

دراسة تأثير اضافة مادة الزركونيا على بعض الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبورسلين

أ.د. محمد حيدر الطائي* أ.م.د. فاضل عطية جواد* م.م. حسين علاء جابر*

تاريخ التسلم: 2008/8/19
تاريخ القبول: 2008/11/13

الخلاصة

يتضمن هذا البحث دراسة تأثير اضافة مادة الزركونيا (ZrO_2) بنسب وزنية مختلفة % (5,10,15,20) الى نماذج بورسلينية متكونة من المواد التالية (كاؤولين دويخلة، رمل زجاج ارضمة، فلدسبار البوتاسيوم و كاربونات الكالسيوم). ولقد تمت دراسة تأثير نسب الإضافة على بعض الخواص الفيزيائية مثل (التقلص الخطي، الكثافة الحجمية، المسامية الظاهرية وامتصاصية الماء) والميكانيكية مثل (صلادة فيكرز ومقاومة الشد غير المباشرة). وقد تم التوصل إلى ان اضافة الزركونيا بنسبة لا تزيد عن (10%) تعمل على تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للنماذج البورسلينية وبدرجة اكبر على مقاومة الشد غير المباشرة.

الكلمات المرشدة: البورسلين؛ إضافة الزركونيا؛ مقاومة الشد غير المباشرة؛ صلادة فيكرز

Effect of Zirconia Addition on Some Physical and Mechanical Properties of Porcelain

Abstract

This research includes the study of the effect of zirconia (ZrO_2) addition in a different weight percentages (5,10,15,20)% to porcelain samples formed from (Duekhla Kaolin, Ardima Sand, Feldspar Potash and Calcium Carbonate). We studied effect of zirconia addition on some physical properties as (Linear shrinkage, bulk density, apparent porosity and water absorption) and mechanical properties as (Vickers hardness and indirect tensile strength). The results shown that the zirconia addition in a percentage not increase (10%) have been enhanced the physical and mechanical properties of porcelain samples especially in indirect tensile strength.

المقدمة

العناصر اللامعدنية وتنتج بفعل الحرارة، وتصنف المواد السيراميكية بصورة عامة الى [1-3]:

تعرف المواد السيراميكية بأنها مركبات لا عضوية ولا معدنية ناتجة عن اتحاد العناصر المعدنية مع بعض

وبسبب الخواص العزلية الكهربائية الجيدة لبعض أنواع السيراميك استخدم في مجالات تصنيع القطع الخاصة بأجزاء الدوائر الكهربائية وفي محطات توليد الطاقة الكهربائية، وتستخدم كذلك في التطبيقات التي تستفيد من خموليته الكيميائية ومقاومته لتأثير الحوامض والقواعد كبناء أحواض أنتاج الحوامض، وبسبب خواصه الميكانيكية والفيزيائية المميزة استخدم السيراميك في صناعة الأجزاء المعوضة للعظام وكذلك في ترميم الأسنان. وتستخدم كذلك في التطبيقات الفضائية بسبب تحملها درجات حرارية عالية [6،5].

البورسلين

البورسلين هو منتج سيراميك صلد ابيض شبه شفاف كتيتم يسمى أحيانا الخزف الصيني أو المنتجات البيضاء (White Wares) يصنف اغلب الأحيان على انه أنقى وأصفى مركبات السيراميك التقليدي. و البورسلين خليط من مواد تتركب بصورة أساسية من خامات الكاؤولين والفلدسبار وبعض العناصر الأخرى ويتميز بمقاومة الخدش وصلادة عالية وغالباً ما يكون مزججاً وله مقاومة جيدة للظروف البيئية وهو على نوعين رئيسيين هما [8،7]:

- البورسلين الصلد (Hard Porcelain)

- البورسلين الطري (Soft Porcelain)

اذ ان البورسلين الصلد يحتوي على كاؤولين أكثر من 70% وفلدسبار اقل من 30% ويحرق بدرجة حرارة أعلى مقارنة بالبورسلين الطري، ويتميز البورسلين الصلد بالمقاومة الميكانيكية العالية وصفات العزل الجيدة ومقاومة المواد الكيميائية والتشظي لذا فهو يصلح لصنع العوازل ومعدات الصناعة

1. السيراميك التقليدي (Traditional Ceramics).

