

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم
قسم: الفيزياء
رقم:/2018.....

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: ملوكي مارية

تحت عنوان

تأثير إضافة أكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية لخلائط
محضرة انطلاقا من مواد منجمية محلية

تمت المناقشة يوم 2018/06/24 أمام اللجنة المكونة من:

| | | |
|---------------|------------------------------|----------------------|
| رئيسا | جامعة: محمد بوضياف - المسيلة | د. والي عامر |
| مشرفا و مقورا | جامعة: محمد بوضياف - المسيلة | د. سحنون فوزيل |
| مناقشا | جامعة: محمد بوضياف - المسيلة | د. بوسندل عبد المجيد |
| مناقشا | جامعة: محمد بوضياف - المسيلة | د. علالي جمال |

السنة الجامعية: 2018/2017

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

الهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة

إلا بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برويتك "الله جل جلاله"

الى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة.. ونصح الأمة..الى نبي الرحمة ونور العالمين

"سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

الى روحي و ملاكي في الحياة.. الى معنى الحب و الصدق الى معنى الحنان و التفاني و التضحيات .. الى

بسمتي وأملي في الحياة وسر وجودي الى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي الى أغلى الحبايب

أمي حبيبيتي

الى من كلفه الله بالهبة و الوقار..الى من علمني العطاء بدون انتظار.. الى

من احمل اسمه بكل افتخار.. أرجو من الله ان يمد في عمره لترى ثمارا قد حان قطافها

بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم اهتدي بها اليوم وفي الغد والى الأبد..

والدي الحبيب

الى من رافقوني منذ ان حملت محفظتي الصغيرة ، معكم سرت الدرب خطوة بخطوة وما زلت

ترافقوني حتى الآن الى رفقاء دربي في الحياة الى من أرى النقاؤل بعينهم و الحب و السعادة في ضحكتهم الى

من تطلعت الى نجاحي بنظرات الأمل والافتخار

الى شمعة تنير ظلمة حياتي إخوتي أحبائي

الى الأصدقاء والصدقات الى من معهم سعدت، وبرفقتهم في درب المشوار الحلو والحزين سرت الى من كانوا

معي على طريق النجاح والفشل، والى كل دفعة تخرج 2018 فيزياء المواد.

تشكرات

" كن عالما فان لم تستطع فكن متعلما، فان لم تستطع فأحب العلماء، فان لم تستطع فلا تبغضهم "

بعد رحلة بحث وجهد واجتهاد كللت بانجاز هذا البحث، نحمد الله عز وجل على نعمته التي منى بها علينا فهو العلي القدير، بعد شكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا العمل أتقدم بجزيل الشكر الى الوالدين العزيزين اللذان أعانوني و شجعوني على الاستمرار في مسيرة العلم والنجاح.

كما أتوجه بالشكر الجزيل الى من شرفني بإشرافه على مذكرة بحثي الأستاذ فوضيل سحنون على

إشرافه و تتبعه المستمر لنا طيلة إنجاز هذا البحث و كذا نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه.

كما أتقدم بشكري الجزيل و الكبير جدا لأعضاء لجنة المناقشة و على رأسهم الأستاذ والي عامر على

اهتمامه بالموضوع، و كذا على قبوله وتفضله برئاسة لجنة المناقشة. و أتقدم بشكري الجزيل كذلك إلى الاستاذ

الممتحن بوضندل عبد المجيد و الى الأستاذ الممتحن كذلك جمال علالي، وأتقدم بالشكر الى الذين كانوا عوننا

لنا في بحثنا هذا ونورا يضيئ الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا الى من زرعو التفاؤل في دربنا وقدموا لنا

المساعدات والتسهيلات، الى من تحلوا بالاخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء الى يبايع الصدق الصافي الى من رسموا

البسمة في وجوهنا الى من تقاسمت معهم متاعب العمل.

لعمارة إسماعيل، جملي عمر، حنة عبد القادر، خريفي جلال، رداوي جيدة، فلکم مني كل الشكر...

الفهرس

| | | |
|-----|-------|---------|
| i | | الاهداء |
| ii | | تشكرات |
| iii | | الفهرس |
| 1 | | مقدمة |

الفصل الأول دراسة نظرية

| | | |
|---|-------|--|
| 3 | | 1.I مفهوم المواد الخزفية |
| 3 | | 2.I أنواع الخزفيات |
| 3 | | 1.2.I الخزفيات التقليدية |
| 4 | | 2.2.I الخزفيات التقنية |
| 5 | | 3.I خصائص الخزفيات |
| 5 | | 1.3.I الطبيعة الكيميائية |
| 5 | | 2.3.I الخصائص الميكانيكية |
| 6 | | 3.3.I الخصائص الكهربائية |
| 6 | | 4.3.I الخصائص الحرارية |
| 6 | | 5.3.I البنية البلورية |
| 7 | | 6.3.I البنية المجهرية |
| 8 | | 4.I مراحل تحضير المواد الخزفية |
| 8 | | 1.4.I المرحلة الأولى: سحق المواد الأولية ومجانستها |
| 8 | | 2.4.I المرحلة الثانية: التشكيل |
| 9 | | 3.4.I المرحلة الثالثة: التلييد |
| 9 | | 1.3.4.I المرحلة الابتدائية (تشكل الأعناق) |

| | |
|----|---|
| 9 |2.3.4.I المرحلة الوسطية (التكثيف و النمو الحبيبي). |
| 10 |3.3.4.I المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة). |
| 10 |4.3.4.I المرحلة الأخيرة (الإتقان وتحسين). |
| 10 |5.I الكورديريت. |
| 11 |1.5.I طرق تحضير الكورديريت. |
| 11 |1.1.5.I طريقة تفاعل مواد أولية صلبة. |
| 12 |2.1.5.I طريقة سائل هلام. |
| 12 |3.1.5.I طريقة خزفيات الزجاجيات. |
| 13 |2.5.I الخصائص الفيزيائية للكورديريت. |
| 13 |3.5.I تطبيقات الكورديريت. |
| 14 |6.I دراسة مرجعية للمواد المستعملة. |
| 14 |1.6.I الكاولان. |
| 16 |6.2.I اوكسيد المغنزيوم. |
| 17 |6.3.I اوكسيد التيتانيوم TiO_2 . |
| 19 |7.I حساب طاقات التنشيط. |
| 19 |1.7.I في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة. |
| 20 |2.7.I في حالة تغير درجة حرارة المعالجة. |

الفصل الثاني الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

| | |
|----|---|
| 22 |1.II المواد الأولية المستعملة. |
| 22 |2.II الطرق التجريبية المتبعة في التحضير. |
| 22 |1.2.II تحضير المساحيق. |

| | |
|----|---|
| 23 |تشكيل العينات.2.2. II |
| 23 |تلييد العينات.3.2.II |
| 24 |صقل العينات الملبدة.4.2.II |
| 25 |قياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة.5.2.II |
| 25 |قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة.6.2.II |
| 26 |التحليل الحراري للمساحيق المحضرة.7.2.II |
| 27 |البنية المورفولوجية للمساحيق المحضرة.8.2.II |
| 27 |جهاز حيود الأشعة السينية.9.2.II |

الفصل الثالث النتائج والمناقشة

| | |
|----|---|
| 30 |البنية المورفولوجية للمساحيق المستعملة 1.III |
| 30 |تحليل المواد الأولية المستعملة بواسطة انعراج الأشعة السينية.2.III |
| 32 |تحليل المساحيق المحضرة بواسطة انعراج الأشعة السينية.3.III |
| |دراسة تأثير درجة حرارة التلييد وتركيز أكسيد التيتانيوم على الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة و الصلادة المجهرية.4.III |
| 33 |تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية الظاهرية.1.4.III |
| 36 |تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية العيانية.2.4.III |
| 36 |تأثير درجة حرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة.3.4.III |
| 38 |تأثير درجة حرارة التلييد على الصلادة المجهرية.4.4. III |
| 39 |الدراسة التحليلية الحرارية.5.III |
| 39 |التحليل الحراري التفاضلي.1.5. III |

III.2.5. حساب طاقة التنشيط اثناء عملية التسخين لتشكيل الكوردريت α والكورديريت μ في الخليط المضاف

إليهالنسب الوزنية 00%، 04% و 08% من TiO_2 42

III.3.5. تأثير تركيز اكسيد التيتانيوم على طاقة التنشيط لكل من الكورديريت α و μ 47

الخاتمة..... 49

الملخص..... 50

المراجع..... 51

المقدمة

إن الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تتميز بها المواد الخزفية (السيراميك) عن المعادن و السبائك جعلها تستخدم في كثير من المجالات الصناعية التي لا تغطيها المعادن و السبائك مثل استعمالها كطوب في الأفران الكهربائية و كمساند لكثير من الأجهزة الالكترونية واستعمالها كعوازل كهربائية و كمرشحات لفصل المواد غير المرغوب فيها و كمواد بديلة للأعضاء العظمية التالفة في جسم الانسان، وكون مجالات استعمال المواد الخزفية تتطلب مواد ذات خصائص فيزيائية جيدة جعل كثير من الدراسات والأبحاث تتجه نحو تطوير صناعة الخزفيات بشتى أنواعها سواء أكانت تقليدية أو حديثة.

يعتبر الكوردريت من بين المواد الخزفية الجذابة للتطبيقات الوظيفية و الصناعية لامتلاكه خصائص فيزيائية و كيميائية مميزة نذكر منها التمدد الحراري المنخفض ($2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)، انخفاض التوصيل الحراري (ثابت العزل الحراري مرتفع)، الاستقرار الكيميائي الكبير و هو ما يعني مقاومة التآكل العالية، القوة الميكانيكية المرتفعة، الصلادة العالية (7-7.5) على سلم موهس، مقاومة الانكسار عالية وارتفاع ثابت العزل الكهربائي، و مقاومة ممتازة للصدمات الحرارية.

وفي بحثنا هذا قمنا بتحضير عينات مخبرية للكوردريت انطلاقا من كاولان (كاولان جبل دباغ بقالمة و كاولان تمازرت بجيجل) محلية مضاف لها اكسيد المغنيزيوم المخبري، بعدها قمنا بدراسة تأثير إضافة تراكيز مختلفة من أكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية للخليط كاولان-أكسيد المغنيزيوم و تشكل الكورديريت و كذا طاقة التنشيط، وقد قسم هذا البحث المتواضع الى ثلاث فصول و هي:

الفصل الأول و تناولنا فيه تعريف المواد الخزفية وبعض خصائصها، كما تطرقنا أيضا الى تعريف الكوردريت و خصائصه و طرق تحضيره وكذا الدراسة المرجعية للمواد الأولية المستعملة. بالإضافة الى هذا قمنا بعرض طرق و نماذج حساب طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت و هذا بتغير درجة الحرارة. أما في الفصل الثاني فتناولنا ماهية المواد الأولية المستعملة والطرق التجريبية المتبعة في انجاز هذا البحث و كذا الأجهزة المخبرية

المستعملة في التحضير و التحليل لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية كالصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و البنية المورفولوجية للمساحيق و كذا التحولات الطورية.

وفي الفصل الثالث قمنا بمناقشة وعرض النتائج التجريبية المتحصل عليها، حيث درسنا البنية المورفولوجية للمساحيق المستعملة بواسطة جهاز المجهر الضوئي و تحليل المواد الأولية المستعملة و المساحيق المحضرة للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت مع إضافة نسب وزنية مختلفة (08%, 04%, 00%) من أكسيد التيتانيوم له بواسطة جهاز الأشعة السينية.

كما قمنا كذلك بدراسة تأثير درجة حرارة التبليد وتركيز أكسيد التيتانيوم المضاف على كل من الكتلة الحجمية الظاهرية و الكتلة الحجمية العيانية و نسبة الفراغات المفتوحة المثوية والصلادة المجهرية وهذا بالنسبة للعينات المحضرة من الخليط كولان-أكسيد المغنيزيوم (أي الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت) المضاف إليه النسب الوزنية (08%, 04%, 00%) من اكسيد التيتانيوم، بعدها قمنا بدراسة التحولات الطورية لكل من الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف إليه النسب الوزنية (08%, 04%, 00%) بسرور تسخين مختلفة ثم قمنا بحساب طاقة التنشيط لكورديريت α و الكورديريت β باستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي و هذا لمختلف المساحيق المحضرة.

اضافة لما سبق احتوى البحث على مقدمة تناولنا فيها اهمية الموضوع و عرض الاشكالية و بنية المذكرة و الطرق المقترحة لحل الاشكالية. كما ختمنا المذكرة بخاتمة كانت ملخصة لاهم النتائج التي تحصلنا عليها في الفصل الثالث.

الفصل الأول دراسة نظرية

تناولنا في هذا الفصل تعريف المواد الخزفية وخصائصها ومراحل تحضيرها ثم تطرقنا الى تعريف الكورديريت و خصائصه و طرق تحضيره و استعمالاته وفي الأخير قمنا بعرض الدراسة المرجعية للمواد المستعملة وكيفية حساب طاقة التنشيط.

1.I. مفهوم المواد الخزفية

أصل كلمة الخزفيات (السيراميك) مستوحاة من المصطلح اليوناني "Keramikos" والذي يعني صناعة الفخار [1]، و هي مواد صلبة مصنعة غير عضوية وغير معدنية يتم تشكيلها بواسطة معالجة حرارية (التلييد) لمواد أولية صلصالية لتحسين خصائصها [2]، التي يتم تحويلها إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل عند مزجها بكمية من الماء ووضعها عند درجات حرارة عالية لتعطي في النهاية مادة صلبة متماسكة [3]، تتركب من عناصر معدنية وغير معدنية والتي ترتبط بروابط قوية أيونية أو تساهمية، بعض أنواع الخزفيات تجمع ما بين نوعين من الروابط (أيونية، تساهمية)، يختلف تكوينها من بلوري مثل الألومينا إلى لا بلوري مثل الزجاج [4]، توجد الخزفيات على أشكال مختلفة، مركبة، بسيطة، أكاسيد، نتريدات، كربيدات، بوريدات نلخصها في الجدول (1.I):

الجدول (1.I): مختلف أنواع الخزفيات [5]

| | |
|---|----------------------------------|
| B ₄ C, SiC | الكربيدات و بوريدات |
| BN, TiN | النتريدات |
| Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, TiO ₂ | أكاسيد بسيطة (احادية) |
| 2MgO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂ | أكاسيد مركبة ثلاثية (الكورديريت) |
| 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ | أكاسيد مركبة ثنائية (الميليت) |

2.I. أنواع الخزفيات

تقسم الخزفيات من ناحية الصناعية إلى قسمين أساسين هما خزفيات تقليدية و خزفيات تقنية

1.2.I. الخزفيات التقليدية

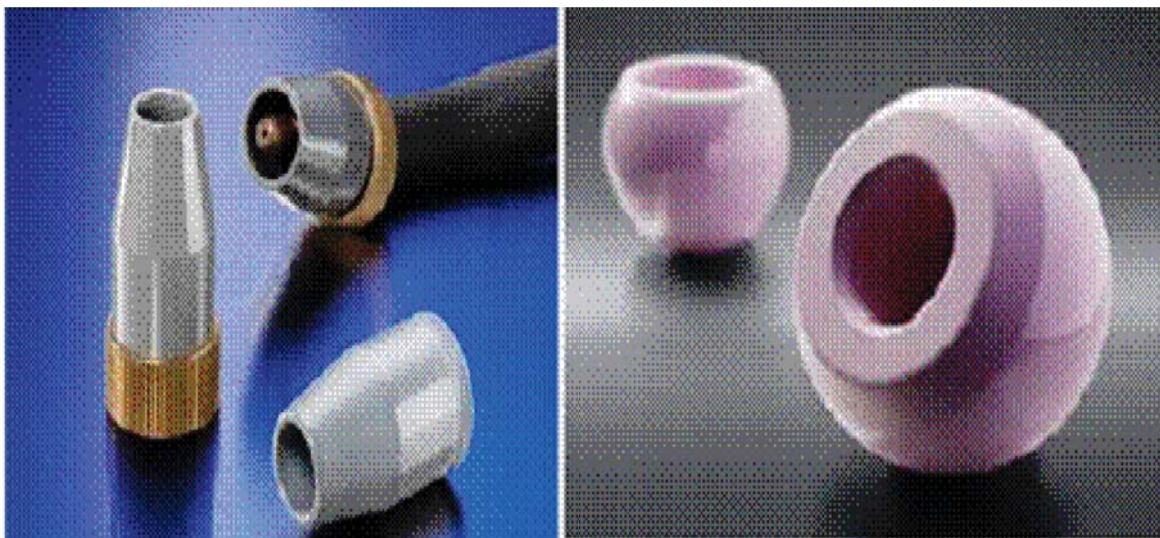
تشمل المركبات السيليكاتية أو الاليمنوسيليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية [6]، موجودة بوفرة في الطبيعة يتم استخراجها في غالب الاحيان بسهولة مثل الكوارتز، الكولان، الطين الصلصالي، تتضمن هذه الخزفيات صناعات صلصالية، زجاجية، مواد البناء (الطوب، البلاط)، حراريات (طوب الأفران)، الفخار كما هو موضح في الشكل (1.I).



الشكل (1. I): يمثل خزفيات تقليدية [7]

2.2.I. الخزفيات التقنية

هي مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تليدها عند درجات حرارة عالية [2]، وهي مركبات غير صلصالية عالية النقاوة نتحصل عليها من مواد أولية مرت على معالجات حرارية، اغلب هذه المركبات عبارة عن مركبات ثنائية (TiO_2 ، SiC ، Al_2O_3) أو تركيب لعدة مركبات ثنائية مثل الميليت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)، الكورديريت ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)، السيراميك التقني موجود في القطاعات الحديثة و بشكل واسع مثل الالكترونييات، المركبات الفضائية، السيارات، الطب الحيوي كما هو مبين في الشكل (1. I).



الشكل (1. I.2): يمثل خزفيات تقنية [7]

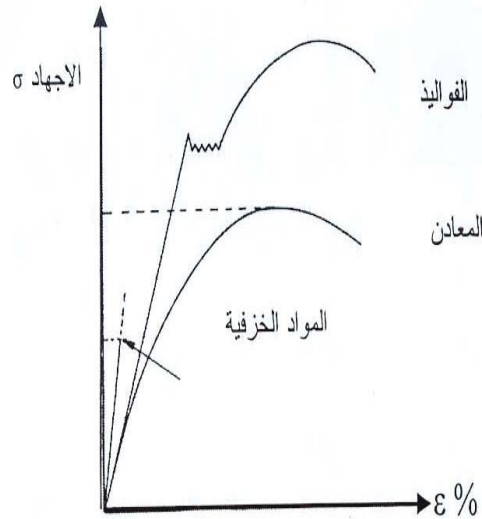
3.I. خصائص الخزفيات

1.3.I. الطبيعة الكيميائية

المواد الخزفية هي مواد صلبة ذات بنية بلورية أو لا بلورية [4]، و ذات مركبات لا معدنية ولا عضوية [2]، أما من الناحية الكيميائية فالخزفيات لا يمكنها أن تتكون إلا من عناصر من أشباه المعادن وتركيباته، أو من تركيبات لوحد أو أكثر من أشباه المعادن مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، وبالتالي فإن نوع الروابط الكيميائية بين هذه الذرات لن تكون إلا ذات طبيعة أيونية أو تكافئية أو أيونية تكافئية [5].

2.3.I. الخصائص الميكانيكية

الخصائص الميكانيكية للمواد الخزفية مهمة جدا في تحديد ميدان استعمالها تتميز الخزفيات بالصلادة العالية، ومعاملات المرونة (معامل يونغ) عالية مقارنة بالمعادن [7]، ذلك بسبب قوة الرابطة الكيميائية التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية، فمعظم الخزفيات مواد هشّة وهي خاصية ذاتية في الخزفيات البلورية وغير البلورية ومقاومه للتشوه، مرفقة كذلك بخاصية غير مرغوب فيها وهي الانكسار السريع [8]، ومن الشكل (3) نجد أن مجال اللدونة غائب بالنسبة للمواد الخزفية مقارنة بالمعادن.



