منـهاج

علم السيراميك والزجاج
(Ceramic & Glass Science)

المرحلة الثالثة / فرع المواد

قسم العلوم التطبيقية / الجامعة التكنولوجية

مدرس المادة: أ.م.د. شهاب احمد زيدان الجبوري

sheahabaljboori@yahoo.com

مفردات المنهاج

الفصل الأول: المقدمة: تعريف السيراميك، مقارنة بين الطور السيراميكي والطور المعدني، مقارنة بين المنتجات المحضرة بطريقة الانصهار والصب والمنتجات المحضرة بطريقة P/T.

الفصل الثاني: التركيب البلوري: مقارنة بين المواد (معدن، سيراميك، بوليمر)، المواد الصلبة المتبلورة، المواد الصلبة الغير متبلورة ، درجة حرارة الانتقال الزجاجي، الفرق بين المواد البلورية والغير بلورية، درجة حرارة الانتقال الزجاجي ، كيفية الحصول على مادة بلورية من مادة غير بلورية، الإنماء البلوري (تقنية جوكرالسكي،_تقنية برجمان ، تقنية المنطقة العائمة، طريقة ترسيب البخار)، التركيب البلوري لبعض المواد السيراميكية الهندسية.

الفصل الثالث: تصنيف المواد السيراميكية والزجاج: السيراميك التقليدي، السيراميك الهندسي، أنواع المواد السيراميكية، الأطيان السيراميكية، تركيب الكاولينايت، أنواع الأطيان الكاولينية، تركيب المونتموراونيت ، تركيب الاليت، الالومينا ،السيليكا، كلسنة مصادر السيليكا، تحولات وانقلاب السيليكا، الجبس الباريسي، الحراريات، الاكاسيد السيراميكية الحرارية، المواد السيراميكية المنتجة صناعياً(كاربيد السيليكون، كاربيد البورون، نتريد البورون، نتريد السيليكون)، الكرافيت. السيرميت، خامات الزجاج، انواع الزجاج والتطبيقات.

الفصل الرابع: عمليات تشكيل وانتاج السيراميك: انواع التشكيل، مخطط عمليات تشكيل السيراميك، التشكيل بالكبس الجاف (الكبس المحوري من اتجاه واحد ومن اتجاهين، الكبس الايزوستاتيكي من جميع الاتجاهات(الكبس على البارد، الكبس على الساخن))، المواد الرابطة، التشكيل الرطب (التشكيل بالبثق، التشكيل اللدن اللين، الصب الانزلاقي)، التشكيل باللهب الرذاذي، تصنيع الزجاج، تشكيل خلطات الزجاج، انواع عمليات التشكيل(الضغط، النفخ، الصب ، الدرفلة للحصول على الالواح)، تزجيج السطوح السيراميكية، الطلاء بالمينا.

الفصل الخامس: التلبيد وعمليات الحرق: تعريف التلبيد، النمو الحبيبي، العوامل المؤثرة في عملية التلبيد، طرق التلبيد، نموذج الجسيمتين، القوى المؤثرة في حركية التلبيد، الترطيب وتوزيع الاطوار، الانتشار الذري.

الفصل السادس: خواص المواد السيراميكية والقياسات:

1- الخواص الفيزياوية و الكيمياوية للعالق السيراميكي، تحليل التركيب الكيمياوي والمعدني للخامات، المساحة السطحية للمسحوق السيراميكي، التقلص والانكماش، الكثافة والمسامية ونسبة امتصاص الماء.

2- **الخواص الميكانيكية: عيوب الفشل للمواد الهشة ونظرية كرفث، العوامل المؤثرة في الخصائص الميكانيكية، منحني اجهاد-انفعال للمواد الهشة، معامل التمزق. منحني الزحف، متانة الكسر، الصلادة.**

3- **الخواص الحرارية: التوصيل الحراري، انتقال الحرارة في الوسط المسامي، معامل التمدد الحراري، الصدمة الحرارية.**

4- **الخواص الكهربائية: العوازل السيراميكية(الاستقطاب الكهربائي، السماحية المركبة، سماحية الوسط المتعدد الاطوار، قياس ثابت العزل وظل الفقدان، العوامل المؤثرة في السماحية، متانة العزل الكهربائي، تاثير المسامية)، اشباه الموصلات السيراميكية، المواد فائقة التوصيل، المواد الفرايتيه والمغاطيسية ، البيزوكهربائية.**

5- **الخواص البصرية: الشفافية، المواد الشبه شفافة والخاملة كيميائياً، الاخطية، الشفافية للاطوال الموجية تحت الحمراء.**

<u>الفصل السابع:</u> **تطبيقات متقدمة: السيراميك البايلوجي، تطبيقات نووية، تطبيقات بيئية، المواد الفضائية، الدروع الواقية.**

المصادر

[1] W. Bolton, "***Engineering Materials Technology***", 3'ed. , Butterworth-Heinemann, Oxford, (**1998)**

[2] W.Rayan and C.Radford,*" **White Wares Production Testing and Quality Control**",* Pergamon Press, U.K **(1987)**

[3] W.Gerhartz, "***Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry***", Verlagsgesellschaft , Germany,**(1987),Vol.A7** & **Vol.A6.**

[4] K. Othmer, "***Encyclopedia Of Chemical Technology***", 3'ed.,**Vol.5,** John wiley , U.S.A **(1979)**

[5] J.H. She, ***J. of Materials Science,* Vol.37,(2002)**

[6] M.W. Barsoum,***"Fundamentals of Ceramics",*** Mc Graw – hill ,Singapore ,**(1997)**

[7] W. D. Kingery and H. R. Bowen and D. R. Uhlmann, ***"Introduction to Ceramics",*** 2nd ed***.* (1976)**

[8] I. J. McColm,***"Ceramic Science for Materials Technologists " ,*** Leonard Hill , New York , **(1983)**

[9] F. H. Norton , ***"Elements of Ceramics",*** 2nd ed. **,** Addison – Wesley , Philippines,**(1974)**

[10] W. D. Callister , ***" Materials Science and Engineering",*** 5th ed. , John Wiley , U.S.A , **(2000)**

[11] G. Y. Onoda , L. L. Hench , ***"Ceramic Processing Before Firing",*** John Wiley and Sons ,U.S.A, **(1978)**

[12] W. E. Worrall, ***"Ceramic Raw Materials",*** 2nd ed. **,**Instiute of Ceramics , London,**(1982).**

الفصل الأول
((المقدمة Introduction))

يختلف علم السيراميك عن فن السيراميك، حيث يشمل فن السيراميك الأسلوب التقني لقولبة وحرق الطين مثل أدوات الزينة والأدوات المنزلية. أما علم السيراميك فانه يختص بدراسة خواص جميع المواد الصلبة الغير عضوية (Inorganic) ما عدا المعادن والسبائك والتي نحصل عليها كمنتجات في درجات حرارية عالية لاستخدامها في تطبيقات مختلفة. يشمل السيراميك المواد المعدنية (Mineral Materials) اللاعضوية المكونة للصخور والأطيان وتكون على شكل اكاسيد. تصنع المنتجات السيراميكية بطريقة تكنولوجيا المساحيق (Powder Technology) (P/T) لذلك تصنيع المواد السيراميكية يبدأ من مساحيقها وليس من منصهراتها لان الحصول على منصهر من مادة سيراميكية صعب جداً وذلك لارتفاع درجة حرارة انصهار المواد السيراميكية (أكثر من ^{o}C 2000 في أكثر الأحيان) ولصعوبة احتواء المنصهر السيراميكي في قالب درجة حرارة انصهاره محدودة.

مقارنة بين الطور السيراميكي والطور المعدني:

الطور السيراميكي	الطور المعدني
1- يحتوي على خليط من مواد معدنية ولا معدنية مثل اتحاد الأوكسجين مع الألمنيوم لتكوين Al_2O_3.	1- يتكون من عناصر معدنية فقط.
2- لا يحتوي على أعداد كبيرة من الالكترونات الحرة فهي إما أن تكون تساهمية بين الذرات أو أيونية.	2- تحتوي على أعداد كبيرة من الالكترونات الحرة الغير مرتبطة بالذرة.
3- الأواصر مرتبة بشكل اتجاهي أي أن قوة الآصرة محددة الموقع فلا يحدث انزلاق بين البلورات. لذلك هي تقاوم الانضغاط.	3- الأواصر مرتبة بصورة منتظمة بين الذرات لذلك يمكن أن يحدث انزلاق بين البلورات. لذلك هي قليلة المقاومة للانضغاط.
4- تفتقر إلى المطيلية (Ductility) أي أنها هشة (Brittle) وتمتاز بمقاومة عالية للتشوه اللدن (Plastic Deformation) في حالة الشد.	4- تمتاز بالمطيلية ولها القابلية للتشوه اللدن.
5- تتركز في المواد السيراميكية اجهادات موضعية وعند عدم وجود تآصر في منطقة معينة فان المادة تتهشم وتتكسر.	5- لا تظهر فيها حالة الاجهادات الموضعية والتهشم.
6- بسبب الترابط الأيوني فان المادة السيراميكية عالية الاستقرار والتحمل فهي صلبة وذات درجة انصهار عالية ومقاومة عالية للمواد الكيمياوية.	6- اقل استقرارية لمعظم المعادن وذات درجة انصهار اقل. واقل مقاومة للمواد الكيمياوية.

7- أكثر السيراميكيات قليلة التوصـيل للكهربائيـة حتى في درجات الحرارة العالية. لـذلك تسـتخدم عوازل كهربائية.	7- جيدة التوصيل للكهربائية.
8- معظم السيراميكيات قليلة التوصيل الحـراري (عازل حراري جيد).	8- معامل توصيل حراري عالي.
9- بعض السيراميكيات تكون شفافة خصوصاً في المقاطع الرقيقة لانعدام الالكترونات الطليقة.	9- معتمة.

مقارنة بين المنتجات المحضرة بطريقة الانصهار والصب والمنتجات المحضرة بطريقة P/T :

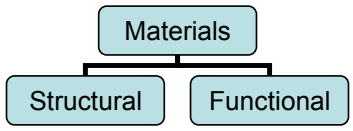
منتجات الانصهار والصب	منتجات P/T
1- المنتجات بعد الصب لا تأخذ الشكل النهائي حيث تجري عليها عمليات التشغيل والقطع للحصول على الشكل المطلوب.	1- تأخذ المنتجات فيها الشكل النهائي مباشرة بعـد التحضـير وقليـل جـداً تجـرى عمليـات لاحقـة (Finishing).
2- مكلفة من ناحية الحاجة إلى تشغيل ميكانيكي.	2- اقتصادية من ناحية عدم الحاجة إلى تشغيل.
3- هناك فواقد في المادة بسبب التشغيل الميكانيكي.	3- الفقدان في المادة قليل.
4- من الصعب الحصول على أشكال معقـدة فـي قطعة واحدة لمحدودية مكائن التشغيل.	4- يمكن الحصول على أشكال معقدة.
5- تستخدم طاقة كبيرة تضمن وصول المعدن إلـى درجة حرارة الانصهار أي تحتاج درجـة حـرارة عالية.	5- تستخدم طاقة اقل لأنه نحتاج 0.75 من درجـة حرارة الانصهار تقريباً لدمج حدود الحبيبات.
6- القوالب غير مكلفة وقد تكون من الرمل في أكثر الأحيان.	6- القوالب تكون مكلفة جداً للحصول على تصـميم للأشكال المعقدة.
7- التركيب ألمجهري يكون خشن خصوصـاً بعـد الصب مباشرة.	7- التركيب ألمجهري يكون حسن وناعم جداً.
8- تظهر فيها عيوب الفجوات والتي مـن الصـعب جداً القضاء عليها تماماً وتمثل خطر أثناء العمل.	8- قد تتواجد مسامات مجهرية تمثل خواص المـادة وليست عيب.
9- تصنع بواسطتها السبائك التقليدية للفلزات.	9- تصنع بواسـطتها سـبائك خاصـة خصوصـاً (Ceramic-Metal).
10- تجري عمليات الكبس أو الطرق لتنعيم الحجـم الحبيبي لزيادة المساحة السطحية لزيادة الصلادة.	10- لا تجري عمليات لتغيير الحجم الحبيبي وإنمـا تحدد مسبقاً أثناء التشكيل.
11- تظهر فيها عيوب الانفصال خصوصاً للفلزات والمواد المختلفة بالكثافة اختلافاً كبيراً.	11- لا تظهر عيوب الانفصال وتبقى المادة متجانسة في توزيع الحبيبات.

