

تلييد المساحيق السيراميكية بالطور الزجاجي و دراسة بعض خصائصه الفيزيائية المؤثرة

د. تحسين حسين مبارك

كلية العلوم / جامعة ديالى

الخلاصة :

تم هذا البحث وباستخدام تكنولوجيا: المساحيق إنتاج نماذج سيراميكية من خلط مادتي الزركونيا والزجاج (soda line glass) وبنسب وزنيه مختلفة للزجاج في الخلطة الأولى وكذلك نماذج اخرى وبنفس النسب الوزنية للخلطة ولكن باستخدام البايركس بدل الزجاج، ولبُدت النماذج عند درجة حرارة $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. اجري قياس مقاومة الانضغاط والكثافة والامتصاصية و المسامية لجميع النماذج المحضرة، وقد أظهر البحث ازدياد مقاومة الانضغاط والكثافة مع زيادة النسبة المئوية لكل من الزجاج والبايركس في النماذج مع تفوق نسبي للنتائج لنموذج (زركونيا + زجاج) على نماذج (زركونيا + بايركس). كما بينت النتائج نقصان الامتصاصية و المسامية للنماذج المحضرة مع زيادة النسب المئوية المضافة من الزجاج مرة والبايركس مرة أخرى. وبين البحث كذلك إمكانية تلييد مساحيق سيراميكية ذات درجات انصهار عالية بخلطها بمواد سيراميكية ذات درجة انصهار واطنة بالاستفادة من الطور السائل (الزجاجي) الذي يتغلغل بين حبيبات المادة السيراميكية مساعداً على تقويتها وزيادة تماسكها.

Summary:

By using powder technology ceramic samples were prepared by mixing zirconia with different percentage of glass (soda line glass) in the first group and with different percentage of byrix in the second group. The samples centered at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. compressive strength, density, absorption, and porosity were calculated for all prepared samples, it shows the increasing of compressive strength and density with the increasing of added percentage of glass and byrix to the samples, with relative distinct in the calculated magnitude of the parameters above for (zirconia + glass) samples than (zirconia + byrix) samples.

Also the results shows the decreasing of absorption & porosity with increasing

of added percentage of glass or byrix to the samples.

The study shows the ability of sintering high melting point ceramic powders, by mixing it with low melting point ceramic powders, by gathering from the liquid phase (glassy phase) which interpenetrate between the grains of the ceramic material that cause to increase the bonding and strengthening of the samples.

المقدمة:

السيراميك هو ذلك الحقل الذي يتعلق بمعالجة المواد اللاعضوية بطرائق مختلفة منها استعمال الحرارة لإنتاج وتصنيع مواد كثيرة للاستخدامات العامة كالخار (Pottery)، الخزف (Porcelain)، الحراريات (Refractoriness) والمواد الإنشائية مثل الكاشي (Tiles)، الطابوق (Brick)، مواد الصقل (Abrasives) الأسمنت (Cement)، الزجاج (Glass) وغيرها. وتتميز المواد السيراميكية ببعض الخواص المهمة مثل مقاومة الحرارة، مقاومة التآكل، قابلية العزل والخواص الكهربائية الجيدة. وقد ظهرت الحاجة إلى السيراميك الحديث خلال العقود الثلاثة الأخيرة نتيجة تطور الاستخدامات التقنية للمواد السيراميكية في مجالات مهمة مثل آلات القطع، المحركات التوربينية، تقنيات الفضاء، الالكترونيات والعوازل الكهربائية. وتزداد أهمية السيراميك بتقدم العلم والتكنولوجيا لما يحملها من صفات مهمة وأصبحت تشكل المواد السيراميكية ما يقارب 7% من المواد الهندسية إذ أصبح لها استخدام متزايد في الصناعات الكهربائية وخاصة العوازل البورسيلينية وشمعات القذح [1] ولقد استخدم مادة زجاج الشبائيك والزركونيا والبايركس بنسب مختلفة لإجراء هذا البحث. فالزركونيا النقية تتواجد بثلاثة أطوار بلورية بدرجات حرارية مختلفة، ففي درجات حرارية عالية جدا" أعلى من (2370 °C) تمتلك المادة تركيب مكعبي، وفي درجات حرارية تتراوح بين (1170°C to 2370°C) فإنها تمتلك تركيب رباعي الزوايا. وفي درجات حرارية منخفضة أقل من (2370 °C) المادة تتحول إلى التركيب أحادي الميل. إن الانتقال من التركيب رباعي الزوايا إلى أحادي الميل يكون سريع وتترافقه زيادة حجميه بنسبة (3-5%) وهذا يسبب تكسر واسع بالمادة حيث إن الخواص الميكانيكية لهذا السلوك التحطمي في المكونات الصناعية خلال التبريد ينتج زركونيا نقية غير صالحة للاستعمال في أي تركيب ميكانيكي.