2. السيراميك المتقدم او الحديث (Advanced or New Ceramic).

السيراميك التقليدي يتميز بان معظمه سليكات والتركيب الدقيق له مسامي ويكون خشنا نوعاً ما وغير منتظم ومتعدد الأطوار وهو يصنع عادةً من مزج الأطين مع الفلدسبار وتليده وتزججته وهو يشمل منتجات الطين (Clay Products) وغيرها من المواد. أما السيراميك المتقدم او الحديث، فيشير الى المواد السيراميكية المنتجة بتقنيات صناعية متقدمة وهو يتميز بالنقاوة العالية والحجم الدقائقي الصغير وتوزيع حجمي ضيق والتركيب الدقيق له اكثر تجانساً و اقل مسامية من السيراميك التقليدي وهو يتضمن الكاربيدات والنتريدات والبوريدات والاكسيدات والسليسيديات والفرايت وغيرها من المواد [4،1].

ان لتقدم العلم والتكنولوجيا الأثر الكبير في تطوير المنتجات السيراميكية وان سبب انتشار هذه الصناعة في انحاء كثيرة من العالم هي النواحي الجمالية والصناعية لهذه المواد وكذلك توفر مصادرها الأولية في معظم ارجاء العالم، وقد ازداد الطلب على المنتجات السيراميكية لسهولة تصنيعها وخواصها العالية، فضلاً عن قلة تكلفة البعض منها وتختلف المنتجات السيراميكية تبعاً لاستخداماتها الشائعة إذ أنها تشمل الطابوق العادي والخفيف وأنابيب صرف المياه والبلاط وصناعة الزجاج والسمنت وصناعة المواد الحاكة والحراريات،

الزجاجي ثم تزداد كمية السائل بارتفاع درجة الحرارة، وينكمش الجسم نتيجة تكوين السائل وتقل مساميته.

الجزء العملي

1. تهيئة المواد الاولية:

بالتعاون مع الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين تم جلب اطيان كاؤولين دويخلة ورمل زجاج ارضمة وكاربونات الكالسيوم اما مادة فلديسبار البوتاسيوم فقد تم الحصول عليها من كلية الفنون الجميلة وهي مادة نقية ومستوردة من شركة (Winger) البريطانية.

تم طحن المواد الاولية باستخدام طاحونة الكرات ثم أجريت بعد ذلك عملية الغزيلة وتم الحصول على حجم دقائق مقداره ($-53\mu\text{m}$) لجميع المواد الاولية.

2. تشكيل النماذج البورسلينية:

لقد تم تحضير ثلاثة نماذج بورسلينية سميت (A,B,C) وان نسب مكوناتها موضحة في الجدول (1):

تم أولاً تشكيل النماذج بدون إضافة، حيث تم اجراء عملية الخلط لمكونات كل نموذج باتباع طريقة الخلط الجاف باستعمال طاحونة الكرات ولمدة 30 دقيقة، بعدها شكلت العينات بطريقة الكبس شبه الجاف حيث تم اخذ كل خلطة عينات بوزن (8 g) واضيف اليها كمية من الماء المقطر بنسبة تراوحت بين % (9-12) وخلطت بشكل جيد، ثم كبست بواسطة مكبس هيدروليكي مستخدمين قالب مصنوع من مادة الفولاذ المقاوم للصدأ بقطر (30 mm) وقد تم تسليط ضغط كبس (25 MPa) ثم أجريت عملية التلييد بدرجة حرارة (1250°C). بعدها تم اضافة مادة

الكهربائية. أما البورسلين الطري فهو اقل صلادة وله مقاومة اقل للاجهادات الميكانيكية والمواد الكيميائية ويستعمل لصنع الأواني المنزلية و مواد الخزف التي تستعمل للزينة [8].

