

1.III. تحليل المواد الاولية المستعملة:**1.1.III. تحليل كاولان تمازرت:**

اخذنا كمية كافية من مادة كاولان تمازرت، و قمنا بسحقها يدويا وغربلتها بمنخل يبلغ قطره

.100 μ m

1.1.1.III. التحليل الكمي:

تم تحليل كاولان تمازرت بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية و ذلك من اجل معرفة نسبة كل من Al_2O_3 و SiO_2 و كذا الشوائب المتواجدة بالمادة الأولية فكانت نتائج التحليل كما هي موضحة في الجدول (1-III):

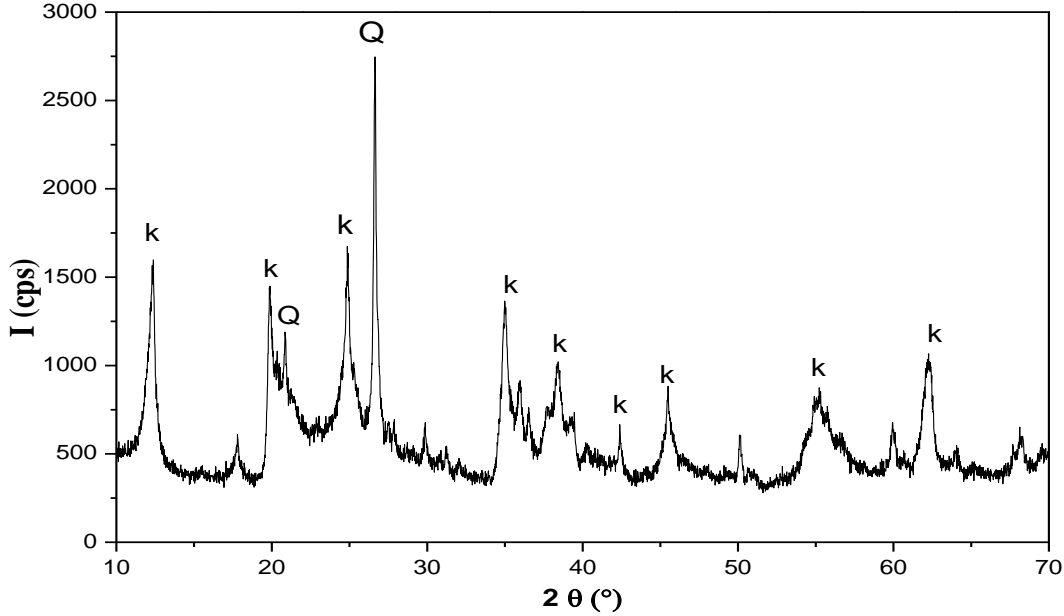
MgO	SO ₃	MnO	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	الأكسيد
0.4	0.03	-	0.13	0.4	0.72	19.29	69.86	Wt.%
less				Cr ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	الاكاسيد
6.31				-	0.4	-	2.67	Wt.%

الجدول (1-III): التحليل الكيميائي بواسطة فلورة الاشعة السينية لكاولان تمازرت(جيجل)

2.1.1.III. التحليل الكيفي بواسطة انعراج الاشعة السينية:

أخذنا كمية من المسحوق السابق و حللناه بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، فبين لنا التحليل أن المسحوق يحتوي على طوران و هما كاولنيت ذو الصيغة $Al_2Si_2O_9H_4$ و الرقم 96-900-9231 و الكوارتز SiO_2 ذو الرقم 01-078-1252 كما هو موضح في الشكل (1-III)، حيث تمت المقارنة

بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر PDF الخاصة بجميع المركبات حيث تبين أن هناك طوران واضحا جدا.



الشكل (1-III): مخطط طيف الانعراج لكاولان تمازرت (K : كاولنيت ، Q : كوارتز)

2.1.III. تحليل مادة كاولان جبل دباغ:

اخذنا كمية كافية من مادة كاولان جبل دباغ، و قمنا بسحقها يدويا وغربلتها بمنخل يبلغ قطره $100 \mu m$.

1.2.1.III. التحليل الكمي:

التحليل الكمي للكاولان باستعمال جهاز فلورة الأشعة السينية مبين في الجدول (2-III):

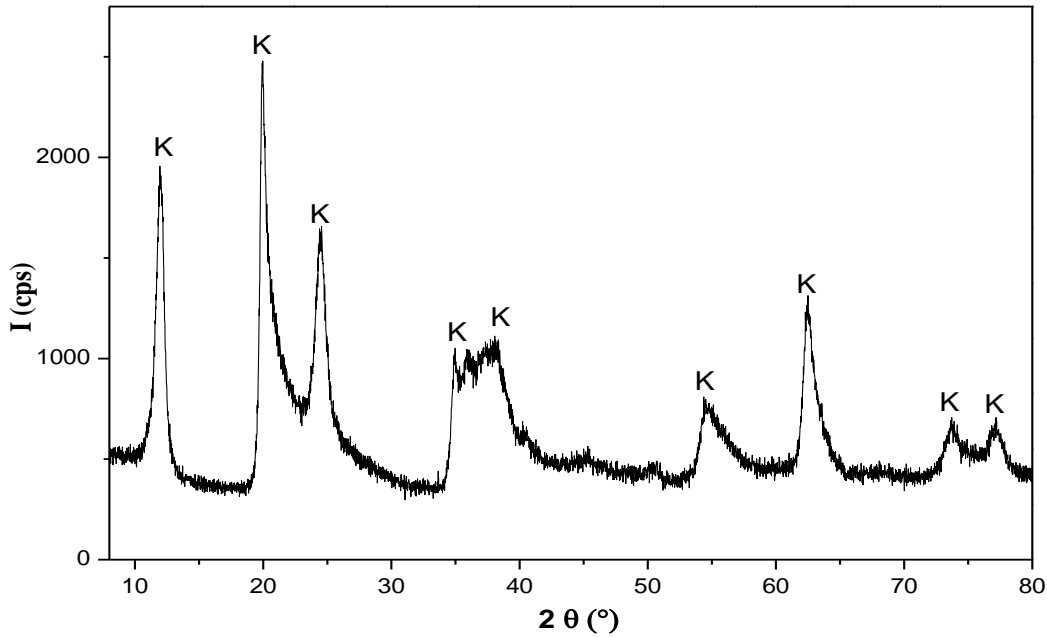
ضياح بعد الكلسنة	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكونات
15	0.02	0.04	0.21	0.05	0.15	0.07	39.13	45.30	النسبة (%وزنا)

الجدول(2-III) : التركيب الكيميائي للكاولان المستعملة

III.2.2.1. التحليل الكيفي بواسطة انعراج الأشعة السينية:

الشكل (III-2) يبين طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الكاولان قبل المعالجة حيث نلاحظ كل

قمم الانعراج تابعة للكاولان ذو الرقم 96-900-9235 في بطاقة تعريف العناصر.



