

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

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة

الماجستير

في فيزياء وكيمياء المواد

فرع

فيزياء المواد

العنوان

دراسة طرق تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت
انطلاقا من الكاولان المحلية صنف DD1

من طرف :

بن يطو سامية

أمام لجنة المناقشة

نور الدين بوعواجة	أستاذ	رئيسا	جامعة سطيف
محمد شقعار	أستاذ محاضر	ممتحنا	جامعة سطيف
يونس بن عريوة	أستاذ محاضر	ممتحنا	جامعة المسيلة
مرزوق بوالشعر	أستاذ محاضر	ممتحنا	جامعة قسنطينة
عامر والي	أستاذ مساعد.م.د	مقرر	جامعة المسيلة
فوزيل سحنون	أستاذ مساعد.م.د	مدعوا	جامعة المسيلة

تاريخ المناقشة 2003/12/ 13

دراسة طرق تحضير مركبي الانورثيت و الكوردريت انطلاقا من الكاولان المحلية

صنف DD1

ملخص

إن من أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير مركبي الأنورثيت ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) و الكوردريت ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) انطلاقا من مواد محلية بسيطة و المتمثلة في الكاولان ذات الصنف DD1 و أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم، و أكسيد المغنيزيوم المستخلص من كربونات المغنيزيوم المخبرية على الترتيب .

اتبعنا في بادئ الأمر عدة طرق للتحضير . حيث أعطت إحدى هذه الطرق (نسب المواد الأولية المضافة للكاولان موافقة لصيغة الستيكومترية) نسبة تلييد مقبولة في مرحلة أولى تقدر بحوالي 90% بالنسبة للأنورثيت و 88% بالنسبة للكوردريت من الكثافة النظرية للمركبين التي تقدر بـ 2.75 g/cm^3 و 2.63 g/cm^3 على الترتيب .

و باعتماد هذه الطريقة تمت دراسة تأثير كل من درجة حرارة و زمن التلييد وإضافة نسب مختلفة من CaO في تلييد مركب الأنورثيت، حيث تم رفع نسبة التلييد إلى حوالي 92% عند إضافة 24% وزنا من CaO للكاولان و المعالجة عند الدرجة 1000°C . أما بالنسبة لتلييد مركب الكوردريت عند إضافة نسب مختلفة من MgO فقد تم رفع نسبة التلييد و بشكل سريع إلى حوالي 95% من الكثافة النظرية عند الدرجة 1300°C و لمدة 5 ساعات و ذلك بإضافة 23% وزنا من أكسيد المغنيزيوم (MgO) للكاولان.

بالإضافة لما سبق فقد سجلنا تنشيط و تسريع عملية تبلور مركب الأنورثيت عند إضافة 20% وزنا من CaO للكاولان ، حيث تم ظهور الخط الأول لمركب الأنورثيت ثلاثي الميل عند الزاوية $2\theta = 28^\circ$ و الدرجة 1000°C ، بينما بالنسبة لمركب الكوردريت فقد كان ظهور الخط الأول عند الزاوية $2\theta = 10.89^\circ$ و الدرجة 1400°C و ذلك عند إضافة 14% وزنا من MgO للكاولان وهي النسب الموافقة للصيغة الستيكومترية. أما فيما يخص العينات ذات التركيز 23% من MgO و التي تعتبر أكبر نسبة مضافة للكاولان فإن شدة الخطوط التابعة لمركب الكوردريت تتناقص أكثر و تكون أقل بروزا، في حين تزداد شدة ظهور خطوط الانعراج التابعة لمركب السبينال ($MgO \cdot Al_2O_3$) نتيجة الكمية الزائدة من أكسيد المغنيزيوم، و ذلك عند نفس درجة الحرارة.

STUDY OF METHODE PREPARED OF ANORTHITE AND CORDIRIETE FROM KAOLIN (DJEBEL DEBBAGH DD1)

Abstract

In this work, we have prepared anorthite ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) and cordiriète ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) from simple local raw materials (DD1) type kaolin and calcium oxide (CaO) extracted from (CaCO₃) and magnexium oxide (MgO) extracted from (MgCO₃) respectively .

In the first stage, we have used several preparation methods. One of the used methods has given a good sintering percentage of the order of 90% anorthite and 88% cordiriète.

Adopting this methods, we have studies the influence of temperature and holding times and amounts of calcium oxide (CaO) and magnexium oxide (MgO) on anorthite and cordiriète sintering respectively.

Key words : sintering – anorthite – calcium carbonates – kaolin – crystallization – cordriète – magnexium carbonates .

ETUDE DES METHODES DE LA PREPARATION DE ANORTHITE ET CORDIRIETE A PARTIR DU KAOLIN DE LA COTEGORIE DD1

Résumé

La conclusion principale qui on peut tirer de ce travail, est la possibilité de la préparation de l'anorthite ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), et cordiérite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), à partir d'une matière première locale disponible, qui est le kaolin de la catégorie DD1, et l'oxyde de calcium (CaO) extrait de carbonate de calcium (CaCO₃), on oxyde de magnexium (MgO) extrait de carbonate de magnexium (MgCO₃) successivement.

