

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم
قسم: الفيزياء
رقم: PhMat 06/2019 .

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: بوسعدية سهيلة

تحت عنوان

تحضير و دراسة الخلائط ميليت كريد السيليكون
انطلاقا من مواد منجميه محلية

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

رئيسا	جامعة المسيلة	سحنون فوضيل
مشرفا و مقرا	جامعة المسيلة	حرايز مناد
مناقشا	جامعة المسيلة	والي عامر
مناقشا	جامعة المسيلة	بوصندل عبد المجيد

السنة الجامعية: 2018/2019

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

الهي لا يطيب الليل الا بشكرك...ولا يطيب النهار الا بطاعتك..

ولا تطيب اللحظات الا بذكرك...ولا تطيب الجنة الا برويتك

الله جل جلاله

الى من بلغ الرسالة وأدى الامانة...ونصح الامة ...

الى نبي الرحمة و نور العالمين...

سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم

الى من أحمل اسمه بكل افتخار...الى من عانى المشاق

و كاد من أجل ايصالى الى هذه المرحلة

أبي العزيز

الى من أرضعتني الحب والحنان...الى بسمه الحياة و سر الوجود

الى أعلى الحبايب

أمي الحبيبة

الى اخوتي...أخواتي...زوجي

الى كل عائلتي وأحبابي

تشكرات

يطيب لي أن أتقدم بأسمى عبارات الشكر و الامتنان و التقدير إلى الأستاذ الفاضل **حرايز مناد** المشرف الذي لم يخل عليا بتوجيهاته و نصائحه القيمة و الثمينة طوال مراحل إنجازي لهذا العمل فقد كان عوناً لي في بحثي هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحياناً في طريقي.

كما أتقدم بشكري الجزيل الى الأستاذ **سحنون فوضيل** على مساعدته و متابعتة لإنجاز هذا البحث و الذي لم يخل علينا بنصائحه القيمة و خدماته الجليلة، فلكم مني جزيل الشكر و التقدير.

أتوجه بشكري أيضاً إلى أساتذتي الموقرين أعضاء لجنة المناقشة، بداية بالأستاذ **سحنون فوضيل** الذي أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة، و إلى الأستاذ **والي عامر**، و إلى الأستاذ **بوصندل عبد المجيد** لتفضلهم بقبول مناقشة هذه الرسالة، فهم أهل لسد خللها، سائلاً الله الكريم أن يثيبهم عني خيراً.

كما لا أنسى الاستاذ **لعمارة اسماعيل** على مساعدته المطلقة طيلة إنجاز هذا البحث ، فلك مني جزيل الشكر و أثابك الله خيراً.

كما أتقدم ايضاً بشكري الى كل من كان عوناً لنا في إنجاز هذا البحث و شجعونا على اتمامه.

كما لا يفوتني ايضاً أن أتقدم بخالص التقدير و الإحترام إلى كل أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة، و الى كل أساتذتي على طول مشواري الدراسي و كذا جميع الزملاء و الاصدقاء .

الفهرس

01..... مقدمة

الفصل الأول: عموميات حول المواد الخزفية

04.....	تعريف المواد الصلصالية.....	1.I
05.....	المواد الصلصالية الكاولينيتية	2.I
05.....	التركيب الكيميائي والمعدني	1.2.I
05.....	الكاولان	3.I
05.....	تعريف	1.3.I
06.....	الخصائص الفيزيائية	2.3.I
06.....	البنية البلورية	1.2.3.I
07.....	خصائص الكاولان	3.3.I
08.....	تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية.....	4.3.I
09.....	الميليت	4.I
09.....	تعريف	1.4.I
09.....	البنية البلورية	2.4.I
10.....	البنية المجهرية.....	3.4.I
10.....	خصائص الميليت.....	4.4.I
11.....	الخصائص الكيميائية.....	5.4.I
12.....	بعض طرق تحضير الميليت.....	6.4.I
12.....	تحضير الميليت انطلاقا من مكوناته الاساسية.....	1.6.4.I
12.....	تحضير الميليت بإضافة الألومين الى مادة الكاولينيت.....	2.6.4.I
12.....	تحضير الميليت بطريقة المحاليل الغروية الجامدة (Sol-Gel).....	3.6.4.I
13.....	كربيد السيليكون (SiC).....	5.I
13.....	تعريف.....	1.5.I
13.....	خصائص كربيد السيليكون (SiC).....	2.5.I
14.....	أكسدة كربيد السيليكون.....	3.5.I

15.....	التلييد.....	6.I
15.....	مراحل التلييد.....	1.6.I
16.....	المخططات البيانية لإتزان الأطوار.....	7. I
16.....	مخطط إتزان الطور للنظام $Al_2O_3-SiO_2$	1.7. I
16.....	مخطط إتزان الطور للنظام $Si-C$	2.7. I

الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

19.....	المواد الأولية المستعملة	1.II
19.....	الكاولان	1.1.II
19.....	أكسيد الألمنيوم المخبري Al_2O_3	2.1.II
19.....	كربيد السيليكون SiC	3.1.II
20.....	الطرق المتبعة في التلييد.....	2.II
20.....	صناعة العينات.....	3.II
21.....	تلييد العينات.....	4.II
21.....	قياس الكتلة الحجمية.....	5.II
23.....	دراسة البنية المجهرية.....	6.II
23.....	قياس الصلادة المجهرية.....	7.II
23.....	قياس معامل التمدد الحراري الطولي.....	8.II
24.....	أهم الأجهزة المستعملة.....	9.II

الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها

29.....	تحليل المواد الأولية	1.III
29.....	تحضير وتحليل مادة الكاولان	1.1.III
29.....	التحليل الكيميائي	1.1.1.III
30.....	التحليل المعدني.....	2.1.1.III
30.....	التحليل بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي.....	1.2.1.1.III
31.....	التحليل بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي.....	2.2.1.1.III
33.....	التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية.....	3.2.1.1.III

34.....	التحليل الفيزيائي.....	3.1.1.III
34.....	المجهر الإلكتروني الماسح (MEB).....	1.3.1.1.III
35.....	تحليل أكسيد الألمنيوم المخبري Al_2O_3	2.1.III
36.....	تحليل كربيد السيليكون SiC.....	3.1.III
36.....	تحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.....	1.3.1.III
37.....	البنية المورفولوجية لكربيد السيليكون بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB).....	2.3.1.III
37.....	قياس حجم الحبيبات باستخدام الليزر (granulométrie LASER).....	3.3.1.III
39.....	تحضير وتلييد الميليت.....	2.III
39.....	تحضير الميليت.....	1.2.III
39.....	دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي.....	1.1.2.III
42.....	دراسة تحليلية بواسطة المسعر الحراري التفاضلي DSC.....	2.1.2.III
43.....	دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.....	3.1.2.III
47.....	حساب معدل حجم الحبيبات ونموها باستخدام معطيات الأشعة السينية.....	4.1.2.III
48.....	تلييد الميليت.....	2.2.III
49.....	التلييد بدون إضافات.....	1.2.2.III
49.....	دراسة تأثير درجة الحرارة على التلييد.....	1.1.2.2.III
52.....	التلييد بالإضافات.....	2.2.2.III
53.....	تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية.....	1.2.2.2.III
55.....	تأثير كربيد السيليكون على الكتلة الحجمية.....	2.2.2.2.III
57.....	الصلادة المجهرية.....	3. III
59.....	الخلاصة العامة.....	
60.....	المراجع.....	

المقدمة

تعتبر الخزفيات من أقدم مواد التي استعملها الإنسان لكن لم تحظى دراستها باهتمام العلماء و الباحثين إلا حديثاً، و قد عرفت المواد الخزفية تطوراً سريعاً في الآونة الأخيرة مقارنة بالمواد الصلبة الأخرى، فلم يعد مفهومها يقتصر على المفاهيم التقليدية الشائعة على أنها فن صناعة الفخار لا تتعدى الأغراض التقليدية في استخدامها مثل أواني الطهي و مواد البناء.... إلخ ، بل أصبح مفهومها أكثر تطوراً و قوة ، و تُعدُّ إحدى الفروع التكنولوجية، كما أثبتت الأبحاث حديثاً على أن الخزفيات تمتلك خصائص جيدة مثل درجة حرارة انصهارها العالية و عزلها الكهربائي الجيد و مقاومتها العالية للإجهاد الحراري، كما لها القدرة العالية على مواجهة التآكل الكيميائي مما أدى إلى تعدد مجالات استخدامها.

و يُعتبر الميليت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) من بين المواد الخزفية التي تمتلك هذه الصفات ، بالإضافة إلى إمكانية تحضيره انطلاقاً من مواد محلية متوفرة بشكل كبير في كل أنحاء العالم وفي الجزائر خاصة مثل معدن الكاولان (جبل دباغ بقالمة)، ويندرج بحثنا هذا في محاولة إيجاد بطاقة تقنية لصناعة عينات مخبرية للميليت المسامي انطلاقاً من مواد محلية كالكاولان مضاف لها كل من أكسيد الألمنيوم و كربيد السيليكون بنسب وزنية مختلفة، وقد قسم هذا البحث إلى ثلاث فصول.

ففي الفصل الأول قمنا بدراسة المواد الصلصالية وتركيبها، كما تطرقنا إلى تعريف كل من الكاولان و الميليت وكربيد السيليكون وأهم خصائصهم، و في الأخير قمنا بعرض مخططات الاتزان لكل من $Al_2O_3-SiO_2$ و $Si-C$.

أما في الفصل الثاني فتناولنا المواد الأولية المستعملة و الطرق التجريبية المتبعة في عملية التحضير والتليد وكذا الإشارة إلى طرق التحليل و القياس و أهم الأجهزة المستعملة.

وفي الفصل الثالث تناولنا النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها، أين قمنا في المرحلة الأولى بتحليل المواد الأولية بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي وجهاز التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي وكذلك جهاز حيود الأشعة السينية، ثم انتقلنا للمرحلة الثانية وهي دراسة تحضير وتليد الميليت، أين درسنا العينات دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي و كذا جهاز المسعر الحراري التفاضلي DSC ، و لمعرفة الاطوار المتشكلة و المتفككة استعملنا جهاز حيود الأشعة السينية،

بالإضافة إلى ذلك تم حساب حجم الحبيبات والنسبة المئوية للفراغات الحجمية المفتوحة و أخيرا قمنا بدراسة احدى الخواص الميكانيكية وهي الصلادة المجهرية.

الفصل الأول

عموميات حول المواد الخزفية

مدخل

تناولنا في هذا الفصل دراسة المواد الصلصالية وتركيبها، كما تطرقنا الى تعريف كل من الكاولان و الميليت وكربيد السيليكون وأهم خصائصهم، و في الأخير قمنا بعرض مخططات الاتزان لكل من $Al_2O_3-SiO_2$ و

Si-C

عموميات حول المواد الخزفية

1.I. تعريف المواد الصلصالية

تشكل معادن الطين المكونات الرئيسية للمواد الطينية، توجد على شكل حبيبات متبلورة متناهية في الصغر، وهذه المعادن محدودة العدد وتتكون من سيليكات الألومنيوم المائية. كما توجد القلويات والقلويات الأرضية بصفة رئيسية في بعضها بينما قد يستبدل بالألمنيوم المغنسيوم أو الحديد جزئياً أو كلياً في التركيب الذري في البعض الآخر. وتختلف المكونات الكيميائية في النسب وفي طريقة الترابط ووجودها في معادن طين متنوعة.

يتكون الصلصال بصورة عامة من تحلل الصخور النارية مثل الجرانيت و الذي تكون من تجمد المواد المنصهرة من باطن الأرض، ويتكون هذا الأخير بنسب متساوية من عنصر ميكا البوتاسيوم ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) و الكوارتز (SiO_2) و الفلدسبار البوتاسي ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) ، ويعتبر الفلدسبار اقل هذه المركبات ثباتاً عندما يتعرض للماء والهواء، ونتيجة لتحلله لفترات زمنية طويلة يذوب (K_2O) وجزء من السيليكا و يتحد الباقي مع الماء مكوناً الكاولينيت، و التي هي أحد أنواع الصلصال (الطين)، و تكون المعادن الصلصالية في غالب الأحيان ضعيفة التبلور و مميهة، وذات أشكال شرائحية أو ليفية، وهي تمثل خلائط معقدة، و تتكون بتعبئة الشرائح فوق بعضها البعض مكونة الطبقات، و يختلف بعدها الأساسي (d) من نوع إلى آخر حسب الجدول (1.I) [1].

الجدول (1.I): يبين بعض أنواع المعادن الصلصالية

النوع	الصيغة الكيميائية	d (A°)
الكاولينيت	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	7.1
الهالوزايت	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$	10.1
البيروفيليت	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	من 9.2 إلى 9.3
الكلوريت	$(Mg, Fe \dots)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$	14.2

و تُصنع المنتجات الخزفية بطريقة تكنولوجيا المساحيق. حيث يتم تحضير قطعة خزفية بإتباع الخطوات التالية [2]:

- ❖ سحق المواد الأولية و مجانسيتها.
- ❖ التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلا معيناً).
- ❖ التكتيف عن طريق المعالجة الحرارية.

2.I. المواد الصلصالية الكاولينية

1.2.I. التركيب الكيميائي والمعدني

إن مجموعة الكاولينيت هي مجموعة معروفة جيدا ممثلة بعدة أنواع من المعادن المميزة، وهي الكاولينيت والناكرت والديكيت وأيضا الهالوزايت التي لها نسبة من الماء أقل (تشبه الكاولينيت) ، و هي أكثر المجموعات المعدنية خصوصيةً لما تحتويه على خصائص أكثر ملائمة أو موافقة لتحضير المواد الخزفية، والمعادن الكاولينية تشمل أساسا مادة الكاولينيت والتي غالبا ما تكون مجمعة مع بعض المعادن الأخرى، و إن وجود الكوارتز مرتبطا بها وبتنظيم محكم ومرتب يبين انه ناتج عن طريقة التكوين الجيولوجي لهذه المعادن الصلصالية، و ترتيب هذه المجموعة يكون حسب الكمية الوزنية لأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 فيها، فالمواد ذات نسب قليلة من الألومين ($Al_2O_3 < 30\% \text{ Wt}$) تكون عموما مستعملة استعمالا عادياً كأجر البناء والخزفيات الصحية، أما الغنية بالألومين ($Al_2O_3 > 40\% \text{ Wt}$) فتستعمل في المواد الحرارية كالطوب المستعمل في تبطين الأفران ذات درجات الحرارة العالية [3].

3.I. الكاولان

1.3.I. تعريف

تعتبر الكاولينيت من المعادن الطينية الواسعة الانتشار وهو المعدن الأساسي في مجموعة الكاولينيت ، و التي تضم بجانب الكاولينيت الناكريت و الديكيت و الهالوزايت، و تتميز الكاولينيت بعدة خصائص مهمة ما أهلها لأن تكون المصدر الرئيسي لصناعة وتحضير الكثير من المواد و المركبات الحرارية، فهي توجد على شكل صلصال أو غضار يميل لونها الى الابيض وفي بعض الاحيان يكون

رمادي أو ملون قليلا (أصفر، برتقالي، أحمر أو أخضر) و هذا حسب نوع الشوائب، كما أنها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها، أما اسمها فهو مشتق من الكلمة الصينية «كاولنج» ومعناها التل العالي وهي اسم تل في منطقة كيانجي في جنوب شرق الصين حيث ينتج الكاولينيت لصناعة الخزف الصيني الفاخر [4. 5].

صيغتها الكيميائية هي: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و وزنها المولي: 258 g/mol، و كتلتها الحجمية النظرية تتراوح بين $2,6 \text{ g/cm}^3$ و $2,63 \text{ g/cm}^3$ ، و يتركب معدن الكاولينيت من سليكات الألومنيوم المائية $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ، وهذا ما يوافق النسب النظرية التالية: $SiO_2(46.51\%)$ و $Al_2O_3(39.54\%)$ و $H_2O(13.95\%)$ [6].

I. 2.3. الخصائص الفيزيائية

I. 1.2.3. البنية البلورية

إن التحليل بواسطة الأشعة السينية للكاولان النقية يدل على وجود ترتيب ذري لمدى طويل وبنية بلورية محدودة للكاولان كما هو موضح بالشكل (1.I)، ومنه يمكننا أن نلاحظ بأن التوزيع غير متجانس في الأبعاد الثلاثة، و الكاولان عبارة عن طبقات من شبكة بلورية أين تتماسك طبقاتها مع بعضها البعض بقوى فاندروالس التجاذبية، والأشكال الناتجة للبلورات هي في غالبها صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة، و الكاولان تملك بنية بلورية ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي:

$$a = 5.155 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad b = 8.945 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad c = 7.405 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91.7^\circ \quad \text{و} \quad \beta = 104.86^\circ \quad \text{و} \quad \gamma = 89.82^\circ$$

ويتكون الكاولينيت من صفيحة واحدة من السيليكات الرباعية الأوجه وصفيحة ألومينا ثمانية الأوجه. وتتضم الوحداتان لتكونا طبقة واحدة تتألف من أطراف صفيحة السيليكات الرباعية الأوجه، وطبقة واحدة من الصفائح ثمانية الأوجه الهرمية، وفي هذا التركيب البنائي للبنية الهيكلية في الطبقة العادية يصبح ثلثا ذراتها أكسجين بدلاً من أيون الهيدروكسيل (OH) لأن السليكون والألومنيوم يتقاسمانها، بينما تحتل ذرات الألومنيوم ثلثي الأماكن الممكنة فقط في صفيحة ثمانية الأوجه الهرمية، وتتوزع سداسياً في سطح واحد في منتصف الصفيحة، كما أن كل الشحنات متوازنة في داخل الوحدة وترتبط الصفائح بواسطة روابط

فاندر والس الضعيفة، وأي إخلال في الشبكة يكون على نطاق صغير جداً. والوحدات الصفائحية لمعادن الكاولينيت مستمرة في كلا الاتجاهين البلورين a و b وهي مرصوصة واحدة فوق الأخرى في اتجاه المحور البلوري الرأسي C مع تراكم مستويات الأكسجين مع مستوى أيون الهيدروكسيل (OH) في الوحدات المتلاصقة ، وترتبط هذه الوحدات بعضها مع بعض بواسطة روابط الهيدروجين القوية. وتسمى الكاولينيت والمعادن الأخرى (ديكيت - ناكريت - هاليوزايت) التي لها نفس البنية بالسليكات الصفائحية [7] .

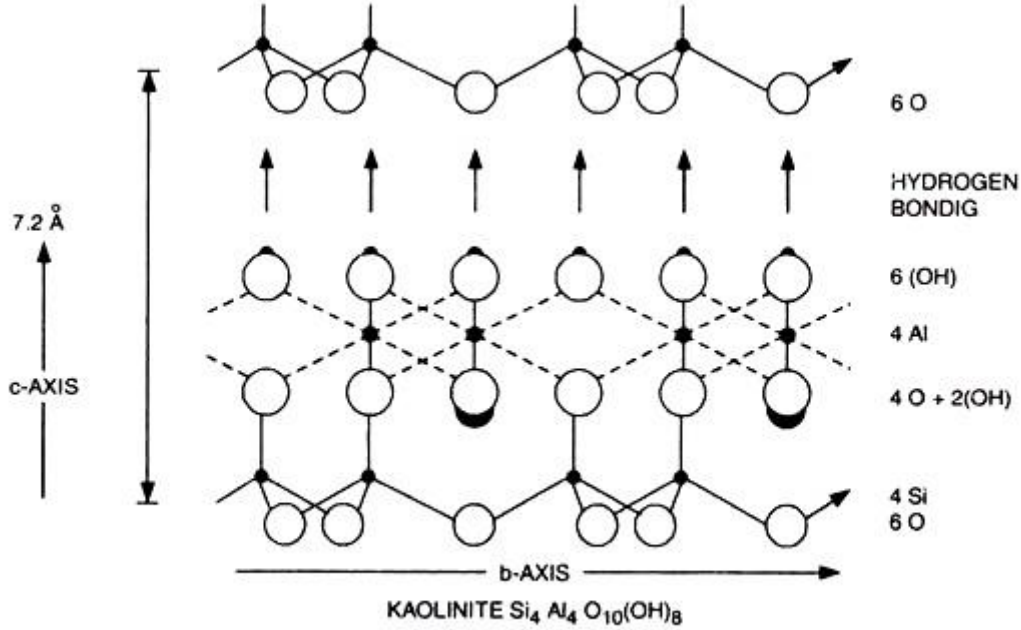


Fig. 9.3. Structure of kaolinite (1 : 1 layer silicate) mineral.

الشكل (1-1): البنية البلورية للكاولينيت [7]

3.3.1. خصائص الكاولان

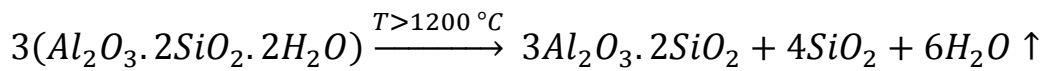
تتمتع الكاولان بالعديد من الخصائص كمعامل تمدد حراري ضعيف و ناقلية حرارية منخفضة و درجة انصهار عالية، و الجدول (2-1) يبين بعض الخصائص الرئيسية للكاولان.

الجدول (2-I): بعض الخصائص الرئيسية للكاولان [8].

