

إمكانية تشغيل السيراميك المحضر مع نسبة عالية من الزجاج

سعد بدري حسون فريد فاضل عطية جواد غازي كمال سعيد

وزارة العلوم و التكنولوجيا / دائرة علوم المواد . بغداد - العراق

الخلاصة

استخدمت طريقة تكنولوجيا المساحيق في تصنيع سيراميك قابل للتشغيل، وعلى ضوء مبادئ سيراميك الزجاج اجريت إذابة جزئية لأطوار بلورية ضمن قوام زجاجي للسيراميك المحضر بينما صار الجزء غير الذائب مسؤولاً عن مواصفة إمكانية التشغيل بعدد القطع الاعتيادية وبذلك تم الاستغناء عن الصهر الكامل لخلطة المساحيق بقوالب خاصة واجراء عملية اعادة التبلور . وقد تم تحضير نوعين من السيراميك القابل للتشغيل بنجاح أولها يحتوي على نسبة عالية من الالومينا والثاني يحتوي على نسبة عالية من السيليكا، وتم إيراد جداول مقارنة بمواصفاتها.

Abstract

The method of powder technology has been utilized in fabrication of machinable ceramics by the approach of glass-ceramic principles. The crystalline ceramic phases partially dissolved by host glass while the undissolved part remain responsible for the machinability by the usual cutting tools. Thus avoiding the unnecessary use of special dies to cast fully melted composition and initiate recrystallization process. Two types of machinable ceramics have been successfully prepared, the first with high silica content and the other with high alumina content. A comparison of their properties and discussed.

الأبعاد المطلوبة مع زيادة في كثافتها. يمكن استثمار هذه الطريقة في صناعة القطع السيراميكية ذات الأشكال البسيطة ولعملية إنتاج روتينية، ولكن عند الحاجة إلى قطع سيراميكية معقدة الأشكال تزداد كلفة صناعة القوالب الخاصة وتزداد صعوبة تصميم وتصنيع هذه القوالب كما إن حدوث تغيير في مواصفات المساحيق السيراميكية المستخدمة يؤدي إلى ضرورة تصميم وصناعة قوالب جديدة، وفي أحيان كثيرة تصبح هذه العملية غير مفيدة للتصاميم المعقدة لكونها تؤدي إلى الحصول على قطعة سيراميكية مكبوسة غير متجانسة الكثافة.

2 . استخدام عمليات الصب Casting لمستحلب المساحيق السيراميكية مثل الصب الانزلاقي Slip Casting والبتق Extrusion ... الخ. وفي هذه الطريقة تم تجاوز كثير من صعوبات صناعة القوالب المعدنية

المقدمة:

يعرف السيراميك القابل للتشغيل Machinable Ceramics بأنه الأجسام او القطع السيراميكية التي يمكن تشكيلها بواسطة التشغيل و ذلك باستخدام نفس العدد الخاصة لتشغيل المعادن كعدد القطع الكاربيدية. وتنشأ أهمية الموضوع في صعوبة تشكيل السيراميك الاعتيادي إذ لا يمكن السيطرة على انتشار التشققات وحدث الكسر عند محاولة تشغيل السيراميك الاعتيادي. وفي الحالات الاعتيادية ولغرض تحقيق الشكل النهائي للمنتج السيراميكي يتم اللجوء إلى إحدى الطرق التالية:

1 . صناعة قوالب لكبس المساحيق السيراميكية بأبعاد محسوبة اكبر من أبعاد المنتج المطلوب، وعند إجراء المعاملة الحرارية تنكمش القطعة المكبوسة إلى

ج. يمكن الحصول على سيراميك ذو مسامية قليلة جدا او سيراميك ذو معامل تمدد حراري صغير إلى آخره من المواصفات التي تجعل تطبيقات السيراميك القابل للتشغيل متنوعة جدا".