الشكل (3.I) : شدة التشوه للمواد الخزفية وبعض المعادن [9]

3.3. I. الخصائص الكهربائية

نتيجة للطبيعة المزدوجة للروابط الكيميائية (أيونية-تساهمية) فإن جميع الكترولونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة وعليه فالمواد الخزفية بصفة عامة تعتبر نواقل رديئة للكهرباء (عازلة كهربائياً) وبالرغم من هذا فإننا نجد مجموعة من الخزفيات هي مواد ناقلة ونصف ناقلة بل وفائقة الناقلية وهذا ضمن شروط محددة [6]، لكن بصفة عامة معظم الخزفيات عازلة كهربائياً وناقليتها ضعيفة مقارنة بالمعادن [7].

4.3. I. الخصائص الحرارية

أهم الخصائص الحرارية في المواد الخزفية هي الناقلية الحرارية الضعيفة، ومعامل التمدد الحراري الصغير، ودرجة الانصهار العالية [10]، وبالتالي معظم هذه المواد عازلة حرارياً وهذا يعود إلى طبيعة الرابطة القوية، تقودنا هذه الخصائص إلى استعمال الخزفيات في مجال العزل الحراري، بالرغم من أنها لا تتحمل الصدمات الحرارية [1]، والجدول (2.1) يمثل درجة انصهار بعض المواد الخزفية:

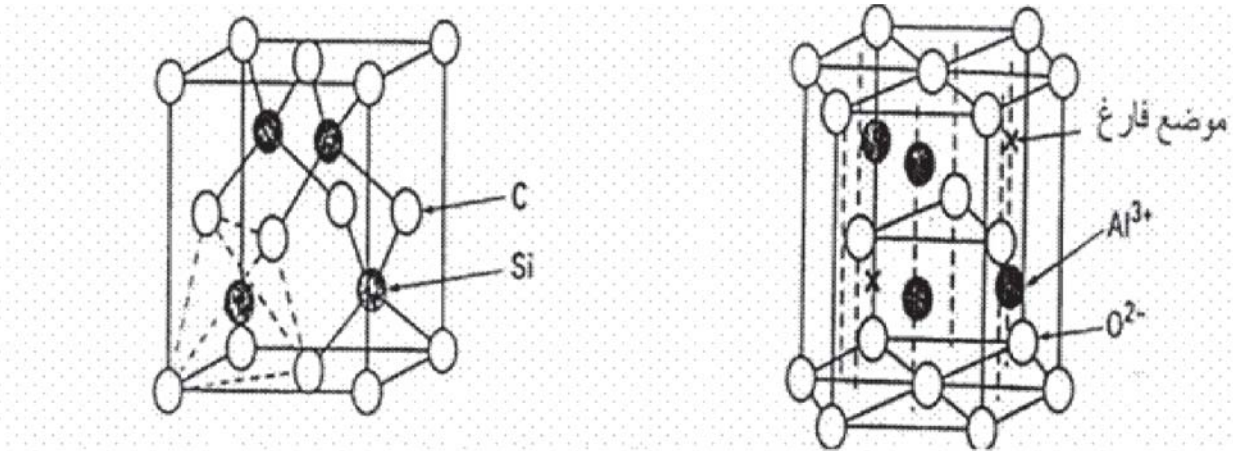
الجدول (2.1): درجة حرارة انصهار بعض المواد الخزفية [11]

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

5.3. I. البنية البلورية

تتعلق البنية البلورية للخزفيات مباشرة بطبيعة الروابط البلورية (أيونية، تكافئية) وهي روابط قوية ومستقرة تلعب دوراً يرا في تحديد خصائص الخزفيات، فإذا كانت أغلبية الروابط البلورية أيونية هي السائدة تأخذ البنية تعبئة متراصة ذات أكبر كثافة، أين يحاط أيون ب عدد ممكن من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له، ونجدها في مختلف المركبات الأوكسيدية مثل، MgO، Al₂O₃ التي تتركب من عنصر معدني وآخر غير معدني، حيث تتكون البنية من تراص لذرات الأوكسجين محاطة بمختلف الأيونات المعدنية المتموضعة في مواضع ثمانية الوجوه [6] الشكل (أ)، أما إذا كانت الروابط التكافئية هي السائدة، فإن ترتيب وتموضع الذرات يتعلق بعدد الروابط الحرة،

ويأخذ المركب الخزفي في هذه الحالة بنية مماثلة لبنية الماس الشكل (ب) [6]، ويحدث هذا في مختلف المركبات غير المعدنية مثل السيليس (SiO_2) او عنصر نقي مثل الماس (C) او السيلكون (Si).



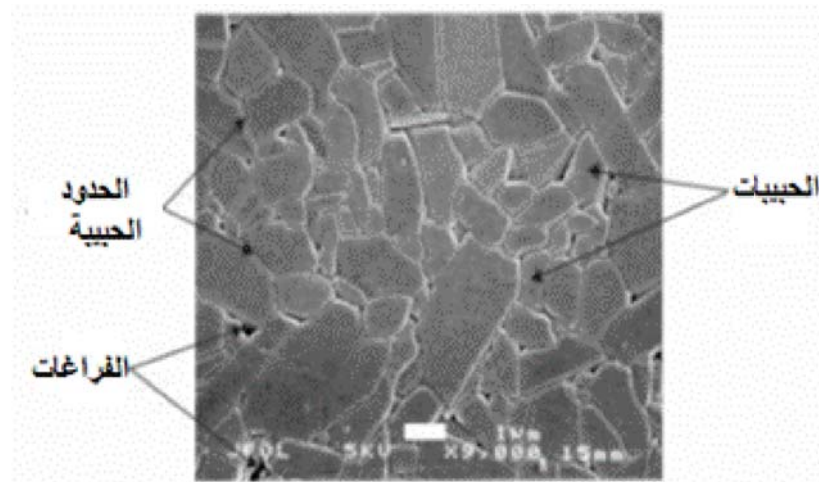
(ب) البنية الرباعية لكرييد السيليسوم SiC

(أ) البنية السداسية للألومين (Al_2O_3)

الشكل (I. 4): تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات [6]

I. 6.3. البنية المجهرية

تتشكل البنية المجهرية للخزفيات من تجمع البلورات (حبيبات) ذات أبعاد صغيرة تتوزع في اتجاهات مختلفة ويفصل بين هذه الحبيبات الحدود الحبيبية بالإضافة إلى ذلك تكاد معظم الخزفيات لا تخلو من الفراغات (مفتوحة او مغلقة) الموزعة في كامل حجم المادة [3]، والشكل (I.5) يوضح بنية مجهرية لسطح سيراميك مصقول.



الشكل (I. 5): بنية مجهرية لسطح السيراميك مصقول يوضح تموضع الحبيبات والحدود الحبيبية والفراغات [12]

4.I. مراحل تحضير المواد الخزفية

إن الخصائص التي تتميز بها الخزفيات كونها حرارية، صلدة، هشّة، اقل كثافة من المعادن، درجة ذوبانها عالية، وأكثر مرونة من المعادن [7]، تجعل عملية تصنيعها صعبة وتختلف نوعا ما عن بقية المواد الأخرى مما جعلها تتميز بطريقة تحضيرها وتشكيلها عن بقية المواد فمعظم الخزفيات الحديثة تحضر انطلاقا من المواد الأولية الموجودة على شكل مسحوق مضغوط الذي يتم تكثيفه عن طريق التلييد للحصول على مادة ملتحمة وصلبة وهذا في درجات حرارة عالية لا تفوق درجات انصهارها [6] ، كما أن تكنولوجيا صناعة الخزفيات تتطلب إعطاء شكل معين للعينة قبل معالجتها حراريا وهي أهم ميزة تميزها عن باقي الصناعات الأخرى وبصفة عامة فان تحضير قطعة خزفية يمر بالمراحل الأساسية التالية [13]:

1. سحق المواد الأولية ومجانستها
2. التشكيل (إعطاء العينة شكل معين)
3. التكثيف عن طريق المعالجة الحرارية (التلييد)

1.4.I. المرحلة الأولى: سحق المواد الأولية ومجانستها

يتم خلال هذه المرحلة سحق المواد الأولية جيدا ومجانستها للحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة جدا و هي من الطرق المجدية لتنشيط التلييد وذلك بتصغير حجم الحبيبات الأولية و هذا للحصول على مساحات تلامس أكبر [6]، توجد عدة تقنيات لعملية السحق ولكن أكثرها استعمالا في الصناعة هو السحق الرطب الذي يتم بواسطة كريات في وجود سائل [4].

2.4.I. المرحلة الثانية: التشكيل

نقصد بالتشكيل إعطاء المادة الأولية شكلا هندسيا معينا، كما ذكرنا سابقا أن تكنولوجيا صناعة الخزفيات تتطلب إعطائها شكلا معينا قبل معالجتها حراريا وهناك عدة طرق للتشكيل أهمها الصب فبعد تحضير المسحوق مباشرة يوضع في إناء ذو الشكل المرجو ثم يجفف ببطئ شديد لكي لا تحدث تشققات بعدها يصنع، كما توجد طرق أخرى منها طريقة الضغط بحيث توضع المساحيق في قوالب ثم يطبق عليها ضغط وعادة ما يستعمل في هذه العملية الكبس المحوري

والكبس الهيدروستاتيكي، إن الاحتكاك بين الحبيبات الناتجة عن الضغط المطبق أثناء التشكيل تولد ارتفاعا محليا في درجة الحرارة وهذا ما يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات، أين نحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل كافي يسمح بنقلها إلى الفرن [6].

3.4.I. المرحلة الثالثة: التلييد

هي تقنية لتكثيف مسحوق مضغوط باستخدام طاقة حرارية، وهذه التقنية هي واحدة من أقدم التقنيات التي نشأت مع صناعة الفخار، والمتمثلة في معالجة حرارية لمادة مجسمة (مشكلة) غير متماسكة فتبدأ حبيبات المادة بالاقتراب لتلتحم مع بعضها البعض حيث تتحول فيها المادة المتحصل عليها من عملية التشكيل من مادة غير متماسكة إلى مادة صلبة ومتماسكة والحصول على تكاثف مثالي للمادة (حالة الفراغات معدومة) [9، 14]، هذه العملية تحدث بتسخين المادة المراد دراستها في درجات حرارة عالية أقل من درجة انصهارها أو تفككها، وتكون مصحوبة بالظواهر التالية:- زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات لزيادة تماسك المادة- تحسن في خواصها الميكانيكية والحرارية- نمو الحبيبات، كما يصاحب كذلك نقص في الأبعاد الأولية للعينة مما يؤدي إلى زيادة في كتلتها الحجمية الظاهرية، وتعد نسبة الفراغات إحدى العوامل الأساسية لوصف ظاهرة التلييد [15]. تمر عملية التلييد بثلاث مراحل أساسية، يمكن تلخيصها في (الشكل 6) [16] كما يلي:

1.3.4.I. المرحلة الابتدائية (تشكل الأعناق): يحدث في هذه المرحلة التحام جزئي بين الجسيمات

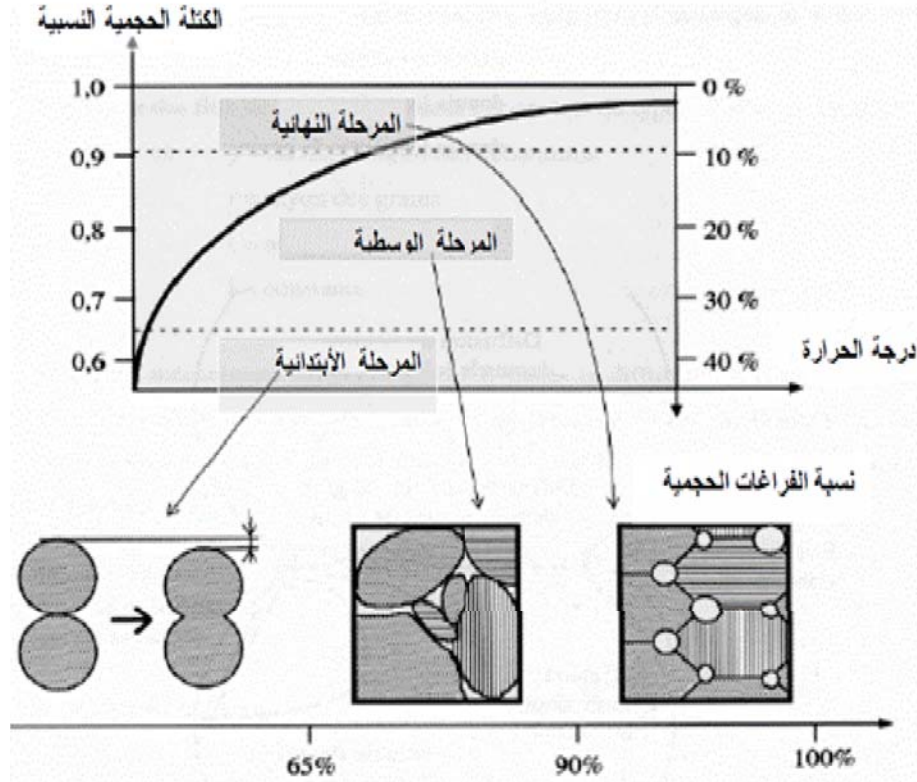
المتلامسة و بداية تشكل الأعناق و في هذه المرحلة لا يحدث نمو حبيبي [17] و الفراغات تكون مفتوحة و موجودة بنسبة كبيرة.

2.3.4.I. المرحلة الوسطية (التكثيف و النمو الحبيبي): تتميز بنمو الحبيبات و ذلك بعد تشكل

الأعناق، حيث تظهر بنية جديدة تتكون من حبيبات و فراغات مفتوحة [17]، هذه الأخيرة تبدأ في الحركة و الانتشار حتى تصل إلى السطح مما يسمح للمادة بالتطور أي اقتراب كثافتها من الكثافة النظرية و هي المرحلة المهمة في عملية التلييد و تنتهي هذه المرحلة عموما في حوالي 1450°C بالنسبة للمواد الفخارية [1]، و عند نهاية هذه المرحلة تكون المادة قد تقلصت أقصى ما يمكن.

3.3.4.I. المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة): تبدأ في هذه المرحلة زيادة في نسبة

الفراغات المغلقة على حساب نسبة الفراغات المفتوحة و تميل إلى اخذ الأشكال الكروية و هي موجودة بين و داخل الحبيبات نتيجة النمو الحبيبي و هذا ما يجعلها تتوقف عن الحركة دلالة على أن التليد قد وصل إلى نهايته [17].



الشكل (6.I): المراحل المختلفة لعملية التليد [16]

4.4.I. المرحلة الأخيرة الإتقان وتحسين: تعتبر أخر عملية بعد تليد تحدد الميزات النهائية للعينة،

يتم في هذه المرحلة تحسين سطح العينات باستعمال أدوات كاشطة ماسية مناسبة لصقل العينات [4].

5.I. الكورديريت

يعود اسمه إلى عالم الجيولوجيا الفرنسي لويس كوردير، الكورديريت هو عبارة عن مركب ألومينوسليكات

المغنيزيوم تركيبه الكيميائي $(2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2)$ وصيغته الكيميائية $(Mg_2Al_4Si_5O_{18})$ ، ينتمي الى فئة

السيليكات والفئة الفرعية سيكلوسيليكات ويعتبر الطور الأكثر أهمية في مخطط الأطوار ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$) و عادة ما يتم تليده في درجات حرارة أعلى من 1430 درجة مئوية [18]، ويبدء في التشكل عند درجة الحرارة $1200^{\circ}C$ [19]، يمر بتحول طوري إنتقالي من البنية السداسية إلى رباعية الأسطح ومع زيادة زمن ودرجة حرارة التليد يعود إلى حالته السداسية المستقرة بعد التليد، وتم الكشف عن هذه المرحلة الانتقالية باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية [20-27]، يتميز بتعدد ألوانه (الأزرق أو البنفسجي أو الرمادي) حسب شوائب الاكاسيد المعدنية الداخلة في تركيبه وهو من بين المواد الخزفية الجذابة للتطبيقات الوظيفية والصناعية لامتلاكه لخصائص مثيرة جدا نذكر منها التمدد الحراري المنخفض للغاية ($2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$)، انخفاض التوصيل الحراري والكهربائي، الاستقرار الكيميائي عالي، مقاومة التآكل العالية، قوة ميكانيكية عالية، الصلادة العالية (من 7 إلى 7.5) على سلم موهس، مقاومة الانكسار وانخفاض ثابت العزل الكهربائي [28-30]، هذه الخصائص تعطيه مقاومة ممتازة للصدمات الحرارية.

1.5.I طرق تحضير الكورديريت

يعتبر الكورديريت من أهم المواد الحرارية والمواد الخزفية التقنية وهذا لما يمتاز به من خصائص ميكانيكية و فيزيائية و بسبب قلة وجوده في الطبيعة اهتم الباحثون بتحضيره بعدة طرق واستخدموا لذلك مواد اولية مختلفة [31] ، إن الأساس في تحضير مركب الكورديريت هو البحث عن الطريقة الأبسط وغير المكلفة والمؤدية إلى حصول على نسبة تليد جيدة و الأهم هو الحفاظ على خصائصه الفيزيائية حيث نميز ثلاثة طرق أساسية وتتمثل في طريقة سائل الهلام [32، 33]، طريقة الخزفيات الزجاجية [34، 35]، طريقة التحضير انطلاقا من المواد الأولية في الحالة الصلبة [36]، وتعتبر هذه الأخيرة هي الطريقة الأبسط وغير مكلفة مقارنة مع بقية الطرق الأخرى نتيجة لتوفر المادة الأولية وسهولة تليدها نسبيا.

1.1.5.I طريقة المواد الأولية في الحالة الصلبة

حيث تعتمد هذه الطريقة على تليد المواد الصلبة لأكاسيد نقية (MgO ، Al_2O_3 ، SiO_2) بنسب مكافئة للتركيب الكيميائي للكورديريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) [37، 38]، ولكن ظلت هذه الطريقة جد مكلفة

وصعبة، تم تطوير أبحاث لتحضير الكورديريت كمنتجات حرارية، باستعمال مواد خام غير مكلفة ومتوفرة في الطبيعة مثل الطين، الفلسبار، الكوارتز، الكاولان، المغنيزيا [39، 40]، ولتحضير الكورديريت يتم خلط المادة الأولية الطبيعية كاولان مع مركب اكسيد المغنيزيوم التجاري (MgO) ثم معالجتها حراريا لتحضير الكورديريت بنسب مقارنة لتركيبه الكيميائي والتي تحتوي نظريا على 13.8 % من MgO و 34.9% من Al_2O_3 و 51.4% من SiO_2 [41].

2.1.5.I. طريقة سائل هلام

تعد هذه الطريقة إحدى الطرق المنبثقة عن تقنيات الكيمياء الرطبة التي تستخدم السوائل خلال التحضير، يتمحور مبدأ هذه الطريقة حول مجموعة من تفاعلات اماهة و تكثيف عند درجات حرارة ثابتة [42]، تعتمد هذه الطريقة على إذابة مساحيق المواد الأولية سابقة التحضير والتي يطلق عليها سولف وهي غالبا ما تكون اكاسيد كحولية ونتيجة للتفاعلات المصاحبة لإذابة سولف في المحلول يتكون ما يعرف باسم (Sol) وهو محلول مركز، ثم نقوم بإزالة الماء منه ليتشكل هلام الذي بدوره يجف و يكتف بواسطة معالجة حرارية لنتحصل على المادة المراد الحصول عليها. يحضر الكورديريت بطريقة سائل هلام باستعمال الاكاسيد الكحولية و الاسيتات، وتم إعداد مساحيق هلام التي لها تركيبة الكورديريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) من سولف الاكاسيد كحولية، سيليكون ايتوكسيد ($Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS)، الالمينيوم بيتوكسيد الثانوي $Al(OC_4H_9)_3$ (AlOBt) و اسيتات المغنيزيوم تيترايدرات $Mg(OOCCH_3)_2.4H_2O$ (MgAc). والمذيب المستعمل هو $(C_3H_8O_2)$ [43]، ومميزات هذه الطريقة نقاوة سولف ودرجة حرارة التحضير منخفضة ولكن هذه الطريقة جد مكلفة.

