

دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري  
المليد باستخدام الموجات الدقيقة

رياض ابراهيم عطية، علي جبر عداي، محمد عبيد كاظم

## دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري المليد باستخدام الموجات الدقيقة

رياض ابراهيم عطية\* علي جبر عداي\* محمد عبيد كاظم\*  
\*وزارة العلوم والتكنولوجيا

### الخلاصة:

في هذا البحث جرى تحضير نماذج اوكسيد الزركونيوم باستخدام تقنيتي التليد بالموجات الدقيقة والتليد بالافران التقليدية، كما تمت دراسة تأثير اضافة مسحوق اوكسيد الزركونيوم النانوي الى المسحوق المايكروبي على الخصائص التركيبية والميكانيكية للنماذج. بينت النتائج ان البنية الدقيقة للنماذج المحضرة بالموجات الدقيقة تبدي تركيبا حبيبيا اصغر واكثر تجانساً، الا ان كثافة النماذج تكون اعلى بقليل بالنسبة للنماذج المحضرة بالطريقة التقليدية، في حين ان اضافة المسحوق النانوي يؤدي الى الحصول على عينات ذات كثافة اعلى وذلك بسبب انخفاض المسامية. كما ادت الاضافة النانوية الى حصول تحسن ملحوظ في الصلادة الدقيقة للعينات. تؤكد النتائج على ان اضافة نسب محدودة من المساحيق النانوية الى المساحيق المايكروبية لنفس المادة تؤدي الى حصول تحسن في البنية الدقيقة وفي بعض الخصائص الميكانيكية التي تمت دراستها في البحث.

### **Study of Microstructure and Mechanical Properties of Zr-Nano Powder by Microwave Sintering**

Riyadh I.A., \*Ali J. Addie., \*Mohammed O.K. \*

\*Ministry of Science and Technology

### Abstract

In this research zirconium oxide samples have been prepared using microwave sintering and conventional sintering furnaces, and the effect of nano powder of zirconium oxide addition on micro-scale powder have been studied with respect to the structural and mechanical properties of the samples.

The results showed that the prepared microwave samples have a fine structure with smaller grains and more uniformity, but the density of the samples are slightly higher for samples prepared in the traditional way, while the addition of the Nano-scale powder leads to obtain samples with higher density because of the low porosity. It also added the nanoparticles led to a marked improvement in the micro hardness of the samples.

The results confirm that the addition of limited ratios of nanoparticles to micro-scale-powders of the same substance will lead to improvement in the microstructure and some mechanical properties that have been studied in this research.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الميكانيكية، الزركونيا، النانو، التليد، المساحيق المايكروبية، الموجات الدقيقة.

دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري  
المليد باستخدام الموجات الدقيقة  
رياض ابراهيم عطية، علي جبر عداي، محمد عبيد كاظم  
**المقدمة:**

أكسيد الزركونيوم الرباعي والذي يعرف أيضاً بأسم الزركونيا عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة  $ZrO_2$  ولديه درجة انصهار عالية ( $2700^\circ C$ ) وذات توصيلية حرارية منخفضة و يتميز بصلابته وزيادة مقاومة الصدمة الحرارية العالية، كما تستخدم الزركونيا في تطبيقات مثل أجهزة استشعار الأوكسجين وخلايا الوقود الصلب. الزركونيا النقية موجودة في ثلاث مراحل بلورية ففي درجات حرارة عالية جدا ( $2370^\circ C$ ) هذه المادة يكون لديها بنية بلورية مكعبة، وفي درجات الحرارة المتوسطة  $1170^\circ C - 2370^\circ C$  يكون لديها تركيب رباعي الزوايا وفي درجات الحرارة المنخفضة ( $1170^\circ C$ ) تتحول المادة إلى تركيب أحادي. التحول من رباعي الزوايا إلى أحادي سريع و يترافق مع زيادة حجم  $(3-5\%)$  الذي يسبب تكسر واسع في هذه المادة. هذا السلوك يدمر الخواص الميكانيكية للمكونات المادة خلال التبريد ويجعلها عديمة الفائدة لأي من التطبيقات الهيكلية أو الميكانيكية و بعض الأكاسيد التي تذوب في التركيب البلوري للزركونيا تستطيع ان تبطأ أو تزيل التغييرات الحاصلة في التركيب البلوري. (1,9)

