

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

جامعة محمد بوضياف بالمسيلة



كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

الرقم التسلسلي:

رقم التسجيل: D.PHM/3C/ 02/15

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه الطور الثالث (LMD)

في: الفيزياء

تخصص: هندسة المواد

العنوان

دراسة آلية التحولات الطورية لمواد حرارية محضرة انطلاقاً من أكسيد المغنيزيوم

و الكاولينيت المحلية

من إعداد:

رداوي الجيدة

تاريخ المناقشة:/...../.....

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة:

<u>الاسم واللقب</u>	<u>الرتبة العلمية</u>	<u>المؤسسة</u>	<u>الصفة</u>
لعظلي أحميدة	أستاذ التعليم العالي	جامعة المسيلة	رئيسا
سحنون فوضيل	أستاذ التعليم العالي	جامعة المسيلة	مشرفاً و مقررًا
حرايز مناد	أستاذ محاضر أ	جامعة المسيلة	مشرفاً مساعداً
غبولي براهيم	أستاذ التعليم العالي	جامعة سطيف 1	ممتحنا
بوصندل عبد المجيد	أستاذ محاضر أ	جامعة المسيلة	ممتحنا
مزاوي فاطمة الزهراء	أستاذة محاضر أ	جامعة المسيلة	ممتحنا

السنة الجامعية: 2018/2019

الإهداء

بأنامل تحيط بقلم حبر مملوء بالحزن و الفرح في آن واحد حزن يشوبه الفراق بعد
التجمع و فرح لبزوغ فجر جديد من حياتي هو يوم تخرجي.

إلى حكمتي و علمي، أدبي و حلمي إلى ينبوع الصبر و الأمل إلى من كان دعائها
سر النجاح... أمي.

إلى من كلله الله بالهبة و الوقار إلى من أحمل اسمه بكل إفتخار إلى من كلت
أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة أرجو من الله أن يطيل في عمرك لتري ثمارا قد حان
قطافها بعد طول إنتظار.... أبي.

إلى سندي و قوتي و ملاذي بعد الله إلى من آثروني عن أنفسهم إلى من علموني
علم الحياة إلى الذين أظهروا إلى ماهو أجمل من الحياة... إخوتي.

إلى من و جدت فيه نعم الأخ، و قبس العطاء و التجربة إلى من كان عوننا
وسدنا لي في هذا البحث لأخي في الله لعمارة إسماعيل.

إلى من سأفتقدهم و أتمنى أن يفتقدوني إلى من جعلهم الله إخوتي في الله، إلى
كل أعضاء مخبر فيزياء و كيمياء المواد بجامعة مُحمَّد بوضياف بالمسيلة.

و إلى كل من لا يحضرنني و هم الحاضرون و المؤثرون إلى كل من شجعني إلى كل
من يعرفني أكرر أسمى الإمتنان مع وافر الإعتراز.

تشكرات

اللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، ملء السموات والأرض، و ملء ما شئت من شيء بعد، أشكرك ربي على نعمك التي لا تعد، و آلائك التي لا تحصى، أشكرك ربي و أشكرك على أن يسرت لي إتمام هذا البحث على الوجه الذي أرجو أن ترضى به عني.

أتوجه بالشكر إلى من أعانني و تتبعني في إنجاز هذا البحث و الذي لم ييخل عليا بنصائحه القيمة و متابعته المستمرة، أستاذي الفاضل **سحنون فوضيل**، الذي له الفضل-بعد الله سبحانه و تعالى- على البحث منذ كان الموضوع عنوانا و فكرة إلى أن صار رسالة و بحثا، فله مني كل الشكر و التقدير و العرفان على إشرافه على هذا البحث و كذا المساهمة في إنجازه و على كل ما قدمه لي من عطاء.

و أتقدم بشكري الجزيل إلى أساتذتي الكريم الأستاذ **حرايز مناد** على مساعدته و رعايته و متابعته المستمرة لإنجاز هذا البحث و الذي لم ييخل عليا بنصائحه القيمة و خدماته الجليلة، فلكم مني جزيل الشكر و التقدير.

أتوجه بشكري أيضا إلى أساتذتي الموقرين أعضاء لجنة المناقشة، بداية بالأستاذ **لعطي حميدة** الذي أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة، و إلى الأستاذة **مزاوي فاطمة الزهراء**، و إلى الأستاذ **بوصندل عبد المجيد** و إلى الأستاذ **غبولي براهيم**، لتفضلهم بقبول مناقشة هذه الرسالة، فهم أهل لسد خللها، سائلا الله الكريم أن يثيبهم عني خيرا.

كما لا يفوتني أن أتقدم كذلك بشكري الجزيل إلى الأستاذ **صاحب النواري** بجامعة الملك فهد للبترول والمعادن على مساعدته القيمة لي أثناء إنجاز هذا البحث فلو أي أوتيت بكل عبارات الشكر و التقدير والعرفان لما كنت بعد القول إلا مقصرة" و معترفة" بالعجز عن واجب الشكر.

كما لا يفوتني أيضا أن أتقدم بخالص التقدير و الإحترام إلى كل أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة، و كذا جميع الزملاء و طلبة الدكتوراه الفضلاء بمخبر فيزياء و كيمياء المواد بجامعة المسيلة الذين لم يدخروا حمدا في توجيهي و إمدادي بما احتجت إليه.

أشكر في الأخير جميع أفراد العائلة على تفهمهم و صبرهم، و كل من ساهم من بعيد أو قريب في إنجاز هذا البحث المتواضع.

الفهرس

01	مقدمة
03	الفصل الأول دراسة مرجعية
المحور الأول: عموميات حول الخزفيات		
04	1.I عموميات حول الخزفيات
04	1.1.I تعريف الخزفيات
04	2.1.I أنواع الخزفيات
04	1.2.1.I الخزفيات التقليدية
04	2.2.1.I الخزفيات الحديثة
07	3.1.I خصائص الخزفيات
08	4.1.I دراسة بعض المواد الخزفية
08	1.4.1.I الصلصال (Argile)
08	1.1.4.1.I تعريف الصلصال
08	2.1.4.1.I البنية البلورية
11	3.1.4.1.I التركيب الكيميائي لأهم أنواع المواد الصلصالية
12	4.1.4.1.I تطبيقات المواد الصلصالية
12	2.4.1.I الكاولان
12	1.2.4.1.I تعريف الكاولان
13	2.2.4.1.I البنية البلورية للكاولان
13	3.2.4.1.I البنية المجهرية للكاولان
13	4.2.4.1.I التركيب الكيميائي للكاولان
15	5.2.4.1.I خصائص الكاولان
15	6.2.4.1.I التحولات الطورية للكاولان أثناء المعالجة الحرارية
16	7.2.4.1.I إستعمالات الكاولان
16	5.1.I تحضير الخزفيات
18	1.5.1.I مراحل تحضير قطعة خزفية

18 تحضير المواد الأولية و تنشيطها.....	.1.1.5.1.I
19 التشكيل.....	.2.1.5.1.I
19 التلييد.....	.3.1.5.1.I

المحور الثاني: الكورديريت

21 الكورديريت.....	.2.I
21 تعريف.....	.1.2.I
21 البنية البلورية.....	.2.2.I
24 مخطط الإتزان للنظام الثلاثي $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$3.2.I
25 خصائص الكورديريت.....	.4.2.I
25 الخصائص الفيزيائية.....	.1.4.2.I
25 الخصائص الكيميائية.....	.2.4.2.I
25 طرق تحضير الكورديريت.....	.5.2.I
26 طريقة التحضير إنطلاقا من تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة.....	.1.5.2.I
27 طريقة المحاليل الغروية (sol-gel).....	.2.5.2.I
27 طريقة الخزفيات الزجاجية.....	.3.5.2.I
27 إستعمالات الكورديريت.....	.6.2.I

المحور الثالث: آلية و حركية التحولات الطورية الحرارية في الحالة الصلبة

29 آلية وحركية التحولات الطورية الحرارية في الحالة الصلبة.....	.3.I
29 مقدمة.....	.1.3.I
29 النماذج النظرية للتحولات الطورية الحرارية والقوانين الحركية.....	.2.3.I
30 النماذج النظرية للتحولات الطورية الحرارية في حالة تغير درجة حرارة المعالجة.....	.1.2.3.I
30 طريقة المكاملة.....	.1.1.2.3.I
34 طريقة المفاضلة.....	.2.1.2.3.I
36 النماذج النظرية للتحولات الطورية الحرارية في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة.....	.2.2.3.I
39 مراجع الفصل الأول.....	

الفصل الثاني الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

43 الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة.....	
44 المواد الأولية المستعملة.....	.1.II

44كاولان جبل دباغ (DD1)	1.1.II
44كاولان تمازارت (KT)	.2.1.II
44أكسيد المغنزيوم (MgO)	.3.1.II
45تحليل المواد الأولية المستعملة	.2.II
45التحليل الكمي (الكيميائي) لكاولان جبل دباغ وكاولان تمازارت	.1.2.II
45التحليل الكيفي للمواد الأولية المستعملة بواسطة إنعراج الأشعة السينية	.2.2.II
47الدراسة المجهرية للمواد الأولية	.3.2.II
49الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة في التحضير و التحليل و الدراسة	.3.II
49الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة في تحضير المساحيق	.1.3.II
49تحضير مسحوق كاولان تمازارت (KT)	.1.1.3.II
50تحضير مسحوق الكورديريت	.2.1.3.II
50الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة في التحليل و الدراسة	.2.3.II
50التحليل الكيفي للمساحيق المحضرة	.1.2.3.II
50قياس البعد الحبيبي للمواد الأولية و المساحيق المحضرة	.2.2.3.II
51التحليل الحراري للمساحيق المحضرة	.3.2.3.II
51تشكيل و صناعة العينات	.3.3.II
51المعالجة الحرارية للعينات بواسطة جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي	.4.3.II
52تلييد العينات	.5.3.II
52قياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة	.6.3.II
53صقل العينات	.7.3.II
53البنية المورفولوجية للعينات الملبدة	.8.3.II
53قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة	.9.3.II
55النتائج التجريبية و مناقشتها	الفصل الثالث

المحور الأول: دراسة و تحليل كاولان تمازارت

56دراسة و تحليل كاولان تمازارت	.1.III
56التحليل الكمي بواسطة فلورة الأشعة السينية	.1.1.III
57التحليل الكيفي لكاولان تمازارت بدلالة درجة حرارة المعالجة	.2.1.III
58الدراسة المجهرية لكاولان تمازارت	.3.1.III

58 الدراسة التحليلية الحرارية لكاولان تمازرت	4.1.III
58 التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي	1.4.1.III
62 دراسة حركية و آليات التحولات الطورية لكاولان تمازرت	2.4.1.III
 دراسة حركية و آليات تشكل الميناكاولينيت بواسطة التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي (TG/DTA)	1.2.4.1.III
62	
71 دراسة حركية و آليات تشكل السبينال (Al-Si) بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (DTA) ...	2.2.4.1.III

المحور الثاني: تحضير و دراسة آلية التحولات الطورية و بعض الخصائص الفيزيائية للكورديريت

77 تحضير و دراسة آلية التحولات الطورية و بعض الخصائص الفيزيائية للكورديريت	2.III
77 مقدمة	1.2.III
77 الدراسة التحليلية لمعدل البعد الحبيبي للكورديريت	2.2.III
78 الدراسة المجهرية لمسحوق الكاولان ومسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت	3.2.III
79 التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية للخليط كاولان- أكسيد المغنيزيوم	4.2.III
 التحليل الحراري الكتلي (TG) و التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط المكافئ	5.2.III
82 لتحضير الكورديريت	
84 التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي	6.2.III
86 دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للكورديريت	7.2.III
86 دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للكورديريت في حالة تغير درجة الحرارة	1.7.2.III
89 دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للكورديريت في حالة ثبوت درجة الحرارة	2.7.2.III
93 دراسة بعض الخصائص للعينات الملبدة	8.2.III
93 تأثير درجة حرارة التليد على الكتلة الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات المفتوحة	1.8.2.III
95 البنية المجهرية	2.8.2.III
96 تأثير درجة حرارة التليد على الصلادة المجهرية	3.8.2.III
98 مراجع الفصل الثالث	
100 خاتمة	

مقدمة عامة

تعتبر الصناعة الخزفية إحدى مظاهر الحضارة الإنسانية فلقد إرتبطت بالإنسان وسأيرت تطوره و متطلباته عبر السنين، فابتكرت طرق وأساليب عديدة و جديدة للتصنيع تستجيب لحاجياته الأساسية وأذواقه المتجددة و المتغيرة. فالدراسات التاريخية تبين أن الإنسان قديما إستعمل الطين و الصلصال كمادة أساسية في تصنيع الخزفيات من خلال تشكيل بعض الأدوات التي كان يحتاجها في حياته اليومية (أواني، أدوات البناء،...إلخ)، و يعود ذلك لتوفر هذه المادة الأولية و سهولة تشكيلها و التعامل معها. و قد دام إستخدام الخزفيات تقليديا حقبة طويلة من الزمن إلى غاية القرن العشرين أين تبين أن الخزفيات تمتلك خصائص فيزيائية و كيميائية تميزها عن المعادن و سبائكها، و هذا ما أدى إلى ظهور الكثير من الدراسات و الأبحاث التي توجهت نحو دراسة و تطوير صناعة الخزفيات بشتى أنواعها سواء تقليدية أو حديثة. هذا الإهتمام المتزايد أدى إلى توسع مجالات إستعمالاتها خاصة في التكنولوجيات الحديثة، حيث إقتحمت منتجاتها مختلف الميادين الصناعية التي لا تغطيها المعادن و سبائكها مثل إستعمالها كطوب في الأفران الكهربائية و كمساند لكثير من الأجهزة الالكترونية وإستعمالها كعوازل كهربائية و كمرشحات لفصل المواد غير المرغوب فيها و كمواد بديلة لترميم العظام و الأسنان في جسم الإنسان. و إستنادا لهذا المفهوم في التصنيع فأحدى أهم و أبسط تصنيفات المواد الخزفية هي الخزفيات التقليدية و التقنية الحديثة، و من أنواع هذه الأخيرة نذكر الألومين، الميليت، الأنورثيت، الكورديريت،...إلخ.

و يعتبر الكورديريت ذو الصيغة الكيميائية $(2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2)$ و إحدى أهم المركبات المستقرة في مخطط الإتران للأكاسيد Al_2O_3 و SiO_2 مع MgO و الذي يمكن تحضيره من الكاولان و أكسيد المغنيزيوم و من أهم المواد الخزفية الجذابة للتطبيقات الوظيفية و الصناعية و هذا لتمييزه بخصائص فيزيائية و كيميائية ممتازة مثل مقاومته الجيدة للصدمات الحرارية، معامل تمدده الحراري المنخفض، درجة إنصهاره العالية، قوة تحمله العالية للإجهادات و ثباتها بتغير درجة الحرارة، وفرة المواد الأساسية اللازمة لتحضيره في الطبيعة و بنقاوة عالية و هذا عامل إقتصادي مهم جدا في خفض تكاليف التصنيع، معامل عزله الجيد للحرارة و الكهرباء، ونظرا لأهمية هذه الخصائص فلقد أهلتها للإستعمال في عدة ميادين كالألكترونيات والمواد الحرارية و اللواقط والمواد الحساسة والمكثفات و غيرهما. و مما سبق و نظرا للخصائص المتميزة لهذا المركب فإن الهدف الرئيسي من هذا البحث هو تحضير مواد حرارية إنطلاقا من مواد أولية محلية بسيطة متواجدة بكثرة في الجزائر بغرض تثمينها و المتمثلة في الكاولينيت المحلية (كاولان جبل دباغ و كاولان تمارزت) مضاف لها أكسيد المغنيزيوم التجاري. قسم البحث إلى ثلاث فصول رئيسية إلى جانب المقدمة و التي تناولنا فيها أهمية الموضوع و عرض الإشكالية و الطرق المقترحة لحلها و خاتمة الموضوع التي كانت ملخص لأهم النتائج التي تحصلنا عليها.

الفصل الأول و هو عبارة عن دراسة مرجعية شاملة قسم بدوره إلى ثلاث أجزاء فرعية. الجزء الأول تناولنا فيه تعريف المواد الخزفية و جرد لبعض أنواعها و خصائصها الفيزيائية و الكيميائية، كما تطرقنا أيضا فيه إلى دراسة بعض المواد الأولية المنجمية مثل الصلصال و الكاولان و هذه الأخيرة تعرضنا فيها بالتفصيل لدراسة خصائصها و بنيتها و التحولات الطورية لها بدلالة درجة الحرارة و إستعمالاتها، و في الأخير تعرضنا إلى مراحل تحضير و صناعة قطعة خزفية وتشكيلها و كذا تليدها. في الجزء الثاني تناولنا بالدراسة أهم مركب مستقر ناتج من تفاعل الكاولان مع أكسيد المغنيزيوم و هو الكورديريت و فيه تعرضنا إلى ذكر لأهم خصائصه الفيزيائية و الكيميائية و كذا بنيتها و أنواعه و طرق تحضيره و في الأخير تطرقنا إلى مجالات إستعمالاته. أما الجزء الثالث ففيه تناولنا النماذج النظرية المعروفة في دراسة التحولات الطورية الحرارية و تحديد آلياتها و حساب ثوابتها (طاقة التنشيط للتشكل الطوري و معامل أفرمي) و هذا بطريقتي الكاملة و المفاضلة سواء عند المعالجة الحرارية بتغير درجة الحرارة أو ثبوتها.

أما في الفصل الثاني فتناولنا فيه ماهية المواد الأولية المستعملة و الطرق التجريبية المتبعة في إنجاز هذا البحث و كذا الأجهزة المخبرية المستعملة في التحضير و التحليل لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية كالصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و البنية المورفولوجية للمساحيق و كذا التحولات الطورية.

الفصل الثالث و الأخير خصصناه لعرض و مناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها و قسم بدوره إلى محورين أساسيين، المحور الأول و فيه تناولنا نتائج التحليل الكيفي والكمي لكاولان تمازرت و المستعملة كمادة أولية في التحضير والتصنيع، كما تم دراسة و تحديد كل التحولات الطورية بدلالة درجة الحرارة، بعدها قمنا بدراسة و حساب معاملات و ثوابت تحولاتها الطورية من طاقة التنشيط و معاملات أفرمي (من طور الكاولينيت إلى الميتاكوولينيت و من طور الميتاكوولينيت إلى السبينال) عند معالجتها بطريقتين مختلفتين سواء بثبوت درجة الحرارة وبتغيرها و هذا بإستعمال جهازي التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي. و في المحور الثاني درسنا البنية المورفولوجية و تأثير زمن السحق عليها و على متوسط البعد الحبيبي للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت (خليط كاولان- أكسيد المغنيزيوم)، ثم قمنا بدراسة تحليلية للتحولات الطورية بواسطة أجهزة حيود الأشعة السينية و التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي و جهاز التمدد الطولي و كذا الخصائص الميكانيكية بواسطة إختبار الصلادة المجهرية. بعدها قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على كل من الكتلة الحجمية و الفراغات المفتوحة للعينات المحضرة، و في الأخير قمنا بحساب طاقة التنشيط و معاملات التبلور لمعرفة آلية التحول الطوري و المتمثل في تشكل الكورديريت و هذا بالإعتماد على نتائج المعالجة الحرارية للخليط كاولان-أكسيد المغنيزيوم بعدة سرع تسخين مختلفة بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و بإستعمال طريقتين مختلفتين هما نموذج ثبوت درجة حرارة المعالجة و نموذج تغيرها بسرعة ثابتة.

الفصل الأول

دراسة مرجعية

مدخل

ينقسم هذا الفصل و المخصص للدراسة المرجعية إلى ثلاثة محاور رئيسية:

المحور الأول تناولنا فيه تعريف الخزفيات و أهم خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي جعلتها من أهم المواد الصناعية كما تطرقنا الى مراحل تحضيرها وفي الأخير قمنا بعرض دراسة مرجعية لأهم المواد الأولية الخزفية و خصائصها.

أما في المحور الثاني فقد تناولنا فيه تعريف أهم طور مستقر للمواد الحرارية المحضرة إنطلاقاً من أكسيد المغنيزيوم و الكاولينيت المحلية و هو الكورديريت و كذا خصائصه الفيزيائية و الكيميائية و طرق تحضيره بالإضافة إلى أهم مجالات إستعمالاته و التي جعلته من أهم المواد الخزفية التقنية الحديثة.

المحور الثالث و تطرقنا فيه بنوع من التفصيل إلى دراسة آلية و حركة التحولات الطورية في الحالة الصلبة، حيث تم التطرق الى كيفية حساب طاقة التنشيط و المعاملات الحركية (m و n) الدالة على آلية النمو و التنوي سواء في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة الحرارية بدلالة الزمن أو تغيرها.

المحور الأول

عموميات حول الخزفيات

1.1. عموميات حول الخزفيات**1.1.1. تعريف الخزفيات**

أشتقت كلمة السيراميك (الخزفيات) من الإسم الإغريقي كيراميكوس و يعني المواد المحترقة أو بمعنى أدق التربة المحترقة، و يعرف السيراميك من الناحية التقليدية على أنه أحد الفنون التشكيلية القديمة و هو من أقدم الحرف في تاريخ البشرية و يعتمد في تحضيره أساسا على المواد ذات الطبيعة الغضارية (الصلصالية) أو الترابية أو الكلسية و التي تعطي مع الماء عجينة سهلة التشكيل و تصبح بعد معالجتها حراريا (تليدها) صلبة [1]. و لقد إقترح الباحث **Kingery** و جماعته [2] تعريفاً آخر للخزفيات (السيراميك) يعتمد في جوهره على حاصل تحضير المواد الأولية بعد معالجتها حراريا و هو أن الخزفيات هي مادة صلبة تتكون أساسا من مواد غير معدنية و غير عضوية يتم الحصول عليها عن طريق التليد.

2.1.1. أنواع الخزفيات

تصنف المواد الخزفية إلى نوعين أساسيين رئيسين هما الخزفيات التقليدية و الخزفيات الحديثة:

1.2.1.1. الخزفيات التقليدية

يحضر هذا النوع من الخزفيات بواسطة المعالجة الحرارية للمواد الطبيعية الخام مثل الكاولان (الطين) و الكوارتز (الرمل) و الفلدسبات، و هي تشمل كل أنواع الفخار المعروفة و الخزف الصيني و الحجري و البورسلان و غيرها من المواد الأخرى التي تحتوي على مواد ذات طبيعة غضارية أو ترابية أو كلسية بحيث تكون نسبة الطين بها تتراوح ما بين 20 و 100 % [3-5].

2.2.1.1. الخزفيات الحديثة

إن حاجة الإنسان للخزفيات بتقدم الوقت كانت أكبر من أن تلبها الخزفيات التقليدية فعلى سبيل الذكر لا الحصر تبين أن للخصائص الميكانيكية أهمية كبيرة في الإستعمالات، و من أهم العوامل المؤثرة سلبا على هذه الخصائص هي الشقوق و المسامات لذا ظهرت الخزفيات الحديثة والتي تستخدم في الكثير من التكنولوجيات الجديدة المتعددة التطبيقات، و هي عبارة عن مركبات تتكون من عناصر معدنية أو شبه معدنية يتم الحصول عليها في معظم الأحيان عن طريق المعالجة الحرارية أو الكيميائية [5].

يحضر هذا النوع من الخزفيات بعناية فائقة إنطلاقا من إختيار المواد الأولية و معالجتها إلى غاية المرحلة النهائية من التصنيع، و هذا بالمراقبة الدقيقة لتطور البنية المجهرية و نسبة كل طور متشكل بالنسبة للمادة الأم و مورفولوجية البنية المجهرية و توزيعها و أبعاد حبيباتها. و تعتبر الخصائص الميكانيكية الجيدة أهم ميزة في الخزفيات التقنية و تحدد أساسا من عاملين أساسيين هما الصلابة و تركيز الشقوق (الإنخلاعات و إنزلاقها). و لقد أدى التحكم في هذين العاملين إلى الحصول على خزفيات ذات كثافة عالية و مقاومة ميكانيكية

جيدة، تملك صلابة كبيرة جدا و إنتشار ضعيف للشقوق الميكرونية عند الإستعمال. و بهذه الخصائص أصبحت الخزفيات التقنية تنافس المعادن و حتى الماس في ميدان الآلات القاطعة و غيرها من التطبيقات الصناعية الحديثة [6]، و الجدول (1-I) يلخص أهم المواد الخزفية التقنية المصنفة وفقا لمجال إستعمالها.

الجدول (1-I): أهم المواد الخزفية التقنية و تطبيقاتها [7]

مجال الإستخدام	نوعية الإستعمال	التركيب
الكهرباني	عوازل (شرائح إلكترونية)	Al ₂ O ₃ , BeO, AlN
الإلكتروني	المكثفات	BaTiO ₃ , PZT (PbZrTiO)
	مرشحات ومحولات الطاقة	PZT (PbZrTiO)
	أنصاف النواقل	BaTiO ₃ , SiC, ZnO
	مجسات (أجهزة إستشعار)	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃
	الناقلية الإلكترونية	ReO ₂ , ReO ₃ , Cr ₂ O ₃ , VO, TiO
المغناطيسي	فائقة الناقلية	YBaCuO, LaSrCuO
	أجهزة الإستشعار	Fe ₃ O ₄ , ZnO - Fe ₂ O ₃
	وحدات الذاكرة	(Pb, Sr) O - 6 Fe ₂ O ₃
	الأشرطة و الأفراس الممغنطة	Fe ₂ O ₃ , CrO ₂
	الترشيح الدقيق، الأغشية	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
الحراري	مواد محفزة	الكورديريت، الزيوليت
	مشتتات (مشع الأشعة تحت الحمراء)	ZrO ₂ , TiO ₂
الميكانيكي	عوازل حرارية و مبطنات الأفران	SiC
	الأدوات الميكانيكية (أدوات القطع، قطع المحركات)	WC - Co, TiC, TiN
	مقاومة جيدة للإحتكاك (حوامل، الف و التدوير...)	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, B ₄ C
الترموديناميكي	كواشط	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC
	مقاومة الإجهاد عند درجات الحرارة العالية (التوربينات، المحركات، الشفرات، الصمامات)	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, composites
	إنعكاس الضوء و مقاومة الحرارة و التآكل	TiO ₂
	الإضاءة، نوافذ إرسال الأشعة تحت الحمراء	Mullite, Al ₂ O ₃
	كواشف (مجسات) الأشعة تحت الحمراء	SeZn, SZn
الطبي الحيوي	الليزر	Y ₂ O ₃ / ThO ₂
	الإنارة	أكاسيد الأرض النادرة
	أربطة الكسور و المفاصل الصناعية للعظام و الأسنان و مشارط للعمليات	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , C / C
النووي	ترميم العظام	Hydroxyapatite HA
	الوقود، جدران الوقاية من الإشعاعات	UO ₂ , UO ₂ / PuO ₂
	أنظمة المراقبة	Al ₂ O ₃ , B ₄ C, C, SiC
	أجهزة التحكم	BN, EuO ₂ , Gd ₂ O ₃
	مقاومة الصدمات (التدريع، الصفائح الحرارية...)	Al ₂ O ₃ , SiC

و يمكن تصنيف الخزفيات التقنية إلى عدة زمر تختلف فيما بينها في مكوناتها الأساسية (العناصر المكونة للمادة) و بالتالي في الخصائص الفيزيائية و من أهم هذه الزمر نذكر ما يلي:

زمرة الأكاسيد المعدنية: تعتبر الأكاسيد المعدنية من أهم المركبات الخزفية التقنية الثنائية التركيب و الأكثر إنتشاراً، توجد هذه الأخيرة في كل المجالات تقريباً. خاصة أكسيد كل من الألومنيوم و المغنيزيوم و السيليكون و الزركونيوم، وهي تستعمل في عدة ميادين منها: الميكانيكية، الحرارية، الإلكترونية، الطبية الحيوية، الكيميائية، البصرية... إلخ [8].

زمرة الكريبيدات المعدنية: تمتلك الكريبيدات درجة حرارة إنصهار عالية جداً مقارنة مع بقية الخزفيات التقنية و صلابة كبيرة و توصيل حراري وكهربائي ضعيف جداً، وبالمقابل فإنها هشة للغاية. تستخدم الكريبيدات المعدنية و خاصة كريد كل من التنغستن و الفاناديوم و التنتالوم و التيتانيوم كأدوات لقطع المواد القاسية و الصلبة و لصناعة مركبات مقاومة لدرجات الحرارة العالية. و تستعمل في عدة ميادين منها: الميكانيكية و الحرارية و الإلكترونية و غيرها [8، 9].

زمرة النيتريدات: و هي عبارة عن مجموعة المركبات الكيميائية الخزفية التي تحتوي على عنصر النتروجين في صيغتها الكيميائية و من بينها نيتريد كل من السيليكون و البور و التيتانيوم و غيرهم. تتشكل النيتريدات في درجات حرارة عالية لذا فهي تمتلك درجة إنصهار عالية. تستخدم في مجالات عدة منها المجالات الحرارية و الميكانيكية و النووية و غيرها. كما تستعمل أيضا في صناعة المعدات اللازمة للقطع أو كمواد كاشطة و كمواد حرارية... إلخ [8].

زمرة البوريدات: هي عبارة عن مجموعة المركبات الكيميائية التي تحتوي على البور من بينها بوريد كل من التيتانيوم و الزركونيوم و الباريوم و غيرهم، و تملك البوريدات درجة حرارة إنصهار عالية جداً، تتراوح قيمتها ما بين 1900 °C و 3000 °C كما تملك مقاومة كهربائية منخفضة، و إستقرار عالي و صلابة عالية و لكنها ليست مقاومة للأكسدة في درجات الحرارة الأعلى من 1200 °C، و التطبيق الأكثر شيوعاً للبوريدات هو تصنيع البوتقات من أجل المعدنة في الفراغ [8].

زمرة السيليسيدات: هي عبارة عن مجموعة المركبات الكيميائية التي تحتوي على السيليكون من بينها سيليسيد كل من التيتانيوم و التنغستن و الموليبدنوم، و خلافاً للكريبيدات و النيتريدات و العديد من البوريدات فعنصر السيليكون في السيليسيدات ليس إنغراسي (بيني) بل إحلالي (تبادلي) و بالتالي يشكل مركبات تبادلية و يرجع هذا إلى نصف قطر ذرة السيلكون الكبير ($r=1.17 \text{ \AA}$). و تتميز السيليسيدات بكتلة حجمية متوسطة مقارنة مع بقية الزمر و درجات حرارة إنصهار منخفضة نسبياً و صلابة عالية و مقاومة جيدة للأكسدة [8].

3.1.I. خصائص الخزفيات

- **الروابط البلورية:** تتميز الخزفيات بروابط بلورية كيميائية قوية ذات طبيعة تساهمية (تكافؤية) أو أيونية و في بعض الأحيان تجمع الرابطتين معا الأيونية و التكافؤية مع تغلب إحدهما على الأخرى بالإضافة إلى الروابط القوية توجد روابط ضعيفة مثل رابطة Van der Waals [10].
- **الناقلية الكهربائية:** تصنف بعض المواد الخزفية إلى مواد عازلة و البعض الآخر الى مواد نصف ناقلة و أخرى إلى مواد ناقلة ضمن شروط معينة، لكن عموما تعتبر الخزفيات مواد عازلة كهربائيا و هذا نتيجة لتغلب الرابطة التكافؤية على الروابط الأخرى و هو ما جعل إلكترونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب الخزفي مقيدة (مرتبطة بالنواة بقوة أي ليست حرة) [11].
- **التركيب البلوري:** تتعلق البنية البلورية للخزفيات بطبيعة الروابط البلورية، حيث إذا كانت الروابط الأيونية هي السائدة تأخذ البنية البلورية تعبئة متراسة ذات أكبر كثافة ممكنة أين يحاط كل أيون بأكبر عدد ممكن من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له. أما في الحالة التي تكون فيها الروابط التساهمية هي السائدة، فإن ترتيب و تموضع الذرات يكون متعلق بعدد الروابط الحرة و يأخذ المركب الخزفي بنية بلورية تكون في معظم الحالات مماثلة للبنية الماسية [12].
- **الخصائص الميكانيكية:** معظم المواد الخزفية هي مواد هشة و مقاومة للتشوه لإمتلاكها معاملات مرونة كبيرة مقارنة بالمعادن، و ذلك بسبب روابطها الكيميائية القوية التي لا تسمح بإنزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض عند التأثير عليها ميكانيكا [13، 14].
- **الخصائص الحرارية:** تسلك أغلب الخزفيات سلوك حراري جيد عند درجات الحرارة العالية [15] و لفهم هذا السلوك يجب التطرق إلى أهم خصائص المعاملات الحرارية و التي نذكر منها:
 - ❖ **درجة حرارة الإنصهار:** تمتلك معظم الخزفيات درجة حرارة إنصهار عالية جدا تتجاوز 1400 درجة مئوية وهذا يعود إلى طبيعة روابطها الكيميائية القوية.
 - ❖ **الناقلية الحرارية:** تمتلك الخزفيات ناقلية حرارية ضعيفة و معامل تمدد حراري ضعيف، و هي مواد عازلة حراريا بسبب الغياب الشبه التام للإلكترونات الحرة [9، 16] بما أن جميع الإلكترونات التكافؤية في الخزفيات مقيدة فإن السبيل الوحيد لانتقال الحرارة هو إهتزاز الشبكة البلورية (الأيونات الموجبة) [12].
- **الخصائص الضوئية:** تمتلك أيونات المعادن الإنتقالية دورا كبيرا في إعطاء الألوان للخزفيات فمثلا الألومين أحادي البلورة و عديم اللون يتلون باللون الورد في وجود نسب قليلة جدا من أكسيد الكروم Cr_2O_3 [9] والجدول (2-I) يوضح خصائص بعض الخزفيات.

الجدول (I-2): خصائص بعض الخزفيات التقنية [16]

إسم الخزف	الكتلة الحجمية (mg/cm ³)	درجة حرارة الإصهار (C °)	الناقلية الحرارية (W/m.K)	معامل التمدد الطولي (10 ⁻⁶ /K)	معامل يونغ (GPa)	المتانة (MPa.m ^{1/2})
الماس	3.52	3910 - 3720	2200 - 600	1.2 - 0.8	1050 - 990	3.4 - 2.3
الالومينا Al ₂ O ₃	3.9	2060 - 2050	35 - 24	8.9 - 8	400 - 330	4.5 - 3.5
زركونيا ZrO ₂	5.6	2710 - 2680	12 - 2	9 - 7	240 - 180	6.9 - 2
كربيد السيليكون SiC	3.2	2830 - 2700	200 - 90	4.6 - 4.3	440 - 390	5.1 - 3
نيتريد السيليكون Si ₃ N ₄	3.2	1900 - 1890	43 - 15	3.3 - 2.6	310 - 280	5.4 - 4
نيتريد البور BN	2.1	3100 - 2900	52 - 20	10 - 1	100 - 20	5 - 2.5
كربيد التيتانيوم TiC	4.9	3250 - 3170	25 - 18	7.4 - 6.6	450 - 420	3 - 2
كربيد التنغستن WC	15.6	2920 - 2820	88 - 28	7.1 - 4.5	670 - 600	3.8 - 2
كربيد البور B ₄ C	2.5	2450 - 2410	36 - 27	5.6 - 3.5	472 - 440	3.9 - 3.4
الكوارتز SiO ₂	2.2	-	1.5 - 1.4	0.52 - 0.48	54	0.8 - 0.6
السيالونات Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	3.25	2540 - 2480	3.7 - 18	3.7 - 3.3	300 - 265	7.7 - 4

4.1.1. دراسة بعض المواد الخزفية

1.4.1.1. الصلصال (Argile)

1.1.4.1.1. تعريف الصلصال

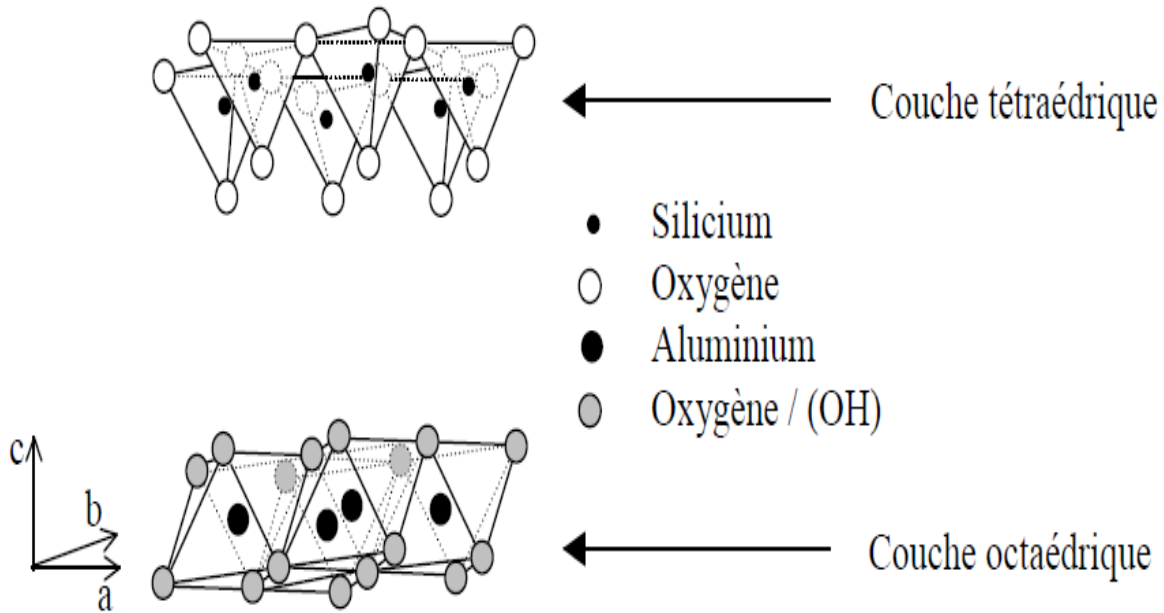
أشتق مصطلح Argile من الكلمة اللاتينية Argilos المشتقة بدورها من كلمة Agros و التي تعني اللون الأبيض باللاتينية [17، 18] و حسب علماء تكنولوجيا المواد فإن الصلصال يتشكل عادة من حبيبات دقيقة جدا لا ترى إلا بالميكروسكوب الإلكتروني، و الصلصال مادة ذات أصل جيولوجي (تشكلت عبر الحقب الزمنية) متوفرة بكثرة في الطبيعة تشغل الطبقات السطحية للقشرة الأرضية التي تشكلت نتيجة تفتت الصخور الأم و هي الصخور الفلدسباتية و الميكا، وكذا الصخور الغرانيتية و هذا بسبب ظاهرة التآكل و التغير الكيميائي تحت تأثير العوامل المناخية [13-19]. و يعرف الصلصال بصفة عامة على أنه جسيمات دقيقة من سيليكات الألومين المهترئة لا يتعدى متوسط بعدها الحبيبي 2 μm تنموضع في إتجاهات مختلفة [20، 21].

2.1.4.1.1. البنية البلورية

للصلصال بنية بلورية على شكل صفائح أو شرائح ميكرونية مشكلة من تتابع متعدد و لا نهائي لطبقات ذات وحدة بنيوية رباعية (Tétraédrique) أو ثمانية الأوجه (Octaédriques)، حيث كل صفيحة تتشكل من طبقتين أو ثلاث أو أربع طبقات تحتل فيها الشوارد السالبة مواضع التجايف الموجودة ما بين الصفيحة و

الأخرى، تشكل الصفائح و فجواتها وحدة بنيوية يعتبر سمكها المسمى بالبعد البلوري ميزة أساسية يعرف بها الصلصال.

تتكون الطبقة الأولى من نسق رباعي السطوح (Motifs tétraédrique) مكرر بانتظام حيث في مركز كل رباعي توجد ذرة سليكون وفي كل رأس توجد ذرة الأكسجين ونتيجة لوجود أربع ذرات أكسجين فتوجد هناك زيادة في التكافؤ السلبي لذا نجد ثلاثة ذرات من الأكسجين تشترك مع النسق المجاور، أما الطبقة الثانية فهي أكثر تعقيدا إذ تتكون من نسق ثماني السطوح (Motifs Octaédrique) مكرر بانتظام. يتم إحتواء تجاويفه بواسطة أيونات الألومنيوم محاطة بستة ذرات من الأكسجين أو الهيدروكسيل (OH) و لا تكون كلها مشبعة إذ يمكن لها أن ترتبط مع طبقة أخرى كما في الشكل (1-I)، يتم إحتواء تجاويف رباعي الأسطح بواسطة شوارد السليكون Si^{+4} ، و الذي يمكن إستبداله بشوارد ذات أبعاد مقاربة لأبعاد شوارد السليكون مثلا الألومنيوم Al^{+3} أما تجاويف ثماني السطوح فهو يشغل بشوارد ذات أبعاد أكبر مثل Al^{+3} و Fe^{+3} و Mg^{+2} [22].

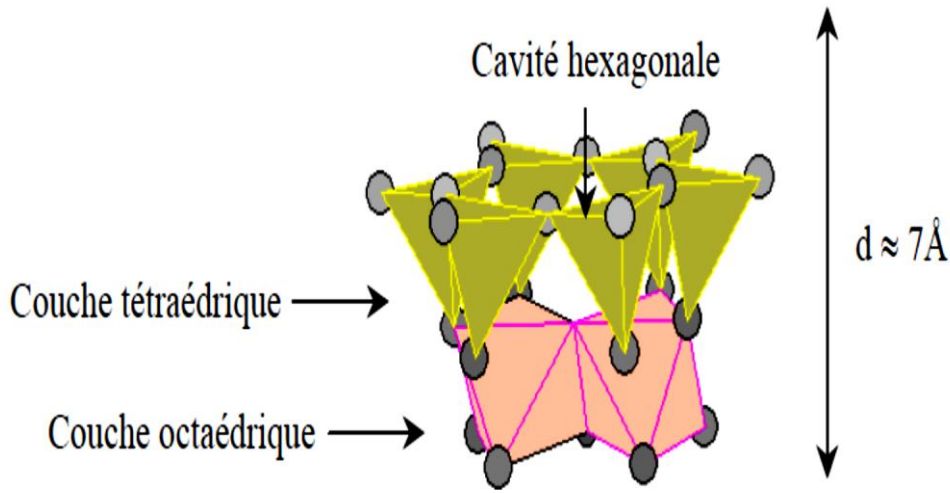


الشكل (1-I): البنية البلورية رباعية و ثمانية السطوح [23]

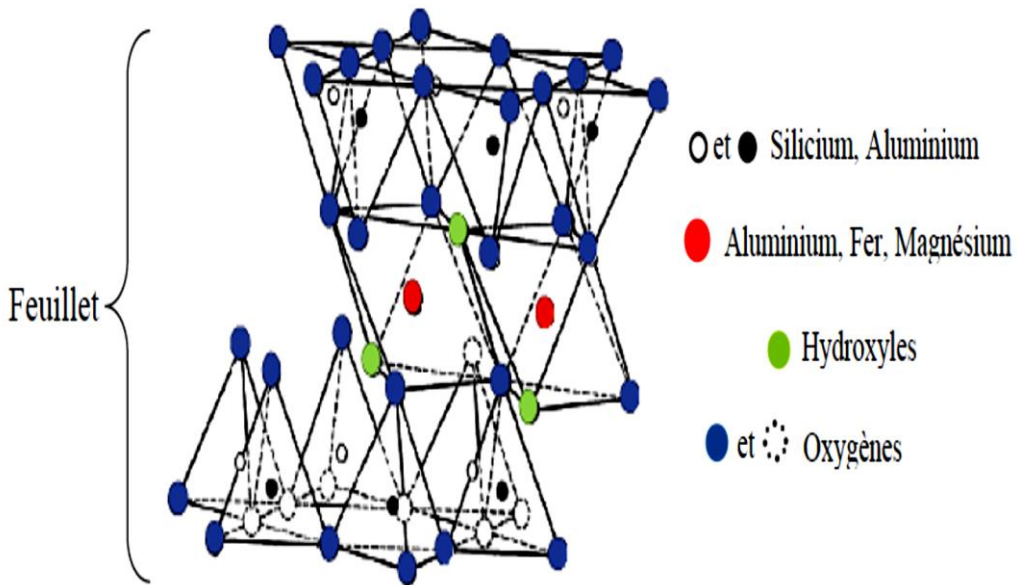
و إعتامادا على عدد الطبقات الرباعية السطوح (T) والثمانية السطوح (O) تصنف المواد الصلصالية الى ثلاثة أنواع رئيسية هي [10، 24، 25]:

- النوع الرباعي الثماني (T-O): عبارة عن صفيحة مكونة من طبقتين، طبقة ذات نسيج رباعي السطوح و يتبع بطبقة ذات نسيج ثماني السطوح ذات بعد قاعدي يقدر بحوالي 7.1 \AA كما هو في الشكل (2-I)، و هذا النوع يمثل مجموعة الكاولينيت.

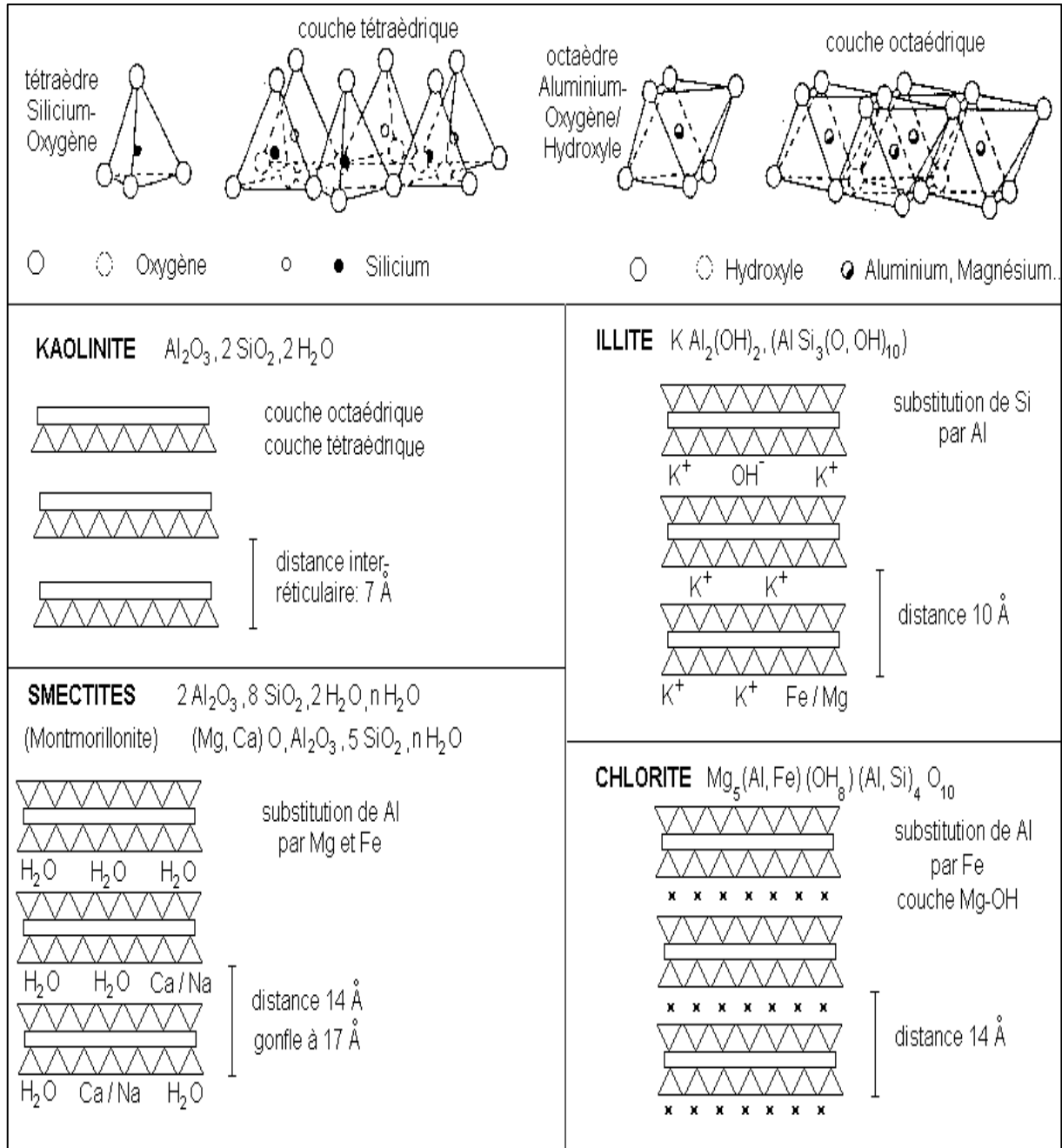
- النوع الرباعي الثماني الرباعي (T-O-T): هو عبارة عن صفيحة مكونة من ثلاث طبقات، طبقة ثمانية السطوح محاطة بطبقتين من رباعي السطوح ذات بعد قاعدي محصور بين 10 \AA و 15 \AA و هذا النوع يمثل مجموعات السمكتيت و الفيرميكلويت والإيليت و الشكل (3-I) يوضح المواد الصلصالية من النوع الرباعي الثماني الرباعي السطوح T-O-T.
- النوع الرباعي الثماني المضاعف (T-O-T-O): يتكون من طبقة ثمانية السطوح محاطة بطبقتين من رباعي السطوح بالإضافة إلى وجود طبقة وسطية من ثماني السطوح، البعد القاعدي في هذا النوع يقدر بحوالي 14 \AA و يشمل مجموعة الكلوريت و الشكل (4-I) يوضح البنية البلورية لبعض المواد الصلصالية.



الشكل (2-I): التمثيل التخطيطي لصفحة من النوع الرباعي الثماني (T-O) [26]



الشكل (3-I): التمثيل التخطيطي لصفحة من النوع الرباعي الثماني الرباعي (T-O-T) [27]



الشكل (4-I): البنية البلورية لأنواع المواد الصلصالية المعروفة [28]

3.1.4.1.I التركيب الكيميائي لأهم أنواع المواد الصلصالية

تعكس الأكاسيد المكون للمواد الصلصالية، الطريقة التي يستخدمها الصناعي في معالجة العينة عن طريق الزيادة أو النقصان في درجة حرارة المعالجة. في الطين الطبيعي تكون هذه العناصر الكيميائية (Al, Si, Fe, Mg) ليست في شكل أكاسيد و لكن في شكل أيونات، و الجدول (3-I) يبين التركيب الكيميائي لثلاث أنواع من المواد الصلصالية [29].

الجدول (I-3): التركيبة الكيميائية لثلاث أنواع من المواد الصلصالية (نسبة مئوية وزنية %) [29]

الاسم	الكاولينيت	الايليت	السمكتيت
SiO ₂	46.90 - 44.81	54.09 - 49,26	57.55 - 45,12
Al ₂ O ₃	37.82 - 37,02	28.97 - 24,90	28,24 - 15,96
Fe ₂ O ₃	0.92 - 0,27	6.20 - 0,78	6,35 - 0,06
FeO	0.11 - 0,06	1.70 - 0,57	0,95 - 0,30
MgO	0.47 - 0,24	4,4 - 2,00	6,53 - 2,32
CaO	0.52 - 0,13	0,69 - 0,00	3,28 - 0,50
K ₂ O	1.49 - 0,49	7,98 - 6,08	0,60 - 0,11
Na ₂ O	0.44 - 0,05	0,33 - 0,13	2,75 - 0,04
TiO ₂	1.26 - 0,18	1,02 - 0,05	0,32 - 0,10
H ₂ O	14.77 - 12,18	7,88 - 6,03	8,53 - 7,46

4.1.4.1.I. تطبيقات المواد الصلصالية

ترتبط تطبيقات المواد الصلصالية المختلفة بخصائصها المحددة و التي تتضمن الإمتزاج و تبادل الأيونات و طبيعة أسطحها فهي تستخدم في العديد من القطاعات الصناعية [30، 31] نذكر منها:

- صناعة الخزفيات (الخزف، الإسمنت، المواد المقاومة للحرارة).
- مستحضرات التجميل و الورق و البلاستيك و المستحضرات الصيدلانية و غيره.
- يستعمل في حماية الآبار من إنهيار التربة و سد المياه الغير المرغوب فيها أثناء عملية الحفر.

2.4.1.I. الكاولان

1.2.4.1.I. تعريف الكاولان

الكاولان إسم مشتق من إسم الجبل الذي أستخرجت منه للمرة الأولى و هو جبل كاولينج الموجود في مدينة جيانغشي الصينية [32]، و يعرف الكاولان أيضا بالطين الصيني أو الصلصال الصيني، و هو الطين الذي يحتوي على نسبة وزنية تتراوح ما بين 10 و 95 % من الكاولينيت.

يوجد الكاولان في الطبيعة على شكل صلصال أو طين يميل لونه إلى الأبيض و في بعض الأحيان يكون رمادي أو ملون قليلاً (أصفر، برتقالي، أحمر أو أخضر) و هذا بسبب وجود هيدروكسيلات المعادن [33، 34]، يعرف الكاولينيت بأنه الجزء المتبلور من مادة الكاولان أو الفخار صيغتها الكيميائية $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ و هذا يوافق النسب التالية: 46.5 % وزنا من SiO₂ و 39.5 % من Al₂O₃ و 13.9 % من H₂O و إلى جانب هذه

العناصر الأساسية المكونة لمادة الكاولان فهناك نسب معينة من الشوائب و هي في العموم عبارة عن أكاسيد مثل MgO ، CaO ، Na_2O ، K_2O ، TiO_2 . تلعب هذه الشوائب دورا مهما في خفض درجة حرارة التليد و تحسين تبلور الأطوار الناتجة [35]، يتكون الكاولينيت من صفائح صغيرة و رقيقة سداسية الشكل ذات نظام بلوري ثلاثي الميل، متوسط بعدها الحبيبي يتراوح ما بين 0.2 و $12 \mu m$ و كتلتها الحجمية تتغير قيمتها ما بين $2.1g/cm^3$ و $2.6g/cm^3$ [36].

2.2.4.1.I البنية البلورية للكاولان

البنية البلورية للكاولان من النوع الرباعي الثماني (T-O) بحيث تتشكل الطبقات الأولية من تكديس طبقة رباعية السطوح من السيليكا و طبقة ثمانية السطوح من هيدروكسيد الألومنيوم كما هو موضح في الشكل (I-5)، تتكون الوجوه القاعدية من نوعين، النوع الأول على جانب الطبقة الرباعية السطوح و يتكون من أيونات الأكسجين منتظمة في شبكة سداسية و النوع الثاني على جانب ثماني السطوح و يتكون من $Al(OH)_3$ في شكل وحدات مرصوفة فوق بعضها البعض، الصفيحة الأولية من الكاولينيت متعادلة كهربائياً. تكون الجسيمات التي تشكلها في شكل شبكة من الصفائح مكدسة و مترابطة مع بعضها البعض بواسطة روابط هيدروجينية، و للكاولينيت بنية ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية و زواياها هي [37،38]:

$$c = 7,391 \text{ \AA} \text{ و } b = 8,932 \text{ \AA} \text{ و } a = 5,119 \text{ \AA}$$

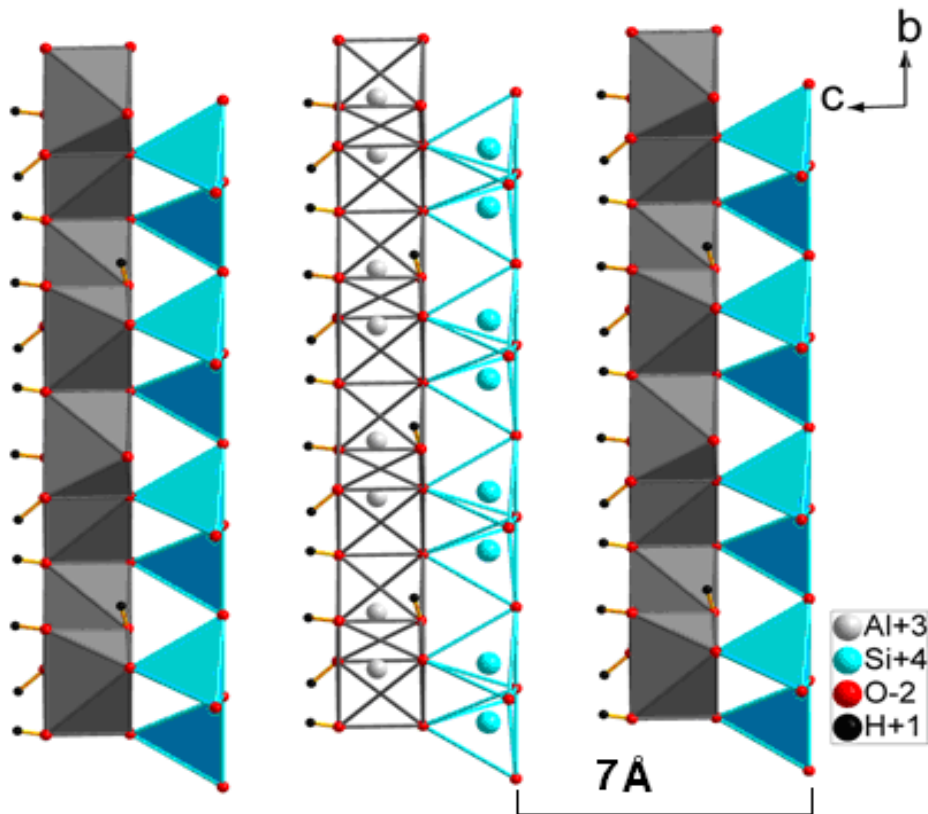
$$\gamma = 89,9^\circ \text{ و } \beta = 104,8^\circ \text{ و } \alpha = 91,6^\circ$$

3.2.4.1.I البنية المجهرية للكاولان

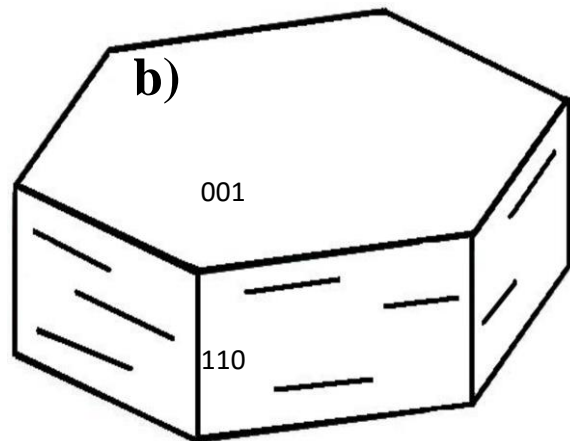
إن البنية المجهرية المورفولوجية للكاولينيت عادة ما تكون منتظمة، و تظهر على شكل صفائح مسطحة رقيقة و صغيرة جدا ذات شكل سداسي كما هو مبين في الشكل (I-6.a)، و في بعض الأحيان معينة الشكل محددة بواسطة الوجوه القاعدية (001) و الأوجه الجانبية (110) كما هو موضح في الشكل (I-6.b)، تختلف أبعاد بلورات الكاولينيت بشكل كبير فقطرها يتغير من $0.04 \mu m$ و $5 \mu m$ أما سمكها فهو محصور بين 10nm و 200 nm [26].

4.2.4.1.I التركيب الكيميائي للكاولان

التركيب الكيميائي للكاولينيت ذو الصيغة الكيميائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ هو 46.5 % وزنا من السيليكا SiO_2 و 39.5 % وزنا من الألومين Al_2O_3 و 14 % وزنا من الماء H_2O ، كتلتها الحجمية تقدر ب $2.6g/cm^3$ [37]. و تركيبها الكيميائي في الغالب تحتوي على السيليكا و الألومين وكما تحتوي كذلك على شوائب عادة ما تكون على شكل أكاسيد مثل: MgO ، CaO ، Na_2O ، K_2O ، TiO_2 و مواد عضوية، نسبة هذه الشوائب تتغير حسب درجة نقاوة الكاولان [39، 40].



الشكل (5-I): البنية البلورية للكاولينيت بالإسقاط على المستوي (c,b) [38]



الشكل (6-I): يوضح البنية المجهرية للكاولينيت (a) ، رسم تخطيطي لصفحة كاولينيتية (b) [26]

5.2.4.1.I. خصائص الكاولان

تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية و كهربائية و حرارية مميزة فهو يمتلك معامل تمدد حراري ضعيف و ناقلية حرارية منخفضة و درجة إنصهار عالية، و تعتبر من أشد أنواع الصلصال مقاومة لدرجات الحرارة العالية و الجدول (4-I) يبين بعض الخصائص الرئيسية للكاولان.

