

تحضير المرشحات بطريقة التحام الحبيبات السيراميكية بالطور الزجاجي

سعد بدري حسون فريد فاضل عطية جواد غازي كمال سعيد

وزارة العلوم و التكنولوجيا/ دائرة علوم المواد

الخلاصة:

تم استخدام طريقة تكنولوجيا المساحيق لتحضير مرشحات (فلتر) سيراميكية، وقد تم الحصول على مرشحات سيراميكية بمسامية متصلة interconnected porosity من خلال تصميم خلطات من مساحيق سيراميكية اعتمدت على مضافات من مساحيق الزجاج إلى السيراميك، وبذلك تم إدخال طور زجاجي interparticle glassy phase لتحقيق الالتحام بين الحبيبات المتبلورة في تركيب دقيق microstructure عالي المسامية. وقد تم تصنيع مرشحات سيراميكية من نوع السيليكا وأخرى من نوع الالومينا وتم إجراء القياسات الفيزيائية والميكانيكية مع مناقشة النتائج.

Fabrication of Filters via Welding of Ceramic Grains by Glassy Phase

ABSTRACT:

The method of powder technology has been utilized for fabrication of ceramic filters. Ceramic filters with interconnected porosity have been achieved via mixes of ceramic powders with addition of glass powders, therefore, interparticle glassy phase is introduced and act as a weld between the crystalline grains in a high porosity microstructure. Two types of ceramic filters have been produced, the first with high silica content and the other is with high alumina content. Both physical and mechanical properties has been performed and discussed.

المقدمة:

استخدامها في العزل الحراري (نظرا لكثافتها القليلة بسبب توفر حجم كبير من المسامات) وكذلك استخدامها في مراحل ترشيح المياه في المنظومات الصغيرة أو ترشيح الهواء من الغبار وغيرها. يعتمد امتصاص السوائل من قبل الجسم السيراميكي ذو المسامية العالية على كثافة السائل ولزوجته وعلى الشد السطحي لذلك السائل وكذلك يعتمد على مواصفات مسامية الجسم السيراميكي وأهمها معدل نصف قطر المسامات average pore radius.

يحظى موضوع تصنيع المرشحات (الفلتر) بأهمية كبيرة لدى الباحثين نظرا لتطبيقاته الواسعة [١-٦] في عمليات الترشيح كترشيح السوائل الكيميائية أو للحصول على مساحات سطحية واسعة ضمن حجم قليل لزيادة المساحة المتوفرة لتسريع التفاعل الكيميائي أو لإعطاء

مساحة سطحية كافية لتشجيع نمو الأحياء المجهرية في عمليات الاختبار البيولوجية. ومن التطبيقات الأخرى

يخفى أن المرشح هو العنصر الأساسي في منظومة ترشيح السوائل، لذلك يؤخذ بنظر الاعتبار مواصفات المرشح لتصميم منظومة ترشيح ومنها المسامية porosity والنفاذية permeability والمواصفات الميكانيكية وتحمل المرشح لدرجات الحرارة والجدول التالي يوضح إن المرشح السيراميكي يفوق في موضوع تحمله لدرجات الحرارة على المرشحات المصنوعة من مواد أخرى كالدائن وغيرها.

تتطلب عملية تصنيع المرشحات السيراميكية تشكيل الجسم السيراميكي وإجراء عملية تليد غير كاملة للسماح ببقاء المسامية التي تعطي للجسم السيراميكي مواصفاته كمرشح، ولكن عملية التليد غير الكاملة تعطي مواصفات ميكانيكية غير جيدة، لذلك لجأ الباحثون إلى إدخال طور زجاجي interparticle glassy phase ضمن التركيب الدقيق microstructure للجسم السيراميكي لتحسين المواصفة الميكانيكية للمرشح، حيث وجد أن الطور الزجاجي هو المسؤول عن تحسين المواصفة الميكانيكية للمرشح السيراميكي من خلال زيادة الالتحام بين الحبيبات في تركيب دقيق عالي المسامية وذو مسامية متصلة interconnected porosity.

