

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة
كلية العلوم
قسم الفيزياء

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة

الماستر

الميدان : علوم المادة

الشعبة : الفيزياء

التخصص : علوم المواد

من طرف

حنة عبد القادر

العنوان

تأثير أكسيد المغنيزيوم على تحضير و تلييد الكورديريت

المناقشة بتاريخ : 2016/05/29

أمام اللجنة المكونة من :

| | | | |
|--------|---------------|-------------------|---------------------|
| رئيسا | جامعة المسيلة | أ. محاضر ب | مزاوي فاطمة الزهراء |
| مقررا | جامعة المسيلة | أ. محاضر أ | حرايز مناد |
| ممتحنا | جامعة المسيلة | أ. محاضر أ | سحنون فوضيل |
| ممتحنا | جامعة المسيلة | أ. التعليم العالي | بلهوشات حسين |

دفعة جوان 2016

اهداء

بسم الله وبسم الرحمان ، بسم الكريم المنان ، بسم الذي خلق وأكرم الانسان بسم الذي أنعم علينا بالعلم و الايمان

، أخلص نيتي وأهدي عملي ، اليك ربي ، يا من بذكرك يطمئن قلبي .

الى من تسعد عيني برؤيتهما وتشتاق أذني لسماع صوتهما ويفرح قلبي بقربهما ،

اليك أمي ، يا من رضاك سر توفيقني وحبك ومض ايماني .

واليك أبي ، يا من ببرك الكون أوصاني .

أسأل الله أن يرفع بهذا العمل مكانتكما في الدنيا و درجتكما في الجنة

الى أختي زينب وزوجها محمد

الى أعزاء قلبي

صالح و حسينة و أشواق و أحمد و محمد و الى الغالية سجود

الى عائلتي من صغيرها الى كبيرها

الى كل من دفعة علوم المواد والفيزياء التطبيقية

2016

تشكرات

الحمد لله الذي قدرنا على اتمام هذا العمل

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في انجاز هذا البحث وخص بالذكر الأستاذ حرايز مناد على إشرافه وتبعه وكذا أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذين القديرين سحنون فوضيل و بلهوشات حسين على مساعدتهما المستمرة لنا طيلة انجاز هذا البحث واشكرهما على نصائح وإرشادات ، وكذا أتقدم بشكري إلى الأساتذتين المحترمتين حنة هشام و فيصل من جامعة الأغواط على مساعدتهما في انجاز هذا العمل ، كما لا يفوتني أن اشكر الأستاذة القديرة مزاهي فاطمة الزهراء على قبولها دعوة رئاسة لجنة المناقشة ، كما لا انسى مساعدة طالبات الدكتوراه وخص بالذكر كل من رغدي أمينة ورداوي جيدة وبن جدي أحلام على مساعداتهن ونصائحهم القيمة.

حنة عبد القادر

الفصل الأول : دراسة مرجعية

| | | |
|----|-----------|--|
| 3 | 1. I | عموميات حول الخزفيات..... |
| 3 | 1.1. I | تعريف المواد الخزفية..... |
| 3 | 2.1. I | أنواع الخزفيات..... |
| 3 | 3.1. I | الطبيعة الكيميائية للخزفيات..... |
| 4 | 4.1. I | خصائص عامة للخزفيات..... |
| 4 | 1.4.1. I | الخصائص الحرارية..... |
| 4 | 2.4.1. I | درجة حرارة الانصهار..... |
| 4 | 2. I | الكورديريت..... |
| 4 | 1.2. I | تعريف..... |
| 5 | 2.2. I | الخصائص الفيزيائية..... |
| 5 | 3.2. I | خصائص الكورديريت..... |
| 7 | 3. I | المخططات البيانية لإتزان الأطوار..... |
| 7 | 1. 3. I | الأنظمة الثنائية..... |
| 7 | 1.1.3. I | النظام Al_2O_3 - MgO |
| 7 | 2.1.3. I | النظام MgO - SiO_2 |
| 7 | 2. 3. I | الأنظمة الثلاثية..... |
| 7 | 1.2. 3. I | النظام Al_2O_3 - SiO_2 - MgO |
| 10 | 4. I | دراسة مرجعية للمواد المستعملة..... |
| 10 | 1.4. I | الكاولان..... |
| 10 | 1.1.4. I | تعريف..... |
| 10 | 2.1.4. I | الخصائص الفيزيائية..... |
| 12 | 3.1.4. I | الخصائص العامة لمادة الكاولان..... |

| | |
|----|---|
| 12 |4.1.4.I تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية. |
| 14 |2.4.I أكسيد المغنيزيوم. |
| 14 |1.2.4.I تعريف . |
| 14 |2.2.4.I الخصائص الفيزيائية. |
| 14 |3.3.4.I خصائص أكسيد المغنيزيوم. |
| 15 |5. I التلبيد. |
| 15 |1.5.I تعريف التلبيد. |
| 15 |2.5.I مراحل التلبيد. |
| 16 |3.5.I بعض طرق التلبيد. |
| 17 |6. I حساب طاقات التنشيط. |
| 17 |1.6.I ثبوت درجة حرارة المعالجة. |
| 19 |2.6.I تغير درجة حرارة المعالجة. |

الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

| | |
|----|---------------------------------------|
| 21 |1.II المواد الأولية المستعملة. |
| 21 |1.1.II الكاولان . |
| 21 |2.1.II أكسيد المغنيزيوم. |
| 22 |2. II الطرق المتبعة في التحضير . |
| 22 |1.2. II تحضير المساحيق الأولية. |
| 22 |2.2. II صناعة العينات . |
| 22 |3.2. II تليد العينات. |
| 22 |3. II قياس الكتلة الحجمية. |
| 23 |4. II أهم الأجهزة المستعملة. |

الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها

| | |
|----|--|
| 26 |1.III تحليل المواد الاولية المستعملة. |
|----|--|

| | |
|----|---|
| 26 |III 1.1.1.1 التحضير و تحليل كل من كاولان تمازرت و الهالوزايت (DD1)..... |
| 26 |III 1.1.1.1 التحليل الكيميائي..... |
| 26 |III 2.1.1.1 التحليل المعدني..... |
| 26 |III 1.2.1.1 التحليل بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي..... |
| 28 |III 2.2.1.1 التحليل بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية..... |
| 29 |III 3.1 التحليل أوكسيد المغنيزيوم MgO..... |
| 29 |III 1.3.1 التحليل بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية..... |
| 30 |III 2 التحضير وتلييد الكورديريت..... |
| 30 |III 1.2 التحضير الكورديريت..... |
| 30 |III 1.1.2 دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي..... |
| 31 |III 2.1.2 دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي..... |
| 32 |III 3.1.2 دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية..... |
| 33 |III 2.2 تأثير أكسيد المغنيزيوم على تشكل الكورديريت..... |
| 33 |III 1.2.2 التحليل بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي..... |
| 35 |III 2.2.2 التحليل الحراري التفاضلي والكتلي..... |
| 37 |III 3.2.2 التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية..... |
| 38 |III 3.2 تلييد الكورديريت..... |
| 38 |III 1.3.2 التلييد بدون إضافات..... |
| 38 |III 1.1.3.2 دراسة تأثير درجة الحرارة على التلييد..... |
| 39 |III 2.3.2 التلييد بالإضافات..... |
| 40 |III 1.2.3.2 دراسة تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية..... |
| 41 |III 4. الدراسة التحليلية الحرارية للكورديريت..... |
| 41 |III 1.4 حساب طاقة التنشيط بتغير درجة الحرارة..... |
| 41 |III 1.1.4 للكورديريت μ |

| | |
|----|---|
| 43 | كورديريت α 2.1.4. III |
| 45 | حساب طاقة التنشيط بثبوت درجة الحرارة 2.4. III |
| 45 | كورديريت μ 1.2.4. III |
| 50 | كورديريت α 2.2.4. III |
| 55 | الخاتمة |
| 57 | المراجع |

المقدمة

ان الكثير من الدراسات والأبحاث قد توجهت نحو دراسة وتطوير صناعة الخزفيات، فمنذ زمن بعيد كان الانسان يستخدم الطين والمواد الصلصالية في صناعة الخزفيات المنزلية، ولقد دام استعمال هذه المواد في المجال التقليدي لمدة طويلة من الزمن الى أن تنبه العلماء والباحثين الى أن للخزفيات خصائص هامة لا يمكن للمعادن أن تملكها، ومن هنا توالى الأبحاث حول دراسة الخزفيات بشتى أنواعها سواء كانت تقليدية أو حديثة.

يعتبر الكورديريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) من المركبات الحديثة ذات الاستعمالات التقنية والحرارية، وهذا لما تمتاز به من خصائص فيزيائية جيدة مثل درجة الانصهار العالية نسبيا ومعامل التمدد الحراري الضعيف بالإضافة الى استعمالها كمساند الكترونية وحوامل للدارات التكاملية.

ويندرج بحثنا المتواضع في محاولة منا لتحضير مركب الكورديريت انطلاقا من مواد محلية والمتمثلة في كولان جبل دباغ (DD1) أو الهالوزايت وكولان تمزارت وأكسيد المغنيزيوم، ثم دراسة تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم على تشكيل وتلييد هذا المركب.

ولقد تم تقسيم هذا العمل الى ثلاثة فصول حيث:

تناولنا في الفصل الأول دراسة عامة حول المواد الخزفية بالإضافة الى دراسة مرجعية حول مركب الكورديريت، وتطرقنا أيضا الى دراسة آلية التلييد بشكل عام، ومخطط اتزان الأطوار الممكنة في جملة $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ ، مدعم بدراسة مرجعية حول طرق حساب طاقة التنشيط.

أما في الفصل الثاني فتناولنا ماهية المواد الأولية المستعملة في بحثنا، وعرضنا مختلف الطرق المتبعة في عملية التحضير وكذا طرق التحليل الكيفي والكمي والحراري والأجهزة المستعملة في الدراسة.

في الفصل الثالث تناولنا النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها ومناقشتها فقمنا بتحليل المواد الأولية كيفيا بواسطة الأشعة السينية وكميا بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية، ثم قمنا بدراسة التحولات الطورية للمسحوق (كولان تمزارت والهالوزايت وأكسيد المغنيزيوم) وتأثير أكسيد المغنيزيوم على هذا المسحوق بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي وجهاز التمدد الطولي التفاضلي وأيضا بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.

بعدها قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية لعينات محضرة بنفس الطريقة ومختلفة في تركيز أكسيد المغنيزيوم بها. بعدها قمنا بحساب طاقة التنشيط للكوبريت بطوريه ($\alpha.\mu$) بعدة طرق وهذا بالاعتماد على نتائج المعالجة الحرارية للمسحوق الذي يحتوي على نسبة 4% وزنا من أكسيد المغنيزيوم بعدة سرع تسخين مختلفة (20-25-30-40 درجة مئوية/الدقيقة) بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي، ثم استنتجنا كل من m و n وهما معاملان عدديان اللذان يحددان آلية نمو الحبيبات.

الفصل الأول

دراسة مرجعية

I. 1. عموميات حول الخزفيات

I. 1.1. تعريف المواد الخزفية

الخزف يرتكز أساسا على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عذينة سهلة التشكيل تصبح صلبة بعد معالجتها حراريا. وحديثا تعرف على أنها مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية. هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء، كانت مصنعة أو نصف مصنعة، مثل الزجاج والإسمنت والجبس... الخ. لذلك تتميز الخزفيات بطريقة تحضيرها التي تتم عبر المراحل التالية [01]:

1. سحق المواد الأولية ومجانستها.

2. التشكيل.

3. التكتيف عن طريق المعالجة الحرارية.

ان تكنولوجيا الصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين للمواد قبل معالجتها حراريا، وهي أهم ميزة تميزها عن باقي الصناعات الأخرى.

I. 2.1. أنواع الخزفيات

تقسم الخزفيات من الناحية الصناعية إلى قسمين أساسيين:

- ❖ **خزفيات تقليدية:** تتواجد هذه المواد في الطبيعة بشكل وافر، تكون عادة عبارة عن مركبات سليكاتية أو مونوسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية، يتم استخراجها بسهولة عموما.
- ❖ **خزفيات تقنية:** فتكون أساسا عبارة عن مركبات لا سليكاتية عالية النقاوة، تحضر انطلاقا من مواد أولية مرت على معالجة كيميائية وحرارية.

I. 3.1. الطبيعة الكيميائية للخزفيات

إن التركيب البنوي للخزفيات متعدد فمنه البسيط والذي يحتوي على طور واحد صلب (بلوري أو زجاجي)، ومنه المعقد المبني على شكل مركب مكون من ترابط لعدة أطوار متلائمة نظريا، لكن يمكن أن يكون التفاعل غير تام لهذه الأطوار عند درجات الحرارة العالية مما يؤدي إلى انفصالها عند التبريد [01]. وتتشكل الخزفيات غالبا من مواد منجمية، أي أجسام صلبة تكون ذات بنية بلورية أو لا بلورية، وذات مركبات لا معدنية ولا عضوية [01]. أما من وجهة النظر الكيميائية فإن الخزفيات لا يمكنها أن تتكون إلا من عناصر من أشباه المعادن وتركيباته، أو من تركيبات لواحد أو أكثر من أشباه المعادن مع واحد أو

أكثر من العناصر المعدنية، وبالتالي فإن الروابط الكيميائية بين هذه الذرات لن تكون إلا ذات طبيعة أيونية أو تكافؤية أو أيونية تكافؤية [2].

I. 4.1. خصائص عامة للخزفيات

I. 1.4.1. الخصائص الحرارية

أهم الخصائص الحرارية في المواد الخزفية هي الناقلية الحرارية الضعيفة، ومعامل التمدد الحراري الصغير وكذلك درجة حرارة الانصهار العالية [3]. فمعظم هذه المواد عازلة حرارياً وهذا يعود إلى طبيعة الرابطة القوية سواء أكانت أيونية أو تكافؤية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السليس والزركونيا.

I. 2.4.1. درجة حرارة الانصهار

تمتلك المواد الخزفية درجات حرارة انصهار عالية كما هو موضح في الجدول (I-1)، مثل السليس والكورديريت والخزفيات من النوع $(LiO_3-Al_2O_3-SiO_2)$ ، ويرجع هذا بالأساس إلى قوة الرابطة الكيميائية المشكلة لها.

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

| المركب | Al_2O_3 | MgO | CaO | TiO_2 | SiO_2 |
|-------------------------------|-----------|------|------|---------|---------|
| درجة الانصهار ($^{\circ}C$) | 2070 | 2640 | 2625 | 2950 | 1700 |

I. 2. الكورديريت

I. 1.2. تعريف

الكورديريت عبارة عن ألومينوسليكات المغنيزيوم، صيغته الكيميائية من الشكل $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ، وهو مادة نادرة الوجود في الطبيعة، يتميز بلون أزرق أو بنفسجي أو رمادي، ويمكن إنتاجه باستخدام أكاسيد الألومين والسليس والمغنيزيوم، ويمكن الحصول على الكورديريت المكثف من الأكاسيد عند درجات الحرارة المنخفضة، لكن طريقة تحضيره جد معقدة، والكورديريت ذو أهمية كبيرة في مجال الإلكترونيات أين يتم استخدامه كدعامة مادية لزيادة كفاءة و أداء الدارات المنطقية في مجال أنصاف النواقل، كما يستعمل كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية (خاصة المركبات الفضائية)، وهذا لمقاومته الحرارية الممتازة ومعامل تمدده الحراري الضعيف، وعزله الكهربائي الجيد [5].

I.2.2. الخصائص الفيزيائية

✓ البنية البلورية

يتواجد الكورديريت على ثلاثة أشكال متعددة [6]

❖ الكورديريت α (Cordierite- α): و يدعى أيضا الأندياليت و هو طور مستقر في درجات الحرارة العالية (حوالي 1450°C)، له بنية سداسية، يتم الحصول عليه في درجات الحرارة العالية بتفاعلات الحالة الصلبة للمواد الأولية المكونة لهذا الأخير (كاولان + MgO أو $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$).

❖ الكورديريت β (Cordierite- β): مستقر في درجات الحرارة المنخفضة، يستطيع أن يتحول الى الشكل α ، وذلك عن طريق التسخين الى درجة حرارة تقارب 830°C .

❖ الكورديريت μ (Cordierite- μ): أظهرت العديد من الدراسات أن الطور μ يمكن أن يتبلور بالتسخين بالقرب من الحرارة 850°C ، وهو طور شبه مستقر في درجات الحرارة المنخفضة، ويملك بنية بلورية مشابهة لبنية الكوارتز ذو الطور β [7]، وبارتفاع درجة الحرارة يتحول هذا الأخير تدريجيا إلى الكورديريت α ويختفي تماما بالقرب من درجة الحرارة 1000°C وهو تحول غير عكوس [8].

I.3.2. خصائص الكورديريت

تمتاز مادة الكورديريت بخصائص فيزيائية وميكانيكية وكهربائية وحرارية مميزة نلخصها في الجدول (2.I).

الجدول (2-I): خصائص ميكانيكية لمادة الكوردريت

| الرمز | القيمة | خصائص فيزيائية |
|--------|------------------|--|
| ρ | من 2.58 الى 2.66 | الكتلة الحجمية (g/cm ³) |
| T | 1100 | درجة حرارة الاستعمال العظمى في الهواء (°C) |

| الرمز | القيمة | خصائص ميكانيكية |
|------------|--------------|---------------------------------|
| | من 7 الى 7.5 | الصلادة (على سلم موهس) |
| E | 120 إلى 140 | معامل يونغ (GPa) |
| ν | 0,26 | معامل بواسون |
| σ_f | 80 إلى 150 | مقاومة الانحناء (MPa) |
| K_{IC} | 1 إلى 2 | المتانة (MPa.m ^{1/2}) |

| الرمز | القيمة | خصائص الكهربائية |
|--------------|--|---|
| ϵ_r | 5 | ثابت العزل الكهربائي عند 1 MHz |
| σ | من 10 ¹¹ إلى 10 ¹⁴ | المقاومية الكهربائية عند 20 °C (Ohm.cm) |
| | من 5 إلى 15 | المقاومة العزلية (kV/mm) |

| الرمز | القيمة | خصائص حرارية |
|----------|------------|--|
| C_p | 900 | الحرارة النوعية (J/Kg K°) |
| σ | 2.5 | الناقلية الحرارية (W/m K°) |
| α | من 2 إلى 3 | معامل التمدد الحراري الخطي (10 ⁻¹) من 20 °C إلى 1000 °C (1/K°) |
| T | 1470 °C | درجة حرارة الذوبان |

I. 3. المخططات البيانية لإتزان الأطوار

I. 3. 1. الأنظمة الثنائية

I. 1.1.3. النظام Al_2O_3 -MgO

يتفاعل MgO مع Al_2O_3 ويشكل معه مركبا واحدا هو السبينال ($Al_2O_3 \cdot MgO$) ودرجة حرارة انصهار هذا المركب عالية $2135^\circ C$ ، كما أن درجة ظهور المصهور عالية أيضا $2050^\circ C$ ، وهي درجة حرارة التفاعل اليوتكتي للنظام ($MgO-Al_2O_3$)، حيث أن تشكل المحاليل الصلبة الإحلالية ذات الذوبانية المحدودة للسبينال وأكسيد المغنيزيوم تبدأ تقريبا عند $1500^\circ C$ (الشكل I.1) [10,9].

I. 3. 1. 2. النظام $MgO-SiO_2$

يتفاعل MgO مع SiO_2 ، وتكون درجة حرارة ظهور المصهور لهذا النظام في حدود $1543^\circ C$ وهي درجة حرارة التفاعل اليوتكتيكي لأكسيد السليكون مع المركب الوسيطي أنستاتيت ($MgSiO_3$) ، والذي يذوب بصفة متوافقة في حدود $1557^\circ C$ (المسطح اليوتكتيكي) ليعطي سائلا و فورستيريت (الشكل I.2)، وعندما تكون كمية أكسيد السليكون قليلة يتشكل مركب الفورستيريت ($SiO_2 \cdot 2MgO$) حيث يظهر المصهور عند $1850^\circ C$ ، بحدوث تفاعل يوتكتيكي للنظام ($MgO-2MgO \cdot SiO_2$) الشكل (I.2) [11].