د. تشتق طريقة تحضير السيراميك القابل للتشغيل من موضوع أعم هو عملية تحضير سيراميك الزجاج Class-Ceramic وهذه الطريقة تسمح بتنوع الإضافات لخطة المواد السيراميكية للحصول مثلاً على متانة عالية والتي يمكن استخدامها في موضوعات منها التكنولوجيا الفراغ، او صناعة المرشحات السيراميكية لتصفية السوائل ذات الفعالية الكيميائية.

لأسباب أعلاه، تبرز أهمية موضوع سيراميك الزجاج Class Ceramics ولذلك نورد فكرة موجزة عن هذا الموضوع في الجانب النظري.

الجانب النظري . سيراميك الزجاج Class Ceramics [6-8]

يتكون سيراميك الزجاج من مواد صلبة بلورية polycrystalline وتحضر من عملية تبلور مسيطر عليها لتكريبية معينة من الزجاج. يتم التبلور بواسطة تعريض الزجاج لجدول تعامل حراري منتظم وبعناية كبيرة و الذي يؤدي إلى التنوي nucleation ونمو growth للأطوار البلورية في الزجاج. وفي حالات كثيرة يتم الحصول على تبلور كلي ولكن في معظم الحالات يبقى جزء من الزجاج في الجسم السيراميكي.

في السيراميك التقليدي، يتم إدخال جميع المواد المتبلورة أثناء عملية تحضير تركيبة السيراميك على عكس سيراميك الزجاج حيث إن قسم كبير من المواد المتبلورة تنشأ من الزجاج المتجانس. ويمكن أيضاً تميز سيراميك الزجاج عن الزجاج بكون سيراميك الزجاج حاوياً في معظمه على مواد متبلورة مقارنة بالزجاج الذي يحتوي بصورة رئيسية على المواد ذات التركيب العشوائي amorphous حيث تتم عملية التبلور عادة بوجود مساعدات تنوي nucleation catalysts يشجع عملية التبلور. وقد استخدم اوكسيد التيتانيوم TiO_2 على نطاق

لأنها تعتمد على الصب في قوالب جبسية او طرق أخرى تستثمر كون خطة المساحيق السيراميكية على شكل مستحلب ذو لزوجة مسيطر عليها. اعتمدت هذه الطريقة لتشكيل كثير من الأجزاء السيراميكية. ولكن هنالك محددات لاستخدامها أهمها:

أ. صعوبة الوصول بكثافة المنتج السيراميكي إلى قيم عالية.

ب. صعوبة الحصول على مستحلب مناسب للتشكيل بتنوع خلطات المساحيق السيراميكية إذ يجب دراسة الإضافات والظروف المناسبة لكل حالة.

3. استخدام طريقة التشكيل لأجسام سيراميكية

نصف ملبدة، وفي هذه الطريقة يتم كيس المساحيق السيراميكية باستخدام قوالب معدنية وتليدها بدرجة حرارة دون درجة النضوج لإعطائها صلابة مناسبة مع الإبقاء على إمكانية تشغيلها بالعدد الاعتيادية ثم يتم استكمال تليدها بعد انتهاء عملية التشغيل. أما محددات استخدام هذه الطريقة فهي.

أ. الحاجة إلى الحصول على قطع سيراميكية نصف ملبدة متجانسة الكثافة لتسهيل عملية التشغيل مما يتطلب استخدام مساحيق بمواصفات ممتازة.

ب. الزيادة النسبية في كمية المساحيق المفقودة في عمليات التشغيل.

ولأسباب المذكورة أعلاه اصبح موضوع السيراميك القابل للتشغيل ذو أهمية متميزة ولازال النشاط البحثي في هذا الموضوع قائماً [1-5]. وإن هنالك شركات كبيرة تتنافس في عرض منتجاتها من السيراميك القابل للتشغيل ومن أسباب أهمية الموضوع ما يلي

أ. يمكن كبس المساحيق وتليدها إلى أشكال تقارب المنتج النهائي near net shape مع الحفاظ على متانة ميكانيكية كبيرة فيمكن إجراء عمليات التشكيل باستخدام عدد القطع الاعتيادية.