الفصل الثاني

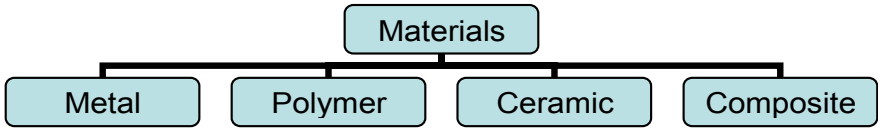
المواد البلورية وغير البلورية
(Crystal & Amorphous Materials)

هناك ثلاث تصنيفات ممكنة للمواد بصورة عامة هي:

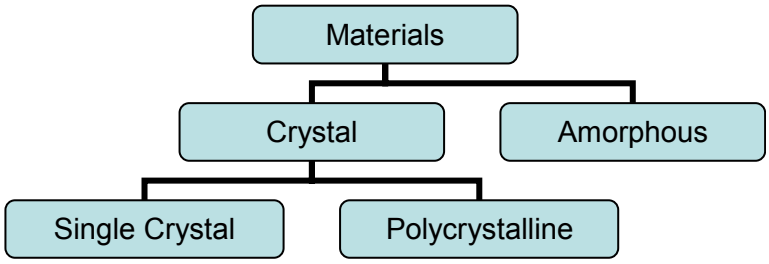
التصنيف الأول



التصنيف الثاني



التصنيف الثالث



التصنيف الأول يعتمد على أداء المادة فهي إما وظيفية (Functional) أي تعمل بخواص موضـعية مثل المغناطيس ولا تبذل المادة اجهاد ميكانيكي في أداء وضيفتها كذلك طلاء الطائرات بمـواد سـيراميكية ماصة للإشعاع الكهرومغناطيسي يعني أن تلك المواد تؤدي عملها بشكل وضيفي، أما النوع الثاني التركيبـي (Structural) فتعمل بخواص التحمل للاجهاد الميكانيكي مثل الخرسانة الكونكريتية.

مقارنة بين المواد:

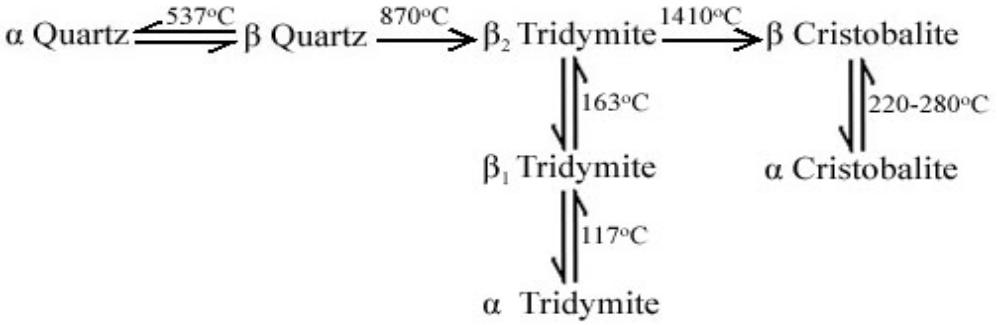
المعدن	السيراميك	البوليمر
كثافة عالية	كثافة واطئة	كثافة واطئة جداً
درجة حرارة الانصهار تتراوح بين المتوسطة إلى العالية	درجة حرارة الانصهار عالية جداً	درجة حرارة الانصهار واطئة
معامل المرونة يتراوح بين المتوسط إلى العالي	معامل المرونة عالي جداً	معامل مرونة واطىء
يتفاعل (نشط) (Reactive)	لا يتفاعل (Unreactive)	نشط جداً (Very reactive)
مطيلي (Ductile)	هش (Brittle)	أنواع منه مطيلي وأخرى هش

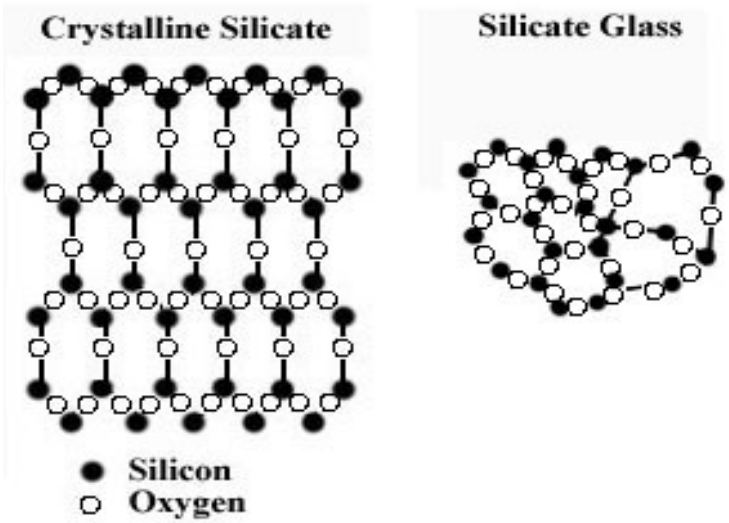
المواد الصلبة المتبلورة (Crystalline):

تحوي صفوفاً من الذرات المتجمعة والمرتبة بشكل دوري مكونة تشكيلة (Pattern) ثلاثية الأبعاد ولـذلك تملك نوعاً من التماثل (Symmetry) فيكون تركيبهـا عبـارة عـن تكـرار نمـوذج أو خليـة وحـدة (Unit Cell) ثلاثية الأبعاد. هـذه الدوريـة فـي المـواد المتبلـورة تـدعى ترتيـب طويـل المـدى (Long-Range Order) وتحتفظ البلورة التامة (Perfect Crystal) بهذه الدورية في أبعادها الثلاثة والى ما لا نهاية لكل محور.

المواد الصلبة الغير متبلورة (Amorphous):

تتجمع ذراتها بشكل عشوائي وبدون نظام أو نسق محدد بحيث لا يمكن اعتبار تركيبها تكـراراً لأي خليـة وحدة (مثل الكربون والزجاج) وتقع السوائل ومنصهرات المعادن البلورية ضمن المواد العشوائية الترتيـب الذري. يمكن أن تكون للمركب الواحد حالتين التبلور وغير التبلور مثل SiO_2 فانه يكون عشوائي في حالة زجاج السيليكا (Silicate Glass) ومتبلور في الطبيعة في حالة الكوارتز (Quartz) وقد تتحول السيليكا إلى أطوار بلورية أثناء التسخين إلى التردمايت (Tridymite) و الكرستوبلايت (Cristobalite) كما في المخطط التالي:





Structure of crystalline and silicate glass.

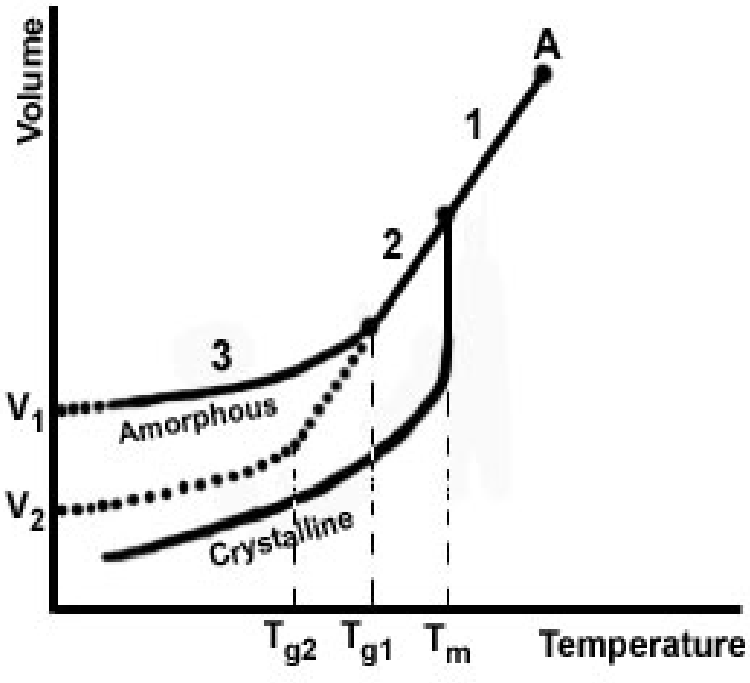
الفرق بين المواد البلورية والغير بلورية:

1- تنصهر المواد غير المتبلورة ضمن مدى معين لدرجات الحرارة الذي يكون عادة بضع درجـات، بينمـا تنصهر المواد الصلبة المتبلورة فجأة عند درجة حرارة معينة يمكن قياسها بخطأ تجريبي لا يزيـد علـى $\pm 0.01^{o}C$.

2- تُكون المواد غير المتبلورة تشكيلة منتشرة ومبعثرة عند حيود الأشعة السينية منها وهذه التشـكيلة عبـارة عن سلسلة من الحلقات المتحدة المراكز، بينما تكون هذه التشكيلة للمـواد المتبلـورة عبـارة عـن بقـع (Spots) متميزة ومنفصلة بعضها عن بعض وذات تماثل معين.

3- تكون جميع المواد المتبلورة متباينة الخواص الاتجاهية (Anisotropic) وبدرجات متفاوتة أي أن بعض صفاتها المميزة تعتمد على الاتجاه الذي تقاس معه تلك الصفات بالنسبة إلى محـاور البلـورة (Crystal axes) بينما تكون المواد الصلبة غير المتبلورة جميعاً متماثلة الخواص الاتجاهيـة (Isotropic) أي لا يظهر للاتجاه تأثير على خواصها لذلك يمكن قياس الخواص الفيزياوية والميكانيكية بدقة للمواد البلورية.

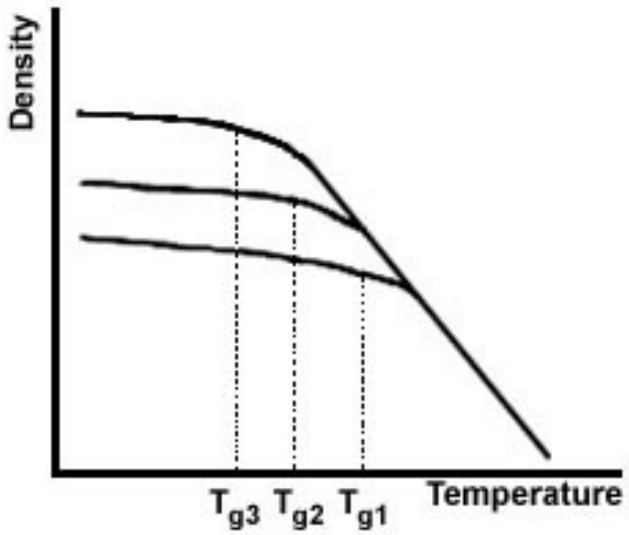
درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) Glass – Transition Temperature:



عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلـوري يحـدث فيـه تقلـص (Shrinkage) أي تناقص في الحجم مـع انخفاض درجة الحرارة فإذا كانت النقطـة (A) شكل(1) تمثل الزجاج بالطور السائل (Liquid Glass) وبدرجة حرارة أعلـى من درجة حرارة الانصهار فتبدأ الـذرات عند اقل من درجة الحرارة في (A) بفقـد طاقتها وتتصلب حيث يتكون خلـيط مـن الصلب-سائل، أما في درجة حرارة اقـل من (T_m) يكون الزجاج بالطور الصـلب ولكنه يحمل صفات السائل وتشمل المنطقة (2).