I. 3. 2. الأنظمة الثلاثية

I. 1.2. 3. النظام $Al_2O_3-SiO_2-MgO$

يشكل أكسيد الألمنيوم وأكسيد السليكون مع أكسيد المغنيزيوم ثلاث مركبات مستقرة عند درجات الحرارة العالية (الشكل I.3) [12].

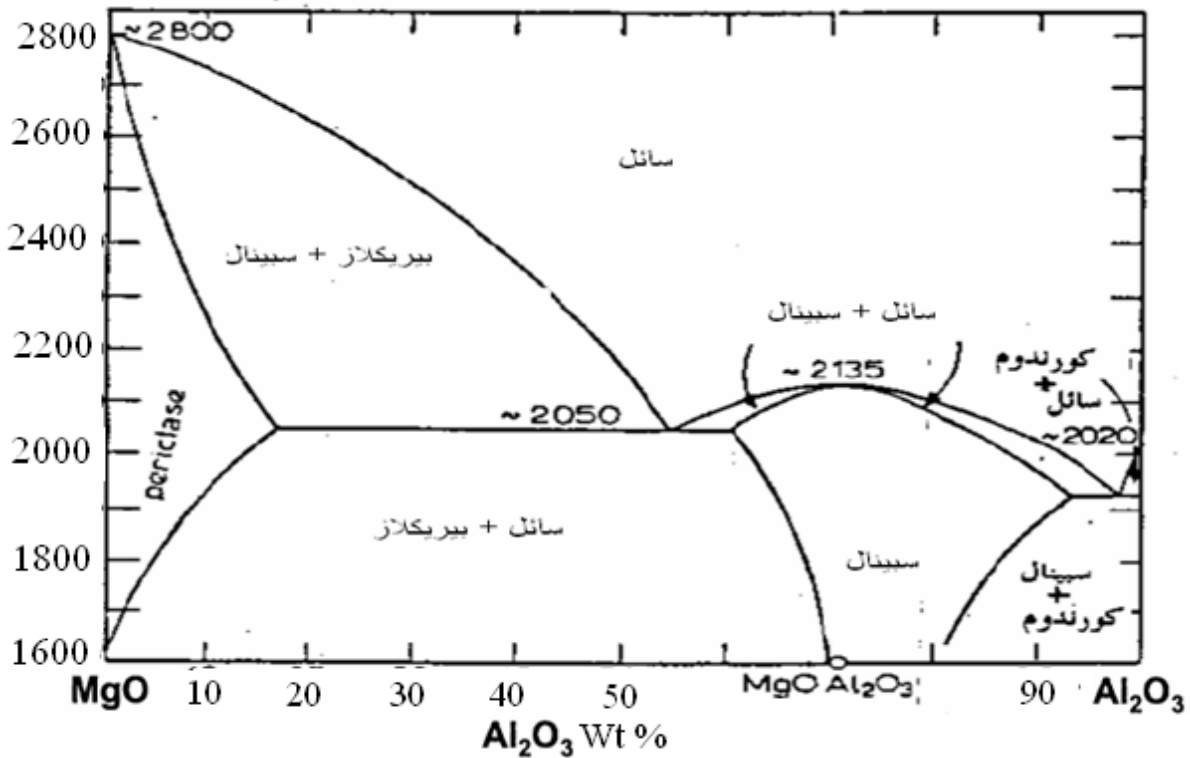
أ- الكورديريت:

صيغتها الكيميائية ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) تتصهر بشكل غير متوافق مع تشكيل الميليت بين درجتي الحرارة $1350^\circ C$ و $1465^\circ C$ حسب التركيب الدقيق الذي يتغير بتكوين محاليل صلبة باستبدال Al-Al بذرات Si-Mg والعكس، وتتكون الكورديريت المحققة للصيغة الستوكيومترية السابقة بواسطة التلييد اعتبارا من درجة الحرارة $1200^\circ C$ لكن هناك بلورات مختلطة شبه مستقرة تتبلور ابتداء من $1050^\circ C$ بإعادة تسخين المركبات المصهورة سابقا [13].

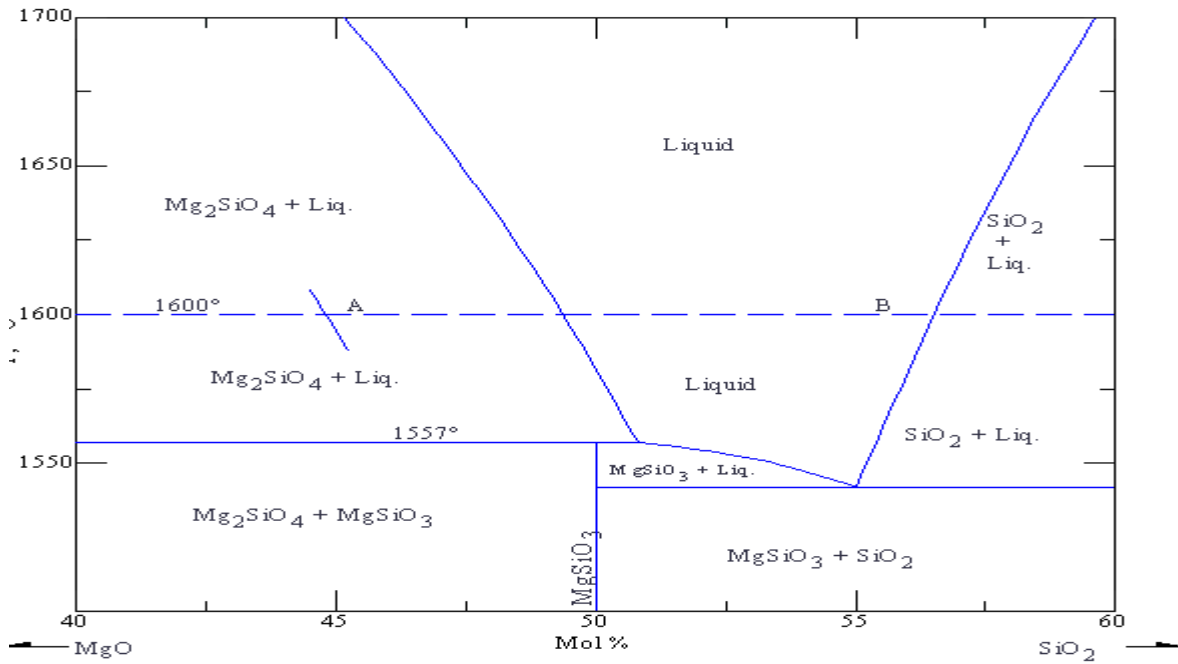
إن الكورديريت والتي هي ذات بنية ثمانية يمكن أن تتواجد على شكل بنية سداسية تحت اسم الإنداليت (Indialite) في المواد الناتجة المسخنة فوق 1300°C ، والإنداليت لها مقاومة خاصة للتغيرات الحرارية المفاجئة [14].

ب- السابفارين

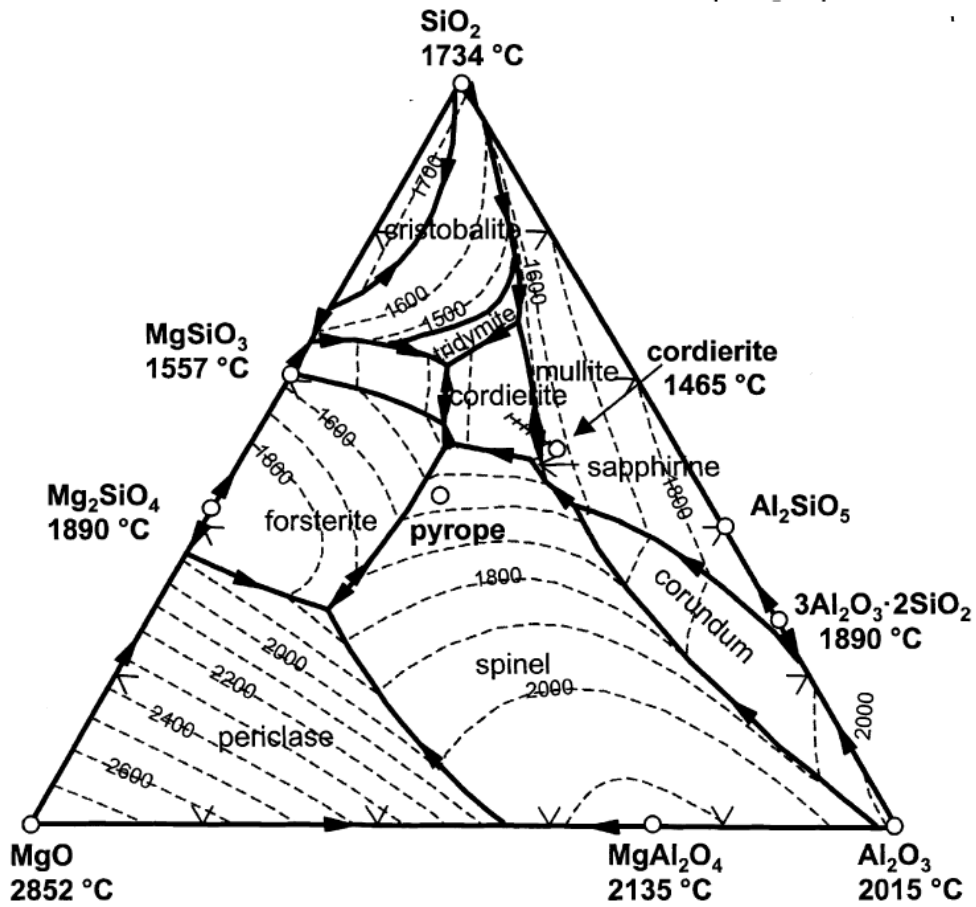
صيغتها الكيميائية ($4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) يذوب بصفة غير متوافقة عند درجات حرارة أعلى من 2000°C مع إعطاء سبينال بالقرب من الدرجة 2135°C ، وبسبب امتداده الصغير فإن المجال الأولي للسابفارين يبقى لمدة طويلة غير ملاحظ [15].



الشكل (1.1): مخطط التوازن للنظام $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$



الشكل (2.1): مخطط التوازن للنظام $\text{SiO}_2\text{-MgO}$



الشكل (3.1): مخطط الاتزان للنظام $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ [12]

I.4. دراسة مرجعية للمواد المستعملة

I.4.1. الكاولان

I.4.1.1. تعريف

الكاولان إسم أشتق من إسم مدينة صينية، أين تم استخراج هذه المادة لأول مرة، وتعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البورسلان، والكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال او غضار في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الاحيان تكون رمادية وهذا بسبب تواجد المواد العضوية بها كما انها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها. صيغتها الكيميائية هي: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ووزنها المولي: 258 g/mol، كتلتها الحجمية النظرية: $\rho_{th}=2.6g.cm^{-1}$.

يطلق اسم الكاولنيت على الجزء المتبلور من مادة الكاولان والفخار $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ وهذا يوافق النسب التالية: 38.5% وزنا من Al_2O_3 و 46.6% من SiO_2 و 13.9% من H_2O ، و الكاولان ذات النوع الجيد تحتوي على 39.5% وزنا من Al_2O_3 ، وهذا ما يوافق الحد الأعظمي، ولكن هذه النسبة نادرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان، توجد شوائب في المادة.

تكون الكاولنيت في الكاولان على شكل جسيمات لها أقطار تتراوح بين 1.0 و 10 μm وسمك محصور بين $400A^\circ$ و $1200A^\circ$ ، ويبدووا البلور أحادي الميل على شكل صفائح سداسية تكون مرصوفة فوق بعضها البعض. بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للكاولان Al_2O_3 و SiO_2 و H_2O فهناك نسب معينة من الشوائب، وهي على العموم عبارة عن أكاسيد مثل: MnO و Fe_2O_3 و CaO و Na_2O و K_2O كما توجد بها مواد عضوية والتي تزول بتسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة، وهذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم، كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية، والكاولان تعتبر من الأنواع المعدنية التي لها أهمية كبيرة بالنسبة للحراريات وتعتبر عنصراً أساسياً لأكثر الفخاريات المستعملة في الصناعات الخزفية.

I.4.1.2. الخصائص الفيزيائية

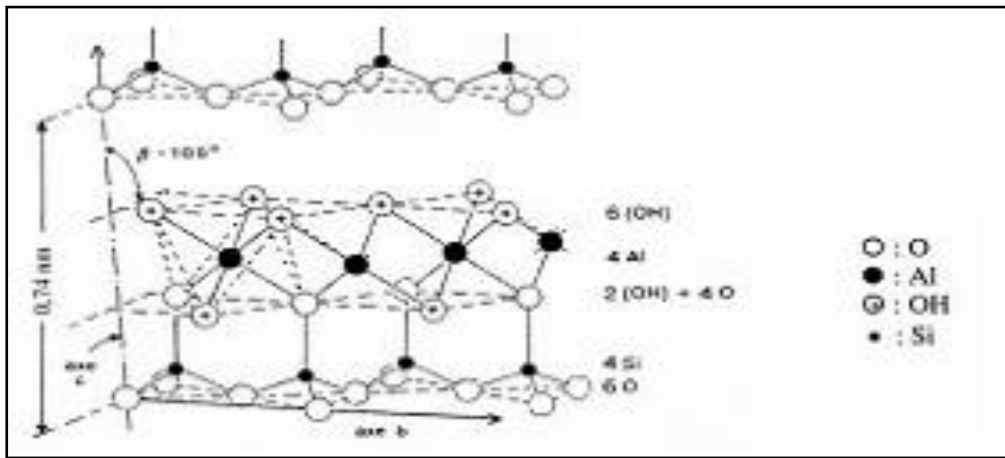
✓ البنية البلورية

إن التحليل بواسطة الأشعة السينية للكاولان النقية يدل على وجود ترتيب ذري لمدى طويل وبنية بلورية محدودة للكاولان كما هو موضح بالشكل (I-4)، ومنه يمكننا ان نلاحظ بأن التوزيع غير متجانس في

الأبعاد الثلاثة، والكاولان عبارة عن طبقات من شبكة بلورية أين تتماسك طبقاتها مع بعضها البعض بقوى تجاذب كبيرة مثل قوى فاندروالس، والأشكال الناتجة للبلورات هي في غالبها صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة. والكاولان تملك بنية بلورية ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي:

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

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



الشكل (4-I) يمثل البنية البلورية للكاولنيت

3.1.4.I. الخصائص العامة لمادة الكاولان

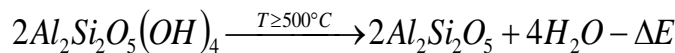
تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية وحرارية وكهربائية عالية نوعا ما وهي مدونة في الجدول (3-I) :

الجدول (3-I): بعض خصائص الكاولان

| الخاصية | القيمة |
|--|------------------------------------|
| مقاومة الشد (MPa) | من 50 إلى 210 |
| مقاومة التحمل (MPa) | من 1050 إلى 4220 |
| مقاومتها للثني (MPa) | من 250 إلى 420 |
| الصلادة (GPa) | من 2 إلى 2,5 |
| معامل امتصاصها للماء | من 10 إلى 20 % |
| معامل تمددها الحراري بين (700°C-20°C) | من 5 إلى 7×10^{-6} (1/°C) |
| ناقليتها الحرارية (Cal/cm.s.°C) | من 0,004 إلى 0,005 |
| مقاوميتها في درجة حرارة الغرفة (Ω/cm^3) | من 10^{12} إلى 10^{14} |
| كثافتها الحجمية (g/cm^3) | من 2,6 إلى 2,63 |
| ثابت العزل الكهربائي | من 4,5 إلى 6,5 |
| درجة حرارتها العظمى للاستعمال | من 1300°C إلى 1700°C |

4.1.4.I. تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية

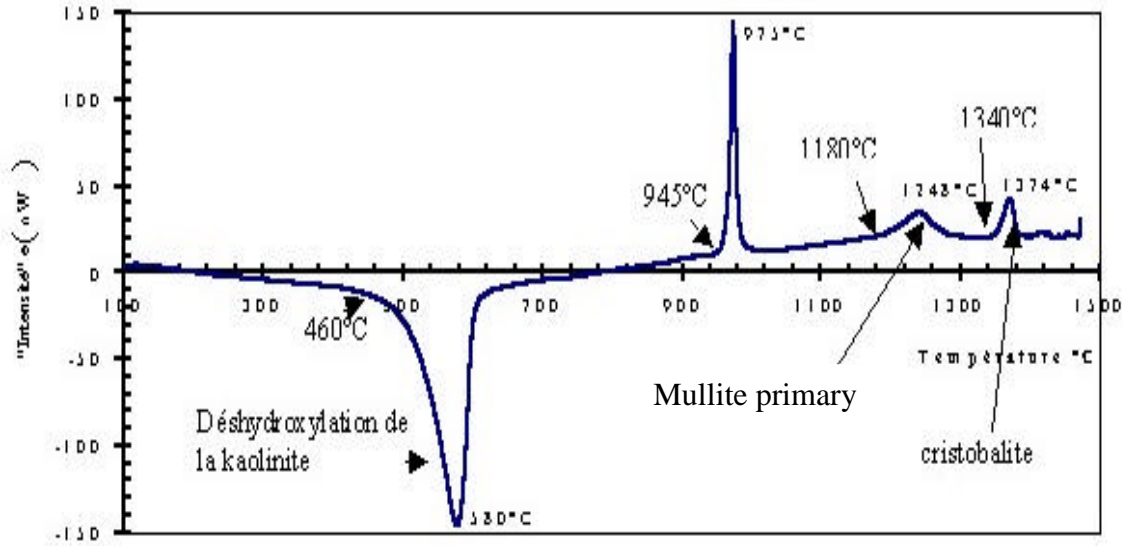
لقد بينت دراسات عديدة الاهتمام الأكبر بتغيرات البنية لمادة الكاولان وهذا أثناء تسخينها في درجات حرارة مختلفة [14]، حيث نرى أن معادن الكاولان تتبلور بخروج ماء الرطوبة أو الماء الممتص بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجة الحرارة، 100°C و 110°C [15، 16]، وتؤدي هذه العملية باقتراب الحبيبات من بعضها البعض إلى ظاهرة الانكماش، لكن يحدث هذا بدون تغير في الشبكة البلورية، و ابتداء من 500°C تقريبا ينتج تفاعل ثاني ماص للحرارة، والذي ينتج عن تحول الكاولينيت إلى طور آخر يدعى الميتاكااولان و الذي سببه خروج الماء الداخل في التكوين ، تبعاً لآلية الانتشار [17،18]، وهذا التحول يوصف كيميائياً بمعادلة التفاعل التالية [19]:



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 [20]، كما لاحظ الباحثين [21] أثناء دراستهم الكاولان بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (الشكل I-5)، تفاعل ماص للحرارة وذلك بتسجيل نبضة 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 الميتاكااولان يستدل عليه باختفاء كل انعكاسات الأشعة السينية لمادة الكاولان، لكن تبقى هذه الانعكاسات في بعض المحاليل المرتبة [16].

وفي درجة الحرارة بين 950°C و 980°C يحدث انتشار للحرارة بسبب تحولات مفاجئة للبنية بدون أي ضياع للكتلة، وهناك تفسيرات عدة طرحت من باحثين تفسر هذا الفعل الناشر للحرارة [22,23]. كما نلاحظ أيضاً نبض ضعيف ناشر للحرارة بين درجة الحرارة 1200°C و 1250°C وهو عبارة عن طور الميليت والذي يدعى الميليت الأولي، أما تكوين الكريستوباليت فهو المسؤول عن النبض الناشر للحرارة عند درجة الحرارة القريبة من 1350°C .