ب. عدم انتشار التشققات وحدوث الكسر عند التشغيل مع الحصول على سطوح ناعمة للمنتج النهائي.

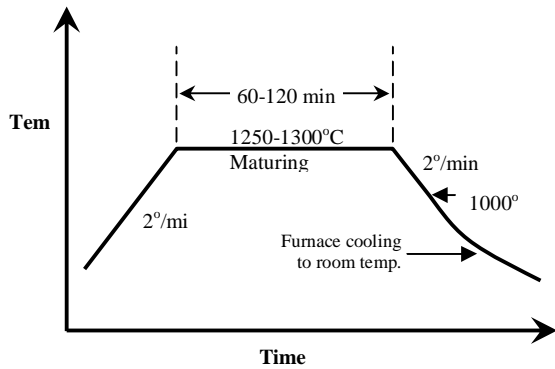
او نترات إلى أكاسيد وبذلك يتم التخلص من أهم أسباب تكون الفجوات في القطع السيراميكية.

2- طحن المواد المكونة للتركيبية بعد الحرق وإجراء عملية النخل إلى أقل من 300µm.

3- تحضير النسب الوزنية المطلوبة مع خلطها باستخدام خلاط قلاب لمدة ساعتين.

4- كبس النماذج باستخدام قوالب معدنية بعد إضافة 2.5% من poly-ethylene-glycol كمادة رابطة.

5- إجراء المعاملة الحرارية باستخدام فرن كهربائي بمعدل تسخين 2°/min إلى درجة حرارة النضوج maturing التي تتغير باختلاف تركيبة المساحيق وخاصة كمية المصهرات. استخدمت فترة استبقاء لمدة ساعة كاملة لإعطاء الوقت الكافي لذوبان الصلب في السائل الزجاجي الكثيف اللزج. وقد لوحظ في حالة ضغط الكبس القليل إن المكبوسة تحتاج إلى فترة زمنية إضافية للتليد تتراوح من نصف ساعة إلى ساعة كاملة لاستكمال النضوج. أما معدل التبريد فكان 2°/min حتى درجة حرارة 1000°C تقريباً ثم السماح للتبريد الطبيعي البطيء furnace cooling والمخطط في الشكل (1) يوضح التعامل الحراري المذكور أعلاه.



الشكل (1): جدول المعاملة الحرارية

6- تم تجربة خلطات عديدة وتم التوصل إلى نوعين من السيراميك القابل للتشغيل الأول (بالرمز A) ذات محتوى عالي من الالومينا Al_2O_3 والنوع الثاني (بالرمز B) ذات محتوى عالي من السيليكا SiO_2 وفيما يلي جدول بنسب المواد المستخدمة لتحضير

واسع في هذا المجال [7]. ولكن هنالك حالات كثيرة يتم فيها استخدام أكاسيد متبلورة أخرى مثل الالومينا Al_2O_3 . ان جميع المقالات المنشورة حول السيراميك القابل للتشغيل تشير إلى اعتماد طريقة ترسيب رقائق المايكا (mica flakes) في القوام الزجاجي ليقوم بصد انتشار التشققات. وفي هذا البحث تم تبسيط الطريقة وجعلها أقل كلفة وذلك لسببين: أولهما عدم الوصول إلى انصهار كامل لخلطة المساحيق وبذلك يتم الاستغناء عن القوالب الخاصة لصب الزجاج و السبب الثاني هو إدخال مواد متوفرة محليا كزجاج الصودا-لايم و السيليكا في خلطة المساحيق. وقد تم التركيز على حصول نسبة حجمية كافية من القوام الزجاجي ليسهل ذوبان المساحيق البلورية وتقليل المسامية.