ولكن في نهاية المنطقة يحصل ثبات نسبي في الحجم مع استمرار انخفاض درجة الحرارة. درجة حـرارة التحول من الحجم المتغير إلى الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجـاجي (T_g) وتسـمى المنطقـة (2) (Super cooled liquid) حيث في نهاية المرحلة يتخذ الزجاج الحجم النهائي والمنحني المنقط يعني انـه في حالة إطالة فترة التبريد (معدل التبريد بطيء) ($^{o}C/sec$) أي أن الفترة الزمنية التي يصل بهـا الزجـاج

إلى التصلب أطول فيكون معدل فقدانه للحرارة بطيء ولذلك (T_{g2}) تكون اقل من (T_{g1}) والحجـم النهـائي يكون اقل وبالتالي كثافة الزجاج تكون أعلى.



هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير شـديد على خواص الزجاج أما الخط الثاني فانه يشمل المادة المنصهرة التي تتحـول إلـى بلورية حيث لا تكون هناك درجة حـرارة تحول إذا أصبحت المادة بلورية. أما تغير الكثافة مع انخفاض درجة الحرارة للزجاج فهي موضحة في الشكل(2).

<u>ملاحظة:</u> أبطأ معدلات التبريـد للزجـاج تؤدي إلى الحصول على زجـاج بلـوري يدعى الزجاج السيراميكي.

<u>كيفية الحصول على مادة بلورية من مادة غير بلورية:</u>

عند إعطاء مادة صلبة طاقة حرارية فان ذراتها المقيدة سوف تمنح طاقة حركية للتذبذب بسعات اكبر مـن السعة التي كانت تتذبذب بها قبل التسخين وبزيادة هذه الطاقة تزداد السعة إلى أن تصل الطاقـة الحركيـة الممنوحة للذرات إلى الحد الذي تتمكن به الذرة من التحرر من طاقة الأواصر الربطة فتكون المـادة هنـا بحالة جديدة هي السائلة (منصهر المادة الصلبة) حيث يصبح ترتيب الذرات هنا عشوائي فتكون المادة غير بلورية، وعند البدء بتبريد هذا المنصهر سوف نبدأ بإزالة الطاقة من هذه الذرات مما يـؤدي إلـى تصـلب المادة تدريجياً مؤدياً ذلك إلى انكماش المادة وتقارب ذراتها وصغر حجمها وزيادة كثافتهـا وعنـد تقـارب الذرات فيما بينها تتكون بذرة نواة التصلب (Nuclei) على شكل جزر تتفرع منهـا تشـكيلات شـجيرية للتصلب مؤدية إلى تصلب المادة بشكل بلوري. إن سبب تكون بذرة التصلب في المنصهر قبل غيرها يعود إلى أن المنصهر ككل هو ليس بدرجة حرارة واحدة (أي اختلاف درجة حرارة المنطقة عن الأخرى بقليل) فالمناطق الأقل درجة حرارة تُكون حالة البذرة وسوف تبرد المناطق المجاورة لها ومن ثم إلى جميع أجزاء المنصهر. إن معدل التبريد للمنصهر تأثير على إعادة انتظام الذرات ورصها فكلما كان معدل التبريد بطـي (يعتمد على نوع المادة) كلما كانت الفترة الممنوحة للذرات لكي تفقد طاقتها كبيرة ولذلك سوف تفقد الطاقـة بالتدريج لتتراص الذرات وتتخذ كثافات اكبر و حجوم اقل وبالتالي الانتظام البلوري.

<u>الإنماء البلوري (Crystal Growth) :</u>

للحصول على بلورة أحادية لمادة من بلورة متعددة التبلور أو غير متبلورة أصلاً لنفس المادة نقوم بما يلي:

1- تحويل المادة الصلبة المتعددة البلورات أو غير البلورية إلى حالة سائلة (منصهر) أي يتم تحويلها إلـى حالة غير متبلورة بحيث يمكن من هذه المرحلة التحكم في تكوين المادة في حالتها الجديـدة الأحاديـة البلورة.

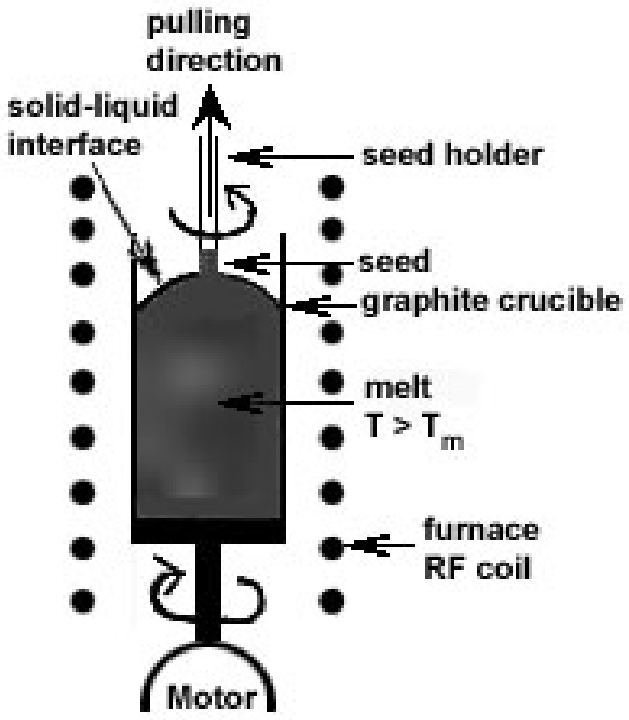
2- إدخال وحدة تركيبية تمثل النواة يبنى على أساسها الرص الجديد من البناء البلوري بشكل منتظم وعلى نسق واحد يمثل البلورة الأحادية.

3- السيطرة على معدل التبريد للمنصهر والتبريد يكون بصورة بطيئة جداً لتحديـد مواصـفات البلـورة وأبعادها ودرجة العيوب فيها.

هناك عدة طرق يتم من خلالها الحصول على بلورات أحادية وهذه الطرق تدعى طرق (الإنماء البلـوري) وقد تتم عملية الإنماء البلوري في جو الغرفة أو في أجواء خاصة يتم التحكم بها. أشهر هذه التقنيات هي:

1- تقنية حوكرالسكي (Czochralski technique):

في هذه التقنية نعتمد على سحب البلـورات (Crystal Pulling Technique) وتتكون المنظومـة مـن بودقـة مملـوءة بمنصهر (Melt) توضع داخل فرن حثـي لرفع درجة حرارة المنصهر إلى أعلى من نقطة الانصهار بحيـث يكـون المنصـهر بدرجة حرارة فوق التسـخين (Supper Heating Melt) وذلك لضـمان سـيولة تامة للمنصهر. تُدور البودقة الحاوية علـى المنصهر وينزل عليها حامل (Rod) مثبتة في نهايتـة القريبـة من السـائل بلـورة أحاديـة ويدعى حينها (Seed Holder) وتكـون البلورة الأحادية من نفس المادة المنصـهرة وتمثل هذه البلورة النواة للتبلور ويدور هذا الحامـل باتجـاه معـاكس لاتجـاه دوران البودقة.



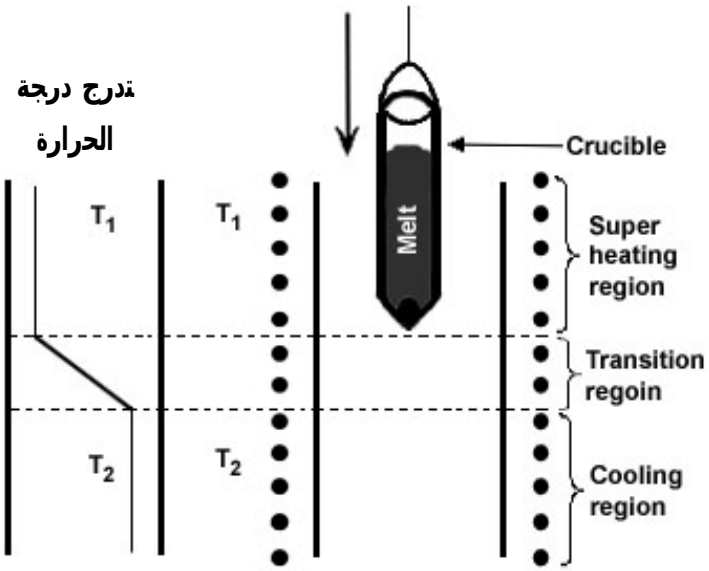
وبعد تماس نواة التبلور مع السائل يذوب جزء منها الملامس للسطح فيكون سطح المنصهر المحـدب فـي حالة شد سطحي (Surface Tension) فعند الاتزان الحراري بينهما في نقطة التماس يتم سـحب نـواة التبلور إلى الأعلى مع دوران الحامل والسحب يكون بطيء جداً ويتم التحكم بعمليـة التبريـد مـن خـلال (التدوير، السحب البطيء خارج الفرن) والانخفاض في درجة الحرارة يكون تدريجي لغاية درجـة حـرارة الغرفة.

كلما كان معدل التدوير كبير خلال نفس فترة السحب زاد قطر البلورة أما إذا كان معدل السـحب (سـرعة السحب) اكبر خلال نفس فترة التدوير فان البلورة تكون ذات حجم اقل أي أن:

$$\text{Volume of crystal } \alpha \ \frac{\text{Speed of Rotating}}{\text{Speed of Pulling}}$$

ملاحظة: قد تكون هناك تأثيرات من المحيط الخارجي على تجانس البلورة لذلك قد تظهر عيوب في منـاطق فاصلة في البلورة أو على الجوانب وغيرها لذلك يقطع الجزء الغير مرغوب فيه. وغالباً ما تسـتخدم هـذه الطريقة لإنماء السليكون البلوري.

2- تقنية بريجمان (Bridgman Technique):



يتم في هذه التقنية ملىء بودقة مقاومـة للانصهار (من الكرافيت عادةً) بالمـادة على شكل كتل وصـهر هـذه المـادة بدرجة حـرارة ($T_1 > T_m$) ولفتـرة تسمح بخروج كل الفقاعـات والخبـث باستخدام فـرن ذو تـدرج (انحـدار) حراري كما يلي:

T_1 > Melting Point

T_2 < Melting Point

ففي المنطقة العليا ($T_1>T_m$) يكون المنصهر في البودقة في حالة فوق التسخين وبإنزال البودقة ببطأ شـديد جداً فأن نهاية البودقة المدببة سوف تنتقل ببطيء من منطقة فرط التسخين بالتدريج وببطأ شـديد جـداً إلـى منطقة التبريد ($T_2<T_m$) حيث تبدأ النقطة المدببة الحاوية على المنصهر بالانجماد والتصلب ببطأ شديد ممـا يمكنها أن تكون كبلورة أحادية بمثابة البذرة التي سيتصلب على أساسها باقي المنصـهر باسـتمرار إنـزال البودقة حتى يتم تصلب كامل المنصهر. إن قطر البودقة يحدد قطر البلورة المتكونة.