الجانب النظري [٧-١٣]:

على ضوء نظريات التليد المعروفة نجد ان التحام دقائق المادة السيراميكية لتكوين الجسم السيراميكي وصولاً إلى جسم صلب ذو مواصفات ميكانيكية جيدة يتطلب مراعاة عوامل عديدة منها أحجام دقائق المسحوق السيراميكي particle size وجدول المعاملة الحرارية time-temperature schedule في عملية التليد. ولكن هدف البحث الرئيسي هنا الحصول على جسم سيراميكي مسامي وذو مواصفة ميكانيكية جيدة رغم وجود المسامات المفتوحة فيه لذلك تطلب إدخال الطور الزجاجي ضمن الجسم السيراميكي.

ونظراً لكون السيطرة على كمية الطور الزجاجي (الناتج من تفاعلات الأكاسيد الحامضية والقاعدية أثناء المعاملة الحرارية) لإبقاء المسامات مفتوحة مع السيطرة

الجدول (١):المقاومة الحرارية لانواع من المرشحات.

Type	Temperature resistance °C
Wool	90
Cotton	95
Polyamid	100
Polypropylene	100
Polyacrylonitrile (Orlon)	120
Polyacrylonitrile (Dralon T)	140
Polyster	150
Aramides Normex)	220
Tetrafluor-oethylene (Teflon)	260
Glass	280
Mineral Fiber, mixture	350
High quality steel fibers	450
Silicates, sintered metal, special metals and minerals مرشحات أخرى وضمنها المرشح السيراميكي	800 Up to 1000

من التطبيقات التي أخذت حيزاً واسعاً من اهتمام المختصين هو استخدام الأجسام السيراميكية ذات المسامية العالية في الجراحة التعويضية وخاصة جراحة الأسنان. إذ إن المواد السيراميكية تكون موائمة بشكل جيد عند إدخالها في النسيج العضوي الحي وتتحد معه بسهولة من خلال التحامها مع مسامات الجسم السيراميكي. ونظراً للاستقرارية الكيميائية للمواد السيراميكية في الأنسجة العضوية الحية، وكذلك للتوافقية البيولوجية مع الأنسجة المذكورة، فإن السيراميك عالي المسامية لا يتم رفضه من قبل الجسم الحي. ومن الأمور التي يتم التركيز عليها في تصنيع المرشحات السيراميكية هي تحمل الصدمة الحرارية thermal shock resistance وهي مقياس لتحمل الجسم فرق في درجات الحرارة دون حدوث تشققات مجهرية microscopic cracking resistance. ولا

والحاوية على نسب للمكونات التقريبية في الجدول (٢).

٤- ماء الزجاج: sodium silicate المذاب بالماء والمنتج من قبل معمل المصاييح - وزارة الصناعة والمعادن بنسبة $SiO_2/Na_2O \approx 2.1$ وبكثافة $1.5g/cm^3$ تقريباً.

٥- حامض البوريك H_3BO_3 : المنشأ أجنبي والمصدر شركة الراية العامة/مسبك الوزيرية.

٦- الالومينا Al_2O_3 : المنشأ أجنبي والمصدر شركة الراية العامة.

وقبل البدء بتحضير الخلطات تمت غرلة رمل الزجاج وحامض البوريك بغريبل بحجم $30\mu m$ للتخلص من الدقائق كبيرة الحجم ومن الكتل المتجمعة agglomerates.

الجدول (٢) : مكونات زجاج الصوداليم المستخدم

Materi al	Weight %	Materi al	Weight %
Na ₂ O	16.2-16.6	Fe ₂ O ₃	Max. 0.06
K ₂ O	0.3-0.4	TiO ₂	Max. 0.01
CaO	4.8-5.2	SO ₃	0.15
MgO	3.25-3.65	Cl	0.05
Al ₂ O ₃	1.35-1.55	SiO ₂	Remainder

يوضح الشكل (١) التوزيع الحجمي لدقائق الفلنت المستخدم (معدل الحجم $6.1\mu m$)، أما الشكل (٢) فيوضح التوزيع الحجمي للالومينا (معدل الحجم $18.92\mu m$). تم تحضير خلطات المساحيق بوزن النسب المطلوبة ثم إجراء عمليات الخلط. وقد تم تجربة خلطات عديدة لغرض رفع المواصفات الميكانيكية ورفع درجات حرارة التليد للحصول على سيراميك يتحمل درجة الحرارة العالية مع الإبقاء على مسامية المنتج وعدم السماح بحدوث حالة الانصهار. وقد أضيف ماء الزجاج بنسبة $5wt\%$ لتسهيل عملية التشكيل دون استخدام الكبس وإنما بالضغط الخفيف للحصول على أقراص بأنصاف أقطار