3.1.5.I. طريقة خزفيات الزجاجيات

تصنع الخزفيات الزجاجية عادة بالطريقة التقليدية للزجاج ثم تلبد عند درجات حرارة تساعد على عملية التبلور، حيث يتم تسخين اكاسيد المعادن النقية (Al_2O_3 ، MgO ، SiO_2) فوق درجات حرارة انصهارها بعد ذلك يتم تبريدها، ثم نقوم بعدة معالجات. مميزات هذه الطريقة هي الحصول على مواد ذات خصائص زجاجية إضافة إلى النقص الكبير في الفراغات وكذا التبلور المتجانس.

2.5.I. الخصائص الفيزيائية للكورديريت

يتواجد الكورديريت على ثلاثة أشكال متعددة [44]:

الكورديريت 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، يتميز بثوابت الشبكة البلورية :

$$a=9.7820 \text{ \AA}, \alpha=90^{\circ}, b=9.7820 \text{ \AA}, \beta=90^{\circ}, c=9.3540 \text{ \AA}, \delta=120^{\circ}$$

الكورديريت β : مستقر في درجات الحرارة المنخفضة، يستطيع أن يتحول إلى الشكل α ، وذلك عن طريق

التسخين إلى درجة حرارة تقارب 830°C .

الكورديريت μ : طور شبه مستقر في درجات الحرارة المنخفضة، وبارتفاع درجة الحرارة يتحول هذا الأخير

تدريجيا إلى كورديريت α ويختفي تماما بالقرب من درجة الحرارة 1000°C وهو تحول غير عكوس [45]، يملك بنية بلورية أحادية الميل ذات الثوابت البلورية التالية:

$$a=9.6470 \text{ \AA}, \beta=90^{\circ}, \delta=90^{\circ}, \alpha=90^{\circ}$$

$$c=9.2740 \text{ \AA}, b=16.9750 \text{ \AA}$$

تمتاز مادة الكورديريت بخصائص ميكانيكية وحرارية مميزة نلخصها في الجدول (3-I).

3.5.I. تطبيقات الكورديريت

- يستعمل كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية (خاصة المركبات الفضائية) وهذا نظرا لمقاومته الحرارية الممتازة ومعامل تمدده الحراري الضعيف وعزله الحراري الجيد.
- مواد التعبئة والتغليف.
- تطبيقات العزل الحراري و مركبات حرارية مثل طوب الافران.
- منتوجات ذات مقاومة عالية للصدمات الحرارية، ويعتبر الكورديريت الطبيعي من الأحجار الكريمة [41]، -48 [50].

الجدول (3.I): أهم الخصائص الميكانيكية و الحرارية للكورديريت [46، 47]

| الخصائص | القيمة |
|---|------------------------|
| القساوة (على سلم موهس) | من 7 إلى 7.5 |
| معامل التمدد الخطي بين (20°C – 1000°C) (K^{-1}) | $2 - 4 \times 10^{-6}$ |
| درجة الانصهار ($^{\circ}C$) | 1465 |
| الناقلية الحرارية عند $20^{\circ}C$ ($Wm^{-1}k^{-1}$) | 2 |
| معامل يونغ (GPa) | 70 |
| الكثافة الحجمية $g. cm^{-3}$ | 2.58 الى 2.66 |
| تحمل الصدمات الحرارية | ممتازة |
| مقاومة التثني (GPa) | 60 |
| مقاومة التحمل (GPa) | 300 |

6.I. دراسة مرجعية للمواد المستعملة

1.6.I. الكاولان

وتعتبر أساس الخزف الصيني "البورسلان" و اشتق اسمها من مدينة صينية و هي الأكثر شيوعا بين المعادن الطينية تتكون من سيليكات الالمنيوم الرطب صيغتها الكيميائية هي $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ، وزنها المولي: 258 g/mol، كثافتها الحجمية النظرية: $\rho_{th}=2.6 g/cm^3$ [13].

تستخدم في الصناعة الخزفية، والكولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال أو غضار في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الأحيان تكون رمادية وهذا بسبب تواجد الشوائب كما أنها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها، يطلق إسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من الكاولان والفخار $Al_2O_3.2SiO_2. 2H_2O$ وهذا يوافق النسب التالية: % 39,5 وزنا من Al_2O_3 و % 46,6 من SiO_2 و % 13,9 من H_2O ، و الكاولان ذات النوع الجيد تحتوي على % 48,5 وزنا من Al_2O_3 وهذا بدون إحتساب نسبة

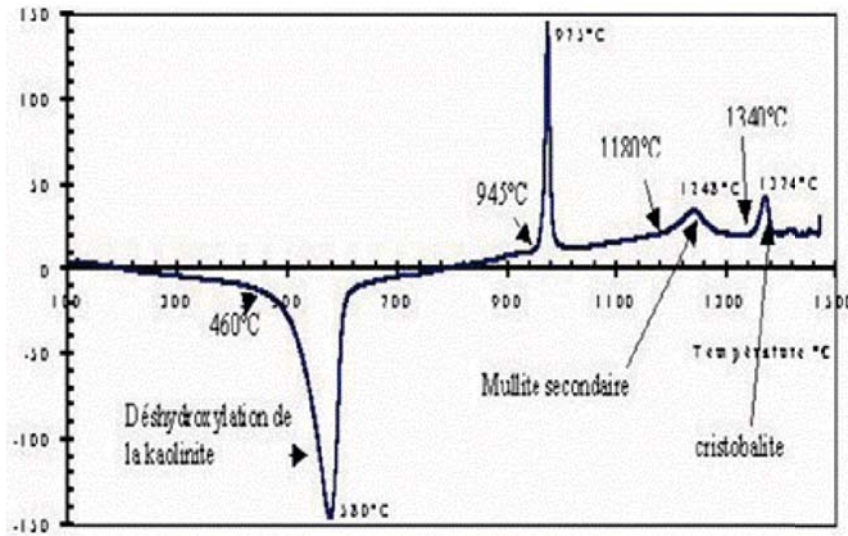
ماء، وهذا ما يوافق الحد الأعظمي، ولكن هذه النسبة نادرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان، توجد شوائب في المادة [13].

الكاولان تملك بنية بلورية ثلاثية الميل ثوابت خليتها الأولية هي:

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

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

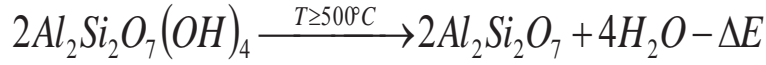
تمر الكاولان بسلسلة من التفاعلات أثناء مراحل عملية التسخين في درجات حرارة مختلفة التي يمكن ملاحظتها في منحنى التحليل الحراري التفاضلي (الشكل (7.I))، نجد على العموم عدة تحولات منها ناشرة للحرارة وماصة للحرارة، كما ان درجة الحرارة مرتبطة بمختلف الظواهر و التفاعلات التي تحدث لمادة الكاولان اثناء التسخين.



الشكل (7.I) : منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان

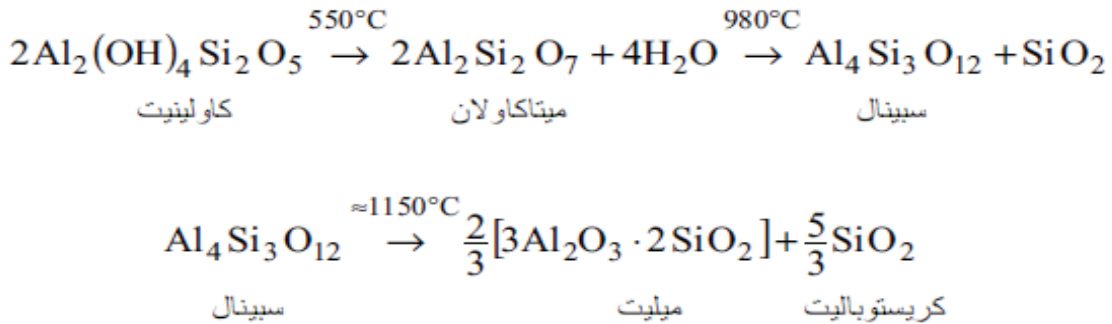
تتبلور الكاولان بتبخير ماء الرطوبة بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجة الحرارة، 100°C و 110°C وتتحول إلى كاولينيت، وتؤدي هذه العملية إلى ظاهرة الانكماش نتيجة تقارب الحبيبات من بعضها البعض، لكن يحدث هذا بدون تغير في الشبكة البلورية. ابتداء من 500°C تقريبا ينتج ثاني تفاعل ماص للحرارة، والذي ينتج

عن تحول الكاولينيت إلى طور آخر يدعى الميتاكاولينيت و الذي سببه خروج الماء الداخل في التكوين، تبعاً لآلية الانتشار، وهذا التحول يوصف كيميائياً بمعادلة التفاعل التالية:



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

إن التفاعل الماص للحرارة يظهر بالقرب من درجة الحرارة المحصورة بين $500^\circ C$ و $550^\circ C$ ، تحت ضغط جوي عادي لكن هذا يتعلق بمعدل سرعة التسخين وضغط تبخر الماء، كما لاحظ أحد الباحثين أثناء دراستهم الكاولان بواسطة التحليل الحراري التفاضلي، تفاعل ماص للحرارة وذلك بتسجيل نبضة عند الدرجة $580^\circ C$ ، مع العلم أن سرعة التسخين ثابتة وهي $10^\circ C$ 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، كما سجل نبض ناشر للحرارة في درجة الحرارة بين $950^\circ C$ و $980^\circ C$ بسبب تحولات مفاجئة للبنية بدون أي ضياع للكتلة، وهناك تفسيرات عدة طرحت من باحثين تفسر هذا الفعل الناشر للحرارة، كما لوحظ أيضاً نبض ضعيف ناشر للحرارة بين درجة الحرارة $1200^\circ C$ و $1250^\circ C$ وهو عبارة عن طور الميليت والذي يدعى الميليت الثانوي، أما تكوين الكريستوباليت فهو المسؤول عن النبض الناشر للحرارة عند درجة الحرارة القريبة من $1350^\circ C$. حيث نلخص كل التفاعلات في المعادلات التالية:



2.6.I. اوكسيد المغنزيوم

اوكسيد المغنزيوم MgO عبارة عن مسحوق ابيض اللون، يستخلص بعدة طرق من بينها كلسنة كربونات المغنزيوم $MgCO_3$ ، درجة نقاوته عالية جداً مقارنة مع بقية المواد الأخرى يتميز بدرجة انصهار عالية جداً تقدر

?

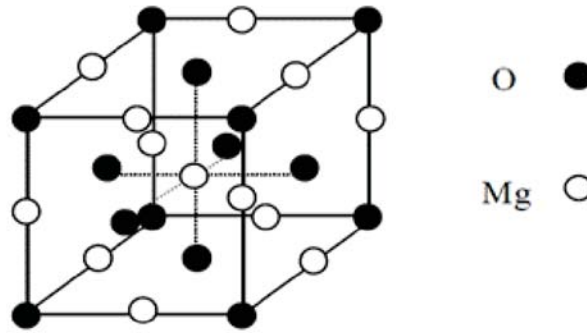
ب 2800°C، وبالمقابل فإنه من أحسن العوازل الكهربائية في درجات الحرارة المرتفعة [51]، بنيته البلورية عبارة عن شبكة بلورية مكعبة ممرزة السطوح كما هو مبين في الشكل (I. 8). ومن أهم خصائصه هي تفاعله مع الماء

ليعطي هيدروكسيد المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ وحرارة ناشرة وفق التفاعل الكيميائي:



ويكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا إذا ما سخن عند الدرجة حرارة تقارب 350°C

فإنه يتحول ثانية إلى أوكسيد و بخار ماء منطلق.

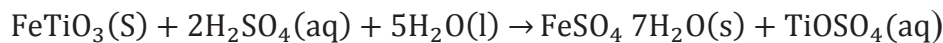


الشكل (I. 8) : البنية الأولية لأوكسيد المغنيزيوم [47]

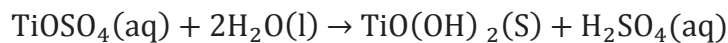
3.6.I. أوكسيد التيتانيوم TiO_2

ثاني أكسيد التيتانيوم عبارة عن مسحوق أبيض رفيع جدا و صيغته الكيميائية TiO_2 ، يوجد في الطبيعة في شكل خام مرتبط في الغالب بالحديد ينقب وينقى إلى أن يصبح على شكله الصافي صالح للاستعمال، يتم استخدامه في مجموعة واسعة من التطبيقات التكنولوجية، حيث شهد اهتماما كبيرا في مخابر البحوث العالمية نظرا لامتيازه بخصائص عديدة منها أنه غير مكلف، مستقر كيميائيا، خصائص ميكانيكية قوية، شبه موصل مثالي، وغير سام، يتم إنتاج أكسيد التيتانيوم بواسطة تفاعل $FeTiO_3$ مع حمض الكبريتيك في درجة الحرارة

150-180 C° من أجل تشكل كبريتات تيتانيل $TiOSO_4$:



كبريتات تيتانيل قابلة لي الذوبان في الماء .



?

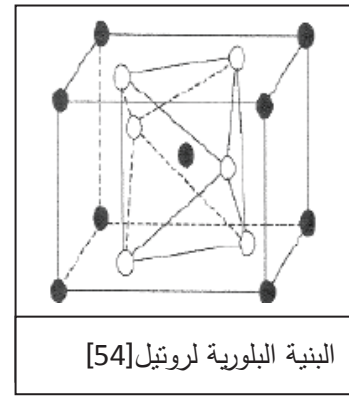
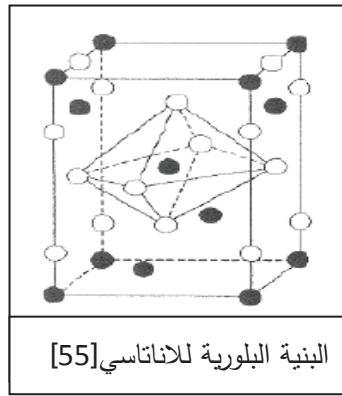
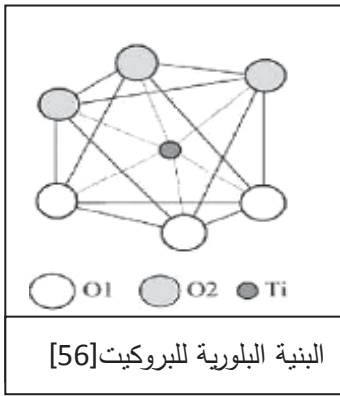
هيدروكسيد التيتانيوم يكلس في درجة الحرارة $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ وينتج اوكسيد التيتانيوم TiO_2 [52]، اوكسيد التيتانيوم

TiO_2 يوجد في عديد من الأشكال (الجدول (4.I)) المتبلورة في الشروط النظامية (درجة الحرارة، الضغط):

انتاس، روتيل، بروكيت وهي الأكثر شيوعا و البروكيت نادر جدا [53]، كما يتميز أيضا اوكسيد التيتانيوم

بمؤشر الانكسار عالي، لا يمتص في المرئية، خصائصه الضوئية الجيدة تجعله صباغ ابيض للمواد البلاستيكية

أو طلاء [53]. و (الشكل (9.I)) يوضح البنية البلورية للأطوار اوكسيد التيتانيوم



الشكل (9.I): مختلف بنيات اوكسيد التيتانيوم [54-56]

الجدول (4.I): يوضح الاختلاف في البنيات البلورية لأوكسيد التيتانيوم [56]

| النظام البلوري | | | الخاصية |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| بروكيت Orthorhombique | الانتاس Quadratique | روتيل Quadratique | البنية |
| $a = 9.184, b = 5.447$ $c = 5.145$ | $a = b = 3.784$ $c = 9.514$ | $a = b = 4.549$ $c = 2.959$ | معاملات الشبكة (Å) |
| 4.17 | 3.84 | 4.26 | كتلة الحجمية ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) |

7. I. حساب طاقة التنشيط

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

1.7.I. في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة

درجة الحرارة لا تتغير أثناء المعالجة، حيث تعتمد هذه الطريقة على نتائج التحليل الحراري التفاضلي DTA، واستنادا لنظرية جونسون - ميهل - أفرمي (JMA) [57] حول تغيرات الحجم النسبي لطور متشكل بدلالة الزمن، في ثبوت درجة الحرارة.

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

حيث أن:

- X الحجم النسبي اللحظي المتشكل في زمن معين (نسبة التبلور).
- n هو الثابت الأسى لأفرامي (Avrami exposent).
- k ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة ويعطي حسب علاقة أرينيوس (Arrhenius).

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

حيث يمثل كل من E و T و 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:

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

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

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

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

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

بعد إدخال اللوغاريتم على المعادلة (5):

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

اقترح ليجيرو وجماعته (legero et al) [58] طريقة رياضية استناد إلى نتائج التجارب الغير كظومة حيث إذا اخترنا مجموعة من قيم x في كل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين، و نرسم لأجل قيم محددة لـ x في كل تجربة الدالة الخطية $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة $(1/T)$ و طاقة التنشيط E_a تمثل ميل الدالة الخطية المبينة في المعادلة (6).

و بمعرفة قيم طاقة التنشيط عند قيم مختلفة x فإنه يمكننا حساب $\ln(k_0 f(x))$ لمختلف سرع التسخين، وذلك بالاعتماد على المعادلة (6) وبالتالي يمكن حساب معامل أفرامي n الدال على آلية التبلور بأخذ أزواج من نسبة التبلور x_1 و x_2 بحيث يحقق لنا الشرط التالي [59]:

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

وبالتالي نجد:

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

ويمكن حساب n بالاعتماد على العلاقة التالية [59]:

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

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

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

2.7.I. في حالة تغير درجة حرارة المعالجة

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

درجة حرارة المعالجة بدلالة الزمن وتكون كالتالي:

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

T: درجة الحرارة في اللحظة t.

T₀: درجة الحرارة الابتدائية.

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

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

وبتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن تكون سرعة التبلور من الشكل:

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

تكون نسبة تغير بدلالة درجة الحرارة وبثبوت الزمن معدومة وذلك لأن ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد ومواقع

الجزئيات التي يشملها النظام، تصبح عبارة سرعة التبلور كما يلي:

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

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

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

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

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

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

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

ماتيسستا [57] وفريقه بإجراء تحويل في معادلة كيسنجر على النحو التالي:

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

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

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

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

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

1.II. المواد الأولية المستعملة

استعملنا في دراستنا أربعة مساحيق كموايد أولية منها مسحوقين محليين هما كاوان تمازرت (KT) و كاوان جبل الدباغ (DD1) بالإضافة إلى مسحوقين مخبرين هما أكسيد المغنيزيوم (MgO) و أكسيد التيتانيوم (TiO₂).

كاوان جبل دباغ (DD1):

في هذه الدراسة تم استعمال كاوان جبل دباغ الكائن بولاية قالمة صيغتها الكيميائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$ ، تستعمل كمادة تجارية في صناعة الخزف بالمؤسسة الوطنية لصناعة الخزف بقالمة، و هي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى الأبيض و تقدر كتلتها الحجمية بحوالي $\rho = 2.53 \text{ g/cm}^3$ أي ما يعادل 98% من الكتلة الحجمية النظرية.

كاوان تمازرت (KT):

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

أكسيد المغنيزيوم (MgO):

عبارة عن مسحوق تجاري يمتاز بالونه الأبيض تصل درجة نقاوته إلى 98%.

أكسيد التيتانيوم (TiO₂):

عبارة عن مسحوق تجاري ابيض رفيع جدا صيغته الكيميائية TiO₂.

