doi.org/10.52866/esj.2020.04.16.07

دراسة الخصائص التركيبية لمتراكبات ($NiO-CaO-Al_2O_3$) المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك

لقاء حامد مجيد 1، مهدي حاتم ديوان2
جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء (1،2)

الخلاصة

مساحيق متراكبات كالسيوم الومينا (CaAl12O19)، ونيكل كالسيوم الومينا (Ni/CaAl2O4) تم تحضيرها عند نسب وزنية مختلفة (wt.٪) من تراكيز النيكل وفق طريقة الكسور المولية وبصفة تبادلية مع الكالسيوم والمعرفة بالصيغ [(NiO)x (CaO)0.3-x (Al2O3)0.7]0.3، [(Al2O3)0.7(CaO)]حيث (X= 0 ,0.5 ,0.10 ,0.15 ,0.20 ,0.25 ,0.30) والمحضرة باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي المشترك. اذ تم كلسنة مساحيق المتراكبات المحضرة عند درجة حرارة (700°C) وعوملت حرارياً عند درجة الحرارة (1300°C) لمدة (4h) للحصول على الاطوار المطلوبة .

الخواص التركيبية لمساحيق المتراكبات المحضرة، تم تشخيصها باستخدام تقنيات [(XRD، (FTIR)، (FE-SEM))] اذ اثبتت الفحوصات التركيبية من خلال أنماط طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لمتراكب (CaAl12O19) المدعم بأوكسيد النيكل (NiO) اذ بيّنت نتائج (XRD) ظهور أنماط ثلاث اطوار للمتراكب، هي الطور المغزلي (NiAl2O3) والطورالمعيني القائم(α-Al2O3)والطور السداسي (CaAl12O19). ان جميع النسب الوزنية للمتراكبات المحضرة كانت بأحجام بلورية نانوية . واوضحت نتائج (FTIR) ان جميع حزم الامتصاص الظاهرة تعود للمتراكبات المحضرة بسبب ظهور هذه الحزم في المناطق التابعة للمواد الغير عضوية الأقل من (1000cm-1) عند درجة حرارة تلبيد (1300°C). بينما نتائج فحوصات (FE-SEM) بيّنت ان جسيمات مسحوق متراكب كالسيوم الومينا (CaAl12O19) كانت على شكل صفائح ابرية (acicular) وبمعدل حجم حبيبي نانوي (69.39nm)، اما عينات المتراكب (CaAl12O19) المدعمة بنسب وزنية مختلفة من أوكسيد النيكل وُصفت سطوح جسيماتها بهيئة جسيمات عنقية (Necks) شبيهة بالرقاب .

الكلمات المفتاحية :- متراكب (نيكل- كالسيوم- الومينا)، طريقة الترسيب الكيميائي، متراكب ($CaAl_{12}O_{19}$)، تقنية ($Ni/CaAl_{12}O_{19}$)، (FE-SEM) .

Study of the Structural properties of Nickel Calisum Alumena Composites Prepared by Co-precipitation Method

Leqa'a Hamid Majid 1 , Mahdi Hatem Dewan 2
1,2 /Dayala University / College of Science / Department of Physics

Abstract

Calcium alumina composites powders ($CaAl_{12}O_{19}$) and nickel calcium alumina ($NiCaA_{l2}O_4$) at different weight ratios (wt%) of nickel concentrations and interchangeably with calcium and $[(CaO)_{0.3}(Al_2O_3)_{0.7}]$ ، $[(NiO)_x(CaO)_{0.3-x}(Al_2O_3)_{0.7}]$, where (X = 0, 0.5, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30), prepared using the Co-Precipitation method . The powders of the composites were prepared at calcined temperature of (700°C) and sintered at (1300°C) for (4h) to obtain the required phases. The structural properties of the prepared composites powders were characterized using)XRD, FTIR and FE-SEM (techniques.(XRD)patterns results of calcium aluminate doped with nickel oxide(NiO)showed forming three phases, (CaAl12O19),(α-Al2O3) and spinal phase of(NiAl2O3),while at weight ratio)NiO)0.3(Al2O3)0.7] forming only (NiAl2O3) composite. All the weight ratios of the prepared composites where Nanocrystalline sizes. FTIR results showed that all apparent of absorption bands of the prepared composites where due to appearance of these bands in the areas of Inorganic materials below(1000cm-1) at Sintering temperature(1300°C). While (FE-SEM) scanning of (CaAl12O19) composite powder particles were in the form of (acicular) plate with average nanoparticle size (69.39nm). Calcium aluminate composite samples doped with different weights ratio of nickel oxide showed particle surfaces in the form of (necks).

Key word: (Nickel-Calcium-alumina) Composite, chemical CO-Precipitation Method, ($CaAl_{12}O_{19}$), and (FE-SEM) technique , ($Ni/CaAl_{12}O_{19}$)

المقدمة

نتيجة للتطور الصناعي الذي تشهده شتى المجالات يسعى العالم الى خلق بدائل للمواد ولاسيما تلك المواد التي تدخل في الصناعات المتعددة الاستخدام . ان هذه البدائل تكون ذات مواصفات هندسية عالية الجودة ولا يمكن وجودها في أي مادة طبيعية أخرى . ومن خلال دراسة المواد الهندسية (معادن – سيراميك – بوليمرات) لاحظ باحثوا علم المواد وجود تباين في خواص تلك المواد من حيث (المقاومة، المتانة، الصلادة، اللدونة، تحمل القوى الخارجية، درجات الحرارة) كل هذه المواصفات قد تكون ملائمة في مجال معين وغير ملائمة في مجال اخر[1] .

واهم ما يميز المواد السيراميكية بانها مواد عازلة بسبب مقاومتها الكهربائية النوعية العالية ويعود ذلك الى قوة الترابط بين ذرات هذه المواد لأنها لا تحتوي على شحنات طليقة حيث تكون ذات مقاومة عالية جداً لمرور التيار الكهربائي ويعزى ذلك لسبب امتلاء مدارات ذراتها الخارجية بشكل تام، ومن هذا فإنها لا تميل لاكتساب او فقدان الالكترونات وتكون مستقرة كيميائياً، بالإضافة الى انها غير قادرة على التوصيل الكهربائي فسميت بذلك بالعوازل [2](Dielectrics).

ان المواد السيراميكية التي يكون أساسها أوكسيد الالمنيوم (الالومينا (تعتبر من المواد الاوكسيدية الأكثر استخداماً في الصناعة وغالباً ما يتم استخدام مركبات الالومينا (Al_2O_3) في تطوير المتراكبات السيراميكية، والسيراميك الذي أساسه الالومينا له خصائص مشتركة استثنائية منها مقاومته للتأكل والاكسدة وكذلك الاستقرار الكيميائي العالي[3].