ومن الممكن ان نلخص بوجه عام التفاعلات التي تحدث اثناء الحرق للاجسام السيراميكية المحتوية على الطين والسليكا والمواد المساعدة على الصهر كما يلي [9]:

1. تتصاعد كمية من الماء الباقي في الجسم بعد تجفيفه من الرطوبة الممتصة من الجو الخارجي عند درجة (100°C).
2. تبدأ المعادن الطينية في التحلل عند حوالي ($450-500^{\circ}\text{C}$)، إذ تتحرر بمجموعات الهيدروكسيل الموجودة في تركيب الطين على شكل بخار.
3. تحترق المادة العضوية الموجودة بالجسم عند درجة حرارة بين ($300-700^{\circ}\text{C}$) أو حتى اعلى منها ومن المهم في هذه المرحلة ان يكون جو الفرن مؤكسداً قوياً لإتمام أكسدة الكربون إلى ثاني اوكسيد الكربون، كما تحدث في هذه المرحلة بعض التحولات البلورية لاسيما تحولات الفا- بيتا كوراتر عند درجة حرارة (573°C).
4. تبدأ مرحلة التزجج عند درجة حرارة فوق (900°C) واعتماداً على تركيب الجسم السيراميكي، اذ تتفاعل دقائق المادة المساعدة على الصهر مع مكوناته الأخرى الملامسة لها لتكوين السائل

تمثل المسامية الظاهرية النسبة بين حجم المسامات المفتوحة \ الحجم الكلي (حجم المسامات الكلية + حجم الحبيبات). وتحسب من العلاقة التالية:

$$(A.P)\% = \frac{W_s - W_d}{W_s - W_n} \times 100$$

اما نسبة امتصاص الماء فهي تمثل حجم المسامات المفتوحة التي يملؤها الماء وتحسب من العلاقة التالية [10]:

$$(W.A)\% = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

ب- الخواص الميكانيكية

تم اجراء الفحوصات التالية:

(1) الصلادة: هي احدى الخواص الميكانيكية المهمة وتشير الى مقاومة المادة للتغلغل، استخدم جهاز فيكرز المجهرى لفحص النماذج السيراميكية وذلك بسبب سهولة تصدع المواد السيراميكية، وتحسب الصلادة من العلاقة التالية [11]:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d_{av}^2}$$

حيث

P: مقدار الحمل المسلط (0.5 kgf).

d_{av} : معدل قطري المضلع الرباعي (mm).

(2) مقاومة الشد غير المباشرة: تمثل مقدرة الجسم السيراميكي على مقاومة الاحمال والانتقال المسلطة عليه وتحسب بالطريقة البرازيلية من العلاقة التالية [12]:

$$\sigma_f = \frac{2 F}{\pi h d}$$

حيث

F: القوة المسلطة (N).

الزركونيا والمثبتة جزئيا بالياتريا (ZrO_2 - $5.4\% Y_2O_3$) بنسب وزنيه مختلفة (20,15,10,5)% الى النماذج الثلاثة وتم تشكيل العينات بنفس الطريقة السابقة.

3. القياسات

أ- الخواص الفيزيائية

تم اجراء الاختبارات التالية:

(1) نسبة التقلص الخطي: تصف هذه الخاصية حساسية الأطيان تجاه عملية الحرق وتحسب من العلاقة التالية:

$$(L.Sh)\% = \frac{L_o - L}{L_o} \times 100$$

حيث

L_o : طول النموذج قبل التلييد (mm).

L: طول النموذج بعد التلييد (mm).

(2) الكثافة الحجمية: وهي النسبة بين الكتلة والحجم الكلي الذي يتضمن (حجم حبيبات المادة + حجم المسامات المغلقة والمفتوحة). وتحسب من العلاقة التالية:

$$(B.D) = \frac{W_d}{W_s - W_n} \times D$$

حيث

D: كثافة الماء المقطر (1 g/cm^3).

W_d : وزن النموذج وهو جاف (g).

W_s : وزن النموذج وهو مشبع بالماء (g).

W_n : وزن النموذج وهو مغمور ومعلق بالماء المقطر (g).