Plusieurs méthodes de préparation on étaient effectuer l'une d'elles a donner un pourcentage de frittage acceptable qui est de 90% pour l'anorthite et de 88% pour le cordiriète.

En se basant sur cette méthode, une étude a etât faite pour connaître l'influence de la température, le temps de frittage et l'ajout de pourcentage diffèrent de CaO et MaO dans frittage les composites anorthite et cordiérite successivement .

Mots clés : frittage- anorthite- carbonate de calcium- kaolin- cordiriète- carbonate de magnexium

تشكرات

أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى الأستاذ **والي عامر** أستاذ مساعد مكلف بالدروس بقسم الفيزياء كلية العلوم و الهندسة بجامعة محمد بوضياف بالمسيلة على اقتراحه و إشرافه على هذا البحث، و كذا الأستاذ **سحنون فوضيل** أستاذ مساعد مكلف بالدروس بقسم الفيزياء كلية العلوم و الهندسة على إشرافه و متابعته المستمرة لنا و كذا مساهمته في إنجاز هذا البحث، كما أشكر الأستاذ **بوعواجة نور الدين** أستاذ بجامعة سطيف على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. أتوجه بشكري أيضا إلى الأساتذة **بن عريوة يونس** و **شقعار محمد** و **بوالشعر مرزوق** على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

أشكر في الأخير جميع زملائي و الأصدقاء بوحدة البحث فيزياء و كيمياء المواد بجامعة المسيلة و كل من ساهم من بعيد أو من قريب في إنجاز هذا البحث.

الفهرس

1

مدخل عام.....

عموميات حول الخزفيات

الفصل الأول

3	1-I تعريف الخزفيات.....
5	2-I أنواع الخزفيات.....
5	3-I طبيعة الخزفيات.....
5	1-3-I الطبيعة الكيميائية للمركبات.....
6	2-3-I البنية البلورية.....
6	3-3-I البنية المجهرية.....
8	4-I تحضير الخزفيات.....
8	1-4-I التحضير و التنشيط.....
8	2-4-I التشكيل.....
9	3-4- I التليد.....
10	5-I بعض خصائص الخزفيات.....
11	6-I دراسة بعض المواد الخزفية.....
11	1-6-I الصلصال (الغضار).....
11	2-6-I الكاولان.....
16	3-6-I كربونات الكالسيوم.....
20	4-6-I أوكسيد الكالسيوم.....

225-6-I أوكسيد المغنيزيوم
23	6-6-I الفيلديسبات
24	7-6-II الأنورثيت
26	8-6-I الكوردريت.....

الفصل الثاني التلييد و مخططات الأطوار

291-II التلييد
291-1-II تعريف التلييد
292-1-II بعض طرق التلييد
303-1-II مراحل التلييد
324-1-II القوى المحركة في عملية التلييد
335-1-II آليات التلييد
341-5-1-II آليات التلييد في الحالة الصلبة
362-5-1-II آليات التلييد بوجود طول سائل
376-1-II الفراغات المتبقية
377-1-II تنشيط التلييد
392-II المخططات البيانية لاتزان الأطوار
391-2-II المخططات البيانية لاتزان الأطوار في الجملة $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$
442-2-II المخططات البيانية لاتزان الأطوار في الجملة $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$
483-II طرق تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت
481-3-II طرق تحضير مركب الأنورثيت
562-3-II طرق تحضير مركب الكوردريت

الفصل الثالث الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

601-III المواد الأولية المستعملة
601-1-III الكاولان

60III-1-2 أوكسيد الكالسيوم.
62III-1-3 أوكسيد المغنيزيوم.
63III-2 الطرق التجريبية المتبعة.
63III-1-2 تحضير الأنورثيت و الكوردريت.
63III-1-2-1 طرق تحضير مسحوق الأنورثيت.
64III-2-1-2 طريقة تحضير مسحوق الكوردريت.
65III-2-2 طرق التحليل و القياس.
65(أ)- التحليل باستعمال الأشعة.
66(ب)- قياس الكتلة الحجمية.
66III-3 أهم الأجهزة المستعملة.
66III-1-3 جهاز حيود الأشعة السينية.
66III-2-3 الفرن الكهربائي.
66III-3-3 جهاز السحق.
66III-4-3 الميزان.

الفصل الرابع النتائج التجريبية و مناقشتها

71IV-1 تحليل المواد الأولية.
77IV-2 دراسة بعض شروط تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت.
77IV-1-2 دراسة بعض شروط تحضير مركب الانورثيت.
92IV-2-2 دراسة بعض شروط تحضير مركب الكوردريت.
102IV-3 تأثير نسب الأكاسيد في تبلور مركبي الانورثيت و الكوردريت.
102IV-1-3 تأثير نسبة CaO في تبلور مركب الانورثيت.
102IV-2-3 تأثير نسبة MgO في تبلور مركب الكوردريت.
/الخلاصة العامة.
/المراجع.

