

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة  
فرع: الفيزياء  
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم  
قسم: الفيزياء  
رقم: phMat 18/2019

## مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: نفاز صليحة

تحت عنوان:

دراسة تأثير درجة الحرارة على الأطوار المتشكلة في الخلائط  
كاولينيت مع أكسيدي المغنيزيوم والألومنيوم بنسب مختلفة

تمت المناقشة يوم 2019/07/01 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة: محمد بوضياف - المسيلة	د. والي عامر
مشرفا و مقورا	جامعة: محمد بوضياف - المسيلة	د. سحنون فوضيل
مناقشا	جامعة: محمد بوضياف - المسيلة	د. حرايز مناد
مناقشا	جامعة: محمد بوضياف - المسيلة	د. علالي جمال

السنة الجامعية: 2019/2018

# الإهداء

إلى الينبوع الذي لا يمل العطاء إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها إلى

## والدتي العزيزة

إلى من سعى وشقي لأنعم بالراحة والهناء الذي لم يبخل بشيء من أجل دفعي في طرق النجاح الذي علمني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر إلى

## والدي العزيز

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم قلبي إلى

## إخوتي

إلى من كان لي سندا وعونا في هذا البحث إلى

## الأخ لعمارة إسماعيل

إلى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع إلى من تكاتفنا يدا بيد ونحن نقطف زهرة تعلمنا إلى

## صديقاتي وزميلاتي

إلى من علموني حروفا من ذهب وكلمات من درر وعبارات من إسمي وأجلى عبارات في العلم الى من صاغو لي من علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا مسيرة العلم والنجاح إلى

## أساتذتي الكرام

أهدي هذا العمل المتواضع راجية من المولى عزوجل أن يجد القبول و النجاح.

# تسکرات

الحمد لله الذي علم بالقلم، علم الإنسان ما لم يعلم، و الصلاة والسلام على معلم البشر، و على اله وصحبه أجمعين.

في نهاية عملي المتواضع أحمد الله العظيم، و أشكره كثيرا لتوفيقه لي على إنجاز هذا البحث المتواضع. إن واجب العرفان يدعوني أن أتقدم بالشكر الوفير والتقدير الكبير لأستاذي الجليل **سحنون فوضيل** الذي كان له فضل الإشراف على هذه الدراسة، فقد كان نعم المرشد والموجه طيلة انجاز هذا البحث. كما لا يفوتني في هذا المقام أن أسجل كلمة شكر وعرفان للجنة المناقشة، التي تبنت مناقشة الأطروحة وتسديد الأخطاء.

كما أتقدم بالشكر الخالص الى كل الأساتذة الى جميع أفراد مخبر فيزياء المواد على ما قدموه من نصائح ومساعدات وخاصة الأخ **إسماعيل لعامرة** و **الأخت رداوي جيدة**، دون أن أنسى صديقاتي أتمنى لهم التوفيق والنجاح.

كما لا أنسى كل من ساعدني من قريب و بعيد في إكمال هذا البحث وبالأخص أعضاء مخبر فيزياء وكيمياء المواد بجامعة محمد بوضياف بالمسيلة

## الفهرس

i	إهداء
ii	تشكرات
iii	الفهرس
1	المقدمة

### الفصل الأول دراسة مرجعية

3	1.1.I الكورديريت
3	1.1.I.1 تعريف
3	2.1.I البنية البلورية
4	3.1.I مخطط الإتران الثلاثي $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$
5	4.1.I خصائص الكورديريت
6	5.1.I طرق تحضير الكورديريت
7	1.5.1.I طريقة الحالة الصلبة
7	2.5.1.I طريقة المحاليل الغروية
8	6.1.I إستعمالات الكورديريت
8	2.I الميليت
8	1.2.I تعريف
9	2.2.I البنية البلورية
9	3.2.I مخطط الإتران الثنائي $Al_2O_3 - SiO_2$
10	4.2.I الخصائص الفيزيائية للميليت
11	5.2.I طرق تحضير الميليت
11	1.5.2.I طريقة الحالة الصلبة
12	2.5.2.I طريقة المحاليل الغروية
12	6.2.I إستعمالات الميليت
12	3.I مركب الميليت- كورديريت
12	1.3.I تعريف
13	2.3.I خصائص مركب الميليت- كورديريت
13	3.3.I تطبيقات المركب

### الفصل الثاني الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

14	1.II المواد الأولية المستعملة
14	1.1.II كاولان جبل دباغ (DD1)
14	2.1.II كاولان تمازارت (kT)
14	3.1.II أكسيد المغنيزيوم (MgO) و أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ )
15	2.II الطرق التجريبية المتبعة في التحضير

15	1.2.II تحضير المساحيق
15	2.2.II التحليل الكيفي للمساحيق المحضرة
15	3.2.II تحديد الحجم الحبيبي للمواد الأولية و المساحيق المحضرة
17	4.2.II التحليل الحراري للمساحيق المحضرة
17	5.2.II تشكيل العينات
18	6.2.II المعالجة الحرارية للعينات بواسطة جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي
19	7.2.II تلييد العينات
19	8.2.II صقل العينات
20	9.2.II البنية المورفولوجية للمساحيق
20	10.2.II قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة

### الفصل الثالث تحليل النتائج و مناقشتها

22	1.III التحليل الكمي والكيفي للمواد الأولية
22	1.1.III التحليل الكمي لكاولان جبل دباغ وكاولان تمازارت بواسطة فلورة الأشعة السينية
23	2.1.III التحليل الكيفي للمواد الأولية بواسطة إنعراج الأشعة السينية
25	2.III الدراسة التحليلية لمعدل البعد الحبيبي لكاولان جبل دباغ وكاولان تمازارت
25	1.2.III دراسة تأثير زمن السحق على معدل البعد الحبيبي لكاولان جبل دباغ
26	2.2.III دراسة تأثير السحق على معدل البعد الحبيبي لكاولان تمازارت (KT)
28	3.III الدراسة المجهرية للمواد الأولية لكاولان جبل دباغ وكاولان تمازارت
28	1.3.III كاولان جبل دباغ
28	2.3.III كاولان تمازارت
29	4.III التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية للمساحيق المحضرة
33	5.III التحليل الشبه الكمي للأطوار المتشكلة في مساحيق المركبات المحضرة
35	6.III التحليل الحراري للمساحيق والعينات المحضرة
35	1.6.III التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي
35	1.1.6.III التحليل الحراري الكتلي
37	2.1.6.III التحليل الحراري التفاضلي
38	2.6.III التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي
43	7.III الصلادة المجهرية
44	8.III البعد البلوري
46	المراجع
47	الخاتمة

## مقدمة

إن الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تتميز بها المواد الخزفية (السيراميك) عن المعادن و السبائك جعلها تستخدم في كثير من المجالات الصناعية التي لا تغطيها المعادن و السبائك مثل استعمالها كطوب في الأفران الكهربائية و كمساند لكثير من الأجهزة الالكترونية واستعمالها كعوازل كهربائية و كمرشحات لفصل المواد غير المرغوب فيها و كمواد بديلة للأعضاء العظمية التالفة في جسم الانسان، وكون مجالات استعمال المواد الخزفية تتطلب مواد ذات خصائص فيزيائية جيدة جعل كثير من الدراسات والأبحاث تتجه نحو تطوير صناعة الخزفيات بشتى أنواعها سواء كانت تقليدية أو حديثة خاصة الخزفيات الحرارية مثل الكورديريت و الميليت.

يعتبر الكورديريت من بين إحدى أهم المركبات المستقرة في مخطط الاتزان  $(Al_2O_3-MgO-SiO_2)$ ، يمكن تحضيره في درجات الحرارة العالية إما عن طريق الأكاسيد الأساسية، أو بمزج نسب من الكاولان مع اكسيد المغنيزيوم وهومن بين المواد الخزفية الجذابة للتطبيقات الوظيفية و الصناعية لامتلاكه خصائص فيزيائية و كيميائية مميزة نذكر منها التمدد الحراري المنخفض  $(1-4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ ، انخفاض معامل الناقلية الحراري (ثابت العزل الحراري مرتفع)، الاستقرار الكيميائي الكبير و هو ما يعني مقاومة التآكل العالية، ، الصلادة العالية، مقاومة الانكسار عالية وارتفاع ثابت العزل الكهربائي، و مقاومة ممتازة للصدمات الحرارية، أما الميليت فهو الطور الوحيد المستقر في مخطط لإتزان الثنائي  $(SiO_2-Al_2O_3)$  وهو أكثر المواد الحرارية استعمالا، نظرا لخصائصه الفيزيائية و الكيميائية فهو يمتلك عازلية للحرارة عالية، و ناقلية كهربائية ضعيفة و معامل تمدد طولي ضعيف إضافة إلى إستقراره الكيميائي الجيد.

وفي بحثنا هذا قمنا بتحضير عينات مخبرية من مساحيق الخلائط المكافئة لتحضير بعض المركبات ميليت- كورديريت إنطلاقا من كاولان (كاولان جبل دباغ بقالمة و كاولان تمازارت بجيجل) محلية مضاف لها كل من اكسيد أكسيد المغنيزيوم وأكسيد الألمنيوم، قسم هذا البحث المتواضع الى ثلاث فصول و هي:

الفصل الأول عبارة عن دراسة مرجعية و فيها تم التطرق إلى خصائص و إستعمالات و طرق تحضير كل من مركب الكورديريت و الميليت و مركب ميليت- كورديريت .

الفصل الثاني فيه عرضنا الطرق التجريبية المتبعة في عملية تحضير المساحيق الأولية اللازمة وكذا في صناعة ودراسة العينات باتباع مجموعة من الطرق و هي السحق، الضغط الهيدروستاتيكي والمعالجة بمختلف الأجهزة.

أما الفصل الثالث فقد خصص لعرض و مناقشة النتائج المتحصل عليها حيث تطرقنا فيه إلى ما يلي:

- دراسة نتائج التحليل الكيفي والكمي للمواد الأولية المستعملة و المساحيق المحضرة
  - تحليل نتائج تأثير زمن السحق على الكاولان بنوعيتها
  - دراسة نتائج التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي للمساحيق المحضرة و معرفة درجة حرارة الأطوار المتشكلة أو المنحلة.
  - دراسة تأثير درجة حرارة التلييد على الصلادة المجهرية ومتوسط البعد البلوري
- إضافة لما سبق احتوى البحث على مقدمة تناولنا فيها أهمية الموضوع و عرض الاشكالية و بنية المذكرة و الطرق المقترحة لحل الاشكالية. كما ختمنا المذكرة بخاتمة كانت ملخصة لأهم النتائج التي تحصلنا عليها في الفصل الثالث.

## الفصل الأول دراسة مرجعية

تناولنا في هذا الفصل دراسة مرجعية شاملة لأهم المركبات الحرارية و المتمثلة في الكورديريت، الميليت حيث تطرقنا فيه إلى خصائص و إستعمالات و طرق تحضير هذه المركبات.

## 1.I الكورديريت

### 1.1.I تعريف

ينتمي الكورديريت إلى عائلة السيليكات و هو عبارة عن مركب ألومينوسيلكات المغنيزيوم تركيبه الكيميائي  $Al_4Mg_2Si_5O_{18}$ ، وقد كان يعرف في سريلانكا بإسم الأيوليت وهو أحد الأحجار الكريمة و بقي يدعى بهذا الإسم لفترة طويلة إلى أن جاء العالم الجيولوجي الفرنسي **Pierre Louis Cordier** الذي أطلق عليه إسم الكورديريت عام 1813، يتميز الكورديريت بألوانه المختلفة (حسب الشوائب الموجودة فيه) من بينها اللون الأزرق البنفسجي لذا كان يسمى في الماضي بالياقوت الأزرق أو ياقوت الماء بسبب تشابهه مع الياقوت في اللون، كما يمكنه أيضا أن يتواجد باللون الأزرق و الأزرق الرمادي أو الرمادي، الأصفر، البني، الأخضر،... إلخ، و من أبرز خصائص الكورديريت قدرته على تغيير لونه بتغيير الإضاءة و إتجاه الضوء المسلط عليه [1]. يوجد الكورديريت على ثلاث أشكال :

- الكورديريت  $\alpha$ : أو ما يسمى بالأندياليت و هو طور مستقر في درجات الحرارة العالية ذو بنية سداسية .
- الكورديريت  $\beta$ : يتم الحصول عليه في درجات الحرارة المنخفضة متبلور في البنية المعينية المستقيمة.
- الكورديريت  $\mu$ : العديد من الدراسات أثبتت أن الطور  $\mu$  طور شبه مستقر يتبلور في درجة الحرارة  $850^\circ C$  و بزيادة درجة الحرارة يتحول تدريجيا الى الكورديريت  $\alpha$  و يختفي تماما عند درجة الحرارة  $1000^\circ C$  [2].

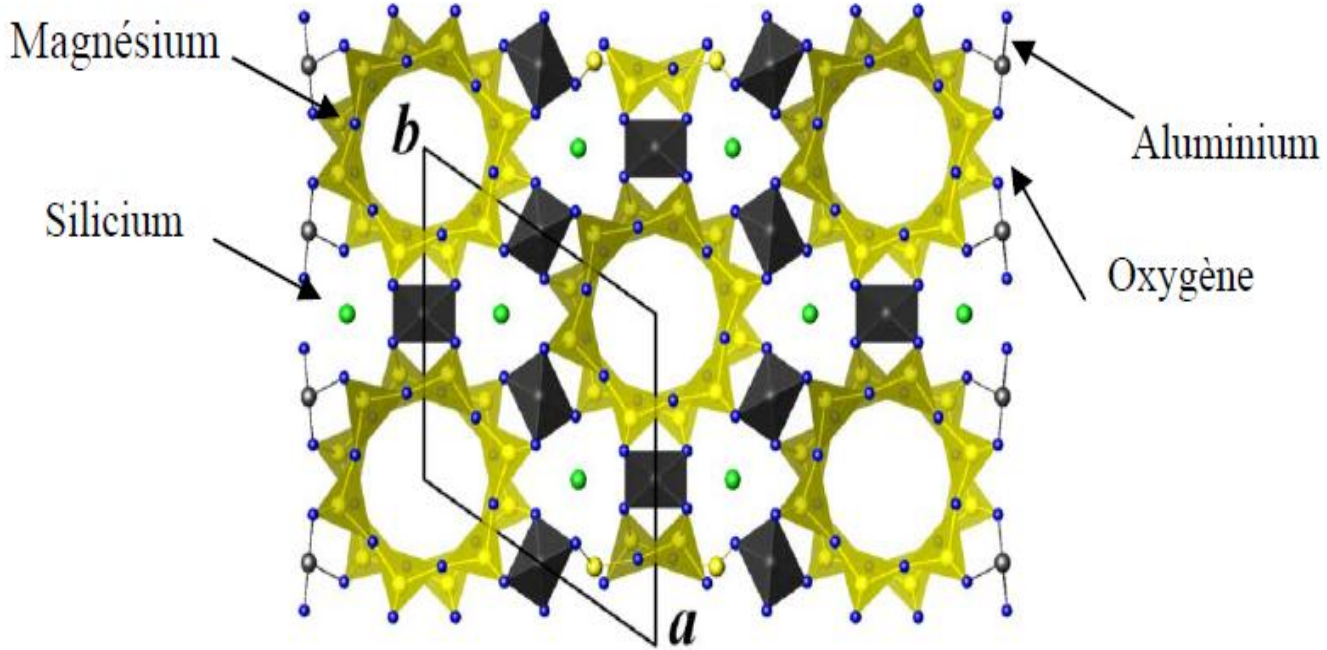
### 2.1.I البنية البلورية

تم إجراء أول دراسة حول البنية البلورية للكورديريت من قبل الباحثين **Gossner** و **Mussnug** و لقد أثبتا أن الكورديريت يملك بنية معينية مستقيمة ثابتة شبكتها البلورية هي [3]:

$$a = 1.710 \text{ nm}, b = 0.978 \text{ nm}, c = 0.933 \text{ nm}$$

كما إفترض الباحثين السابقين إنطلاقا من الصيغة الكيميائية  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  أن للكورديريت بنية شبه سداسية من النوع البيريل (beryl) و الذي هو عبارة عن معدن يتكون من سيليكات البيريليوم و الألمنيوم، ذو الصيغة الكيميائية  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ، حيث  $2Mg^{+2} + Al$  توافق  $3Be$  و  $5Si + Al$  توافق

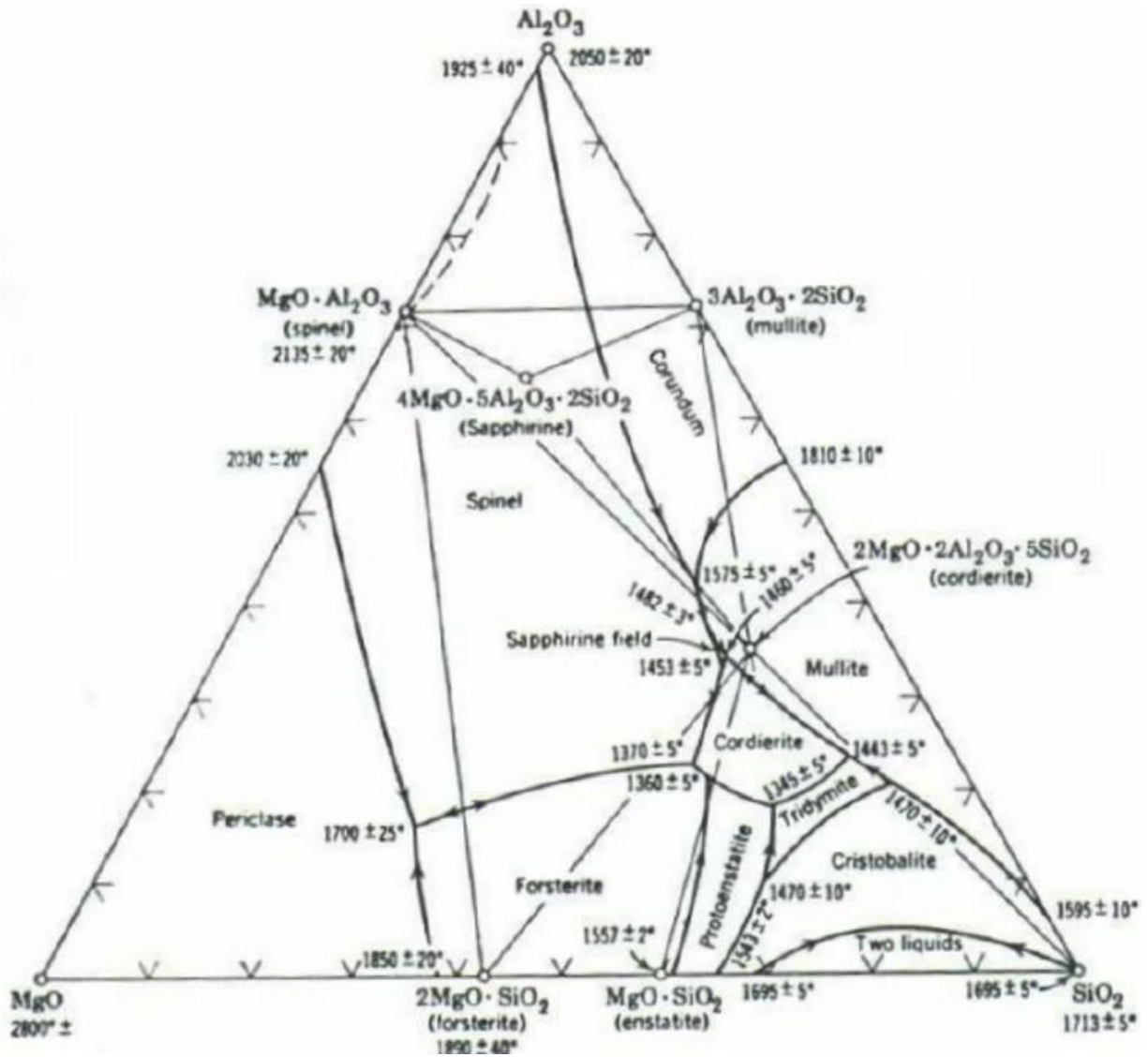
6Si. ترتبط الحلقات السداسية  $AlSi_5O_{18}$  المتكونة من نسق رباعي السطوح الممرکز بذرات الألومنيوم بالنسق ثماني السطوح المتمرکز بذرات المغنيزيوم [4] كما يوضحها الشكل (1-I).



الشكل (1-I): البنية البلورية للكورديريت [2].

