دراسة تأثير نسب الخلط على مسحوق اوكسيد الزركونيوم ZrO2

هناء شكر محمود علاء عزيز عباس فراس كاظم نصيف محمد هادي مهدي نبراس تحسين عبد الحميد

جامعة بغداد/كلية التربية ابن الهيثم للعلوم الصرفة /قسم الفيزياء
Shatha246@yahoo.com

الخلاصة:

في هذا البحث درُست الخصائص التركيبية والكهربائية و الفيزيائية لمادة اوكسيد الزركونيوم النقي والمشوب بأوكسيد الكالسيوم واوكسيد اليتريوم ، شكلت العينات باستعمال مكبس هيدروليكي وعوملت حراريا عند $800^{O}C$ وبزمن انضاج ساعتين . بينت أنماط الحيود الاشعة السينية تغيير في الشدة مع بقاء موقع ثابت دون تغير بسب معاملتها عند درجة $800^{o}C$ لعينات اوكسيد الزركونيوم المشوبة ب ٠.١٥ نسبة وزنية بمادة اوكسيد اليتريوم .ومن ملاحظة قيم الخصائص العزلية و الميكانيكية ،وجد التأثير الاعلى الزركونيا يعود لأوكسيد اليتريوم مقارنة بأوكسيد الكالسيوم.

الكلمات المفتاحية: زركونيا، خواص فيزيائية، خواص عزلية، صلادة.

Study the effect of mixing the Zirconium oxide ZrO_2 powder ratios

Hanaa.Sh.Mahmood Alaa Azeez Abas Firas Kadhim Nsaif

Mohammed Hadi Mahdi Nabras.Tahseen Abdul –Hameed.

Abstract:

In this research , the electrical , physical and structure properties of Zirconium oxide ZrO_2 have been studied as basic , Calcium and Yttrium oxides as dopped materials , By using hydraulic pressing we made the uniform disks of samples . these samples sintered at 800ºC and socking time 2hr.The XRD potteries of samples showed that the change of intensity of sample that, dopped with (0.15)wt Y_2O_3 .The dielectric constant of samples found the improvement in the value of sample (0.15)wt of Y_2O_3 doped.

Keywords: Zirconia ,Physical properties , Isolate properties , Hardness.

١. مقدمة

تكمن اهمية هذه الدراسة نظرا للاستخدامات الكبيرة التي يحظى بها اوكسيد الزركونيوم في العديد من صناعات الحرارية مثل البوادق لصهر المعادن وكذلك يُعد هذا الاوكسيد الاساس في صناعة الاسنان في الوقت الحاضر لامتيازه بالقوة والمتانة والاهم من ذلك الجمال الطبيعي الذي ينتج من لونه المقارب للون الاسنان الطبيعي والذي يسمح بنفاذ الضوء من خلاله مما يعطي جاذبية وجمالا (١ -٣).

يمتلك اوكسيد الزركونيوم خصائص فريدة تميزه عن بقية الاكاسيد السيراميكية من حيث (درجة الانصهار، التوصيلية الحرارية الواطئة ، الصلادة ، العزل الكهربائي العالي) (٤-٧) .

في هذا البحث درُست تأثير اضافة اوكسيد اليتريوم واوكسيد الكالسيوم الى اوكسيد الزركونيوم عند درجة حرارة $800C$ لمعرفة مدى تأثير هذه الاضافات على بعض خصائص اوكسيد الزركونيوم المذكورة سابقا عند درجة حرارة $800^{o}C$.

٢. طريقة العمل

حُضرت المواد الاولية المتضمنة (ZrO_2)كمادة اساس ومواد التشويب (CaO،Y_2O_3) و التأكد من نقاوتها بواسطة حيود الاشعة السينية كما موضح بالشكل