2.II. الطرق التجريبية المتبعة في التحضير

1.2.II. تحضير المساحيق

من اجل تحضير مركب الكورديريت أخذنا كميات وزنية من مساحيق المواد الأولية والتي تقدر ب 59% من كاوان (DD1) و 29% من كاوان (KT) و 12% من اكسيد المغنيزيوم المخبري وهي تمثل النسب الوزنية المكافئة لتحضير الكورديريت بدون إضافات ، ثم أضفنا نسا كتلية مختلفة تقدر ب 00% ، 04% و 08% وزنا

من مسحوق اكسيد التيتانيوم TiO_2 إلى الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت بدون اضافات وهذا بهدف معرفة تأثير اكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية للخليط (كاولان - أكسيد المغنيزيوم) ومعرفة كذلك تأثير خواص الكورديريت المتشكل عند إضافة أكسيد التيتانيوم الى مادة كولان، وكون أن هاتاه الخصائص الفيزيائية تتحكم فيها عدة عوامل أهمها نسبة الفراغات المنخفضة والأحجام الحبيبية الصغيرة أدى بنا الأمر إلى خلط المساحيق بواسطة ساحق آلي تصادمي بسرعة دوران تساوي 700 دورة في الدقيقة وهذا لزمنا قدره ساعة حيث تمت عملية السحق في إناء من الزركونيوم ذو سعة 1l والذي يحتوي بداخله على كريات من الزركونيوم ذات الاقطار mm 4,5 ، من اجل مجانسة المساحيق أثناء عملية السحق أضفنا 200ml من الماء المقطر الى 60g من خليط المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف اليه في كل مرة نسبة وزنية من TiO_2 ، و بعد انتهاء من عملية السحق قمنا بتجفيف الخليط عند درجة حرارة 120 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ثم السحق يدويا وكانت تعاد نفس عملية تحضير المساحيق من اجل كل نسبة وزنية مضافة من اكسيد التيتانيوم و الشكل (1.II) يوضح جهاز السحاق الالي التصادمي المستعمل.

II. 2.2. تشكيل العينات

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

II. 3.2. تلييد العينات

بعد الانتهاء من عملية تشكيل العينات قمنا بتلييدها عند درجات حرارة $1100^{\circ}C$ ، $1050^{\circ}C$ ، $950^{\circ}C$ ، $900^{\circ}C$ ، $1150^{\circ}C$ ، $1200^{\circ}C$ ، $1250^{\circ}C$ ، $1300^{\circ}C$ و $1350^{\circ}C$ في فرن كهربائي من نوع Nabertherm تصل درجة حرارته القصوى $1750^{\circ}C$ ذو برنامج آلي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة وأزمنتها وفقا لسرعات محددة وفي عمليتنا هذه تم استعمال سرعة $10^{\circ}C/min$ حتى الوصول الى درجة الحرارة المطلوبة والبقاء فيها مدة

ساعتان ليتم بعد ذلك تبريد العينات بنفس شروط التسخين ونزعها عند درجة حرارة الغرفة والشكل (3.II) يوضح الفرن الكهربائي المستعمل.



الشكل (2.II) جهاز الضغط الهيدروستاتيكي



الشكل (1.II) الساق الآلي التصادمي

4.2.II. صقل العينات الملبدة

بعد انتهائنا من عملية تلييد العينات قمنا بصقلها بواسطة أوراق الصقل من نوع كربيد السيلكون (SiC) ذات الرقم 500، 600، 800 ، 1200، 1500 ، 1800، 2000، 2400، 3000، 4000 وفي عملية الصقل تم استعمال سرعة دوران ثابتة لجهاز الصقل وضغط مناسب على العينة و كنا نتأكد من عدم وجود الخدوش على السطح المصقول للعينة بالمجهر الضوئي والشكل (4.II) يوضح جهاز الصقل.



الشكل (4.II) جهاز الصقل الميكانيكي



الشكل (3.II): الفرن الكهربائي

5.2.II. قياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة

من اجل معرفة الكتلة الحجمية العيانية والظاهرية وكذا نسبة الفراغات المفتوحة بالنسبة للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة استعنا بمبدأ ارخميدس حيث قمنا بقياس كتلة العينة في الهواء (m_1) أولاً باستعمال ميزان كهر وميكانيكي وبعدها قمنا بتفريغ العينة من الهواء و تعويضه بالماء المقطر بواسطة مضخة تفريغ الهواء ليتم بعدها قياس كتلة العينة في الماء (m_3) ثم في الهواء (m_2) ومن المعادلات التالية تم حساب كل من الكتلة الحجمية الظاهرية والعيانية وكذا حجم ونسبة الفراغات المفتوحة .

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

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

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

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

حيث أن:

ρ_{app} : الكتلة الحجمية العيانية .

ρ_{bulk} : الكتلة الحجمية الظاهرية.

m : كتلة العينة

$V_{P.O}$: حجم الفراغات المفتوحة .

V_T : الحجم الكلي.

$XV_{po} \%$: نسبة الفراغات المفتوحة .

6.2.II. قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة

لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة استعملنا طريقة فيكرس باستعمال الجهاز Indentec rRoell Zwick كما يوضح الشكل (5.II) حيث قمنا بتطبيق كتلة قدرها 200g لمدة عشرة

ثواني و بعدها تمت قراءة قيمة الصلادة المجهرية مباشرة من جهاز الحاسوب بواسطة برنامج خاص يعمل على

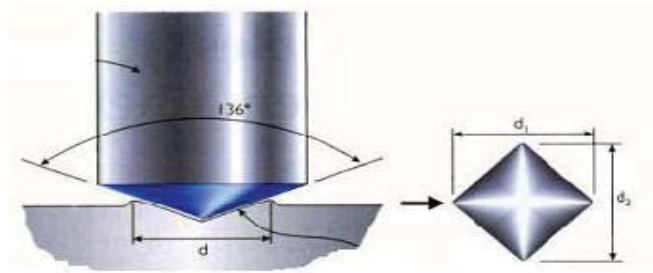
حساب قيمة الصلادة المجهرية من العلاقة:

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

حيث:

P : هي الحمولة المطبقة بالغرام.

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



الشكل (5.II) : اختبار فيكرس

7.2.II. التحليل الحراري للمساحيق المحضرة

من اجل تحديد التحولات الطورية التي تحدث اثناء المعالجة الحرارية للخليط كاوان اوكسيد المغنيزيوم المضاف اليه نسب وزنية مختلفة من اوكسيد التيتانيوم فقد استعمل جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضل الموضح في الشكل (6.II).



الشكل (6 .II) : جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي من نوع (labsyvevo)

8.2.II. البنية المورفولوجية للمساحيق المحضرة

قمنا بسحق الكاولان DD1 و KT يدويا ثم تجفيفها عند درجة الحرارة 120°C بعد ذلك قمنا بسحقها مجددا للحصول على مسحوق كولان DD1 و KT ، حيث أخذنا كمية من DD1 و KT ومسحوق أكسيد التيتانيوم و أكسيد المغنيزيوم التجاري ثم قمنا بإضافة كمية من الإيثانول لهم من اجل فك التجمعات الحبيبية وذلك لمشاهدة البنية المورفولوجية بواسطة جهاز المجهر الضوئي الموضح في الشكل (7.II).

9.2.II. جهاز حيود الأشعة السينية

لتحديد الأطوار المتشكلة في المساحيق المعالجة حراريا قمنا بتحليلها كفيها بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية من نوع xpert pro panalytical المبين في الشكل (8.II)، اثناء هذا التحليل تم استعمال الاشعة السينية لمهبط النحاس $Cu(K\alpha)$ حيث تقذف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ.

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

حيث:

n : رتبة الانعراج.

θ : زاوية الانعراج.

λ : طول موجة الأشعة السينية.

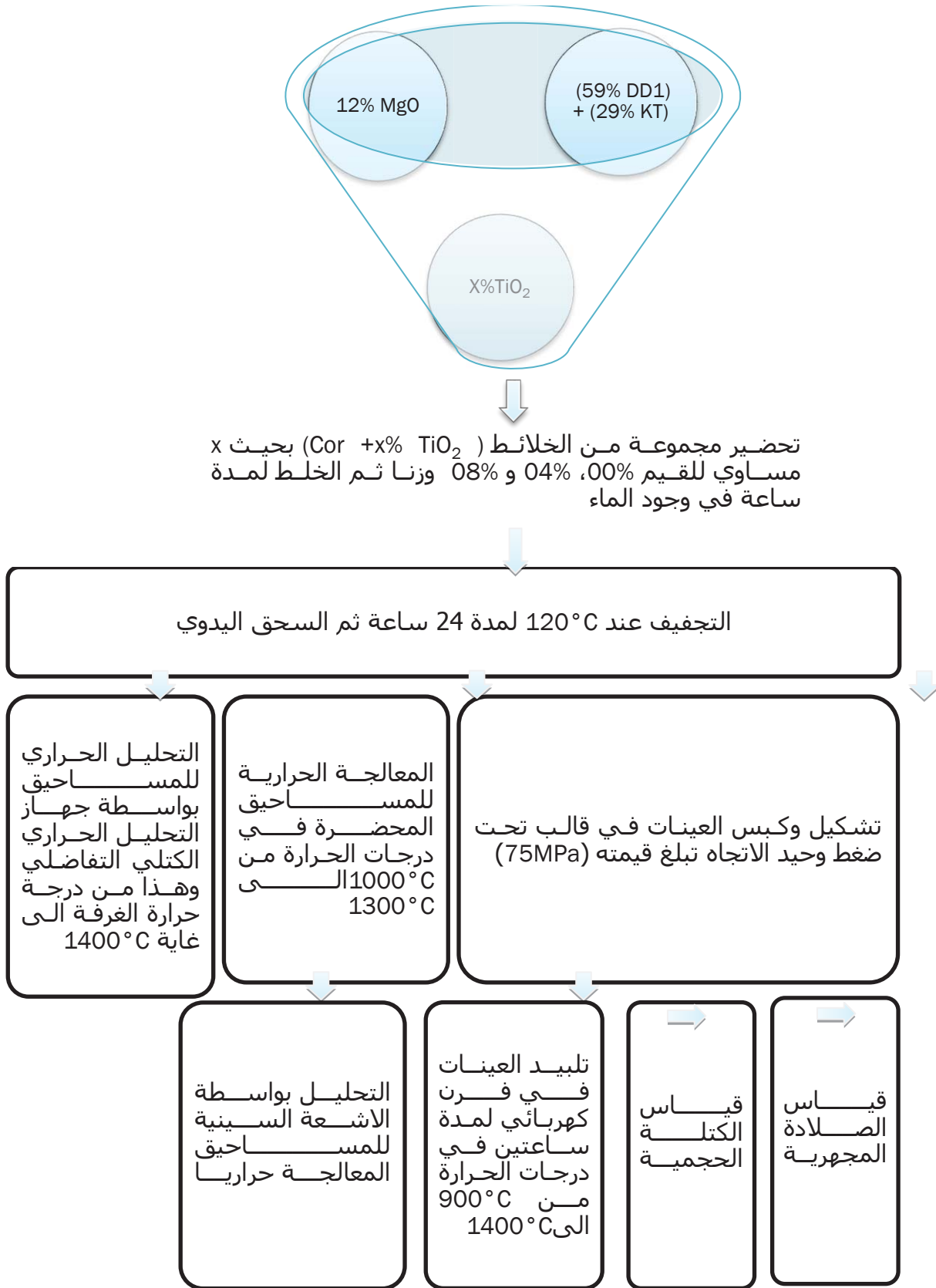
d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية.



الشكل (II. 7) : المجهر الضوئي



الشكل (II. 8) : جهاز حيود الاشعة السينية من نوع (xpert pro panalytical)



الشكل (II. 9) : المخطط المتبع في عملية التحضير والدراسة

الفصل الثالث النتائج و المناقشة

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

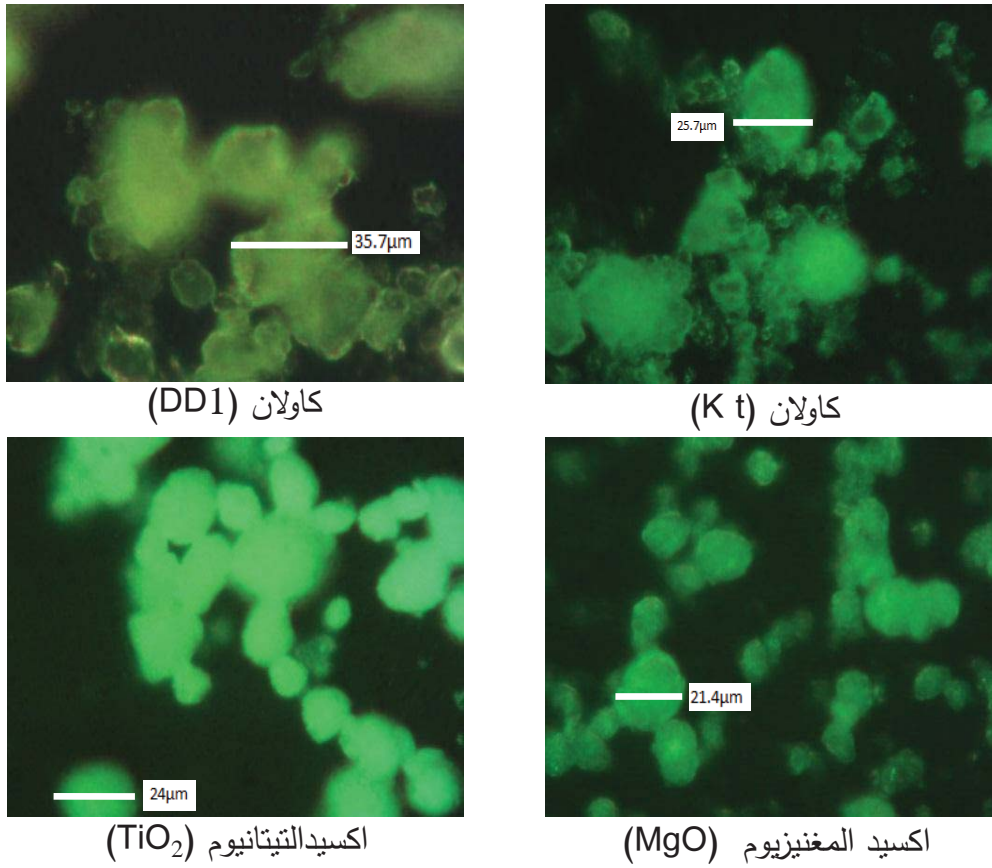
1.III. البنية المورفولوجية للمساحيق المستعملة

قمنا بسحق كاولان جبل دباغ بقالمة (DD1) و كاولان تمازرت بجيجل (KT) يدويا للحصول على مسحوق ناعم ثم قمنا بتجفيفها عند درجة الحرارة 120°C ، ثم الغريلة بمنخل يبلغ قطر فتحاته $100\mu\text{m}$ ، بعدها أخذنا كمية من مسحوق كاولان DD1 و KT ومسحوق أكسيد التيتانيوم وأكسيد المغنيزيوم التجاريين وأضفنا كمية من الإيثانول لكل مسحوق على حدى من اجل فك التجمعات الحبيبية بعدها شاهدنا البنية المورفولوجية للمساحيق بواسطة جهازالمجهر الضوئي كما هو مبين في الشكل (1. III) حيث لاحظنا ما يلي :

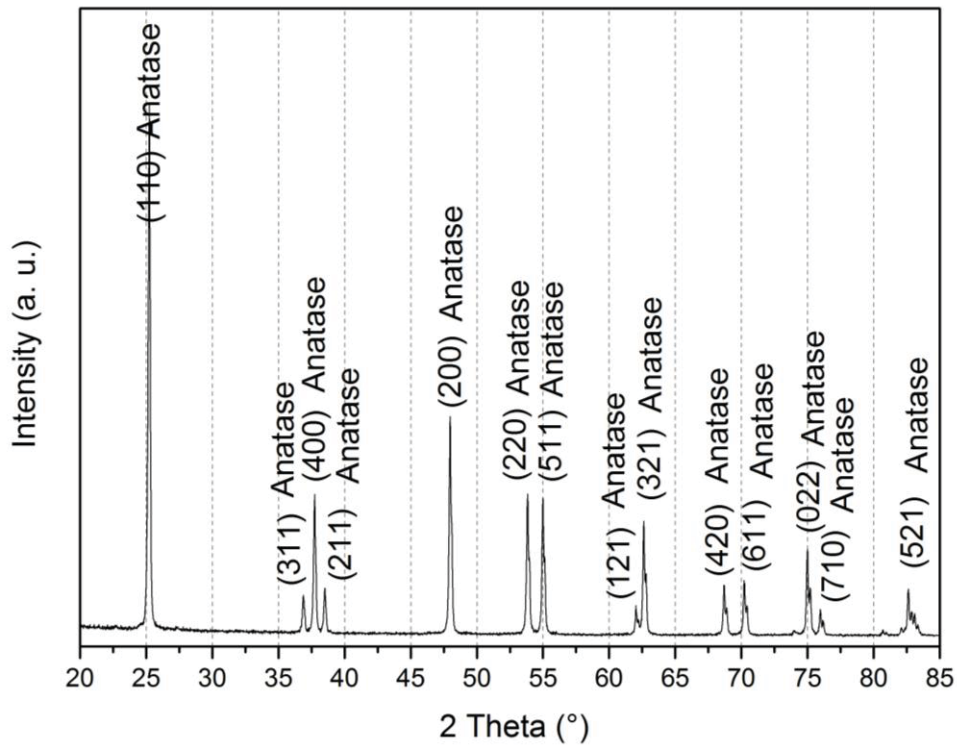
- التجمع الحبيبي لكاولان KT اقل من $25,7\mu\text{m}$.
- التجمع الحبيبي لكاولان DD1 اقل من $35,7\mu\text{m}$.
- بالنسبة لكل من أكسيد المغنيزيوم وأكسيد التيتانيوم فان التجمع الحبيبي يكون اقل من $21,4\mu\text{m}$ و $24\mu\text{m}$ على الترتيب حيث يكون متجانس ويأخذ الشكل الكروي على عكس التجمع الحبيبي لكل من كاولان DD1 وكاولان KT الذي يكون غير متجانس.
- التجمعات الحبيبية شبه متجانسة لكل المساحيق ماعدا كاولان تامازرت فهي تتكون من نوعين من التجمعات. تجمعات الكاولان و تجمعات اكسيد السيلسيوم.