### 3.1.1. مخطط الإيزان الثلاثي $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $MgO$

يعتبر مخطط الإيزان الذي يجمع بين الأكاسيد الثلاثة  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ , و  $SiO_2$  من أهم مخططات الإيزان الحرارية و هذا نظرا لطبيعة المركبات الكيميائية التي يعطيها وتطبيقاتها الحرارية الواسعة بسبب درجة إنصهارها العالية، يحتوي مخطط النظام الثلاثي ( $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $MgO$ ) المبين في الشكل (2-I) على تسعة مجالات تعطي تسعة مركبات كيميائية منها أربع مركبات ثنائية مثل الميليت ذو الصيغة الكيميائية ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) و الأنستاتيت ( $MgO \cdot SiO_2$ ) و الفورستريت ( $2MgO \cdot SiO_2$ ) و السبينال ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) و مركبان ثلاثيان و هما السفارين ( $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) و الكورديريت ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) الذي يقع في مجال التبلور للميليت و له التركيب الكيميائي التالي: 13.8% و زنا من  $MgO$  و 34.8% و زنا من  $Al_2O_3$  و 51.4% و زنا من  $SiO_2$  [5,6]، بالإضافة إلى المركبات الأحادية الثلاث الرئيسية و هي أكسيد المغنيزيوم ( $MgO$ ) و أكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ ) و أكسيد السليسيوم ( $SiO_2$ ).



الشكل (I-2): مخطط الإيزان للنظام الثلاثي  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  [5].

#### 4.1.I. خصائص الكورديريت

يعتبر الكورديريت من أكثر المواد الخزفية المتميزة لإملاكه خصائص ميكانيكية وحرارية و كهربائية جيدة و هذا في آن واحد كما هي موضحة في الجدول (I-1)، و من بين أهم خصائصه الفيزيائية مقاومته العالية للصدمات الحرارية (التغير المفاجئ في درجة الحرارة) و إنخفاض معامل التمدد الطولي الحراري و إنخفاض ثابت التوصيل الحراري و النقل الكهربائي كما أنه يملك مقاومة عالية للتآكل و قوة تحمل ميكانيكية جيدة و كذا صلادة عالية جدا و كتلة حجمية منخفضة.

الجدول (I-1): يلخص بعض الخصائص الكورديريت [7].

الخاصية	القيمة	
الصيغة الكيميائية	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	الخصائص الكيميائية
الكتلة المولية (g/mol)	584	
الكثافة ( $g/cm^3$ )	2.6	
قوة التمدد (MPa)	25.5	الخصائص الميكانيكية
الصلادة (GPa)	7.5 – 7	
قوة الضغط (MPa)	350	
معامل يونغ (GPa)	70	
معامل الانقطاع (MPa)	117	
معامل بواسون	0.21	الخصائص الحرارية
الناقلية الحرارية (W/m.K)	3	
درجة الإنصهار ( $^{\circ}C$ )	1371	
مقاومة الصدمة الحراري ( $^{\circ}C$ )	500	
معامل التمدد الطولي ( $1/^{\circ}C$ )	$1.7 * 10^{-6}$	
السعة الحرارية ( cal/g. $^{\circ}C$ )	0.35	
المقاومة الكهربائية ( $\Omega cm$ )	$10^{14}$	الخصائص الكهربائية
قوة العزل (KV/mm)	5.11	
ثابت العزل الكهربائي (MHz)	4.7	

### 5.1.I طرق تحضير الكورديريت

يعتبر الكورديريت من المواد الخزفية التقنية و هذا لما يمتاز به من خصائص فيزيائية جيدة مثل درجة الإنصهار العالية، معامل تمدد حراري و ثابت عزل كهربائي ضعيفين. و الكورديريت في الطبيعة مركب نادر الوجود، و هو الشيء الذي أدى بالباحثين إلى البحث عن الطرق الممكنة لتحضيره بأقل تكلفة ممكنة مع الحفاظ على أهم خصائصه الفيزيائية و بنسبة تليد عالية، و يمكن أن نميز و هذا كمحصلة للأبحاث المنجزة لحد الآن عدة تقنيات متبعة لتحضيره نذكر منها:

- طريقة الحالة الصلبة.
- طريقة المحاليل الغروية sol-Gel.

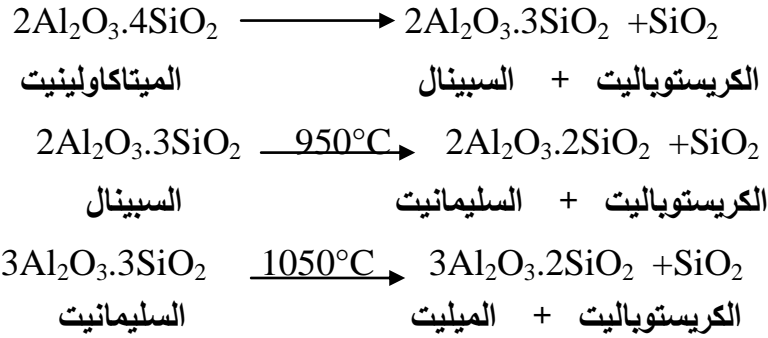
### 1.5.1.I. طريقة الحالة الصلبة

تعتمد تقنية أو طريقة الحالة الصلبة في تحضير مركب الكورديريت على استخدام أكاسيد كيميائية حيث يتم تلييد مساحيق الأكاسيد ( $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{MgO}$ ) بنسب مكافئة للتركيب الكيميائي للكورديريت ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) من خلال تفاعلات المواد الأولية في الحالة الصلبة أو مواد الخام موجودة في الطبيعة كمصدر لهذه الأكاسيد مثل الصلصال و الكاولان، و في أغلب الأحيان يتم تحضير هذا المركب من مزج الكاولان و بعض نسب من الألومينا و أكسيد المغنيزيوم [8]، و قد تم تحضير مركب الكورديريت إنطلاقاً من خليط المغنيزيوم و الطين و هي مواد خام مستردة من رواسب في سيبيريا حيث تم تنشيط المواد الخام ميكانيكياً باستخدام مطحنة الطرد المركزي الإهتزازية فتمكنوا من الإنتهاء من عملية تحضير الكورديريت عند درجات الحرارة المنخفضة في ظل ظروف التنشيط الميكانيكي الجيد [1]، و بالرغم من كون هذه الطريقة غير مكلفة إلا أنها لا تخلو من بعض الصعوبات و العيوب سواء في عملية التحضير أو التلييد. فصعوبة الحصول على نسبة تلييد عالية يؤدي إلى ضعف الخصائص الميكانيكية. و زيادة درجة حرارة التلييد للتخلص من الفراغات مما يؤدي إلى كبر الحبيبات التي تؤدي إلى ضعف الخصائص الميكانيكية كذلك.

### 2.5.1.I. طريقة المحاليل الغروية

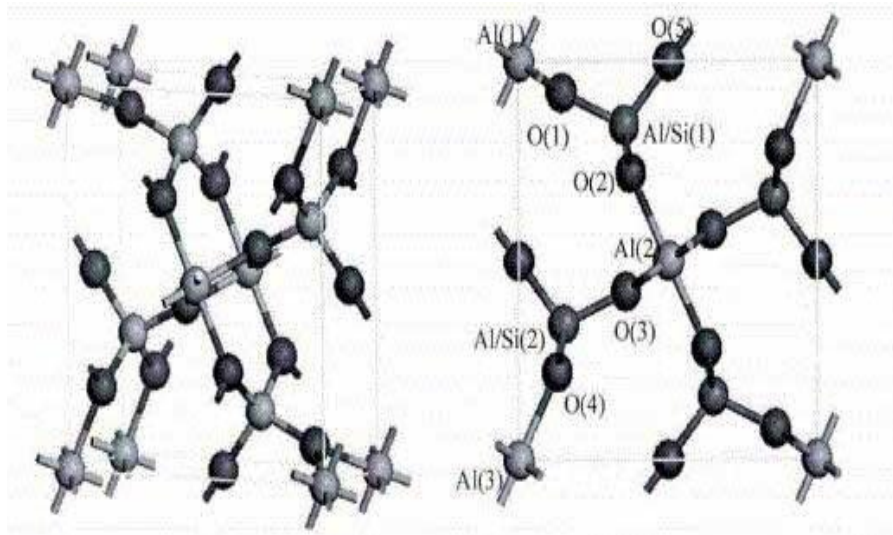
تعتبر طريقة المحاليل الغروية من أهم الطرق الكيميائية الحديثة التي تهدف إلى تحضير مركب الكورديريت، و تعد هذه الطريقة إحدى الطرق المنبثقة عن تقنيات الكيمياء الرطبة التي تستخدم السوائل خلال التحضير، و يتمحور مبدأ هذه الطريقة حول مجموعة من تفاعلات إماهة و تكثيف عند درجات حرارة ثابتة، و تتجلى أهميتها في إنتاج كورديريت بدرجة نقاوة عالية و تبلور متحكم في متوسط بعده الحبيبي دون تغيير في الخصائص الفيزيائية خاصة الميكانيكية منها، تعتبر هذه الطريقة موجهة لتشكيل الأكاسيد اللاعضوية، ذات البنى الهلامية، والتي يتم تحويلها لبنى زجاجية (لا بلورية) صلبة عند درجات حرارة منخفضة، و يمكن تعريفها من وجهة النظر الترموديناميكية على أنها تشكيل طور صلب مستقر نسبياً عند درجة حرارة معينة، بدءاً من الطور السائل (المحلول)، كما يمكننا تعريف الهلام الغروي (sol) أنه عبارة عن محلول، بينما الهلام (gel) هو مركب هلامي. تعتمد هذه الطريقة على تحويل محلول من المركبات المعدنية أو معلق من الجزيئات الدقيقة إلى الهلام الغروي وهو محلول مركز على شكل كتلة لزجة جداً نقوم في الأخير بإزالة الماء منه ليتشكل (ما يسمّى الهلام)، و الذي بدوره يجفف و يكثف





### 2.2.1. البنية البلورية

يتبلور الميليت بشكل ابري في نظام البنية المعينية المستقيمة [15] كما هو موضح في الشكل (3-I) حيث أبعاد الخلية الأولية هي :  $c=2.88 \text{ \AA}$        $b=7.68 \text{ \AA}$        $a=7.55 \text{ \AA}$



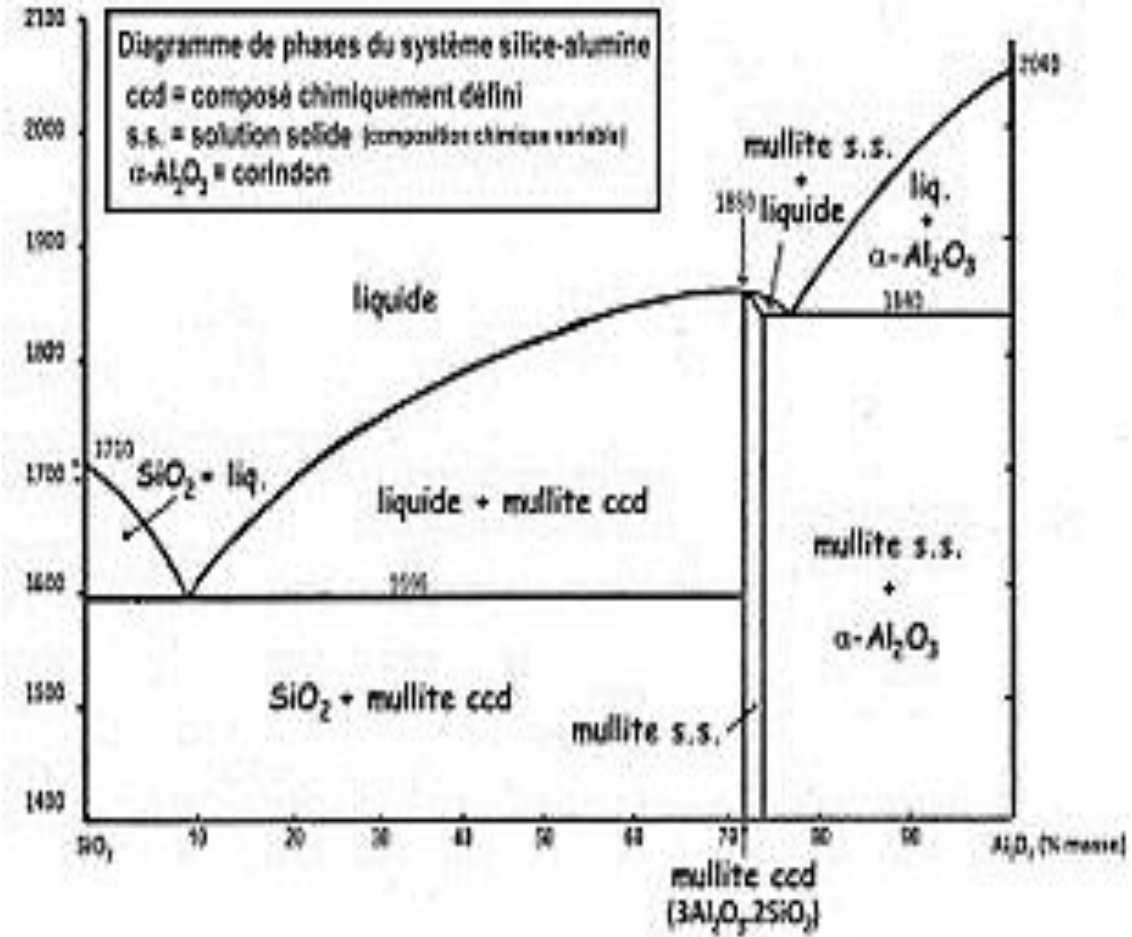
الشكل (3-I): البنية البلورية للميليت [16].

في درجات الحرارة المنخفضة يتشكل ما يسمى بالميليت الأولي و يكون في شكل بلورات ابريه صغيرة حجمها يتراوح ما بين 20 - 30 nm، أما في درجات الحرارة العالية يتشكل الميليت الثانوي و الذي يختلف عن الميليت الأولي في البنية البلورية والحجم البلوري [17].

### 3.2.1. مخطط الإيزان الثنائي $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

إن أول من إهتم بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للنظام ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ) هما Rankin و Wright و قد بينا وجود مركب هام صيغته  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  و الذي سمي فيما بعد بالميليت باعتباره المركب البلوري الوحيد الذي يظهر فيه المكونين السابقين للنظام الثنائي الموضح في الشكل (3-I)، الذي من خلاله يتضح أن الميليت ينصهر بصفة متوافقة عند حوالي  $1850^\circ\text{C}$  مع تحول أونكتيكي ل 94%

وزنا من  $\text{SiO}_2$  عند  $1600^\circ\text{C}$  و أوتكتيكي ثاني عند  $1840^\circ\text{C}$ ، لنسبة تقارب 22% وزنا من  $\text{SiO}_2$  [18]، بعد ذلك بين كل من Bowen و Grieg في عام 1924 أن الميليت كان طور منفصل بوضوح في نظام  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . وكان أيضا طور مختلف عن السليمانيت في سلوك ذوبانه الغير متناسب.



الشكل (I-3): مخطط الإيزان الثنائي  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [19].

#### 4.2.1 الخصائص الفيزيائية للميليت

الميليت مركب غير نشيط كيميائياً أي أنه طور مستقر، لهذا فإن استعماله الفيزيائية أكثر من الكيميائية وهو لا يتفكك ولا ينحل في الماء سواء كان بارداً أو ساخناً، كما لا تؤثر عليه جميع الأحماض ماعدا حمض الفلور الذي يحطم هذا المركب حيث يزيل منه  $\text{SiO}_2$ ، يتميز الميليت بالعديد من الخصائص الفيزيائية الجيدة والتي جعلت منهم أهم مادة حرارية كالمقاومة الجيدة للصدمات الحرارية،

مقاومة الأكسدة، مقاومة التآكل والمقاومة الكهربائية العالية و الجدول (I-2) يلخص بعض اهم الخصائص الفيزيائية للميليت.

الجدول (I-2): بعض الخصائص الفيزيائية للميليت [7].

الخاصية	القيمة
الصيغة الكيميائية	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
الكثافة $g/cm^3$	3.16
البنية البلورية	معينية مستقيمة
قوة الضغط MPa	551
قوة التمدد MPa	103.5
معامل يونغ GPa	150
معامل بواسون	0.25
درجة الانصهار $^{\circ}C$	من 1850 الى 1890
مقاومة الصدمات الحرارية $\Delta T(^{\circ}C)$	300
الناقلية الحرارية W/k.m	3.5
معامل التمدد الطولي $\alpha (1/^{\circ}C)$	$5.3 \cdot 10^{-6}$
السعة الحرارية $Cp (cal/g \cdot ^{\circ}C)$	0.23
ثابت العزل الكهربائي MHZ	6
قوة العزل الكهربائي kV/mm	9.8
المقاومة الكهربائية $\Omega \cdot Cm$	$10^{13}$

### 5.2.I طرق تحضير الميليت

#### 1.5.2.I طريقة الحالة الصلبة

يتم تسمية الميليت المحضر في هذه الحالة باسم الميليت الملبد، الذي يتم إنتاجه من مواد الأولية بشكل أساسي عن طريق تفاعلات الانتشار في الحالة الصلبة بين أكسيد الألومنيوم وأكسيد السليسيوم و هو يتطلب درجة حرارة عالية في حدود  $1700^{\circ}C$  و حجم صغير للحبيبات من أجل إنتهاء التفاعل الكيميائي، في غالب الأحيان يتم تحضير الميليت بإضافة أكسيد الألومنيوم إلى مواد صلصالية مثل الكاولينيت [20].

### 2.5.2.I. طريقة المحاليل الغروية

تستخدم طريقة المحاليل الغروية على نطاق واسع لتصنيع الميليت عالي النقاوة ومتجانس وهذا و فقا لدرجة تجانس الهلام، تنقسم المحاليل الغروية إلى نوعين أحادي الطو عندما يتم خلط الألومنيوم والسيلكون على المستوى الذري، و ثنائي الطور عندما يكون مقياس التجانس بين 1 و 100 nm و يؤدي التلاحم بين الهلام أحادي طور والهلام ثنائي إلى تشكل هلام هجيني المسؤول على التجانس. تمكن Padmaja و فريقه من تحضير الهلام ثنائي الطور من البوهيميت و TEOS و قد أثبتت دراساتهم لهذا الهلام بواسطة إنعراج الأشعة السينية والتحليل الحراري التفاضلي وجود طور السبينال عند درجة حرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  و طور الميليت ذو البنية معينة المستقيمة المتشكل في المجال الحراري من  $1200^{\circ}\text{C}$  إلى  $1300^{\circ}\text{C}$  و قد أثبتوا بأن الميليت المتشكل هو ناتج من تحول السبينال ، كما قام كذلك Yu و فريقه بتحضير الميليت في  $1300^{\circ}\text{C}$  باستخدام كلوريد الألومنيوم ورباعي إيثيل سيليكات (TEOS) [21].

### 6.2.I. إستعمالات الميليت

إن الاستقرار الكيميائي للميليت وتمتعه بالخصائص الفيزيائية الجيدة والتي سبق ذكرها جعل منه أهم مادة حرارية ذات تطبيقات صناعية هامة ومختلفة نذكر منها [22]:

- يستعمل كأنابيب الحماية.
- يستعمل كعوازل كهربائية و حرارية.
- يستعمل كطوب في الأفران الكهربائية ذات درجة حرارة العالية.
- يستعمل كمرشحات للتصفية .

### 3.I. مركب ميليت- كورديريت

#### 1.3.I. تعريف

إن حاجة الإنسان الماسة للخزفيات التقنية كانت أكبر من أن تلبىها خزفيات الكورديريت وخزفيات الميليت لذا ظهرت مركبات مليت - كورديريت كأحد أهم الخزفيات التقنية المهمة لما تمتلكه من خصائص فيزيائية و كيميائية جيدة خاصة و أنها تجمع بين خصائص الميليت و الكورديريت لذا نجدها تستخدم في مجالات صناعية مختلفة كصناعة التعبئة وتغليف الإلكترونيات [23]، كما تستخدم كمواد مقاومة للحرارة على نطاق واسع في صناعة السيراميك، تحتوي هذه المواد على بنية بلورية معقدة كما هو الحال في العديد من الحرارية متعددة الأطوار [24].

### 2.3.I. خصائص مركب الميليت- كورديريت

يستخدم مركبات ميليت - كورديريت في العديد من المجالات الصناعية نذكر منها:

- خواص ميكانيكية ممتازة حتى في درجات الحرارة العالية.
- المقاومة العالية للصدمات الحرارية.
- يتمتع المركب بعمر خدمة أطول.
- انخفاض معامل التمدد الحراري.
- لديه قوة انحناء عالية بسبب التمدد الحراري المنخفض.
- الاستقرار في درجات الحرارة العالية.
- أقصى درجة حرارة الإنصهار تكون  $1350^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3.I. تطبيقات المركب

يستعمل مركب كورديريت - ميليت في العديد من المجالات الصناعية نذكر منها:

- يستعمل كمادة مثالية في الصناعات الطينية الثقيلة.
- يستخدم كمرشحات ذات درجات حرارة عالية كمرشحات سيراميكية.
- يستعمل كخزفيات كهربائية.
- مواد التغليف في التعبئة الكهربائية.

