الرقم.....

الجمهوريـــة الجزائريـــة الديمقراطـــية الشعبـــية
وزارة التعلـــيم العـــالي و البحـــث العلـــمي

جامـــعة المسيـــلة
كلـــية العلـــوم
قســـم الفيـــزياء

مـذكـــرة

مقدمة لنيـل شهـادة

الماستر

الميـدان : علـوم المـادة

الشعبة : الفـيزيـاء

التخصص : علـوم المـواد

من طرف

بـودراي سعيـد

العنوان

تحضـيـر و دراســة سيراميـك زجاجـي إنطلاقـا من الكـاولان و الفوسـفات

المناقشة بتاريخ : 2013/06/23
أمام اللجنة المكونة من :

ع. والـــــي	أ. محاضر ب	جامعة المسيلة	رئيسـا
ح. بلهوشات	أ. محاضر أ	جامعة المسيلة	مـقررا
ف. سـحنـون	أ. محاضر أ	جامعة المسيلة	ممتحـنا
م. حـرايـز	أ. محاضر ب	جامعة المسيلة	ممتحـنا

دفعة جوان 2013

تشكرات

﴿من لم يشكر الناس لم يشكر الله﴾

إن الشكر والحمد لله نحمده حمدا كثيرا طيبا مبارك فيه.

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب او من بعيد في انجاز هذه الرسالة، واخص بالذكر الأستاذ **بلهوشات حسسين** على إشرافه وتتبعه المستمر طيلة مدة انجاز هذا البحث وكذا نصائحه وإرشاداته القيمة ، كما احيي واشكر فيه حبه للعمل وإخلاصه .

كما أتقدم بشكري الجزيل إلى الأستاذ الفاضل **سحنون فضيل** والأستاذ **حرايز مناد** على نصائحهم وإرشاداتهم والمعلومات التي لم يبخلوا بها علينا وكذا مساعدتهم لنا في انجاز هذا البحث كما أود شكرهم على مشاركتهم في اللجنة المناقشة وكذلك اشكر الأستاذ **والي عامر** على تفضله برئاسة لجنة المناقشة . كما اشكر مهندسي مخبر الأشعة تحت الحمراء واخص بالذكر المهندسة سميحة والمهندسة نورة على مساعدتهما وتوفيرهما كامل التسهيلات . كما أتقدم بالشكر الكبير إلى الأب والأم والى كامل العائلة إخوتي وأخواتي .

وفي الأخير أتوجه بالشكر إلى زميلتي في البحث نسرين والى كل زملائي وزميلاتي في الدراسة وأصدقائي، مفتاح وحسام وعادل و يوسف وحليم وسعيد واحمد وعبد الباسط والعاقل وعبد النور و معتز و سفيان وخالد والسعيد ومحمد وعبد اللطيف و حسان وعلاء ولخضر ويوسف والطيب وأسامة وسفيان ووليد وعبد القادر و إسحاق وبلال وحمزة .

كما لا أنسى أن اشكر جميع أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة .

فشكرا شكرا جزيلا

سعيد

الفـــهرس

مقـدمة.....01

الفصل الأول عموميات على الخزفيات

I.1. تعريف المواد الخزفية.....02

I.2. أنواع الخزفيات.....02

I.3. خصائص عامة للخزفيات.....02

I.3.1. الخصائص الكيميائية.....02

I.3.2. الخصائص الحرارية.....02

I.3.2.1 درجة حرارة الانصهار.....02

I.3.2.2 الناقلية الحرارية.....03

I.3.3. الخصائص الميكانيكية.....03

I.3.4. الخصائص الكهربائية 04

I.4.دراسة بعض المواد الخزفية.....04

I.4.1. الكاولان.....04

I.4.1.1 البنية البلورية.....04

I.4.1.2 الخصائص الفيزيائية.....05

I.4.1.3 الخصائص الكيميائية.....06

I.4.2 التحولات الطارئة على الكاولان أثناء المعالجة الحرارية.....06

I.4.2.1 طبيعة التحولات الملاحظة في درجة الحرارة C˚ 980.....07

I.4.2.2 الميليت الأولي والثانوي.....08

I.5. الميليت 09

I.5.1 تعريف الميليت.....09

I.5.2 الخصائص الفيزيائية.....09

I.5.2.1 البنية البلورية.....09

I.5.3 خصائص الميليت الكيميائية.....10

I.6 الفـوسـفـات.....11

I.6.1 مصدر الفوسفات 11

2.6.I لمحة عامة عن الفوسفات.....11
3.6.I دراسة خصائص الفوسفات.....11
1.3.6.I التحليل الكيميائي.....11
2.3.6.I التحليل بواسطة الاشعة السينية.....12
3.3.6.I التحليل الحراري للفوسفات 13
1.3.3.6.I التحليل الحراري الوزني (ATG).....13
2.3.3.6.I التحليل الحراري التفاضلي (ATD).....14
4.3.6.I التحليل بواسطة جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR).....15
7.I التلبيد.....16
1.7.I تعريف التلبيد.....16
2.7.I. بعض طرق التلبيد.....17
1.2.7.I. التلبيد الطبيعي.....17
2.2.7.I التلبيد بوجود تفاعلات.....17
3.2.7.I التلبيد تحت تأثير ضغط خارجي 17
3.7.I مراحل التلبيد.....17
8.I طرق حساب طاقة التنشيط 18
1.8.I ثبوت درجة حرارة المعالجة.....18
2.8.I عدم ثبوت درجة الحرارة 20
1.2.8.I التحليل الحراري التفاضلي DTA.....20

الفصل الثاني الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

1.II المواد الأولية المستعملة.....23
1.1.II الكاولان.....23
2.1.II الفوسفات.....23
2.II الطرق المتبعة في التحضير.....24
1.2.II سحق المواد الأولية.....24
2.2.II صناعة العينات.....24

3.II تـلبـيد العينات.....24
4.II أهم الأجهزة المستعملة.....25
1.4.II الساحق الآلي.....25
2.4.II جهاز التحليل الكتلي الحراري (ATG).....25
3.4.II التحليل التفاضلي الحراري (ATD).....25
4.4.II جهاز حيود الأشعة السينية (DRX).....25
5.4.II التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).....26
مخطط موجز عن عمليات التحضير.....27
الفصل الثالث تحليل النتائج ومناقشتها
1.III مقدمـة.....29
2.III التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX).....29
3.III التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه (FT-IR).....36
4.III مقارنة طيفي الأشعة عند درجتي الحرارة 1400°C و1300°C.....42
5.III التحليل بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (ATD).....44
6.III التحليل بواسطة التحليل الحراري الكتلي (ATG).....46
7.III تحليل منحنيي التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلي.....48
7.III حساب طاقة التنشيـط.....49
1.7.III حساب طاقة التنشيـط اعتمادا على نتائج التحليل الحراري التفاضلي (ATD) 49
2.7.III حساب طاقة التنشيـط اعتمادا على نتائج التحليل الحراري الكتلي (ATG) 59
الخلاصة العـامة 67
المراجــع.....68

مقـــــدمــة

عرفت الخزفيات تطورا كبيرا خلال العقود الأخيرة من هذا القرن، وذلك بمختلف أنواعها واستعمالاتها، مثل الخزف الصحي ومبطنات الأفران والآلات التوربينية وأدوات القطع بالإضافة إلى الآجر والخزف المستعمل كطوب للبناء.

رغم كون الخزفيات من أقدم المواد التي عرفها الإنسان واستعملها في حياته اليومية بصفة دائمة، إلا أن تطورها الفعلي لم يكن بالشكل الكبير الذي نعرفه الآن إلا بعد الصدمة البترولية عام 1970، حيث اتجهت البحوث إلى محاولة إيجاد مواد مقاومة لدرجات للحرارة العالية وذلك لاستعمالها خاصة في المحركات الحرارية من اجل زيادة مردودها برفع درجة حرارة الاشتغال أين تصل المعادن والسبائك الخاصة إلى حد ذوبانيتها.

إن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للخزفيات من معامل تمدد حراري ضعيف واستقرار كيميائي كبير وناقلية كهربائية ضعيفة ودرجة حرارة انصهار عالية، هي التي أهلتها لاحتلال هذه المكانة الهامة في الصناعة الحديثة.

تعتبر الكاولان و الفوسفات من بين المواد الطبيعية الأكثر وفرة في الجزائر، غير أن استغلال هاتين المادتين في تحضير مواد خزفية و بخاصة المواد الخزفية الزجاجية Vitro-céramique لم يلقى اهتماما واسعا مقارنة بدول الجوار كتونس و المغرب.

يندرج بحثنا هذا في تحضير و دراسة مواد خزفية زجاجية انطلاقا من مادتي الكاولان (DD2) و الفوسفات المحليتين و تحديد تأثير إضافة الفوسفات إلى الكاولان وإضافة الكاولان إلى الفوسفات في محاولة لتثمين المواد الأولية المحلية.

في الفصل الأول تناولنا دراسة عامة حول الخزفيات معتمدين على إظهار لأهم الخصائص التي تمتاز بها وتجعلها مواد حرارية الأكثر استعمالا ثم عرجنا إلى تعريف مفهوم التلبيد ومراحله، وفي الأخير تطرقنا إلى طرق حساب طاقة التنشيط.

أما الفصل الثاني فقد قمنا بطرح وتعريف المواد الأولية المستعملة في بحثنا مبينين أهم الطرق المتبعة في التحضير و كذلك مختلف التقنيات والأجهزة المستعملة في التحليل.

أما في الفصل الثالث فقمنا بعرض النتائج التجريبية المتحصل عليها ومناقشتها، و ذلك بعرض النتائج المتحصل عليها بالأشعة السينية و كذلك نتائج التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. و في المرحلة الأخيرة قمنا بحساب طاقات التنشيط للنسب المختلفة للمزيج كاولان-فوسفات وذلك بالاعتماد على نتائج التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلي باستعمال طريقة كيسنجر.

الفصل الأول

عمـوميـات على الخـزفيـات

1.I. تعريف المواد الخزفية:

يعرف الخزف تقليديا على أنه أحد فنون الصناعة قديما ويعتمد أساسا على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عجينة سهلة التشكيل تصبح صلبة بعد معالجتها حراريا أما حديثا تعرف على أنها مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية، هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء كانت مصنعة أو نصف مصنعة مثل الزجاج والإسمنت والجبس..إلخ.

2.I. أنواع الخزفيات :

- ✓ **خزفيات تقليدية :** وهي مركبات سليكاتية أو الومينوسليكاتية مشتقة من مواد أولية [1-2] متوفرة بكثرة في الطبيعة منها الصلصالية و الزجاجية.
- ✓ **خزفيات تقنية :** وهي التي تحضر انطلاقا من مواد أولية مرت بعدة معالجات حرارية وتكون أساسا عبارة عن مركبات لاسليكاتية عالية النقاوة.

3.I. خصائص عامة للخزفيات:

1.3.I. الخصائص الكيميائية: يعرف الخزف بنوعين من الروابط الكيميائية، أيونية و أخرى تكافئية أو ذات طبيعة مشتركة وهي روابط قوية مسؤولة عن تماسك المادة، وتلعب دورا أساسيا في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الخزفية [3]. الجدول I-1 يمثل نسبة الرابطة الأيونية و التكافئية لبعض الخزفيات .

المركب	LiF	MgO	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2	AlN	Si_3N_4	SiC
النسبة الأيونية	0.89	0.73	0.73	0.72	0.63	0.61	0.64	0.30
النسبة التكافئية	0.11	0.27	0.27	0.28	0.37	0.39	0.36	0.70

الجدول I-1 : نسبة الرابطة الأيونية و التكافئية لبعض الخزفيات [3].

2.3.I. الخصائص الحرارية: من أهم الخصائص هي مقاومتها الحرارية العالية والناقلية الحرارية الضعيفة وكذلك درجة حرارة الانصهار العالية [2] وكذا معامل التمدد الضعيف وتكون معظمها عازلة حراريا وهذا يعود إلى طبيعة الرابطة فهي تستعمل كمواد عازلة حراريا مثل الزركونا و السيليس.

1.2.3.I درجة حرارة الانصهار: تمتلك المواد الخزفية درجة حرارة انصهار عالية كما هو موضح في الجدول I-2، مثل السيليس والكورديريت والخزفيات من النوع (LiO_3-Al_2O_3) ويرجع هذا الأساس الى قوة الرابطة الكيميائية المشكلة لها.

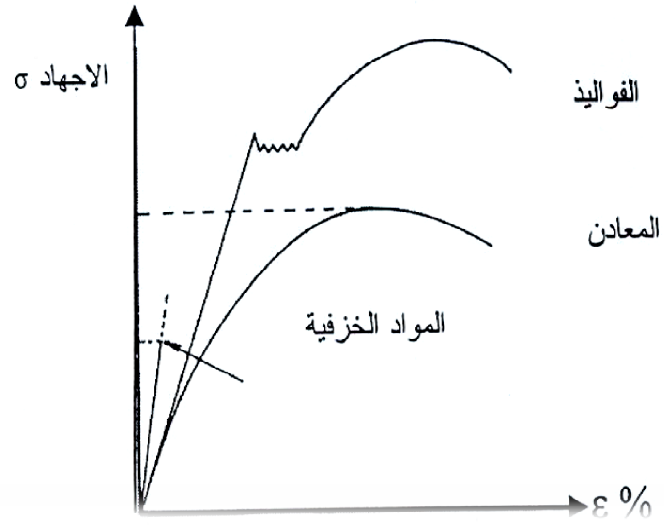
المركب	Al_2O_3	MgO	CaO	TiO	SiO_2
درجة حرارة الإنصهار (°C)	2070	2640	2625	2950	1700

الجدول I-2: درجة حرارة انصهار بعض المواد الخزفية [4].

2.2.3.I الناقلية الحرارية: إن الناقلية الحرارية للمواد الخزفية هي خاصية نقل التدفق الحراري في وحدة السطح [1] . و تتعلق بالتركيب الكيميائي للمادة و بنيتها البلورية و درجة الحرارة، تتأثر بالحجم الحبيبي و تركيز الفراغات و توزيعها في المادة. إن المواد التي تمتلك ناقلية حرارية عالية [1] هي المتكونة من عناصر بسيطة أو عناصر ذات كتل ذرية متقاربة مثل الماس و الغرافيت، على عكس الميليت الذي يملك ناقلية حرارية ضعيفة ولا تتعلق بتغير درجة الحرارة حتى 800°C.

3.3.I. الخصائص الميكانيكية : إن معظم الخزفيات هشة رغم امتلاكها مقاومة شديدة و عالية للتشوه مقارنة بالمعادن [5] و يعود ذلك إلى قوة الرابطة التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض، فهي مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق التشوه اللدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها). وكذلك تمتاز بالصلادة العالية، فمثلا عند الكربيدات قد تصل إلى 25GPa وعند الماس 90GPa.

خاصية الهشاشة التي تمتاز بها معظم الخزفيات خاصية ذاتية سواء في الخزفيات البلورية وغير البلورية، وهذه الخاصية لها علاقة مباشرة بنوع الرابطة (أيونية أو تكافئية) وكذلك بالبنية البلورية غير المتراصة ومما ينتج إنخلاعات هي المسؤولة عن هشاشة هذه الخزفيات [3] ، كما هو موضح في الشكل I-1.



الشكل I-1: شدة التشوه للمواد الخزفية و بعض المعادن [4].

4.3.I. الخصائص الكهربائية : نظرا للخصائص العزلية التي تتميز بها [2-6] فهي تستعمل كعوازل و مكثفات كهربائية و إن من مميزات المواد الخزفية هي خصائصها الكهربائية العالية و غياب التشوه تحت قوى الإجهاد و عند درجات الحرارة العالية بحيث يكون مجال استعمالها بين 1500°Cإلى 1700°C [5].

4.I.دراسة بعض المواد الخزفية:

1.4.I. الكاولان: هو اسم مشتق من مدينة صينية، أين تم استخراج المادة أول مرة، وتعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البورسلان. و الكاولان هي مادة موجودة في الطبيعة على الشكل صلصال أو غضار، يميل لونها إلى الأبيض و في بعض الأحيان تكون رمادية اللون وهذا راجع إلى وجود بعض الشوائب و المواد العضوية، كما أنها هشة أي باستطاعتنا تكسيرها أو تفتيتها [7-8].

الصيغة الكيميائية للكاولان كالتالي : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ بحيث وزنها المولي مساوي إلى 258g/mol و كتلتها الحجمية النظرية تساوي $\rho_{th} = 2.6\ g/cm^3$.

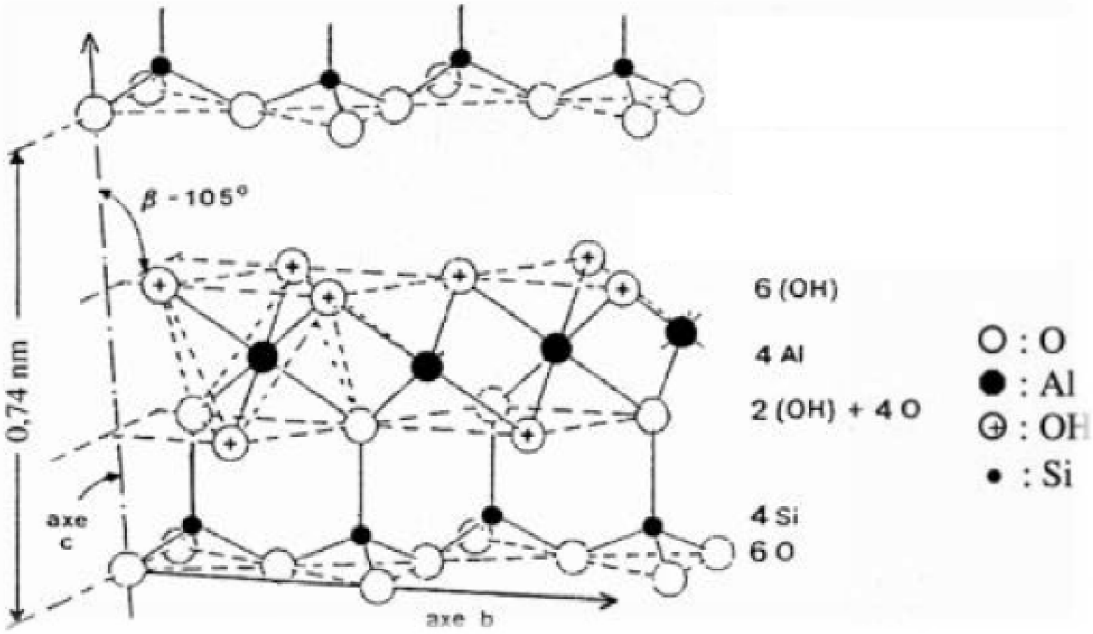
يطلق اسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من الكاولان وصيغتها الكيميائية هي : $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ وهذا يوافق النسب التالية: 39.5 %وزنا من Al_2O_3 و 46.6 %وزنا من $2SiO_2$ و 13.9 % وزنا من و $2H_2O$ الكاولان ذات النوع الجيد تحتوي على 45.5 % وزنا من Al_2O_3 ولكن هذه النسبة نادرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان تكون الشوائب حاضرة في المادة [8-9].

1.1.4.I البنية البلورية: إن التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية للكاولان النقية قد بين وجود ترتيب ذري لمدى طويل وبنية بلورية محدودة كما هو موضح بالشكلI-2 [10]. و الكاولان عبارة عن طبقات تتماسك مع بعضها البعض بقوى مثل قوى فاندرفالس، والأشكال الناتجة للبلورات هي في غالبها صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة.

والكاولان تملك بنية بلورية ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية كما يلي :

الأبعاد (Å)	a = 5.119	b = 8.932	C =7.391
الزوايا (°)	α =91.6	β =104.8	γ=89.9

إن الكاولان في حالتها الطبيعية لا يمكن أن تكون لها كثافة مساوية إلى الكثافة النظرية بل توجد بها فراغات بين وداخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي، ونسبة الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجده وهي لا تفوق 22% و لا تقل عن 2 % من الحجم الكلي [11].



الشكل I-2 : البنية البلورية للكاولينيت [10].

2.1.4.I الخصائص الفيزيائية:

للكاولان خصائص فيزيائية هامة نلخصها في الجدول I-3.

الخصائص	القيمة
مقاومة الشد (MPa)	210 -50
مقاومة التحمل (MPa)	4220 - 1050
مقاومتها للثني (MPa)	420 - 250
الصلادة (GPa)	2.5 - 2
معامل امتصاصها للماء	% 20 - 10
معامل تمددها الحراري بين (°C 20 –°C 700)	من 5 إلى $7.\ 10^{-6}$
ناقليتها الحرارية (cal/cm.s.°C)	0.005-0.004
مقومتها للإجهاد الحراري	ممتـــازة
كتلتها الحجمية (g/Cm^3)	2.63 - 2.6
ثابت العزل الكهربائي	6.5 - 4.5
درجة حرارتها العظمى للاستعمال	1700 - 1300

الجدول I-3 يمثل أهم خصائص مادة الكاولان [9].

3.1.4.I الخصائص الكيميائية: الكاولان مركب غير نشيط كيميائيا، لهذا فإن استعمالاتها تكون فيزيائية أكثر، بحيث من أهم خصائصها أنها تتفكك بارتفاع درجات الحرارة لتعطي الميليت و أكسيد السيليكون بشكل حر ذو طور كريستالوباليت وفق المعادلة التالية :

$$3Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow Al_6Si_2O_{13} + 4SiO_2 + 6H_2O$$

2.4.I التحولات الطارئة على الكاولان أثناء المعالجة الحرارية:

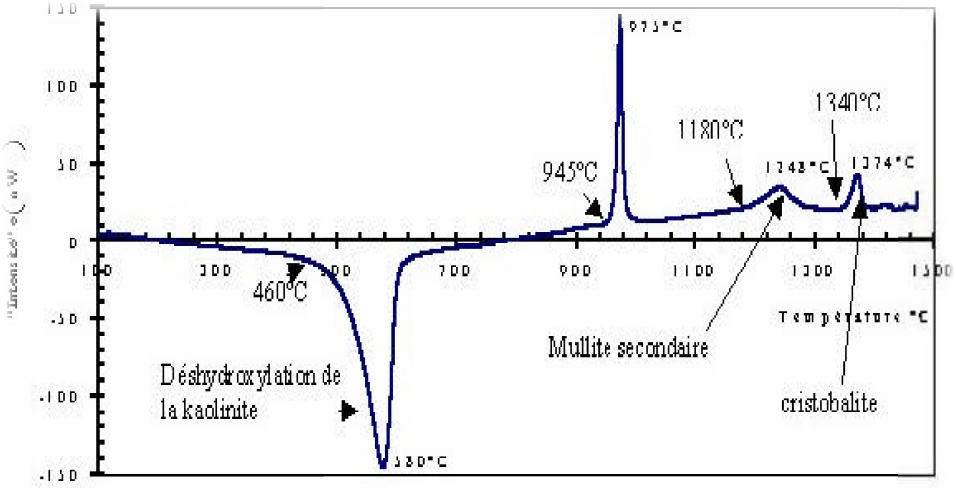
لقد بينت دراسات عديدة الاهتمام الأكبر بتغيرات البنية لمادة الكاولان وهذا أثناء تسخينها في درجات حرارة مختلفة [12]، حيث نرى أن الكاولان تتبلور بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجتي الحرارة 100°C و 150°C وذلك بخروج ماء الرطوبة أو الماء الممتص مما يؤدي إلى اقتراب الحبيبات من بعضها البعض و حدوث ظاهرة الانكماش وتحول الكاولان إلى الكاولينيت دون حدوث تغير في الشبكة البلورية. الكاولينيت تتحول بعد ذلك إلى طور جديد يدعى الميتاكاولينيت بسبب حدوث تفاعل ثاني ماص للحرارة ابتداءا من 500°C تقريبا وهذا راجع إلى خروج الماء الداخل في التكوين، تبعا لآلية الانتشار[13]، وهذا التحول يوصف كيميائيا بمعادلة التفاعل التالية [14] :

$$2Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{T\geq 500°C} Al_2Si_2O_5 + 4H_2O - \Delta E$$

بحيث أن $\Delta E = 145\ kJmol^{-1}$

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 [15]، كما لاحظ احد الباحثين [16] أثناء دراستهم الكاولان بواسطة التحليل الحراري التفاضلي الشكل I-3، 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 انكماشا سريعا، مع تغيرات معتبرة في الشبكة البلورية و تحول 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 [17-18].

كما نلاحظ أيضا 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 المسؤول عن النبض الناشر للحرارة عند درجة الحرارة القريبة من 1350°C.



الشكلI-3 : منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان[16].

1.2.4.I 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 الالكتروني النافذ والأشعة تحت الحمراء ...)، وهناك ثلاث ظواهر مختلفات اقترحت من اجل شرح أو تفسير أصل النبض الناشر للحرارة:

- ✓ تكوين طور ذو بنية سبينال (Al,Si) أو تنوي الميليت الأولي [19-20].
- ✓ تكوين γ-Al_2O_3 الأكثر استقرارا والذي يكون ضروريا للتحول إلى ميليت [10-21].
- ✓ استخلاص السيليس اللا بلوري [22].

إن البعض قام بتكوين γ-Al_2O_3 حيث لوحظ تكوين هذا الأخير بين درجتي الحرارة 950°C و 1000°C وذلك باستعمال التحليل الحراري، كما لاحظ Roy وفريقه [23] في سنة 1955 باستعمال المجهر الالكتروني النافذ تحطم جسيمات الميتاكاولان إلى جسيمات اصغر لها شكل بنيوي جديد عرفت هذه البنية على أنها γ-Al_2O_3 وهذا عند درجة الحرارة 855°C، كما توجد نفس الظاهرة في الهاليوزايت عند الدرجة 670°C غير أن الكاولينيت و الهاليوزايت يظهران في منحنيات التحليل الحراري التفاضلي تفاعلا ناشرا للحرارة عند 980°C وبرر هذا بكون أن النبض سببه تنوي الميليت.

كما بين LEMAITRE وفريقه [24] في سنة 1976 أن النبض مرجعه إلى كل من تنوي الميليت وتكوين γ-Al_2O_3 واظهر COMER [25] أن الكاولينيت المتبلورة جيدا يكون تكوين الميليت منها أسهل من الكاولينيت قليلة التبلور، غير أن GUALTIERI وفريقه [20] ، قالوا بان الكاولينيت المرتبة جيدا تقودنا إلى فصل بين المناطق الغنية بالسيليس والمناطق الغنية بالألومين والتي تكون أصل الطور الوسطي ذو بنية سبينال، أما المواد

غير المرتبة فتقودنا مباشرة إلى تكوين الميليت، و في الوقت الحاضر طرح بعض الباحثين تصورا آخر وقالوا إن الشبكة غير المستقرة للميتاكاولان تتحول لتعطي طور غير بلوري إي إنها تعطي سبينال و نويات من الميليت الأولى، وهذا ما أثبته Brindley وفريقه [26] وذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية للبلورات الأحادية، حيث بينوا أيضا أن الكاولينيت لا تتحول إلى ميتاكاولان فقط ولكن أثناء المعالجة الحرارية تتحول إلى تركيبة من نوع مكعب ممركز الجسم للسبينال عند إعادة التبلور.

أما Li وفريقه [17]، فتوصلا الى أن الطور الوحيد الجامد المتشكل عند درجة الحرارة 980°C هو الميليت الرباعي شبه المستقر وذلك بتركيز ابتدائي من Al_2O_3 قدره 70 % مولا، وهذا ما وافق اقتراح SANZ وفريقه [21]، حيث قالا إن الطاقة المحررة لتحول ايونات Al إلى تناسق سداسي هي التي تسبب النبض الناشر للحرارة عند 980°C وهذا التناسق يسهل عملية تكوين الميليت.

