



الرقم.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة المسيلة
كلية العلوم
قسم الفيزياء

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة

الماستر

الميدان : علوم المادة

الشعبة : الفيزياء

التخصص : علوم المواد

من طرف

مخلف أسماء

العنوان

دراسة التحولات الطورية لمادة الكاولان DD3

المناقشة بتاريخ : 2014/06/..

أمام اللجنة المكونة من :

رئيسا	جامعة المسيلة	أ. محاضر ب	ع. والي
مقرا	جامعة المسيلة	أ. محاضر أ	ح. بلهوشات
ممتحنا	جامعة المسيلة	أ. محاضر أ	ف. سحنون
ممتحنا	جامعة المسيلة	أ. محاضر أ	م. حرايز

دفعة جوان 2014

تشكرات

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

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إنجاز هذه الرسالة، و أخص بالذكر الأستاذ **بلهوشات حسين** على إشرافه و تتبعه المستمر طيلة إنجاز هذا البحث و كذا نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه لنا طيلة مسيرة البحث، كما أشكر فيه حبه للعمل المتقاني و إخلاصه. و أتقدم بشكري الجزيل إلى الأساتذة، أعضاء لجنة المناقشة، و أشكرهم جزيل الشكر على موافقتهم المشاركة في لجنة المناقشة.

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل و إن كان هذا لا يكفي إلى الأستاذ الفاضل **سحنون فضيل** والأستاذ **حرايز مناد** على مساعدتهم المطلقة و كذا إرشاداتهم و نصائحهم القيمة والمعلومات التي لم يخلوا بها علينا في إنجاز هذا البحث. كما أود أن شكرهم على مشاركتهم في اللجنة المناقشة وكذلك اشكر الأستاذ **والي عامر** على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. كما اشكر مهندسي مخبر الأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية بجامعة المسيلة و كذلك القائمين على جهاز الأشعة السينية بجامعة سطيف على مساعدتهم وتوفيرهم كامل التسهيلات. كما أتقدم بالشكر الكبير إلى الأب والأم والى كامل العائلة إخواني وأخواتي.

كما لا يفوتني أن أشكر جميع أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة. إلى كل من سقط اسمه سهوا فشكرا شكرا جزيلا.

أسماء

إهداء

إلى عيناى اللتين أرى بهما الدنيا و روجى التى تعطينى الحياة كم
أتمنى أن تعرفى مقدار حبى لك لكنك لن تعرفى لأنه لا نهاية له
أمى الغالية.

إلى الشمس التى تنير حياتى و القمر الذى ينير ليلى أبى الغالى.
إلى الذى علمنى أن أجعل قلبى مدينة بيوتها المحبة و طرقها
التسامح و العفو وأن أصدق مع نفسى قبل أن أطلب من أحد أن
يفهمنى و أن لا أندم على شيء و أن أجعل الأمل مصباحا يرافقنى
فى كل مكان خطيبى العزيز.

إلى براءة الحياة و زهو الدنيا و سعادة البيت وبهجته الأطفال
الصغار براء يوسف نسيبة.

إلى أختى عبلة، و إخوتى قيس، هارون و عبد القادر.

إلى أختى منى و زوجها التونسى سهلى.

إلى أعز صديقاتى: صفاء، سهام، مليكة، فيروز، خولة، عبير،
هالة، نادية، وسيلة، سلوى،...الخ.

الفهرس

01.....	المقدمة
دراسة مرجعية	الفصل الأول
04.....	الباب الأول: عموميات حول المواد الخزفية
05.....	1-1- تعريف المواد الخزفية
05.....	1-2- أنواع الخزفيات
05.....	1-3- الطبيعة الكيميائية للمركبات
06.....	1-4- الخصائص العامة للخزفيات
07.....	1-4-1 الخصائص الحرارية
07.....	1-4-2- الناقلية الحرارية
07.....	1-4-3- معامل التمدد الحراري
08.....	1-4-3-أ- معامل التمدد الخطي
08.....	1-4-3-ب- معامل التمدد الحجمي
09.....	1-4-4- الخصائص الميكانيكية
10.....	1-4-5- الخصائص الكهربائية
11.....	الباب الثاني: دراسة مرجعية للمواد المستعملة
12.....	1-1- تعريف المواد الصلصالية
12.....	1-2- التركيب الكيميائي و المعدني للمواد الصلصالية الكاولينيتية
13.....	1-3- الكاولان

- 13..... تعريف 1-3-II
- 14..... الخصائص الفيزيائية و الكيميائية 2-3-II
- 14..... البنية البلورية 1-2-3-II
- 15..... الفراغات 2-2-3-II
- 16..... الخصائص الفيزيائية للكاولان 3-2-3-II
- 16..... المواد العضوية 4-2-3-II
- 16..... الخصائص الكيميائية 5-2-3-II
- 17..... تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية 6-2-3-II
- 18..... طبيعة التحولات الملاحظة عند درجة الحرارة 980°C 7-2-3-II
- 20..... الميليت الاولي و الثانوي 8-2-3-II
- 20..... الميليت 4-II
- 20..... تعريف 1-4-II
- 21..... الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للميليت 2-4-II
- 21..... البنية البلورية 1-2-4-II
- 21..... خصائص الميليت الفيزيائية 2-2-4-II
- 22..... خصائص الميليت الكيميائية 3-2-4-II
- 22..... بعض طرق تحضير الميليت 3-4-II
- 22..... تحضير الميليت انطلاقا من مكوناته الأساسية $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 1-3-4-II
- 22..... تحضير الميليت انطلاقا من الكاولينيت 2-3-4-II

- الباب الثالث: حساب طاقات التنشيط.....24
- III-1- طرق حساب طاقة التنشيط.....25
- III-1-1- ثبوت درجة حرارة المعالجة.....25
- III-1-2- عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة.....26
- III-1-3- التحليل الحراري التفاضلي.....26
- III-1-4- التحليل الحراري الكتلي (ATG).....28
- III-1-5- التمدد الطولي الحراري.....28

الفصل الثاني طرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

- II- المواد الأولية المستعملة.....31
- II-1- الكاولان.....31
- II-2- الطرق المتبعة في التحضير.....31
- II-2-1- السحق.....31
- II-2-2- تسخين العينات.....32
- II-3- أهم الأجهزة المستعملة.....32
- II-3-1- الساحق الآلي.....32
- II-3-2- الفرن.....32
- II-4- جهاز حيود الأشعة السينية.....33
- II-5- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء.....33
- مخطط موجز عن عمليات التحضير.....34

36.....	III- المواد الأولية المستعملة.
36.....	III-1- تحضير و تحليل مادة الكاولان.
36.....	III-1-1- التحليل الكيميائي.
37.....	III-1-2- التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية.
37.....	III-2- دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.
42.....	III-3- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء.
45.....	III-4- طرق حساب طاقة التنشيط.
49.....	الخاتمة.
50.....	المراجع.

المقدمة

الخزفيات من أقدم المواد التي استعملها الإنسان لتلبية متطلباته، لأن الخزفيات الطبيعية من المكونات الأساسية للقشرة الأرضية.

تعتبر الكاولان المادة الأولية المستعملة في أولى الخزفيات الأصبغانية، والتي تستعمل في مجال واسع في الصناعة. من بين استعمالاتها صناعة بعض المحركات ذات الإحتراق الداخلي، صناعة الطوب الحراري، الاسمنت، الزجاج، و حاليا تستعمل في بعض مجالات الأدوية الصيدلانية كمادة معالجة للقرحة المعدية.

تعتبر الخزفيات من المواد الأساسية والضرورية في نفس الوقت في مجال الصناعة، سواء على المستوى الدولي، فهي عادة ما تستعمل كطوب في أفران تصفية المعادن أو تشكيلها كأفران تصفية الحديد و النحاس و البلاتين... الخ، و على المستوى المحلي فالجزائر كانت و ما زالت من بين الدول التي تحاول مواكبة دول العالم في مجال التصنيع. و نظرا للتنامي المستمر لعدد المصانع الخاصة بالتعدين في الجزائر عامة وفي مدينة المسيلة خاصة، حيث تتواجد الوحدة الخاصة بتسويق الألومنيوم بعد معالجته، و هي تحتوي على فرن إعادة الصهر و فرن للتجانس. لذا فمن الأهمية بمكان أن يكون بحثنا منصبا على إحدى المواد الحرارية المحضرة انطلاقا من الكاولان و هو الميليت، نظرا لما يمتاز به من خصائص فيزيائية و ميكانيكية عالية.

يعتبر الميليت من الخزفيات التي تعتمد خواصها على البنية الإلكترونية (طبيعة الذرات و الروابط) و البنية البلورية (أطوار البلورات، الطور عديم الشكل، تواجد عيوب الشبكة البلورية). و من خلال رؤيتنا إلى مكوناته الكيميائية و بنيته فإن الميليت هو من المواد الصلبة ذات التحضير غير العضوي و غير المعدني، و يتشكل من مجموعة من الحبيبات المتينة، نتيجة لمعالجة حرارية مناسبة. يندرج بحثنا في دراسة عينات مخبرية من الكاولان للحصول على الميليت.

في الفصل الأول تناولنا دراسة عامة حول المواد الخزفية عموما وأهم خصائصها، و قد اهتمت دراستنا على أهم الخصائص الحساسة التي تجعل منها مواد جيدة الاستعمال في درجات الحرارة العالية. ثم تطرقنا لطرق حساب طاقة التنشيط.

أما في الفصل الثاني فتناولنا ماهية المواد الأولية المستعملة في بحثنا، و عرضنا مختلف الطرق المتبعة في عملية التحضير و كذا طرق التحليل و الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.

في الفصل الثالث تناولنا النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها فقمنا بتحليل المواد الأولية ثم انتقلنا لتحضير الميليت، بعدها انتقلنا لدراسة النواتج المتحصل عليها بالأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء. وفي الأخير قمنا بحساب طاقة التنشيط بالاعتماد على نتائج انعراج الأشعة السينية و ذلك باستعمال طريقة جونسون-ميهل - أفرمي (JMA).

الفصل الأول

مدخل

تناولنا في هذا الفصل طبيعة المواد الخزفية عموما و أهم خصائصها و قد اهتمت دراستنا على أهم الخصائص الحساسة التي تجعل منها مواد جيدة الاستعمال في درجات الحرارة العالية. ثم تطرقنا إلى طرق حساب طاقة التنشيط.

الباب الأول : عموميات حول المواد الخزفية

I-1- تعريف المواد الخزفية:

إن أصل كلمة الخزف يوناني، و هو يعني الفخار. و يعرف تقليديا على أنه أحد فنون الصناعة، و يتركز أساسا على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عجينة سهلة التشكيل تصبح صلبة بعد معالجتها حراريا، و حديثا يعرف على أنه مواد غير عضوية و غير معدنية يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية. هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء كانت مصنعة أو نصف مصنعة مثل الزجاج و الإسمنت و الجبس ... الخ. لذلك تتميز الخزفيات بطريقة تحضيرها التي تتم عبر المراحل التالية [1-4]:

1- سحق المواد الأولية و مجانستها.

2- التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلا معينا).

3- التكثيف عن طريق المعالجة الحرارية.

إن تكنولوجيا الصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حراريا، و هي أهم ميزة تميزها عن باقي الصناعات الأخرى.

I-2- أنواع الخزفيات:

تقسم الخزفيات من الناحية الصناعية إلى قسمين أساسيين:

❖ **خزفيات تقليدية:** هي مواد متواجدة في الطبيعة بشكل وافر تكون عادة عبارة عن مركبات سليكاتية أو ألومينوسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية [2-4] يتم استخراجها بسهولة عموما منها الصلصالية و الزجاجية.

❖ **خزفيات تقنية:** تكون أساسا عبارة عن مركبات لاسليكاتية عالية النقاوة. تحضر انطلاقا من مواد أولية مرت على معالجات كيميائية و حرارية، أغلب هذه المركبات عبارة عن مركبات ثنائية (Al₂O₃، TiO₂، Si C، ...) أو تركيب لعدة مركبات ثنائية و ثلاثية مثل الكوردريت (2MgO₂.Al₂O₃.5SiO₂) و الميليت (3Al₂O₃.2SiO₂)... الخ.

I-3- الطبيعة الكيميائية للمركبات:

إن التركيبية البنوية للخزفيات متعددة فمنها البسيط و الذي يحتوي على طور واحد صلب (بلوري أو غير بلوري)، و منها المعقد المبني على شكل مركب مكون من ترابط لعدة أطوار، لكن يمكن أن يؤدي التفاعل غير التام لهذه الأطوار عند درجات الحرارة العالية إلى انفصالها عند التبريد [1].

و تتشكل الخزفيات غالبا من مواد منجمية، أي أجسام صلبة ذات بنية بلورية، و ذات مركبات لا معدنية و لا عضوية [1]. أما من وجهة النظر الكيميائية فإن الخزفيات لا يمكنها أن تتكون إلا من عناصر من أشباه المعادن و تركيباتها، أو من تركيبات لوحد أو أكثر من أشباه المعادن مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، و بالتالي فإن الروابط الكيميائية بين هذه الذرات لن تكون إلا ذات طبيعة أيونية أو تكافئية أو أيونية تكافئية [2] كما هو موضح في (الجدول I -1).

(الجدول I -1): أهم التركيبات بين أشباه المعادن و المعادن المكونة للخزفيات [2-4].

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
<ul style="list-style-type: none"> • الكاربون (الغرافيت) • كربيد البور (B₄C) • نتريد الألومنيوم (AlN) • تركيب أكاسيد مثل السبينال MgO.Al₂O₃ • فليورباتيت · Ca₅(PO₄)₃F • مركب السليكات · Al₂O₃ · 4SiO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • شبه معدن حر • مركب أشباه المعادن • مركب لشبه معدن و معدن • مركب لشبه معدن و مجموعة معادن • مركب مجموعة أشباه معادن و معدن • مركب مجموعة أشباه معادن و مجموعة معادن

I-4- الخصائص العامة للخزفيات:

تمتاز المواد الخزفية بنوعين من الروابط الكيميائية، أيونية و أخرى تكافئية أو تكون ذات طبيعة مشتركة و هي روابط قوية مسؤولة عن تماسك المادة، و تلعب دورا أساسيا في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الخزفية [3]. تعرف المواد الخزفية التي تكون فيها الرابطة التكافئية هي السائدة بالفرق في الكهروسلبية الضعيف بين مكوناتها، و يمثل (الجدول I -2) نسبة الرابطة الأيونية و التكافئية و الفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات [3].

(الجدول I -2): نسبة الرابطة الأيونية و التكافئية و الفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات [3].

