

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة العقيد الحاج لخضر

باتنة ( الجزائر )

## أطروحة

مقدمة بكلية العلوم

قسم الفيزياء

من أجل الحصول على شهادة

دكتوراه علوم

اختصاص: فيزياء الجسم الصلب

من طرف

حرايز مناد

الموضوع

# تحضير وتلبيد الخزفيات ذات الأساس كاولان-ألومينا ودراسة خصائصها الفيزيائية و الميكانيكية

مقدمة يوم: 20 / 04 / 2010

أمام اللجنة

|         |                    |                      |                                 |
|---------|--------------------|----------------------|---------------------------------|
| رئيسا   | بلقاسم بوزيدة عيسى | أستاذ التعليم العالي | جامعة العقيد الحاج لخضر - باتنة |
| ممتحننا | مسعدي الساسي       | أستاذ محاضر          | جامعة العقيد الحاج لخضر - باتنة |
| ممتحننا | بن عريوة يونس      | أستاذ التعليم العالي | جامعة محمد بوضياف - المسيلة     |
| ممتحننا | سلطاني محمد توفيق  | أستاذ محاضر          | جامعة محمد خيضر - بسكرة         |
| مقررا   | مروش عبد الله      | أستاذ محاضر          | جامعة محمد بوضياف - المسيلة     |

## تشكرات

إن الشكر و الحمد لله نحمده حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه .

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إنجاز هذه الرسالة، وأخص بالذكر الأستاذ مروش عبدالله على إشرافه و تتبعه المستمر طيلة إنجاز هذا البحث و كذا نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه لنا طيلة مسيرة البحث ، كما أشكر فيه حبه للعمل المتفاني و إخلاصه .

كما أتقدم بشكري الجزيل إلى الأستاذ بلقاسم بوزيدة عيسى على تفضله برئاسة لجنة المناقشة .  
و أتقدم بشكري إلى الأساتذة مسعدي الساسي و محمد توفيق سلطاني و بن عريوة يونس ، أعضاء لجنة المناقشة ، و أشكرهما جزيل الشكر على موافقتهم المشاركة في لجنة المناقشة .

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل و إن كان هذا لا يكفي إلى الزميل والصدیق الأستاذ فوضيل سحنون على مساعدته المطلقة و كذا إرشاداته و نصائحه القيمة من أجل إنجاز هذا البحث .  
كما لا يفوتني أيضا أن أتوجه بالشكر الجزيل إلى زميلاي و صديقي العزيزان الأستاذين بوبكر عسوس و عبد المجيد بوصندل على كل إرشاداتهما و نصائجهما القيمة .

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى أصدقائي الأساتذة وعلى رأسهم: والي عامر و أحميدة لعطلي و عبد المجيد معيرش و بلهوشات حسين و بشيرري رابح و مطاطلة عبود و سالمى محمد و تلى العيد و رحموني زين العابدين و أحمد سلماني

كما أتقدم بالشكر الجزيل و إن كان هذا لا يكفي إلى الأستاذ: جابالله ياسين من جامعة باتنة، على مساعدته المطلقة، و كذا إرشاداته و نصائحه القيمة .

كما أشكر كل القائمين على مخابر كلية الهندسة بالجامعة الإسلامية العالمية بماليزيا، و على رأسهم الأستاذ النوارى صاحب، على جميع التسهيلات التي قدموها لنا من أجل إنجاز هذا البحث .

# الفهرس

01..... مقدمة

## عموميات حول المواد الخزفية الفصل الأول:

|         |                                                               |         |
|---------|---------------------------------------------------------------|---------|
| 03..... | تعريف المواد الصلصالية.....                                   | 1.I     |
| 04..... | المواد الصلصالية الكاولينيتية .....                           | 2.I     |
| 04..... | التركيب الكيميائي والمعدني .....                              | 1.2.I   |
| 04..... | الكاولان .....                                                | 3.I     |
| 04..... | تعريف .....                                                   | 1.3.I   |
| 05..... | الخصائص الفيزيائية .....                                      | 2.3.I   |
| 05..... | البنية البلورية .....                                         | 1.2.3.I |
| 07..... | الفراغات .....                                                | 2.2.3.I |
| 07..... | خصائص مادة الكاولان .....                                     | 3.3.I   |
| 07..... | المواد العضوية .....                                          | 4.3.I   |
| 07..... | الخصائص الكيميائية .....                                      | 5.3.I   |
| 10..... | تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية.....                  | 6.3.I   |
| 11..... | طبيعة التحولات الملاحظة في درجة الحرارة 980°C .....           | 1.6.3.I |
| 12..... | الميليت الأولي والثانوي .....                                 | 2.6.3.I |
| 13..... | الميليت .....                                                 | 4.I     |
| 13..... | تعريف .....                                                   | 1.4.I   |
| 14..... | الخصائص الفيزيائية .....                                      | 2.4.I   |
| 14..... | البنية البلورية .....                                         | 1.2.4.I |
| 15..... | خصائص الميليت .....                                           | 2.2.4.I |
| 15..... | خصائص الميليت الكيميائية.....                                 | 3.2.4.I |
| 17..... | المخططات البيانية لإتزان الأطوار.....                         | 5.I     |
| 17..... | الأنظمة الثنائية .....                                        | 1.5.I   |
| 17..... | النظام Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ..... | 1.1.5.I |
| 18..... | النظام Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO .....              | 2.1.5.I |

|         |                                                               |         |
|---------|---------------------------------------------------------------|---------|
| 19..... | MgO -SiO <sub>2</sub> النظام                                  | 3.1.5.I |
| 19..... | الأنظمة الثلاثية.                                             | 2.5.I   |
| 19..... | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -MgO النظام | 1.2.5.I |

## الفصل الثاني: طرق تحضير الميليت والتلييد

|         |                                                |            |
|---------|------------------------------------------------|------------|
| 27..... | طرق تحضير الميليت                              | 1.II       |
| 27..... | تحضير الميليت بطريقة خلط الألومينا بالكاولينيت | 1.1.II     |
| 29..... | تحضير الميليت بطريقة السيليكات الغروية.        | 2.1.II     |
| 32..... | التلييد                                        | 2.II       |
| 32..... | مقدمة                                          | 1.2.II     |
| 32..... | القوى المحركة في التلييد                       | 2.2.II     |
| 33..... | مراحل التلييد                                  | 3.2.II     |
| 33..... | المرحلة الابتدائية                             | 1.3.2.II   |
| 33..... | المرحلة المتوسطة                               | 2.3.2.II   |
| 34..... | المرحلة النهائية                               | 3.3.2.II   |
| 34..... | آليات التلييد و انتقال المادة                  | 4.2.II     |
| 35..... | آلية التلييد في الحالة الصلبة                  | 1.4.2.II   |
| 35..... | آلية التبخر والتكاثف                           | 2.4.2.II   |
| 36..... | آليات نقل المادة في الحالة الصلبة              | 3.4.2.II   |
| 37..... | آلية الانتشار الشبكي                           | 1.3.4.2.II |
| 38..... | آلية الانتشار السطحي                           | 2.3.4.2.II |
| 39..... | آلية الانتشار الحجمي                           | 3.3.4.2.II |
| 41..... | آلية التلييد بوجود طور سائل                    | 4.4.2.II   |
| 41..... | الفراغات المتبقية                              | 5.2.II     |
| 42..... | العوامل المؤثرة على تنشيط التلييد              | 6.2.II     |
| 42..... | تلييد الميليت                                  | 7.2.II     |
| 43..... | طرق تلييد الميليت                              | 1.7.2.II   |
| 43..... | التلييد بدون إضافات                            | 1.1.7.2.II |
| 46..... | تلييد الميليت بالإضافات                        | 2.1.7.2.II |

## الفصل الثالث: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

|         |                                   |         |
|---------|-----------------------------------|---------|
| 50..... | المواد الأولية المستعملة          | 1.III   |
| 50..... | الكاولان                          | 1.1.III |
| 50..... | أكسيد الألمنيوم المخبري $Al_2O_3$ | 2.1.III |
| 51..... | أكسيد المغنيزيوم $MgO$            | 3.1.III |
| 51..... | الطرق المتبعة في التلييد          | 2.III   |
| 51..... | صناعة العينات                     | 3.III   |
| 52..... | تلييد العينات                     | 4.III   |
| 52..... | قياس الكتلة الحجمية               | 5.III   |
| 54..... | دراسة البنية المجهرية             | 6.III   |
| 54..... | مقاومة الضغط                      | 7.III   |
| 55..... | اختبار الانحناء ذو ثلاث نقاط      | 8.III   |
| 56..... | قياس الصلادة المجهرية             | 9.III   |
| 56..... | قياس معامل التمدد الحراري الطولي  | 10.III  |
| 56..... | أهم الأجهزة المستعملة             | 11.III  |

## الفصل الرابع: النتائج التجريبية ومناقشتها

### المحور الأول

|         |                                                  |            |
|---------|--------------------------------------------------|------------|
| 63..... | تحلل المواد الأولية                              | 1.IV       |
| 63..... | تحضير وتحليل مادة الكاولان                       | 1.1.IV     |
| 63..... | التحليل الكيميائي                                | 1.1.1.IV   |
| 64..... | التحليل المعدني                                  | 2.1.1.IV   |
| 64..... | التحليل بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي | 1.2.1.1.IV |
| 66..... | التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية          | 2.2.1.1.IV |
| 66..... | التحليل الفيزيائي                                | 3.1.1.IV   |
| 66..... | المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)                   | 1.3.1.1.IV |
| 67..... | قياس حجم الحبيبات باستخدام الليزر                | 2.3.1.1.IV |
| 70..... | تحليل أكسيد الألمنيوم المخبري $Al_2O_3$          | 2.1.IV     |

|         |                                   |        |
|---------|-----------------------------------|--------|
| 70..... | MgO تحضير وتحليل أكسيد المغنيزيوم | 3.1.IV |
|---------|-----------------------------------|--------|

## المحور الثاني

|         |                                                          |            |
|---------|----------------------------------------------------------|------------|
| 75..... | تحضير وتلييد الميليت                                     | 2.IV       |
| 75..... | تحضير الميليت                                            | 1.2.IV     |
| 75..... | دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي         | 1.1.2.IV   |
| 75..... | دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية            | 2.1.2.IV   |
| 80..... | تلييد الميليت                                            | 2.2.IV     |
| 81..... | التلييد بدون إضافات                                      | 1.2.2.IV   |
| 81..... | دراسة تأثير درجة الحرارة على التلييد                     | 1.1.2.2.IV |
| 85..... | دراسة تأثير الزمن على التلييد                            | 2.1.2.2.IV |
| 88..... | التلييد بالإضافات                                        | 2.2.2.IV   |
| 88..... | دراسة تأثير درجة الحرارة على الرفع من الكتلة الحجمية     | 1.2.2.2.IV |
| 97..... | دراسة تأثير الزمن وتركيز MgO على الرفع من الكتلة الحجمية | 2.2.2.2.IV |

## المحور الثالث

|          |                 |      |
|----------|-----------------|------|
| 108..... | البنية المجهرية | 3.IV |
|----------|-----------------|------|

## المحور الرابع

|          |                                                              |          |
|----------|--------------------------------------------------------------|----------|
| 118..... | الخصائص الميكانيكية والحرارية                                | 4.IV     |
| 118..... | اختبار الضغط                                                 | 1.4.IV   |
| 123..... | اختبار الانحناء ذو ثلاث نقاط                                 | 2.4.IV   |
| 125..... | الصلادة المجهرية                                             | 3.4.IV   |
| 127..... | الخواص الحرارية                                              | 4.4.IV   |
| 127..... | دراسة تأثير أكسيد المغنيزيوم على معامل التمدد الحراري النسبي | 1.4.4.IV |
| 131..... | الخلاصة العامة                                               |          |
| 133..... | المراجع                                                      |          |

## مقدمة

تعتبر المواد الحرارية ذات أهمية كبيرة خصوصا في المجال الصناعي ، فهي تمتاز بدرجات حرارة انصهار عالية ، بالإضافة إلى ناقليتها الضعيفة للحرارة ، مما يؤهلها للاستعمال كمواد مبطنة للأفران، ومن بين هذه المواد الشائعة الاستعمال ، أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) و أكسيد المغنيزيوم ( $MgO$ ) و أكسيد الكروم ( $Cr_2O_3$ ) و أكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) و الميليت .

إن الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الخزفية من معامل تمدد حراري ضعيف و إستقرار كيميائي كبير و ناقلية كهربائية ضعيفة و درجة حرارة انصهار عالية، هي التي أهلتها لإحتلال هذه المكانة الهامة في الصناعة الحديثة.

و يعتبر الميليت ذو الصيغة الكيميائية ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) واحد من أهم المواد الخزفية، و هو المركب الوحيد المستقر في النظام  $Al_2O_3-SiO_2$  حيث تقارن خصائصه بخصائص  $SiC$  و  $Si_3N_4$  ، مما يجعله من أكثر المواد الحرارية استعمالا. بالإضافة إلى إمكانية تحضيره انطلاقا من مادة الكاولان المتوفرة بشكل كبير في كل أنحاء العالم و في الجزائر خاصة ( جبل دباغ بقالمة).

و يندرج بحثنا في محاولة جادة لتحسين الخصائص الميكانيكية و الحرارية للميليت المحضر إنطلاقا من مادة الكاولان المحلية، وصناعة عينات مخبرية من الميليت بأقل طاقة ممكنة، مع محاولة تحسين خصائصه الميكانيكية و الحرارية.

و في الفصل الأول حاولنا الإحاطة بأهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الخزفية، كما تطرقنا إلى تعريف المواد الأولية المستعملة و خصائصها و كذلك تحولاتها الممكنة، كما تناولنا بشيء من التفصيل الرسوم البيانية لإتزان الأطوار للمركبات التالية :  $SiO_2$  ،  $Al_2O_3$  و  $MgO$ . و في الفصل الثاني فخصص لدراسة عملية التليد و آلياتها ، و تطرقنا بشيء من التفصيل إلى تليد مادة الميليت و أهم النتائج المنشورة في هذا المجال.

أما في الفصل الثالث تطرقنا إلى الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة و كذا المواد الأولية المستعملة خلال هذا البحث. و الفصل الأخير فقد خصصناه لعرض النتائج المحصل عليها، حيث عرضنا فيه تحضير و تليد الميليت دون إضافات ، و كذا دراسة تأثير أكسيد المغنيزيوم كمادة مضافة و أهميته في رفع كثافة هذا الميليت، كما درسنا تأثير بعض العوامل ( درجة حرارة و زمن التليد، تركيز أكسيد المغنيزيوم)، على البنية المجهرية للميليت و خصائصه الميكانيكية و الحرارية .

# الفصل الأول

## عموميات حول المواد الخزفية

### مدخل

تناولنا في هذا الفصل دراسة شاملة و وافية عن المواد الحرارية, ثم الإحاطة بأهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الخزفية، و تطرقنا إلى تعريف المواد الأولية المستعملة وخصائصها و كذلك تحولاتها الممكنة ، كما تناولنا بشيء من التفصيل الرسوم البيانية لانتزاع الأطوار للمركبات

التالية:  $MgO$  و  $Al_2O_3$  ،  $SiO_2$



## عموميات حول المواد الخزفية

### 1.1. تعريف المواد الصلصالية

تتكون المعادن الصلصالية من سيليكات الألومينا، وتكون في أغلب الأحيان مميهة، وأغلبها تنتسب إلى مجموعة سيليكات- الألومينات الورقية وهي منظمة في طبقات مستوية لانتهائية مكونة وحدات بلورية رباعية وثمانية مربوطة مع بعضها البعض بالرؤوس. هذا النوع من البنى يمثل أكبر الأنواع لجمعه خصائص فيزيائية وكيميائية أكثر خصوصية. إن البنى ذات قاعدة السيليكات الورقية مثلها مثل جميع السيليكات التي لها الأيون  $SiO_4^{-4}$ ، أين السيليسيوم يكون رباعي بالنسبة للأكسجين (أي تحيط به أربع ذرات من الأكسجين مشكلة رباعي وجوه)، و من المحتمل أن يكون أيون الألمنيوم  $Al^{+3}$  رباعي، ويلعب أيضا نفس دور أيون  $Si^{+4}$ ، لكن في أغلب الأحيان يكون في مركز الثماني وبالتالي فيمثل ثماني أي تحيط به ست ذرات من الأكسجين مشكلة ثماني وجوه. وهذه ممكنة جداً بسبب أن النسبة القطرية الأيونية للألمنيوم بالنسبة للأكسجين  $(r_{Al}^{+3} / r_{O}^{-2})$  تساوي إلى 0.430، و هذه القيمة قريبة من القيمة 0.414 والتي هي النسبة الحدودية بين مجال التناسق الرباعي والتناسق الثماني. إذا من الممكن، تبعاً لترتيب الرباعي لـ  $SiO_4^{-4}$  ( واحتمالاً  $AlO_4^{-5}$  ) أن نمثل جذر السيليكات بواسطة هذا الرمز  $(Si_{m-x}Al_xO_n)^{-(2n+x-4m)}$ .

تكون المعادن الصلصالية في غالب الأحيان ضعيفة التبلور و مميهة، وذات أشكال شرائحية أو ليفية، وهي تمثل خلأط معقدة، و تتكون بتعبئة الشرائح فوق بعضها البعض مكونة الطبقات، والبعد الأساسي (d) يختلف من نوع إلى آخر حسب الجدول التالي <sup>1</sup> :

| النوع       | الصيغة الكيميائية                        | d ( Å )        |
|-------------|------------------------------------------|----------------|
| الكاولينيت  | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$                      | 7.1            |
| الهالوزايت  | $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$          | 10.1           |
| البيروفيليت | $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$                   | من 9.2 إلى 9.3 |
| الكلوريت    | $(Mg, Fe \dots)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$ | 14.2           |

**2.I. المواد الصلصالية الكاولينية****1.2.I. التركيب الكيميائي والمعدني**

إن المواد الصلصالية الكاولينية أكثر المجموعات المعدنية خصوصيةً لما تحتويه على خصائص أكثر ملائمة أو موافقة لتحضير المواد الخزفية، والمعادن الكاولينية تشمل أساساً مادة الكاولينيت والتي غالباً ما تكون مجمعة مع بعض المعادن الأخرى، إن وجود الكوارتز مرتبطاً بها وبتنظيم محكم ومرتب يبين أنه ناتج عن طريقة التكوين الجيولوجي لهذه المعادن الصلصالية، كما تحتوي هذه المعادن على بعض الشوائب على شكل أكاسيد.

إن ترتيب المعادن الكاولينية يكون حسب الكمية الوزنية لأكسيد الألمنيوم  $Al_2O_3$  في المادة المكلسة، فالمواد ذات نسب قليلة من الألومين ( $Al_2O_3 < 30 \% \text{ wt}$ ) تكون عموماً مستعملة استعمالاً عادياً كأجر البناء والخزفيات الصحية، أما المواد الغنية بالألومين ( $Al_2O_3 > 40 \% \text{ wt}$ ) فتستعمل في المواد الحرارية كالتوب المستعمل في تبطين الأفران ذات درجات الحرارة العالية (مصانع الإسمنت وكذا أفران تصفية الحديد.....).

**3.I. الكاولان****1.3.I. تعريف**

الكاولان اسم أشتق من اسم مدينة صينية، أين تم استخراج هذه المادة لأول مرة، وتعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البورسولان والكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال أو غضار في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الأحيان تكون رمادية وهذا بسبب تواجد المواد العضوية بها كما أنها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها<sup>2-4</sup>.

صيغتها الكيميائية هي:  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  ووزنها المولي: 258 g/mol.

كثافتها الحجمية النظرية:  $\rho_{th}=2,6 \text{ g/cm}^3$

يطلق اسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من مادة الكاولان والفخار  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ، وهذا يوافق النسب التالية: 39,5 % وزناً من  $Al_2O_3$  و 46,6 % من  $SiO_2$  و 13,9 % من  $H_2O$ ، والكاولان ذات النوع الجيد تحتوي على 48,5 % وزناً من  $Al_2O_3$ ، وهذا ما يوافق الحد الأعظمي، ولكن هذه النسبة نادرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان، توجد شوائب في المادة<sup>3-4</sup>.

تكون الكاولينيت في الكاولان على شكل جسيمات لها أقطار تتراوح بين 0.1 و 10  $\mu\text{m}$  وسمك محصور بين 400 و  $1200 \text{ \AA}$ ، ويبدو البلور أحادي الميل على شكل صفائح سداسية تكون مرصوصة فوق بعضها البعض. بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للكاولان  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}$  فهناك نسب معينة من الشوائب، وهي في العموم عبارة عن أكاسيد مثل  $\text{MnO}$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaO}$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{K}_2\text{O}$ ، كما توجد بها مواد عضوية والتي تزول بتسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة (الجدول (1.1)). وهذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم، كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية، والكاولان تعتبر من الأنواع المعدنية التي لها أهمية كبيرة بالنسبة للحراريات وتعتبر عنصراً أساسياً لأكثر الفخاريات المستعملة في الصناعات الخزفية.

الجدول (1.1): التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان المتواجدة في عدة مناطق من العالم

| P.F   | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | نسبة الأوكسيد %               |
|-------|----------------------|-----------------------|--------------|--------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------------|
| 13,5  | 00,1                 | 00,05                 | 00,1         | 00,2         | 01,4           | 00,4                    | 38,5                    | 45,7           | كاولان جورجيا <sup>5</sup>    |
| 12,5  | 01,5                 | 00,1                  | 00,2         | 00,2         | 0,05           | 00,7                    | 38,1                    | 46,80          | الكاولان الصيني <sup>3</sup>  |
| 11,1  | 00,2                 | 00,2                  | 00,1         | 00,1         | 01,5           | 02,5                    | 31,0                    | 53,3           | كاولينيت سارد <sup>3</sup>    |
| 12,16 | 0,04                 | 00,7                  | 01,01        | 02,22        | 02,2           | 0,96                    | 33,93                   | 47,07          | كاولان مصر                    |
| 13,42 | 0,86                 | 00,05                 | -            | 0,28         | -              | 00,58                   | 35,02                   | 45,56          | كاولان البرازيل <sup>95</sup> |
| 13,0  | 0,46                 | 00,13                 | 0,05         | 0,31         | 0,02           | 00,25                   | 37,00                   | 48,4           | كاولان كوبار <sup>58</sup>    |

### I. 2.3 الخصائص الفيزيائية

#### I. 1.2.3 البنية البلورية

إن التحليل بواسطة الأشعة السينية للكاولان النقية يدل على وجود ترتيب ذري لمدى طويل وبنية بلورية محدودة للكاولان كما هو موضح بالشكل (1.1) <sup>5</sup>، ومنه يمكننا أن نلاحظ بأن التوزيع غير متجانس في الأبعاد الثلاثة، والكاولان عبارة عن طبقات من شبكة بلورية أين تتماسك طبقاتها مع بعضها البعض بقوى تجاذب كبيرة مثل قوى فاندرالس، والأشكال الناتجة للبلورات هي في غالبيتها

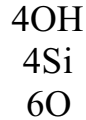
صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة. والكاولان تملك بنية بلورية ثلاثية الميل أبعاد خلقتها الأولية هي:

$$c=7,405 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad b= 8,945 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad a= 5,155 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 89,82^\circ \quad \text{و} \quad \beta = 104,86^\circ \quad \text{و} \quad \alpha = 91,7^\circ$$

إن وجود الشوائب في المادة الأولية تسبب تحولات في رتب البنى البلورية والتركيبية من عينة لأخرى، ولهذا نجد في الأنواع التي تنتمي إلى عائلة الكاولينيت نوعين من البنى رباعية وثمانية. فالرباعية تحصر في غالبية السيليكات وهي مكونة من رباعي سيلكون - أكسجين وفي مركز الرباعي توجد ذرة سيلكون ( $\text{Si}^{+4}$ ) (الشكل 2.I. أ) وفي كل رأس توجد ذرة أكسجين ( $\text{O}^{-2}$ ) ونتيجة لوجود أربع ذرات أكسجين فتوجد هناك زيادة في التكافؤ السلبى الذي يشترك في الرابطة، أما في الخزفيات فتكون الرباعيات ( $\text{SiO}_4$ ) مرتبة طبقات رباعية، مشكلة بذلك رباعيات مرتبة على مستوى أين تكون المراكز موزعة على رؤوس السداسي.

إن التركيبية المتوسطة للرقاقة والتي تتشكل بتجاور السداسيات هي  $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$ ، وإذا افترضنا أن هذين التكافؤين السالبيين يكونان مشبعين بـ ( $\text{H}^+$ ) فإن الطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محدودة يكون بالشكل التالي:



أما الثمانية فتتجم عن الألومين المميه  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$  فكل أيون  $\text{Al}^{+3}$  يوجد متوضعا في مركز الثماني (الشكل 2.I. ب). إن الطبقات الثمانية تكون مشكلة ثمانيات مرتبة على الوجه، مراكزها مقسمة إلى رؤوس الشبكة المستوية، ورقاقة الأليمين المميه تتكون من طبقة مركزية ثمانية لأيون  $\text{Al}^{+3}$  وطبقتين لأيون ( $\text{OH}^-$ ) متوضعة تناظريا، وبالتالي فالطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محدودة فيكون على الشكل التالي:



### I. 2.2.3. الفراغات

إن الكاولان في حالتها الطبيعية لا يمكن أن يكون لها كثافة مساوية إلى الكثافة النظرية بل توجد بها فراغات بين وداخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي، ونسبة الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجد الكاولان وهي لا تتفوق 22 % ولا تقل عن 2 % من الحجم الكلي<sup>6</sup>.

### I. 3.3. خصائص مادة الكاولان

تمتاز مادة الكاولان بخصائص ميكانيكية وحرارية وكهربائية عالية نوعاً ما كما هو مدون في الجدول (2.I).

### I. 4.3. المواد العضوية

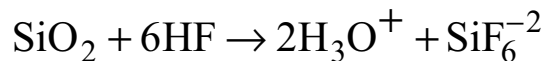
إنّ الفخاريات عامة و الكاولان خاصة تحتوي على نسب هامة جداً من المواد العضوية على شكل لينيت (Lignite) والذي هو فحم بني داكن أو رمادي، وتختفي المواد العضوية أثناء التسخين واحتراقها يسبب نقصان في الكتلة ووجودها على شكل تجمعات تقودنا إلى خصائص هامة مثل القابلية للشد والطرق وكذا اللدونة، وبالمقابل تستطيع إحداث فراغات في داخل العجينة الفخارية إذ لا تكون قد أحرقت كلية قبل التحول إلى طور لابلوري في درجات حرارة منخفضة وتكون الفخاريات في الحالة الطبيعية ملونة باللون الأبيض، ورمادية لتواجد المواد العضوية بها.

### I. 5.3. الخصائص الكيميائية

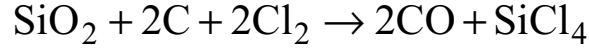
الكاولان مركب غير نشيط كيميائياً، لهذا فإن استعملاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية، ومن أهم خصائصها تفككها بارتفاع درجات الحرارة لتعطي الميليت وأكسيد السيلكون بشكل حر ذو طور كريستوباليت وفق المعادلة الكيميائية التالية:



و الكاولان لا تُوَثَّرُ عليها الأحماض كافة ماعدا حمض الفلور حيث يتفاعل هذا الأخير مع  $\text{SiO}_2$  الحر وفق المعادلة الكيميائية التالية:

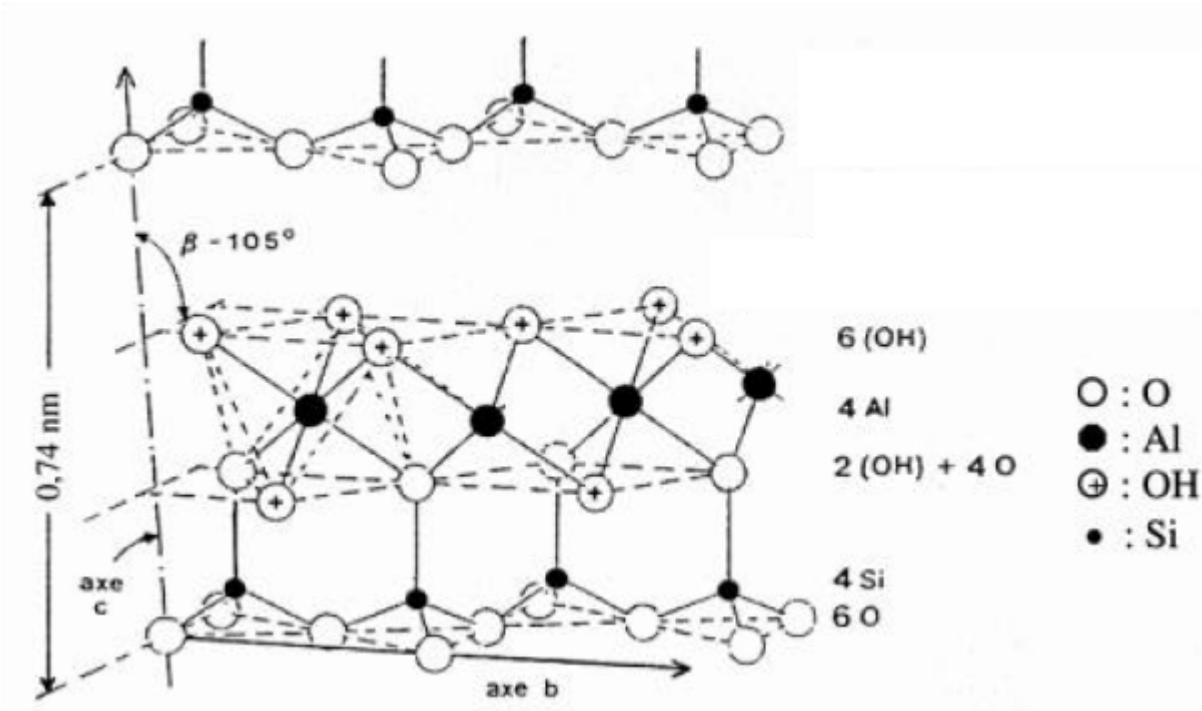


كما يؤثر الكلور على أكسيد السيلكون في درجات الحرارة العالية وهذا بوجود الكربون كفعل مساعد، و يتم التفاعل حسب المعادلة الكيميائية التالية:

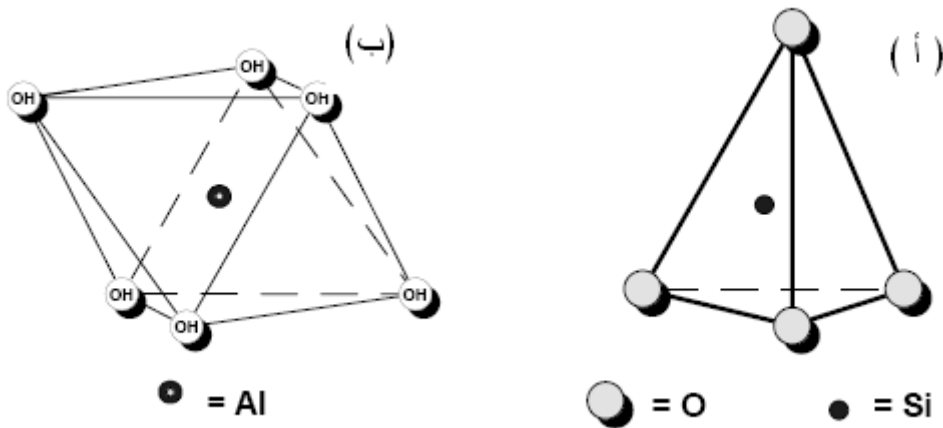


الجدول (2.I): خصائص مادة الكاولان<sup>3</sup>

| الخاصية                                             | القيمة                                   |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| مقاومة الشد (MPa)                                   | من 50 إلى 210                            |
| مقاومة التحمل (MPa)                                 | من 1050 إلى 4220                         |
| مقاومتها للثني (MPa)                                | من 250 إلى 420                           |
| الصلادة (GPa)                                       | من 2 إلى 2,5                             |
| معامل امتصاصها للماء                                | من 10 إلى 20 %                           |
| معامل تمددها الحراري بين (700°C-20°C)               | من 5 إلى 7 x 10 <sup>-6</sup> (1/°C)     |
| ناقليتها الحرارية (cal/cm.s.°C)                     | من 0,004 إلى 0,005                       |
| مقاومتها للإجهاد الحراري                            | ممتازة                                   |
| مقاوميتها في درجة حرارة الغرفة (Ω/cm <sup>3</sup> ) | من 10 <sup>12</sup> إلى 10 <sup>14</sup> |
| كثلتها الحجمية (g/cm <sup>3</sup> )                 | من 2,6 إلى 2,63                          |
| ثابت العزل الكهربائي                                | من 4,5 إلى 6,5                           |
| درجة حرارتها العظمى للاستعمال                       | من 1300 °C إلى 1700 °C                   |



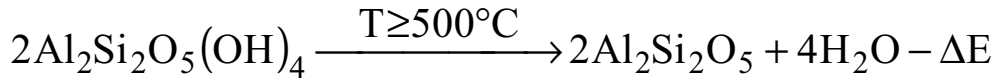
الشكل (1.1): البنية البلورية للكاولينيت<sup>5</sup>



الشكل (2.1): يمثل البنية الرباعية (أ) والثمانية (ب)

## I. 6.3. تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية

لقد بينت دراسات عديدة الاهتمام الأكبر بتغيرات البنية لمادة الكاولان وهذا أثناء تسخينها في درجات حرارة مختلفة<sup>7</sup> ، حيث نرى أن معادن الكاولان تتبلور بخروج ماء الرطوبة أو الماء الممتص بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجة الحرارة 100 °C و 110 °C ، وتؤدي هذه العملية باقتراب الحبيبات من بعضها البعض إلى ظاهرة الانكماش، لكن يحدث هذا بدون تغيير في الشبكة البلورية، وابتداءً من 500 °C تقريباً ينتج ثاني تفاعل ماص للحرارة، والذي ينتج عن تحول الكاولينيت إلى طور آخر يدعى الميتاكاولان والذي سببه خروج الماء الداخل في التكوين، تبعاً لآلية الانتشار<sup>8</sup> ، وهذا التحول يوصف كيميائياً بمعادلة التفاعل التالية<sup>9</sup> :



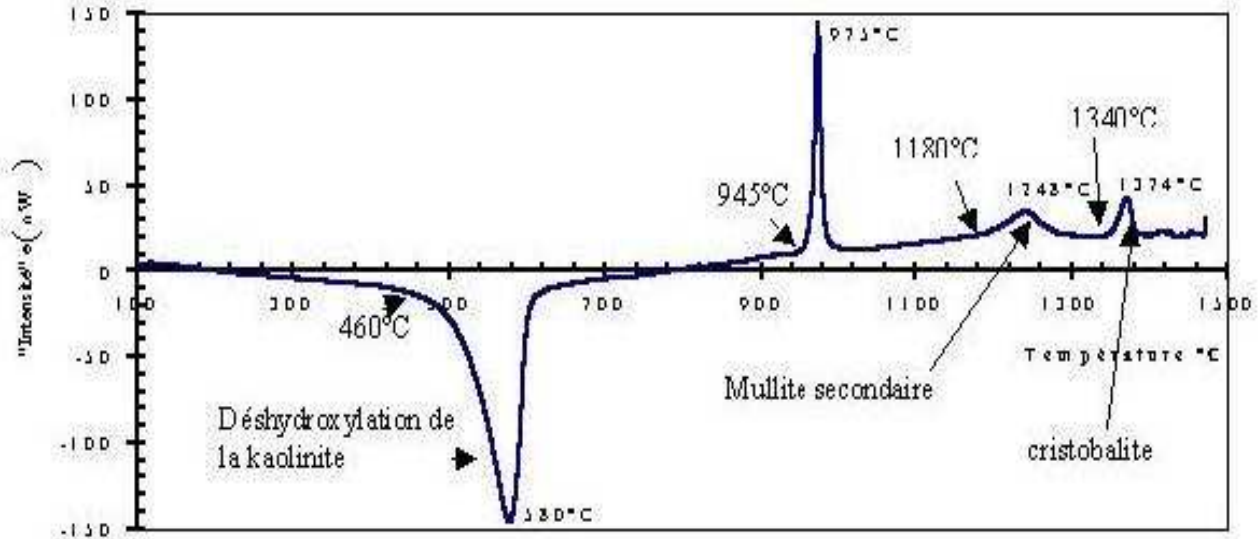
حيث أن:  $\Delta E = 145 \text{ kJmol}^{-1}$

إن التفاعل الماص للحرارة يظهر بالقرب من درجة الحرارة المحصورة بين 500 °C و 550 °C ، تحت ضغط جوي عادي لكن هذا يتعلق بمعدل سرعة التسخين وضغط تبخر الماء<sup>10</sup> ، كما لاحظ أحد الباحثين<sup>11</sup> أثناء دراستهم الكاولان بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (الشكل 3.I)، تفاعل ماص للحرارة وذلك بتسجيل نبضة عند الدرجة 580 °C ، مع العلم أن سرعة التسخين ثابتة وهي 10 °C لكل دقيقة.

إن خروج ماء التكوين يحدث انكماشاً سريعاً، مع تغيرات معتبرة في الشبكة البلورية وتحول الكاولان إلى الميتاكاولان يستدل عليه باختفاء كل انعكاسات الأشعة السينية لمادة الكاولان، لكن تبقى هذه الانعكاسات في بعض المحاليل المرتبة، وفي درجة الحرارة بين 950 °C و 980 °C يحدث انتشار للحرارة بسبب تحولات مفاجئة للبنية بدون أي ضياع للكتلة، وهناك تفسيرات عدة طرحت من باحثين تفسر هذا الفعل الناشر للحرارة<sup>12</sup> .<sup>13</sup>

كما نلاحظ أيضاً نبض ضعيف ناشر للحرارة بين درجة الحرارة 1200 °C و 1250 °C وهو عبارة عن طور الميليت والذي يدعى الميليت الأولي، أما تكوين الكريستوباليت فهو المسئول عن النبض الناشر للحرارة عند درجة الحرارة القريبة من 1350 °C.





الشكل (3.1) : منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان<sup>11</sup>

### I. 1.6.3. طبيعة التحولات الملاحظة في درجة الحرارة 980 °C

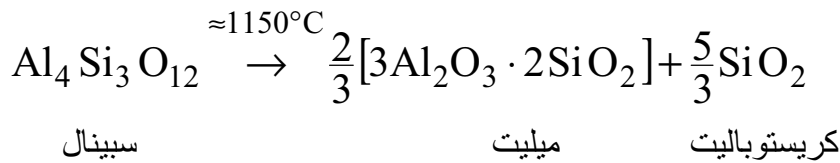
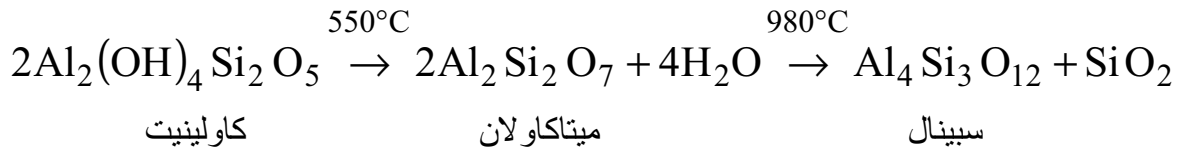
إن طبيعة التحول الناشر للحرارة والملاحظ عند درجة الحرارة 980 °C ، سببه تحولات مفاجئة في البنية البلورية بدون ضياع في الكتلة، وهناك تفسيرات عدة طرحها مجموعة من الباحثين وذلك باستعمال عدد كبير من التقنيات لتمييز هذه الظاهرة واصلها ( الأشعة السينية، الرنين المغناطيسي النووي، المجهر الإلكتروني النافذ و الأشعة تحت الحمراء..)، وهناك ثلاث ظواهر مختلفة قد اقترحت من أجل شرح أو تفسير أصل النبض الناشر للحرارة:

- \* تكوين طور ذو بنية سبينال (Al,Si) أو تنوي الميليت<sup>14 - 20</sup>.
- \* تكوين  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> الأكثر استقراراً و الذي يكون ضرورياً للتحول إلى ميليت<sup>5, 21</sup>.
- \* استخلاص السيليس اللابلوري<sup>22</sup>.

إنَّ البعض قال بتكوين  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، حيث لوحظ تكوين هذا الأخير بين درجتي الحرارة 950 °C و 1000 °C وذلك باستعمال التحليل الحراري، كما لاحظ Roy وفريقه<sup>23</sup> في سنة 1955 باستعمال المجهر الإلكتروني النافذ تحطم جسيمات الميتاكاولان إلى جسيمات أصغر لها شكل بنيوي جديد عرفت هذه البنية على أنها  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وهذا عند درجة الحرارة 855 °C، كما توجد نفس الظاهرة في الهالوزايت عند الدرجة 670 °C، غير أن الكاولينيت والهالوزايت يظهران في منحنيات التحليل الحراري التفاضلي تفاعلاً ناشراً للحرارة عند 980 °C وبُرد هذا يكون أن النبض سببه تنوي الميليت.

كما بين LEMAITRE وفريقه<sup>15</sup> في سنة 1976 أن النبض مرجعه إلى كل من تنوي الميليت وتكوين  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، وأظهر COMER<sup>24</sup> أن الكاولينيت المتبلورة جيداً يكون تكوين الميليت منها أسهل من الكاولينيت قليلة التبلور، غير أن GUALTIERI وفريقه<sup>20</sup>، قالوا بأن الكاولينيت المرتبة جيداً تفقدنا إلى فصل بين المناطق الغنية بالسيلس والمناطق الغنية بالألومين والتي تكون أصل الطور الوسطي ذو بنية سبينال. أما المواد غير المرتبة فنقدنا مباشرة إلى تكوين الميليت. أما في الوقت الحاضر فطرح بعض الباحثين تصوراً آخر وقالوا أن الشبكة غير المستقرة للميتاكاولان تتحول لتعطي طور غير بلوري أي أنها تعطي سبينال ونويات من الميليت الأولى، وهذا ما أثبتته NAKAHIRA وفريقه<sup>25</sup> وذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية للبلورات الأحادية، حيث بينوا أيضاً أن الكاولينيت لا تتحول إلى ميتاكاولان فقط ولكن أثناء المعالجة الحرارية تتحول إلى تركيبية من نوع مكعب مركز الجسم للسبينال عند إعادة التبلور.

أما LI وفريقه<sup>12</sup>، فتوصلا إلى أن الطور الوحيد الجامد المتشكل عند درجة الحرارة  $980^\circ\text{C}$  هو الميليت الرباعي شبه المستقر وذلك بتركيز ابتدائي من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  قدره 70 % مولاً، وهذا ما وافق اقتراح SANZ وفريقه<sup>21</sup>، حيث قالوا أن الطاقة المحررة لتحول أيونات Al إلى تناسق سداسي هي التي تسبب النبض الناشر للحرارة عند  $980^\circ\text{C}$  وهذا التناسق يسهل تكوين الميليت. إن التركيبية الكيميائية المقترحة للطور ذو بنية سبينال المشكل انطلاقاً من الميتاكاولان تتغير من باحث إلى آخر حيث أن مجمل التحولات التي تحدث نجمها في التفاعل التالي:



### I. 2.6.3. الميليت الأولي والثانوي

الميليت الأولي يتشكل في درجات حرارة منخفضة في داخل طبقات الصلصال<sup>26 - 28</sup>، ويكون شكله المورفولوجي عبارة عن بلورات صغيرة ذات بنية شرائحية<sup>29 . 30</sup> ودرجة حرارة تكوين الميليت

الأولي تتغير من باحث إلى آخر فلاحظ Liu وفريقه<sup>24</sup> ، أن بلورات الميليت محصورة بين 20 و 30 nm بعد معالجة حرارية لمدة 4 ساعات عند درجة الحرارة 1150 °C، لكن Moon وفريقه<sup>22</sup> لاحظا بوضوح هذا الطور عند درجة الحرارة 940 °C وذلك باستعمال المجهر الإلكتروني النافذ مع مرشحات الطاقة، إن شوارد الهيدروكسيل OH<sup>-</sup> المتبقية تكون دائماً متواجدة في داخل الميتاكاولان المتعفنة حيث تلعب دور أساسي حينئذ في تكوين الميليت الأولي<sup>22</sup>.

أما في درجات الحرارة المرتفعة يظهر شكل آخر للميليت يدعى الميليت الثانوي، والاختلاف بين الميليت الثانوي والأولي يبقى في الشكل المورفولوجي وكذا في حجم البلورات<sup>31</sup> ، وحسب أحد الباحثين أن عصيات الميليت الثانوي تكون كبيرة في الحجم وبالتالي فنستطيع ملاحظتها بالمجهر الضوئي، بينما الميليت الأولي يتكون من تجمع لبلورات شرائحية من رتبة 100 Å، لكن في نفس الوقت لا يوجد فرق بين الطورين أثناء الكشف عليهم بواسطة انعراج الأشعة السينية، لكن يظهر الاختلاف في عملية امتصاص الأشعة تحت الحمراء. عندما ترتفع درجة الحرارة، فإن حبيبات الميليت الأولي تكبر بخفة، لكن الميليت الثانوي حبيباته تميل إلى انحلالها في الطور الزجاجي<sup>32</sup> ، حبيبات الميليت الأولي تبقى كاملة في درجة الحرارة العالية.

حدد Chen وفريقه<sup>33</sup> انطلاقاً من دراسته خليط الكاولينيت والالومينا، أن تكوين الميليت الثانوي يقلل من كمية الطور الزجاجي.

#### I . 4 . الميليت

##### I . 1.4 . تعريف

الميليت اسم اشتق من جزيرة Mull الإسندنديّة بسكوتلندا وهو مادة نادرة الوجود في الطبيعة يميل لونه إلى الأبيض ويحضر أساساً من مكوناته الأساسية أكسيدي السيليسيوم والألمنيوم بالتسخين إلى درجات حرارة عالية جداً، أو بالتحليل الحراري للمواد الصلصالية من مجموعة الكاولان، ويستعمل الميليت كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية نظراً لتمدده الحراري الضعيف ومقاومته العالية للزحف وسعة حمل ومقاومته للتآكل العاليتين، وعزله الكهربائي الجيد و مستقر كيميائياً، ويعتبر أيضاً مادة مهمة لعدة تطبيقات تكنولوجية ( الحوامل الإلكترونية، عوازل الموجات الدقيقة.....).

صيغته الكيميائية:  $Al_6Si_2O_{13}$

كثافته الحجمية النظرية:  $\rho=3,16 \text{ gcm}^{-3}$

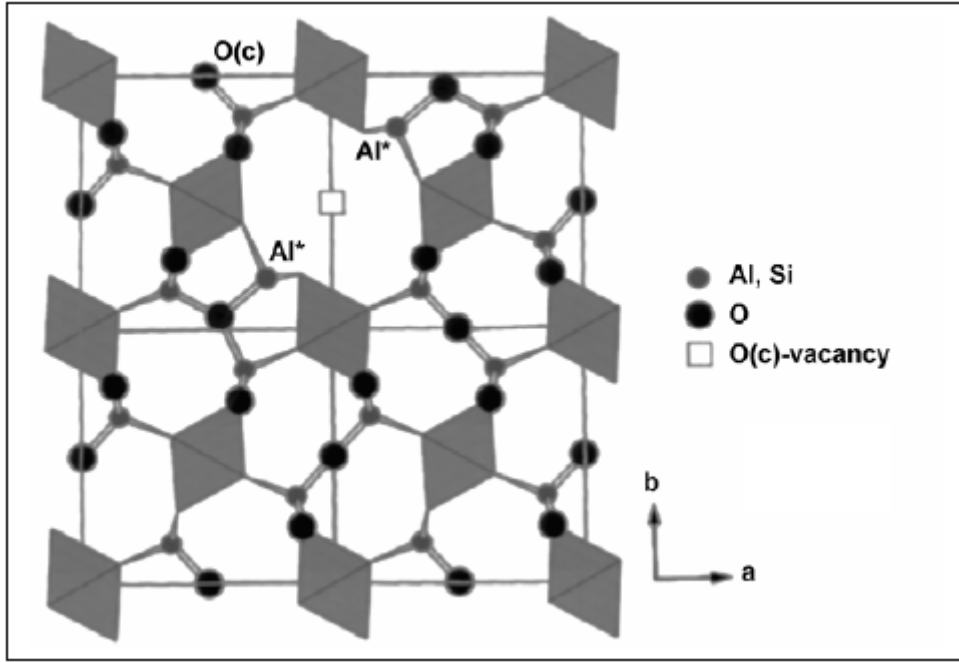
## I. 2.4. الخصائص الفيزيائية

## I. 1.2.4. البنية البلورية

الميليت هو الطور الوحيد المستقر في النظام الثنائي  $Al_2O_3-SiO_2$  ويمتاز ببنية بلورية معينة مستقيمة (Orthorhombique) (الشكل 4.I)، توصف بالوسائط الشبكية التالية:

$$c=2,89 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad b=7,69 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad a=7,54 \text{ \AA}$$

وتتكون هذه البنية من سلاسل ثمانية  $M(1)O_6$  حيث  $[M(1)=Al]$  موازية للمحور البلوري - C، وترتبط السلاسل الثمانية ببعضها البعض عرضياً بسلاسل مضاعفة رباعية  $AlO_4$  و  $SiO_4$  والسلاسل المضاعفة الرباعية (رباعية السطوح) تشوه بحيث أن بعض ذرات الأكسجين المنتمية للوحدات الرباعية المتجاورة تغادر أماكنها، فيكون بذلك فراغات أكسيجينية (فراغات في أماكن ذرات الأكسجين المغادرة) <sup>34</sup> . <sup>35</sup> إن الصيغة العامة لتركيب الميليت تكون على الشكل التالي:  $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$ ، أين x هو عدد الأماكن الفارغة المتشكلة من مغادرة ذرات الأكسجين للوحدات الرباعية، كما يمكن للشوارد الموجبة أن تحتل مواضع بنيوية مثل  $AlO_6$  - ثماني و  $AlO_4$  و  $SiO_4$  - رباعي، أو مواضع عشوائية في القنوات الموازية للمحور البلوري - C، ولقد اقترح أحد الباحثين أن شوارد كل من  $Cr^{+3}$  و  $Fe^{+3}$  و  $Ti^{+3}$  تتبادل المواضع مع شاردة  $Al^{+3}$  في  $M(1)$  الثمانية، وهذا بعد عمله المتعلق بالانحلالية الصلبة للمركب  $Na_2O$  في الميليت. أما Schneider <sup>36</sup> فقد أستنتج أن نصف القطر الكبير للشوارد الموجبة ( $Na^+$ ) يمكنه جعلها مقحمة في مواضع غير معينة داخل القنوات البنيوية الموازية للمحور البلوري - C. إن نصف القطر الكبير لهذه الشوارد الموجبة يمكنه أيضاً أن يبين لماذا يحدث دخول ( $Na^+$ ) فقط عند درجات الحرارة العالية، وفائض الشحنة الناتج عن إدماج ( $Na^+$ ) يمكن أن يعادل باستبدال ذرات Si بذرات Al.



الشكل (4.I): البنية البلورية لمادة الميليت - الإسقاط (001) 34-37

#### I. 2.2.4. خصائص الميليت

تمتاز مادة الميليت بخصائص فيزيائية وميكانيكية وكهربائية وحرارية مميزة نلخصها في الجدول رقم (3.I).

#### I. 3.2.4. خصائص الميليت الكيميائية

الميليت مركب غير نشيط كيميائياً أي أنه طور مستقر، لهذا فإن استعملاته الفيزيائية أكثر من الكيميائية وهو لا يتفكك ولا ينحل في الماء سواء كان بارداً أو ساخناً، كما لا تؤثر عليه جميع الأحماض ماعدا حمض الفلور الذي يحطم هذا المركب حيث يزيل منه  $\text{SiO}_2$ .