ان اضافة عدة أكاسيد الى الزركونيا من أجل تثبيت الأطوار الرباعية والمكعبة، مثل أكسيد المغنسيوم ( $MgO$ ) وأكسيد ألأتريوم الثلاثي ( $Y_2O_3$ ) وأكسيد الكالسيوم ( $CaO$ ) وأكسيد السيريوم الثلاثي ( $Ce_2O_3$ ) بالإضافة الى أكاسيد أخرى. (2,7). يمتلك أكسيد الزركونيوم المكعب توصيلية ضعيفة جدا مما مكن من استخدامه على شكل طلاءات حرارية Thermal Barrier Coating في المحركات النفاثة ومحركات الديزل وذلك كي تعمل عند درجات حرارة مرتفعة. ان فجوة الطاقة لأوكسيد الزركونيوم معتمدة على الطور وعلى طريقة التحضير وان كانت قيمتها تتراوح بين ٥ الى ٧ إلكترون فولت. (٣)

يستخدم أكسيد الزركونيوم كمادة حاجبة للحرارة وفي مجال العزل الحراري وفي صناعة مواد السحج (Abrasion). تستخدم الزركونيا المثبتة جزئياً أو كلياً (Stabilized Zirconia) في متحسسات الأوكسجين وفي تركيب أغشية خلايا الوقود وذلك لقدرتها على السماح لأيونات الأوكسجين أن تتحرك بحرية عبر الشبكة البلورية عند درجات حرارة مرتفعة. ان هذه الناقلية الأيونية العالية تجعل المادة من إحدى اهم المواد السيراميكية الألكترونية Electro-Ceramics. ويستخدم في مجال التعويضات الخاصة بالاسنان من أجل بناء هياكل التيجان والجسور. (4,6)

تستخدم كتل وأقراص الزركونيا المعدة مسبقاً في مصانع متخصصة من قبل مختبرات الأسنان لنحت تغطيات الأطر أو التيجان والجسور الكاملة. وتشكل هذه الكتل تحت الضغط من مسحوق أكسيد الزركونيوم المثبت مع اليتريا ( $Y_2O_3$ ) بالإضافة الى استخدام بعض الإضافات الأخرى التي تساعد على تحقيق الترابط والشفافية في هذه التشكيلات. ان هذه المواد القوية والمتوافقة حيويًا والتي ظهرت في عصر الفضاء كانت قيد الاستخدام منذ ما يزيد عن عشرين عاماً في بعض أقسى البيئات التقنية التي عرفها الإنسان والأكثر طلباً للمواصفات الخاصة والمحددة بما في ذلك برنامج مكوك الفضاء وغيرها من التطبيقات الصناعية والطبية.

من الاستخدامات الحديثة للزركونيا هو حصول شركة (Apple) عام ٢٠٠٦ على براءة اختراع في مجال تغليف أجهزة الهاتف المحمول بالزركونيا. ان استعمال السيراميك المصنوع من الزركونيا بدلاً من أغلفة الألمنيوم يحسن من انتقال أمواج الراديو دون الحاجة لأستخدام هوائي خارجي. (٥,8)

دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري  
المليد باستخدام الموجات الدقيقة  
رياض ابراهيم عطية، علي جبر عداي، محمد عبيد كاظم

### الجزء العملي :

تم تحضير عدة عينات من مسحوق الزركونيا حيث تم خلط مسحوق زركونيا بحجم حبيبي (  $5\mu m$  ) مع حجم حبيبي (  $30nm$  ) ونسبة (٩٠ إلى ١٠) % بعد ذلك تم كبسها على شكل اقراص بقطر ٢سم وبضغط ٤ طن وبعد ذلك تم تلييدها بدرجة حرارة ٢٥٠ درجة مئوية للتخلص من المادة الرابطة ثم تم معاملتها في فرن الموجات الدقيقة ذات قدرة ٢.٥ كيلو واط بدرجات حرارة مختلفة وبازمان مختلفة وكما مبين في الجدول رقم (١) وكذلك معاملتها في الفرن التقليدي كما مبين في الجدول رقم (٢) و بازمان مختلفة حيث تم فحص النماذج بواسطة حيود الاشعة السينية لمسحوق الزركونيوم قبل وبعد المعاملة الحرارية وكما مبين في الشكلين (١) و (٢) و من ثم تم قياس الكثافة الظاهرية للنماذج المحروقة بدرجات حرارة مختلفة كما مبين في الجدول رقم (٣) و بالاضافة الى ذلك تم قياس الصلادة الدقيقة وفق المعادلة :

$$Hv=0.1891F/d^2$$

حيث أن:

d هي قطر الاثر و F القوة المستخدمة.