رقم (1). بعد تهيئة النسب الوزنية للمواد الأولية (% (0.15،0.1،0.05)). وزنت هذه المواد بميزان حساس (4deg) (type KERN). وخلطت بخلاط vortex (mixer) لمدة (5hr) وذلك للحصول على خليط متجانس تهيئة لمرحله التشكيل.تم تشكيل العينات بطريقة الكبس شبه الجاف (Semi – Dry) Pressing وذلك لتقليل المسامية. حيث تم أخذ مزيج بوزن (2.9g) من كل خلطة وتم كبسها بمكبس هيدروليكي باستعمال قالب من مادة (stainless steel) بسمك (0.68 cm) وقطر (1.72cm) . ويزيت القالب لتقليل الاحتكاك مع دقائق المسحوق وجدران القالب وسلط ضغط مقداره (16.9MPa) اعتماداً على برنامج البحث وأخذ زمن الكبس (3min) لضمان حصول انسياب مقاييسها وتم تشكيل عينتين لكل أنموذج من كل خلطة لإجراء الفحوصات عليها .أجريت المعاملة الحرارية للمكبوسات باستعمال فرن كهربائي نوع (Carbolite) ، وحرقت عند الضغط الجوي الاعتيادي وبمعدل زمني لصعود درجة الحرارة هي (5ºC/mm) ورفعت درجة حرارة الفرن الى درجة المعاملة الحرارية المطلوبة وهي (800ºC) حيث بقيت العينات في هذه الدرجات لمدة ساعتين ولقد اعتمدنا هذه الطريقة من أجل تقليل التشوهات التي قد تحصل للعينات خلال عملية المعاملة الحرارية . اجريت الفحوصات المختبرية للنماذج المتضمنة دراسة التركيب البلوري باستخدام جهاز حيود الاشعة السينية (type Shimadzu) Source: $Cu_{K\alpha}$, Voltage: 40kV, Current: 30.0 mA , Wavelength: 1.5406 $\overset{o}{A}$. اما الخصائص العزلية الكهربائية تتضمن قياس ثابت العزل الكهربائي بواسطة جهاز (LCR meter) بترددات مختلفة تتراوح من (50Hz-1MHz) عند درجة حرارة الغرفة، قياس السعة والفقدان العزلي ((tan(δ)) مع التردد مباشرة من الجهاز وبتطبيق المعادلات ادناه لحساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي(ε'_r)و ثابت العزل الخيالي (ε''_r)

$$C_p = \frac{\varepsilon A}{d} \quad \text{——————} \quad (1)$$

$$\varepsilon'_r = \frac{C_p}{C_o} \Rightarrow \frac{C_p d}{\varepsilon_o A} \quad \text{————} \quad (2)$$

$$\varepsilon''_r = \varepsilon'_r \tan(\delta) \text{ ———} \quad (3)$$

أجري اختبار الصلادة باستعمال الطريقة الميكروية وتم حساب حد المرونة معامل يونك اعتمادا على المعادلات الاتية:

$$E = 81.9 \text{——————} \quad (4)$$

$$Y = Hv / 3 \text{ ——————} \quad (5)$$

٣. مناقشة النتائج

استعمل فحص حيود الاشعة السينية لتشخيص الاطوار في المواد كافة . نلاحظ من الشكل رقم (١) حيود الاشعة السينية لأوكسيد الزركونيوم النقي وعند اضافة اوكسيد اليتريوم واوكسيد الكالسيوم بنسب (x=0.15) لاحظنا في الشكل (١) تغير الشدة لأوكسيد الزركونيوم مع زيادة الاضافة وخاصة عند اضافة اوكسيد اليتريوم حيث تزداد الشدة وتصل الى اكثر من(cps) ١٩٠٠ مع بقاء الموقع لشدة ثابت ، ان اوكسيد الزركونيوم يعاني من تحولات طوريه عند درجة حرارة اكثر من (١١٧٠° C) بينما هذه المادة عوملت عند درجة حرارة (٨٠٠ ºC) .

الشكل (2,3) يبين تأثير إضافة كل من (Y_2O_3 ,CaO) على تغير قيم ثابت العزل الكهربائي كدالة للتردد.

الشكل (٤) يبين تأثير إضافة Y_2O_3, CaOعلى قيم ثابت العزل الكهربائي عند 1MHz ،عند اضافة Y_2O_3 للنماذج تعطي قيم ثابت عزل عالي نسبيا مقارنة بإضافة CaO .

اما نتائج ثابت العزل الخيالي (ε''_r) الموضحة في الاشكال (5,6) كدالة لتردد المجال ضمن المدى (50Hz to 1MHz) على التوالي للنماذج المشوبة (Y_2O_3 و CaO) عند درجة حرارة الغرفة.

