تحضير ودراسة الخصائص التركيبية لمتراكب

$CaO-ZrO_2-Al2O_3$

والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك

صباح علي خضر 1، تحسين حسين مبارك 2، مهدي حاتم ديوان 3

1،2،3 / جامعة ديالى / قسم العلوم / الفيزياء

الخلاصة

تم تحضير متراكبات كالسيوم – زركونيا– الالومينا بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك بنسب وزنية مختلفة وبطريقة الكسر المولي بحرارة 1300 سيليزية وتم اجراء الاختبارات التالية على المساحيق الناتجة بواسطة انماط الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الباعث للمجال وتم فحص النسب (EDX)) وحسب الصيغة التالية:- (CaOy-ZrO2(x)-(AI2O3(1-x+y)) في هذه الصيغة (Ca=y) وتكون x+y=0.3 ونسبة الالومينا ثابتة . حيث ان 1-x+y=0.7 لكل نسبة تشويب للالومينا، اما X=(0.3,0.25,0.20,0.15,0.10,0.05,0 X=ZrO2) و y=(0,0.05,0.10,0.15,0.20,0.25,0.3) على التوالي تتغير بالتتابع. واثبتت نتائج الفحص (XRD)) ظهور اربع اطوار مختلفة في المتراكبات (CaO-ZrO2-AI2O3) ومنها طور الالومينا الفا وطور زركونيوم الالومينا (AIO–ZrO) ويرمز له (t-ZrO2) و طور زركونيوم كالسيوم (Ca-ZrO) و طور كالسيوم الالومينا ويرمز له (AI_2CaO_{19}). وان احجامها نانوية محصورة بين (nm27–nm80). واثبتت نتائج الفحص (FESAM) ان الاحجام البلوري نانوية ومحصورة بين (nm152-nm278) والشكل المتكون هو حبيبات كروية متداخلة فيما بينها . واثبتت نتائج فحص (EDX)) بان عناصر المواد متواجدة وان طريقة خلط المواد جيدة.

الكلمات المفتاحية : متراكبات، زركونيوم / الالومينا، مطياف IR , طريقة الترسيب الكيميائي

Preparation and Study of the Structural Properties of (CaO-ZrO2-AI2O3) Composite by a CO-Precipitation Method

Sabah Ali Khadr1 , Tahseen Hassen Mubarak2, Mahdi Hatm Diwan3,

1,2,3 /Diyala University / Department of Science / Physics

Abstract

CaO-ZrO2-AI2O3 Composite prepared by a CO-Precipitation Method with different weight ratios and in the method of molar fraction with a heat of 1300 C0. The following tests were performed on the powders produced using x-ray and electron-emulsifying spectroscopy. The EDX was examined according to the following formula: CaOy- ZrO2 (x) -AI2O3 (1-x + y) in this formula (Ca = y) and x + y = 0.3wt and the alumina ratio is constant . Where 1-x + y = 0.7wt per smear ratio for alumina, either X=ZrO2,X= (0.3,0.25,0.20,0.15,0.10,0.05,0)wt and y = (0.0.05,0.10,0.15,0.20,0.25, 0.3)wt respectively and change sequentially. The results of the XRD test showed the emergence of four phases in the complex (CaO-ZrO2-AI2O3) α-alumina phase and the development of zirconium alumina for (AIO-ZrO), t-ZrO2, the development of Ca-ZrO, the calcium alumina phase (AI2 CaO19). The results showed that the complex with diffraction phases . And their nano materials are confined between (27nm-80nm). The results of the FESAM test showed that the nanoparticles were limited to 152nm-278nm and the spherical granules formed between them, and the EDX results showed that the material elements were present and that the mixing method was good.

Key word: Composites, zirconium / alumina, IR-spectroscopy, chemical CO-Precipitation Method

١ - المقدمة:-

السيراميك هو مادة غير عضوية وغير معدنية حضرت بواسطة الحرارة والتبريد البطيء وتكون بلورية أو شبه بلورية ويتكون السيراميك إما من كتلة منصهرة تتحول لصلب عند التبريد أو يصنع كيميائيا في درجات حرارة منخفضة (1).

وهندسة السيراميك (Ceramic Engineering) هي تكنولوجيا لصناعة منتوجات من مواد غير عضوية وغير معدنية عن طريق الحرارة أو في درجات حرارة أقل باستخدام عمليات الترسيب بمحاولات كيميائية عالية النقاء (2).

وبسبب خواص المواد السيراميكية التي تجعلها تصلح بالكثير من التطبيقات الهندسية ومنها الهندسة الكهربائية، الهندسة الميكانيكية، الهندسة الكيميائية (3).

ويستخدم في الصناعات التكنولوجية الحديثة مثل البلاطات المستخدمة في المكوك الفضائي وفي الطائرات التي تسير بسرعة فوق الصوتية و تتحمل درجات حرارة عالية ولا ينكسر عند الاحتكاك بـطبقات الغلاف الجوي (4) وتستخدم في كثير من الضوئيات والإلكترونيات. بالإضافة لكل هذه التطبيقات والاستخدامات فـالسيراميك يستخدم كطلاء للمحامل وكراسي التحميل لهياكل التيتانيوم المستخدمة في بناء الطائرات .

ويعتبر السبب الأساسي في استخدام هذه المواد في كثير من التطبيقات بسبب سهولة تصنيعها وذات قدرات ميكانيكية وفيزيائية وبيولوجية جيدة والياف السيراميك والتي تكون نسيج واقي من الرصاص وهو خفيف الوزن والذي يتحمل سرعات طلقات بشكل اكبر، وبما ان المواد السيراميكية عازلة للحرارة فأنها تستخدم في العديد من التطبيقات التي تفشل فيها المعادن والبوليمرات .

ولهذا ان المتراكبات لها كثير من الصفات الجيدة فأنها تمتلك قوة وصفات ميكانيكية وخواصها الفيزيائية بسبب امتلاكها عدة مركبات وخواص في متراكب واحد، وتستخدم في الخزفيات الحرارية وبطانات الافران وصناعة بطانات الانابيب و مواد البناء لتقوية الصفات الميكانيكية للمواد وهذه المتراكبات تجعل درجات انصهارها عالية جدا(5).

والمواد السيراميكية عند تطعيمها بمواد اخرى قد احرزت مؤخرا تقدما كبير في تطوير مواد صناعية جديدة وتحسين صفاتها لكي تستخدم في تطبيقات كثيرة منها الطبية و قطع الغيار وأصبحت أهميتها متزايدة كمادة للغرسات الطبية الحيوية، و تستخدم بجراحة العظام وزراعة الأسنان والأطراف الاصطناعية و أدوات القطع، وتستخدم في مواد صناعية اخرى .أظهرت المركبات فعاليتها في تطبيقات العظام مؤخرا، ويتم تحضير مركبات من خلال خلط المساحيق ويتم تجانسه في المواد النهائية تلبيدها (6).

الجانب العملي:-

لتحضير المتراكبات (كالسيوم - زركونيوم - الالومينا) نأخذ المواد من اصلها من النترات وتكون المواد الاولية لتحضير المتراكبات ذات نقاوة عالية وتوجد بعض الشوائب فيها و الجدول (1) يوضح مواصفات المواد الاولية المستخدمة في التحضير:-

الجدول (١) يوضح المواد الاولية المستخدمة لتحضير متراكبات (كالسيوم – زركونيوم – الومينا).