## الفصل الثاني

### الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

تناولنا في هذا الفصل المواد الأولية المستعملة والطرق التجريبية المتبعة كما تمت الإشارة كذلك إلى بعض طرق التحليل والقياس وأهم الأجهزة المستعملة في ذلك.

## 1.II. المواد الأولية المستعملة

من أجل تحضير مساحيق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت، الميليت والمركب ميليت- كورديريت إستعمنا في دراستنا نوعين من الكاولان المحلية وهما كاولان تمازرت (KT) الغنية بأكسيد السليسيوم ( $SiO_2$ ) وكاولان جبل دباغ (DD1) الغنية بأكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) بالإضافة إلى كل من أكسيد المغنيزيوم (MgO) و أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) المخبري.

### 1.1.II. كاولان جبل دباغ (DD1)

تم إحضار مادة كاولان (DD1) من جبل دباغ الواقع على بعد 35 كلم شمال غرب مدينة قالمة (الجزائر) والذي يتراوح إرتفاعه بين 700 إلى 1060 متر ويتربع على مساحة قدرها 391 كيلومتر مربع ، تستعمل كاولان(DD1) كمادة تجارية في صناعة الخزف بالمؤسسة الوطنية لصناعة الخزف بقالمة، صيغتها الكيميائية  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$  و تقدر كتلتها الحجمية بحوالي  $\rho = 2.53 \text{ g/cm}^3$  أي ما يعادل 98.1% من الكتلة الحجمية النظرية، هي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الأبيض بسبب قلة نسبة الشوائب المتواجدة على شكل أكاسيد خاصة أكسيد الحديد الذي يعطي اللون الرمادي.

### 2.1.II. كاولان تمازرت (kT)

تم إستعمال كاولان تمازرت المستخرجة من المنجم المتواجد بجبل تمازرت الكائن بضواحي الميلية بجيجل (الجزائر)، و هي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الأصفر ذات صلادة منخفضة جدا، تقدر كتلتها الحجمية بحوالي  $\rho = 2.38 \text{ g/cm}^3$ ، وفي دراستنا هذه لم نستعمل مادة الخام مباشرة بل إستعمنا الكاولان المعالجة بسبب تواجد الشوائب على شكل أكاسيد بنسب عالية في مادة الخام لكاولان تمازرت.

### 3.1.II. أكسيد المغنيزيوم (MgO) و أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ )

إستعمنا في دراستنا هذه أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الألمنيوم التجاريين تصل درجة نقاوة كل منهما إلى 98%. و هما عبارة عن مسحوق ذو اللون الأبيض ناعم جدا بسبب صغر متوسط بعدهما الحبيبي وكذا صغر كتلتها الحجمية.

## 2.II. الطرق التجريبية المتبعة في التحضير

### 1.2.II. تحضير المساحيق

من أجل تحضير المسحوق المكافئ لتحضير كل من الكورديريت و الميليت وكذا المركب كورديريت - ميليت أخذنا بواسطة ميزان كهروميكانيكي كميات وزنية من مساحيق المواد الأولية بعدها قمنا بخلطها خلطا جيدا وسحقها بواسطة ساحق ألي تصادمي بسرعة دوران 700 دورة في دقيقة لمدة ساعة واحدة حيث تمت عملية السحق بواسطة كريات من الزركونيوم قطرها 1.25 mm في وجود الماء المقطر، بعد إنتهاء من عملية السحق قمنا بتجفيف الخليط عند درجة حرارة 120°C لمدة 24 ساعة وسحقه يدويا وغربلته بمنخل يبلغ قطر فتحاته 200µm من أجل الحصول على مسحوق ذو حجم حبيبي أقل من 200µm و الشكل (1-II) يوضح جهاز الساحق الألي التصادمي المستعمل.

### 2.2.II. التحليل الكيفي للمساحيق المحضرة

من أجل معرفة الأطوار البلورية المتشكلة أثناء المعالجة الحرارية للمساحيق المحضرة قمنا بالتحليل الكيفي للمساحيق المعالجة حراريا عند مختلف درجات الحرارة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية من نوع (Xpert pro panalytical) المبين في الشكل (2-II) تحت فرق في الجهد قدره 40kv وشدة التيار 30mA تقذف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية لمهبط النحاس Cu(Kα) أحادية اللون ذات طول موجي وحيد  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  و تنعرج عند إصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ.

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

حيث:

n : رتبة الانعراج.

θ : زاوية الانعراج.

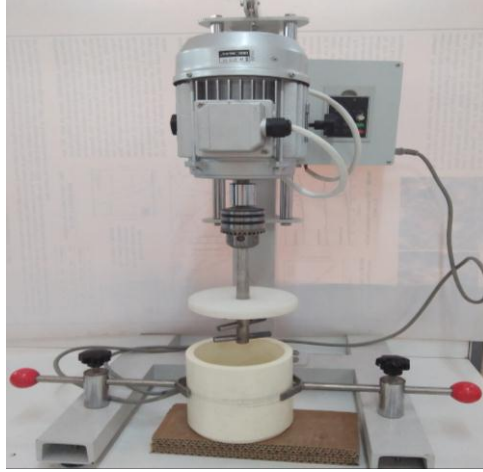
λ : طول موجة الأشعة السينية.

$d_{hkl}$  : البعد بين المستويات البلورية.

### 3.2.II. تحديد الحجم الحبيبي للمواد الأولية و المساحيق المحضرة

من أجل معرفة معدل الحجم الحبيبي للمواد الأولية المستعملة والمساحيق المحضرة وتأثير زمن السحق عليه فقد أستعمل لهذا الغرض جهاز (Granulométrie Malvern–Mastersizer–Micro)

المبين في الشكل (3-II) والذي يعتمد مبدأ قياسه على تحديد معدل الضوء الممتص من طرف المسحوق حيث تكون العينة خاضعة لقوة الطرد المركزي فالحبيبات ذات الحجم الأكبر تتحلل بواسطة الجاذبية أما ذات الحجم الأصغر فتتم بعملية الطرد المركزي.



الشكل (1-II): الساق الألي التصادمي.



الشكل (2-II): جهاز حيود الأشعة السينية.



الشكل (3-II): جهاز (Granulométrie Malvern–Mastersizer–Micro)

## 4.2.II. التحليل الحراري للمساحيق المحضرة

من أجل تحديد درجة الحرارة التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق المحضرة أثناء المعالجة الحرارية خاصة تلك التحولات التي لم يتم الكشف عنها بواسطة الأشعة السينية في حالة تشكل الأطوار البلورية قمنا بالتحليل الحراري للمساحيق المحضرة بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي من نوع (LABSYS evo DSC Setaram) الموضح في الشكل (II-4) والذي يعمل على القيام بكل من التحليل الحراري الكتلي (TG) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA).

**التحليل الحراري الكتلي (TG) :** تعتمد تقنيته على قياس كتلة النموذج باستمرار كلما إرتفعت درجة الحرارة حيث يتم تسجيل التغير في الكتلة من طرف الحاسوب الموصول بالجهاز ليتم إخراجها بعد ذلك على شكل منحنى يمثل التغير في الكتلة كدالة لدرجة الحرارة.

**التحليل الحراري التفاضلي (DTA):** تقنيته مشابهة لتقنية (TG) إلا أنه يعمل على قياس الفرق في درجة الحرارة بين النموذج (العينة) ومادة المرجع ثم يسجل هذا الفرق كدالة لدرجة الحرارة.



الشكل (II-4): جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي.

## 5.2.II. تشكيل العينات

بعد الإنتهاء من عملية تحضير المساحيق قمنا بصناعة العينات بواسطة قالب من الفولاذ المعالج بحيث كبست العينات داخل هذا القالب تحت ضغط قدره (75MPa) بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي

يدوي أحادي الإتجاه تصل قيمة الثقل التي يمكن أن يطبقها إلى (13T) والشكل (5-II) يوضح جهاز الضغط المستعمل.



الشكل (5-II): جهاز الضغط الهيدروستاتيكي.

## 6.2.II. المعالجة الحرارية للعينات بواسطة جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي

من أجل التأكد من التحولات الطورية التي تم الكشف عنها بواسطة كل من جهاز حيود الأشعة السينية و جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي قمنا بالمعالجة الحرارية للعينات بواسطة جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي من النوع ( NETZSCH DIL402C ) الموضح في الشكل (6-II) تصل درجة حرارته القصوى حوالي  $1600^{\circ}\text{C}$  حيث توضع العينة في حامل خاص يحتوي على مزوج حراري يعمل على قياس درجة حرارة العينة داخل فرن متحرك وعند القيام بعملية تسخين العينة عن طريق التغير التدريجي في درجة الحرارة، تستجيب هاته الأخيرة لعملية التسخين فتتغير أبعادها، ويتم الكشف عن هاته التغيرات بواسطة نابض حساس جدا، موضوع ضد العينة و متصل بملنقط يعمل على تحويل هذه التغيرات في الأبعاد إلى إشارات يتم تسجيلها في جهاز الحاسوب وفق برنامج خاص يعطي منحنيات التغير في الطول بدلالة درجة الحرارة



الشكل (II-6): جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي.

### 7.2.II. تلييد العينات

تم تلييد عينات الكورديريت وعينات كاوان تمازرت عند درجات حرارة مختلفة بواسطة فرن كهربائي من نوع (Nabertherm) تصل درجة حرارته القصوى  $1750^{\circ}\text{C}$  ذو برنامج ألي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة وأزمنتها وفقا لسرعات محددة ومن أجل تجنب حدوث تشققات للعينات تم إستعمال سرعة تسخين  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة  $500^{\circ}\text{C}$  ثم سرعة  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حتى الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة والبقاء فيها مدة ساعتان ليتم بعد ذلك تبريد العينات بنفس شروط التسخين ونزعها عند درجة حرارة الغرفة والشكل (II-7) يوضح الفرن الكهربائي المستعمل.



(II-7): يوضح الفرن الكهربائي المستعمل.

### 8.2.II. صقل العينات

من أجل قياس الصلادة المجهرية والرؤية الجيدة للشكل المورفولوجي للحبيبات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح قمنا بصقلها بواسطة أوراق الصقل من نوع كريد السيلكون، وفي عملية الصقل تم إستعمال سرعة دوران ثابتة لجهاز الصقل وضغط مناسب على العينة و كنا نتأكد من عدم وجود الخدوش على السطح المصقول للعينة بالمجهر الضوئي والشكل (III-8) يوضح جهاز الصقل.

## 9.2.II. البنية المورفولوجية للمساحيق

من أجل معرفة تأثير زمن السحق على البنية المجهرية لمسحوق كاولان تمازرت ومسحوق كاولان جبل دباغ أخذنا كمية قليلة من مساحيق هذه المواد، ثم قمنا بتغطيتها بطبقة من الذهب من أجل حدوث تفاعل بين الحزمة الإلكترونية و سطح الموضوع عليه هذه المساحيق المراد دراستها حيث تصطدم الإلكترونات بسطح منتجتا إشعاعات منها الإلكترونات الثانوية المسؤولة عن إنتاج خيال الصورة، والجهاز المستعمل هو (JEOL Scanning electron microscope model JSM -7001F) المبين في الشكل (II-9)

## 10.2.II. قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة

لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة والتي تم صقلها إستعملنا طريقة فيكرس باستعمال الجهاز (Indentec rRoell Zwick) كما يوضح الشكل (II-10) حيث قمنا بتطبيق كتلة قدرها 200g لمدة عشرة ثواني و بعدها تمت قراءة قيمة الصلادة المجهرية مباشرة من جهاز الحاسوب بواسطة برنامج خاص يعمل على حساب قيمة الصلادة المجهرية من العلاقة:

$$H_V (Gpa) = 1.8544 \times \frac{P}{d^2}$$

P: هي الحمولة المطبقة بالغرام.

d =  $\frac{d_1+d_2}{2}$  : قطر أثر فيكرس بالميكرومتر.



الشكل (8-II): يوضح جهاز الصقل.



الشكل (9-II): المجهر الإلكتروني الماسح.



الشكل (10-II): جهاز قياس الصلادة المجهرية.

## الفصل الثالث

في هذا الفصل قمنا بعرض النتائج التجريبية التي حصلنا عليها  
وقمنا بعرضها ومناقشتها حيث قمنا فيه بالتحليل الكمي و الكيفي  
للمواد الأولية، وكذلك عرض نتائج الدراسة التحليلية للمساحيق المحضرة  
ذات تراكيز مختلفة من الكورديريت ودراسة بعض الخصائص  
كصلادة المجهرية والحجم البلوري.

### 1.III. التحليل الكمي والكيفي للمواد الأولية

#### 1.1.III. التحليل الكمي لكاولان جبل دباغ وكاولان تمازرت بواسطة فلورة الأشعة السينية

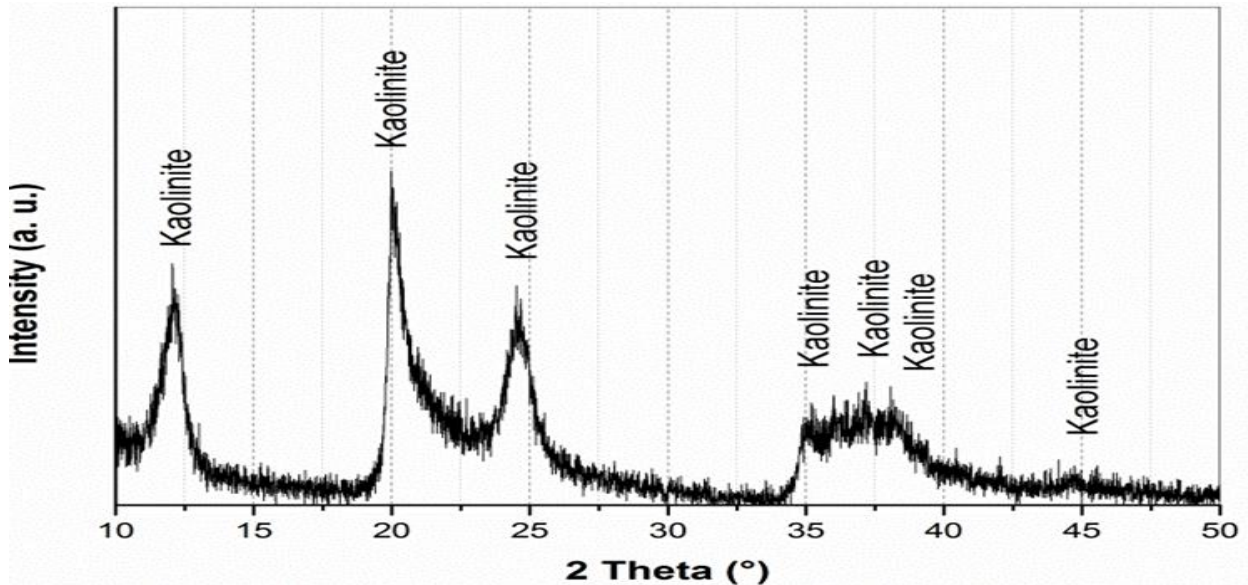
إستعملنا في دراستنا نوعين من الكاولان المحلية و هما كاولان تمازرت (KT) الغنية بأكسيد السليسيوم ( $SiO_2$ ) و كاولان جبل دباغ (DD1) الغنية بأكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ ) و هذا بهدف تحضير مركب من أهم المركبات المستقرة بين الأكاسيد الثلاثة  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  و  $MgO$  و هو مركب الكورديريت-ميليت و كذا دراسة التحولات الطورية أثناء المعالجة الحرارية، تم تحليل كاولان تمازرت و كاولان جبل دباغ المكلستين عند  $150^{\circ}C$  لمدة 24 ساعة بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية و ذلك من أجل معرفة نسبة كل من  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  و كذا مختلف الشوائب المتواجدة في التركيب الكيميائي لهما و الجدول (1-III) يبين نتائج التحليل الكمي لكاولان تمازرت و كاولان جبل دباغ إن ما يمكن إستنتاجه من هذا الجدول هو أن كاولان تمازرت تحتوي على كمية زائدة من أكسيد السليسيوم  $SiO_2$  تقدر ب % 57.1 و كاولان جبل دباغ تحتوي على كمية زائدة من أكسيد الألومنيوم  $Al_2O_3$  تقدر نسبته ب % 42.6 و لهذا فهما يستعملان كمصدرين لأكسيد السليسيوم و أكسيد الألومنيوم عند التحضير و إستنادا لنتائج هذا التحليل فإن تحضير هذا المركب بصيغته الستيكوميتريية إنطلاقا من الكاولان و أكسيد المغنزيوم فقط (دون إضافة أكسيد السليسيوم أو أكسيد الألومنيوم) أمرا ممكنا.

الجدول (1-III): التحليل الكيميائي لكاولان تمازرت وكاولان جبل دباغ المكلستين.

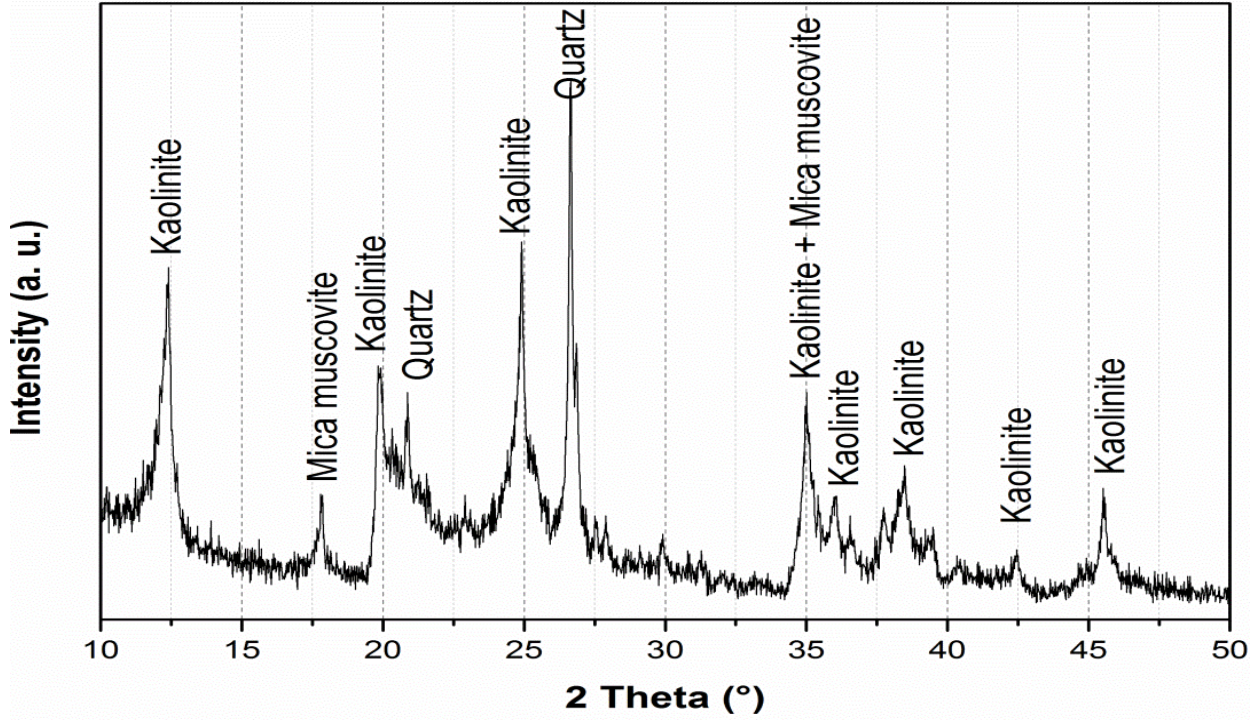
الأطوار	كاولان تمازرت (KT)	كاولان جبل دباغ (DD1)
	النسبة (%) (وزنا)	النسبة (%) (وزنا)
$Al_2O_3$	34.7	42.6
$SiO_2$	57.1	56.2
$P_2O_5$	0.195	0.13
$SO_3$	0.0534	0.2019
$K_2O_3$	3.55	0
$MgO$	0.520	0.134
$CaO$	0.087	0.323
$Fe_2O_3$	3.24	0.163
$As_2O_3$	0.0158	0.338
$TiO_2$	0.440	00
Loss	0.099	00