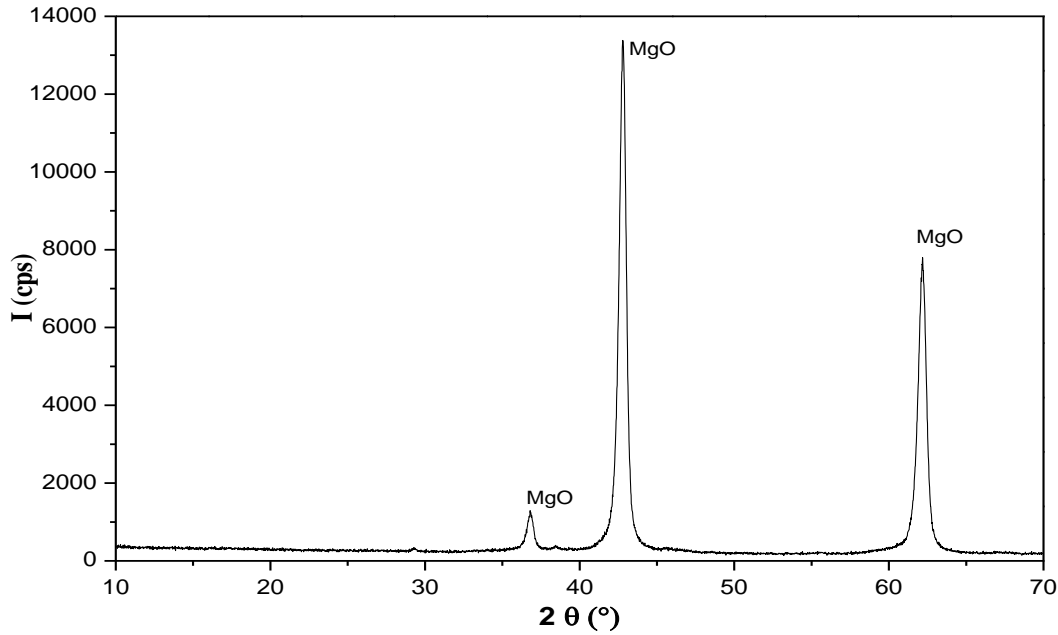
الشكل(III-2): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الكاولان (K: كاولان)

III.3.1. تحليل اكسيد المغنيزيوم:**III.1.3.1. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية:**

قمنا بتحليل كمية من اكسيد المغنيزيوم بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما في الشكل(III-3)

حيث يتبين لنا أن جميع الخطوط الظاهرة هي لطور وحيد هو أكسيد المغنيزيوم ذو الرقم -089-01

7746 و الذي تمت معرفته بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر.



الشكل(III-3): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق اكسيد المغنيزيوم

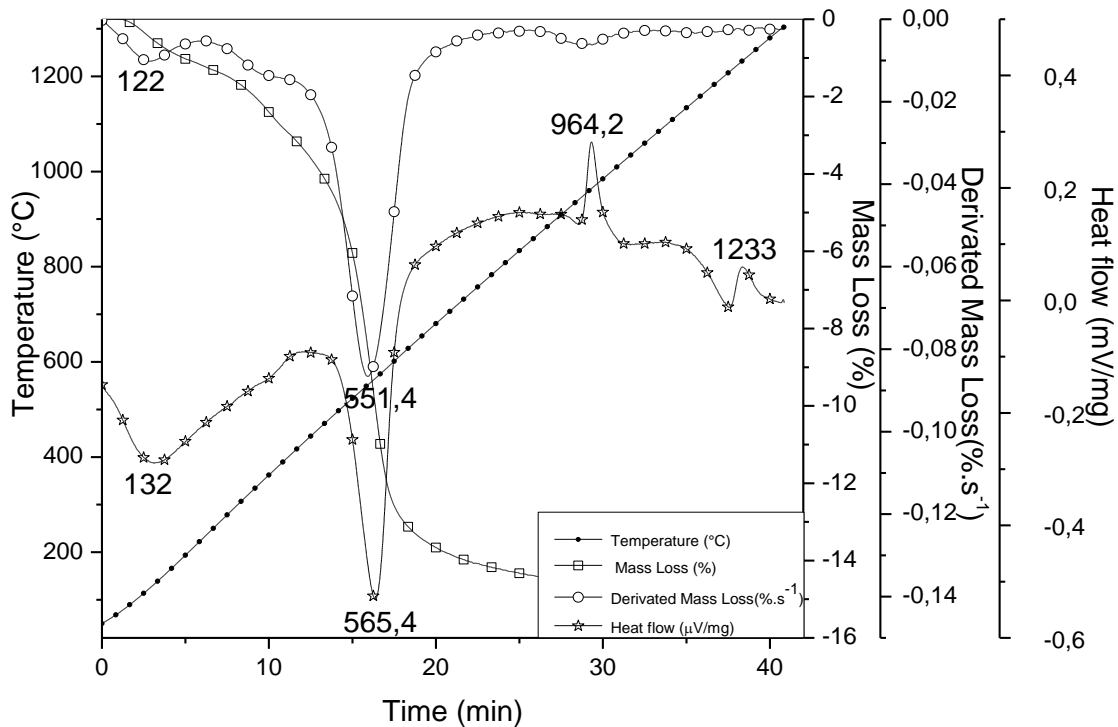
2.III. التحولات الطورية:

1.2.III. التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي لبعض المساحيق المحضرة:

1.1.2.III. التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي للخليط 59DD1+29KT+12MgO:

- في الشكل (III-4) الذي يمثل التحليل الحراري الكتلي و كذا التحليل الحراري التفاضلي للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت (59DD1+29KT+12MgO) بسرعة تسخين $30^\circ\text{C}/\text{min}$ بدلالة درجة الحرارة حيث يمكن تلخيص ما يحدث من تغيرات في منحنى التغير النسبي المئوي في الكتلة في ما يلي:
- تغير ناتج عن خروج ماء الرطوبة بين 50°C و 230°C تكون سرعته العظمى في الدرجة 122°C يقدر بحوالي 1,5% و هذا ما يؤدي الى تحول الكاولان الى كاولنيت.
 - تغير كتلي نسبي يقدر 2% بين 240°C و 405°C ناتج عن خروج الماء الداخل في تركيب اكسيد المغنيزيوم.

- تغير كتلي نسبي يقدر بحوالي 12,5% بين 415°C و 820°C تكون سرعته العظمى عند الدرجة $565,4^{\circ}\text{C}$ ناتج عن تحول الكاولنيت الى ميتاكاولنيت.
أما بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري فهناك اربع تحولات هي:
- تحول ماص للحرارة عند درجة حرارة تقدر بـ 132°C ناتج عن خروج ماء الرطوبة تحول الكاولان الى كاولنيت.
- تحول آخر ماص للحرارة عند درجة حرارة تقدر بـ 564°C ناتج تحول الكاولنيت الى ميتاكاولنيت.
- تحول ناشر للحرارة عند درجة حرارة اكبر بقليل من 964°C ناتج عن تشكل الميليت.
- تحول ناشر للحرارة ناتج عن تشكل الكوردريت α عند الدرجة $T=1233^{\circ}\text{C}$.



