Effect of Micro and Nano Zirconia (ZrO_2) Addition on the Thermal Conductivity of Iraqi Kaolin Composite.

تأثير اضافة الزركونيا (ZrO_2) المايكروية والنانوية على التوصيلية الحرارية لمتراكب الكاؤلين العراقي.

الاستاذ المساعد الدكتور انوار حسين علي
الجامعة المستنصرية – كلية العلوم
قسم الفيزياء

الاستاذ المساعد الدكتور محمد هادي شنين
جامعة بابل – كلية التربية الاساسية
قسم العلوم

المدرس نجاح كاظم عليان
جامعة الفرات الاوسط التقنية
المعهد التقني / كربلاء
E-mail: najah.almasoudie@yahoo.com

الخلاصة :

تكمن اهمية البحث في استخدام مادة الكاؤلين العراقي كجزء اساسي في هذه الدراسة بعد اضافة مخلفات قصب السكر بنسبة (10%) و(2%) من بولي فاينيل الكحول (PVA) كمادة رابطة . اضيفت نسب مختلفة من الزركونيا (المايكروية او النانوية) الى المتراكب (0% ، 5% ، 10% ، 15% ، 20%) لغرض تحسين خواصه الحرارية .

شكلت العينات بطريقة الكبس شبه الجاف بقوة كبس (25 MPa) باستخدام قالب قطره (40 mm) و بفترة زمنية مقدارهـــا (2 min). ثم اجراء عملية التلبيد للمكبوسات ، حيث تمت عملية الحرق بثلاث درجات حرارة C^o (1000 ، 1100 ، 1200) لمعدل ارتفاع مقداره (3) درجة حرارة / دقيقة و بقيت عند كل درجة حرارة لمدة ساعتين .

لقد ظهرت النتائج ان زيادة نسبة الزركونيا المضافة سواء كانت مايكروية او نانوية تؤدي الى انخفاض قيم التوصيلية الحرارية و حصلنا على افضل النتائج بإضافة الزركونيا النانوية ، بينما تؤدي زيادة درجة الحرق الى زيادة قيم التوصيلية الحرارية .

الكلمات الداله : الكاؤلين ، المتراكب ، مخلفات قصب السكر ، زركونيا مايكرويه ، زركونيا نانوية ، بولي فاينيل الكحول والتوصيلية الحرارية .

Abstract :

Iraqi kaolin is used as a principle part of the study after additives sugarcane straw in ratio (10%) and (2%) from Poly Vinyl Alcohol (PVA) as a binding material. (Micro or Nano) Zirconia added to the composite in different ratio (0% , 5 % , 10% , 15% , 20%) for the purpose of improving the thermal properties. Samples are reformed in a semi-dry pressing with pressure about (25 MPa).

The formulation is achieved by using a template of (40 mm) diameter and a period about (2 min). Then sintering for the prepared samples where done.

Burning process by three temperature degrees (1000, 1100, 1200) C^o at average raise about 3 temperature degree / 1 minute and remained at every temperature degree for two hours.

The results showed that the increase in the proportion of (Micro or Nano) Zirconia lead in a reduction the value of thermal conductivity and received the best results by adding Nano Zirconia, while it lead increasing the temperature degree of the burning to increasing the value of the thermal conductivity.

Keywords : Kaolin, Composite, Sugarcane Straw, Micro Zirconia, Nano Zirconia, Poly Vinyl Alcohol and Thermal Conductivity.

1. المقدمة : Introduction

ان المواد السيراميكية تمتاز بكثير من الخواص التي تميزها عن غيرها من المواد الاخرى كمقاومتها الحرارية العالية والعزل الكهربائي ومقاومة التأكسد وغيرها ، الا انها تفتقر وبشكل واضح الى المتانة وقابلية تحمل الصدمات وهذا ما يحدد استخدامها في الكثير من التطبيقات [1].

يمكن تعريف المواد السيراميكيه على انها مركبات لا عضوية وغير معدنية تتم معالجتها بالحرارة العالية ، لها بنية بلورية معقدة تربطها اواصر ايونية او تساهمية او مشتركة بينهما ، تعتبر الاكاسيد ، الكاربيدات ، النتريدات ، السيليكات والبوريدات من اشهر مركباتها [2].

تقسم المواد السيراميكية في الوقت الحاضر الى اقسام عديدة بالاستناد الى متغيرات مختلفة ، لكن اكثر مما هو متفق عليه هو تقسيم السيراميك [3] :

اولاً : السيراميك التقليدي Traditional Ceramic

ثانياً : السيراميك المتقدم Advanced Ceramic

السيراميك التقليدي عادة يتضمن التقنيات القديمة في صناعة السيراميك وهو عبارة عن مركبات طينية طبيعية ومن انواعه الطابوق ، الخزف ، الكونكريت والمنتجات البيضاء . اما السيراميك المتقدم او ما يطلق عليه احياناً السيراميك الدقيق فيشمل كافة المنتجات السيراميكيه التي استخدمت في تصنيعها مواد اوكسيديه عالية النقاوة بتقنيات حديثة تؤدي الى تحسين خاصية او مجموعة من الخواص منها الحرارية او الكهربائية او المغناطيسية [4 , 5].

ان علم السيراميك يتخصص بمجال اختيار المواد السيراميكية الاولية من اكاسيد وغير اكاسيد ومواد طينية اولية ونسبها الوزنية وخصائصها الفيزيائية والكيميائية وكذلك طرائق تحضير مساحيقها من عمليات طحن ومزج واساليب معاملتها الحرارية لأغراض دراسة تأثير العوامل العديدة عليها من تفاعلات و تغيرات فيزيائية عند درجات الحرارة العالية وعمليات التلبيد والتزجيج واعادة تبلور ونمو حبيبي وما قد يصاب هذه العمليات من تشوهات ومشاكل قد تؤدي الى تغير صفات هذه المواد ومن ثم دراسة الخصائص الفيزيائية للمنتجات النهائية [7,6].

وجد الباحث العبيدي [8] عام (1997) اثناء دراسته لتأثير الشوائب في الصفات الفيزيائية والعزلية للكاؤلين العراقي، اذ حضر نماذج بعضها من الكاؤلين العراقي والآخر من الكاؤلين المضاف اليه احد الاكاسيد (MgO , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3) وبنسب وزنية مختلفة وكبست تلك النماذج تحت قوة كبس 100KN وحرقت بدرجة حرارة 1200 C^o ولمدة 3hr فوجد عند دراسته للخواص الفيزيائية للنماذج المحروقة عند 1200 C^o انخفاض قيمة الكثافة الحجميـــــة والنسبية وزيادة في المسامية الظاهرية ونقصان في التقلص الطولي عند اضافة الاكاسيد المذكورة اعلاه ، وارتفاع في قيمة الكثافة الحجمية والنسبية و نقصان في المسامية الظاهريـــــة وزيادة في التقلص عند اضافة اوكسيد التيتانيوم TiO_2.

عام (1999) درس الباحث Karunaratne [9] تأثير بعض الاضافات على خواص السيراميك المصنع من الاطيان المعدنية ، اذ تم اضافة احد الاكاسيـــد (ZrO_2 , MgO , MnO) وبنسب وزنية مختلفة الى خليط المادة الاولية المستخدمة لإنتاج البورسلين للحصول على ربط عالي بين الدقائق، فوجد الباحث ان اضافة ZrO_2 اعطت متانة ومقاومة عالية للجسم السيراميكي تفوق متانة الاجسام السيراميكية الحاوية على اضافات تقليدية بنسبة 30% .

عام (2005) قارنت الباحثة ميادة [10] بين اطيان الفلنت واطيان الكاؤلين العراقية ، توصلت الباحثة الى ان اطيان الفلنت هي الافضل حرارياً نتيجة لما امتلكته من ثبات حراري عالي ، نسبة مولايت ومقاومة كيميائية اعلى مقارنة مع الكاؤلين .

عام (2008) درست الباحثة انتصار [11] تأثير اضافة الزركونيا في بعض خصائص البوكسايت العراقي ، اذ تم استعمال البوكسايت العراقي الحاوي على 64.2% الومينا ثم اضيف الكاؤولين العراقي وسليكات الصوديوم كمواد رابطة لتشكيل النماذج ، واضيفت نسب مختلفة من الزركونيا الى الخليط، وشكلت العينات باتباع طريقة الكبس المحوري ثم حرقت بدرجتي حرارة (1400,1200)C^o ، درست اهم الخصائص الفيزيائية (الكثافة ، المسامية الظاهرية ، متانة الكسر المحوري ومقاومة الصدمة الحرارية). وقد حسنت الزركونيا المضافة الخصائص الميكانيكية للحراريات المحضرة .