الجدول رقم (3.I) : خصائص مادة الميليت 34 . 38 - 42

| الرمز  | القيمة | خصائص فيزيائية                             |
|--------|--------|--------------------------------------------|
| $\rho$ | 3,16   | الكتلة الحجمية (g/cm <sup>3</sup> )        |
| T      | 1700   | درجة حرارة الاستعمال العظمى في الهواء (°C) |

| الرمز      | القيمة         | خصائص ميكانيكية                 |
|------------|----------------|---------------------------------|
|            | 7,5            | الصلادة ( على سلم موهس)         |
| E          | 150            | معامل يونغ (GPa)                |
| $\nu$      | 0,25           | معامل بواسون                    |
| $\sigma_f$ | من 150 إلى 200 | مقاومة الانحناء (MPa)           |
| $K_{IC}$   | 2,2            | المتانة (MPa.m <sup>1/2</sup> ) |
|            | تفوق 400       | مقاومة التحمل عند 1200 °C (MPa) |

| الرمز        | القيمة                                   | خصائص كهربائية                          |
|--------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\epsilon_r$ | 6,6                                      | ثابت العزل الكهربائي عند 1 MHz          |
| $\sigma$     | من 10 <sup>10</sup> إلى 10 <sup>13</sup> | المقاومية الكهربائية عند 20 °C (Ohm.cm) |
|              | من 9 إلى 10                              | المقاومة العزلية (kV/mm)                |

| الرمز        | القيمة                                   | خصائص حرارية                                           |
|--------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $\epsilon_r$ | 6,6                                      | الحرارة النوعية (J/Kg K°)                              |
| $\sigma$     | من 10 <sup>10</sup> إلى 10 <sup>13</sup> | الناقلية الحرارية (W/m K°)                             |
| $\alpha$     | من 5 إلى 6×10 <sup>-6</sup>              | معامل التمدد الحراري الخطي من 20 °C إلى 1000 °C (1/K°) |
| T            | 1890±10 °C                               | درجة حرارة الذوبان                                     |

## I. 5. المخططات البيانية لإتزان الأطوار

## I. 5. 1. الأنظمة الثنائية

I. 5. 1. 1. النظام  $Al_2O_3-SiO_2$ 

إنَّ أول من درس علاقات الطور في النظام  $Al_2O_3-SiO_2$  هما Bowen و Greig<sup>43</sup> ، سنة 1924 ( الشكل 5.I)، وقد بينا وجود مركب مستقر وهام له الصيغة الكيميائية التالية  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ، سمي فيما بعد الميليت، واستنتجاً أنّ هذا الأخير يذوب بصفة غير متوافقة، وقد قُبل هذا المخطط وعمل به لعدة سنوات، وفي سنة 1951 قدم كل من Toropov و Galakhov<sup>44</sup> ، مخططا معاكساً وقالوا أن الميليت يذوب بصفة متوافقة، وبعد هذا مباشرة تم القيام بعدة بحوث حول سلوك الميليت أثناء عملية الذوبان لتبيان ما إذا كان ذوبانه بصفة متوافقة أو غير متوافقة، و استمر الجدل حول هذه القضية زمنا طويلاً إلى أن قدم كل من Aramaki و Roy<sup>45</sup> مخططاً للنظام  $Al_2O_3-SiO_2$  باستعمال طريقة السقاية سنة 1962 كما يوضح ذلك الشكلين (6.I.أ و 6.I.ب)، حيث بينا أنّ الميليت يذوب بصفة متوافقة في حدود درجة الحرارة  $1850^\circ C$  مع مسطح عند 94 % وزناً من  $SiO_2$  عند درجة الحرارة  $1575^\circ C$  ومسطح ثاني عند درجة الحرارة  $1840^\circ C$  لنسبة وزنية تقارب 22 % وزناً من  $SiO_2$ ، وفي سنة 1967 وباستعمال الدراسات الترموتحليلية لتوازن أطوار النظام  $Al_2O_3-SiO_2$ ، بين كل من Kuwabara و Horibe<sup>46</sup> أن الميليت يذوب بصفة غير متوافقة عند درجة الحرارة  $(1890 + 5^\circ C)$  (الشكل 7.I)، وكتقويم نهائي لذلك يمكن القول أنّ مخطط التوازن  $Al_2O_3-SiO_2$  بقي لمدة طويلة يشكل مشكلة خاصة بالنظر إلى التركيبات المختلفة ومميزات ذوبان الميليت، وبين كل من Aksay و Pask<sup>47</sup> أن الميليت يذوب بصفة غير متوافقة  $(1828 + 10^\circ C)$  كما يبينه الشكلين (8.I.أ و 8.I.ب) في دراسة دقيقة وشاملة جداً حول التوازن المستقر وشبه المستقر في هذا المخطط، وقدم Pask وفريقه<sup>48 - 52</sup> الدراسات الخاصة لخصائص الميليت بدراسة التفاعلات الصلبة - الصلبة و الصلبة - السائلة لهذا الطور، كما أجريت هناك دراسات أخرى حول مادة الميليت تتعلق بالتحليلات والخصائص الفيزيائية والميكانيكية والبنية المجهرية، وفي أغلب دراسات مخطط الإتزان للنظام  $Al_2O_3-SiO_2$  استعملت فيها الطريقة الساكنة للسقاية والتحليل الحراري التفاضلي، وهذه التقنيات يمكن أن تؤدي إلى تفسير خاطئ وخاصة في أنظمة السيليكات التي تحتوي على مكون قابل للذوبان بصفة غير متوافقة وهذا بسبب المشاكل المتعلقة

بالنمو والتتوي كما أوضحه Pask وفريقه<sup>50</sup> ، وفي دراسة نشرت منى طرف Pask و Davies ( الشكل 9.I )<sup>53</sup> استعمالاً فيها أزواج نصف متناهية لتبيان منحنيات التركيب واستناداً إليهما فإن هذه الطريقة جد ناجعة للحصول على معطيات توازن الطور المستقر و شبه المستقر<sup>47</sup> ، وأستنتج Pask وفريقه<sup>47</sup> أنه يمكننا الحصول على المدى الذي نجد فيه المحلول الصلب للميلت و الذي ذكره Roy و Aramaki<sup>45</sup> فقط عندما يتم تحضير الميليت بتفاعلات الحالة الصلبة مع تواجد الألومينا، ويمكن أن تحتوي تركيبة الميليت المجمدة من الذائب إلى أكثر من 82,6 % وزناً من  $Al_2O_3$ ، وحديثاً قام Kluge وفريقه ( الشكل 10.I )<sup>29</sup> بإعادة دراسة مخطط الأطوار  $Al_2O_3-SiO_2$  في منطقة الميليت، وتم فيها دراسة عينات لُدُنَتْ بوجود الأكسجين ثم سقيت ودرست باستعمال المجهر الضوئي وكذا انعراج الأشعة السينية والتحليل بواسطة المجس الإلكتروني فاستنتجوا أن حدود المحلول الصلب للميليت تتغير بارتفاع درجة الحرارة وتتلاقى في الدرجة  $1890\text{ }^\circ\text{C}$  عند تركيب قدره 77,15 % وزناً من  $Al_2O_3$ ، وكانت نقطة ذوبانية الميليت عند  $1890\text{ }^\circ\text{C}$  مع مسطح برينكتيكي بين 76,5 % و 77 % وزناً من  $Al_2O_3$  ( الشكل 5.I )، ويمكن القول عند مقارنة مختلف الدراسات السابقة أن مخطط Aramaki و Roy ( الشكلين 6.I.أ و 6.I.ب ) ، متوافق مع مخطط Kluge وفريقه ( الشكل 10.I )، والاختلاف الأساسي بينهما متواجد في درجة حرارة ذوبان الميليت في المخطط، كما وجد Aksay و Pask أيضاً أن درجة حرارة الذوبان هي  $1880\text{ }^\circ\text{C}$  من أجل عينة تحتوي على 72,8 % وزناً من  $Al_2O_3$ ، وفي هذه الحالة لم يكن هناك طور ثاني من الألومينا وكانت تركيبة الميليت تحتوي على نسبة وزنية من  $Al_2O_3$  قدرها 72,8 %.

إن هذه النتائج مطابقة جداً لحسابات ( الشكل 6.I ) ولكن Aksay و Pask ذكرا أن الميلت كان فائق التسخين وهذا بسبب صعوبة تنوي الألومينا، وعكس ذلك أكد Kluge وفريقه انه لا توجد صعوبة في تنوي الألومينا ووجدوا أنّ درجة حرارة الذوبان تكون في حدود  $1890\text{ }^\circ\text{C}$  سواء كانت الألومينا موجودة أم لا، وأكثر من ذلك فإن سوائل الألومينا التي وجدها Kuwabara و Horibe توافق النتائج السابقة، ولهذا يعتبر المخطط المبين في الشكل (6.I) هو الأفضل لحد الآن.

### I. 5. 2.1. النظام $Al_2O_3-MgO$

يتفاعل  $MgO$  مع  $Al_2O_3$  ويشكل معه مركباً واحداً هو السبينال ( $Al_2O_3 \cdot MgO$ ) ودرجة حرارة انصهار هذا المركب عالية  $2135\text{ }^\circ\text{C}$  ، كما أن درجة ظهور المصهور العالية أيضاً  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ ، وهي درجة حرارة التفاعل البيوتكتي للنظام ( $MgO-MgO \cdot Al_2O_3$ )، حيث أن تشكل المحاليل



الصلابة الإحلاية ذات الذوبانية المحدودة للسبينال وأكسيد المغنيزيوم تبدأ تقريبا عند  $1500^{\circ}\text{C}$  <sup>54, 18</sup> (الشكل 11.I).

### I. 5. 3.1. النظام MgO-SiO<sub>2</sub>

يتفاعل MgO مع SiO<sub>2</sub> ، وتكون درجة حرارة ظهور المصهور لهذا النظام في حدود  $1543^{\circ}\text{C}$  وهي درجة حرارة التفاعل اليوتكتي لأكسيد السيلكون مع الكليفلوأنستاتيت وعندما يكون أكسيد السيلكون صغيرا يتشكل مركب الفورستريت (SiO<sub>2</sub> · 2MgO) حيث يظهر المصهور عند  $1850^{\circ}\text{C}$  ، حدوث تفاعل يوتكتي للنظام (MgO-2MgO · SiO<sub>2</sub>) <sup>55</sup> (الشكل 12.I).

### I. 5. 2. الأنظمة الثلاثية

#### I. 5. 1.2. النظام Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO

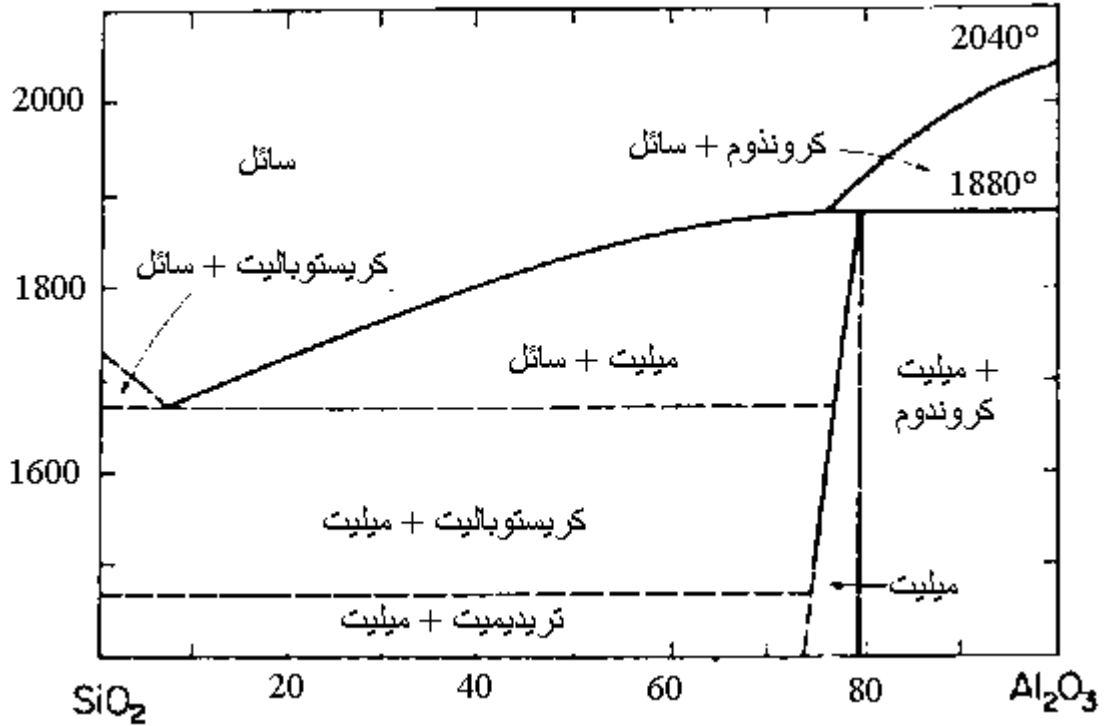
يشكل أكسيد الألمنيوم وأكسيد السيلكون مع أكسيد المغنيزيوم ثلاث مركبات مستقرة عند درجات الحرارة العالية <sup>56</sup> (الشكل 13.I).

#### أ- الكورديريت:

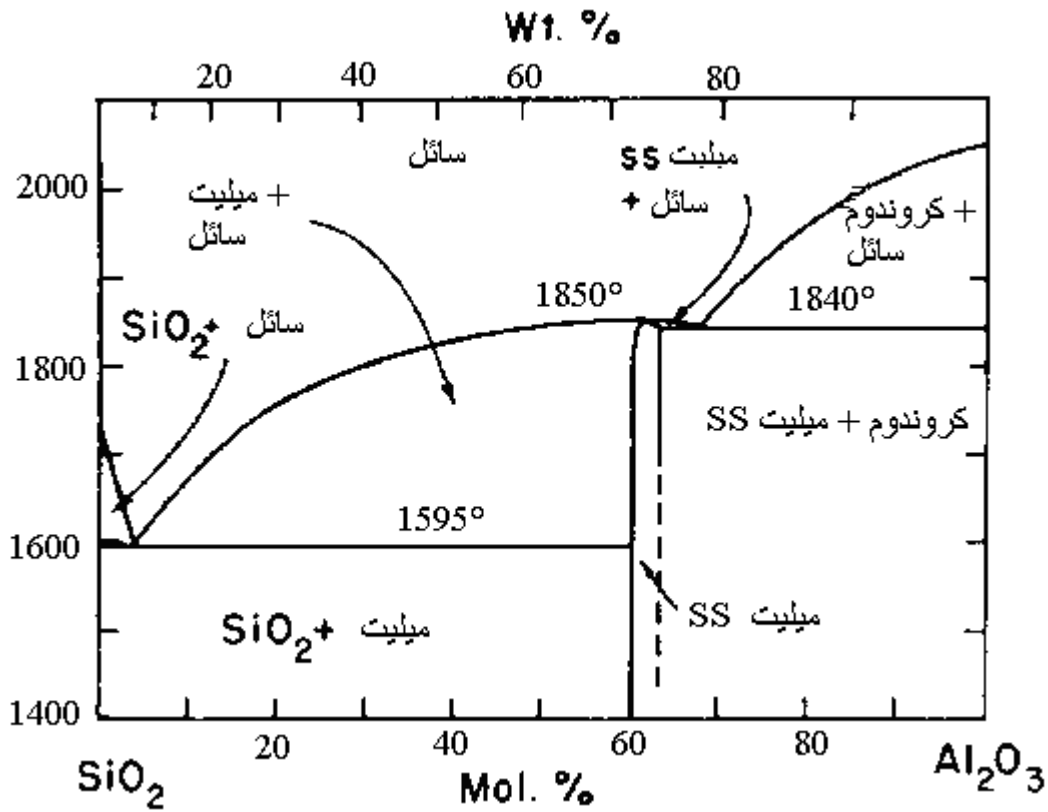
صيغتها الكيميائية (MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>) تنصهر بشكل غير متوافق مع توليد الميليت بين درجتي الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$  و  $1465^{\circ}\text{C}$  حسب التركيب الدقيق الذي يتغير بتكوين محاليل صلبة باستبدال Al-Al بذرات Si-Mg والعكس، وتتكون الكورديريت المحققة للصيغة الستوكيومترية السابقة بواسطة التليد اعتبارا من درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  لكن هناك بلورات مختلطة شبه مستقرة تتبلور ابتداء من  $1050^{\circ}\text{C}$  بإعادة تسخين المركبات المصهورة سابقا <sup>57</sup>، إن الكورديريت والتي هي ذات بنية ثمانية يمكن أن تتواجد على شكل بنية سداسية تحت اسم الإندياليت (Indialite) في المواد الناتجة المسخنة فوق  $1300^{\circ}\text{C}$ ، والإندياليت لها مقاومة خاصة للتغيرات الحرارية المفاجئة <sup>57</sup>.

#### ب- السابفارين

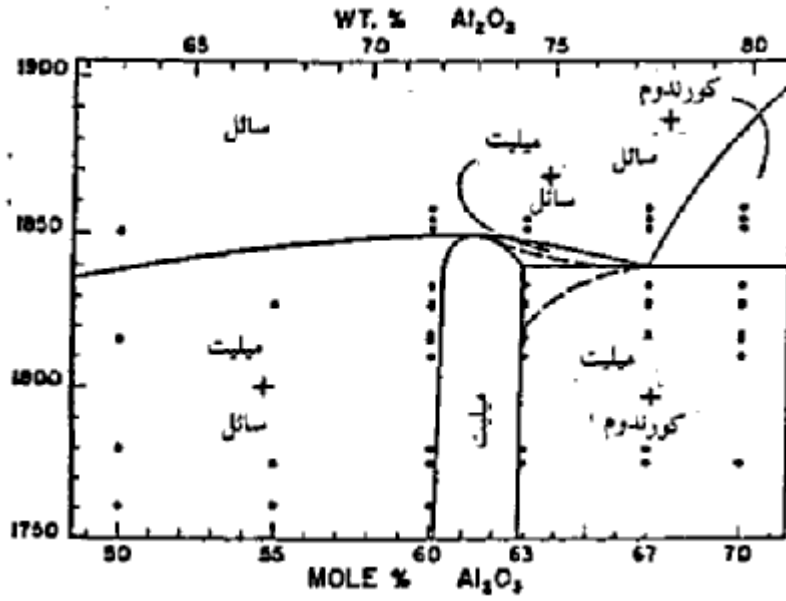
صيغتها الكيميائية (MgO · 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>) وهي ذات انصهار في درجات حرارة أعلى من  $2000^{\circ}\text{C}$  تعطي توليد السبينال (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · MgO) بالقرب من درجة الحرارة  $2135^{\circ}\text{C}$ ، وبسبب امتداده الصغير فإن المجال الأولي للسابفارين يبقى لمدة طويلة غير ملاحظ <sup>57</sup>.



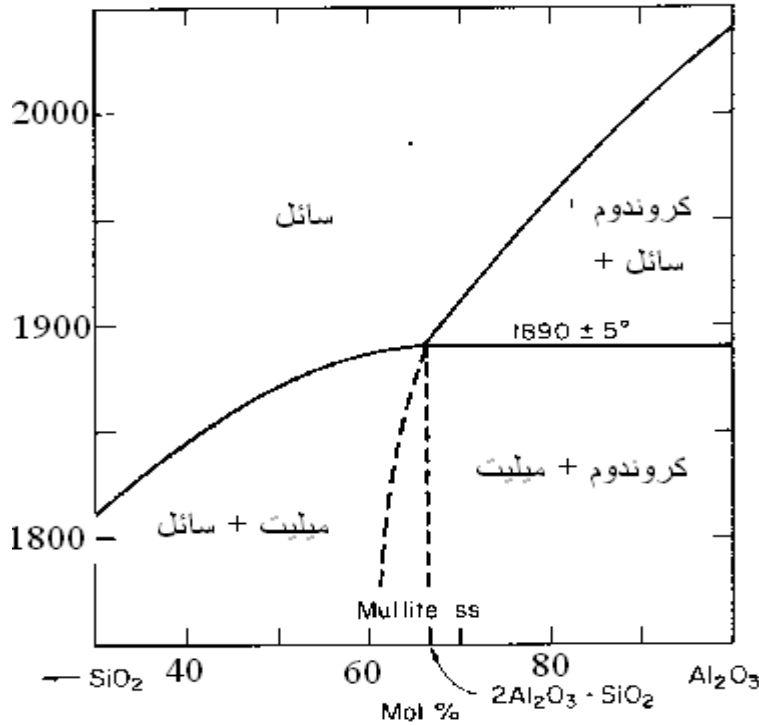
الشكل (5.1): مخطط الاتزان للنظام  $Al_2O_3-SiO_2$  المقترح من طرف Bowen و فريقه سنة 1924<sup>43</sup>.



الشكل (أ.6.1): مخطط الاتزان المنقح للنظام  $Al_2O_3-SiO_2$ <sup>45</sup>.

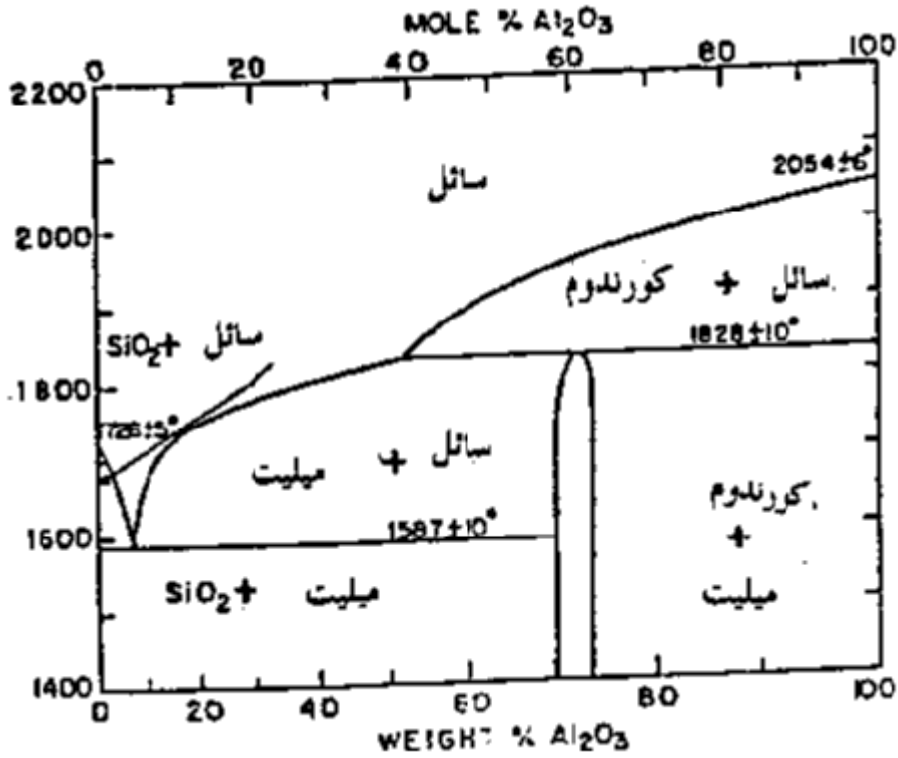


الشكل (I.6.ب): تفصيل منطقة الميليت لمخطط الاتزان للنظام  $Al_2O_3-SiO_2$  , الخط المتقطع يمثل الشكل الممكن للسيولة والتجمد <sup>45</sup> .

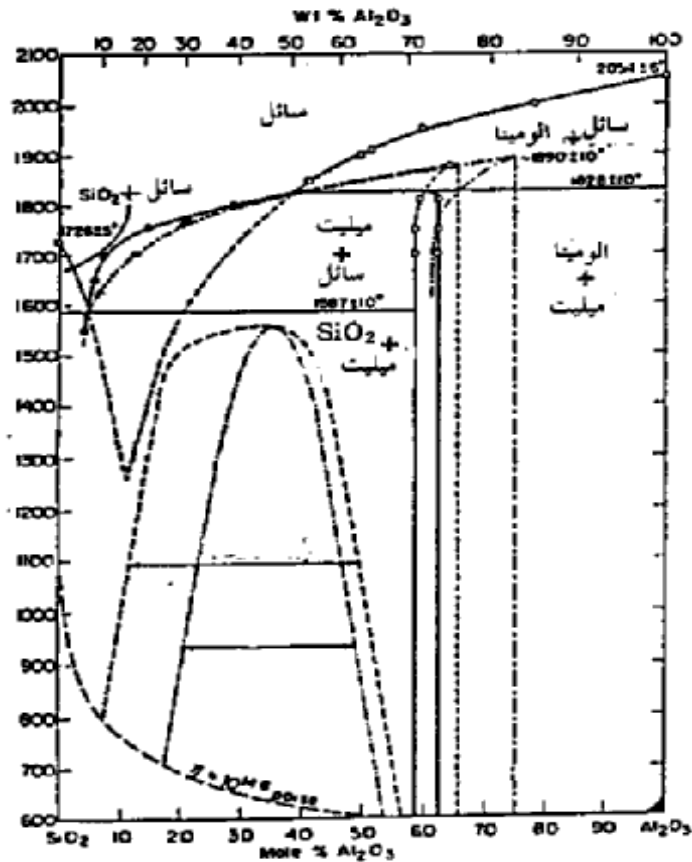


الشكل (I.7): مخطط الاتزان للنظام  $Al_2O_3-SiO_2$  المقترح من طرف Horibe وفريقه سنة

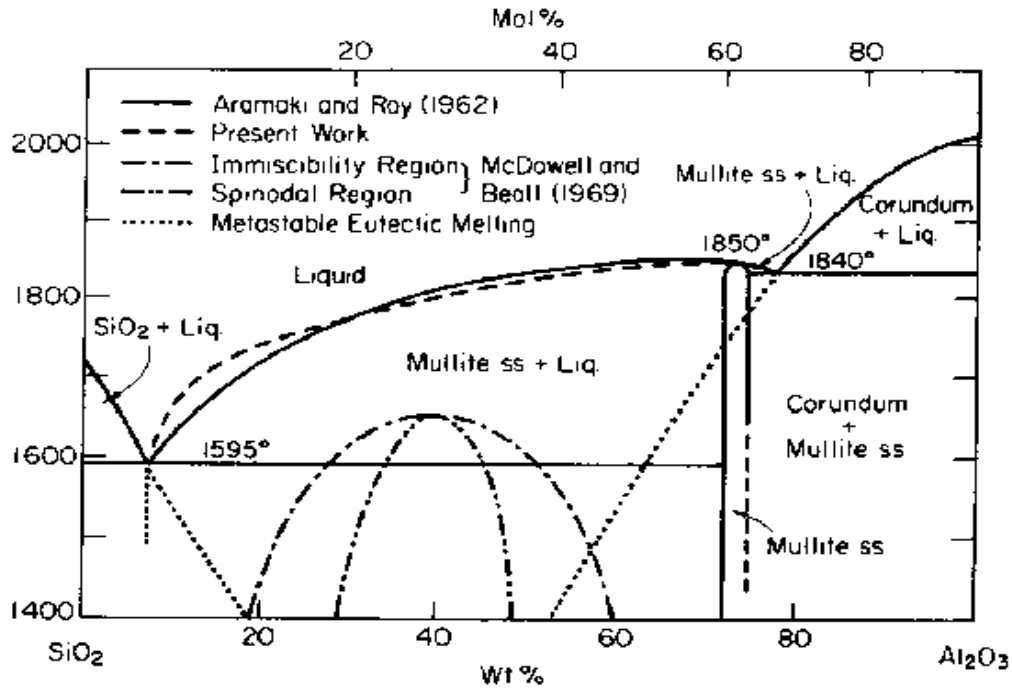
1967 <sup>46</sup> .



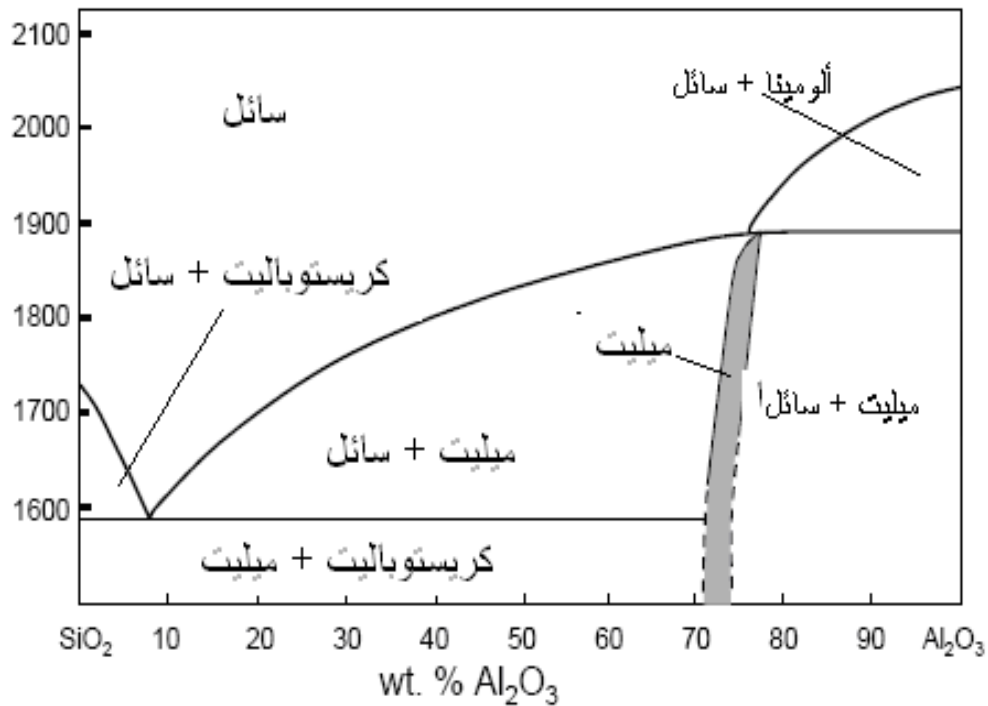
الشكل (أ.8.1): مخطط الاتزان للنظام Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> المدروس من طرف Pask وفريقه<sup>47</sup>.



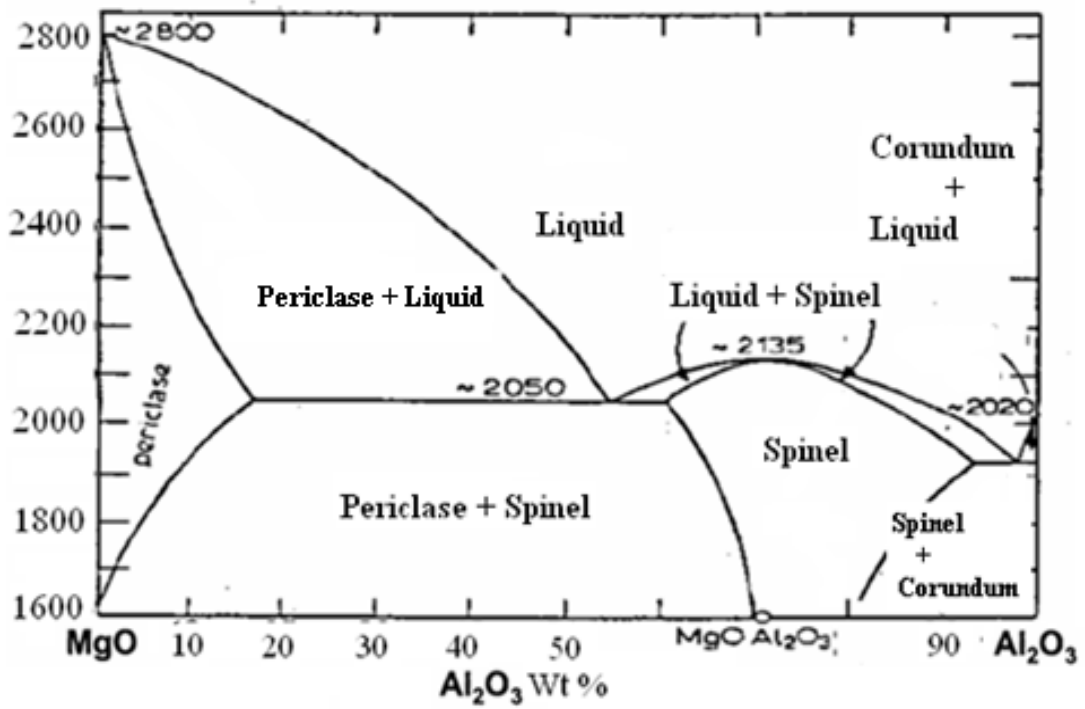
الشكل (ب.8.1): مخطط الاتزان المستقر وشبه المستقر للنظام Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>47</sup>.



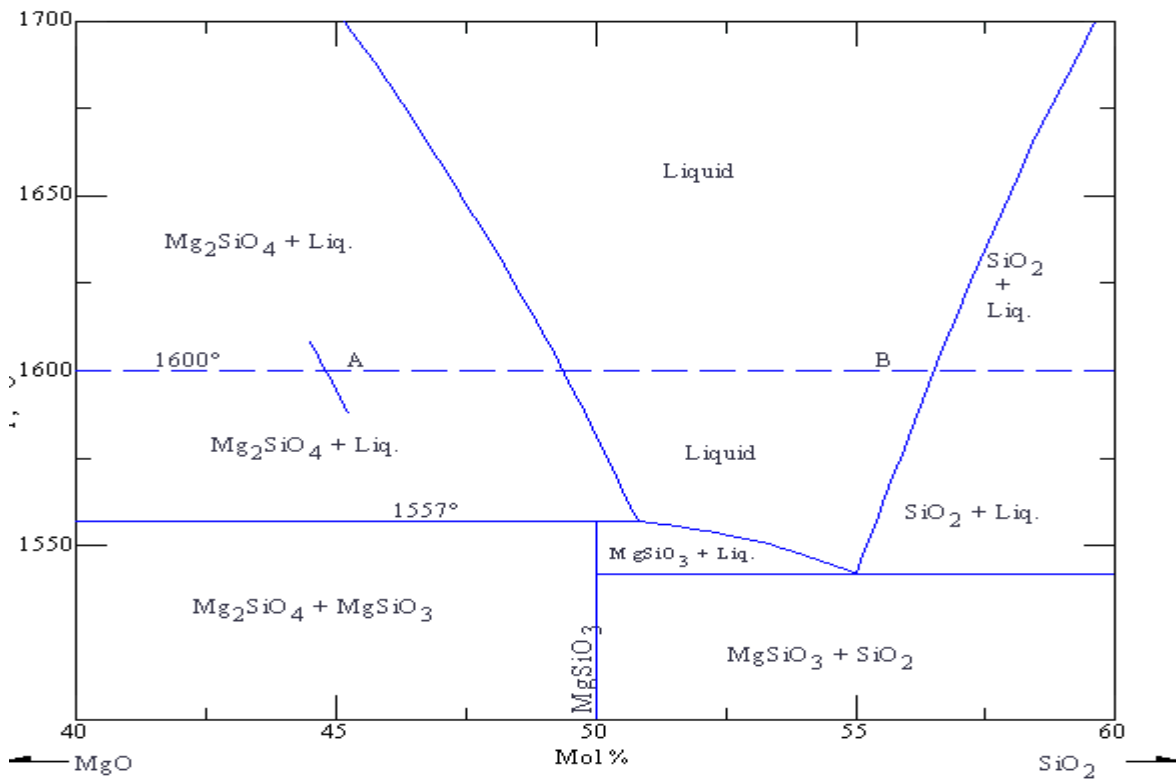
الشكل (9.I): مخطط الاتزان للنظام  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  المدروس من طرف Davis وفريقه<sup>53</sup>.



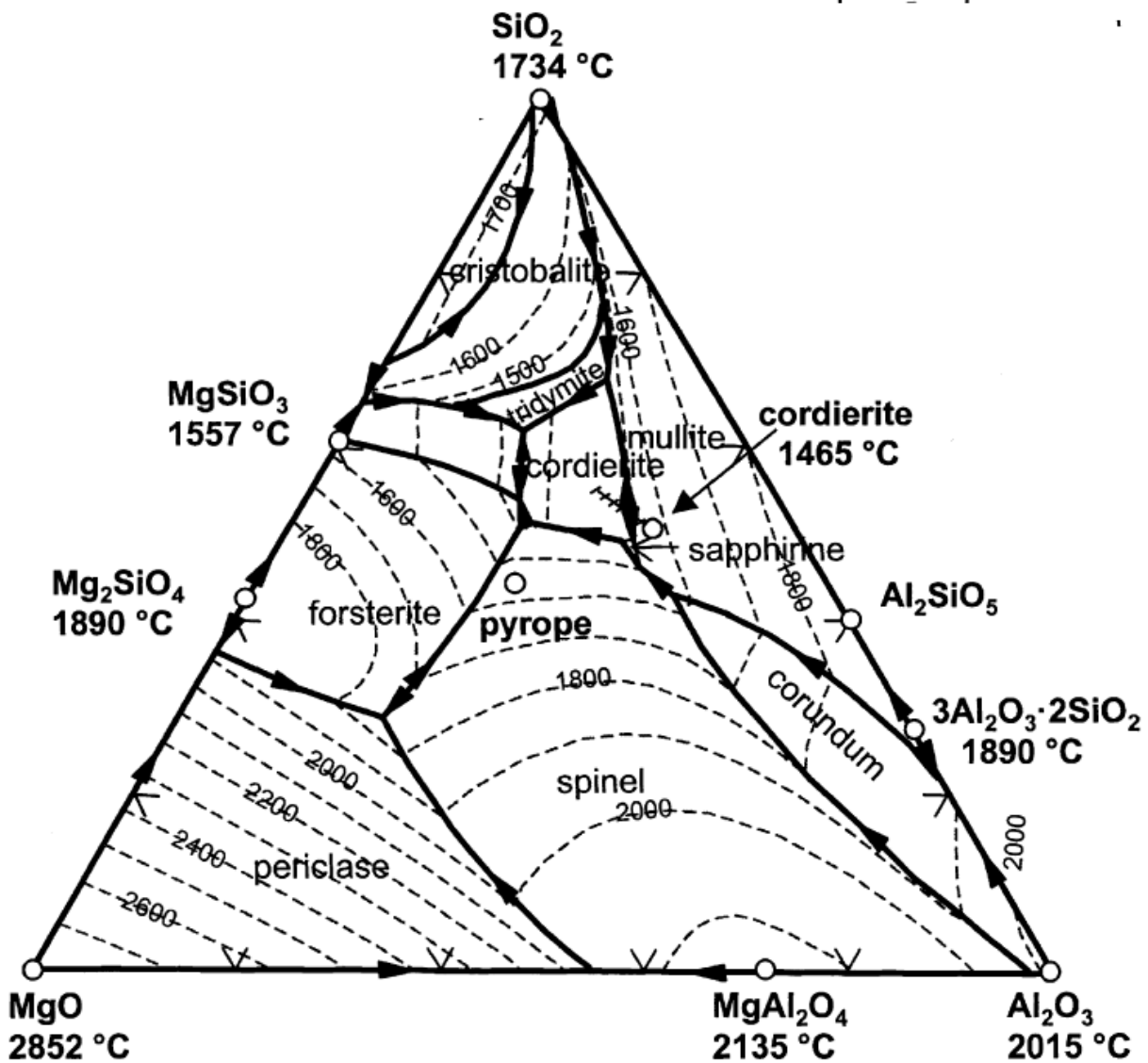
الشكل (10.I): مخطط الاتزان للنظام  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  المدروس من طرف Kluge وفريقه<sup>29</sup>.



الشكل (11.I): مخطط التوازن للنظام Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO



الشكل (12.I): مخطط التوازن للنظام SiO<sub>2</sub>-MgO



الشكل (13.1): مخطط الاتزان للنظام  $Al_2O_3-SiO_2-MgO$  <sup>56</sup>.

# الفصل الثاني

## طرق تحضير و تلييد الميليت

### مدخل

تناولنا في هذا الفصل قسمين رئيسيين، احدهما يخص ظاهرة التلييد، والثاني يخص تحضير وتلييد الميليت، حيث في هذا القسم وضحنا جميع العوامل المتحكمة في ظاهرة التلييد، وكذا القوى والآليات المتحكمة في ذلك. وفي القسم الثاني قمنا بدراسة مرجعية للأبحاث التي تناولت بإسهاب كبير عملية تحضير وتلييد الميليت.



## طرق تحضير وتلييد الميليت

### II. 1 طرق تحضير الميليت

إنَّ الطرق التقليدية لتحضير الميليت، ذكرت من طرف مجموعة من الباحثين، وتستخدم أساساً المكونات الذائبة في درجات حرارة عالية أو بواسطة التحول إلى ميليت لمواد أخرى مثل الكاولينيت. إنَّ المادة الناتجة مما سبق تكون مشوبة نسبياً وذلك بسبب تواجد الشوائب بالمادة الأولية إلا أنها في العموم تكون مناسبة لبعض التطبيقات مثل المواد الحرارية.

كما يمكن تكوين الميليت من مركباته الأكسيدية  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  وذلك باستعمال النسب الموافقة للصيغة الستوكيومترية للميليت  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ، ويمكن الوصول إلى ذلك بطرق عملية مختلفة. أولاً: **الميليت الملبد** ينتج من الطين والألومينا وذلك بخلط المساحيق مع الماء في طاحونة، متبوعة بالتجفيف، ثم التشكيل ومعالجة المساحيق المشكلة في درجات حرارة أعلى من  $1700^\circ C$  لإعطاء الميليت.

**ثانياً: الميليت المذاب** ينتج بالإذابة بالقوس الكهربائي لخلائط البوكسيت المكلسنة أو الطين المحمي وهيدروكسيد الألمنيوم الممي، وتسحق هذه الأخيرة وتمزج بالنسب المطلوبة من الألومينا والسيليكات (الألومينا بالنسبة للطين المحمي والسيليكات للبوكسيت المكلسن). الميليت المصهور يوضع إما في قوالب أو يبرد على شكل صبات، ويمكن إنتاج ميليت عالي النقاوة إما بالترسيب المتتابع أو بالمحاليل الهلامية (Sol-gel) أو بطريقة السليكا الغروية أو بطريقة سيليكات تترائيل أكسيكلوريد الألمنيوم، وهناك طرق أخرى لتحضير الميليت النقي نشرت في مقالات أخرى<sup>46 . 56 . 57</sup>.

### II. 1.1 تحضير الميليت بطريقة خلط الألومينا بالكاولينيت

إنَّ تفاعل الكاولينيت مع الألومينا مهم جداً لتكوين الميليت ودينامكية هذا التفاعل مهمة من الناحية العملية والأساسية. ويتم في النظام ألومينا - كاولينيت نزع الماء أولاً من الكاولينيت لتكوين الميتاكاولان أثناء التسخين بين  $500^\circ C$  و  $600^\circ C$ ، الميتاكاولان والمركبات المتواجدة بقلّة غير متوافقة مع الألومينا، ولكن بينت دراسة مسبقة<sup>58</sup> أن الألومينا كانت خاملة تحت درجة الحرارة  $1300^\circ C$  أي لم تدخل في تفاعل مع السليكا الحرة وكانت التفاعلات الغالبة هي سلسلة تفاعلات الكاولينيت لتكوين الميليت الأولي (والذي ينتج من تحول الكاولان) والسليكا غير البلورية، والكريستوباليت وبينما كان الميليت الأولي مستقراً، لكن تحت تسخين أكبر من  $1300^\circ C$  تدخل

الألومينا في تفاعل مع السيليكا لتكوين الميليت الثانوي (والذي ينتج من تفاعل السيليكا الحرة مع الألومينا المضافة). قام Liu وفريقه<sup>58</sup> بتحضير الميليت انطلاقاً من الكاولينيت باستعمال كاولينيت كوار عالية التبلور، متوسط حجم حبيباتها حوالي  $3\mu\text{m}$  ومساحة سطحها النوعي  $9,2\text{ m}^2/\text{g}$  و  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  عالية النقاوة وذات حبيبات دقيقة جداً يصل متوسط حجم حبيباتها إلى  $0,5\ \mu\text{m}$  ومساحة سطحها النوعي  $8\text{ m}^2/\text{g}$ ، وتم تحضير ثلاثة أنواع من العينات الأساسية باستعمال طريقة المساحيق التقليدية. تم تحضير العينة الأولى من خليط  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و الكاولينيت، بحيث تصبح العينة تحتوي على 73 % وزناً من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  وتمت مجانسة مساحيق الخليط بكحول إيزوبروبيل في خلاط لمدة 10 دقائق متبوع بتجفيف وضغط إيزوستاتيكي عند  $100\text{MPa}$ . وحضرت العينة الثانية مخبرياً من نفس الخليط السابق وكانت لها نفس مكونات المادة الأولية ونفس تركيب العينة الأولى، ولكن تم مجانستها لمدة ساعة في وسط مائي متبوع بتجفيف عالي وكان متوسط حجم حبيباتها حوالي  $53\ \mu\text{m}$  ثم أتبع بتجفيف إيزوستاتيكي عند  $100\text{MPa}$ ، أما العينة الثالثة فتم أخذ كاولينيت كوار لوحدها وحضرت بنفس طريقة العينة الثانية. وسخنت عينات كبيرة من الأنواع الثلاثة السالفة الذكر في الهواء حتى  $500\ ^\circ\text{C}$  بسرعة تسخين  $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ، وأتبع بتسخين بطيء  $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين  $1150\ ^\circ\text{C}$  إلى  $1700\ ^\circ\text{C}$  وبردت تبريداً بطيئاً لمدة 4 ساعات ثم خضعت لتبريد سريع. وتم تحديد أطوار التبلور التي تظهر في كل عينة بجهاز حيود الأشعة السينية، حيث بينت نتائج تحليل الأشعة السينية للعينة ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  + الكاولينيت)، بعد تبريدها لمدة 4 ساعات كما يوضحه الشكل (1.II) المعطيات التالية:

- إن خطوط الكريستوباليت كانت صغيرة جداً عند  $1150\ ^\circ\text{C}$ ، مما يبين أن نسبة تكون الكريستوباليت كانت صغيرة جداً عند هذه الدرجة.
- تصبح هذه الخطوط أكثر بروزاً عند  $1300\ ^\circ\text{C}$  وهذا يعني أن تشكل الكريستوباليت كان معتبراً عند شروط التسخين السالفة الذكر.
- لا توجد خطوط الكريستوباليت عند  $1400\ ^\circ\text{C}$  فما فوق، مما يوحي أن تشكل الكريستوباليت لم يحدث إطلاقاً أو كان يحدث بصفة انتقالية.
- إن خطوط  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  كانت عالية نوعاً ما في العينات المسخنة عند  $1150\ ^\circ\text{C}$  و  $1300\ ^\circ\text{C}$  وهذا يعني أن تفاعل  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  كان محدوداً.
- تناقص خطوط  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  بصفة محسوسة في العينة المعالجة عند  $1400\ ^\circ\text{C}$ ، وكانت محدودة الملاحظة في العينة المعالجة عند  $1500\ ^\circ\text{C}$ ، واختفت تماماً في العينات المعالجة في  $1600\ ^\circ\text{C}$  و  $1700\ ^\circ\text{C}$  وهذا ما يدل على أن تفاعل  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  كان شديداً في الدرجة  $1400\ ^\circ\text{C}$  فما فوق.

• إنَّ خطوط الميليت كانت صغيرة نوعا ما في العينات المعالجة في  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  و  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  وأصبحت أكثر بروزا عند الدرجة  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  فما فوق وكان هذا البروز على حساب تناقص  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ، أي عند تناقص  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  تزداد خطوط الميليت مما يوافق أن تشكل الميليت وتفاعل  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  مع السيليكا الحرة يحدثان في نفس الوقت، وتمت أيضا دراسة قطع من العينات السابقة المحضرة بطريقتين مختلفين، وقورنت في عدة تجارب ولم يكن هناك أي اختلاف واضح في مميزات تطور الحالة، مما يوضح أن العينات المحضرة بكلتا التقنيتين كانت متشابهة جدا.

قام أيضا Yoshida<sup>59</sup> بتحضير الميليت انطلاقا من الكاولان والجيبسيت بطريقة السحق الجاف، حيث قام بسحق الخليط سحقا جافا لمدة 240 ساعة حتى تحصل على جزيئات كروية يتراوح قطرها بين  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  و  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ .

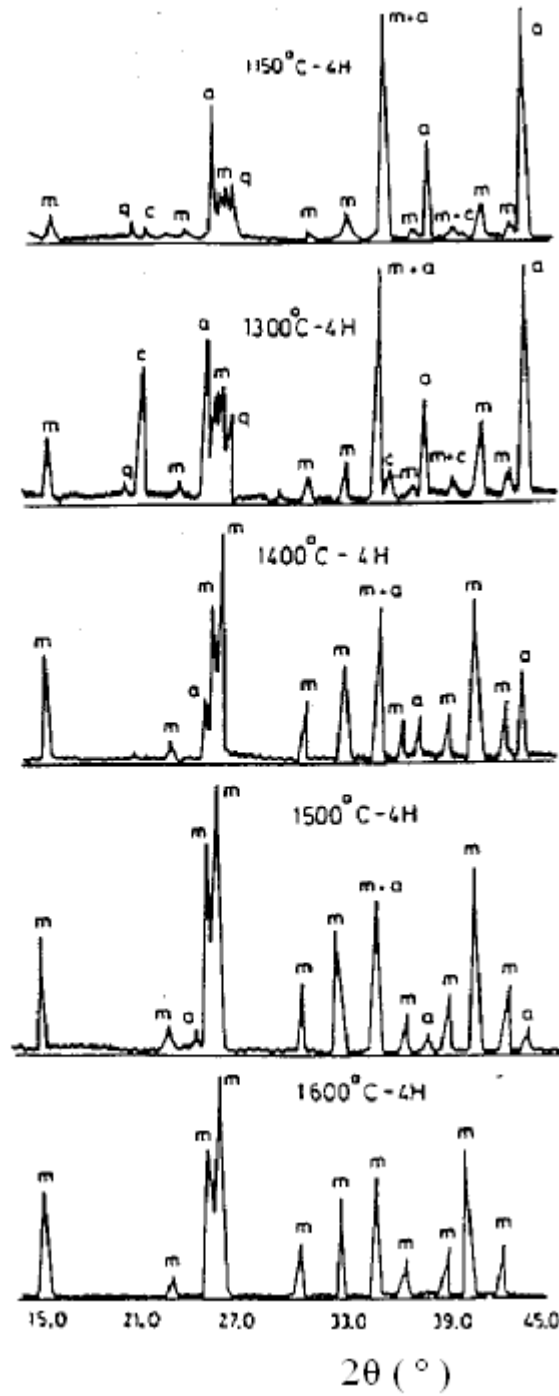
إنَّ الخليط المسحوق لمدة 240 ساعة، يشكل (يُكوّن) طور سبينال و الميليت بعد تسخين في درجة حرارة صغيرة تقدر بحوالي  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  ، وقد اعتبرت طريقة السحق الجاف طريقة فعالة لتعزيز عملية تكوين الميليت، إنَّ طاقة التنشيط لتكوين الميليت من العينات المسحوقة لمدة 240 ساعة انخفضت إلى  $544\text{ kJmol}^{-1}$  بدلا من  $1047\text{ kJmol}^{-1}$  للعينات غير المسحوقة بهذه الطريقة.

## 2.1.II. تحضير الميليت بطريقة السيليكا الغروية

قام كل من Huling وفريقه<sup>60</sup> بتحضير الميليت انطلاقا من السيليكا الغروية مضاف إليها مسحوق البوهيميت ( $\text{AlO}(\text{OH})$ )، حيث وضع السيليكا الغروية في ماء مقطر مرتين ويضاف إليها مسحوق البوهيميت ببطء ( أي يضاف 1g لكل دقيقة ) مع خلط جيد، وبعد الخلط بيوم يضاف إلى المزيج حمض النتروجين المركز من أجل تخفيض الأس الهيدروجيني (PH) من 8.5 إلى 3 ، وبعدها يجمد المزيج في مدة زمنية تتراوح بين ساعة و ساعتين، وفي الأخير يعالج المسحوق حراريا في درجة حرارة منخفضة.

أما Okada وفريقه<sup>61</sup> فغيروا طريقة التحضير وذلك باستعمال الهلام الجزيئي، حيث تم أخذ 100g من  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  وحللت في 100g من الإيثانول المطلق وتمت عملية الخلط ليلا كاملا عند درجة الحرارة  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  ، متبوعة بتبريد إلى درجة حرارة الغرفة، ثم أضيف إلى المزيج السابق 17.4g من مركب التتراكسوسيلات (TEOS)  $\{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\}$  وبعد المزج عند درجة حرارة الغرفة لمدة تتراوح بين ساعتين وثلاث ساعات، يسخن ويخلط المحلول الناتج عند درجة حرارة  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  تحت شروط إعادة التدفق حتى التجمد مدة حوالي 4 أيام، بعدها يضاف الإيثانول المطلق

ليتمكن الجامد من إعادة التشتت، ويستمر الخلط عند  $65^{\circ}\text{C}$  تحت شروط إعادة التدفق حوالي 8 أيام حتى يضمن التمييه الكلي، وهذا يعطي تشتتاً غير شفاف للخليط الجامد في الإيثانول. يتبخر الإيثانول المضاف عند حوالي  $70^{\circ}\text{C}$  وللمحافظة على حجم النظام يجب إضافة كمية تتراوح بين 400 إلى 500 g من الماء المقطر مرتين، و الهلام المشتت يغلى حتى  $100^{\circ}\text{C}$  في مغلات نصف محكمة الغطاء، مما ينتج تغير تدريجي (تقريباً 5 إلى 6 ساعات) للجامد المشتت من معتم (غير شفاف) إلى غير معتم وبعدها يبرد الجامد المشتت حتى درجة حرارة الغرفة، ثم يعرض لقوة طاردة مركزية لمدة 25 دقيقة بتردد 200 دورة في الدقيقة حتى يتم فصل أي جامد جهري غير متجانس ثم يعالج المزيج حرارياً في درجات حرارة منخفضة بين  $1300^{\circ}\text{C}$  إلى  $1350^{\circ}\text{C}$ . وفي الأخير تم استعمال تحاليل الأشعة السينية للمادة الناتجة فتبين أن هذه الأخيرة عبارة عن ميليت نقي، وتوجد هناك طرق أو تقنيات عديدة استعملت في تحضير مسحوق الميليت<sup>46 . 62 - 64</sup> ومن بينها تقنية المحلول الجامد والتي تعطي خليط ممتاز للمواد الابتدائية وتجانس كيميائي جيد للناتج، ويحضر الميليت بهذه التقنية من عدة مواد أولية مختلفة من بينها: خليطين من الكوكسايد (Alkoxide)<sup>65</sup> عادة التتراتو سليكات (TEOS) و S - بتوكسيد الألمنيوم (Aluminum. s-butoxide) و خليط لأملح غير عضوية و الكوكسايد لمادة نترات الألمنيوم و (TEOS).



الشكل (1.II): أطيف الأشعة السينية لخليط الكاولان - ألومينا المعالجة عند درجات حرارة مختلفة لزمن قدره 4 ساعات. m: الميليت، a: ألومينا و c: الكريستوباليت.

## 2.II. التلييد

## II. 1.2. مقدمة

إن مفهوم التلييد صعب جداً وبالتالي من الصعب إعطاء تعريف كامل وموجز يصف ظاهرة التلييد ، ولكن نستطيع اعتبار عملية التلييد على أنها طريقة تعمل على تطوير نظام مكون من حبيبات أو تجمعات ذات فراغات إلى حالة تكاثف مثالية أي غياب تام للفراغات، أو أنها عملية المعالجة الحرارية للمادة<sup>66</sup> . و أثناء عملية التلييد تحدث تغيرات على أبعاد و أشكال الفراغات أي تغيرات هندسية في المواد و هذا حسب طبيعة المادة الملبدة و شروط تلييدها، وتكون عملية التلييد مصحوبة بمايلي:

- نقص في الأبعاد الأولية للعينة مما يؤدي إلى زيادة كتلتها الحجمية الظاهرية.
- زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.
- نقص في الطاقة الإجمالية للمادة الناتج عن نمو أو كبر الحبيبات.
- تحسين في الخصائص الميكانيكية.

و تعتبر نسبة الفراغات إحدى العوامل الأساسية لوصف ظاهرة و طرق التلييد للمواد الحرارية ، لأنه يمكن شرح تغيراتها الهندسية بواسطة التغيرات التي تطرأ على أبعاد وأشكال الفراغات والتي ترتبط بظاهرة النمو البلوري، إن حدوث تغيرات هندسية في المواد خلال عملية التلييد متعلق بعدة عوامل من بينها طبيعة المادة وشروط تلييدها.

## II. 2.2. القوى المحركة في التلييد

أثناء تسخين مادة ذات حبيبات دقيقة، تحدث لها مجموعة من التحولات ومن بينها ثلاث ذات أهمية كبيرة هي: زيادة في حجم الحبيبة ( نمو الحبيبة)، وتغير في شكل الفراغ البيني، وكذا التغير في حجم الفراغات ونسبتها، لإعطاء فراغات أقل أي تكاثف أكبر، وهناك قوى عديدة تنقص من مساحة السطح الحر ، وهذا التناقص يمكن أن يحدث بتقلص الفراغات، وعموماً تكون مشتركة مع التكاثر، كما يمكنها أن تحدث بنمو الفراغ تزامناً مع نمو الحبيبة وتشكل العنق مع أن الكثافة تبقى ثابتة<sup>67</sup> .

إن القوى الأكثر أهمية في عملية التلييد هي قوى التوتر السطحي، والتي ترتبط ارتباطاً غير مباشر بالطاقة السطحية، وتتواجد هذه القوى في المواد البلورية الصلبة تماماً مثلما في السوائل أو الزجاجيات. وتؤدي هذه القوى إلى زيادة نصف قطر الانحناء في فراغ غير منتظم حتى الحصول

على هيئة التوازن، وكما يجب أن نأخذ في الحسبان توتر السطح للسطوح الحرة وقوى التوتر البيئي عند حدود الحبيبة و بين الحبيبات ذات الاتجاهات المختلفة، والتي تسبب زيادة في مساحة العنق بتدوير وتكوين الفراغات وتقليصها وتكثيفها، وتعتبر قوى التوتر السطحي ذات أهمية كبرى، إلا أنها ليست الوحيدة التي تسبب تغيراً في هندسة الفراغات أثناء التلييد، حيث بين Lenel<sup>68</sup> تجريبياً أن قوى الجاذبية أيضاً تساهم في تغيرات الأبعاد أثناء التلييد، وهناك قوى أخرى ممكنة للتحويلات البعيدة للمتراسات وهي الإجهادات المتبقية والتي تُدخَل إلى المسحوق أثناء عملية الضغط، حيث تشارك كقوى فعالة في التلييد، كما يتأثر انتقال المادة بالفرق في الضغط وتحويلات الطاقة الحرة عبر مساحة منحنية وهذه التحويلات تؤدي إلى فروق محلية في طاقات السطح<sup>39</sup>.

### 3.2.II. مراحل التلييد

تمر عملية التلييد بثلاث مراحل أساسية، وتؤسس على التحويلات الهندسية التي تحدث أثناء تطور البنية المجهرية من تجمع حبيبي إلى بنية متعددة البلورات ذات كثافة عالية و يمكن أن تميز مراحل التلييد بالتحويلات التي تطرأ على شكل أو بنية الفراغات.