المركب	LiF	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	AlN	Si ₃ N ₄	SiC
النسبة الأيونية	0,89	0,73	0,73	0,72	0,63	0,61	0,64	0,3
النسبة التكافئية	0,11	0,27	0,27	0,28	0,37	0,39	0,36	0,70
الفرق في الكهروسلبية	3	2,13	2,11	1,83	1,54	1,43	1,14	0,65

I-4-1- الخصائص الحرارية:

إن أهم الخصائص الحرارية في المواد الخزفية هي الناقلية الحرارية الضعيفة، و معامل التمدد الحراري الضعيف و كذلك درجة حرارة الانصهار العالية [4]، و معظمها عازلة حرارياً، و هذا يعود إلى طبيعة الرابطة القوية سواء أكانت أيونية أو تكافئية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السيليس و الزركونا.

تمتلك المواد الخزفية درجات حرارة انصهار عالية كما موضح في (الجدول I-3) مثل السيليس و الكورديريت و الخزفيات من النوع ($LiO_3 - Al_2O_3 - SiO_2$) و يرجع هذا بالأساس إلى قوة الرابطة الكيميائية المشكلة لها.

(الجدول I-3) : درجة حرارة انصهار بعض المواد الخزفية [5].

المركب	Al_2O_3	T_2MgO	CaO	TiO	SiO_2
درجة الانصهار (C°)	2070	2640	2625	2950	1700

I-4-2- الناقلية الحرارية:

إن الناقلية الحرارية للمواد هي خاصية نقل التدفق الحراري في وحدة السطح [2]. و تتعلق بالتركيب الكيميائي للمادة و بنيتها البلورية و درجة الحرارة، كما تتأثر أيضاً بالحجم الحبيبي و تركيز الفراغات و توزيعها في المادة. إن المواد التي تمتلك ناقلية حرارية عالية هي المركبة من عناصر بسيطة أو عناصر ذات كتل ذرية متقاربة، فالماس و الغرافيت من أحسن الخزفيات ناقلة للحرارة، كما أن المواد BeO, SiC و B_4C ذات العناصر المتقاربة في كتلتها الذرية تعتبر نواقل جيدة للحرارة [2]، و الميليت يملك ناقلية ضعيفة و لا تتعلق بتغير درجة الحرارة حتى $800^{\circ}C$.

I-4-3- معامل التمدد الحراري:

تمتلك المواد الخزفية معامل تمدد حراري مرتبط مباشرة بنوع الرابطة الكيميائية و البنية البلورية. يكون معامل التمدد الحراري خطي كبير في معظم الأكاسيد التي لها نسبة عالية من الرابطة الكيميائية الأيونية و التي لها بنية مترابطة مثل Al_2O_3 و ZrO_2 .

أما بالنسبة لمواد ذات معامل التمدد الحراري الضعيف فهي التي تحتوي على نسبة عالية من الروابط التكافئية. يبين (الجدول I-4) قيم معامل التمدد الطولي لبعض المواد الخزفية.

(الجدول I-4): معامل التمدد الحراري لبعض البلورات الخزفية (10^{-6}) [4-6].

البلورة	عمودي على المحور C	في اتجاه المحور C
Al_2O_3	8.3	9
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (الميليت)	4.5	5.7
TiO_2	6.8	8.3
$Zr SiO_4$	3.7	6.2
$CaCO_3$	6	25
SiO_2 (الكوارتز)	14	9
C (الغرافيت)	1	27

عند تسخين المواد الخزفية المشكّلة من عدة أطوار بلورية أو زجاجية إلى درجات حرارة عالية فإن معاملات التمدد الحراري تكون مختلفة، بالإضافة إلى ذلك فإن اختلاف قيم هذه المعاملات حسب المحاور البلورية يؤدي إلى تقلص الحبيبات بصورة مختلفة أثناء التبريد مما يؤدي إلى ظهور تشققات و هو ما ينعكس سلباً على مقاومتها للإجهاد الحراري [6].

I-4-3-أ- معامل التمدد الخطي (α):

هو التغير النسبي لطول العينة بدلالة الفرق في درجة الحرارة و يعطى رياضياً بالعلاقة: $\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T}$

✓ ΔL : التغير في الطول.

✓ ΔT : الفرق في درجة الحرارة.

✓ L_0 : الطول الأصلي للعينة.

I-4-3-ب- معامل التمدد الحجمي (γ):

هو التغير النسبي لحجم العينة بالنسبة لدرجة الحرارة و يعطى رياضياً بالعلاقة:

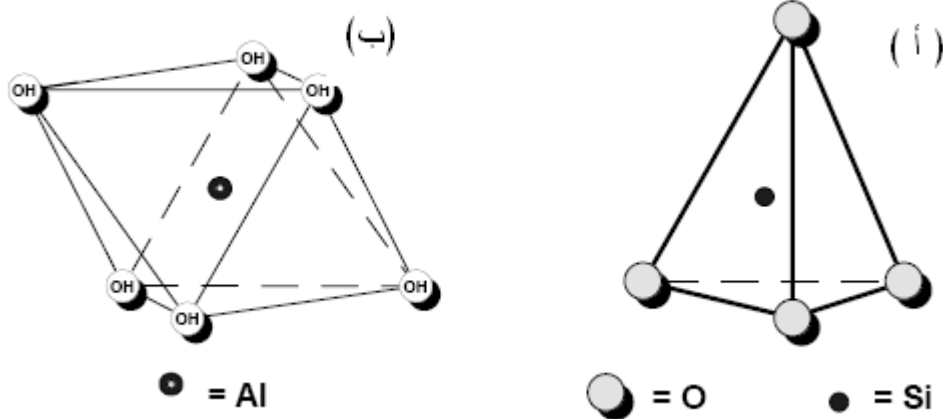
✓ ΔV : التغير في الحجم.

✓ ΔT : الفرق في درجة الحرارة.

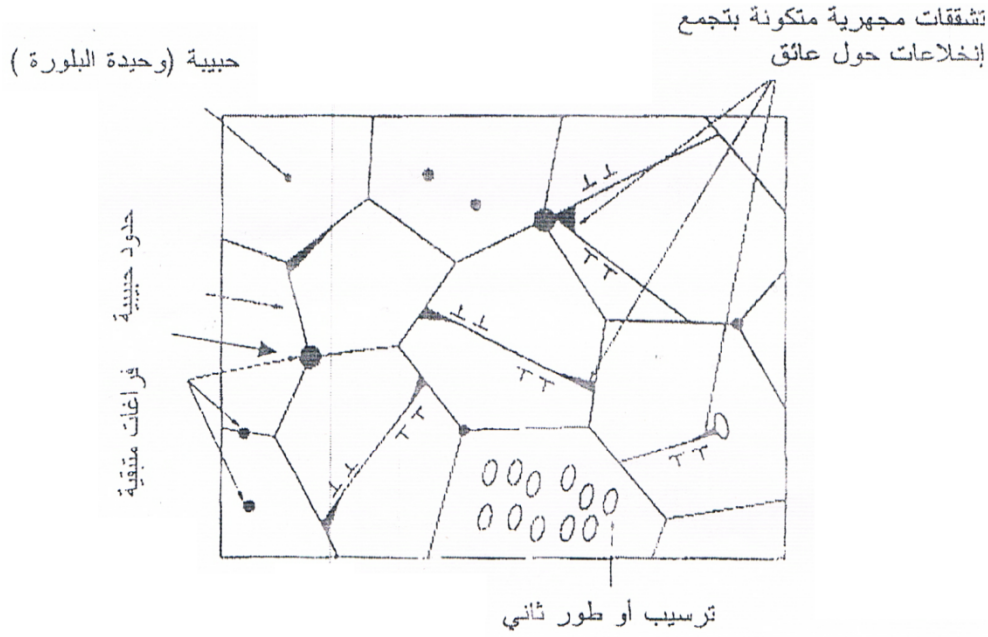
✓ V_0 : الحجم الأصلي للعينة.

I-4-4- الخصائص الميكانيكية:

إن الخصائص الميكانيكية للمواد الخزفية مهمة جدا في تحديد مجال استعمالها، حيث نرى أن معظم الخزفيات هشة و مقاومة التشوه فيها عالية مقارنة بالمعادن و يعود ذلك إلى قوة الرابطة التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض، فهي مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها). و تمتاز كذلك بالصلادة العالية، فمثلا في الكريبيدات قد تصل إلى 25GPa و في الماس 90GPa، لكن معظم الخزفيات هشة و هي خاصة ذاتية في الخزفيات البلورية و غير البلورية، و لها علاقة مباشرة بنوع الرابطة (أيونية أو تكافئية) و كذلك بالبنية البلورية غير المترابطة مما ينتج نقص في عدد الانخلاعات مما يؤدي إلى هشاشة هذه الخزفيات [3]، كما هو موضح في (الشكل I-1).



(الشكل I-1): البنية الرباعية (أ) و الثمانية (ب).



(الشكل I-1): البنية المجهرية في الخزفيات [3].

I-4-5- الخصائص الكهربائية:

للمواد الخزفية تطبيقات واسعة في مجال الإلكترونيات و الكهربائية، فهي تستعمل كعوازل و مكثفات كهربائية، نظرا للخصائص العزلية التي تتميز بها [1-4]، و تعتبر المواد البلاستيكية و العضوية عند استعمالها كمكثفات أو عوازل كهربائية أحسن من المواد الخزفية و ذلك لسهولة إنتاجها، لكن إيجابيات المواد الخزفية تتمثل في خصائصها الكهربائية العالية و غياب التشوه تحت قوى الإجهاد و عند درجات الحرارة المنخفضة، و المقاومة العالية لتغيرات المحيط عند درجات الحرارة العالية أين تتبخر المواد البلاستيكية، فدرجة حرارة استعمال المواد البلاستيكية من 80 إلى 250°C أما الخزفيات فمن 1500 إلى 1700°C [6].

تتعلق خصائص الخزفيات بصفة عامة بالشوائب الموجودة بها و مدى تجانس بنيتها المجهرية و الفراغات المحتواة فيها، و يعطي (الجدول I-5) قيم العزل لبعض المواد الخزفية.

(الجدول I-5): ثابت العزل لبعض المواد الخزفية (عند التردد 10^4 KHZ) [4].

المركب	NaCl	LiF	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	الميليت	الكورديريت	البورسلان
ثابت العزل	5.9	9.0	9.6	10.6-8.6	8.8	17-15	5.4-4.5	6-0

الباب الثاني:
دراسة مرجعية للمواد
المستعملة

II-1- تعريف المواد الصلصالية:

المواد الصلصالية هي مركبات تتكون من سيليكات الألومين و تكون في أغلب الأحيان مميهة، أغلب المواد الصلصالية تنتسب إلى مجموعة سيليكات - الألومينات الورقية و هي منظمة في طبقات مستوية لا نهائية مكونة وحدات بلورية رباعية وثمانية مربوطة مع بعضها البعض بواسطة الرؤوس. هذا النوع من البنى يمثل أكبر نسبة نظرا لجمعه خصائص فيزيائية و كيميائية أكثر خصوصية. إن البنى ذات قاعدة السيليكات الورقية مثلها مثل جميع السيليكات التي لها الأيون SiO_4^{-4} ، أي أن السيليسيوم تحيط به أربع ذرات من الأوكسجين (مكونا رباعي وجوه). أيون الألومنيوم Al^{+3} من الممكن أن يكون رباعي وجوه، و يلعب أيضا نفس دور أيون SiO_4^{-4} لكن في أغلب الأحيان يكون موجودا في مركز الثماني أي تحيط به ست ذرات من الأوكسجين مشكلة ثماني وجوه. و هذه ممكنة جدا بسبب أن النسبة القطرية الأيونية للألومنيوم بالنسبة للأوكسجين $(r_{Al}^{+3} / r_{O}^{-2})$ تساوي إلى 0.430، و هذه القيمة قريبة من القيمة 0.414 و هي النسبة الحدودية بين مجال التناسق الرباعي و التناسق الثماني. إذا من الممكن تبعا للترتيب الرباعي SiO_4^{-4} (واحتماليا AlO_4^{-5}) أن نمثل جذر السيليكا بواسطة هذا الرمز $(Si_{m-x}Al_xO_n)^{-(2n+x-4m)}$.

الصلصاليات هي ترابط لعناصر، غالبا ما تكون ضعيفة التبلور و مميهة، وذات شكل شرائحي أو ليفي، و هي تمثل خلائط معقدة. المواد الصلصالية تتكون بواسطة تعبئة الشرائح و التي تكون بنفسها الطبقات، و البعد الأساسي (d) يختلف من نوع إلى آخر حسب (الجدول II-1):

(الجدول II -1): البعد بين الشرائح التي تكون المواد الصلصالية.

النوع	الصيغة الكيميائية	D (A°)
الكاولينيت		7.1
الهالوزايت		10.1
البيروفيليت		من 9.2 إلى 9.3
الكلوريت	A	14.2

II-2- التركيب الكيميائي و المعدني للمواد الصلصالية الكاولينيتية:

إن المواد الصلصالية الكاولينيتية من أكثر المجموعات أهمية نظرا لما تحتويه على خصائص ملائمة و مرافقة لتحضير المواد الخزفية. و المواد الكاولينيتية تشمل أساسا مادة الكاولينيت و التي غالبا ما تكون مجمعة مع بعض المواد الأخرى. إن وجود الكوارتز مرتبطا بها و بتنظيم محكم و مرتب يبين أنه

ناتج عن طريقة تكوين جيولوجية لهاته المواد الصلصالية، كما تحتوي هذه المواد على بعض الشوائب على شكل أكاسيد.

إن ترتيب المواد الكاولينية يكون حسب الكمية الوزنية لأكسيد الألومنيوم Al_2O_3 في المادة المكلسنة، فالمواد ذات نسب قليلة من الألومين ($Al_2O_3 < 30\%wt$) تكون عموماً مستعملة استعمالاً عادياً كأجر البناء و الخزفيات الصحية، أما المواد الغنية بالألومين ($Al_2O_3 < 40\%wt$) فتستعمل في المواد الحرارية كالطوب المستعمل في تبييض الأفران ذات درجات الحرارة العالية (مصانع الإسمنت و كذا أفران تصفية الحديد...).

II-3- الكاولان:

II-3-1- تعريف:

الكاولان اسم اشتق اسم مدينة صينية، أين تم استخراج هذه المادة لأول مرة، و تعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البورسلان.

الكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال أو غضار في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض (DD1 و DD2)، و في بعض الأحيان تكون رمادية اللون (DD3)، و ذلك بسبب تواجد الشوائب و المواد العضوية بها، كما أنها سهلة التفتت (هشة) [7-8].