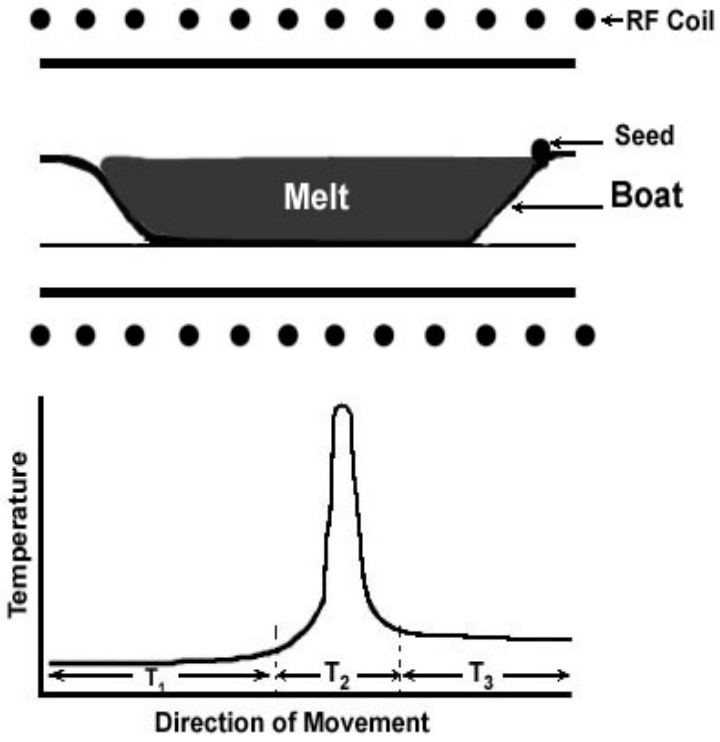
3- تقنية المنطقة العائمة (The Float Zone Process):

تستخدم تقنية المنطقة العائمة لإنماء سليكون اقل تلوثاً من الذي نحصل عليه في تقنية جوكرالسكي. ونحصل منها على بلورات أحادية وتستخدم هذه التقنية في تنقية المعادن (Refining)، حيث يكون الفرن إما عمودي أو أفقي فإذا كان أفقي كما في الشكل فان الانحدار الحراري هو:

$T_1, T_3 < T_m$

$T_2 >> T_m$

عند وضع المنصهر في إناء (Boat) قد تكون المادة بشكل منصهر أو مسحوق ولكن بشرط أن تأخذ شـكل الإناء الموضوع فيه.

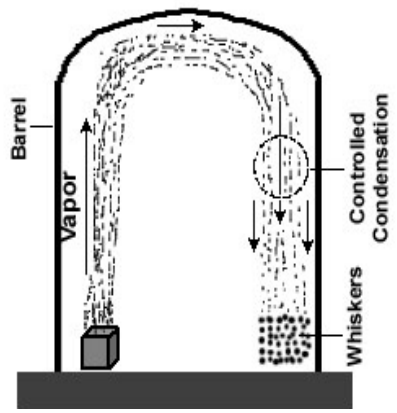


وبعد دخول الإناء ببطيء في الفـرن عنـد درجـة الحـرارة (T_1) يبـدأ المسحوق بالتسـخين وعنـد دخولـه المنطقة (T_2) ينصهر المسحوق تماماً فيكون المنصهر بدرجة حرارة فـوق الانصهار وعند دخول بدايـة الإنـاء المدببة بما تحويه من منصـهر فـي المنطقة (T_3) حيث تنخفض درجـة الحرارة ببطيء كبير جداً حيث تبـدأ المادة الموجودة في البداية بالتصـلب مكونة البذرة (Seed) بلورة أحادية، والتي سيبدأ التصلب على أساسها مع اتجاه حركة الإناء داخل الفرن حتـى يتم تصلب جميـع مـادة المنصـهر الموجود في الإناء.

وتستخدم هذه الطريقة أيضا لتنقية المعادن حيث يوضع منصهر المعدن الحاوي على الشـوائب فـي الإنـاء وعندما يدخل الإناء في المنطقة (T_2) حيث يتم صهر كامل محتوى الإناء وسوف تطفو الشـوائب المكونـة عادةً من العناصر الخفيفة وبسريان الإناء باتجاه معين سيسير التصلب في المنصهر بالاتجاه المعـاكس لـذا سوف تسير الشوائب مع سريان المنصهر المتصلب وانحساره إلى اتجاه معاكس لاتجاه سريان الإناء. بإعادة العملية عدة مرات يتم التخلص من الشوائب المتجمعة في نهاية الإناء، بحيث تكون المادة المتبقية مادة بلورية نقية للمعدن.

ملاحظة: قد يستخدم غاز مثل الاركون في داخل المنطقة لتقليل التفاعل بين المحيط والمادة المنصهرة.

4- طريقة ترسب البخار (Vapor Deposition Method):



يتم بهذه الطريقة تبخير المادة المراد الحصول منها على بلورات أحادية داخل ناقوس (Barrel) ويتم الـتحكم بدرجـة حـرارة الناقوس ليتم فيما بعد السيطرة علـى معـدل تكثيـف البخـار والحصـول علـى بلـورات أحاديـة صـغيرة جـداً تـدعى (Whiskers) وذلك بترسيب البخار على بذرة حيث لا تـذوب البذرة لأنه البخار في حالة فوق الإشباع.

الفصل الثالث

تصنيف المواد السيراميكية والزجاج
(Ceramic & Glass Classification)

يمكن تصنيف السيراميك الى نوعين:

1- السيراميك التقليدي (Traditional Ceramics): يمثل المنتجات السيراميكية المحتوية على الاطيان (Clays) بحيث تكون نسبة الاطيان فيها من 20% الى 100% ويصطلح عليه احياناً بالمصطلحات التالية:

- **الفخار (Pottery):** مصطلح عام لكل السيراميكيات المتكونة من الاطيان والتي لا تستخدم للاغراض التركيبية (Structural) والتقنية (Technical) والحرارية (Refractory).
- **الخزف الصيني (Whiteware):** يشير إلى القطع السيراميكية ذات اللون الأبيض او العاجي (Ivory) او الرمادي الفاتح ما بعد الحرق. وقد تقع أصناف أخرى ضمنه مثل:

(Earthenware, Stoneware, Chinaware, Porcelain and Technical Ceramics)

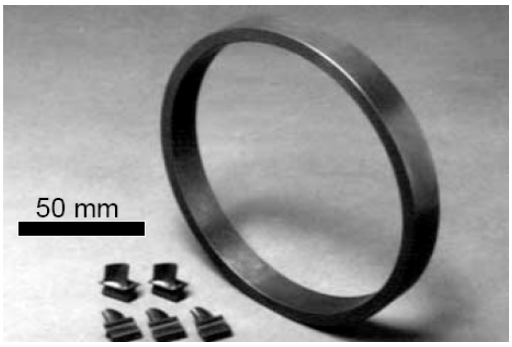
- **الأواني الخزفية (Earthenware):** يشمل القطع السيراميكية المزججة (Glazed) أو الغير مزججة (المسامية) المصنعة من الأساس الطيني وتتضمن القطع الفنية (Artware)، أدوات الطبخ (Kitchenware)، أدوات الأفران (Ovenware)، أدوات المائدة (Tableware) والبلاط (Tile).
- **الخزف الحجري (Stoneware):** يشمل السيراميكيات المتزججة (Vitreous) او القريبة من حالة التزجج (Semivitreous) وتصنع من الطين الناري الغير حراري (Nonrefractory fire clay) او من الطين مع بعض المواد المساعدة على الصهر (Fluxes) والسيلكا بحيث تصبح المنتجات المحروقة ذات خصائص تشبه الحاة الاولى. وتطبيقات هذا النوع في صناعة القطع الفنية، القطع الكيمياوية (Chemicalware) ولوازم الطبخ (Cookware)، انابيب التصريف (Drainpipe)، وأدوات المطبخ (Kitchenware)، بالاضافة الى ادوات المائدة و البلاط.
- **الخزف الصيني (Chinaware):** تشمل المنتجات السيراميكية المتزججة والتي تكون فيها امتصاصية السوائل بعد الحرق صفر او قليلة جداً ولا تستخدم في تطبيقات السيراميك التقني لكن تستخدم في القطع الفنية، قطع الافران، السلع الصحية (Sanitaryware) و أدوات المائدة.
- **البورسلين (Porcelain):** هي السيراميكيات المزججة (Glazed) والغير مزججة المتكونة من الطين الصيني (China Clay) ورمل الكوارتز (Quartz Sand) مع الفلدسبار (Feldspar). ويستخدم البورسلين لاغراض تقنية مثل كرات المطحنة ذات الكرات (Ball Mill) وحاوية المطحنة والعوازل الكهربائية بالاضافة الى التطبيقات التقليدية الاخرى وصناعة القطع المقاومة للمحاليل الكيميائية.
- **السيراميكيات التقنية (Technical Ceramics):** يشمل جميع القطع السيراميكية المتزججة والمكونة من الاساس الطيني والمستخدمة كعوازل كهربائية او كيمياوية او تركيبية (ميكانيكية) اوحرارية.

2- السيراميك الهندسي (Engineering Ceramics): السيراميكيات التقليدية ضعيفة بسـبب احتوائهـا على المسامات (Pores) والشقوق (Cracks) بالاضافة الى معامل مرونة واطىء بسبب نسـبة الاطـوار الزجاجية (Glassy Phases) لذلك السيراميك الهندسي طور جوانب الضعف تلك من خلال الحصول على سيراميكيات ذات كثافة تامة مع القليل جداً من الشقوق ومعاملات مرونة عالية. في بعض الاحيـان يطلـق مصطلح السيراميك المتقدم (Advanced Ceramics) على المنتجات السيراميكية المستخدمة في تطبيقات مهمة مثل الكهربائية، المغناطيسية الضوئية، الكيمياوية، الحرارية، الميكانيكية، البايلوجية والنوويـة. ومـن ابرز المواد السيراميكية الهندسية:

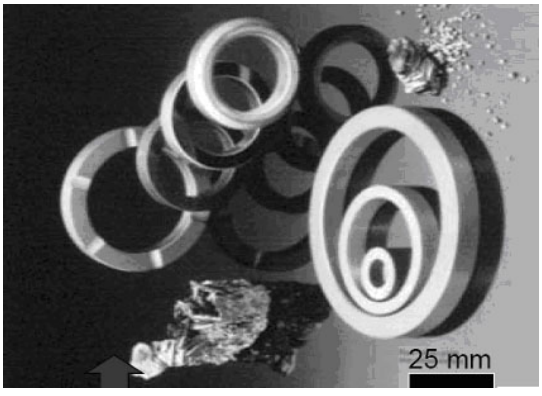
Engineering Ceramics

Ceramic		Applications
Alumina	Al_2O_3	Cutting tools, dies, wear resistant parts and coatings, oxidation barriers, bearing surfaces, high temperature components, turbine parts, hip implants, body armour, radiation shielding.
Silicon Carbide	SiC	
Silicon Nitride	Si_3N_4	
Zirconia	ZrO_2	
Boron Nitride	BN	

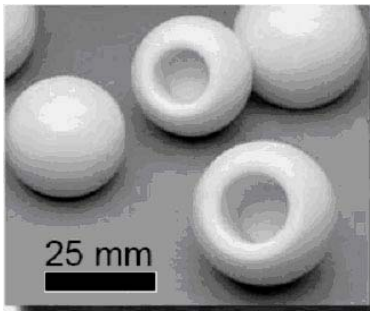
وابرز تطبيقات السيراميك الهندسي هي:



1- قطع التورباين الغازي (Gas Turbine Components) : فـي تصنيع حلقـة الاغلفـة (Shroud Ring) و ريش التورباين لمحركات الهليكوبتر الصغيرة وتصنع عادة من تلبيد Si_3N_4.