2.III. تحليل المواد الأولية المستعملة بواسطة انعراج الأشعة السينية

قمنا بتحليل كمية من مسحوق اكسيد التيتانيوم بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية واستنادا لطيف انعراج الأشعة السينية تبين لنا بالتحليل بواسطة برنامج (HighScore Plus) أن الطور الوحيد المتبلور يعود لطور الاناتاس ذو الصيغة الكيميائية Ti_4O_8 والرقم (PDF#96-720-6076) كما هو موضح في الشكل (2.III) و قد تم تحليل كل من كاولان جبل دباغ وكاولان تمازرت وأكسيد المغنيزيوم في دراسات سابقة. و النتيجة هي ان كاولان جبل دباغ تحتوي على نسب عالية من اكسيد الالومنيوم اما كاولان تمازرت فتحتوي على نسب زائدة من اكسيد السيلسيوم. لهذا فخلال تحضيرنا للكورديريت و من اجل الحصول على النسب المولية الموافقة لتشكله فقط استعملنا نسب محددة من كاولان جبل دباغ و كاولان تمازرت. لان استعمال اي منهما بدون استعمال الاخرى لا يعطي الكورديريت فقط بل تتشكل اطوار اخرى ليست هي هدف هذه الدراسة



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



الشكل (2. III): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد التيتانيوم

3.III. تحليل المساحيق المحضرة بواسطة انعراج الأشعة السينية

أخذنا (59%DD1+29%KT+12%MgO) وهي الكميات المكافئة لتحضير الخليط المكافئ للكوردريت ثم أضفنا له نسب وزنية مختلفة (00%,04%,08%) من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) حيث قمنا بخلطهم بجهاز السحق الآلي وذلك لمجانستهم وسحقهم، ثم قمنا بمعالجتها حرارياً قبل وبعد إضافة أكسيد التيتانيوم لمدة ساعتين عند درجات الحرارة المختلفة 1000، 1100، 1200 و $1300^\circ C$ ثم قمنا بتحليلها بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية والشكل (3.III) يبين طيف انعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة عند درجات الحرارة السابقة بحيث نلاحظ ما يلي:

- عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ والمساحيق الثلاثة ($00\%TiO_2, 04\%TiO_2, 08\%TiO_2$) نلاحظ وجود قمم انعراج تعود الدكل من الأطوار التالية: الكوارتز ذو الصيغة الكيميائية (PDF#01-089) $Mg_{19.12}Al_{45.24}Si_{11.64}O_{80}$ (فارين-901-96) SiO_2 (0539)، الس (PDF#96-901-3490) $Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.74}$ ، كما نلاحظ بالنسبة للمسحوقين (PDF#96-901-3490) والميليت (PDF#96-901-3490) ظهور قمم انعراج أخرى بالتحليل تابعة لكل من تيتانات المغنيزيوم ($04\%TiO_2, 08\%TiO_2$) PDF#00-035 $MgTi_2O_5$ (0796) والانتاس (PDF#96-720-6076) $Ti_{4.00}O_{8.00}$ حيث قمم الانعراج الخاصة ب تيتانات المغنيزيوم و الاناتاستزداد بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم المضاف.
- أما عند درجة الحرارة $1100^\circ C$ والمساحيق الثلاثة إضافة الى قمم الانعراج التي ظهرت عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ نلاحظ قمم انعراج أخرى تدل على ظهور طور أكسيد التيتانيوم (PDF#00-048-1278) TiO_2 واختفاء طور الاناتاس المتشكل عند درجة الحرارة السابقة وهذا بالنسبة الى المسحوقين ($04\%TiO_2$ و $08\%TiO_2$).
- أما بالنسبة لدرجة الحرارة $1200^\circ C$ فإننا نلاحظ في جميع المساحيق بقاء بعض قمم الانعراج الخاصة بطور الس (فارين وظه ورقم انعراج خاصة بطور الكريس-توباليت (PDF#96-900-5805) Si_4O_8 (8230) والكورديريت (PDF#96-900-5805) $Mg_8Al_{16}Si_{20}O_7$ واختفاء قمم الانعراج الخاصة بالطورين الكوارتز والميليت كما نلاحظ في المسحوقين ($04\%TiO_2$ و $08\%TiO_2$) بقاء بعض قمم الانعراج

الخاصة ب تيتانات المغنيزيوم وطور أكسيد التيتانيوم ،ومنه يمكننا استنتاج ان درجة الحرارة 1200°C كافية للحصول على الكورديريت μ .

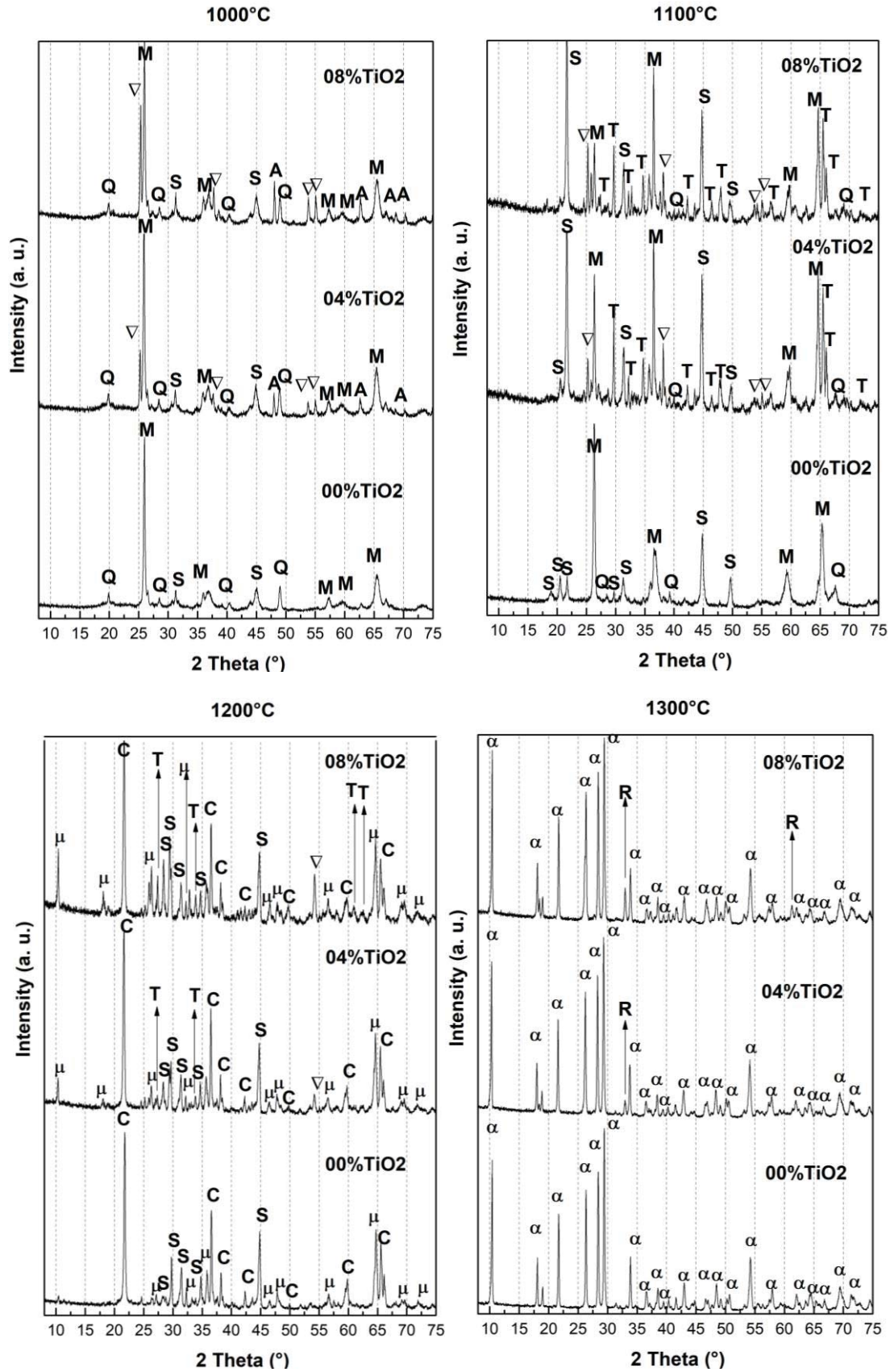
- وفي درجة الحرارة 1300°C نلاحظ بالنسبة للمساحيق الثلاثة ظهور قمم انعراج خاصة بطور الكورديريت α (PDF#96-900-6272) $\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{36}$ وظهور طور الروتيل (PDF#96-900-6076) Ti_2O_4 في المسحوقين ($04\%\text{TiO}_2$ و $08\%\text{TiO}_2$)، وكما نلاحظ كذلك اختفاء بقية الأطوار السابقة في جميع المساحيق،ومنه يمكننا استنتاج ان درجة الحرارة 1300°C كافية للحصول على الكورديريت α .

وقد تبيننا لنا من خلال نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية ان أكسيد التيتانيوم يتبلور الى عدة أشكال بلورية بارتفاع درجة الحرارة حيث لحظنا عند درجة الحرارة 1000°C بأن اكسيد التيتانيوم يأخذ البنية الرباعية (Tetragonal) تحت إسم الأناثاس ،اما عند درجة الحرارة 1100°C و 1200°C يأخذ بنية أحادية الميل (Monoclinic) تحت إسم ثنائي أكسيد التيتانيوم تم يعود ليأخذ بنية بلورية رباعية (Tetragonal) تحت إسم الروتيل عند درجة الحرارة 1300°C .

4.III. دراسة تأثير درجة حرارة التلييد وتركيز أكسيد التيتانيوم على الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة و الصلادة المجهرية

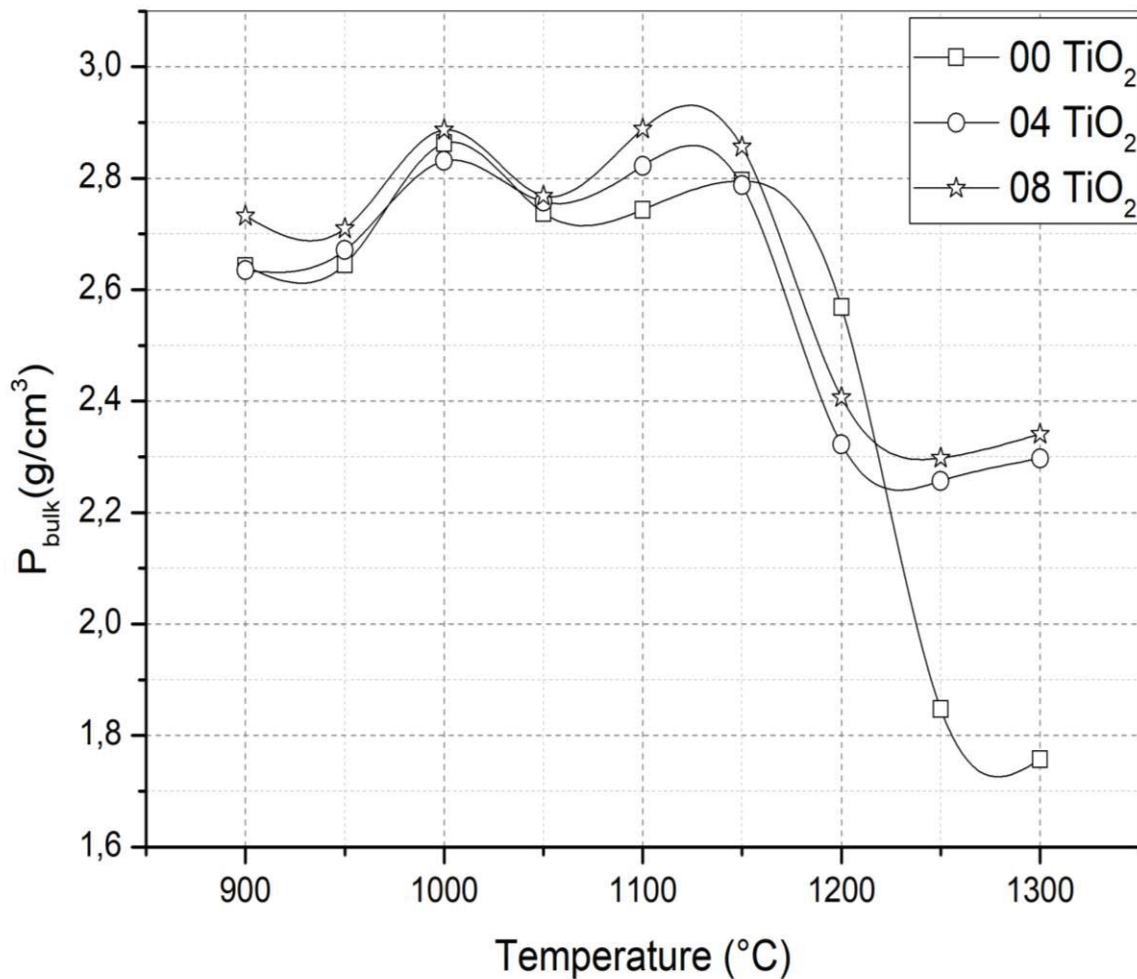
1.4.III. تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية الظاهرية

- يمثل الشكل (4.III) التغير في الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التلييد لمدة ساعتين لعينات الكورديريت المضاف لها نسب وزنية مختلف (08% , 04% , 00%) من أكسيد التيتانيوم حيث نلاحظ ما يلي :
- في مجال درجة الحرارة من 900°C إلى 1000°C الكتلة الحجمية الظاهرية تتزايد وذلك لنقصان في الحجم الكلي خاصة حجم الفراغات المفتوحة بين درجة الحرارة 900°C و 950°C .
 - في مجال درجة الحرارة من 1000°C إلى 1050°C تتناقص الكتلة الحجمية وذلك لزيادة في حجم الفراغات المغلقة ثم تعود في التزايد إلى غاية 1100°C بسبب حدوث تلييد اولي .



الشكل (III. 3): طيف انعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة لمدة ساعتين عند درجات الحرارة 1000، 1100، 1200 و 1300°C حيث Q: كوارتز، S: سفري، M: ميليت، C: كريستوباليت، α: كورديريت، μ: كورديريت، A: أنتاس، T: أكسيد التيتانيوم، R: روتيل، ∇: تيتانات المغنيزيوم

- في مجال درجة الحرارة من 1100 إلى 1250°C فإن الكتلة الحجمية الظاهرية تتناقص هذا بسبب تشكل عدة أطوار مثل الكورديريت μ عند 1200°C وأكسيد التيتانيوم عند 1100°C الذي يصحب بنقصان في الكتلة الحجمية (الأطوار المتشكلة أقل كثافة من الأطوار المنحلة، الميليت 2.99 إلى كورديريت 2,46 و اوكسيد السيليس 2,2 لا بلوري إلى كريستوباليت $2,21\text{g/cm}^3$).
- في مجال درجة الحرارة من 1250 إلى 1300°C نلاحظ تزايد في الكتلة الحجمية للعينات ذات التركيز $04\% \text{TiO}_2$ و $08\% \text{TiO}_2$ وهذا نتيجة نقصان في حجم الفراغات، كما نلاحظ نقصان في الكتلة الحجمية للعينة ذات التركيز $00\% \text{TiO}_2$ بسبب حدوث عملية التضخم نتيجة تشكل فقاعات انطلاقا من الطور البلوري.



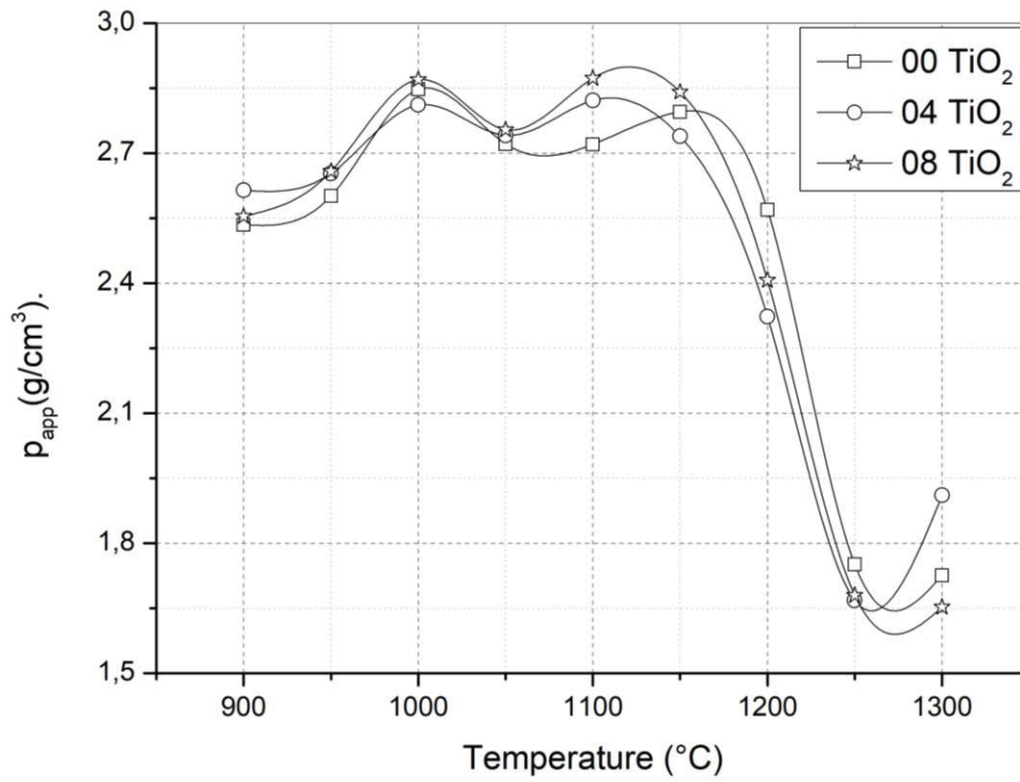
الشكل (4.III): التغير في الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة الحرارة

III.2.4. تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية العيانية

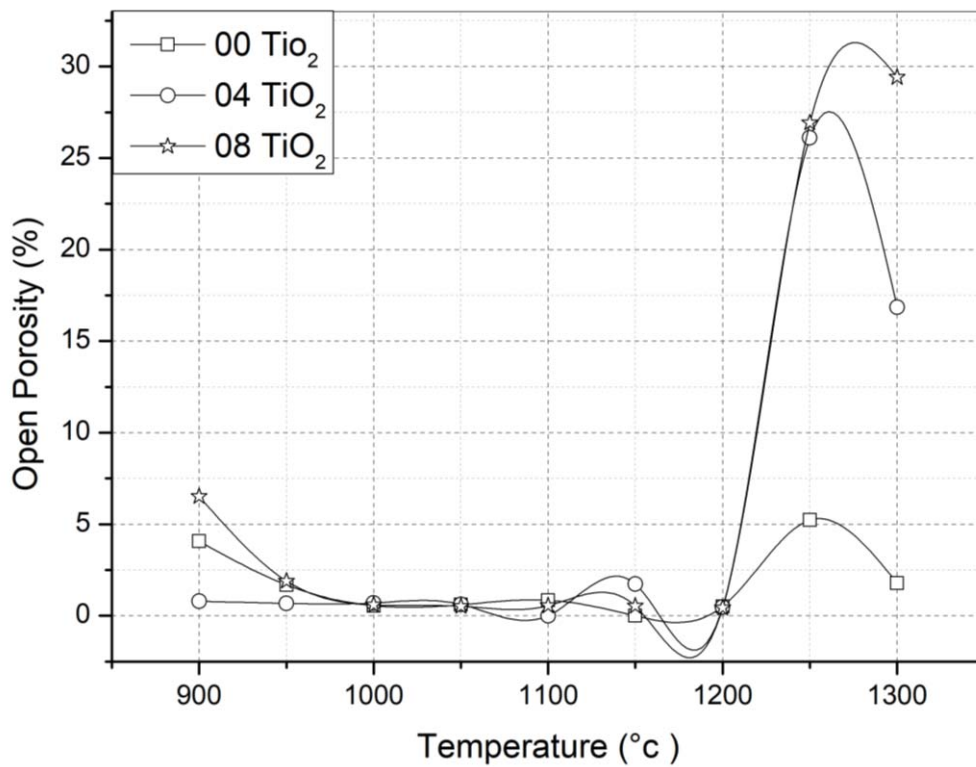
- يمثل الشكل (III. 5) التغيير في الكتلة الحجمية العيانية بدلالة درجة حرارة التلييد لمدة ساعتين لعينات الكورديريت المضاف لها نسب وزنية مختلفة (08% , 04% , 00%) من أكسيد التيتانيوم حيث نلاحظ ما يلي:
- في مجال درجة الحرارة من 900 إلى 1000 °C تزايد في الكتلة الحجمية العيانية وذلك لنقصان في حجم الفراغات المغلقة.
 - في مجال درجة الحرارة من 1000 إلى 1050 °C تتناقص الكتلة الحجمية وذلك لزيادة في حجم الفراغات المغلقة نتيجة تحول بعض الفراغات المفتوحة الى مغلقة و ثم تعود في التزايد إلى غاية 1100 °C .
 - في مجال درجة الحرارة من 1100 إلى 1250 °C تتناقص الكتلة الحجمية العيانية بسبب التحولات الطورية التي تصحب بنقصان في الكتلة الحجمية كما ذكر سابقا .
 - في مجال درجة الحرارة من 1250 إلى 1300 °C نلاحظ تزايد في الكتلة الحجمية بسبب نقصان في حجم الفراغات المغلقة.