إن التركيبة الكيميائية المقترحة للطور ذو بنية سبينال المشكل انطلاقا من الميتاكاولان تتغير من باحث إلى آخر حيث إن مجمل التحولات التي تحدث نجمعها في التفاعل التالي :

$$2Al_2(OH)_4Si_2O_5 \xrightarrow{550°C} 2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O \xrightarrow{980°C} Al_4Si_3O_{12} + SiO_2$$

كاولينيت ميتاكاولان سبينال

$$Al_4Si_3O_{12} \xrightarrow{\approx 1150°C} \frac{2}{3}\left[3Al_2O_3.2SiO_2\right] + \frac{5}{3}SiO_2$$

سبينال ميليت كريستوباليت

2.2.4.I الميليت الأولي والثانوي

الميليت الأولي يتشكل في درجات حرارة منخفضة في داخل طبقات الصلصال [27-28] ويكون شكله المورفولوجي عبارة عن بلورات صغيرة ذات بنية شرائحية [29-30] ودرجة حرارة تكوين الميليت الأولي تتغير من باحث إلى آخر فلاحظ LIU وفريقه [28]، أن بلورات الميليت محصورة بين 20 و 30 nm بعد معالجة حرارية لمدة 4 ساعات عند درجة الحرارة°C 1550، لكن Lee و فريقه [22] لاحظوا بوضوح هذا الطور عند درجة الحرارة°C940 وذلك باستعمال المجهر الالكتروني النافذ مع مرشحات الطاقة، إن شوارد الهيدروكسيل OH^- المتبقية تكون دائما متواجد ة في داخل الميتاكاولان المتعفنة حيث تلعب دور أساسي حينئذ في تكوين المليت الأولي [22].

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 [31] وحسب احد الباحثين أن عصيات الميليت الثانوي تكون كبيرة في الحجم وبالتالي فنستطيع ملاحظتها بالمجهر الضوئي، بينما الميليت الأولي يتكون من تجمع لبلورات شرائحية من رتبة °100A 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، فان حبيبات الميليت الأولي تكبر بخفة.

I.5. الميليت :

I.5.1 تعريف الميليت:

الميليت اسم اشتق من جزيرة Mull الإسلندية بسكوتلندا وهو مادة نادرة الوجود في الطبيعة يميل لونه إلى الأبيض ويحضر أساسا من مكوناته الأساسية أكسيدي السيليسيوم والألمنيوم بالتسخين إلى درجات حرارة عالية جدا، أو بالتحليل الحراري للمواد الصلصالية من مجموعة الكاولان، ويستعمل الميليت كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية نظرا لتمدده الحراري الضعيف ومقاومته العالية للزحف وسعة حمل ومقاومته للتآكل العاليتين، وعزله الكهربائي الجيد والمستقر كيميائيا، ويعتبر أيضا مادة مهمة لعدة تطبيقات تكنولوجية (الحوامل الالكترونية، عوازل الموجات الدقيقة....).

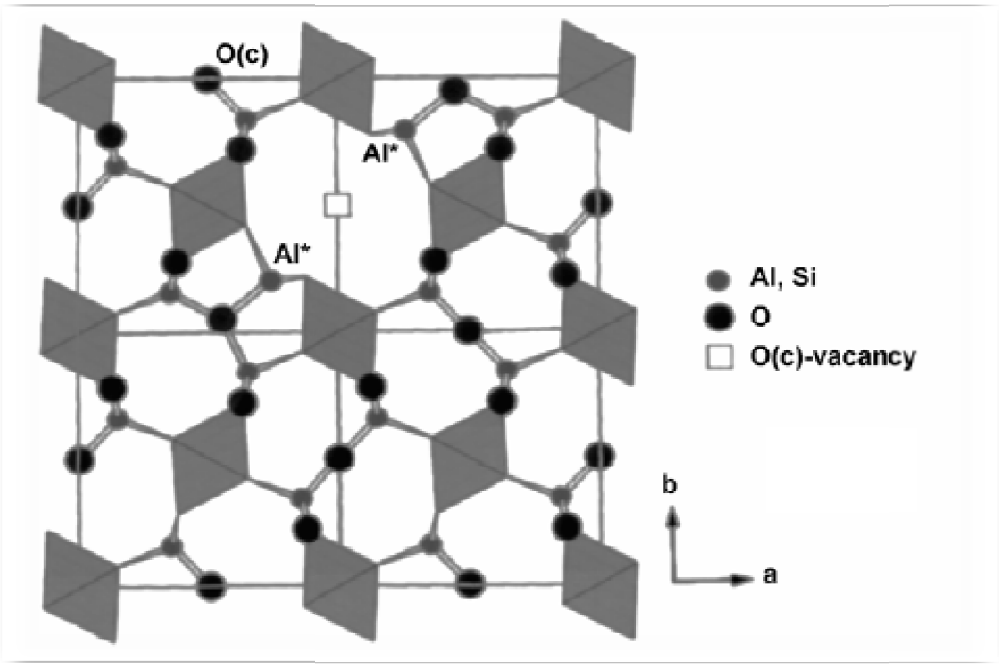
صيغته الكيميائية : $Al_6Si_2O_{13}$ كتلته الحجمية النظرية : $\rho=3.16gcm^{-3}$.

I.5.2 الخصائص الفيزيائية :

I.5.2.1 البنية البلورية :

الميليت هو الطور الوحيد المستقر في النظام الثنائي Al_2O_3-SiO_2 ويمتاز ببنية بلورية معينية مستقيمة (Orthorhombique) (الشكلI-4)، توصف بالوسائط الشبكية التالية :

$c=2.89\ A^{\circ}$ $b=7.69\ A^{\circ}$ $a=7.54\ A^{\circ}$



الشكل I.4: البنية البلورية لمادة الميليت – الإسقاط (001) [32-35].

وكما نلاحظ من الشكل بحيث ترتبط السلاسل الثمانية ببعضها البعض عرضيا بسلاسل مضاعفة رباعية AlO_4 و SiO_4 والسلاسل المضاعفة الرباعية (رباعية السطوح) تشوه بحيث إن بعض ذرات الأكسيجين المنتمية

للوحدات الرباعية المتجاورة تغادر أماكنها، فيتكون بذلك فراغات أوكسيجينية (فراغات في أماكن ذرات الأكسيجين المغادرة) [32-33].

إن الصيغة العامة لتركيبة 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 الأكسيجين 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 احد الباحثين إن شوارد كل من Cr^{+3} و Fe^{+3} وTi^{+3} تتبادل المواضع مع شاردة Al^{+3} في M(1) الثمانية، وهذا بعد عمله المتعلق بالانحلالية الصلبة للمركب Na_2O في الميليت، أما Schneider[35]. فقد استنتج أن نصف القطر الكبير للشوارد الموجبة (Na^+) يمكن جعلها مقمحة في مواضع غيرمعينية داخل القنوات البنيوية الموازية للمحور البلوري –C.

إن نصف القطر الكبير لهذه الشوارد الموجبة يمكنه أيضا 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.

3.5.I خصائص الميليت الكيميائية :

الميليت مركب غير نشيط كيميائيا أي انه طور مستقر، لهذا فان استعمالاته الفيزيائية أكثر من الكيميائية وهو لا يتفكك ولا ينحل في الماء سواء كان باردا أو ساخنا ، كما لا تؤثر عليه جميع الأحماض ما عدا حمض الفلور الذي يحطم هذا المركب حيث يزيل منه SiO_2 .

6.I الفـوسفـات:

1.6.I مصدر الفـوسفات :

تعتبر الجزائر من الدول التي تمتلك احتياطي هام في جبل العنق ببلاد الهضبة الواقعة أقصى الشرق الجزائري بمدينة تبسة عند الحدود الجزائرية – التونسية حيث تنتج الجزائر مادة الفوسفات بنسبة 2.3 إلى 2.5 مليون طن في السنة والمتكون أساسا من المركب P_2O_5 بنحو 25 الى 26 %.

تقدر سمك مادة الفوسفات بجبل العنق بحوالي 30 متر مع طبقة رقيقة من الدولوميت ذات اللون الفاتح [36].

2.6.I لمحة عامة عن الفوسفات:

على العموم فوسفات بلاد الهضبة يتكون من الأسفل إلى الأعلى إلى ثلاث طبقات:

1- الطبقة السفلى (Basale) و يقدر سمك الطبقة بستة أمتار من الفوسفات والذي يرمز لها بالرمز PBM14 وهو فقير من P_2O_5 وكثير الدولوميت.
2- الطبقة الوسطى (Principale) وهي تقدر بحوالي 16 متر وهي غنية ب P_2O_5 وقليلة الدولوميت ويرمز لها بـ PBM13.
3- الطبقة العليا (Sommitale) وهي تقدر بحوالي 7 أمتار من الفوسفات القليل P_2O_5 والغني بالدولوميت ويرمز لها بالرمز PBM12.

3.6.I دراسة خصائص الفوسفات:

قام بزي و فريقه [37] بتحليل عينات تم أخذها من الطبقات الثلاثة. وبعد المعالجات الميكانيكية (السحق، الغربلة، تجنيس الحبيبات ....) تم إخضاع العينات إلى عدة اختبارات كيميائية وفيزيائية منها الكمية والنوعية

1.3.6.I التحليل الكيميائي :

بعد تحليل العينات بجهاز الفلورة السينية (XRF) تم استنتاج نسب و كمية المكونات الفوسفات للطبقات الثلاثة كما هي مبينة في الجدول I-4 .

العينات	PF	CaO	SiO_2	MgO	P_2O_5	CaO/ P_2O_5
الطبقة العليا	15.54	47.73	4.96	3.34	25.57	1.86
الطبقة الوسطى	13.00	49.97	3.47	1.00	29.90	1.67
الطبقة السفلى	19.99	46.08	4.67	5.79	20.97	2.1

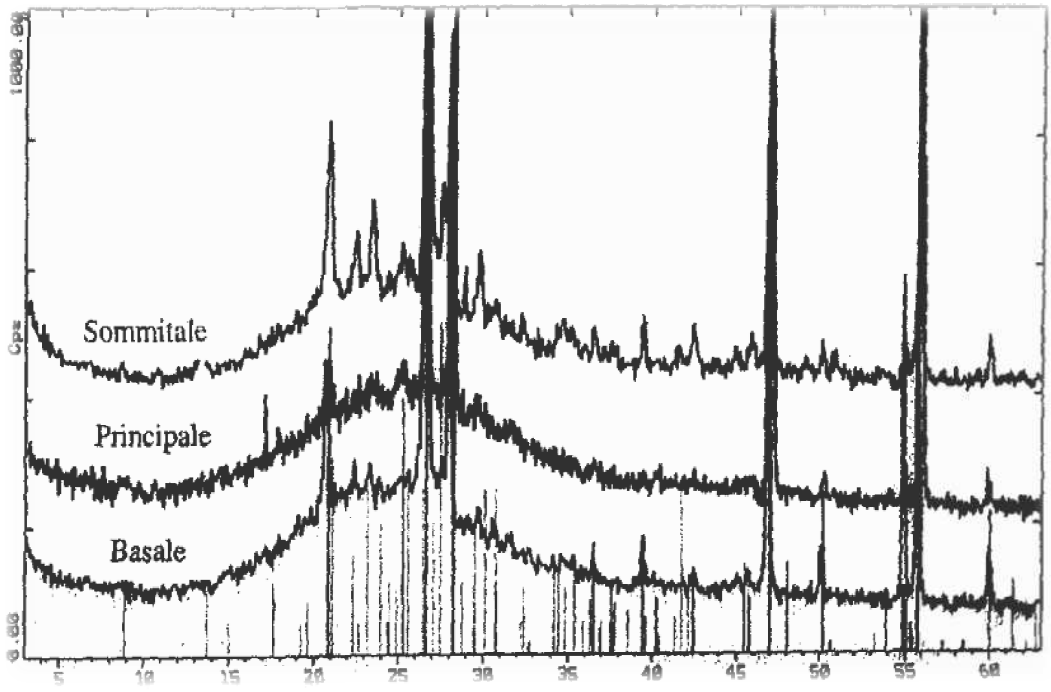
جدول I-4 يبين المكونات الكيميائية للطبقات الثلاثة [37].

2.3.6.I التحليل بواسطة الأشعة السينية :

أعطت نتائج تحليل العينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) للطبقات الثلاثة كما هو موضح في الجدول I-5 .

الطبقـــــات	الأكاسيد الرئيسية	الأكاسيد الثانوية
الطبقة العليا	- الدولوميت - كاربونات هيدروكسيل اباتيت - كاربونات فليورو اباتيت - فليورواباتيت	- كوارتز - كالسيت
الطبقة الوسطى	- كاربونات هيدروكسيل اباتيت - كاربونات فليورو اباتيت - الدولوميت	- كوارتز - كالسيت
الطبقة السفلى	- كاربونات هيدروكسيل اباتيت - كاربونات فليورو اباتيت - الدولوميت	- كوارتز - كالسيت - جبسيت

الجدول I-5 يبين المكونات الأساسية للفوسفات الخام لبلاد الهضبة [37].



الشكل I-5: منحنيات الأشعة السينية للطبقات الثلاثة من الفوسفات [37].

3.3.6.I التحليل الحراري للفوسفات :

تمت دراسة السلوك الحراري للفوسفات بواسطة التقنيتين وهما التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والتحليل الحراري الكتلي (ATG)

1.3.3.6.I التحليل الحراري الوزني (ATG) :

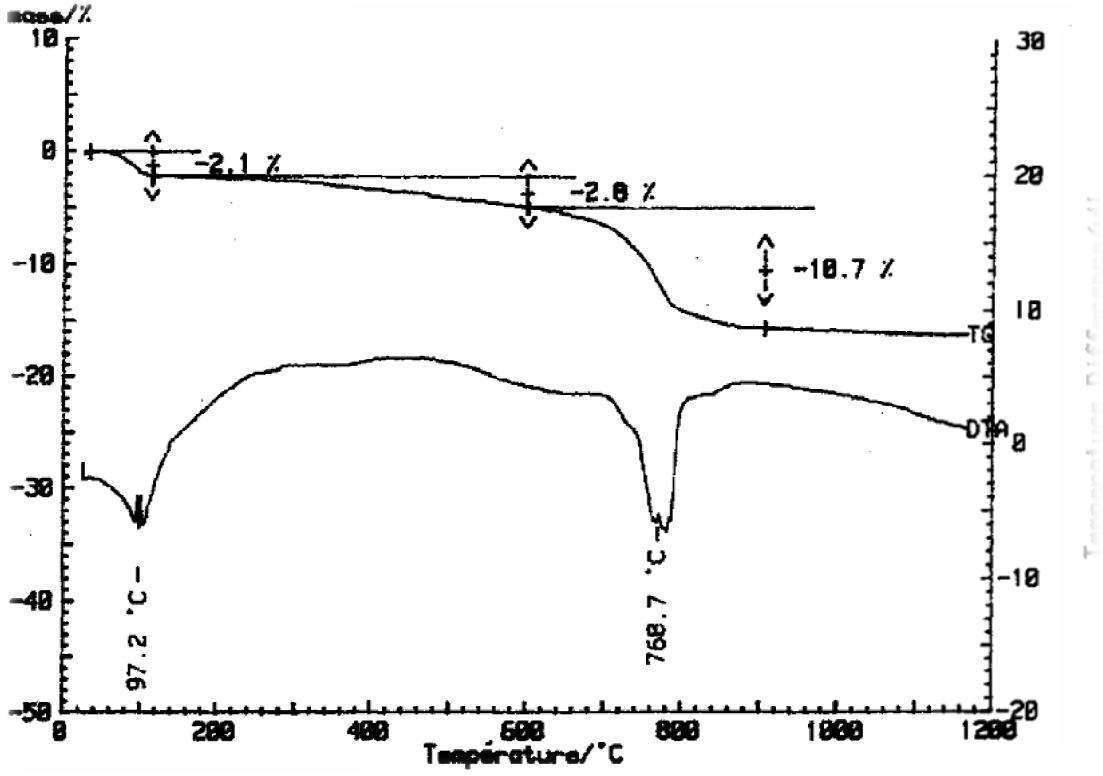
بواسطة جهاز ATG تم دراسة فقدان الكتلة من طرف بزي و رفاقه [37] وقد سجلوا ثلاث مرات فقدان للكتلة. وتتمثل في خروج ماء الامتصاص (ناتج عن الرطوبة)، خروج ماء التكوين و تحلل المواد العضوية و كذلك تحلل الكربونات للطبقات الثلاثة :

- ✓ يظهر لنا أول فقدان للكتلة بنسبة (من 1% إلى 2%) عند درجة الحرارة 100°C وذلك لخروج ماء الرطوبة.
- ✓ يحصل الفقدان الثاني للكتلة (من 2 % إلى 3%) عند درجة حرارة مابين 200°C إلى 500°C وهذا راجع إلى خروج الماء الداخل في التكوين وكذلك تحلل المواد العضوية.
- ✓ الفقدان الثالث للكتلة يكون واضحا جدا في الطبقة القاعدية والعلوية المعروفين بغناهما بالكربونات (من 8% إلى 10%) وذلك مابين درجتي الحرارة 600°C إلى 980°C والذي يوافق تحلل الكربونات مع خروج غاز CO_2.

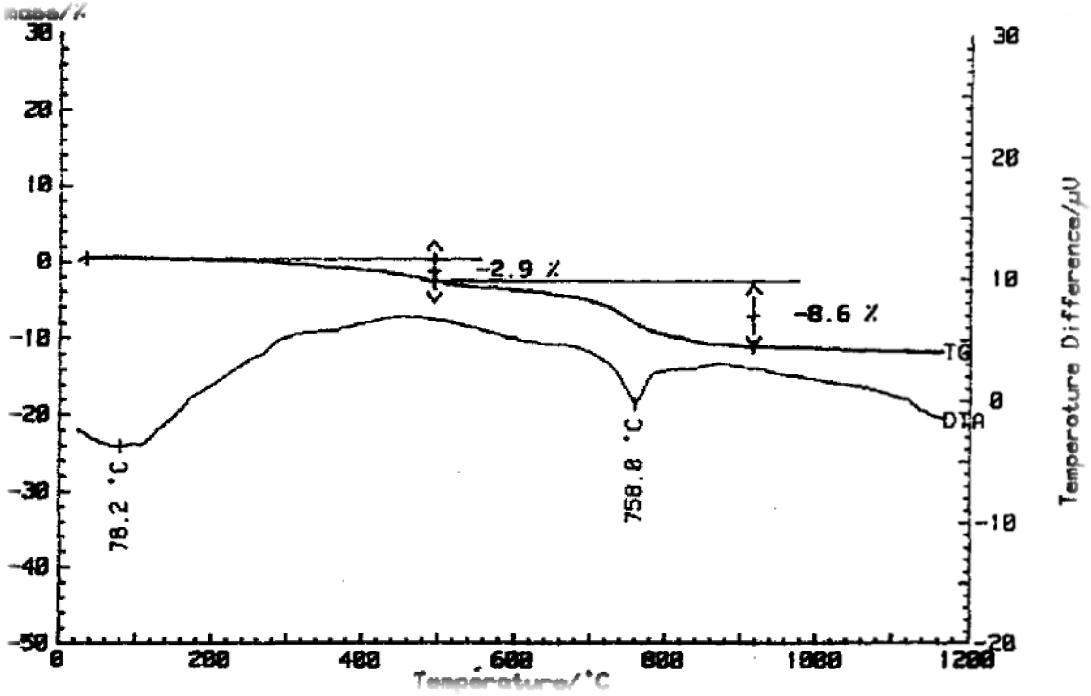
2.3.3.6.I التحليل الحراري التفاضلي (ATD)

تم ملاحظة نبضين ماصين للحرارة (Endo) عند درجتي الحرارة 97.2°C و 768.7°C على التوالي. النبض الأول ناتج عن تبخر ماء الرطوبة، و الثاني عن عملية خروج الكربون الناتج من تفكك كربونات الكالسيوم (décarbonations).

و نذكر كذلك نبض ناشر للحرارة (Exo) ما بين درجتي 400 و 500°C ناتج عن تحلل المواد العضوية [38].



الشكل I-6 : منحني التحليل الحراري (ATD) و(ATG) لعينة من الفوسفات مأخوذة من الطبقة العليا [37].



الشكل I-7: منحني التحليل الحراري (ATD) و(ATG) لعينة من الفوسفات مأخوذة من الطبقة الوسطى[37]

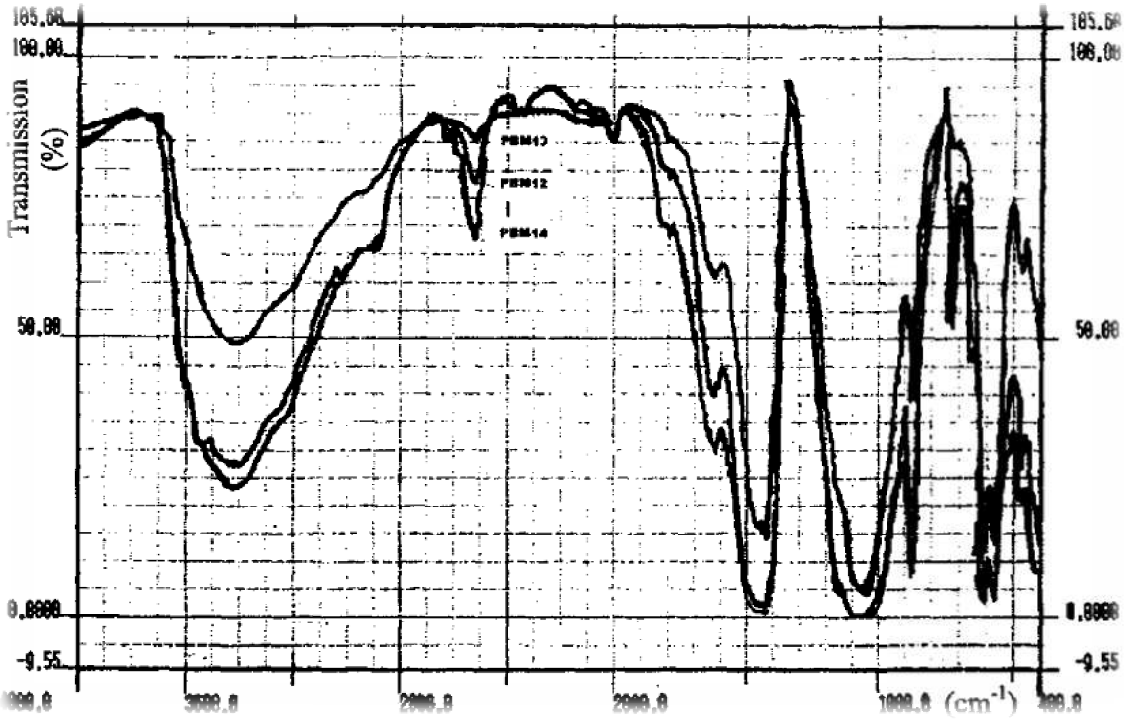
4.3.6.I التحليل بواسطة جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(IR) :

أظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء للطبقات الثلاثة للفوسفات عن وجود :

- عصابات بالفوسفات لاسيما المشبعة بالكربونات (الطبقة العليا والسفلى)
- وكذلك ايونات الهيدروكسيل من الأباتيت (OH^-).

مواقع وشدة العصابات cm^{-1}	تحـــــــديد ماهية العصـــابات
470 (ضعيفة) – 1035 (قوية جدا)	شـوارد PO_4^{-3}
560 – 600 (قوية)	مجموعة الاستروفوسفوريك PO_3^{-2}
1427 – 1458 (قوية)	كـربونات (شـوارد CO_3^{-2} الأباتيت)
3400 (قوية جدا)	شوارد الهيدروكسيل OH^-
620 (ضعيفة جدا)	شوارد الكبريتات SO_4^{-2}
1637 (ضعيفة)	الرابطة –C=C–
875 (متوسطة)	شـوارد HPO_4^{-2}
2870 (ضعيفة)	$-CH_2-CH_3$
730 (متوسطة)	الـرابطة P-O-C
2350	OH^-
2520	P-H

الجدول I-6: يمثل مواقع أهم العصابات الملاحظة بالتحليل الطيفي IR وتحديدها [37].



الشكل I-8: أطياف الأشعة تحت الحمراء للطبقات الثلاثة للفوسفات [37].

7.I التلبيد:

التلبيد آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية، وهو ظاهرة معقدة جدا ومتشعبة ولا توجد عبارة محددة تلخص كل التحولات التي توافق هذه الظاهرة، وقد تم اختيار الفجوات (الفراغات) كمقدار لوصف تطورات الظاهرة وطرق التلبيد للمواد الحرارية، لأنه يمكن شرح تغيراتها الهندسية بواسطة التغيرات التي تطرأ على أبعاد وأشكال الفراغات والتي تربط بظاهرة النمو البلوري، إن حدوث تغيرات هندسية في المواد خلال التلبيد متعلق بعدة عوامل من بينها طبيعة المادة في حد ذاتها وأبعاد وشكل حبيباتها ووجود الطور السائل ....الخ، و منها ما هو متعلق كذلك بشروط التلبيد، من ضغط ودرجة الحرارة وزمن المعالجة...الخ.

إن تعدد هذه العوامل المؤثرة زاد من تعقيد الظاهرة وعلى الرغم من ذلك تم إعطاء وصف عام لها و وضعت نماذج بسيطة تخص دراسة آليات التلبيد.

1.7.I تعريف التلبيد :

التلبيد ظاهرة معقدة، ومن الصعب إعطاء تعريف دقيق وشامل يصف جوهر هذه الكلمة، لكن بالمقابل يمكننا إعطاء التعريف المختصر التالي : هو عملية معالجة حرارية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكاثف، مع العلم أن درجة حرارة المعالجة يجب أن تكون اقل من درجة حرارة انصهار المادة بأكملها (لكن يمكن أن يكون هناك طور أو أكثر في الحالة السائلة، وفي هذه الحالة يتم التلبيد بوجود طور سائل). ويصاحب عملية التلبيد عدة ظواهر نذكر منها على سبيل المثال :

- نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة نتيجة نمو الحبيبات.
- نقص في الأبعاد الأولية للعينة والزيادة في الكتلة الحجمية.
- زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.
- تحسن في الخصائص الميكانيكية.

I.2.7. بعض طرق التلبيد :

I.1.2.7. التلبيد الطبيعي :

هو عملية معالجة حرارية عادية لمادة مجسمة (تم تشكيلها)، تعتبر هذه التقنية اقتصادية لكن العينات المحصل عليها تكون نسبة الفراغات فيها في الغالب معتبرة لذلك فهي تتطلب درجات حرارة عالية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكاثف.