بشكل عام الاشكال (5,6)تشير الى ان قيم ثابت العزل الخيالي تتناقص مع زيادة تردد المجال المطبق وفق المعادلة

$$\varepsilon''_r = \frac{1}{\omega C_o R_P} \Rightarrow \frac{d}{\omega \varepsilon_o A R_p} \quad \text{——} \quad (6)$$

اما قيمة ثابت العزل الخيالي تعتمد على التردد المطبق ،عند زيادة التردد ($f>10^4$Hz) يؤدي الى تناقص الفقدان العزلي.

الاشكال (7,8) تشير الى قيم (Tangent loss ((tanδ)) مع تردد المجال المطبق حيث تعكس هذه القيم

اقصى امتصاص طاقة عند التردد($2*10^5$ Hz) وهو نفس السلوك لثابت العزل الخيالي وهذا يعكس العلاقة بين ($\varepsilon_r^{`}= \varepsilon_r' \tan(\delta)$) و تمثل هذه المنطقة كقاعدة تقابل منطقة الاسترخاء لذلك تمثل منطقة خسارة العزل للنماذج.

ونلاحظ من الاشكال (7,8) وجود خسارة "a loss peaks" في كل النماذج تبدأ من $1x10^5$Hz وتصل الى $5x10^5$ Hz بسبب حدوث الاسترخاء في العينات .

الاشكال (9,10) تشير الى نتائج التوصيلية الكهربائية المتناوبة المقاسة عند درجة حرارة الغرفة للنماذج الملبدة عند درجة(٨٠٠^oC) لمدة ساعتين مع تردد المجال المطبق ،نلاحظ عند زيادة تردد المجال المطبق من ٥٠Hz الى 1MHz تزداد التوصيلية بسبب العلاقة المباشرة بين تردد المجال والتوصيلية الكهربائية ($\sigma_{a.c}= 2\pi f\varepsilon_r^{`} \varepsilon_o$) بالإضافة الى تغير حاملات شحنة الاستقطاب.

بشكل عام ان تأثير اضافة (Y_2O_3 و CaO) للنماذج ادى الى زيادة ونقصان في التوصيلية الكهربائية وهذا يعزى الى تركيز الشوائب و الفجوات داخل النماذج بسبب الاضافات التي ادت الى تغير الحدود الحبيبية في التركيب البلوري مما أثر على (ε_r'') و loss tangent (tanδ) ونتائج التوصيلية المتناوبة

نلاحظ في الشكل (١١) زيادة الكثافة الظاهرية لأوكسيد الزركونيوم مع زيادة اضافة اوكسيد اليتريوم، بسبب زيادة معدل النمو الحبيبي اي انتشار المادة خلال الحدود الحبيبية من جهة وعلى الفراغات الموجودة بين الحبيبات من جهة اخرى ، وهذا خلاف ما يحدث عند اضافة اوكسيد الكالسيوم الى النماذج حيث تقل الكثافة الظاهرية .

ان زيادة الكثافة الظاهرية يعني نقصان حجم الفراغات الموجودة بين الحبيبات مسببا نقصان في المسامية الضاهرية لأوكسيد الزركونيوم عند زيادة اضافة اوكسيد اليتريوم ، بينما تزداد المسامية الظاهرية عند زيادة اضافة اوكسيد الكالسيوم مسببه نقصان في الكثافة الظاهرية وكما هو موضح في الشكل (١٢)، الشكل (١٣) يبين تغير خاصية الامتصاصية للماء مع اضافة اوكسيد اليتريوم واوكسيد الكالسيوم ، نلاحظ في هذا الشكل تناقص الامتصاصية للماء مع زيادة اضافة اوكسيد اليتريوم بينما تزداد مع زيادة اضافة اوكسيد الكالسيوم بسبب العلاقة بين الامتصاصية الظاهرية للمادة والكثافة الظاهرية (علاقة عكسية).

حسب معامل المرونة ومعامل يونك من قيم الصلادة المجهرية للنموذج اوكسيد الزركونيوم المشوب بنسبة ٠.١٥ نسبة وزنية من اوكسيد الايتريوم وكانت النتائج ($E=282.762$ N/m^2 ,$Y=94.254$ N /m^2).

للصلادة المجهرية ارتباط وثيق بما ورد من خصائص فيزيائية فازدياد الكثافة الظاهرية ونقصان كل من المسامية الظاهرية وامتصاص الماء معها يمنح المادة مقاومة اكثر للثقل المسلط عليها اي تزداد صلادتها ، ولذلك ازدادت الصلادة المجهرية للنماذج عند زيادة اضافة اوكسيد اليتريوم مرة وتناقصت عند زيادة اضافة اوكسيد الكالسيوم مرة اخرى وهذا ما نلاحظه في الشكل (١٤).