#### 1.3.2.II. المرحلة الابتدائية

يحدث في هذه المرحلة إلتحام جزئي بين الجسيمات المتلامسة و بداية تشكل الأعناق كما هو موضح في الشكل (2.II)، و في هذه المرحلة لا يحدث نمو حبيبي و الفراغات تكون مفتوحة و موجودة بنسبة كبيرة كما تبدأ الفراغات في الظهور مبينة نهاية المرحلة الابتدائية بتقلص صغير في الفراغات، كما يحدث في هذه المرحلة تغير طفيف في الكتلة الحجمية الظاهرية.

#### 2.3.2.II. المرحلة المتوسطة

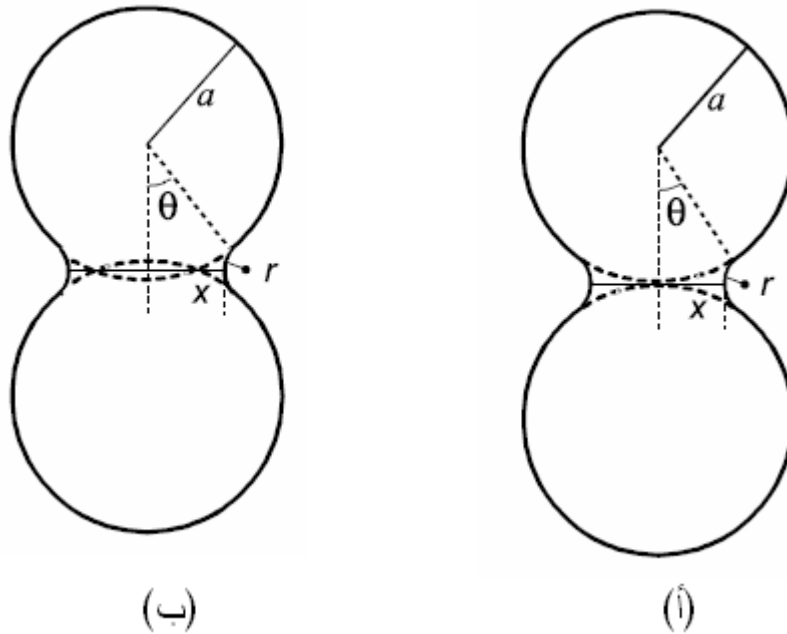
تتميز هذه المرحلة بالتحام داخلي لشبكة الجسيمات و الفراغات أي بداية تقلص المادة، حيث تظهر بنية جديدة تتكون من حبيبات و فراغات مفتوحة. تبدأ هذه الأخيرة في الحركة و الانتشار حتى تصل إلى السطح مما يسمح للمادة بالتطور أي اقتراب كثافتها من الكثافة النظرية و هذه المرحلة مهمة في عملية التلييد، و تتميز هذه المرحلة أيضاً بالتطور غير المنتظم للفراغات من قنوات مستمرة ومفتوحة على طول الحد الحبيبي إلى فراغات متقطعة ومعزولة ومغلقة عند زوايا الحبيبة كما هو موضح في الشكل ((3.II.أ)<sup>69</sup>، و عند نهاية هذه المرحلة تكون المادة قد تقلصت أقصى ما يمكن.

### 3.3.2.II. المرحلة النهائية

تبدأ هذه المرحلة عندما تصل نسب التكاثر إلى ما يقارب 90 % من الكثافة النظرية ، وتزداد نسبة الفراغات المغلقة على حساب نسبة الفراغات المفتوحة كما تصبح هذه الأخيرة معزولة وأكثر كروية، و هي موجودة بين و داخل الحبيبات (كما هو موضح في الشكل (3.II.ب) ، و هذا ما يجعلها تتوقف عن الحركة دلالة على أن التلييد قد وصل إلى نهايته ، ولكي يحدث التكاثر لابد أن يحصل نقل للمادة يؤدي بذلك وبصفة نهائية إلى نزع الفراغات، واقترحت في شأن ذلك عدة آليات لعملية نقل المادة.

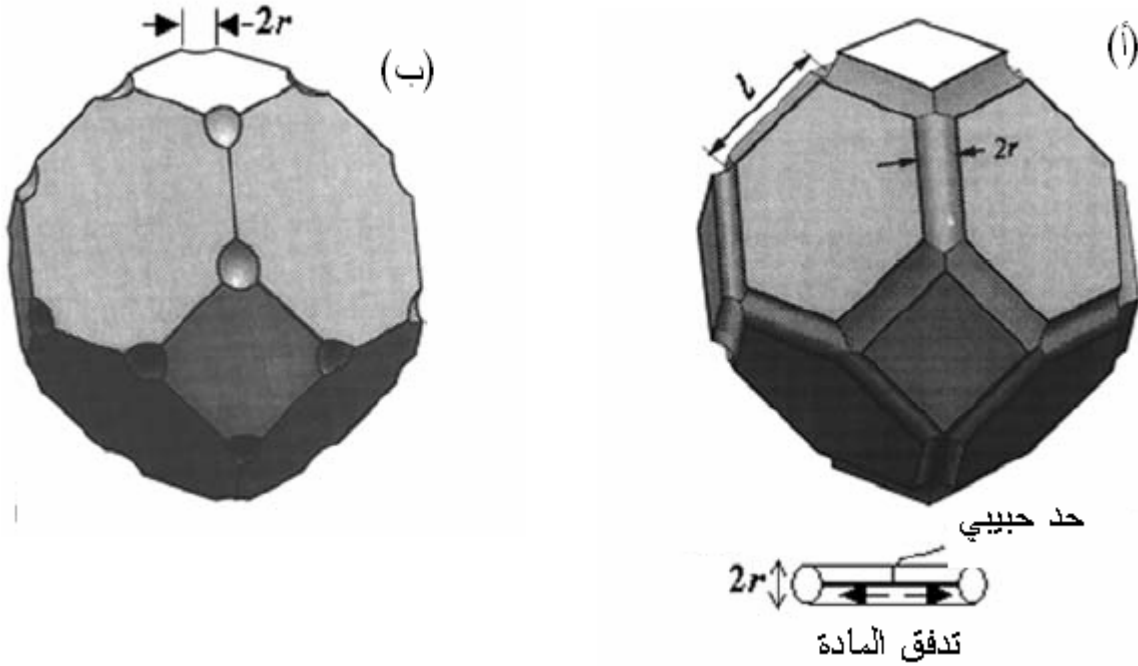
### 4.2.II. آليات التلييد و انتقال المادة

إنّ دراسة ظاهرة التلييد للمساحيق الحقيقية صعبة وذلك بسبب الهندسة المرفولوجية المعقدة لهاته الأخيرة، ومن اجل تسهيل العملية ، هناك نماذج جد بسيطة تسمح بتقليل الصعوبات ، وتحديد الآليات التي تتحكم في انتقال المادة خلال عملية التلييد ، و بالتالي الحصول على معطيات حول حركيتها ، ونختار في هذه الدراسة نموذج كرتين لهما نفس القطر و متلامستين في البداية و هذا للتبسيط أكثر و منه ندرس آلية التلييد في الحالة الصلبة وآليات انتقال المادة في هذه الحالة، ثم التلييد بوجود طور سائل تلييد.



الشكل (2.II): نموذج الحبيبتين في المرحلة الأولى من التلييد، بدون تقلص (أ) و بتقلص (ب) <sup>69</sup>.





الشكل (3.II): النموذج الهندسي للمرحلة المتوسطة (أ) و المرحلة النهائية (ب) <sup>69</sup>.

#### 1.4.2.II. آلية التلييد في الحالة الصلبة

يتم في هذه الآلية فرض أن الحبيبات كروية الشكل قبل معالجتها و لها نفس القطر و منتظمة التوزيع على كامل العينة <sup>69</sup>. إنَّ تسخين المادة معناه إعطاء الحبيبات طاقة حرارية مما يجعلها تبحث عن حالة أكثر استقراراً، أي الوصول إلى حالة تكون فيها الطاقة الداخلية للنظام في أدنى قيمة لها.

#### 2.4.2.II. آلية التبخر والتكاثف

إنَّ اختلاف الانحناء في السطح واختلاف ضغط البخار عند أجزاء من النظام يؤدي إلى ظهور قوة محرّكة لنقل المادة أثناء التلييد، ولا تحدث هذه العملية إلا في بعض الأنظمة فقط ، إلا أنها أبسط عملية لنقل المادة كما أنها تعطي فهما أساسياً للعمليات الأكثر تعقيداً كما يوضحه الشكل (4.II) والذي يبين المراحل الابتدائية للعملية عندما يكون المسحوق قد بدأ تلييده، وعند سطح الحبيبة فهناك

نصف قطر انحناء موجب كبير نسبياً إلا أنه عند الوصلة بين الحبيبتين يكون العنق بنصف قطر انحناء سالب و صغير وبالتالي فضغط البخار بين مساحة العنق و سطح الحبيبة يسعى لنقل المادة إلى داخل مساحة العنق، وباستعمال تقريب جيد وجد أن نسبة النمو لمسافة الربط بين الحبيبات تعطى بالعلاقة:

$$\frac{x}{r} = \left( \frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{3/2} P_0}{\sqrt{2}(RT)^{3/2} d^2} \right) r^{-2/3} t^{1/3} \dots\dots\dots 01$$

حيث أن:  $P_0$  ضغط الغاز المشبع في توازن مع السطوح شبه المستوية للجزيئة و  $M$ : الوزن الجزيئي للبخار و  $d$ : الكثافة، و  $T$ : درجة الحرارة و  $R$ : ثابت الغازات، و  $t$ : زمن التلييد و  $\gamma$ : جهد السطح البيني، و المعادلة أعلاه تعطي العلاقة بين نصف قطر مساحة التماس بين الحبيبات والمتغيرات المؤثرة على نسبة نموها. إن المسافة بين مراكز الحبيبات الكروية ( الشكل 4.II)، ليست متأثرة بنقل المادة من سطح الحبيبة إلى العنق بين الحبيبات وبالتالي فالتقلص الكلي لحبيبات المتراص غير متأثرة بنقل المادة في الطور البخاري ويتغير حينئذ شكل الفراغ فقط وبالتالي فإن عملية التلييد في الطور البخاري تتعلق بدرجة الحرارة، وهذا بسبب أن ضغط البخار  $P_0$  يتزايد أسياً مع درجة الحرارة.

### II.3.4.2. آليات نقل المادة في الحالة الصلبة

إن نقل المادة يحدث بسهولة في الحالة الصلبة إذا كان ضغط البخار منخفضاً، حيث يبين الجدول 1.II. الآليات الأساسية التي يمكن أن تنتقل بها المادة من سطح حبيبة أو حجمها أو من حدود الحبيبات بواسطة الانتشار السطحي والشبكي والانتشار عبر حدود الحبيبات، وبين الشكل (5.II) المسارات الموافقة لنقل المادة خلال المراحل الأولى للتلييد، إن نقل المادة من السطح إلى العنق بالانتشار السطحي أو الشبكي ( العمليتين 1 و 2)، لا تقود إلى أي تناقص في المساحة بين مراكز الحبيبات وهذا يعني أنه لا يوجد تقلص للمتراص ولا تناقص كلي للفراغات، وبالمقابل فإن نقل المادة من حجم الحبيبة أو من حدودها يسبب تقلص للمتراص ونزع للفراغات وبالتالي زيادة في نسبة التكاثر.

الجدول 1.II. كيفية انتقال المادة أثناء تلييدها والطرق المتبعة في ذلك<sup>69</sup>

| رقم الآلية | كيفية انتقال المادة        | منبع المادة   | فخ المادة |
|------------|----------------------------|---------------|-----------|
| 1          | الانتشار السطحي            | السطح         | العنق     |
| 2          | الانتشار الشبكي (الحجمي)   | السطح         | العنق     |
| 3          | الانتقال بالتبخر           | السطح         | العنق     |
| 4          | الانتشار عبر حدود الحبيبات | حدود الحبيبات | العنق     |
| 5          | الانتشار الشبكي            | حدود الحبيبات | العنق     |
| 6          | الانتشار الشبكي            | الانخلاعات    | العنق     |

### 1.3.4.2.II. آلية الانتشار الشبكي

إن هذه الآلية هي الأكثر أهمية لنقل المادة حيث يتم نقل المادة من حدود الحبيبة إلى العنق بواسطة الانتشار الشبكي وحركية هذه الآلية مماثلة لعملية الطور البخاري إلا هناك اختلاف ضعيف في الهندسة، ويمكن إظهار هذه الآلية بسهولة باعتبار نسبة هجرة الفراغات، بمعنى إن هناك اختلاف في تركيز الفجوات، وبالتالي يمكن أن تأخذ المعادلة السابقة الشكل التالي:

$$\frac{x}{r} = \left( \frac{4D\gamma D^3 D^*}{KT} \right) r^{-3/5} t^{1/5} \dots\dots\dots 02$$

حيث أن:  $a^3$  الحجم الذري للفجوة المنتشرة و  $K$ : ثابت بولتزمان و  $D^*$ : معامل الانتشار الذاتي والذي يرتبط بمعامل الانتشار للفجوات  $D_V = \frac{D^*}{a^3 C_0}$  و  $C_0$ : تركيز الفجوات في مساحة مستوية، و يتم في هذه العملية تقريب لمراكز الحبيبات وبالتالي تقلص في الحجم والذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta L}{L_0} = 3 \left( \frac{20D a^3 D^*}{\sqrt{2}KT} \right)^{2/5} r^{-5/6} t^{2/5} \dots\dots\dots 03$$

تبين العلاقة رقم 2 أن نمو منطقة الربط بين الحبيبات تتزايد مع  $t^{1/5}$  وتقلص المتراص يتناسب مع  $t^{2/5}$ ، وفي هذه العملية لا يعتبر الزمن هو المتغير الحرج لمراقبتها، لكن بالمقابل فإن مراقبة الحجم الابتدائي للحبيبة مهم جداً وذلك لأن نسبة التلييد متناسبة مع مقلوب حجمها الابتدائي. إن انتقال المادة بآلية الانتشار الشبكي مهم إلا أنها لا تُحدث التلييد لوحدها بسبب أن المادة التي تصل إلى سطح العنق بالانتشار عبر حدود الحبيبات يُعاد توزيعها بالانتشار السطحي<sup>70</sup>.

## II.2.3.4.2. آلية الانتشار السطحي

إن وجود تزايد في تركيز الفجوات بجوار سطح العنق وتناقصه بالقرب من سطح الكرة، سيؤدي بالضرورة إلى هجرة الفجوات من سطح العنق باتجاه سطح الكرة، وهذا التدفق للفجوات يؤدي بالضرورة إلى هجرة المادة في اتجاه معاكس كما يوضحه الشكل (II.6.أ). التغيير في حجم العنق في وحدة الزمن يساوي إلى التدفق الذري الذي ينغرس في العنق، أو هو المكافئ لتدفق الفجوات التي تترك العنق والذي يعبر عنه رياضياً بالمعادلة التالية:

$$\frac{dV}{dt} = J \cdot S \dots\dots\dots 04$$

حيث أن: J هو تدفق الفجوات التي تغادر العنق لوحدي الزمن والمساحة و S: هي المساحة التي يعبرها هذا التدفق وهذه المساحة عبارة عن طوق نصف قطره x و سمكه  $\delta s$ ، و من جهة أخرى فإن التدفق الكلي ينقسم إلى قسمين نتيجة التناظر وبتطبيق قانون Fick الأول، حيث يفترض أن تدرج الفجوات ينتهي عند مسافة تقدر بنصف قطر الانحناء  $\rho$  فإن:

$$\frac{J}{2} = -\frac{D\Delta C}{\rho} \dots\dots\dots 05$$

حيث D معامل انتشار الفجوات وتعطى العلاقة النهائية بالشكل التالي:

$$\frac{x^7}{r^3} = \left( \frac{56D_s \delta_s \Omega}{KT} \right) t \dots\dots\dots 06$$

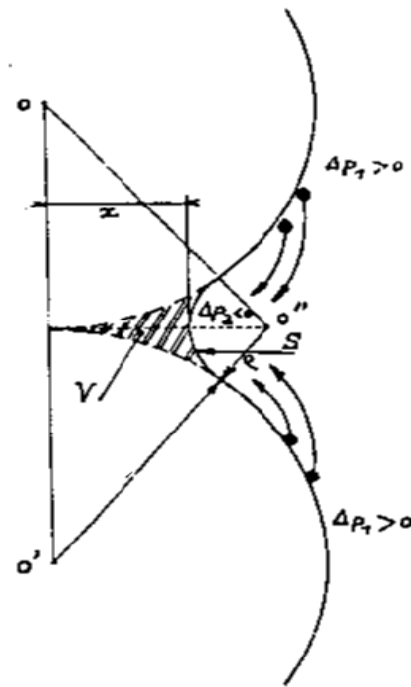
حيث  $\Omega$  هو الحجم الذري و K ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة .

II.3.3.4.2. آلية الانتشار الحجمي

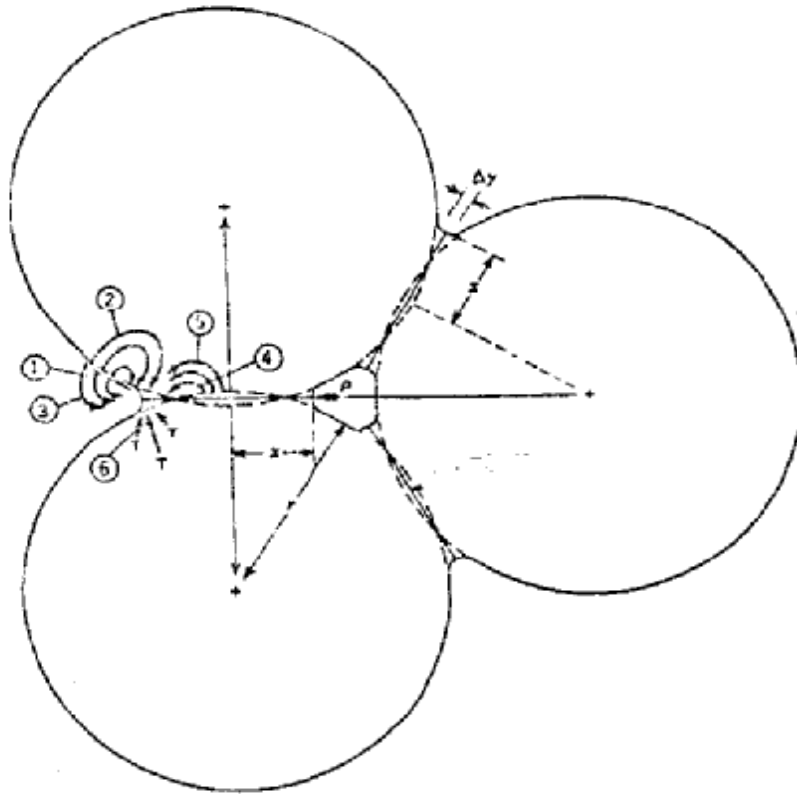
ترتكز هذه الآلية على انتشار الفجوات عبر حجم الحبيبات و ليس عبر سطحها، كما يوضحه الشكل (II.6.ب) وبإجراء تقريب ما نجد أن نسبة انتشار الفجوات تتم بعملية انتشار بين أسطوانتين متداخلتين حيث يُفترض أن التدرج في التركيز ينتهي على مسافة تساوي المسافة بين الاسطوانتين (r-ρ)، وباستعمال المعادلة رقم (04) و بتطبيق قانون Fick الثاني نحصل على علاقة نهائية تقريبية لتغيرات x بدلالة الزمن وهي:

$$\frac{x^2}{r^2} = \left( \frac{5\pi D_v^* \gamma \Omega}{2KT} \right) \cdot t \dots\dots\dots 07$$

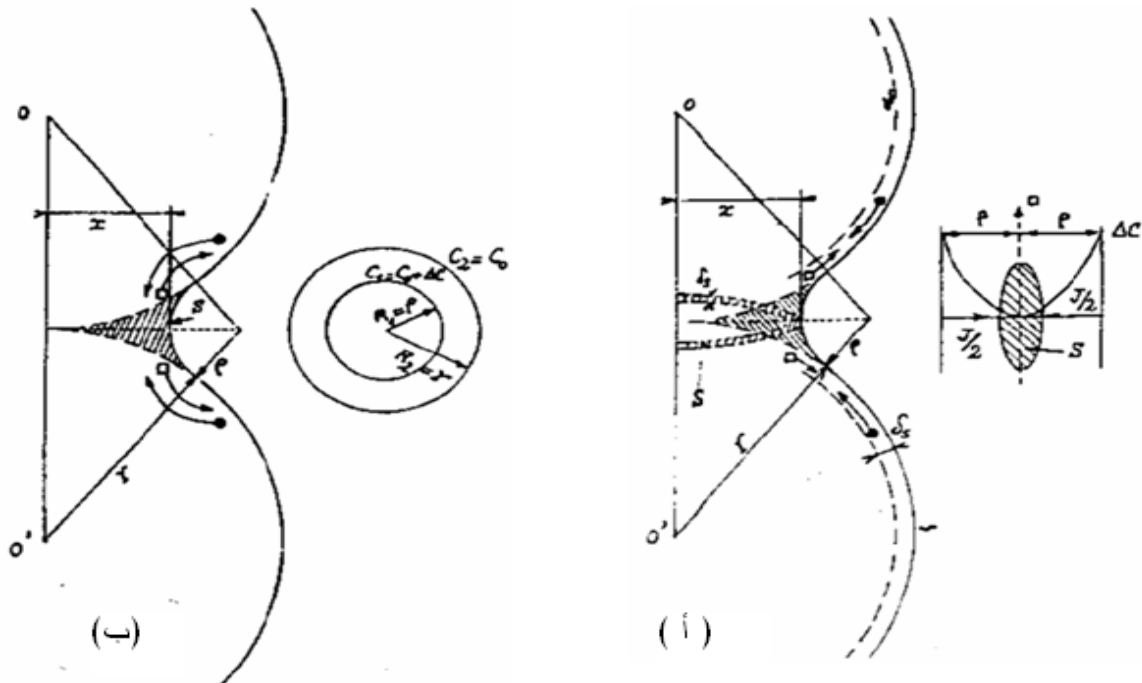
حيث  $D_v^*$  معامل الانتشار الحجمي الذاتي  $D_v^* = D \cdot C_0$ .



الشكل (II.4): آلية التبخر والتكاثف<sup>66</sup>.



الشكل (5.II): انتقال كمية المادة أثناء المرحلة الأولى من التلييد<sup>69</sup>

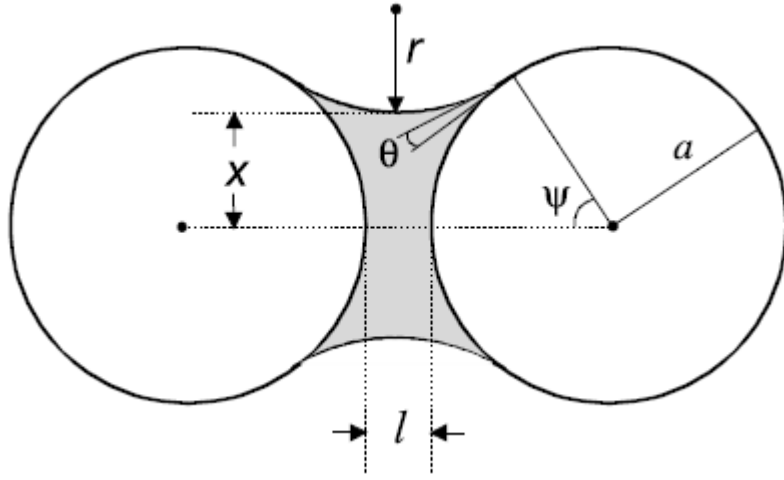


الشكل (6.II): يبين آلية الانتشار السطحي (أ) و آلية الانتشار الحجمي (ب)<sup>66</sup>.

#### II.4.4.2. آلية التلييد بوجود طور سائل

إن درجة حرارة تلييد بعض المواد الحرارية عالية جداً وبالتالي فإن صناعتها تحتاج إلى طاقة كبيرة، وللتخفيض من هذه الطاقة تضاف إليها مواد أخرى تشكل طوراً أو أطواراً سائلة في درجات حرارة أقل من درجة حرارة التلييد، فوجود السائل يسهل عملية تكثيف المادة سواء تفاعل مع المادة الأم أم لا، وفعالية هذا التكاثر تعتمد على: وجود كمية السائل، وانحلالية الطور الصلب في السائل، والانتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبية.

إن آلية التكاثر في هذه الحالة ناتجة عن القوة الضاغطة التي يولدها الطور السائل عند توزعه على الحدود الحبيبية، فإحاطة الطور السائل بالحبيبة خاصة إذا كانت صغيرة الحجم يدفعها إلى البحث عن حالة الاستقرار لأنها تكون قد اكتسبت طاقة كافية للتحرك بسهولة، كما هو موضح بالشكل (II.7). و لكن بالرغم من إيجابيات هذه الآلية إلا أنها تتضمن بعض السلبيات و من أهمها ضعف الخصائص الميكانيكية للمادة الملبدة بوجودها و خاصة بزيادة الطور السائل و كذلك انخفاض درجة حرارة الاستعمال القصوى.



الشكل (II.7): التلامس بين حبيبتين كرويتي الشكل مع منطقة وسطية لسائل<sup>69</sup>.

#### II.5.2. الفراغات المتبقية

تتواجد الفراغات المتبقية كطور ثاني في أغلبية المواد الخزفية المحضرة بالتلييد، ونلاحظ هذه الفراغات على حدود الحبيبات وداخلها في العينات الملبدة، وتلاحظ داخل الحبيبة عندما يكون انحناء

حد الحبيبية والقوة المحركة لهجرة الحد الحبيبي عاليين، ولهذا السبب يحصل نمو سريع للحبيبات في المراحل الأخيرة من التلييد، أما إذا كان حجم الحبيبية كبيراً والقوة المحركة لهجرة الحدود منخفضة فإن الفراغات تُجرُّ على طول الحد الحبيبي معرقة نمو الحبيبية<sup>69</sup> ، ويصعب نزع الفراغات داخل الحبيبية خلال المراحل الأخيرة للتلييد وهذا بسبب الحجم الكبير الذي تبلغه الحبيبات. وبالمقابل فإن الفراغات الموجودة بين الحبيبات يكون نزاعها سهلاً إلا أنها تنقص خلال مرحلة التلييد النهائية.

## 6.2.II. العوامل المؤثرة على تنشيط التلييد

إن القصد من تنشيط التلييد، هو تسريع التقلص الحجمي النسبي للمادة الملبدة، ويأتي ذلك بعدة عوامل مرتبطة ببعضها البعض و من أهمها<sup>71</sup> :

- 1- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات، كنتيجة لصغرها أو شكلها، أو لتعرضها لضغط خارجي.
- 2- تخفيض نصف قطر الحبيبات وبالتالي الزيادة في مساحة التفاعل فيما بينها.
- 3- الرفع من معامل الانتشار، المرتبط بتخفيض طاقة التنشيط، ويمكن الحصول على هذا التخفيض بتشويه بلورات المادة أو إدخال جزيئات أو ذرات شائبة.
- 4- إضافة بعض المواد لتشكيل أطوار سائلة في درجة حرارة أقل، فوجود هذا الطور يسهل عملية تكثيف هذه المادة .
- 5- أن يكن شكل الحبيبات غير منتظم لأن وجود مناطق ذات تحدبات كبيرة يسهل من عملية حركة المادة و بالتالي بداية التلييد عند درجات حرارة منخفضة.

## 7.2.II. تلييد الميليت

يعتبر الميليت من المواد الحرارية القاعدية وهذا لخصائصه الفيزيائية الجيدة مثل درجة انصهاره العالية ومعامل تمدده الحراري الضعيف.

إن تلييد مساحيق الميليت صعب جداً وهذا راجع لمحدودية الانتشار الذاتي لشوارد  $Al^{3+}$  و  $Si^{4+}$  داخل بلورة الميليت وكذا الانتشار في الحدود الحبيبية للميليت<sup>72</sup> .<sup>73</sup> ، و لذلك فإن تلييد و نمو بلورة الميليت يتطلب طاقة تنشيط عالية، و بالتالي فللحصول على ميليت ذي كثافة عالية تقترب من كثافته النظرية فإنه يجب تلييده عند درجات حرارة مرتفعة (حوالي  $1700^{\circ}C$ )<sup>72</sup> ، ولتخطي هذه



الصعوبات هناك عدة دراسات اتجهت إلى خفض من درجة حرارة التلييد دون المساس بخصائص الميليت الإيجابية. إنَّ الطرق التي أُتبعَت في سبيل تحقيق ذلك متعددة ومتنوعة ومن أهمها:

- تحضير الميليت بتقنيات جديدة مثل المحاليل الجامدة الغروية (Sol gel) والتي تعطي مساحيق ذات حبيبات دقيقة أقل من  $1\mu\text{m}$  وبالتالي تخفيض درجة حرارة التلييد إلى حوالي  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ، أو إضافة بعض الأكاسيد مثل  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و  $\text{MgO}$ .... الخ. و فيما يلي نتناول الطرق التجريبية التي استعملت من طرف الباحثين في التلييد.

## II.1.7.2. طرق تلييد الميليت

من أجل الحصول على نسب تكاثف عالية وبالتالي خصائص جيدة استعمل الباحثون عدة طرق نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر:

### II.1.1.7.2. التلييد بدون إضافات

إنَّ أجدى طريقة لتلييد الميليت الكثيف هي الصهر بواسطة أفران القوس الكهربائي ثم التشكيل لكن هذه الطريقة محصورة التطبيق نظراً لتكاليفها الباهظة وهذا بسبب درجات الحرارة العالية. إلا أن هناك طرق أخرى نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر: استعمال طريقة (Sol gel) لتحضير الميليت ذو الحبيبات الدقيقة أو تأثير الإضافات على تلييد الميليت.

تمت دراسات عديدة من طرف الباحثين<sup>71</sup> تتعلق أساساً بآليات تلييد الميليت و قسمت إلى ثلاثة مراحل مختلفة، وتم تصنيفها على أساس التغيرات الهندسية أثناء عملية التكاثر . و بينا أن تلييد الميليت يتأثر أساساً بحجم الحبيبات الأولية و درجة حرارة المعالجة و كذلك التركيب الكيميائي ، حيث صنفت أنواع الميليت المحضر حسب التركيب الكيميائي إلى ثلاث أقسام .

\* الميليت الذي يحتوي على نسبة وزنية من الالومينا تتراوح بين 60 % و 65 % يتكاثف بصورة كبيرة ، وذلك راجع إلى ارتفاع نسبة الطور السائل أثناء التلييد أي أن آلية التلييد في هذه الحالة تتم بوجود الطور السائل.

\* الميليت الذي يحتوي على نسبة وزنية من الالومينا تتراوح بين 71 % و 74 % ، يمكن الوصول إلى نسبة تكاثف عالية وذلك في درجات حرارة جد مرتفعة، رغم أن سرعة تلييده ضعيفة ، لاحتوائه على قيم ضعيفة من الطور السائل.

\* الميليت الذي يحتوي على نسبة وزنية من الالومينا أعلى من 75 % هو ميليت صعب التلييد و ارجعوا ذلك إلى انعدام الطور السائل الذي يساعد كثيراً على تلييد الخزفيات عامة.

كما استنتج كل من Sacks و Pask<sup>70</sup> بأن عملية النقل و الانتشار عبر الحدود الحبيبية هي الآلية الأساسية لعملية التلييد في الميليت ، و أن نسبة التلييد تتعلق أساسا بوجود أو إنعدام الطور السائل<sup>71 . 72</sup> . و بين Metacalfe و Sant<sup>74</sup> أن نسبة تلييد الميليت تتعلق أساسا بمتوسط الحجم الحبيبي لحبيبات المسحوق الأولي ، حيث أن صغر الحجم الحبيبي يرفع من الطاقة السطحية للحبيبات ، وهذا ما يساعد على تنشيط التلييد ، كما أن وجود الطور السائل للسيليس هو المسؤول عن اخذ حبيبات الميليت للشكل الموشوري . و يتغير شكل الحبيبات إلى حبيبات متناظرة (أو متساوية المحاور ) عند انعدام الطور الزجاجي و ذلك بزيادة نسبة الالومين ، وهذا ما أشار إليه Schnider<sup>72</sup> . حيث بين أن وجود أو انعدام الطور السائل أثناء التلييد له تأثير كبير في تلييد الميليت و بنيته المجهريية و كذلك خصائصه الميكانيكية . كما أن تلييد الميليت بوجود طور سائل يؤدي إلى ظهور حبيبات ذات شكل موشوري و بزيادة تركيز الالومين تأخذ حبيبات الميليت شكلا متناظرا . كما أن الخصائص الميكانيكية تتأثر كثيرا بالشكل الحبيبي ، حيث أن الميليت الذي يحتوي على حبيبات ذات شكل موشوري تكون مقاومته الميكانيكية أعلى منها في حالة الميليت ذي الحبيبات المتناظرة أو المتجانسة و خاصة عند درجات الحرارة المنخفضة نسبيا (اقل من 1200°C).

#### أ- تلييد الميليت المحضر بطريقة (Sol gel)

إن دراسات عديدة كانت موجهة نحو تحضير مساحيق الميليت ذو الحبيبات الدقيقة ( أي مساحة سطحية نوعي عالية) لخفض مساحة الانتشار وزيادة قوة التلييد وبالإضافة إلى تخفيض حجم الحبيبات يمكن زيادة التكاثر باستعمال المسحوق المتجانس والتماسك والذي تكون فيه الحبيبات مجمعة لكثافة نسبية عالية مع غياب الفراغات الكبيرة، وكما يمكن تلييد مسحوق الميليت المتراص ذو حجم حبيبي أقل من 1µm بدون ضغط لكثافة نسبية عالية تفوق 98 % عند درجة الحرارة 1550 °C ، ويتم تلييد الميليت أيضاً في درجات حرارة منخفضة باستعمال مواد مركبة والتي تتفاعل فيما بينها لتعطي مركب الميليت بعد حدوث عملية التكتيف، وهذه العملية تتطلب مراقبة جيدة في نظام الخلط، فإذا تم خلط الالومينا والسيليكا وكان حجم حبيبات هذا الخليط صغيرة جداً ( nm ≈ ) فإنه يحدث تحول إلى ميليت في درجات حرارة منخفضة جداً، أما إذا كان حجم حبيبات الخلط كبير جداً ( µm ≈ ) فيقابل هذا ارتفاع كبير في درجة الحرارة ( أكبر من 1650 °C ) من أجل إنهاء عملية تشكل الميليت وتكثفه.

إن أخفض درجة حرارة للتلييد تنجز عندما يكون معيار الخلط في المدى التقريبي من 5 إلى 10 nm، وهذا ما أشار إليه كل من Yoldas<sup>75</sup> و Roy<sup>76 . 77</sup> و Shinohara<sup>78</sup> وفريقه،

و Sonuparlak<sup>79</sup> و Jeng<sup>80</sup>. واستعملت في هذه الدراسات مركبات الالومينا الغروية والقابلة للذوبان والمواد المحتوية على السيليكا لتحضير المساحيق بطريقة Sol gel، حيث أضغطت هذه الأخيرة على شكل أقراص وكثفت بطريقة فعيلة في درجات حرارة بين 1200 °C و 1300 °C<sup>77-81</sup> بينما التفاعل لتكوين الميليت لوحظ فعليا في درجات حرارة عليا بين 1250 °C و 1350 °C. و قد قام Sacks و فريقه<sup>81</sup> بخلط الألومينا مع مركبات TEOS باستعمال طريقة Sol gel فتحصلوا على ثلاث مساحيق مختلفة التراكيز من Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و SiO<sub>2</sub>، ثم تمت معالجتها في مجال حراري من 825°C إلى 1600 °C لمدة 8 ساعات.

إنّ العينة التي تحتوي على 74 % وزنا من Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و 26 % وزنا من SiO<sub>2</sub> كُثِّتْ في مجال حراري بين 1100 °C و 1300 °C أنظر الشكل (8.II).

إنّ زيادة نسبة التكايف يقابلها نقصان في نسبة الفراغات، حيث نلاحظ أن نسبة الفراغات انعدمت تماماً عند درجة الحرارة 1250 °C ( الشكل II 9 )، إنّ انعدام نسبة الفراغات في المساحيق المتجانسة والتماسكة يعني أن نسبة التلييد تزيد عن 95 % وتصل نسبة التكايف في العينات السابقة إلى قيمة عظمى عند 1300 °C، و تتناقص فوق 1300 °C والسبب أرجئ إلى تمدد حجم المتراس بسبب تفاعل الألومينا والسيليكا لتكوين الميليت، وتم التأكد من ذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية، وانتهى تفاعل تكوين الميليت وتلييده عند درجات حرارة بين 1500 °C و 1600 °C حيث بلغت الكتلة الحجمية إلى 3,16 g/cm<sup>3</sup> أي بنسبة تلييد تفوق 99 % من الكثافة النظرية لمادة الميليت، وتم كذلك دراسة سلوك التكايف للعينات التي تحتوي على نسب وزنية من Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و SiO<sub>2</sub> كالتالي (83 %، 17 % ) و (66 %، 34 % )، بعد معالجة حرارية عالية لتشكل الميليت، لوحظ أن العينة التي تحتوي نسبة كبيرة من SiO<sub>2</sub> قد تحولت إلى ميليت و سيليكا حرة، بينما التي تحتوي على نسبة أصغر فقد تحولت إلى ميليت و ألومينا. إنّ نسبة تكايف العينتين السابقتين كانت مشابهة للعينة الأولى وهذا ما يوضحه الشكل (II 10)، حيث يحدث التكايف الكلي للمساحيق في المدى الحراري بين 1100 °C و 1300 °C بينما يبدأ تشكل الميليت فوق 1300 °C، كما لوحظ أيضاً أن نسبة الفراغات انعدمت تماماً في 1300 °C ( الشكل II 11).

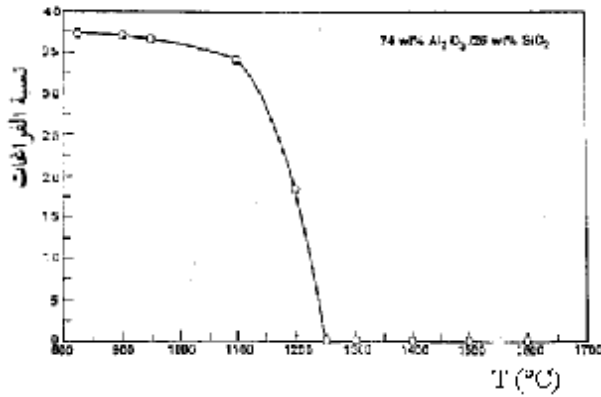
كما قام كل من Jeng و Rahaman<sup>82</sup> بتلييد الميليت المحضر بطريقة Sol gel فتحصلا على نسبة تلييد تقارب 98 % عند درجة حرارة 1200°C، كما درسا تأثير سرعة التسخين على تلييد المساحيق المحضرة . حيث تم تلييد مجموعة من العينات عند درجات حرارة مختلفة من 825°C حتى 1500°C بسرعات تسخين 1°C/min و 5°C/min و 10°C/min و 15°C/min فوجدا أن التخفيض من سرعة التسخين يساعد بصورة ملحوظة على عملية التلييد فكلما كانت سرعة التلييد

اخفض كلما أمكن الحصول على تلييد أعلى عند درجات حرارة أقل حيث نلخص جميع العمليات في الشكلين (12. II و 13. II).

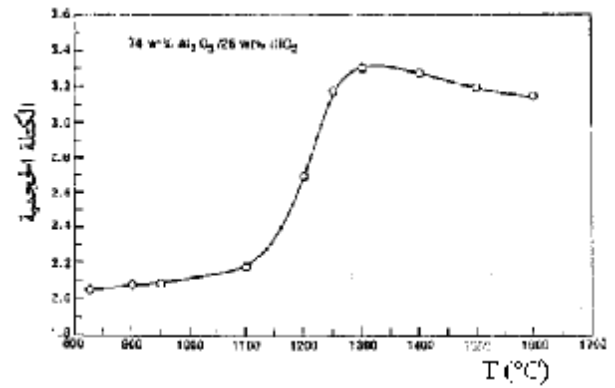
### II.2.1.7.2. تلييد الميليت بالإضافات

تستعمل الإضافات كعوامل مساعدة في تلييد الميليت، ومن بين الإضافات التي أستعملت في تلييد هذا الأخير وهي  $^{86}Y_2O_3$  و  $^{88-83}MgO$  و  $^{84-89}SrO$  و  $^{90}B_2O_3$  و  $^{91}TiO_2$  و  $^{92}CeO_2$ .  
و قد بينت دراسات أخرى <sup>93</sup> أن إضافة أكسيد الإيتريوم و أكسيد المغنيزيوم و كذلك أكسيد الكالسيوم بنسب ضعيفة تتراوح بين 1% و 2% لجملة الالومين - سيليس يساعد على تشكيل أطوار سائلة عند درجات حرارة منخفضة نسبيا ، و يساهم بصورة كبيرة في زيادة التلييد . إذ أن الميليت الملبد عند  $1550^{\circ}C$  بدون إضافات لم تتعدى نسبة تلييده 65% و هي ضعيفة جدا مقارنة بتلك المحصل عليها باستعمال هذه الإضافات حيث تجاوزت نسبة التلييد 95% و ارجعوا هذه الزيادة إلى تشكل الأطوار السائلة التي تساعد على التلييد . كما بينت دراسة أخرى <sup>94</sup> حول تأثير أو أكسيد المغنيزيوم (MgO) على تلييد الميليت المحضر انطلاقا من الكاولان و الالومين النقي أن إضافة نسبة اقل من 3% ترفع من نسبة التلييد و تخفض من درجة حرارته ، حيث أن 90% من نسبة التلييد للعينة المضاف إليها 3% تم بلوغها عند  $1400^{\circ}C$  أما العينة التي لا تحتوي على إضافات فلم تتجاوز نسبة تلييدها 70% عند  $1500^{\circ}C$  . و قد علل الباحثون هذه الزيادة في التلييد إلى تشكل الطور السائل الذي يساعد على التلييد و يظهر ذلك من خلال البنية المجهرية لحبيبات الميليت التي تأخذ شكلا مستطيلا . كما بينوا أيضا أن إضافة أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  تعيق عملية التلييد، و في دراسة لتأثير إضافة أو أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  في تلييد الميليت وجد Kiminami <sup>95</sup> أن هذا الأخير يؤثر سلبا على تلييد الميليت. حيث قام بتحضير الميليت انطلاقا من الكاولان مضافا إليها الالومين حسب صيغة الستوكيومترية للميليت، ثم إضافة نسبتين من  $Fe_2O_3$  و هما 2% و 5% وزنا و قارنهما مع تلييد الميليت النقي، و بعد تلييد هذه العينات عند درجة الحرارة  $1600^{\circ}C$  لمدة 3 ساعات لاحظ أن نسبة التلييد للميليت هي 97.0% أما العينات التي أضيف إليها  $Fe_2O_3$  فانخفضت حسب تركيز  $Fe_2O_3$  ، ففي العينة 2% وزنا بلغت 90.8% أما في العينة 5% وزنا فكانت 80.3% عند نفس الدرجة، و ارجع هذا الانخفاض إلى أن إضافة  $Fe_2O_3$  إلى الميليت كانت محفزا لنمو حبيبات الميليت و ذلك لأن الانحلالية العظمى لـ  $Fe_2O_3$  في الميليت كانت 12.5% وزنا و بين Itoh و فريقه <sup>96</sup> عند دراستهم لتأثير السحق في تلييد الميليت و خصائصه الميكانيكية عند تحضيرهم للميليت انطلاقا من الكاولان و  $Al_2(SiO_4)_3$ ، أن زيادة زمن سحق المواد الابتدائية

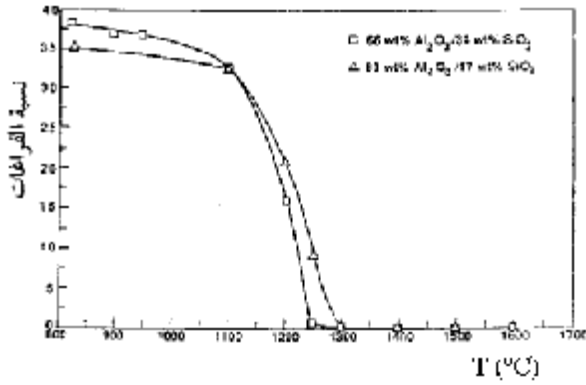
ينقص من حجمها الحبيبي و يسمح بالحصول على خليط حبيبي دقيق و متجانس، مما يساعد على تشكيل الميليت و زيادة تلييده. و يرجع ذلك لارتفاع مساحة التلامس بين الحبيبات، حيث تمكنوا من الوصول إلى نسبة تلييد 91.5%، وذلك عند درجة الحرارة 1600°C لمدة ساعتين، حيث بلغت مقاومتها للثني أكثر من 350 MPa، ومن جهة أخرى فإن استعمال مسحوق حبيبي دقيق و متجانس يرفع من القوة المحركة للتلييد بزيادة المساحة السطحية النوعية للحبيبات و بالتالي يرفع من طاقتها السطحية، كما ينقص من حجم الفراغات المغلقة، و يجنب ظهور حبيبات ذات حجم كبير في العينات الملبدة، إضافة إلى ذلك إن وجود تجمعات حبيبية في المسحوق الابتدائي يعيق عملية التلييد و هذا ما أشار إليه Sack و فريقه<sup>97</sup>.



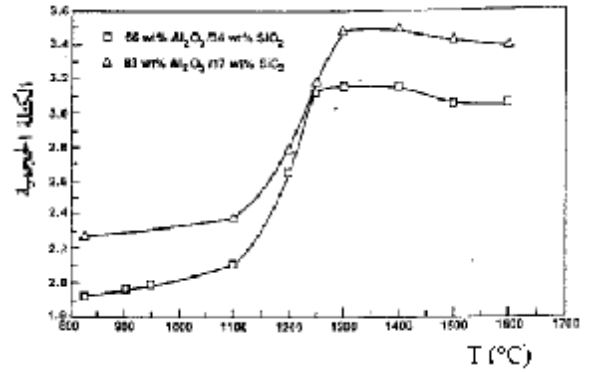
الشكل (II. 9): تغير نسبة الفراغات بدلالة درجة الحرارة



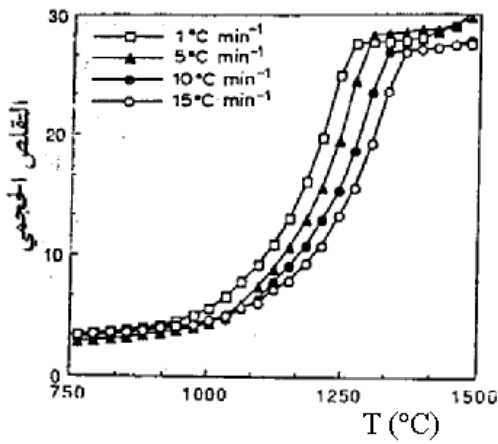
الشكل (II. 8): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة



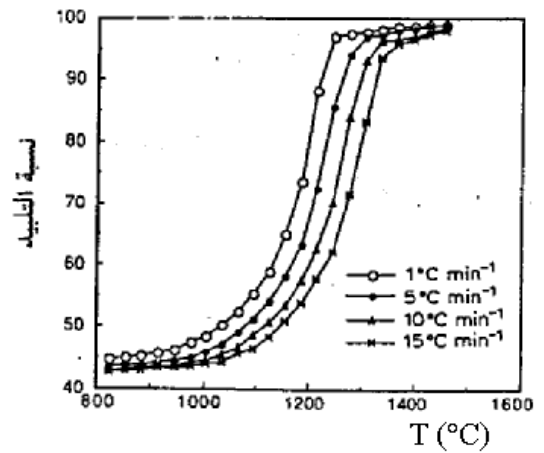
الشكل (II. 11): تغير نسبة الفراغات بدلالة درجة الحرارة



الشكل (II. 10): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة



الشكل (II. 12): تغير التقلص الحجمي بدلالة درجة الحرارة لسرع تسخين مختلفة



الشكل (II. 12): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة لسرع تسخين مختلفة

## الفصل الثالث

### الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

#### مدخل

تناولنا في هذا الفصل ماهية المواد الأولية المستعملة في بحثنا هذا، و عرضنا مختلف الطرق المتبعة في عملية التحضير والتليد، وكذا الإشارة إلى طرق التحليل والأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.

## 1.III. المواد الأولية المستعملة

## 1.1.III. الكاولان

استعملنا في دراستنا الكاولان الجزائرية والتي تحصلنا عليها من جبل دباغ الكائن بضواحي مدينة قالمة، وهي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى البني وهي ذات صلادة منخفضة و تقدر كتلتها الحجمية التي بحوالي  $\rho = 2,53 \frac{g}{cm^3}$  أي ما يعادل 98 % من الكتلة الحجمية النظرية، سحقتنا هذه الحجارة جيداً بواسطة جهاز ساحق آلي حتى أصبح معدل قطر الحبيبات يقارب  $5\mu m$  وهذا بعد قياسنا لمعدل قطر حجم الحبيبات بواسطة جهاز قياس حجم الحبيبات. كما قمنا أيضاً بتعريض هذا المسحوق على جهاز حيود الأشعة السينية وذلك تحت الشروط التجريبية التالية:

زاوية الحيود الصغرى  $2\theta=10^\circ$  و العظمى  $2\theta=70^\circ$

فرق الجهد  $V=40$  KV و شدة التيار  $I=30$  mA ، و استعملنا أثناء انجاز هذا البحث طول موجي وحيد للأشعة السينية لمهبط النحاس  $\lambda=1,5418$  Å ، وبواسطة بطاقات تعريف العناصر تم التعرف على ماهية المادة والتي هي عبارة عن كاولان ذات الصيغة الكيميائية التالية:  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ .

2.1.III. أكسيد الألمنيوم المخبري  $Al_2O_3$ 

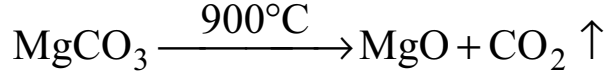
استعملنا في دراستنا هذه أكسيد الألمنيوم المخبري عالي النقاوة ، يبلغ متوسط قطر حبيباته تقريبا  $0,5 \mu m$ ، و قمنا بتعريض هذا المسحوق على حيود الأشعة السينية فتبين أنه  $\alpha-Al_2O_3$  والذي يساعد بشكل كبير على تكوين الميليت. بعد تعرفنا على ماهية المادة قمنا بإضافة أكسيد الألمنيوم إلى الكاولان المكلسنة عند درجة حرارة  $700^\circ C$  لمدة ساعتين وهذا حسب الصيغة الستوكيومترية لتكوين مادة الميليت، حيث قمنا بخلط المزيج خلطاً جيداً وسحقه بواسطة جهاز ساحق آلي لمدة 5 ساعات بوجود الماء المقطر بنسبة 2 إلى 1 مع تطبيق سرعة دوران قدرها 250 دورة في الدقيقة، ثم قمنا بتجفيف المزيج في فرن تجفيف عند درجة حرارة  $150^\circ C$  لمدة 6 ساعات وهذا من أجل نزع الماء الذي أُضيفَ أثناء عملية السحق، ثم حضرنا المساحيق للمعالجة الحرارية، حيث تمت هذه الأخيرة في درجات حرارة مختلفة وباستعمال فرن من نوع Nabertherm، تصل درجة حرارته القصوى إلى غاية  $1800^\circ C$  وبسرعة تسخين  $10^\circ C/min$ .

وبعد المعالجة الحرارية تحصلنا على مادة الميليت والتي استخدمناها في جميع تجاربنا، ويمكننا تلخيص عمليات التحضير في شكل تخطيطي كما هو موضح في الشكل 1.III.



**3.1.III. أكسيد المغنيزيوم MgO**

استعملنا أكسيد المغنيزيوم والذي إستخلصناه من كربونات المغنيزيوم بتسخين هذه الأخيرة إلى درجة حرارة تقدر بحوالي  $900^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين وذلك حسب التفاعل الحراري التالي:



حيث تم الحصول على أكسيد المغنيزيوم النقي وتم التعرف عليه باستعمال انعراج الأشعة السينية.

**2.III. الطرق المتبعة في التلييد**

استعملنا طريقتين في عملية التلييد:

- تلييد المسحوق كاولان - ألومينا بدون إضافة أية أكاسيد كعوامل مساعدة
- دراسة تأثير أكسيد المغنيزيوم على تلييد الميليت.

ولدراسة تأثير أكسيد المغنيزيوم على تلييد الميليت ، قمنا بتحضير مساحيق متكونة من الكاوان المكلسنة ( الميتاكاوان ) و أكسيد الألمنيوم مضافا إليها نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم مع إتباع الخطوات التالية:

أخذنا المسحوق المتكون من الميتاكاوان و أكسيد الألمنيوم وأضفنا إليه نسبة كتلية مختلفة 1 % ، 2 % ، 3 % ، 4 % ، 5 % و 6 % وزنا ، من أكسيد المغنيزيوم وذلك باستعمال ميزان كهروميكانيكي [ KERN ARS 220-4 ] تصل كتلته القصوى إلى 220 g وحساسيته تقدر بحوالي 0,0001 g. أضفنا الماء المقطر إلى المزيج ، وقمنا بعملية الخلط بواسطة ساحق آلي ، وذلك لمدة 5 ساعات وسرعة دوران تقدر بحوالي 250 rpm لكل تركيز معين لأكسيد المغنيزيوم ، وقمنا بتجفيف المسحوق في فرن تجفيف وذلك من أجل نزع ماء الرطوبة ، ويمكن تلخيص العمليات الأنفة الذكر في شكل تخطيطي كما هو موضح في الشكل 2.III

**3.III. صناعة العينات**

كبسنا العينات المحضرة داخل قالب من الفولاذ المعالج باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي يدوي تصل قيمة الكتلة التي يمكن أن يطبقها إلى 15 طن، أما أبعاد العينات لمختلف أنواع المساحيق المدروسة فهي ذات قطر ثابت (d=13mm) و أوزان متقاربة، حيث طبقنا كتلة واحدة قدرها 1 طن على جميع المساحيق، حيث أن هذه الكتلة توافق ضغط مقداره 75 MPa، وتم اختبار

هذا الضغط وذلك بعد القيام بعدة تجارب في هذا الشأن حيث لاحظنا أن جميع المساحيق المضاف إليها أكسيد المغنيزيوم وغير المضاف إليها تتحمل كتلاً أكبر من 1 طن إلا أنه أثناء معالجة هذه العينات وإخراجها من الفرن تظهر بها بعض التشققات الداخلية وكانت أحسن نتيجة للضغط هي 75 MPa.

#### 4.III. تلييد العينات

بعد الانتهاء من عملية التحضير، قمنا بتلييد العينات في فرن تصل درجة حرارته القصوى إلى 1800°C وسرعة تسخين 10°C لكل دقيقة، وبعد مرور الوقت اللازم للتلييد كنا نبرد العينات ببطء داخل الفرن باستعمال نفس شروط التسخين.