لنماذج المحروقة في الفرن الموجات الدقيقة كما في الجدول رقم (٤) و الفرن الانبوبي التقليدي كما في الجدول رقم (٥).

جدول رقم (١) يمثل درجة الحرارة مع زمن التلييد في فرن الموجات الدقيقة

No.	Temp °C	Time (min)
ZM11	١٢٠٠	٦٠
ZM21	١٤٠٠	٦٠
ZM31	١٥٠٠	٦٠
ZM32	١٥٠٠	180

جدول رقم (٢) يمثل درجة الحرارة مع زمن التلييد في الفرن الانبوبي

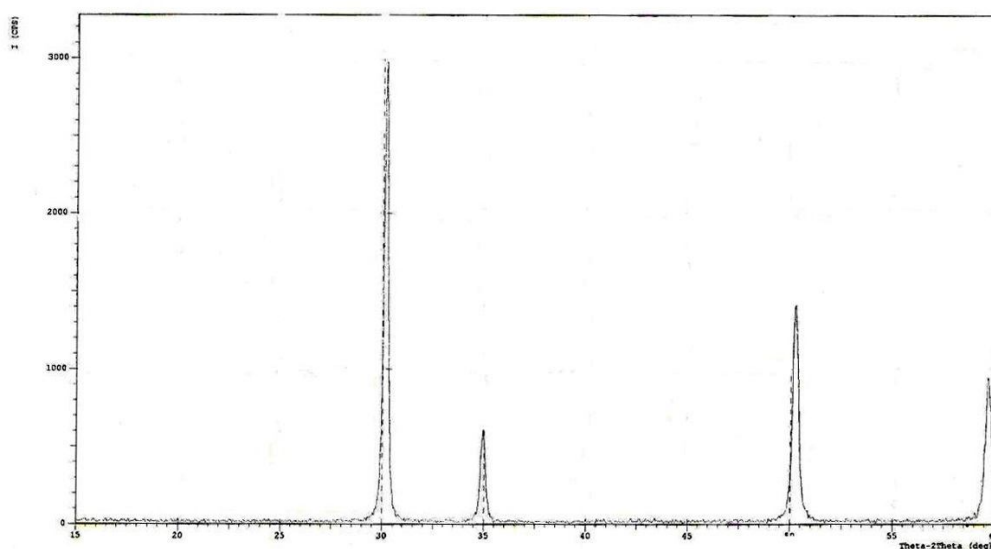
No.	Temp °C	Time (min)
ZT11	١٤٠٠	60
ZT21	١٥٠٠	60
ZT22	١٥٠٠	180

دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري  
المليد باستخدام الموجات الدقيقة  
رياض ابراهيم عطية، علي جبر عداي، محمد عبيد كاظم

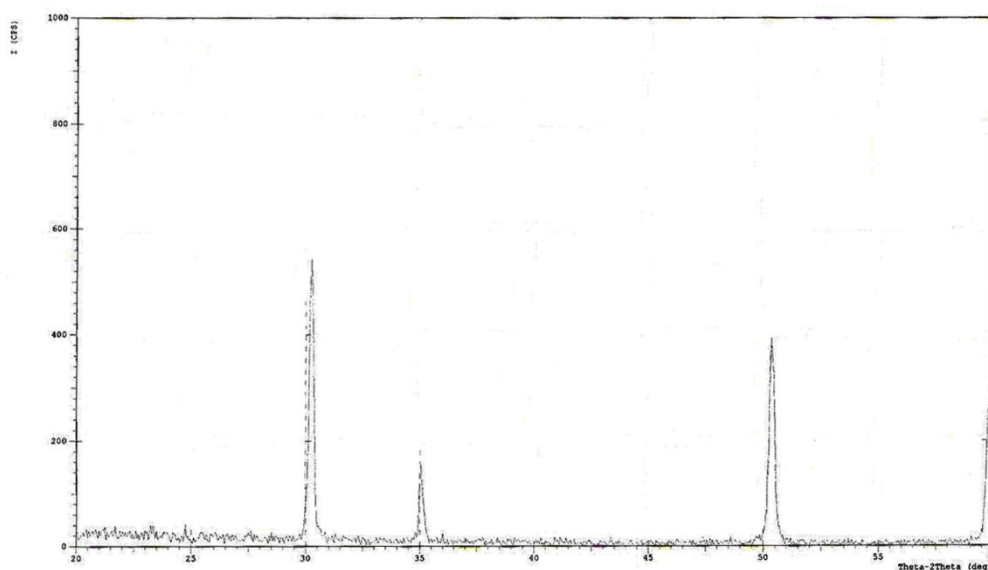
### النتائج

حيود الاشعة السينية

يبين الشكلين ١ و ٢ مخطط حيود الاشعة السينية للعينات قبل اجراء عملية التليد وبعدها وعلى التوالي.



