

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة محمد بوضياف المسيلة
كلية العلوم و الهندسة
قسم الفيزياء

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة

الماجستير

في فيزياء وكيمياء المواد

فرع

فيزياء

العنوان

دراسة تأثير أكسيدي الكالسيوم و
المغنزيوم على تلبيد مركبي الأثورثيت و
الكوردريت المحضرين انطلاقا من كاولان
جبل دباغ المحلية صنف DD3

فراحتية سامية

أمام لجنة المناقشة

السعيد شكروود	أستاذ	رئيسا	جامعة قسنطينة
مرزوق بوالشعر	أستاذ محاضر	ممتحنا	جامعة قسنطينة
يونس بن عريوة	أستاذ محاضر	ممتحنا	جامعة المسيلة
احميدة لعطلي	أستاذ مساعد.م.د	ممتحنا	جامعة المسيلة
عامر والي	أستاذ مساعد.م.د	مقررا	جامعة المسيلة
فوزيل سحنون	أستاذ مساعد.م.د	مدعوا	جامعة المسيلة

تاريخ المناقشة 2003 /11/04

الإهداء

أهدي بحثي هذا إلى أمي و أبي شاكرتا لهما على ما قاما به من
أجلي لمواصلة مشواري الدراسي.
كما أهديه إلى كافة العائلة كبيرا و صغيرا على الدعم المعنوي
الذي منحوني إياه.
كما لا أنسى أن أهديه إلى الصديقات العزيزات.

تشكرات

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من الأستاذ عامر والي و الأستاذ فوزيل سحنون أستاذان بقسم الفيزياء كلية العلوم و الهندسة جامعة محمد بوضياف بالمسيلة على إشرافهما و تتبعهما لهذا البحث و على جميع نصائحهم و اقتراحاتهم المقدمة لإنجازه. كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ مناد حرايز و الأستاذ أبو بكر العسوس على مساعدتهم . و شكر خاص إلى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة الأستاذ السعيد شكرود أستاذ بجامعة قسنطينة و الأستاذ مرزوق بو الشعر أستاذ محاضر بجامعة قسنطينة و الأستاذين يونس بن عريوة و احميدة لعطي من جامعة المسيلة لموافقهم المشاركة في لجنة المناقشة. و في الأخير أشكر جميع الأصدقاء و الزملاء و كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا البحث.

الفهرس

1..... مقدمة

الفصل الأول : عموميات حول الخزفيات و مخططات الأطوار

3..... 1-I- عموميات حول الخزفيات

3..... 1-1-I- تعريف الخزفيات

3..... 2-1-I- أنواع الخزفيات

4..... 3-1-I- طبيعة الخزفيات

5..... 4-1-I- خصائص عامة للخزفيات

6..... 5-1-I- تحضير الخزفيات

7..... 6-1-I- دراسة بعض المواد الخزفية

7..... - الغضار

7..... - الكاولان

12..... - كربونات الكالسيوم

14..... - أكسيد الكالسيوم

15..... - أكسيد المغنيزيوم

16..... - الكوردريت

17..... - الأنورثيت

19..... 2-I- المخططات البيانية الثنائية و الثلاثية

19..... 1-2-I- الأنظمة الثنائية

23..... 2-2-I- الأنظمة الثلاثية

الفصل الثاني : التلييد و طرق التحضير

28..... 1-II- التلييد

28..... 1-1-II- تعريف التلييد

29..... 2-1-II- بعض طرق التلييد

29..... 3-1-II- مراحل التلييد

30..... 4-1-II- القوى المحركة في التلييد

33 II-1-5- آليات التلييد
33 - آلية التلييد بوجود الطور البخاري.
34 - آلية النقل في الحالة الصلبة
36 - آلية التلييد بوجود الطور السائل
37 II-1-6- تنشيط التلييد
39 II-2- تحضير مركب الأنورثيت و الكوردريت
39 II-2-1- تحضير الأنورثيت
47 II-2-2- تحضير الكوردريت

الفصل الثالث : الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

52 III-1- المواد الأولية
52 III-1-1- الكاولان
52 III-2-1- أكسيد الكالسيوم
54 III-3-1- أكسيد المغنيزيوم
55 III-2- الطرق التجريبية المتبعة
55 III-2-1- تحضير مركب الأنورثيت و الكوردريت
56 III-2-2- طرق التحليل و القياس
57 III-3- أهم الأجهزة المستعملة

الفصل الرابع : النتائج التجريبية و مناقشتها

62 IV-1- نتائج تحليل المواد الأولية
67 IV-2- تحضير و تلييد مسحوقي الأنورثيت و الكوردريت
68 IV-3- تأثير ضغط الكلس في تلييد العينات
68 أ/ بالنسبة للأنورثيت
70 ب/ بالنسبة للكوردريت
72 IV-4- دراسة تأثير الزمن على كثافة التلييد
72 أ/ بالنسبة للأنورثيت
73 ب/ بالنسبة للكوردريت
73 IV-5- تأثير درجة الحرارة على كثافة التلييد

- 73..... أ/ بالنسبة للأنورثيت
- 75..... ب/ بالنسبة للكوردريت
- 75..... 6-IV- تأثير إضافة مواد مساعدة
- 77..... 1-6-IV- تأثير درجة الحرارة و نسب إضافة CaO على تلييد عينات الأنورثيت
- 77..... أ/ تأثير درجة الحرارة
- 79..... ب/ تأثير نسب CaO
- 80..... 2-6-IV- تأثير درجة الحرارة و نسب إضافة MgO على تلييد عينات الكوردريت
- 82..... أ/ تأثير درجة الحرارة
- 83..... ب/ تأثير نسب إضافة MgO
- 85..... 7-IV- تأثير زمن التلييد على الرفع من كثافة تلييد عينات مختلفة التراكيز من CaO
- 86..... 8-IV- تأثير زمن التلييد على الرفع من كثافة تلييد عينات مختلفة التراكيز من MgO
- 88..... 9-IV- تأثير نسب الإضافات في تبلور مركبي الأنورثيت و الكوردريت
- 88..... أ/ بالنسبة للأنورثيت
- 88..... ب/ بالنسبة للكوردريت
- 92..... الخلاصة العامة
- /..... المراجع

مقدمة

تعتبر الصناعة الخزفية من أقدم الصناعات التي عرفها الإنسان القديم، فقد كان يحضر من الطين و الماء عجينه سهلة التشكيل يصنع منها مختلف لوازمه اليومية كالأواني. و يعود سبب اكتشافه لها إلى توفر المادة الأولية و سهولة استعمالها. لكن هذه الصناعة ظلت محصورة في جانبها التقليدي إلى غاية النصف الثاني من القرن العشرين أين تنبه العلماء إلى الخصائص الهامة التي تملكها الخزفيات و لا تتوفر في أي مواد أخرى حتى المعادن. فهي عبارة عن مواد حرارية يمكن استعمالها في شتى الميادين الصناعية و ذلك لامتلاكها درجات حرارة انصهار عالية و ناقلية حرارية ضعيفة و استقرار كيميائي جيد بالإضافة إلى معامل تمدد حراري و ثابت عزل كهربائي ضعيفين، مما أهلها لأن تستعمل كمواد مبطنة لأفران تصفية المعادن و في تكسية الأجهزة الصناعية الكيميائية و كمساند لدارات الكهربائية. و نذكر من بين هذه المواد الخزفية المليت و الأنورثيت و الكوردريت .

و يعتبر الأنورثيت ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) و الكوردريت ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) من أهم هذه المواد الحرارية لما يمتازان به من خصائص فيزيائية جيدة كما ذكرنا سابقا بالإضافة إلى إمكانية تليدهما عند درجات حرارة منخفضة بالمقارنة مع بعض المواد الخزفية الأخرى كالمليت. لذلك فقد حاولنا تحضيرهما إنطلاقا من مواد أولية محلية متوفرة بكثرة في بلادنا و المتمثلة في كاولان جبل دباغ DD3 و كربونات كالسيوم محجرة بونوارة. و بالتالي فالهدف من هذا البحث هو محاولة تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت إنطلاقا من مواد محلية و محاولة الرفع من نسبة تليدهما بإضافة أكسيدي الكالسيوم و المغنزيوم. وقد تم تقسيمه إلى أربعة فصول.

الفصل الأول كان عبارة عن دراسة نظرية ، تم خلاله التعرف على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمختلف المواد المستعملة، كما تناولنا وبشيء من التفصيل الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للمركبات الثنائية و الثلاثية ذات الأساس ($CaO-Al_2O_3-SiO_2$) و ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$).

أما في الفصل الثاني فقد قمنا بدراسة مرجعية للمراحل و الآليات و القوى المنشطة للتليد، بالإضافة إلى دراسة بعض الأبحاث التي تطرقت إلى طرق تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت و دراسة خصائصهما.

الفصل الثالث كان عبارة عن دراسة تجريبية تأكدنا من خلالها على طبيعة موادنا الأولية المستعملة كما أبرزنا الطرق التجريبية المتبعة في تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت و أهم الأجهزة المستعملة. أما الفصل الأخير فقد احتوى على مناقشة علمية للنتائج المتحصل عليها استنادا إلى الدراسة المرجعية.

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات و مخططات الأطوار

مدخل

يتكون هذا الفصل من قسمين رئيسيين، تعرفنا خلال القسم الأول منه على طبيعة المواد الخزفية عموماً وعلى أهم خصائصها الفيزيائية التي جعلت منها من أهم المواد الصناعية و قد ركزنا دراستنا أكثر على أهم هذه المواد و التي سيتم استخدامها و تحضيرها في هذا البحث و هي : الكاولان، كربونات الكالسيوم الأنورثيت و الكوردريت.

أما في القسم الثاني منه فقد قمنا بدراسة لمختلف الأطوار التي يمكن أن تتشكل بارتفاع درجة الحرارة من المركبات الأساسية (Al_2O_3, SiO_2, CaO) و (Al_2O_3, SiO_2, MgO).

عموميات حول الخزفيات و مخططات الأطوار

1.I عموميات حول الخزفيات :

1.1.I تعريف الخزفيات (Les Céramiques) :

إن الخزفيات عبارة عن مواد حرارية صلبة، لا هي عضوية و لا معدنية. و يمكننا أن نميز تعريفين أساسيين لها و هما :

أ- التعريف التقليدي :

فمن الناحية التقليدية، تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار، و الذي يركز أساسا على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عجينه سهلة التشكيل، تصيح صلبة بعد معالجتها حراريا [1].

ب- التعريف الحديث :

أما من الناحية الحديثة، فهي تعتبر مواد غير عضوية و غير معدنية. يتم تكثيفها عند درجات الحرارة العالية نسبيا. إن تكنولوجيا الصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حراريا ، و هذه أهم ميزة تميزها عن باقي الصناعات الأخرى.

2.1.I أنواع الخزفيات:

تقسم الخزفيات من الناحية الصناعية إلى قسمين : خزفيات تقليدية و خزفيات تقنية.

أ- الخزفيات التقليدية:

وهي تتمثل في مواد تتواجد في الطبيعة بشكل وافر ، تكون عادة عبارة عن مركبات سليكاتية أو ألنوسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية [2] يتم استخراجها بسهولة عموما. تتضمن هذه الخزفيات : الصناعة الصلصالية، الزجاجية، الإسمنت.

ب- الخزفيات التقنية:

تكون أساسا عبارة عن مركبات لا سليكاتية عالية النقاوة، تحضر انطلاقا من مواد أولية مرت على معالجة كيميائية و حرارية ، أغلب هذه المركبات عبارة عن مركبات ثنائية (Al_2O_3 ، SiC ، TiO_2الخ) أو تركيب لعدة مركبات ثلاثية مثل الكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) و الأنورثيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) و الميليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$).....الخ.

3.1.I طبيعة الخزفيات :

إن التركيب البلوري للخزفيات متعدد فمنه البسيط و الذي يحتوي على طور واحد صلب (بلوري أو زجاجي) ومنه المعقد المبنى على شكل مركب مكون من تجاور لعدة أطوار متلائمة نظريا، لكن يمكن أن يكون التفاعل غير تام لهذه الأطوار عند درجات الحرارة العالية مما يؤدي إلى تجزئتها عند التبريد [1].

□ الطبيعة الكيميائية للمركبات:

تتشكل الخزفيات من مواد منجميه، أي أجسام صلبة تكون ذات بنية بلورية أو لا بلورية، وذات مركبات لا معدنية ولا عضوية [1]. أما من وجهة النظر الكيميائية فإن الخزفيات لا يمكنها أن تتكون إلا من عناصر من أشباه المعادن وتركيباته، أو من تركيبات لواحد أو أكثر من أشباه المعادن مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، وبالتالي فإن الروابط الكيميائية بين هذه الذرات لن تكون إلا ذات طبيعة أيونية أو تكافئية [2] (أنظر الجدول I-1)

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

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
الكاربون (القرافيت) (C)	شبه معدن حر.
كربيد البور (B_4C)	تركيب أشباه المعادن.
نتريد الألمنيوم (NAI)	تركيب شبه معدن و معدن.
تركيب أكاسيد مثل السبيناك $MgO.Al_2O_3$	تركيب شبه معدن و مجموعة معادن.
فليورأبتيت $Ca_5(PO_4)_3F$	تركيب مجموعة أشباه معادن و معدن.
مركب السليكات $4SiO_2.Al_2O_3.K_2O$	تركيب مجموعة أشباه معادن ومجموعة معادن.

□ البنية البلورية :

باستطاعة مركب من مادة خزفية معينة ومكون من عناصر كيميائية مختلفة وبنسب محددة أن يتبلور في توزيعات ذرية مختلفة، وأن يكون بلورات ذات بنى متعددة الأشكال [1]. إن البنية البلورية للخزفيات تتعلق مباشرة بطبيعة الروابط البلورية السائدة، فإذا كانت أغلبية الروابط أيونية تأخذ البنية تعبئة متراسة ذات أكبر كثافة ممكنة، أين يحاط كل أيون بأكبر عدد من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له. و يحدث هذا في مختلف المركبات الأكسيدية الشكل (I-1((أ)).

أما إذا كانت الروابط التكافئية هي السائدة، فإن ترتيب وتوضع الذرات يكون متعلقا بعدد الروابط الحرة و يأخذ المركب الخزفي في هذه الحالة بنية مماثلة لبنية الماس (الشكل-I-1(ب)). كما أن بعض خصائص المادة كالكتافة ومعامل التمدد الحراري تتأثر تأثيرا مباشرا بطبيعة البنية البلورية لها [1].

□ البنية المجهرية:

تتشكل البنية المجهرية للخزفيات من تجمع بلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد لا تتعدى عوما 10^{-2} مم وذات توجهات مختلفة، ويفصل بينها طور بيني يتمثل في الحدود الحبيبية [2]. بالإضافة إلى وجود فراغات موزعة على كامل حجم المادة.

لذلك فإن البنية المجهرية تتعلق بنقاوة المادة الأولية المستخدمة و بطرق التحضير، فالبعد الحبيبي و البنية البلورية للحدود الحبيبية (في حالة بلورية أو زجاجية) وتركيز الفراغات لها تأثير كبير في السلوك الميكانيكي والحراري لهذه المواد [2].

4.1.I خصائص عامة للخزفيات :

☒ الرابطة الكيميائية :

تملك الخزفيات رابطة كيميائية قوية ذات طبيعة تساهمية أو أيونية تجعلها مميزة عن باقي المواد الصلبة من خلال الفرق في الكهروسلبية للعناصر المكونة لها [1] (الرابطة الأيونية الفرق في الكهروسلبية كبير و الرابطة التساهمية الفرق في الكهروسلبية الصغير [2]). لذلك فالرابطة الكيميائية تعتبر هي المسؤولة عن تماسك المواد كما أنها تلعب دورا أساسيا في تحديد خصائصها و تصنيفها و هذا ما يوضحه الجدول (I-2).

الجدول I-2 يمثل طاقات الربط لبعض المواد [3].

الرابطة	Si-C	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (eV)	3.38	2.30	4.60	4.55	3.60

☒ الخصائص الحرارية :

أ- درجة الانصهار :

تملك الخزفيات كفاءة عالية في مقاومة درجة الحرارة، فهناك مواد درجة انصهارها تفوق 2000°C وهذا راجع إلى قوة الرابطة الكيميائية واستقرارها. والجدول أدناه يعطي درجات حرارة انصهار بعض المواد [4].

الجدول I-3 درجة انصهار بعض الخزفيات [4].

المركب	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiN	SiO ₂
درجة الانصهار (°C)	2070	2640	2625	2925	1700

ب-الناقلية الحرارية :

بسبب الغياب الشبه التام للإلكترونات الحرة فإن الخزفيات عازلة حراريا بصفة عامة.

⊗ الخصائص الميكانيكية :

تملك الخزفيات قيم عالية لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن، و هذا راجع أساسا إلى قوة الرابطة الكيميائية التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما هو الحال في المعادن، لذلك فهي بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أقل من القوة اللازمة لكسرها) [5]. إذا فمجال اللدونة عند درجات الحرارة العادية غائب بالنسبة لهذه المواد.

⊗ الخصائص الكهربائية :

يوجد في ميدان الخزفيات ثلاث أصناف من المواد و هي : مواد عازلة ،مواد نصف عازلة ،مواد ناقلة بل و فائقة الناقلية لكن ضمن شروط محددة [2]، فبالنظر إلى الطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية -تساهمية) نجد أن معظم الخزفيات تعتبر نواقل رديئة للكهرباء (عازلة) نتيجة لأن جميع إلكترونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة.

⊗ الخصائص الضوئية :

يمكن للمواد الخزفية أن تأخذ ألوان مختلفة، و هذا حسب أيونات المعادن الانتقالية المتواجدة بها. فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة من أكسيد الكروم (Cr₂O₃).

5.1.I تحضير الخزفيات:

إن الخصائص التي تتميز بها الخزفيات تجعل عملية تصنيعها صعبة و تختلف نوعا ما عن طريقة تصنيع بقية المواد الأخرى. فباستثناء الخزفيات الزجاجية نجد أن درجة الانصهار العالية للخزفيات تستبعد تشكيلها عن طريق الصب أو القولبة، كما أنه لا يمكننا تشكيلها عن طريق الطرق و التصفيح لنقص لدونتها و عليه فإن عملية تصنيعها تكون محددة [2]، و تمر عبر المراحل التالية [6] :

- سحق المواد الأولية و مجانسته.

- التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلا معيناً عن طريق الكبس).

- التكتيف عن طريق المعالجة الحرارية (التليد).

بعد عملية التليد تكسب القطعة الخزفية مميزات النهائية و ليس بالإمكان التغيير في شكلها، بينما يمكن التحسين في سطحها و هذا باستعمال أدوات مناسبة للثقب أو الصقل [2]. إذن فالصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حرارياً و هي أهم ميزة تميزها على باقي الصناعات الأخرى.

6.1.I دراسة بعض المواد الخزفية :

❖ الصلصال (الغضار) :

يطلق اسم غضار(صلصال) على أحد أنواع الصخور الرسوبية [7]. و كأبي صخر يتكون الغضار من عناصر عديدة و بنسب مختلفة .

يدل لفض غضار على أن حجم الحبيبات التي يتكون منها صغيرة، فهو يستعمل للإشارة لتلك المواد الترابية التي يقل قطر حبيباتها عن $\frac{1}{200}$ من مم. و التي تصبح سهلة التشكل إذا بللت بقدر يسير من الماء.

المواد الصلصالية بصفة عامة عبارة عن سليكات مائية للألمنيوم [7،8]، و في بعض الأحيان يحل المغنزيوم أو الحديد محل جزء من الألمنيوم.

❖ الكاولان (Kaolin) :

هي مادة طبيعية موجودة بكثرة في العالم [9]. و هذا ما أهلها لأن تكون المصدر الرئيسي لصناعة و تحضير الكثير من المواد و المركبات الحرارية، فهي توجد على شكل صلصال أو غضار [10] يميل لونها إلى الأبيض في حالتها النقية، بينما يميل إلى الرمادي إذا تواجدت بها مواد عضوية. أما اسمها فهو مشتق من كلمة صينية و هو اسم تل بالصين يحتوى على هذه المادة [11].

● التركيب الكيميائي :

الصيغة الكيميائية للكاولان النقية هي $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و هذا يوافق النسب الوزنية التالية: 39.5% وزنا من Al_2O_3 و 46.4% وزنا من SiO_2 و 13.9% وزنا من H_2O . لكن هذه النسب موافقة للكاولان في حالتها النقية. لذا فهي تتغير حسب نوع و طبيعة الشوائب المتواجدة بها. فالكاولان ذات النوع الجيد تحتوى على 45.8% وزنا من Al_2O_3 ، و هذا ما يوافق الحد الأعظم لكن هذه النسب نادرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان توجد شوائب في هذه المادة [11] كما هو موضح في الجدول (4-I).

الجدول I-4 يبين التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان الموجودة في عدة مناطق من العالم.

P.F	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	نسبة الاكسيد
13.50	00.10	11.05	00.10	00.20	01.40	00.40	38.50	45.70	كاولان جورجيا
12.50	01.50	00.10	00.20	00.20	00.05	00.70	38.10	46.80	كاولان الصين
11.10	00.20	00.20	00.10	00.10	01.50	02.50	31.00	53.3	كاولنيت سارد
12.16	00.04	00.70	01.01	02.22	02.20	00.96	33.93	47.07	كاولان مصر
13.42	00.86	00.05	-	00.28	-	00.58	35.02	45.56	كاولان البرازيل
13.00	00.46	00.13	00.05	00.31	00.02	00.25	37.00	48.40	كاولان كويبار

• البنية البلورية :

يطلق إسم الكاولنيت على الجزء المتبلور من الكاولان ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) و تكون في الكاولان على شكل جسيمات لها قطر يتراوح بين 0.1 و $10\mu m$ و سمك محصور بين 400 و $1200A^\circ$ [5،11]، بينما تملك بنية بلورية ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي [12] :

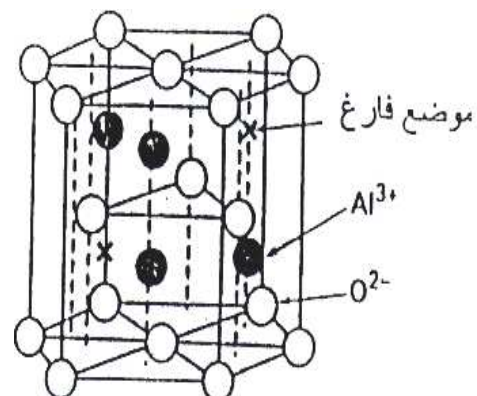
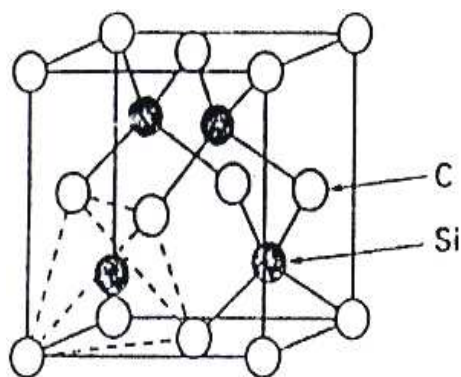
$$a=5.119 \quad b= 8.932 \quad c= 7.391 A^\circ$$

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

تتميز الكاولنيت ببنية رقائقية مشكلة من تتابع لطبقات رباعية و ثلاثية [13] الشكل (3-I) .

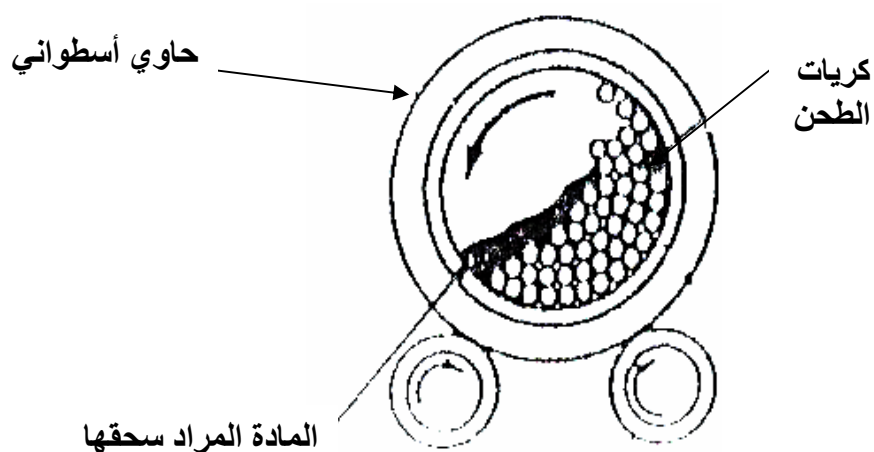
• خصائص الكاولنيت الميكانيكية :

إن أهم خصائص الكاولنيت مدونة في الجدول (5-I)

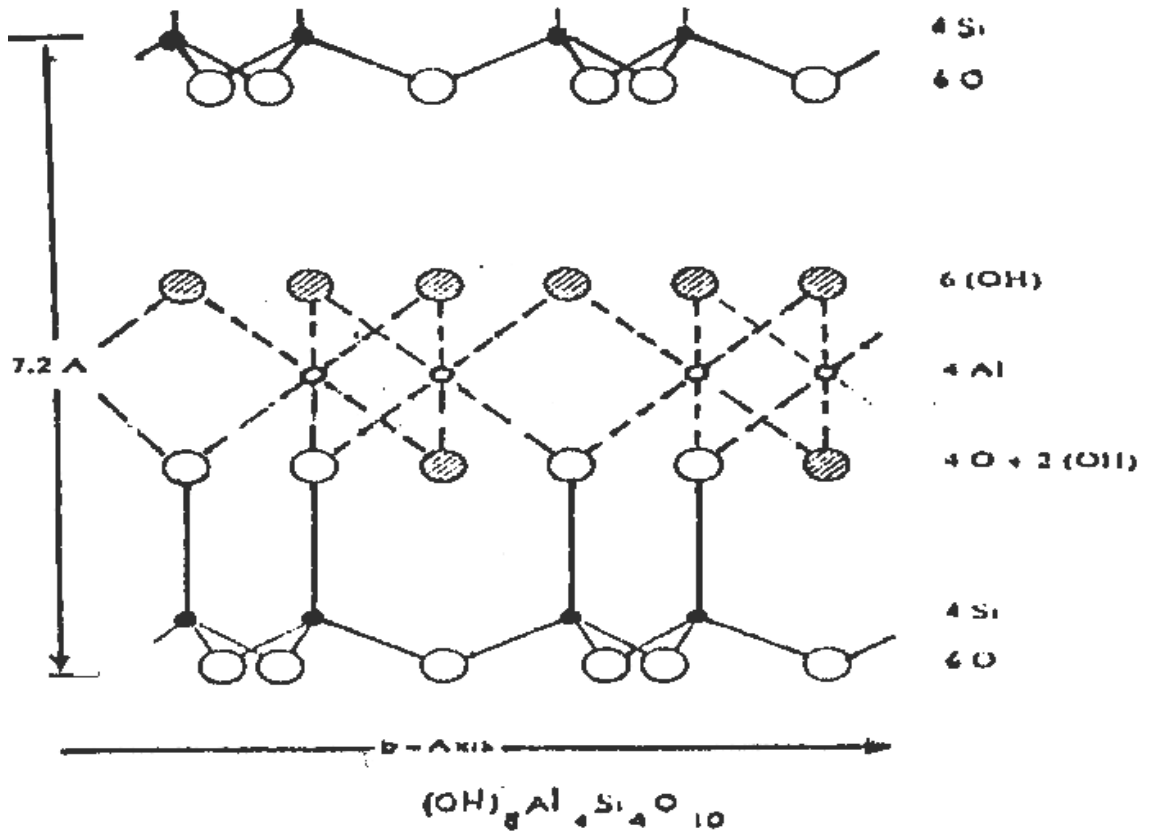


(أ) البنية السداسية للألومين (تجمع متراص) مع أيونات O^{2-} في ثلثي المواقع الثمانية في مركز الرباعي (الخط المتقطع) ذي القمم 4C. (ب) البنية الرباعية لكربيد السيلسيوم (كل Si هو

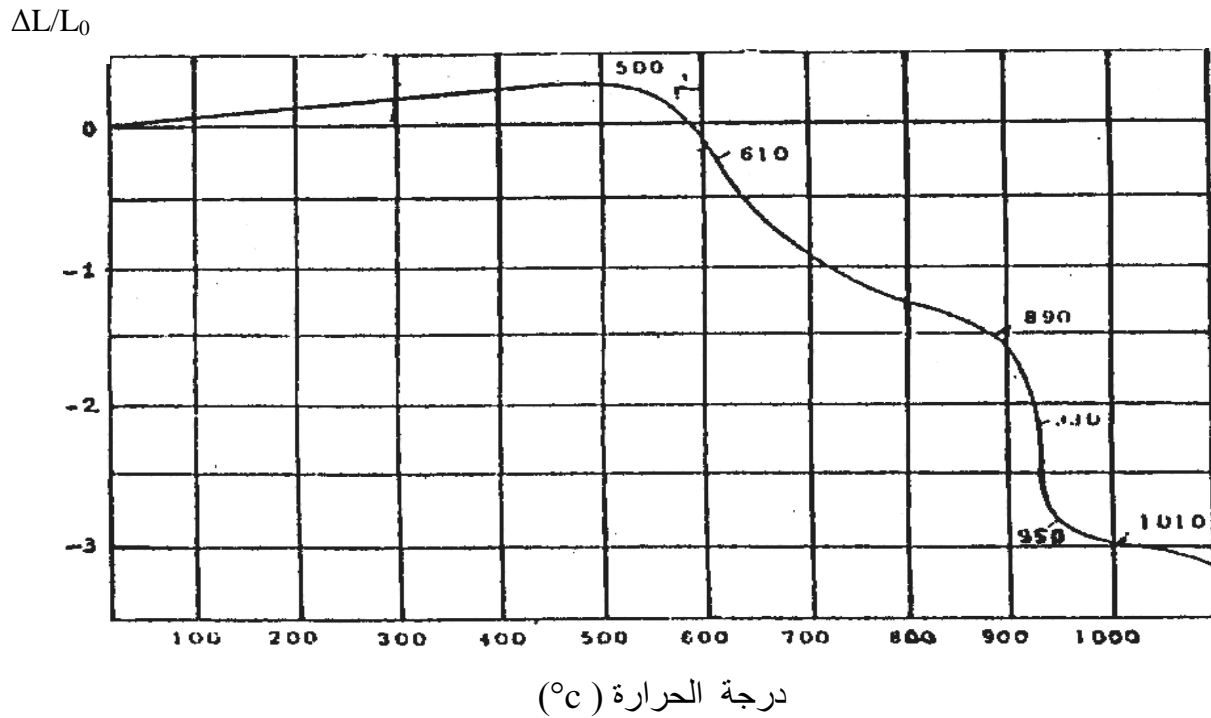
الشكل I-1 تمثيل لأهم لبنى البلورية للخزفيات [1].



الشكل I-2 تقنية السحق بالكريات.



الشكل-3 البنية البلورية للكاولنيت [14]



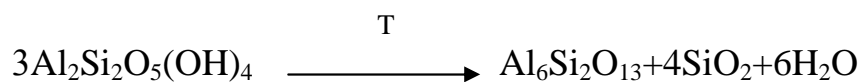
الشكل-4 منحنى التمدد الطولي التفاضلي للكاولان [11]

الجدول 5-I أهم خصائص الكاولنيت.

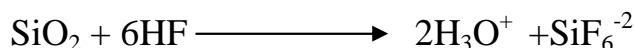
المرجع	القيمة	الخاصية
[7 , 14]	2.63 - 2.6	الكتلة الحجمية (g/cm ³)
[7]	2.5 - 2.0	الصلادة (GPa)
[12]	⁶ -10. (7 - 5)	معامل التمدد الحراري (700°c-20)
[12]	³ -10. (5 - 4)	الناقلية الحرارية (cal / cm.s.°c)
[12]	210 - 50	مقاومة الشد (Kg/cm ³)
[12]	1400	درجة حرارة الاستعمال (°c)

• الخصائص الكيميائية :

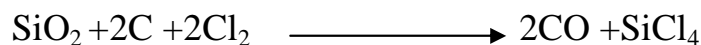
الكاولان مركب غير نشط كيميائياً، لهذا فإن استعملاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية. و من أهم خصائصها تفككها بارتفاع درجات الحرارة لتعطي المليت و أكسيد السيليكون على شكل كريستوباليت حر [15] وفق المعادلة الكيميائية التالية :



و الكاولان لا تؤثر عليها الأحماض كافة ما عدا حمض الفلور حيث يتفاعل هذا الأخير مع SiO₂ وفق المعادلة :



كما يؤثر الكلور على أكسيد السيلكون في درجات الحرارة العالية و هذا بفضل الفعل المرافق للكربون وفق المعادلة :



• تحولات الكاولنيت أثناء المعالجة الحرارية :

هناك دراسات عديدة اهتمت بتغيرات البنية لمادة الكاولان و هذا عند تسخينها في درجات الحرارة المختلفة، وهذه الدراسات لازالت تحافظ على مكانتها حتى في أحدث المنشورات.

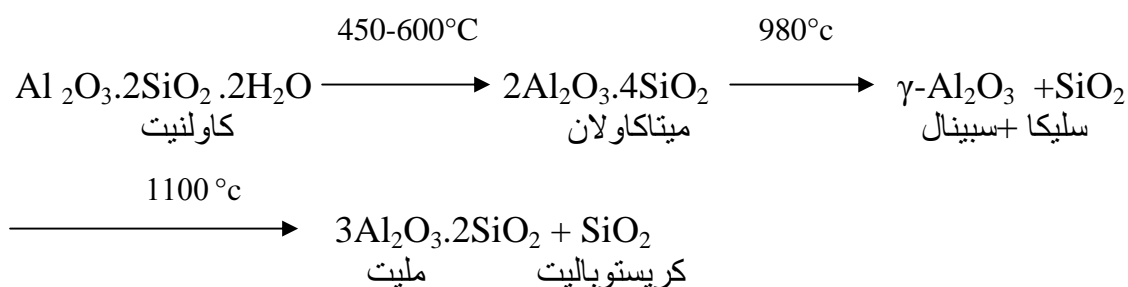
- أول مرحلة في سلاسل التحولات هو التفاعل الماص للحرارة الواقع في المجال $600^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$ (الشكل-I-4) ، سببه خروج الماء الداخل في تركيب الكاولنيت و تشكل مركب جديد يعرف بالميتكاولان ($\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) [11،5] . إن خروج الماء الداخل في التكوين يحدث انكماشاً سريعاً مصحوب بتغيرات معتبرة في الشبكة البلورية .

- أما فيما يخص التفاعل الناشر للحرارة الواقع في حدود 980°C فهو نقطة خلاف العديد من الباحثين [17،18]. ويمكن تقسيم هذه التفسيرات إلى صنفين :

فالمجموعة الأولى أرجعت هذا التفاعل الناشر للحرارة إلى تشكيل ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) صنف طور سبينال و الذي يكون ضرورياً للتحويل إلى مليت وهذا ما أكده كل من كوليفران و ريقبي باستعمال طريقة التحليل الحراري حيث لاحظا تكوين $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بين 960°C و 1000°C ، نفس الشيء أيضاً أثبتته راوي و فريقه [19] باستعمال TEM و ذلك عند الدرجة 855°C .

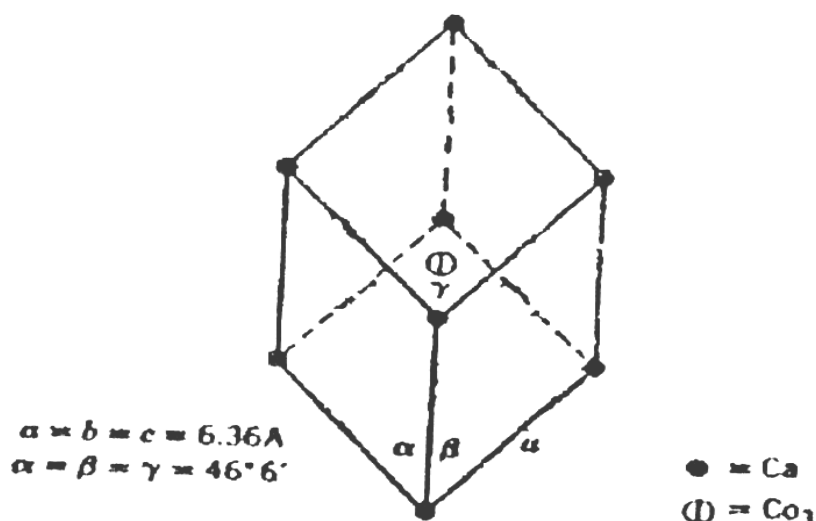
أما أصحاب المجموعة الثانية نذكر منهم لي و تومسون [17] فتوصلا إلى أن الطور الوحيد الجامد الذي يتشكل عند الدرجة 980°C هو المليت الرباعي شبه المستقر. لكن الرأي الأرجح يعود إلى المجموعة الأولى [16،20].

