

الإنتاج الموجي الدقيق لمساحيق الخزف للأكسيدية*

د. نبيل عبد الوهاب المختار حسين *

1- مقدمة

استخدام الطاقة الكهرومغناطيسية لاقى اهتماماً كبيراً خلال السنوات القليلة الماضية كطريقة بديلة لإنتاج وتصنيع المواد الخزفية. هذا الاهتمام راجع إلى ميزة التسخين الكهرومغناطيسي في إمكانية تخفيض تكاليف الإنتاج باختصار زمن التصنيع وما يترتب عنه من توفير للطاقة [1].

كهرومغناطيسي له جو متحكم به على مدى من درجات الحرارة وفترات من زمن التسخين. التركيبة المعملية داخل الفرن موضحة في الشكل رقم (1). ويمكن زيادة الطاقة الكهرومغناطيسية إلى 5 كيلووات، ومستوى الطاقة الذي تم استخدامه تراوح ما بين 1 إلى 3 كيلووات خلال دورات التسخين.

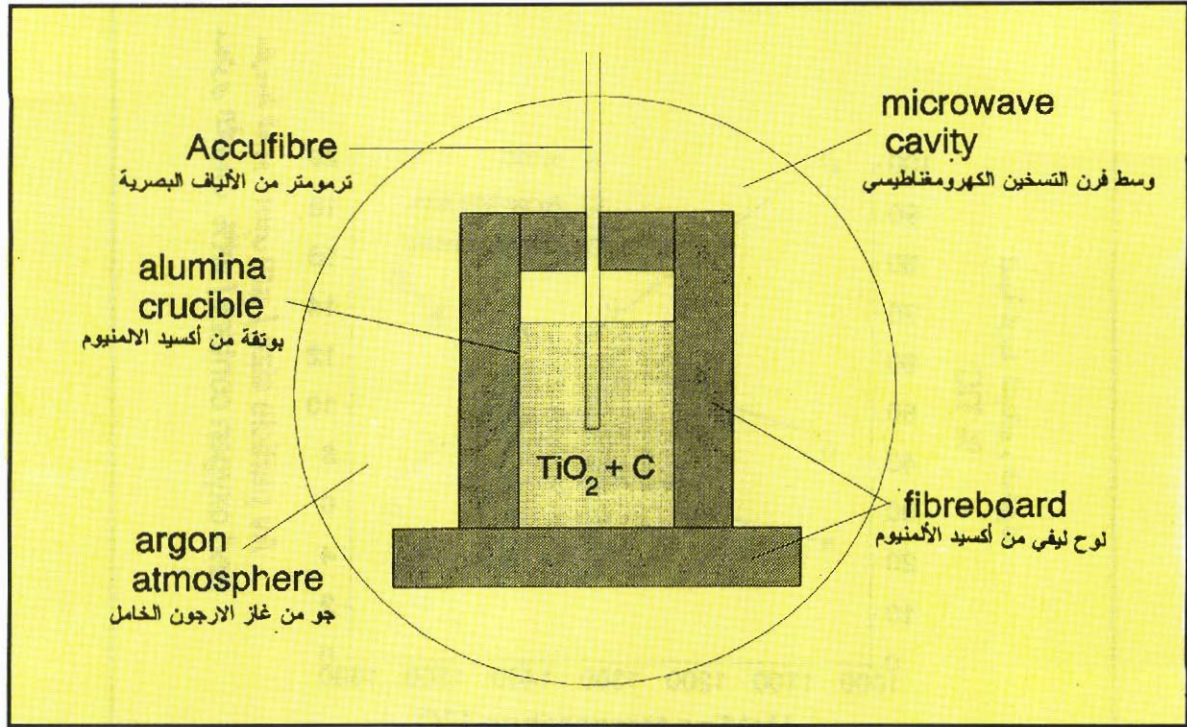
بوتقة التفاعل المصنوعة من أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) تم إحاطتها بلوح ليفي من (Al_2O_3) لتقليل الحرارة المفقودة إلى الحد الأدنى. وكل تجربة أجريت في جو من غاز الأرجون الحامل عالي النقاوة. أما قياس درجة الحرارة فكان بواسطة ثرمومتر من الألياف البصرية (Accufibre Optical Thermometer) تم دفنه في مسحوق الخلطة، ثم أعيدت بعض التجارب في فرن تسخين عادي له جو متحكم به.