(3) المسامية الظاهرية ونسبة امتصاص الماء:

الظاهرية وامتصاصية الماء للنماذج (A,B,C) على التوالي. حيث نلاحظ ان عند اضافة (5%) من مادة الزركونيا للنموذج (A) فان المسامية الظاهرية سوف تنخفض من (4%) الى (0.8%) وكذلك امتصاصية الماء سوف تنخفض من (1.6%) الى (0.3%). اما بالنسبة للنموذج (B,C) فان النسبة القليلة من الاضافة لمادة الزركونيا ولغاية (10%) ادت الى خفض المسامية الظاهرية وامتصاصية الماء حيث بالنسبة للنموذج (B) فقد انخفضت المسامية الظاهرية من (4.6%) الى (3.9%) وامتصاصية الماء من (1.8%) الى (1.5%) وبالنسبة للنموذج (C) فقد انخفضت المسامية الظاهرية من (17.6%) الى (16.6%) وامتصاصية الماء من (8.5%) الى (7.5%) ويعزى سبب هذا الانخفاض في المسامية وامتصاصية الماء للنماذج الثلاثة (A,B,C) الى احتمالية تكوين اطوار جديدة متمثلة بظهور طور الزركون ($ZrSiO_4$) وهذه الاطوار من شأنها ان تعمل في تقليل اعداد المسامات وزيادة التماسك بين الدقائق للنموذج.

ولكن عند زيادة نسبة الزركونيا الى اكثر من (5%) في النموذج (A) والى اكثر من (10%) في النموذج (B,C) نلاحظ ان كل من المسامية الظاهرية وامتصاصية الماء سوف تزدادان وقد يعزى سبب ذلك الى نقصان في محتوى السليكا والمواد المساعدة على الصهر (الفلدسبار وكاربونات الكالسيوم) والتي سببت انخفاض في محتوى الطور السائل الزجاجي علاوة على ان درجة حرارة التلييد ($1250^{\circ}C$) اصبحت غير كافية لتلييد النماذج (A,B,C) وذلك لارتفاع نسبة الزركونيا التي

d: قطر النموذج (mm).

h: سمك النموذج (mm).

النتائج والمناقشة

1. تأثير اضافة الزركونيا على الخواص الفيزيائية

الشكل (1) يوضح التقلص الخطي للنماذج (A,B,C) مع تغير نسبة الاضافة لمادة الزركونيا. ويظهر من الشكل حصول زيادة طفيفة بمقدار التقلص الخطي مع زيادة نسبة الاضافة لمادة الزركونيا ولجميع النماذج (A,B,C) وسبب ذلك ان مادة الزركونيا تمتلك حجم دقائق صغير جدا مقداره ($5\mu m$) ويزيادة الاضافة لمادة الزركونيا في النماذج (A,B,C) يؤدي الى زيادة في محتوى الدقائق الناعمة التي تعمل على ملء الفراغات بين الدقائق وحصول تقارب لمراكز الحبيبات مع بعضها وبالتالي زيادة في مقدار التقلص.

الشكل (2) يوضح تأثير اضافة مادة الزركونيا على الكثافة الحجمية للنماذج (A,B,C). ونلاحظ من الشكل حصول زيادة مستمرة للكثافة الحجمية مع زيادة نسبة الاضافة لمادة الزركونيا وبالعلاقة تكاد تكون خطية ويعود سبب ذلك الى ارتفاع كثافة مادة الزركونيا والتي تبلغ حوالي ($6 g/cm^3$) وكما زادت نسبة الزركونيا في النماذج فانها تؤدي الى زيادة الكثافة علاوة على زيادة محتوى الدقائق الناعمة نتيجة الاضافة والتي تؤدي الى حدوث نقصان في الحجم نتيجة لزيادة في مقدار التقلص.

ويوضح الشكلان (3) و(4) تأثير

اضافة مادة الزركونيا على المسامية

الحراري بين السليكا والاطوار المتكونة من اضافة مادة الزركونيا.