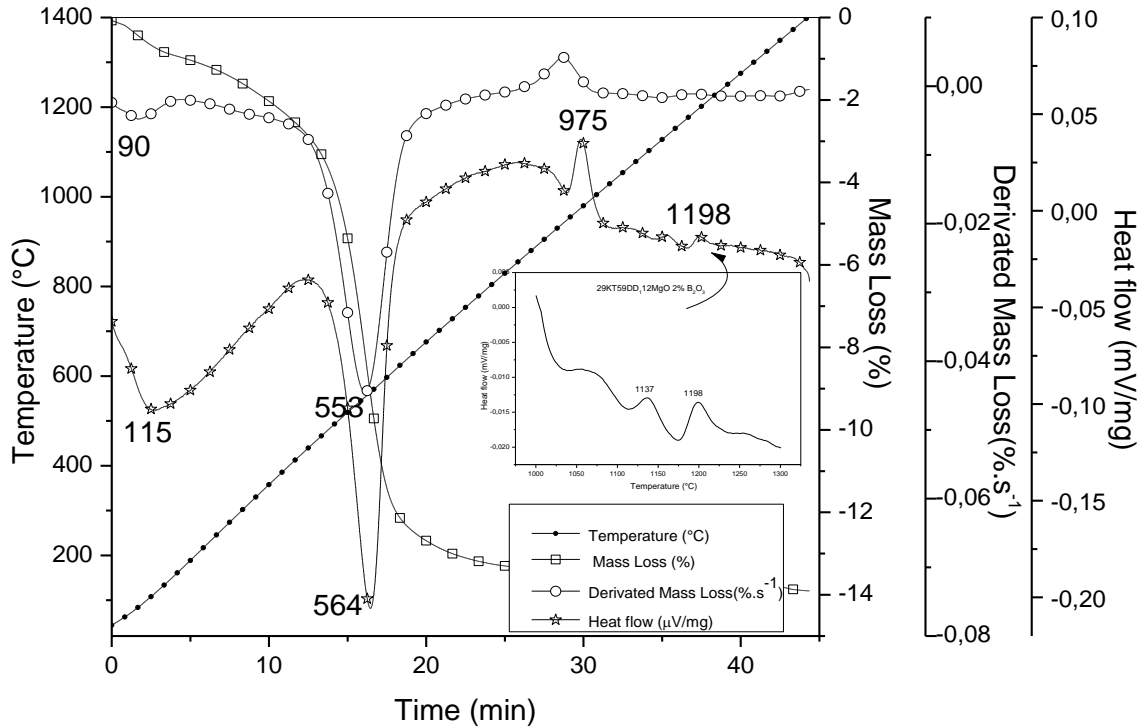
الشكل(III-4): التحليل الحراري الكتلي و الحراري التفاضلي (TG-DTA) للمسحوق
59DD1 29KT 12MgO تحت سرعة تسخين $30\text{K}/\text{min}$

III.2.1.2. التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي للخليط 59DD1+29KT+12MgO المضاف اليه

2% من ثلاثي اكسيد البورون:

نلاحظ من الشكل (III-5) الذي يمثل التحليل الحراري الكتلي و كذا التحليل الحراري التفاضلي للخليط المكافئ لتحضير الكوردريت (59DD1+29KT+12MgO) المضاف اليه نسبة 2% من ثلاثي اكسيد البورن بسرعة تسخين تبلغ $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ان هناك تغيرات في منحى التغير النسبي المئوي في الكتلة بدلالة درجة الحرارة يمكن تلخيصها في ما يلي:

- تغير ناتج عن خروج ماء الرطوبة بين 80°C و 240°C تكون سرعته العظمى عند الدرجة 90°C يقدر بحوالي 0,97%.
- تغير كتلي نسبي يقدر بحوالي 12% بين 300°C و 903°C الذي تكون سرعته العظمى عند الدرجة 564°C ناتج عن تحول الكاولنيت الى ميتاكاولنيت. أما بالنسبة لمنحى التحليل الحراري فهناك خمس تحولات هي:
- تحول ماص للحرارة عند درجة حرارة تقدر 115°C ناتج عن خروج ماء الرطوبة اي تحول الكاولان الى كاولنيت.
- تحول آخر ماص للحرارة عند درجة الحرارة 564°C ناتج تحول الكاولنيت الى ميتاكاولنيت.
- تحول ناشر للحرارة عند درجة حرارة اكبر بقليل من 975°C ناتج عن تشكل الميليت.
- تحول ناشر للحرارة ناتج عن تشكل الكوردريت μ عند درجة حرارة تبلغ 1137°C .
- تحول ناشر للحرارة ناتج عن تشكل الكوردريت α عند درجة الحرارة $T=1198^{\circ}\text{C}$.



الشكل (5-III): التحليل الحراري الكتلي و الحراري التفاضلي (TG-DTA) للمسحوق

30K/min تحت سرعة تسخين 2%B₂O₃ + 59DD1 29KT 12MgO

2.2.III. التحليل بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي لبعض المساحيق المحضرة:

1.2.2.III. تحليل التمدد الطولي التفاضلي للخليط 59DD1+29KT+12MgO:

أخذنا كمية من المسحوق كاolan DD1 و كاolan تمازرت واكسيد المغنيزيوم و المسحوقة جيدا بواسطة

الساحق الآلي، و قمنا بصناعة عينات ذات أشكال اسطوانية من اجل استعمالها في جهاز قياس التمدد

الطولي التفاضلي، و ذلك لمعرفة جميع التحولات التي تحدث لهذا المسحوق، حيث استخدمنا الشروط

التجريبية التالية:

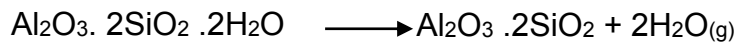
- القوة المطبقة على العينات هي 01 طن والتي تقابل ضغط مقداره 75MPa لصناعة العينات.
- قطر العينات هو 2R=13mm.
- درجة الحرارة المستعملة هي 1400°C.

- سرعة التسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

يمثل الشكل (III-6) منحنى التمدد الحراري النسبي للمسحوق المكافئ لتحضير الكوردريت، و ما يمكن استنتاجه من هذا الأخير أنه تحدث عدة تغيرات أو ظواهر أثناء المعالجة الحرارية للخليط و هي كالتالي:

✓ خروج ماء الرطوبة (A) و تكون سرعته عظمى عند درجة 127°C وفي هذه الحالة لا يحدث أي تغير للبنية البلورية للكاولان و هذا ما يؤدي الى تحول الكاولان الى كاولينيت.

✓ بين الدرجة 480°C و 645°C (B) يحدث تقلص أولي تقدر قيمته المئوية ب % 2 و يكون اعظمي عند درجة الحرارة 567°C هذا التقلص ناتج عن تحول الكاولينيت الى ميتاكاولنيت

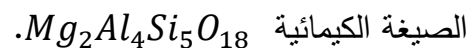


✓ بين 718°C و 975°C (C) يحدث تقلص تقدر قيمته المئوية ب % 21,5 ناتج عن تحول ميتاكاولنيت الى سبيناكس وأكسيد السليكون اللابلوري و تكون سرعة التحول عظمى عند درجة حرارة $T=884^{\circ}\text{C}$