الشكل (I-5) منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان

2.4.I. أكسيد المغنيزيوم

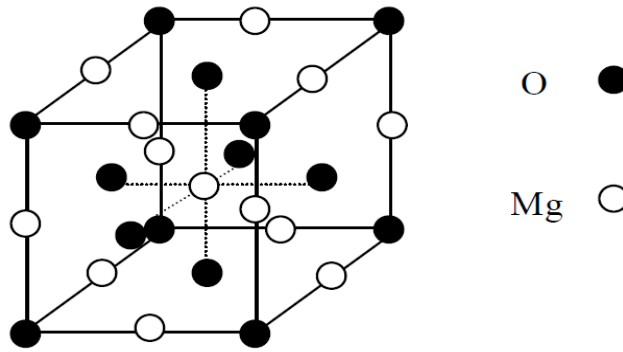
1.2.4.I. تعريف

أكسيد المغنيزيوم MgO عبارة عن مسحوق أبيض، يستخلص من كربونات المغنيزيوم $MgCO_3$ عن طريق عملية التسخين، ودرجة نقاوته عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأخرى، وهو من بين الأكاسيد المقاومة جدا، يتميز بدرجة انصهار عالية جدا تقدر ب $2800^{\circ}C$ ، و بالمقابل فانه من أحسن العوازل الكهربائية في درجات الحرارة المرتفعة.

2.2.4.I. الخصائص الفيزيائية

✓ البنية البلورية

يتبلور أكسيد المغنيزيوم في نظام مكعب من نوع NaCl (الشكل 6-I)، ثابت شبكته البلورية $a=5.64 \text{ \AA}$



الشكل (6-I): بنية الخلية الأولية لأكسيد المغنيزيوم MgO

3.3.4.I. خصائص أكسيد المغنيزيوم

يتميز أكسيد المغنيزيوم بخصائص ميكانيكية عالية قريبة من خصائص الخزفيات، من قساوة ومقاومته للإجهاد الحراري، و أيضا معامل تمدد حراري خطي ضعيف جدا. يمتاز أكسيد المغنيزيوم بخصائص ميكانيكية وحرارية وكهربائية عالية نوعا ما وهي قريبة من خصائص الخزفيات (الجدول 4-I).

الجدول (4-I): بعض خصائص أكسيد المغنيزيوم

| الخصائص | القيمة |
|--|-------------------------------------|
| الكثافة (g. cm^{-3}) | 3.58 |
| معامل التمدد عند الدرجة 273k (k^{-1}) | $10.8 * 10^{-6}$ |
| الناقلية الحرارية 273 k ($\text{wm}^{-1}\text{k}^{-1}$) | 42 |
| درجة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$) | 2800 |
| ثابت العزل الكهربائي عند 1MHz | 9.68 |
| معامل يونغ (GPa) | 249 |
| معامل المرونة | $C_{11}=294, C_{12}=93, C_{44}=155$ |
| معامل الامتصاص عند $5.5\mu\text{m}$ (cm^{-1}) | 0.05 |
| مقاومة الاجهاد الحراري | ممتاز |
| الصلادة (على سلم موهس) | 5.5 |

5. I. التليبيد

1.5.I. تعريف التليبيد

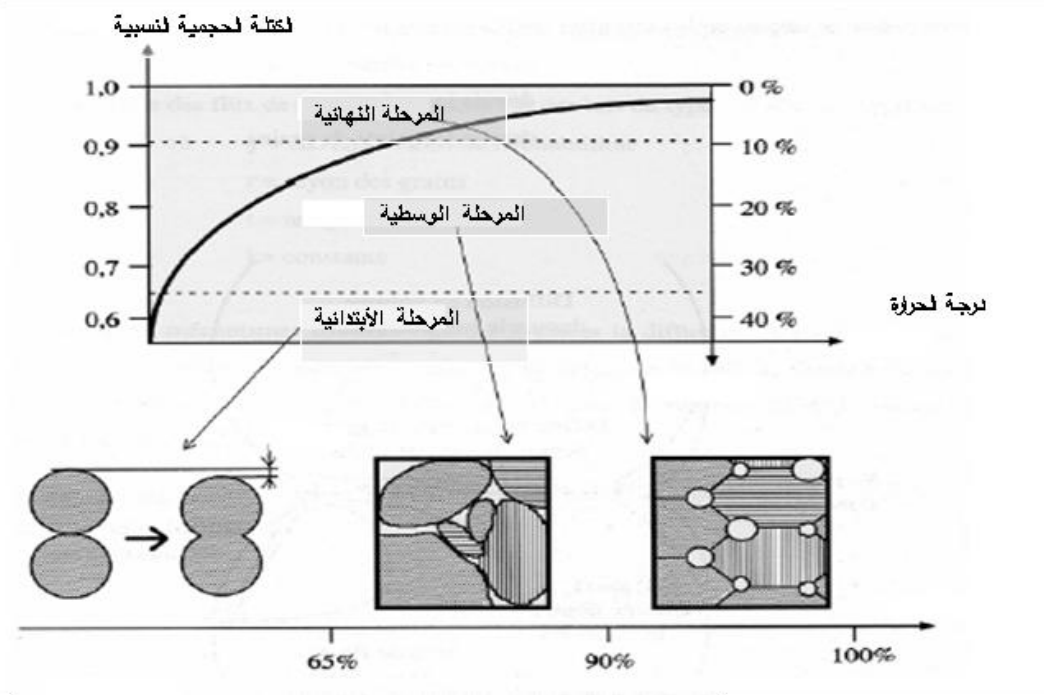
من الصعب إعطاء تعريف كامل يصف ظاهرة التليبيد، ولكن يمكن أن نقول إنها عملية المعالجة الحرارية للمادة، مما يسمح بتطورها نحو حالة تكثيف مثالية (حالة فراغات معدومة). وأثناء عملية التليبيد تحدث تغيرات على أبعاد وأشكال الفراغات أي تغيرات هندسية في المواد وهذا حسب طبيعة المادة الملبدة وشروط تليبيدها وتعتبر نسبة الفراغات إحدى العوامل الأساسية لوصف ظاهرة وطرق التليبيد للمواد الحرارية.

2.5.I. مراحل التليبيد

تمر عملية التليبيد بثلاث مراحل أساسية، يمكن تلخيصها كما يلي (الشكل 6-I):

❖ المرحلة الابتدائية (تشكل العنق): يحدث في هذه المرحلة التحام جزئي بين الجسيمات المتلامسة وبداية تشكل الأعناق.

- ❖ المرحلة الوسطية (التكثيف والنمو الحبيبي): تتميز هذه المرحلة بالتحام داخلي لشبكة الجسيمات و الفراغات أي بداية تقلص المادة،
- ❖ المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة): تبدأ في هذه المرحلة نسبة الفراغات المغلقة في التزايد على حساب نسبة الفراغات المفتوحة وتميل إلى اخذ الأشكال الكروية وهي موجودة بين و داخل الحبيبات و هذا ما يجعلها تتوقف.



الشكل (6-I): المراحل الأساسية لعملية التلييد

3.5.I. بعض طرق التلييد.

- التلييد الطبيعي: هو معالجة حرارية عادية لمادة مجسمة (تم تشكيلها)، تعتبر هذه التقنية اقتصادية لكل العينات المحصل عليها و تكون نسبة الفراغات بها في الغالب معتبرة لذلك فهي تتطلب درجات حرارة عالية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات الحبيبية بالتكاثف.
- التلييد بوجود تفاعلات : يكون ناتج عن تفاعل مادتين وذلك تحت درجة حرارة معينة، و آلية التلييد هنا يمكن أن تكون في الحالة الصلبة أو بوجود طور سائل.

I.6. حساب طاقات التنشيط

هناك عدة طرق تقريبية اقترحت من طرف الباحثين حول كيفية حساب طاقة التنشيط E_a وهي الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد لأي طور، وكذلك معامل التنوي والذي يعني معامل النمو المورفولوجي (The growth morphology paramètres)، الذي يبرز آلية التبلور (The crystallisation mode) وتختلف هذه الطرق باختلاف شروط التجربة وطبيعتها، ومن أهم هذه الشروط درجة حرارة المعالجة والتي يمكن أن تكون ثابتة أو متغير و كذلك التقنيات DTA و TG و Dilatomètre.

I.6.1. 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) [24]، حول تغيرات الحجم النسبي لطور المتشكل بدلالة الزمن، بثبوت درجة الحرارة.

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (01)$$

حيث أن: x هو الحجم النسبي اللحظي المتشكل في زمن معين (نسبة التبلور)، و n هو الثابت الأسّي لأفرامي، K هو ثابت سرعة التفاعل و يتعلق بدرجة الحرارة و يعطي حسب علاقة أرانيان.

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

حيث يمثل كل من E و T و k_0 و R على التوالي: طاقة التنشيط ودرجة حرارة التحول بالكلفن ومعامل التذبذب الذري وثابت الغازات المثالية بأخذ لوغاريتم المعادلة (1) مرتين نجد ما يلي:

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

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_0 وذلك برسم بيان $\ln(k)$ بدلالة $(1/T)$ بعد أخذ لوغاريتم المعادلة (2) فتصبح:

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

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

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

بعد إدخال اللوغاريتم على المعادلة (5):

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left(k_0 n \left(-\ln(1-n)^{\frac{n-1}{n}}\right)\right) (1-n) - \frac{E}{RT} = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E}{RT} \quad (06)$$

اقترح ليجيرو وجماعته (legero et al) [25] طريقة رياضية بالاستناد إلى نتائج التجارب اللاكظومة 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 [26]:

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

وبالتالي نجد:

$$\ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \quad (08)$$

و يمكن حساب n بالاعتماد على العلاقة التالية [25]:

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

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

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

2.6.I. 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:

$$T = T_0 \int \phi dt \quad (11)$$

T: درجة الحرارة في اللحظة t، و T₀: درجة الحرارة الابتدائية، و $\phi = \frac{dT}{dt}$ سرعة التسخين.

وبالتالي فإن K يتغير بتغير الزمن، بتعويض المعادلة (11) في (07) نجد:

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

وبتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن تكون سرعة التبلور $\frac{dx}{dt}$ من الشكل [27]:

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

ماتيستا [27] وفريقه قاما بإجراء تحويل في معادلة كينسجر على النحو التالي:

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

بحيث n هو معامل أفرمي، m هو المعامل العددي الذي يحدد آلية نمو الحبيبات، بتمثيل $\ln(\phi/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$ نحصل على خط مستقيم ميله ثابت يمكن أن نحسب منه m .

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة
والأجهزة المستعملة

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

استعملنا في دراستنا نوعين من الكاولان الجزائري وهما كاولان تمازرت و كاولان جبل دباغ نوع

DD1 .

❖ كاولان تمازرت KT

تم الحصول عليها من منجم جبل تمازرت الكائن بولاية جيجل (الجزائر)، وهي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الأصفر، ذات صلادة منخفضة جدا وتقدر كتلتها الحجمية بحوالي $\rho = 2.38g.cm^{-1}$ ، كما أنها تحتوي على نسبة عالية من أكسيد السليسيوم و ذلك مقارنة بأنواع الكاولان الأخرى.

❖ هالوزيت جبل دباغ (DD1)

هو عبارة عن صلصال مستخرج من جبل دباغ الكائن بولاية قالمة (الجزائر) صيغتها الكيميائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ ، تستعمل كمادة تجارية في صناعة الخزف بالمؤسسة الوطنية لصناعة الخزف بقالمة، وهي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الأبيض و تقدر كتلتها الحجمية بحوالي $\rho = 2.53g.cm^{-3}$ أي ما يعادل 98.1% من الكتلة الحجمية النظرية، كما تعتبر من أجود الأنواع الموجودة في الجزائر.

2.1.II. أكسيد المغنيزيوم

استعملنا في تجربتنا أكسيد المغنيزيوم التجاري تصل نقاوته الى 98%، ويمتاز بلونه الأبيض الناصع، يحتوي على بعض الشوائب كما هو موضح في الجدول (1.II).

الجدول (1.II) تحليل الكمي لأكسيد المغنيزيوم

| العنصر | Cl | MgO | Ca | SO ₄ | Na | K | Fe | ضياح في الكتلة عند 900°C |
|-----------------|-----|-------|----|-----------------|-----|------|------|--------------------------|
| النسبة (% وزنا) | 0.1 | 98.14 | 1 | 0.2 | 0.5 | 0.01 | 0.05 | 5 |

II. 2. الطرق المتبعة في التحضير**II. 1.2. تحضير المساحيق الأولية**

أخذنا المسحوق المتكون من كاوان تمازرت و الهالوزايت و أكسيد المغنيزيوم وأضفنا إليه نسبا كتلية مختلفة 0 % ، 2 % ، 4 % و 8 % وزنا ، من أكسيد المغنيزيوم وذلك باستعمال ميزان كهروميكانيكي [KERN ARS 220-4] تصل كتلته القصوى إلى 220 g وحساسيته تقدر بحوالي، 0,0001 g. أضفنا الإيثانول بنسبة 23 % من كتلة المسحوق، وقمنا بعملية الخلط بواسطة ساحق آلي تصادمي، وذلك لمدة ساعة واحدة وسرعة دوران تقدر بحوالي 700 دورة في الدقيقة لكل تركيز معين لأوكسيد المغنيزيوم ، وقمنا بتجفيف المسحوق في فرن تجفيف عند درجة الحرارة °C 150 لمدة 24 ساعة، ثم سحق الناتج يدويا وغربلته في منخل للحصول على مسحوق ذو حبيبات يقارب الى 100 ميكرومتر.

II. 2.2. صناعة العينات

كبسنا العينات المحضرة داخل قالب من الفولاذ المعالج باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي يدوي تصل قيمة الكتلة التي يمكن أن يطبقها إلى 25 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.

II. 3.2. تليد العينات

بعد الانتهاء من عملية التحضير، قمنا بتليد العينات في فرن تصل درجة حرارته القصوى إلى 1800°C وسرعة تسخين 10°C لكل دقيقة، وبعد مرور الوقت اللازم للتليد كنا نبرد العينات ببطء داخل الفرن باستعمال نفس شروط التسخين.

و يمكننا تلخيص العمليات الأنفة الذكر في شكل تخطيطي كما هو موضح في الشكل (II.1).

II. 3. قياس الكتلة الحجمية

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات باستعمال الجهاز Discovery (OHAOS) وبالاستعانة بمبدأ ارخميدس وهذا باتباع الطريقة التالية:

نقوم بقياس كتلة العينة في الهواء أولاً، ثم نقوم بعملية تفرغ العينة من الهواء تحت ضغط منخفض ونعوضه بالماء المقطر بعدها نقيس الكتلة الجديدة في الماء، بعدها يمكننا معرفة الكتلة الحجمية العيانية

والظاهرية ومعرفة الفراغات المفتوحة، وكذا المغلقة إذا كنا نعلم التركيبة الحقيقية للعينة، و لمعرفة نسبة التليبد نقوم بمقارنة الكتلة الحجمية الظاهرية بالنظرية حسب العلاقة ادناه:

$$\rho_m = \frac{m_a * \rho_{eau}}{m_{(e.a)} - m_{(e.e)}}$$

حيث أن:

ρ_m : الكتلة الحجمية للمادة.

ρ_{eau} : الكتلة الحجمية للماء.

m_a : كتلة المادة موزونة في الهواء.

$m_{(e.e)}$: كتلة المادة مملوءة بالماء و موزونة في الماء.

$m_{(e.a)}$: كتلة المادة مملوءة بالماء و موزونة في الهواء.

كما يمكننا أيضا حساب نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة والمغلقة.

II. 4. أهم الأجهزة المستعملة

أ- الساحق الآلي

استخدمنا لسحق الخليط ساحق آلي التصادمي (l'attrition)، حيث تتم عملية السحق بوجود كريات من الزركونيوم أقطارها حوالي 2mm.

ب- الفرن

استعملنا للمعالجات الحرارية فرن من نوع (ST-1800 MX-III) تبلغ درجة حرارته القصوى 1800°C ذو برنامج آلي بحيث أننا نتحكم في سرع التسخين، والسرعة المستعملة في تجاربنا هي $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، أما لعمليات الكلسنة فاستعملنا فرن من نوع (ST-1200) تصل درجة حرارته القصوى إلى 1200°C .

ج- جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي

استخدمنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع (NETZSCH) DIL402C درجة حرارته القصوى حوالي 1600°C وذلك من أجل معرفة التحولات الطورية، و دراسة 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 التليد انطلاقا من التقلص الذي يحدث للمادة ، كما يعطي لنا أيضاً معامل التمدد الطولي لأي مادة تتم دراستها بهذا الجهاز، ويستعمل عادة في هذا الجهاز معيار ، ونحن استعملنا أوكسيد الألمنيوم كمعيار .

د- جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي DTA/DCS-TG

استخدمنا جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي من نوع (labsys evo) حيث أن TG يقيس التغير في الكتلة بدلالة درجة الحرارة لأي تفكك أو تبخر يحدث للمادة، أما DTA يسجل الفرق في درجة الحرارة بدلالة درجة الحرارة لأي تحول يحدث للمادة ويترجم هذا إلى طاقة للتحول الحادث (تحول طوري، إعادة التبلور.....).

هـ- جهاز حيود الأشعة السينية

أستعمل 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 $Cu(K\alpha)$ ، ويرتكز 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

n : رتبة الإنعراج

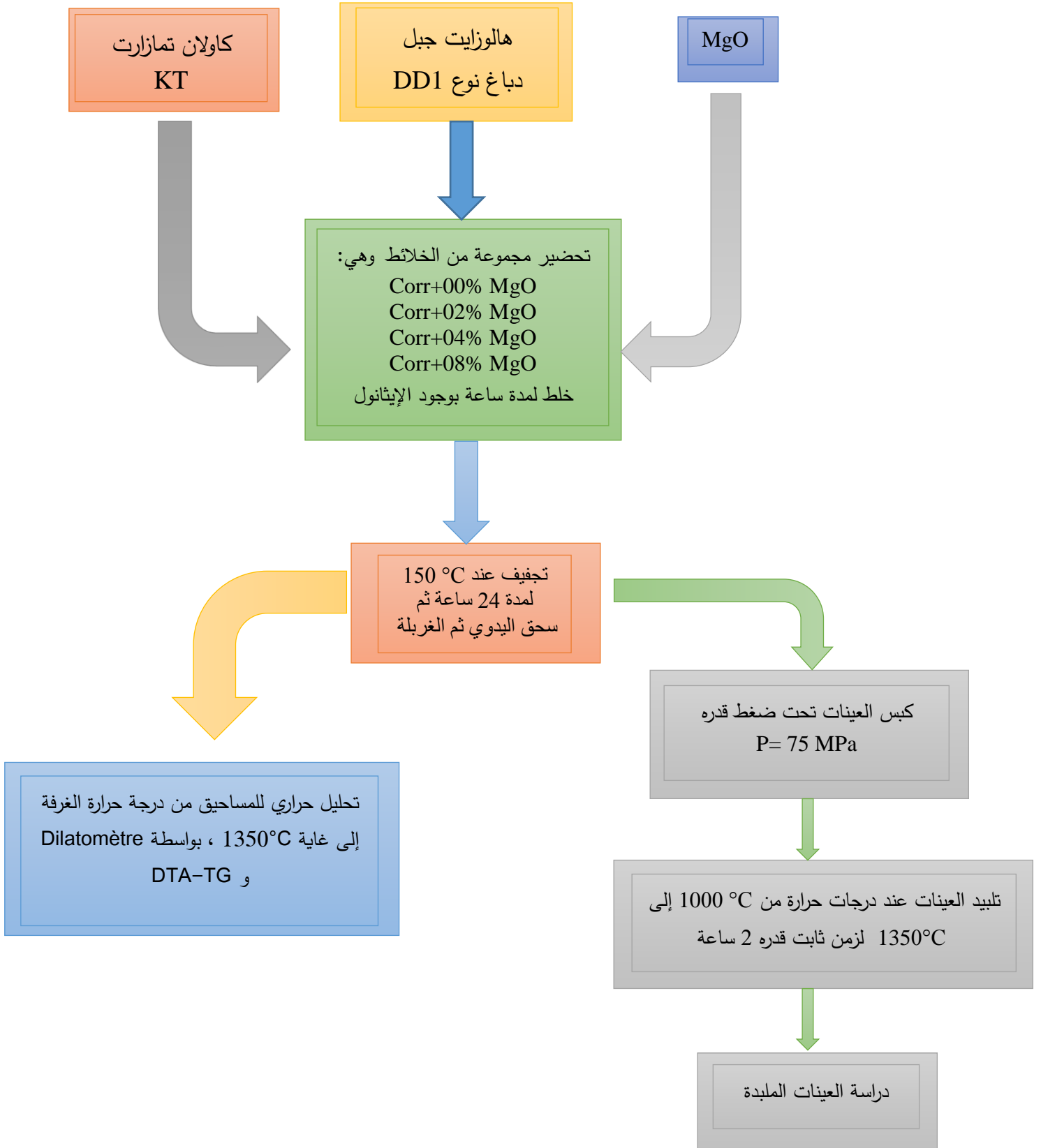
d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية

λ : طول موجة الأشعة السينية

وبواسطة برنامج خاص (High Score Plus) يحتوي على جميع بطاقات ASTM للمركبات، لتعرف على جميع الأطوار المتشكلة.