#### 5.III. قياس الكتلة الحجمية

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة وتمت مقارنتها بالكتلة الحجمية النظرية، وذلك من أجل معرفة نسبة التلييد، ولتحقيق ذلك استعملنا ميزان كهر وميكانيكي من نوع KERN ARS 220-4 يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس، وبالتالي فالكتلة الحجمية تكون كالتالي:

$$\rho_b = \frac{m_b \cdot \rho_{eau}}{m_b - m_e}$$

حيث أن:  $m_b$  كتلة العينة في الهواء و  $m_e$  كتلة العينة في الماء و  $\rho_{eau}$  الكتلة الحجمية للماء المقطر المستعمل في التجربة، وتحسب نسبة التلييد من العلاقة التالية:

$$\text{نسبة التلييد} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100$$

وتم أيضاً التأكد من الكتل الحجمية المحسوبة بواسطة الجهاز السابق باستعمال جهاز آخر أكثر تطوراً يعمل بضغط غاز الهليوم ( Accupyc 1330 Pycnometer )، فوجدنا نفس النتائج المتحصل عليها بالجهاز السابق، و حسبنا أيضاً نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة والمغلقة.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_a = \frac{m}{V_m + V_{PO} + V_{Pf}} \\ \rho_b = \frac{m}{V_m + V_{Pf}} \\ \rho_{th} = \frac{m}{V_m} \end{array} \right.$$

حيث أن:

$\rho_a$ : الكتلة الحجمية الظاهرية أي بالفراغات المفتوحة .

$\rho_b$ : الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة أي بوجود الفراغات المغلقة.

$\rho_{th}$ : الكتلة الحجمية النظرية و  $m$ : كتلة العينة و  $V_m$ : حجم العينة.

$V_{PO}$ : حجم الفراغات المفتوحة و  $V_{Pf}$ : حجم الفراغات المغلقة.

والحجم الكلي للعينة يساوي إلى مجموع الحجم السابقة أي أن:  $V_T = V_{PO} + V_{Pf} + V_m$

حيث نجد من العلاقات السابقة أن:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_m + V_{PO} + V_{Pf} = \frac{m}{\rho_a} \\ V_m + V_{Pf} = \frac{m}{\rho_b} \\ V_m = \frac{m}{\rho_{th}} \end{array} \right.$$

ومنه نجد العلاقة التي منها نحسب نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة المئوية:

$$\frac{V_{PO}}{V_T} \% = \left[ \frac{\rho_b - \rho_a}{\rho_b} \right] \times 100\%$$

أما نسبة الفراغات الحجمية المغلقة المئوية فتحسب من العلاقة التالية:

$$\frac{V_{Pf}}{V_T} \% = \frac{(\rho_{th} - \rho_b)\rho_a}{\rho_b \cdot \rho_{th}} \times 100 \%$$

## 6.III. دراسة البنية المجهرية

لمعرفة آليات التليد وطرق نمو الحبيبات قمنا بدراسة مجهرية للعينات الملبدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح حيث قمنا بكسر العينات المراد دراستها ورشها بطبقة من الذهب وذلك لكي تصبح العينات ناقلة وبالتالي يحصل تفاعل بين الحزمة الإلكترونية والمادة المراد دراستها لأن المادة الخزفية مادة عازلة لا تعكس الأشعة، و الجهاز المستعمل من نوع:

(JEOL Scanning electron microscope model JSM 5600 equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS))

## 7.III. مقاومة الضغط

إن اختبار الضغط لا يختلف عن نظيره اختبار الشد، إلا في عكس القوة لتكون ضاغطة بدل أن تكون شادة، ويستخدم هذا الاختبار أساساً للمواد القصيفة ( الخزفيات على سبيل المثال)، والمادة المراد تطبيق عليها اختبار الضغط يجب أن يكون سطحها متوازيان تماماً، إلا أن هذا النوع من الاختبارات لا يكون دقيق، دقة اختبار الشد وهذا لعدة عوامل منها:

- صعوبة تحميل العينة بضغط محوري يتفق ومحور العينة
- عدم الاتزان النسبي لظروف التحميل مقارنة بالشد
- انعدام الانفعال المنتظم بنقص غير منتظم في الطول مع زيادة غير منتظمة في مساحة المقطع على طول العينة، وذلك بسبب الاحتكاك الموجود عند سطح ضغط العينة، ومنع هذا الأخير من الانفعال بزيادة القطر، وهذا على عكس الشد الذي يترتب عليه استطالة العينة على حساب نقص مساحتها ( نقص منتظم على طول العينة).

$$\text{ويتم حساب إجهاد الضغط بالعلاقة التالية: } \sigma_C [MPa] = \frac{F}{A} \left[ \frac{N}{m^2} \right]$$

و في المواد القصيفة التفاضل لا يتطور بل يحدث كسر للعينة، ويسلك منحنى الضغط نهج منحنى الشد حتى حدود المرونة، وبالتالي يمكن تحديد معايير المرونة كما في حالة الشد تماماً. كما يجب أن تكون العينات خالية من العيوب الداخلية والخارجية ، والتي تؤثر سلباً على الخصائص الميكانيكية .

## 8.III. اختبار الانحناء ذو ثلاث نقاط (Flexural Strength)

تجرى اختبارات الانحناء بتطبيق عزم انحناء على القضبان وبالتالي فعينات هذا الاختبار تكون على شكل قضبان بطول محدد تتركز بطرفيها على ركيزتين حرتين لتجنب الاحتكاك وضمان حرية حركة العينة، ثم تحمل العينة في منتصفها بحمل يتزايد حتى نهاية التجربة سواء بكسر العينة أو الاكتفاء بمدى انفعال معين كما هو ممثل في الشكل (1.III)، ويتم حساب إجهاد الانحناء بالعلاقة التالية:

$$\sigma_f [\text{MPa}] = \frac{3FL}{2bh^2}$$

حيث أن:  $F$  هي القوة المطبقة مقاسة بالنيوتن

$L$  طول العينة ( الجزء المحمول على المساند) مقاساً بالميليمتر.

$b$  عرض العينة بالميليمتر

$h$  سمك العينة بالميليمتر.

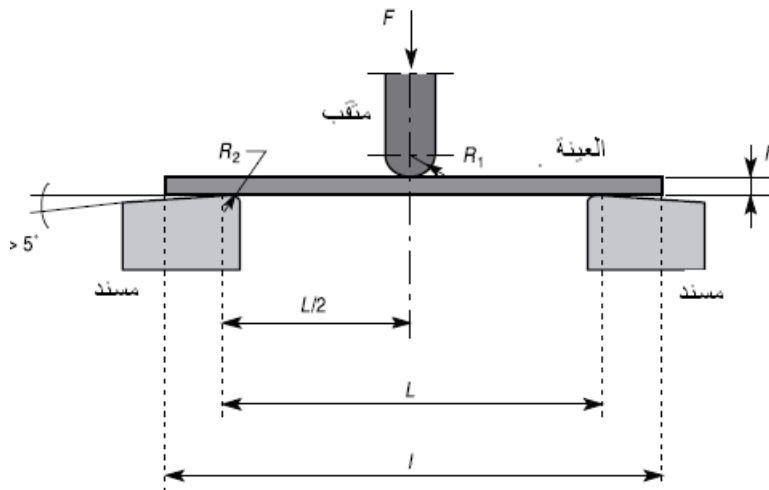
ولحساب معامل الانحناء نقوم بحساب سهم الانحناء  $S_1$  و  $S_2$  الموافقتين لقيمتي تشوه الانحناء  $\epsilon_{f1}$  و  $\epsilon_{f2}$

$$S_i [\text{mm}] = \frac{\epsilon_{fi} L^2}{6h}$$

ومنه نستطيع حساب معامل مرونة الانحناء  $E_f$  باستعمال العلاقة التالية:  $E_f [\text{MPa}] = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\epsilon_{f2} - \epsilon_{f1}}$

حيث يمثل كل من  $\sigma_{f1}$  و  $\sigma_{f2}$  إجهادي الانحناء الموافقين لكل من  $S_1$  و  $S_2$  على التوالي، ولتحقيق

اختبار كل من الضغط والانحناء استعملنا آلة الشد من نوع ( INSTRON )



الشكل (1.III): شكل تخطيطي يبين كيفية تحقيق إجهاد الانحناء ذو ثلاث نقاط

**9.III. قياس الصلادة المجهرية**

لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات المحضرة استعملنا اختبار فيكارس للصلادة وذلك باستخدام جهاز من نوع ZWICK/Roell Indentee وقمنا بتطبيق كتلة ذات قيمة مساوية إلى 500g حيث يتم حساب الصلادة المجهرية من العلاقة التالية:

$$H_V(\text{GPa}) = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

P : هي الحمولة المطبقة وتقاس بالغرام تقلي

d : قطر أثر فيكارس ويقاس بالميكرومتر

والجهاز الموصوف سابقا يعطي لنا قيمة الصلادة المجهرية مباشرة مع الصورة الفوتوغرافية لأثر فيكارس.

**10.III. قياس معامل التمدد الحراري الطولي**

من أجل معرفة درجة حرارة التحولات الطورية للمواد المستعملة بدقة وكذا معامل تمددها الطولي التفاضلي استخدمنا جهاز من نوع (NETZSCH) DIL402C تصل درجة حرارته القصوى إلى 1600°C.

**11.III. أهم الأجهزة المستعملة****أ - الساحق الآلي**

استخدمنا ساحق آلي من نوع (« 6 pulverisette » Monobroyeur planétaire)، تتم عملية السحق بوجود كريات من الزركونيوم أقطارها حوالي 10 mm.

**ب - الفرن**

استعملنا للمعالجات الحرارية فرن من نوع Nabertherm تبلغ درجة حرارته القصوى 1800°C ذو برنامج آلي بحيث أننا نتحكم في سرع التسخين، والسرعة المستعملة في تجاربنا هي 10°C/min.

**ج - جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي**

استخدمنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع (NETZSCH) DIL402C درجة حرارته القصوى حوالي  $1600^{\circ}\text{C}$  وذلك من أجل معرفة التحولات الطورية ودراسة حركية التحولات للمادة المعالجة ، لأن الأشعة السينية لا تعطي كل المعلومات خاصة في حالة تكون الأطوار البلورية ، أما جهاز التمدد الطولي فحساس جدا إلى أي تحول يحدث للمادة ، كما يساعدنا أيضا في فهم ظاهرة التليد انطلاقا من التقلص الذي يحدث للمادة ، كما يعطي لنا أيضا معامل التمدد الطولي لأي مادة تتم دراستها بهذا الجهاز. ويستعمل عادة في هذا الجهاز معيار ، ونحن استعملنا أكسيد الألمنيوم كمعيار .

**د - جهاز حيود الأشعة السينية**

أستعمل هذا الجهاز في التحليل المعدني للمواد الأولية وكذا معرفة المركبات الناتجة عن تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة والجهاز المستخدم من نوع:

(Diffractomètre à rayons X haute résolution MRD, PANalytical (ISM)

مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس  $\text{Cu}(K\alpha)$ ، ويرتكز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون ، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ .

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

$\theta$ : زاوية إنعراج الأشعة

n : رتبة الإنعراج

$d_{hkl}$ : البعد بين المستويات البلورية

$\lambda$ : طول موجة الأشعة السينية

وبواسطة برنامج خاص يحتوي على جميع بطاقات ASTM للمركبات، نتعرف على جميع الأطوار المتشكلة.

**هـ - جهاز قياس حجم الحبيبات**

تم قياس معدل الحجم الحبيبي للمواد الأولية، باستعمال جهاز من نوع (Granulomètre Malvern-Mastersizer-Micro)، و يتم مبدأ قياسه بتحديد معدل الضوء الممتص من قبل المسحوق، أين العينة تكون خاضعة لقوة الطرد المركزي، فالحبيبات ذات الأحجام الكبيرة تحلل بواسطة الجاذبية، أما الأصغر، فنتم بعملية الطرد المركزي.

## و - الميزان

استعملنا ميزان كهر وميكانيكي من نوع KERN ARS 220-4 يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس.

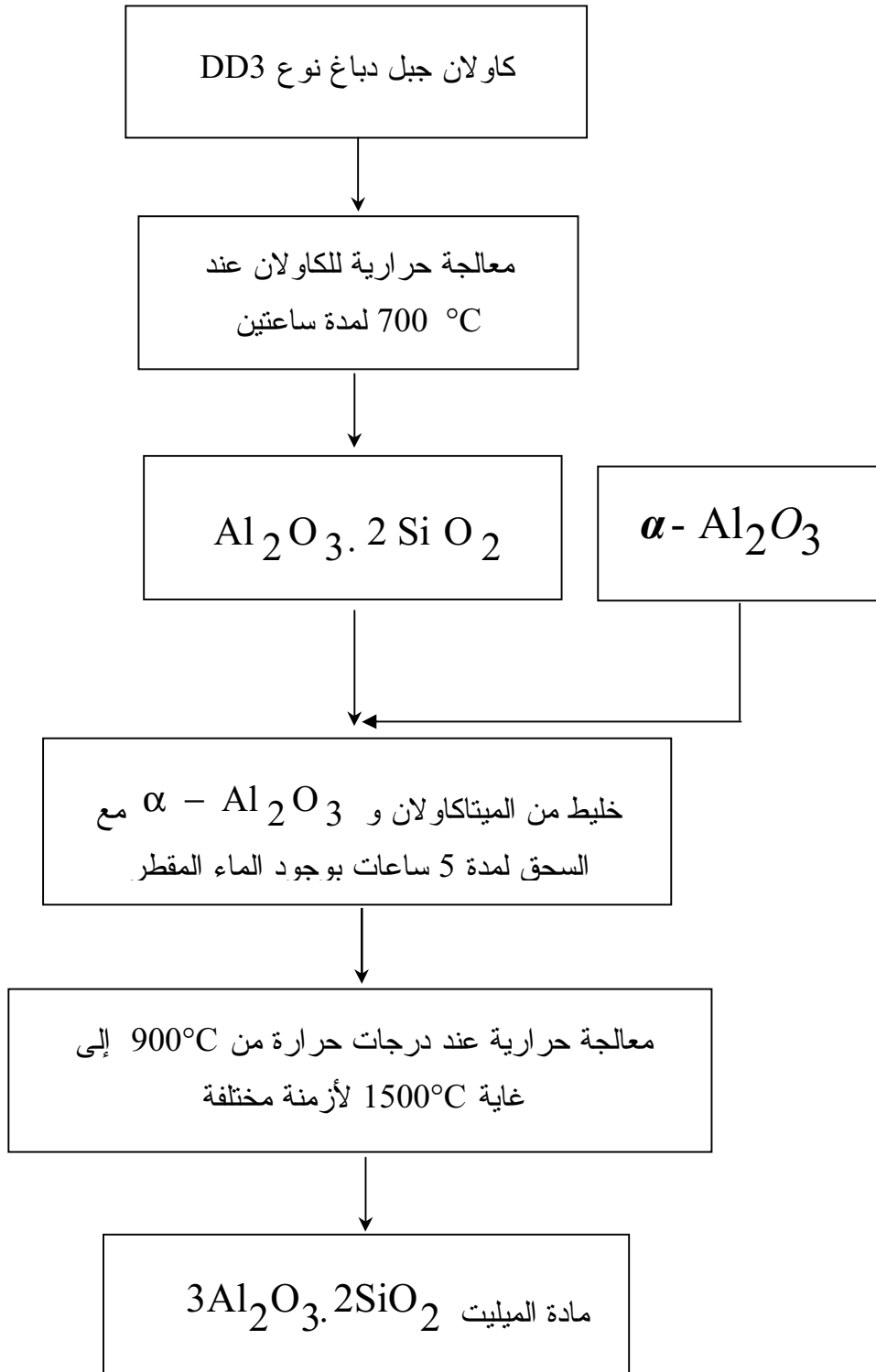
## ز - المجهر الإلكتروني الماسح

استعملنا المجهر الإلكتروني الماسح أثناء تواجدها في الجامعة الإسلامية العالمية بكوالالمبور - ماليزيا، والجهاز من نوع (JEOL Scanning electron microscope model JSM 5600 equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)).

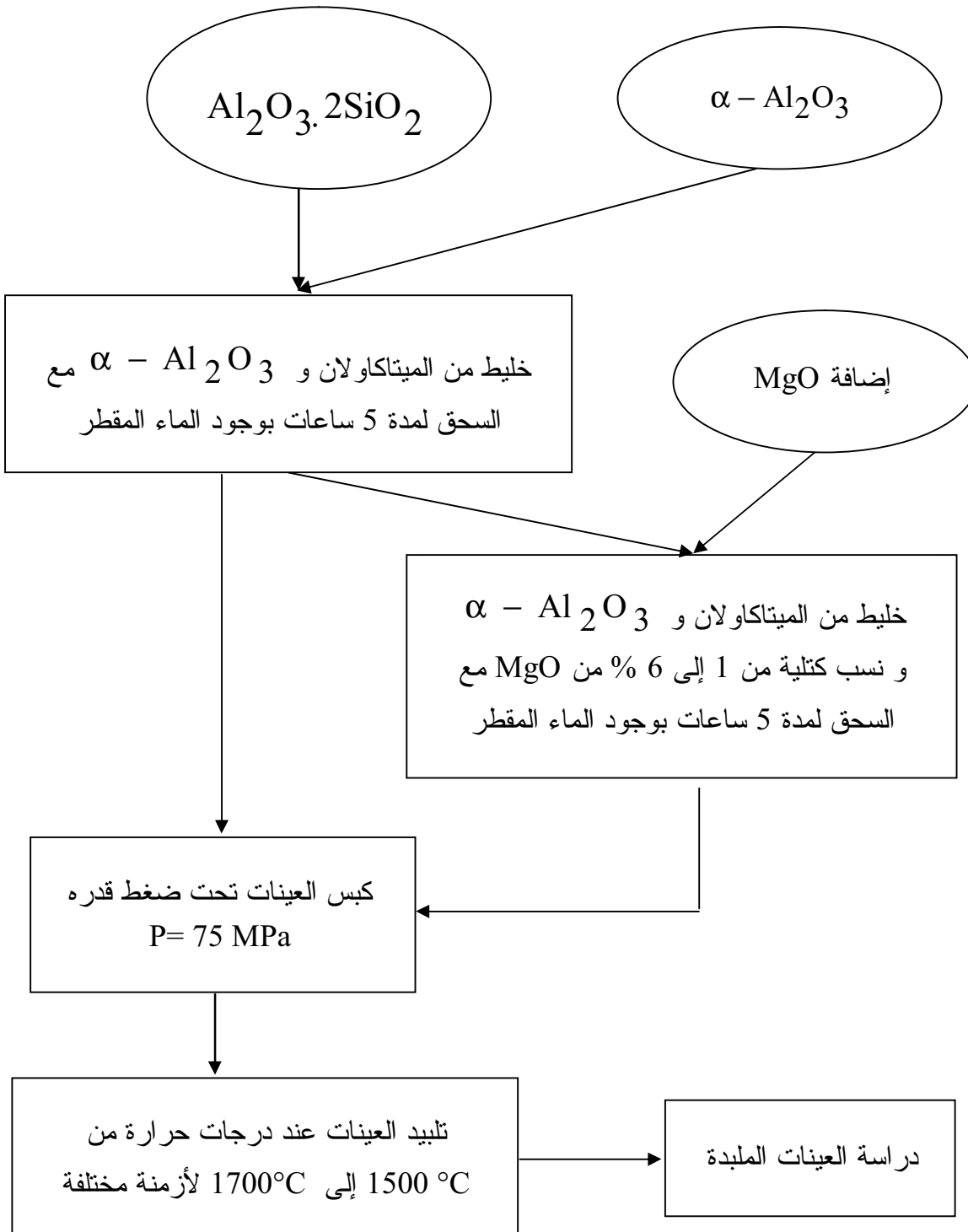
## ي - أجهزة قياس الخواص الميكانيكية

أثناء إجراء اختبار الضغط و اختبار الانحناء ذو ثلاث نقاط، استعملنا جهاز من (INSTRON)، بالجامعة الإسلامية العالمية بكوالالمبور - ماليزيا، أما قياس الصلادة المجهريه فاستعملنا جهاز من نوع (ZWICK/Roell Indentee)، بجامعة المسيلة.





الشكل (III. 1) : مخطط موجز عن عمليات التحضير



الشكل ( III . 2 ) : مخطط موجز عن طرق التلييد

## الفصل الرابع

### النتائج التجريبية و مناقشتها

#### مدخل

قمنا في هذا الفصل بعرض شامل لأهم النتائج المتحصل عليها مع محاولة مناقشة النتائج مناقشة علمية، حيث قسمنا الفصل إلى أربع محاور . ففي المحور الأول قمنا بعرض نتائج تحليل المواد الأولية المستعملة . أما المحور الثاني فقمنا بعرض نتائج تحضير وتليد الميليت ومناقشتها مناقشة علمية، مع الإشارة إلى الأبحاث التي تمت من قبل آخرين . أما المحورين الآخرين فخصصنا للبنية المجهرية وكذا الخصائص الميكانيكية، مع دراسة تأثير أكسيد المغنيزيوم على هذه الخصائص .

# المحور الأول

## تحليل المواد الأولية

## 1.IV. تحليل المواد الأولية

### 1.1.IV. تحضير وتحليل مادة الكاولان

أخذنا كمية كافية من مادة الكاولان وتمت كلسنتها عند درجة حرارة مقدارها  $700^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين وذلك من أجل نزع الماء الداخل في تركيبية مادة الكاولان وكذا المواد العضوية، وبعدها سحقنا الناتج في جهاز سحق آلي من نوع (6 Fritsch) يعمل بكریات مصنوعة من مادة الزركونيوم، حيث أضفنا الماء المقطر لكمية المادة المراد سحقها وكانت الشروط التجريبية المستعملة في السحق هي كالتالي:

- \* إضافة كمية الماء المقطر بنسبة 2 إلى 1 من المادة المراد سحقها (نسبة وزنية).
- \* إضافة كمية المزيج (مسحوق + ماء) بنسبة 1 إلى 10 من كتلة كريات السحق.
- \* سرعة الدوران 250 دورة/ دقيقة.
- \* زمن السحق 05 ساعات.

تمت عملية السحق في درجة حرارة الغرفة، وبعد هذه العملية قمنا بتجفيف المزيج في فرن عند درجة حرارة  $150^{\circ}\text{C}$  لمدة ست ساعات، وبعدها سحقنا المزيج يدويا وتم تحضير كمية كافية من المادة الأولية لاستعمالها في جميع التجارب المنجزة في هذا البحث والحفاظ على شروط تجريبية موحدة.

#### 1.1.1.IV. التحليل الكيميائي

أخذنا كمية من مادة الكاولان، و الكاولان المكلسنة عند  $700^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين وحللناها بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية وذلك من أجل معرفة نسبة كل من  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  وكذا الشوائب المتواجدة بالمادة الأولية فكانت نتائج التحليل كما هي موضحة في الجدولين التاليين:

الجدول (1.1.IV): التحليل الكيميائي للكاولان

| العناصر | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{MnO}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$  | $\text{SO}_3$ | $\text{K}_2\text{O}$    |
|---------|-------------------------|----------------|--------------|-------------------------|---------------|-------------------------|
| wt. %   | 35,50                   | 37,77          | 00,89        | -                       | 00,95         | 00,28                   |
| العناصر | $\text{Co}_3\text{O}_4$ | $\text{NiO}$   | $\text{ZnO}$ | $\text{As}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$  | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| wt. %   | -                       | -              | -            | -                       | 0.80          | -                       |

الجدول (2.1.IV): التركيب الكيميائي للكاولان المكلسنة المحدد بواسطة الفلورة السينية

| العناصر | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | MnO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O               |
|---------|--------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| wt. %   | 44,405                         | 53,05            | 01,54 | 00,027                         | 00,02           | 00,02                          |
| العناصر | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | NiO              | ZnO   | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| wt. %   | 0.13                           | 0.09             | 0.08  | 0.371                          | 0.170           | 0.06                           |

#### 2.1.1.IV. التحليل المعدني

##### 1.2.1.1.IV. التحليل بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي

أخذنا كمية من مادة الكاولان غير المكلسنة والمسحوقة جيدا بواسطة الساحق الآلي وذلك باستعمال نفس الشروط السابقة، وقمنا بصناعة عينات ذات أشكال أسطوانية من أجل استعمالها في جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي، وذلك لمعرفة جميع التحولات التي تحدث لهذا الخام، حيث استخدمنا الشروط التجريبية التالية:

\* القوة المطبقة على العينات هي 01 طن والتي تقابل ضغط مقداره 75 MPa.

\* قطر العينات هو 13 mm وارتفاعها يتراوح بين 15 و 20 mm.

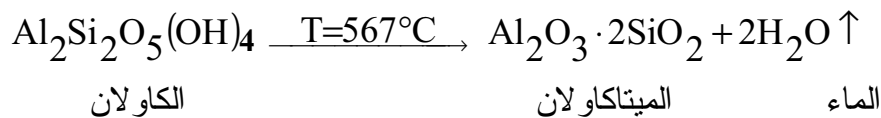
\* درجة الحرارة المستعملة هي 1300 °C.

\* سرعة التسخين 10 °C/min.

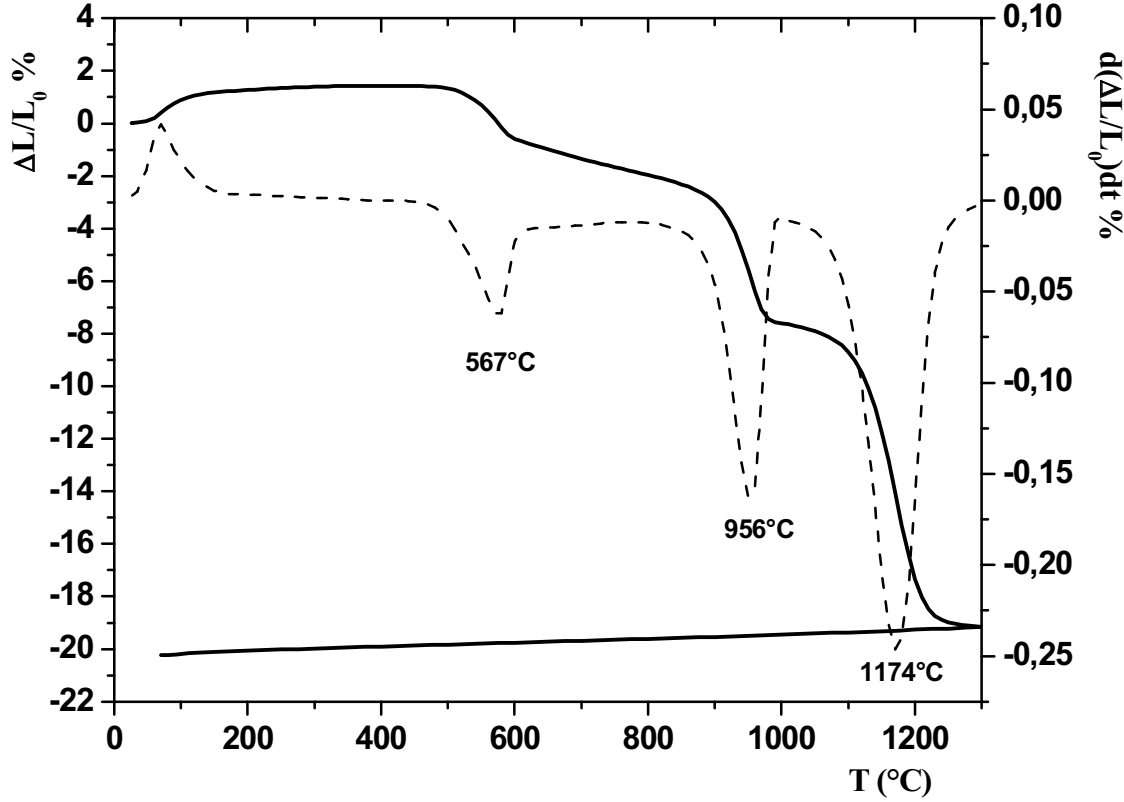
يمثل الشكل (1.1.IV) منحنى التمدد النسبي لمادة الكاولان، حيث نلاحظ من هذا الأخير أنه تحدث عدة تغيرات أو ظواهر أثناء المعالجة الحرارية للكاولان و هي كالتالي:

\* إزالة الماء غير الداخل في تركيب مادة الكاولان ويكون عند درجة حرارة تقارب 100 °C وفي هذه الحالة لا يحدث أي تغير للبنية البلورية للكاولان.

\* بين درجة الحرارة 500 و 600 °C يحدث هناك تحول للمادة وهذا الأخير ناتج عن إزالة الماء الداخل في تركيب الكاولان حيث تتكسر الروابط المشكلة لذلك وتتحول هذه الأخيرة إلى طور آخر يدعى الميتاكاولان وذلك حسب التفاعل الحراري التالي:



إذا الميٹاکاولان طور لا بلوري (ترتيبها ضعيف) نحصل عليه بتسخين خام الكاولان نحو درجة الحرارة  $567^{\circ}\text{C}$ ، وهي ذات بنية بلورية تختلف عن البنية البلورية للكاولان.



الشكل (1.1.IV): منحني التمدد النسبي لمادة الكاولان

\* كما يوجد هناك تحول بين درجتى الحرارة  $950^{\circ}\text{C}$  و  $980^{\circ}\text{C}$ ، ومن المحتمل أن يكون هذا التحول هو تركيبية كيميائية لطور بلوري، إن هذا التحول الأخير والملاحظ عند درجة الحرارة  $956^{\circ}\text{C}$  يمكن أن يكون لثلاث ظواهر مقترحة وهي:

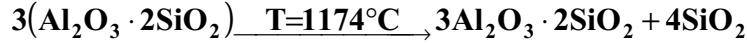
1- تكوين طور ذو بنية سبينال (Al, Si) أو تنوي الميليت.

2- ظهور الالومين ذو الطور  $\gamma$ .

3- ظهور السيليس غير المتبلور في الكاولينيت.

لكن معظم الأبحاث السابقة تقول بأن التحول الواقع في درجة الحرارة المذكورة سابقا هو لطور ذو بنية سبينال (Al, Si) والذي بدوره يتحول إلى ميليت أولي، حيث يبدأ الميليت الأولي في التنوي ابتداءا من درجة الحرارة  $980^{\circ}\text{C}$ .

أما التحول الملاحظ عند  $1174^{\circ}\text{C}$ ، فيدل على التكوّن الكلي للميليت الأولي وذلك حسب التفاعل الكيميائي التالي:



سيليكاً غير متبلورة الميليت

و يبدأ الميليت الأولي في التكوين في درجات حرارة أقل ويتشكل داخل صفائح الكاولينيت، حيث يكون شكله عبارة عن بلورات شرائحية صغيرة.

#### 2.2.1.1.IV. التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية

أخذنا كمية من المسحوق السابق وحللناه بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، فبين لنا التحليل أن المسحوق يحتوي على طور واحد وهو مادة الكاولان كما هو موضح في الشكل (2.1.IV.أ)، حيث تمت المقارنة بالاستعانة ببطاقات PDF الخاصة بجميع المركبات حيث تبين أن هناك طور واحد واضح جداً هو الكاولان، كما يحتمل أيضاً وجود طور آخر وهو الكوارتز ولكن بكميات قليلة، حيث لم يظهر واضحاً في طيف الانعراج.

كما قمنا أيضاً بتحليل المسحوق المكلسن عند درجة الحرارة  $700^{\circ}\text{C}$  لمد ساعتين كما هو موضح بالشكل (2.1.IV.ب)، حيث نرى أن بنية الكاولان قد تحطمت وظهر طيف بشكل غير بلوري والذي يعود لليمتاكاولينيت.

#### 3.1.1.IV. التحليل الفيزيائي

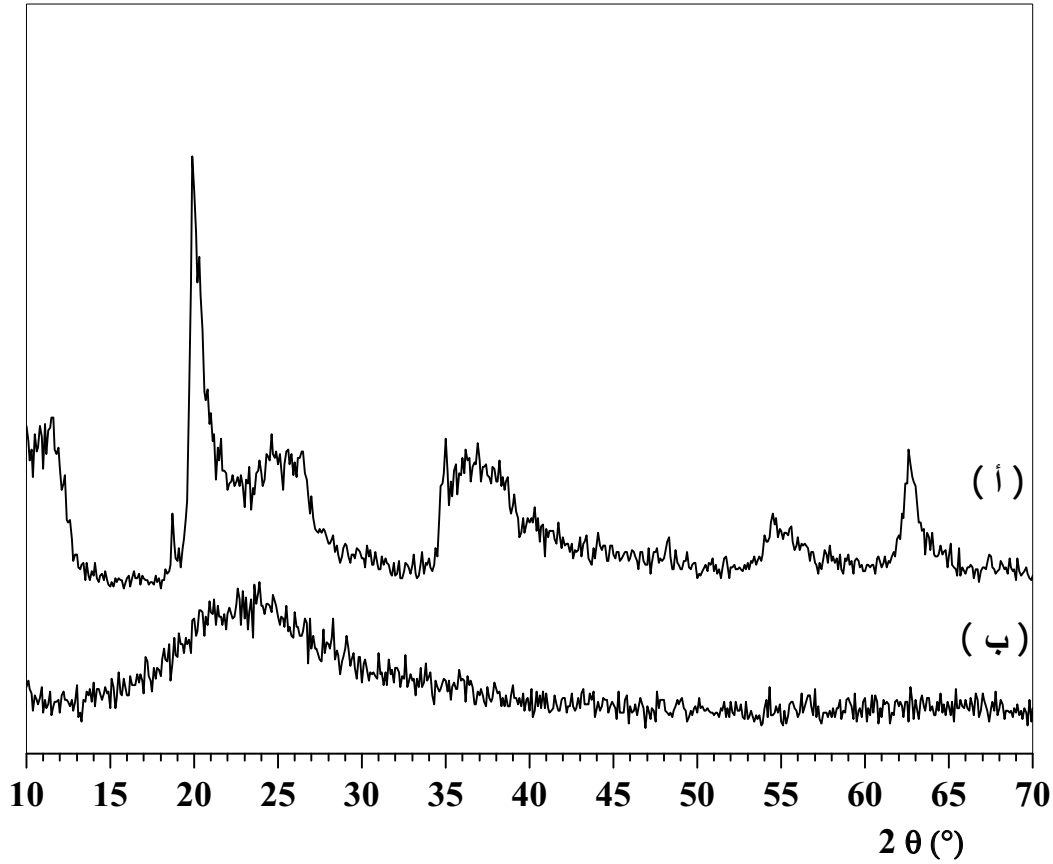
##### 1.3.1.1.IV. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

قمنا بأخذ كمية من مسحوق الكاولان المكلسنة ووضعناها في محلول الأسيتون، ثم أخذنا قطرة من الخليط ووضعناها على حامل ثم جففنا المزيج (أي القطرة التي تحتوي على كمية من الكاولان المكلسنة)، ثم رششنا المنطقة المحتوية على المسحوق بطبقة من الذهب بطريقة البلازما، ثم فحصنا المادة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح فكانت النتائج كما هي موضحة بالشكل (3.1.IV)، حيث نلاحظ من هذا الأخير أن البنية المورفولوجية للكاولان المكلسنة ذات أشكال هندسية غير منتظمة أي أنها تتميز بتبلور ضعيف وهذا ما يوافق طيف الانعراج الذي اظهر لنا طيف لبنية غير متبلورة أو ضعيفة التبلور.

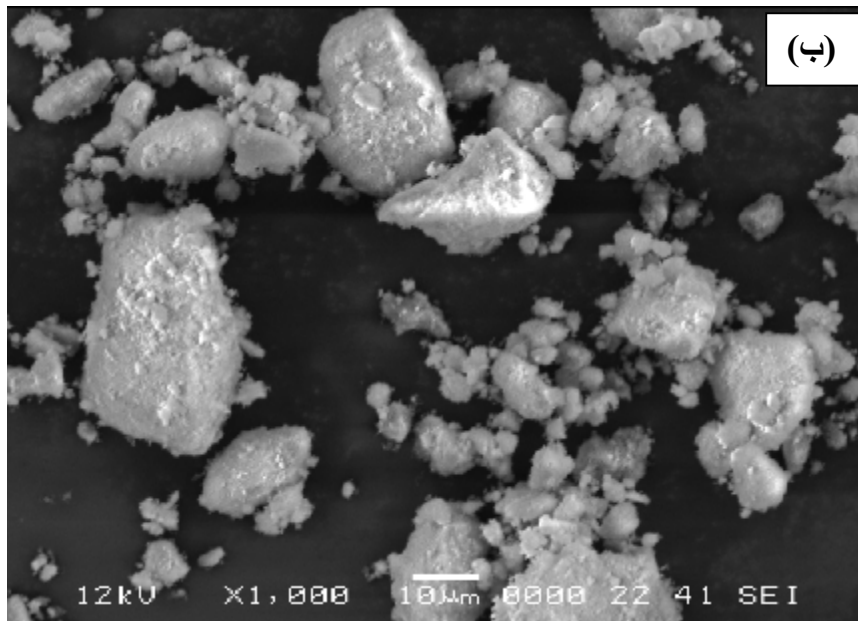
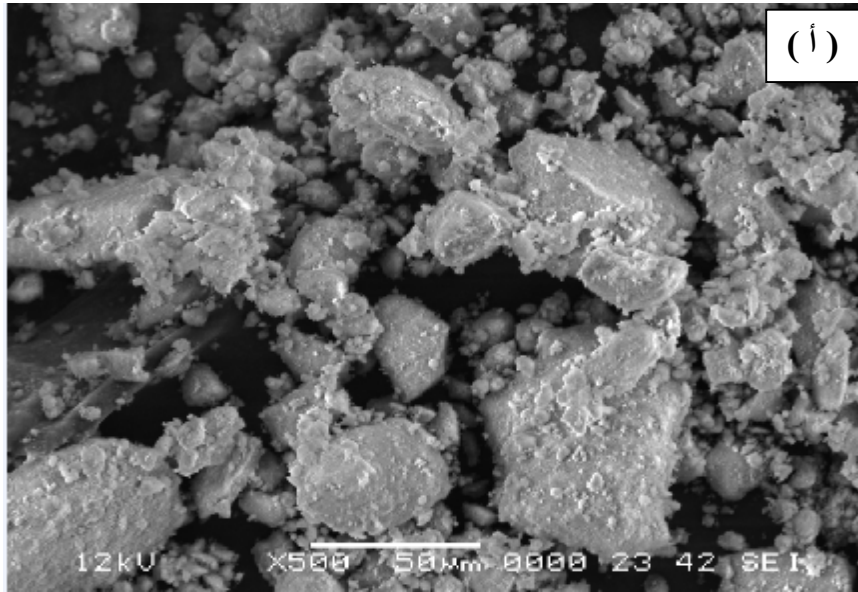


## 2.3.1.1.IV. قياس حجم الحبيبات باستخدام الليزر (granulométrie LASER)

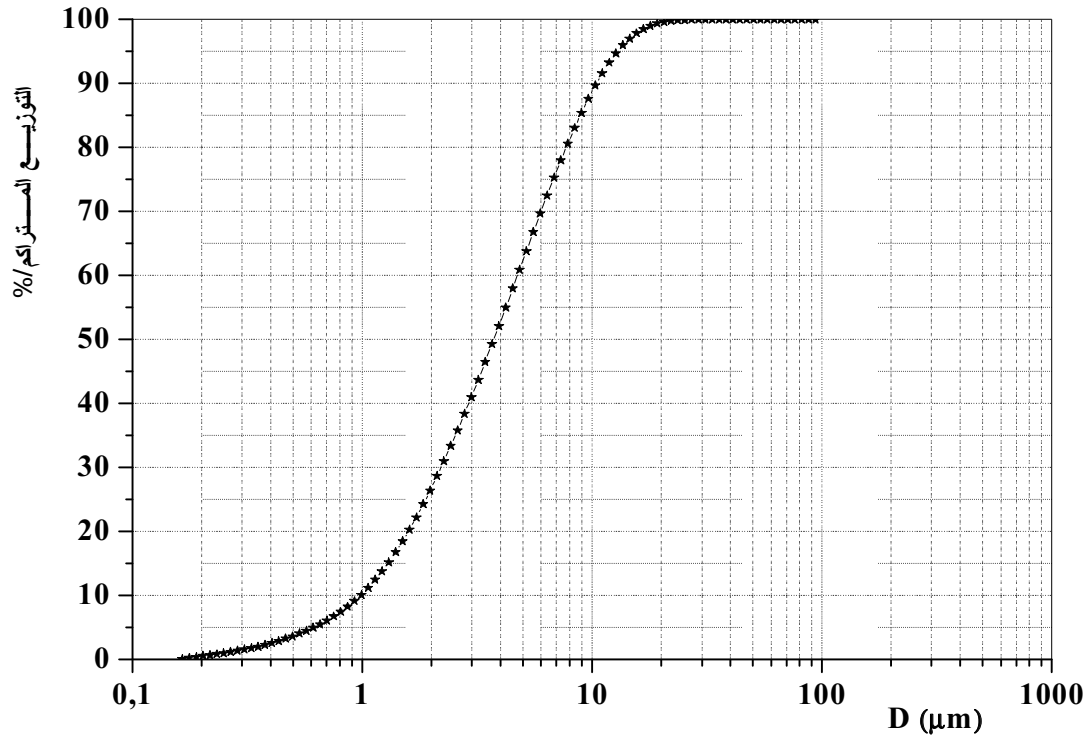
نلاحظ من منحنى القياس الحجمي لحبيبات الكاولان الموضح في الشكلين (4.1.IV) و (5.1.IV)، أن هناك نوع واحد من التوزيع، وأغلبية الحبيبات المكونة للمادة ذات أقطار تقارب  $4,5 \mu\text{m}$ ، إذاً هو توزيع حبيبي ذو نمط واحد، حيث القطر المتوسط  $D_{50}$  مساوياً بالتقريب  $3 \mu\text{m}$ .



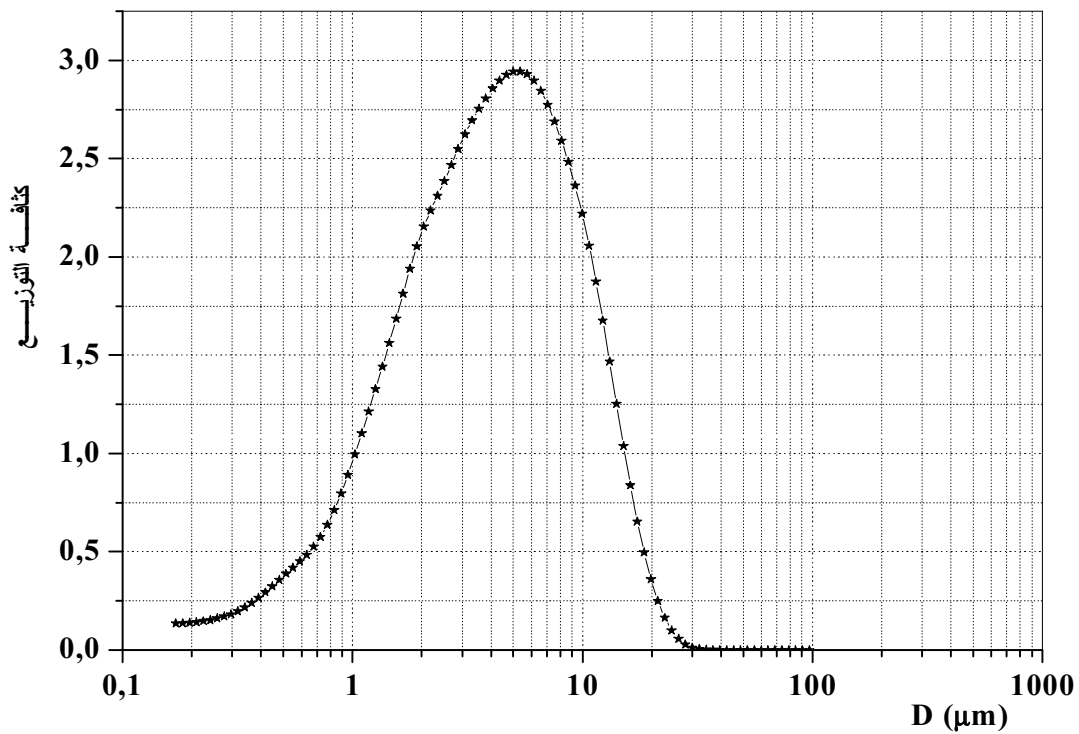
الشكل (2.1.IV): مخطط طيف الانعراج لمادة الكاولان ( أ ) والكاولان المكلسنة (ب).



الشكل (3.1.IV): البنية المورفولوجية للكاولان المكلسنة عند  $700^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين، تكبير 500 (أ) و 1000 (ب).



الشكل (4.1.IV): القياس الحجمي لحبيبات الكاولان - التوزيع المتراكم -



الشكل (5.1.IV) : القياس الحجمي لحبيبات الكاولان - كثافة التوزيع -

2.1.IV. تحليل أكسيد الألمنيوم المخبري  $Al_2O_3$ 

قمنا بتحليل كمية من  $Al_2O_3$  المخبري بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما هو موضح بالشكل (06.IV)، حيث بينت لنا النتائج أن جميع الخطوط الموجودة على الطيف تابعة لأكسيد الألمنيوم ذو الطور  $\alpha$  ( $\alpha-Al_2O_3$ )، وإسمه المعدني الكروندوم والذي يوافق البطاقة رقم (00-010-0173)، وهو يملك بنية بلورية عبارة عن موشور سداسي (Rhomboédrique) أبعاد وزوايا خليتها الأولية هي:

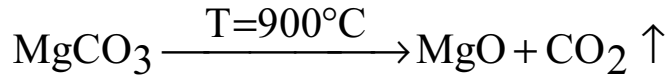
$$c=12,991 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad b = a = 4,758 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 120^\circ \quad \text{و} \quad \beta = \alpha = 90^\circ$$

كما قمنا أيضا بمعرفة الشكل المورفولوجي لمسحوق الألومينا بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، كما هو موضح بالشكل (7.1.IV)، حيث يبين هذا الأخير أن الشكل المورفولوجي لمسحوق الألومينا عبارة عن تجمعات لحبيبات كروية الشكل تقريبا ومنتظمة إلا أن هذه التجمعات تحتوي على مجموعة كبيرة جداً من الحبيبات وهي ملتصقة ببعضها البعض.

3.1.IV. تحضير و تحليل أكسيد المغنيزيوم  $MgO$ 

لتحضير أكسيد المغنيزيوم قمنا بكلسنة كربونات المغنيزيوم عند درجة الحرارة  $900^\circ C$  لمدة ساعتين وذلك حسب التفاعل الحراري التالي:

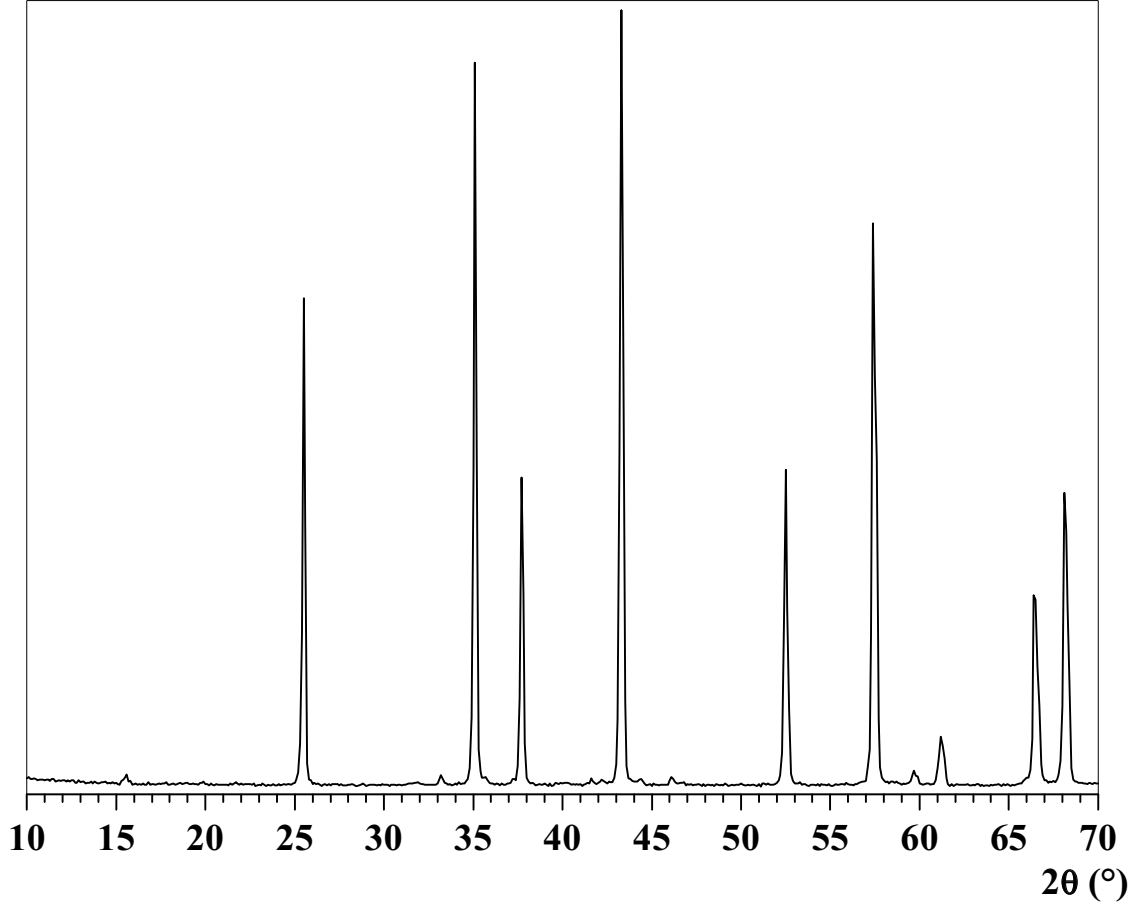


وللتأكد من أن التفاعل قد انتهى كليةً قمنا بتحليل الناتج بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية و مقارنته بالمادة الخام أي  $MgCO_3$  كما في الشكل (8.1.IV)، حيث يبين لنا الشكل (8.1.IV) أن جميع الخطوط الظاهرة هي لطور وحيد مما يدل على أن التفاعل قد انتهى و  $CO_2$  قد تبخر ولم يبق سوى أكسيد المغنيزيوم والذي تمت معرفته بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر، فإسمه المعدني بريكلاز والذي يوافق البطاقة رقم (00-004-0829)، وهو يملك بنية بلورية مكعبة أبعاد خليتها الأولية هي:

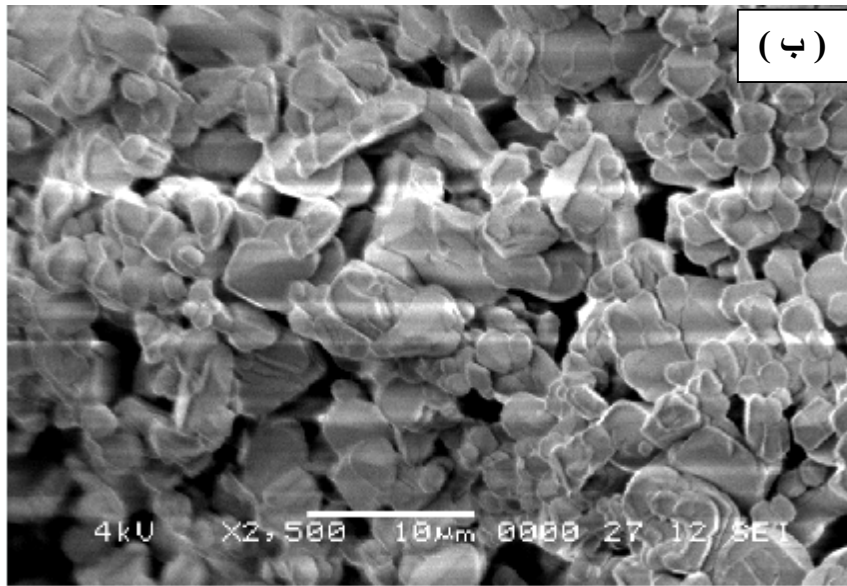
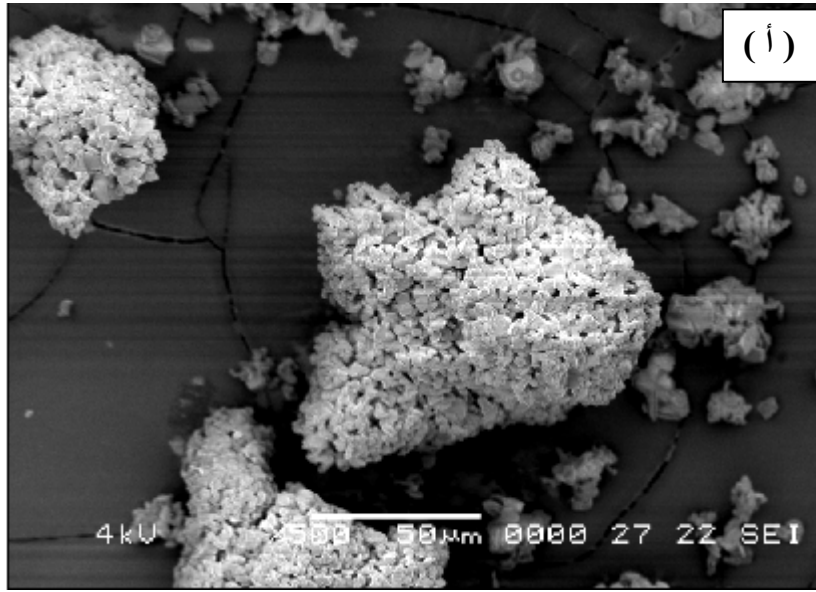
$$a = b = c = 4,2130 \text{ \AA}$$

ومن اجل معرفة الشكل المورفولوجي للناتج قمنا بتحليل كمية منه بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح كما يبينه الشكل (9.1.IV)، حيث نلاحظ أن حجم حبيبات أكسيد المغنيزيوم صغير جداً وذات

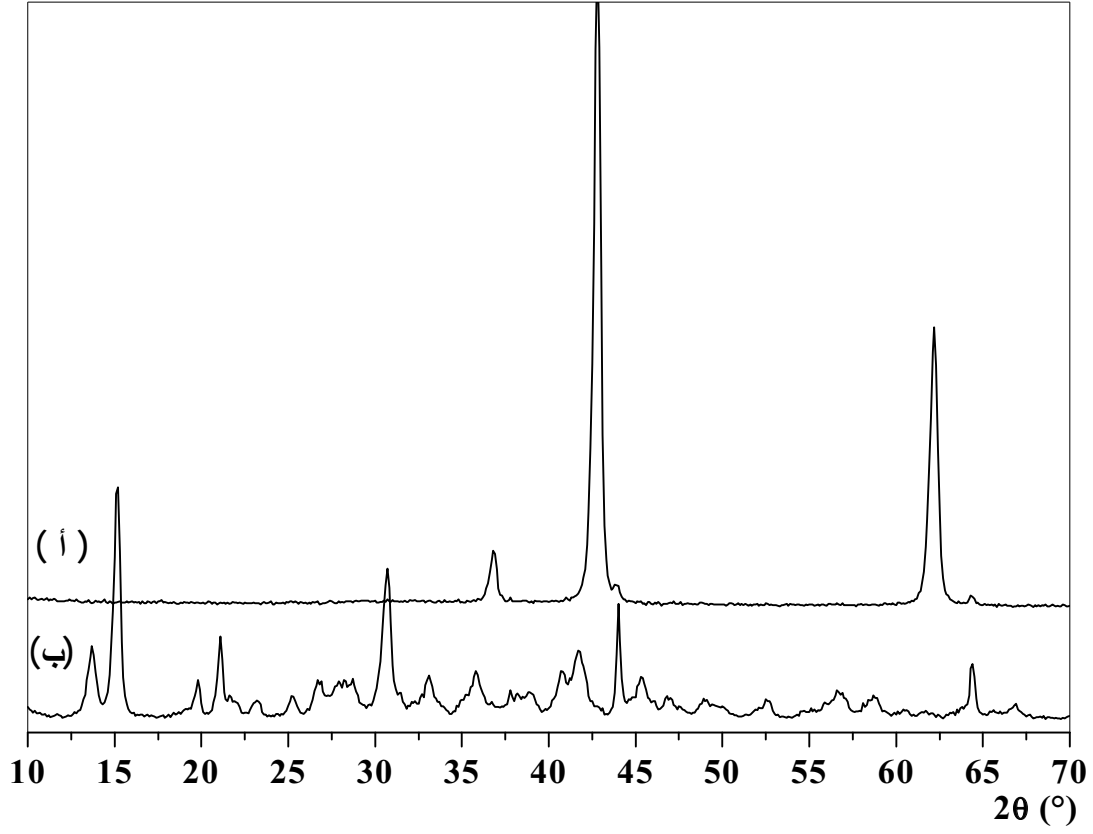
أشكال هندسية غير منتظمة، وكذلك هي عبارة عن تجمعات لمجموعة كبيرة من الحبيبات المتصقة مع بعضها البعض.



