A Study of the Effect of the Addition of Carbon Black, Calcium Carbonate and Some Types of Mineral Oxides on Tribological Properties of Unsaturated Polyester Composites

Dr. Rami Mansour[*]
Dr. Ahmad Salamah[**]
Hiba Mohsen Ghadir[***]

(Received 15 / 7 / 2019. Accepted 24 / 10 / 2019)

□ ABSTRACT □

This research aims to study the effect of addition of some types of inorganic fillers (aluminum oxide, magnesium oxide, titanium oxide, carbon black and calcium carbonate) on the friction and wear properties of unsaturated polyester composites and on the surface hardness. To achieve this goal, the samples of polyester matrix composites reinforced with different weight fractions and various percentages of the filler used were prepared. The results showed that there were different effects of the additives used, especially on the volume loss (ΔV). The results showed that the best results were obtained in the composites containing $CaCO_3$. The effect of these additive materials was also studied on surface hardness. There was a clear improvement in the surface hardness values and the results were best obtained when using the TiO_2.

Keywords: Unsaturated polyester resin, AL_2O_3, MgO, TiO_2, $CaCO_3$, CB, Tribology.

[*]**Professor, Department of Design and Production Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University,Lattakia, Syria, Email: rami.h.mansour@tishreen.edu.sy.**
[**]**Associate Professor, Department of Design and Production Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria, Email: salamahahmad@gmail.com**
[***]**Postgraduate student(Master), Department of Design and Production Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria, Email: hiba.m.ghadir@tishreen.edu.sy. Tel:+963938969556**

دراسة تأثير إضافة هباب الفحم وكربونات الكالسيوم وبعض أنواع الأكاسيد على الخواص الترايبولوجية لمركبات البولي استر غير المشبع

د. رامي منصور [*]
د. أحمد سلامة [**]
هبة محسن غدير [***]

(تاريخ الإيداع 15 / 7 / 2019. قُبِل للنشر في 24/ 10 / 2019)

□ ملخّص □

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير إضافة بعض أنواع المالئات اللا عضوية (أوكسيد الألمنيوم، أوكسيد المغنزيوم، أوكسيد التيتانيوم، هباب الفحم وكربونات الكالسيوم) على خواص الاحتكاك والاهتراء لمركبات البولي استر غير المشبع، وعلى القساوة السطحية. لتحقيق هذا الهدف تم تحضير عينات من مادة الأساس البوليميرية الحاوية على نسب مختلفة من المالئات المستخدمة. أظهرت نتائج الاختبارات وجود تأثيرات متباينة لمواد الإضافة ولاسيما على مقدار الفقد الحجمي (ΔV) حيث تم الحصول على أفضل النتائج في المركبات الحاوية على كربونات الكالسيوم. تم دراسة تأثير مواد الإضافة هذه أيضاً على القساوة السطحية فتبين حدوث تحسن واضح بقيم القساوة السطحية وأن أفضل النتائج تم الحصول عليها عند استخدام أوكسيد التيتانيوم.

الكلمات المفتاحية: البولي استر غير المشبع، أوكسيد الألمنيوم، أوكسيد المغنزيوم، أوكسيد التيتانيوم، هباب الفحم، كربونات الكالسيوم، الترايبولوجيا.

[*] **أستاذ- قسم هندسة التصميم والإنتاج- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية- إيميل rami.h.mansour@tishreen.edu.sy**
[**] **أستاذ مساعد- قسم هندسة التصميم والإنتاج- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية- إيميل salamahahmad@gmail.com**
[***] **طالبة دراسات عليا (ماجستير)-قسم هندسة التصميم والإنتاج- كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية موبايل 963938969556+ إيميل hiba.m.ghadir@tishreen.edu.sy**

مقدمة:

أصبحت المواد المركبة البوليميرية جزءاً أساسياً من حياتنا اليومية من خلال دخولها في مجالات التصنيع المختلفة بفضل خصائصها الميكانيكية والحرارية الفريدة إضافة إلى كفاءتها العملية وتكلفتها المنخفضة. وهذه المواد تعتبر جيدة لتشكيل فئة خاصة من المواد الترايبولوجية الهندسية بفضل خصائصها المميزة مثل: مقاومتها الجيدة للاهتراء، مقاومتها للصدم، مقاومتها للتآكل وسهولة تصنيعها. وهي تستخدم في العديد من التطبيقات مثل: مانعات التسرب (seals)– المحامل (bearings)– المسننات والأطراف الاصطناعية (artificial prosthetic joints) والجلب (bushes) وغيرها. ويجب أن تكون مادة الأساس (الرابطة) البوليميرية ذات خواص ترايبولوجية وميكانيكية جيدة ولتعزيز خصائصها تضاف لها الألياف والحشوات [1]. تعتبر واحدة من أهم أصناف المواد الترايبولوجية الأكثر نمواً، حيث توفر المواد البوليميرية المركبة في عدة تطبيقات خصائص لا يمكن الحصول عليها في البوليميرات النقية [2]. أحد الفوائد الأساسية التي دفعت الباحثين للتركيز على المواد المركبة هو مجالات استعمالها المتعددة وخصائصها الترايبولوجية والميكانيكية الجيدة التي يمكن تحقيقها باستخدام أنواع مختلفة من مواد التقوية (التسليح) وبتوجيهات مختلفة وبنسب وزنية متغيرة [3].

أهمية البحث وأهدافه:

تعتبر الأبحاث التي تتناول تأثير المالئات اللا عضوية على الخواص الترايبولوجية لمركبات البولي استر غير المشبع من المواضيع التي لا تزال إلى وقتنا الحاضر قيد البحث والتقصي وجميعها تهدف بشكل أو بآخر إلى تقديم الحلول للتقليل قدر الإمكان من الاحتكاك والاهتراء.

- **هدف البحث:**

إن الهدف الأساسي للبحث هو النقاط التالية:

1) الحصول على مواد مركبة ذات أساس بوليميري من خلال إضافة مواد مالئة لا عضوية.
2) دراسة تأثير نسب هذه المواد المالئة على الخواص الترايبولوجية للمادة البوليميرية المركبة الجديدة.
3) دراسة تأثير نسب هذه المواد المالئة على القساوة السطحية للمادة البوليميرية المركبة الجديدة.