صيغتها الكيميائية هي: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و وزنها المولي: $258g/mol$. كتلتها الحجمية النظرية: $\rho = 2.6g/cm^2$. يطلق اسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من مادة الكاولان والفخار، صيغتها الكيميائية هي: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. و هذا يوافق النسب التالية: 39.5% وزناً من Al_2O_3 و 46.6% من SiO_2 و 13.9% من H_2O ، و الكاولان ذات النوع الجيد تحتوي على 48.5% وزناً من Al_2O_3 و هذا ما يوافق الحد الأعظمي و لكن هذه النسبة نادرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان، توجد شوائب في المادة. تكون الكاولينيت في الكاولان على شكل بلورات لها أقطار بين 0.1 و $10\mu m$ وسمك محصور بين 400 و $1200A^\circ$ ، و يبدو البلور أحادي الميل على شكل صفائح سداسية تكون مرصوفة فوق بعضها البعض. بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للكاولان SiO_2, H_2O و Al_2O_3 فهناك نسب معينة من الشوائب، و هي في العموم عبارة عن أكاسيد من K_2O و SiO_2, H_2O ، MnO ، CaO كما توجد بها مواد عضوية و التي تزول بتسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة (الجدول II-2). يمكن أن تكون هذه الشوائب موزعة بانتظام على المادة الأم، كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية، و الكاولان تعتبر من الأنواع التي لها أهمية

كبيرة بالنسبة للحراريات و تعتبر عنصرا أساسيا لأكثر الفخاريات المستعملة في الصناعات الخزفية.

<i>P.F</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	نسبة الأكسيد
13.5	00.1	00.05	00.1	00.2	01.4	00.40	38.5	45.7	كاولان جورجيا. [9]
11.1	00.2	00.2	00.1	00.1	01.5	02.50	31.0	53.3	كاولينيت سارد. [6]
12.16	0.04	00.7	01.01	02.22	02.2	00.96	33.93	47.07	كاولان مصر. [31]
13.42	0.86	00.05	_	0.28	_	00.58	35.02	45.56	كاولان البرازيل. [32]
13.0	0.46	00.13	0.05	0.31	0.02	00.25	37.00	48.4	كاولان كوبل. [27]
12.52	01.5	00.1	00.2	00.2	0.05	00.70	38.1	46.8	الكاولان الصين. [31]
_	0.01	_	_	0.14	00.06	0.051	38.18	45.62	كاولان الجزائر. [32]

(الجدول II -2): التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان المتواجدة في عدة مناطق من العالم.

و الكاولان تتوفر بكثرة في جميع أنحاء العالم، فإذا تأملنا التركيبة الكيميائية نلاحظ أن العناصر المشكلة لها هي: الأوكسجين و الألومنيوم و السيليسيوم و المعروف عن هذه العناصر أنها تشكل أربعة أخماس من القشرة الأرضية تقريبا، لهذا فإن مادة الكاولان منتشرة بكثرة.

II-3-2- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:

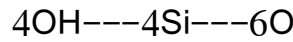
II-3-2-1- البنية البلورية:

إن التحليل بواسطة الأشعة السينية للكاولان النقية يدل على وجود ترتيب ذري لمدى طويل و بنية بلورية محددة، و منه يمكننا أن نلاحظ بأن التوزيع غير متجانس في الأبعاد الثلاثة. و الكاولان عبارة عن طبقات من شبكة بلورية أين تتماسك طبقاتها مع بعضها البعض بقوى تجاذب كبيرة مثل قوى فاندرفالس،

و الأشكال الناتجة للبلورات هي في غالبيتها صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة، و الكاولان تملك بنية بلورية ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي: $a=5.119\text{\AA}$, $b=8.932\text{\AA}$, $c=7.391\text{\AA}$

$$\alpha=91.6^\circ, \beta=104.8^\circ, \gamma=89.9^\circ$$

إن وجود الشوائب في المادة الأولية يسبب تحولات في رتب البنى البلورية و التركيبية من عينة إلى أخرى، لهذا نجد في بعض الأنواع التي تنتمي إلى عائلة الكاولينيت نمطين رباعية و ثمانية. رباعية تحصر في غالبية السيليكات و هي مكونة من رباعي سيليكون-أوكسجين و في مركز الرباعي توجد ذرة سيليكون (Si^{+4}) (الشكل II-1) و في كل رأس توجد ذرة أوكسجين (O^{-2}) و نتيجة لوجود أربع ذرات أوكسجين توجد هناك زيادة في التكافؤ السلبي الذي يشترك في الرابطة. أما في الخزفيات فتكون الرباعيات (SiO_4) مرتبة على شكل طبقات رباعية تكون فيها المراكز موزعة على رؤوس السداسي. إن التركيبية المتوسطة للرقاقة و التي تتشكل بتجاور السداسيات هي $[(Si_2O_5)^{-2}]$. وإذا افترضنا أن هذين التكافؤين السالبيين يكونان مشبعين ب (H^+) فإن الطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محددة يكون بالشكل التالي:



أما الثمانية فتنتج عن الألومين المميه $Al_2(OH)_4$ فكل أيون Al^{+3} يكون متموضع في مركز الثماني. إن الطبقات الثمانية تكون مشكلة ثمانيات مرتبة على الوجه، مراكزها مقسمة إلى رؤوس الشبكة المستوية، و رقاقة الألومين المميه تتكون من طبقة مركزية ثمانية لأيون Al^{+3} و طبقتين لأيون $(OH)^{-}$ متموضعة تناظريا، و بالتالي فالطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محددة يكون على الشكل التالي:



II-3-2-2- الفراغات:

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 و نسبة الفراغات بها تختلف باختلاف مناطق تواجدها و هي لا تفوق 22% ولا تقل عن 2% من الحجم الكلي [10].

II-3-2-3- الخواص الفيزيائية للكاولان:

تمتاز الكاولان بخواص ميكانيكية و حرارية و كهربائية عالية نوعا ما و هي مدونة في (الجدول II-3) .

(الجدول II -3): بعض خواص الكاولان[6].

الخاصية	القيمة
مقاومة الشد (Mpa)	من 50 إلى 210
مقاومة التحمل أو الضغط (Mpa)	من 1050 إلى 4220
مقاومتها للثني (Mpa)	من 250 إلى 420
الصلادة (Gpa)	من 2 إلى 2.5
معامل تمددها الحراري (700°C-20°C)	من 5 إلى $7 \cdot 10^{-6}$ (1/°C)
ناقليتها الحرارية (cal /cm.s .°c)	من 0.004 إلى 0.005
كثافتها الحجمية (g /cm ³)	من 2.6 إلى 2.63

II-4-2-3- المواد العضوية:

إن الفخاريات عامة و الكاولان خاصة تحتوي على نسب هامة جدا من المواد العضوية على شكل لينيت و الذي هو فحم بني داكن أو رمادي، و تختفي المواد العضوية أثناء التسخين و احتراقها بسبب نقصان في الكتلة و وجودها على شكل تجمعات تقودنا إلى خواص هامة مثل القابلية للشد و الطرق و كذا اللدونة، و بالمقابل نستطيع إحداث فراغات داخل العجينة الفخارية إذا لم تحترق كلية قبل التحول إلى طور لابلوري في درجات حرارة منخفضة. و تكون الفخاريات في الحالة الطبيعية ملونة باللون الأبيض، و رمادية لتواجد المواد العضوية و الشوائب بها.

II-5-2-3- الخواص الكيميائية:

الكاولان مركب غير نشيط كيميائيا، لهذا فإن استعمالاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية، و من أهم خواصها تفككها بارتفاع درجات الحرارة لتعطي الميليت و أكسيد السيليكون بشكل حر وفق المعادلة الكيميائية التالية:

و الكاولان لا تؤثر عليها الأحماض كافة ما عدا حمض الفلور حيث يتفاعل هذا الأخير مع SiO_2 الحر وفق المعادلة الكيميائية التالية:

كما يؤثر الكلور على أكسيد السيليكون في درجات الحرارة العالية و هذا بوجود الكربون كفاعل مساعد، حيث يتم التفاعل حسب المعادلة الكيميائية التالية:

II-3-2-6- تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية:

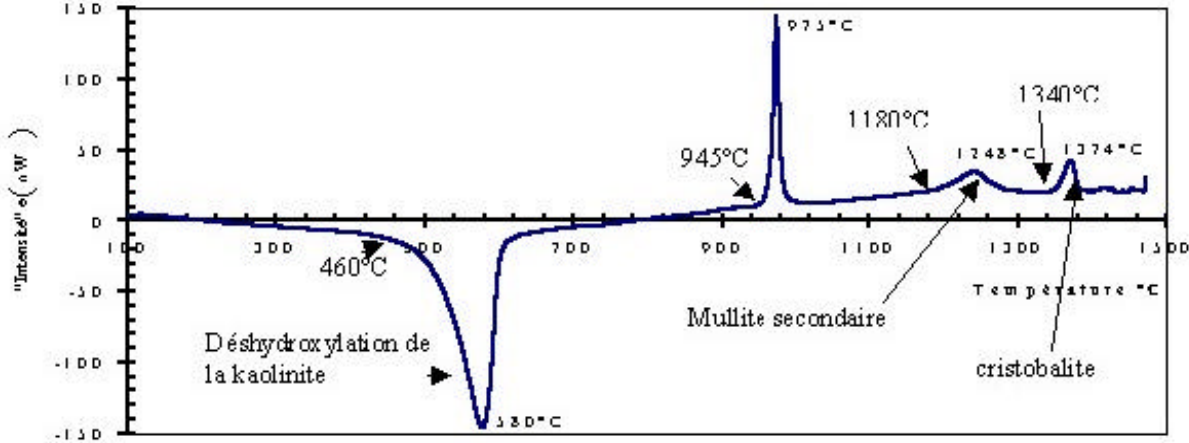
لقد بينت دراسات عديدة الاهتمام الأكبر بتغيرات البنية لمادة الكاولان و هذا أثناء تسخينها في درجات حرارة مختلفة [11]، حيث نرى أن الكاولان تتبلور بخروج ماء الرطوبة أو الماء الممتص بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجة الحرارة 100 و 110°C، و تؤدي هذه العملية إلى إقتراب الحبيبات من بعضها البعض و حدوث ظاهرة الانكماش، لكن يحدث هذا بدون تغير في الشبكة البلورية، و ابتداء من 500°C تقريبا ينتج ثاني تفاعل ماص للحرارة، و الذي ينتج عن تحول الكاولينيت إلى طور آخر يدعى الميتاكاولينيت و الذي سببه خروج الماء الداخل في التكوين، تبعاً لآلية الإنتشار [12]، و هذا التحول يوصف كيميائياً بمعادلة التفاعل التالية [13]:

$$\Delta E = 145KJ/mol \text{ : حيث أن}$$

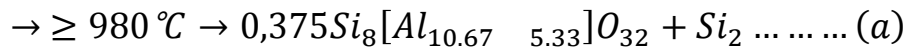
إن التفاعل الماص للحرارة يظهر بالقرب من درجة الحرارة المحصورة بين 500°C و 550°C، تحت ضغط جوي عادي لكن هذا يتعلق بمعدل سرعة التسخين و ضغط تبخر الماء [14]، كما لاحظ أحد الباحثين [15] أثناء دراسته للكاولان بواسطة التحليل الحراري (الشكل II-1) وجود تفاعل ماص للحرارة عند الدرجة 580°C و ذلك بسرعة تسخين ثابتة مقدارها 10°C لكل دقيقة.

إن خروج ماء التكوين يحدث انكماشاً سريعاً، مع تغيرات معتبرة في الشبكة البلورية و تحول الكاولان إلى الميتاكاولينيت يستدل عليه باختفاء كل انعكاسات الأشعة السينية لمادة الكاولان، لكن تبقى هذه الانعكاسات في بعض المحاليل المرتبة. و في درجة الحرارة بين 950°C و 980°C يحدث انتشار للحرارة بسبب تحولات مفاجئة للبنية بدون أي ضياع للكتلة، و هناك تفسيرات عدة طرحت من باحثين تفسر هذا الفعل الناشر للحرارة [16-17] كما نلاحظ أيضاً ظهور نبض ضعيف ناشر للحرارة

بين درجتى 1200 و 1250°C هو عبارة عن طور الميليت و الذي يدعى الميليت الأولي، أما تكوين الكريستوباليت فهو المسؤول عن النبض الناشر للحرارة عند درجة الحرارة القريبة من 1350°C.



الشكل (II-1): منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان [15].



طور سبينال سيليس لابلوري

طور سبينال سيليس لابلوري

ميليت سيليس لابلوري

حيث أن: □ = فراغ، أما (a) و (b) فهما نوعان من طوري سبينال.

II-3-2-7. طبيعة التحولات الملاحظة في درجة الحرارة 980°C:

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

- تكوين طور ذو بنية سبينال (Al,Si) أو تنوي الميليت الأولي [18-19].
- تكوين (γ -Al₂O₃) بين درجة الحرارة 950 و 1000°C الأكثر استقراراً أو الذي يكون ضرورياً للتحويل إلى ميليت [9-20].
- استخلاص السيليس اللابلوري [21].

كما لاحظ روي و فريقه [22] في سنة 1955 باستعمال المجهر الالكتروني النافذ تحطم جسيمات الميتاكاولينيت إلى جسيمات أصغر لها شكل بنيوي جديد عرفت هذه البنية على أنها (γ -Al₂O₃) و هذا عند درجة الحرارة 855°C، كما توجد نفس الظاهرة في الهاليزايت عند درجة الحرارة 670°C غير أن الكاولينيت و الهاليزايت يظهران في منحنيات التحليل الحراري التفاضلي تفاعلاً ناشراً للحرارة عند 980°C و برر هذا بكون أن النبض سببه تنوي الميليت.

كما بين ليماتر و فريقه [23] في سنة 1976 أن النبض مرجعه إلى تشكل الميليت و تكوين (γ -Al₂O₃)، و أظهر كومر [24] أن الكاولينيت المرتبة جيداً يكون تكوين الميليت منها أسهل من الكاولينيت قليلة التبلور غير أن قالتيار و فريقه [19]، قال بأن الكاولينيت المرتبة جيداً تقودنا إلى الفصل بين المناطق الغنية بالسيليس و المناطق الغنية بالألومين و التي تكون أصل الطور الوسطي ذو بنية سبينال. أما المواد غير المرتبة فتقودنا مباشرة إلى تكوين الميليت. أما في الوقت الحاضر فطرح بعض الباحثين تصوراً آخر و قالوا أن الشبكة غير المستقرة للميتاكاولينيت تتحول لتعطي طوراً غير بلوري أي أنها تعطي سبينال و نويات من الميليت الأولي، و هذا ما أثبتته شيستارس و فريقه [25] و ذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية للبلورات الأحادية تتحول إلى تركيبة من نوع مكعب ممرکز الجسم نحو السبينال عند إعادة التبلور.

