

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: علوم المواد

كلية: العلوم
قسم: الفيزياء
رقم:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: إسماعيل لعمارة

تحت عنوان

التحولات الطورية للخليط كاوان-أكسيد المغنيزيوم

المناقشة بتاريخ: 2017/06/07

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. مناد حرايز
مشرفا و مقرا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. فوزيل سحنون
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. حسين بلهوشات
مناقشة"	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. هبة عز الدين

السنة الجامعية: 2017/2016

تشكرات

عملا بقول رسول الله ﷺ (لا يشكر الله من لا يشكر الناس)

فاني أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير و الاحترام لكل من

ساعدني في انجاز هذا العمل و اخص بالذكر:

الأستاذ **سحنون فوضيل** على إشرافه و تتبعه المستمر لنا طيلة إنجاز هذا البحث و كذا

نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه.

كما أتقدم بشكري الجزيل إلى الأستاذ **بلهوشات حسين** على معونته لنا و مساعدته

اللامحدودة، و نصائحه القيمة.

كما أتقدم بشكري الجزيل و الكبير جدا لأعضاء لجنة المناقشة و على رأسهم الأستاذ **حرايز**

مناد على اهتمامه بالموضوع، و كذا على قبوله وتفضله برئاسة لجنة المناقشة. و أتقدم

بشكري الجزيل مجددا إلى الاستاذ الممتحن **بلهوشات حسين** و الأستاذة الممتحنة **عزالدين**

هبة.

كما أتقدم بشكري الجزيل و الكبير جدا الى الأستاذ **ساري علي** باحث بمركز البحوث الوطنية

بالبيرين على تعاونه معنا و اجرائه لتجارب التحليل بالأشعة السينية.

ولا يفوتني كذلك أن اشكر كل الأساتذة الذين تعلمت منهم و لو حرفا واحدا طوال مشواري

الدراسي.

و أخيرا أتقدم بجزيل الشكر لكل الأساتذة والزملاء بمخبر الفيزياء بجامعة المسيلة لهم جميعا

مني الشكر و العرفان على كل ما قدموه لي من تشجيع و نصائح.

الإهداء

ها انا اليوم انزل من جبل الحقيقة الى واد الصراحة ما طيا لزام الخجل و تاركا للقلم زمامه
ليعب عن مواهب قلب صعد فوق الثرى..... و تربع على سويداته كل الهنى ليزف تحياته ...
الى شجرة الحب التي لا تعرف لظلالها حدودالى اعلى من في الوجود
الى التي احتضنت خطوب الدهر بدمعتها
فغطتني برموش عينيها..... و اضاءت لي دربي بشعلة شمعة لديها
الى التي افنت عمرها في خدمتي ...الى التي كانت نصائحها نورا انارت به دربي
امي الغالية {حفظها الله و اطال في عمرها}
الى العزيز على القلب صاحب الابتسامة الوضاعة المشجعة على تحمل كل الصعاب و كل
الاحزان الموجهة
الى الذي اشعل اول شمعة و عبد لي الطريق الى اعظم رجل في الوجود
الى ابي {حفظه الله و اطال في عمره}
الى الشجرة المباركة التي استظل بظلها عصافير جنتي و رياحينها اخوتي
الى الكتكوتة الصغيرة التي انارت البيت رحمة برفقة سيف
الى الذي صدق فيه القول اصبر على مر الجفى من معلم فان رسوب العلم في نفراته و بالاخص
الاستاذ سحنون فوضيل وبلهوشات حسين و حرايز مناد
الى كل الأهل و الأقارب من قريب او من بعيد الى كل زميلاتي و زملائي في جميع الاطوار
الى كل من تقاسمت معهم متاعب العمل بن عطية لحسين، رداوي الجيدة، جملي عمر، حنة عبد
القادر، رغدي امينة

تشكرات

عملا بقول رسول الله ﷺ (لا يشكر الله من لا يشكر الناس)

فاني أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير و الاحترام لكل من

ساعدني في انجاز هذا العمل و اخص بالذكر:

الأستاذ **سحنون فوضيل** على إشرافه و تتبعه المستمر لنا طيلة إنجاز هذا البحث و كذا

نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه.

كما أتقدم بشكري الجزيل إلى الأستاذ **بلهوشات حسين** على معونته لنا و مساعدته

اللامحدودة، و نصائحه القيمة.

كما أتقدم بشكري الجزيل و الكبير جدا لأعضاء لجنة المناقشة و على رأسهم الأستاذ **حرايز**

مناد على اهتمامه بالموضوع، و كذا على قبوله وتفضله برئاسة لجنة المناقشة. و أتقدم

بشكري الجزيل مجددا إلى الاستاذ الممتحن **بلهوشات حسين** و الأستاذة الممتحنة **عزالدين**

هبة.

كما أتقدم بشكري الجزيل و الكبير جدا الى الأستاذ **ساري علي** باحث بمركز البحوث الوطنية

بالبيرين على تعاونه معنا و اجرائه لتجارب التحليل بالأشعة السينية.

ولا يفوتني كذلك أن اشكر كل الأساتذة الذين تعلمت منهم و لو حرفا واحدا طوال مشواري

الدراسي.

و أخيرا أتقدم بجزيل الشكر لكل الأساتذة والزملاء بمخبر الفيزياء بجامعة المسيلة لهم جميعا

مني الشكر و العرفان على كل ما قدموه لي من تشجيع و نصائح.

الفهرس

تشكرات

إهداء

01 المقدمة

الفصل الأول دراسة نظرية

031.I تعريف المواد الخزفية.
032.I بعض الخصائص الفيزيائية للخزفيات.
031.2.I الخصائص الميكانيكية.
032.2.I الخصائص الكهربائية.
043.2.I الخصائص الحرارية.
043.I مراحل تحضير المواد الخزفية.
054.I مجالات استعمال المواد الخزفية.
065.I الكوردرت.
076.I دراسة مرجعية للمواد المستعملة.
071.6.I الكاولان.
071.1.6.I تعريف.
072.1.6.I تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية.
082.6.I أكسيد المغنيزيوم.
097. I حساب طاقة التنشيط.
091.7.I في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة.
112.7.I في حالة تغير درجة حرارة المعالجة.

الفصل الثاني الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

131.II المواد الأولية المستعملة.

152.II الطرق التجريبية
151.2.II تحضير المساحيق
152.2. II تشكيل العينات
163.2.II تلييد العينات
164.2.II صقل العينات
175.2.II قياس الصلادة المجهرية
186.2.II قياس الكتلة الحجمية
207.2.II التحليل الحراري للمساحيق المحضرة
203.II الأجهزة المستعملة
201.3.II الميزان
202.3.II الساحق الآلي
223.3.II جهاز حيود الأشعة السينية

الفصل الثالث النتائج والمناقشة

241.III تحليل المواد المستعملة
241.1.III التحليل الكمي لكاولان تمازارت وكولان جبل دباغ بواسطة فلورة الأشعة السينية
252.1.III التحليل الكيفي لكاولان تمازارت و جبل دباغ بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية
251.2.1.III تحليل كاولان تمازارت
252.2.1.III تحليل كاولان جبل دباغ
263.2.1.III تحليل مسحوق اكسيد المغنيزيوم
2.III دراسة تأثير درجة حرارة التلييد وتركيز أكسيد المغنيزيوم على الكتلة الحجمية ونسبة
26الفراغات والصلادة المجهرية
261.2.III تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية الظاهرية
282.2.III تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية العيانية
293.2.III تأثير درجة الحرارة على نسبة الفراغات المفتوحة
314.2.III تأثير درجة الحرارة على الصلادة المجهرية
323.III التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لبعض المساحيق المحضرة
354.III التحليل بواسطة مطيافية رمان

38III.5. الدراسة التحليلية الحرارية
38III.1.5. التحليل الحراري التفاضلي
42III.2.5. حساب طاقة التنشيط
III.1.2.5. حساب طاقة التنشيط اثناء عملية التسخين لتشكل الكوردريت α و μ في
42III.2.2.5. حساب طاقة التنشيط اثناء عملية التبريد لتشكل الكوردريت α في الخليط
46المضافة اليه نسبة 08% Wt و 04% Wt من MgO
48الخاتمة
49المراجع

المقدمة

إن الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تميز المواد الخزفية عن المعادن وسبائكها جعلها تستخدم في كثير من المجالات الصناعية مثل استعمالها كطوب في الأفران الكهربائية وكمساند لكثير من الأجهزة الإلكترونية واستعمالها كعوازل كهربائية، وكون مجالات استعمال المواد الخزفية تتطلب مواد ذات خصائص فيزيائية جيدة جعل كثير من الدراسات والأبحاث تتجه نحو تطوير صناعة الخزفيات بشتى أنواعها سواء كانت تقليدية أو حديثة و يعتبر الكورديت من المركبات الخزفية الحديثة ذات الاستعمالات المختلفة نظرا لخواصه الفيزيائية الجيدة مثل درجة الذوبان العالية، معامل التمدد الطولي الضعيف جدا فهو من رتبة 10^{-6} لكل درجة حرارة، قوة تحمله العالية للاجهادات في درجات الحرارة العادية و المرتفعة، وفترته في الطبيعة و بنقاوة عالية و هذا عامل اقتصادي مهم جدا في خفض تكاليف التصنيع، معامل عزله الجيد للحرارة و الكهرباء .

و بحثنا هذا يتناول تحضير عينات مخبرية للكورديت انطلاقا من كاوان محلية مضاف لها اكسيد المغنيزيوم، بعدها قمنا بدراسة التحولات الطورية للخليط كاوان-أكسيدالمغنسيوم بنسب وزنية مختلفة، وقد قسم هذا البحث الى ثلاث فصول هي:

تناولنا في الفصل الأول تعريف المادة الخزفية وبعض خصائصها ومجالات استعمالها، كما تطرقنا أيضا الى تعريف الكورديت و خصائصه و أنواعه وكذا الدراسة المرجعية للمواد المستعملة.

أما في الفصل الثاني فتناولنا ماهية المواد الأولية المستعملة والطرق التجريبية المتبعة في انجاز هذا البحث و كذا الأجهزة المخبرية المستعملة في دراستنا سواء في التحضير او في التحليل الكيميائي الكيفي

و الكمي او في دراسة بعض الخصائص الفيزيائية كالصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و البنية المجهرية و كذا التحولات الطورية.

وفي الفصل الثالث تناولنا مناقشة وعرض النتائج التجريبية المتحصل عليها، حيث قمنا بتحليل المواد الأولية المستعملة والمساحيق المحضرة لمختلف التراكيز و عند مختلف درجات الحرارة كفيما بواسطة الأشعة السينية و مطيافية رمان وكميا بواسطة فلورة الاشعة السينية، كما قمنا كذلك بدراسة تأثير درجة حرارة التليد وتركيز أكسيد المغنيزيوم المضاف على كل من الكتلة الحجمية الظاهرية و الكتلة الحجمية العيانية و نسبة الفراغات المفتوحة المئوية والصلادة المجهرية وهذا بالنسبة للعينات المحضرة من الخليط كولان-أكسيد المغنيزيوم (أي الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت) المضاف اليه نسب وزنية مختلفة من اكسيد المغنيزيوم، بعدها قمنا بدراسة التحولات الطورية للخليط كولان-اكسيد المغنيزيوم انطلاقا من منحنيات التحليل الحراري التفاضلي ثم قمنا بحساب طاقة التنشيط للكوردريت α و μ باستعمال نتائج التحليل الحراري لسرع تسخين و تبريد مختلفة و هذا لختلف المساحيق المختلفة في نسبة اكسيد المغنيزيوم المضاف.

الفصل الأول : دراسة نظرية

تناولنا في هذا الفصل تعريف المواد الخزفية وخصائصها ومراحل تحضيرها ثم تطرقنا الى تعريف الكورديت وفي الأخير قمنا بعرض الدراسة المرجعية للمواد المستعملة وكيفية حساب طاقة التنشيط.

1.1. تعريف المواد الخزفية.

تعرف المواد الخزفية من الناحية التقليدية على أنها فن صناعة الفخار وهي تعتمد أساسا على تحويل المواد الصلصالية عند مزجها بكمية من الماء إلى عجينة سهلة التشكيل ليتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية لتعطي في النهاية مادة صلبة متماسكة [1]. و من الناحية الحديثة تعرف الخزفيات أنها مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تليدها عند درجات حرارة عالية [2] . و يمكننا تقسيم المواد الخزفية عمليا إلى خزفيات تقليدية و خزفيات حديثة (تقنية).

الخزفيات التقليدية تشمل المركبات السيليكاتية أو الألمنوسيليكاتية مشتقة من مواد أولية موجودة بوفرة في الطبيعة يتم استخراجها في غالب الأحيان بسهولة مثل الكولان والكوارتز... إلخ ، و تتضمن هاته الخزفيات الصناعات الصلصالية، الزجاجية وغيرها. أما الخزفيات الحديثة فهي مواد غير سيليكاتية حضرت من مواد أولية مرت على معالجة حرارية وكيميائية وهي تشمل المركبات مثل الميليت والكوردريت و الأنورثيت و سبينال مغنيزيوم الومنيوم.. .

2.1. بعض الخصائص الفيزيائية للخزفيات.**1.2.1. الخصائص الميكانيكية.**

إن معرفة الخصائص الميكانيكية للمواد الخزفية مهم في صناعة الخزفيات وتطبيقاتها الميدانية، فمعظم الخزفيات هي مواد هشة ومقاومة للتشوه لامتلاكها قيم عالية لمعاملات المرونة مقارنة بالمعادن، وهذا يعود الى طبيعة الرابطة القوية التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية.

2.2.1. الخصائص الكهربائية.

تعتبر المواد الخزفية مواد عازلة كهربائيا نتيجة تغلب الرابطة التساهمية على الروابط الأخرى وهو ما جعل إلكترونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب الخزفي مقيدة وبالرغم من هذا فإننا نجد مجموعة من الخزفيات هي مواد ناقلة ونصف ناقلة بل وفائقة الناقلية وهذا ضمن شروط محددة [3].

3.2.I. الخصائص الحرارية.

من أهم الخصائص الحرارية في المواد الخزفية هي الناقلية الحرارية الضعيفة، ومعامل التمدد الحراري الصغير وكذلك درجة حرارة الانصهار العالية [4]، فمعظم هذه المواد عازلة حرارياً وهذا يعود إلى طبيعة الرابطة القوية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السيليس و الزركونيا، كما تملك المواد الخزفية درجات حرارة انصهار عالية كما هو موضح في الجدول (1-I)

المركب	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO	SiO ₂
درجة لإنصهار (°C)	2070	2640	2625	2950	1700

الجدول 1-I: درجة حرارة انصهار بعض المواد الخزفية [4]

3.I. مراحل تحضير المواد الخزفية.

إن تمتع المواد الخزفية بمجموعة من الخصائص مثل الصلادة العالية جعلها تختلف عن بقية المواد في عملية التصنيع وهو الأمر الذي أدى بمصنعيها إلى إتباع المراحل التالية:

المرحلة الأولى: تحضير المواد وتنشيطها.

يتم في هذه المرحلة سحق المواد الأولية و مجانستها من أجل الحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة جداً، توجد عدة تقنيات لعملية السحق و لكن أكثرها استعمالاً في الصناعة هو السحق الرطب الذي يتم بواسطة كريات في وجود سائل [5].

المرحلة الثانية: التشكيل.

هناك عدة طرق للتشكيل من أجل إعطاء المواد المصنعة شكل هندسي معين أهمها الصب فبعد تحضير المسحوق مباشرة يوضع في إناء ذو الشكل المرجو ثم يجفف ببطء شديد لكي لا تحدث تشققات

بعده يصنع، كما توجد طرق أخرى منها طريقة الضغط بحيث توضع المساحيق في قوالب ثم يطبق عليها ضغط وعادة ما يستعمل في هذه العملية الكبس المحوري والكبس الهيدروستاتيكي.