III.3.4. تأثير درجة حرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة

- يمثل الشكل (III.6) التغيير في نسبة المئوية للفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التلييد لمدة ساعتين لعينات الكورديريت المضاف لها نسب وزنية مختلفة (08% , 04% , 00%) من أكسيد التيتانيوم ، حيث نلاحظ ما يلي:
- في مجال درجة الحرارة نلاحظ من 900 إلى 950 °C تناقص في نسبة الفراغات المفتوحة حتى تتعدم الى غاية 1200 °C و هذا بسبب حدوث عملية التلييد.
 - في مجال درجة الحرارة 1200 إلى 1250 °C نلاحظ تزايد في نسبة الفراغات المفتوحة بسبب تشكل الكريستوباليتوكورديريت μ وأكسيد التيتانيوم بحيث اثناء عملية الانتشار تحدث زيادة في الفراغات المفتوحة.
 - في مجال درجة الحرارة 1250 إلى 1300 °C تناقص في نسبة الفراغات المفتوحة للعينات وهذا راجع إلى تحول بعض الفراغات المفتوحة إلى فراغات مغلقة بسبب تشكل أطوار لا بلورية.



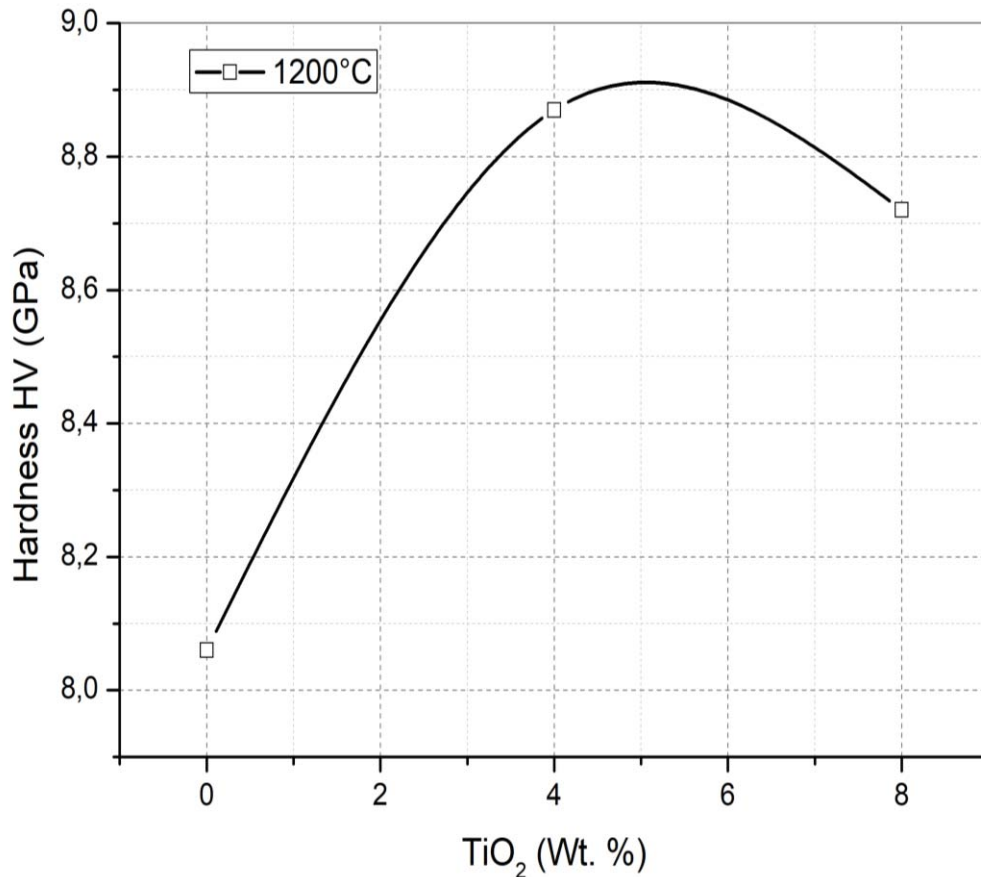
الشكل (5.III): التغير في الكتلة الحجمية العيانية بدلالة درجة الحرارة



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

III. 4.4. تأثير درجة حرارة التليد على الصلادة المجهرية

يمثل الشكل (7.III) التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد التيتانيوم وهذا بالنسبة للعينات المحضرة من الكورديريت المضاف إليه نسب وزنية مختلفة (08%, 04%, 00%) من أكسيد التيتانيوم والتي قمنا بتليدها عند درجة الحرارة 1200°C ، بحيث نلاحظ أن الصلادة المجهرية تزداد بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم المضاف حيث ترتفع من 8.08 GPa لتركيز قدره 00% TiO_2 إلى 8.9 GPa لتركيز قدره 04% TiO_2 ، ثم تبدأ بالتناقص لتصل إلى 8.7 GPa لتركيز قدره 08% TiO_2 بسبب وجود الفراغات نتيجة حدوث تضخم للعينة. وهذه الفراغات (التضخم) نتيجة لتشكيل طور زجاجي يسهل عملية تمدد الغازات الموجودة في الفراغات. و يمكن التخلص من هذه الفراغات باستعمال جهاز التفريغ الهوائي بعد او اثناء عملية القوالبه (الكبس) و هو ما يستعمل في مصانع طوب البناء لتجنب التشققات و الحفاض على الابعاد و تناسيها.



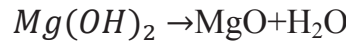
الشكل (7.III): التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز TiO_2

5.III. الدراسة التحليلية الحرارية

III. 1.5. التحليل الحراري التفاضلي

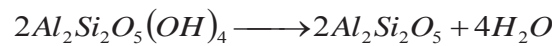
يمثل الشكل (8.III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي بسرعة التسخين $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريتمضاف إليه النسب الوزنية 00%، 04% و 08% من TiO_2 حيث استنادا لنتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية يمكننا تلخيص سلسلة من التحولات الماصة والناشرة للحرارة التي تحدث للمساحيق السابقة اثناء المعالجة الحرارية كما يلي:

- تحول ماص للحرارة في المجال الحراري من 46 إلى 200°C ناتج عن تبخر ماء الرطوبة وتحول الكاولان إلى كاولينيت.
- اما في مجال الحراري من 400 إلى 495°C يوجد تحول ماص للحرارة ناتج عن تفكك هيدروكسيد المغنيزيوم وتحوله إلى أكسيد المغنيزيوم وبخار وفق المعادلة التالية :



بحيث كلما زاد تركيز أكسيد التيتانيوم المضاف انخفضت درجة حرارة هذا التحول.

- تحول ماص للحرارة في المجال الحراري من 500 إلى 653°C ناتج خروج ماء الداخل فيالتكوين وتحول كاولينيت الميتمالكاولينيت الذي تنخفض درجة حرارة تشكله كلما زاد تركيز أكسيد التيتانيوم المضاف وفق المعادلة التالية :



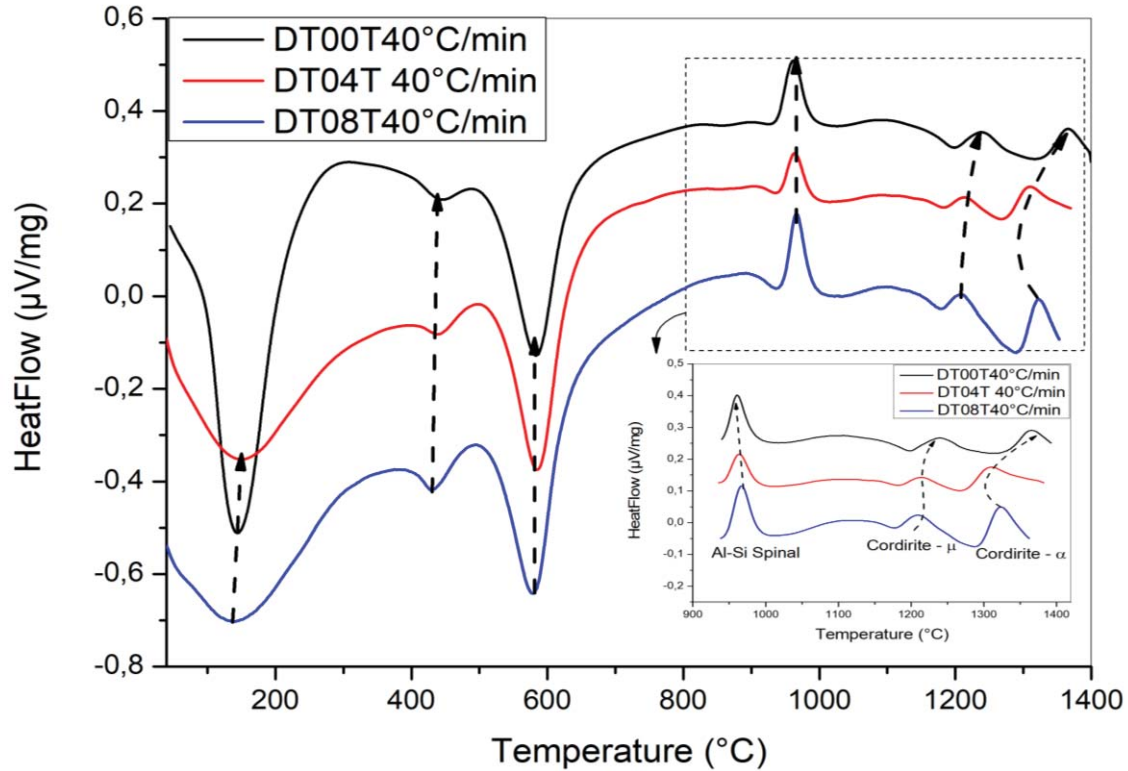
- تحول ناشر للحرارة في المجال الحراري من 900 إلى 1000°C ناتج عن تشكل السبينال $2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$ بين الالومينا و أكسيد السيلكونو درجة حرارة تشكله تزداد بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم.
- وفي المجال الحراري من 1200 إلى غاية 1264°C نلاحظ وجود التحول الناشر للحرارة يعود لتشكيل الكورديريتم μ وفي المجال الحراري من 1298 إلى غاية 1396°C التحول آخر الناشر للحرارة يعود إلى تشكيل الكورديريتم α ، كلما زاد تركيز أكسيد التيتانيوم انخفضت درجة حرارة تشكل كل من الكورديريتم α و μ .

تمثل الأشكال (9.III) و (10.III) و (11.III) على الترتيب منحنيات التحليل الحراري التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة في مجال درجة الحرارة 900°C إلى 1400°C - وهذا بالنسبة لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير

الكورديريت المضاف إليه النسب 00%، 04% و 08% وزنا من TiO_2 حيث تبينا لنا من خلال الأشكال واستنادا إلى نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية وجود مجموعة من التحولات الناشئة للحرارة والمتمثلة في:

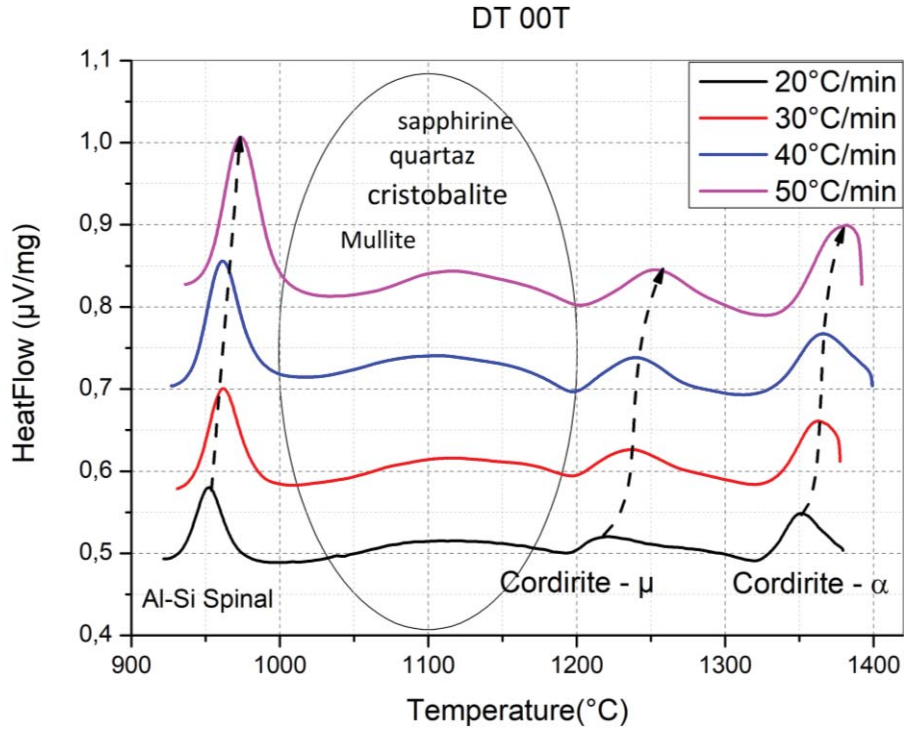
- في المجال الحراري من 921 إلى $999^\circ C$ لجميع المساحيق يوجد تحول ناشر للحرارة ناتج عن تشكل السبينال $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ بين الالومينا و أكسيد السيلكون حيث تزداد درجة حرارة تشكله بزيادة سرعة التسخين.
- في المجال الحراري 1000 إلى $1150^\circ C$ نلاحظ تداخل لعدة تحولات ناشئة للحرارة تعود إلى تشكل مجموعة من الأطوار متمثلة في طور الميليت، كوارتز، كريستوباليت، سفارين وهذا بالنسبة لجميع المساحيق، كما نلاحظ في نفس المجال الحراري وجود تحولين ناشرين للحرارة يعودان لتشكيل طور اناتاس و تيتانات المغنيزيوم، أكسيد التيتانيوم و طور الروتيل وهذا في الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف إليه 4% و 8% وزنا من TiO_2 .
- وفي المجال الحراري من 1200 إلى غاية $1291^\circ C$ نلاحظ وجود التحول الناشر للحرارة يعود لتشكيل كورديريت μ وفي المجال الحراري 1300 إلى غاية $1400^\circ C$ التحول آخر الناشر للحرارة يعود إلى تشكل كورديريت α و التي

تزيد درجة حرارة تشكلها بزيادة سرعة التسخين

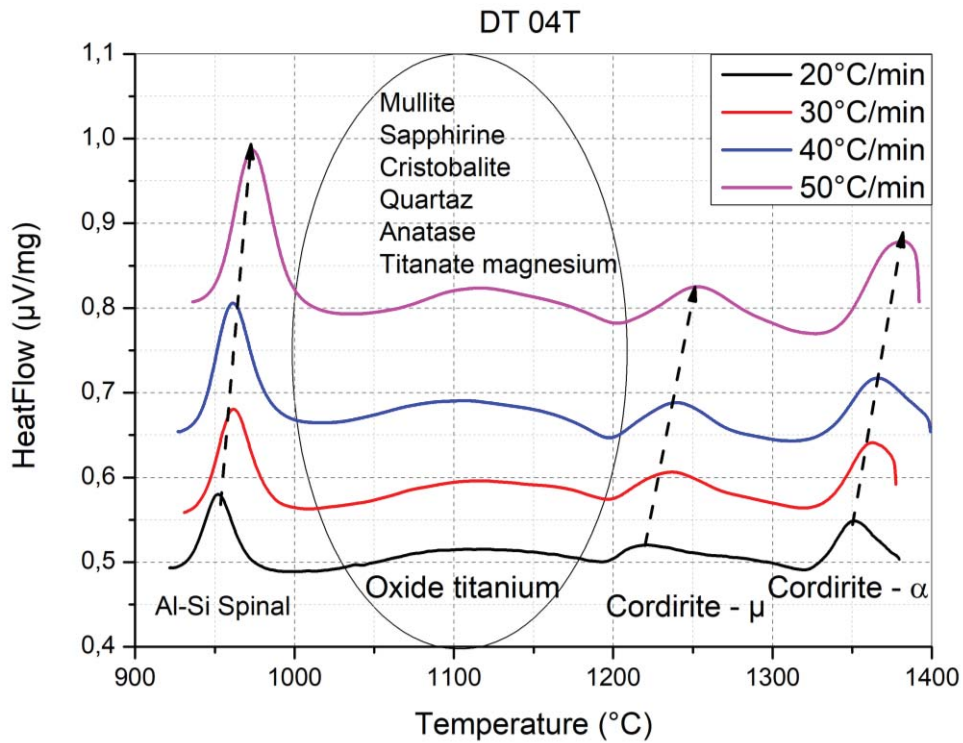


الشكل (III. 8): منحنى التحليل الحراري التفاضلي بسرعة التسخين $40^\circ C/min$ في مجال درجة الحرارة 30-

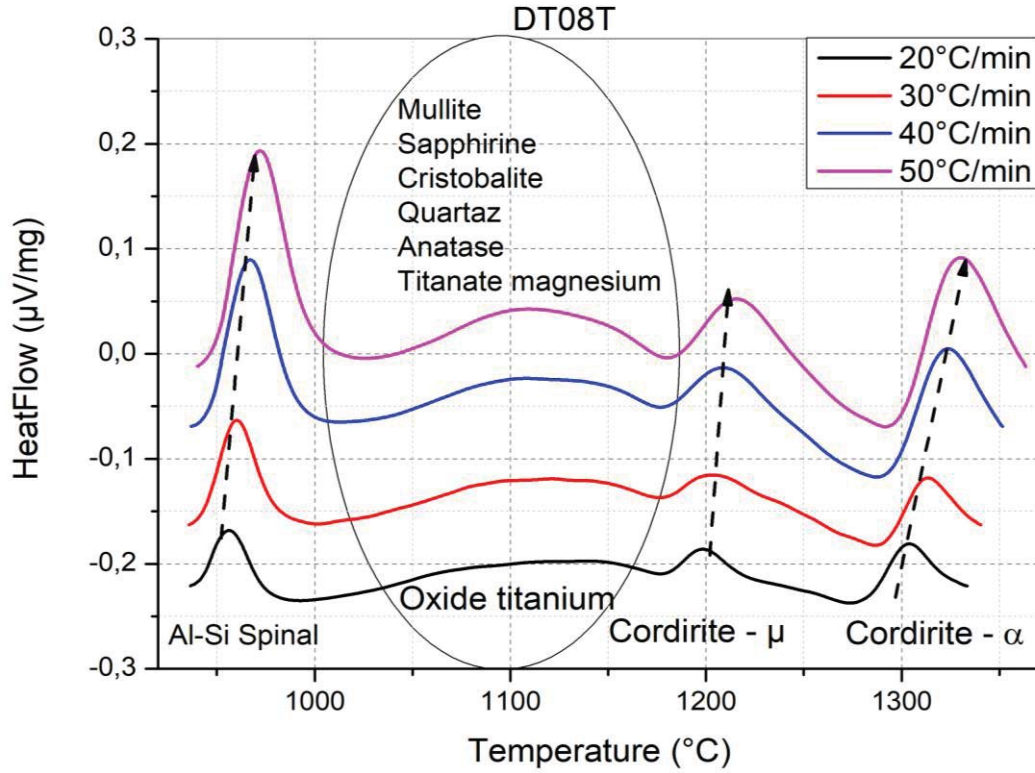
$1400^\circ C$ للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف إليهالنسب الوزنية 00%، 04% و 08% من TiO_2



الشكل (9.III): منحى التحليل الحراري التفاضلي للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت بدون إضافة في مجال درجة الحرارة 900-1400°C بسرع تسخين مختلفة



الشكل (10.III): منحى التحليل الحراري التفاضلي للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف إليه نسبة 4% وزنا من TiO_2 وهذا مجال درجة الحرارة 900-1400°C بسرع تسخين مختلفة



الشكل (11.III): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف إليه نسبة 8%

وزن من TiO_2 وهذا مجال درجة الحرارة $900-1400^\circ C$ بسرع تسخين مختلفة

2.5.III حساب طاقة التنشيط اثناء عملية التسخين لتشكل الكورديريت α والكورديريت μ في الخليط

المضاف إليها نسب الوزنية 00%، 04% و 08% من TiO_2

يمكن حساب طاقة تنشيط لتشكل الكورديريت بطريقة كينجر و بوزوال واوزاوا بالاعتماد على

المعادلات التالية :

$$\ln\left(\frac{Q}{T^2}\right) = -\frac{E_A}{RT} + C_1 \dots \dots \dots (1)$$

$$\ln\left(\frac{Q}{T}\right) = -\frac{E_A}{RT} + C_2 \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln(Q) = -1,0518 \frac{E_A}{RT} + C_3 \dots \dots \dots (3)$$

حيث: E_A : طاقة التنشيط، R : ثابت الغازات المثالية، T : درجة حرارة التحول بالكلفن

يمثل كل من الشكل (12-III)، (13-III)، (14-III)، (15-III)، (16-III)، (17-III) بيان تغيرات الدوال الخطية $Ln(\emptyset)$ ، $Ln\left(\frac{\emptyset}{T^2}\right)$ و $Ln\left(\frac{\emptyset}{T}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T_p$ ، فبعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة ومطابقته مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط نجد قيم E_A لكل من الكورديريت α و μ في الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت المضاف اليه النسب 00%، 04% و 08% وزنا من TiO_2 والجدول (1-III)، (2-III)، (3III) تبين قيم طاقة التنشيط المحسوبة كيسانجر و بوزوال و اوزاوا.