هناك عدة أنواع من الأكاسيد تذوب في التركيب البلوري للزركونيا يمكن أن تبطن أو تزيل التغيرات التي تحدد تركيب بلورة الزركونيا وعموما" تستخدم إضافات فعالة من Y_2O_3 , CaO , MgO حيث أنه مع كميات مضافة من هذه المركبات فإن التركيب المكعبي للزركونيا يمكن أن يحفظ بدرجة حرارة الغرفة. إن استقرار التركيب المكعبي للزركونيا مفيد في مقاومة الصهر وكذلك في تقوية المواد السيراميكية لأنها سوف لن تغير خواصها وصلادتها ولن تعاني من عملية تحول الطور خلال عمليات التبريد والتسخين. إن

الانقلاب في التمدد الحجمي الحاصل في التركيب رباعي الزوايا إلى أحادي الميل يستخدم لإنتاج مجموعة متنوعة من الزركونيا القوية والصلدة تشغل في التطبيقات الميكانيكية والتركيبية حيث انه هناك عدة اختلافات ميكانيكية تقود وتؤدي الى قوة وصلادة الزركونيا وهي تحتوي على حبيبات رباعية الزوايا، ببساطة إن خواص الزركونيا تعتمد على الحجم الحبيبية. والزركونيا البلورية هي أكسيد لفلز عنصر الزركونيوم والتي يرمز لها ZrO_2 حيث ان كل ذرة زركونيوم محاطة بثمانية ذرات أكسجين وان كل ذرة أكسجين ترتبط مع أربعة ذرات زركونيا. غالبا"ما تحتوي جميع الزركونيوم المتوفرة على أكسيد اليتريوم حيث تكون مصنعة بصورة متوازنة. وفي الزركونيا البلورية الملونة تضاف أنواع أخرى من الأكاسيد لإنتاج الزركونيوم البلورية بألوان مختلفة.

إن أغلب الزركونيا البلورية مكونة من 87.5 % أكسيد الزركونيوم و 12.5 % أكسيد اليتريوم حيث أن هذه المركبات شفافة أو تكون بلون أبيض وعندما تنصهر مع بعضها تعطي بلورة متألقة.

وأما المواد الأولية الداخلة في صناعة الزجاج فهي [1,2]

١- الرمل الزجاجي:-

الرمل مادة أساسية منتشرة في الطبيعة انتشارا" كبيرا" وهو عبارة عن ثاني أكسيد السليكون وأهم مركباته البلورية هي الكوارتز وهي بلورات سداسية الشكل تنصهر عند 1750 درجة مئوية مكونة مادة زجاجية عند تبريدها بسرعة. ويوجد الكوارتز بصورة نقية وهو ما يسمى بالبلور الصخري وهو يستخدم في الصناعة، ولعدم وجوده بكثرة على سطح الكرة الأرضية تستخدم الرمال العادية بدلا" منه.

٢- أكسيد الكالسيوم:-

يطلق اسم الحجر الجيري أو حجر الكلس على كاربونات الكالسيوم وهو صخر رسوبي منه المتبلور كالرخام أو غير المتبلور ويمكن إضافة هذا الحجر إلى خلطة المواد الأولية في الزجاج للحصول على أكسيد الكالسيوم ويجب أن يكون هذا الحجر على درجة عالية من النقاوة.

٣- أكسيد الصوديوم:-

يطلق أسم الصودا في صناعة الزجاج على كاربونات الصوديوم اللامائية وهي مسحوق ناعم أبيض اللون في الماء قاعدي التفاعل. ان زيادة نسبة الصودا في الزجاج تجعله غير مقاوم للحرارة وتتنخفض المقاومة الكيميائية له كما وتقل مقاومته للحرارة الفجائية فيميل الزجاج الى حالة التبلور.