المرحلة الثالثة: التلييد.

وهي أهم مرحلة في تحضير المواد الخزفية بحيث تتحول فيها المواد المتحصل عليها من عملية التشكيل من مواد غير متماسكة إلى مواد صلبة تتمتع بصلادة عالية وهذا انطلاقاً من معالجة حرارية، لذا يعرف التلييد بأنه معالجة حرارية تتحكم فيها عدة عوامل منها عامل السحق حيث كلما كان سحق المواد أكبر كان التلييد أحسن.

المرحلة الأخيرة: الإتقان والتحسين.

وهي آخر عملية بعد عملية التلييد تهدف إلى التحسين في سطح العينات المتحصل عليها بعد عملية التلييد باستعمال أدوات كاشطة ماسية مناسبة لصقل العينات[5].

4.I. مجالات استعمال المواد الخزفية.

إن تمتع المواد الخزفية بمجموعة من الخصائص أهلها لتستعمل في مختلف المجالات نذكر منها:

- ❖ مجال الإلكترونيات: تستعمل كمساند لكثير من الأجهزة الالكترونية.
- ❖ مجال الطب: كونها مواد غير سامة فهي تستعمل كمواد زراعة مثبتة للعظام في جسم الإنسان مثل الورك الصناعي، كما تستعمل كبدائل للعظام التالفة، و تستعمل أيضا في جراحة الأسنان.
- ❖ مجال الكهرباء: تستعمل كمثبتات للأسلاك الكهربائية.
- ❖ مجال البناء: تستخدم في صناعة البلاط والطوب والإسمنت و البورسلان.
- ❖ مجال الزينة: تستعمل في صناعة كثيرا من أدوات الزينة كالتماثيل و حوامل الأزهار و غيرها.

5.I. الكوردريت.

الكوردريت عبارة عن طور وسيطي بين أكاسيد كل من المغنيزيوم و الألومنيوم و السيلكون، صيغته الكيميائية من الشكل $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ، وهو مادة نادرة الوجود في الطبيعة، يتميز بلون أزرق أو بنفسجي أو رمادي حسب شوائب الأكاسيد المعدنية الداخلة في تركيبه، ويمكن تحضيره بطريقة سائل الهلام (sol-gel) باستخدام أكسيد الألومين والسيليس و المغنيزيوم، كما يمكن الحصول على الكوردريت بطريقة الخلط انطلاقاً من مواد أولية وهي طريقة بسيطة وغير مكلفة، ونظراً لارتفاع درجة حرارة ذوبانه فهو يستعمل كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية وهذا نظراً لمقاومته الحرارية الممتازة ومعامل تمدده الحراري الضعيف، وعازليته الكهربائية الجيدة [6]، وقد أثبتت بعض الدراسات أن الكوردريت يتواجد على ثلاثة أشكال:

الكوردريت α : مستقر في درجات الحرارة المرتفعة، له بنية سداسية، يتميز بثوابت الشبكة التالية:

$$a=9.7820^\circ A, \alpha=90^\circ$$

$$b=9.7820^\circ A, \beta=90^\circ$$

$$c=9.3540^\circ A, \gamma=120^\circ$$

الكوردريت β : مستقر في درجات الحرارة المنخفضة، يتحول إلى الشكل α عن طريق عملية التسخين

إلى درجة حرارة تقارب $830^\circ C$

الكوردريت μ : شبه مستقر في درجات الحرارة المنخفضة، يتحول إلى الكوردريت α في درجة حرارة

أكبر $975^\circ C$ يملك بنية بلورية أحادية الميل ذات الثوابت البلورية التالية :

$$a=9.6470^\circ A, b=16.9750^\circ A, c=9.2740^\circ A,$$

$$\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=90^\circ$$

6.I. دراسة مرجعية للمواد المستعملة.

1.6.I. الكاولان.

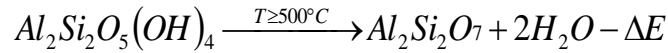
1.1.6.I. تعريف.

الكاولان اسم أشتق من اسم مدينة صينية، أين تم استخراج هذه المادة لأول مرة، وتعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البورسلان و الكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال أو غضار في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الأحيان تكون رمادية وهذا بسبب تواجد المواد العضوية بها كما أنها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها. صيغتها الكيميائية هي: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ووزنها المولي: 258 g/mol، كتلتها الحجمية النظرية: $\rho_{\text{th}}=2.6 \text{ g. cm}^{-1}$. يطلق اسم الكاولنيت على الجزء المتبلور من مادة الكولان والفخار $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وهذا يوافق النسب التالية: 39.5% وزنا من Al_2O_3 و 46.6% من SiO_2 و 13.9% من H_2O ، و الكولان ذات النوع الجيد تحتوي على 48.5% وزنا من Al_2O_3 وهذا بدون الماء، وهو ما يوافق الحد الأعظمي، ولكن هذه النسبة نادرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان، توجد شوائب في المادة. تكون الكاولنيت في الكولان على شكل جسيمات لها أقطار تتراوح بين 1.0 و $10 \mu\text{m}$ وسمك محصور بين 400 و 1200 \AA ، بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للكاولان فهناك نسب معينة من الشوائب، وهي على العموم عبارة عن أكسيد مثل MnO و Fe_2O_3 و CaO و Na_2O و K_2O كما توجد بها مواد عضوية تزول عند تسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة.

2.1.6.I. تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية.

لقد بينت دراسات عديدة الاهتمام الكبير بتغيرات بنية مادة الكاولان أثناء تسخينها عند درجات حرارة مختلفة [7]، حيث نرى أن الكاولان تتبلور بخروج ماء الرطوبة بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجة الحرارة، 100°C و 110°C و تتحول إلى كاولنيت، وتؤدي هذه العملية إلى ظاهرة الانكماش نتيجة

تقارب الحبيبات من بعضها البعض، لكن يحدث هذا بدون تغير في الشبكة البلورية، وابتداء من 500°C تقريباً ينتج ثاني تفاعل ماص للحرارة، بسبب تحول الكاولينيت إلى طور آخر يدعى الميتاكاولونيت و الذي سببه خروج الماء الداخل في التكوين، تبعاً لآلية الانتشار [8]، وهذا التحول يوصف كيميائياً بمعادلة التفاعل التالية [9]:



حيث أن: $\Delta E = 145 \text{ kJmol}^{-1}$

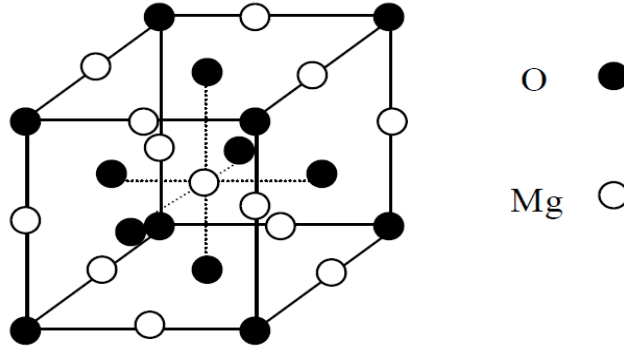
إن التفاعل الماص للحرارة يظهر بالقرب من درجة الحرارة المحصورة بين 500°C و 550°C، تحت ضغط جوي عادي لكن هذا يتعلق بمعدل سرعة التسخين وضغط تبخر الماء [10]، كما لاحظ الباحثون [11] أثناء دراستهم للكاولان بواسطة التحليل الحراري التفاضلي، تفاعل ماص للحرارة عند الدرجة 580°C، مع العلم أن سرعة التسخين ثابتة وهي 10°C لكل دقيقة. إن خروج ماء التكوين يحدث انكماشاً سريعاً، مع تغيرات معتبرة في الشبكة البلورية وتحول الكاولان إلى الميتاكاولان يستدل عليه باختفاء كل قمم انعراجات الأشعة السينية لمادة الكاولان [12].

وفي درجة الحرارة بين 950°C و 980°C يحدث انتشار للحرارة بسبب تحولات مفاجئة للبنية بدون أي ضياع للكتلة، كما نلاحظ أيضاً نبض ضعيف ناشر للحرارة بين درجة الحرارة 1200°C و 1250°C وهو عبارة عن طور الميليت والذي يدعى الميليت الثانوي، أما النبض الناشر للحرارة عند درجة الحرارة القريبة من 1350°C يدل على تشكل الكريستوباليت.

2.6.I. أكسيد المغنيزيوم.

أكسيد المغنيزيوم MgO عبارة عن مسحوق أبيض، يستخلص بعدة طرق من بينها كلسنة كربونات المغنيزيوم MgCO₃ درجة نقاوته عالية جداً مقارنة مع بقية المواد الأخرى، يتميز بدرجة

إنصهار عالية جدا تقدر ب 2800°C ، وبالمقابل فإنه من أحسن العوازل الكهربائية في درجات الحرارة المرتفعة، بنيته البلورية عبارة عن شبكة بلورية مكعبة ممرزة السطوح كما هو مبين في الشكل (1.I)



الشكل (1.I): الخلية الأولية لأكسيد المغنيزيوم

7. I. حساب طاقة التنشيط.

هناك عدة طرق تقريبية اقترحت من طرف الباحثين حول كيفية حساب طاقة التنشيط E_a وهي الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد لأي طور، وتختلف هذه الطرق باختلاف شروط التجربة وطبيعتها، ومن أهم هذه الشروط درجة حرارة المعالجة والتي يمكن أن تكون ثابتة أو متغيرة وكذلك التقنيات DTA، TG و Dilatomètre.

1.7.I. في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة.

درجة الحرارة لا تتغير أثناء المعالجة، حيث تعتمد هذه الطريقة على نتائج التحليل الحراري التفاضلي DTA، واستنادا لنظرية جونسون - ميهل - أفرمي (JMA) [13] حول تغيرات الحجم النسبي لطور متشكل بدلالة الزمن، في ثبوت درجة الحرارة.

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

حيث أن:

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

- n هو الثابت الأسى لأفرامي (Avrami exposent).
- k ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة ويعطي حسب علاقة أرينيوس (Arrhenius).

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

حيث يمثل كل من E و T و k₀ و R على التوالي: طاقة التنشيط ودرجة حرارة التحول بالكلفن ومعامل التذبذب الذري وثابت الغازات المثالية بأخذ لوغاريتم المعادلة (1) مرتين نجد ما يلي:

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

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

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

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

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

بعد إدخال اللوغاريتم على المعادلة (5):

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{dx}{dt}\right) &= \ln\left(k_0 n \left(-\ln(1-x)^{\frac{n-1}{n}}\right)\right) (1-n) - \frac{E}{RT} \\ &= \ln(k_0 f(x)) \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (06) \end{aligned}$$

اقترح ليجيرو وجماعته (legero et al) [14] طريقة رياضية استناد إلى نتائج التجارب الغير كظومة حيث إذا اخترنا مجموعة من قيم x في كل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين، و نرسم لأجل قيم محددة

لـ x في كل تجربة الدالة الخطية $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة $(1/T)$ و طاقة التنشيط E_a تمثل ميل الدالة الخطية المبينة في المعادلة (6).

و بمعرفة قيم طاقة التنشيط عند قيم مختلفة x فإنه يمكننا حساب $\ln(k_0 f(x))$ لمختلف سرع التسخين، وذلك بالاعتماد على المعادلة (6) وبالتالي يمكن حساب معامل أفرامي n الدال على آلية التبلور بأخذ أزواج من نسبة التبلور x_1 و x_2 بحيث يحقق لنا الشرط التالي [15]:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)] \dots \dots \dots (07)$$

وبالتالي نجد:

$$\begin{aligned} \ln(1 - x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - x_1)] \\ = \ln(1 - x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - x_2)] \dots \dots (08) \end{aligned}$$

ويمكن حساب n بالاعتماد على العلاقة التالية [15]:

$$n = \frac{\ln[\ln(1 - x_1)/\ln(1 - x_2)]}{\ln[(1 - x_1)\ln(1 - x_1)/(1 - x_2)(1 - x_2)]} \dots \dots \dots (09)$$

بعد تعيين معامل التبلور n يمكن تحديد معامل التذبذب الذي k_0 وذلك باستعمال المعادلة:

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

2.7.I. في حالة تغير درجة حرارة المعالجة.

يمكن حساب طاقة التنشيط وكذا عوامل التشكل استنادا إلى نتائج التحليل الحراري التفاضلي

حيث تتغير درجة حرارة المعالجة بدلالة الزمن وتكون كالتالي:

$$T = T_0 + \int \phi dt \dots \dots \dots (11)$$

T : درجة الحرارة في اللحظة t .

T_0 : درجة الحرارة الابتدائية.

$\phi = \frac{dT}{dt}$ سرعة التسخين. وبالتالي فإن K يتغير بتغير الزمن، بتعويض المعادلة (11) في (01) نجد:

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{k(T - T_0)}{\phi} \right]^n \right\} \dots \dots \dots (12)$$

وبتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن تكون سرعة التبلور من الشكل :

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \left(\frac{dT}{dt} \right) \dots \dots \dots (13)$$

تكون نسبة تغير بدلالة درجة الحرارة وبثبوت الزمن معدومة وذلك لأن ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد ومواقع الجزيئات التي يشملها النظام، تصبح عبارة سرعة التبلور كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = K_0 (1 - x) e^{\frac{-E}{RT}} \dots \dots \dots (14)$$

تكون سرعة التبلور أعظمية في درجة حرارة النبض T_m كذلك المشتق بالنسبة للزمن يكون معدوما

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \dots \dots \dots (15)$$

$$\frac{E}{RT_m^2} \frac{dT}{dt} = k_0 e^{-E/RT_m} \dots \dots \dots (16)$$

بعد تبسيط وتعديل المعادلة (16)، توصل الباحث كينجر لحساب طاقة التنشيط:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right) = - \frac{E}{RT_m} + (con) \dots \dots \dots (17).$$

يمكن حساب طاقة التنشيط و ذلك بتمثيل الدالة الخطية $\ln(T_m^2/\phi)$ بدلالة $1/T_m$ وحساب ميلها، وقد قام

ماتيستا [13] وفريقه بإجراء تحويل في معادلة كينجر على النحو التالي:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right) = - \frac{mE}{RT_m} + (con) \dots \dots \dots (18)$$

بحيث n هو معامل أفرمي ، m هو المعامل العددي الذي يحدد آلية نمو الحبيبات ، بتمثيل $\ln(T_m^2/\phi)$

بدلالة $1/T_m$ نحصل على خط مستقيم ميله ثابت يمكن أن نحسب منه m .

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

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

1.II. المواد الأولية المستعملة.

استعملنا في دراستنا ثلاث مساحيق كمواد أولية منها مسحوقين محليين هما كاولان تمازرت

(KT) و كاولان جبل دباغ (DD1) بالإضافة إلى مسحوق أكسيد المغنيزيوم المخبري (MgO).

كاولان (DD1).

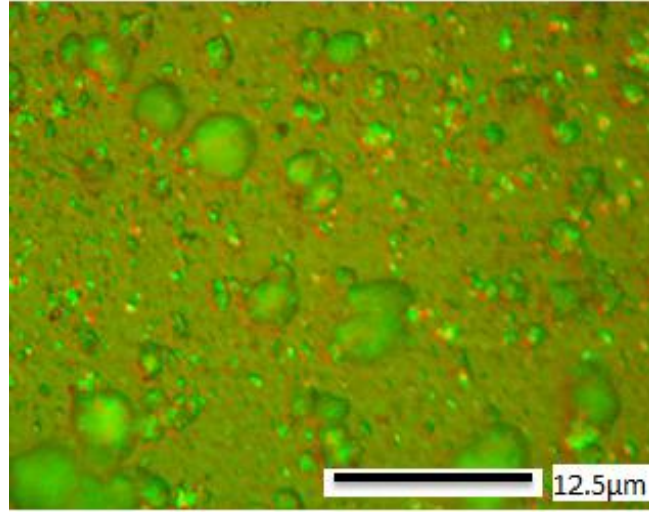
في هذه الدراسة تم استعمال كاولان (DD1) جبل دباغ من ولاية قالمة صيغتها الكيميائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ ، تستعمل كمادة تجارية في صناعة الخزف بالمؤسسة الوطنية لصناعة الخزف قالمة، و هي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الأبيض و تقدر كتلتها الحجمية بحوالي $\rho = 2.53 \text{ g/cm}^3$ أي ما يعادل 98% من الكتلة الحجمية النظرية.