عام (2015) قامت الباحثة زينب [12] بإضافة مادة الميتاكاؤلين ومادة رماد قصب السكر المحضر بطريقتين (محروق في الهواء ومحروق في فرن بدرجة حرارة 800C^o لمدة ساعة واحدة) وخليط من الميتاكاؤلين ورماد قصب السكر المحروق في الهواء و الميتاكاؤلين ورماد قصب السكر المحروق في الفرن الى التربة الطينية من اجل تحسين خواصها، ومن ثم تم اجراء الفحوصات الفيزيائية والكيميائية على النماذج المحضرة وبينت نتائج الفحص بانه يمكن استخدام التربة المعالجة برماد قصب السكر كمواد تربة اساس ومواد تربة تحتية للطرق السريعة.

2. الجانب النظري : Theoretical Part

2-1 الكاؤلين : Kaolin

اسم الكاؤلين مشتق من اللغة الصينية (Kao-ling) ويعني المرتفع العالي وهو اسم تل يقع شمال الصين .

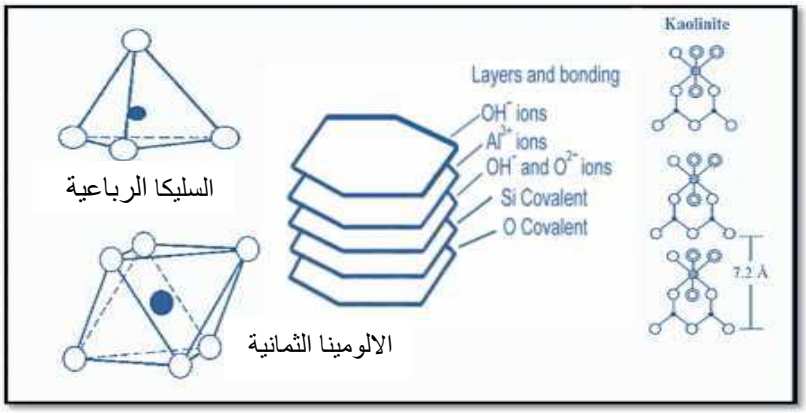
يعتبر الكاؤلين احد اهم الخامات الطينية وان معدنه الطيني هو الكاؤلينايت (Al_2O_3 . $2Sio_2$. $2H_2O$)، ان المعدن الطيني يمثل الصورة النقية للكاؤلين ، اذ يتكون خام الكاؤلين من الكاؤلينايت والاكاسيد التي تساعد على الصهر والتي تخفض من درجة حرارة التلبيد وهي (..... , TiO_2 , N_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , K_2O) [15,14,13].

تنتج الاطيان بصورة عامة من تحلل الصخور البركانية النارية كصخور الكرانيت والتي تتكون من مجموعة خامات معدنية ويعد الفلدسبار اضعف هذه الخامات عند تعرضه لعوامل التجوية ويتعرض الفلدسبار البوتاسيومي (K_2O . Al_2O_3 .$6SiO_2$) الى

الماء يـذوب (K_2O) وجزء من السليكا بمرور الزمن ، ومع وجود تصريف جيد للماء يحصل تركيز للأكاسيد غير المذابة والتي سوف تتحد مع الماء لتكوين الكاؤلينايت ، كما توضح ذلك المعادلة التالية [16] :

$$\underset{\text{Feldspar}}{K_2O.Al_2O_3.6SiO_2} \xrightarrow{2H_2O} \underset{\text{Kaolinite}}{Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O} + K_2O + 4SiO_2 \quad \ldots. (1)$$

يتكون الكاؤلينايت من طبقات ، تتألف كل طبقة من صفيحتين [17]:
الاولى صفيحة السليكا الرباعية والتي تتكون من ذرتي سليكون (2Si) مرتبطة بثلاث ذرات اوكسجين مكونة (Si_2O_3) ، والثانية صفيحة الالومينا الثمانية والتي تتكون من اربع ذرات هيدروكسيد (OH) مرتبطة بذرتي المنيوم (2Al) ، وترتبط الطبقات مع بعضها البعض بقوى فيزيائية ضعيفة تتمثل بقوى فان درفالز والتي تظهر بين الدقائق القريبة والاواصر الهيدروجينية التي تربط مجموعات الاوكسيد المائي في صفيحة الالومينا مع ذرات الاوكسجين في صفيحة السليكا القريبة .
ان ضعف ترابط طبقات الكاؤلينايت يجعل المعادن الطينية ذات طبقات قليلة السمك وعند اضافة الماء اليها تنزلق الصفائح بسهولة الواحدة على الاخرى مانحة الطين خاصية المرونة ليصبح كتلة متماسكة سهلة التشكيل ، لذا يستخدم الكاؤلين في الكثير من الصناعات السيراميكية [18,13] والشكل (1) يوضح بنية وطبقات الكاؤلينايت .



الشكل (1) بنية وطبقات الكاؤلينايت [18] .

يفقــد الكاؤلين الماء الشبكي (Lattice Water) عند حـرقه بدرجات حرارة اعـلى مـن ($150C^o$) وتحصل عدة تغييرات كيميائية وفيزيائية هي [13] :
1. يتحول الكاؤلين الى الميتاكاؤلين عند الحرق بدرجة حرارة ($450C^o$) ، محدثاً تهدم في الشبكة البلورية كما توضح المعادلة الآتية :

$$\underset{\text{Kaolinite}}{2(Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O)} \xrightarrow{450C^o} \underset{\text{Meta kaolinite}}{2(Al_2O_3.2SiO_2)} + 4H_2O \quad \ldots. (2)$$

وبعد درجة الحرارية ($500C^o$) يحدث تقلص كبير في الكاؤلين بسبب تقارب التركيب البلوري نتيجة خروج ماء التبلور .

2. يتحول الميتاكاؤلين الى طور المولايت عند الحرق بدرجة حرارة ($925-1400) C^o$ ، يصاحب التحول تكون الكرستوبلايت (طور من اطوار السليكا)، كما توضح المعادلة الآتية :

$$\underset{\text{Meta kaolinite}}{3(Al_2O_3.2SiO_2)} \xrightarrow{(925-1400)C^o} \underset{\text{Mulite}}{3Al_2O_3.2SiO_2} + \underset{\text{Cristobalite}}{Sio_2} \quad \ldots. (3)$$

2-2 قصب السكر : Sugarcane

يعتبر قصب السكر كمصدر مهم لإنتاج السكر في المناطق الاستوائية و شبه الاستوائية حيث تتجمع مادة السكر في السيقان بنسبة (16- 18)% و في بعض مناطق آسيا يستخرج من السيقان شراب يستعمل في الاوقات الحارة و في الفصول الجافة ، كما ان سيقان القصب تستخدم في بناء الجدران و السقوف و تستخدم كوقود في بعض المعامل مخلوطة مع النفط [20,19].

يمتاز قصب السكر بالمواصفات الآتية [12] :

1. من المواد الصديقة للبيئة .
2. زراعته قليلة الكلفة .
3. ذو صلابة عالية.
4. يستخرج منه الكثير من المنتجات منها (السكر ، الكحول، الورق) .
5. له استخدامات بيولوجية كثيرة و معالجة الكثير من الامراض.
6. يحتوي القصب على نسبة عالية من البوتاسيوم و نسبة جيدة من المغنسيوم و الكالسيوم و الفسفور و الزنك و النحاس و الحديد و غيرها من المعادن.

اما مخلفات قصب السكر المحروقة Sugarcane Straw فإنها تعتبر من المواد الصناعية المهمة لما تحتويها من :

1. الكوارتز.
2. المولايت .
3. سليكات الالومنيا .

2-3 الزركونيا : Zirconia

اكتشفت الزركونيا (ZrO_2) و هي ثاني اوكسيد الزركونيوم لأول مرة عام (1789م) من قبل العالم الكيميائي الالماني (M.H.Klaprth) ، تتواجد الزركونيا في الطبيعية بنسب مختلفة وهي غير نقية اذ تصل نسبتها الى (96.5 – 98.5)% [14].