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
3	مختلف أنواع الخزفيات [2].	1-I
6	أهم التركيبات بين أشباه المعادن و المعادن المكونة للخزفيات [1].	2-I
10	طاقة الرابطة لبعض المركبات [4].	3-I
10	درجة انصهار بعض المواد [6].	4-I
12	التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان الموجودة في عدة مناطق من العالم.	5-I
14	أهم خصائص الكاولان .	6-I
16	التركيز الكتلي (%) للشوائب في كربونات الكالسيوم لعينات مأخوذة من عدة مناطق مختلفة من العالم [28,27].	7-I
23	أهم خصائص أو أكسيد المغنيزيوم.	8-I
27	أهم خصائص الكوردريت	9-I
34	كيفية انتقال المادة عند تلييدها و الطرق المتبعة في ذلك [5].	1-II
49	التركيب الكيميائي للكاولان [58].	2-II
51	مختلف الأطوار المتشكلة خلال المعالجة الحرارية لتراكيز مختلفة من CaO [61].	3-II
57	نسب التلييد و الفراغات التي تظهر في مختلف العينات	4-II
61	التركيب الكيميائي لكربونات الكالسيوم المستعملة ($CaCO_3$).	1-III
78	نتائج تأثير ضغط الكبس في نسبة تلييد لعينات معالجة عند $1000^\circ C$ لمدة ساعتين.	1-IV
81	نتائج تأثير زمن التلييد في نسبة التلييد لعينات معالجة عند $1000^\circ C$.	2-IV
83	تغير كثافة التلييد بتغير درجة الحرارة	3-IV
85	نتائج تأثير درجة حرارة التلييد في تلييد خليط الكاولان مضاف إليه نسبة مختلفة من أكسيد الكالسيوم (الكتلة الحجمية g/cm^3 و نسبة التلييد %).	4-IV
89	نتائج تغير كثافة التلييد (g/cm^3) بدلالة تغير زمن التلييد لخليط من الكاولان مضاف إليه نسب وزنية مختلفة من CaO و معالجة حرارية عند الدرجة $1000^\circ C$.	5-IV
92	نتائج تأثير ضغط الكبس في نسبة تلييد لعينات معالجة عند $1250^\circ C$ لمدة ساعتين.	6-IV
94	نتائج تغير كثافة التلييد (g/cm^3) بدلالة زمن التلييد لعينات ملبدة عند الدرجة $1300^\circ C$.	7-IV
96	نتائج تغير كثافة التلييد (g/cm^3) بدلالة زمن التلييد و معالجتها حراريا عند الدرجة $1300^\circ C$.	8-IV

97	نتائج تأثير درجة حرارة التلبيد في تلييد خليط الكاولان مضاف إليه نسبا وزنية مختلفة من أوكسيد المغنيزيوم (الكثافة الحجمية (g/cm^3) و نسبة التلبيد (%)).	9-IV
100	نتائج تغير كثافة التلييد (g/cm^3) بدلالة تغير زمن التلييد لخليط من الكاولان مضاف إليه نسب وزنية مختلفة من MgO و معالجة حراريا عند الدرجة $1300^{\circ}C$.	10-IV

قائمة الأشكال

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
1-I	أهم طرق و مراحل تحضير قطعة خزفية [2].	4
2-I	تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات [3].	7
3-I	تمثيل عام للبنية المجهرية للخزفيات [3].	7
4-I	تقنية السحق بالكريات [5].	9
5-I	تقنيات التشكيل عن طريق الكبس [3].	9
6-I	البنية البلورية للكاولنيت [17].	15
7-I	التمدد الطولي التفاضلي للكاولان [11].	16
8-I	بنية الخلية الأولية لكاربونات الكالسيوم [27]	17
9-I	تأثير نوع الوسط المحيط بالكلس الحجري عند معالجته في درجة حرارة تفككه [33]	19
10-I	تأثير ضغط و تركيز CO_2 في درجة حرارة تفكك $CaCO_3$ [27].	19
11-I	تغير مدة تفكك $CaCO_3$ باختلاف كثافتها والشوائب التي تحتويها [34].	20
12-I	بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم [27].	21
13-I	بنية الخلية الأولية لهيدروكسيد الكالسيوم [27].	21
14-I	بنية الخلية الأولية لأكسيد المغنيزيوم MgO .	22
15-I	منحى التمدد الحراري للأنورثيت [43]	25
1-II	يبين أهم مراحل التليبد [49].	31
2-II	كيفية انتقال المادة أثناء المرحلة الأولى من التليبد [50].	34
3-II	التليبد بوجود تقلص و بدون تقلص [51].	38
4-II	آلية التبخر و التكثف [47].	38
5-II	آلية الانتشار السطحي [47].	38
6-II	آلية الانتشار الحجمي [51].	38
7-II	يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $Al_2O_3-SiO_2$ المقترح أ- حسب باون، ب- حسب كنبويكي [42].	39
8-II	يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام Al_2O_3-CaO [42].	41
9-II	يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $CaO-SiO_2$ [42].	41
10-II	يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ [42].	43
11-II	يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام Al_2O_3-MgO [54].	45