فيما يخص التحول الواقع في المجال $1100^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$ فهو ناتج عن ثاني تفاعل ناشر للحرارة و هذا التفاعل يكون ناجماً عن التحول السريع للسليكا إلى كريستوباليت و بالتالي التفاعل بين الالومينا و السليكا لإعطاء المليت $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ، وهذا لا يعني أن هذا المركب يبدأ تشكله عند الدرجة 1100°C ، بل يمكن أن يبدأ تشكله عند درجة حرارة أقل [11،21]. وهذا حسب نسبة الالومين التي تحتوي عليها مادة الكاولنيت [21]. و مما سبق يمكننا أن نلخص سلسلة التحولات السابقة في المخطط التالي :



❖ كربونات الكالسيوم :

تتميز كربونات الكالسيوم ذات الصيغة الكيميائية CaCO_3 بدرجة نقاوتها العالية مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى، حيث تصل نسبة الكربونات إلى أكثر من 98% من الكتلة الحجمية النظرية و التي تقدر بحوالي 2.71g/cm^3 [22].



الشكل-I-5 بنية الخلية الأولية لكاربونات الكالسيوم [23]

• خصائصها الفيزيائية :

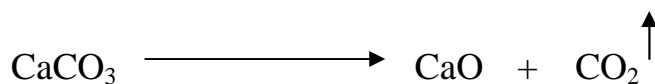
تملك كربونات الكالسيوم بنية سداسية موشورية (شبكة ثلاثية متساوية الأحرف) [23]. حيث تتوزع فيها الذرات كما هو موضح في الشكل (5-I). إن كثافة كربونات الكالسيوم لا يمكن لها أن تساوي الكثافة النظرية وذلك لأنه تتواجد بها فراغات بين و داخل الحبيبات و التي هي ناتجة عن تكوينها الأولي.

• خصائصها الميكانيكية :

تمتاز كربونات الكالسيوم بخصائص ميكانيكية جيدة حيث تقدر مقاومتها (صلادتها) ما بين 80 و 190 MN/m². بالإضافة إلى أنها تملك مقاومة جيدة للإجهاد الحراري، فمعامل تمددها ضئيل جدا و هذا لغاية درجة حرارة تساوي 300°C حيث قدر بحوالي 5.10⁻⁶ m/°c [24].

• خصائصها الكيميائية :

تعتبر كربونات الكالسيوم مركب غير نشط كيميائيا، لذلك فإن استعملاته الفيزيائية أكثر من استعملاته الكيميائية. إن أهم خصائص كربونات الكالسيوم الكيميائية هو تفككها بارتفاع درجة الحرارة (كلسنة) لتعطي أكسيد الكالسيوم و غاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة [25] :



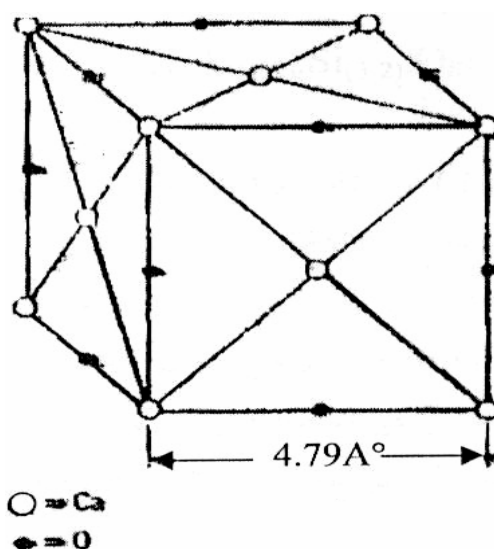
بالإضافة إلى أنها تتفاعل مع الأحماض القوية لتعطي ملحا و غاز ثاني أكسيد الكربون مع انتشار للحرارة.

❖ أكسيد الكالسيوم :

هو عبارة عن مسحوق أبيض يتم استخلاصه بواسطة عملية كلسنة (تسخين حراري) لكاربونات الكالسيوم. إن أكسيد الكالسيوم يستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية، وذلك لما يملكه من خواص ميكانيكية جيدة فهو يستخدم كمادة رئيسية في صناعة الإسمنت [23،26] وكذا في صناعة الزجاج و النحاس و الذهب.

● خصائصه الفيزيائية :

بلورة الكلس عبارة عن شكلين مكعبين ممرزي الوجوه متداخلين (الشكل-I-6) إحداهما للكالسيوم و الأخرى للأكسجين، وبضم ذرة أكسجين إلى ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على بنية شبكة مكعبة بسيطة البعد بين كل ذرتين من نفس النوع يساوي 4.18 \AA [23].



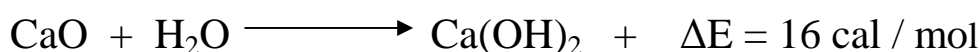
الشكل-I-6 بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم [23].

● الخصائص الميكانيكية :

يملك أكسيد الكالسيوم معامل تمدد جد ضئيل يقدر بحوالي $1.38 \cdot 10^{-7} \text{ m / } ^\circ\text{C}$ و هذا لدرجات حرارة محصورة بين 0°C و 1700°C [23]. بينما درجة ذوبانيته فهي عالية جدا و قدرها 2625°C [27].

● خصائصه الكيميائية :

أهم خصائص أكسيد الكالسيوم الكيميائية هو تفاعله السريع مع الماء ليعطي ماءات الكالسيوم و حرارة شديدة منتشرة و ذلك وفق المعادلة التالية [22] :



بالإضافة إلى ذلك فهو يتفاعل مع جميع الأحماض.

❖ أكسيد المغنزيوم :

هو عبارة عن مسحوق أبيض اللون في حالته النقية، بينما يأخذ اللون الأصفر أو الأسمر و كذلك الرمادي إذا ما تواجدت به شوائب الحديد. و في الحالة العامة فإن أكسيد المغنزيوم (MgO) يتميز بدرجة نقاوة عالية مقارنة مع المواد الأولية الأخرى، حيث تبلغ نسبة أكسيد المغنزيوم أكثر من 95% من الكتلة الحجمية النظرية.

● خصائصه الفيزيائية :

يملك أكسيد المغنزيوم بنية بلورية مكعبة ممرزة السطوح FCC شبيهة ببنية NaCl.

● الخواص الميكانيكية :

لأكسيد المغنزيوم خواص ميكانيكية تم تلخيصها في الجدول (6-I).

الجدول (6-I) أهم خصائص أكسيد المغنزيوم

الخاصية	القيمة
الكثافة	3.58 g/cm ³
معامل التمدد الحراري عند 273K	10.8 10 ⁻⁶ / K
الناقلية الحرارية عند 273K	42 Wm ⁻¹ K ⁻¹
درجة الانصهار	2800°c
الصلادة	5.5 GPa

● الخصائص الكيميائية :

يعتبر أكسيد المغنزيوم مركب غير مستقر كيميائياً، فهو يتفاعل مع الماء ببطء ليعطي هيدروكسيد المغنزيوم و ذلك وفق العلاقة التالية :



بالإضافة إلى أنه يتفاعل مع الهالوجينات مثل Cl₂ و Br₂ و الأحماض مثل HCl و H₂SO₄ ، بينما لا يحدث له أي تفاعل مع الأسس.

❖ الكوردريت (Cordierite) :

الكوردريت مركب مكون من سليكات الألمنيوم و المغنسيوم، صيغته الكيميائية $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ، تبلغ كثافته إلى 2.63g/cm^3 . يمتاز بخواص ميكانيكية جيدة تتمثل في المقاومة الجيدة للإجهاد الحراري و ثابت عزل كهربائي منخفض. هاتان الميزتان جعلت منه مادة مهمة في العديد من التطبيقات الصناعية فنجده في الأجهزة التي تعمل بدرجات حرارة مرتفعة كالأفران الصناعية و في الدارات و مجال الإلكترونيات كقطع عازلة كهربائياً. لكن الخاصية التي يملكها الكوردريت و التي تميزه عن بقية المواد الخزفية الأخرى هي قدرته البارعة على التلون، فيأخذ اللون الأزرق و البنفسجي و الرمادي و كذلك الأسمر و يمكن أن يكون عديم اللون كذلك و ذلك حسب الشوائب التي يحتوي عليها.

• البنية البلورية :

يتواجد الكوردريت في ثلاث أشكال و هي :

- α -كوردريت و هو الطور الذي يكون فيه مستقراً عند درجات الحرارة المرتفعة و تكون بنيته سداسية الميل حيث : $c=9.33A^\circ$ $b=9.78$ $a=17.1$

- β -كوردريت : و هو الطور الذي يكون فيه مستقراً عند درجات الحرارة المنخفضة و يمكنه التحول إلى الطور α عند حوالي 830°C .

- μ -كوردريت : و يكون عندها غير مستقر عند درجات الحرارة المنخفضة و يمكنه التحول إلى الطور α عند حوالي 975°C .

• أهم خصائص الكوردريت : إن أهم خصائص الكوردريت هي :

- امتلاكه ثابت عزل كهربائي صغير.
 - مقاومة جيدة للإجهاد الحراري.
 - معامل تمدد حراري ضعيف .
 - ناقلية حرارية جد ضعيفة.
- و الجدول (7-I) يبين بالتفصيل أهم هذه الخصائص.

الجدول (7-I) يبين أهم خصائص الكوردريت.

الخاصية	القيمة
اللون	أزرق و أصفر مع البنفسجي أو الرمادي.
الكثافة (g/cm ³)	2.66 - 2.58
درجة الذوبان (°c)	1465
معامل التمدد الحراري بين 20°c و 1000°c (°c ⁻¹)	4. 10 ⁻⁶
الصلادة (GPa)	7.5 - 7

❖ الأنورثيت (Anorthite) :

أشتق اسم الأنورثيت من كلمة يونانية "Anorthose" [39]، و التي تعني مائل (Oblique) نسبة إلى نظامه البلوري ثلاثي الميل (Triclinique). الأنورثيت مركب مكون من سليكات الألمنيوم و الكالسيوم [40] ، و هو مركب نادر الوجود في الطبيعة، تم العثور عليه سنة 1823م من طرف العالم ROSE بضواحي مدينة نابل الإيطالية [28] الصيغة الكيميائية للأنورثيت هي CaAl₂Si₂O₈ و هو يتشكل صناعيا عن طريق خلط و سحق مواد المنوسليكاتية و مركبات كالسيومية مثل كربونات الكالسيوم، هيدروكسيد الكالسيوم و أكسيد الكالسيوم. عادة ما يكون الأنورثيت ذو لون ابيض أو رمادي، بينما تصل كثافته إلى 2.74-2.76 g/cm³ [41] بالإضافة إلى ذلك فهو كغيره من الخزفيات يمتاز بخواص ميكانيكية جيدة.

• التركيب الكيميائي و البنية البلورية :

الصيغة الكيميائية للأنورثيت هي CaO.Al₂O₃.2SiO₂ و هذا ما يوافق النسب الوزنية التالية: 20.16% وزنا من CaO و 43.19% وزنا من SiO₂ و 36.65% وزنا من Al₂O₃ إلا أنه يمكن أن تأخذ ذرات الصوديوم مكان ذرات الكالسيوم على أن لا يتجاوز ذلك 10%. يملك الانورثيت بنية بلورية ثلاثية الميل أو سداسية [42] و تبين وجود نوعين منه، حيث لكل منهما ثابت الشبكة يساوي 14 Å، الأولى ذات خلية بسيطة (P) و الأخرى ذو خلية ممركرة الجسم (I) لها نفس الأبعاد تقريبا.

حيث الانورثيت P له ثوابت الشبكة التالية [40] :

$$\begin{array}{lll}
 a= 8.177 \text{ \AA} & b= 12.377 \text{ \AA} & c= 14.476 \text{ \AA} \\
 \gamma= 91.22^\circ & \beta= 115.85^\circ & \alpha= 93.17^\circ
 \end{array}$$

• خصائص الأنورثيت :

إن للأنورثيت خصائص ميكانيكية و حرارية جيدة تتمثل في :

- معامل تمدد حراري ضعيف يتراوح بين 4.5 و $6.5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ و هذا بين 100 و 1000°C
- ثابت عزل كهربائي ضعيف.
- صلادة تقدر بحوالي 6 - 6.5 GPa.

2.I المخططات البيانية الثنائية و الثلاثية :

نتناول في هذا الفصل أهم المخططات الثنائية و الثلاثية، و كذلك أهم الأطوار التي يمكن تشكيلها انطلاقاً من المركبات التالية : Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO .

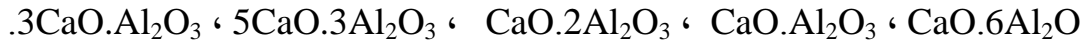
1.2.I الأنظمة الثنائية :

□ النظام $Al_2O_3-SiO_2$:

إن هذا المخطط (النظام) يعتبر من أهم الأنظمة المدروسة و التي احتلت مكانة منذ زمن بعيد، و ذلك لاحتوائه على مركب هام يعرف بالمليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$). و أول مخطط لجملة سيليس - ألومين اقترح من قبل رنكن عام 1910 [28] لكنه كان يعتقد تشكل مركب السيليمانيت ($SiO_2.Al_2O_3$) الذي يذوب بصفة متوافقة في حدود $1816^\circ C$. إلى أن جاء بوان في سنة 1927، و بين أن هذا المركب ما هو في الواقع إلا المليت الذي يذوب بصفة غير متوافقة و يتفكك في حدود $1810^\circ C$ إلى ألومين و سائل [28] شكل-I-7(أ). أما في سنة 1953 اقترح الباحثان توبوف و كلاكار مخططاً جديداً يختلف في المنطقة الغنية بالألومين، حيث بينا أن المليت يذوب في حدود $1860^\circ C$ و يعطي تفاعلين أو تكتيكيين، الأول مع السليس عند $1545^\circ C$ و الثاني مع الألومين عند $1840^\circ C$ [28]. و كتقويم نهائي يمكن القول أن النظام $Al_2O_3-SiO_2$ بقي لمدة طويلة يشكل مشكلة نتيجة التركيبات المختلفة به و مميزات ذوبان المليت. و استمر الموضوع على هذا الحال حتى سنة 1955 أين أكد الباحث كونوبيكي تشكل المليت بدل السيليمانيت، كما بين أن مجال وجود المليت على مخطط الأطوار يكون محصوراً بين النسبتين 72% و 78% وزناً من بالألومين شكل-I-7(ب).

□ النظام $CaO-Al_2O_3$:

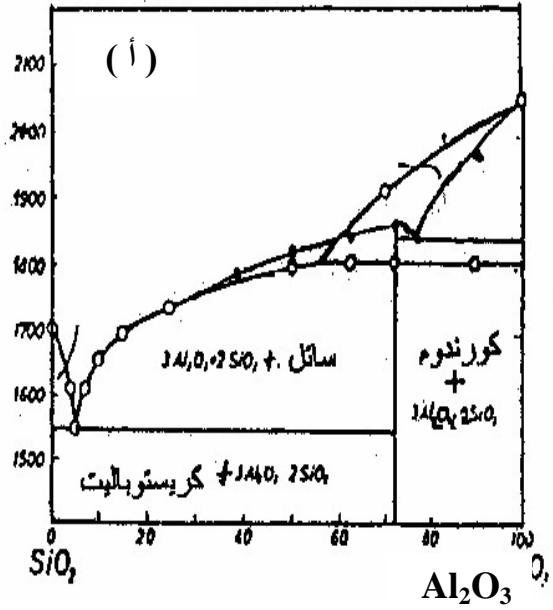
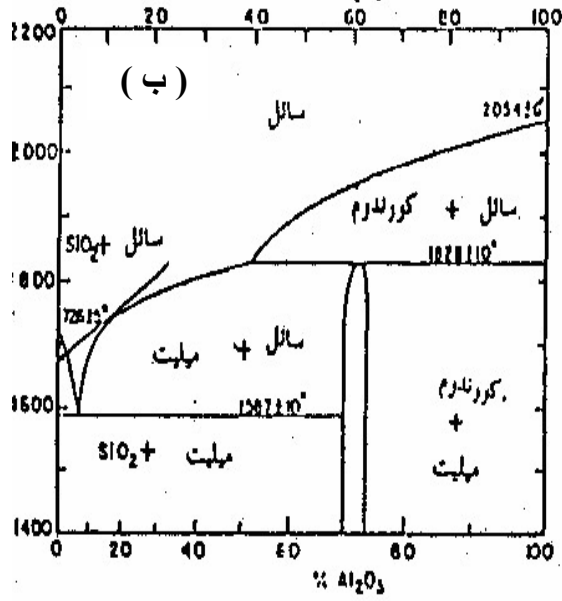
يبين الشكل (I-8) مخطط حالة هذه الجملة، الذي يحتل مكاناً هاماً خاصة في إنتاج الإسمنت الحاوي على نسبة كبيرة من الألومين [30]. و في هذا النظام تتشكل عدة مركبات بعضها ثابت و الآخر يتفكك عند الانصهار و من هذه المركبات التي يشكلها CaO مع Al_2O_3 نذكر:



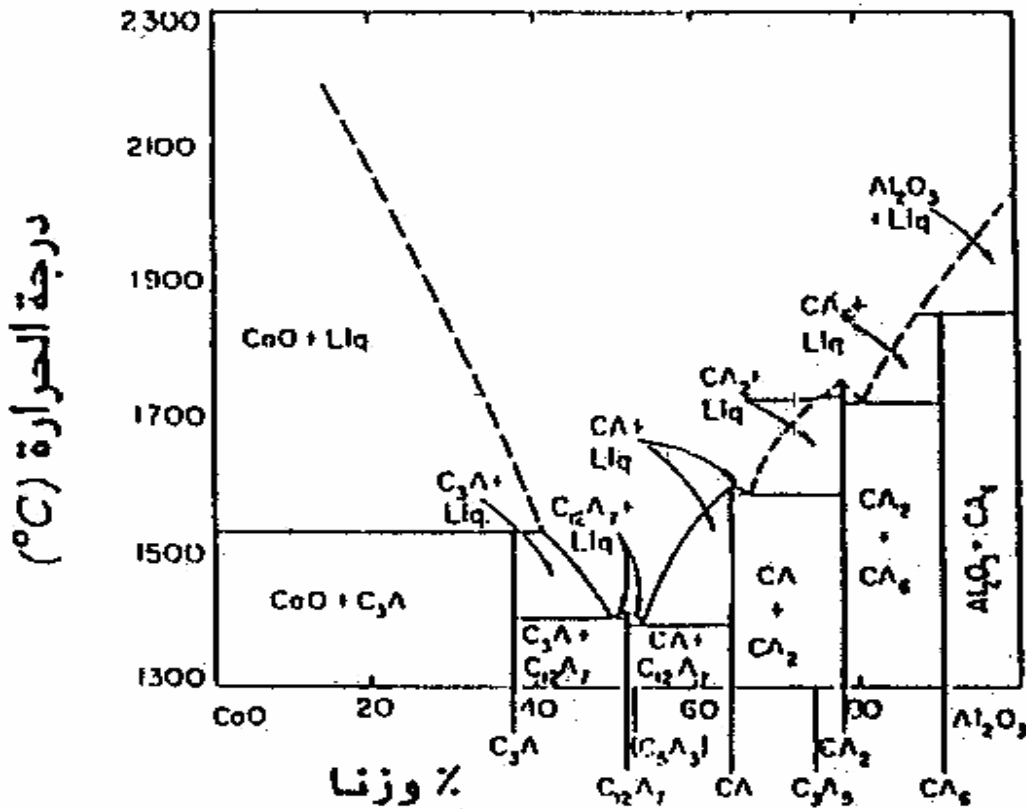
□ النظام $CaO-SiO_2$:

يتفاعل SiO_2 مع CaO و يشكل أربعة أطوار و سيطوية، ثلاثة منها مستقرة عند درجات الحرارة العالية شكل (I-9) و هي :

- الرنكيت : صيغته الكيميائية $3CaO.2SiO_2$ ، و هو ينتج عن تحول برتكتيكي للتركيب (سائل + صلب $2CaO.SiO_2$) المتكون من نسبة مولية للسليس تساوي 40% و ذلك عند درجة الحرارة $1464^\circ C$ [32].



الشكل I-7 الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $SiO_2-Al_2O_3$ المقترح أ- حسب بون ، ب- حسب كنوبيكي [29].



الشكل I-8 الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $CaO-Al_2O_3$ [31].

• **الولستونيت(الميتاسلكات) :** صيغته الكيميائية CaO.SiO_2 ، بنيته البلورية ثلاثية الميل، وهو يتشكل بتجمد الطور السائل المتكون من نسبة 50% وزنا لكلا المركبين CaO و SiO_2 عند الدرجة 1544°C [7].

• **الأرثوسلكات(ثاني كلس السيلكات):** صيغته الكيميائية 2CaO.SiO_2 يتشكل بتجمد الطور السائل عند درجة الحرارة 2130°C [32] ، وهو يملك عدة أشكال بلورية واحد منها فقط عند درجات الحرارة العادية و هي :

- **2CaO.SiO_2 (β) :** يعرف بالرنيت بنيته البلورية أحادية الميل، كثافته $3,28\text{g/cm}^3$. هذا المركب غير مستقر عند درجات الحرارة العادية لكن يمكن إعطاؤه استقرارا جزئيا بإضافة مثبت مثل Ba_2O_3 .
 - **2CaO.SiO_2 (α) :** يعرف أيضا ببردجيت، يكون مستقرا عند درجة الحرارة العالية.
 - **2CaO.SiO_2 (γ) :** يعد الطور الوحيد المستقر عند درجات الحرارة العادية، بنيته البلورية معينيه، كثافته $2,97\text{g/cm}^3$ أبعاد خلتيه الأولية :

$$a=5,06\text{A}^\circ \quad b=11,28\text{A}^\circ \quad c=6,68\text{A}^\circ$$

• **ثلاثي كلس السلكات :** صيغته الكيميائية 3CaO.2SiO_2 يتكون عن طريق تحول بيرينكتيكي للتركيب (سائل+ CaO) بتركيز مولي للسيلس يساوي 25% عند درجة الحرارة 2070°C [32]. حيث يبقى مستقرا إلى غاية 1250°C ليتحول أوتكتويديا مكونا أكسيد الكالسيوم و ثاني كلس السيلكات.

□ النظام $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$:

يتفاعل MgO مع Al_2O_3 و يشكل معه مركبا واحدا هو السبينيال، صيغته الكيميائية $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ بحيث يذوب بصقة متوافقة عند الدرجة 2135°C [28]. كما أن درجة ظهور المصهور عالية أيضا 2050°C بالإضافة إلى أنه يشكل محاليل إحلالية مع كل من الفورستريت و أكسيد المغنيزيوم، حيث تبلغ نسبة الذوبانية المولية للفورستريت 3% وزنا عند 1500°C و 5% وزنا عند 1700°C الموافقة لدرجة التفاعل الأوتكتيكي للنظام فورستريت-سبينيال.

كما يتم تشكيل المحاليل الصلبة الإحلالية ذات الذوبانية المحدودة للسبينيال و أكسيد المغنيزيوم ابتداء من الدرجة 1500°C [34]. هذه الذوبانية تبلغ أقصى قيمة لها 10% وزنا عند درجة التفاعل الأوتكتيكي 1850°C شكل (10-I).

□ النظام MgO-SiO₂ :

يتفاعل MgO مع SiO₂ و تكون درجة حرارة ظهور المصهور لهذا النظام في حدود 1543°C [35] ، و يشكل أكسيد المغنيزيوم مع السيليس مركبين وسيطيين هما :

أ- ميتاسلكات المغنيزيوم MgO.SiO₂ الذي يذوب بصفة متوافقة في حدود 1557°C ليعطي سائلا و فورستريت.

ب- أورتوسلكات المغنيزيوم : الذي يعرف بالفورستريت، صيغته الكيميائية 2MgO.SiO₂ شكل (I-11).

I.2.2 الأنظمة الثلاثية :

❖ النظام SiO₂- CaO-Al₂O₃ :

يحتل مخطط رانكن (مخطط الجملة SiO₂-Al₂O₃-CaO) مكانا خاصا في صناعة الإسمنت و الخزفيات، و ذلك لاحتوائه على 15 مجال يوافقها 15 مركبا كيميائيا 10 منها مركبات ثنائية تتفكك خمسة منها بالإنصهار [30] و هي :

3CaO.2SiO₂ و 3Al₂O₃.2SiO₂ و Al₂O₃.3CaO و SiO₂.3CaO و Al₂O₃.CaO، بينما تنصهر المركبات الخمسة الأخرى دون أن تتفكك و هي : 2Al₂O₃.CaO و 5CaO.3Al₂O₃ و CaO.SiO₂ و 2CaO.SiO₂ بالإضافة إلى مركبان ثلاثيان هما : الأنورثيت CaO.Al₂O₃.2SiO₂ و الغلنيت CaO.Al₂O₃.SiO₂ دون أن ننسى المكونات الأحادية الرئيسية الثلاثة للجملة Al₂O₃، SiO₂، CaO شكل (I-12).

❖ النظام SiO₂-Al₂O₃-MgO :

يعتبر هذا المخطط من بين المخططات البالغة الأهمية و ذلك لاحتوائه على مركبات تتميز بدرجة انصهار عالية كالسليس و الميليت كما أنها تعتبر أساس العديد من الحرارية.

بالإضافة إلى أن معامل التمدد الحراري الكبير لأكسيد المغنيزيوم $10^{-6} \times 13.8$ يجعل منتجاته حساسة لدرجة الحرارة. أما بالنسبة للكوردريت فله مقاومة جيدة جدا للإجهاد الحراري و خصائص ميكانيكية مقبولة [28].

إن مخطط جملة سلبس-ألومين-مغنيزيا الذي نشر من قبل موان و أوسبورن عام 1961، يحتوي على 9 مجالات محددة بـ 14 منحنيا توافقها 9 مركبات، مركبان ثلاثيان و 4 مركبات ثنائية إضافة إلى المكونات الرئيسية للجملة شكل (I-13) و هي :

1-المركبات الثلاثية :

■ الكوردريت : صيغته الكيميائية 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂ يذوب بصفة غير متوافقة مع توليد الميليت بين 1355°C و 1465°C [28] ، و يتم تحقيق هذا المركب بواسطة التلييد ابتداء من الدرجة 1200°C لكن هناك بلورات مختلطة شبه مستقرة تتبلور ابتداء من 1050 °C بإعادة تسخين المركبات المصهورة سابقا [38]. إن

الكوردريت و التي هي ذات بنية ثمانية يمكن أن تتواجد على شكل بنية سداسية تحت اسم الإنداليت (Indialite) و الذي يملك مقاومة جيدة للتغيرات الحرارية المفاجئة [38].

■ **السافارين** : صيغته الكيميائية $4MgO.5Al_2O_3.2SiO_2$ و هو يذوب بصفة غير متوافقة عند درجة حرارة أعلى من $2000^{\circ}C$ مع إعطاء السبينيال بالقرب من الدرجة $2135^{\circ}C$ [38].

2- المركبات الثنائية :

■ **السبينيال** : صيغته الكيميائية $MgO.Al_2O_3$ و يذوب بصفة متوافقة في حدود $2135^{\circ}C$ [28] ، أما بنيته البلورية فهي مكعبة ووزنه النوعي $3,55g/cm^3$ [7] ، و يمكن تشكيله عن طريق التلبيد في حدود الدرجة $1000^{\circ}C$.

■ **الميليت** : صيغته الكيميائية $3Al_2O_3.2SiO_2$ و هو يذوب بصفة متوافقة في حدود $1890^{\circ}C$ مع تشكيله لأوتكتيك مع السليس في حدود $1595^{\circ}C$ و أوتكتيك ثاني مع الألومين في حدود $1850^{\circ}C$.

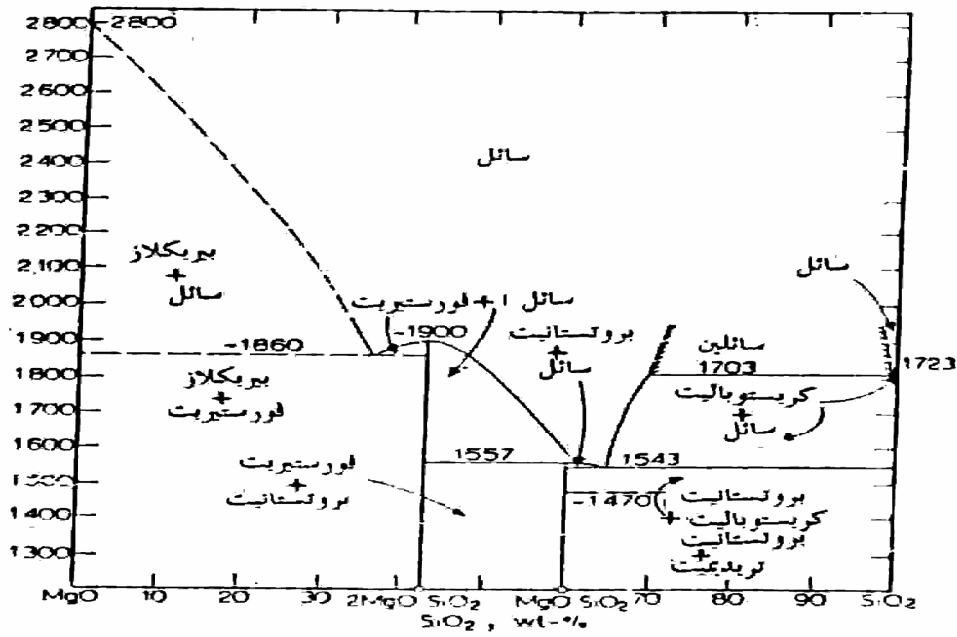
■ **الفورستيريت (أرتو سلكات المغنيزيوم)** : صيغته الكيميائية $2MgO.SiO_2$ يوجد في الطبيعة في هيئة كتل حبيبية أو حبيبات منتشرة وسط مواد أخرى ، لونه يتغير من أخضر زيتوني إلى أخضر رمادي أو بني [7]. كما أنه يذوب بصفة متوافقة في حدود $1890^{\circ}C$ و يشكل أوتكتيك مع أكسيد المغنيزيوم عند الدرجة $1850^{\circ}C$.

■ **ميتاسلكات المغنيزيوم** : صيغته الكيميائية $MgO.SiO_2$ و هو يذوب بصفة متوافقة في حدود $^{\circ}C$ 1557 مع إعطاء الفورستيريت، و يمكن أن يتواجد على ثلاثة أشكال الأنستاتيت و البروتونستاتيت و الكليونستاتيت. و هذا الأخير يكون مستقرا عند درجات حرارة عالية حسب كولتمان [28]. أما بالنسبة لباحثين آخرين فإنهم يعتبرون الكليونستاتيت طور وسيطي شبه مستقر حيث يتشكل انطلاقا من البروتونستاتيت أثناء عملية التبريد. هذا التحول يرافقه نقصان في الحجم يقدر بحوالي 28% كما يشكل كليونستاتيت مع السليس أوتكتيك عند الدرجة $1543^{\circ}C$ [28].

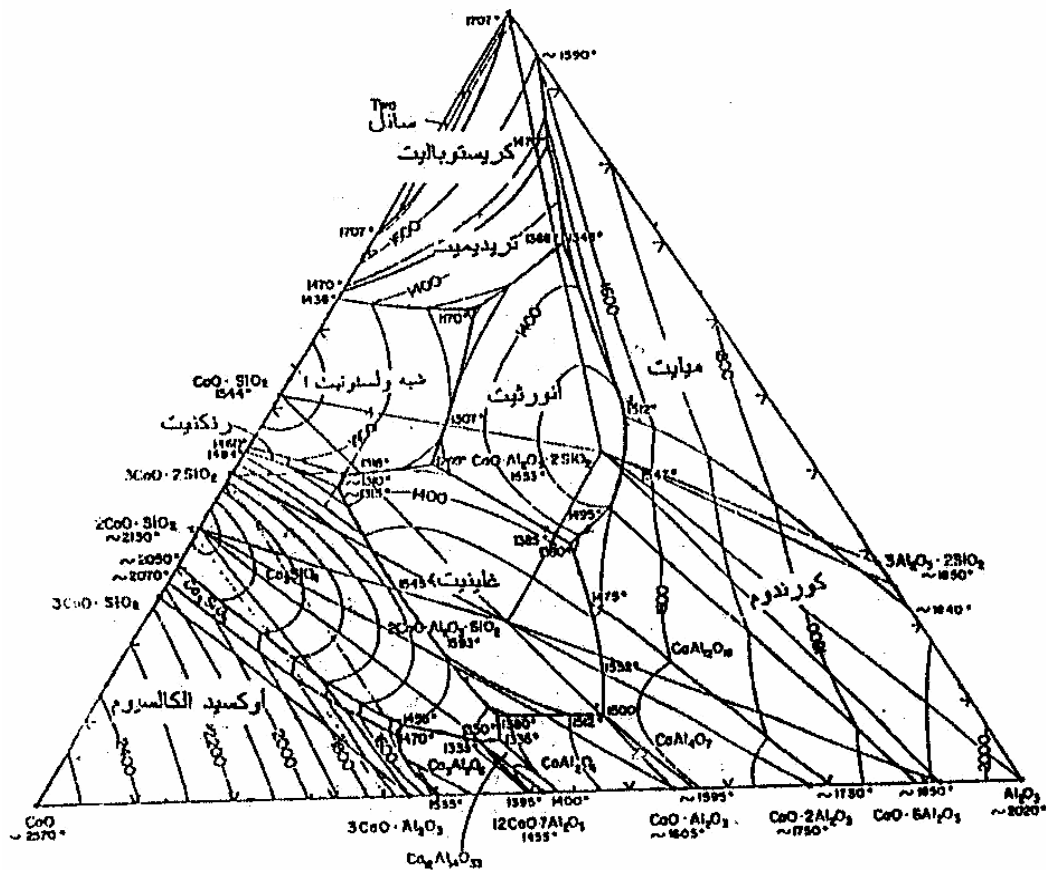
3- المركبات الأحادية :

و هي عبارة عن المكونات الأساسية للجملة و هي : أكسيد المغنيزيوم MgO و الألومين Al_2O_3

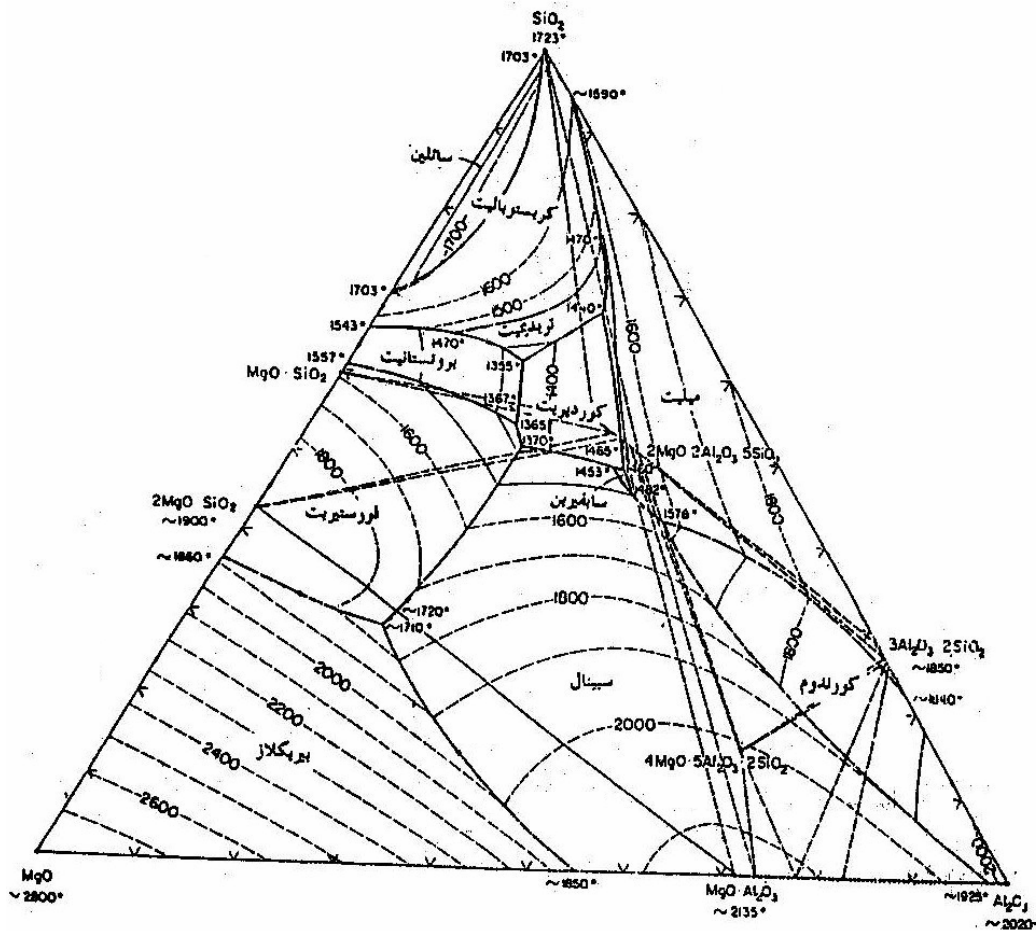
و السليس SiO_2 .