شكل رقم (١) يمثل مخطط حيود الاشعة السينية قبل التليد



شكل رقم (٢) يمثل مخطط حيود الاشعة السينية بعد التليد

دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري  
المليد باستخدام الموجات الدقيقة  
رياض ابراهيم عطية، علي جبر عداي، محمد عبيد كاظم

### الكثافة الظاهرية

جدول رقم (٣) يمثل قيم الكثافة الظاهرية

No.	Weight-gm.	Dia.-mm	Thickness-mm	Volume-cm <sup>3</sup>	Density-gm/cm <sup>3</sup>
ZM11	2.9741	19.44	2.45	0.726	4.092
ZM21	2.9643	18.77	2.38	0.658	4.505
ZM31	2.9759	18.31	2.36	0.621	4.792
ZM32	3.0058	18.27	2.33	0.610	4.792

### الصلادة الدقيقة

جدول رقم (٤) يمثل قيم الصلادة الدقيقة للنماذج المليدة بواسطة فرن الموجات الدقيقة

No	load (N)	HV N/mm <sup>2</sup>
ZM11	9.8	76.7
ZM21	9.8	162
ZM31	9.8	269
ZM32	9.8	286

جدول رقم (٥) يمثل قيم الصلادة الدقيقة للنماذج المليدة بواسطة الفرن الانبوبي التقليدي

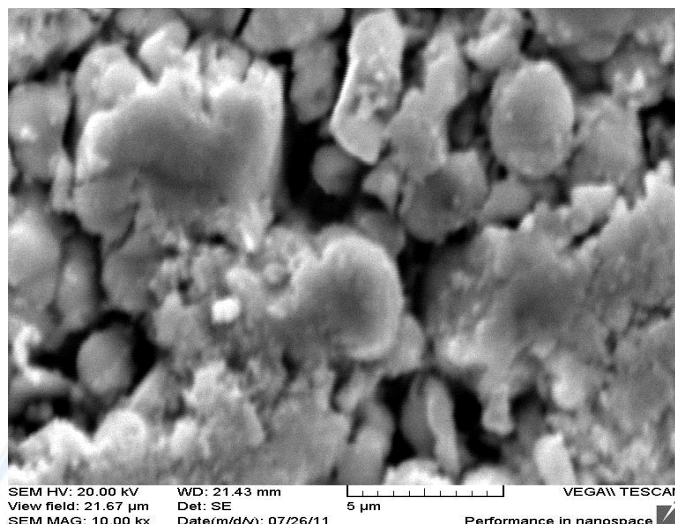
No	load (N)	HV (N/mm <sup>2</sup> )
ZT11	9.8	154
ZT21	9.8	187
ZT22	9.8	254



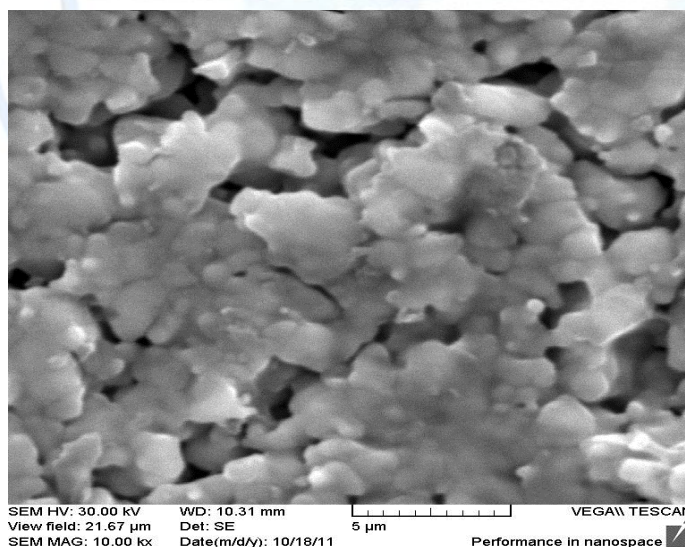
دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري  
المليد باستخدام الموجات الدقيقة  
رياض ابراهيم عطية، علي جبر عداي، محمد عبيد كاظم

### التركيب الدقيق

كما تم أخذ صور توضيحية للنماذج الزركونيا بجهاز المجهر الالكتروني الماسح (TESCAN) نوع (TESCAN-) (SBH) وحسب درجات الحرارة المبينة.