Materials	Chemical formula	Molar Mass g/mol	purity	Country product	The Company
Aluminum nitrictic -9-hydro	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	375.13	95.0%	German	RIEDEL-DE-HAENA
Zirconium nitrictic-technical	$ZrO(NO_3)_2.H_2O$	231.23	99.9%	England	BDH Brchesh-dary-hoase
Calciumnitral-4hydral	$Ca(NO_3)_3.4H_2O$	236.15	98%	Analyse	
Ammonium hydroxide solution	NH_3 inH_2O	35.04	٩٩%	Sigma Aldrich	Germany

وبطريقة الكسر المولي نختار النسب الوزنية المختلفة للمواد والجدول (2) يبين النسب الوزنية للمواد المتفاعلة والرموز التابعة للعينات.

الجدول(٢) رموز العينات والنسب الوزنية

Code	Sample	النسبة الوزنية CaO (g)	النسبة الوزنية ZrO_2(g)	النسبة الوزنية Al_2O_3(g)
A1	$(ZrO_2)_{0.3}(Al_2O_3)_{0.7}$	0	0.6936	5.2518
B1	$(CaO)_{0.05}$ $ZrO_2)_{0.25}(Al_2O_3)_{0.7}$	0.1180	0.5781	5.2518
B2	$(CaO)_{0.10}$ $ZrO_2)_{0.20}(Al_2O_3)_{0.7}$	0.2361	0.4624	5.2518
B3	$(CaO)_{0.15}$ $ZrO_2)_{0.15}(Al_2O_3)_{0.7}$	0.3542	0.3468	5.2518
B4	$(CaO)_{0.20}$ $ZrO_2)_{0.10}(Al_2O_3)_{0.7}$	0.4723	0.2312	5.2518
B5	$(CaO)_{0.25}$ $ZrO_2)_{0.05}(Al_2O_3)_{0.7}$	0.5903	0.1156	5.2518
B6	$(CaO)_{0.3}(Al_2O_3)_{0.7}$	0.7084	0	5.2518

وتكون شرط أذابه المواد في 100 مل من الماء المقطر وبعد الاذابة التامة تخلط مع بعض لمدة نصف ساعة ثم تقطر عليها الامونيا المخففة ذات PH=10 مع استمرار الخلط بحرارة 60 سيليزية وعندما تترسب بالكامل ترشح وتغسل لعدة مرات ثم تجفف لمدة يومين بدرجة حرارة 60 سيليزية ودرجة حرارة الغرفة ثم تحرق بدرجة حرارة 600 سيليزية كحرق اولي لمدة اربع ساعات ثم تطحن بهاون خزفي لتجانسها وتغربل بمنخل حجمه 75 مايكرو متر ثم تلبد بحرارة 1300 سيليزية ولمدة اربع ساعات وبعدها يتم فحصها بالفحوصات المطلوبة.

النتائج والمناقشة:-

1 – نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية:-

اظهرت نتائج الفحص بتقنية انماط حيود الاشعة السينية للعينات المحضرة للمتراكبات CaO-ZrO2-(Al_2O3) على شكل مساحيق والملبدة بدرجة حرارة 1300C0 ، للعينات (A1, B1, B2, B3 ,B4 , B5 ,B6) اربعة اطوار هي :-

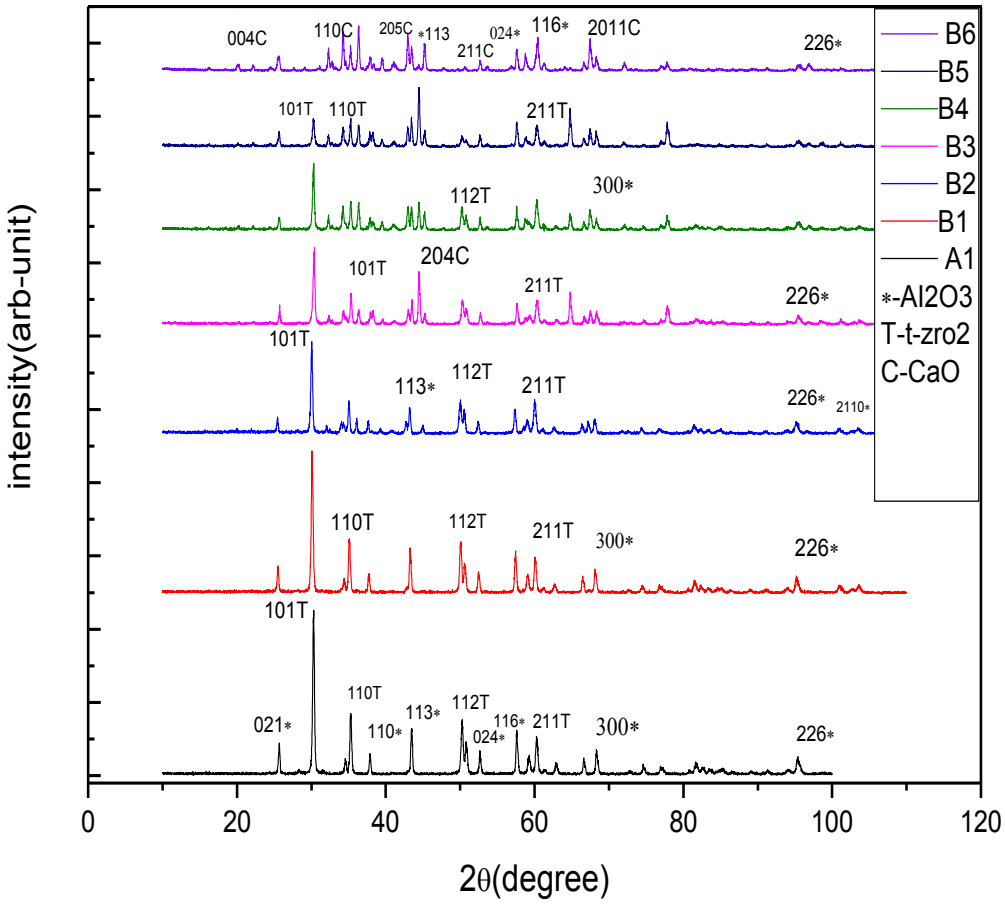
الطور الاول/ طور الالومينا الفا لظهور القمم عند الزوايا (25.5, 30.2, 35.2, 37.7, 43.3, 50.7

102.4, 95.2, 84.2, 68.6,81.6, 62.6, 60.2, 57.5أ 103.3,)=2θ والمقابلة للمستويات (012,101,110 ,110,113,112,116,211,1014,300,311,3110,2 26,511,404) ، على التوالي ونلاحظ عند مقارنتها مع البطاقات القياسية (ICDD) والمرقمة (-0173 00-010) تكون متطابقة الى حد كبير.

والطور الثاني/ طور زركونيوم الالومينا (-AlO ZrO) ويرمز له (t-ZrO2) لظهور مجموعة من القمم عند الزوايا (60.2 ,50.2 ,30.3,35.3) والمقابلة للمستويات (101,110,112,211) على التوالي وعند مقارنتها مع مواقع القمم الظاهرة مع البطاقة القياسية (ICDD) لمتراكب (t-ZrO2) والمرقمة (-053-00 0294) تكون متطابقة الى حد كبير.