الشكل-11 مخطط التوازن للنظام SiO_2 -MgO [36].



الشكل-12 رسم بياني لاتزان الأطوار SiO_2 - Al_2O_3 -CaO [33].



الفصل الثاني

التلييد و طرق تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت

مدخل

يضم هذا الفصل قسمين رئيسيين، حاولنا خلال القسم الأول منه توضيح مختلف العوامل المتحكمة في ظاهرة التلييد فأبرزنا في البداية مختلف التحولات الفيزيائية الحاصلة أثناء جميع مراحلها ثم تطرقنا إلى مختلف القوى و الآليات المتحكمة فيه. أما في القسم الثاني فقد قمنا بمسح مرجعي لبعض الأبحاث التي تم فيها تحضير وتلييد مركبي الأنورثيت و الكوردريت بطرق مختلفة، مع إظهار مدى تأثير الطريقة المتبعة على بعض الخصائص الفيزيائية للعينات المتحصل عليها.

التلييد و طرق التحضير

1.II التلييد (Frittage) :

إن عملية تكثيف مجموعة من الحبيبات المترابطة هي عبارة عن تقنية تتم بواسطة عملية التلييد. إذن التلييد يمكن اعتباره على أنه ظاهرة تعمل على اختزال أو إلغاء الفراغات بين الحبيبات المتجاورة. لذلك فلفهم هذه الظاهرة يجب معرفة :

- آلية انتقال المادة.

- مصادر الطاقة التي تنشط و تسبب انتقال المادة.

إن من أهم آليات انتقال المادة هي الانتشار و التدفق اللزج، أما بالنسبة لمصادر الطاقة فإن التسخين يعتبر المصدر الأول لها بالإضافة إلى قوى أخرى كقوى التوتر السطحي.

إن المواد الخزفية استعملت منذ زمن بعيد في العديد من الدول، لكن لم يتم الاهتمام بظاهرة التلييد و كيفية تحسينها إلا في 60 سنة الأخيرة و يعتبر ميلر (Muller) من الأوائل الذين قاموا بتجارب في هذا الميدان و ذلك سنة 1939 م. حيث قام بإجراء تجارب حول تلييد مسحوق NaCl ، و تطرق إلى تأثير تغير درجة حرارة و زمن التلييد على العينات [43]. أما الآن فقد زاد الاهتمام بهذا المجال و أصبح هناك العديد من الأجهزة التي تسمح لنا بفحص البنية المجهرية للعينات الملبدة أثناء مختلف مراحل التلييد. و بالتالي تحديد درجة الحرارة و الزمن اللازم و غيرها من العوامل المؤثرة فيه من أجل الحصول على الكثافة المثالية.

1.1.II تعريف التلييد :

يمكن القول أن التلييد عبارة عن ظاهرة معقدة و من الصعب إعطاء تعريف دقيق و شامل يصف جوهر هذه الكلمة. لكن يمكننا القول أنه عبارة عن معالجة حرارية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكثف و تكون هذه العملية مصحوبة بما يلي [44، 45] :

- نقص في الأبعاد الأولية للعيينة و زيادة في الكتلة الحجمية .

- زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات و كذا شدة التماسك بينهم .

- نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة و ذلك ناتج عن نمو الحبيبات.

- تحسين في الخصائص الميكانيكية .

و يجب الإشارة إلى أن الفراغات تعتبر كعامل لوصف طرق التلييد و مدى تطورها و ذلك لأن لها علاقة مباشرة بالأبعاد الهندسية و كثافة المادة. كما يجب الإشارة إلى أن درجة حرارة المعالجة يجب أن تكون أقل من درجة ذوبان المادة بأكملها لكن يمكن أن يكون هنالك طور أو أكثر في الحالة السائلة و في هذه الحالة يتم التلييد بوجود طور سائل.

2.1.II بعض طرق التلييد :

- **التلييد الطبيعي :** تعتبر هذه التقنية اقتصادية لكون المعالجة الحرارية تتم بطريقة عادية طبيعية، لكن العينات المتحصل عليها تكون نسبة الفراغات بها معتبرة و ذلك لأن درجة حرارة المعالجة منخفضة [6].
- **التلييد تحت تأثير ضغط خارجي :** إن تشكيل العينة و ضغطها عند درجة الحرارة المنخفضة ثم تلييدها يؤدي عموماً إلى الحصول على نسبة تلييد منخفضة نسبياً. لذلك نلجأ إلى تطبيق ضغط خارجي على العينة أثناء المعالجة الحرارية. هذه العملية تسمح لنا بالحصول على نسبة تلييد عالية و لكن من جهة أخرى فهي طريقة محدودة و مكلفة جداً لذلك فهي تستعمل فقط في تحضير مواد خاصة بالتكنولوجيا المتقدمة [6].
- **التلييد بوجود تفاعلات :** يكون ناتجاً عن تفاعل مادتين مختلفتين عند درجة حرارة معينة، آلية التلييد هنا يمكن أن تكون في الحالة الصلبة أو وجود طور سائل.

3.1.II مراحل التلييد :

إن التعرف على ما يحدث خلال مراحل التلييد مهم جداً حيث يحظى باهتمام كبير و ذلك لما يحدث خلالها من تغيرات فيزيائية. فالحبيبات المتلامسة تتجمع و تنمو بينما تختفي الفراغات الموجودة بينها، إذن فمراحل التلييد تؤسس على التحولات الهندسية التي تحدث أثناء تطور البنية المجهرية و بذلك يمكن تقسيم مراحل التلييد إلى ثلاث : ابتدائية و متوسطة و نهائية.

□ المرحلة الأولى (الابتدائية) :

إن المرحلة الأولى تستلزم إعادة ترتيب للجسيمات و كذلك تشكيل قنوات ابتدائية (الفراغات تصبح على شكل قناة) عند نقاط التلامس بين الجسيمات المتجاورة أين تؤدي هذه العملية إلى زيادة نقاط التلامس بينها. إن منطقة الربط بين الجسيمات تكون عند نقاط التلامس أين يتم انتقال المادة حيث تكون هنالك طاقة سطحية عالية. وكل التغيرات التي تحدث خلال المرحلة الابتدائية موضحة في الشكل (II-1).

□ المرحلة الثانية (المتوسطة) :

إن المرحلة المتوسطة للتلييد تكتسي أهمية كبرى في مراقبة تطور البنية الدقيقة للخزفيات. فأعلى نسبة من التكتاف تحدث خلال هاتمة المرحلة، حيث يقل حجم الفراغات بها و بالتالي ينقص عددها، فمراكز الحبيبات تتحرك و تقترب من بعضها البعض مما يؤدي إلى حدوث انكماش يكافئ النقصان في نسبة الفراغات. بالإضافة إلى أن الحبيبات تبدأ في النمو الواحدة على حساب الأخرى لتصبح و كأنها حبيبة واحدة. و هذه العملية توافق اختزال الفراغات و تطور غير منتظم لها من قنوات مستمرة و مفتوحة على طوال الحد الحبيبي إلى فراغات متقطعة و مغلقة (معزولة) عند زوايا الحبيبة [46] ، و هذا يوافق حدوث تقلص كبير في أبعاد العينة الشكل (II-2).

□ المرحلة الثالثة (النهائية) :

تبدأ هذه المرحلة عندما تصل نسبة الكثافة إلى 90% من الكثافة النظرية، حيث يحدث خلالها اختزال شبه نهائي للثقوب و ذلك عن طريق انتشار الفراغات على طول الحدود الحبيبية . و يجب الإشارة إلى أن هذه الفراغات من الأحسن أن تبقى مغلقة عند الحدود الحبيبية. و أن إزالة الفراغ و انتشاره ساعدته حركة الحدود الحبيبية و نموها.

إن الحدود الحبيبية يمكن أن تتحرك أسرع من الثقوب و هذا قد يؤدي إلى عزلها داخل الحبيبية، فتصبح الحبيبات و كأنها مستمرة و يستمر الحال كذلك (نمو الحبيبات) حتى تصل إلى أعظم قيمة من إزالة الفراغات [43]. إن نمو الحبيبات يحدث بسبب الطاقة السطحية. و يمكن أن نفسر ذلك بأن قوى الطبيعة تؤدي إلى إنقاص مساحة السطح و بالتالي فهي تؤدي إلى إنقاص الطاقة السطحية الحرة، و هذا ما ينطبق على قطرة الماء فهي دائما تحاول أخذ شكل كروي (البحث عن طاقة أقل) و هذا نفسه له علاقة بالحالة الصلبة أثناء التلييد . حيث يحدث انحناء للحدود الحبيبية في محاولة لأن تأخذ شكل كروي و هذا وحده يستطيع أن يفسر نمو الحبيبات. فالحبيبات الصغيرة تملك نصف قطر انحناء صغير و طاقة حركية كبيرة، تؤدي إلى تغيير شكل الحبيبية و هذه الطاقة تستهلك من أجل توسيع (نمو) الحبيبات. شكل (II-3).

II.1.4 القوى المحركة في عملية التلييد :

أثناء عملية التلييد فإن العديد من التحولات يمكنها أن تحدث و من بينها ثلاث ذات أهمية كبرى و هي :زيادة في حجم الحبيبية (نموها)، تغيير في شكل و حجم و عدد الفراغات البينية، لإعطاء فراغات أقل أي تكاثف أكبر. و كل هذه التحولات تسببها مجموعة من القوى المحركة نذكر منها [47] :

❖ الطاقة السطحية:

لتغيير السطح (S) لجسم معين دون تغيير حجمه الكلي لابد من إمداده بالطاقة.

$$dW = \gamma dS$$

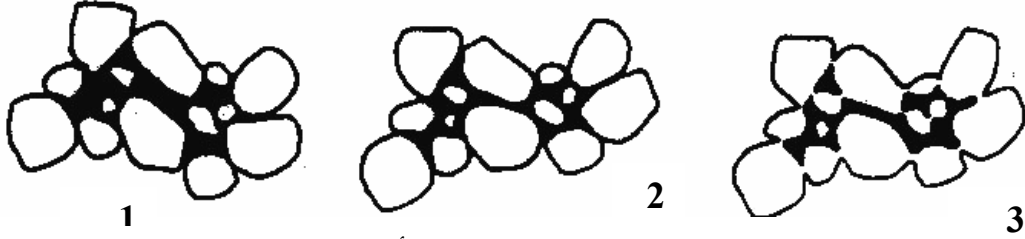
حيث dS هو التغير في السطح، و γ الطاقة السطحية النوعية.

و في حالة عدم توفر مثل هذه الطاقة (مؤثر خارجي) فإن الجسم يسعى بصفة تلقائية إلى تغيير مساحة سطحه تحت تأثير قوى الشد السطحي. هذا التغيير يكون مرفوقا بتغيير في الطاقة الحرة مع نقصان في السطح.

$$\Delta G = \gamma \Delta S$$

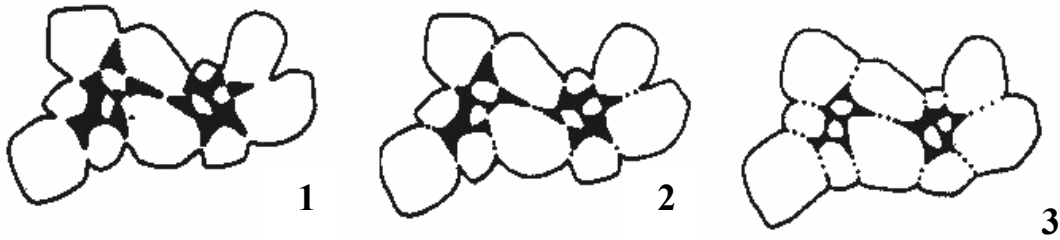
فكما ذكرنا سابقا، فإن كل حبيبية لها شكل عشوائي تسعى لاكتساب شكل كروي (البحث عن طاقة أقل) و ذكرنا كمثال قطرة الماء. و هذا نفسه ينطبق على مجموعة من الحبيبات في حالة تلامس، فهي تسعى لتشكيل حبيبية واحدة (النمو) لها شكل كروي (سطح أقل).

الحدود الحبيبية
 الحبيبة
 الثقوب ▼



الشكل II-1 التغيرات المصاحبة للمرحلة الأولى من التلييد [43] حيث :

- (1) الوضعية الأولى للحبيبات (قبل التلييد).
- (2) إعادة ترتيبها (الثقوب على شكل قنوات).
- (3) تشكل روابط.



الشكل II-2 التغيرات المصاحبة للمرحلة المتوسطة من التلييد [43].

- (1) زيادة في عدد الروابط مع تقلص للحجم.
- (2) استطالة الحدود الحبيبية.
- (3) نمو الحبيبات مع زيادة في عدد الروابط و تقلص للحجم.



الشكل II-3 التغيرات المصاحبة للمرحلة النهائية من التلييد [43].

- (1) نمو الحبيبات و تقطع للفراغات.
- (2) اختزال شبه تام للفراغات مع نمو للحبيبات.
- (3) اختزال تام للفراغات و نمو الحبيبات.

أي أن هاته القوى تؤدي إلى زيادة نصف قطر الانحناء في الفراغ غير المنتظم حتى الوصول إلى هيئة التوازن.

❖ القوى المحركة العائدة إلى عيوب البنية :

يوجد نوعان من العيوب النقطية في الجسم الصلب : الشوائب و العيوب النقطية الأصلية و أبسط أنواعها الفجوة. أي نقص ذرة من مكانها النظامي، فجميع الشبكات البلورية لا تخلو منهما و يعطي تركيزها في حالة عيوب شوتكي بالعلاقة :

$$C=n_0/N=Exp(- \Delta H/KT)$$

حيث :

n_0 : عدد الفجوات.

N : عدد العقد في الشبكة.

ΔH : الطاقة اللازمة لخلق فجوة.

K : ثابت بولتزمان.

إذا كان تركيز الفجوات هو n_0 بجوار سطح مستوي فإن هذه القيمة تتغير بتغير شكل السطح أو درجة الحرارة و يعطى التغير النسبي لـ n_0 بالعلاقة :

$$\Delta n_0/n_0= - \Omega_{m0}\gamma (1/R_1+1/R_2)/2RT$$

حيث :

Ω_{m0} : الحجم المولي.

R : ثابت الغازات الخاملة.

γ : التوتر السطحي.

R_i : نصف قطر الانحناء و يأخذ القيمة الموجبة إذا كان السطح محدب و القيمة السالبة إذا كان السطح مقعر. و يمكن أن نستنتج من خلال العلاقة السابقة، أنه بجوار السطوح المحدبة تكون نسبة الفجوات منخفضة بينما ترتفع بجوار السطوح المقعرة.

بارتفاع درجة الحرارة تهجر هذه الفجوات من المناطق الأكثر تركيز (التقعرات) نحو المناطق الأقل تركيز (التحدبات) و يقابلها انتشار للذرات في الاتجاه المعاكس ، فكل حبيبة تسعى لتعديل نصف قطرها بغية الوصول إلى الشكل الكروي.

❖ قوى مردها إلى توازن طور صلب و طور غازي :

إذا اعتبرنا أن ضغط البخار هو P_0 عندما يكون السطح الفاصل بين الحالة الصلبة و الغازية مستويا، فإن هذه القيمة للضغط تتغير بتغير انحناء السطح و يعطى الضغط في هذه الحالة بالعلاقة [48] :

$$\text{Log } p_1/p_0 = \Omega_m \gamma (1/R_1 + 1/R_2) / RT$$

حيث : $P_1 = P_0 + \Delta P$

أما تغيره النسبي فيعطى بالعلاقة التقريبية التالية :

$$\Delta P/P_0 = \Omega_m \gamma (1/R_1 + 1/R_2) / RT$$

تدل هذه العلاقة على أن ضغط البخار بجوار السطح المحدب أعلى من P_0 مقارنة مع السطح المقعر وهذا ما يؤدي إلى خلق تدفق للمادة من السطوح المحدبة في اتجاه السطوح المقعرة (العنق). نفس العلاقة تبقى صالحة إذا كان الوسط الذي يغمر الطور الصلب عبارة عن سائل.

5.1.II آليات التلييد (آليات انتقال المادة) :

و هي مجموعة الطرق التي تتبعها الحبيبات في التكاثر و التلاصق و النمو. و لكونها ظواهر معقدة فقد اقترحت عدة نماذج لدراستها، أبسطها تعبئة منتظمة لكرات متماثلة الحجم. في البداية نقاط التلامس بين هذه الكرات المتجاورة يمكن تشبيهها بروابط بسيطة بين الحبيبات و التي يعود أساس تشكيلها إلى ظاهرة الانتشار المتبادل بين ذرات الحبيبات المتلامسة.

إن التلييد يمكن أن يحدث بعدة آليات مختلفة. و يمكن لأي آلية أن تحدث لوحدها أو بوجود آليات أخرى معها، و هذا كله للوصول إلى كثافة مثالية ولكن هذا يختلف باختلاف المادة (إذا كانت مركبة أو صلبة أو تحتوي على طور سائل) و كذا قابليتها للانتشار أو التبخر فالتكثيف.

☒ التلييد بوجود طور بخاري (آلية التبخر و التكاثر) :

إن آلية التلييد بوجود طور بخاري مهمة جدا فهي تعطي فهما أساسيا للعمليات الأكثر تعقيدا. فالطاقة الحركية هنا تظهر نتيجة اختلاف ضغط البخار عند السطوح المنحنية شكل (II-4). فللمادة يتم نقلها من أسطح الجسيمات و ذلك لأنها عند السطح تملك نصف قطر انحناء موجب (محدبة)، فيكون ضغط البخار مرتفع نسبيا. بينما عند منطقة التلامس بين الحبيبات يكون نصف قطر الانحناء سالب (مقعرة) و ضغط البخار عنده منخفض و بالتالي يحدث تبخر للمادة من السطوح الكروية لتتكثف على المناطق المقعرة.

إن الجسيمات الأصغر تملك نصف قطر انحناء موجب أكبر و بالتالي طاقة حركية أكبر من أجل انتقال المادة في وجود الطور البخاري. إن هذا الانتقال يؤدي إلى تغيير شكل الثقوب و بالتالي تكوين رابطة بين الجسيمات المتجاورة و بذلك تزداد قوة ربط (صلابة) المادة، بينما تتناقص نفاذيتها. و لكن مع ذلك لا يمكن لهذه الآلية وحدها أن تحدث التقلص الازم و بالتالي التكاثر. فهي تحتاج إلى وجود آلية أخرى تساعد على نقل المادة أو الفراغات إلى السطوح الخارجية.

☒ آلية النقل (التلييد) في الحالة الصلبة :

إن مد العينة بطاقة حرارية (بتسخينها) هو بالضرورة مد الحبيبات بطاقة حرارة زائدة. هذه الطاقة تؤدي بالحبيبات إلى البحث عن حالة فيزيوكيميائية أكثر استقرار. و الاستقرار الترموديناميكي هو الوصول إلى حالة تكون فيها الطاقة الداخلية للنظام في أدنى قيمة لها، تتعلق هذه الأخيرة بالطاقة السطحية الإجمالية للنظام و بالعيوب البلورية سواء السطحية أو الخطية أو النقطية [33]. فكلما قلت المساحة الإجمالية للحبيبات (و ذلك بنموها) أو العيوب البلورية (و ذلك باختزالها) نقصت الطاقة الداخلية للنظام.

إن نقل المادة من السطح إلى العنق بالانتشار السطحي أو الشبكي لا يؤدي إلى تناقص في المساحة بين مراكز الحبيبات ، و هذا يعني أنه لا يوجد تقلص ولا تناقص كلي للفراغات. و بالمقابل فإن نقل المادة من حجم الحبيبة أو من حدودها يسبب تقلص للمتراس و نزع الفراغات و بالتالي زيادة في الكثافة و فيما يلي سنتعرف على هذه الطرق :

■ آلية الانتشار الشبكي :

إن هذه الآلية هي الأكثر أهمية في نقل المادة، حيث يتم نقلها من الحدود الحبيبية إلى العنق بواسطة الانتشار الشبكي. و هذه الآلية تشبه آلية الطور البخاري من حيث الحركيات إلا أنه هناك اختلاف بسيط في هندستها. و يمكن إظهار هذه الآلية باعتبار نسبة هجرة الفراغات، بمعنى أن هناك اختلاف في تركيز الفجوات. والشكل العام لهذه الآلية موضح في المعادلة :

$$\Delta L/L_0 = (K \gamma a^3 D^* t / k T d^n)^m$$

حيث :

$\Delta L/L_0$: التقلص الخطي (يكافئ نسبة التلييد)

γ الطاقة السطحية

a^3 : الحجم الذري للفجوة المنتشرة

D^* : معامل الانتشار الذاتي و الذي يرتبط بمعامل الانتشار للفجوات $D_V = D^* / a^3 c_0$

حيث c_0 : تركيز الفجوات في مساحة مستوية

T : درجة الحرارة

d : قطر الحبيبة

t : الزمن

k : ثابت بولتزمان

K : ثابت يتعلق بطبيعة السطح.

الأس n عموما يكون قريب من 3

الأس m عموما يكون محصور بين 0.3 و 0.5.

إن هذا النموذج الرياضي يلائم المعلومات المعطاة حول المرحلة الأولى من التلييد. لكن هذا بالنسبة إلى بداية نمو حبيبية واحدة، أما بالنسبة لعدد كبير منها فإن ذلك يتطلب نموذجا أكثر تعقيدا. كما أن العلاقة السابقة تشير إلى أن قطر الحبيبية (حجمها) له التأثير الأكبر على نسبة التلييد و نفس الشيء بالنسبة لدرجة الحرارة. بينما لا يعتبر الزمن هنا هو المتغير الحرج لمراقبة التلييد. إن انتقال المادة بآلية الانتشار الشبكي مهم إلا أنها لا تحدث لوحدها بسبب أن المادة التي تصل إلى سطح العنق بالانتشار عبر الحدود الحبيبية يعاد توزيعها بالانتشار السطحي [49].

■ آلية الانتشار السطحي :

إن تركيز الفجوات يتعلق بدرجة انحناء السطح فبالقرب من المنطقة المشتركة بين الحبيبتين (العنق)، يكون تركيز الفجوات كبيرا بالمقارنة مع بقية مناطق الحبيبية. لهذا فإنه عند توفر الشروط اللازمة (درجة الحرارة الكافية)، يحدث انتشار للفجوات من المنطقة الأكثر تركيز (العنق) نحو المنطقة الأقل تركيز (السطح)، بمعامل انتشار D . و هذا التدفق للفجوات يؤدي بالضرورة إلى هجرة المادة في اتجاهها المعاكس (من السطح إلى العنق) و بنفس معامل الانتشار. الشكل (II-5)

و قد وجد رياضيا أن بعد المنطقة المشتركة (X) بين الحبيبتين يعطى بالعلاقة [48] :

$$X^7 = 14D\Omega\gamma\delta_0 r^2 t / RT$$

حيث :

D : معامل الانتشار

Ω : الحجم المولي

γ : الطاقة السطحية

t : الزمن

R : ثابت الغازات المثالية.

T : درجة الحرارة

r : قطر الحبيبات الوسطي

■ آلية الانتشار الحجمي :

تستند هذه الآلية على انتشار الفجوات عبر حجم الحبيبات و ليس عبر سطحها. فكلما اقتربنا من المنطقة المشتركة بين الحبيبات (العنق) زاد تركيز الفجوات، و مع ارتفاع درجات الحرارة يبدأ هذا التدرج في التركيز بالتناقص و ذلك بهجرة الفجوات عبر حجم الحبيبات لتعوض بذرات المادة الأم، الشكل (II-6) و يمكن أن نعبر عن بعد المنطقة المشتركة في هذه الحالة بالعلاقة [50].

$$X^5 / r^2 = (5\pi D\gamma\Omega / 2kT)t$$

☒ آلية التلييد بوجود الطور السائل :

إن المشكل الذي يواجهها عند تصنيع أي قطعة خزفية هو كيفية تخفيض درجة الحرارة و الزمن اللازم لتلييدها و ذلك من أجل استهلاك أقل طاقة ممكنة. و للتخفيض من هذه الطاقة تضاف مواد أخرى تشكل طوراً سائلاً أو أكثر في درجة حرارة أقل من درجة حرارة التلييد. و ذلك لأن الطور السائل يسهل عملية التكتيف و بالتالي حدوث التلييد بسرعة.

و هناك ثلاث عوامل تتحكم في نسبة التلييد بوجود الطور السائل و هي [46] :

- حجم الحبيبات

- اللزوجة

- التوتر السطحي

بالإضافة إلى ضرورة وجود كمية كافية من الطور السائل و الانتشار الجيد له بين الحبيبات. إن كلا من اللزوجة و التوتر السطحي يتأثر بقوة بالتركيبية المدروسة و كذلك درجة الحرارة. إن الطور السائل يشغل القنوات الضيقة بين الحبيبات و يؤدي إلى تطبيق ضغط على الحبيبات و بالتالي فهو يساعد على عملية التكتيف بواسطة آليات مختلفة [33] :

- تحدث إعادة ترتيب للحبيبات عند تكون الطور السائل مما يؤدي إلى تعبئة جيدة.

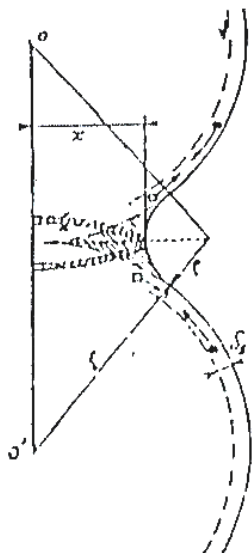
- يؤدي ضغط الطور السائل على الحبيبات إلى زيادة : نسبة انتقال المادة عن طريق الحلول / الترسيب، التشوهات اللدنة و الإنزلاقات، انتقال البخار، نمو الحبيبات.

- الحبيبات الصغيرة تخضع إلى ضغط كبير كما أنها تملك طاقة سطحية كبيرة، و ذلك يعود إلى أن نصف قطر انحائها صغير و بالتالي فهي تملك طاقة حركية كبيرة من أجل التنقل عبر الطور السائل إلى مناطق التقعرات للحبيبات الكبيرة، و ذلك لإحداث النمو الحبيبي و بالتالي كثافة أكثر.

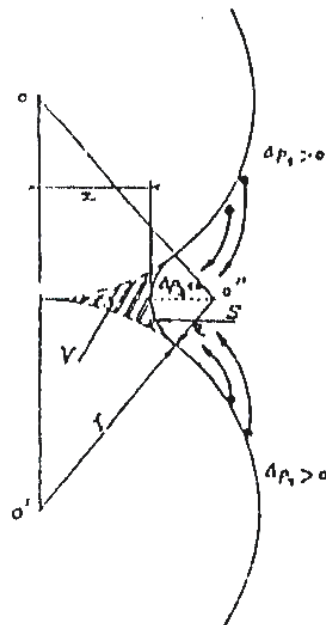
إن نسبة التلييد بوجود الطور السائل تتأثر كثيراً بدرجة الحرارة. فمن أجل معظم المركبات فإن زيادة صغيرة في درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة كبيرة في نسبة تواجد السائل. في بعض الأحيان يكون هذا مفيد في زيادة نسبة التكتيف، أما في بعض الحالات الأخرى فإنه يكون ضاراً، فهو يؤدي لضعف الخواص الميكانيكية بسبب الإفراط في نمو الحبيبات (تنقص قوة التحمل)، بالإضافة إلى انخفاض درجة حرارة استعمالها القصوى.

6.1.II تنشيط التلييد :

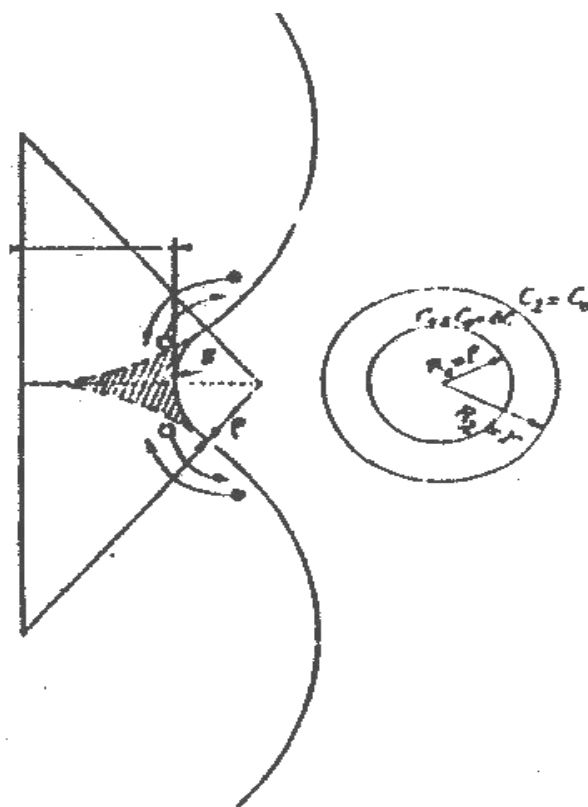
- إن المقصود بتنشيط التلييد هو تسريعه، أي تسريع التقلص الحجمي النسبي للمادة الملبدة. سواء بخفض مدته عند درجة حرارة ثابتة، أو بخفض درجة حرارته في حد ذاتها. و يرتبط ذلك بعدة عوامل نذكر أهمها :
- تخفيض نصف قطر الحبيبات لزيادة مساحة التلامس، وذلك عن طريق الطحن الجيد أو مفاعلة المادة المعالجة مع مواد كيميائية (كالإماهة).
 - زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات إما كنتيجة لصغرها أو بتعريضها لضغط خارجي.
 - الرفع من معامل الانتشار المرتبط بتخفيض طاقة التنشيط، و ذلك بتشويه بلورات المادة أو إدخال جزيئات أو ذرات شائبة.



الشكل II-5 آلية الانتشار السطحي [55].



الشكل II-4 آلية التبخر و التكاثف [55].



الشكل II آلية الانتشار الحجمي [56].

2.II تحضير مركب الأنورثيت و الكوردريت :

يعتبر الأنورثيت ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) و الكوردريت ($2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$) من المواد الخزفية التقنية الجد مهمة في العديد من التطبيقات الصناعية، و لقد أهتم بطرق تحضيرهم بشكل واضح في الآونة الأخيرة من طرف العديد من الباحثين و في مختلف البلدان و كل هذا يرجع لما يمتازان به من خصائص فيزيائية و ميكانيكية جيدة مثل درجة الانصهار العالية نسبياً، بالإضافة إلى معامل تمدد حراري و ثابت عزل كهربائي الضعيفين.

و من مختلف الدراسات السابقة يمكن أن نميز ثلاث طرق أساسية لتحضير الخزفيات التقنية بصفة عامة كالكوردريت و الأنورثيت و الميليت..... إلخ. و تتمثل في :

- طريقة الخزفيات الزجاجية.

- طريقة الصول-جال.

- طريقة التحضير انطلاقاً من المواد الأولية الصلبة.

إن الأساس في طرق تحضير هذه الخزفيات هو البحث عن أبسط طريقة بحيث تكون غير مكلفة و تؤدي إلى الحصول على نسب تلييد جيدة مع الحفاظ على أهم خصائصها الفيزيائية. فغالبا ما تتطلب عملية التلييد و بلورة المساحيق للحصول على عينات ذات كثافة عالية و تبلور مناسب، درجات حرارة عالية نسبياً و يرجع ذلك إلى انخفاض الانتشار الذري في الحجم و في الحدود الحبيبية للمادة. و لتخطي مثل هذه الصعوبات أجريت عدة دراسات اهتمت بطرق التحضير و اتجهت إلى خفض من درجة حرارة التلييد مع الحصول على تبلور مناسب. و بالتالي فإن طريقة التحضير انطلاقاً من المواد الأولية الصلبة (الطبيعية) هي الطريقة لأبسط و الغير مكلفة مقارنة مع باقي الطرق الأخرى. نتيجة لتوفر المادة الأولية و سهولة تلييدها نسبياً.

1.2.II تحضير الأنورثيت :

إن تفاعل الكاولنيت مع أكسيد الكالسيوم مهم جدا لتكوين الأنورثيت ، و ديناميكية هذا التفاعل مهمة من الناحية العملية و الأساسية. و قد تم استخدام هذه الطريقة بكثرة لتحضير الأنورثيت نتيجة لتوفر المادة الأولية و كذلك لإثبات نجاحها في إنتاجه بنسب تلييد عالية.

فوجد أن Gdula استطاع تحضير الأنورثيت عن طريق خلط الكاولان و كربونات الكالسيوم، كما أثبت إمكانية استخدامه كدعامة لمختلف الدارات الكهربائية نتيجة لامتلاكه ثابت عزل كهربائي ضعيف. لكنه قام بتلييده في درجات حرارة تقارب 1400°C و هي درجة حرارة تعتبر مرتفعة بالنسبة لما تم التوصل إليه في الوقت الحالي.

إن الكاولان التي تحتوي على نسب عالية من Al_2O_3 و SiO_2 ، هي التي تكون أكثر ملاءمة للإستعمال، و هذا ما ينطبق على كاولان نيوزلندا حيث تتميز بنقاوتها العالية، فهي تحتوي على نسب ضئيلة من أكاسيد

المعادن الألكينية مثل Na_2O و K_2O و ذلك بنسب أقل من 0,1% ، بينما نسبة Al_2O_3 و SiO_2 فهي مرتفعة جدا بها.

❖ لذلك فقد قام العديد من الباحثين في هذا الميدان باستخدامها لتحضير العديد من المركبات الخزفية التقنية ذات الأساس $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$. ففي سنة 1994 قام كوباشي و رفقاؤه [51] و لأول مرة، بتحضير الأنورثيت انطلاقا من مواد أولية بسيطة تتمثل في كاولان نيوزلندا و كربونات الكالسيوم. من خلال دراستنا المرجعية السابقة أدركنا أهمية صغر حجم الحبيبات لكونها تملك طاقة سطحية كبيرة تساعدها على التكثف و الحصول على أفضل النتائج. لذلك فإن كوباشي و رفقاؤه قاموا بدراسة تأثير حجم حبيبات كربونات الكالسيوم على نسبة التلييد، فحضروا مساحيق مختلفة الحجم من CaCO_3 (2.5, 4.5, 12, 1.5 μm).

● هذه المساحيق قاموا بخلطها مع الكاولان كل واحد على حدى بنسب 20% CaO ، 80% كاولان (وزنيا)، ثم عملوا على سحقهم بوجود الماء بواسطة كريات الطحن و مجانستهم بواسطة الاهتزازات فوق السمعية و بعد التجفيف تتم عملية الضغط (الكبس) لإعطاء شكل معين للعينة ، بعدها تأتي المرحلة الأخيرة و هي مرحلة المعالجة الحرارية أو ما يسمى بالتلييد و قد أثبت كوباشي أنه يمكن الحصول على نسب تلييد عالية لمركب الأنورثيت عند الدرجة 1000°C و لزم من 2 ساعة.

إن الهدف الرئيسي من عمل كوباشي و فريقه هو البحث عن حجم حبيبات كربونات الكالسيوم و درجة الحرارة المناسبين للحصول على نسب تلييد عالية. لذلك فقد قاموا بتغيير درجة حرارة التلييد من 900°C إلى 1200°C فحصلوا على نسبة 94% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة تقدر بـ 1000°C و الشكل (II-7) يبين النتائج المتحصل عليها.