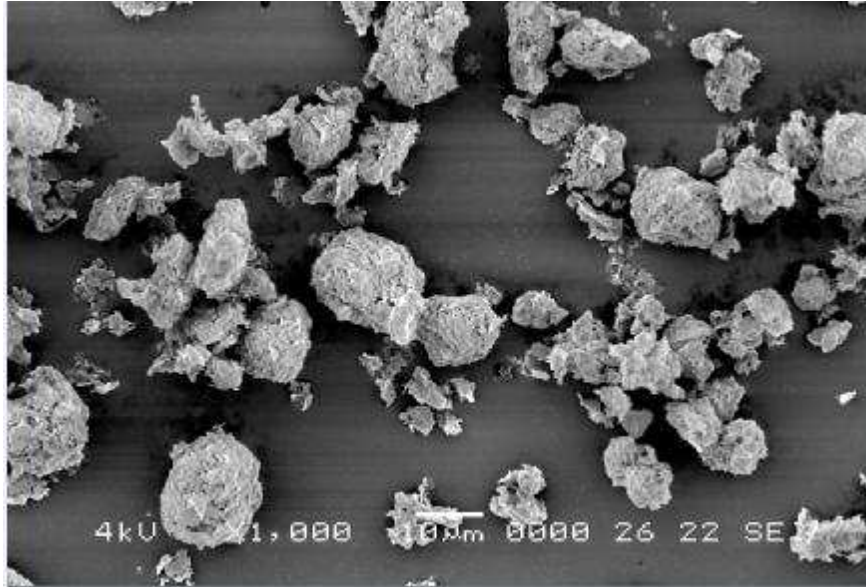
الشكل (6.1.IV): مخطط طيف الانعراج لأكسيد الألومينيوم



الشكل (7.1.IV): البنية المورفولوجية للألومينا، تكبير 500 (أ) و 2500 (ب).



الشكل (8.1.IV): مخطط طيف الانعراج لأكسيد المغنيزيوم (أ) و  $MgCO_3$  (ب)



الشكل (9.1.IV): البنية المورفولوجية لأكسيد المغنيزيوم

## المحور الثاني

### تحضير و تليد الميليت



## 2.IV. تحضير وتليد الميليت

## 1.2.IV. تحضير الميليت

بعدما حضرنا المسحوق الذي هو عبارة عن الكاولان المكلسنة مضافاً إليها أكسيد الألمنيوم المخبري، وهذا حسب الصيغة الستوكيومترية لمادة الميليت المراد تحضيرها، فعالجنا هذه المساحيق في مجال حراري بين  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين، وذلك باستعمال جهاز التمدد الطولي التفاضلي الذي بين لنا جميع التحولات التي تحدث للمسحوق المعالج في مختلف درجات الحرارة المذكورة آنفاً، ثم قمنا بمعرفة كل تحول حدث أثناء المعالجة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.

## 1.1.2.IV. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي

أخذنا المسحوق السابق وعالجناه في درجات حرارة مختلفة كما يوضحه الشكل (1.2.IV)، وكذلك مقارنة ذلك بمادة الكاولان، فتحصلنا على النتائج التالية:

- نلاحظ هناك تحولا بين درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  و  $980^{\circ}\text{C}$
- ثاني تحول يحدث بين  $1100^{\circ}\text{C}$  و  $1250^{\circ}\text{C}$ .
- ثالث تحول يحدث فوق درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$ .

كما نلاحظ أيضاً أنّ النقص للمسحوق كاولان + ألومينا يكون أقل مقارنةً بمسحوق الكاولان لوحده، هذا مما يبين أن مسحوق الكاولان حدث له تكاثف كلي، أما مسحوق الكاولان + الألومينا لم يحدث تكاثف كلي، لأن التفاعل لم ينتهي كليةً.

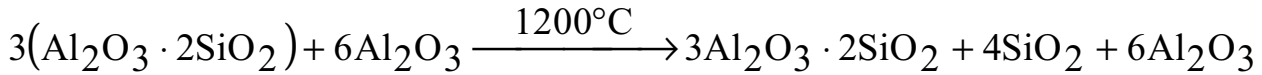
## 2.1.2.IV. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

بعد المعالجة الحرارية للعينات المذكورة سابقاً، قمنا بتحليل هذه العينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (2.2.IV)، حيث لاحظنا مايلي:

\* عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  نرى أن خطوط أكسيد الألمنيوم واضحة جداً ولم يحدث لها أي تفاعل يذكر، أما الباقي فهو لمادة الميتاكااولان والتي تتميز ببنية غير بلورية، لكن بربط هذه الملاحظات بالتحول المشاهد في منحنى التمدد الطولي التفاضلي، يمكن أن نقول أن هذا التحول سببه هو تشكل طور سبينال (Al, Si) الذي بدوره يؤدي إلى تكوين الميليت الأولي، والذي تبدأ نوياته بالتشكل داخل صفائح الميتاكااولان، ويبدأ في الظهور بين درجتي الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1100^{\circ}\text{C}$ .

\* أما في درجة الحرارة  $1100^{\circ}\text{C}$  نلاحظ ظهور خطوط الميليت الأولي بشكل واضح مع بقاء شدة خطوط أكسيد الألمنيوم كما هي بدون تغيير مما يدل على أن هذا الأخير لم يدخل في أي تفاعل يُذكر، كما أن السيليكا الحرة لم تظهر في مخطط الانعراج مما يدل على أنها في طور غير بلوري.

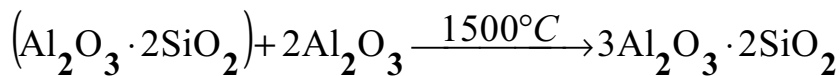
\* وفي المجال الحراري بين  $1100^{\circ}\text{C}$  و  $1200^{\circ}\text{C}$  يظهر نبض آخر، ويكون واضحاً في درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$ ، وبالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر استطعنا معرفة هذا الطور والذي هو أكسيد السيلكون ذو الطور كريستوباليت و الذي ينتج من المعالجة الحرارية للمسحوق السابق حسب معادلة التفاعل التالية:



وتتزايد شدة خطوط الكريستوباليت عند درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$ ، لكن في هذه الدرجة تبقى شدة خطوط أكسيد الألمنيوم بدون تغيير، أما نبضات الميليت الأولي فتزداد في الظهور.

\* أما عند درجة الحرارة  $1400^{\circ}\text{C}$  فيحدث اختفاء لخطوط طور الكريستوباليت وكذلك نقصان في شدة خطوط أكسيد الألمنيوم المضاف إلى الكاولان المكلسنة، مما يبين أن الميليت الأولي قد اكتمل تكوينه تقريباً في المجال الحراري بين  $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$  وهذا ما يتوافق مع تغيرات منحنى التمدد الطولي التفاضلي، أما بداية تكوين الميليت الثانوي فيكون فوق درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  وهذا ما يفسره تناقص خطوط كل من الكريستوباليت وأكسيد الألمنيوم واللذان يدخلان أساساً في تكوين الميليت الثانوي، وما يعزز ذلك أيضاً زيادة شدة خطوط الميليت.

\* وعند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  نلاحظ اختفاء كلي لخطوط الكريستوباليت مع بقاء جزء ضئيل جداً من أكسيد الألمنيوم، وبالتالي نستطيع القول أن التفاعل قد تم وتحول كل من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  إلى ميليت ثانوي حسب التفاعل التالي:



وبالرجوع إلى منحنى التمدد الطولي التفاضلي نرى فعلاً أن التفاعل انتهى وبدأ المسحوق يتجه نحو عملية التكاثف.

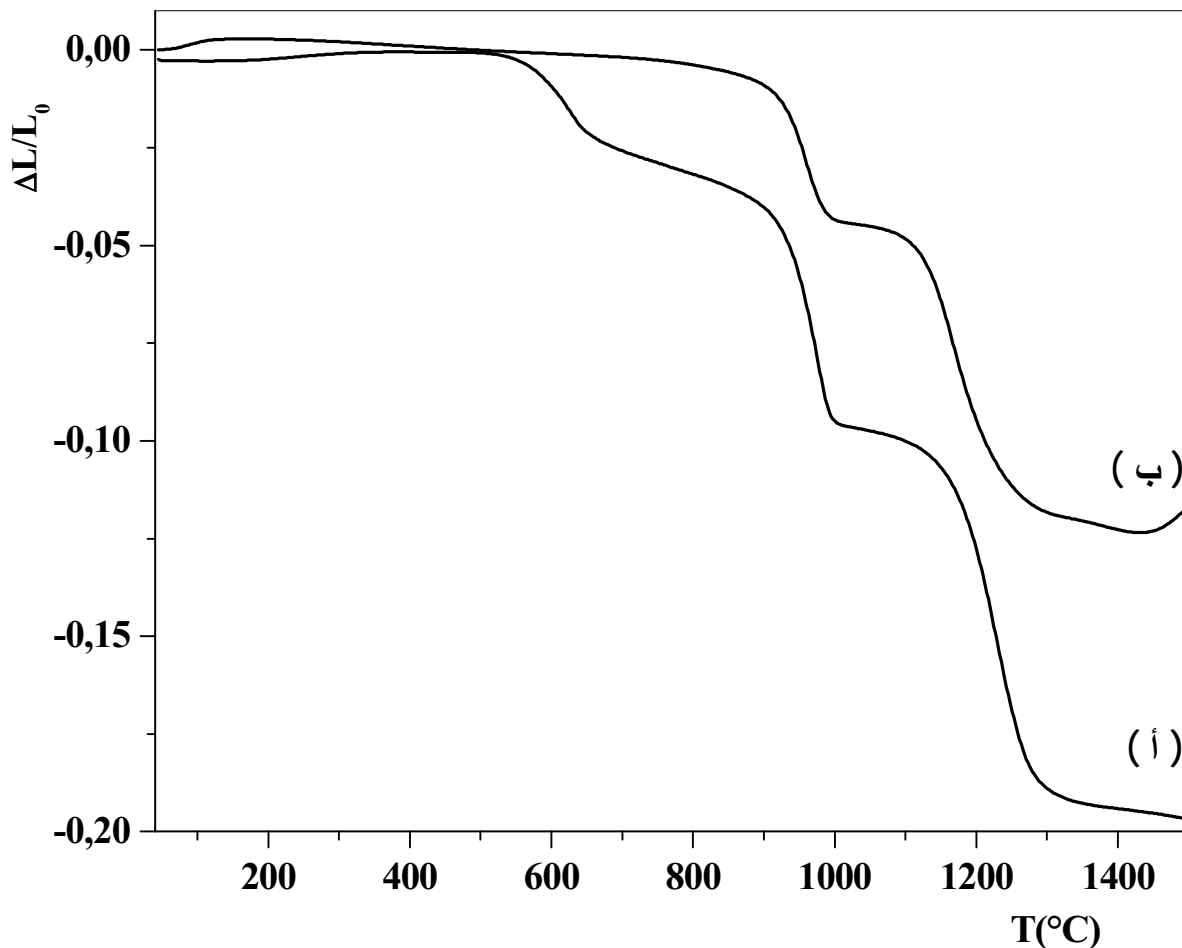
\* ومن أجل إنهاء التفاعل كلياً قمنا بمعالجة المسحوق في نفس الدرجة أي  $1500^{\circ}\text{C}$  مع أزمنة مختلفة من ساعتين إلى ست ساعات كما هو مبين في الشكل (3.2.IV)، حيث لاحظنا اختفاء كلي لكل

من خطوط الكريستوباليت وأكسيد الألمنيوم وهذا عند المعالجة لمدة 4 و 6 ساعات، مما يبين أن التفاعل ينتهي حقيقة عند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  ولمجال زمني محصور بين 2 و 4 ساعات لإعطاء

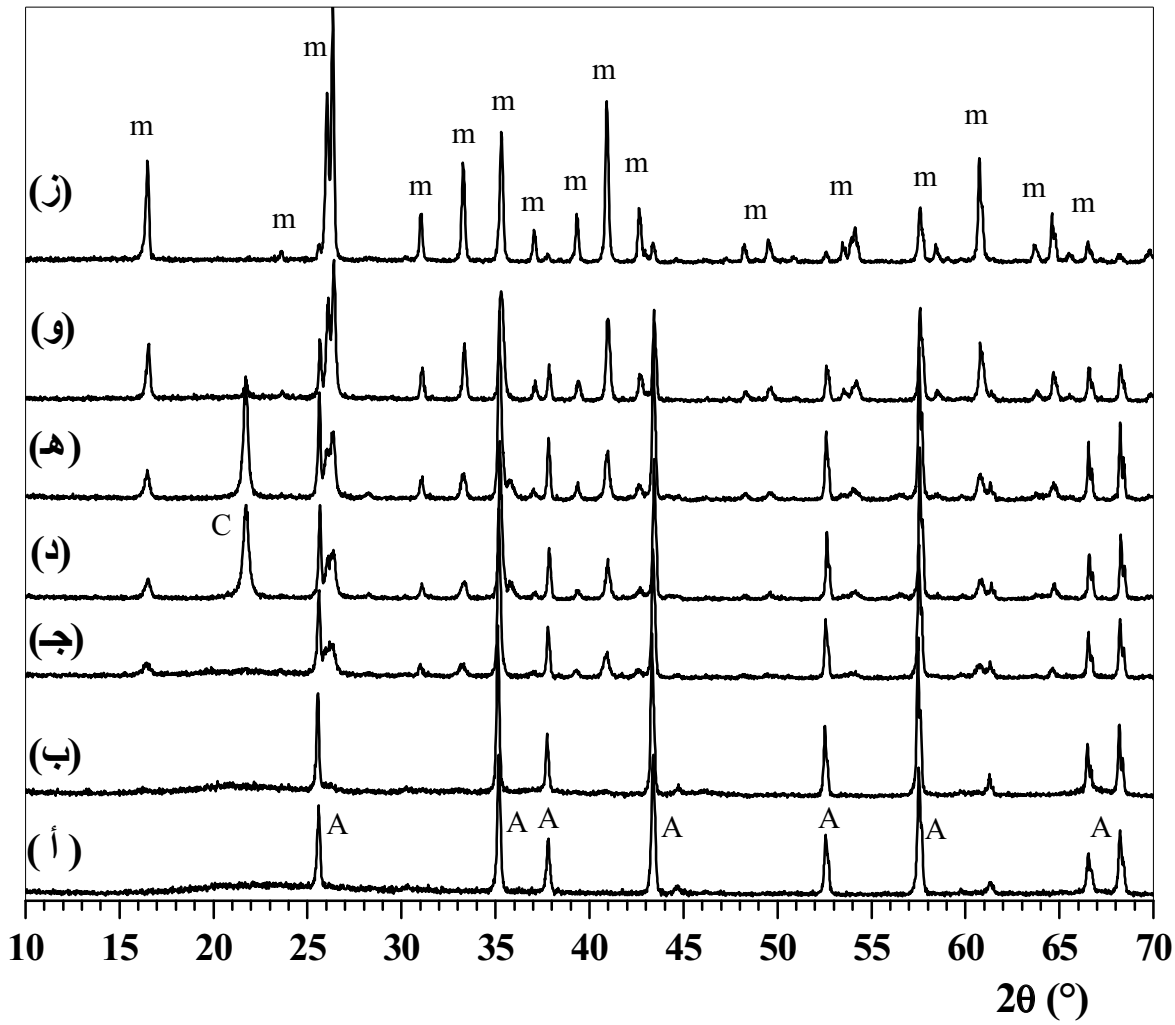
طور واحد هو الميليت ذو الصيغة الكيميائية التالية:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

إذا فالميليت الثانوي يتشكل في درجات الحرارة العالية وبنيته أيضاً شرايحية إلا أنه يختلف عن الأولي في الشكل المورفولوجي وكذا في حجم البلورات، حيث لا نستطيع التفريق بين البنيتين بواسطة حيود الأشعة السينية، لكن بإمكاننا التفريق بينهم بواسطة البنية المجهرية المأخوذة لهما بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح.

وفي الأخير نستطيع القول أننا حصلنا على مادة الميليت انطلاقاً من الكاولينيت مضافاً إليها أكسيد الألمنيوم المخبري في درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة زمنية محصورة بين ساعتين وأربع ساعات وهي في نظرنا نتيجة إيجابية.

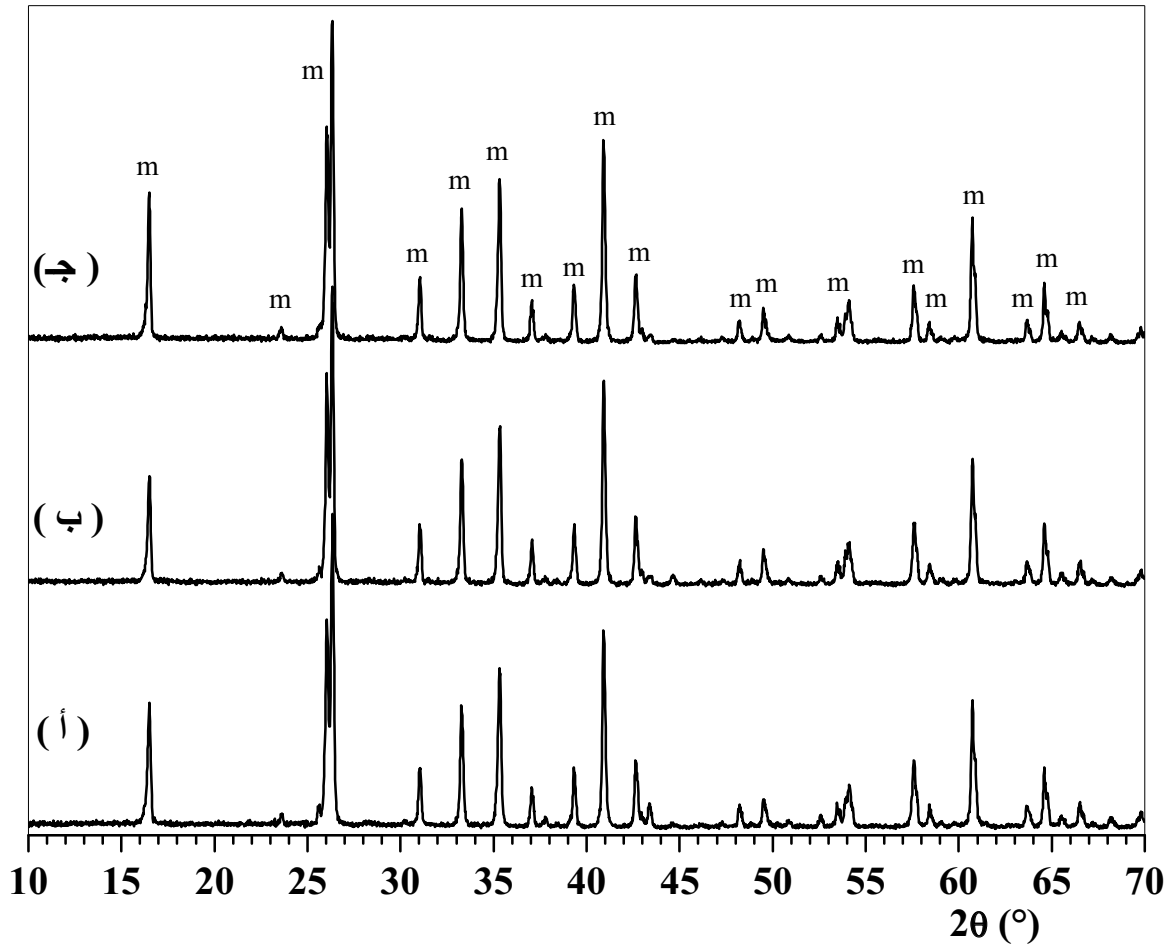


الشكل (1.2.IV): منحنى التمدد الطولي التفاضلي لمادة الكاولان (أ)، كاولان - ألومينا (ب).

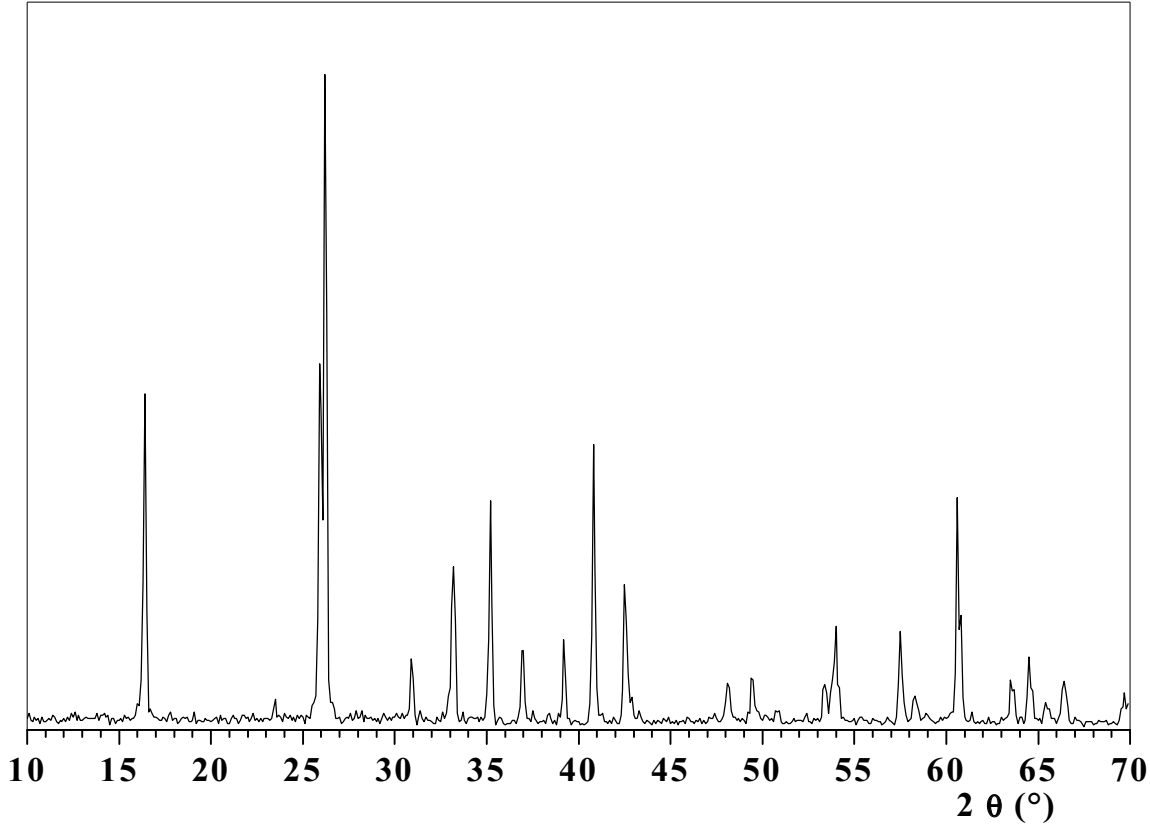


الشكل (2.2.IV): مخطط طيف الانعراج لخليط كاولان - ألومينا المعالجة حراريا عند  $900^{\circ}\text{C}$  (أ) و  $1000^{\circ}\text{C}$  (ب) و  $1100^{\circ}\text{C}$  (ج) و  $1200^{\circ}\text{C}$  (د) و  $1300^{\circ}\text{C}$  (هـ) و  $1400^{\circ}\text{C}$  (و) و  $1500^{\circ}\text{C}$  (ز)، لمدة ساعتين.

حيث كل من m و C و A هم على الترتيب: الميليت، الكريستوباليت و الالومينا.



الشكل (3.2.IV): مخطط طيف الانعراج لخليط كاولان - ألومينا المعالجة حراريا عند  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة 2h (أ) و 4h (ب) و 6h (ج). حيث m هي: الميليت.



الشكل (4.2.IV): مخطط طيف الانعراج لخليط كاولان - ألومينا المعالجة حراريا عند  $1550^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

#### 2.2.IV. تلييد الميليت

أخذنا كميات متساوية تقريبا من مسحوق الكاولان - الألومينا، وكذا الكاولان - ألومينا مضافاً إليها نسب وزنية من أكسيد المغنيزيوم و كبسناها تحت ضغط مقداره  $P=75\text{ MPa}$  لنستخرج بعد ذلك عينات على شكل اسطواني قطرها  $2R=13\text{mm}$ ، وذات كتل متقاربة. إن استعمالنا للضغط المذكور آنفا لم يكن صدفة، بل بعد عدة تجارب للضغط المناسب لأكبر نسبة تلييد، فعينات الكاولان - ألومينا تستطيع أن تتحمل ضغطا يفوق  $200\text{ MPa}$  لكن عند تلييد العينات تظهر بها تشققات داخلية، كما أنه لا يوجد فرق في نسبة التلييد للعينات المضغوطة بضغط ينتمي إلى المجال  $75\text{ MPa} < P < 200\text{ MPa}$  لهذا استعمالنا للضغط  $P=75\text{MPa}$  لتجنب المشاكل السابقة ولتجنب الأخطاء التجريبية الممكنة تم أخذ ثلاث عينات لكل تجربة، حيث قمنا بتلييد العينات في درجات محصورة بين  $1500^{\circ}\text{C}$  و  $1700^{\circ}\text{C}$  لأزمنة مختلفة، ثم قمنا بحساب الكتلة الحجمية

للعينات ومقارنتها بالكتلة الحجمية النظرية لمعرفة نسبة التليد وكذا حساب كل من نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة والمغلقة، والكتلة الحجمية النظرية للمساحيق ملخصة في الجدول رقم (1.2.IV)، حيث قمنا باستعمال الترميز التالي  $Mx$ ، حيث يدل الحرف  $M$  على اسم العينة و  $x$  تدل على نسبة  $MgO$  المضافة للعينة (نسبة وزنية).

الجدول رقم الشكل (1.2.IV): يبين الكتلة الحجمية النظرية للمساحيق

| الكتلة الحجمية النظرية<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | MgO % وزناً | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % وزناً | كاولان % وزناً | العينة |
|------------------------------------------------|-------------|----------------------------------------|----------------|--------|
| 03,1600                                        | 00          | 47,88                                  | 52,12          | M0     |
| 03,1642                                        | 01          | 47,40                                  | 51,60          | M1     |
| 03,1684                                        | 02          | 46,93                                  | 51,07          | M2     |
| 03,1726                                        | 03          | 46,45                                  | 50,55          | M3     |
| 03,1768                                        | 04          | 45,97                                  | 50,03          | M4     |
| 03,1810                                        | 05          | 45,50                                  | 49,50          | M5     |
| 03,1852                                        | 06          | 45,02                                  | 48,98          | M6     |

#### 1.2.2.IV. التليد بدون إضافات

#### 1.1.2.2.IV. دراسة تأثير درجة الحرارة على التليد

بدأنا في عمليات التليد من درجة الحرارة  $1500^{\circ}C$  وهي درجة الحرارة الكاملة لإنهاء التفاعل وتحول كل المسحوق إلى مادة الميليت، ومن هذه الدرجة يبدأ الميليت في عملية التكاثر وهذا من أجل الوصول إلى كتلة حجمية تقارب الكتلة الحجمية النظرية لمادة الميليت أي الوصول إلى نسب تليد عالية.

نرى أثناء ملاحظتنا للشكلين (5.2.IV) و (6.2.IV)، أنّ الكتلة الحجمية للعينة M0 تزداد بارتفاع درجة الحرارة لجميع أزمنة التليد، حيث تحصلنا على أعلى كتلة حجمية عند درجة الحرارة  $1700^{\circ}C$  لمدة 8 ساعات و تقدر بـ  $2,998 \text{ g/cm}^3$  و إذا قورنت بالنتيجة المتحصل عليها عند  $1500^{\circ}C$  لنفس الزمن وهي  $2,88 \text{ g/cm}^3$  أي أن هناك زيادة في الكتلة الحجمية بمقدار  $0,1189 \text{ g/cm}^3$  وهي نتيجة ضئيلة إذا ما قورنت بالطاقة المستعملة بين ( $1700^{\circ}C-1500^{\circ}C$ )

لمدة 8 ساعات. ونستطيع قراءة نتائج عمليات التلييد للعينه M0 لمختلف درجات الحرارة (الجدول (2.2.IV))، حيث نرى أن نسبة التلييد تتزايد بارتفاع درجات الحرارة، فنرى على سبيل المثال لا الحصر زيادة في نسبة التلييد بين 1500°C و 1650°C لمدة ساعتين قدرها 4,43 % و 2,56 % لمدة 8 ساعات وذلك لمجال حراري 150°C.

الجدول الشكل (2.2.IV): نسب التلييد للعينه M0 لمختلف درجات الحرارة والأزمنة

| الزمن (h) | 1700  | 1650  | 1600  | 1550  | 1500  | درجة الحرارة °C ← |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| 2         |       | 91,46 | 89,68 | 88,29 | 87,03 | نسبة التلييد %    |
| 4         |       | 91,90 | 90,82 | 89,87 | 89,24 |                   |
| 6         |       | 92,63 | 92,22 | 91,08 | 90,51 |                   |
| 8         | 94,87 | 93,70 | 93,26 | 91,77 | 91,14 |                   |

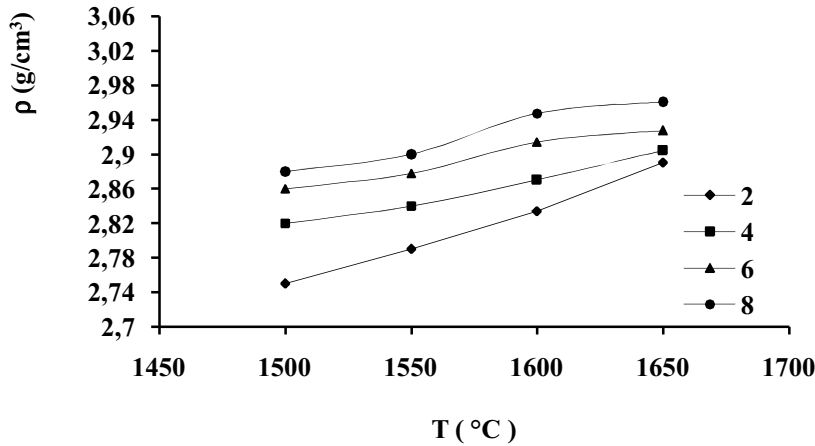
وبين 1500 °C و 1700 °C أي في مجال حراري قدره  $\Delta T = 200$  °C، زيادة قدرها 3,1 % . إذا نظرنا إلى هذه الزيادات نجدها ضئيلة نوعاً ما وذلك لكون أن المسحوق قد تكاثف تكاثفاً كبيراً في درجة الحرارة 1500 °C لمدة 8 ساعات، حيث تصل نسبة التلييد إلى 91,14 %، وبالرغم من زيادة الطاقة إلا أننا لم نصل إلى نسب تلييد عالية جداً، مما يدل على أن تلييد الميليت صعب جداً ما لم تكن هناك محفزات لعملية التلييد، وسبب هذه الصعوبة أرجعناه لكون أن حبيبات المسحوق حدث لها كبرٌ والذي يؤدي بدوره إلى قوة محركه منخفضة وانتقال طويل لمسافات التكاثف، لأن الآلية التي تم بها التلييد في هذه الحالة هي: آلية التلييد في الحالة الصلبة.

ولكن نستطيع القول أن النتائج المتحصل عليها إيجابية، حيث نرى أنه كلما زادت درجة الحرارة كلما ارتفعت نسبة التلييد، كما نرى أيضاً أن النسبة المئوية الحجمية للفراغات المفتوحة تتناقص بارتفاع درجة الحرارة وكذا زمن التلييد كما هو موضح بالشكل (7.2.IV) ، حيث نراها تتقدم تقريباً عند درجة الحرارة 1650 °C لزمن تلييد قدره 8 ساعات، إلا أننا لا نتوقع أي زيادة في نسبة التلييد للمسحوق M0 حتى ولو رفعنا من درجة الحرارة وهذا بسبب تشكل الفراغات المغلقة في نهاية مرحلة التلييد، وهذه الأخيرة لا نستطيع إزالتها خاصة إذا كانت داخل الحبيبات، حيث نلاحظ من الشكل (8.2.IV)، أن النسبة المئوية للفراغات الحجمية المغلقة تبقى تقريباً ثابتة بين درجة الحرارة 1550 °C و 1650 °C لزمن قدره 8 ساعات وهي 6,24 %.

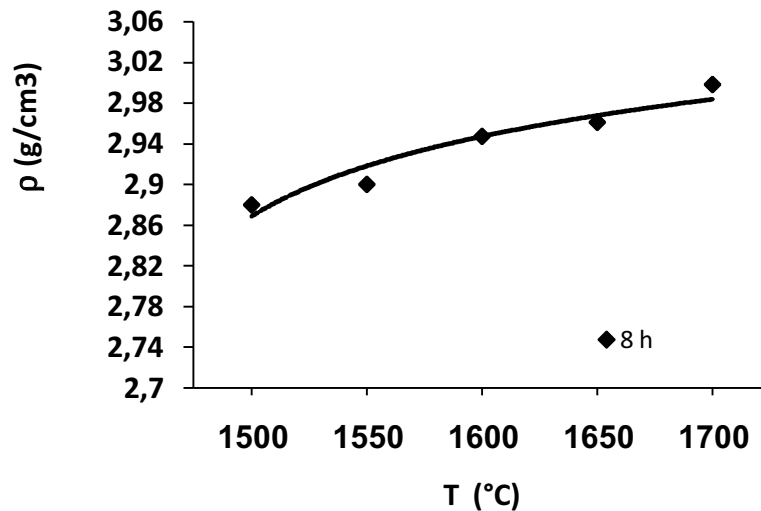
إذا قارنا ما توصلنا إليه بنتائج باحثين آخرين<sup>86</sup> ، نجد أنهم تحصلوا على نسب تلييد لدرجات حرارة مختلفة، 1500 °C و 1550 °C و 1600 °C وزمن قدره 3 ساعات كالتالي:



80,06%، 85,12% و 85,75% أما نحن فتحصلنا على نسب تليد عند نفس درجات الحرارة وزمن قدره 2 ساعة فقط كالتالي: 87,03%، 88,29% و 89,68%، إذاً ما توصلنا إليه يعتبر إيجابياً جداً، وهذا ناتج عن كون أن عملية التحضير كانت فعالة جداً لتنشيط عملية التليد.

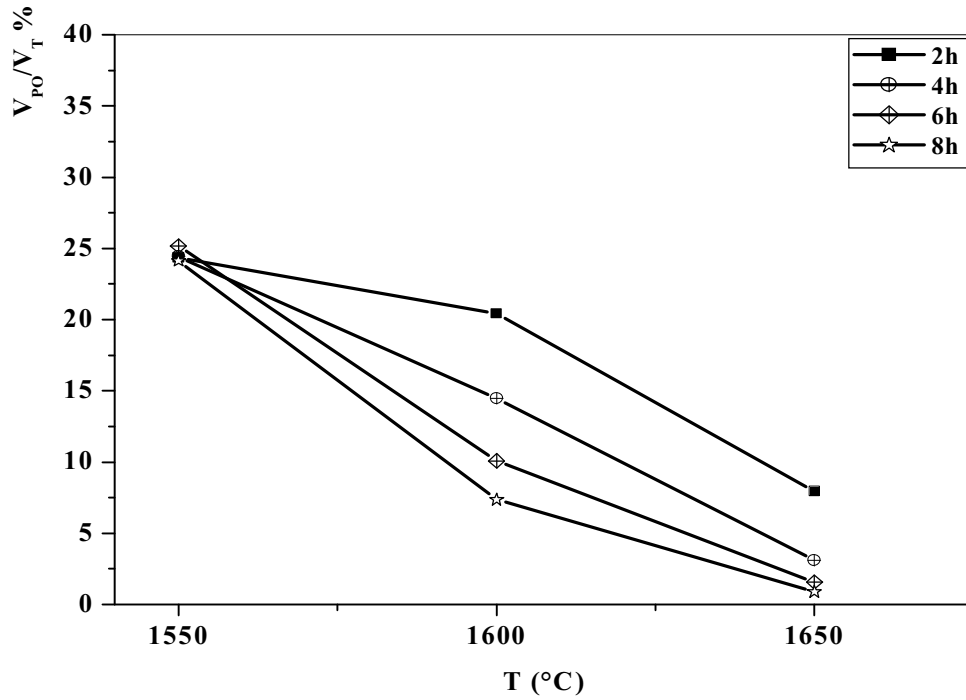


الشكل (5.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة للعينات M0 لأزمنة تليد مختلفة.

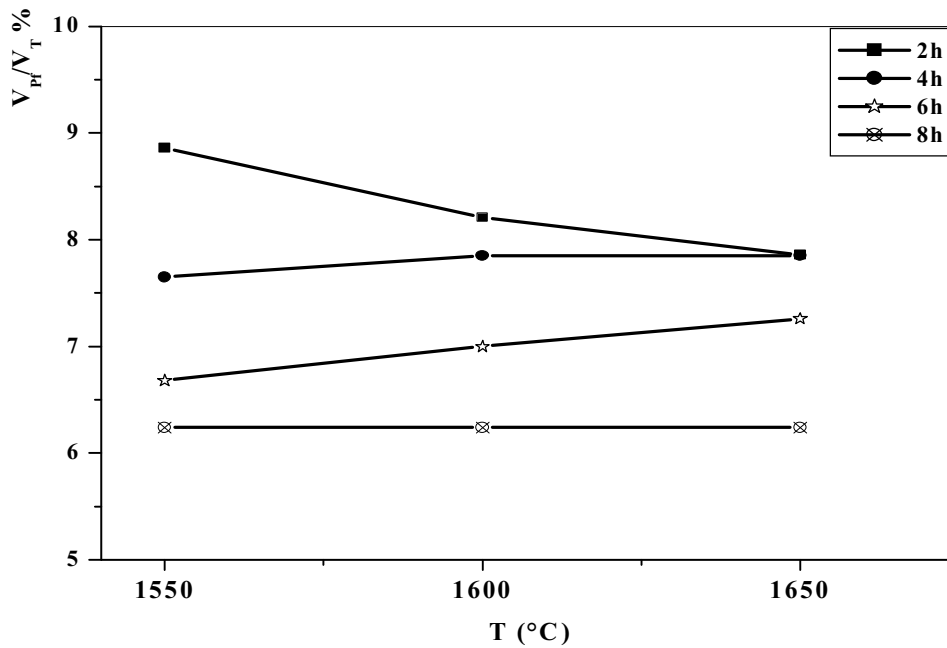


الشكل (6.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة للعينة M0 لزمن ثابت قدره 8

ساعات



الشكل (7.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة المئوية للعينة M0 بدلالة درجة الحرارة لأزمنة تلييد مختلفة



الشكل (8.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المغلقة المئوية للعينة M0 بدلالة درجة الحرارة لأزمنة تلييد مختلفة.

## IV.2.1.2.2. دراسة تأثير الزمن على التليبد

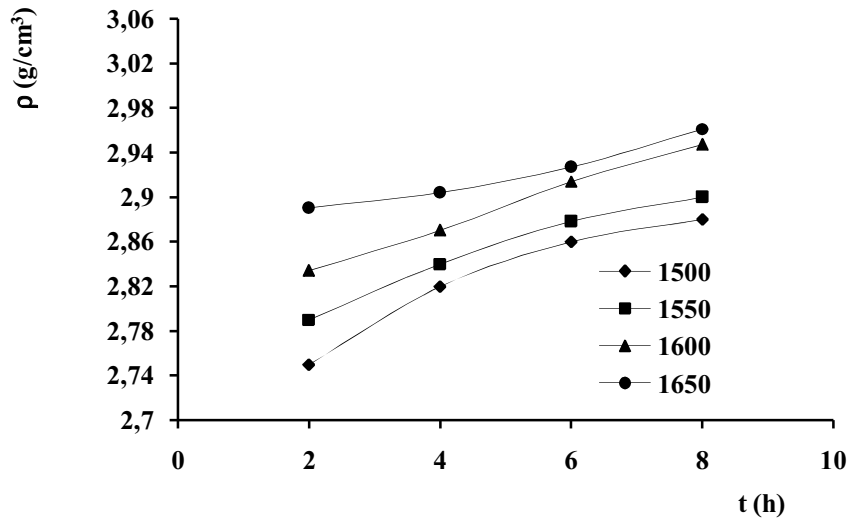
إن النتائج المتحصل عليها أثناء دراستنا لتأثير الزمن على نسبة التليبد مدونة في الجدول (2.2.IV) و يبين الشكل (9.2.IV) ، تغيرات الكتلة الحجمية للعينة M0 مع الزمن لمختلف درجات الحرارة لأزمنة محصورة ما بين 2 ساعة و 8 ساعات. حيث أنّ الكتلة الحجمية تزداد بزيادة الزمن، حيث نلاحظ أن الفرق في الكتلة الحجمية بين مختلف أزمنة التليبد يتناقص بازدياد درجة حرارة التليبد، حيث نرى في درجة الحرارة 1600 °C لمجال زمني بين 2 و 8 ساعات أنّ الكتلة الحجمية تزداد من القيمة 2,834 g/cm<sup>3</sup> إلى 2,947 g/cm<sup>3</sup> أي بزيادة قدرها 0,113 g/cm<sup>3</sup>، ( أي زيادة في نسبة التليبد قدرها 03,58 %)، وفي درجة الحرارة 1650 °C فنجد زيادة في الكتلة الحجمية قدرها 0,071g /cm<sup>3</sup>، ( أي بزيادة في نسبة التليبد قدرها 02,24 %)، أما بالنسبة للنسبة المئوية للفراغات المفتوحة نجدها تتناقص بازدياد الزمن لدرجات الحرارة المرتفعة، وتبقى ثابتة بدون تغير لجميع الأزمنة في درجة الحرارة 1550 °C مما يبين أن الطاقة عند هذه الأخيرة غير كافية من أجل تجميع حبيبات المسحوق الشكل (10.2.IV).

أما بالنسبة للنسبة المئوية للفراغات الحجمية المغلقة (الشكل (11.2.IV))، فنجد أنها تتناقص بشكل سريع كلما رفعنا من زمن التليبد ولجميع درجات الحرارة، لتصل إلى قيمة ثابتة عند الزمن 8 ساعات لمختلف درجات الحرارة، مما يبين أنه من الصعب الرفع من نسبة التليبد مهما كانت الطاقة المقدمة، وذلك لتواجد هذه الأخيرة كطور ثاني والتي تكون متواجدة على حدود الحبيبات وداخلها في العينات الملبدة، و يصعب نزعها داخل الحبيبة خلال المرحلة الأخيرة للتليبد و هذا بسبب الحجم الكبير الذي تبلغه الحبيبات.

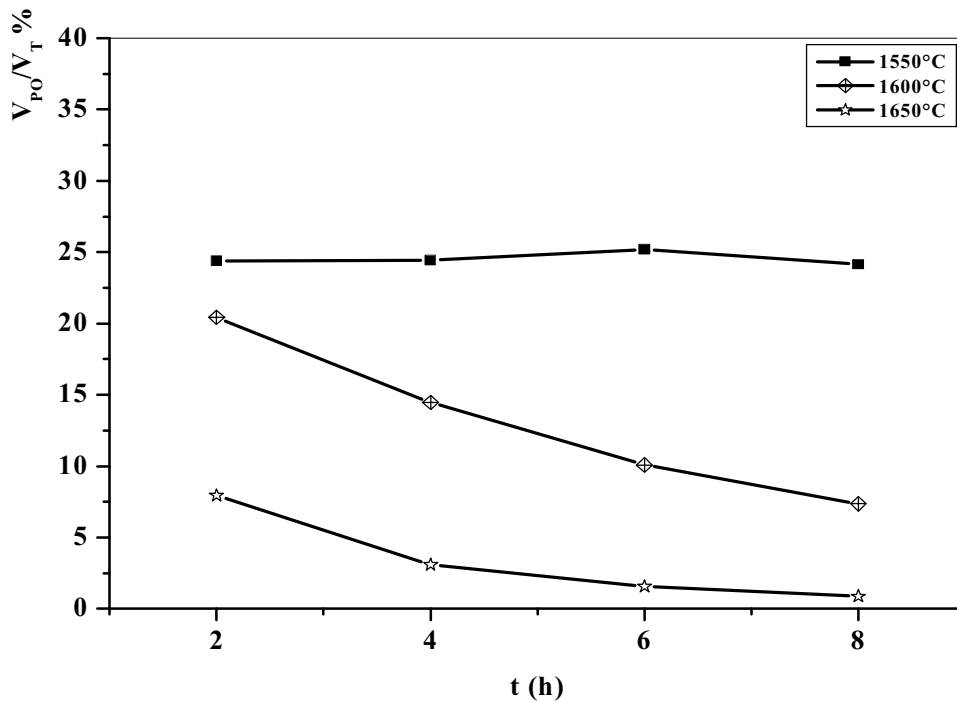
إن نتائج الأشعة السينية للعينة M0، الملبدة في درجات حرارة مختلفة لزمن 4 ساعات كما يوضحه الشكل (12.2.IV) ، حيث نرى أن جميع الخطوط تنتمي إلى طور واحد وهو الميليت، وغياب تام لكل من الكريستوباليت و  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، وهذا مما يبين أنّ التفاعل تام، كما نلاحظ أيضاً أن الناتج عالي التبلور وهذا ما يعكس أنه لا وجود لأي حالة غير بلورية، أي أنّ آلية التليبد في هذه الحالة لا تتم بواسطة الطور السائل ولكن تتم بآلية الطور الصلب، لهذا كانت عملية التليبد صعبة نوعاً ما أي تتطلب درجات حرارة عالية جداً.

يمكننا القول بأننا توصلنا إلى نتائج حسنة مقارنة بتلك المتحصل عليها أثناء تليبد الميليت المحضر بنفس الطريقة من طرف باحثين آخرين<sup>80 . 93</sup>، كما أن القيم التي توصلنا إليها أعلى بكثير من تلك التي توصل إليها REZAI و فريقه<sup>73</sup> عند تليبد لمادة الميليت انطلاقاً من الكاولان مضافاً إليها الأليمين ، حيث استعملوا كاولان لا يختلف تركيبه الكيميائي كثيراً عن الكاولان المستعملة في دراستنا

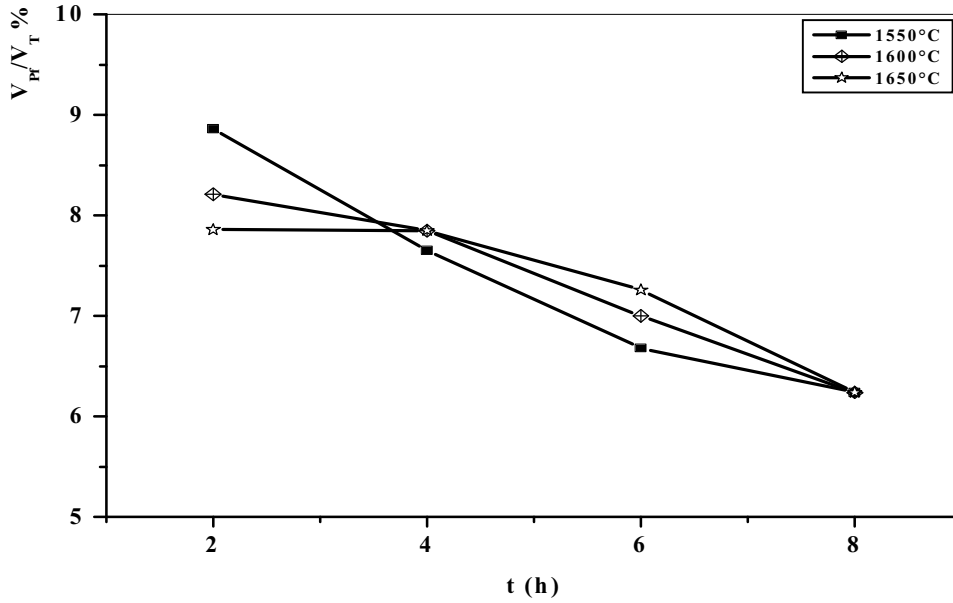
و كانت نسبة التلييد المتحصل عليها بعد معالجة عند  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين أقل من 85 % ، أما أعلى نسبة تلييد تحصلوا عليها بلغت 91 % عند  $1700^{\circ}\text{C}$ .



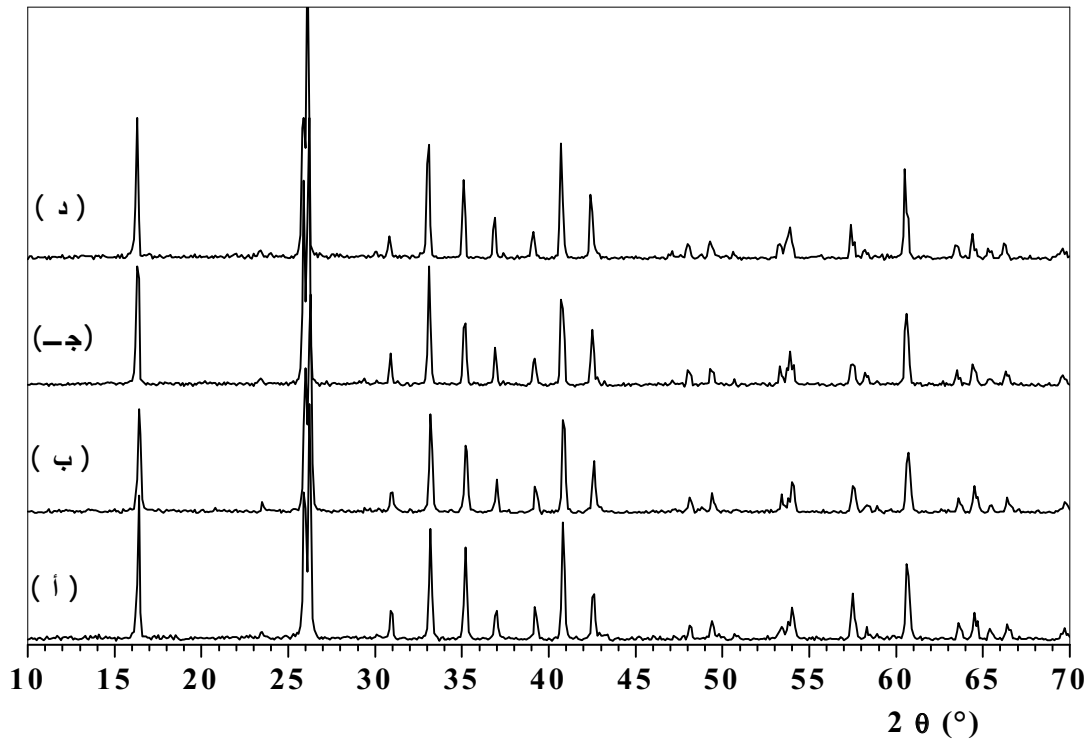
الشكل (9.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة الزمن للعينة M0 المعالجة عند درجات حرارة مختلفة



الشكل (10.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة المئوية للعينة M0 بدلالة زمن التلييد لدرجات حرارة مختلفة



الشكل (11.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المغلقة المئوية للعينة M0 بدلالة زمن التليد لدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (12.2.IV): مخطط طيف انعراج الأشعة السينية للعينة M0، المعالجة حرارياً عند 1500°C (أ) و 1550°C (ب) و 1600°C (ج) و 1650°C (د) لمدة 4 ساعات.

## IV.2.2.2. التلييد بالإضافة

تضاف للمواد الحرارية التي يصعب تلييدها عند درجات الحرارة العالية مواد مساعدة بنسب قليلة للتخفيض من الطاقة اللازمة للتلييد، بحيث تكون درجة حرارة ذوبانها أو ذوبان الأطوار المتشكلة بينها وبين المادة الأساسية أقل من درجة الحرارة الدنيا اللازمة للتلييد في الحالة النقية. ويعتبر الطور السائل عنصر منشط جداً لعملية التلييد فهو يساعد الحبيبات في التنقل وإعادة ترتيبها ونموها، وكذا خروج الفراغات، إضافةً لذلك فإنَّ تشكل أطوار جديدة فقط دون الوصول إلى درجة حرارة ذوبانها هو في حد ذاته عنصر منشط لعملية التلييد، فالانتشار الذري المتبادل بين المادة الأم والمادة المضافة يؤدي في بعض الأحيان إلى تخفيض طاقة التنشيط اللازمة للتلييد وبالتالي تخفيض درجة حرارة وزمن التلييد. إنَّ هناك مجموعة من الأكاسيد تساعد على التلييد، ونحن استعملنا في تجاربنا أكسيد المغنيزيوم المستخلص من كلسنة كربونات المغنيزيوم.

## IV.2.2.2.1. دراسة تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية

قمنا بتحضير عينات من مسحوق كاو لان- ألومينا مضافاً إليها تراكيز مختلفة من MgO من 1 إلى 6 % وزناً، وتمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة من 1500°C إلى غاية 1650°C لأزمنة مختلفة فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول رقم (3.2.IV).

ولكل تركيز رسمنا تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة كما هو موضح بالشكلين (13.2.IV) و (14.2.IV)، ومن قراءتنا لنتائج الشكلين السابقين نجد مايلي:

\* تزداد الكتلة الحجمية للعينة M1 بزيادة درجة الحرارة لمختلف أزمنة التلييد، حيث نحصل على أعلى قيمة للكتلة الحجمية في درجة الحرارة 1650 °C لزمن قدره 8 ساعات وهي 3,022 g/cm<sup>3</sup> أي بنسبة تلييد 95,51 % ، وإذا ما قارنا هذه الأخيرة بالعينة M0 نجد أن إضافة كمية صغيرة من MgO رفعت لنا الكتلة الحجمية من 2,961 إلى 3,022 g/cm<sup>3</sup> عند درجة الحرارة 1650 °C لزمن قدره 8 ساعات أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بـ 1,81 %، ولأزمنة تلييد أقل تكون الزيادة أكثر.