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

4.3.I. تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية

تطراً على الكاولان عدة تحولات أثناء المعالجة الحرارية، فتنحول الكاولان إلى الكاولينيت وهذا بخروج ماء الرطوبة بدون حدوث أي تغيير في البنية البلورية، و ابتداء من $500^{\circ}C$ يبدأ الماء الداخل في التكوين بالخروج لتتحول الكاولان إلى طور لا بلوري يدعى الميتاكاولنيت و بتسخين هذه الأخيرة إلى درجة حرارة تفوق $900^{\circ}C$ تتحول إلى طور آخر لا بلوري وهو تركيبة من (Al-Si) يدعى السبينال وهو مهم جداً لتكوين الميليت الأولي، كما توجد أيضاً السيليكات الحرة على شكل لا بلوري، أما أثناء تسخين الكاولان إلى درجة حرارة تفوق $1200^{\circ}C$ نرى تشكل طوران بلوريان وهما كل من الميليت الأولي والسيليكات الحرة على شكل كريستوباليت وهذا حسب التفاعل الكيميائي التالي [9، 10]:



الكاولنيت

ميليت

كريستوباليت

4.I الميليت**1.4.I تعريف**

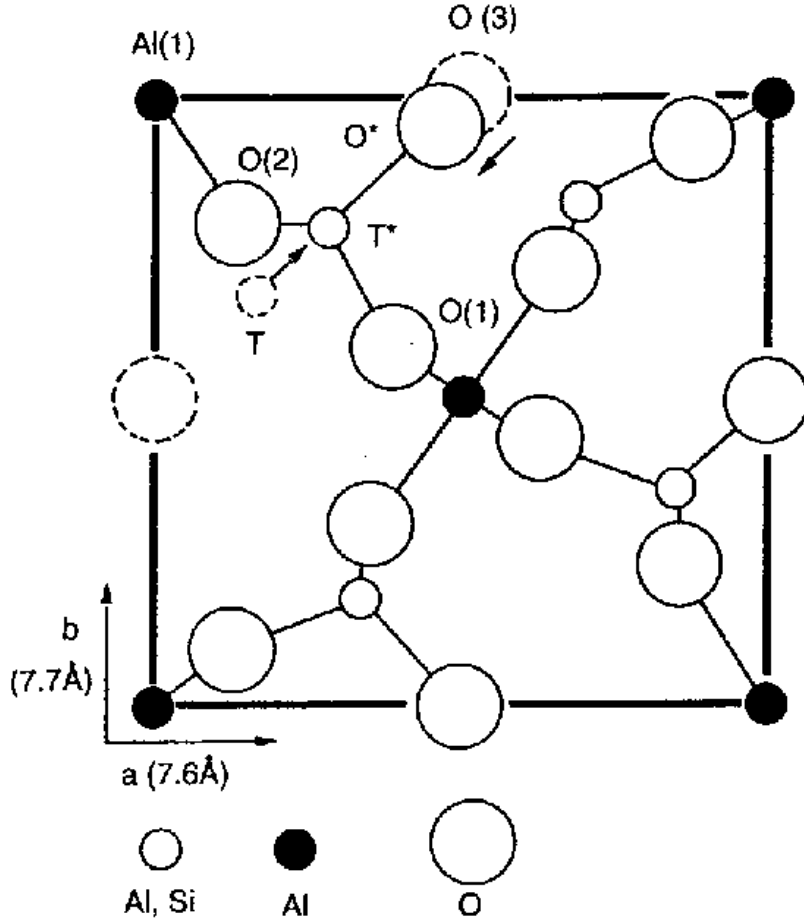
الميليت هو الطور الوحيد المستقر في النظام الثنائي $Al_2O_3-SiO_2$ ، و يرجع اصل تسميته الى الجزيرة التي وجد بها لأول مرة وهي جزيرة Mull بأسكوتلندا، حيث يمتاز بلونه الابيض [11] ، ونظرا لخصائصه الميكانيكية العالية ومعامل تمدده الحراري الضعيف ومقاومته العالية للزحف اضافة الى استقراره الحراري و الكيميائي جعلته يحتل مكانة مهمة في العديد من التطبيقات الهندسية و الصناعات التكنولوجية (الهياكل العلوية للدبابات، بطانات للأفران، الحوامل الالكترونية ...) [12. 13] .

2.4.I البنية البلورية

يمتاز الميليت ببنية بلورية معينة مستقيمة (Orthorompique) ، وهو الطور الوحيد المستقر في النظام الثنائي $Al_2O_3-SiO_2$ ، ثابته شبكته البلورية هي:

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

وتتكون البنية البلورية للميليت من سلاسل ثمانية $M(1)O_6$ حيث $[M(1)=Al]$ موازية للمحور البلوري $C -$ ، حيث ترتبط هذه الأخيرة ببعضها البعض عرضيا بسلاسل مضاعفة رباعية سطوح من AlO_4 و SiO_4 و هذه السلاسل تُشوه بحيث أن بعض ذرات الأكسجين المنتمية للوحدات الرباعية المتجاورة تغادر أماكنها، فيتكون بذلك فراغات أكسجينية (فراغات في أماكن ذرات الأكسجين المغادرة). إن الصيغة العامة لتركيبية الميليت تكون على الشكل التالي: $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$ ، أين x هو عدد الأماكن الفارغة المتشكلة من ذرات الأكسجين المغادرة للوحدات الرباعية، كما يمكن للشوارد الموجبة أن تحتل مواضع بنيوية مثل $AlO_6 -$ ثماني و AlO_4 و $SiO_4 -$ رباعي، أو مواضع عشوائية في القنوات الموازية للمحور البلوري $C -$ كما هو مبين في الشكل (2.I) [14] .



الشكل (2.1): البنية البلورية لمادة الميليت - بالاسقاط [001] [14]

3.4.I. البنية المجهرية

يتميز الميليت ببنتينين مورفولوجيتين وذلك حسب درجة الحرارة، حيث يتشكل الميليت الاولي في درجات الحرارة المنخفضة ويكون شكله عبارة عن بلورات صغيرة الحجم ذات بنية شرائحية، اما الميليت الثانوي فيتشكل في درجات الحرارة المرتفعة وهو ذو بلورات كبيرة الحجم و بنية مورفولوجية عبارة عن عصيات يمكن مشاهدتها بالمجهر الضوئي، لكن في نفس الوقت لا يوجد فرق بين الطورين اثناء الكشف عليهم بواسطة انعراج الاشعة السينية [14].

4.4.I. خصائص الميليت

يعتبر الميليت من المواد الخزفية المهمة حيث يمتاز بخصائص فيزيائية و ميكانيكية و حرارية و كهربائية وكيميائية في غاية الاهمية كما هي موضح في الجدول (3.1).

الجدول(3.I): الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكهربائية والحرارية [15-17]

الخصائص الفيزيائية	القيمة
الكتلة الحجمية	3,22-3,16 (g /cm ³)
الدرجة القصوى المستعملة في الهواء	1700 °C
الخصائص الميكانيكية	القيمة
معامل يونغ (Young)	E = 150 (Gpa)
معامل بواسون (poisson)	V = 0.25
مقاومة الالتواء (Flexion)	$\sigma = (200-150)$ (Mpa)
المتانة (Ténacité)	$K_{Ic} = 2.2$ (Mpa.m ^{1/2})
الصلادة	7,5 على سلم موهس
الخصائص الكهربائية	القيمة
ثابت العزل الكهربائي	$\epsilon = 6.6$
المقاومية الكهربائية عند درجة حرارة 20 °C	$\sigma = 10^{10}-10^{13}$ (Ohm.cm)
المقاومة الكهربائية (Kv/mm)	10^{-9}
الخصائص الحرارية	القيمة
الحرارة النوعية	Cp = 950 (j/k.kg)
الناقلية الحرارية	$\lambda = 3-5$ (W/m/k)
التمدد الخطي بين 20 الى 1000 °C	$\alpha = (5-6) \cdot 10^{-6}$ (1/K)
درجة الذوبان	1880°C

5.4.I. الخصائص الكيميائية

يعتبر الميليت من المواد الخزفية المستقرة للغاية، و الغير نشطة كيميائيا، حيث أنه لا تؤثر عليه جميع الأحماض ماعدا حمض الفلور الذي يحطم هذا المركب حيث يزيل منه SiO_2 ، كما أنه أيضا لا يتفكك و لا ينحل في الماء.

6.4.I. بعض طرق تحضير الميليت**1.6.4.I. تحضير الميليت انطلاقاً من مكوناته الأساسية**

يمكننا تكوين الميليت من مركباته الأوكسيدية، Al_2O_3 و SiO_2 وذلك باستعمال النسب الموافقة للصيغة الستوكيومترية للميليت $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ، ويتم الوصول إلى ذلك بطرق عملية مختلفة، من بينها تليد الميليت تقليدياً بخلط المساحيق مع الماء في طاحونة، متبوعة بالتجفيف، ثم التشكيل ومعالجة المساحيق المشكلة في درجات حرارة أعلى من $1700\text{ }^\circ\text{C}$ لإعطاء الميليت. ويمكن إنتاج ميليت عالي النقاوة إما بالترسيب المتتابع أو بالمحاليل الهلامية (Sol-gel) أو بطريقة السيليكا الغروية أو بطريقة سيليكات تترائيل أكسيلوريد الألمنيوم، وهناك طرق أخرى لتحضير الميليت النقي نشرت في مقالات أخرى [18-20].

2.6.4.I. تحضير الميليت بإضافة الألومين إلى مادة الكاولينيت

إن تفاعل الكاولينيت مع الألومينا مهم جداً لتكوين الميليت، حيث يتم في مجموعة الخلائط ألومينا - كاولينيت نزع الماء أولاً من الكاولينيت لتكوين الميتاكاولينيت أثناء التسخين بين $500\text{ }^\circ\text{C}$ و $600\text{ }^\circ\text{C}$ ، ثم تحول الميتاكاولينيت إلى أطوار أخرى و هما السبينال و السيليكا اللابلورية، مع بقاء الألومينا خاملة تحت درجة الحرارة $1300\text{ }^\circ\text{C}$ أي لم تدخل في تفاعل مع السيليكا الحرة وكانت التفاعلات الغالبة هي سلسلة تفاعلات الكاولينيت لتكوين الميليت الأولى والسيليكا غير البلورية، والكريستوباليت و بينما كان الميليت الأولى مستقراً، لكن تحت تسخين أكبر من $1300\text{ }^\circ\text{C}$ تدخل الألومينا في تفاعل مع السيليكا لتكوين الميليت الثانوي، و في الأخير نحصل على مركب وحيد مستقر [21].

3.6.4.I. تحضير الميليت بطريقة المحاليل الغروية الجامدة (Sol-Gel)

توجد عدة طرق أو تقنيات استعملت في تحضير مسحوق الميليت ومن بينها تقنية المحلول الجامد والتي تعطي خليط ممتاز للمواد الابتدائية وتجانس كيميائي جيد للنتائج، و يحضر الميليت بهاته التقنية من عدة مواد أولية مختلفة من بينها: خليطين من الكوكسايد (Alkoxide) عادة التتراكسوسيلات

(TEOS) $\{Si(OC_2H_5)_4\}$ و S - بتوكسيد الألمنيوم (Aluminium.s-butoxide) و خليط
 لأملح غير عضوية و الكوكسايد لمادة نيترات الألمنيوم $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و (TEOS) [22 .21]،
 وألقت هذه الطرق اهتماما كبيرا ، لأن المنتج المتحصل (الميليت) يكون ذو تجانس و نقاء عاليين، و
 يتم هذا في درجات حرارة منخفضة بالإضافة الى العديد من المزايا، و يوجد أيضا طرق اخرى كيميائية
 اضافة الى هذه الطريقة من بينها، طريقة الترسيب و طريقة التحليل الكيماوي (hydrolysis methd) و
 طريقة ترسيب البخار (CVD)...الخ [14].

5.I. كربيد السيليكون (SiC)

1.5.I. تعريف

يعرف كربيد السيليكون (SiC) تجاريا باسم carborundum او كاربوسيليت، و هو شبه
 موصل يحتوي على السيليكون والكربون. يوجد في الطبيعة على شكل معدن نادر جدا يعرف باسم
 المويسانيت، و هو مركب صلب لونه اسود او بني مسود صيغته الكيميائية SiC ، وزنه الجزيئي
 40 g/ mol و كثافته تقدر بحوالي 3.16 g/cm^3 و درجة انصهاره $2830 \text{ }^\circ\text{C}$ كما أنه لا يذوب في
 الماء و يذوب في القلويات الساخنة.

يحضر كربيد السيليكون عن طريق تسخين اكسيد السيليكون مع الكربون في فرن كهربائي وقد
 يضاف الرمل و فحم الكوك أحيانا للوصول إلى النوعية المطلوبة، و يستخدم على نطاق واسع في
 التطبيقات التي تتطلب قدرة عالية على التحمل، مثل فرامل السيارة وألواح السيراميك في السترات الواقية
 من الرصاص، كما تم عرض التطبيقات الإلكترونية لكربيد السيليكون مثل الثنائيات الباعثة للضوء
 (LEDs) و أجهزة الكشف في أجهزة الراديو المبكرة في عام 1907، و تم استخدامه أيضا في الأجهزة
 الإلكترونية لأشباه الموصلات التي تعمل في درجات حرارة عالية أو التوترات العالية، أو كليهما [23].

2.5.I. خصائص كربيد السيليكون (SiC)

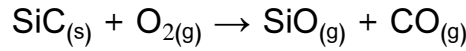
يتمتع كربيد السيليكون بعدة خصائص ميكانيكية و فيزيائية ممتازة ، مثل الموصلية الحرارية العالية
 إلى جانب التمدد الحراري المنخفض والصلابة العالية. لذلك فإنه يُعد من السيراميك المتميز للبيئات
 القاسية. و خصائصه مبينة في الجدول (4.I) [23].

الجدول (4.I): الخواص الميكانيكية والفيزيائية لكربيد السيليكون

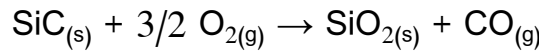
الخاصية	القيمة
الكثافة (gm/c ²)	3,16
مقاومة الالتواء (Mpa)	550
معامل بواسون	0,14
الموصلية الحرارية (W / m.K)	120
معامل التمدد الحراري (/c)	4 × 10 ⁻⁶
الحرارة النوعية (j/k.kg)	750

3.5.I. أكسدة كربيد السيليكون

تكون أكسدة SiC نشطة أو غير نشطة في درجات الحرارة العالية و هذا اعتمادا على تركيز الاكسجين و تحدث الاكسدة النشطة عند ضغط الاكسجين الأقل من 1 ضغط جوي وفقا للمعادلة التالية:



حيث يتبخر الأكسيد SiO بعد تشكله مما يؤدي الى فقدان في الكتلة، أما في حالة الأكسدة غير النشطة والتي تتم في ضغوط أكسجينية تقريبا 1 ضغط جوي فان تفاعل SiC يكون حسب المعادلة الكيميائية التالية:



حيث تترسب طبقة من SiO₂ على سطح SiC مؤدية الى زيادة صافية في الكتلة، وقد لوحظ أن طبقة SiO₂ المتكونة في درجة الحرارة المنخفضة تنمو فوق سطح SiC و تحميه من المزيد من الأكسدة غير المرغوب فيها لـ SiO في درجات الحرارة العالية ، ويستمر هذا الفعل أو الاجراء الوقائي حتى درجة انصهار SiO [24-26].

6.I. التلييد

يُعرف التلييد على أنه معالجة حرارية لكمية مضغوطة من مسحوق إلى درجة حرارة تقترب من درجة انصهاره دون أن تبلغها، حتى تتلاصق جزيئاته وتنخفض مساميته وترداد مقاومته الميكانيكية، كما يمكننا القول أن التلييد عبارة عن طاقة ضرورية لإنتاج عينات في درجات حرارة مرتفعة، مع تقلص في المساحة على المستوى الخارجي، كما أن نسبة الفراغات هي من إحدى العوامل الأساسية لوصف ظاهرة وطرق التلييد للمواد الحرارية، حيث يمكن شرح تغيراتها الهندسية بواسطة التغيرات التي تطرأ على أبعاد وأشكال الفراغات والتي ترتبط بظاهرة النمو البلوري، و يستخدم التلييد بشكل تقليدي في صناعة القطع الخزفية و له أيضا استخدامات في ميتالورجيا المساحيق، و هناك صنف خاص من التلييد لا يقتصر على الحالة الصلبة و مع ذلك ما يزال يشكل جزءا من متالورجيا المساحيق و هو تلييد الحالة السائلة (liquid state sintering) و فيه يتواجد أحد المكونات (و ليست كلها) في الحالة السائلة، و يستخدم تلييد الحالة السائلة لعمل الكرييدات المسمتة (cemented carbides) و كربيد التنجستين على سبيل المثال [27].

1.6.I. مراحل التلييد

تمر عملية التلييد عبر ثلاث مراحل أساسية وذلك نظرا للتغيرات الهندسية مجهرية لتصبح الحبيبات جسيما مكثفا متعدد البلورات [28]:

❖ المرحلة الابتدائية (تشكل العنق)

تقابل هذه المرحلة النمو السريع نسبياً للأعناق بين الجسيمات المتلامسة، وتشكل حدود حبيبية بين الحبيبات غير المتلامسة، ولكن دون أي نمو حبيبي، وتنتهي هذه المرحلة عندما يؤدي نمو الأعناق إلى تطاولها وانتشارها فوق بعضها البعض مما قد يسبب تقلص برتبة 5 % من الحجم الكلي.

❖ المرحلة المتوسطة

تبدأ الحبيبات في النمو بعد تشكل الأعناق بينها وتتميز هذه المرحلة بظهور بنية جديدة تتكون من حبيبات وفراغات مفتوحة تكون على شكل أسطوانات أو أنابيب مرتبطة فيما بينها، وهي المرحلة المهمة من عملية التلييد حيث يتم فيها اقتراب كثافتها من الكثافة النظرية .

❖ المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة)

تبدأ هاته المرحلة عندما تصل نسب التكاثر إلى ما يقارب 90 % من الكثافة النظرية، حيث تظهر فراغات مغلقة تبقى منعزلة داخل الحبيبات ويبدأ التكاثر في التباطؤ كنتيجة لنمو الحبيبات.

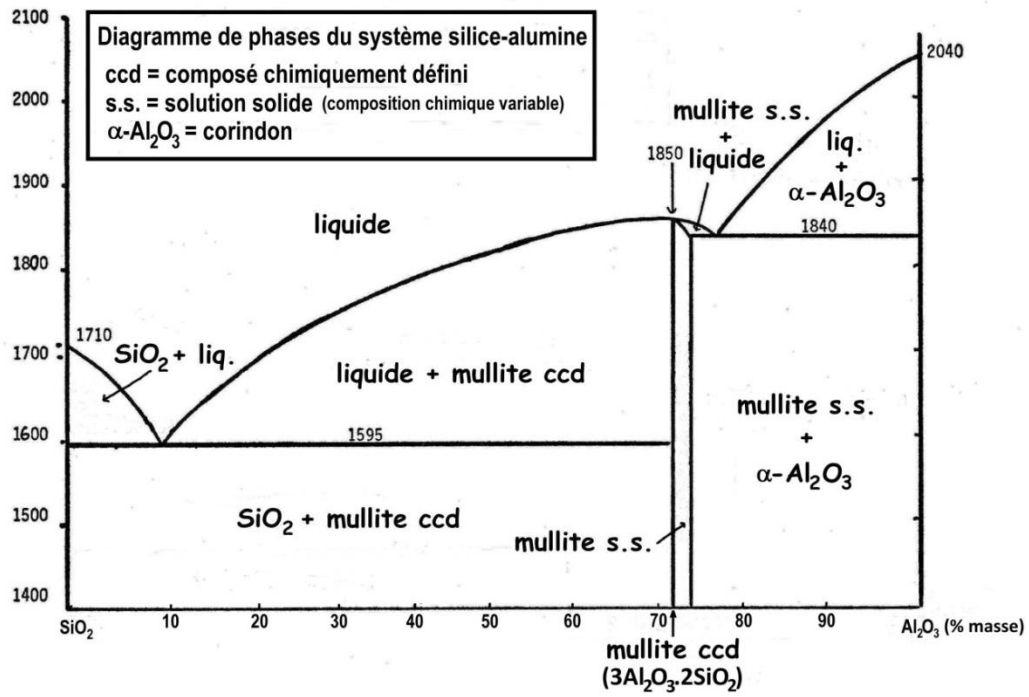
I.7. المخططات البيانية لإتزان الأطوار

I.7.1. مخطط إتزان الطور للنظام $Al_2O_3-SiO_2$

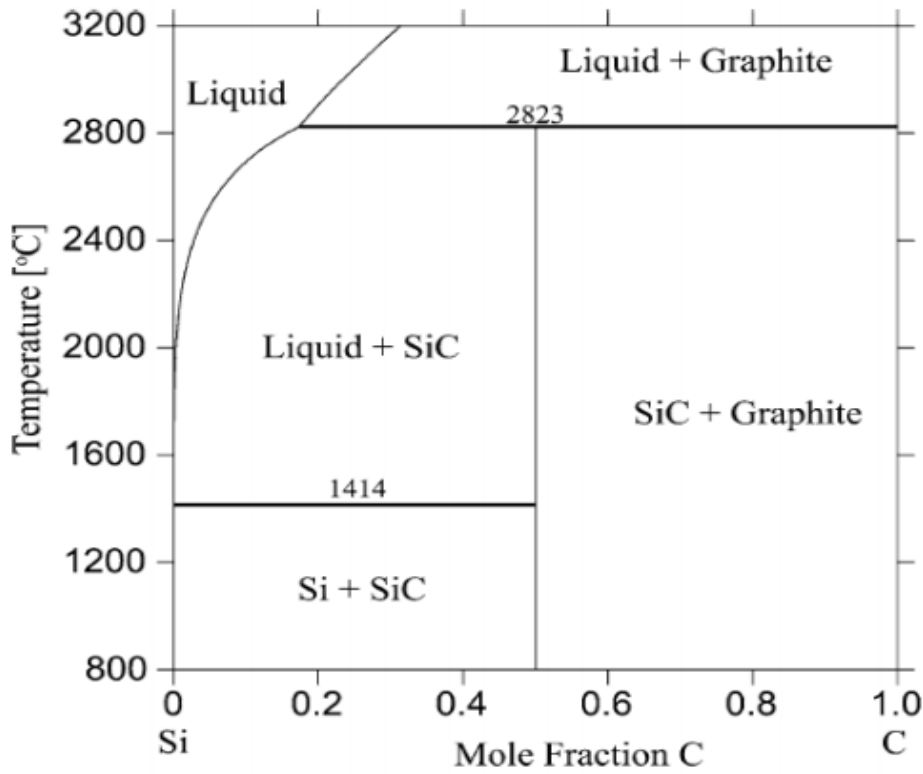
يتفاعل SiO_2 مع Al_2O_3 و يشكل معه مركبا واحدا هو الميليت ذو الصيغة الكيميائية التالية $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ ودرجة حرارة انصهار هذا المركب تكون في حدود درجة الحرارة $1850^\circ C$ مع مسطح عند 94 % وزناً من SiO_2 عند درجة الحرارة $1575^\circ C$ ومسطح ثاني عند درجة الحرارة $1840^\circ C$ لنسبة وزنية تقارب 22 % وزناً من SiO_2 ، كما أن النظام $Al_2O_3-SiO_2$ هو المثال الكلاسيكي لبيانات الاتزان، أين يعتبر كمرجع للمواد الخزفية والحرارية ذات الاساس الالوميني. و هناك العديد من الباحثين الذين درسوا هذا البيان كما هو موضح في الشكل (I.3) واجمعوا كلهم على أن هناك مركب ذو أهمية كبيرة يسمى بالميليت و يعتبر المركب المستقر في هذا النظام، و تكمن الاختلافات بين هؤلاء الباحثين حول درجة و طريقة انصهار هذا المركب، حيث أجمعوا كلهم على أن درجة الانصهار تكون محصورة بين $1850^\circ C$ و $1900^\circ C$ [29].