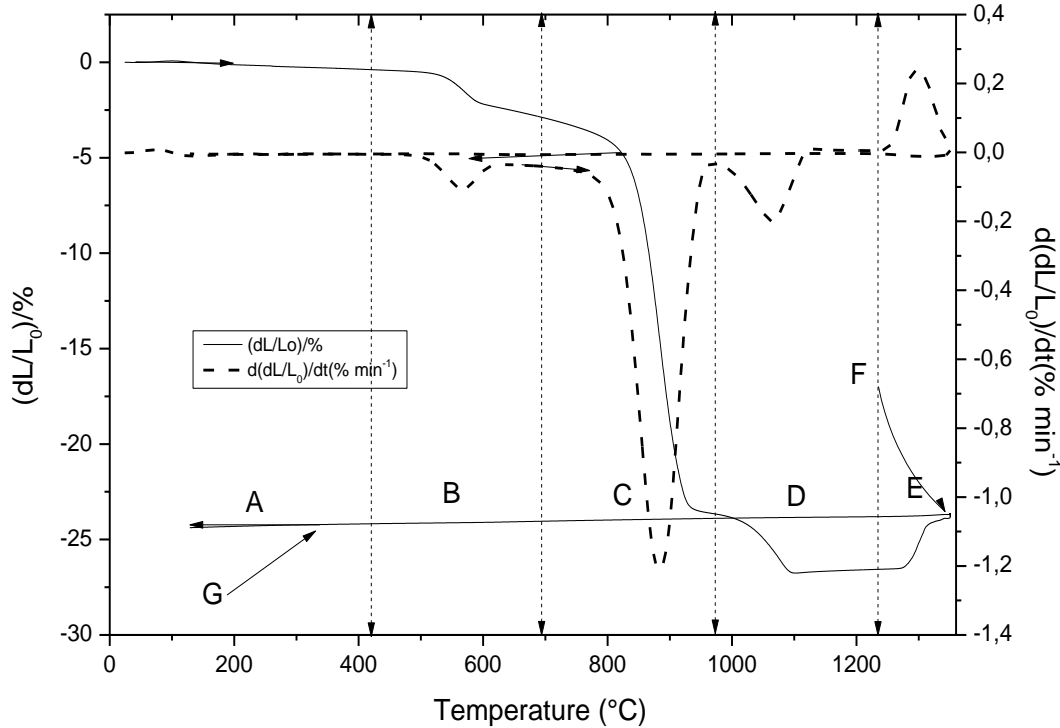
✓ بين 975°C و 1150°C (D) يحدث تقلص تقدر قيمته المئوية ب % 3 هذا التقلص ناتج عن تحولات طورية للسبيناكس و السيليس اللابلوري ليعطيا ميليت.

✓ بين 1235°C و 1350°C (E) نلاحظ ازدياد في الطول ناتج عن تشكل الكوردريت α ذو



✓ في المرحلة (F) ترك العينة عند درجة 1350°C لمدة 15 دقيقة لم يسفر عن اي تغيرات .

✓ في مرحلة التبريد (G) ايضا لم تحصل اي تغيرات.



الشكل(III-6): التمدد الطولي التفاضلي (DLT) للمسحوق 59DD1 29KT 12MgO

تحت سرعة تسخين 5°C/min

III.2.2.2. تحليل التمدد الطولي التفاضلي للخليط 59DD1+29KT+12MgO المضاف اليه 12%

من ثلاثي اكسيد البورون:

يمثل الشكل (III-7) منحنى التمدد الحراري النسبي للمسحوق المكافئ لتحضير الكوردريت مع

اضافة 12% من ثلاثي اكسيد البورون، حيث نلاحظ ظهور التحولات الطورية A, B, C, الملاحظة في

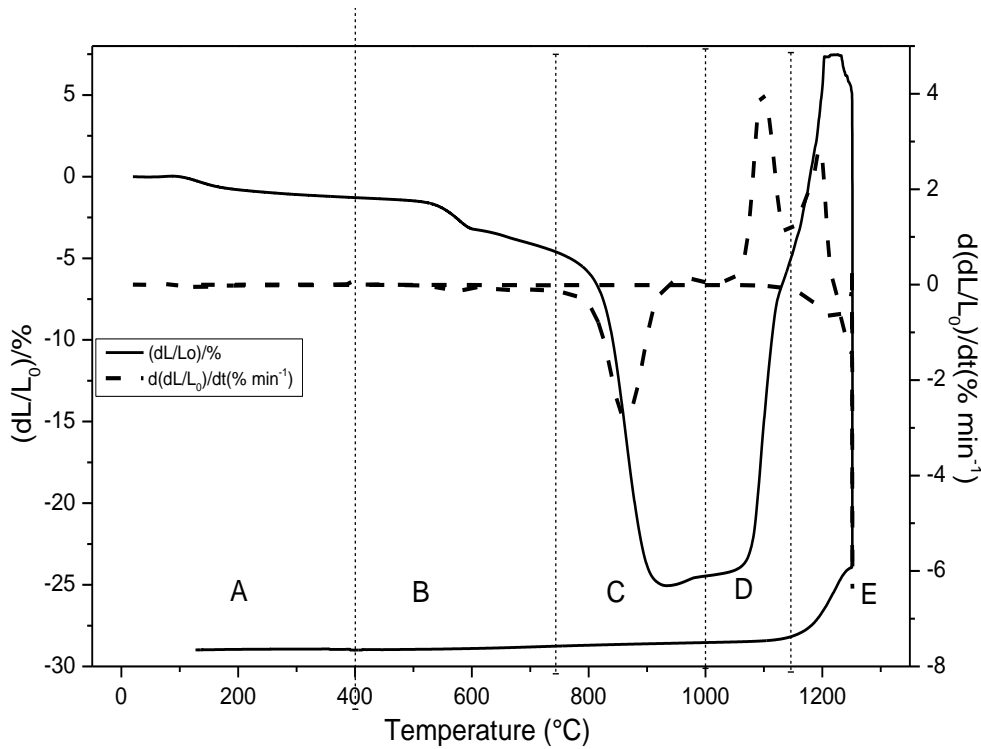
الشكل السابق مع اختلاف طفيف في درجات الحرارة اما المرحلة D نلاحظ فيها اختفاء طور الميليت و

ظهور تحول سرعته العظمى تكون في الدرجة 1097°C هذا التحول ناتج عن تشكل كوردريت من النوع

μ ، اما في المرحلة E نلاحظ تشكل طور زجاجي (حدوث تضخم للعينة).

بالمقارنة نستنتج ان ثلاثي اكسيد البورون B_2O_3 يعمل على ظهور طور جديد (كوردريت μ) و يساهم

في تشكل طور زجاجي.



الشكل(III-7): التمدد الطولي التفاضلي (DLT) للمسحوق 59DD1 29KT 12MgO

+ 12%B2O3 تحت سرعة تسخين 5°C/min

III.3.2. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لبعض المساحيق المحضرة:

III.1.3.2. تحليل انعراج الأشعة السينية للخليط 59DD1+29KT+12MgO:

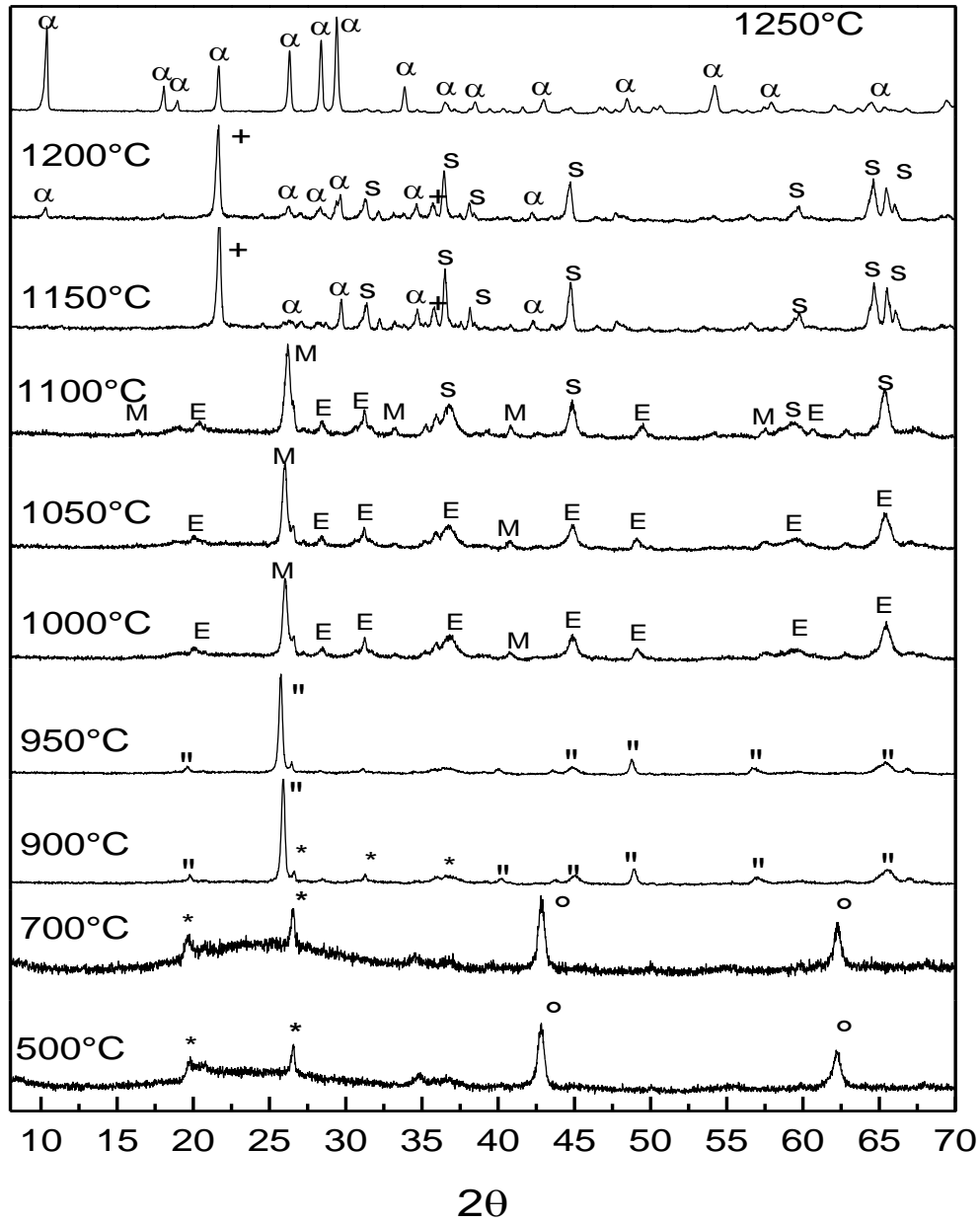
أخذنا كمية من الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت (59DD1+29KT+12MgO) وحللناها بواسطة

جهاز حيود الأشعة السينية في درجات حرارة مختلفة من درجة حرارة 500°C إلى 1250°C، كما هو

موضح في الشكل (III-8) الذي يمثل مخططات انعراج الأشعة السينية للمسحوق المكافئ لتشكيل

الكوردريت المعالج عند مختلف درجات الحرارة بسرعة 5°C/min حيث نلاحظ:

- في درجتى الحرارة $500C^{\circ}$ و $700C^{\circ}$ لدينا خطوط انعراج تعود الى اكسيد السليكون SiO_2 و اخرى لأكسيد المغنيزيوم MgO ، كما نلاحظ ان الالمنيوم الحر لم يظهر في مخطط الانعراج مما يدل على انه في طور لابلوري.
- في درجتى الحرارة $900C^{\circ}$ و $950C^{\circ}$ ظهور خطوط انعراج تعود لسليكات الالمنيوم، كما يوجد ايضا خطوط انعراج شدتها ضعيفة تعود الى اكسيد السليكون SiO_2 .
- في درجتى الحرارة $1000C^{\circ}$ و $1050C^{\circ}$ هناك خطوط انعراج تعود لطور الميليت و اخرى للانستاتيت $MgSiO_3$.
- في درجة الحرارة $1100C^{\circ}$ ظهور خطوط الانعراج تعود ل الانستاتيت MgO_3Si و اخرى للميليت و اخرى لسابفرين ذو الصيغة $Al_9MgO_{3,5}O_{20}Si_{1,5}$.
- في درجة الحرارة $1150C^{\circ}$ معظم خطوط الانعراج تعود لسابفرين و نبضات قليلة تعود لكريستوباليت.
- في درجة الحرارة $1200C^{\circ}$ ظهور خطوط انعراج الكوردريت من النوع α و كذا خطوط انعراج الكريستوباليت و السابفرين.
- في درجة الحرارة $1250C^{\circ}$ ظهور خطوط انعراج الكوردريت من النوع α ذو البنية السداسية صيغته $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.



الشكل (8-III): مخطط الانعراج للمسحوق 59DD1 29KT 12MgO المعالج حراريا عند

مختلف درجات الحرارة

حيث :

° : اكسيد المغنزيوم ، * : اكسيد السليكون ، " : سليكات الالمنيوم ، E : انستاتيت ، M : ميليت

S : سفيرين ، + : كريستوباليت ، α : كوردريت

III.2.3.2. تحليل انعراج الاشعة السينية للخليط 59DD1+29KT+12MgO المضاف اليه 12%

من ثلاثي اكسيد البورون :

يمثل الشكل (9-III) مخططات انعراج الاشعة السينية للمسحوق المكافئ لتشكيل الكوردريت

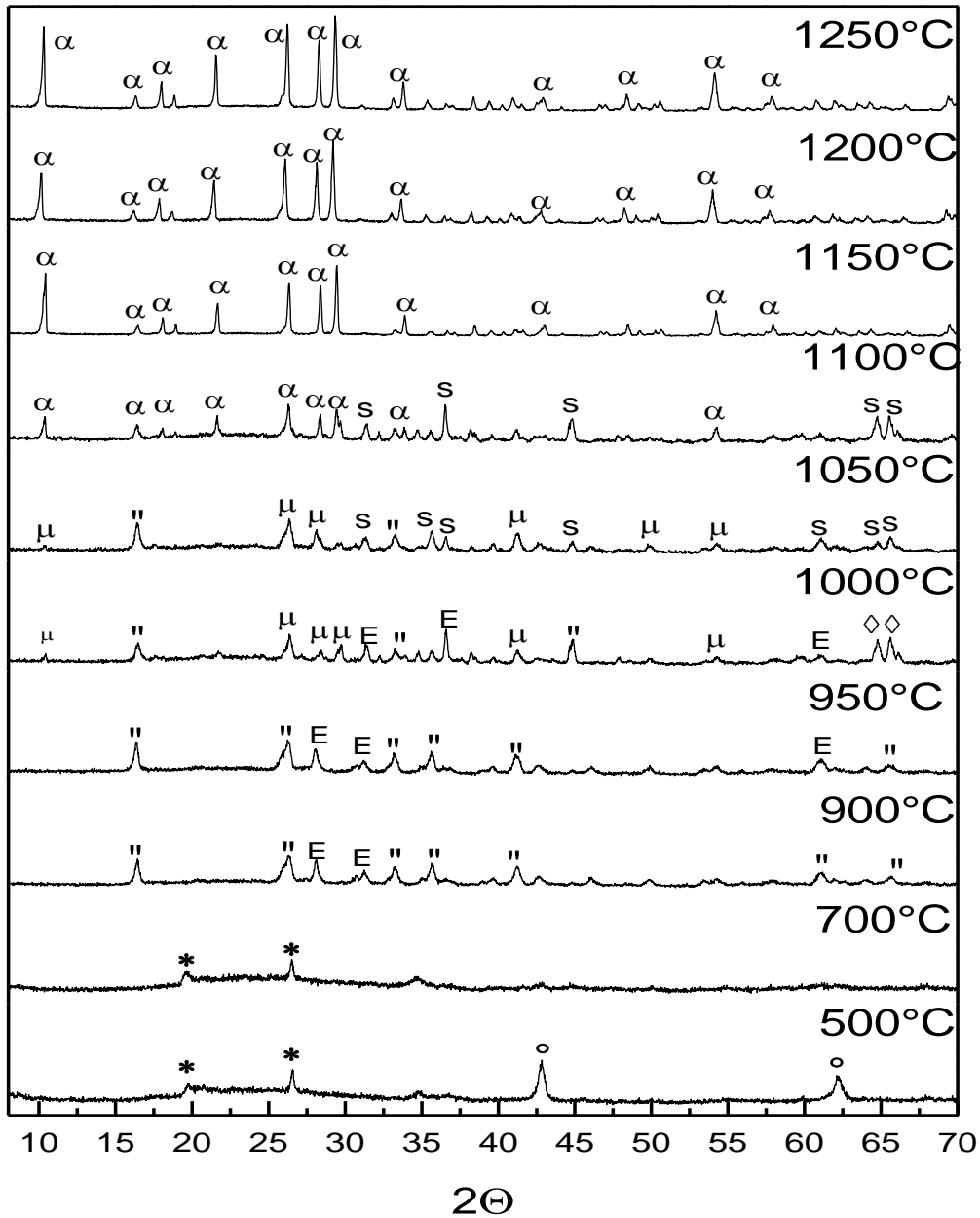
المضاف اليه 12% من ثلاثي اكسيد البورون، المعالج عند مختلف درجات الحرارة بسرعة 5C°/min