2- القطع المقاومة للحك والبلى (Wear resisting components): مثل اختام اوجـه المضـخات (Pump face seals) ولوازم التلميع وحلقات الختم المصـنعة من تلبيد SiC.



3- كرات مفاصل الورك
(Hip joint balls)
المصنعة من ZrO_2.

ملاحظة: يمكن أدراج أنواع أخرى ضمن السيراميك منها: الزجاج السيراميكي، السمنت والكونكريت(Cement & Concrete) حيث يحتوي السمنت على خليط من الكاليسيا (CaO)، السليكا (SiO_2) والالومينا (Al_2O_3) يتميء (Hydrate) بالماء متحولا إلى مادة صلبة.

تصنيف المواد السيراميكية:

يمكن وضع تصنيف عام للمواد السيراميكية كما يلي:

1- معادن الخامات السيراميكي (Raw Materials): من امثلتها:

(Amblygonite, Dolomite, Andalusite, Feldspar, Anhydrite, Fluorspar, Apatite, Halloysite, Baddeleyite, Nepheline, Ball Clay, Nepheline Syenite, Baryte, Potash, Bauxite, Pyrophyllite, Bentonite, Rutile, Beryl, Sillimanite, Clay, Talc, Kaolin, Wollastonite, Diatomite, Zeolite,……).

2- الاكاسيد البسيطة (Simple Oxides): من امثلتها:

(Alumina, Aluminum Titanate, Antimony Oxide, Barium Ferrite, Barium Titanate, Beryllium Oxide, Bismuth Oxide, Calcium Titanate, Calcium Oxide (Lime), Chromium Oxide, Germanium Oxide, Hafnium Oxide, Iron Oxide, Lead Oxide, Lead Titanate, Lithium Oxide, Magnesium Oxide, Silicon Oxide, Thorium Oxide, Tin Oxide, Titanium Oxide,……).

3- الاكاسيد المعقدة والسيليكات (Complex Oxides and Silicates): من امثلتها:

(Cordierite, Calcium Aluminate Cement, Forsterite, Hydroxyapatite, Magnesium Phosphate, Mullite, Sodium Phosphate, Sodium Silicate, Spinel, Spodumene, Strontium Titanate, Superconducting Ceramics,…….).

4- السيراميكيات الغير اوكسيدية (Non-Oxides (Nitrides,Borides,Intermetallics, Other)):

من امثلتها:

(Boron Carbide, Chromium Carbide, Silicon Carbide, Titanium Carbide, Aluminum Nitride, Boron Nitride, Silicon Nitride, Sialon, Titanium Boride,……..).

5- المواد المضافة (Additives): من امثلتها:

(Antimony Sulfide, Arsenic Oxide, Binders, Cerium Oxide, Citric Acid, Cobalt Oxide, Copper Carbonate, Copper Oxide, Deflocculants, Lubricants, Manganese Oxide, Polyethylene Glycol, Sodium Carbonate,……).

6- مواد سيراميكية اخرى:

(Barium Carbonate, Barium Aluminate, Bone Ash, Cryolite, Flint, Flux, Frit, Glass Enamel, Glazes, Grog, Gypsum, Lead Carbonate, Lithium Carbonate, Magnesium Carbonate,…….).

الأطيان السيراميكية (Clays):

تتكون الأطيان بصورة عامة من تحلل الصخور النارية (Igneous Rocks) مثـل الكرانيـت (Granite) حيث تكون الكرانيت من تجمد المواد المنصهرة من باطن الارض الذي يتكون من نسب متساوية من عنصر مايكـا البوتاسـيوم (Potash Mica) ($K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H2O$) والكـوارتز ($SiO_2$) والفلدسـبار البوتاسيومي (Potash Feldspar) ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) ويعتبر الفلدسبار اقل هذه المركبات ثباتاً عندما يتعرض للماء والهواء، ونتيجة تحلل الفلدسبار لفترات زمنية طويلة حيث يذوب (K_2O) وجزء من السـيليكا ويتحد الباقي مع الماء مكوناً الكاولينايت حيث:

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 \xrightarrow{2H_2O} Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + K_2O + 4SiO_2$$

Feldspar — Kaolinite (Clay Mineral)

تصنف المعادن الطينية (Clay Minerals) إلى الأصناف التالية:

1- الكاولينايت (Kaolinite): ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) أو $\{Al_2Si_2O_5(OH)_4\}$

2- المونتمورلونيت (Montmorillonite): $(Na, Ca)_x(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$

3- الاليت (Illite): $Al_2(Si_{3.2}Al_{0.8})O_{10}(OH)_2K_{0.8}$

تركيب الكاولينايت (Kaolinite Structure) :

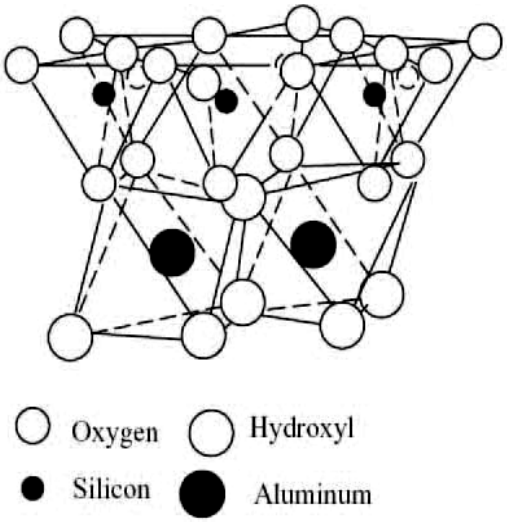
يعتبر الكاولينايت الصورة النقية لخام الكاولين وصـيغته ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) وخام الكاولين يحتـوي علـى اكاسـيد أخـرى مثـل (Fe_2O_3, MgO, TiO_2, K_2O, Na_2O, CaO,……) ومكوناته:

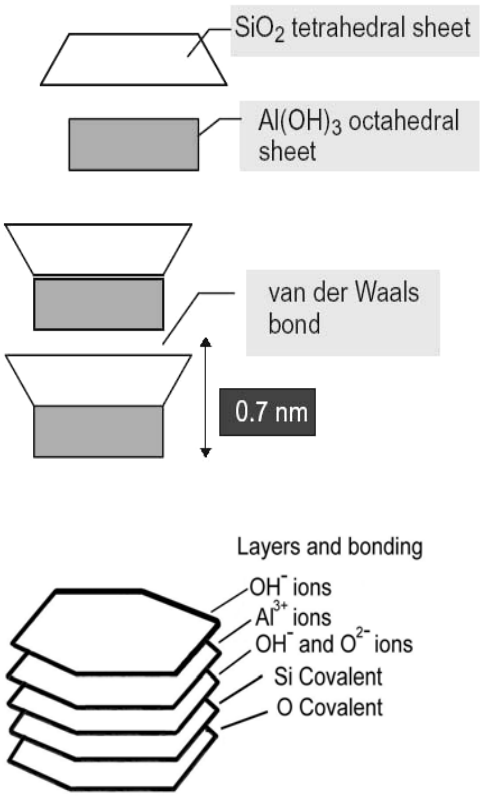
(39.5 % Al_2O_3, 46.5 % SiO_2, 14 % H_2O)

برهن ذلك ؟

الماء الموجود في البنية التركيبية ليس حراً وإنمـا يوجـد على شكل ايونات (OH) مرتبطـة بالتركيـب البلـوري ويدعى ماء التبلور (Lattice Water).

التركيب البلوري للكاولينايت عبارة عن صـفيحتين لكـل طبقة كاولينايت؛ الأولى صفيحة من السـيليكا الرباعيـة (Silica Tetrahedral Sheet) تتكـون مـن ذرتـي سيليكون (2Si) مرتبطة بثلاث ذرات أوكسـجين مكونـاً





(Si_2O_3)، والثانية هي صفيحة من الالومينا الثمانية (Alumina Octahedral Sheet) تتكون من أربع ايونات هايدروكساید $(OH)_4$ مرتبطة بذرتي ألمنيوم وترتبط ذرتا الألمنيوم بدورها بذرتي أوكسجين ويرمز لهذه الصفيحة: $Al_2(OH)_4O_2$. ترتبط الصفيحتان عن طريق اصرتين تربط بين ذرتي السيليكون وذرتي اوكسجين في الصفيحة الثانية مكونة وحدة تركيبية تمثل طبقة الكاولينايت. الصفائح تمتلك شحنات كهربائية مختلفة بحيث الشحنة الكلية للوحدة التركيبية للكاولينايت تساوي صفر. الشحنة الكهربائية للصفائح تجعلها سهلة الانزلاق والتحرك الواحدة فوق الأخرى معطية الطين خواصه الفيزياوية كاالليونة وتكوين كتلة لزجة متماسكة عند الخلط مع الماء ومن ثم إمكانية التشكيل. وحدة الخلية للكاولينايت هي ثلاثية الميل (Triclinic) والأبعاد البلورية هي:

($a = 5.15$, $b = 8.95$, $c = 7.39$ A^o and $\alpha = 91.8^o$, $\beta = 104.5^o$, $\gamma = 90^o$)

سمك طبقة الكاولينايت 5×10^2 A^o وعرضها 6×10^3 A^o، وحجمها يتراوح بين الناعم (اقل من 2 µm) الى الخشن (200 µm). هناك نوعين من القوى الضعيفة تربط بين صفائح الكاولينايت:

1- قوى فاندرفالز الضعيفة: تظهر بين الدقائق المتقاربة وهذه القوى قصيرة المدى أي تتلاشى بزيادة المسافة بين الدقائق.

2- الأواصر الهيدروجينية الضعيفة: هي الأواصر التي تربط بين مجموعات الهيدروكساید في صفيحة الالومينا وذرات الأوكسجين في صفيحة السيليكا القريبة. ان ضعف ترابط صفائح الكاولينايت يجعل المعادن الطينية ذات طبقات عريضة ولكنها خفيفة. يعرف الفاصل القاعدي (Plinth Separator) بأنه المسافة بين الصفائح المتماثلة من الذرات مثل المسافة بين السليكون في احد صفائح الكاولينايت إلى السليكون في الصفيحة التالية مباشرة. وبسبب امتلاك الكاولينايت صفيحة واحدة من الالومينا والسيليكا فأنها تدعى المعادن الطينية أحادية الطبقة ويرمز لهذا الصنف 1:1.

أنواع الأطيان الكاولينية:

تشمل الأطيان التي تحتوي على الكاولينايت كمعدن طيني أساسي بالإضافة إلى بعض الاكاسيد الأخرى التي تختلف نسبتها من نوع لآخر.

1- الأطيان الصينية (China Clay) : بالإضافة إلى الكاولينايت فإنها تحتوي على المايكـا والفلدسـبار ويمكن تنقيتها بسهولة نسبية بعملية الترشيح لان الحبيبات اقل نعومة من الشوائب فتنتج أطيان بيضاء حتى بعد التلبيد. الجدول أدناه يوضح التركيب الكيمياوي لنموذج من الطين الصيني:

Oxide	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	L.O.I
% wt	48	37	0.03	0.6	0.3	0.1	1.6	0.1	12.4

loss on ignition (L.O.I)) الفقدان في الكتلة نتيجة الحرق)

نلاحظ أن نسبة TiO_2 و Fe_2O_3 قليلة لذلك التلوين في هذه للأطيان قليل. يستخدم هذا النـوع فـي أدوات الزينة البيضاء وفي صناعة الورق والسيراميك.