الجدول (4-I): بعض الخصائص الرئيسية للكاولان [41-44]

الرمز	القيمة	الخاصية
Hv	2.5 - 2	الصلادة (GPa)
σ_f	420 - 250	مقاومة الإنحناء (MPa)
ρ	2.63 - 2.6	الكتلة الحجمية (g/cm^3)
Γ	210 - 50	مقاومة الشد ($kg.cm^2$)
T	1400	درجة حرارة الإستعمال العظمى ($^{\circ}C$)
σ	5.10^{-3} - 4	الناقلية الحرارية ($cal/cm.s.^{\circ}C$)
α	7.10^{-6} - 5	معامل التمدد الحراري الخطي من $20^{\circ}C$ إلى $700^{\circ}C$ ($1/K$)

6.2.4.1.I. التحولات الطورية للكاولان أثناء المعالجة الحرارية

يحدث للكاولان سلسلة من التفاعلات خلال معالجتها حرارياً، و قد تم إجراء العديد من الدراسات على سلوكها أثناء المعالجة الحرارية بواسطة التحليل الحراري التفاضلي و كانت كل الدراسات تبين وجود سلسلة من التفاعلات الماصة و الناشئة للحرارة، إن أول تفاعل في هذه السلسلة من التحولات هو تحول طوري ماص للحرارة في المجال الحراري بين $100^{\circ}C$ إلى $110^{\circ}C$ و هو يعود إلى خروج ماء الرطوبة الذي ينتج عنه تحول الكاولان إلى الكاولينيت، و تبدأ عملية تحول الهيدروكسيل الماصة للحرارة و خروج الماء الداخل في تكوين الكاولينيت عند درجات حرارة ما بين $450^{\circ}C$ إلى $600^{\circ}C$ لتعطي طور آخر يعرف بالميتاكاولينيت، أما أول تفاعل ناشر للحرارة يكون عند درجة حرارة $980^{\circ}C$ و هو يمثل نقطة إختلاف عند مختلف الباحثين، حيث تقترض المجموعة الأولى أن هذا التفاعل يرجع لتشكل طور الألومين من النوع $\gamma-Al_2O_3$ ، أما المجموعة الثانية فتقترض بأن هذا التفاعل يعود لتتوي الميليت الأولي و تشكل طور السبينال (Al-Si)، أما فيما يخص ثاني تحول ناشر للحرارة و الذي يقع في المجال الحراري بين $1100^{\circ}C$ و $1200^{\circ}C$ فهو يوافق تشكل طور الميليت الأولي، حيث يعتبر هذا الأخير الطور الوحيد المستقر، و تجدر الإشارة بأن إمكانية تشكل الميليت في درجات حرارة أقل من $1100^{\circ}C$ يرتبط بدرجة نقاوة و نسبة الألومين الداخل في تركيب الكاولان، أما بالنسبة للتحول الثالث الناشر للحرارة فهو يظهر

في المجال الحراري الذي يتشكل فيه الميليت و هو يعود إلى تبلور السيليكا الحرة لتعطي طور الكريستوباليت [43]. يمكن تلخيص سلسلة التحولات الطورية التي تمر بها الكاولان أثناء المعالجة الحرارية في الجدول (5-I) التالي:

الجدول (5-I): التحولات الطورية للكاولان عند مختلف درجات الحرارة

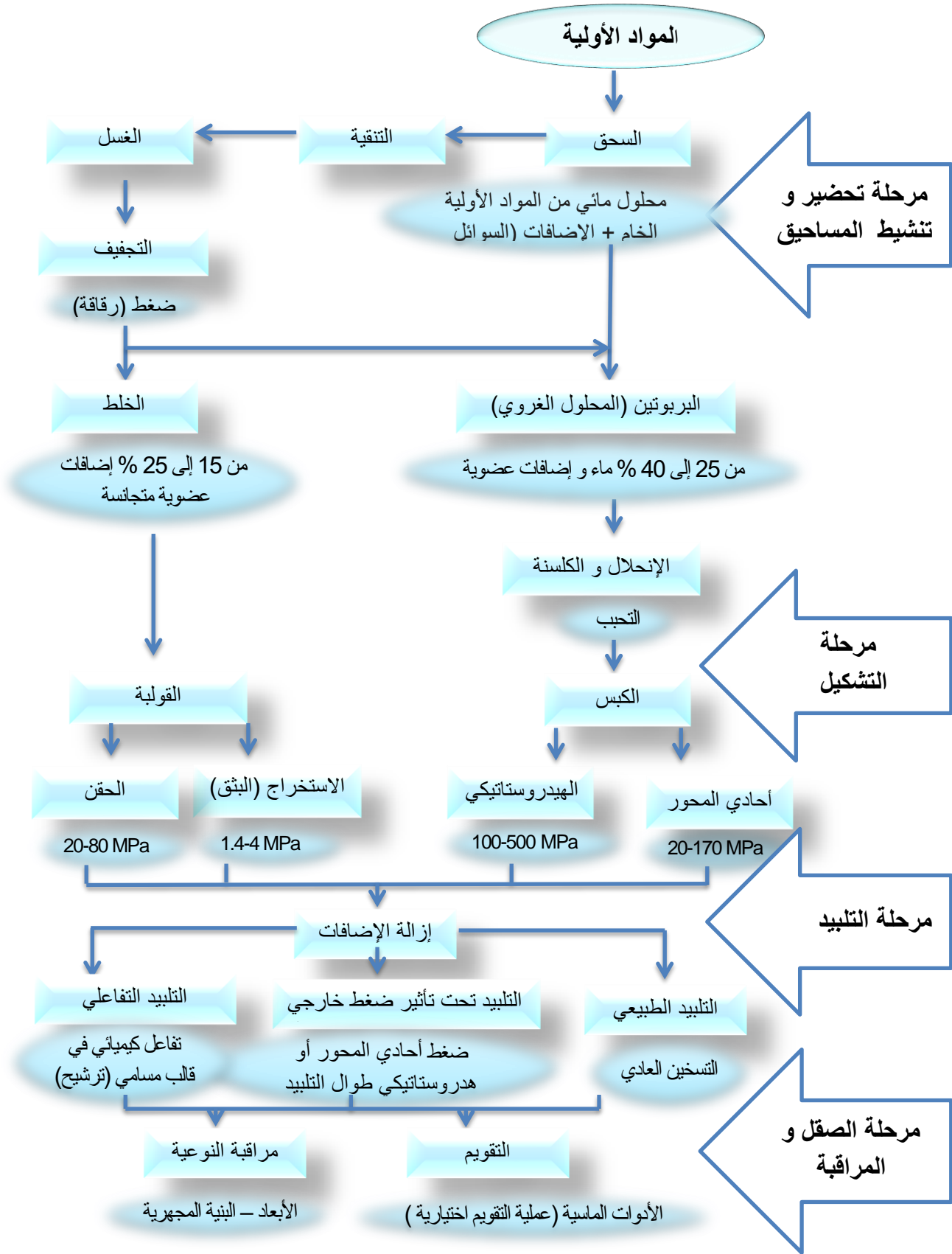
مجال درجة الحرارة	وصف التحولات الطورية للكاولان أثناء المعالجة الحرارية
من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة 110 °C	خروج ماء الرطوبة (تشكل الكاولينيت)
من درجة الحرارة 110 °C إلى 700 °C	خروج الماء الداخل في التكوين (تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت)
من درجة الحرارة 800 °C إلى 900 °C	تفكك الميتاكاولينيت ليعطي الألومين $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ أو السبينال
من درجة الحرارة 900 °C إلى 1000 °C	تبلور الميليت $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
من درجة الحرارة 1000 °C إلى 1100 °C	تشكل الكريستوباليت SiO_2
من درجة الحرارة 1100 °C إلى 1500 °C	نمو بلورات الميليت، تطور بلورات الكريستوباليت، تشكل طور زجاجي
عند درجة الحرارة أعلى من 1500 °C	زيادة في كل من البعد البلوري و المسامية، و إنكماش حتمي قدره 30% وخطي قدره 10%

7.2.4.1.I إستعمالات الكاولان

إن تمتع مادة الكاولان بمجموعة من الخصائص الفيزيائية الهامة التي سبق ذكرها سالفا أهلها لإستعمالها في العديد من التطبيقات و الصناعات المختلفة، فهي تستخدم كمادة أساسية في صناعة مستلزمات البناء و العوازل الكهربائية و أدوات التدفئة و التسخين، كما تستخدم كذلك في تبطين الأفران الكهربائية، إضافة إلى هذا تستعمل الكاولان في صناعة الورق و المطاط و الطلاء و الخزف و صناعة الأدوية.

5.1.I تحضير الخزفيات

على الرغم من أن المواد الخزفية تتكون من مجموعة واسعة من المركبات بالإضافة إلى تعدد تطبيقاتها في مختلف المجالات (البناء، الطب، الكهربائية، المغناطيسية، البصرية، الميكانيكية، الحرارية... الخ)، إلا أن هذه المواد لها خصائص مشتركة بسبب روابطها الأيونية و التساهمية التي جعلتها مواد هشة ذات صلادة ودرجة إنصهار عالية، تكشف هذه الخصائص أن الطرق التقليدية تجعل عملية تصنيع الخزفيات صعبة و مختلفة عن تصنيع بقية المواد [44]. يحتوي المخطط العام لتحضير المواد الخزفية كما يوضحه الشكل (7-I) على مجموعة من المراحل أهمها إختيار المواد الأولية و تحضيرها ثم تشكيلها و تكثيفها عن طريق المعالجة الحرارية أو التليد.



الشكل (7-I): المخطط العام لتحضير المواد الخزفية (النسب المشار إليها نسب كتلية) [7]

1.5.1.I. مراحل تحضير قطعة خزفية

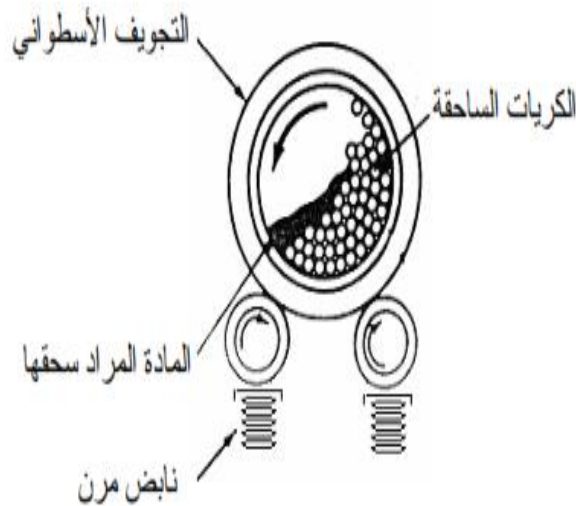
1.1.5.1.I. تحضير المواد الأولية و تنشيطها

تعتبر هذه المرحلة من أهم المراحل التي تبني عليها خصائص المواد الخزفية، إذ تستعمل معظم الخزفيات على شكل مساحيق التي تتطلب تعديل في الخصائص الفيزيائية (حجم وشكل الحبيبات، توزيع حجم الحبيبات) و الكيميائية (سطح الجسيمات)، و تستعمل عادة طريقتان لتحضير المواد الأولية:

- **التحضير الجاف:** تستخدم فيه المواد الخام الجافة (أكاسيد ، كربونات ، نيترات)، ثم يتم خلطها وسحقها قبل خضوعها لعملية المعالجة الحرارية (الكلسنة)، تعتبر هذه الطريقة الأبسط و الأقل تكلفة مقارنة بالطرق الأخرى.

- **التحضير الرطب:** تحت الضغط الجوي العادي، يتم تحضير الرواسب أو المواد الهلامية إنطلاقا من محاليل متجانسة أو ذوبان أملاح أو طريقة محلول-هلام (محلول رغوي) Sol-Gel.

يتم سحق المواد الأولية و مجانستها للحصول على مسحوق جاهز للتشكيل ذو حبيبات صغيرة تعمل على الزيادة في مساحات التلامس مما يؤدي إلى تنشيط عملية التلبيد [15]، توجد تقنيات متعددة لسحق المواد و أكثرها إستعمالا في الصناعة هي تقنية السحق بواسطة الكريات، حيث تعتمد هذه الآلية على وضع المادة الأولية المراد سحقها داخل تجويف أسطواني، يحتوي على كريات تكون في الغالب من الألومين أو الفولاذ المعالج، و عادة ما تتم عملية السحق في وجود سائل مثل الماء أو الإيثانول، تدور الأسطوانة حول محور قد يكون ثابتا أو مهتزًا بسبب وجود نوابض مرنة [45] كما هو في الشكل (8-I).



الشكل (8-I): تقنية السحق بالكريات [45]

2.1.5.1.I. التشكيل

نقصد بالتشكيل إعطاء المادة الأولية التي هي على شكل مسحوق شكلاً خاصاً وفقاً للخصائص المطلوبة للمنتج النهائي، و للتشكيل طرق مختلفة منها الكبس المحوري و الكبس الهيدروستاتيكي المبينان في الشكل (9-I) و (10-I) على التوالي و طريقة الصب و طريقة الإستخراج (البثق) الموضحة في الشكل (11-I)، حيث يتم التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة تطبق ضغط على المسحوق الموجود داخل القالب مما يؤدي إلى إرتفاع موضعي في درجة الحرارة و هذا ما يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات فتتحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل كاف تسمح بمعالجتها حرارياً [7، 46، 47].

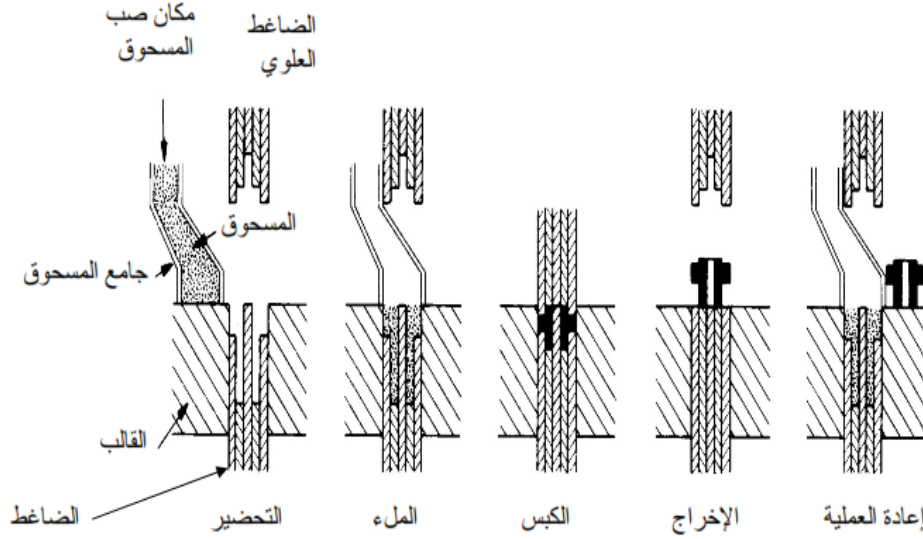
3.1.5.1.I. التليد

يعتبر التليد آخر و أهم مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية. فهو طريقة تستخدم المعالجة الحرارية للحصول على منتجات صلبة و ملتحمة و ذلك من خلال تسخين المادة الأولية في درجة حرارة أقل بكثير من درجة حرارة الإنصهار فتلتصق حبيبات المادة ببعضها البعض [48].

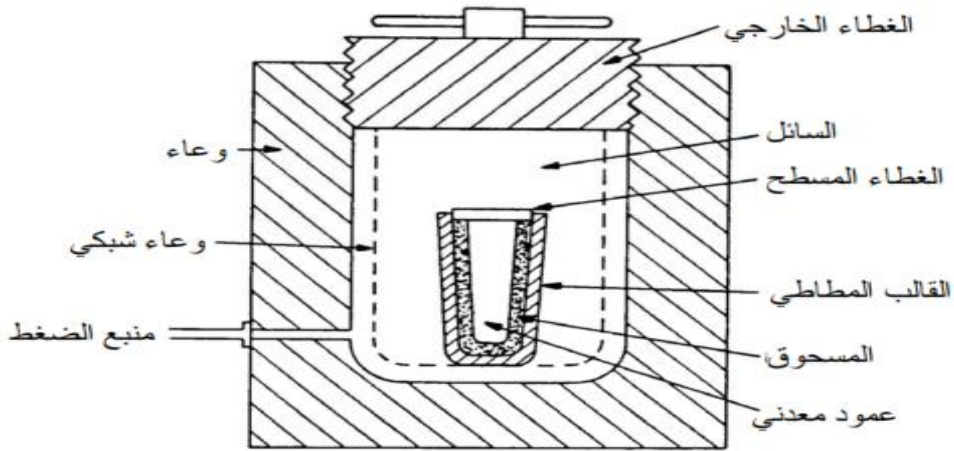
يعرف الباحث الفرنسي **Cizeron** [49] التليد على أنه عملية يتم من خلالها تطوير نظام يتألف من جسيمات فردية أو تجمعات مسامية عن طريق المعالجة الحرارية، في وجود أو غياب الضغوط الخارجية، بحيث يتم تعديل خصائص النظام (إن لم يكن كلها) بغرض تقليل الطاقة الكلية للنظام، كما يؤدي هذا التطوير إلى خفض المسامية الأولية بشكل كبير، كما يعرف التليد كذلك بأنه عملية تغير في الخصائص الميكانيكية و الكيميائية و الفيزيائية و كذلك أبعاد مجموعة من الجزيئات المكونة للمسحوق حيث يحدث هذا التغير نتيجة تأثير درجة الحرارة و الضغط الذي سيعمل على تفعيل الآليات لتقليل الطاقة الكلية للنظام [50]، و للتليد تقنيات مختلفة [12، 47] نلخصها فيمايلي:

- **التليد الطبيعي:** تتمثل تقنية التليد الطبيعي و المستعملة بكثرة في تسخين المساحيق تسخيناً عادياً في درجات حرارة مرتفعة دون الوصول إلى درجة الإنصهار بدون تطبيق إجهاد ميكانيكي، تتطلب هذه التقنية نسبة إضافات كبيرة بهدف تنشيط عملية التليد و الحد من النمو المفرط للحبيبات، و تقنية التليد الطبيعي هي تقنية إقتصادية إلا أن القطع الخزفية المتحصل عليها بواسطة هذه التقنية تحتوي على نسب معتبرة من الفراغات.
- **التليد تحت تأثير ضغط خارجي:** يتم عن طريق تطبيق ضغط خارجي أثناء التسخين. يتميز التليد تحت تأثير حمولة بنسبة تليد عالية أي نسبة الفراغات معدومة. تعتبر هذه التقنية محدودة بإعتبارها مكلفة جداً و هي تستعمل في تحضير المواد الخاصة بالتكنولوجيات الحديثة.

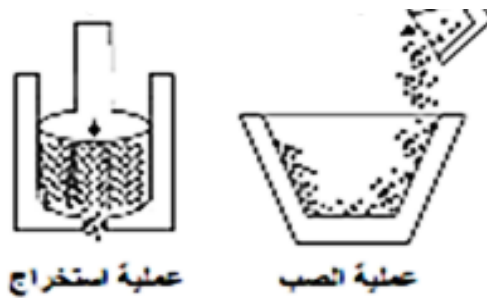
- **التلييد التفاعلي:** ينتج التلييد التفاعلي عن التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية (العينة المسامية) التي تحدث عند درجات حرارة معينة و هو يتميز بوجود نسبة معتبرة من الفراغات، يصنف التلييد التفاعلي حسب نوعية التفاعل الكيميائي إلى تلييد في الحالة الصلبة وتلييد في الحالة السائلة.



الشكل (9-I): تقنية الكبس المحوري [45]



الشكل (10-I): تقنية الكبس الهيدروستاتيكي [45]



الشكل (11-I): طريقة الصب و الإستخراج [47]

المحور الثاني

الكوردبيريت

2.I الكورديريت

1.2.I تعريف

أكتشف الكورديريت في سنة 1813 و سمي باسم مكتشفه و هو العالم الجيولوجي الفرنسي **Pierre Louis Cordier** (1777-1861)، و قد كان موضوع بحث واسع النطاق منذ ذلك الوقت، وهو عبارة عن مركب ألومينوسيليكات المغنزيوم تركيبه الكيميائي $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ [51-53]، و يعرف الكورديريت عند جامعي الأحجار الكريمة كنوع منها و يسمى بالأيلوليت. و قد كان معروفاً سابقاً و لقد أستخدم كحجر كريم في سريلانكا قبل فترة طويلة من وصفه بدقة من قبل عالم المعادن الجيولوجي الفرنسي السابق الذكر [54]، يتميز الكورديريت بألوانه المتعددة (حسب الشوائب الموجودة فيه) من بينها اللون الأزرق البنفسجي، و قد كان يسمى في الماضي بالياقوت الأزرق بسبب تشابهه مع الياقوت في اللون، كما يمكنه أيضاً أن يتواجد باللون الأزرق و الأزرق الرمادي أو الرمادي، الأصفر، البني، الأخضر،... إلخ، و من أهم ما يميز الكورديريت قدرته على تغيير لونه بتغيير الإضاءة و إتجاه الضوء [54].

2.2.I البنية البلورية

تم إجراء أول دراسة حول البنية البلورية للكورديريت من قبل الباحثين **Gossner** و **Mussnug** و لقد أثبتا أن الكورديريت يملك بنية معينة مستقيمة ثابتة شبكتها البلورية هي [55]:

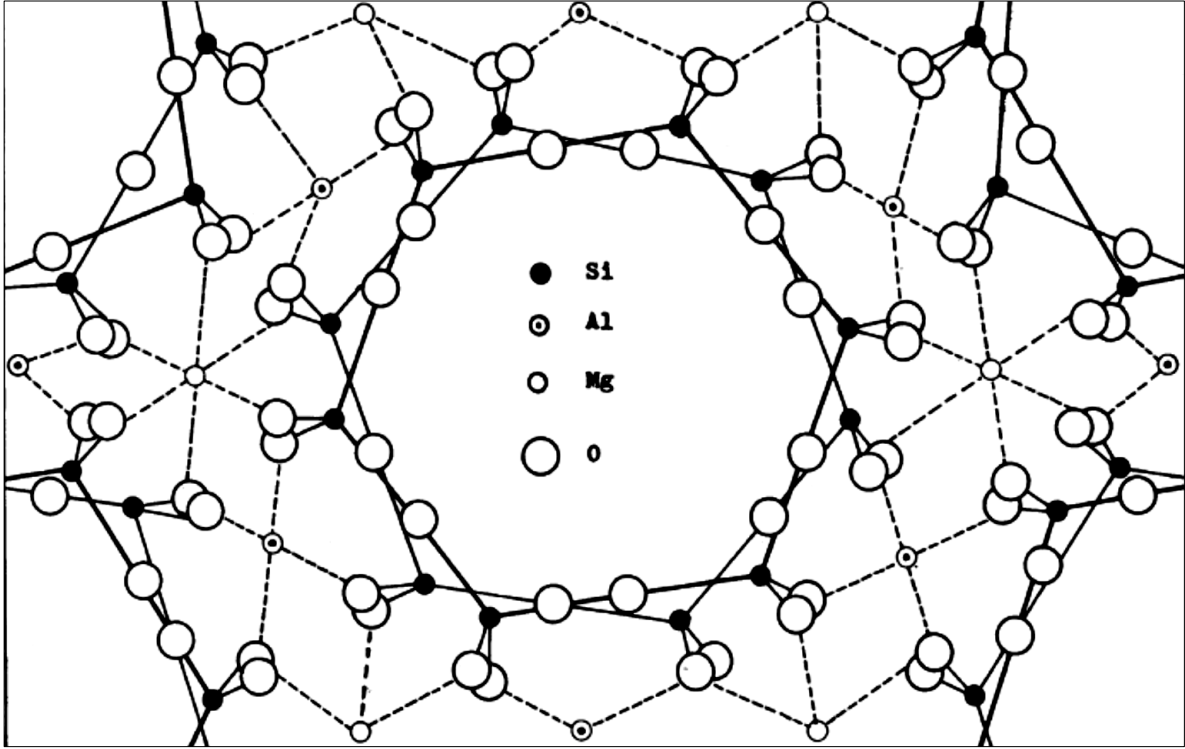
$$a = 1.710 \text{ nm}, b = 0.978 \text{ nm}, c = 0.933 \text{ nm}$$

كما إفترض الباحثين السابقين إنطلاقاً من الصيغة الكيميائية $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ أن للكورديريت بنية شبه سداسية من النوع البريل (*beryl*) و الذي هو عبارة عن معدن يتكون من سيليكات البريليوم و الألمنيوم، ذو الصيغة الكيميائية $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ، حيث $2\text{Mg}^{+2} + \text{Al}$ توافق 3Be و $5\text{Si} + \text{Al}$ توافق 6Si . ترتبط الحلقات السداسية $\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ المتكونة من نسق رباعي السطوح الممركز بذرات الألومنيوم بالنسق ثماني السطوح المتمركز بذرات المغنزيوم [53، 56-58] كما يوضحها الشكل (I-12).

بعد إكتشاف الطور (β) و الطور شبه المستقر (μ)، قام الباحثان **Karkhanavala** و **Hummel** [59] بتصنيف الكورديريت وفقاً لدراساتهم و أبحاثهم إلى ثلاث أطوار منها طورين مستقرين (α و β) و طور شبه مستقر (μ). حيث أنه يمكن للكورديريت (β) أن يتحول إلى الكورديريت (α) و الكورديريت (μ) إنطلاقاً من الكورديريت الزجاجي بواسطة المعالجة الحرارية عند درجة حرارة تقارب 830°C ، أما الكورديريت غير المستقر (μ) فيظهر في حالة حدوث عملية تبلور للكورديريت الزجاجي بين درجتي حرارة 850°C و 950°C ، عند الضغط العادي و لفترة طويلة. كما يمكن أن يتحول كل من الكورديريت (β) و (μ) إلى الكورديريت (α) إذا تم

تسخينهما بين درجتى حرارة 830 و 1050 °C و هذا التحول هو تحول غير عكوس. و وفقا للباحثين **Schreyer** و **Schairer** في بحث أكثر عمقا [60] فإن الكورديريت (α) ذو البنية السداسية هو أول شكل يظهر و لكن بعد تسخينه في درجات حرارة مناسبة و ثوابت شبكته البلورية هي كالتالي:

$$c = 0.9352 \text{ nm}, a = 0.9769 \text{ nm}$$



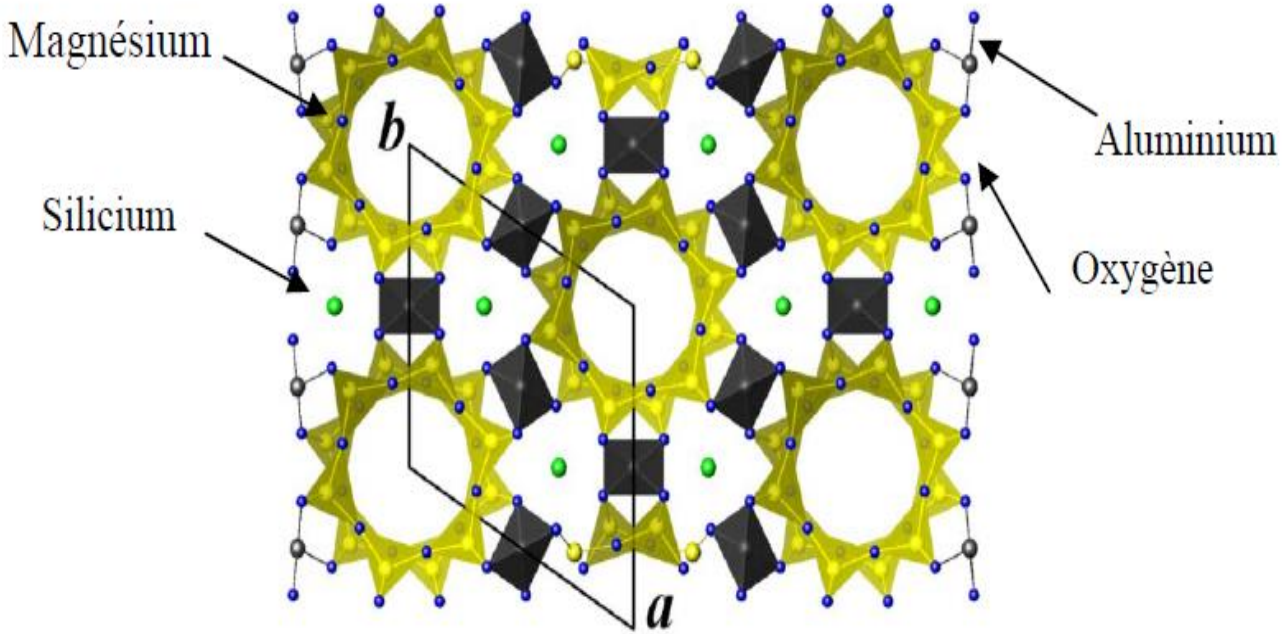
الشكل (12-I): التركيب البلوري للكورديريت وفق المحور (c) [58].

في سنة 1957 أقترح **Miyashiro** [61] سلسلة تراكيب بنيوية تعتمد على درجة الحرارة و زمن المعالجة بين الكورديريت ذو البنية السداسية (الأندياليت) و الكورديريت ذو البنية المعينية المستقيمة، و قد كان يعتقد أن التشوه في الكورديريت دالة للحالة التركيبية و التركيب الكيميائي. و إستنادا لهذه الدراسة فقد وجد **Miyashiro** و جماعته مركب جديدا يدعى الأندياليت و هو طور من أطوار الكورديريت حيث إقترحوا أن ذرات الألمونيوم و السيليكون يختلطان بلا ترتيب في البنية السداسية و بترتيب منتظم في البنية المعينية المستقيمة.

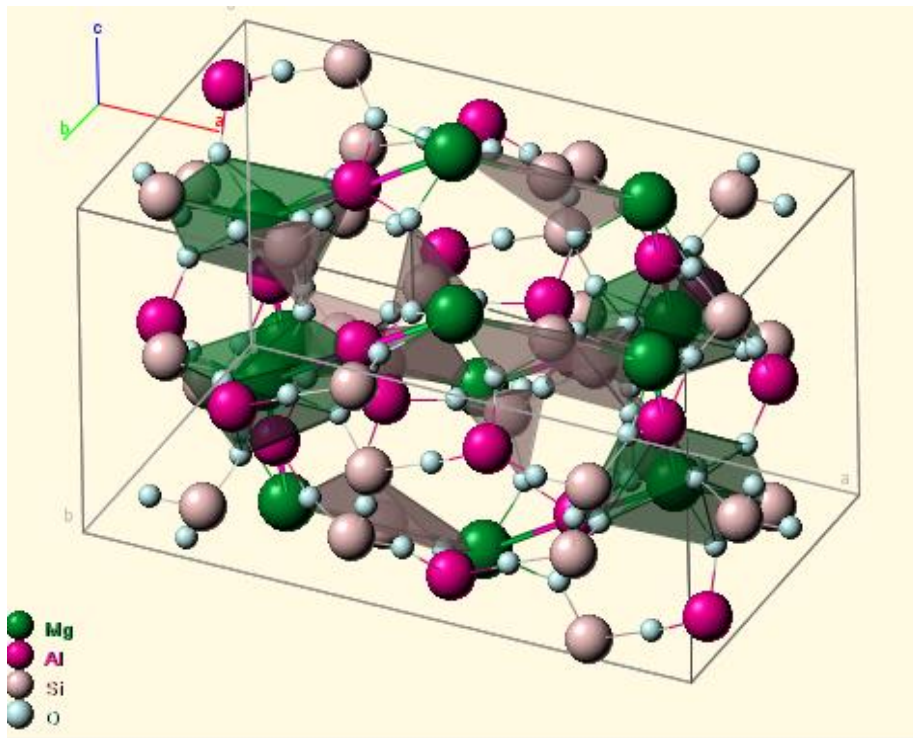
وعليه يمكن أن نصنف الكورديريت في ثلاثة أشكال وهي كالتالي [59]:

- الكورديريت α : و يدعى أيضا الأندياليت و هو طور مستقر في درجات الحرارة العالية له بنية سداسية كما يوضحها الشكل (13-I).

- الكورديريت β : طور مستقر في درجات الحرارة المنخفضة بنيته معينة مستقيمة كما يوضحها الشكل (14-I).
- الكورديريت μ : طور شبه مستقر في درجات الحرارة المنخفضة له بنية معينة مستقيمة.



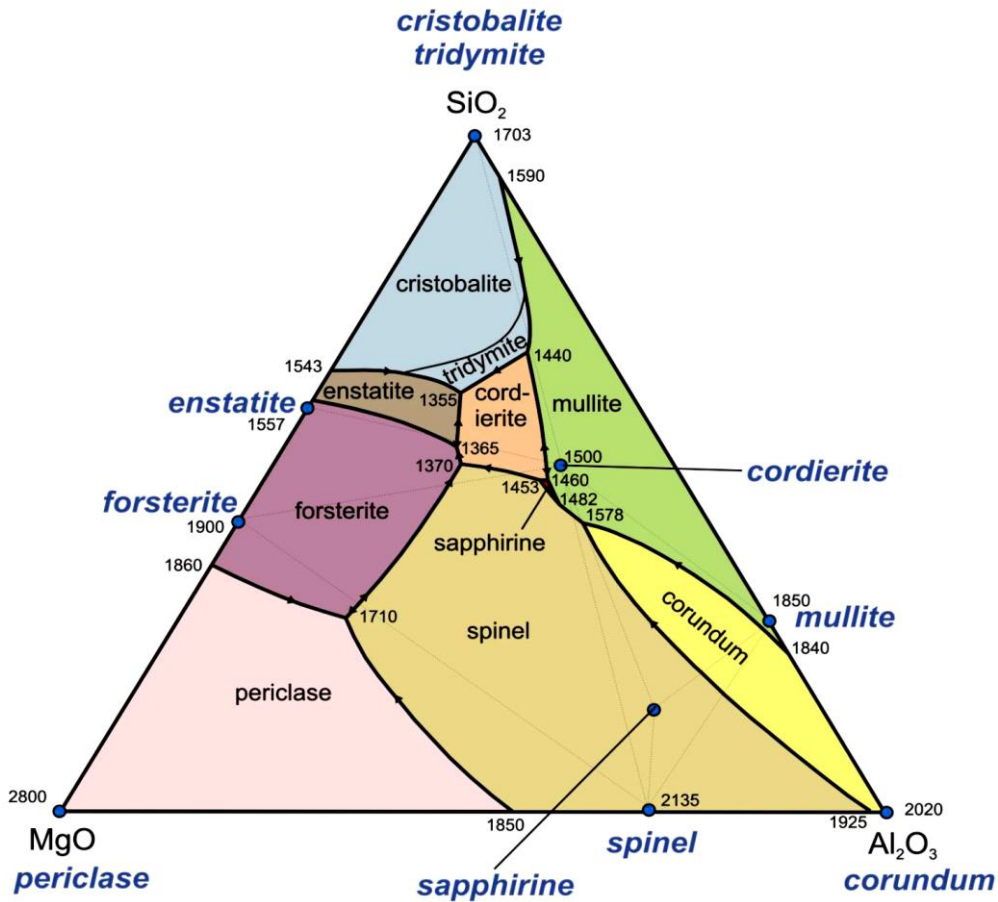
الشكل (13-I): البنية البلورية لكورديريت α (تبلور عند 1050 درجة مئوية لمدة 18 ساعة) [53]



الشكل (14-I): البنية البلورية للكورديريت β (تبلور عند 1200 درجة مئوية لمدة 350 ساعة) [62].

3.2.I. مخطط الإيزان للنظام الثلاثي Al_2O_3 - SiO_2 - MgO

يعتبر مخطط الإيزان للنظام الثلاثي Al_2O_3 - SiO_2 - MgO من بين المخططات البالغة الأهمية، حيث تتجلى أهميته في نوعية المركبات التي يعطيها. على سبيل المثال السيليس و الألومين و أكسيد المغنيزيوم و الفورستيريت و السبينال و الميليت كلها مركبات تتميز بدرجة الإنصهار العالية التي هي أساس العديد من التطبيقات الحرارية. يحتوي مخطط النظام الثلاثي السابق على 9 مجالات محددة ب 14 منحنيًا تشكل لنا تسعة مركبات كيميائية، مركبان ثلاثيان و أربع مركبات ثنائية بالإضافة إلى المركبات الثلاث الرئيسية [56] كما يوضحه الشكل (I-15)، أهم مركب من مركبات نظام الإيزان الثلاثي هو الكورديريت، وقد ذكر لأول مرة من قبل الباحث **Levin** و فريقه [63] في عملهم على النظام البياني الثلاثي Al_2O_3 - SiO_2 - MgO و الذي يوضح أن الكورديريت مركب يؤدي ذوبانه غير المتوافق عند درجة الحرارة $1460^\circ C$ إلى تكوين الميليت و الطور السائل. كما تبين الدراسات العملية للمركبات المبينة في المخطط ادناه بأن المركبات السيليكاتية أكثر ملائمة للتطبيقات الحرارية [64].



الشكل (I-15): مخطط الإيزان للنظام الثلاثي Al_2O_3 - SiO_2 - MgO [63، 65]

4.2.I. خصائص الكورديريت

1.4.2.I. الخصائص الفيزيائية

يعتبر الكورديريت من أكثر المواد الخزفية الفريدة من نوعها لإمتلاكه خصائص ميكانيكية و حرارية و كهربائية جيدة و هذا في آن واحد كما هي موضحة في الجدول (I-6)، 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 يمتلك مقاومة للتآكل عالية و قوة تحمل ميكانيكية جيدة و كذا صلادة عالية جدا و كتلة حجمية منخفضة [66-70].

الجدول (I-6): بعض الثوابت الفيزيائية للكورديريت [51، 52، 54، 71، 72].

الرمز	القيمة	الخاصية
Hv	7.5 - 7	الصلادة (GPa)
ρ	2.65-2	الكتلة الحجمية (g/cm^3)
E	150- 139	معامل يونغ (GPa)
T_f	1470	درجة حرارة الإنصهار ($^{\circ}C$)
σ	$>10^{12}$	المقاومية الكهربائية (Ωcm)
α	10^{-6}	معامل التمدد الحراري الخطي من $25^{\circ}C$ إلى $1000^{\circ}C$ (1/K)
ϵ_r	6-5	ثابت العزل الكهربائي عند 1MHz

2.4.2.I. الخصائص الكيميائية

الكورديريت عبارة عن ألومينوسيليكات المغنيزيوم يمكن تمثيلها في نظام الإتزان الثلاثي و يحتوي على أكسيد المغنيسيوم (MgO) و أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) و أكسيد السليكون (SiO_2)، وهو يمتلك إستقرار كيميائي عالي. و يتفاعل ببطئ مع الأحماض المركزة و لكن يذوب بسهولة أكثر في حمض الفلور HF [54].

5.2.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 ثلاث طرق ممكنة لتحضير الكورديريت وتتمثل في:

- طريقة التحضير إنطلاقاً من التفاعل للمواد الأولية في الحالة الصلبة [73-78].
- طريقة المحاليل الغروية (sol-gel) [79-81].
- طريقة الخزفيات الزجاجية [82، 83].

1.5.2.I. طريقة التحضير إنطلاقاً من تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة

تعتمد هذه الطريقة على مبدأ تنشيط المساحيق الأولية للحصول الكورديريت بواسطة عملية الإنتشار الذري من دون المرور على طور السيولة، و عادة ما تنشط المساحيق الأولية بزيادة المساحة الفعالة (مساحة التلامس بين الحبيبات) للمساحيق الأساسية الداخلة في التحضير. و عملياً يمكن زيادة المساحة الفعالة بعدة طرق، و من بين الطرق الأكثر إستعمالاً هي السحق و الخلط الجيدان للمواد الأولية. و تجدر الإشارة إلى أن متوسط البعد الحبيبي للمساحيق و كذا درجة حرارة التليد و زمنه و جودة خلط المساحيق هي عوامل أساسية في فعالية الحصول على الكورديريت و خصائصه الفيزيائية.

و قبل حدوث أي تفاعل كيميائي يجب أن تحصل الذرات المتفاعلة على الحد الأدنى من الطاقة الحرارية أو طاقة التنشيط [57]. تعتمد الطريقة التقليدية لتحضير مسحوق الكورديريت على تليد مساحيق الأكاسيد (MgO، Al_2O_3 ، SiO_2) بنسب مكافئة للتركيب الكيميائي للكورديريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) من خلال تفاعلات المواد الأولية في الحالة الصلبة [84، 85]، و هي من أبسط الطرق وأقلها تكلفة لأنها تعتمد على مواد أولية خام غير مكلفة و متوفرة في الطبيعة مثل الألومين كمصدر لأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ، حجر كاربونات المغنيزيوم كمصدر لأكسيد المغنيزيوم MgO و الكوارتز كمصدر لأكسيد السيليسيوم SiO_2 ، و في أغلب الأحيان تستعمل الكاولان أو الصلصال كمصدر للأكاسيد الثلاثة المشكلة للكورديريت [86، 87]، و لقد قام العديد من الباحثين بإستخدام الموارد المعدنية الطبيعية كمادة خام لتحضير مركب الكورديريت و تجربة العديد من الخلائط من بينها [88]:

- مركبات بسيطة مثل الأكاسيد و الهيدروكسيدات و الكربونات.
- مركبات ثنائية مثل الطين و الصلصال و السيبوليت و السينال و الميليت و الفورستيريت.
- مركبات ثلاثية تحتوي على MgO و Al_2O_3 و SiO_2 معاً مثل الكلوريت.

و بالرغم من كون هذه الطريقة غير مكلفة إلا أنها لا تخلو من بعض الصعوبات و العيوب سواء في عملية التحضير أو التليد. فصعوبة الحصول على نسبة تليد عالية يؤدي إلى ضعف الخصائص الميكانيكية. و زيادة درجة حرارة التليد للتخلص من الفراغات مما يؤدي إلى كبر الحبيبات التي تؤدي إلى ضعف الخصائص الميكانيكية كذلك [88].

2.5.2.I. طريقة المحاليل الغروية (sol-gel)

و هي إحدى أهم الطرق الكيميائية غير التقليدية التي تم تطويرها للتغلب على الصعوبات المذكورة سابقاً في طريقة التحضير المعتمد على تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة، و كذا إنتاج كورديريت بدرجة نقاوة عالية و تبلور متحكم في متوسط بعده الحبيبي [88]، 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 [89]. 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). 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 جداً حتى يتكون ما يعرف بإسم الهلام الغروي وهو محلول مركز إلى كتلة لزجة جداً نقوم في الأخير بإزالة الماء منه ليتشكل (ما يسمى الهلام)، و الذي بدوره يجفف و يكثف بواسطة معالجة حرارية لتتحصل على المادة المراد الحصول عليها [90].

قام الباحث Pal و جماعته بتحضير الكورديريت بإستعمال طريقة سائل هلام و بإستخدام الأكاسيد الكحولية و الأسيتات، و لقد تم إعداد مساحيق هلام لها نفس تركيبة الكورديريت ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) من محاليل الأكاسيد الكحولية، تيترا اثيل ارثوسيليكات ($(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{TEOS}))$ ، الألمينيوم بيتوكسيد الثلاثي ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{AlIObt})$ و أسيتات المغنيزيوم تيتراهدرات ($\text{Mg}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{MgAc})$ ، و المذيب المستعمل هو ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) [85].

3.5.2.I. طريقة الخزفيات الزجاجية

تصنع الخزفيات الزجاجية عادة بتشكيله على الطريقة التقليدية للزجاج ثم تسخينه في درجات حرارة معتدلة تساعده على عملية التبلور، حيث يتم تسخين أكاسيد المعادن النقية (Al_2O_3 ، MgO ، SiO_2) أعلى من درجات حرارة إنصهارها بعد ذلك يتم تبريدها سريعاً، ثم نقوم بعدة معالجات حرارية من أجل حدوث عملية التبلور. مميزات هذه الطريقة هي الحصول في النهاية على مواد ذات خصائص زجاجية بفراغات شبه منعدمة و بنية مجهرية ذات حبيبات متبلورة و موزعة بشكل متناسب [91].

6.2.I. إستعمالات الكورديريت

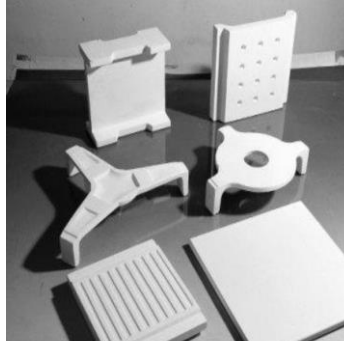
يستعمل الكورديريت في العديد من التطبيقات الصناعية وخاصة الحرارية منها و هذا نظراً لمقاومته الحرارية الممتازة و معامل تمدده الحراري الضعيف و عزله الحراري الجيد. كما يستعمل أيضاً في التطبيقات

الفضائية (خاصة المركبات الفضائية). يوضح الشكل (16-I) أهم منتجات الكورديريت الكهربائية و الحرارية التي صنعت وفقا لخصائصه الفيزيائية و الكيميائية.

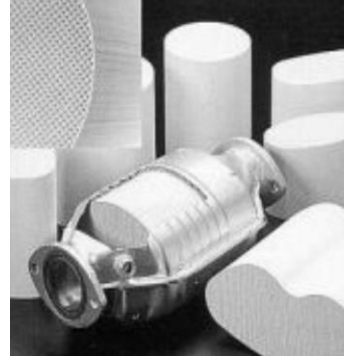
عوازل حرارية



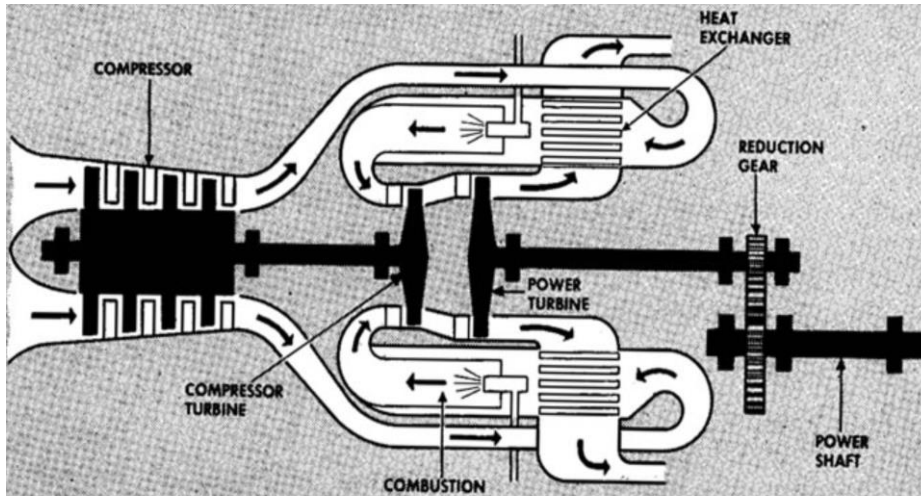
الحراريات و طوب الأفران



المرشحات و المحولات



مبادل
حراري
في
توربينات
الغاز



الحرارية



عوازل كهربائية

لوحات دائرية متعددة
الطبقات، مواد التغليف
و التعبئة



الكهربائية



الشكل (16-I): أهم تطبيقات الكورديريت في الصناعة المتقدمة [88].

المحور الثالث

آلية و حركة التحولات الطورية

الحرارية في الحالة الصلبة

3.I. آلية و حركية التحولات الطورية الحرارية في الحالة الصلبة

1.3.I. مقدمة

تعتبر تقنية التحليل الحراري من أهم التقنيات التي من خلالها نستطيع معرفة الآلية التي تحدث بها التحولات الطورية في الحالة الصلبة سواء في حالة تغير درجة حرارة المعالجة أو ثبوتها، حيث تعتمد على قياس التغيرات في المقادير الفيزيائية للمواد الصلبة كدالة لدرجة الحرارة، و قد أستعملت تقنية التحليل الحراري منذ أوائل القرن العشرين و هي تتطلب وجود أجهزة خاصة تدعى أجهزة التحليل الحراري التي أصبحت أداة فعالة و مفيدة في الحصول على المعلومات الحركية (مثل طاقة التنشيط و معاملات أفرامي) التي تصف الآلية التي تحدث بها هذه التحولات الطورية (آلية النمو و التتوي) [92]، و للتحليل الحراري أجهزة كثيرة نذكر منها جهاز التحليل الحراري الكتلتي (TG) و جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و جهاز المسح المسعري (DSC) و جهاز التمدد الطولي الحراري (DL) و جهاز الأشعة تحت الحمراء المزود بآلية التسخين (FTIR) و جهاز حيود الأشعة السينية المزود بفرن (RX) ... إلخ.

و أهم اجهزة التحليل الحراري الأكثر إستعمالا هي (TG) و (DTA) و (DSC) و (DL)، حيث تكمن أهمية هذه الأجهزة في سهولة التحكم في سرعة التسخين و التبريد كما أنها إقتصادية لا تتطلب سوى كميات قليلة جدا (من رتبة الملي غرامات لكل من جهاز التحليل الكتلتي و الحراري التفاضلي و المسعري) من العينة المدروسة لتحليل سلوكها الفيزيائي بتغير درجة الحرارة و تحديد التحولات الطورية التي يمكن أن تحدث لها أثناء المعالجة الحرارية [93]. و الهدف الأساسي المرجو هو كيف يمكننا إستنتاج و معرفة حركية التحولات الطورية و إستنتاج كل القيم و الثوابت الترموديناميكية و كذا العوامل الحركية الخاصة بها بإستعمال هذه الأجهزة و بإستعمال نتائج التحليل من منحنيات و قيم يمكن إستنتاجها من نتائج المعالجة الحرارية.

و للإجابة على الهدف المقصود سنقوم بوصف مختلف النماذج الحركية العامة المعروفة نظريا و التي من خلالها يمكننا دراسة التحولات الطورية و إستنتاج المعلومات الحركية الخاصة بها في حالة ثبوت أو تغير درجة حرارة المعالجة.

2.3.I. النماذج النظرية للتحولات الطورية الحرارية و القوانين الحركية

هناك عدة طرق تقريبية أقرحت من طرف الباحثين حول كيفية حساب القيم و الثوابت الترموديناميكية و التي من بين أهمها حساب طاقة التنشيط ويرمز لها بالرمز E_a و هي مصطلح يرمز للحد الأدنى من الطاقة المطلوبة لبدء تفاعل كيميائي أي الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد لأي طور، و كذلك حساب معامل التتوي أو معامل النمو المورفولوجي و الذي يبرز آلية التبلور. و تختلف هذه الطرق بإختلاف شروط التجربة وطبيعتها، و من بين أهم طرق التحليل الحراري نميز طريقتان للتحليل بإستخدام تقنية كل من (TG) و (DTA) و (DSC)

و(DL) و هما التحليل الحراري عند درجة حرارة ثابتة و متغيرة، حيث في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة تسخن العينة بسرعة كبيرة و عند الوصول إلى درجة حرارة معينة (درجة حرارة الدراسة) تثبت درجة الحرارة لمدة زمنية كافية لإنهاء عملية التحول الطوري (التبلور)، و أثناء هذا يسجل التغير في الطول أو الكتلة أو كمية الحرارة كدالة للزمن و درجة الحرارة، أما في حالة تغير درجة حرارة المعالجة فإن العينة تسخن بسرعة تسخين ثابتة و يسجل معها التغير في الطول أو الكتلة أو كمية الحرارة كدالة للزمن و درجة الحرارة، و بالرغم من أهمية و دقة التحليل في حالة ثبوت درجة الحرارة إلا أن التحليل في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة هو الأكثر إستعمالا نظرا لسرعته في أداء التجربة.

يعطى القانون الحركي العام الذي يصف حركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة [94] بالعلاقة التالية:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)f(\alpha) \quad (1)$$

α : كسر التفكك أو جزء التفكك و تختلف تسميته باختلاف تقنية ونوع التحليل الحراري المستعمل حيث أن:

- في تقنية (TG) كسر التفكك هو التغير في الكتلة بالنسبة للكتلة الكلية.
- في تقنية (DL) كسر التفكك هو التغير في الطول بالنسبة للطول الابتدائي.
- في تقنية (DTA) كسر التفكك هو التغير التفاضلي في درجة الحرارة بالنسبة لدرجة العينة القياسية.
- في تقنية (DSC) كسر التفكك هو التغير في الطاقة بالنسبة للعينة القياسية.

$f(\alpha)$: دالة تصف الآلية أو الميكانيزم الذي يحدث به التحول.

$k(t)$: ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة و هو يعطى حسب علاقة Arrhenius [95].

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

k_0 معامل التذبذب الذري أو معامل التردد و T درجة الحرارة و R ثابت الغازات المثالية و E_a طاقة التنشيط.

1.2.3.I. النماذج النظرية للتحولات الطورية الحرارية في حالة تغير درجة حرارة المعالجة

من أجل معرفة بعض المعاملات الحركية في حالة تغير درجة حرارة المعالجة توجد طريقتان للتحليل

الأولى و تعتمد على إشتقاق المعادلة (1) و الثانية تعتمد على مكاملتها مع أخذ و إستعمال المعادلة (2).

1.1.2.3. I. طريقة المكاملة

تعتمد هذه الطريقة على مكاملة المعادلة (1) مع أخذ المعادلة (2) وفقا للمعادلة التالية:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (3)$$

حيث β : هي سرعة المعالجة الحرارية و هي تعطى بالعلاقة التالية:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

باستعمال تبديل المتغير وبوضع

$$y = \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

بعد تعويض المعادلة (5) و(4) في المعادلة (3) نجد:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0 E_a}{\beta R} \int_0^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (6)$$

نضع $\int_0^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = p(y)$ و نبسط المعادلة (6) فنحصل على عبارة $g(\alpha)$ [94].

$$g(\alpha) = \frac{k_0 E_a}{\beta R} P(y) \quad (7)$$

حيث: $g(\alpha)$ هي دالة تبين الآلية و الميكانيزم الذي يحدث به التحول.

و من المعادلة (3) و(7) نجد:

$$\frac{E_a}{R} P(y) = \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (8)$$

من أجل تحديد $g(\alpha)$ يجب معرفة $p(y)$ و لعدم وجود شكل تحليلي ثابت يسمح بحساب هذا التكامل فإن طرق التحليل تختلف باختلاف عبارة $p(y)$ التقريبية لذا نميز مجموعة من الطرق التقريبية نذكر منها:

• طريقة Kissinger

يمكننا عند درجة حرارة النبض T_p (سرعة التحول في اقصى قيمة لها) أخذ التقريب التالي:

$$P(y_p) = \frac{\exp(-y_p)}{y_p^2}$$

لأن في معظم التحولات في الحالة الصلبة يكون لدينا عمليا.

$$0.15 < x_p < 0.6$$

و p هو كسر التفتك و بتعويض قيمة $P(y_p)$ بعبارته في المعادلة (7) و إدخال اللوغريتم نحصل على

معادلة Kissinger [96] و الموضحة في المعادلة (11).

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (9)$$

و بإعادة صياغة المعادلة (9) نحصل على المعادلة التالية:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (10)$$

يمكن كتابة المعادلة (10) على الشكل التالي:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = C - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (11)$$

• طريقة Ozawa

تعتمد هذه الطريقة على أخذ $\ln p(y) = -5.3305 - 1.052y$ حيث أن $0.2 \leq x \leq 0.6$ ، و بتعويض قيمة $P(y)$ في المعادلة (7) و إدخال اللوغريتم نحصل على معادلة **Ozawa** [97] المبينة في المعادلة (13).

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{k_0 E_a}{R g(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (12)$$

و عند درجة حرارة النبض T_p تأخذ المعادلة (12) الشكل التالي:

$$\ln(\beta) = C - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (13)$$

• طريقة Boswell

إقترح الباحث **Boswell** [98] طريقة تعتمد على المقارنة بين طريقتي كل من **Ozawa** و **Kissinger**،

وفقا للعلاقة التالية:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^s}\right) = C - \frac{A E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (14)$$

مع s و A ثوابت، حيث في طريقة **Kissinger** $s = 2$ و $A = 1$ ، أما في طريقة **Ozawa** فإن $s = 0$

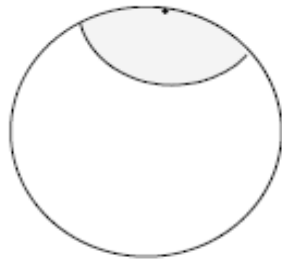
و قيمة الثابت $A = 1.052$ ، و على هذا الأساس وضع **Boswell** طريقتة التي يكون فيها $s = 1$ و $A = 1$

و الموصوفة بالمعادلة التالية:

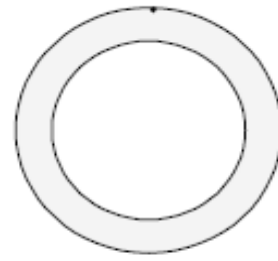
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = C - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (15)$$

من أجل معرفة طاقة التنشيط بطريقة **Kissinger** و **Ozawa** و **Boswell** نرسم بيان تغيرات الدوال $\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right)$ ، $\ln(\beta)$ ، $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ لسرع معالجة مختلفة. تعطي هذه الدوال خطوطاً مستقيمة نستنتج من ميلها قيمة طاقة التنشيط E_a [99-106]، كما يمكننا أيضاً تحديد قيمة طاقة التنشيط بطريقة **Kissinger** إنطلاقاً من المعادلة (9) بتمثيل كل تغيرات الدوال $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ بدلالة $\left(\frac{1}{T}\right)$ من أجل كل عبارات $g(\alpha)$ المبينة في الجدول (7-I) وبعدها نختار عبارة $g(\alpha)$ المناسبة و التي توافق التقريب الأحسن لمعامل التصحيح ($R^2 \approx 1$) ثم نستنتج قيمة E_a .
 إن كل النماذج الموضحة في الجدول (7-I) و التي تصف الآلية و الميكانيزم الذي يحدث بها أي تحول طوري مرتبطة بما يلي [94، 107-109]:

- طريقة النمو (متماثل المناحي أو متباين المناحي) كما في الشكل (17-I).
- هندسة الحدود الحبيبية (صفائحية، أسطوانية، كروية).
- طريقة النمو (لحظي أو لا لحظي).
- إتجاه تطور الطور المتشكل (نحو الداخل أو نحو الخارج) كما في الشكل (18-I).

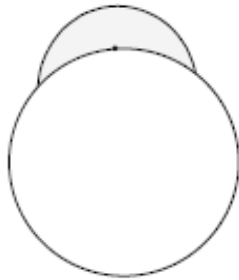


نمو متماثل المناحي

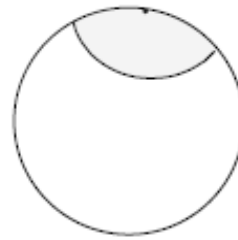


نمو متباين المناحي

الشكل (17-I): طريقة نمو الحبيبية [94].



التطور الخارجي



التطور الداخلي

الشكل (18-I): إتجاه تطور الطور المتشكل [94].

I. 2.1.2.3. طريقة المفاضلة

و تدعى بطريقة الباحث **Kissinger** أيضا و تعتمد هذه الطريقة على اشتقاق المعادلة (1) لنحصل على المعادلة التالية [110]:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{d}{dt} [f(\alpha)k(t)] \quad (16)$$

من المعادلة (2) و (16) نجد:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{df(\alpha)}{dt} k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) + k_0 f(\alpha) \frac{d}{dt} \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (17)$$

و عند $T = T_p$ تصبح:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{df(\alpha)}{dt} k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) + k_0 f(\alpha) \frac{d}{dt} \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \right] = 0 \quad (18)$$

لدينا :

$$\frac{d}{dt} \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \right] = \frac{E_a \beta}{RT_p^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (19)$$

نعوض المعادلة (19) في (18) مع إختزال k_0 من الطرفين نجد:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} f(\alpha) \frac{E_a \beta}{RT_p^2} = 0 \quad (20)$$

نعلم أن:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \times \frac{d\alpha}{dt} = \hat{f}(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} \quad (21)$$

بتعويض المعادلة (21) في (20) مع أخذ المعادلة (1) و (2) نجد:

$$\hat{f}(\alpha) f(\alpha) k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) + f(\alpha) \frac{E_a \beta}{RT_p^2} = 0 \quad (22)$$

عند $T = T_p$ يكون $\alpha = \alpha_p$ و منه تصبح المعادلة (22) كالشكل التالي [111]:

$$\hat{f}(\alpha_p) k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) + \frac{E_a \beta}{RT_p^2} = 0 \quad (23)$$

بعد إدخال اللوغريتم على المعادلة (23) و إعادة ترتيبها نجد:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(-\frac{k_0 R}{E_a} \dot{f}(\alpha_p)\right) \quad (24)$$

في طريقة **Kissinger** الدالة f تأخذ العبارة التالية [110، 111]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (25)$$

$$\dot{f}(\alpha) = -n(1 - \alpha)^{n-1} \quad (26)$$

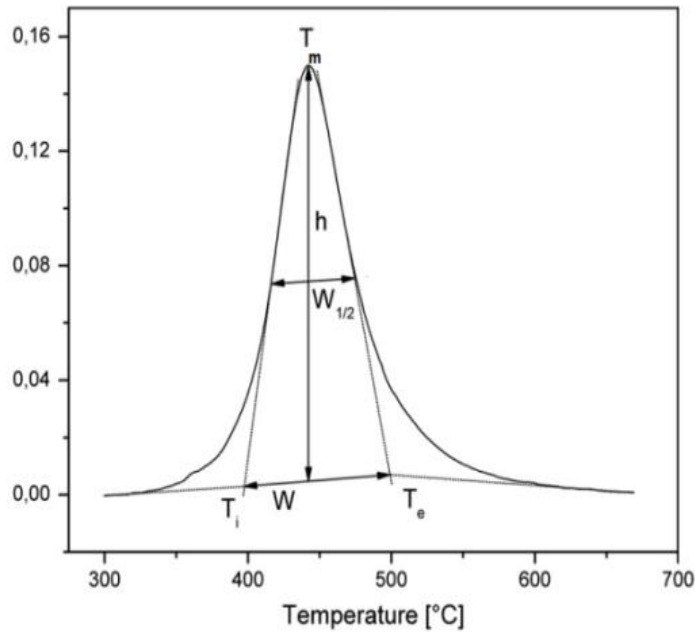
بتعويض المعادلة (26) في المعادلة (24) نجد:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a} n(1 - \alpha_p)^{n-1}\right) = C - \frac{E_a}{RT_p} \quad (27)$$

ولمعرفة طاقة التنشيط E_a نرسم بيان تغيرات الدالة $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ وبعد حساب ميل هذا البيان ومطابقته مع المعادلة (27) نستنتج قيمة طاقة التنشيط E_a ، أما معامل أفرامي n فهو يعطى بالعلاقة [112]:

$$n = \frac{2.5RT_p^2}{E_a w_{1/2}} \quad (28)$$

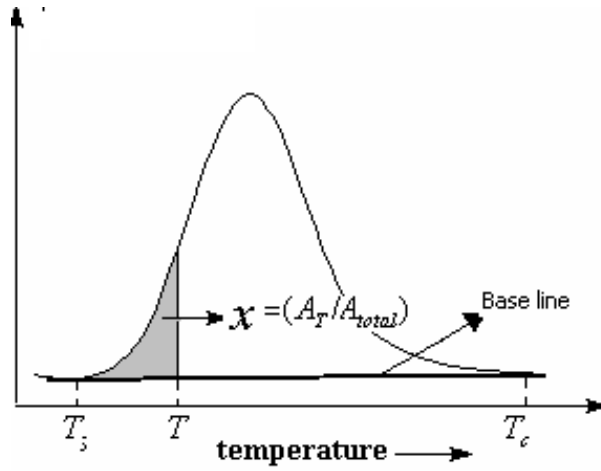
حيث: $w_{1/2}$ هو عرض النبض عند منتصف الإرتفاع و هو يحدد كما في الشكل (I-19)، و بعد تعيين قيمة n نستطيع تعيين عبارة الدالة $f(\alpha)$ أو $g(\alpha)$ التي تحدد و تصف الآلية و الميكانيزم الذي يحدث به التحول الحراري.