٤- أكسيد البوتاسيوم:-

يشارك هذا الأوكسيد بنفس الخواص التي يمنحها أوكسيد الصوديوم للخلطة الزجاجية، وتستعمل كربونات البوتاسيوم غير البلورية كمادة أولية لهذا الأوكسيد وهذه الكربونات تكون ذات درجة عالية من النقاوة.

البايركس:-

يمتاز هذا النوع من الزجاج بكونه لا يتأثر بالتغير المفاجئ في درجات الحرارة. وتصنع منه الكثير من الأدوات الزجاجية المختبرية و أواني الطبخ. الهدف من البحث :

تلييد مساحيق سيراميكية ذات درجات انصهار عالية بمواد سيراميكية ذات درجات انصهار واطئة بالاستفادة من الطور الزجاجي ودراسة بعض الخصائص الميكانيكية والتركيبية للنماذج المحضرة .

الجانب العملي

المقدمة:

سوف نتطرق في هذا الفصل الى عملية تحضير العينات والاختبارات التي نفذت على هذه العينات التي تتألف من نسب مختلفة (الزركونيا، الزجاج، البايركس) وهذه الاختبارات تشمل (مقاومة الأنضغاط، المسامية، الامتصاصية).

تحضير الخلطات:-

في هذا البحث استخدمنا (الزركونيا، زجاج الشبائيك، زجاج البايركس)، حيث تم تحضير خمسة أنواع من النماذج المختلفة النسب بالنسبة للزركونيا وزجاج الشبائيك وخمسة أنواع أخرى بالنسبة للزركونيا وزجاج البايركس حيث أن الزجاج والبايركس هما عبارة عن مساحيق تم تحضيرها مسبقا". وهذا مبين في الجدول (1), (2) أدناه

جدول (1) يبين رموز النماذج ونسب الزجاج المضافة الى الزركونيا مع أوزانها

النموذج	الزجاج %	الزركونيا %	وزن النموذج (gm)	وزن الزجاج (gm)	وزن الزركونيا (gm)
A	2	98	2	0.04	1.96
B	4	96	2	0.08	1.92
C	6	94	2	0.12	1.88
D	8	92	2	0.16	1.84
E	10	90	2	0.57	1.43

جدول (2) يبين رموز النماذج ونسب البايركس المضافة إلى الزركونيا مع أوزانها

النموذج	البايركس %	الزركونيا %	وزن النموذج (gm)	وزن البايركس (gm)	وزن الزركونيا (gm)
A	2	98	2	0.04	1.96
B	4	96	2	0.08	1.92
C	6	94	2	0.12	1.88
D	8	92	2	0.16	1.84
E	10	90	2	0.57	1.43

تشكيل العينات:-

تم تشكيل العينات في هذا البحث بطريقة الكبس الهيدروليكي، حيث تم استخدام مكبس هيدروليكي يدوي يكبس باتجاه واحد (أحادي الاتجاه) وأقصى قوة ضغط يملكها (1.5 ton) وقد تم استخدام قالب مكون من ثلاث أجزاء (الجدار، المكبس، القاعدة). كما يلاحظ في الجداول السابقة إن وزن العينة الواحدة (2mg)، حيث تم وضع الكميات اللازمة لتحقيق هذا الوزن من الزجاج والزركونيا ومن البايركس والزركونيا في هاون سيراميكي خاص لعملية التشكيل وتم إضافة مادة رابطة (سليكات الصوديوم) وبكمية (ثلاث قطرات) لكل عينة، وبعدها تم مزج الخليط مع المادة الرابطة في الهاون لمدة تسمح بتجانس المكونات وبعدها تم تشكيلها في القالب تحت ضغط ثابت من قبل المكبس الهيدروليكي مقداره (1.5 ton)، وبعد إكمال تشكيل العينات العشرة تم أخذ أوزانها المبينة في الجدول (3) الآتي قبل الحرق:

الجدول (3) يبين النماذج و أوزانها قبل الحرق

نماذج (الزجاج+الزركونيا)	الوزن	نماذج (البايركس+الزركونيا)	الوزن
A	2	A	1.99
B	1.98	B	2
C	1.99	C	1.95
D	2	D	1.98
E	1.96	E	2

عملية التليد:-

تم تلييد العينات المشكلة تحت درجة حرارة تلييد ثابتة مقدارها (1100°C) ولفترة تميمص تقرب من 6 ساعات وقد تم ذلك في فرن كهربائي حثي مبرمج من نوع (Naber thermal) وقد تم أخذ الأوزان للعينات وقياس الكثافة بعد عملية الحرق (التلييد) بعد إخراجها من الفرن الحثي الكهربائي كما موضح في الجداول (4), (5) أدناه :