1- الدراسات المرجعية:

قام V. Rodriguez وآخرون [2] بدراسة الاحتكاك على البوليميرات المحشوة بجسيمات (دقائق) مالئة غير عضوية. حيث أنه يوجد العديد من التطبيقات التقنية التي يكون فيها الاحتكاك والاهتراء أمراً بالغاً الأهمية، فغالباً ما تُحشى البوليميرات بمواد دقائقية لتعزيز السلوك الترايبولوجي (السلوك المتعلق بالاحتكاك والاهتراء والتزييت) والخواص الفيزيائية والميكانيكية أيضاً. وقد أجريت العديد من الدراسات حول السلوك الترايبولوجي للبوليميرات المحشوّة. حيث لاتزال التطورات الجديدة في طريقها لإيجاد مجالات أخرى من التطبيقات لهذه المواد، وتعديل خصائصها من أجل ظروف درجات الحرارة المحيطة والتحميل كحد أقصى. وقد تبين أن حجم الجسيمات (الدقائق) يلعب دوراً هاماً في تحسين بعض الخواص الميكانيكية مثل: المتانة (toughness) والصلابة (stiffness). وبينت نتائج هذه الدراسة أن استخدام المواد البوليميرية المركبة الأساسية في التطبيقات التقنية قد تطوّر بسرعة خلال السنوات القليلة الماضية لذلك كان لابد من توفير مواد مقاومة للاحتكاك ومنخفضة الاهتراء. وكذلك أظهرت الدراسة أن بعض المواد المالئة ساهمت بشكل

كبير في تحسين مقاومة الاهتراء لانزلاق البوليميرات على المعادن. حيث تساعد المواد المالئة في تشكيل طبقة رقيقة (transfer film) ومتماثلة وملساء على سطح المعدن.

قام Naga Raju وآخرون [4] بدراسة تأثير الخصائص الترايبولوجية لمركبات بوليميرية محشوة بأوكسيد الزنك ZnO. حيث تم دراسة السلوك الاحتكاكي للبولي استر المحشو بجزيئات نانوية من ZnO حيث استخدمت جزيئات ZnO بحجم 34 nm وتم معالجة هذه الجزيئات بشكل عضوي مع (Y-APS) (aminopropyltriethoxysilane) ثم تم خلط جزيئات ZnO مع راتنج البولي استر من خلال تطبيق موجات فوق صوتية (ultra sonication) للحصول على تشتت منتظم. تم تحضير عينات الاهتراء من خلال مزج (1% wt, 2% wt, 4% wt, 6% wt) من جزيئات ZnO مع راتنج البولي استر، ودراسة خواص الاحتكاك باستخدام جهاز مسمار على القرص (pin- on- disc). بينت نتائج الاختبارات أن مركب البولي استر الحاوي على ZnO % 1 له مقاومة للاهتراء جيدة مقارنة مع البولي استر النقي. وأن معدل الاهتراء الذي تم الحصول عليه أقل بكثير بالنسبة لمركب البولي استر المدعم بجسيمات wt % 1 ZnO مقارنة بمركبات البولي استر الأخرى، وذلك يشير إلى أن مركب البولي استر المحشو بنسبة wt % 1 ZnO يمتلك أفضل خصائص مقاومة للاهتراء مقارنة مع مركب البولي استر النقي ومركبات البولي استر المحشوة بنسب wt % ZnO (2, 4, 6). ويعود التحسن والأداء الترايبولوجي الأفضل للبولي استر المحشو بجسيمات nano ZnO بنسبة % 1 إلى تجنب تكتل جسيمات nano ZnO في مركب البولي استر.

قام B.Aldousiri وآخرون [5] بدراسة السلوك الترايبولوجي للمركبات البوليميرية ومستقبل المواد المسلّحة (المقوية) التي تستخدم في الصناعات والتطبيقات الهندسية. حيث استوجب الأمر مؤخراً زيادة الطلب لدراسة السلوك الترايبولوجي للبوليميرات ومركباتها. وتشير الدراسة إلى أحدث الدراسات عن السلوك الترايبولوجي للمواد البوليميرية التي تركز على الألياف الصناعية، وتستعرض العديد من العوامل التي تتحكم في الاهتراء والخصائص الاحتكاكية لهذه المواد مثل الإضافات، الألياف، الالتصاق والسطوح البينية، الوسط الترايبولوجي، بارامترات العملية، وعلم الهندسة المركبة، بالإضافة إلى ذلك تم إدخال ألياف عضوية جديدة (bio reinforcement) متعلقة بالنتائج الأولية. حيث أظهرت النتائج أن هناك إمكانية عالية لاستبدال المقويات التقليدية مع biones. ومن التوصيات التي تم استنتاجها من هذا العمل التالي:

- تملك البوليميرات الحرارية القدرة على تشكيل طبقة رقيقة متغيرة على سطح المعدن تساعد في تقليل معامل الاحتكاك، ومع ذلك فإنه عند مستوى عالٍ من درجة حرارة السطح يحصل تشوه لدن يُتلف السطح الناعم مما يؤدي إلى ضرر كبير. وقد تبيّن أن تسليح البوليميرات الحرارية يساعد في تقليل معدل الاهتراء للمواد والذي بدوره يمكن أن يحقق خصائص اهتراء واحتكاك جيدة في التطبيقات مثل: المحامل (bearings) والجلبات.
- يوجد العديد من البوليميرات التي لم تتم دراستها بعد في علم الترايبولوجيا، ونظراً لأهمية هذه الخصائص التي تعادل أهمية الخصائص الميكانيكية لذلك ينصح بشدة أن تتم دراسة شاملة لمثل هذه المواد الهامة.

قامت Nafisa Gull وآخرون [3] بدراسة تركيب وتوصيف مركبات البولي استر الحاوية على أوكسيد الزنك (ZnO) والمسلّحة بالألياف الزجاجية. حيث تم تصنيع مركبات البولي استر المسلّح بألياف الزجاج (GFRP) والمحشوّ بأوكسيد الزنك (ZnO) باستخدام تراكيز مختلفة من المالئ والبحث في سلوكها الميكانيكي والحراري. وأظهرت النتائج أن الخصائص الميكانيكية والحرارية لمركب البولي استر المقوى بألياف الزجاج قد تحسنت عند إضافة المادة المالئة ZnO وكذلك القساوة قد تزايدت بشكل تدريجي مع زيادة أوكسيد الزنك ZnO.

قام عمار بدر وآخرون [6] بدراسة تأثير إضافة دقائق الألومينا على الخواص الميكانيكية لمركبات البولي استر غير المشبع المسلّحة بألياف الزجاج القصيرة. حيث تم تصنيع مادة مركبة ذات أساس بوليميري (بولي استر غير مشبع) مسلّحة بألياف زجاجية قصيرة نوع (E– glass) ونماذج أخرى من المادة ذات الأساس البوليميري مقواة بألياف الزجاج ودقائق الألومينا (AL_2O_3) معاً، وبثلاث نسب وزنية مختلفة wt % (3, 5, 7) من AL_2O_3، وتم إجراء اختبارات ميكانيكية للعينات مثل اختبار مقاومة الصدمة والقساوة والانحناء. وأظهرت النتائج أن الخواص الميكانيكية تتحسن مع زيادة النسب الوزنية.

