Zircon bonded with Iraqi Kaolin

Dr. Enas M. Hadi
Applied science department, University of Technology/ Baghdad.
Email: enassm.hadi@gmail.com

Received on 31/5/2017 & Accepted on12/10/2017

Abstract

Clay is one of many types of raw materials that have plasticity and advantage of securing so used as a binder in refractory products. Iraqi white kaolin used as a binding material in ratio (15, 20, 25, 30)%. The samples were formed by dry pressing and left at room temperature for (24)hr then fired at (1200)˚C with socking time for (2)hr. The Study included Linear shrinkage, Apparent density, Porosity, water absorption, loss in mass, wettability and microstructure by (SEM) as physical properties, Thermal conductivity, and thermal shock resistance as thermal properties. The microstructure of the refractories consist of zirconium silicate, mullite phase, and glass binding phase. The refractory showed medium porosity. Increasing of Iraqi white kaolin percentage leads to Increasing the Linear shrinkage ratio, Apparent density, loss in mass and thermal conductivity and decreasing the Apparent Porosity and water absorption ratio , because of the Increasing of the liquid phase ratio in refractory. The effect of thermal shock on diametrical strength studied, where it is noticed the thermal shock temperatures between (400-600)˚C.

ربط خام الزركون باستخدام خام الكاؤلين العراقي

الخلاصة

يعتبرالطين من أهم المواد الخام اذ يمتاز باللدونة والوفرة والكلفة المنخفضة لذا يستخدم كمادة رابطة في انتاج الحراريات, استخدم خام الكاؤلين العراقي الأبيض كمادة رابطة بالنسب الوزنية التالية %(15,20,25,30), شكلت النماذج بطريقة الكبس الجاف وتركت عند درجة حرارة الغرفة لمدة (24)hr ثم حرقت عند (1200)˚C ولزمن انضاج (2)hr. درس التقلص الطولي والكثافة والمسامية الظاهرية ونسبة امتصاص الماء والفقدان بالكتلة وقابلية البلل والبنية المجهرية بالمجهر الالكتروني الماسح كخصائص فيزيائية، والتوصيلية الحرارية ومقاومة الصدمة الحرارية كخصائص حرارية. اظهرت نتائج دراسة البنية المجهرية ان الحراريات المنتجة تتكون من سليكات الزركونيوم وطورالمولايت والطور الزجاجي الرابط, وهي متوسطة المسامية. زيادة نسبة خام الكاؤلين تؤدي الى زيادة نسبة التقلص الطولي والكثافة الظاهرية والفقدان بالكتلة والتوصيلية الحرارية وتنخفض المسامية الظاهرية ونسبة امتصاص الماء وذلك نتيجة لزيادة نسبة الطور الزجاجي في المنتج الحراري. درس تأثير الصدمة الحرارية على متانة الكسر المحوري وتم تحديد مقاومة الصدمة الحرارية اذ تتراوح قيمتها بين (400-600)˚C.

الكلمات المفتاحية: خام الزركون, خام الكاؤلين العراقي، الحراريات, قابلية البلل.

المقدمة:

تعرف الحراريات بأنها المواد الهندسية التي لها القابلية على المحافظة على خواصها تحت تأثير ظروف تشغيلية مختلفة عند درجات حرارية مرتفعة وتمتلك درجة انصهارتصل الى اكثر من (1450)℃[1].

وتمتاز الحراريات السيراميكية بمواصفات خاصة مثل درجة انصهارمرتفعة، مقاومة صدمة حرارية مرتفعة، توصيلية حرارية منخفضة و تمدد حراري منخفض, وتدخل في بناء وتبطين الافران والمراجل التي تعمل بدرجات حرارة لاتقل عن (1000)℃ كم وتدخل في تبطين الابراج والمراجل البخارية في الصناعات النفطية والبتروكيميائية ومعامل انتاج الزجاج[2].

ويعد خام الزركون من المواد السيراميكية المهمة التي تدخل في صناعة وانتاج الحراريات بشكل كبير اذ يمتاز بتمدد حراري منخفض، وتوصيلية حرارية متوسطة، وثبات حراري وبعدي ممتاز، وقابلية بلل منخفضة بمنصهرات المعادن والزجاج ويعد خامل كيميائيا وهو متعادل الى حامضي، وذو مقاومة عالية تجاه المنصهرات المختلفة، وسهل التشكيل مع الاطيان كمواد رابطة اضافة الى الكلفة المنخفضة ووفرة الخام[3,4].

تستخدم حراريات خام الزركون في مصانع انتاج الزجاج اذ تستغرق عملية ازالة الزجاج الملتصق ببطانة الفرن وقت طويل لذا من الضروري ان تكون الحراريات المستخدمة ذات قابلية بلل منخفضة وخاملة كيميائيا لسرعة وجودة الانتاج وتعد من اصعب مشاكل انتاج الواح الزجاج اذ ان الالتصاق بين الالواح الزجاجية والحراريات يؤدي الى تشوه وتلف الالواح, وتعد حراريات خام الزركون بديل منخفض الكلفة عالي الاداء عن حراريات الزركونيا المكلفة [5-7].

خام الزركون ليس خام عراقي لكنه يتواجد محليا في الاسواق بكلفة منخفضة ويدخل في صناعة الحراريات وهناك الكثيرمن البحوث التي درست امكانية تصنيع حراريات من خام الزركون, ودراسة سلوك الخام وثباتهُ الحراري عند درجات الحرارة العالية, ودرست امكانية ايجاد بدائل محلية عراقية للخام[9,8].

Copyright © 2017 by UOT, IRAQ

https://doi.org/10.30684/etj.35.1C.17
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.

ففي عام (2007) درس الباحث (M.F.Zawrah)[10]، تأثير اضافة خام الزركون في الحراريات الحاوية على البوكسايت وسمنت الالومينا بنسبة قليلة. اذ قسم خلطة الحراريات الى خلطتين الخلطة الاولى (90%الومينا-10%بوكسايت) والخلطة الثانية (10%الومينا-90%بوكسايت) واضيف خام الزركون بنسب وزنية مختلفة (2%،4%،6%،8%) الى خلطة الحراريات، بعد الحرق تكونت الحراريات من (طورالمولايت - زركونيا) اذ تم التوصل الى ان الخلطة التي تحتوي على نسبة عالية من البوكسايت تظهر كثافة حجمية عالية ومسامية منخفضة بسبب احتواء البوكسايت على شوائب تساعد على تكوين الطور السائل. والخلطة الحاوية على نسبة عالية من الالومينا تظهرمقاومة حرارية عالية بسبب انخفاض نسبة الطورالسائل وتكون الاطوار الجديدة (الالومينا - المولايت - زركونيا).