I.2.7. مخطط إتزان الطور للنظام Si-C

يتميز نظام الإتزان Si-C بوجود مركب وحيد مستقر و هو SiC و الذي يكون متكافئاً بالإضافة إلى العنصرين النقيين اللذين يشكلانه الشكل (I.4)، و من وجهة نظر الديناميكا الحرارية، فإن النظام SiC+C يُظهر تفكك من النوع البرينكتيني عند درجة الحرارة حوالي $2823^\circ C$ ، في حين أن وجود السيليكون الحر يؤدي إلى تكوين أوتكتيك مع SiC عند درجة الحرارة القريبة من $1414^\circ C$ [31.30].



الشكل (3.1): الرسم البياني لمخطط اتزان الأطوار للنظام $Al_2O_3-SiO_2$ [29].



الشكل (4.1): مخطط الاتزان Si-C [31.30].

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

مدخل

تناولنا في هذا الفصل المواد الأولية المستعملة و الطرق التجريبية المتبعة في عملية التحضير والتلييد وكذا الإشارة إلى طرق التحليل و القياس و أهم الأجهزة المستعملة.

1.1.II. المواد الأولية المستعملة**1.1.1.II. الكاولان**

استعملنا في دراستنا الكاولان نوع DD1 المتواجدة بمنجم جبل دباغ الكائن بضواحي مدينة قالمة ، صيغتها الكيميائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$ ، وهي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الأبيض وهي من الانواع الجيدة لغناها بأكسيد الألمنيوم مقارنة بالأنواع الاخرى، و هي ذات صلادة منخفضة و تقدر كتلتها الحجمية حوالي $\rho = 2.53 \frac{g}{cm^3}$ أي ما يعادل 98 % من الكتلة الحجمية النظرية، سحقنا هذه الحجارة جيداً بواسطة جهاز ساحق الآلي التصادمي. كما قمنا أيضا بتعريض هذا المسحوق على جهاز حيود الأشعة السينية و جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي و جهاز التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي.

2.1.II. أكسيد الألمنيوم المخبري Al_2O_3

استعملنا في دراستنا هذه أكسيد الألمنيوم المخبري عالي النقاوة ، و قمنا بتعريض هذا المسحوق على حيود الأشعة السينية فنتبين أنه $\alpha-Al_2O_3$ والذي يساعد بشكل كبير على تكوين الميليت. بعد تعرفنا على ماهية المادة قمنا بإضافة أكسيد الألمنيوم إلى الكاولان وهذا حسب الصيغة الستوكيومترية لتكوين مركب الميليت، حيث قمنا بخلط المزيج خطأً جيداً وسحقه بواسطة جهاز ساحق آلي التصادمي لمدة ساعة هذا في وجود الماء المقطر مع تطبيق سرعة دوران قدرها 700 دورة في الدقيقة، ثم قمنا بتجفيف المزيج في الفرن عند درجة الحرارة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة وهذا من أجل نزع الماء الذي أضيفَ أثناء عملية السحق، ثم حضرنا المساحيق للمعالجة الحرارية، عند درجات حرارة مختلفة بواسطة فرن كهربائي من نوع (Nabertherm) تصل درجة حرارته القصوى $1750^\circ C$ ذو برنامج آلي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة و أزمنتها وفقا لسرعات محددة.

3.1.II. كربيد السيليكون SiC

استعملنا كربيد السليسيوم التجاري و تم التعرف على مجموعة الاطوار المكونة لهذا المنتج ، وذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية.

2.II. الطرق المتبعة في التلييد

استعملنا طريقتين في عملية التلييد:

- تلييد المسحوق كاوان - الومينا بدون إضافة أية أكاسيد.
- دراسة تأثير كربيد السيليكون على تلييد الميليت .

ولدراسة تأثير كربيد السيليكون على تلييد الميليت، قمنا بتحضير مساحيق متكونة من الكاولان و أكسيد الألمنيوم مضافا إليهما نسب وزنية مختلفة من كربيد السيليكون، (حيث أن نسبة هذا الأخير المضافة تكون مدروسة على حساب الصيغة الستكيومترية للميليت، لنحصل في الأخير على مركب ميليت مسامي) مع إتباع الخطوات التالية:

أخذنا المسحوق المتكون من الكاولان و أكسيد الألمنيوم وأضفنا إليه نسبة كتلية مختلفة 00 % و 02 % و 06 % و 10 % و 14 % وزنا ، كربيد السيليكون وذلك باستعمال ميزان كهروميكانيكي [KERN ARS 220-4] تصل كتلته القصوى إلى 220 g وحساسيته تقدر بحوالي 0.0001 g . أضفنا الماء المقطر إلى المزيج ، وقمنا بعملية الخلط بواسطة جهاز الساحق الآلي التصادمي، وذلك لمدة ساعة وسرعة دوران قدرها 700 دورة في الدقيقة لكل تركيز معين لكربيد السيليكون، وقمنا بتجفيف المسحوق في فرن تجفيف وذلك من أجل نزع ماء الرطوبة.

3.II. صناعة العينات

بعد الانتهاء من عملية تحضير المساحيق قمنا بصناعة العينات حيث كبست داخل قالب من الفولاذ المعالج باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي يدوي تصل قيمة الكتلة التي يمكن أن يطبقها إلى 15 طن، أما أبعاد العينات لمختلف أنواع المساحيق المدروسة فهي ذات قطر ثابت (d=13mm) و أوزان متقاربة، حيث طبقنا كتلة واحدة قدرها 1 طن على جميع المساحيق، حيث أن هذه الكتلة توافق ضغط مقداره 75 MPa كما هو موضح في الشكل (1.II).



الشكل (1.II): جهاز الضغط الهيدروستاتيكي

4.II. تلييد العينات

بعد الانتهاء من عملية التشكيل، تم تلييد العينات في فرن تصل درجة حرارته القصوى إلى 1750°C وسرعة تسخين 10°C لكل دقيقة، عند درجات الحرارة 1200°C و 1250°C و 1300°C و 1350°C و 1400°C و 1450°C و 1500°C و 1550°C و 1600°C ، وبعد مرور الوقت اللازم للتلييد كنا نبرد العينات ببطء داخل الفرن باستعمال نفس شروط التسخين.

5.II. قياس الكتلة الحجمية

من أجل معرفة الكتلة الحجمية العيانية و الظاهرية و كذا نسبة الفراغات المفتوحة بالنسبة للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة، استعملنا لذلك ميزان كهروميكانيكي يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس، ولمعرفة نسبة التلييد نقوم بمقارنة الكتلة الحجمية الظاهرية بالنظرية حسب العلاقة:

$$\rho_b = \frac{m_b \cdot \rho_{eau}}{m_b - m_e}$$

حيث أن: m_b كتلة العينة في الهواء و m_e كتلة العينة في الماء و ρ_{eau} الكتلة الحجمية للماء المقطر المستعمل في التجربة. وتحسب نسبة التلييد من العلاقة التالية:

$$\frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \times 100 = \text{نسبة التأييد}$$

كما قمنا أيضا بحساب نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_a = \frac{m}{V_m + V_{PO} + V_{Pf}} \\ \rho_b = \frac{m}{V_m + V_{Pf}} \\ \rho_{th} = \frac{m}{V_m} \end{array} \right.$$

حيث أن:

ρ_a : الكتلة الحجمية الظاهرية أي بالفراغات المفتوحة .

ρ_b : الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة أي بوجود الفراغات المغلقة.

ρ_{th} : الكتلة الحجمية النظرية و m : كتلة العينة و V_m : حجم العينة.

V_{PO} : حجم الفراغات المفتوحة و V_{Pf} : حجم الفراغات المغلقة.

والحجم الكلي للعينة يساوي إلى مجموع الحجم السابق أي أن: $V_T = V_{PO} + V_{Pf} + V_m$

حيث نجد من العلاقات السابقة أن:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_m + V_{PO} + V_{Pf} = \frac{m}{\rho_a} \\ V_m + V_{Pf} = \frac{m}{\rho_b} \\ V_m = \frac{m}{\rho_{th}} \end{array} \right.$$

ومنه نجد العلاقة التي منها نحسب النسبة المئوية للفراغات الحجمية المفتوحة:

$$\frac{V_{PO}}{V_T} \% = \left[\frac{\rho_b - \rho_a}{\rho_b} \right] \times 100\%$$

أما النسبة المئوية للفراغات الحجمية المغلقة فتحسب من العلاقة التالية:

$$\frac{V_{Pf}}{V_T} \% = \frac{(\rho_{th} - \rho_b)\rho_a}{\rho_b \cdot \rho_{th}} \times 100\%$$

6.II. دراسة البنية المجهرية

من أجل معرفة شكل و توزيع الحبيبات قمنا بدراسة مجهرية للمساحيق الأولية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح حيث قمنا بوضع المسحوق فوق حامل العينة ثم رشه بطبقة من الذهب وذلك لكي تصبح المساحيق ناقلة و بالتالي يحصل تفاعل بين الحزمة الإلكترونية والمادة المراد دراستها لأن المادة الخزفية مادة عازلة لا تعكس الأشعة، و الجهاز المستعمل من النوع:

JEOL Scanning electron microscope model JSM -7001F

7.II. قياس الصلادة المجهرية

لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة و التي تم صقلها، استعملنا طريقة فيكرس باستعمال الجهاز Indentec Roell Zwick ، حيث قمنا بتطبيق كتلة ذات قيمة مساوية إلى 500 g و يتم حساب الصلادة المجهرية من العلاقة التالية:

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

P : هي الحمولة المطبقة وتقاس بالغرام ثقلي

d: قطر أثر فيكارس ويقاس بالميكرومتر

والجهاز الموصوف سابقا يعطي لنا قيمة الصلادة المجهرية مباشرة مع الصورة الفوتوغرافية لأثر فيكارس.

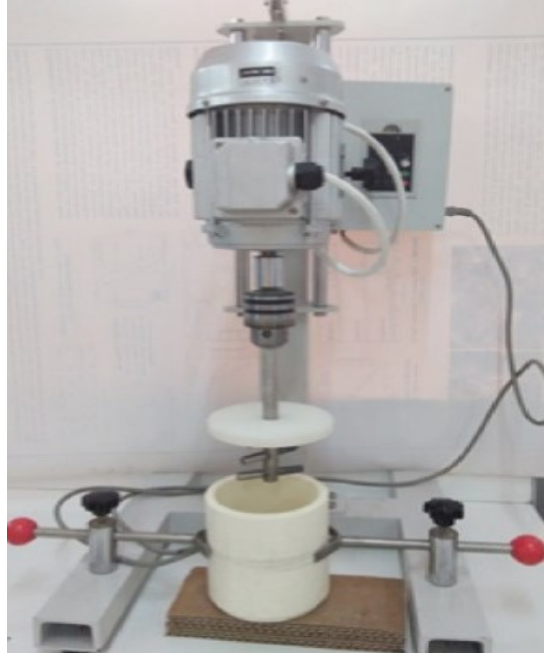
8.II. قياس معامل التمدد الحراري الطولي

من أجل معرفة درجة حرارة التحولات الطورية للمواد المستعملة بدقة وكذا معامل تمددها الطولي التفاضلي استخدمنا جهاز من نوع (NETZSCH) DIL402C تصل درجة حرارته القصوى إلى 1600 °C .

9.II. أهم الأجهزة المستعملة

أ- الساحق الآلي التصادمي

استخدمنا ساحق آلي من نوع (broyeur Attrition) كما هو موضح في الشكل (2.II)، حيث تتم عملية السحق بوجود كريات من الزركونيوم أقطارها حوالي 10 mm.



الشكل (2.II): الساحق الآلي التصادمي

ب- الفرن

استعملنا للمعالجات الحرارية فرن من نوع Nabertherm تبلغ درجة حرارته القصوى 1750°C ذو برنامج آلي بحيث أننا نتحكم في سرعة التسخين، والسرعة المستعملة في تجاربنا هي $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

ج- الميزان

استعملنا ميزان كهر وميكانيكي من نوع KERN ARS 220-4 يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس.



الشكل (3.II) : الفرن الكهربائي



الشكل (4.II) : ميزان كهروميكانيكي

د- جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي

استخدمنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع DIL402C (NETZSCH) درجة حرارته القصوى حوالي $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ وذلك من أجل معرفة التحولات الطورية ودراسة حركية التحولات للمادة المعالجة ، لأن الأشعة السينية لا تعطي كل المعلومات خاصة في حالة تكون الأطوار اللابلورية ، أما جهاز التمدد الطولي فحساس جدا إلى أي تحول يحدث للمادة ، كما يساعدنا أيضا في فهم ظاهرة التلبيد

انطلاقاً من النقل الذي يحدث للمادة ، كما نقوم أيضاً بواسطته حساب معامل التمدد الطولي لأي مادة تتم دراستها به. و يستعمل عادة في هذا الجهاز معيار، ونحن استعملنا أوكسيد الألمنيوم كمعيار.

هـ - جهاز حيود الأشعة السينية

أُستعمل هذا الجهاز في التحليل المعدني للمواد الأولية وكذا معرفة المركبات الناتجة عن تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة والجهاز المستخدم من نوع :

(Diffractomètre à rayons X haute résolution MRD, PANalytical (ISM) ، مع استعمال

الأشعة السينية لمهبط النحاس $Cu(K\alpha)$ ، و يركز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية

أحادية اللون ، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$

θ : زاوية إنعراج الأشعة و n : رتبة الإنعراج و d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية

λ : طول موجة الأشعة السينية

وبواسطة برنامج لمعالجة و تحليل النتائج و اسمه x'pert highscore plus ، نتعرف على جميع الأطوار المتشكلة.

و - جهاز قياس حجم الحبيبات

تم قياس معدل الحجم الحبيبي للمواد الأولية، باستعمال جهاز من نوع

(Granulomètre Malvern-Mastersizer-Micro)، و يتم مبدأ قياسه بتحديد معدل الضوء

الممتص من قبل المحلول، أين العينة تكون خاضعة لقوة الطرد المركزي، فالحبيبات ذات الأحجام الكبيرة

تحلل بواسطة الجاذبية و الصغرى فتتم بعملية الطرد المركزي.

ز - المجهر الإلكتروني الماسح

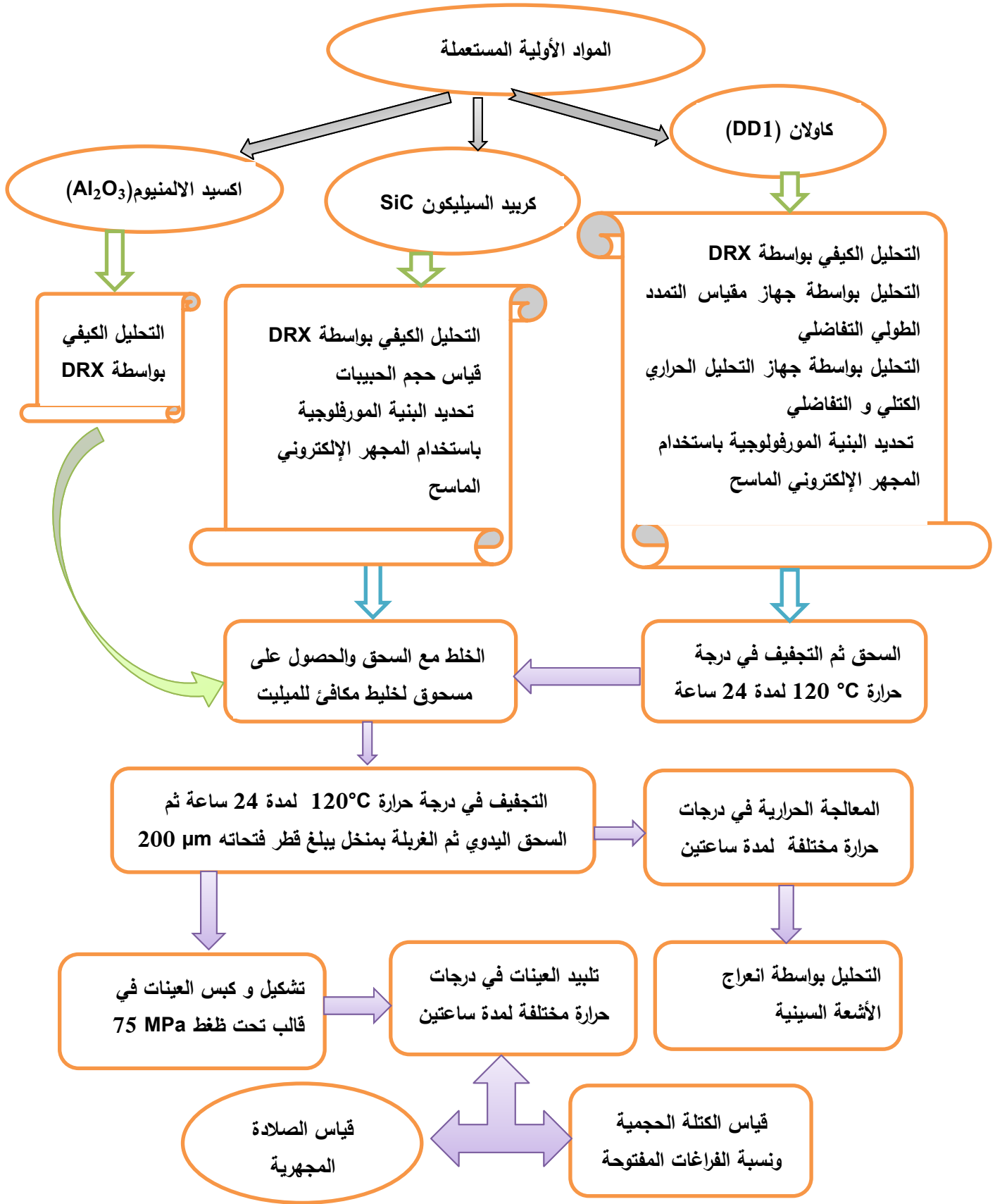
استعملنا المجهر الإلكتروني الماسح من نوع:

(JEOL Scanning electron microscope model JSM-7001F

ي - أجهزة قياس الخواص الميكانيكية

أثناء إجراء اختبار الصلادة المجهرية استعملنا جهاز من نوع (ZWICK/Roell Indentee)، بقسم

الفيزياء - بجامعة المسيلة.



الشكل (5-II): المخطط المتبع في عملية التحضير و التلييد

الفصل الثالث

النتائج التجريبية و مناقشتها

مدخل

تتناول في هذا الفصل النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها، أين قمنا في المرحلة الاولى بتحليل المواد الأولية بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي وجهاز التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي وكذلك جهاز حيود الأشعة السينية، ثم انتقلنا للمرحلة الثانية وهي دراسة تحضير وتليد الميليت، أين درسنا العينات دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي و كذا جهاز المسعر الحراري التفاضلي DSC ، و لمعرفة الاطوار المتشكلة و المتفككة استعملنا جهاز حيود الأشعة السينية، بالإضافة إلى ذلك تم حساب حجم الحبيبات والنسبة المئوية للفراغات الحجمية المفتوحة و أخيرا قمنا بدراسة احدى الخواص الميكانيكية وهي الصلادة المجهرية.

III. 1. تحليل المواد الأولية

III.1.1. تحضير وتحليل مادة الكاولان

استعملنا في دراستنا هذه، مادة الكاولان المحلية صنف (DD1) المتواجدة بجبل دباغ بولاية قالمة، حيث قمنا بسحق كمية كافية منها في جهاز السحق الآلي التصادمي بسرعة دوران تقدر ب 700 دورة/ دقيقة و هذا لزم من قدره ساعة و باستعمال كريات مصنوعة من الزركونيوم، و من أجل تسهيل عملية السحق أضفنا كمية من الماء المقطر تقدر ب 120 ml لكل 60 g من المسحوق، وتمت هذه العملية في درجة حرارة الغرفة، وبعدها قمنا بتجفيف المزيج في الفرن عند درجة الحرارة 120°C لمدة 24 ساعة ثم قمنا بسحق الناتج يدويا وغربلته بمنخل يبلغ قطره $200\ \mu\text{m}$ و تم تحضير كمية كافية من المادة الأولية لاستعمالها في جميع التجارب المنجزة في هذا البحث والحفاظ على شروط تجريبية موحدة.

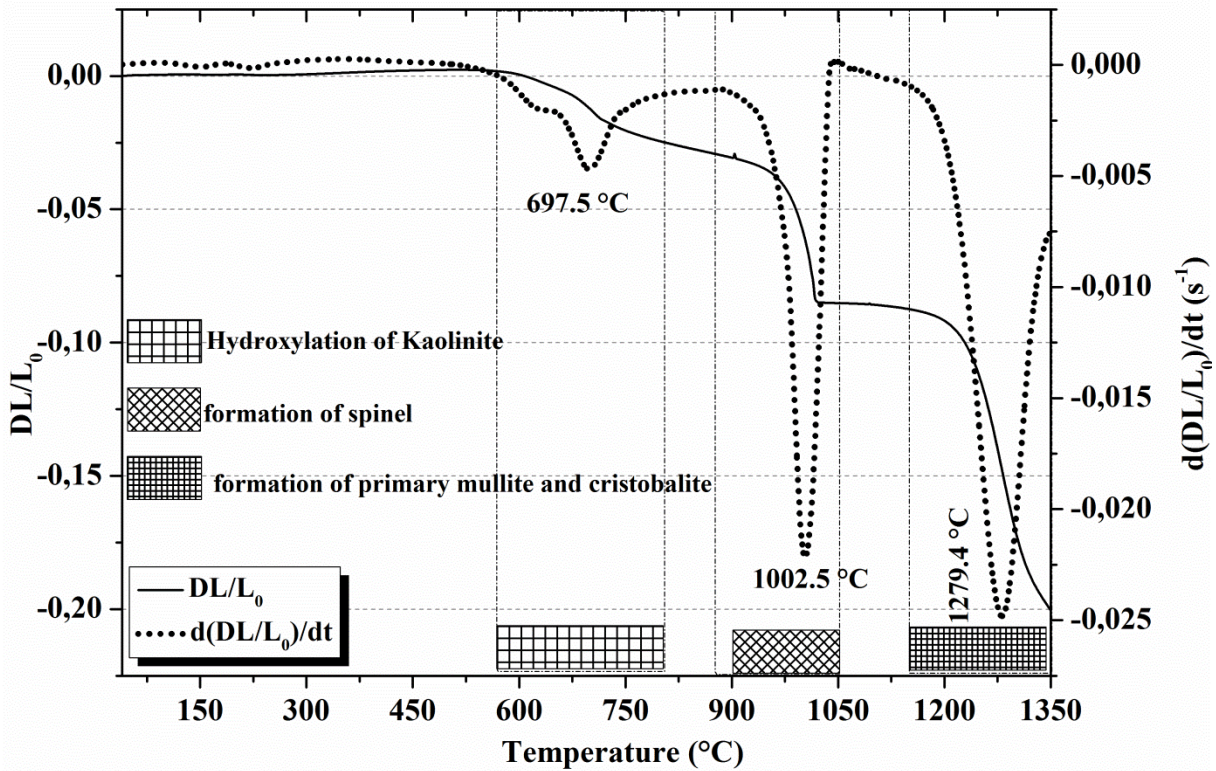
III.1.1.1. التحليل الكيميائي

من أجل معرفة نسبة كل من أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) وأكسيد السيليسيوم (SiO_2) وكذا الشوائب المتواجدة بمادة الكاولان (DD1) قمنا بتحليلها كيميا بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية، حيث بينت نتائج التحليل بأن مسحوق كاولان (DD1) غني بكل من أكسيد الألمنيوم و أكسيد السيليكون بنسب وزنية تقدر ب 42.6% و 56.2% وزنا على الترتيب، أما المكونات الأخرى فهي متواجدة بنسب ضئيلة متفاوتة، كما يوضحه الجدول (III. 1).