الجدول (4) يبين أوزان وكثافة النماذج (للزركونيا + الزجاج) بعد الحرق (التلييد)

النموذج	الوزن (gm)	الكثافة (gm/cm ³)
A	1.82	3.5
B	1.93	3.4
C	1.84	3.8
D	1.80	4.7
E	1.67	3.7

الجدول (5) يبين أوزان وكثافة النماذج (للزركونيا + البايركس) بعد الحرق (التلييد)

النموذج	الوزن (gm)	الكثافة (gm/cm ³)
A	1.9	3.9
B	1.85	3.4
C	2	4
D	1.91	3.5
E	1.39	3.7

القياسات والفحوصات:-

في هذا البحث تم دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية والتي تشمل:

1- مقاومة الانضغاط 2- المسامية 3- الكثافة

1- اختبار مقاومة الانضغاط: [4,1]

ان الغرض من قياس مقاومة الانضغاط هي إيجاد نقطة الخضوع للمواد السيراميكية وتغيرها مع درجة حرارة حرق وضغط وكبس التشكيل. تشمل الخواص الميكانيكية قدرة الجسم السيراميكي على مقاومة التغيرات الميكانيكية الخارجية المؤثرة عليه، وهي مفيدة جدا" لمعرفة إمكانية تحمل المواد السيراميكية اذا ما تعرضت إلى اجهادات من مؤثرات خارجية وخاصة عند النقل من مكان لآخر أو إذا سقطت على الأرض نتيجة الاستخدام

كذلك تعتبر الخواص الميكانيكية مقياساً للتزجيج والتلييد الذين يحدثان نتيجة الحرق لذلك فان مقدارها يعتمد على التركيب الكيميائي للمواد الخام التي تستخدم في الصناعة وعلى ظروف التشكيل ودرجة حرارة الحرق وعوامل أخرى.

بصورة عامة نلاحظ إن مقدار القوى الميكانيكية للمواد الصلبة المقاسة عملياً أقل بكثير من مقدارها نظرياً لأن المقدار النظري يأخذ المادة بشكلها المثالي من حيث التركيب وبذلك فان مقدار القوة لكل أشكال السيراميك نظرياً أكثر بكثير من مقدار القوى الميكانيكية المحسوبة عملياً.

تعتبر مقاومة الانضغاط من الخواص الميكانيكية المهمة وهي تمثل مقدرة الجسم السيراميكي على مقاومة الأحمال والأثقال المسلطة عليه. تم استخدام مكبس هيدروليكي يدوي في هذا الاختبار، وتم تعريض العينات إلى ضغط ثابت ونستمر بعملية الضغط إلى حين حدوث الفشل ثم نحسب مقدار مقاومة الانضغاط لكل عينة بإعتماد العينة التالية :-

$$\delta = 2p / \pi . D . T$$

حيث:

δ = مقاومة الانضغاط .

P = الحمل المسلط .

T = سمك العينة .

D = قطر العينة .

2- المسامية: [3,1]

لقد استخدم طريقة أرخميدس لحساب المسامية الظاهرية، تعتبر المسامية ونسبة امتصاص الماء من عوامل السيطرة النوعية على عمليات التصنيع لتقدير مختلف العوامل الناتجة في المادة السيراميكية النهائية وتمثل المسامية نسبة احتواء الجسم السيراميكي من المسامات المفتوحة إلى حجم النموذج، وتعتمد خاصية المسامية على عاملين هامين يتأثران بهما تأثيراً مباشراً " هما عملية التلييد وعملية تكون المسالك والفجوات بسبب الغازات المتحررة .

$$(A.B) = (Ws - Wd / Wi) * 100 \%$$

حيث: Ws وزن النموذج وهو رطب .

Wd وزن النموذج وهو جاف .

Wi وزن النموذج وهو مغمور في الماء .

3- الكثافة:-

تم حساب كثافة النماذج بعد عملية التلييد بالعلاقة التالية:

$$\text{Density} = Wd / (Ws - Wi)$$

حيث:

Wd: وزن النموذج وهو جاف.

Ws: وزن النموذج وهو رطب.

Wi: وزن النموذج وهو مغمور في الماء.