وفي عام (2008) درس الباحث (S.Mathur)[11]، تأثير اضافة كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) على قابلية البلل بمنصهر الالمنيوم لحراريات الالومينا، باستخدام تماس القطرة مباشرة ولاحظ ان أضافة ($BaSO_4$) الى حراريات الالومينا لم يؤدي الى تغير زاوية البلل ولكن عند درجة حرارة ℃ (1450) حصل على (BaO) من تفاعل ($BaSO_4$ - Al_2O_3) والذي يقلل قابلية البلل بشكل واضح.

عام (2011) درس الباحث (N.M. Remdcorff) وفريقه[12], تأثير اضافة الزركونيا على الثبات الحراري لحراريات الزركون, وتوصل الى ان نسب الاضافة الاقل من (15%) لا تؤثر في السلوك, اما عند نسبتي اضافة زركونيا (20%) و (30%) يزداد الثبات الحراري لحراريات الزركون وترتفع درجة حرارة تحلل خام الزركون الى الزركونيا والسليكا حتى تصل الى (1650)℃.

واخيرا عام (2013) قامت الباحثة (R.R. Prasad) وفريقها[13]، بتحضير حراريات من خام الزركون وباضافة المولايت كمادة رابطة للحراريات وبنسب مختلفة، درست الخصائص الحرارية كالصدمة الحرارية والسلوك الحراري - الميكانيكي عند درجات حرارة مرتفعة تصل الى ℃ (1500)، وقد امتلكت حراريات الزركون المحضرة مقاومة صدمة حرارية جيدة وثبات حراري عالي.

الهدف من البحث تصنيع طابوق حراري وحراريات من خام الزركون تدخل في صناعة الزجاج ودراسة الخصائص الفيزيائية، الحرارية، الميكانيكية وقابلية البلل وتاثيرها بنسبة خام الكاؤلين المضافة كمادة رابطة للحراريات المصنعة لتوفيرحراريات وطابوق حراري بديل عن الحراريات المستوردة ذو كلفة واطئة واداءعالي يناسب صناعة الزجاج. في مصانع انتاج الزجاج تستغرق عملية ازالة الزجاج الملتصق ببطانة الفرن وقت طويل لذا من الضروري ان تكون الحراريات المستخدمة ذات قابلية بلل منخفضة لسرعة وجودة الانتاج ونظرا لخصائص الخام اختير لانتاج الحراريات.

الجانب العملي:

المواد الخام والخطوات العملية: استخدم خام الزركون المجهز من قبل شركة (Rulilo and Zircon Mines) (R.Z.M) الإسترالية, ويكون خام الزركون بشكل رمل خشن رمادي اللون, سحن يدوياً بالمورتر(Mortar) لتوفير حجم دقائقي مناسب, ثم نخل بالهزاز الكهربائي لحجم دقائقي اقل من mm (0.75). وتم تزويدنا بصخور خام الكاؤلين الابيض من قبل الشركة العامة للصناعات التعدينية التابعة لوزارة الصناعة والمعادن، وهو ماخوذ من مقالع دويخلة في الصحراء الغربية. كسرت صخور الخام يدويا ثم بالكسارة الفكية وبعد ذلك نخلت الدقائق بالهزاز الكهربائي للحصول على حجم دقائقي اقل من mm (0.75) ليمثل مادة رابطة تناسب انتاج الحراريات، تمت نمذجة الخامات واجراء فلورة الاشعة السينية لخام الزركون لتحديد نسب العناصر المكونة للخام وكما موضح في الجدول (1). وإجراء التحليل الكيميائي الرطب لتحديد نسب الأكاسيد الداخلة في تركيب خام الكاؤلين العراقي وكما موضح في الجدول (2).

جدول (1) نتائج فلورة الاشعة السينية لخام الزركون.

العناصر	النسبة %
Zr	63.29
Si	33.65
Mg	3.51
Al	1.19
Ca	0.30
Fe	0.28
K	0.14

جدول (2) نتائج التحليل الكيميائي لخام الكاؤلين.

الأكاسيد	الكاؤلين Wt%
SiO_2	49.38
Al_2O_3	32.72
Fe_2O_3	2.07
TiO_2	1.08
CaO	1.19
MgO	0.18
Na_2O	0.22
K_2O	0.44
SO_3	0.05
L.O.I	12.55

يوضح الجدول (1) نتائج فحص فلورة الاشعة السينية لخام الزركون، وقد أظهرت النتائج ان الخام يقع ضمن المواصفات العالمية إذ يحتوي على (63.29%) زركونيوم. ومن الجدول (2) يتضح ان نسب خام الكاؤلين مقبولة ليدخل كمادة رابطة في انتاج الحراريات, ليكون طورالمولايت والطور الزجاجي الرابط اذ يحتوي على نسبة عالية من الالومينا ومنخفضة من السليكا.
تم خلط خام الزركون مع خام الكاؤلين كمادة رابطة يدويا بالموتور بالنسب الموضحة بالجدول (3). باستخدام قالب معدني ذو صلادة عالية اسطواني الشكل مزيت بزيت البرافين المختبري شكلت النماذج بطريقة الكبس الجاف احادي الاتجاه, باستخدام مكابس هيدروليكية وتحت ضغط كبس Ton(5), سجلت كتل وابعاد النماذج المشكلة ثم تركت بدرجة حرارة الغرفة لمدة hr(24), حرقت نماذج الحراريات المشكلة عند درجة حرارة ℃(1200) باستخدام فرن كهربائي, وفقا لبرنامج حرق بطيء ودقيق لتلافي تلف نماذج الحراريات المنتجة.

جدول (3) النسب الوزنية لخلطات الحراريات.