وقد جذبت الاكاسيد المغزلية النانوية اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة بسبب ما تمتلكه هذه المتراكبات من خصائص كهربائية وبصرية وذات خصائص مغناطيسية وتعتبر مواد داعمة تحفيزية وتدخل في تحضير الصبغات والمحفزات والمواد المغناطيسية. ولتعزيز الخصائص الفيزيائية الضعيفة تدعم الالومينا بالنيكل لتكوين متراكب ($NiAl_2O_4$) وإنتاج متراكبات ذات عوامل نشطة، وبخلوها من الكاربون قد يحقق ذلك استقراراً عالياً للمتراكب لان وجود الكاربون يعيق من تشكيل النظام البلوري. وتمتلك البنية النانوية في الطور المغزلي مزيجاً من خصائص مثيرة للاهتمام كنقطة انصهار عالية وايضاً قوة ميكانيكية ومقاومة كهربائية عاليتين وذو استقرار حراري كبير[4]. وقد تم تكوين طبقات تحوي طوراً بلورياً مغزلياً لهذا المتراكب لذلك تم تدعيم الالومينا بالنيكل لتكوين متراكب ($NiAl_2O_4$) لزيادة فعالية الخواص الفيزيائية وتنشيط فعالية المتراكب، حيث تقوم طبقات نيكل الومينا لمنع التكلسات والتكتلات داخل جسيمات النيكل وهذا يحقق استقراراً عالياً في الشبيكة البلورية ويعتبر النيكل في وقتنا الحالي بديلاً أساسياً للالومينا التقليدية لما يمتلكه من صفات جعلته يحتل وظائف مناسبة، ويتصف المتراكب بالمرونة والفعالية الجيدة وجهده المنخفض وإمكانية التحكم في استقراره فضلاً عن سلوكه الجيد اثناء التحضير[5] .

الجانب العملي:-

لتحضير مساحيق متراكب (نيكل- كالسيوم- الومينا) من اصل المواد الأولية الخام عند نسب وزنية مختلفة من تركيز النيكل وبصفة تبادلية مع الكالسيوم والجدول (1) يوضح المواد الأولية المستخدمة في

التحضير ومدى نقاوتها لتحضير المتراكب (NiCa-Al2O4)، اذ تم وضع كل من نترات النيكل والكالسيوم والالمنيوم المائية وبنسب وزنية مختلفة كما موضحة في جدول (2) كلاً على انفراد في دورق مصنوع من مادة زجاجية (Pyrex) سعة (100ml) ثم بعدها تم اذابة المحاليل في الماء المقطر للحصول على محاليل معزولة، حيث يتم وضع كل محلول على انفراد على الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) وعند درجة حرارة (40-45°C) ولمدة (30min) للحصول على التجانس التام، وبعد الاذابة الكلية للنترات يتم بعدها خلط المحاليل في دورق كبير سعة (500ml) وتوضع على الخلاط مرة ثانية لتبدأ بعدها مرحلة التقطير بهيدروكسيد الامونيوم (NH4OH) المخفف اذ تم التقطير من خلال سحاحة سعتها (100ml) مع التحريك المستمر وذلك للوصول لأس هيدروجيني (pH=10). بعد الانتهاء من عملية الترسيب يتم ترشيح الراسب مع المحلول لفترة معينة ثم تبدأ بعدها مرحلة ترشيح الراسب من خلال استخدام ورق ترشيح ذو قطر (15cm) للتخلص من الايونات الغير متفاعلة ومن ثم البدء بعملية غسل الراسب المتكون (5-6) مرات بالماء المقطر ومن ثم غسل المحلول بشكل نهائي بمادة الاسيتون[((CH3)2CO] للتخلص الكلي من الشوائب العالقة. بعد الانتهاء من الحصول على الراسب المتكون يتم وضعه في جفنة حرارية مصنوعة من مادة الالومينا ثم توضع في فرن حراري (Oven) خاص للتجفيف عند درجة حرارة (80°C) ولمدة (48h) بعد تجفيف الراسب المتكون والذي يكون على شكل مسحوق يتم طحنه باستخدام هاون خزفي (Mortar) للحصول على مسحوق ناعم ومن ثم عملية الغربلة باستخدام منخل (Sieve) بأبعاد (200mm x 50mm) وبقطر (75µm) لتهيئة المسحوق لعملية الكلسنة والتلبيد .

جدول (1) المواد الأولية المستخدمة في تحضير متراكب (نيكل – كالسيوم – الومينا)

Materials IS	Chemical formula	Purity %	Molar Mass g/mole	Company	Producing Country
Calcium nitrate -4 hydrate	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	98	263.15	RIEDEL-DE HAENAG SEELZE-HANNOVER	Germany
Aluminum Nitrate-9 hydrate	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	97	375.13	BDH	England
Nickle nitrate - 6 hydrate	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	99.9	290.81	AAG , Barcelona	Spain
Acetone	$(CH_3)2CO$	99.7	58.08	Romil	United kingdom
Ammonium Hydroxide-AR	NH_4OH	25	35.05	Biosolve	Germany

جدول (2) النسب الوزنية للمكونات المستخدمة في تحضير متراكب نيكل - كالسيوم الومينا ($Ni/CaAl_2O_4$)

Samples	Composites	W(g)% $Al(NO_3)_3.9H_2O$	W(g)% $Ca(NO_3)_2.4H_2O$	W(g)% $Ni(NO_3)_2.6H_2O$
CA	$(CaO)_{0.3}\ (Al_2O_3)_{0.7}$	5.2518	0.70845	-
N_1	$(NiO)_{0.05}.(CaO)_{0.25}\ (Al_2O_3)_{0.7}$	5.2518	0.5903	0.1454
N_2	$(NiO)_{0.10}\ (CaO)_{0.20}\ (Al_2O_3)_{0.7}$	5.2518	0.4723	0.2908
N_3	$(NiO)_{0.15}\ (CaO)_{0.15}\ (Al_2O_3)_{0.7}$	5.2518	0.3542	0.4362
N_4	$(NiO)_{0.20}\ (CaO)_{0.10}\ (Al_2O_3)_{0.7}$	5.2518	0.2361	0.5816
N_5	$(NiO)_{0.25}\ (CaO)_{0.05}\ (Al_2O_3)_{0.7}$	5.2518	0.11807	0.7270
N_6	$(NiO)_{0.30}\ (CaO)_0\ (Al_2O_3)_{0.7}$	5.2518	-	0.8724

النتائج والمناقشة (Result and Discussion) :-

1- نتائج فحوصات أنماط طيف حيود الاشعة السينية (XRD) :

لمساحيق متراكب (نيكل - كالسيوم الومينا) بالصيغة الوزنية [x(CaO)0.3-x(Al2O3)0.7(NiO)]والتي يرمز لها بالرموز(N1,N2,N3,N4,N5,N6) المحضرة عند درجة حرارة تلبيد (1300°C)أظهرت النتائج تشكّل ثلاثة اطوار هي :-

* الطور الأول :- الطور الفا الومينا (α-Al_2O_3) نوع (Corundum) ذو التركيب المعيني القائم (Rhombo-hedral) عند الزوايا والمقابلة للمستويات البلورية والموضحة في جدول (3) وقد تطابقت نتائج مواقع القمم الظاهرة الى حد كبير مع نتائج البطاقة القياسية المرقمة (ICDD-010-0173) .