٤. المصادر

[1] Kobayashi,K.;Kuwajima,H.;Masaki,T. Phase change and mechanical Properties of ZrO2 –Y2O3 solid electrolyte after aging. Solid state Ionics 1981,3/4,489-495.

[2] Kaykhosrow Khojier , Hadi Savaloni and Fatemeh Jafri ; Structural ,electrical , and decorative properties of sputtered zirconium thin films during post-annealing process; journal of Theoretical and Applied physics 2013,7:55.

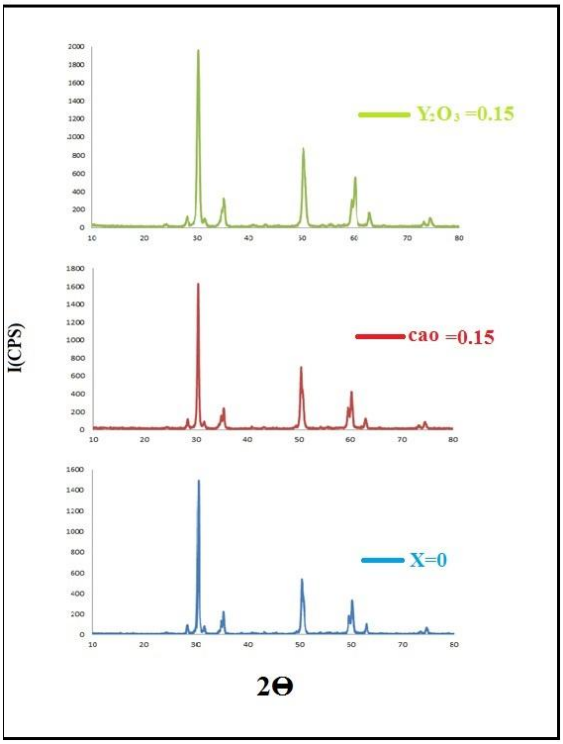
[3] Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T. B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio(1990) 3,2941-2941 as implemented in the File Binaries Edition, version 1.0, Release 2002/1,p.Villars (editor-in-chie).

[4] Gan, Z, Yu, GO, Zhao, ZW, Tan, CM, Tay, BK: Mechanical properties of zirconia thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc. J. Am. Ceram. Soc 88, 2227-2229(2005).

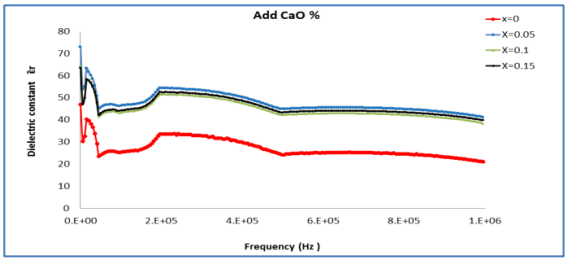
[5] Martin, PJ, Bendavid, A: Properties of zirconium oxide films prepared By filtered cathodic vacuum arc drposition and pulsed DC substrate

bias. Thin solid Films 518, 5078-5082 (2010).

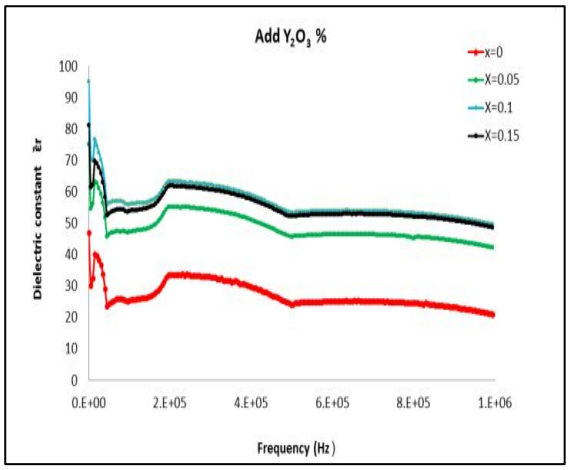
[6] Yu, Go, Tay, BK, Zhao, ZW :Structure and properties of zirconium oxide thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc. Appl. Phys. A Mater .Sci. proc.81 , 405-411 (2005).