النتائج و المناقشة:-

تم درج قياسات مقاومة الانضغاط للنماذج الخمسة المصنعة من إضافة الزجاج (soda line glass) بنسب مختلفة إلى الزركونيا في الحالة الأولى ونفس العدد من النماذج للحالة الثانية المتمثلة بإضافة البايركس بنسب مختلفة إلى الزركونيا والجدولين (6,7) يوضحان ذلك.

وعند دراسة تغير مقاومة الانضغاط للنماذج الخمسة الأولى كدالة للنسب المئوية المضافة من الزجاج (soda line glass) من خلال الشكل البياني (1) نلاحظ زيادة مقاومة الانضغاط بزيادة نسبة الزجاج ووصولها إلى قيمة ثابتة تقريبا ($34 N/m^2$) عند نسب الزجاج البالغة 8 % و 10 %.

أما بالنسبة لمقاومة الانضغاط للنماذج الخمسة الأخرى، المضاف لها البايركس بدلا من الزجاج فإننا نلاحظ أيضا من الشكل (2) زيادة مقاومة الانضغاط بزيادة نسبة البايركس ووصولها إلى قيمة ثابتة تقريبا ($27.2 N/m^2$) عند نسب البايركس 8 % و 10 %، لكن الملاحظ أن قيم مقاومة الانضغاط لنماذج إضافة البايركس هي أقل بشكل عام من مثيلاتها لنماذج إضافة الزجاج.

ولقد تم قياس الكثافة والمسامية والامتصاصية لجميع النماذج السابقة والجدولين (8,9) يظهران القيم المقاسة. ويبين الشكل (3) تغير الكثافة كدالة للنسبة المئوية المضافة من الزجاج (soda line glass) للنماذج الخمسة الأولى حيث نجد زيادة الكثافة بزيادة نسبة الزجاج المضاف. وكذلك نجد زيادة الكثافة مع زيادة النسبة المئوية المضافة من البايركس للنماذج الخمسة الأخرى في الشكل (4) ولكن قيم الكثافة هنا أقل مما هي من مثيلاتها لنماذج الزجاج المضاف. ويبين الشكلين السابقين (3,4) نفسيهما كذلك تغير قيم الامتصاصية والمسامية لنماذج المجموعتين ويظهر بشكل عام نقصان قيم الامتصاصية والمسامية بزيادة النسب المئوية المضافة لكلا المجموعتين من نماذج (زركونيا + زجاج soda line glass) ونماذج (زركونيا + بايركس)، مع اختلاف كون قيم الامتصاص والمسامية لنماذج (زركونيا + زجاج) هي أعلى دائما من مثيلاتها لنماذج (زركونيا + بايركس) وحصول ثبات نسبي لقيم المسامية المقاسة لنماذج (زركونيا + بايركس) عند نسب 4 % - 8 % من البايركس المضافة.

الاستنتاجات:

أمكن الاستفادة من تلييد مساحيق سيراميكية ذات درجات انصهار عالية (الزركونيا) ب مواد سيراميكية ذات درجات انصهار واطئه، فعند خلط الزركونيا مع الزجاج والبايركس مع الزركونيا يتكون طور سائل يتغلغل بين الحدود الحبيبية يؤدي إلى تكوين طور زجاجي يقوم بربط حبيبات المادة السيراميكية عن طريق إملء الفراغات ما بينها [2].

إن زيادة نسب مقاومة الانضغاط لنماذج (زركونيا + زجاج soda line glass) عن مثيلاتها لنماذج (زركونيا + بايركس) يعود إلى احتواء الزجاج على أكاسيد السليكون والكالسيوم والصوديوم والبوتاسيوم ووجود مثل هذه المواد إضافة إلى زيادة نسبة الصودا في الزجاج تجعله غير مقاوم للحرارة وتنخفض المقاومة الكيميائية كما وتقل مقاومته للحرارة للفجائية مما يسهل انتشار الطور السائل (الزجاجي) محدثاً تغيرات في الحجم الحبيبي كنتيجة لتكون روابط وجسور بين الحبيبات عبارة عن أواصر تساهمية تعمل على ربط الحبيبات بقوة عالية ويزداد تماسكها وتبلورها عند التبريد.