الجانب العملي

في هذا البحث تم استخدام طريقة تكنولوجيا المساحيق في تحضير خلطات متجانسة من تركيبة المساحيق. وقد استخدمت المصهرات Fluxes (وهي أكاسيد قلوية تساعد على خفض درجة حرارة انصهار تركيبة من المساحيق السيراميكية وذلك بتكوينها طور سائل قادر على إذابة المواد المتبلورة ذات درجة الانصهار العالية) لخفض درجة حرارة انصهار التركيبة. و قد أجريت المعاملة الحرارية لمكبوسات من تركيبة المساحيق بدرجات حرارة قريبة جدا" من الانصهار الكلي لمنع تشوه شكل المكبوسات وبنفس الوقت ضمان وجود الأطوار السائلة المذيبة. وقد تم استخدام التبريد البطيء لضمان عدم تخلف اجهادات stresses ضمن التركيب الزجاجي عالي اللزوجة highly viscous glass بعد عملية التبريد.

يمكن تلخيص الخطوات العملية كما يلي:

1- حرق الأكاسيد المكونة للتركيبية للتخلص من آثار المواد العضوية او أي مضافات عضوية موجودة في الأكاسيد المجهزة. وتفيد عملية الحرق هذه أيضا" في تحول الشوائب او المواد المجهزة على شكل كاربونات

خطة النوع A قبل الحرق المشار إليه في الخطوة رقم 1.

أ. السيراميك عالي الالومينا:

الجدول (1): المواد الأولية المستخدمة في تحضير

السيراميك من النوع A.

Material	Weight %
Soda-Lime Glass	12
NaF	8
Al ₂ O ₃	80

وقد تم استخدام زجاج الصوداليم المحضر في معمل المصاييح/وزارة الصناعة، و قد تم تزويدنا بنسب مكونات هذا الزجاج لهذه الوجبة و كما يلي:

الجدول (2): مكونات زجاج الصوداليم المذكور في الجدول

(1).

Material	Weight %	Material	Weight %
SiO ₂	68 ± 2	Al ₂ O ₃	5 ± 2
Na ₂ O	15.5 ± 0.5	K ₂ O	1 - 2
MgO	3 ± 0.5	CaO	5 ± 0.5
SO ₃	0.3 - 0.5	Fe ₂ O ₃	0.5 - 1

الجدول (3): المواد المستخدمة في تحضير

السيراميك من النوع B.

Material	Weight %
SiO ₂	56.8
Al ₂ O ₃	33.4
TiO ₂	2.4
CaO	0.3
MgO	0.25
B ₂ O ₃	6.85

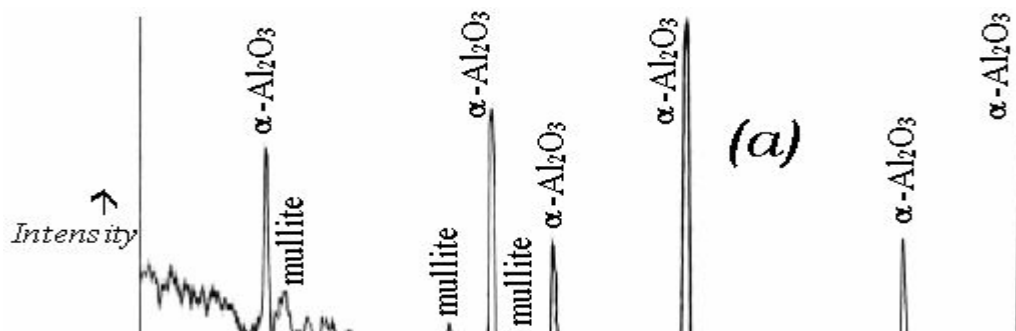
وبعد عملية الحرق تم طحن المسحوق الناتج إلى اقل من 300µm ثم إضافة 20% من B₂O₃ المطحون بنفس الطريقة. و بعد ذلك أجريت عملية المزج والكبس والمعاملة الحرارية كما هو مذكور أعلاه.