الجدول (III.1): التحليل الكيميائي للكاولان المكلسنة.

K_2O_3	SO_3	P_2O_5	MgO	SiO_2	Al_2O_3	العناصر
00	0.2019	0.13	0.134	56.2	42.6	النسبة (% وزنا)
Fe_2O_3	CaO	As_2O_3	ZnO	Loss	TiO_2	العناصر
0.163	0.323	0.338	00	00	00	النسبة (% وزنا)

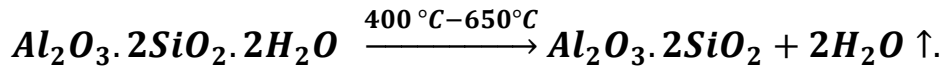
و يبدأ الميليت الأولي في التكوين في درجات حرارة اقل ويتشكل داخل صفائح الكاولينيت، حيث يكون شكله عبارة عن بلورات شرائحية صغيرة.



الشكل (1. III): منحني التمدد النسبي لمادة الكاولان

III.2.1.1.2. التحليل بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي

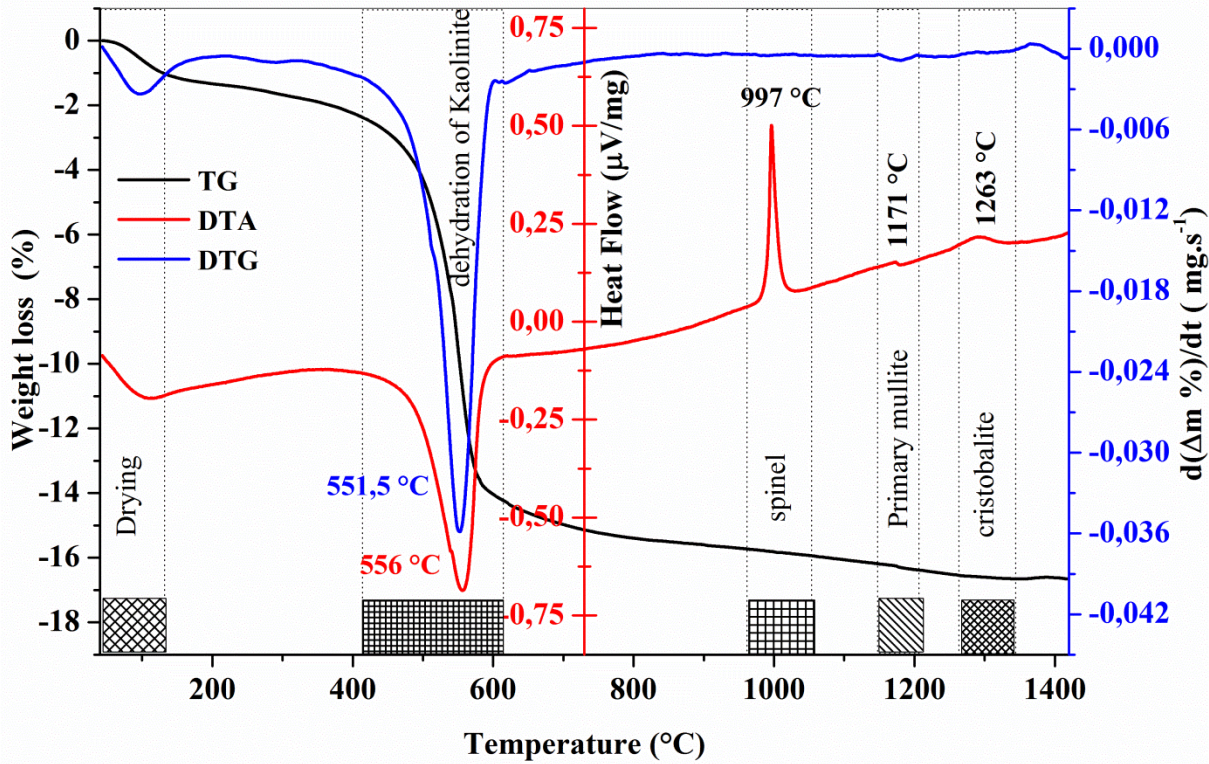
يبين الشكل (2.III) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي و الكتلّي (DTA/TG) لمسحوق الكاولان المعالج حراريا من درجة حرارة الغرفة إلى غاية درجة الحرارة $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، مع استعمال سرعة تسخين ثابتة قدرها $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، حيث نرى من منحني التحليل الحراري الكتلّي أن هناك فقدانين للكتلة، أحدهما قدره (1.9 Wt%) و هو ناتج عن خروج الماء الممتص من طرف المسحوق، و يكون عند درجة حرارة تقارب $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، و في هذه الحالة لا يحدث أي تغير للبنية البلورية للكاولان و إنما تتحول هذه الأخيرة إلى الكاولينيت، اما الفقدان الثاني للكتلة و المقدر بحوالي (12 Wt.%) و يحدث في مجال حراري بين $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، و سببه خروج الماء الداخل في تركيب الكاولينيت، أين تتكسر الروابط المشكّلة لذلك مما يؤدي إلى تحول الكاولينيت إلى طور لا بلوري يدعى الميتاكاولينيت و ذلك حسب التفاعل الكيميائي التالي:



كما يوافق هذا التحول أيضا نبض ماص للحرارة (Endothermic) في منحنى التحليل الحراري التفاضلي، اين تكون درجة حرارته العظمى للتحول عند $556^\circ C$.

كما نجد ايضا بالإضافة لما سبق هناك عدة تحولات ناشرة للحرارة في منحنى التحليل التفاضلي، أولها تحول يظهر في المجال الحراري بين $950^\circ C$ و $1050^\circ C$ درجة حرارته العظمى للتحول تكون عند $997^\circ C$ ، وهي توافق تشكل طور جديد لا بلوري يدعى سبينال (Spinel Al-Si)، مع وجود كذلك سيليكات حرة غير متبلورة. إن قيمة درجة حرارة تحول الميتاكاولينيت إلى طور سبينال كانت متوافقة بشكل جيد مع القيمة التي نشرها Chen و فريقه [32] أثناء دراستهم التحولات الطورية للكاولينيت باستخدام التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، أين وجدوا أن درجة حرارة تحول الميتاكاولينيت إلى سبينال كانت عند $1006^\circ C$ ، و هي أيضا نفس القيمة التي حُددت من طرف Sonuparlak و فريقه [33] أثناء متابعتهم تحولات الكاولان أين وجدوا أن المسؤول عن التحول الناشر للحرارة عند $980^\circ C$ هو تشكل السبينال.

أما التحول الأخر الناشر للحرارة و الذي يظهر عند درجة الحرارة $1171^\circ C$ و هو راجع أساسا لتشكيل الميليت الأولي و الذي يظهر اساسا من تحول طور سبينال، اما التحول الثالث الناشر للحرارة و هو تحول طفيف يظهر عند درجة الحرارة $1263^\circ C$ و الذي يرجع إلى تبلور السيليكات الحرة معطية لنا طور بلوري للسيليكات يدعى الكريستوباليت.

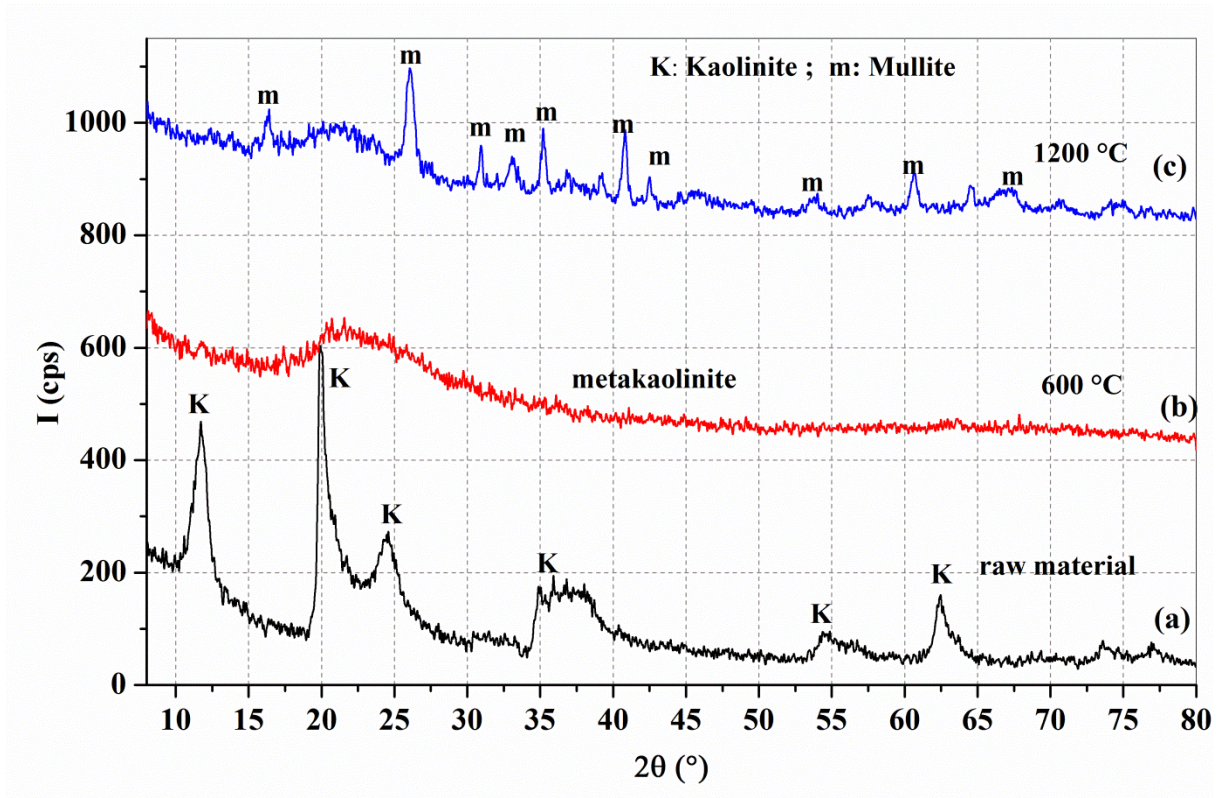


الشكل (2.III): منحنى التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي و مشتقه TG/DTG-DTA للكاولان.

III.3.2.1.1. التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية

أخذنا كمية من المسحوق السابق و حللناه بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، فبين لنا التحليل أن المسحوق يحتوي على طور متبلور وحيد وهو مادة الكاولان كما هو موضح في الشكل (a.3.III)، و تمت معرفة ذلك باستخدام برنامج Highscore plus و الذي يحتوي على جميع بطاقات العناصر، حيث تبين أن هناك طور وحيد واضح جداً هو الكاولينيت، (PDF card number 29-1487)، كما يحتمل أيضاً وجود طور آخر وهو الكوارتز ولكن بكميات قليلة، حيث لم يظهر واضحاً في طيف الانعراج. كما قمنا أيضاً بتحليل المسحوق المعالج حرارياً عند درجة الحرارة 600 °C و 1200 °C لمدة ساعتين كما هو موضح بالشكل (b.3.III)، حيث نرى بالنسبة للمسحوق المعالج عند 600 °C أن بنية الكاولان قد تحطمت بسبب خروج ماء التكوين، وظهر طيف بشكل غير بلوري والذي يعود أساساً للميتاكاولينيت، أما عند 1200 °C (الشكل (c.3.III)) فنلاحظ ظهور بعض النبضات الجديدة و

التي تعود أساسا الى بداية تشكل الميليت الاولي مع بقاء السيليكا الحرة على شكل لا بلوري وهذا ما هو مبين في منحنى الانعراج (أي أنه ليس تام التبلور).

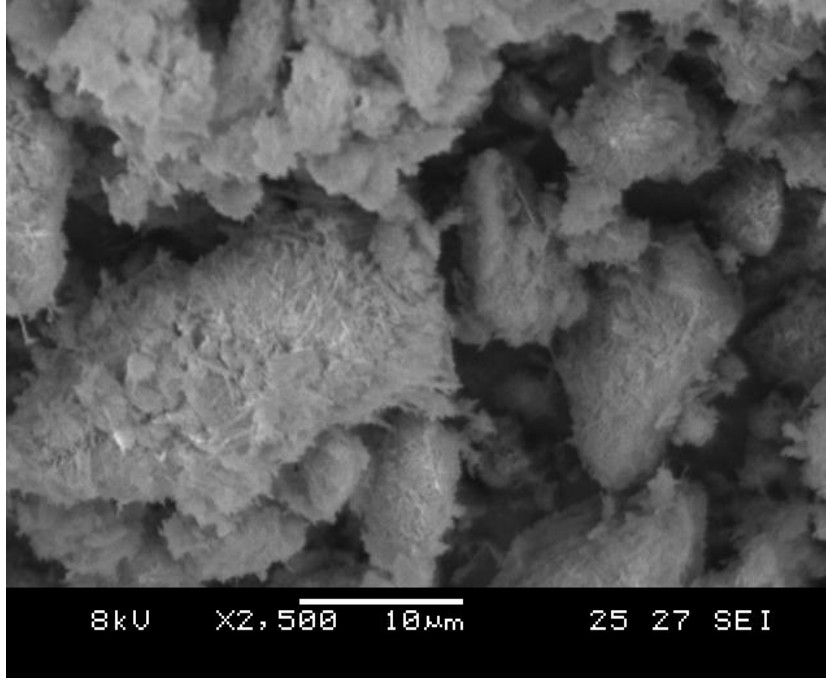


الشكل (III. 3): طيف انعراج الاشعة السينية لمادة الكاولان المعالجة عند مختلف درجات الحرارة

III.1.1.3. التحليل الفيزيائي

III.1.1.1. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

أخذنا كمية من مسحوق الكاولان ووضعناها في محلول الأسيتون، ثم أخذنا قطرة من الخليط ووضعناها على حامل ثم جففنا المزيج (أي القطرة التي تحتوي على كمية من الكاولان)، ثم رشنا المنطقة المحتوية على المسحوق بطبقة من الذهب بطريق البلازما، ثم فحصنا المادة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح فكانت النتائج كما هي موضحة بالشكل (III.4)، حيث نلاحظ من هذا الأخير أن البنية المورفولوجية للكاولان عبارة عن تجمع لحبيبات صغيرة في حبيبات كبيرة البعد، و هي تجمعات ذات أشكال هندسية غير منتظمة.



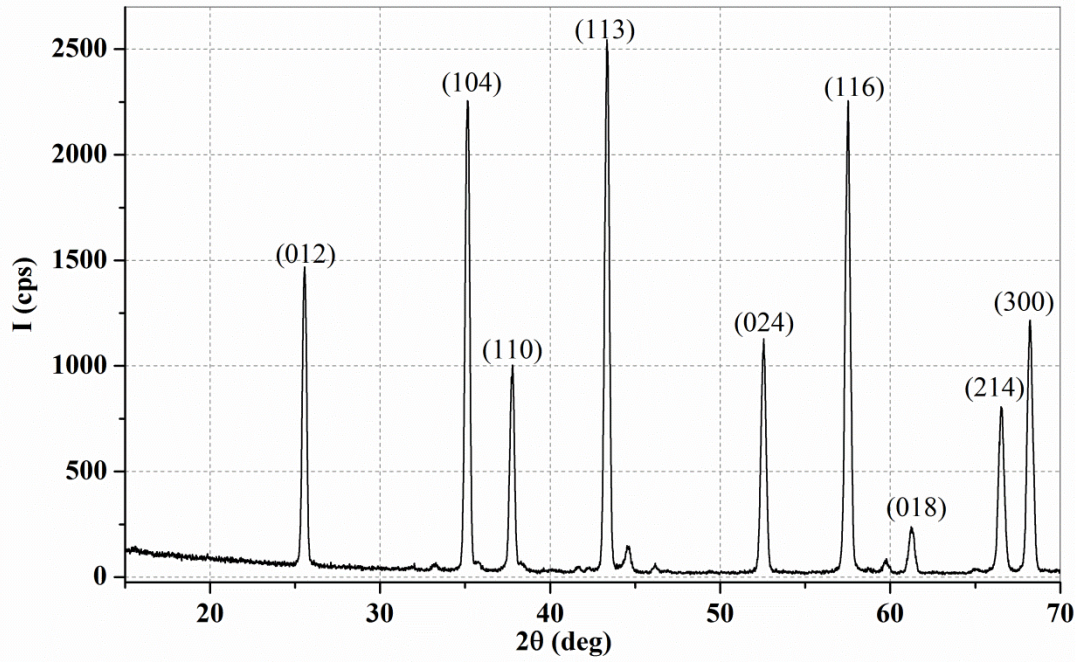
الشكل (4.III): البنية المورفولوجية للكاولان باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح

2.1.III. تحليل أكسيد الألمنيوم المخبري Al_2O_3

قمنا بتحليل كمية من Al_2O_3 بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما هو موضح بالشكل (5.III)، حيث بينت لنا النتائج ان جميع الخطوط الموجودة على الطيف تابعة لأكسيد الألمنيوم ذو الطور α ($\alpha-Al_2O_3$) ، و إسمه المعدني الكروندوم والذي يوافق البطاقة رقم (00-010-0173)، وهو يملك بنية بلورية عبارة عن موشور سداسي (Rhomboédrique) أبعاده و زوايا خليته الأولية هي:

$$c=12,991 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad b = a = 4,758 \text{ \AA}$$

$$\text{وزواياه} \quad \beta = \alpha = 90^\circ \quad \text{و} \quad \gamma = 120^\circ$$



الشكل (5.III): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الألمنيوم

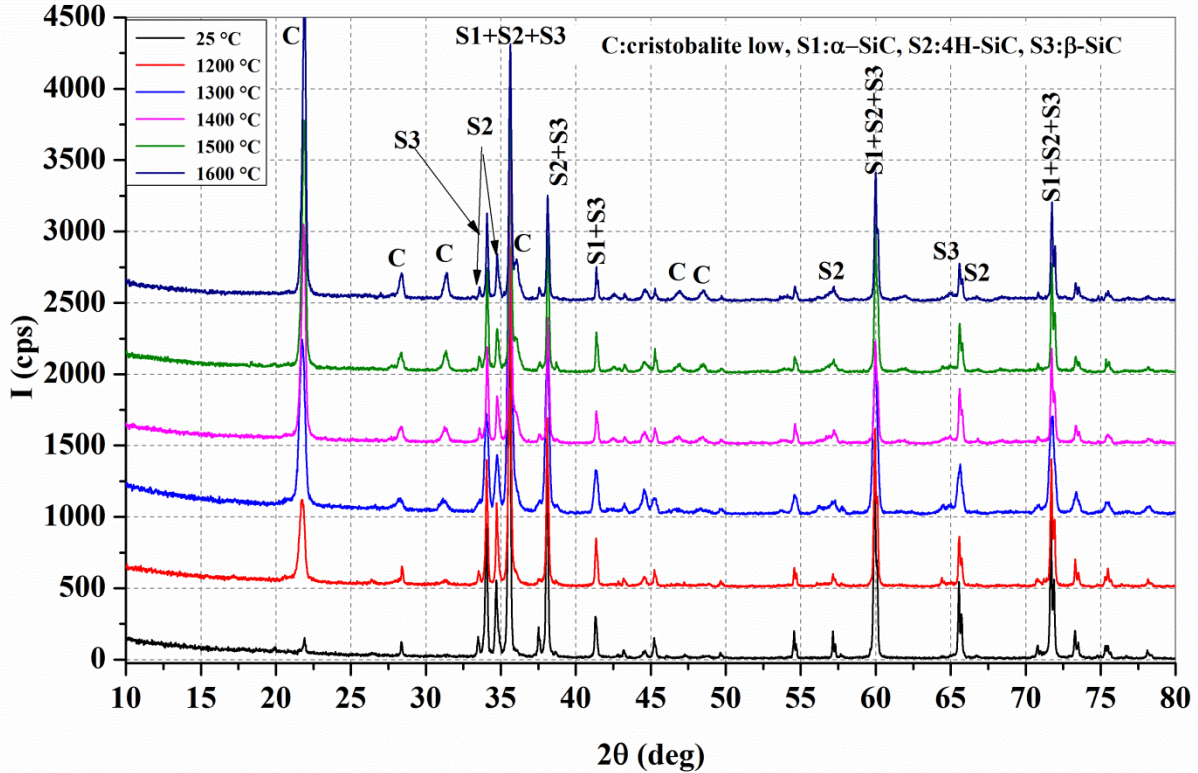
3.1.III. تحليل كربيد السيليكون SiC

1.3.1.III. تحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

أخذنا كمية من مسحوق كربيد السليسيوم التجاري وقمنا لمعالجتها حرارياً عند مختلف درجات الحرارة، ثم قمنا بتحليل المساحيق السابقة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، وهذا لغرض معرفة الأطوار التي يحتوي عليها المسحوق الخام، وكذلك الأطوار المتشكلة عند مختلف درجات الحرارة كما هم موضح بالشكل (6.III)، حيث بين لنا التحليل أن المسحوق الخام يحتوي على خليط من طورين هما لمركب كربيد السيليكون أحدهما هو α -SiC اسمه المعدني Moissanite 6H، ذو بنية سداسية الشكل، و بطاقته التعريفية رقم: 00-029-1663، و الطور الثاني اسمه المعدني Moissanite-4H, syn (بطاقته رقم: 00-029-1127)، و هو أيضاً ذو بنية سداسية الشكل.