حيث

نلاحظ :

- في درجة الحرارة 500C° لدينا خطوط انعراج تعود الى اكسيد السليكون SiO_2 و اخرى لأكسيد المغنيزيوم MgO .
- في درجة الحرارة 700C° لدينا خطوط انعراج تعود الى اكسيد السليكون SiO_2 و اختفاء خطوط انعراج اكسيد المغنيزيوم MgO .
- في درجتى الحرارة 900C° و 950C° ظهور خطوط انعراج تعود لسليكات الالمنيوم، كما يوجد ايضا خطوط انعراج تعود الى الانستاتيت (MgO_3Si).
- في درجة الحرارة 1000C° و هناك خطوط انعراج تعود لطور الانستاتيت MgO_3Si و اخرى تعود لسليكات الالمنيوم و نلاحظ بداية ظهور طور جديد و هو كوردريت من النوع μ ذو بنية Orthorhombique.
- في درجة الحرارة 1050C° نلاحظ اختفاء تام لخطوط انعراج الانستاتيت MgO_3Si و ظهور طور جديد و هو السابفرين ذو الصيغة $Al_9MgO_{3,5}O_{20}Si_{1,5}$ و زيادة شدة نبضات الكوردريت μ .

- في درجة الحرارة 1100°C هناك خطوط الانعراج تعود للكوردرين μ و اخرى لـ السابفرين ذو الصيغة $Al_9MgO_{3,5}O_{20}Si_{1,5}$.
- في درجات الحرارة 1150°C و 1200°C و 1250°C كل خطوط انعراج تعود للكوردرين من النوع α ذو البنية السداسية صيغته $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ، وهذا نتيجة تحول الكوردرين μ الى الكوردرين α .



الشكل(III-9): مخطط الانعراج للمسحوق 59DD1 29KT 12MgO

+ 12%B₂O₃ المعالج حراريا عند مختلف درجات الحرارة

حيث:

° : اكسيد المغنزيوم ، * : اكسيد السليكون ، " : سليكات الالمنيوم ، E : انستاتيت ، S : سفيرين

μ : كوردريت μ ، α : كوردريت α

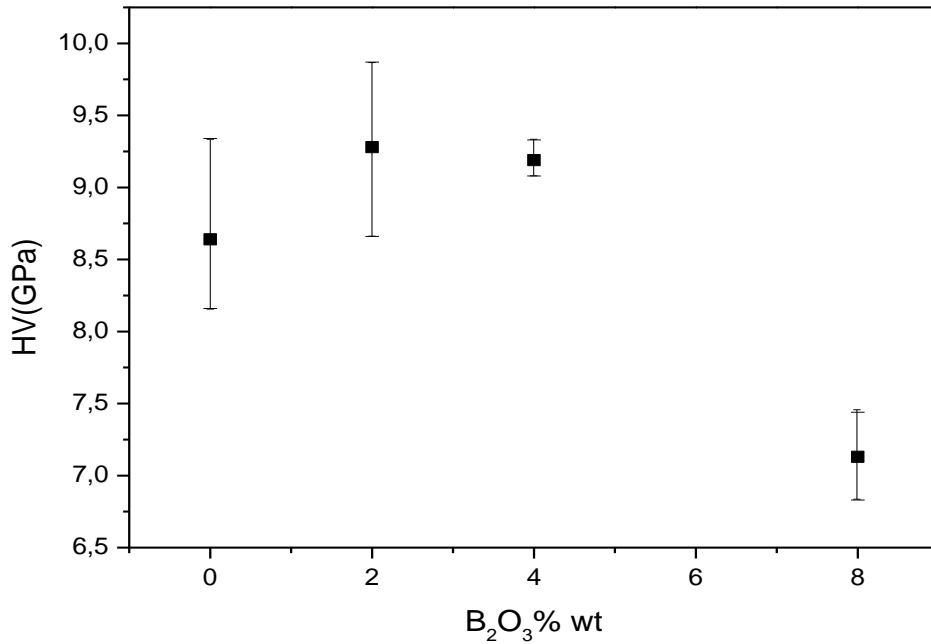
3.III. الصلادة المجهرية:

استعملنا اختبار فيكرس لعينات من مسحوق المكافئ لتحضير الكورديت المضاف اليه نسب مختلفة من ثلاثي اكسيد البورون و الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتان، حيث طبقنا كتلة مقدارها 200g، و تم حساب الصلادة المجهرية للعينات فكانت كما في الجدول ادناه :

العينة	Cor+0%B ₂ O ₃	Cor+2%B ₂ O ₃	Cor+4%B ₂ O ₃	Cor+8%B ₂ O ₃
HV(GPa)	8,64±0,7	9,28±0,62	9,19±0,10	7,13±0,30

الجدول(3-III): الصلادة المجهرية لعينات Cor+X%B₂O₃

قمنا برسم منحنى تغير الصلادة المجهرية بدلالة تركيز ثلاثي اكسيد البورون كما هو موضح في الشكل (10-III)، فلاحظنا ان الصلادة المجهرية تزداد بزيادة تركيز ثلاثي اكسيد البورن، حيث ترتفع من 8,64GPa لتركيز قدره 0% وزنا من B₂O₃ الى 9,28GPa لتركيز قدره 2% وزنا من B₂O₃، ثم تتناقص من 9,19GPa لتركيز قدره 4% وزنا من B₂O₃ الى 7,13GPa لتركيز قدره 8% وزنا من B₂O₃ (حدوث تضخم للعينات)، و بالتالي نستطيع القول ان الصلادة المجهرية تتعلق بنسبة التلييد، كلما كانت نسبة التلييد مرتفعة كانت الصلادة مرتفعة.