\* أما بالنسبة للعينة M2 فنلاحظ أن الكتلة الحجمية تتزايد عند درجات الحرارة 1500 °C و 1550°C لجميع أزمنة التلييد، حيث نصل إلى أعلى قيمة للكتلة الحجمية عند درجة الحرارة 1550°C لمدة 8 ساعات وهي 3,042 g/cm<sup>3</sup> أي بنسب تلييد 96,01 %، لكن عند درجتي الحرارة 1600 °C و 1650 °C تتزايد الكتلة الحجمية في المجال الزمني من 2 إلى 4 ساعات وتتناقص من 6 إلى غاية 8 ساعات، حيث نسجل أعلى قيمة لدرجتي الحرارة 1600 °C و 1650 °C لزمن قدره 8 ساعات

على التوالي :  $3,014 \text{ g/cm}^3$  و  $2,989 \text{ g/cm}^3$  أي بنسب تلييد ( 95,13 % عند  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  و 94,34 % عند  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

\* أما العينة M3 فنجد أن الكتلة الحجمية تصل إلى أعلى قيمة لها ( $3,052 \text{ g/cm}^3$ ) أي بنسبة تلييد قدره 96,19 % عند درجة الحرارة  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  و تتناقص الكتلة الحجمية بزيادة درجة الحرارة ابتداءً من درجة الحرارة  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  لتصل إلى القيمة ( $02,96 \text{ g/cm}^3$ ) عند درجة الحرارة  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  أي بنسبة تلييد قدرها 93,30 % .

\* أما بالنسبة للعينات M4 و M5 و M6 فنلاحظ أن الكتلة الحجمية لهم تتناقص بارتفاع درجة الحرارة، حيث نسجل أعلى قيم للكتلة الحجمية للعينات السابقة عند درجة الحرارة  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  على الترتيب ( 3,053 و 3,009 و  $3,02 \text{ g/cm}^3$ ) لتتناقص وتصل عند درجة الحرارة  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  إلى ( 2,947 و 2,916 و  $2,914 \text{ g/cm}^3$ )، أي بنقصان في نسبة التلييد لفارق حراري ( $\Delta T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) يقدر بـ : ( 04,33 % و 02,92 % و 03,32 % ) لـ M4 و M5 و M6 على الترتيب.

\* نلاحظ أيضاً أنه كلما ارتفع تركيز أكسيد المغنيزيوم في المسحوق فإن الكتلة الحجمية تتناقص للدرجات المرتفعة وتزيد لدرجات الحرارة المنخفضة.

\* إن زيادة تركيز MgO في الميليت بارتفاع درجات الحرارة لا معنى له، حيث نستطيع الحصول على كتل حجمية متقاربة للعينات M3 و M2 و M4 و M5 أثناء معالجتها عند درجة الحرارة  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  لمدة زمنية قدرها 4 ساعات أي بنسبة تلييد تفوق 95 % من الكثافة النظرية لكل عينة. تبين نتائج الأشعة السينية للعينات الملبدة في درجات الحرارة  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ، لمدة 4 ساعات و  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  لمدة 8 ساعات كما هو موضح في الشكلين ( 15.2.IV ) و ( 16.2.IV )، أن العينات M0 و M1 تحتوي على طور واحد فقط هو الميليت وغياب كلي لكل من الكريستوباليت و  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، لكن في العينة M2 يظهر إضافة إلى الميليت طور آخر وهو  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( رقم بطاقته: PDF No 10-173).

أما في العينات M3 و M4 و M6 ، نلاحظ وجود أطوار أخرى ماعدا الميليت وهما  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و طور سبينال ( Spinel :  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , PDF No : 21-1152) .

\* إن إضافة أكسيد المغنيزيوم يحسن من عملية التلييد وذلك بظهور طور سائل، والذي يتشكل في مجال حراري ضيق جداً أي المجال التالي ( $1410 \text{ }^\circ\text{C}$ -  $1425 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ، ولو أخذنا مخطط التوازن الثلاثي للنظام ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )، نجد أن MgO يشكل مع  $\text{Al}_2\text{O}_3$  طور سبينال ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )، في درجات حرارة مرتفعة، حيث في درجة الحرارة فوق المسطح البريتكتيكي (  $1578 \text{ }^\circ\text{C}$  في نظام نقي) توجد ثلاث أطوار في حالة توازن ترموديناميكي وهما:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و الميليت و طور سائل، بالمقابل لا يوجد أي أثر للسبينال فوق درجة حرارة هذا المسطح.

\* تتشكل بلورات طور سبينال انطلاقاً من تزعج الطور السائل خلال عملية التبريد، حيث تنمو في هذه الحالة حبيبات الميليت أثناء عملية التزعج محاصرة ترسب السبينال، هذا الشيء الذي جعلنا نرى قمم (شذات) صغيرة لكل من أكسيد الألمنيوم و السبينال للعينات التي تحتوي على تراكيز وزنية من MgO أكثر من 2 %، أما العينات التي تحتوي على نسب أقل من 2 % لا نستطيع رؤية أي قمم للطورين السابقين.

إن إضافة MgO له تأثير كبير على عملية التليد، حيث نلاحظ أن معظم العينات الملبدة في مختلف درجات الحرارة قد ارتفعت كتلتها الحجمية، وكما هو معروف أيضاً أن MgO يسرع عملية تكاثف أكسيد الألمنيوم وذلك بتغيير في عملية الانتشار الشبكي و بنفس الطريقة يحسن من عملية تكاثف الميليت، والعملية السابقة مهمة جداً لنقل المادة من الحدود الحبيبية إلى العنق المتشكل بين حبيبتين، حيث يتم في هذه العملية تقريب مراكز الحبيبات، أي أن هناك تقلص في الحجم وبالتالي زيادة في الكتلة الحجمية.

إن الآلية التي يتم بها التليد في هذه الحالة هي آلية التليد بوجود طور سائل، حيث يتم انتشار MgO و SiO<sub>2</sub> من حبيبات الميليت و يفضلان تشكيل طور سائل على طول الحدود الحبيبية وبذلك يحدث تكاثف، لأن الطور السائل يشكل قوة ضاغطة تحيط بالحبيبات فتدفعها للبحث عن حالة استقرار وإعادة التوزيع بصورة تجعل الفراغات منعدمة تقريباً.

\* إن إضافة MgO يسرع من عملية نمو حبيبات الميليت وتخفيض حجم الفراغات، وهذا الذي يجعل أيضاً من تحسين في الكتلة الحجمية، لكن أية كمية فائضة من MgO لا تؤدي إلى أي تحسين في الكتلة الحجمية بل يظهر لنا هناك تناقص في الكتلة الحجمية للعينات الملبدة في مختلف درجات الحرارة وهذا ما حدث لنا للعينات M5 و M6، والسبب في هذا النقصان هو زيادة في تكوين ذوبانية منخفضة للسيليكات والتي تسبب انتفاخ في العينات و هذا بسبب زيادة MgO ، وهذا الانتفاخ يؤدي إلى زيادة الحجم وبالتالي نقصان في الكتلة الحجمية.

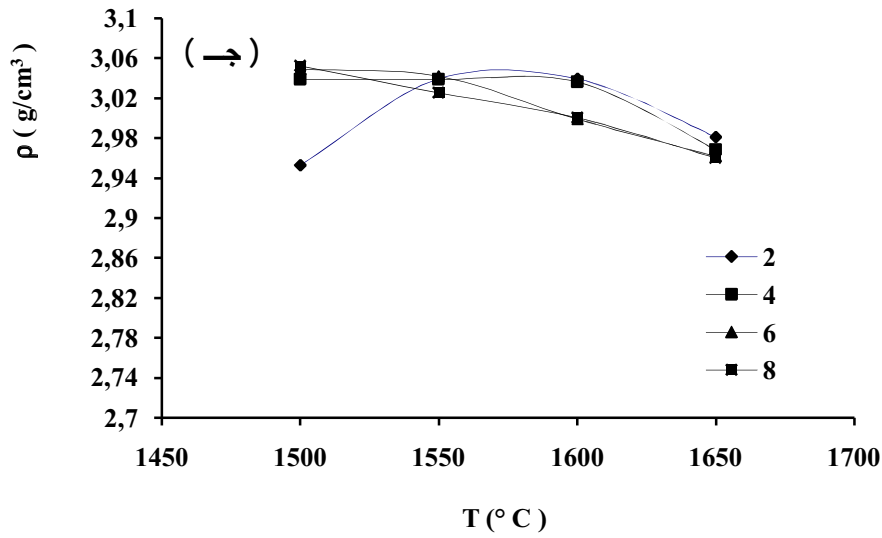
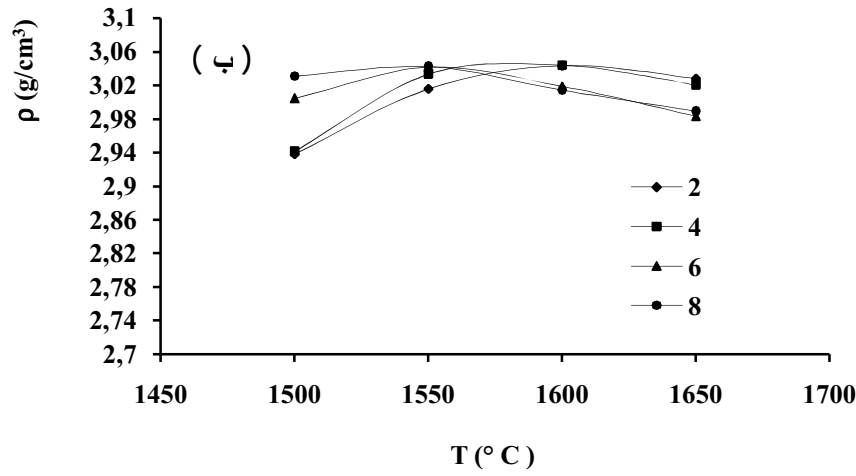
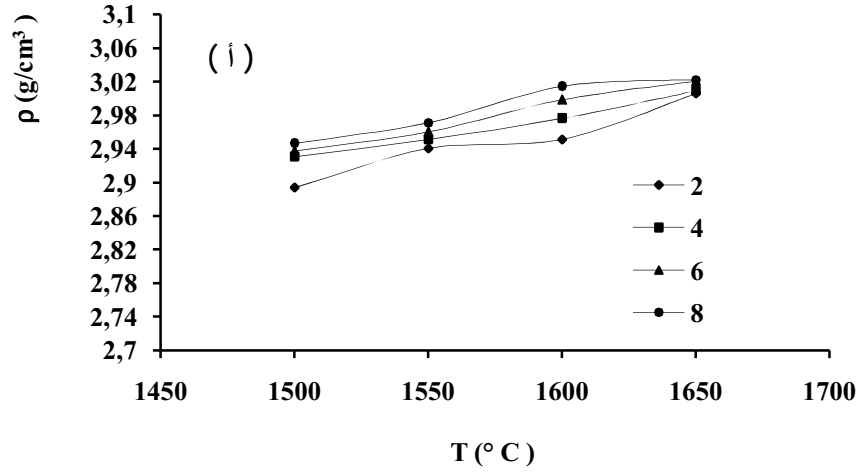


الجدول (3.2.IV): تأثير الزمن ودرجة الحرارة على تلييد المسحوق المضاف إليه تراكيز مختلفة من MgO.

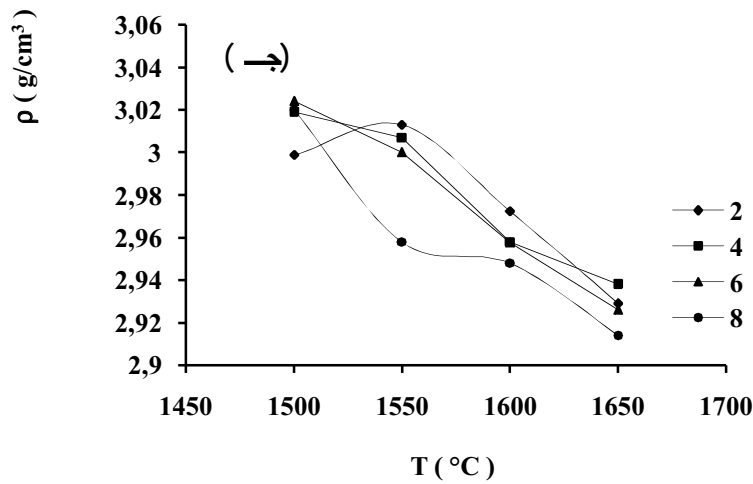
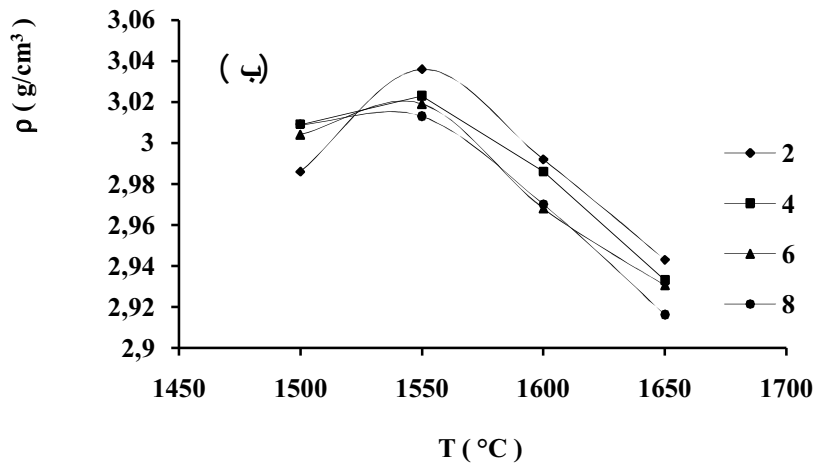
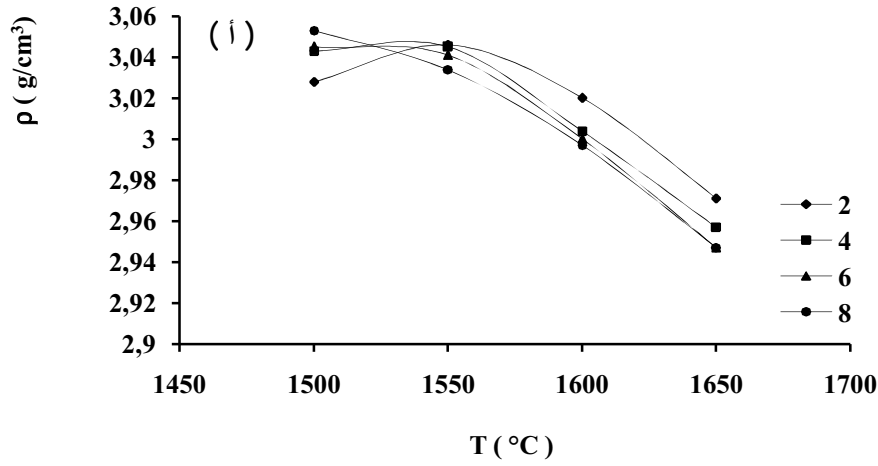
| الزمن (h) | 1700  | 1650  | 1600   | 1550  | 1500   | درجة الحرارة °C ←    |
|-----------|-------|-------|--------|-------|--------|----------------------|
| 2         |       | 91,46 | 89,68  | 88,29 | 87,03  | نسبة التلييد %<br>M0 |
| 4         |       | 91,90 | 90,82  | 89,87 | 89,24  |                      |
| 6         |       | 92,63 | 92,22  | 91,08 | 90,51  |                      |
| 8         | 94,87 | 93,70 | 93,26  | 91,77 | 91,14  |                      |
| 2         |       | 95,00 | 93,26  | 92,91 | 91,46  | نسبة التلييد %<br>M1 |
| 4         |       | 95,10 | 94,05  | 93,26 | 92,60  |                      |
| 6         |       | 95,44 | 94,75  | 93,55 | 92,80  |                      |
| 8         | 94,43 | 95,51 | 95,2 5 | 93,89 | 93.1 0 |                      |
| 2         |       | 95,57 | 96,04  | 95,19 | 92,73  | نسبة التلييد %<br>M2 |
| 4         |       | 95,32 | 96,07  | 95,73 | 92,82  |                      |
| 6         |       | 94,15 | 95,28  | 95,99 | 94,81  |                      |
| 8         | 93,14 | 94,34 | 95,13  | 96,01 | 95,66  |                      |
| 2         |       | 93,96 | 95,79  | 95,79 | 93,08  | نسبة التلييد %<br>M3 |
| 4         |       | 93,55 | 95,69  | 95,77 | 95,77  |                      |
| 6         |       | 93,36 | 94,53  | 95,88 | 96,10  |                      |
| 8         | 92,83 | 93,30 | 94,56  | 95,35 | 96,20  |                      |
| 2         |       | 93,52 | 95,06  | 95,88 | 95,32  | نسبة التلييد %<br>M4 |
| 4         |       | 93,08 | 94,56  | 95,85 | 95,79  |                      |
| 6         |       | 92,77 | 94,43  | 95,73 | 95,85  |                      |
| 8         | 91,92 | 92,77 | 94,34  | 95,50 | 961,0  |                      |
| 2         |       | 92,52 | 94,06  | 95,44 | 93,87  | نسبة التلييد %<br>M5 |
| 4         |       | 92,20 | 93,87  | 95,03 | 94,59  |                      |
| 6         |       | 92,13 | 93,30  | 94,91 | 94,44  |                      |
| 8         | 91,13 | 91,67 | 93,37  | 947,2 | 94,59  |                      |
| 2         |       | 91,96 | 93,32  | 94,59 | 94,15  | نسبة التلييد %<br>M6 |
| 4         |       | 92,24 | 92,87  | 94,41 | 94,78  |                      |
| 6         |       | 92,86 | 92,85  | 94,19 | 94,94  |                      |
| 8         | 91,01 | 91,49 | 92,55  | 92,87 | 94,81  |                      |

إنّ النتائج التي تحصلنا عليها كانت أحسن بكثير من النتائج التي حصل عليها بعض الباحثين<sup>86</sup> ، عند إضافتهم MgO لمساحيق كاولان-ألومينا، و جميع النتائج نلخصها في الجدول التالي:

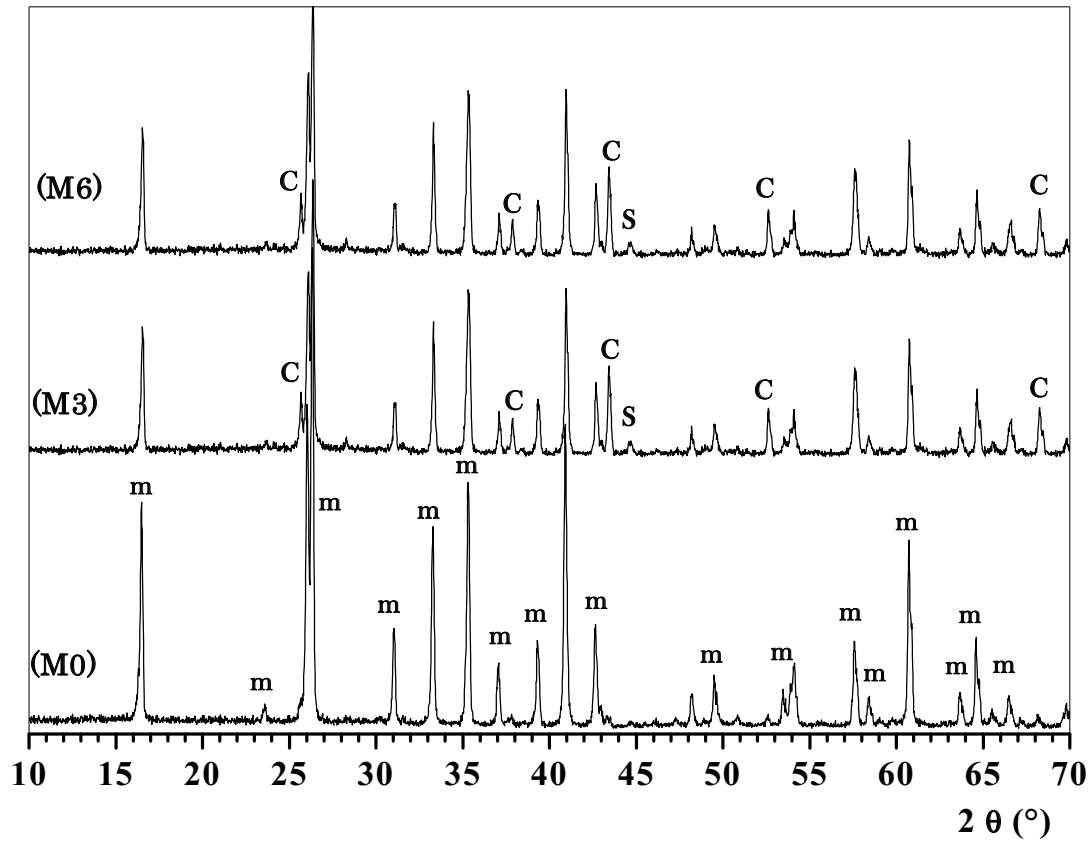
| تركيز MgO<br>نسب وزنية | الكتلة الحجمية للعينات المنجزة من<br>طرف باحثين آخرين (g/cm <sup>3</sup> ) | الكتلة الحجمية للعينات المنجزة<br>في بحثنا (g/cm <sup>3</sup> ) | درجة<br>الحرارة |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 %                    | 02.74                                                                      | 02.894                                                          | 1500°C          |
|                        | 02.81                                                                      | 02.94                                                           | 1550°C          |
|                        | 02.82                                                                      | 02.951                                                          | 1600°C          |
| 2 %                    | 02.78                                                                      | 02.938                                                          | 1500°C          |
|                        | 02.82                                                                      | 03.016                                                          | 1550°C          |
|                        | 02.84                                                                      | 03.043                                                          | 1600°C          |
| 3 %                    | 02.80                                                                      | 02.953                                                          | 1500°C          |
|                        | 02.82                                                                      | 03.039                                                          | 1550°C          |
|                        | 02.91                                                                      | 03.039                                                          | 1600°C          |
| 4 %                    | 02.83                                                                      | 03.020                                                          | 1600°C          |
| 5 %                    | 02.53                                                                      | 02.992                                                          | 1600°C          |



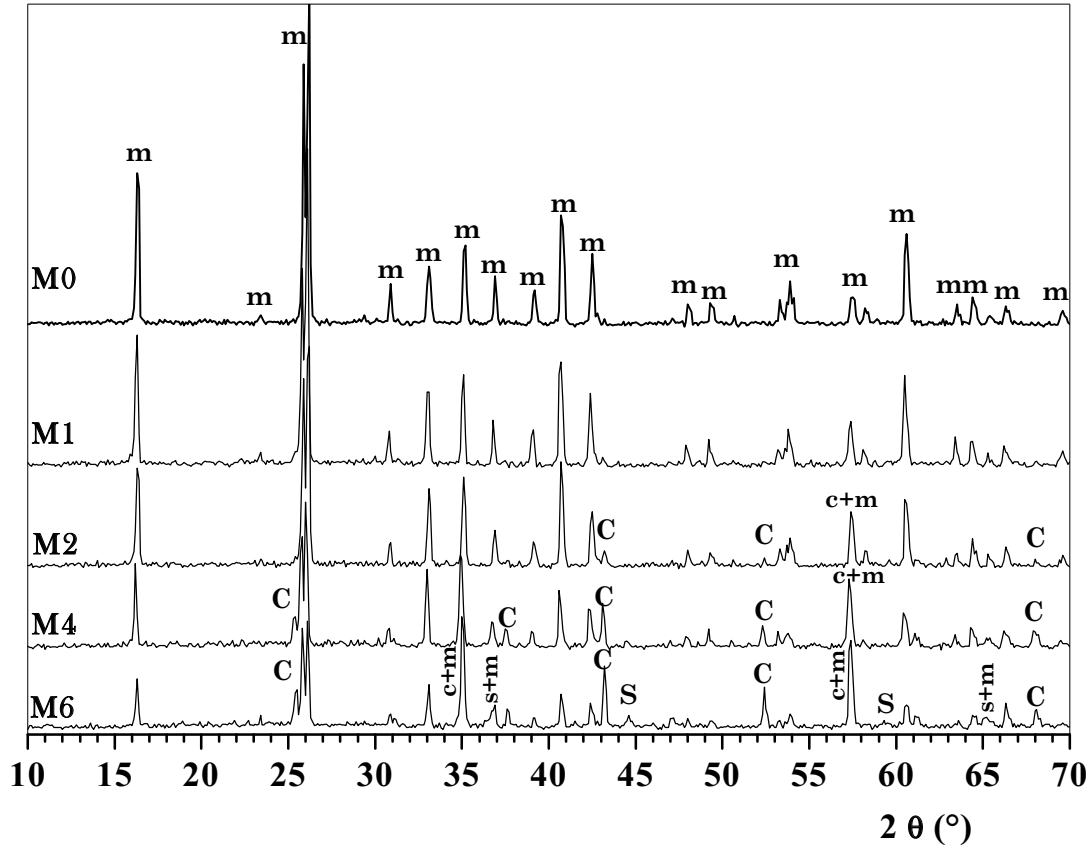
الشكل (13.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة للعينات M1 (أ) و M2 (ب) و M3 (ج)، لأزمنة تلييد مختلفة.



الشكل (14.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة للعينات M4 (أ) و M5 (ب) و M6 (ج)، لأزمنة تلييد مختلفة.



الشكل (15.2.IV): مخطط طيف انعراج الأشعة السينية للعينات M6 و M3 و M0 المعالجة عند درجة الحرارة  $1650^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات. حيث كل من C و S و m هم على الترتيب: الميليت و الالومينا و سبينال .



الشكل (16.2.IV): مخطط طيف انعراج الأشعة السينية للعينات M0 و M1 و M2 و M4 و M6 والمعالجة عند درجة الحرارة 1600°C لمدة 4 ساعات. حيث كل من m و C و S هم على الترتيب: الميليت و الالومينا و سبينال .

## IV.2.2.2.2. دراسة تأثير الزمن وتركيز MgO على الرفع من الكتلة الحجمية

إنَّ الهدف من هذه الدراسة هو دراسة تأثير كل من الزمن وكذا تركيز أكسيد المغنيزيوم على عملية التلييد، حيث رسمنا تغير الكتلة الحجمية بدلالة كل زمن وتركيز لمختلف درجات الحرارة كما هو موضح في الأشكال ( 17.2.IV) و ( 18.2.IV) و ( 19.2.IV) و ( 20.2.IV)، حيث يمكن ملاحظة مايلي:

\* تزداد الكتلة الحجمية للعيينة M1 بزيادة الزمن لمختلف درجات الحرارة، لنحصل على أعلى قيمة للكتلة الحجمية عند درجة الحرارة  $1650^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات مساوية إلى  $(03.022 \text{ g/cm}^3)$  أي بنسبة تلييد (95.51%).

\* أما العينة M2 فتتزايد كتلتها الحجمية بزيادة الزمن لدرجات الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  و  $1550^{\circ}\text{C}$ ، أما في درجة الحرارة  $1600^{\circ}\text{C}$  فتتزايد في المجال الزمني من 2 إلى 4 ساعات، ثم تتناقص فوق هذا المجال، لكن في درجة الحرارة  $1650^{\circ}\text{C}$  فتتناقص ابتداءً من 4 ساعات فما فوق، حيث نسجل أعلى قيمة لها عند درجة الحرارة  $1600^{\circ}\text{C}$  لمدة 4 ساعات وهي:  $(03.044 \text{ g/cm}^3)$  أي بنسبة تلييد (96.07%).

\* أما العينات M3 و M4 فتتزايد كتلتاهما الحجمية بزيادة الزمن لدرجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  لتصل إلى أعلى قيمة لهما على الترتيب  $(3.052 \text{ g/cm}^3)$ ،  $(3.053 \text{ g/cm}^3)$  أي بنسب تلييد (96.20) و (96.10%)، ثم تتناقص الكتلة الحجمية بزيادة الزمن لدرجات الحرارة  $1550^{\circ}\text{C}$  و  $1600^{\circ}\text{C}$  و  $1650^{\circ}\text{C}$ .

\* أما العينات M5 و M6 فكتلتاهما الحجمية تتناقص بزيادة الزمن لدرجات الحرارة  $1550^{\circ}\text{C}$  و  $1600^{\circ}\text{C}$  و  $1650^{\circ}\text{C}$ ، حيث نسجل أعلى قيمة للكتلة الحجمية للعيينة M5 عند درجة الحرارة  $1550^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين مساوية إلى  $(03.036 \text{ g/cm}^3)$  أي بنسبة تلييد (95.44%)، و العينة M6 عند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات لتصل إلى القيمة التالية  $(03.024 \text{ g/cm}^3)$  أي بنسبة تلييد (94.94%).

\* أما بالنسبة لمنحنى تغيرات الكتلة الحجمية بدلالة تراكيز أكسيد المغنيزيوم الشكلين ((19.2.IV) و ((20.2.IV)، فنرى أن الكتلة الحجمية تتزايد بزيادة تركيز (MgO) لمختلف درجات الحرارة وأزمنة التلييد في المجال من ( 1 إلى 2 % وزنا)، ثم كلما زاد تركيز (MgO) وارتفعت درجة الحرارة تناقصت الكتلة الحجمية للعينات، حيث نسجل أحسن نتيجة للكتلة الحجمية للعيينة (M3) مساوية إلى  $(3.052 \text{ g/cm}^3)$  أي بنسبة تلييد (96.20%) وذلك عند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة

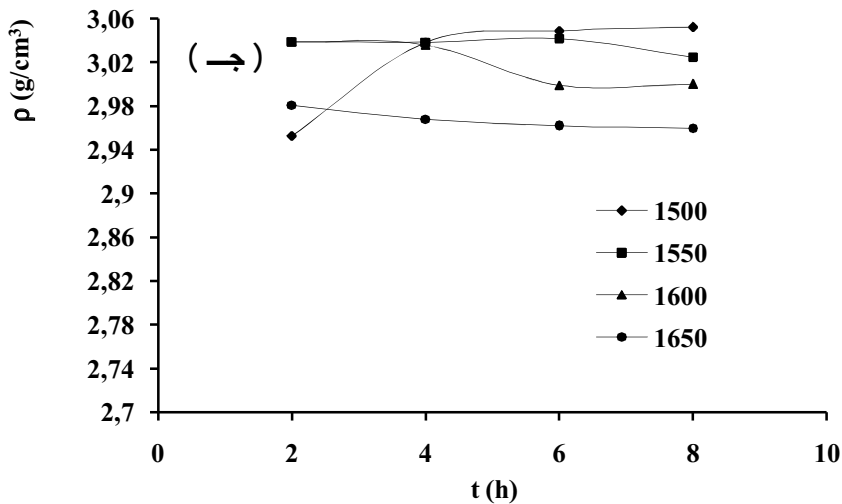
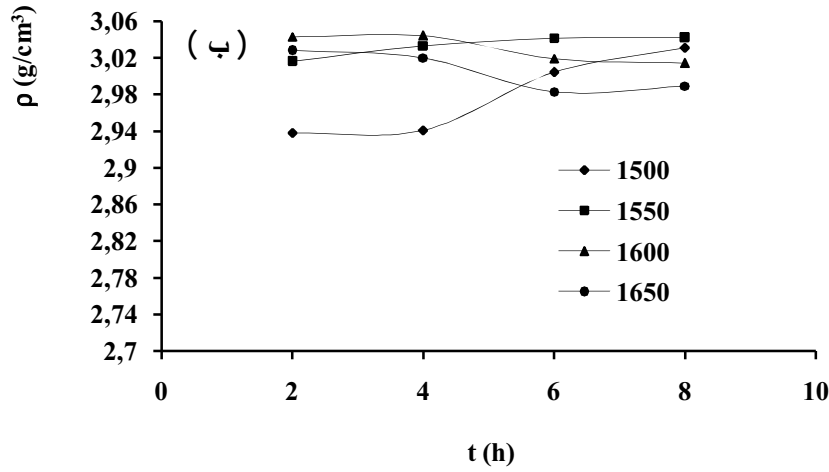
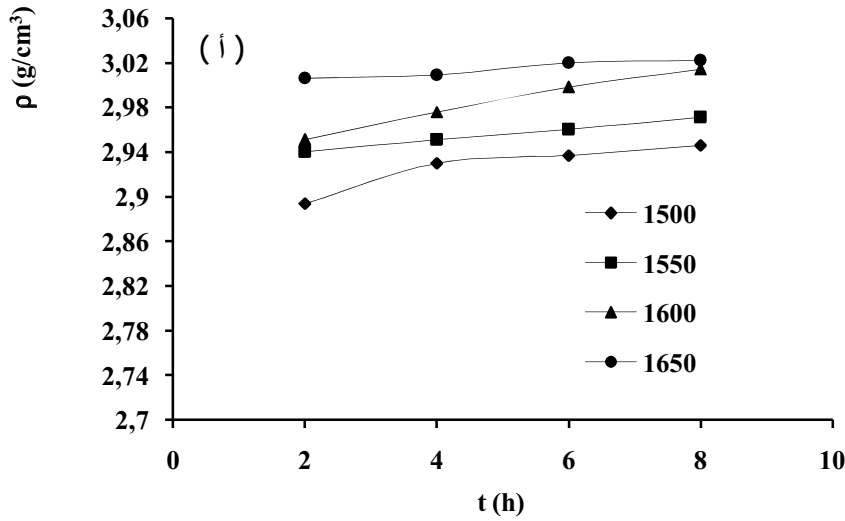
8 ساعات، أما في درجات الحرارة المرتفعة وبالضبط  $1600^{\circ}\text{C}$  فنسجل أحسن نتيجة للعينة (M2)، مساوية إلى  $(3.044 \text{ g/cm}^3)$  أي بنسبة تليد (96.07%).

\* بالنظر إلى المنحنيات ((21.2.IV) و (22.2.IV) و (23.2.IV)) والتي تبين تغيرات نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة بدلالة تراكيز مختلفة من (MgO) و مختلف درجات الحرارة، نرى أن نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة تتناقص بزيادة نسبة أكسيد المغنيزيوم، حيث يكون التناقص سريع جداً في المجال من 0 % إلى 1 % وزناً من MgO، لجميع درجات الحرارة، ثم بالتقريب تبقى ثابتة في المجال من (1 % إلى 6 % وزناً من MgO) لجميع درجات الحرارة حيث كلما زاد تركيز MgO كلما كانت نسبة الفراغات شبه منعدمة، مما يبين أن MgO يعمل على تحسين التليد ومحاولته إلغاء الفراغات المفتوحة، وذلك بتكوين طور سائل يعمل على إعادة ترتيب وتوزيع الحبيبات بطريقة تجعل من المادة أكثر كثافة.

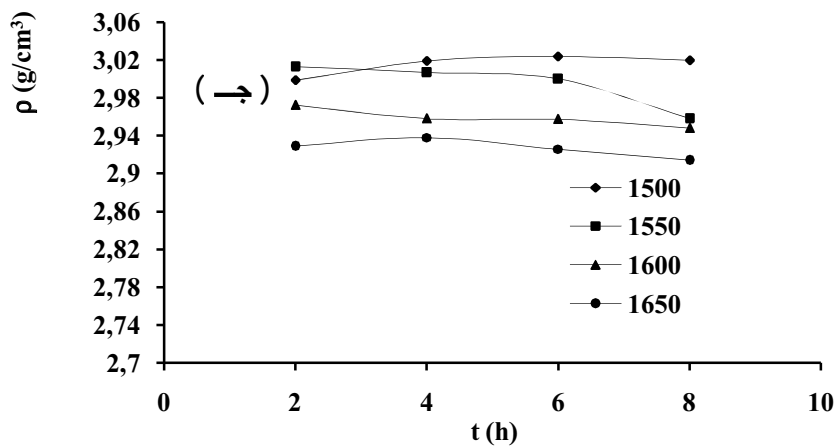
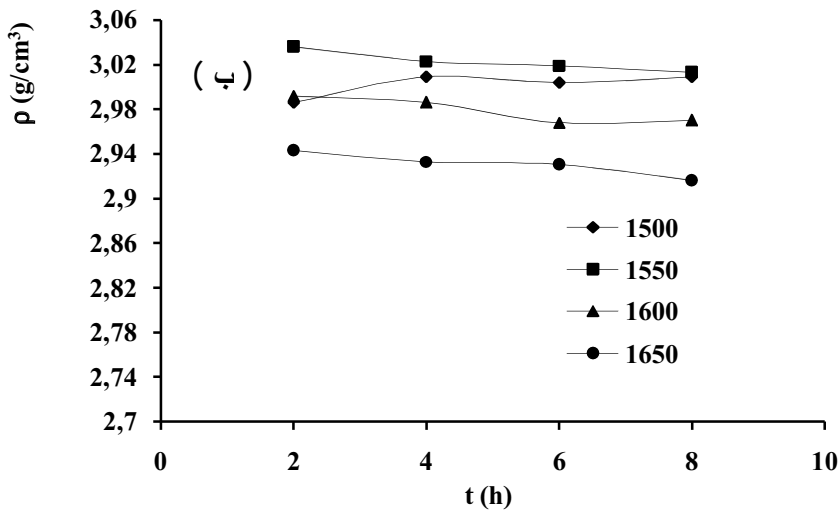
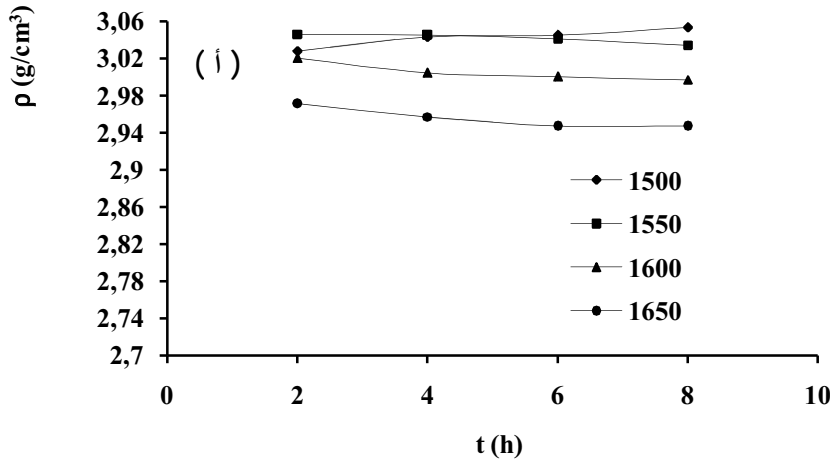
أما نسبة الفراغات الحجمية المغلقة كما هو موضح في الأشكال ((24.2.IV) و (25.2.IV) و (26.2.IV))، فنرى أنها تتناقص بشكل سريع في المجال من 0 % إلى غاية 2 % وزناً من MgO، ثم تثبت في المجال من 2 % إلى 4 %، لترتفع من جديد في المجال من 4 % إلى 6 % وذلك في المجال الحراري بين  $1500^{\circ}\text{C}$  و  $1550^{\circ}\text{C}$ .

لكن في المجال الحراري بين  $1600^{\circ}\text{C}$  و  $1650^{\circ}\text{C}$  فنسبة الفراغات الحجمية المغلقة تتناقص بشكل سريع في المجال من 0 % إلى 1 % وزناً من MgO، ثم تتزايد في المجال من 1 % إلى 6 % وزناً من MgO، إذاً نسبة الفراغات الحجمية المغلقة تتزايد بزيادة تركيز أكسيد المغنيزيوم لدرجات الحرارة المرتفعة، وهذا ما لاحظناه في تغير منحنيات الكتلة الحجمية بدلالة تركيز أكسيد المغنيزيوم لدرجات الحرارة المرتفعة، والسبب أرجعناه إلى الانتفاخ الذي تحدثه ذوبانية ( نقطة انصهار منخفضة) السيليكا المنتشرة من حبيبات الميليت، مما يؤدي إلى زيادة في الحجم أي زيادة في حجم الفراغات المغلقة، مما يؤدي إلى نقصان في الكتلة الحجمية لهاته العينات.

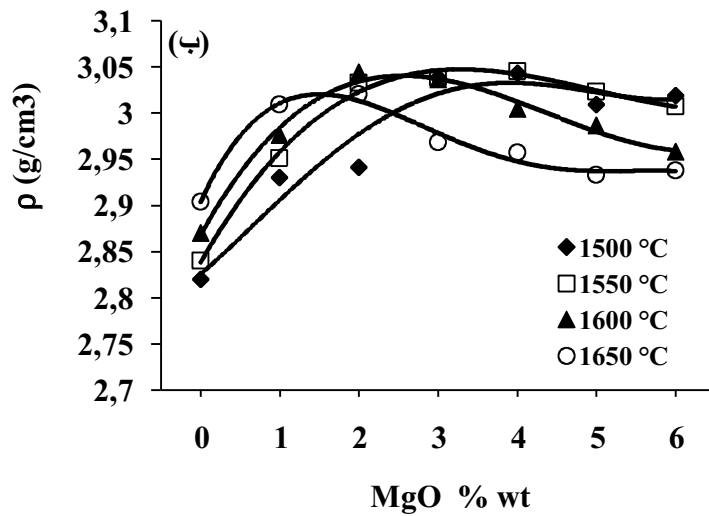
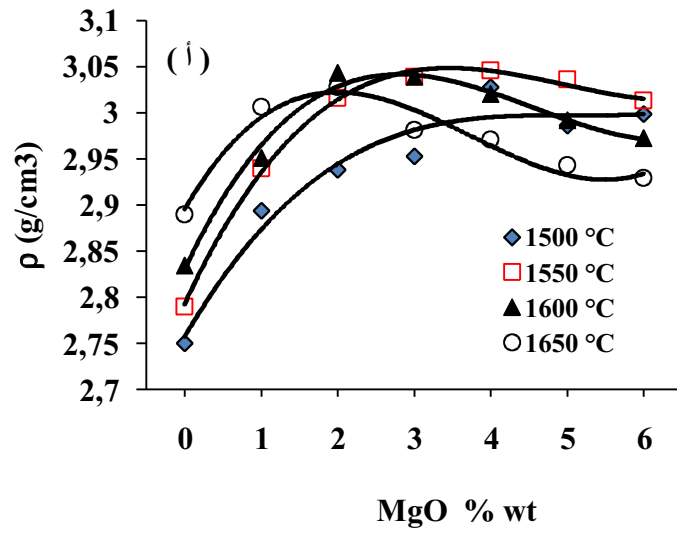




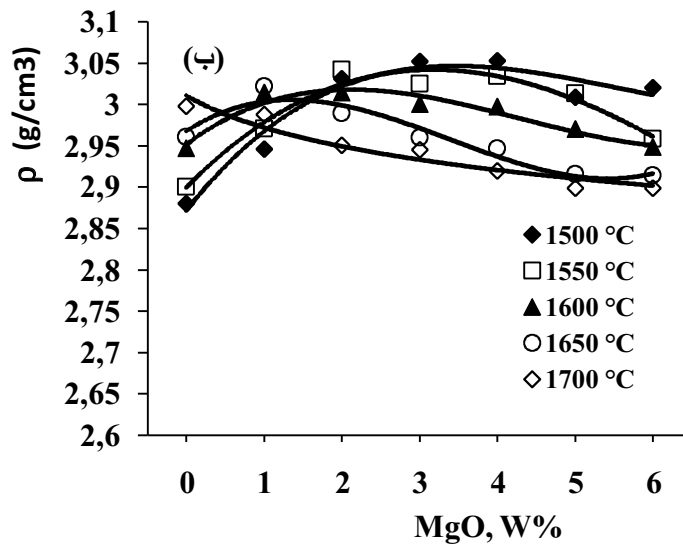
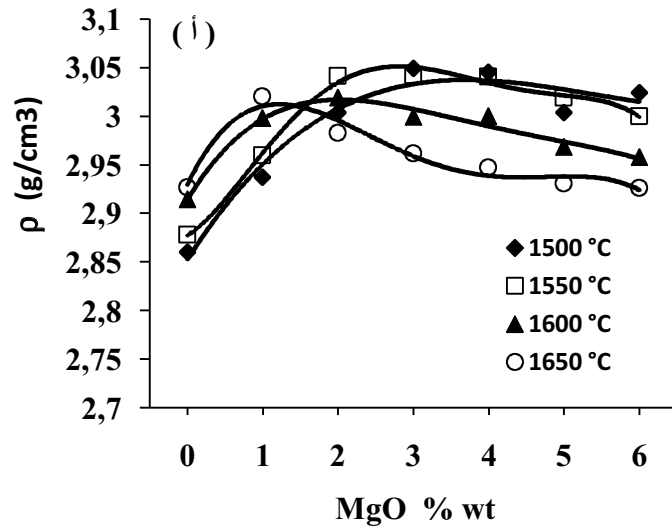
الشكل (17.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة الزمن للعينات M1 (أ) و M2 (ب) و M3 (ج) المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.



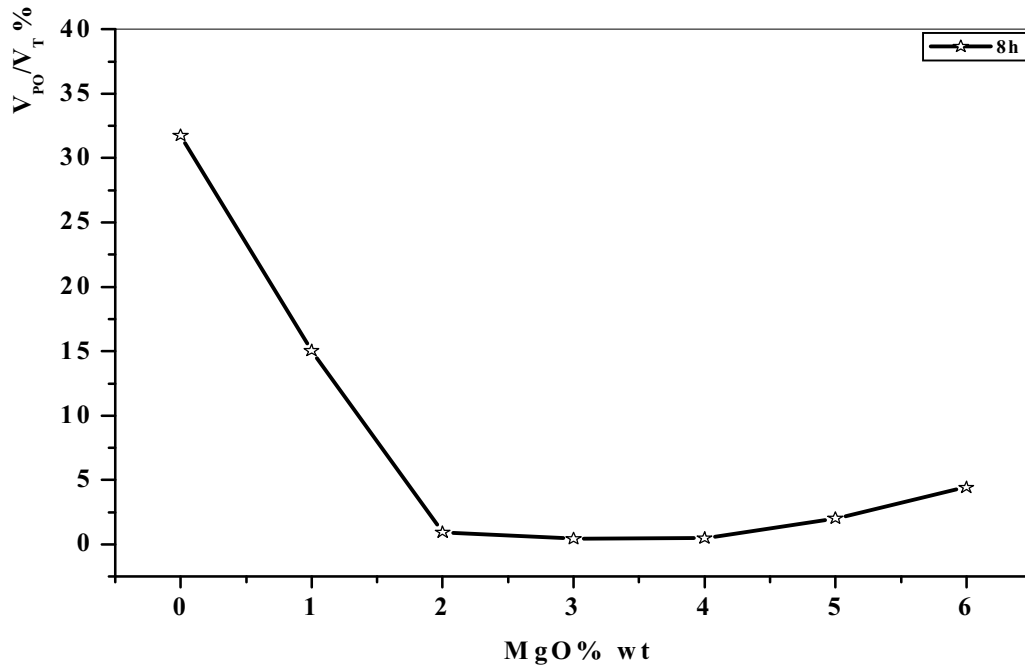
الشكل (18.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة الزمن للعينات M4 (أ) و M5 (ب) و M6 (ج) المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.



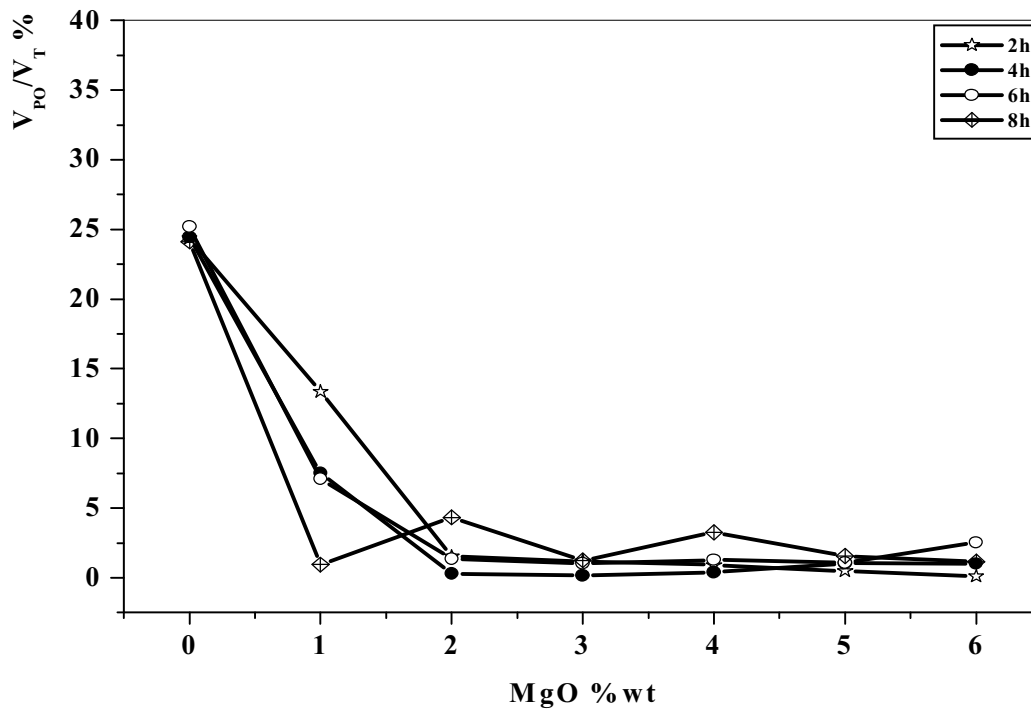
الشكل (19.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة تركيز MgO لدرجات حرارة مختلفة وزمن قدره (أ) 2h و (ب) 4h



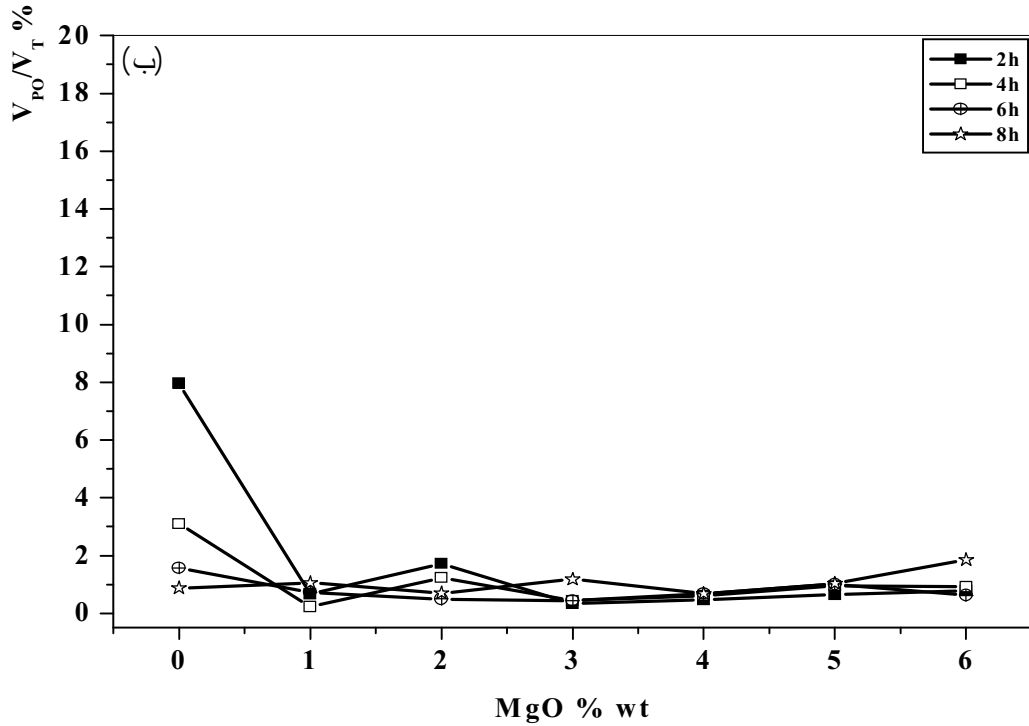
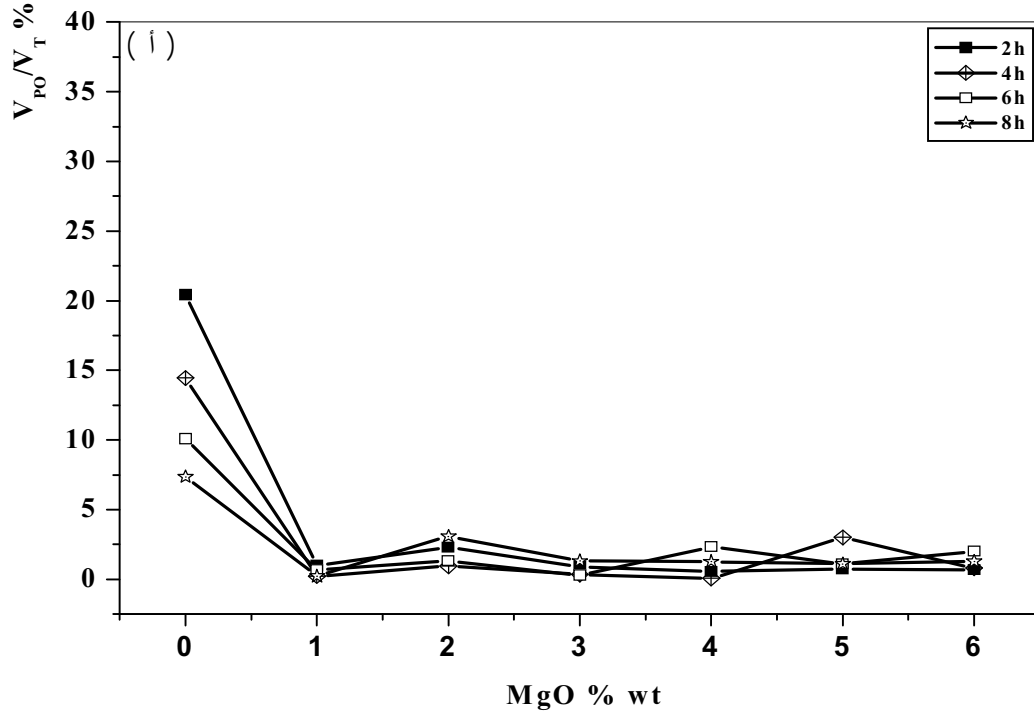
الشكل (20.2.IV): تغير الكتلة الحجمية بدلالة تركيز MgO لدرجات حرارة مختلفة وزمن قدره 6h (أ) و 8h (ب)



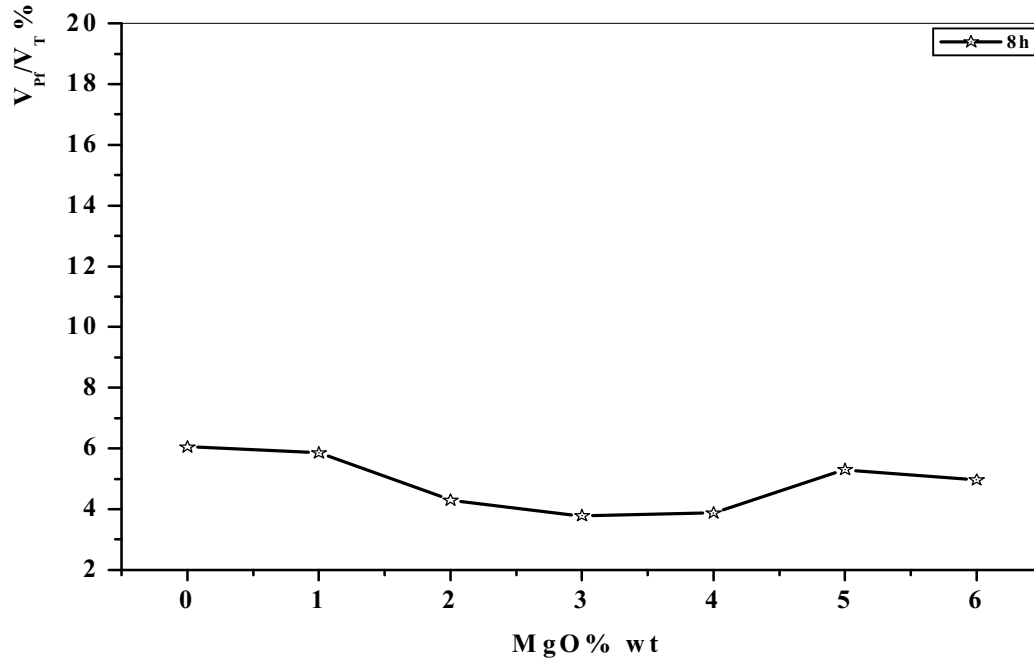
الشكل (21.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة بدلالة تركيز MgO ، للعينات الملبدة عند  $1500^{\circ}\text{C}$ .