أما لي و فريقه [16]، فتوصلاً إلى أن الطور الوحيد الجامد المتشكل عند درجة الحرارة 980°C هو الميليت الرباعي شبه المستقر و ذلك بتركيز ابتدائي من Al₂O₃ قدره 70 % مولا، و هذا ما وافق اقتراح سانز [20] و فريقه، حيث قالوا أن الطاقة المحررة لتحويل أيونات Al إلى تناسق سداسي هي التي تسبب النبض الناشر للحرارة عند 980°C و هذا التناسق يسهل تكوين الميليت.

إن التركيبة الكيميائية المقترحة للطور ذو بنية سبينال المشكل انطلاقاً من الميتاكاولينيت تتغير من باحث إلى آخر حيث أن مجمل التحولات التي تحدث نلخصها في التفاعل التالي :

كاولينيت

ميتاكاولينيت

II-3-2-8 الميليت الأولي و الثانوي:

الميليت الأولي يتشكل في درجات حرارة منخفضة في داخل طبقات الصلصال [26-27]، و يكون شكله المورفولوجي عبارة عن بلورات صغيرة ذات بنية شرائحية و درجة تكوين الميليت الأولي تتغير من باحث الى آخر فقد لاحظ لي و فريقه [27] أن بلورات الميليت محصورة بين 20 و 30nm بعد معالجة حرارية لمدة 4 ساعات عند درجة الحرارة 940°C و ذلك باستعمال المجهر الالكتروني النافذ مع مرشحات الطاقة، ان شوارد الهيدروكسيل OH^- المتبقية تكون دائما متواجدة في داخل الميتاكاولينت المتعفنة حيث تلعب دور أساسي حينئذ في تكوين الميليت الأولي [21].

أما في درجات الحرارة المرتفعة يظهر شكل آخر للميليت يدعي الميليت الثانوي، و الاختلاف بين الميليت الثانوي والأولي يبقى في الشكل المورفولوجي و كذا في حجم البلورات [28]، فحسب ليندين فإن عصيات الميليت الثانوي تكون كبيرة الحجم و بالتالي نستطيع ملاحظتها بالمجهر الضوئي، بينما الميليت الأولي يتكون من تجمع لبلورات شرائحية من رتبة 100°C ، لكن في نفس الوقت لا يوجد فرق بين الطورين أثناء الكشف عليهم بواسطة انعراج الأشعة السينية، لكن يوجد اختلاف في عملية امتصاص الأشعة تحت الحمراء. عندما ترتفع درجة الحرارة، فان حبيبات الميليت الأولي تكبر بخفة، لكن الميليت الثانوي حبيباته تميل إلى انحلالها في الطور الزجاجي، حبيبات الميليت الأولي تبقى كاملة في درجة الحرارة العالية. حسب تشين وفريقه انطلاقا من دراستهم لخليط مكون من الكاولينيت و الألومين تبين لهم أن تكوين الميليت الثانوي يقلل من كمية الطور الزجاجي.

II-4-4- الميليت:

II-4-1- تعريف:

الميليت اسم اشتق من اسم جزيرة Mull الاسلندية بسكوتلندا و هو مادة نادرة الوجود في الطبيعة يميل لونه الى الأبيض و يحضر أساسا من مكوناته الأساسية و هي أكسيدي السيليسيوم و الألومنيوم بالتسخين الى درجات حرارة عالية جدا أو بالتحليل الحراري للمواد الصلصالية من مجموعة الكاولان، و يستعمل الميليت كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية نظرا لتمدده الحراري الضعيف و مقاومته العالية للزحف وسعة حمل و مقاومته للتآكل العاليتين، و عزله الكهربائي الجيد و استقراره الكيميائي، و يعتبر أيضا مادة مهمة لعدة تطبيقات تكنولوجية (الحوامل الالكترونية، عوازل الموجات الدقيقة.....).

صيغته الكيميائية: $\text{Al}_6 \text{Si}_2 \text{O}_{13}$ كتلته الحجمية النظرية: $\rho = 3.16 \text{grcm}^{-3}$

II-4-2- الخواص الفيزيائية والكيميائية للميليت:

II-4-2-1- البنية البلورية:

الميليت هو الطور الوحيد المستقر في النظام الثنائي $Al_2O_3 - SiO_2$ و يمتاز ببنية بلورية معينة مستقيمة (Orthorombique) (الشكل II-2)، توصف بالوسائط الشبكية التالية:

$$a=7.54 \text{ \AA} , b=7.69 \text{ \AA} , c=2.89 \text{ \AA}$$

إن الصيغة العامة لتركيب الميليت تكون على الشكل التالي: $Al_2[Al_{2+2X}Si_{2-2X}]O_{10-X}$ أين X هو عدد الأماكن الفارغة المتشكلة من مغادرة ذرات الأوكسجين الرباعية، كما يمكن للشوارد الموجبة أن تحتل مواضع بنيوية مثل AlO_6 ثماني و AlO_4 رباعي و SiO_4 رباعي، أو مواضع عشوائية في القنوات الموازية للمحور البلوري C، و كما أن شوارد كل من Cr^{+3} و Ti^{+3} و Fe^{+3} تتبادل المواضع مع شاردة Al^{+3} في M(1) الثمانية، و هذا بعد عملهما المتعلق بالإنحلالية الصلبة للمركب Na_2O في الميليت.

II-4-2-2- خواص الميليت الفيزيائية:

يمتاز الميليت بخواص فيزيائية و ميكانيكية و كهربائية و حرارية جيدة نلخصها في (الجدول II-4).

(الجدول II-4): بعض خواص الميليت [29 - 6 - 30].

الرمز	القيمة	الخاصية
H_V	15-10	الصلادة على سلم فيكرس (Gpa)
E	150	معامل يونغ (Gpa)
ν	0.25	معامل بواسون
σ_f	200-150	مقاومة الإنحناء (Mpa)
K_{Ic}	2.2	المتانة (Mpa .m ^{1/2})
Γ	تفوق 400	مقاومة التحمل عند 1200°C (Mpa)
T	1700	درجة حرارة الإستعمال العظمى في الهواء (°C)
α		معامل التمدد الحراري الخطي من 20°C إلى 1000°C (1/k)
T_f		درجة حرارة الذوبان

II-4-2-3- خصائص الميليت الكيميائية:

الميليت مركب غير نشيط كيميائيا أي أنه طور مستقر، لهذا فإن استعملاته الفيزيائية أكثر من الكيميائية و هو لايتفكك و لا 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 .

II-4-3- بعض طرق تحضير الميليت:

II-4-3-1- تحضير الميليت إنطلاقا من مكوناته الأساسية $Al_2O_3 \cdot SiO_2$:

يمكن تحضير الميليت انطلاقا من مكوناته الأساسية، لكن تفاعل Al_2O_3 و SiO_2 يتطلب درجة حرارة عالية في حدود $1700^\circ C$ و حجم صغير للحبيبات لإتمام التفاعل.

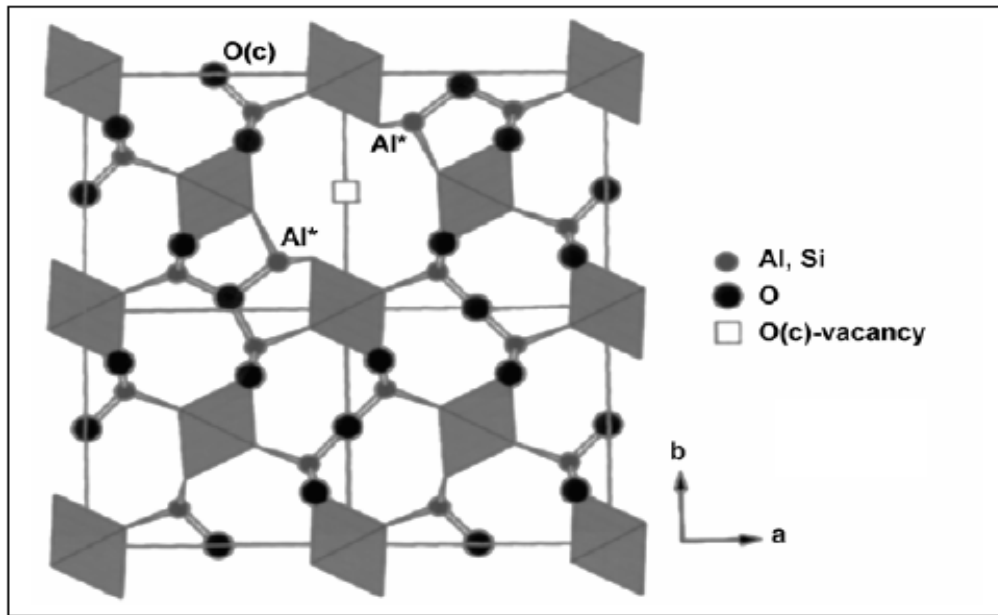
II-4-3-2- تحضير الميليت انطلاقا من الكاولينيت:

1- عن طريق إضافة الألومين إلى الكاولينيت:

عند درجات حرارة أعلى من $1100^\circ C$ تتحول الكاولينيت إلى الميليت و كريستوباليت، عند إضافة الألومين يدخل هذا الأخير في تفاعل مع الكريستوباليت ليشكل معه مركب الميليت، بداية تفاعل الألومين و أكسيد السيليكون تكون في حدود $1300^\circ C$.

2- عن طريق المعالجة الكيميائية:

بخلاف الطريقة السابقة أين تم التخلص من SiO_2 بإضافة Al_2O_3 ، في هذه الطريقة يتم التخلص من SiO_2 المتحرر أثناء المعالجة الحرارية للكاولينيت عن طريق المعالجة الكيميائية بإضافة حمض الفلور (HF) و هذا ما قام به كل من عاشور و حراي حيث تمكنوا من تحويل 20g من كاولان جبل دباغ المعالجة حراريا عند $1100^\circ C$ إلى ميليت و هذا بإضافة 20مل من حمض الفلور المخفف 10% HF.



الشكل II-2: البنية البلورية لمادة الميليت الإسقاط (001) [6 - 29].

الباب الثالث: حساب طاقات التنشيط

III-1- طرق حساب طاقة التنشيط:

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

III-1-1- 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) [41] حول تغيرات الحجم النسبي لطور متشكل بدلالة الزمن، في ثبوت درجة الحرارة.

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \dots \dots \dots (01)$$

حيث أن:

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

n: هو الثابت الأسّي لأفرامي (Avrami exponent).

k: ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة ويعطى حسب علاقة أرينيوس (Arrhenius).

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \dots \dots \dots (02)$$

حيث يمثل كل من E و T و K_0 و R على التوالي: طاقة التنشيط و درجة حرارة التحول بالكلفين و معامل التذبذب الذري و ثابت الغازات المثالية بأخذ لوغاريتم المعادلة (1) مرتين نجد مايلي:

$$\ln(-\ln(1 - x)) = n \ln(k) + n \ln(t) \dots \dots \dots (03)$$

في درجة حرارة معينة، يمكن تعيين قيمة n و K وذلك برسم بيانات تغيرات $\ln(-\ln(1 - x))$ بدلالة $\ln(t)$ وبعد تعيين K يمكن حساب طاقة التنشيط E_a و كذلك معامل التذبذب الذري K_a وذلك برسم بيان $\ln(k)$ بدلالة $(1/T)$ بعد أخذ لوغاريتم المعادلة (2) فتصبح:

$$\ln(k) = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (04)$$

وانطلاقاً من المعادلتين (1) و (2) يمكن إيجاد عبارة سرعة التبلور $(\frac{dx}{dt})$.

$$\frac{dx}{dt} = k f(x) = k_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) f(x) \dots \dots \dots (05)$$

بعد إدخال اللوغاريتم على المعادلة (05):

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left(K_0 n (-\ln(1-n))^{\frac{n-1}{n}}\right) (1-n) - \frac{E}{RT} = \ln(K_0 f(x)) \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (06)$$

اقترح ليجيرو و جماعته (legero et al) [36] طريقة رياضية بالإستناد إلى نتائج التجارب اللاكظومة حيث إذا اخترنا مجموعة من قيم x في كل تجربة و هذا بإختلاف سرعة التسخين، نرسم لأجل قيم محددة x في كل تجربة الدالة الخطية $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة k و طاقة التنشيط E_a تمثل ميل الدالة الخطية المبينة في المعادلة رقم (06).

بمعرفة قيم طاقة التنشيط عند قيم مختلفة x فإنه يمكننا حساب $\ln(K_0 f(x))$ لمختلف سرع التسخين و ذلك بالإعتماد على المعادلة (06) و بالتالي يمكن حساب معامل أفرامي n الدال على آلية التبلور بأخذ أزواج من نسبة التبلور x_1 و x_2 بحيث يحقق لنا الشرط [35].

$$\ln[K_0 f(x_1)] = \ln[K_0 f(x_2)] \dots \dots \dots (07)$$

و بالتالي نجد :

$$\ln(1 - X_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - X_1)] = \ln(1 - X_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - X_2)] \dots (08)$$

و يمكن حساب n بالإعتماد على العلاقة التالية [22]:

$$n = \frac{\ln[\ln(1-X_1)/\ln(1-X_2)]}{\ln[(1-X_1)\ln(1-X_1)/(1-X_2)\ln(1-X_2)]} \dots \dots \dots (09)$$

بعد تعيين معامل التبلور n يمكن تحديد معامل التذبذب الذري K_0 و ذلك بإستعمال المعادلة:

$$\ln[K_0 f(x_1)] = \ln(K_0 n) + \ln(1 - X) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - X)] \dots \dots \dots (10)$$

III-1-2- عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة:

III-1-3- التحليل الحراري التفاضلي:

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

$$T = T_0 + \int \phi dt \dots \dots \dots (01)$$

T: درجة الحرارة في اللحظة t . T₀: درجة الحرارة الابتدائية. $\phi = dT/dt$: سرعة التسخين.

و بالتالي فإن k يتغير بتغير الزمن، فتصبح المعادلة (01):

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{K(T-T_0)}{\phi} \right]^n \right\} \dots \dots \dots (02)$$

بتغيير درجة الحرارة بدلالة الزمن تكون سرعة التبلور $\frac{dx}{dt}$ من الشكل [35]:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \left(\frac{dT}{dt} \right) \dots \dots \dots (03)$$

تكون نسبة تغير x بدلالة درجة الحرارة و بثبوت الزمن معدومة و ذلك لأن ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد و مواقع الجزيئات التي يشملها النظام، تصبح عبارة سرعة التبلور كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = K_0(1-x)e^{-\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots (04)$$

تكون سرعة التبلور أعظمية في درجة حرارة النبض حيث (T + T_p) و كذلك المشتق بالنسبة للزمن يكون معدوماً $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left[\frac{E}{RT} \frac{dT}{dt} - K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \right] = 0 \dots \dots \dots (05)$$

بعد تبسيط وتعديل المعادلة (06)، توصل الباحث كينجر لحساب طاقة التنشيط:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = - \frac{E}{RT_p} + C \dots \dots \dots (07)$$

يمكن حساب طاقة التنشيط و ذلك بتمثيل الدالة الخطية $\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right)$ بدلالة $1/T_p$ و حساب ميلها.