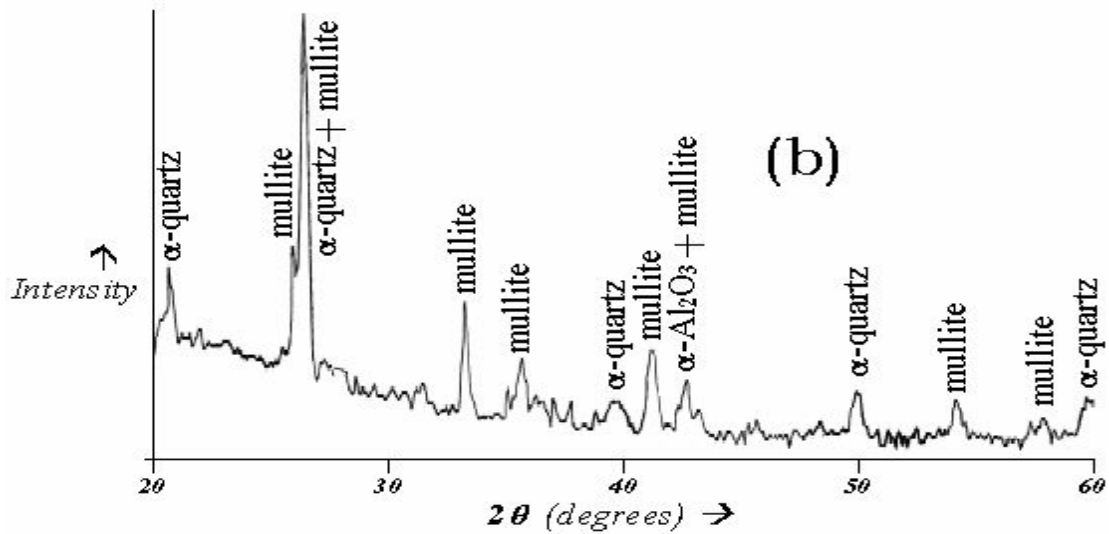
ب. السيراميك عالي السيليكا:

ويبين الجدول (3) نسب المواد المستخدمة لتحضير خطة النوع B قبل الحرق المشار إليه في الخطوة رقم 1. وكما هو الحال مع السيراميك عالي الالومينا تم طحن المسحوق الناتج إلى اقل من 300µm بعد عملية الحرق ثم أضيف 30% من B₂O₃ المطحون الى الخلطة المطحونة لزيادة نسبة الطور الزجاجي. و بعد ذلك أجريت عملية المزج والكبس والمعاملة الحرارية. وقد وجد إن افضل قيمة للحرارة المستخدمة المشار إليها في النقطة 2، والمبينة في الشكل (1)، هي 1250°C للسيراميك من النوع A و 1300°C للسيراميك من النوع B.

النتائج

1- فحص حيود الأشعة السينية: يوضح الشكل (2.A) فحص حيود الأشعة السينية للسيراميك من النوع A ويبين الشكل ، ترسب طور جديد هو طور المولاييت نتيجة تفاعل قسم من السيليكا مع الالومينا في التركيبة. ونلاحظ ظهور طور المولاييت بنسبة اكبر في السيراميك من النوع B لوجود نسبة اكبر من السيليكا في هذه الخلطة، وكما هو مبين في الشكل (2.B).





الشكل (2): حيود الأشعة السينية للسيراميك A و B (Cu-K α).
 (a): السيراميك عالي الألومينا A بعد إجراء المعاملة الحرارية (1250°C).
 (b): السيراميك عالي السيليكا B بعد إجراء المعاملة الحرارية (1300°C).