وبالرغم من أن العديد من الأكاسيد لا يمكن تسخينها بالموجات الكهرومغناطيسية [2] فإن هذه الموجات تسخن تقريباً لحظياً مساحيق أسود الكربون في حالة تشابه حجم حبيبة الكربون مع عمق التغلغل للموجات الكهرومغناطيسية [3]. الأمر الذي يتيح إمكانية تسخين خلطات متجانسة من TiO_2 وأسود الكربون بمعدل عال جداً وبكفاءة تفوق تسخين الفرن التقليدي العادي (Conventional heating).

الهدف الأساسي من هذا البحث كان دراسة إمكانية استخدام التسخين الكهرومغناطيسي لإنتاج وتصنيع كربيد التيتانيوم (TiC) وكربيد التانتلم (TaC).

التجارب المعملية

سخت خلطات متكافئة من مساحيق ($TiO_2 + C$) و ($Ta_2O_5 + C$) وزن كل منها 180 جرام في فرن تسخين



شكل (1) التركيبة المعملية داخل الفرن

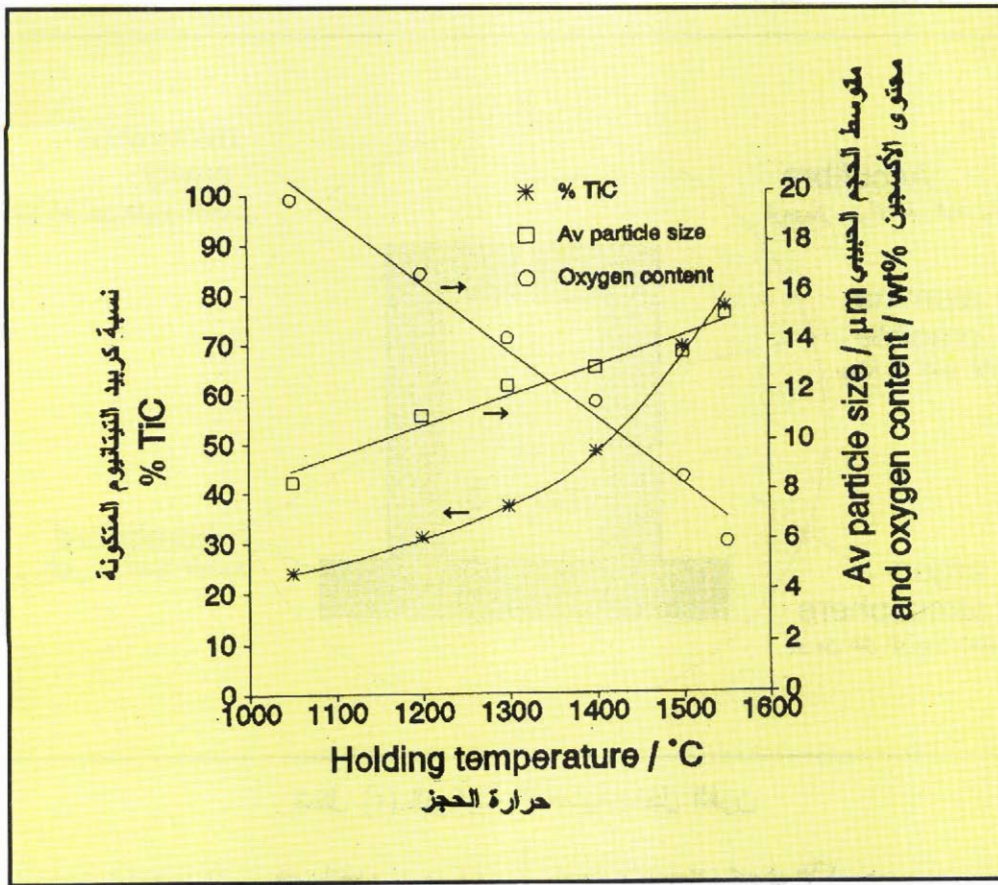
Particle Size) ومحتوى الأكسجين (Oxygen Content) باستخدام التسخين الكهرومغناطيسي. حيث يلاحظ أن منحنى (%TiC) له شكل أسّي تقريبا كما هو متوقع لظاهرة أساسها الانتشار (Diffusion)، كما يلاحظ زيادة في الحجم الحبيبي مع ارتفاع درجة الحرارة وأيضا محتوى الأكسجين العالي نسبيا رغم استخدام جو من غاز الأرجون عالي النقاوة.