كاولان تمازرت (KT).

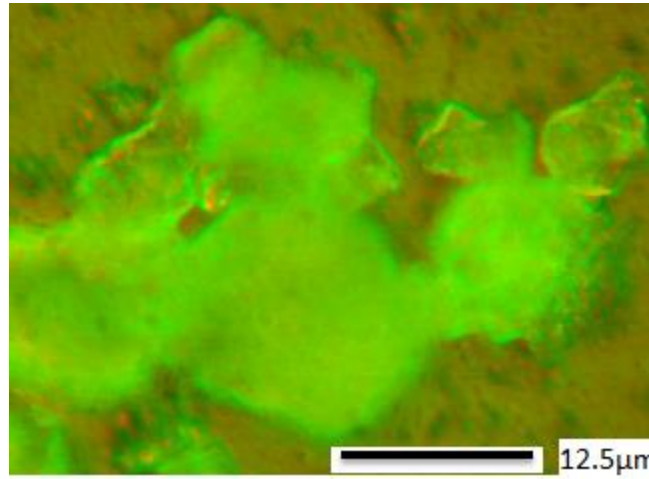
تم إستعمال كاولان تمازرت المستخرجة من جبل تمازرت الكائن بجيجل (الجزائر)، و هي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الأصفر ذات صلادة منخفضة جدا، تقدر كتلتها الحجمية بحوالي $\rho = 2.38 \text{ g/cm}^3$.

أكسيد المغنيزيوم (MgO).

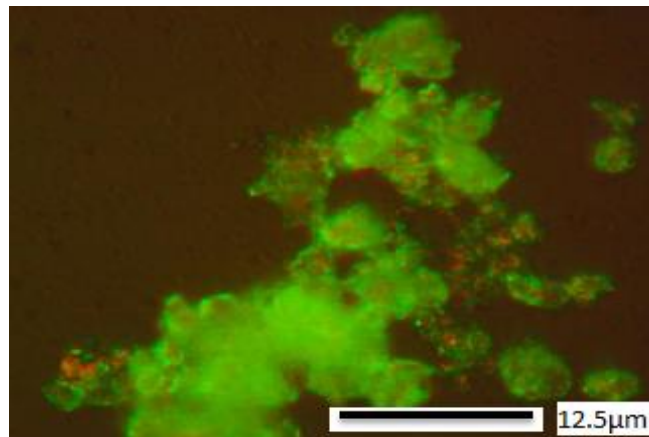
عبارة عن مسحوق تجاري يمتاز بالونه الأبيض تصل درجة نقاوته إلى 98%، و الشكل (1.II) يبين البنية المورفولوجية للمساحيق المستعملة باستعمال المجهر الضوئي حيث من خلال الشكل نلاحظ بان أبعاد تجمع الحبيبات لكولان (DD1) تقدر بحوالي $5\mu\text{m}$ ، أما عند كاولان تمازرت (KT) فتساوي حوالي $3\mu\text{m}$ ، أما بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم فهي صغيرة جدا.



اكسيد المغنيزيوم (MgO)



كاولان (DD1)



كاولان (KT)

الشكل (1.II): البنية المورفولوجية للمساحيق المستعملة باستعمال المجهر الضوئي.

2.II. الطرق التجريبية.

1.2.II. تحضير المساحيق.

أخذنا كميات وزنية من مساحيق المواد الأولية والتي تقدر ب 59% من كاولان (DD1) و 29% من كاولان تمازارت (KT) و 12% من اكسيد المغنيزيوم المخبري و هذه النسب من الخليط كولان-اكسيد المغنيزيوم هي النسب المكافئة لتحضير الكورديريت بدون إضافات، ثم أضفنا نسب وزنية مختلفة تساوي (08% 04% 02% 00%) من مسحوق اكسيد المغنيزيوم (MgO) إلى خليط المواد الأولية وهذا بهدف معرفة تأثير إضافة اكسيد المغنيزيوم على التحولات الطورية للكاولان-أكسيد المغنيزيوم ومعرفة كذلك تأثير خواص الكورديريت المتشكل عند إضافة اكسيد المغنيزيوم الى مادة كولان، وكون أن هاته الخصائص الفيزيائية تتحكم فيها عدة عوامل أهمها نسبة الفراغات المنخفضة والأحجام الحبيبية الصغيرة فقد أدى بنا الأمر إلى خلط المساحيق بواسطة ساحق ألي تصادمي بسرعة دوران ثابتة تساوي 300 دورة في الدقيقة وهذا لزم من قدره 5 ساعات وأثناء عملية السحق هذه أضفنا كمية 120ml من الإيثانول إلى 60 غرام من المسحوق. بعد ذلك قمنا بتجفيف الخليط (Cor+ X % MgO) عند درجة حرارة 120°C لمدة 24 ساعة ثم السحق يدويا.

2.2. II تشكيل العينات.

قمنا بصناعة العينات بواسطة قالب من الفولاذ المعالج بحيث كبست العينات داخل هذا القالب تحت ضغط قدره (75MPa) بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي يدوي تصل قيمة الثقل التي يمكن أن يطبقها إلى (75T) والشكل (2.II) يوضح جهاز الضغط.



الشكل (2.II): جهاز الضغط الهيدروستاتيكي

3.2.II. تلييد العينات.

بعد الانتهاء من عملية تشكيل العينات قمنا بتلييدها عند درجات حرارة 900°C ، 1000°C ، 1050°C ، 1100°C ، 1150°C ، 1200°C ، 1250°C ، 1300°C ، 1350°C ، 1400°C وقد أستعمل لهذا الغرض فرن كهربائي من نوع ST-1800MX تصل درجة حرارته القصوى 1800°C ذو برنامج ألي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة وأزمنتها وفقا لسرعات محددة وفي عمليتنا هذه تم إستعمال سرعة $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ حتى الوصول الى درجة حرارة 600°C ثم سرعة $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ حتى الوصول الى درجة الحرارة المطلوبة والبقاء فيها مدة ساعتان ليتم بعد ذلك تبريد العينات بسرعة $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ونزعها عند درجة حرارة الغرفة

4.2.II. صقل العينات.

بعد انتهائنا من عملية تلييد العينات قمنا بصقلها بواسطة أوراق الصقل من نوع كريد السيلكون (SiC) ذات الرقم 600، 800، 1200، 1800، 2000، 2400، 4000، 5000 باستعمال سرعة دوران ثابتة لجهاز الصقل وضغط مناسب على العينة وقد كنا نتأكد من عدم وجود الخدوش والخطوط على السطح المصقول للعينة بواسطة المجهر الضوئي ثم إستعمال عجينة من الماس من أجل تحسين

عملية صقل العينات ثم قمنا بالمعالجة الحرارية في فرن كهربائي عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة التليد ب 150°C لمدة ربع ساعة.

5.2.II. قياس الصلادة المجهرية.

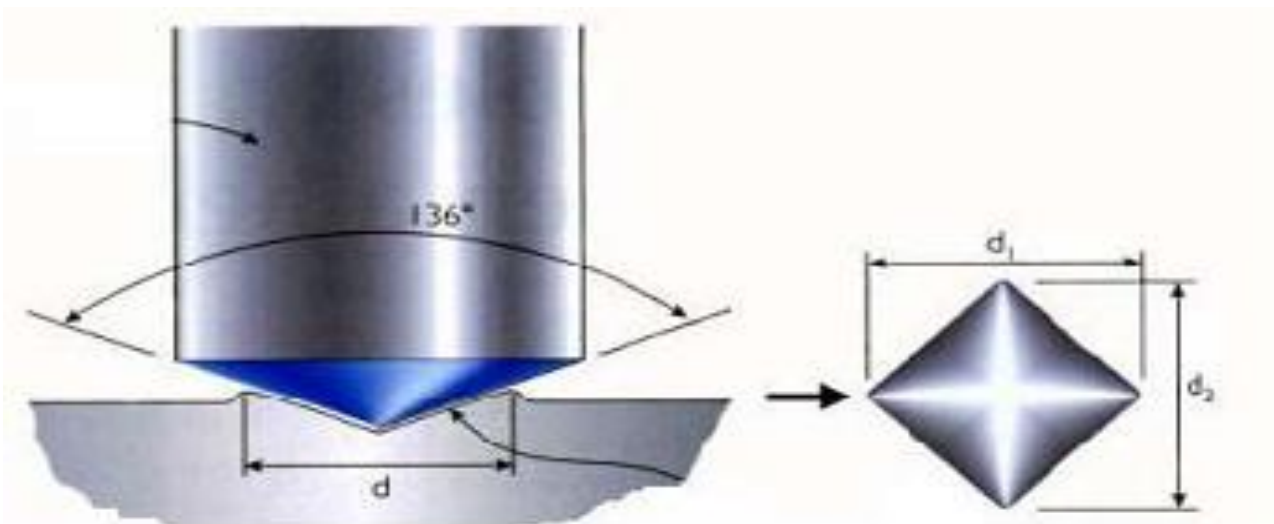
لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات المحضرة استعملنا طريقة فيكرس باستعمال الجهاز (Zwick 3210) Zwick micro hardness tester و قمنا بتطبيق كتلة قدرها 200g و استنتجنا قيمة الصلادة المجهرية كما هو مبين في الشكل (3.II) من العلاقة:

$$H_V (\text{GPa}) = 1.8544P / d^2$$

P: هي الحمولة المطبقة وتقاس بالغرام.

d: قطر أثر فيكرس ويقاس بالميكرومتر.

$$d = (d_1 + d_2) / 2$$



الشكل (3.II): اختبار فيكرس

6.2.II. قياس الكتلة الحجمية.

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات باستعمال الجهاز densimeter model KERN ARS

و بالاستعانة بمبدأ 220-4 and quantified according to the Archimedes principle

ارشيماد و هذا باتباع الطريقة التالية:

نقوم بقياس كتلة العينة في الهواء أولاً، ثم نقوم بعملية تفريغ العينة من الهواء تحت ضغط

منخفض و نعوضه بالماء المقطر بعدها نقيس الكتلة الجديدة في الماء، ثم في الهواء. بعدها يمكن لنا

معرفة الكتلة الحجمية العيانية و الظاهرية و معرفة الفراغات المفتوحة و كذا المغلقة إذا كنا نعلم التركيبة

الحقيقية للعينة و لمعرفة نسبة التليد نقوم بمقارنة الكتلة الحجمية الظاهرية بالنظرية حسب العلاقة.

$$\frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100\% = \text{نسبة التليد المئوية}$$

حساب نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة والمغلقة المئوية

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_b = \frac{M}{V_m + V_0 + V_F} \dots\dots\dots(01) \\ \rho_{app} = \frac{M}{V_m + V_F} \dots\dots\dots(02) \\ \rho_{th} = \frac{M}{V_m} \dots\dots\dots(03) \end{array} \right.$$

حيث أن:

ρ_{app} : الكتلة الحجمية الظاهرية

ρ_b : الكتلة الحجمية العيانية

ρ_{th} : الكتلة الحجمية النظرية

m : كتلة العينة

V_m : حجم العينة

V_0 : حجم الفراغات المفتوحة

V_F : حجم الفراغات المغلقة

$$\left\{ \begin{array}{l} V_m + V_o + V_F = \frac{M}{\rho_b} \dots\dots\dots(04) \\ V_m + V_F = \frac{M}{\rho_{app}} \dots\dots\dots(05) \\ V_m = \frac{M}{\rho_{th}} \dots\dots\dots(06) \end{array} \right.$$

$$\frac{V_0}{V_m} \times (\%) = \left[-\frac{\rho_b - \rho_{app}}{\rho_b \times \rho_{app}} \right] \times \rho_{th} \times 100\%$$

وهي نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة المئوية.

$$\frac{V_F}{V_m} \times (\%) = \frac{\rho_{th} - \rho_{app}}{\rho_{app}} \times 100\%$$

وهي نسبة الفراغات الحجمية المغلقة المئوية

7.2.II. التحليل الحراري للمساحيق المحضرة.

بهدف معرفة التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق المحضرة قمنا بالتحليل الحراري لهذه المساحيق باستعمال جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي (DG-DTA) .

3.II. الأجهزة المستعملة

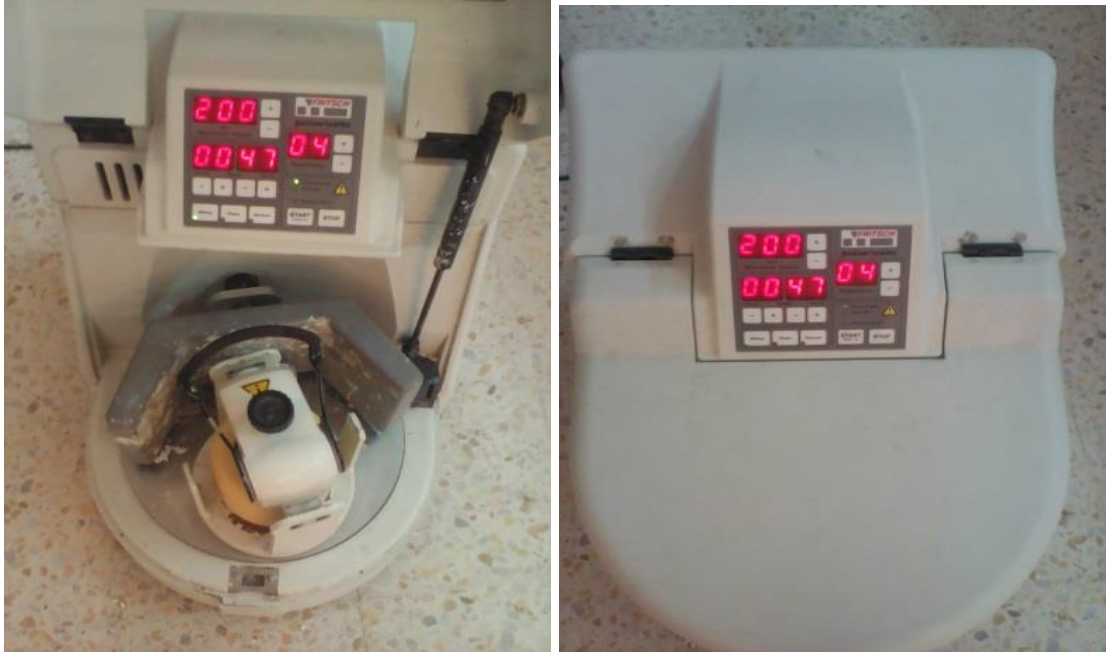
1.3.II.الميزان: من اجل وزن كتل العينات ومساحيق المواد الأولية استعملنا ميزان كهر ميكانيكي.



الشكل (4.II) : ميزان كهر ميكانيكي من نوع ERN ARS 220-4

2.3.II. الساحق الآلي.

لقد استعملنا لسحق الخليط (Cor+X%MgO) ساحق ألي من نوع (broyeur planétaire) « pulvérisée » كما هو موضح في الشكل(5.II)، حيث تمت عملية السحق في إناء من الزركونيوم ذو سعة 250ml والذي يحتوي بداخله على 15 كرة من الزركونيوم ذات أقطار حوالي 15mm.



الشكل (5.II): الساق الآلي

3.3.II. جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي (DTA/DSC-TG)

استخدمنا جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي من نوع LABSYS evo DSC Setaram

من اجل القيام بكل من التحليل الحراري الكتلي (TG) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA).