بالطريقة الهندسية لأقراص من السيراميك المذكور. واستخدمت طريقة التشرب بالماء المغلي لقياس المسامية المفتوحة [9]. و يورد الجدول كذلك قيمة التقلص قطري radial shrinkage بعد التليد لمساحيق تحتوي على مادة رابطة (Poly-ethylene-glycol 2.5%)

2-فحوصات ميكانيكية: يبين الجدول (4) نتائج بعض الفحوص الميكانيكية (الصلادة و تحمل الانضغاط والانحناء) للسيراميك من النوع A و B
 3-فحص الكثافة والمسامية والتقلص: يبين الجدول (5) فحص الكثافة للسيراميك من النوع A و B والتي قيست

مكبوسة على شكل اسطواني ($\varphi=65\text{mm}$) و الكبس باستخدام 10ton.

وفي كل الأحوال لم تتخلف شظايا او تحدث كسور وتصدمات كما في السيراميك الاعتيادي ، وإنما تخلف مسحوق ناعم يزاح بسهولة مع سائل التبريد المستخدم (الماء).

الجدول (4): الفحوص الميكانيكية للسيراميك من النوع A

و B

Ceramic Type	A	B
Hardness H_{15T}	78.8 ± 1.2	94.6 ± 0.8
Compressive Strength MPa	85.61 ± 12.1	100.72 ± 29.2
3point-Bending Strength MPa	175.20 ± 7.4	227.67 ± 39.4

الجدول (5): الكثافة و المسامية و التقلص للسيراميك من

النوع A و B.

Ceramic Type	A	B
Density g/cm^3	2.01 ± 0.48	2.05 ± 0.23
Open Porosity Vol. %	18 ± 2	1.54 ± 0.14
Radial Shrinkage %	11.96 ± 0.95	8.89 ± 0.19



(a): السيراميك عالي الالومينا A بعد إجراء التشغيل.



(b): السيراميك عالي السيليكا B بعد إجراء التشغيل.

الشكل (3): صور للنماذج المشغلة بالظروف المذكورة بالجدول (6).

4- فحص إمكانية التشغيل **Machinability**[10]: أمكن إجراء عمليات القطع بمنشار قرصي diamond wheel والتتقيب بعدد التتقيب الاعتيادية ولم يحدث كسر او تشطي للسيراميك المنتج على شكل أقراص وظهر انه يمكن إجراء عملية التنعيم بواسطة ورق التنعيم Emery paper بدون صعوبة كبيرة وقد استخدمت نماذج اسطوانية أخرى للقطع في ماكينة المخرطة (Turning machine) ويوضح الجدول (6) ظروف التشغيل في هذه الماكينة.

الجدول (6): ظروف التشغيل المستخدمة (سرعة الدوران

والتغذية وعمق التغذية) في ماكينة المخرطة (Turning

machine).

Ceramic Type	A	B
Rotating Shaft Speed	245 rpm	245 rpm
Manual Cutting Feed	1.0 mm	0.5 mm
Depth of Cut	6.0 mm	6.0 mm

المنافشة

1- اظهر فحص حيود الأشعة السينية إن الأطوار المترسبة للسيراميك عالي الالومينا (A) هي $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ إضافة إلى الموليت الناتج من تفاعل الالومينا مع النسبة القليلة من السيليكا في المحتوى الزجاجي. بينما اظهر الحيود السيني للسيراميك عالي السيليكا (B) نفس الأطوار إضافة إلى تواجد مكثف للسيليكا بطور $\alpha\text{-quartz}$. وفي كلا الحالتين فأن الحيود في المنطقة $2\theta=20^\circ\text{-}30^\circ$ يظهر ارتفاعاً يشير إلى تواجد الطور الزجاجي بشكل واضح.

يتخلف مسحوق ناعم نتيجة الحفر كما يوصف السيراميك القابل للتشغيل [10].