جدول (3) معاملات ميلر والمستويات البلورية المقابلة لها للطور الفا-الومينا (α-Al_2O_3)

2θ	25.59	35.16	43.36	52.55	57.49	61.16	66.51	68.20	77.19
hkl	012	104	113	024	116	122	214	300	119

الطور الثاني :- طور كالسيوم-الومينا ($CaAl_{12}O_{19}$) ذو التركيب البلوري السداسي (Hexagonal) ظهور الطور عند الزوايا المقابلة للمستويات البلورية الموضحة في الجدول (4). وقد توافقت النتائج مع البطاقة القياسية المرقمة (ICDD-038-0470) .

جدول (4) معاملات ميلر والمستويات البلورية المقابلة لها للطور كالسيوم -الومينا ($CaAl_{12}O_{19}$)

2θ	20.13	22.08	24.35	32.18	34.16	36.23	37.78	39.38	42.84
hkl	102	103	006	110	107	114	108	203	205
2θ	50.44	53.50	58.64	60.27	67.33	71.87	76.86	77.69	
hkl	208	209	217	2011	220	313	228	317	

* الطور الثالث:- الطور ($NiAl_2O_4$) ذو التركيب البلوري المغزلي (Cubic)، اذ أوضحت النتائج ظهور الطور عند الزوايا المقابلة للمستويات الموضحة في الجدول (5) وللعينات (N_1,N_2,N_3,N_4,N_5,N_6) .عندها توافقت النتائج مع البطاقة القياسية (ICDD-010-0339) .

جدول (5) معاملات ميلر والمستويات البلورية المقابلة لها للطورنيكل-الومينا ($NiAl_2O_4$) للعينات (N_1 - N_6)

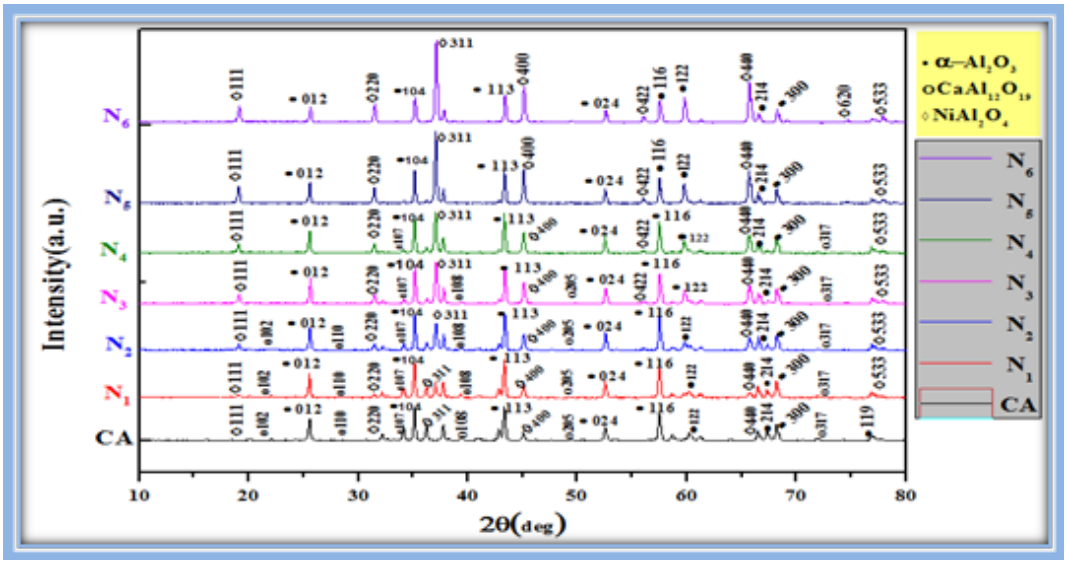
N_1		N_2		N_3		N_4		N_5		N_6	
2θ (deg)	hkl	2θ (deg)	hkl	2θ (deg)	hkl	2θ (deg)	hkl	2θ (deg)	hkl	2θ (deg)	hkl
19.13	111	19.15	111	19.16	111	19.11	111	19.12	111	19.19	111
31.44	220	31.48	220	31.50	220	31.45	220	31.46	220	31.53	220
37.07	311	37.09	311	37.11	311	37.12	311	37.13	311	37.14	311
45.09	400	45.12	400	45.12	400	45.08	400	45.09	400	45.16	400
66.49	440	56.03	422	56.04	422	56.01	422	56.02	422	56.08	422
		65.69	440	65.70	440	65.67	440	65.67	440	65.72	440
		77.73	533	77.89	533	77.87	533	77.88	533	74.66	620
										77.92	533

من خلال الشكل (1) اوضحت النتائج في العينة (CA) تشكّل الطور (α-Al_2O_3) والطور(CaAl12O19) عند درجة حرارة التحضير (1300°C) وان العينة تضم طورين وهذا يتفق مع النتائج التي حصل عليها (M.K.Cinibulk) واخرون.[6] وتعتبر درجة حرارة التلبيد (1300°C) للمسحوق هي الدرجة الحرارية الكافية لتشكّل الطور(CaAl12O19) اما زمنها المثالي لبيان الخصائص التركيبية للمتراكب هو (4h) ، اذ ان تجانس الحبيبات يزداد مع زيادة درجة حرارة التلبيد وهذا يتطابق مع نتائج (D.X. Yang) واخرون[7] .

اما نتائج (XRD) للمتراكب كالسيوم الومينا والمدعم بنسب وزنية مختلفة من اوكسيد النيكل(NiO)، من خلال الشكل (1) فقد بيّنت العينة (N1) ظهور طور (NiAl2O4) ذو التركيب المغزلي إضافة للطورين السابقين. ان شدة القمم للطور (NiAl2O4) تزداد بنقصان منتصف عرض القمة قد يعزى ذلك الى زيادة عملية التبلور للمسحوق عند الدرجات الحرارية العالية وبذلك اصبح الطورين($NiAl_2O_4$)وα-(Al_2O_3) واضحين في المتراكب [8]. واكد الباحث (Taylor) تكّون الطور المغزلي (NiAl2O4) عند النسبة الوزنية (5%wt) لأوكسيد النيكل [9]. وقد احتوى التركيب للمتراكب المحضر على ايونات (Ni+2 , Ca+2 , Al+3) مع ملاحظة تعدد الاطوار في العينات[(N2)،(N3)،(N4)] وهذا يتفق مع النتائج التي توصل اليها (j.j-ying) واخرون[10]، ويلاحظ من خلال الشكل(1) ازدياد قمم الطور($NiAl_2O_4$) بزيادة نسب التدعيم مع نقصان قمم الطور ($CaAl_{12}O_{19}$) لنقصان النسب الوزنية اثناء التحضير

تدريجياً مع ثبات قمم الطور α-(Al2O3) لثبات النسبة الوزنية لها، فضلاً عن ذلك ان السبب الرئيسي في زيادة شدّة وحدّة القمم يعود الى الدرجة الحرارية العالية اثناء عملية التلبيد (1300°C) وزمن التلبيد (4h) مما أدى الى زيادة التبلور لمساحيق المتراكبات المحضرة ونقصان العيوب البلورية وهذا يتفق مع النتائج التي حصل عليها [8](M.M.Hussein) .