III.1.2. التحليل الكيفي للمواد الأولية بواسطة إنعراج الأشعة السينية

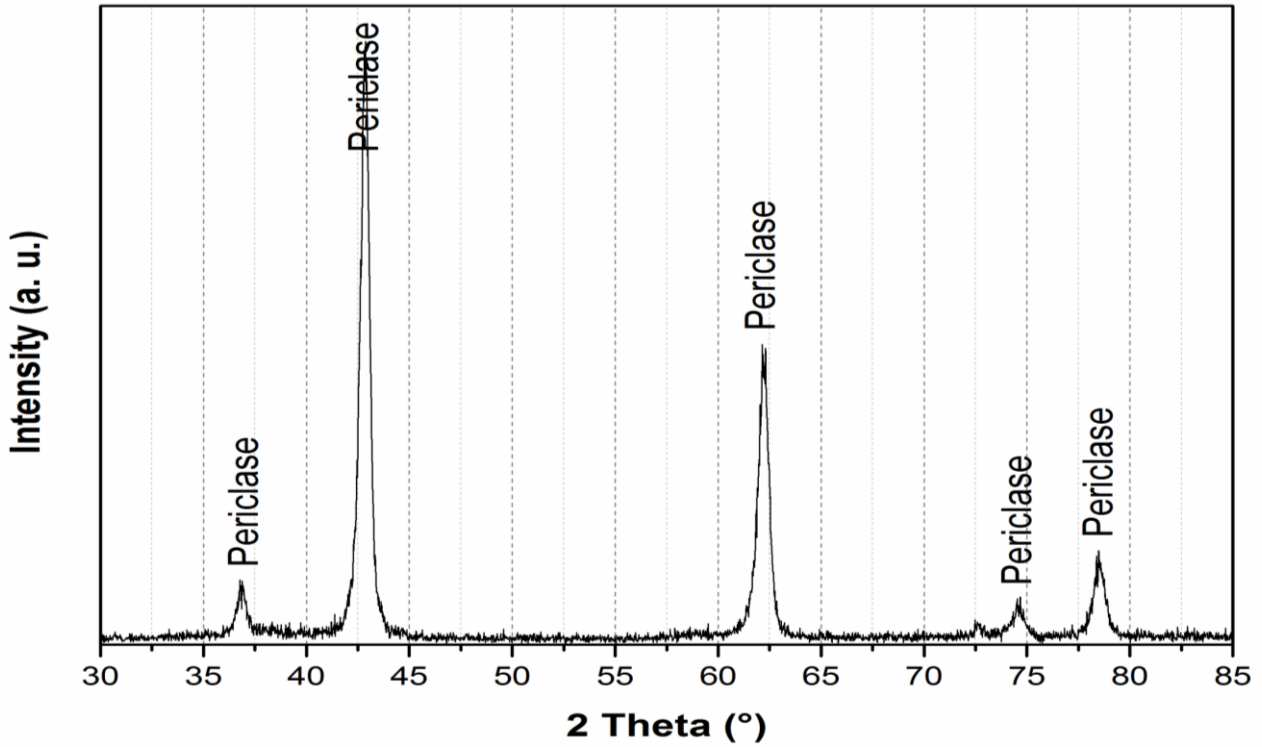
أخذنا كميات كافية من مساحيق المواد الأولية اللازمة لتحضير مركب الكورديريت- ميليت و المتمثلة في كاولان جبل دباغ و كاولان تمازرت و أكسيد المغنيزيوم المخبري و كذا مسحوق الألومين المخبري ثم قمنا بتحليلها كفيًا بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية بهدف معرفة الأطوار و المركبات المتبلورة المتواجدة بهما، أظهرت النتائج أنه عند تحليل أطراف إنعراج المساحيق الثلاثة بإستخدام برنامج High Score Plus، و الذي يعمل على مقارنة المساحة الكلية لكل خطوط الإنعراج التابعة لأي طور في كل الطيف مقارنة بمثيلتها لطور آخر، إن طيف الإنعراج الخاص بكاولان جبل دباغ المبين في الشكل (1-III) يحتوي على قمم إنعراج تعود إلى طور الكاولينيت ذو الصيغة الكيميائية  $Al_4Si_4O_{22}H_8$  و هو الطور البلوري الوحيد، أما طيف الإنعراج الخاص بكاولان تمازرت و الموضح في الشكل (2-III) فهو يحتوي على مجموعة قمم إنعراج تعود إلى كل من طور الكاولينيت ذو الصيغة الكيميائية  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  و الكوارتز ذو الصيغة الكيميائية  $SiO_2$  و طور الميكامسكوفيت ذو الصيغة الكيميائية  $KAl_2(Si_3Al)O_{10} \cdot (OH,F)_2$ ، أما طيف الإنعراج الموضح في الشكل (3-III) فهو لمسحوق أكسيد المغنيزيوم المخبري حيث بينت النتائج بأن جميع قمم الإنعراج التابعة له هي لطور وحيد وهو البريكلاز ذو الصيغة الكيميائية  $MgO$ . أما طيف الإنعراج مسحوق الألومين المخبري الموضح في الشكل (4-III) يبين أن جميع قمم الإنعراج الظاهرة تعود إلى أكسيد الألومنيوم ذو الصيغة الكيميائية  $Al_2O_3$  و إسمه المعدني هو كرونديوم.



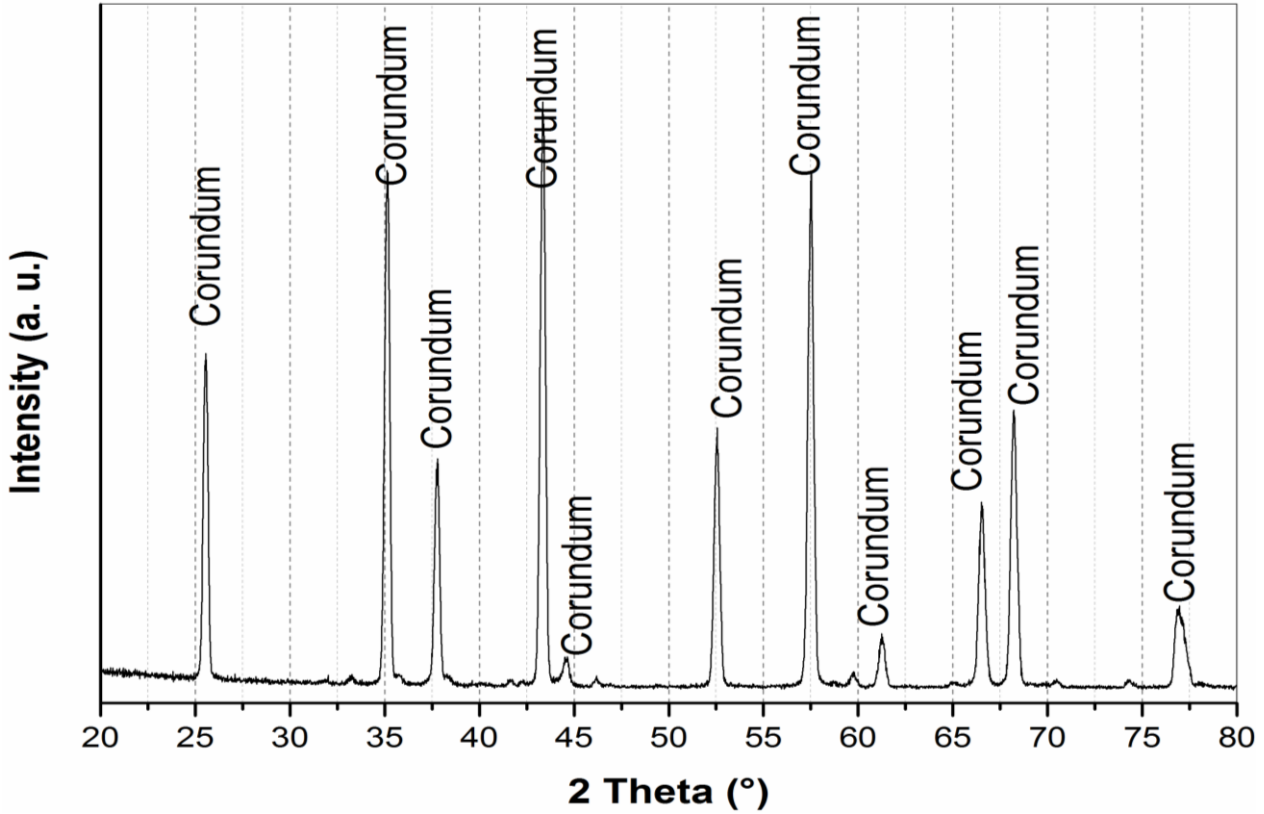
الشكل (1-III): طيف إنعراج الأشعة السينية لكاولان جبل دباغ (DD1).



الشكل (2-III): طيف إنعراج الأشعة السينية لكاولان تمازرت (KT).



الشكل (3-III): طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد المغنزيوم المخبري.

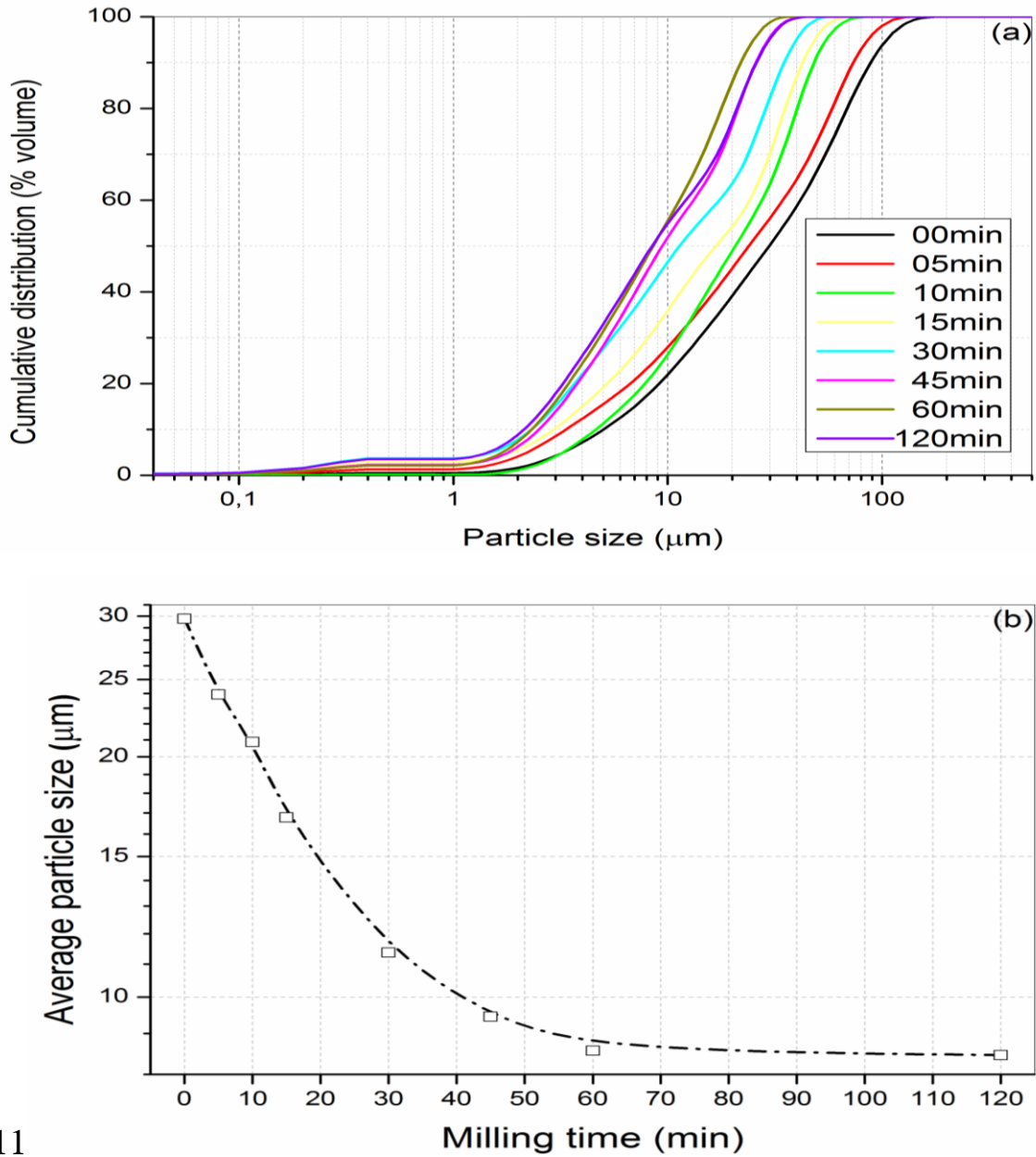


الشكل (III-4): طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الألومين المخبري.

### III.2. الدراسة التحليلية لمعدل البعد الحبيبي لكاولان جبل دباغ وكاولان تمازارت

#### III.1.2. دراسة تأثير زمن السحق على معدل البعد الحبيبي لكاولان جبل دباغ

يبين الشكلان ادناه (III-5.a) و (III-5.b) كل من تأثير زمن السحق على التوزع الحبيبي الحجمي و متوسط البعد الحبيبي لكاولان جبل دباغ بدلالة أزمنة سحق مختلفة على الترتيب، حيث نلاحظ أن معدل البعد الحبيبي لمسحوق الكاولان قبل عملية السحق بواسطة الساحق الآلي التصادمي يصل الى  $30 \mu\text{m}$  و هو معدل كبير جدا وهذا أمر متوقع لأننا قمنا بإستعمال مسحوق كاولان جبل دباغ بعد سحقها يدويا فقط، و بزيادة زمن السحق نلاحظ تناقص في معدل البعد الحبيبي ليصل إلى أقل قيمة له و هي  $8.57 \mu\text{m}$  و هذا عند زمن سحق قدره ساعة واحدة فبعد هذا الزمن لا نسجل أي نقصان ملحوظ في معدل البعد الحبيبي، ما يمكن إستنتاجه أن الزمن ساعة واحدة هو الزمن الكافي للحصول على مسحوق ذو بعد حبيبي أقل ما يمكن و يعود هذا بالأساس إلى ميكانيزم عمل الجهاز فحجم كريات السحق و كتلتها و سرعة الدوران و كذا العملية العكسية لإنقسام الحبيبات كلها عوامل تجعل من تصغير البعد الحبيبي لأقل من ما تحصلنا عليه أمرا صعبا.



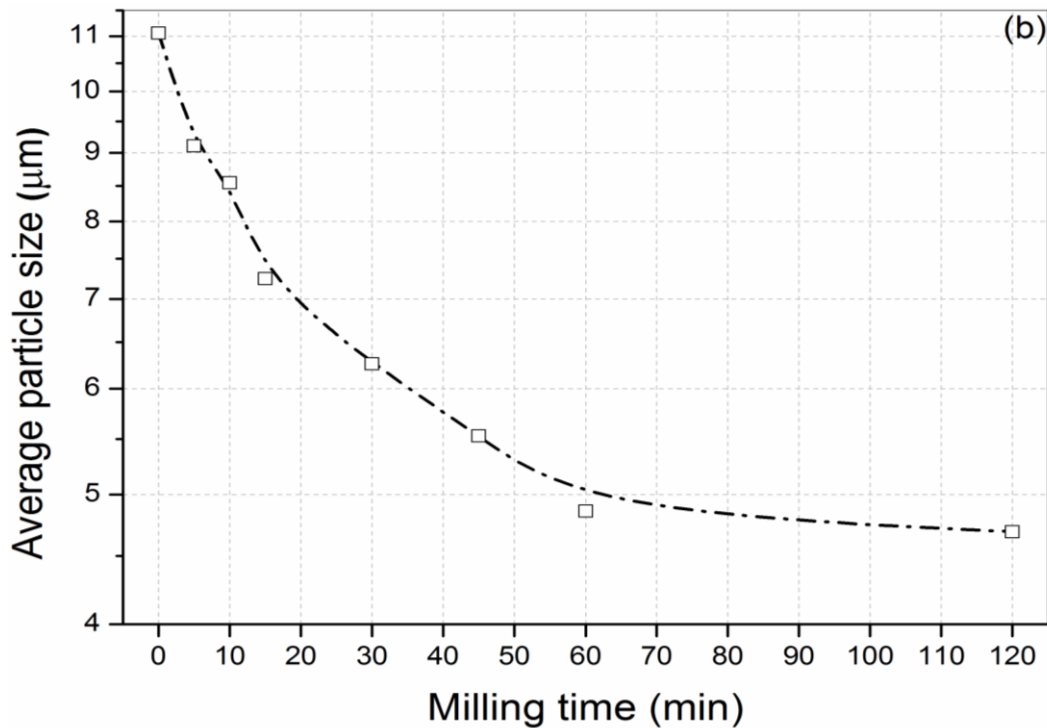
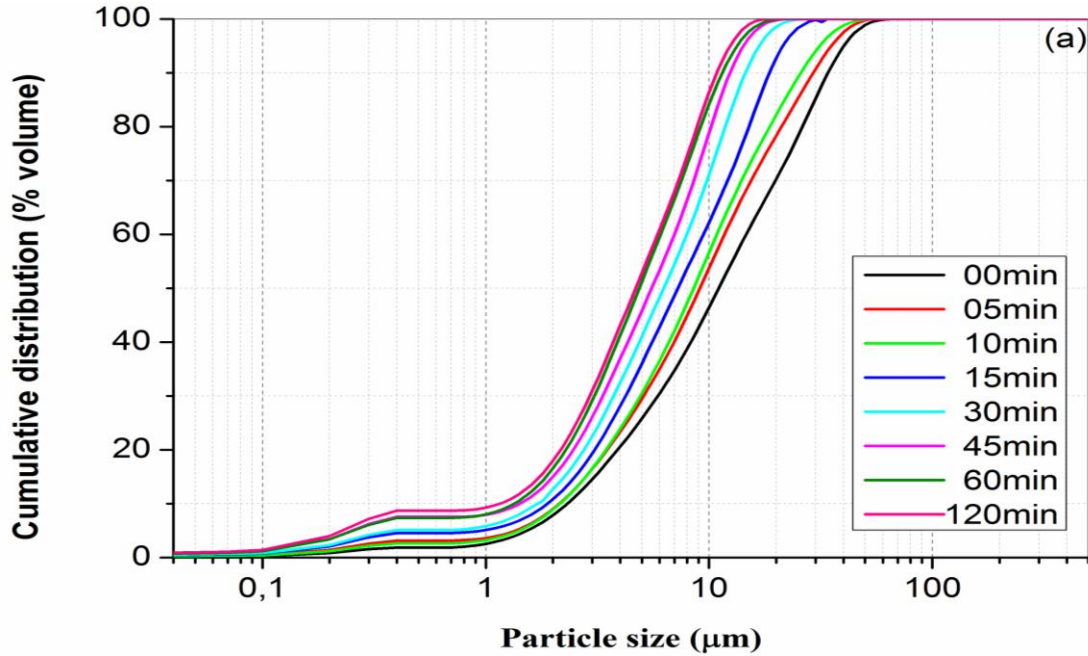
11

الشكل (5-III): تأثير زمن السحق على التوزيع الحبيبي الحجمي (a) و متوسط البعد الحبيبي (b) لكاولان جبل دباغ (DD1).

### 2.2.III دراسة تأثير السحق على معدل البعد الحبيبي لكاولان تمازارت (KT)

يمثل الشكلان (a.6-III) و (b.6-III) كل من تأثير زمن السحق على التوزيع الحبيبي الحجمي لمسحوق كاولان تمازارت و متوسط بعدها الحبيبي بدلالة أزمنة سحق مختلفة على الترتيب، حيث نلاحظ أن معدل البعد الحبيبي لمسحوق الكاولان بعد سحقها يدويا فقط و قبل القيام بعملية السحق بواسطة الساحق الآلي التصادمي يقدر ب  $11 \mu\text{m}$  و هو معدل كبير نوعا ما، بزيادة زمن السحق إلى غاية زمن

قدره ساعة يتناقص معدل البعد الحبيبي ليصل إلى أقل قيمة وهي  $4\mu\text{m}$ ، فبعد مرور زمن السحق ساعة لا نلاحظ نقصان في معدل البعد الحبيبي عن  $4\mu\text{m}$  لذا يمكننا القول بأن الزمن ساعة واحدة هو الزمن الكافي للحصول على مسحوق ذو بعد حبيبي أقل ما يمكن.

