء) والتي تحتوي على أكبر محتويات مكعبة واطوار $ZrO_2$ ويكون توزيعها منتظم وأكبر قيمة وان الجسيمات عند خلطهم مع نسبتين مختلفتين تم الحصول عليهما بحيث ان اكاسيد المواد موزعة بشكل موحد في جسيم والتي تتكون من أكسيد الزركونيوم أو أكاسيد مختلفة وقد تبين تجريبيا أن الزركونيا هو أوكسيد مستقر الطور وان أكسيد الألومنيوم غير متبلور و يزيد من درجة حرارة الجسيمات البلورية (38) .

- ودرس الباحثان (Dominka madej and Jacek sczerba) في عام (2016) متراكبات ألالومينا- زركونيا - كالسيوم ، وتحضيره بطريقة الترسيب الكيميائي بعد 14 يومًا من المعالجة وتجفيفها عند درجة حرارة $50C^0$ وبعدها يتم تلبدها عند درجة حرارة $1500C^0$ واثبتت النتائج ان انماط حيود الأشعة السينية تتوزيع بشكل متجانس لحبيبات الزركونيا في الألومينا بطور سداسي ألومينا – الكالسيوم وان وجود $Al_2O_3$، $CaAl_{12}O_{19}$ ، $ZrO_2$ في مركباتها تم تأكيد هذه الاطوار المواد بواسطة تقنية FT-IR ايضا وان الخواص التركيبة الناتجة تعود الى المتراكبات من خليط من المساحيق التي تنتمي إلى $Al_2O_3$- $CaAl_{12}O_{19}$ , $Al_2O_3$ – $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ . (15)

- ودرس الباحث ( I. E. Malka) وآخرون في عام 2016 متراكبات ($ZrO_2$-$Al_2O_3$) النانوية في نطاق 10 إلى 90 ٪ بالوزن ، وتحضيرها بطريقة محلول - هلام واستخدام اكاسيد المواد النانوية كمكونات ويتم تلبيدها عند درجة حرارة $1450C^0$ واثبتت النتائج ان انماط حيود أشعة السينية (XRD) بان مادة أكسيدالزركونيا النانوية t-$ZrO_2$ ومن خلال وجود $Al_2O_3$ ، انها قد

استقرت بعد التلبيد في درجة حرارة $1450C^0$ وأجريت عليها عمليات قياس المسعر التفاضلي وقياس المدى (DSC-TG) واثبتت انها انتجت مساحيق أكثر اتساقاً وان طريقة محلول - هلام تنتج مواد غير متبلورة (39) .

- ودرس الباحث (Yisheng Hu1) وآخرون في عام 2016 متراكب ($Al_2O_3$-$ZrO_2$) وهو مركب سيراميكي يكون ذات استقرار عالي ومقاوم للتآكل والذي يطلى على سطوح الأنابيب الفولاذية الكربونية مرة ومرة اخرى يطلى بطريقة رش رذاذ البلازما وهذه طريقتين التي تتولد الطبقات السميكة والمتجانسة وان هذه الطريقة تؤثر على خصائص المواد فقد لوحظ في انماط حيود الاشعة السينية (XRD) للطلاء على سطوح الانابيب ، ان قد حدثت تحولات للأطوار في الطلاء مع وجود α-Al2O3 ، $\gamma$-$Al_2O_3$ ، t- $ZrO_2$ ، m- $ZrO_2$ في كلتا الطلائيين ووجود المتراكب ($Al_2O_3$-$ZrO_2$) ويشير أيضا إلى أن طرائق الرش بالبلازما شكلت في كل من العينات بالمقارنة مع طلاء المتكون ($Al_2O_3$-$ZrO_2$) والذي طلي به سطوح الانابيب وحدثت تآكل أقل نسبياً في طلاء المتكون في ($Al_2O_3$-$ZrO_2$ ) الذي يكون ناتج من رذاذ البلازما وتم الإبلاغ عن نتيجة مماثلة واظهرت النتائج ان الفولاذ الكربوني ظهر اختلافًا كبيرًا بين الأسطح المتآكلة وغير المتآكلة فإن عينات ($Al_2O_3$-$ZrO_2$) التي اعدت بطريقة رذاذ البلازما فأنها تتعرض الى مقاومة عالية للتآكل (41) .