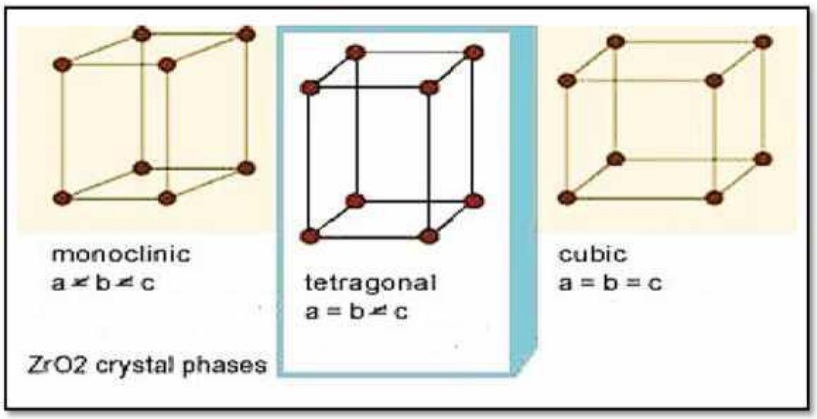
تمتاز الزركونيا بمجموعة خصائص جيدة كالمتانة العالية ، درجة الانصهار العالية ، قابلية البلل المنخفضة وهي خاملة كيميائياً وذات مقاومة كيميائية عالية لذا دخلت في العديد من الصناعات المتقدمة كصناعة الاسنان، العظام الصناعية، التطبيقات البيولوجية وفي صناعة الحراريات ، اذ تضاف الزركونيا الى بعض المواد لتحسين الخصائص الاتية [21,15] :

1. تقليل البلل .
2. تحسين المتانة .
3. تحسين مقاومة الصدمة.
4. تحسين المقاومة الكيميائية للمنصهرات .
5. تحسين الخصائص الميكانيكية بشكل عام .
6. زيادة مقاومة البلى.

و تمتلك الزركونيا ثلاثة بنى بلورية هي [13] :

1. نظام احادي الميل (Monoclinic) مستقر عند درجة حرارة الغرفة .
2. نظام رباعي قائم (Tetragonal) مستقر عند درجات الحرارة المتوسطة .
3. المكعب (Cubic) مستقر عند درجات الحرارة العالية .

والشكل (2) يوضح البنى البلورية للزركونيا .



الشكل (2) البنى البلورية للزركونيا [22] .

تتغير البنى البلورية من بنية لأخرى عند ارتفاع درجات الحرارة والضغط وتعود بتحول عكسي عند رفع الضغط وانخفاض درجات الحرارة ، فعند درجة حرارة الغرفة يكون النظام الاحادي الميل هو المستقر ويتحول الى نظام رباعي قائم عند درجة حرارة $1170C^o$ ثم يتحول الاخير الى المكعب عند درجة حرارة $2370C^o$ وتبقى بنية المكعب البلورية حتى يتم انصهار الزركونيا عند درجة حرارة $2680C^o$ وكما يأتي [23] :

تحول انتشاري Monoclinic $\xrightarrow{1170\ C^o}$ Tetragonal

تحول انتشاري Tetragonal $\xrightarrow{2370\ C^o}$ Cubic

تحول مارتنسايتي Tetragonal $\xrightarrow{970\ C^o}$ Monoclinic

التحول المارتنسايتي (Martensitic Transformation) هو تحول غير متوازن يحصل بآلية القص السريع دون حصول اي انتشار للذرات ولا يعتمد على الزمن ولا يرافقه تغير في الكتلة ويحصل بتغيير شكل الجزئيات نتيجة لتغير مواقع الذرات ، ويحصل التحول العكسي عند درجة حرارة اقل نتيجة لطاقة الانفعال (Strain Energy) وتعمل هذه الظاهرة على زيادة متانة الزركونيا يرافقها زيادة في الحجم بنسبة 4% [14,13] .

4-2 البولي فاينيل الكحول Poly Vinyl Al Cohol (PVA)

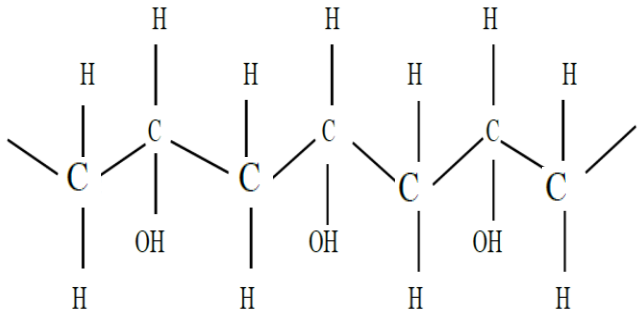
هو من البوليمرات الخطية غير المشحونة التي تستطيع الذوبان في الماء وتكوّن معقدات مع المعادن الطينية لامتلاكها عدد هائل من المجاميع القطبية (المجاميع الفعالة) على امتداد سلسلتها التي تدخل في التفاعل مع السطح المعدن الطيني لتكوين طين معدل (Modified Clay) بعملية امتزاز المواد الطينية [24] .

عند تماس البوليمر مع المادة الممتزه تميل الجزئيات الى الانهيار والانتشار على امتداد السطح ، لهذا فان البوليمرات غير المشحونة تعد ملائمة جداً لاستقرار بنية موجودة [25] .

يرتبط البوليمر بالسطوح الاساسية للمعادن الطينية من خلال سلسلة من الاواصر الهيدروجينية بين مجاميع الهيدروكسيد لبولي فاينيل الكحول وذرات الاوكسجين الاساسية لسطوح المعادن الطينية .

يمتاز الولي فاينيل الكحول بان له القابلية على الذوبان في الماء ، حيث انه يذوب ببطيء في الماء البارد ولكنه يذوب بسهولة وسرعة في درجات الحرارة العالية ، ويمتلك وزن جزيئي يتراوح بين (18000-12000) ودرجة انصهار $(230)C^o$ وكثافته تتراوح بين (1.31-1.19) غم /$سم^3$ وله قابلية استثنائية على الالتصاق بالمواد السيلوزية وله استخدامات واسعة فهو يدخل في صناعة الورق وفي الصناعات النسيجية وفي صناعة اغشية مقاومة للاوكسجين وفي طلاء الافلام الفوتوغرافية وله خواص كهربائية وبصرية معتمده على نوع الشوائب المضافة [26] .

يحضر بولي فينيل الكحول من خلات الفينيل لتكوين بولي خلات الفاينيل ثم يجري للبوليمر تحلل مائي لتكوين بولي فاينيل الكحول، اما صيغته الجزيئية فهي $CH_2CH(OH)_n$ والشكل (3) يوضح الصيغة التركيبية لبولي فاينيل الكحول.

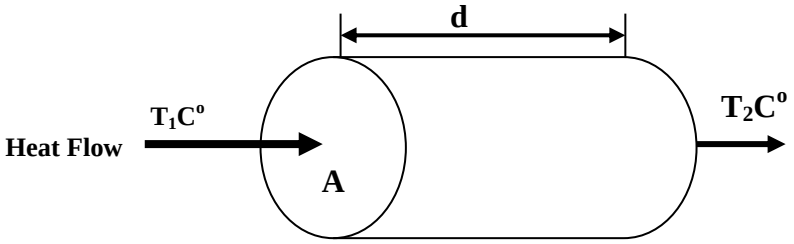


الشكل (3) الصيغة التركيبية لبولي فاينيل الكحول(PVA) [27].

5-2 التوصيلية الحرارية : Thermal Conductivity

التوصيلية الحرارية هي ظاهرة من ظواهر الانتقال الحراري وفيه يتم انتقال الطاقة من موقع الى آخر بسبب تهيج الجزئيات مصحوباً بتغير في درجة الحرارة ، تحدث التوصيلية الحرارية كلما اختلفت درجة حرارة المادة من موقع الى آخر (يحدث بالاتجاه الذي تتناقص فيه درجة الحرارة) وتختلف ميكانيكية التوصيلية الحرارية في المواد الصلبة عنها في السائلة وعنها في الغازات وكذلك تختلف في المواد الموصلة للحرارة عنها في المواد العازلة ففي المواد الموصلة (الفلزات) تكون الالكترونات هي المسؤولة عن انتقال الطاقة الحرارية ، اما في المواد العازلــة (السيراميك) فان الحرارة تنتقل نتيجة تذبذب الجزئيات التي تنقل هذه الذبذبة الى الجزئيات مجاورة لها نتيجة ارتباطها بالأواصر الايونية والتساهمية القوية وبذلك تنتقل الذبذبة من الطرف الاعلى حرارة الى الاقل بشكل موجات مرنه مكممة بالفونونات [28] .

لنفرض ان لدينا شريحة متوازية الوجهيــن من مادة ما وان سمك هذه الشـريحة هـــو (d)
ومساحة احد الوجهين هو (A) وان درجة حرارة الوجه الساخن (T_1) اكبر من درجة حرارة الوجه الآخر (T_2) وان هذه الدرجات ثابتة لا تتغير وكما موضح في الشكل (4) .