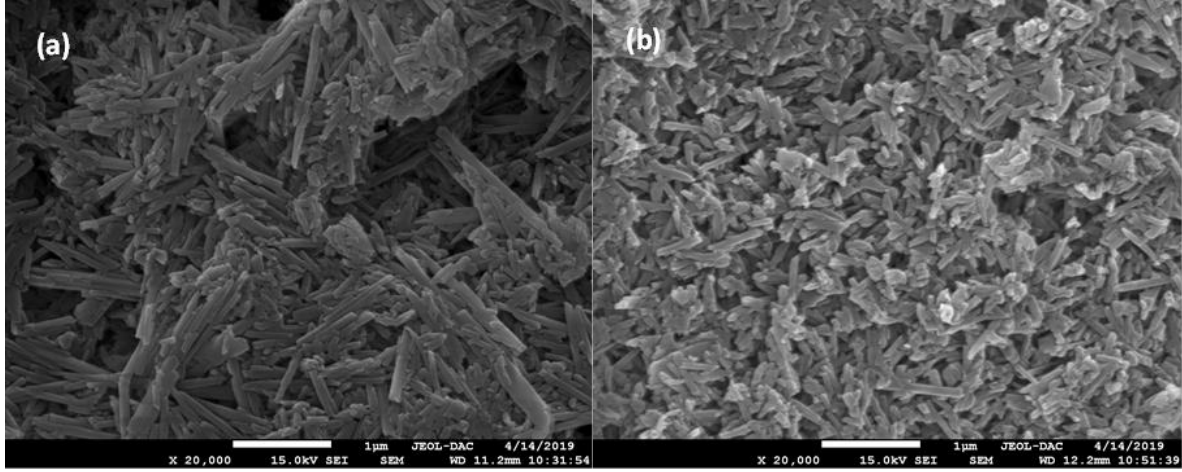


الشكل (III-6): تأثير زمن السحق على التوزيع الحبيبي الحجمي (a) و متوسط البعد الحبيبي (b) لكاولان تمازرت (KT).

### 3.III. الدراسة المجهرية للمواد الأولية لكاولان جبل دباغ وكاولان تمازرت

#### 1.3.III. كاولان جبل دباغ

يوضح الشكلان (III-7.a) و (III-7.b) البنية المجهرية المشاهدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق كاولان جبل دباغ قبل و بعد سحقها بواسطة جهاز السحق الآلي التصادمي على الترتيب، ما يمكن ملاحظته هو أن مسحوق كاولان جبل دباغ قبل عملية السحق يملك بنية مرفلوجية على شكل عصي ذات توزيع متوسط و بعد حبيبي كبير و هذا ما تم تمييزه سابقا بواسطة جهاز قياس البعد الحبيبي، أما المعالجة الميكانيكية لمسحوق كاولان جبل دباغ بواسطة السحق الآلي التصادمي لمدة ساعة و بسرعة دوران تقدر ب 750 tour/min جعلته أكثر إنتظاما و تجانسا و هو يحتوي على حبيبات ذات بعد حبيبي صغير جدا.

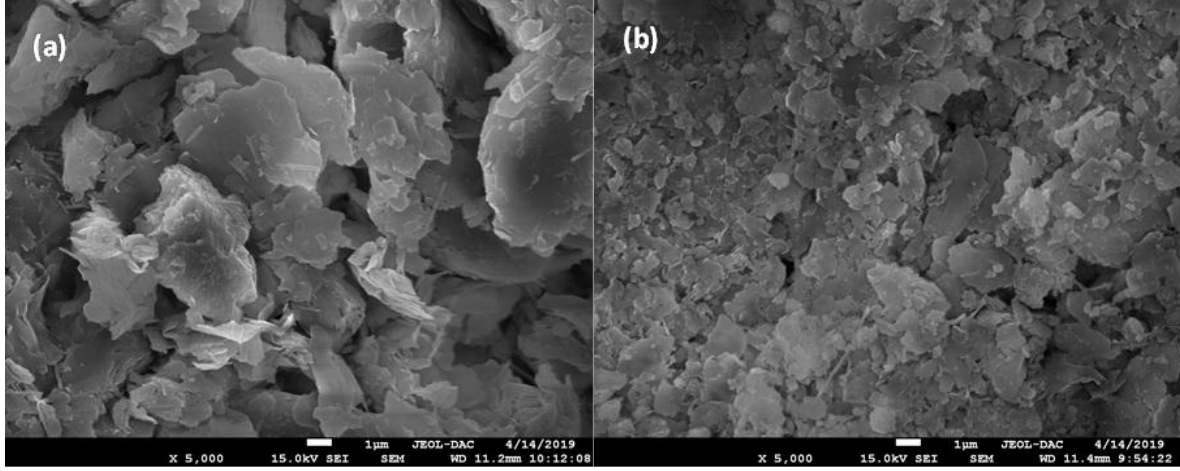


الشكل (III-7): البنية المجهرية المشاهدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق كاولان جبل دباغ قبل السحق (a) و بعد السحق بواسطة السحق الآلي التصادمي لمدة ساعة (b).

#### 2.3.III. كاولان تمازرت

يبين الشكلان (III-8.a) و (III-8.b) البنية المجهرية المشاهدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق كاولان تمازرت قبل سحقه ميكانيكيا و بعد سحقه على الترتيب، حيث نلاحظ أن مسحوق كاولان تمازرت قبل السحق يملك بنية مرفلوجية شرائحية غير منتظمة و غير متجانسة الأبعاد، أما بعد السحق بعد السحق بواسطة السحق الآلي التصادمي لمدة ساعة و بسرعة دوران تقدر ب 750tour/mi فإننا نلاحظ أن مسحوق كاولان تمازرت أصبح يملك شكل مورفولوجي أكثر إنتظاما و تجانسا و يحتوي على حبيبات ذات بعد حبيبي صغير جدا يقارب 3µ m، إن النتائج المتحصل عليها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح تدعم النتائج المتحصل عليها سابقا بواسطة جهاز قياس البعد الحبيبي

فكلاهما نجده يبين وبوضوح تام تأثير زمن السحق (المعالجة الميكانيكية) على الشكل المورفولوجي و البعد الحبيبي لمادة الكاولان بنوعيتها.



الشكل (III-8): البنية المجهرية المشاهدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق كاولان جبل دباغ قبل سحقها (a) و بعد سحقها بواسطة الساحق الآلي التصادمي لمدة ساعة (b).

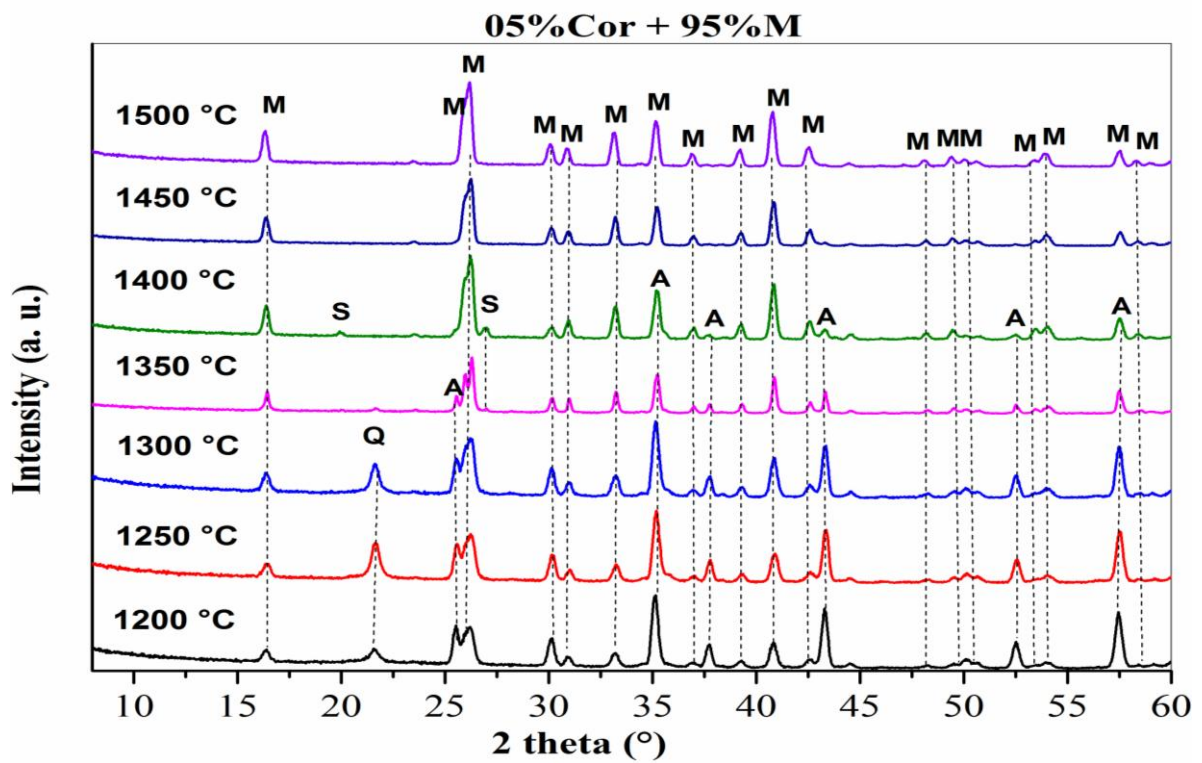
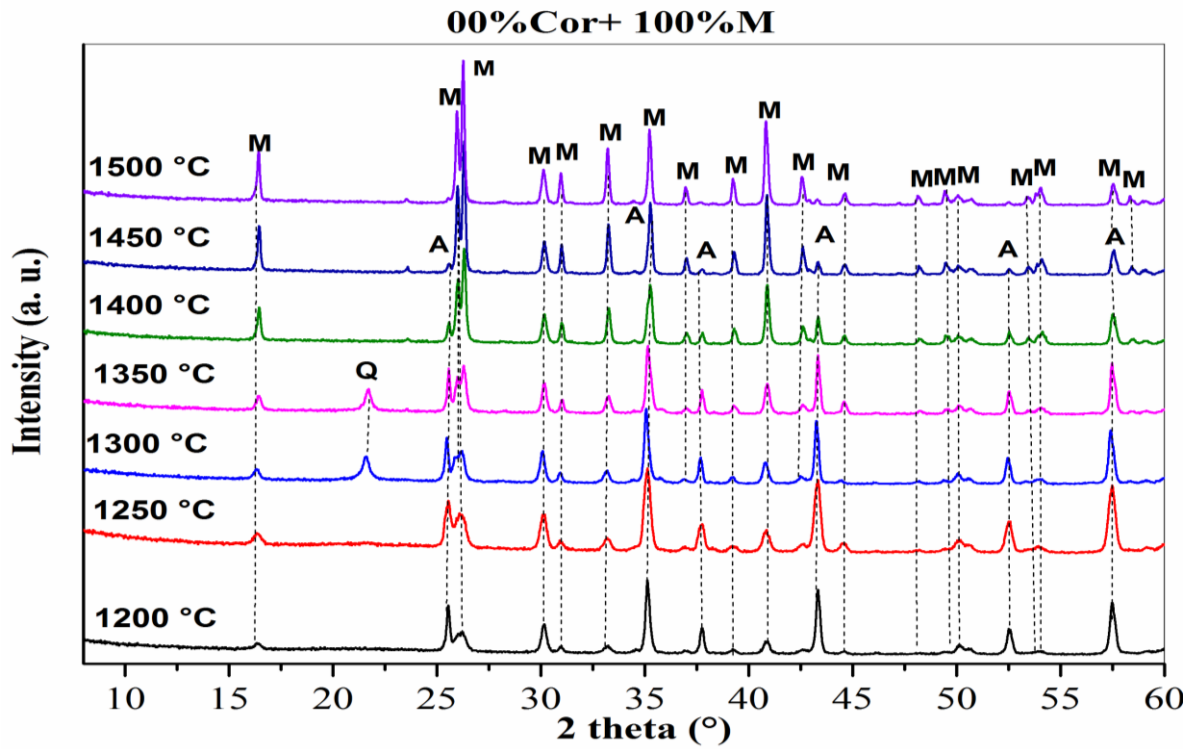
#### 4.III. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية للمساحيق المحضرة

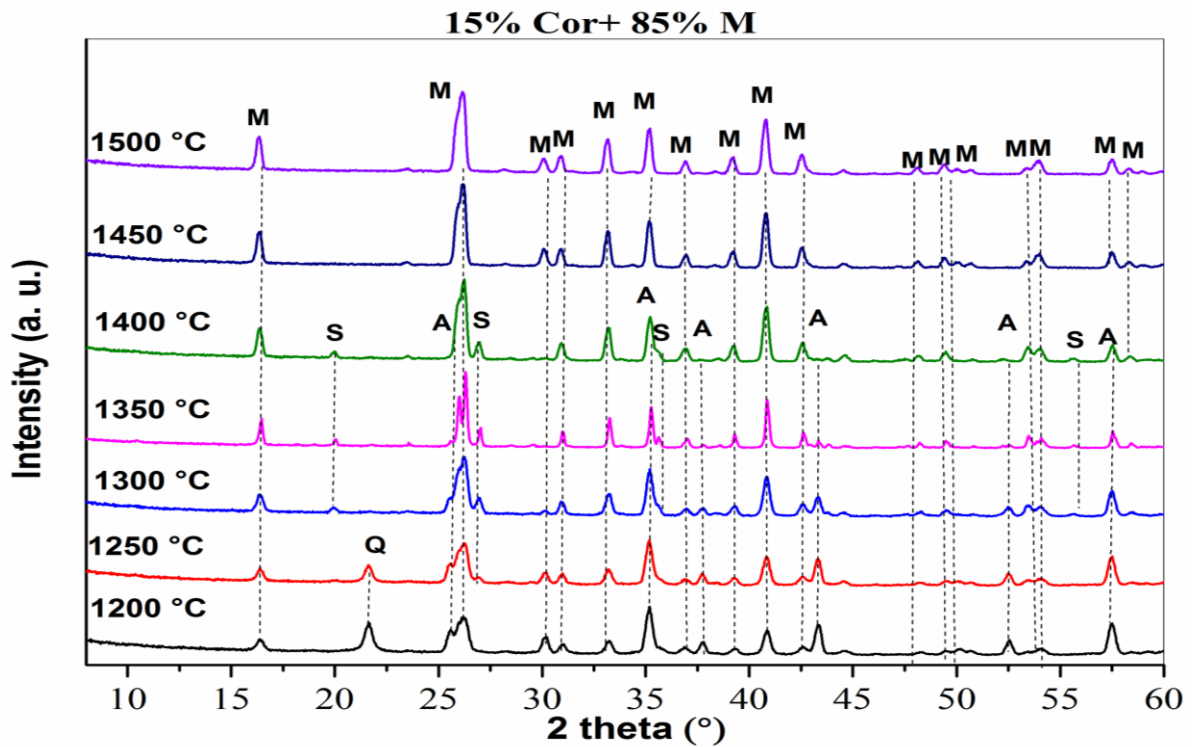
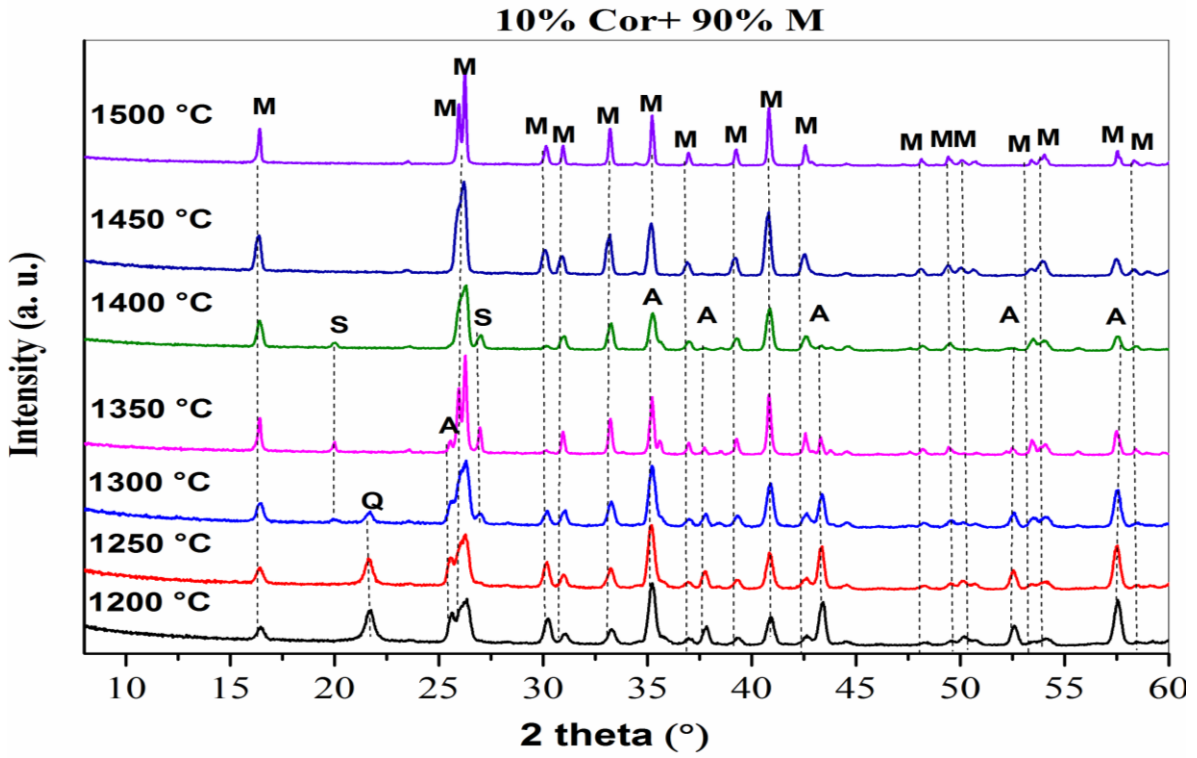
من أجل معرفة الأطوار البلورية في مساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبات ميليت – كورديريت المحضرة و المبينة في الجدول (III-1) أخذنا كميات وزنية كافية من هذه المساحيق و قمنا بمعالجتها حراريا عند مختلف درجات الحرارة لمدة ساعتين بعدها قمنا بتحليلها كيفيا بواسطة إنعراج الأشعة السينية و الشكل (III-9) يبين طيف إنعراج الأشعة السينية لمساحيق المركبات المحضرة. الجدول (III-1): التركيب الوزني لمساحيق المركبات ميليت – كورديريت المحضرة

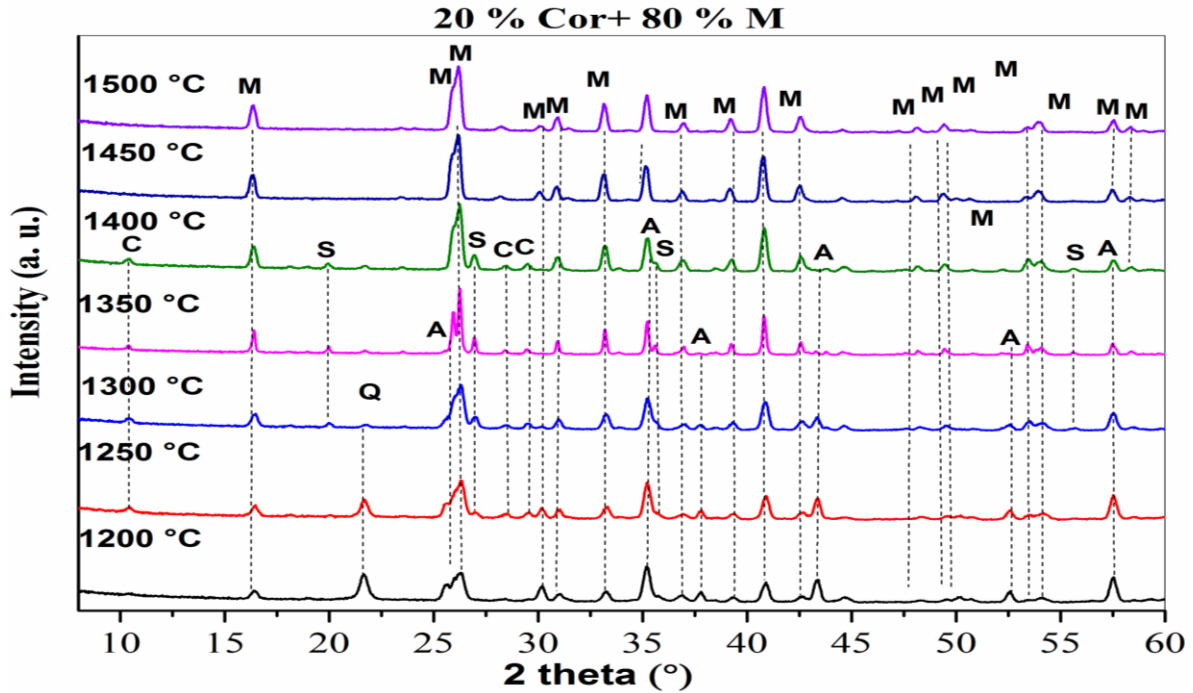
المركب	الكورديريت	الميليت
	النسبة (%وزنا)	النسبة (%وزنا)
المركب الأول	00	100
المركب الثاني	05	95
المركب الثالث	10	90
المركب الرابع	15	85
المركب الخامس	20	80

إن ما يمكن ملاحظته و إستنتاجه من نتائج هذا التحليل هو كتالي:

- بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب الأول ( 100% ميليت - 00% كورديريت) و إبتداء من درجة حرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  فإننا نلاحظ وجود قمم إنعراج تعود لطور الميليت كما نلاحظ أيضا وجود قمم إنعراج تعود لطورى أكسيد الألمنيوم (الألومين) الذي يبدأ بالظهور عند درجة حرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  و طور الكريستوباليت الذي يظهر عند درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  و بزيادة درجة الحرارة نلاحظ إختفاء قمم إنعراج طورى أكسيد الألمنيوم و الكريستوباليت وهذا الإختفاء يوافق ظهور قمم إنعراج جديدة لطور الميليت و الذي يعرف بأنه الميليت الثانوي و هو ناتج عن تفاعل أكسيد الألومنيوم و الكريستوباليت.
- أما طيف الإنعراج الخاص بمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب الثاني والذي يحتوي على التركيب الوزني ( 95% ميليت - 05% كورديريت) فإننا نلاحظ عند درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  و جود قمم إنعراج تابعة لكل من طور الميليت الأولي، الكريستوباليت و الألومين المضاف و عند درجة حرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  نلاحظ إختفاء طور الكريستوباليت نتيجة تفاعله مع الألومين المضاف و تكوين الميليت الثانوي إضافة إلى ظهور طور جديد هو سيليكات المغنيزيوم بين أكسيد السليكون والمغنيزيوم وهذا في المجال الحراري من  $1350^{\circ}\text{C}$  إلى  $1400^{\circ}\text{C}$ ، عند  $1450^{\circ}\text{C}$  نلاحظ زوال خطوط انعراج الألومينا مع بقاء واضح وجلي لخطوط إنعراج الميليت عند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$ .
- أما في أطيف الإنعراج الخاصة بمساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبين الثالث و الرابع ( 90% ميليت - 10% كورديريت)، ( 85% ميليت - 15% كورديريت) فإننا نلاحظ نفس قمم إنعراج الأطوار التي تم تبيينها في طيف إنعراج المركب الثاني إلا ان الإختلاف الواضح هو أنه كلما زاد تركيز الكورديريت في المركب نقصت درجة حرارة تشكل هذه الأطوار.
- أما بالنسبة لطيف الإنعراج الخاص بمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب الخامس و الذي يحتوي على التركيب الوزني ( 80% ميليت - 20% كورديريت) نلاحظ في درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  ظهور قمم إنعراج تابعة لكل من طور الميليت، الكريستوباليت و الألومينا، أما عند درجة الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  نلاحظ ظهور قمم أخرى تعود لطور الكورديريت وهذا راجع لوجود نسبة مكافئة من أكسيد المغنيزيوم والداخلة في تكوين الكورديريت. و عند  $1300^{\circ}\text{C}$  يختفي طور كريستوباليت و بالمقابل تتبلور سيليكات المغنيزيوم إلى غاية  $1450^{\circ}\text{C}$  أين تختفي كل الأطوار ماعدا طور الميليت الذي تزداد شدة قمم إنعراجه إلى أن يستقر عند درجة حرارة  $1500^{\circ}\text{C}$ .