خام الزركون %	خام الكاؤلين العراقي%
85%	**15%**
80%	**20%**
75%	**25%**
70%	**30%**

الاختبارات الفيزيائية: تعتمد الخصائص الفيزيائية للحراريات السيراميكية على المواد المستخدمة هل هي مواد خام ام مواد سيراميكية متقدمة كالاكاسيد والكاربيدات وعلى درجة حرارة التلبيد ونوع التلبيد وتشتمل على التقلص الطولي, المسامية الظاهرية, نسبة امتصاص الماء, الكثافة الظاهرية, قابلية البلل, وتعد الخصائص الفيزيائية الاهم في تصنيف وتقييم الحراريات المنتجة فهي تحدد نسبة المسامية والكثافة ومدى التغير بالابعاد بعد الحرق وهي محصلة مراحل عملية التلبيد اذ تتكون المسالك الهوائية والمسامات في المراحل الاولى ومن ثم يتكون الطور السائل ليملء المسامات ويقلص حجمها محولا المكبوسة السيراميكية الى منتج متماسك قوي[15,14].
تم حساب التقلص الطولي لنماذج الحراريات وفقا للمواصفة الامريكية (ASTM-C1407) باعتماد العلاقة الاتية:

$$\text{التقلص الطولي}(L.S)\% = \frac{l^\circ - L}{l^\circ} \times 100 \quad \ldots 1$$

حيث ان :
lo- طول النموذج الاصلي (mm). و L - طول النموذج بعد الحرق (mm).
وتم حساب المسامية والكثافة الظاهرية ونسبة امتصاص الماء وفقا للمواصفة الامريكية (ASTM-C373) من العلاقات الاتية:

$$\text{المسامية الظاهرية}(A.P)\ \% = ms\text{-}md\ /ms\text{-}mi \times 100 \quad \ldots 2$$

$$\text{نسبة امتصاص الماء}\ (W.A)\% = (ms\text{-}md\ /md) \times 100 \quad \ldots 3$$

$$\text{الكثافة الظاهرية}\ (A.D) = (md\ /ms\text{-}mi) \times \rho w \quad \ldots 4$$

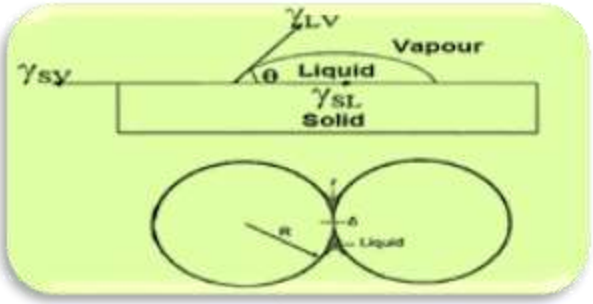
حيث إن:
md. كتلة النموذج وهو جاف (g).
mi. كتلة النموذج وهو مغمور(g).
ms. كتلة النموذج وهو رطب (المسامات المفتوحة مملوءة بالماء) (g).
ρw. كثافة الماء (g/cm^3).
اما الفقدان بالكتلة فيحسب كنسبة مئوية وفقاً للمواصفة الأمريكية (ASTM - C134) من العلاقة الاتية:

$$\text{الفقدان بالكتلة}\ (L.O.I) = \frac{mo - m}{mo} \times 100 \quad \ldots 5$$

حيث إن:
mo و m. وزن النموذج قبل وبعد الحرق على التوالي.
وتعرف قابلية البلل بانها ظاهرة تنشأ بين الاطوار اثناء عملية التلبيد بوجود الطور السائل ولها دور في تماسك وكثافة المنتج السيراميكي, قابلية البلل للمواد السيراميكية تجاه منصهر الزجاج ومنصهرات المعادن منخفضة ولكنها عالية تجاه الطور السيراميكي السائل وتعد علاقة يونك (A-yong) مقياس لبلل السطح الصلب بالطورالسائل[17,16].

$$\gamma SV = \gamma SL + \gamma LV \times COS\ \Theta \quad \ldots 6$$

حيث ان:-
γSV.طاقة الشد السطحي بين الصلب والبخار (J)
γSL.طاقة الشد السطحي بين الصلب والسائل (J)
γLV.طاقة الشد السطحي بين السائل والبخار (J)
Θ.زاوية التماس.
وكما موضح في الشكل(1).



شكل (1) زاوية التماس.

وتوجد ثلاث حالات من قابلية البلل أعتمادا على زاوية التماس موضحة كما في الجدول (4) [17,16].

جدول (4) حالات البلل اعتمادا على زاوية التماس.

درجة البلل	زاوية التماس
بلل مثالي	Θ = 0°
بلل عالي	0° < Θ < 90°
بلل منخفض	90° < Θ < 180°
عدم بلل مثالي	Θ = 180°

اما قابلية البلل للحراريات المنتجة فقد تم دراستها عمليا بوضع النماذج المنتجة في داخل فرن بدرجة حرارة ℃ (900) لمدة ساعتين مع وضع قطع من معدن الالمنيوم النقي فوق سطح النماذج حتى ينصهر المعدن لقياس مدى قابلية البلل ثم تصوير النماذج.

الاختبارات الحرارية:

تم حساب التوصيلية الحرارية بشكل مباشر بواسطة جهاز قياس التوصيلية الحرارية الرقمي في وزارة العلوم والتكنولوجيا- قسم المواد. (Ceramics Instrument TH89-05-00207) الجهاز يعطي التوصيلية الحرارية بشكل جدول عند درجات حرارة مختلفة حتى الوصول للاتزان الحراري وتعتمد التوصيلية الحرارية عند الاتزان الحراري.
وتم إجراء اختبار مقاومة الصدمة الحرارية وفقاً للمواصفة الأمريكية (ASTM - C1525)، إذ سخنت نماذج من اقراص mm (25) لدرجات حرارية مختلفة هي Ċ (1000 - 800 - 600 - 400 - 200) تركت في الفرن لمدة (30) min ومن ثم أخرجت من الفرن مباشرةً ووضعت في ماء مثلج. تم حساب متانة الكسر المحوري لنماذج لم تعرض للتسخين واخرى سخنت بالفرن لتقييم النماذج حراريا وبيان تأثير درجة الحرارة على الخصائص الميكانيكية. وباستخدام مكبس هيدروليكي تم حساب المتانة وفقا لنظرية (Brazilian Test) والتي تتعامل مع نماذج سيراميكية مشكلة بشكل قرص أو اسطوانة، وتم حساب المتانة (σD N/mm2)عند الكسر من العلاقة الآتية :