قام Ketan Mahore وآخرون [7] بدراسة سلوك اهتراء مركبات البولي استر المسلّحة بألياف الزجاج (E- glass fiber) والمحشوّة ب PTFE (البولي تترا فلور إيثيلين polytetrafluoroethylene). تم تحضير المركب بطريقة الصب بالضغط حيث كانت المكونات الأساسية هي ألياف زجاج (E- glass fiber)، وراتنج البولي استر ومادة التقسية. ولتطوير خاصية التشحيم الذاتي في المواد تم إضافة (PTFE) بنسب مختلفة كمادة مالئة، وتم اختبار عينات المواد المركبة المتطورة تجريبياً من أجل خصائص التشحيم الذاتي وتحليل تأثير إضافة مالئات مواد التشحيم والتزييت الصلبة من خلال اختبار الاهتراء (Ducom abrasion). بينت النتائج أن العينات المحشوّة ب % 10 من مواد التشحيم والتزييت الصلبة كانت أقل اهتراء مقارنة مع العينات المحشوّة ب % 20 والعينات غير المحشوّة. حيث ساهمت التقوية بمالئ PTFE في تقليل الاحتكاك وأعطت خصائص مقاومة للاهتراء بشكل أفضل. وكذلك بيّنت النتائج أن الاهتراء في المركبات المحشوة ب PTFE أقل من المركبات غير المحشوة وذلك بسبب خاصية التشحيم الذاتي لـ PTFE حيث يشكل PTFE ترابط قوي مع المادة الرابطة.

قام Orhan Sabah Abdullah [1] بدراسة تأثير الإضافات منخفضة الكلفة على بعض الخواص الميكانيكية والفيزيائية لمادة الأساس المركبة البوليميرية. حيث أجريت دراسة تجريبية لتوضيح تأثير الحشوات على الخواص الميكانيكية والفيزيائية لمركب راتنج البولي استر غير المشبع عند أوزان جزئية مختلفة. وكانت مواد التسليح المستخدمة عبارة عن بودرة الأطفال الحاوية على أوكسيد المغنيزيوم (MgO) بحجم حبيبي 5 µm، دقائق مطفأة الحريق (Fire extinguisher) الحاوية على كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)، دقائق الطباشير الحاوية على أوكسيد السيليكون (SiO_2) وبحجم حبيبي 10 µm وبأوزان جزئية wf % (5, 10, 15). حيث تم قياس معدل الاهتراء وفقاً لمعيار ASTM G99-05 باستعمال جهاز المسمار مع القرص الدوار (pin on disc)، وقياس القساوة Shore D وفقاً لمواصفة ASTM D-2240. وقد أظهرت النتائج أن إضافة الحشوات يؤدي إلى زيادة مقاومة الاهتراء والقساوة.

قام Majeed وآخرون [8] بدراسة الخواص الميكانيكية للبولي استر غير المشبع المحشوّ ببودرة الزجاج GP، السيليكا المدخن SF (silica fume) وأسود الكربون CB. في هذه الدراسة تم تحضير مواد بوليميرية مركبة رابطة (Polymer Matrix Composites PMCs) بمساعدة طريقة تشتت الموجات فوق الصوتية من أجل خلط باستخدام البولي استر غير المشبع مع السيليكا المدخن، بودرة الزجاج وأسود الكربون. تم تحضير القوالب يدوياً من مطاط السيليكون طبقاً للجدول القياسي ASTM. وتمت إضافة الحشوات بشكل منفصل بنسب مختلفة مثل 0.5 %, 0) (% 3 ,2.5 %, 2 %, 1.5 %, 1 %. وأظهرت النتائج زيادة في قيم القساوة عند إضافة GP, SF, CB إلى المادة البوليميرية الأساس. وتناقص معدل الاهتراء عند زيادة النسبة الوزنية لأسود الكربون ولكنه ازداد عند إضافة GP و SF.

قام K.Friedrich [9] بدراسة المواد المركبة البوليميرية في التطبيقات الترايبولوجية وبيّن أنه يتم استخدام العديد من البوليميرات والمواد المركبة البوليميرية (polymer composites) في التطبيقات الهندسية التي يكون فيها الاحتكاك والاهتراء هو المشكلة الخطيرة. تلخص هذه الدراسة:

- أهمية علم الاحتكاك للبوليميرات بشكل عام.
- أساسيات التصميم الخاصة بمركبات البوليمير لتقليل الاحتكاك والاهتراء تحت تأثير الانزلاق ضد مثيلاتها من المركبات المعدنية الملساء.
- التأثيرات الداعمة لجزيئات النانو والمواد المالئة التقليدية والألياف من أجل الحصول على أفضل أداء ترايبولوجي.

استناداً إلى هذه الجوانب الأساسية استعرض هذا الباحث التطبيقات التقليدية للمكونات البوليميرية الترايبولوجية (polymeric tribo- components) في الهندسة الميكانيكية وهندسة المركبات (السيارات)، بما في ذلك العناصر المنزلقة في آلات الغزل والنسيج، وجلبات (filament wound bushings) للوسط القاسي، أقفاص المرتكزات الكروية العالية الدقة في أدوات حفر الأسنان (أدوات حفر الأسنان التوربينية) (cages of high-precision ball bearings in dental turbines)، وجلبات هجينة في مضخات حقن وقود الديزل (hybrid bushings in Diesel fuel injection pump). وتوصلت الدراسة إلى الآتي:

- أصبحت المواد المرتكزة على البوليمير معروفة في التطبيقات الترايبولوجية على نطاق واسع بسبب الخصائص الهامة لها مثل: القدرة على التشحيم الذاتي– مقاومة جيدة للاهتراء– سلوك احتكاكي منخفض– واستقرار جيد ضد التآكل. ومع ذلك لا يزال هناك الكثير من التساؤلات دون حل فيما يتعلق بالفهم الأساسي لمواضيع التصميم الهندسي. وأحد الأسباب هو العدد الضخم من البوليميرات المختلفة والمركبات المرتكزة على البوليميرات المستخدمة وكذلك أيضاً التنوع في التطبيقات والصعوبات في مراقبة التحكم بآليات الاحتكاك.
- إن إضافة الألياف والمالئات (الحشوات) بما في ذلك جزيئات النانو إلى كل من مادة الأساس المتصلبة حرارياً أو إلى مادة الأساس الحرارية يساعد في تقوية السطح الذي سينتج عنه تحسين السلوك الترايبولوجي للبوليميرات.

طرائق البحث ومواده:

A. المادة البوليميرية الرابطة: تم استخدام البولي استر غير المشبع UPR للاستخدام العام كمادة رابطة إنتاج المملكة العربية السعودية

TOPAZ-1600 AT (H.G.T) (MARBLE GRADE (LOW EXOTHERM) PRE-ACCELERATED)

B. المادة البادئة أو المقسية: وهي الميثيل إيثيل كيتون بيروكسيد (MEKP) وتضاف إلى مادة البولي استر غير المشبع بنسبة 1.5 % لحدوث التفاعلات في المزيج المستخدم وتحقيق التصلب المطلوب بالمنتج النهائي.