اما عند النسبة الوزنية $[(NiO)_{0.3}\ (Al_2O3)_{0.7}]$ في العينة (N6) نلاحظ تكّون المتراكب (NiA-l_2O_4) بسبب ظهور طورين فقط هما (NiAl2O4) والطور(α-Al2O3) واختفاء الطور (CaAl12O19) يعود ذلك لخلو العينة من تركيز أوكسيد الكالسيوم (CaO) تماماً. ان سبب ظهور الطور ($NiAl_2O_4$) المغزلي واضحاً بأعلى شدة قمم هو درجة حرارة التلبيد (1300°C) العالية ونسبة اوكسيد النيكل(30%wt NiO)العالية في المسحوق، اذ اعتبر الطور السائد في العينة عند النسبة الوزنية **$[(NiO)_{0.30}.(Al_2O_3)_{0.7}]$** [11].



شكل (1) أنماط طيف حيود الاشعة السينية (XRD) للمتراكب كالسيوم–الومينا والمدعم بنسب وزنية مختلفة من اوكسيد النيكل (NiO)

المعلمات التركيبية

a – المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}):

من خلال علاقة (Bragg) في معادلة (1) تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (dhkl) للمتراكب (نيكل–كالسيوم–الومينا) للعينة(CA)والعينات(N1,N2,N3,N4,N5,N6)المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك عند دجة حرارة تلبيد(1300°C) اذ تم اختيار اعلى المستويات [108],[113],[311] وكانت مطابقة الى حد كبير للبطاقات القياسية[ICDD- ICDD]], 010-0173]- ICDD-038-0470], 010-0339، اذ لوحظ وحسب معادلة (براك) زيادة في زوايا الحيود (2θ) يقابله نقصان في المسافة بين المستويات البلورية (dhkl) لجميع النسب الوزنية كما موضح في الجداول (6)(7) (8).

$$n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

b- ثوابت الشبيكة البلورية($a_\circ$, $c_\circ$):

من خلال المعادلات الموضحة ادناه (2),(3),(4) والخاصة باستخراج ثوابت الشبيكة للمتراكبات المحضرة وبالأطوار التي بيناها سابقاً ، تم استخراج ثوابت الشبيكة البلورية ولجميع العينات بأعلى المستويات [108],[113],[311] وبالنسب الوزنية المختلفة وكانت مطابقة للبطاقات القياسية [ICDD-038-0470 -010] [ICDD-010-0339], [ICDD - 0173] وكما في الجداول (6),(7) (8).

$$d=\frac{a_o}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a_o^2}\right)+\frac{l^2}{C_o^2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(cos^2\alpha-cos\alpha)}{a_o^2(1-3cos^2+2cos^3\alpha)} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

c- حساب الحجم البلوري (D):

تم استخراج الاحجام البلورية النانوية (D nm) لمسحوق متراكب كالسيوم-الومينا المدعم بأوكسيد النيكل للعينات (CA)والعينات(N1,N2,N3,N4,N5,N6) وذلك من خلال معادلة (5) (ديباي – شرر). بيّنت الجداول (6)(7) (8)ان قيم الحجم البلوري واقعة ضمن نطاق الحجم النانوي وكذلك ازدياد الحجم البلوري بشكل تدريجي مع نقصان قيم (FWHM) ووجود بعض التفاوت البسيط في القيم وقد يعود الى الفرق بالأقطار الايونية لكل من (Ca+2 , Al+3 , Ni+2) والعملية الاستبدالية في مواقع رباعي السطوح وثماني السطوح ولتداخل الايونات عندها تتكون بعض العيوب البلورية في الشبيكة وان جميع النتائج المستخرجة من خلال استخدام طريقة الترسيب الكيميائي المشترك هي من الادلّة الواضحة على فعّالية طريقة التحضير في اعداد مواد محفزة وداعمة للمتراكب كالنيكل وبأصغر احجام نانوية [10],[12] .

$$D_{av}=\frac{K\lambda}{\beta_{hkl}cos\theta} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

جدول (6) قيم المسافات البينية وثوابت الشبيكة والحجم البلوري للمستوي البلوري[108]للطور($CaAl_{12}O_{19}$)

2θ (deg)	hkl	d_{hkl}(°A)	FWHM (deg)	Lattice constant ($a_\circ$) °A	ICDD 038-0470 ($a_\circ$) °A	Lattice constant ($c_\circ$) °A	ICDD 038-0470 ($c_\circ$) °A	Crystalline Size D(nm)
37.78	108	2.3788	0.19430	5.5569	5.5579	21.9045	21.905	43.21

جدول (7) قيم المسافات البينية وثوابت الشبيكة والحجم البلوري للمستوي البلوري[113] للطور (α-Al_2O_3)

2θ (deg)	hkl	d_{hkl} (°A)	FWHM (deg)	Lattice constant ($a_\circ$) °A	ICDD 010-0173 ($a_\circ$) (°A)	Lattice constant ($c_\circ$) °A	ICDD 010-0173 ($c_\circ$) (°A)	Crystalline Size D(nm)
43.36	113	2.0849	0.19040	4.7561	4.758	12.9933	12.991	36.06

جدول (8) قيم المسافات البينية وثوابت الشبيكة والحجم البلوري للمستوي البلوري 311] للطور($NiAl_2O_3$)

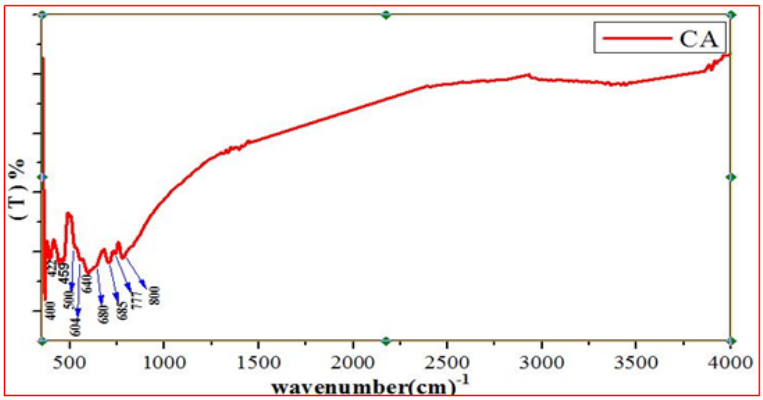
symbol	2θ (deg)	hkl	d_{hkl} ˚A	$a_\circ$ ˚A	$c_\circ$ ˚A	FWHM (deg)	D(nm)
N_1	37.07	311	2.422	8.0353	8.035	0.1923	43.57
N_2	37.09	311	2.421	8.0316	8.0316	0.2222	37.71
N_3	37.11	311	2.420	8.0278	8.0278	0.2306	36.34
N_4	37.12	311	2.419	8.0229	8.0229	0.2249	37.26
N_5	37.13	311	2.418	8.0195	8.0195	0.2049	40.90
N_6	37.14	311	2.417	8.0162	8.0162	0.2127	39.40