والطور الثالث / طور زركونيوم كالسيوم (Ca-ZrO) لظهور مجموعة من القمم عند الزوايا (34.95,50.22, 68,62.) والمقابلة للمستويات (204,211,2011,) على التوالي وعند مقارنتها مع مواقع القمم الظاهرة مع البطاقة القياسية (ICDD) لمتراكب زركونيوم كالسيوم والمرقمة (-0341 00-026) تكون متطابقة الى حد كبير. ونلاحظ ان قمم (t-ZrO2) تقل شدتها وتظهر بعض القمم الاخرى لمتراكب زركونيوم - كالسيوم عندما نزيد من نسبة الكالسيوم في التشويب يسبب تبادل مواقعها ونلاحظ زحف الكالسيوم الى الزركونيوم بسبب التشويب العالي للزركونيوم ويحدث في العينات ,B1 B3, B2 ، وهذه النتائج تتفق مع النتائج التي حصل عليها ((7) Yesica).

الطور الرابع / طور كالسيوم الالومينا ويرمز له (AI2CaO19) لظهور مجموعة من القمم عند الزوايا (20.13, 34.15,37.32, 68.47) والمقابلة للمستويات (004,110,205,2011) على التوالي وعند مقارنتها مع مواقع القمم الظاهرة مع البطاقة القياسية (ICDD) لمتراكب كالسيوم الالومينا والمرقمة (00-038-0470) تكون متطابقة الى حد كبير. نلاحظ في العينة B4 ظهور طور جديد حيث يرتبط الكالسيوم مع الالومينا بسبب زيادة تشويب الكالسيوم وقلة تشويب الزركونيوم وسبب الاستبدال الموقعي لذرات الايونات البلورية وزحف الكالسيوم نحو الالومينا وهذه النتائج تتفق مع النتائج التي حصل عليها (pingan chen) واخرون (8). ونلاحظ ذلك في التشويب الاخير للعينات وظهور قمم تابعة للكالسيوم بشكل واضح واختفاء قمم الزركونيوم بشكل نهائي وظهوركالسيوم الالومينا هذه النتائج تكون مقاربة الى النتائج التي حصل عليها (7) (Yesica). كما في الشكل (1) .



الشكل (١) يوضح انماط حيود الاشعة السينة ومعاملات ميلر لمتراكبات كالسيوم –زركونيوم –الالومينا والمحضرة بدرجة حرارة ١٣٠٠C^0.

من خلال الشكل (1) نلاحظ اختفاء قمم الزركونيوم في التشويب الاخير للعينة B6 والاختفاء يكون بالتدريج من الاسفل الى الاعلى . وظهور الكالسيوم بشكل واضح في التشويبين الاخيرين للعينات. ويبقى طور كالسيوم الالومينا النقي في التشويب الاخير. والجدول (3) يبين مواقع القمم عند الزوايا ومقارنتها بالبطاقات القياسية. وان القيم المذكورة في هذا الجدول هي قيم ضعف الزاوية .

الجدول (3) يبين مواقع القمم عند الزوايا ومقارنتها مع البطاقات القياسية لمتراكبات كالسيوم - زركونيوم – الومينا.

2θ (deg) of A1	2θ (deg) of B2	2θ (deg) of B٢	2θ (deg) of B3	2θ (deg)of B4	2θ (deg) of B5	2θ (deg) of B6	Card(00-010-0173)Al_2O_3	Card(00-053-0294) T- ZrO_2	Card(00-026-0341) Ca-ZrO_2	Card(00-038-0470) –Ca- AlO
						16.34				16.14
				20.25	20.17	20.19				20.13
				22.25	22.23	22.23				22.08
25.70	25.53	25.47	25.77	25.70	25.69	25.66	25.58			
30.31	30.12	30.06	30.36	30.30	30.30	30.89		30.20	30.15	30.70
	34.42	34.06	34.67	34.27	34.27	34.28			34.95	34.15
35.30	35.12	35.06	35.09	35.30	35.53	35.29	35.13	35.27		
						36.05				36.22
37.90	37.72	37.64	37.96	37.90	37.89	37.90	37.78			37.32
43.42	43.29	43.22	43.52	43.47	43.47	43.48	43.36			
50.25	50.62	50.55	50.84	50.22	50.75	50.60		50.17	50.22	50.28
52.66	52.48	52.42	52.71	52.67	52.67	52.68	52.55			
57.60	57.43	57.35	57.64	57.90	57.61	57.60	57.51			57.38
	59.05	59.00	59.30	59.08	59.34	59.10			59.68	
60.27	60.07	60.02	60.32	60.28	60.30	60.04		60.20		60.03
	62.68	62.57	62.95	62.83	62.85				62.63	62.35
68.32	68.15	68.07	68.33	68.31	68.31		68.19	68.60		68.47
74.65	74.45	74.38	74.70	74.63	74.61		74.26	74.61		74.19
76.95	76.78	76.77	76.98		76.98		76.88			76.46
	81.48	81.41	81.76	81.61					81.67	81.51
	82.53	82.26	82.59							82.30
95.36	95.19	95.15	95.40				95.25	95.41		
			101.1							
									102.45	
	103.55	103.47	103.70				103.34	103.75		

نلاحظ من الجدول (4) ان قيم FHWM(deg) تزداد وتقل في العينات المحضرة مما تسبب زيادة ونقصان في الحجم الحبيبي الناتج من معادلة شرر وكذلك قيمة dhkl وقيمة 2θ(deg) كل هذه القيم تؤثر على الحجم البلوري للعينات المحضرة بحيث تجعل الحجم يزداد ويقل وكذلك التبادل الموقعي لذرات او ارتباط الايونات مع بعضها ومنها ارتباط كالسيوم مع الزركونيوم او ارتباط كالسيوم مع الالومينا وهذا التبادل يؤثر على الحجم البلوري .

الجدول (4) المسافة بين المستويات واقصى عرض عند منتصف القمة والحجم البلوري والمستويات البلورية المقابلة لزوايا القمم المذكورة.

sample	2θ(deg)	d_{hkl}(A0)	FWHM(deg)	D(nm)	hkl
A1	25.70	3.46	0.234	34.35	012
	30.31	2.94	0.268	30.29	101
	35.30	2.54	0.260	31.63	110
	37.90	2.37	0.216	38.36	110
	43.42	2.07	0.245	34.43	113
	50.25	1.81	0.292	29.64	112
	52.66	1.73	0.209	41.84	024
	57.60	1.59	0.223	40.63	116
	60.27	1.53	0.278	98.63	211
	68.32	1.37	0.234	36.32	300
	74.65	1.27	0.256	32.89	220
	76.95	1.23	0.253	43.39	1010
	95.36	1.04	0.326	28.30	226
B1	25.53	3.48	0.240	33.48	012
	30.12	2.96	0.273	29.73	101
	35.12	2.55	0.281	29.25	110
	37.72	2.38	0.256	32.35	110
	43.29	2.08	0.256	32.93	113
	50.06	1.82	0.316	27.37	112
	52.48	1.74	0.280	31.20	024
	57.43	1.60	0.260	34.37	116
	59.05	1.56	0.283	31.82	311
	60.07	1.53	0.281	32.21	211
	62.68	1.48	0.345	26.59	222
	66.46	1.40	0.230	40.73	214
	68.15	1.37	0.242	39.10	300
	76.78	1.24	0.250	39.99	1010
	81.48	1.18	0.345	29.98	311
	95.19	1.04	0.322	36.09	226
	103.55	0.98	0.416	30.44	404