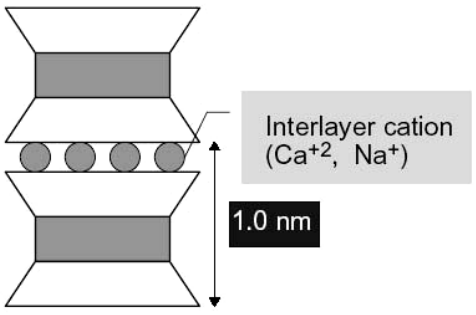
2- أطيان الكرات (Ball Clays) : جاءت التسمية من المكعبات والكرات التي تقطع منها الصخور، تمتاز بصغر الحجم الحبيبي وارتفاع محتوى الشوائب ومتانة تجفيف ولدونة اكبر بالمقارنة مع الأطيان الصـينية وبسبب وجود اكاسيد الحديد والتتانيوم فإنها تتلون بلون بني داكن ويتغير بسبب وجـود المـواد العضـوية فيصبح رمادي داكن قريب إلى الأسود ويدعى (Black Ball Clay) وهنـاك نـوع أخـر ازرق يـدعى (Blue Ball Clay). وجود بعض الاكاسيد المساعدة على الصهر تقلل من مقاومة هذه الأطيان للصـدمة الحرارية. هناك نوع آخر يدعى السيليكوني (Siliceous) حيث يحتوي على نسب عالية من السيليكا أكثـر من 60% وهذا يعني احتواء هذا النوع على نسب قليلة من المعدن الطيني (الكاولينايت) وتنـاقص اللدونـة (Plasticity).

Ball Clay	SiO_2 %	TiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MgO %	CaO %	K_2O %	Na_2O %	L.O.I %
Black	48	0.8	33	1	0.3	0.2	1.8	0.3	15
Blue	52	0.9	31	1.5	0.5	0.3	3.1	0.4	9.5
Siliceous	74	1.5	15	0.8	0.3	0.1	1.6	0.3	5

بسبب وجود الشوائب العضوية في بعض هذه الأنواع تكون لها لونة عالية بالإضافة إلى نسبة عاليـة مـن الفقدان في الكتلة نتيجة الحرق.

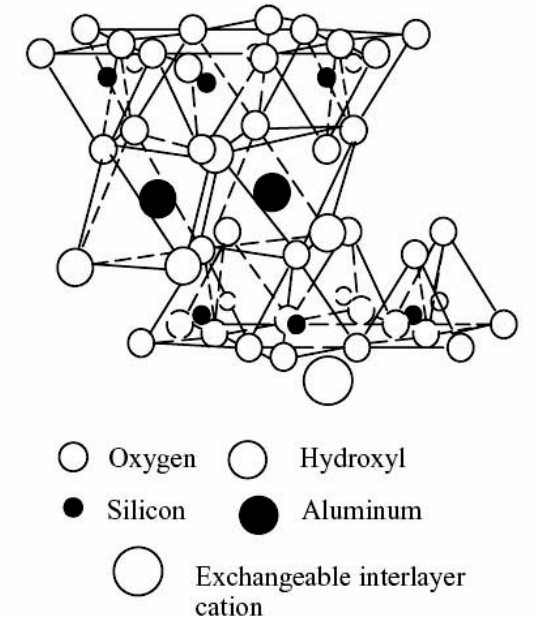
3- الأطيان المحروقة (Fire Clays) : لها خصائص مشتركة من الأنواع السابقة، وبسبب اختلاطها مـع الفحم النباتي الذي يقوم بامتصاص المركبات القلوية وبالتالي زيادة مقاومة الصدمة الحرارية لذلك تسـتخدم في صناعة الحراريات (Refractories).

<u>تركيب المونتمورلونيت:</u>



الوحدة التركيبية له تتألف من ثلاث صفائح الأولى مـن الالومينا الثمانية (Alumina Octahedral) محصـورة بـين صـفيحتين مـن السـيليكا الرباعيـة (Silica Tetrahedral) لذلك هي من صـنف 2:1 ويمكـن أن يدخل Mg^{+2} أو Ca^{+2} أو Na^{+1} كبديل عـن Al^{+3} فـي طبقة الالومينا وهذا يعني زيادة فـي الشـحنة السـالبة

(صافي الشحنة لا يساوي صفر) ولكي تتعادل طبقة المونتمورلونيت تمتص ايونات موجبة (Cations) فتعمل هذه الايونات الموجبة على زيادة قوى الترابط بين الطبقات وهي السبب في ظاهرة الانتفاخ (Swelling) عند امتصاص الماء ولدونة ومتانة تجفيف عاليتين بالإضافة إلى نعومة التركيبي الحبيبي. ومن ابرز الخامات التي تحتوي على المونتمورلونيت هو البنتونايت (Bentonite) والذي لا يستخدم كأساس في صناعة الأجسام السيراميكية بسبب التقلص العالي في الحجم بعد الحرق وبسبب النسبة العالية من اوكسيد الحديد (3-4%) وبسبب احتواءه على القلويات بحيث يحصل فيه انصهار بدرجة 1300°C ويستخدم كإضافات لبعض الأطيان لتحسين متانتها. أيضا يستخدم البنتونايت بكثرة في عمليات التنقيب عن النفط للمحافضة على رؤوس أداة الحفر بالتبريد ويستخدم أفضل من الرمل في السباكة وفي صناعة مواد التجميل.



تركيب الالايت (Illite Structure) :

يمتلك ثلاث صفائح تشبه تلك في المونتمورلونيت وقد يستبدل Al^{+3} في صفيحة الالومينا بالعنصر Mg^{+2} أو Fe^{+3} والايون الموجب بين الطبقات هو K^{+1} . المايكا تمثل هذا النوع من المعادن الطينية ووجد في الكرانيت وصخور أخرى.

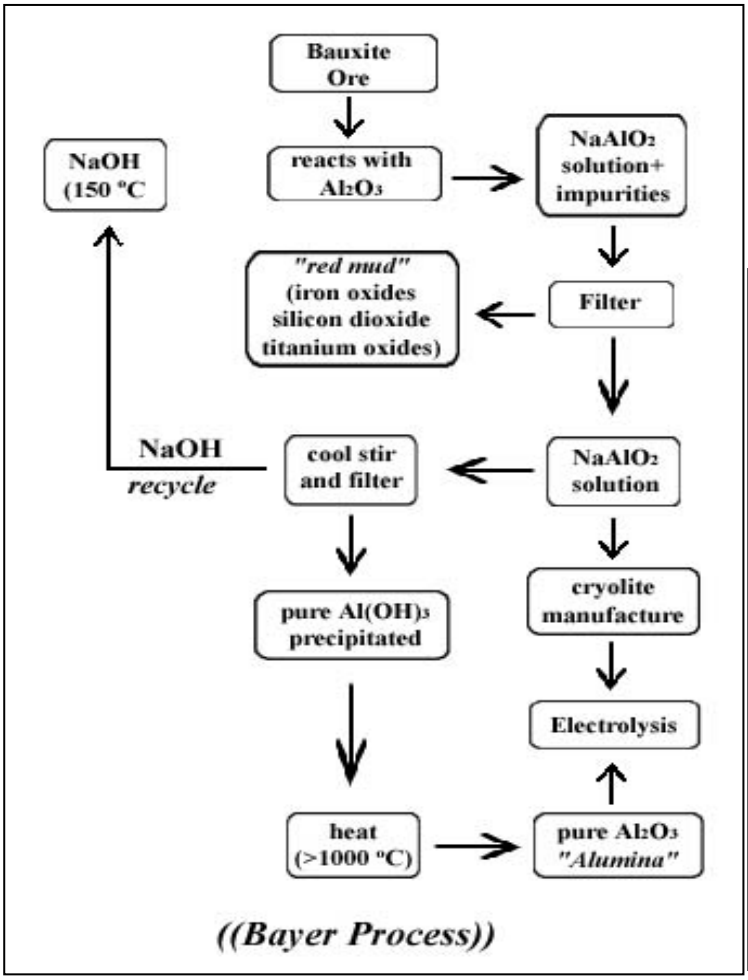
الالومينا (Al_2O_3) (Alumina) :

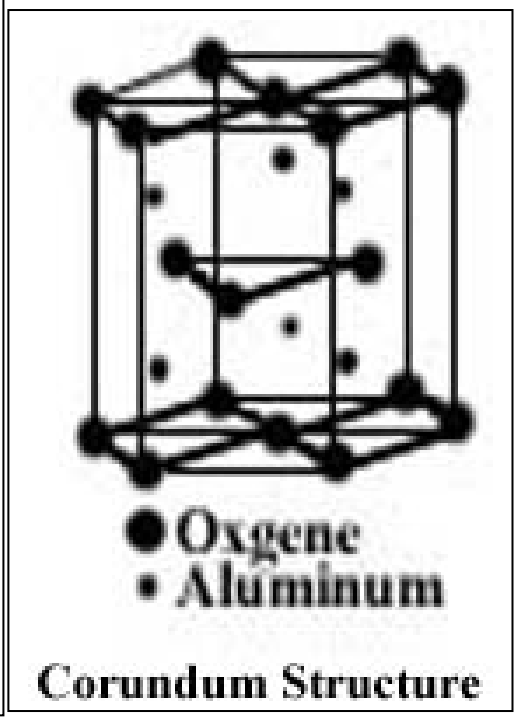
تستخلص الالومينا من اطيان البوكسايت (Bauxite) والتي تحتوي على المعدن الطيني الجبسايت $Al(OH)_3$ بطريقة باير (Bayer Process)، أما بلورات الالومينا في الطبيعة توجد على شكل بلورات الياقوت (Sapphire). تتميز الالومينا بالأواصر الأيونية القوية والتي تجعلها ذات خصائص جيدة (كثافتها 3.95 g/cm3) ، و يعد الطور البلوري السداسي α-Al_2O_3 الأكثر استقراراً من بقية الأطوار ويدعى الكورندم (Corundum) ويستخدم في تطبيقات تركيبية (Structural Applications) بسبب الصلادة العالية وذات خصائص حرارية جيدة ومتانة عزل كهربائي عالية.

تستخدم الالومينا في جو مؤكسد وغير مؤكسد لغاية 1925°C (درجة حرارة انصهار الالومينا 2050°C) ولكن يحدث فقدان في الوزن في ضغوط واطئة في جو مفرغ وبدرجات حرارية بين 1700 °C إلى 2000 °C . تقاوم الالومينا جميع الغازات عدا غاز الفلورين الرطب (Wet Fluorine) وتقاوم الحوامض عدا

حامض الهيدروفلوريك (HF) وحامض الفسفوريك ويحصل تآكل في الالومينا عند نفوذ أبخـرة المعـادن القاعدية عند درجات مرتفعة خصوصاً في الالومينا الأقل نقاوة.

ولتحسين خصائص الالومينا الحبيبية تضاف اكاسيد مثـل اوكسـيد الكـروم Cr_2O_3 أو المغنيسـيا MgO لتحسين الصلادة وتغير اللون وتحسين خصائص النمو الحبيبي، ويتكون السبانيل (Spinel) مـن إضـافة MgO إلى Al_2O_3 ورمزه ($MgAl_2O_4$) وتركيبه مكعب. يمكن الحصول على منتجات الالومينـا بطـرق التشكيل المختلفة، وتستخدم الالومينا في تطبيقات واسعة منها: أنابيب الليزر الغازي، العوازل الكهربائية في درجات الحرارة العالية والفولتيات العالية، أنابيب الأفران الحرارية (Tube furnace) ، الدروع الواقية من القذائف، متحسسات درجات الحرارة، أدوات طحن المساحيق، مواد التنعيم والصقل، عوازل شمعات القـدح في المحركات (Spark plug) ، بوادق صهر المعادن (Crucibles) ، ادوات القطع.....