I.2.2.7 التلبيد بوجود تفاعلات :

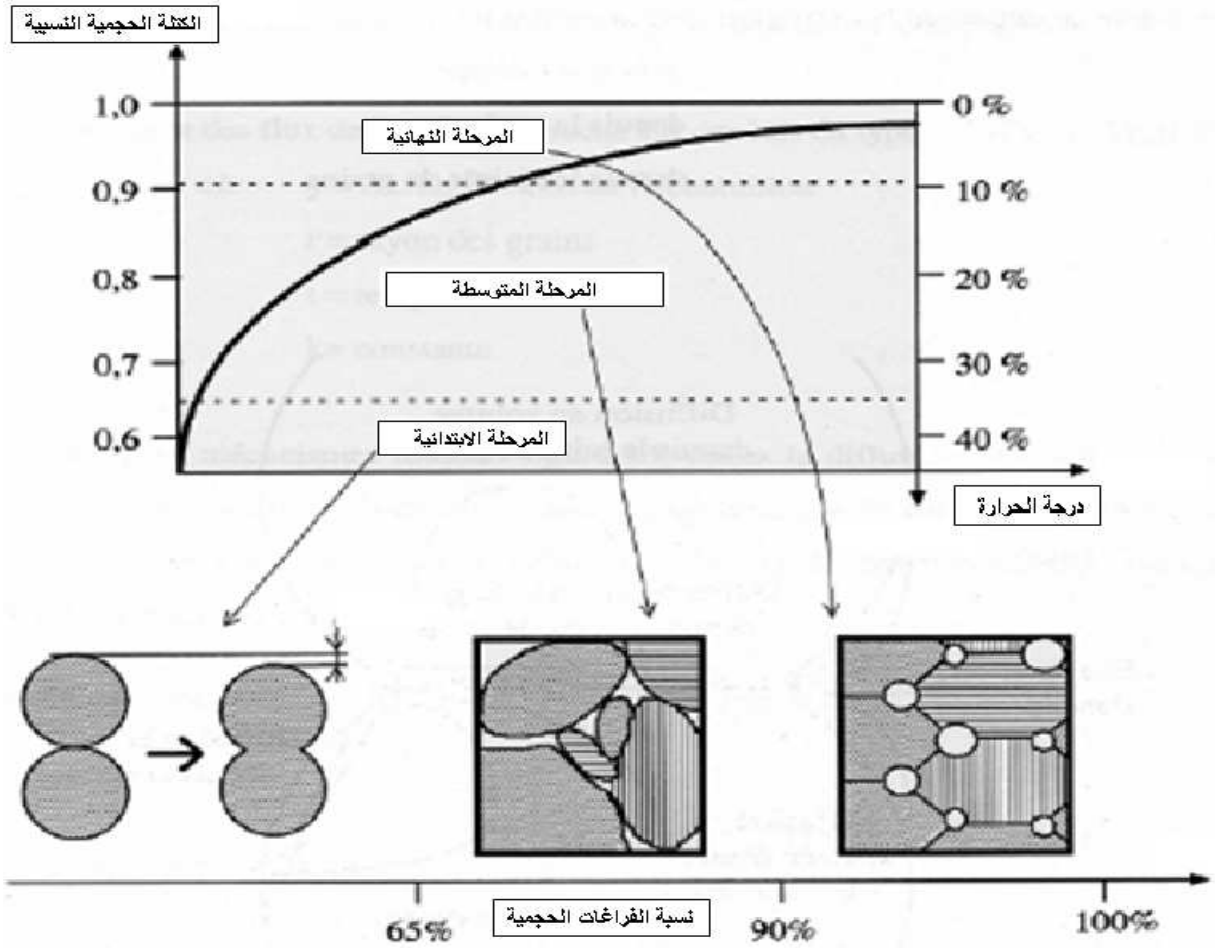
يكون ناتج عن تفاعل مادتين وذلك تحت درجة حرارة معينة، وآلية التلبيد هنا يمكن أن تكون في الحالة الصلبة أو بوجود طور سائل.

I.3.2.7 التلبيد تحت تأثير ضغط خارجي :

لا يمكننا دوما الحصول على نسبة تلبيد عالية لمادة تم تشكيلها وضغطها عند درجة حرارة معينة، لذلك نلجأ أحيانا إلى تطبيق ضغط خارجي على العينة بالحصول على نسبة تلبيد عالية، لكن الطريقة محدودة لكونها مكلفة جدا وتستعمل في تحضير المواد الخاصة بالتكنولوجيا المتقدمة.

I.3.7 مراحل التلبيد:

تشمل عملية التلبيد ثلاثة مراحل أساسية بناء على التغيرات الهندسية الحاصلة أثناء التطور المجهري لجملة الحبيبات حتى تصبح جسيما مكثفا متعدد البلورات، والشكل I-9 يوضح أهم مراحل التلبيد.



الشكل I-9: المراحل المختلفة لعملية التلبيد.

8.I طرق حساب طاقة التنشيط :

هناك عدة طرق تقريبية اقترحت من طرف الباحثين حول كيفية حساب طاقة التنشيط E_a وهي الطاقة اللازمة لتشكل مول واحد لأي طور، وكذلك معامل التنوي والذي يعني معامل النمو المورفولوجي (The growth morphology parameters)، حيث يبرز آلية التبلور (the crystallization mode) حيث تختلف هذه الطرق باختلاف شروط التجربة وطبيعتها، و من أهم هذه الشروط درجة حرارة المعالجة حيث يمكن أن تكون ثابتة أو متغيرة وكذلك التقنيات DTA ، TG و Dilatomètre.

1.8.I ثبوت درجة حرارة المعالجة :

درجة الحرارة لا تتغير أثناء المعالجة، حيث تعتمد هذه الطريقة على نتائج التحليل الحراري التفاضلي DTA، و استنادا لنظرية جونسون- ميهل- أفرمي (JMA) حول تغيرات الحجم النسبي لطور متشكل بدلالة الزمن [39]، في ثبوت درجة الحرارة.

$$x = 1 - exp[-(kt)^n] \qquad (1)$$

حيث أن:

x: الحجم النسبي اللحظي المتشكل في زمن معين (نسبة التبلور).

n: هو الثابت الأسي لأفرامي (Avrami exponent).

k: ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة، و يعطى حسب علاقة أرينيوس (d'Arrhenius).

$$k = k_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (2)$$

حيث يمثلE، T، K_0 وR : طاقة التنشيط، درجة حرارة التحول بالكلفين، معامل التذبذب الذري و ثابت الغازات المثالية على الترتيب.

بأخذ لوغاريتم المعادلة (1) مرتين نجد ما يلي:

$$ln\big(-ln(1-x)\big) = n\ ln(k) + n\ ln(t) \quad (3)$$

في درجة حرارة معينة يمكن تبين قيمة n، k، وذلك برسم بيان تغيرات $ln(-Ln(1-x))$ بدلالة$ln(t)$ ، و بعد تعيين k يمكن حساب طاقة التنشيط $\mathbf{E_a}$ وكذا معامل التذبذب الذري K_0 وذلك برسم البيان $ln(k)$ بدلالة $1/T$ بعد أخذ لوغاريتم المعادلة (2) فتصبح :

$$ln(k) = lnk_0 - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

و انطلاقا من المعادلتين (1)،(2) يمكن إيجاد عبارة سرعة التبلور (dx/dt):

$$\frac{dx}{dt} = Kf(x) = k_0 exp(-E/RT) f(x) \quad (5)$$

بعد إدخال الدالة لوغاريتم على المعادل (4) نجد :

$$ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = ln\left[k_0 n(-ln(1-x))^{\frac{n-1}{n}}(1-x)\right] - \frac{E}{RT} = ln(K_0 f(x)) - \frac{E}{RT}$$

(6)

اقترح ليجيرو و جماعته (Ligero et al) [40] طريقة رياضية بالاستناد إلى نتائج التجارب اللاكظومة حيث إذا اخترنا مجموعة من قيم x في كل تجربة و هذا باختلاف سرعة التسخين، نرسم لأجل قيم محددة لـx في كل تجربة الدالة الخطية $\ln(dx/dt)$ بدلالة 1/T، و طاقة التنشيط E_a تمثل ميل الدالة الخطية المبينة في المعادلة (6).

بمعرفة قيم طاقة التنشيط عند قيم مختلفة ل x فانه يمكننا حساب قيمة $ln[k_0 f(x)]$ لمختلف سرع التسخين وذلك بالاعتماد على المعادلة (6) وبالتالي يمكن حساب معامل افرمي n الدال على آلية التبلور بأخذ أزواج من نسبة التبلور x_1 و x_2 بحيث تحقق لنا الشرط [39]:

$$ln[k_0 f(x_1)] = ln[k_0 f(x_2)] \quad (7)$$

وبالتالي نجد:

$$ln(1+x_1) + \frac{n-1}{n} ln[-ln(1-x_1)] = ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} ln[-ln(1-x_2)] \quad (8)$$

ومنه يمكن حساب n بالاعتماد على العلاقة التالية [39]:

$$n = \frac{ln[ln(1-x_1)/ln(1-x_2)]}{ln[(1-x_1)\ ln(1-x_1)/(1-x_2)\ ln(1-x_2)]} \quad (9)$$

بعد تعيين معامل التبلور n يمكن تحديد معامل التذبذب الذري K_0 وذلك باستعمال المعادلة:

$$ln[k_0 f(x)] = ln(k_0 n) + ln(1-x) + \frac{n-1}{n} ln[-ln(1-x)] \quad (10)$$

2.8.I عدم ثبوت درجة الحرارة :

1.2.8.I التحليل الحراري التفاضلي DTA:

يمكن حساب طاقة التنشيط و كذا عوامل التشكل استنادا إلى نتائج التحليل الحراري التفاضلي حيث درجة حرارة المعالجة تتغير بدلالة الزمن و تكون:

$$T = T_0 + \int \Phi dt \quad (11)$$

T: درجة الحرارة في اللحظة t .

T_0: درجة الحرارة الابتدائية .

Φ: سرعة التسخين (Φ=dT/dt).

وبالتالي فان K يتغير بتغير الزمن، فتصبح المعادلة (1):

$$x = 1 - exp\left\{-\left[\frac{K(T-T_0)}{\Phi}\right]\right\} \quad (12)$$

بتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن، تكون سرعة التبلور $\frac{dx}{dt}$ من الشكل [41]:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_t \left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (13)$$

تكون نسبة تغير x بدلالة درجة الحرارة وبثبوت الزمن $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_t$ معدومة وذلك لان ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد ومواقع الجزيئات التي يشملها النظام، تصبح عبارة سرعة التبلور كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = K_0(1-x)exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (14)$$

تكون سرعة التبلور أعظمية في درجة الحرارة النبض حيث $(T = T_p)$ وكذلك المشتق بالنسبة للزمن معدوم $\frac{^2x}{dt^2} = 0$:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{dx}{dt}\left[\frac{E}{RT^2}\frac{dT}{dt} - K_0 e^{-\frac{E}{RT}}\right] = 0 \qquad (15)$$

$$\frac{E}{RT_p{}^2}\frac{dT}{dt} = K_0 e^{-\frac{E}{RTp}} \qquad (16)$$

بعد تبسيط وتعديل المعادلة (16)، توصل الباحث كيسنجر لحساب طاقة التنشيط اعتمادا على العلاقة :

$$ln\left(\frac{\emptyset}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C \qquad (17)$$

يمكن حساب طاقة التنشيط وذلك بتمثيل الدالة الخطية $ln\left(\frac{T_p^2}{\Phi}\right)$ بدلالة $1/T_{\mathrm{p}}$ وحساب ميلها.

كما قام ماتيسيتا و فريقه [42-43] بإجراء تحويل في معادلة كيسنجر على النحو التالي :

$$ln\left(\frac{\emptyset^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE}{RT_P} + C \qquad (18)$$

بحيث n هو معامل أفرمي، m هو المعامل العددي الذي يحدد ميكانيزم نمو الحبيبات ومن تمثيل $ln\left(\frac{\emptyset^n}{T_p^2}\right)$ بدلالة $^1/_{T_p}$، نحصل على خط مستقيم ميله يمكن أن نحسب منه m.

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

1.II المواد الأولية المستعملة:

1.1.II الكـــاولان:

استعملنا في دراستنا كاولان من نوع DD2 (Djebel Debage 2)تحصلنا عليها من جبل دباغ الكائن بضواحي مدينة قالمة، عبارة عن أحجار ذات أشكال هندسية مختلفة يميل لونها إلى اللون الأبيض وهي ذات صلادة منخفضة، سحقنا هذه الحجارة جيدا بواسطة جهاز سحق آلي، كما قمنا أيضا بتعريض هذا المسحوق على جهاز حيود الأشعة السينية وذلك تحت الشروط التجريبية التالية :

- زاوية الحيود الصغرى °2θ=10 و العظمى °2θ=60.
- فرق الجهد V=35 kv وشدة التيار I = 30 mA
- سرعة المسح هي: $v = 37.5°/min$ أي بخطوة قدرها (0.05).
- طول موجي وحيد اللون للأشعة السينية لمهبط النحاس ° λ=1.5418 A.

وبواسطة بطاقة تعريف العناصر تم التعرف على ماهية المادة والتي هي عبارة عن كاولان ذات الصيغة الكيميائية التالية : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

المكونات	P.F	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	K_2O	MnO
النسبة (وزنا %)	14.54	46.24	37.67	0.12	1.23	0.15	0.05

الجدول 1.II: التركيب الكيميائي للكاولان (DD2) المستعملة .

2.1.II الفـوسفـات:

كما استعملنا أيضا الفوسفات الطبيعية تم الحصول عليها من جبل العنق ببلاد الهضبة الواقعة أقصى الشرق الجزائري عند الحدود الجزائرية-التونسية بولاية تبسة وهي عبارة عن مادة متكونة أساسا من المركب P_2O_5 بنحو 25 إلى 26 % و $CaCO_3$ بنحو 52 إلى 53 %. عموما قمنا بأخذ عينات من فوسفات الطبقة العليا للجبل والتي تقدر بـ 6 أمتار وهي غنية بالدولوميت. بعد تحليل العينة كيميائيا تم استنتاج النسب الكمية المكونة للفوسفات المستعملة كما هو موضح في الجدول 2.II.

المكونات	P.F	CaO	SiO_2	MgO	P_2O_5	CaO/ P_2O_5
النسبة (وزنا %)	15.54	50.59	4.96	3.34	25.57	1.86

الجدول 2.II : التركيب الكيميائي للفوسفات المستعملة.

2.II الطرق المتبعة في التحضير:

1.2.II سحق المواد الأولية :

قمنا بسحق المواد الأولية الكاولان (DD2) والفوسفات للحصول على نسب متفاوتة هي على الترتيب :
20%K+80%Ph، 30%K+70%Ph، 40%K+60%Ph، 50%K+50%Ph، 60%K+40%Ph، 70%K+30%Ph، 80%K+20%Ph.

هذا السحق تم بواسطة جهاز السحق الكوكبي لمدة خمس ساعات بسرعة دوران ثابتة تقدر بـ 250 دورة في الدقيقة بحيث أثناء الدوران تتصادم كريات الساحق المصنوعة من مادة الزركونا والتي يقدر قطر الكرية بـ 15 mm. أضيفت لهاته المساحيق كمية من الماء المقطر، تختلف هذه الكمية من نسبة إلى أخرى، بعد الانتهاء من عملية السحق، قمنا بتجفيف هذه المساحيق عند درجة حرارة 110°C لمدة 24 ساعة، بعد عملية التجفيف نقوم بسحق الناتج يدويا ونغربله للحصول على مسحوق ذو حبيبات متجانسة لتسهيل عملية الكبس اليدوي.

و كانت شروط السحق كما يلي :

- جهاز سحق ألي من نوع (« broyeur planétaire «pulverisette 6).
- 50 غ من الخليط (كاولان + فوسفات).
- تجفيف الخليط و إعادة سحقه يدويا و غربلته بمنخل قطر عيونه يقدر بـ ($63\ \mu m$).

2.2.II 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 أنـواع المساحيق المدروسة فهي ذات قطر ثابت (d=13mm) و أوزان متقاربة، حيث طبقنا كتلة واحدة قدرها 1 طن على جميع المساحيق، و التي توافق ضغط مقداره P= 75 MPa.

3.II تـلبـيد العينات :

بعد صناعة العينات نقوم بتلبيدها لمدة ساعة إلى ساعتين باستعمال فرن من نوع Naberthem تصل درجة حرارته القصوى إلى 1750°C وسرعة تسخين (10°C/min) لمدة زمنية قدرها 2 ساعة. بعدها نقوم بتبريد العينات آليا و بنفس شروط التسخين.

4.II أهم الأجهزة المستعملة:

1.4.II الساحق الآلي :

استخدمنا ساحق آلي من نوع (« pulverisette 6 » broyeur planétaire)، تتم عملية السحق بوجود كريات من أكسيد الزركونيوم أقطارها حوالي 15 mm وعددها 15 كرية. في إناء سعته 250 ملل مصنوع من نفس المادة.

2.4.II جهاز التحليل الوزني الحراري (ATG) :

يعتمد هذا الجهاز على قياس مقدار النقص أو الزيادة في وزن المادة نتيجة التسخين ويستخدم لذلك جهاز يسمى الميزان الحراري (Thermo balance) ويسجل التغير في كتلة العينة بدلالة درجة الحرارة أو الزمن. ويمكن بهذه الطريقة تحليل مكون واحد أو أكثر. في هذا الجهاز يمكن أن يتم تسخين العينة لدرجة حرارة 1300°C.

3.4.II التحليل التفاضلي الحراري (DTA) :

في هذه الطريقة تقارن درجة حرارة العينة بدرجة حرارة مادة مرجعية خاملة حرارياً مثل الألومينا ويسجل الفرق في درجة الحرارة بدلالة درجة الحرارة خلال عملية التسخين أو التبريد بمعدل سرعة ثابتة ومنتظمة ويظهر المنحني على هيئة قمم (Peaks) تبين الطاقة الممتصة أو الطاقة المنتشرة. فعندما يكون إتجاه القمة إلى أعلى يكون التغير مصحوباً بانطلاق للحرارة وعندما يكون اتجاه القمة إلى الأسفل يكون التغير مصحوباً بامتصاص للحرارة. وتعبر المساحة المحصورة تحت أو فوق القمة عن مقدار كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة.

4.4.II جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) :

استعملنا هذا الجهاز لتحديد الأطوار المتشكلة بعد عملية التلبيد لمختلف النسب والجهاز المستخدم من نوع :

(Diffractomètre à rayons X Bruker D 8 Advances)

مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس Cu(Kα)، ويرتكز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تنعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ.

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

α: زاوية انعراج الأشعة

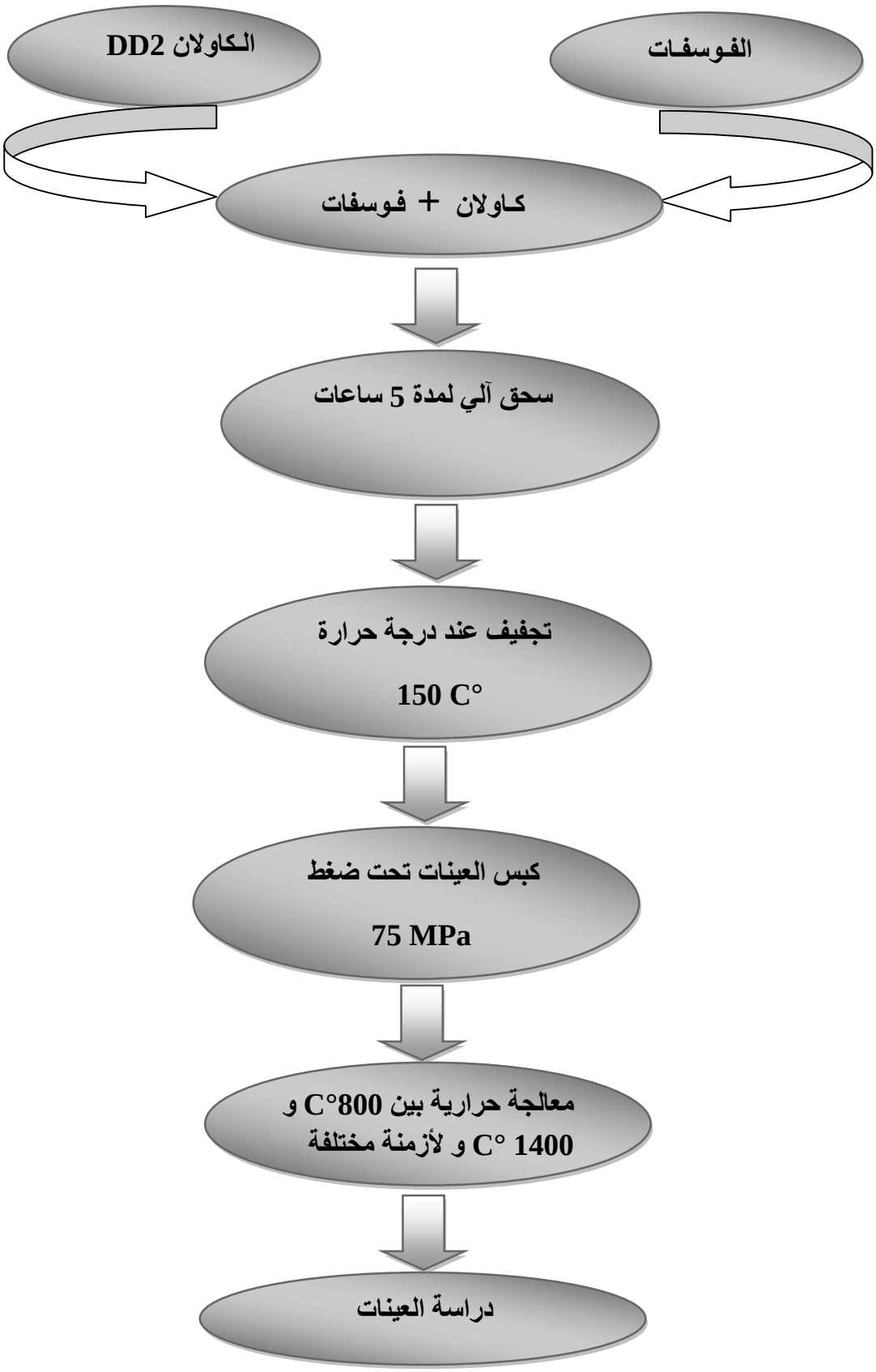
n : رتبة الانعراج

d_{hkl}: البعد بين المستويات البلورية

λ: طول موجة الأشعة السينية.

5.4.II التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذو تحليل فورييه (FT-IR) وهذا باستخدام جهاز من نوع SHIMADZU CORPORATION ذو النموذج FT-IR 8300 E، حيث تم مسح الترددات على المجال $400\text{-}4000\ cm^{-1}$ وذلك بمزج 4غ من العينات مع المادة المشتتة وهي برومور البوتاسيوم (KBr).



مخطط موجز عن عمليات التحضير

الفصل الثالث

تحليل النتائج ومناقشتها

1.III مقدمـة

بعد تحضير العينات من مزيج مادتي الكاولان (DD2) والفوسفات المحليتين بنسب مختلفة ومتفاوتة تم معالجتها حراريا إبتداءا من درجة الحرارة 800°C إلى غاية 1400°C لمدة زمنية قدرها ساعتان، بعدها قمنا بإخضاع كل العينات إلى تحاليل بواسطة عدة تقنيات منها إنعراج الأشعة السينية، إمتصاص الأشعة تحت الحمراء، التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و التحليل الحراري الكتلي (ATG). لتسهيل عملية التحليل و الدراسة نعتبر الترميز للنسب المزيج من الكاولان والفوسفات كالآتي :

الخليط (النسبة)	الرمز
20%K+80%Ph	20 K
30%K+70%Ph	30 K
40%K+60%Ph	40 K
50%K+50%Ph	50 K
60%K+40%Ph	60 K
70%K+30%Ph	70 K
80%K+20%Ph	80 K

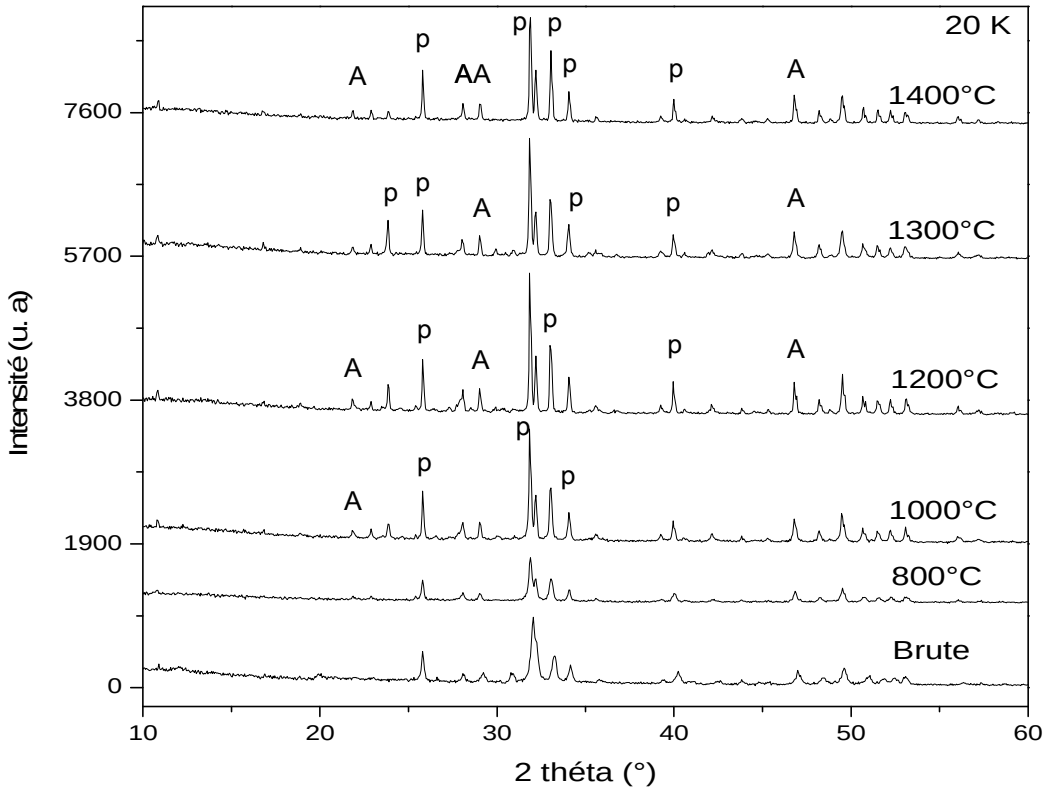
1.III التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX)

لقد بينت نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لمختلف النسب المئوية المتكونة من الفوسفات و الكاولان تشكل عدة أطوار نذكرها كالآتي :

1- النسبة 20 K:

من خلال مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات التي تحتوي على 20%K ظهور قمم تميزت بشدتها الكبيرة ابتداء من درجة الحرارة 800°C وتزداد شدتها بازدياد درجة الحرارة حتى 1400°C هذه القمم ترجع إلى الطور الأم و هو الفوسفات، و هذا راجع للنسبة المعتبرة للفوسفات في هذه العينات (% 80).

كما نلاحظ أيضا ظهور قمم أخرى تميزت بشدتها الصغيرة تدل على تنوي طور وسيطي جديد وهو الأنورتيت $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ ابتداء من درجة الحرارة 1000°C.

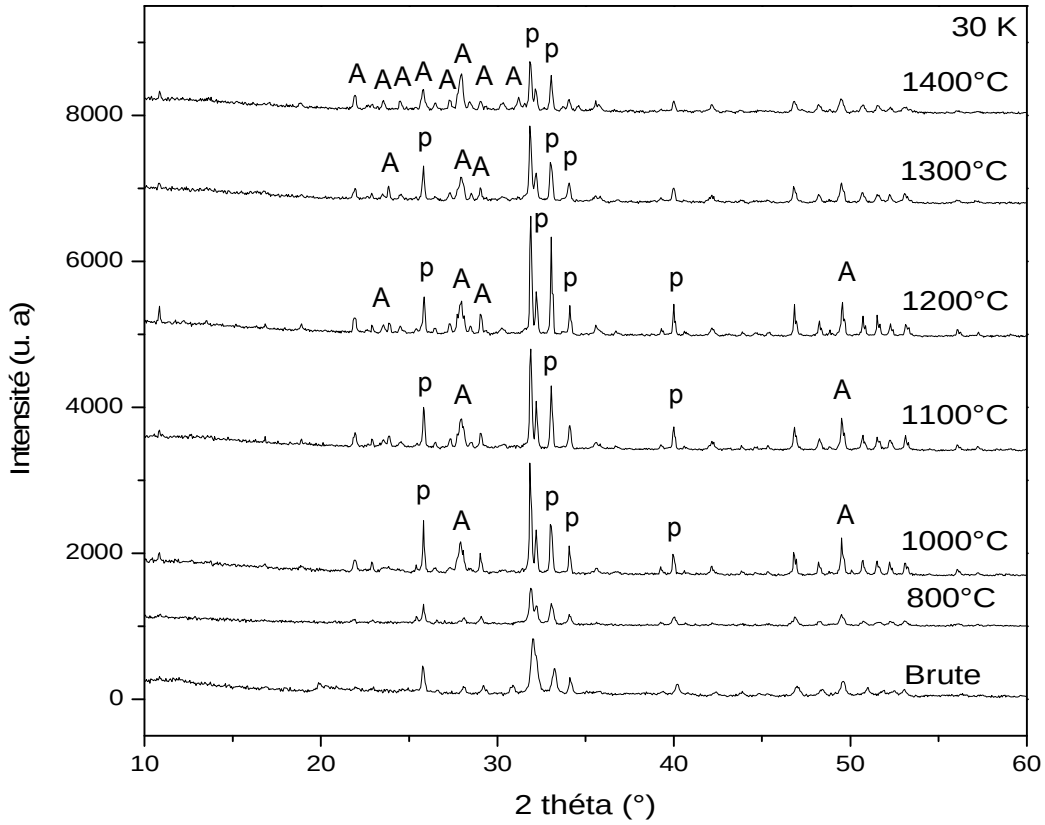


الشكلIII.1 مخطط طيف الانعراج للخليط كاولان- فوسفات للنسبةK20% المعالج بين درجتي الحرارة 800 و 1400°C، (A): أنورتيت، (P): فوسفات.