❖ **التحليل الحراري الكتلي (TG)** : تعتمد تقنيته على قياس كتلة النموذج باستمرار كلما ارتفعت

درجة الحرارة حيث يتم تسجيل التغير في الكتلة من طرف الحاسوب الموصول بالجهاز ليتم

إخراجها بعد ذلك على شكل منحنى يمثل التغير في الكتلة كدالة لدرجة الحرارة.

❖ **التحليل الحراري التفاضلي (DTA)** : تقنيته مشابهة لتقنية (TG) الا انه يعمل على قياس الفرق

في درجة الحرارة بين النموذج (العينة) ومادة المرجع ثم يسجل هذا الفرق كدالة لدرجة الحرارة.

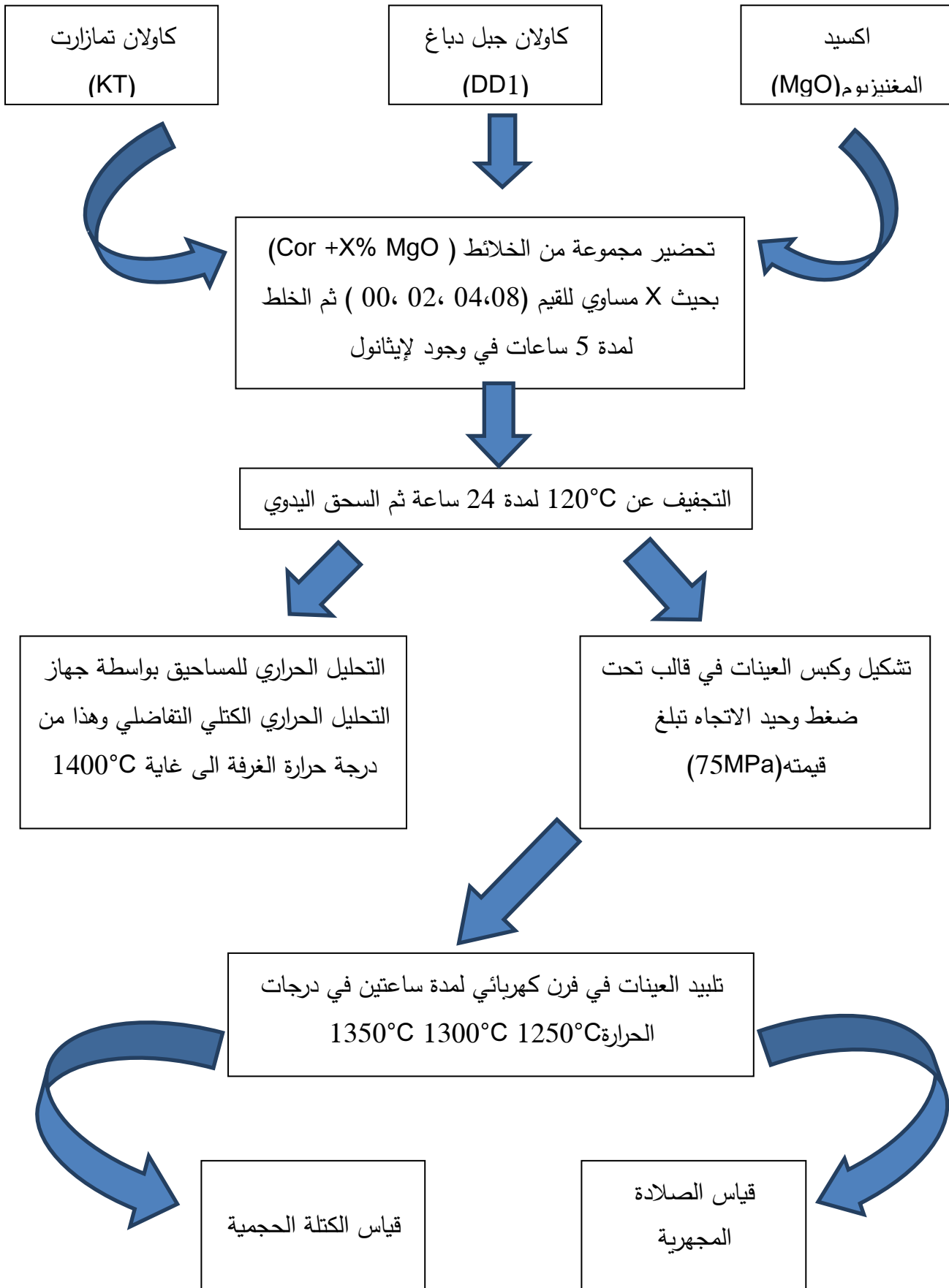
II.3.3 جهاز حيود الأشعة السينية

استعملنا هذا الجهاز لتحديد الأطوار المتشكلة بعد المعالجة الحرارية للمساحيق المحضرة، و الجهاز المستخدم من نوع (Diffractomètre à rayons X Bruker D 8 Advances) مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس $Cu(K\alpha)$ ، و يتركز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تنعرج عند اصطدامها بالمستويات وفق علاقة براغ:

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

n :رتبة الانعراج، θ : زاوية الانعراج

λ : طول موجة الأشعة السينية، d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية



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

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

نتناول في هذا الفصل النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها ومناقشتها، في المرحلة الأولى قمنا بتحليل المواد الأولية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية وفلورة الأشعة السينية ثم انتقلنا للمرحلة الثانية التي قمنا فيها بدراسة تحليلية للمساحيق المحضرة من الكوردريت المضاف اليه نسب مختلفة من اكسيد المغنيزيوم المعالجة عند مختلف درجات الحرارة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية و جهاز التحليل الحراري التفاضلي وذلك لمعرفة مختلف التحولات الطورية بالإضافة الى حساب الصلادة المجهرية وفي الأخير نقوم بحساب طاقة التنشيط للكوردريت.

1.III تحليل المواد المستعملة.

1.1.III التحليل الكمي لكاولان تمازارت وكاولان جبل دباغ بواسطة فلورة الاشعة السينية:

من أجل معرفة نسبة كل من SiO_2 و Al_2O_3 وكذا نسبة الشوائب المتواجدة في كل من مادتي كولان تمازارت وكولان جبل دباغ أخذنا كمية كافية من هاتين المادتين حيث قمنا بسحقهما يدويا ثم غربلتهما بمنخل يبلغ قطر فتحاته $100 \mu m$ ثم قمنا بتحليلهما بواسطة جهاز الاشعة السينية المتفلورة فكانت نتائج

التحليل كما هي موضحة في الجدول (1-III)

الجدول (1-III): التحليل الكمي بواسطة الاشعة السينية المتفلورة لكاولان

تمازارت وكاولان جبل دباغ

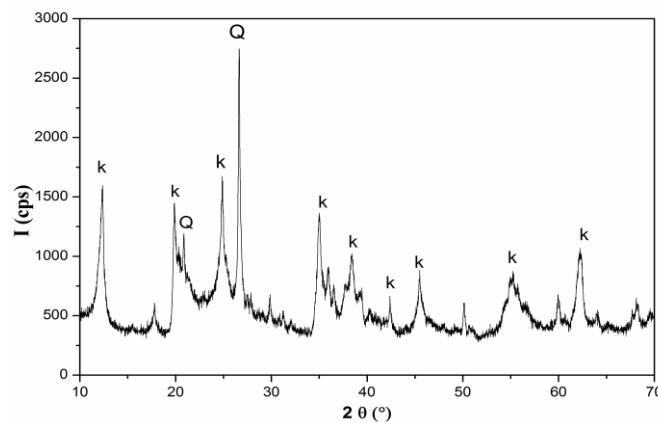
المكونات	كاولان تمازارت	كاولان جبل دباغ
	النسبة (%) (وزنا)	النسبة (%) (وزنا)
SiO_2	69.86	45.30
Al_2O_3	19.63	39.13
Fe_2O_3	0.72	0.07
CaO	0.04	0.15
MgO	0.13	0.05
Na_2O	2.76	0.04
K_2O	-	0.21
MnO	0.03	0.02
SO_3	0.40	-
Less	6.31	15.00

2.1.III. التحليل الكيفي لكاولان تمازرت و جبل دباغ بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية:

1.2.1.III. تحليل كاولان تمازرت.

أخذنا كمية كافية من مسحوق كاولان تمازرت وقمنا بتحليلها بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

فلاحظنا وجود قمم انعراج خاصة بطور الكاولنيت وطور الكوارتز كما هو موضح في الشكل (1-III).



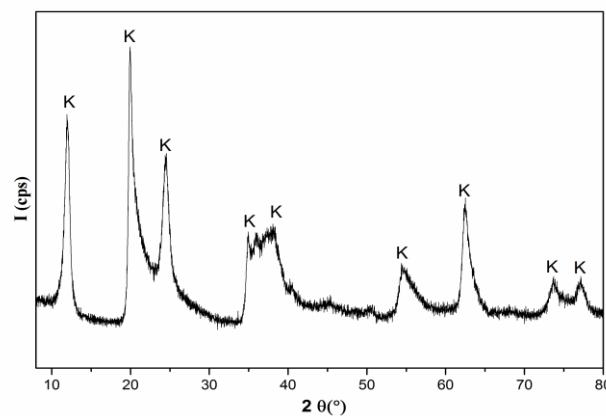
الشكل (1-III): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق كاولان تمازرت

2.2.1.III. تحليل كاولان جبل دباغ.

اعتمادا على نفس الطريقة المتبعة في تحليل كاولان تمازرت قمنا بتحليل كاولان جبل دباغ فكانت

نتائج انعراج الأشعة السينية تبين بان كاولان جبل دباغ يحتوي على طور وحيد وهو الكاولنيت كما هو

موضح في الشكل (2-III):

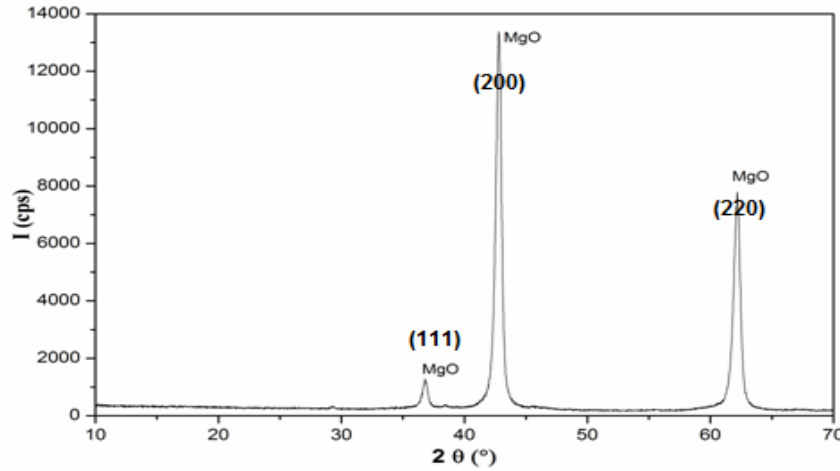


الشكل (2-III): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق كاولان جبل دباغ

3.2.1.III. تحليل مسحوق اكسيد المغنيزيوم.

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

حيث يتبين لنا أن جميع قمم الانعراج الظاهرة هي لطور وحيد هو أكسيد المغنيزيوم .



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

2.III. دراسة تأثير درجة حرارة التلييد وتركيز أكسيد المغنيزيوم على الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات والصلادة المجهرية.

1.2.III. تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية الظاهرية.

يمثل الشكل (4-III) التغير في الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التلييد لمدة ساعتين

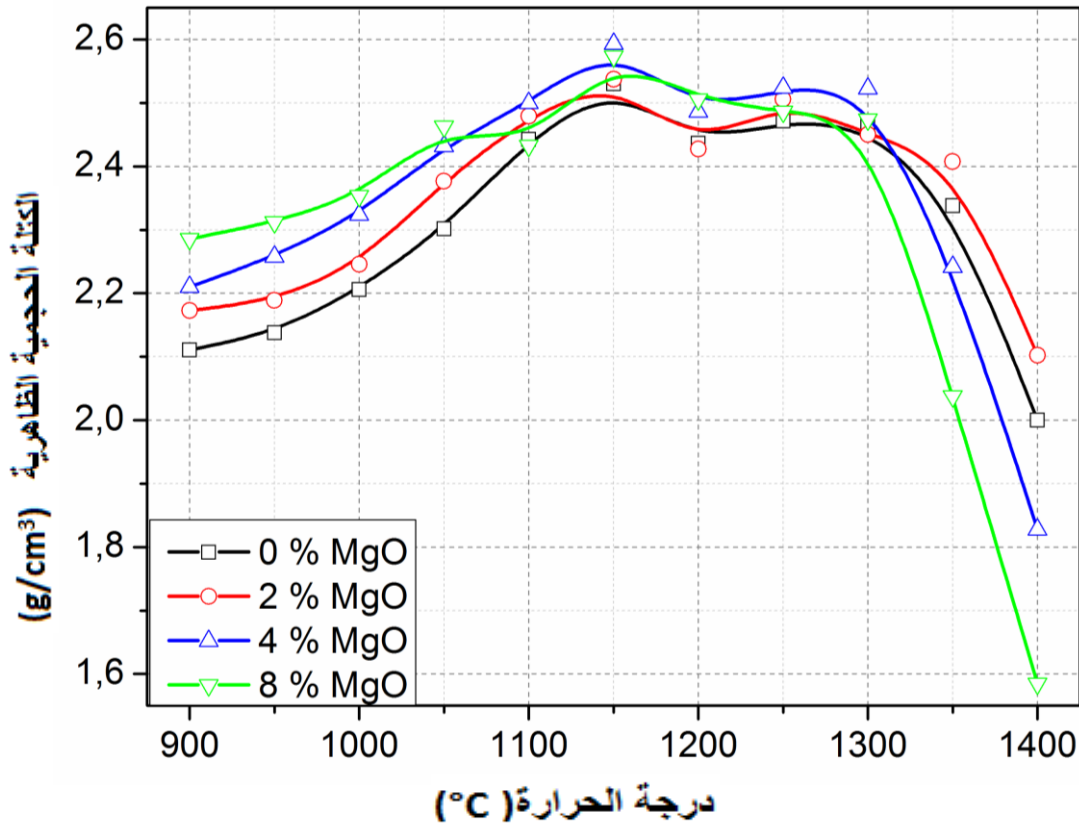
لعينات الكوردريت المضاف لها نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم بحيث نلاحظ:

- في مجال درجة الحرارة من 900 إلى 1150°C نلاحظ بأن الكتلة الحجمية الظاهرية تزداد بزيادة درجة الحرارة لكل العينات ما عدا العينة ذات التركيز (8 %) من MgO حيث تثبت بين درجة الحرارة 1050 و 1100°C ثم تستمر في الزيادة مجدداً، و لكل العينات تبدأ الكتلة الحجمية من حوالي 2,2 g/cm³ لتصل إلى 2,5 g/cm³ عند 1150°C. و يمكن تفسير الزيادة في الكتلة الحجمية نتيجة لنقصان الحجم الكلي (نقصان الفراغات المغلقة بين 900 و 1000°C و نقصان الفراغات المفتوحة بين 1000 و 1150°C). أما بين درجة الحرارة 1150 و 1200°C فإن الكتلة الحجمية الظاهرية تتناقص قليلاً بزيادة

درجة الحرارة و هذا بسبب التحول الطوري لبعض الأطوار و الذي يصحب بنقصان في الكتلة الحجمية (الميليت 3,17 الى كورديريت 2,46 و اوكسيد السيليس 2,2 لا بلوري الى كريستوباليت $2,21\text{g/cm}^3$).

• وفي مجال درجة الحرارة من 1200 الى 1300°C فإننا نلاحظ بأن الكتلة الحجمية الظاهرية بالتقريب ثابتة لكل العينات ما عدا العينة ذات التركيز (8 %) من MgO التي نلاحظ تناقص في كتلتها الحجمية الظاهرية و يرجع ذلك الى تشكل الفقاعات انطلاقا من طور لا بلوري.