السيليكا (SiO_2 Silica):

تعتبر من أكثر المركبات وفرة في الطبيعة وتوجد بنقاوة عالية على شكل صخور كوارتيزيـة (Quartzite) أي على شكل بلورات كوارتز (Quartz) سداسية التركيب البلوري ، وهناك أشكال أخرى للسـيليكا مثـل: (tridymite, cristobalite, vitreous silica, crypto crystalline, hydrated Silica, diatomite) .

الشكل الغير بلوري للسيليكا يدعى (Fused silica) الذي يتميز بمعامـل تمـدد حـراري واطـىء جـداً

(0.55×10^{-6} $^{o}C^{-1}$) بالمقارنة مع الإشكال البلورية. للسيليكا كثافة ودرجة حرارة انصهار اقل من الالومينـا (2.65 g/cm^3 , $1710^{o}C$) وهي من العوازل الكهربائية الممتازة، وتستخدم سوية مـع الالومينـا مكـونين المولايت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) ،تشمل استخدامات السيليكا كافة الصناعات الزجاجية بالإضافة إلى اسـتخدامها في صناعة الألياف البصرية (Optical fibers) والمواد الحرارية،..... تؤدي إضافة السيليكا إلـى تقليـل الانكماش وتقليل اللادونة مما يؤدي إلى خروج الغازات دون تأثير على شكل الجسم السيراميكي ويتحـد مـع اكاسيد المعادن القاعدية ليكون الزجاج ويعتبر الكوارتز المطحون أكثر استخداماً من الأنواع الأخـرى مـن مصادر SiO_2 وذلك لسهولة تحوله إلى صيغ بلورية أخرى أثناء الحرق (التردمايت إلى الكرستوبلايت) ويتم الحصول على قطع صغيرة من SiO_2 بتكسير الكتل الكبيرة مثل الكوارتزايت بواسطة الصدمة الحرارية بعد التسخين لدرجة $900^{o}C$ حيث تتحول إلى اللون الأبيض. ويعتبر الفلنت (Flint) احـد مصـادر الكـوارتز المهمة والتي تضاف إلى الخامات الأخرى لتحسين خصائص الصلادة والشفافية. أما رمل السيليكا (Silica Sand) فانه رمل نقي يحتوي على نسبة اكبر من 99% من SiO_2 والأقل منه يكون بسبب اكاسيد Fe_2O_3 أو TiO_2.

كلسنة مصادر السليكا (Calcination):

تهدف إلى تسهيل عمليات الطحن وتتم بتسخين المادة لدرجة حرارة $900^{o}C$ حيث تتكسر هذه الكتـل التـي تكون عادة على شكل حصى إلى قطع صغيرة ويتغير لونها من الأسود إلى الابيض ثـم يطحـن الكـوارتز المكلسن بوجود 55 % ماء إلى اقل من 10 µm (قطر دقائق السيليكا).

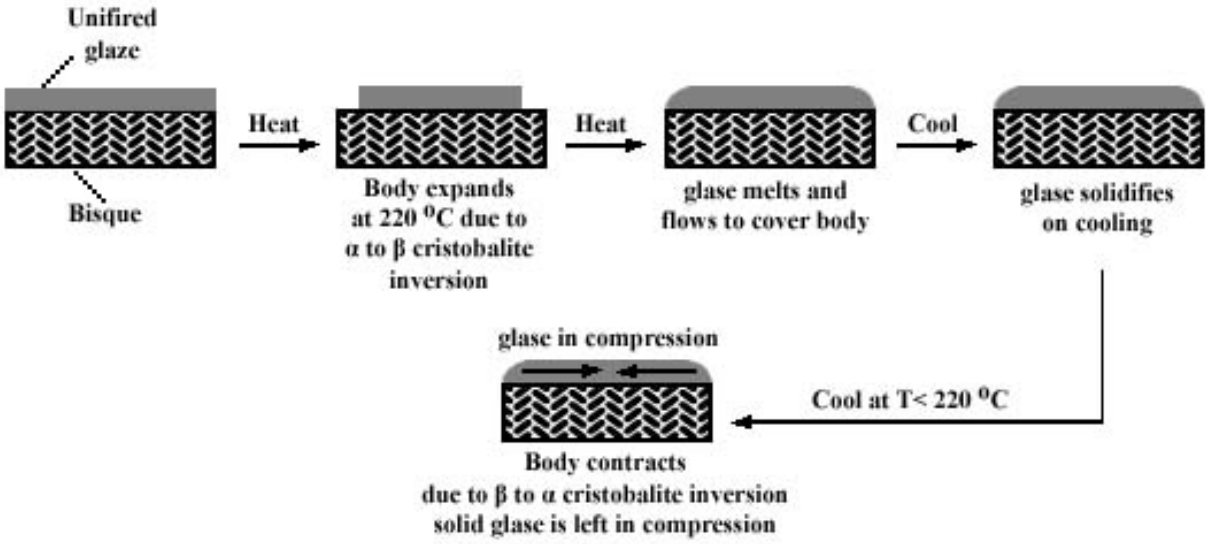
تحولات وانقلاب السليكا (The conversion & inversion of silica):

من مخطط تحولات السيليكا (*Quartz → Tridymite → Cristobalite*) لوحظ تناقص فـي الـوزن النـوعي (Specific gravity) كما يلي:

Phases	***Structure***	***Specific Gravity***
Quartz	Trigonal	2.65
β- Quartz	Hexagonal	2.53
Tridymite	Monoclinic	2.26
β- Tridymite	Hexagonal	2.22
Cristobalie	Tetragonal	2.32
β- Cristobalie	Isometric	2.2

إن تحول السيليكا من صيغة إلى أخرى تعتمد على الحجم الحبيبي للمادة حيث التحول من صيغة إلى أخـرى يمثل تحولات السيليكا (Conversion) ومن طور لآخر ضمن نفـس الصـيغة يـدعى انقـلاب السـيليكا (Conversion) ، من فوائد الانقلاب يمكن السيطرة على عدم التشقق في طبقة تزجيج السيراميك بواسـطة

السيطرة على الانقلاب في الأطوار حيث يتم السيطرة على معدل الانكماش النسبي بين المادة الأساس وطبقة الزجاج حيث يولد هذا الفرق في الانكماش ضغط على المادة الزجاجية كما يلي:



الجبس الباريسي (Plaster of Paris):

عبارة عن كبريتات الكالسيوم المكلسنة ورمزها ($CaSO_4.1/2\ H_2O$) (Calcium Sulphate Hemihydrate) ونحصل عليها من تسخين الجبس الطبيعي كما في التفاعل:

$$CaSO_4.2H_2O \Leftrightarrow CaSO_4\ 1/2H_2O + 3/2H_2O$$
Gypsum Plaster Water

الصيغة الثانية (Plaster) إذا مزجت مع الماء فإنها تتحول إلى الصيغة الأولى. تتم عملية التسخين للحصول على الجبس الباريسي على مرحلتين الأولى تسخين لغاية 128°C والثانية لغاية 163°C تتضمن مراحل فقد الماء، وعند التسخين ينتج نوعين من الجبس هما α و β . فعندما يسخن الجبس بسرعة مع الحركة والسماح للبخار بالترشيح مكوناً جبس نوع β أما نوع α فأنة يتكون من تسخين الجبس (Gypsum) في جو ذو محتوى رطوبي مناسب أو معاملة البخار.

يستخدم الجبس في صناعة القوالب الجبسية (Plaster moulds) المستخدمة بدورها في تشكيل المواد السيراميكية بطريقة الصب ألانزلاقي (Slip Casting) بإضافة الماء إلى الجبس ويستعمل لرخص ثمنه وسهولة تحوله إلى كتل صلبة لها خاصية الامتصاص الشعري للماء. وتمثل نسبة الجبس إلى الماء عامل مهم في تحديد زمن التصلب ومتانة ومسامية القالب ألجبسي، فكلما كانت كمية الماء قليلة قل زمن التصلب وزادت متانة القالب وقلت مساميته، وهذه حالة مفضلة في صناعة القوالب الجبسية.

الحراريات Refractory: المواد الحرارية هي المواد التي لها القابلية على تحمل درجات الحرارة العالية بدون أي كسر أو تشوه. مثال ذلك الطابوق الحراري المستخدم في تبطين الأفران وأنابيب الأفران الكهربائية

والبوادق والمواد المستخدمة في تغليف المزدوجات الحرارية وفي صناعة السمنت الحراري واهم متطلبـات الحراريات هي:

1- درجة انصهار عالية.

2- متانة ميكانيكية في درجات الحرارة العالية (ثبات نسبي للخواص مع زيادة درجة الحرارة).

3- مقاومة التفاعلات الكيمياوية.

إن استعمال المعادن ذات درجات حرارة الانصهار العالية غير مجدي لأنه هذه المعادن تتأكسد بارتفاع درجة الحرارة لذلك يتم استخدام اكاسيد المعادن (السيراميك) أو سيراميكيات لا تتأكسد، وتصنف الحراريـات تبعـاً لطبيعتها الكيمياوية إلى:

1- حراريات قاعدية، 2- حراريات متعادلة، 3- حراريات حامضية.

فالحراريات القاعدية تكون ثابتة تجاه المواد القاعدية ولكنها تتفاعل مع الحوامض أما الحراريات الحامضـية تتفاعل مع القواعد ولذلك عند تصنيع الحراريات يجب معرفة نوع التطبيق فإذا كان التطبيق مـثلاً احتـواء منصهر حامضي فيجب أن تكون مادة الحاوية (البودقة) مصنعة من مادة حامضية أيضا لمنع التفاعـل بـين الحامض ومادة البودقة، أما الحراريات المتعادلة فإنها ثابتة تجاه الحوامض والقواعد، والجدول أدناه يوضـح المواد المستعملة كحراريات مع درجات الانصهار التقريبية:

المادة	النوع	درجة حرارة الانصهار ^oC
سيليكا	حامضي	1710
اطيان الكاولين	حامضي	1770 (الكاولين النقي)
الالومينا	حامضي	2050
المولايت	متعادل	1810
الكرافيت	متعادل	3700
اوكسيد الكروم	متعادل	2430
الزركونيا	متعادل	2720
المغنيسيا	قاعدي	2800
اوكسيد الكالسيوم	قاعدي	2570
اوكسيد الباريوم	قاعدي	1920

الاكاسيد السراميكية الحرارية Oxide Refractories :

1- حراريات المغنيسيا (المغنسايت) Magnesite : يمكن الحصول على معدن المغنسايت $MgCO_3$ مـن الدولومايت $CaMg(CO_3)_2$ Dolomite ونحصل من كلسنة المغنسايت على المغنيسيا (اوكسيد المغنيسـيوم MgO) كما يلي:

$$MgCO_3 \Rightarrow MgO + CO_2 \uparrow$$ (درجة حرارة الحرق اكبر من $800\,^oC$)

ويمكن الحصول على MgO من مصادر أخرى مثـل البرسـايت $Mg(OH)_2$ Brucite أو مـن أمـلاح المغنيسيوم الكلوريدات أو الكبريتات ونحصل على الأخيرة من ماء البحر.ومع أن المغنيسـيا تتكـون عنـد 800^oC إلا أنها تمتص الماء مرة ثانية ويتحول إلى هيدروكسايد ويميل إلى التمدد وهذا يعنـي أن الطـابوق سوف يتشقق ولذلك يجب حرق الكاربونات لدرجة حرارة أكثر من 1500^oC لمنـع تكـون الهيدروكسـايد. وتعتبر حراريات المغنيسيا قاعدية أي مقاومة للخبث القاعدي ولذلك تستخدم في أفـران السـمنت وبطانـات أفران صهر الصلب.