الشكل (I-19): كيفية تحديد نصف عرض الذروة [113].

1.2.3.I. النماذج النظرية للتحويلات الطورية الحرارية في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة

إستادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة (عدم ثبوت أو تغير درجة الحرارة أي سرعة المعالجة الحرارية ثابتة)، تعتمد هذه الطريقة على دراسة حركية التحويلات الطورية إنطلاقا من العلاقة بين كسر تبلور x (الحجم النسبي اللحظي المتشكل في زمن معين وهو كذلك يمثل نسبة التبلور) و الزمن t عند درجات حرارة مختلفة لتفاعل ما حيث $x = \frac{A_T}{A_{total}}$ مع A_{total} هي المساحة الكلية للنض بين درجة حرارة بداية التبلور T_s و درجة حرارة نهاية التبلور T_c أما A_T هي المساحة المحصورة بين T_c و درجة الحرارة T كما هو موضح في الشكل (20-I)، و لدراسة كسر التبلور x نستعمل طريقة Johnson–Mehl–Avrami (JMA) حيث يكون هذا الأخير كدالة للزمن فقط كما في المعادلة (29) [92]:



الشكل (20-I): الكسر المتبلور كتابع لدرجة الحرارة [114]

$$x = 1 - \exp[(-kt)^n] \quad (29)$$

و من علاقة Arrhenius فإن

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

بعد أخذ اللوغاريتم المعادلة (2) نجد:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (30)$$

و بإشتقاق المعادلة (29) نجد:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = nk^n t^{(n-1)}(1-x) \quad (31)$$

بعد إدخال اللوغاريتم على المعادلة (29) نجد:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (32)$$

يمكن حساب معامل أفرامي n و قيم k من المعادلة (32) بعد رسم تغيرات $\ln[-\ln(1-x)]$ بدلالة $\ln(t)$ و بعد تعيين k يمكن حساب طاقة التنشيط ومعامل التذبذب الذري k_0 إنطلاقاً من المعادلة (30) و ذلك برسم بيان $\ln(k)$ بدلالة $\left(\frac{1}{T}\right)$ [115]. و من القانون الحركي مع أخذ $\alpha = x$ يمكن إيجاد سرعة التبلور $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ [115].

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = kf(x) \quad (33)$$

إن الدالة التي تصف آلية و حركية التحولات في طريقة **Johnson-Mehl-Avrami** هي [98].

$$f(x) = n[-\ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}} (1-x) \quad (34)$$

بعد تعويض المعادلة (34) والمعادلة (1) في المعادلة (33) وإدخال اللوغاريتم نجد [115]:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E_a}{RT} \quad (35)$$

إقترح **legero** وجماعته [117،116] طريقة رياضية إستناداً إلى نتائج التجارب الغير كظومة، و ذلك بإختيار مجموعة من قيم x في كل تجربة و هذا بإختلاف سرع المعالجة، و منه يمكن حساب طاقة التنشيط من ميل بيان الدالة الموضحة في المعادلة (35) و برسم بيان تغيرات $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة ، و بمعرفة قيم طاقة التنشيط عند قيم مختلفة لنسبة التبلور يمكن حساب $\ln(k_0 f(x))$ و ذلك بأخذ أزواج من نسبة التبلور التي تحقق الشرط التالي:

$$\ln(k_0 f(x_1)) = \ln(k_0 f(x_2)) \quad (36)$$

عند تعويض المعادلة (34) في المعادلة (36) نجد:

$$\ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \quad (37)$$

بعد تبسيط المعادلة الأخيرة يمكننا حساب المعامل n الدال على آلية التبلور من المعادلة التالية [116] :

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2)\ln(1-x_2)/(1-x_1)\ln(1-x_1)]} \quad (38)$$

من أجل حساب المعامل الذي يحدد آلية ونمو الحبيبات m سواء في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة أو تغييرها فإن **Matusita** وفريقه [117] قاموا بإجراء تحويلات على معادلة **Kissinger** كما هو مبين في المعادلة (39)، فبعد تمثيل بيان تغيرات $\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_p}$ لسرع تسخين مختلفة نحصل على خط مستقيم من

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = C - \frac{mE_a}{T_p} \quad (39)$$

ميله يمكننا حساب المعامل m المحدد لآلية نمو الحبيبات.

الجدول (7-I): المعادلات والنماذج الحركية لمختلف تفاعلات الحالة الصلبة [107-109].

الآلية	النموذج الحركي	$g(\alpha)$	إسم الآلية	n
$A_{1/4}$		$[-\ln(1-\alpha)]^4$	معادلة Avrami	1/4
$A_{1/3}$		$[-\ln(1-\alpha)]^3$	معادلة Avrami	1/3
$A_{1/2}$		$[-\ln(1-\alpha)]^2$	معادلة Avrami	1/2
$A_{3/2}$		$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	معادلة Avrami	3/2
R_1		α	قانون الطاقة - تقلص قرصي	1
R_2		$1-(1-\alpha)^{1/2}$	قانون الطاقة - تقلص أسطواني	2
R_3		$1-(1-\alpha)^{1/3}$	قانون الطاقة - تقلص كروي	3
D_1		α^2	قانون القطع المكافئ الانتشار في إتجاه واحد	1
D_2		$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$	معادلة Valensi الانتشار في إتجاهين	2
D_3		$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	معادلة Jander انتشار في ثلاثة إتجاهات	3
D_4		$1-(2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	معادلة Ginstling- Brounstein انتشار في أربعة إتجاهات	4
$P_{1/4}$		$\alpha^{1/4}$	قانون الطاقة Mampel	1/4
$P_{1/3}$		$\alpha^{1/3}$	قانون الطاقة Mampel	1/3
$P_{1/2}$		$\alpha^{1/2}$	قانون الطاقة Mampel	1/2
$P_{3/2}$		$\alpha^{3/2}$	قانون الطاقة Mampel	3/2
F_1		$-\ln(1-\alpha)$	معادلة Avrami-Erofeev	1
F_2		$(1-\alpha)^{-1}-1$	الدرجة الثانية	2
F_3		$(1-\alpha)^{-2}-1$	الدرجة الثالثة	3

المراجع

1. M. Barsoum, M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, CRC press, (2002).
2. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, (1976).
3. W. Holand, G.H. Beall, Glass Ceramic Technology, Wiley, (1976).
4. M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, CRC Press (2003).
5. C. Rizzi, L. Durand, Les Céramiques Industrielles, CARMA, (1999).
6. M.F. Ashby, D.R.H. Jones, Matériaux, Dunod, Paris (1991).
7. J. Denape, Techniques de l'ingénieur: Traité Matériaux non Métalliques, A2010 et A 2011. Paris, (1996).
8. T.A. Penn, CRC Handbook of chemistry and physics 64th Ed, CRC press, (1983-1984).
9. J.M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave, Des matériaux, 2e éditions, Ecole Polytechnique de Montréal, (1991).
10. C.A. Jouenne, Traité de céramique et de matériaux minéraux, Septima, Paris (1990).
11. M.W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, Bristol: IOP, USA (2003).
12. M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, 1996 A, (2010).
13. A. Vatain, Manuel et sédimentologie, Thecnip, Paris (1967).
14. S. Zouai, Thèse de doctorat en science, Université de Constantine, Algérie (2013).
15. B. Guelle, Mémoire de Magister, Université de Batna, Algérie (2010).
16. M. Dupeux, Aide-mémoire science des matériaux, Dunod, Paris (2004).
17. M. Chouafa, Thèse de doctorat, Université de Annaba, Algérie (2016).
18. S. Caillère, Minéralogie des argiles, Masson, Paris (1981).
19. J. Hofsted, Poterie, Dessain et Tolra, Paris (1974).
20. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Elsevier Science, (2006).
21. D. Samake, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France (2008).
22. J.L. Berducou, La conservation en archéologie, Elsevier Masson, (1980).
23. A. Michot, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France (2008).
24. S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques, Masson, (1982).
25. G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, septima, Paris (1979).
26. F. Gridi, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2007).
27. R.E. Grim, Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, USA (1962).
28. J. Beauchamp, Les Argiles, Université de Picardie Jules Verne, France (2005).
29. J. Allègre, Thèse de doctorat, Université de Paris XIII, France (2012).
30. H.H. Murray, Applied Clay Science, **17**: 207 (2000).
31. M. Rautureau, S. Caillère, S. Hénin, Les argiles, Septima, (2004).
32. M.J. Sepulveda, M.D. Atfield, L. Piacitelli, J.H. Tucker, American Review of Respiratory Disease, **127**: 231 (1983).
33. D. Rees, R. Cronje, R.S.J. du Toit, British Journal of Industrial Medicine, **49**: 459 (1992).

34. A. Baronnet, Minéralogie, Collection géosciences, Dunod, (1988).
35. T. Ring, Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, Academic Press, (1996).
36. Z. Adamis, R.B. Williams, Bentonite, Kaolin, and selected Clay Minerals, Geneva: World Health Organization (2005).
37. C. Bich, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France (2005).
38. A. Esharghawi, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2009).
39. H. Bounib, Thèse de doctorat, Université de Setif, Algérie (2013).
40. N. Kesri, Memoire de Master, Université d'Oran, Algérie (2014).
41. M.A. Hilmi, Métallurgie, Angelot, Egypte (1997).
42. A.R. Von Hippel, Les diélectrique et leurs applications, Dunod, Paris (1961).
43. Z. Belamri, Memoire de Magister, Université de Constantine, Algérie (2008).
44. P. Boch, J.C. Nièpce, Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications, Wiley-ISTE (2007)
45. D.W. Richerson, Modern ceramic engineering: Properties, processing and use in design, Marcel Dekker Inc., New York (1992).
46. S.J.L. Kang, Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, (2005).
47. J.L. Chermant, Les céramiques thermomécaniques, Presses du CNRS, (1989)
48. M.T. diatta, Thèse de doctorat, Université Assane Seck de Ziguinchor et Université de Limoges, France (2016).
49. G.Cizeron, Le frittage sous son aspect physico-chimique, l'industrie céramique, (1968).
50. M. Stemarie, Mémoire maîtrise ès sciences appliquées, Université de Montréal, (2009).
51. F.A. Costa Oliveira, C.J. Fernandes, Ceramics International, **28** : 79 (2002).
52. S.S. Patra, Thèse de Doctorat, Université de Rourkela, India (2014).
53. N. Aklouche, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie (2009).
54. A. Chowdhury, S. Maitra, H.S. Das, A. Sen, G.K. Samanta, P. Datta, International Ceramic, **56** : 98 (2007).
55. B. Gossner, F. Mussnug, Journal of the American Ceramic Society, **9**: 307 (1930).
56. J.R. Storey, Thèse de Doctorat, Georgia Institue of Technology (1975).
57. G. N. Zirczy, Thèse de Doctorat, Georgia Institue of Technology (1972).
58. A. Bystrom, Arkiv For Kemi, Mineralogi Och Geologi Band 15B, **12**: 1 (1942).
59. M.D. Karkhanavala, F.A. Hummel, Journal of the American Ceramic Society, **36**: 389 (1953).
60. W. Schreyer, J.F. Schairer, Journal of Petrology, **2**: 324 (1961).
61. A. Miyashiro, American Journal of Science, **255**: 43 (1957).
62. B. Güttler, E. Salje, A. Putnis, Physics and Chemistry of Minerals, **16**: 365 (1989).
63. E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramacists, Columbus, Ohio: American Ceramic Society, (1964).
64. Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato, Ceramics International, **26**: 739 (2000).
65. E. Gunay, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, **35**: 83 (2011).
66. E.P. de Almeida, I.P. de Brito, H.C. Ferreira, H. de Lima Santana, L.N. de Lima Santana, G. de Araújo Neves, Ceramics International, **44**: 1719 (2018).

67. D. Njoya, A. Elimbi, D. Fouejio, M. Hajjaji, *Journal of Building Engineering*, **8**: 99 (2016).
68. S. Sembiring, W. Simanjuntak, R. Situmeang, A. Riyanto, K. Sebayang, *Ceramics International*, **42**: 8431 (2016).
69. S. Sembiring, W. Simanjuntak, R. Situmeang, A. Riyanto, P. Karo-Karo, *Journal of Asian Ceramic Societies* **5**: 186 (2017).
70. P. Rohan, K. Neufuss, J. Matejicek, J. Dubsky, L. Prchlik, C. Holzgartner, *Ceramics International*, **30**: 597 (2004).
71. T. Tunç, A. Ş. Demirkıran, *Powder Technology*, **260**: 7 (2014).
72. E. YALAMAÇ, thèse de master, Université de Izmir, Turkey, (2004).
73. K. Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**: 783 (1999).
74. R. Goren, H. Gocmez, C. Ozgur, *Ceramics International*, **32**: 407 (2006).
75. B. Fotoohi, S. Blackburn, *Journal of the American Ceramic Society*, **95**: 2640 (2012).
76. D. Kuscer, I. Bantan, M. Hrovat, B. Malič, *Journal of the European Ceramic Society*, **37**: 739 (2017).
77. A. Aşkin, I. Tatar, Ş. Kiliñç, Ö. Tezel, *Energy Procedia*, **107**: 137 (2017).
78. D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, *Ceramics International*, **44**: 3649 (2018).
79. J.R. Oh, H. Imai, H. Hirashima, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105**: 43 (1997).
80. M. Okuyama, T. Fukui, C. Sakurai, *Journal of the American Ceramic Society*, **75**: 153 (1992).
81. Z.M. Shi, K.M. Liang, Q. Zhang, S.R. Gu, *Journal of Materials Science*, **36**: 5227 (2001).
82. G.T. Adylov, R.Y. Akbarov, S. Singh, M.A. Zufarov, G.V. Voronov, N.A. Kulagina, E.P. Mansurova, M.K. Rumi, *Applied Solar Energy*, **44**: 135 (2008).
83. S.P. Hwang, J.M. Wu, *Journal of the American Ceramic Society*, **84**: 1108 (2012).
84. H. Suzuki, K. Ota, H. Saito, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **95**: 163 (1987).
85. D. Pal, A.K. Chakraborty, S. Sen, S.K. Sen, *Journal of Materials Science*, **31**: 3995 (1996).
86. M. Nogami, S. Ogawa, K. Nagasaka, *Journal of Materials Science*, **24**: 4339 (1989).
87. A. Askin, I. Tatar, S. Kilinc, O. Tezel, *Energy Procedia*, **107**: 137 (2017).
88. B. Fotoohi, thèse de master, Université de Birmingham, (2010).
89. P. Audebert, F. Miomandre, *Technique de l'ingénieur*, J S 820 (2005).
90. M. Rahal, sol gel process, arabain chemistry (2017).
91. D. Bernache-Assollant, chimie – physique du frittage, Hermès, Paris (1993).
92. Y. Han, Thèse de doctorat, University of Kentucky (2014).
93. Y. Gao, W. Wang, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **8**: 129-134 (1986).
94. S. Perrin, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2002).
95. S. Arrhenius, *Journal of Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **4**: 226 (1889).
96. H.E. Kissinger, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **57**: 217 (1956).
97. T. Ozawa, *Journal of Thermochemica Acta*, **203**: 159 (1992).
98. P.G. Boswell, *Journal of Thermal Analysis*, **18**: 353 (1980).
99. **D. Redaoui**, F. Sahnoune, Verres, Céramiques & Composites, **5**: 7 (2016).
100. A. Raghdi, M. Heraiz, F. Sahnoune, A. Ouali, **D. Redaoui**, *Acta Physica Polonica A*, **131**: 136 (2017).

101. F. Sahnoune, M. Heraiz, H. Belhouchet, N. Saheb, D. Redaoui, *Acta Physica Polonica A*, **131**: 382 (2017).
102. **D. Redaoui**, F. Sahnoune, M. Heraiz, A. Raghdi, *Acta Physica Polonica A*, **131**: 562 (2017).
103. L. Beddiar, F. Sahnoune, M. Heraiz, **D. Redaoui**, *Acta Physica Polonica A*, **131**: 566 (2017).
104. **D. Redaoui**, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, *Ceramics International*, **44**: 3649 (2018).
105. F. Sahnoune, **D. Redaoui**, M. Fatmi, *High Temperatures-High Pressures*, **46**: 497 (2017).
106. **D. Redaoui**, F. Sahnoune, M. Heraiz, H. Belhouchet, M. Fatmi, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **27**: 1849 (2017).
107. P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil, *Journal of Powder Technology*, **204**: 222 (2010).
108. P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Havlica, J. Brandštetr, *Journal of Powder Technology*, **203**: 272 (2010).
109. V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le bras, S. Duquesne, J. Sestak, *Journal of Physical Chemistry*, **2**: 4708 (2000).
110. J.A. Augis, J.E. Bennett, *Journal of Thermal Analysis*, **13**: 283 (1978).
111. P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr, *Journal of Powder Technology*, **208**: 20 (2011).
112. R.L. Blaine, H.E. Kissinger, *Journal of Thermochemica Acta*, **540**: 1 (2012).
113. P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, *Ceramics International*, **42**: 16969 (2016).
114. C.S. Ray, W. Huang, D.E. Day, *Journal of the American Ceramic Society*, **74**: 60(1991).
115. M. Romero, J. Marín-Marquez, J. Ma. Rincon, *Journal of European Ceramic Society*, **26**: 1647 (2006).
116. R.A. Ligeró, J. Vázquez, P. Villares, R. Jiménez-Garay, *Journal of Materials Science*, **26**: 211 (1991).
117. K. Matusita, S. Sakka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **39**: 741 (1980).

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

مدخل

تناولنا في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستعملة والطرق التجريبية المتبعة في تحضير المساحيق الأولية و تصنيع العينات و كذا دراستها، كما تم التطرق كذلك إلى مختلف طرق التحليل والقياس المتبعة و كذا الأجهزة المخبرية المستعملة في التحضير و التحليل لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية كالصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و البنية المورفولوجية للمساحيق و كذا التحولات الطورية.

1.II. المواد الأولية المستعملة

إستعملنا في دراستنا نوعين من الكاولان المحلية و هما كاولان تمازارت (KT) الغنية بأكسيد السليسيوم (SiO_2) و كاولان جبل دباغ (DD1) الغنية بأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) و هذا بهدف تحضير أهم المركبات الثلاثية المستقرة بين الأكاسيد الثلاثة Al_2O_3 و SiO_2 و MgO و هو مركب الكورديريت و كذا دراسة التحولات الطورية و آلية حدوثها للكاولان و للمسحوق الأولي لتحضير الكورديريت أثناء المعالجة الحرارية. و إستنادا لنتائج التحاليل فإن تحضير هذا المركب بصيغته الستيكوميتريية إنطلاقا من الكاولان و أكسيد المغنزيوم فقط (دون إضافة أكسيد السليسيوم أو أكسيد الألومنيوم) أمرا ممكنا.

1.1.II. كاولان جبل دباغ (DD1)

تم جلب مادة الكاولان (DD1) من جبل دباغ بقالمة (الجزائر) و تستعمل كمادة تجارية في صناعة الخزف بالمؤسسة الوطنية لصناعة الخزف بقالمة، صيغتها الكيميائية $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}$ و تقدر كتلتها الحجمية بحوالي $p=2.53 \text{ g/cm}^3$ أي ما يعادل % 98.1 من الكتلة الحجمية النظرية و هي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة لونها يتغير بتغير عمق إستخراجها عن سطح الأرض. و كلما كان لونها أكثر بياضا كانت نسبة الشوائب التي تتواجد بها على شكل أكاسيد مثل أكسيد السليسيوم و أكسيد الحديد و أكسيد المنغنيز قليلة. و في دراستنا إستعملنا كاولان جبل دباغ الأكثر نقاوة و الأقل نسبة لتواجد الشوائب بها و تدعى كاولان جبل دباغ من الصنف الأول (DD1).

2.1.II. كاولان تمازارت (KT)

تم إستعمال كاولان تمازارت المستخرجة من المنجم المتواجد بجبل تمازارت 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 $p=2.38 \text{ g/cm}^3$ ، و في دراستنا هذه لم نستعمل المادة الخام مباشرة بل إستعملنا الكاولان المعالجة في المصنع، و نقصد بمعالجتها أي تصفيتها جزئيا من الأحجار (حجر الكالسيت) و كذا مجانستها نسبيا لأنها عبارة عن طبقات من الرمل و الكاولان.

3.1.II. أكسيد المغنزيوم (MgO)

إستعملنا في دراستنا هذه لتحضير المساحيق الأولية اللازمة لصناعة الكورديريت أكسيد المغنزيوم المخبري التجاري تصل درجة نقاوته إلى أكثر من % 98 و هو عبارة عن مسحوق ذو لون أبيض ناعم جدا و هذا لصغر متوسط بعده الحبيبي و كذا صغر كتلته الحجمية.

2.II. تحليل المواد الأولية المستعملة

1.2.II. التحليل الكمي (الكيميائي) لكاولان جبل دباغ وكاولان تمازرت

أخذنا كمية متجانسة من كاولان جبل دباغ و كاولان تمازرت كل على حدى. ثم جففناهما في فرن التجفيف عند درجة الحرارة °C 120 لمدة 24 ساعة تم قمنا بتحليلها كيميا بواسطة فلورة الأشعة السينية و هذا بهدف معرفة التركيب الكيميائي الكمي لكليهما فكانت نتائج التحليل الموضحة في الجدول (1-II) تبين بأن كاولان جبل دباغ غنية بأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) أما كاولان تمازرت فهي غنية بأكسيد السليسيوم (SiO_2).

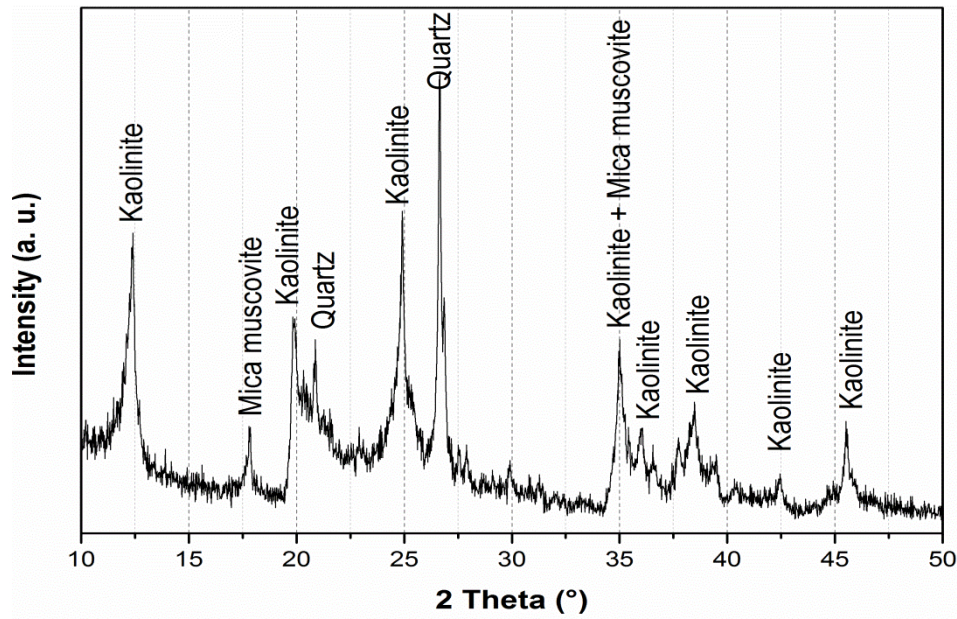
الجدول (1-II): التحليل الكيميائي لكاولان تمازرت وكاولان جبل دباغ بواسطة فلورة الأشعة السينية

الأطوار	كاولان تمازرت النسبة (%) (وزنا)	كاولان جبل دباغ النسبة (%) (وزنا)
Al_2O_3	19.29	39.13
SiO_2	69.86	45.30
Na_2O	0.13	0.04
K_2O	2.67	0.21
MgO	0.4	0.05
CaO	0.4	0.15
MnO	00	0.02
Fe_2O_3	0.72	0.07
TiO_2	0.4	00
Loss	6.31	14

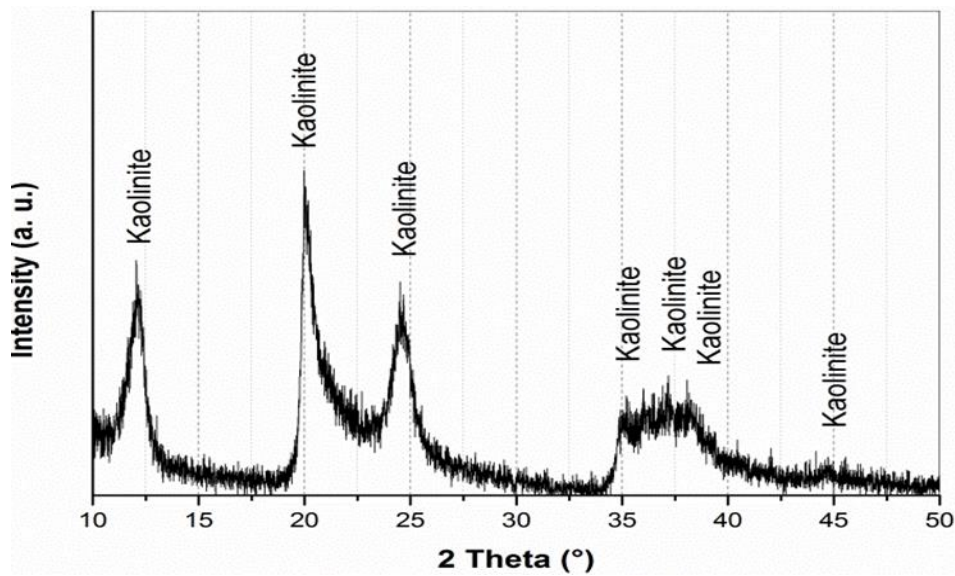
2.2.II. التحليل الكيفي للمواد الأولية المستعملة بواسطة إنعراج الأشعة السينية

أخذنا كمية كافية من مساحيق المواد الأولية و المتمثلة في كاولان جبل دباغ و كاولان تمازرت و كذا أكسيد المغنزيوم المخبري ثم قمنا بتحليلها كيفيا بواسطة إنعراج الأشعة السينية بهدف معرفة الأطوار و المركبات المتبلورة المتواجدة بهما، فتبين لنا أنه عند تحليل أطياف إنعراج المساحيق الثلاثة بواسطة برنامج (High Score Plus) طيف الإنعراج الخاص بكاولان تمازرت الموضح في الشكل (1-II) يحتوي على قمم إنعراج تعود إلى طور الكاولينيت ذو الصيغة الكيميائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و رقمه في بطاقة بيانات الحيود للمركز الدولي للإنعراج هو 96-900-9235 و الكوارتز ذو الصيغة الكيميائية SiO_2 والرقم 96-900-8093 و طور الميكامسكوفيت ذو

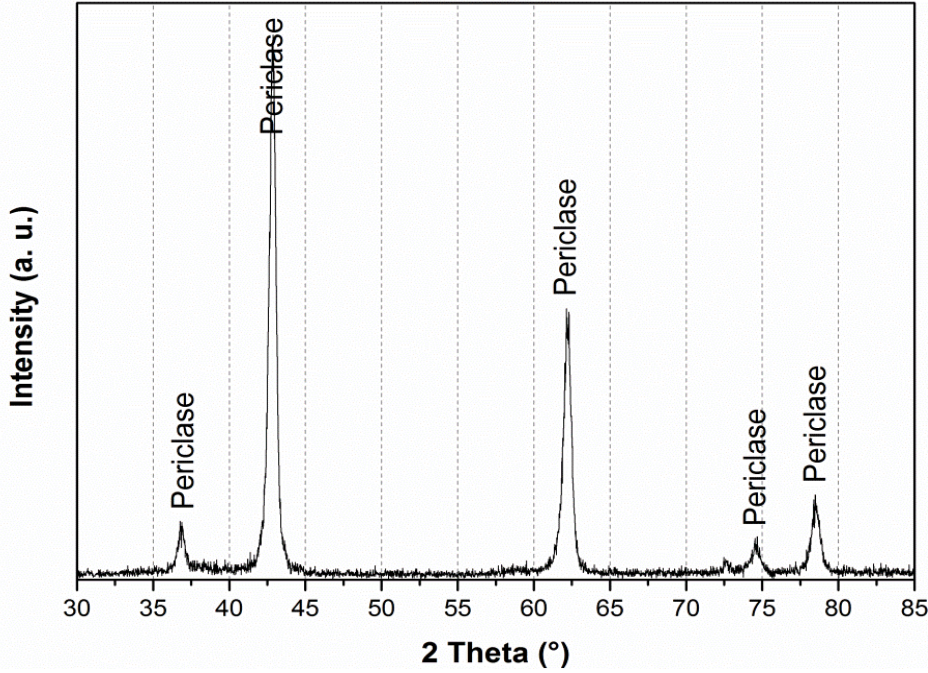
الصيغة الكيميائية $\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10} \cdot (\text{OH},\text{F})_2$ و الرقم 00-006-0263، أما طيف الإنعراج الخاص بمادة كاولان جبل دباغ الموضح في الشكل (2-II) فهو يحتوي على قمم إنعراج تعود إلى الطور البلوري الوحيد و هو الكاولينيت ذو الصيغة الكيميائية $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{H}_8$ و رقمه حسب بطاقة بيانات الحيود للمركز الدولي للإنعراج ICDD هو 96-500-0091، أما نتائج التحليل لطيف إنعراج أكسيد المغنيزيوم الموضح في الشكل (3-II) تبين بأن جميع قمم الإنعراج الظاهرة هي لطور وحيد ذو الصيغة الكيميائية MgO و رقمه في البطاقة العالمية لبيانات الحيود للإنعراج هو 96-900-0493 و هذا ما يؤكد نقاوة أكسيد المغنيزيوم المستعمل.



الشكل (1-II): طيف إنعراج الأشعة السينية لكاولان (KT)



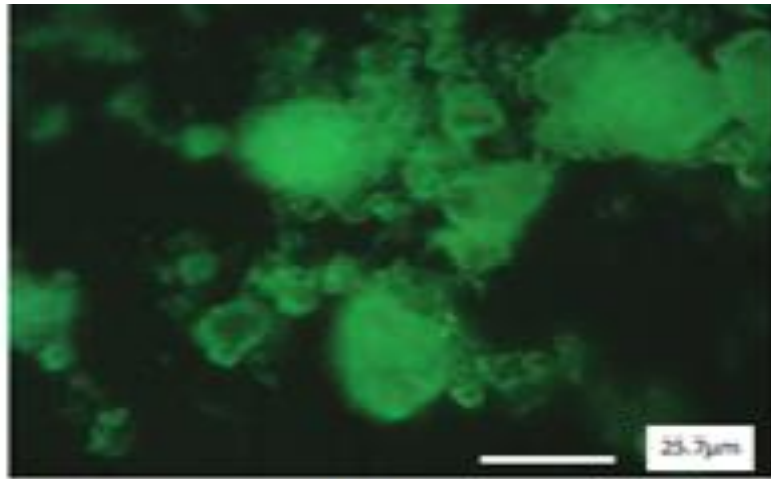
الشكل (2-II): طيف إنعراج الأشعة السينية لكاولان (DD1)



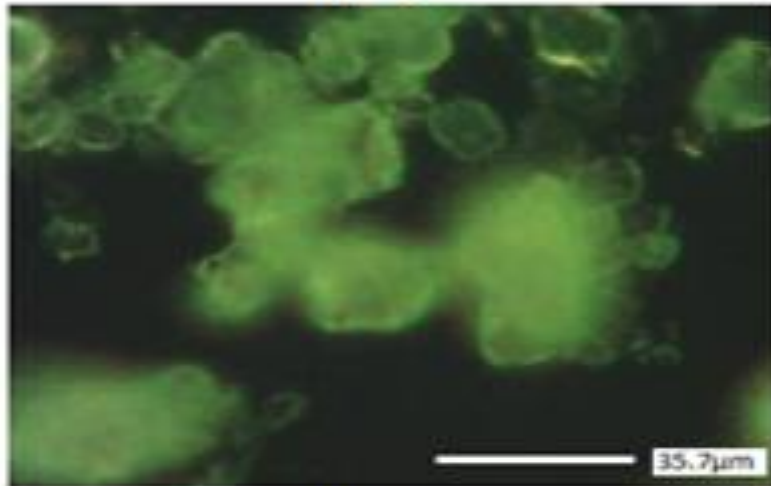
الشكل (II-3): طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد المغنيزيوم المخبري

3.2.II. الدراسة المجهرية للمواد الأولية

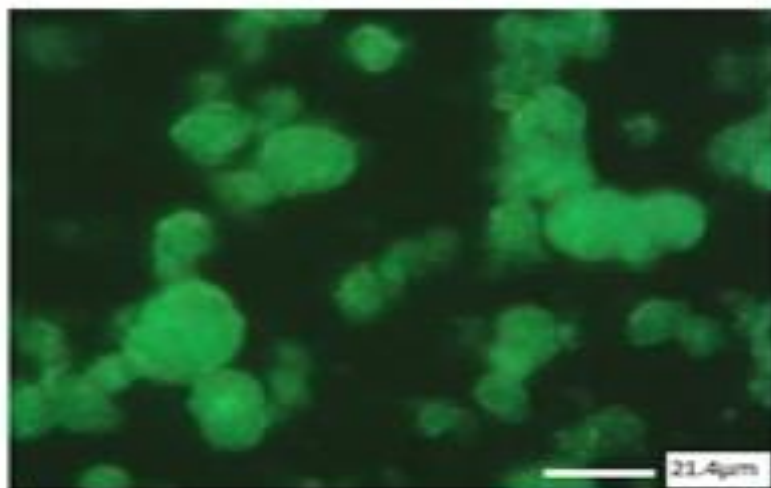
من أجل معرفة البنية المورفولوجية لمساحيق المواد الأولية المستعملة قمنا بسحق كل من كاوان جيل دباغ (DD1) و كاوان تمازرت (KT) يدويا للحصول على مسحوق ناعم ثم قمنا بتجفيفها عند درجة الحرارة $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، ثم الغرلة بمنخل يبلغ قطر فتحاته $100\text{ }\mu\text{m}$ ، بعدها أخذنا كمية من مسحوق كاوان (DD1) و كاوان (KT) و أكسيد المغنيزيوم التجاري (MgO) و أضفنا كمية من الإيثانول لكل مسحوق على حدى من أجل فك التجمعات الحبيبية و بإستعمال المجهر الضوئي شاهدنا البنية المجهرية للمساحيق الأولية كما هو مبين في الشكل (II-4) حيث إستنتجنا بأن حبيبات أكسيد المغنيزيوم عبارة عن تجمعات حبيبية شكلها كروي و متوسط بعدها الحبيبي أقل من $5\text{ }\mu\text{m}$ و هو متجانس لأنه يحتوي على طور وحيد و هو البيريكلاز (MgO) كما توضحه نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية. أما حبيبات كاوان (DD1) فهي عبارة عن تجمعات حبيبية متوسط بعدها الحبيبي أكبر من $10\text{ }\mu\text{m}$ وهي متجانسة الشكل لأنها تتكون من طور وحيد و هو الكاولينيت كما توضحه نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية لكاولان (DD1)، أما بالنسبة لكاولان تامزرت (KT) فإن متوسط قطرها الحبيبي أقل من $10\text{ }\mu\text{m}$ و هو غير متجانس الشكل المورفولوجي.



(KT)



(DD1)



(MgO)

الشكل (4-II): التجمعات الحبيبية للمواد الأولية المستعملة

3.II. الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة في التحضير و التحليل و الدراسة

1.3.II. الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة في تحضير المساحيق

1.1.3.II. تحضير مسحوق كاولان تمازرت (KT)

من أجل تحضير مسحوق كاولان تمازرت (KT) أخذنا بواسطة ميزان كهروميكانيكي كمية قدرها 60 g من مسحوق هذا الأخير وقمنا بخلطها خلطاً جيداً و سحقها على مرحلتين بإستعمال ساحقين مختلفين، في المرحلة الأولى تمت عملية السحق بواسطة الساحق الآلي الكوكبي بسرعة دوران قدرها 250 دورة في الدقيقة لزمّن قدره 5 ساعات، حيث تمت عملية السحق في بوتقة من أكسيد الزركونيوم ذات سعة 250 ml و التي تحتوي بداخلها على 15 كرية من الزركونيا ذات الأقطار 10 mm و لقد أضفنا 120 ml من الإيثانول إلى كل 60g من مادة كاولان تمازرت قبل البدء في عملية السحق، أما في المرحلة الثانية فقمنا بإعادة سحق المسحوق الناتج عن المرحلة الأولى بواسطة ساحق آلي تصادمي بسرعة دوران 700 دورة في الدقيقة لمدة ساعتين حيث تمت عملية السحق بواسطة كريات من الزركونيا قطرها 1.25 mm في وجود الماء المقطر، و بعد الإنتهاء من عملية السحق قمنا بتجفيف الخليط عند درجة حرارة 120 °C لمدة 24 ساعة و سحقه يدوياً و غربلته بمنخل يبلغ قطر فتحاته 100 µm و ذلك من أجل الحصول على مسحوق ذو بعد تجمع حبيبي أقل من 100 µm و الشكلان (5-II) و (6-II) يوضحان جهاز السحق الآلي الكوكبي و جهاز السحق الآلي التصادمي على الترتيب.



الشكل (6-II): الساحق الآلي التصادمي.



الشكل (5-II): الساحق الآلي الكوكبي

2.1.3.II. تحضير مسحوق الكورديريت

من أجل تحضير مسحوق الكورديريت إتبعنا نفس طريقة تحضير مسحوق كاولان تمازرت حيث أخذنا كميات وزنية تقدر بحوالي 60 g من مساحيق المواد الأولية و التي تقدر نسبتها الوزنية ب: % 59 من كاولان DD1 و % 29 من كاولان KT و % 12 من أكسيد المغنيزيوم المخبري و هي تمثل النسب الوزنية المكافئة لتحضير الصيغة الستيكوميتريية للكورديريت ثم قمنا بسحق الخليط بواسطة الساحق الآلي الكوكبي بسرعة دوران 250 دورة في الدقيقة مع وجود الإيثانول لأزمنة مختلفة تقدر ب: 1 سا، 2سا، 5سا، 10سا و 20سا و هذا بهدف معرفة تأثير زمن السحق على البعد الحبيبي للنتاج، و بعد مرور كل زمن محدد للسحق من الأزمنة السابقة يجفف الناتج في فرن التجفيف عند درجة الحرارة °C 120 لمدة 24 ساعة ثم يسحق يدويا ويغريل بمنخل يبلغ قطر فتحاته 100 µm من أجل الحصول على مسحوق ذو بعد تجمع حبيبي أقل من 100 µm.

2.3.II. الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة في التحليل و الدراسة

1.2.3.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 analytical تحت فرق في الجهد قدره 40 kV و شدة التيار 30 mA، تقذف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية لمهبط النحاس Cu(Kα) أحادية اللون ذات طول موجي وحيد $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ و تتعرج 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.

2.2.3.II. قياس البعد الحبيبي للمواد الأولية و المساحيق المحضرة

من أجل قياس معدل البعد الحبيبي للمواد الأولية المستعملة و المساحيق المحضرة و دراسة تأثير زمن السحق و نوعية السحق عليها فقد إستعملنا لهذا الغرض جهاز قياس توزع الأبعاد الحبيبية حجما من النوع Granulométrie Malvern–Mastersizer–Micro و الذي يعتمد مبدأ قياسه على تحديد معدل الضوء

الممتص أو النافذ من طرف المسحوق بعد تمريره على الحزمة الضوئية بعد تسريعه و تخفيفه سواء في الهواء أو في السائل.

II.3.2.3. التحليل الحراري للمساحيق المحضرة

من أجل تحديد درجة الحرارة و طاقة التنشيط و كذا المعاملات الحركية للتحويلات الطورية سواء البلورية أو اللابلورية للمساحيق المحضرة أثناء المعالجة الحرارية في حالة تشكل الأطوار قمنا بإجراء تجارب التحليل الحراري التفاضلي للمساحيق المحضرة بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي من نوع LABSYS evo DSC Setaram و الذي يعمل على القيام بكل من التحليل الحراري الكتلي (TG) و التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و كذا التحليل المسعري التفاضلي (DSC).

التحليل الحراري الكتلي (TG): تعتمد تقنيته على قياس كتلة النموذج باستمرار كلما تغيرت درجة الحرارة و الزمن حيث يتم تسجيل التغير في الكتلة سواء بالزيادة أو النقصان بواسطة ميزان كهرومغناطيسي ذو حساسية عالية و تسجل هذه القياسات في جهاز الحاسوب الموصول بالميزان ليتم دراستها بعد ذلك على شكل منحنى يمثل التغير في الكتلة كدالة لدرجة الحرارة و الزمن و غير ذلك.

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

التحليل المسعري التفاضلي (DSC): تقنيته مشابهة لتقنية DTA إلا أنه يعمل على قياس الفرق في الطاقة المستهلكة من طرف العينة و مقارنتها بنظيرتها المستهلكة من طرف العينة القياسية (العينة المرجع) و تسجيل الفرق في الطاقة و تمثيلها بدلالة المتغيرات الترموديناميكية. الكتلة... إلخ

II.3.3. تشكيل و صناعة العينات

بعد الإنتهاء من عملية تحضير المساحيق قمنا بصناعة العينات بواسطة قالب من الفولاذ المقسى بحيث كبست العينات داخل هذا القالب تحت ضغط قدره (75 MPa) بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي يدوي أحادي الإتجاه تصل قيمة الثقل التي يمكن أن يطبقها إلى (75 Ton).

II.4.3. المعالجة الحرارية للعينات بواسطة التمدد الطولي التفاضلي

من أجل تحديد معامل التمدد الطولي و التأكد من التحويلات 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) تصل درجة حرارته القصوى إلى

1600 °C حيث توضع العينة في حامل خاص يحتوي على مزدوج حراري يعمل على قياس درجة حرارة العينة داخل فرن كهربائي و عند القيام بعملية تسخين العينة عن طريق التغير التدريجي في درجة الحرارة، تستجيب هاته الأخيرة لعملية التسخين فتتغير أبعادها، و يتم الكشف عن هاته التغيرات بواسطة نابض حساس جدا، موضوع ضد العينة و متصل بملتقط 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.

5.3.II. تلييد العينات

تم تلييد عينات الكورديريت و عينات كاولان تمازرت عند درجات حرارة مختلفة بواسطة فرن كهربائي من نوع (Nabertherm) تصل درجة حرارته القصوى 1750 °C ذو برنامج آلي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة و أزمنتها وفقا لسرعات محددة و من أجل تجنب حدوث تشققات للعينات تم إستعمال سرعة تسخين 5 °C/min وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة 500 °C ثم سرعة 10° C/min حتى الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة والبقاء فيها مدة ساعتان ليتم بعد ذلك تبريد العينات بنفس شروط التسخين ونزعها عند درجة حرارة الغرفة.

6.3.II. قياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة

من أجل معرفة الكتلة الحجمية العيانية و الظاهرية و كذا نسبة الفراغات المفتوحة بالنسبة للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة إستعملنا في حساباتنا مبدأ أرخميدس حيث قمنا بقياس كتلة العينة في الهواء (m₁) أولا بإستعمال ميزان كهروميكانيكي ذو حساسية تقدر بحوالي 10⁻⁴ g و بعدها قمنا بتفريغ العينة من الهواء و تعويضه بالماء المقطر بواسطة مضخة تفريغ الهواء ثم الغطس في الماء ليتم بعدها قياس كتلة العينة في الماء (m₃) ثم في الهواء (m₂) ومن المعادلات التالية تم حساب كل من الكتلة الحجمية الظاهرية و العيانية و كذا نسبة الفراغات المفتوحة بالنسبة للحجم الكلي.

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_T} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \times \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (1)$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_1}{m_1 - m_3} \times \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (2)$$

$$V_{po} = (m_2 - m_1) / \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (3)$$

$$X_{V_{po}} \% = \frac{V_{po}}{V_T} \times 100 = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \times 100 \dots \dots (4)$$

ρ_{app} : الكتلة الحجمية العيانية .

ρ_{bulk} : الكتلة الحجمية الظاهرية.

m : كتلة العينة

$V_{P.O}$: حجم الفراغات المفتوحة .

V_T : الحجم الكلي .

$X_{V_{po}}$ % نسبة الفراغات المفتوحة .

II.7.3. صقل العينات

من أجل قياس الصلادة المجهرية و الرؤية الجيدة للشكل المورفولوجي للحبيبات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح قمنا بصقلها بواسطة أوراق الصقل من نوع كربيد السيلكون، و في عملية الصقل تم إستعمال سرعة دوران ثابتة لجهاز الصقل و ضغط مناسب على العينة و كنا نتأكد من عدم وجود الخدوش على السطح المصقول للعينة بالمجهر الضوئي .

II.8.3. البنية المورفولوجية للعينات الملبدة

من أجل دراسة البنية المجهرية للعينات الملبدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح قمنا بمعالجتها حرارياً عند درجات حرارة تقل عن درجة حرارة التلييد بحوالي $100^{\circ}C$ ، و لأن العينات المراد دراستها هي عينات عازلة كهربائياً فقد قمنا بتغطية الوجه المصقول للعينة بالمعالجة حرارياً بطبقة من الذهب من أجل حدوث تفاعل بين الحزمة الإلكترونية و سطح العينة المراد دراستها حيث تصطدم الإلكترونات ب سطح العينة منتجة إشعاعات منها الإلكترونات الثانوية المسؤولة عن إنتاج خيال الصورة، والجهاز المستعمل هو JEOL Scanning electron microscope model JSM -7001F .

II.9.3. قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة

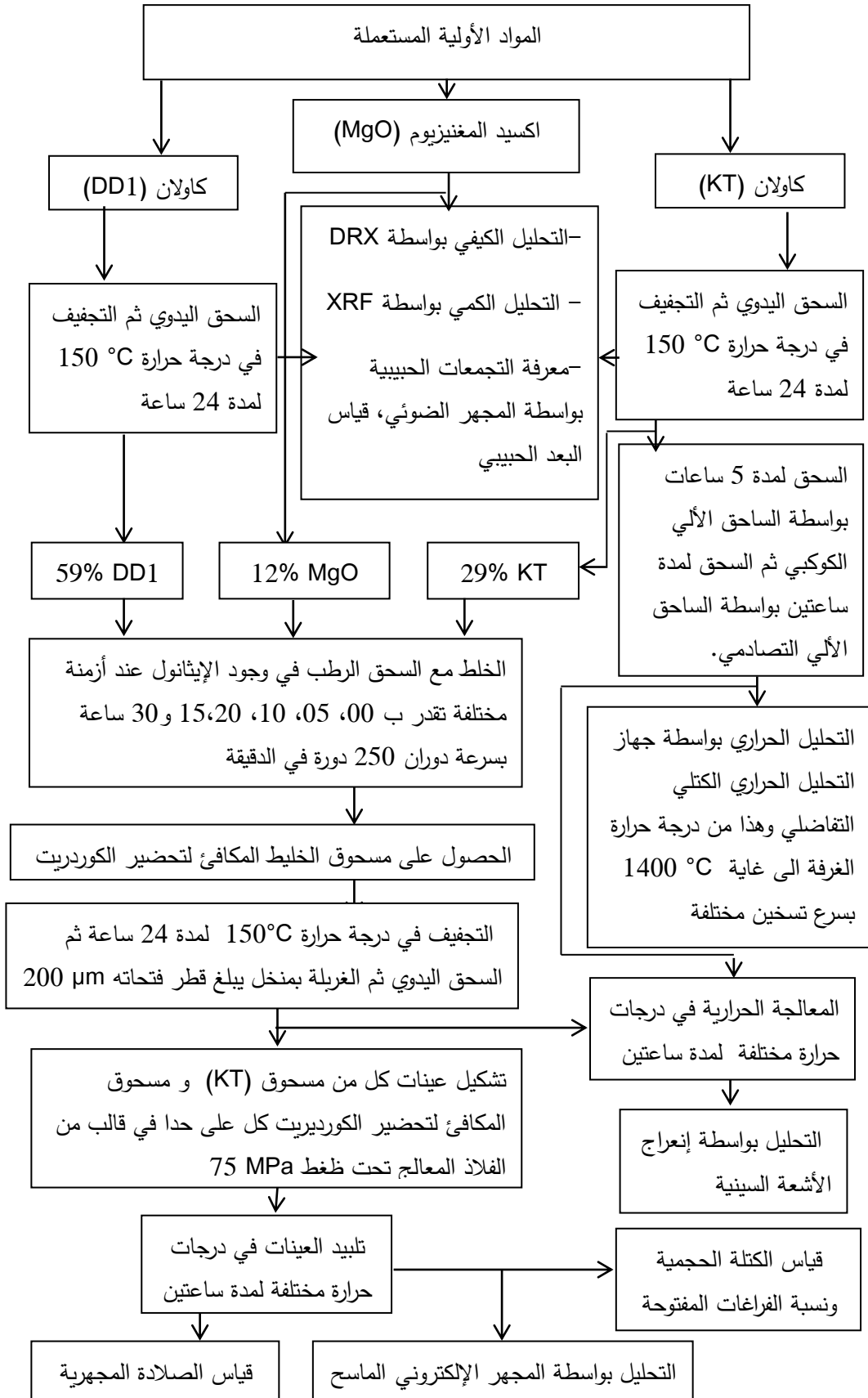
لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة و التي تم صقلها إستعملنا طريقة فيكرس باستعمال الجهاز Indentec Roell Zwick حيث قمنا بتطبيق كتلة قدرها 200 g لمدة عشرة ثواني و بعدها تمت قراءة قيمة الصلادة المجهرية مباشرة من جهاز الحاسوب بواسطة برنامج خاص يعمل على حساب قيمة الصلادة المجهرية من العلاقة:

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

P: هي الحمولة المطبقة بالغمم .

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

و لقد لخصنا كل مراحل تحضير و دراسة المساحيق في المخطط الموضح في الشكل (II-7).



الشكل (II-7): المخطط المتبع في عملية التحضير والدراسة

الفصل الثالث

النتائج التجريبية و مناقشتها

مدخل

في هذا الفصل تناولنا النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها و ينقسم هذا الفصل بدوره إلى محورين أساسيين:

المحور الأول و فيه قمنا بتحليل الكيفي و الكمي لأهم مكون لمركب الكورديريت و هو مادة الكاولان كما تتبعنا التحولات الطورية لها بدلالة درجة الحرارة و بأجهزة تحليلية مختلفة، و من خلال تلك النتائج إستنتجنا كل من درجات حرارة التحول و طاقة التنشيط و ميكانيزم النمو الحبيبي لكل من الميتاكاولينيت و السبينال.

في المحور الثاني درسنا تأثير السحق على كل من متوسط البعد الحبيبي و البنية المورفولوجية للمسحوق المحضر للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت، كما قمنا بدراسة التحولات الطورية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و تتبعنا ماهية هذه الأطوار و حددنا نسبتها عند مختلف درجات الحرارة بواسطة إنعراج الأشعة و قمنا كذلك بدراسة تأثير درجة حرارة التلييد على كل من الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات و الصلادة المجهريّة و أخيرا تم حساب كل من طاقة التنشيط و معاملات النمو و التنوي لأفرامي بطريقتين مختلفتين و هما ثبوت و تغير درجة حرارة المعالجة.

المحور الأول

دراسة و تحليل كاولان

تمازارت

1.III. دراسة و تحليل كاولان تمازارت

جلبنا كمية كافية من مادة كاولان تمازارت و قمنا بكلسنتها عند درجة حرارة 150°C لمدة 24 ساعة و ذلك بهدف نزع ماء الرطوبة غير الداخل في التكوين، بعد ذلك قمنا بعملية تنشيط ميكانيكي للمادة و نقصد بذلك زيادة المساحة الفعالة للمسحوق و ذلك بسحقها مرتين و هذا بإستعمال ساحقين كهربائيين مختلفين متكاملين، في عملية السحق الأولى إستعملنا الساحق الكوكبي بسرعة دوران تقدر بـ 250 دورة في الدقيقة و لزمنا قدره أربع ساعات و بإستعمال كريات الزركونيا ذات قطر 10 mm و في اناء سعته 250 ml مصنوع من نفس المادة. أما في عملية السحق الثانية فاستعملنا الساحق الآلي التصادمي بسرعة دوران تقدر بـ 700 rev/min و هذا لزمنا قدره ساعتين حيث تمت عملية السحق في بوتقة من الزركونيا سعته 1L و بإستعمال كريات مصنوعة من نفس المادة ذات قطر قدره 1.25 mm ، و من أجل تسهيل عملية السحق أضفنا كمية من الماء المقطر تقدر بـ 120 ml لكل 60 g من المسحوق، و بعد الانتهاء من عملية السحق الآلي قمنا بعملية تجفيف للخليط عند درجة حرارة 150°C لمدة 24 ساعة ثم سحقه يدويا و غربلته بمنخل يبلغ قطر فتحاته $63\ \mu\text{m}$ ، و لقد تم تحضير كمية كافية من مسحوق المادة الأولية لإستعمالها في جميع التجارب المنجزة في هذا البحث للحفاظ على شروط تجريبية موحدة.

1.1.III. التحليل الكمي بواسطة فلورة الأشعة السينية

تم تحليل كاولان تمازارت المكلسنة عند 150°C لمدة 24 ساعة 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. و لقد أعطى التحليل الكمي لكاولان تمازارت النتائج المبينة في الجدول (1-III) أدناه. و النتيجة التي يمكن لنا إستنتاجها هو أن كاولان تمازارت تحتوي على كمية زائدة من أكسيد السيليوم إضافة للكاولان و لهذا فهي تستعمل كمصدر لأكسيد السيليوم عند تحضير الكورديريت. فالكاولان مثالية التركيب تحتوي لكل مول من أكسيد الألومنيوم على مولين من أكسيد السيليوم لهذا فنسبة SiO_2 الكتلية المئوية غير الداخلة في تكوين الكاولان هي % 47 غير ما نجده في نتيجة تحليل كاولان جبل دباغ فنسبة SiO_2 تقدر بـ % 45.3 و نسبة Al_2O_3 تقدر بـ % 39 و هو ما يعني أن نسبة أكسيد الألومنيوم تزيد بحوالي % 0.6 عن النسبة النظرية [1-4].

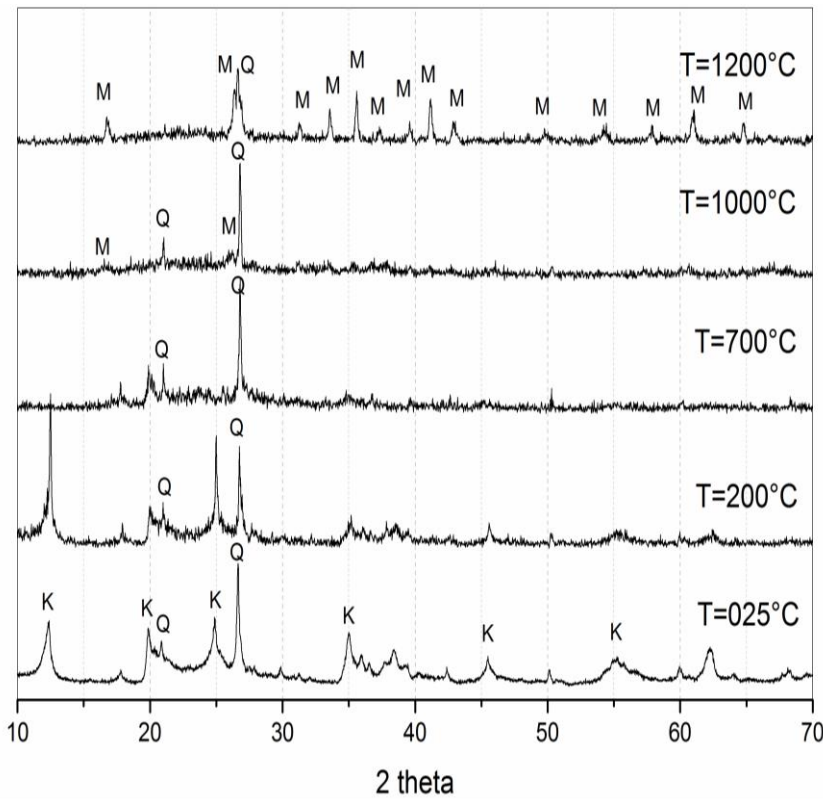
الجدول (1-III): التركيب الكيميائي لكاولينيت تمازارت المستعملة [1-4]

المكونات	LOI	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃
النسبة (% وزنا)	6.31	0.44	0.72	0.40	0.40	2.67	0.03	0.13	69.86	19.29

2.1.III. التحليل الكيفي لكاولان تمازرت بدلالة درجة حرارة المعالجة

أخذنا كمية من المسحوق السابق ثم قمنا بمعالجتها حرارياً لمدة ساعة من الزمن عند درجات حرارة مختلفة 200°C و 700°C و 1000°C و 1200°C ، و بعد ذلك قمنا بتحليلها بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية، و الشكل (1-III) يبين طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق كاولان تمازرت قبل و بعد معالجته عند درجات الحرارة السابقة بحيث نلاحظ ما يلي :

- عند درجة حرارة الغرفة و إلى غاية 200°C يبين لنا التحليل أن المسحوق يحتوي على قمم إنعراج تعود إلى كل من طور الكاولينيت ذو الصيغة $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$ و طور الكوارتز ذو الصيغة SiO_2 و هي خطوط إنعراج المكونات الأساسية للمادة.
- عند درجة الحرارة 700°C نلاحظ إختفاء تام لخطوط إنعراج الكاولينيت وهو ما يعني تحولها إلى الميتاكاولينيت مع بقاء قمم الإنعراج الخاصة بالكوارتز.
- عند درجة حرارة 1000°C تبدأ خطوط إنعراج الميليت ذو الصيغة $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ بالظهور مع بقاء قمم إنعراج الكوارتز. إن تشكل الميليت الأولي كان نتيجة للتحويلات الطورية للسبينال المتكون أساساً من الميتاكاولينيت، و تزداد قمم الإنعراج الخاصة بالميليت بزيادة درجة الحرارة إلى غاية 1200°C .

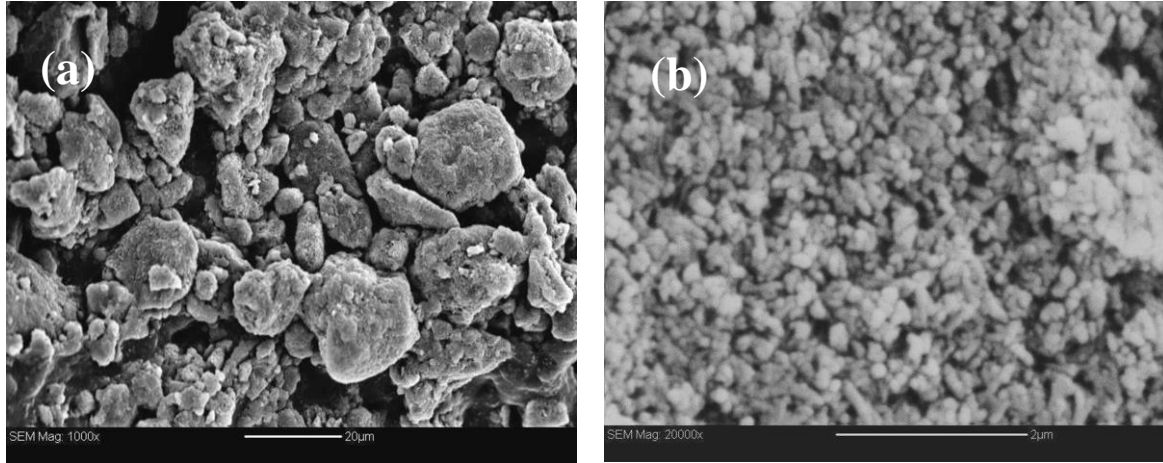


الشكل (1-III): طيف إنعراج الأشعة السينية للمسحوق قبل وبعد المعالجة لمدة ساعة عند درجات الحرارة

المختلفة حيث K: الكاولينيت و Q: الكوارتز و M: الميليت [1].