	25.47	3.49	0.220	36.52	012
	30.06	2.96	0.258	31.45	101
	34.04	2.63	0.303	27.05	200
	35.06	2.55	0.244	33.68	110
	37.64	2.38	0.212	39.05	110
	43.22	2.09	0.219	38.49	113
B2	50.55	1.80	0.285	30.41	112
	52.42	1.74	0.221	39.52	024
	57.35	1.60	0.246	36.31	116
	59.00	1.56	0.375	24.01	311
	60.02	1.54	0.306	29.57	211
	62.57	1.48	0.270	33.96	222
	66.37	1.40	0.214	43.76	214
	68.07	1.37	0.250	37.83	300
	.3576	1.24	0.200	49.84	1010
	81.41	1.18	0.373	27.71	311
	95.15	1.04	0.385	30.17	226
	103.47	0.98	0.430	29.43	404
	25.77	3.45	0.210	38.28	012
	30.36	2.94	0.275	29.53	101
	35.09	2.55	0.140	58.70	110
	36.39	2.46	0.252	32.73	104
	37.96	2.36	0.224	37.00	114
B3	43.02	2.10	0.254	33.16	113
	50.84	1.79	0.266	32.62	211
	52.71	1.73	0.244	35.84	024
	57.64	1.59	0.222	40.29	116
	77.84	1.22	0.281	35.84	1116
	95.40	1.04	0.323	36.05	312
	101.17	0.99	0.250	49.37	2110
	103.70	0.97	0.363	34.95	404

	20.25	4.38	0.266	29.93	102
	22.25	3.99	0.220	36.30	108
	25.70	3.46	0.262	30.68	012
	.3030	2.94	0.272	29.85	101
	35.30	2.54	0.217	37.90	104
	37.90	2.39	0.256	32.37	202
B4	50.22	1.81	0.318	27.21	112
	52.67	1.73	0.216	40.48	024
	57.60	1.59	0.200	44.71	116
	77.34	1.23	0.193	52.01	1116
	81.61	1.17	0.330	31.37	312
	20.17	4.39	0.290	27.45	102
	25.69	3.50	0.120	66.99	012
	36.09	2.48	0.106	77.76	110
	37.89	2.37	0.234	35.41	110
	42.96	2.10	0.249	33.82	113
B5	52.67	1.73	0.213	41.05	024
	57.61	1.59	0.220	40.65	116
	71.76	1.31	0.120	80.60	2014
	77.82	1.22	0.258	39.04	1116
	16.34	5.41	0.220	35.99	004
	20.19	4.39	0.410	19.41	102
	22.23	3.99	0.216	36.97	103
	25.53	3.48	0.235	34.19	012
B6	35.29	2.54	0.196	41.96	107
	37.90	2.37	0.200	41.43	104
	41.09	2.19	0.160	52.31	0010
	43.48	2.07	0.223	38.00	205
	57.60	1.59	0.241	37.11	116

كذلك نلاحظ من الجدول (4) ان ارتفاع القمم بزيادة تشويب الكالسيوم في المواد المتفاعلة . دليل على النمو البلوري الجيد فضلا عن الاعاقة القليلة الحاصلة في النمو البلوري بواسطة الزركونيوم ،والتي تجعل الحجم يزداد ويقل لذلك نلاحظ ان التأثير الحاصل في المتراكبات المتكونة تكون ايجابيا. (8). (pingan chen) وهذا يتفق مع النتائج التي حصل عليها

وقد تم حساب المعلومات التركيبية (Structural parameters) الاتية :-

A- المسافات البينية بين المستويات البلورية (dhkl) -:

باستخدام العلاقة التالية : n l = 2 sinqB التي توضح قانون براك تم حساب المسافات البينية للمستويات البلورية لجميع العينات المحضرة عند الاتجاهين (116) والاتجاه (012) للعينات المحضرة ونلاحظ من الجدول (5) بان المسافة بين المستويات البلورية تتفق مع مثيلاتها في البطاقات القياسية (00-0173-010) , (-00-053-0294) , (00-0341-026) , (00-0470-038) وبتفاوت بسيط نلاحظ زيادة او نقصان في قيمتها ويعود ذلك الى اختلاف الاقطار الايونية وكذلك الاستبدال الموقعي في اعادة ترتيب الشبكة لتكوين المتراكبات وهذه النتائج تتفق مع النتائج التي حصل عليها (pingan chen) واخرون (8).

B- ثابت الشبكة (a)-:

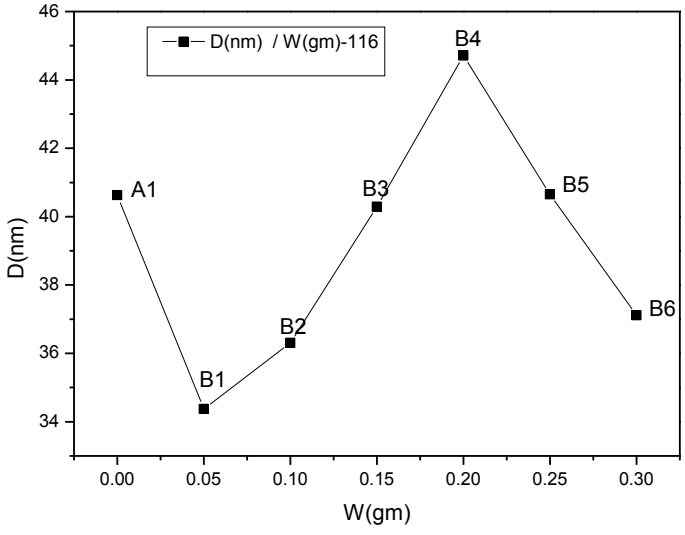
تم حساب ثوابت الشبكة للعينات المحضرة باستعمال العلاقة : d2=h2+k2+l2/a20/1الخاصة بحساب قيم ثابت الشبكة للتركيب السداسي للمتراكبات .و نلاحظ من خلال الجدول (5) ان قيم ثوابت الشبكة تبقى ثابتة مع اختلاف بسيط غير ملحوظ مع اختلاف النسب الوزنية للمكونات الداخلة في التفاعلات عند المستوي (116)و(012) وبتغير بسيط . ان النتائج المتحصلة في قيمة ثابت الشبكة تتفق الى حد كبير مع مثليها في البطاقات القياسية (00-0173-010) , (00-053-0294) , (00-0341-026) , (00-0470-038) . وهذا يتفق مع النتائج التي حصل عليها ((9) N.Sahli) .

الجدول (٥) قيم المعلومات التركيبية عند الاتجاهين (١١٦) و(٠١٢) للمتراكب زركونيوم -الومينا ومتراكبات – كالسيوم – زركونيوم – الالومينا.