الشكل (4) انتقال الحرارة من الوجه الساخن الى الوجه البارد عمودياً على الوجهين [29].

في هذه الحالة تنتقل الحرارة بمعدل ثابت من الوجه الساخن الى الوجه البارد عمودياً على الوجهين وان كمية الحرارة (Q) التي تنتقل في زمن معين (t) تتناسب طردياً مع الزمن (t) و المساحة (A) وفرق درجات الحرارة (T_1-T_2) وعكسياً مع السمك (d) ، وتعطى كمية الحرارة (Q) بالعلاقة الآتية [29] :

$$Q = KA \frac{T1-T2}{d} t \qquad \ldots\ldots (4)$$

حيث ان (K) ثابت يختلف باختلاف المادة ويسمى بالتوصيلية الحرارية او معامل التوصيل الحراري ويمكن تعريفه بانه يمثل كمية الحرارة التي تنتقل بالتوصيل في التوصيل في الثانية الواحدة من ($1m^2$) من احد وجهي شريحة متوازية سمكها (1m) والفرق في درجة الحرارة بين وجهيها C^o(1) في الحالة الثابتة ووحدات K هي ($W/m .C^o$) ويسمى المقدار ($\frac{T1-T2}{d}$) بالانحدار الحراري (Temperature Gradient) ، تقاس التوصيلية الحرارية لمادة رديئــة التوصيل مثل المواد السيراميكية باستخدام طريقــة قرص لي (Lee's Disk Method) وتكون عينة الاختبار على شكل قرص وبذلك تكون الطريقة الثانية هي الطريقة المعتمدة في قياس التوصيلية الحرارية لهذا البحث. اذ يتم حساب قيمة (K) من العلاقة الآتية [30]:

$$K(\frac{T_B-T_A}{ds}) = e[\, T_A + \frac{2}{r}\ (d_A + \frac{1}{4} ds)\, T_A + \frac{1}{2r} ds\, T_B] \qquad \ldots(5)$$

حيث ان (e) تمثل كمية الطاقة الحرارية المارة عبر وحدة مساحة مادة القرص لكل ثانية
ووحداتها ($W/m^2.C^o$) وتحسب من العلاقة الآتية [31] :

$$IV = \pi r^2 e (T_A+T_B) + 2\pi re[d_A T_A + d_s \frac{1}{2} (T_A+T_B) + d_B T_B + d_C T_C] \qquad \ldots.(6)$$

حيث ان :
(T_A ,T_B,T_C) هي درجة حرارة الاقراص (A,B,C) على التوالي (C^o)
d سمك القرص (mm)
ds سمك النموذج (mm)
r نصف قطر القرص (mm)
I التيار المار (Ampere)
V الفولتية المجهزة (Volt)

3. الجانب العملي : Experimental Part

1.3 المواد المستخدمة : Materials Used

أ. خام الكاؤلين : Raw Kaolin

ان الكاؤلين المستخدم في هذه الدراسة هو كاؤلين دويخلة المستخرج من مقلع دويخلة في الصحراء الغربية في محافظة الانبار وهو من اتقى الاطيان وقد تم استخدامه كمادة اساس (Matrix) في تحضير النماذج السيراميكية ، والشكل (5) يوضح صورة خام الكاؤلين ، اما التحليل الكيميائي للكاؤلين فقد تم في مختبرات هيئة المسح الجيولوجي العراقية من اجل معرفة نسب المكونات الرئيسة له ، والجدول (1) يوضح ذلك ، كما تم تحليل الاطوار لهذا الخام وذلك باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية .

الشكل (5) خام الكاؤلين العراقي

الجدول (1) نتائج التحليل الكيميائي للكاؤلين العراقي

الاكاسيد	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	L.O.I
النسبة %	52.24	32.19	1.13	1.43	0.37	0.07	0.31	0.41	0.02	11.84

ب – مخلفات قصب السكر : Sugarcane Straw

استخدمت مخلفات قصب السكر كمادة مضافة محلية الى الكاؤلين وتم الحصول عليها من معمل السكر في محافظة ميسان الواقعة جنوب العراق والشكل (6) يوضح صورة مخلفات قصب السكر المستخدم في هذه الدراسة ، اما التحليل الكيميائي فقد اجري لها في مختبرات هيئة المسح الجيولوجي العراقية للتعرف على نسب المكونات الرئيسة لها والجدول (2) يوضح ذلك .

الشكل (6) مخلفات قصب السكر

الجدول (2) نتائج التحليل الكيميائي لمسحوق مخلفات قصب السكر

الاكاسيد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	SO_3	P_2O_3
النسبة %	14.48	2.30	0.93	5.46	0.71	1.85	0.02	0.27

جـ - الزركونيا : Zirconia

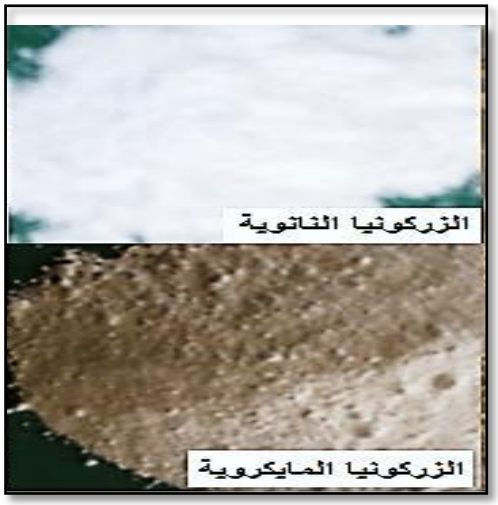
استخدمت الزركونيا بنوعيها المايكروي او النانوي كمادة مضافة لتحسين الخصائص الحرارية للمنتج السيراميكي و هي :

1. الزركونيا المايكروية : Micro Zirconia

استخدمت الزركونيا المايكروية المصنعة من قبل شركة (Hannovar) الالمانية بحجم دقائقي (45 µm) وبنقاوة (99.9 %) لون المسحوق ابيض ناصع .

2. الزركونيا النانوية : Nano Zirconia

استخدمت الزركونيا النانوية المصنعة من قبل شركة (SIGMA) الصينية بحجم دقائقي بين nm(50-40) وبنقـــاوة (99.9 %) لون المسحوق ابيض ناصع ، والشكل (7) يوضح المواد المضافة المستخدمة في العمل .



الشكل (7) الزركونيا المايكروية والنانوية المستخدمة في العمل

د – المادة الرابطة : البولي فاينيل الكحول

لقد تم تحضير البولي فاينيل الكحول المصنع من قبل شركة (DIDACTIC) الاسبانية على شكل محلول مائي بإذابة حبيبات (PVA) بالماء المقطر على جهاز الخلط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) وبدرجة حرارة بين C^o (85-95) اذ تعمل الكبسولات المغناطيسية على تحريك المحلول بشكل مستمر لإذابة (PVA) بشكل كامل وللحصول على محلول متجانس كثافته ($1.20\ g/cm^3$) .

هـ - المادة المزيتة :

تم استخدام زيت البرافين المختبري لتزييت القوالب الفولاذية و تسهيل خروج العينات من القالب.

2.3 : الاجهزة المستخدمة : Devices Used

أ. جهاز الضغط : تم استخدام مكبس هيدروليكي نوع Carbolite بريطاني المنشأ و تم استخدام ضغط كبس مقداره 25 MPa و لمدة مقدارها (2 min) .

ب . قالب فولاذي : تم استخدام قالب فولاذي معامل حرارياً لكي يتحمل الاحمال العالية التي تسلط لأغراض الكبس .

جـ . فرن الحرق : تم استخدام فرن كهربائي نوع (Humon Lab) الماني المنشأ مبرمج بالتيار تصل درجة الحرارة فيه الى ($1700\ C^o$) .

د . ميزان حساس : تم استخدام ميزان حساس الماني نوع (Sartorius) المنشأ و دقته (0.0001) غم في عملية الوزن .

هـ . فرن التجفيف : تم استخدام فرن التجفيف الكهربائي نوع (Taisite) صيني المنشأ تصل درجة الحرارة فيه الى ($300\ C^o$).

و . الخلاط الكهربائي : تم استخدام خلاط كهربائي ياباني الصنع لغرض تجانس المواد و مزجها .

ز. المناخل : استخدمت نوعين من المناخل (Sieves) الاول بحجم (200 mesh) لتنتج حبيبات بحجم (75 µm) و الثاني بحجم (300 mesh) لتنتج حبيبات بحجم (53 µm) .

ي . جهاز قياس التوصيلية الحرارية : تم استخدام جهاز (قرص لي) في قياس التوصيلية الحرارية للنماذج .