2- الكروميت Chromite: حراريات الكروميت متعادلة والمعدن الأساس المكون لها هو الكروم وتصـنع من خامات كروميت الحديدوز $FeO.Cr_2O_3$. والكروميت احـد اعضـاء مجموعـة السـبانيل وصـيغته: $(M"O.M"'_2O_3)$ حيث "M معدن ثنائي التكافؤ و "'M معدن ثلاثي التكافؤ. وحراريات الكروميت خاملـة كيمياوياً ولكن مقاومتها للصدمة الحرارية ضعيفة.

يمكن استخدام حراريات مشتركة من المغنسايت-كروميت للحصول على صفات مشتركة.

3- حراريات الزركونيا (ZrO_2 Zirconia): اوكسيد الزركونيوم يوجد بنسبة قليلة في الطبيعـة ونحصـل عليه من سيليكات الزركونيوم $ZrSiO_4$ وتوجد في رمل السيليكا ودرجة انصهار الزركونيا عاليـة 2700^oC ،رديء التوصيل للحرارة، ولا يلتصق بالمعادن ولذلك يستخدم في صنع البوادق لصـهر المعـادن، وتطلـى سطوح الافران بطبقة من اوكسيد الزركونيوم لمنع التصاق المعدن بالطابوق.

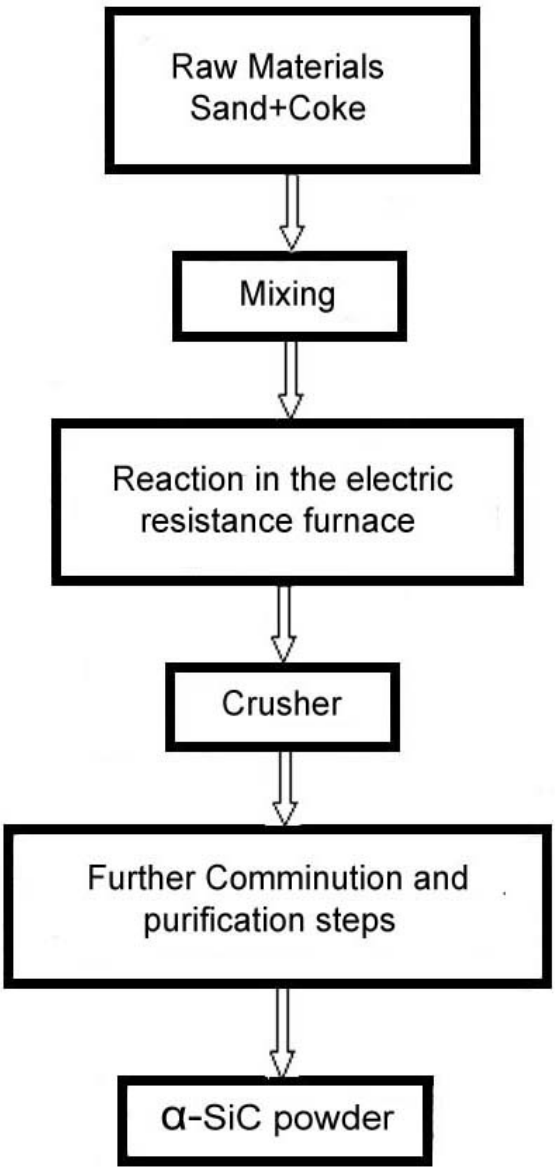
4- اوكسـيد البيرليـوم (Beryllium Oxide BeO): نحصـل عليـه مـن معـدن البيريـل $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ ، مقاوم للحرارة والتفاعلات الكيمياوية ومقاوم للصدمات الحرارية لذلك يستخدم في تطبيقات الحراريات الممتازة وذات كلفة عالية ويستخدم في اجزاء من الصواريخ والقذائف الموجهة والبوادق لصهر المعادن ولكن يجب الانتباه عند التصنيع بان هذه المادة سامة.

المواد السيراميكية المنتجة صناعياً:

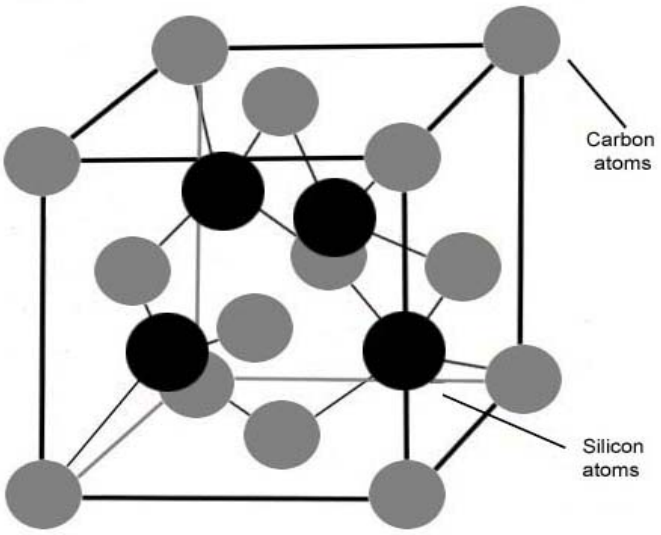
1- كاربيد السيليكون Silicon carbide SiC: مادة تتميز بالاواصر التساهمية لذلك هي ذات صلادة عالية جداً تقترب من الماس وتحضر من تسخين رمل السيليكا وفحم الكوك كما يلي:

$$SiO_2\,(s) + 3C\,(s) \Leftrightarrow SiC\,(s) + 2CO\,(g)$$

ويمكن تلخيص مراحل انتاج كاربيد السيلكون بالمخطط التالي:



هناك انواع مختلفة من التركيب البلوري لكاربيد السيليكون منها β-SiC الشبه موصل فجوة الطاقـة Band gap له تقدر 2.2 eV، والنوع الاخر α-SiC وغيرها من التسميات المختلفة بالتركيب البلوري. الشكل ادناه يمثل التركيب البلوري لنوع β-SiC.



عند تصنيع منتجات SiC نحتاج درجات حرارية عالية وتحت ظروف تلبيد خاصة لذلك معظم منتجات SiC تستخدم معها مادة رابطة مثل الزجاج او الطين او نتريد السيليكون او اكاسيد اخرى....يمتاز SiC بالمقاومة العالية للزحف عند درجات حرارية عالية وذات قدرة عالية للتحمل الميكانيكي عند درجات حراريـة عاليـة ومستقرة كيمياوياً ولكن تتأكسد عند التسخين كما يلي:

$$SiC_{(s)} + 3/2O_{2(g)} \qquad SiO_{2(s)} + CO_{(g)}$$

وبسبب الصلادة العالية فانه يستخدم لاغراض تنعيم السطوح وادوات القطع، وبسبب التوصيلية الحرارية فانه يستخدم في الافران ويستخدم في صناعة عناصر تسخين الافران Heat element ولدرجات حرارية عالية (اكبر من 1400^oC).

2- كاربيد البورون B_4C Boron carbide : مادة ذات صلادة أعلى من SiC ، تنتج من كربنة اوكسـيد البورون B_2O_3 ويستخدم كمادة قاشطة عالية المقاومة للبليان والمقاومة الحراريـة، ويسـتخدم فـي رؤوس فوهات الانابيب وخطوط التحميل وفي المفاعلات النووية وفي الدروع الواقية من الرصاص والاقنعة الواقية من النيوترونات بسبب قدرته على امتصاص النيوترونات.

3- نتريد البورون Boron nitride BN: يحضر بتسخين البورون في جو من غاز النتروجين او الامونيا وهو ذات صيغتين احدهما مشابه للكرافيت حيث يكون عالي المقاومة للحرارة ولكنه ضعيف ميكانيكياً وذات معامل احتكاك واطىء والصيغة الثانية يشبه الماس أي ذات صلادة عالية. ويستخدم فـي انتـاج البودقـات والسدادات المحكمة والحشوات المانعة للتسرب لدرجات عالية. له قدرة امتصاص جيدة للنيوترونـات لـذلك يستعمل في صناعة قضبان السيطرة في المفاعلات النووية. ويستخدم في تزييت قوالب تصنيع الزجاج لانه لا يلتصق به.

4- نتريد السيليكون Si_3N_4 Silicon nitride: صلد لمدى واسع من درجات الحرارة، ويحضر من تسخين مسحوق السيليكون في جو من النتروجين او الامونيا ويكون مقاوم للتأكسد أكثر من SiC ومقـاوم للصـدمة الحرارية ومتانة عالية ومقاوم للتآكل والخدش ويستخدم في صناعة ريـش التوربـاين. ويمتـاز بالأواصـر التساهمية وعادة تضاف الاكاسيد التالية عند تلبيده مثل: $Ce_2O_3, ZrO_2, Y_2O_3, MgO$ للارتفاع درجة حرارة انصهاره.

الكرافيت Graphite: يتواجد في الطبيعة على شكل كاربون وهو سداسي التركيب البلوري مقاوم للحـرارة ومقاوم للتفاعلات الكيمياوية ويتاكسد في درجات الحرارة العالية بشدة الى CO_2 ولذلك يستخدم في تطبيقـات الحرارة العالية في ج مفرغ من الهواء. وهو من السيراميكيات التي تتميز بالتوصيل الحراري والكهربـائي وتمدده الحراري واطىء ومقاومته للصدمات الحرارية عالية وتزداد متانته بارتفاع درجة الحـرارة، لـذلك يستخدم في تطبيقات واسعة منها: البوادق، القوالب في الكبس على الساخن، مغلفـات المـزدوج الحـراري، الاقطاب الكهربائية، فحمات المحركات الكهربائية، الحث الحراري، ويعتبر وسط مهدىء للنيوترونات ومادة مزيتة لان حبيباته زيتيه.

السيرميت Cermets: هي مواد خليطة من السيراميك والمعدن وتحمل صفات مشتركة للسيراميك(الصلادة، مقاومة التآكل، تحمل الحرارة العالية) والمعدن (المطيلية، مقاومة الصدمة الحرارية، التوصيل الحراري، التوصيل الكهربائي) ولذلك سنحصل على مادة ذات صفات جيدة وتستخدم في صناعة ريش التوربين ورؤوس انابيب الصواريخ ويتم انتاج السيرمت من خلط نسبة معينة من السيراميك (الكاربيدات مثلاً) مع نسبة اخرى من مسحوق معدني ويكبس ويلبد في جو مفرغ لمنع الاكسدة وتصنع اللقم الكاربيدية المستخدمة في تشغيل المعادن من السيميت ومن انواع السيرمت:

$SiC + Al$

$WC,TiC + (Fe,Co,Ni)$

$Al_2O_3 + Cu$

انواع الزجاج والتطبيقات (Typical Glasses and Applications):

- Soda-lime Glass

70% SiO_2, 10% CaO, 15%Na_2O, 5% MgO / Al_2O_3:

Windows, bottles etc.

Low melting/softening point, easily formed

- Borosilicate Glass (Pyrex)

80% SiO_2, 13% B_2O_3, 4% Na_2O, 3% Al_2O_3:

Cooking and chemical glassware.

High temperature strength, low coefficient of thermal expansion (CTE), good thermal shock resistance

- LAS Glass-Ceramic

60% SiO_2, 20% Al_2O_3, 20% Li_2O, + TiO_2 (nucleating agent): cooker tops, ceramic composites.

Heat treatment causes glass to crystallize to form crystal/amorphous composite with greater creep resistance and very low CTE – hence excellent thermal shock resistance.