45	يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام SiO_2-MgO [55].	12-II
47	يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ [56].	13-II
49	توزيع البعد الحبيبي لكريونات الكالسيوم و الكاولان [58].	14-II
50	طيف انعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من مزيج كاولان - كربونات الكالسيوم [58].	15-II
50	تغير الكتلة الحجمية لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة و بالنسبة لمختلف أبعاد مسحوق الكلس [58].	16-II
53	طيف الانعراج للأشعة السينية لمختلف العينات المعالجة عند $850^\circ C$ [61].	17-II
53	يبين منحنى DTA و TG لعينات ذات 35% من CaO [61]	18-II
54	تغير الكتلة الحجمية بدلالة الحرارة [61].	19-II
54	منحنى تغير التمدد الحراري [20].	20-II
54	تأثير درجة حرارة المعالجة على مقاومة الشد للعينتانى 20% CaO و 30% CaO [61].	21-II
55	تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة [62].	22-II
55	طيف انعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من المزيج كاولان و 17% CaO في مختلف درجات الحرارة حيث : An : أنورثيت Geh : غلينيت [62].	23-II
57	طيف انعراج الأشعة السينية لمختلف العينات المحضرة بطرق مختلفة [45].	24-II
58	طيف انعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند الدرجة $1350^\circ C$ و لمدة ساعة [45] .	25-II
58	منحنى DTA لمختلف العينات [45].	26-II
73	طيف انعراج الأشعة السينية للكاولان المحلية حيث K و Q الكاولان و الكوارتز على الترتيب.	1-IV
73	يمثل التحليل الحراري التفاضلي و الضياع في الكتلة (ATD-TG) لكاولان صنف (DD1) المستعملة.	2-IV
74	طيف انعراج الأشعة السينية ($\lambda_{K\alpha Cu}$) لكربونات الكالسيوم أ- كربونات الكالسيوم (محجرة بونوارة) ب- كربونات الكالسيوم (المخبرية)	3-IV

75	طيف انعراج الأشعة السينية ($\lambda_{K\alpha Cu}$) لأوكسيد الكالسيوم . أ- أوكسيد الكالسيوم المحضر من محجرة بونوارة. ب- أوكسيد الكالسيوم المخبري.	4-IV
76	طيف انعراج الأشعة السينية لهيدروكسيد الكالسيوم	5-IV
76	طيف انعراج الأشعة السينية لأوكسيد المغنيزيوم	6-IV
80	يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات ملبدة عند $1000^{\circ}C$ لمدة ساعتين.	7-IV
82	يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير زمن التلييد لعينات معالجة عند الدرجة $1000^{\circ}C$.	8-IV
84	يمثل تغير كثافة التلييد مع تغير درجة الحرارة، مدة التلييد ساعة.	9-IV
88	-يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة لخليط الكاولان مضاف إليه نسبا وزنية مختلفة من أوكسيد الكالسيوم، مدة التلييد ساعة.	10-IV
88	يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير نسبة إضافة CaO لعينات ملبدة عند الدرجات حرارة مختلفة	11-IV
91	يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير زمن التلييد لخليط الكاولان مضاف إليه نسبا وزنية مختلفة من أوكسيد الكالسيوم، و المعالجة حراريا عند الدرجة $1000^{\circ}C$.	12-IV
93	يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات ملبدة عند $1250^{\circ}C$ لمدة ساعتين.	13-IV
95	يمثل تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات الكوردريت المعالجة عند $1300^{\circ}C$	14-IV
96	يمثل تغير كثافة التلييد مع تغير درجة الحرارة، مدة التلييد ساعة	15-IV
99	يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة لخليط الكاولان مضاف إليه نسبا وزنية مختلفة من أوكسيد المغنيزيوم، مدة التلييد ساعة.	16-IV
99	يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير نسبة إضافة MgO لعينات ملبدة عند الدرجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.	17-IV
101	يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير زمن التلييد لخليط الكاولان مضاف إليه نسبا وزنية مختلفة من أوكسيد المغنيزيوم، و المعالجة حراريا عند الدرجة $1300^{\circ}C$.	18-IV
104	مقارنة ما بين أطيف الانعراج للكاولان المضاف إليها نسب مختلفة من CaO و المعالجة حراريا عند الدرجة $1000^{\circ}C$.	19-IV
105	مقارنة ما بين أطيف الانعراج للكاولان المضاف إليها نسب مختلفة من MgO و المعالجة حراريا عند الدرجة $1400^{\circ}C$ ، حيث c: الكوردريت و s: السبينال.	20-IV

مدخل عام

إن الكثير من الدراسات والأبحاث قد توجهت نحو دراسة و تطوير صناعة الخزفيات، فمنذ زمن بعيد كان الإنسان يستخدم الطين و المواد الصلصالية في صناعة الخزفيات المنزلية، و لقد دام استعمال المواد الخزفية في المجال التقليدي حقبة طويلة من الزمن إلى أن تنبه بعض العلماء و الباحثين إلى أن للخزفيات خصائص هامة لا يمكن لمواد أخرى مثل المعادن أن تملكها، و من هنا توالى الأبحاث حول دراسة الخزفيات بشتى أنواعها، سواء كانت تقليدية أم حديثة. و من المركبات الحديثة ذات الاستعمالات التقنية و الحرارية الميليت و الأنورثيت و الكوردريتالخ.