هذه الظواهر يمكن تفسيرها بالواقع أن طور TiC لم يتم الحصول عليه من المنتج النهائي حيث أن هذا الأخير كان محلولاً جامداً متكوناً من TiC و TiO₂ كما هو واضح من نتائج تحليل حيود الأشعة السينية المبينة في الجدول رقم (1) والذي يعطي الأطوار الموجودة (Phases Present) عند كل درجة حرارة حمز.

ثم وزنت المساحيق قبل وبعد التسخين لتحديد مدى التفاعل، والمسحوق الناتج بعد نهاية التفاعل تم تحليله باستخدام عدد من التقنيات شملت حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) لتحديد التركيب الطوري وتحليل الحجم الحبيبي (Particle Size Analysis) والمسح الإلكتروني المجهر (Scanning Electron Microscopy) لدراسة حجم وتوزيع حجم الحبيبات. بالإضافة إلى ذلك تم تحديد محتوى الكربون المتحد وغير المتحد ومحتويات الأكسجين والنيتروجين.

النتائج والمناقشة

الشكل رقم (2) يبين حرارة الحجز (Holding Temperature) على نسبة كبريد التيتانيوم المتكونة (%TiC) ويشمل أيضا متوسط الحجم الحبيبي (Av.)



شكل (2) التركيبية المعملية داخل الفرن

جدول (1)

Phases present الانطوار الموجودة	Holding temp. حرارة الحجز / °C
TiO ₂ , Ti ₄ O ₇ , Ti(O _{0.8} ,C _{0.2})	1050
Ti(O _{0.7} ,C _{0.3})	1200
Ti(O _{0.5} ,C _{0.4})	1300
Ti(O _{0.4} ,C _{0.5})	1400
Ti(O _{0.3} ,C _{0.7})	1500
Ti(O _{0.2} ,C _{0.8})	1550

الزيادة الملحوظة في سرعة التفاعل الكيميائي هي في الواقع ميزة معروفة متعلقة باستخدام التسخين الكهرومغناطيسي لتصنيع وإنتاج المواد الخزفية [6]. الشكل (4) يبين منحنيات للعلاقة بين نسبة TiC المتكونة (%TiC) والجذر التربيعي لزمن التفاعل الكلي (Square root of total reaction time) لخلطات التسخين الكهرومغناطيسي والتسخين العادي.

زمن التفاعل الكلي (t_{react}) لخلطات التسخين الكهرومغناطيسي يعطى بالمعادلة التالية:

$$t_{\text{react}} = t_{\text{hold}} + \frac{(t_{\text{heat}})}{2} + \frac{(t_{\text{cool}})}{2}$$

حيث أن t_{hold} = زمن الحجز عند حرارة التسخين.
 t_{heat} = الزمن المستغرق أثناء التسخين من أقل درجة حرارة يحدث عندها التفاعل إلى درجة حرارة الحجز.
 t_{cool} = الزمن المستغرق أثناء التبريد من أقل درجة حرارة الحجز إلى أقل درجة حرارة يحدث عندها التفاعل.
النتائج الموضحة في الشكل (4) تبين أن بيانات التسخين العادي والكهرومغناطيسي تشير إلى أن ظاهرة الانتشار هي التي تتحكم في معدل التفاعل.

والنقطة الأهم من ذلك في شكل (4) هي الدليل الآخر على معدل الانتشار المنجز بالتسخين الكهرومغناطيسي أعلى من ذلك المنجز بالتسخين العادي، كما هو مبين عددياً بالجدول (2) الذي يحتوي على قيم لثابت معدل التفاعل (k) لطريقتي التسخين العادي (k_{conv}) والتسخين الكهرومغناطيسي (k_{mag}).