الاستنتاجات

- يمكن تلخيص أهم ما توصلت اليه الدراسة الحالية بالنقاط التالية:-
1. ان اضافة الزركونيا بنسبة لا تزيد عن (10%) تعمل على تحسين الخواص الفيزيائية للنماذج البورسلينية.
 2. ان زيادة المسامية تؤدي الى نقصان متانة الجسم السيراميكي اي نقصان في خصائصه الميكانيكية.
 3. لم تتأثر قيمة الصلادة بشكل كبير مع زيادة نسبة الاضافة لمادة الزركونيا.
 4. تتحسن مقاومة الشد غير المباشرة للنماذج البورسلينية عند اضافة مادة الزركونيا اليها.
 5. وجد ان افضل نسبة اضافه لمادة الزركونيا للخلطة (A) هي (5% ZrO_2) وللخلطة (B,C) هي (10% ZrO_2) لانها اعطت افضل الخواص.

المصادر

- [1] Barsoum, M.W., "Fundamentals of Ceramics", Drexel University, (1997).
- [2] Rahaman, M.N., "Ceramic Processing", CRC Press by Taylor & Francis Group, New York, (2007).
- [3] Callister, W.D., JR., "Materials Science and Engineering An Introduction", 6th edition, John Wiley and Sons, INC, New York, (2003).
- [4] علي، ذكرى مهدي، "دراسة تأثير متغيرات عملية التصنيع على العلاقة بين مقاومة الكسر ومتانة الكسر للمواد

تمتاز بدرجة انصهار عالية مقدارها (2680°C).

2. تأثير اضافة الزركونيا على الخواص الميكانيكية

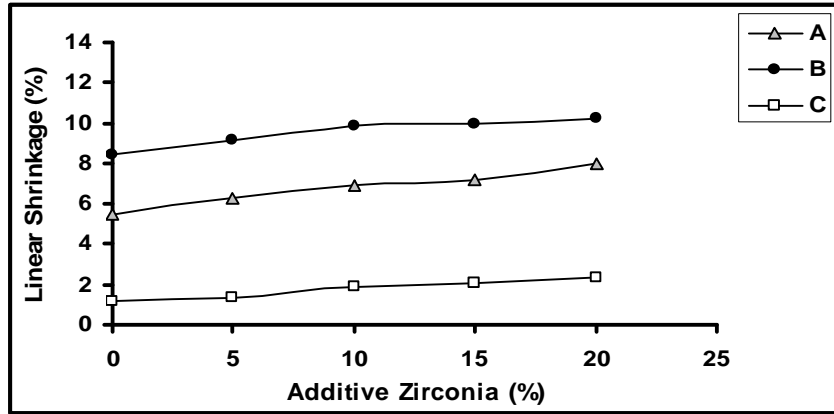
الشكل (5) يوضح تأثير الاضافة لمادة الزركونيا على فحص الصلادة للنماذج (A,B,C). حيث نلاحظ ان مقدار الصلادة للنماذج لم يتأثر بشكل كبير مع زيادة نسبة الاضافة ولغاية (15% ZrO_2) ولقد انخفضت الصلادة للخلطات بشكل واضح عند نسبة (20%) وذلك لانخفاض محتوى الطور الزجاجي فضلا عن ارتفاع نسبة المسامية.

ويوضح الشكل (6) تغير مقاومة الشد غير المباشرة مع نسبة الاضافة لمادة الزركونيا للنماذج (A,B,C). حيث نلاحظ ان النموذج (A) تزداد فيها مقاومة الشد غير المباشرة عند اضافة (5%) من مادة الزركونيا اليها واما بالنسبة للنموذج (B,C) فان مقاومة الشد غير المباشرة تزداد مع زيادة نسبة الزركونيا ولغاية نسبة (10% ZrO_2) ويعود سبب ذلك الى انخفاض المسامية فضلا على تكوين الاطوار الثانوية المقوية والمتمثلة بـ ($ZrSiO_4$) التي تؤدي الى زيادة الترابط بين الدقائق. ولكن عند زيادة نسبة الزركونيا الى اكثر من (5%) في النموذج (A) والى اكثر من (10%) في النموذج (B,C) نلاحظ انخفاض مقاومة الشد غير المباشرة وذلك بسبب تزايد نسبة المسامية واحتمال ظهور الشقوق المجهرية داخل العينة والنتيجة من اختلاف معامل التمدد