صورة توضيحية للزركونيا بواسطة جهاز الماسح الالكتروني للعينات المليدة بدرجة حرارة ١٤٠٠ °C



صورة توضيحية للزركونيا بواسطة جهاز الماسح الالكتروني للعينات المليدة بدرجة حرارة ١٥٠٠ °C



دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري  
المليد باستخدام الموجات الدقيقة  
رياض ابراهيم عطية، علي جبر عداي، محمد عبيد كاظم

### المناقشة:

يمثل الشكل (١,٢) انماط حيود الاشعة السينية للنماذج قبل اجراء عملية التليبد وبعدها على التوالي والذي يمكن من خلاله ملاحظة حصول انخفاض في شدة القمم بعد اعتماد المعاملة الحرارية وذلك بسبب حصول اعادة تشكيل للحبيبات وزيادة في حجمها الحبيبي نتيجة لالية التليبد في المادة.

يوضح الجدول رقم (٣) قيم الكثافة الظاهرية للنماذج مع ظروف معاملات حرارية مختلفة يؤدي رفع درجة حرارة التليبد الى حصول زيادة واضحة في الكثافة النماذج اذ ترتفع من (٤.٠٩٢) عند  $^{\circ}\text{C}$  ١٢٠٠ الى (٤.٣٩٢) عند درجة حرارة  $^{\circ}\text{C}$  ١٥٠٠ ولنفس زمن التليبد (٦٠) دقيقة. تتطابق قيم الكثافة الظاهرية مع نتائج الصلادة الدقيقة للنماذج اذ يؤدي رفع درجة حرارة التليبد الى حصول زيادة كبيرة في الصلادة الدقيقة التي تزداد من (٢٦٩-٢٦.٧)  $\text{N/mm}^2$  بدرجات حرارة تليبد من  $^{\circ}\text{C}$  (١٥٠٠-١٢٠٠). و بنفس الوقت فان زيادة زمن التليبد تؤدي الى زيادة اضافية في قيمة الصلادة لتصل الى (٢٨٦)  $\text{N/mm}^2$  وعند المقارنة مع النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام الفرن الانبوبي التقليدي و الموضحة بالجدول (٥) نلاحظ ان قيم الصلادة اقل مثيلاتها باستخدام فرن الموجات الدقيقة وان هذه النتائج تتطابق مع الادبيات.





دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لمسحوق الزركونيا النانومتري  
المليد باستخدام الموجات الدقيقة  
رياض ابراهيم عطية، علي جبر عداي، محمد عبيد كاظم  
المصادر

- 1- Edmund K.Stroms High Temperature Oxide Part 2 The Refractory Carbide London W1x 6ba
- 2- Evans,A.G., Cannon,R.M.(1986).”Toughening Of Brittle Solids By Martensitic Transformations”. Acta Met.34.Doi:10.1016/0001-6160(86)90052-0
- 3-Chang,Jane P; You-Sheng Lin; Kareen Chu (2001). ”Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Of Zirconium Oxide For Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor Application”.Journal Of Vacuum Science &Technology B: 19(5,1782-1787:Doi:10.1116/1.1396639)
- 4-Papaspyridakos,Panos (2008) ,”Complete Arch Implant Rehabilitation Using Subtractive Rapid Prototyping And Porcelain Fused To Zirconia Prosthesis :A Clinical Report”. The Journal Of Prosthetic Dentistry 100(3) : 165-172. Doi : 10.1016/S0022-3913(08)00110-8.Pmid 18762028.
- 5-Apple Seeks Patent On Radio-Transparent Zirconia Ca Casings”,Apple Insider ,30 November 2006
- 6- Effect Of Microwave Sintering On The Properties Of Li-Zn-Ti-V Ferrite Mamata<sup>1</sup> Maisnam<sup>1</sup> , Sumitra Phanjoubam<sup>2</sup> And Chandra Prakash<sup>1</sup>
- 7- Allen M.Alber , Editor, Refractory Material. Department Of Chemistry , Rise University , Houston , Texas, Material Science And Technology (Ceramic, Refractory And Glass Technology)
- 8- Allen M.Alper Chemical And Metallurgical Division , Sylvania Electric Products Inc, High Temperature Oxide , Academic Press New York And London 1970
- 9- Johan L.Margrave ,Editor. Department Of Chemistry Rice University Houston , Texas, High Temperature Oxide Part 2 Characterization And Properties (Zirconium)