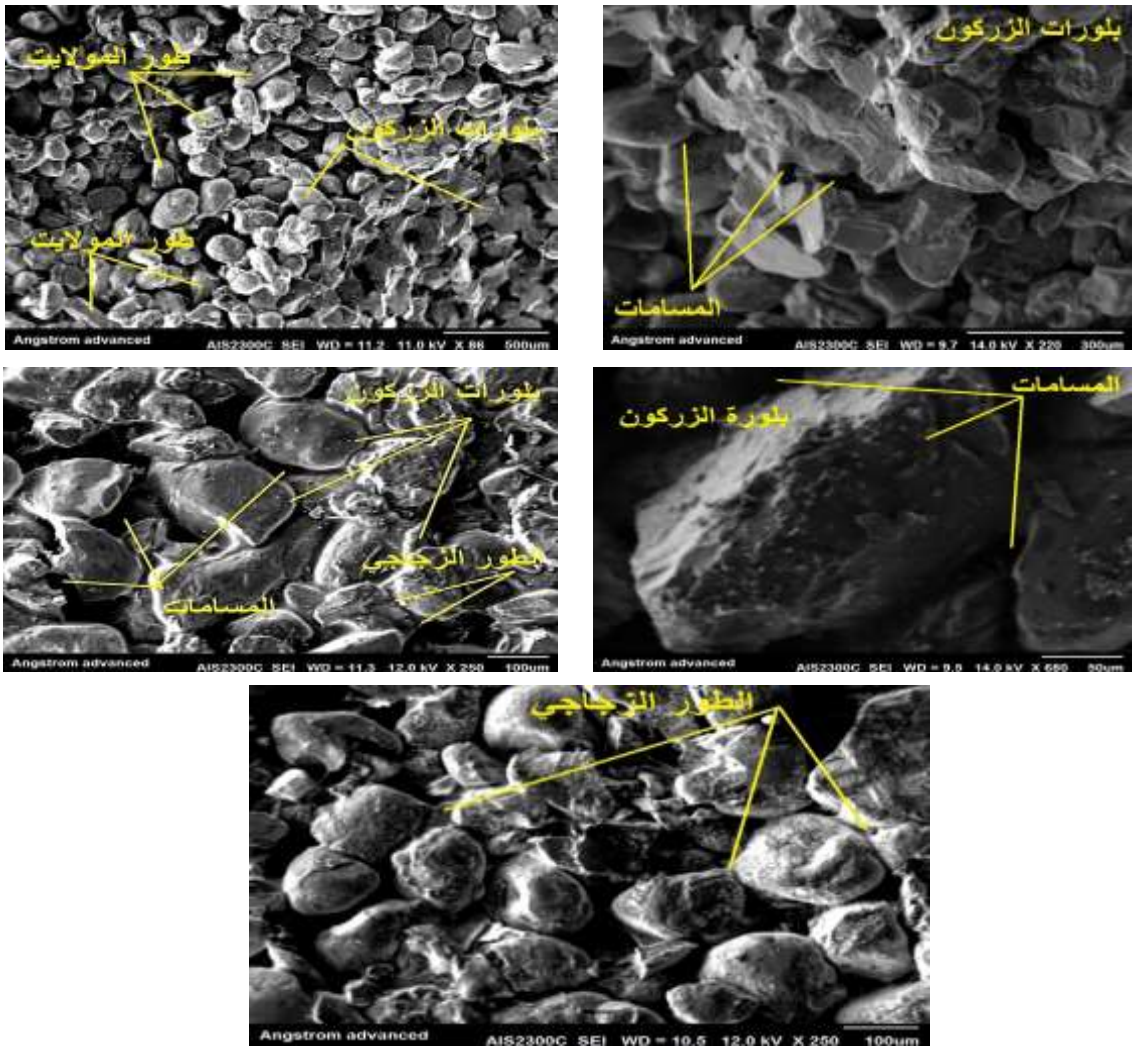
$$\sigma_(D\ ) = (2\ F)/\pi td \quad \ldots 7$$

حيث إن:
F . القوة المسلطة (N).
d. قطر القرص (mm).
t سمك القرص ((mm.

البنية المايكروية: استخدم المجهر الألكتروني الماسح (SEM) في قسم العلوم التطبيقية- الجامعة التكنولوجية. المصنع من قبل شركة (INSPECTS50) هولندي المنشأ سنة (2013). لتصوير سطح الكسر للنماذج و تصوير الأطوار المختلفة النهائية في النماذج الحرارية المنتجة, غسلت النماذج بالكحول وجففت ثم طليت بالذهب وصورت.

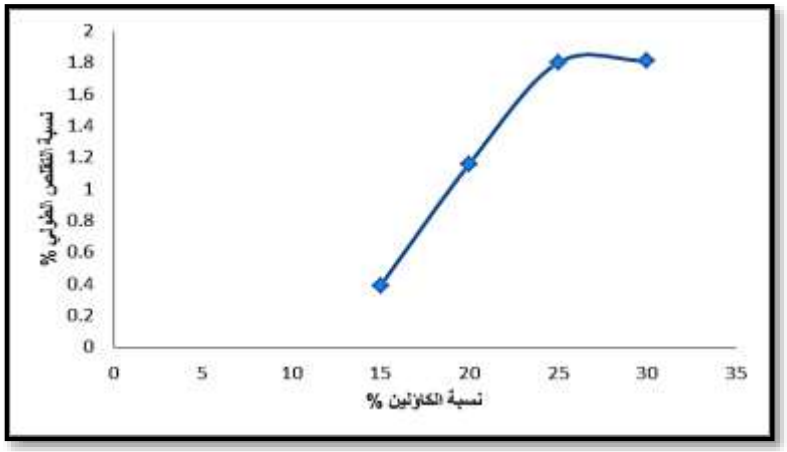
النتائج والمناقشة

البنية المجهرية: لدراسة البنية المجهرية للأطوار المكونة لنماذج الحراريات المنتجة استخدم المجهر الالكتروني الماسح (SEM), والشكل (2) يوضح البنية المجهرية للحراريات المنتجة, يتضح من الشكل انها تتكون من بلورات سليكات الزركونيوم وطور المولايت بشكل رئيس والطور الزجاجي الرابط, بلورات طور السليكات منتظمة الحجم والشكل وهي متساوية المحاور نسبة طور المولايت منخفضة اذ يتكون نتيجة لاتحاد الالومينا مع السليكا الموجودة في خام الكاؤلين فقط. ويتكون الطور الزجاجي في الحراريات نتيجة لوجود الاكاسيد المساعدة على الصهر في خام الكاؤلين, نسبة الطور الزجاجي المتكون تزداد بزيادة نسبة خام الكاؤلين المضافة. زيادة نسبة الطور الزجاجي تضر بالحراريات المنتجة لذا تعتبر الخلطة (85%-15%) (كاؤلين - زركون) هي الافضل من حيث نسبة الطور الزجاجي المتكون. اما فيما يخص المسامية فهي متوسطة اذ ان الطور الزجاجي المتكون يعمل على ملء نسبة عالية من المسامات اثناء عملية التلبيد. خام الزركون لا يتحلل ويبقى ثابت حراريا ضمن مدى درجات حرارة التلبيد والحرق وهو بذلك لا يسهم بتكون الطور الزجاجي السائل عن طريق السليكا وانما عن طريق الاكاسيد المساعدة على الصهر والتي تتواجد في الخام كشوائب مثل الاكاسيد التالية ... ,CaO, MgO, Fe_2O_3, K_2O.