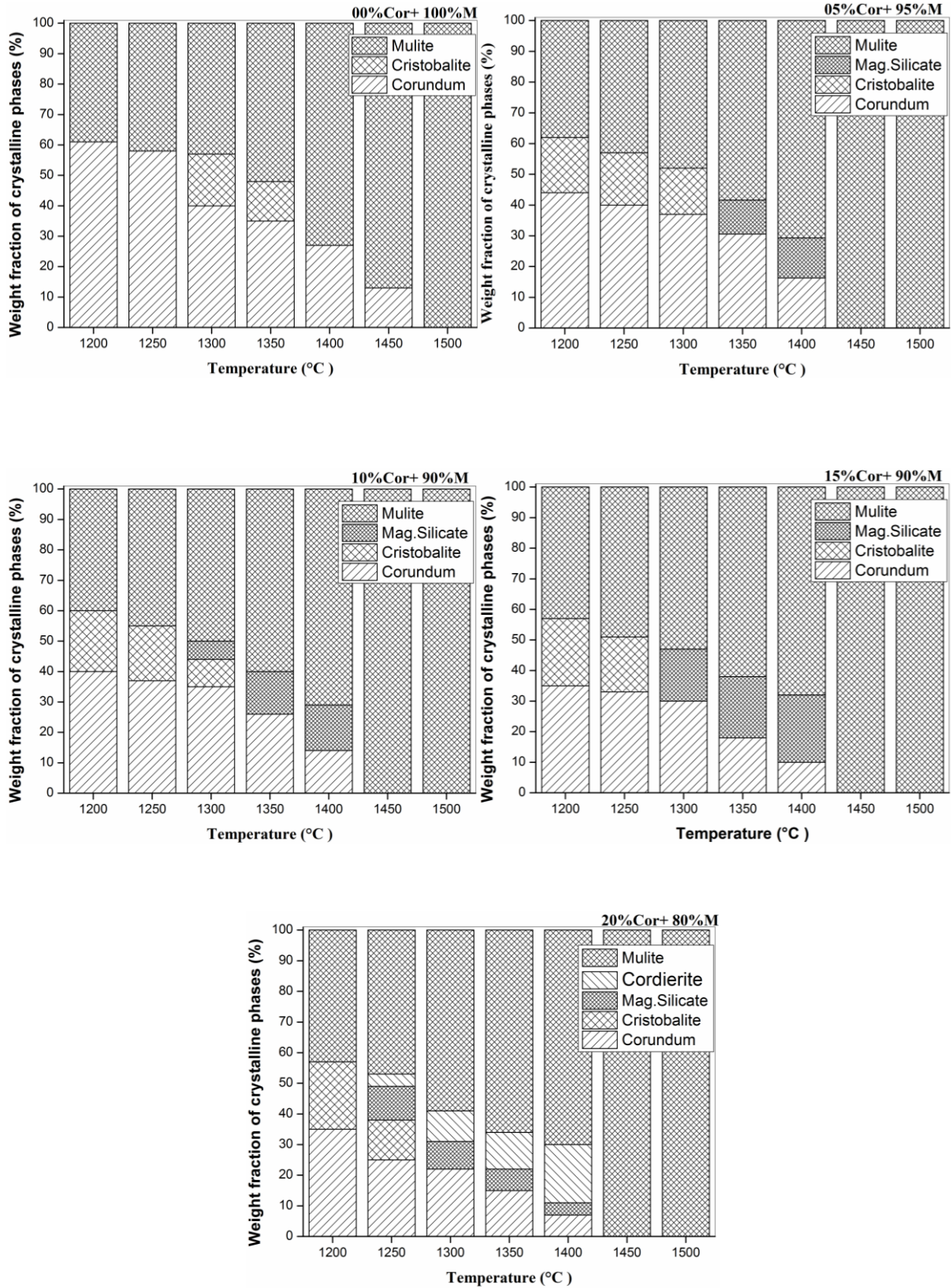


الشكل (9-III): طيف إنعراج الأشعة السينية لمساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبات ميليت - كورديريت و التي تمت معالجتها حراريا عند مختلف درجات الحرارة لمدة ساعتين حيث A: الألومين، Q: الكريستوباليت، M: الميليت، S: سيليكات المغنيزيوم و C: الكورديريت.

### 5.III. التحليل الشبه الكمي للأطوار المتشكلة في مساحيق المركبات المحضرة

يبين الشكل (10-III) نتائج التحليل الشبه الكمي للنسب المئوية الوزنية للأطوار المتشكلة في مساحيق الخلائط المكافئة للمركبات المحضرة و التي تمت معالجتها حراري عند مختلف درجات الحرارة و لمدة ساعتين من الزمن، بإستخدام برنامج High Score Plus الذي يعمل على مقارنة المساحة الكلية لكل خطوط الإنعراج التابعة لأي طور في كل الطيف مقارنة بمثلتها لطور آخر تمت معرفة نسبة الأطوار البلورية إن ما يمكن ملاحظته و إستنتاجه من هذا الشكل هو كتالي:

- لجميع المساحيق و بزيادة درجة الحرارة نلاحظ نقصان في نسبة كل من أكسيد الألومنيوم و الكريستوباليت، و هذا النقصان يوافق زيادة واضحة في نسبة طور الميليت ليصل إلى أكبر نسبة له و هي 100% وزنا عند درجة الحرارة 1500 °C.
- كلما زاد تركيز الكورديريت زادت نسبة طور سيليكات المغنيزيوم و طور الكريستوباليت وهذا بسبب زياد في كمية أكسيد المغنيزيوم و كاولان جبل دباغ، كما نلاحظ كذلك نقصان في درجة حرارة تشكل الأطوار البلورية بزيادة تركيز الكورديريت.



الشكل (10-III): النسب المئوية الوزنية لكل الأطوار البلورية المتواجدة في مساحيق الخلائط المكافئة

لتحضير المركبات ميليت - كورديريت المعالجة عند مختلف درجات الحرارة لمدة ساعتين.

### 6.III. التحليل الحراري للمساحيق والعينات المحضرة

#### 1.6.III. التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي

من أجل التأكد من التحولات الطورية التي تمت معرفتها بواسطة التحليل بالأشعة السينية وهذا لمساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبات التي تحتوي على النسب الوزنية التالية ( 100% ميليت - 00% كورديريت)، ( 0% ميليت - 100% كورديريت) و ( 50% ميليت - 50% كورديريت) قمنا بأخذ كميات وزنية كافية من هذه المساحيق ثم قمنا بتحليلها حرارياً بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي و فقا للشروط التجريبية التالية:

- الكتلة المستعملة تقارب 50 mg

- سرعة المعالجة (سرعة التسخين والتبريد) قدرها 30 °C/min

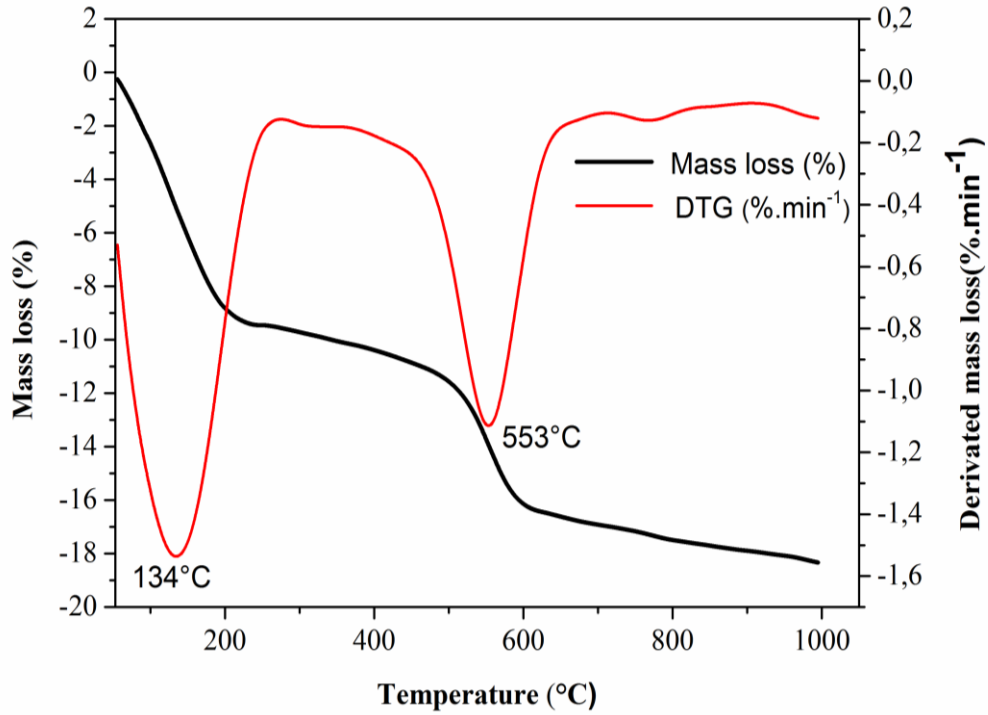
- تدفق غاز الأرغون هو 40 ml/min

#### 1.1.6.III. التحليل الحراري الكتلّي

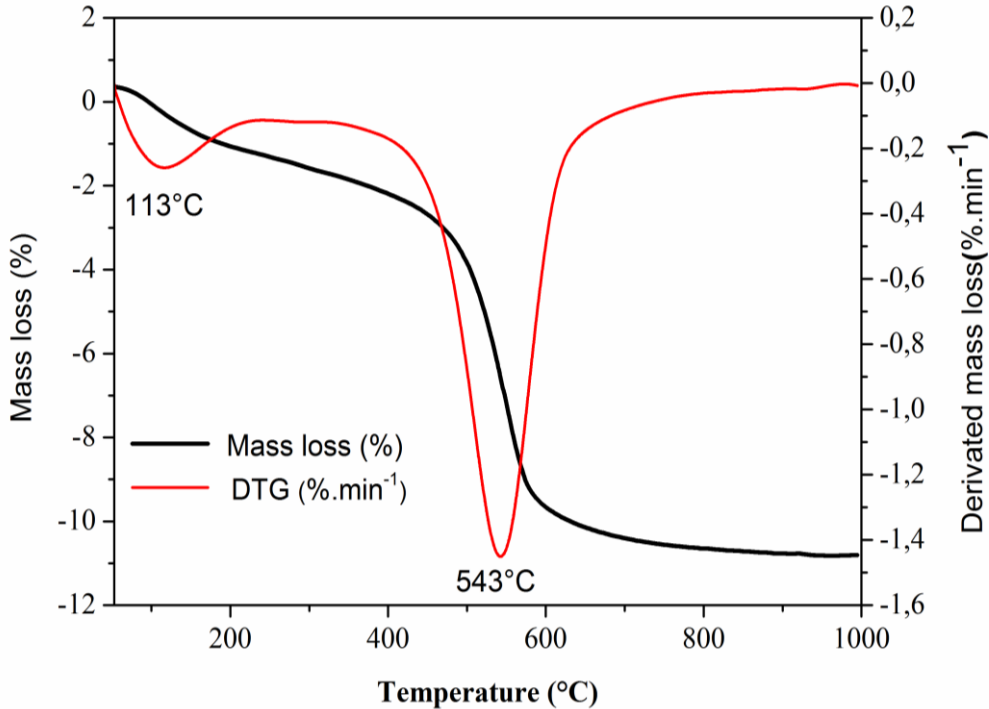
يبين كل من الشكل (11-III) و (12-III) التغير النسبي المئوي للضياح في الكتلة و تفاضله (TG/DTG) لمساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبين ( 100% ميليت - 00% كورديريت) و ( 00% ميليت - 100% كورديريت) على الترتيب وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى 1000 °C، إن ما يمكننا ملاحظته من هذان المنحنيان هو وجود تحولان يصحبان بنقصان في الكتلة:

- التحول الأول و هو ناتج عن تبخر ماء الرطوبة و تحول الكاولان إلى الكاولينيت، و تكون درجة حرارته العظمى عند 134 °C بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب ( 100% ميليت - 00% كورديريت) و 113 °C بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب (00% ميليت - 100% كورديريت).

أما ثاني التحولات التي تصحب بنقصان في الكتلة فهو يقع في المجال الحراري من 400 إلى 750 °C و هو ناتج عن خروج الماء الداخل في التكوين و تحول الكاولينيت إلى مينتاكاولينيت، و تكون درجة حرارته العظمى عند 553 °C بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب (100% ميليت - 00% كورديريت) و 553 °C بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب (00% ميليت - 100% كورديريت)، إن الإختلاف في درجة حرارة التحولات الطورية بين المسحوقين يعود بالأساس إلى كمية و طبيعة المواد الأولية المستعملة في التحضير.



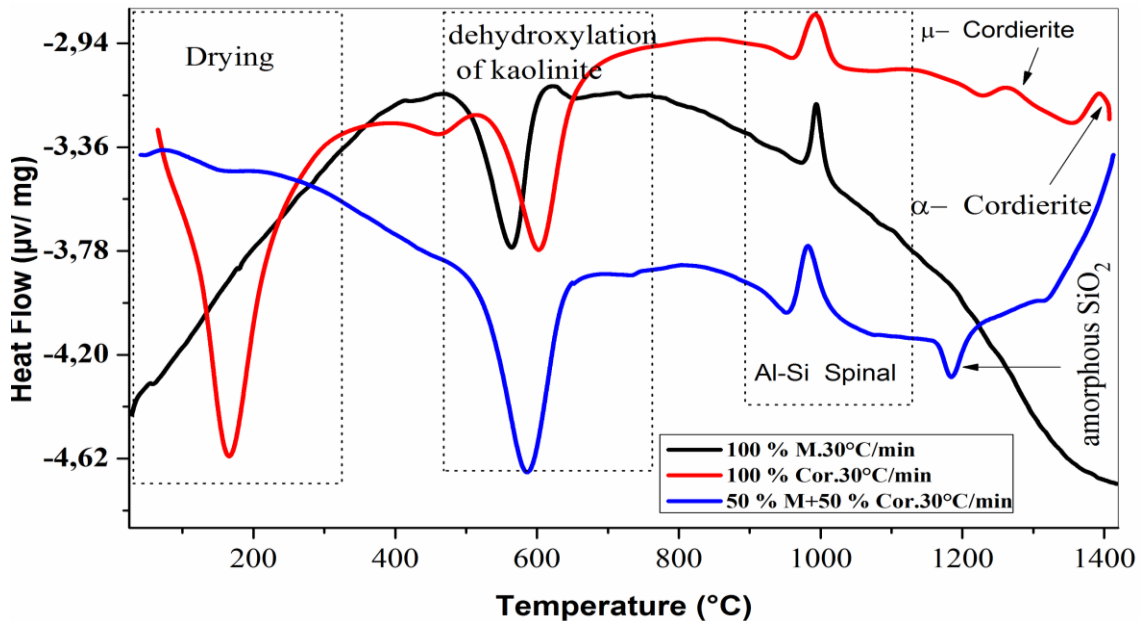
الشكل (11-III): التغير النسبي المئوي للضياع في الكتلة و تفاضله TG/DTG بدلالة درجة الحرارة و هذا لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب ( 100% ميليت - 00% كورديريت)



الشكل (12-III): التغير النسبي المئوي للضياع في الكتلة و تفاضله TG/DTG بدلالة درجة الحرارة و هذا لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب ( 00% ميليت - 100% كورديريت)

III.2.1.6. التحليل الحراري التفاضلي

يمثل الشكل (III-13) منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبات ( 100% ميليت - 00% كورديريت)، ( 00% ميليت - 100% كورديريت) و ( 50% ميليت - 50% كورديريت) حيث نلاحظ من الشكل وجود سلسلة من التحولات الماصة و الناشئة للحرارة، أول التحولات الماصة للحرارة ناتج عن خروج ماء الرطوبة وتحول الكاولان إلى الكاولينيت و هو يظهر واضح في مسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب ( 00% ميليت - 100% كورديريت)، ثاني التحولات الماصة للحرارة و هو ناتج عن خروج الماء الداخل في التكوين و تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت، أما ثالث التحولات هو تحول ناشر للحرارة يعود إلى تشكل السبينال عند درجة الحرارة  $980^{\circ}\text{C}$ ، و رابع التحولات هو في المجال الحراري من درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  فما فوق، و عبارة عن تداخل لعدة تحولات ناشئة للحرارة تعود إلى تشكل مجموعة من الأطوار متمثلة في طوري الكورديريت  $\mu$  و  $\alpha$  بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب ( 00% ميليت - 100% كورديريت)، و طور الميليت بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب ( 100% ميليت - 00% كورديريت) أما بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب ( 50% ميليت - 50% كورديريت) نلاحظ ظهر طور الكريستوباليت اللابلوري.