و يعتبر الأنورثيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) و الكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) من بين هذه المواد الحرارية و التقنية، و هذا لما يمتازان به من خصائص فيزيائية و ميكانيكية جيدة مثل درجة الانصهار العالية نسبيا و ناقلة حرارية ضعيفة، معامل تمدد حراري و ثابت عزل كهربائي ضعيفين . كل هذه الخصائص أهلتها إلى أن يستخدمها في التكنولوجيا الحديثة، بالإضافة إلى استعمالها كمساند إلكترونية و حوامل للدارات التكاملية.

و يندرج بحثنا هذا في محاولة جادة لتحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت انطلاقا من مواد أولية محلية و المتمثلة في كاولان جبل دباغ (صنف DD1)، و كل من أكسيد الكالسيوم و المغنيزيوم المستخلصين من كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم على الترتيب.

ثم دراسة تغيرات نسبة تلبدهما بدلالة الضغط و زمن التلبيد و درجة حرارة التلبيد. و لقد تم تقسيم هذا العمل إلى أربعة فصول حيث :

تناولنا في الفصل الأول دراسة عامة حول الخزفيات مثل الكاولان، كربونات الكالسيوم، أكسيد الكالسيوم، أكسيد المغنيزيوم، بالإضافة إلى دراسة مرجعية حول مركبي الأنورثيت و الكوردريت.

أما في الفصل الثاني فقد تطرقنا إلى دراسة آليات التلبيد بشكل عام، و مخططات الأطوار الممكنة في الجملتين $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ و $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ ، مدعمة بدراسة مرجعية حول طرق تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت.

فيما يخص الفصل الثالث فقد خصص إلى الطرق التجريبية المتبعة و المواد الأولية و الأجهزة المستعملة. أما في الفصل الرابع و الأخير فتطرقنا إلى أهم النتائج التجريبية المحصل عليها و مناقشتها بالاستناد على الدراسة المرجعية.

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات

مدخل

من خلال هذا الفصل نتطرق إلى ماهية المواد الخزفية، ودراسة خواصها الفيزيائية و الكيميائية و الميكانيكية التي تجعل منها إحدى المواد الواسعة الاستعمال، سواء كان ذلك في ميدان الصناعات التقليدية أو الحديثة.

كما نقوم بدراسة خاصة لبعض المواد الخزفية أولية كانت أو مصنعة و التي أستعملت خلال هذا البحث مثل: الكاولان،كربونات الكالسيوم، أو كسيد الكالسيوم، أو كسيد المغنيزيوم و الأنورثيت و الكوردريت.

عموميات حول الخزفيات

I الخزفيات

1-I تعريف

الخزفيات هي عبارة عن مواد صلبة غير عضوية و غير معدنية. لكن من الناحية المرجعية يمكن أن نميز تعريفين أساسيين يحددان الصناعة التقليدية و الصناعة التقنية للخزفيات. فمن الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها أحد فنون الصناعة، و تعتمد أساسا على الغضار أو الصلصال (كمادة أولية) عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة سهلة التشكيل تصبح صلبة بعد معالجتها حراريا [1].

بينما من الناحية الحديثة و حسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979) تعرف الخزفيات على أنها مادة صلبة و مصنعة ولا هي عضوية و لا هي معدنية يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية. كما توجد الخزفيات على أشكال مختلفة مركبة أو بسيطة، أكاسيد و نتريدات و كربيدات و بوريدات (الجدول 1-I) [2].

الجدول 1-I : مختلف أنواع الخزفيات [2].

SiC, B_4C	كربيدات
SiN, AiN, TiN, BN	نتريدات
$ZrO_3, Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2$	أكاسيد بسيطة
$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$	كور دريت
$3Al_2O_3.2SiO_2$	ميليت
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$	أنورثيت