الاستنتاجات

- تبين النتائج ان الطريقة المتبعة في هذا البحث نجحت في انتاج السيراميك القابل للتشغيل بمواصفات جيدة وخاصة السيراميك عالي السيليكا من النوع B الذي يتميز بمسامية اقل من النوع A.
- ويلاحظ انه يمكن استخدام السيراميك المنتج (في انتاج السيراميك باشكال معقدة) أيضاً في ظروف درجات الحرارة 1200°C لأنه انتج بتعامل حراري $1250-1300^{\circ}\text{C}$ على عكس السيراميك المنتج عالمياً حيث انه يستخدم في $900-1000^{\circ}\text{C}$ لأنه تعرض لتعامل حراري بحدود $1000-1200^{\circ}\text{C}$.
- ان نتائج هذا البحث تفتح الافاق للبحوث في هذا المجال كالبحت عن السبل لإنتاج قطع سيراميكية بأحجام كبيرة لزيادة الفائدة من هذا النوع من السيراميك ولكونه يفتح الآفاق لتطبيقات صناعية كثيرة.

References

المصادر

- [1]: S. Reich and H. Hornberger, "The effect of multicolored machinable ceramics on the esthetics of all-ceramic crowns", The Journal of Prosthetic Dentistry, Volume 88, Issue 1, July 2002, Pages 44-49
- [2]: W. Ruigang, P. Wei, C. Mengning and F. Minghao, "Fabrication and characterization of machinable $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{h-BN}$ functionally graded materials", Bulletin, Volume , June 2002, Pages 1269-1277
- [3]: W. Ruigang, P. Wei, J. Mengning, C. Jian and L. Yongming, "Investigation of the physical and mechanical properties of hot-pressed machinable $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{h-BN}$ composites and FGM", Materials Science and Engineering B Volume 90, Issue 3 , 29 March 2002, Pages 261-268
- [4]: W. Ruigang, P. Wei, C. Jian, F. Minghao, C. Zhenzhu and L. Yongming, "Synthesis and sintering of LaPO_4 powder and its application", Materials Chemistry and Physics, Volume 79, Issue 1 , 5 March 2003, Pages 30-36
- [5]: C. Liu and J. Huang, "Effect of the electrical discharge machining on strength and reliability of $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites", Ceramics International, Volume 29, Issue 6 , 2003, Pages 679-687
- [6]: A. I. Bereznoi; glass ceramics and photo-sitalls; chp.iv; Plenum Press; NY; 1970.
- [7]: M. A. Rouf, L. Hermansson and R. Carlsson; "Crystallization of glasses in the primary phase field of Leucite in

2- وقد بينت فحوصات الكثافة تقارب قيم الكثافة بين النوعين من السيراميك إلا أن قيم المسامية في النوع عالي الالومينا هي اكثر بشكل واضح بسبب كون نسبة مصادر الزجاج في هذا السيراميك اقل من السيراميك عالي السيليكا. ويعزى زيادة قيمة الانكماش في السيراميك A مقارنة مع السيراميك B إلى زيادة المسامية المذكورة أعلاه.

3- بسبب المسامية المذكورة أعلاه وجد أن المواصفات الميكانيكية المقاسة وهي قيم الصلادة ومتانة الانضغاط ومتانة الانحناء، قد كانت بقيم أوطأ للسيراميك A مقارنة مع السيراميك B مع انحراف معياري اكبر.

4- وقد أمكن إجراء عمليات التشغيل على السيراميك من النوعين A و B وذلك باستخدام ماكينة المخرطة وحسب الظروف المشار إليها في الجدول (6). وقد اجري للسيراميك A و B عمليات القطع بمنشار قرصي وكذلك التنقيب بعدد التنقيب الاعتيادية وفي كل الأحوال لم تنتشر تشققات ولم ينتج أي شظايا خشنة وانما كان

- the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system”;
Trans.J.Brit.Ceram.Soc.; 77(1978)36.
- [8]: N. A. Ghoneim, H. A. EL-Batal, A. A. Ahmed and F. A. Khalifa; “Crystallization of Lithium trisilicate glasses”; Trans.J.Brit.Ceram.Soc.; 78(1978)15.
- [9]: ASTM-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.
- [10]: P. J. Gualtieri; “Machinable glass ceramics; Interceram.; 1(1989)31.