2- النسبة K 30:

في الشكل III.2 الممثل للنسبة K30% نلاحظ ظهور قمم ذات شدات عالية تدل على الفوسفات ويرجع السبب إلى نسبة الفوسفات الكبيرة و المقدرة بـ % 70 من مجموع المزيج.

كما لاحظنا أيضا أن قمم طور الأنورتيت زادت بنسبة معتبرة ابتداء من درجة الحرارة 1000°C و إلى غاية 1400°C و هذا راجع إلى زيادة نسبة الكاولان.

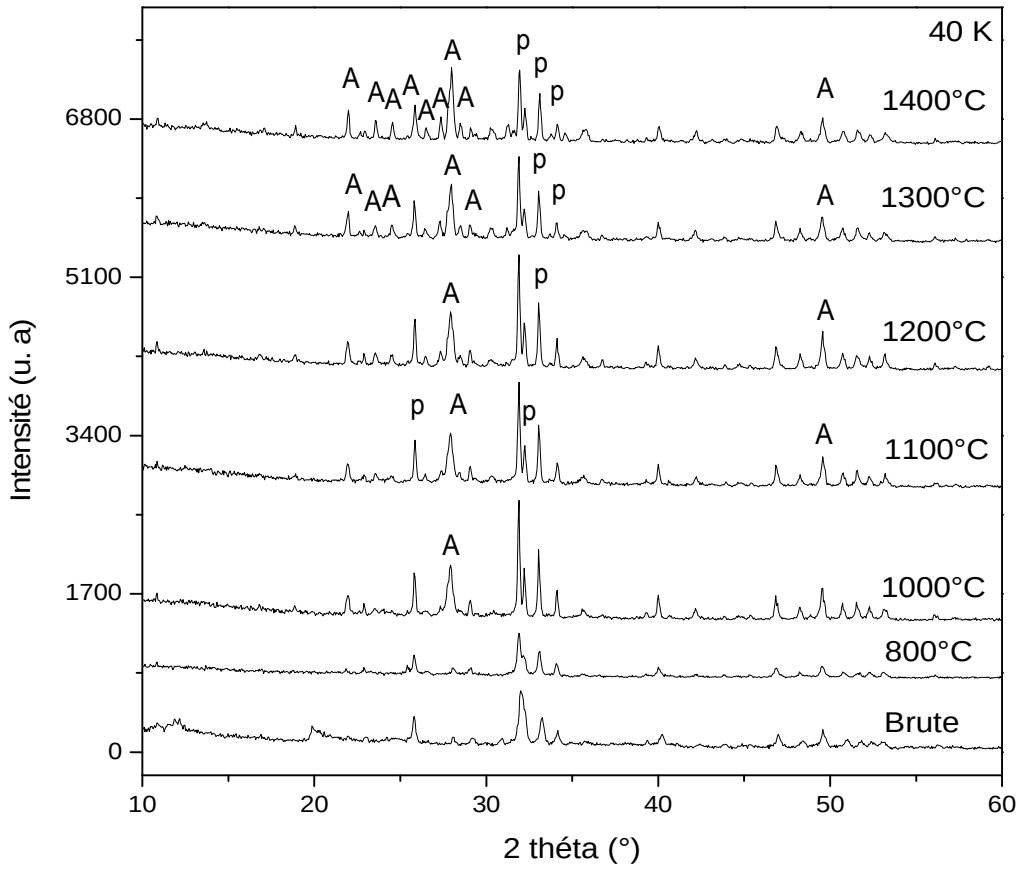


الشكل2.III مخطط طيف الانعراج للخليط كاولان- فوسفات للنسبة30%K المعالج بين درجتي الحرارة 800 و 1400°C، (A): أنورتيت، (P): فوسفات.

3- النسبــة 40 K:

لقد تميزت مخططات انعراج الأشعة السينية بالنسبة للعينات التي تحتوي على 40%K بظهور القمم الخاصة بالفوسفات و لكنها أقل شدة من النسب السابقة و ذلك بين درجات الحرارة بين 1000 و 1400°C.

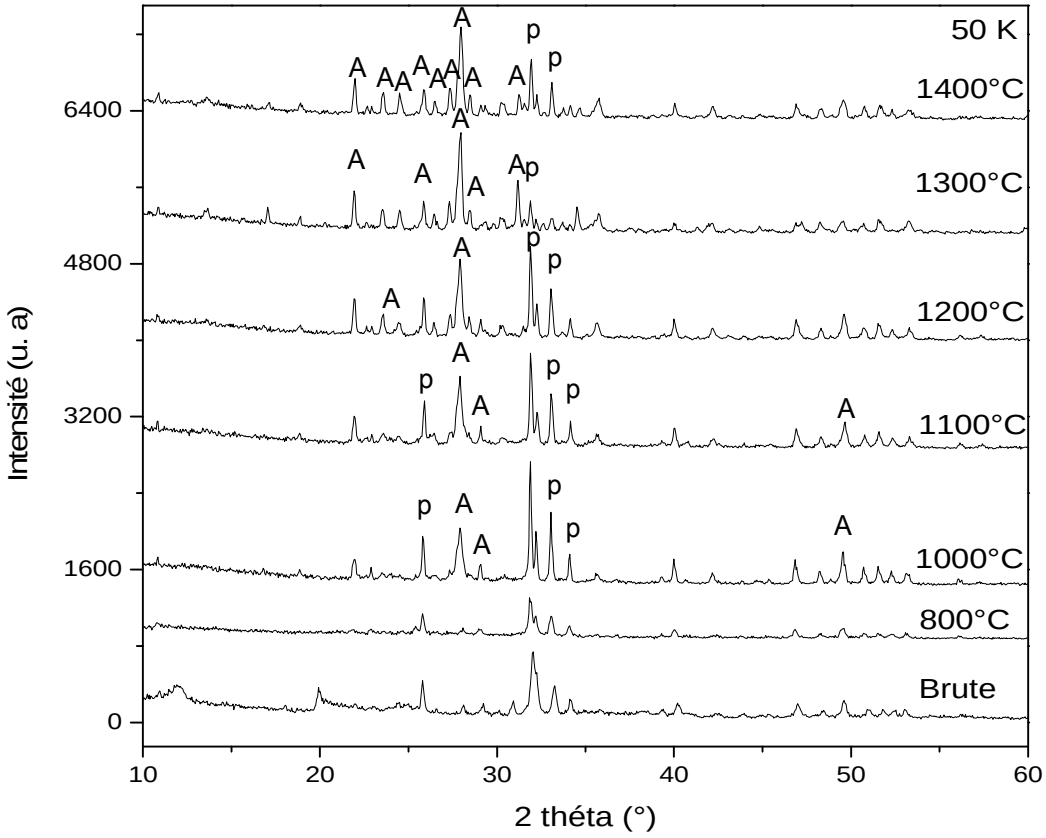
أما فيما يخص طور الأنورتيت فقد سجلنا زيادة في شدة القمم ابتداء من درجة الحرارة 1000°C و هذا راجع إلى زيادة نسبة الكاولان في الخليط.



الشكلIII.3 مخطط طيف الانعراج للخليط كاولان- فوسفات للنسبةK40% المعالج بين درجتي الحرارة 800 و 1400°C، (A): أنورتيت، (P): فوسفات.

4- النسـبة K 50 :

نلاحظ في العينات التي تحتوي على K50% ظهور مركب الأنورتيت ابتداء من 1000°C تزداد شدة الخطوط الموافقة لهذا الطور مع ازدياد درجة الحرارة من 1000 إلى 1300°C ثم تتناقص في العينات التي تمت معالجتها عند درجات الحرارة 1400°C بسبب تشكل الطور السائل. كما نلاحظ نقصان في شدة الخطوط الممثلة للفوسفات عند درجة الحرارة 1300°C بسبب تشكل الطور السائل، عند درجة 1400°C نلاحظ إعادة تشكل الفوسفات.



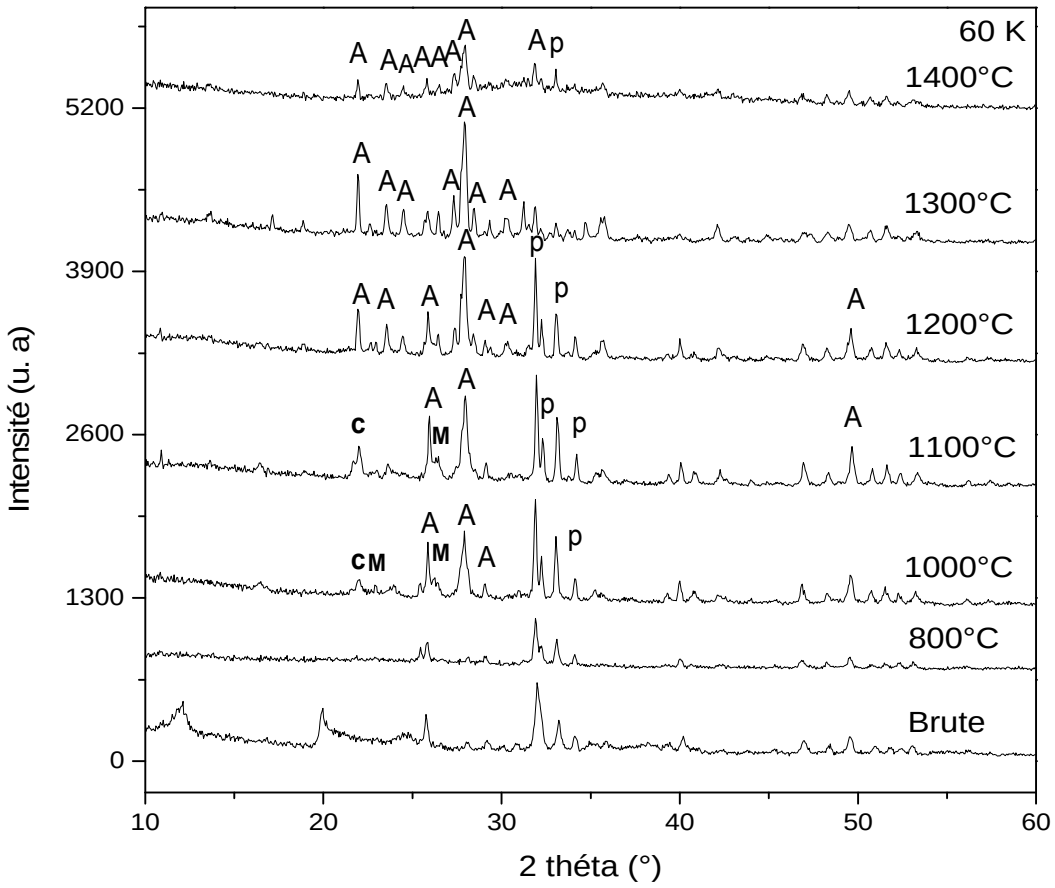
الشكل4.III مخطط طيف الانعراج للخليط كاولان- فوسفات للنسبة 50%K المعالج بين درجتي الحرارة 800 و 1400°C، (A): أنورتيت، (P): فوسفات.

5- النسبــة 60 K :

نلاحظ عند النسبة 60%K من الكاولان بداية ضمور قمم الفوسفات وتراجعها في الشدة عند درجة الحرارة 1200°C وهذا راجع إلى نقصان في نسبة الفوسفات في المزيج (حوالي 40% من الفوسفات).

في حين لاحظنا ازدياد شديد في قمم طور الانورتيت خاصة ابتداء من درجات الحرارة 1100°C و حتى 1300°C أين تبلغ أقصى قيمة لها. عند درجة حرارة 1400°C نلاحظ نقصان شديد في قمم طور الأنورتيت و هذا راجع لذوبان المادة.

يظهر الكريستوباليت عند درجتي حرارة و 1000°C و 1100°C و يختفي عند بلوغ 1200°C. كما نلاحظ ظهور قمم تدل على تشكل الميليت الأولي عند درجتي حرارة و 1000°C و 1100°C.

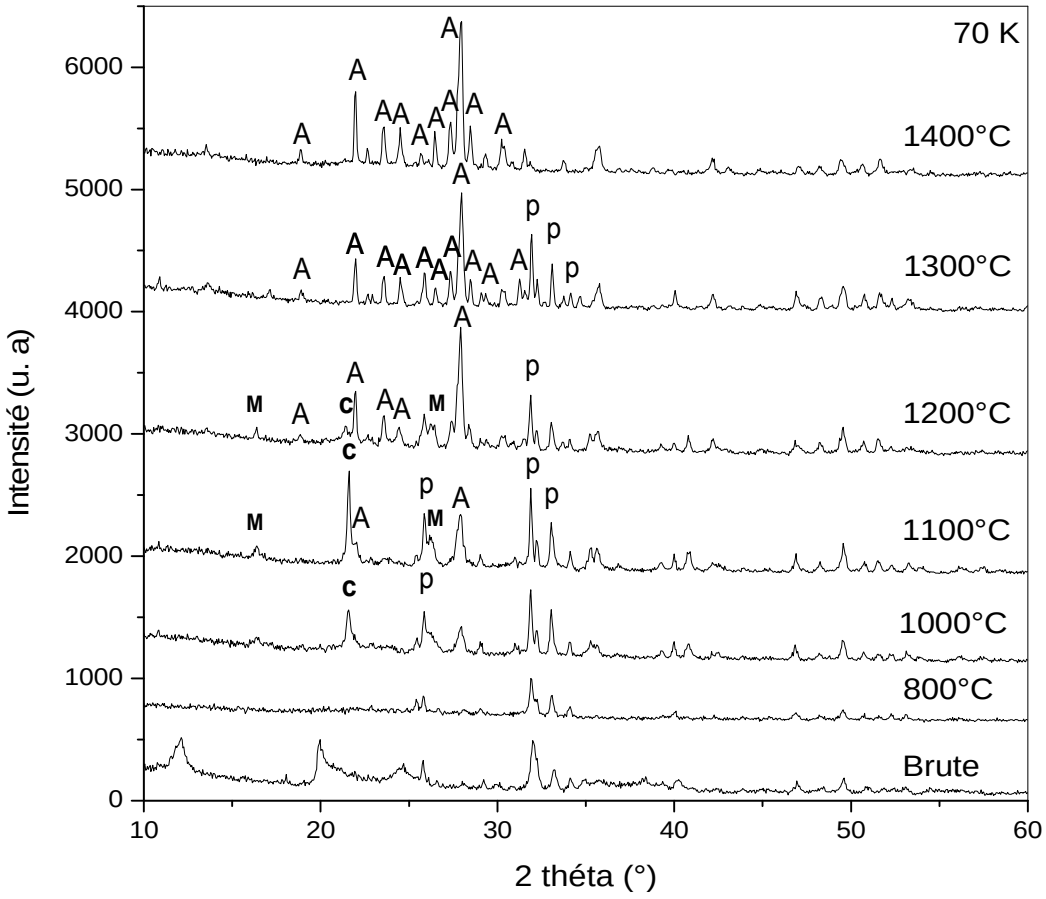


الشكلIII.5 مخطط طيف الانعراج للخليط كاولان- فوسفات للنسبةK60% المعالج بين درجتي الحرارة 800 و 1400°C، (A): أنورتيت، (P): فوسفات، (C) :كريستوباليت، (M) :الميليت

6- النسبــة 70 K:

من خلال مخطط المنحنيات للنسبة 70%K نلاحظ نقصان في قمم الفوسفات وبداية انحلالها عند درجة الحرارة 1300°C و هذا راجع إلى النسبة القليلة للفوسفات في المزيج والمقدرة بـ 30% بينما سجل طور الانورتيت أعظم نسبة له عند درجة الحرارة 1400°C والموافقة للزاوية 2θ=27°. كما لاحظنا ظهور طور الميليت عند درجتي حرارة 1100°C و 1200°C. يتحلل الميليت عند درجة 1300°C ليدخل في تشكيل الأنورتيت.

يظهر الكريستوباليت إبتداء من درجة الحرارة 1000°C مسجلا أعظم شدة له عند درجة الحرارة 1100°C الموافقة للزاوية 2θ=21° وكذلك نلاحظ بداية انحلاله عند درجة الحرارة 1200°C.

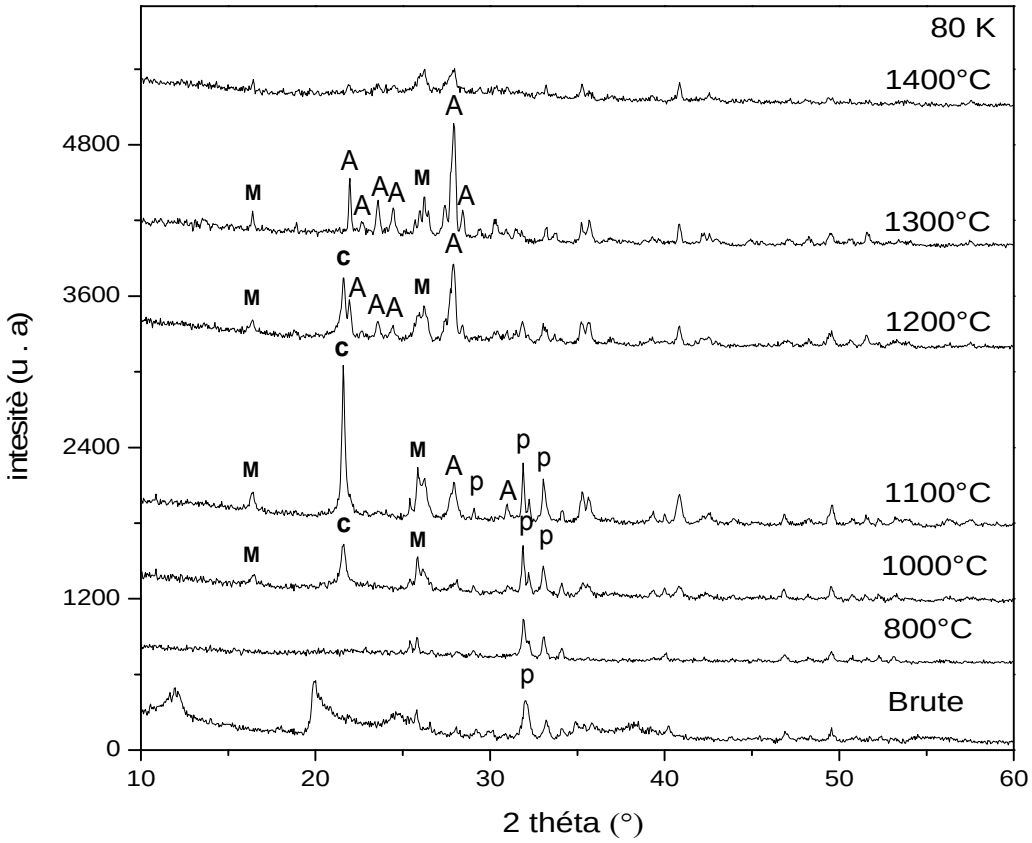


الشكلIII.6 مخطط طيف الانعراج للخليط كاولان- فوسفات للنسبةK%70 المعالج بين درجتي الحرارة 800 و 1400°C، (A): أنورتيت، (P): فوسفات،(C) :كريستوباليت، (M) :الميليت

7- النسبــة K 80 :

من ملاحظتنا لمنحنيات النسبة 80% كاولان و 20% فوسفات نلاحظ تناقص كبير في قمم الفوسفات وهذا لنسبته الضئيلة. بينما طور الانورتيت سجل أعظم شدة له عند درجة الحرارة 1300°C ، عند درجة الحرارة 1400°C نلاحظ ذوبان كلي للمادة. كما لاحظنا بقاء القمم التي توافق الميليت بشكل ملفت عند درجة الحرارة 1400°C.

أما بالنسبة لطور الكريستوباليت فإنه يحدث له ما حدث لعينة السابقة، يظهر ابتداء من درجة الحرارة 1000°C مسجلا أعظم شدة له عند درجة الحرارة 1100°C الموافقة للزاوية $2\theta=21°$ وكذلك نلاحظ بداية انحلاله عند درجة الحرارة 1200°C.



الشكلIII.7 مخطط طيف الانعراج للخليط كاولان- فوسفات للنسبة80%K المعالج بين درجتي الحرارة 800 و 1400°C، (A): أنورتيت، (P): فوسفات، (C) :كريستوباليت، (M) :الميليت

2.III التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه (FT-IR)

بعد الانتهاء من مزج العينات بمادة مشتتة هي برومور البوتاسيوم (4مغ من الخليط+100مغ من برومور البوتاسيوم)، تم تشكيل العينات على شكل قرص ذو سمك حوالي 100 ميكرون، ثم وضعنا هذه العينات داخل جهاز الأشعة تحت الحمراء وكانت النتائج كالأتي:

1- النسبة K 20 :

من ملاحظتنا لهذه النسبة (الشكل III-8) نرى ان هناك عصابات شدتها (cm^{-1} 686-470-424) وهي موافقة لاهتزاز الرابطة SiO. كما نلاحظ أيضا قمة عند الشدة cm^{-1} (570-756) واللذان يوافقان اهتزاز Si-O-Al. حيث نلاحظ ايضا اهتزاز العصابة Si-O-Ca والموافقة للشدة cm^{-1} 1045. كما سجلنا أيضا عصابة عند الشدة

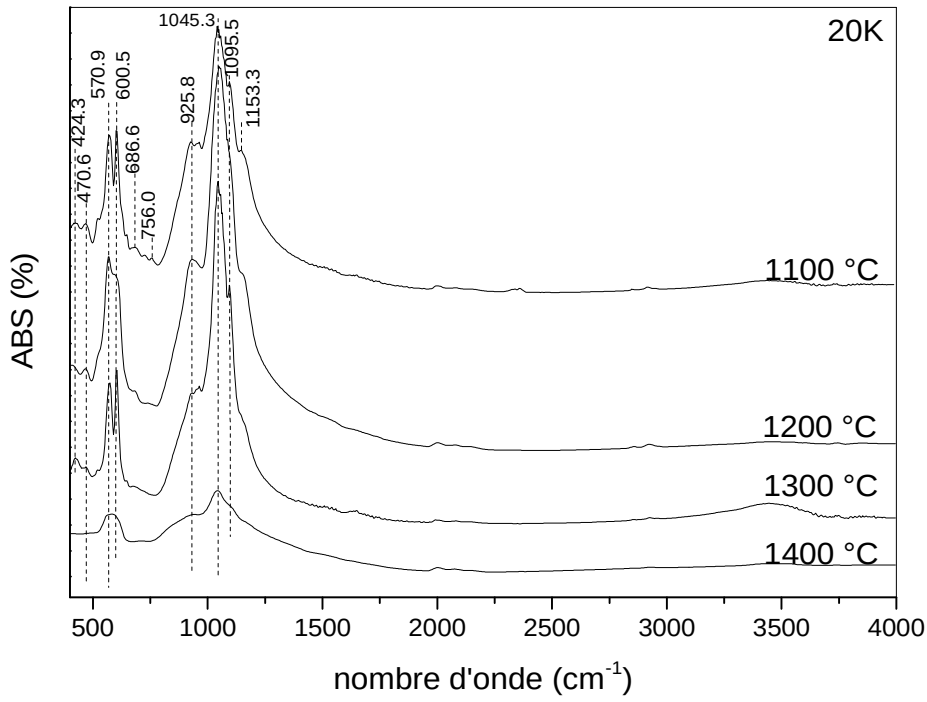
$925\ cm^{-1}$ والذي سببها PO_4^{-3}. أيضا لاحظنا ظهور شدة ضعيفة عند كل من ($1095.1153\ cm^{-1}$) و التي توافقت مع اهتزاز شوارد PO_4^{-3}.كما نذكرايضا اهتزاز مجموعة الاستروفوسفوريك PO_3^{-2} والتي توافق الشدة $600\ cm^{-1}$.

2- النسبة 30 K :

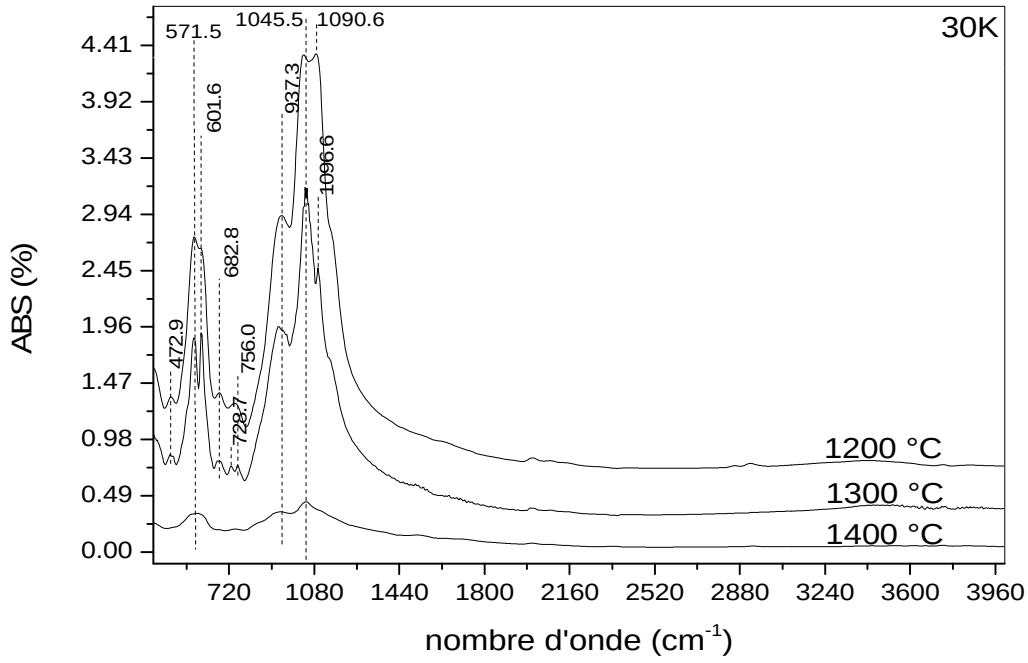
من ملاحظتنا للنسبة 30%K (الشكل III-9) نجد ان هناك تشابه في القمم والشداة مع 20%K وذلك للتقارب في النسب حيث تظهر لنا عصابة عند $472\ cm^{-1}$ تعود لاهتزاز SiO. كما نلاحظ ايضا الى وجود عصابات قيمها هي كالتالي (cm^{-1} (571-728-756) وتعود إلى Si-O-Al. كما نلاحظ كذلك شدة قيمتها $937\ cm^{-1}$ والموافقة لاهتزاز PO_4^{-3} . كما تظهر لنا ايضا شدة عند $1045\ cm^{-1}$ وتعود الى اهتزاز Si-O-Ca سيليكات الكالسيوم.