و مما سبق يمكننا تلخيص أهم العوامل التي اعتمد عليها الباحث في التحصل على نتائج جيدة و هي :

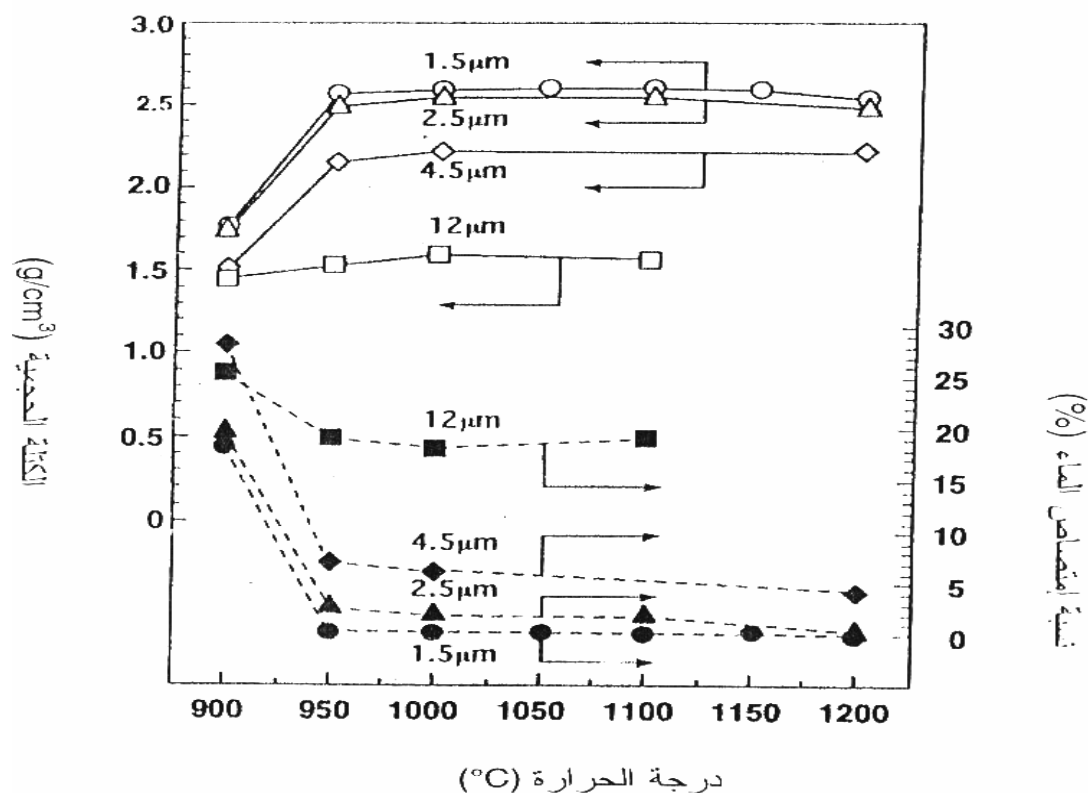
- نقاوة المادة الأولية، حيث أتى بكاولان نقية نسبيا (كاو لان نيوزلندا) .

- صغر حجم حبيبات كربونات الكالسيوم.

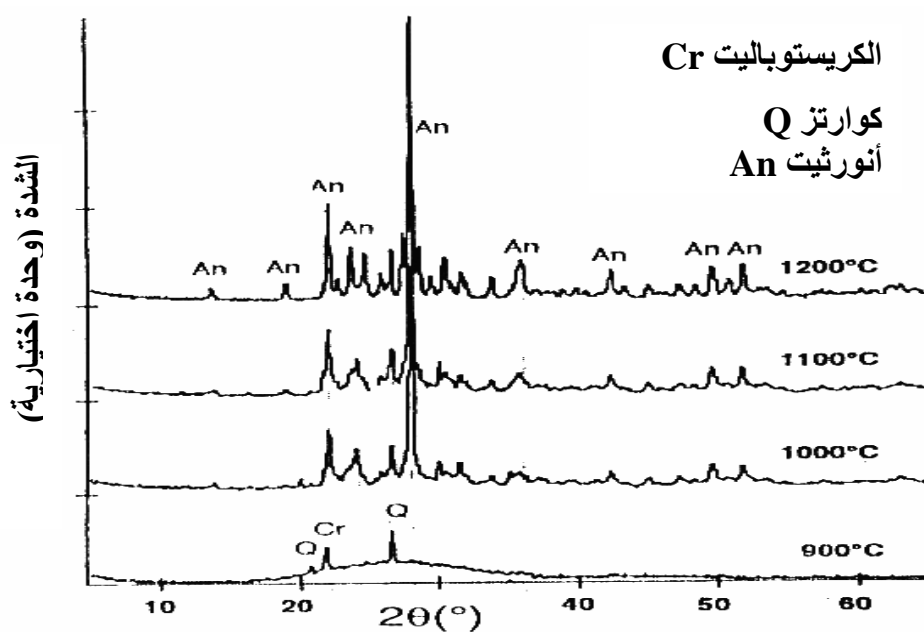
- السحق الجيد و المجانسة.

● ثم قام بعدها بدراسة تطور مختلف التغيرات البلورية الحاصلة أثناء المعالجة الحرارية، و يبين الشكل (II-8) تشكل الطور اللابلوري عند درجات الحرارة الأقل من 900°C و تبلور مركب الأنورثيت بعد ذلك و يعتبر كوباشي أحسن من تحصل على هذه النتائج باستعمال هذه الطريقة.

❖ أما في عام 1997 فقد أعاد نفس الباحث (كوباشي) [52] دراسة تلييد و تبلور نفس الخليط من مسحوق دقيق من الكاولان (نيوزلندا) و كربونات الكالسيوم المضافة بنسب وزنية مختلفة. فبعد تأكده من مدى تأثير حجم حبيبات كربونات الكالسيوم على عملية التلييد، أراد معرفة النسب الملائمة من CaO للحصول على نسب تلييد أفضل. فقام بتحضير مساحيق من الكاولان و كربونات الكالسيوم تختلف فيها النسب الوزنية



الشكل 7-II تغير الكتلة الحجمية لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة و بالنسبة لمختلف أبعاد مسحوق الكلس [51].



الشكل 8-II طيف انعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من مزيج الكاولان و كربونات الكالسيوم [51].

- من CaO من 0% إلى 40%. أما بالنسبة لبقية مراحل تحضير العينات فهي نفس الطريقة المذكورة سابقا.
- لقد وجد الباحث عند حسابه لنسب تلييد العينات المختلفة التركيز من CaO و الملبدة عند درجات حرارة مختلفة من 800°C إلى 1200°C. أنه كلما ارتفعت نسبة CaO في العينة كلما زادت نسبة التلييد. فبارتفاع درجة الحرارة يحدث انكماش ضئيل للعينة أي زيادة صغيرة في الكثافة بين 900°C و 1000°C بينما لا يلاحظ أي تغيير كبير في قيمتها عند 1100°C فما فوق. لكن بالنسبة لدرجات الحرارة الأقل من 1000°C و خصوصا في المجال من 870°C إلى 950°C فإنه يحدث هنالك زيادة سريعة لقيمة الكثافة و ذلك بزيادة نسبة CaO الموجودة فيها. و نفس الشيء ينطبق على عدد الفراغات و الثقوب المتواجدة في العينة ، فكلما زادت الكثافة قلت نسبة الفراغات. بينما يبقى هنالك فراغات في العينات التي بها نسبة CaO أقل من 20% و ذلك عند تسخينها إلى 1200°C. و عموما لا تبقى هنالك فراغات في العينات التي بها من 20% إلى 30% CaO عند تسخينها إلى 950°C مما يعني أنها النسب الأكثر ملائمة للحصول على نتائج أفضل. لكن العينات التي بها 40% CaO تظهر بها فراغات كالعينات التي بها نسبة 10% و ذلك لأن الزيادة المفرطة في نسبة CaO قد تؤدي إلى عدم استقرار في التلييد، و كل هذا موضح في الشكل (II-9).
 - بينما الجدول (II-1) أدناه يعطي نتائج انعراج الأشعة X للعينات الملبدة في درجات حرارة مختلفة و ذات نسب مختلفة من CaO. حيث Am: طور لا بلوري ، M: المليت ، Sp: السبينال ، Cr: كريستوباليت ، An: الأنورثيت، G: جهلنيت، W: الولستونيت ، Q: الكوارتز.

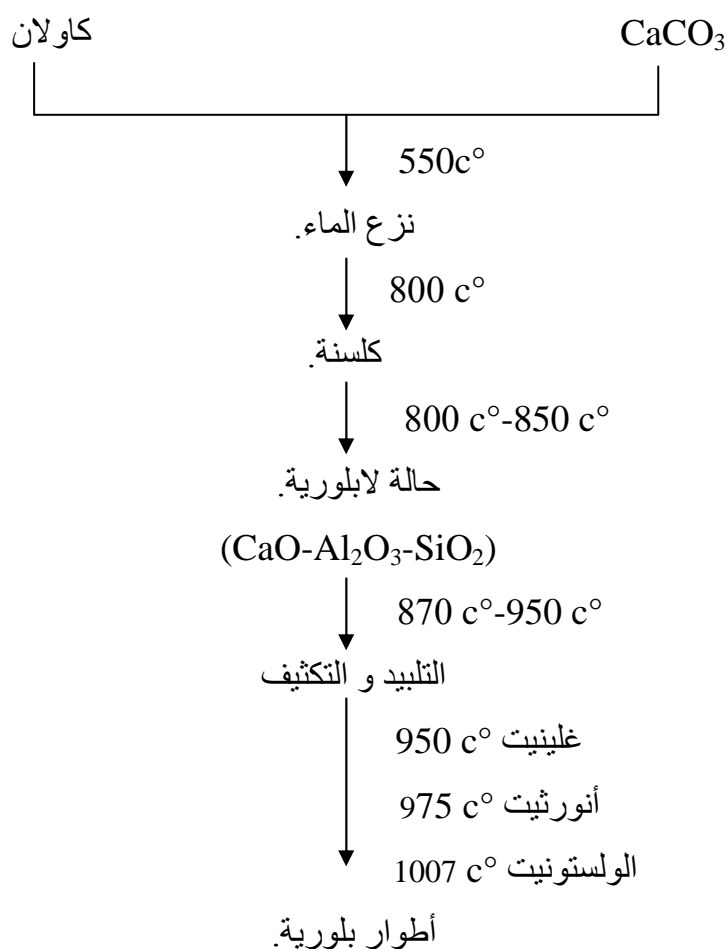
تركيز CaO (%)	درجة حرارة المعالجة (°C)			
	900	1000	1100	1200
0	Am	Sp, Am		Sp, Am, M, Cr
5		M, Am, An	M, Cr, An	
10			M, An	
15			An	
20		An		
25		β-w, An, G		
30				
35				
40				

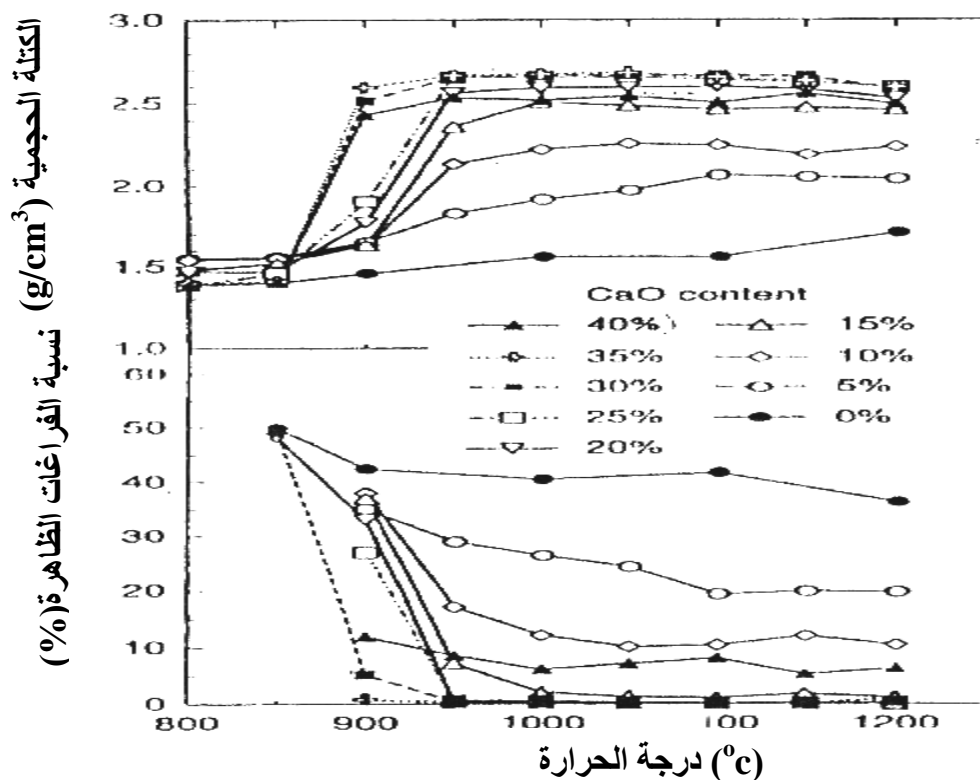
إن الكوارتز و الكريستوباليت ثبت وجودهما في معظم العينات قبل التلييد لكن شدتهما تتناقص أثناء عملية التلييد كلما زادت درجة الحرارة. والملاحظ عدم وجود أي طور بلوري في جميع العينات عند 900°C باستثناء العينات التي تحتوي 40% CaO، أين يظهر عندها الأنورثيت و الغلنيت ، بينما تظهر الأطوار البلورية بسرعة في جميع العينات (مهما اختلفت نسبة CaO) و ذلك عند الدرجة 1000°C. في حين يتواجد

الميليت و الأنورثيت في العينات التي بها نسبة CaO أقل من 20% ، ويظهر الأنورثيت لوحده في العينات التي بها 20% CaO. أما بالنسبة للعينات التي بها أكثر من 20% فإن الولستونيت و الغلنيت يظهران أكثر كلما زادت نسبة CaO مصحوبة بتناقص في شدة ظهور الأنورثيت، وهذا ما هو موضح في الشكل (II-10).

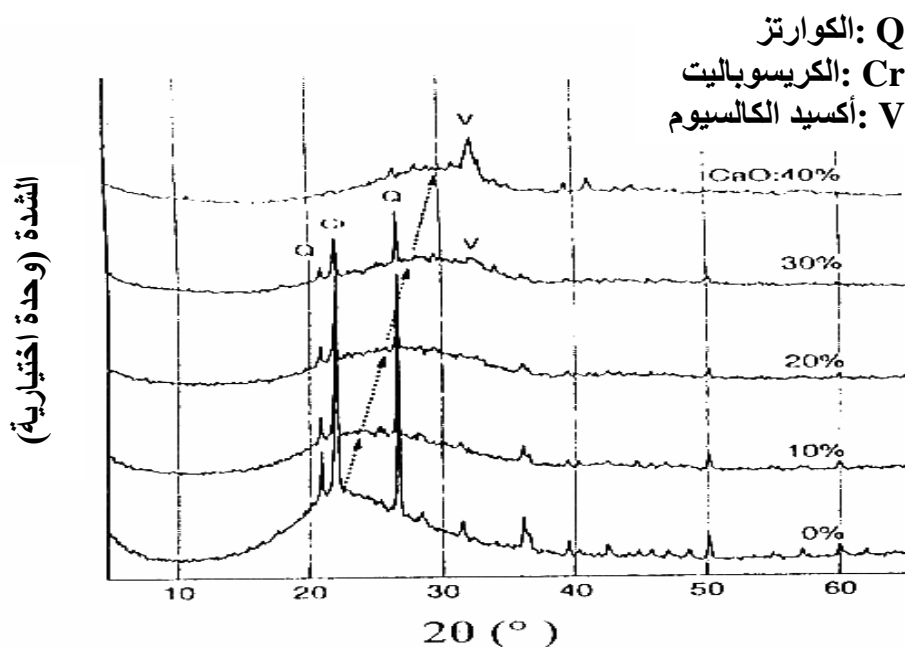
• إن التحليل بواسطة TG و DTA للعينات التي بها نسبة 35% CaO موضحة في الشكل (II-11) و الذي يبين أن الكاولان ينزع منها الماء عند 550°C ، بينما يحدث انقسام (كلسنة) لـ CaCO₃ عند الدرجة 700°C إلى 800°C.

مخطط DTA يظهر لنا تحول ناشر للحرارة عند حوالي 850°C و هذا راجع إلى نزع الكربون (كلسنة) للعينات حيث يحدث لها تقلص سريع خلال عملية التلييد. بعد انتهاء مرحلة التقلص يظهر هنالك ثلاث قمم و هذا يعود إلى حدوث تبلور لثلاث مركبات. و يمكن التعرف على الأطوار البلورية المتشكلة بواسطة انعراج الأشعة X فالقمة الأولى توافق تشكل الغلنيت عند 960°C و الثانية توافق تشكل الغلنيت و الأنورثيت عند 990°C و الثالثة توافق تشكل الغلنيت و الأنورثيت و الولستونيت عند 1020°C. و المخطط التالي يوضح مختلف مراحل التفاعل الحراري بين الكاولان و أكسيد الكالسيوم.





الشكل 9-II تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة [52].

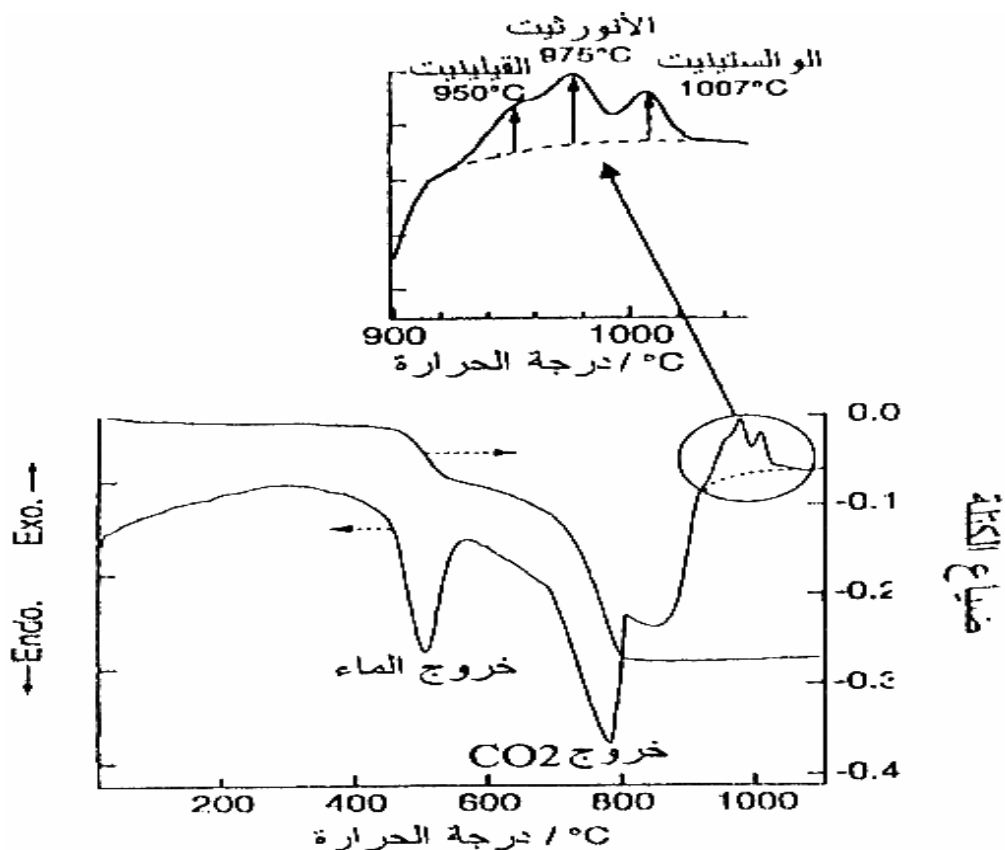


الشكل 10-II طيف انعراج الأشعة السينية لمختلف العينات المعالجة عند 850°C [52].

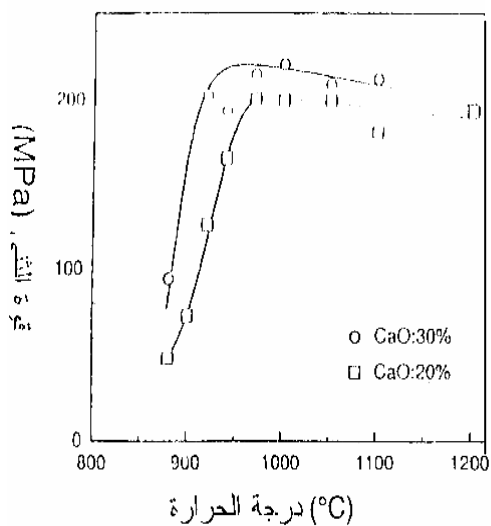
• معامل التمدد الحراري و قيمة الصلادة عاملان مهمان في تقييم أي مادة و معرفة مجال تطبيقاتها. و لقد قام كوبيا شي و فريقه [52] بدراسة تغير معامل التمدد الحراري بدلالة درجة الحرارة الشكل (II-12) ، و ذلك بالنسبة للعينات التي تحتوي على 20 و 30% من CaO . فبالنسبة لعينات الأنورثيت و التي بها نسبة 20% CaO فإن معامل تمددها الحراري يساوي $c \cdot 10^{-6}/^{\circ} 4.6$ عند الدرجة $c \cdot 400$ بينما يساوي $c \cdot 5.2$ $10^{-6}/^{\circ}$ عند الدرجة $c \cdot 900$. أما بالنسبة للعيينة التي بها % 30 CaO فإن معامل تمددها الحراري عند $c \cdot 400$ أكبر من أو يساوي $C \cdot 6.10^{-6}/^{\circ}$ بينما يصل إلى $C \cdot 6.5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}$ عند $c \cdot 900$.

أما الشكل (II-13) فهو يوضح معامل الصلادة للعينات التي تحوي 30% و 20% CaO . فبالنسبة للتي تحوي 20% CaO فإن معامل صلابتها يقدر بحوالي 200MPa و هي أعظم قيمة عند $c \cdot 950$ أو أكبر. هذه الخصائص تؤهل العينات لأن تستعمل كعوازل كهربائية و كذا كمساند متعددة الشرائح في الدارات التكاملية.

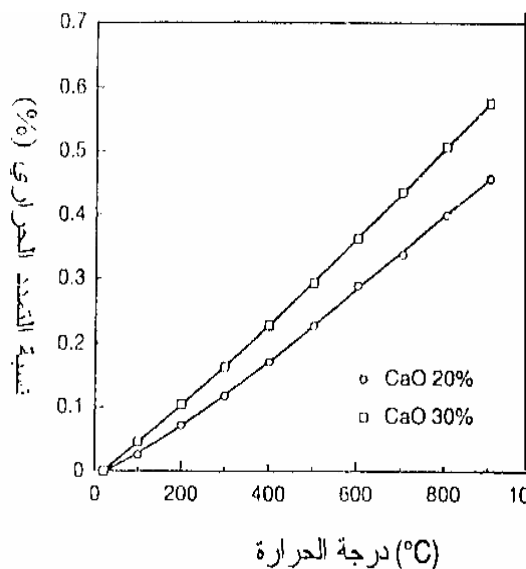
❖ و لقد تمكن أيضا الباحث بود شيشة و رفاؤه [53] من تحضير مركب الأنورثيت انطلاقا من الكاولان المحلية (صنف DD2) و هيدروكسيد الكالسيوم ، الذي أضيف إلى الكاولان بالنسب الوزنية ما بين 15% و 20% . أما بالنسبة للكثافة الحجمية فقد وصلت إلى $2,56g/cm^3$ عند الدرجة $c \cdot 900$ و $2,63g/cm^3$ عند الدرجة $c \cdot 1000$ ، أي بنسبة تلييد تقدر بحوالي 95,6% من الكثافة النظرية من لمركب الأنورثيت ($2,75g/cm^3$)، بينما تبلوره فقد وجد أنه يبدأ عند الدرجة $c \cdot 900$.



الشكل II-11 يبين منحنى DTA و TG لعينات ذات 35% من CaO [52].



الشكل II-13 تأثير درجة حرارة المعالجة على مقاومة الشد [52].



الشكل II-12 منحنى تغير التمدد الحراري [52].

2.2.II تحضير الكوردريت :

يعتبر الكوردريت من أهم المواد الحرارية و التي أهتم بتحضيرها منذ زمن بعيد. و لذلك فقد تم تحضيره بعدة طرق. أولها محاولة تحضيره انطلاقا من خلط الأكاسيد الأساسية المكونة له ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$) وفق الصيغته الستيكبومترية ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$). لكن هذه الطريقة كانت جد مكلفة و صعبة . لذلك فقد اجتهد الباحثون للبحث عن طريقة أخرى أقل تكلفة ، و هي طريقة خلط الكاولان مع مركب أكسيد المغنيزيوم. و قد اتبع كوبياشي و كاتو[54] ثلاث طرق في تحضير مسحوق الكوردريت و هي :

- خلط الكاولان مع هيدروكسيد المغنيزيوم المحضر (HM-S) .
- خلط الكاولان مع هيدروكسيد المغنيزيوم المخبري (HM-R) .
- خلط الكاولان مع كربونات المغنيزيوم (BMC) .

بالإضافة إلى أنه يمكننا أيضا تحضير مسحوق الكوردريت عن طريق خلط الكاولان مع أكسيد المغنيزيوم (MgO) مباشرة، لكن هذا سيكلفنا وقتا طويلا في السحق للحصول على مسحوق ناعم. في حين أن هيدروكسيد المغنيزيوم معروف بحبيباته الجد ناعمة (تنشيط التليد). أما بالنسبة لبقية مراحل تحضير العينات فهي نفس المراحل المتبعة في تحضير عينات الأنورثيت. إلا أن تليد المسحوق المضغوط يتم عند الدرجة 1350°C و لمدة 1 ساعة.

● و كما هو معروف فقد تم التعرف على الأطوار المتشكلة للعينات المحضرة بمختلف الطرق عن طريق تعريضها لانعراج الأشعة X . حيث تم تليدها عند درجات حرارة محصورة بين 800°C و 1000°C الشكل (14-II). و الملاحظ أنه في حالة العينات المحضرة باستعمال BMC و MH-R فإن شدة ظهور خطوط MgO تتناقص بزيادة درجة الحرارة حتى الدرجة 1000°C أين يحدث تفاعل جزئي له مع الكاولان و يتشكل مركب الكوردريت. بينما بالنسبة لعينات MH-S فإن أكسيد المغنيزيوم يتناقص بزيادة درجة الحرارة ما بين 800°C و 900°C ثم يختفي نهائيا مما يشير إلى تفاعله التام مع الكاولان في حدود 940°C مشكلا بذلك طور لابلوري ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO- SiO}_2$) سرعان ما يتبلور إلى كوردريت و يظهر عند الدرجة 1000°C .

أما الشكل (15-II) فإنه يبين طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بالطرق الثلاث و المعالجة عند 1350°C لمدة ساعة ، و الذي يبين أن الكوردريت يتشكل بشكل واضح و تام عند هذه الدرجة مع تشكل نسب قليلة من سبينال ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MgO}$) و ذلك لجميع العينات المحضرة.

● بينما الشكل (16-II) يوضح لنا نتائج تحليل DTA لمختلف العينات. فبالنسبة لعينات MH- و MH-R و S فإنه يتم نزع الماء لهيدروكسيد المغنيزيوم عند الدرجة المحصورة بين 350°C و 400°C . في حين يحدث انقسام لكربونات المغنيزيوم لعينات BM-C بين 200°C و 400°C .

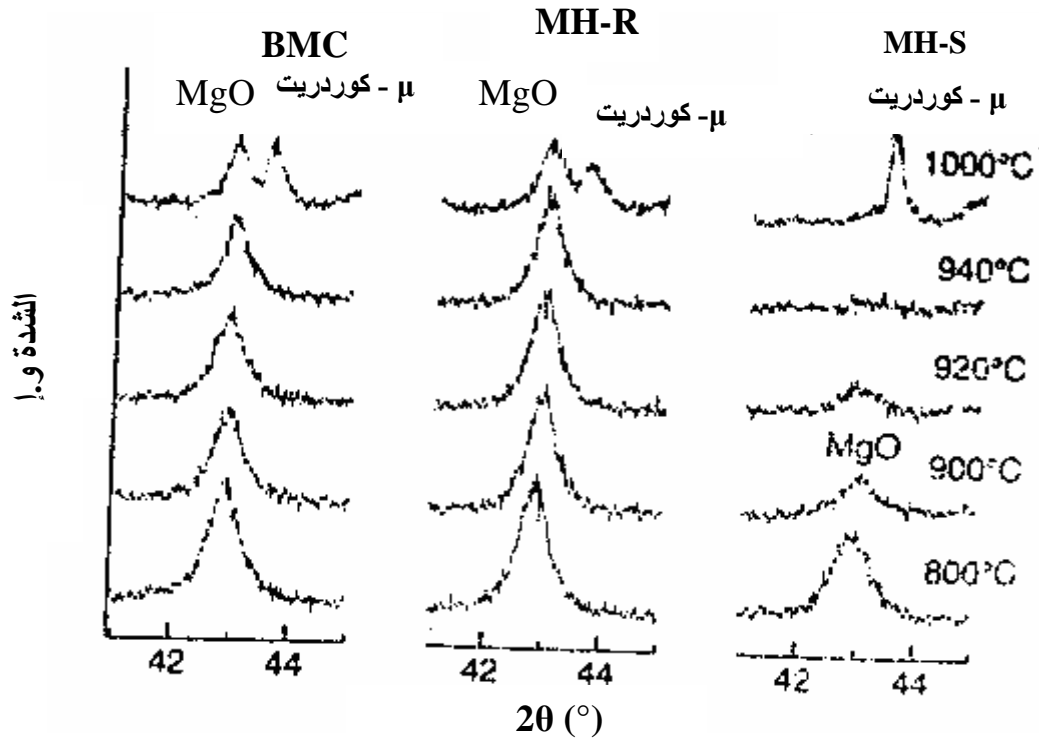
أما عند الدرجة 515°C فإنه يتم نزع الماء الكاولنيت و هذا بالنسبة لجميع العينات. كما يظهر الشكل عند حوالي 950°C تحول ناشر للحرارة يدل على تشكل مركب μ -كوردريت لجميع العينات، و بما أن هذا المركب غير مستقر فإنه سرعان ما يحدث له تحول طوري ليصبح عبارة عن α -كوردريت و هذا عند الدرجة 1010°C و هذا بالنسبة لعينات MH-S فقط بينما يتأخر هذا التحول بالنسبة لباقي العينات (MH-R و BMC) . و هذا التحول الطوري السريع لعينات الكوردريت MH-S دليل على تجانس كبير لظوره اللابلوري ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) .

في حين أن نسب التلييد و الفراغات التي تظهر في مختلف هذه العينات موضحة في الجدول (II - 2) أدناه.

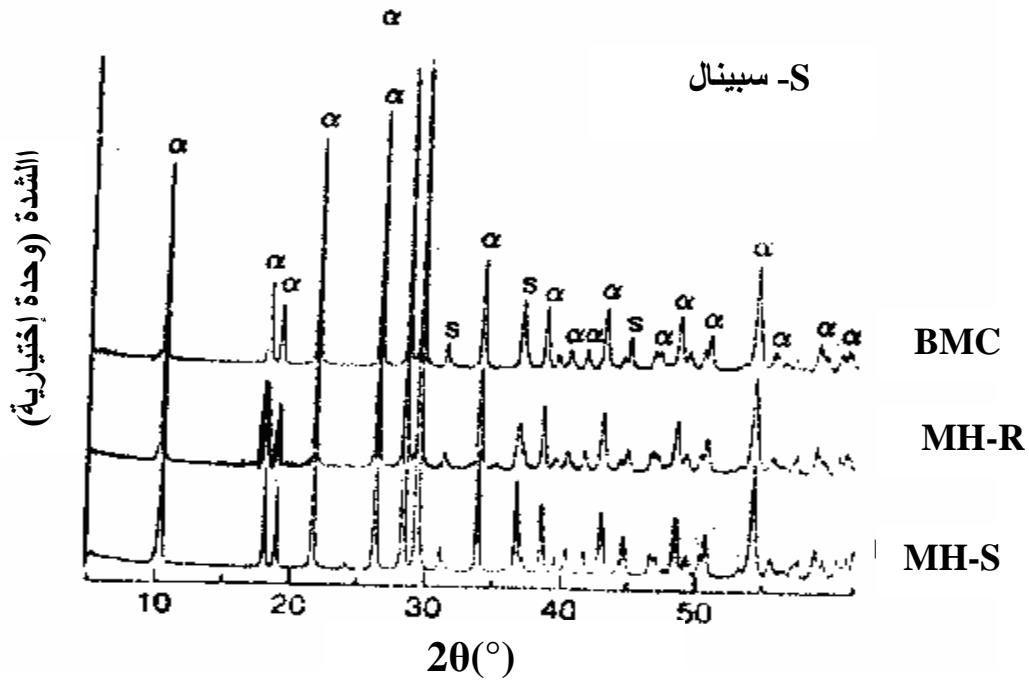
الجدول II- 2 يوضح نسب التلييد و الفراغات لمختلف عينات الكوردريت المحضرة بطرق مختلفة.

العينات	نسبة الفراغات الظاهرة (%)	$\rho \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	نسبة التلييد (%)
BM-C	15,1	2,15	81,5
MH-R	2,2	2,31	87,6
MH-S	0	2,57	97,7

و مما سبق نستنتج أنه يمكننا تحضير مركب الكوردريت انطلاقاً من الكاولان و أكسيد الكالسيوم بنسب تلييد مقبولة. لكن التحليل الكيميائي للعينات أثبت عدم تمكننا من تحضير مركب الكوردريت نقي تماماً ، فأغلب العينات لا تتعدى نسبة الكوردريت بها 85% و الباقي يكون عبارة عن مركب السبينال.

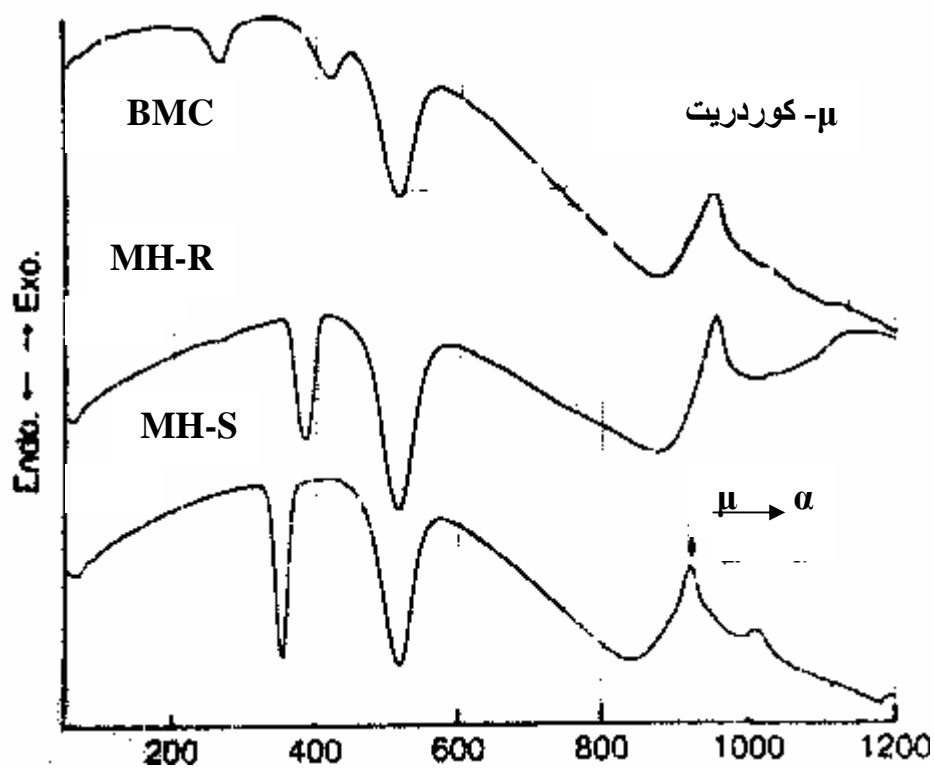


الشكل II-14 طيف إنعراج الأشعة السينية لمختلف العينات المحضرة بطرق مختلفة [54].



الشكل II-15 طيف انعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة

عند الدرجة 1350°C و لمدة ساعة [54].



الشكل 16-II منحنى DTA لمختلف العينات [54].

الفصل الثالث

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

مدخل

تأكدنا في بداية هذا الفصل من ماهية موادنا الأولية المستعملة، ثم قمنا بعرض لمختلف الطرق المتبعة في تحضير وتلييد مركبي الأنورثيت و الكوردريت. كما لم ننسى في الأخير التطرق لمختلف طرق التحليل و القياس المتبعة و أهم الأجهزة المستعملة.

L |

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

1.III المواد الأولية :

إن الصيغة الكيميائية لمركب الأنورثيت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) تجعلنا نحتاج لتحضيره لثلاث أكاسيد و هي SiO_2 و $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ بينما نحتاج لتحضير الكوردريت ذي الصيغة ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) إلى الأكاسيد $\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$.