• وفي مجال درجة الحرارة من 1300 الى 1400°C نجد بأن الكتلة الحجمية الظاهرية تتناقص بسبب الزيادة في الحجم (زيادة الفراغات المفتوحة و المغلقة) و هذا نتيجة حدوث تضخم للعينات ناتج عن تشكل فقاعات الطور اللابلوري.



الشكل (4-III): التغير في الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة الحرارة

III.2.2. تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية العيانية.

يمثل الشكل (III-5) التغير في الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التليد لمدة ساعتين

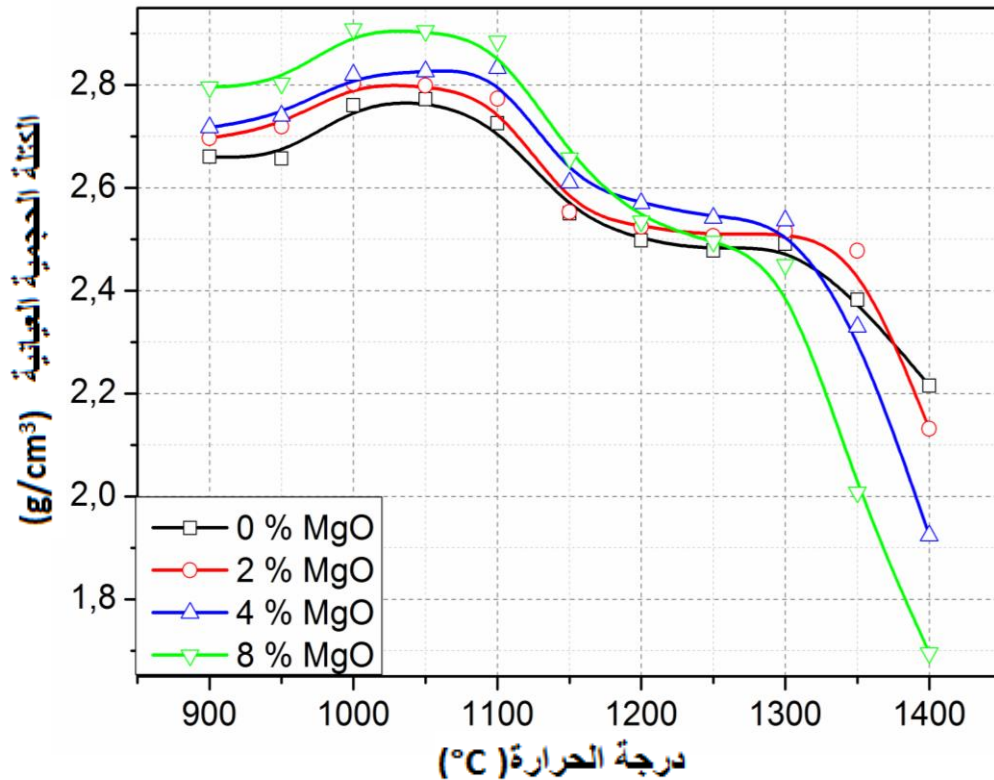
لعينات الكوردريت المضاف لها نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم بحيث نلاحظ: في مجال درجة

الحرارة من 900 إلى 1000°C نلاحظ بأن الكتلة الحجمية العيانية تزداد بزيادة كل من درجة الحرارة

وتركيز MgO المضاف وهذا راجع إلى النقصان في الحجم الناتج عن النقصان في الفراغات المغلقة كما

ذكرنا سابقا.

- و في مجال درجة الحرارة بين 1000 و 1100°C نلاحظ بان الكتلة الحجمية العيانية في جميع العينات بالتقريب ثابتة و تساوي 2.7g/cm^3 للعينة بدون اضافة و 2.9g/cm^3 للعينة Cor+08%MgO.
- أما في مجال درجة الحرارة من 1100 إلى 1200°C نلاحظ ان الكتلة الحجمية العيانية تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة بسبب تحول الفراغات المفتوحة الى مغلقة.
- و في مجال درجة الحرارة من 1200 إلى 1300°C فإن الكتلة الحجمية العيانية بالتقريب ثابتة ماعدا العينتين ذات التركيز (8 %) و (4 %) فإننا نلاحظ تناقص صغير في الكتلة الحجمية.
- أما بالنسبة لدرجة الحرارة من 1300 إلى 1400°C فإن النقصان في الكتلة الحجمية العيانية يعود إلى الزيادة في الحجم بسبب حدوث تضخم للعينات نتيجة لتشكيل الفقاعات ال اتجة عن الطور الزجاجي.



الشكل (III-5): التغير في الكتلة الحجمية العيانية بدلالة درجة الحرارة

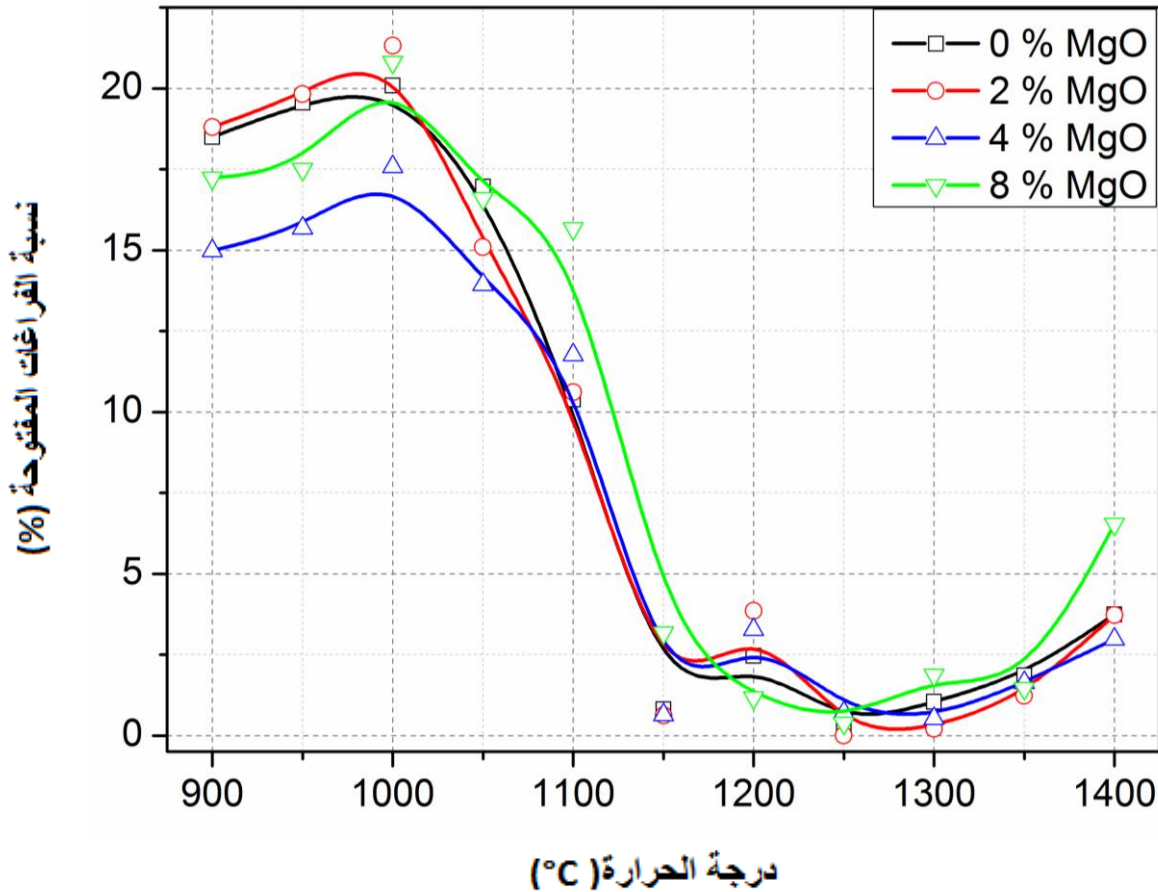
3.2.III. تأثير درجة الحرارة على نسبة الفراغات المفتوحة

يمثل الشكل (III-6) التغير في نسبة الفراغات المئوية المفتوحة بدلالة درجة الحرارة للكورديت

المضاف إليه نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم، حيث نلاحظ ما يلي:

- في مجال درجة الحرارة من 900 إلى 1000°C نلاحظ بأن نسبة الفراغات المفتوحة تزداد بزيادة كل من درجة الحرارة وتركيز MgO المضاف وسبب هذه الزيادة يعود إلى النقصان في نسبة الفراغات المغلقة بحيث تحول جزء منها الى مفتوحة.
- و في مجال درجة الحرارة من 1000 إلى 1150°C فإن نسبة الفراغات المفتوحة تتناقص بشكل واضح و كبير بزيادة درجة الحرارة و هذا بسبب حدوث عملية التلييد.
- أما بالنسبة لدرجة الحرارة من 1150 إلى 1200°C فإننا نلاحظ زيادة في نسبة الفراغات المفتوحة بسبب تشكل الكريستوباليت بحيث اثناء عملية الانتشار تحدث زيادة في الفراغات المفتوحة.

- وفي مجال درجة الحرارة من 1200 الى 1250°C نلاحظ بأن نسبة الفراغات المفتوحة تتناقص بزيادة درجة الحرارة وهذا راجع إلى تحول بعض الفراغات المفتوحة إلى فراغات مغلقة بسبب تشكل أطوار لا بلورية.
- وفي مجال درجة الحرارة من 1250 الى 1300°C نجد بأن نسبة الفراغات المفتوحة تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا وفقا للنسب الوزنية المضافة من MgO وتعود هذه الزيادة إلى التحولات الطورية.
- أما بالنسبة لدرجة الحرارة من 1300 الى 1400°C نلاحظ زيادة واضحة في نسبة الفراغات المفتوحة نتيجة لحدوث عملية تضخم للعينات و تشكل الفقاعات.



الشكل (III-6): التغير في نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة درجة الحرارة

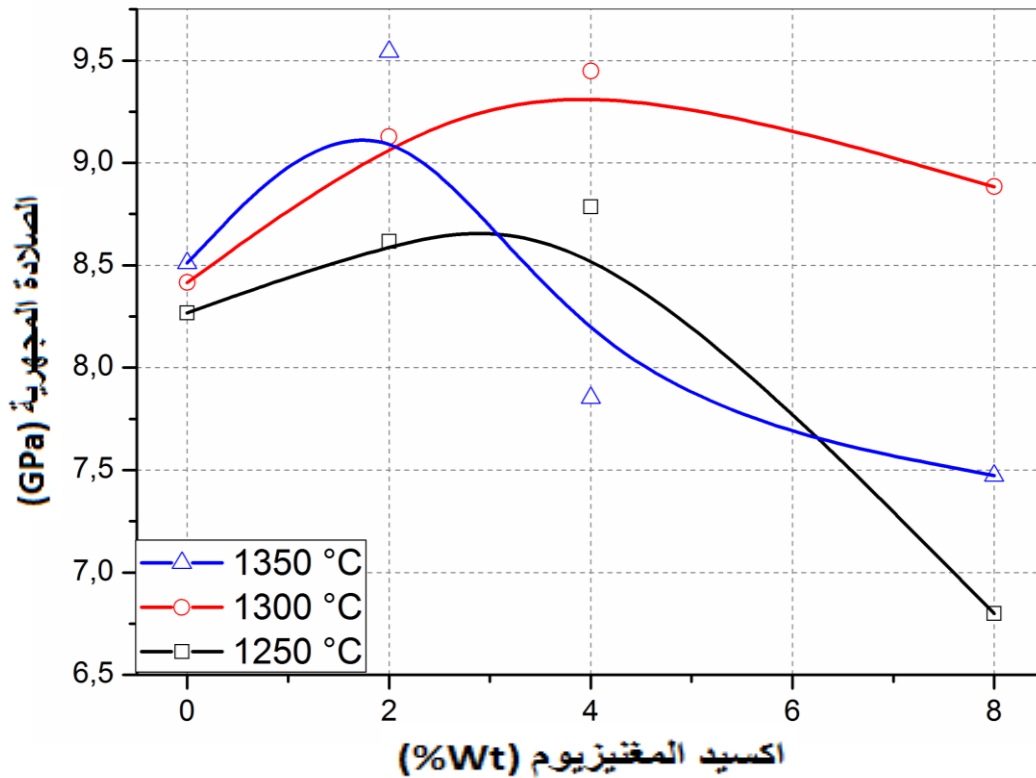
4.2.III. تأثير درجة الحرارة على الصلادة المجهرية.

يمثل الشكل (III-7) التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد المغنيزيوم وهذا بالنسبة إلى العينات المحضرة من الكورديريت المضاف إليه نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم والتي قمنا بتليدها عند درجات الحرارة 1250 ، 1300 و 1350°C. بحيث نلاحظ بأن الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C تزداد بزيادة تركيز أكسيد المغنيزيوم حيث ترتفع من 8.40GPa لتركيز قدره 00%Wt من MgO إلى 9.45GPa لتركيز قدره 4% Wt من MgO، ثم تبدأ بالتناقص لتصل إلى 8.88 GPa لتركيز قدره 8% Wt.

أما بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1350°C فإننا نلاحظ بأن قيمة الصلادة المجهرية ترتفع من 8.5GPa لتركيز قدره 00 %Wt من MgO إلى 9.54GPa لتركيز قدره 2% Wt من MgO ثم تتناقص لتصل إلى 7.5 GPa لتركيز قدره 8%Wt من MgO.

أما بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1250°C فنلاحظ بأن قيمة الصلادة تزداد من 8.25GPa لتركيز قدره 00%Wt من MgO لتصل إلى 8.77GPa لتركيز قدره 4%Wt من MgO ثم تتناقص لتصل إلى 8GPa لتركيز قدره 8%Wt من MgO.

ومنه يمكننا القول بأن الصلادة المجهرية تتعلق بدرجة حرارة التليد وتركيز MgO المضاف، فبالنسبة للعينات الملبدة عند درجة حرارة 1350°C نجد بأن صلابتها المجهرية تنخفض ابتداءً من تركيز 2% Wt من أكسيد المغنيزيوم بسبب حدوث تضخم للعينات نتيجة تشكل الفقاعات، أما العينات الملبدة عند درجة الحرارة 1250 و 1300°C فإن صلابتها المجهرية تبدأ في التناقص انطلاقاً من تركيز قدره 4%Wt إلا أن هذا التناقص يكون للعينات الملبدة عند 1250°C أكبر منه بالنسبة للعينات الملبدة عند 1300°C وهذا بسبب حدوث تضخم للعينات.