3- النسـبة 40 K :

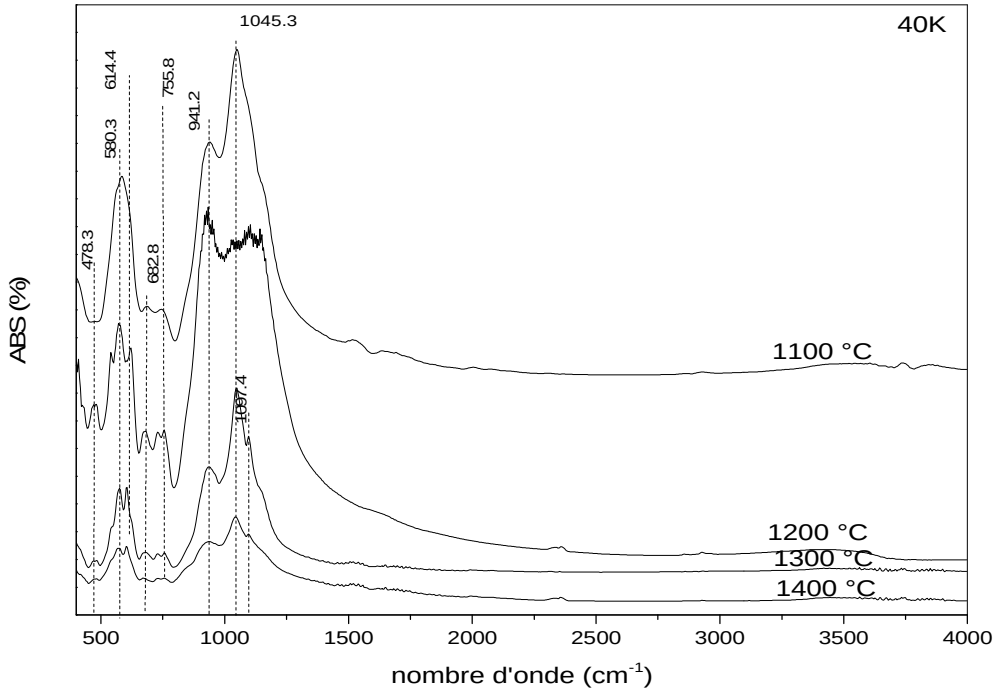
من خلال مخطط طيف النسبة 40%K (الشكل III-10) نلاحظ شدة قيمتها $478\ cm^{-1}$ وهذ يوافق اهتزاز العصابة SiO2. كما نلاحظ أيضا شداة والتي قيمتها (cm^{-1} (580-614-755) تعود الى Si-O-Al. كما نشاهد شدة عند $936cm^{-1}$ وهي الموافقة لـ PO_4^{-3}. كما نلاحظ أيضا عصابة قيمتها $1045.5\ cm^{-1}$ والتي توافق الإهتزاز Si-O-Ca. نلاحظ أيضا شدة قيمتها $1097\ cm^{-1}$ والتي توافق اهتزاز شوارد PO_4^{-3}.



الشكلIII.8 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للنسبة 20%K مسجلة عند درجات حرارة مختلفة : 1100، 1200، 1300 و 1400°C.



الشكلIII.9 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للنسبة 30%K مسجلة عند درجات حرارة مختلفة : 1200، 1300 و 1400°C.



الشكلIII.10 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للنسبة 40%K مسجلة عند درجات حرارة مختلفة : 1100، 1200، 1300 و 1400°C.

4- النسـبة K 50 :

أما بالنسبة لـ 50%K (الشكل III-11) فلقد لاحظنا وجود شدة قيمتها $472\ cm^{-1}$ والتي قلنا إنها تعود لاهتزاز SiO. أما فيما يخص الشداة cm^{-1} (588-679-746) فهي تعود لاهتزاز Si-O-Al. كما نلاحظ أيضا شدة قيمتها $936\ cm^{-1}$ والموافقة لاهتزاز PO_4^{-3}. بالنسبة للشدة $1045\ cm^{-1}$ فإنها تعبر عن الروابط Si-O-Ca. كما نذكر أيضا الشدة $1099\ cm^{-1}$ الموافقة لاهتزاز شوارد PO_4^{-3}.

5- النسبة K 60 :

بالنسبة للعينة التي تحتوي على 60%K (الشكل III-12) فنلاحظ شدة قيمتها $472cm^{-1}$ والتي تعود إلى اهتزاز SiO. أما الشداة cm^{-1} (574-697-746) فهي تعود لاهتزاز مجموعة Si-O-Al. كما نجد ايضا الشدة 936 cm^{-1} فهي تخص اهتزاز الرابطة PO_4^{-3}. كما نلاحظ ظهورا الشدة ذات القيمة $1045\ cm^{-1}$والتي توافق مجموعة Si-O-Ca.

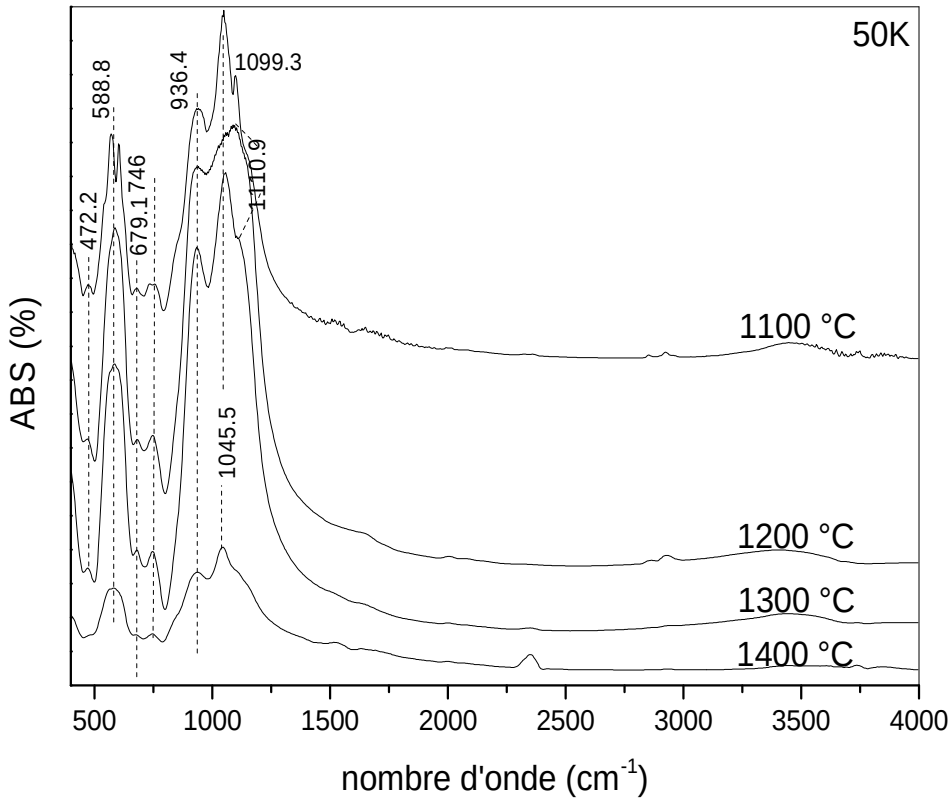
6- النسبة K 70:

من ملاحظتنا لمخطط النسبة 70%K (الشكل III-13) نجدأن هناك شدة عند $469\ cm^{-1}$ والتي توافق اهتزاز SiO.كما نجد بعض الشداة ذات القيم cm^{-1} (569-675-728) والتي يعود اهتزازها الى Si-O-Al. كما نلاحظ ايضا العصابة التي تدل على PO_4^{-3} عند الشدة $934\ cm^{-1}$. كما نشير ايضا الى الشدة $1048\ cm^{-1}$ والتي توافق اهتزاز كالسيوم السيليكات Si-O-Ca. كما نلاحظ ايضا شوارد PO_4^{-3} عند الشدة $1101\ cm^{-1}$.

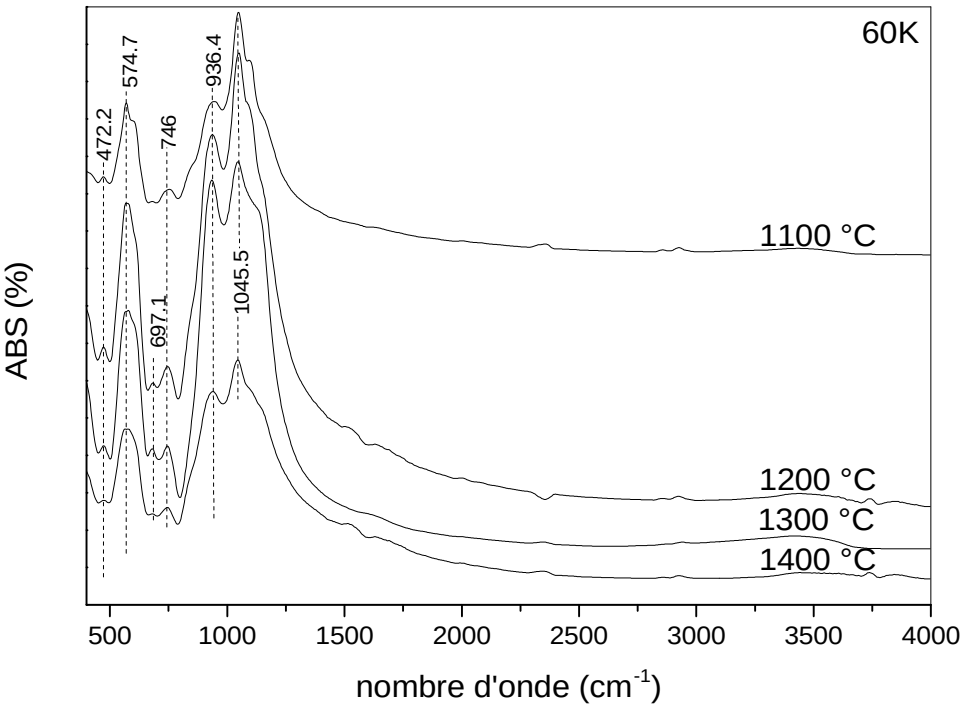
7- النسـبة K 80:

من ملاحظتنا لمخطط النسبة 80%K (الشكل III-14) نجد ان هناك شدة قيمتها $472\ cm^{-1}$ والتي تعود الى اهتزاز SiO. ونلاحظ ايضا شدتين عند cm^{-1} (569-755) والموافقة الى Si-O-Al. كما نلاحظ ايضا الشدة $937\ cm^{-1}$ والتي هي موافقة الى PO_4^{-3} .

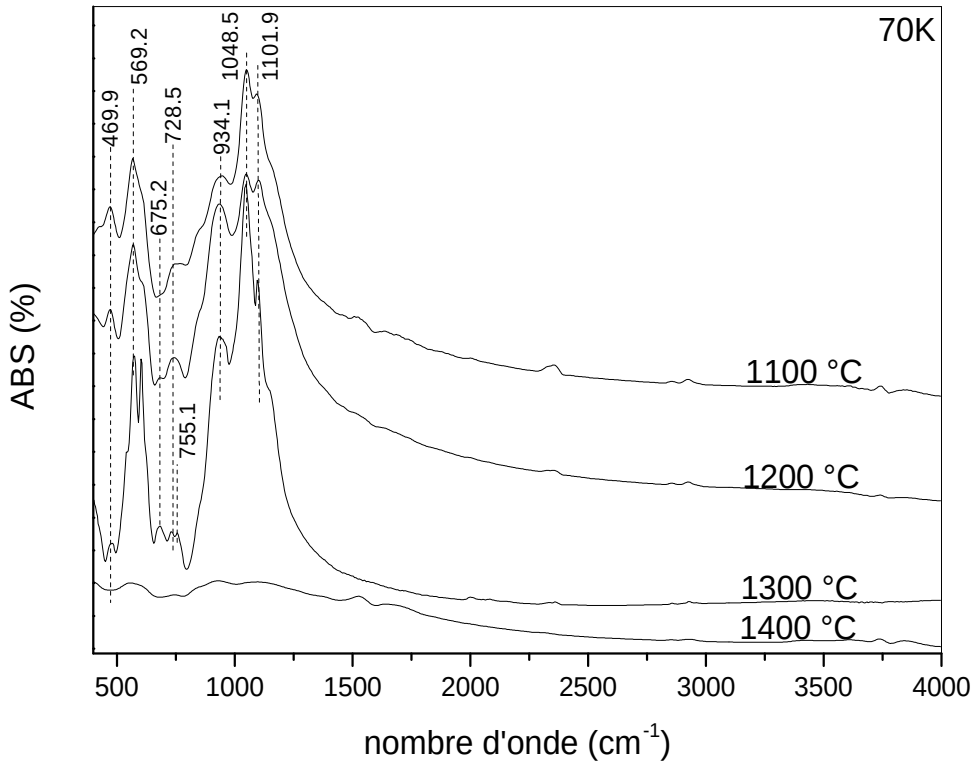
من خلال ملاحظتنا لمخططات التحليل بالأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه نجد ان معظم العصابات والمجموعات المهتزة قد تلاشوا واضمحلوا عند درجات الحرارة المرتفعة و نخص بالذكر درجة الحرارة 1400°C فعندها تكون معظم المركبات قد تعرضت للذوبان مما أدى إلى عدم ظهورها بواسطة التحليل بالأشعة تحت الحمراء ومنها نستنتج أن الأطوار المتحصل عليها درجة حرارة ذوبانها تكون على الأغلب عند درجة الحرارة 1400°C.



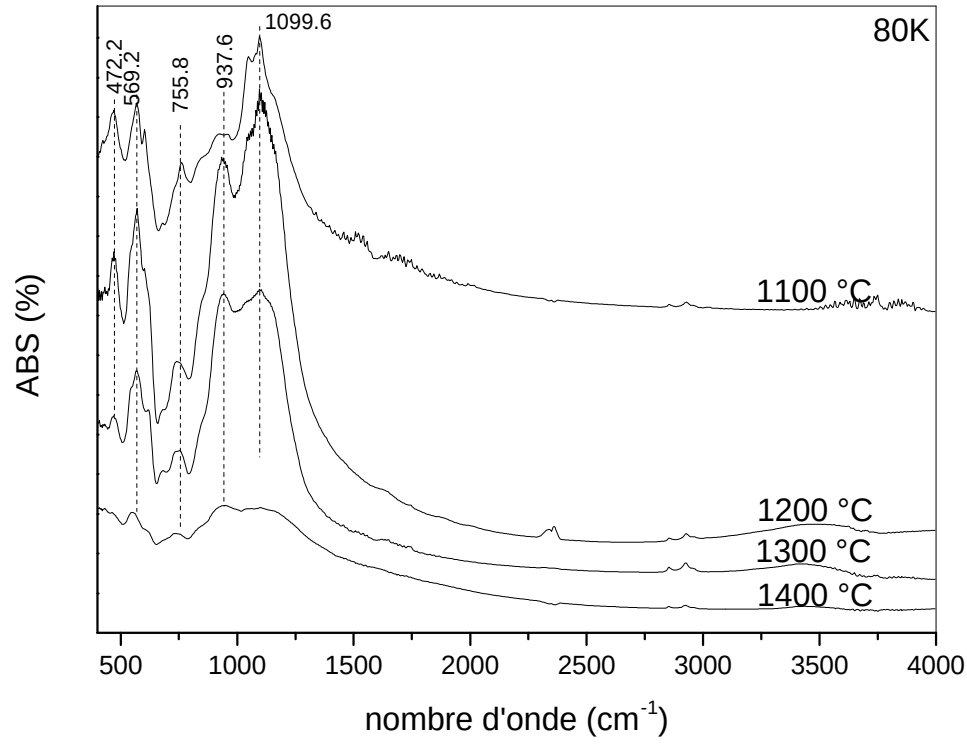
الشكلIII.11 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للنسبة 50%K مسجلة عند درجات حرارة مختلفة : 1100، 1200، 1300 و 1400°C.



الشكلIII.12 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للنسبة 60%K مسجلة عند درجات حرارة مختلفة : 1100، 1200، 1300 و 1400°C.



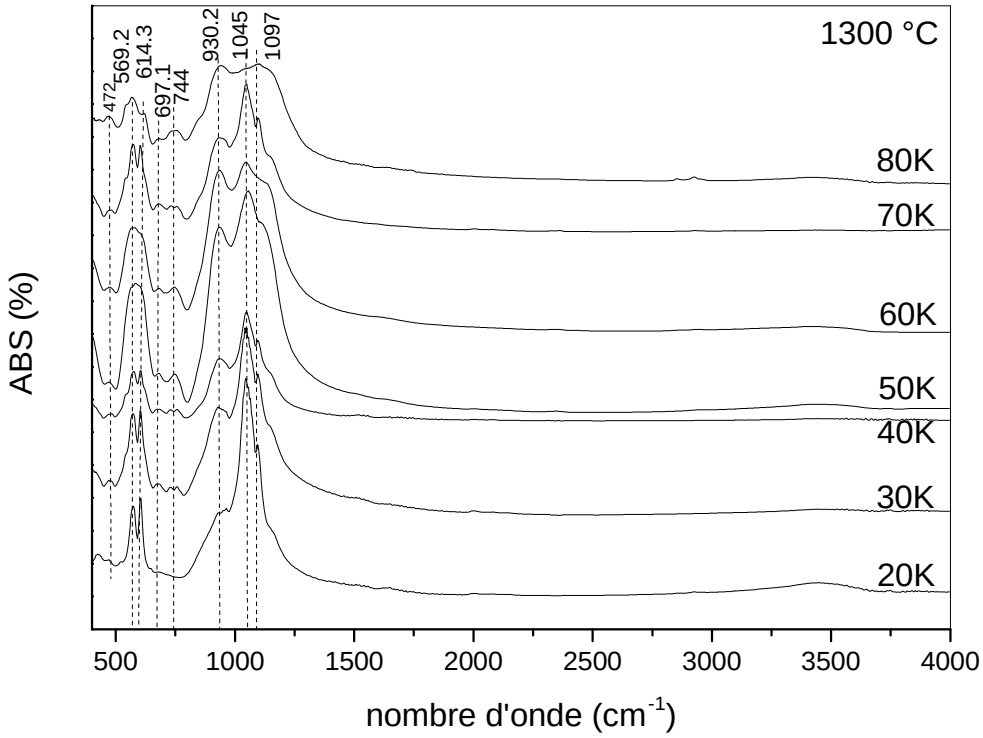
الشكلIII.13 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للنسبة 70%K مسجلة عند درجات حرارة مختلفة : 1100، 1200، 1300 و 1400°C.



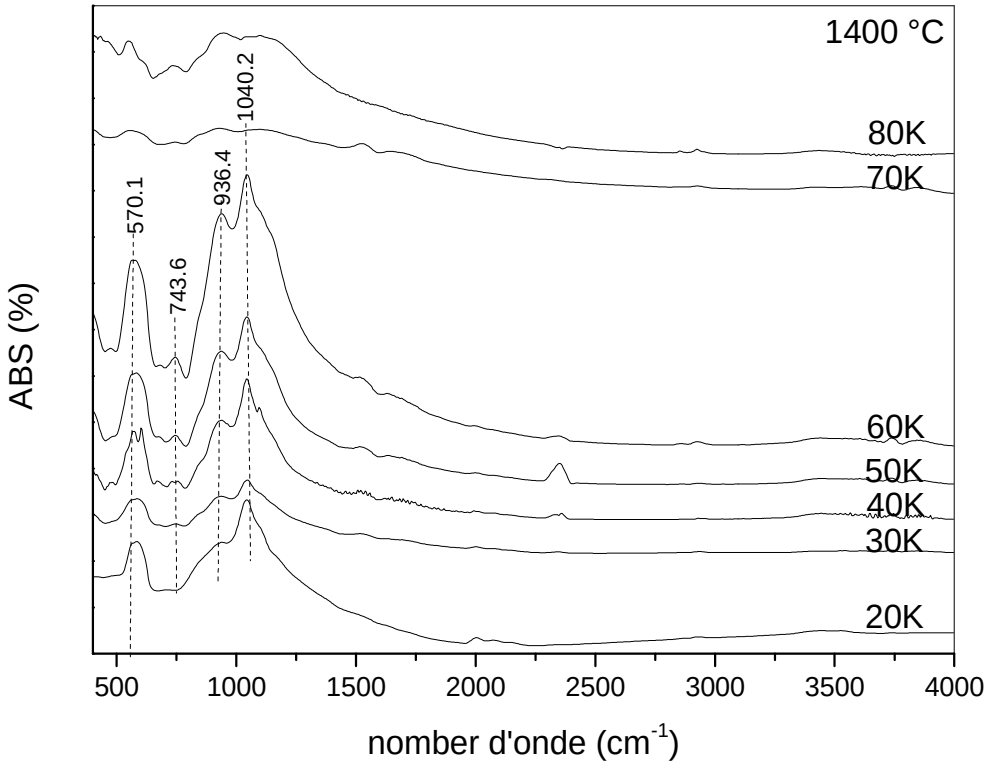
الشكلIII.14 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للنسبة 80%K مسجلة عند درجات حرارة مختلفة : 1100، 1200، 1300 و 1400°C.

3.III مقارنة أطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء عند درجتي الحرارة 1400°C و 1300°C:

- من خلال ملاحظتنا للشكلين (III-15) و (III-16) نجد أن هناك بعض القمم قد ظهرت عند درجة الحرارة 1300°C بشكل واضح و لم تظهر عند درجة الحرارة 1400°C وهذا يرجع إلى سببين الأول إما تكون هذه العصابات درجة حرارة ذوبانها تصل إلى 1400°C أو أنها قد تحولت وأكملت تشكيل الأطوار المكونة لها مثل القمتين ذات الشدة cm^{-1} (614-697) واللتان لم تظهرا عند 1400°C والموافقتين لاهتزاز عصابة SiO.
- إن التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء قد مكننا من معرفة نوع الروابط والمجموعات والأفراد الكيميائية الموجودة في كل مزيج حسب النسب مما ساعدنا على وضع احتمالات لظهور أطوار جديدة حسب نوع الرابطة والعصابة.



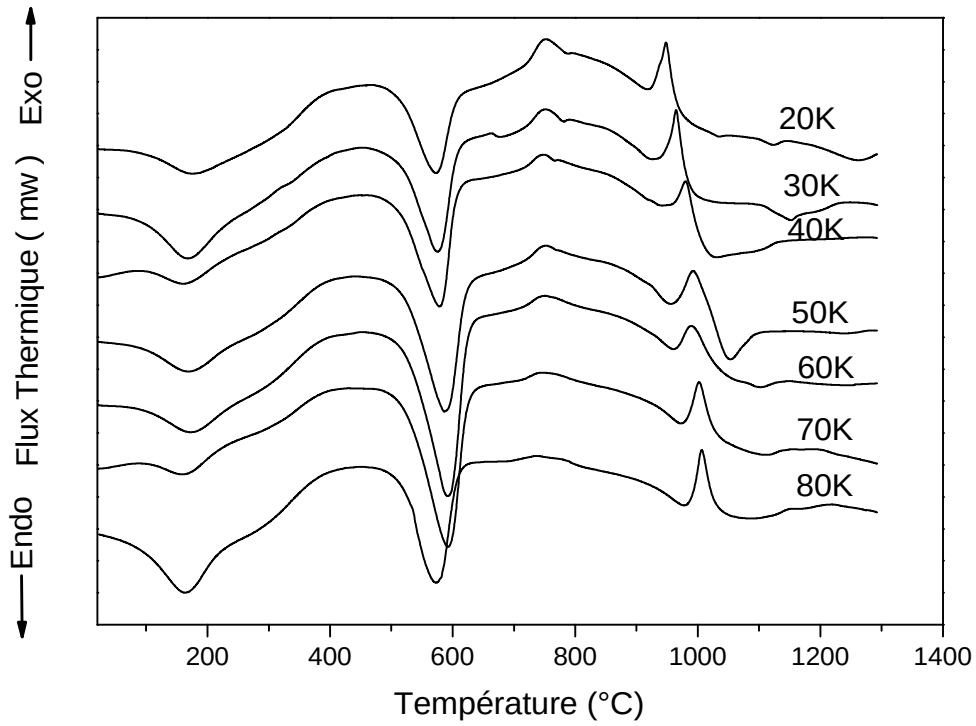
الشكلIII.15 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لكل النسب عند درجة الحرارة1300°C



الشكلIII.16 أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لكل النسب عند درجة الحرارة1400°C.

4.III التحليل بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (ATD):

لقد أعطت نتائج التحليل الحراري التفاضلي للعينات لمختلف النسب عند السرعة 20°C/min ما يلي:



الشكل17.III التحليل الحراري التفاضلي (ATD) للخليط كاولان-فوسفات لكل النسب بواسطة السرعة 20°C/min

نلاحظ وجود نبضين ماصين للحرارة على التوالي عند درجتي الحرارة 160°C و 570°C على الترتيب، كما يظهر لنا أيضا نبضين آخرين ناشرين للحرارة عند كل من درجتي الحرارة 750°C و 1000°C على الترتيب.

ولقد تم الإشارة إلى النبض الأول الماص للحرارة عند 160°C وسببه خروج ماء الرطوبة والذي هو عادة ما يخرج في درجات حرارة دنيا ونستطيع القول إن الكاولان قد تبلورت وأصبحت كاولينيت دون حدوث تغير في البنية.

أما النبض الثاني الماص للحرارة والواقع عند درجة حرارة 570°C فيعود سببه لخروج الماء الداخل في التكوين و الذي يؤدي إلى تحول ثاني للكاولان التي تعطي طورا آخر يدعى الميتاكاولان حسب المعادلة التالية :

$$Al_2O_3.SiO_2(OH) \xrightarrow{500 - 600°C} Al_2O_3.2SiO_2+2H_2O$$

الكاولينيت الميتاكاولينيت

أما فيما يخص النبضين الناشرين للحرارة فالأول يحدث عند درجة حرارة 750°C فهو ناتج عن خروج غاز CO_2 الداخل في تكوين الفوسفات ($CaCO_3$) [37]. و من ملاحظتنا وتتبعنا لهذا النبض نلاحظ بأن هناك تناقص في الشدة مع تناقص نسبة الفوسفات مما يدل بأنه ناتج فعلا عن خروج غاز CO_2، حتى نجد انه قد اختفى تقريبا في العينة التي تحتوي على 80%K. وهذا ما تؤكده نتائج التحليل الحراري الكتلي بفقدان الوزن عند درجة الحرارة 750°C و الذي سنتطرق إليه لاحقا.

أما النبض الثاني الناشر للحرارة والذي يحدث عند درجة حرارة 1000°C فسببه تحول الميتاكاولان إلى الميليت الأولي والذي يبدأ بظهور نوياته الأولى عند درجة حرارة مقاربة لـ 998°C .