شكل (2) البنية المجهرية لنماذج الحراريات المنتجة.

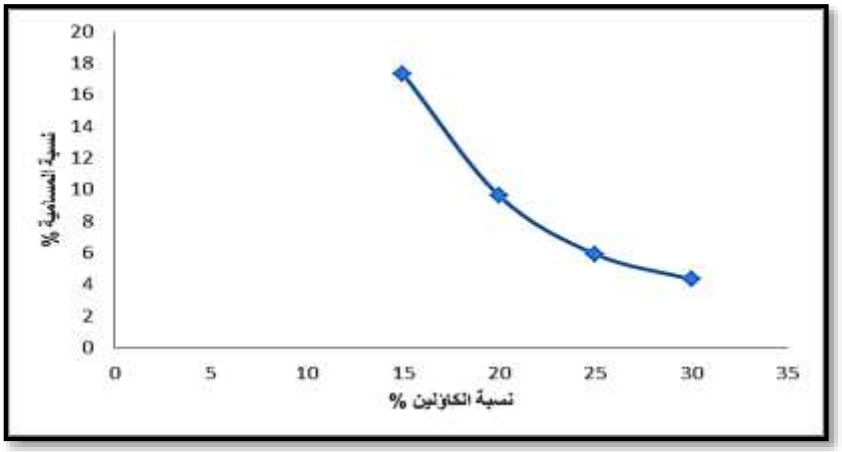
الاختبارات الفيزيائية: تم حساب التقلص الطولي لنماذج الحراريات المنتجة باعتماد العلاقة (1) والشكل (3) يوضح تأثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في التقلص الطولي للحراريات المنتجة.



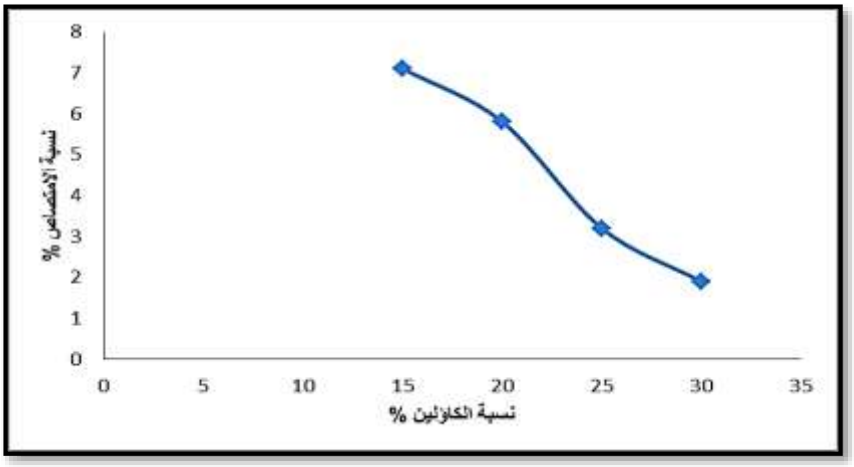
الشكل (3) يوضح تأثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في التقلص الطولي للحراريات المنتجة.

يتضح من الشكل ان التقلص الطولي يزداد بزيادة نسبة الكاؤلين المضافة حتى نسبة (25 %) الزيادة في التقلص الطولي تحصل نتيجة لتكون الطور السائل الذي يكون سائل عند درجات الحرارة العالية ويتصلب عند انخفاض درجات الحرارة, اثناء تصلب الطور السائل اي تحوله من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة ينكمش ويتقلص حجمه وبذلك يسحب الدقائق السيراميكية (طور المولايت ودقائق خام الزركون) معه بخاصية الشد السطحي. اما بعد نسبة (25 %) كاؤلين مضافة فيتغير سلوك التقلص الطولي ويثبت نتيجة للافراط بتكون الطورالسائل. ان الزيادة بالطورالسائل لا تسهم بخفض التقلص الطولي بل بزيادة لزوجة الطور السائل المتكون وبذلك يستقرالتقلص الطولي بعد هذه النسبة. يناسب سلوك التقلص الطولي الذي حصلنا عليه صناعة الحراريات وتحديداعند نسبة (15 %) كاؤلين مضافة الى خام الزركون فلا يحصل اسراف في المواد الداخلة في صناعة الحراريات نتيجة للتقلص المنخفض. اما فيما يخص خام الزركون فهو يبقى ثابت حراريا ولا يتحلل لذا لا يسهم بتكون الطور الزجاجي عن طريق السليكا وانما عن طريق الاكاسيد المساعدة على الصهر والتي تتواجد في الخام كشوائب مثل الاكاسيد التالية K_2O, Fe_2O_3, MgO, CaO, ... ويتكون الطورالسائل الزجاجي في الخامات الطينية نتيجة لاحتوائها على الاكاسيد المساعدة على الصهر والتي تخفض من درجة حرارة التلبيد مثل الاكاسيد.K_2O, Fe_2O_3, MgO, TiO_2, CaO, Na_2O, ويتفق هذا السلوك مع بحوث سابقة في مجال تصنيع حراريات من اطيان الكاؤلين [18].

تم حساب كل من المسامية الظاهرية ونسبة امتصاص الماء والكثافة الظاهرية باعتماد العلاقات (2), (3), (4) وعلى التوالي فالشكل (4) يوضح تاثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في المسامية الظاهرية. اما الشكل (5) فيوضح تاثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في نسبة امتصاص الماء. والشكل (6) يوضح تاثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في الكثافة الظاهرية للحراريات المحضرة وعلى التوالي.