C. المادة المالئة: تم استخدام ثلاثة أنواع مختلفة من المواد المالئة وهي:

1. أوكسيد الألمنيوم: يتمتع بدرجة انصهار عالية نسبياً تصل إلى حوالي 2000 C°، وقد تم استخدامه على شكل مسحوق حبيبي ناعم إنتاج (Lobachemie) وبنقاوة 99.5 % وحجم حبيبي µm (53 -50) ويبين الشكل (1) بنية أوكسيد الألمنيوم:

الشكل (1) بنية أوكسيد الألمنيوم

ويوضح الجدول (1) بعضاً من الخواص الفيزيائية والحرارية لأوكسيد الألمنيوم:

جدول (1) الخواص الفيزيائية والحرارية لأوكسيد الألمنيوم

Melting Point درجة الانصهار	2000 +/- 30 Cº
Density at RT الكثافة	3.9 g/cm^3
Water Absorption-Saturation امتصاص الماء – الإشباع	0 %
Thermal Conductivity at 20 Cº الموصلية الحرارية	28 – 35 W/m-K
Thermal Expansivity, 20 – 1000 Cº التمدد الحراري	8.0 x10^{-6} m/m-K
Upper Continuous Use Temperature درجة حرارة الاستخدام المستمر الأعلى	1800 Cº

والجدول (2) يبين الخواص الميكانيكية :

جدول (2) الخواص الميكانيكية لأوكسيد الألمنيوم

Compressive Strength قوة الضغط	2200 - 2600 Mpa
Shear Strength قوة القص	330 Mpa
Hardness-Vickers قساوة فيكرز	1500 - 1650 kgf/mm^2
Tensile Modulus معامل الشد	330 - 400 Gpa

2. أوكسيد المغنيزيوم: تم استخدام أوكسيد المغنيزيوم إنتاج شركة (Qualikems) والذي يعتبر من الأكاسيد السيراميكية التي تتمتع بدرجة انصهار عالية تصل إلى 2800 C° ويبين الشكل (2) بنية أوكسيد المغنيزيوم، كما يوضح الجدول (3) بعضاً من خواصه:

الشكل (2) بنية أوكسيد المغنيزيوم

جدول (3) خواص أوكسيد المغنيزيوم

الوزن الجزيئي Molecular Weight (g/mol)	40.30
الكثافة Density (g/cm3)	3.58
قابلية الذوبان في الماء Solubility In Water (g/L)	0.086
درجة الانصهار Melting Point	2800 C°, 5166 F°, 3125 K
درجة الغليان Boiling Point	3600 C°, 6512 F°, 3873 K
درجة الغليان Boiling Point (k)	3873
الموصلية الحرارية Thermal conductivity at 20 Cº (cal/s- cm- Cº)	0.03
اللون Color	White powder

3. هباب الفحم Carbon black: عبارة عن مادة تنتج عن احتراق غير كاف من المنتجات الثقيلة للبترول (النفط)، وهو شكل من أشكال الكربون غير المتبلور الذي يحتوي نسبة مرتفعة من مساحة السطح إلى الحجم. تقليدياً يستخدم أسود الكربون (N220) كعامل تقوية (تسليح) في الإطارات (tires). تم استخدام أسود الكربون ذو حجم حبيبات nm (30- 50) إنتاج شركة (Al Dewania) لصناعة الإطارات في العراق.

4. كربونات الكالسيوم: وهو عبارة عن مسحوق أبيض الشكل (3) له قابلية محدودة للذوبان في الماء قابليته للاشتعال أو الانفجار محدودة جداً وتكاد تكون مهملة.

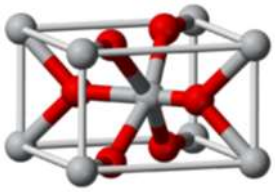
الشكل (3) بنية كربونات الكالسيوم

ويوضح الجدول (4) بعض خواصه:

جدول (4) خواص كربونات الكالسيوم

الكتلة المولية Molar mass	100.0869 g/mol
الكثافة Density	2.711 g/cm3 (calcite) 2.83 g/cm3 (aragonite)
درجة الانصهار Melting point	825 °C (aragonite) 1339 °C (calcite)
درجة الغليان Boiling point	(يتحلل) Decomposes
درجة الوميض Flash point	825 Cº (1.517 Fº, 1.098 K)

5. أوكسيد التيتانيوم: أوكسيد التيتانيوم TiO_2 مجهز من قبل شركة (BASF Aktiengsellschaft) على هيئة مسحوق ناعم بحجم حبيبي (5 µm) درجة انصهاره 1843 C^o ويبين الشكل (4) بنية أوكسيد التيتانيوم:



الشكل (4) بنية أوكسيد التيتانيوم

ويوضح الجدول (5) بعض خواصه :

جدول (5) خواص أوكسيد التيتانيوم

Color اللون	White
Melting Point (C^o) درجة الانصهار	1870
Boiling Point (C^o) درجة الغليان	2972
Molecular Weight (g/mol) الوزن الجزيئي	79.87
Density (g/cm3) الكثافة	4.23

D. تحضير العينات:

- تم تحضير قوالب لتشكيل عينات اسطوانية بقطر داخلي 15 mm وارتفاع يتراوح بين (12- 16) mm كما يظهر الشكل (5):

الشكل (5) قوالب صب العينات

- تم مزج المواد المالئة بنسب وزنية مختلفة وبشكل منفصل مع المادة الرابطة (البولي استر غير المشبع) باستخدام خلاط كهربائي، وبعدها تم إضافة المادة المقسية MEPK بنسبة 1.5 % حتى حدوث التجانس بكتلة المزيج وتم تحضير المزيج على الشكل التالي :

A. 5 % مالئ غير عضوي + بولي استر غير مشبع.

B. 10 % مالئ غير عضوي + بولي استر غير مشبع.

C. 15 % مالئ غير عضوي + بولي استر غير مشبع.

- بعد عملية المزج الجيد تم صب المادة البوليميرية المركبة في القوالب المحضرة وتركها حتى حدوث التصلب ضمن درجة حرارة الغرفة. يبين الشكل (6) بعض العينات المنتجة:

الشكل (6) بعض العينات المنتجة

E- القسم التجريبي:

1) حساب الكثافة:

تم حساب كثافة العينة المختبرة بالاعتماد على العلاقة التالية:

$$\rho = \frac{m_1}{v_1}$$

حيث: m_1: وزن العينة قبل الاختبار.

v_1: حجم العينة الاسطوانية المختبرة ويحسب من العلاقة التالية:

$$v = \pi . r^2 . h$$

وتم استخدام قيم الكثافة الناتجة في حساب حجم الاهتراء لكافة العينات المدروسة.