2- تحويلات فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) :

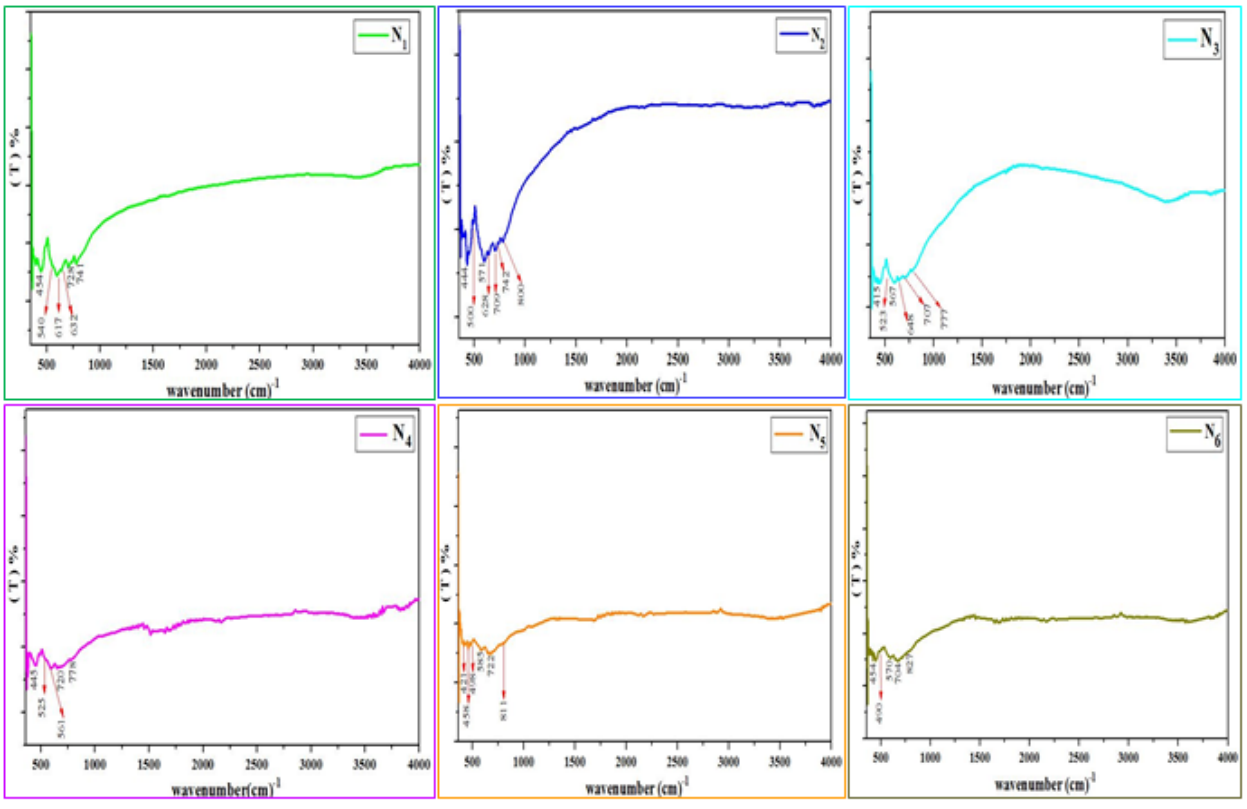
أجريت فحوصات طيف فورير للأشعة تحت الحمراء للمتراكب كالسيوم- الومينا المحضر بطريقة الترسيب الكيميائي والمدعم بأوكسيد النيكل (NiO) وفق النسب الوزنية المختلفة من خلال قياس طيف للنفاذية بأعتباره كدالة للطول الموجي وضمن مدى الاطوال الموجية 4000 - 400)cm-1) . أظهرت نتائج الفحوصات لمتراكب كالسيوم الومينا للعينة (CA) ان حزمة الامتصاص عند (777cm-1) كما في الشكل (2) توصف بأنها حزمة قوية تعود للمتراكب (CaAl12O19) والتي تمثل اعظم قمة امتصاص وتعتبر واحدة من اكبر الحزم التابعة للأطياف الأساسية للتركيب السداسي [13]. يتوافق فحص تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء مع طيف حيود الاشعة السينية بوجود الطور (α-Al2O3) ويعود ذلك الى الترددات الاهتزازية للأصرة (Al-O) التي تعود للطور (α-Al2O3) اذ تصنف الاصرة (Al-O) الى صنفين وفق ترددات الامتصاص للأواصر المتكونة ، الصنف الأول (Tetrahedral)(AlO4) اذ يقع عند المواقع الرباعية السطوح ضمن المديات (900cm-1-675cm-1) واما الصنف الثاني للحزم الامتصاصية الخاصة بالطور(α-Al2O3)هو ((AlO6) Octahedral)) تقع عند المواقع الثمانية السطوح وتكون بحزم امتصاص ضمن المدى (- 650cm-1 14] (400cm-1] .

في حين أظهرت نتائج الفحوصات لمسحوق متراكب كالسيوم الومينا (CaAl12O19) والمدعم بأوكسيد النيكل (NiO) والمتمثلة بالعينات (N6- N1) كما في الشكل (3)عند درجة حرارة تلبيد(1300°C)ان حزم الامتصاص بمدى الاعداد الموجية (-400cm 1-850cm-1) والتي نتجت عن الترددات الاهتزازية واتساع نطاق الامتصاص للآصرة (Ni-O) تعتبر دليلاً على الطبيعة النانوية للمسحوق المحضر[15].

وكذلك ظهور الحزمة (444cm-1) والتي تعتبر من الحزم المميزة والواضحة والتي تعود لتمدد اهتزازات الآصرة (O-H)δ ولأوكسيد النيكل (NiO)[16]. واوضحت النتائج تشكّل الطور المغزلي (NiA-l2O4) وذلك من خلال وجود ايون الالمنيوم المغزلي الاعتيادي (Al+3) (normal spinel) في المواقع ثمانية السطوح ويقع ضمن الاصرة (AlO6) ، وايون الالمنيوم المغزلي المعكوس (Al+3) (inverse spinel) في المواقع الرباعية السطوح ضمن اصرة (AlO4) والثماني السطوح ضمن آصرة (17] (AlO6]. ومن خلال نتائج الفحص لعينات المتراكبات المحضرة تبين ان هناك حـــزم جديدة قد ظهرت بالقرب من حزم الامتصاص (567cm-1،451cm-1) تعود للآصرة (Ni-O) بسبب اهتزازات المط للأواصر(stretching vibration) وان هذا الاتساع في نطاق الاواصر يشير الى الطبيعة النانوية للعينات [16] .