الجدول (1-III): قيم طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت α والكورديريت μ اثناء عملية التسخين في الخليط المكافئ

لتحضير الكورديريت

| الطريقة | كيسانجر | بوزوال | اوزاوا |
|----------------------------|-------------------|---------|---------|
| قيمة طاقة التنشيط (Kj/mol) | كورديريت α | 612 | 625 |
| | كورديريت μ | 554 | 566 |
| R^2 | كورديريت α | 0,99089 | 0,9913 |
| | كورديريت μ | 0,99629 | 0,99647 |

الجدول (2-III): قيم طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت α و μ اثناء عملية التسخين في الخليط المكافئ لتحضير

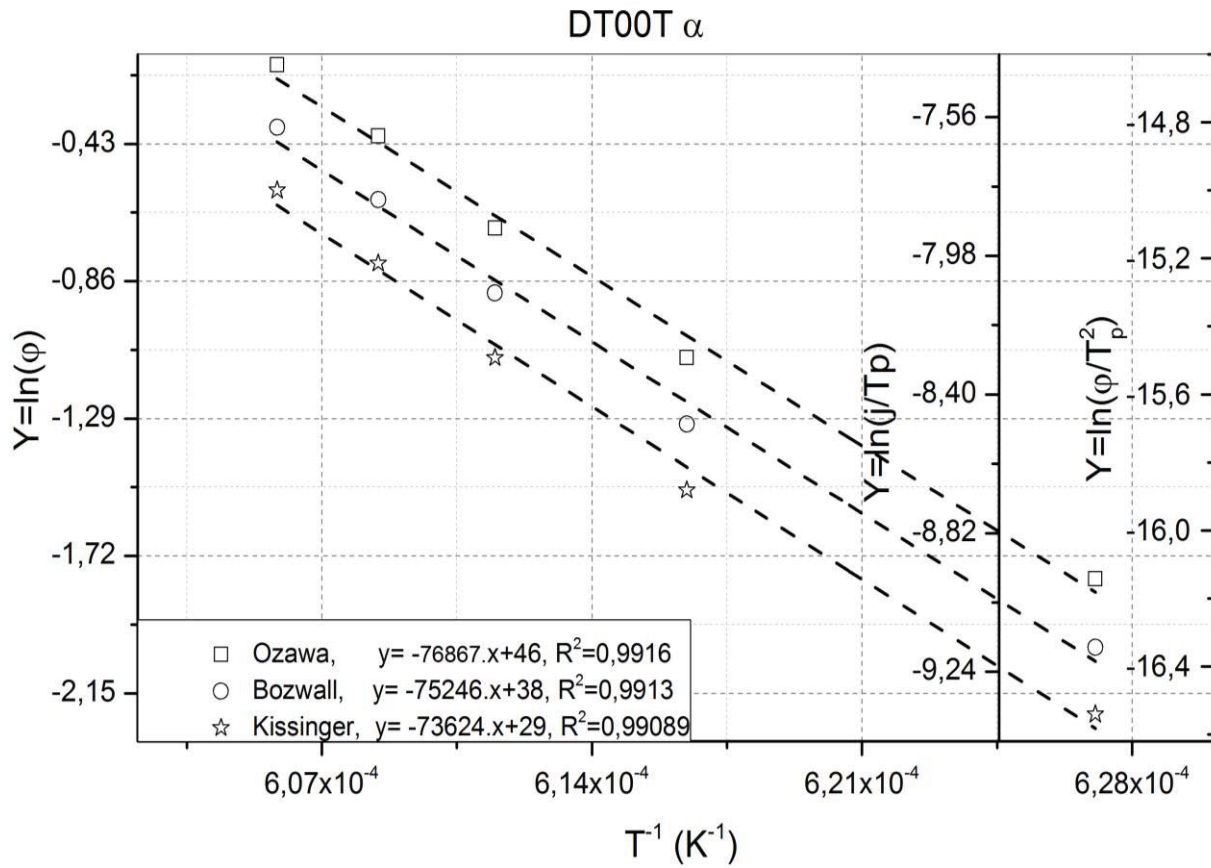
الكورديريت المضاف إليه 04% من TiO_2

| الطريقة | كيسانجر | بوزوال | اوزاوا |
|----------------------------|-------------------|---------|---------|
| قيمة طاقة التنشيط (Kj/mol) | كورديريت α | 676 | 689 |
| | كورديريت μ | 739 | 751 |
| R^2 | كورديريت α | 0,99618 | 0,99632 |
| | كورديريت μ | 0,99808 | 0,99814 |

الجدول (III-1): قيم طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت α و μ اثناء عملية التسخين في الخليط المكافئ لتحضير

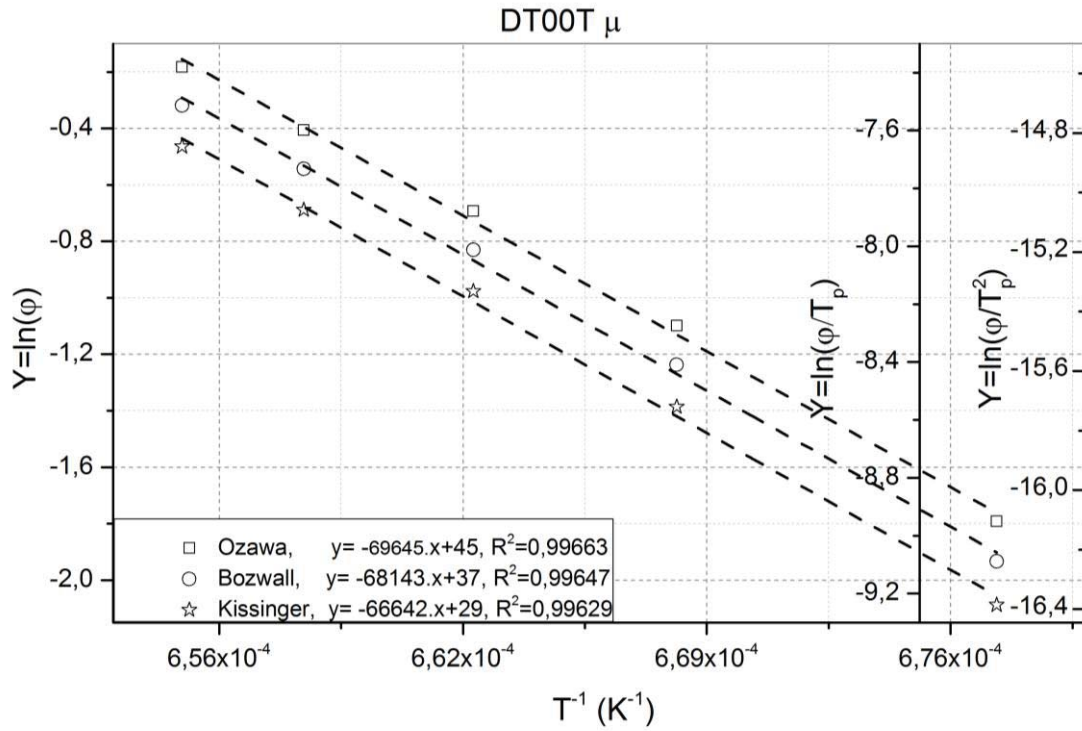
الكورديريت المضاف إليه 08% من TiO_2

| اوزاوا | بوزوال | كيسنجر | الطريقة | |
|---------|---------|---------|-------------------|----------------------------|
| 708 | 731 | 718 | كورديريت α | قيمة طاقة التنشيط (Kj/mol) |
| 691 | 714 | 702 | كورديريت μ | |
| 0,99931 | 0,99929 | 0,99926 | كورديريت α | R^2 |
| 0,99966 | 0,99965 | 0,99963 | كورديريت μ | |

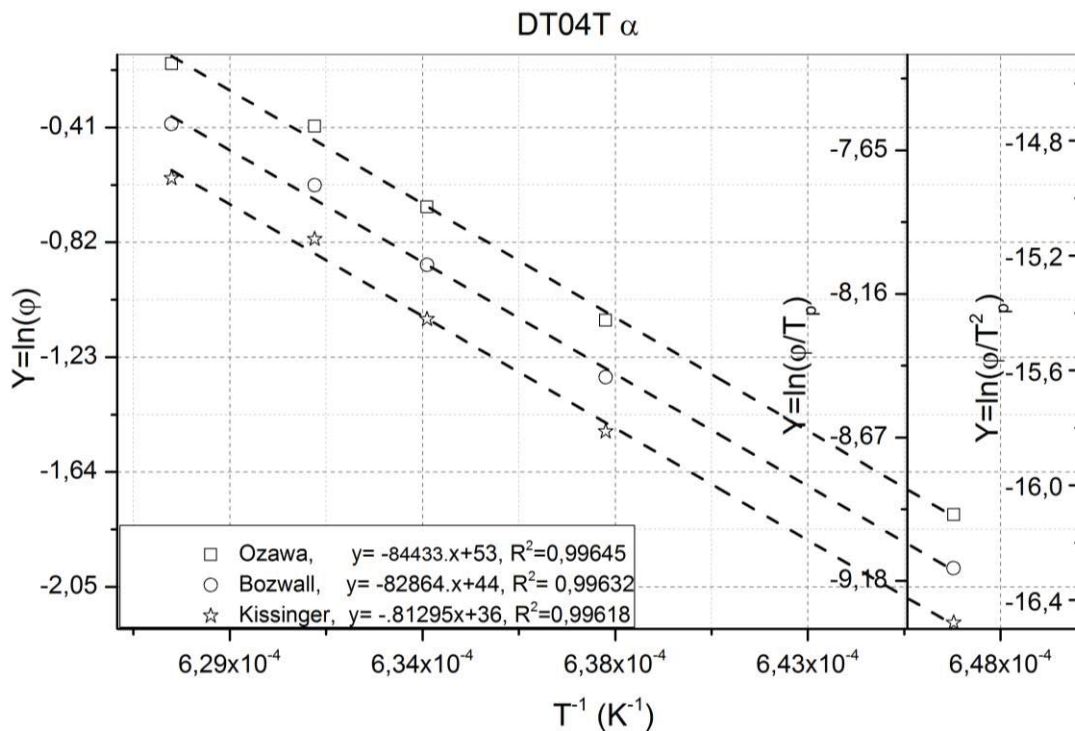


الشكل (12.III): منحني تغيرات الدوال الخطية $\ln(\frac{\phi}{T})$ و $\ln(\frac{\phi}{T^2})$ ، $\ln(\phi)$ لتشكل الكورديريت α في

الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت

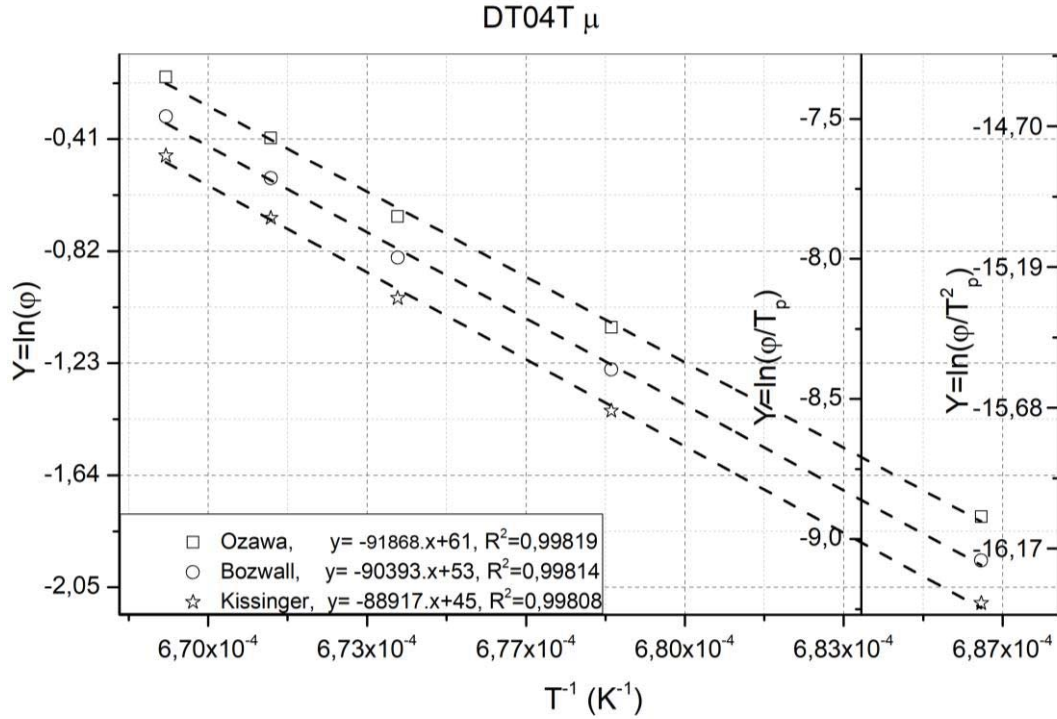


الشكل (13.III): منحنى تغيرات الدوال الخطية $\ln(\frac{\phi}{T})$ و $\ln(\frac{\phi}{T^2})$ ، $\ln(\phi)$ لتشكيل الكورديريت μ في الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت

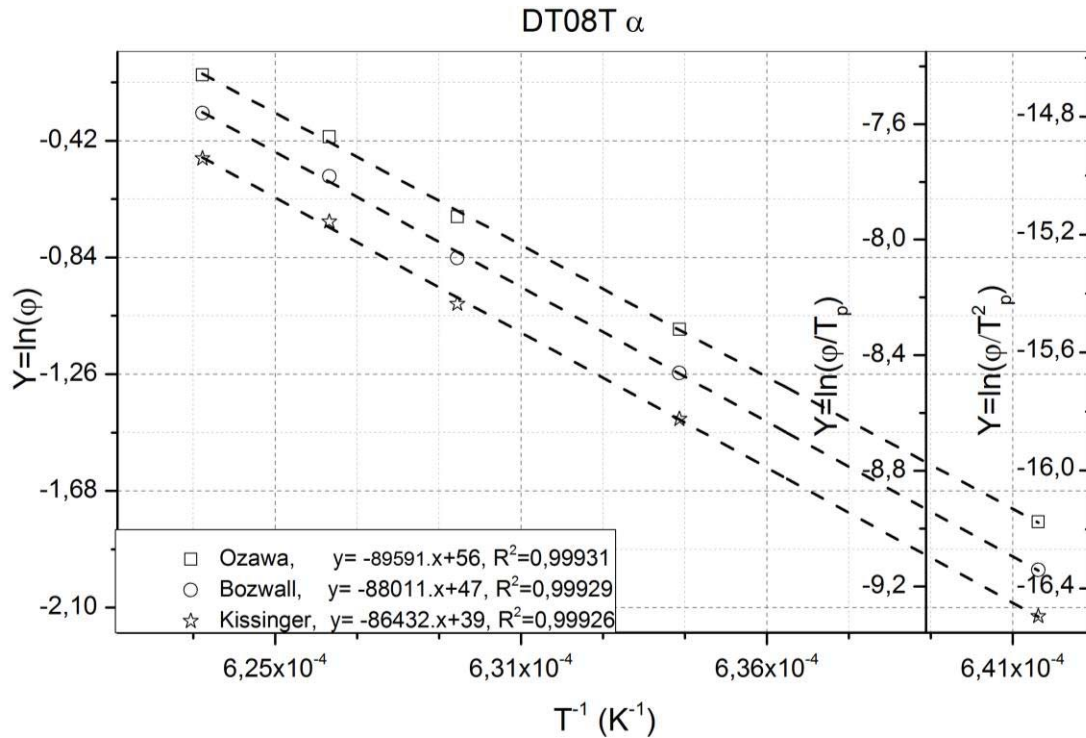


الشكل (14.III): منحنى تغيرات الدوال الخطية $\ln(\frac{\phi}{T})$ و $\ln(\frac{\phi}{T^2})$ ، $\ln(\phi)$ لتشكيل الكورديريت α في الخليط

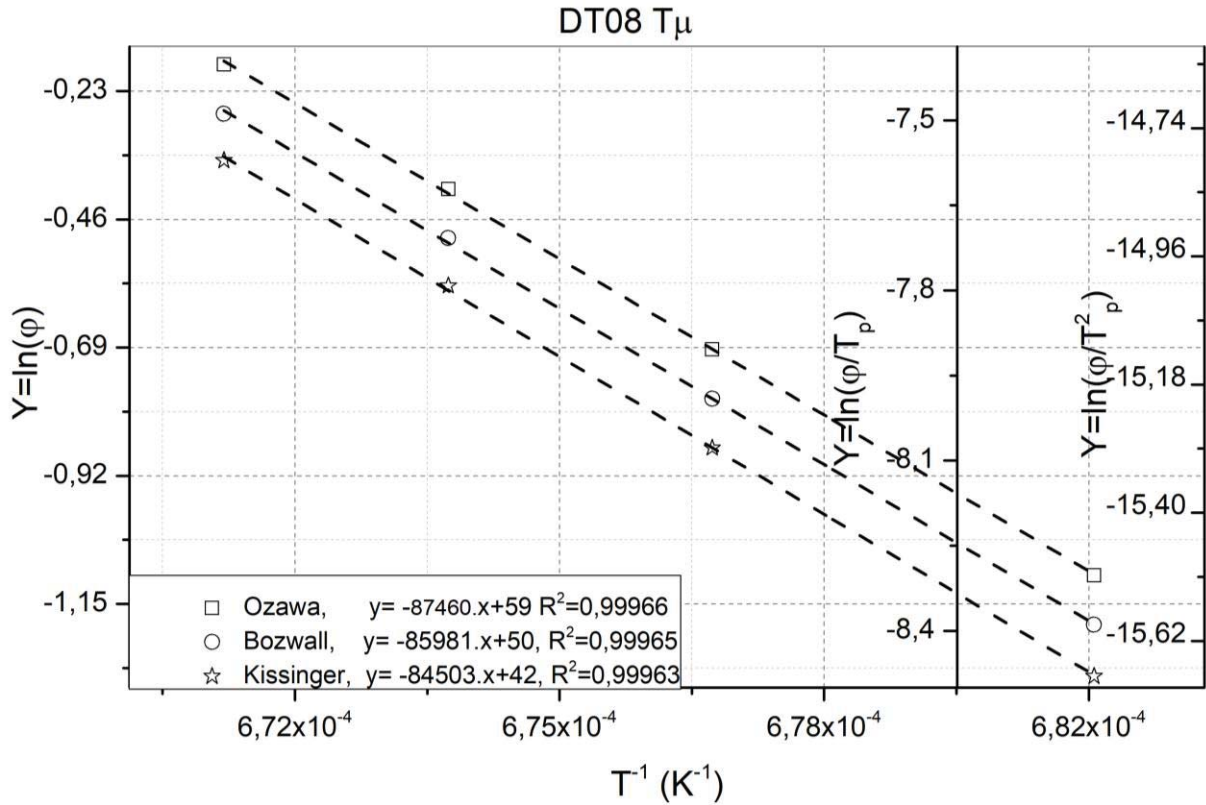
المكافئ المضاف اليه نسبة الوزنية 04% من TiO_2