و- الميزان

استعملنا ميزان كهروميكانيكي من نوع (OHAOS) Discovery، يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس.



الشكل (1.II): مخطط موجز عن عمليات التحضير والتلييد

الفصل الثالث

النتائج التجريبية

ومناقشتها

1.III. تحليل المواد الأولية المستعملة

1.1.III تحضير و تحليل كل من كاولان تمازرت و الهالوزايت (DD1)

أخذنا كمية كافية من المادتين السابقتي الذكر، وقمنا بسحقهما يدويا وغربلتها بمنخل يبلغ قطره $100\mu\text{m}$.

1.1.1.III التحليل الكيميائي

تم تحليل كل من كاولان تمازرت والهالوزايت بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية وذلك من اجل معرفة نسبة كل من نسبة كل من SiO_2 و Al_2O_3 وكذا الشوائب المتواجدة بالمادة الأولية فكانت نتائج التحليل كما هي موضحة في الجدول (1-III):

الجدول (1.III): التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لكاولان تمازرت (جيجل) والهالوزايت

| هالوزايت DD1 | كاولان تمازرت | المكونات |
|-------------------|-------------------|-------------------------|
| النسبة (%) (وزنا) | النسبة (%) (وزنا) | |
| 45.3 | 69.86 | SiO_2 |
| 39.13 | 19.29 | Al_2O_3 |
| 0.07 | 0.72 | Fe_2O_3 |
| 0.15 | 0.4 | CaO |
| 0.05 | 0.04 | MgO |
| 0.04 | 0.13 | Na_2O |
| 0.21 | 2.76 | K_2O |
| 0.02 | - | MnO |
| - | 0.03 | SO_3 |
| - | 0.4 | TiO_2 |
| 15 | 6.31 | Loss |

2.1.1.III التحليل المعدني

1.2.1.1.III التحليل بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي

أخذنا كمية من مادة كاولان تمازرت وكذا الهالوزايت، المسحوقتين جيدا بواسطة السحق الآلي وذلك باستعمال نفس الشروط السابقة، وقمنا بوزن كميات ما بين 20 mg و 40 mg، وقمنا بتحليلها بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي (DTA/DSC-TG)، وذلك لمعرفة جميع التحولات التي تحدث لهذا الخام.

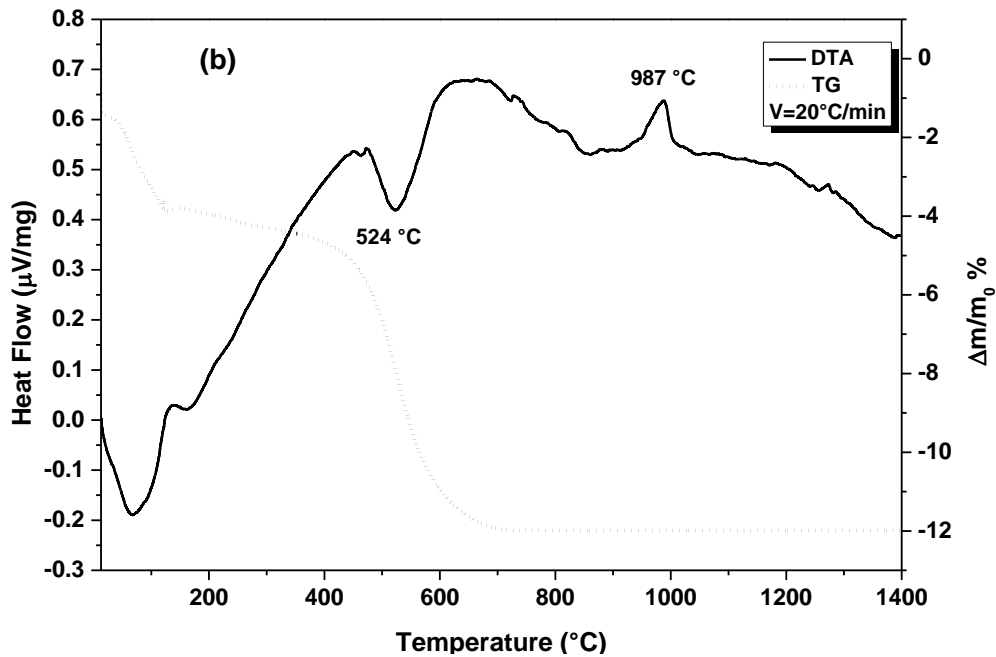
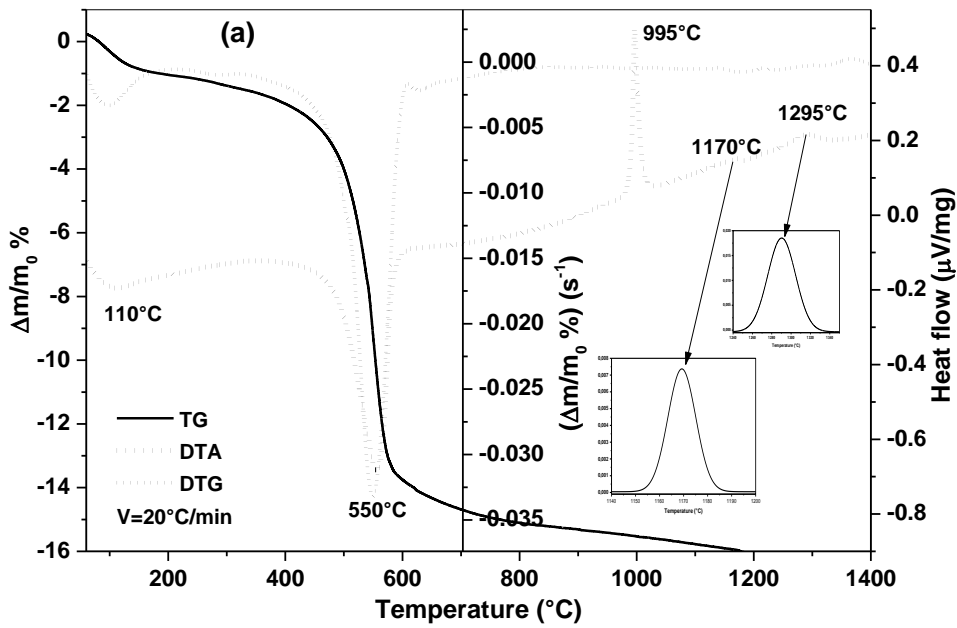
الشكل (1.III) يمثل منحنى التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي لكل من الهالوزايت وكاولان تمازرت، حيث نلاحظ من هذا أنه تحدث عدة تغيرات أو ظواهر أثناء المعالجة الحرارية للمسحوقين:

❖ إزالة الماء غير الداخل في التركيب ويكون عند درجة حرارة تقارب 100°C في كل من الهالوزايت وكاولان تمازرت، وفي هذه الحالة لا يحدث أي تغير للبنية البلورية لكليهما.

❖ بين درجة الحرارة 400°C و 650°C يحدث تحول للمادة يكون أعظما (بالنسبة لمنحنى DTA) في درجة الحرارة 524°C و 555°C لكل من كاولان تمازرت و الهالوزايت على الترتيب، و هذا التحول ناتج عن خروج الماء الداخل في تركيبتهما، حيث تتكسر الروابط المشكلة لذلك و يتحول كل منهما إلى طور لا بلوري يدعى المييتاكاولنيت في كاولان تمازرت، و المييتاهاالوزايت في الهالوزايت، نفس الشيء يلاحظ في منحنى TG، أين نرى هناك نقصان في الكتلة في كلاهما بسبب خروج ماء التكوين، حيث أعظم درجة يحدث فيها هذا النقصان تكون 524°C في الكاولان بنقصان في الكتلة يقدر بحوالي % 11.97 وزنا، أما في الهالوزايت فيكون أعظما عند 549°C ، بنقصان في الكتلة يقدر بحوالي % 14.5 وزنا.

❖ كما يوجد هناك تحول ثاني في منحنى التحليل الحراري التفاضلي، بين درجتى الحرارة 950°C و 1000°C ، وهو راجع لتركيبية كيميائية لطور لا بلوري، إين يلاحظ هذا التحول عند درجة الحرارة 987°C و 997°C لكل من كاولان تمازرت، و الهالوزايت على الترتيب. إن هذا الطور ذو بنية لا بلورية لا نستطيع الكشف عنه بواسطة انعراج الأشعة السينية، يدعى سيبينال ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)، والذي يتحول بدوره إلى ميليت أولي، بالإضافة إلى ذلك فأیضا يكون هناك ظهور للسليس غير المتبلور في الكاولينيت (نفس التحول مع السيبينال).

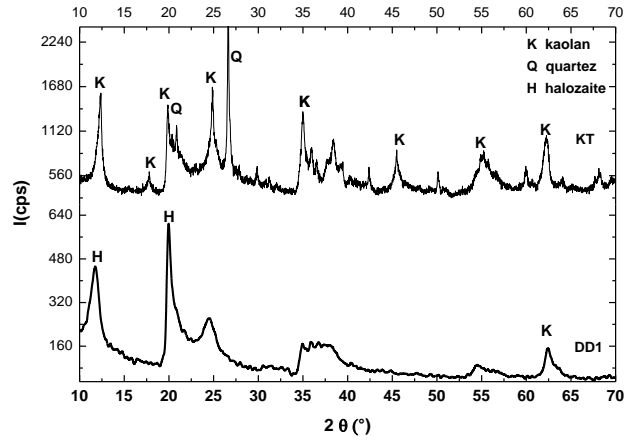
❖ يظهر نبضان آخران في الهالوزايت أحدهما عند درجة الحرارة 1170°C ، وهو راجع لتكوين الميليت الأولي الناتج أصلا من تفاعل كل من أكسيدي الألمنيوم و السليسيوم الداخلان في تركيب الكاولينيت، اما الآخر فيظهر عند درجة الحرارة 1295°C ، و هو راجع لتحول أكسيد السليسيوم من الحالة اللابلورية إلى حالة بلورية تدعى الكريستوباليت.



الشكل (1-III): منحني التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي للهالوزايت (a)، وكاولان تمازرت (b).

2.2.1.1.III التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

قمنا بتحليل كل من كاولان تمازرت والهالوزايت بجهاز حيود الأشعة السينية (الشكل III-2)، فلاحظنا أن جميع النبضات الموجودة تدل على طوران في كاولان تمازرت هما الكاولان والكوارتز، أما في الهالوزايت فهناك طور واحد وهو الهالوزايت، حيث تمت المعالجة باستخدام برنامج مخصص لذلك.

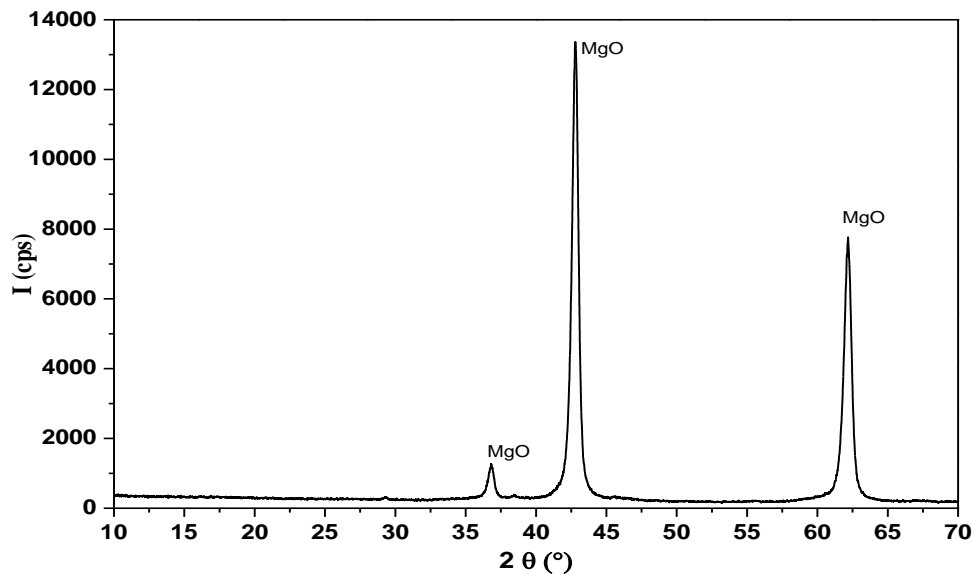


الشكل (2-III) يبين طيف انعراج الأشعة السينية لكل من كولان تمزارت والهالوزايت

3.1.III. تحليل أكسيد المغنيزيوم MgO

1.3.1.III. التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

قمنا بتحليل كمية من MgO بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما في الشكل (3.III) حيث يتبين لنا أن جميع الخطوط الظاهرة هي لطور وحيد هو أكسيد المغنيزيوم والذي تمت معرفته بالاستعانة بطاقات تعريف العناصر.



الشكل (3.III) يبين طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المغنيزيوم

2.III. تحضير وتليد الكورديريت

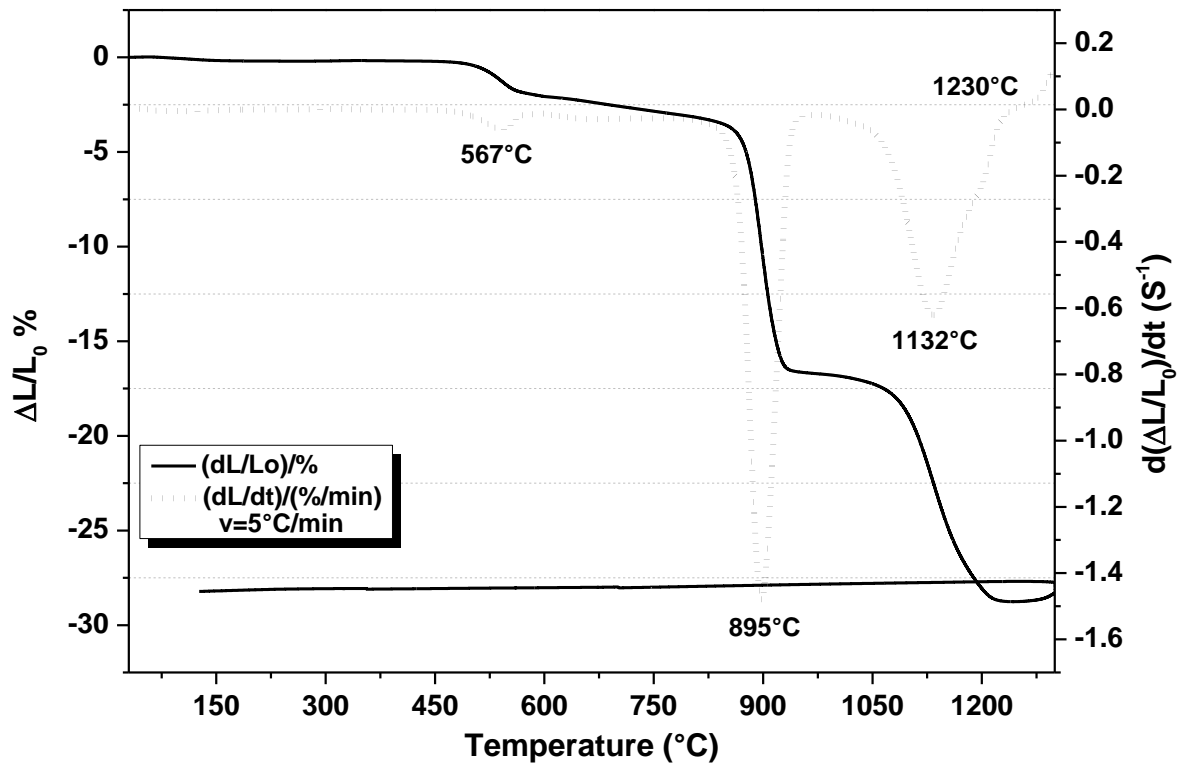
1.2.III. تحضير الكورديريت

بعدما حضرنا المسحوق الذي هو عبارة عن خليط من الكاولان والهالوزايت مضافا إليهما أكسيد المغنيزيوم المخبري، وهذا حسب الصيغة الستوكيومترية لمادة الكورديريت المراد تحضيرها، فعالجنا هذا الخليط في مجال حراري من درجة حرارة الغرفة إلى الدرجة 1350°C ، وذلك باستعمال جهاز التمدد الطولي التفاضلي الذي بين لنا جميع التغيرات التي تحدث للمسحوق المعالج في مختلف درجات الحرارة المذكورة آنفاً، ثم قمنا بمعرفة كل تحول حدث أثناء المعالجة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.

1.1.2.III. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي

أخذنا المسحوق السابق وعالجناه في مجال حراري من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة 1300°C كما هو موضح في الشكل (4.III)، فتحصلنا على النتائج التالية:

- ❖ خروج ماء الرطوبة من الخليط أين تكون درجة حرارة التحول عظمى عند درجة الحرارة 127°C وفي هذه الحالة لا يحدث أي تغير للبنية البلورية لكل من الكاولان و الهالوزايت.
 - ❖ بين الدرجة 480°C و 645°C يحدث تقلص أولي تقدر قيمته المئوية ب % 2 و يكون اعظمي عند درجة الحرارة 567°C هذا التقلص ناتج عن خروج ماء تكوين.
 - ❖ بين 718°C و 975°C يحدث تقلص تقدر قيمته المئوية ب % 13.5 ناتج عن تشكل طور لا بلوري و هو سينيال ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) ، و آخر طور بلوري يتكون بين أكسيد الألمنيوم و أكسيد المغنيزيوم (MgAl_2O_4) ، بالإضافة لذلك وجود أكسيد السليسيوم في حالة لا بلورية، و تكون سرعة التحول عظمى عند درجة حرارة 895°C ، و هذا التحول يمكننا وصفه بالمعادلة الكيميائية التالية:
- $$3(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7) + \text{MgO} \xrightarrow{T=895^{\circ}\text{C}} \text{Al}_2\text{MgO}_4 + \text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} + 3\text{SiO}_2(\text{amorphe})$$
- ❖ يحدث تقلص بين درجة الحرارة 1055°C و 1220°C (حوالي % 12)، إن هذا التحول ناتج تشكل الميليت الأولي، وتكون سرعة التحول عظمى عند درجة حرارة 1132°C .
 - ❖ بين 1220°C و 1260°C يحدث تمدد للعينة يكون ناتج عن تشكل الكورديريت ذو طور α ، والذي يعرف أيضا بالأندياليت.
 - ❖ في مرحلة التبريد نلاحظ أن جميع التحولات غير عكوسة.