3.1.III. الدراسة المجهرية لكاولان تمازارت

يبين الشكل (2-III) البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لكل من مسحوق الكاولان قبل سحقه ميكانيكيا (a) و مسحوق الكاولان بعد معالجته ميكانيكيا (b) (أي بعد سحقه بواسطة الساحق الكوكبي لمدة أربع ساعات و بعد ساعتين من السحق بواسطة الساحق الآلي التصادمي)، إن ما يمكن إستنتاجه من هذا الشكل هو أن البنية المورفولوجية لمسحوق الكاولان قبل السحق عبارة عن تجمعات لحبيبات صغيرة و أخرى كبيرة، و هذا ما يبين أن الكاولان تمتلك بنية مورفولوجية غير منتظمة الشكل والتوزيع ذات متوسط بعد حبيبي كبير، أما مسحوق الكاولان المعالج ميكانيكيا فبنية المورفولوجية أكثر إنتظاما و تجانسا و يحتوي على حبيبات ذات حجم حبيبي صغير و ذات شكل كروي و متقارب من رتبة عشرات النانومتر. إن صغر حجم الحبيبات و كذلك شكلها الكروي سيلعبان دورا مهما في تحسين و تنشيط عملية التلييد.



الشكل (2-III): البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لكل من مسحوق كاولان تمازارت قبل سحقه (a) و بعد سحقه بواسطة الساحق الكوكبي والساحق الآلي التصادمي (b) [1].

4.1.III. الدراسة التحليلية الحرارية لكاولان تمازارت

1.4.1.III. التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي

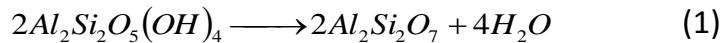
لكل تجارب التحليل الحراري التفاضلي أو التحليل الحراري الكتلي حاولنا إستعمال نفس الكتلة من المسحوق (50 mg) كما إستعملنا نفس مجال درجات حرارة المعالجة الحرارية و كمية تدفق الغاز الخامل ($T=25-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=40\text{ ml/min}$). يمثل الشكل (3-III) التغير النسبي المئوي للضياع في الكتلة و تقاضل التغير النسبي المئوي للضياع في الكتلة و كذا التحليل الحراري التفاضلي و هذا بدلالة درجة الحرارة

بسرعة تسخين تقدر ب $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و إستنادا لنتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية و للدراسة النظرية وللمنحنيات الممثلة في الشكل السابق الذكر يمكننا إستنتاج ما يلي:

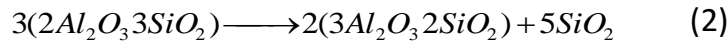
بالنسبة لمنحني الضياع النسبي المئوي في الكتلة و تقاضله، نلاحظ وجود مرحلتين لفقدان الكتلة، المرحلة الأولى و توافق فقدان في الكتلة قدره 2% وزنا و يرجع هذا لتبخر ماء الرطوبة و تحول الكاولان إلى كاولينيت، و تؤدي هذه العملية إلى إقتراب الحبيبات من بعضها البعض و حدوث ظاهرة الإنكماش و لكن بدون تغير في الشبكة البلورية، و سرعة هذا التحول تكون أعظمية عند $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، أما المرحلة الثانية فتوافق فقدان في الكتلة يقدر بحوالي 10% وزنا وهو راجع بالأساس إلى خروج الماء الداخل في تكوين الكاولان و تحول الكاولينيت إلى طور آخر يدعى الميتاكاولينيت، تكون سرعة التحول أعظمية عند درجة حرارة $586\text{ }^{\circ}\text{C}$. يؤدي خروج الماء الداخل في تكوين الكاولان إلى حدوث انكماش سريع حيث تتكسر الروابط البلورية محدثة بذلك تغيرات معتبرة في الشبكة البلورية و تجدر الإشارة إلى أن الكتلة بعد نهاية التحول الثاني تبقى ثابتة.

أما بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي فإنه يمكننا ملاحظة سلسلة من التحولات الماصة والناشرة للحرارة و التي تحدث للمسحوق أثناء معالجته حرارياً:

- التحول الأول الماص للحرارة في المجال الحراري من $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ناتج عن تبخر ماء الرطوبة و تحول الكاولان إلى كاولينيت، و تكون درجة حرارته العظمى عند $139\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- أما في المجال الحراري من $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ فيوجد تحول ثاني ماص للحرارة ناتج عن خروج الماء الداخل في التكوين و تحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت وفق المعادلة التالية :

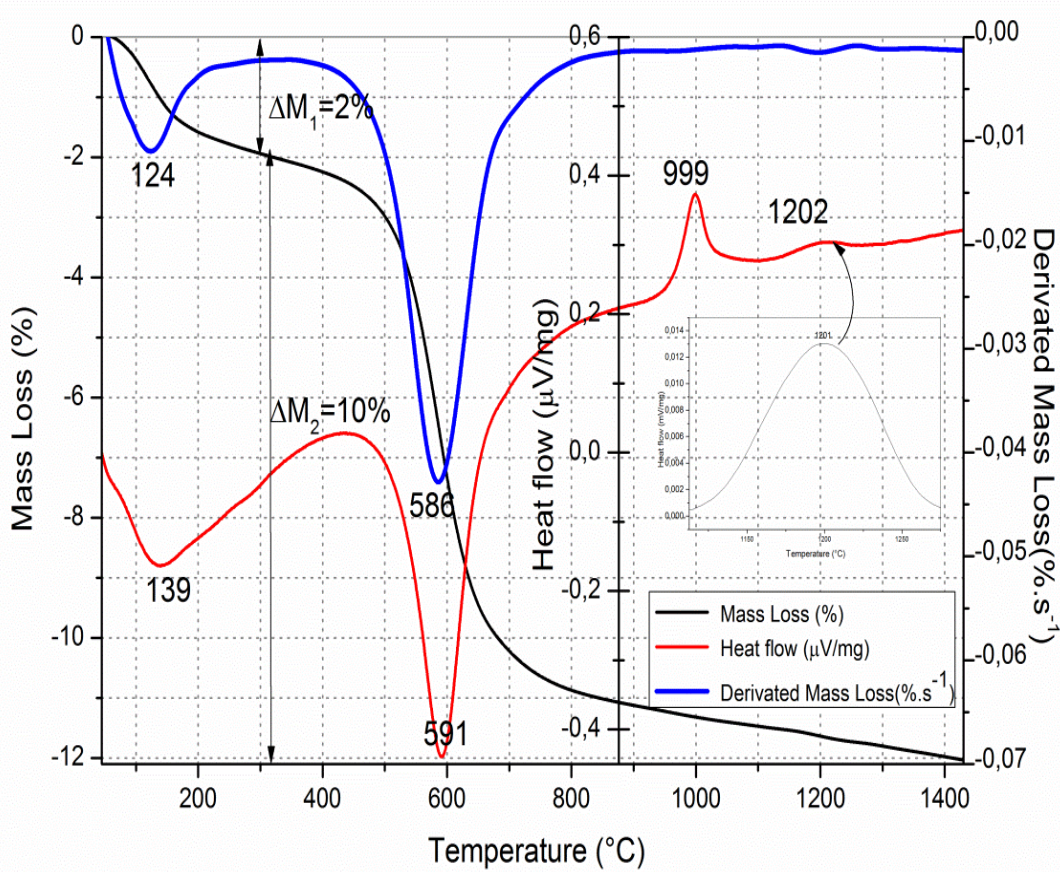


- التحول الأول الناشر للحرارة في المجال الحراري من $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1090\text{ }^{\circ}\text{C}$ ناتج عن تحول الميتاكاولينيت إلى السبينال (Al-Si) ذو الصيغة $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ مع ظهور السيليكا الغير متبلورة، سرعة هذا التحول تكون أعظمية عند $999\text{ }^{\circ}\text{C}$. إن النتيجة المتحصلة عليها تتوافق مع نتائج أبحاث الباحثين **Cheng** و فريقه و كذا **Chen** و فريقه [5، 6] والتي تؤكد بأن التحول الواقع في درجة الحرارة المذكورة سابقا يعود إلى تشكل طور السبينال (Al-Si) والذي بدوره يتحول إلى ميليت أولي و هذا حسب المعادلة الكيميائية التالية:



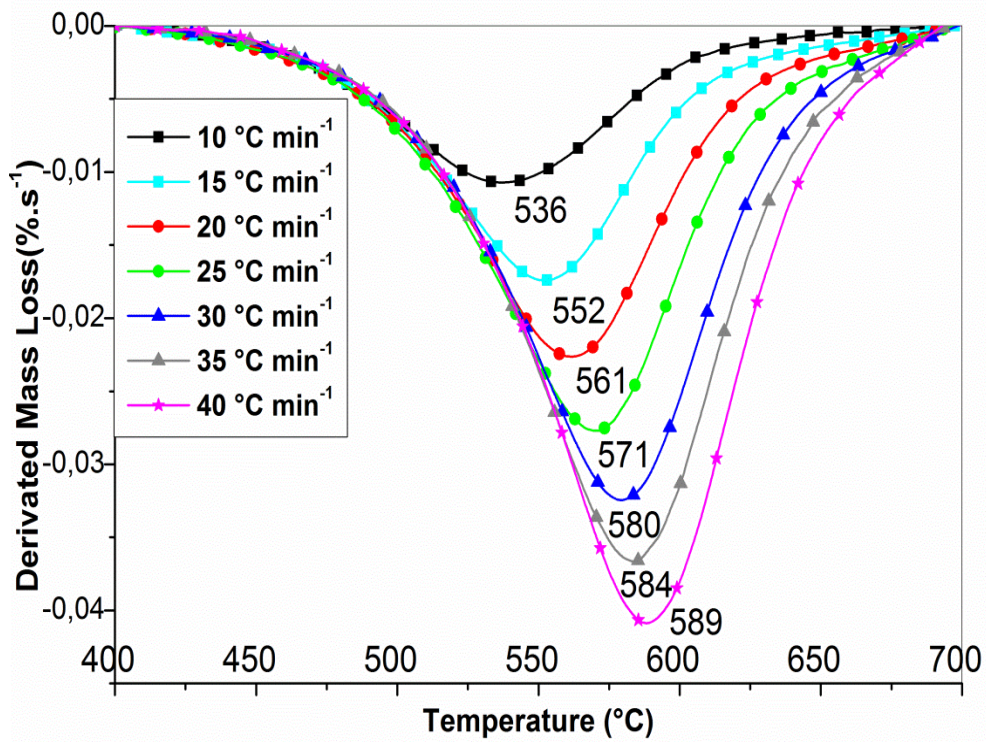
سيليكا غير متبلورة سبينال ميتاكاولينيت

- التحول الثاني و الاخير الناشر للحرارة في المجال الحراري من $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ناتج عن تحول كلي للسبينال إلى ميليت و كذلك بداية تبلور السيليكا الحرة إلى طور بلوري يُدعى الكريستوباليت و الذي يبدأ بالتشكل ابتداءً من درجة الحرارة $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]، و تكون سرعة هذا التحول أعظمية عند $1202\text{ }^{\circ}\text{C}$.

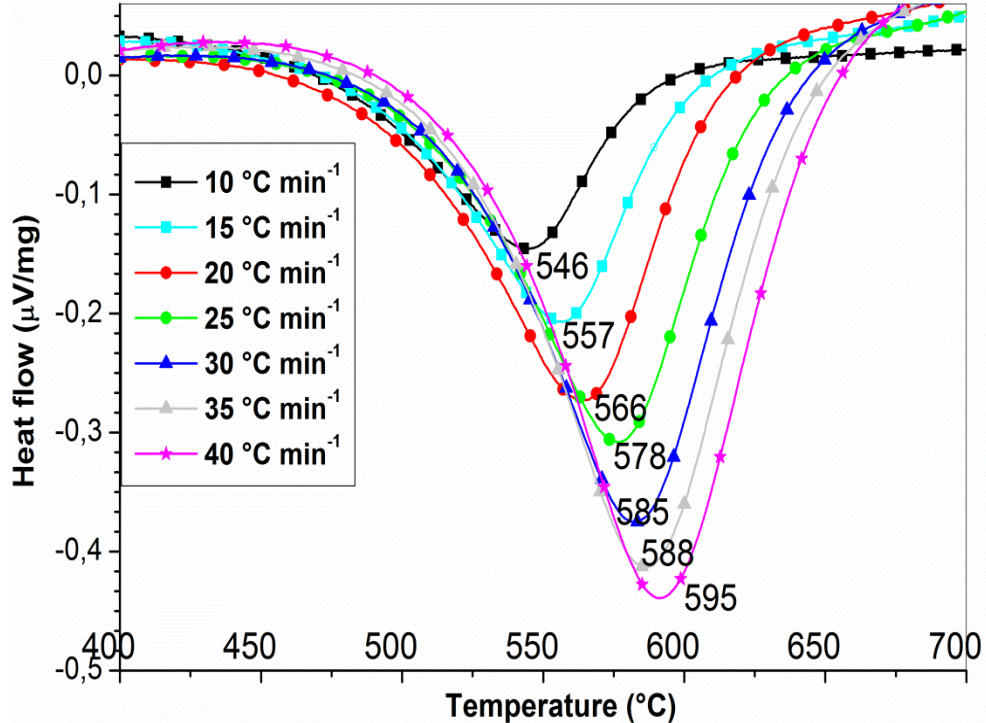


الشكل (3-III): التغير النسبي المئوي للضياع في الكتلة و تقاضه TG/DTG و التحليل الحراري التفاضلي DTA بدلالة درجة الحرارة لسرعة معالجة 40 °C /min [2].

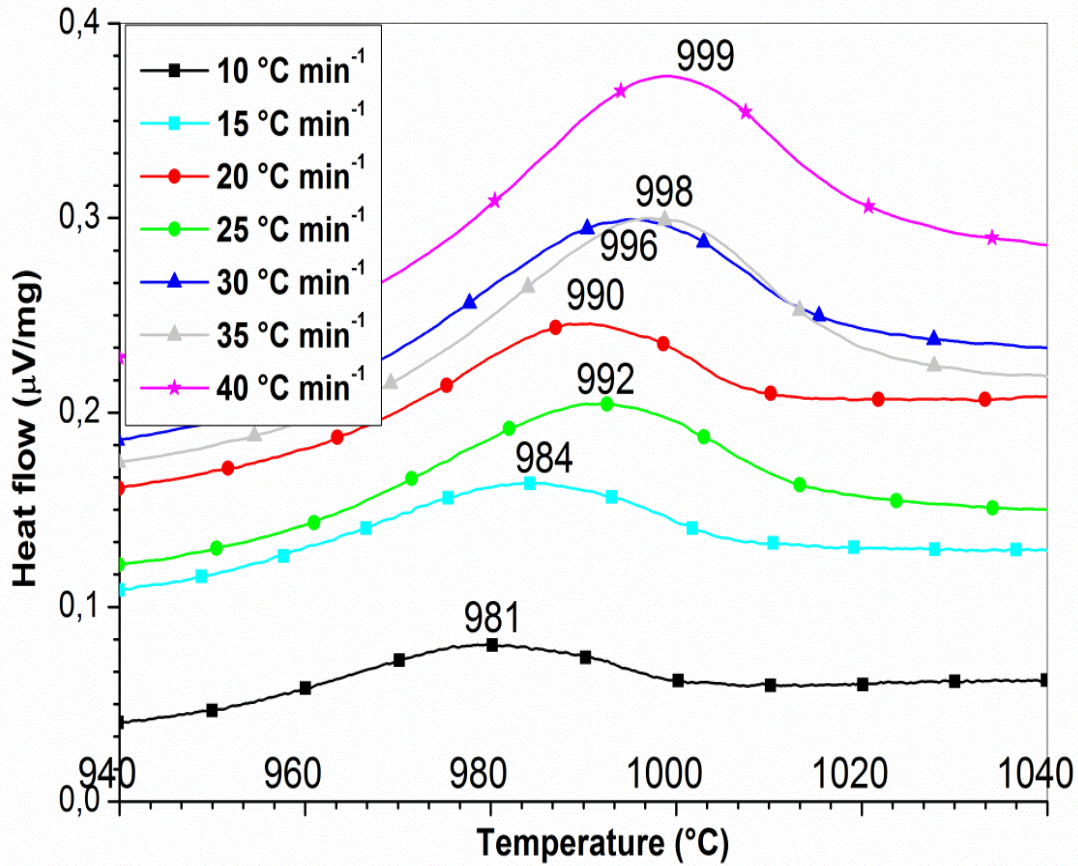
كما ذكرنا سابقا توجد عدة تحولات طورية تحدث لمادة كاولان تمازرت أثناء معالجتها حراريا في مختلف درجات الحرارة، و من بين هذه التحولات هي تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت حيث يمثل الشكلين (4-III) و (5-III) منحنى التحليل الحراري الكتلتي التفاضلي النسبي المئوي (DTG) و منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لتحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت على الترتيب لسرع معالجة مختلفة (10 إلى 40 °C/min)، و ما يمكن إستنتاجه من هاذين المنحنيين هو أن درجة حرارة تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت تزداد بزيادة سرعة درجة حرارة المعالجة الحرارية من 536 إلى 589 °C هذا بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري الكتلتي التفاضلي و أما بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي فتتزايد من 546 إلى 595 °C وذلك بتزايد سرعة التسخين من 10 إلى 40 °C/min. نفس الشيء يمكن إستنتاجه من الشكل (6-III) و الذي يمثل منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لتحول الميتاكاولينيت إلى سبينال بدلالة درجة الحرارة و لمختلف سرع التسخين، حيث نلاحظ أن درجة حرارة التحول للسبينال تزداد بزيادة سرعة المعالجة من 981 إلى 999 °C و بزيادة مختلف سرع المعالجة من 10 إلى 40 °C/min.



الشكل (4-III): منحني التحليل الحراري الكتلي التفاضلي النسبي المئوي (DTG) بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرع المعالجة في مجال درجة الحرارة من 400 °C - 700 °C لتحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت [1].



الشكل (5-III): منحني التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرع المعالجة في مجال درجة الحرارة من 400 °C - 700 °C لتحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت.



الشكل (III-6): منحنى التحليل الحراري التفاضلي النسبي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لتشكيل السبينال لمختلف سرع المعالجة في مجال درجة الحرارة من 940 إلى 1040 °C.

III.2.4.1.2.4.1. دراسة حركية و آليات التحولات الطورية لكاولان تمازرت

III.1.2.4.1.1.2.4.1. دراسة حركية و آلية تشكل الميتاكاولينييت بواسطة التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي (TG/DTA)

قمنا بحساب طاقة التنشيط و كذا معاملات النمو المورفولوجي وآليات التبلور لتحول الكاولينييت إلى الميتاكاولينييت وهذا في حالي ثبوت درجة حرارة المعالجة و تغييرها و ذلك بالإعتماد على نتائج التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلي.

• حالة تغير درجة الحرارة

إنطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي للميتاكاولينييت، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى (T_m) لتحول الكاولينييت إلى ميتاكاولينييت و الموافقة لسرع المعالجة التالية: 10 و 15 و 20 و 25

و و 30 و 35 و $40 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ، ثم رسمنا الدالة Y بدلالة $1/T_m$ حيث الدالة Y توافق دوال كل من **Kissinger** و **Boswell** و **Ozawa** المبينة في الدوال (3) و (4) و (5) على الترتيب:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C_1 \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C_2 \quad (4)$$

$$\ln(\varphi) = -1,0518\frac{E_a}{RT_m} + C_3 \quad (5)$$

حيث E_a : طاقة التنشيط، R : ثابت الغازات المثالية، T_m : درجة حرارة التحول الأعظمية بالكلفن و يمثل كل من الشكلين (7-III) و (8-III) بيان تغيرات الدوال الخطية $\ln(\varphi)$ ، $\ln\left(\frac{\varphi}{T}\right)$ ، $\ln\left(\frac{\varphi}{T^2}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T_m$ ، فبعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة ومطابقته مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط نجد قيم طاقة التنشيط كما هي موضحة في الجدول (2-III)، إن متوسط قيمة طاقة التنشيط لتشكيل الميتاكويلينيت تكون في حدود 144 kJ/mol بإستعمال التحليل الحراري الكتلي التفاضلي، أما بالنسبة للتحليل الحراري التفاضلي فهي مقاربة للقيمة 163 kJ/mol ، إن نتائج طاقة التنشيط المتحصل عليها مقاربة لنتائج الباحثين السابقة [7-13] وهي واقعة في المجال 155 إلى غاية 250 kJ/mol . و يرجع التباين في قيم طاقة التنشيط إلى عدة عوامل نذكر من بينها البنية البلورية للكاولينيت [14] و إختلاف سرعة المعالجة [15] و كذا وجود الشوائب [11].

الجدول (2-III): نتائج قيم طاقة التنشيط لتحول الكاولينيت إلى ميتاكويلينيت

Ozawa	Boswell	Kissinger	الطريقة	
146	146	140	التحليل الحراري الكتلي التفاضلي	قيمة طاقة التنشيط (kJ/mol)
165	166	159	التحليل الحراري التفاضلي	

كما قمنا بحساب معامل التنوي و الذي يدعى أيضا بمعامل أفرامي أو معامل النمو المورفولوجي n ، وذلك بإستخدام المعادلة (6):

$$n = \frac{2.5T_m^2 R}{\Delta T_m E_a} \quad (6)$$

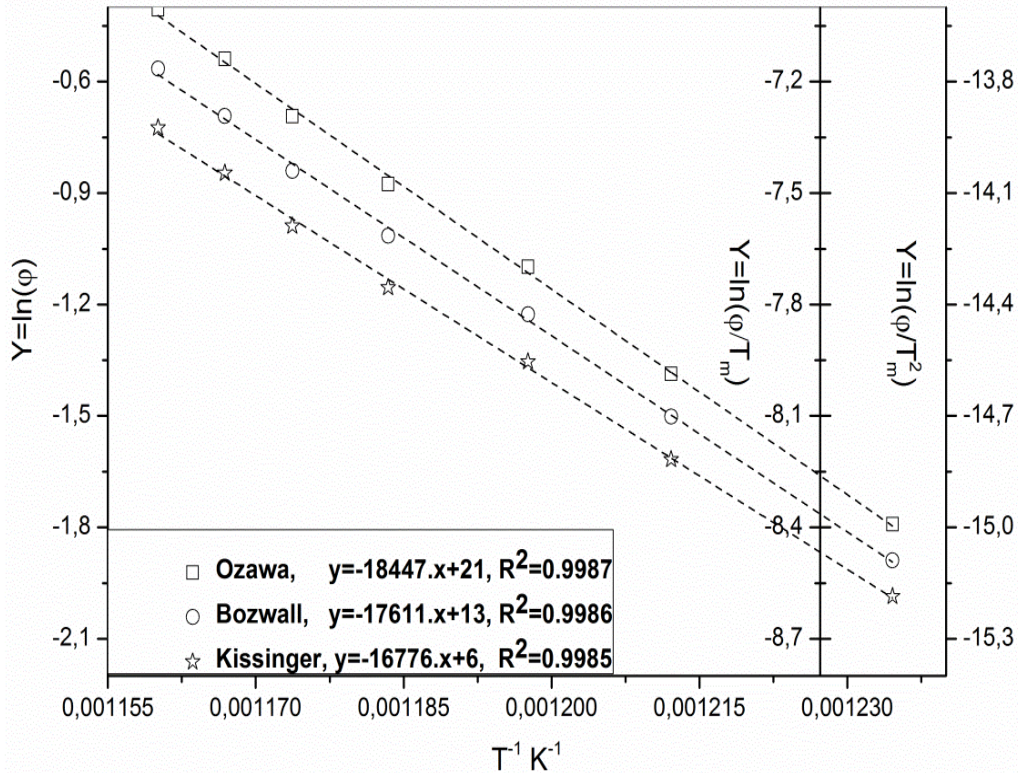
أين قمنا بتدوين المعطيات في الجدول (III-3)، و النتيجة التي يمكن لنا إستنتاجها هو أن متوسط قيمة معامل أفرامي يقارب 1.55 بالنسبة للتحليل الحراري الكتلي التفاضلي، و متوسط قيمة معامل أفرامي بالنسبة للتحليل الحراري التفاضلي مقارب إلى 1.60، و هاتين القيمتين تؤولان إلى القيمة 1.5 مما يوحي بأن عملية النمو لتحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت هي النمو بالإنتشار. و وفقا لمعادلة **Matusita** المبينة في الدالة (7):

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right) = C_4 - \frac{mE_a}{RT_m} \quad (7)$$

قمنا برسم الدالة $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right)$ بدلالة $1/T_m$ كما هو مبين في الشكلين (III-9) و (III-10)، وهذا لأجل حساب المعامل العددي m والذي يتعلق أساسا بأبعاد نمو البلورة. إن تمثيل الدالة يعطي خط مستقيم ومن ميله قمنا بحساب هذا المعامل، أين حصلنا على القيمة التالية: $m=1.53$ بالنسبة للتحليل الحراري الكتلي و $m=1.60$ للتحليل الحراري التفاضلي، ومنه نجد أن قيم معاملات أفرامي n و m تؤول إلى القيمة 1.5، و هذا يبين لنا أن آلية النمو الحبيبي المسيطرة في نمو البلورة أثناء تحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت هي الإنتشار الحجمي في ثلاثة أبعاد مع بقاء ثابت لعدد النويات.

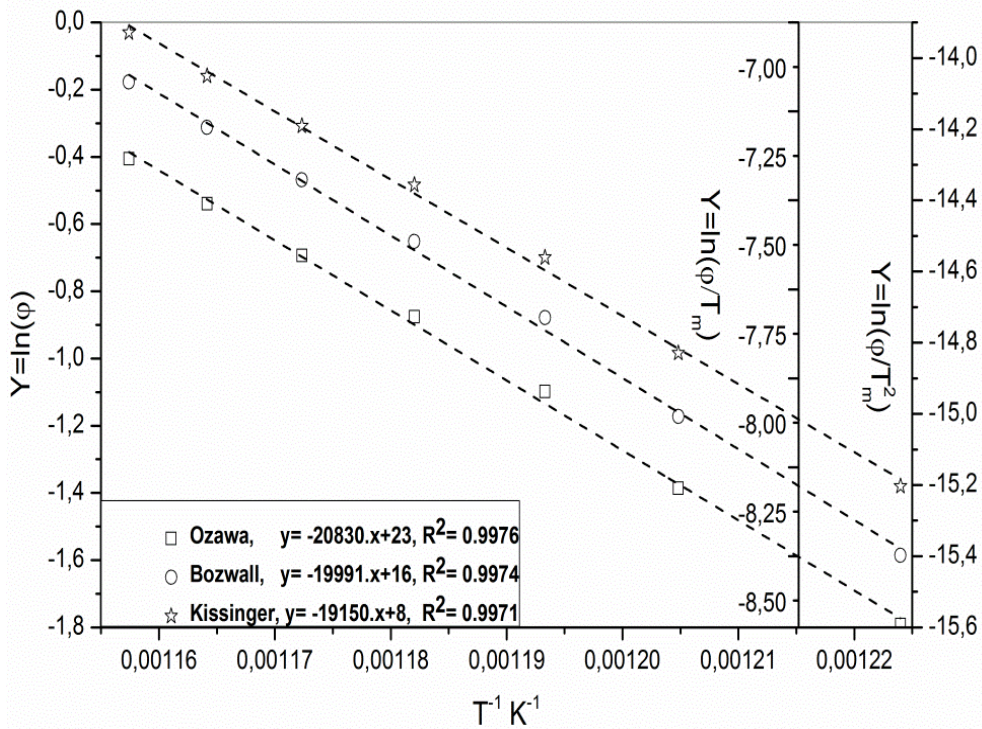
الجدول (III-3): قيم معاملات أفرامي لمختلف سرع المعالجة [1، 2]

باستعمال التحليل الحراري الكتلي التفاضلي (DTG)							
40	35	30	25	20	15	10	سرع المعالجة (°C/min)
64.89	65.04	63.51	62.85	62.09	63.81	67.14	ΔT (°C)
587.85	582.63	578.03	570.86	560.67	550.54	536.64	T _m (°C)
1.62	1.60	1.62	1.61	1.59	1.51	1.40	معامل أفرامي
باستعمال التحليل الحراري التفاضلي (DTA)							
40	35	30	25	20	15	10	سرع المعالجة (°C/min)
61.47	61.29	59.99	57.31	56.55	54.13	53.77	ΔT (°C)
591.35	586.20	580.10	572.79	565.27	556.93	543.99	T _m (°C)
1.58	1.56	1.58	1.62	1.61	1.65	1.61	معامل أفرامي



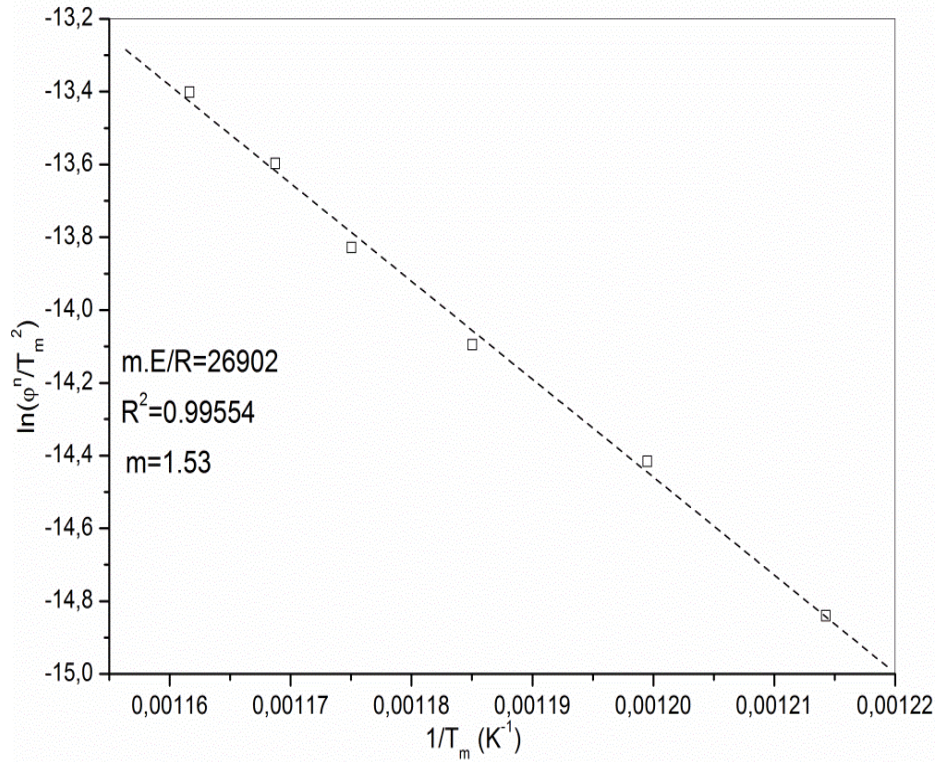
الشكل (III-7): تغيرات الدوال Y بدلالة 1/T_m لتحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت باستخدام التحليل الحراري

الكتلي التفاضلي [1]

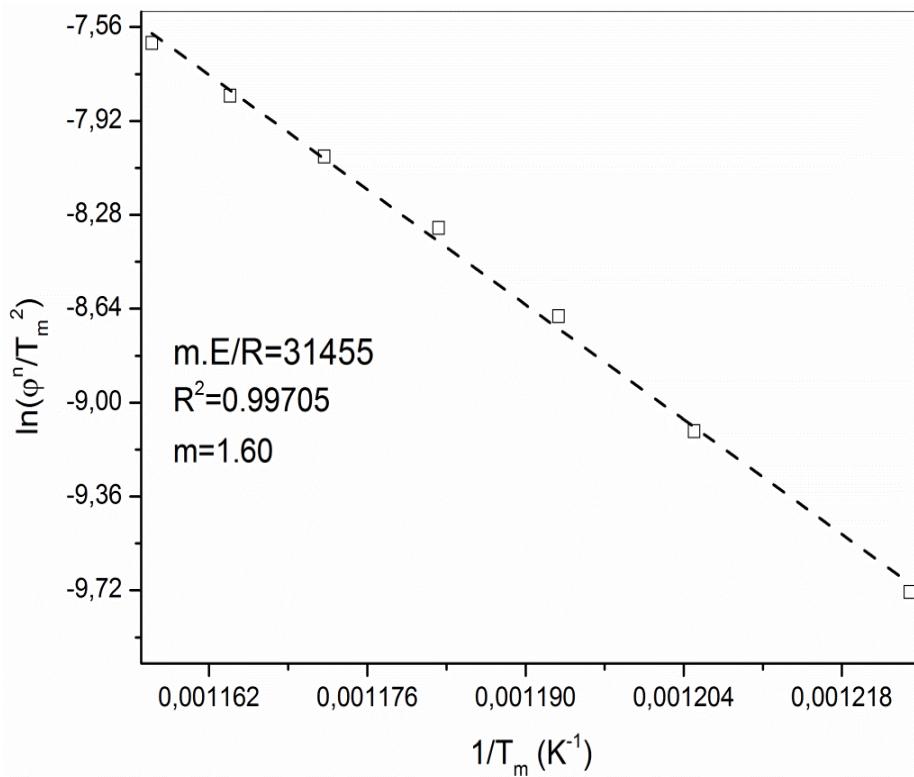


الشكل (III-8): تغيرات الدوال Y بدلالة 1/T_m لتحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت باستخدام التحليل الحراري

التفاضلي [2]



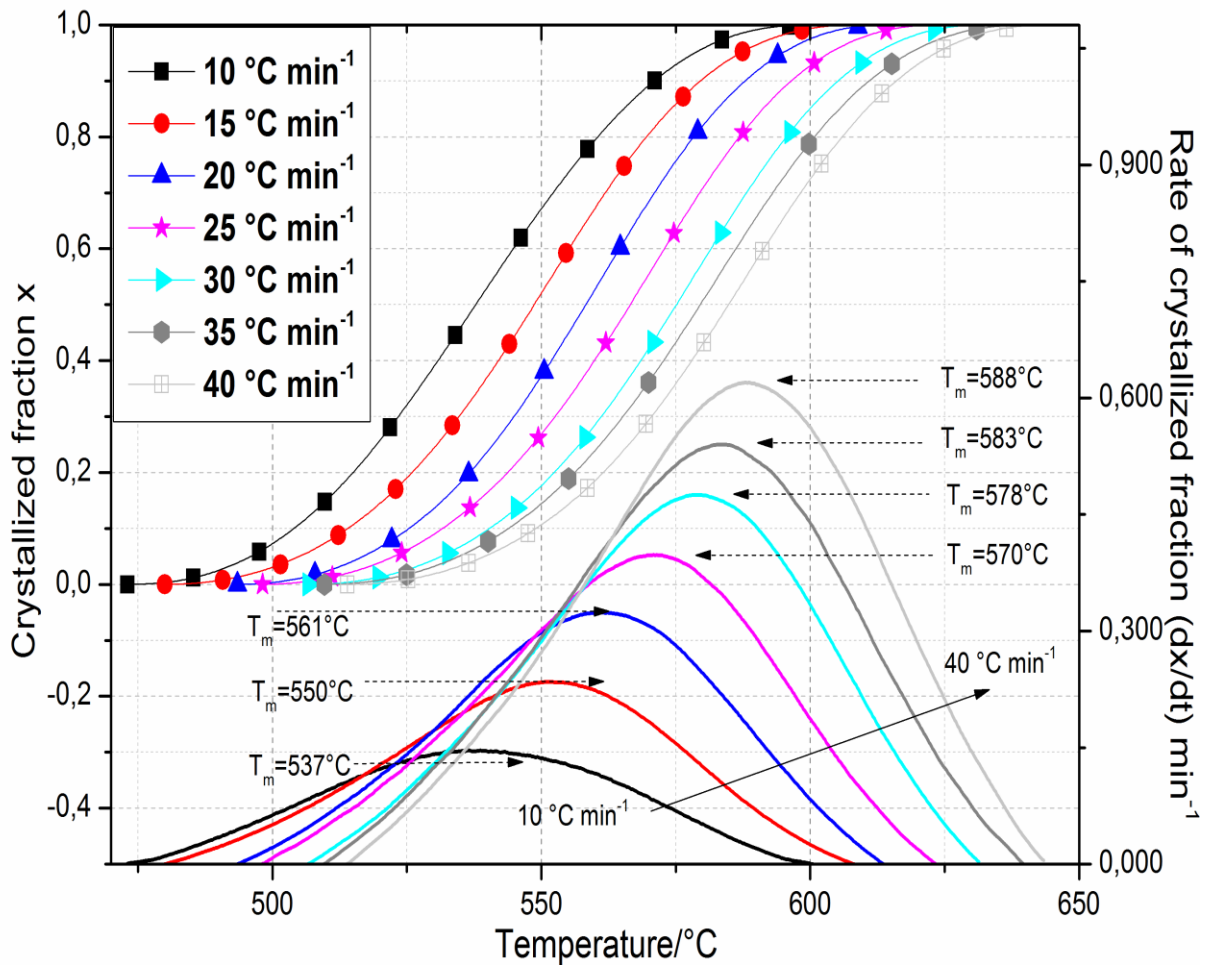
الشكل (9-III): تغير الدالة $\ln\left(\frac{\varphi^n}{T_m^2}\right)$ بدلالة $1/T_m$ بواسطة تقاضل التحليل الحراري الكتلتي [1]



الشكل (10-III): تغير الدالة $\ln\left(\frac{\varphi^n}{T_m^2}\right)$ بدلالة $1/T_m$ بواسطة التحليل الحراري التقاضلي

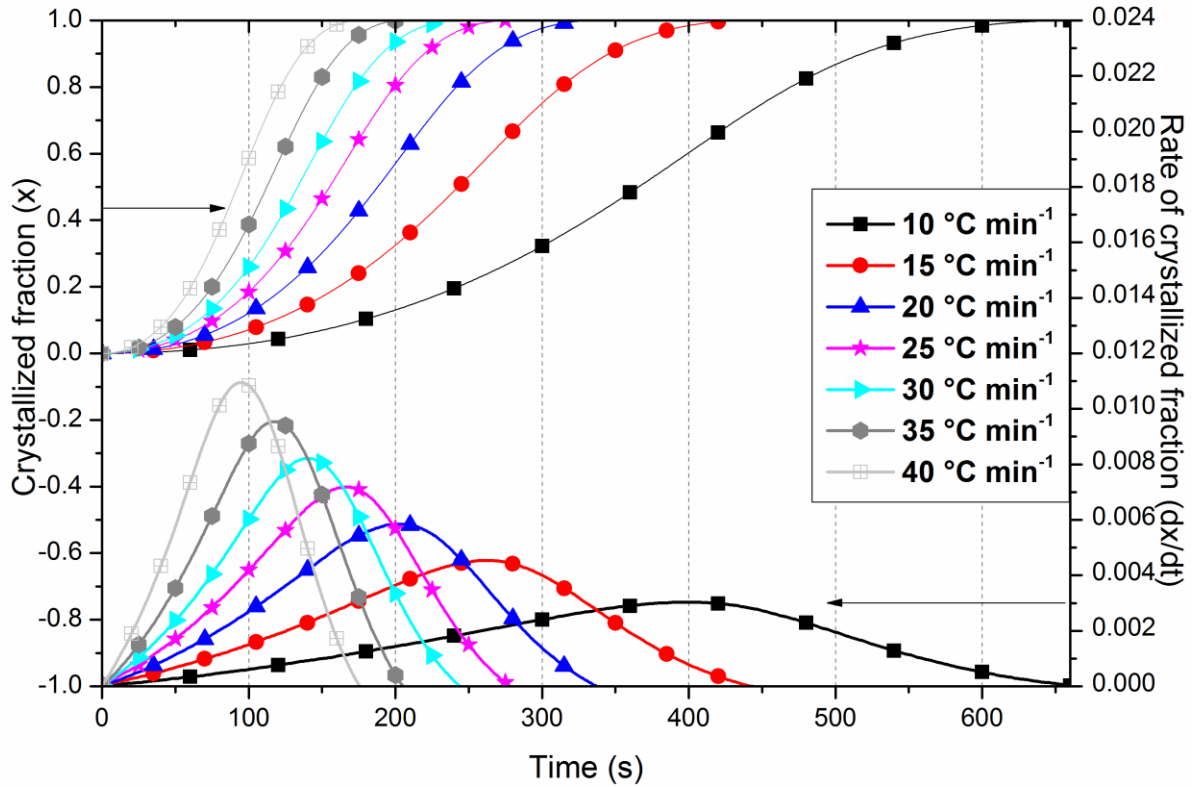
• حالة ثبوت درجة الحرارة

من أجل حساب نسبة التبلور أو التفكك استنادا لتجارب التحليل الحراري الكتلتي التفاضلي و التحليل الحراري التفاضلي، قمنا برسم منحنيات تغير نسبة تحول الميتاكاولينيت x وسرعة تحولها (dx/dt) بدلالة درجة الحرارة و الزمن لمختلف سرع المعالجة، أين يمثل الشكل (11-III) منحنيات تغير كسر الكاولينيت المتشكلة و كذا سرعة تحولها بدلالة درجة حرارة المعالجة بإستعمال التحليل الحراري الكتلتي التفاضلي، إن ما يمكن استنتاجه من الشكل هو أن درجة حرارة تشكل الميتاكاولينيت تزداد من 537 إلى 588 °C بزيادة سرعة درجة حرارة المعالجة الحرارية من 10 و إلى غاية 40 °C/min، و نفس الشيء يمكن إستنتاجه من الشكل (12-III) و الذي يمثل تغير نسبة تحول الميتاكاولينيت x وسرعة تحولها (dx/dt) بدلالة الزمن لمختلف سرع المعالجة بإستعمال التحليل الحراري التفاضلي ، حيث نلاحظ أن درجة الحرارة الموافقة ل تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت تزداد بزيادة سرعة المعالجة من 10 إلى 40 °C/min.



الشكل (11-III): تغير كسر التفكك ل تحول الميتاكاولينيت و سرعته باستخدام التحليل الحراري الكتلتي

التفاضلي [1]



الشكل (III-12): تغير كسر التفكك لتشكل الميتاكاولينيت و تفاضله بإستخدام التحليل الحراري التفاضلي [2] و إستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة (عدم ثبوت درجة الحرارة) و المقترحة من طرف **legero** و جماعته [16]، قمنا بإختيار مجموعة من قيم كميات الميتاكاولينيت المتشكلة في كل تجربة و لسرع معالجة مختلفة ومثلنا بالإعتماد على المعادلة (8) و لأجل قيم محددة لنسبة التفكك x في كل تجربة الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_m$. تجدر الإشارة إلى أنه تم أخذ قيم نسبة التفكك في المجال من 0.4 إلى 0.9 بالنسبة للتحليل الحراري الكتلي و كذلك بالنسبة للتحليل الحراري التفاضلي:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 n] + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \ln(1-x) - \frac{E_a}{RT_m} = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_a}{RT_m} \quad (8)$$

من أجل حساب طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لتشكل الميتاكاولينيت مثلنا تغيرات الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_m$ لمختلف نسب التبلور بإستعمال التحليل الحراري الكتلي التفاضلي DTG و بإستعمال التحليل الحراري التفاضلي DTA لسرع معالجة مختلفة كما يوضحها الشكلان (III-13) و (III-14) على الترتيب، قمنا بحساب طاقة التنشيط من ميل منحنيات الدالة $\ln[k_0 f(x)]$ و التي هي عبارة عن خطوط مستقيمة، و دوننا نتائجها في الجدول (III-4) أدناه، إن متوسط قيمة طاقة التنشيط لتشكل الميتاكاولينيت الناتج عن تفكك الكاولينيت بإستخدام كل من التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي كانت مساوية: 151 kJ/mol و 146 kJ/mol على الترتيب. و بمعرفة قيم طاقة التنشيط يمكننا رسم الدالة $\ln[k_0 f(x)]$ لسرع معالجة موافقة

إلى 20 و 30 و 40 °C/min و هذا بدلالة مختلف قيم نسب التفتك x الموافقة لتشكل الميتاكاولينيت المتشكلة بإستعمال التحليل الحراري الكتلي التفاضلي كما يوضحها الشكل (III-15).

الجدول (III-4): قيم طاقة تشكل الميتاكاولينيت لمختلف قيم نسب التبلور [1، 2]

0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	x	
158	156	154	153	152	149	E _a (kJ/mol)	DTG
0.992	0.997	0.966	0.996	0.998	0.997	R ²	
142	141	142	142	147	152	E _a (kJ/mol)	DTA
0.993	0.997	0.997	0.999	0.998	0.997	R ²	

من أجل حساب معامل أفرامي الدال على كيفية التبلور n، قمنا بتحديد العديد من الأزواج من كمية نسب التبلور x₁ و x₂ و التي تحقق المعادلة $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ ، إستنادا للمعادلة (8) نحصل على المعادلة (9) التالية:

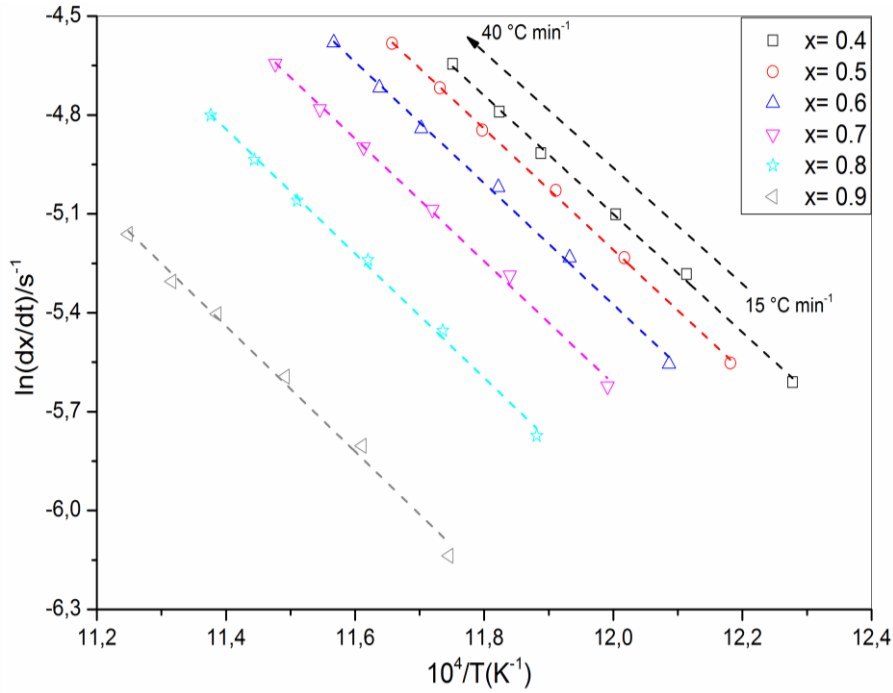
$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_1)/\ln(1-x_2)]}{\ln[(1-x_1)\ln(1-x_1)/(1-x_2)\ln(1-x_2)]} \quad (9)$$

قيم معامل أفرامي وكذلك معامل التذبذب الذي k₀ و التي حسب إستنادا للمعادلة (10) و لمختلف سرع المعالجة مدونة في الجدول (III-5)، حيث متوسط قيم معاملات أفرامي بإستعمال كل من التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي تؤول إلى 1.35 و 1.47 على الترتيب، نلاحظ أن كلتا القيمتين تؤولان إلى القيمة 1.5 و هو ما يبين أن تشكل الكاولينيت يتم عن طريق الإنتشار الحجمي. و أما متوسط قيم معامل التذبذب فهي مساوية إلى $1.55 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ بإستعمال التحليل الحراري الكتلي و مساوية إلى $1.17 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ بإستعمال التحليل الحراري التفاضلي.

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln(k_0) + \ln(n) + \frac{n-1}{n} [\ln(-\ln(1-x))] + \ln(1-x) \quad (10)$$

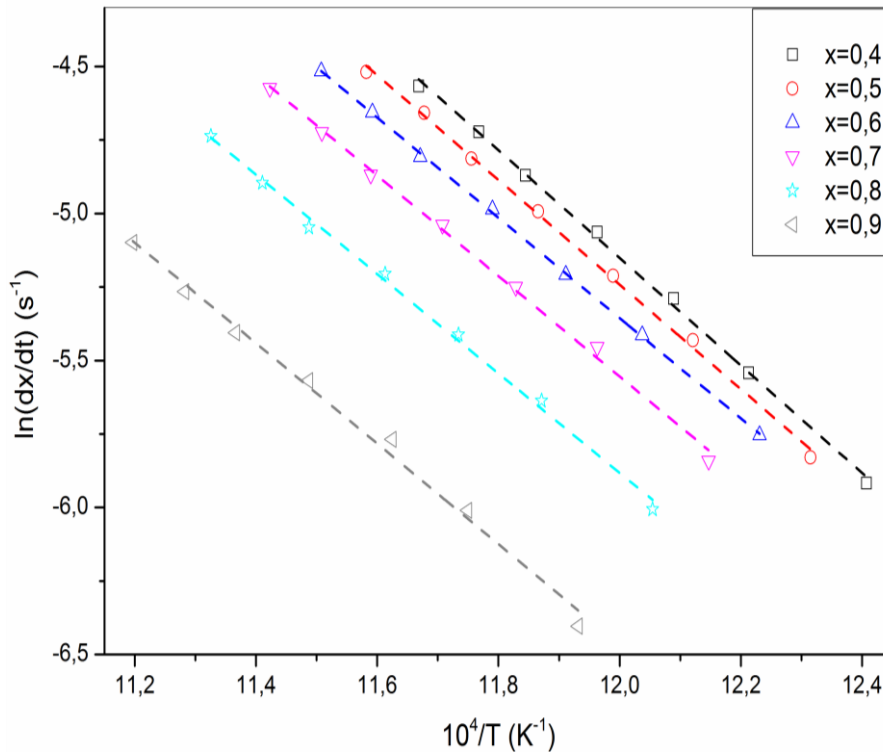
الجدول (III-5): قيم n و k₀ بإستعمال التحليل الحراري الكتلي TG و التحليل الحراري التفاضلي DTA [1، 2]

40	35	30	25	20	15	10	سرعة التسخين (°C/min)	
1.38	1.34	1.36	1.35	1.36	1.34	1.30	n	TG
1.56	1.55	1.52	1.58	1.61	1.50	1.99	k ₀ (10 ⁷)	
1.46	1.47	1.48	1.49	1.48	1.49	1.43	n	DTA
1.73	1.15	1.13	1.23	1.27	1.19	1.12	k ₀ (10 ⁷)	



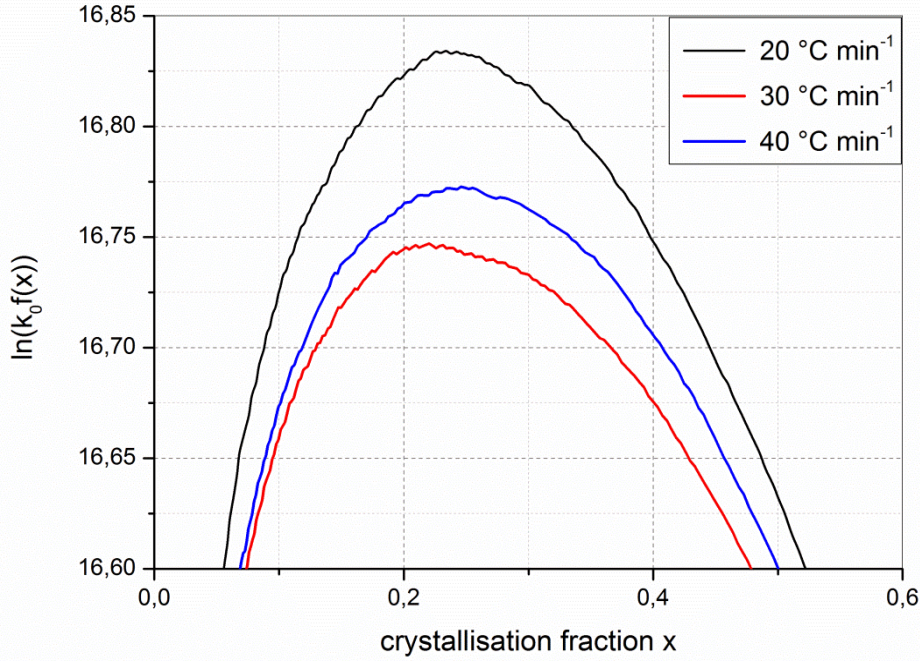
الشكل (13-III): تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_m$ لنسب تشكل الميتاكاولينيت بإستعمال التحليل

الحراري الكتلّي [1]



. الشكل (14-III): تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_m$ لنسب تبلور الميتاكاولينيت بإستعمال التحليل الحراري

التفاضلي [2]



الشكل (III-15): منحني $\ln[k_0f(x)]$ بدلالة نسبة كمية المييتاكاولينيت المتشكلة x [1]

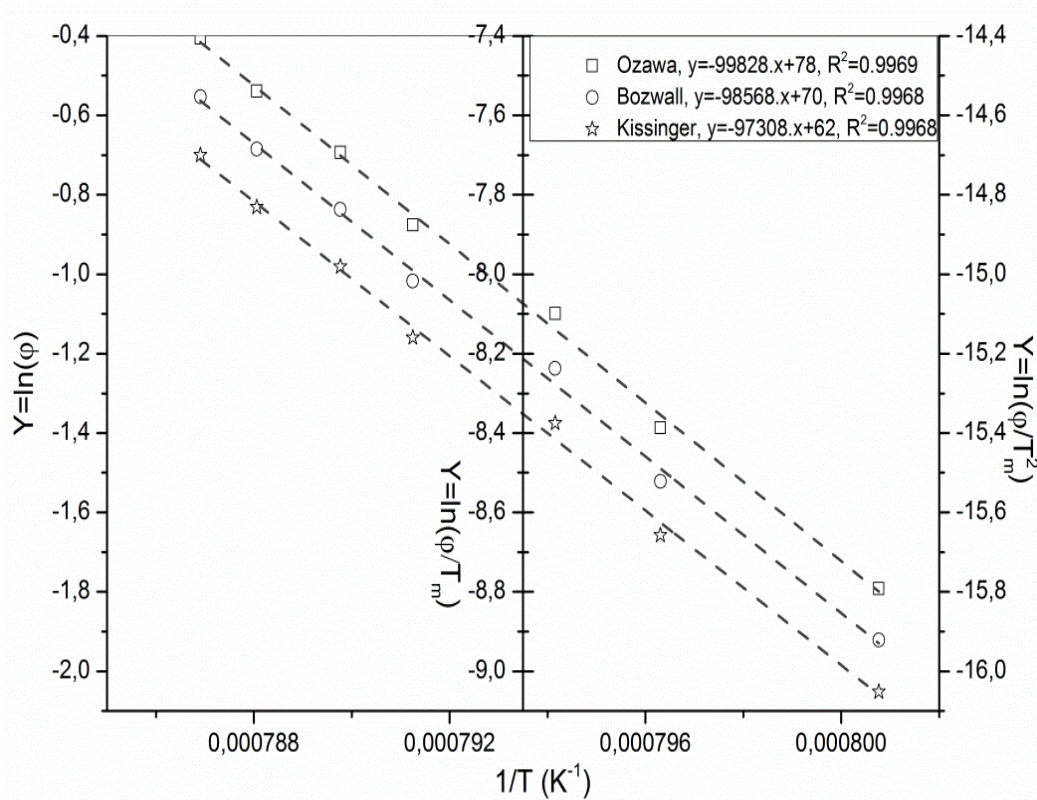
III.2.2.4.1. دراسة حركية و آلية تشكل السبينال (Al-Si) بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

• حالة تغير درجة الحرارة

انطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري التفاضلي لتشكيل السبينال (Al-Si)، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى (T_m) لتحول المييتاكاولينيت إلى السبينال (Al-Si) والموافقة لسرع المعالجة التالية: 10 و 15 و 20 و 25 و 30 و 35 و 40 °C min⁻¹، ثم مثلنا الدالة Y بدلالة $1/T_m$ حيث الدالة Y توافق معادلات كل من **Kissinger** (3) و **Boswell** (4) و **Ozawa** (5) الميينة سابقاً من أجل حساب طاقة التنشيط الموافقة لتشكيل السبينال، كما هي موضحة في منحنيات الشكل (III-16) و من ميل هذه الدوال قمنا بحساب طاقة التنشيط المدونة في الجدول (III-6) أدناه، إن متوسط قيم طاقة التنشيط تقدر بحوالي: 806 kJ/mol هذه النتيجة المتحصل عليها مقارنة لنتائج الباحثين السابقة [17-21] و الواقعة في المجال: 550 - 954 kJ/mol.

الجدول (III-6): قيم طاقة التنشيط لتشكيل السبينال [3]

Ozawa	Boswell	Kissinger	الطريقة
790	819	809	قيم طاقة التنشيط (kJ/mol)

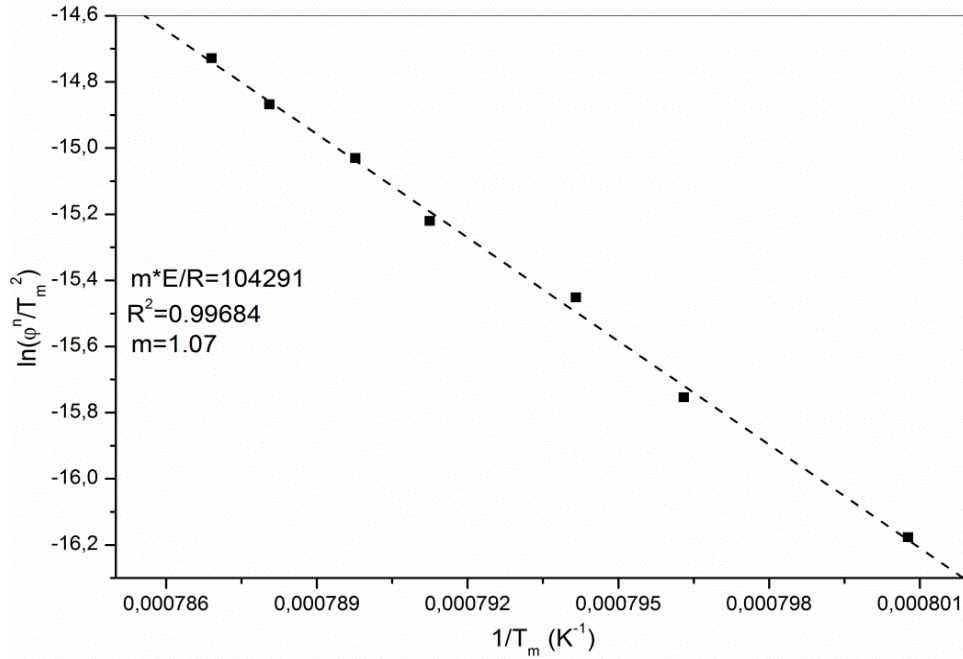


الشكل (III-16): تغير γ لتشكّل السبينال باستخدام التحليل الحراري التفاضلي لمختلف سرع المعالجة [3]

و كما قمنا بحساب قيم كل من n و m و وجدنا متوسط قيمهما 1.07 وهذه القيمة تتوّل إلى القيمة 1 وعليه تبين هذه النتيجة بأن آلية النمو الحبيبي الموافقة لتشكّل السبينال هي النمو بالانتشار في بعدين مع بقاء عدد ثابت لعدد النويات. يمثل كل من الجدول (III-7) و الشكل (III-17) قيم معامل أفرامي و منحني دالة **Matusita** بدلالة مقلوب درجة الحرارة على الترتيب لمختلف سرع المعالجة الحرارية باستخدام التحليل الحراري التفاضلي.