ماتيسيتا [34-35] و فريقه قاما بإجراء تحويل في معادلة كينجر على النحو التالي:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = - \frac{mE}{RT_p} + Con \dots \dots \dots (08)$$

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

III-1-4- التحليل الحراري الكلي ATG:

التحليل الحراري الكلي TG يعبر عن تناقص الكتلة بدلالة الزمن، يمكن رسم البيان DTG بدلالة الزمن انطلاقاً من TG [32] والذي يمثل سرعة تناقص الكتلة حيث:

$$DTG = \frac{dm}{dt} \dots \dots \dots (09)$$

باستعمال منحني تغيرات سرعة تناقص الكتلة لمختلف سرعات التسخين يمكن التأكد من النتائج السابقة للتحليل الحراري التفاضلي DTA بالإعتماد على المعادلة (5) التي تعبر عن سرعة التشكل،

$$\frac{dm}{dt} = Kf(m):$$

m و k تمثل الكتلة المتبقية و ثابت سرعة التفاعل على الترتيب f(m) دالة تتعلق بالكتلة. بإدخال عبارة ثابت سرعة التفاعل k وأخذ اللوغاريتم تصبح المعادلة (10) كما يلي:

$$\ln\left(-\frac{dm}{dt}\right) = \ln(-DTG) = -\frac{E}{RT} + \ln[K_0f(m)] \dots \dots \dots (11)$$

يمثل E و T و K₀ و R على التوالي: طاقة التنشيط و درجة حرارة التحول بالكلفين و معامل التذبذب الذري و ثابت الغازات المثالية.

يمكن تحديد طاقة التنشيط E وذلك برسم الدالة الخطية ln(-DTG) بدلالة مقلوب درجة الحرارة 1/T لمختلف سرعات التسخين [34] لنفس قيمة درجة التحول Y والذي يعطى بالعلاقة: [32]

$$Y = \frac{m_t - m_0}{m_0 - m_\infty} \dots \dots \dots (12)$$

Y: درجة التحويل m₀: الكتلة الابتدائية (t=0)

m_t: الكتلة في كل لحظة t من التسخين m_∞: الكتلة النهائية

III-1-5- التمدد الطولي الحراري:

يمكن حساب طاقة التنشيط E اعتماداً على نتائج التمدد الطولي الحراري (thermodilatometry) والذي يمثل تغير الطول بدلالة درجة حرارة المعالجة $\frac{\Delta L}{L_0}$ بدلالة T وذلك بإستعمال طريقة كينسجر السابقة حسب المعادلة (07):

انطلاقاً من نتائج التمدد الطولي الحراري بمختلف سرعات التسخين ($\phi = dT/dt$)، يمكن إيجاد درجة الحرارة T_p (توافق أعظم سرعة تحول) لكل سرعة تسخين و ذلك برسم منحنيات تقاضل التمدد الطولي الحراري DTD بدلالة درجة الحرارة حيث أن T_p توافق درجة حرارة النبض في منحنيات $\frac{1}{L_0} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ بدلالة درجة حرارة T .

برسم الدالة الخطية $\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right)$ بدلالة مقلوب درجة حرارة $1/T_p$ يمكن حساب طاقة التنشيط و التي تمثل ميل البيان. كما يمكن حساب طاقة التنشيط باستعمال طريقة أوزاوا (*ozawa*) و ذلك بالإعتماد على العلاقة التالية:

$$\ln(\phi) = C_1 - \frac{E}{RT_p} \dots \dots \dots (13)$$

حيث يمثل E ، ϕ ، T_p ، R طاقة التنشيط، سرعة التسخين، درجة حرارة التحول بالكلفين، و ثابت الغازات المثالية على الترتيب، لرسم البيان $\ln(\phi)$ بدلالة $1/T_p$ يمكن تحديد قيمة الطاقة بالإعتماد على العلاقة الخطية الموجودة بينهما و ذلك بحساب الميل.

الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

مدخل:

تناولنا في هذا الفصل ماهية المواد الأولية المستعملة و عرضنا مختلف الطرق المتبعة في عملية التحضير وكذا الإشارة إلى التحليل و الأجهزة المستعملة.

II- المواد الأولية المستعملة

II-1- الكاولان:

استعملنا في دراستنا هذه كاولان جزائرية من نوع (DD3)، والتي تحصلنا عليها من جبل دباغ الكائن بضواحي مدينة قالمة، وهي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الرمادي ذات صلادة منخفضة و تقدر كتلتها الحجمية بحوالي $\rho = 2.53g/cm^2$ أي ما يعادل 98 % من الكتلة الحجمية النظرية. سحقنا هذه الحجارة جيدا بواسطة جهاز سحق آلي حتى أصبح معدل الحبيبات يقارب $5\mu m$. وهذا بعد قياسنا لمعدل قطر حجم الحبيبات بواسطة جهاز قياس حجم الحبيبات. كما قمنا بتعريض هذا المسحوق على جهاز حيود الأشعة السينية و ذلك تحت الشروط التجريبية التالية:

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

فرق الجهد $V=35kv$ و شدة التيار $I=30Am$.

سرعة المسح هي : $v=37.5^\circ/min$ و بخطوة قدرها (0.05°) .

استعملنا أثناء انجاز هذا البحث طول موجي وحيد للأشعة السينية لمهبط النحاس $\lambda=1,5418\text{\AA}$ وبواسطة بطاقات تعريف العناصر تم التعرف على ماهية المادة و التي هي عبارة عن الكاولان ذات الصيغة الكيميائية التالية: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

II-2- الطرق المتبعة في التحضير:

II-2-1- السحق:

قمنا بسحق مادة الكاولان بواسطة جهاز السحق الكوكبي لمدة خمس ساعات بسرعة دوران تقدر ب 250 دورة في الدقيقة بحيث أثناء الدوران تتصادم كريات السحق المصنوعة من الزركونا و التي يقدر قطر الكرية ب 15mm. أضيفت لهاته المادة كمية من الماء المقطر. بعد الإنتهاء من عملية السحق، قمنا بتجفيف المسحوق عند درجة حرارة $110^\circ C$ لمدة 24 ساعة، بعد عملية التجفيف نقوم بسحق الناتج يدويا و نغربله للحصول على مسحوق ذو حبيبات متجانسة لتسهيل عملية الكبس اليدوي.

و كانت شروط السحق كما يلي:

- جهاز سحق آلي من نوع (broyeur planétaire « pulverisette ») .
- 50 غ من الكاولان + 80 مل من الماء المقطر .
- تجفيف المسحوق و إعادة سحقه يدويا و غربلته بمنخل قطر عيونه يقدر ب (63µm).

II-2-2- تسخين العينات:

بعد صناعة العينات نقوم بتسخينها عند درجات حرارة تتراوح بين:

- 500 - 550 °C (FT-IR) .
- 900 - 950 - 1000 - 1050 - 1100 - 1150 - 1200 - 1250°C (DRX) .

عملية التسخين تتم بادخال العينة مباشرة في الفرن (عند درجة الحرارة المرجوة) درجة حرارته القصوى تصل إلى 1300°C لمدة زمنية تتراوح بين 5 إلى 80 دقيقة، بعدها نقوم بإخراج العينة مباشرة من الفرن (تبريد سريع في الهواء).

II-3- أهم الأجهزة المستعملة:

II-3-1- السحق الآلي:

استعملنا جهاز سحق آلي من نوع (broyeur planétaire « pulverisette ») ، تتم عملية السحق بوجود كريات من أكسيد الزركونيوم أقطارها حوالي 15mm و عددها 15 كرية. في إناء سعتة 250 ملل مصنع من نفس المادة.

II-3-2- الفرن:

استعملنا للمعالجات الحرارية فرن أنبوبي تبلغ درجة حرارته القصوى 1300°C ذو برنامج آلي بحيث أننا نتحكم في سرعة التسخين.

II-4- جهاز حيود الأشعة السينية:

استعملنا هذا الجهاز لتحديد الأطوار المتشكلة بعد عملية التلييد لمختلف العينات و الجهاز المستخدم من نوع: (Diffractomètre à rayons X Bruker D 8 Advances)

مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس $Cu(K\alpha)$ ، و يتركز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ:

α : زاوية انعراج الأشعة السينية.

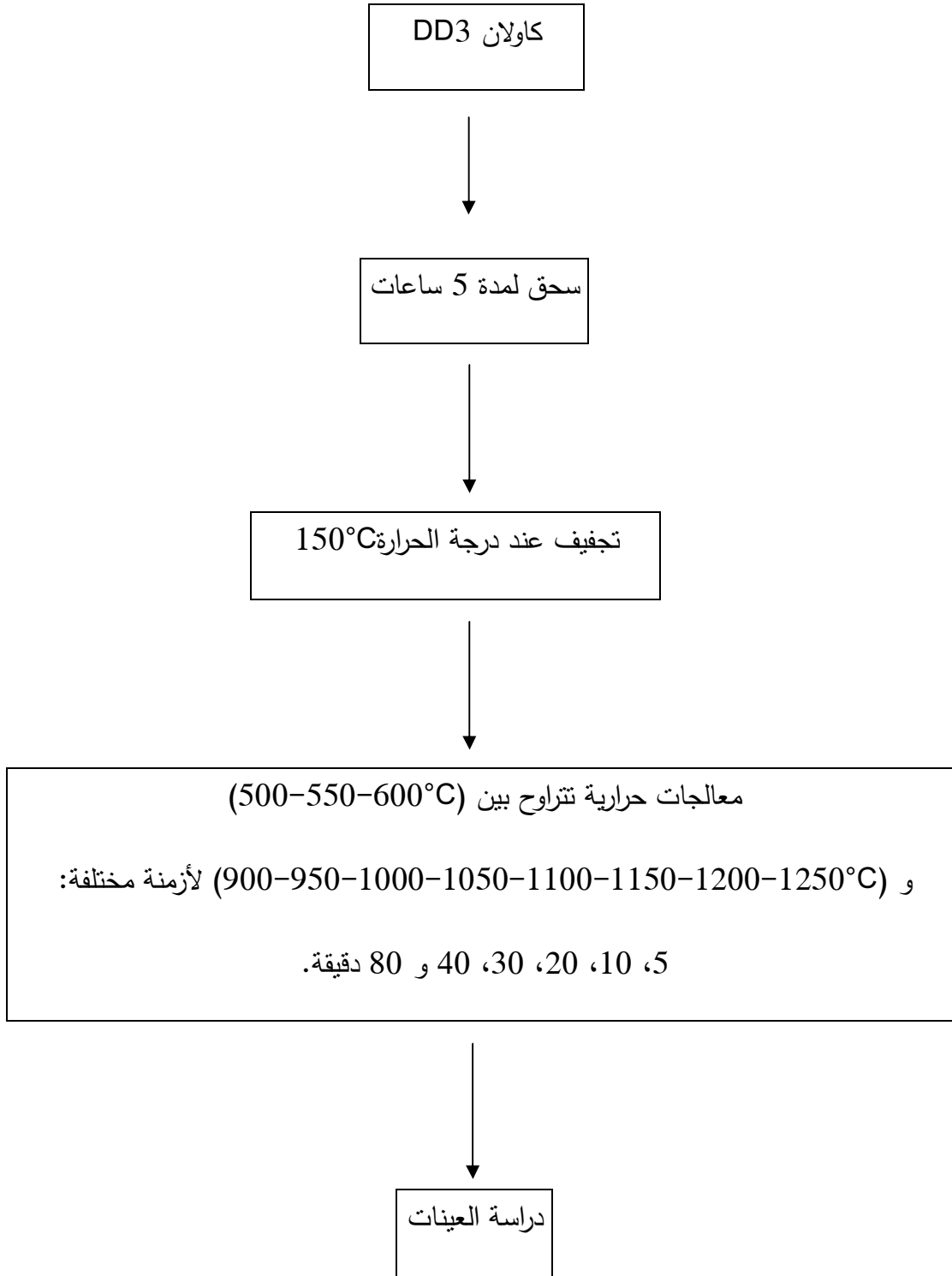
n: رتبة الانعراج.

d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية.

λ : طول موجة الأشعة السينية.

II-5- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

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



مخطط موجز عن عمليات التحضير.

النتائج والمناقشة

مدخل

نتناول في هذا الفصل النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها. في المرحلة الأولى قمنا بتحليل المواد الأولية ثم انتقلنا للمرحلة الثانية و هي دراسة التحولات الطورية في مادة الكاولان (DD3) و ذلك بواسطة إنعراج الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء و أخيرا قمنا بحساب طاقة التنشيط بالاعتماد على طريقة (JMA).

III-المواد الأولية المستعملة:

III-1- تحضير و تحليل مادة الكاولان:

أخذنا كمية كافية من مادة الكاولان (DD3) ، بعدها قمنا بسحق المادة في جهاز ساحق آلي من نوع («broyeur planétaire «pulverissete)»، يعمل بكریات مصنوعة من أكسيد الزركونيوم، حيث أضفنا كمية كافية من الماء المقطر لكمية المادة المراد سحقها وكانت الشروط التجريبية المستعملة في السحق هي كالتالي:

- كمية الكاولان المراد سحقها كانت حوالي 50 غ.
- إضافة كمية من الماء المقطر تقدر بحوالي 80 مل.
- سرعة الدوران 250 دورة / دقيقة.
- زمن السحق 5 ساعات.

تمت عملية السحق في درجة حرارة الغرفة، و بعد هذه العملية قمنا بتجفيف المزيج في فرن عند درجة الحرارة 100°C لمدة 24 ساعة، و بعدها سحقنا المزيج يدويا و تم تحضير كمية كافية من المادة الأولية لاستعمالها في جميع التجارب المنجزة في هذا البحث و الحفاظ على شروط تجريبية موحدة.