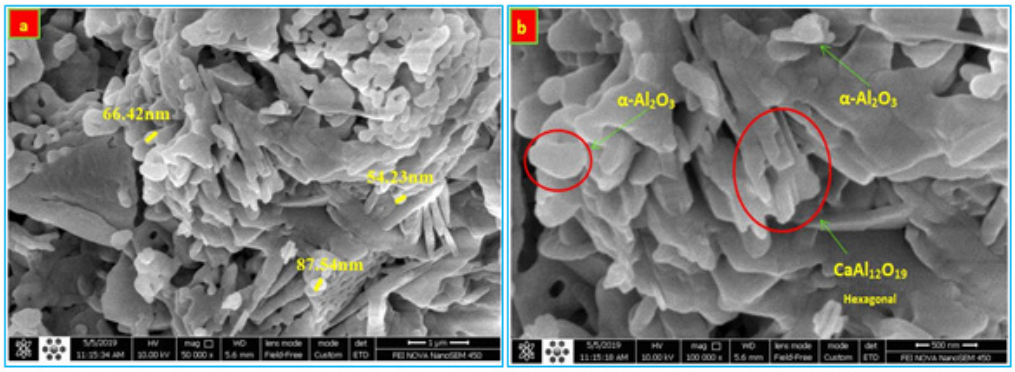
شكل (2) طيف (FTIR) للمتراكب كالسيوم -الومينا ($CaAl_{12}O_{19}$) للعينة (CA)



شكل (3) طيف (FTIR) للنسب الوزنية المختلفة للتدعيم بأوكسيد النيكل (NiO) للعينات (N_1,N_2,N_3,N_4,N_5,N_6)

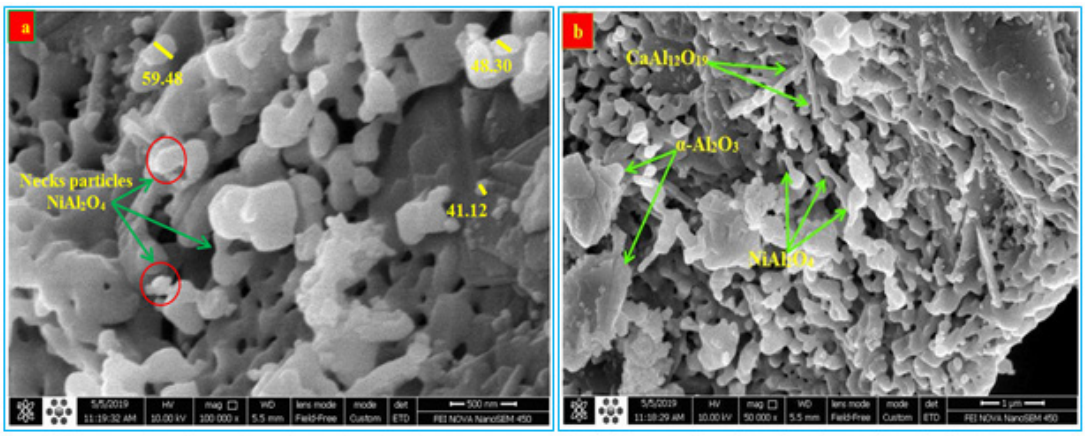
3- نتائج فحص المجهر الماسح الالكتروني الباعث (FE-SEM):-

اذ تم اجراء الفحص المجهري لمسحوق متراكب كالسيوم الومينا (CaAl12O19) المتمثل بالعينة (CA) والمحضر بالنسبة الوزنيـة [(Al2O3)0.7(CaO).0.3] وبقوى تكبيرية مختلفة (1µm , 500nm , 3µm) .ان الهدف من اختيار هذه الصور هو لبيان كيفية تشكيل حبيبات المتراكب ذو التركيب البلوري السداسي ضمن الشبيكة البلورية للعينة. ان معدل الحجم الحبيبي لبعض الجسيمات بلغ (69.39nm) ومن خلال الصور المجهرية في الشكل (4 a.b) تبيّن ان سطوح حبيبات المتراكب تتخذ شكلاً يشبه الأُبَرْ (acicular) وعلى شكل صفائح اِبَرِيَّة طويلة ممتدة ومتصلة ومتراصفة ومرتبة الواحدة فوق الأخرى وهذا التراصف والتماسك للحبيبات ناتج من الحرارة العالية لعملية التلبيد والذي يؤدي الى تجمع الحبيبات بهذا الشكل مما يسبب زيادة في نمو الحجم الحبيبي[18] .



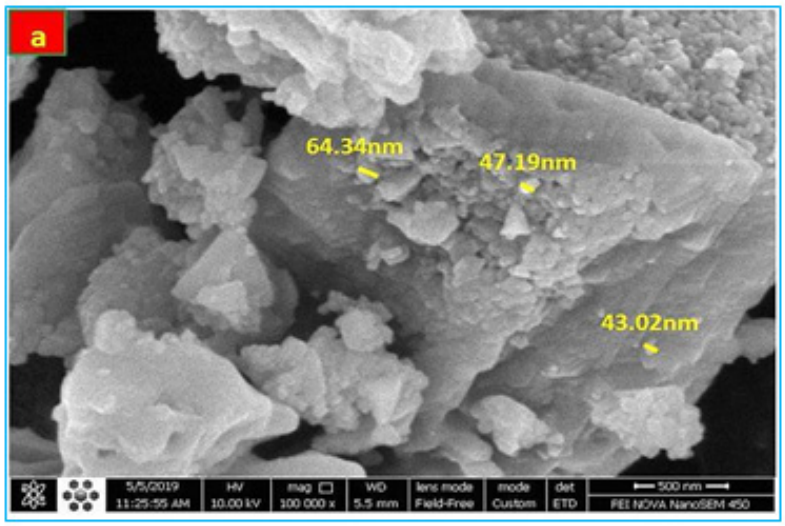
شكل (4 a ,b) صور (FE-SEM) لمتراكب كالسيوم الومينا عند النسبة الوزنية[$(CaO)_{0.3}(Al_2O_3)_{0.7}$]

اما متراكب كالسيوم الومينا المدعم بالنسبة الوزنية[$(Al_2O_3)_{0.7}(CaO)_{0.05}(NiO)_{0.25}$] فقد بيّنت الصور ان المسحوق يحوي كل اطوار المتراكب حيث ان كل طور فيه يأخذ شكلاً خاصاً به لذلك لوحظ ومن خلال الفحص ان بعض من جسيمات($NiAl_2O_4$) ذات معدل حجم حبيبي (49.63nm) وانها تأخذ شكلاً عنقياً يشبه الرقاب(Necks)) كما موضح بالشكل(5 a,b) وقد تشكّلت هذه الجسيمات بتأثير طريقة التحضير المستخدمة وكذلك نتيجة لدرجة حرارة التلبيد (1300°C) العالية [12] .