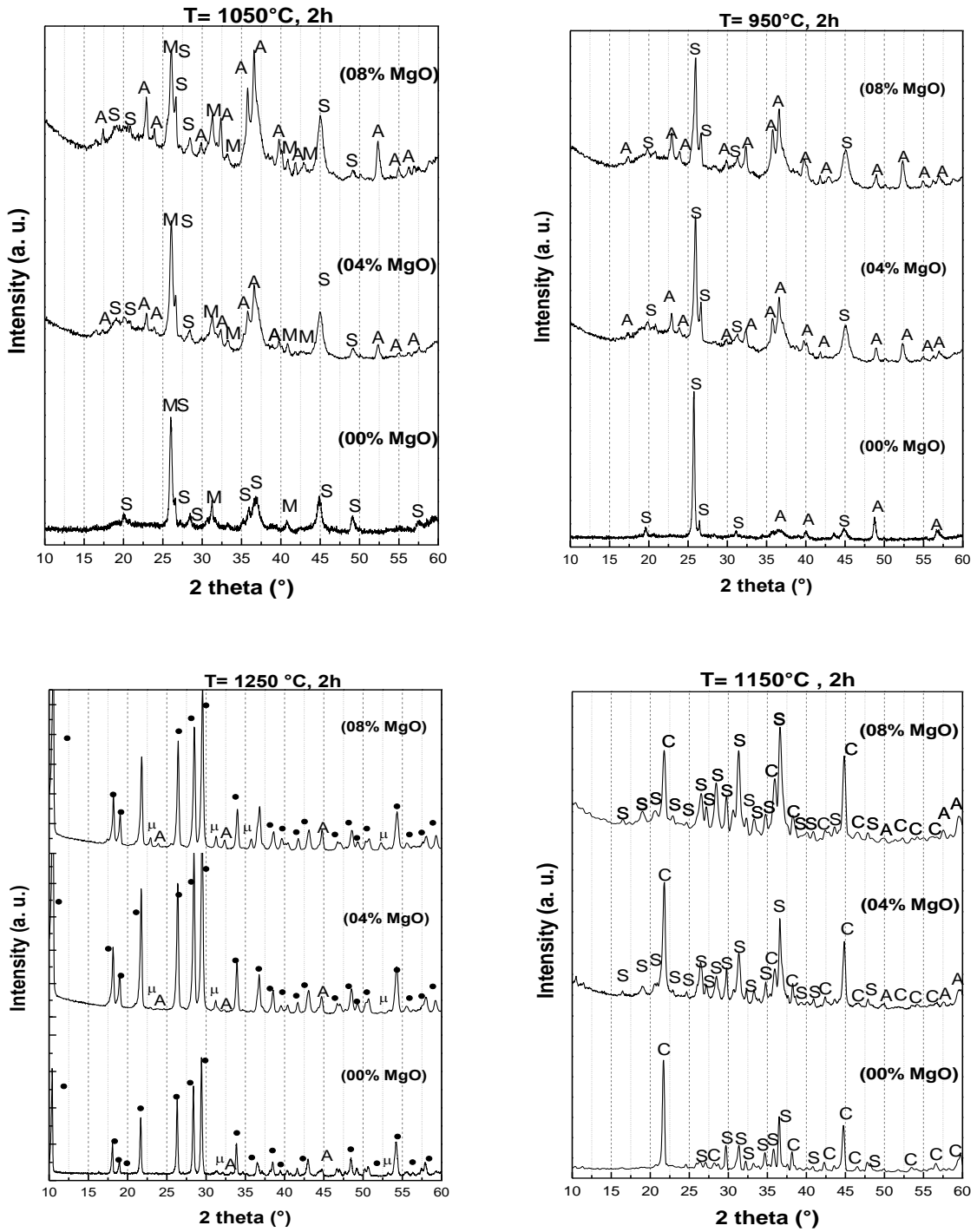
الشكل (7-III) : التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز MgO

3.III. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لبعض المساحيق المحضرة.

أخذنا كمية من مسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديت ثم أضفنا لها نسب وزنية من أكسيد المغنيزيوم MgO بحيث هذه النسب مساوية إلى (00%Wt , 4%Wt , 8%Wt) ، ثم قمنا بتحليل هذه المساحيق المحضرة والمعالجة لمدة ساعتين عند درجات الحرارة ، 950°C , 1050°C , 1150°C ، بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، والشكل (8-III)، يبين قمم انعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة عند درجات الحرارة السابقة بحيث نلاحظ ما يلي

- عند درجة الحرارة 950°C نلاحظ ظهور قمم انعراج في المساحيق الثلاثة تعود الى تشكل كل من سليكات المغنيزيوم Mg_2SiO_4 وطور السفارين $Mg_{19.12}Al_{45.24}Si_{11.64}O_{80}$ حيث زاد تركيز MgO المضاف زادت شدة قمم الانعراج وخاصة لطور سليكات المغنيزيوم.

- أما عند درجة الحرارة 1050°C إضافة الى قمم الانعراج التي ظهرت عند درجة الحرارة 950°C نلاحظ ظهور قمم انعراج اخرى تدل على تشكل طور الميليت $\text{Al}_{4.50}\text{Si}_{1.50}\text{O}_{9.74}$ وهذا بالنسبة لكل المساحيق ولكنها اكثر شدة و وضوح بالنسبة للعيينة $8\% \text{Wt}$ ثم للعيينة $4\% \text{Wt}$ ثم العيينة $0\% \text{Wt}$ ، كما نلاحظ كذلك بأنه كلما زاد تركيز اكسيد المغنيزيوم المضاف كلما زادت شدة قمم الانعراج للأطوار المتشكلة.
- أما بالنسبة إلى درجة الحرارة 1150°C فإننا نلاحظ ظهور قمم انعراج خاصة بطور الكريستوباليت ذو الصيغة الكيميائية التالية Si_4O_8 في كل العينات، كما نلاحظ الزيادة في شدة قمم الانعراج الخاصة بطور السفارين في كل العينات ايضا، كما نلاحظ اختفاء طور سليكات المغنيزيوم Mg_2SiO_4 في العيينة $0\% \text{Wt}$ و نقص شدة قمم الانعراج له في بقية العينات.
- وفي درجة الحرارة 1250°C نلاحظ بالنسبة للمساحيق الثلاثة ظهور قمم انعراج خاصة بطوري الكورديريت (μ و α)، وكما نلاحظ كذلك بقاء قمم انعراج طور سليكات المغنيزيوم في العينتين $8\% \text{Wt}$ و $4\% \text{Wt}$ و لكن بشدة ضعيفة. اما بالنسبة للعيينة $0\% \text{Wt}$ فانها تختفي. ومنه يمكننا استنتاج ان درجة الحرارة 1250 كافية للحصول على الكورديريت.



الشكل (III-8): طيف انعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة لمدة ساعتين عند درجات الحرارة 1250، 1150، 1050، 950 حيث A: سليكات المغنيزيوم، S: سفرين، M: ميليت، C: كريستوباليت، α: كوردريت α ، μ: كوردريت μ ، • : الكوردريت α و μ

4.III. التحليل بواسطة مطيافية رمان.

يمثل الشكل (9-III) نتائج تحليل المساحيق المحضرة والمعالجة لمدة ساعتين عند مختلف درجات الحرارة باستعمال مطيافية رمان، حيث (a): يمثل المسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت، (b): يمثل المسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف اليه 4% من أكسيد المغنزيوم و (c): المسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف اليه 8% من أكسيد المغنزيوم.

✓ عند درجة الحرارة 950°C و من خلال تحليل المساحيق المحضرة بواسطة مطيافية رمان نلاحظ ظهور قمم امتصاص موافقة للأعداد الموجية: 634cm^{-1} , 580, 507, 461, 393 والتي تكافئ الروابط التي تعود لطور السافرين $\text{Mg}_{19.12}\text{Al}_{45.24}\text{Si}_{11.64}\text{O}_{80}$ ، كما نميز أيضا ظهور قمم امتصاص عند 822 و 858cm^{-1} تمثل الروابط التي تعود لسيليكات المغنزيوم Mg_2SiO_4 و بمقارنتها بنتائج الانعراج للأشعة السينية نجد اننا وجدنا نفس الاطوار و هو ما يبين عدم وجود الاطوار اللابلورية.

✓ اما بالنسبة الى درجة الحرارة 1050°C بالاضافة الى الروابط التي تعود للاطوار المتشكلة عند درجة الحرارة 950°C و هي السافرين و سيليكات المغنزيوم نلاحظ ظهور قمم امتصاص عند العدد الموجي 250 و 560cm^{-1} المكافئة الى الرابطة المشكلة لطور الميليت $\text{Al}_{4.50}\text{Si}_{1.50}\text{O}_{9.74}$. كما نلاحظ شبه اختفاء قمم الامتصاص المكافئة لروابط طور سيليكات المغنزيوم وهذا في الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت. و هذا ما يؤكد نتائج التحليل بالأشعة السينية.

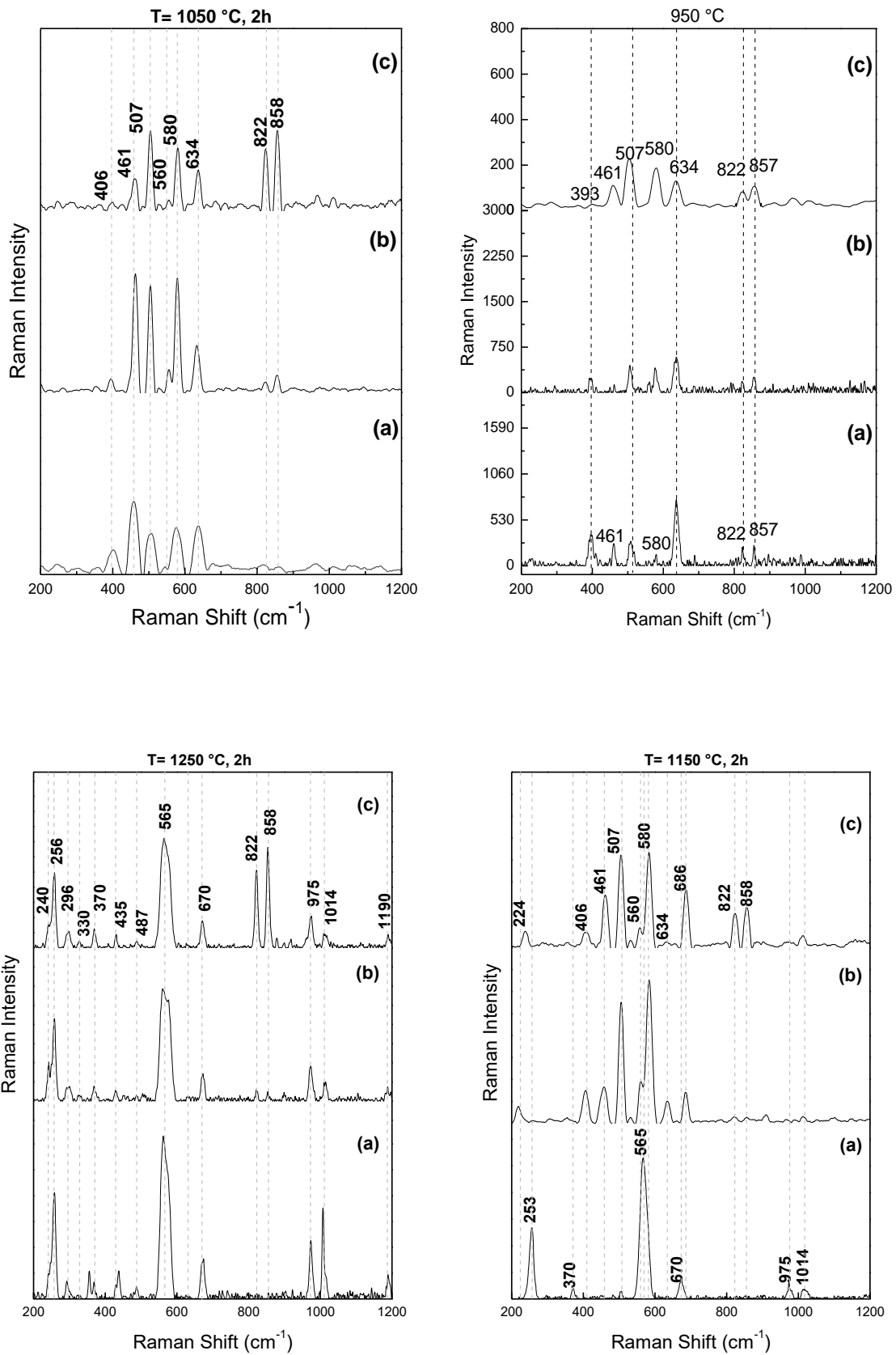
✓ عند درجة الحرارة 1150°C نميز ظهور وجود قمة امتصاص جديدة موافقة للعدد الموجي الذي قيمته 224cm^{-1} تكافئ الرابطة المشكلة لطور الكريستوباليت Si_4O_8 في المنحني (a) و (b) كما نميز ظهور قمم امتصاص جديدة موافقة للأعداد الموجية: 370, 565, 670, 975 و 1014cm^{-1} تكافئ الروابط المشكلة لطور الكورديريت في منحني (a) مع زيادة شدة الاطوار المتشكلة عند درجة الحرارة

1050°C. إن اختفاء قمم إنعراج للكورديريت في انعراج الأشعة السينية و ظهورها في مطيافية رامان يدل على أن هذا الطور مازال في مرحلة اللاتبلور.

✓ اما عند درجة الحرارة 1250°C نلاحظ زيادة في شدة قمم امتصاص طور الكورديريت الموافقة للأعداد الموجية: 240، 330، 292 و 1190 cm^{-1} كما نلاحظ بقاء قمم امتصاص طور سليكات المغنسيوم عند العددين الموجين 822 و 858 cm^{-1} في المنحنين (b) و (c).

✓ عند درجة الحرارة 1350° C نجد بان كل قمم الامتصاص المكافئة للأعداد الموجية ذات القيم التالية 240 ، 256 ، 292 ، 370 ، 406 ، 435 ، 487 ، 565 ، 670 ، 689، 741، 975 ، 1014 و العدد الموجي 1190 cm^{-1} تعود هذه القمم الى الروابط التي تعود لطور الكورديريت.

وفي الاخير ومن خلال التحليل بمطيافية رمان Raman- spectra نلاحظ أن هذه النتائج تثبت النتائج المحصل عليها عن طريق التحليل بالأشعة السينية XRD.



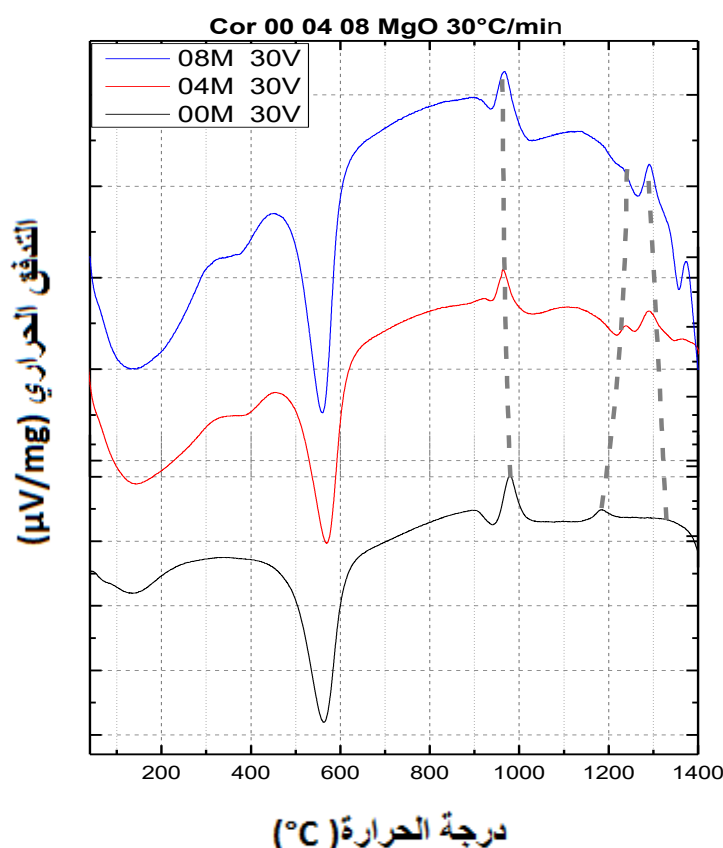
الشكل (III-9): تحليل رمان للمساحيق المعالجة لمدة ساعتين عند درجات الحرارة 1050، 950 ، 1250° و 1150

5.III. الدراسة التحليلية الحرارية.

1.5.III. التحليل الحراري التفاضلي.