3.3 تحضير العينات : Samples Preparation

و قد تمت هذه المرحلة بثلاث خطوات هي :

أ. تهيئة الخامات : Raw materials Preparation

تم استخدام المادة الاساس و هي الكاؤلين و اضافة مخلفات قصب السكر كمادة مدعمة و الزركونيا المايكروية او النانوية كمادة مضافة لتحسين الخصائص للمتراكب و PVA كمادة رابطة و كما موضح في الجدول (3) .

الجدول (3) يوضح رموز الخلطات المستخدمة في العمل

مكونات الخلطة الرئيسة	النسبة المئوية للخلطة الرئيسة %	رمز الخلطة	المادة المضافة	النسبة الوزنية للمادة المضافة %	نوع الدقائق	نوع المادة الرابطة
كاؤلين 90 % قصب السكر 10 %	%100	A	—	—	—	PVA
كاؤلين 90 % قصب السكر 10 %	%95	AZ1	زركونيا	% 5	مايكرويه	PVA
	%90	AZ2	زركونيا	%10	مايكرويه	PVA
	%85	AZ3	زركونيا	%15	مايكرويه	PVA
	%80	AZ4	زركونيا	%20	مايكرويه	PVA
كاؤلين 90 % قصب السكر 10 %	%95	AN1	زركونيا	% 5	نانوية	PVA
	%90	AN2	زركونيا	%10	نانوية	PVA
	%85	AN3	زركونيا	%15	نانوية	PVA
	%80	AN4	زركونيا	%20	نانوية	PVA

ملاحظة : (—) يعني عدم اضافة مادة للخلطة الرئيسية.

بعد ذلك تمت تهيئة الخلطات و وزنها بواسطة ميزان كهربائي حساس و هو من نوع (Sartorius) الماني المنشأ ذو حساسية (0.0001) غم حيث كان وزن كل خلطة (10)غم ، تم خلط كل خلطة على حده و باستعمال الخلاط الكهربائي و لمدة ساعتين لكل خلطة و ذلك لضمان تغلغل المادة المدعمة و المضافة مع حبيبات المادة الاساس للحصول على افضل تجانس ، و من ثم تضاف المادة الرابطة و هي بولي فاينيل الكحول (PVA) و بنسبة 2% لكل خلطة و يتم الخلط يدوياً بالمورتر و بعد ذلك يتم عمل ثلاثة نماذج لكل خلطة لغرض الحصول على ادق النتائج .

ب . تشكيل العينات : Sample Forming

تم تشكيل العينات بطريقة الكبس شبه الجاف (Semi – dry Pressing) و قد استخدم المكبس الهيدروليكي نوع (Carbolite) بريطاني المنشأ و قالب بقطر mm (40) تحت ضغط كبس Mpa(25) و لمدة كبس مقدارها (2 min).

جـ . عملية التلبيد : Sintering Process

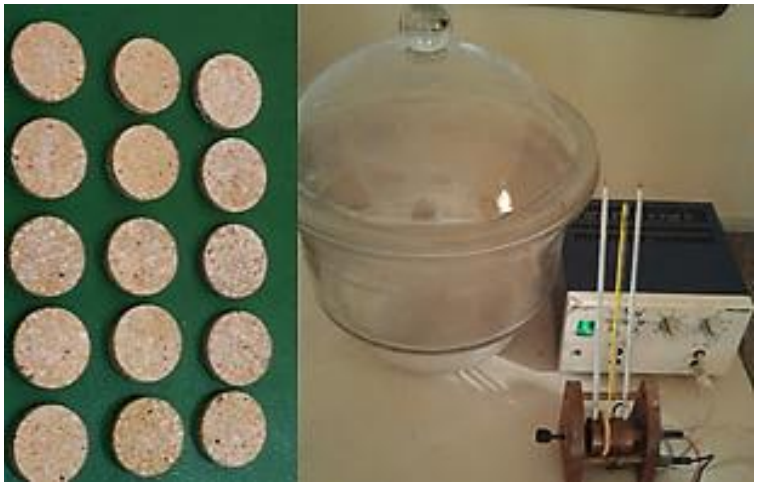
تمت عملية التلبيد باستخدام فرن كهربائي نوع (Humon Lab) و عند الضغط الجوي الاعتيادي و لمعدل ارتفاع مقداره (3 درجة حرارية / دقيقة) و قد تمت عملية الحرق بثلاثة درجات حرارة هي C^o (1000 , 1100 , 1200) و بقيت عند كل درجة حرارة لمدة ساعتين .

وقد تم اعتماد هذه الطريقة من اجل ضمان التخلص من المواد العضوية و المادة الرابطة و السماح للأبخرة و الغازات المتحررة من جراء عملية الحرق بالخروج بصورة بطيئة مما ساعد على تقليل التشوهات التي قد تحصل للعينات خلال عملية الحرق و بعد الانتهاء من عملية الحرق تم اطفاء الفرن و تركه الى اليوم التالي للوصول الى درجة حرارة الغرفة ، ثم تم اخراج العينات.

4. اختبار التوصيلية الحرارية : Thermal Conductivity Test

تم قياس التوصيلية الحرارية باعتماد طريقة قرص لي (Disk Lee Method) والتي تناسب المواد العازلة حرارياً وللنماذج ذات السمك القليل نسبة الى القطر ، يتكون الجهاز من مسخن وثلاثة اقراص من البراص ترتب مع النموذج قيد الاختبار (S) .

يعزل الجهاز عن المحيط الخارجي بواسطة حاوية زجاجية لضمان دقة النتائج ، يجهز المسخن بفولتية فيمر التيار في الدائرة المغلقة ويحصل تسخين للأقراص بجانبي المسخن مباشرة ثم تنتقل الحرارة الى النموذج والقرص (A) عند الاتزان الحراري كما موضح في الشكل (8)،تسجل درجات الحرارة النهائية للأقراص الثلاثة (C , B , A) من خلال المحاريرالموضوعة داخلها ، وبمعرفة ابعاد الاقراص (C , B , A) والنموذج (S) يحتسب معامل التوصيلية الحرارية (K) بتطبيق المعادلتين (5) و (6) .



الشكل (8) قياس التوصيلية الحرارية .

و الجداول ادناه تبين نتائج هذا الاختبار للعينات المضاف اليها الزركونيا المايكروية مرة و العينات المضاف اليها الزركونيا النانوية مرة اخرى .

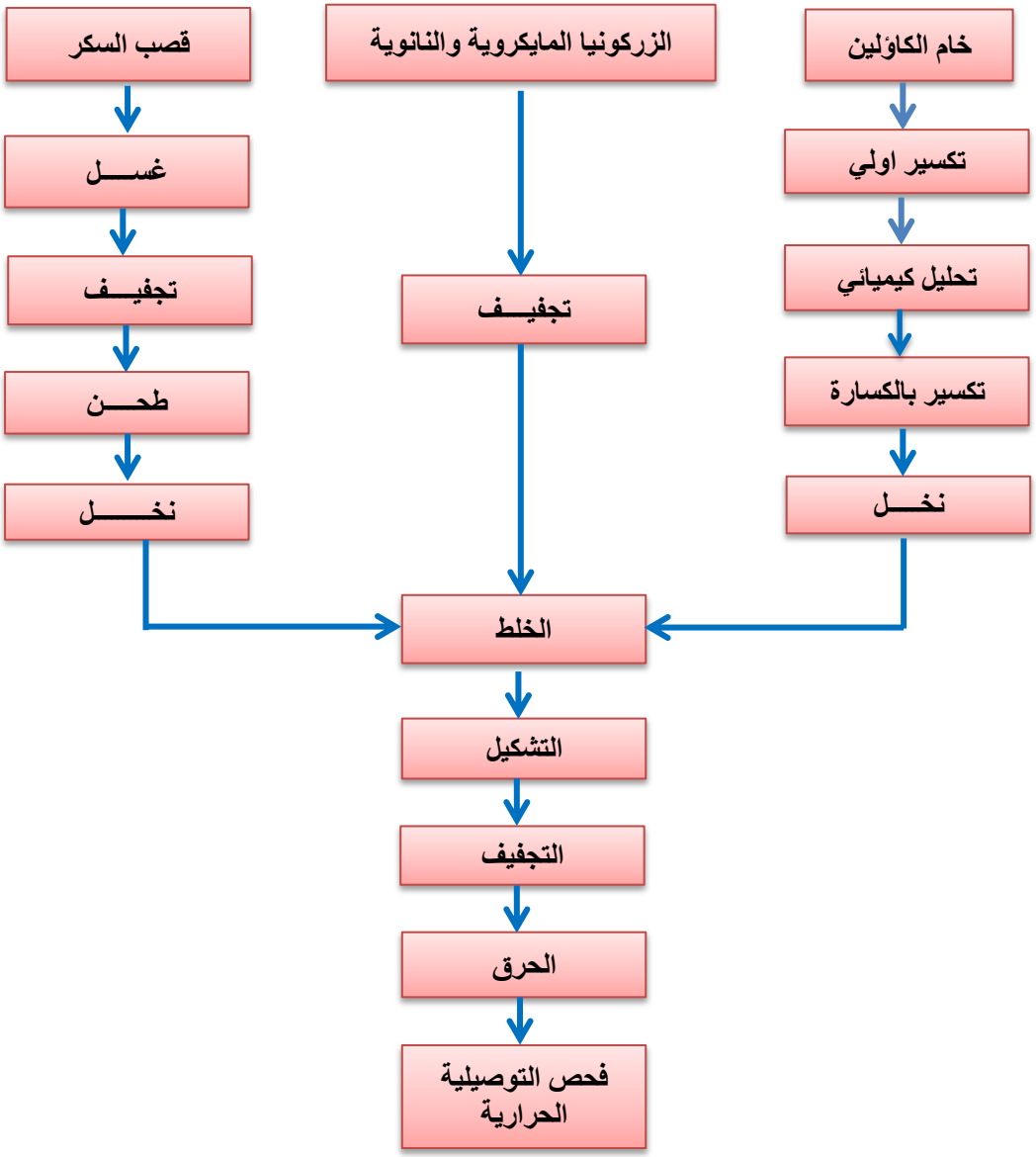
جدول (4) يبين نتائج اختبار التوصيلية الحرارية قبل و بعد اضافة الزركونيا المايكروية.