على درجة حرارة التليد المناسبة من الأمور الصعبة فقد تم اللجوء إلى فكرة جديدة في بحث تصنيع المرشحات السيراميكية الذي بين أيدينا وهو تحضير مسحوق زجاج مسيطر على درجة نعومته ثم إضافته بأوزان معلومة ضمن خلطة الجسم السيراميكي. وهذا الزجاج المذكور هو طحين زجاج من نوع soda lime glass والذي درجة انصهاره في حدود $1000^\circ C$ او حامض البوريك الذي ينصهر في المدى ($400-700^\circ C$) متحولاً إلى اوكسيد البورون ذي القوام الزجاجي.

تم تصنيع نوعين من المرشحات وهي:

أولاً:- مرشحات سيراميكية من السيليكا $\alpha-SiO_2$ (quartz).

ثانياً:- مرشحات سيراميكية من الالومينا $\alpha-Al_2O_3$ (alumina).

ووفق هذا البحث فان تصميم خلطات السيراميكية اعتمدت على تصور تصرفات المضافات من زجاج (زجاج الصوداليم و اوكسيد البوريك) أي تغاير لزوجتها أثناء عملية التليد في درجات الحرارة العالية وانتشارها بالخاصية الشعرية في التحام حبيبات تركيب الجسم السيراميكي.

الجانب العملي:

تم استخدام المواد التالية:

١- رمل الزجاج: glass sand وهي مادة السيليكا المتوفرة محلياً على شكل الكوارتز الطبيعي والتي تحتوي على SiO_2 98% تقريباً والبقية شوائب معظمها من التراب clay واكاسيد الحديد ومنشأها عراقي عادة من منطقة أرضية. وتسمى برمل الزجاج لكونه يستخدم في صناعة الزجاج في معمل الرمادي.

٢- الفلنت flint: وهو اسم عالمي يدل على خام الكوارتز ويستخدم في العراق من قبل الخزافين ليدل على رمل الزجاج المطحون.

٣- زجاج الصوداليم: soda-lime glass والتي ينتج من قبل معمل المصاييح - وزارة الصناعة والمعادن

	[g]	[g]	acid [g]
A1	50	----	5
A2	50	----	10
A3	50	----	15
A4	50	----	20
A5	50	2.5	5
A6	50	5.0	5
A7	50	7.5	5
A8	50	10.0	5

وقد صنفت المرشحات المحضرة إلى:

أولاً- المرشح السيليكي: ويحوي بصورة رئيسية على السيليكا مع بقية الإضافات الأخرى (مصادر الزجاج).
ثانياً- المرشح الالوميني: وفيه نسبة عالية من الالومينا مع وجود السيليكا في قسم من الخلطات إضافة إلى تواجد مصادر الزجاج في كل الخلطات. و الجدول رقم (٣) يوضح نسب الخلط مع درجة حرارة التلييد المستخدمة.

النتائج والمناقشة:

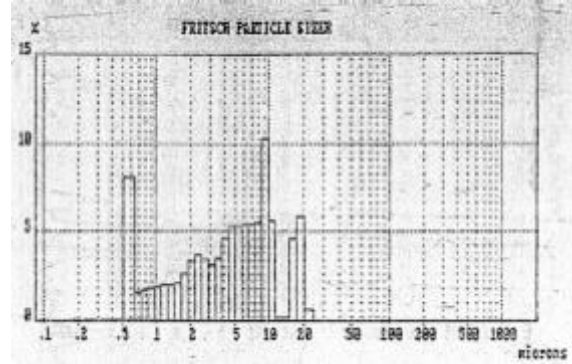
يوضح الشكلين (٤،٣) حيود الأشعة السينية (Cu-ka) المرشحات السليكية (S4) و احد المرشحات الالومينية (A4) على التوالي، ويبين الشكلين بقاء الأطوار البلورية كما هي بعد التلييد مع ارتفاع خط الخلفية background يعكس تواجد نسبة من الطور الغير بلوري يعزى إلى نسبة المضافات من الزجاج.