الجدول (III-7): قيم معاملات أفرامي لمختلف سرع التسخين [3]

40	35	30	25	20	15	10	سرع المعالجة (°C/min)
34.18	34.34	35.47	34.82	35.04	37.75	35.84	ΔT (°C)
997.80	995.94	993.22	990.93	985.93	982.82	975.80	T_m (°C)
1.07	1.12	1.08	1.09	1.08	1.02	1.04	معامل أفرامي

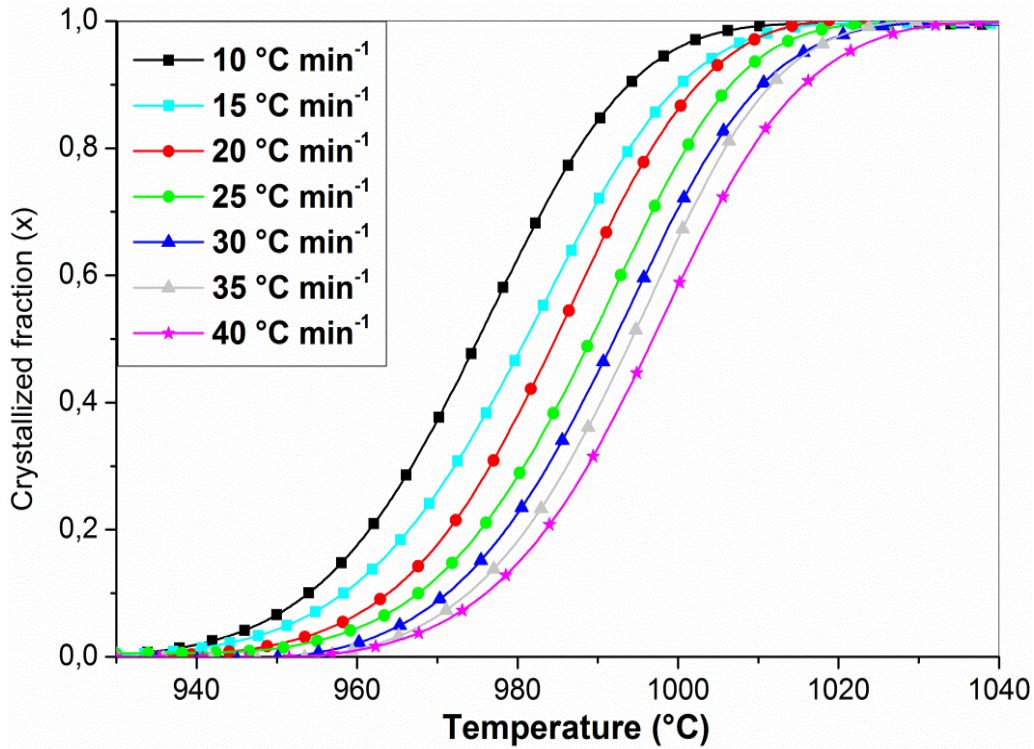


الشكل (III-17): رسم الدالة $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right)$ بدلالة $1/T_m$ بواسطة التحليل الحراري التفاضلي [3]

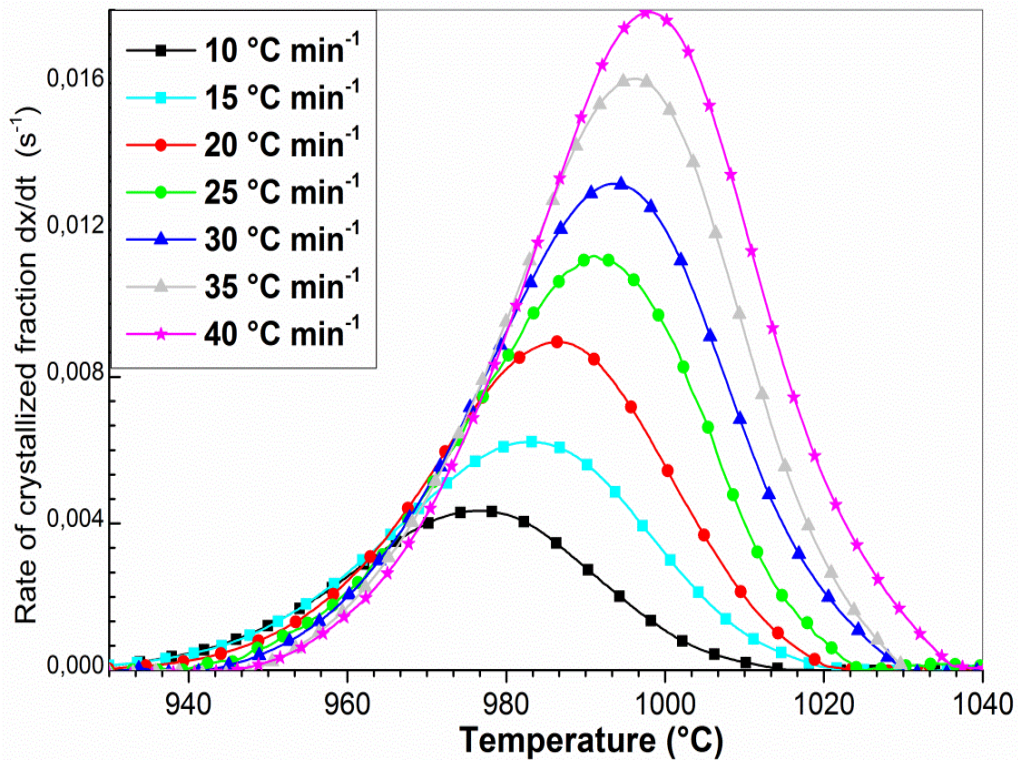
• حالة ثبوت درجة الحرارة (سرعة المعالجة الحرارية غير ثابتة)

يبين الشكل (III-18) تغير نسبة تشكل السبينال x بدلالة درجة حرارة المعالجة لمختلف سرع المعالجة لمسحوق كاولان تمازرت، حيث حسبت نسبة السبينال المتشكل x إستنادا لمنحنيات التحليل الحراري التفاضلي. و يمثل الشكل (III-19) منحنى سرعة نمو طور السبينال (dx/dt) بدلالة درجة حرارة المعالجة لسرع معالجة العظمى الموافقة لتشكل السبينال تزداد بزيادة سرعة المعالجة في المجال الحراري من 980 إلى غاية 1000 °C، و كما تزداد سرعة نموه أو تشكله من 0.004 إلى $0.018 s^{-1}$ وهذا بزيادة سرعة المعالجة الحرارية من 10 إلى $40^\circ C/min$.

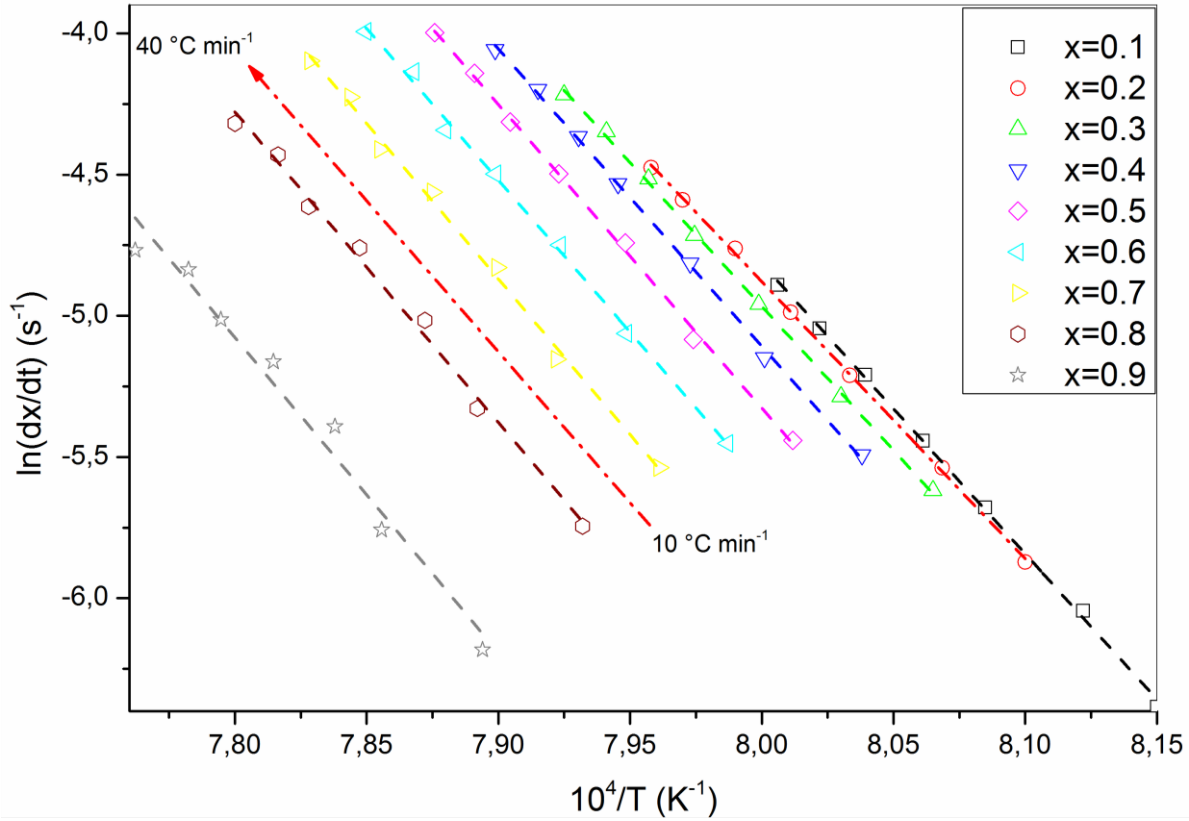
و إنطلاقا من معطيات المنحنيات السابقة و استنادا لطريقة **legero** قمنا برسم الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_m$ لقيم محددة لكمية السبينال المتشكلة و لمختلف سرع التسخين كما هو موضح في بيان الشكل (III-20)، و لقد قمنا بأخذ قيم نسبة التبلور في المجال من 0.1 إلى 0.9 ومنه قمنا بإستنتاج قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لمختلف نسب التبلور وهي مدونة في الجدول (III-8)، حيث متوسط قيم طاقة التنشيط لتشكل السبينال الناتج عن تفكك الميتاكاولينيت تساوي إلى $876 kJ/mol$.



الشكل (III-18): تغير نسبة كمية السبينال المتبلور بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرع المعالجة [3].



الشكل (III-19): سرعة نمو نسبة كمية السبينال بدلالة درجة الحرارة و لسرع معالجة مختلفة [3]



الشكل (III-20): تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لنسب محددة لتبلور السبينال بإختلاف سرع المعالجة [3].

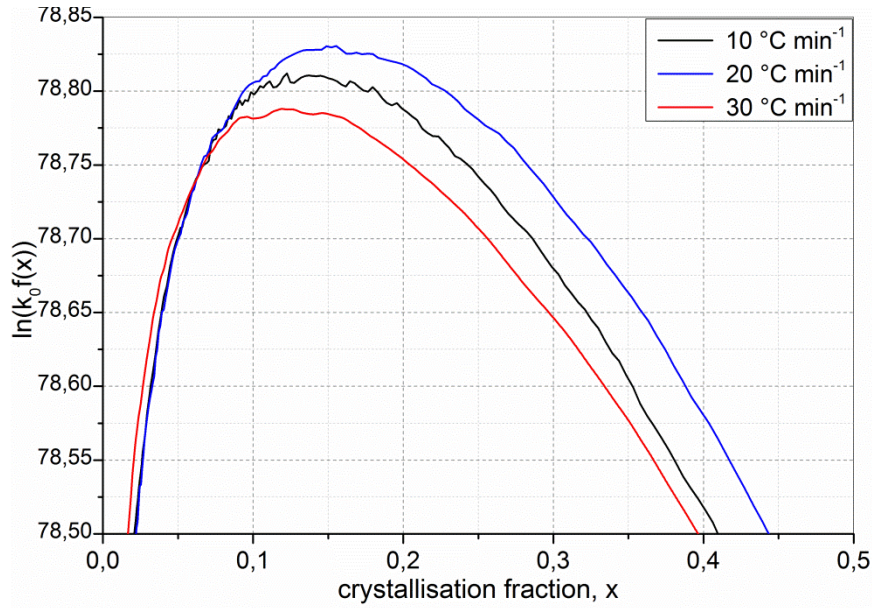
الجدول (III-8): قيم طاقة التنشيط و معامل التصحيح لتشكيل السبينال لقيم محددة لتبلور السبينال [3]

0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	x
900	888	890	870	869	852	837	869	848	Ea (kJ/mol)
0.970	0.992	0.995	0.996	0.998	0.998	0.999	0.999	0.998	R ²

وبمعرفة قيم طاقة التنشيط فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لسرع المعالجة المختلفة وهذا عند قيم مختلفة لكمية السبينال المتشكلة، و الشكل (III-21) يبين منحنى الدالة $\ln[k_0 f(x)]$ بدلالة نسبة التبلور لطور السبينال، و لمعرفة معامل أفرمي n قمنا بأخذ أزواج من كمية السبينال المتبلور x_1 و x_2 والتي تحقق الشرط التالي: $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ ، و منه إستنتجنا قيمة معامل افرمي لمختلف سرع التسخين كما هو موضح في الجدول (III-9)، و متوسط قيمة هذا المعامل تُقدر بحوالي 1.17 و هي تتّوّل إلى 1، مما نستطيع القول أنّ آلية تشكل طور السبينال إنطلاقاً من الميتاكاولينيت هي النمو بالإنتشار.

الجدول (9-III): قيم معاملات افرامي لمختلف سرع التسخين بإستعمال التحليل التفاضلي DTA [3]

40	35	30	25	20	15	10	سرعة المعالجة (°C/min)
1.16	1.17	1.15	1.18	1.20	1.16	1.17	n



الشكل (21-III): منحنى $\ln[k_0 f(x)]$ بدلالة نسبة كمية السبينال المتشكلة x [3]

المحور الثاني

تحضير و دراسة آية التحويلات

الطورية و بعض الخصائص

الفيزيائية للكورديريت

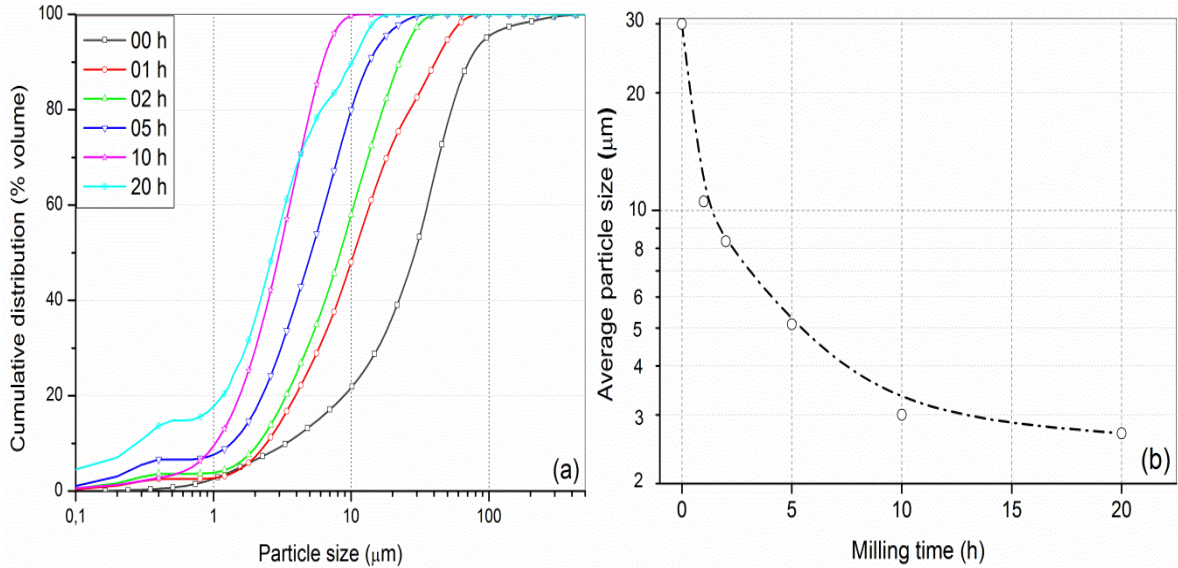
2.III. تحضير و دراسة آلية التحولات الطورية و بعض الخصائص الفيزيائية للكونديريت**1.2.III. مقدمة**

بعد تحضير المسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت أي خليط كاوان - أكسيد المغنيزيوم (59%DD1+29%KT+12%MgO) قمنا بمعالجته حرارياً بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي لسرع معالجة مختلفة في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة وصولاً إلى درجة الحرارة 1400 °C، وهذا من أجل معرفة التحولات الطورية التي تحدث للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت أثناء المعالجة الحرارية من جهة و من جهة أخرى بهدف تحديد كل من طاقة التنشيط و المعاملات الحركية الدالة على آلية النمو و التئوي لمركب الكورديريت، من أجل التأكد من التحولات الطورية التي تمت معرفتها بواسطة التحليل الكتلي و التفاضلي قمنا بتحليل عينة مصنوعة من المسحوق السابق بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي في نفس المجال الحراري، و قد تمت معرفة التحولات الطورية و الأطوار الناتجة أثناء المعالجة الحرارية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية حيث قمنا بمعالجة حرارية للمسحوق المكافئ لتحضير مركب الكورديريت عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين قبل تحليله كفيلاً بواسطة إنعراج الأشعة السينية، إن التحولات الطورية التي تحدث للخليط كاوان - أكسيد المغنيزيوم أي الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت مرتبطة بعدة عوامل أهمها المساحة الفعالة للمسحوق و حجم حبيباته الذي يشترط أن يكون صغير جداً كما تثبته الدراسة النظرية، لذا أثناء عملية تحضير المسحوق كنا نسعى دائماً للحصول على مسحوق متجانس ذو حبيبات أبعادها صغيرة جداً و لتحقيق هذا الشرط قمنا بسحق الخليط كاوان - أكسيد المغنيزيوم بواسطة ساحق آلي كوكبي و هذا لأزمنة مختلفة تصل إلى 20 ساعة بهدف معرفة زمن السحق المناسب والذي يعطي مسحوق ذو حجم حبيبي أقل، و لمعرفة زمن السحق الأمثل و المناسب و قيمة البعد الحبيبي الموافقة له كنا نستعمل جهاز قياس البعد الحبيبي، و من أجل معرفة تأثير درجة حرارة التليد على الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات المفتوحة قمنا بصناعة عينات من الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت، ثم قمنا بتليدها عند درجات حرارة مختلفة و بعدها قمنا بقياس كتلتها الحجمية النظرية و نسبة فراغاتها المفتوحة بطريقة أرخميدس، أما البنية المجهرية للعينات الملبدة فقد تم مشاهدتها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح. دعمت النتائج السابقة أيضاً بقياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة.

2.2.III. الدراسة التحليلية لمعدل البعد الحبيبي للكونديريت

يمثل الشكل (a.22-III) و (b.22-III) كل من توزيع البعد الحبيبي الحجمي و متوسط البعد الحبيبي لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت بدلالة أزمنة سحق مختلفة على الترتيب، و من خلال هذا الشكل

نلاحظ بأن البعد الحبيبي الحجمي لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت قبل عملية السحق (الزمن 00 ساعة) هو كبير جدا يصل معدله الى حوالي $30 \mu\text{m}$ و هي نتيجة متوقعة بسبب إستعمال مسحوق أحجار كاولان جبل دباغ وكاولان تمازارت مباشرة بعد السحق اليدوي فقط، و مع زيادة زمن السحق نسجل نقصان ملحوظ في معدل البعد الحبيبي ليصل إلى أقل قيمة له عند زمن سحق قدره 10 ساعات فما فوق، إن ما يمكننا إستنتاجه من هذا الشكل هو أن الزمن 10 ساعات هو الزمن الكافي للحصول على مسحوق ذو بعد حبيبي أقل بواسطة جهاز السحق الآلي الكوكبي، فبعد زمن السحق أكبر من 10 ساعات لا نسجل نقصان ملحوظ في معدل البعد الحبيبي عن $3 \mu\text{m}$ 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 مستحيلا.

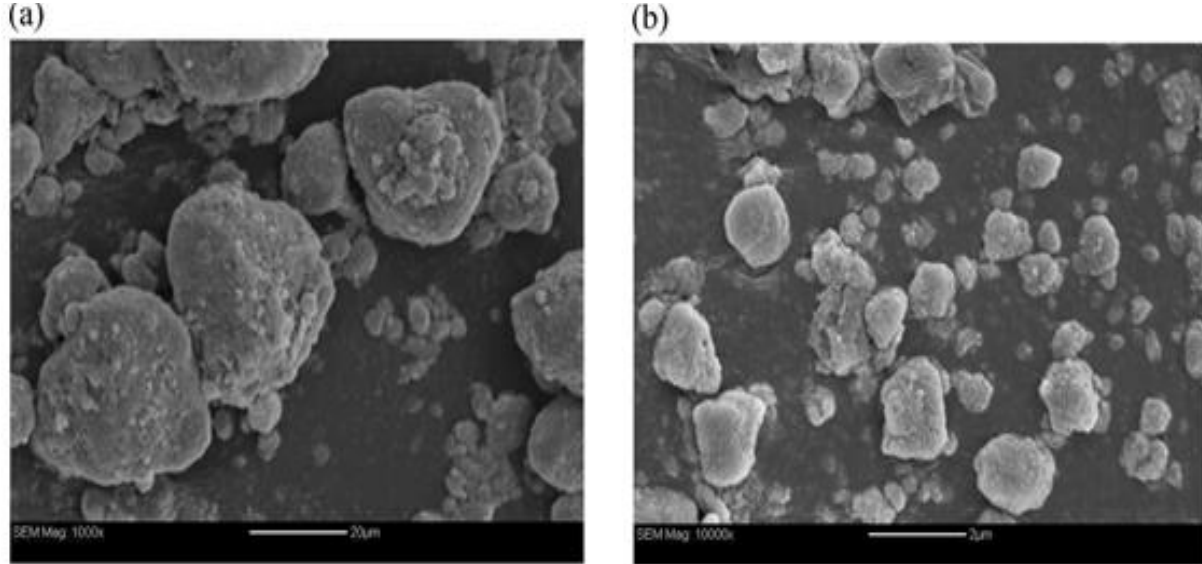


الشكل (22-III): تأثير زمن السحق على التوزع الحبيبي الحجمي (a) و متوسط البعد الحبيبي (b) [4].

III.3.2. الدراسة المجهرية لمسحوق الكاولان ومسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت

يبين الشكل (23-III) البنية المجهرية لكل من مسحوق الكاولان قبل سحقه ميكانيكيا بواسطة السحاق الآلي (a) و مسحوق كاولان - أكسيد المغنيزيوم الذي تم سحقه بواسطة السحاق الآلي لمدة 10 ساعة (b) المشاهدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، ما يمكن ملاحظته هو أن مسحوق الكاولان قبل السحق يملك بنية مورفولوجية غير منتظمة الشكل والتوزيع ذات بعد حبيبي كبير جدا و هذا ما تم تبيينه سابقا بواسطة جهاز قياس البعد الحبيبي، أما مسحوق كاولان - أكسيد المغنيزيوم و هو المسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت فقد أدت معالجته ميكانيكيا بواسطة السحاق الآلي الكوكبي لمدة 10 ساعات إلى إعطائه شكل مورفولوجي أكثر إنتظاما و

تجانسا يحتوي على حبيبات ذات حجم حبيبي صغير جدا و متقارب من رتبة النانو متر و هذا ما يعزز تشكل مركب الكورديريت بطاقة تنشيط أقل كما يحسن كذلك في عملية تلييد العينات و تجنب حدوث تشققات لها [22].



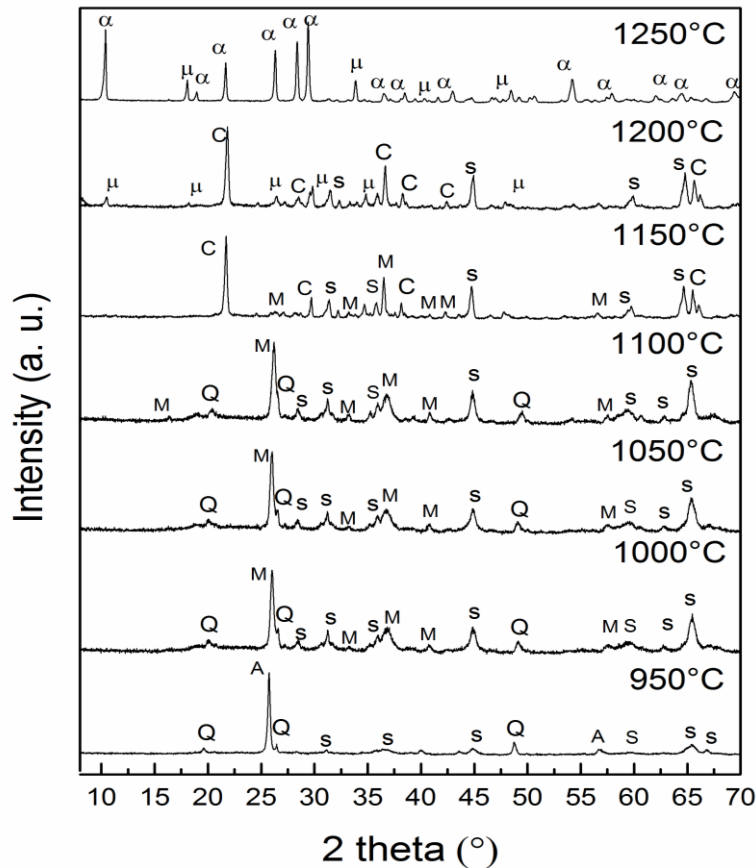
الشكل (III-23): البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لكل من مسحوق الكاولان قبل سحقه (a) ومسحوق كاولان - أكسيد المغنيزيوم الذي تم سحقه بواسطة الساحق الآلي التصادمي لمدة 10 ساعات (b) [4].

III.4.2. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية للخليط كاولان- أكسيد المغنيزيوم

أخذنا (59%DD1+29%KT+12%MgO) و هي الكميات الوزنية المكافئة لتحضير مسحوق كاولان-أكسيد المغنيزيوم (المسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت) ثم قمنا بخلطهم بإستعمال جهاز السحق الآلي الكوكبي و ذلك لمجانستهم و سحقهم، ثم قمنا بمعالجة الخليط المتحصل عليه حراريا في فرن كهربائي لمدة ساعتين بسرعة معالجة تقدر ب 10 °C/min وهذا عند درجات حرارة مختلفة 950، 1000، 1050، 1100، 1150، 1200 °C، 1250 °C ثم قمنا بتحليله بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية و الشكل (III-24) يبين طيف إنعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة عند درجات الحرارة السابقة بحيث نلاحظ ما يلي:

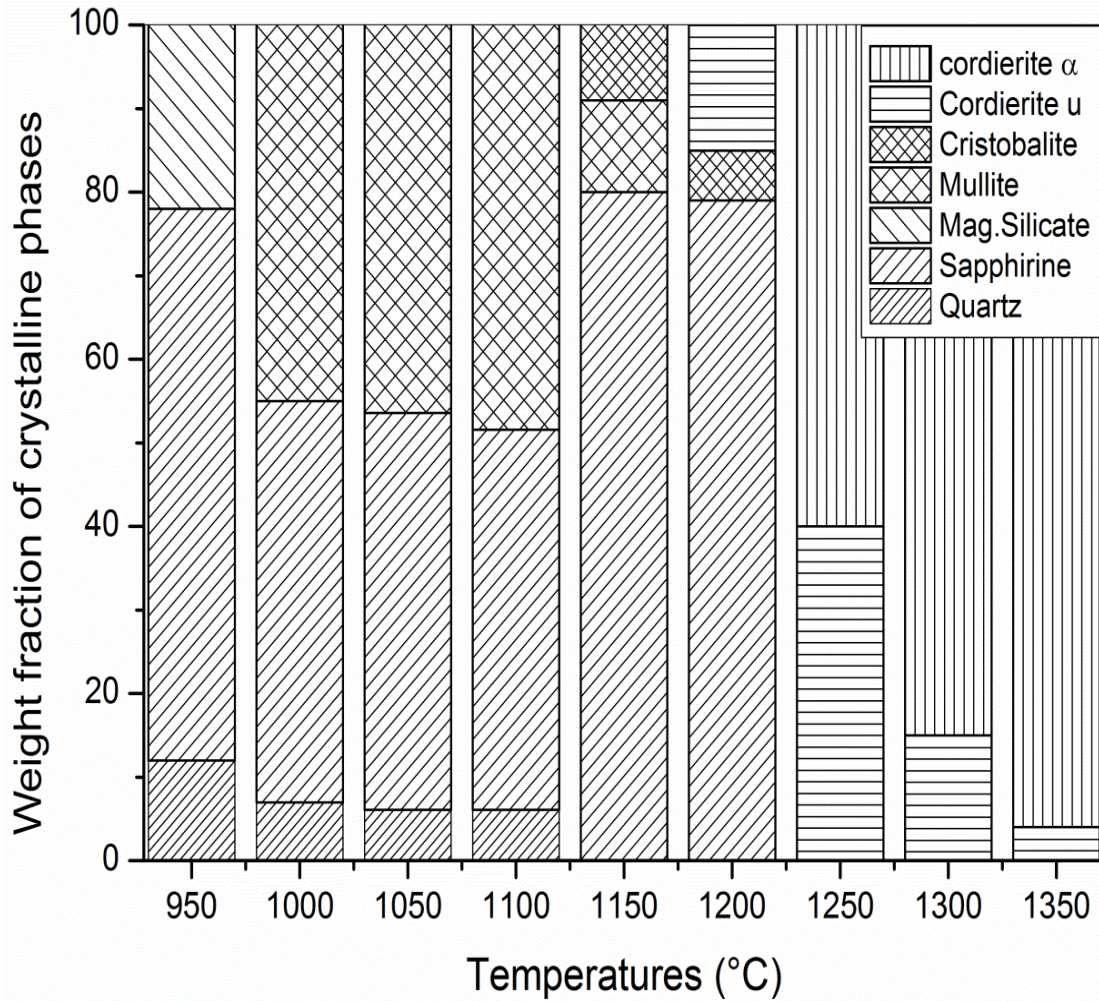
- عند درجة الحرارة 950 °C نلاحظ وجود قمم إنعراج تعود إلى كل من الأطوار التالية : الكوارتز (SiO₂) و السفارين (Mg_{19.12}Al_{45.24}Si_{11.64}O₈₀) و الميليت (Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.74}) و سيليكات المغنيزيوم (Mg₂SiO₄).
- أما في المجال الحراري من 950 إلى 1100 °C بالإضافة إلى قمم الإنعراج التي ظهرت عند درجة الحرارة 900 °C نلاحظ قمم إنعراج أخرى تدل على ظهور طور الميليت (Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.74}) و إختفاء قمم الإنعراج التابعة لطور سيليكات المغنيزيوم.

- أما بالنسبة لدرجة الحرارة 1150°C فإننا نلاحظ بقاء بعض قمم الإنعراج الخاصة بطوري السفارين و الميليت و ظهور قمم إنعراج خاصة بطور الكريستوباليت (SiO_2)، و كما نلاحظ كذلك الإختفاء التام لقمم الإنعراج التي تعود لطور الكوارتز الذي تحول إلى الطور البلوري الكريستوباليت.
- أما عند درجة الحرارة 1200°C نلاحظ ظهور قمم إنعراج تعود لطور الكورديريت μ ($\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{20}\text{O}_{72}$) و كما نلاحظ أيضا بقاء بعض قمم الإنعراج الخاصة بطور السفارين و طور الكريستوباليت و إختفاء قمم الإنعراج الخاصة بطور الميليت.
- و في درجة الحرارة 1250°C نلاحظ ظهور قمم إنعراج خاصة بطور الكورديريت α ($\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{36}$) و بقاء بعض قمم الإنعراج الخاصة بطور الكورديريت μ و كما نلاحظ كذلك إختفاء قمم الإنعراج التابعة لطوري السفارين و الكريستوباليت، و منه يمكننا إستنتاج أن درجة الحرارة 1250°C كافية للحصول على الكورديريت. هذه النتيجة تتوافق مع الأبحاث السابقة و التي تشير الى إمكانية تشكل الكورديريت عند درجة حرارة 1250°C [23] ، أو مابين درجتي حرارة 1100°C و 1250°C [24].



الشكل(III-24): طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت المعالج لمدة ساعتين عند مختلف درجات الحرارة حيث Q: كوارتز، S: سفارين، A سيليكات المغنيزيوم، M: ميليت، C: كريستوباليت، μ : كورديريت μ ، α : كورديريت α [4].

و يبين الشكل (III-25) نتائج التحليل الشبه الكمي للنسب المئوية الوزنية للأطوار المتشكلة في مسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت أثناء معالجته حراريا لمدة ساعتين عند درجات حرارة مختلفة و باستخدام برنامج High Score Plus ، و الذي يعمل على مقارنة المساحة الكلية لكل خطوط الإنعراج التابعة لأي طور في كل الطيف مقارنة بمثلتها لطور آخر، إن أهم ما يمكننا إستنتاجه من هذا المنحنى هو أن طور الكورديريت μ يبدأ في التشكل عند درجة الحرارة 1200°C و بزيادة درجة الحرارة من 1200°C إلى 1250°C تزداد نسبة تشكله مع بداية تبلور أو تشكل الكورديريت من النوع α . بين درجتي حرارة 1300°C و 1350°C ، تتناقص نسبة تشكل الكورديريت μ من 15% لتصل إلى 4% بينما تزداد نسبة تشكل الكورديريت α من 85% لتصل بعدها إلى أكبر قيمة لها وهي 96% عند درجة حرارة 1350°C و هذا بسبب تحول الكورديريت μ الغير مستقر إلى الكورديريت α الأكثر إستقرارا.



الشكل(III-25): النسب المئوية الوزنية لكل الأطوار البلورية المتواجدة في الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت عند مختلف درجات الحرارة [4].

III.5.2. التحليل الحراري الكتلتي (TG) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط

المكافئ لتحضير الكورديريت

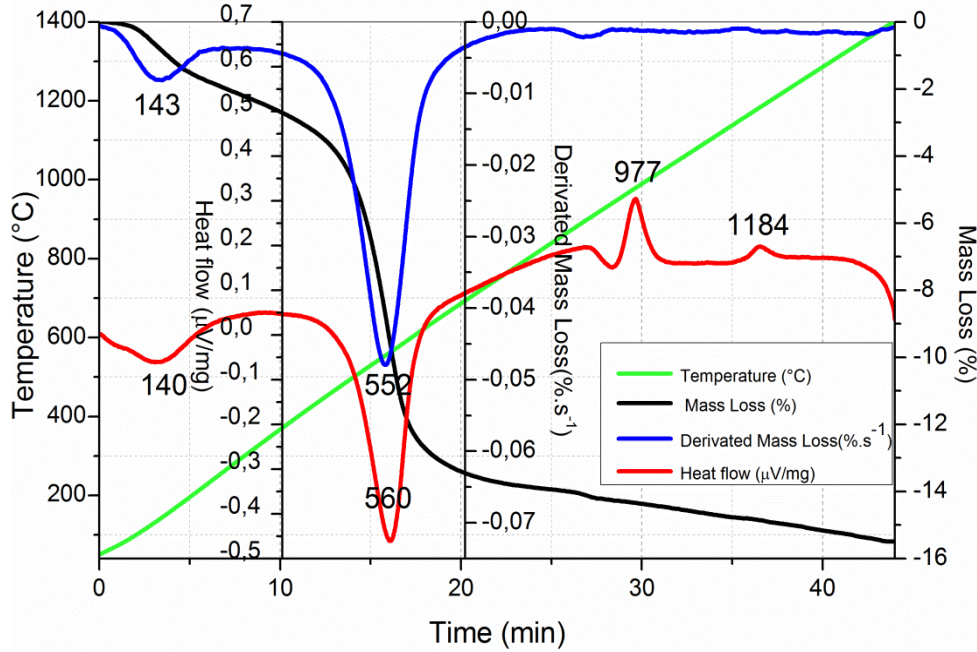
من أجل معرفة و تحديد درجة حرارة التحولات الطورية التي تحدث لمسحوق كاولان - أكسيد المغنزيوم أثناء المعالجة الحرارية أخذنا كمية وزنية من هذا الأخير و قمنا بتحليلها حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلتي و التحليل الحراري التفاضلي و فقا للشروط التجريبية التالية:

- الكتلة المستعملة تقارب 50 mg
- سرعة المعالجة (سرعة التسخين والتبريد) المختلفة مساوية إلى 10، 20، 30، 40 و 50 °C/min
- تدفق غاز الأرجون هو 40 ml/min

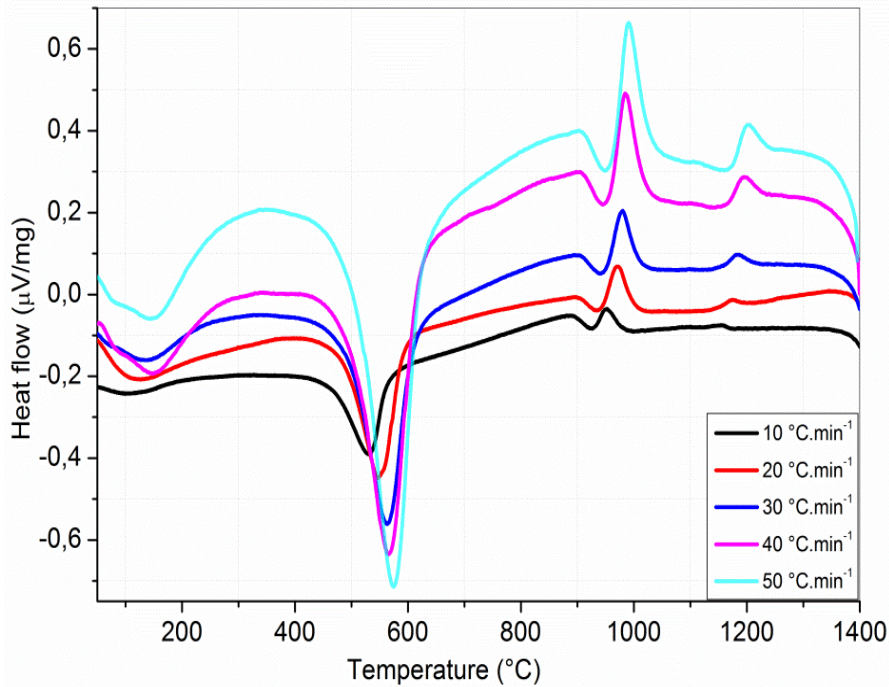
يمثل الشكل (III-26) منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و منحنى التحليل الحراري الكتلتي (TG) و تفاضله (DTG) لمسحوق كاولان - أكسيد المغنزيوم في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية درجة الحرارة 1400 °C بسرعة معالجة تقدر ب 30 °C/min، ما يمكن تلخيصه وملاحظته من هذا الشكل هو وجود تحولين ماصين للحرارة في منحنى (DTA) يصحبان بنقصان في الكتلة في منحنى (TG) وتحولين آخرين ناشرين للحرارة لا يصحبان بتغير في الكتلة، أول التحولات الماصة للحرارة ناتج عن خروج ماء الرطوبة وتحول الكاولان إلى الكاولينيت عند درجة الحرارة 132 °C و هو يصحب بنقصان في الكتلة قدره % 1.5 وزنا ، ثاني التحولات الماصة للحرارة يكون عند درجة الحرارة 560 °C و هو ناتج عن خروج الماء الداخل في التكوين و تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت و الذي يصحب كذلك بنقصان في الكتلة قدره % 12.5 وزنا، أما ثالث التحولات هو تحول ناشر للحرارة يعود إلى تشكل السبينال عند درجة الحرارة 977 °C، و رابع التحولات هو في المجال الحراري من درجة الحرارة 1000 °C إلى 1050 °C وهو عبارة عن تداخل لعدة تحولات ناشرة للحرارة تعود إلى تشكل مجموعة من الأطوار متمثلة في طور الميليت، الكوارتز، الكريستوباليت، السفارين و طور سيليكات المغنزيوم، آخر التحولات هو التحول الناشر للحرارة عند درجة الحرارة 1184 °C وهو ناتج عن تشكل الكورديريت α ، إن تشكل كل من السبينال و الكورديريت و طور الميليت و الكوارتز و الكريستوباليت و السفارين و طور سيليكات المغنزيوم لا يصحب بزيادة أو نقصان في الكتلة لذا فإننا نسجل ثبات في الكتلة في منحنى (TG) بعد تشكل الميتاكاولينيت.

يمثل الشكل (III-27) منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لمسحوق كاولان - أكسيد المغنزيوم (الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت) في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية درجة الحرارة 1400 °C لسرع معالجة مختلفة، إن ما يمكن إستنتاجه من هذا الشكل هو أن درجة حرارة التحولات

الطورية التي سبق ذكرها في الشكل (III-26) تزداد بزيادة سرعة درجة المعالجة الحرارية. كما أن مسافة نبض التحولات تزداد بزيادة سرعة المعالجة (لأن الزمن ينقص) و تكامل المسافة للزمن عبارة عن طاقة.



الشكل (III-26): منحى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و منحى التحليل الحراري الكتلتي (TG) و تفاضله (DTG) لمسحوق كاولان - أكسيد المغنيزيوم بسرعة معالجة 30 °C/min [4].



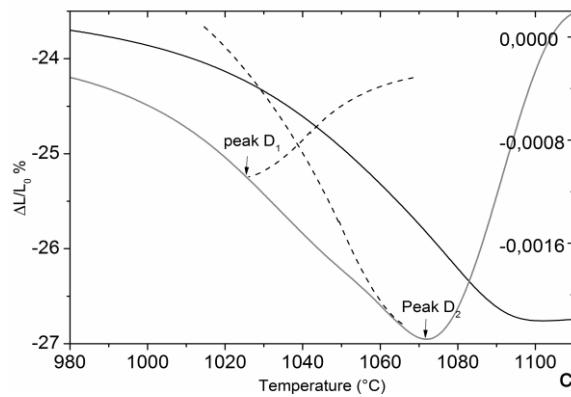
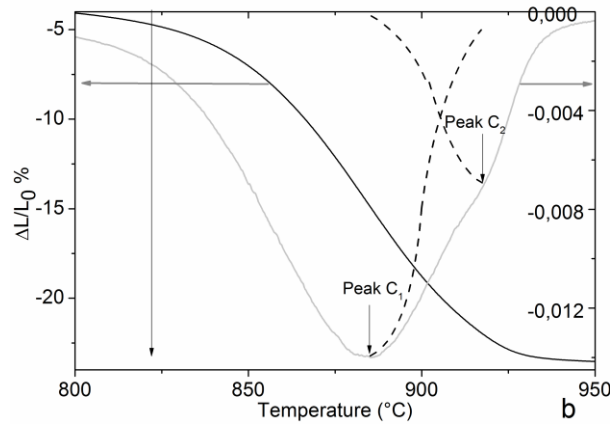
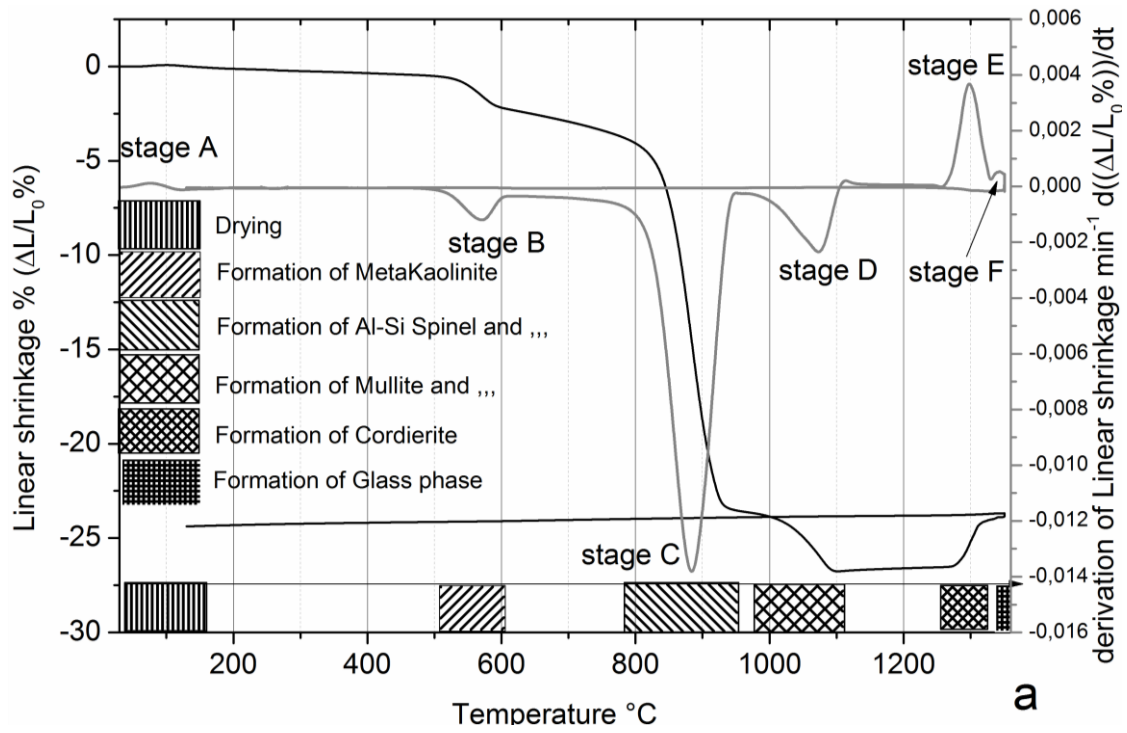
الشكل (III-27): منحى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق كاولان - أكسيد المغنيزيوم لسرع معالجة مختلفة [4].

III.6.2. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي

من أجل التأكد من التحولات الطورية التي تمت معرفتها بواسطة التحليل الحراري الكتلّي و التحليل الحراري التفاضلي، أخذنا كمية كافية من المسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت و قمنا بصناعة عينة أسطوانية الشكل، بعدها قمنا بتحليلها حرارياً بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي بسرعة تسخين $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ لغاية درجة الحرارة $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

و الشكل (III-28) يمثل التمدد الطولي النسبي و تقاضله بدلالة درجة الحرارة للعينة المدروسة، إن ما يمكن إستنتاجه من هذا المنحنى هو أن التحولات الطورية التي يمكنها أن تحدث بدلالة درجة الحرارة يمكن توضيحها في ستة مراحل مبيّنة في الشكل (III-28.a) كما يلي:

- في المرحلة (A) يحدث تمدد طولي نسبي يتراوح بين 0.2 و 0.4 % يبدأ عند درجة الحرارة $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ و ينتهي عند درجة الحرارة $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، هذا التمدد ناتج عن خروج ماء الرطوبة من الكاولان و تحولها إلى الكاولينيت.
- في المرحلة (B) يحدث تقلص طولي نسبي صغير يقدر بحوالي 2 % يبدأ عند درجة الحرارة $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ و ينتهي عند درجة الحرارة $605\text{ }^{\circ}\text{C}$ و تكون سرعة التقلص أكبر ما يمكن عند درجة الحرارة $568\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، هذا التقلص ناتج عن خروج الماء الداخل في تكوين الكاولينيت و تحوله إلى ميتاكالينيت.
- المرحلة (C) تبدأ عند درجة الحرارة $718\text{ }^{\circ}\text{C}$ و تنتهي عند درجة الحرارة $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ كما يوضحها الشكل (III-28.b) و تتميز بتقلص طولي نسبي كبير يقدر بحوالي 21.5 % ناتج عن حدوث تحولين طورين، التحول الأول (C_1) و هو ناتج عن تشكل السبينال عند درجة الحرارة $884\text{ }^{\circ}\text{C}$ و أما التحول الثاني (C_2) فهو ناتج عن تشكل سيليكات المغنيزيوم و الكوارتز عند درجة الحرارة $918\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- المرحلة (D) تبدأ عند درجة الحرارة $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ و تنتهي عند درجة الحرارة $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ كما هي مبيّنة في الشكل (III-28.c) و تتميز بتقلص طولي نسبي صغير يقدر بحوالي 3 % يعود إلى حدوث تحولين طورين، التحول الأول (D_1) و هو ناتج عن تشكل طور ميليت و الكريستوباليت في المجال الحراري من $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ و أما التحول الثاني (D_2) فهو ناتج عن تشكل طور السفارين عند درجة الحرارة $1072\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- في المرحلة (E) تمدد طولي نسبي صغير جداً يبدأ عند درجة الحرارة $1235\text{ }^{\circ}\text{C}$ و ينتهي عند درجة الحرارة $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، هذا التمدد ناتج عن تشكل طور الكورديريت.
- أما في المرحلة (F) و الأخيرة يحدث تمدد طولي نسبي صغير يبدأ عند درجة الحرارة $1340\text{ }^{\circ}\text{C}$ و ينتهي عند درجة الحرارة $1358\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، هذا التمدد ناتج عن وجود طور زجاجي أو طور لابلوري.



الشكل (III-28): منحنى التمدد الطولي النسبي و تقاضله بدلالة درجة الحرارة لسرعة تسخين 5 °C/min للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت (a) و منحنى التمدد الطولي النسبي للمرحلة (C) (b) و منحنى التمدد الطولي النسبي للمرحلة (D) (c) [4].

III.7.2. دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للكورديريت

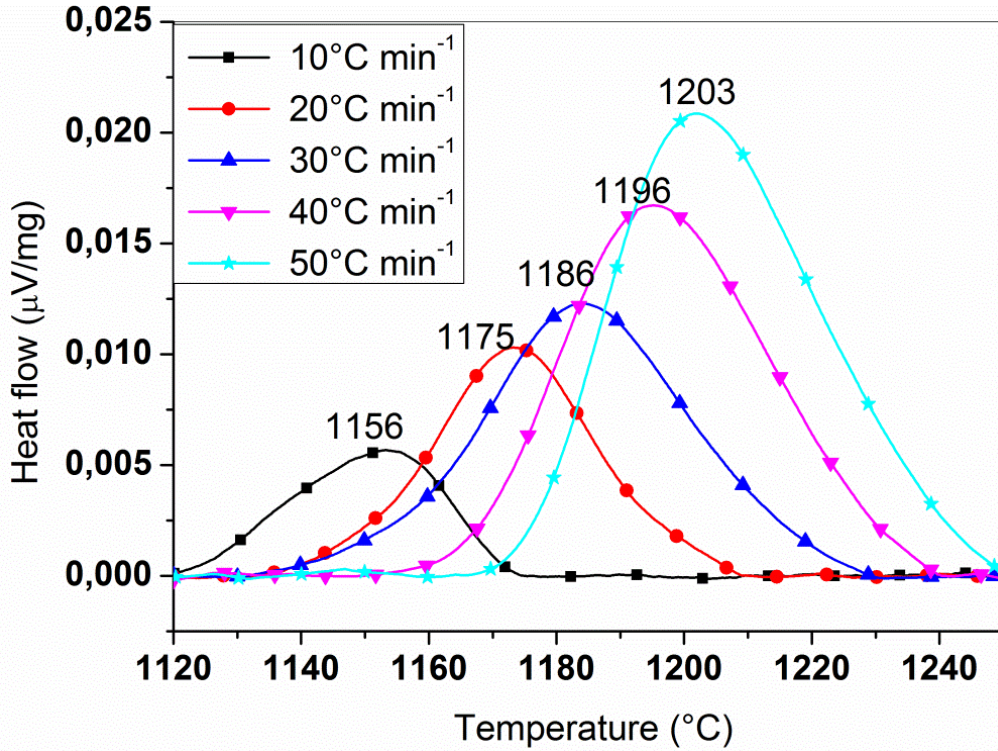
III.7.2.1. دراسة حركية التحولات الطورية و آليات التبلور للكورديريت في حالة تغير درجة الحرارة

إنطلاقاً من الشكل (III-29) و الذي يمثل منحى التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت لسرع معالجة مختلفة في المجال الحراري من 1120 إلى 1250 °C، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى T_p (أو T_m) الموافقة لتشكل الكورديريت و الموافقة لسرع المعالجة التالية: 10 و 20 و 30 و 40 و 50 °C/min حيث تبين أن درجة حرارة تشكل الكورديريت تزداد بزيادة سرعة المعالجة من 1156 إلى 1203 و بزيادة مختلف سرع المعالجة من 10 إلى 50 °C/min.

و لحساب طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت مثلنا البيان الموضح في الشكل (III-30) و الذي يمثل تغيرات الدوال $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ ، $\ln(\beta)$ و $\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ حيث β هي ϕ و هي سرعة المعالجة، بعد حساب ميل هذه الدوال و مطابقته مع معادلات كل من **Kissinger** و **Boswell** و **Ozawa** المبينة في الدوال (3) و (4) و (5) على الترتيب و التي تم الإشارة إليها في المحور الأول من الفصل الثالث، نستنتج قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لتشكل الكورديريت المبينة في الجدول (III-10). حيث وجدنا أن قيم طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت باستخدام كل من **Kissinger** و **Boswell** و **Ozawa** تقدر بحوالي 577 و 589 و 573 kJ/mol على الترتيب، هذه القيم قابلة للمقارنة مع تلك القيم المتحصل عليها من طرف **Donald** [25] حيث وجد أن قيم طاقة تنشيط الكورديريت المحضر إنطلاقاً من الطور الزجاجي تقع في المجال من 532 إلى 574 kJ/mol. تقدر قيمة متوسط طاقة التنشيط بحوالي 580 kJ/mol، وهي واقعة في نطاق نتائج قيم طاقة التنشيط المتحصل عليها من طرف الباحثين السابقة [25-36] فهي تقع في المجال من 170 إلى 850 kJ/mol.

بعد حساب متوسط طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت و الذي وجدنا قيمتها مساوية إلى 581 kJ/mol قمنا بحساب قيم معامل النمو المورفولوجي n الموضحة في الجدول (III-11) إنطلاقاً من المعادلة (28) المبينة في الدراسة النظرية (الفصل الأول المحور الثالث)، و بعد تحديد قيمة المعامل n قمنا برسم الشكل (III-31) الذي يمثل بيان تغيرات $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_p}$ من أجل سرع تسخين مختلفة و قد وجد بأنه عبارة عن خط مستقيم بعد حساب ميله و مطابقته مع علاقة **Matusita** المبينة في المعادلة (7) و التي تم الإشارة إليها في المحور الأول من الفصل الثالث، تم إستنتاج المعامل m الذي يحدد آلية نمو الحبيبات.

من الجدول (11-III) و الشكل (31-III) وجدنا أن متوسط قيم m و n يؤولان الى القيمة 2 و عليه نستنتج أن آلية النمو الحبيبي المسيطرة على نمو البلورة أثناء تشكل الكورديريت هي بالتفاعل بين السطوح (سطوح بينية) في بعدين مع بقاء نويات التفاعل ثابتة [37,38].



الشكل (III-29): منحني التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت لسرع معالجة مختلفة في المجال الحراري من 1120 إلى 1250 °C [4].

الجدول (III-10): قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لتشكيل الكورديريت [4].

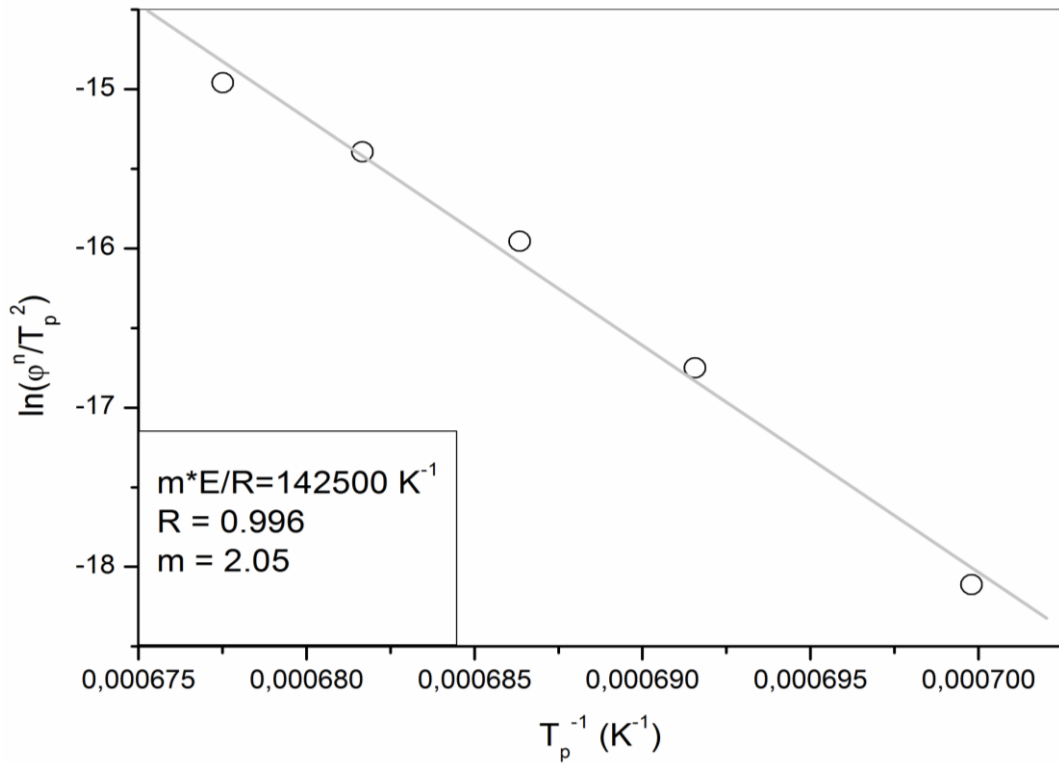
الطريقة	Kissinger	Boswell	Ozawa
قيمة طاقة التنشيط (kJ/mol)	577	589	573
R^2	0.9977	0.9978	0.9979

الجدول (III-11): قيم معامل أفرامي لمختلف سرع التسخين [4].

سرع التسخين (°C/min)	10	20	30	40	50
ΔT (°C)	32	34	37	38	39
T_f (°C)	1156	1173	1184	1194	1203
معامل أفرامي	2,30	2,21	2,06	2,04	2,01



الشكل (III-30): تغيرات الدوال Y الموافقة لتشكل الكورديريت باستخدام التحليل الحراري التفاضلي لمختلف سرع المعالجة [4].



الشكل (III-31): تمثيل الدالة $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right)$ بدلالة $1/T$ بواسطة التحليل الحراري التفاضلي [4].

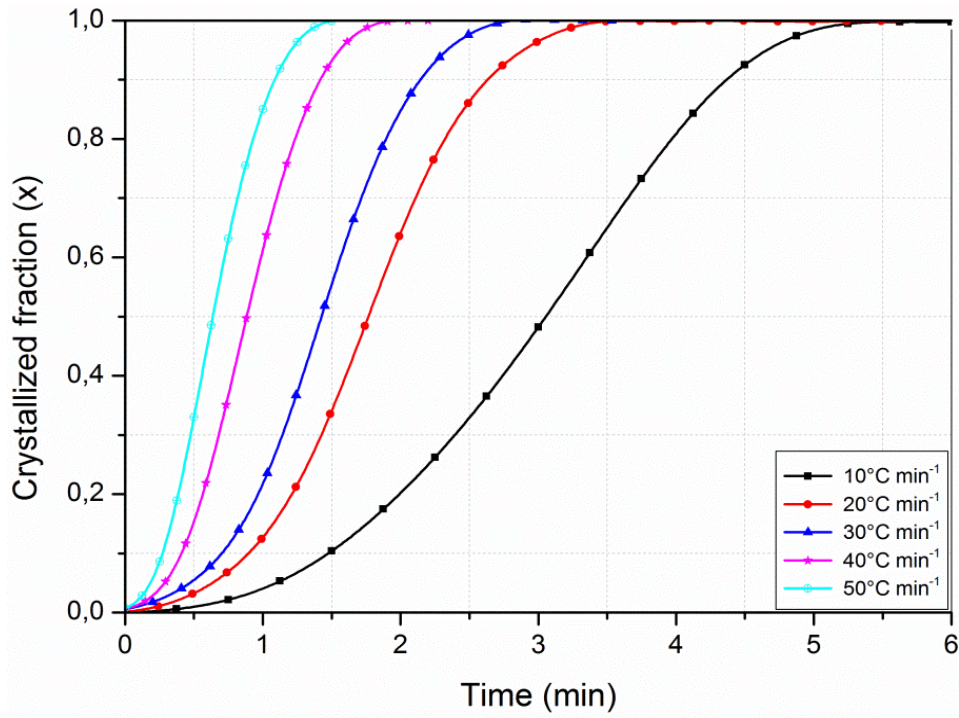
III.2.7.2. دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للكونديريت في حالة ثبوت درجة الحرارة

يبين الشكل (III-32) تغير نسبة تشكل الكورديريت x بدلالة الزمن لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت و بمختلف سرع التسخين، حيث حسبت نسبة كسر التفكك الكورديريت المتشكل x من منحنيات التحليل الحراري التفاضلي. و يمثل الشكل (III-33) منحنى سرعة نمو الكورديريت (dx/dt) بدلالة الزمن لسرع التسخين 10، 20، 30، 40 و $50\text{ }^\circ\text{C/min}$ ، إن ما يمكن ملاحظته من المنحنى هو أن زمن تشكل الكورديريت يتناقص من 6 min للسرعة $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ إلى 1min:30s للسرعة $50\text{ }^\circ\text{C/min}$ كما أن سرعة تشكل الكورديريت تتناقص من حوالي 1 s^{-1} الى حوالي 0.27 s^{-1} للسرعة $50\text{ }^\circ\text{C/min}$.

إستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة (عدم ثبوت درجة الحرارة) و المقترحة من طرف **legero** و جماعته [16] ، قمنا بإختيار مجموعة من قيم كميات الكورديريت المتشكلة في كل تجربة ولسرع معالجة مختلفة و لأجل قيم محددة لنسبة كسر التفكك x في كل تجربة مثلنا الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_m$. يمثل الشكلان (III-34) و (III-35) منحنيات تغيرات الدالة $\ln(dx/dt)$ و تغيرات مقلوب درجة حرارة التشكل بدلالة نسبة تشكل الكورديريت على الترتيب و لمختلف سرع المعالجة الحرارية باستعمال التحليل الحراري التفاضلي. كما قمنا بتمثيل الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_p$ لقيم محددة لنسبة الكورديريت المتشكلة لمختلف سرع التسخين، كما هو موضح في بيان الشكل (III-36)، و لقد تم أخذ قيم نسبة كسر التفكك لتشكيل الكورديريت في المجال 0.4 الى 0.7 ومنه إستنتجنا قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 وهي مدونة في الجدول (III-12) أدناه، حيث متوسط قيم طاقة التنشيط الموافقة لتشكيل الكورديريت هي: 372 kJ/mol .