رمز الخلطة	التوصيلية الحرارية عند درجة حرارة الحرق C^o 1000	التوصيلية الحرارية عند درجة حرارة الحرق C^o 1100	التوصيلية الحرارية عند درجة حرارة الحرق C^o 1200
A	0.412	0.576	0.754
AZ1	0.390	0.538	0.701
AZ2	0.367	0.486	0.643
AZ3	0.314	0.445	0.612
AZ4	0.253	0.396	0.553

جدول (5) يبين نتائج اختبار التوصيلية الحرارية قبل و بعد اضافة الزركونيا النانوية.

رمز الخلطة	التوصيلية الحرارية عند درجة حرارة الحرق C^o 1000	التوصيلية الحرارية عند درجة حرارة الحرق C^o 1100	التوصيلية الحرارية عند درجة حرارة الحرق C^o 1200
A	0.412	0.576	0.754
AN1	0.383	0.524	0.692
AN2	0.342	0.478	0.643
AN3	0.263	0.381	0.549
AN4	0.210	0.307	0.473

و الشكل (9) يوضح مخطط الخطوات العملية الخاصة بالبحث :



الشكل (9) مخطط الخطوات العملية

5. مناقشة النتائج : Discussion of Results

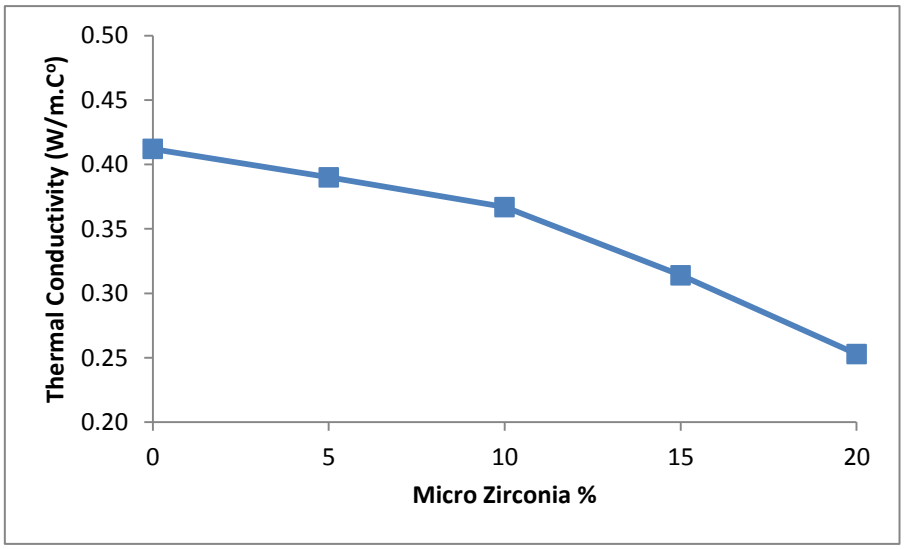
اجري اختبار (قرص لي) للنماذج المحضرة من الخلطة (A) بإضافة الزركونيا المايكروية والنانوية ، تم حساب التوصيلية الحرارية باعتماد العلاقة (5) ، وكما موضح في الاشكال (10، 11، 12، 13، 14، 15) الذي يوضح تأثير نسبة الزركونيا المايكروية والنانوية المضافة في التوصيلية الحرارية للنماذج المحضرة من الخلطة (A) عند درجات حرارة مختلفة .

ان اضافة الزركونيا سواء اكانت مايكروية او نانوية تؤدي الى انخفاض التوصيلية الحرارية، وتستمر التوصيلية الحرارية بالانخفاض مع زيادة نسبة الاضافة [11].

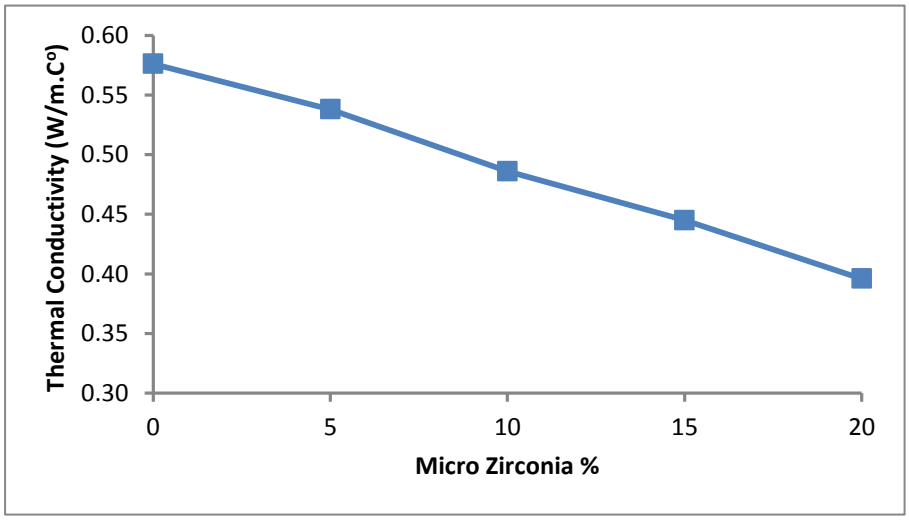
ان النماذج المحضرة من الخلطة (A) هي عبارة عن مواد متراكبة تتكون من عدة اطوار : المولايت ، الزركونيا المضافة ، الطور الزجاجي وطور المسامات ، وتحسب التوصيلية الحرارية لهذه النماذج وفقاً لقانون الخلط العام للمواد المتراكبة ، اي ان التوصيلية الحرارية المنخفضة للزركونيا تؤخذ بنظر الاعتبار مما يؤدي الى خفض التوصيلية الحرارية ، صغر حجم دقائق الزركونيا النانوية يؤدي الى انتشارها بسهولة بين الاطوار المختلفة لذا تعيق انتقال الحرارة وتسهم بخفض التوصيلية الحرارية كما ان الدقائق النانوية تعمل على زيادة نسبة المولايت ذي التوصيلية الحرارية المنخفضة ونتيجة لتعدد الاطوار في النماذج المحضرة من الخلطة (AZ) والخلطة (AN) تلعب السطوح البينية دوراً مهماً في خفض التوصيلية الحرارية وهذا يتفق مع ما توصلت له دراسات سابقة في مجال انتاج مواد سيراميكية مضافة اليها الزركونيا [31,29] وللأسباب المذكورة في الفقرة السابقة امتلكت النماذج المحضرة من الخلطة (AN) قيم توصيلية اقل من النماذج المحضرة من الخلطة (AZ).