III-1-1 التحليل الكيميائي:

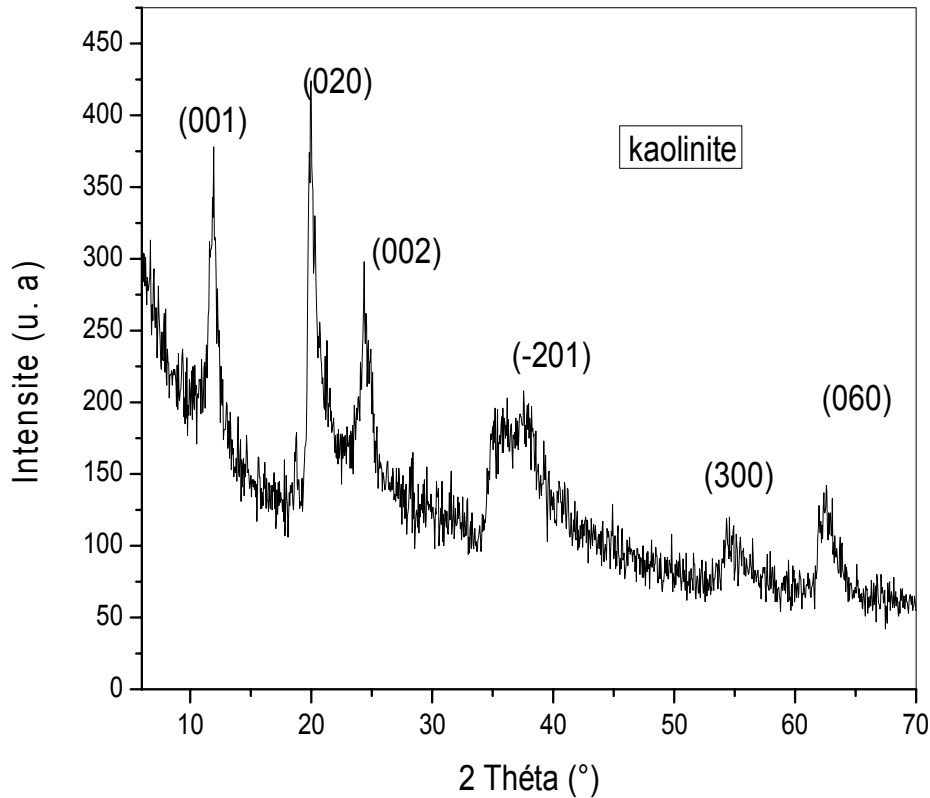
أخذنا كمية من مادة الكاولان، و حللناها بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية و ذلك من أجل معرفة نسبة كل من Al_2O_3 و SiO_2 و كذا الشوائب المتواجدة بالمادة الأولية فكانت نتائج التحليل كما هي موضحة في الجدولين التاليين:

الجدول (III-1): التحليل الكيميائي للكاولان [40].

			MnO			العناصر
0.0172	0.0172	0.0232	1.3244	45.62	38.188	النسبة (wt.%)
	CaO		ZnO	NiO		العناصر
0.0516	0.1462	0.31906	0.0688	0.0774	0.118	النسبة (wt.%)

III-1-2- التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية:

أخذنا كمية من المسحوق السابق و حللناه بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، فبين لنا التحليل أن المسحوق يحتوي على طور وحيد و هو الكاولان كما هو موضح في (الشكل III-1) حيث تمت المقارنة بالاستعانة ببطاقات ASTM الخاصة بجميع المركبات حيث تبين أن هناك طور وحيد واضح جدا هو الكاولينيت.



الشكل (III-1): مخطط طيف الانعراج لمادة الكاولينيت بدون معالجة.

III-2- دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية:

بعد المعالجة الحرارية للعينات المذكورة سابقا، قمنا بتحليل هذه العينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية حيث لاحظنا ما يلي:

يبين الشكل (III-2) مخططات الانعراج لمادة الكاولان المعالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة 5 دقائق ما يلي:

نلاحظ عند درجات الحرارة 900 و 950°C ظهور حزمة عريضة جدا محصورة بين 20 و 25° تدل على وجود طور غير متبلور. و عند درجة الحرارة 1000 و 1050°C نلاحظ اختفاء الطور غير المتبلور وتشكل طور جديد هو السبينال. و عند درجة الحرارة 1100°C نلاحظ بداية تشكل الميليت الأولي، و تزداد شدة القمم المقابلة لطور الميليت بزيادة درجة الحرارة حتى تصل إلى 1250°C .

كما نلاحظ عدم تبلور الكريستوباليت في العينات المعالجة لمدة 5 دقائق فقط (زمن غير كاف لتبلور الكريستوباليت).

و يوضح الشكل (III-3) مخططات الانعراج لمادة الكاولان المعالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة 10 دقائق ما يلي:

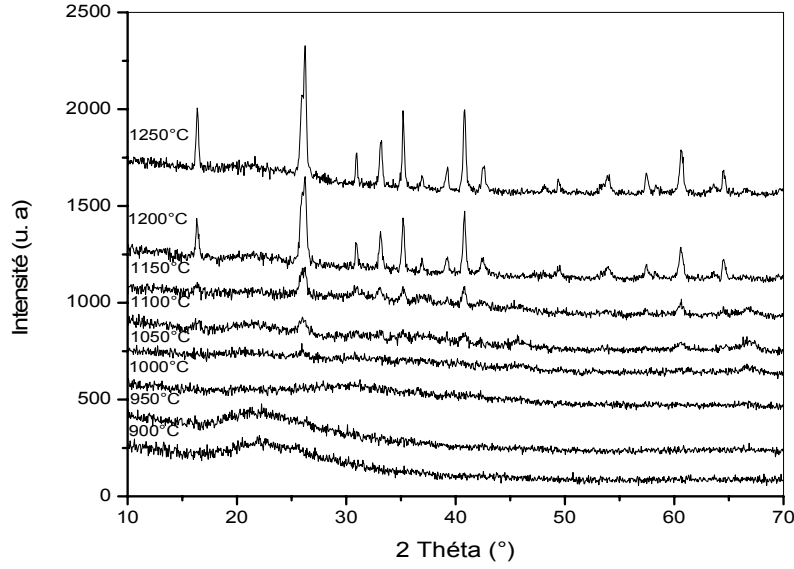
نفس الأطوار تظهر في هاته العينات، فعند درجات الحرارة 900 و 950°C نلاحظ ظهور عتبة عريضة جدا محصورة بين 20 و 25° تدل على وجود الطور الغير متبلور. أما عند درجات الحرارة المحصورة بين 1000 و 1050°C فنشاهد اختفاء الطور غير المتبلور و تشكل طور جديد هو السبينال. و عند درجة الحرارة 1100°C فنلاحظ بداية تشكل الميليت الأولي، و تزداد شدة قمم الميليت بزيادة درجة الحرارة حتى بلوغ درجة حرارة 1250°C .

أما عند درجة الحرارة 1200°C فنلاحظ بداية تبلور الكريستوباليت لكن بشدة ضئيلة و تزداد بزيادة درجة الحرارة حتى بلوغ 1250°C .

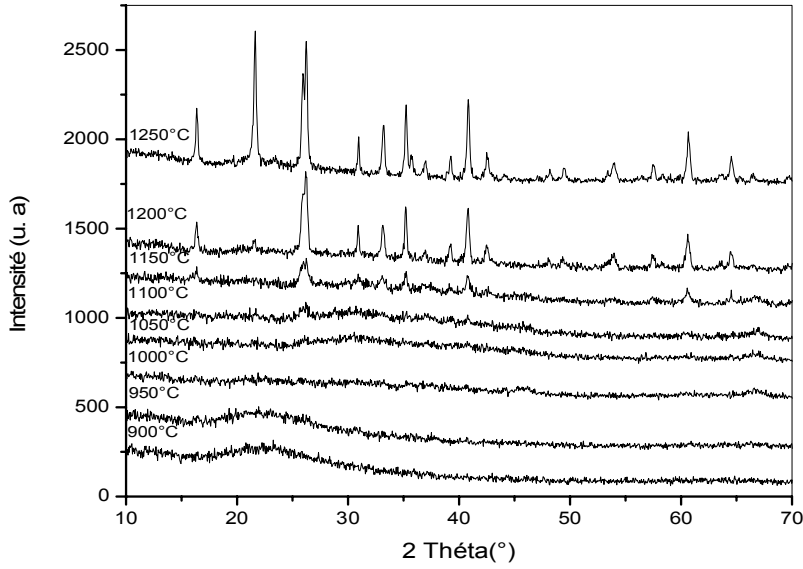
يبين الشكل (III-4) مخططات الانعراج لمادة الكاولان المعالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة 20 دقيقة :

عند درجات الحرارة 900 و 950°C نلاحظ ظهور قمة عريضة محصورة بين 20 و 25° دالة على وجود الطور غير متبلور. كما نلاحظ دائما اختفاء الطور غير المتبلور و تشكل طور جديد هو السبينال عند درجات الحرارة 1000 و 1050°C . و عند درجة الحرارة 1100°C فنرى بداية تشكل الميليت الأولي و تزداد شدة القمم المرادفة لطور الميليت بزيادة درجات الحرارة إلى غاية 1250°C .

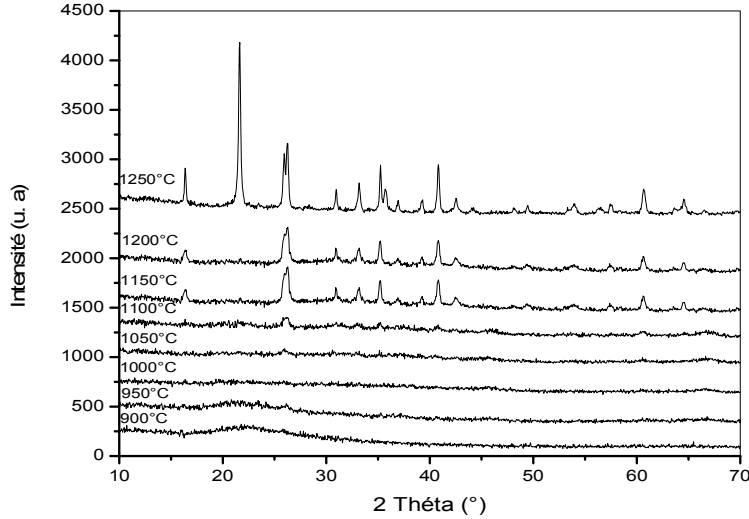
أما عند درجة الحرارة 1200°C فنلاحظ بداية تبلور الكريستوباليت بكمية أكبر من العينات المعالجة عند 10 دقائق و تزداد بازدياد درجة الحرارة إلى غاية 1250°C .



الشكل (III-2): مخطط طيف الانعراج لمادة الكاولان المعالجة حراريا عند درجات حرارة مختلفة لمدة 5 دقائق.



الشكل (III-3): مخطط طيف الانعراج لمادة الكاولان المعالجة حراريا عند درجات حرارة مختلفة لمدة 10 دقائق.



الشكل (III-4): مخطط طيف الانعراج لمادة الكاولان المعالجة حراريا عند درجات حرارة مختلفة لمدة 20 دقيقة.

يبين الشكل (III-5) مخططات الانعراج لمادة الكاولان المعالجة حراريا عند درجات حرارة مختلفة لمدة 40 دقيقة نلاحظ منه:

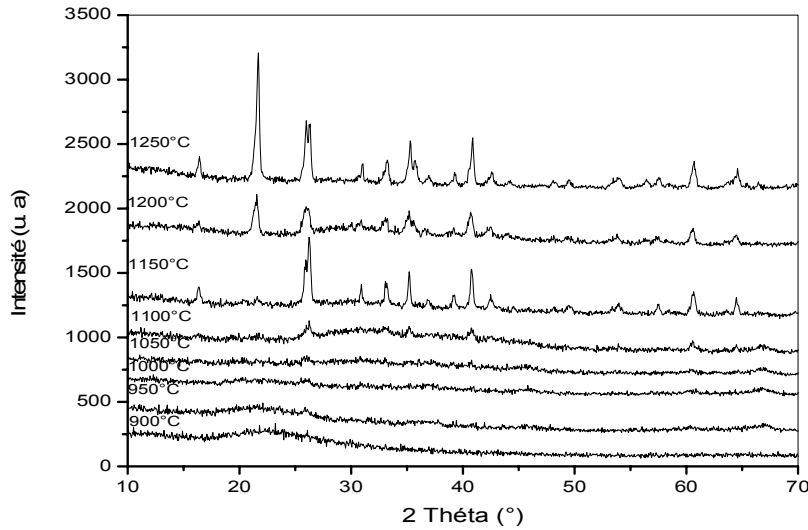
نلاحظ عند 900 و 950°C ظهور حزمة عريضة جدا ما بين 20 و 25° تدل على وجود طور غير متبلور. و عند درجة الحرارة 1000 و 1050°C نلاحظ اختفاء الطور المذكور سابقا و تشكل طور جديد هو السبينال. و عند 1100°C بداية تشكل الميليت الأولي و تزداد شدة القمم المقابلة لتشكله بازدياد درجة الحرارة. و عند درجة الحرارة 1200°C تبلور الكريستوباليت في العينات وبكميات أكبر من العينات المعالجة لمدة 20 دقيقة و يزداد مع زيادة درجة الحرارة 1250°C .

أما الشكل (III-6) فيبين مخططات الانعراج لمادة الكاولان المعالجة حراريا عند درجات حرارة مختلفة لمدة 80 دقيقة لاحظنا منه ما يلي:

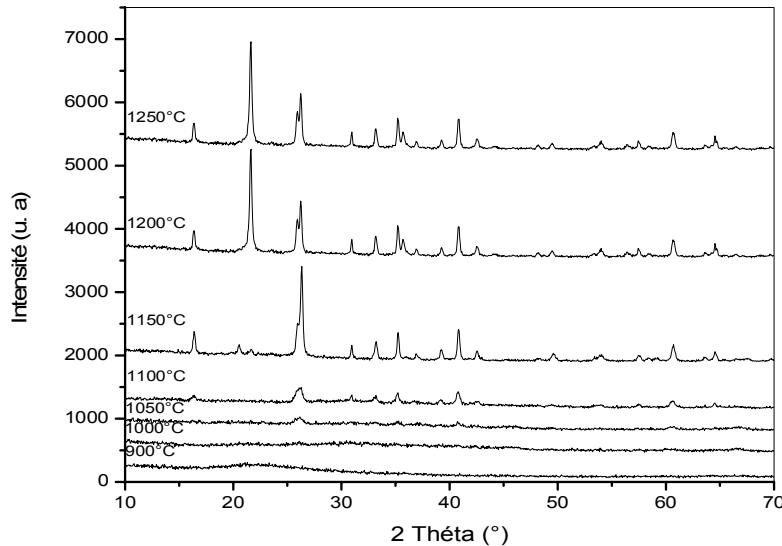
نفس الشيء نلاحظه عند 900 °C ، ظهور قمة عريضة ما بين 20 و 25° تدل على وجود طور غير متبلور. وفي درجة الحرارة 1000 و 1050°C فنلاحظ تشكل طور جديد و اختفاء الطور القديم هذا الطور هو السبينال. و عند 1100 °C نلاحظ تشكل الميليت الأولي و تزداد شدة القمم المقابلة لطور الميليت بزيادة درجة الحرارة. أما عند 1150°C فنلاحظ تشكل الكوارتز (في الزاوية 20°

تقريباً) و اختفائه عند 1200 و 1250°C، كما نلاحظ عند 1200°C تبلور الكريستوباليت و تكون شدته أكبر من العينات المعالجة لمدة 40 دقيقة و تزداد بزيادة درجة الحرارة.