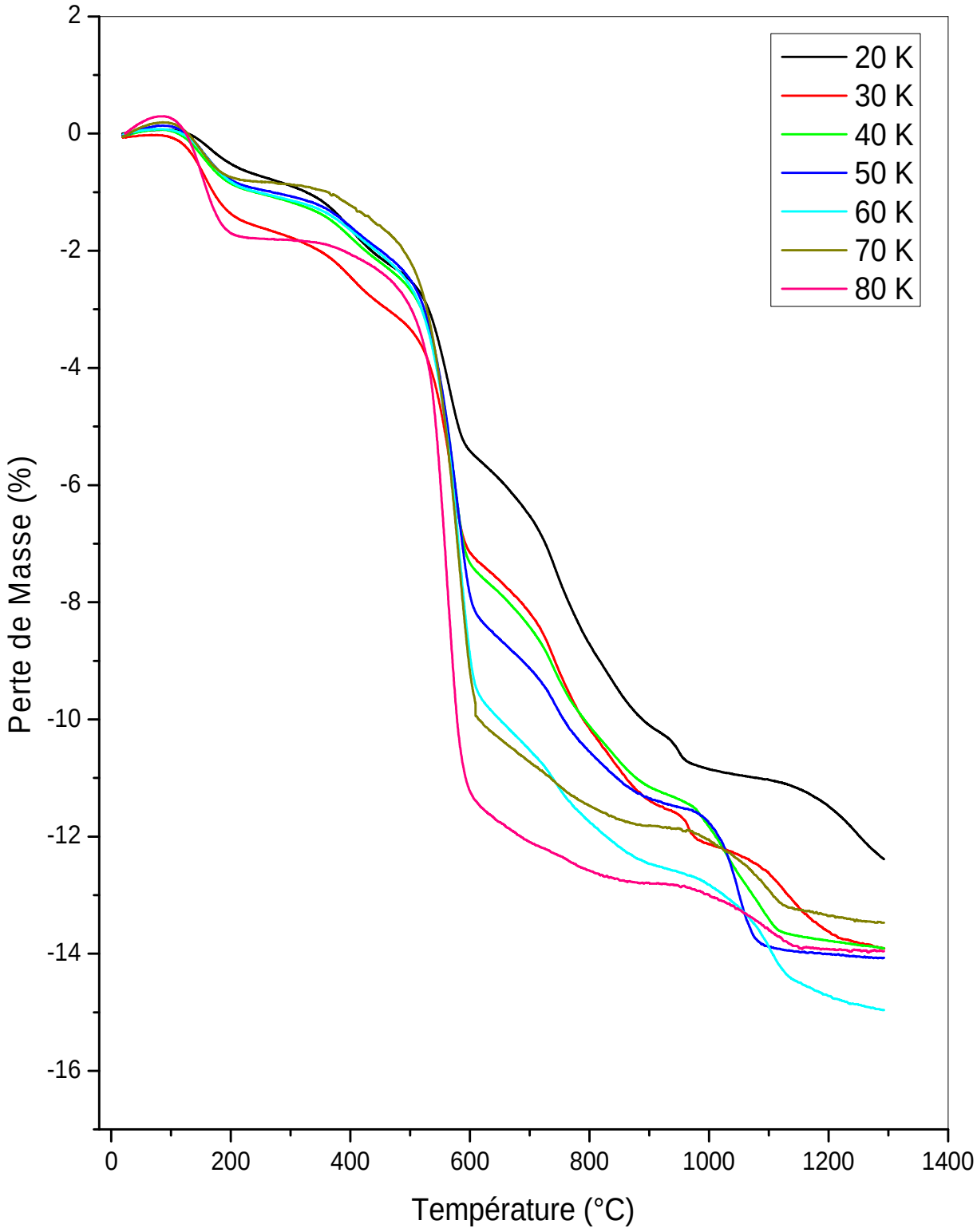
أما فيما يخص الفقدان الحراري الكتلي فقد لاحظنا الفقدان الأول للكتلة عند درجة الحرارة حوالي 540°C والذي سببه خروج الماء الداخل في التكوين ومن ثم تحول الجزء المتبلور للكاولان وهو الكاولينيت الى الميتاكاولنيت وهذا ما أكدته نتائج التحليل الحراري التفاضلي. أما الفقدان الثاني للكتلة فيحدث عند درجة الحرارة 740°C و هو ناتج ناتج فعلا عن خروج غاز CO_2 الداخل في تكوين الفوسفات ($CaCO_3$) و هو يتم على 3 مراحل.

وهذا ما سنأكده في الجدول (1.III) التالي :

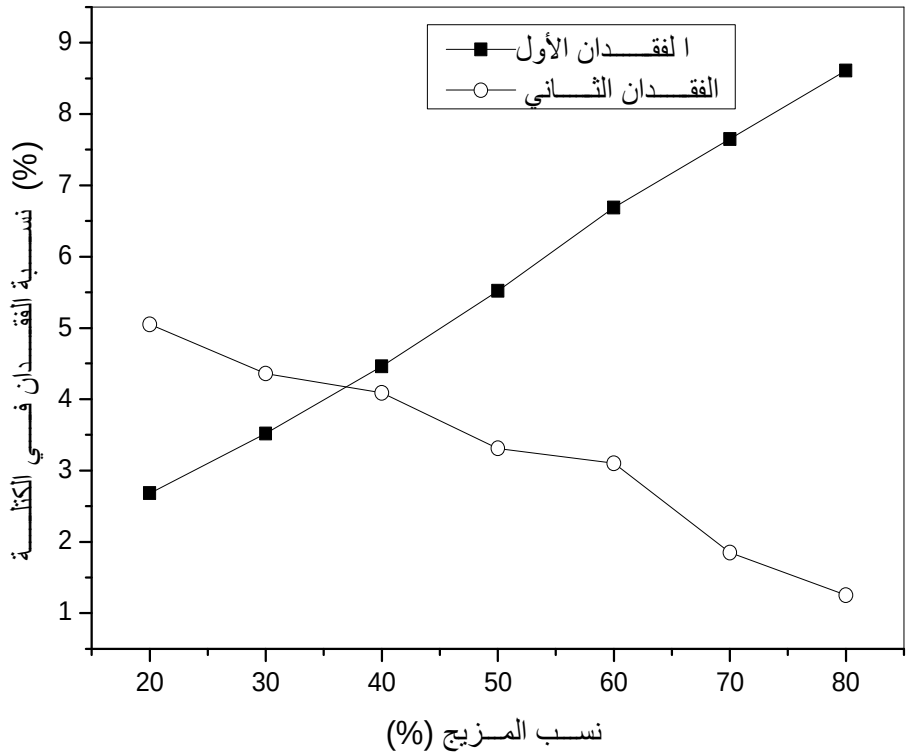
	الفقدان الأول (%)	الفقدان الثاني (%)
20%K+80%Ph	2.68	5.05
30%K+70%Ph	3.52	4.36
40%K+60%Ph	4.46	4.09
50%K+50%Ph	5.52	3.31
60%K+40%Ph	6.69	3.10
70%K+30%Ph	7.65	1.85
80%K+20%Ph	8.61	1.25

الجدول1.III يمثل نسبة الفقدان في الكتلة لكل نسبة من المزيج عند السرعة 20°C/min.

5.III التحليل بواسطة التحليل الحراري الكتلي (ATG):



الشكل18.III منحنيات التحليل الحراري الكتلي للخليط كاولان- فوسفات لكل النسب عند السرعة 20°C/min

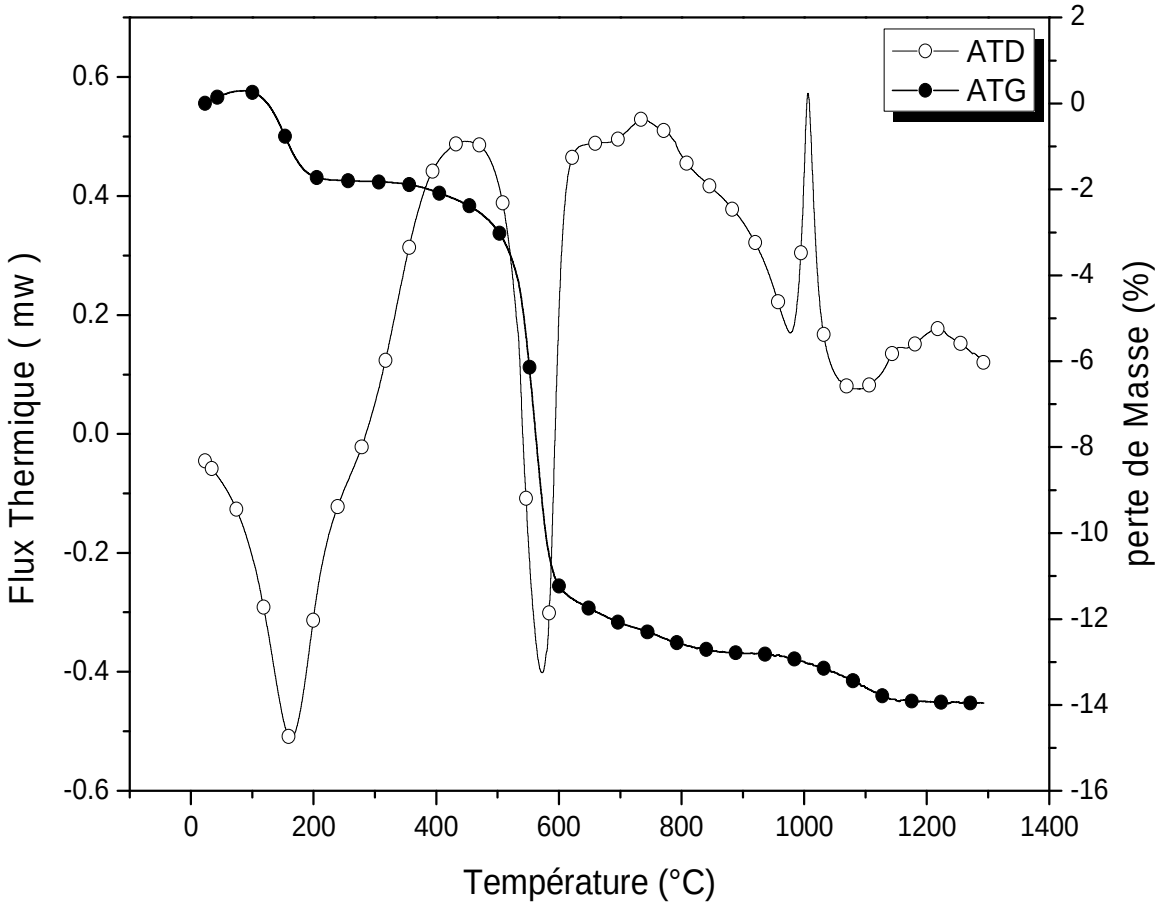


الشكل III.19 منحنيات نسبة فقدان الكتلة بدلالة كل نسب المزيج كاولان– فوسفات عند السرعة 20°C/min.

من خلال تحليلنا للجدول (III.1) و الشكل III.18 نستنتج ان هناك مرحلتين من فقدان في الكتلة نبينها فيما يلي:

نلاحظ أن الفقدان الأول في الكتلة والذي يوافق درجة الحرارة حوالي 540°C للنسبة 20%K والمقدرة بـ 2.68% وبنسبة 3.52% للنسبة 30%K وتبقى نسبة الفقدان في الكتلة في ارتفاع مستمر حتى تصل نسبة الفقدان في الكتلة إلى 8.61% للنسبة 80%K وهذا طبيعي لأن نسبة الكاولان فيها هي 80% مما يثبت بأن هذا الفقدان راجع لخروج ماء التكوين من الكاولان. كما نلاحظ أيضا أن الفقدان الثاني قد حدث عند درجة الحرارة 740°C و الذي كان سببه خروج غاز ثاني أكسيد الكربون بنسبة معتبرة قدرت بـ 5.05% عند النسبة 20 K التي كان فيها نسبة الفوسفات أعلى قيمة في المزيج بـ.80 % كما نلاحظ أيضا استمرار طفيف في نسبة الفقدان قدرت بـ % 0.69 أي فقدان في الكتلة بنسبة 4.36% للنسبة 30%K من المزيج بعد ذلك نرى أن نسبة الفقدان في الكتلة قد تراجعت إلى القيمة 4.09% عند النسبة 40%K من المزيج وتبقى في تناقص مستمر حتى النسبة 70%K أي ما يعادل 30% من الفوسفات في المزيج الى 1.85% حتى تصل عند النسبة 80%K حيث تكون نسبة الفقدان عند 1.25%. نستنتج انه كلما كانت نسبة الفوسفات عالية زادت نسبة الفقدان بخروج غاز ثاني أكسيد الكربون .

6.III تحليل منحنيي التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلي:



الشكل 20.III منحنيي التحليل الحراري التفاضلي و والكتلي للمزيج كاولان- فوسفات (80%K) عند السرعة 20°C/min.

من خلال ملاحظتنا لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي يظهر لنا نبض ماص للحرارة عند درجة الحرارة 160°C وهذا يعود لخروج ماء الرطوبة والذي يؤكده منحنى التحليل الحراري الكتلي. كما يظهر لنا تفاعل ثاني ماص للحرارة عند درجة الحرارة 572°C و هذا راجع لتحول الكاولان إلى الميتاكاولان والذي يؤكده منحنى التحليل الحراري الكتلي بفقدان الكتلة بنسبة تقارب 8.61%.

كما يظهر لنا منحنى ATD نبض ضعيف ناشر للحرارة عند درجة الحرارة 740°C والذي يدل على تفكك كربونات الكالسيوم و خروج غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) ولكن بنسبة ضئيلة كما يبينه منحني ATG بفقدان صغير جدا.

كما يظهر لنا نبض أخر ناشر للحرارة في حدود 1005°C والذي هو راجع لتحول طور الميتاكاولنيت إلى الميليت الأولي.

7.III حساب طاقة التنشيـط

يمكن حساب طاقة التنشيط استنادا إلى نتائج التحليل الحراري التفاضلي في ظل عدم ثبوت درجة الحرارة من خلال قياس ذروات القمم عند سرع التسخين و لقد تم اقتراح العديد من المعادلات الرياضية لحساب طاقة التنشيط وكانت معادلة كيسنجر هي الأكثر استعمالا :

$$Ln\left(\frac{\emptyset}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\frac{1}{T_p} + C$$

حيث : ϕ هي سرعة التسخين (°C/s)، Tp هي درجة الحرارة المقابلة لكل ذروة (K)، Ea هي طاقة التنشيط (KJ/mol)، R ثابت الغازات المثالي (8.314 KJ/mol).

قمنا بحساب طاقة التنشيط لمختلف الأطوار بطريقة كيسنجر، حيث مثلنا الدالة $Ln\left(\frac{\emptyset}{T_p^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_p}$، حيث كان المنحنى عبارة عن خط مستقيم لا يمر بالمبدأ معادلته من الشكل $Y = Ax + b$ ومن ميله استطعنا حساب طاقة التنشيط اللازمة لتحول كل طور، و نعتبر الترميز في كل مرة كما يلي:

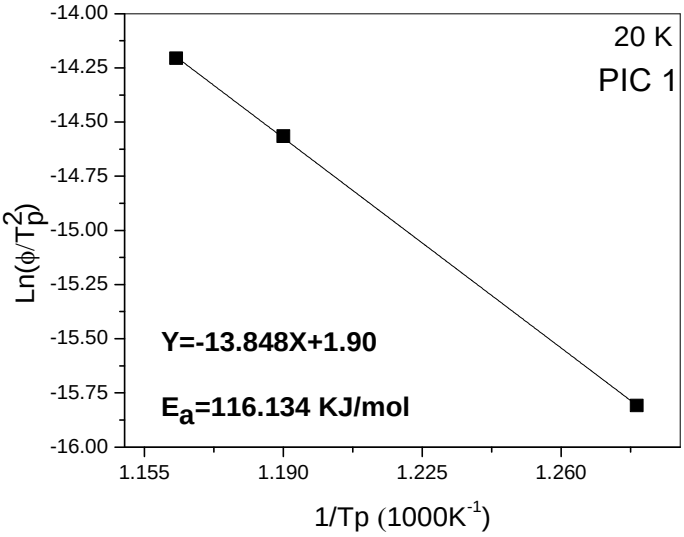
Pic 1: الطاقة اللازمة لتحول الكاولينيت الى الميتاكاولان.

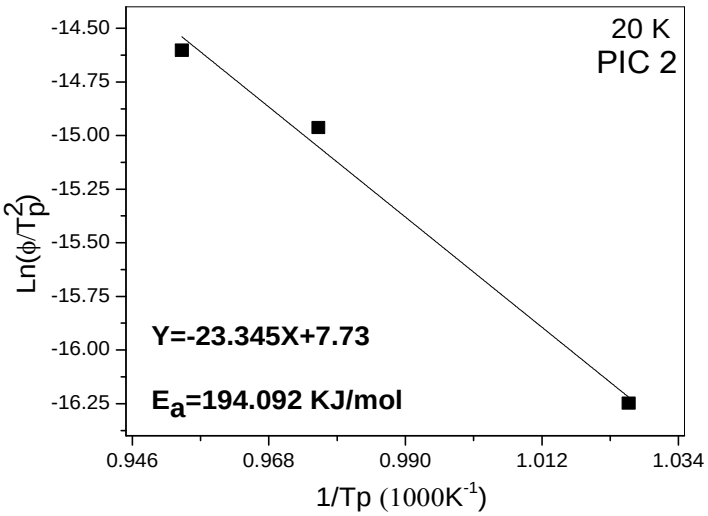
Pic 2: الطاقة اللازمة لتفكك $CaCO_3$ وخروج غاز CO_2

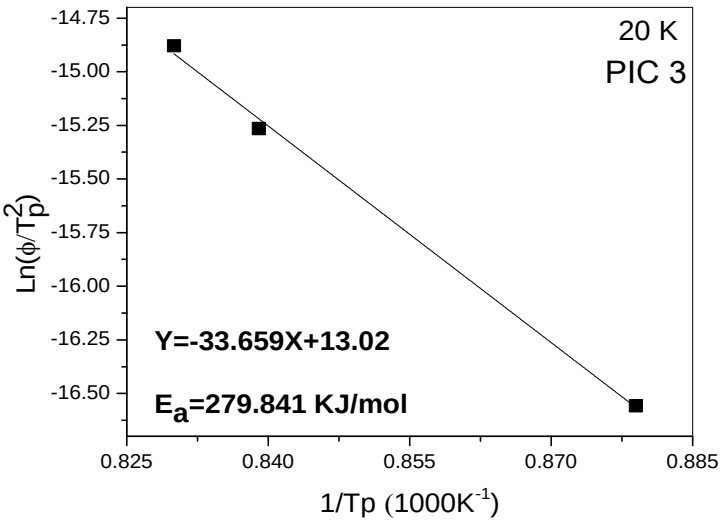
Pic 3: الطاقة اللازمة لتحول الميتاكولان الى الميليت.

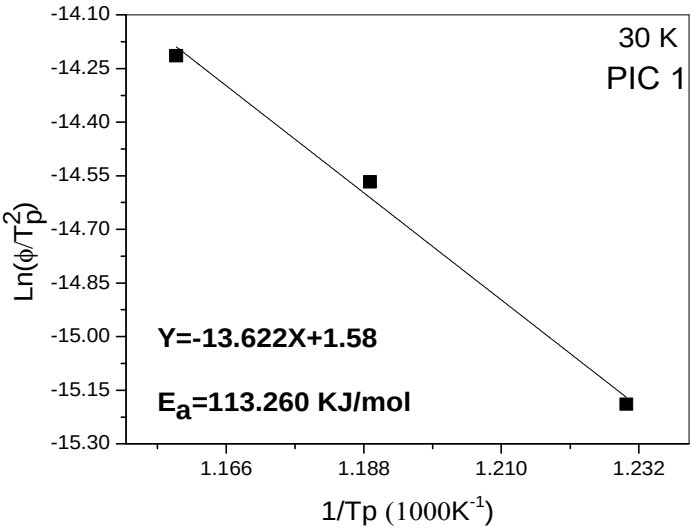
1.7.III حساب طاقة التنشيـط اعتمادا على نتائج التحليل الحراري التفاضلي (ATD):

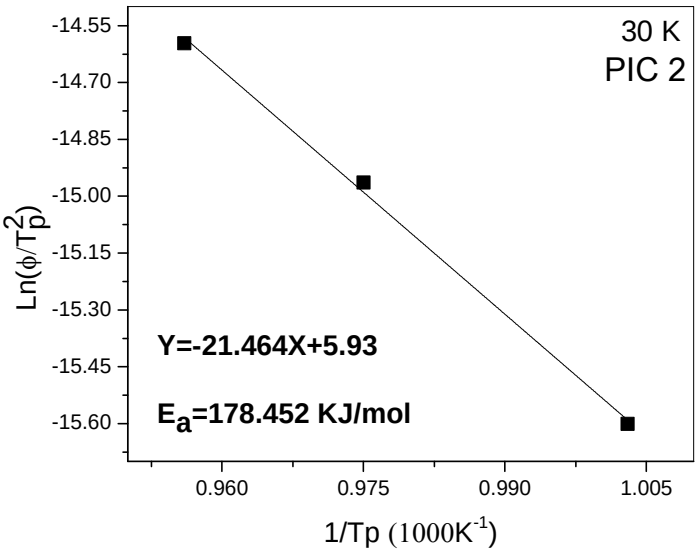
اعتمادا على نتائج التحليل الحراري التفاضلي قمنا بحساب طاقة التنشيط للقمم الثلاثة عند كل النسب انطلاقا من معادلة كيسنجر فكانت النتائج كما يلي:

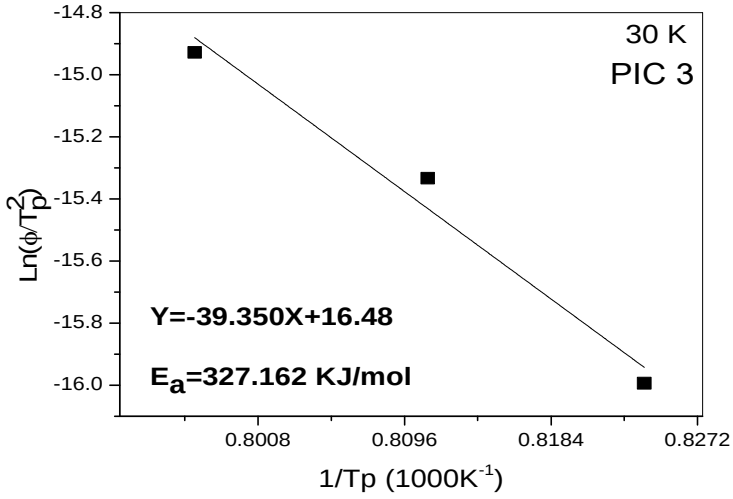

20 K
PIC 1
Y=-13.848X+1.90
Ea=116.134 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)

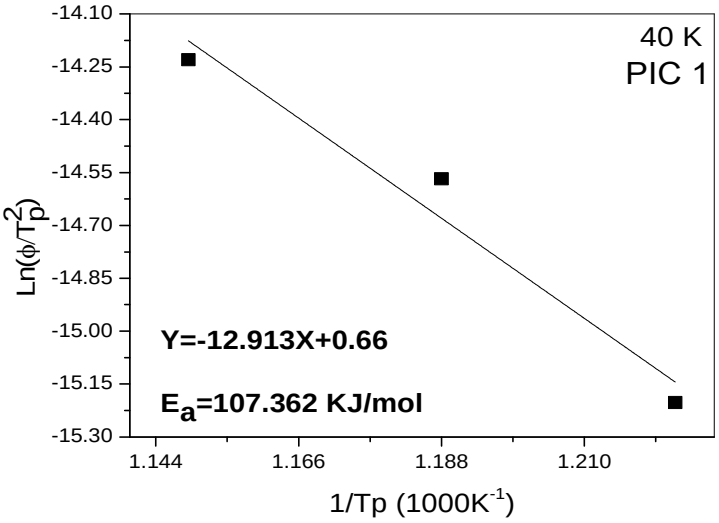

20 K
PIC 2
Y=-23.345X+7.73
Ea=194.092 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)

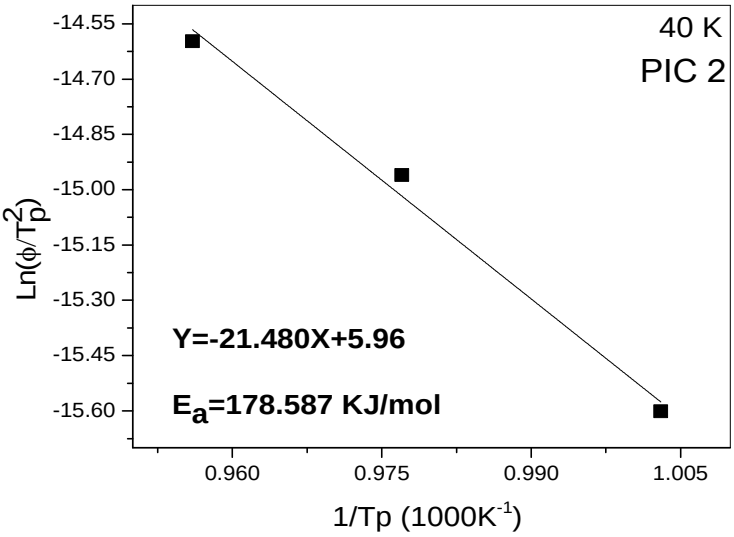

20 K
PIC 3
Y=-33.659X+13.02
Ea=279.841 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)

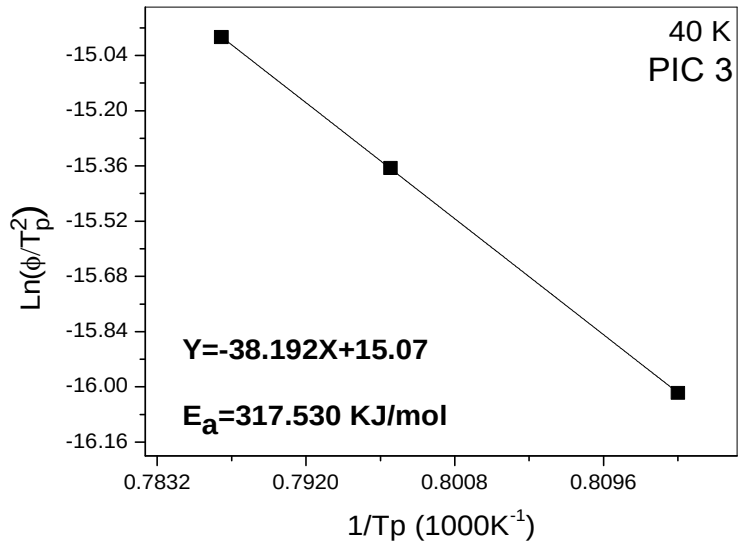

30 K
PIC 1
Y=-13.622X+1.58
Ea=113.260 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.10
-14.25
-14.40
-14.55
-14.70
-14.85
-15.00
-15.15
-15.30
1.166
1.188
1.210
1.232

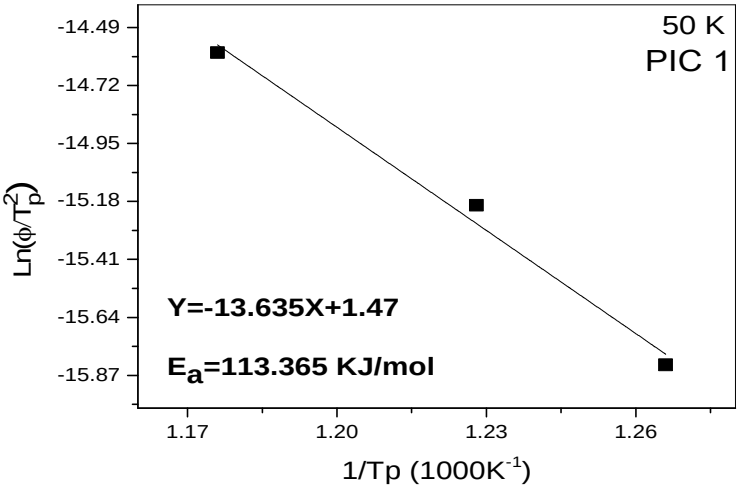

30 K
PIC 2
Y=-21.464X+5.93
Ea=178.452 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.55
-14.70
-14.85
-15.00
-15.15
-15.30
-15.45
-15.60
0.960
0.975
0.990
1.005

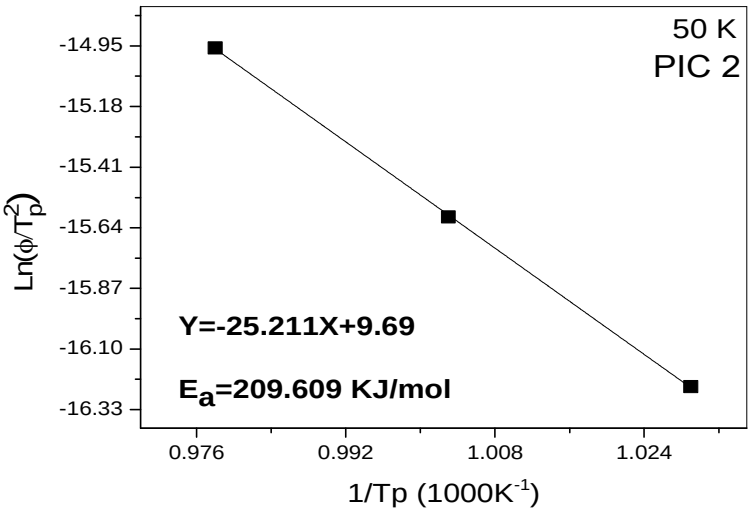

30 K
PIC 3
Y=-39.350X+16.48
Ea=327.162 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.8
-15.0
-15.2
-15.4
-15.6
-15.8
-16.0
0.8008
0.8096
0.8184
0.8272