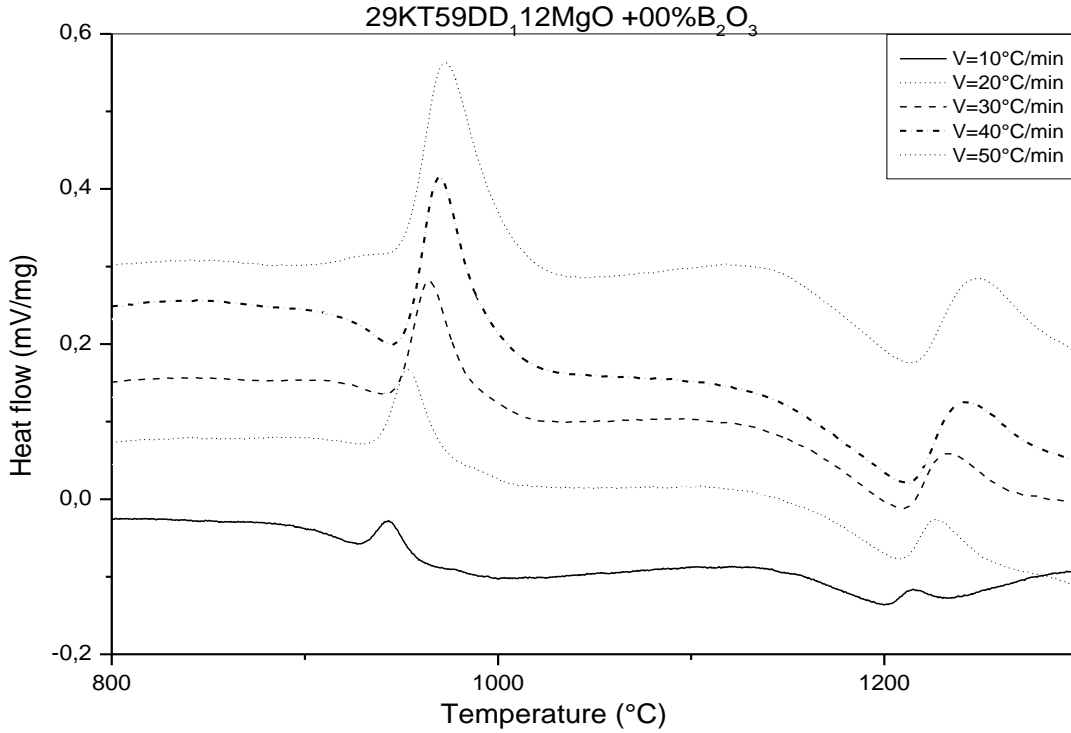
الشكل (III-10) : تغير الصلادة المجهرية بدلالة تركيز B₂O₃

4.III. الدراسة التحليلية الحرارية للكوردريت:

في هذا العنصر سنحاول حساب طاقة التنشيط اللازمة لتشكيل الكوردرت وهذا بثبوت درجة الحرارة المعالجة وذلك بالاعتماد على نتائج التحليل الحراري التفاضلي الكتلتي.

1.4.III. التحليل الحراري التفاضلي للخليط 59DD1+29KT+12MgO:

الشكل (III-11) يبين منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق المكافئ لتحضير الكوردرت بسرع مختلف 10، 20، 30، 40 و 50°C/min هذا في مجال حراري يتراوح ما بين 800°C و 1300°C لكن في دراستنا سنهتم بتشكيل الكوردرت فقط، إن ما يمكن استنتاجه من هذا المنحنى هو أن درجة حرارة تشكيل الكوردرت تتزايد من 1215°C إلى 1248°C بتزايد سرعة التسخين من 10°C/min إلى 50°C/min.



الشكل (III-11): منحني التحليل الحراري التفاضلي DTA للخليط 59DD1+29KT+12MgO

بسرعات تسخين مختلفة في مجال حراري 800°C-1300°C

يمكن حساب طاقة التنشيط بطريقة كينجر و اوزاوا بالاعتماد على معادلات التالية :

$$\ln(\Phi) = -\frac{E}{RT} + C_1 \dots \dots \dots (01)$$

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T}\right) = -1.0518\frac{E}{RT} + C_3 \dots \dots (03)$$

حيث :

E : طاقة التنشيط

R : ثابت الغازات المثالية

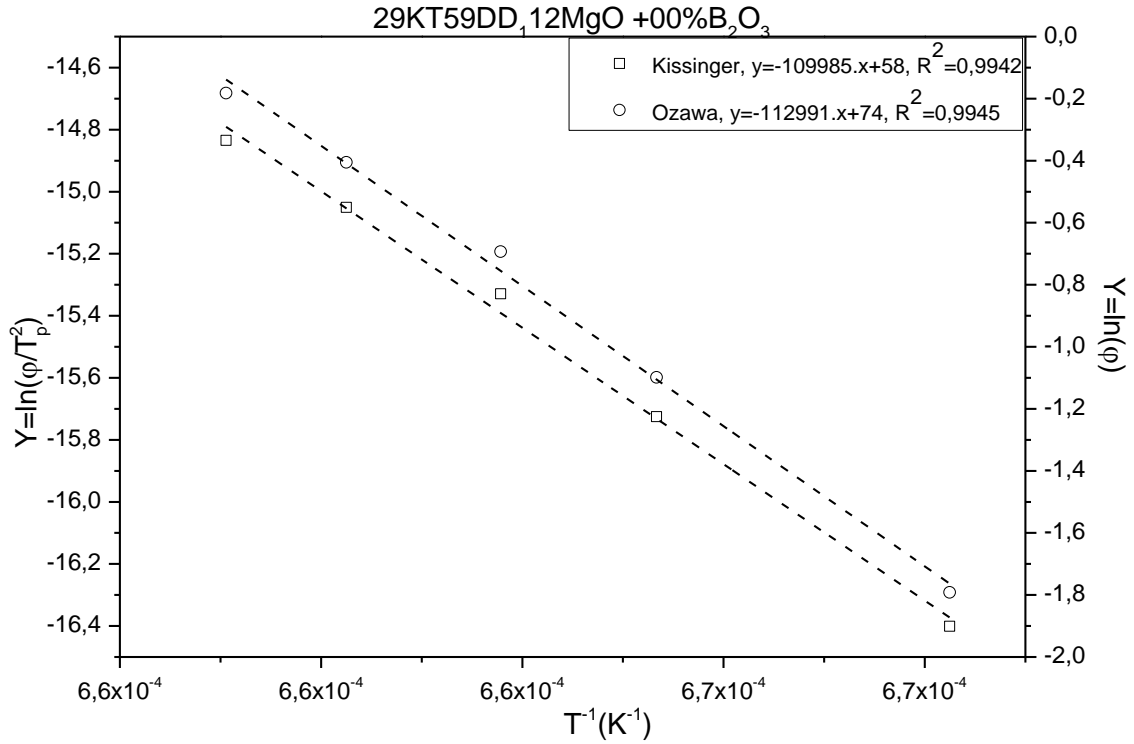
T : درجة حرارة التحول بالكلفين

C : ثابت

حيث يمثل الشكل (12-III) بيان تغيرات الدوال الخطية $Ln(\Phi)$ ، $Ln\left(\frac{\Phi}{T^2}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة

$1/T_m$ ، حيث بعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة نجد طاقة التنشيط E كما هو موضح في الجدول

(4-III):



الشكل (12-III): منحنى تغيرات الدوال $Ln(\Phi)$ و $Ln(\Phi/T^2_m)$ بدلالة $1/T_m$ لتشكل