الشكل (4.III) يبين منحنى التمدد الطولي التفاضلي للمسحوق

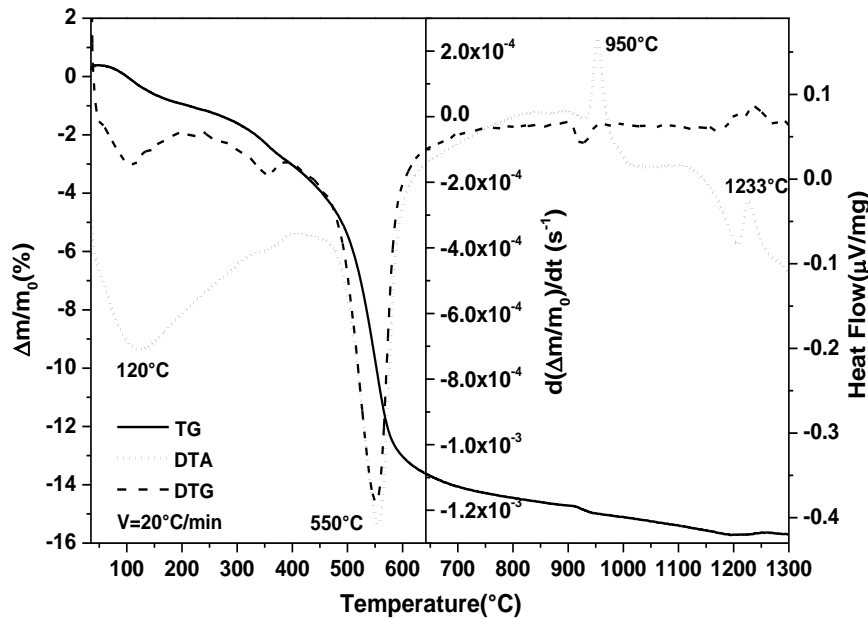
2.1.2.III. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي

يوضح الشكل (5.III) التغير النسبي في الكتلة وتفاضله بدلالة درجة الحرارة، وكذا التحليل الحراري التفاضلي للخليط المحضر سابقا والذي يعطي الكورديريت، أين نلاحظ مجموعة من التغيرات البارزة في المنحنى والتي نلخصها فيما يلي:

- ❖ تغير ناتج عن خروج ماء الرطوبة بين درجة الحرارة 100°C و 150°C ، بنقصان في الكتلة يقدر بحوالي 1% وزنا.
- ❖ تغير كتلي نسبي يقدر بحوالي 3.4% بين 340°C و 410°C ، والذي أساسه هو مواد عضوية متواجدة في مسحوق أكسيد المغنيزيوم [28].
- ❖ نقصان في الكتلة تقدر نسبته بحوالي 12.9% في المجال الحراري المحصور بين 400°C و 670°C ، و الذي سببه هو خارج ماء التكوين للخليط المعالج.

أما بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري فهناك أربعة تحولات هي:

- ❖ تحول ماص للحرارة عند درجة حرارة تقارب 132°C ناتج عن خروج ماء الرطوبة للخليط.
- ❖ تحول ثاني ماص للحرارة درجة حرارته العظمى هي 350°C ناتج عن خروج الماء الداخل في تركيب أكسيد المغنيزيوم، وهو الماء الذي أمتصه أكسيد المغنيزيوم أثناء عملية السحق، وهذا ما يوافق أقوال HATAKEYAMA و فريقه [28].
- ❖ تحول آخر ماص للحرارة عند درجة حرارته العظمى عند 564°C ، وسببه خروج ماء التكوين.
- ❖ تحول ناشر للحرارة في المجال الحراري بين 920°C و 1020°C ، هذا التحول أساسا سببه هو تشكل طور لا بلوري يدعى سبينال ($2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$).
- ❖ تحول ناشر للحرارة ناتج عن تشكل الكورديريت α عند درجة الحرارة 1233°C .



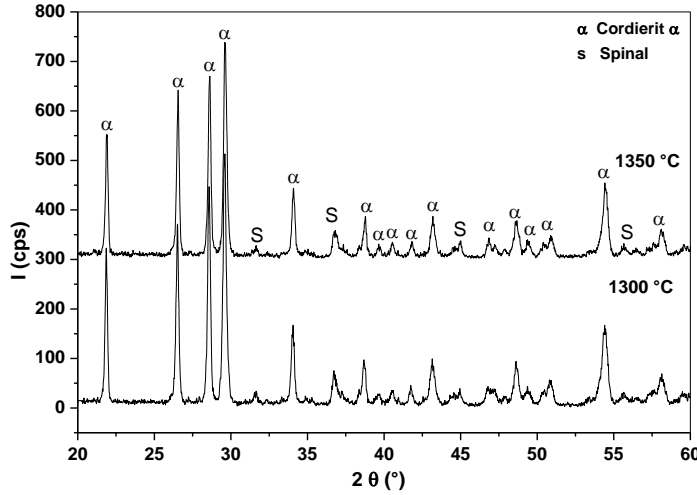
الشكل (5.III): التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي للمسحوق.

3.1.2.III. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

بعد المعالجة الحرارية للعينات المذكورة سابقاً، قمنا بتحليل هذه العينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (6.III)، حيث لاحظنا مايلي:

- ❖ عند درجة الحرارة 1300°C و 1350°C نرى أن كل الخطوط الظاهرة هي لطورين هما الكورديريت ذو الطور α والذي له بنية سداسية الشكل (reference code 00-012-0244)

وطور السبينال ذو بنية مكعبة (Reference code 96-900-7117).



الشكل (III.6) : طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند زمن قدره 2 ساعة.

III.2.2. تأثير أكسيد المغنيزيوم على تشكل الكورديريت

III.2.2.1. التحليل بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي

يمثل الشكل (III.7) منحنى التمدد الحراري النسبي للعينات $corr+0\%MgO$ و $corr+4\%MgO$

و $corr+8\%MgO$ ، حيث نلاحظ ما يلي:

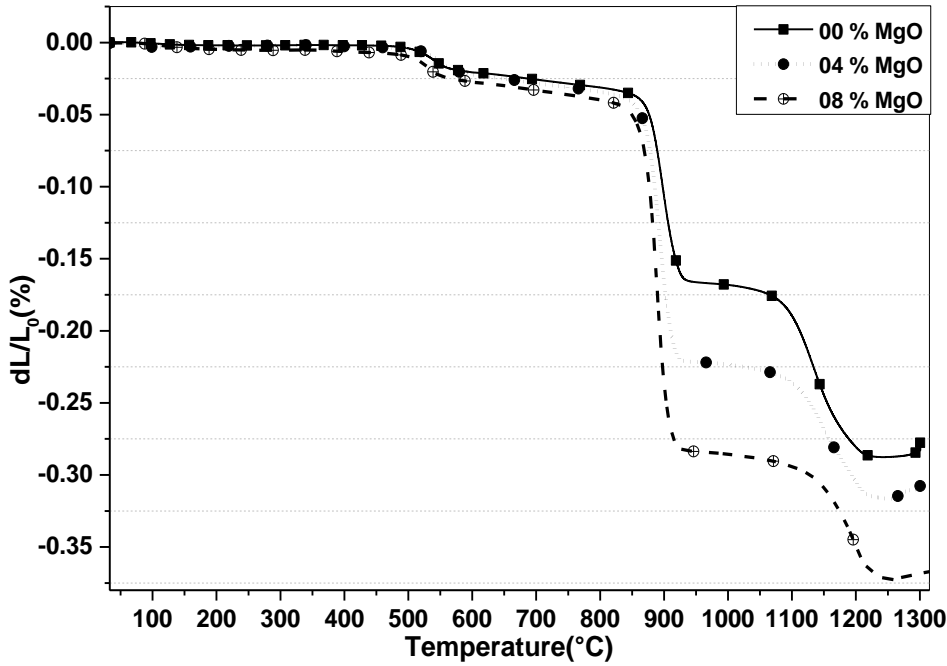
❖ تقلص بين درجة الحرارة $450^{\circ}C$ و $650^{\circ}C$ ناتج عن خروج الماء الداخل في تركيب كل من الكاولان والهالوزايت.

❖ تقلص بين درجة الحرارة $750^{\circ}C$ و $950^{\circ}C$ ناتج عن تشكل طور لا بلوري بين أكسيدي الألمنيوم والسليسيوم يدعى سبينال، كما نلاحظ انه كلما زاد تركيز أكسيد المغنيزيوم يزداد تقلص العينة ليصل عند تركيز % 8 الى حوالي % 25، وسبب ذلك أرجعناه إلى التفاعل الذي يحدث بين أكسيد المغنيزيوم وأكسيد الألمنيوم لتشكيل طور آخر بلوري هو السبينال Al_2MgO_4 .

❖ تقلص بين درجة الحرارة $1050^{\circ}C$ و $1150^{\circ}C$ ، هذا التقلص أرجعناه أساسا إلى تشكل كل من الميليت الأولي وتبلور أكسيد السليسيوم، وبزيادة تركيز أكسيد المغنيزيوم يتناقص تقلص، مما يعني تناقص نسبة الميليت الأولي.

❖ بين $1175^{\circ}C$ و $1240^{\circ}C$ ظهور تقلص اخر ناتج عن تشكل كورديريت μ حيث يزداد هذا التقلص بازدياد تركيز أكسيد المغنيزيوم الشكل (III.7).

❖ بين 1240°C و 1300°C نلاحظ تمدد للعينة وذلك ناتج عن تشكل الكورديريت α ليصل لأعلى قيمة له عند إضافة نسبة تركيز أكسيد المغنيزيوم 4%، وتتناقص قيمة التمدد عند إضافة نسبة تركيز أكسيد المغنيزيوم 8% الشكل (7.III)، مما يفسر أن هناك احتمالية تشكل طور آخر بين أكسيد المغنيزيوم وأكسيد السليسيوم.



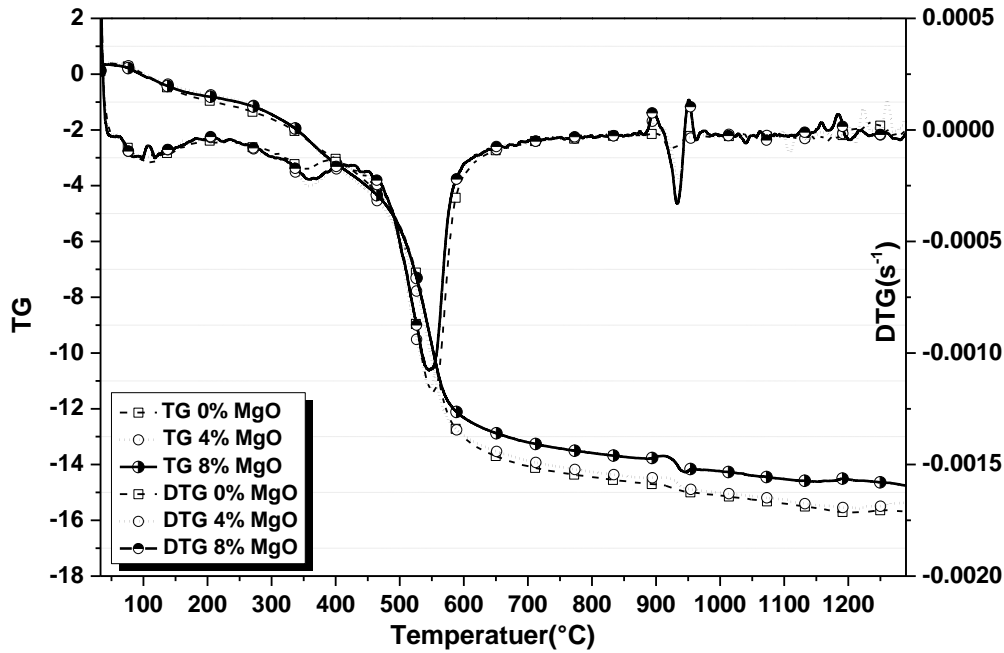
الشكل (6.III): منحنى التمدد الطولي للمسحوق مع إضافة تراكيز مختلفة من MgO



الشكل (7.III): منحنى التمدد الطولي التفاضلي للمسحوق مع إضافة تراكيز مختلفة من MgO

III.2.2.2. التحليل الحراري التفاضلي والكتلي

يوضح الشكل (III. 8) التغير النسبي في الكتلة بدلالة درجة الحرارة و تفاضله للخليط DD1 و كاولان تمازرت واكسيد المغنيزيوم المضاف اليه نسبة 4% و 8% من اكسيد المغنيزيوم ،حيث نلاحظ ان هناك تغير في نسبة الكتلة الضائعة لكل من التفاعلين ، حيث نرى أنه كلما زاد تركيز أكسيد المغنيزيوم المضاف زاد الضياع في الكتلة (300°C الى 450°C)، والذي سببه خروج الماء من أكسيد المغنيزيوم، و بدوره يتناقص الضياع في الكتلة نتيجة خروج الماء من الكاولان و الهالوزايت (450°C الى 650°C) ، ويرجع ذلك الى تناقص نسبة الكاولان المضاف.



الشكل (III.8): منحنى التحليل الحراري الكتلي وتفاضله للمسحوق مع إضافة تراكيز مختلفة من MgO

يمثل الشكل (III.9) منحنى تحليل الحراري التفاضلي لمسحوق كولان تمازرت وكولان DD1 وأكسيد المغنيزيوم المضاف اليه 4% و 8% من أكسيد المغنيزيوم حيث نلاحظ عدة تغيرات مهمة وهي كالتالي:

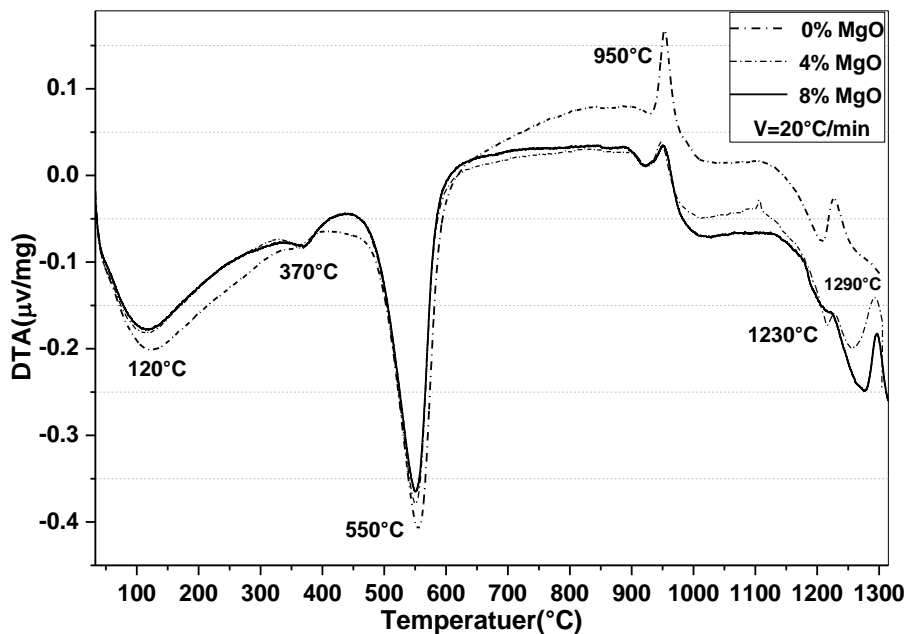
❖ بين درجتي الحرارة 100°C الى 130°C نجد أنه كلما ازداد تركيز أكسيد المغنيزيوم يتناقص امتصاص للحرارة ويرجع ذلك لتفاعل هذا الأخير مع ماء الرطوبة ، ومن جهة أخرى فإننا نلاحظ

ازدياد في الحرارة الممتصة عند 370°C الراجعة الى خروج الماء من هيدروكسيد المغنيزيوم وهذا ما يؤكد التفسير السابق.

❖ بين درجتي الحرارة 450°C الى 650°C نلاحظ انخفاض في الطاقة الممتصة بازدياد تركيز أكسيد المغنيزيوم، يرجع ذلك الى نقصان نسبة الكولان المضاف.

❖ بين 900°C و 1050°C و نلاحظ انخفاض في الطاقة المنتشرة وذلك بازدياد تركيز أكسيد المغنيزيوم حيث يتفاعل هذا الأخير مع الألومين الموجود في الكولان فيتشكل طور سينيال $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$ ، حيث يعتبر هذا الطور غير ماص او ناشر للحرارة [28].

❖ بين 1200°C الى 1300°C نلاحظ ظهور طورين ، أول ناتج عن تشكل الكورديريت μ وذلك بين درجتي الحرارة 1200°C الى 1245°C ، حيث كلما زاد تركيز أكسيد المغنيزيوم نقص تشكل هذا الطور، اما الطور الثاني فهو نتيجة تشكل الكورديريت α بين درجتي الحرارة 1250°C الى 1300°C ، حيث نلاحظ في القمة ذات تركيز 8% من MgO أقل مساحة من القمة ذات تركيز 4% من MgO ، ويرجع ذلك لتشكيل طور جديد هو الفورستريت حيث يعتبر هذا الطور غير ناشر أو ماص للحرارة [28].

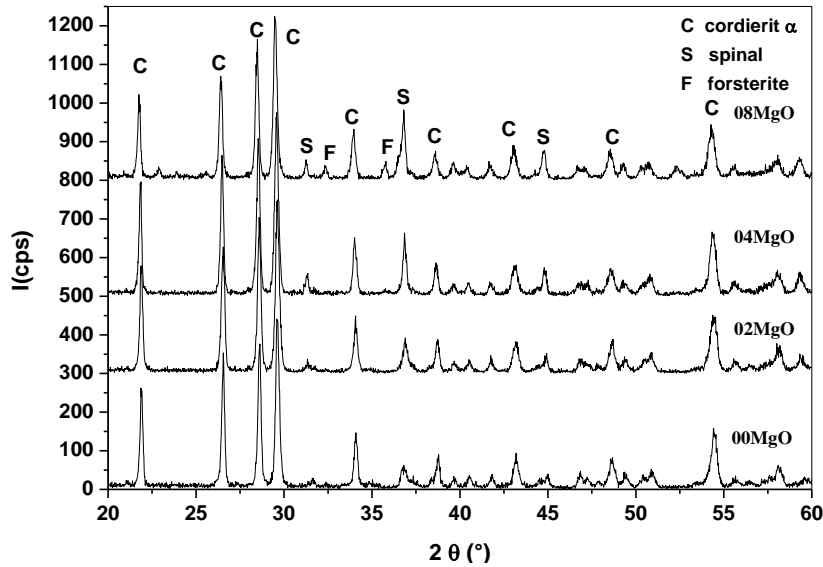


الشكل (9.III) :منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمسحوق مع إضافة تراكيز مختلفة من MgO

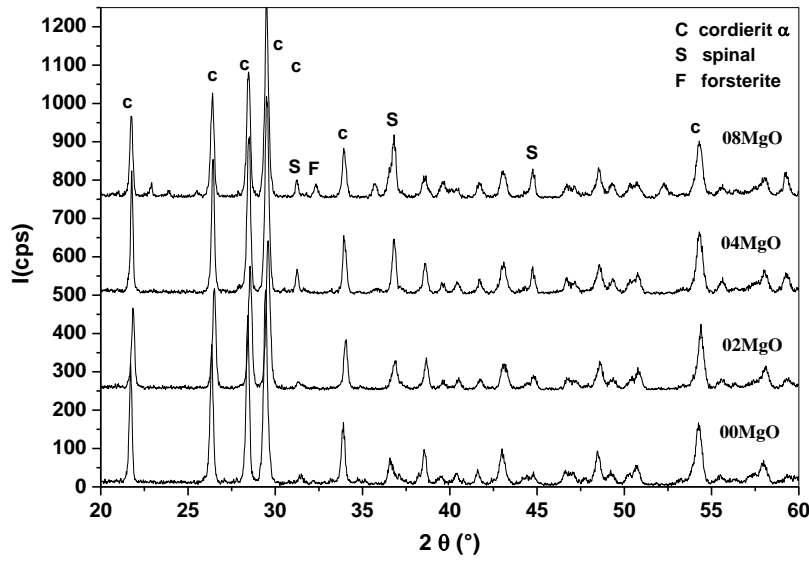
III. 3.2.2. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية

قمنا بمعالجة العينات ذات التراكيز مختلفة من أكسيد المغنيزيوم (2%.4%.8%) عند درجتي الحرارة 1300°C و 1350°C لمدة ساعتين، وبعد صقل العينات قمنا بتمريرها في جهاز انعراج الأشعة السينية، الشكل (10. III) والشكل (11.III) يبينان خطوط الانعراج للعينات السابقة حيث نلاحظ :

- ❖ عند درجة الحرارة 1300°C نلاحظ وجود خطوط انعراج للكورديريت α ولطور السبينال $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$ ، حيث كلما ازداد تركيز أكسيد المغنيزيوم زادت شدة خطوط الانعراج خاصة بطور السبينال، أما في العينة ذات التركيز 8% MgO فنلاحظ ظهور طور جديد هو الفورستريت Mg_2SiO_4 وذلك بسبب النسبة الزائدة من أكسيد المغنيزيوم.
- ❖ أما عند درجة الحرارة 1350°C فنلاحظ ازدياد شدة خطوط الانعراج لجميع التراكيز المضافة وذلك بسبب تأثير درجة الحرارة على اظهار المستويات البلورية .