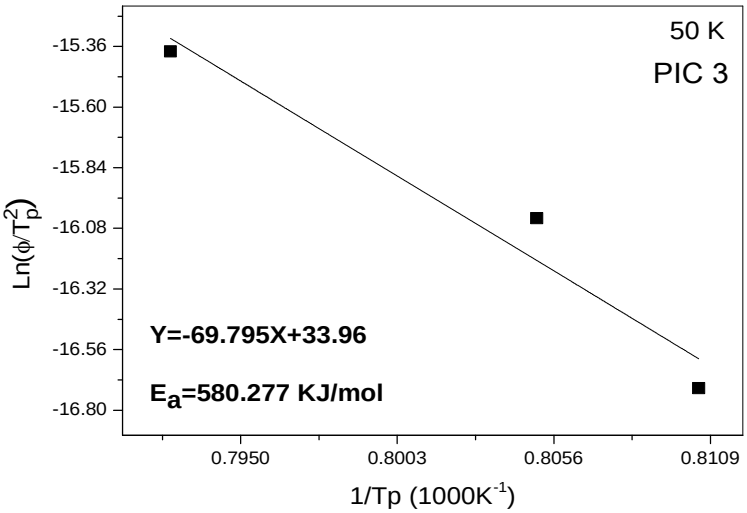

40 K
PIC 1
Y=-12.913X+0.66
Ea=107.362 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.10
-14.25
-14.40
-14.55
-14.70
-14.85
-15.00
-15.15
-15.30
1.144
1.166
1.188
1.210

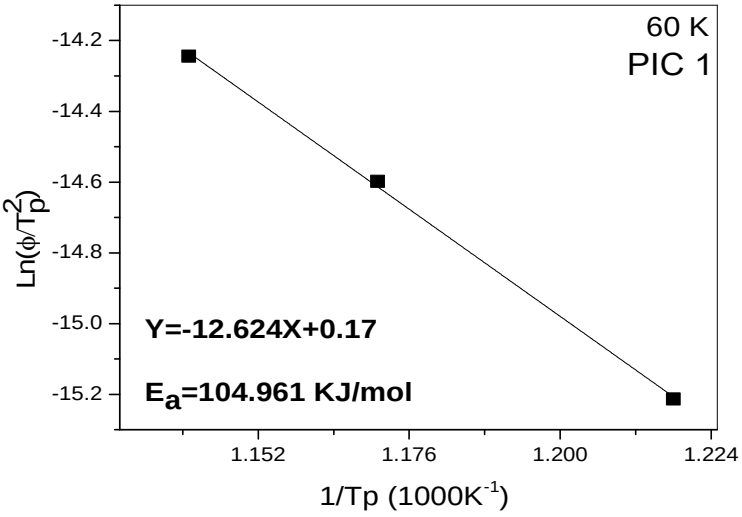

40 K
PIC 2
Y=-21.480X+5.96
Ea=178.587 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.55
-14.70
-14.85
-15.00
-15.15
-15.30
-15.45
-15.60
0.960
0.975
0.990
1.005

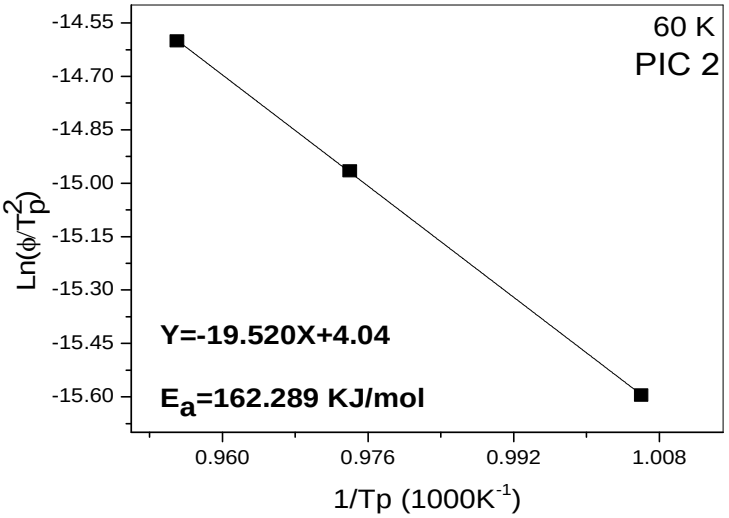

40 K
PIC 3
Y=-38.192X+15.07
Ea=317.530 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-15.04
-15.20
-15.36
-15.52
-15.68
-15.84
-16.00
-16.16
0.7832
0.7920
0.8008
0.8096

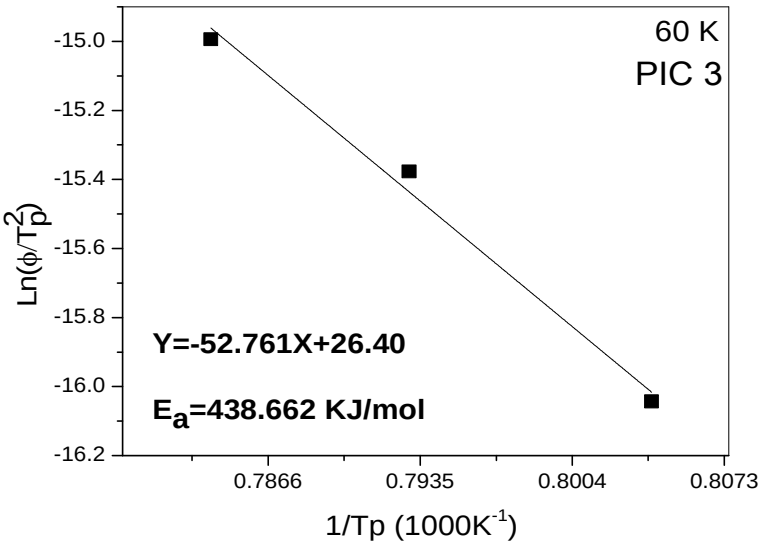

50 K
PIC 1
Y=-13.635X+1.47
Ea=113.365 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.49
-14.72
-14.95
-15.18
-15.41
-15.64
-15.87
1.17
1.20
1.23
1.26

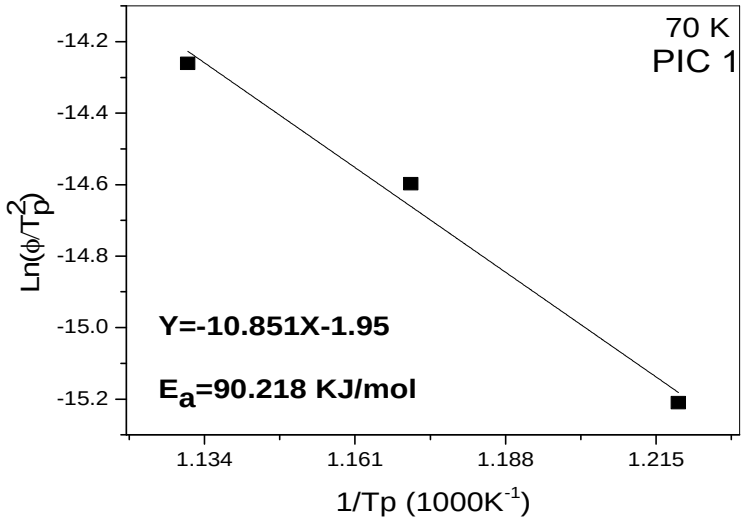

50 K
PIC 2
Y=-25.211X+9.69
Ea=209.609 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.95
-15.18
-15.41
-15.64
-15.87
-16.10
-16.33
0.976
0.992
1.008
1.024

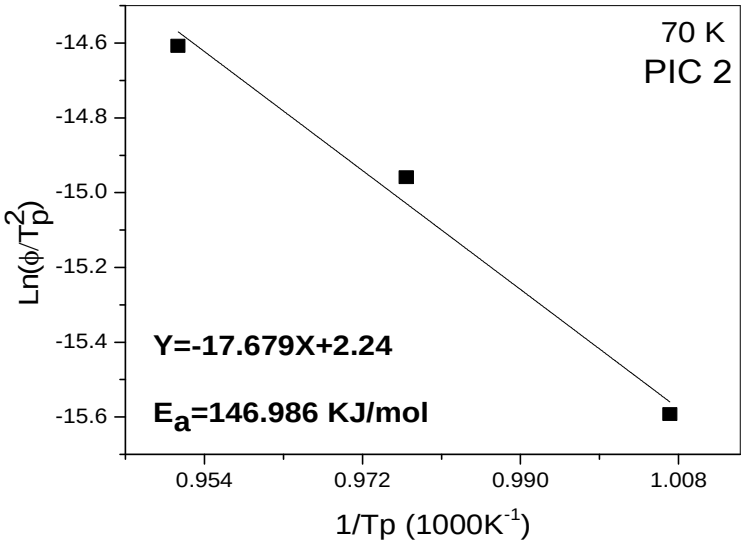

50 K
PIC 3
Y=-69.795X+33.96
Ea=580.277 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-15.36
-15.60
-15.84
-16.08
-16.32
-16.56
-16.80
0.7950
0.8003
0.8056
0.8109

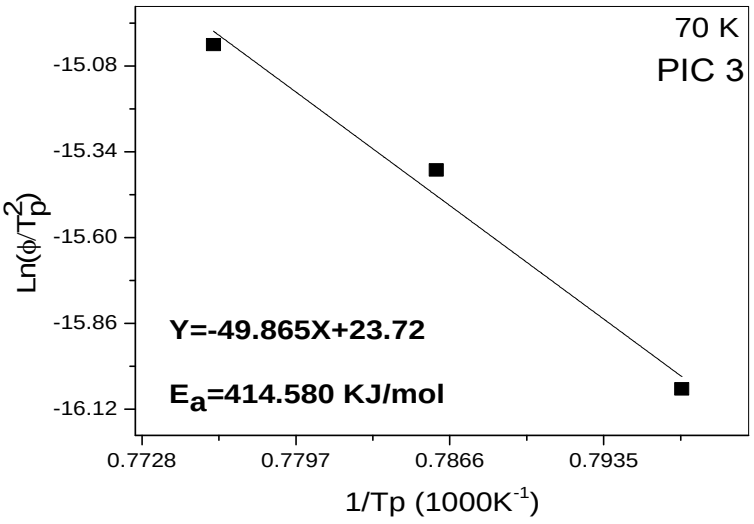

60 K
PIC 1
Y=-12.624X+0.17
Ea=104.961 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.2
-14.4
-14.6
-14.8
-15.0
-15.2
1.152
1.176
1.200
1.224

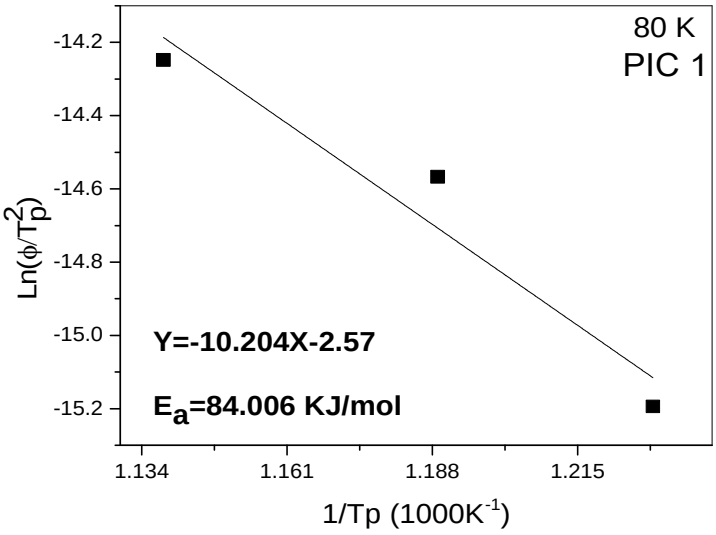

60 K
PIC 2
Y=-19.520X+4.04
Ea=162.289 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.55
-14.70
-14.85
-15.00
-15.15
-15.30
-15.45
-15.60
0.960
0.976
0.992
1.008

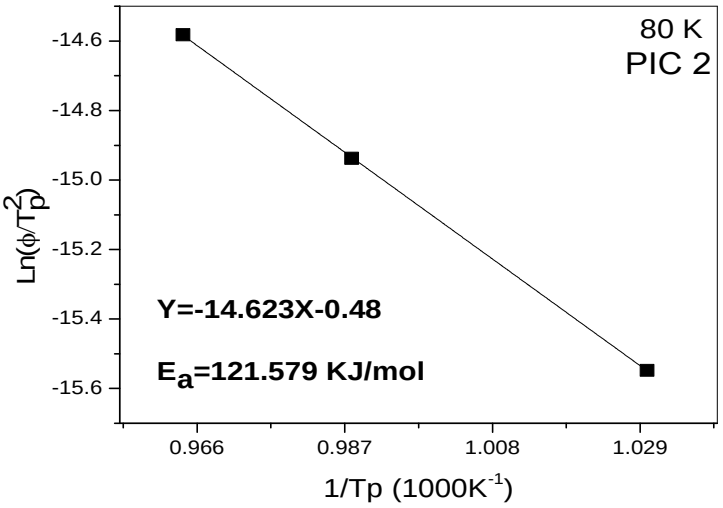

60 K
PIC 3
Y=-52.761X+26.40
Ea=438.662 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-15.0
-15.2
-15.4
-15.6
-15.8
-16.0
-16.2
0.7866
0.7935
0.8004
0.8073

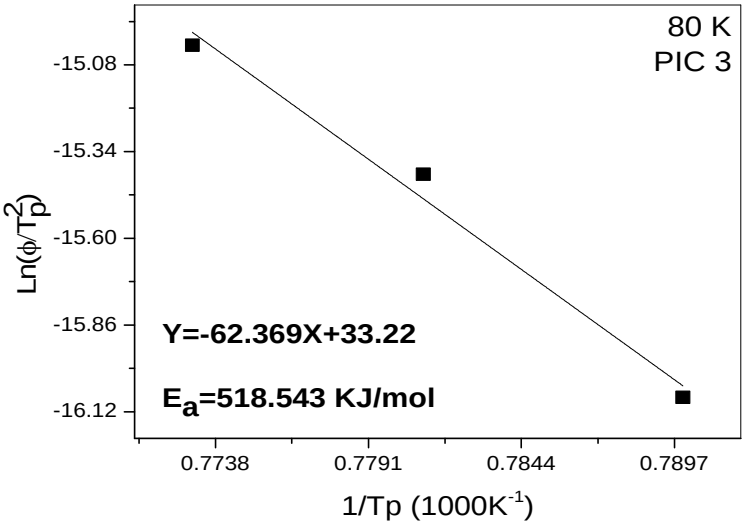

70 K
PIC 1
Y=-10.851X-1.95
Ea=90.218 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.2
-14.4
-14.6
-14.8
-15.0
-15.2
1.134
1.161
1.188
1.215


70 K
PIC 2
Y=-17.679X+2.24
Ea=146.986 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.6
-14.8
-15.0
-15.2
-15.4
-15.6
0.954
0.972
0.990
1.008


70 K
PIC 3
Y=-49.865X+23.72
Ea=414.580 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-15.08
-15.34
-15.60
-15.86
-16.12
0.7728
0.7797
0.7866
0.7935


80 K
PIC 1
Y=-10.204X-2.57
E_a=84.006 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)


80 K
PIC 2
Y=-14.623X-0.48
E_a=121.579 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)

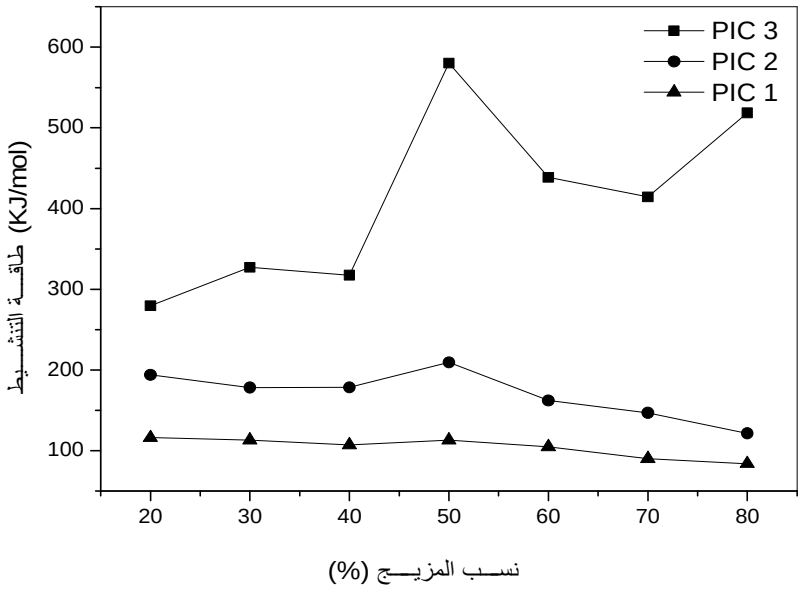

80 K
PIC 3
Y=-62.369X+33.22
E_a=518.543 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)

بعد ذلك قمنا بوضع نتائج طاقة التنشيط المحسوبة في الجدول 2.III كما يلي:

نسب المزيج (%) / القمم	طـــاقة التنشـــــيط (KJ/mol)		
	القــمة 1	القــمة 2	القــمة 3
20%K+80%Ph	116.134	194.092	279.841
30%K+70%Ph	113.260	178.452	327.162
40%K+60%Ph	107.362	178.587	317.530
50%K+50%Ph	113.365	209.609	580.277
60%K+40%Ph	104.961	162.289	438.662
70%K+30%Ph	90.218	146.980	414.580
80%K+20%Ph	84.006	121.579	518.543

الجدول 2.III يمثل قيم طاقة التنشيط لمختلف النسب المحسوبة بالتحليل الحراري التفاضلي (ATD)

ثم قمنا برسم منحنيات تغير طاقة التنشيط عند كل النسب كما يلي :



الشكل22.III منحنيات تغير طاقة التنشيط لمختلف النسب المحسوبة بالتحليل الحراري التفاضلي (ATD)

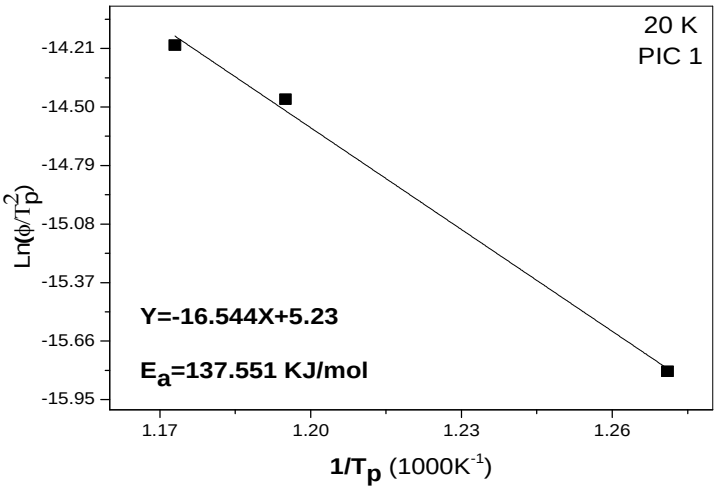
من خلال ملاحظتا لنتائج طاقات التنشيط نجد ما يلي:

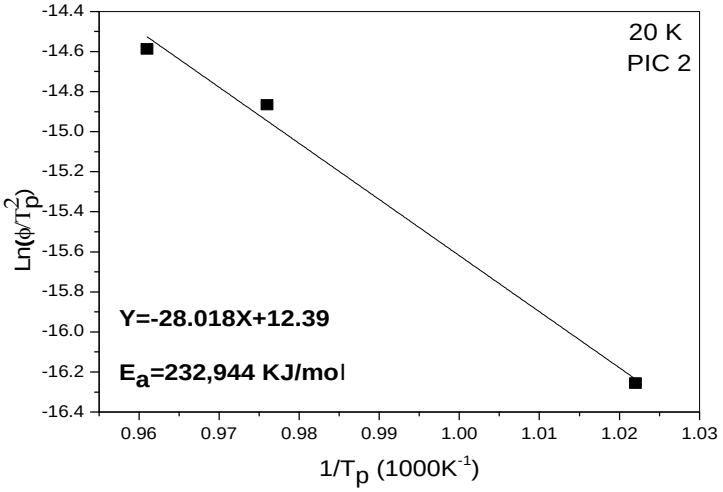
Pic 1 : يخص طاقة تنيشط التحول من الكاولينيت الى الميتاكاولينيت، و نلاحظ بأن طاقة التنشيط تقريبا ثابتة في كل النسب و كانت القيمة المتوسطة تقريبا 115 KJ/mol، مما يدل على عدم تأثير إضافة الفوسفات على هذا التحول الطوري.

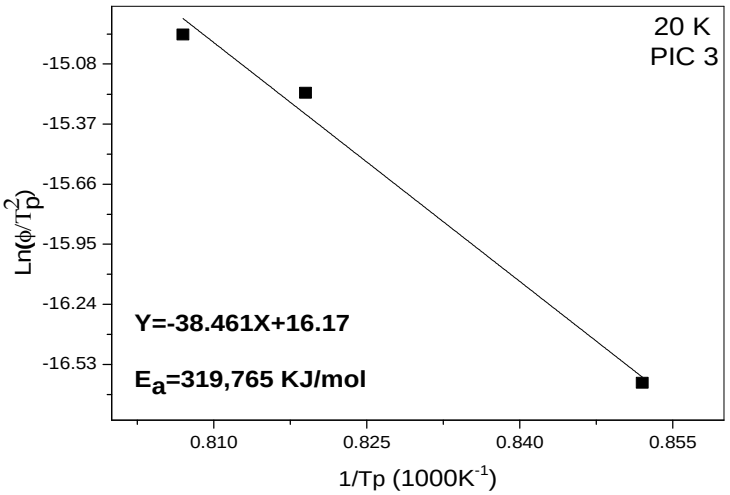
Pic 2 : يخص طاقة تنشيط خروج غاز CO_2 من الفوسفات و تحول $CaCO_3$ إلى CaO و CO_2 و كانت طاقة التنشيط ثابتة في كل النسب مما يدل على عدم تأثير الكاولان على هذا التفاعل و كان معدل قيمتها 170.23 .KJ/mol

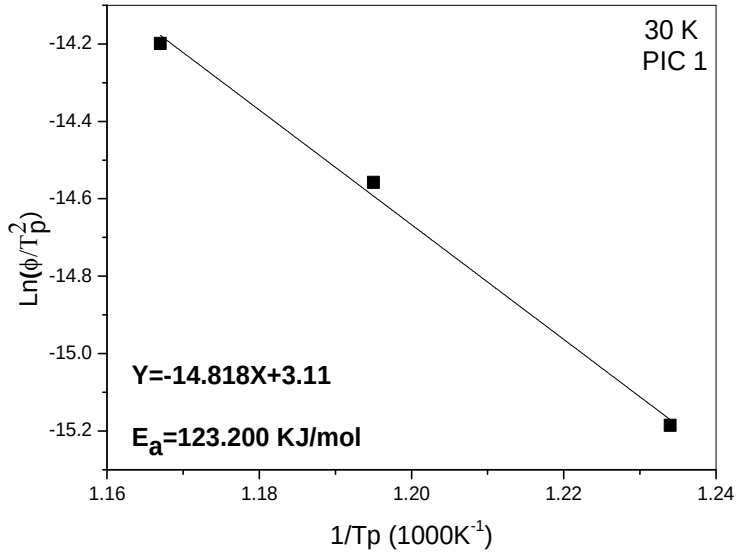
Pic 3 : و يخص طاقة تنشيط التحول من الميتاكاولينيت الى الميليت الأولي حيث نلاحظ ان منحني الطاقة في تزايد بازدياد نسبة الكاولان في المزيج مما يبين تأثير إضافة الفوسفات على تشكل الميليت الأولي كما يبين أيضا على انخفاض في درجة حرارة تشكله.