2) جهاز اختبار مقاومة الاهتراء DIN Abrasion Test:

تم تحديد مقدار الفقد الحجمي الحاصل لعينات الاختبار (حجم الاهتراء) باستخدام جهاز مقاومة الاهتراء (DIN Abrasion Tester) المبين بالشكل (7) والذي يعتمد على تمرير العينة على ورق صنفرة لمسافة شوط معين وقياس معدل الفاقد الحجمي لهذه العينة نتيجة احتكاكها مع ورق الصنفرة.

الشكل (7) يمثل جهاز مقاومة الاهتراء (DIN)

تم حساب معدل الفاقد الحجمي أو حجم الاهتراء وفق العلاقة التالية:

$$\Delta V = \frac{\Delta m \times 200}{P . \rho}$$

حيث أن: ΔV: الحجم المفقود cm^3/N.

$\Delta m = m_1 - m_2$: وزن المادة المزالة g.

m_1: وزن العينة قبل الاختبار g.

m_2: وزن العينة بعد الاختبار g.

200: ثابت عمل الجهاز.

P: قوة كشط ورق الصنفرة المستخدم حيث تم استخدام ورق صنفرة ذو دليل نعومة P60 وقوة كشط 472 N.

ρ: كثافة العينة المختبرة g/cm^3.

3) جهاز اختبار القساوة Shore D:

تم اختبار قساوة العينات على جهاز قياس القساوة نوع:

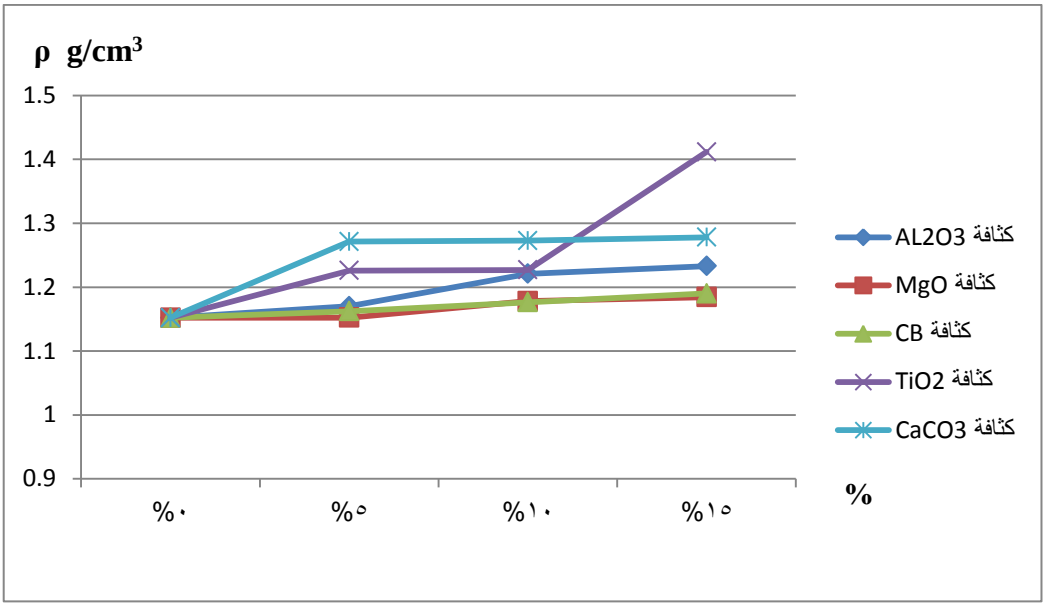
Zwick/ Roell (Digital Zwick 3130 Hardness tester to shore)، وتم استخدام مقياس (Shore D) الخاص بقياس قساوة المواد البلاستيك المتصلب حرارياً (thermosetting polymer) وهو عبارة عن جهاز يشبه البوصلة ويحتوي على إبرة في المنتصف وتكون إبرته مدببة حادة من أجل المواد القاسية، وبما أن القساوة تتغير بتغير الزمن تم ضبط الزمن للجهاز عند 3 sec. تتضمن طريقة الفحص وضع الجهاز بصورة عمودية على العينة المراد قياس قساوتها لكي تغرز الإبرة في سطح المادة (العينة) ولفترة انتظار تم ضبطها حوالي ثلاث ثواني بعدها تم أخذ قيمة القساوة (الصلادة) من الجهاز، إن الوزن المسلط على العينات يكون حسب المواصفات (DIN 53505) ويساوي 50 N بالنسبة لقساوة Shore D وقد تم أخذ مالا يقل عن ست قراءات في أماكن مختلفة من سطح العينة. العينة المستخدمة للاختبار هي بقطر 15 mm و ارتفاع 6 mm.

النتائج والمناقشة:

أظهرت نتائج قياس الكثافة لمركبات البولي استر غير المشبع المحشوة بالمواد المالئة المستخدمة بالبحث (AL_2O_3- MgO- TiO_2- $CaCO_3$- CB) حدوث زيادة بقيم الكثافة بزيادة نسبة المادة المالئة كما هو موضح بالشكل (8) الذي يبين أن زيادة نسبة أوكسيد التيتانيوم يسبب أكبر زيادة في قيم الكثافة بالمقارنة مع مواد الإضافة الأخرى المستخدمة مثل أوكسيد المغنيزيوم، أوكسيد الألمنيوم، أوكسيد التيتانيوم، كربونات الكالسيوم وهباب الفحم. إذ تعتبر هذه النتيجة منطقية ومتوقعة وخاصة إذا علمنا أن كثافة أوكسيد التيتانيوم هي أعلى من كثافة أي من مواد الإضافة الأخرى.

أظهرت نتائج قياس الكثافة للمواد المركبة الناتجة عن إضافة أسود الكربون و MgO حدوث تغير طفيف بقيم الكثافة حيث نلاحظ ازدياد قيم الكثافة من 1.15 إلى 1.19 عند النسبة % 15، كما ونلاحظ ازدياد كثافة العينات عند إضافة مواد مالئة أخرى مثل TiO_2, Al_2O_3, $CaCO_3$ بزيادة نسبة هذه المواد في المزيج.

من الملفت للنظر استقرار قيم الكثافة بزيادة النسبة عن $CaCO_3$ 5% لتصبح 1.27 g/cm3 أما بالنسبة لأوكسيد التيتانيوم فنلاحظ استمرار زيادة الكثافة بزيادة نسبة TiO_2 لتصبح مساوية إلى 1.41 g/cm3 عند النسبة % 15 TiO_2. تؤثر قيم الكثافة على أوزان المنتجات بشكل عام ولهذا السبب كان من الضروري تحديد تأثير هذه المواد على قيم الكثافات لانعكاس ذلك على التطبيقات الصناعية. تعتبر المواد المضافة بشكل عام ذات تأثير منخفض على الكثافة ولهذا السبب فإن إضافة أي نسبة من هذه النسب يكون مقبولاً إذا انعكس ذلك على الخصائص المدروسة بشكل إيجابي.