كما قمنا أيضاً بتحليل المسحوق المعالج حرارياً عند درجة الحرارة من $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى غاية $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين، حيث نرى بالنسبة للمسحوق المعالج عند مختلف درجات الحرارة أنه يحتوي بالإضافة إلى الأطوار السابقة على طور آخر لكربيد السليسيوم ذو الطور β -SiC اسمه المعدني

Moissanite 6H, syn (بطاقته رقم: (01-074-1302) ، وهو ذو بنية سداسية الشكل، بالإضافة إلى ذلك يظهر نبض قوي ابتداء من درجة الحرارة 1200 °C، و تزداد شدته كلما زادت درجة الحرارة، و هذا النبض بعد التحليل تبين انه طور الكريستوباليت الناتج عن أكسدة كربيد السيليكون.



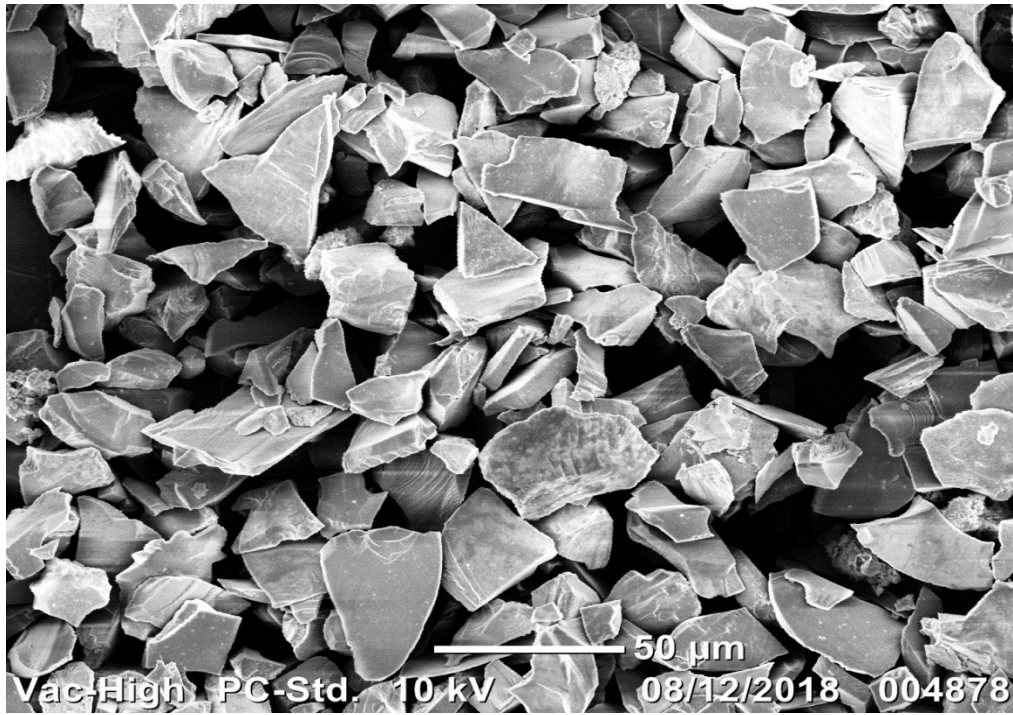
الشكل (6.III): مخطط طيف الانعراج لكربيد السيليكون المعالج عند مختلف درجات الحرارة

2.3.1.III. البنية المورفولوجية لكربيد السيليكون بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

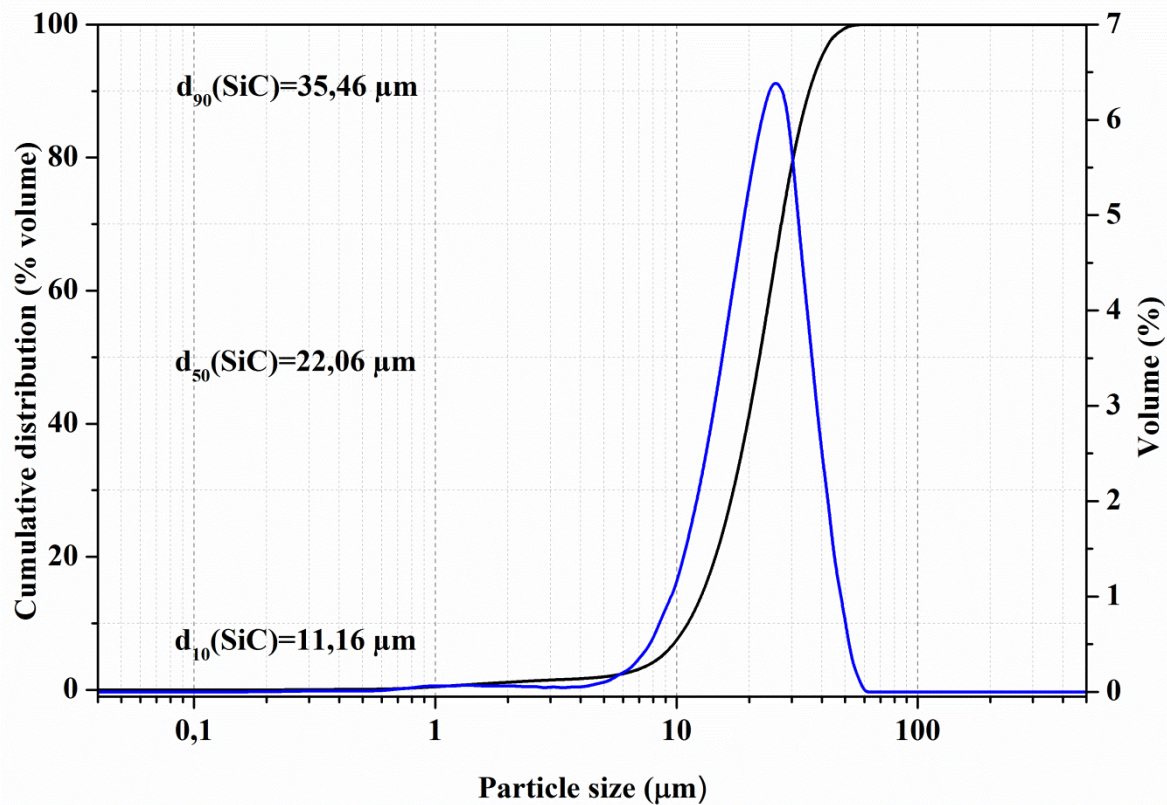
يوضح الشكل (7.III) البنية المورفولوجية لمسحوق كربيد السيليكون، اين نرى حبيباته ذات حواف و أشكال هندسية غير منتظمة وحادة مع متوسط حجم لجسيماته في حدود 22 μm، كما تحتوي البنية المورفولوجية على فراغات كثيرة.

3.3.1.III. قياس حجم الحبيبات باستخدام الليزر (granulométrie LASER)

منحنى القياس الحجمي لحبيبات كربيد السيليكون الموضح في الشكل (8.III) ، حيث نلاحظ أن هناك نوع واحد من التوزيع، وأغلبية الحبيبات المكونة للمادة ذات أقطار تقارب 25.66 μm، إذاً هو توزيع حبيبي ذو نمط واحد، حيث القطر المتوسط D50 مساوياً بالتقريب 22.06 μm.



الشكل (7.III): البنية المجهرية لكربيد السيليكون باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح



الشكل (8.III): القياس الحجمي لحبيبات كربيد السيليكون

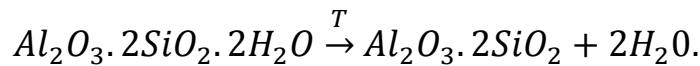
III.2. تحضير و تلييد الميليت**III.1.2. تحضير الميليت**

بعدها حضرنا المسحوق و الذي هو عبارة عن الكاولان مضافا إليها أكسيد الألمنيوم المخبري و كربيد السليكون بنسب وزنية مختلفة (0 و 2 و 6 و 10 و 14%)، وهذا حسب الصيغة الستوكيومترية لمادة الميليت المراد تحضيرها، فعالجنا هذه المساحيق في مجال حراري بين 1200 °C و 1600 °C لمدة ساعتين بواسطة الفرن الذي تصل درجة حرارته القصوى الى 1750 °C، و لمعرفة جميع التحولات و التغيرات التي تحدث للمساحيق قمنا أيضا بمعالجتها حراريا من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1600 °C ، و ذلك باستعمال جهاز التمدد الطولي التفاضلي، ثم قمنا بمعرفة كل تحول ناتج أثناء المعالجة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.

III.1.1.2. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي

أخذنا المساحيق السابقة وعالجناها بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1600 °C، كما يوضحه الشكلان (III.9) و (III.10)، فتحصلنا على النتائج التالية:

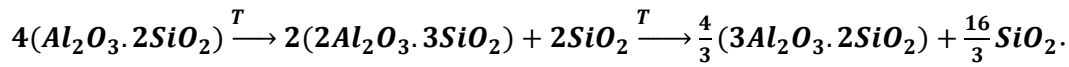
- انتفاخ خفيف فوق درجة الحرارة 100 °C راجع أساسا الى خروج ماء الرطوبة و تحول الكاولان الى الكاولينيت (لا يوجد تغير في البنية) .
- يظهر أول تقلص في المجال الحراري بين 451 °C و 583 °C و سرعة تفاعله تكون عظمى عند درجة الحرارة 535 °C و بتقلص قدره 1.8 % ، ويرجع أساسا الى تحول الكاولينيت الى طور لا بلوري يدعى الميتاكاولينيت حسب التفاعل الكيميائي التالي:



- و هذا التقلص يكون ظاهرا في جميع المساحيق إلا أنه يتناقص كلما زادت نسبة كربيد السليكون.
- ثاني تقلص يظهر في المجال الحراري بين 846.5 °C و 995.33 °C و سرعة التحول العظمى تكون عند 950.8 °C و بتقلص قدره حوالي 1.38 %، وهذا التقلص سببه تحول الميتاكاولينيت الى طور آخر لا بلوري و هو السبينال، وهذا الاخير يساعد كثيرا على تشكل الميليت الاولي، كما

توجد أيضا السيليكا الحرة على شكل لا بلوري (زجاجي)، و يتواجد هذا التحول في جميع المساحيق ذات التراكيز المختلفة من كربيد السيليكون، إلا أننا نلاحظ أنّ هذا التقلص يتناقص كلما زادت نسبة كربيد السيليكون.

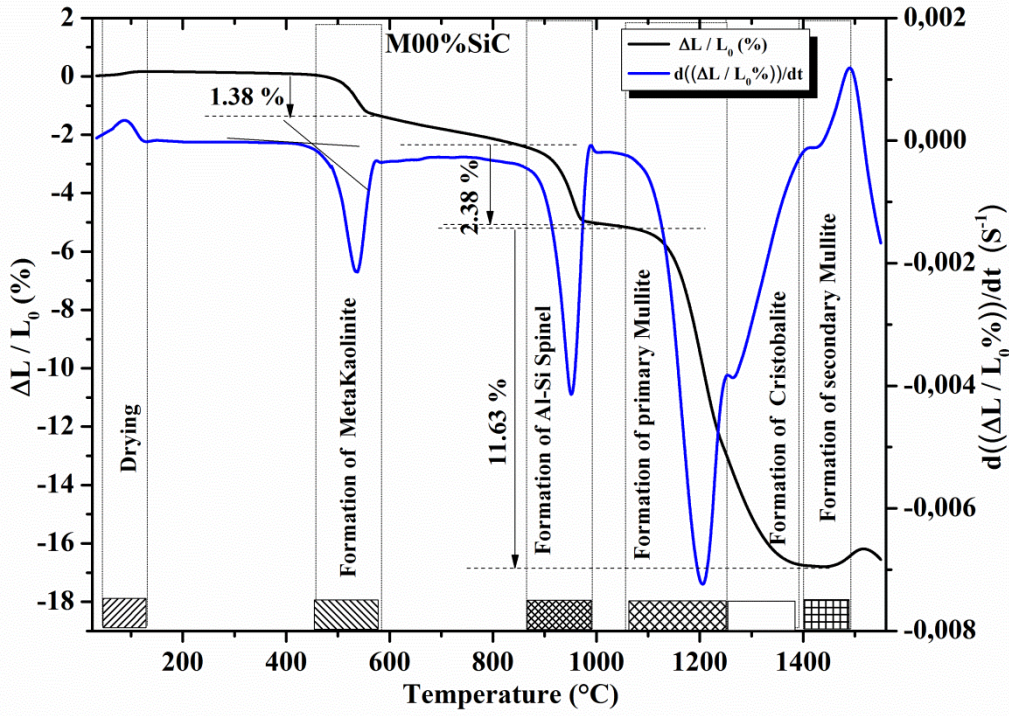
- ثالث تقلص يكون في المجال الحراري بين 1057°C و 1250°C و يتبعه مباشرة تقلص آخر ينتهي عند 1400°C ، فالتقلص الاول ناتج عن تشكل الميليت الأولي بتفاعل كل من Al_2O_3 و SiO_2 المشكلان للسبينال، بالإضافة لوجود السيليكا الحرة على شكل لا بلوري، أما التقلص الثاني يكون بين 1250°C و 1400°C و هو ناتج عن تحول السيليكا الحرة الى طور بلوري يدعى الكريستوباليت، و هذا حسب التفاعل التالي:



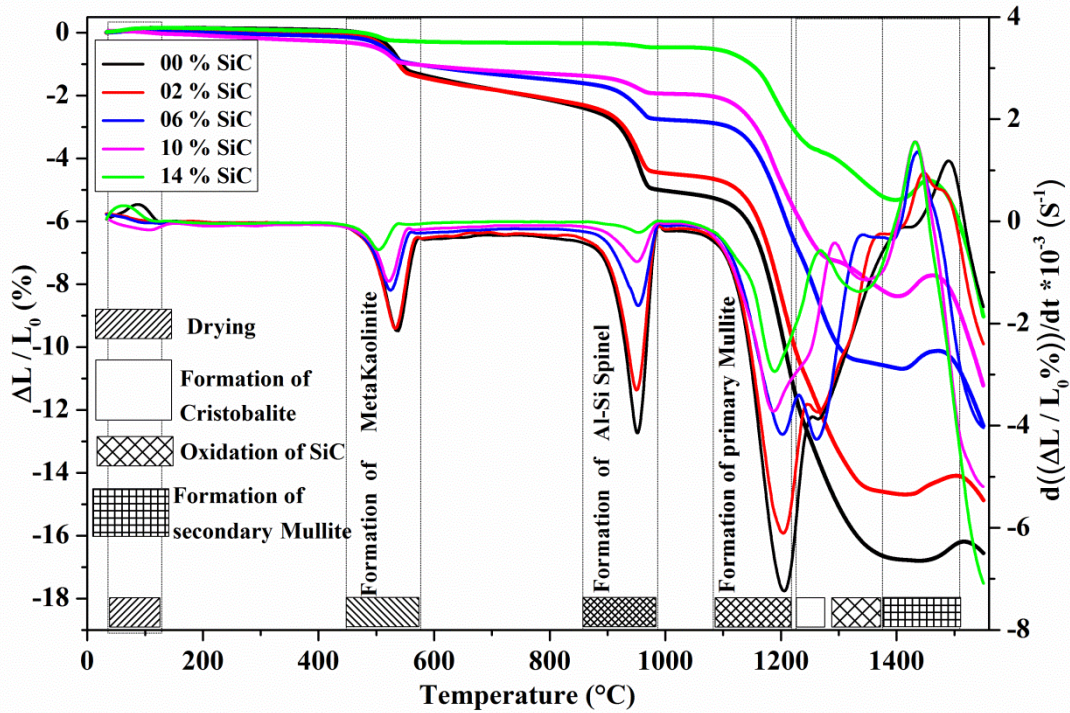
الكريستوباليت الميليت الأولي السيليكا الحرة اللابلورية السبينال المييتاكونيت

كما يظهر في المجال الحراري بين 1250°C و 1400°C للمساحيق التي تحتوي على تراكيز مختلفة من كربيد السيليكون أكسدة لهذا الاخير، كما نرى أيضا أنّ في هذه المساحيق تتبلور السيليكا في درجة حرارة أقل مقارنة مع المسحوق الذي لا يحتوي على كربيد السيليكون، وهذا ما يتوافق مع نتائج الأشعة السينية.

- ثم يظهر تمدد (بانفتاح قليل في المنحنى) في المجال الحراري بين 1400°C الى غاية 1500°C ، والذي يرجع أساسا الى تشكل الميليت الثانوي بتفاعل كل من السيليكا المتبلورة (crystalite) مع Al_2O_3 المضافة الى الخليط، و التي تكون في جميع المساحيق، أي نحصل في الأخير على طور وحيد مستقر و هو الميليت.



الشكل (9. III): منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي وتفاضله للمسحوق M00SiC

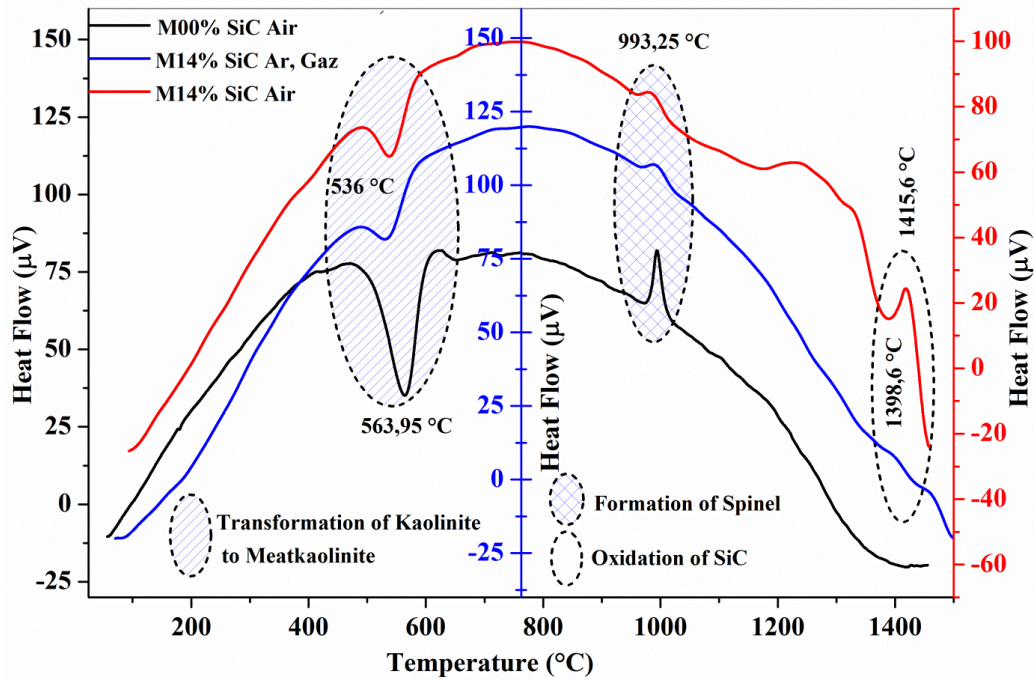


الشكل (10. III): منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي ومشتقه للمساحيق ذات التراكيز المختلفة من كربيد السليكون

2.1.2.III. دراسة تحليلية بواسطة المسعر الحراري التفاضلي DSC

أخذنا العينات M00SiC و M14SiC وعالجناهما بواسطة جهاز المسعر الحراري التفاضلي DSC في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1500°C ، كما يوضحه الشكل (11.III)، حيث قمنا بمعالجة العينات السابقة في الهواء، و لتوضيح أكسدة SiC عالجنا عينة أخرى ذات تركيز من كربيد السليكون بوجود غاز الأرجون فتحصلنا على النتائج التالية:

- تحول ماص للحرارة لجميع العينات في المجال الحراري بين 400°C و 700°C ، و سببه تحول الكاولينيت الى طور لا بلوري يدعى الميتاكاولينيت.
- تحول ناشر للحرارة يكون في المجال الحراري بين 900°C و 1050°C ، و يرجع أساسا لتشكيل سبينال.
- تحول آخر ناشر للحرارة واضحا جدا في العينة M14SiC المعالجة في الهواء، و يكون في المجال الحراري بين 1300°C و 1450°C ، و يرجع أساسا لأكسدة كربيد السليكون، و واضح جليا أن العينة التي لا تحتوي على تركيز من كربيد السليكون لا يوجد بها تحول في المجال المذكور سابقا بالرغم من أنها معالجة بوجود الهواء، و نفس الشيء نلاحظه في العينة M14SiC و المعالجة بوجود غاز الأرجون.



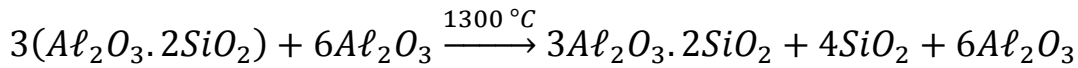
الشكل (11. III): منحنى المسعر الحراري التفاضلي للعينات M14SiC و M00SiC

III.1.2.3. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

بعد المعالجة الحرارية للعينات المذكورة سابقاً، قمنا بتحليل هذه العينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية ، حيث لاحظنا بالنسبة للعينه M00SiC (الشكل (12.III))، مايلي:

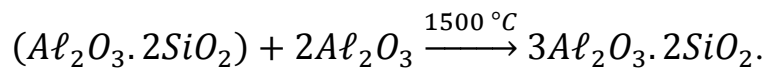
* عند درجة الحرارة 1200°C و 1250°C نرى أن خطوط أكسيد الألمنيوم واضحة جداً ولم يحدث لها أي تفاعل يذكر، مع بداية ظهور نبضات ذات شدات ضعيفة و هي نبضات الميليت الأولي الناتج من تفاعلات مكونات السينال، كما نلاحظ أيضاً أن السيليكا الحرة لم تظهر في مخطط الانعراج مما يدل على أنها في حالة لا بلورية.