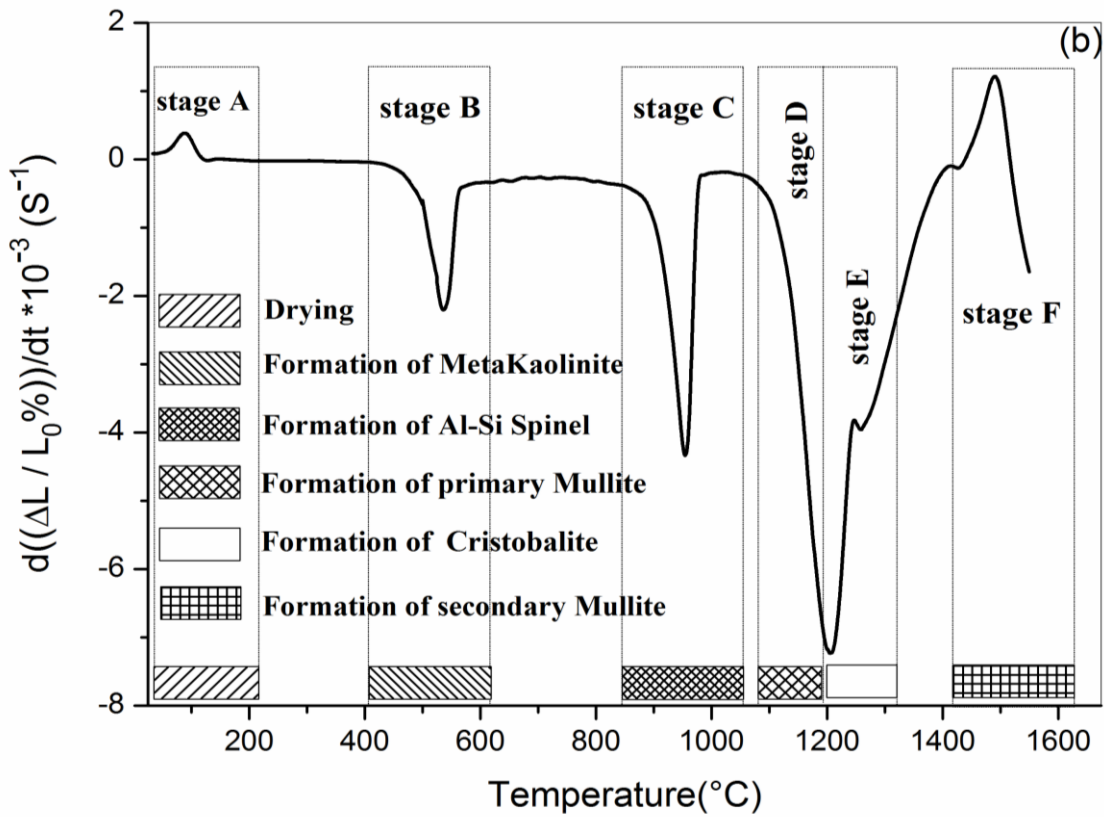
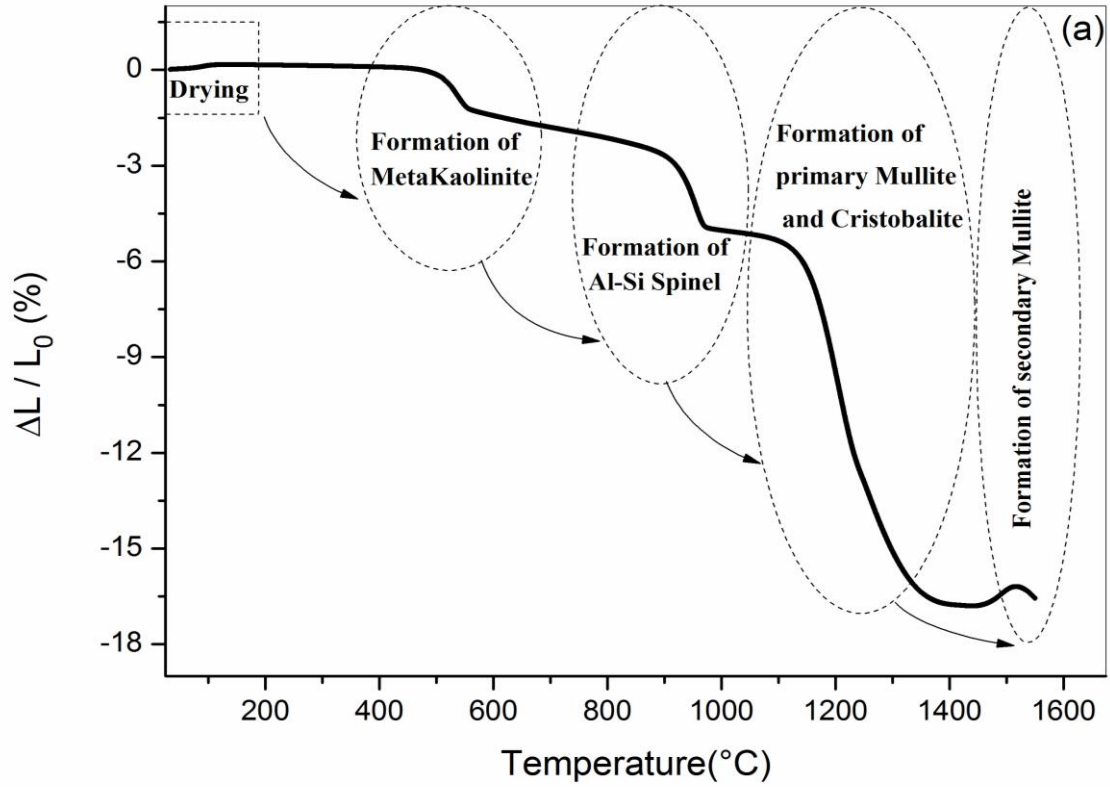
الشكل (III-13): منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبات ( 100% ميليت - 00% كورديريت)، ( 00% ميليت - 100% كورديريت) و ( 50% ميليت - 50% كورديريت) بسرعة معالجة  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

2.6.III. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي

من أجل التأكد من التحولات الطورية التي تحدث لمساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبات ( 100% ميليت - 00% كورديريت)، ( 95% ميليت - 05% كورديريت)، ( 90% ميليت - 10% كورديريت)، ( 85% ميليت - 15% كورديريت) و ( 80% ميليت - 20% كورديريت) و التي تم معرفتها بواسطة كل من التحليل بواسطة الأشعة السينية و التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي قمنا بصناعة عينات أسطوانية الشكل من المساحيق السابقة ذات قطر 13 mm و إرتفاع يتراوح بين 15 و 20 mm و هذا بواسطة قالب من الفولاذ المعالج تحت تطبيق قوه قدرها 01 طن و التي تقابل ضغط مقداره 75 MPa، بعدها قمنا بتحليلهم حراريا بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي بسرعة تسخين ثابتة 5 °C/min لغاية درجة الحرارة 1500°C

يمثل الشكل (14-III) منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي (a) وتفاضله بالنسبة لزمن (b) بدلالة درجة الحرارة وهذا للعينة المحضرة من مسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب (100% ميليت - 00% كورديريت) حيث نلاحظ من هذا الأخير وجود عدة تحولات طورية يمكن تلخيصها فيما يلي:

- يوجد تمدد طولي نسبي طفيف في المجال الحراري من 25 °C الى 160 °C يوافق خروج ماء الرطوبة وتحول الكاولان إلى الكاولينيت
- بين درجة حرارة 490 °C إلى غاية 610 °C يحدث تقلص مقداره 1.5 % ناتج عن خروج الماء الداخل في تكوين الكاولينيت و تحولها إلى طور جديد يعرف بالميتاكاولينيت
- في المجال الحراري من 840°C إلى 980 °C، يحدث تقلص نسبي ثاني يقدر بحوالي 2.5% و هو ناتج عن تحول الميتاكاولينيت إلى السبينال.
- عند انتهاء التحول الطوري السابق يحدث تقلص نسبي ثالث يقدر ب 11 % عند درجة حرارة 1205 °C، ناتج عن تشكل الميليت الأولي و الكريستوباليت.
- في المجال الحراري من 1430 °C إلى 1560 °C نلاحظ وجود تمدد طولي نسبي ضئيل يقدر بحوالي 1%، و هو ناتج عن تشكل الميليت الثانوي من تفاعل السيليكا الحرة مع الألومين المضاف .

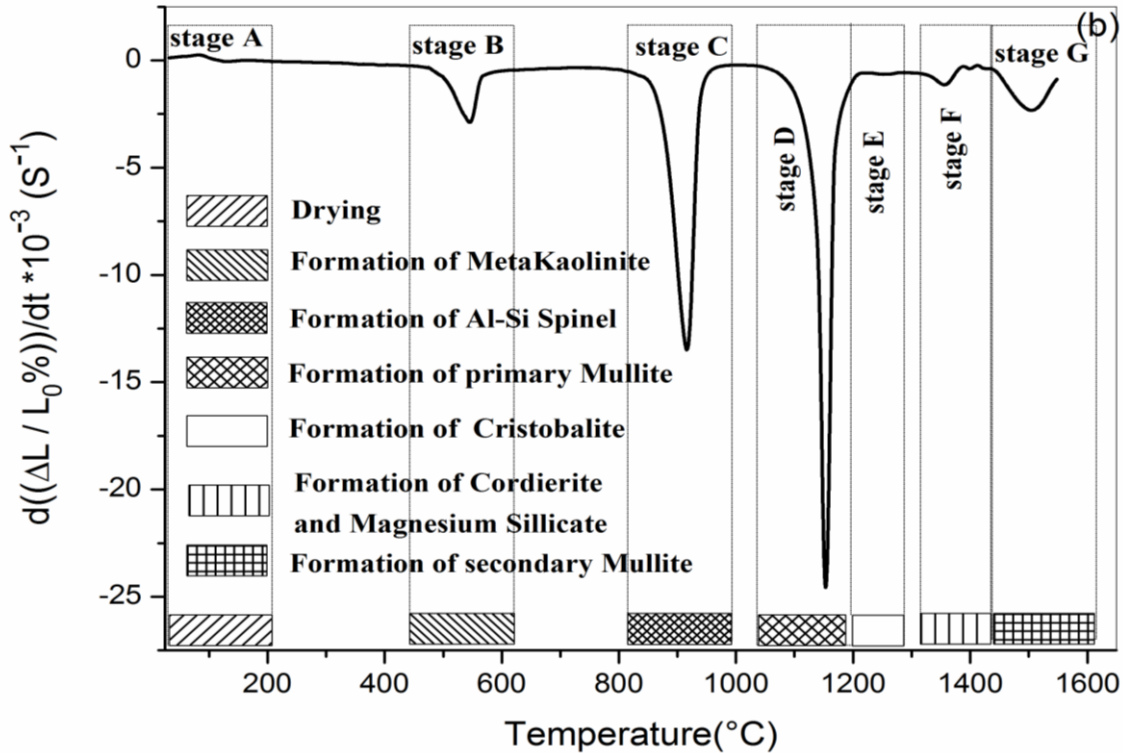
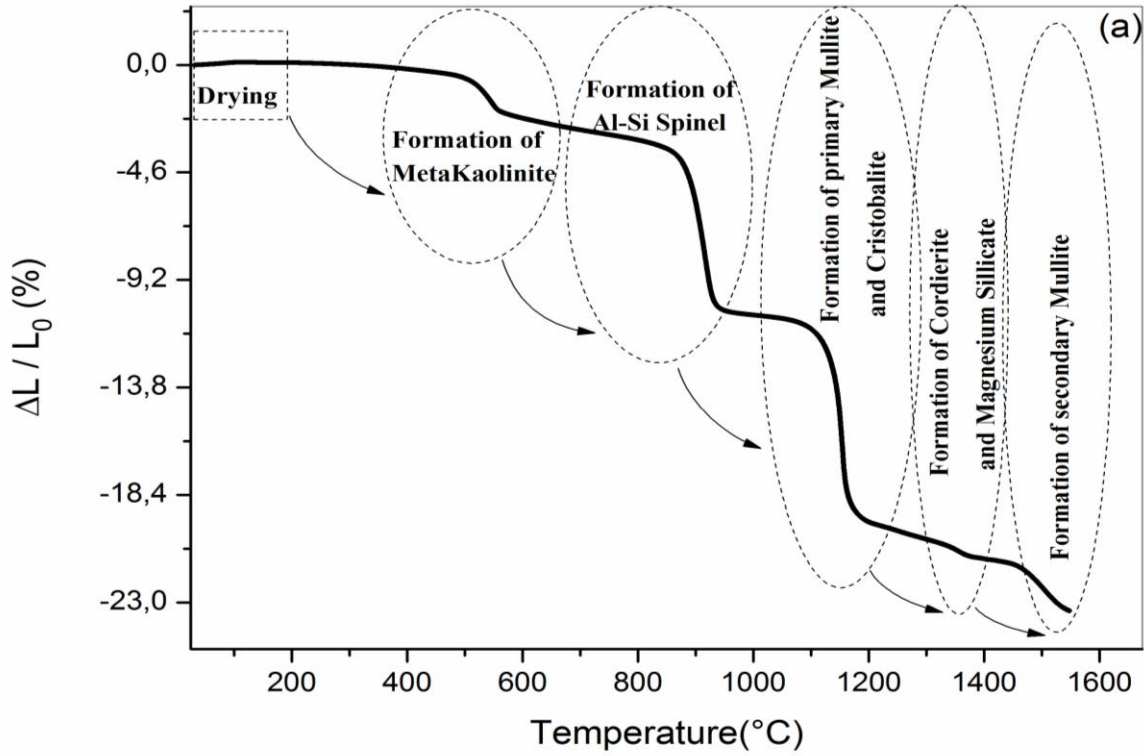


الشكل (III-14): منحني التمدد الطولي النسبي المئوي (a) وتفاضله بالنسبة لزمان (b) بدلالة درجة الحرارة لتحضير للمركب ( 100% ميليت - 00% كورديريت )

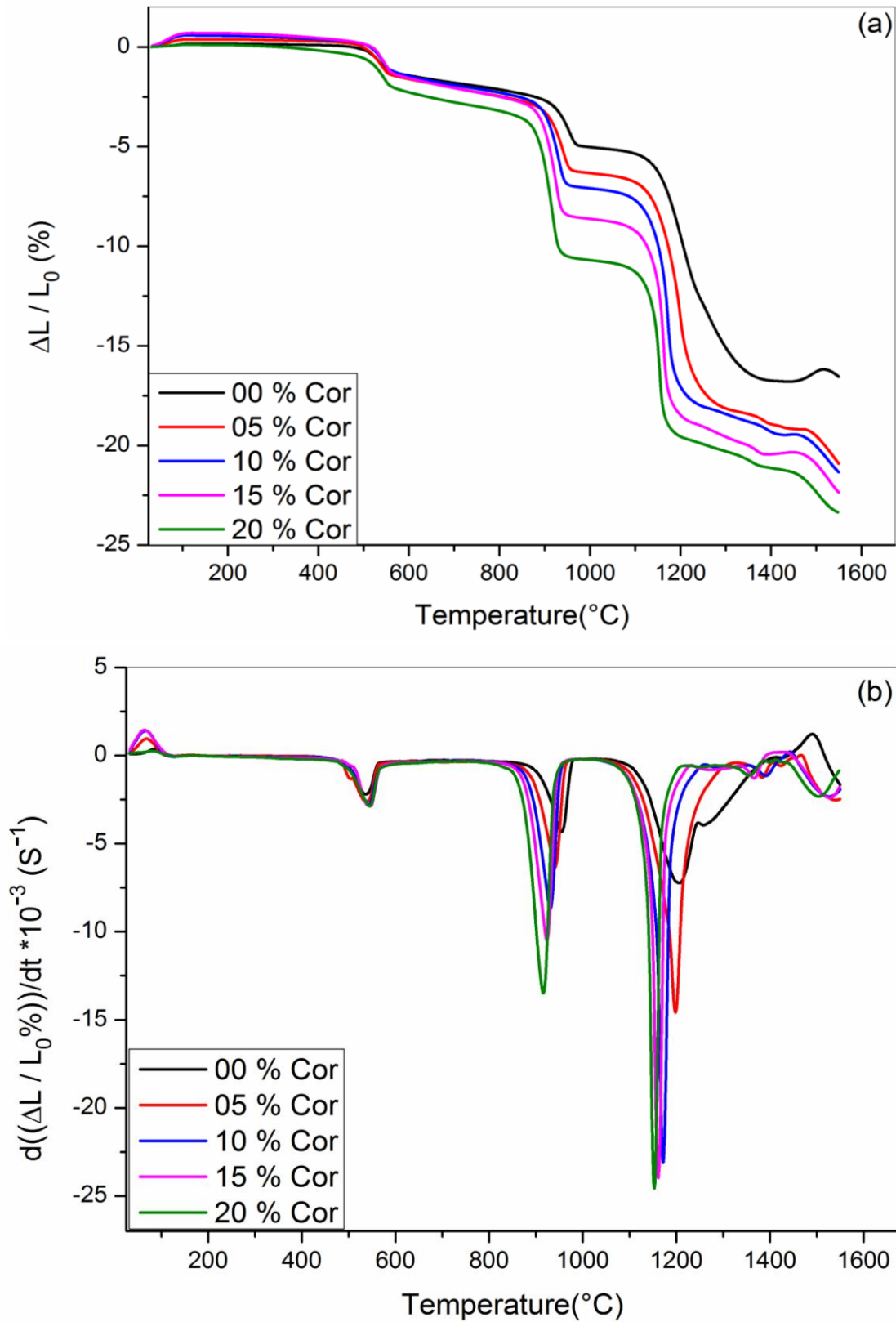
يمثل الشكل (15-III) منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي (a) وتفاضله بالنسبة لزمان (b) بدلالة درجة الحرارة وهذا للعينة المحضرة من مسحوق الخليط المكافئ لتحضير المركب (80% ميليت - 20% كوردبيريت) إن ما يمكن إستنتاجه من هذا المنحني هو وجود عدة تحولات طورية يمكن توضيحها في ستة مراحل كما يلي:

- في المرحلة (A) يحدث تمدد طولي ضعيف يبدأ عند درجة الحرارة  $25^{\circ}\text{C}$  و ينتهي عند درجة الحرارة  $160^{\circ}\text{C}$ ، هذا التمدد ناتج عن خروج ماء الرطوبة من الكاولان و تحولها إلى الكاولينيت.
- في المرحلة (B) يحدث تقلص طولي نسبي صغير يكون مقداره حوالي 2 % يبدأ عند درجة الحرارة  $450^{\circ}\text{C}$  و ينتهي عند درجة الحرارة  $630^{\circ}\text{C}$ ، هذا التقلص ناتج عن خروج الماء الداخل في تكوين الكاولينيت وتحوله إلى ميتاكاولينيت.
- المرحلة (C) تبدأ عند درجة الحرارة  $750^{\circ}\text{C}$  و تنتهي عند درجة الحرارة  $980^{\circ}\text{C}$  و تتميز بتقلص طولي نسبي يقدر بحوالي 7 % ناتج تشكل السبينال إنطلاقاً من ميتاكاولينيت.
- المرحلة (E-D) تبدأ عند درجة الحرارة  $1050^{\circ}\text{C}$  و تنتهي عند درجة الحرارة  $1290^{\circ}\text{C}$  و تتميز بتقلص طولي نسبي يقدر بحوالي 10 % يعود إلى تشكل كل من طور الميليت الأولي طور الكريستوباليت.
- في المرحلة (F) تقلص نسبي صغير جداً يقدر ب 1 % يبدأ عند درجة الحرارة  $1320^{\circ}\text{C}$  و ينتهي عند درجة الحرارة  $1450^{\circ}\text{C}$ ، هذا التقلص ناتج عن تشكل الكوردبيريت و طور سيليكات المغنيزيوم.
- أما في المرحلة الأخيرة (G) نلاحظ وجود تمدد طولي نسبي يقدر بحوالي 1%، و هو ناتج عن تشكل الميليت الثانوي من تفاعل السيليكة الحرة مع الألومين المضاف.