الشكل (8) منحنيات تغير الكثافة لمركبات البولي استر غير المشبع بدلالة نسبة مادة الإضافة

تم إجراء اختبار مقاومة الاهتراء بناء على المواصفة القياسية DIN 53516،DIN ISO 4649 بتطبيق قوة مقدارها 5 N بهدف حساب الفاقد الحجمي ولتحقيق ذلك تم تحضير عدد كبير من العينات (5 عينات من كل نسبة وزنية مدروسة) وإجراء المتوسط الحسابي لمقدار الفاقد الحجمي.

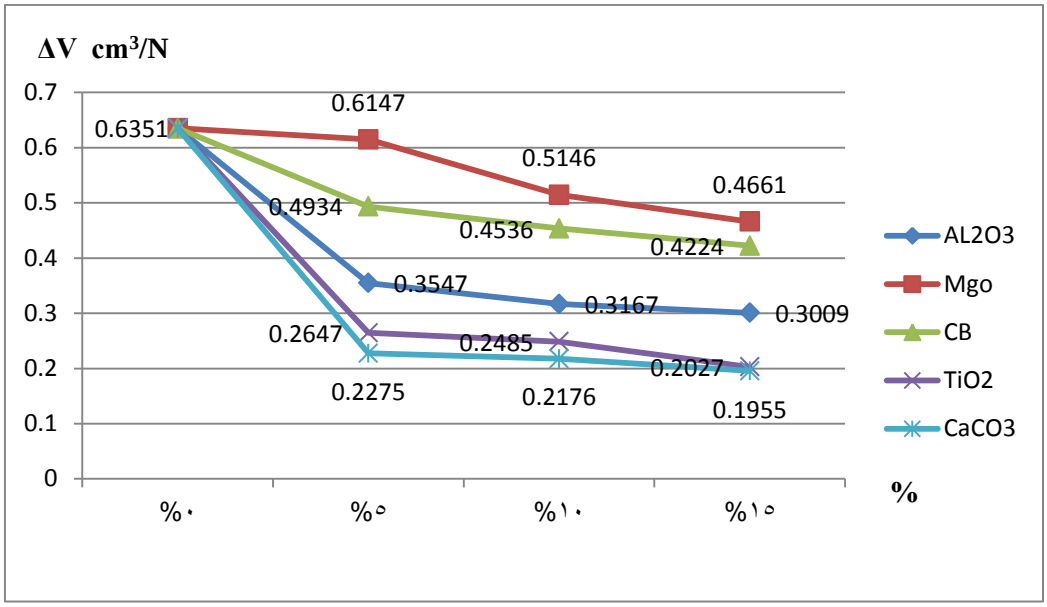
يظهر الشكل (9) حدوث تحسن واضح بقيم مقاومة الفقد الحجمي بزيادة نسب هذه المواد ضمن كتلة الأساس. حيث نلاحظ من الشكل أن أفضل النتائج التي تم الحصول عليها تجريبياً تعود إلى أوكسيد التيتانيوم TiO_2 وكربونات الكالسيوم $CaCO_3$، حيث أظهرت النتائج انخفاض واضح وحاد عند إضافة 5% من هذه المواد، وحدوث استقرار نسبي تقريباً باستمرار زيادة هذه المواد حتى 15%.

بمقارنة النتائج الواردة في الشكل (9) مع بعضها نرى أن فعالية المواد المضافة يمكن سردها اعتباراً من القيم العليا للفعالية على الشكل الآتي:

$$CaCO_3 \rightarrow TiO_2 \rightarrow AL_2O_3 \rightarrow CB \rightarrow MgO$$

إن هذه النتيجة تظهر لنا إمكانية استخدام هذه المواد بشكل عام كمواد إضافة في ال UPR بهدف تحسين مقاومة الفقد الحجمي نتيجة الاحتكاك. ينبغي أن نشير هنا إلى الاختلاف بالتكلفة الاقتصادية لهذه المواد المالئة، فالتأثير الإيجابي ل TiO_2 و $CaCO_3$ يدفعنا بالواقع إلى استخدام هذه المواد لتصنيع عينات من المادة المركبة ذات الأساس البوليميري مقاومة للاحتكاك بسبب انخفاض التكلفة الاقتصادية لهذه المواد مقارنة مع AL_2O_3 و MgO.

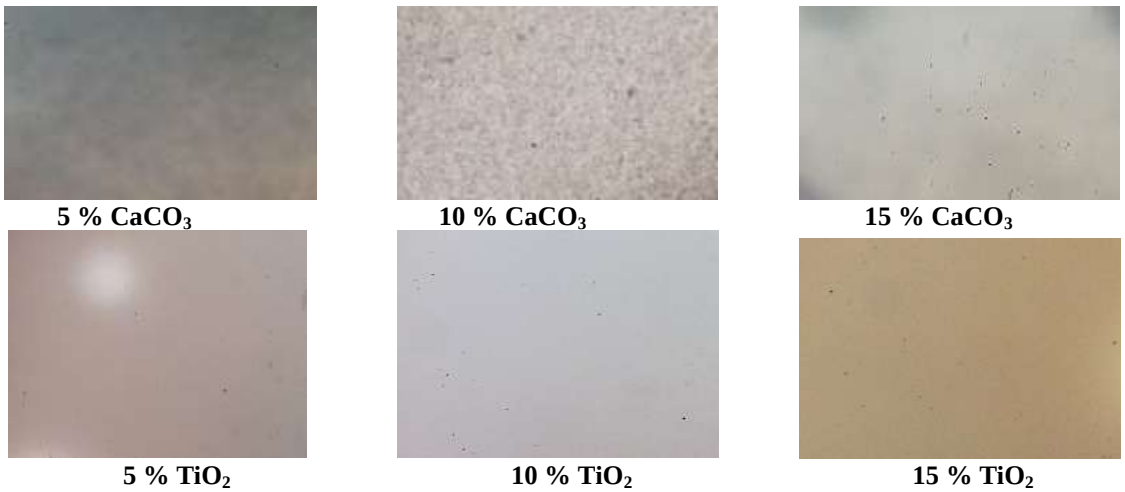
لا يمكن في الواقع التغاضي عن مفهوم التوزع والانتشار لهذه المواد التي لها صفة جزيئات ناعمة دقيقة (بودرة) حيث تبين من خلال العمل التجريبي على سبيل المثال لا الحصر الاختلاف الواضح بين هذه المواد عند مزجها مع البولي استر وظهور التكتلات ضمن المزيج على الرغم من أن عملية المزيج تمت بعناية فائقة حيث تم إضافة المواد بشكل متقطع وهادئ بطريقة الرش على السطح والخلط بواسطة خلاط يدوي خاص لمدة زمنية قدرها 10 دقائق على الأقل.