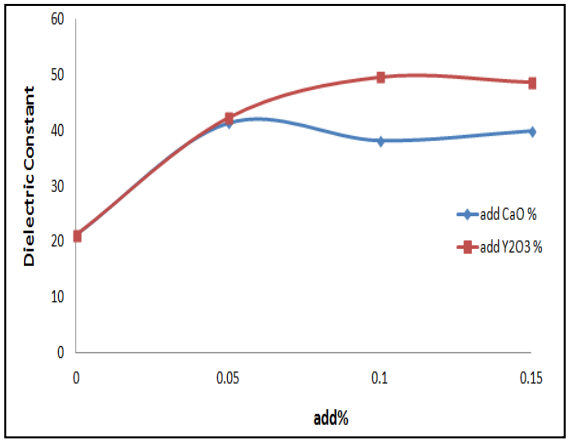
الشكل (١) يبين نمط حيود الاشعة السينية للعينات ١- بدون تشويب (X=0) ٢- عند اضافة اوكسيد الكالسيوم بنسبة (X=0.15) ٣- عند اضافة اوكسيد اليتريوم بنسبة (X=0.15)



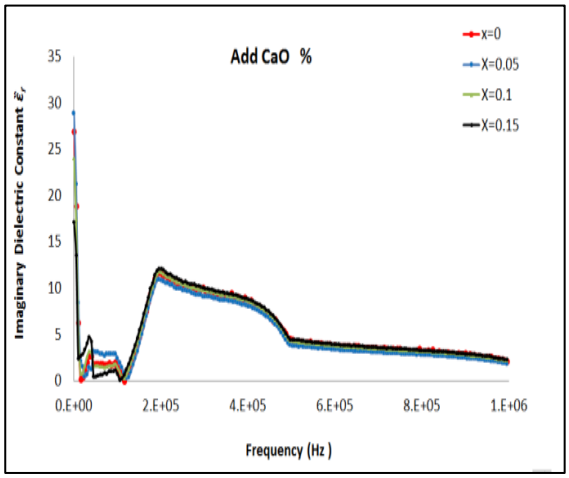
الشكل (٢)يوضح تغير ثابت العزل الكهربائي كدالة للتردد بإضافة cao



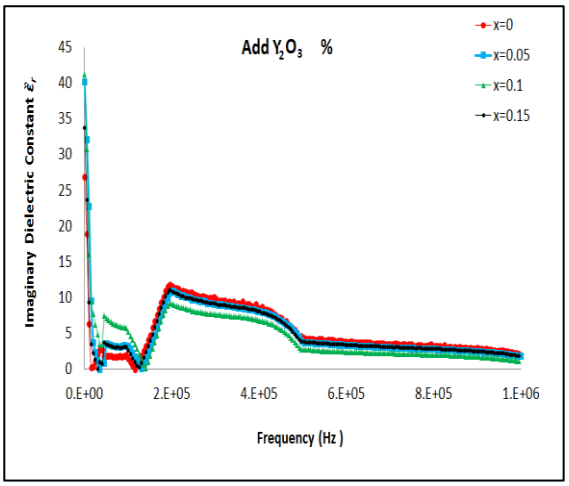
الشكل (٣)يوضح تغير ثابت العزل الكهربائي كدالة للتردد بإضافةY2O3



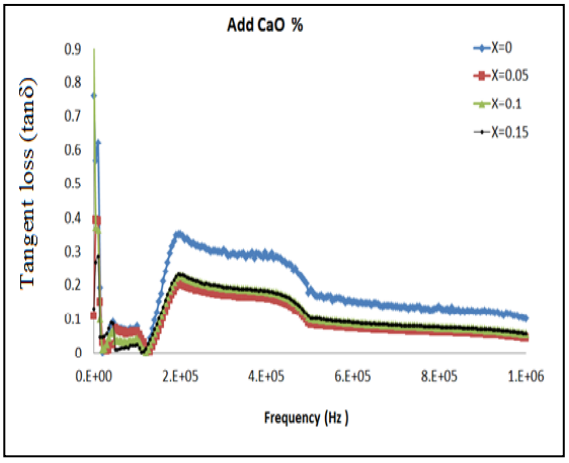
الشكل (٤)يوضح تغير ثابت العزل الكهربائي مع نسب اضافات Y2O3 و CaO