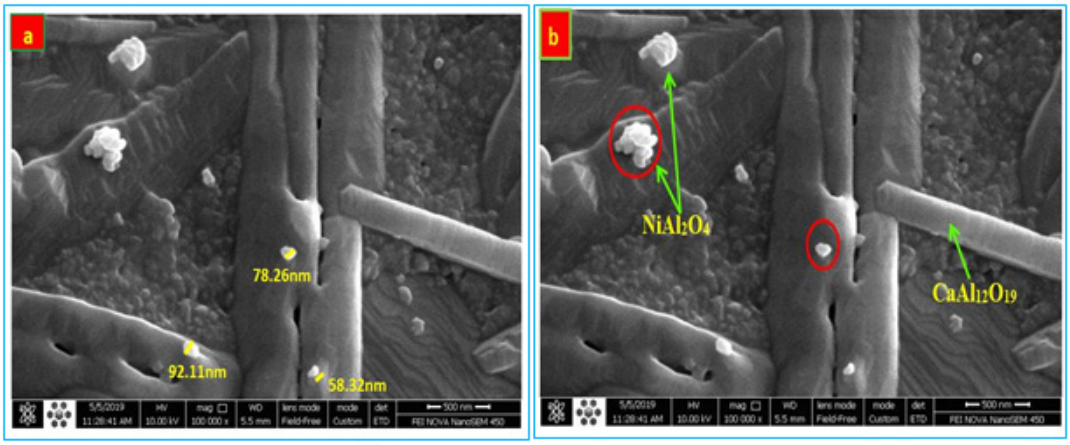
شكل (5 a ,b) صور (FE-SEM) للمتراكب نيكل – كالسيوم-الومينا عند النسبة[$(NiO)_{0.05}(CaO)_{0.25}(Al_2O_3)_{0.7}$]

اما من خلال فحص العينة ذات النسب الوزنية [$(NiO)_{0.15}(CaO)_{0.15}(Al2O_3)_{0.7}$] تبيّن ان جسيمات النيكل تزايدت بزيادة النسب الوزنية وتم وصفها بانها حبيبات كبيرة متكتلة ذات اسطح ملساء ناعمة مختلفة الاشكال منها شبه دائري ومنها شبه مثلث وتُظهر وتحدد الشكل المغزلي للمتراكب ولوحظ ان الحجوم الظاهرة للجسيمات هي حجوم نانوية حيث يبلغ معدل الحجم الحبيبي النانوي لها (51.51nm) والشكل (6) يوضح ذلك [19].



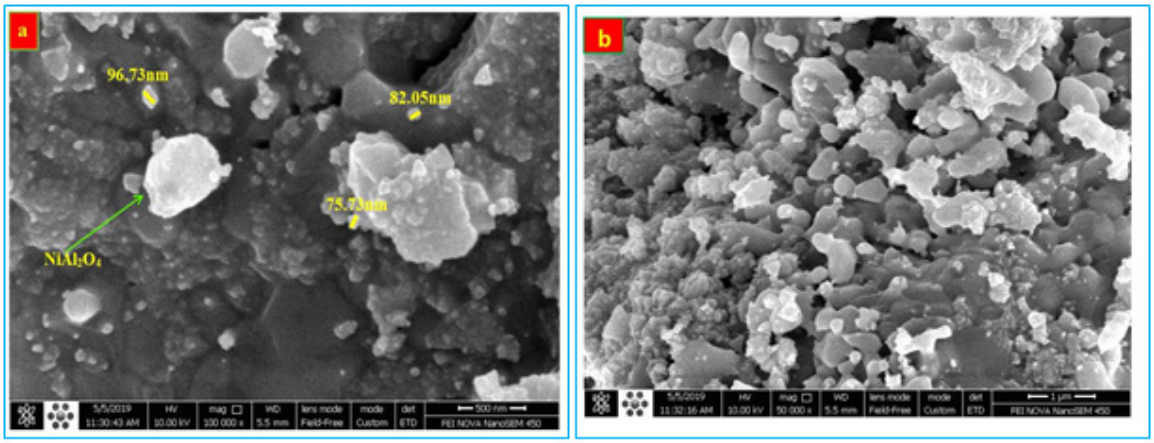
شكل (6) صور (FE-SEM) للمتراكب نيكل – كالسيوم-الومينا عند النسبة [$(NiO)_{0.15}(CaO)_{0.15}(Al_2O_3)_{0.7}$]

اما ما يخص العينة التي حضرت وفق النسبة الوزنية [$(Al_2O_3)_{0.7}(CaO)_{0.25}(NiO)_{0.05}$] للمتراكب فكانت الجسيمات فيها بأحجام نانوية مختلفة حيث بلغ معدل الحجم الحبيبي لبعض الجسيمات (76.23nm)، اما شكل المتراكب (NiAl2O4) فقد تكّون من عدة اشكال منها جسيمات ضوئية ذات بريق ولمعان مضلعة الشكل ومتكتلة وكثيفة متباينة الحجوم ومختلفة الاشكال كما موضح في الشكل (7 a,b) وقد يعزى سبب تكّون الجزيئات بأشكال ضوئية الى الاطوار الثانوية الظاهرة المتكونة في المتراكب [20].



شكل (7 a,b) صور (FE-SEM) للمتراكب نيكل – كالسيوم-الومينا عند النسبة [$(NiO)_{0.25}(CaO)_{0.05}(Al_2O_3)_{0.7}$]

اما نتائج فحص العينة ذات النسب الوزنية [(NiO)0.3(Al2O3)0.7] ، فمن خلال الشكل (8 a,b) قد وجد ان هناك حبيبات متكتلة ومتجمعة تعود للمتراكب (NiAl2O4) ذات جسيمات بمعدل حجم حبيبي (84.83nm) وتم وصف سطح الجسيمات بانه سطح قشري (flaky) على هيئة قشور وقد توافقت النتائج مع نتائج الباحث (21] (K.Christine].



شكل (8 a,b) صور (FE-SEM) للمتراكب نيكل –الومينا عند النسبة [$(NiO)_{0.3}$ $(Al_2O_3)_{0.7}$]

الاستنتاجات (Conclusion):-

1 – طريقة الترسيب الكيميائي المشترك هي من طرق التحضير الامثل والأفضل لتحضير مساحيق متراكبات متجانسة وخلوّها من الشوائب عالية النقاوة وبأحجام نانوية .

2– التراكيب البلورية لمتراكبات كالسيوم الومينا والمدعمة بأوكسيد (النيكل) والمشخصة من خلال تقنية (XRD) اظهرت تكّون عدة اطوار اذ تشكّل الطور (CaAl12O19) ذو التركيب البلوري السداسي والطور (α-Al2O3) ذو التركيب المعيني القائم لمتراكب كالسيوم الومينا عند النسبة الوزنية [$(Al_2O_3)_{0.7}(CaO)_{0.3}$].

اما النسب الوزنية الأخرى للتدعيم بأوكسيد (النيكل). فعند النسبة الوزنية [$x(CaO)_{0.3}$-$(x(Al_2O_3)_{0.7}(NiO$] حيث ان X= 0,0.05,01) (0,0.15,0.20,0.25,0.30)، أظهرت تكّون عدة اطوار،هي($CaAl_{12}O_{19}$) والطور (α-Al_2O_3) اضافةً للطور البلوري المغزلي ($NiAl_2O_4$) .