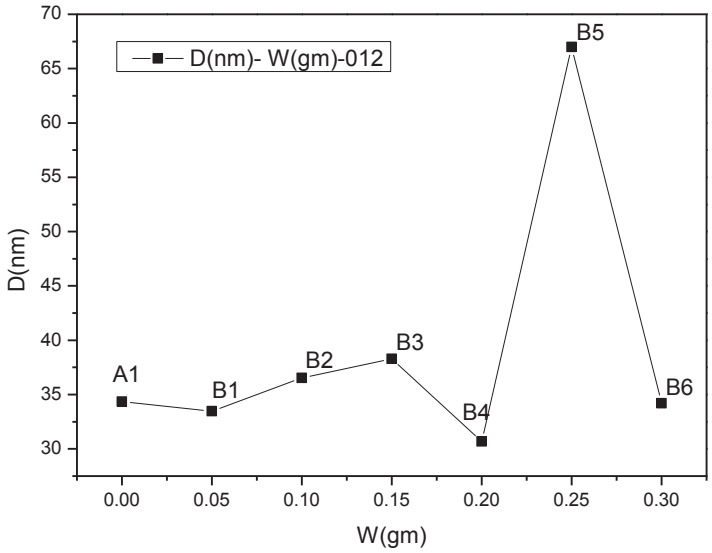
Sample	A1	B1	B2	B3	B4	B5	B6
hkl	116	116	116	116	116	116	116
2θ(deg)	57.60	57.43	57.37	57.64	57.60	57.61	57.60
$d_{hkl}(A^O)$	1.59	1.60	1.60	1.59	1.59	1.59	1.59
FWHM(deg)	0.223	0.260	0.246	0.222	0.200	0.220	0.241
Lattice constant(a) a=dx√h2+√k2+√l2	9.80	9.86	9.86	9.80	9.80	9.80	9.80
D(nm)	40.63	34.37	36.31	40.29	44.71	40.65	37.11
Cell volume $V_{cell}(A^3)v_{cell}=a^3$	941.60	959.47	959.47	941.60	941.60	941.60	941.60
Sample	A1	B1	B2	B3	B4	B5	B6
hkl	012	012	012	012	012	012	012
2θ(deg)	25.70	25.53	25.47	25.77	25.70	25.69	25.53
dhkl(AO)	3.46	3.48	3.49	3.45	3.46	3.50	3.48
FWHM(deg)	0.234	0.240	0.220	0.210	0.262	0.120	0.235
Lattice constant(a) a=dx√h2+√k2+√l2	7.73	7.78	7.80	7.71	7.73	7.82	7.78
D(nm)	34.35	33.48	36.52	38.28	30.68	66.99	34.19
Cell volume Vcell(A3)vcell=a^3	463.10	471.18	475.26	459.10	463.10	479.35	471.18

C-الحجم البلوري (D):- ان الحجم الحبيبي تم حسابه من معادلة شرر وفق العلاقة : $D=K\lambda/\beta\cos\theta$

وللمستويات (116) و (012) واظهرت نتائج ان معدل الحجم الحبيبي يتفاوت بين القيم (66-30) نانومتر . وكما في الجدول (5) وهذا الاختلاف في الحجم يعود الى اختلاف الاقطار للمركبات (كالسيوم) و(زركونيوم) و(الالمنيوم) خلال الشبكة في العملية الاستبدالية و يعود ايضا الى اختلاف النسب الوزنية الداخلة في التفاعل . وكما في الشكلين (2) و(3) .



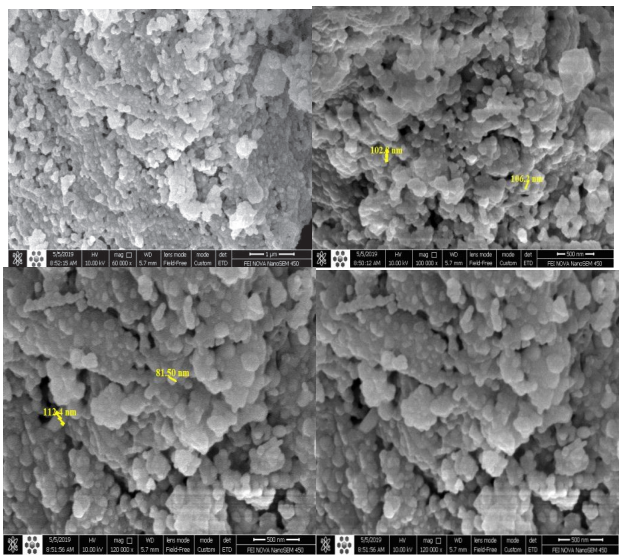
الشكل (٢) ويوضح التغير في الحجم البلوري مع تغير النسب الوزنية لمتراكبات- كالسيوم – زركونيوم – الالومينا عند المستوي (١١٦).



الشكل (٣) يوضح التغير في الحجم البلوري مع تغير في النسب الوزنية للمتراكبات –كالسيوم – زركونيوم – الالومينا عند المستوي(٠١٢).

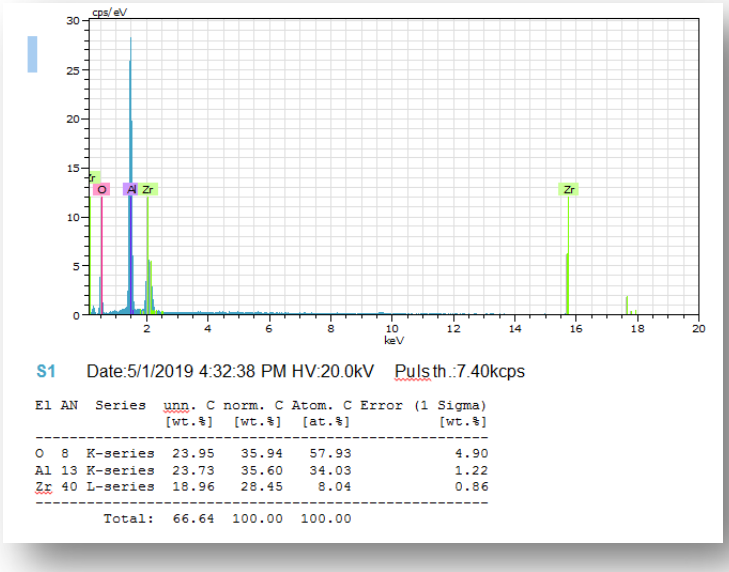
2–نتائج الفحص المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) و (EDX) –:

اظهرت نتائج فحص (FESEM) العينة الاولى A1 والتي نسب التشويب بزركونيوم بنسبة 0.3 والالومينا بنسبة 0.7 وان شكلها المتكون هو اسفين الشعيرات الدموية ويكون متوسط حجمها بمساحة محدد بين(75nm–120nm) وهذا يتفق مع ما حصل عليه (10) (Rajum). وهذا الحجم اكبر من الحجم الذي حصلنا عليها من فحص XRD)) القيمة الناتجة منه قيمة نظرية ، لا نه الحجم ناتج من فحص(FESEM) يأخذ بنظر الاعتبار الاجهادات والعيوب البلورية وهي القيمة العملية ، وان شكلها يكون حبيبات ومتداخلة وحبيبات اخرى داخل هذه الحبيبات او تكون حبوب مختلفة بالحجم الحبيبي و هذا يتفق على ما حصل عليه (11) (Hossen) ، كما في الشكل (4) .



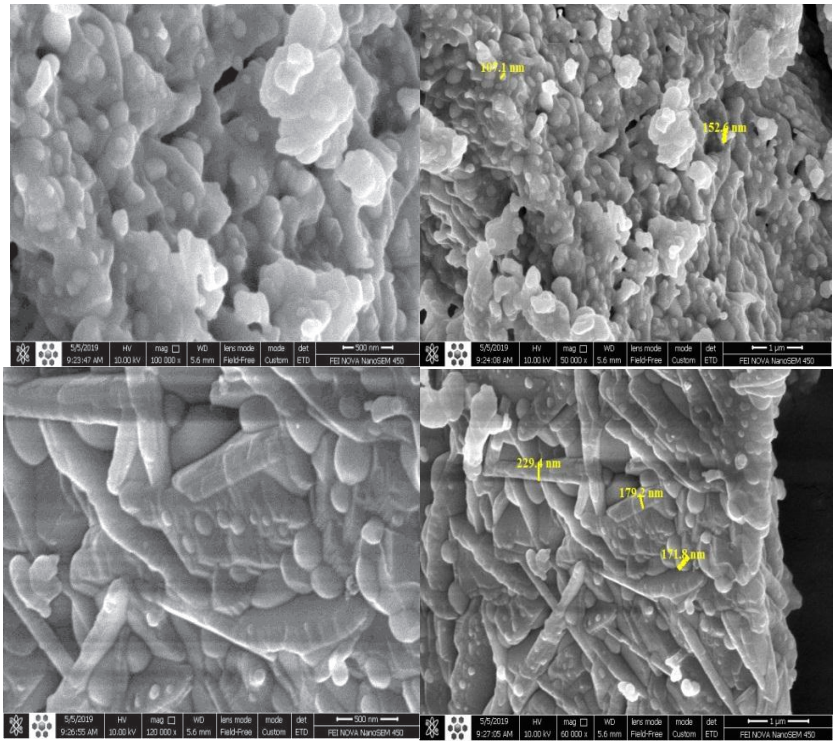
الشكل (4) صورة FESEM) (للعينة A1.