الشكل (10.III) طيف انعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند درجة 1300°C



الشكل(11.III) طيف انعراج الأشعة السينية عند درجة حرارة 1350°C لمختلف التراكيز MgO

3.2.III. تلييد الكورديريت

أخذنا كميات متساوية تقريبا من المسحوق (CorrX M)، و كبسناها تحت ضغط مقداره P=75MPa لنستخرج بعد ذلك عينات على شكل اسطواني قطرها 2R=13mm ، وذات كتل متقاربة، حيث قمنا بتلييد العينات في درجات محصورة بين 1100°C و 1350°C لزمان تلييد ثابت قدره، ثم قمنا بحساب الكتلة الحجمية للعينات ومقارنتها بالكتلة الحجمية النظرية لمعرفة نسبة التلييد.

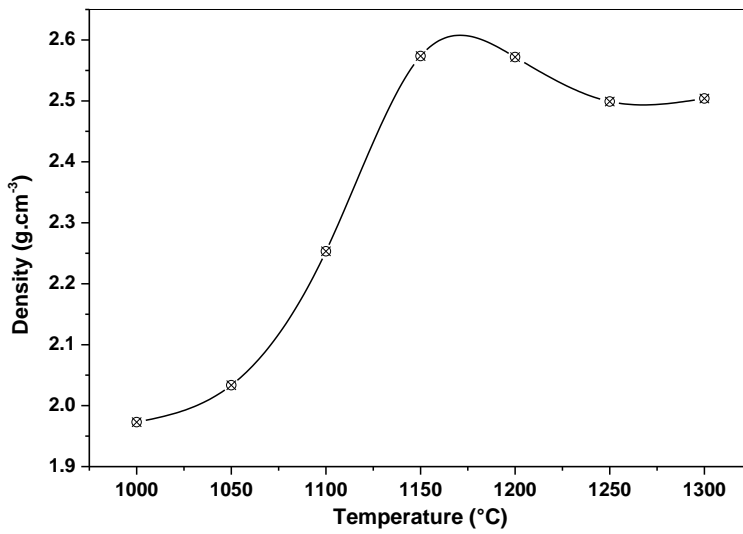
1.3.2.III التلييد بدون إضافات

1.1.3.2.III. دراسة تأثير درجة الحرارة على التلييد

بدأنا في عمليات التلييد من درجة الحرارة 1000°C إلى غاية 1300 °C وهذا لدراسة تأثير درجة الحرارة على تلييد الكورديريت، فعند ملاحظتنا للشكل (12. III) نرى أن الكتلة الحجمية للعينة Corr00M تزداد بارتفاع درجة الحرارة ، حيث أننا نصل إلى أعلى كتلة حجمية عند درجة الحرارة 1150°C تقدر بـ 2، 573 g/cm³ و ثم تتناقص الكتلة الحجمية ابتداء من درجة الحرارة 1200 °C لتستقر في المجال الحراري بين 1250°C و 1300 °C.

إن الزيادة في الكتلة الحجمية في درجة 1150°C، سببه هو تكاثف مجموعة الاطوار المتشكلة عند هذه الدرجة، أين تكون الكتلة الحجمية للخليط هنا كبيرة مقارنة بالكتلة الحجمية للكورديريت فقط، أما

بداية التناقص في الكتلة الحجمية عند درجة الحرارة 1200°C ، فيعود إلى تشكل طور الكورديريت مع وجود طور السبينال (Al_2MgO_4) ، أما الاستقرار في المجال الحراري بين 1250°C و 1300°C ، فهذا يدل على أن هناك طور واحد هو الكورديريت و هذا ما تم تصديقه بواسطة انعراج الأشعة السينية، أين نجد أيضا أن نسبة التليد عند درجة الحرارة 1300°C تقارب 97 % من الكتلة الحجمية النظرية للكورديريت.



الشكل (12.III): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة للعينات Corr00M لزمّن تليد 2 ساعة

III.2.3.2. التليد بالإضافات

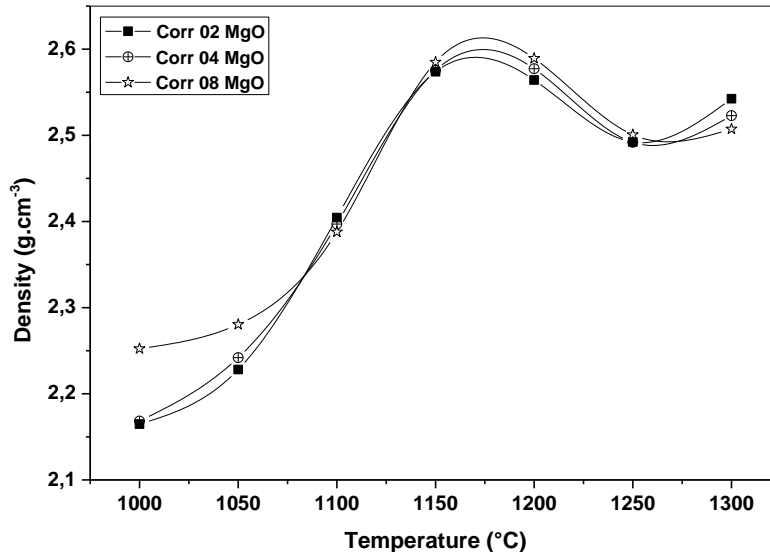
تضاف للمواد الحرارية التي يصعب تليدها عند درجات الحرارة العالية مواد مساعدة بنسب قليلة للتخفيض من الطاقة اللازمة للتليد، بحيث تكون درجة حرارة نوبانها أو نوبان الأطوار المتشكلة بينها وبين المادة الأساسية أقل من درجة الحرارة الدنيا اللازمة للتليد في الحالة النقية. ويعتبر الطور السائل عنصر منشط جداً لعملية التليد فهو يساعد الحبيبات في التنقل وإعادة ترتيبها ونموها، وكذا خروج الفراغات، إضافةً لذلك فإنّ تشكل أطوار جديدة فقط دون الوصول إلى درجة حرارة نوبانها هو في حد ذاته عنصر منشط لعملية التليد، فالانتشار الذري المتبادل بين المادة الأم والمادة المضافة يؤدي في بعض الأحيان إلى تخفيض طاقة التنشيط اللازمة للتليد وبالتالي تخفيض درجة حرارة وزمن التليد.

إنَّ هناك مجموعة من الأكاسيد تساعد على التليد، ونحن استعملنا في تجاربنا أكسيد المغنيزيوم المستخلص من كلسنة كربونات المغنيزيوم.

III.2.3.1.2. دراسة تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية

يمثل الشكل (13.III) تغير الكتلة الحجمية العيانية للمسحوق مضافا إليه نسب وزنية من أكسيد المغنيزيوم بدلالة درجة الحرارة أين نلاحظ أن الكتلة الحجمية تزداد بزيادة درجة الحرارة كما أنها تزداد أيضا بزيادة نسبة أكسيد المغنيزيوم، الى أن تصل الى أعلى قيمة 1150°C ، وتتناقص ابتداء من درجة الحرارة 1200°C ، 1250°C وسبب التناقص يرجع الى ظهور الكورديت، وبعد ذلك تبدأ الكتلة الحجمية بالزيادة بسبب نقصان نسبة كل من الفراغات المغلقة والمفتوحة.

إنَّ إضافة أكسيد المغنيزيوم يحسن من عملية التليد وذلك بظهور طور سائل، والذي يتشكل في مجال حراري ضيق جداً ولو أخذنا مخطط التوازن الثلاثي للنظام $(\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2)$ ، نجد أن MgO يشكل مع Al_2O_3 طور سبيناك $(\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3)$ ، في درجات حرارة مرتفعة، حيث في درجة الحرارة فوق المسطح البريتكتيكي توجد ثلاث أطوار في حالة توازن وهما: $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ والميليت وطور سائل، بالمقابل لا يوجد أي أثر للسبيناك فوق درجة حرارة هذا المسطح.



الشكل (13.III): تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة لزمان تليد 2 ساعة.

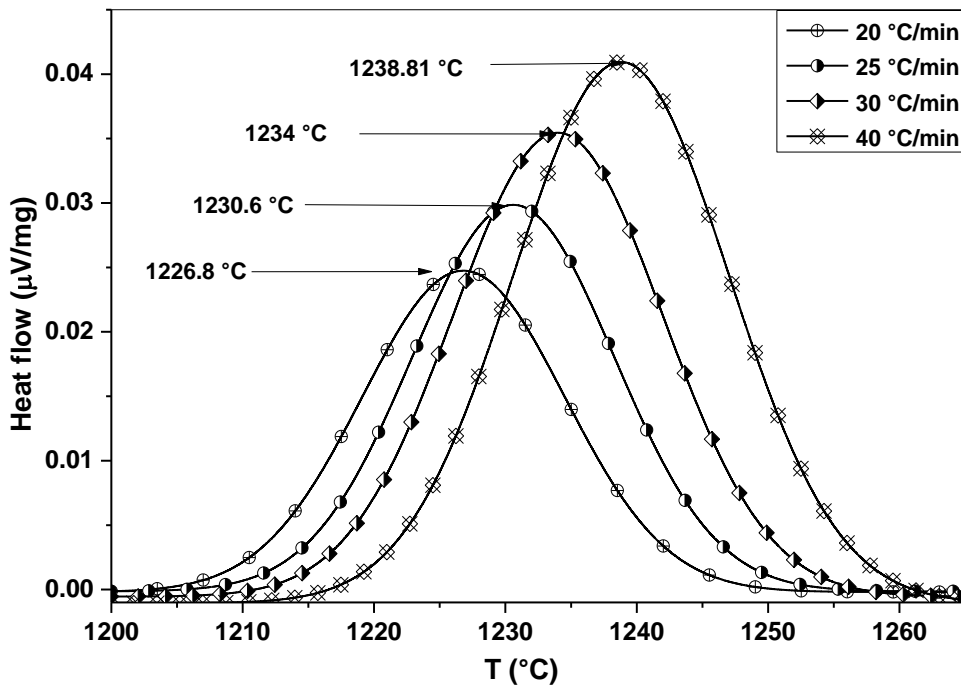
III. 4. الدراسة التحليلية الحرارية للكورديريت

إنَّ هناك عدة تحولات طورية تحدث للخليط تبعاً لدرجات الحرارة، و من بين هذه التحولات تشكل الكورديريت بطوريه α و μ ، و هذا ما يبينه منحنى التحليل الحراري التفاضلي، أين نقوم في هذا الجزء بحساب طاقة التنشيط للطورين السابقين في حالتين ثبوت درجة الحرارة و عدم ثبوت درجة الحرارة، كما نحاول حساب معاملي أفرامي و هذا لمعرفة آلية التئوي و تشكل الكورديريت.

III. 1.4. حساب طاقة التنشيط بتغير درجة الحرارة

III. 1.1.4. للكورديريت μ

يبين الشكل (14.III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي للكورديريت μ بسرعات تسخين مختلفة، حيث يتم تعيين درجة حرارة التحول العظمى، ان ما يمكن استنتاجه هو زياد درجة حرارة التحول من 1226°C إلى 1238°C عند تغيير سرعة التسخين.



الشكل (14.III): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للكورديريت μ بسرعات تسخين مختلفة

يمكن حساب طاقة التنشيط بطريقة كينسجر و بوزوال و أوزاوا بالاعتماد على معادلات التالية:

$$\ln(\Phi) = -\frac{E_a}{RT} + C_1 \dots \dots \dots (01)$$

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + C_2 \dots\dots\dots(02)$$

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m}\right) = -1.0518\frac{E_a}{RT} + C_3 \dots\dots(03)$$

حيث:

E_a : طاقة التنشيط

R : ثابت الغازات المثالية

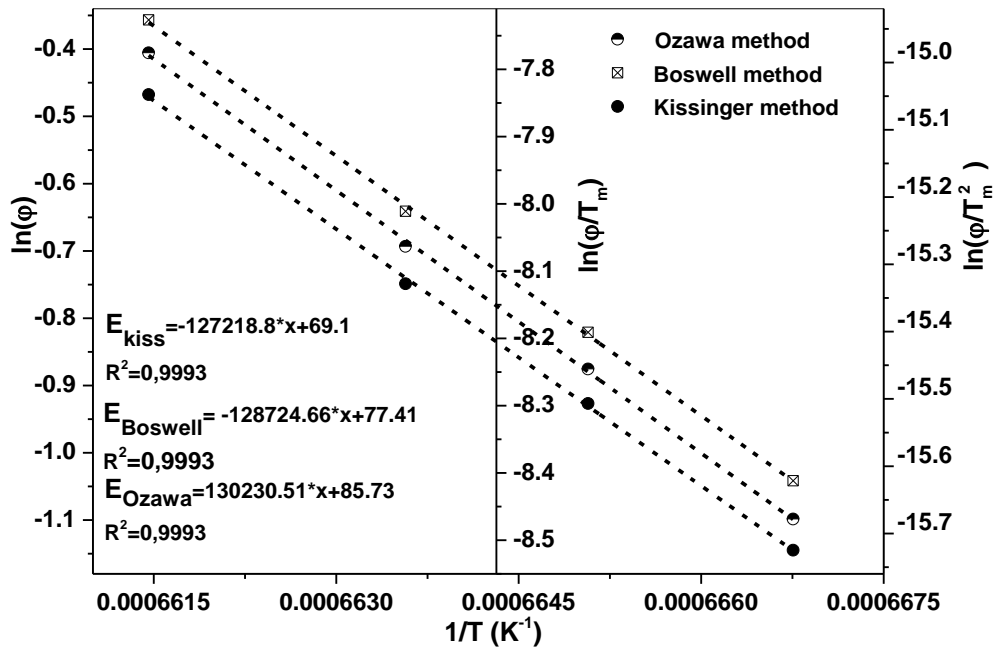
T : درجة حرارة التحول بالكلفين

C : ثابت

حيث يمثل الشكل (15.III) بيان تغيرات الدوال الخطية $\ln(\Phi)$ ، $\ln(\Phi/T_m^2)$ ، $\ln(\Phi/T_m)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T_m$ ، حيث بعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة نجد طاقة التنشيط E كما هو موضح في الجدول (3.III)

الجدول (3.III): قيم طاقة التنشيط للكوردرين μ

| الطريقة | Kissinger | Bozweil | Ozawa |
|---------------------------------------|-----------|---------|--------|
| طاقة التنشيط (kJ.mol^{-1}) | 1057.68 | 1070.21 | 1029.6 |
| معامل التصحيح r^2 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |



الشكل (15.III): منحنى تغيرات الدوال $\ln(\Phi/T_m)$ و $\ln(\Phi)$ بدلالة $1/T_m$

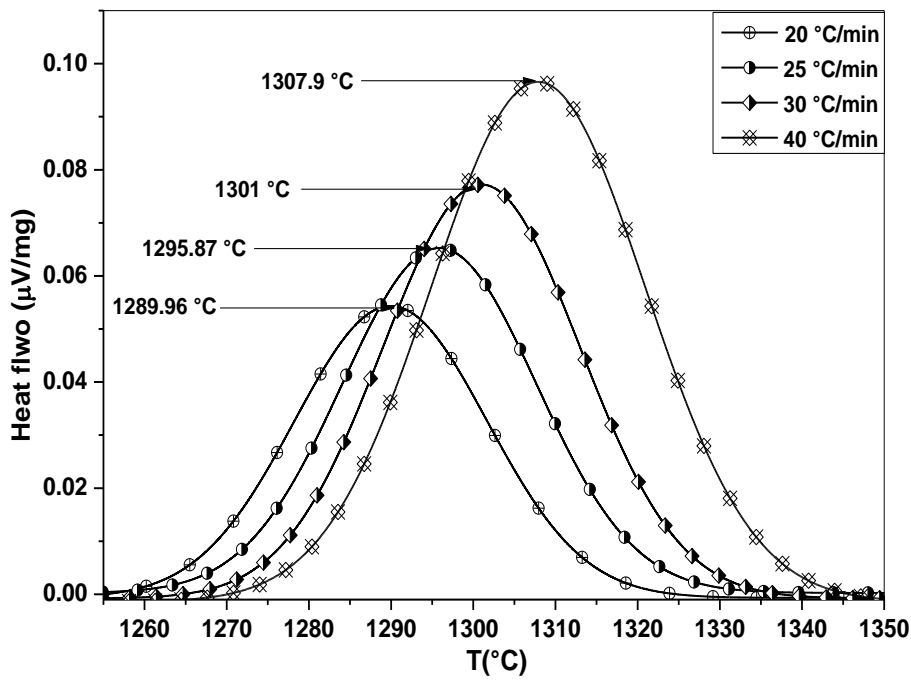
III. 2.1.4. كوردبيريت α

يبين الشكل (16. III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي للكوردبيريت α بسرعات تسخين 20. 25. 30. 40 درجة في الدقيقة، ان ما يمكن استنتاجه هو زياد درجة حرارة التحول من 1289°C الى 1307°C عند تغيير سرعة التسخين.