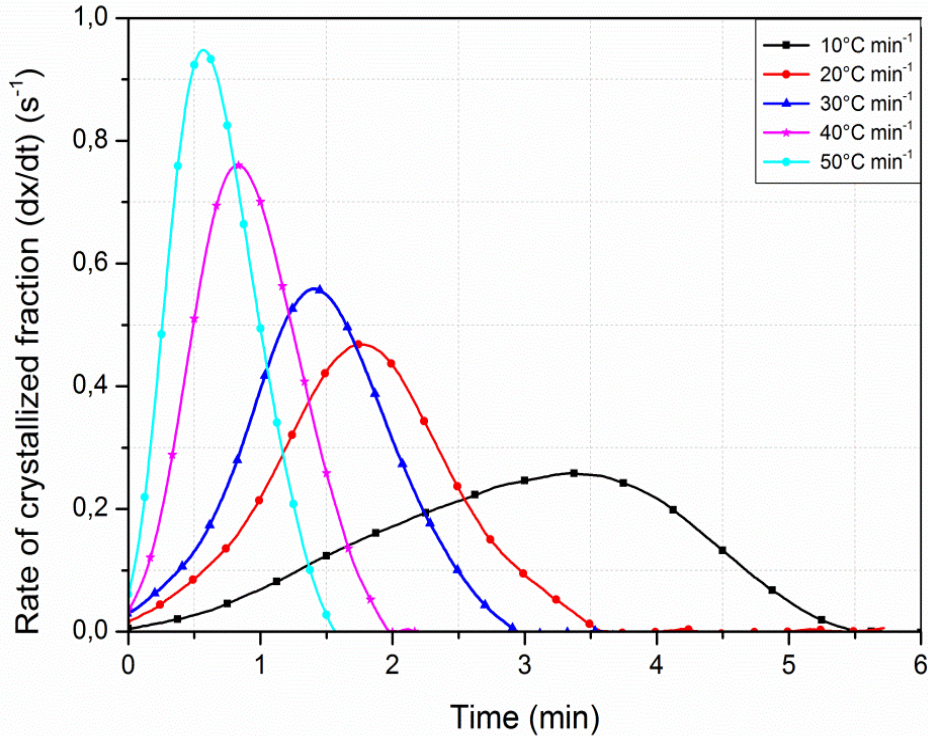
الجدول (III-12): قيم طاقة تشكل الكورديريت لمختلف قيم نسب التفكك

0.7	0.6	0.5	0.4	x
350	373	381	384	E_a (kJ/mol)
0.995	0.998	0.997	0.998	R^2



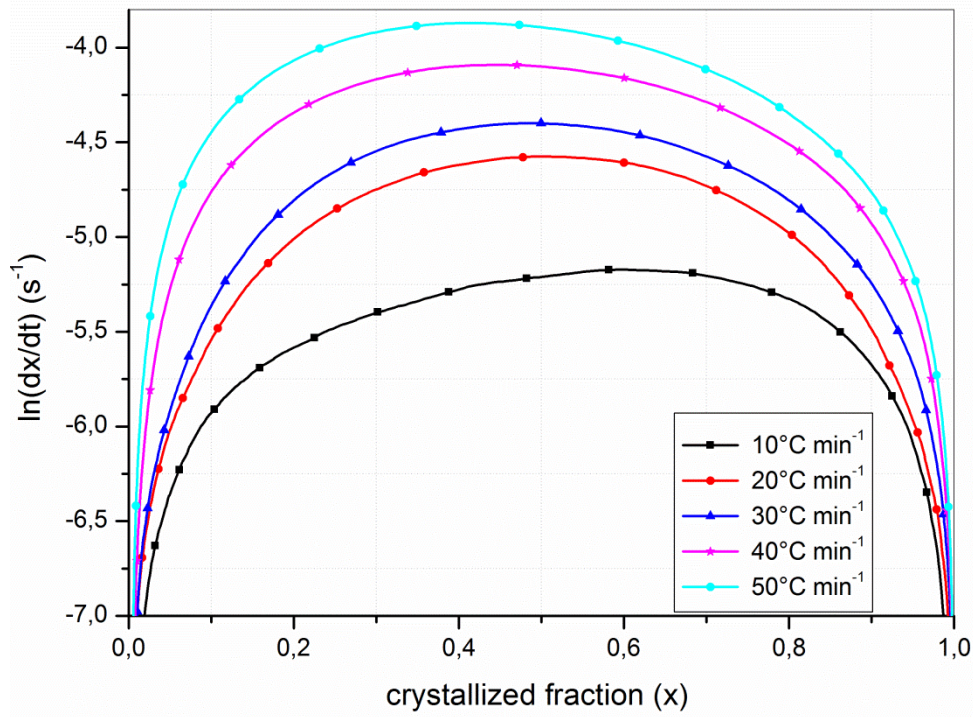
الشكل (III-32): تغير نسبة كسر التفكك لتشكل الكورديريت بدلالة الزمن لمختلف سرع المعالجة بإستعمال

التحليل الحراري التفاضلي

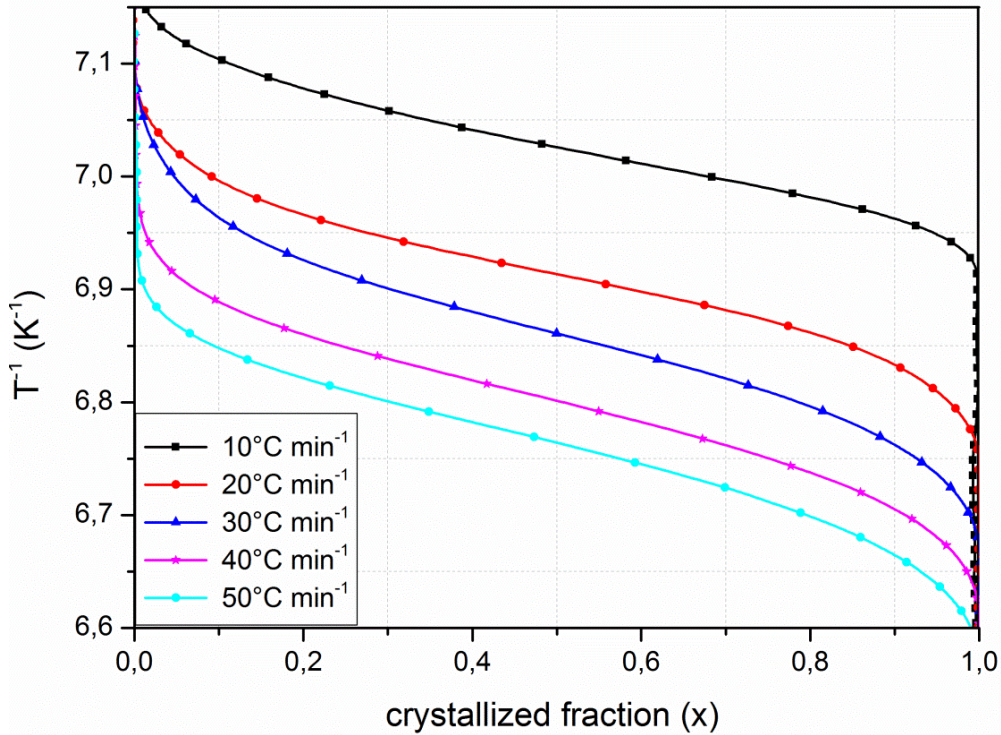


الشكل (III-33): سرعة كسر التفكك لتحول الكورديريت بدلالة الزمن و لمختلف سرع المعالجة بإستعمال

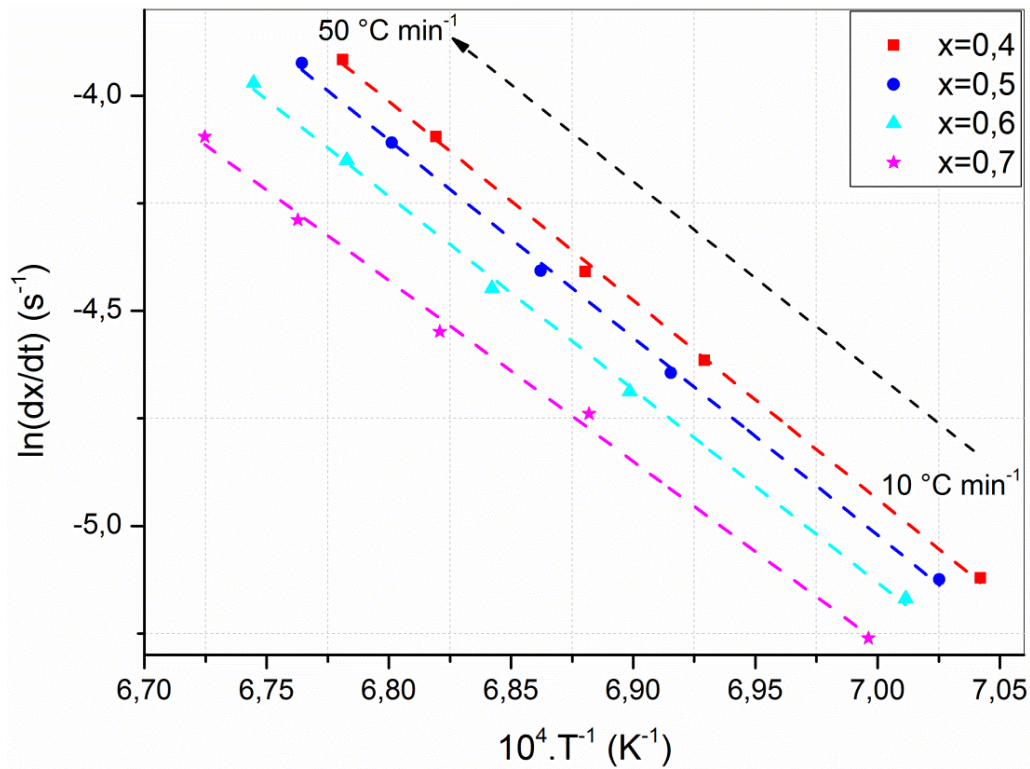
التحليل الحراري التفاضلي.



الشكل (III-34): تغيرات $\ln(dx/dt)$ بدلالة نسبة كسر تفكك الكورديريت x لسرع تسخين مختلفة.



الشكل (III-35): تغيرات مقلوب درجة حرارة التشكل بدلالة نسبة كسر تفكك الكورديريت المتشكلة.

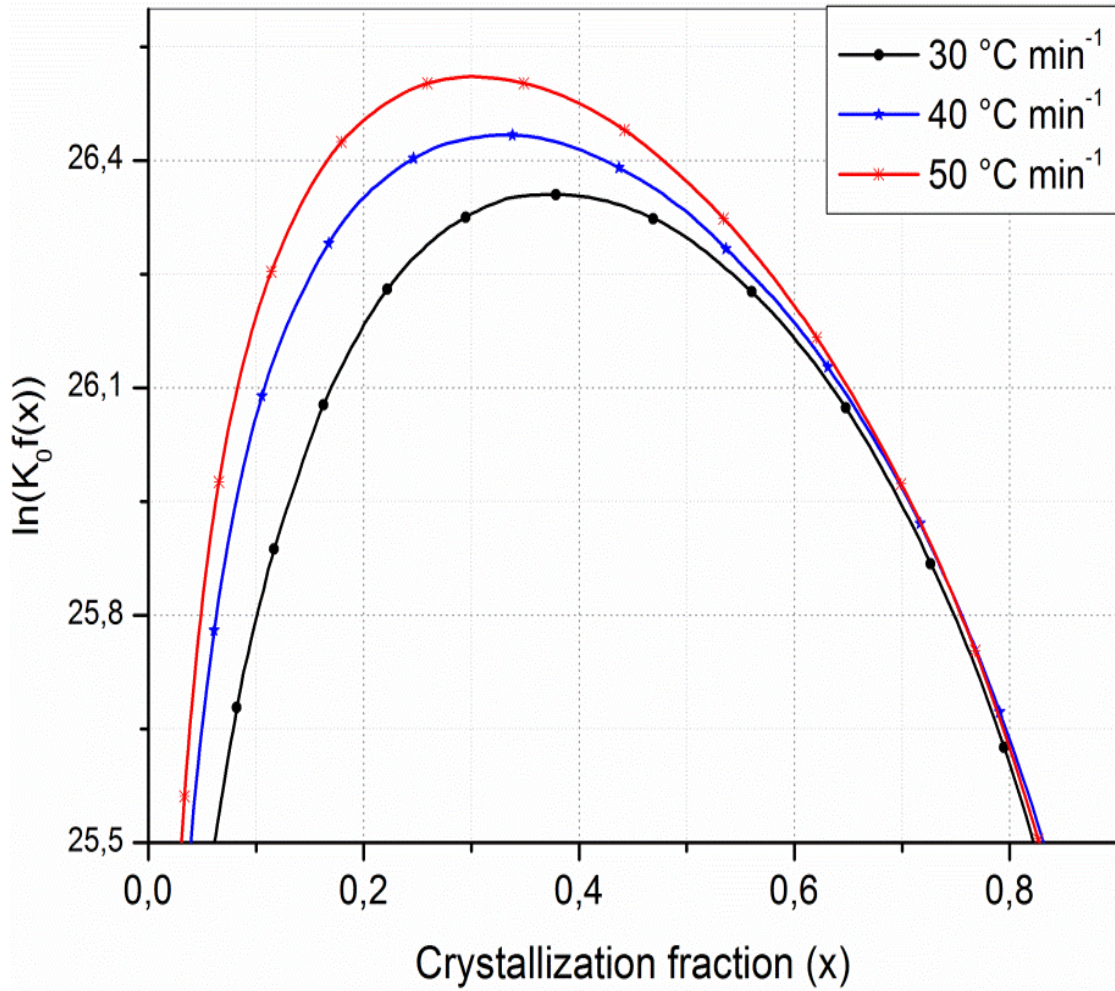


الشكل (III-36): تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لنسب كسر التفكك لتشكل الكورديريت لسرع تسخين مختلفة.

وبمعرفة قيم طاقة التنشيط فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لسرع المعالجة المختلفة و هذا عند قيم مختلفة لكمية الكورديريت المتشكلة، و الشكل (III-37) يبين منحنى الدالة $\ln[k_0 f(x)]$ بدلالة نسبة كسر التفكك لتشكل الكورديريت، و لمعرفة قيم معامل أفرمي n قمنا بأخذ أزواج من كمية نسب التفكك x_1 و x_2 والتي تحقق الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ ، و منه إستنتجنا قيمة معامل أفرمي لمختلف سرع التسخين كما هو موضح في الجدول (III-13)، و متوسط قيمة هذا العامل يقدر بحوالي 1.95 و هي قيمة تؤول إلى 2 وهي نفس النتيجة المتحصل عليها في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة، و التي تبين أن آلية تشكل الكورديريت يتم عن طريق التفاعل ما بين السطوح (سطوح بينية) في بعدين مع بقاء نويات التفاعل ثابتة.

الجدول (III-13): قيم معامل أفرمي لمختلف سرع التسخين بإستعمال التحليل تفاضلي DTA

50	40	30	20	10	سرعة المعالجة (°C/min)
1.81	1.90	1.95	1.97	2.10	n



الشكل (III-37): منحنى $\ln[k_0f(x)]$ بدلالة نسبة كمية الكورديريت المتشكلة x

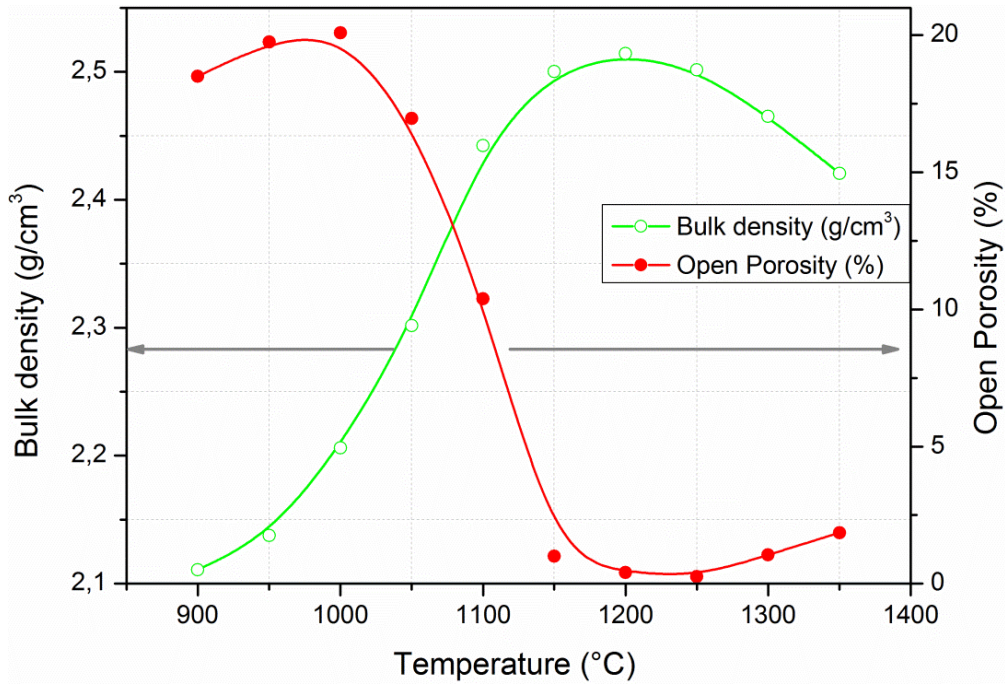
III.8.2. دراسة بعض الخصائص للعينات الملبدة

III.1.8.2. تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات المفتوحة

من أجل دراسة تأثير درجة حرارة التلييد على كل من الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات المفتوحة قمنا بصناعة عينات من الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت (خليط كاولان - أكسيد المغنيزيوم) بواسطة قالب من الفولاذ المعالج بحيث كبست العينات داخل هذا القالب تحت ضغط قدره (75 MPa) بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي أحادي الإتجاه، و بعد إنتهائنا من صناعة العينات قمنا بتلييدها في فرن كهربائي عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين بعدها قمنا بقياس الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة و هذا إستنادا لمبدأ

أرخميدس، و الشكل (III-38) يمثل التغير في الكتلة الحجمية الظاهرية و التغير في نسبة الفراغات المثوية المفتوحة بدلالة درجة حرارة التليد لمدة ساعتين لعينات الكورديريت. بحيث نلاحظ مايلي:

- في المجال الحراري من 900 إلى 1000 °C نلاحظ زيادة طفيفة في الفراغات المفتوحة تقدر بحوالي 1.6% و زيادة في الكتلة الحجمية تقدر بحوالي 5% و يرجع هذا إلى نقصان في الفراغات المغلقة و تحول جزء منها إلى فراغات مفتوحة (لهذا السبب زادت نسبة الفراغات المفتوحة).
 - أما في المجال الحراري من 1000 إلى 1200 °C فإن الكتلة الحجمية الظاهرية تستمر في الزيادة لتصل إلى أكبر قيمة لها عند درجة الحرارة 1200 °C و هي 2.51 g/cm³ و سبب هذه الزيادة يعود إلى حدوث عملية التليد التي يرافقها نقصان في الحجم الكلي بما فيها حجم الفراغات المغلقة، أما نسبة الفراغات المفتوحة فهي تتناقص من أكبر قيمة لها و هي 20.1 % لتصل إلى حوالي 0.33 % و يعود هذا النقصان لحدوث عملية التليد كما ذكرنا سابقا.
 - أما بالنسبة للمجال الحراري من 1200 إلى 1350 °C فإننا نسجل نقصان في الكتلة الحجمية الظاهرية بسبب تشكل بعض الأطوار ذات كتلة حجمية أقل مثل الكورديريت و هذا نتيجة التحولات الطورية لبعض الأطوار و التي تصحب بنقصان في الكتلة الحجمية (الأطوار المتشكلة أقل كثافة من الأطوار المنحلة مثل تحول الميليت ذو الكتلة الحجمية 3.16 g/cm³ ليعطي الكورديريت ذو الكتلة الحجمية 2.46 g/cm³ و تحول أكسيد السيليسيوم اللا بلوري ذو الكتلة الحجمية 2.6 g/cm³ إلى كريستوباليت ذو الكتلة الحجمية 2.21 g/cm³، كما نسجل أيضا زيادة في نسبة الفراغات المفتوحة على مرحلتين:
- المرحلة الأولى في المجال الحراري من 1200 إلى 1300 °C نلاحظ زيادة في نسبة الفراغات المفتوحة لتصل إلى القيمة 2 % عند درجة الحرارة 1300 °C و سبب هذه الزيادة يعود إلى تشكل طور الكورديريت بحيث أثناء عملية الإنتشار تحدث زيادة في الفراغات المفتوحة.
- أما في المرحلة الثانية و هي الواقعة في المجال الحراري من 1300 إلى 1350 °C فإن نسبة الفراغات المفتوحة تستمر في الزيادة لتصل إلى حوالي 2.5 % عند درجة الحرارة 1350 °C و هذه الزيادة هي نتيجة حدوث تضخم للعينات بسبب تشكل فقاعات غازية الناتجة عن تشكل طور زجاجي [39].

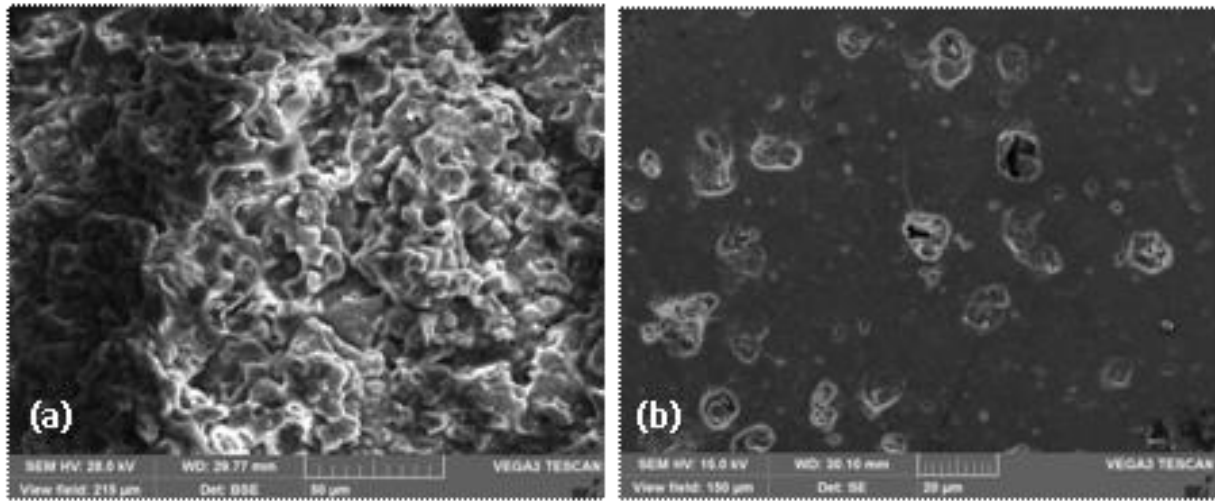


الشكل (III-38): التغير في الكتلة الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات المفتوحة بدلالة درجة الحرارة للتليد [4].

III.2.8.2. البنية المجهرية

من أجل معرفة البنية المجهرية إستعملنا جهاز المجهر الإلكتروني الماسح بحيث تمت دراسة العينات المحضرة من مسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت والملبدة عند درجة الحرارة $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ و هي درجة الحرارة الموافقة لتواجد طور الكورديريت فقط لأن كل من التحليل الحراري (التحليل الحراري التفاضلي والكتلي، التحليل الحراري بجهاز التمدد الطولي التفاضلي) و التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية يثبت بأن الطور المتواجد عند درجات الحرارة الأكبر من أو تساوي $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ هو الكورديريت فقط، و في عملية تحضيرنا للعينات المراد دراستها مجهرياً سلكنا طريقتين مختلفتين فمن أجل دراسة البنية المجهرية السطحية قمنا بصقل العينات بواسطة أوراق من كربيد السيليكون، ثم قمنا بمعالجتها حرارياً عند درجة الحرارة $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 15 دقيقة، ثم تمت تغطيتها بطبقة من الذهب و هذا من أجل دراسة البنية المجهرية السطحية، أما من أجل دراسة البنية المجهرية الداخلية للعينات فقط قمنا بكسرها ثم عرضت للتغطية بحزمة ذرية من الذهب بطريقة البلازما، و الشكل (III-39) يمثل البنية المجهرية الداخلية (a) و البنية المجهرية السطحية (b)، بالنسبة للبنية المجهرية الداخلية نلاحظ بأن العينة تحتوي على بنية مجهرية متجانسة ذات حبيبات صغيرة و متشابهة إلى حد كبير جداً و هذا دليل على وجود طور واحد و هو الكورديريت، لذا يمكننا القول بأن نتائج التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح تتوافق مع نتائج التحليل الحراري ونتائج التحليل بواسطة الأشعة و التي تشير إلى وجود طور واحد و هو الكورديريت و هذا عند درجات الحرارة التي تفوق أو تساوي $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ أما بالنسبة للبنية المجهرية

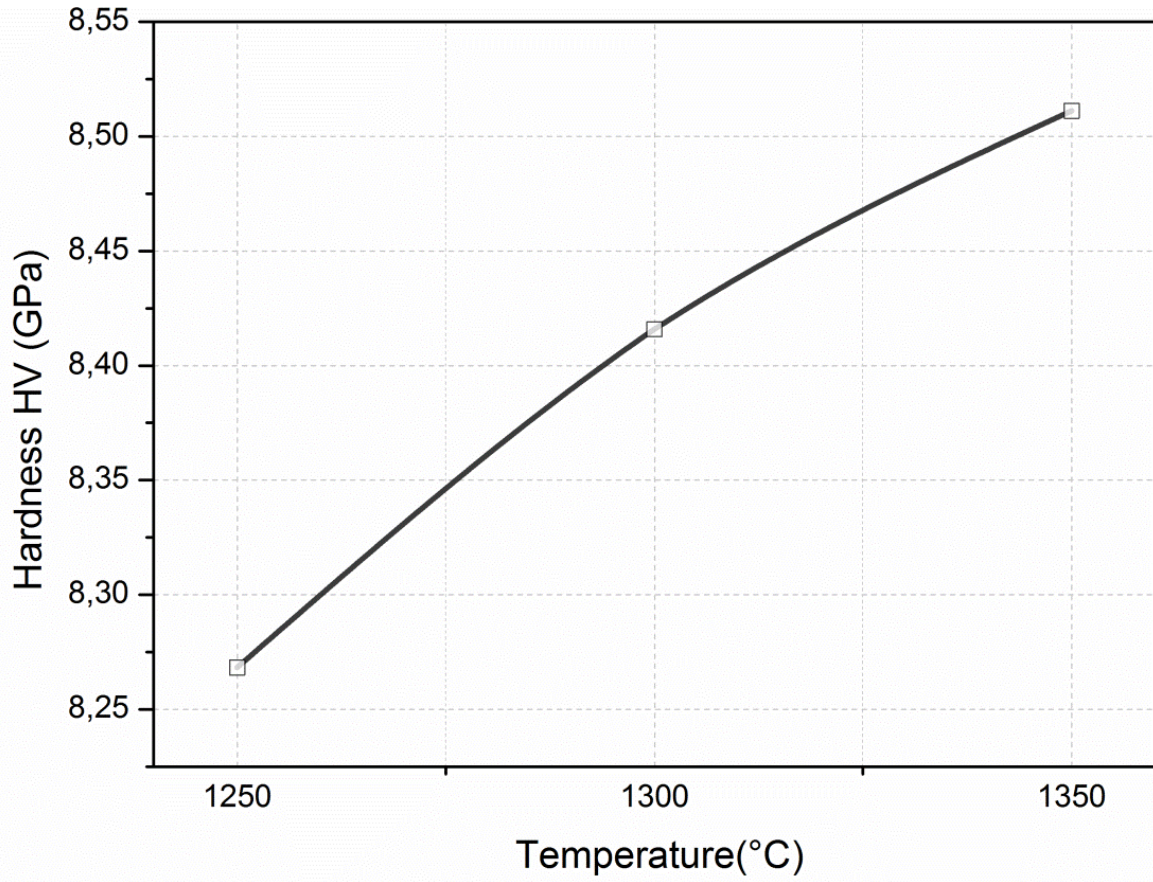
السطحية نلاحظ على سطح العينة وجود أثر فقاعات ومسامات (فراغات) ذات أقطار لا تتجاوز $10 \mu\text{m}$ وهي بالتقريب موزعة توزيع منتظم على سطح العينة. إن البنية المجهرية المبينة الشكل (III-39) دعمت النتائج التي تم الحصول عليها من إختبارات التحليل الحراري التفاضلي و إنعراج الأشعة السينية و التمدد الطولي التفاضلي، والتي أكدت وجود مركب الكورديريت في خليط المسحوق المكافئ لتحضيره الملبد عند 1300°C . إن النتيجة التي توصلنا إليها تتماثل مع نتائج الباحثين السابقة، حيث تمكن **Bejjaoui** وفريقه [40] من تصنيع كورديريت أحادي الطور لعينات ملبدة عند 1350°C لمدة 2 ساعتين بالإضافة إلى ذلك، تمكن **Almeida** و فريق عمله [23] الذي تمكن من الحصول على مركب الكورديريت عند 1350°C و المحضر إنطلاقاً من إستعمال الكاولان و الطين و أكسيد المغنزيوم كمواد أولية.



الشكل (III-39): البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لكل من البنية المجهرية الداخلية (a) و البنية المجهرية السطحية (b) [4].

III.3.8.2. تأثير درجة حرارة التليد على الصلادة المجهرية

لمعرفة تأثير درجة حرارة التليد على الصلادة المجهرية للعينات المحضرة إنطلاقاً من الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت و التي تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة، إستعملنا إختبار فيكرس، حيث قمنا بتطبيق كتلة قدرها 200 g لمدة عشرة ثواني. و وفقاً لهذه الشروط تم قياس قيمة الصلادة المجهرية و الشكل (III-40) يوضح منحنى تغيرات الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليد، إن ما يمكن إستنتاجه من هذا الشكل هو أن قيمة الصلادة المجهرية تزداد بزيادة درجة حرارة التليد فهي ترتفع من 8.26 GPa لدرجة حرارة 1250°C إلى 8.42 GPa لدرجة حرارة 1300°C لتصل بعدها إلى أكبر قيمة لها وهي 8.51 GPa عند 1350°C .



الشكل (III-40): التغير في الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليد

المراجع

1. **D. Redaoui**, F. Sahnoune, M. Heraiz, H. Belhouchet, M. Fatmi, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **27**: 1849 (2017).
2. F. Sahnoune, M. Heraiz, H. Belhouchet, N. Saheb, **D. Redaoui**, Acta Physica Polonica A, **131**: 382 (2017).
3. F. Sahnoune, **D. Redaoui**, M. Fatmi, High Temperatures-High Pressures, **46**: 497 (2017).
4. **D. Redaoui**, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Ceramics International **44** :3649 (2018).
5. H.F. Cheng, Q.F. Liu, J. Yang, S. Ma, R.L. Frost, Thermochemica Acta, **545**: 1(2012).
6. Y.F. Chen, M.C. Wang, M.H. Hon, Journal of the European Ceramic Society, **24**: 2389 (2004).
7. H. De Aza, X. Turrillas, M.A. Rodriguez, T. Duran, P. Pena, Journal of the European Ceramic Society, **34**: 1409(2014).
8. P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr. Powder Technology, **208**: 20 (2011).
9. N. Saikia, P. Sengupta, P.K. Gogoi, P.C. Borthakur, Applied Clay Science, **22**: 93 (2002).
10. P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil, Powder Technology, **204**: 222 (2010).
11. D. Prodanović, Ž.D. Živković, M. Dumić, Thermochemica Acta, **156**: 61 (1989).
12. K. Nahdi, P. Llewellyn, F. Rouquérol, J. Rouquérol, N.K. Ariguib, M.T. Ayedi, Thermochemica Acta, **390**: 123 (2002).
13. P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Havlica, J. Brandštetr, Powder Technology, **203**: 272 (2010).
14. K. Heide, M. Földvari, Thermochemica Acta, **446**: 106 (2006).
15. O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart, Ceramics International, **27**: 517 (2001).
16. R.A. Ligeró, J. Vazques, M. Casas-ruiz, R. Jiménez-garay, Journal of Materials Science, **26**: 211 (1991).
17. P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Havlica, J. Brandštetr, Journal of Solid State Chemistry, **183**: 2565 (2010).
18. F. Sahnoune, N. Saheb, B. Khamel, Z. Takkouk, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **107**: 1067 (2012).
19. P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, J. Havlica, R. Holesinský, Solid State Science, **26**: 53 (2013).
20. D. Prodanovic, Ž. D. Živković, M. Dumić, Thermochemica Acta **156**: 61 (1989).
21. S. Kurajica, E. Tkalcec, J. Schmauch, Journal of the European Ceramic Society, **27**: 951(2007)
22. B. Fotoohi, S. Blackburn, Journal of the American Ceramic Society, **95**: 2640 (2012).
23. E.P. de Almeida, I.P. de Brito, H.C. Ferreira, H. de Lima Santana, L.N. de Lima Santana, G. de Araújo Neves, Ceramics International, **44**: 1719 (2018).
24. A. Aşkin, I. Tatar, Ş. Kiliç, Ö. Tezel, Energy Procedia, **107**: 137 (2017).
25. I.W. Donald, Journal of Materials Science, **30**: 904 (1995).
26. M.E. Miller, S.T. Mixture, Journal of the American Ceramic Society, **93**: 1018 (2010).

27. D. Kuscer, I. Bantan, M. Hrovat, B. Malič, *Journal of the European Ceramic Society*, **37**: 739 (2017).
28. K. Watanabe, E.A. Giess, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **169**: 306 (1994).
29. T. Rudolph, W. Pannhorst, G. Petzow, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **155**: 273 (1993).
30. N.T. Silva, N.F. Nascimento, L.S. Cividanes, C.A. Bertran, G.P. Thim, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **47**: 140 (2008).
31. D.B. Kim, K.H. Lee, *Journal of Materials Science*, **29**: 6592 (1994).
32. A. Goel, E.R. Shaaban, M.J. Ribiero, F.C.L. Melo, J.M.F. Ferreira, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**: 386231 (2007).
33. M.R. Boudchicha, F. Rubio, S. Achour, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, **24**: 194 (2017).
34. L. Song, J. Wu, Z. Li, X. Hao, Y. Yu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **419**: 16 (2015).
35. A. Goel, E.R. Shaaban, F.C.L. Melo, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**: 2383 (2007).
36. Y. Hu, H.T. Tsai, *Materials Chemistry and Physics*, **52**: 18 (1998).
37. M. Romero, J. Martí'n-Márquez, J. Ma Rincón, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**: 1647 (2006).
38. Y.F. Chen, M.C. Wang, M.H. Hon, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**: 2389 (2004).
39. T. Tunç, A.Ş. Demirkıran, *Powder Technology*, **260**: 7 (2014).
40. R. Bejjaoui, A. Benhammou, L. Nibou, B. Tanouti, J.P. Bonnet, A. Yaacoubi, A. Ammar, *Applied Clay Science*, **49**: 336 (2010).

الخاتمة

الخاتمة

و نحن قاب قوسين أو أدنى من نهاية بحثنا هذا نجد أنفسنا ملزمين بالإقرار بأن الطريق لا زالت طويلة و بعيدة للوصول إلى خلاصة شافية كافية لما تناولناه. و هذا لا يعني عدم تحقيق ما كان يجب تحقيقه، بل يعني إن العمل التجريبي هو حلقات متواصلة يكمل بعضها البعض. و ما إن تنتهي من دراسة إحداها حتى تظهر أخريات. كما نشعر بأننا خطونا خطوات نظن أنها ليست بالهينة في معرفة كثير من مفاصل طرق حل الإشكاليات العلمية التجريبية، و نحن على دراية الآن بأننا وضعنا (و الجمع يعود على من كان هنا معي ومن سبقي وكل فريق البحث التابع لقسم الفيزياء) لبنة من لبنات البحث العلمي التجريبي في دراسة و صناعة الخزفيات التقنية في جامعة المسيلة، و نتمنى فقط أن تجد و غيرها من الأبحاث من يدعمها و يستغلها، فعسى فيها خيرا.

و على سبيل الذكر لا الحصر نورد بعض ما نراه بحوث لأطروحات أخرى نتمنى أن تتجز و بعزيمة أقوى و إرادة أشد و مضمون أحسن مما قدمنا:

✓ دراسة بقية التحولات الطورية في الخليط كاوان أكسيد المغنيزيوم و إستنتاج آليات النمو الحبيبي و ميكانيزمات التحولات الطورية.

✓ دراسة الخواص الميكانيكية و الحرارية و العزلية للمواد المحضرة إنطلاقا من الكاوان المحلية و أكسيد المغنيزيوم.

✓ دراسة تأثير الإضافات على آلية التحولات الطورية لخلائط محضرة إنطلاقا من مواد منجمية محلية و أكسيد المغنيزيوم.

و بغض النظر عما فتح من مجالات للبحث فإننا و من خلال عمل نراه متكامل أنجز في عدة مخابر في جامعات مختلفة (قسنطينة - سطيف - بجاية- برج بوعرييج- الأغواط) إضافة طبعا لمخبر الفيزياء بجامعتنا و لمدة تجاوزت ثلاث سنوات أمكننا التوصل إلى نتائج هامة و مهمة يمكن تلخيصها فيما يلي:

أولا: تحضير و دراسة المساحيق

- التوصل للشروط المثلى لعملية السحق للحصول على أقل متوسط حبيبي للمساحيق المحضرة.
- تم دراسة البنية المجهرية للمواد الأولية بالمجهر الضوئي و المجهر الإلكتروني الماسح.
- دراسة كل التحولات الطورية و تحديد درجات حرارتها لكاوان تمازرت المحلية بإستعمال جهازي التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلي.

- دراسة تحليلية كيميائية و كمية سواء لمسحوق الكاولان أو المسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت بواسطة إنعراج الأشعة السينية و هذا عند مختلف درجات حرارة المعالجة.
- تحديد جميع التحولات الطورية للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي عند مختلف درجات الحرارة.

ثانياً: تحليل نتائج المعالجات الحرارية التحليلية

حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

- بالنسبة للكاولان و بإستعمال نتائج التحليل الحراري الكتلي بسرعه تسخين مختلفة تم حساب متوسط قيم طاقة التنشيط لتحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت بإستخدام نماذج كل من Kissinger و Ozawa و Boswell و وجدناها تقدر بحوالي 144 kJ/mol. كما قمنا بحساب كل من معاملات أفرامي من أجل تحديد آلية تشكل الميتاكاولينيت و وجدنا $n=1.55$, $m=1.53$ و هذه القيمة قريبة جداً من القيمة 1.5 و هو ما يبين أن عملية النمو الموافقة لتشكل الميتاكاولينيت تتم بالإنتشار الحجمي في ثلاثة أبعاد مع بقاء ثابت لعدد النويات.
- بالنسبة للكاولان و بإستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي و بسرعه تسخين مختلفة تم حساب طاقة التنشيط لتحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت بإستخدام تقريب كل من Kissinger و Ozawa و Boswell و وجدناها تقدر بحوالي 163 kJ/mol. كما قمنا بحساب كل من معاملات أفرمي n و m و جدنا قيمتهما متساوية و تقدر ب 1.6 ومنه نجد أن قيم معاملات أفرمي n و m تقوول إلى القيمة 1.5، وهذا يبين لنا أن آلية النمو الحبيبي المسيطرة في نمو البلورة أثناء تحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت هي الإنتشار الحجمي في ثلاثة أبعاد مع بقاء ثابت لعدد النويات.
- بالنسبة للكاولان و بإستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي و بسرعه تسخين مختلفة تم حساب طاقة التنشيط لتحول الميتاكاولينيت إلى سبينال (Al-Si) بإستخدام Kissinger و Ozawa و Boswell و وجدناها تقدر بحوالي 806 kJ/mol. كما قمنا بحساب كل من معاملات أفرمي n و m و وجدناهما قيمتهما تقدر ب 1.07 وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة 1 وعليه تبين هذه النتيجة بأن آلية النمو الحبيبي عند تشكل السبينال هي النمو بالإنتشار.
- بالنسبة للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت و بإستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي و بسرعه تسخين مختلفة تم حساب طاقة التنشيط لتشكل طور الكورديريت بإستخدام Kissinger و Ozawa و Boswell و وجدناها تقدر بحوالي 580 kJ/mol. كما قمنا بحساب كل من معاملات أفرامي من أجل تحديد آلية تشكل طور الكورديريت و وجدنا $n=2.05$ و $m=2.1$ و هذه القيمة قريبة جداً من القيمة 2 و هو ما يبرهن على أن عملية النمو الموافقة لتشكل الكورديريت تتم بالتفاعل ما بين السطوح (سطوح بينية).

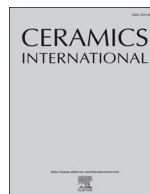
حالة ثبوت درجة الحرارة

• بالنسبة للكاولان تم حساب طاقة التنشيط لتحول الكاولينيت إلى ميتاكاولينيت بثبوت درجة الحرارة وباستخدام طريقة (JMA) Johnson-Mehl-Avrami لسرع تسخين مختلفة و وجدنا متوسط قيمها حوالي 151 kJ/mol، كما قمنا بحساب معامل أفرمي n و متوسط قيمة هذا العامل تُقدر بحوالي 1.13 و هذا بإستعمال نتائج التحليل الحراري الكتلتي، أما بالنسبة للتحليل الحراري التفاضلي فكانت قيمة متوسط طاقة التنشيط مقاربة للقيمة 146 kJ/mol و متوسط قيمة معامل أفرمي مقارب للقيمة 1.47. و بالنسبة لتحول الميتاكاولينيت إلى سبينال تم حساب طاقة التنشيط بإستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي و بثبوت درجة الحرارة و بسرع تسخين مختلفة و وجدنا متوسط قيمتها تقدر ب 876 kJ/mol، أما بالنسبة لمتوسط قيم معامل أفرمي فيقدر ب 1.17 .

• بالنسبة للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت و بإستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي و بسرع تسخين مختلفة تم حساب طاقة التنشيط لتشكل لمركب الكورديريت بثبوت درجة الحرارة و وجدناها تقدر بحوالي 372 kJ/mol كما قمنا بحساب معامل أفرمي من أجل تحديد آلية تشكل طور الكورديريت و جدناها تقدر ب 1.95.

ثالثا: صناعة العينات

- تمت دراسة تأثير درجة حرارة التليد على الصلادة المجهرية (HV) و الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات المفتوحة.
- تم تحديد الأطوار و نسبها في العينات الملبدة في مختلف درجات الحرارة بواسطة الأشعة السينية.
- و في الأخير و كنتيجة عامة إن أهم ما يمكن أن نخلص إليه من خلال هذا البحث هو تمكننا من تحضير الكورديريت المنخفض التكلفة إنطلاقا من مواد أولية محلية (كاولان جبل دباغ بقالمة DD1 و كاولان تمازارت بجيجل KT) مضافا لهما أكسيد المغنيزيوم المخبري MgO، بنسب كتلية مساوية إلى DD1 % 59 و % 29 KT و MgO % 12، كما تمكننا من تحديد كل عوامل التحولات الطورية و معاملات النمو الحبيبي بطرق رياضية مختلفة و بإستعمال بعض أجهزة التحليل الحراري المعروفة.



Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia

Djaida Redaoui^{a,b}, Foudil Sahnoune^{b,c}, Menad Heraiz^{a,b}, Nouari Saheb^{d,*}

^a Physics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

^b Department of Physics, Faculty of Science, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

^c Research Unit on Emerging Materials (RUEM), Ferhat Abbas of Setif 01, Setif 19000, Algeria

^d Department of Mechanical Engineering, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran 31261, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Keywords:

A. Solid state reaction
D. Clays
D. Cordierite
D. MgO

ABSTRACT

In this work, Algerian kaolinite, a naturally occurring clay mineral, was used as low-cost precursor for the synthesis of cordierite ceramics. The kaolinite was mixed with synthetic magnesia, and the mixture was ball milled and reaction sintered in the temperature range 900–1350 °C for 2 h. Thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), dilatometry, high temperature x-ray powder diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM) complementary techniques were used to analyze sintering behavior, characterize phase transformations, and investigate crystallization kinetics. Milling the kaolinite and magnesia mixture for 10 h yielded a homogenous powder, decreased the average particle size, and improved the roundness of particles. Different crystalline phases were present in the samples sintered in the temperature range 900–1150 °C, the cordierite phase started to crystallize at 1200 °C, and the formation of highly dense cordierite (99%) was complete at 1250 °C. The activation energy values for cordierite formation calculated using Kissinger, Boswell, and Ozawa methods were found to be equal to 577, 589, and 573 kJ/mol, respectively. The kinetic parameters n and m had values close to 2. Bulk nucleation with a constant number of nuclei was the dominant mechanism in cordierite crystallization, followed by two-dimensional growth controlled by interface reaction.

1. Introduction

Cordierite, an aluminum magnesium silicate material, is one of the most attractive advanced ceramic materials for functional applications because of its very low thermal expansion, low electrical conductivity, high chemical stability, high corrosion resistance, and good mechanical strength [1,2]. Ceramic materials based on cordierite find applications as packaging materials, refractory components, turbine heat exchanger components, products with high thermal shock resistance, and supports for catalysts in diesel cars [1–5]. Furthermore, cordierite based materials are potential candidates in geo-barometry and geo-thermometry [6], and thermal insulation [7] applications.

Because of the low quality and scarcity of natural cordierite in earth [8], researchers have used various starting raw materials and different processing methods to synthesize cordierite and cordierite based ceramics. Cordierite, with $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ chemical composition and $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ chemical formula, is considered the most important phase in the $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ phase diagram. Stoichiometric cordierite is usually synthesized at temperatures higher than 1430 °C [9]. Nevertheless, cordierite ceramics with high volume fraction of the

cordierite phase could be prepared, from costly precursors, at relatively lower temperatures using many methods including co-precipitation [9–11], the Pechini method [12], sol-gel [13–15] or recrystallization of molten glasses [16,17]. Additionally, high melting temperatures as high as 1600 °C are required in the case of glass ceramics. Therefore, due to their low cost, natural raw materials [7,18–22] and solid-state synthesis method [1,7,18–23] remained the most attractive precursors and process, respectively, for the preparation of cordierite based materials. In solid-state synthesis, chemical reaction between the starting minerals and/or raw materials as well as densification could be attained in a one-step simple heat treatment [24].

The kinetics of cordierite formation was investigated by many researchers [25–36]. Donald [30] analyzed cordierite formation using DTA and DSC under both isothermal and non-isothermal conditions and reported values of 532–574 kJ/mol for the glass to μ -cordierite transformation and 399–426 kJ/mol for the μ -cordierite to α -cordierite transformation. Kim and Lee [31] used non-isothermal DTA to investigate cordierite formation from stoichiometric and CeO_2 doped starting glass systems. They reported average activation energies of 653 kJ/mol for a stoichiometric starting glass and 418 kJ/mol for a

* Corresponding author.

E-mail address: nouari@kfupm.edu.sa (N. Saheb).

CeO₂ doped starting glass. Song et al. [34] investigated cordierite formation, in cordierite glass-ceramics fabricated from potassium feldspar, using non-isothermal DSC. They reported activation energies of 230.77–279.81 kJ/mol and 348.85–374.33 kJ/mol for the one fold α -cordierite and the concurrent precipitation of α -cordierite and leucite, respectively. Goel and co-workers [35] studied cordierite formation, in MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass system, under non-isothermal conditions using DTA. They obtained activation energy values of 340 and 498 kJ/mol for the crystallization of μ -cordierite and α -cordierite, respectively. Hu and Tsai [36] investigated the formation of the cordierite-type (MgAl_{1.83}S_{2.25}O₇) glass with and without BaO addition by non-isothermal DTA. They reported activation energy of 366 kJ/mol in BaO free samples and 290–487 kJ/mol in BaO added samples. Silva et al. [29] used DTA to investigate the kinetics of cordierite crystallization, under non-isothermal conditions, from diphasic gels obtained from colloidal silica, magnesium and aluminum nitrates, and citric acid. The apparent activation energy value for cordierite crystallization was 467 kJ/mol. Goel et al. [32] used non-isothermal DTA to study the formation of cordierite in NiO-doped glasses. They got values of 300 kJ/mol for the glass to μ -cordierite crystallization and 500 kJ/mol for the μ -cordierite to α -cordierite transformation for a NiO-doped system.

Watanabe and Giess [27] investigated crystallization kinetics of cordierite formation from a glass in the presence P₂O₅ and B₂O₃ additives, under isothermal conditions, using DTA and XRD. They reported values of 303.5 and 301.9 kJ/mol for activation energy calculated from DTA and x-ray diffraction data. Rudolph et al. [28] utilized an isothermal static experiment and a dynamic non-isothermal DTA to characterize cordierite formation from a glass modified with P₂O₅. The authors reported a value of 469 kJ/mol for the activation energy obtained from the static experiment, and values of 300 and 470–500 kJ/mol for the activation energy calculated using the peak maximum temperature and the peak start temperature in DTA experiment, respectively. They found that the activation energies obtained using the peak start temperature in DTA dynamic experiment were very close to those obtained from the static experiment. Boudchicha et al. [33] analyzed cordierite formation, in glass ceramics prepared from kaolin and dolomite, using non-isothermal x-ray analysis and reported an activation energy value of 450 kJ/mol. Miller and Misture [25] used isothermal time-resolved powder diffraction and non-isothermal DTA to investigate the kinetics of cordierite formation. They obtained activation energies of about 600 kJ/mol for the glass to μ -cordierite transformation and between 800 and 850 kJ/mol for the μ -cordierite to α -cordierite transformation. Clark [26] developed equations based on the nucleation and growth principle for two sequential reactions and used them to analyze cordierite formation from a glass precursor with and without doping with zinc. He used data obtained from isothermal, time resolved, powder diffraction method to determine the kinetics of the two-step consecutive reaction. He obtained activation energies (isothermal) of 271 and 221 kJ/mol for glass to μ -cordierite transformation without doping with zinc; and 179 and 170 kJ/mol for the μ -cordierite to α -cordierite transformation without doping with zinc.

Analysis of the literature [25–36] shows significant variation in the activation energy values reported for the formation of cordierite. The discrepancies were believed to be due to the methods of sample preparation, data collection, or data analysis [26]. Furthermore, the type and composition of natural raw materials, additives, and the presence of trace elements [17,25,26] were found to have direct influence on the rate of cordierite formation and the properties of the final product. In previous works, the authors used Algerian kaolinite to synthesize mullite through reaction sintering it with high purity alumina [37] and utilized DTA to study the kinetics of its dehydroxylation [38] and formation [39]. The objective of the present work is to explore the possibility to synthesize low-cost cordierite ceramic materials from Algerian kaolinite, a natural low-cost and abundant raw material, and synthetic magnesia. Two types of raw kaolinite from east Algeria was

used, the first kaolinite rich of Al₂O₃ and the second rich of SiO₂. Stoichiometric mixture of the kaolinite and magnesia was ball milled, to promote the formation of cordierite and densification [20], and then reaction sintered to produce dense cordierite ceramics. Complementary techniques were used to: (i) characterize the formation of phases and their transformations, (ii) analyze sintering behavior, and (iii) investigate the crystallization kinetics. The Kissinger, Boswell, and Ozawa methods were used to calculate the values of the activation energy and kinetic parameters, for cordierite formation under non-isothermal conditions.

2. Materials and methods

2.1. Raw materials and processing

Kaolinite (DD1 sample) collected from Djebel Debagh (Guelma, East Algeria) and Tamazarte kaolinite (TK sample) collected from Jijel, East Algeria, were used in this investigation. The DD1 and TK kaolinite samples were used as sources of Al₂O₃ and SiO₂, respectively. A mixture of DD1, TK, and synthetic magnesia powders (DTM) at weigh ratios of 59, 29, 12%, respectively, was prepared to obtain stoichiometric cordierite which theoretically contains 13.8% of MgO, 34.9% of Al₂O₃ and 51.4% of SiO₂ [1]. Sixteen grams of the kaolinite and MgO mixture, 15 zirconia balls (diameter of 10 mm), and 120 ml of ethanol were loaded into zirconia vials of 250 ml in volume. A Fritsch P6 ball mill was used to perform the mixing and milling experiments for different times at room temperature using a speed of 250 rev/min. The obtained slurry was dried in a furnace at 150 °C for 24 h, and then cold pressed at 75 MPa to produce cylindrical specimens (13 mm diameter). The compacted powders were sintered in the temperature range 900–1350 °C for 2 h.

2.2. Characterization methods

A LABSYS EVO DTA/DSC-TG SETARAM equipment was used to perform the TG and DTA experiments. The samples were heated to 1400 °C under argon gas flowing at a rate of 40 cm³/min. Heating rates of 10, 20, 30, 40, and 50 °C/min were used. Dilatometry experiments were carried out up to 1320 °C at a heating rate of 5 °C/min using NETZSCH (Dil 402 C) equipment. A reference sample made of α -Alumina having the same dimensions was used. A diffractometer system (XPRT-Pro) with Cu-K α radiation of a wavelength 0.15418 nm was used to characterize the raw powders as well as sintered samples. A KERN densimeter was used to determine the bulk density of samples following the water immersion method. The raw powders and consolidated samples were analyzed using JEOL SEM model JSM-7001F. Raman spectroscopy measurements were carried out using BRUKER SENTERRA equipment.

2.3. Calculation methods

The non-isothermal activation energy (E_A) for cordierite formation was calculated using Kissinger [40,41], Boswell [42], and Ozawa [43] methods according to Eqs. 1–3, respectively, as expressed below:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_1 \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_2 \quad (2)$$

$$\ln(\varphi) = -1.0518 \frac{E_A}{RT_p} + C_3 \quad (3)$$

Where φ [°C/min], E_A [kJ/mol], T_p [°C] and R , are the heating rate, activation energy, absolute peak temperature in DTA curves, and the

Table 1
Chemical composition of kaolinite (wt%).

Kaolinite	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	MgO	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	LOI
TK	19.29	69.86	0.13	0.03	2.67	0.4	0.4	–	0.72	0.4	6.31
DD1	39.13	45.30	0.04	–	0.21	0.05	0.15	0.02	0.07	–	14

universal gas constant, respectively.

The value of the Avrami parameter n , which indicates the crystallization mode, was calculated using the following equation [44–46]:

$$n = \frac{2, 5T_p^2 R}{\Delta T_p E_A} \quad (4)$$

Where ΔT_p is the full width, at the half-maximum intensity, of the exothermic peak.

The value of the kinetic parameter m , which indicates the dimensionality of crystal growth, was calculated using the Matusita equation (Kissinger modified equation) [45]:

$$\ln\left(\frac{\varphi^n}{T_p^2}\right) = C_3 - \frac{mE_A}{RT_p} \quad (5)$$

3. Results and discussion

3.1. Processing of powders

The chemical composition of DD1 and TK raw kaolinite is presented in Table 1. The SiO₂ content SiO in DD1 kaolinite is 45.3 wt% compared with 62.1 wt% in Malaysian kaolinite [47], 53.7 wt% in French kaolinite [48], and 52.8 wt% in American kaolinite [49]. The Al₂O₃ content is 39.13 wt% compared with Malaysian kaolinite 36.8 wt% [47], French kaolinite 41.8 wt% [48], and American kaolinite 44.7 wt% [49]. The SiO₂ and Al₂O₃ contents in TK kaolinite are 69.86 and 19.29 wt%, respectively. The TK kaolinite is very rich of SiO₂ but it has low content of Al₂O₃. The chemical composition of DD1 and TK kaolinite shows that they are suitable sources of Al₂O₃ and SiO₂, respectively. The influence of mechanical milling on the particle size of the DTM powder is shown in Fig. 1(a). The cumulative distribution was used to obtain the average particle size as a function of milling time as presented in Fig. 1(b). It can be noticed that the average particle size decreased rapidly with the increase in milling time up to 10 h, then did not change significantly with further increase in milling time. Fig. 2 shows SEM images of unmilled kaolinite and the DTM powder milled for 10 h. The particles of unmilled raw kaolinite powder have large size and irregular shapes. However, milling the DTM powder for 10 h yielded a homogenous powder with particles having small size and more rounded shape. It was reported that milling of precursors promotes the formation of large amount of cordierite and improves the densification of sintered samples [20].

3.2. Phase transformations

TG/DTA, DTG curves of DTM powder mixture heated from room temperature to 1400 °C (heating rate of 30 °C/min) are presented in Fig. 3. Two endothermic peaks at 140 and 560 °C, and two exothermic peaks at 977 and 1184 °C are present. The first mass loss (about 1.5 wt%) in the temperature range 50–230 °C is due to the evaporation of adsorbed water and corresponds to the first DTA peak at 140 °C. The second mass loss (about 12.5 wt%) in the temperature range 400–560 °C is due to the dehydroxylation of the kaolinite and the formation of metakaolinite, which correlates with the second DTA peak at 560 °C. The mass loss remained constant above 680 °C. The first exothermic DTA peak at 998 °C correspond to the formation of mullite. This is in agreement with the findings of Almeida et al. [1] who

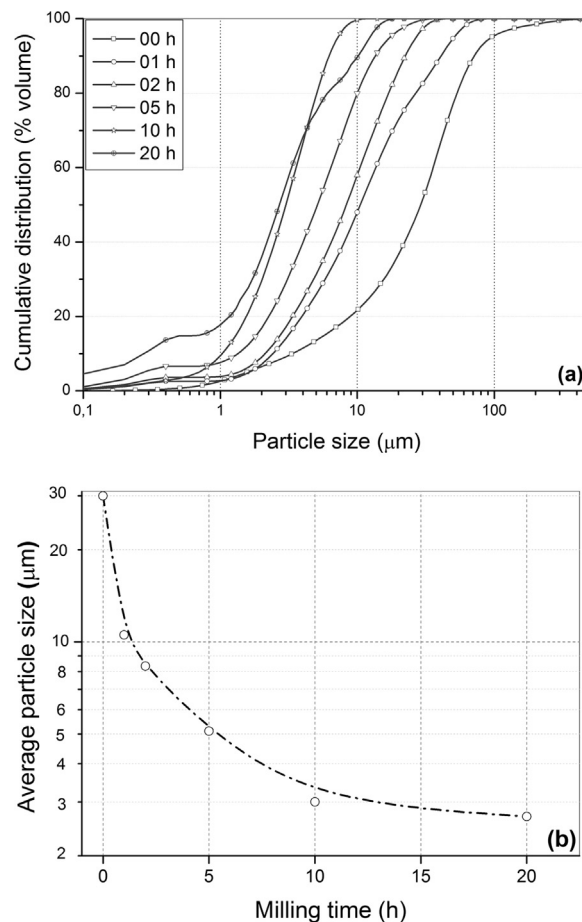


Fig. 1. Effect of milling time on particle size distribution (a) and average particle size (b) of kaolinite and MgO powder mixture.

reported a temperature between 900 and 1000 °C for the nucleation of mullite, depending on the composition of the raw material used. The second exothermic DTA peak at 1153 °C correspond to the formation of α -cordierite phase.

Fig. 4 shows the influence of heating rate on DTA curves of DTM mixture. Endothermic peaks between 50 and 700 °C and exothermic peaks between 950 and 1250 °C are present. The weak endothermic peaks centered at 130 °C are due to the evaporation of adsorbed water. The strong endothermic peaks centered at 560 °C are due to the dehydroxylation of kaolinite and the formation of metakaolinite. The exothermic peaks in the temperature ranges 950–1050 °C and 1120–1250 °C are due to the formation of mullite and α -cordierite phases, respectively. The curves shows clearly that increasing heating rate from 10 to 50 °C/min shifted the maximum of the peak position to higher temperature.

The influence of temperature on cordierite crystallization and the weight fraction of crystalline phases, present in samples sintered at different temperatures for 2 h, are shown in Figs. 5 and 6, respectively. The phases present in the sample sintered at 950 °C were sapphirine (Mg_{19.12}Al_{45.24}Si_{11.64}O₈₀), quartz (SiO₂) and magnesium silicate (Mg₂SiO₄) and their weight fractions were 66, 12, and 22 wt%, respectively. The magnesium silicate phase disappeared, the fractions of

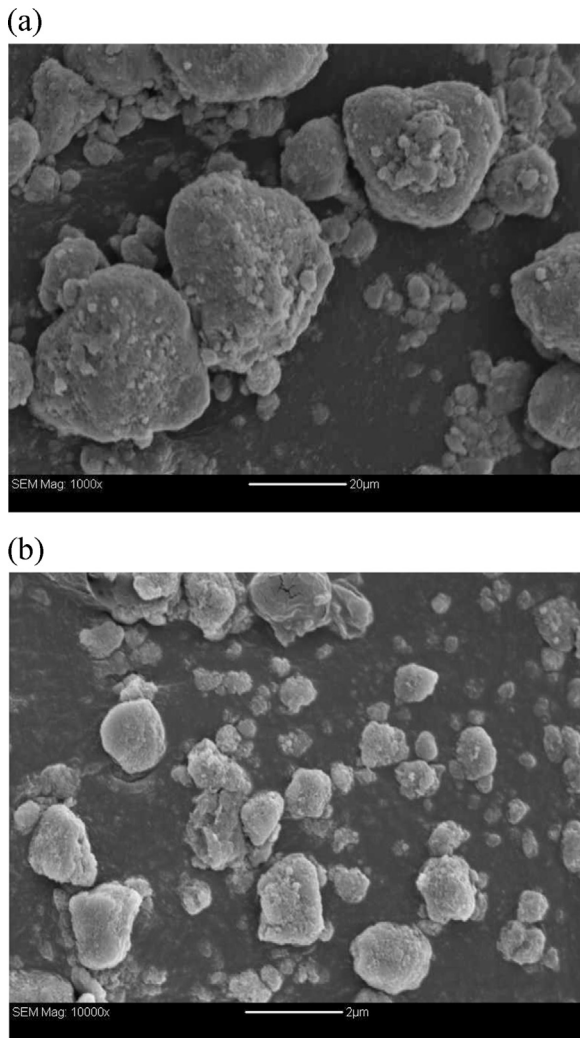


Fig. 2. SEM images of kaolinite powder before milling (a) and kaolinite and MgO powder mixture milled for 10 h (b).

sapphirine and quartz decreased to 48 and 7 wt%, respectively, and mullite ($Al_4.5Si_{1.5}O_{9.74}$) started to form in the sample consolidated at 1000 °C. The fraction of mullite phase increased to 48 wt% with the increase in temperature to 1100 °C, then decreased to 11 wt% at 1150 °C. The reflections of the mullite phase disappeared in the

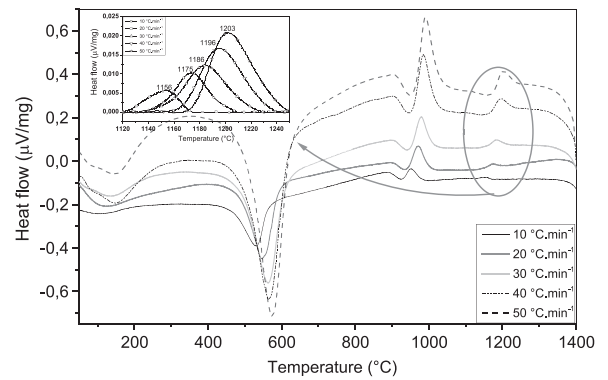


Fig. 4. DTA curves of kaolinite-magnesia mixture (at different heating rates).

spectrum of the sample sintered at 1200 °C. The cristobalite phase (SiO_2) was present in small fractions of 9 and 6 wt% in samples consolidated at 1150 and 1200 °C, respectively. The μ -cordierite phase ($Mg_8Al_{16}Si_{20}O_{72}$) started to crystallize at 1200 °C, and at 1250 °C the α -cordierite crystallization process begins simultaneously with μ -cordierite ($Mg_4Al_8Si_{10}O_{36}$) crystallization. At 1300 and 1350 °C, the fraction of α -cordierite increased to 85 and 96 wt%, respectively, while the fraction of μ -cordierite decreased to 15 and 4 wt%. Cordierite was reported to form at 1250 °C [1], or between 1100 and 1250 °C [23].