أما الجدول رقم (٤) يبين قيم الكثافة والمسامية الكلية التي تم الحصول عليها للنماذج. وقد تم القياس حسب المواصفة ASTM-C2083 [14] التي تعتمد مبدأ ارخميدس. أما معدل حجم المسامات الواردة في الجدول فقد تم قياسها باستخدام المجهر الضوئي وحسب الطريقة الواردة في المصدر [15] التي تعتمد على عدد من القياسات لا تقل عن مئة قياس.

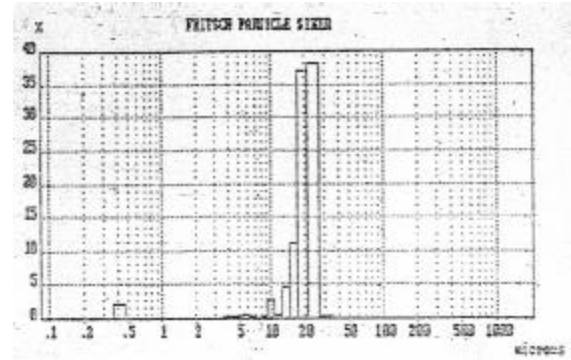
الجدول (٤): المواصفات الفيزيائية لمرشحات المصنعة.

Code	Density [g.cm ³]	Porosity vol.%	Average pore diameter [μm]
S1	1.421	30.0	20.0

تساوي 3cm تقريبا أو قطع مستطيلة بأبعاد 4.5×5.5 تقريبا. وكذلك يضاف 5wt% من الماء لتسهيل عملية التشكيل لتفادي جفاف الخلطة قبل الانتهاء من عملية التشكيل.



الشكل (١): التوزيع الحجمي لدقائق الفلنت المستخدم (معدل الحجم 6.1μm)



الشكل (٢): التوزيع الحجمي لدقائق الالومينا المستخدمة (معدل الحجم 18.92μm)

الجدول (٣): نسب الخلط للمساحيق المستخدمة للمرشحات السيراميكية.

المرشح السيليكي: حرارة التلييد 1000°C لمدة ساعة واحدة			
Code	glass sand [g]	flint [g]	soda-lime glass [g]
S1	50	---	5
S2	25	25	2
S3	---	50	1
S4	---	50	2
المرشح الالوميني: حرارة التلييد 1230°C لمدة ساعة واحدة			
code	alumina	flint	boric

(٣×٣cm). يوضح الجدول التالي قيم المواصفات الميكانيكية المذكورة.

الجدول (٥): المواصفات الميكانيكية للمرشحات المصنعة.

Code	Impact test [Kgf.m]	Compressive strength [Mpa]
S1	0.25	171
S2	0.27	302
S3	0.22	211
S4	0.23	274
A1	0.42	253
A2	0.45	269
A3	0.47	297
A4	0.49	332
A5	0.44	183
A6	0.46	279
A7	0.49	311
A8	0.51	345

وبدل الجدول المذكور على:

١- تحسين المواصفات الميكانيكية مع زيادة كثافة العينة.

٢- تحسين المواصفات الميكانيكية مع توزيع حجمي أكثر اتساعاً (عند خلط مساحيق مختلفة في الحجم الحبيبي)، وذلك لزيادة مساحة تلامس الحبيبات و تلاصقها جراء المعالجة الحرارية.

التوصيات:

أولاً: التوسع في دراسة تأثير الإضافات من الزجاج على مواصفات المرشح الفيزيائية والميكانيكية من خلال إضافة أنواع أخرى من الزجاج كزجاج البوروسيليكات borosilicate.

ثانياً: الدخول في بحوث المرشحات السيراميكية المتخصصة في تنقية المياه بالتنسيق مع وزارة العلوم والتكنولوجيا / دائرة معالجة المياه.