إذن يمكننا تحضير هذه المركبات عن طريق خلط الأكاسيد المختلفة الداخلة في تركيبها لكن ثبت أن هذه التقنية جد دقيقة و مكلفة جدا. لذلك فقد رأينا أنه من الأحسن استغلال مواد محلية لتحضيرها ، فأكسيد الألمنيوم و أكسيد السليسيوم يتواجدان معا و بنسب عالية بمادة الكاولان ، بينما يمكن استخلاص أكسيد الكالسيوم من كربونات الكالسيوم كما يمكن التحصل على أكسيد المغنيزيوم من كربونات المغنيزيوم.

1.1.III الكاولان :

الكاولان المستعملة في هذه الدراسة تم الحصول عليها من جبل دباغ ضواحي مدينة قالمة صنف DD3. تمتاز بلونها البني نتيجة تواجد الشوائب MnO بها، أما كتلتها الحجمية فهي تقدر بحوالي $2,53\text{g/cm}^3$.

و قد بينت نتائج انعراج الأشعة السينية أن كل خطوط الانعراج تابعة لمادة الكاولان ماعدا نسب قليلة من الكوارتز الشكل (III-1).

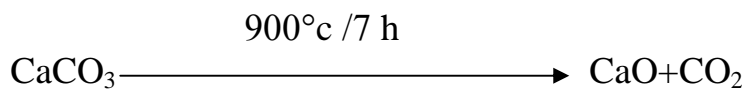
2.1.III أكسيد الكالسيوم :

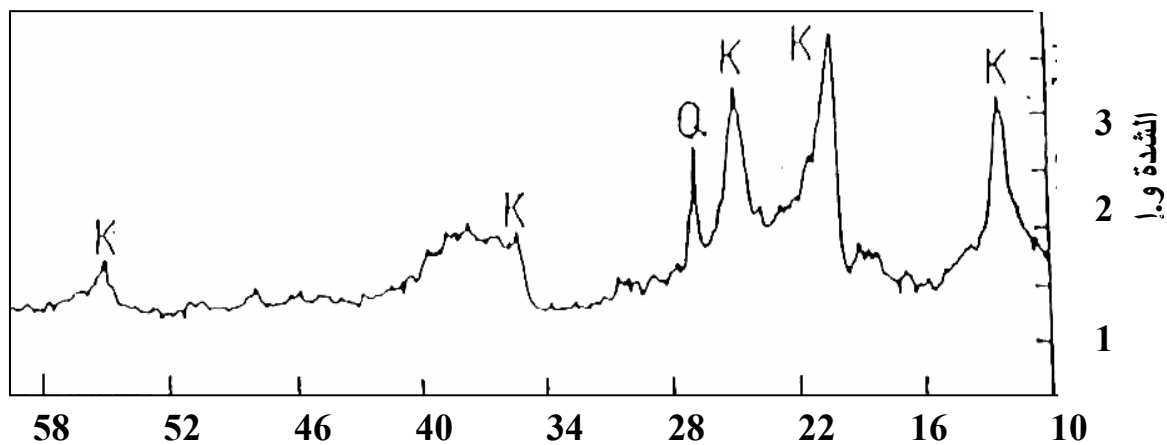
انطلاقا من الصيغة الكيميائية لمركب الأنورثيت، وجدنا أن أكسيد الكالسيوم يدخل بصفة أساسية في تركيبه، و للحصول عليه قمنا بإحضار المادة الأولية المتمثلة في كربونات الكالسيوم CaCO_3 من محجره بونوارة ضواحي مدينة قسنطينة و التي يمكننا من خلالها استخلاص أكسيد الكالسيوم عن طريق الكلسنة.

• تحضير CaO :

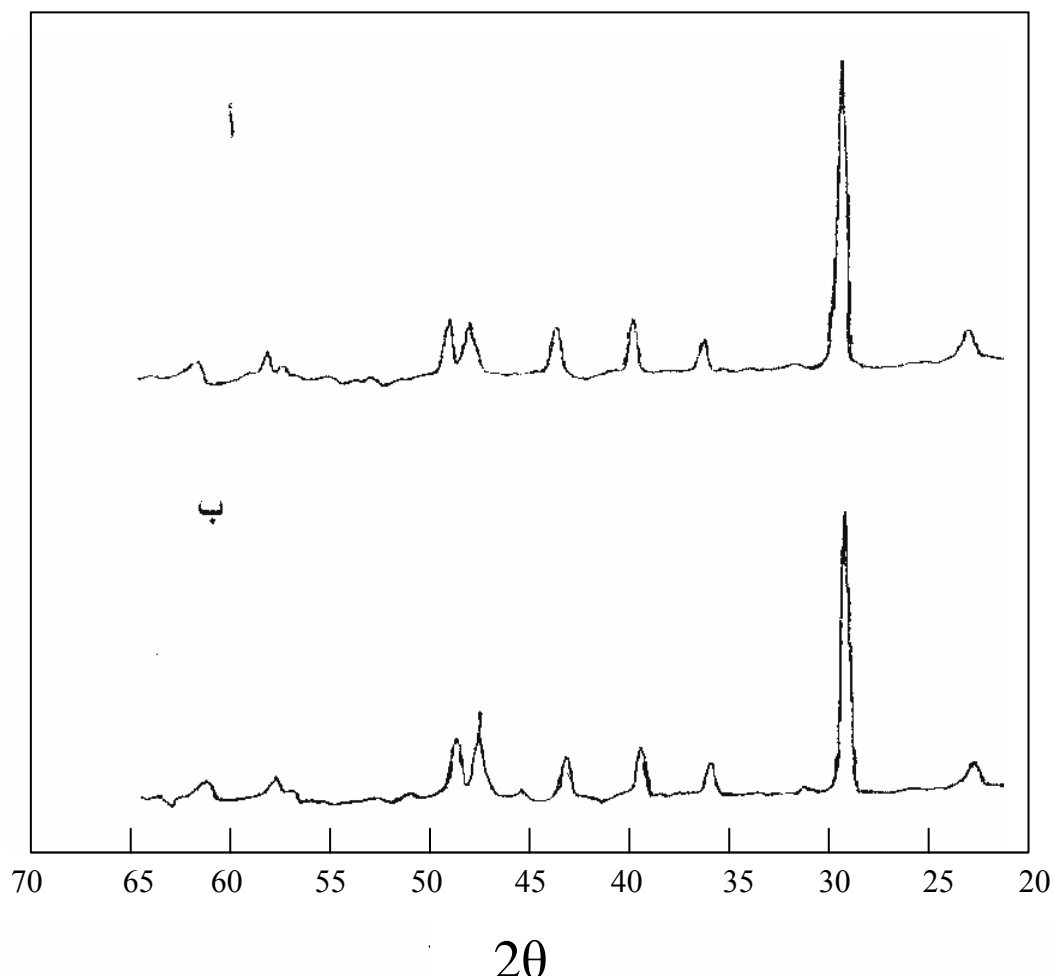
لتحضير أكسيد الكالسيوم أتينا بالمادة الأولية المتمثلة في كربونات الكالسيوم CaCO_3 من محجره بونوارة بمدينة الخروب، فهي تمتاز بلونها الأبيض و صلابتها العالية ، بينما كتلتها الحجمية فهي تقدر بحوالي $2,68\text{g/cm}^3$.

بعد ذلك قمنا بوضع مادتنا الأولية (CaCO_3) داخل فرن كهربائي بغرض كلسنتها و ذلك عند الدرجة 900°C و لمدة 7 ساعات أين تمكنا من استخلاص أكسيد الكالسيوم وفق المعادلة التالية :





الشكل III-1 طيف انعراج الأشعة السينية لكاولان جبل دباغ صنف DD3 حيث Q و K هما الكوارتز و الكاولان على الترتيب.

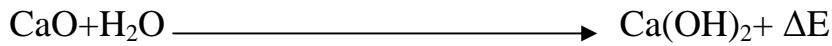


الشكل III-2 طيف انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم.
 أ- كربونات كالسيوم محجرة بونوار.
 ب- كربونات الكالسيوم المخبرية.

و بعد عملية الكلسنة نكون قد تحصلنا على أكسيد الكالسيوم ذو اللون الأبيض الناصع الشكل (III-2).

• تحضير هيدروكسيد الكالسيوم :

المعروف عن أكسيد الكالسيوم إنه مركب شره جدا للماء فهو يتفاعل بسرعة مع الرطوبة و بالتالي مع الماء ليشكل هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ مع تحرير طاقة حرارية كبيرة جدا. و ميزته أن حبيباته صغيرة جدا تؤهله لأن يكون مناسباً جداً للحصول على نسب تلبيد عالية (تنشيط التلبيد)، لذلك فقد قمنا بمزج أكسيد الكالسيوم المستخلص مع الماء المقطر وفق المعادلة التالية :



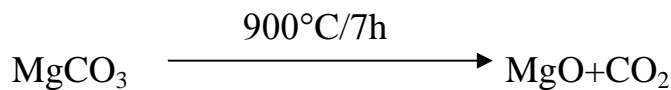
ليتم تجفيفه فيما بعد عند الدرجة $150^\circ C$ و بالتالي نكون قد تحصلنا على هيدروكسيد الكالسيوم ذو الحبيبات الصغيرة جدا و الذي استخدم فيما بعد لتحضير الأنورثيت.

3.1.III أكسيد المغنيزيوم .:

للحصول على مركب أكسيد المغنيزيوم الواجب إضافته إلى الكاولان لتشكيل مركب الكوردريت، استعملنا كربونات المغنيزيوم المخبرية $MgCO_3$ المعروفة بنقاوتها العالية و قمنا باستخلاص أكسيد المغنيزيوم منها عن طريق الكلسنة.

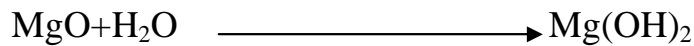
• تحضير MgO :

لتحضير أكسيد المغنيزيوم الضروري لتحضير الكوردريت قمنا باستخدام كربونات المغنيزيوم المخبرية المعروفة بدرجة نقاوة عالية ثم أجرينا لها عملية كلسنة داخل فرن كهربائي عند الدرجة $900^\circ C$ و لمدة 7 ساعات. فتحصلنا على أكسيد المغنيزيوم وفق المعادلة :



• تحضير هيدروكسيد المغنيزيوم :

لأن الهدف كان دائماً هو الرفع من نسبة التلبيد، فقد قمنا بمزج أكسيد المغنيزيوم مع الماء المقطر ثم تجفيفه للحصول على هيدروكسيد المغنيزيوم ذو الحبيبات الدقيقة و الذي تم استخدامه فيما بعد لتحضير مركب الكوردريت و ذلك وفق المعادلة :



و الملاحظ أنه عند تفاعل أكسيد المغنيزيوم مع الماء لا يتم تحرير أي طاقة حرارية.

2.III الطرق التجريبية المتبعة :

1.2.III تحضير مركب الأنورثيت و الكوردريت :

إن الهدف الرئيسي من هذا البحث هو محاولة تحضير مركبات حرارية (الكوردريت و الأنورثيت) وذلك باستعمال مواد أولية محلية و بنسب تلييد مقبولة و كما رأينا من خلال دراستنا المرجعية أنه لتحضير أي قطعة خزفية لابد من اتباع الخطوات التالية :

- سحق المواد الأولية و مجانستها (تحضير المسحوق).

- تشكيل العينات.

- تلييد العينات.

❖ طريقة تحضير المسحوق :

أتينا بالمادة الأولية و هي كاوان DD3 و ذلك من أجل تحضير مركب الأنورثيت $(CaO.Al_2O_3.2SiO_2)$ و الكوردريت $(2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2)$ و بغية الحصول على نتائج أحسن قمنا بسحقها بوجود الماء المقطر و كريات الألومين فتحصلنا على كوان ذات حبيبات ناعمة (صغيرة جدا).

و بعد إجراء عمليات حسابية بسيطة تبين أن النسب الوزنية من CaO و MgO الواجب إضافتها لتشكيل مركب الأنورثيت و الكوردريت هي 20% و 14% على التوالي. و هذا حتى تكون النسب الوزنية لـ CaO و MgO هي نفسها الموافقة للصيغة الستوكيومترية لمادة الأنورثيت و الكوردريت .

قمنا بعدها بخلط و سحق مزيج (كاوان- CaO و كاوان- MgO) جيدا لكل مركب و ذلك بواسطة جهاز السحق و هذا بوجود الماء المقطر و كريات الطحن، ثم تم تجفيف الخليط بعد استغراقه لزمان يكفي للحصول على حبيبات ناعمة منه وذلك عند درجة حرارة $150^{\circ}C$ لنتحصل بعد ذلك على مسحوق متجانس لكلا المركبين و الذي سيتم تشكيله ومعالجته فيما بعد.

❖ الطرق المتبعة في التلييد :

من أجل تحقيق أفضل النتائج لتلييد مركبي الأنورثيت و الكوردريت اتبعنا طريقتين هما :

- تلييد مسحوق كاوان - CaO و كاوان- MgO مباشرة.

- تلييد المسحوق بعد معالجته حراريا عند $700^{\circ}C$ و لمدة 4 ساعات.

❖ تشكيل العينات :

بعد الحصول على المسحوق النهائي يتم تشكيل العينات بتطبيق ضغط مناسب و ذلك باستخدام جهاز كبس محوري تصل قيمة ضغطه القصوى إلى حوالي 825MPa. و العينات المحصل عليها تكون عبارة عن أقراص ذات قطر ثابت يقدر بحوالي 14mm.

إن تطبيق الضغط المناسب لكلا المركبين لم يكن صدفة، فقد واجهتنا مشكلة تشقق العينات بعد خروجها من الفرن لذلك فقد قمنا بتطبيق ضغوط مختلفة. وتم اختيار الضغط المناسب الذي يعطي عينات سليمة ونسب تلييد مرتفعة لكل مركب.

❖ تلييد العينات :

بعد تحضير العينات نقوم بتلييدها حيث توضع على حوامل خزفية مخصصة لهذا الغرض (تتحمل درجات الحرارة المرتفعة) ثم توضع داخل فرن كهربائي مبرمج يسمح بالتحكم في كل من درجة حرارة و زمن التلييد و هذا حسب ما تقتضيه الدراسة في كل مرة.

III.2.2 طرق التحليل و القياس :

تعتبر طرق التحليل الفيزيائية المستعملة في دراسة المواد من أهم المراحل التجريبية ، حيث تعتمد هذه الطرق على دراسة نتائج استجابة المواد بعد إثارتها بمنبع محدد. منابع الإثارة بصفة عامة عبارة عن حزم من الجسيمات المشحونة (إلكترونات، أيونات.....) أو أشعة كهر ومغناطيسية كأشعة γ و الأشعة تحت الحمراء و أشعة X .

أ/ التحليل باستعمال أشعة X :

تعتبر طرق التحليل باستعمال أشعة X من أهم الطرق المستعملة في تحليل المواد و هي طرق كثيرة و مختلفة الاستعمال .

من بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق و التي تستعمل فيها حزمة من أشعة وحيدة اللون، حيث توجد تقنيتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج. الأولى تعرف بتقنية ديبياي شرر و يتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تسمى غرفة ديبياي، أما التقنية الثانية تعتبر الأكثر استعمالا نظرا لدقة معلوماتها و كذا سرعتها في الحصول على النتائج، حيث يتم تسجيل طيف الانعراج على شكل مخطط و ذلك باستعمال عداد أين يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم شدة الانعراج بدلالة زاوية براغ 2θ و لقد تم تطوير هذه التقنية و ذلك بربط جهاز الانعراج بواسطة جهاز الحاسوب، حيث أصبح يسجل مخطط الانعراج على شاشة الحاسوب أين يمكن تأشير خطوط الانعراج بالثنائية (شدة الانعراج و الفاصلة d_{hk1})

حيث d_{hk1} يحسب من قانون براغ.

$$2 d_{hk1} \sin\theta = n \lambda \quad \text{حيث} \quad n = 1$$

و بالتالي يمكن الحصول على الثنائيات (d_{hk1} و I) و التي تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، مثل هذه القوائم تم إعدادها مسبقا ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات ASTM ، و مؤخرا أصبحت هذه البطاقات مبرمجة و مسجلة على أقراص مضغوطة لتسهيل استعمالها مباشرة من خلال

الحاسوب. كما أن هذه البطاقات مرتبة تبعا لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور، و هي تعتبر كافية لتحديد ماهية مادة ما.

إن للقيام بعملية التحليل الكيفي لمادة مجهولة يكفي تأشير خطوط الانعراج و ترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات ASTM للكشف عن هذا العنصر أو الطور. تزداد هذه الطريقة تعقيدا في حالة احتواء المادة على أكثر من طور واحد. لكن الطريقة تبقى دوما نفسها حيث يتم حساب d_{hkl} لخطوط الانعراج و ترتيبها حسب شدتها ثم البحث في بطاقات ASTM بالاعتماد على الخطوط الثلاث الأكثر شدة، و في حالة استحالة تحديد الطور فإن الخط الثاني يلغى و يعاد البحث من جديد بالاعتماد على الخط الأول و الثالث و الرابع و هكذا إلى غاية تحديد الطور الأول، بعد ذلك تلغى كل الخطوط التابعة لهذا الطور ثم يعاد ترتيب الخطوط المتبقية من جديد حسب شدتها و العودة في كل مرة إلى بطاقات ASTM لتحديد الطور الآخر.

ب/ حساب الكتلة الحجمية :

يمكن حساب الكتلة الحجمية لعينة ما بقياس أبعادها و كتلتها، فأبعادها المتمثلة في القطر و السمك يتم قياسهما بواسطة جهاز البالمر، أما كتلتها فتقاس بواسطة جهاز حساس.

كما توجد طريقة أخرى لقياس كتلتها الحجمية و ذلك باستعمال جهاز حساس تصل دقته إلى $10^{-4}g$ ، و هذا الجهاز يعمل على استخدام طريقة أرخميدس في حسابها ، و هذه الطريقة هي التي تم اعتمادها في هذا البحث لقياس الكتلة الحجمية.

ج/ حساب نسبة التلييد :

تحتسب نسبة التلييد بقسمة الكتلة الحجمية للعينة (ρ_{exp}) على القيمة النظرية للكتلة الحجمية للمادة المدروسة (ρ_{th}) حسب العبارة التالية :

$$\text{نسبة التلييد} (\%) = \left(\frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \right) \cdot 100$$

3.III أهم الأجهزة المستعملة :

أ/ جهاز حيود الأشعة X :

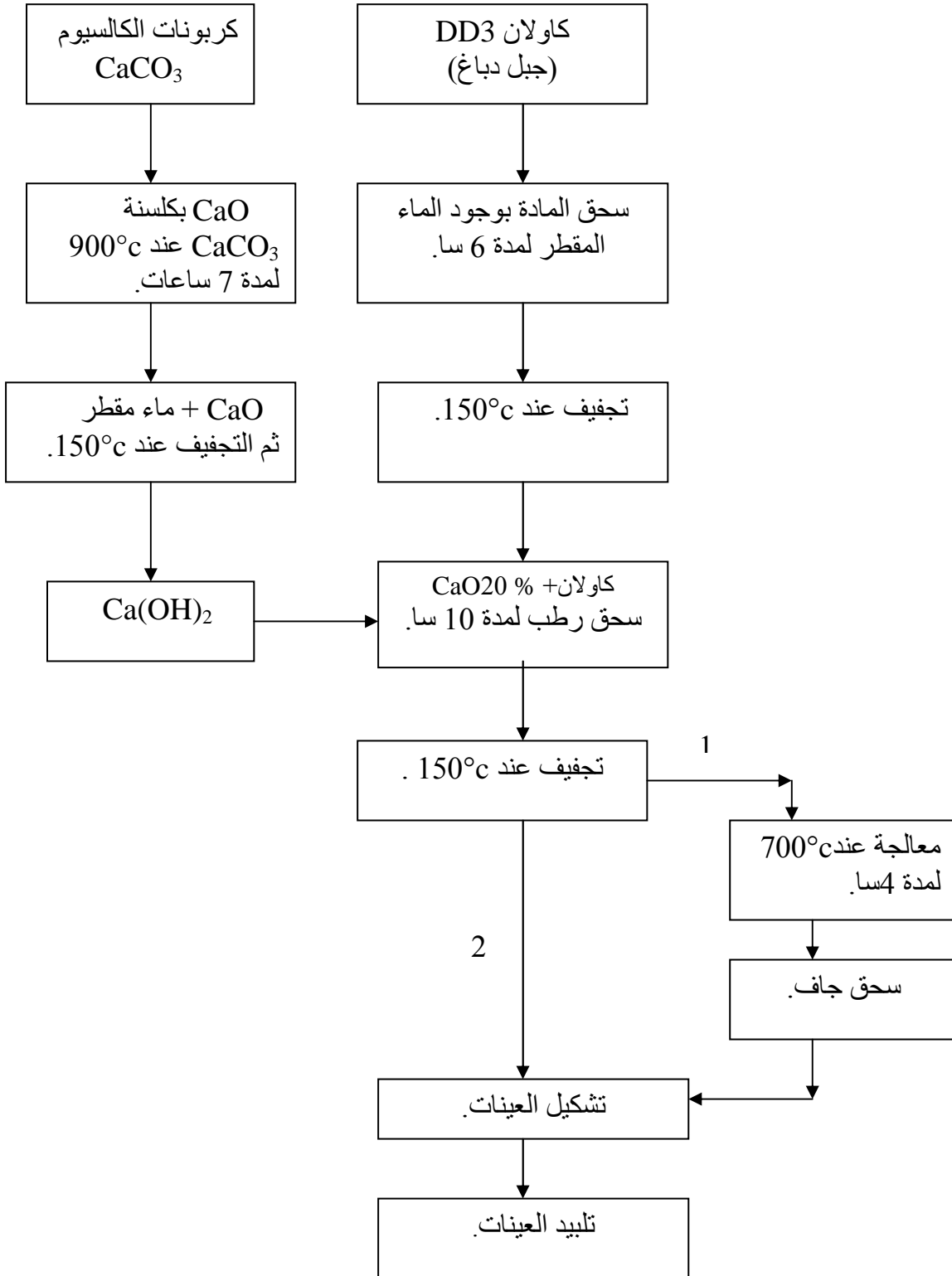
استعمل هذا الجهاز للتعرف على الأطوار و المركبات المتشكلة، سواء أثناء تحضير الأنورثيت أو الكوردريت. و هو من نوع PHILIPS-PW1130/90 متوفر بجامعة قسنطينة، كما استعملنا بطاقات ASTM الخاصة بمختلف الأطوار.

ب/ الفرن الكهربائي :

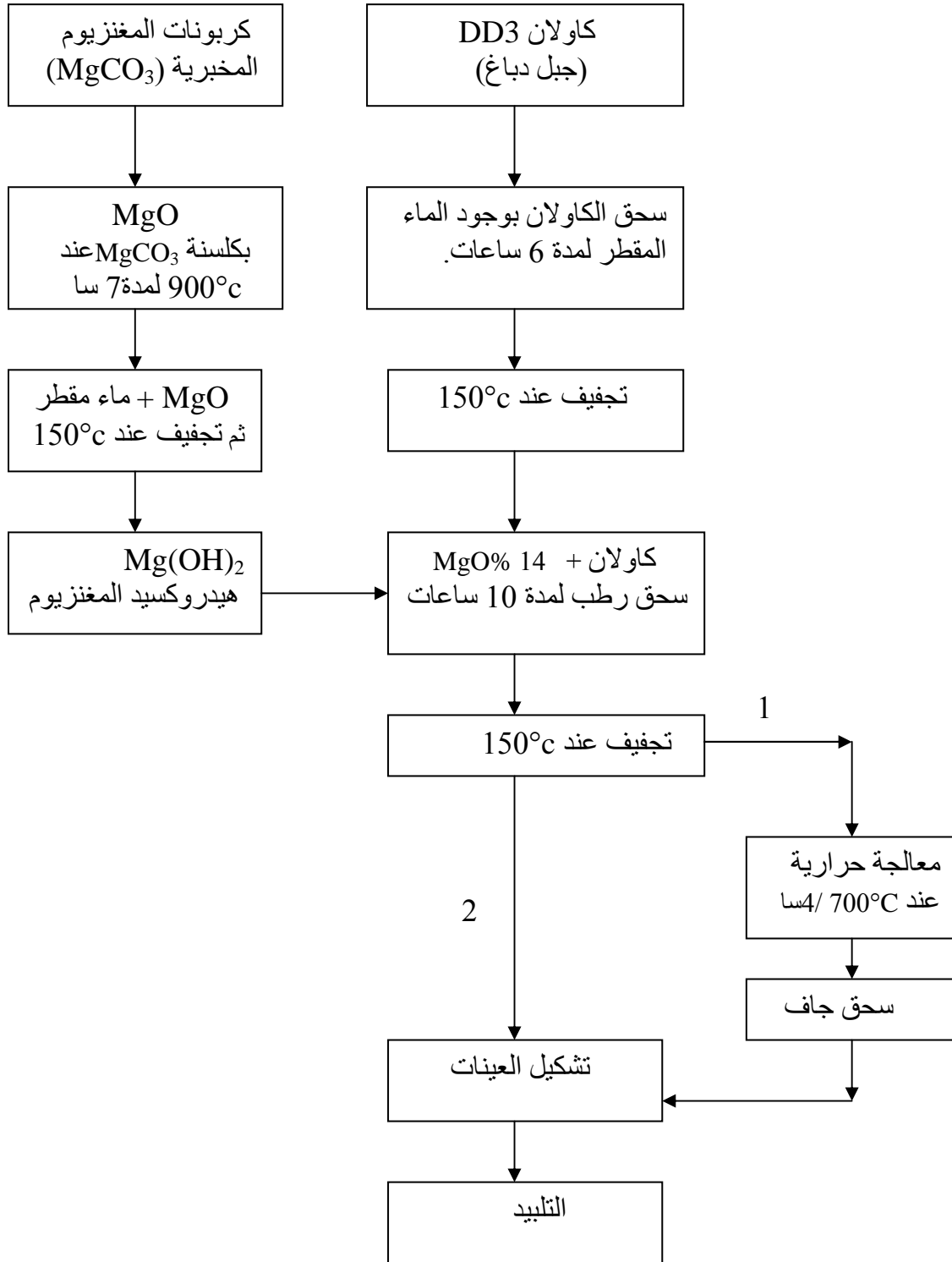
استعمل الفرن الكهربائي للمعالجات الحرارية وهو من نوع Heraus، تبلغ درجة حرارته القصوى $1300^{\circ}C$ (جامعة المسيلة) لذلك فقد استخدمه لمعالجة الأنورثيت. كما تم استخدام فرن آخر تصل درجة حرارته القصوى إلى $1500^{\circ}C$ (جامعة قسنطينة) من أجل معالجة الكوردريت. هذا بالإضافة إلى أفران أخرى مجففة.

ج/ الميزان :

الميزان المستعمل حساس تصل دقة قياسه إلى 10^{-4} g (جامعة المسيلة) وقد تم استعماله في حساب الكتلة الحجمية للعينات وذلك باستخدام طريقة أرخميدس.



المخطط III - 1 أهم الطرق و المراحل المتبعة في تحضير مركب الأنورثيت .



المخطط 2-III يبين أهم مراحل و طرق تحضير و تلييد مركب الكوردريت.

الفصل الرابع

النتائج التجريبية و مناقشتها

مدخل

عرضنا خلال هذا الفصل أهم النتائج التي تم التوصل إليها مع محاولة مناقشتها مناقشة علمية. ففي البداية عرضنا نتائج تحليل موادنا الأولية ثم تعرفنا على نتائج مختلف الطرق المتبعة في تحضير مركباتنا. بعدها كان علينا التعرف على نتائج تأثير العوامل المتحكممة في التلبيد من درجة حرارة وزمن التلبيد، أما تركيزنا فقد كان التعرف على مدى تأثير إضافة نسب وزنية مختلفة من CaO و MgO في الرفع من نسبة تلبيد الأنورثيت و الكوردريت على الترتيب.

النتائج التجريبية و مناقشتها

إن الهدف الرئيسي من هذا البحث هو محاولة تحضير مركبي الأثورثيت و الكوردريت انطلاقا من مواد أولية محلية متواجدة بكثرة في الطبيعة و بنسب تليد مقبولة.

لقد تم الاهتمام بتحضير المركبات الخزفية بكثرة في الأونة الأخيرة نتيجة لأهميتها كما ذكرنا سابقا. لكن في كل مرة كانت تختلف فيه النتائج المتحصل عليها من بحث لآخر نتيجة تعدد و حساسية العوامل التي تعتمد عليها في تحضيرها و أهمها :

- حجم و شكل حبيبات المساحيق.

- درجة و زمن المعالجة و الشوائب المتواجدة بالمواد الأولية.

- طبيعة المواد المضافة (المنشطة للتليد و مدى تأثيرها في الخواص الميكانيكية له).

- كيفية تحضير المسحوق فهناك العديد من الطرق التي تم اعتمادها.

- وجود أو عدم وجود الطور السائل.

و كمرحلة أولى في أي بحث يجب التعرف على طبيعة المواد الأولية المستعملة.

1-IV نتائج تحليل المواد الأولية :

• الكاولان :

بعد تعريض كاولان جبل دباغ (DD3) لانعراج الأشعة السينية و التي بينت أنها تحتوي على طورين هما الكاولان و نسب قليلة من الكوارتز. أردنا معرفة مختلف التحولات الطورية الحاصلة لها أثناء المعالجة الحرارية ، باعتبارها المادة الأولية الأكثر أهمية في هذا البحث. و الشكل (1-IV) يبين لنا مختلف هذه التحولات.

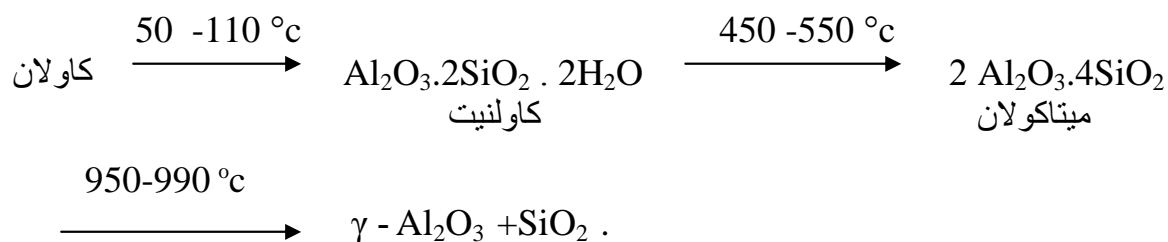
أول مرحلة في سلسلة هذه التحولات هو التفاعل الماص للحرارة و الواقع في المجال 50°C و 110°C و الراجع إلى خروج ماء الرطوبة أو الماء الممتص للكاولان و الذي سيكون مصحوبا بلا شك باقتراب للحبيبات من بعضها البعض نتيجة للانكماش الحاصل. و بالتالي سيتم تحول الكاولان إلى كاولنيت.

أما فيما يخص التفاعل الثاني الماص للحرارة و الواقع في المجال من 500°C إلى 550°C فسببه خروج الماء الداخل في تركيب الكاولنيت و بالتالي تشكيل مركب جديد يعرف بالميتا كاولان ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). إن خروج ماء التكوين سيحدث انكماشاً سريعاً و بالتالي اقتراب للحبيبات من بعضها البعض.

و عند الدرجة 950°C إلى 990°C يسجل نبض يرجع إلى حدوث تفاعل ناشر للحرارة سببه حدوث تحولات مفاجئة للبنية دون تسجيل أي ضياع في الكتلة. و يعتقد حسب الدراسة المرجعية أن هذا التحول يرجع إلى

تشكل طور $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \gamma$.

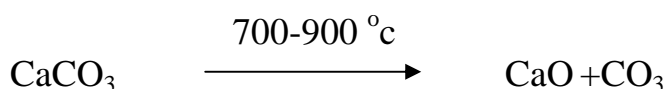
- و مما سبق يمكننا أن نلخص سلسلة التحولات الحاصلة لكاولان DD3 فيما يلي :



بينما الشكل (2-IV) فإنه يوضح لنا التمدد الطولي التفاضلي لكاولان DD3 المعالجة عند 700°C ، و الذي يظهر من خلاله التقلص الطولي الواقع في المجال $950 - 1000^\circ\text{C}$ و الراجع كما قلنا إلى تشكل الطور $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ، في حين التقلص الطولي الواقع في المجال $1150 - 1300^\circ\text{C}$ فيمكن إرجاعه إلى تشكل مركب المليت.

• أكسيد الكالسيوم CaO :

بعد تأكدنا من طبيعة مادتنا الأولية (CaCO_3) (محجره بونوارة) عن طريق انعراج الأشعة السينية. أردنا تحضير أكسيد الكالسيوم و استنادا لدراسة سحنون [57] لكاربونات الكالسيوم تبين أنه يمكننا تحضيره (CaO) انطلاقا من كربونات الكالسيوم بإجراء عملية كلسنة في المجال $700 - 900^\circ\text{C}$ وفق المعادلة التالية :

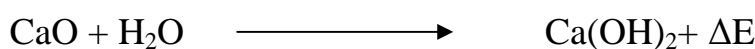


لذلك فقد قمنا بوضع مسحوق كربونات الكالسيوم داخل فرن كهربائي و قمنا ببرمجته عند درجة حرارة 900°C و لمدة 7 ساعات.

و للتأكد من ماهية المسحوق الناتج قمنا بتعريضه لانعراج الأشعة السينية الشكل (3-IV) و التي بينت أن كل خطوط الانعراج تابعة لمركب CaO .

• هيدروكسيد الكالسيوم :

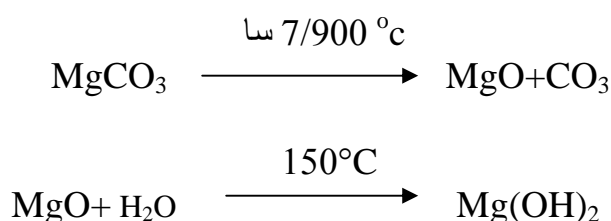
تم تحضيره بالطريقة المذكورة في الفصل السابق ووفق المعادلة التالية :



و بعد التجفيف الخليط عند الدرجة 150°C نكون قد حضرنا هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 ذو الحبيبات.