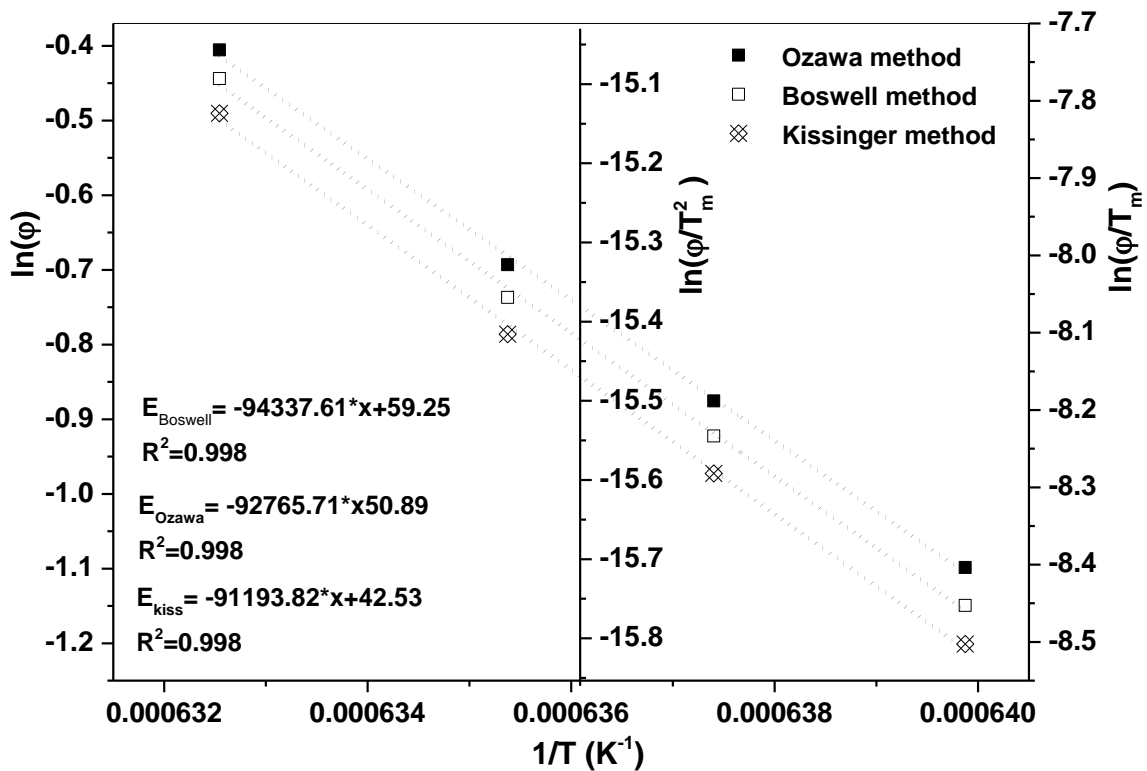
الشكل (17.III) يمثل تغيرات الدوال الخطية $\ln(\Phi)$ ، $\ln(\Phi/T_m^2)$ ، $\ln(\Phi/T_m)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T_m$ ، حيث بعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة نجد طاقة التنشيط E_a كما هو موضح في الجدول (4.III):

الجدول (4.III): قيم طاقة التنشيط للكوردبيريت α

| Ozawa | Bowzel | Kissinger | الطريقة |
|-------|--------|-----------|---------------------------------------|
| 745.8 | 771.2 | 758.2 | طاقة التنشيط (kJ.mol^{-1}) |
| 0.998 | 0.998 | 0.998 | معامل التصحيح r^2 |



الشكل (16.III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي للكورديريت α بسرعات تسخين مختلفة



الشكل (17.III) منحنى تغيرات الدوال $ln(\Phi/T_m)$ و $ln(\Phi/T_m^2)$ و $ln(\Phi)$ بدلالة $1/T_m$

III. 2.4. حساب طاقة التنشيط بثبوت درجة الحرارة

III. 1.2.4. كورديريت μ

يبين الشكل (18.III) تغير نسبة التبلور المئوية للكورديريت μ بدلالة درجة الحرارة لسرع تسخين مختلفة، و يتم الحصول على نسبة الكورديريت المتبلور x من تكامل منحنيات التحليل الحراري التفاضلي. يوضح الشكل (19.III) سرعة نمو نسبة الكورديريت μ بدلالة الزمن لسرع معالجة مختلفة، أين يبدو واضحا ان سرعة تشكل الكورديريت μ تزداد بزيادة سرعة التسخين.

ان نسبة تشكل الكورديريت μ تحت درجة حرارة ثابتة و باستعمال النتائج التجريبية و التي عدلت و

حسبت استنادا لنظرية جونسون-ميهل-أفرمي (JMA) [29,30]

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \dots \dots \dots (4)$$

بحيث x هو الحجم النسبي المتشكل بدلالة الزمن n هو الثابت الأسّي لأفرامي و k ثابت سرعة التفاعل وهو يعطى حسب علاقة ارانيان [31]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots \dots \dots (5)$$

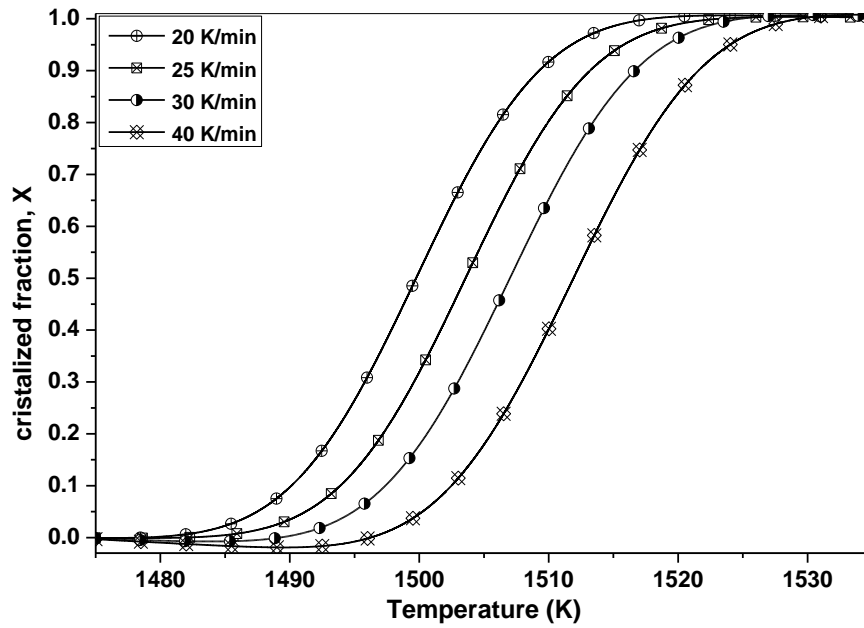
حيث أن:

K_0 : معامل التذبذب الذري و E : طاقة التنشيط و R : ثابت الغازات المثالية

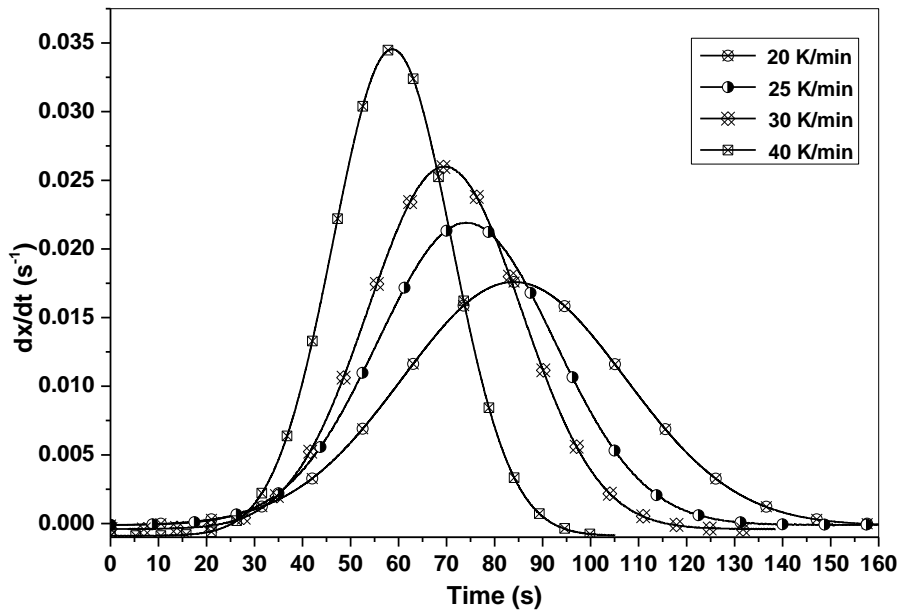
T : درجة حرارة التحول بالكلفن

انطلاقا من المعادلة (4) و (5) نستنتج المعادلة (6) [30,31]:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left[k_0 n (-\ln\left((1-x)^{\frac{n-1}{n}}(1-x)\right))\right] \frac{E}{RT} = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E}{RT} \dots (6)$$



الشكل (18.III) تغير نسبة تبلور الكورديريت μ المئوية بدلالة درجة الحرارة لسرع تسخين مختلفة



الشكل (19.III): سرعة نمو الكورديريت μ بدلالة الزمن لسرع تسخين مختلفة

ليجيرو وجماعته (Ligero et al) [32]، اقترحوا طريقة رياضية بالاستناد إلى نتائج التجارب اللاكظومة، حيث نقوم بإختيار مجموعة من قيم للكورديريت μ المتشكل في كل تجربة و هذا باختلاف سرع التسخين،

و نرسم لأجل كل قيم محددة لـ x في كل تجربة الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$. و بالاعتماد على العلاقات السابقة [31.30] فان طاقة تشكل الكورديريت μ تمثل ميل الدالة في المعادلة (6).
 يبين الشكل (20.III) رسم للدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لقيم محددة لنسبة تبلور الكورديريت μ ، لسرع تسخين مختلفة، و منه نستنتج قيم الطاقة كما هو موضح في الجدول (5.III)، و منه نجد قيمة طاقة تشكل الكورديريت μ و التي تساوي $1078.15 \text{ KJ. mol}^{-1}$.
 بمعرفة قيم الطاقة فانه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0f(x)]$ لمختلف سرع التسخين و هذا عند مختلف قيم كمية الكورديريت μ المتشكلة، و منه رسم منحنى $\ln[k_0f(x)]$ بدلالة نسبة التبلور X ، كما هو موضح في الشكل (21.III).

الجدول (5. III) قيم طاقة تشكل الكورديريت μ من اجل قيم مختلفة لقيمة التبلور

| x | r^2 | الطاقة (Kj. mol^{-1}) |
|-----|-------|----------------------------------|
| 0.1 | 0.996 | 1205.38 |
| 0.2 | 0.998 | 1118.99 |
| 0.3 | 0.998 | 1071.83 |
| 0.4 | 0.998 | 1049.47 |
| 0.5 | 0.999 | 1038.05 |
| 0.6 | 0.999 | 1034.45 |
| 0.7 | 0.999 | 1041.16 |
| 0.8 | 0.999 | 1053.05 |
| 0.9 | 0.998 | 1090.94 |

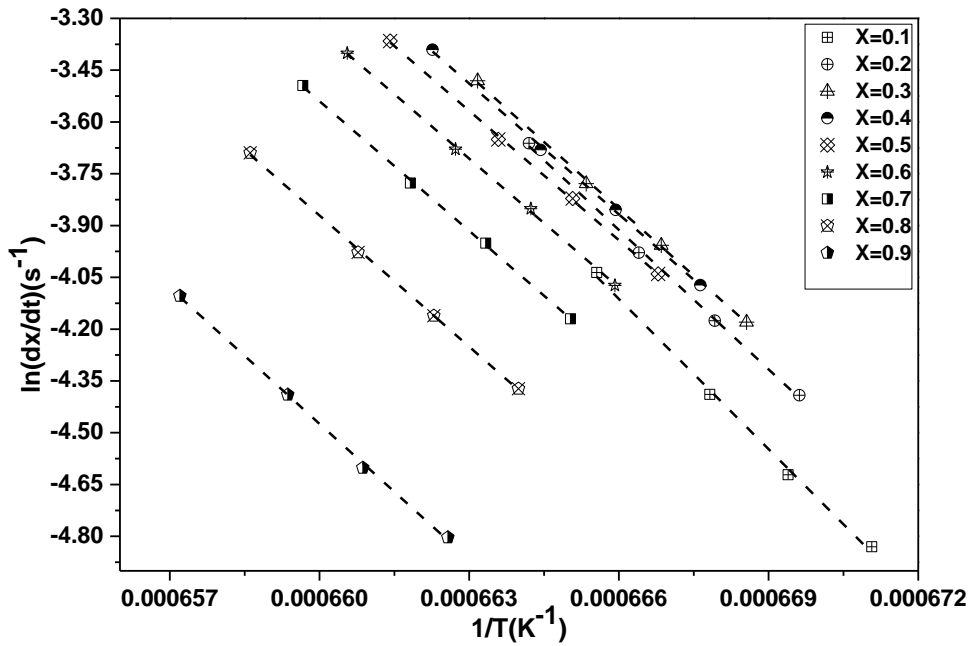
معامل افرمي الدال على كيفية التبلور حسبناه بأخذ أزواج من كمية التبلور x_1 و x_2 بحيث تحقق لنا الشرط $\ln[K_0f(x_1)] = \ln[K_0f(x_2)]$ و باستعمال المعادلة (6) يمكننا استنتاج قيمة n حسب المعادلة (7) :

$$n = \frac{\ln[\ln(1 - x_1)/\ln(1 - x_2)]}{\ln[(1 - x_1) \ln(1 - x_1)/(1 - x_2) \ln(1 - x_2)]} \dots \dots \dots (7)$$

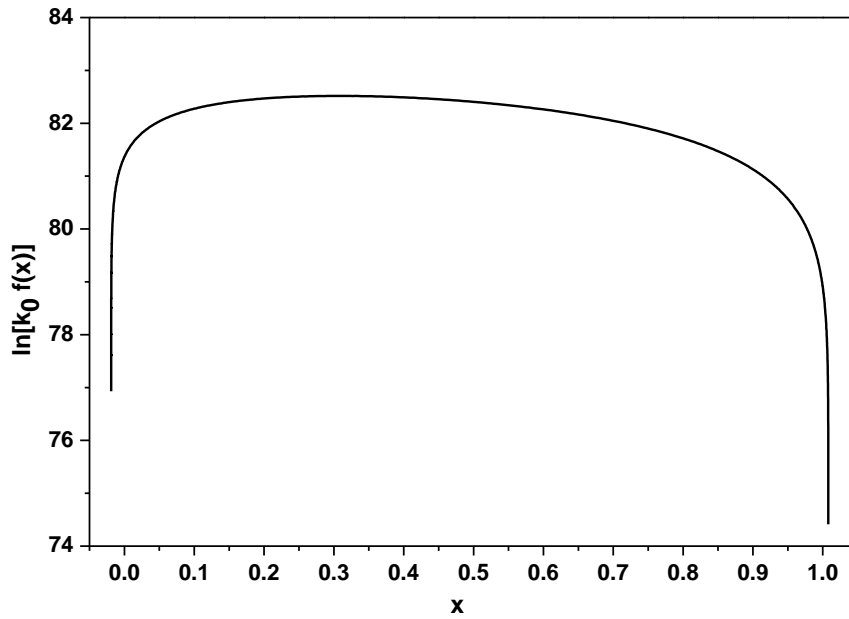
قيمة معامل افرمي المستنتجة من اجل مختلف سرع التسخين موضحة في الجدول (III. 6). ومتوسط هذه القيم هو 1.659 وهي تقترب من 1.5.

الجدول (III.6): قيم معامل افرمي من اجل سرع تسخين مختلفة

| معامل n | سرعة التسخين ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) |
|-----------|---|
| 1.689 | 20 |
| 1.693 | 25 |
| 1.670 | 30 |
| 1.586 | 40 |



الشكل (III.20): بيان تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لنسب تبلور مختلفة



الشكل (21.III) رسم $\ln[k_0 f(x)]$ بدلالة نسبة التبلور x للكورديريت μ .

كما يمكننا حساب طاقة التكوين للكورديريت μ ، وكذا عوامل التشكل استنادا إلى نتائج المعالجة الحرارية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي غير الكظوم أي بتغير درجة الحرارة، فسرعة تغير درجة الحرارة معلومة $\Phi = (dT/dt)$ وبربطها بطريقة كسنجر:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = -E/RT_m + Con \dots \dots \dots (8)$$

ان تمثيل $\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right)$ بدلالة $1/T_m$ يعطي خط مستقيم ميله يمكن ان نحسب منه طاقة التشكل، T_m درجة الحرارة عند قمة التشكل أو التكوين.

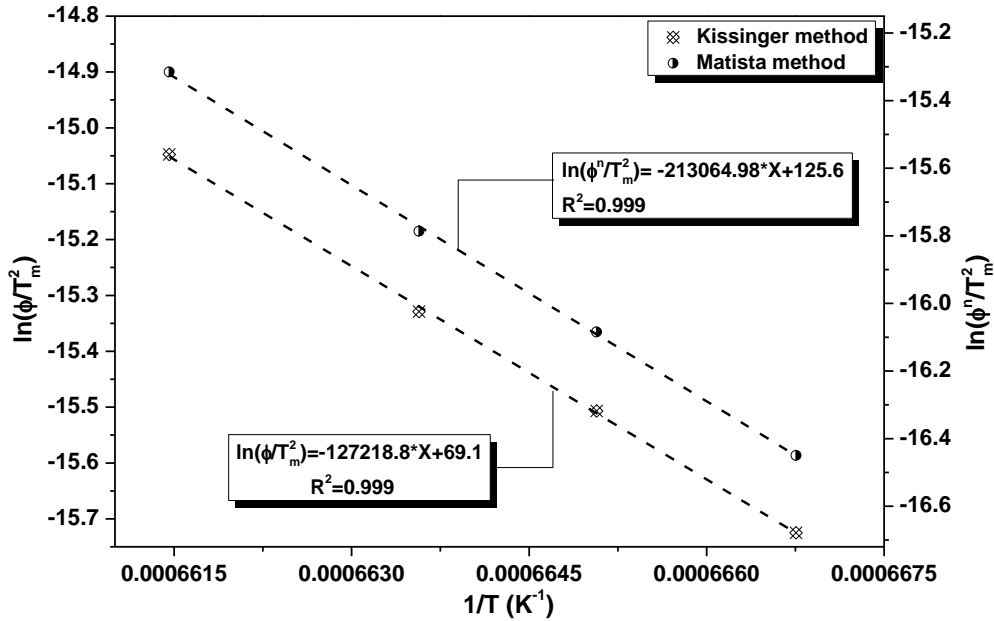
ماتيسيتا وكواركرس [34-33] قاما بإجراء تعديل في معادلة كسنجر على النحو التالي:

$$\ln\left(\frac{\Phi^n}{T_m^2}\right) = -mE/RT_m + Con \dots \dots \dots (9)$$

بحيث n هو معامل أفرمي، و m هو المعامل العددي الذي يحدد الية نمو الحبيبات

الشكل (22.III) يبين $\ln(\Phi^n/T_m^2)$ و $\ln(\Phi/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$ و منه يتم حساب الطاقة اللازمة للتكون الكورديريت μ وهي $1057.68 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ، و بمقارنتها بما حصلنا عليه باستعمال طريقة ليجيرو $1078.15 \text{ KJ.mol}^{-1}$ فالنتيجتين متقاربتين جدا. و لقد وجدنا كذلك قيم كل من n و m و هما

1.659 و 1.68 على الترتيب وهما قريبتان من 1.5، و تبين هذه النتيجة بان آلية النمو الحبيبي عند تشكل الكورديريت μ هي انتشار حجمي [30].