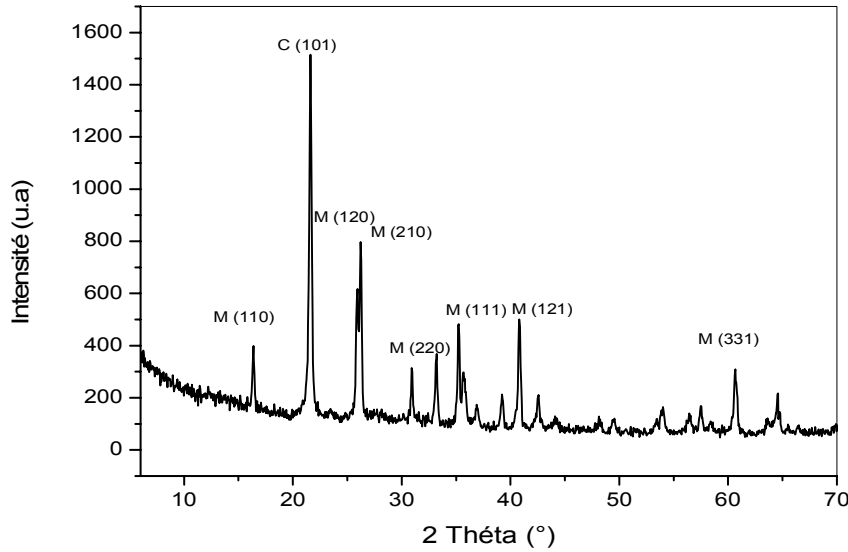
من خلال المقارنة بين الأشكال نلاحظ أن زيادة تبلور الكريستوباليت بزيادة الزمن حتى أن قممه أكبر من قمم الميليت و هذا يرجع إلى الشكل المورفولوجي للميليت، لا يظهر أمام بلورات الكريستوباليت.



الشكل (III-5): مخطط طيف الانعراج لمادة الكاولان المعالجة حرارياً عند درجات حرارة مختلفة لمدة 40 دقيقة.



الشكل (III-6): مخطط طيف الانعراج لمادة الكاولان المعالجة حرارياً عند درجات حرارة مختلفة لمدة 80 دقيقة.



الشكل (III-7): مخطط طيف الانعراج لمادة الكاولان المعالجة حراريا عند 1250°C لمدة 80 دقيقة يبين تشكل الميليت و تبلور الكريستوباليت: C: كريستوباليت و M: ميليت أولي.

III-3- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء [39-40]:.

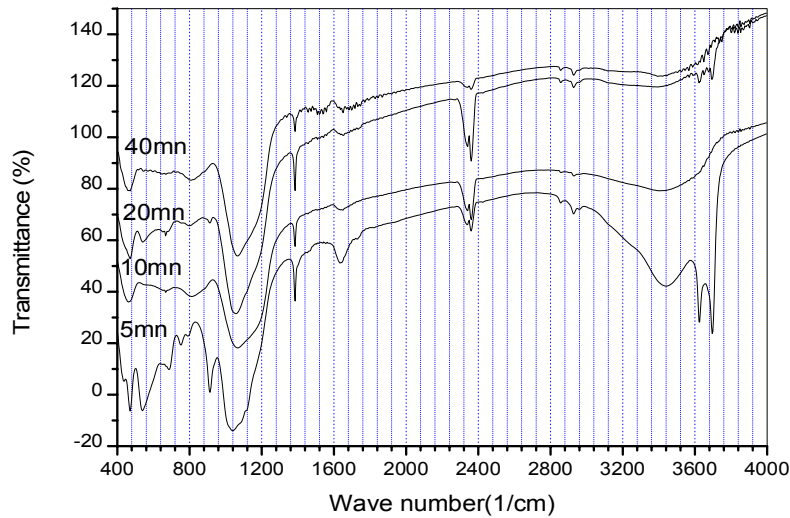
نضع كمية مقدارها 4 مغ من الكاولان + 96 مغ من برومور البوتاسيوم (KBr)، ثم نضع العينات في الفرن (Etuve) في درجة حرارة T_c ثم بعد ذلك نمزج المادتين مع بعضهما البعض ونضع المزيج داخل الفرن بعد الانتهاء من مزج العينات نقوم بوضعها داخل ضاغط كهروستاتيكي تحت ضغط 80 KN لمدة 10 دقائق نشكل العينات على شكل قرص سمكه حوالي 100 ميكرون ثم نضعها داخل جهاز الأشعة تحت الحمراء فكانت النتائج كالتالي:

من الشكل (III-8) و الشكل (III-9) و الشكل (III-10) عند الزمن 5 دقائق نلاحظ أن هناك عصابات شدتها (467 و 680 cm^{-1}) وهي موافقة لاهتزاز الرابطة SiO (اهتزاز بالانحناء). كما نلاحظ أيضا قمة عند الشدة 540 cm^{-1} و التي توافق اهتزاز Si-O-Al (اهتزاز بالتمدد و الانكماش). و نلاحظ عصابة شدتها 912 cm^{-1} و التي توافق اهتزاز الرابطة H-O (تشوه). و نلاحظ عصابة عند الشدة 1387 cm^{-1} الموافقة للرابطة Al-O. و عصابة شدتها 1637 cm^{-1} الموافقة لاهتزاز H-O-H (اهتزاز بالانحناء). و نلاحظ قمة شدتها 3441 cm^{-1} الموافقة لاهتزاز الرابطة H-O-H (اهتزاز بالتمدد و الانحناء، و

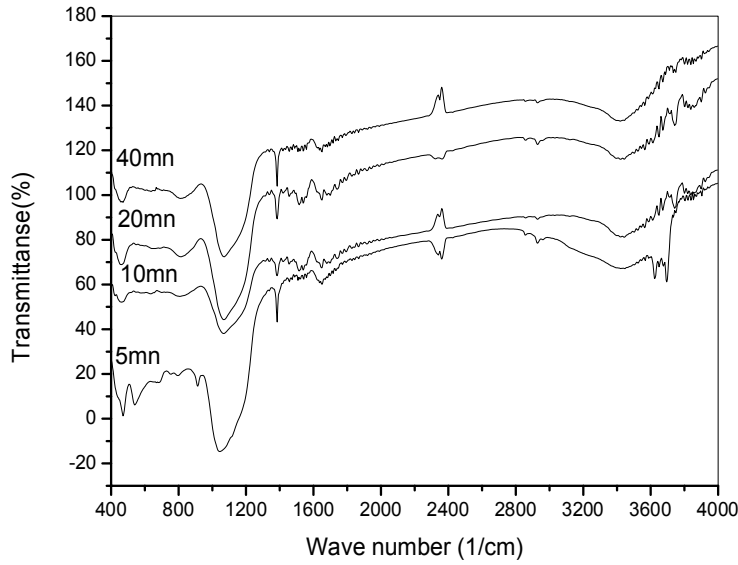
امتصاص الماء). وهناك اهتزاز بالتمدد و الانكماش لبلورة الهيدروكسيل يوافق الرابطة H-O عند الشدة 3625 cm^{-1} . كما سجلنا أيضا عند الشدة 3692 cm^{-1} قمة موافقة لاهتزاز الرابطة Al-O-H (اهتزاز بالتمدد و الانكماش).

وعند الزمن 10 دقائق و 20 دقيقة و 40 دقيقة نلاحظ نفس الشيء مع اختفاء العصابات الموافقة للشدات التالية: 540 و 680 و 912 و 1637 و 3625 و 3692 cm^{-1} . من خلال ملاحظتنا للأشكال ومع مرور الزمن نلاحظ زوال الرابطة OH وهذا يدل عن خروج الماء، و تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت.

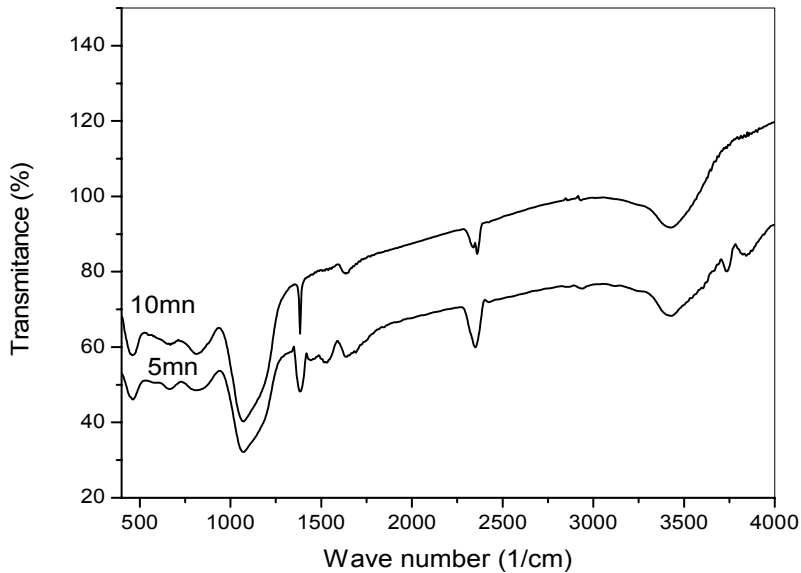
إن التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء قد مكنا من معرفة الروابط والمجموعات و الأفراد الكيميائية الموجودة في المزيج مما ساعدنا على وضع احتمالات لظهور أطوار جديدة حسب نوع الرابطة و العصابة.



الشكل (III-8): أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لمادة الكاولان المعالجة عند درجة الحرارة 500°C في فترات زمنية مختلفة.



الشكل (III-9): أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لمادة الكاولان المعالجة عند درجة الحرارة °C 550 خلال فترات زمنية مختلفة.



الشكل (III-10): أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لمادة الكاولان المعالجة عند درجة الحرارة °C 600 خلال فترات زمنية مختلفة.

III-4- حساب طاقة التنشيط:

يمكن حساب طاقة التنشيط استنادا إلى نتائج الفلورة السينية في ظل عدم ثبوت درجة الحرارة و استنادا لنظرية جونسون- ميهل- أفرامي :

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \right) = n \ln k + n \ln t \dots \dots \dots (1)$$

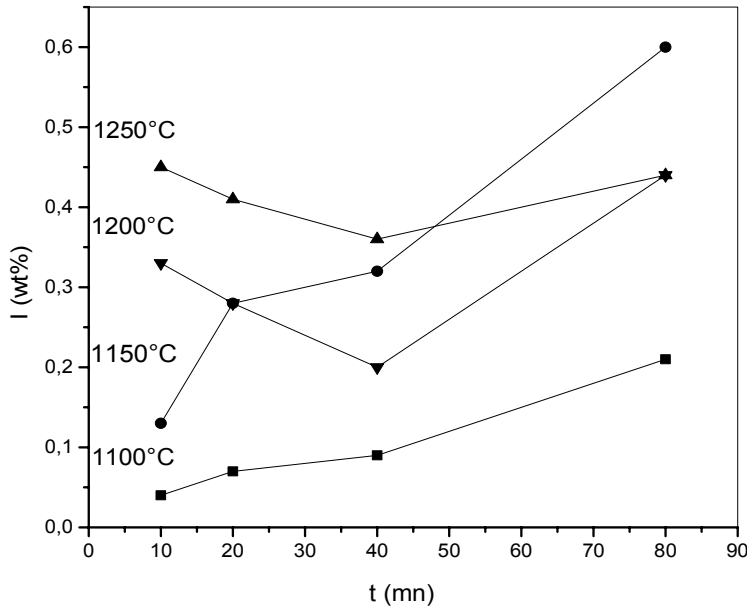
حيث n هو الثابت الأسّي لأفرامي و يمثل ميل المعادلة (1) و x الحجم النسبي المتشكل بدلالة الزمن و k ثابت سرعة التفاعل وهو يعطى حسب علاقة ارنبيوس ب:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (2)$$

E: طاقة التنشيط و تحسب من ميل المعادلة (2).

T: درجة الحرارة عند قمة التشكل أو التكوين.

R: ثابت الغازات و يساوي 8.314.



الشكل (III-11): نسبة الميليت الأولي المتشكل انطلاقا من الكاولان بدلالة الزمن.

من الشكل (III-11) نلاحظ أنه في درجة الحرارة 1100°C بأن نسبة الميليت المتشكل تزداد بزيادة الزمن لكن الزيادة تكون طفيفة و ضئيلة مقارنة مع ما نلاحظه في درجة الحرارة 1150°C التي فيها تزداد نسبة الميليت المتشكل بزيادة الزمن حتى أنها فاقت نسبة الميليت المتشكل في درجتي الحرارة 1200°C و 1250°C بينما في درجة الحرارة 1200°C نلاحظ أن نسبة الميليت المتشكل تكون كبيرة و تبدأ بالتناقص مع زيادة الزمن حتى نصل إلى 40 دقيقة. أما العينات التي تمت معالجتها لمدة زمنية تقدر ب 80 دقيقة فنلاحظ أن نسبة الميليت الأولي المتشكل قد زادت عن النسبة السابقة. و عند درجة الحرارة 1250°C نلاحظ أن نسبة الميليت المتشكل تكون أكبر من نسبة الميليت المتشكل في درجة الحرارة 1200°C و تبدأ نسبة الميليت بالتناقص عند العينات المعالجة لمدة 40 دقيقة، ثم بعدها تزداد هاته النسبة في العينات المعالجة لمدة 80 دقيقة. و هذا النقصان و الزيادة راجع إلى تبلور الكريستوباليت الذي يحجب بعض بلورات الميليت عن الأشعة السينية.

لحساب طاقة التنشيط لتشكيل الميليت الأولي نقوم بتطبيق نظرية جونسون-ميهل-أفرامي (JMA) :

أولاً نقوم برسم المنحى البياني السابق بين درجتي الحرارة 1100°C و 1150°C لأن نسبة الميليت المتشكل في هاتين الدرجتين منطقية.

ثانياً نقوم بحساب $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right)$ و $\ln t$ بعد ذلك نقوم برسم $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right)$ بدلالة $\ln t$ الشكل (III-12).

من الشكل (III-13) نعين قيم n و التي هي عبارة عن ميل المنحني و $\ln k$ و الذي يمثل التقاطع الممثلان في الشكل (III-12).

ثالثاً نقوم برسم $\ln k$ بدلالة $10^4/T$ ، ثم نقوم بحساب طاقة التنشيط و ذلك بأخذ ميل الشكل.