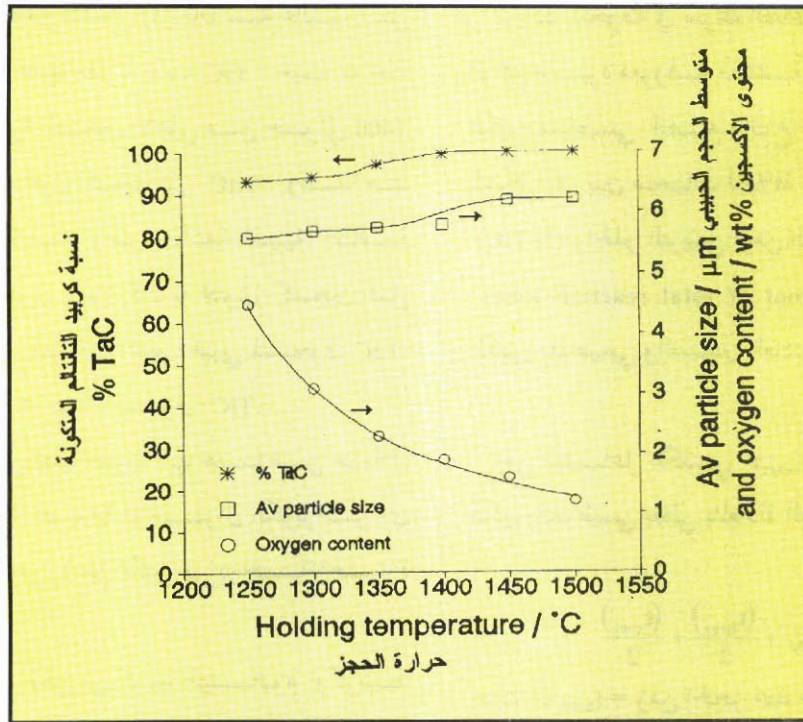
ثابت معدل التفاعل (k) يعطى بالمعادلة التالية:

$$\text{Degree of reaction} = \sqrt{kt_{\text{react}}}$$

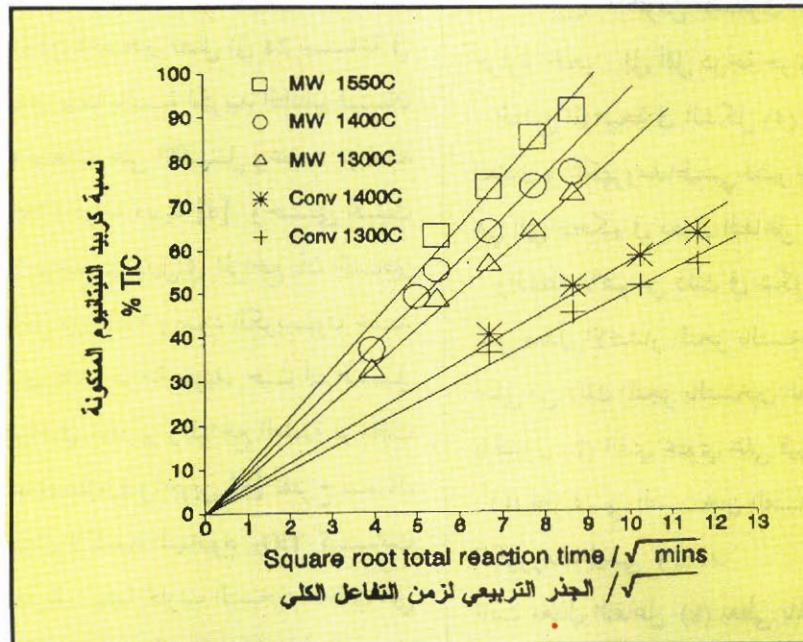
وكما هو واضح من الشكل (3) فإن نسبة عالية من TaC تم الحصول عليها مقارنة بنسبة TiC. حيث أنه عند جميع درجات حرارة التسخين الأعلى من حوالي 1400 درجة مئوية حدث تحول كامل إلى TaC. وهذا ما أكدته التحاليل الكيميائية وجود الأشعة السينية. إضافة إلى ذلك فإن مسحوق TaC كان له محتوى أكسجين أقل من مسحوق TiC كما كان النمو الحبيبي لمسحوق TaC ضئيلاً جداً مقارنة بما حدث لمسحوق TiC.