واظهرت نتائج فحص (EDX) للعينة الاولى A1 ان العناصر الذرية للمواد متواجدة ويوجد فيها (Al , Zr, O) وان عدم وجود شوائب فيها يبين ان طريقة خلطها جيدة ، كما في الشكل(5).



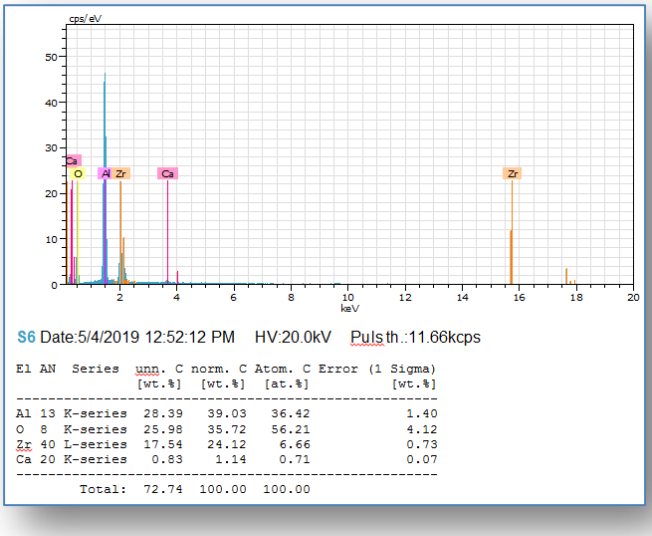
الشكل (5) صورة لفحص (EDX) مع نسب العناصر الذرية للعينة A1.

واظهرت نتائج (FESEM) للعينة الثانية B1 التي تكون نسب التشويب بزركونيوم ٠.٢٥ و الكالسيوم ٠.٠٥ والالومينا تشويبها ٠.٧. انها ذات احجام نانوية محصور بين (١٠٤-٢٢٩) و الشكل المتكون هو حبيبات كروية كبيرة واخرى حبيبات صغيرة متناهية في الصغر وان الحبيبات تعود للالومينا ، وهذا ما استنتجه (Yan Zhao) (١٢). او الشكل المتكون يكون كصفيحات الدموية وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه (Pingan Chen) (٨). كما في الشكل (6).



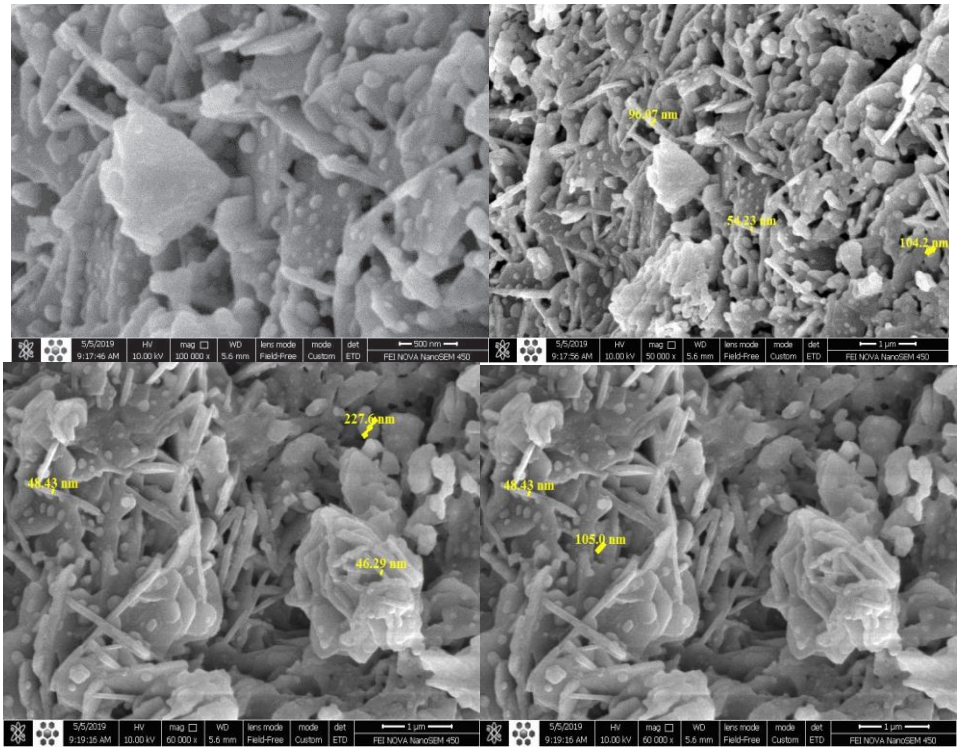
الشكل (6) صورة(FESEM) للعينة B1.

واظهرت نتائج فحص (EDX) للعينة الثانية B1 ان العناصر موجودة و يوجد فيها (O, Al, Zr, Ca) وان هذا الفحص يكشف جميع العناصر المتواجدة في العينة التي لا يكشفها (XRD) في بعض الاحيان بسبب نسب التشويب القليلة . كما في الشكل(7).



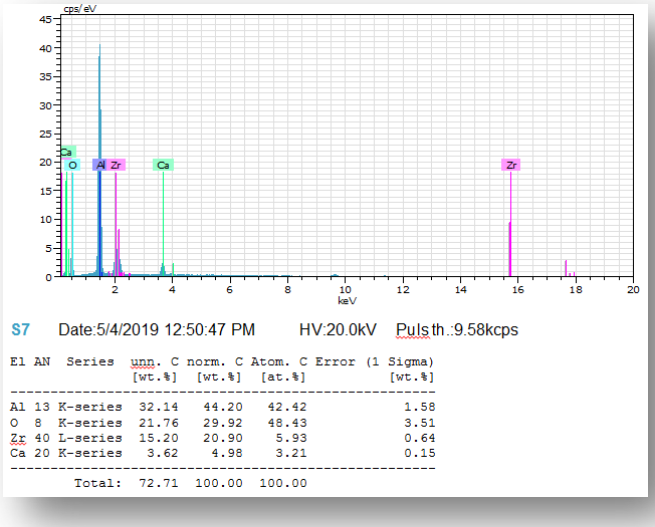
الشكل (7) صورة لفحص (EDX) مع العناصر الذرية للعينة B1.

واظهرت نتائج (FESEM) للعينة الثالثة B3 التي تكون نسب التشويب بزركونيوم ٠.١٥ والكالسيوم ٠.١٥ و الالومينا تشويبها ٠.٧ ان الاحجام نانوية محصورة بين (٢٢٧nm-٤٦nm) الشكل المتكون هو حبيبات متداخله واحجامها مختلفة او يكون الشكل المتكون كصفيحات الدموية وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه (Pingan Chen) (٨) .كما في الشكل (8).