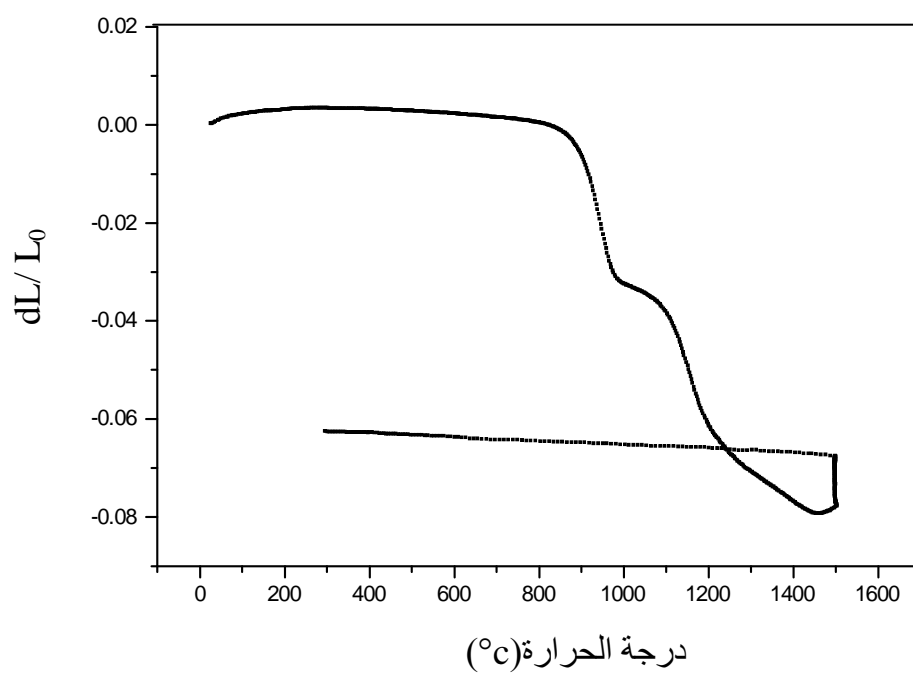
• هيدروكسيد المغنيزيوم :

لقد تم في هذا البحث استخدام كربونات المغنيزيوم المخبرية النقية و بالتالي فقد تم تحضير هيدروكسيد المغنيزيوم Mg(OH)_2 بنفس طريقة تحضير هيدروكسيد الكالسيوم و ذلك باتباع الخطوات التالية :

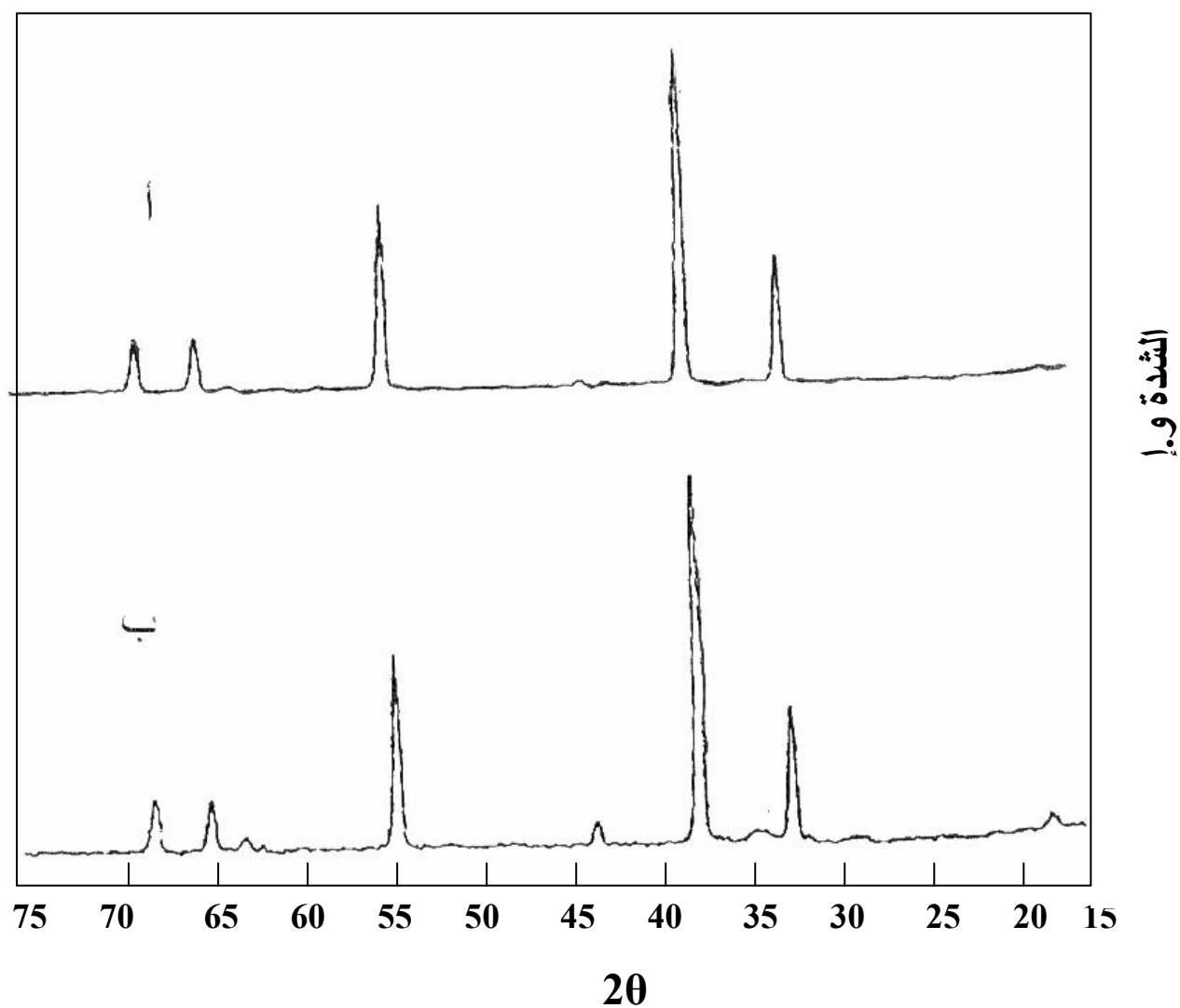




الشكل IV- 1 يبين منحنى TG و DTA و DTG لكاولان جبل دباغ نوع DD3.



الشكل IV-2 منحنى التمدد الطولي التفاضلي لكاولان جبل دباغ DD3 المعالجة عند 700°C.



الشكل IV-3 طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكالسيوم .

أ- أكسيد الكالسيوم المحضر من كربونات كالسيوم (كلسنة لمدة 7 ساعات) محجرة بونوارة.

ب- أكسيد الكالسيوم المخبري.

IV - 2- تحضير و تلييد مسحوقي الأنورثيت و الكوردريت :

نتيجة لارتباط الطريقة المتبعة في تحضير أي مركب بعدة عوامل متداخلة كما ذكرنا سابقا، فإنه توجد العديد من الطرق التي تختلف فيها مراحل تحضير المسحوق. و التي يسعى من خلالها أي باحث إلى الحصول على مسحوق متجانس ذي حبيبات دقيقة تسمح بتوفير أكبر قدر ممكن من مساحات التلامس و بالتالي تحقيق أفضل النتائج.

و نحن بدورنا و بغية الحصول على مسحوق ناعم و ذي حبيبات دقيقة، قمنا باستخدام هيدروكسيد الكالسيوم لتحضير مركب الأنورثيت ، بينما استخدمنا هيدروكسيد المغنيزيوم لتحضير مركب الكوردريت. و ذلك لعلمنا مدى صغر حبيباتهم مقارنة مع أكسيد الكالسيوم و المغنيزيوم اللذان يحتاجان إلى زمن طويل في السحق للحصول على حبيبات صغيرة الحجم.

و بالنظر إلى الصيغة الستوكيومترية لمركب الأنورثيت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) و الكوردريت ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). قمنا بإجراء عمليات حسابية بسيطة تبين من خلالها أن النسب الوزنية لأكسيد الكالسيوم (CaO) و أكسيد المغنيزيوم الواجب إضافتها للكاولان (DD3) لتحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت هي 20% و 14% على الترتيب. أما مختلف مراحل خلط و تحضير المساحيق فهي تتم حسب الطرق المشار إليها في الفصل الثالث.

فيما يخص مرحلة التلييد فإنه توجد هنالك العديد من الطرق المتبعة بغية الحصول على النتائج أفضل، لكن الأساس في اختيار أي طريقة هي :

- أن تعطي نسب تلييد مقبولة مع الحفاظ على الخصائص الميكانيكية الجيدة للعينات .
- أن تكون الطريقة أقل تكلفة و تعقيدا .

و بالنظر إلى هذين الشرطين فقد اتبعنا طريقتين في تلييدنا لمسحوق الكوردريت و كذا الأنورثيت و هما :

- الطريقة الأولى : تلييد المسحوق مباشرة بعد تشكيله.

- الطريقة الثانية : معالجته حراريا عند الدرجة 700°C و لمدة 4 ساعات ثم تشكيله و تلييده.

إن تلييد العينات باتباع الطريقة الأولى صادفتنا خلاله مشكلة تشقق أغلبية العينات عند إخراجها من الفرن بعد تشكيلها و تلييدها . في بادئ الأمر كنا نعتقد أن السبب يعود إلى الضغط الكبير المطبق على العينة عند تشكيلها لذلك فقد لجأنا إلى تطبيق ضغوط مختلفة (صغيرة و كبيرة) على عدة عينات ثم تلييدها، لكن المشكلة ظلت كما هي. مما يبين أن المشكل ليس في قيمة الضغط المطبق، و لقد اتضح سبب ذلك بعد تلييد العينات التي تم معالجة مسحوقها حراريا عند الدرجة 700°C حيث لم تظهر عليها أي تشققات . مما يؤكد أن السبب الحقيقي وراء تشقق العينات السابقة هو خروج الماء المتفاعل سواء مع أكسيد الكالسيوم أو أكسيد المغنيزيوم و كذلك الماء الداخل في تركيب الكاولان و الذي كان يخلف فراغات كبيرة في العينة يصعب ملؤها أثناء التلييد. و هذا ما يفسر عدم حدوث أي تشققات للعينات الملبدة بالطريقة الثانية. لذا فقد تم اتباع الطريقة الثانية

الموضحة في المخطط I و II من الفصل الثالث لدراسة عينات الأنورثيت و الكوردريت خلال كامل هذا البحث.

لقد تم استخدام هذه الطريقة من طرف قشي [58] لتحضير مركب الأنورثيت لكنه قام بخلط الكاولان مع أكسيد الكالسيوم مباشرة ثم معالجة المسحوق عند الدرجة 600°C و تليده عند 1000°C لمدة ساعتين. فوجد كثافة تليد قدرها $1,57\text{g/cm}^3$ أي بنسبة 57,1 % . بينما تحصلنا نحن على نسبة تليد 85 % بمعالجة المسحوق عند الدرجة 700°C و تليده عند نفس الدرجة و لمدة ساعة. أي بفارق 27.8% بينما و هذا الفرق في نسبة التليد يعود إلى استعماله لأكسيد الكالسيوم الذي يحتاج إلى زمن سحوق كبير جدا للحصول على حبيبات صغيرة الحجم و بالتالي نسب تليد عالية. و هذا ما يبين أهمية استخدامنا لهيدروكسيد الكالسيوم و المغنيزيوم في تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت على الترتيب.

IV-3 دراسة تأثير ضغط الكبس في تليد العينات :

إن الهدف من أي بحث يتم فيه تحضير مركبات خزفية هو محاولة التخفيض من الطاقة المستهلكة لإنتاجه، و هذا ما جعل العديد من الباحثين يبحثون عن بعض العوامل التي تعمل على تنشيط عملية التليد للخفض من هذه الطاقة ، وبما أن المقصود هو تسريع النقل الحجمي النسبي للمادة الملبدة ، فإنهم قد وجدوا أن ذلك يمكن أن يتم بعدة عوامل تم ذكرها بالتفصيل في الفصل الثاني. من بين أكثر هذه العوامل أهمية هو زيادة مساحات التلامس بين الحبيبات سواء عن طريق تصغير حجمها (تحضير مسحوق ذو حبيبات صغيرة) أو بتعريضها لضغط خارجي يسمح باقتراب الحبيبات من بعضها البعض أكثر . إن تشكيل العينات هي المرحلة الأخيرة التي تتم قبل عملية التليد و ذلك بواسطة الضغط. لذلك سنقوم و كمرحلة أولى من هذا البحث بدراسة تأثير ضغط الكبس في عملية التليد و بالتالي البحث عن قيمة الضغط المناسبة لإعطاء نسب تليد أفضل لمركبي الأنورثيت و الكوردريت.

أ/ تأثير ضغط الكبس في تليد الأنورثيت :

بعد تحضير المسحوق النهائي و الذي تم الحصول عليه وفق الطريقة (2) (المخطط I من الفصل الثالث) ، قمنا بتشكيل العينات و ذلك بواسطة كبسها بضغط مختلفة واقعة في المجال من 50 إلى 400MPa . و تليدها عند الدرجة 1000°C لمدة ساعتين من الزمن . و بعد قياس كثافة التليد و حساب نسبة التليد و ذلك باعتبار الكثافة النظرية للأنورثيت هي $2,75\text{g/cm}^3$ ، تم تدوين النتائج المتحصل عليها في الجدول (1-IV).

الجدول 1-IV نتائج تأثير ضغط الكبس على نسبة تلييد عينات الأنورثيت

المعالجة عند 1000 و لمدة ساعتين.

الضغط MPa	50	100	150	200	250	300	350	400
ρ g/cm ³	2,054	2,305	2,309	2,334	2,340	2,374	2,333	2,323
نسبة التلييد (%)	74,7	83,8	84	84,8	85	86,3	84,8	84,4

من خلال الجدول و المنحى الذي يبين تغير كثافة التلييد بتغير ضغط الكبس الشكل (IV - 4). يمكن أن نميز ثلاث مراحل أساسية.

في المرحلة الأولى و المحددة بالمجال 50 إلى 100 MPa نلاحظ أن هنالك زيادة سريعة في نسبة التلييد و ذلك بزيادة الضغط حيث ترتفع من نسبة 74.7 % عند 50MPa إلى 83.8 % عند 100MPa أي بزيادة قدرها 9 % ، لفارق في الضغط قدره 50MPa.

بينما خلال المرحلة الثانية المحددة بالمجال 100 إلى 300 MPa فهناك زيادة في نسبة التلييد بزيادة ضغط الكبس لكن هذه الزيادة تعتبر بطيئة نوعا ما إذا ما قورنت بزيادة المرحلة الأولى. حيث ارتفعت نسبة التلييد من 83.8 % عند 100 MPa إلى 86.3 % عند 300MPa أي بزيادة قدرها 2.5 % فقط لفارق 200MPa . لكن ابتداء من المرحلة الثالثة و الأخيرة و المحصورة في المجال 300 إلى 400MPa تؤثر الزيادة في الضغط تأثيرا سلبيا في نسبة التلييد حيث تنخفض من 86.3 % إلى 84.4 % . و نرجع ذلك إلى التشققات التي كانت تظهر على العينات عند إخراجها من قالب الكبس و التي يصعب التخلص منها عن طريق عملية التلييد و بالتالي فإن أقصى ضغط تتحمله هاته العينات هو 300MPa .

و بالمقارنة مع نتائج قشي [58] نجد أنه قد توصل إلى ضغط قدره 450 MPa و الذي كان يمثل بالنسبة لعيناته أفضل قيمة حققت له نسب تلييد جيدة جدا و يرجع السبب في اختلاف نتائجنا هو اتباعه لطريقة السحق الرطب (بوجود الماء) للمسحوق المعالج و ذلك قبل عملية التلييد.

وحسب الدراسة المرجعية فإن المساحيق التي تخضع لعملية سحق بوجود الماء تتحمل ضغوطا أعلى و تعطي عينات سليمة بالمقارنة مع المساحيق التي تعرضت لسحق جاف. و هذا لأن الفراغات الموجودة بين الحبيبات التي تعرضت إلى سحق جاف تكون صغيرة في أبعادها . و بالتالي فإنه يصعب ملؤها بواسطة الضغط . أي أنه سيتم الوصول إلى قيمة حدية للضغط بسرعة تكون أي زيادة بعدها غير مجدية. لأن تلك الزيادة ستكون بمثابة طاقة زائدة تخزن من طرف العينات على شكل انكماش مرن سرعان ما يتم التخلص منه ليظهر بشكل تشققات على العينة بمجرد إخراجها من قالب الكبس.

إذن يمكننا القول أننا فقد تمكنا من تحضير عينات خالية من العيوب و هذا بتطبيق ضغط يقدر بـ 250 MPa و هو الضغط الملائم للحصول على نسبة تلييد أفضل و عينات خالية تماما من أي تشققات. و بالتالي فقد أصبح علينا الآن ايجاد عوامل أخرى كالحرارة أو بعض الإضافات لتسهيل عملية إعادة انتشار الحبيبات و بالتالي التحصل على نتائج أحسن.

ب / تأثير ضغط الكبس في تلييد الكوردريت :

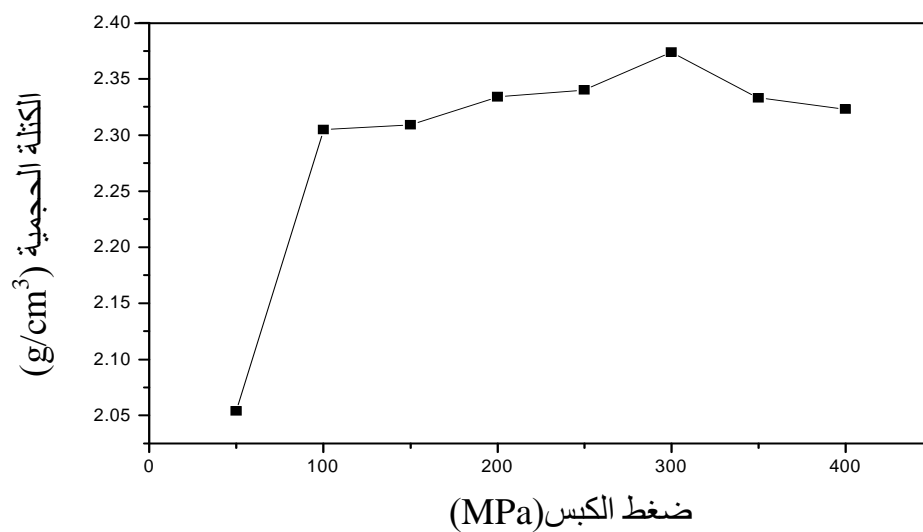
بعد التعرف على مدى تأثير ضغط الكبس في تلييد مركب الأنورثيت ، أردنا معرفة مدى تأثيره في تلييد مركب الكوردريت . فبعد تحضير المسحوق و ذلك وفق الطريقة الثانية الموضحة في المخطط (II) من الفصل السابق. قمنا بكبس العينات بضغط مختلفة محصورة بين 50 و 400MPa و تلييدها عند الدرجة 1250°C لمدة ساعتين. و النتائج مدونة في الجدول أدناه :

الجدول 2-IV نتائج تأثير ضغط الكبس في تلييد الكوردريت.

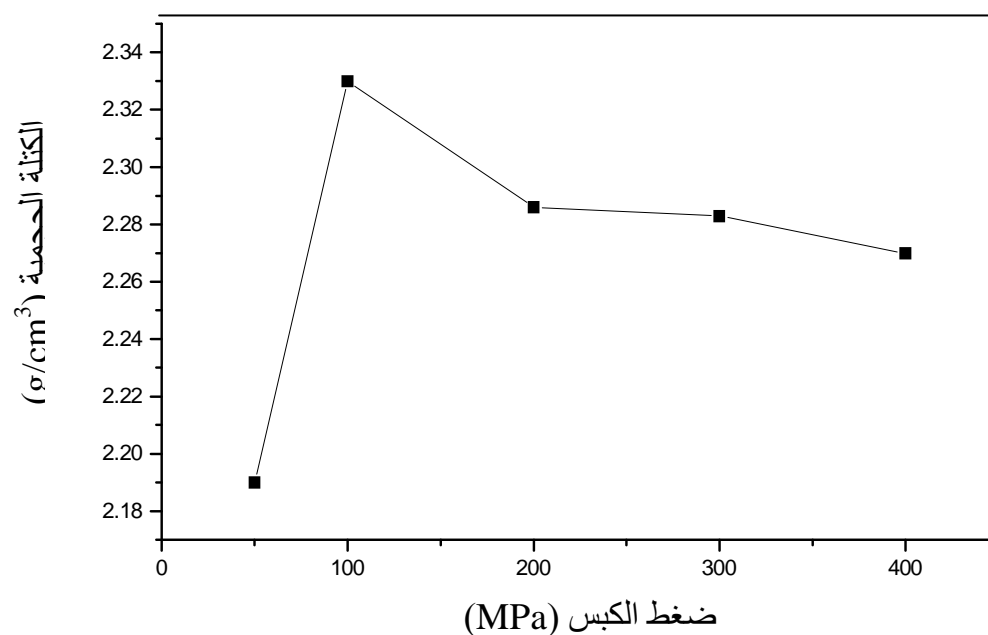
الضغط MPa	50	100	200	300	400
كثافة التلييد g/cm ³	2.19	2.32	2.286	2.283	2.27
نسبة التلييد (%)	83.2	88.5	87	86.8	86.3

انطلاقا من الجدول أعلاه و منحنى الشكل (5-IV) الذي يبين لنا تغير كثافة التلييد بتغير ضغط الكبس نستطيع أن نميز هنالك مرحلتين أساسيتين :

المرحلة الأولى يمكن تحديدها بالمجال من 50 إلى 100MPa و الذي تحدث خلاله زيادة سريعة لنسبة الكثافة من 83.2 % عند 50 MPa إلى 88.5 % عند 100 MPa أي بزيادة تقدر بـ 5.3 % ، و هذا دليل على أن ارتفاع قيمة ضغط الكبس قد أدت إلى تقريب أكثر للحبيبات من بعضها البعض و بالتالي التقليل من حجم الفراغات، مما يخلق مساحات تلامس أكبر أي زيادة في نسبة التلييد ، لكن هذا التقليل لحجم الفراغات سيصل إلى قيمة حدية بلا شك حيث تصل الحبيبات إلى أقصى حد لها من التلامس و تصبح أي زيادة بعدها لقيمة الضغط غير مجدية. و هذا ما يوضحه الجدول فعلا ابتداء من 100MPa فتواصل زيادة الضغط فوق هذه القيمة يؤدي كما ذكرنا سابقا إلى تخزينها على شكل طاقة سرعان ما تظهر على شكل تشققات على العينة عند إخراجها من قالب الكبس مما يجعل عملية تلييدها أمرا صعب و بالتالي يحدث تناقص لنسبة التلييد. لذلك فقد تم اختيار الضغط 100 MPa لتشكيل مركب الكوردريت و ذلك تجنباً لأي مشاكل.



الشكل IV-4 تغير كثافة التلييد لمركب الأنورثيت بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات ملبدة عند 1000°C لمدة ساعتين.



الشكل IV-5 تغير كثافة التلييد لمركب الكوردريت بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات ملبدة عند 1250°C لمدة ساعتين.

- إذن يمكن أن نستنتج مما سبق و بالمقارنة مع الدراسة المرجعية أن عيناتنا المحضرة لم تتحمل ضغوط كبيرة ، و قد يرجع السبب كما قلنا إلى عملية السحق الجاف التي قمنا بها بعد المعالجة الحرارية و كذلك لاستخدامنا لهيدروكسيد الكالسيوم و المغنيزيوم في تحضير مركباتنا و اللذان جعلنا نتحصل على مساحيق ذات حبيبات ناعمة و بالتالي فراغات صغيرة الحجم يمكن ملؤها بضغوط صغيرة فقط لأن أي ضغط أكبر سيؤدي إلى نتائج عكسية (تناقص نسبة التلييد).

IV-4 دراسة تأثير زمن التلييد على كثافة التلييد :

إن الهدف دائما من دراستنا لمدى تأثير ضغط الكبس أو زمن التلييد و حتى درجة الحرارة على كثافة التلييد هو البحث عن القيم المناسبة لهم و التي توافق نسبة تلييد مقبولة و بأقل تكلفة ممكنة.
أ/ بالنسبة لعينات الأنورثيت :

بعدها قمنا بتشكيل العينات تحت ضغط قدره 250MPa و تلييدها عند الدرجة 1000°C لأزمنة مختلفة 1، 2، 4، 8 ساعات قمنا بحساب نسب التلييد و النتائج مدونة في الجدول (IV-3).

الجدول IV-3 تغير نسبة التلييد بدلالة تغير زمن التلييد

الزمن (الساعة)	1	2	4	8
كثافة التلييد (g/cm ³)	2.279	2.324	2.328	2.339
نسبة التلييد (%)	82.8	84.5	84.6	85

بالنظر إلى منحنى الشكل (IV - 6) و الذي يوضح تغير نسبة التلييد بدلالة زمن التلييد لدرجة حرارة ثابتة 1000°C نلاحظ ما يلي :

إن نسبة التلييد تزايدت بزيادة سريعة نوعا ما بارتفاع زمن التلييد من ساعة إلى ساعتين و ذلك بزيادة تقدر بحوالي 2% و ذلك لمجال زمني يقدر بساعتين. ثم تتباطأ هذه السرعة ابتداء من ساعتين حيث لم تزد نسبة التلييد إلا بمقدار 0.5% خلال زمن قدره 6 ساعات.

إن ارتفاع نسبة التلييد خلال الزمن المحصور بين ساعة و ساعتين قد يعود إلى أن زمن واحد ساعة لم يكن كافيا لحدوث تكثيف كلي و جيد للعينات عند هذه الدرجة، لذلك فقد تواصلت زيادة نسبة التلييد خلال هذا المجال الزمني، وهذا يوافق المرحلة الأولى و الثانية من التلييد. بينما شهد المجال الثاني (من 2 إلى 8 ساعات) زيادة بطيئة لقيمة الكثافة و هذا يشير إلى وصول عملية التلييد إلى المرحلة الثالثة أين تصبح الحبيبات أكثر تلامسا و الفراغات شبه معزولة و بالتالي لن يصبح للزمن دور كبير في الرفع من نسبة التلييد، لذلك فقد أصبح من الضروري البحث عن عوامل و طرق أخرى للتحضير تعطي حبيبات ذات حجم أقل أي مساحة سطحية أكبر لتحقيق تكاثف أحسن.

ب / بالنسبة للكوردريت :

لتعرف على تأثير زمن التلييد على نسبة تلييد الكوردريت قمنا بتحضير عينات تم كبسها تحت ضغط قدره 100MPa و تلييدها عند 1300°C لأزمنة مختلفة تتراوح من ساعة إلى خمس ساعات و قد تم حساب كثافة و نسبة التلييد و تم تدوين النتائج في الجدول (4-IV) .

الجدول 4-IV يبين تغير كثافة و نسبة التلييد بتغير زمن التلييد

الزمن (سا)	1	2	3	4	5
كثافة التلييد (g/cm^3)	2.346	2.362	2.384	2.401	2.421
نسبة التلييد (%)	89.20	89.80	90.64	91.29	92.05

من خلال الشكل (7-IV) الذي يوضح تغير كثافة التلييد بدلالة تغير زمن التلييد نلاحظ أن نسبة التلييد تزداد بزيادة زمن التلييد فقد ارتفعت من 89.20% لزمن قدره واحد ساعة إلى 90.64% عند 3 ساعات ثم إلى 92.05% عند 5 ساعات و هذا ما يبين أهمية إعطاء الحبيبات الوقت الكافي للتكاثف و اختزال الفراغات.

IV- 5 تأثير درجة الحرارة في الرفع من نسبة التلييد :

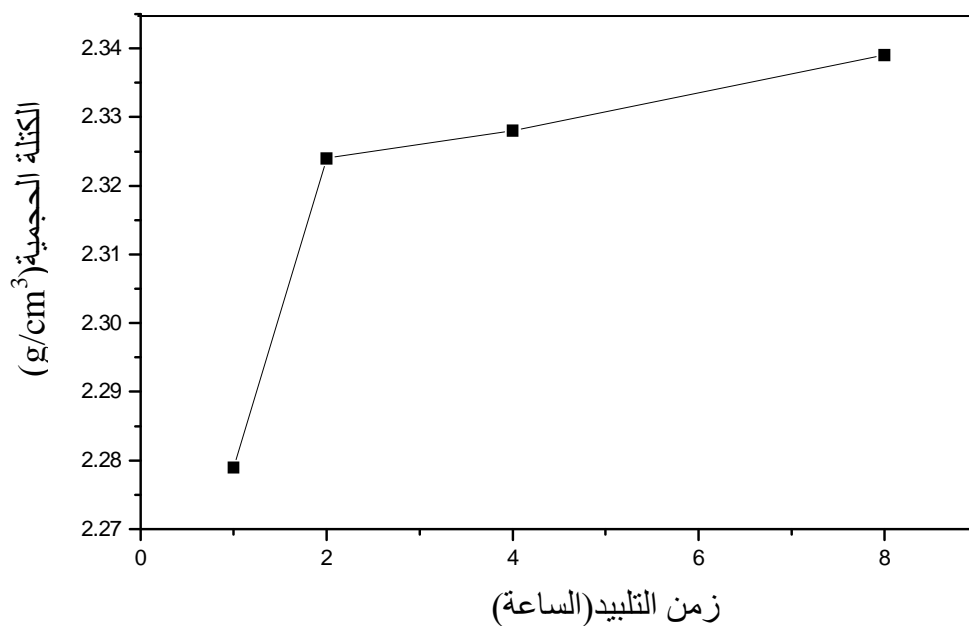
إن لدرجة الحرارة تأثير كبير على عملية التلييد لأنها تعتبر الطاقة الرئيسية المنشطة له، لذلك فإن أغلبية الأبحاث تركز دائما على معرفة درجة الحرارة المناسبة للحصول على أفضل نتائج.
أ/ بالنسبة للأورثيت :

لدراسة مدى تأثير درجة الحرارة في تكثيف عينات الأورثيت، يتم تسخين العينات في المجال 850°C - 1150°C و لمدة ساعة. و النتائج مدونة في الجدول (5-IV) و موضحة في الشكل (8-IV).

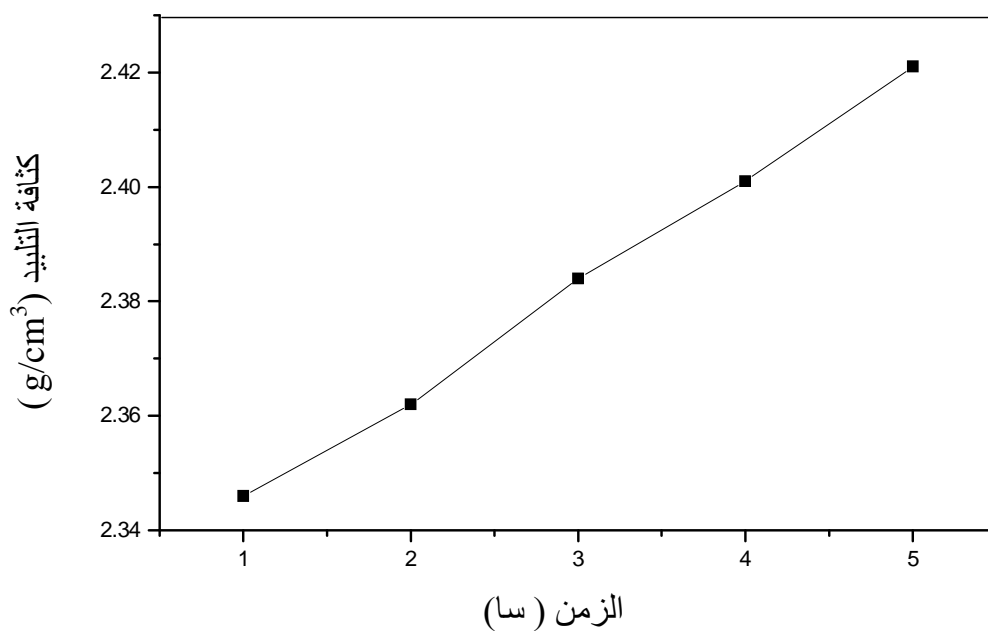
الجدول 5-IV تغير كثافة التلييد بتغير درجة الحرارة

درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$)	850	900	950	1000	1050	1100	1150
كثافة التلييد (g/cm^3)	1.5	1.98	2.33	2.279	2.3	2.25	2.37
نسبة التلييد (%)	54.5	72	84.7	82.8	83.6	81.8	86.3

من خلال هذه النتائج نلاحظ أن هناك زيادة سريعة لقيمة الكثافة ابتداء من الدرجة 850°C وحتى الدرجة 950°C حيث بلغت 17.6% نتيجة ارتفاع درجة الحرارة بـ 50°C و ذلك لأن هذا المجال يوافق المراحل الأولى من التلييد و التي يحدث خلالها و كما هو مشار إليه في الفصل الثاني إعادة ترتيب للحبيبات و اختزال كبير للفراغات.



الشكل IV-6 يمثل تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات الأنورثيت المعالجة عند 1000°C.



الشكل IV-7 يمثل تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات الكوردريت المعالجة عند 1300°C.

بينما خلال المجال المحصور بين 950°C و 1150°C فإن الزيادة في قيمة الكثافة تكون صغيرة رغم الزيادة الكبيرة في درجة الحرارة حيث لم تتعدى هذه الزيادة 7.6% لارتفاع في درجة الحرارة قدره 200°C . إذن فرغم رفع درجة الحرارة إلى 1150°C فإن نسبة التلييد لم تفق 86.3% ، وهذا ما يجعلنا نفكر في إضافة بعض المواد (أكاسيد) التي تساهم في تنشيط عملية التلييد من جديد.

ب/ بالنسبة للكوردريت :

أما بالنسبة للكوردريت فقد قمنا بتلييد العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة من 1200°C إلى 1400°C ، وذلك لزمان قدره واحد ساعة. والنتائج مبينة في الجدول (6-IV) و موضحة في الشكل (9-IV).

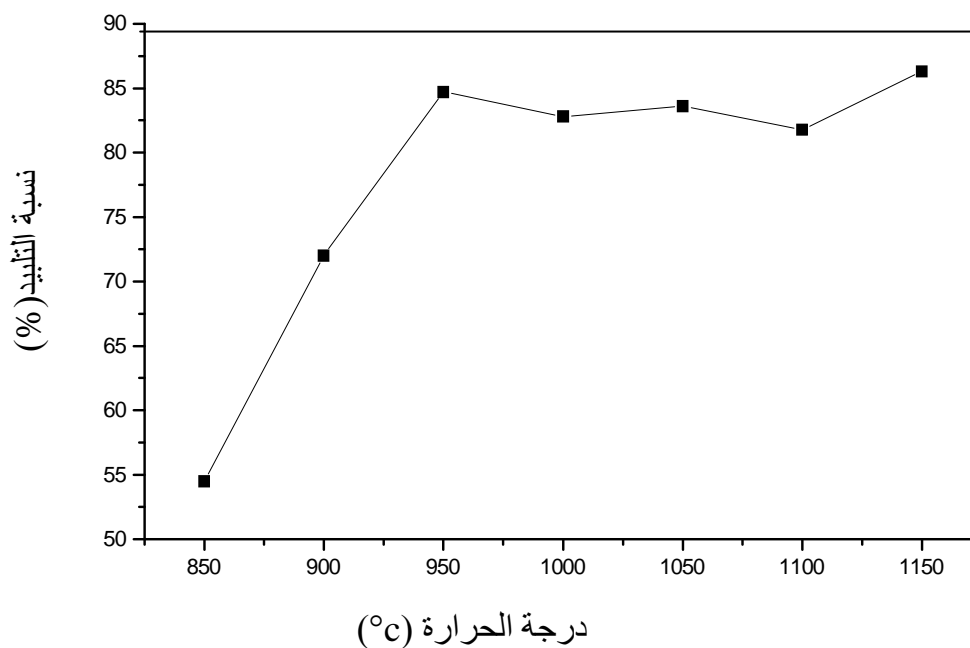
الجدول 6-IV يبين تغير نسبة التلييد بتغير درجة الحرارة

درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$)	1200	1300	1400
كثافة التلييد (g/cm^3)	2.32	2.33	2.37
نسبة التلييد (%)	88.2	88.5	90.2

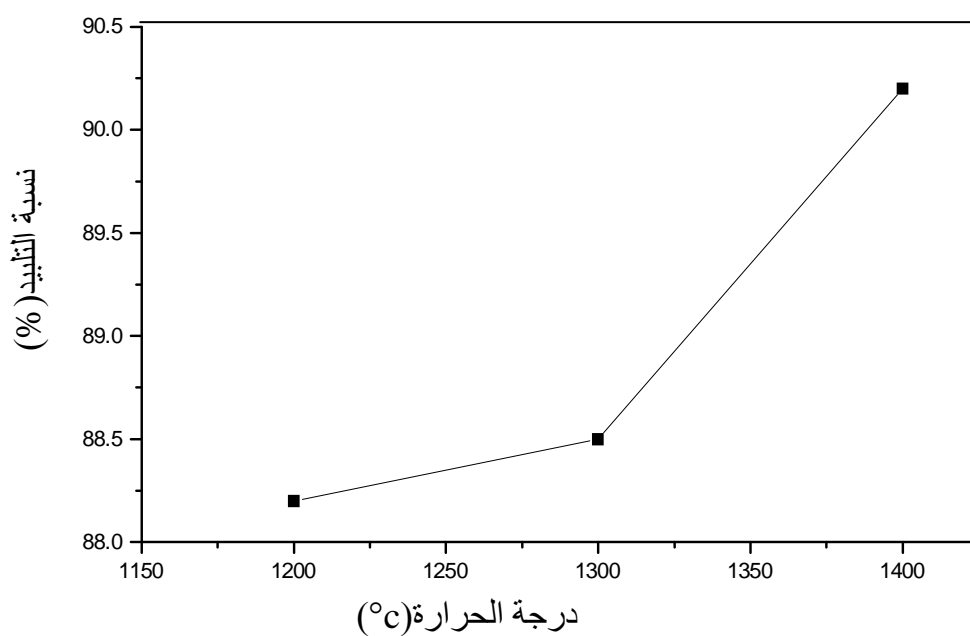
من خلال الجدول ومنحنى الشكل (9-IV)، نلاحظ أن هناك زيادة صغيرة في قيمة الكثافة مع زيادة درجة الحرارة، وخصوصا بالنسبة لـ 100°C الأولى حيث لم تزد نسبة التلييد إلا بـ 0.3% . بينما لمائة درجة الثانية فقد سجلت ارتفاعا نوعا ما وصل إلى 1.7% . رغم ذلك فقد مازلنا نأمل في رفع كثافة التلييد أكثر لكن دون استهلاك طاقة أكبر. و نظن أن هذا لن يكون ممكنا إلا بإضافة بعض الأكاسيد التي ستكون محفزة لتكاثف الحبيبات.