3– ثوابت الشبيكة البلورية (c , ○a○) لمتراكب كالسيوم الومينا ($CaAl_{12}O_{19}$) والمدعم بأوكسيد (النيكل) ولجميع النسب الوزنية المختلفة، هي مطابقة للبطاقات القياسية (ICDD) ولجميع الاطوار المتكونة . اما الاحجام البلورية لجميع المتراكبات المحضرة هي ذات احجام بلورية نانوية .

4– حزم الامتصاص لطيف تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمتراكب ($CaAl_{12}O_{19}$) عند درجة حرارة تلبيد (1300°C)، اظهرت مجموعة من حزم الامتصاص عند العدد الموجي (777cm-1) وتعود للمتراكب ($CaAl_{12}O_{19}$) والتي بيّنت التركيب البلوري السداسي للمتراكب، وظهور الاصرة (Al-O) عند المواقع الرباعية والثمانية السطوح (AlO6 , AlO4) . اما متراكب كالسيوم

(CaAl12O19) والمدعم بأوكسيد (النيكل) بنسب وزنية مختلفة، ففي حالة التدعيم ظهرت مجموعة من حزم الامتصاص تعود للآصرة (Al-O) في المواقع رباعيـة السطوح وظهور الحزمة (444cm-1) والتـــي تعتبر من الحزم المميزة والواضحـــة والتي تعود لتمدد اهتزازات الآصرة](δ(O-H[ولأوكسيد النيكل(NiO) وظهرت ايضاً حزم بالقرب من حزم الامتصاص (567cm-1،451cm-1) تعود للآصرة (Ni-O) بسبب اهتزازات المط للأواصر (stretching vibration) وان هذا الاتساع في نطاق الاواصر يشير الى الطبيعة النانوية للعينات.

5- أظهرت تقنية (FE-SEM) ان سطح جسيمات المتراكب كالسيوم الومينا (CaAl12O19) كان على هيئة صفائح ابرية (acicular) وذو معدل حجم حبيبي نانوي (69.39nm)، اما عينات التدعيم بأوكسيد النيكل (NiO) عند نسب وزنية مختلفة، فان جسيماتها كانت بهيئة جسيمات تشبه الاعناق (Necks)، فضلاً عن ان بعضها ضوئية مبعثرة ومنتشرة على سطح العينة والبعض منها على هيئة قشور (Flaky) .

المصادر (References) :-

[1]- D.B.Fahad;"Structural Electrical and Optical Properties of CuLayFe2-y Ferrite System", MSc thesis, College of Science, University of Baghdad, 1-4, (2014).

[2]- Suchet ; "Electrical conduction in solid materials" vol.9, pergamen press, Oxford, ch,(5) , (1979) .

[3]- De la Iglesia ; P. G., et al. "Microstructural development and mechanical performance of mullite-alumina and hibonite-alumina ceramics with controlled addition of a glass phase." Ceramics International vol.44.2 ,pp.2292-2299, (2018) .

[4]- H.Agarwal; et al. "Dielectric response and alternating current conductivity in (Co, Ni) Al2O4 Nano-spinel" Ceramics International vol.43.18, pp.(16986-16992), (2017) .

[5]- Ewbank, Jessica L., et al; "Effect of metal–support interactions in Ni/Al2O3 catalysts with low metal loading for methane dry reforming" Applied Catalysis A: General, vol.494,pp. 57-67,2015)).

[6]- M.K.Cinibulk; "Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminate." Journal of the American Ceramic Society No.81Vol.12 pp(3157-3168),1998)) .

[7]- Liu, Xue Yin et al; " In-situ Reaction, Fabrication and Properties of CaAl12O19/Al2O3 Composites." Key Engineering Materials. Vol. 512. Trans Tech Publications, (2012) .

[8]- M.M.Hussein, I.A.Disher, and S.J.Idress; "Synthesis of Stoichiometric phase pure NiAl2O4 using Molten Salt Method", International Journal of Applied Engineering Research, Vol. 12, pp. (14818-14827), (2017) .

[9]- N. J. Taylor, A. J. Pottebaum, et al; "The bottom up approach is not always the best processing method: Dense α-Al2O3/NiAl2O4 Composites.", Advanced Functional Material, PP. (1-7), (2014) .

[16]- Shanaj B.R, and John.X.R; "Effect of calcination time on structural, optical and antimicrobial properties of nickel oxide nanoparticles" J. Theor. Comput. Sci 3.2 , (2016) .

[17]- C.Ragupathi, et.al; "Preparation, characterization and catalytic properties of nickel aluminate nanoparticles: A comparison between conventional and microwave method." Journal of Saudi Chemical Society, vol.21, pp(S231-S239) , (2017) .

[18]- A.P.Luz, and L.B.Consoni, et al; "Sintering effect of calcium carbonate in high-alumina refractory castables" Ceramics International, vol.44.9, pp(10486-10497) ,(2018) .

[19]- N.Sahli, C.Petit, A.C.Roger, et al; "Ni catalysts from NiAl2O4 spinel for CO2 reforming of methane", catalysis today, Vol. 113, PP(187-193), (2006) .

[20]- N.M.Deraz; "Synthesis and Characterization of Nano-Sized Nickel Aluminate Spinel Crystals." International Journal of Electrochemical Science, vol. 8, (5203-5212), (2013) .

[21]- K.Christine, and A.S.Nesaraj; "Effect of fuels on the combustion synthesis of NiAl2O4 spinel particles." Iranian Journal of Materials Science & Engineering,vol 7, No.2, pp(36-44), (2010) .

[10]- J,J-ying, et al; "Influence of Ca/Al molar ratio on structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO-Al2O3 catalyst", Journal of Fuel Chemistry and Technology ,Vol. 45(8), pp(956-962), (2017) .

[11]- M.Zangouei, A. Z. Moghaddam, and M. Arasteh; "The influence of Nickel loading on reducibility of NiO/Al2O3 catalysts synthesized by Sol-Gel method", Vol. 14, PP. (97-102), (2010) .

[12]- A.R. Keshavarz, M. Soleimani; "Steam pre-reforming of natural gas over nanostructured Ni/12CaO-7Al2O3 catalyst for hydrogen production: effect of support preparation method" Research on Chemical Intermediates, No(424), (2017) .

[13]- D.Madej, and J.Szczerba; "Preparation of Al2O3-CaAl12O19-ZrO2 composite ceramic material by the hydration and sintering of Ca7ZrAl6O18-reactive alumina mixture" Ceramics–Silikáty, vol.60.1 (2016).

[14]- P.Tarte; "Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO4 tetrahedra and AlO6 octahedra" Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, vol 23.7. (1967) .

[15]- M.Pirmoradi, S.Hashemian, and M.R.Shayesteh; "Kinetics and thermodynamics of cyanide removal by ZnO&NiO nanocrystals" Transactions of Nonferrous Metals Society of China , vol.27.6 , (2017) .