* أما في درجة الحرارة 1300°C و 1350°C فنلاحظ زيادة واضحة في شدة خطوط الميليت الأولي، مع بقاء شدة خطوط أكسيد الألمنيوم كما هي بدون تغيير مما يدل على أن هذا الأخير لم يدخل في أي تفاعل، بالإضافة إلى ذلك نرى ظهور نبضات جديدة ذات شدات معتبرة و واضحة، و بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر استطعنا معرفة هذا الطور والذي هو أكسيد السيلكون ذو الطور كريستوباليت و الذي ينتج من المعالجة الحرارية للمسحوق السابق حسب معادلة التفاعل التالية:



* و ابتداء من درجة الحرارة 1400°C يحدث اختفاء لخطوط طور الكريستوباليت وكذلك نقصان في شدة خطوط أكسيد الألمنيوم المضاف إلى الكاولان، مما يبين أن الميليت الأولي قد اكتمل تكوينه تقريباً في المجال الحراري بين 1300°C و 1350°C وهذا ما يتوافق مع تغيرات منحنى التمدد الطولي التفاضلي، أما بداية تكوين الميليت الثانوي فيكون فوق درجة الحرارة 1400°C وهذا ما يفسره تناقص خطوط كل من الكريستوباليت وأكسيد الألمنيوم واللذان يدخلان أساساً في تكوين الميليت الثانوي، وما يعزز ذلك أيضاً زيادة شدة خطوط الميليت.

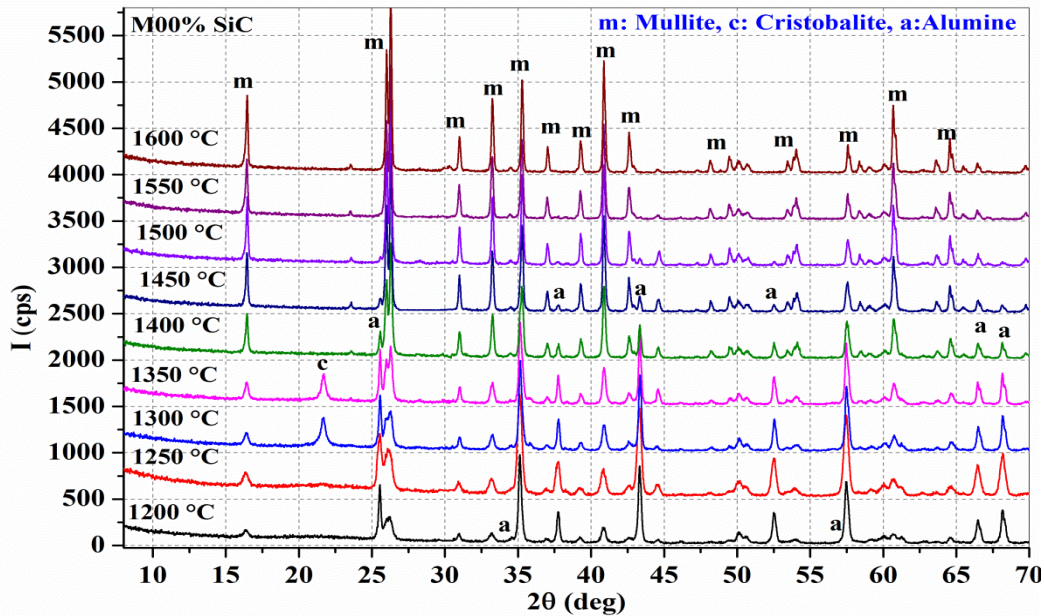
* وعند درجة الحرارة 1500°C فما فوق فنلاحظ اختفاء كلي لخطوط كل من الكريستوباليت أكسيد الألمنيوم، وبالتالي نستطيع القول أن التفاعل قد تم وتحول كل من SiO_2 و Al_2O_3 إلى ميليت ثانوي حسب التفاعل التالي:



وبالرجوع إلى منحنى التمدد الطولي التفاضلي نرى فعلاً أن التفاعل انتهى وبدأ المسحوق يتجه نحو عملية التكاثر، أما بالنسبة للعينات المضاف إليهم تراكيز مختلفة من كربيد السليكون، كما هو موضح

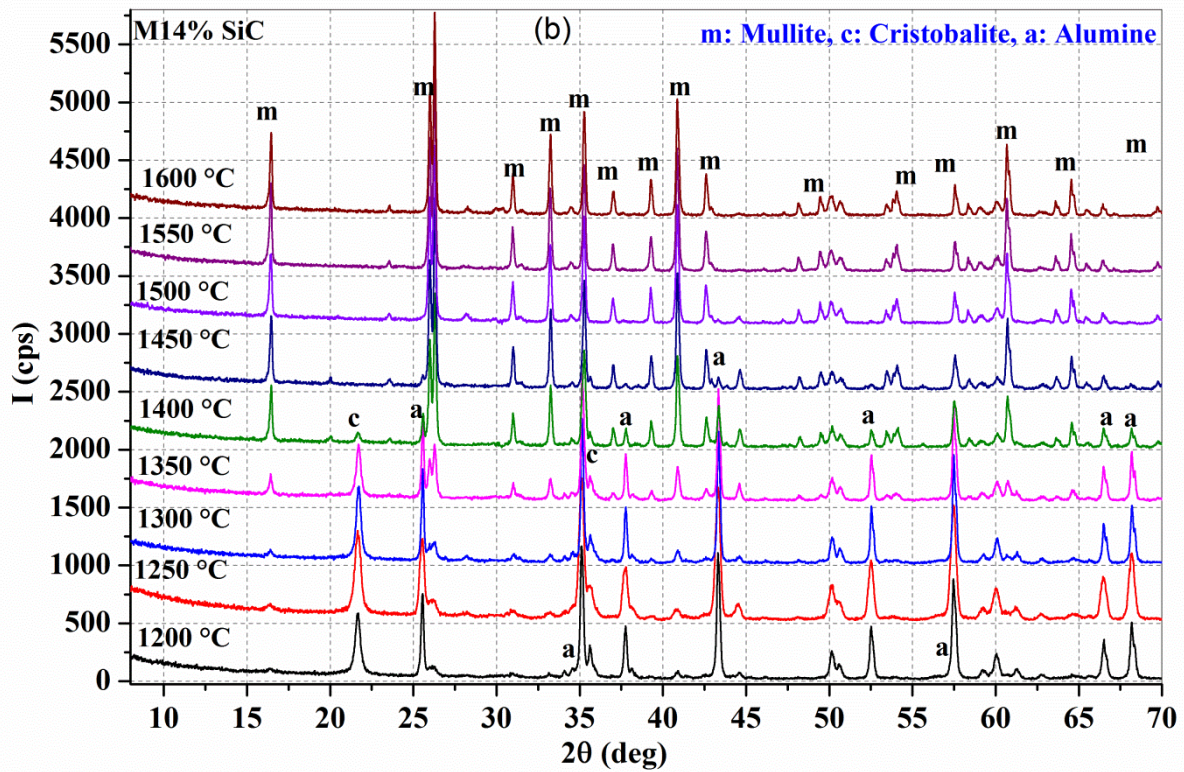
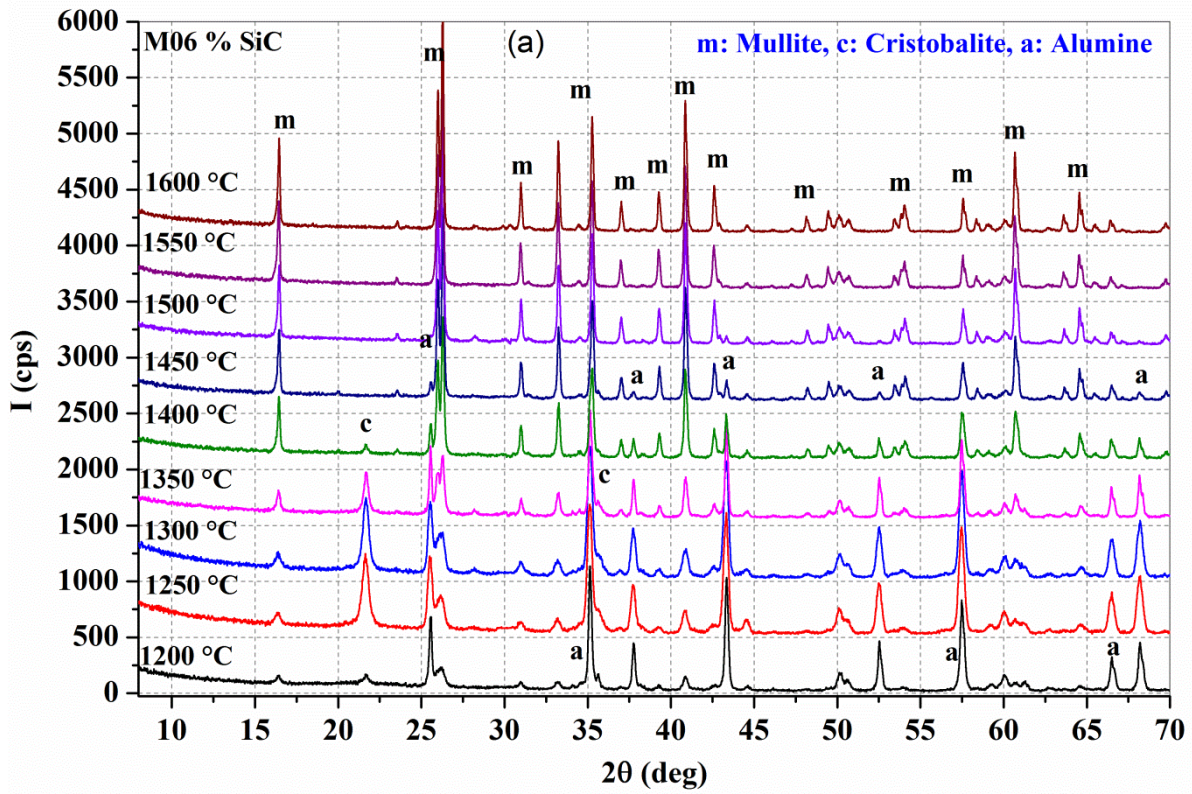
بالشكل (III.13.a و b) فترى مايلي:

- بداية ظهور خطوط الميليت الأولى بشدات ضعيفة ابتداء من درجة الحرارة $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، للعينتين M06SiC و M14SiC، لكن أكسيد الألمنيوم المضاف تبقى نبضاته بدون تغيير، كما نلاحظ أيضا ظهور نبضات جديدة عند درجة الحرارة $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ للعينة M14SiC و هي راجعة أساسا إلى تبلور السيليكا الناتجة عن أكسدة كربيد السيليكون إلى طور بلوري يُدعى الكريستوباليت، و يتأخر تبلور السيليكا في العينة M06SiC إلى غاية درجة الحرارة $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- أما في المجال الحراري بين $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ فيحدث تناقص واضح لخطوط طور الكريستوباليت وكذلك نقصان في شدة خطوط أكسيد الألمنيوم المضاف إلى الكاولان، مما يبين أن الميليت الأولي قد اكتمل تكوينه تقريبا في المجال الحراري السابق وبداية تكوين الميليت الثانوي فيكون فوق درجة الحرارة $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ وهذا ما يفسره تناقص خطوط كل من الكريستوباليت وأكسيد الألمنيوم ، وما يعزز ذلك أيضا زيادة شدة خطوط الميليت.
- وعند درجة الحرارة $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ فما فوق فنلاحظ اختفاء كلي لخطوط الكريستوباليت مع بقاء نسبة ضئيلة من أكسيد الألمنيوم و الذي بدوره يختفي فوق $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، حيث نستطيع القول أن التفاعل قد تم و أصبح لدينا طورا واحدا مستقرا لجميع العينات و هو الميليت.



الشكل (III.12): مخطط طيف الانعراج للعينة M00SiC المعالجة في مختلف درجات الحرارة لمدة

ساعتين.



الشكل (13.III): مخطط طيف الانعراج للعينات المعالجة في مختلف درجات الحرارة لمدة

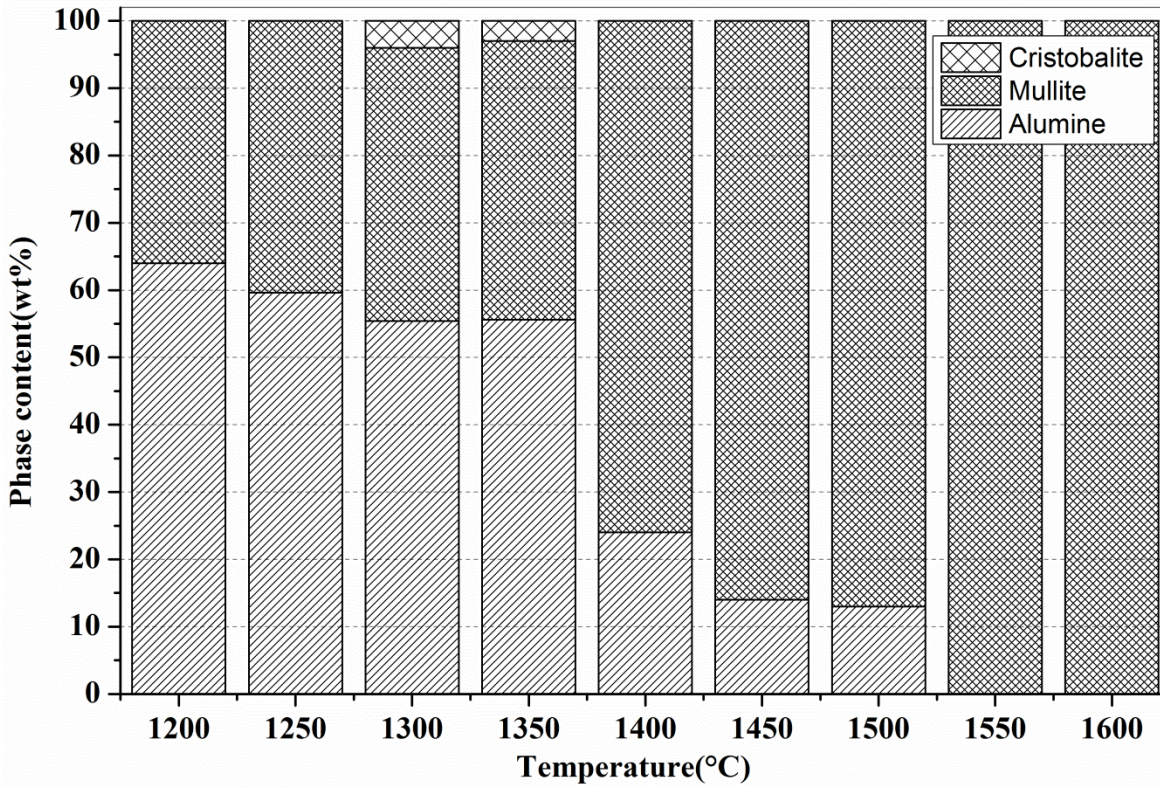
ساعتين (a) M06SiC و (b) M14SiC.

كما قمنا أيضا بحساب النسبة المئوية الوزنية للأطوار المتشكلة بدلالة درجة الحرارة للعينة M00SiC كما هو مبين في الشكل (14.III)، وتم إجراء الحسابات في تحديد نسب الأطوار البلورية باستعمال برنامج HighScore Plus ، اين تم مسح كل خطوط الانعراج العاكسة لكل الزوايا، و يمكننا استنتاج ما يلي:

يبدأ طور الكريستوباليت في درجة الحرارة 1300°C و يختفي تماما عند درجة الحرارة 1400°C .

✓ تزداد نسبة الميليت المتشكل بزيادة درجة الحرارة.

✓ لا ينتهي تحلل الألومين لكل العينات بل تبقى نسبة منه إلى غاية درجة الحرارة 1500°C ، ثم يختفي نهائيا إبتداء من درجة الحرارة 1550°C ، اين يكون لدينا نسبة وزنية 100 % لطور الميليت المتشكل.



الشكل (14.III): يبين النسبة المئوية الوزنية للأطوار المتشكلة للعينة M00SiC ، بدلالة درجة

حرارة التلبيد باستخدام معطيات الاشعة السينية

III.2.1.4. حساب معدل حجم الحبيبات ونموها باستخدام معطيات الأشعة السينية

لحساب معدل الحجم البلوري قمنا باستخدام معادلة شرر التالية: $l = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$ ، حيث أن

كل من: β : عرض النبض عند منتصف الذروة العظمى مقاسة بالراديان.

L: يمثل قطر البلورة و λ : الطول الموجي و θ : زاوية الانعراج

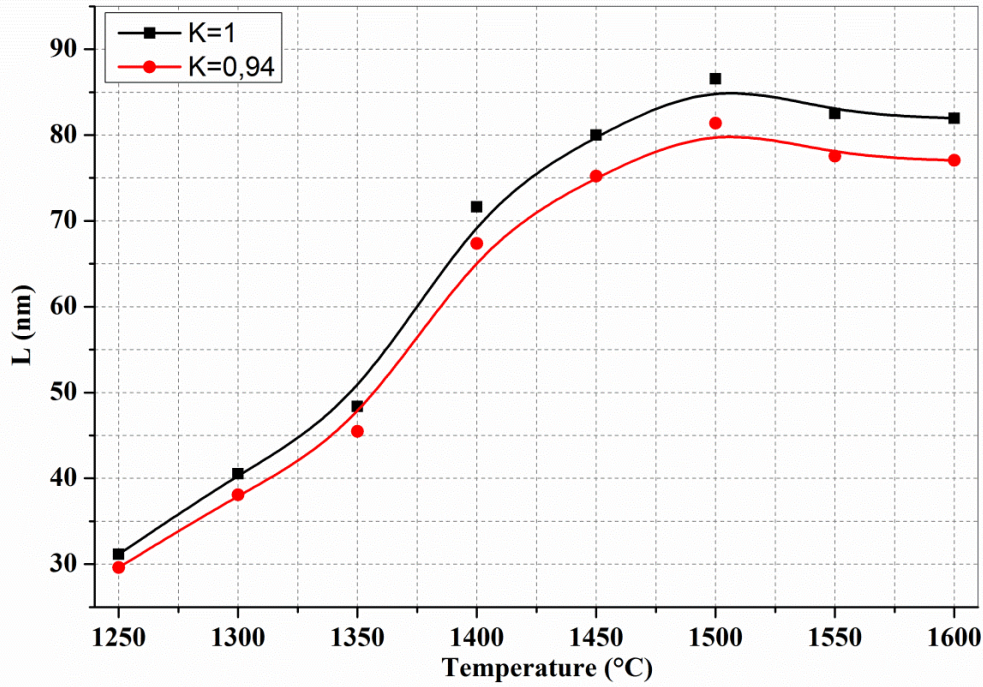
أما k : فهو عامل هندسي ذو مقدار ثابت يعتمد على البنية البلورية، و يتغير من 0.62 إلى غاية 2.08 و في أغلب الأحيان يأخذ القيمة 1.

و انطلاقاً من معطيات الأشعة السينية استطعنا حساب حجم البلورات و تطورها للعينة MOOSiC، و النتائج ملخصة في الجدول (2.III):

الجدول (2.III): يبين معدل الحجم البلوري للميليت في العينة MOOSiC، بدلالة درجة حرارة التليد.

1600	1550	1500	1450	1400	1350	1300	1250	درجة الحرارة (°C)
81.96	82.50	86.56	80.01	71.65	48.38	40.53	31.5	L (nm) ; K=1
77.04	77.55	81.37	75.21	67.35	45.48	38.09	29.62	L (nm) ; K=0.94

كما قمنا برسم معدل الحجم البلوري بدلالة درجة الحرارة، كما هو موضح في الشكل (15.III)، حيث نرى أن معدل حجم البلورات يزداد بزيادة درجة حرارة التليد إلى غاية درجة الحرارة 1500 °C أين يستقر معدل هذا الأخير، حيث عند هذه الدرجة ينتهي التفاعل الحراري باكتمال تشكل الميليت الثانوي و الذي تكون بلورته كبيرة، أما في درجات الحرارة المنخفضة فيكون معدل الحجم البلوري أقل لأن في هذه الحالة يوجد لدينا إلى ميليت أولي و الذي يمتاز ببلورات ذات معدل حجمي صغير مقارنة بالميليت الثانوي.



الشكل (III.15): يبين معدل الحجم البلوري للميليت في العينة M00SiC ، بدلالة درجة حرارة التلييد.

III.2.2. تلييد الميليت

أخذنا كميات متساوية تقريبا من مسحوق الكاولان- ألومينا، وكذا الكاولان- ألومينا مضافاً إليها نسب وزنية من كربيد السيليكون و كبسناها تحت ضغط مقداره $P=75\text{MPa}$ لنستخرج بعد ذلك عينات على شكل اسطواني قطرها $2R=13\text{mm}$ ، وذات كتل متقاربة، حيث قمنا بتلييد العينات في درجات محصورة بين $1200\text{ }^\circ\text{C}$ و $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ، لزمان تلييد قدره ساعتين، ثم قمنا بحساب الكتلة الحجمية للعينات ومقارنتها بالكتلة الحجمية النظرية لمعرفة نسبة التلييد وكذا حساب نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة، والكتلة الحجمية النظرية للمساحيق تم حسابها تبعا لدرجة الحرارة بالاستعانة بمعطيات الأشعة السينية ، أين قمنا بتلخيصها في الجدول رقم (III.3).