6-IV تأثير إضافة مواد مساعدة :

في غالب الأحيان عندما يصعب علينا تلييد بعض المواد الحرارية نلجأ إلى إضافة بعض الأكاسيد بغية الرفع من نسبة التلييد والتخفيض من الطاقة اللازمة له، لما في ذلك من فوائد اقتصادية وتلبية للمتطلبات التطبيقية. لكن يشترط في هذه المواد المساعدة، أن تكون درجة حرارة ذوبانها أو ذوبان الأطوار المتشكلة منها مع المادة الأصلية أقل من الدرجة الحرارة الدنيا اللازمة للتلييد في الحالة النقية. حيث يعتبر الطور السائل جد منشط لعملية التلييد، فهو يساعد الحبيبات على التنقل و إعادة الترتيب والنمو، إضافة إلى ذلك فمجرد تشكل طور جديد مع المواد المضافة ، دون الوصول إلى درجة حرارة ذوبانه يعتبر في حد ذاته عنصرا منشطا للتلييد. فالانتشار الذري المتبادل بين المادة الأم و المادة المضافة يؤدي إلى تخفيض طاقة التنشيط اللازمة للتلييد، وبالتالي التخفيض من درجة حرارة و زمن التلييد.



الشكل 8-IV يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير درجة حرارة التلبيد لعينات الأنورثيت المعالجة لمدة ساعة.



الشكل 9-IV يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير درجة حرارة التلبيد لعينات الكوردريت المعالجة لمدة ساعة.

1.6.IV تأثير درجة الحرارة و نسب إضافة CaO في تلييد عينات الأنورثيت :

مما سبق و سعياً منا لدراسة مدى تأثير درجة الحرارة و إضافة أكاسيد مساعدة لتحسين في النتائج المتحصل عليها و خفض من الطاقة اللازمة للتلييد. قمنا بدراسة مدى تأثير إضافة نسب وزنية مختلفة من أكسيد الكالسيوم على التلييد، وقد وقع اختيارنا عليه لأنه يعتبر من أحسن الأكاسيد المتوفرة في المواد الأولية الطبيعية (CaCO_3) ، كما أنه يساهم بشكل كبير في تنشيط عملية التلييد و هذا حسب الدراسة المرجعية (كوبياشي [52]).

أخذنا مسحوق الكاولان المحضر ثم أضفنا إليه نسب وزنية مختلفة من أكسيد الكالسيوم و هي : 18، 19، 20، 24، 28% و هي نسب تعادل أو تفوق أو تقل عن النسبة الموافقة لصيغة الستيكومترية لمركب الأنورثيت والتي تقدر بـ 20% وزنياً. بعدها تم خلط و تحضير المسحوق النهائي وفق الطريقة (2) الموضحة في مخطط II من الفصل الثالث. ثم قمنا بتشكيل العينات و تلييدها عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 850°C و 1150°C لمدة ساعة. بعد حساب كثافة و نسب التلييد لمختلف العينات بدلالة درجة الحرارة و نسبة CaO تم تدوين النتائج في الجدول (7-IV).

الجدول 7-IV يبين تغير كثافة التلييد (g/cm^3) بدلالة تغير درجة الحرارة و نسب الإضافات.

درجة الحرارة ($^\circ\text{C}$)	850	900	950	1000	1050	1100	1150	نسب CaO (%)
18	1.947	2.254	2.35	2.282	2.285	2.296	2.3	
19	2.002	2.206	2.303	2.21	2.22	2.246	2.32	
20	1.72	2.166	2.33	2.279	2.3	2.25	2.375	
24	1.524	2.109	2.357	2.346	2.355	2.323	2.50	
28	1.624	1.98	2.331	2.317	2.35	2.342	2.566	

أ/ تأثير درجة الحرارة :

لكل تركيز قمنا برسم منحنى تغير كثافة التلييد بدلالة درجة الحرارة الشكل (IV-10) ، و من خلاله يمكننا تقسيم المنحنى إلى ثلاث مجالات متميزة و ذلك حسب تأثير درجة الحرارة.

- المجال 850°C - 950°C :

في هذا المجال تزداد قيمة الكثافة بسرعة بازدياد درجة الحرارة، و هذا بالنسبة لجميع العينات مهما اختلفت نسبة CaO بها.

فمثلاً العينات ذات التركيز 20% ارتفعت نسبة التلييد بها من 62.5% عند الدرجة 850°C إلى 78.7% عند الدرجة 900°C . أي بزيادة تقدر بـ 16.25% و هذا لارتفاع في درجة الحرارة قدره 50°C . بعدها ارتفعت

إلى 84.7% عند الدرجة 950°C أي بزيادة 6% لـ 50°C الثانية، و بالتالي فقد قدرت الزيادة الإجمالية لهذا المجال بـ 22.26% .

بينما بالنسبة للعينات التي تحوي نسبة 18% من CaO فإن نسبة التلييد وصلت إلى 70.8% عند الدرجة 850°C ، في حين بلغت 81.9% عند الدرجة 950°C أي بزيادة تقدر بـ 11.6% لـ 50°C الأولى و انخفضت هذه الزيادة إلى 3.5% بالنسبة لـ 50°C الثانية. أي بزيادة كلية قدرها 14.71% للمجال ككل (100°C). و هذا ما يبين أن نسبة التلييد قد تزايدت بسرعة فعلا خلال هذا المجال من درجات الحرارة، إن هذا المجال من درجات الحرارة المنخفضة نسبيا يوافق لنا المرحلة الأولى من التلييد (موضحة في الفصل الثاني) و التي كما بينا من خلالها، أن الحبيبات في البداية تكونه متباعدة نسبيا حيث تفصل بينها فراغات مفتوحة كثيرة، لذلك فارتفاع صغير في درجة الحرارة سيكون له دور كبير في إعادة ترتيب هذه الحبيبات و التخفيض من نسبة و حجم الفراغات، وبالتالي الرفع من نسبة التلييد بنسبة كبيرة خلال زمن صغير ودرجة حرارة منخفضة كما رأينا. إذن فهذا المجال من درجات الحرارة مهم جدا لأن خلاله حدث ارتفاع كبير لكثافة التلييد. لكن رغم ذلك فهو لم يكن كافيا للحصول على كثافة تلييد جيدة أو تبلور مناسب لمركب الأنورثيت و هذا حسب الدراسة المرجعية (كوبياشي [51]) ، لذلك كان علينا الرفع من درجة حرارة التلييد أكثر.

- المجال 950 - 1100°C :

الشيء الملاحظ في هذا المجال هو حدوث شبه استقرار لكثافة التلييد و هذا بالنسبة لجميع العينات مهما اختلف تركيز CaO بها. فمثلا العينات ذات التركيز 18% ارتفعت نسبة تلييدها من 83% عند الدرجة 1000°C إلى 83.5% عند الدرجة 1100°C أي بزيادة تقدر بـ 0.5% نتيجة ارتفاع درجة الحرارة بـ 100°C. بينما للعينات التي تحوي 24% من CaO فقد وصلت نسبة تلييدها إلى 85.4% عند الدرجة 1000°C و انخفضت بشكل طفيف إلى 84.3% عند الدرجة 1100°C، أي بفارق 0.9% لمجال يقدر بـ 100°C. و هذا ما يبين حدوث شبه استقرار لنسبة التلييد مصحوبة بارتفاع أو انخفاض صغير.

إن هذا الاستقرار في كثافة التلييد لا يمكن تفسيره إلا بأن هذا المجال يوافق المرحلة الأخيرة من التلييد أين أصبحت الحبيبات أكثر تلامسا، بينما أصبحت الثقوب شبه معزولة (مغلقة) ، وبالتالي لم يصبح لارتفاع درجة الحرارة لوحدها دور كبير في الرفع من نسبة التلييد (إعادة انتشار الحبيبات). بالإضافة إلى أن استمرار هذا الاستقرار خلال هذا المجال دليل آخر على أنه لم يتم خلاله تشكل أي طور سائل يساهم في تنشيط التلييد.

- المجال 1100 - 1150°C :

ما يميز هذا المجال هو عودة ارتفاع كثافة التلييد مجددا، وهذا بالنسبة لمعظم العينات. و لكن نسبة الارتفاع هذه تختلف باختلاف نسبة إضافة أكسيد الكالسيوم.

فمثلا بالنسبة للعينات ذات التركيز 19% ارتفعت نسبة التلييد بها من 81.6% إلى 84.3% أي بزيادة تقدر بحوالي 2.7%. بينما للعينات ذات التركيز 24% فقد ارتفعت نسبة التلييد من 84.4% عند الدرجة 1100°C إلى 91% عند الدرجة 1150°C أي بزيادة قدرها 6.6% لارتفاع 50°C فقط.

و أكبر زيادة في نسبة التلييد سجلت للعينات التي بها نسبة 28%، حيث ارتفعت من 85% إلى 93.3% أي بزيادة قدرها 8.3% للمجال ككل. و بالتالي تكون أكبر نسبة قدتم تسجيلها هي 93.3% بالنسبة للعينات المحضرة من خلط الكاولان + 28% CaO و الملبدة عند الدرجة 1150°C.

إن عودة ارتفاع نسبة التلييد من جديد خلال مجال قدره 50°C فقط، وذلك بعد ما شهدت مرحلة شبه استقرار، يعود بلا شك إلى تشكل طور سائل أو أطوار جديدة أخرى ساهمت بشكل مباشر في الرفع من نسبة التلييد و ذلك عن طريق الانتشار الذري المتبادل بين المادة الأم والمادة المضافة (CaO) و سهولة تنقل الحبيبات و نموها في وجود الطور السائل. و هذا ما يؤكد عدم تحقيق ارتفاع واضح في نسبة التلييد بالنسبة للعينات المضاف إليها نسب قليلة من أكسيد الكالسيوم (18، 19%) و ذلك لعدم كفايته لتشكيل الطور السائل.

ب/ تأثير إضافة نسب وزنية مختلفة من CaO:

لقد لاحظنا من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة على نسبة التلييد أن هنالك تباين في مقدار ارتفاعها و انخفاضها خلال المجال الواحد من درجات الحرارة. و قد تبين لنا أن هذا التباين يختلف باختلاف تركيز أكسيد الكالسيوم في العينة مما يدل على أن له تأثير كبير على نسبة التلييد. وهذا ما جعلنا نقوم بدراسة مدى تأثيره عليها عند درجات حرارة مختلفة، حيث لكل درجة حرارة قمنا برسم منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسبة إضافة أكسيد الكالسيوم الشكل (IV - 11).

- عند الدرجة 900°C :

عند هذه الدرجة التي تعتبر منخفضة نسبيا نلاحظ أن نسبة التلييد تنخفض كلما زادت نسبة أكسيد الكالسيوم في العينات. حيث انخفضت من 81.8% للعينة ذات التركيز 18% إلى 76.7% لتركيز 24%، أي بنسبة انخفاض قدرها 5% لفارق في التركيز قدره 6%.

إذن ما يمكن أن نستنتجه هو أن أكسيد الكالسيوم يؤثر سلبا على نسبة التلييد عند درجات الحرارة المنخفضة. و هذا راجع إلى عدم كفاية الطاقة المستهلكة لتشكيل طور سائل بالإضافة إلى انخفاض ضغط البخار في العينة نتيجة ارتفاع نسبة أكسيد الكالسيوم بها و هذا ما يؤدي إلى إعاقة عملية التكاثر نوعا ما.

- عند الدرجة 1100°C :

عند هذه الدرجة و من خلال منحنى الشكل (IV - 11) يمكن أن نميز مرحلتين تختلف فيهما سرعة زيادة نسبة التلييد باختلاف نسبة الإضافة. ففي المجال من 18 إلى 19% يحدث انخفاض لنسبة التلييد من 83.5 إلى 81.6% أي أن نسبة التلييد قد نقصت بحوالي 2% لزيادة في التركيز قدرها 1%. وهذا يعود لعدم كفاية نسبة CaO و الطاقة المستهلكة لتشكيل أي طور سائل.

أما بالنسبة لتركيز CaO من 19 إلى 28% فإنه يحدث خلال هذا المجال زيادة لنسبة التلييد كلما زاد التركيز. حيث بلغت نسبة هذه الزيادة حوالي 3% نتيجة ارتفاع نسبة الإضافة من 20 إلى 28% و هذا يعود بالتأكيد إلى تشكل الطور السائل الذي ساهم في تنشيط عملية التلييد من جديد.

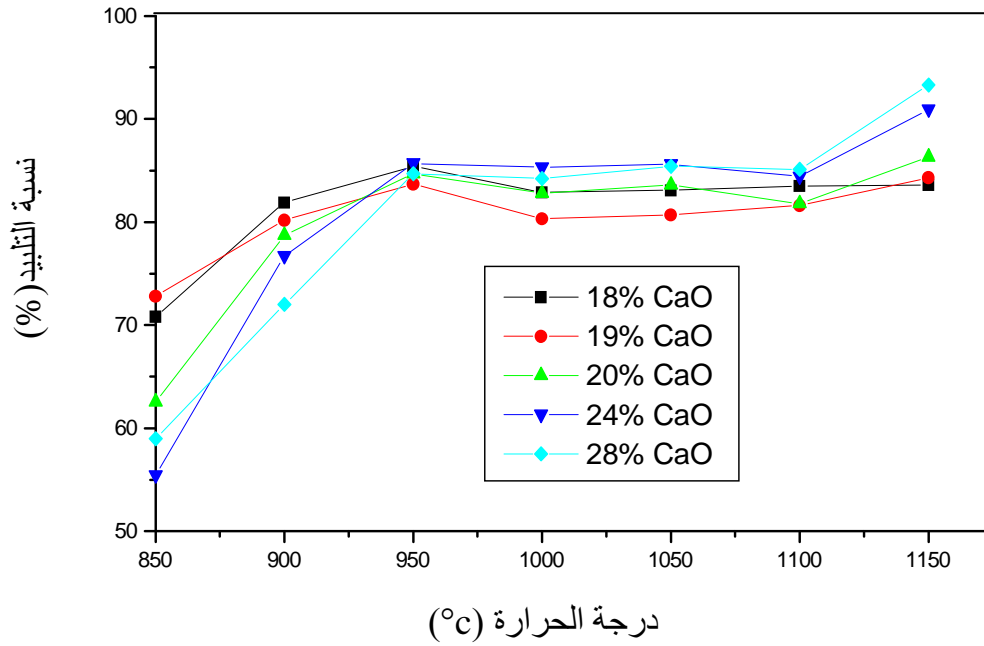
- عند الدرجة 1150°C :

عند هذه الدرجة تحدث زيادة ملحوظة لكثافة التلييد بزيادة نسبة أكسيد الكالسيوم المضاف، فقد سجلت أكبر نسبة تلييد و التي قدرت بـ 93.3% عند أكبر نسبة من CaO وهي 28%. بينما بلغت نسبة التلييد لعينات 18% حوالي 83.6% فقط. و هذا ما يدل على مدى تأثير ارتفاع نسبة CaO في التحسين من نسبة التلييد.

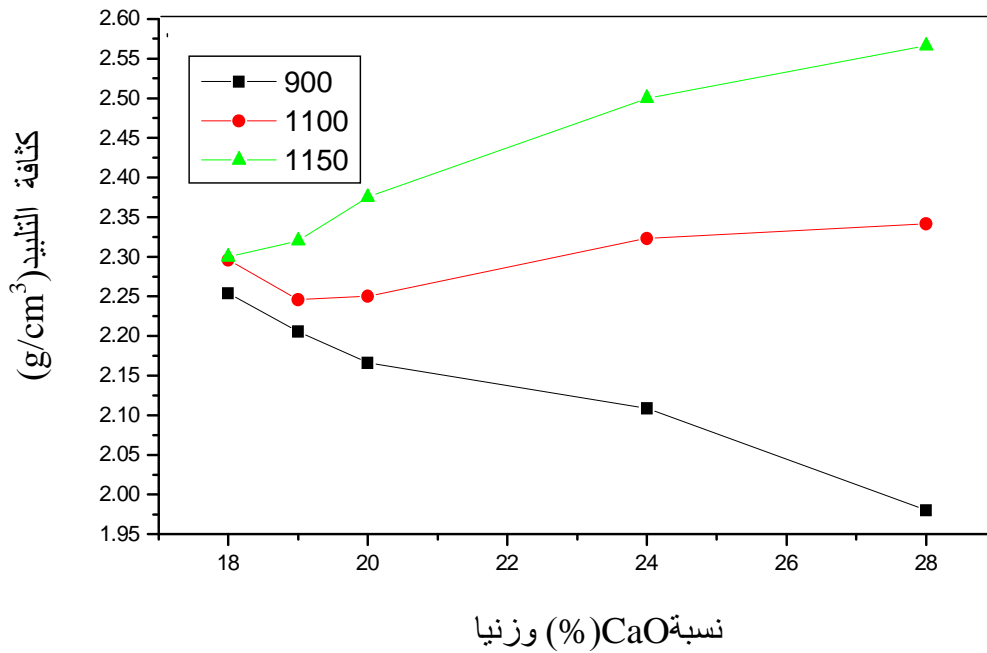
و يمكن تفسير هذا التحسن في نسبة التلييد نتيجة ارتفاع نسبة أكسيد الكالسيوم بالعينات إلى تغيير الشروط المحيطة بالتلييد، فوجود نسبة كافية من CaO و ارتفاع درجة الحرارة يتم تشكل الطور السائل الذي يقوم بالانتشار و الضغط على الحدود الحبيبية، مسببا طاقة إضافية مكتسبة تحفز الحبيبات على النمو و التكاثر. فإحاطة الطور السائل بالحبيبية يدفعها إلى البحث عن حالة استقرار لأنها تكون قد اكتسبت طاقة زائدة نتيجة الضغط المطبق عليها، مما يجعلها تتحرك بسهولة، بالإضافة إلى أنه يؤدي إلى خلق تشوهات لدنه و انزلاقات. و هذا ما يعطي إمكانية لإعادة ترتيب الحبيبات. فالحبيبات الصغيرة يصبح بإمكانها التنقل عبره إلى مناطق التعر للحبيبات الكبيرة و ذلك لإحداث النمو الحبيبي و بالتالي الحصول على كثافة أكبر.

2.6.IV تأثير درجة الحرارة و نسب إضافة MgO في تلييد عينات الكوردريت :

كما قمنا سابقا بدراسة مدى تأثير درجة الحرارة و نسب الإضافات في تلييد مركب الأنورثيت، سنقوم الآن بدراسة مدى تأثيرهم في تلييد مركب الكوردريت. و هذا كله بغية التعرف على درجة الحرارة و نسبة MgO الواجب إضافتها للكاولان لتحضير مركب الكوردريت و بنسبة تلييد جيدة مع استهلاك أقل طاقة ممكنة. لقد تم خلط كاولان (DD3) مع نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم 12، 13، 14، 18، 23% وهي نسب تعادل أو تقل أو تفوق النسبة الوزنية الواجب إضافتها للكاولان لتشكيل مركب الكوردريت (و هي 14%). تم بعد ذلك خلط و تحضير المساحيق وفق الطريقة (2) من مخطط II من الفصل الثالث. ثم تشكيل العينات و تلييدها عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 1200 و 1400°C و لمدة ساعة واحدة. أما النتائج فقد تم تدوينها في الجدول (IV-8).



الشكل 10-IV يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير درجة حرارة لعينات مضاف إليها نسب وزنية مختلفة من CaO، ملبدة لمدة ساعة.



الشكل 11-IV يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير نسبة إضافة CaO لعينات ملبدة عند الدرجات حرارة مختلفة

الجدول 8-IV-8 تغير كثافة التلييد بتغير درجة الحرارة ونسب إضافة أكسيد المغنزيوم.

درجة الحرارة (°C)	1200	1300	1400	نسبة MgO (%)
12	2.29	2.309	2.309	
13	2.3	2.321	2.327	
14	2.31	2.346	2.343	
18	2.35	2.371	2.452	
23	2.39	2.444	2.556	

أ/ تأثير درجة الحرارة :

إن اختيارنا لهذا المجال من درجات الحرارة لدراسة تأثيرها على نسب تلييد مركب الكوردريت لم يكن صدفة. فالدراسة المرجعية بينت أنه للحصول على نسبة تلييد جيدة وتبلور مناسب لمركب الكوردريت لابد من تلييده في المجال 1200-1350°C.

و لقد تم رسم منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة لكل نسبة من نسب MgO الشكل (12-IV)، ومن خلاله يمكننا تقسيم المنحنى حسب تأثير درجة الحرارة إلى مجالين متميزين :

- المجال 1200 - 1300°C :

في هذا المجال نلاحظ زيادة في نسبة التلييد بزيادة درجة الحرارة، لكنها تختلف باختلاف نسبة أكسيد المغنزيوم. فمثلا بالنسبة للعينات ذات النسبة 13% فإنها ترتفع من 87.45% عند الدرجة 1200°C إلى 88.25% عند الدرجة 1300°C أي بزيادة قدرها 0.8% لارتفاع قدره 100°C. أما العينات ذات التركيز 23% تغيرت نسبة تلييدها من 90.8% عند 1200°C إلى 93% عند 1400°C والزيادة قدرت بـ 2.2%. إن هذه الزيادة الصغيرة لقيمة الكثافة و خصوصا بالنسبة للعينات ذات التركيز الضعيف (12، 14، 13%) يؤكد أن عملية التلييد قد وصلت إلى مرحلتها النهائية حيث أصبحت الحبيبات أكثر استقرارا وتلامسا، الفراغات معزولة و أقل حجما. و بالتالي لا يصبح لدرجة الحرارة لوحدها أي دور في رفع نسبة التلييد. و هذا يعني انه لم يتم تشكل أي طور جديد ساهم في تنشيط التلييد، على عكس العينات ذات النسب المرتفعة من MgO (18، 23%) و التي نظن أنه قد بدأ يتشكل بها طور جديد ساهم في زيادة ارتفاع نسبة التلييد. و هذا ما شجعنا على الرفع من درجة الحرارة أكثر.

- المجال 1300 - 1400°C :

في هذا المجال لاحظنا زيادة كبيرة في نسبة التلييد لكن بالنسبة للعينات ذات التركيز المرتفع (18، 23%) فقط، أما باقي العينات فقد وصلت حالة الاستقرار. فالعينات ذات التركيز 13% لم تزد نسبة تلييدها

عند ارتفاع درجة الحرارة من 1200 إلى 1400°C إلا بـ 0.23%. بينما بالنسبة للعينات 23% فقد ارتفعت نسبة تلييدها من 93% عند الدرجة 1300°C إلى 97.2% عند الدرجة 1400°C أي بزيادة 4.2%. وبالتالي فهذه النتائج تؤكد تشكل الطور السائل بالنسبة للعينات التي بها نسب مرتفعة من أكسيد المغنزيوم و تبين دوره الكبير في رفع نسبة التلييد إلى أكبر من 97% من الكثافة النظرية لمركب الكوردريت (2.63 g/cm^3). إذن يمكننا القول أننا استطعنا تحضير مركب الكوردريت و بنسبة تلييد جيدة بتلييده عند الدرجة 1400°C لمدة ساعة، و هي نتيجة أفضل بكثير مما توصل إليه كوبياشي بتلييده العينات الحضرة من خلائط الكاولان و هيدروكسيد المغنزيوم المخبري، حيث توصل إلى نسبة تلييد قدرها 87.8% بتلييده هذه العينات عند الدرجة 1350°C و لمدة ساعة واحدة .

ب/ تأثير نسب إضافة MgO :

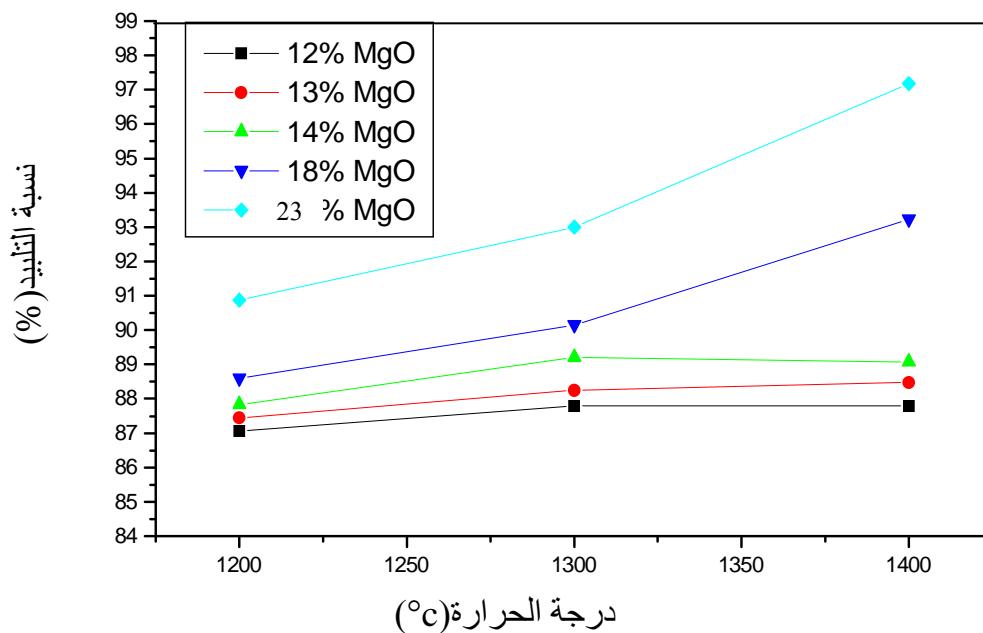
من خلال دراستنا لمدى تأثير درجة الحرارة على تلييد مركب الكوردريت، لاحظنا أن هنالك اختلاف في نسبة زيادة كثافة التلييد للعينات المختلفة التراكيز من MgO عند رفع درجة الحرارة بنفس المقدار. مما يبين أن له تأثير كبير على نسبة التلييد. لذلك فقد قمنا برسم منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسبة الإضافة وذلك عند درجات حرارة مختلفة 1200، 1300، 1400 الشكل (IV-13).

- المجال 12 – 14% :

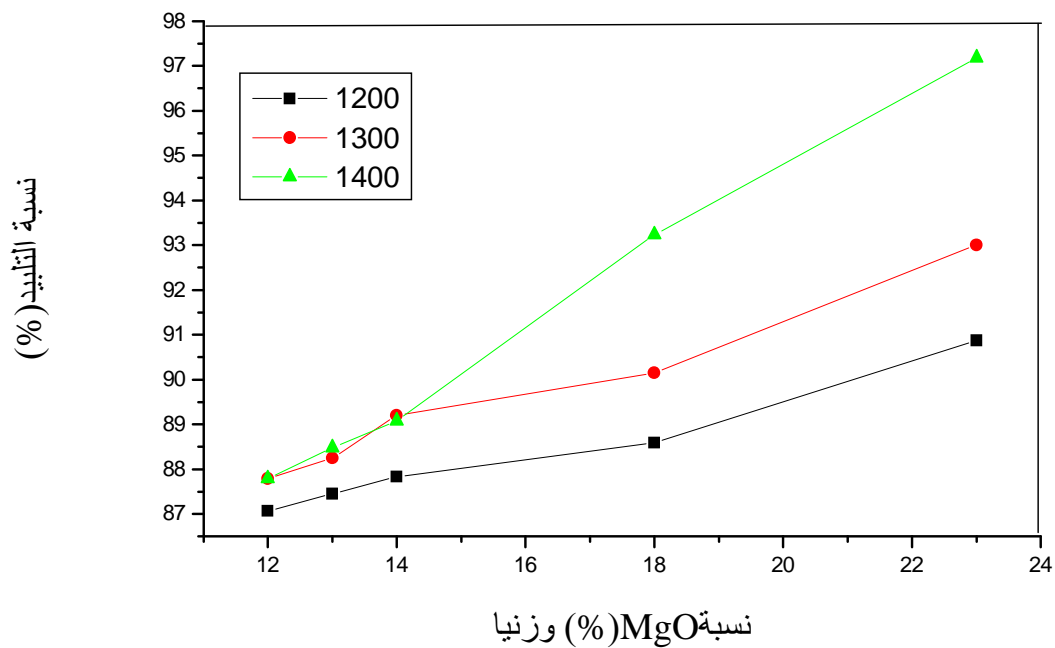
نلاحظ من خلال منحنى الشكل (IV-13) و لمختلف درجات الحرارة أنه في هذا المجال تحدث زيادة بطيئة نوعا ما لنسبة التلييد. حيث لم تتعدى زيادة كثافة التلييد خلال هذا المجال 0.02 g/cm^3 . وهذا ما يمكن تفسيره كما ذكرنا سابقا على أننا في المرحلة الأخيرة من التلييد، و على أن نسبة أكسيد المغنزيوم المضافة لم تكن كافية لتشكيل قدر كاف من الطور السائل ليساهم في الرفع أكثر من نسبة التلييد.

- المجال 14 – 23% :

سرعان ما تتزايد كثافة التلييد خلال هذا المجال المرتفع من نسب MgO، و هذا بالنسبة لمختلف درجات الحرارة. حيث بلغت نسبة هذه الزيادة في هذا المجال 3% عند الدرجة 1200°C و 3.8% عند الدرجة 1300°C و وصلت إلى أكبر من 8% عند الدرجة 1400°C. من خلال هذه المعطيات يمكننا ملاحظة الفرق الواضح في مقدار زيادة نسبة التلييد لهذا المجال عند الرفع من درجة الحرارة. مما يبين أنه قد تم تشكل طور سائل ساهم في رفع نسبة التلييد و أن نسبة تواجدته في العينة تزداد بارتفاع درجة الحرارة، حيث أكبر نسبة زيادة (8%) سجلت عند الدرجة الأكبر (1400°C). إذن فالطور السائل دور هام في زيادة طاقة التنشيط عن طريق تسهيل حركة الحبيبات و إعادة انتشارها و نموها و بالتالي التحسين في نسبة التلييد. و منه يمكننا اعتبار أكسيد المغنزيوم على أنه محفز جيد لزيادة كثافة التلييد عند درجات الحرارة المرتفعة نسبيا.



الشكل IV-12 يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير درجة حرارة لعينات مضاف إليها نسب وزنية مختلفة من MgO وملبدة لمدة ساعة.



الشكل IV-13 يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير نسبة إضافة MgO لعينات ملبدة عند الدرجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.

7.VI تأثير زمن التلييد على الرفع من الكتلة الحجمية لعينات مختلفة التراكيز من CaO :

بغية التعرف على تأثير زمن التلييد على نسبة التلييد لعينات مختلفة التراكيز من CaO قمنا بتشكيل عينات و تلييدها عند نفس الدرجة (1000°C) لأزمنة مختلفة 1، 2، 4، 8 ساعات، و النتائج مدونة في الجدول (IV - 9) و موضحة في الشكل (IV - 14) حيث قمنا برسم منحنى تغير كثافة التلييد بدلالة الزمن لكل تركيز من CaO .

الجدول IV - 9 يبين تغير كثافة التلييد بدلالة الزمن لكل تركيز من CaO .

الزمن(سا)	1	2	4	8	نسبة CaO (%)
18	2.27	2.288	2.308	2.322	
19	2.21	2.241	2.261	2.281	
20	2.279	2.324	2.328	2.369	
24	2.31	2.34	2.35	2.47	
28	2.317	2.353	2.355	2.481	

نميز من خلال هذا المنحنى مجالين مختلفين، فالمجال الأول يمكن تحديده من ساعة إلى ساعتين و الذي تحدث خلاله زيادة لكثافة التلييد بالنسبة لجميع العينات مهما اختلف تركيزها. فمثلا بالنسبة للعينة ذات النسبة 19% ارتفعت نسبة تلييدها من 80% إلى 81.5% ، أما بالنسبة للعينة ذات التركيز 28% فإن نسبة تلييدها ترتفع من 84% إلى 85.5%.

إن ارتفاع نسبة التلييد خلال هذا المجال بالنسبة لمختلف العينات دليل على أنه مازالت بها فراغات مفتوحة تواصل اختزالها في هذا المجال وبالتالي الزيادة من قيمة الكثافة. أما بالنسبة للمجال الثاني و المحصور بين 2 و 8 ساعات فإن سلوك العينات يختلف باختلاف نسبة أكسيد الكالسيوم المتواجدة بها.

فالعينات التي بها نسبة 18 و 19% تتواصل زيادة نسبة تلييدها في بداية هذا المجال بشكل بطيء لتشهد حالة شبه استقرار في نهايته. وهذا ما يبين أننا قد وصلنا إلى المرحلة الأخيرة من التلييد وأنه لم يعد لزيادة زمن التلييد لوحده قدرة على التخلص من الفراغات المغلقة المتشكلة عند هذه المرحلة.

أما العينات ذات النسب الوزنية المرتفعة من CaO (20 و 24 و 28%) فبعدما شهدت كثافة تلييدها حالة شبه استقرار في بداية هذا المجال (من 2 إلى 4 ساعات) عادت لترتفع من جديد و بشكل سريع. فمثلا العينة ذات النسبة 28% ارتفعت نسبة تلييدها من 85.6% عند الزمن 4 ساعات إلى 90% عند الزمن 8 ساعات. و نرجع عودة هذا الارتفاع لكثافة التلييد إلى مساهمة أكسيد الكالسيوم في تشكل طور سائل أدى إلى تنشيط

عملية التلييد من جديد. نشير في الأخير لدور الكبير لأكسيد الكالسيوم في رفع نسبة التلييد وهذا عند زمن مرتفع نسبيا عند هذه الدرجة على الأقل.

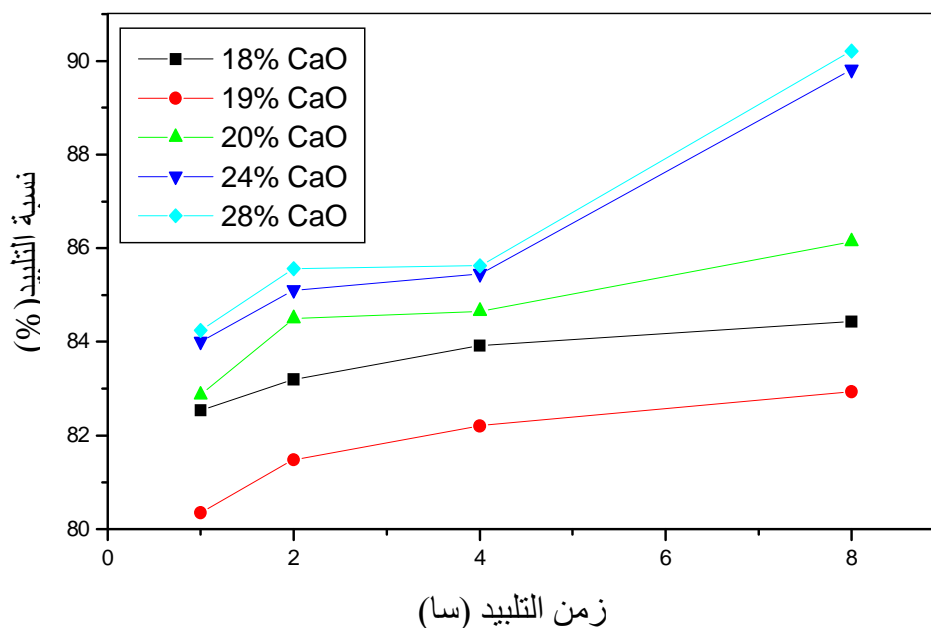
8.VI تأثير زمن التلييد على الرفع من الكتلة الحجمية لعينات مختلفة التراكيز من MgO :

سنحاول الآن معرفة أقصى نسبة تلييد يمكن الوصول إليها عند درجة حرارة ثابتة 1300°C و ذلك لعينات مختلفة التراكيز من MgO و ملبدة لأزمنة مختلفة 1،2،3،4،5 ساعات، و بالتالي سيمكننا ذلك من معرفة مدى تأثير زمن التلييد وإضافة نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم على كثافة التلييد. والجدول (IV-10) يوضح مختلف النتائج المتحصل عليها.