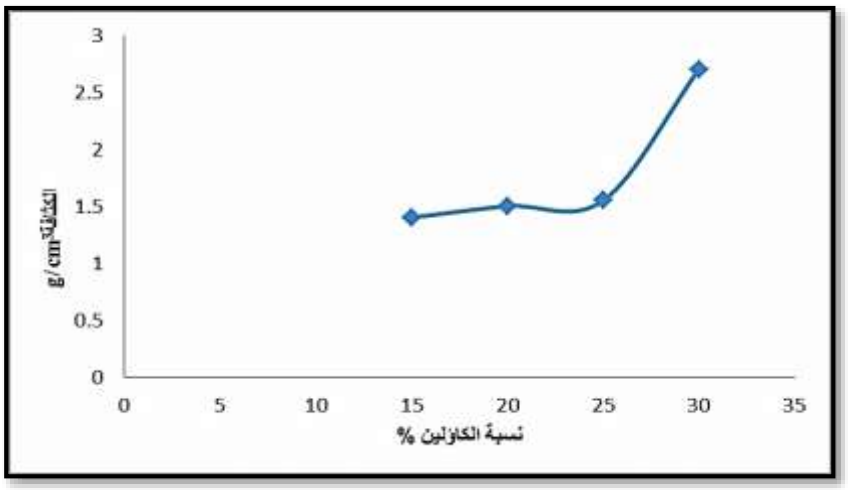


الشكل (4) يوضح تاثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في المسامية الظاهرية للحراريات المنتجة.



الشكل (5) يوضح تاثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في نسبة امتصاص الماء للحراريات المنتجة.

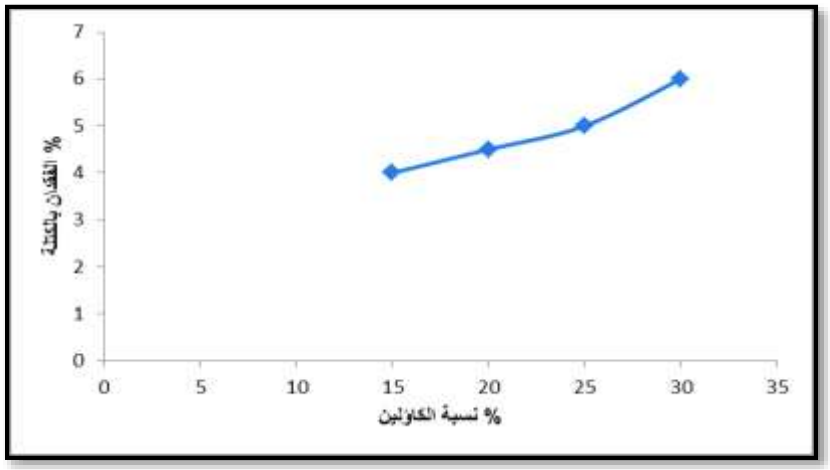
يتضح من الشكل (4) ان المسامية الظاهرية تنخفض بزيادة نسبة الكاؤلين المضافة ويستمر سلوك المسامية الظاهرية بالانخفاض لكل نسب الاضافة. وذلك نتيجة لان زيادة نسبة خام الكاؤلين تؤدي الى زيادة نسبة الطور الزجاجي المتكون والذي يعمل على ملء المسامات والمسالك الهوائية اي انخفاض نسبة المسامات في الجسم الحراري في المراحل النهائية من عملية الحرق. وترتبط نسبة امتصاص الماء بالمسامية الظاهرية فهي تمثل كمية الماء الداخلة الى المسامات الظاهرية اي المسامات المفتوحة لذا فهي تسلك نفس السلوك نتيجة لانخفاض نسبة المسامية الظاهرية وكما يتضح من الشكل (5).



الشكل (6) يوضح تاثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في الكثافة الظاهرية للحراريات المنتجة.

ويتضح من الشكل (6) ان الكثافة تزداد بزيادة نسبة خام الكاؤلين المضافة, اذ تعتمد كثافة الجسم السيراميكي على نسبة المسامية ونوع المادة المستخدمة في انتاج الجسم, فكلما انخفضت المسامية ارتفعت كثافة الجسم والعكس صحيح. اعلى كثافة عند نسبة (30 %) كاؤلين مضافة. عند نسب خام الكاؤلين المنخفضة تكون نسبة المسامية الظاهرية مرتفعة لكون الطورالزجاجي المتكون قليل وغير كافي لملء المسامات ولذا تكون الحراريات منخفضة الكثافة بزيادة نسبة خام الكاؤلين يزداد الطور الزجاجي المتكون من الاكاسيد المساعدة على الصهر والسليكا وبذلك تنخفض نسبة المسامية وتصبح الحراريات كثيفة ومنخفضة المسامية. اما فيما يخص خام الزركون فيبقى ثابت حراريا ضمن مدى عملية التلبيد والحرق اي لا يتحلل وهو بذلك يمتلك كثافة ثابتة (4.6 g/cm^3). ويسهم الانخفاض بنسبة خام الزركون بخفض الكثافة ايضا فالخام ذو كثافة عالية مقارنة بخام الكاؤلين.

تم حساب الفقدان بالكتلة لنماذج الحراريات المنتجة باعتماد العلاقة (5) والشكل (7) يوضح تأثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في الفقدان بالكتلة للحراريات المنتجة.



الشكل (7) يوضح تأثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في الفقدان بالكتلة للحراريات المنتجة.

يتضح من الشكل ان الفقدان بالكتلة يزداد بزيادة نسبة خام الكاؤلين المضافة وذلك نتيجة لاحتواء الخام على مواد عضوية تحترق اثناء عملية التلبيد ولوجود الاكاسيد المساعدة على الصهر مثل K_2O, Fe_2O_3, MgO, TiO_2, CaO, Na_2O,... والتي تمتلك درجات انصهار منخفضة وقد يتبخر جزء منها اثناء عملية التلبيد, من اما فيما يخص خام الزركون فهو يبقى ثابت حراريا ولا يتحلل لذا لا يسهم بالفقدان بالكتلة. يعتبر الفقدان بالكتلة من العوامل المهمة اثناء انتاج الحراريات السيراميكية فالفقدان العالي بالكتلة يعني الحاجة الى كمية مادة اضافية اثناء الانتاج.