يمثل الشكل (10.III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي بسرعة تسخين $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف إليه 04% و 08%Wt من MgO حيث استنادا لنتائج التحليل بواسطة مطيافية رمان والأشعة السينية يمكننا تلخيص التحولات التي تحدث للمساحيق السابقة اثناء هذه المعالجة كما يلي:

- يوجد تحول ماص للحرارة في المجال الحراري من 64 إلى 200°C ناتج عن خروج ماء الرطوبة.
- أما في مجال درجة الحرارة من 449 إلى 630°C يوجد تحول آخر ماص للحرارة ناتج عن تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت.
- أما بالنسبة لمجال درجة الحرارة من 950 إلى 1020°C فإنه يوجد تحول ناشر للحرارة ناتج عن تشكل السبينال الذي تنقص درجة حرارة تشكله بزيادة تركيز MgO المضاف.
- أما في مجال درجة الحرارة من 1170 إلى 1210°C نلاحظ وجود تحول آخر ناشر للحرارة ناتج عن تشكل الكوردريت μ حيث كلما زاد تركيز MgO زادت درجة حرارة تشكل هذا الكوردريت وانخفضت قيمة الطاقة المنتشرة .
- يوجد تحول آخر ناشر للحرارة في المجال الحراري من 1270 إلى 1350°C الناتج عن تشكل الكوردريت α الذي تنقص درجة حرارة تشكله بزيادة تركيز MgO .



الشكل (III-10): منحنى التحليل الحراري التفاضلي بسرعة تسخين $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للخليط

المكافئ لتحضير الكوردريت المضاف اليه النسب 00%، 04% و 08%Wt من MgO

يمثل الشكل (III-11) منحنى التحليل الحراري التفاضلي لعمليتي التسخين والتبريد بسرعة

$50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ وهذا بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ المضاف إليه نسبة 04% و 08%Wt من MgO

بحيث من خلال الشكل نميز ما يلي:

خلال مرحلة التسخين نلاحظ وجود تحول ناشر للحرارة يعود الى تشكل الكوردريت μ عند درجة الحرارة

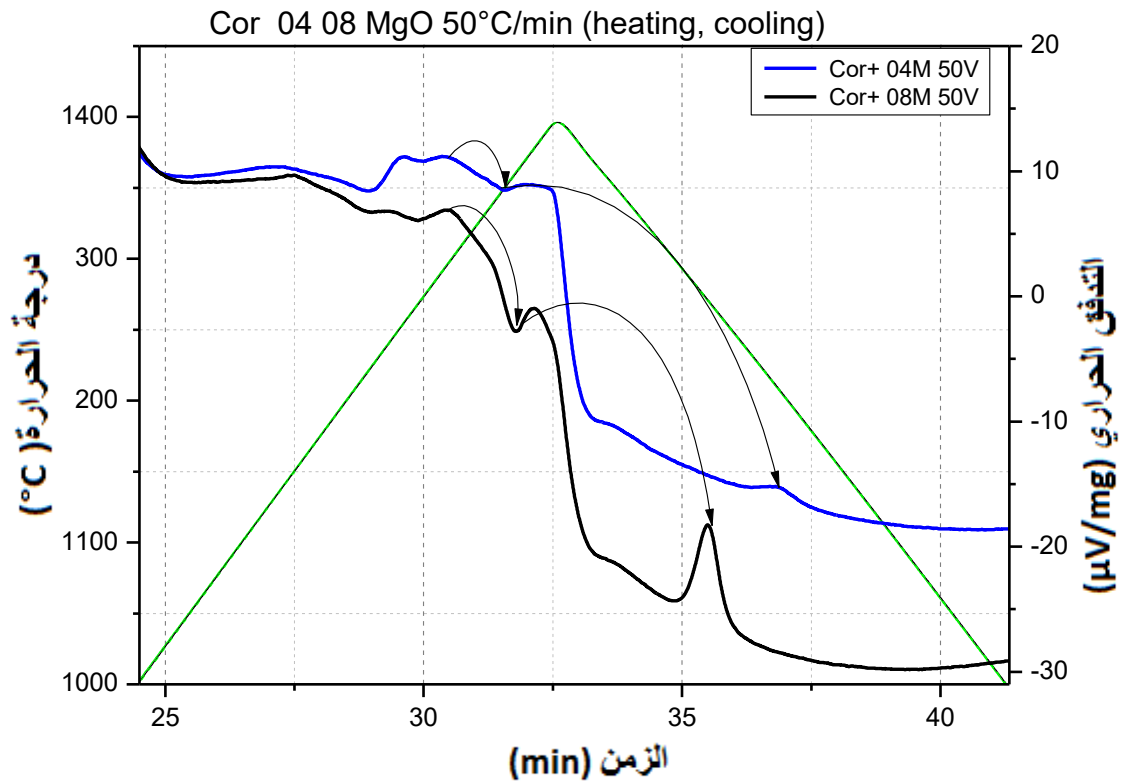
1240°C بالنسبة الى التركيز 04%Wt وعند درجة الحرارة 1225°C بالنسبة الى التركيز 08%Wt كما

نلاحظ وجود تحول اخر ناشر للحرارة يدل على تشكل الكوردريت α عند درجة الحرارة 1295°C وهذا

بالنسبة الى التركيزين 04% و 08%Wt من MgO، اما في مرحلة التبريد نلاحظ وجود تحول ناشر

للحرارة يدل على اعادة تشكل الكوردريت α عند درجة الحرارة 1200°C بالنسبة الى التركيز 04%Wt

وعند درجة الحرارة 1260°C بالنسبة الى التركيز 08%Wt من MgO.

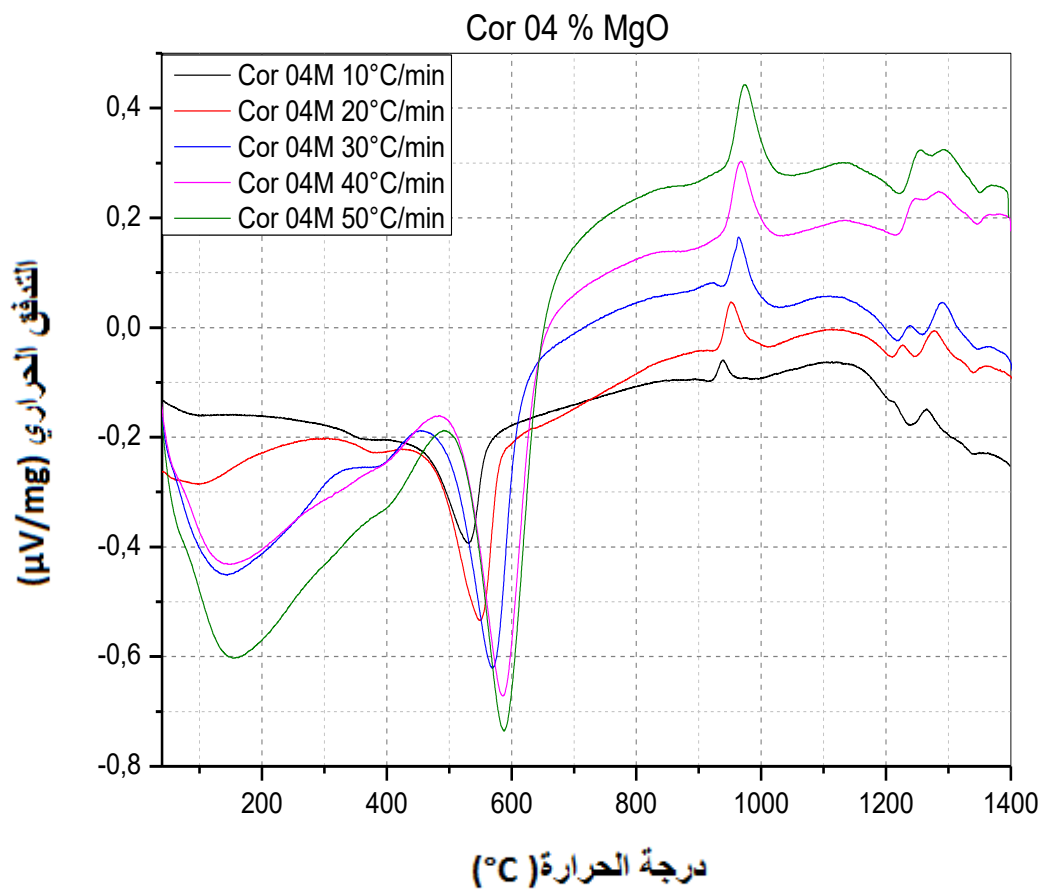


الشكل (III-11): منحنى التحليل الحراري التفاضلي بسرعة 50°C/min اثناء عملية التسخين والتبريد للخليط المكافئ لتحضير الكوردريت المضاف اليه نسبة 04%Wt و 08%Wt من MgO

يمثل الشكل (III-12) منحنى التحليل الحراري التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت المضاف إليه نسبة وزنية تقدر بـ 04%Wt من MgO فمن خلال الشكل نلاحظ وجود مجموعة من التحولات التالية:

- في مجال درجة الحرارة من 64 إلى 200°C نميز التحول الماص للحرارة الناتج عن خروج ماء الرطوبة، بحيث كلما زادت سرعة التسخين زادت درجة حرارة هذه التحول.
- أما في مجال درجة الحرارة من 465 إلى 630°C نلاحظ التحول الماص للحرارة الناتج عن تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولنيت الذي تنقص درجة حرارة تشكله بنقصان سرعة التسخين.

- أما في مجال درجة الحرارة من 900 و 1000°C تحول ناشر للحرارة ناتج عن تشكل طور السبينال بين الالومنيوم و السيلكون و درجة حرارة التحول تزداد بزيادة سرعة التسخين.
- أما في مجال درجة الحرارة من 1000 و 1200°C نلاحظ وجود تحولات تعود إلى تشكل كل من الكريستوباليت، الميليت وسليكات المغنيزيوم.
- أما في مجال درجة الحرارة من 1200 إلى 1350°C نلاحظ وجود سلسلة من التحولات الناشرة للحرارة نتيجة تشكل الكوردريت بنوعيه α و μ الذي تزيد درجة حرارته بزيادة سرعة التسخين.



الشكل (III-12): منحنى التحليل الحراري التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة للخليط المكافئ لتحضير

الكوردريت المضاف اليه نسبة 04%Wt من MgO

- من نتائج التحليل الحراري يتبين لنا بان قيمة الحرارة سواء كانت منتشرة او ممتصة ودرجة حرارة الاطوار المتشكلة يتحكم فيها كل من سرعة التسخين وتركيز اكسيد المغنيزيوم المضاف

2.5.III. حساب طاقة التنشيط .

1.2.5.III. حساب طاقة التنشيط اثناء عملية التسخين لتشكيل الكوردريت α و μ في الخليط

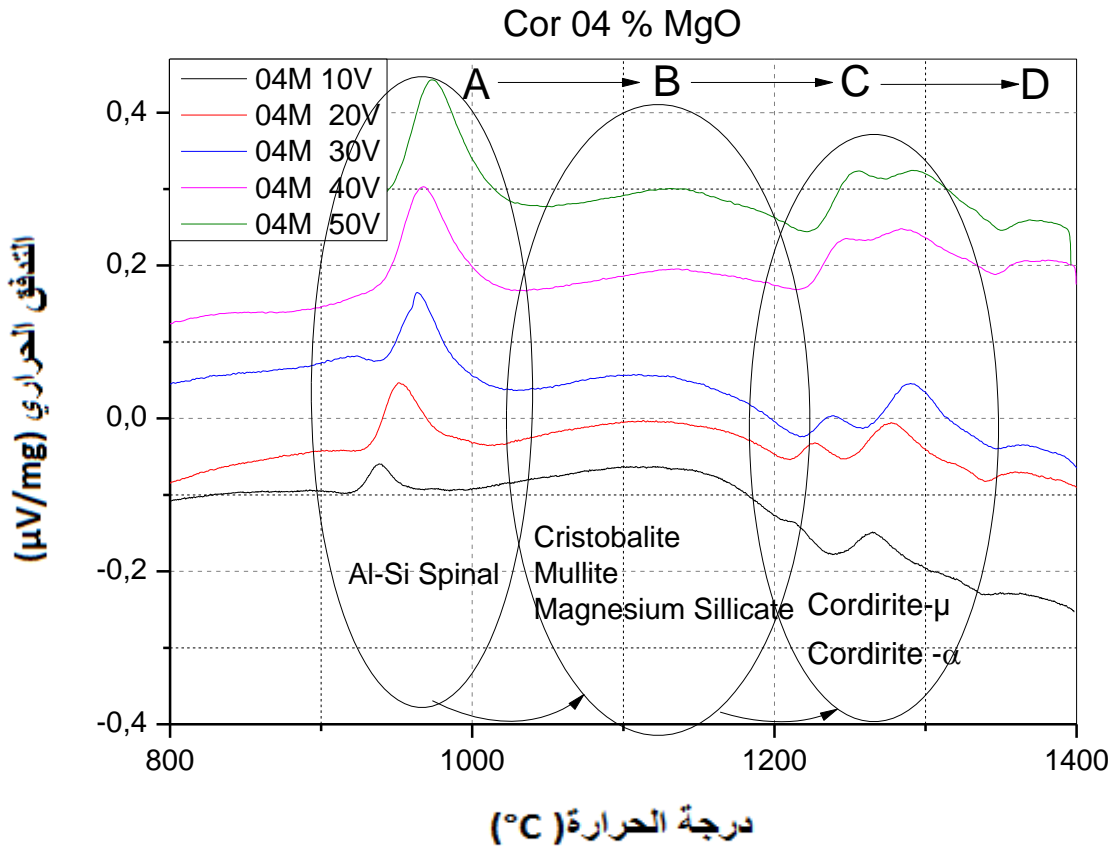
المضافة اليه نسبة 04%Wt من MgO.

الشكل (13.III) يمثل منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمسحوق المكافئ لتحضير الكوردريت

بسرع تسخين مختلفة 10، 20، 30، 40 و 50°C/min وهذا في مجال درجة الحرارة من 800 إلى

1400°C لكن في دراستنا هاته سنهتم بتشكيل كل من الكوردريت بنوعيه α و μ ، وما يمكننا استنتاجه

من هذا المنحنى هو أن درجة حرارة تشكل هذه الأطوار تزداد بزيادة سرعة التسخين.