بينما يتضح من الشكلين (16) و (17) ان التوصيلية الحرارية تزداد بازدياد درجات حرارة الحرق لان التوصيلية الحرارية في المواد العازلة تحصل نتيجة لانتقال الحرارة من الطرف الساخن الى الطرف الاوطأ سخونة عبر اهتزاز الشبيكة (الفونون) ويسهم

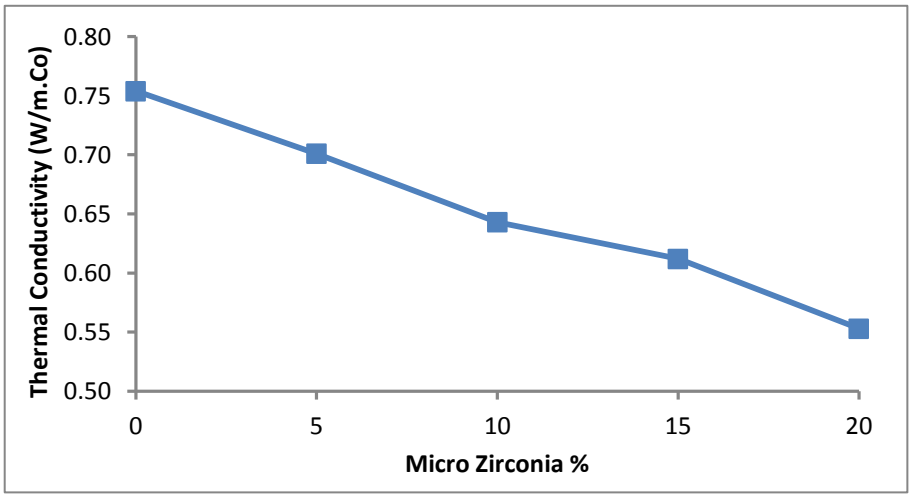
الفونون بالتوصيلية عند درجات الحرارية العالية ، وكلما كانت النماذج منتظمة الشكل وذات كثافة عالية ومسامية واطئة كلما امتلكت توصيلية حرارية اعلى [5] ، اي ان التوصيلية الحرارية في درجات الحرارة العالية تكون اعلى مما هي عليه في درجات الحرارة الاوطأ .



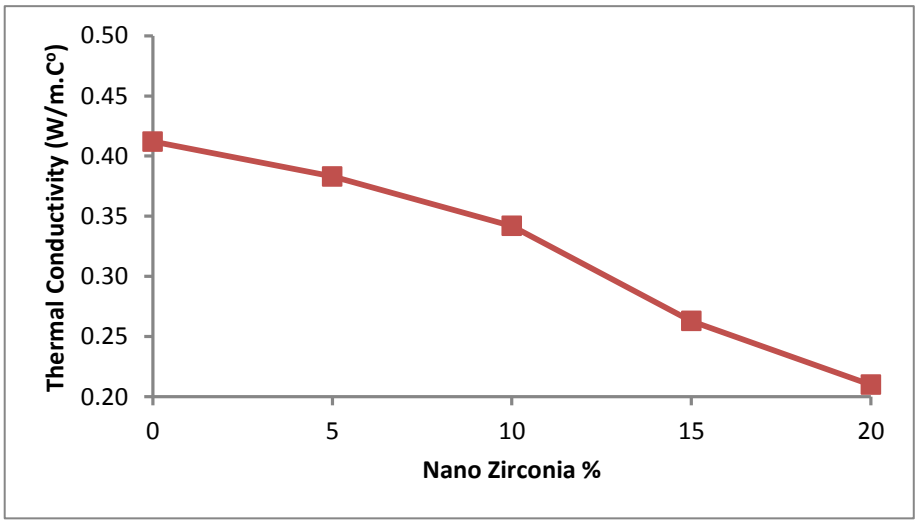
شكل (10) تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الزركونيا المايكروية المضافة للخلطة (A) عند درجة حرارة $1000C^{o}$



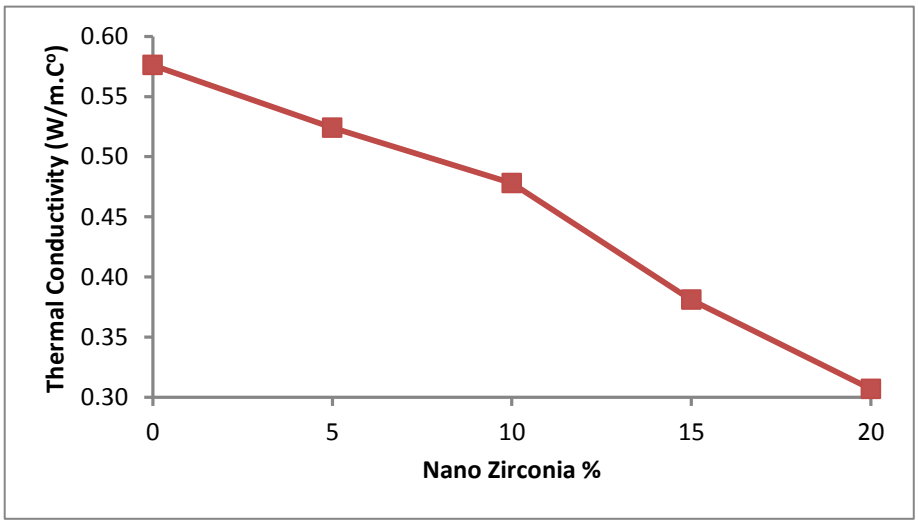
شكل (11) تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الزركونيا المايكروية المضافة للخلطة (A) عند درجة حرارة $1100C^{o}$



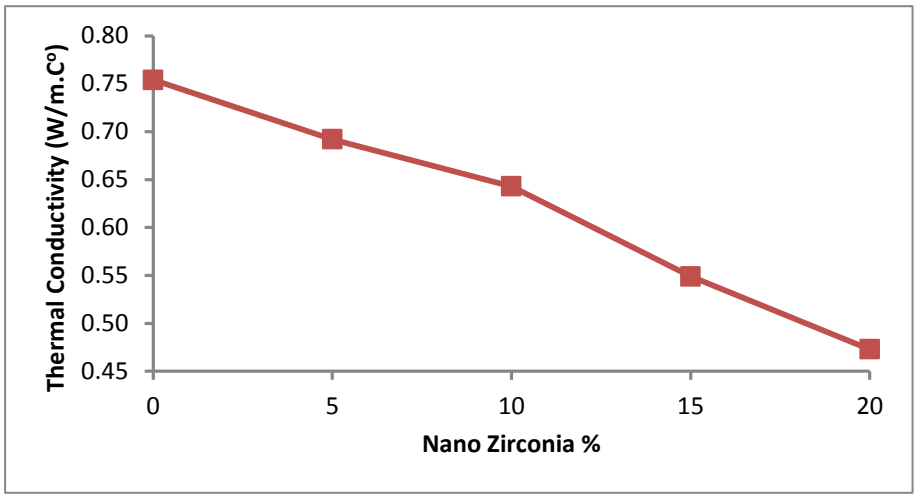
شكل (12) تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الزركونيا المايكروية المضافة للخلطة (A) عند درجة حرارة $1200C^{o}$



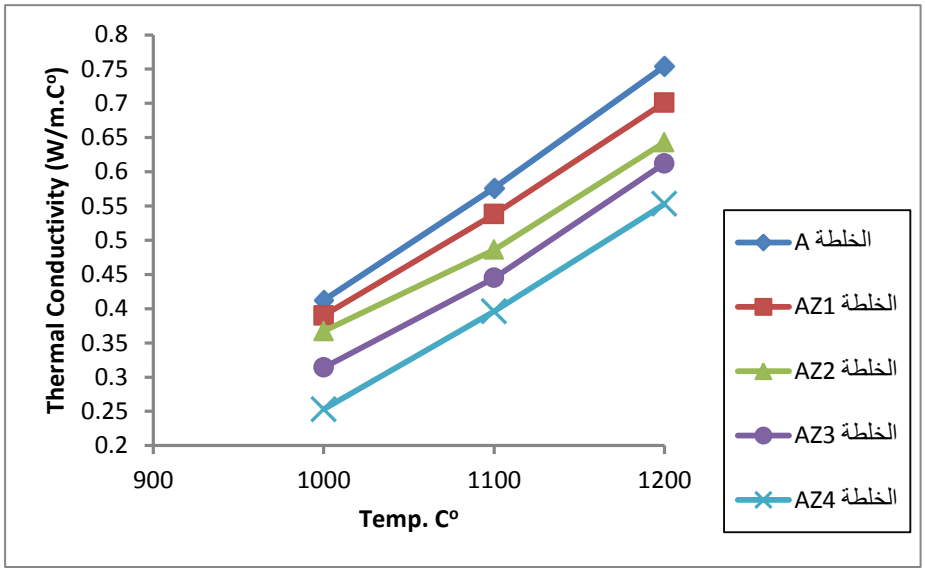
شكل (13) تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الزركونيا االنانوية المضافة للخلطة (A) عند درجة حرارة $1000C^{o}$