النقطة المهمة التي يجب التنويه إليها هنا من خلال الشكلين (2) و (3) أن بداية الاختزال الكربوحراري كانت عند درجة حرارة أقل بكثير من درجة الحرارة المتوقعة.

الإنتاج الصناعي لكل من كربيد التيتانيوم وكربيد التانتلم يجري في فرن تسخين كهربائي عادي في جو مفرغ من الهواء وباستخدام خلطات متجانسة من الأكاسيد وأسود الكربون، هذه تتفاعل وتسخن إلى درجة حرارة 2200 درجة مئوية ودورة تسخين تصل إلى 24 ساعة في حالة كربيد التيتانيوم بينما بالنسبة لكربيد التانتلم فإن التفاعل استغرق 6 ساعات على الأقل وعند درجة حرارة تصل إلى 1750 درجة مئوية [4]. وحتى تحت الظروف العملية لا يوجد أي دليل في المراجع بأن التسخين يمكن أن يحدث تفاعل بين TiO_2 وأسود الكربون عند درجة حرارة تساوي 1050 درجة مئوية، حيث أن أقل درجة حرارة موجودة في التقارير والمراجع العلمية لوحظت من قبل الباحث Licko et al وآخرين [5] تقترح بأن درجة حرارة الاختزال لأكسيد التيتانيوم TiO_2 كانت عند 1170 درجة مئوية. بينما تجارب التسخين العادي التي أجراها كاتب هذه الورقة بينت أن الاختزال بدأ عند درجة حرارة 1200 درجة مئوية.



شكل (3) التركيبة المعملية داخل الفرن



شكل (4) التركيبة المعملية داخل الفرن

تخفيض في طاقة التنشيط باستخدام التسخين الكهرومغناطيسي .

و لأن عدد التجارب محدود، وبالأخذ في الاعتبار نسبة الخطأ في النتائج المتحصل عليها، فإنه من المعقول الافتراض بأن طاقات التنشيط في الواقع متساوية. على هذا الأساس وباستخدام قيمة متوسطة لطاقة التنشيط ولتكن 60 كيلوجول لكل مول فإن الحسابات للمعامل ما قبل الأسّي (A) أعطت 1650 و 500 لكل دقيقة في حالتي التسخين الكهرومغناطيسي والعادي على التوالي.

لهذا فإن استخدام الموجات الكهرومغناطيسية أدى إلى زيادة واضحة في قيمة (A) بحوالي 3.3 ضعفاً. هذه النتائج تؤيد ما توصل إليه Katz et al وآخرون [6] والذي وجد زيادة بمعدل ثلاثة أضعاف لقيمة (A) ولم يكن هناك انخفاض في طاقة التنشيط بالنسبة للانتشار في أكاسيد $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ عند استخدام التسخين الكهرومغناطيسي .

شرح آخر لظاهرة الزيادة في معدل الانتشار يكمن في الصعوبات المعروفة المصاحبة لقياس درجة الحرارة في داخل فرن التسخين الكهرومغناطيسي [7]. وللتحقق من ذلك

حيث أن (degree of reaction) تمثل النسبة المئوية المتكونة من TiC.

وكما هو مبين بالجدول (2) فإن معدل الانتشار المنجز باستخدام التسخين الكهرومغناطيسي يساوي أكثر من ثلاثة أضعاف المعدل عند استخدام التسخين العادي. ولإيجاد تفسير لهذه الظاهرة نفترض أن هذا راجع إلى زيادة في سرعة حركة الذرات ويمكن التحقق من ذلك باعتبار المعادلة الآتية:

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

حيث أن A = معامل ما قبل الأسّي

Q = طاقة التنشيط

R = ثابت الغاز

T = درجة الحرارة المطلقة

طاقة التنشيط للتسخين الكهرومغناطيسي (Q_{mw}) وللتسخين العادي (Q_{con}) كانت على التوالي 56 ± 3 و 63 ± 3 كيلوجول لكل مول. أي هناك حوالي 10 %