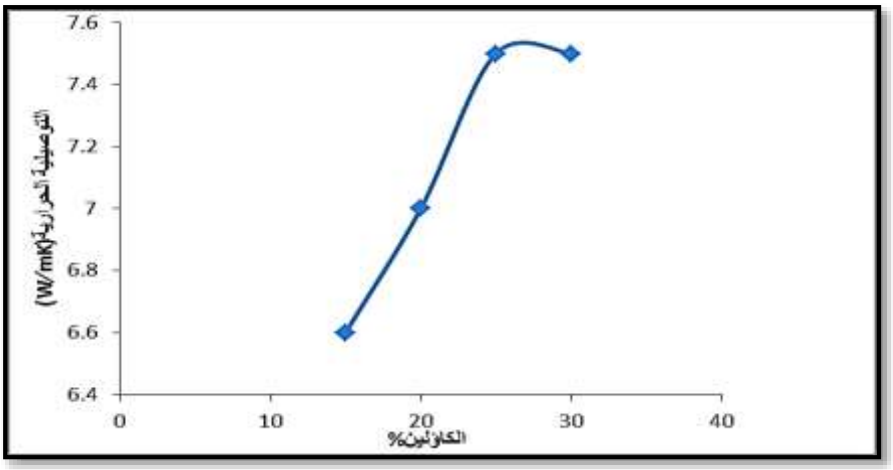
تمت دراسة قابلية البلل عن طريق تصوير نماذج الحراريات والقطع المعدنية الصغيرة الموضوعة على سطحها وهي داخل الفرن وكما موضح في الشكل (8) الذي يوضح سطح الحراريات داخل الفرن وبعد اخراج النماذج من الفرن.

شكل (8) يوضح سطح الحراريات داخل الفرن وبعد اخراج النماذج من الفرن.

يتضح من الشكل ان لحراريات خام الزركون المحضرة قابلية بلل منخفضة جدا اذ ان منصهر معدن الالمنيوم تكور على سطح النماذج واتخذ الشكل الكروي ولم ينتشر على سطحها وهي الحالة المثالية للحراريات التي تتعامل مع منصهرات المعادن والزجاج, وقد اختبرت نماذج حراريات محضرة من خامات اخرى وحراريات مسامية لغرض المقارنة, يتضح من الشكل ان المعدن انتشر على سطحها والتصق جزء من منصهر معدن الالمنيوم على سطح الحراريات بعد الاختباراما سطوح نماذج حراريات خام

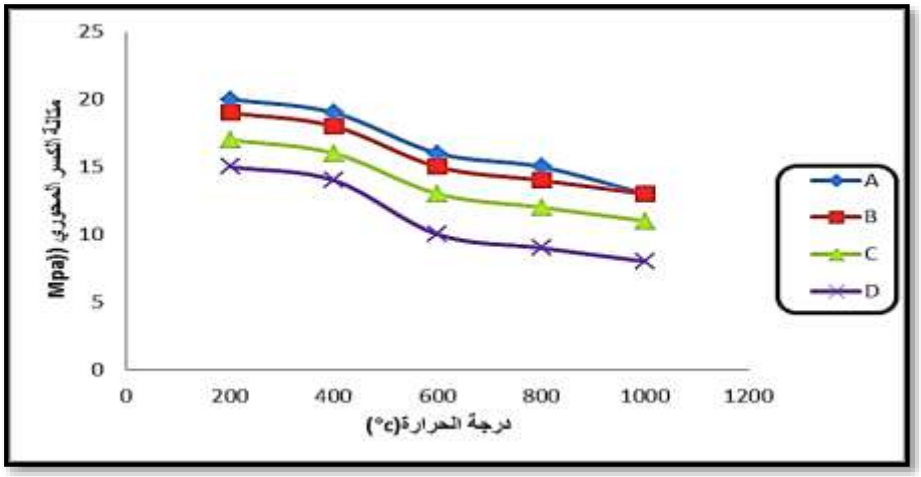
الزركون فهي نظيفة تماما, قابلية البلل المنخفضة عامل مهم جدا خصوصا بالنسبة للحراريات التي تكون بتماس مباشر مع منصهرات المعادن والزجاج وحراريات انتاج الواح الزجاج.

الاختبارات الحرارية: تم قياس التوصيلية الحرارية لنماذج الحراريات المنتجة والشكل (9) يوضح تاثير نسبة خام الكاؤلين المضافة في التوصيلية الحرارية للحراريات المنتجة.



الشكل (9) يوضح تاثير نسبة الكاؤلين المضافة في التوصيلية الحرارية للحراريات المنتجة.

يتضح من الشكل ان التوصيلية الحرارية تزداد بزيادة نسبة خام الكاؤلين المضافة حتى النسبة (25 %) بعدها تستقر التوصيلية الحرارية, ان زيادة التوصيلية الحرارية تحصل نتيجة لزيادة الكثافة الظاهرية وانخفاض نسبة المسامية الظاهرية, فالمسامية تؤثر وبشكل كبير في العزل الحراري لحراريات المواد السيراميكية, كما وتزداد التوصيلية الحرارية نتيجة للتوصيلية العالية للطورالزجاجي. اما الحراريات الحاوية على نسبة منخفضة من خام الكاؤلين فهي ذات توصيلية حرارية منخفضة تبعا للتوصيلية الحرارية المنخفضة لخام الزركون ($w\ m^{-1}\ k^{-1}$) (4.3). التوصيلية الحرارية المنخفضة عامل مهم جدا للحراريات السيراميكية فهي تعني العزل الحراري الجيد والتوفير بالطاقة اثناء تشغيل الافران. وتم حساب مقاومة الصدمة الحرارية لنماذج الحراريات المنتجة اعتمادا على قياس متانة الكسر المحوري لتوضيح تاثير الصدمة الحرارية في الخصائص الميكانيكية للحراريات, فالشكل (10) يوضح تغير متانة الكسر المحوري بعد التعرض للصدمة الحرارية بدرجات حرارة مختلفة لنماذج الحراريات المحضرة.



شكل (10) يوضح تغير متانة الكسر المحوري بعد التعرض للصدمة الحرارية بدرجات حرارة مختلفة لنماذج الحراريات المنتجة.