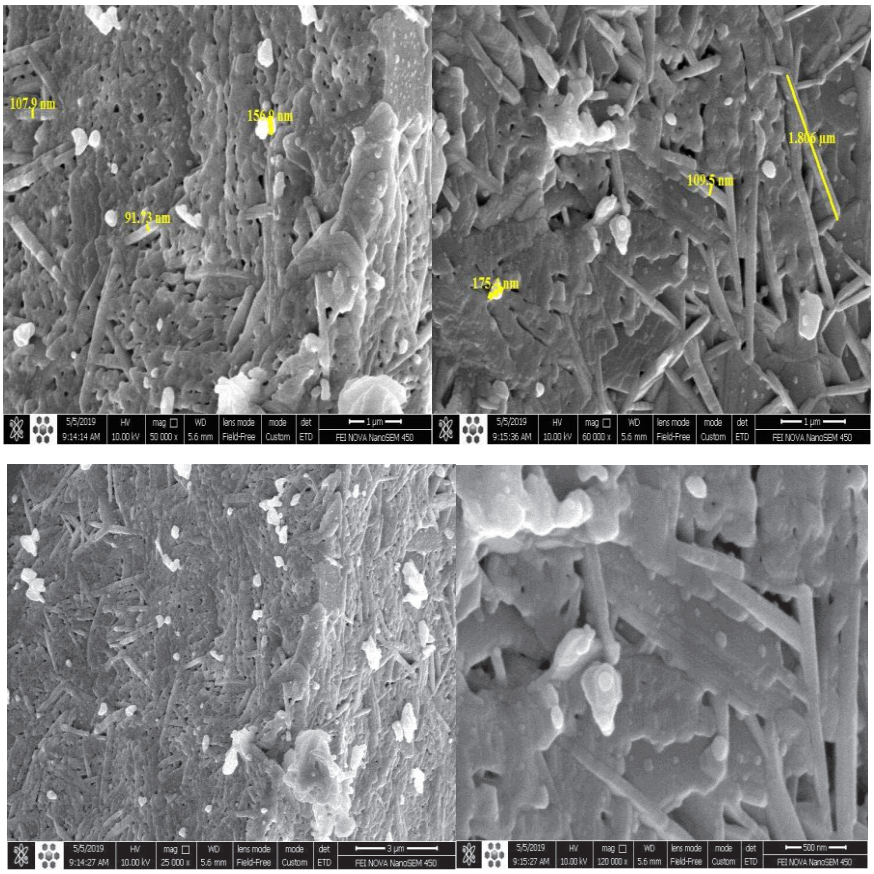
الشكل (7) صورة(FESEM) للعينة B3.

واما في فحص (EDX) للعينة الثالثة B3 اظهر ان عناصر المواد متواجدة ويوجد فيها (O, Al ,Zr Ca) وبينت ان طريقة الخلط جيدة بسبب عدم وجود شوائب في العينة. كما في الشكل(8) .



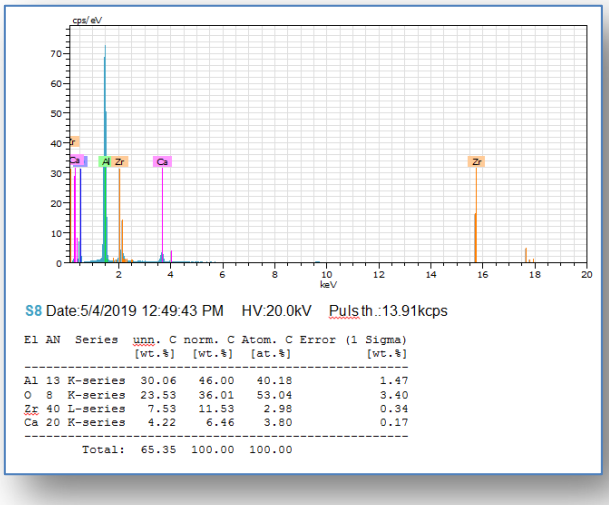
الشكل (8) صورة لفحص (EDX) مع العناصر الذرية للعينة B3.

واظهرت نتائج (FESEM) للعينة الرابعة B5 التي تكون نسب التشويب بزركونيوم ٠.٠٥ و الكالسيوم ٠.٢٥ و الالومينا تشويبها ٠.٧ ان الاحجام نانوية محصورة بين (nm ٩١- nm ١٧٥) الشكل المتكون هو حبيبات متداخله واحجامها مختلفة او يكون بالشكل صفيحات الدموية وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه (Dominika and Jacek) (٥) . كما في الشكل (9).



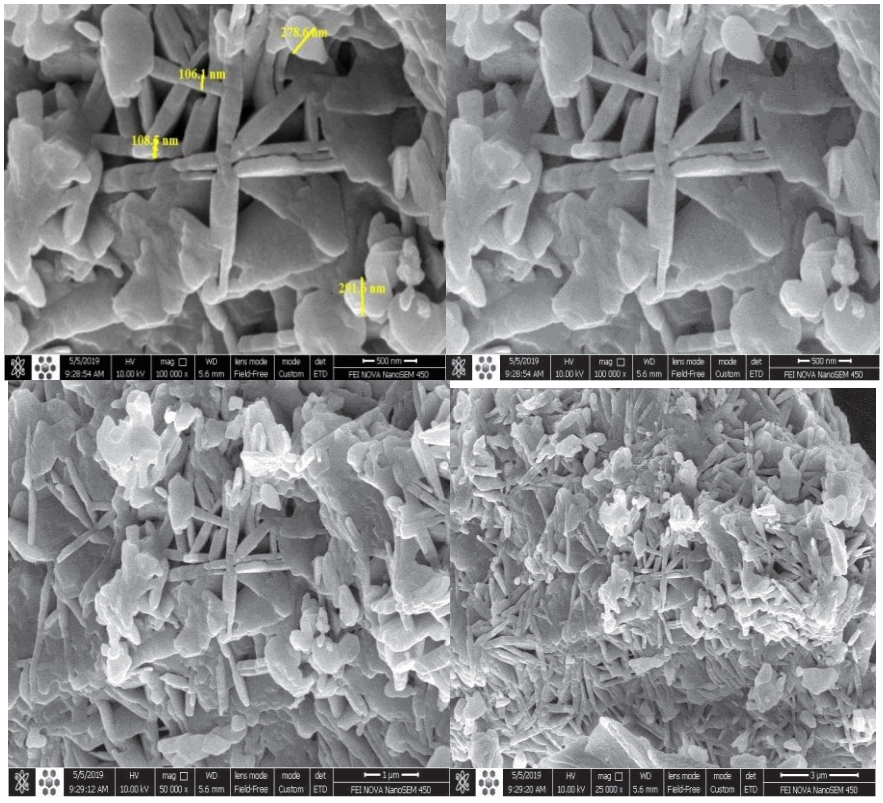
الشكل (9) صورة(FESEM) للعينة B5.

اظهرت النتائج في فحص (EDX) للعينة الرابعة B5 ان عناصر المواد متواجدة في العينة ويوجد فيها (Ca, Zr ,AI) وبينت ان طريقة الخلط جيدة. كما في الشكل(10) .