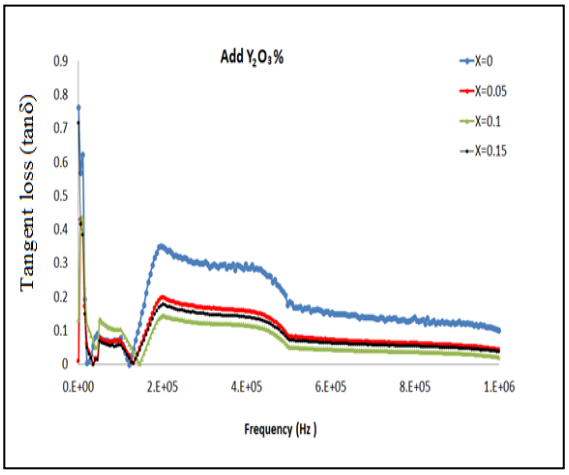
الشكل (٥)يوضح تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي كدالة للتردد بإضافة CaO



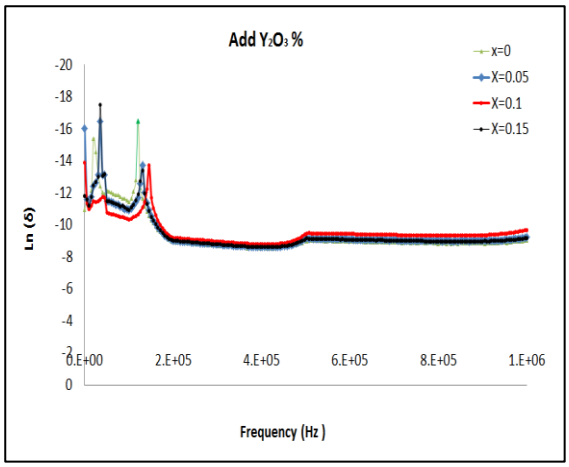
الشكل (٦)يوضح تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي كدالة للتردد بإضافة Y_2O_3



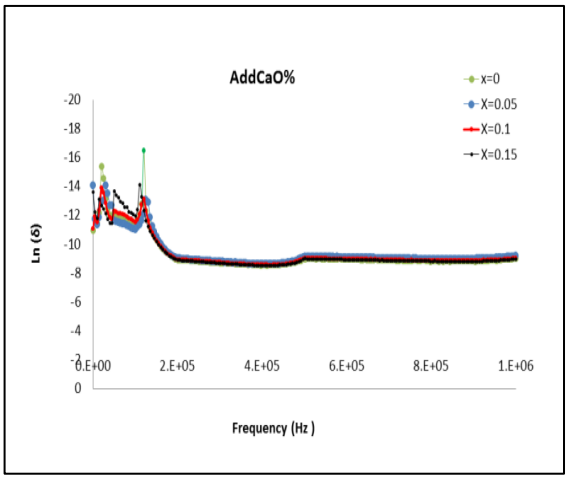
الشكل (٧)يوضح تغير ثابت فقدان العزل الكهربائي كدالة للتردد بإضافة CaO



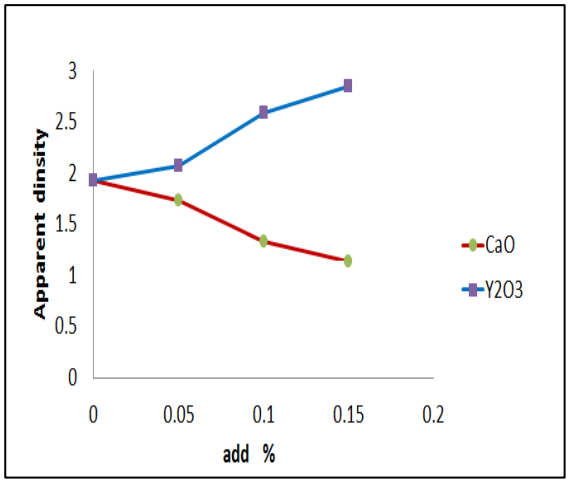
الشكل (٨)يوضح تغير ثابت فقدان العزل الكهربائي كدالة للتردد بإضافة Y_2O_3