S2	1.468	29.3	18.5
S3	1.639	24.4	18.0
S4	1.684	27.0	17.0
A1	1.253	29.3	17.1
A2	1.321	30.5	16.1
A3	1.405	30.9	15.2
A4	1.624	31.5	13.1
A5	1.552	30.8	15.3
A6	1.613	29.7	14.7
A7	1.689	28.8	14.0
A8	1.772	27.8	12.8

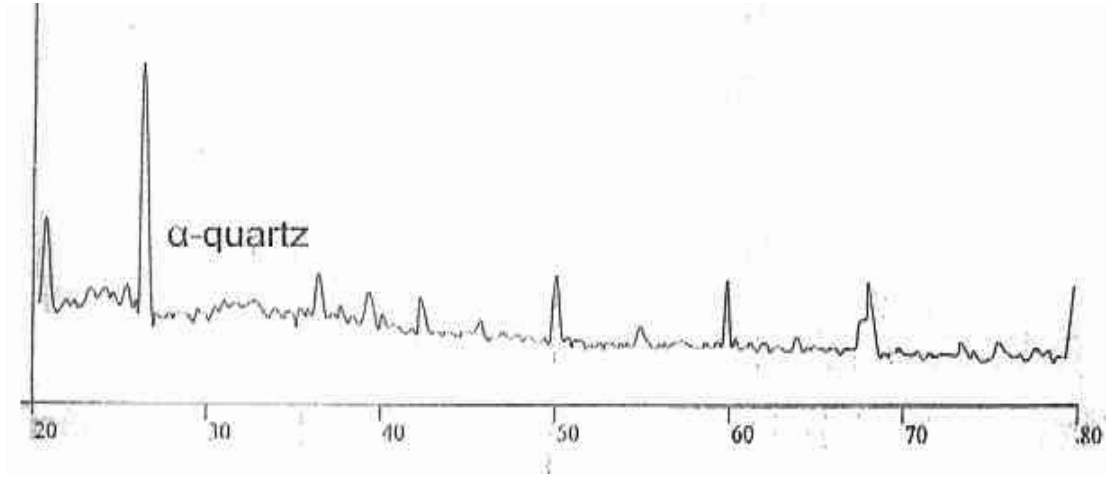
يمكن الخروج بالاستنتاجات التالية من الجدول أعلاه:

١- تعتمد قيم الكثافة الناتجة على التوزيع الحجمي للمساحيق وتزيد عند انخفاض معدل حجم الدقائق حيث أن تناقص كمية رمل الزجاج من S1 إلى S2 أدى إلى زيادة الكثافة ونفس الحالة عند إضافة الفلنت في العينات A5-A8.

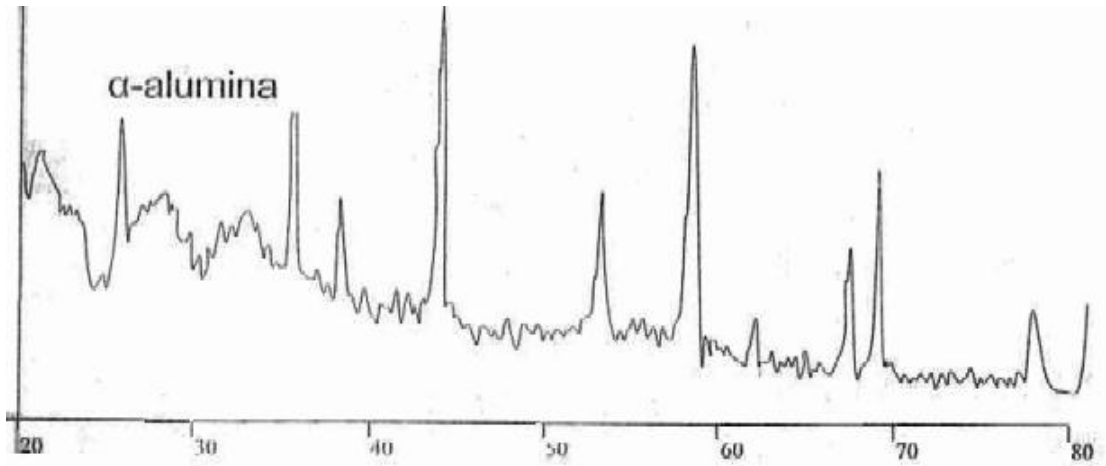
٢- يمكن تقليل نسبة الزجاج عندما يقل معدل أحجام الدقائق كما يلاحظ مع العينات S1-S3.

٣- تزداد الكثافة عند زيادة نسبة الزجاج لمدى معين كما يلاحظ من مقارنة العينات A1-A4.