الشكل (13-III): منحنى التحليل الحراري التفاضلي بسرع تسخين مختلفة في المجال الحراري

من 800. إلى 1400C ° للخليط المكافئ لتحضير الكوردريت المضاف اليه نسبة 04%Wt من MgO

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

$$\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + C_1 \dots\dots\dots (01)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T}\right) = -\frac{E}{RT} + C_2 \dots\dots\dots (02)$$

$$\ln(\phi) = -1.0518\frac{E}{RT} + C_3\dots (03)$$

حيث :

E : طاقة التنشيط

R : ثابت الغازات المثالية

T : درجة حرارة التحول بالكلفن

حيث يمثل كل من الشكل (14-III) و (15-III) بيان تغيرات الدوال الخطية $Ln(\phi)$ ،

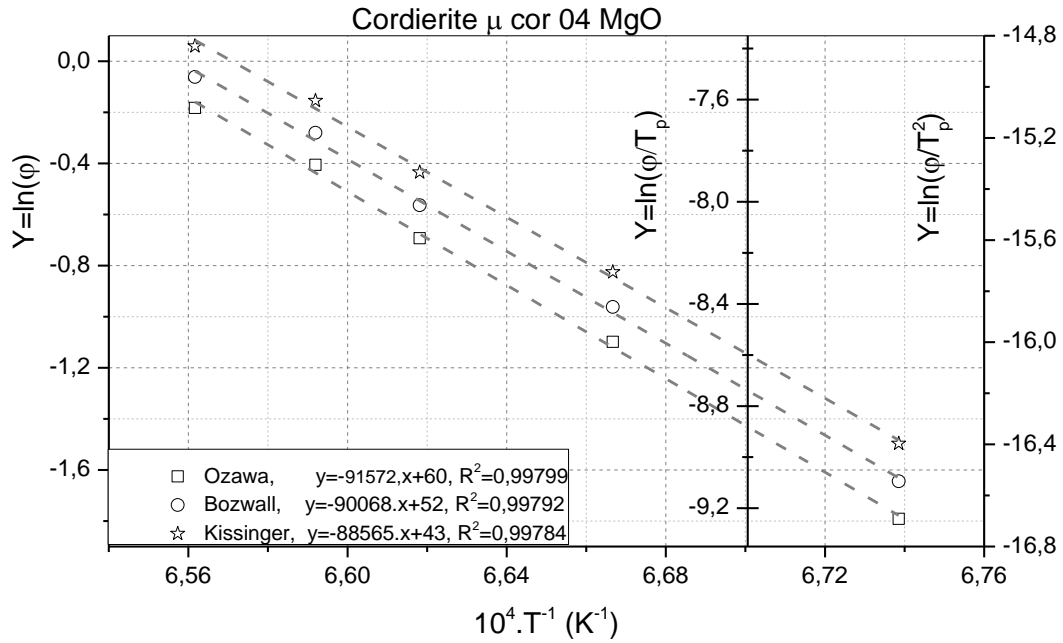
$Ln\left(\frac{\phi}{T}\right)$ ، $ln\left(\frac{\phi}{T}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T_m$ ، فبعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة

ومطابقتها مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط نجد قيم E كما هو موضح في الجدول (1-III)

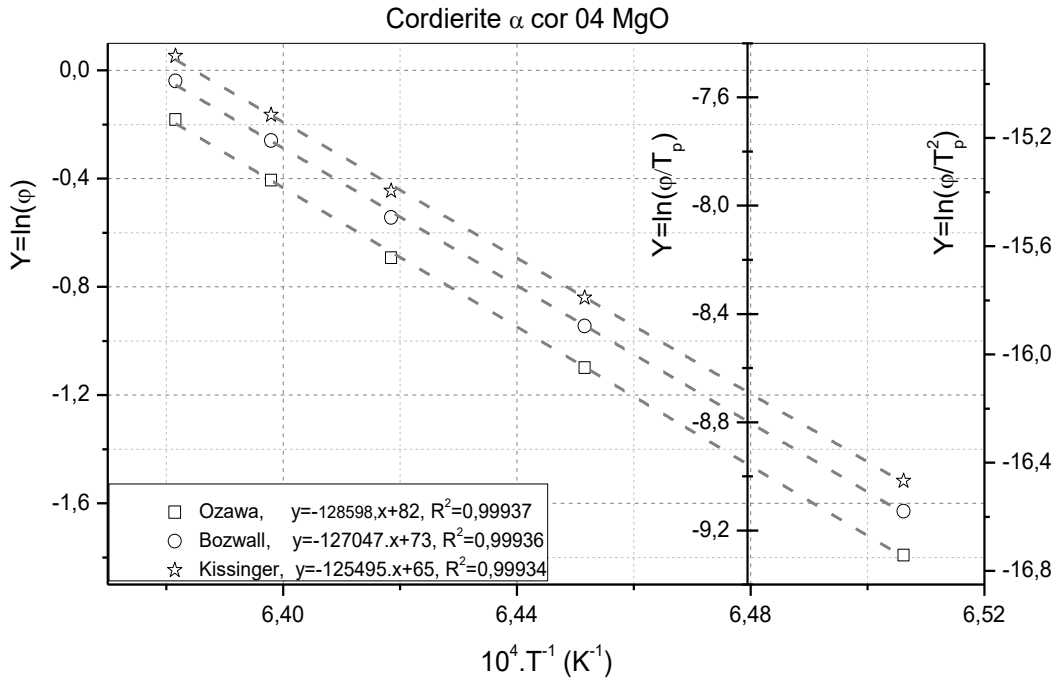
الجدول (1-III): قيم طاقة التنشيط لتشكل الكوردريت α و μ اثناء عملية التسخين في الخليط المضاف

اليه نسبة 4%Wt من MgO

الطريقة	كسنجر	اوزاوا	بوزوال
قيمة طاقة التنشيط (Kj/mol)	كوردريت μ	<u>736</u>	<u>725</u>
	كوردريت α	1043	1018
R ²	كوردريت μ	0.99784	0.99799
	كوردريت α	0.99935	0.99937



الشكل (III-14): منحنى تغيرات الدوال الخطية $\ln(\frac{\phi}{T})$ ، $\ln(\frac{\phi}{T^2})$ ، $\ln(\phi)$ لتشكل الكوردريت μ في الخليط المكافئ المضاف اليه نسبة 04%Wt من MgO



الشكل (III-15): منحنى تغيرات الدوال الخطية $\ln(\frac{\phi}{T})$ ، $\ln(\frac{\phi}{T^2})$ ، $\ln(\phi)$ لتشكل الكوردريت α في الخليط المكافئ المضاف اليه نسبة 04%Wt من MgO

بنفس الطريقة المتبعة في حساب طاقة التشكل يمكننا حساب طاقة تشكل الكوردريت μ في الخليط المكافئ المضاف إليه نسبة 00% و 08%Wt من اكسيد المغنيزيوم و الجدول (2-III) يبين قيم هذه الطاقة. وفي الجدول(3-III) نبين قيم طاقة التشكيل لطور الكوردريت α للعيينة 08%Wt .

الجدول (2-III): قيم طاقة التنشيط لتشكل الكوردريت μ اثناء عملية التسخين في الخليط المضاف اليه نسبة 00% و 08%Wt من MgO

الطريقة	كسنجر	اوزاوا	بوزوال
قيمة طاقة التنشيط (kJ/mol)	00% MgO	<u>577</u>	<u>589</u>
	08% MgO	<u>910</u>	<u>922</u>
R ²	00% MgO	0.9977	0.9978
	08% MgO	0.9995	0.9995

الجدول (3-III): قيم طاقة التنشيط لتشكل الكوردريت α اثناء عملية التسخين في الخليط المضاف اليه نسبة 08%Wt من MgO

الطريقة	كسنجر	بوزوال	اوزاوا
طاقة التنشيط (kJ/mol)	1125	1138	1084
R ²	0,99778	0,99783	0,99528

2.2.5.III حساب طاقة التنشيط اثناء عملية التبريد لتشكل الكوردريت α في الخليط

المضافة اليه نسبة 08%Wt و 04%Wt من MgO.

اعتمادا على نفس الطريقة السابقة المتبعة في حساب طاقة التنشيط اثناء عملية التسخين يمكننا

استنتاج طاقة التنشيط لتشكل الكوردريت α اثناء عملية التبريد في الخليط المكافئ لتشكيل الكوردريت

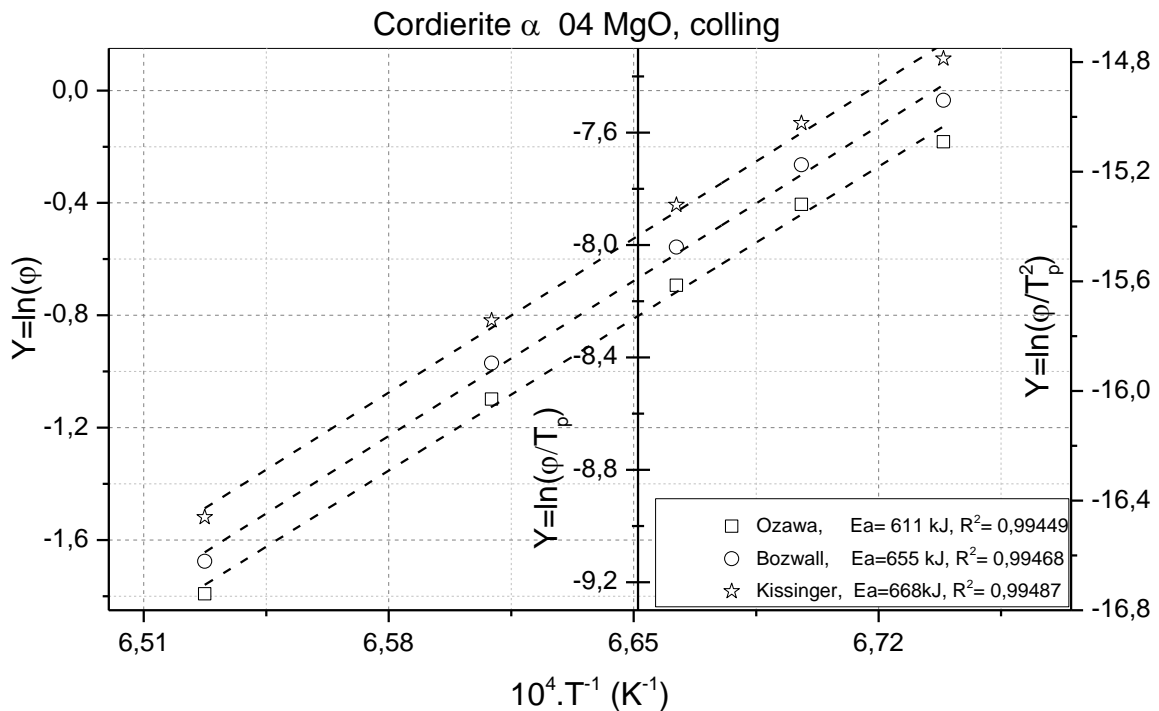
المضاف اليه نسبة 04%Wt من MgO .

فبعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة ومطابقته مع المعادلات الخاصة لطاقة التنشيط نجد قيم E كما

هو موضح في الشكل.

و الشكل (16-III) نوضح تغيرات الدوال الخطية $Ln(\phi)$ ، $Ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)$ ، $ln\left(\frac{\phi}{T}\right)$ بدلالة مقلوب درجة

الحرارة $1/T_m$ للعيينة 04%Wt و منه نستنتج قيم طاقة تشكل الكوردريت في حالة التبريد.



الشكل (16-III): منحنى تغيرات الدوال الخطية $Ln(\phi)$ ، $Ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)$ و $ln\left(\frac{\phi}{T}\right)$ لتشكل

الكوردريت α اثناء عملية التبريد في الخليط المكافئ المضاف اليه نسبة 04%Wt من MgO

من نتائج حساب طاقة التنشيط يمكننا استنتاج ما يلي:

- اكسيد المغنيزيوم لا يسرع ظهور الكوردريت

- عند إضافة اكسيد المغنيزيوم الى مسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت و جدنا بأن طاقة التنشيط لتشكيل الكوردريت تزداد بزيادة تركيز أكسيد المغنيزيوم المضاف و هذا دليل على أن اكسيد المغنيزيوم لا يساعد على تشكيل الكوردريت بل يعمل على تحسين الخواص الفيزيائية والكيميائية للكوردريت

الخاتمة

لقد تمكنا في بحثنا هذا من دراسة تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم المخبري على التحولات الطورية للخليط كولان-أكسيد المغنيزيوم (الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت بدون اضافات) وقد تم التوصل الى النتائج التالية:

- تحديد بواسطة الأشعة السينية و مطيافية رمان للأطوار المتشكلة في المساحيق المحضرة من الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت المضاف اليه نسب وزنية من أكسيد المغنيزيوم والتي عولجت لمدة ساعتين عند مختلف درجات الحرارة، حيث وجدنا بان ظهور الأطوار المتشكلة يتعلق بدرجة حرارة المعالجة وتركيز اكسيد المغنيزيوم المضاف.
- تعيين الاطوار المتشكلة عند مختلف درجات الحرارة من خلال نتائج التحليل الحراري التفاضلي التي من خلالها وجدنا بان درجة حرارة تشكل الأطوار و الحرارة الممتصة أو المنتشرة تتعلق بسرعة التسخين.
- معرفة تأثير درجة حرارة التلبيد وتركيز أكسيد المغنيزيوم على الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة والصلادة المجهرية.
- حساب طاقة التنشيط بطريقة كسنجر و اوزاوا وبوزوال لتشكل الكوردريت بنوعيه α و μ حيث وجدنا اثناء عملية التسخين بان طاقة التنشيط للكوردريت α في الخليط المضاف إليه 04%MgO محصورة بين 1018 و 1056Kj/mol اما بالنسبة الى الكوردريت μ فهي محصورة بين 725 و 748KJ/mol
- اما في مرحلة التبريد فقد وجدنا في الخليط المضاف إليه 04%MgO أن طاقة التنشيط للكوردريت α محصورة بين 611 و 668Kj/mol
- وفي الاخير يمكننا القول بأننا تمكنا من تحديد الأطوار المتشكلة في الخليط كولان-أكسيد المغنيزيوم كما تمكنا من تحديد العوامل المتحكمة في الحصول على الكوردريت باستعمال اجهزة موجودة في مخبرنا.

المراجع

- [1] L. Ecravain, Technique de l'ingénieur, A 7290, P 1- 23 (1956).
- [2] J. L. Chermant, Les Céramiques Thermomécaniques, Presse Du CNRS, P20-40 (1989).
- [3] M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, A. 2010, p 10-17 (1996).
- [4] F. Bouzrara , Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (1998).
- [5] M. W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, IOP Publishing Ltd, (2003).
- [6] G. Aliprandi, Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques, Ed. Septima, Paris, P 238-260 (1979).
- [7] J. A. Pask, A. P. Tomsl, J. Am. Ceram. Soc, 74, 67-73 (1991).
- [8] F. Toussaint, J. J. Fripiat, M. C. Gastuche, J. Phys. Chem., 67, 26-30 (1963).
- [9] S. Lee, Y. J. Kim, H. S. Moon, J. Am. Ceram. Soc., 82, 2841-48 (1999).
- [10] R. Roy, M. Droy and E. E. Francis, J. Am. Ceram. Soc, 83 [6] 198-205 (1955).
- [11] J. J. Comer, J. Am. Ceram. Soc. 44 [11] 561-63 (1961).
- [12] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, J. Am. Ceram. Soc., 70, 837-42 (1987).
- [13] D. K. Smith and H. W. Newiurk, Acta Cryst., 18-983-991(1965).
- [14] K. H. Schüller, Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. With Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963).
- [15] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, Acta Metall. Mater., 42, 489-495 (1994).

ملخص:

يندرج هذا البحث في إطار تثمين استغلال المواد المنجمية المحلية كاولان جبل دباغ DD1 وكاولان تامزات KT بهدف تحضير الكورديريت انطلاقا من الكولان المحلية واكسيد المغنيزيوم , كما درسنا التحليل الحراري الكتلي و كذا التحليل الحراري التفاضلي للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت بسرعة تسخين مختلفة في مجال حراري يتراوح ما بين درجة حرارة الغرفة الى 1400°C . دعمت النتائج السابقة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية و مطيافية رامان في درجات حرارة مختلفة من درجة حرارة 950°C إلى 1350°C , الكتلة والصلادة المجهريّة. كما تم حساب طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت باستخدام تقريب كل من كيسانجر, بوزوال و ازوا

Abstract:

The aim of this work is to prepare cordierite ceramics from Algerian abundant raw materials (kaolin Tamazarte KT and kaolin of DD1) and magnesium oxide MgO with different additive of MgO, The thermal behavior of cordierite formation was studied using thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA) at a temperature range between room temperature and 1400°C at different heating rates. In order to determine the phases and their transformations for cordierite powders treated at different temperatures between 950 and 1350°C for 2h with steps of 100°C using X-ray diffraction analysis. The results were supplemented by Raman spectroscopy, bulk density and the hardness test. The values of the activation energies of cordierite formation were determined by Kissinger, Boswell and Ozawa methods.

Resumé:

L'objectif de ce travail est de préparer cordiérite à partir de matières premières abondantes algérien (Tamazarte kaolin kaolin KT et de DD1) et d'oxyde de magnésium MgO avec différents additif de MgO, le comportement thermique de la cordiérite formation a été étudié à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (TG), analyse thermique différentielle (DTA) à une température comprise entre la température ambiante et 1400°C chauffage à différents taux. Afin de déterminer les phases et leurs transformations pour poudres cordiérite traités à différentes températures entre 950 et 1350°C pendant 2h avec pas de 100°C en utilisant l'analyse par diffraction des rayons X. Les résultats ont été complétés par la spectroscopie Raman, la densité et le test de dureté. Les valeurs de l'énergie d'activation de la formation de la cordiérite ont été déterminées par Kissinger, Boswell et Ozawa.