الكوردريت باستخدام التحليل الحراري التفاضلي

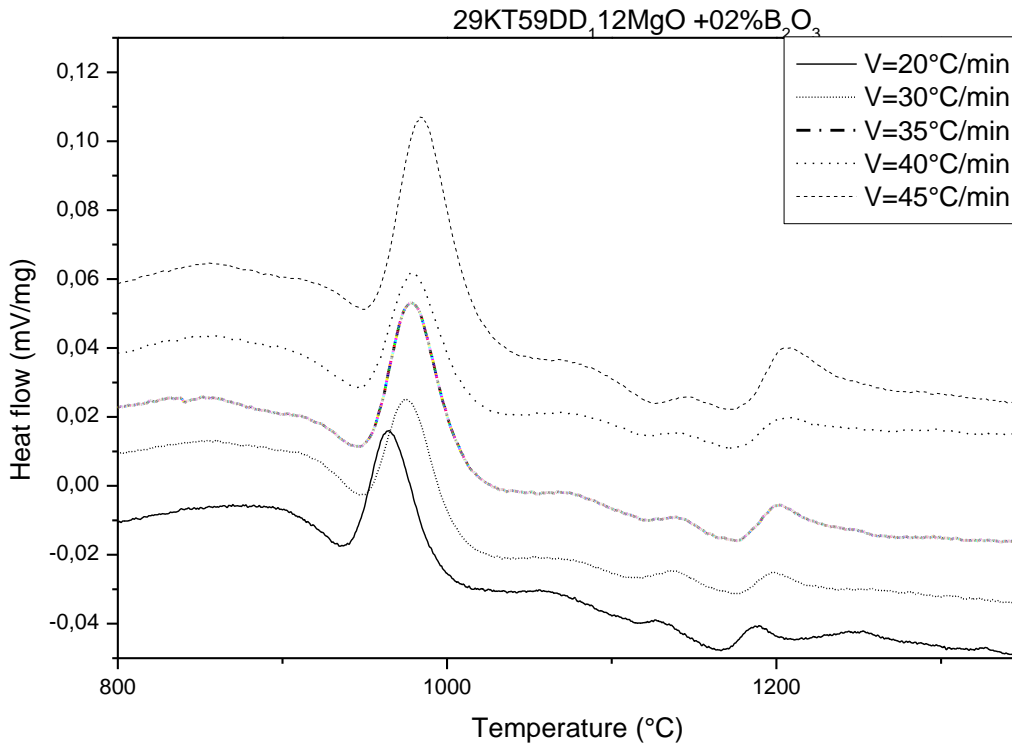
الطريقة	Kissinger كيسنجر	Ozawa اوزاوا
قيمة طاقة التنشيط E(Kj/mol)	914	894
R^2	0,9942	0,9945

الجدول (4-III): قيم طاقة التنشيط

2.4.III. التحليل الحراري التفاضلي للخليط 59DD1+29KT+12MgO المضاف اليه 2% من ثلاثي

اكسيد البورون:

الشكل (III-13) يبين منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق كاولان DD1 و كاولان تمازرت واكسيد المغنيزيوم المضاف اليه نسبة 2% من ثلاثي اكسيد البورون بسرعات مختلفة و هذا في مجال حراري يتراوح ما بين 800°C و 1300°C ولكننا سنهتم بحساب طاقة التنشيط للكورديريت فقط، إن ما يمكن استنتاجه من هذا المنحنى هو أن درجة حرارة تشكل الكورديريت تزايدت من 1187°C إلى 1205°C بتزايد سرعة التسخين من 20°C.min⁻¹ إلى 45°C.min⁻¹.



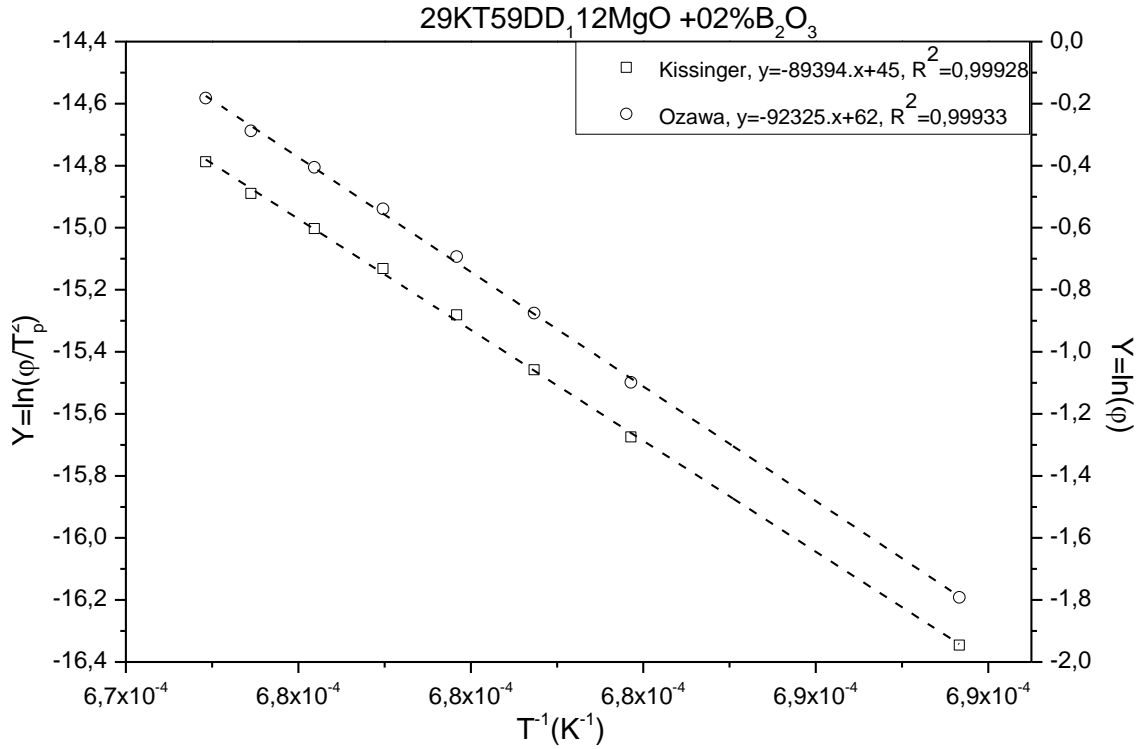
الشكل (III-13): منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA للخليط 59DD1+29KT+12MgO

2%+ B₂O₃ بسرعات تسخين مختلفة في مجال حراري 800°C-1300°C

حيث يمثل الشكل (III-14) بيان تغيرات الدوال الخطية $\ln(\Phi)$ ، بدلالة مقلوب درجة

الحرارة $1/T_m$ ، حيث بعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة نجد طاقة التنشيط E كما هو موضح في

الجدول (III-6):



الشكل (III-14): منحنى تغيرات الدوال $\ln(\Phi)$ و $\ln(\Phi/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$ لتشكل

الكوردريت باستخدام التحليل الحراري التفاضلي

الطريقة	Kissinger كينجر	Ozawa اوزاوا
قيمة طاقة التنشيط E(Kj/mol)	743	731
R^2	0,9993	0,9993

الجدول (III-5): قيم طاقة التنشيط

من نتائج حساب طاقة التنشيط يمكن ان نستنتج ما يلي:

✓ ثلاثي اكسيد البورون يعمل على تسريع ظهور الكوردريت بدليل انه ظهر في درجة 1187°C عند اضافة نسبة 2%.

✓ عند اضافة ثلاثي اكسيد البورون الى المسحوق المكافئ لتحضير الكوردريت (كاولان DD1 وكاولان تمازارت واكسيد المغنيزيوم) فان طاقة التنشيط تتناقص في كلتا الطريقتين مما يدل على ان ثلاثي اكسيد البورون يساعد على تشكل طور الكوردريت.