لم يتم التمكن من قياس الصلادة لنماذج المرشحات السيراميكية لاستحالة الحصول على سطح ناعم صقيل لغرض إجراء هذا الاختبار ولكن تم قياس مواصفات ميكانيكية أكثر أهمية بالنسبة لموضوع المرشحات وهي تحمل الصدمة impact test وتحمل الانضغاط compressive strength لكونها ذات أهمية عند وضع المرشح في منظومة ترشيح حيث يتطلب حمل المرشح لظروف الصدمة والانضغاط بمدى معقول تلافياً لحدوث تصدع في المرشح وقد وجد أن هذه القيم قريبة من مثيلاتها لطابوق البناء. تم قياس تحمل الصدمة باستخدام جهاز (Avery-Denison, England) لعينات بأبعاد (12×1×1cm) علماً أن سرعة الصدمة هي (3.46m/s). أما قياس تحمل الانضغاط فقد اجري باستخدام جهاز (Shimadzu, Japan) لعينات بإبعاد



الشكل (٣): حيود الأشعة السينية لأحد المرشحات السيليكية (S4).



الشكل (٤): حيود الأشعة السينية لأحد المرشحات الالومينية (A4).

REFERENCES:

[1]: Xinwen Zhu, Dongliang Jiang and Shouhong Tan, "Improvement in the strength of reticulated porous ceramics by vacuum degassing", Materials Letters

Volume 51, Issue 4 , November 2001, Pages 363-367

[2]: Xiandong Sui and Xiaorong Huang, "The characterization and water purification behavior of gradient ceramic membranes", Separation and Purification

Technology, Volume 32, Issues 1-3, 1 July 2003, Pages 73-79

[3]: Junichi Takahashi, Maya Natsuisaka and Shiro Shimada, "Fabrication of cordierite–mullite ceramic composites with differently shaped mullite grains, Journal of the European Ceramic Society, Volume 22, Issue 4 , April 2002, Pages 479-485

[4]: V. Beltran, A. Escardino, C. Feliu and Ma Rodrigo; "Liquid Suction by Porous Ceramic Materials"; Br. Ceram. Trans. J.; 87, p64, 1988.

[5]: H. Karsten, Munster; "Modern Filter Media and their use in Dust Filters"; Interceram, NR4, p406, 1979.

[6]: A. Slosarczyk, H. Zak, A. Towarnika;"Porous Ceramics for Dental Surgery"; Interceram, NR2, p35, 1985.

[7]: J.C. Knight and T. F. Page, "Mechanical Properties of Highly Porous Ceramics, Part I: Modulus of Rupture and Fracture Toughness"; Br. Ceram. Trans. J., 85, p27, 1986.

[8]: J.C. Knight and T. F. Page, "Mechanical Properties of Highly Porous Ceramics, Part II: Slow Crack Growth and Creep"; Br. Ceram. Trans. J., 85,p66,1986.

[9]: P. Boch, J. C. Glandus; "Porosity Effects on Mechanical Properties of Ceramics";Interceram NR3,p37, 1984.

[10]: Saad B.H. Farid; "Sintering and Microstructure Development of α Cristobolite», Ph.D. Thesis; Chp.1; University of Baghdad,1998.

[11]: R. Pampush, "Ceramic Materials, an Introduction to their Properties", p.119, PWN- Polish Scientific Publishers, Warszawa,1976.

[12]: S. Boskovic; "The Influence of Liquid Phase Amount on the Densification of Si₃N₄- Base Ceramics";In " Sintering-Theory and Practice", (Proceeding of the 5th International round Table Conference on Sintering,1981); Edited by D. Kolars, S. Pejovnik and M. M. Ristic, Elsevier Scientific Publishing Company, p245, 1982.

[13]: A. I. Bereznoi; Glass Ceramics and Photo-Sitalls; Chp. IV; Plenum Press; NY; 1970.

[14]: ASTM E – C2083; "Standard Test Method for Apparent Porosity, Water Absorption, Specific Gravity and Bulk Density of Burned refractory brick and shapes by boiling water::; Dec (1983)7.

[15]: J. C. Wurst and J A. Nelson, "Lineal Intercept Technique"; J. Amer. Ceram. Soc. 55, p109, 1972