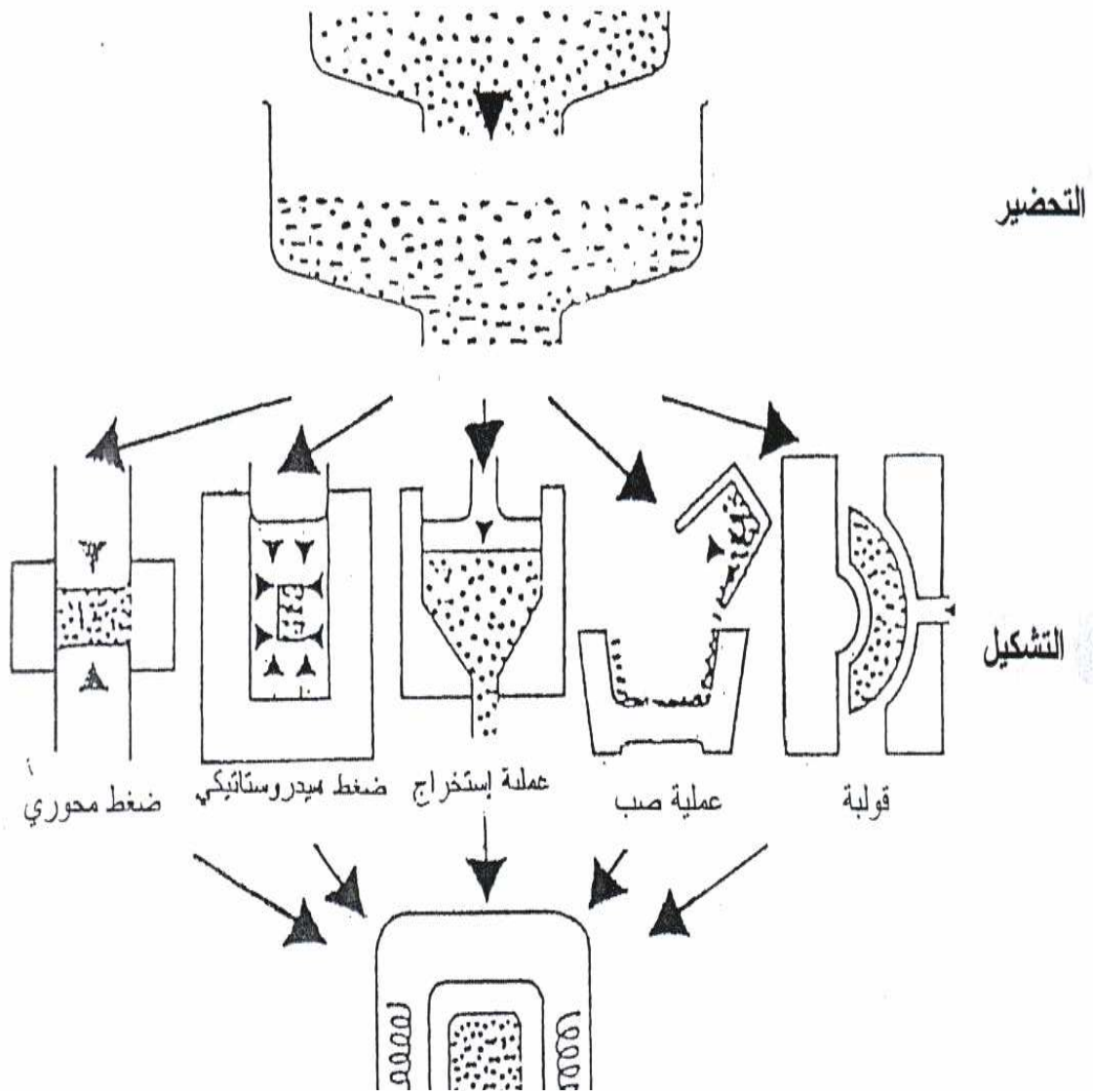
لذلك تميز الخزفيات بطريقة تحضيرها التي تتم عبر المراحل التالية الشكل 1-I [2].

1- سحق المواد الأولية و مجانسيتها للحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة جدا.

2- التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلا معينا).

3- التكتيف عن طريق المعالجة الحرارية.

بصفة عامة فان تكنولوجيا الصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حراريا. وهي أهم ميزة تميزها عن باقي الصناعات الأخرى.



الشكل 1-I أهم طرق و مراحل تحضير قطعة خزفية [2].

I-2 أنواع الخزفيات

من الناحية الصناعية يمكن أن نقسم الخزفيات إلى قسمين، خزفيات تقليدية و خزفيات تقنية (حديثه).

I-2-1 الخزفيات التقليدية

تتمثل عادة في مركبات سليكاتية، أوألنوسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية [3]. مثل الكاولان و الفيلدسبات و الكوارتز(الرمل)....الخ. إن مثل هذه المواد تتواجد في الطبيعة بشكل وافر كما أن استخراجها يكون سهلا عامة. وتتضمن هذه الخزفيات الصناعات الصلصالية، و السلسات الزجاجية، و الاسمنت.

I-2-2 الخزفيات التقنية

هي عبارة عن مركبات لاسليكاتية، عالية النقاوة، حضرت انطلاقا من مواد أولية مرت على عدة معالجات كيميائية و حرارية، أغلب هذه المركبات عبارة عن مركبات ثنائية ($TiO_2, Si_3N_4, SiC, Al_2O_3$ الخ) أو تركيب لعدة مركبات ثنائية مثل المليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) و الكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) و الأنورثيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$).... الخ. تملك هذه الخزفيات خصائص مميزة تؤهلها للاستخدامات في التكنولوجيا الحديثة.

I-3 طبيعة الخزفيات

إن التركيب البنويية للخزفيات جد متعددة، أبسطها، احتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب (بلوري أو زجاجي)، وأعدها خزفيات مبنية على شكل مكون من تجاور لعدة أطوار غير متلائمة نظريا، لكن التفاعل المنتظر عند درجات الحرارة العالية كان جزئيا مما سمح للأطوار بالتجاور عند التبريد [1]. بين هذين الحدين من البنى، يوجد خزفيات مكونة من عدة أطوار بلورية أو زجاجية نظريا متلائمة شكات عند درجات الحرارة العالية [1].