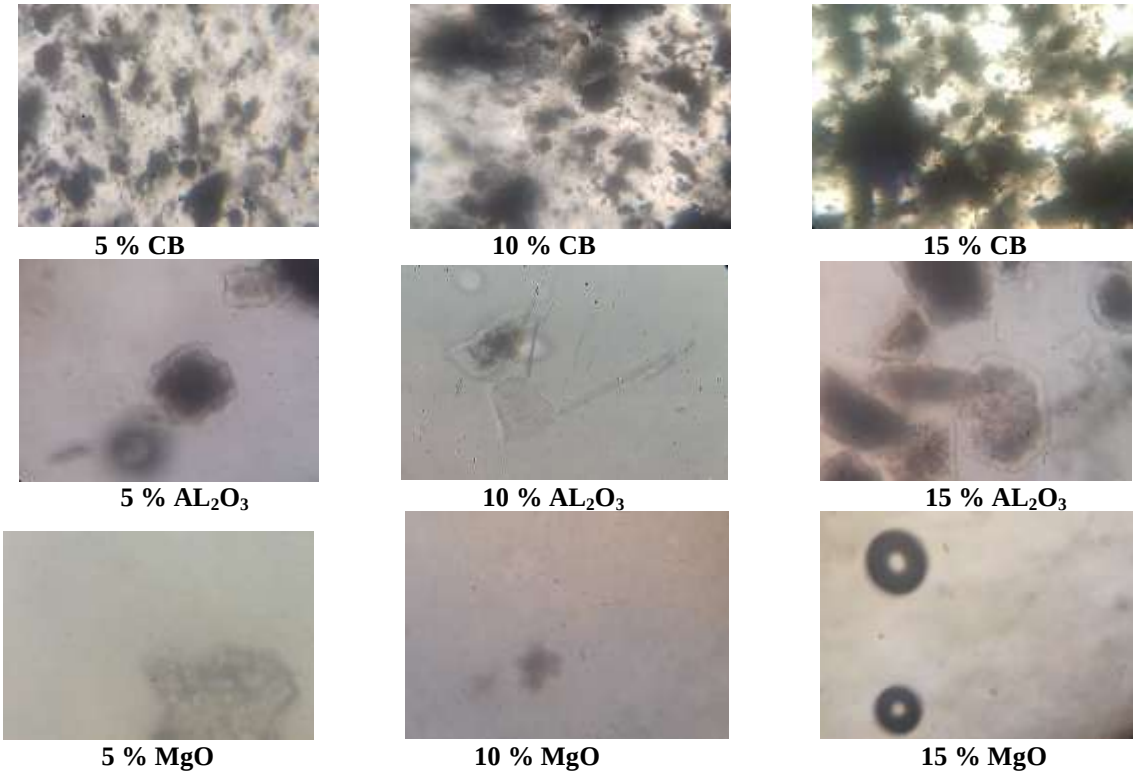


الشكل (9) منحنيات تغير الفقد الحجمي بدلالة نسبة ونوع المادة المالئة المستخدمة

بهدف مراقبة قابلية المواد المالئة للانتشار والتوزع ضمن كتلة الأساس تم إجراء تصوير ميكروسكوبي بنسبة تكبير 40 % بدلالة نسبة المادة المضافة كما هو مبين في الشكل (10).

يظهر الشكل (10) صور ميكروسكوبية بنسبة تكبير 40 % لكافة العينات الواردة الذكر في الشكل (9) عند كافة النسب المستخدمة في البحث. وكما هو واضح من الشكل أن توزع مادة $CaCO_3$ متجانس في البنية ويلاحظ ازدياد بكثافة $CaCO_3$ على السطح بزيادة النسبة مع ملاحظة حدوث تكتلات طفيفة واضحة تسبب انخفاض صغير جداً في مقدار الفقد الحجمي. إن التوزع المتجانس للنسبة 5 % يحقق أفضل نتيجة للفقد الحجمي حيث نلاحظ أنه بعد زيادة النسبة فوق 5 % حدوث انخفاض ولكنه بسيط في الفقد الحجمي.





الشكل (10) البنية الميكروسكوبية للعينات المستخدمة

وبمقارنة نتائج الفقد الحجمي لمادة $CaCO_3$ مع الفقد الحجمي عند إضافة TiO_2 استناداً للصور الميكروسكوبية نلاحظ هناك تشابه من حيث البنية وهذا ما يفسر تقارب نتائج الفقد الحجمي عند استخدام هاتين المادتين كمواد مالئة في ال UPR.

بشكل مشابه تم إجراء صور ميكروسكوبية لتوزع هباب الفحم وكما هو واضح من الشكل أن زيادة نسبة أسود الكربون يؤدي إلى زيادة نسبة اللا تجانس في البنية مع ظهور واضح لتكتلات الكربون عند النسبة CB % 15. بالطبع إن هذه الصور لا تنفي أبداً النتيجة التي تم الحصول عليها في الشكل (9) حيث نلاحظ استقرار قيم الفقد الحجمي فوق النسبة 5 % ويعود السبب في ذلك كما هو وارد في المصادر العلمية [8] إلى القساوة التي يضفيها أسود الكربون إلى المواد البلاستيكية عند إضافته.

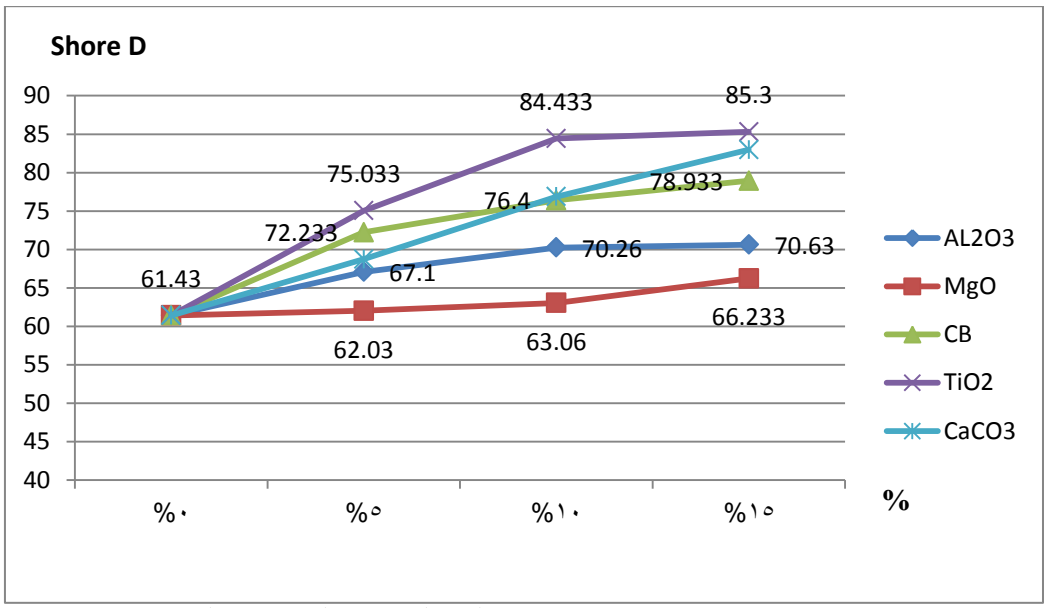
تظهر الصور الميكروسكوبية أن إضافة أوكسيد الألمنيوم يسبب نشوء بنية غير متجانسة حيث نلاحظ بدء تشكل تكتلات بزيادة نسبة AL_2O_3 وهذا مايفسر التأثير المنخفض لهذه المادة علماً أن الدراسات المرجعية [6] قد أوصت باستخدام هذه المادة كمادة إضافة لتحسين خواص التآكل والاهتراء في المواد البلاستيكية بشكل عام.