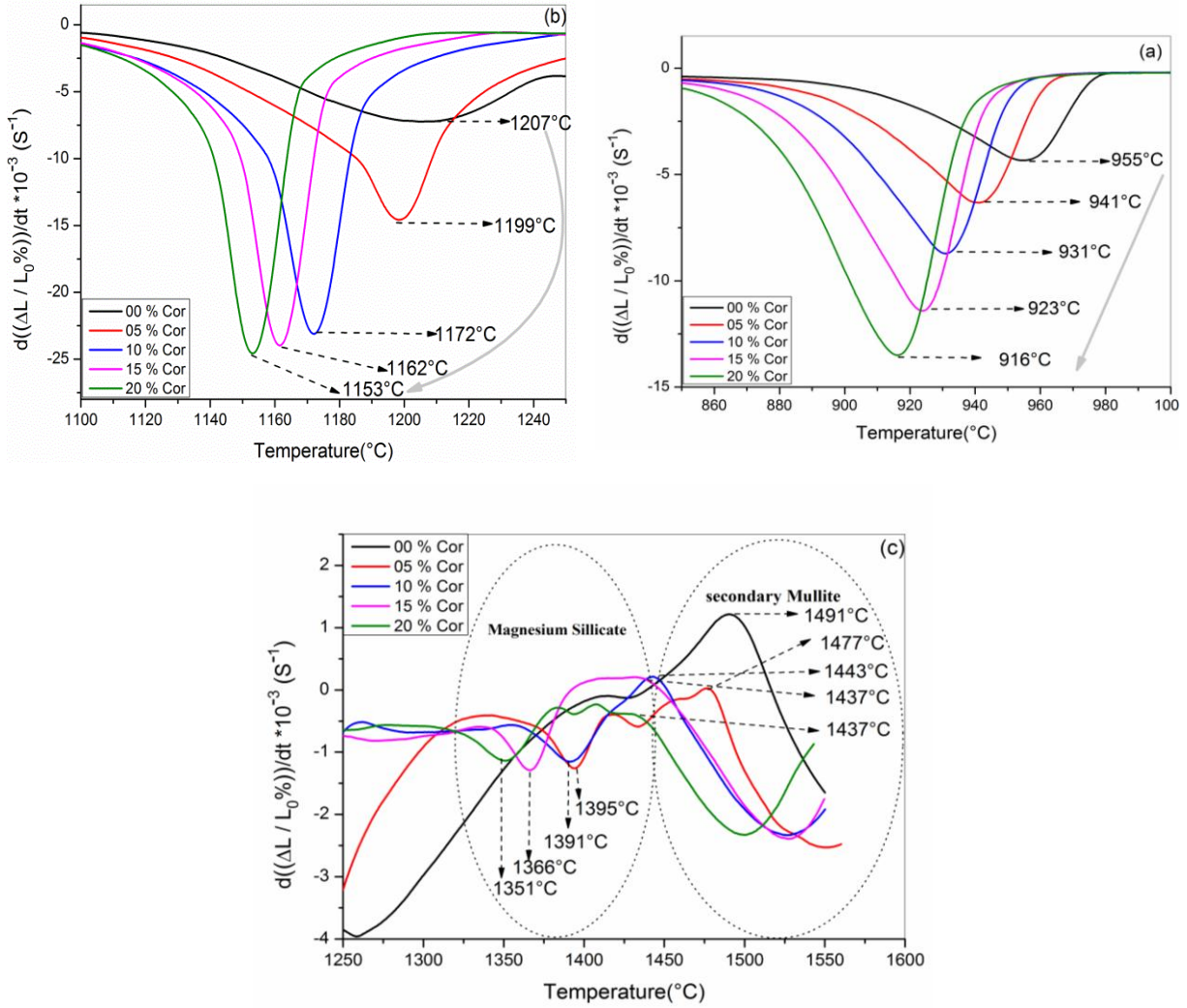
يوضح الشكل (16-III) منحنى التمدد الطولي النسبي (a) و تفاضله (b) بدلالة درجة الحرارة للعينات المحضرة من مساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبات (100% ميليت - 00% كوردبيريت)، (95% ميليت - 05% كوردبيريت)، (90% ميليت - 10% كوردبيريت)، (85% ميليت - 15% كوردبيريت) و (80% ميليت - 20% كوردبيريت)، من خلال هذا الشكل نلاحظ أن درجة حرارة تشكل الأطوار السابقة تتناقص بزيادة تركيز الكوردبيريت في العينات المدروسة وهذا ما توضحه المنحنيات المبينة في الشكل (17-III) و التي تعود إلى كل من طور السبينال و الميليت الأولي و سيليكات المغنيزيوم و الميليت الثانوي.



الشكل (III-15): منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي (a) وتفاضله بالنسبة لزمان (b) بدلالة +درجة الحرارة لتحضير للمركب ( 80% ميليت - 20% كورديريت)



الشكل (III-16): منحنى التمدد الطولي النسبي (a) و تفاضله (b) بدلالة درجة الحرارة لعينات ذات تراكيز مختلفة من الكوردبيريت

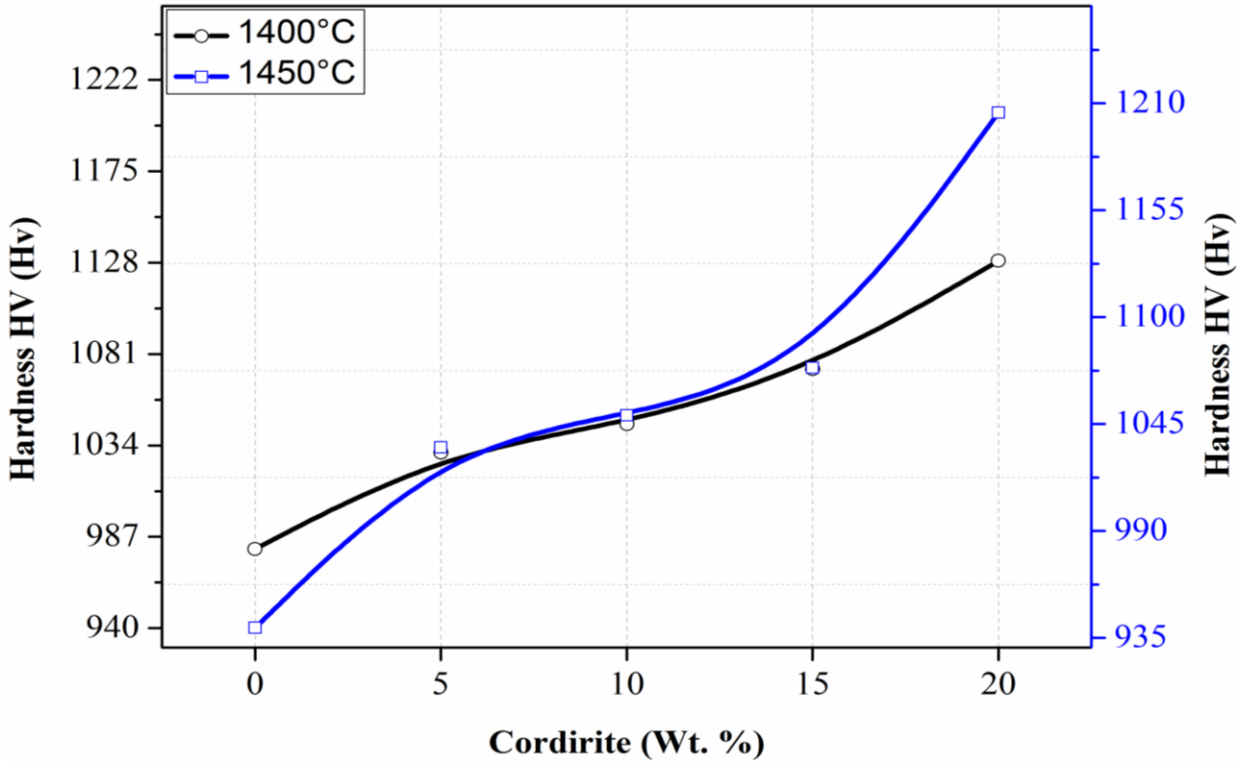


الشكل (III-17): منحني تفاضل التمدد الطولي النسبي لكل من طور السبينال (a) و الميليت الأولي (b) و لطوري سيليكات المغنيزيوم و الميليت الثانوي (c) بدلالة درجة الحرارة.

### III.7. الصلادة المجهرية

بعد تحضير المساحيق ذات تراكيز متفاوتة من الكورديريت قمنا بتشكيل عينات في قالب أسطواني وكبسناها تحت ضغط قدره 75 MPa ثم قمنا بمعالجتها حراريا في درجات حرارة مختلفة، و بعد ذلك قمنا بقياس الصلادة المجهرية بواسطة جهاز قياس الصلادة المجهرية و الشكل (III-18) يمثل تغيرات الصلادة المجهرية بدلالة تراكيز الكورديريت للعينات الملبدة في درجة الحرارة 1400°C و 1450°C، من خلال هذا الشكل نلاحظ بأنه كلما زاد تركيز الكورديريت تزداد قيمة الصلادة المجهرية وهذا للعينتين الملبدتين عند درجتى الحرارة 1400°C و 1450°C، كما نلاحظ أن قيمة الصلادة المجهرية للعينات ذات التركيز أقل من 5% تكون عند درجة الحرارة 1400°C أكبر منها عند درجة

الحرارة  $1450^{\circ}\text{C}$  و هذا راجع بالأساس إلى نسبة الفراغات العالية في العينات الملبدة عند درجة الحرارة  $1450^{\circ}\text{C}$ ، أما العينات التي تحتوي على تركيز أكبر من 10% فإننا نلاحظ بأن الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة  $1450^{\circ}\text{C}$  أكبر من الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة  $1400^{\circ}\text{C}$  و هذا بسبب تشكل أطوار بلورية (الكورديريت و طور سيليكات المغنيزيوم) كانت بمثابة عامل مساعد في عملية التليد مما أدى إلى إنخفاض في نسبة الفراغات.



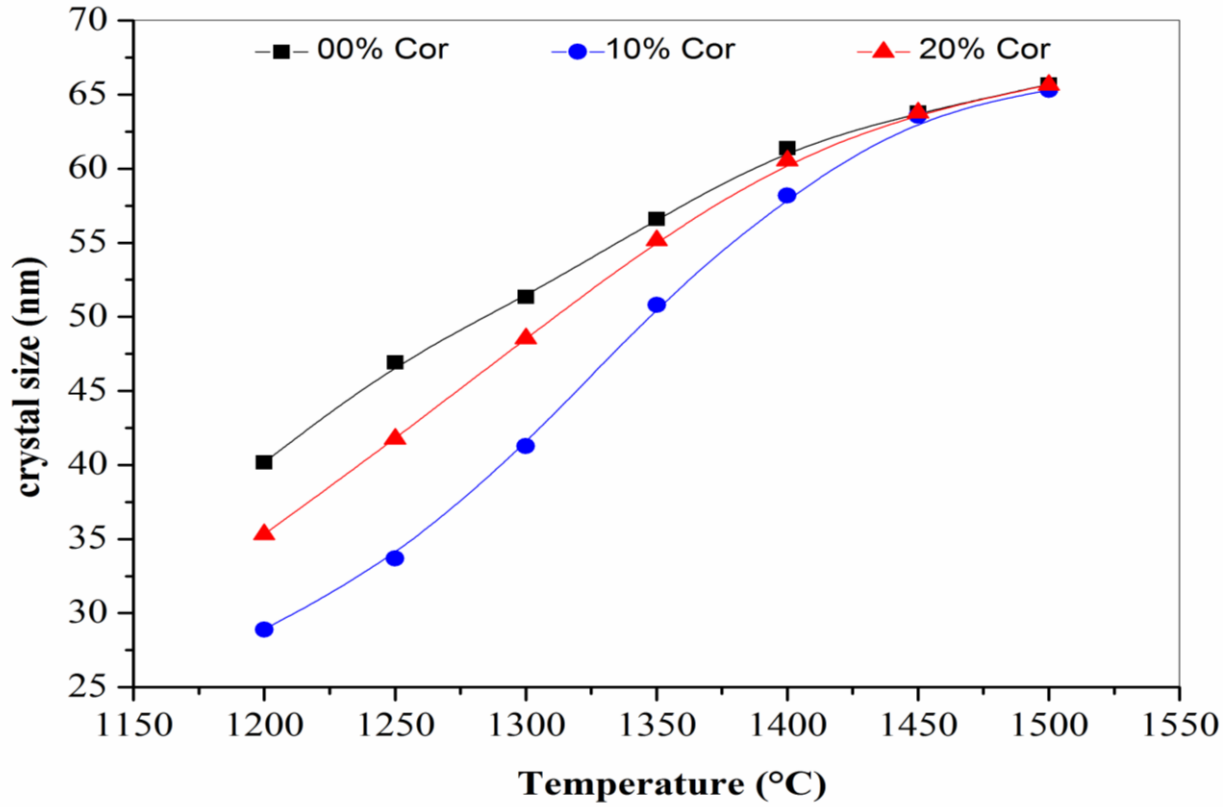
الشكل (III-18): التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز الكورديريت.

### 8.III. متوسط البعد البلوري

إن الهدف من دراسة البعد البلوري للعينات هو معرفة تأثير إضافة الكورديريت على نمو حبيبات طور الميليت في المركبات المحضرة حيث قمنا برسم منحنى تغير البعد البلوري للعينات ذات نسب مختلفة من الكورديريت والتي تقدر ب 00%، 10% و 20% وزنا بدلالة درجة الحرارة كما هو موضح في الشكل (III-19)، و من هذا الشكل نلاحظ ما يلي:

- يزداد البعد البلوري لكل العينات مختلفة التراكيز بزيادة درجات الحرارة، ليصل لأكبر بعد و الذي يقدر ب 65nm في درجة الحرارة  $1450^{\circ}\text{C}$  ويبقى بعدها ثابت بالتقريب.
- كلما زاد تركيز الكورديريت نلاحظ تناقص في متوسط البعد البلوري.

- للعينات التي تحتوي على الكورديريت كلما كان تركيز الكورديريت اكبر كان متوسط البعد الحبيبي أكبر لأنه يشكل اطوار جديدة وهذا ما يسمح لحبيبات الميليت بالنمو على عكس عندما يكون متواجد بنسبة قليلة فانه يشكل طور زجاجي ويعرقل على نمو الحبيبات.



الشكل (III-19): منحنى التغير في البعد البلوري بدلالة درجة الحرارة .

## المراجع

1. A. Chowdhury, S. Maitra, S. Das, A. Sen, G.K. Samanta, P. Datta, *Ceramics in Asia*, 56(2007).
2. N. Aklouche, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2009).
3. B. Gossner, F. Mussnug, *Journal of the American Ceramic Society*, 9: 307 (1930).
4. A. Bystrom, *Arkiv for Kemi, Mineralogi Och Geologi Band 15B*, 12: 1 (1942).
5. E. Yalamaç, Thèse doctorat, Université de İzmir, Turkey (2004).
6. J.R. Storey, Georgia Institute of Technology, (1975).
7. Ceramic Properties Tables, Ferro-Ceramic Grinding Inc. machines over 15 different materials, [accesse d March 2019], available from: [http://www.ferroc ceramic.com/mullite\\_table.htm](http://www.ferroc ceramic.com/mullite_table.htm).
8. P. Orosco, M. del, C. Ruiz, J. González, *Powder technology*, 267 (2014).
9. S.H. Kenawy, H.H.M. Darweesh, *International Ceramic*, 64 (2015).
10. D. Pal, A.K. Chakraborty, S. Sen, S.K. Sen, *Journal of Materials Science*, 31: 3995 (1996).
11. A. Chowdhury, S. Maitra, H.S. Das, A. Sen, G.K. Samanta, P. Datta, *International Ceramic*, 56: 98 (2007).
12. A. Esharghawi, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France (2009).
13. R. Hellal, mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie (2006).
14. C. McMahan, Thèse de Doctorat, Georgia Institue of Technology (1964).
15. L. Rebiai, mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie (2006).
16. Microsilica for Alumina–Mullite Ceramic Composites, [accesse d April 2019], available from: <http://www.microsilica-fume.com/microsilica-alumina-mullite-ceramic-composites.html>.
17. A. Mecif, mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie (2010).
18. A. Naimuddin, Thèse de Doctorat, Université de London (1964).
19. S. Bhattacharyya, Thèse de Doctorat, Université de Rourkela, India (2015).
20. J. Anggono, *Jurnal Teknik Mesin*, 7, (2005).
21. L. S. Cividanes, T.M B Campos, L.A Rodrigues, D.D Brunelli, G.P Thim, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55:1 (2010).
22. J. Roy, S. Maitra, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 05 (2014).
23. R M. Anderson, J.B. Wachtman, *Thermal Conductivity*, (1989).
24. C. Boudet, J.P. Baille, J. Soro, H. Lemercier, M. Huger, T. Chotard, Caractérisation de l'endommagement de réfractaires cordiérite-mullite à haute température, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, (2006).

## الخاتمة

في هذا البحث المتواضع تمكنا من تحضير مركب الميليت- كورديريت إنطلاقا من مواد خام محلية (كاولان جبل دباغ، كاولان تمازارت) بالإضافة الى أكسيد المغنزيوم وأكسيد الألومنيوم المخبريين و يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها كما يلي:

- تحضير مساحيق الخلائط المكافئة لتحضير المركبات الميليت- كورديريت إنطلاقا من مواد منجمية محلية و أكسيد المغنزيوم وأكسيد الألومنيوم المخبريين.
- تحديد بواسطة إنعراج الأشعة السينية لكل الأطوار البلورية المتشكلة في المساحيق المحضرة والتي تمت معالجتها حراريا عند مختلف درجات الحرارة لمدة ساعتين.
- معرفة التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق المحضرة أثناء معالجتها حراريا بواسطة نتائج التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي وكذا نتائج التحليل التمدد الطولي التفاضلي.
- دراسة تأثير زمن السحق على مادة الكاولان بنوعيتها حيث تم التوصل بأن الزمن السحق لمدة ساعة واحدة كافي للوصول إلى أقل بعد حبيبي ممكن.
- من خلال الدراسة المجهرية تمكنا من تحديد الاختلاف البنيوي في الشكل المورفولوجي لكل من كاولان جبل دباغ (DD1)، كاولان تمازارت (KT) إحداهما على شكل عصي و الأخرى على شكل شرائح على الترتيب.
- تزداد الصلادة المجهرية بزيادة تركيز الكورديريت في العينات الملبدة عند درجات الحرارة  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1450^{\circ}\text{C}$ .
- بزيادة درجة الحرارة يزداد متوسط البعد الحبيبي لطور الميليت ليثبت عند درجة الحرارة  $1450^{\circ}\text{C}$  وفي الأخير يمكننا القول بأننا تمكنا من تحضير مركب الميليت- كورديريت ومعرفة التحولات الطورية التي تحدث لخلائط محضرة إنطلاقا من مواد منجميه محلية وتحديد الأطوار المتشكلة باستعمال أجهزة متوفرة في مخبرنا.

## ملخص

إن الهدف الأساسي من هذا البحث المتواضع هو تحضير مركب الميليت - كورديريت انطلاقاً من نوعين من المواد الكاولينية المحلية، الأولى من منطقة تامزرت بالميلية بولاية جيجل و هي مصدر لأكسيد السيلسيوم، و الثانية من جبل دباغ بقالة و هي مصدر لأكسيد الألومنيوم، بالإضافة الى أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الألومنيوم المخبريين تمت دراسة التحولات الطورية للمساحيق المحضرة بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي و بواسطة التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلّي وهذا إنطلاقاً من درجة حرارة الغرفة ولغاية 1500 °C. إنعراج الأشعة السينية استعمل في تحديد ماهية الأطوار المتبلورة ونسبتها المئوية للمساحيق المحضرة بدلالة درجة حرارة التحضير وزمنه. دعمت النتائج بدراسة كل الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليد و قياس متوسط البعد البلوري، كما تمت دراسة تأثير زمن السحق على المواد الأولية و البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح للمواد الأولية وكذا للعينات الملبدة.

**كلمات مفتاحية:** مركب الكورديريت-ميليت، التمدد الطولي التفاضلي، التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلّي، إنعراج الأشعة السينية.

## Abstract

The main objective of this present work is to synthesize Cordierite–mullite composite by used from two types of raw Algerian kaolinite. The first kaolin is Tamazarte kaolin (TK) collected from Elmilia, Jijel, rich in SiO<sub>2</sub>. The second is kaolin (DD1) collected from Djebel Debagh, Guelma, rich in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in addition to synthetic magnesia (MgO) and synthetic alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sintering behavior of phase transformations of the prepared powders has been investigated using dilatometry (DL), Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA) experiments were carried out on raw materials or prepared powders between room temperature and 1500 °C,. X-ray powder diffraction (XRD) were used on raw materials, the prepared powders or samples as function of temperature and time to characterize the crystalline phases and their weight fraction. The results were supplemented by study hardness as function of sintering temperatures, measurement of crystal size, effect of milling time on particle size distribution and average particle size, and scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords:** Cordierite–mullite composite, Dilatometry, Differential Thermal Analysis DTA, Thermogravimetric TG, X-ray Diffraction.

## Résumé

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser le composite cordiérite-mullite à partir de deux types de kaolinite algérienne brute. Le premier kaolin est le kaolin Tamazarte (TK) recueilli à Elmilia, Jijel, riche en SiO<sub>2</sub>. Le second est le kaolin (DD1) provenant de Djebel Debagh, Guelma, riche en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en plus de la magnésie synthétique (MgO) et de l'alumine synthétique (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le comportement de frittage des transformations de phase des poudres préparées a été étudié à l'aide d'expériences de dilatométrie (DL), de thermogravimétrie (TG) et d'analyse thermique différentielle (DTA) sur des matières premières ou des poudres préparées entre la température ambiante et 1500 °C, La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) a été utilisée sur les matières premières, les poudres préparées ou les échantillons en fonction de la température et du temps pour caractériser les phases cristallines et leur fraction pondérale. Les résultats ont été complétés par la dureté de l'étude en fonction des températures de frittage, de la mesure de la taille des cristaux, de l'effet du temps de broyage sur la répartition granulométrique et la taille moyenne des particules et de la microscopie électronique à balayage (MEB).

**Mots-clés:** le composite cordiérite-mullite, dilatométrie, Analyse Thermique Différentielle ATD, Thermogravimétrie TG, Diffraction des rayons X.