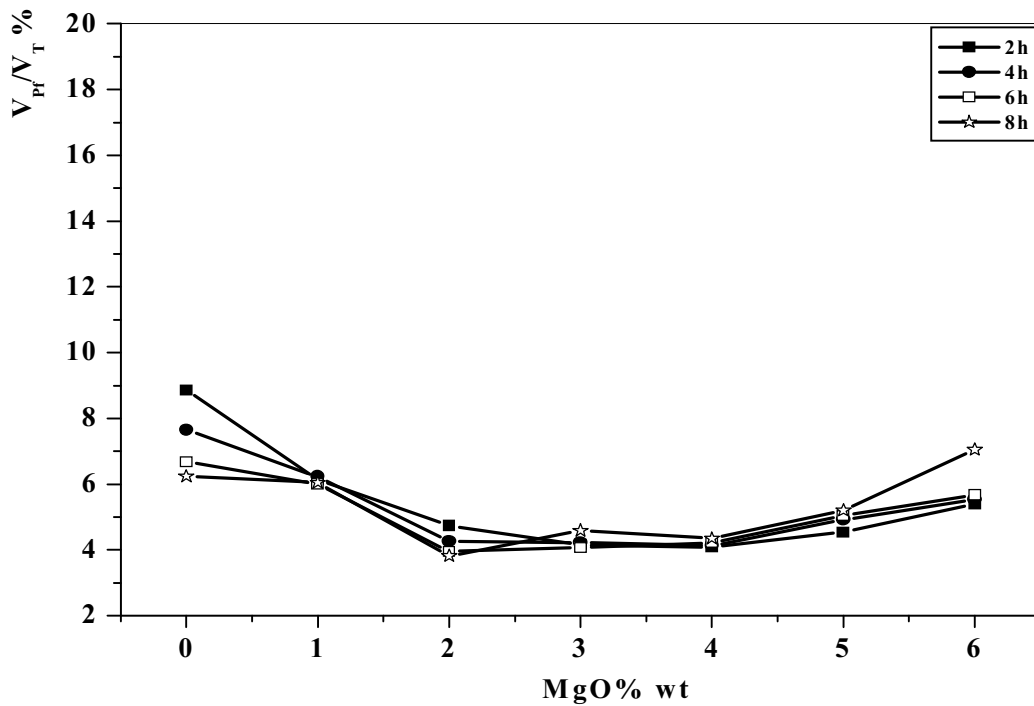
الشكل (22.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة بدلالة تركيز MgO، للعينات الملبدة عند  $1550^{\circ}\text{C}$  أزمنة مختلفة ودرجة حرارة  $1550^{\circ}\text{C}$ .



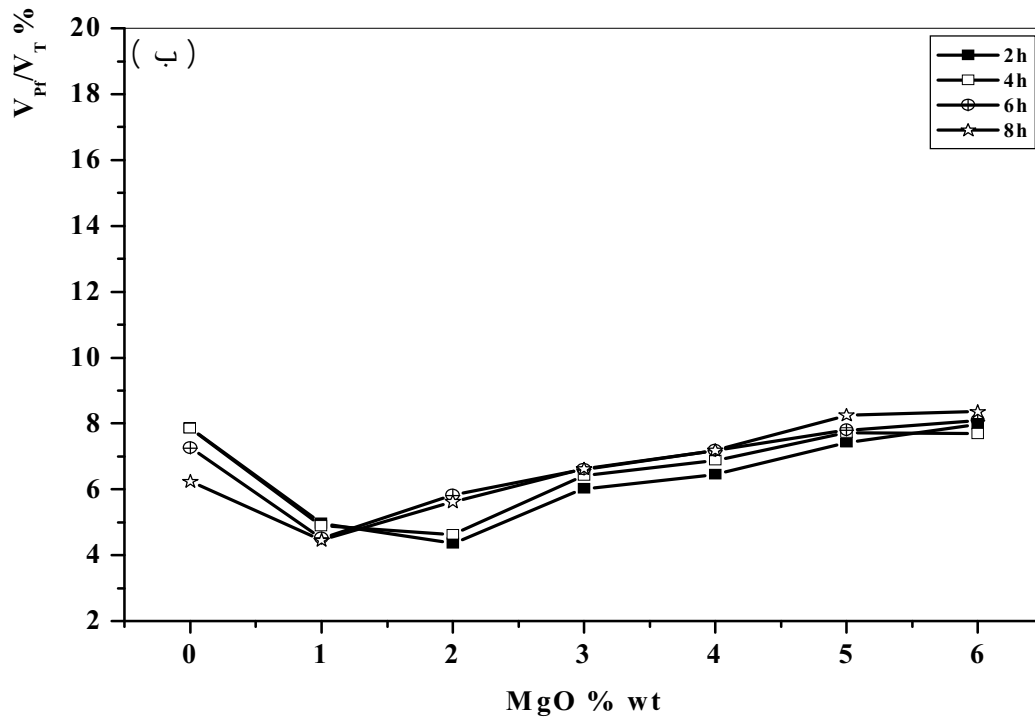
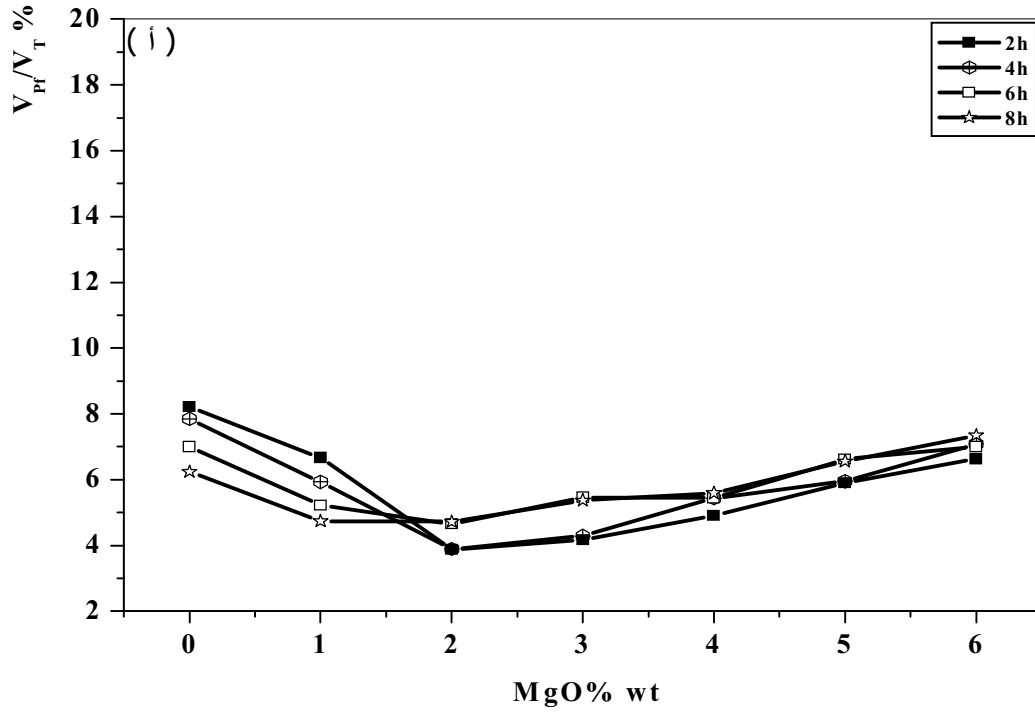
الشكل (23.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة بدلالة تركيز MgO، للعينات الملبدة عند أزمنة مختلفة ودرجات حرارة 1600 °C (أ) و 1650 °C (ب).



الشكل (24.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المغلقة بدلالة تركيز MgO ، لعينات ملبدة عند درجة الحرارة 1500 °C.



الشكل (25.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المغلقة بدلالة تركيز MgO، للعينات الملبدة عند أزمنة مختلفة ودرجة الحرارة 1550 °C.



الشكل (26.2.IV): تغير نسبة الفراغات الحجمية المغلقة بدلالة تركيز MgO، للعينات الملبدة عند أزمنة مختلفة ودرجات حرارة 1600 °C (أ) و 1650 °C (ب).



# المحور الثالث

## البنية الجهرية

## 3.IV. البنية المجهرية

إنَّ البنية المجهرية للمواد الناتجة لها أهمية في معرفة الآلية التي تمت بها عملية التليد، وكذا معرفة الحجم الحبيبي والفراغات لهاته المواد، ولدراسة البنية المجهرية للمواد الملبدة نقوم بصقلها وتنميشها كيميائياً باستعمال أحماض معينة، أو حرارياً وذلك بمعالجة العينات الملبدة في درجات حرارة تقل عن درجة حرارة التليد بحوالي  $100^{\circ}\text{C}$ ، ثم تغلف العينة بمادة ناقلة بطريقة البلازما وعادة تكون طبقات رقيقة من الذهب أو الفضة أو الكربون.

قمنا بكسر العينات المراد دراستها ورشها بطبقة من الذهب وذلك لكي تصبح العينات ناقلة وبالتالي يحصل تفاعل بين الحزمة الإلكترونية والمادة المراد دراستها لأن المادة الخزفية مادة عازلة لا تعكس الأشعة.

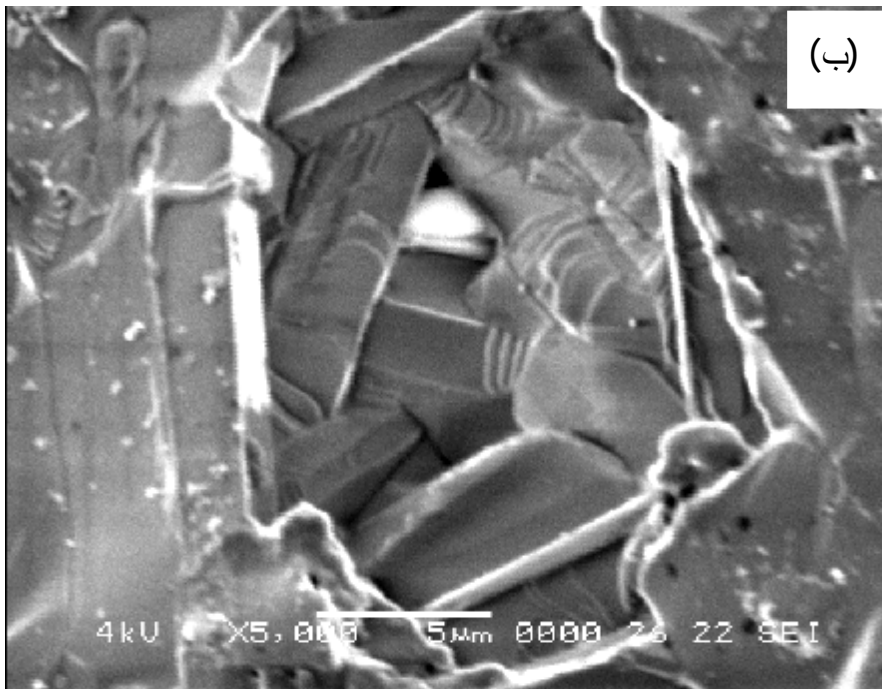
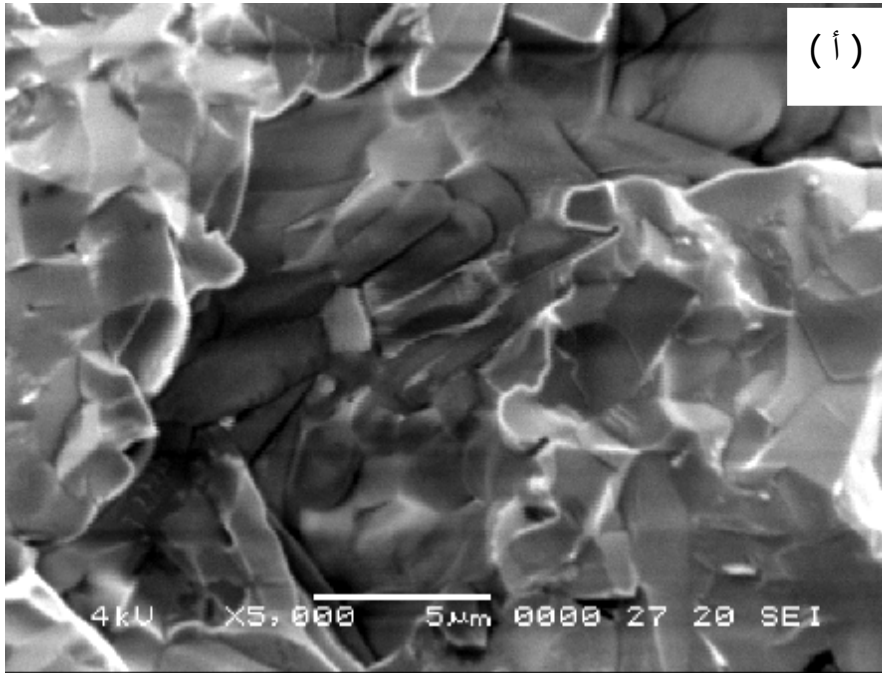
يبين الشكلان (1.3.IV) و (2.3.IV) : البنية المجهرية لعينات ملبدة في  $1650^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات، لتراكيز مختلفة من أكسيد المغنيزيوم، حيث نلاحظ أن الفراغات تتناقص كلما زاد تركيز أكسيد المغنيزيوم في الميليت، كما نرى أيضاً أنه كلما زاد تركيز MgO كلما كبرت حبيبات الميليت، ففي العينة M0 نرى أنها تملك نوعين من الحبيبات، حبيبات ذات اتجاه واحد وعدد كثير (تجمعات) وقصيرة الشكل مع شكل شرائحي أو مستطيل، وهذه الحبيبات هي حبيبات الميليت الأولي، أما النوع الثاني فحبيباته كبيرة وطويلة وكذلك تملك شكلاً مستطيلاً وعددها قليل بالنسبة للنوع الأول، وهذه هي حبيبات الميليت الثانوي الناتج أساساً من تفاعل الألومينا مع السيليكا الحرة.

إن حبيبات الميليت الأولي تكون على هيئة مسطح أو تكون على شكل جدول (أي مرتبة ترتيباً على شكل جدول)، أي أنها ذات اتجاه واحد. أما الميليت الثانوي فتكون حبيباته كبيرة و شرائحية، أي تكون له وجوه مستطيلة بنهايات مدورة.

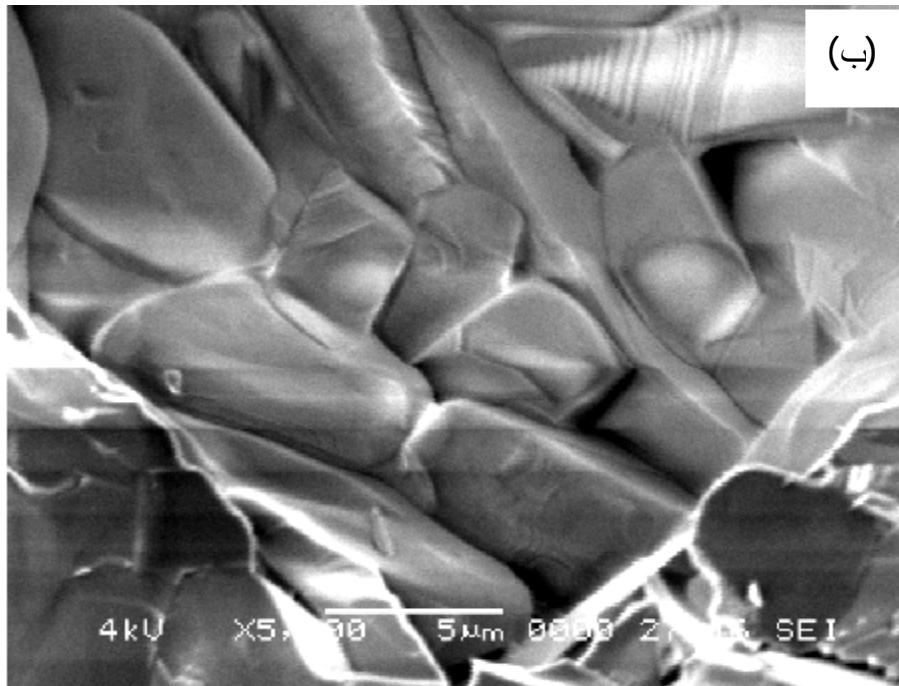
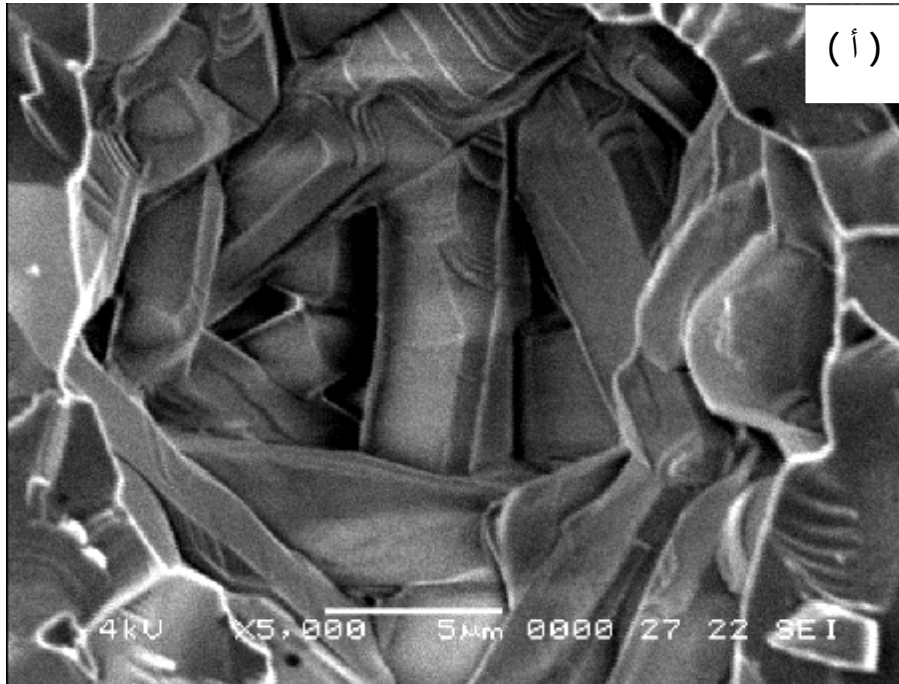
أما العينات M1 و M2 و M3 فنرى أن حبيبات الميليت تزداد كلما ارتفع تركيز أكسيد المغنيزيوم في الميليت، كما تظهر لنا بنية بلورية أكثر كثافة مما يعني أن الفراغات تنقص كلما ارتفعت نسبة MgO كما نلاحظ أن الزيادة في MgO يعمل على زيادة حجم حبيبات الميليت، حيث نلاحظ أن حبيبات الميليت الكبيرة تلاحظ أساساً في العينات التي بها نسبة كبيرة من MgO، وهذا مقارنة بالعينات التي تحتوي على كميات أقل.

إنَّ تسارع نمو الحبيبات يخفض من حجم الفراغات لذلك نحصل على بنية متراصة جداً. أما البنية المجهرية للعينات المعالجة في درجة الحرارة  $1700^{\circ}\text{C}$ ، كما هو موضح في الأشكال من 3.3.IV إلى غاية 7.3.IV فنستخلص منها مايلي:

- نجد في العينة M0 أنها تحتوي على حبيبات ذات أشكال مستطيلة، وذات حجم صغير جداً و موزعة في جميع الاتجاهات، كما نلاحظ أنّ البنية جد متراصة.
- أما العينة M2 فنرى بها نوعان من الحبيبات، حبيبات ذات أشكال دائرية وهي بنسبة قليلة، وحبيبات ذات أشكال مستطيلة وبنسب كثيرة، وكل من النوعين المذكورين هما لمادة الميليت، وظهور الشكل الدائري بسبب وجود أكسيد المغنيزيوم، (وهذا ما أكدّه أيضاً Doni وفريقه<sup>81</sup>) و الذي يشكل طوراً سائلاً في الحدود الحبيبية فيحصر حبيبات الميليت من جميع الاتجاهات وبالتالي يكون نموها تقريبا متجانس في جميع الاتجاهات، كما نلاحظ أيضاً نمو كبير لحبيبات الميليت مقارنة بالعينة التي لا تحتوي على أكسيد المغنيزيوم ، مما يبين أن MgO يحفز نمو حبيبات الميليت.
- أما في العينات M3 و M6 فنلاحظ زيادة ملاحظة ومعتبرة للحبيبات ذات الأشكال الدائرية، كما يوجد حبيبات أخرى وبشكل دقيق جداً تعود أساساً إلى أكسيد الألمنيوم وهذا ما تم فعلا إثباته بواسطة انعراج الأشعة السينية، حيث وجدنا في العينات التي تحتوي على نسبة وزنية من أكسيد المغنيزيوم تفوق أو تساوي 3 % خطوط زائدة عن خطوط مادة الميليت وهي خطوط أكسيد الألمنيوم , كما نرى أيضاً أن حبيبات الميليت نمت بشكل كبير مقارنة بالعينات M0 و M2، كما نرى أيضاً في العينة M6 هناك نسبة كبيرة من الطور السائل متواجدة بين الحدود الحبيبية للميليت والحبيبات ذات أشكال غير منتظمة وغير متجانسة.

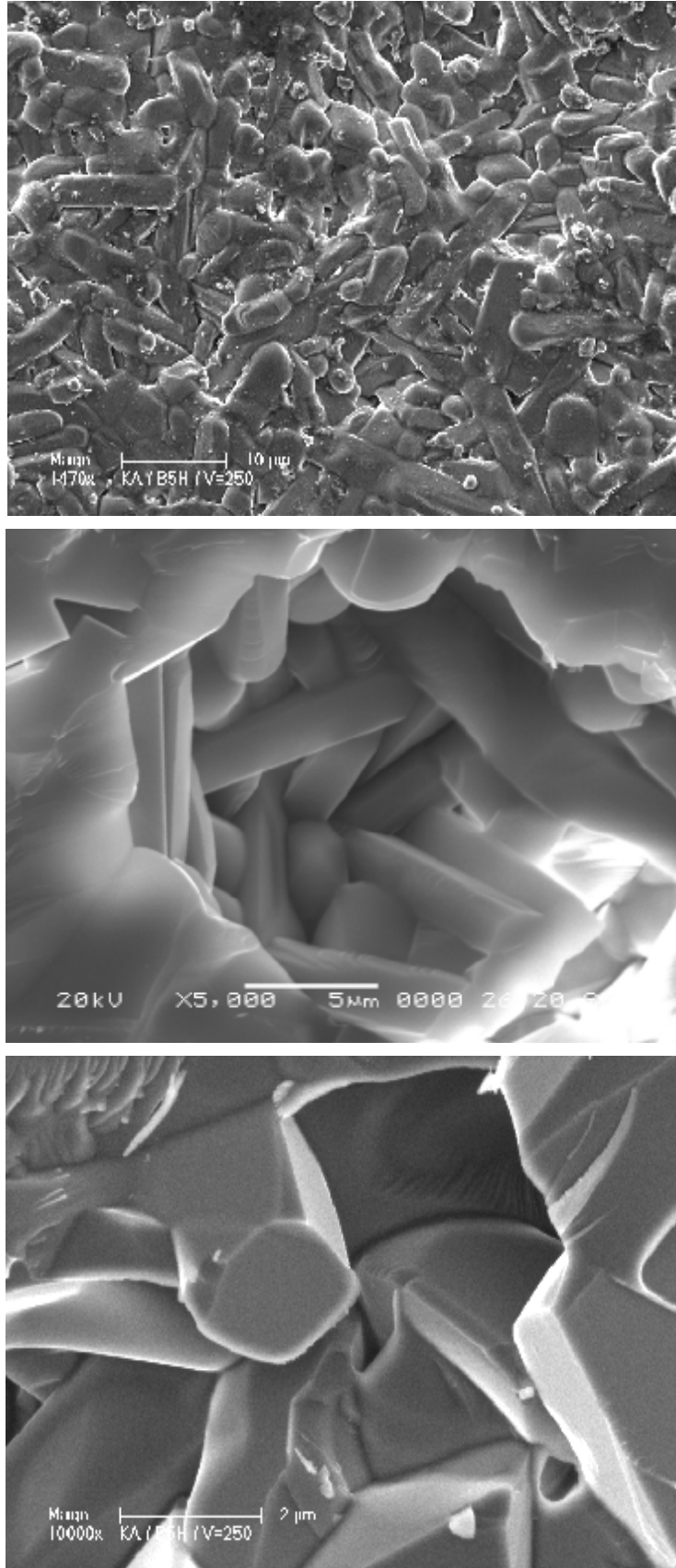


الشكل (1.3.IV): البنية المجهرية لعينات ملبدة في  $1650^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات، M0 (أ)، M1 (ب).

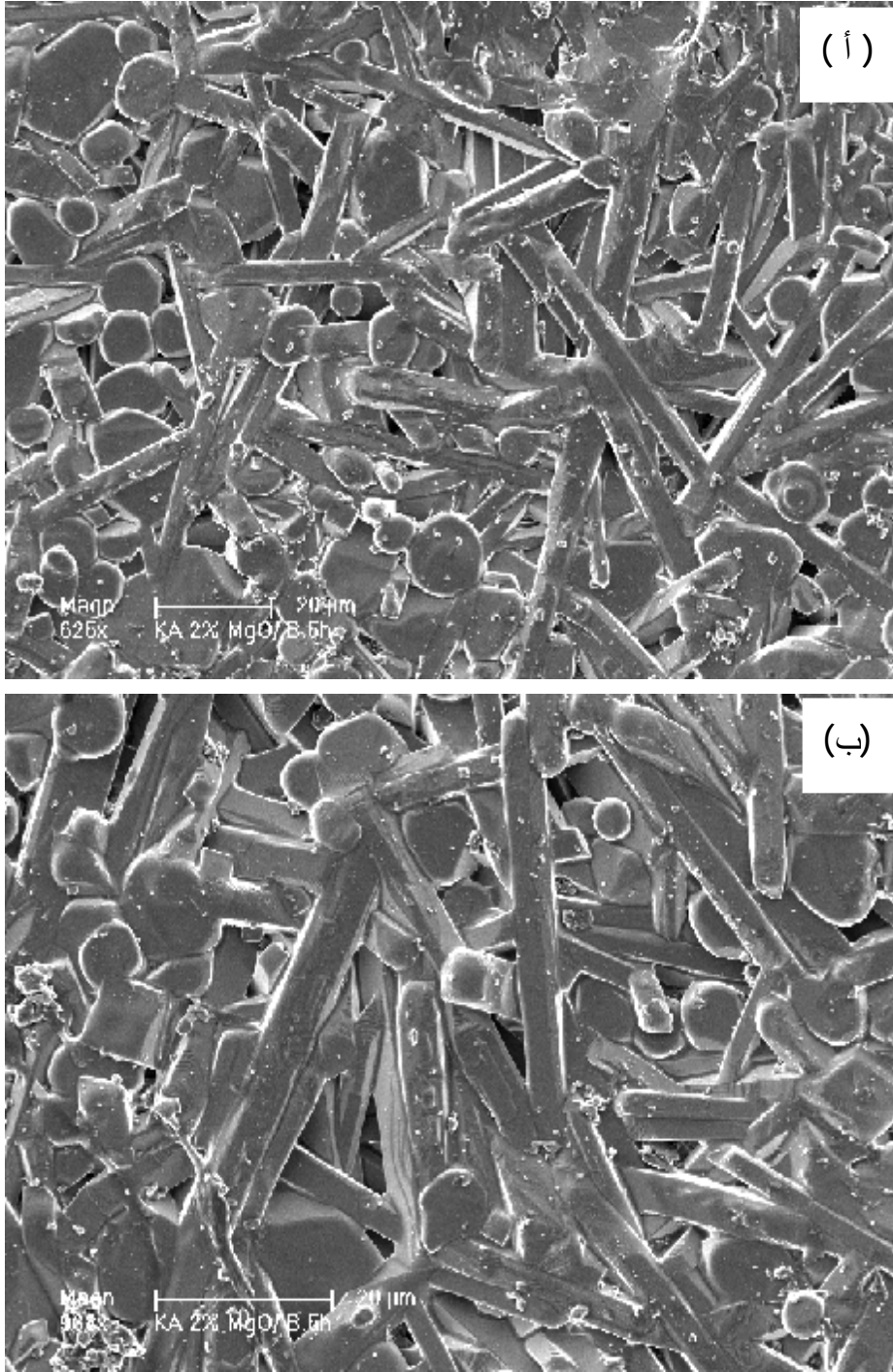


الشكل (2.3.IV): البنية المجهرية لعينات ملبدة في  $1650^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات، M2 (أ)، M3 (ب).

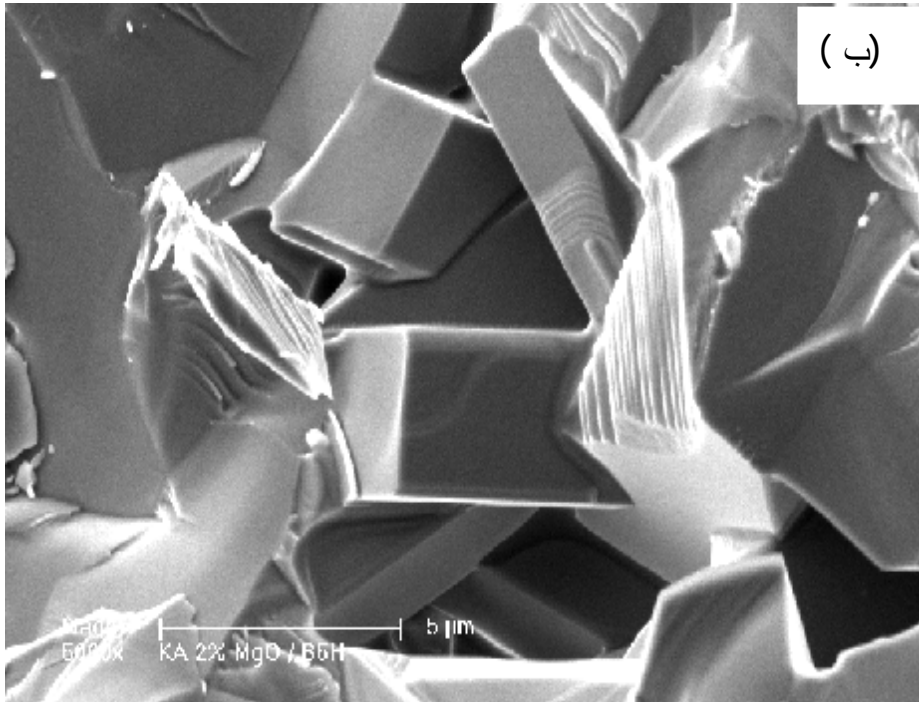
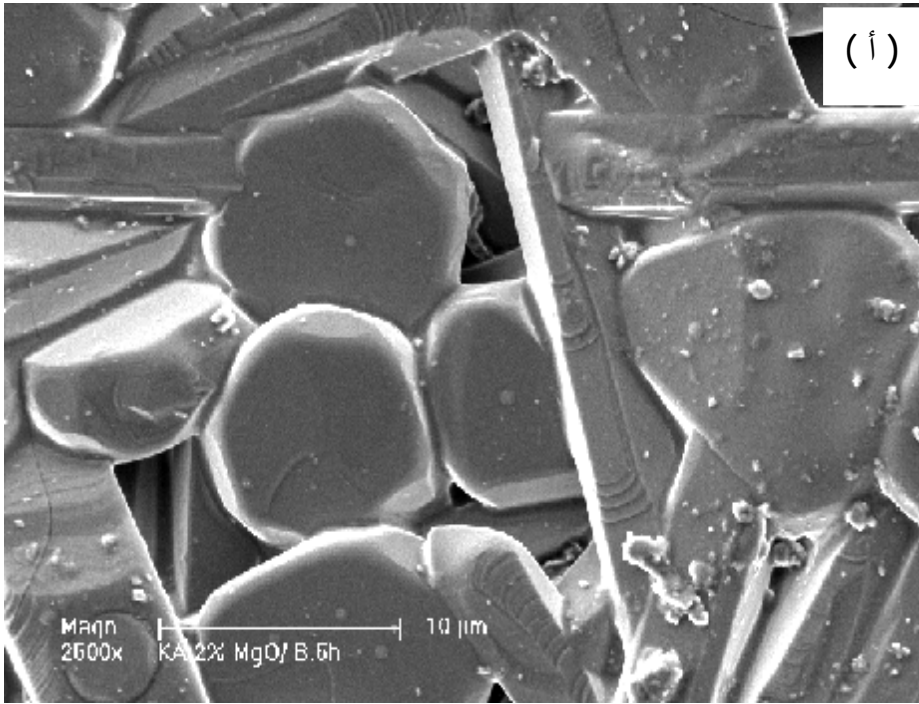




الشكل (3.3.IV): البنية المجهرية للعينة M0 ملبدة في 1700°C لمدة 8 ساعات لتكبيرات مختلفة.

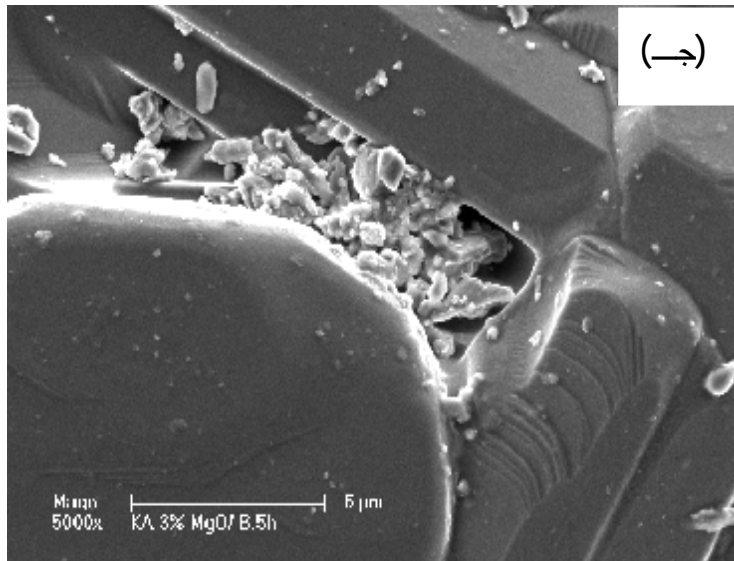
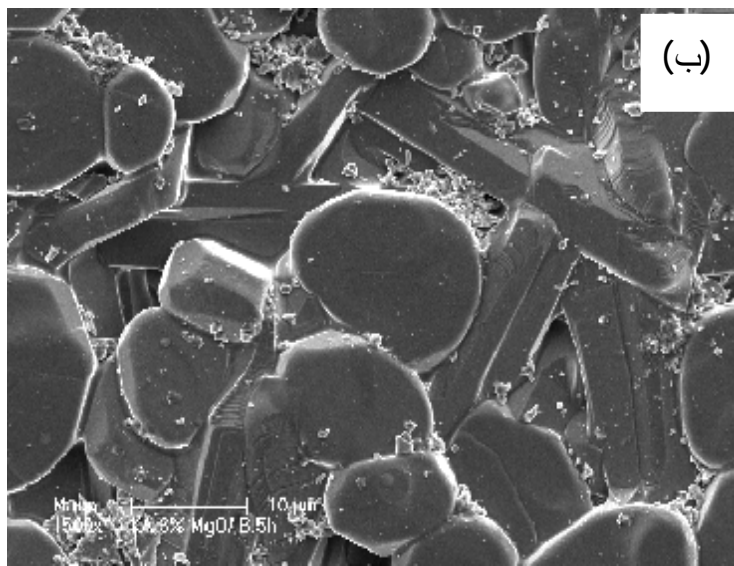
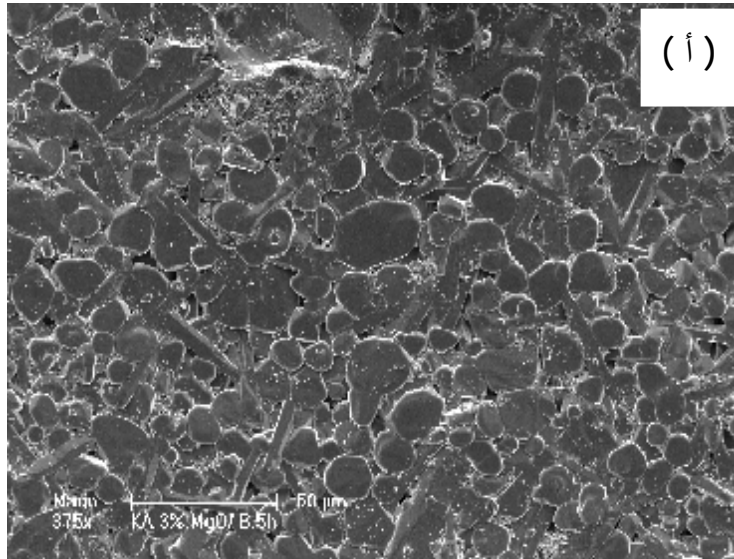


الشكل (4.3.IV): البنية المجهرية للعينة M2 ملبدة في  $1700^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات ، تكبير 625 (أ) و تكبير 983 (ب).



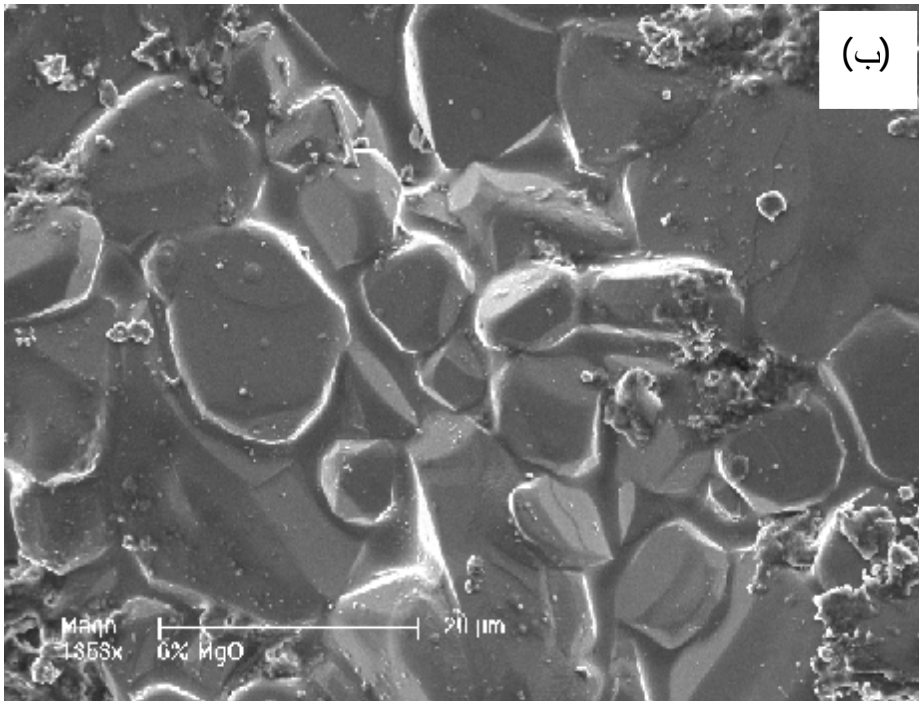
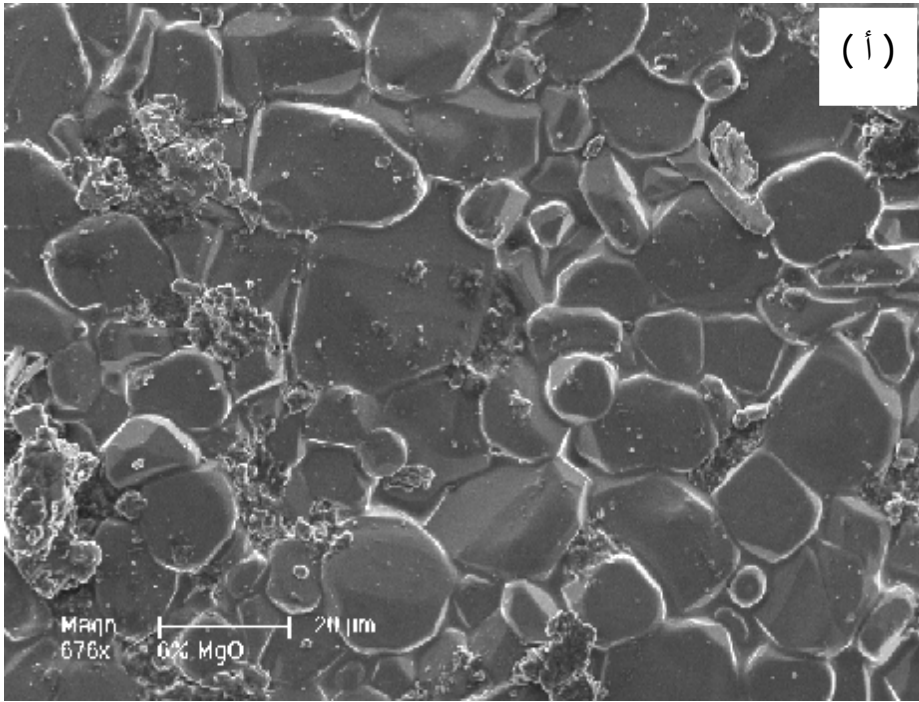
الشكل (5.3.IV): البنية المجهرية للعينة M2 ملبدة في  $1700^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات، تكبير 2500 (أ) و تكبير 5000 (ب).





5

الشكل (6.3.IV): البنية المجهرية للعينة M3 ملبدة في  $1700^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات، تكبير (أ) و (ب) و (ج).  
 تكبير 1500 (ب) و تكبير 5000 (ج).



الشكل (7.3.IV): البنية المجهرية للعينة M6 ملبدة في  $1700^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات، تكبير 676 (أ) و تكبير 1353 (ب) .

## المحور الرابع

### الخواص الميكانيكية و الحرارية

## 4.IV. الخواص الميكانيكية والحرارية

## 1.4.IV. اختبار الضغط

قمنا بتحضير عينات اسطوانية الشكل ذات أطوال متقاربة، معدة أساساً لدراسة الخصائص الميكانيكية، حيث قمنا بقياس إجهاد الضغط للعينات المحضرة، وتم أخذ مجموعة من العينات و اختبارها ثم أخذنا المعدل وهذا للتقليل من الأخطاء التجريبية، ثم رسمنا تغيرات إجهاد الضغط بدلالة كل من تركيز أكسيد المغنيزيوم ودرجة الحرارة كما هو موضح في الأشكال (1.4.IV و 2.4.IV و 3.4.IV و 4.4.IV).

نلاحظ من الشكل (1.4.IV أ)، أن إجهاد الضغط يتزايد بزيادة تركيز المغنيزيوم إلى غاية النسبتين 3 و 4 % وزنا من أكسيد المغنيزيوم لدرجتي الحرارة  $1600^{\circ}\text{C}$  و  $1650^{\circ}\text{C}$ ، ثم فوق هذين النسبتين يتناقص الإجهاد بشكل سريع، حيث نسجل أعلى قيمة له عند النسبتين 3 و 4 % وزنا من (MgO)، فتركيز قدره 3 % من (MgO) عند درجة الحرارة  $1650^{\circ}\text{C}$  نجد أن الإجهاد مساوياً إلى (1234.17 MPa)، و للتركيز 4 % عند درجة الحرارة  $1600^{\circ}\text{C}$  نجد أن الإجهاد مساوياً إلى (1231.31 MPa)، و نفس الشيء نلاحظه تقريبا عند نفس درجات الحرارة ولكن لزمان قدره 4 ساعات كما يوضحه الشكل (1.4.IV ب)، حيث أعل قيمة للإجهاد نحصل عليها للعينات M3 و M5 والتي توافق القيم التالية على التوالي ( 324.61 ، 369.68 MPa).

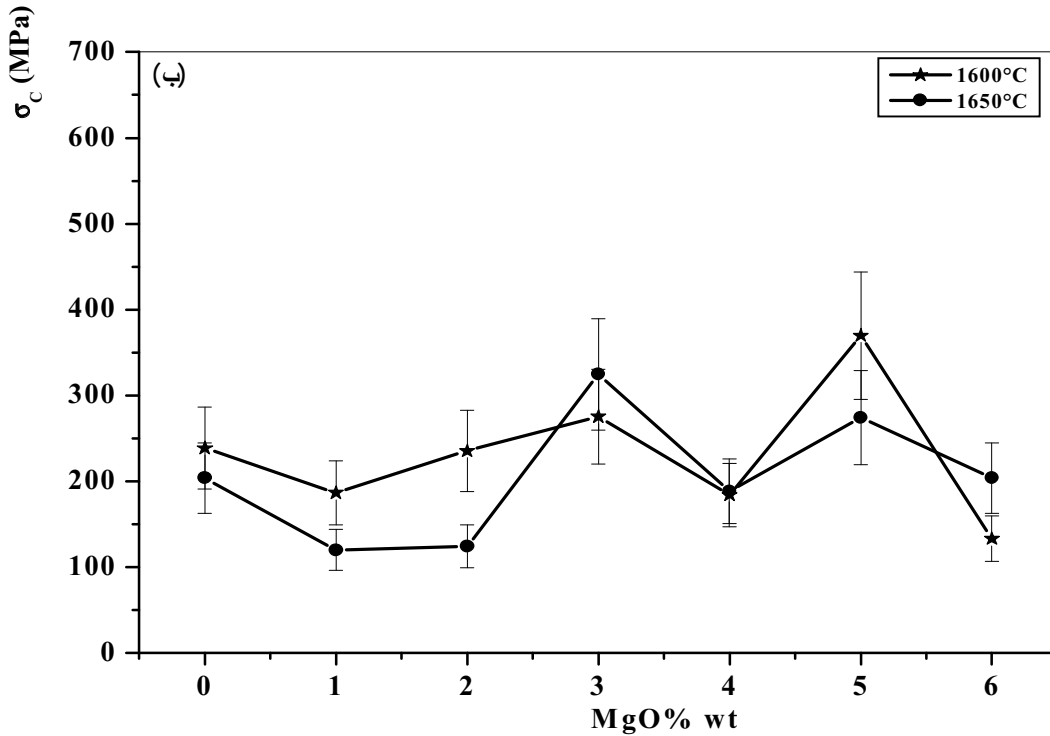
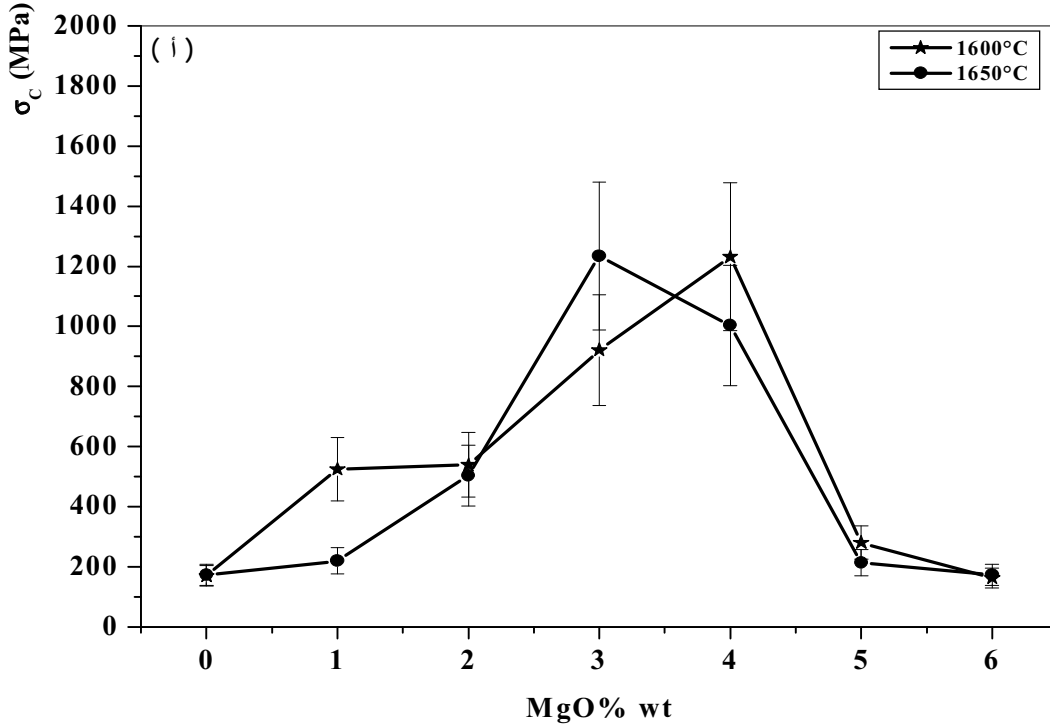
وفي المنحنى (2.4.IV) نرى أن إجهاد الضغط يتزايد بزيادة الزمن للعينتين M3 و M4، أما بالنسبة لـ M0 و M1 فنجد أن الإجهاد يتزايد في المجال الزمني من 2 إلى غاية 6 ساعات، ثم تتناقص قيمته في المجال بين 6 و 8 ساعات، لنحصل على أعلى قيمة لإجهاد الضغط للعينات المعالجة عند  $1600^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات وذات تراكيز 3 و 4 % وزنا من (MgO) كالتالي: ( 921.27 و 1231.31 MPa ).

أما في المنحنى (3.4.IV)، نرى أن الإجهاد يتزايد بزيادة درجة الحرارة للعيينة M0 ويتناقص بزيادة درجة الحرارة للعيينة M4، أما بالنسبة للعيينة M3 فيزداد إجهاد الضغط في المجال الحراري بين  $1600^{\circ}\text{C}$  و  $1650^{\circ}\text{C}$  ويتناقص في المجال بين  $1650^{\circ}\text{C}$  و  $1700^{\circ}\text{C}$ .

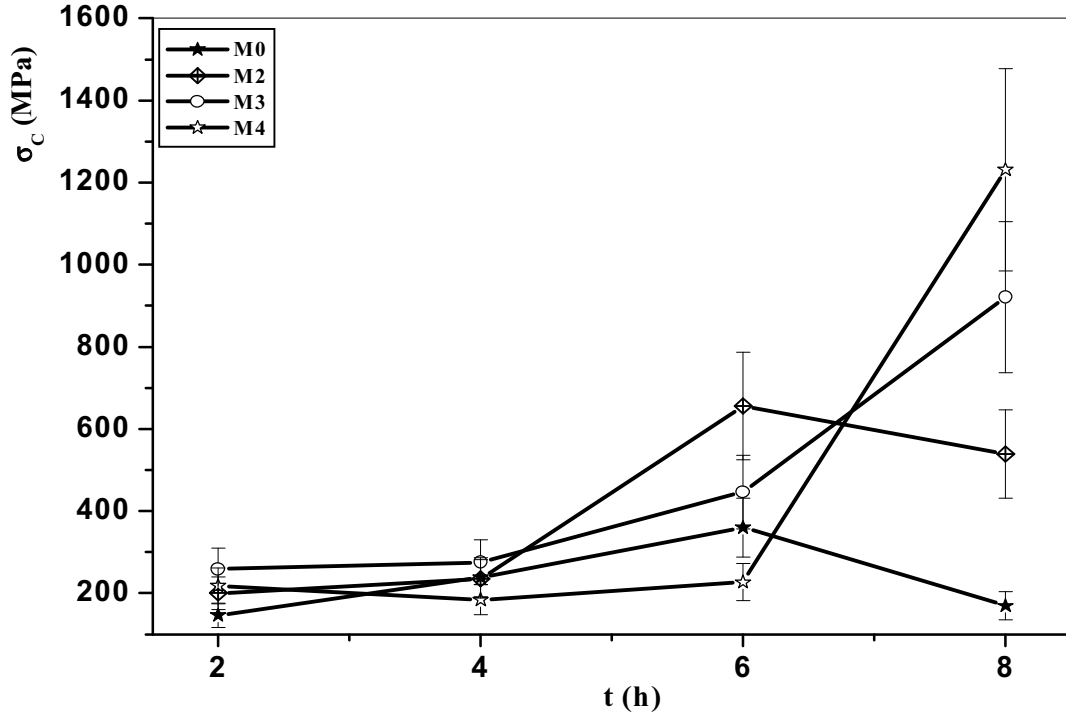
إن استقرائنا للنتائج يبين أن إجهاد الضغط يتزايد بزيادة أكسيد المغنيزيوم في ماد الميليت، وبالتالي نستطيع القول أن أكسيد المغنيزيوم يحسن كثيرا من الخصائص الميكانيكية لمادة الميليت، لأن هذا الأخير ينتشر على طول الحدود الحبيبية مشكلا طورا سائلاً يضغط على حبيبات الميليت مما يكسبها طاقة حركية وبالتالي إعادة ترتيبها من جديد أي القضاء على الفراغات المتواجدة في المادة والحصول على كثافة عالية و خصائص ميكانيكية جد معتبرة إذا قورنت بمادة الميليت بدون إضافات.

كما لا حظنا عند قياس إجهاد الضغط للعينات أن كسرها يخضع لثلاث نماذج أساسية، كما هو موضح في الشكل (4.4.IV)، فالعينات التي لها كثافة منخفضة نسبياً فمكسرها يكون متوسط، أما العينات التي نسبة تليدها قريبة من 90 % من الكتلة الحجمية النظرية فمكسرها يكون مضاعف وثلاثي ، أما التي لها كثافة عالية فمكسرها يكون مقصياً، أي أن لها مقاومة ضغط عالية، وهذا ما وجدناه في العينات المضاف إليها أكسيد المغنيزيوم.