يتضح من الشكل ان متانة الكسر المحوري تنخفض بشكل متدرج ومن ثم تنحدر بشكل حاد بين درجتي الحرارة (400 - 600)ºC ويعود السلوك الى الانخفاض المتدرج من جديد, نستنتج من ذلك ان مقاومة الصدمة الحرارية تقع بين درجتي الحرارة (400 - 600)ºC, تعد مقاومة الصدمة الحرارية من الخصائص المهمة جدا للحراريات. تمتلك الحراريات الحاوية على (15%) نسبة كاؤلين مضافة اعلى متانة كسر محوري لنفس درجة الحرارة مقارنة بنسب اضافة خام الكاؤلين الاخرى. اما فيما يخص خام الزركون فهو يمتاز بالثبات الحراري العالي وضمن المدى الحراري للاختبار.

الاستنتاجات

- تم انتاج حراريات من خام الزركون وباضافة خام الكاؤلين العراقي كمادة رابطة للتشكيل بالكبس الجاف.
- الحراريات المنتجة تعد حراريات كثيفة وفقا للتصنيف العالمي للحراريات, اذ تقع نسبة المسامية الظاهرية بين (4-20)%.
- وفقا لنتائج الخصائص الفيزيائية ان إضافة خام الكاؤلين كمادة رابطة للحراريات تؤدي الى زيادة نسبة الطور الزجاجي أثناء عملية التلبيد، وتؤدي هذه الزيادة الى زيادة الكثافة الظاهرية.
- زيادة الكثافة الظاهرية تؤدي الى زيادة التوصيلية الحرارية نتيجة لتكون الطور الزجاجي ذو التوصيلية الحرارية العالية وملء المسامات والفجوات من قبل الطور السائل اثناء الحرق, زيادة التوصيلية الحرارية تؤدي الى نقصان مقاومة الصدمة الحرارية ومتانة الكسرالمحوري.
- اظهرت دراسة البنية المجهرية ان الحراريات تتكون من بلورات السليكات وبلورات طور المولايت والطور الزجاجي الرابط.
- يتكون الطورالزجاجي بنسبة منخفضة وغير مفرطة كافية لربط بلورات الاطوار السيراميكية لتكوين المنتج السيراميكي.
- وفقا للنتائج فان إنتاج حراريات واطئة الكلفة من خامات عراقية متوفرة بكميات انتاجية وخامات واطئة الكلفة متوفرة محليا تعمل على توفيرالطاقة في أثناء تشغيل الأفران يكون عند نسبة 85% خام زركون.
- الحراريات المنتجة ذات قابلية بلل منخفضة وهي بذلك تناسب انتاج الواح الزجاج.

References

[1]- P.Boch and j-c. Niepce "Ceramic Material" ISTEL td, Uk, 2007.

[2]- J.F.Shack elfod and R.H.Doremus, "Ceramic and Glass Materials" Springer Newyork, 2008.

[3]-H. Walker, "Hand Book of Refractories practice", Harbison – Walker Refractories Co., New york, 2005.

[4]- C. B. Cater and M. G. Norton, "Ceramic Materials / Science and Engineering", Springer, New York, 2007.

[5]- K.Kato and N.Araki,"The corrosion of zircon and zirconia refractories by molton glasses",J of Non-Crystalline Solids, Vol.80, pp.681-687, 1986.

[6]- N.M.Rendtorff, L.B.Garrido and E.F.Aglietti,"Zircon toughening of mullite - zirconia-zircon composites obtained by direct sintering", Ceramics International, Vol.36, pp.781-788, 2010.

[7]- M.Popa, M.Kakihana, M.Yoshimura, M.Jose and C.Moreno,"Zircon formation from amorphous powder and melt in the silica - rich region of the alumina- silica – zirconia system", J of Non-Crystalline Solids, Vol.352, No. 15, pp.5663-5669, 2006.

[8] فراس فيصل عبد الحميد, راقية حسين, رونق ابلحد, طالب عبد الأمير ومنذر قاسم, " ايجاد بديل محلي لرمل الزركونيوم ومسحوق الزركون" مركز بحوث البناء, النشرة العلمية (18), 2002, ص 1-15.

[9]- N.M.Rendtorff, L.B.Garrido and E.F.Aglietti,"Mechanical and fracture properties of zircon - mullite composites obtained by direct sintering", Ceramics International, Vol.35, pp.2907-2913, 2009.

[10]- M. F. Zawrah " Effet of Zircon additions on low and ultra – low cement alumina and bauxite castables", ceramic international, vol. 33. PP. 751 - 759, 2007.

[11]- S.Mathur,"wetting of Al_2O_3 by molten Aluminum the influence of $BaSO_4$ Additions",Journal of Nano materials, Vol.1, PP1-12, 2008.

[12]- N.M.Remdtorff, G.Suarez, Y.Sakka and E.F.Aglietti, "Influence of the zirconia transformation on the thermal behavior of zircon-zirconia composites NovelMedix,Vol.110, No.2, pp.695 -705, 2011.

[13]- R.R.Prasad, "Thermo – mechanical properties of zircon - mullite composite", REFRACTORIES,Vol.1, 2013, PP.304-307.

[14]- W. D. Kingery, H.K. Bowen and D. R. Uhlmanm, "Introduction to ceramics" 2nd Edi. , John Wiley and Sons, New york, 1975.

[15]-A. M. Garber's - Craig,"How Cool are Refractory Materials?", The Journal of The southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 108,pp.1-16, 2008.

[16]- A .Bhatia, "Over View of Refroctories", Continuing Education and Development, Inc., 2005.

[17]- G. Platti, "Advances in Composite Materials", Applied Science, London,1982.

[18]- A. S. Merzah, Y. Muhsin and Y. k. Mahmood, "Improvement of Iraqi Red Kaolin Refractory Materials ", Eng. & Tech. Journal, Vol.32, Part (A), No.4, pp. 952-959, 2014.

د. ايناس محي هادي حاصلة على شهادة البكالوريوس فرع المواد - قسم العلوم التطبيقية - الجامعة التكنولوجية عام 1997, حاصلة على شهادة الماجستيرعام 1999فرع علم المواد - قسم العلوم التطبيقية - الجامعة التكنولوجية حاصلة على لقب استاذ مساعد عام 2010. حاصلة على شهادة الدكتوراه كلية العلوم - قسم الفيزياء - الجامعة المستنصرية عام 2015. حاصلة على براءة اختراع في مجال الحراريات عام 2016. ومستمرة في العمل في الجامعة التكنولوجية - قسم العلوم التطبيقية- فرع علم المواد.