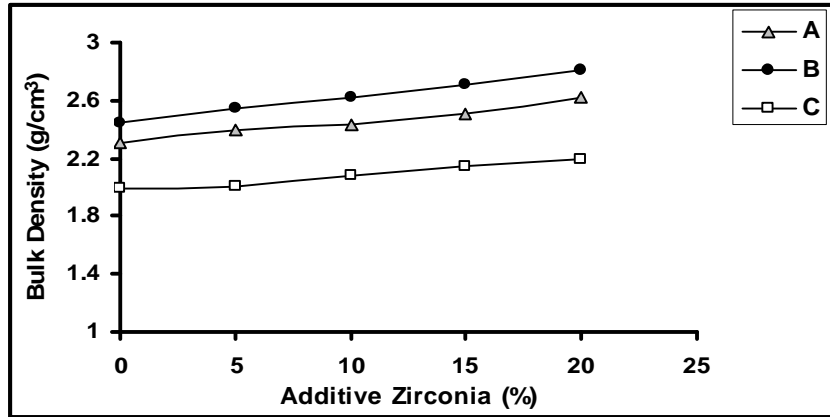
- [9] القيسي، فوزي عبد العزيز، "تقنيات الخزف والزجاج"، الطبعة الأولى، دار الشروق للنشر والتوزيع، عمان، (2003).
- [10] Ryan, W., Radford, C., "White Wares", Production, Testing and Quality control, The Institute of Ceramics pergamon press. U.K., (1987).
- [11] الحيدري، جعفر، "اختبارات المواد الهندسية"، دائرة هندسة المواد والمعادن/ جامعة بقاء التطبيقية، (2004).
- [12] احمد، زهراء صلاح، "دراسة ظروف التشكيل على الخواص الفيزيائية لمادة سيراميكية"، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، (2005).
- السيراميكية"، اطروحة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، (1999).
- [5] Ryan, W. & Fric, C., "Properties of Ceramic Raw Materials", John Wiley and Sons, INC, New York, (1967).
- [6] Grim, S.R., "The Chemistry and Physics of Clay", Ernestbeen, LTD, London, (1971).
- [7] Kingery, W.D., "Introduction to Ceramics", 2nd edition, by A Wiley Interscience Publication, (1975).
- [8] Budnikov, P., "Technology of Ceramic Materials and Refractories", 1st edition, Pergamon Press, Cambridge, (1967).

جدول (1) يوضح نسب مكونات النماذج المحضرة.

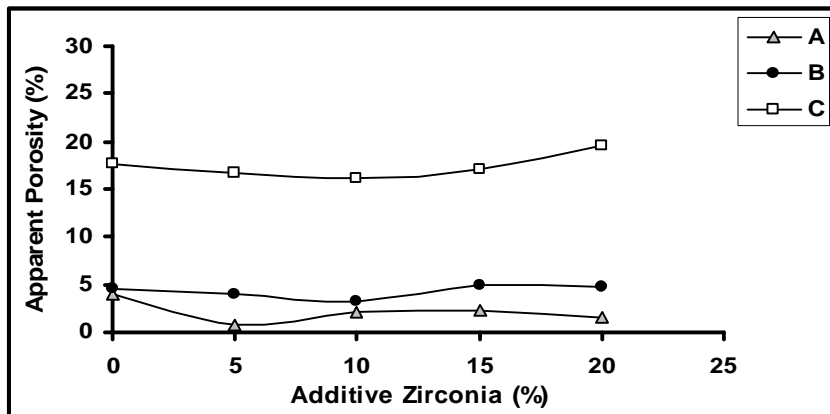
رمز النموذج	كاؤولين دويخلة	رمل ارضمة	فلدسبار اليوتاسيوم	كاربونات الكالسيوم
A	50%	25%	25%	-
B	80%	10%	10%	-
C	50%	40%	-	10%