I-3-1 الطبيعة الكيميائية للمركبات

إن المواد التي تشكل الخزفيات هي مواد منجميه، أي أجسام صلبة تكون ذات بنية بلورية أو لا بلورية، و ذات مركبات لا معدنية و لا عضوية [1]. إذ من وجهة نظر الكيميائية فان هذه الأخيرة لا يمكنها أن تكون إلا من عناصر أشباه المعادن و تركيباتها ، أو من تركيبات لواحد أو أكثر من أشباه المعادن مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية ، أي أن الروابط الكيميائية بين هذه الذرات لن تكون إلا ذات طبيعة أيونية أو تكافؤية [3] (لاحظ الجدول I-2)

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

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
الكاربون (الغرافيت) (C) كربيد البور (B_4C) نتريد الألمنيوم (NAI) تركيب أكاسيد مثل البسينال $MgO.Al_2O_3$ فليور أبثيت $Ca_5(PO_4)_3F$ مركب السيليكات $4SiO_2.Al_2O_3.K_2O$	شبه معدن حر تركيب أشباه المعادن تركيب شبه معدن و معدن تركيب شبه معدن و مجموعة معادن تركيب مجموعة أشباه معادن و معدن تركيب مجموعة أشباه معادن و مجموعة معادن

I-3-2 البنية البلورية

إن نفس المركب من مادة خزفية معينة و المكون من عناصر كيميائية مختلفة بنسب محددة، باستطاعته التبلور في توزيعات ذرية مختلفة و تكون بلورات ذات بنى متعددة الأشكال [1].

تتعلق البنية البلورية للخزفيات مباشرة بطبيعة الروابط البلورية السائدة، فإذا كانت أغلب الروابط أيونية تأخذ البنية تعبئة متراسة ذات أكبر كثافة ممكنة، أين يحاط كل أيون بأكبر عدد من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له.

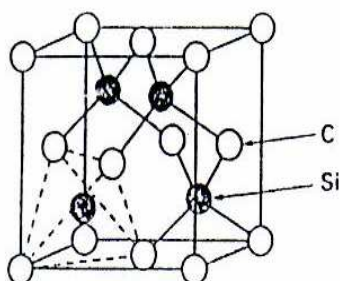
يحدث هذا في مختلف المركبات الأكسيدية، حيث تتكون البنية من تراص لذرات الأوكسجين محاطة بمختلف الأيونات المعدنية المتوضعة في مواقع ثمانية الوجوه ، كما يوضح في الشكل I-2 (أ) [3]. أما إذا كانت الروابط التكافؤية هي السائدة، فإن ترتيب و توضع الذرات يكون متعلقا بعدد الروابط الحرة ، و يأخذ المركب الخزفي في هذه الحالة بنية مماثلة لبنية الماس الشكل I-2 (ب) [3]. كما للبنى البلورية المختلفة تأثير مباشر في تغيير بعض خصائص المادة و نذكر منها خاصة الكثافة و معامل التمدد الحراري [1].

I-3-3 البنية المجهرية

تتشكل البنية المجهرية للخزفيات من تجمع بلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد لاتتعدى عموما 1/100 من المليمتر و ذات توجهات مختلفة، و يفصل بين هذه الحبيبات طور بيني يتمثل في الحدود الحبيبية [3]. بالإضافة إلى ذلك تكاد لا تخلو معظم الخزفيات من الفراغات الموزعة في كامل حجم المادة الشكل I-3 (أ).

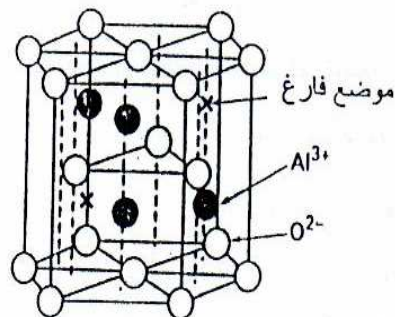
تتعلق البنية المجهرية بنقاوة المادة الأولية المستخدمة و بطرق التحضير، إذ أن البعد الحبيبي و البنية البلورية للحدود البلورية (في حالة بلورية أو زجاجية) و تركيز الفراغات الشكل I-3 (ب) لها تأثير كبير في التصرف الميكانيكي و الحراري لهذه المواد [3].

تتعلق خصائص المواد الخزفية بشكل واضح بتوزيع الأطوار (بلوري، زجاجي، فراغات) في حجم المادة الخزفية و شكلها، حيث أنه على سبيل المثال يكفي أن يكون هناك 10% حجما من الفراغات في مادة خزفية شفافة لتصبح غير شفافة [5].



كل Si هو في مركز الرباعي (خط متقطع) ذي القمم 4C.