بعد الحساب وجدنا أن طاقة التنشيط تساوي $203,7 \text{ kJ/mol}$.

إن طاقة التنشيط التي وجدت مقارنة لطاقات التنشيط المتحصل عليها من قبل باحثين آخرين.

النتائج الحسابية مدونة في الجداول التالية:

I (u. a)			
t (mn)/T ($^{\circ}\text{C}$)	1125 $^{\circ}\text{C}$	1150 $^{\circ}\text{C}$	1175 $^{\circ}\text{C}$
10	4234,1	12206,3	15952,7
20	8295,2	17023,4	19236
40	14848,7	19155,3	21948

الجدول (III-1).

I (%)			
t (mn)/T (°C)	1125	1150	1175
10	4,98	14,36	18,76
20	9,75	20,02	22,63
40	17,51	22,53	25,82

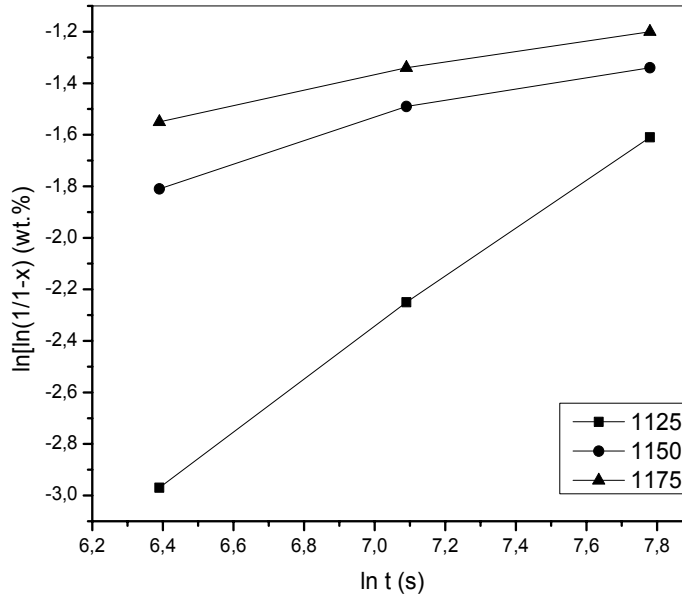
الجدول (2-III) .

ln [ln (1/1-x)] (wt. %)			
ln t (s)/T (k)	1398 K	1423 K	1448 K
6,39	-2,97	-1,81	-1,55
7,09	-2,25	-1,49	-1,34
7,78	-1,61	-1,34	-1,2

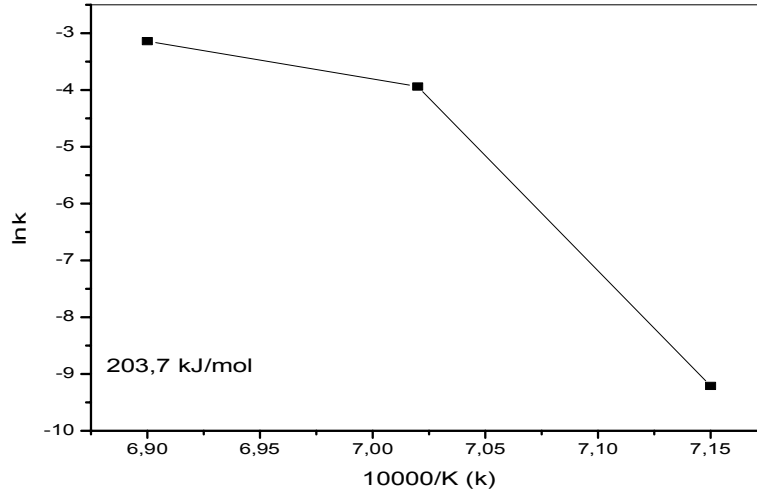
الجدول (3-III) .

10000/T (1/K)	ln K
7,15	-9,21
7,02	-3,94
6,90	-3,14

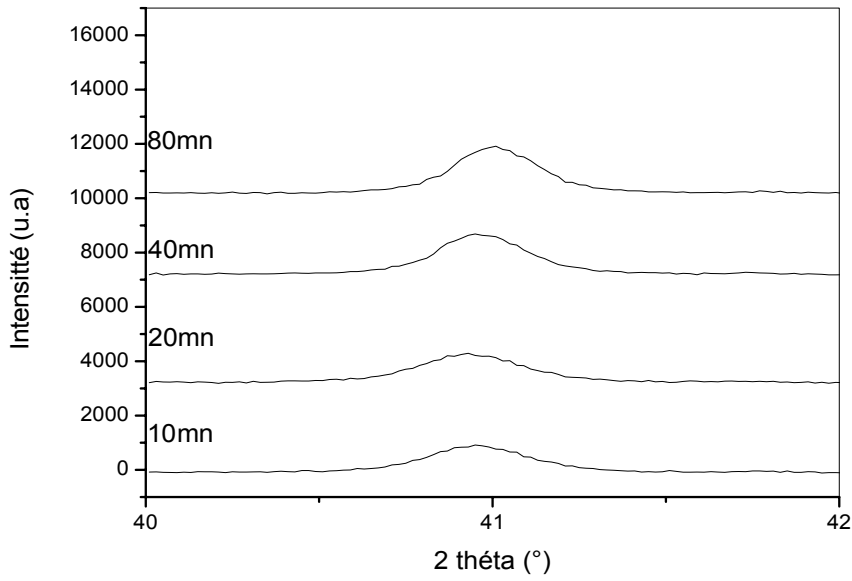
الجدول (4-III) .



الشكل (12-III): بيان تغيرات الدالة الخطية $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right)$ بدلالة $\ln t$.



الشكل (III-13): بيان تغيرات الدالة lnk بدلالة $10^4/T$.



الشكل (III-14): مخطط طيف الانعراج بين الزاويتين (40° و 42°) يوضح زيادة شدة الميليت المعالج حراريا عند درجة الحرارة 1175°C خلال فترات زمنية مختلفة.

الخاتمة

تعتبر الكاولان من بين المواد الأولية الأكثر إستعمالا في صناعة الخزفيات الاصطناعية، و تعتبر الخزفيات من المواد الأساسية و الضرورية في نفس الوقت في مجال الصناعة، فهي عادة ما تستعمل كطوب في أفران تصفية المعادن أو تشكيلها. إن تصنيع المواد الحرارية يعد من أهم الموضوعات الجديرة بالبحث و العناية و ذلك نظرا لما تتميز به عن باقي المعادن و المركبات من خصائص و من أهم هذه الخصائص درجة الذوبان العالية، معامل التمدد الضعيف بالإضافة إلى وجودها في الطبيعة بوفرة كبيرة.

يندرج بحثنا هذا إلى دراسة التحولات الطورية في مادة الكاولان المحلية (DD3) وكذلك حساب طاقة التنشيط لتشكل الميليت الأولي. حيث قمنا في البداية بتحضير عدة عينات عند درجات حرارة مختلفة و أزمنة مختلفة، وهذا من أجل حساب طاقة التنشيط لتشكل الميليت الأولي باستخدام انعراج الأشعة السينية و تطبيق طريقة جونسون-ميهل-أفرامي (JMA)، قمنا باستعمال درجات الحرارة التالية: 1125 و 1150 و 1175°C و لأزمنة مختلفة تقدر ب 10، 20، 30 و 40 دقيقة. كانت طاقة التنشيط لتشكل الميليت الأولي مساوية إلى 203,7 kJ/mol و هي مقاربة جدا لقيم كثير من الباحثين.

المراجع:

- [1] M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramic, First published in 1997 by Mc Graw-7 Hill, p. 1-576 (2003).
- [2] J. L. Chermant, Les Céramiques thermomécaniques, presse de CNRS, P. 20-40 (1989).
- [3] M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, A. 2010, P. 1-9 (1996).
- [4] D. W. Richerson, Modern ceramics engineering, Ed by Marcel Dekker, Inc. New York, (1992).
- [5] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 2, Thermal Conductivity, Non metallic Solids. IFI Plenum Press. New York, (1970).
- [6] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. Septima, Paris (1996).
- [7] J. Ardoin, Traité Pratique sur L'utilisation des Produits Réfractaires , Ed. H. VIAL, France, P. 21 (1982).
- [8] J. Ardoin, F. BENOT-CATION, La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires, Paris, P. 40 (1969).
- [9] J. A. Pask, A. P. Tomsia, Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, J. Am. Ceram. Soc., 74, 67-73 (1991).
- [10] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, New York, p.1031 (1984).
- [11] Y. F. Chen, M. C. Wang and M. H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 24, 2389-97 (2004).
- [12] F. Toussaint, J.J. Fripiat, M.C. Gastuche, Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics, J. Phys.Chem., 67, 26-30 (1963)
- [13] W. Davies, and R. M. Hooper, J. Mater. Sci. Letters., 4, P. 39-42 (1985).
- [14] M. C. Gaustuche, Bull. Soc. Chim. Fr., 60, P. 84 (1960).
- [15] K. Okada, and N. Otsuka, Ceram. Trans., Vol. [06], P. 375-87, Edited by: S. Somia, , R. F. Davies and J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., West. Erville. OH, (1990).
- [16] D. X. LI. and W. J. Thomoson, J. Am. Ceram. Soc.,74[10] 2328-87 (1991).
- [17] T. W. Campos, D. E. Souza, and H. J. Santos, Am. Ceram. Soc., 59[7-8] 357-360 (1976).
- [18] M. Slaughter, W. D. Keller, High Temperature from impure kaolin clays, Am. Ceram. Soc. Bull., 38, 703-707 (1959).
- [19] A. Gualtieri, M. Belloto, G. Artioli, S.M. Clark, Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II : mullite formation., Phys. Chem. Miner., 22, 215-222 (1995).
- [20] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya, S. Aza, Aluminium 27 and silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation, J. Am. Ceram. Soc., 71, C418-C421 (1988).
- [21] S. Lee, Y. J. Kim, H. S. Moon, Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope, J. Am. Ceram. Soc., 82, 2841-48 (1999).

- [22] R. Roy, M. D. Roy, and E. E. FRANCIS, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [6] 198-205 (1955).
- [23] J. Lemaitre, M. Bulens and B. Delman, *Proc. Int. Clay Conf.*, (1975), Edited by S. W. Bailey. Applied Publishing. Wilmette, IL 539-544 (1976).
- [24] J. Comer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 [11] 561-63 (1961).
- [25] G. W. Brindley, and M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 311-14 (1959)
- [26] K. H. Schüller, Reactions between mullite and glassy phase in porcelains, *Trans. Br.Ceram. Soc.*, 63, 102-17 (1964).
- [27] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J. S. Moya, De S. Aza, Mullite formation in kaolinite, γ -alumina, *Acta Metall. Mater.* 42, 489-495 (1994).
- [28] S. Lundin, T. Studies on triaxial whiteware bodies, Almquist and Wiksell, Stockholm (1959).
- [29] C. W. Burnham, *Crystal Structure of Mullite Ceramics*, *Inst. Washington Yearb.*, 63, p. 223-27 (1963-64).
- [30] T. Mah and K. S. Mazdiyasn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[10]699-703 (1983).
- [31] م. حرايز، تحضير و تلييد الخزفيات ذات الأساس كاولان-ألومينا و دراسة خصائصها الفيزيائية و الكيميائية، مذكرة دكتورا في علوم المواد، جامعة باتنة، 2010.
- [32] ن. مهداوي، حساب عوامل و تحديد آليات تفاعل الألومين مع الكاولان، مذكرة ماستر في علوم المواد، جامعة المسيلة، 2012.
- [33] M. Romero, J. Martin-Marquez and J. Ma. Rincon, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production`, *J. E. Cer. Soc.*, 26 (2006) 1647-1652.
- [34] R. A Liger, J. Vazques, M. Casas-Ruiz, and Jim énez-Garay, R., A study of the crystallization Kinetics of some Cu-As-Te glassees. *J. Mater. Sci.*, 1991, 26, 211-215.
- [35] 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).
- [36] K. Matusta, S. Sakka and Y. Matsui, determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.* 10, 961-966, 1975.
- [37] K. Matusta, and S. Sakka, Kinetic-study on crystallization of glass by differential thermal-analysis. Criterion on application of Kissinger plot. *Non-Cryst. Solids*, 38-39, 741-746, 1980.
- [38] ص. مني، حساب عوامل و تحديد آليات تفاعل البوهيميت مع الكاولان، مذكرة ماستر في علوم المواد، جامعة المسيلة، 2012.
- [39] M. HRAIZ, Les méthodes d'analyse par spectrométrie IR, Polycopie, Université de Msila.
- [40] J. Bhaskar, Saikia¹, Gopalakrishnarao Parthasarathy², Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *J. Mod. Phys.*, 1, 206-210, 2010.
- [41] Y. F. Chen, M. C. Wang, M. H. Hon , Kinetics of secondary mullite formation in kaolin- Al_2O_3 ceramics, *Scripta Materiala* 51, 231-235 (2004).

المخلص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة التحولات الطورية في مادة الكاولان المحلية (DD3) وكذلك حساب طاقة التنشيط لتشكيل الميليت الأولي. قمنا في البداية بتحضير عدة عينات عند درجات حرارة مختلفة و أزمنة مختلفة، وهذا من أجل حساب طاقة التنشيط لتشكيل الميليت الأولي باستخدام انعراج الأشعة السينية و تطبيق طريقة جونسون-ميهل-أفرامي (JMA)، قمنا باستعمال درجات الحرارة التالية: 1100 و 1125 و 1150 و 1175°C و لأزمنة مختلفة تقدر ب 10، 20، 30 و 40 دقيقة. كانت طاقة التنشيط لتشكيل الميليت الأولي مساوية إلى 203,7 kJ/mol و هي مقاربة جدا لقيم كثير من الباحثين.

كلمات مفتاحية: ميليت، كاولان، FT-IR,DRX، طاقة التنشيط.

Résumé :

Le but de ce travail est l'étude de transformations de phases dans un kaolin local DD3, ainsi que la détermination de l'énergie d'activation de formation de la mullite primaire. Nous avons préparé plusieurs échantillons à différentes températures et différents temps de maintien, afin de calculer l'énergie d'activation de la formation du mullite primaire en utilisant la diffraction des rayons x et la méthode de JMA. Nous avons utilisé les températures suivantes : 1100 et 1125 et 1150 et 1175°C à différents temps de maintiens : 10, 20, 30 et 40 min. L'énergie d'activation de formation de la mullite primaire est gale 203,7 kJ / mol, cette valeur est plus proche aux valeurs trouvées par de nombreux chercheurs.

Mots clés : Mullite, Kaolin, DRX, FT-IR, Energie d'activation.