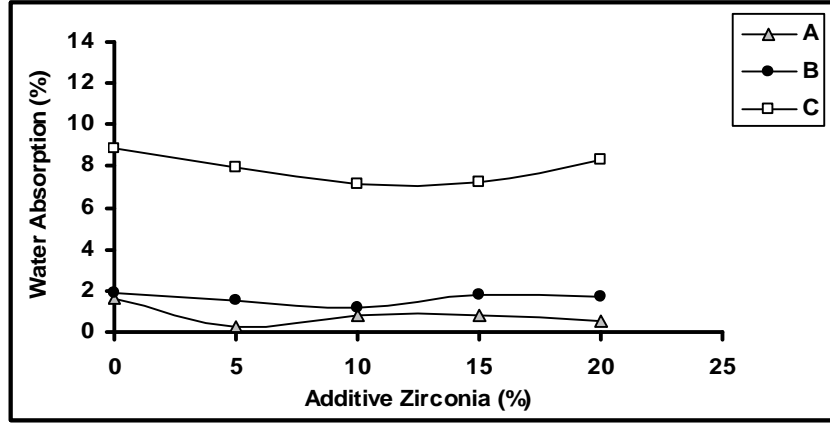
شكل (1) يوضح تغير التقلص الخطي مع نسبة اضافة الزركونيا للنماذج (A,B,C).



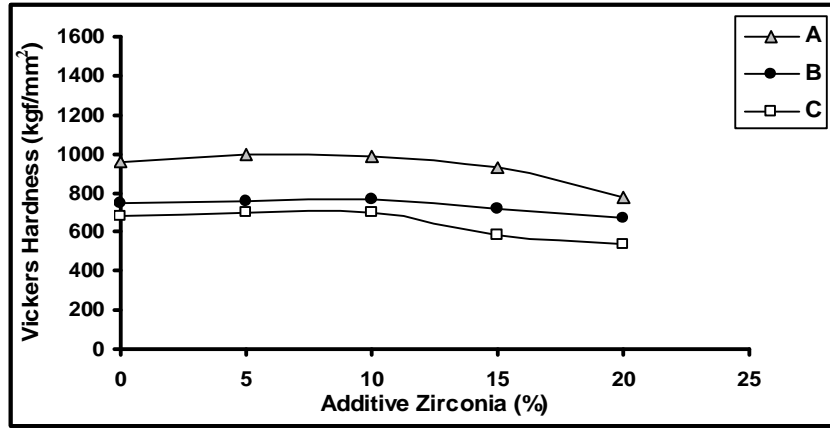
شكل (2) يوضح تغير الكثافة الحجمية مع نسبة اضافة الزركونيا للنماذج (A,B,C).



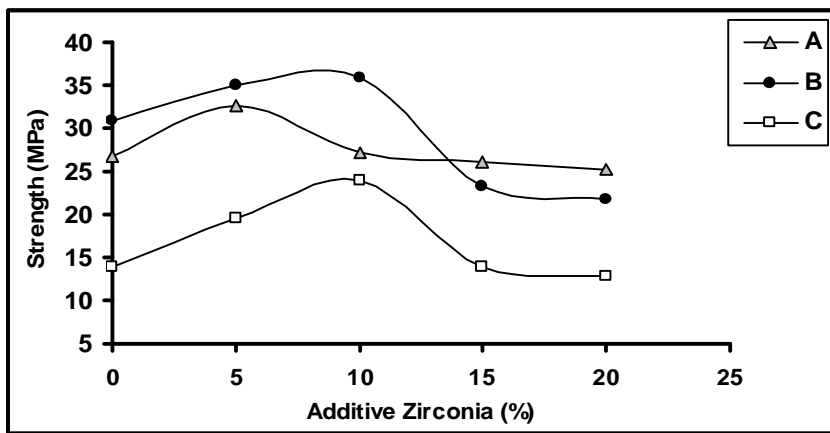
شكل (3) يوضح تغير المسامية الظاهرية مع نسبة اضافة الزركونيا للنماذج (A,B,C).



شكل (4) يوضح تغير امتصاصية الماء مع نسبة اضافة الزركونيا للنماذج (A,B,C).



شكل (5) يوضح تغير الصلادة مع نسبة اضافة الزركونيا للنماذج (A,B,C).



شكل (6) يوضح تغير مقاومة الشد غير المباشرة مع نسبة اضافة الزركونيا للنماذج (A,B,C).