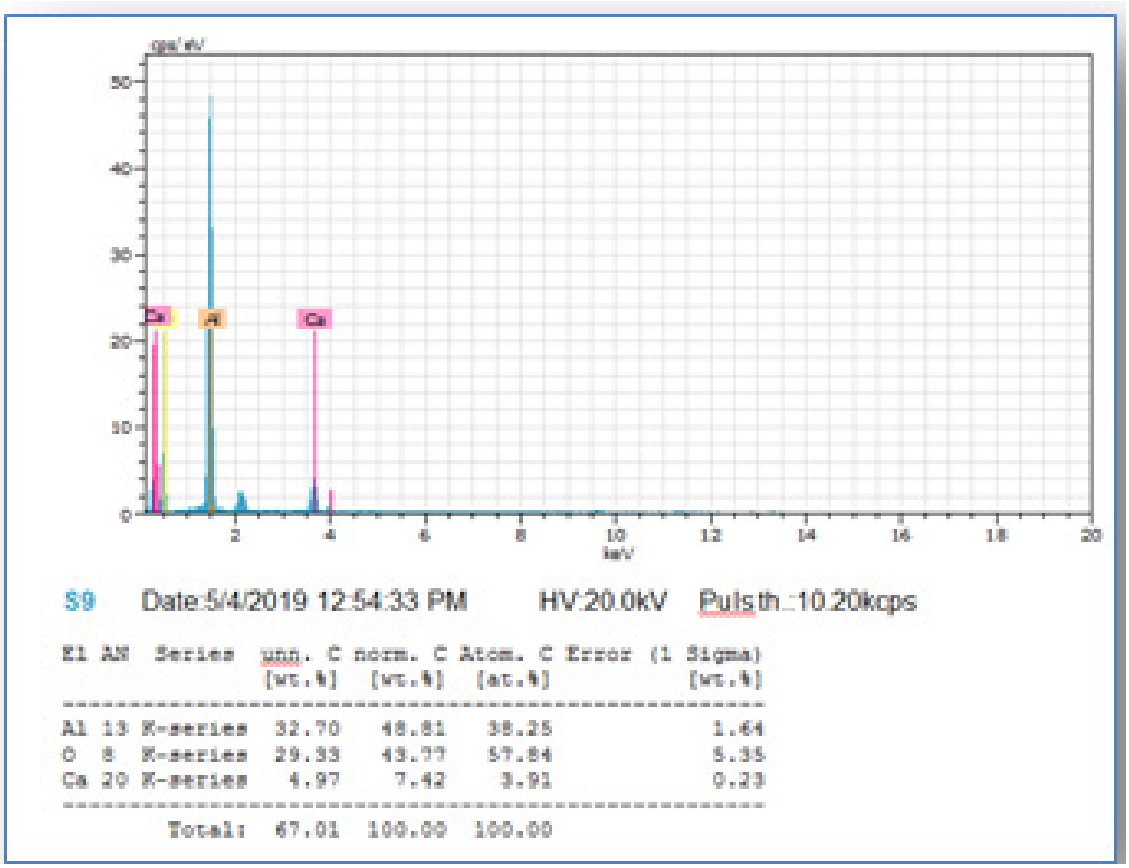
الشكل (10) صورة لفحص (EDX) مع العناصر الذرية للعينة B5.

واظهرت نتائج (FESEM) للعينة الخامسة B6 التي تكون نسب تشويب بزركونيوم ٠ و الكالسيوم ٠.٣ والالومينا تشويبها ٠.٧ وان الاحجام نانوية محصورة بين(٢٩١nm-١٠٦nm) وان الشكل المتكون هو حبيبات متداخلة مع البعض تختلف بالأحجام وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه (Magdalena Dudek) (١٣) .كما في الشكل (11).



الشكل (11) صورة(FESEM) للعينة B6.

اظهرت نتائج فحص (EDX) للعينة الخامسة B6 ان عناصر المواد متواجدة في العينة ويوجد فيها (Ca, Al) ووجود عنصرين في العينة وهذا يبين ان طريقة خلط المواد جيدة . كما في الشكل (12) .



الشكل (١٢) صورة لفحص (EDX) مع العناصر الذرية للعينة B٦.

نستنتج من تحضير المتراكبات كالسيوم –زركونيوم –الالومينا بنسب وزنية مختلفة ما يلي:-

1 – نستنتج من فحص حيودالاشعة السينية ظهور اكثر من طور في المتراكبات المحضرة وتكون الاحجام البلورية نانوية مختلفة ويزداد ويقل الحجم البلوري مع اختلاف النسب الوزنية .

2 – نستنتج من فحص (FESEM) الشكل المتكون هو حبيبات بلورية متداخلة مع بعضها البعض وتكون الاحجام البلورية نانوية ولكن الحجم الناتج يكون اكبر من الحجم الناتج من الفحص الاشعة السينية (XRD).

3 – نستنتج من فحص (EDX) ان عناصر المواد متواجدة وطريقة الخلط جيدة بسبب عدم وجود شوائب في العينات المحضرة.

المصادر

1-Metcalf, M "Processing-Related Fracture Origins in Al2O3/ZrO2 Composites II Lange, F.F: Agglomerate Motion and Crack-like Internal Surfaces Caused by Differential Sintering". (1983).

2- M. A.؛ Chen، P. Y.؛ Lin، A. Y. M.؛ Seki، Meyers - "Biological materials: Structure and mechanical properties". Progress in Materials Science. 53 (2008).

3-Davidge, R.W. "Strength and fracture of fully dense polycrystalline magnesium oxide" Evans, A.G. Phil. Mag. 20 (164). Bi bcode:1969PMag...20..373E(1969).

4-Ceramic Fabric Offers Space Age Protection Hypervelocity Impact Symposium Copy Reserved March 09, 2012 on the Web site of Machin (1994).

5-Dominika madej, Jacek szczerba "prepara of Al2O3–CaAl12O19–ZrO2 composite ceramic"material by the hydration and sintering of Ca7ZrAl6O18-reactive alumina mixture Ceramics-Silikáty 60 (2), 27-33 (2016).

6-Valentina Naglieri 1, Paola Palmero 1, Laura Montanaro," Elaboration of Alumina-Zirconia Composites- Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties Materials" 2090-2102. (2013).

7- Yesica L. Brunia,b , Liliana B. Garridoa , Esteban F. Aglietti "International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM -CONAMET Properties of CaO-ZrO2 Based Composites Procedia Materials Science 8 203 – 210) 2015(.

8- Pingan Chen , Yulong Wang , Xiangcheng Li , Boquan Zhu "Effect of submicron spinel powders on the micro structure volution and properties of alumina-based refractory cas tables" Accepted: 10 April (2017).

9-N. Sahli , C .Petit , A. C. Roger, A. Kiennemann , S .Libs, and M .M . Bettahar "Ni catalysts from NiAl2O4 spinel for CO2 reforming of methane", ca talysis today, Vol. 113, PP(187-193) (2006) .

10-Rajum. Belekar, p.s.sawadh & R. K. mahdulesysynthis and structural properties of Al2O3-ZrO2" nano composite" Research in Engineering & Technology ISSN(E): 2321-8843; ISSN(P): 2347-4599Vol. 2, Issue 3, Mar, 145-152(2014).

11-M . M .Hussein, I .A. Disher, and S .J .I dress, "Synthesis of Stoichiometric phase pure NiAl2O4 using Molten Salt Method",

International Journal of Applied Engineering Research, Vol. 12, No. 24, pp. (14818-14827) (2017).

12- Yan Zhao a, Dengfu Chen a, Yanyan Bi b, Mujun Long a "Preparation of low cost glass–ceramics from molten blast furnace slag" Ceramics International 38 - 2495–2500 (2012) .

13- Magdalena Dudek , Grzegorz Róg , Władysław Bogusz ,Mirosław Bućko, Anna Kozłowska Róg" Composite solid electrolytes in the CaO-ZrO2-Al2O3 system properties, and application to the solid galvanic cells" Faculty of Physics, Warsaw University of Technology (1988).