Fig. 7 shows shrinkage curves for DTM mixture heated to 1320 °C at 5 °C/min. It can be clearly seen that transformations occurred in six stages labeled A, B, C, D, E, and F. Stage A is characterized with a relative linear expansion between 25 and 160 °C due to the evaporation of adsorbed water, this is in agreement with the TG/DTA results discussed earlier. Stage B started at 510 °C and ended at 605 °C, and is characterized with a small relative linear shrinkage (about 2%) and a maximum rate of shrinkage at 568 °C. The shrinkage results from the dehydroxylation of kaolinite and the formation of metakaolinite, and corresponds to the endothermic peak at 565.4 °C seen in the DTA curve presented in Fig. 4. Stage C, which starts at 718 °C and extends to 975 °C, as can be seen in Fig. 7(b), is characterized with a large relative linear shrinkage (about 21.5%). This large shrinkage is due to two transformations. The first denoted C₁ and corresponds to the formation of Al–Si spinel phase, with a maximum rate at 884 °C; and the second denoted C₂ and corresponds to the formation of magnesium silicate and quartz with a maximum rate at 918 °C. Stage D starts at 975 °C and extends to 1150 °C, as can be seen in Fig. 7(c), and is characterized with a small relative linear shrinkage (about 3%). This small shrinkage is due to two transformations. The first denoted D₁ and corresponds to the formation of mullite and cristobalite phases which increases with the

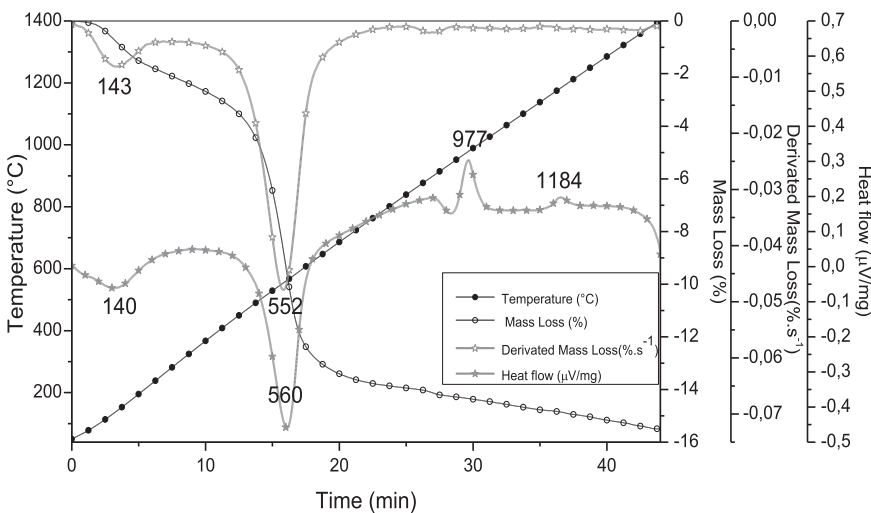


Fig. 3. DTA/TG, DTG curves of kaolinite-magnesia mixture (heating rate 30 °C/min).

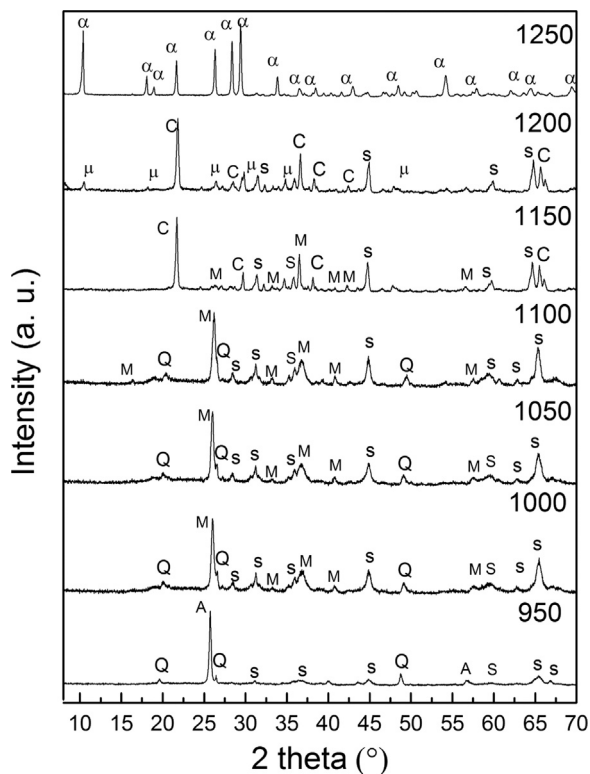


Fig. 5. XRD patterns of DTM powder treated at different temperatures for 2 h. A: magnesium silicate, Q: quartz, M: mullite, S: sapphirine, C: cristobalite, μ : μ -cordierite and α : α -cordierite.

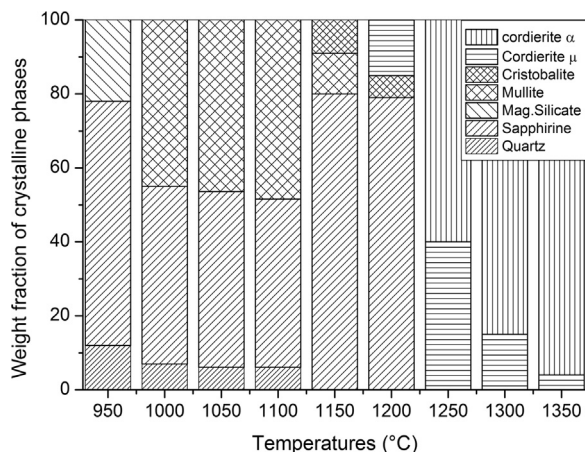


Fig. 6. Weight fraction of crystalline phases present in samples sintered at different temperatures for 2 h.

increase in heating temperature from 1075 to 1150 °C. The second denoted D₂ and corresponds to the formation of sapphirine with a maximum speed at 1071.5 °C. The expansion seen in stage E, between 1235 and 1350 °C, is due to the formation of cordierite, while, the expansion seen in stage F, between 1340 and 1358 °C, might be due to the presence of a glass phase.

Raman spectra of samples sintered at different temperatures for 2 h are presented in Fig. 8. For the sample sintered at 950 °C, the high intensity peaks at 393, 461, 507, 580, and 634 cm⁻¹, and the low intensity peaks at 822 and 858 cm⁻¹ are characteristic peaks of the sapphirine and magnesium silicate phases, respectively. In addition to these peaks, a peak at 406 cm⁻¹ characteristic of mullite appeared in the spectrum of the sample sintered at 1000 °C. Peaks of magnesium silicate disappeared from the spectrum of the sample sintered at

1050 °C, and only mullite peaks (at 406 and 560 cm⁻¹) and sapphirine peaks (at 461, 507, 580, and 634 cm⁻¹) were present. The new peaks which appeared at 253, 445, and 611 cm⁻¹ in Raman spectrum of the sample sintered at 1100 °C were attributed to mullite. For the sample sintered at 1150 °C, peaks at 253 and 507 cm⁻¹, characteristic of mullite and sapphirine, respectively, are still present, the other peaks at 253, 370, 507, 565, 670, 975, 1014 cm⁻¹, were attributed to cordierite. Raman peaks at 256, 292, 370, 435, 487, 565, 670, 975, 1014, and 1190 cm⁻¹ present in spectra of samples sintered at 1200, 1250, 1300, and 1350 °C were attributed to the cordierite phase. Peaks characteristic of mullite and sapphirine phases disappeared from the spectra indicating that cordierite formation was complete [50].

3.3. Kinetic parameters

Plots of Y versus $(1/T_p)$, obtained using Kissinger, Boswell, and Ozawa methods, for α -cordierite formation at various heating rates are shown in Fig. 9. The values of the activation energy of cordierite formation calculated from the slope of the function $Y = f(1/T_p)$ and the values of coefficient of determination R^2 are listed in Table 2. The activation energy values for the formation of the cordierite phase, calculated from non-isothermal DTA results using Kissinger, Boswell and Ozawa methods, were 577, 589 and 573 kJ/mol, respectively. These values are comparable with those of 532–574 kJ/mol reported by Donald [30], for the glass to μ -cordierite transformation. The average activation energy value of 580 kJ/mol obtained in this work, is comparable with that of about 600 kJ/mol obtained for the glass to μ -cordierite transformation, and is lower than that of 800 and 850 kJ/mol reported for the μ -cordierite to α -cordierite transformation [25]. Also, it is lower than the average activation energy of 653 kJ/mol obtained for the formation of cordierite from a stoichiometric starting glass as reported by Kim and Lee [31]. However, it is larger than the activation energy values between 170 and 500 kJ/mol reported by other researchers [25–36]. The discrepancy in the reported activation energy values might be attributed to the different methods of sample preparation, data collection, or data analysis [26]. It is worth mentioning here that the kinetics of cordierite formation was investigated under isothermal [25–27,30] and non-isothermal [25,28–36] conditions, and different techniques including DTA [28–32,35,36], DSC [30,34], x-ray diffraction [27,33], and time resolved powder diffraction [25,26], were used to determine the activation energy values. Additionally, in some studies, additives such as P₂O₅ and B₂O₃ [27], P₂O₅ [28], CeO₂ [31], and NiO [32], BaO [36], and zinc [26] were added to the raw materials which influenced the formation of cordierite.

The values of the Avrami parameter n , which depicts the crystallization mode, for heating rates from 10 to 50 °C/min, were determined using Eq. (4) and presented in Table 3. The average value of the Avrami parameter is 2.12. This value is close to 2, which indicates that cordierite crystallization is controlled by the interface reaction. Plots of $\ln(\varphi^n/T_p^2)$ versus $1/T_p$ obtained using Matusita method (Eq. (5)) are shown in Fig. 10. The dimensionality of crystal growth, m , calculated from the slope of the function, is found to be equal to 2.05 for cordierite formation. Both the growth morphology parameters n and m are close to 2. These results show that the bulk nucleation with constant number of nuclei is the dominant mechanism in cordierite crystallization followed by two-dimensional growth with plates morphology controlled by the interface reaction [45,47].

3.4. Densification and microstructure

The change in the bulk density of samples is shown in Fig. 11. The density increased from 2.11 to 2.51 g/cm³ with the increase in sintering temperature from 900 to 1200 °C, then decreased to 2.50, 2.46, and 2.42 g/cm³ with further increase in sintering temperature to 1250, 1300, and 1350 °C, respectively. The increase in the bulk density is due to the decrease in the amount of pores during sintering. Furthermore, it

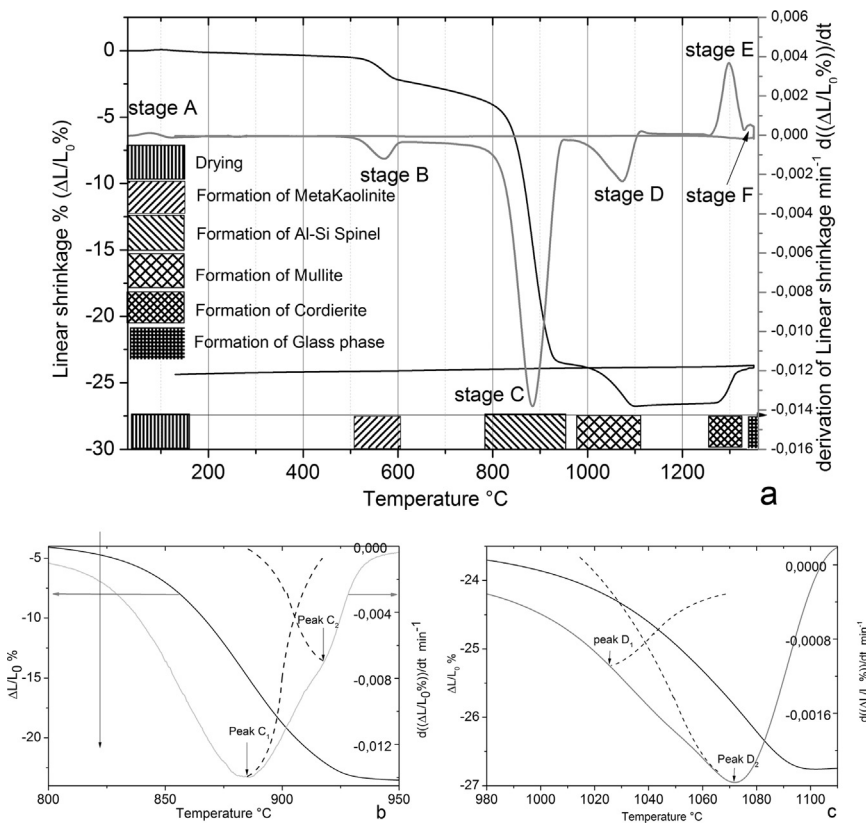


Fig. 7. Dilatometry curves of kaolinite-magnesia mixture. (a: shrinkage (expansion) curves and first derivatives of shrinkage (expansion) curves, b: Stage C and c: stage D).

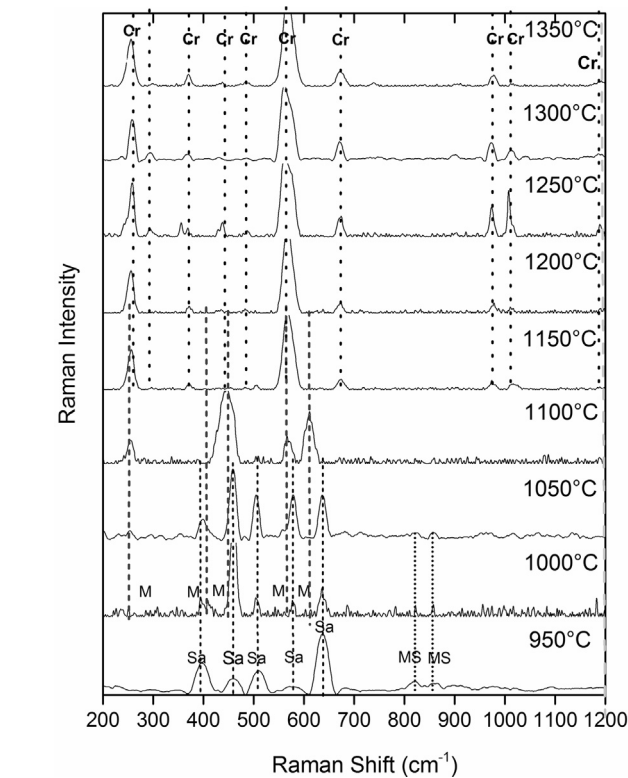


Fig. 8. Raman spectra of DTM powder sintered at different temperatures (MS: aluminum silicate, M: mullite, Sa: sapphire and Cr: cordierite).

was reported that “densification is usually enhanced in homogeneous powder compacts in which particles are packed to high relative density and large pores and powder agglomerates are absent” [49,51]. It is

believed that the small particle size and the rounded shape of the particles of the milled powder had enhanced sintering and improved densification as a result of the small diffusion path and the large surface area associated with the fine particles. The bulk density value of 2.50 g/cm^3 obtained at 1250 $^{\circ}\text{C}$ is very close to 2.53 g/cm^3 , the bulk density value of cordierite [1]. This suggests that the formation of highly dense cordierite (relative density of almost 99%) was complete at 1250 $^{\circ}\text{C}$. The decrease in bulk density with further increase in temperature to 1250 and 1350 $^{\circ}\text{C}$ might be due to the presence of a glassy phase [52]. The dilatometry results recorded between 1340 and 1358 $^{\circ}\text{C}$ showed the possibility of the presence of a glassy phase. It is worth mentioning here that cordierite melts at 1470 $^{\circ}\text{C}$, and sintering temperatures as high as 1300 and 1350 $^{\circ}\text{C}$ might lead to the formation of a liquid phase which decreases the bulk density. The density value of 2.50 g/cm^3 obtained for the sample sintered at 1250 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h is comparable with the values of 2.58 and 2.52 g/cm^3 reported for cordierite samples synthesized from natural zeolite, MgO, and Al_2O_3 mixture mechanically activated for 0.5 and 2 h, respectively, and sintered at 1250 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h [52]. The density values of 2.46 and 2.42 g/cm^3 obtained for samples sintered at 1300 and 1350 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h, respectively, are in good agreement with the value of 2.4 g/cm^3 reported for cordierite synthesized by solid-state reaction sintering of Moroccan stevensite and andalusite at 1300 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h [53]. The density value of 2.46 g/cm^3 achieved for the sample sintered at 1300 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h is slightly higher than that of 2.33 g/cm^3 reported for the sample produced from mechanically activated kaolin/talc/boehmite powders and sintered at 1300 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h [54]. The density value of 2.42 g/cm^3 achieved for the sample sintered at 1350 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h is slightly lower than that of 2.58 g/cm^3 reported for cordierite ceramics obtained for samples produced from mechanically activated kaolin/talc/alumina powders and sintered at 1350 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h [55].

Typical SEM images of surfaces of a fractured and polished sample sintered at 1300 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h are shown in Fig. 12. The sintered sample has a homogeneous microstructure and uniform distribution of small pores (smaller than 10 μm) and cordierite grains with small average grain size of about 3 μm . The morphology of cordierite crystals is known to

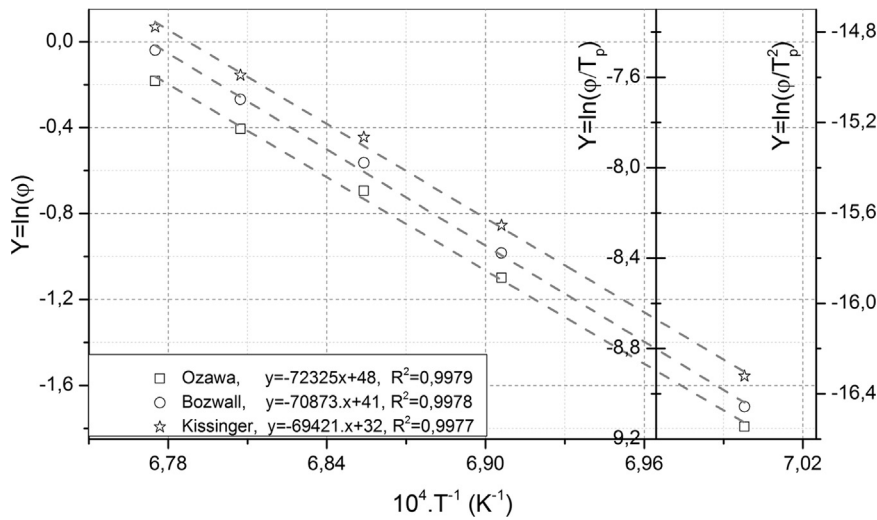


Fig. 9. Plots of Y versus $(1/T_p)$ of α - cordierite formation at various heating rates.

Table 2
Activation energy (E_A) and the coefficient of determination (R^2) of α - cordierite formation calculated using different methods.

Method	Kissinger	Boswell	Ozawa
Activation energy E_A (kJ/mol)	577	589	573
Coefficient of determination (R^2)	0,9977	0,9978	0,9979

Table 3
Avrami parameter n obtained from DTA experiments performed at different heating rates.

Heating rates ($^{\circ}C/min$)	10	20	30	40	50
ΔT	32	34	37	38	39
T_p peak	1156	1173	1184	1194	1203
Avrami parameter (n)	2.30	2.21	2.06	2.04	2.01

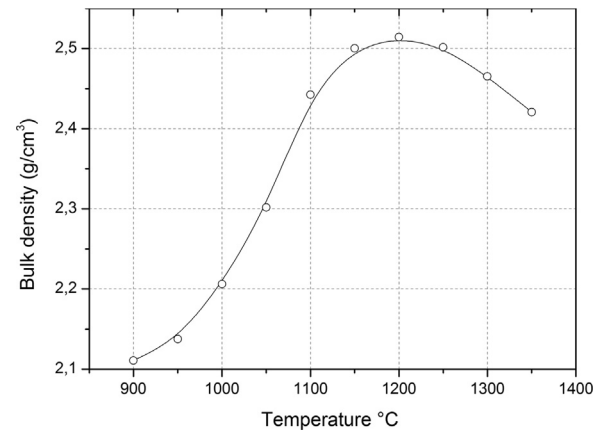


Fig. 11. Bulk density of samples sintered at different temperatures.

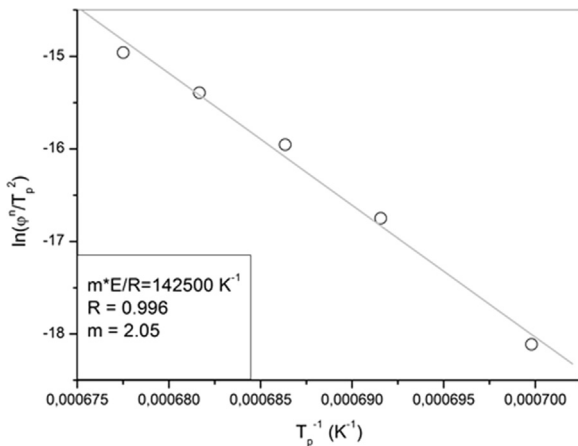


Fig. 10. Plot of $\ln(\phi^n / T_p^2)$ versus $1/T_p$ according to Matusita equation.

depend on the composition of precursors [1]. The micrographs presented in Fig. 12 support the results obtained from TDA, XRD, Raman spectra and dilatometry experiments, which confirmed the presence of cordierite phase in the DTM mixture sintered at 1300 °C. Similar results were reported by Bejjoui and co-workers [53] who confirmed the formation of monolithic cordierite, from Moroccan stevensite and andalusite, in samples sintered at 1350 °C for 2 h. Additionally, it supports the findings of Almeida [1] who obtained cordierite from compositions containing kaolin waste, talc, and magnesium oxide and concluded that cordierite nucleation started at 1250 °C and intensified at 1350 °C.

The results of this study revealed the possibility to synthesize highly-dense and low-cost cordierite through milling and reaction sintering Algerian kaolinite and magnesia. Cordierite ceramic materials are of great industrial importance because of their low cost [1] and negative thermal expansion along the C direction, which leads to significant improvement in thermal shock resistance and reduction in thermal conductivity [56]. This work focused on the synthesis and crystallization behavior of cordierite. The mechanical and thermal properties of the developed material will be the subject of future work.

4. Conclusion

Low-cost cordierite ceramics were successfully prepared by ball milling and reaction sintering of Algerian kaolinite and synthetic magnesia. Complementary techniques were used to characterize phase transformations, sintering behavior, and crystallization kinetics. Activation energies, for cordierite formation, and growth morphology parameters were evaluated using Kissinger, Boswell, and Ozawa methods. Milling the kaolinite and magnesia mixture for 10 h yielded a homogenous powder, decreased the average particle size, and improved the roundness of particles. Different crystalline phases were present in the samples sintered in the temperature range 900–1150 °C, the cordierite phase started to crystallize at 1200 °C, and the formation of highly dense cordierite (99%) was complete at 1250 °C. The activation energy values for cordierite formation calculated using Kissinger, Boswell, and Ozawa methods were found to be equal to 577, 589, and 573 kJ/mol, respectively. The kinetic parameters n and m had values close to 2. Bulk nucleation with a constant number of nuclei was the

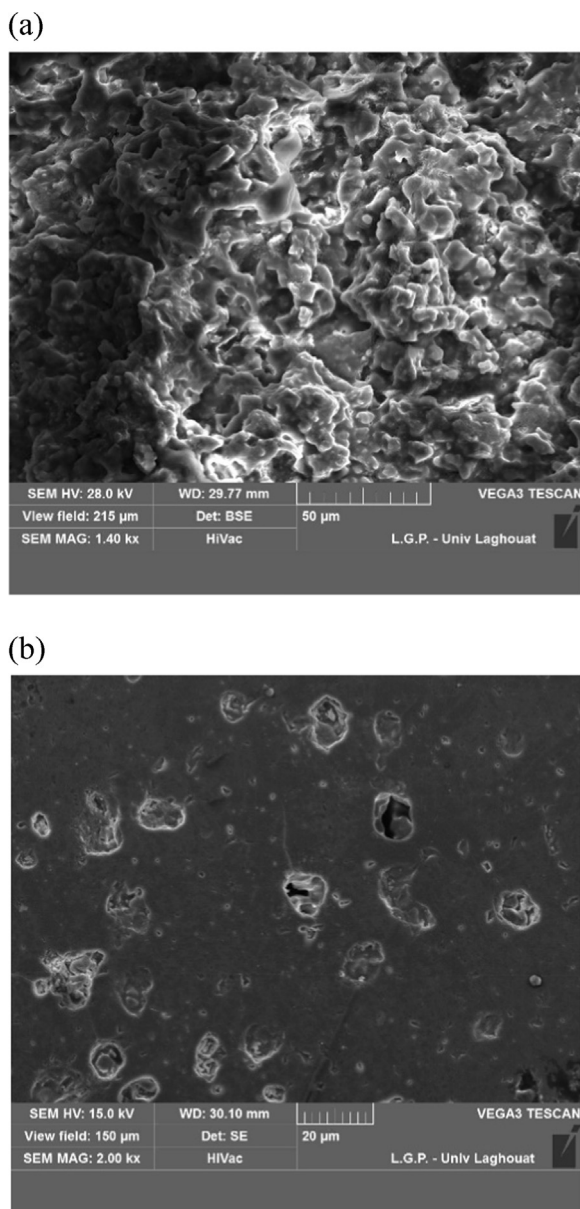


Fig. 12. SEM images of surfaces of (a) fractured and (b) polished samples sintered at 1300 °C for 2 h.

dominant mechanism in cordierite crystallization, followed by two-dimensional growth controlled by interface reaction.

References

- [1] EsterPiresde Almeida, IgorPereirade Brito, HeberCarlos Ferreira, HélioLirade Lucena, LisianeNavarodeLima Santana, Gelmiresde AraújoNeves, Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide, *Ceram. Int.* <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.102>>.
- [2] D. Njoya, A. Elimbi, D. Fouejio, M. Hajjaji, Effects of two mixtures of kaolin-talc-bauxite and firing temperatures on the characteristics of cordierite-based ceramics, *J. Build. Eng.* 8 (2016) 99–106.
- [3] P. Rohan, K. Neufuss, J. Matejček, J. Dubsky, L. Prchlik, C. Holzgartner, Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying, *Ceram. Int.* 30 (2004) 597–603.
- [4] N.E. Hipedinger, A.N. Scian, E.F. Aglietti, Magnesia–ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: phase evolution on heating and mechanical properties, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 157–164.
- [5] Y. Dong, X. Feng, D. Dong, S. Wang, J. Yang, J. Gao, X. Liu, G. Meng, Elaboration and chemical corrosion resistance of tubular macro-porous cordierite ceramic membrane supports, *J. Membr. Sci.* 304 (2007) 65–75.
- [6] B. Mukhopadhyay, M.J. Holdaway, Cordierite-garnet-sillimanite-quartz equilibrium: I. New experimental calibration in the system $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and certain P-T- $\text{X}_{\text{H}_2\text{O}}$ relations, *Contrib. Mineral. Petrol.* 116 (1994) 462–472.
- [7] S. Sembiring, W. Simanjuntak, R. Situmeang, A. Riyanto, K. Sebayang, Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8431–8437.
- [8] M.R. Boudchicha, F. Rubio, S. Achour, Synthesis of glass ceramics from kaolin and dolomite mixture, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 24 (2) (2017) 194–201.
- [9] W. Wang, Z. Shin, X. Wang, W. Fan, The phase transformation and thermal expansion properties of cordierite ceramics prepared using drift sands to replace pure quartz, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4477–4485.
- [10] Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato, Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives, *Ceram. Int.* 26 (2000) 739–743.
- [11] K. Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato, Synthesis and sintering of cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaoline, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (4) (1998) 1029–1032.
- [12] S.J. Lee, W.M. Kriven, Crystallisation and densification of nano-size amorphous cordierite powder prepared by a PVA solution-polymerisation route, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (10) (1998) 2605–2612.
- [13] J.R. Oh, H. Imai, H. Hirashima, Effect of Al/Si ratio on crystallization of cordierite ceramics prepared by the sol-gel method, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 105 (1) (1997) 43–47.
- [14] M. Okuyama, T. Fukui, C. Sakurai, Effect of complex precursors on alkoxide-derived cordierite powder, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1) (1992) 153–160.
- [15] Z.M. Shi, K.M. Liang, Q. Zhang, S.R. Gu, Effect of cerium addition on phase transformation and microstructure of cordierite ceramics prepared by sol-gel, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5227–5230.
- [16] G.T. Adylov, R.Y. Akbarov, S. Singh, M.A. Zulfarov, G.V. Voronov, N.A. Kulagina, E.P. Mansurova, M.K. Rumi, Crystallisation of μ - and α -cordierite in glass obtained via melting by concentrated radiant flux, *Appl. Sol. Energy* 44 (2) (2008) 135–138.
- [17] S.P. Hwang, J.M. Wu, Effect of composition on microstructural development in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass – ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (5) (2012) 1108–1112.
- [18] K. Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato, Low-temperature fabrication of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide additives, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (3) (1999) 783–785.
- [19] R. Goren, H. Gocmez, C. Ozgur, Synthesis of cordierite powder from talc diatomite and alumina, *Ceram. Int.* 32 (2006) 407–409.
- [20] B. Fotoohi, S. Blackburn, Study of phase transformation and microstructure in sintering of mechanically activated cordierite precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (8) (2012) 2640–2646.
- [21] S. Sembiring, W. Simanjuntak, R. Situmeang, A. Riyanto, P. Karo-Karo, Effect of alumina addition on the phase transformation and crystallisation properties of refractory cordierite prepared from amorphous rice husk silica, *J. Asian Ceram. Soc.* 5 (2) (2017) 186–192.
- [22] D. Kuscer, I. Bantan, M. Hrovat, B. Malič, The microstructure, coefficient of thermal expansion and flexural strength of cordierite ceramics prepared from alumina with different particle sizes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2) (2017) 739–746.
- [23] A. Aşkin, I. Tatar, Ş. Kiliç, Ö. Tezel, The utilization of waste magnesite in the production of the cordierite ceramic, *Energy Procedia* 107 (2017) 137–143.
- [24] A. Raghdi, M. Heraiz, F. Sahnoune, N. Saheb, Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 70–80.
- [25] M.E. Miller, S.T. Mixture, Stoichiometric (Ni, Mg)-cordierite glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1018–1024.
- [26] S.M. Clark, The kinetic analysis of irreversible consecutive solid state reactions: the effect of zinc on the formation of cordierite, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2525–2532.
- [27] K. Watanabe, E.A. Giess, Crystallization kinetics of high-cordierite glass, *J. Non Cryst. Sol.* 169 (1994) 306–310.
- [28] T. Rudolph, W. Pannhorst, G. Petzow, Determination of activation energies for the crystallization of a cordierite-type glass, *J. Non Cryst. Sol.* 155 (1993) 273–281.
- [29] N.T. Silva, N.F. Nascimento, L.S. Cividanes, C.A. Bertran, G.P. Thim, Kinetics of cordierite crystallisation from diphasic gels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 47 (2008) 140–147.
- [30] I.W. Donald, The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 904–915.
- [31] D.B. Kim, K.H. Lee, Crystallization and sinterability of cordierite-based glass powders containing CeO₂, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 6592–6598.
- [32] A. Goel, E.R. Shaaban, M.J. Ribiero, F.C.L. Melo, J.M.F. Ferreira, Influence of NiO on the crystallization kinetics of near stoichiometric cordierite glasses nucleated with TiO₂, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 386231.
- [33] M.R. Boudchicha, F. Rubio, S. Achour, Synthesis of glass ceramics from kaolin and dolomite mixture, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 24 (2) (2017) 194–201.
- [34] L. Song, J. Wu, Z. Li, X. Hao, Y. Yu, Crystallization mechanisms and properties of α -cordierite glass-ceramics from $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 419 (2015) 16–26.
- [35] A. Goel, E.R. Shaaban, F.C.L. Melo, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira, Non-isothermal crystallization kinetic studies on $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2383–2391.
- [36] Y. Hu, H.T. Tsai, The effect of BaO on the crystallization behaviour of a cordierite-type glass, *Mater. Chem. Phys.* 52 (1998) 18–C188.
- [37] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeriot, F. Valdivieso, Algerian kaolinite used for mullite formation, *Appl. Clay Sci.* 38 (3) (2008) 304–310.
- [38] F. Sahnoune, N. Saheb, B. Khamel, Z. Takkouk, Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2012) 1067–1072.
- [39] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeriot, F. Valdivieso, Differential thermal analysis of mullite formation from Algerian kaolin, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (1) (2008) 9–13.

- [40] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 201 (1964) 68–69.
- [41] J.A. Augis, J.E. Bennet, Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method, *J. Therm. Anal.* 13 (1978) 283–292.
- [42] P.G. Boswell, On the calculation of activation energies using modified Kissinger method, *J. Therm. Anal.* 18 (1980) 353–358.
- [43] T. Ozawa, A new method for analysing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 1881–1886.
- [44] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr, Crystallization of spinel phase from metakaoline: the nonisothermalthermodilatometric CRH study, *Powder Technol.* 243 (2013) 40–45.
- [45] M. Romero, J. Martí'n-Ma'rtinez, J. Ma Rincó'n, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1647–1652.
- [46] M.M.S. Sanad, M.M. Rashad, E.A. Abdel-Aal, K. Powers, Novel cordierite nanopowders of new crystallization aspects and its cordierite-based glass ceramics of improved mechanical and electrical properties for optimal use in multidisciplinary scopes, *Mater. Chem. Phys.* 162 (2015) 299–307.
- [47] Chen Yung-Feng, M.C. Wang, M.H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2389–2397.
- [48] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart, The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceram. Int.* 27 (2001) 517–522.
- [49] M. Nikaido, Y. Yoshizawa, F. Saito, Effects of grinding on formation of mullite in a sintered body and its mechanical and thermal properties, *J. Chem. Eng. Jpn.* 29 (1996) 456–463.
- [50] N.H.H. Phuc, T. Okuno, A. Matsuda, H. Muto, Ex situ Raman mapping study of mechanism of cordierite formation from stoichiometric oxide precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1009–1015.
- [51] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2519–2525.
- [52] A. Ş.ükran Demirkıran Tuğba Tuç, The effects of mechanical activation on the sintering and microstructural properties of cordierite produced from natural zeolite, *Powder Technol.* 260 (2014) 7–14.
- [53] R. Bejjajoui, A. Benhammou, L. Nibou, B. Tanouti, J.P. Bonnet, A. Yaacoubi, A. Ammar, Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite, *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 336–340.
- [54] B. Fotoohi, S. Blackburn, Effects of mechanochemical processing and doping of functional oxides on phase development in synthesis of cordierite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2267–2272.
- [55] J.B.R. Neto, R. Moreno, Effect of mechanical activation on the rheology and casting performance of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing dense cordierite bodies, *Appl. Clay Sci.* 38 (2008) 209–218.
- [56] W. Misra, M. Loutou, L. Saadi, M. Mansori, M. Waqif, C. Favotto, Cordierite containing ceramic membranes from smectetic clay using natural organic wastes as pore-forming agents, *J. Asian Ceram. Soc.* 5 (2) (2017) 199–208.



Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis

D. REDAOUI¹, F. SAHNOUNE^{2,3}, M. HERAIZ¹, H. BELHOUCHE¹, M. FATMI³

1. Physics and Chemistry of Materials Laboratory, Department of Physics, University of M'sila, M'sila 28000, Algeria;

2. Department of Physics, University of M'sila, M'sila 28000, Algeria;

3. Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University Ferhat Abbas of Setif 1, Setif 19000, Algeria

Received 30 June 2016; accepted 4 October 2016

Abstract: The decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite (TK) was investigated using thermogravimetric analysis (TG). Differential thermal analysis (DTA) and TG experiments were carried out between room temperature and 1400 °C, at different heating rates from 10 to 40 °C/min. The activation energies, measured by DTG from isothermal treatments using Johnson–Mehl–Avrami (JMA) and Ligeró methods and by non-isothermal treatments using Ozawa, Boswell and Kissinger methods, were around 151 and 144 kJ/mol, respectively. The Avrami parameter of growth morphology (indicating the crystallization mode) was found to be around 1.57 using non-isothermal treatments; however, when using isothermal treatments it is found to be equal to 1.35. The numerical factor, which depends on the dimensionality of crystal growth, is found to be 1.53 using Matusita equation. The frequency factor calculated by the isothermal treatment is equal to $1.55 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. The results show that the bulk nucleation is followed by three-dimensional growth of metakaolinite with polyhedron-like morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

Key words: kaolinite; decomposition kinetics; Avrami parameter; activation energy; growth morphology

1 Introduction

Kaolin is widely used in a diverse applications in the industry of ceramics: conventional, structural and refractory ceramics, dielectrics and infrared transmitting materials [1,2]. Further than ceramics applications, kaolin also is utilized as an industrial filler agent for paper, rubber, plastics, cosmetics and paints [1,2]. Also, kaolin can be utilized for management of waste and preparation of geopolymers, geopolymer based composites and zeolites [1,3]. All these applications contain the thermal transformation of kaolinite and main mineral phase of kaolin. So, the course of metakaolinite development from kaolinite has been proved by some techniques and methods such as thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC) and dilatometry [2,3,4,5,6–14].

By using different factors such as the degree of structural ordering, adsorbed and substituted ions, shape and particle size, the thermal decomposition of kaolinite

were determined. Also, the influence of instrumental conditions on the rate of decomposition is discussed in many works. In the range of temperature between 450 and 700 °C, the water release of kaolinite and the formation of the metakaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ are well known. During the thermogravimetric investigation, the difference between the thermogravimetric mass loss (between 11.2% and 14.5% [4,5]) and the theoretical value of 13.95% is commonly reported.

In published works [6–16] the kinetics and mechanism of thermal decomposition of kaolinite and general clay mineral give large interesting. A full spectrum of methods, including molecular spectroscopy [6,7], electron microscopy [9] and thermal analysis techniques [8,10–12] were investigated in a massive process.

The aim of the present work is to study two corresponding processes during thermal decomposition of kaolin, such as dehydroxylation of kaolinite and the mechanism of dehydroxylation. The important kinetic parameters (overall activation energy and frequency factor) will be determined on the basis of TG experiments.

2 Experimental

Raw kaolin of Tamazarte (from Jijel, Algeria) was used in this investigation. Its chemical composition was determined by X-ray fluorescence (XRF) as shown in Table 1. The raw kaolin was milled by planetary ball with alumina grinding media for 4 h, after that it was milled by attrition for 2 h using ZrO₂ balls (diameter of 1.25 mm) at a speed of 700 rev/min. The slurry was dried at 150 °C, crushed manually then sieved through a 63 μm mesh.

Table 1 Chemical composition of raw kaolin (mass fraction, %)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
33.00	61.73	0.14	0.03	0.03
K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	
2.96	0.44	0.44	0.80	

Thermal analysis (DTA/TG) at the same time was carried out on a Setaram LABSYS Evo TG–DSC 1600 °C equipment, operated under Argon atmosphere. The samples were heated from room temperature up to 1400 °C at heating rates of 10 to 40 °C/min. The phases and their transformations were characterized by diffractometer system (XPRT-Pro) with a scan step of 0.0167° (Cu K_α radiation and a Ni filter) operated at 40 kV and 40 mA. The morphology of powders was characterized by a JEOL scanning electron microscope (SEM) model JMS 5600. The mechanism and kinetics of kaolinite transformation have been investigated by two different isothermal and non-isothermal methods. According to the information obtained about the thermal activities of kaolin, each technique gave excellent results.

Many methods have been introduced to calculate the activation energy (E_A) in the case of the non-isothermal method. In this study, just three of methods Ozawa [15,16], Boswell [17] and Kissinger were used [18–20]. The principle basics were listed by three formulas below:

$$\ln v = -1.0518 \frac{E_A}{RT_p} + C_1 \quad (1)$$

$$\ln \frac{v}{T_p} = -\frac{E_A}{RT_p} + C_2 \quad (2)$$

$$\ln \frac{v}{T_p^2} = -\frac{E_A}{RT_p} + C_3 \quad (3)$$

where C_i ($i=1, 2$ and 3) is a constant, v is the heating rate in the DTG analysis, E_A is the activation energy, T_p is the absolute peak temperature in DTG curves, and R is the gas mole constant. The activation energy can be calculated by the slope obtained. The value of Avrami

exponent, n , was determined from the shape of DTG curves at any heating rates as [21,22]

$$n = \frac{2.5T_p^2 R}{\Delta T_p E_A} \quad (4)$$

where ΔT_p is the width of crystallization peak at half maximum.

MATUSITA and SAKKA [23] have proposed a method to change Kissinger method as follows:

$$\ln \frac{v^n}{T_p^2} = C_3 - \frac{mE_A}{RT_p} \quad (5)$$

where m is a numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth and n is the Avrami parameter which indicates the crystallization mode.

Now in the second method (isothermal treatment of the TG/DTG obtained curves) the theoretical basis for interpreting TG results is determined by the Johnson–Mehl–Avrami (JMA) theory. Under an isothermal condition, the evolution of the crystallization fraction with the time (t) during a phase transformation can be described as

$$x = 1 - \exp[(-kt)^n] \quad (6)$$

where x is the volume fraction crystallized versus time (t), it was determined from the DTG results presented in the formula below:

$$x = \frac{A_T}{A_0} \quad (7)$$

where A_0 is the total area of the peak in the DTG curve between the temperature T_i (the initial of crystallization) and T_f (the completion of crystallization); A_T is the area under the peak between T_i and T ; k is the reaction rate constant. Its temperature dependence is expressed by the Arrhenius type equation:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (8)$$

where k_0 is the frequency factor. Equations (6) and (8) lead to

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{dx}{dt}\right) &= \ln(K_0 n) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \ln(1-x) - \frac{E_A}{RT} \\ &= \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_A}{RT} \end{aligned} \quad (9)$$

LIGERO et al [24] suggested a mathematical method through non-isothermal techniques. The activation energy can be deduced from the slope of Eq. (9) if the authors select the same value of x in every experiment at different heating rates and plot for a given x . The function $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ shows that the plot of $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ at the same value of crystallized

fraction x at different heating rates. Hence, the Avrami parameter n was determined by the selection of many pairs of x_1 and x_2 that contain the condition $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ for each heating rate, and using Eq. (9), the following equation is derived [24].

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln\{(1-x_2)\ln(1-x_2)/[(1-x_1)\ln(1-x_1)]\}} \quad (10)$$

In addition, the frequency factor k_0 can be calculated by the following equation:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln k_0 + \ln n + \frac{n-1}{n} [\ln(-\ln(1-x))] + \ln(1-x) \quad (11)$$

3 Results and discussion

Figure 1 shows the DTA/TG and DTG curves of kaolin powder heated from room temperature to 1400 °C at a heating rate of 30 °C/min. Two-step mass losses are observed on the TG curve. The first mass loss ($\Delta m=1.5\%$) is due to the evaporation of adsorbed water and the formation of kaolinite. This transformation corresponds to the endothermic peak at 133 °C as seen in the DTA curve otherwise at 114 °C (first peak) in the DTG curve. The second step of mass loss ($\Delta m=10\%$) is due to the dehydroxylation of kaolinite and the formation of metakaolinite, which corresponds to the endothermic peak at 582 °C seen in the DTA curve and corresponds to the second peak on the DTG curve at 580 °C. Two other exothermic peaks were observed on the DTA curve. The first one at 995 °C corresponds to the formation of primary mullite and amorphous silica SiO_2 and the second at 1198 °C corresponds to the amorphous transformation of SiO_2 to a crystalline phase (cristobalite). It is close to the value at 1200 °C reported by AZA et al [1] and PTÁČEK et al [25].

Figure 2 shows the XRD spectra of raw kaolin

(Tamazarte) treated at different temperatures for 60 min. From ambient temperature to 200 °C, only reflections of aluminum silicate hydroxide ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ kaolinite) and silicon oxide (SiO_2 , Quartz) were present. At 700 °C, complete transformation of kaolinite to metakaolinite was observed. A primary mullite phase starts to form from the spinel phase which was formed at 1000 °C. After this temperature, the transformation of the spinel phase to the primary mullite was completed and cristobalite started to form through the transformation of silica and quartz at 1200 °C. All the transformations of kaolin in DTA/DTG results are confirmed by the XRD phase analysis as shown in Fig. 2.

Figure 3 shows the scanning electron micrographs of kaolin powder before milling and after milling (in planetary ball for 4 h and then milled by attrition for 2 h). It can be clearly seen that the powder of kaolin has a large particle size distribution and an irregular shape. However, milling decreased the particle size, and yielded a homogeneous powder mixture with particles having almost spherical shape. These parameters (small particle size and spherical shape) play an important effect in the sintering and compaction of the powder through reduction of time and temperature sintering.

Figure 4 shows the variation of the crystallized fraction of metakaolinite (dehydroxylated of kaolinite) which was calculated using Eq. (7) from TG experiments and the differential thermogravimetry (DTG). It can be seen that the temperature of the maximum rate of dehydroxylation curves peak position (T_p) is shifted to a higher temperature from 537 to 588 °C when the heating rate increased from 10 to 40 °C/min. The increase of heating rate shifts the rate of the variation of the crystallized fraction from 0.146 to 0.623 min^{-1} and the time of the crystallized fraction decreases from 12.5 to 3 min.

Figure 5 presents the derivation of relative mass loss change analysis curves for Tamazarte kaolinite at

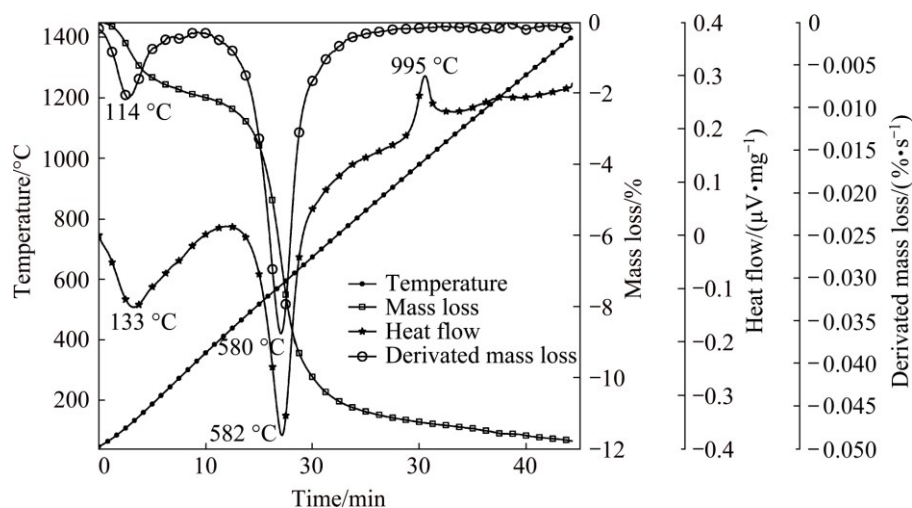


Fig. 1 DTA/TG and DTG curves of Tamazarte kaolin powder heated at 30 °C/min

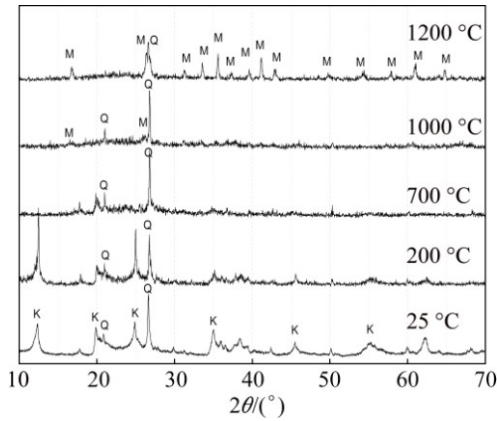


Fig. 2 XRD patterns of raw kaolin treated at different temperatures

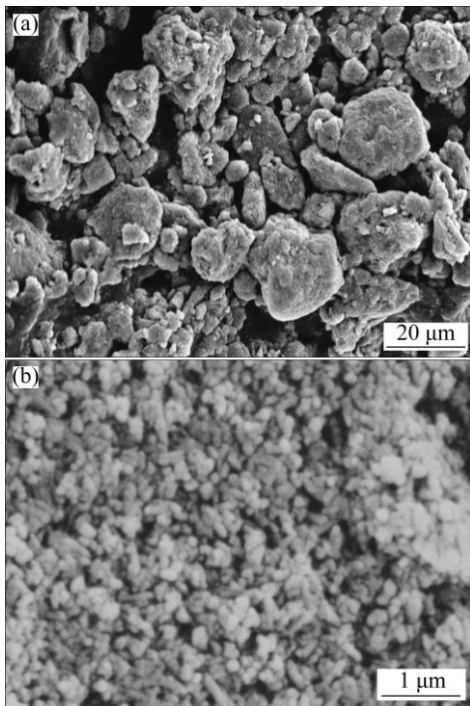


Fig. 3 SEM images of raw kaolin powder (a) and kaolin powder (b) after milling (in planetary ball for 4 h and by attrition for 2 h)

different heating rates between 400 and 700 °C and the plots according to Kissinger (Eq. (3)), Ozawa (Eq. (1)) and Boswell (Eq. (2)) methods. The activation energies of dehydroxylated kaolinite calculated from the slope of the function $Y_i=f(1/T_p)$ are listed in Table 2. The average of activation energy is 144 kJ/mol. The above values of activation energy fall in the range 115–250 kJ/mol [1,3,13,26–29] (115, 227, 119, 178, 188, 197 and 248 kJ/mol, respectively). The difference between the reported values of activation energy of dehydroxylated kaolinite was attributed to many factors such as kaolinite structure [6], heating rate [30] and impurities [27]. Table 3 presents the values of the Avrami parameters which indicate the crystallization mode, n , for different heating rates using Eq. (4). The average Avrami parameter is 1.55, which suggests that the crystallization process of meta kaolinite should be controlled by a diffusion growth [31].

Figure 6 shows the plots of $\ln(v^n/T_p^2)$ versus $1/T_p$ according to Matusita equation (Eq. (5)). The dimensionality of crystal growth, m , calculated from the slope of the function $\ln(v^n/T_p^2)=f(1/T_p)$, is found to be

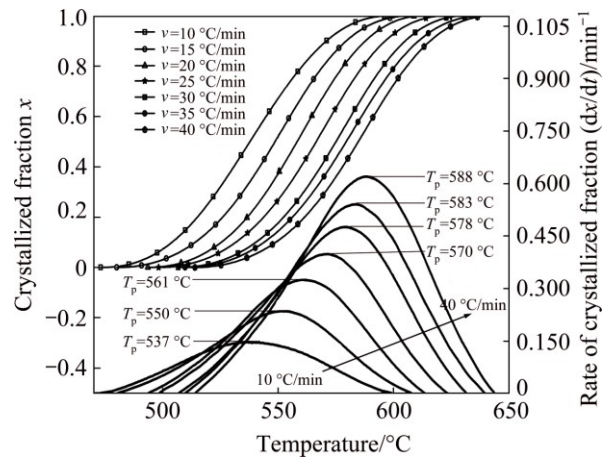


Fig. 4 Crystallized fractions and rate of crystallized fraction of metakaolinite formation at different heating rates

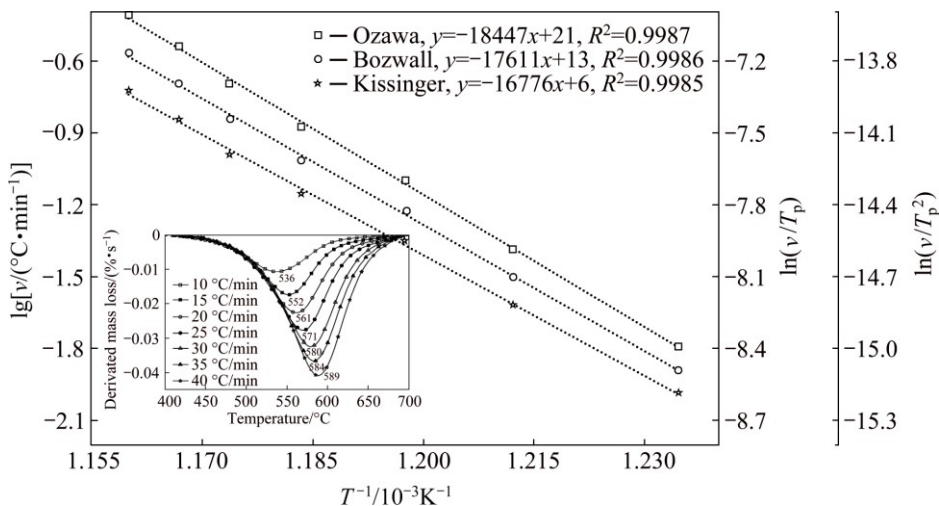


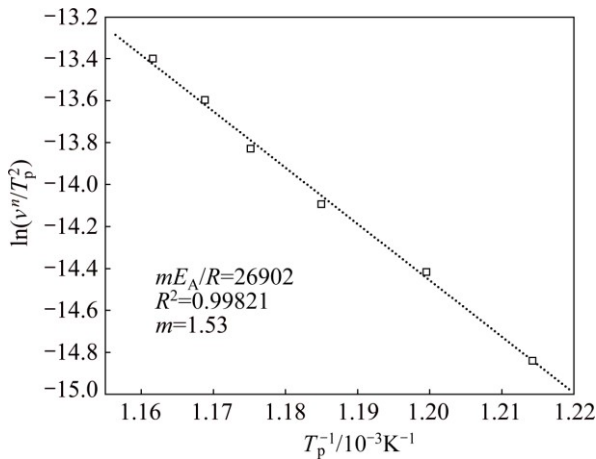
Fig. 5 Corresponding plots of dehydroxylation of kaolinite at different heating rates

Table 2 Values of E_A and R^2 for kaolinite dehydroxylation by using Ozawa, Boswell and Kissinger methods from TG/DTG experiments

Method	$E_A/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
Ozawa	146	0.9987
Boswell	146	0.9986
Kissinger	140	0.9985

Table 3 Values of Avrami parameter n for different heating rates from TG/DTG experiments

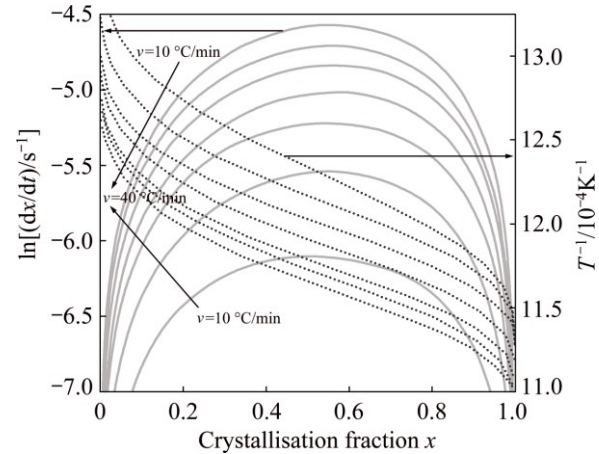
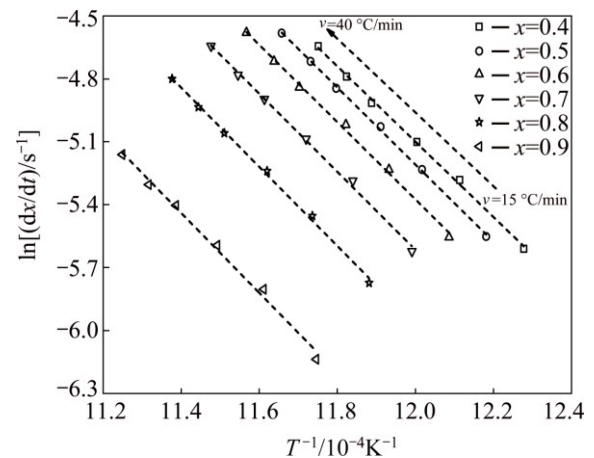
$v/(^{\circ}C \cdot min^{-1})$	ΔT	$T_p/^{\circ}C$	n
10	67.14	536.64	1.4
15	63.81	550.54	1.51
20	62.088	560.67	1.59
25	62.85	570.86	1.61
30	63.51	578.03	1.62
35	65.04	582.63	1.60
40	64.89	587.85	1.62

**Fig. 6** Plot of $\ln(v^n/T_p^2)$ versus $1/T_p$ according to Matusita equation

1.53 for the dehydroxylated of kaolinite. Both growth morphology parameters n and m are close to 1.5. These results also indicate that bulk nucleation is followed by three-dimensional growth of metakaolinite with polyhedron-like morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

Figure 7 presents the plot of $\ln(dx/dt)$ and $1/T$ versus crystallized fraction x at different heating rates from TG/DTG experiment. A mathematical method through non-isothermal techniques was proposed by LIGERO et al [24]. If the same value of crystallized fraction x in every experiment at different heating rates is selected, the function $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ gives a linear curve (Fig. 8). The activation energy can be calculated from the slope of the function $\ln(dx/dt)=f(1/T)$ [24,32]. The values of activation energy E_A for different crystallized fractions,

which are calculated by the average of the slopes of the lines, are listed in Table 4. The coefficient of determination R^2 is greater than 0.99 for different x values. The average activation energy of dehydroxylated kaolinite is 151 kJ/mol, which is in good agreement with that of 144 kJ/mol estimated by non-isothermal TG/DTG treatment.

**Fig. 7** Plot of $\ln(dx/dt)$ and $1/T$ versus of crystallized fraction x at different heating rates**Fig. 8** Plots of $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ at same value of crystallized fraction x at different heating rates**Table 4** Activation energy E_A and coefficient of determination R^2 for different crystallized fractions

x	R^2	$E_A/(kJ \cdot mol^{-1})$
0.1	0.998	147
0.2	0.994	145
0.3	0.995	146
0.4	0.997	149
0.5	0.998	152
0.6	0.996	153
0.7	0.996	154
0.8	0.997	156
0.9	0.992	158

Figure 9 presents the plot of $\ln[k_0f(x)]$ versus crystallization fraction x at different heating rates (20, 30 and 40 °C/min). The Avrami parameter, n , was determined by the selection of many pairs of x_1 and x_2 that satisfied the condition $\ln[k_0f(x_1)]=\ln[k_0f(x_2)]$ using Eq. (10). The average values of Avrami parameter, n , for each heating rate are listed in Table 5. The average Avrami parameter is 1.35. The frequency factor, k_0 , can be calculated by Eq. (11); the average value of k_0 is $1.55 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

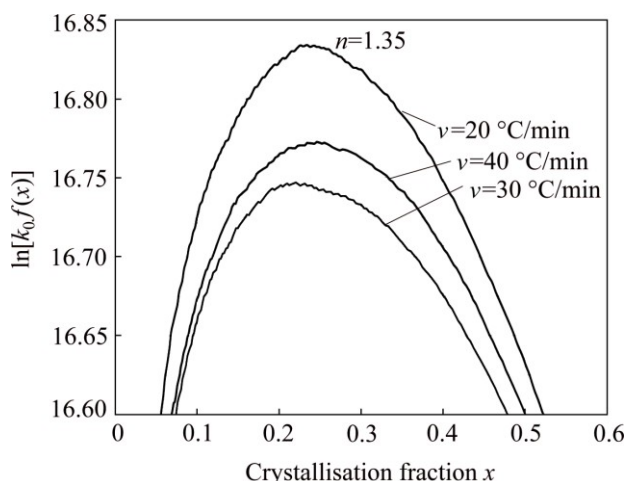


Fig. 9 Plots of $\ln[k_0f(x)]$ versus crystallization fraction for kaolin powder heated at different heating rates

Table 5 Values of Avrami parameter, $t_{0.75}/t_{0.25}$ value and frequency factor at different heating rates

$v/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	n	$t_{0.75}/t_{0.25}$	$k_0/10^7$
10	1.30	1.61	1.99
15	1.34	1.66	1.50
20	1.36	1.70	1.61
25	1.35	1.70	1.58
30	1.36	1.69	1.52
35	1.34	1.70	1.55
40	1.38	1.69	1.56

$n_{\text{moy}}=1.35$; $(t_{0.75}/t_{0.25})_{\text{moy}}=1.67$; $(k_0)_{\text{moy}}=1.55 \times 10^7$

From the ratio of time for two fixed degrees of transformation, the morphology of the crystal growth can be obtained [31,32]. A suitable representative index is the ratio of time for 75% and 25% transformation, in such a way we find $1.48 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 1.69$ for 3D growth (polyhedron), $1.69 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 2.20$ for two-dimensional growth (plates) and $2.20 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 4.82$ for one-dimensional growth (needles). The average values of $t_{0.75}/t_{0.25}$ for each heating rate are listed in Table 5. For all the heating rates the average value is 1.67. This suggests a three-dimensional growth of metakaolinite crystals [32].

4 Conclusions

1) The activation energies, measured by DTG from isothermal and non-isothermal treatments were around 151 and 144 kJ/mol, respectively.