وبشكل مشابه تظهر الصور الميكروسكوبية أنه على الرغم من وجود أجزاء متجانسة في البنية إلا أنه يلاحظ حدوث تكتلات أيضاً ضمن كتلة مادة الأساس وهذا مايفسر أيضاً التأثير المنخفض ل MgO كمادة محسنة لمقاومة المادة البلاستيكية للتآكل والاهتراء.

قدمت الصور الميكروسكوبية معلومات جيدة ومنطقية وتتطابق إلى حد ما مع نتائج قياس الفقد الحجمي. واستناداً لهذا يمكن اعتبار أن أفضل المواد المستخدمة هي $CaCO_3$ و TiO_2 وهاتان المادتان بالمقارنة مع المواد الأخرى باستثناء

أسود الكربون يعتبران مواد رخيصة الثمن وهذا مايفتح آفاق واسعة لاعتمادها في إنتاج القطع والاكسسوارات التي تتعرض إلى الاهتراء والتآكل [1, 9, 10].

تشير الدراسات المرجعية بشكل عام إلى تحسن خصائص القساوة السطحية للمواد البلاستيكية بإضافة مواد مالئة معدنية كما هو الحال في المواد المستخدمة في بحثنا ومن الطبيعي أن تظهر العينات التي أعطت أفضل قيم لمقاومة الاهتراء والاحتكاك أعلى قيم للقساوة السطحية وهذا مايبينه الشكل (11) الذي يمثل منحنيات تغير القساوة السطحية (Shore D) لعينات الاختبار بدلالة نسبة المواد المضافة.



الشكل (11) منحنيات تغير القساوة السطحية بدلالة نوع ونسبة المادة المالئة

وكما هو واضح من الشكل (11) أن أفضل النسب التي تبدي مقاومة سطحية كبيرة تحققها عينات ال UPR الحاوية على ($CaCO_3$, TiO_2) % 15 وبشكل عام يمكن تسلسل تأثير قيم القساوة السطحية لمركبات ال UPR من القيمة العظمى إلى الدنيا وفق التسلسل التالي لمواد الإضافة المستخدمة:

$$TiO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CB \rightarrow AL_2O_3 \rightarrow MgO$$

ويمكن تفسير التباين الحاصل بتأثير كربونات الكالسيوم وأوكسيد التيتانيوم على الفقد الحجمي والقساوة السطحية إلى حالة التكتل المحتملة الحدوث عند تشكيل العينات.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1. أظهرت نتائج الاختبارات إمكانية استخدام مواد الإضافة المذكورة في تحسين مقاومة السطوح المصنوعة من UPR للتآكل والاهتراء.
2. أظهرت نتائج الاختبارات أن العينات الحاوية على أوكسيد التيتانيوم ذات قساوة سطحية أعلى من العينات الحاوية على أوكسيد الألمنيوم، أوكسيد المغنيزيوم، كربونات الكالسيوم وهباب الفحم.

3. أظهرت نتائج اختبار الاهتراء أن أفضل النتائج يمكن الحصول عليها عند استخدام كربونات الكالسيوم كمادة إضافة لمادة UPR بالمقارنة مع أوكسيد التيتانيوم، أوكسيد الألمنيوم، أوكسيد المغنيزيوم، وهباب الفحم.

التوصيات:

1. نوصي بإعادة الدراسة باستخدام نفس مواد الإضافة على مادة UPR المسلحة بالألياف (عضوية – زجاجية – ألياف كربونية).
2. نوصي بتكرار الدراسة على أنواع أخرى من مواد البلاستيك المتصلب حرارياً مثل: الإيبوكسي – اليوريا فورمالدهيد– الميلامين.
3. نوصي باستخدام المادة المركبة (بوليمير– كربونات الكالسيوم) في مانعات التسرب والمفاصل الصناعية لمقاومتها العالية للاهتراء.

المراجع:

[1] ABDULLAH, O. *The influence of low cost filler on some mechanical and physical properties of a polymer matrix composite*. Al-Qadisiyah Journal For Engineering Sciences, Vol.10, Nº.1, 2017.

[2] V. RODRIGUEZ, J. SUKUMARAN, Y. PEREZ, P. DE BAETS. *A review of the tribological performance on polymers filled with inorganic particulate fillers*. Ghent University Belgium, 2005.

[3] GULL, N; KHAN, SH; MUNAWAR, M; SHAFIQ, M; ANJUM, F; BUTT, M; JAMIL, T. *Synthesis and characterization of zinc oxide (ZnO) filled glass fiber reinforced polyester composites*. Materials and Design, 2015, PP. 313–317.

[4] RAJU B, N; RAMJI K. AND PRASAD V. S. R. K. *Studies on tribological properties of ZnO filled polymer nanocomposites*. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 6, Nº. 6, 2011.

[5] ALDOUSIRI, B; SHALWAN, A; CHIN, C. *A Review on Tribological Behaviour of Polymeric Composites and Future Reinforcements*. Advances in Materials Science and Engineering, 2013.

[6] عمار بدر، أحمد الهاشم، أسيل عبدالله. *تأثير إضافة دقائق الألومينا على الخواص الميكانيكية للمادة المركبة ذات الأساس من البولي أستر غير المشبع المقواة بألياف الزجاج غير المستمرة*. مجلة القادسية للعلوم الهندسية، المجلد 4، العدد 1، 2011.

[7] MAHORE1, K; CHAUGAONKAR, S; TIWARI, S; YADAV, G; MODI, M. *Abrasive Wear Behaviour of PTFE Filled E-Glass Fiber Reinforced Polyester Composites*. International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET), Vol. 04, Aug- 2017.

[8] MAJEED, A; IBRAHIM, S. *Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Filled With Silica Fume, Glass Powder and Carbon Black*. Engineering and Technology Journal, Vol. 35, Nº. 6, 2017, PP. 640- 647.

[9] FRIEDRICH, K. *Polymer composites for tribological applications*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018, PP. 1-37.

[10] ZHENHUA, L. *The friction and wear properties of nano-SiO2 and -TiO2 particle-reinforced PMMA composites*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2014.