وبناءً على الاستنتاجات أعلاه وانتشار الطور السائل بشكل جيد بين الحبيبات لنماذج (زركونيا + زجاج) عما هو عليه لنماذج (زركونيا + بايركس) فإن ذلك يساعد كثيراً في التقليل من عدد المسامات وزيادة الامتصاصية، كما أن اختلاف الأحجام الحبيبية للأطوار المختلفة المتولدة يسهم في انتشار الحبيبات الصغيرة بين الحبيبات الكبيرة مما يظهر هذا الفرق في قيم المسامية والامتصاصية لكلا النوعين من النماذج موضوع البحث.

الجدول (6) يبين مقاومة الانضغاط للنماذج المتكونة من (زركونيا + زجاج soda line glass)

النموذج	الزجاج %	الزركونيا %	مقاومة الانضغاط (N/m^2)
A	2	98	20
B	4	96	28
C	6	94	32
D	8	92	34
E	10	90	34

الجدول (7) يبين مقاومة الانضغاط للنماذج المتكونة من (الزركونيا + الباييركس)

النموذج	البايركس %	الزركونيا %	مقاومة الانضغاط (N/m^2)
A	2	98	16
B	4	96	22.4
C	6	94	25.6

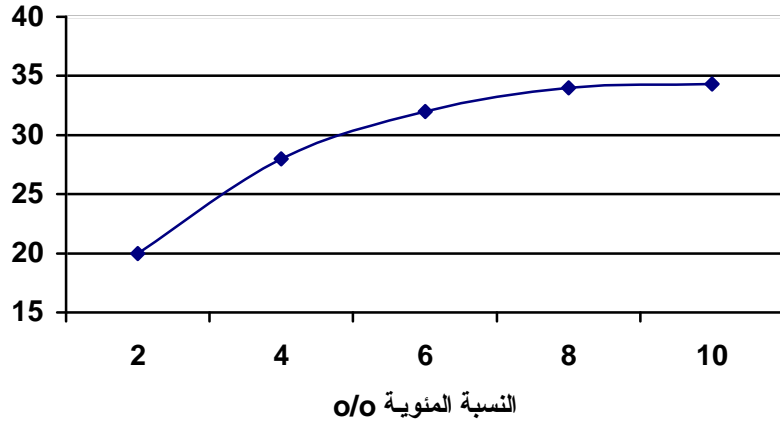
D	8	92	27.2
E	10	90	27.2

الجدول (8) يوضح الكثافة والمسامية والامتصاصية للنماذج المتكونة من (زركونيا + زجاج)

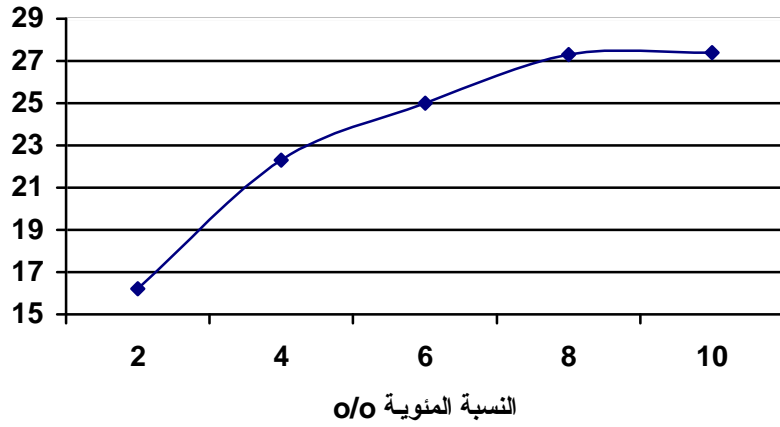
النموذج	الكثافة (gm/cm^2)	المسامية %	الامتصاصية %	نسبة الزجاج %
A	3.3	38	10	2
B	3.6	30	8	4
C	3.8	22	5	6
D	4.7	12	3	8
E	5.7	3	0.5	10

الجدول (9) يوضح الكثافة والمسامية والامتصاصية للنماذج المتكونة من (زركونيا + بايركس)