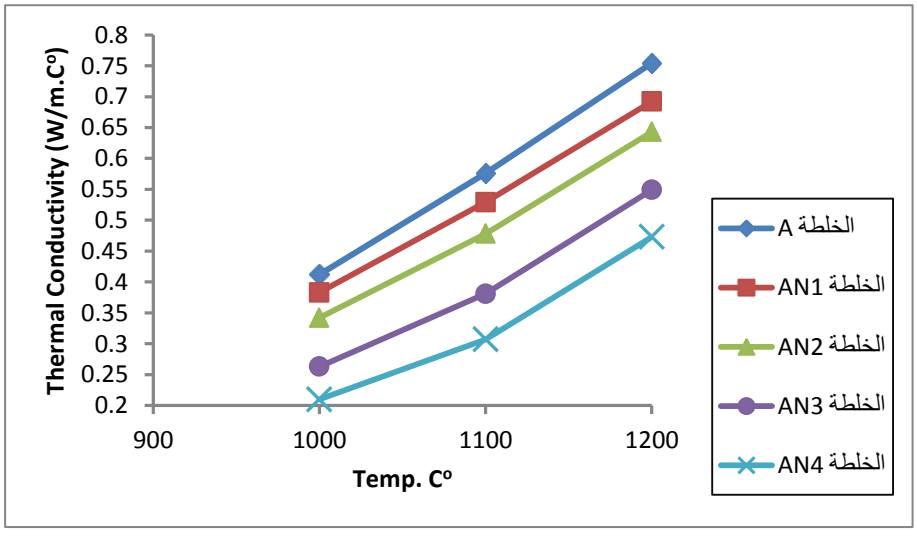
شكل (14) تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الزركونيا النانوية المضافة للخلطة (A) عند درجة حرارة $1100C^{o}$



شكل (15) تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الزركونيا النانوية المضافة للخلطة (A) عند درجة حرارة 1200C°



الشكل (16) تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الزركونيا المايكروية المضافة للخلطة (A) وزيادة درجات الحرارة .



الشكل (17) تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الزركونيا النانوية المضافة للخلطة (A) وزيادة درجات الحرارة .

5- الاستنتاجات : Conclusions

من نتائج اجراء هذا البحث ، تم التوصل الى الاستنتاجات الاتية :

أ. انخفاض قيم التوصيلية الحرارية للنماذج السيراميكية عند اضافة الزركونيا المايكروية بسبب التوصيلية الحرارية المنخفضة للزركونيا المايكروية .

ب. يزداد انخفاض قيم التوصلية الحرارية للنماذج السيراميكية مع زيادة نسبة الاضافة للزركونيا المايكروية.

جـ . انخفاض قيم التوصيلية الحرارية للنماذج السيراميكية بشكل اكبر عند اضافة الزركونيا النانوية بسبب التوصيلية الحرارية المنخفضة للزركونيا النانوية و صغرحجم دقائقها التي تعمل على زيادة طورالمولايت ذي التوصيلية الحرارية المنخفضة جدا .

د. يزداد انخفاض قيم التوصيلية الحرارية للنماذج السيراميكية بشكل اكبر مع زيادة نسبة الاضافة للزركونيا النانوية .

هـ . زيادة درجة حرارة الحرق ادت الى زيادة قيم التوصيلية الحرارية لجميع النماذج السيراميكية لأنه بزيادة درجة الحرارة اصبحت النماذج ذات مسامية واطئة و كثافة عالية مما يؤدي الى اسهام الفونون بالتوصيلية الحرارية عند درجات الحرارية العالية.

6- المصادر : References

[1] Georgy S. B. , Henry R. C. and John A. V. , "Materials Hand Book", 15th Ed., New York, 2002.

[2] Nicholas M. G. , " Joining of Ceramics " , 1st Ed. , Hong Kong, 1990.

[3] Meyers A. M. and Chawla K. K. , " Mechanical Behavior of Materials ", Prentice Hall, New Jersey, 1998.

[4] Harper A. Ch.," Hand Book of Ceramics, Glasses and Diamonds ",Mc Graw-Hill Publiedium, 2002.

[5] Kingery W. D. , Bowen H. K. and Uhlman D. R. ," Introduction to Ceramic " , 2nd Ed. , New York, p.(3, 210, 440, 593, 643, 770), 1975.

[6] Worrall W. F. , " Clay and Ceramic Raw Materials ", Applied Science Publisher, 1st Ed. , London ,1975.

[7] Michel and W. Barsoum, " Fundamentals of Ceramic ", Mc Grow- Hill Corp, 1997.

[8] مجاهد محمد العبيدي ، " دراسة تأثير الشوائب على الصفات العزلية و الفيزيائية للكاؤلين العراقي " ، رسالة ماجستير ،جامعة بغداد ، 1997 .

[9] University of Preadegina. www.Spi.ac.Uk/ipsr/abs.html. 1999.

[10] ميادة صبحي جودي ، مجلة الجيولوجيا و التعدين العراقية ، مجلد(1) ،ص (37)، 2005 .

[11] انتصار محمد البدراني ، " تأثير اضافة الزركونيا (ZrO_2) في الخواص الميكانيكية و الحرارية للبوكسايت العراقي" ، رسالة ماجستير ، جامعة بغداد ، 2008 .

[12] Al-Dabbagh Zainab,"Stabilization of Clayey Soil by Using Local Materials",Thesis, Baghdad, 2015.

[13] Shackelford J. F. and Doremus R. H.," Ceramic and Glass Materials ", Springer New York, p.(27, 33, 111, 114), 2008.

[14] Boch P. and Niepce J. C. , " Ceramic Materials ", ISTEL td, UK, p.(227, 361), 2007.

[15] Laming J. , " The Refractories Journal ", Vol. 1, p.(6), 1971.

[16] Bergaya F., Theng B. K. and Lagaly G., " Hand Book of Clay Science ", Vol. 1, Elsevier Ltd, p.(6, 20), 2006.

[17] Tamar –Agha M. Y. , " Internal report Geosurvy ", Rep. No. (1899), Iraq, 1993.

[18] Meunier A. , " Clay ", Springer, New York, p.(50, 56), 2005.

[19] رادكا ديموفا ، ديكو ديكوف ، "المحاصيل الحقلية في المناطق الاستوائية و شبه الاستوائية " ، ترجمة د. خليل ابراهيم محمد علي ، جامعة بغداد ، ص(187-196) ، 1990.

[20] نادر فليح علي المبارك ، " استجابة قصب السكر و الادغال المرافقة لمنظمات النمو النباتية و مبيدات الادغال " ،اطروحة دكتوراه ، جامعة بغداد ، 2004.

[21] Cater C. B. and Norton M. G. , " Ceramic Materials Science and Engineering ", Springer, New York, p.(176, 333), 2007.

[22] Alkhashab S. M. , " Preparation of (Zirconia-Spinel) (Zro2-MgAl2O4) system and study its Physical and Biological Properties ", PhD, Baghdad, 2014.

[23] Prusty S. , Mishra D. K. , Mohaparta B. K. and Singh S. K. ,"Ceramic International ", Vol. 38, p.(2363), 2012.

[24] Kotek J. and Klenar I., " Preparation and Application in Polymer –Clay Nano Composite" ,

p.(46, 4876, 4881), 2005.

[25] Theng B. K. G. ," Formation and Properties of Clay-Polymer Complex" , Elsevier Scientific Publishing Company , Amsterdam, Oxford, New York, 1979.

[26] Bilmeyer F. W. , " Text Book of Polymer Science ", 2nd Ed., Joihn Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.

[27] Reddyl V. N. , Rao K. S., Subha M. C. and Rae K. C., " Miscibility Behavior of Dextrin PVA Blends in Water at 35Co ", International Conference on Advances in Polymer Technology India, p.(356-368), 2010.

[28] Hausen H. , "Heat Transfer Counter Flow, Parallel Flow and Cross Flow", Mc Graw-Hill Co., 1976.

[29] ابراهيم شريف ابراهيم ، "الحرارة و خواص المادة و الصوت" ، منشورات دار الراتب للأبحاث الجامعية، بيروت ، لبنان ، 1983.

[30] Antony Meb.,Collicu and Derek J.,"The Mechanical and Thermal Properties of Materials", Great Britain, 1st Ed., 1973.

[31] رأفت كامل واصف ، "اساسيات فيزياء الجوامد" ، دار النشر للجامعات ، جامعة القاهرة ص(20-24)، 2008.