الجدول رقم (3.III): يبين الكتلة الحجمية النظرية للعينة M00SiC

الكتلة الحجمية النظرية (g/cm ³)	SiO ₂ % وزناً	Al ₂ O ₃ % وزناً	ميليت % وزناً	درجة الحرارة
3.645	00	64	36	1200 °C
3.608	00	59.6	40.4	1250 °C
3.511	04	55.4	40.6	1300 °C
3.528	03	55.6	41.4	1350 °C
3.333	00	24	76	1400 °C
3.263	00	14	86	1450 °C
3.256	00	13	87	1500 °C
3.170	00	00	100	1550 °C
3.170	00	00	100	1600 °C

1.2.2.III. التلييد بدون إضافات

1.1.2.2.III. دراسة تأثير درجة الحرارة على التلييد

بدأنا في عمليات التلييد من درجة الحرارة 1200 °C رغم أنه في هذه الدرجة لم ينتهي التفاعل، أي أنه يوجد لدينا عدة أطوار، و أردنا في هذه العملية مراقبة عملية تلييد المسحوق أثناء تفاعل مكوناته إلى غاية نهاية تفاعل مكوناته و بداية تكاثره والوصول إلى كتل حجمية تقارب الكتلة الحجمية النظرية للطور المستقر أي الوصول إلى نسب تلييد عالية. فعند ملاحظتنا للشكل (III. 16) نرى أن الكتلة الحجمية للعينة M00SiC تزداد بارتفاع درجة الحرارة حيث أننا نصل إلى أعلى كتلة حجمية عند درجة الحرارة 1600 °C لمدة 2 ساعة تقدر بـ 3.115 g/cm³ أي بنسبة تلييد قدرها 98.279 % و هي نتيجة هامة، كما نستطيع أيضا قراءة نتائج عمليات التلييد للعينة M00SiC لمختلف درجات الحرارة (الجدول (4.III))، حيث نرى أن الكتلة الحجمية تتزايد بارتفاع درجات الحرارة إلى غاية درجة الحرارة 1400 °C و نفس الشيء بالنسبة لنسبة التلييد، لتصل إلى القيمة 2.995 g/cm³ بنسبة تلييد قدرها 89.862 % ، ثم تتناقص في المجال الحراري بين 1400 °C و 1450 °C، و أرجعنا سبب هذا التناقص إلى مايلي:

- بداية تفاعل الكريستوباليت مع أكسيد الألمنيوم لتشكيل الميليت الثانوي، أدى إلى نقصان في الكتلة الحجمية، لأن الكتلة الحجمية للخليط قبل التفاعل تكون أكبر منها بعد التفاعل، ثم نرى فوق درجة الحرارة 1450 °C تبدأ الكتلة الحجمية في الزيادة بنقصان المواد المتفاعلة، إلى أن

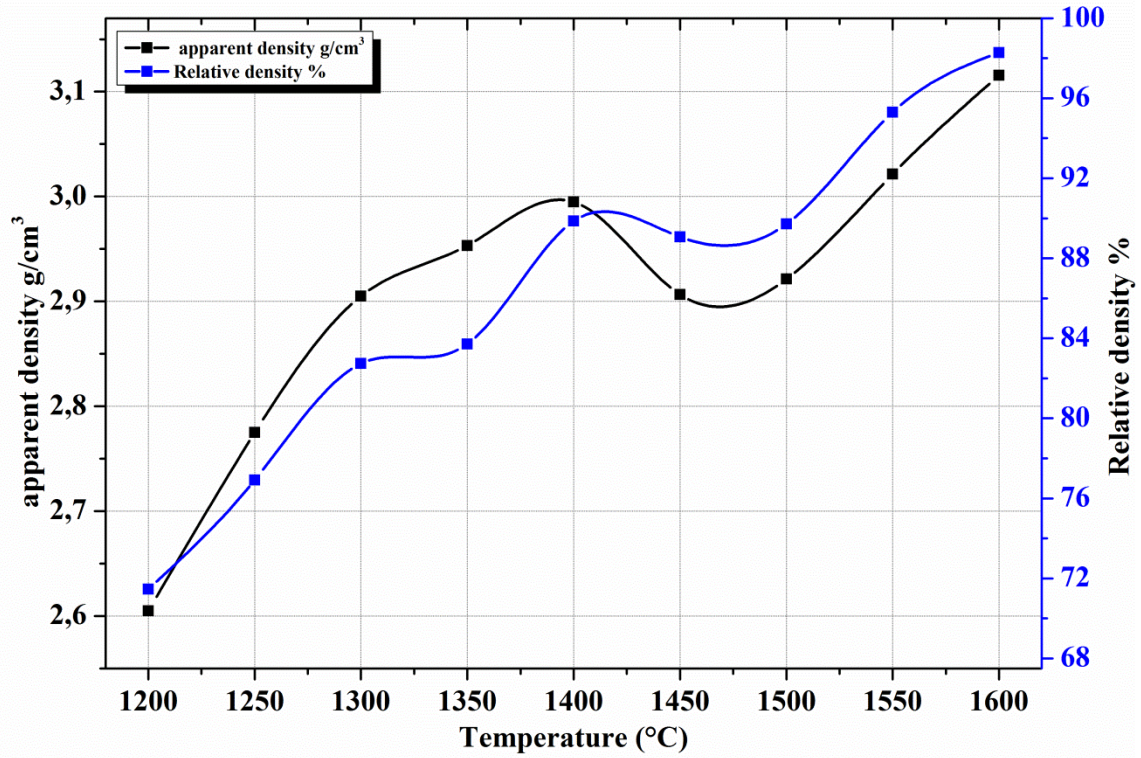
يصبح عند درجة الحرارة 1550°C طور واحد مستقر و هو الميليت و الذي في التكاثف إلى أن يصل إلى أكبر نسبة تلييد عند درجة الحرارة 1600°C و التي تقارب 98.279 % من الكتلة الحجمية النظرية للميليت.

ولكن نستطيع القول أن النتائج المتحصل عليها إيجابية، حيث نرى أنه كلما زادت درجة الحرارة كلما ارتفعت نسبة التلييد، كما نرى أيضاً أن النسبة المئوية الحجمية للفراغات المفتوحة تتناقص بارتفاع درجة الحرارة كما هو موضح بالشكل الشكل (17.III) ، اين نراها تتعدم تقريباً عند درجة الحرارة 1600°C لزمن تلييد قدره 2 ساعة.

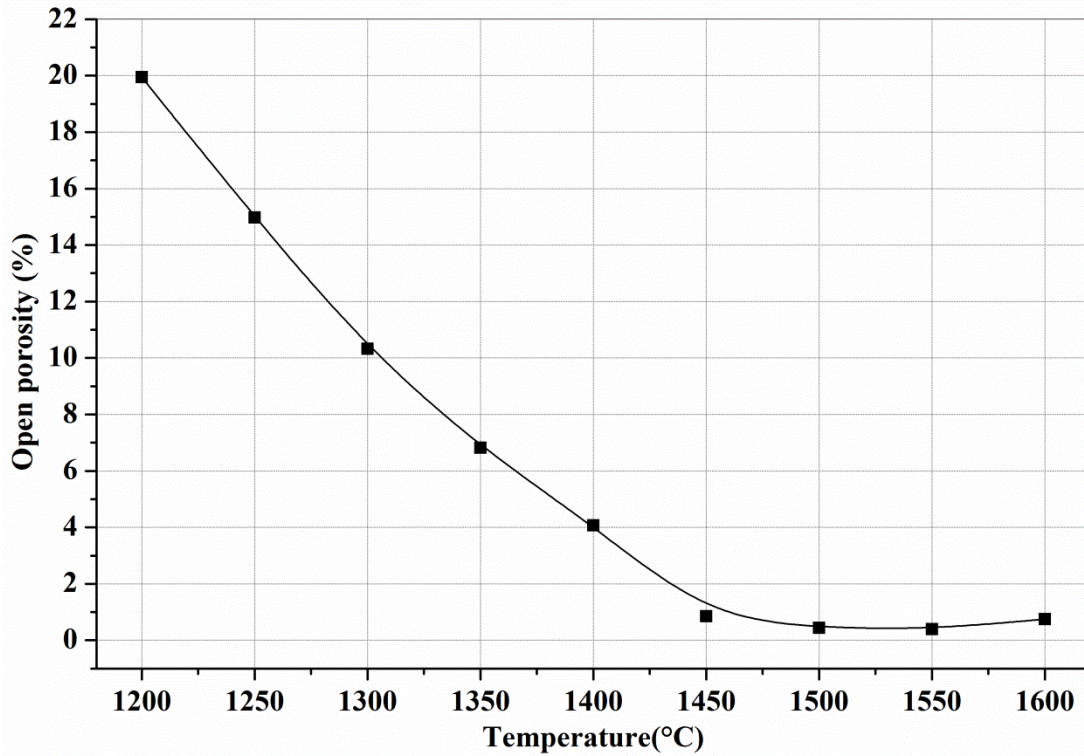
إن نتائج الأشعة السينية للعينة M00SiC، الملبدة في درجات حرارة مختلفة لزمن 2 ساعة كما يوضحه الشكل (18.III) ، توضح أن جميع الخطوط تنتمي إلى طور واحد وهو الميليت، وغياب تام لكل من الكريستوباليت و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، وهذا مما يبين أن التفاعل تام، كما نلاحظ أيضاً أن الناتج عالي التبلور وهذا ما يعكس أنه لا وجود لأي حالة غير بلورية، أي أن آلية التلييد في هذه الحالة لا تتم بواسطة الطور السائل ولكن تتم بآلية الطور الصلب. لهذا كانت عملية التلييد صعبة نوعاً ما أي تتطلب درجات حرارة عالية جداً.

الجدول (4.III): بين الكتلة الحجمية و نسب التلييد للعينة M00SiC لمختلف درجات حرارة التلييد.

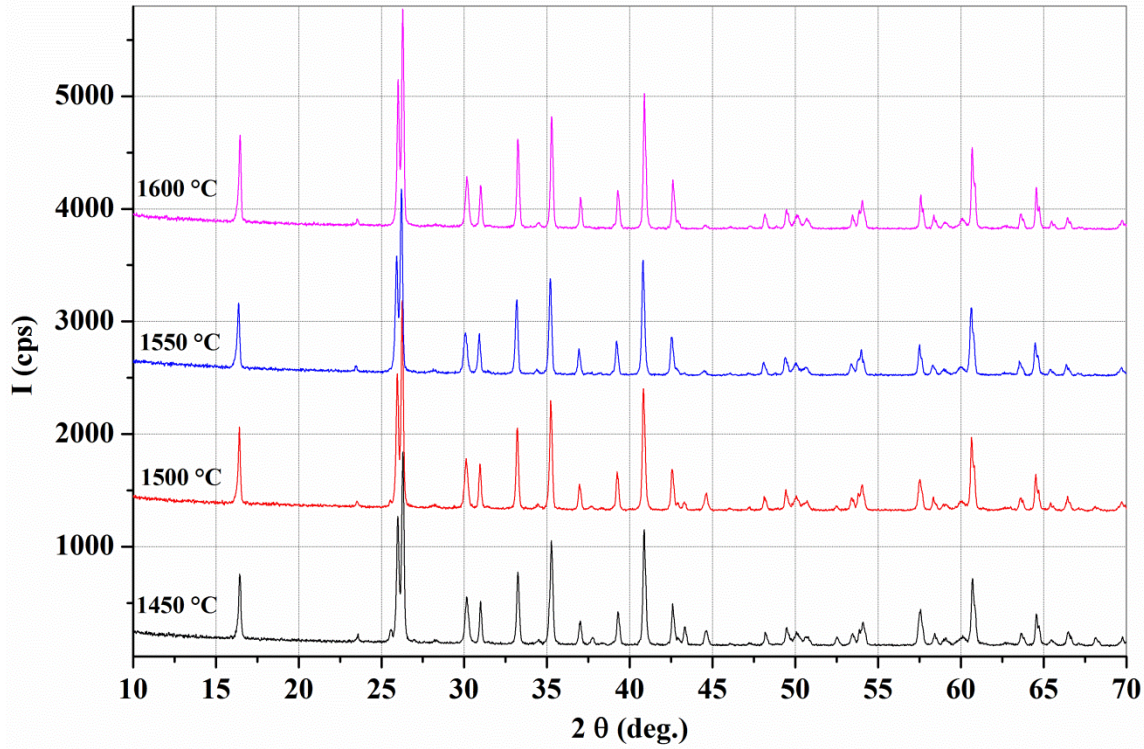
1600	1550	1500	1450	1400	1350	1300	1250	1200	T ($^{\circ}\text{C}$)
3.115	3.021	2.921	2.907	2.995	2.953	2.905	2.775	2.605	ρ (g/cm^3)
98.279	95.31	89.718	89.077	89.862	83.712	82.738	76.918	71.468	نسبة التلييد %



الشكل (16.III): تغير الكتلة الحجمية ونسب التلييد للعيينة MOOSiC بدلالة درجة حرارة التلييد لزمان تلييد قدره ساعتين.



الشكل (17.III): تغير نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة المئوية للعيينة MOOSiC بدلالة درجة الحرارة



الشكل (18.III): طيف إنعراج الأشعة السينية للعيينة MOOSiC، المعالجة عند مختلف درجات الحرارة لمدة ساعتين.

III.2.2.2. التلييد بالإضافات

تضاف للمواد الحرارية التي يصعب تلييدها عند درجات الحرارة العالية مواد مساعدة بنسب قليلة للتخفيض من الطاقة اللازمة للتلييد، بحيث تكون درجة حرارة ذوبانها أو ذوبان الأطوار المتشكلة بينها وبين المادة الأساسية أقل من درجة الحرارة الدنيا اللازمة للتلييد في الحالة النقية. أما للحصول على مادة ذات فراغات كثيرة فتضاف مواد أخرى مساعدة تشكل مع المادة الأم أطواراً بتفككها تاركة وراءها أماكن فارغة، و نحن قمنا بإضافة كربيد السيليكون و الذي تحدث له أكسدة بوجود الأكسجين، مشكلاً طور آخر وهو أكسيد السيليكون ذو الطور الكريستوباليت، مع تبخر الكربون تاركاً وراءه فراغات و التي تزداد بزيادة نسبة SiC المضافة.

III.1.2.2.2. تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية

قمنا بتحضير عينات من مسحوق كاولان- ألومينا مضافاً إليها تراكيز مختلفة من SiC من 0 إلى 14 % وزناً، وتمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة من 1200 °C إلى غاية 1600 °C لزمن قدره 2 ساعة فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول رقم (5.III).

ولكل تركيز رسمنا تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة كما هو موضح بالشكل (19.III) و

ومن قراءتنا لنتائج الشكل السابق نجد مايلي:

* تزداد الكتلة الحجمية للعينه M00SiC بزيادة درجة الحرارة إلى غاية 1400 °C، لتصل إلى القيمة 2.995 g/cm³ ، ثم تتناقص في المجال الحراري بين 1400 °C و 1450 °C ، لتصل إلى القيمة 2.907 g/cm³ ، أما بالنسبة للعينه M02SiC فنلاحظ أن الكتلة الحجمية تتزايد بارتفاع درجة الحرارة من 1200 °C إلى غاية 1400°C ، حيث نصل إلى أعلى قيمة للكتلة الحجمية عند درجة الحرارة 1400 °C لمدة ساعتين إلى القيمة 2.899 g/cm³ ، ثم تتناقص الكتلة الحجمية في المجال الحراري من 1400 °C إلى 1450 °C ، ثم تتزايد الكتلة الحجمية في المجال الحراري من 1450 °C إلى 1600 °C لتصل إلى أعلى قيمة و هي: 3.010 g/cm³ .

* أما بالنسبة للعينات ذات التركيز 06 و 10 و 14 % من SiC فنلاحظ أن الكتلة الحجمية لهم تتزايد بزيادة درجة الحرارة إلى غاية 1350 °C لتصل إلى القيم التالية: 2.755 و 2.622 و 2.486 g/cm³ على الترتيب، ثم تتناقص بارتفاع درجة الحرارة، حيث نسجل أعلى قيم للكتلة الحجمية للعينات السابقة عند درجة الحرارة 1450 °C على الترتيب (2.622 و 2.507 و 2.377 g/cm³)، ثم تتزايد الكتلة الحجمية لكل العينات لتصل إلى أعلى قيم عند درجة الحرارة 1600 °C و هي على الترتيب: 2.988 و 2.962 و 2.907 g/cm³ .

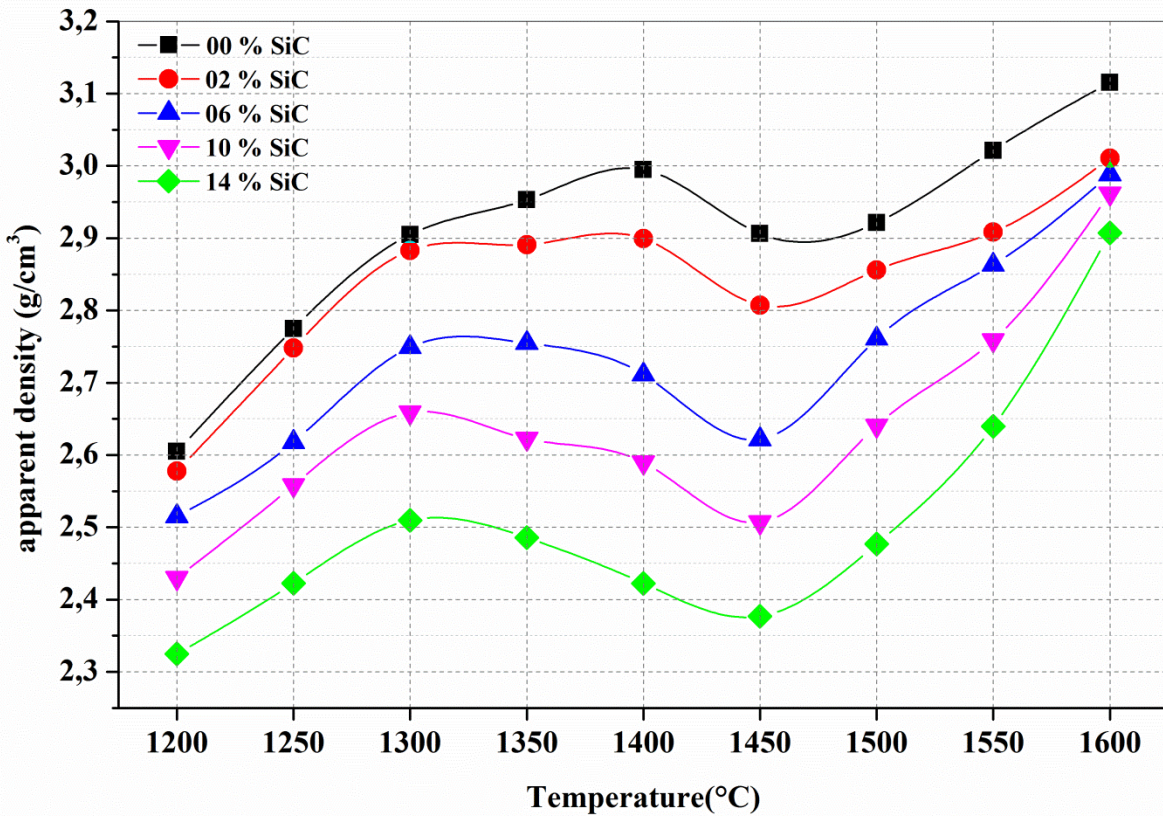
إن التناقص المسجل في الكتلة الحجمية لكل العينات في المجال الحراري من 1350 °C إلى غاية 1450 °C أرجعناه إلى ما يلي:

بداية تشكل الميليت الثانوي وذلك بتفاعل الكريستوباليت مع أكسيد الألمنيوم المضاف، حيث نرى أنه كلما تناقصت كمية هذين المركبين تناقصت الكتلة الحجمية، وذلك لأن الكتلة الحجمية للميليت أقل من الكتلة الحجمية للخليط قبل تفاعله ، بالإضافة إلى ذلك فهناك سبب آخر بالنسبة للعينات التي بها نسبة كبيرة من SiC يرجع أساسا إلى أكسدة كربيد السيليكون، و الذي بدوره يؤدي الى تشكل SiO₂

كريستوباليت قبل العينات التي بها نسب قليلة منه مما يؤدي الى بداية تفاعل SiO_2 مع Al_2O_3 مبكرا وهذا ما هو موضح في مخطط الاشعة السينية السابق الذكر الشكلين، (12.III) و (13.III).

الجدول (5.III): بين الكتلة الحجمية للعينات ذات التراكيز المختلفة من SiC والملبدة عند مختلف درجات الحرارة.

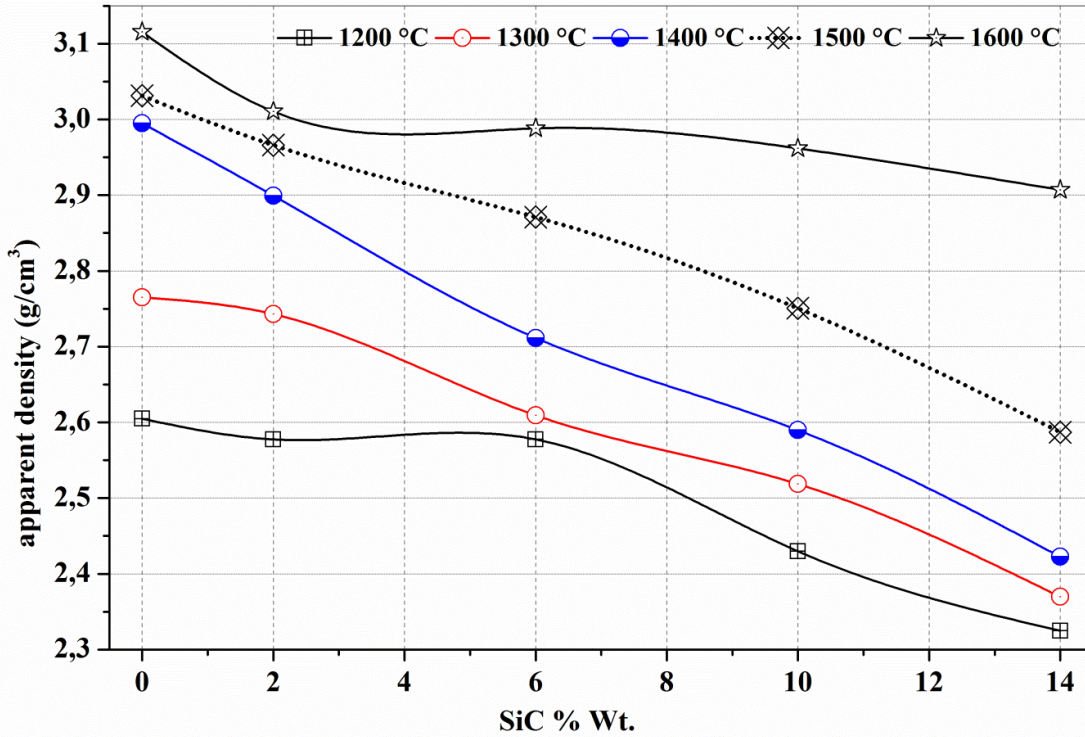
	1600	1550	1500	1450	1400	1350	1300	1250	1200	T (°C)
M00SiC	3,115	3,021	2,921	2,907	2,995	2,953	2,905	2,775	2,605	ρ (g/cm ³)
M02SiC	3,010	2,908	2,966	2,807	2,899	2,891	2,743	2,748	2,578	
M06SiC	2,988	2,863	2,871	2,622	2,711	2,755	2,609	2,618	2,578	
M10SiC	2,962	2,759	2,751	2,507	2,590	2,622	2,519	2,558	2,430	
M14SiC	2,907	2,640	2,587	2,377	2,422	2,486	2,370	2,423	2,325	



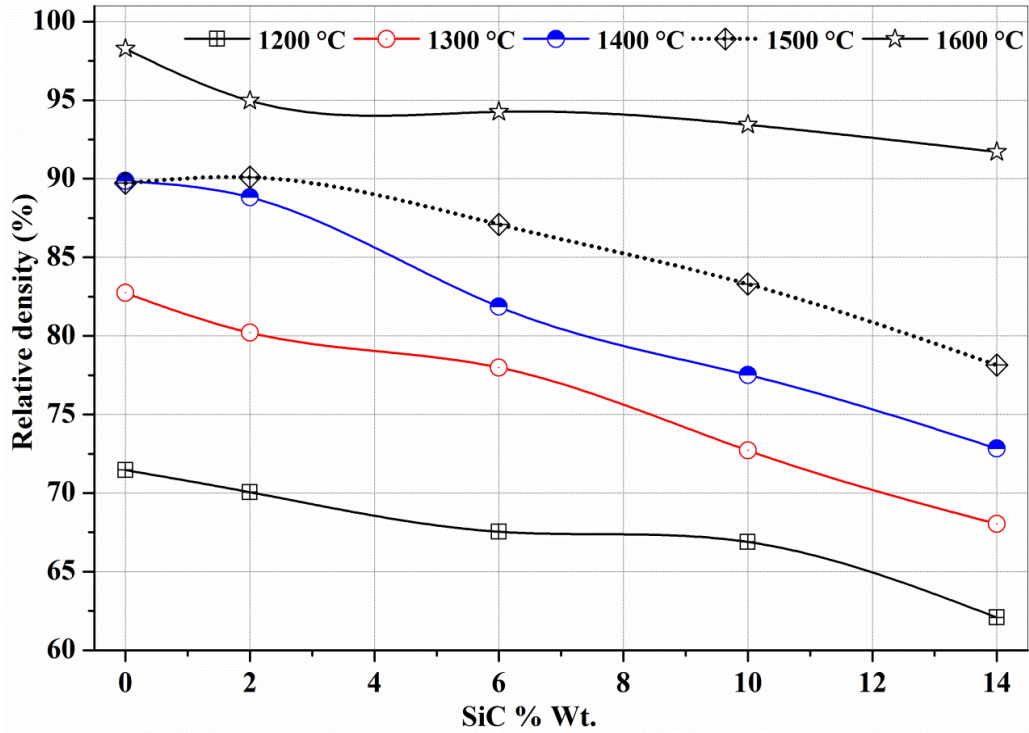
الشكل (19.III): تغير الكتلة الحجمية للعينات ذات التراكيز المختلفة من SiC بدلالة درجة حرارة التلييد لزمن تلييد قدره ساعتين.