الشكل (15.III): منحنى تغيرات الدوال الخطية $\ln(\frac{\phi}{T})$ و $\ln(\frac{\phi}{T^2})$ ، $\ln(\phi)$ لتشكل الكورديريت μ في الخليط المكافئ المضاف إليه نسبة الوزنية 04% من TiO_2



الشكل (16.III): منحنى تغيرات الدوال الخطية $\ln(\frac{\phi}{T})$ و $\ln(\frac{\phi}{T^2})$ ، $\ln(\phi)$ لتشكل الكورديريت α في الخليط المكافئ المضاف إليه نسبة الوزنية 08% من TiO_2

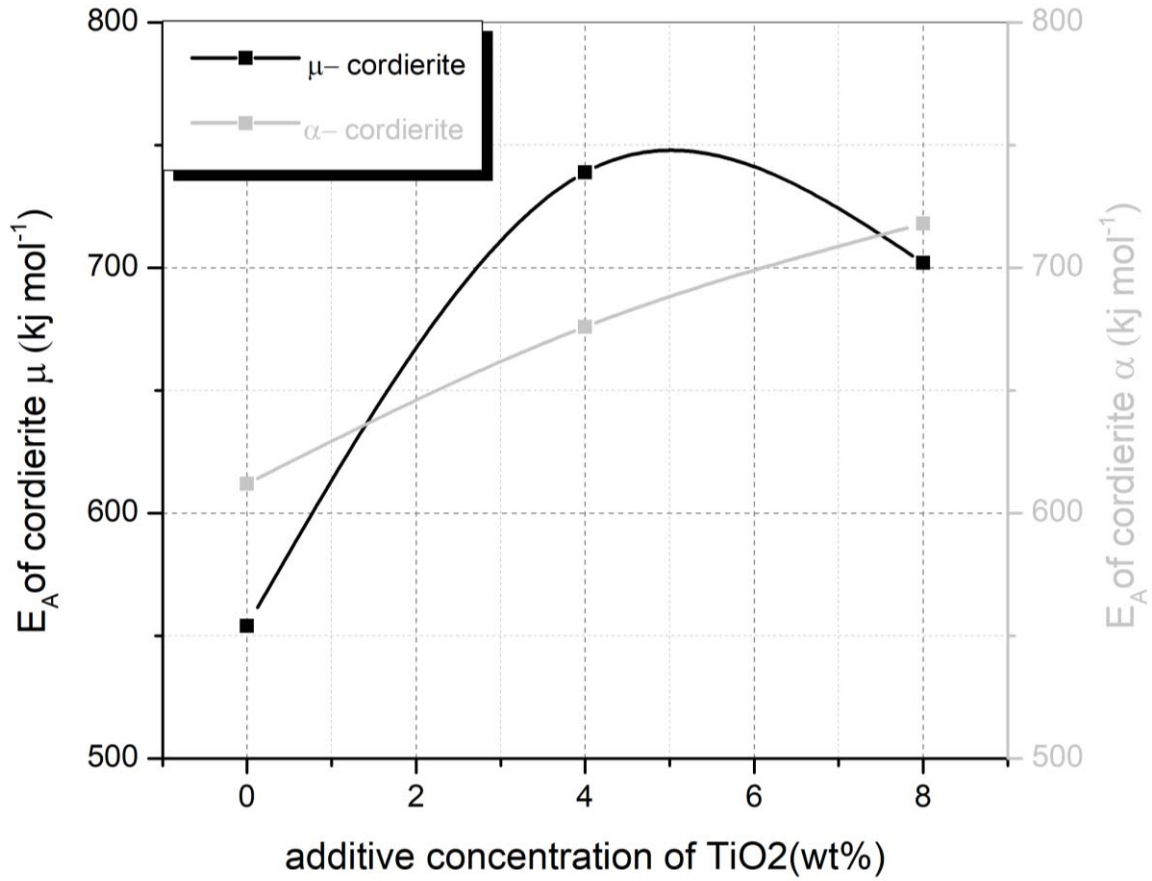


$$\ln\left(\frac{\phi}{T}\right) = \ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right) + \ln(\phi) \quad (17.III)$$

TiO₂ 08% الوزنية

3.5.III نتائج تنشيط الكورديريت α و μ

يمثل الشكل (18.III) تغير في طاقة التنشيط بالنسبة للكورديريت α وكورديريت μ بدلالة تركيز أكسيد التيتانيوم حيث نلاحظ ان طاقة التنشيط الكورديريت α تزداد بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم حيث ترتفع من 612 KJmol⁻¹ لتركيز 00% TiO₂ إلى 670 KJmol⁻¹ لتركيز 04% TiO₂ لتصل إلى 718 KJmol⁻¹ لتركيز 08% TiO₂ اما بالنسبة للكورديريت μ فنلاحظ زيادة في طاقة التنشيط حيث ترتفع من 554 KJmol⁻¹ لتركيز 00% TiO₂ إلى 739 KJmol⁻¹ ذات التركيز 04% TiO₂ ثم تنخفض إلى 702 KJmol⁻¹ لتركيز 08% TiO₂ وتفسر الزيادة في طاقة التنشيط الكورديريت α و μ بتشكل الطوريتانات المغنيزيوم الذي عرقل تشكل الكورديريت.



الشكل (18.III):التغير في طاقة التنشيط للكورديريت α و μ بدلالة تركيز TiO_2 المضاف

الخاتمة

من أهم ما يمكن ان نلخصه في بحثنا المتواضع هو تمكنا من تحضير مادة الكوردريت انطلاقا من مواد محلية المتمثلة في كاوان DD1 المستخرجة من جبل دباغ و كاوان تمازرت KT و اكسيد المغنيزيوم المخبري. و دراسة تأثير إضافة أكسيد التيتانيوم المخبري على التحولات الطورية للخليط كولان-أكسيد المغنيزيوم (الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت) وقد توصلنا الى النتائج التالية:

✓ تحديد بواسطة الأشعة السينية الأطوار المتشكلة في المساحيق المحضرة من الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت المضاف إليه نسب وزنية مختلفة من أكسيد التيتانيوم والتي عولجت لمدة ساعتين عند مختلف درجات الحرارة، حيث وجدنا بان ظهور الأطوار المتشكلة يتعلق بدرجة حرارة المعالجة وتركيز أكسيد التيتانيوم المضاف حيث تبينا لنا ان هذا الأخير يتبلور الى عدة أشكال بلورية بارتفاع درجة الحرارة.

✓ تعيين الاطوار المتشكلة عند مختلف درجات الحرارة للمساحيق المحضرة من خلال نتائج التحليل الحراري التفاضلي التي من خلالها وجدنا ان درجة حرارة تشكل الأطوار المتبلورة تتعلق بسرعة التسخين وتركيز أكسيد التيتانيوم المضاف.

✓ معرفة تأثير درجة حرارة التلييد وتركيز أكسيد التيتانيوم المضاف على الكتلة الحجمية العيانية و الظاهرية و نسبة الفراغات المفتوحة والصلادة المجهرية.

✓ حساب طاقة التنشيط بطريقة كسنجر و اوزاوا و بوزوال لتشكل الكوردريت α و الكوردريت μ باستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة حيث وجدنا ان طاقة التنشيط للكوردريت α تزداد بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم المضاف اما بالنسبة للكوردريت μ فنلاحظ زيادة في طاقة التنشيط بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم ثم تتخفص لتركيز $0.08\%TiO_2$.

وفي الاخير يمكننا القول بأننا تمكنا من معرفة تأثير إضافة أكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية لخلائط محضرة انطلاقا من مواد منجميه محلية وتحديد الأطوار المتشكلة في الخليط كولان-أكسيد المغنيزيوم المضاف اليه نسب وزنية مختلفة من أكسيد التيتانيوم باستعمال اجهزة متوفرة في مخبرنا.

الملخص:

في هذا البحث تم دراسة تأثير اضافة اكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية و التليد للكورديريت المحضر انطلاقا من نوعين من الكاولان الجزائرية، الاولى من منطقة تامزارت بجيجل و هي غنية بأكسيد السيلسيوم، و الثانية من جبل دباغ بقالمة و هي غنية بأكسيد الالومنيوم. التحليل الحراري التفاضلي استعمل على المساحيق انطلاقا من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 1400°C و لقد استعملنا سرع تسخين مختلفة في دراسة التحولات الطورية. انعراج الاشعة السينية استعمل في تحديد الاطوار و التحولات الطورية للمساحيق المحضرة. النتائج دعمت بحساب كل من الكتلة الحجمية و الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليد. طاقة التنشيط لنوعي الكورديريت المتشكل (α , μ) بدلالة تركيز اكسيد التيتانيوم المضاف تم حسابها بطريقة تغير درجة الحرارة باستعمال نماذج كل من كسنجر و اوزاوا و بوزوال.

Abstract:

In this study, we investigate the effect of TiO_2 additions on phases formation and densification behavior of cordierite ceramics prepared by two types of raw kaolin from east Algeria, the first kaolin is Tamazarte kaolin (TK) rich in SiO_2 . The second is Debagh District kaolin (DD1) rich in Al_2O_3 with synthetic magnesia MgO . Cordierite is one of the most popular advanced ceramic compounds have great industry importance. Differential thermal analysis (DTA) were carried out on sample starting from room temperature to 1400°C , different heating rates were used to analyze Phases transformation behavior, X-ray diffraction (XRD) was used in order to determining the phases and their transformations, The results were supplemented by measured the densification and hardness with sintering temperatures. The activation energies of μ -cordierite and α -cordierite formation with different weight Titanium oxide additives from 00 to 08 Wt. % calculated from non-isothermal DTA were determined by Kissinger, Boswell, and Ozawa methods.

المراجع

- [1] C. Janot, B. Ilschner, *Traité des matériaux*, N°19 : Matériaux émergents, Edition Presses Poly techniques et Universitaires Romandes (2001).
- [2] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, J. Wiley and Sons Editions (1976).
- [3] L. Ecraivain, *Technique de l'Ingénieur*, A 7290 (1956).
- [4] M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, IOP Publishing Ltd (2003).
- [5] J. L. Chermant, *Les Céramiques Thermomécaniques*, Presse Du CNRS (1989).
- [6] M. Chaupai, *Technique de l'Ingénieur*, A. 2010 (1996).
- [7] A. Kalemtaş, *course on Ceramic materials 1*, Metallurgical and Materials Engineering Department, Bursa Technical University, Turkey (2015)
- [8] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramique*, éditions septima parisn (1979).
- [9] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Ed. Septima, Paris (1996).
- [10] D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, Ed by Marcel Dekker, Inc .New York (1992).
- [11] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens. eds. *Thermophysical Properties of Matter*, vol. 2, Thermal Conductivity, Nonmetallic Solids. IFI Plenum Press, New York (1970).
- [12] I. Levin, D. Brandon, *Metastable Alumina Polymorphs alumina polymorphs*, Crystal structures and transition sequences, *J. Am. Ceram Soc.*, vol. 81, P. 1995-2012 (1998).
- [13] F. Sahnoune, *Thèse de Doctorat*, Université de Farhat Abbas-stief (2008).
- [14] G. Cizeron, *le Frittage*, Institut de Céramique Française, France (1968).
- [15] M. Heraiz, *Thèse de Doctorat*, Université de El Hadj Lakhdar-Batna (2010).
- [16] Y. Jorand, *Thèse de Doctorat d'état*, INSA, Lyon (1991).
- [17] D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Processing*, Second Edition, Revised and expanded By Marcel Dekker, INC, New York (1992).
- [18] W. Wang, Z. Shin, X. Wang, W. Fan, *The phase transformation and thermal expansion properties of cordierite ceramics prepared using drift sands to replace pure quartz*, *Ceram. Int.*, 42, 4477–4485 (2016).
- [19] C. A. Jouenne, *Frittage D'un Ensemble Phase Solide Plus Phase Vitreuse Cas Des Faïences. Des Grés Et Des Porcelaines*, L'école National Supérieur De Céramique Industrielle (1969).
- [20] A. Punis, W. Poon, E. Salje, *Structural states of Mg cordierite. IV. Raman spectroscopy and local order parameter behavior*, *J. Phys. Condensed Matter*, 2, 6361-72 (1990).

- [21] P. McMillan, A. Putnis, M. A. Carpenter, Raman spectroscopic study of Al-Si ordering in synthetic magnesium cordierite, *Phys. Chem. Miner.*, 10, 256-60 (1984).
- [22] U. Haefeker, R. Kaindl, P. Tropper, Semi-quantitative determination of the Fe/Mg ratio in synthetic cordierite using Raman spectroscopy, *Am. Mineral*, 97(10) :1662-9 (2012).
- [23] A. Putnis, The distortion index in anhydrous Mg-Cordierite, *Contr. Mine. Petr.*, 74, 135-41 (1980).
- [24] E. Salje, Structural states of Mg-Cordierite II :Landau theory, *Phys. Chem. Miner.*, 14, 455-60 (1987).
- [25] A. Y. Likhacheva, S. V. Goryainov, A. S. Krylov, Raman spectroscopy of natural cordierite at high water pressure up to 5GPa, *J. Raman spectrosc*, 43(4), 559-63 (2012).
- [26] J. M. Benito, X. Turrillas, Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 371-9 (2012).
- [27] E.S. Bernd Grittier, P. Andrew, Structural state of Mg cordierite III : infrared spectroscopy and the nature of the hexagonal-modulated transition, *Phys Chem Miner*, 16, 365-73 (1989).
- [28] I. Rodney, M. Irwin, H. Paul, Method of preparing crack free monolithic polycrystalline cordierite substrates. U.S. Patent: 4, 001, 028 (1977).
- [29] M. Karkhanavala and F. Hummel, The Polymorphism of Cordierite. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 36, No. 12, 389-392 (1953).
- [30] A. Blodgett and R. Barbour, Thermal conduction module, A high-performance multi-layer ceramic package. *IBM J. Res. Devel.*, 30-36. (1982).
- [31] M. R. Boudchicha, F. Rubio, S. Achour, Synthesis of glass ceramics from kaolin and dolomite mixture, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 24 (2), 194–201 (2017).
- [32] J. R. Oh, H. Imai, H. Hirashima, Effect of Al/Si ratio on crystallization of cordierite ceramics prepared by the sol-gel method, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 105 (1), 43–47 ((1997)).
- [33] Z.M. Shi, K.M. Liang, Q. Zhang, S.R. Gu, Effect of cerium addition on phase transformation and microstructure of cordierite ceramics prepared by sol-gel, *J. Mater. Sci.* 36, 5227–5230 (2001).
- [34] G. T. Adylov, R. Y. Akbarov, S. Singh, M.A. Zufarov, G.V. Voronov, N.A. Kulagina, E.P. Mansurova, M.K. Rumi, Crystallisation of μ - and α -cordierite in glass obtained via melting by concentrated radiant flux, *Appl. Sol. Energy* 44 (2), 135–138 (2008).
- [35] S.P. Hwang, J. M. Wu, Effect of composition on microstructural development in MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (5), 1108–1112 (2012).
- [36] Y. N. Shien, R. D. Rawlings, R. F. West, Constitution of laser melted Al₂O₃-MgO-SiO₂ ceramics, *Mater. Sci. Technol.*, 11, 863-869 (1995).
- [37] K. Kobayashi, E. Sumi, Preparation of dense Cordierite ceramics from magnesium, *Ceramics International* 26, 739-743 (2000).

- [38] A. L. Cavalieria , Sintering of cordierite based materials ,Ceramics International 29, 159-168 (2003).
- [39] R. Goren , H. Gocmez , C.Ozgur, Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and aluminain, ceramics International 32, 53-56 (2006).
- [40] J. Zhou,Y. Dong ,S. Hampshire, Utilization of sepiolite in the synthesis of porous cordierite ceramics, Applied Clay Science, 52, 328-332 (2011).
- [41] E. P. Almeida, I. P. Brito, H. C. Ferreira, Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide, Ceram. Int., 44, 2, 1719-1725 (2018).
- [42] P. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation, ed. Technique de l'ingénieur, J S 820 (2005).
- [43] D. Pal, A. K. Chakraborty, S. Suchitra, The Synthesis characterization and sintering of Sol-gel derived cordierite ceramics for electronic application, Journal of materials science ,31, 3995-4005 (1996) .
- [44] M. D. Karkhanavala and F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., 36, 12 (1953).
- [45] A Mergen, V. Aslanoglu, Ceramics International, 29, 667 (2003).
- [46] D. Bernache, chimie – physique du frittage, Editions. Hermès, Paris (1993).
- [47] S. Benyato, Thèse de Magister, Université de M'sila (2003).
- [48] D. Njoya, A. Elimbi, D. Fouejio, M. Hajjaji, Effects of two mixtures of kaolin-talc bauxite and firing temperatures on the characteristics of cordierite- based ceramics, J. Build. Eng. 8, 99–106(2016).
- [49] Y. Dong, X. Feng, D. Dong, S. Wang, J. Yang, J. Gao, X. Liu, G. Meng, Elaboration and chemical corrosion resistance of tubular macro-porous cordierite ceramic membrane supports, J. Membr. Sci. 304, 65–75(2007).
- [50] G. Aliprandi, Matériaux Réfractaires Et Céramiques Techniques, Ed. Septima, Paris (1979).
- [51] L. Ecraivain, Technique De L'Ingénieur, A 7290 (1956).
- [52] S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Wiley Editions (1995).
- [53] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson Editions (1964).
- [54] J. Haines, J. N. Léger, X-ray diffraction study of TiO_2 up to 49 *GPa*, Physica B (1993).
- [55] D. T. Cromer, K. Herrington, The structures of anatase and rutile, Journal American Ceramic Society, 55, 4708-4709 (1955)
- [56] J. F. Suyver, Synthesis, Spectroscopy and Simulation of doped Nanocrystals (2003).
- [57] D. K. Smith , H. W. Newiurk, Acta Cryst., 18, 983-991(1965).
- [58] K. H. Schüller, Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. With Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963).
- [59] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, Acta Metall. Mater., 42, 489-495 (1994).

الملخص:

في هذا البحث تم دراسة تأثير اضافة اكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية و التلييد للكورديريت المحضر انطلاقا من نوعين من الكاولان الجزائرية، الاولى من منطقة تامزارت بجيجل و هي غنية بأكسيد السيليسيوم، و الثانية من جبل دباغ بقالمة و هي غنية بأكسيد الالومنيوم. التحليل الحراري التفاضلي استعمل على المساحيق انطلاقا من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 1400°C و لقد استعملنا سرع تسخين مختلفة في دراسة التحولات الطورية. انعراج الاشعة السينية استعمل في تحديد الاطوار و التحولات الطورية للمساحيق المحضرة. النتائج دعمت بحساب كل من الكتلة الحجمية و الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التلييد. طاقة التنشيط لنوعي الكورديريت المتشكل (α , μ) بدلالة تركيز اكسيد التيتانيوم المضاف تم حسابها بطريقة تغير درجة الحرارة باستعمال نماذج كل من كسنجر و اوزاوا و بوزوال.

Abstract:

In this study, we investigate the effect of TiO_2 additions on phases formation and densification behavior of cordierite ceramics prepared by two types of raw kaolin from east Algeria, the first kaolin is Tamazarte kaolin (TK) rich in SiO_2 . The second is Debagh District kaolin (DD1) rich in Al_2O_3 with synthetic magnesia MgO . Cordierite is one of the most popular advanced ceramic compounds have great industry importance. Differential thermal analysis (DTA) were carried out on sample starting from room temperature to 1400°C , different heating rates were used to analyze Phases transformation behavior, X-ray diffraction (XRD) was used in order to determining the phases and their transformations, The results were supplemented by measured the densification and hardness with sintering temperatures. The activation energies of μ -cordierite and α -cordierite formation with different weight Titanium oxide additives from 00 to 08 Wt. % calculated from non-isothermal DTA were determined by Kissinger, Boswell, and Ozawa methods.