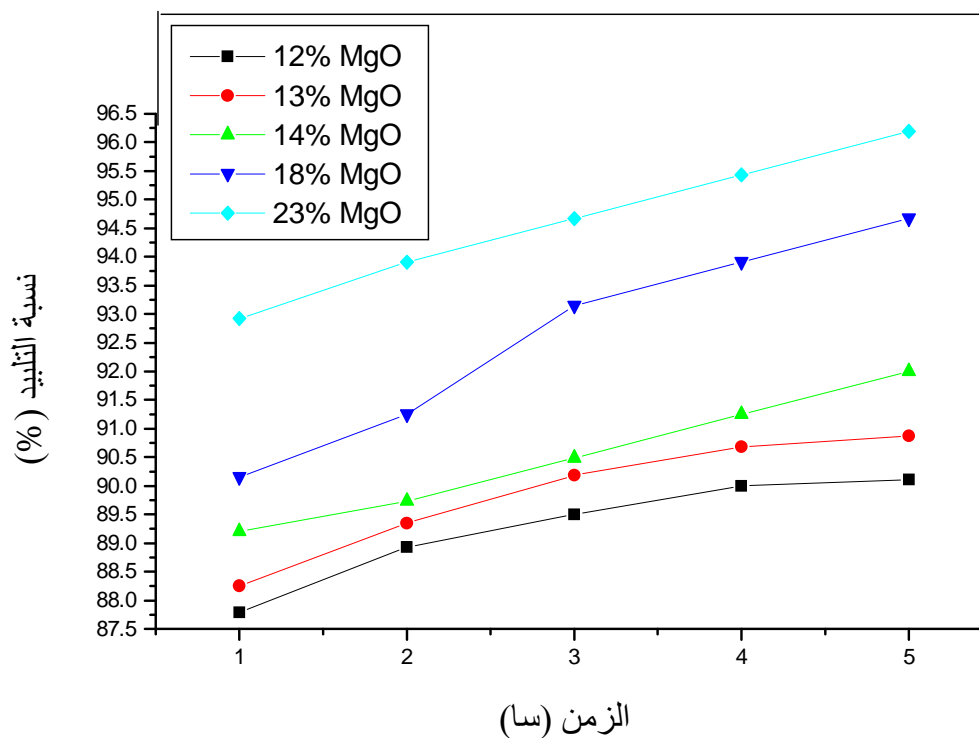
الجدول IV-10 تغير كثافة التلييد بدلالة تغير الزمن لكل تركيز من MgO

الزمن(سا)	1	2	3	4	5	نسبة MgO (%)
12	2.309	2.339	2.354	2.367	2.37	
13	2.321	2.35	2.372	2.385	2.39	
14	2.346	2.36	2.38	2.40	2.42	
18	2.371	2.40	2.45	2.47	2.49	
23	2.444	2.47	2.49	2.51	2.53	

و بغية توضيحه النتائج أكثر قمنا برسم منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة الزمن لكل تركيز و ذلك عند درجة حرارة ثابتة (1300°C) كما هو موضح في الشكل (IV-15)، وما يمكننا استنتاجه من هذا المنحنى هو أن ارتفاع زمن التلييد يؤدي إلى ارتفاع نسبة التلييد و هذا بالنسبة لجميع العينات مهما اختلف تركيز أكسيد المغنيزيوم بها وهذا لإعطائنا الحبيبات الطاقة و الوقت الكافي للتكاثف. لكن تأثير الزمن على العينات يظهر أكثر بالنسبة للعينات ذات التركيز الأكبر من MgO (24 و 28%) وخصوصا عند الأزمنة المرتفعة (من 2 إلى 8 ساعات)، فمثلا العينات ذات التركيز 12% ارتفعت نسبة تلييدها من 88.93% عند الزمن 2 ساعة إلى 90.11% عند 8 ساعات أي بزيادة قدرها 1.18% بينما ارتفعت نسبة التلييد للعينات ذات التركيز 28% من 93.91% إلى 96.19% أي بزيادة قدرها 2.2% لنفس المجال الزمني. وهذا يمكن إرجاعه كما ذكرنا سابقا إلى أن هذا المجال من الزمن و نسب MgO المرتفعة يوفر الظروف الملائمة لتشكيل القدر الكافي من الطور السائل.



الشكل 14-VI يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير زمن التلييد لعينات مضاف إليها نسب وزنية مختلفة من CaO و معالجة عند الدرجة 1000°C .



الشكل 15-IV يبين تغير نسبة التلييد بدلالة زمن التلييد لعينات مختلفة التراكيز من MgO وملبدة عند درجة حرارة ثابتة (1300°C)

9.IV تأثير نسب الإضافات في تبلور مركبي الأورثيت و الكوردريت :

لقد برز لنا من خلال دراستنا السابقة الدور الكبير الذي يلعبه كلا من أكسيد الكالسيوم و المغنزيوم في الرفع من نسبة التلييد، و لم يبقى لنا سوى التعرف على مدى تأثيرهم للحصول على مركبات ذات تبلور مناسب. لذلك كان علينا القيام بالتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية، التي تسمح لنا بالتعرف على مختلف الأطوار المتشكلة و درجة تبلورها.

أ/ بالنسبة للأورثيت :

من خلال دراستنا المرجعية لمركب الأورثيت، تبين لنا من عمل بودشيشة [53] أن تبلور مركب الأورثيت يبدأ انطلاقاً من الدرجة 900°C و هذا لعينات بوجود إضافات أو بدونها. بينما بالنسبة لكوبياشي [51] فقد أكد أن تبلور الأورثيت يبدأ عند الدرجة 1000°C (الشكل II -8). لذلك فقد اخترنا الدرجة 1000°C لدراسة مدى تأثير نسب إضافة أكسيد الكالسيوم في تبلور مركب الأورثيت. فقمنا بتعريض العينات المعالجة عند الدرجة 1000°C لمدة ساعتين، و الحاوية على نسب مختلفة من CaO لانعراج الأشعة X.

و قد كانت النتائج متمثلة في أطيف الانعراج التابعة للعينات المختلفة التراكيز 18، 20، 28% مبيتنا في الشكل (IV -16). و الذي من خلاله يظهر الخط الأول لمركب الأورثيت ثلاثي الميل عند الزاوية $2\theta = 28^{\circ}$ و هذا بالنسبة لمختلف العينات، لكن الملاحظ أن شدته تتناقص كلما زادت نسبة CaO في العينة، و هو الشيء الذي يمكن إرجاعه إلى أن زيادة نسبته تؤدي إلى تشكل أطوار جديدة أخرى يؤدي ظهورها إلى إنقاص شدة ظهور الخطوط التابعة لمركب الأورثيت. و هذا ما أكدته كوبياشي [52] بعمله الموضح في الجدول (II -1) من الفصل الثاني.

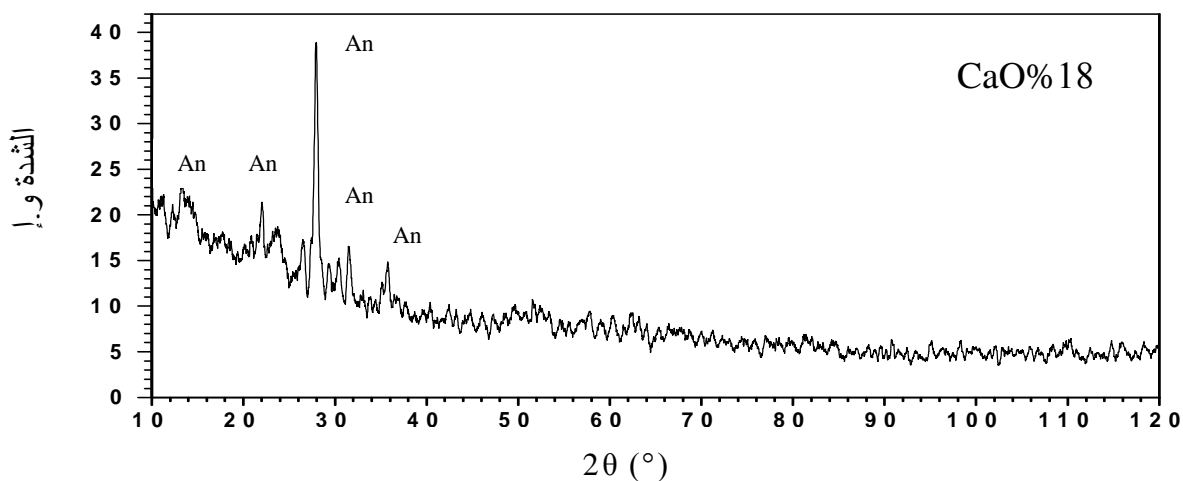
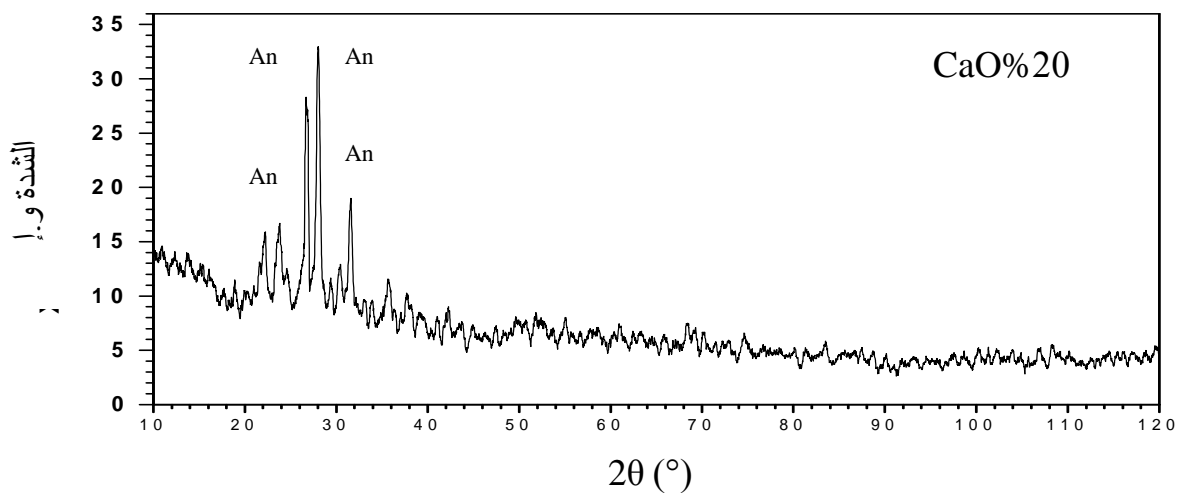
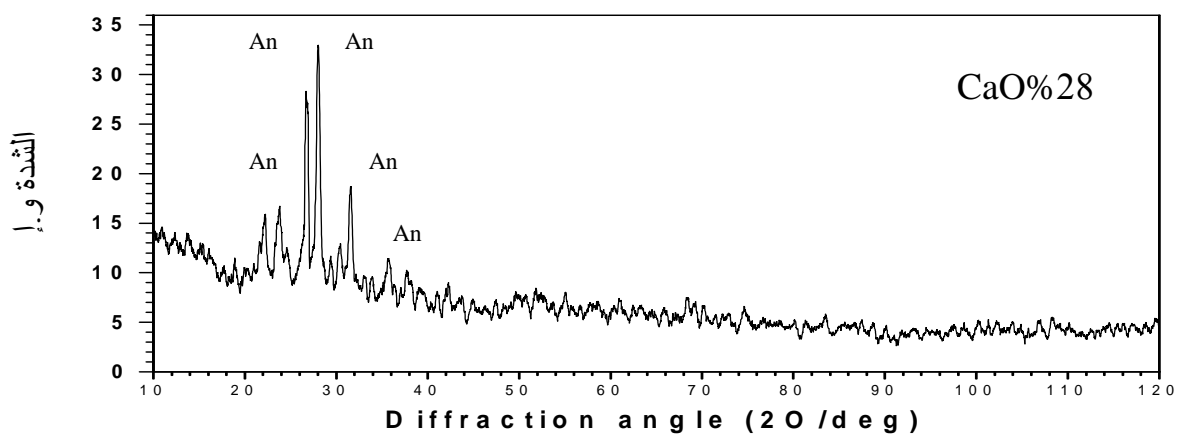
أما بصفة عامة و بأخذ باقي خطوط الانعراج بعين الاعتبار نجد أن أحسن تبلور لمركب الأورثيت يكون بالنسبة للعينات التي بها 20% من CaO و هذا يعود إلى أن هذه النسبة توافق الصيغة الستوكيومترية للأورثيت. بينما بالنسبة للعينات ذات النسب 18 و 28% و التي لوحظ بها تناقص شدة خطوط انعراج الأورثيت، فإن ذلك قد يرجع وكما قلنا سابقاً إلى تشكل أطوار أخرى لم تتمكن من الكشف عنها مثل (غلنيت، ولستونيت، مليت) نتيجة الفائض أو النقص في كمية أكسيد الكالسيوم الواجب إضافتها إلى الكاولان لتشكيل مركب الأورثيت.

ب/ بالنسبة لمركب الكوردريت :

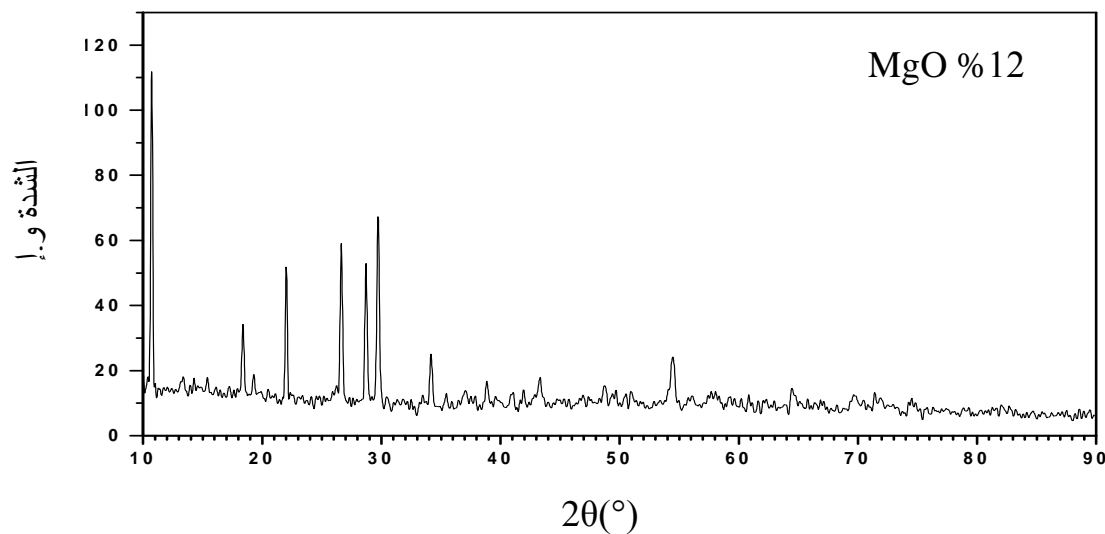
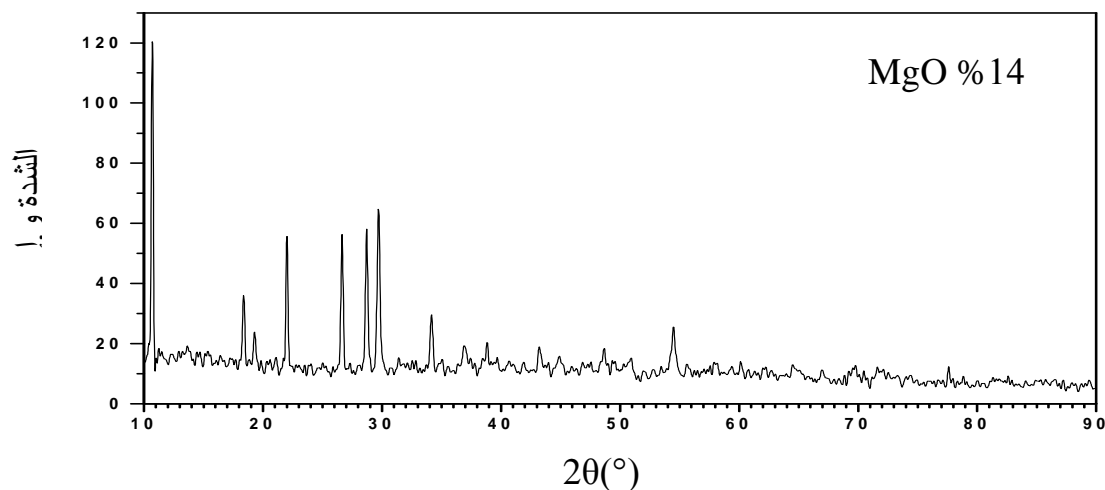
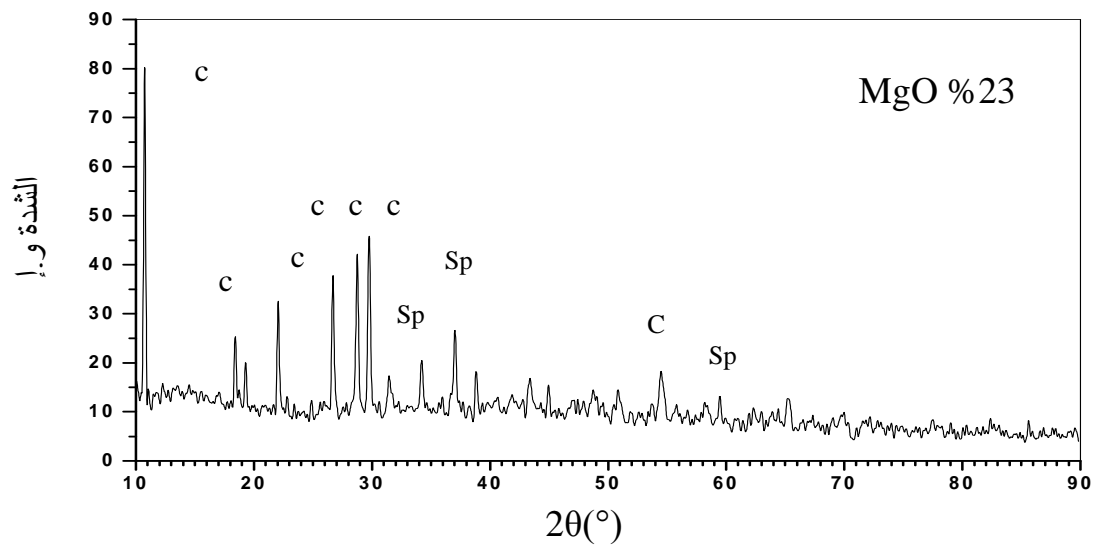
من خلال الدراسة المرجعية التي قمنا بها لمركب الكوردريت، تبين لنا أن تبلوره يبدأ عند درجة حرارة منخفضة (1000°C)، بينما تلييده فإنه يتأخر إلى درجة أكبر من 1300°C [54]. وبغية الحصول على عينات ذات تلييد جيد و تبلور مناسب، قمنا بمعالجة عينات مختلفة التراكيز 12، 14، 23% من MgO عند الدرجة 1400°C لمدة 4 ساعات و عرضناها لانعراج الأشعة السينية لتعرف على

مدى تأثير نسبة إضافة أكسيد المغنيزيوم في تبلور مركب الكوردريت. و النتائج كانت عبارة عن أطيف انعراج الأشعة X لمختلف العينات الشكل (IV-17). والذي من خلاله نجد أن أغلبية خطوط الانعراج لمختلف العينات تابعة لمركب الكوردريت مع وجود نسب قليلة من سبينال تختلف نسبة تواجدته من عينة إلى أخرى.

فالخط الأول التابع لمركب الكوردريت يبرز عند الزاوية $2\theta = 12^\circ c$ و يكون أكثر شدة بالنسبة للعينات ذات التركيز 14 % و هذا يعود إلى أن هذه النسبة توافق الصيغة الستوكيومترية لمركب الكوردريت. أما بالنسبة للعينات ذات التركيز 12 % فإن شدة الخطوط التابعة لمركب الكوردريت و السبينال ($MgAl_2O_4$) تتناقص و يعود السبب إلى عدم كفاية هذه النسبة من MgO لتشكيلهم لأنه يدخل في تركيبهما بصفة أساسية. فيما يخص العينات ذات التركيز 23 % و التي تعتبر أكبر نسبة مضافة فإن شدة الخط الأول و بقية الخطوط التابعة لمركب الكوردريت تتناقص أكثر، في حين تزداد شدة ظهور خطوط الانعراج التابعة لمركب السبينال نتيجة الفائض الموجود من MgO ، والذي أدى ظهوره إلى الإنقاص من شدة الخطوط التابعة لمركب الكوردريت.



الشكل VI-16 طيف انعراج الأشعة السينية لعينات ذات نسب مختلفة من CaO معالجة عند الدرجة 1000°C لمدة ساعتين حيث An هو الأنورثيت.



الشكل VI- 17 طيف انعراج الأشعة السينية لعيبات ذات نسب مختلفة من MgO معالجة عند الدرجة 1400°C لمدة 4 ساعات حيث C و Sp هما السبينال و الكوردريت على الترتيب.

الخلاصة العامة

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت انطلاقا من مواد محلية بسيطة متمثلة في كاولان جبل دباغ صنف DD3 و كربونات الكالسيوم (محجرة بونوارة) و كربونات المغنزيوم المخبرية و بنسب تلييد مقبولة. و يمكن تلخيص أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث في النقاط التالية :

● لقد تمكننا من إظهار أهمية المعالجة الحرارية للمسحوق النهائي قبل تشكيله وتلييده لأن العينات التي تم تلييدها مباشرة كانت تظهر عليها تشققات عند إخراجها من الفرن .

● بينا أهمية استخدام هيدروكسيد الكالسيوم و المغنزيوم في تحضير المركبات الخزفية التي تحتوي عليهم نتيجة صغر حجم حبيباتهم و بالتالي مساهمتهم في تنشيط التلييد و الرفع من نسبته.

● كما بينا مدى تأثير زيادة نسبة من أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم المحلية في الرفع من نسبة تلييد عينات الأنورثيت، فقد تحصلنا على نسبة تلييد 86.3% عند إضافة نسبة وزنية قدرها 20% للكاولان في حين ارتفعت هذه النسبة إلى 93% عند إضافتنا لنسبة 28% و هذا بتلييد العينات عند الدرجة 1150°C لمدة ساعة.

● وضحنا أيضا مدى تأثير إضافة نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنزيوم المستخلص من كربونات المغنزيوم المخبرية على نسبة التلييد، حيث وجدنا أن إضافة نسبة وزنية منه قدرها 14% للكاولان أدت إلى الحصول على نسبة تلييد قدرها 89% بينما عندما أضفنا نسبة 23% ارتفعت نسبة التلييد إلى أكبر من 97% وهذا بتلييد العينات عند الدرجة 1400°C لمدة ساعة واحدة مما يبين الدور الكبير لأكسيد المغنزيوم في الرفع من نسبة التلييد.

● كما لم ننسى دراسة نتائج تأثير هذه الأكاسيد على تبلور المركبات فقد أدى ارتفاع نسبة أكسيد الكالسيوم إلى أكبر من 20% في عينات الأنورثيت إلى الحصول على مركبات ذات تبلور أحسن، لأننا نعتقد أن ذلك ربما أدى إلى ظهور أطوار أخرى مثل الولستونيت و الجهلنيت لكن تشكلهما تسبب في إنقاص شدة ظهور الخطوط التابعة لمركب الأنورثيت. و نفس الشيء حدث لعينات الكوردريت فارتفع نسبة أكسيد المغنزيوم إلى أكبر من 14% أدى إلى ارتفاع نسبة السبينال بها، وبالتالي الحصول على مركب ذا تبلور أحسن.

المراجع

- [1] L.Ecraivian, "Technique de l'Ingénieur",A 7290, p1-23 (1956).
- [2] M.Champai, "Technique de l'Ingénieur", A 2010, p 10-17 (1996) .
- [3] J.Philibert, "Recueil de Communication", Deuxième Séminaire des, Matériaux Université de Constantine, p 2-16 (1985).
- [4] F.Bouzrara, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (1998).
- [5] G.Aliprandi, " Matériaux Réfractaires et Céramiques", Ed. Septima, Paris, p 238-260 (1979).
- [6] J.L.Chermant," Les Céramiques Thermomécaniques", Press du CNRS, p 20-40 (1989).
- [7] M.A.Hilmi," Métallurgie", Ed. Angelot, Egypte, p 100-300 (1977).
- [8] A.Vatan," Manuel de Sédimentologie", Edition Thecnip, (1967).
- [9] C.Liv, G.Thomas, A.Caballero, G.S.Moya and S.Dezza, J.Am.ceram. Soc, 77 (1994).
- [10] J.A.Pask and A.P.Tomosia, J.Am.Ceram. 74 (1991).
- [11] A.Jourdain et F.Benot-cation," la technologie des Produits Céramiques Réfractaires", Paris, p 20-40 (1993).
- [12] R.Arthar et V.Hippel, "Les Diélectriques et leurs Applications", Ed. Dunod, Paris, p 132-234 (1961).
- [13] S.Caillere, S.Henin et M.Rautureau, "Minéralogie des Argiles", Edition Masson, p 1-20 (1982).
- [14] J.H.Chesters, "Refractarics Production and Properties", Published by the Iron and Stell institute, London, p 262 (1973).
- [15] M.Heraiz, thèse de magistère, Université de Constantine, Algérie, (1996).
- [16] B.Sonuparlak, M.Sarikaya and I.A.Aksay, J.Am.Ceram .Soc, 70 [11]837-842 (1987).

- [17] D.X.LI and W.J.Thomason, *J.Am.Ceram.Soc*, 74 [10]2328-87 (1991).
- [18] T.W.Campos, D.E.Souza and H.Santos, *J.Am.Ceram.Soc*, 59 [78]357-360 (1976).
- [19] R.Roy, M.D.Roy and E.E.Francis, *J.Am. Ceram.Soc*, 38 [6]198-205 (1955).
- [20] K.Okada, N.Otsuka, and J.Osaka, *J.Am.Ceram.Soc*, 69 [10]251-253 (1986).
- [21] R.M.Orenstein and D.J.Green, *J.Am.Ceram.Soc*,75 [7]1899-1905 (1992).
- [22] Y.G.Shi and G.L.Messing, *J.Am.Ceram.Soc*, p 67-109 (1984).
- [23] R.S.Bouynton, "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", 10/1966.
- [24] D.Kessler and W.Sligh, *U.S.Bull of stand, Tech Paper*, 497 (1927).
- [25] W.D.Kingrey, H.K.Bowen and D.D.Ruhlman, "Introduction to Ceramic", and 2nd .Ed. John Wiley and sons, New york, p 414-560 (1975).
- [26] Sous la D reccion de Paul Pascal, *Nouveau Traitée Ch mie Minéral*, p 27 (1966).
- [27] L.L.Wongand, R.C.Bradt, *J.Am.Ceram.Soc.bull*, 69, p 1184 (1990).
- [28] C.A.Gouenne, "Traité de Céramiques et des Matériaux Min riaux", Ed. Septima, Paris 100-220 (1990).
- [29] M.Yves Letort, " tat Actuel des Connaissances sur les Silicates d'Aluminium", *Conférence Internationale sur les Réfractaires, XIX Colloque*, Paris, p 39-47 (1976).
- [30] A.Ghotov, "Chimie Physique pour les Géologues", Ed. Opu, p 130-170 (1989).
- [31] R.C, "Hand Book of Chemistry and Physics", ph .D.cre. Press. JNC, p 86 (1977-78).
- [32] P.R.Johan and A.Muan, *J.Am. Ceram. Soc*, 75,1333 (1992).

- [33] W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhtmann, "Introduction to Ceramics", p414 (1975).
- [34] A.M.Alper, R.N.McNally, P.G.Ribbe and R.C.Doman, J.Am. Ceram. Soc, 45, 264-266 (1962).
- [35] N.L.Bowen and O.Anderson, Am.J.Sci.,37,488 (1914).
- [36] R.C.Doman, J.B.Barr, R.N.McNally and A.M.Alper, J.Am.Ceram. Soc, 46-314 (1963).
- [37] W.Schreyer and J.F.Schairer, J.Petrology, 2,324 (1961).
- [38] A.I.Joune, "Frittage d'un Ensemble Phase Solide plus Phase Vitreuse Cas des Faïence, des Grés et des Porcelaines", l'École Nsup. de ceram. Industrielle, p 57-79 (1991).
- [39] Acte. Crystallographica, Volume. 15, p1005 (1962).
- [40] J.Miserey, "Industringerie", N° 660, (1973).
- [41] R.C.West, Hand Book of Chemistry and Physics, CRC Press, p855, (1977).
- [42] C.Prieur, Industrie Ceramique, N° 693, (1976).
- [43] Davide W.Richerson, "Modern Ceramics Engineering", Second Edition p522-543 (1992).
- [44] A.Harabi, ph. D.Thesis, Manchester, (1990).
- [45] Y.Jorand, Thèse d'État, Institut National des Sciences Application de Lyon, France, (1991).
- [46] L.R.Coble, J.Am.Ceram.Soc, 41, p 55, (1958).
- [47] J.O.White and A.J.Varel, J.Am.Mater.Sci.Rech, 13 p51, Ed.G.C Kuczunski, Plenum, New-York (1980).
- [48] L.Giou, "Aspect Théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Purs", Extrait de l'Industrie Céramique, France, p 159-163 (1969).
- [49] M.D.Sacks and J.A.Pask, J.Am.Ceram.Soc, 65 [2]60-61 (1982).

- [50] J.Peysson, "Procédés d'Activation et Régulation durant le Frittage"
Extrait de l'Industrie Céramique, France, p159-163 (1969).
- [51] Y.Kobayashi and E.Kato, J.Am.Ceram.Soc, 77, p833-34 (1994).
- [52] Y.Kobayashi, K.Sumii and E.Kato, J.Jap.Ceram.Soc.,105 p723-27 (1997).
- [53] M.R.Boudchicha, S.Achour, A.H.Harabi, Polush. Ceram, Bull, p357-60
(2000).
- [54] K.Sumii, Y.Kobayashi and E.Kato, J.Am.Ceram.Soc.,81 p1029-32
(1998).
- [55] L.Gion, "Aspect Théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Pures",
Extrait de l'Industrie Céramique, France, p159-163 (1969).
- [56] G.Cizeron, "Le Frittage", Institut de Céramique Française, France, p 25
(1968).
- [57] F.Sahnoune, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie,
(1992).
- [58] A.K. Khechi, Thèse de Magister Université de Constantine, Algérie,
(2002).

قائمة الأشكال

الرقم	رقم الجدول	عنوان الجدول	رقم الصفحة
1	1-I	تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات.	9
2	2-I	تقنية السحق بالكريات.	9
3	3-I	البنية البلورية للكاولنيت.	10
4	4-I	منحنى التمدد الطولي التفاضلي للكاولان.	10
5	5-I	بنية الخلية الأولية لكاربونات الكالسيوم.	13
6	6-I	بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم.	14
7	7-I	الرسم البياني لاتزان الأطوار $Al_2O_3-SiO_2$	21
8	8-I	الرسم البياني لاتزان الأطوار $CaO-Al_2O_3$	21
9	9-I	الرسم البياني لاتزان الأطوار SiO_2-CaO	22
10	10-I	الرسم البياني لاتزان الأطوار Al_2O_3-MgO	22
11	11-I	الرسم البياني لاتزان الأطوار $MgO-SiO_2$	25
12	12-I	الرسم البياني لاتزان الأطوار $CaO-Al_2O_3-SiO_2$	25
13	13-I	الرسم البياني لاتزان الأطوار $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	26
14	1-II	التغيرات المصاحبة للمرحلة الأولى من التلييد.	31
15	2-II	التغيرات المصاحبة للمرحلة الثانية من التلييد.	31
16	3-II	التغيرات المصاحبة للمرحلة الثالثة من التلييد.	31
17	4-II	آلية التبخر و التكاثف.	38
18	5-II	آلية الانتشار السطحي.	38
19	6-II	آلية الانتشار الحجمي.	38
20	7-II	تغير الكتلة الحجمية لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة و بالنسبة لمساحيق ذات أبعاد مختلفة.	41
21	8-II	طيف إنعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من مزيج من الكاولان و كربونات الكالسيوم.	41
22	9-II	تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة.	44
23	10-II	طيف انعراج الأشعة السينية لمختلف عينات الأنورثيت	44

	المعالجة عند 850°C .		
46	منحنى DTA و TG لعينات ذات تركيز 35% من CaO	11-II	24
46	منحنى تغير التمدد الحراري.	12-II	25
46	تأثير درجة حرارة المعالجة على مقاومة الشد.	13-II	26
49	طيف انعراج الأشعة السينية لمختلف عينات الكوردريت المحضرة بطرق مختلفة.	14-II	27
49	طيف انعراج الأشعة السينية لعينات الكوردريت الملبدة عند الدرجة 1350°C لمدة ساعة.	15-II	28
50	منحنى DTA لمختلف عينات الكوردريت المحضرة بطرق مختلفة.	16-II	29
53	طيف انعراج الأشعة X لكاولان جبل دباغ (DD3).	1-III	30
53	طيف انعراج الأشعة X لكربونات كالسيوم محجرة بونوارة.	2-III	31
64	منحنى DTA و TG للكاولان DD3.	1-IV	32
65	منحنى التمدد الطولي التفاضلي للكاولان.	2-IV	33
66	طيف انعراج الأشعة X لكربونات الكالسيوم المعالجة عند 900°C لمدة ساعتين.	3-IV	34
71	تغير كثافة التلييد لعينات الأنورثيت بتغير ضغط الكبس.	4-IV	35
71	تغير كثافة التلييد لعينات الكوردريت بتغير ضغط الكبس.	5-IV	36
74	تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات الأنورثيت المعالجة عند 1000°C .	6-IV	37
74	تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات الكوردريت المعالجة عند 1300°C .	7-IV	38
76	تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة لعينات الأنورثيت.	8-IV	39
76	تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة لعينات الكوردريت.	9-IV	40
81	تغير نسبة التلييد بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات بها نسب وزنية مختلفة من CaO و ملبدة لمدة ساعة.	10-IV	41
81	تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسب إضافة CaO لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.	11-IV	42

84	تغير نسبة التلييد بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات بها نسب وزنية مختلفة من MgO و ملبدة لمدة ساعة.	12-IV	43
84	تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسب إضافة MgO لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.	13-IV	44
87	تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات مضاف إليها نسب وزنية مختلفة من CaO و معالجة عند 1000°C.	14-IV	45
87	تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات مضاف إليها نسب وزنية مختلفة من MgO و معالجة عند 1300°C.	15-IV	46
90	طيف إنعراج الأشعة X لعينات ذات نسب وزنية مختلفة من CaO معالجة عند 1000°C لمدة ساعتين.	16-IV	47
91	طيف إنعراج الأشعة X لعينات ذات نسب وزنية مختلفة من MgO معالجة عند 1400°C لمدة ساعتين.	17-IV	48

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول	الرقم
4	أهم التركيبات بين أشباه المعادن و المعادن المكونة للخزفيات.	1-I	1
5	طاقات الربط لبعض المواد.	2-I	2
6	درجة إنصهار بعض الخزفيات.	3-I	3
8	التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان الموجودة في العالم.	4-I	4
11	أهم خصائص الكاولنيت.	5-I	5
15	أهم خصائص أكسيد المغنزيوم.	6-I	6
17	أهم خصائص الكوردريت.	7-I	7
42	نتائج انعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة و ذات نسب مختلفة من CaO.	1-II	8
48	نسب تلييد عينات الكوردريت المحضرة بطرق مختلفة.	2-II	9
69	نتائج تأثير ضغط الكبس على نسب تلييد عينات الأنورثيت.	1-IV	10
70	نتائج تأثير ضغط الكبس على نسب تلييد عينات الكوردريت.	2-IV	11
72	تغير نسبة التلييد بدلالة تغير زمن التلييد بالنسبة لعينات الأنورثيت	3-IV	12
73	تغير نسبة التلييد بدلالة تغير زمن التلييد بالنسبة لعينات الكوردريت.	4-IV	13
73	تغير كثافة تلييد عينات الأنورثيت بتغير درجة الحرارة.	5-IV	14
75	تغير كثافة تلييد عينات الكوردريت بتغير درجة الحرارة.	6-IV	15
77	تغير كثافة التلييد بدلالة تغير درجة الحرارة و نسبة إضافة CaO.	7-IV	16
82	تغير كثافة التلييد بدلالة تغير درجة الحرارة و نسبة إضافة MgO.	8-IV	17

85	تغير كثافة التلييد بدلالة تغير زمن التلييد لعينات بها نسب وزنية مختلفة من CaO.	9-IV	18
86	تغير كثافة التلييد بدلالة تغير زمن التلييد لعينات بها نسب وزنية مختلفة من MgO.	10-IV	19

ABSTRACT

Many studies have been directed at developing alternative ceramics to replace conventional alumina substrate for an increase in semiconductor integrated circuit performance .such as light density, greater pin counts. For these purposes, ceramics substrates should have a low dielectric constant, low thermal expansion coefficient, and sintering temperature less than 1000°C , namely lower than the melting temperature less of copper, silver, or gold.

Stoichiometric chemical of Kaolinite and halloysite are $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, Kaolin base clay is rarely used for precision electrical and electronic devices because of impurities such as alkaline metal, iron, and titanium oxides that significantly affect electrical insulation and dielectric properties.

In this study using kaolin (Djebel debbagh DD1), dense anorthite and cordierite were obtained with low-temperature firing below 1000°C for anorthite and 1400°C for cordierite by controlling the amounts of CaO and MgO respectively, the main constituent was anorthite (kaolin-CaO) and cordierite (kaolin-MgO) , determined from X-ray diffraction (XRD) analysis.