III.2.2.2.2. تأثير كربيد السيليكون على الكتلة الحجمية

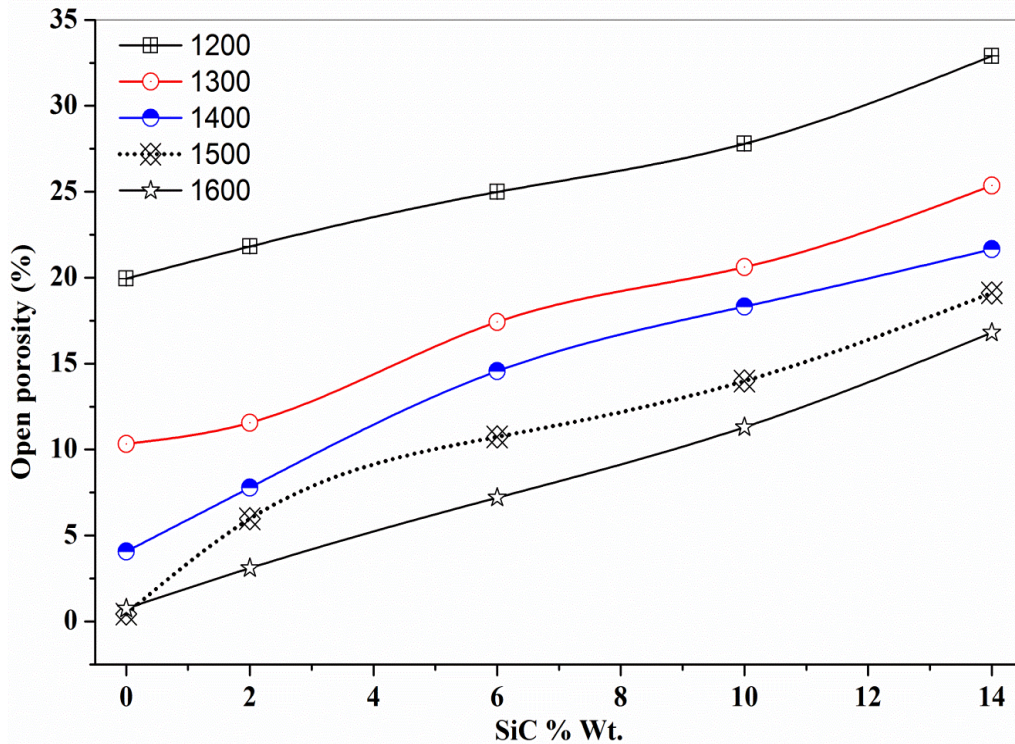
إنَّ الهدف من هذه الدراسة هو دراسة تأثير تركيز كربيد السيليكون على عملية التليد، حيث رسمنا تغير الكتلة الحجمية و نسبة التليد بدلالة التركيز لمختلف درجات الحرارة كما هو موضح في الشكلين (III. 20) و (III. 21)، حيث نرى أن الكتلة الحجمية و نسبة التليد تتناقصان بزيادة تركيز (SiC) لمختلف درجات الحرارة في المجال من (0 إلى 14 % وزنا)، و بالنظر إلى منحنيات تغيرات النسبة المئوية للفراغات الحجمية المفتوحة بدلالة تراكيز مختلفة من (SiC) و مختلف درجات الحرارة، نرى أنَّ نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة تتزايد بزيادة نسبة كربيد السيليكون.



الشكل (III.20): تغير الكتلة الحجمية بدلالة تركيز SiC للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة.



الشكل (21.III): تغير نسبة التلييد بدلالة تركيز SiC للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة.



الشكل (22.III): تغير نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة المئوية بدلالة تركيز SiC للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة.

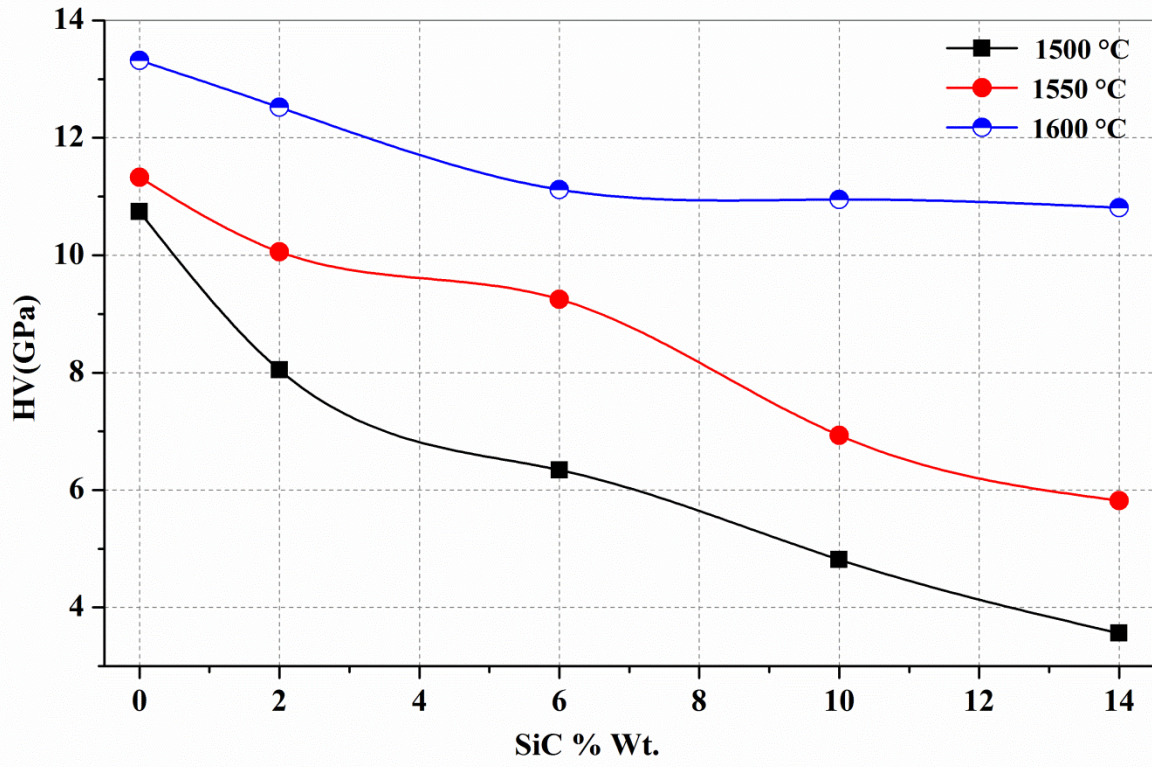
III.3. الصلادة المجهرية

استعملنا اختبار فيكرس للعينات ذات التراكيز المختلفة من كربيد السيليكون والملبدة عند درجات الحرارة $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، لمدة ساعتين، حيث طبقنا كتلة مقدارها 500 g، وتم حساب الصلادة المجهرية للعينات فكانت كما في الجدول (6.III).

الجدول (6.III): بين الصلادة المجهرية للعينات ذات تراكيز مختلفة من SiC وملبدة عند $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

T ($^{\circ}\text{C}$)	M14SiC	M10SiC	M06SiC	M02SiC	M00SiC	العينة
1500	3.561	4.815	6.34	8.046	10.741	HV (GPa)
1550	5.82	6.932	9.25	10.058	11.325	
1600	10.81	10.95	11.12	12.518	13.32	

ثم قمنا برسم منحنى تغير الصلادة المجهرية بدلالة تركيز كربيد السيليكون كما هو موضح في الشكل (III.23)، فلاحظنا أن الصلادة المجهرية تتناقص بزيادة تركيز كربيد السيليكون لمختلف درجات حرارة التليد، حيث تتناقص من 12.518 GPa لتركيز قدره 2 % وزنا من SiC إلى 10.81 GPa لتركيز قدره 14 % من SiC و هذا للعينات الملبدة في درجة الحرارة $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، كما نلاحظ أن للعينات بدون إضافة و التي لها نسبة تليد عالية، لها صلادة أيضا عالية ، وبالتالي نستطيع القول أن الصلادة المجهرية تتعلق بنسبة التليد، فكلما كانت نسبة التليد مرتفعة كانت الصلادة مرتفعة و العكس صحيح.



الشكل (III. 23) : التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز SiC

الخلاصة العامة

إنَّ أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير مادة الميليت ذات مسامية معتبرة انطلاقاً من كاوان جبل دباغ نوع (DD1) مضاف إليها كل من أكسيد الألمنيوم المخبري و كربيد السيليكون بنسب مختلفة وذلك حسب الصيغة الستوكيومترية لهذا الأخير، ويتحول هذا الخليط إلى ميليت كلية عند درجة الحرارة 1550°C لمدة ساعتين، أين قمنا بصناعة عينات مخبرية من الميليت، تمتاز بمسامية عالية.

و لمعرفة التحولات الطورية التي تحدث للمسحوق كاوان- ألومينا و كاوان- ألومينا مضافاً لها كربيد السيليكون، استعملنا أجهزة التحليل الحراري (TG/DTA-DSC و Dilatométre) و للتأكيد على ذلك استخدمنا أيضاً جهاز حيود الأشعة السينية، و منه أستطعنا تحديد جميع التحولات و التفككات و درجة حرارة تحولهم.

كما قمنا أيضاً بتلييد المسحوق (كاوان + ألومينا)، عند درجات حرارة من 1200°C إلى غاية 1600°C ، حيث تحصلنا على أعلى كتلة حجمية عند درجة الحرارة 1600°C لمدة ساعتين قدرت بحوالي (3.115 g/cm^3) أي بنسبة تلييد 98.279 % من الكتلة الحجمية النظرية).

و بهدف الحصول على مادة مسامية قمنا بتلييد المسحوق المذكور سابقاً، بإضافة مواد مساعدة (بهدف خلق مسامية في المادة) حيث قمنا بإضافة نسب وزنية من كربيد السيليكون التجاري ، و الذي تحدث له أكسدة بدلالة درجة الحرارة بوجود الهواء ليتفكك مشكلاً طوراً آخراً وهو الكريستوباليت مع خروج الكاربون تاركاً وراءه فراغات، فأعلى مسامية تحصلنا عليها للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1600°C لمدة ساعتين و لتركيز 14 % وزناً من SiC، فُدرت بحوالي : 16.8 % و كتلة حجمية 2.907 g/cm^3 . و منه نستطيع القول أنَّ كربيد السيليكون يؤثر على نسبة التلييد ، فكلما زادت نسبته قلت نسبة التلييد أي زيادة النسبة المئوية للفراغات الحجمية المفتوحة.

و من خلال دراستنا للصلادة المجهرية، وجدنا أنَّ هذه الأخيرة تتناقص بزيادة تركيز كربيد السيليكون لكل درجات حرارة التلييد .

و على ضوء هذه النتائج تبين لنا إمكانية استعمال كاوانت جبل دباغ كمادة أولية في تحضير الميليت، كما تبين أن لكربيد السيليكون أثر إيجابي في تحضير ميليت ذو مسامية معتبرة ، و كنتمة لهذا العمل نقترح تحضير مركب الميليت - كربيد السيليكون باستخدام طريقة المحاليل الغروية الجامدة ، كما نقترح أيضاً البحث عن مواد مساعدة أخرى تعطي بإضافتها للمسحوق كاوان- ألومينا ميليت مسامي بدون تشكيل أية أطوار مع المادة الأم.

المراجع

- [1] K. Traore, Formation Frittage à basse temperature d'une argile kaolinique du Burkina Faso. Transformation thermiques et réorganisations structurales. Doctorat à l'université de Limoges, (2003).
- [2] M. Barsoum, M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, CRC press, (2002).
- [3] M. HERAIZ, Préparation et frittage des céramiques à base de Kaolin-Alumine et étudie leurs prospérités physiques et mécaniques, Doctorat à l'université de Batna, 2010.
- [4] D. Rees, R. Cronje, R. S. J. du Toit, Dust exposure and pneumoconiosis in a South African pottery. 1 Study objectives and dust exposure, *British Journal of Industrial Medicine*, 49 (1992) 459-464
- [5] A. Baronnet, Minéralogie, Collection géosciences, Dunod, (1988).
- [6] A. Jourdain, la technologie des Produits Céramiques Réfractaires, Paris, (1966).
- [7] J. A. Pask and A. P. Tomsia , Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 67-73 (1991).
- [8] G. ALIPRANDI, Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques Ed. SEPTIMA, Paris, P. 238 (1979).
- [9] Z. Belamri, Memoire de Magister, Université de Constantine, Algérie (2008) .
- [10] A. Raghdhi, M. Heraiz, F. Sahnoune and N. Saheb "Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia", *Applied Clay Science* 146 (2017) 70–80.
- [11] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, Handbook of Mineralogy, *Mineralogical Society of America* , 2003
- [12] H.Tan, Y. Ding a ,J .Yang , Synthesis and Characterization of Rich Silica Mullite Fibers by Sol–Gel Method Using Aluminum Lactate and Silica Sol, *Advanced Composite Materials* 20 (2011) 477–486.
- [13] D. Roy, K. Haldar, B. K. Paul, B. Bagchi, A. Bhattacharya, S. Das and P. Nandy , Study of Densification of Sol-Gel derived Mullite due to excess iron, Nickel and Copper ions, *Ceramics – Silikáty* 57 (3) 219-224 (2013) .
- [14] J. Anggono, Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis, *Journal Teknik Mesin*, volume 7, No 1, april 2005: 1-10.
- [15] H. Schneider and S. Komarneni , Mullite, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2005.

- [16] A. Bilung , Synthesis and Characterization of Cordierite-Mullite Composite, Bachelor of Technology Degree, Rourkela University, 2012.
- [17] T. I. Mah and K. Mazdiyasi, Mechanical properties of mullite. *J. Am. Ceram. Soc.*,1983. P 699-703.
- [18] T. Horibe, S. Kuwabara, Thermo analytical investigation of phase equilibriums in the Al₂O₃-SiO₂ system, *Bull. hem. Soc. Jpn.*, 40[4] 972-982 (1967).
- [19] S. X. Wang, L. M. Wang, R. C. Ewing and R. C. Doremus, Ion beam-induced amorphization in MgO-Al₂O₃-SiO₂ I, Experimental and theoretical basis, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 238 (1998) 198-213.
- [20] C. A. Jouenne, Frittage d'un Ensemble Phase Solide Plus Phase Vitreuse Cas des Faiences des Grès et des Porcelaines, L'école National Supérieur de Céramique Industrielle, P. 57-79 (1969).
- [21] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, G. S. Moya, D. E. Aza., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[06] 1545-52, (1994).
- [22] M. N. Rahaman, L. C. Jonghe, S. L. Shinde and P. H. Tewari, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[2] C-338-42, (1988).
- [23] E. Omid, Fabrication of Mullite-bonded porous SiC ceramics from multilayer-coated SiC particles through Sol-Gel and in-situ polymerization techniques, Thèse Doctorat, Université de Montréal, 2013.
- [24] P. Krawiec and S. Kaskel , *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2281.
- [25] T. Y. Tian, Y. J. Zhang, F. Sun, and H. K. Wei , *Chin. Ceram.* 5 (2006) 19.
- [26] J. Roy, S. Chandra, S. Das and S. Maitra « Oxidation Behaviour of Silicon Carbide a Review” *Rev. Adv. Mater.Sci*, 38 (2014)29-39.
- [27] A. Mecif, Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon, Thèse Doctorat, Universite Mentouri – Constantine, 2010.
- [28] S. L. Kang, Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure, Elsevier, 2005.
- [29] S. Aramaki and R. Roy, Revised Phase diagram for the system Al₂O₃-SiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45[5] 229-242 (1962).
- [30] H. Kleykamp and G. Schumacher, The Constitution of the Silicon-Carbon System, *Berichte Bunsenges, Für. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 6, pp. 799–804, Jun. 1993.
- [31] D. M. Cupid and H. J. Seifert, Thermodynamic calculations and phase stabilities in the Y-Si-CO system, *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 28, no. 1, pp. 90–100, Jun. 2007.

[32] Y. F. Chen., M. C .Wang and M. H. Hon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 2004, 2389–2397.

[33] B. Sonuparlak, M. Sarikayaand I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [11] 837-42 (1987).

ملخص

تم تحضير الميليت المسامي بواسطة تفاعلات الحالة الصلبة، و ذلك باستخدام الكاولان وأكسيد الألومنيوم وكربيد السيليكون كموا د أولية. أين تم خلط هذه المواد بنسب مختلفة، و بعد مجانسة الخليط، تم تحضير العينات عن طريق كبسها. ثم تلييد الكاولينيت مع الألومين و كربيد السيليكون في المجال الحراري بين 1200 °C - 1600 °C لمدة ساعتين. و لتحليل المواد المحضرة استخدمنا تقنية كل من (DL) و حيود الأشعة السينية (XRD)، و تم دراسة أيضا تأثير كربيد السيليكون على الكتلة الحجمية وصلادة العينات، أين أظهرت جميع العينات نفس التحولات و التي انتهت عند 1550 °C بتشكيل طور وحيد هو الميليت في كل من خليط كاولينيت -ألومينا وخليط الكاولينيت - ألومينا-كربيد السيليكون. و الكاولينيت تتحول إلى سيليكازائدة و ميليت ، ويزداد محتوى السيليكازائدة بزيادة درجة حرارة التلييد. ونلاحظ أيضا أن زيادة SiC يقلل من الكتلة الحجمية تدريجيا بزيادة درجة حرارة التلييد، اين تتخفض نسبة التلييد بزيادة تركيز كربيد السيليكون. ويتم تشكيل المسامات في الميليت من خلال تجميع جزيئات كربيد السيليكون ، حيث يتأكسد SiC المتواجد على السطح مشكلا SiO₂ عند درجة حرارة عالية، و مع زيادة درجة الحرارة ، يتفاعل SiO₂ مع Al₂O₃ لتكوين الميليت، و نفس الشيء بالنسبة لـ SiO₂ المشتق من الأكسدة، كما أظهرت النتائج أنه عند إضافة 2% و 14 % وزنا من كربيد السيليكون فإن قيمة النسبة المئوية للفراغات الحجمية الفتوحة كانت على التوالي: 3.1 % و 16.8 %، أما الصلادة المجهرية للميليت فتم قياسها باستخدام اختبار فيكرز مع تطبيق كتلة قدرها 500 غرام ، حيث أظهرت النتائج أن قيم الصلادة انخفضت مع زيادة تركيز كربيد السيليكون.

كلمات مفتاحية: كربيد السيليكون، الميليت المسامي، مقياس التمدد الحراري، التلييد.

Abstract

Mullite porous ceramics were prepared by an in situ reaction join technique using a Kaolinite, aluminum oxide and silicon carbide as raw materials. The raw materials were mixed in different ratios. From homogeneous mixture, standard samples were prepared via uniaxial compaction. The Kaolinite was a reaction sintered with Alumina and SiC, a in the temperature range 1200–1600 °C for 2 h. Dilatometry (DiL) and X-ray diffraction (XRD), complementary techniques were used to characterize the prepared materials. The influence of SiC content on the densification, and hardness of the samples was investigated. All prepared samples exhibited same phase transformations that ended at 1500 °C with the formation of mullite in kaolinite-alumina mixture and kaolinite-alumina -SiC mixture. The kaolinite experiences transformation into mullite and excess silica, the mullite and the silica phases contents increased with increased sintering temperature. It is also commonly observed that the SiC content reduces the density gradually while increasing the sintering temperature . The sintering percentage of samples sintered decreased with an increase in SiC content. The pores in the mullite ceramics were formed by accumulating particles of SiC. The surface of SiC was oxidized to SiO₂ at high temperature. With further increasing the temperature, SiO₂ reacted with Al₂O₃ to form mullite. SiC particles were bonded by the oxidation-derived SiO₂ and mullite. The results show that when 2 wt % SiC and 14% SiC were added, the open porosity of the porous mullite were 3.1 % and 16.8 %, respectively. The Vicker's microhardness of mullite was measured under an applied indentation load of 500 g, showed values of hardness decreased with an increase in SiC content.

Keywords: silicon carbide, porous mullite, Dilatometry, Sintering.