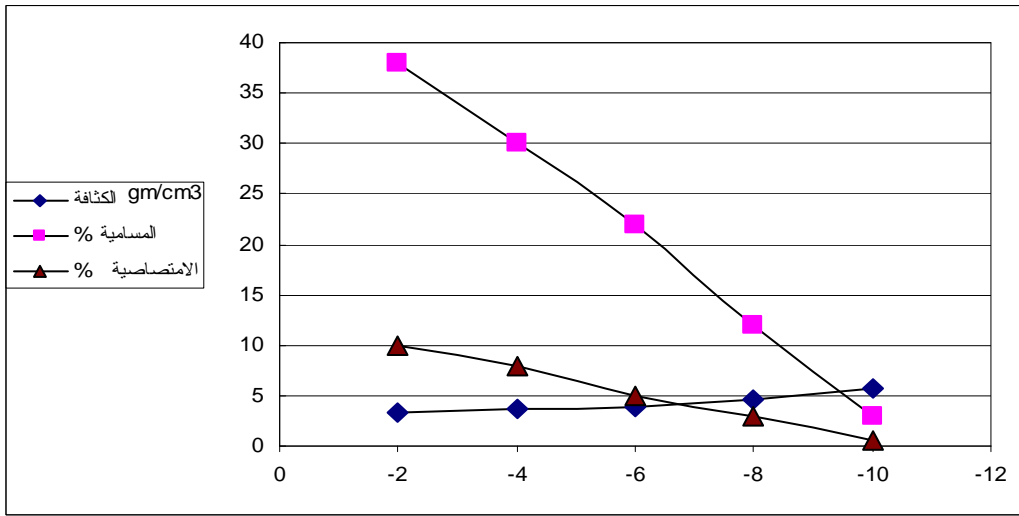
النموذج	الكثافة (gm/cm^2)	المسامية %	الامتصاصية %	نسبة الباييركس %
A	3.3	39	7	2
B	3.4	30	6	4
C	3.4	30	5	6
D	3.5	30	4	8
E	3.7	20	3.5	10



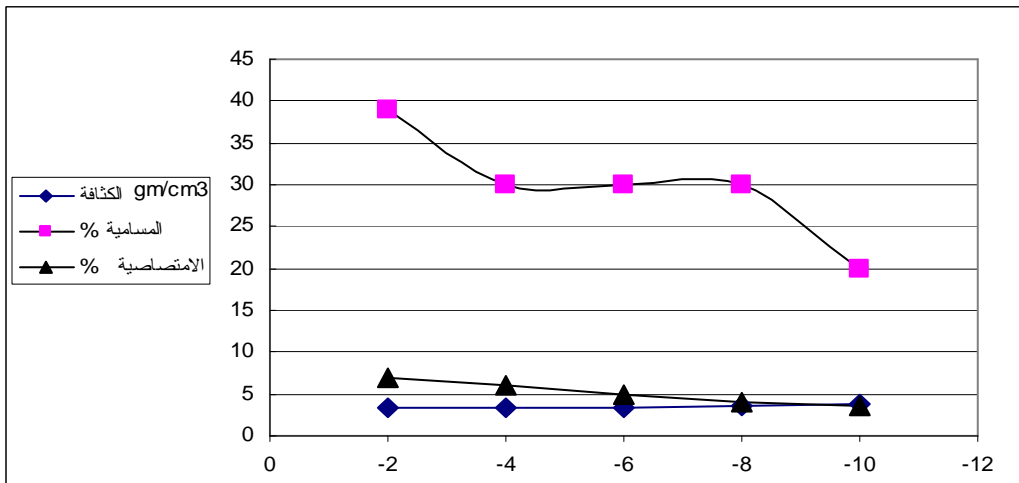
الشكل (1) يوضح قيمة مقاومة الانضغاط كدالة للنسبة المئوية لكمية الزجاج (soda line glass) المضافة للنموذج



الشكل (2) يوضح قيمة مقاومة الانضغاط كدالة للنسبة المئوية لكمية البايركس المضافة للنموذج



الشكل (٣) يوضح قيمة كل من الكثافة و المسامية و الامتصاصية كدالة للنسبة المئوية للزجاج المضافة للزركونيا



الشكل (٤) يوضح قيمة كل من الكثافة و المسامية و الامتصاصية كدالة للنسبة المئوية للبايركس المضافة للزركونيا

References

- 1- Chiang, Y.M., Birnie, D., Kingery, W.D. Physical ceramics, principles for ceramic science and engineering, John & Sons, New York, 1997.
- 2- Canova, I. C. Liquid phase composition effect on the sintering and electrical conductivity of zirconia- Yttria, M.S. thesis, Dept. Engenharia de Materials, Universidade Federal de São Carlos- SP, Brazil, 1998.
- 3- Kingery, W.D., J. Appl. Phys. V. 30, N.3, p.306, 1959.
- 4- Cahn, J.W., Head, R.B., J. Am. Ceramic Soc., V. 53, N.7, p.406-409, 1970.