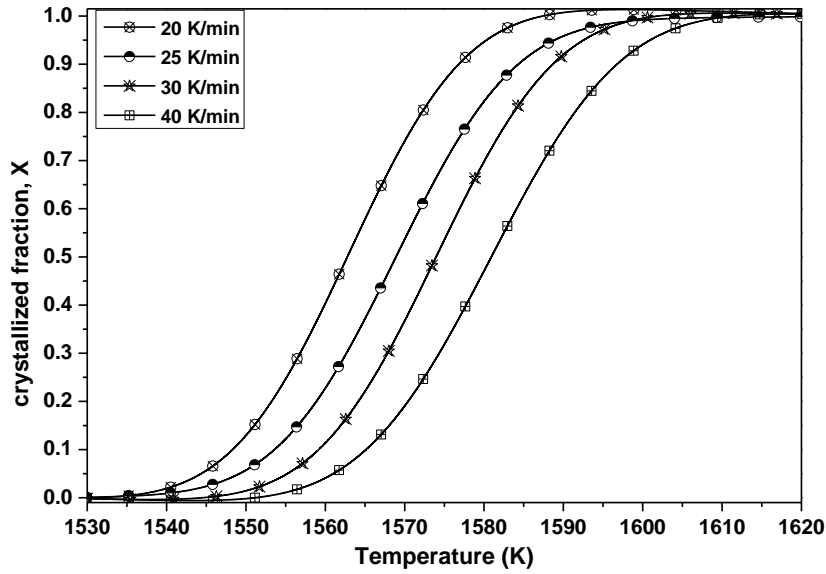


الشكل (22.III): بيان $\ln(\phi^n/T_m^2)$ و $\ln(\phi/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$

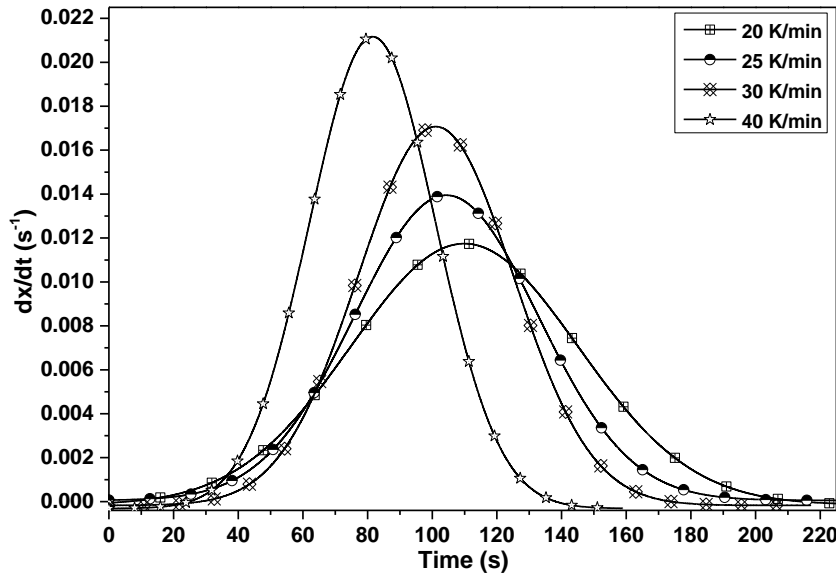
III. 2.2.4. كورديريت α

يبين الشكل (23.III) تغير النسبة المئوية لتبلور الكورديريت α بدلالة درجة الحرارة و باختلاف سرعة التسخين.

يوضح الشكل (24.III) سرعة نمو نسبة الكورديريت α بدلالة الزمن لسرع معالجة مختلفة، أين يبدو واضحاً ان سرعة تشكل الكورديريت α تزداد بزيادة سرعة التسخين، و باستعمال طريقة ليجيرو اخترنا مجموعة من قيم الكورديريت α المتشكل في كل تجربة و هذا باختلاف سرعة التسخين و نرسم لأجل قيم محددة ل x الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$. و هذا بالاعتماد على العلاقات السابقة [32.30].



الشكل (23.III) تغير نسبة تبلور الكورديريت α المئوية بدلالة درجة الحرارة



الشكل (24.III) سرعة نمو الكورديريت α بدلالة الزمن.

الشكل (25.III) يبين الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لقيم محددة لكمية الكورديريت α المتشكلة وهذا عند مختلف سرع التسخين، ومنه نستنتج قيم الطاقة وهي موضحة في الجدول (7.III)، ويتبين من الحسابات ان متوسط قيمة طاقة تشكل الكورديريت α هي $703.57 \text{ KJ.mol}^{-1}$.
 بمعرفة قيم الطاقة فانه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0f(x)]$ لمختلف سرع التسخين وهذا عند قيم مختلف لكمية الكورديريت α الوزنية المتشكلة.

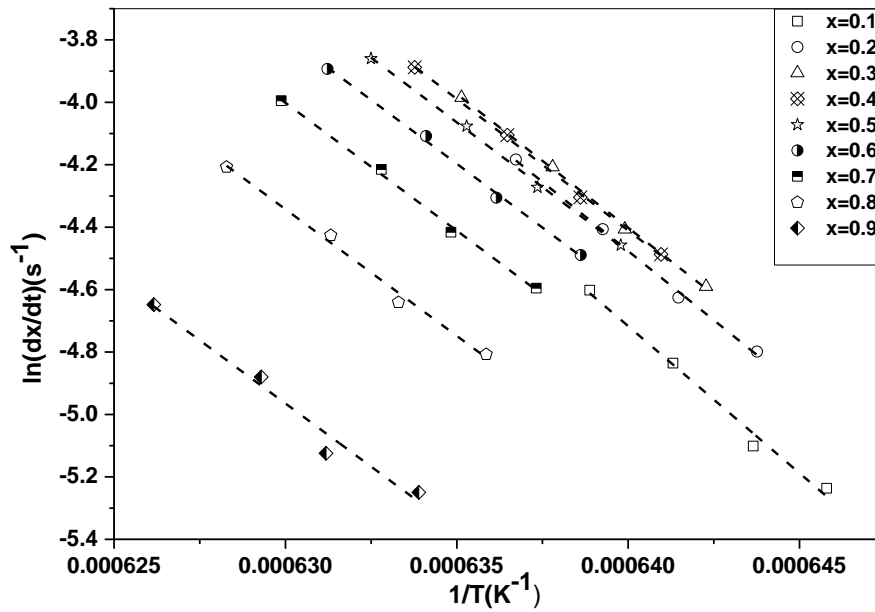
الجدول (7.III): قيم طاقة تشكل الكورديريت α من اجل قيم مختلفة لقيمة التبلور

| x | r^2 | الطاقة ($Kj.mol^{-1}$) |
|-----|-------|--------------------------|
| 0.1 | 0.985 | 783.00 |
| 0.2 | 0.996 | 736.43 |
| 0.3 | 0.998 | 712.72 |
| 0.4 | 0.998 | 700.35 |
| 0.5 | 0.997 | 689.69 |
| 0.6 | 0.996 | 679.97 |
| 0.7 | 0.995 | 681.45 |
| 0.8 | 0.998 | 674.70 |
| 0.9 | 0.96 | 672.73 |

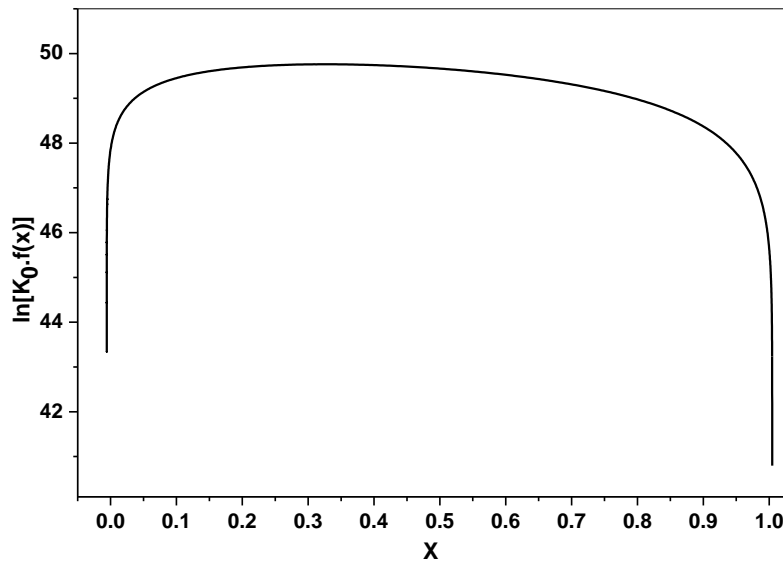
وباستعمال العلاقة (7) نستطيع استنتاج معامل أفرمي بأخذ أزواج من كمية التبلور x_1 و x_2 قيمة (الشكل (26.III))، و منه حساب معامل افرمي لأجل سرع تسخين مختلفة كما هو موضح في الجدول (8.III). ومتوسط هذه القيم هو 1.762 وهي تقترب من 2.

الجدول (8.III): قيم معامل أفرمي من اجل سرع تسخين مختلفة

| معامل n | سرعة التسخين ($^{\circ}C.min^{-1}$) |
|-----------|---------------------------------------|
| 1.861 | 20 |
| 1.756 | 25 |
| 1.732 | 30 |
| 1.698 | 40 |

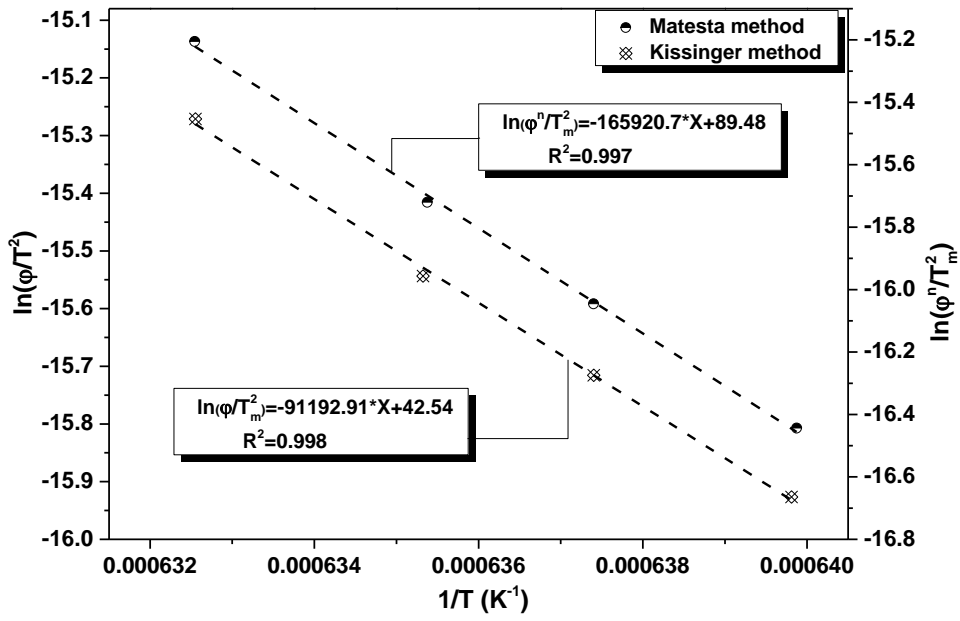


الشكل (25.III) بيان تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لنسب تبلور مختلفة.



الشكل (26.III) بيان $\ln[k_0 f(x)]$ بدلالة نسبة التحول x للكورديريت α بسرعة تسخين $40^\circ\text{C}/\text{min}$

يبين الشكل (27.III) رسم الدالة $\ln(\phi/T_m^2)$ و $\ln(\phi^n/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$ ، أين يتم حساب المعامل m من ميل معادلة ماتيستا و الذي يساوي إلى 1.82 .
بحسابنا المعاملات n و m و التي كانت قيمتهما تقترب من 2 ، تبين لنا أن آلية النمو الحبيبي لتشكل الكورديريت α هو التفاعل السطحي في الحدود الحبيبية [30].



الشكل (12.III): بيان $\ln(\phi^n/T_m^2)$ و $\ln(\phi'/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$

باستعمال علاقة كل من كسنجر وماتيستا على الترتيب.

الخاتمة

إنَّ أهم ما يمكن ان نلخص به هذا البحث المتواضع ، هو تمكنا من تحضير و تلييد مادة الكورديريت انطلاقا من مواد محلية، متمثلة أساسا في كاولان تمازارت و هالوزايت جبل دباغ، مضافا إليهما أكسيد المغنيزيوم المخبري، أين أمكننا التوصل إلى بعض النتائج و التي نلخصها في فيما يلي:

أولا: تحضير و دراسة المساحيق الأولية.

- معرفة الأطوار المتشكلة بتغير درجة الحرارة للمواد الأولية المستعملة وهذا باستخدام جهاز الأشعة السينية.
- معرفة جميع التحولات الطورية للخلائط المكافئة لتشكيل الكورديريت باستعمال كل من جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي و كذا مقياس التمدد الحراري النسبي .
- تحديد جميع التحولات الطورية للكورديريت و الكورديريت مضافا إليه أكسيد المغنيزيوم بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية عند مختلف درجات الحرارة.

ثانيا: تحليل نتائج المعالجات الحرارية.

بالنسبة للكورديريت و باستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي لسرع تسخين مختلفة تم حساب طاقة التنشيط لتشكيل كل من الكورديريت ذو الطور α ، و كذا الكورديريت ذو الطور μ ، باستخدام تقريب كل من كينجر و ازوا و بوزوال أين وجدنا طاقة التنشيط محصورة بين 745 KJ/mol و 771 KJ/mol للكورديريت α و بين 1029 KJ/mol و 1070 KJ/mol للكورديريت μ .

❖ كما قمنا بحساب معاملات افرامي من اجل تحديد آلية تشكل الكورديريت، أين و وجدناها

$n=1.66$ و $m=1.68$ للكورديريت μ م و $n=1.76$ و $m=1.82$ للكورديريت α ، و هو ما

يبرهن على ان تشكل الكورديريت μ يتم بالانتشار الحجمي أما الكورديريت α فهو تفاعل سطحي في الحدود الحبيبية.

ثالثا: صناعة العينات

❖ تمت دراسة تأثير كل من درجة الحرارة و تركيز اكسيد المغنيزيوم على الكتلة الحجمية.

❖ تم تحديد الأطوار المتشكلة في الكورديريت عند مختلف درجات الحرارة و باختلاف اكسيد المغنيزيوم بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية .

و في الأخير و كنتيجة عامة فإنه أصبح بالإمكان تحضير و تلييد الكورديريت بإستخدام مواد أولية محلية ، كما أمكننا تحديد كل عوامل التحولات الطورية .

آفاق البحث

كما نتمنى أن يتواصل هذا البحث في إيجاد طرق تحضير أخرى كطريقة المحاليل الغروية، و كذلك نقترح دراسة تأثير بعض الأكاسيد الأخرى كأكسيد التيتانيوم و أكسيد الزركونيوم ..، و الذي نرى أنهما سيكسبان الكورديريت خواص فيزيائية جيدة في نظرنا.

كما نقترح أن تكون هناك دراسة أخرى تتمثل في دراسة تأثير السحق الكوكبي و التصادمي على تحضير وتلييد الكورديريت المحضر اساسا من مواد محلية.

المراجع

- [1] M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, First published in 1997 by McGraw-Hill, P. 1-576 (2003).
- [2] J. L. Chermant, Les Céramiques Thermomécaniques, Pres. de CNRS, P. 20-40 (1989).
- [3] D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, Ed by Marcel Dekker, Inc. New York, (1992).
- [4] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. Septima, Paris. (1996).
- [5] G. Aliprandi, “ Matériaux Réfractaires Et Céramiques Techniques “, Ed. Septima, Paris, P 238-260 (1979).
- [6]- M. D. Karkhanavala and F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., 36, 12, (1953).
- [7]- P. Laurenceau, G. Dreyfus, G. Lewiner, Phys. Rev. Letts., 38, 46, (1977).
- [8] A Mergen, v. Aslanoglu, Ceramics International, 29, 667, (2003).
- [9]- Brown I. W. M., Mackenzie K. J. D., Bowden M. E., Meinhold R. H., Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid state Nuclear Resonance : II, high temperature transformations of metakaolin., J. Am. Ceram. Soc., 68, 298-301 (1985).
- [10]- Alper, A. M., Ncvally, R. N., Ribbe, P. G and Doman, R. C ., J. Am. Ceram. Soc., 45, 264-66 (1962).
- [11]- Kambayashi, S and Kato, E., “ A thermodynamic study of Magnesium oxide + silicon dioxide by mass spectrometry” J. Chem. Thermodyn., 15 [8] 701-707 (1983).
- [12]- Wang, S. X., Wang, L. M., Ewing, R. C and Doremus, R. C., “Ion beam-induced amorphization in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ I. Experimental and theoretical basis” Journal of Non-Crystalline Solids 238 (1998) 198-213.
- [13]- Jouenne, C. A., « 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).
- [14] J. A. Pask, A. P. Tomsl, J. Am. Ceram. Soc., 74, 67-73 (1991)
- [15] M. Slaughter, W. D. Keller, Am. Ceram. Soc. Bull., 38, 703-707 (1959)
- [16] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, J. Am. Ceram. Soc., 70, 837-42 (1987)
- [17] R. Pampuch, Proc. IXth. Conf. Silicate, Budapest, 143 (1968)
- [18] F. Toussaint, J. J. Fripiat, M. C. Gastuche, J. Phys. Chem., 67, 26-30 (1963)
- [19] S. Lee, Y. J. Kim, H. S. Moon, J. Am. Ceram. Soc., 82, 2841-48 (1999)

- [20] R. Roy, M. Droy and E. E. Francis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [6] 198-205 (1955).
- [21] J. J. Comer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 [11] 561-63 (1961).
- [22] J. H. Chesters, *Refractories Production and Properties*, Published by the Iron and steel Institute, London, p. 262 (1973).
- [23] D. X. Li. and W. J. Thomason, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[10] 2328-87 (1991).
- [24] D. K. Smith and H. W. Newiurk, *Acta Cryst.*, 18-983-991(1965).
- [25] K. H. Schüller, Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. With Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963)
- [26] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, *Acta Metall. Mater.*, 42, 489-495 (1994)
- [27] S. Achour and A. Harabi , 3rd ICEMP , Edited by Faculty of Eng , P.486-489 (1997)
- [28]- T. HATAKEYAMA and ZHENHAI LIU, *Handbook of Thermal Analysis*, Copyright . John Wiley & Sons Ltd,P.275-278-315(1998).
- [29] K. Matusita, K. Miura, T. Komatsu, *Thermochim. Act.* 88, 283–288 (1985).
- [30] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. MA. Rincón, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 1647-1652(2006).
- [31] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot and F. Valdivieso, *Advances in Applied Ceramics*, VOL 107 NO 1 9, 9-13 (2008).
- [32] R. A. Ligeró, J. Vazques, M. Casas-ruiz, R. Jiménez-garay, *J. Mater. Sci.* 26 211–215(1991).
- [33] K. Matusita and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, 20, 81–84(1979)
- [34] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot and F. Valdivieso *The International Conference on Mechanics and Materials*, Sétif, 04–06 Novembre (2006).

ملخص :

ان الهدف من هذا العمل هو تحضير الكورديريت انطلاقا من الكاولان المحلية، وأكسيد المغنيزيوم ، وكذا تأثير اضافة أكسيد المغنيزيوم على تلييده وتشكيله، أين قمنا بتحضير عدة عينات مضافا اليها تراكيز مختلفة من أكسيد المغنيزيوم، عالجانها في درجات حرارة مختلفة بزمن قدره ساعتين، و باستخدام انعراج الأشعة السينية حددنا الأطوار المتشكلة. كما قمنا بحساب طاقة التنشيط لتشكيل الكورديريت لكلا الطورين ($\alpha.\mu$) وذلك باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي، فتحصلنا على قيم الطاقة التالية: 758 و 1057Kj/mol على الترتيب باستخدام طريقة كيسنجر.

الكلمات المفتاحية: الكاولان ، التمدد الحراري الطولي، التحليل الحراري الكتلي ، التحليل الحراري التفاضلي، الكورديريت

Abstract :

The aim of the present work is preparing cordierite from local kaolin and magnesium oxide, as well as the effect of adding magnesium oxide on its sintering and formation, where we prepared several samples containing different magnesium oxide, heated in different temperatures for two hours. The heated samples were investigated by XRD method. We calculate the activation energy of the formation of the cordierite ($\alpha.\mu$) using the differential thermal analysis (DTA). The values of the activation energy calculated by Kissinger's method were respectively 758 and 1057 KJ /mol.

Key words: Kaolin, Dilatometry, XRD, analysis thermogravimetric, differential thermalAnalyzes DTA.Cordierite

Resumé :

Le but du présent travail est de préparer la cordiérite à partir de kaolin local et de l'oxyde de magnésium, ainsi que l'effet de l'ajout d'oxyde de magnésium sur son frittage et formation, où nous préparons plusieurs échantillons qui contiennent différents oxyde de magnésium, chauffés à des températures différentes pour deux heures. Les échantillons frittés ont été caractérisé par la méthode de la diffraction des rayons X. Nous avons calculé l'énergie d'activation de la formation de la cordiérite ($\alpha.\mu$), en utilisant l'analyse thermique différentielle. Les valeurs de l'énergie d'activation calculée par la méthode de Kissinger, étaient de 758 et 1057KJ/mol, respectivement.

Mots clés : Kaolin, Dilatomètre, DRX, Analyse thermogravimétrique, Analyse thermique différentielle ATD, Cordierite.