جدول (2)

Holding temp °C حرارة الحجز	Heating method طريقة التسخين	Reaction rate constant, k ثابت معدل التفاعل /min ⁻¹	النسبة بين k_{mw} / k_{conv}
1300	Microwave	15.8	3.3
1300	Conventional	4.8	
1400	Microwave	21.8	3.4
1400	Conventional	6.5	
1550	Microwave	28.4	-

γ و λ و Q يبدو أنه لا تتأثر بالجمال الكهرومغناطيسي ولكنه يؤثر بشكل ما في γ . وبالنسبة للمواد الصلبة فإن قيمة γ تساوي 10^{13} لكل ثانية مما يجعل من الصعب التوقع بأن γ ستتأثر بالجمال الكهرومغناطيسي لأن هذا الأخير له ذبذبة تساوي 10^9 لكل ثانية ولهذا تأثيرات الرنين غير متوقعة. ولكن مع ذلك فإن احتمال تغير في قيمة γ لا يمكن استبعاده وخاصة للظواهر التي تعتمد على الانتشار على طول الحدود البللورية أو عبر الأسطح حيث أن ذبذبة الذرات هناك إلى حد ما غير معروفة القيمة.

الاستنتاجات

أثناء الاختزال الكربوحراري بالتسخين الكهرومغناطيسي لأكسيد التيتانيوم (TiO_2)، التفاعل لم يتجاوز الأكسي كريد $Ti(O_{0.8}C_{0.2})$ تحت أقصى ظروف من الحرارة 1550 درجة مئوية وزمن حيز قدره 60 دقيقة هذا الحد من التفاعل راجع إلى التشابه البللوري بين أعلى أكاسيد التيتانيوم (TiO) وكريد التيتانيوم (TiC). وعلى كل حال فإن كريد التيتانيوم بصيغة مقبولة تجاريا لا يمكن إنتاجه باستخدام التسخين الكهرومغناطيسي.

العكس تماما في حالة كريد التانتلم (TaC) حيث تم الحصول عليه مباشرة من الأكسيد (Ta_2O_5) وبدون تكون أي أكاسيد أخرى. هذا يعني إمكانية إنجاز تحول كامل إلى (TaC) تحت ظروف أقل بكثير من تلك المستخدمة في الصناعة وذلك بزمن قدره 60 دقيقة عند درجة الحرارة 1500 درجة مئوية مقارنة بزمن قدره 6 ساعات ودرجة حرارة 1750 درجة مئوية كما هي الظروف في الصناعة. ويخضع التفاعل بين TiO_2 واسود الكربون لظاهرة الانتشار حيث أن بيانات التسخين العادي

نفترض أن درجة الحرارة المقاسة كانت خاطئة وأن $Q_{mw} = Q_{con} = 60$ كيلوجول لكل مول وأن $A_{con} = A_{mw}$ 500 لكل دقيقة على مدى درجات الحرارة 1300 إلى 1550 درجة مئوية.

وقد بينت الحسابات التي بنيت على هذا الافتراض أن الخطأ في قياس درجة الحرارة يجب أن يتراوح بين 500 إلى 700 درجة مئوية لكي يفسر زيادة ثلاثة أضعاف في معدل التفاعل عند استخدام التسخين الكهرومغناطيسي، ولكن يعتقد أن خطأ في قياس درجة الحرارة يمثل هذا القدر الكبير من المؤكد والسهل أن يكتشف عند قياس درجة الحرارة.

احتمال آخر هو أن شررا وقع بين حبيبات مسحوق أسود الكربون أدى إلى تولد درجات حرارة عالية. ولكن لأن الشرارة تولد درجات حرارة متشابهة فإن هذه الظاهرة من غير المتوقع أن تعطي ثلاثة منحنيات مختلفة للتسخين الكهرومغناطيسي الموضحة في الشكل (4). ويعتمد معامل ما قبل الأسّي (A) على عدد من العوامل متضمنة في المعادلة الآتية:

$$A = \gamma \lambda^2 \Gamma$$

حيث أن γ = عامل شكلي يمثل اقرب مواقع القفز المجاورة للذرات.
 λ = المسافة بين المستويات الشبكية المتجاورة وهي تمثل مسافة القفز.