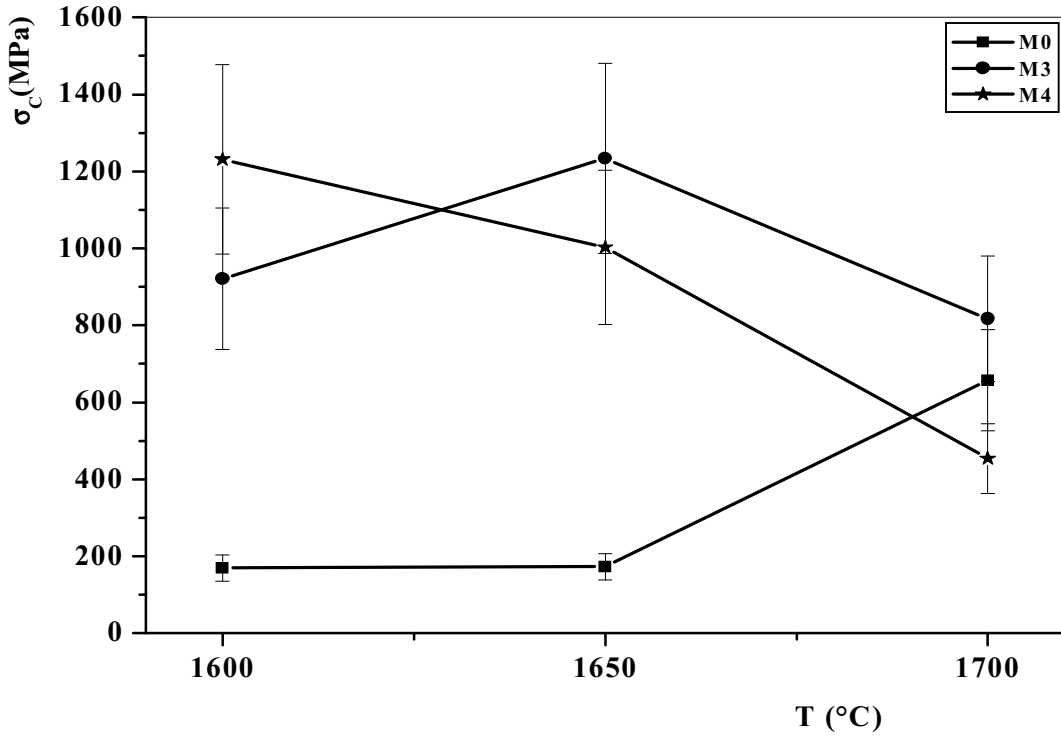
إن إضافة أكسيد المغنيزيوم يحسن من الخصائص الميكانيكية لمادة الميليت، لكن زيادته المفرطة تجعل من الخصائص غير مرغوب فيها، وذلك لأنه يخفض من درجة ذوبانية السيليكا المنتشرة من الحدود الحبيبية للميليت، والتي تسبب الانتفاخ أي زيادة في الحجم بسبب تشكل الفراغات ومنه نقصان في الخصائص الميكانيكية.



الشكل (1.4.IV): تغيرات إجهاد الضغط بدلالة تركيز MgO لزمن تلييد قدره 8 سا (أ)، 4 سا (ب).

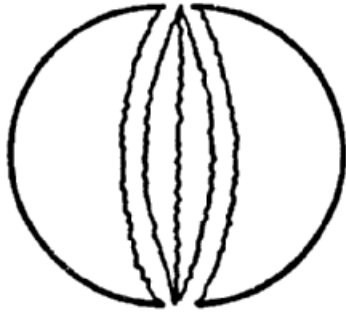


الشكل (2.4.IV): تغيرات إجهاد الضغط بدلالة زمن التلييد لعينات معالجة عند 1600°C.

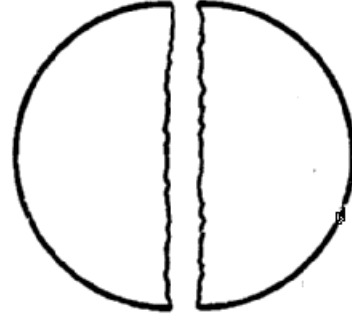


الشكل (3.4.IV): تغيرات إجهاد الضغط بدلالة درجة الحرارة لزمن تلييد قدره 8 ساعات.





(ب)



(أ)



(ج)

الشكل (4.4.IV): يبين النماذج الأساسية للكسر باستخدام اختبار الضغط، كسر متوسط (أ)، كسر مضاعف وثلاثي (ب) و كسر مقصي (ج).

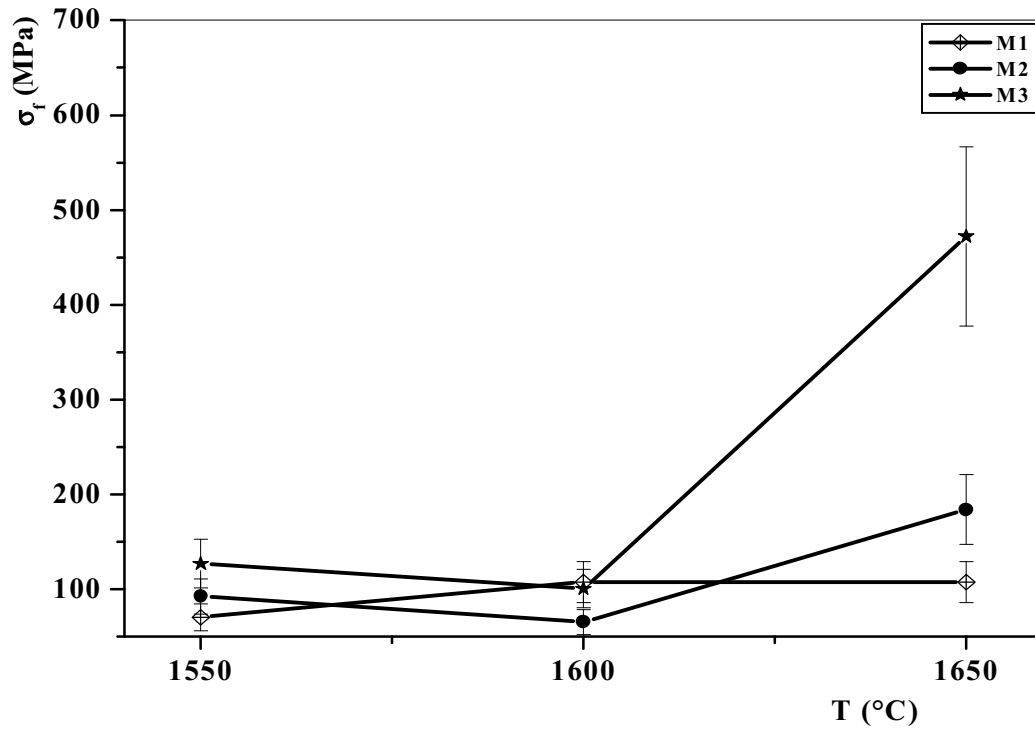


## 2.4.IV. اختبار الانحناء ذو ثلاث نقاط (Flexural Strength)

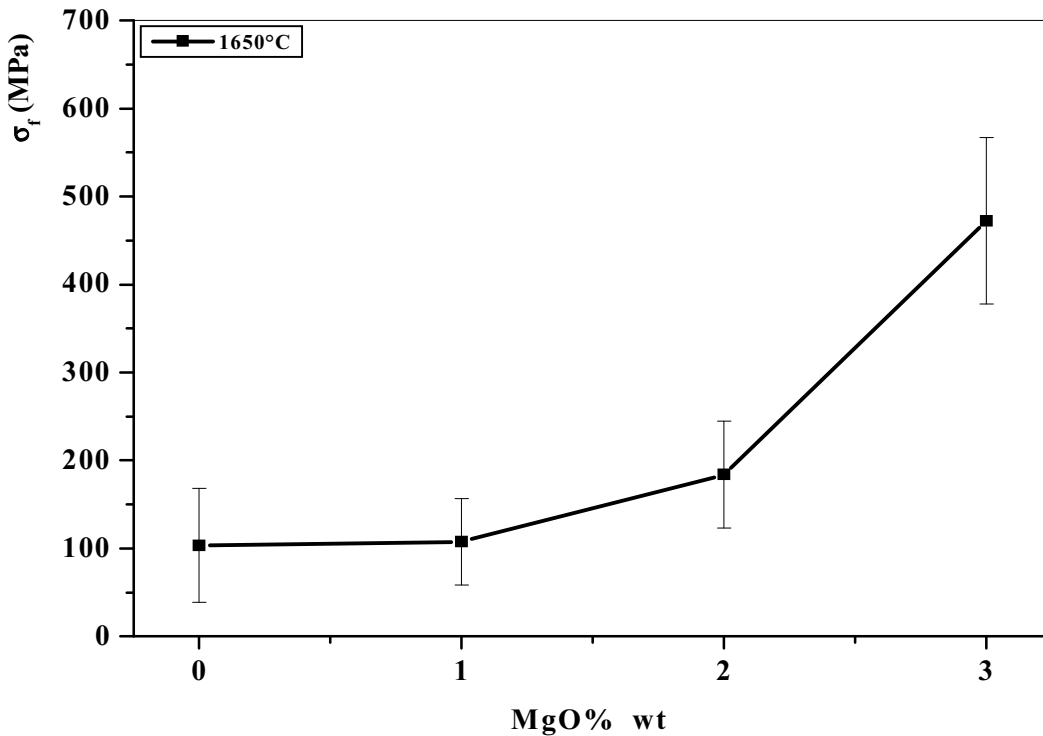
حضرنا عينات ذات تراكيز مختلفة من أكسيد المغنيزيوم، وشكلناها في قالب على شكل متوازي مستطيلات طوله حوالي (50 mm)، حيث أخذنا كميات من المسحوق بأوزان متساوية و كبسناها تحت ضغط قدره (75 MPa) لنحصل على عينات على شكل متوازي مستطيلات، ثم عالجنا هذه العينات في درجات حرارة مختلفة ابتداءً من 1550 °C، لسرعة تسخين قدرها (10°C/min)، ثم قمنا بدراسة خصائص هذه العينات وذلك باستعمال اختبار الانحناء ذو ثلاث نقاط، والسرعة المستعملة في هذا الاختبار حوالي (0.5 mm/min)، ثم رسمنا تغيرات إجهاد الانحناء بدلالة كل من تركيز أكسيد المغنيزيوم و درجة الحرارة، كما هو موضح في الشكلين (5.4.IV و 6.4.IV)، حيث نرى أن إجهاد الانحناء يزداد بزيادة درجة حرارة التلبيد، وكذا بزيادة تركيز أكسيد المغنيزيوم، مما يتبين لنا أن أكسيد المغنيزيوم له دور فعال وكبير في عملية تحسين الخصائص الميكانيكية لمادة الميليت، حيث نحصل على أعلى قيمة لإجهاد الانحناء للعينة M3 الملبدة عند درجة الحرارة 1650 °C مساوياً إلى (472.25 MPa).

إنّ النتائج التي تحصلنا عليها كانت أحسن بكثير من النتائج التي تحصل عليها بعض الباحثين<sup>86</sup>، عند دراستهم تأثير أكسيد المغنيزيوم على الخصائص الميكانيكية لمادة الميليت، حيث نجد أعلى قيمة تحصلوا عليها لإجهاد الانحناء للعينة ذات تركيز قدره 3 % من MgO، وملبدة عند درجة الحرارة 1550 °C هي (94 MPa) أما نحن فتحصلنا على قيمة للإجهاد قدرها (127.075 MPa)، أما أعلى إجهاد تحصلنا عليه كان عند درجة الحرارة 1650 °C، وقدر بـ (472.25 MPa). كما توافقت نتائجنا مع نتائج Doni وفريقه<sup>85</sup>، حيث تحصل على أعلى قيم لإجهاد الانحناء للعينات المضاف إليه أكسيد المغنيزيوم إلى القيمة التالية (441 MPa).

إن إضافة أكسيد المغنيزيوم يحسن من تكاثف الميليت وكذا خصائصه الميكانيكية، حيث نرى أنه كلما زادت نسبة أكسيد المغنيزيوم كلما ارتفع إجهاد الانحناء، حيث نسجل أن أحسن تركيز مضاف هو 3 % والذي يعطي أحسن الخصائص الميكانيكية، بالمقابل أشارت دراسات أن الزيادة في أكسيد المغنيزيوم أكثر من هذه الأخيرة يعطي خصائص ميكانيكية غير مرغوب فيها، وذلك لزيادة الطور السائل وكذا انخفاض درجة نوبانية السيليكا المنتشرة من الحدود الحبيبية لمادة الميليت، مما يجعل زيادة في الحجم أي ارتفاع في النسبة الحجمية للفراغات مما يقلل من الخصائص الميكانيكية للنتائج.



الشكل (5.4.IV): تغيرات إجهاد الانحناء بدلالة درجة الحرارة لزمان تلييد قدره 8 ساعات.



الشكل (6.4.IV): تغيرات إجهاد الانحناء بدلالة تركيز MgO .

## 3.4.IV. الصلادة المجهرية

استعملنا اختبار فيكارس لمادة الميليت مضافاً إليها أكسيد المغنيزيوم وملبدة عند درجة الحرارة  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات، حيث طبقنا كتلة مقدارها 500 g، وتم حساب الصلادة المجهرية للعينات فكانت كما في الجدول أدناه:

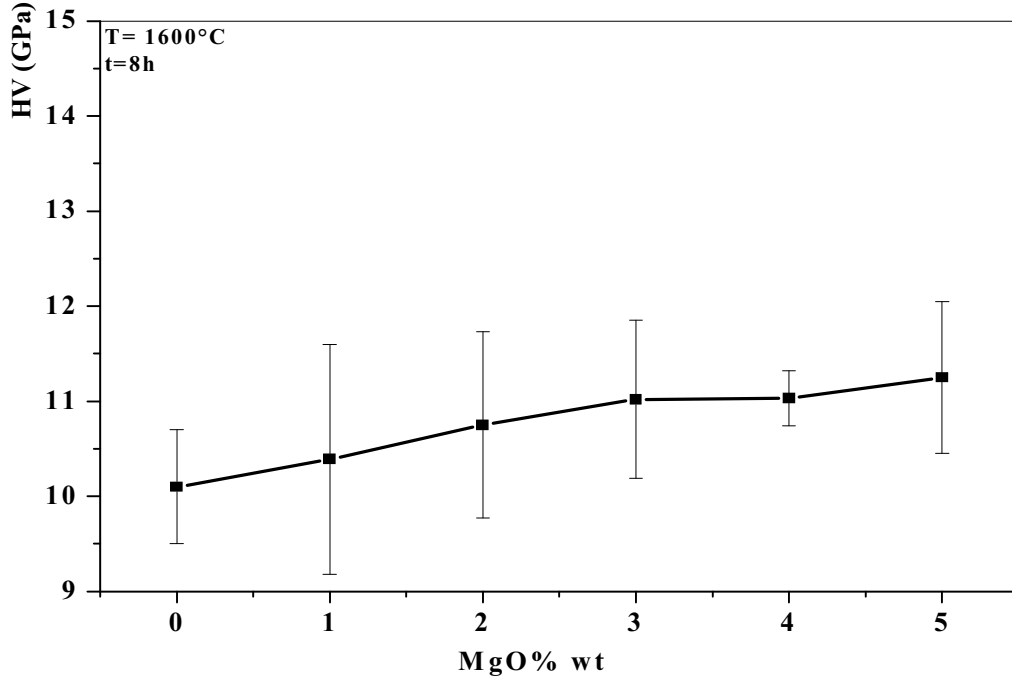
|                  |                  |                  |          |
|------------------|------------------|------------------|----------|
| M2               | M1               | M0               | العينة   |
| $10.75 \pm 0.98$ | $10.39 \pm 1.21$ | $10.1 \pm 0.6$   | HV (GPa) |
| M5               | M4               | M3               | العينة   |
| $11.25 \pm 0.8$  | $11.03 \pm 0.29$ | $11.02 \pm 0.83$ | HV (GPa) |

قمنا برسم منحنى تغير الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد المغنيزيوم كما هو موضح في الشكل (7.4.IV)، فلاحظنا أن الصلادة المجهرية تزداد بزيادة تركيز أكسيد المغنيزيوم، حيث ترتفع من  $10.39\text{ GPa}$  لتركيز قدره 1 % وزنا من MgO إلى  $11.02\text{ GPa}$  لتركيز قدره 3 % ، وبالتالي نستطيع القول أن الصلادة المجهرية تتعلق بنسبة التلييد، فكلما كانت نسبة التلييد مرتفعة كانت الصلادة مرتفعة.

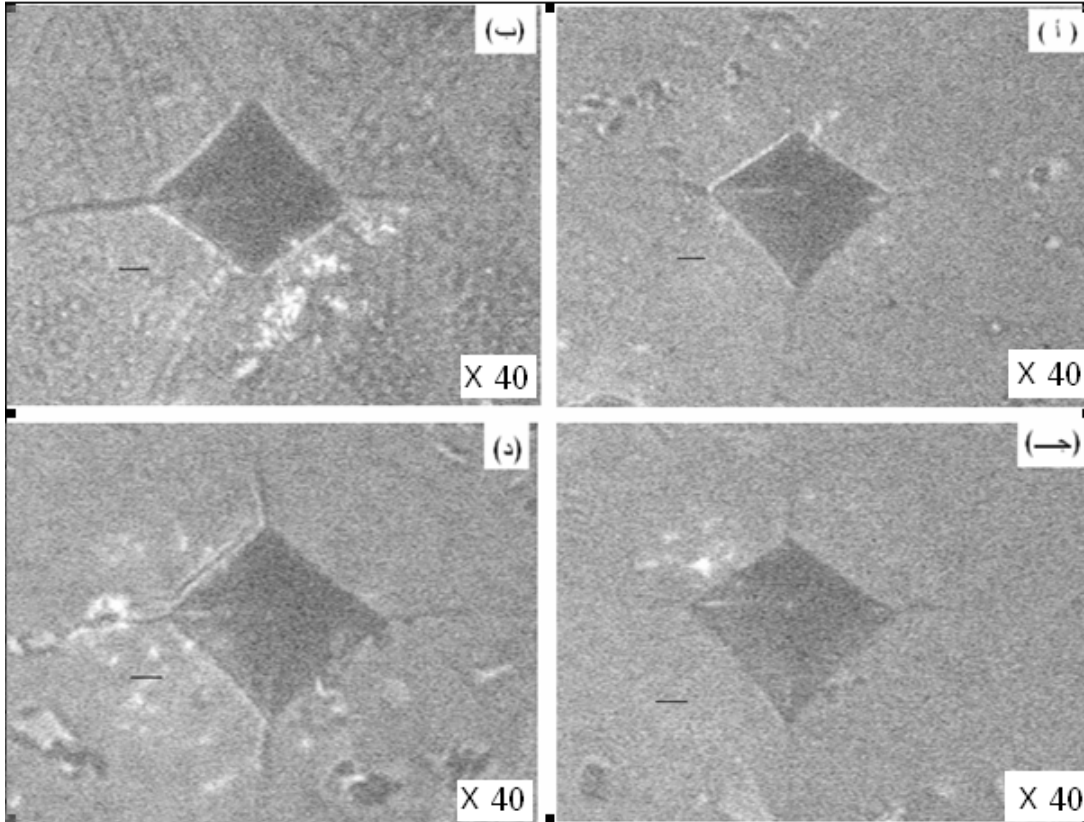
عند مقارنة النتائج التي توصلنا إليها بنتائج HIRATA<sup>98</sup> ، أثناء قياسه الصلادة المجهرية للميليت ( المشكل أساساً من أكسيدي الألمنيوم والسيلكون النقيين) الملبد عند درجة الحرارة  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$  لمدة ثلاث ساعات وذو نسب تلييد محصورة بين 95,8 % و 98,0 % من الكتلة الحجمية النظرية، حيث وجد أن الصلادة المجهرية محصورة بين  $12\text{ GPa}$  و  $13\text{ GPa}$ ، أما نحن فقد تحصلنا على صلادة للميليت ( المشكل أساساً من خليط الكاولان والألو مينا) الملبد عند درجة الحرارة  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  وذو نسبة تلييد 93,26 % تقدر بحوالي  $10.10\text{ GPa}$ . إن الاختلاف الموجود بيننا راجع أساساً إلى نسبة التلييد المرتفعة في العينات المحضرة من طرف HIRATA، وهذا ما يؤكد لنا تعلق الصلادة المجهرية بنسبة التلييد.

يمكننا أيضاً مقارنة ما توصلنا إليه بأعمال بعض الباحثين<sup>99</sup> .<sup>100</sup> ، عند قياسهم الصلادة المجهرية للميليت فتحصلوا على صلادة محصورة بين  $9.467\text{ GPa}$  إلى  $10\text{ GPa}$ ، وهي نتائج إن قارناها بما توصلنا إليه تعتبر نتائجنا بالغة الأهمية.

كما نلاحظ من البنية المجهرية لأثر فيكارس أنه كلما زادت نسبة أكسيد المغنيزيوم كلما ظهرت تشققات كبيرة في العينة.



الشكل (7.4.IV): تغير الصلادة المجهرية بدلالة تركيز MgO.



الشكل (8.4.IV): البنية المجهرية لأثر فيكارس للعينات M1 (أ) و M2 (ب) و M3 (ج) و M5 (د).

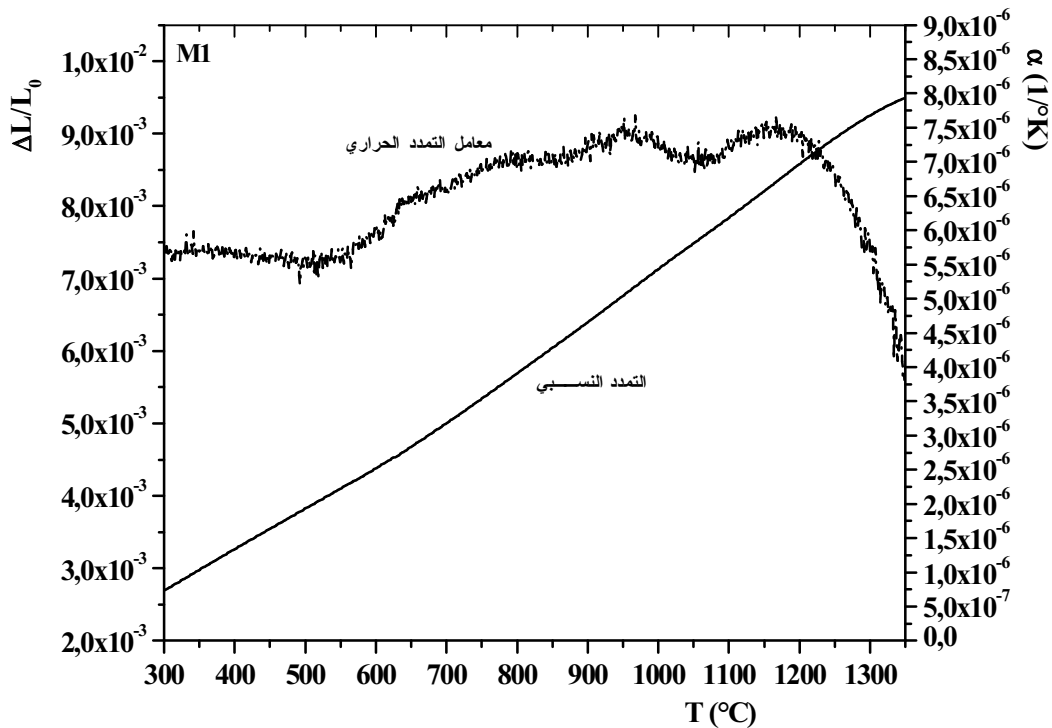
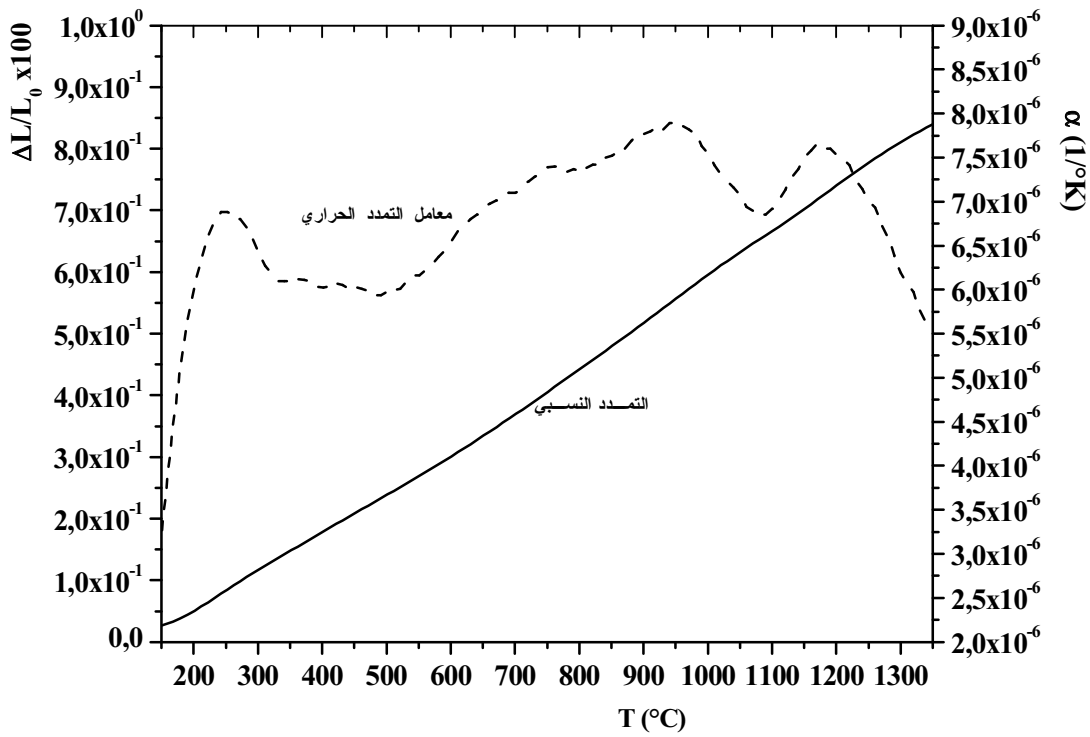
## 4.4.IV الخواص الحرارية

## 1.4.4.IV دراسة تأثير أكسيد المغنيزيوم على معامل التمدد الحراري النسبي

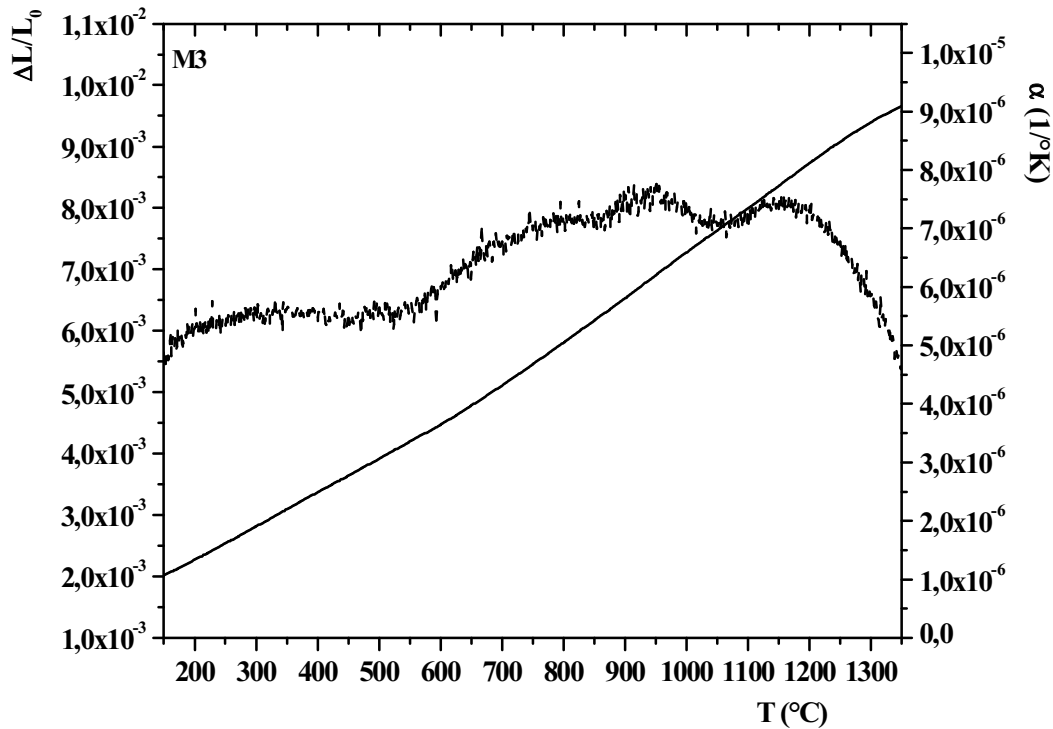
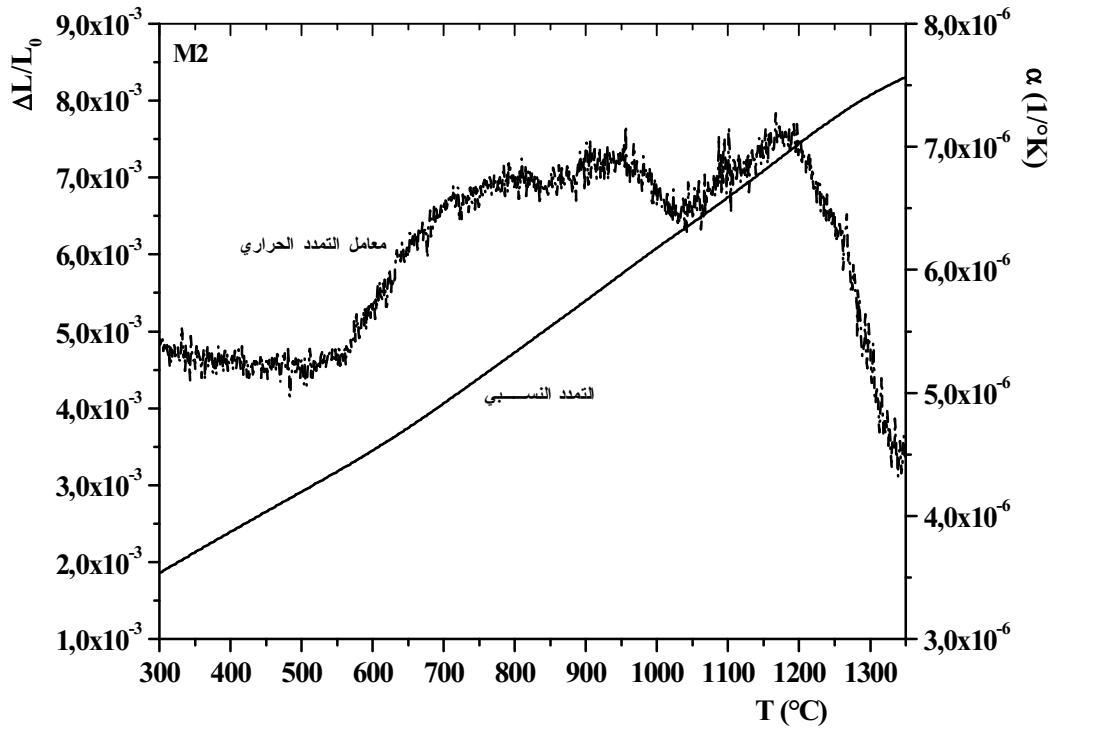
أخذنا عينات مختلفة ذات تراكيز مختلفة من أكسيد المغنيزيوم وملبدة في درجة الحرارة  $1600^{\circ}\text{C}$ ، وقسنا لها معامل التمدد الحراري النسبي بين درجة حرارة الغرفة ودرجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ ، كما هو مبين في المنحنيات (9.4.IV و 10.4.IV)، وقيم معامل التمدد الحراري المتحصل عليه لكل عينة بين درجة حرارة الغرفة ودرجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$  مدونة في الجدول أدناه.

| M3   | M2  | M1   | M0   | تركيز MgO                                    |
|------|-----|------|------|----------------------------------------------|
| 4.75 | 4.5 | 4.25 | 5.54 | $\alpha (1/^{\circ}\text{K}) \times 10^{-6}$ |

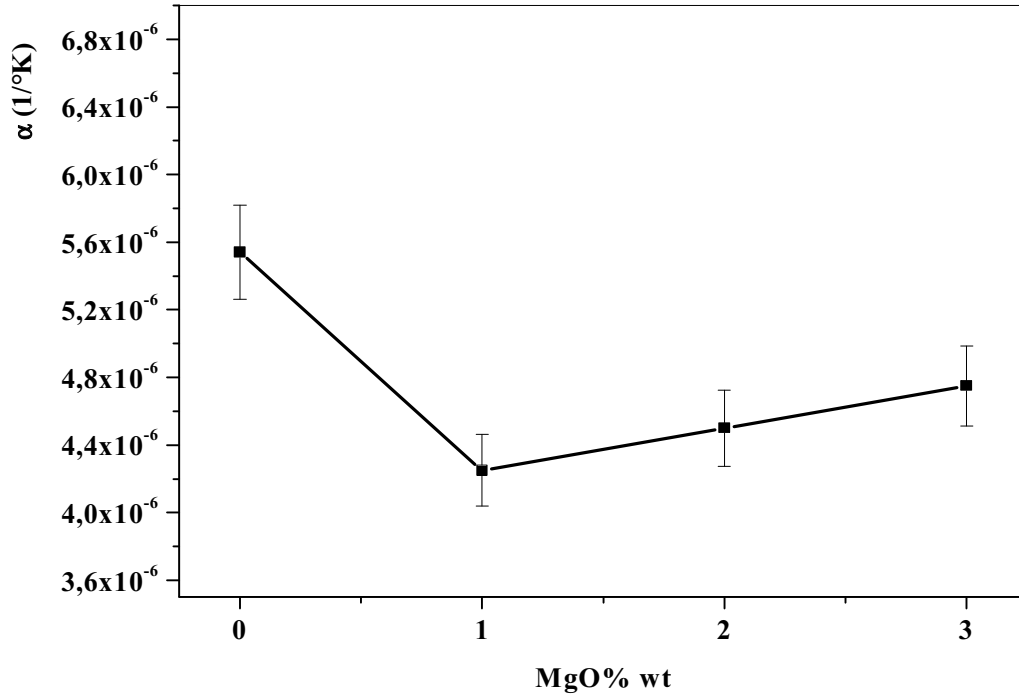
نلاحظ من منحنى تغير معامل التمدد الحراري بدلالة تركيز المغنيزيوم ( الشكل 11.4.IV)، أن معامل التمدد الحراري يتناقص في المجال من 0 % وزنا إلى غاية 1 % وزنا من MgO، ثم تتزايد قيمته من جديد بارتفاع تركيز أكسيد المغنيزيوم، إلا أننا نسجل مهما ارتفعت نسبة أكسيد المغنيزيوم في الميليت فإن معامل تمدد هذا الأخير يكون أحسن من العينات غير المضاف إليها أكسيد المغنيزيوم، لكن كلما كانت نسبة MgO صغيرة كلما كان تمدد الميليت ضعيف، وهذا ما أكده SOMYA وفريقه<sup>101</sup>، وبالتالي تكون استعماله كمواد حرارية جيدة الاستعمال، بمقارنة ما تحصلنا عليه مع باحثين آخرين<sup>102</sup> نجد أننا حصلنا نتائج جد إيجابية



الشكل (9.4.IV): منحنى التمدد الطولي النسبي للعينات M0 و M1 .



الشكل (10.4.IV): منحنى التمدد الطولي النسبي للعينات M2 و M3 .



الشكل (11.4.IV): تغير معامل التمدد الحراري بدلالة تركيز أكسيد المغنيزيوم .



## الخلاصة العامة

إنَّ أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير مادة الميليت (خالية من أية شوائب) انطلاقاً من كاولان جبل دباغ نوع (DD3) و أكسيد الألمنيوم المخبري، وذلك بإضافة هذا الأخير حسب الصيغة الستوكيومترية لمادة الميليت ( أي إضافة 47,88 % وزناً من أكسيد الألمنيوم)، حيث يتحول هذا الخليط إلى ميليت كلياً عند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

قمنا بصناعة عينات مخبرية من الميليت، تمتاز بنسب تلييد عالية، في درجات حرارة منخفضة نسبياً، وذلك بتلييد المسحوق (كاولان مكلسنه + ألومينا)، عند درجات حرارة من  $1500^{\circ}\text{C}$  إلى غاية  $1700^{\circ}\text{C}$ ، حيث تحصلنا على أعلى كتلة حجمية عند درجة الحرارة  $1700^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات قدرت بحوالي  $(2.998\text{g/cm}^3)$  أي بنسبة تلييد 94,87 % من الكتلة الحجمية النظرية).

و بهدف تحسين الخصائص الفيزيائية للمواد المحصل عليها تم تلييد المسحوق المذكور سابقاً، بإضافة مواد مساعدة (بهدف تنشيط عملية التلييد)، حيث قمنا بإضافة نسب وزنية من أكسيد المغنيزيوم المستخلص من كلسنه ( $\text{MgCO}_3$ )، و الذي يشكل طوراً وسيطاً مستقراً يساعد على عملية التلييد، فأعلى كتلة حجمية حصلنا عليها كانت من أجل تركيز 3 % وزناً من  $\text{MgO}$ ، عند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة 8 ساعات بحوالي  $(3.052\text{g/cm}^3)$  أي بنسبة تلييد 96,20 % من الكتلة الحجمية النظرية).

من خلال دراسة البنية المجهرية للعينات الملبدة استنتجنا أنه بزيادة تركيز  $\text{MgO}$  تكبر حبيبات الميليت، ويبدو أن هذا ناتجاً عن تسارع في نمو الحبيبات، كما سجلنا وجود كميات كبيرة من الطور السائل بين الحدود الحبيبية في العينات التي تحتوي على نسب كبيرة من  $\text{MgO}$ ، مما يبين أن آلية التلييد التي حدثت للعينات كانت بوجود الطور السائل.

أما بدراستنا الخصائص الميكانيكية والحرارية للمواد الملبدة، وجدنا أنه بزيادة كل من تركيز  $\text{MgO}$  و درجة حرارة التلييد، تزداد كل من مقاومة الضغط والصلادة المجهرية، وكذا إجهاد الانحناء، أما معامل التمدد الحراري فيكون ضعيف في العينات التي لها نسب وزنية صغيرة من  $\text{MgO}$ ، وكلما زاد تركيز هذا الأخير يزداد معامل التمدد الحراري، وبالتالي نستطيع القول أن إضافة أكسيد المغنيزيوم يعمل على:

- تكبير حبيبات الميليت.
- الرفع من الكتلة الحجمية (نسبة تكاثف عالية مقارنة بالميليت دون إضافات).
- تحسين الخصائص الميكانيكية.

• يخفض من معامل التمدد الحراري الخطي.

تبين على ضوء هذه النتائج أنه بإمكاننا استعمال كاولينت جبل دباغ كمادة أولية في تحضير الميليت، كما تبين لنا أيضاً أنّ لأكسيد المغنيزيوم أثر ايجابي في تحسين الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية للميليت المحضر، و كنتمة لهذا العمل نقترح تعميم هذه الدراسة إلى الأنواع الأخرى للكاولينيت (DD1 , DD2) مع استعمال أكاسيد أخرى كمواد مضافة.

## المراجع

- [01]- TRAORE. K., Formation Frittage à basse température d'une argile Kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales. , Doctorat à l'université de Limoges , (2003).
- [02]- ARDOIN. J., " Traité Pratique sur L'utilisation des Produits Réfractaires" Ed. H. VIAL, France, P. 21 (1982).
- [03]- ALIPRANDI. G., " Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques" Ed. SEPTIMA, Paris, P. 238 (1979).
- [04]- ARDOIN. J., BENOT-CATION. F.," La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires" Paris, P. 40 (1969).
- [05]- Pask J. A., Tomsia A. P., Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, J. Am. Ceram. Soc., 74, 67-73 (1991).
- [06]- Wells .A .F., "*Structural Inorganic Chemistry*", New York, p.1031 (1984).
- [07]- Chen, Y. F., Wang, M. C. and Hon, M. H., "Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics", J. Eu. Ceram. Soc., 24, 2389–97 (2004). [04]- Pampuch R., Proc. IXth Conf. Silicate Ind., Budapest, 143 (1968)
- [08]- Toussaint F., Fripiat J.J., Gastuche M.C., Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics, J. Phys.Chem., 67, 26-30 (1963)
- [09]- Davies, W and Hooper, R. M., J. Mater. Sci. Letters., 4, P. 39-42 (1985).
- [10]- Gaustuche, M. C., Bull. Soc. Chim. Fr., 60,P. 84 (1960).
- [11]- Okada, K and Otsuka, N., Ceram. Trans., Vol. [06] P. 375-87, Edited by., Somia, S., Davies, R. F and Pask, J. A., J. Am. Ceram. Soc., West. Erville. OH, (1990).
- [12]- LI. D. X and THOMOSON. W. J., J. Am. Ceram. Soc.,74[10] 2328-87 (1991).
- [13]- Campos, T. W., Souza, D. E and Santos, H., J. Am. Ceram. Soc., 59[7-8] 357-360 (1976).
- [14]- Slaughter M., Keller W. D., High Temperature from impure kaolin clays, Am. Ceram. Soc.Bull., 38, 703-707 (1959)
- [15]- Lemaitre J., Bulens M and Delman B., Proc. Int. Clay Conf., (1975), Edited by S. W. Bailey. Applied Publishing. Wilmette, IL 539-544 (1976)
- [16]- Sonuparlak B., Sarikaya M., Aksay I., Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series, J. Am. Ceram. Soc., 70, 837-42 (1987)

- [17]- Srikrishna K., Thomas G., Martinez R., Corral M. P., De Aza S., Moya J. S., Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study, *J. Mater. Sc.*, 25, 607-612 (1990)
- [18]- Brown I. W. M., Mackenzie K. J. D., Bowden M. E., Meinhold R. H., Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid state Nuclear Resonance : II, high temperature transformations of metakaolin., *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 298-301 (1985)
- [19]- Okada K., Otsuka N., Osaka J., Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite mullite thermal sequence., *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C251-C253 (1986)
- [20]- Gualtieri A., Belloto M., Artioli G., Clark S.M., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II : mullite formation., *Phys. Chem. Miner.*, 22, 215-222 (1995).
- [21]- Sanz J., Madani A., Serratos J. M., Moya J. S., Aza S., "Aluminium 27 and silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C418-C421 (1988).
- [22]- Lee S., Kim Y. J., Moon H.-S., "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841-48 (1999).
- [23]- ROY, R., ROY, M. D and FRANCIS, E. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [6] 198-205 (1955).
- [24]- COMER J. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 [11] 561-63 (1961).
- [25]- Brindley G. W and Nakahira M., "The kaolinite-mullite reaction series":  
I, a survey of outstanding problems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 311-14 (1959)  
III, the high temperature phases, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 319-324 (1959)
- [26]- Schüller K. H., Reactions between mullite and glassy phase in porcelains, *Trans. Br.Ceram. Soc.*, 63, 102-17 (1964).
- [27]- Schüller K. H., Process mineralogy of ceramic materials, chap.1, Edited by W. Baumgart. And F. Enke, Stuttgart, Germany (1984).
- [28]- Liu K.-C., Thomas G., Caballero A., Moya J. S., De Aza S., Mullite formation in kaolinite, -alumina, *Acta Metall. Mater.* 42, 489-495 (1994).
- [29]- Prochazka S., Kluge, F. J and Doremus R. H.,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system in the mullite region, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 750-759 (1987).
- [30]- Kluge, F. J., Prochazka, S., and Doremus, R. H., " $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  phase diagram in the mullite region, *Ceram. Tr.*, 6 ; Mullite and mullite matrix composites". Edited by R. F. Davis, J. A. Pask and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, OH, 15-43 (1990).
- [31]- Lundin S. T., Studies on triaxial whiteware bodies, Almquist and Wiksell, Stockholm (1959).

- [32]- Schüller K. H., Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. With Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963).
- [33]- Chen C. Y., Lan G. S., Tuan W. H., Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2519-25 (2000).
- [34]- Burnham. C. W., "Crystal Structure of Mullite Ceramics", *Inst. Washington Yearb*, 63, p. 223-27 (1963-64).
- [35]- Daniel. J. L., Hildmann. B and Schneider .H., "Effects of disorder in mullite: Molecular dynamics simulation and energy landscape analysis" *Phys. Rev. B*, 72. 214305 (2005).
- [36]- Schneider .H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 67[6] C-130-C-32 (1984).
- [37]- Schmucker .M., Hildmann. B and Schneider .H., "Mechanism of 2/1- to 3/2-mullite transformation at 1650 °C", *Amer. Min.*, 87, 1190-1193 (2002).
- [38]- Aliprandi .G., "Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques .", Ed . SEPTIMA, Paris, p. 238 (1979).
- [39]- Kingry. W .D ., Bowen. H. K and Uhlmann. D. R., "Introduction to Ceramics .", Cecond Edition Cambridge Massachusetts June (1975).
- [40]- Ecraivain. L., « Technique de L'ingénieur » ., A. 7290, p. 1-23 (1986).
- [41]- Boch .P and Chartier. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[10] 2448-52 (1991).
- [42]- Mah .T and Mazdidasni. K. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[10]699-703 (1983).
- [43]- Bowen. N. L and Greig. J. W., "The system alumina-silica" *J. Am. Ceram. Soc.*, 7[4] 238-254 (1924).
- [44]- Toropov. N. A and Galakhov. F. Ya., "Solid Solutions in the  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  System" *Uch. Zap. Kazan. Gos. Univ.*, No 1, 8-11 (1958).
- [45]- Aramaki. S and Roy. R., "Revised Phase diagram for the system  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ " *J. Am. Ceram. Soc.*, 45[5] 229-242 (1962).
- [46]- Horibe. T and Kuwabara. S., "Thermo analytical investigation of phase equilibriums in the  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system" *Bull. hem. Soc. Jpn.*, 40[4] 972-982 (1967).
- [47]- Aksay, A. I and Pask, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 [11-12] 507-12 (1975).
- [48]- Sacks, M. D and Pask, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [2] 60-64 (1982).
- [49]- Dokko, P. C., Mazdidasni, K. S and Pask, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 [3-4] 150-56 (1977).
- [50]- Davies, R. F., Aksay, A. I and Pask, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [2] 98-101 (1972).
- [51]- Sacks, M. D and Pask, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [2] 71-75 (1982).
- [52]- Kriven, M. W and Pask, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [9] 649-54 (1983).

- [53]- Davies, R. F and Pask, J. A., « Diffusion and reaction studies in the system aluminium oxide-silicon dioxide », *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [10] 525-31 (1972).
- [54]- Alper, A. M., Nevally, R. N., Ribbe, P. G and Doman, R. C ., *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 264-66 (1962).
- [55]- Kambayashi, S and Kato, E., “ A thermodynamic study of Magnesium oxide + silicon dioxide by mass spectrometry” *J. Chem. Thermodyn.*, 15 [8] 701-707 (1983).
- [56]- Wang, S. X., Wang, L. M., Ewing, R. C and Doremus, R. C., “Ion beam-induced amorphization in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> I. Experimental and theoretical basis” *Journal of Non-Crystalline Solids* 238 (1998) 198-213.
- [57]- Jouenne, C. A., « Frittage d'un Ensemble Phase Solide Plus Phase Vitreuse Cas des Faiences des Grès et des Porcelaines », *L'école National Supérieur de Céramique Industrielle*, P. 57-79 (1969).
- [58]- Liu, K. C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, G. S and DE Aza., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[06] 1545-52, (1994).
- [59]- Yoshida, K. S and Hashinzume, M. G., *J. Ceram . Soc .Jpn.*,98[7] 669-74 ( 1990 ).
- [60]- Huling, J. C and Messing, G. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[10] 2374-81, (1991).
- [61]- Okada, K and Otsuka, N., *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [9] 652-56 (1986).
- [62]- Masdiyasni, K. S and Brown, L. M., *J. Am . Ceram .Soc.*, 55[9] 584-56, ( 1972 ).
- [63]- Metcalf, B. L and Sant, J. H., *Trans. J. Brith. Ceram. Soc.*, 74[1] 193-204, (1975).
- [64]- Yamada, H and Kimura, S., *J. Ceram . Soc .Jpn.*,70[1] 63-70 ( 1972 ).
- [65]- Rahaman, M. N., Jonghe, L. C., Shinde, S. L and Tewari, P. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[2] C-338-42, (1988).
- [66]- Cizron, G., “Le Frittage”., *Institut de Céramique Française, France*, p. 25 (1968).
- [67]- White, J. O and Varel, A. J., “Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics”, *J. Am. Mater. Sci. Rech.*, 13 P. 51, Ed. Kuczynski, Plenum, New-Yourk (1980).
- [68]- Lenel, F., “ Sintering and Plastic Deformation” Vol. 1, *Proceeding Edited by Bonis, L. J and Hausner, H. H., New-Yourk, Plenum, Press* (1963).
- [69]- Kang, S. L., “Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure” , Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, P. 40-220 (2005).
- [70]- Sacks, M. D and Pask, J., *J. Am . Ceram .Soc* 65, P .60-64 ( 1982 ).

- [71]- Reynen, P and Faizullah, M., Materials Science Monographs Proceeding of the 4Th International Round Table Conference On Sintering, Dubrounik Yougoslavia Sept. 5-10 P. 178-95 (1977).
- [72]- H.SCHNIDER , K.OKADA, " Mullite and Mullite Ceramics ", Edition John willey & ons, New York , P.100-220 (1994).
- [73]- Rezai, H. R., Rainforth, W. H and Lee, W. E., Br .Ceram Trans , 96(5), (1997) .
- [74]- Metacalfe, L and Sant, J. H., J.Br .Ceram .Soc .74, P. 193-196 ( 1975).
- [75]- Yoldas, B. E ., *Am. Ceram . Soc .Bull.*,.59 [4] 479-83 ( 1980).
- [76]- Komarneni, S., Suwa, Y and Roy, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [7] C-155-C-156 ( 1986).
- [77]- Roy, R., Suwa, Y and Komarneni, S., P. 247-58 in “ Science of Ceramic Chemical Processing”, Edited by Hench, L. L and Ulrich, D. R., Wiley, New-Yourk ( 1987 New-Yourk).
- [78]- Shinohara, N., Dabbs, D. M and Aksay, I. A., P. 19-24 in “ Infrared and Optical Transmitting Materials ”, Spie Vol. 683, Bellingham, WA ( 1986).
- [79]- Sonuparlak, B., *Adv. Ceram. Mater.*, 3[3] 263 ( 1988).
- [80]- Jeng, D. Y and Rahaman, M. N., *J. Mater. Sci.*, 28, 4910-4913 ( 1993).
- [81]- Sacks, M. D., Bozkurt, N and Scheiffele, G. W., *J. Am. Ceram . Socl.*,.74 [10] 2428-37 ( 1991).
- [82]- Jeng, D. Y and Rahaman, M. N., *J. Mater. Sci.*, 28, 4904-4909 ( 1993).
- [83]- Galassi, C., Roncari, E., Bassarello, C and Lapasin, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3453-3458 (1999).
- [84]- Viswabaskaran, V., Gnanam, F. D and Balasubramanian, M., *Applied Clay Science*, 25, 29-35 (2004).
- [85]- Doni Jayaseelan, D., Amutha Rani, D., Benny Anburaj, D and Ohji, T.,” Pulse electric current sintering and microstructure of industrial mullite in the presence of sintering aids”., *Ceramics International* 30 (2004) 539–543
- [86]- Viswabaskaran, V., Gnanam. F.D and Balasubramanian. M., “Effect of MgO, Y2O3 and boehmite additives on the Sintering behaviour of mullite formed from kaolinite-reactive” *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 142, 275–281.
- [87]- .G.M.U. Ismail, H. Tsunatori and Z. Nakai: *J. Mater. Sci.*, 1990, 25, 2619–2625.
- [88]- L. Montanaro, C. Perrot, C. Esnouf, G. Thollet, G. Fantozzi and A. Negro: *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83, 189–196.
- [89]- D. Amutha Rani, D. Doni Jayaseelan and F.D. Gnanam: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21, 2253–2257.

- [90]- . S-H. Hong, W. Cermignani and G.L. Messing: J. Eur. Ceram. Soc., 1996, 16, 133–141.
- [91]- -H. Hong and G.L. Messing: J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81, 1269–1277.
- [92]- . P. Mechnich, M. Schmucker and H. Schneider: J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82, 2517–2522.
- [93]- .SOMIYA and Y.HIRATA, J, Am .Ceram .Soc .Bull ., 70[10] , (1991).
- [94]- A.HARABI, M.HERAIZ and S.ACHOUR, In Abstracts of the European Ceramic Society., British Ceramic proceeding N° 6 V2 (1999).
- [95]- Kiminami, R. H. G. A., European Ceramic Society, “Fourth Conference Riccione” Italy October, 2-6 (1995).
- [96]- ITOH, M., HAMANO, K and OKADA, S. In ABSTRACTS of the Third autumn symposium on Ceramics, Cer .Soc Jpn ., (1990).
- [97]- SACK, M.D., LEE, H.W and PASK, J.A., Ceram .Trans., 6 (1990) .
- [98]- HIRATA, Y., Sakeda, K., Matsushita, Y., Shimada, K and Ishihara, Y., J, Am .Ceram .Soc., 72[06] ,995-1002 (1989)..
- [99]- Garrido, L. B., Aglietti, E. F., Martorello, L., Camerucci, M.A and Cavalieri, A.L., “Hardness and fracture toughness of mullite–zirconia composites obtained by slip casting”., Materials Science and Engineering A 419 (2006) 290–296
- [100]- WARRIER, K. G. K., ANIL KUMAR, G. M and ANANTHAKUMAR, S.,” Densification and mechanical properties of mullite–SiC nanocomposites synthesized through sol–gel coated precursors”., Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 2, April 2001, pp. 191–195.
- [101]- Somiya, S., Hirata, Y., 1991. Mullite powder technology and applications in Japan. Bull. Am. Ceram. Soc. 70, 1624– 1632.
- [102]- Sadanand, A and Satapathy, L.N “Mullite –based refractories for Molten-Metal applications” Bull. Am. Ceram. Soc. Bull. 82, 3 (2003) 33– 37.



## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة الميليت وهذا باستعمال الكاولان المحلية كمادة أساسية في التصنيع.

إن الإشكالية الني طرحت هي كيفية تخفيض درجة حرارة التلبيد، ولحل هذا الإشكال صغرنا في البعد الحبيبي إلى أبعد الحدود وهذا باستعمال تقنيات حديثة في عملية السحق، و لقد توصلنا إلى صناعة عينات عند درجات حرارة منخفضة نسبيا و بخصائص فيزيائية ممتازة، كما تم دراسة تأثير كل من درجة الحرارة و الزمن و تركيز أكسيد المغنيزيوم على الرفع من الكتلة الحجمية و التخلص من الفراغات المفتوحة و المغلقة، و في الأخير تمت دراسة العينات مجهريا و بينا تأثير العوامل المختلفة في التصنيع على ذلك.

كلمات مفتاحية: تلبيد، ميليت، كاولان، ألومينا، أكسيد المغنيزيوم، الخصائص الميكانيكية.

## RESUME

Le but de ce travail est la préparation du mullite et l'étude de leurs propriétés physiques en utilisant comme matière première le kaolin algérien. Le problème posé est comment réduire la température du frittage. Pour résoudre ce problème, on a réduit la taille des grains jusqu'à quelques dizaines de nanomètres en utilisant de nouvelles techniques de broyage. On a réussi à élaborer des échantillons d'excellentes propriétés physiques à de faibles températures. On a aussi étudié les transformations de phases du kaolin et du kaolin-alumina en fonction de la température et du temps. On a aussi étudié l'effet de la température et le temps du frittage ainsi que la concentration du Magnésia sur la densité et la diminution des pores ouverts et fermés. En fin on a étudié l'effet des paramètres de frittage sur la microstructure.

Mots clés : Frittage, Mullite, Kaolin, Alumina, Magnésia, Propriétés mécaniques.

## SUMMARY

The objective of the present study is to prepare mullite through reaction sintering and the analysis of their physical properties using Algerian kaolin as initial matter. The faced problem is how to decrease sintering temperature. To resolve the problem we have reduced the particles size till few nanometers using new milling techniques. We have elaborated samples with excellent physical properties within low temperatures. We have analyzed phase's transformations of the kaolin and the kaolin-alumina versus temperature and time. Using the thermal treatment plots, we have studied the effect of temperature and time of the sintering in the same way as the concentration of Magnesia on the density and decrease of the closed and open porosity. In finish we have studied the effect of sintering parameters on the microstructure.

Key words: Sintering, Mullite, Kaolin, Alumina, Magnesia, Mechanical properties