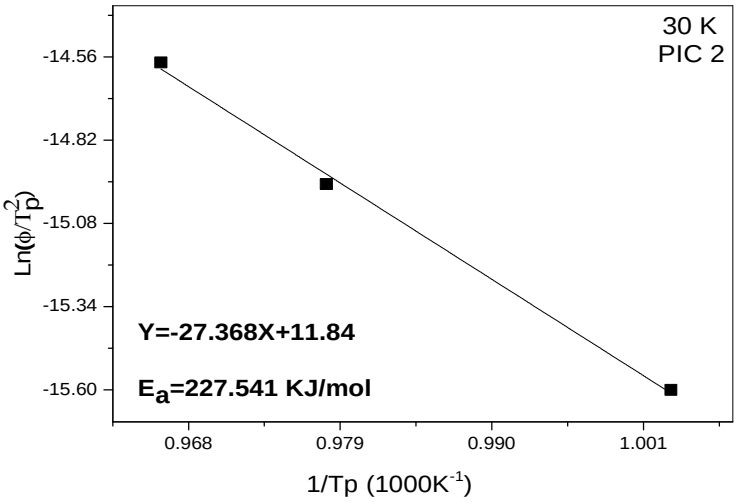
2.7.III حساب طاقة التنشيـط اعتمادا على نتائج التحليل الحراري الكتلي (ATG):

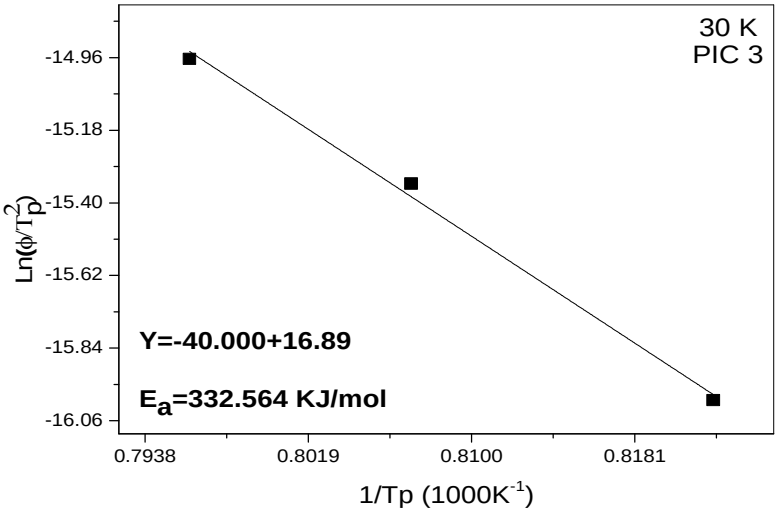


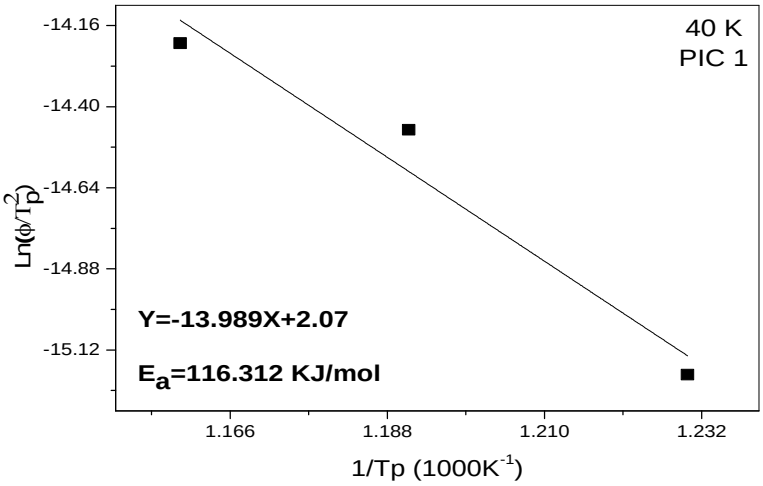


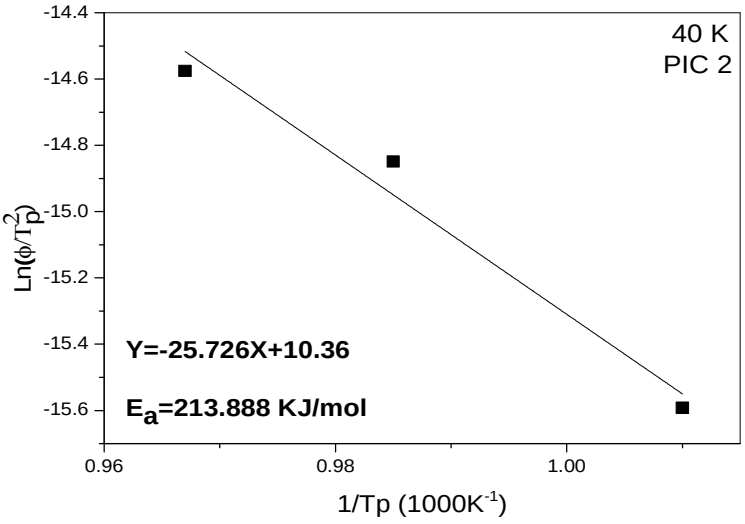


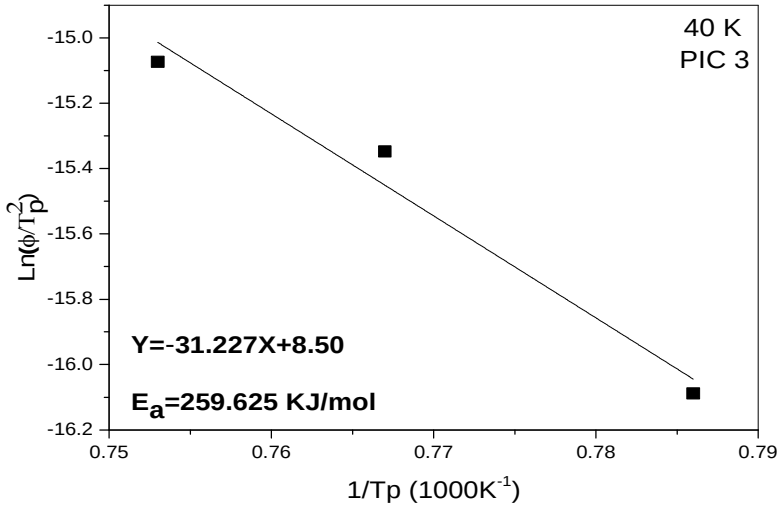

30 K
PIC 1
Y=-14.818X+3.11
Ea=123.200 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)

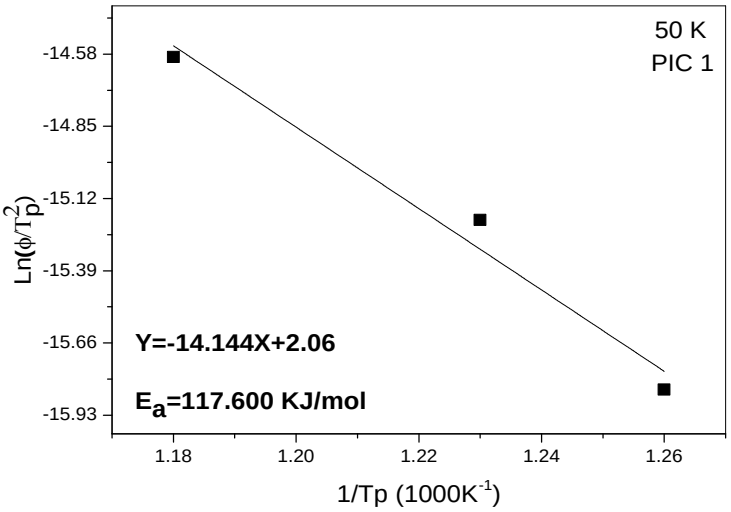

30 K
PIC 2
Y=-27.368X+11.84
Ea=227.541 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)

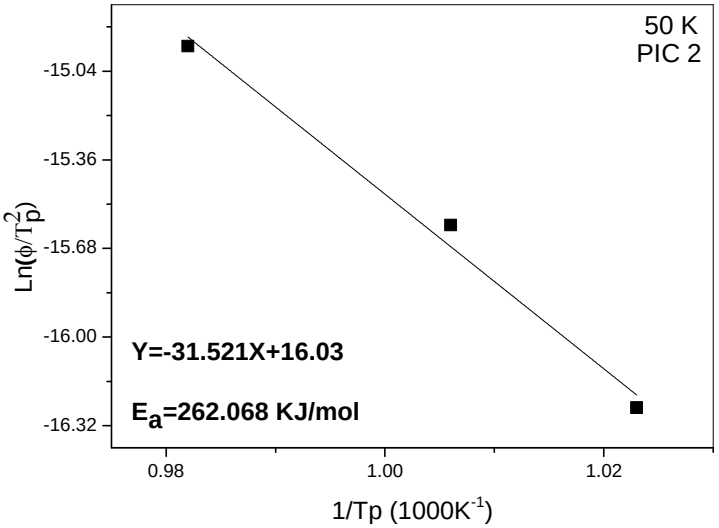

30 K
PIC 3
Y=-40.000+16.89
Ea=332.564 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)

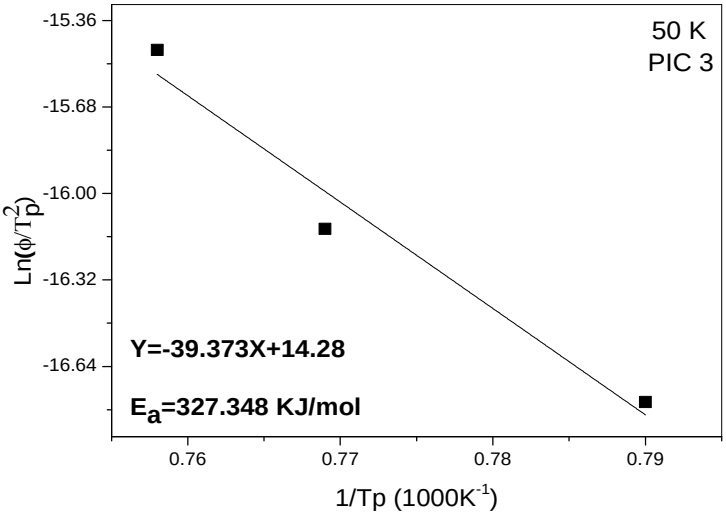

40 K
PIC 1
Y=-13.989X+2.07
E_a=116.312 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)

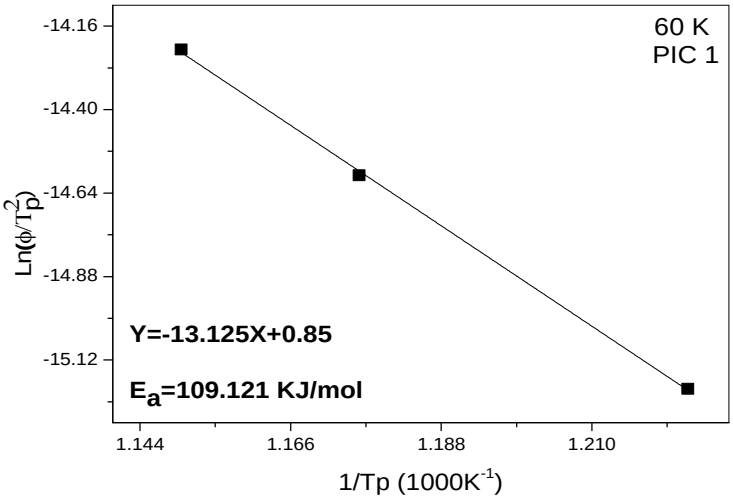

40 K
PIC 2
Y=-25.726X+10.36
E_a=213.888 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)

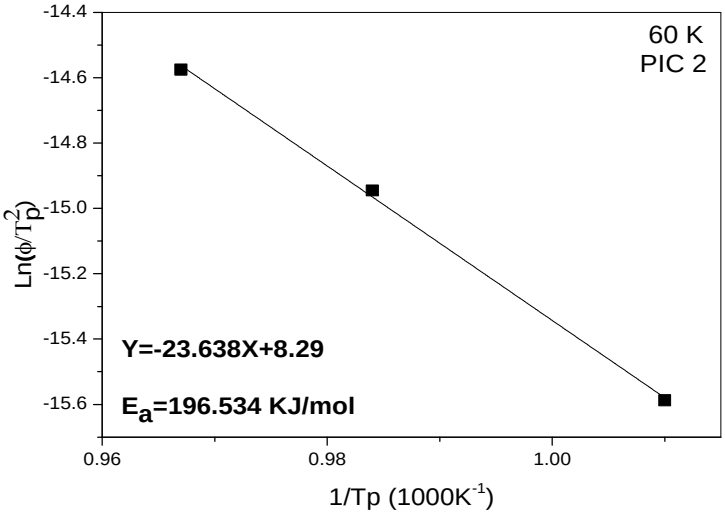

40 K
PIC 3
Y=-31.227X+8.50
E_a=259.625 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)

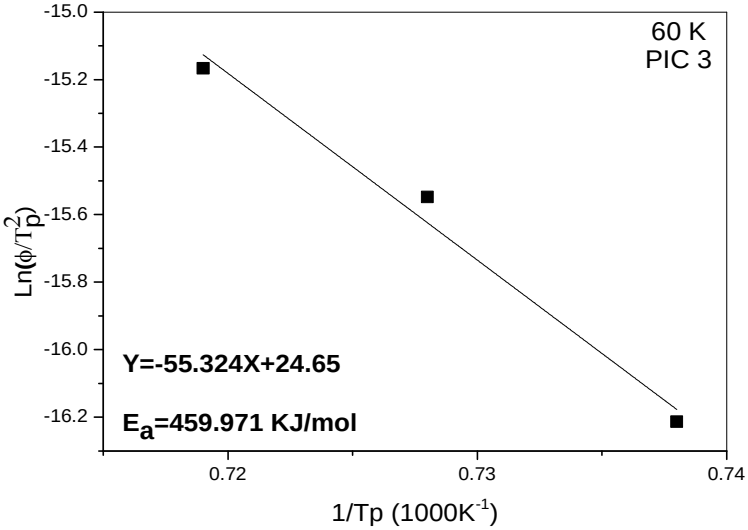

50 K
PIC 1
Y=-14.144X+2.06
Ea=117.600 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.58
-14.85
-15.12
-15.39
-15.66
-15.93
1.18
1.20
1.22
1.24
1.26

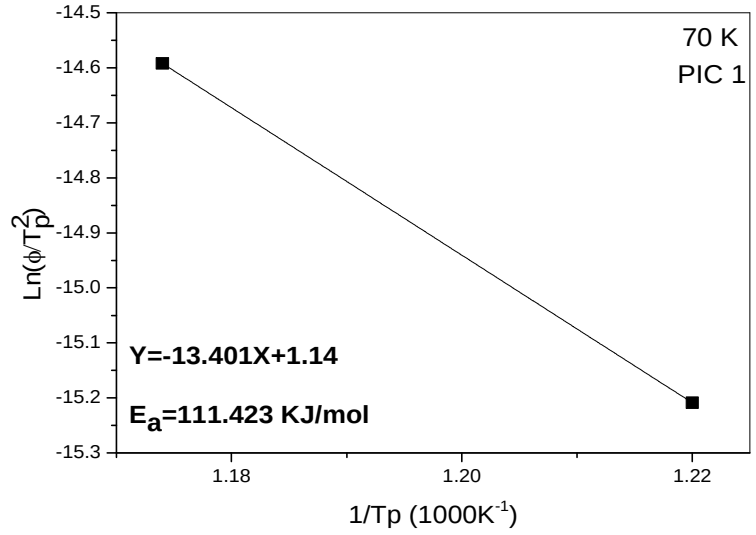

50 K
PIC 2
Y=-31.521X+16.03
Ea=262.068 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-15.04
-15.36
-15.68
-16.00
-16.32
0.98
1.00
1.02

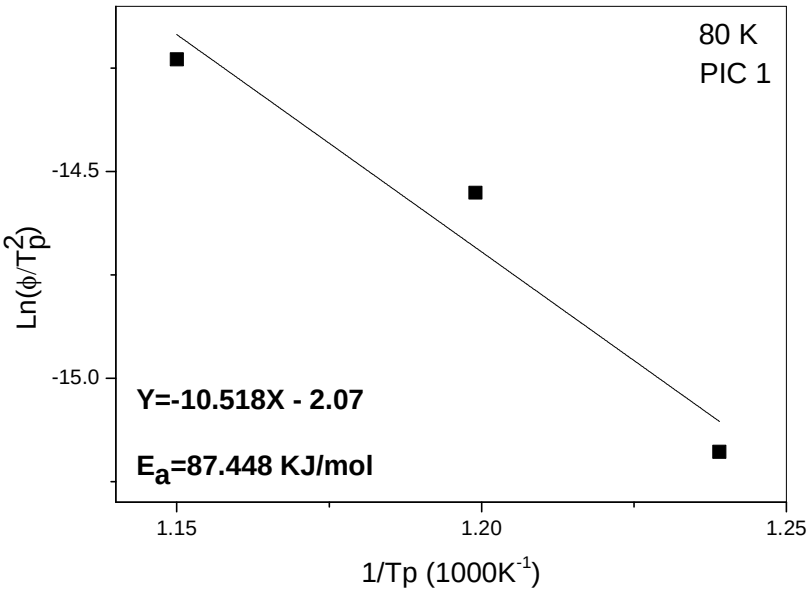

50 K
PIC 3
Y=-39.373X+14.28
Ea=327.348 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-15.36
-15.68
-16.00
-16.32
-16.64
0.76
0.77
0.78
0.79


60 K
PIC 1
Y=-13.125X+0.85
E_a=109.121 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)


60 K
PIC 2
Y=-23.638X+8.29
E_a=196.534 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)


60 K
PIC 3
Y=-55.324X+24.65
E_a=459.971 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp²)
1/Tp (1000K⁻¹)


70 K
PIC 1
Y=-13.401X+1.14
Ea=111.423 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.5
-14.6
-14.7
-14.8
-14.9
-15.0
-15.1
-15.2
-15.3
1.18
1.20
1.22

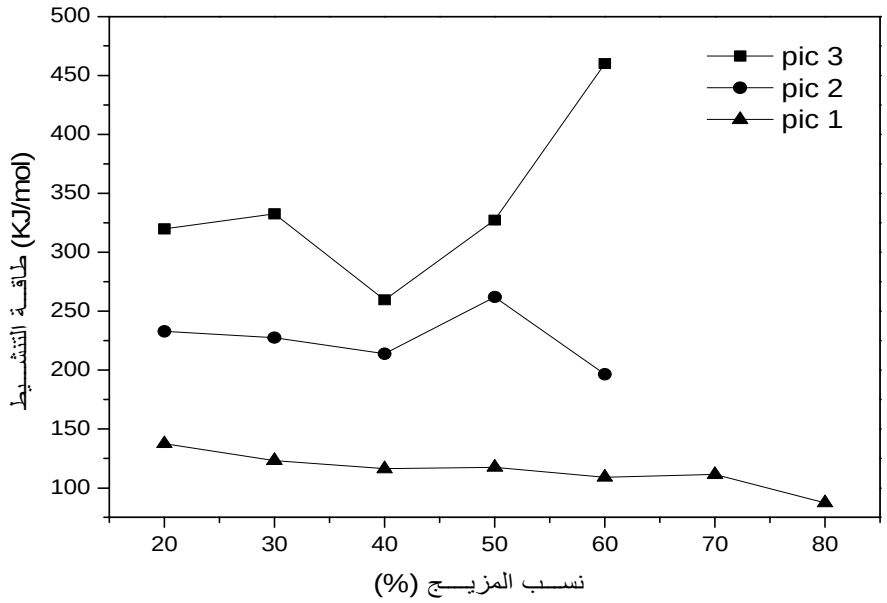

80 K
PIC 1
Y=-10.518X - 2.07
Ea=87.448 KJ/mol
Ln(ϕ/Tp2)
1/Tp (1000K-1)
-14.5
-15.0
1.15
1.20
1.25

بعد حساب طاقات التنشيط بالاعتماد على نتائج التحليل الحراري الكتلي قمنا بتلخيصها في الجدول 3.III :

نسب المزيج (%) / القمم	طـــاقة التنشـــــــيط (KJ/mol)		
	القــمة 1	القــمة 2	القــمة 3
20%K+80%Ph	137.551	232.944	319.765
30%K+70%Ph	123.200	227.541	332.564
40%K+60%Ph	116.312	213.888	259.625
50%K+50%Ph	117.600	262.068	327.348
60%K+40%Ph	109.121	196.534	459.971
70%K+30%Ph	111.423	-	-
80%K+20%Ph	87.448	-	-

الجدول 3.III يمثل قيم طاقة التنشيط لمختلف النسب المحسوبة بالتحليل الحراري الكتلي (ATG)

ثم قمنا برسم منحنيات تغير طاقة التنشيط عند كل النسب كالتالي :



الشكل23.III منحنيات تغير طاقة التنشيط لمختلف النسب المحسوبة بالتحليل الحراري الكتلي (ATD)

من خلال ملاحظتنا لقيم طاقة التنشيط المحسوبة نجد أن هناك تقارب كبير بين قيم التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلي، فالمنحنى الأول يخص التحول الطوري للكاولينيت إلى الميتاكاولينيت بطاقة تنشيط معدلها 131.93 KJ/mol. أما فيما يخص المنحنى الثاني فهو خاص بخروج غاز CO_2 ، كما أن أيضا المنحنى الثالث فيخص التحول الطوري للميتاكاولينيت إلى الميليت.

الخـلاصـة العـامة

إن من أهم ما يمكن أن نستخلصه من دراستنا هذه هو تمكننا من إظهار تشكل عدة أطوار جديدة، على غرار الميليت والكرستوباليت والانورتيت وهذا انطلاقا من الكاولان (DD2) والفوسفات كمواد أولية. وذلك بإضافة الفوسفات إلى الكاولان بنسب متفاوتة هي 20، 30، 40، 50، 60، 70 و 80 % على الترتيب.

قمنا بحساب طاقة التنشيط لمختلف الأطوار التي ظهرت حيث قمنا بتحضير عدة عينات عند درجات حرارة وأزمنة مختلفة، وهذا من اجل حساب طاقة التنشيط لتشكل الميتاكاولينيت وخروج غازCO_2 من الفوسفات بالاعتماد على نتائج التحليل الحراري التفاضلي والفقدان الكتلي، وبتطبيق طريقة كيسنجر حيث تحصلنا على قيمة طاقة التنشيط لتشكل الميتاكاولينيت بمعدل نسبي يقدر115 KJ/mol وطاقة خروج غاز CO_2 من الفوسفات بمعدل 170 KJ/mol أما طاقة تنشيط تحول الميتاكاولينيت إلى ميليت أولي فقد تأثرت كثيرا بنسب الإضافات.

كما أننا وجدنا بأن الفوسفات قد أدى إلى تقليص أو تخفيض في طاقة التنشيط على التحولات الحاصلة للكاولان مقارنة بدراسات أخرى، مما يسهل في عمليات التحول الحاصلة للكاولينيت وذلك حسب النسب المضافة من الفوسفات إلى الكاولينيت حيث نستخلص من بحثنا هذا أن اصغر نسبة من الفوسفات القادرة على إحداث تأثير على الكاولان هي بنسبة % 30 من الفوسفات مضاف إليها % 70 من الكاولان.

وعلى ضوء هذه النتائج المحصل عليها انطلاقا من مزج الكاولان المحلية والفوسفات المحلي، وكتكملة لهذا العمل نقترح تعميم هذه الدراسة إلى الأنواع الأخرى من الكاولان (DD1+DD3).

المراجـــــع

[1] H. L. Chermant, Les Céramiques Thermomécaniques, presse de CNRS, P. 20-40 (1989).

[2] D. W. Richerdson, Modern Ceramics Engineering, Ed by Marcel Dekker, Inc. New York., (1992).

[3] M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, A. 2010, P.1-9 (1996).

[4] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens, eds, Thermophysical Proprties of Matter, Vol. 2, Thermal Conductivity., Nommetallic Solids. IFI Plenum Press. New York, (1970).

[5] G. Aliphatique, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. Septima, Paris (1996).

[6] M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramic, First published in 1997 by McGraw-7 Hill, P,1-576(2003).

[7] J. Ardoin, Traité Pratique sur L'utilisation des Produits Réfractaires. H.VIAL, France, P. 21 (1982).

[8] J. Ardoin, F. BENOT-CATION, La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires Paris, P. 40(1969).

[9] G. ALIPRANDI, Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques, Ed.SEPTIMA,Paris , P.238(1979).

[10] J. A. Pask, A.P Tomsia, Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, J. Am. Ceram .Soc., 74, 67-73 (1991).

[11] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, New York, p. 1031 (1984).

[12] Y. F. Chen, Wang, M.C.and Hon, M.H., "Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2389-2397(2004).

[13] F. Toussaint, J. J. Fripiat, M. C. Gastuche, Dehydroxylation of kaolinite .I. kinetics, J. Phys. Chem., 67, 26-30 (1963).

[14] W. Davies and R. M. Hooper, J. Mater. Sci. Letters., 4, P. 39-42 (1985).

[15] M. Gaustuche, Bull. Soc. Chim. Fr., 60, P. 84 (1960).

[16] K. Okada and N. Otsuka, Ceram . Trans., Vol. [60] P. 375-87, J. Am. Ceram. Soc., (1990).

[17] D. X. Li and W. J. Thomoson, J. Am. Ceram. Soc., 74, [10] 2328-2387 (1991).

[18] T. W. Campos, D. E. Souza and H. Santos, J. Am .Ceram. Soc., 59 [7-8] 357-360 (1976).

[19] M. Slaughter, W. D. Keller, High Temperature from impure kaolin clays, Am. Ceram. Soc. Bull. 38, 703-707. (1959).

[20] A. Gualtieri, M. Belloto., G. Artioli and S. M. Clark, Kinetic study of the Kaolinite-mullite reaction sequence. Part II : mullite formation, Phys. Chem. Miner., 22,15-2221995).

[21] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya, S. de Aza, "Aluminium 27 and silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation ", J. Am. Ceram, Soc., 71, C 418-C421 (1988).

[22] S. Lee, Y. J. Kim, H. S. Moon, "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtered transmission electron microscope", J. Am .Ceram. Soc., 82, 2841-2848 (1999).

[23] R. Roy, M.D. ROY and E. E. Francis, J. Am. Ceram. Soc., 83 [6] 198-205 (1955).

[24] J. Lemaitre, M. Bulens and B. Delman, Proc. Int. Clay Conf, (1975), Edited by S. W. Bailey. Applied Publishing. Wilmette, IL 539-544 (1976).

[25] J.J. Comer, J. Am. Ceram .Soc., 44 [11] 561-563 (1961).

[26] G. Brindley, and M. Nakahira, 'The kaolinite-mullite reaction series" I: a survey of outstanding problems, J. Am. Ceram. Soc., 42 311-14(1959)

[27] K. H. Schüller, Reactions between mullite and glassy phase in porcelains, Trans. Br. Ceram. Soc., 63,102-117 (1964).

[28] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J. S. Moya, S. De Aza, Mullite Formation in kaolinite , alumina, Acta Metall. Mater., 42, 489-495 (1994).

[29] S. Prochazka, F. J. Kluge, and R. H. Doremus, "Al_2O_3-SiO_2 system in the mullite region", J. Am. Ceram. Soc., 70, 750-759 (1987).

[30] F. J. Kluge, S. Prochazka, and R. H. Doremus, "Al_2O_3-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] S. Lundin, Studies on triaxial white ware bodies, Almquist and Wiksell, Stockholm (1959).

[32] T. Mah, and K. S. Mazdiyasni, J. Am. Ceram. Soc., 66 [10] 699-703 (1983).

[33] M. Schmucker, B. Hildmann and H. Schneider, "Mechanism of 2/1- to 3/2-mullite transformation at 1650°C"., Amer. Min., 87, 1190-1193 (2002).

[34] R. Angel and C. T. Prewitt, Amer. Min, 71, 1476-82(1986).

[35] H. Schneider, S. Komarneni, Mullite, Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

[36] G. Rranichin, les phosphates de chaux sèdementaires de la règion de Djebl Onk (Algèriè). Rapport S.E.M.I Paris,85P,8Pl,septembre 1963.

[37] N. Bezzi, D. Merabet, N. BenAbdEslem, H.arkoub, caracterisation physico-chimique du mineral de phosphate de Bled El Hadba - Tebessa, Ann. Chim. ScL Mat., 2001, 26 (6), pp. 5-23

[38] N. Benabdeslam, Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noire de Djebl Onk (Tebessa-Algeria) sur la procède de traitement, thèse de Magister, université de Bèjaia-Algèrie, Avril 2001.

[39] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. MA. Rincón, J. Eur. Ceram. Soc., 26 1647- 1652(2006)

[40] R. A. Ligero, J. Vazques, M. Casas-ruiz, R. Jiménez-Garay, J. Mater. Sci. 26 211–215(1991)

[41] H. Kissinger. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, J. Res Natl Bur Stand. ; 57:217–21(1956)

[42] K. Matusita, S. J. Sakka.Non-Cryst Solids. 1980: 38-39:741-6.

[43] K. Matusita, S. Sakka. Phys Chem Glasses., 20: 81–4 (1979)

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو تحضير و دراسة خزفيات زجاجية إنطلاقا من مزيج الكاولان (DD2) والفوسفات المحليتين، وذلك بإضافة الفوسفات إلى الكاولان بنسب مختلفة : 20، 30، 40، 50، 60، 70 و 80% على الترتيب. تشكلت عدة أطوار في هذه الخلائط هي الأنورتيت، الميليت، الفوسفات بالإضافة إلى الأطوار الزجاجية.

كما قمنا بحساب طاقة التنشيط لمختلف الأطوار التي ظهرت بعد معالجة هذه العينات في درجات حرارة مختلفة، وهذا بالاعتماد على نتائج التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلي. وبالاعتماد على معادلة كيسنجر، قمنا بحساب طاقة تشكل الميتاكاولينيت والمقدرة تقريبا بـ 115 KJ/mol وكذلك طاقة خروج CO_2 والمقدرة بـ 170 KJ/mol، إضافة الفوسفات لم يؤثر على هاذين التفاعلين. كما لاحظنا بأن إضافة الفوسفات قد أدت إلى تغيير طاقة التنشيط لتشكل الميليت الأولي.

الكلمات المفتاحية: الكاولان، الفوسفات، الأنورتيت، الميليت الأولي، ATD، ATG، FT-IR،DRX.

Résumé:

L’objectif de ce travail est de préparer et caractériser des vitrocéramiques à partir de matières premières local tel que : le Kaolin et le phosphate. Nous avons ajouté le phosphate au kaolin avec différents pourcentages : 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80%, respectivement. Après traitement à hautes températures plusieurs phases ont été formées dans ces mélanges tel que : l’Anorthite, la Mullite, le phosphate et les phases vitreuses.

Nous avons calculé l'énergie d'activation de différentes phases formées au cours de traitement thermiques en utilisant l’analyse thermique différentielle et thermogravimétrique.

L’énergie d’activation anisothermique de formation de métakaolinite et de dégagement de CO2, calculé par l'équation de Kissinger, étaient 115 et 170 kJ/mol, respectivement. Aucune influence de l’ajout de phosphate sur ces deux réactions. Par contre, on constate que l’ajout de phosphate modifier les valeurs de l’énergie d’activation de formation de mullite primaire.

Mot Clés: Kaolin, Phosphate, Anorthite, Mullite, ATD, ATG, FT-IR, DRX.