Γ = تواتر القفز وهذا يعطى بالعلاقة الآتية:

$$\Gamma = \nu \exp(-Q/RT)$$

حيث أن ν = التردد الاهتزازي الطبيعي للذرات
 Q = طاقة التنشيط

المراجع

REFERENCES:

1. W. H. Sutton , MRS Bulletin , 18[11]22-24,1993.
2. S.I. McGill, J.W. Walkiewicz and G. A. Smynes , in *Microwave Processing of Materials*, Material Research Society Symposium Proceedings 124, ed. WH Sutton , MH Brooks and IJ Chabinsky, Material Research Society, Pittsburgh, pp.247-252 (1988).
3. C.P. Loenonson , M.C.L. Patterson, G. Risto and R.kimber, in *Microwave Processing of Materials III*, Material Research Society Symposium Proceedings 269 . ed. RL Beatty W. H. Sutton and MF Iskander , Material Research Society, Pittsburgh, pp.129-135 (1992).
4. D. Wardle, London & Scandinavian Metallurgical Co Ltd., Internal Report.
5. T.Licko, V. Figusch and J.Puchyova, J. Eur. Ceram. Soc. 5,257-265 (1989).
6. J. D. Katz, R.D. Blake and V. M. kenkre , in *Microwaves: Theory and Application in Materials Processing Ceramic Transactions 21*, ed. DE Clark, FD Gac and W. H. Sutton , American Ceramic Society , Westerville, pp. 95-98 (1991).
7. A. C. Metaxas and J. G. P. Binner , in *Advanced Ceramic Processing and Technology*, vol. I , ed. Binner J. G. P., Noyes Publications, New Jersey , pp. 285-367 (1990).
8. W. D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlman, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons Inc. New York , chapt. 7 (1976).

و الكهرومغناطيسي تتماشى مع النموذج المكافئ

$$(x = \sqrt{k.t})$$

معدلات التفاعل المنجزة بالتسخين الكهرومغناطيسي تعادل اكثر من ثلاثة أضعاف معدلات التفاعل بالتسخين العادي . ويمكن تفسير هذه النتائج بزيادة 3.3 في المعامل ما قبل الاسي (A) وبدون حدوث تغير في طاقة التنشيط. ويعتمد المعامل (A) على ذبذبة الاهتزاز للذرات عند سطح التفاعل بين الذرات ولذلك يمكن أن نفترض انه يتأثر بالجال الكهرومغناطيسي .

وأخيراً، هذه النتائج توضح أن استخدام التسخين الكهرومغناطيسي لتصنيع وإنتاج المواد الخزفية هو اختيار ناجح ومقبول لإنتاج الكرييدات بشرط عدم وجود تشابه بللوري بين الكريد وأي من الأكاسيد. كما تقدم معدلات الإنتاج السريعة والقدرة على استخدام درجات حرارة منخفضة ميزات اقتصادية مهمة في تصنيع وإنتاج المواد الخزفية.

ملخص

تم دراسة إمكانية إنتاج مساحيق من كربيد التيتانيوم (TiC) وكربيد التانتلم (TaC) عن طريق الاختزال الكربوحراري بالتسخين الموجي الدقيق أو الكهرومغناطيسي (Microwave Heating) لأكسيد التيتانيوم (TiO₂) والتانتلم (Ta₂O₅) . نظام التيتانيوم كانت له مشاكل بسبب التشابه البللوري بين أول أكسيد التيتانيوم (TiO) وكربيد التيتانيوم حالت دون التحول الكامل إلى TiC ، ولكن هذه المشاكل تم تفاديها في حالة كربيد التانتلم (TaC) وفي كلتا الحالتين لوحظت معدلات سريعة للتفاعل بين الأكاسيد وأسود الكربون. هذه الظاهرة شرحت مؤقتاً كنتيجة لزيادة بمقدار ثلاثة أضعاف لمعامل ما قبل الاسي لنظام كربيد التيتانيوم .