2) The Avrami parameters of growth morphology were found to be around 1.57 and 1.35 using non-isothermal and isothermal treatments, respectively.

3) The numerical factor, which depends on the dimensionality of crystal growth, is found to be 1.53 using Matusita equation.

4) The frequency factor calculated by the isothermal treatment is $1.55 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

5) The bulk nucleation is dominant in metakaolinite formation followed by three-dimensional growth of metakaolinite with polyhedron-like morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

References

- [1] de AZA A H, TURRILLAS X, RODRIGUEZ M A, DURAN T, PENA P. Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34: 1409–1421.
- [2] FRANCO F, PÉREZ-MAQUEDA L A, PÉREZ-RODRÍGUEZ J L. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274: 107–117.
- [3] PTÁČEK P, ŠOUKAL F, OPRAVIL T, HAVLICA J, BRANDŠTETR J. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique [J]. Powder Technology, 2011, 208: 20–25.
- [4] SAHNOUNE F, SAHEB N, KHAMEL B, TAKKOUK Z. Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 107: 1067–1072.
- [5] SAHNOUNE F, CHEGAAR M, SAHEB N, GOEURIOT P, VALDIVIESO F. Algerian kaolinite used for mullite formation [J]. Applied Clay Science, 2008, 38: 304–310.
- [6] HEIDE K, FÖLDVARI M. High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ decomposition [J]. Thermochemica Acta, 2006, 446: 106–112.
- [7] TEMUJIN J, OKADA K, MACKENZIE K J D, JADAMBAA T S. The effect of water vapour atmospheres on the thermal transformation of kaolinite investigated by XRD, FTIR and solid state MAS NMR [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 105–112.
- [8] PÉREZ-RODRÍGUEZ J L, PASCUAL J, FRANCO F, JIMÉNEZ DE HARO M C, DURAN A, RAMÍREZ DEL VALLE V, PÉREZ-MAQUEDA L A. The influence of ultrasound on the thermal behavior of clay minerals [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26: 747–753.
- [9] de SOUZA SANTOS H, CAMPOS T W, DE SOUZA SANTOS P, KIYOHARA P K. Thermal phase sequences in gibbsite/kaolinite clay: Electron microscopy studies [J]. Ceramics International, 2005, 31: 1077–1084.
- [10] TRAORÉ K, GRIDI-BENNADJI F, BLANCHART P. Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite [J]. Thermochemica Acta, 2006, 451: 99–104.
- [11] BALEK V, MURAT M. The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals [J]. Thermochemica Acta, 1996, 282: 385–397.

- [12] LIU Ya-fei, LIU Xing-qin, TAO Shan-wen, MENG Guang-yao, SORENSEN O T. Kinetics of the reactive sintering of kaolinite–aluminum hydroxide extrudate [J]. *Ceramics International*, 2002, 28: 479–486.
- [13] SAIKIA N, SENGUPTA P, GOGOI P K, BORTHAKUR P C H. Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment plant sludge [J]. *Applied Clay Science*, 2002, 22: 93–102.
- [14] LEVY J H, HURST H J. Kinetics of dehydroxylation, in nitrogen and water vapour, of kaolinite and smectite from Australian Tertiary oil shales [J]. *The Science and Technology of Fuel and Energy*, 1993, 72: 873–877.
- [15] OZAWA T. A new method for analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38: 1881–1886.
- [16] FLYNN J H, WALL L A. General treatment of the thermogravimetry of polymers [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards A: Physics and Chemistry*, 1966, 70A: 487–523.
- [17] BOSWELL P G. On the calculation of activation energies using modified Kissinger method [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1980, 18: 353–58.
- [18] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702–1706.
- [19] ZHAN Guang, YU Jun-xia, XU Zhi-gao, CHI Ru-an. Kinetics of thermal decomposition of lanthanum oxalate hydrate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 925–934.
- [20] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. *Letters Nature*, 1964, 201: 68–69.
- [21] RAY C S, HUANG W, DAY D E. Crystallization kinetics of a lithia silica glass: Effect of sample characteristics and thermal-analysis measurement techniques [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74: 60–66.
- [22] AUGIS J A, BENNET J E. Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1978, 13: 283–292.
- [23] MATUSITA K, SAKKA S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, 39: 741–746.
- [24] LIGERO R A, VAZQUES J, VILLARES P, JIMENEZ-GARAY R. A study of the crystallization kinetics of some Cu–As–Te glasses [J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26: 211–215.
- [25] PTÁČEK P, KŘEČKOVÁ M, ŠOUKAL F, OPRAVIL T, HAVLICA J, BRANDŠTETR J. The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I: The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite [J]. *Powder Technology*, 2012, 232: 24–30.
- [26] PTÁČEK P, KUBÁTOVÁ D, HAVLICA J, BRANDŠTETR J, ŠOUKAL F, OPRAVIL T. The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis [J]. *Powder Technology*, 2010, 204: 222–227.
- [27] PRODANOC D, ŽIVKOVIĆ Ž D, DUMIĆ M. The kinetics of dehydroxylation and mullitization of zettlitz kaolin in the presence of calcium (II) as an ingredient [J]. *Thermochimica Acta*, 1989, 156: 61–67.
- [28] NAHDI K, LLEWELLYN P, ROUQUÉROL F, ROUQUÉROL J, ARIGUIB N K, AYEDI M T. Controlled rate thermal analysis of kaolinite dehydroxylation: Effect of water vapour pressure on the mechanism [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 390: 123–132.
- [29] PTÁČEK P, ŠOUKAL F, OPRAVIL T, NOSKOVÁ M, HAVLICA J, BRANDŠTETR J. The non isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by effluent gas analysis technique [J]. *Powder Technology*, 2010, 203: 272–276.
- [30] CASTELEIN O, SOULESTIN B, BONNET J P, BLANCHART P. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material [J]. *Ceramics International*, 2001, 27: 517–522.
- [31] MATUSITA K, MIURA K, KOMATSU T. Kinetics of no-isothermal crystallization of some fluoro zirconate glasses [J]. *Thermochim. Acta*, 1985, 88: 283–288.
- [32] ROMERO M, MARTI'N-MA'RQUEZ J, RINCO'N J M A. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 1647–1652.

用热重分析法研究阿尔及利亚 Tamazarte 高岭土的热分解动力学

D. REDAOUI¹, F. SAHNOUNE^{2,3}, M. HERAIZ¹, H. BELHOUCHE¹, M. FATMI³

1. Physics and Chemistry of Materials Laboratory, Department of Physics, University of M'sila, M'sila 28000, Algeria;

2. Department of Physics, University of M'sila, M'sila 28000, Algeria;

3. Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University Ferhat Abbas of Setif 1, Setif 19000, Algeria

摘要: 采用热重分析法(TG)和研究阿尔及利亚 Tamazarte 高岭土的热分解动力学。差热分析(DTA)和 TG 实验在室温~1400 °C 下进行, 加热速率为 10~40 °C/min。采用 JMA 和 Ligeró 法由等温处理测得的活化能, 以及采用 OFW 和 KAS 法由非等温处理测得的活化能, 分别约为 151 和 144 kJ/mol。采用非等温处理确定的生长形貌 Avrami 参数约为 1.57, 而采用等温处理时该值约为 1.35。数值因数与晶体生长的维度有关, 采用 Matusita 方程确定的值为 1.53。采用等温处理时, 计算得到的频率因子为 $1.55 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。结果表明, 块体形核之后伴随偏高岭土的三维生长, 偏高岭土具有受扩散控制的多面体结构, 以一定数量的晶核开始生长。

关键词: 高岭土; 分解动力学; Avrami 参数; 活化能; 生长形貌

(Edited by Xiang-qun LI)

Kinetic parameters of Al–Si spinel crystallization from Algerian tamazarte kaolin

FOUDIL SAHNOUNE^{1,2*}, DJAIDA REDAOUI² AND MESSAOUD FATMI¹

¹Research Unit on Emerging Materials (RUEM), Ferhat Abbas of Setif 01,
Setif 19000, Algeria

²Physics Department, Faculty of Science, University of M'sila,
28000 M'sila, Algeria

Received: August 23, 2016; Accepted: November 22, 2016.

In this study, the mechanism and kinetic parameters of Al–Si spinel crystallization from Algerian Tamazarte kaolinite was studied by Differential thermal analysis (DTA) technique, which were carried out on samples between room temperature and 1400°C at different heating rates (10–40°C/min). X-ray diffraction was used to identify the phases present in the samples. The activation energies measured by both isothermal (Johnson–Mehl–Avrami (JMA) theory using Ligeró method) and non-isothermal (Kissinger methods) treatments are 870 and 810 kJ/mol, respectively. The growth morphology parameters n (Avrami parameter which indicates the crystallization mode) were found to be almost equal to 1.08, using non-isothermal treatments, and equal to 1.17 using isothermal (Ligeró method) and m (the numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth) was 1.07 obtained by Matusita and al. equation. Analysis of the results showed that bulk nucleation was dominant in Al–Si spinel crystallization followed by two-dimensional growth of mullite crystals with plates morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

Keywords: Kaolin, Differential thermal analysis, Avrami parameter, Activation energy, Kinetic parameters, Al–Si spinel.

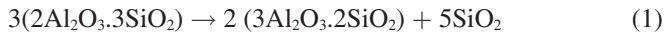
1 INTRODUCTION

Kaolin is usually utilized in a various number of applications such as sintered ceramic compositions, the ceramic industry which contained: structural and refractory ceramic, conventional ceramics, microwave dielectrics,

*Corresponding author: sahnounefoudil@yahoo.com

high-temperature protective coatings, infrared transmitting materials and microelectronic packaging. Further than the ceramics, Kaolin is used an industrial filler agent for paper rubber, cosmetics, paints, plastics, etc. Additionally, it can be utilized for waste management and preparation of geopolymers and geopolymer with based composites, zeolites and intercalates [1–3].

All these applications involve the importance of the thermal transformation of kaolin [1], the main mineral constituent of kaolin is kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ or $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by oxide formula). In nature, kaolinite usually varies to a great extent in their crystalline order of perfection and particle. Hence kaolinite contains different types of impurities, e.g., quartz, mica, illite, feldspar, TiO_2 , and Fe_2O_3 as associated phases are habitually related with clays of different localities [4], the formation of Al–Si spinel phase $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ from metakaolin $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ at 1050°C described by the equation (1) as follows [5,6]:



Many published works [3,6,7] support the formation Al–Si spinel that is one of intermediates of mullite rising during thermal treatment of kaolinite. In the present integrative study, the crystallization kinetics and growth mechanism of Al–Si spinel formation were studied using thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffractometer (XRD).

The aim of this paper is to study the crystallization kinetics of Al–Si spinel phase from Algerian Tamazarte kaolin have been investigated by DTA in order to estimate the activation energy of Al–Si spinel formation based on isothermal and non-isothermal methods, the growth morphology parameters n and m and the frequency factor for the reaction of Al–Si spinel.

2 MATERIALS AND METHODS

Starting materials used in this investigation were raw kaolin of Tamazarte (KT) (from Jijel, Algeria) with the chemical compositions was listed in Table 1. The KT kaolin also contains the impurities metal oxides. A high content (2.96%) of K_2O comes from the residual muscovite mica. The raw kaolin was milled by using planetary ball mill with alumina grinding media for 5 h the raw kaolin then milled for 2 h using ZrO_2 balls (diameter of 1.25 mm) by attrition way at a speed of $700 \text{ rev} \cdot \text{min}^{-1}$. The slurry was dried at 150°C , powdered after that sieved through a $63 \mu\text{m}$ mesh.

Thermal behaviors were measured by TG/DSC instruments (Setaram LABSYS Evo TG-DSC 1600°C equipment) at a heating rate of 10, 15, 20, 25, 30, 35 and $40^\circ\text{C}/\text{min}$ under flow of argon gas ($40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). X-ray

TABLE 1
Chemical composition of the raw kaolin (wt. %)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃
33.00	61.73	0.14	0.03	0.03	2.96	0.44	0.44	0.80

diffraction analysis was carried out on diffractometer system (XPERT-Pro) using Cu_{Kα} radiation and a Ni filter, with a scan step of 0.0167° operated at 40 KV and 40 mA.

The kinetics and mechanism of formation of the Al-Si spinel phase were studied by two different methods isothermal and non-isothermal, each method give an excellent results. In the case of the non-isothermal method the activation energy (E_A) of crystallization is calculated using Ozawa-Flynn-Wall (OFW) (2) [8,9], Boswell (3) [10] and (4) for Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methods [2,5,11-14] as follows

$$\ln(\phi) = -1.0518 \frac{E_A}{RT_p} + C_1 \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_2 \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_3 \quad (4)$$

Where C_i ($i = 1, 2$ and 3) represents a constant, φ is the heating rate, E_A is the activation energy, T_p is the absolute peak temperature in DTA curves and R is the ideal gas constant. The value of kinetic exponent Avrami, n , can be calculated from the equation [5,13,15]:

$$n = \frac{2.5T_p^2 R}{w_{1/2} E_A} \quad (5)$$

Where $w_{1/2}$: is half-width (width at half high) of peak.

Matusita and coworkers have suggested a modified formula of the Kissinger equation [11,13] as

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = C_3 - \frac{mE_A}{RT_p} \quad (6)$$

So n is the Avrami parameter indicates the crystallization mode and m is corresponding to a numerical factor depends on to the dimensionality of crystal growth.

The theoretical basis for the DTA results is provided under an isothermal condition using the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) theory, this method describes

with the time, t , the evolution of the crystallisation fraction, x , during a phase transformation:

$$x = 1 - \exp\left[(-kt)^n\right] \quad (7)$$

x is the volume fraction crystallized after time (t), it was obtained from the DTA results presented in the formula as follow:

$$x = \frac{A_T}{A_0} \quad (8)$$

A_T is the area under the peak between the initial of crystallization T_i and the completion of crystallization T_f , A_0 is the total area of the peak in the DTA curve between the temperature T_i and T_f also k present the reaction rate constant.

Whose temperature dependence is mostly expressed by the Arrhenian-type equation [13]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (9)$$

So k_0 reveals the frequency factor, T in Kelvin is the isothermal temperature, E_A is the apparent activation energy and R is the ideal gas constant. The expression of formula (7) and (9) lead to:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 n] + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \ln(1-x) - \frac{E_A}{RT} = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_A}{RT} \quad (10)$$

Through non-isothermal techniques Ligeró [11,13] proposed a mathematical method. The activation energy can be obtained from the slope of the equation (10) if we select the same value of x in every experiment on the applied heating rate, there must be a linear relationship between $\ln(dx/dt)$ and $1/T$ with slope gives the activation energy E_A . Then, it is possible to calculate the value of crystallized fraction x of the Al-Si spinel phase at various heating rates. Hence, the Avrami parameter n was calculated from the plot $\ln[k_0 f(x)]$ vs. $1/T$, we can choose many pairs of x_1 and x_2 that contented the condition $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ and using equation (10), as the following equation [11,13]:

$$n = \frac{\ln\left[\frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)}\right]}{\ln\left[\frac{(1-x_2)\ln(1-x_2)}{(1-x_1)\ln(1-x_1)}\right]} \quad (11)$$

3 RESULTS AND DISCUSSION

The typical DTA/TG and DTA curves of Tamazarte kaolin powder is showing in Figure 1. The powder was heated from room temperature to 1400°C with

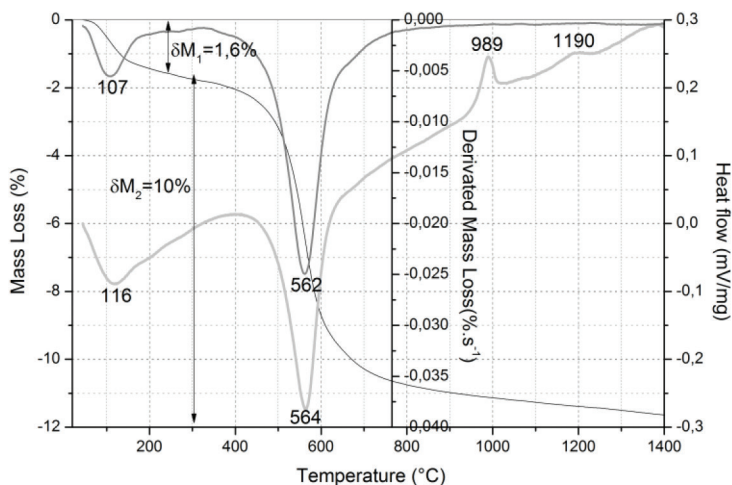


FIGURE 1
DTA/TG, DTG curves of Tamazarte kaolin powder heated at 20°C/min.

heating rate of 20°C/min. In the TG curve Two-step mass losses are observed clearly. The formation of kaolinite and the evaporation of adsorbed water is according to the first mass loss ($\Delta m = 1.6\%$). This process corresponds to the endothermic peak at 116°C as observed in the DTA curve and to first peak at 107°C as seen in the DTG curve. The second step equal to $\Delta m = 10\%$, this mass loss is due to the dehydroxylation of kaolinite and the formation of metakaolinite, that it's relates to the endothermic peak at 564°C seen in the DTA curve otherwise at 562°C, second peak, in the DTG curve. On the high temperature side on the DTA curve, two other exothermic peaks observed, the first one at 989°C, the metakaolinite is transformed to a spinel structure and amorphous silica SiO_2 . The AlO_6 group combine with SiO_4 groups in order to form the Al-Si spinel phase that, it was in a short range order structure. The Al-Si spinel phase appears at 930°C and continues until at least 1150°C. It is close to the value of temperature reported by H. Cheng et al. and Y. F. Chen et al. [3,16]. The last exothermic peaks at 1190°C due to the formation of mullite phase and the amorphous transformation of SiO_2 crystallizes to a crystalline phase (cristobalite) over 1200°C [1]. This new phase mullite increases with the heating temperature increasing from 1100 to 1200°C [3,17,18].

The thermodynamically stable mullite phase is forming by exothermic reaction over 1100°C and crystallization of cristobalite from amorphous silica proceeds subsequently. All the transformations of kaolin in DTA/DTG results are confirmed by the XRD phase analysis as shown in Figure 2.

Figure 2 reveals the XRD spectrum of raw kaolin (Tamazarte) as heated at various temperatures for 60 min. At ambient temperature, it is found that only reflections of kaolinite (K: aluminum silicate hydroxide $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) with constituents impurities such as quartz (Q: silicon oxide SiO_2) and mica

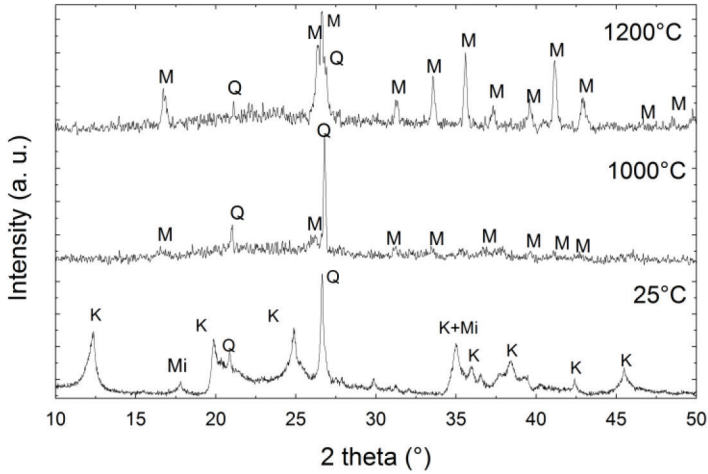


FIGURE 2

X-ray diffraction spectra of raw kaolin treated at different temperature (K: Kaolinite, Q: Quartz, Mi: mica muscovite, M: Mullite).

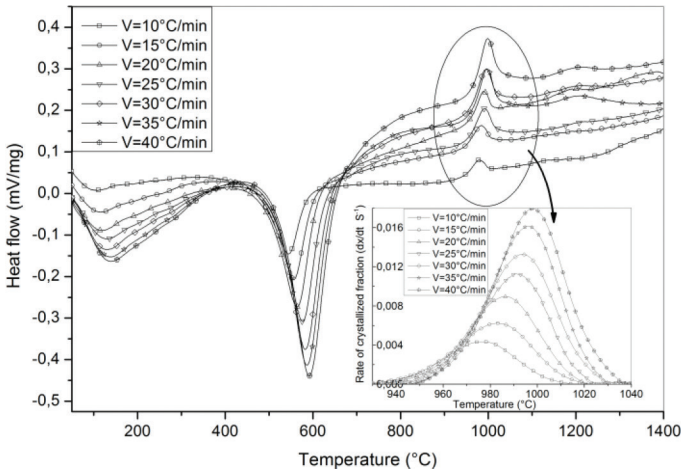


FIGURE 3

DTA curves of Tamazarte kaolin powder heated at different heating rates.

muscovite (Mi: $\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10} \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$). At 1000°C mullite (M: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) phase starts to form from the Al–Si spinel phase which was formed and quartz impurities also detected. After this temperature the intensity of mullite increases with the heating temperature increasing until 1200°C.

Figure 3 depicts the DTA curves for Al–Si spinel phase at different heating rates and the rate of the crystallized fraction of Al–Si spinel phase under

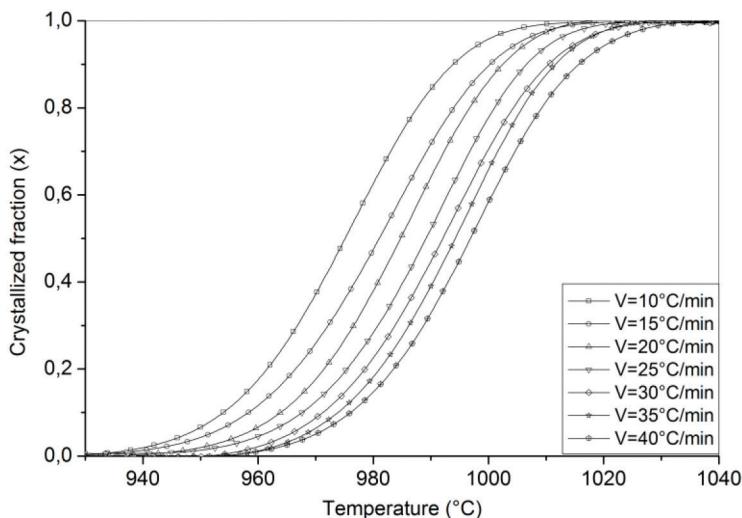


FIGURE 4
Crystallized fraction of Al-Si spinel formation under different heating rates.

applied heating rate using the differential thermal analysis (DTA). It can be observed that the temperature of the maximum of the exothermic peak, T_p , shifts to a higher temperature as the heating rate increases from 10 to 40°C otherwise the rate of the variation of the crystallized fraction increase from 0.004 to 0.018 s⁻¹.

Figure 4 represent the variation of the crystallized fraction of Al-Si spinel from Algerian Tamazarte kaolin studied by using differential thermal analysis (DTA) under different heating rates and by using equation (8). It can be seen that the time of the crystallized fraction decreases from 08 to 02 min when the heating rate increased from 10 to 40°C/min. The crystallized fraction x was determined from the DTA results as shown in Figure 3.

Figure 5 shows the plots of Y versus $1/T_p$ according to Ozawa (2), Boswell (3) and Kissinger (4) methods. The values of the activation energies of Al-Si spinel formation of Algerian Tamazarte kaolin at different heating rates by using DTA analyses calculated from the slope of the function $Y_i = f(1/T_p)$ were listed in Table 2. The average of activation energy is 806 kJ/mol. This value is in the range 550–954 kJ/mol of the activation energy determined [6,14,15,17,18] (they found 954, 822, 550, 840 and 856 kJ/mol, respectively). Additionally, it is considered that the presence of mica impurities in KT decrease the value of activation as reported by F. Sahnoune et al. [19] from 1260 kJ/mol to 806 kJ/mol.

Table 3 shows the values of the Avrami parameter which depicts the crystallization mode, n , for different heating rates was determined by using equation (5), the average Avrami parameter is 1.07 this value is close to 1 as

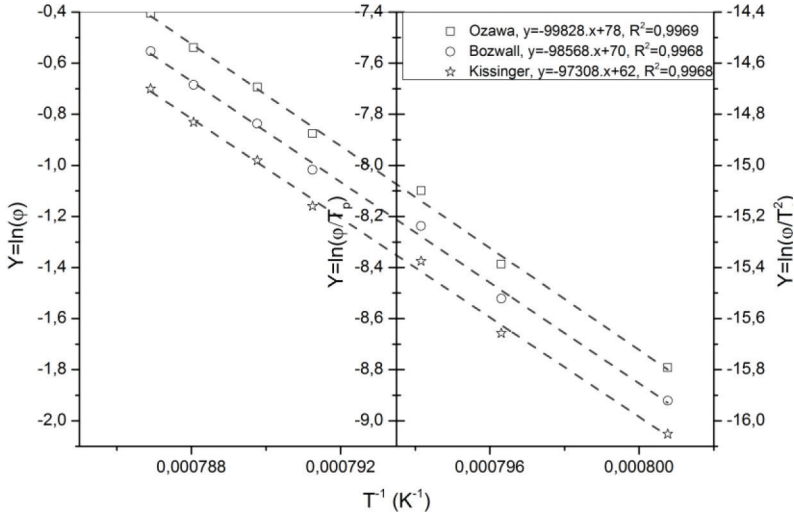


FIGURE 5
Plots of Y versus $(1/T_p)$ of Al-Si spinel formation at various heating rates.

TABLE 2
Values of E_A and R^2 of Al-Si spinel crystallized by using Ozawa, Boswell and Kissinger

Method	Ozawa	Boswell	Kissinger
The activation energy E_A (kJ/mol)	790	819	809
R^2	0.9969	0.9968	0.9968

TABLE 3
Values of the Avrami parameter n for different heating rates from DTA experiments

Heating rates	10°C/min	15°C/min	20°C/min	25°C/min	30°C/min	35°C/min	40°C/min
$w_{1/2}$	35.84	37.75	35.04	34.82	35.47	34.34	34.18
T_p peak	975.80	982.82	985.93	990.83	993.22	995.94	997.80
Avrami par.	1.04	1.02	1.08	1.09	1.08	1.12	1.07

reported in the table obtained by Matusita and Komatsu [20], which suggests, that the crystallization process of Al-Si spinel must be controlled by a diffusion growth.

Figure 6 represent the plots of $\ln(\varphi^n/T_p^2)$ versus $1/T_p$ according to Matusita (eq. 6). The dimensionality of crystal growth, m , calculated from the slope of the function, is found to be equal to 1.07 for the formation of Al-Si spinel phase. Both the growth morphology parameters n and m are equal to 1.07 which close to 1. These results showed that bulk nucleation was dominant in

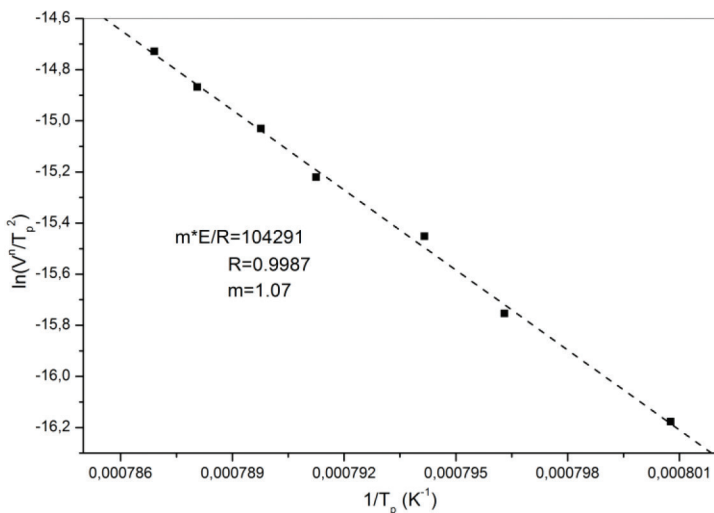


FIGURE 6
Plot of $\ln(\varphi^m/T_p^2)$ versus $1/T_p$ according to Matusita equation.

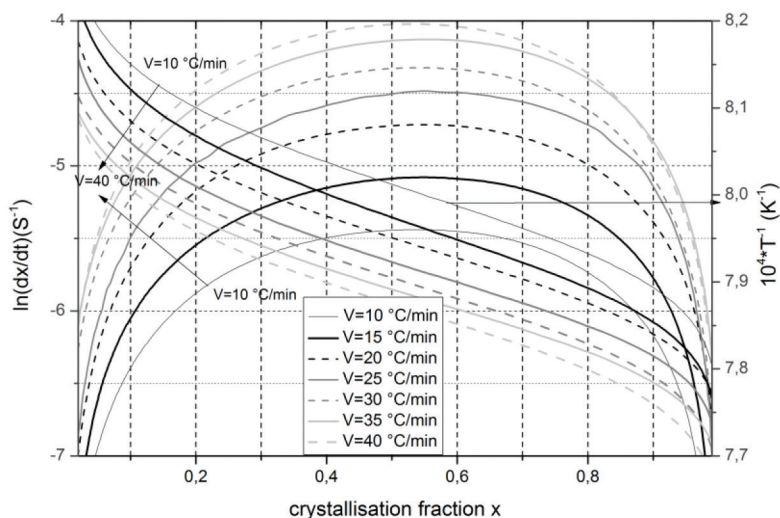


FIGURE 7
Plot of $Y = \ln(dx/dt)$ and $Y = 1/T$ versus of crystallized fraction x at different heating rates.

Al-Si spinel crystallization followed by Two-dimensional growth of mullite crystals with plates morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei [13,20].

Figure 7 presents the plot of $Y = \ln(dx/dt)$ and $Y = 1/T$ versus of crystallized fraction x at various heating rates from DTA experiment. At different

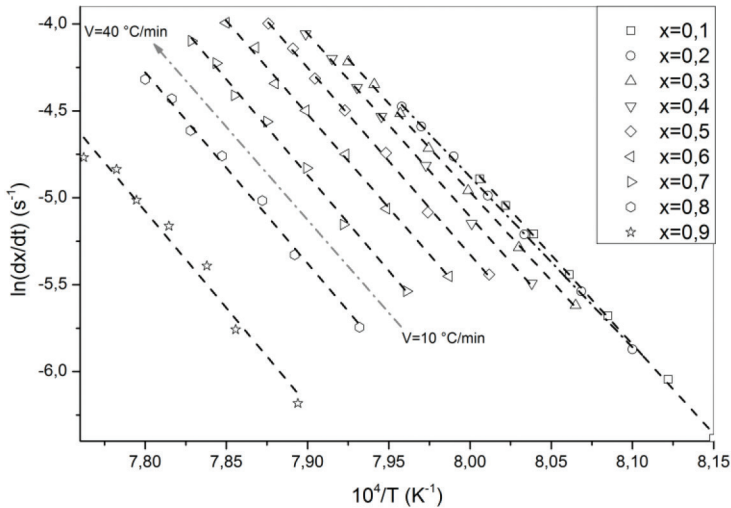


FIGURE 8
Plot of $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ at same value of crystallized fraction x at different rates.

TABLE 4
Values of E_A and R^2 for different crystallized fractions

Crystallized fractions x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
R^2	0.998	0.999	0.999	0.998	0.998	0.996	0.995	0.992	0.970
E_A (kJ/mol)	848	869	837	852	869	870	890	888	900

heating rates (from 10 to 40°C/min) if the same value of crystallized fraction x in every experiment is selected and plot for each x given, the function $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ gives a linear curve Figure 8. The activation energy can be calculated from the slope of the function $\ln(dx/dt) = f(1/T)$. The values of activation energy E_A for a different crystallized fraction, which calculated by the average of the slopes of the lines, are registered in Table 4. The coefficient of determination R^2 is more than 0.99 for the different values of x . The average of activation energy Al–Si spinel formation is 875.6 kJ/mol, which is in agreement with the result obtained by non-isothermal DTA treatment that is 806 kJ/mol.

Figure 9 represents the plot of $\ln[k_0f(x)]$ versus crystallization fraction x for kaolin powder heated under applied heating rate (10, 20 and 30°C/min) which calculated for various heating rates with the knowledge of the activation energy. The Avrami parameter, n , was determined by the selection of various pairs of x_1 and x_2 that satisfy the condition $\ln[k_0f(x_1)] = \ln[k_0f(x_2)]$

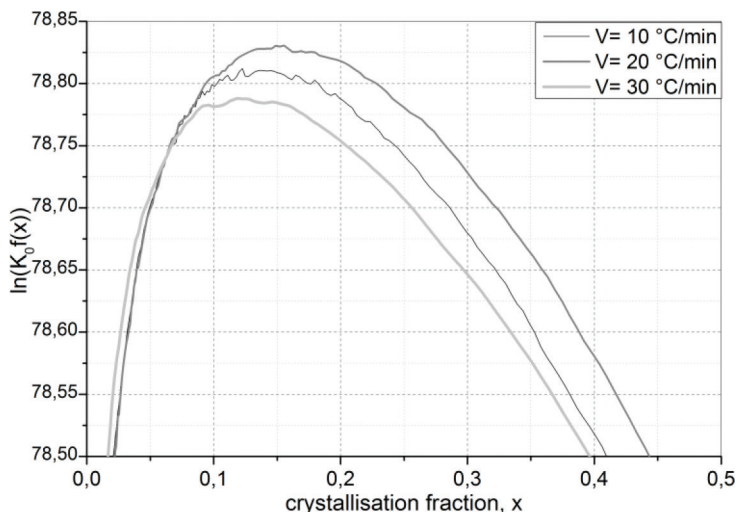


FIGURE 9
Plot of $\ln [k_0 f(x)]$ versus crystallization fraction for kaolin powder heated at different heating rates.

TABLE 5
Values of the Avrami parameter and $t_{0.75}/t_{0.25}$ value for different heating rates.

Heating rate (°C/min)	Avrami parameter, n	$t_{0.75}/t_{0.25}$ value
10	1.17	1.74
15	1.16	1.737
20	1.20	1.729
25	1.18	1.685
30	1.15	1.81
35	1.17	1.766
40	1.16	1.75

and using (eq. 11). The average values of Avrami parameter, n, for every heating rate were registered in Table 5. The average Avrami parameter is equivalent to $n = 1.17$.

The morphology of the crystal growth can be found, from the ratio of times for two fixed degrees of transformation [13,20]. A suitable representative index is the percentage of times for 75 and 25% transformation in such a way we find $2.20 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 4.82$ for one-dimensional growth (needles), $1.69 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 2.20$ for two-dimensional growth (plates) and $1.48 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 1.69$ for 3D growth (polyhedron). The middling values of $t_{0.75}/t_{0.25}$ for each heating rate are listed in Table 5. For all the heating rates the average value is equal to 1.75. This suggests a two-dimensional growth of Al-Si spinel crystallization [13,16].

4 CONCLUSIONS

The kinetics and mechanism of formation of the Al–Si spinel phase were studied using DTA technique. From the results the authors determined the following:

- The activation energies was calculated from the exothermic DTA peak from isothermal and non-isothermal treatments were around 875.6 and 806 kJ/mol, respectively.
- The Avrami parameters of growth morphology, n , were around 1 using non-isothermal and isothermal treatments.
- The numerical factor m , of crystal growth, is equal to be 1.07 and close to 1 using Matusita equation.

The bulk nucleation was followed by Two-dimensional growth of mullite crystals with plates morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

REFERENCES

- [1] De Aza A. H., Turrillas X., Rodriguez M. A., Duran T., Pena P. *J Eur Ceram Soc.* 34 (2014) 1409.
- [2] Traoré K., Gridi-Bennadji F., Blanchart P. *Thermochim Acta* 451 (2006) 99.
- [3] Cheng H. F., Liu Q. F., Yang J., Ma S., Frost R. L. *Thermochim Acta* 545 (2012) 1.
- [4] Chakraborty A. K. *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. Springer India; 2014.
- [5] Ptáček P., Šoukal F., Opravil T., Havlica J., Brandštetr J. *Powder Technol.* 243 (2013) 40.
- [6] Ptáček P., Šoukal F., Opravil T., Nosková M., Havlica J., Brandštetr J. *J Solid State Chem.* 183 (2010) 2565.
- [7] Ptáček P., Šoukal F., Opravil T., Nosková M., Havlica J., Brandštetr J. *J Solid State Chem.* 184 (2011) 2661.
- [8] Ozawa T. *B Chem Soc Jpn.* 38 (1965) 1881.
- [9] Flynn J. H., Wall L. A. *J Res Nat Bur Stand.* 70A (1966) 487.
- [10] Boswell P. G. *J Therm Anal.* 18 (1980) 353.
- [11] Sahnoune F., Chegaar M., Saheb N., Goeuriot P., Valdivieso F. *Appl Clay Sci.* 38 (2008) 304.
- [12] Takei T., Kameshima Y., Yasumori A., Okada K. *J Eur Ceram Soc.* 21 (2001) 2487.
- [13] Romero M., Martín-Márquez J., Rincón J. Ma. *J Eur Ceram Soc.* 26 (2006) 164.
- [14] Sahnoune F., Saheb N., Khameh B., Takkouk Z. *J Therm Anal Calorim.* 107 (2012) 1067.
- [15] Ptáček P., Opravil T., Šoukal F., Havlica J., Holesinský R. *Solid State Sci.* 26 (2013) 53.
- [16] Chen Y-F., Wang M-C., Hon M-H. *J Eur Ceram Soc.* 24 (2004) 2389.
- [17] Prodanovic D., Živković Ž. D., Dumić M. *Thermochim Acta* 156 (1989) 61.
- [18] Kurajica S., Tkalcec E., Schmauch J. *J Eur Ceram Soc.* 27 (2007) 951.
- [19] Sahnoune F., Chegaar M., Saheb N., Goeuriot P., Valdivieso F. *Adv Appl Ceram.* 107 (2008) 9.
- [20] Matusita K., Miura K., Komatsu T. *Thermochim Acta* 88 (1985) 283.

Special Issue of the 6th International Congress & Exhibition (APMAS2016), Maslak, Istanbul, Turkey, June 1–3, 2016

Thermal Decomposition Kinetics of Algerian Tamazarte Kaolin by Differential Thermal Analysis (DTA)

F. SAHNOUNE^{a,*}, M. HERAIZ^a, H. BELHOUCHE^{a,b}, N. SAHEB^c AND D. REDAOUI^a

^aPhysics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

^bLaboratoire des Matériaux non Métalliques, I. O. M. P, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000, Sétif, Algérie

^cDepartments of Mechanical Engineering, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dahrán, 31261, Saudi Arabia

In the present study, the kinetics of meta-kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) formation from Algerian Tamazarte kaolin was investigated by using differential thermal analysis. The differential thermal analysis and the thermogravimetric experiments were carried out on samples between room temperature and 1400°C , at heating rates from 10 to $40^\circ\text{C min}^{-1}$. X-ray diffraction was used to identify the phases present in the samples. The activation energies measured by differential thermal analysis from isothermal and non-isothermal treatments using Johnson-Mehl-Avrami methods with Ligeró approximation and using Kissinger-Akahira-Sunose methods were around 145 and 159 kJ/mol, respectively. The Avrami parameter n which indicates the growth morphology parameters were found to be almost equal to 1.60, using non-isothermal treatments, and equal to 1.47 using isothermal treatments. The numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth was 1.60 obtained using Matusita et al. equation. The frequency factor calculated using the isothermal treatment is equal to $1.173 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Analysis of the results have shown that bulk nucleation was dominant during kaolinite transformation, followed by three-dimensional growth of meta-kaolinite with polyhedron-like morphology, controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

DOI: [10.12693/APhysPolA.131.382](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.382)

PACS/topics: 82.30.Lp, 81.05.Je, 81.05.Mh, 81.70.Pg

1. Introduction

Kaolin is usually used in a various number of applications, for example in the ceramic industry: conventional ceramics, structural and refractory ceramics, microelectronic packaging, high-temperature protective coatings, microwave dielectrics and infrared-transmitting materials. Further, other than ceramics applications, kaolin is also utilized as an industrial filler agent for paper, rubber, plastics, cosmetics, paints, etc. [1, 2]. In addition, kaolin can be utilized for management of waste, preparation of geopolymers, membranes, geopolymer-based composites [3–5], intercalates and zeolites. Metakaolin is produced by calcination of kaolin rock. It has found utilizations in food processing industry, ceramics and shale oil processing [2]. All these applications are based the thermal transformation of kaolinite and main mineral phase of kaolin rock.

Thus, the course of mullite development from kaolin has been proven by a number of methods and techniques, such as thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC) and dilatometry. In published literature [6–10] the mechanism and kinetics of thermal decomposition of kaolinite and of general clay mineral are considered with a wide interest. A broad-spectrum of methods, including molecular spectroscopy, electron microscopy and

thermal analysis techniques have been used to investigate this process [7–10]. The aim of the present paper is to study two corresponding processes during thermal decomposition of kaolin, such as dehydroxylation of kaolinite and the mechanism of dehydroxylation. Finally the important kinetic parameters (overall activation energy and pre-exponential factor) will be determined on the basis of DTA experiments.

2. Materials and experimental procedure

Raw kaolin (from Tamazarte, Jijel, Algeria) was used in this investigation. Its chemical composition, determined by X-ray fluorescence (XRF) is shown in Table I. The raw kaolin was milled in planetary ball mill with alumina grinding media for 4 h and after that, milled by attrition for 2 h using ZrO_2 balls (diameter of 1.25 mm) at a speed of 700 rev min^{-1} . The slurry was dried at 120°C for 24 h, powdered then sieved through a $63 \mu\text{m}$ mesh.

The thermal analysis (DTA-TG) was carried out on a Setaram LABevo TG-DSC 1600°C equipment, operating under argon atmosphere. The samples were heated from room temperature up to 1400°C at heating rates of 10 to $40^\circ\text{C min}^{-1}$. The DTA scans were conducted in flowing air, using alumina crucibles. The phases and their transformations were characterised using diffractometer system XPERT-PRO, with scan step of 0.0167° (Cu K_α radiation and a Ni filter), operated at 40 kV and 40 mA. The kinetics and the mechanism of kaolinite transformation have been studied by two dissimilar methods, such as non-isothermal or isothermal. According to the information obtained about the thermal activities of Kaolin, each technique gives excellent results.

*corresponding author; e-mail: sahnounefoudil@yahoo.com

Mechanism and Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ by Thermogravimetric Analysis

D. REDAOUI*, F. SAHNOUNE, M. HERAIZ AND A. RAGHDI

Physics and Chemistry of Materials Lab., Department of Physics,
University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

In this study, the mechanism and the kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ were studied by differential thermogravimetry technique under non-isothermal conditions, between room temperature and 1200 K at heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C min⁻¹. The obtained differential thermogravimetry curves show clearly three distinct peaks. The first peak is due to the partial dehydroxylation of gibbsite. Among the 32 types of differential equations of non-isothermal kinetics, we have found that the most suitable mechanism is ($A_{3/2}$: $g(x) = [-\ln(1-x)]^{2/3}$) also called Avrami-Erofeev equation of order 2/3. The values of the activation energy E_A and of the pre-exponential factor K are 157 kJ mol⁻¹ and 7.58×10^{15} s⁻¹, respectively. The second peak corresponds to the decomposition of gibbsite to boehmite. Decomposition is controlled by the rate of second-order reaction (F_2 : $g(x) = (1-x)^{-1} - 1$), under the applied conditions. The activation energy E_A and pre-exponential factor K correspond to 243 kJ mol⁻¹ and 3.73×10^{22} s⁻¹, respectively. The third peak is due to transformation of boehmite to alumina. However the mechanism for such transformation is better described by the 3/2 rate order reaction ($F_{3/2}$: $g(x) = (1-x)^{-1/2} - 1$). In addition, the values of E_A and K were determined to be around 296 kJ mol⁻¹ and 1.82×10^{19} s⁻¹, respectively. The results of differential thermogravimetry were supplemented by the differential thermal analysis. X-ray powder diffraction analysis was carried out for samples of gibbsite treated at different temperatures between 200 and 1200 °C in 200 °C steps.

DOI: [10.12693/APhysPolA.131.562](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.562)

PACS/topics: 81.70.Pg, 81.05.Je, 81.05.Mh, 81.70.Pg, 81.30.Mh, 07.85.Nc

1. Introduction

The thermal decomposition of gibbsite, also named aluminium trihydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has many industrial uses, such as, for example, the preparation of technical ceramic materials (functional and structural applications) [1]. It is well known that gibbsite undergoes a series of reactions and finally forms alumina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. It had been established that gibbsite transforms to partial alumina, almost amorphous phase, than to boehmite and finally to $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]. The main causes for differences in this series of reactions are the variations in size of particles, the surface area and the synthetic of gibbsite [3]. The techniques of thermal analysis are remaining to be the essential tools among the huge variety of methods which are used for analysis the kinetics of gibbsite dehydroxylation. The thermogravimetry (TG) and X-ray diffraction are other tools, used to evaluate the phase transitions of gibbsite [4].

Under non-isothermal conditions and by applying the 32 types of non-isothermal kinetic differential equations, for each stage the overall activation energy E_A and pre-exponential factor K were evaluated from a series of thermogravimetric experiments from room temperature to 1200 K at various heating rates.

The aim of this paper is to study the mechanism and the kinetic parameters (activation energy E_A and pre-exponential factor K) of the thermal decomposition of gibbsite.

2. Materials and methods

The material used in this work is gibbsite, called also aluminum hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$. It is a commercial powder which has a lot of uses in ceramic applications, such as catalysts, catalyst supports, absorbents and as refractory castables in refractories industries. Its typical composition is 65% Al_2O_3 , 0.15% Na, 0.005% Fe and 0.002% SO_4 . TG analysis of gibbsite powder was conducted at variable constant heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C min⁻¹, from room temperature to 1200 K, using Setaram LA-Bevo TG-DSC 1600 °C equipment, operating under argon atmosphere. The phases formed of aluminum hydroxide samples at different temperatures were identified by using diffractometer system XPERT-PRO with scanning step size of 0.0167.

Initially, the kinetics and mechanism of phase transformation of gibbsite have been studied using isothermal and non-isothermal methods. Each technique has given important information about the thermal activities of gibbsite.

In order to obtain the value of the activation energy E_A many methods have been proposed. In this study we will use just three of them, which are Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Boswell and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methods described by the following three formulas:

*corresponding author; e-mail: djaidaredaoui@gmail.com

KINETICS PARAMETERS OF THE THERMAL DEHYDROXYLATION OF GIBBSITE $\text{Al}(\text{OH})_3$ BY DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS (DTA)

Djaida REDAOU¹, Foudil SAHNOUNE^{1,2}

(1) *Physics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000, M'sila, Algeria*

(2) *Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University of Setif1, Setif 19000, Algeria*

E-mail: djaidaredaoui@gmail.com

Abstract

In this present study, the thermal decomposition of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ was studied by the Differential Thermal Analysis (DTA) technique under non-isothermal conditions, the gibbsite powder were carried out between room temperature to 900 °C using heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C/min. The obtained DTA curves show two different peaks: the first peak is due to partial dehydroxylation of gibbsite and formation of boehmite, the value of the activation energy (E_A) corresponds to 143 KJ/mol. The second peak corresponds to transformation of gibbsite to $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase, the activation energy (E_A) was found around to 185 KJ/mol. The values of apparent activation were determined by Ozawa–Flynn–Wall (OFW), Boswell and Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) methods and by applying the basic solid-state kinetic equations. The phases formed and the structural changes were investigated by differential thermogravimetry (DTG) and X-ray diffraction (XRD) for gibbsite powder treated at different temperatures from room temperature to 1100 °C.

Keywords: Activation energy, Decomposition kinetics, Differential Thermal Analysis (DTA), Gibbsite.

1- INTRODUCTION

The thermal decomposition of gibbsite to boehmite has been studied by a many authors using a large variety of methods, such as thermal analysis, X-ray diffraction, dilatometry and other methods. Gibbsite or as it called aluminium trihydrate ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) is the usual precipitation produced from alumina refineries with each sintering process or Bayer [1]. It's have been widely used in many industry applications due to their fine particle size, high surface area and catalytically active surfaces as absorbents, catalysts, catalyst supports, coatings and soft abrasives [2].

According to its stability and other beneficial characteristics is also used to manufacture ceramic materials for refractory, microelectronics and structural applications [3].

In the present work we tried to describe the mechanism and the kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite such as the activation energy (E_A) and pre-exponential factor (K_0), under non-isothermal conditions and by using two methods different, the first one by utilize Ozawa–Flynn–Wall (OFW), Boswell and Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) methods, the second method by applying the basic solid state kinetic equations [4-12].

It is well-known that the thermal decompose-

tion of gibbsite under usually pressures, gives two primary products boehmite and $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. In vacuum leads to Al_2O_3 the thermal decomposition being almost amorphous [13].

At a temperature range from 500 to 750 K, it is habitually concluded that the process can be divided into two peaks or two stages: the first one is due to the partial dehydroxylation of gibbsite and formation of boehmite called as reaction (A), the second peak correspond to the transformation of gibbsite to phase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ named as reaction (B).

The 32 solid-state mechanisms are applied for analyzing the DTA data obtained in each stage e.g. the appendix of this paper. The aim of this work is to find the most suitable mechanism and to determine the kinetics parameters of each peak.

2- MATERIALS AND METHODS

The gibbsite used under this investigation was commercially powder called as Aluminum hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$. Its typical analysis is 65% Al_2O_3 , 0.15% Na, 0.005% Fe and 0.002% SO_4 . The Differential thermal analysis (DTA) and Thermogravimetric analysis (TG) experiments were carried out on gibbsite powder at a temperature range between room temperature and 900 °C at different heating rates 5, 10, 15

Special Issue of the 6th International Congress & Exhibition (APMAS2016), Maslak, Istanbul, Turkey, June 1–3, 2016

Preparation and Phase Transformation of Mullite-Zirconia from Boehmite and Algerian Halloysite

A. RAGHDI*, M. HERAIZ, F. SAHNOUNE, A. OUALI AND D. REDAOUI

Physics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

In this work, mullite-zirconia composite were fabricated by reaction sintering of Algerian halloysite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, boehmite $\text{Al}(\text{OOH})$, and zirconia (ZrO_2) powder using conventional heating. The appropriate amount of the three raw powders was ball milled for 5 h and sintered between 1250 and 1650 °C for 2 h. A scanning electron microscope was used to characterize the microstructure of sintered samples. A dilatometer and X-ray diffractometer were used to analyze the formation and transformation of phases. It is found that for the addition of zirconia up to 20wt.% the zirconia phase retains its tetragonal structure. The formation of primary mullite in all samples was complete at 1220 °C. The cristobalite started to form at 1350 °C, and disappeared at 1500 °C in the samples of mullite, and at 1450 °C when ZrO_2 was added. The zircon compound ZrSiO_4 started to form at 1350 °C and completely disappeared at 1550 °C. The increase in ZrO_2 ratio promoted the formation of grains with a spherical shape.

DOI: [10.12693/APhysPolA.131.136](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.136)

PACS/topics: 81.05.Mh, 68.37.hk, 07.85.Nc

1. Introduction

Mullite is one of the basal ceramic materials traditionally used for refractories and is attractive because of its high melting point, thermal expansion coefficient and low thermal conductivity [1, 2], and excellent electrical insulating capability [3]. However, mullite ceramics exhibit both low strength and fracture toughness at room temperature. It is, therefore, necessary to use reinforced mullite ceramics with particles or fibers to produce composites with superior properties [1]. Many methods have been used to prepare mullite such as sintering, sol-gel [4], and coprecipitation. However, the high cost associated with these methods made it unattractive for commercial applications. Synthesis of mullite from clay [5] remains an economical way to prepare mullite with desired properties [6]. It is also well known that the reactivity of halloysite clay changes as it undergoes these thermal transitions. The rate of mullite formation depends on the temperature of the reaction. Mullite- ZrO_2 composites have been prepared through many processes [7] including sintering of mixed mullite and ZrO_2 powders, reaction sintering of zircon and alumina is a well-established method for producing mullite-zirconia ceramics. The zircon dissociates at high temperature and the ZrO_2 and $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ form.

The addition of ZrO_2 promotes densification and retards grain growth of mullite phase in mullite-zirconia composites [8]. In this work, we synthesized mullite-zirconia composite through reaction sintering of Algerian halloysite, boehmite, and ZrO_2 and investigated the phase transformation of the composite.

2. Material and experimental procedure

Algerian raw halloysite (from Djabal Debagh), boehmite, and zirconia were used in this investigation. The powder mixtures were prepared to obtain 80/20mullite/ ZrO_2 composites, and this is named HB20Z. In order to prepare a homogeneous mixture of halloysite, boehmite and zirconia, the ball milling technique was used [9]. This technique was used to develop many advanced materials including compounds as oxide-dispersion-strengthened compounds of composites and nanocomposites. The mixture of the raw powders was charged into cylindrical zirconia vials together with 15 zirconia balls. The water was added to the mixture at a ratio of 2:1. The experiments were performed in a high-energy planetary ball mill (Fritsch P6) and were carried out at room temperature with a rotation speed of 250 rpm. Finally, the milled mixture was dried at 150 °C for 24 h, then compacted at 75 MPa by using the uniaxial press. The present phases and their transformations were characterized by a high resolution diffractometer MRD, PANalytical (ISM), of a wavelength equal to 1.5418 Å. The scanning electron microscope (SEM) was used to characterize the microstructure of sintered samples. Dilatometry experiments performed on samples were heated from room temperature up to 1600 °C, at heating rates of 5 °C/min by using NETZSCH (Dil 402C) equipment.

3. Results and discussion

Figure 1 shows linear shrinkage of halloysite-boehmite-zirconia (sample HB20Z) mixture heated at a rate of 0.5 °C/min. This shrinkage curve shows reactions that could take place during heating and are discussed below. Relative expansion at a temperature inferior that 150 °C is due to the evaporation of adsorbed water, and the rate of evaporation is maximal at around

*corresponding author; e-mail: raghdiamina@yahoo.fr

Special Issue of the 6th International Congress & Exhibition (APMAS2016), Maslak, Istanbul, Turkey, June 1–3, 2016

Phase Transformation and Sintering of Algeria Clay Powder

L. BEDDIAR^a, F. SAHNOUNE^{b,c,*}, M. HERAIZ^b AND D. REDAOUI^b

^aDepartment of Material Science, Faculty of Exact Science and Science of the Nature and Life, University Mohamed Khaidar Beskra, Algeria

^bPhysics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

^cResearch Unit on Emerging Materials (RUEM), Ferhat Abbas of Setif 01, Setif 19000, Algeria

Clay is one of the most used natural materials in the ceramic industry with various applications such as pottery, tiles, cement and bricks. The latter are used as a building material because of their excellent thermal and mechanical properties. In the present study, Algerian clay from Al-maathed area, M'sila district, was used to prepare bricks. The chemical composition of the clay was determined using X-ray fluorescence. Firing of clay was carried out in the temperature range 20–1000 °C, at different heating rates. The present phases and their transformations, the activation energy, and the sintering mechanism were evaluated using X-ray diffraction, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis and dilatometry. The activation energy for the sintering mechanism obtained from non-isothermal treatments is 420 kJ/mol. The value of the Avrami exponent, n , is determined from the shape of the crystallization exothermic dependence. It is related to m parameter (a numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth) obtained by Matusita method. Both of which are about 1.2 for clay sintering. These values indicate that bulk nucleation is dominant in clay sintering by three-dimensional growth, with polyhedron-like morphology controlled by interface reaction.

DOI: [10.12693/APhysPolA.131.566](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.566)

PACS/topics: 81.05.Mh, 81.70.Pg, 81.30.Mh

1. Introduction

The clays from Algeria have an extensive range of applications in the refractory and ceramic manufacture. Clay is a simple and natural material, very abundant, composed of alumina silicates. The clay minerals are vastly distributed in the surface of earth. They have a characteristic small grain size and significantly influence the physical and chemical processes of soils [1–3]. Additionally, clay minerals are subjected to spontaneous modification and transformation with the change of environmental conditions, which can be illustrated by the structures and types of clay minerals. Firing in ceramic kilns was extensively reported in the literature. The relationship between the mineralogical composition of the raw materials and the phase changes during sintering was examined in the range between 900 and 1000 °C [4, 5]. The sintering process consists in the aggregation compacting of particles.

The aim of this study is to study the thermal transformation of Algerian clay under different firing conditions in order to understand the sintering mechanism of the mineral clay. The clay raw material used in this work was obtained from the brickyard area of Al-maathed in the central area of Algeria. This Algerian clay was chosen for its wide applications in the pottery and brick making industries. The experiments of this study were conducted similar to the traditional practices of potters, to understand the sintering mechanism of these materials.

Therefore clays were manually shaped and pressed into a mould, then dried and fired. The densification behavior performance of clays fired at various temperatures under different heating rates was evaluated. It is expected that the present investigation will improve the knowledge on optimization of the clay ceramics processing.

2. Materials and experimental procedure

Clay materials were taken from a brick-manufacturing factory located at M'sila site in Algeria. The chemical composition of the raw clay mineral was determined by X-ray fluorescence (XRF). Results are shown in Table I. The raw clay mineral was heated in a furnace at 200, 600, 950 and 1050 °C for 1 hour. The heating rate was 10 °C/min. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the phases formed in the heated clay powders. XRD measurements were carried out on samples using a diffractometer system XPERT-PRO, operating at 40 kV and 50 mA, with scan step size of 0.0167, using $\text{CuK}\alpha$ radiation of a wavelength of 1.5418 Å. The diffraction angle 2θ range was $6^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. The dilatometry measurements were carried out using NETZSCH DIL 402C dilatometer. The samples were heated from room temperature to 1000 °C, at heating rates of 4, 8, 10, 12, 16 and 20 °C/min. The thermal analysis (DTA-TG) was carried out on a Setaram LABevo TG-DSC 1600 °C equipment.

3. Results and discussion

Figure 1a shows a typical linear shrinkage curve $\Delta L/L_0$ (%) and its first derivative as functions of temperature for the clay treated at heating rate of 20 °C/min. It can be noticed that the linear shrinkage curves for the sample have three steps. The relative shrinkage of the first step,

*corresponding author; e-mail: sahnounefoudil@yahoo.com

ملخص

إن الهدف الأساسي من هذا البحث المتواضع هو تحضير ودراسة آلية التحولات الطورية لمواد حرارية محضرة أساساً من نوعين من المواد الكاولينية المحلية، الأولى من منطقة تامزارت بالمليية بولاية جيجل و هي مصدر لأكسيد السيلسيوم، و الثانية من جبل دباغ بقالمة و هي مصدر لأكسيد الألومنيوم، بالإضافة الى أكسيد المغنيزيوم المخبري. التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلّي إستعملا في دراسة التحولات الطورية سواء للمواد الأولية أو للمساحيق المحضرة وهذا إنطلاقاً من درجة حرارة الغرفة ولغاية $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ وبسرع تسخين مختلفة. إنعراج الأشعة السينية استعمل في تحديد ماهية الأطوار المتبلورة ونسبتها المئوية سواء في المواد الأولية أو المساحيق المحضرة أو العينات المصنعة بدلالة درجة حرارة التحضير وزمنه. دعمت النتائج بدراسة كل من التمدد الطولي التفاضلي للعينات المحضرة من مسحوق الكورديريت، وكذا دراسة تغيرات الكتلة الحجمية الظاهرية و الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التلييد، كما تمت دراسة البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح للمواد الأولية وكذا للعينات الملبدة. أخيراً تم حساب طاقة التنشيط للتشكل ومعاملات أفرامي للنمو والتتوي لكل من الميتاكاولينيت والسينال (Al-Si) و الكورديريت و ذلك بإستخدام نتائج كل من التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلّي.

كلمات مفتاحية: الكاولينيت، التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلّي، إنعراج الأشعة السينية، طاقة التنشيط، معاملات أفرامي.

Abstract

The main objective of this present work is to synthesize and study the mechanism and phase transformation of refractory material mainly made by used two types of raw Algerian kaolinite. The first kaolin is Tamazarte kaolin (TK) collected from Elmilia, Jijel, rich in SiO_2 . The second is kaolin (DD1) collected from Djebel Debagh, Guelma, rich in Al_2O_3 in addition to synthetic magnesia. Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA) experiments were carried out on raw materials or prepared powders between room temperature and $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, at different heating rates in order to analyze sintering behavior of phase transformations. 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 dilatometry, densification, hardness as function of sintering temperatures and scanning electron microscopy (SEM). The activation energy values and the kinetic parameters n and m for kaolinite to metakaolinite and to spinal (Al-Si) transformations and cordierite formation calculated using DTA and TG experiments.

Keywords: Kaolinite, Differential Thermal Analysis DTA, Thermogravimetric TG, X-ray Diffraction, Activation Energy, Avrami parameters.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est de synthèse et d'étudier le mécanisme et la transformation de phase d'un matériau réfractaire fabriqué principalement à partir de deux types de kaolinite algérienne brute. Le premier kaolin est le kaolin Tamazarte (TK) recueilli à Elmilia, Jijel, riche en SiO_2 . Le second est le kaolin (DD1) provenant de Djebel Debagh, Guelma, riche en Al_2O_3 en plus de la magnésie synthétique. Les expériences de thermogravimétrie (TG) et d'analyse thermique différentielle (DTA) ont été effectuées sur des matières premières ou des poudres préparées entre la température ambiante et $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, à différentes vitesses de chauffage, afin d'analyser le comportement de frittage des transformations de phase. 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 dilatométrie de l'étude, la densification, la dureté en fonction des températures de frittage et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les valeurs d'énergie d'activation et les paramètres cinétiques n et m pour les transformations kaolinite en métakaolinite et spinale (Al-Si) et la formation de cordiérite sont calculés à l'aide d'expressions DTA et TG.

Mots-clés: Kaolinite, Analyse Thermique Différentielle ATD, Thermogravimétrie TG, Diffraction des rayons X, Énergie d'activation, Paramètres d'Avrami.