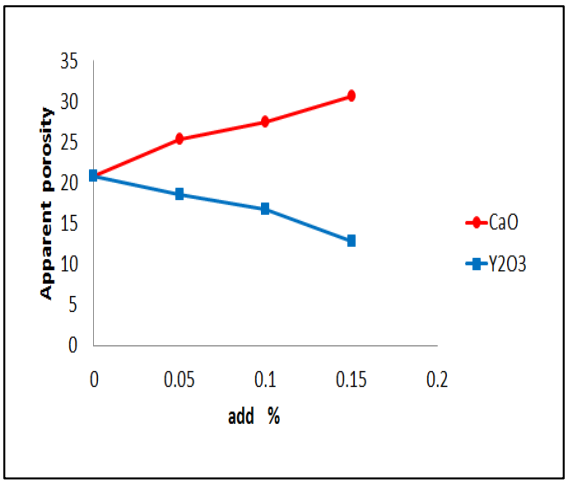
الشكل (٩) يوضح تغير التوصيلية الكهربائي كدالة للتردد بإضافة Y_2O_3



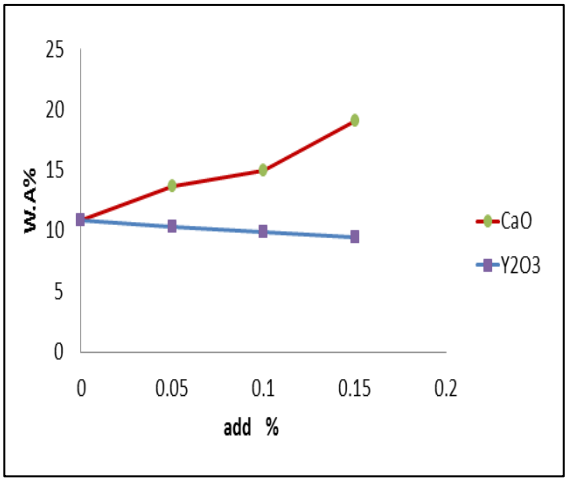
الشكل (١٠) يوضح تغير التوصيلية الكهربائي كدالة للتردد بإضافة CaO



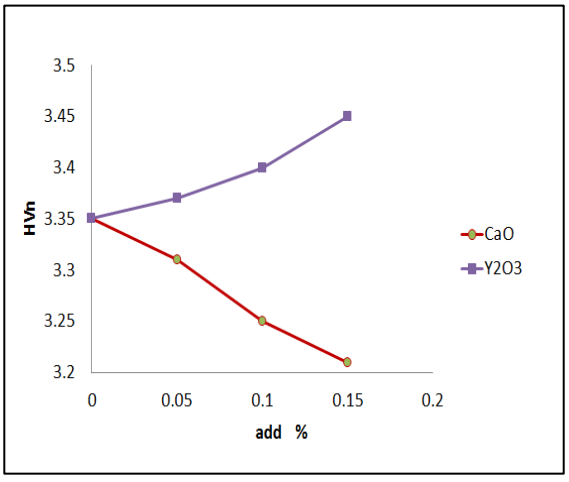
الشكل (١١)تغير الكثافة الظاهرية مع اضافة (Y_2O_3 و CaO)



الشكل (١٢)تغير المسامية الظاهرية مع اضافة (Y_2O_3 و CaO)



الشكل (١٣)تغير الامتصاصية مع اضافة (Y_2O_3 و CaO)



الشكل (١٤) الصلادة المجهرية مع اضافة (Y_2O_3 و CaO)

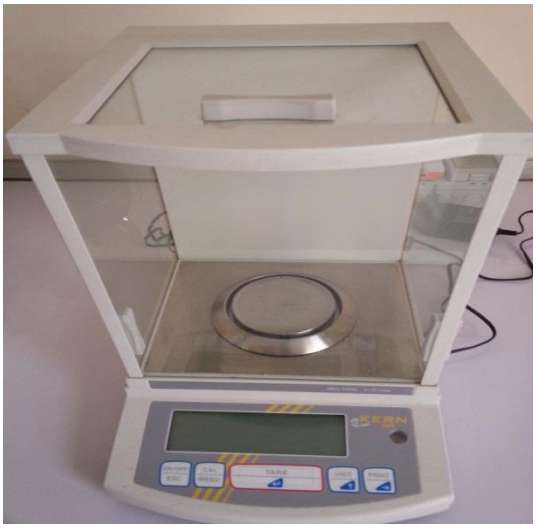
الشكل (١٥) عينات اوكسيد الزركونيوم

الشكل (١٦) المكبس الهيدروليكي

الشكل (١٧) الفرن الحراري

الشكل (١٨) قالب الكبس

الشكل (١٩) جهاز الخواص الكهربائية



الشكل(٢٠)الميزان الكهربائي