- ودرس الباحث (Iwona Koltsov) وآخرون في عام 2018 متراكبات ($Al_2O_3$-$ZrO_2$) النانوية وتحضيرها بطريقة المعالجة الحرارية بالماء والتي تلبد عند درجة حرارة $600C^0$ وبنسب وزنية مختلفة 20 ٪ من $Al_2O_3$ and 40٪ من $ZrO_2$ ، وأدى استخدام المعالجة الحرارية المائية إلى توزيع دقيق للخليط والناتج من الحبيبات البلورية يكون متناهي في الصغر من الزركونيا وهذه المعالجة الحرارية المائية وهو عامل لتقليل درجة حرارة التلبد وتتسبب انخفاض نمو الحبيبات واستقرار الطور θ-$Al_2O_3$ عند حرارة $1200C^0$ وان انخفاض درجة حرارة التلبد تعود إلى نوع محدد للبنية النانوية التي تم الحصول عليها باستخدام المعالجة الحرارية بالماء بدلاً من المعالجة التقليدية بلحظ أن الاستقرار في الطور رباعي للزركونيوم عندما تصل درجة الحرارة إلى حرارة $1400\ C^0$ درجة مئوية (43) .

- ودرس الباحث (Omar Hussein Abbas) في عام 2018 الخصائص التركيبة والعزلية لمتركبات الالومينا المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك وبنسب وزنية مختلفة و حسب الصيغة التالية $Ni_{(X)}AI_2O_{4(1-X)}$ ، $Mg_{(X)}AI_2O_{4(1-X)}$ إذ تكون قيمة x تساوي x=(0,0.125,0.25,0.375,0.50) وتم خلط المواد وترسيبها وان الراسب الناتج يتم تجفيفة بحرارة $60C^0$ لمدة يومين ونحصل على المسحوق وبعد ذلك يتم كلسنة المسحوق بحرارة

$500C^0$ وبعدها تلبيدها بحرارة $1300C^0$ وبعدها يتم اجراء الفحوصات عليها إذ أظهرت نتائج الفحوصات أنماط طيف حيود الاشعة السينية (XRD) ان متراكب النيكل الالومينا ذات حجم حبيبي نانوي محصور بين 35- 50 نانومتر وان الحجم الحبيبي لمتراكب مغنيسوم - الالومينا اقل من النيكل ويكون ما بين 23- 40 نانومتر وذلك عند المستوى 311 وكذلك اثبتت نتائج تحولات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR) انه يتشكل الطور المغزلي رباعي السطوح المعكوس للمتراكب نيكل - الومينا و ايضا يتشكل طور مغنسيوم –الومينا المكعب المغزلي الاعتيادي واما الفحوصات الكهربائية المتناوبة للنماذج المحضرة والمفحوصة بجهاز الكهربائية المتناوبة (LCR-meter) وحيث ظهرت نتائج الفحص ان آلية التوصيل الكهربائي هي التنطط بالشحنات ، وان ثابت العزل الكهربائي القيمة العظمى له عند أوطأ قيمة تردد فهو يتناقص بزيادة قيمة التردد (44) .

## (10-1) هدف البحث Aim of Research

1- امكانية الحصول على متراكبات مختلفة وبمواصفات تركيبة وكهربائية عالية تصلح للتطبيقات للمحسسات الغازية .

2-الحصول على متراكبات مع تراكيز PH عالية (10,12) كعامل مؤثر في تغير صفات المواد المستخدمة .

3-انتائج اشكال تركيبية نانوية وبمواصفات تحقق الزيادة في الامتصاصية مع الاحجام البلورية صغيرة وفجوات طاقة اعلى .

4-معرفة الطريقة الافضل من خلال التحضير بدون وجود شوائب والحصول على متراكبات بدرجة حرارة تلبيد اقل .