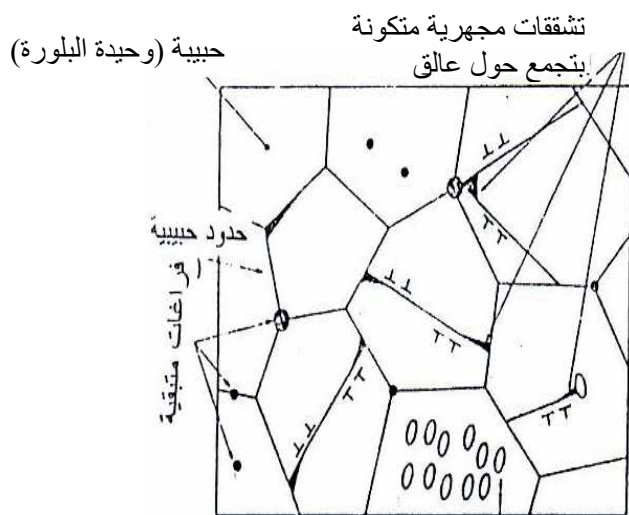
(ب) البنية الرباعية لكربيد السيلسيوم



تجمع متراص للأيونات O^{2-} مع أيونات Al^{3+} في ثلثي المواضع

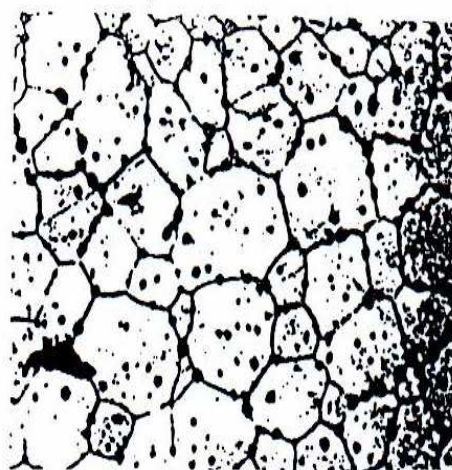
(أ) البنية السداسية للألومين.

الشكل I-2 تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات [3].



ترسب أو طور ثاني (سبيكة).

(ب) تأثير البنية المجهرية: تكوين التشققات المجهرية بتجمع الانخلاعات حول عالق (حدود حبيبية)



(أ) بيان توزيع الفراغات

الشكل I-3 تمثيل عام للبنية المجهرية للخزفيات [3].

I-4-4 تحضير الخزفيات

إن الخصائص التي تتميز بها الخزفيات تجعل عملية تصنيعها صعبة و تختلف نوعا ما عن تصنيع بقية المواد الأخرى، فباستثناء الخزفيات الزجاجية مثلا، درجات الانصهار العالية للخزفيات تستبعد تشكيلها عن طريق الصب أو القولبة كما أنه لا يمكن تشكيلها عن طريق الطرق و التصفيح لنقص لدونتها، و عليه فإن عملية التصنيع تكون محدودة[3].

إن معظم الخزفيات تعتمد في تحضيرها على تقنية التلبيد و التي تتمثل في تحويل المادة الأولية الموجودة على شكل مسحوق مضغوط إلى مادة ملتحمة و صلبة، وهذا بعد معالجتها حراريا عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا و لكن لا يجب أن تتعدى درجة ذوبان المادة[3]. يكون هذا التحول مرفوقا في غالب الأحيان بزيادة في كثافة القطعة الخزفية و تقلص في أبعادها الخارجية[3].

و بصفة عامة فإن تحضير قطعة خزفية يمر بالمراحل الأساسية التالية الشكل I-1.

I-4-4-1 التحضير و التنشيط

يتم خلال هذه المرحلة سحق المواد الأولية و مجانسيتها حتى الحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة جدا، و من الطرق المجدية لتنشيط التلبيد هو تصغير حجم الحبيبات الأولية عن طريق السحق و هذا للحصول على مساحات تلامس أكبر[3].

توجد عدة تقنيات للسحق و لكن أكثرها استعمالا في الصناعة هي السحق بواسطة الكريات، حيث يتم وضع المادة المراد سحقها داخل غرفة ذات شكل أسطواني تستطيع الدوران حول محور ثابت مع الاهتزاز، أين تتواجد كريات من الألومين أو الفولاذ و يتم السحق في وجود الماء المقطر[3] و يعرف هذا السحق بالسحق الرطب الشكل I-4.

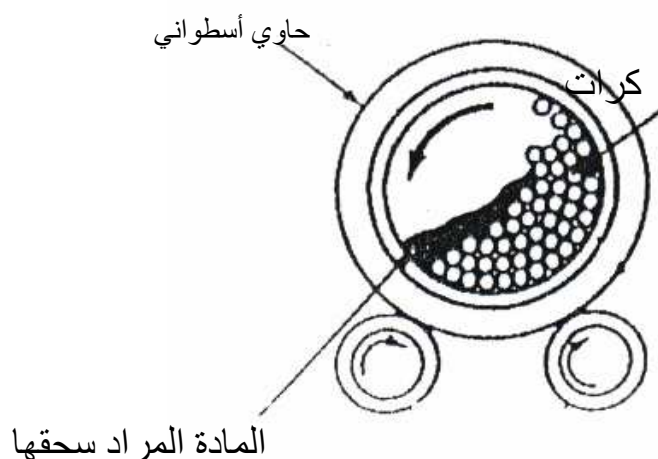
I-4-2 التشكيل

نقصد بالتشكيل إعطاء المادة الأولية شكلا معينا ، و من أهم تقنيات التشكيل هو الكبس المحوري و الكبس الهيدروستاتيكي، و يتم التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة، أين يطبق على المسحوق الموجود داخل القالب ضغطا مناسباً بتشكيله الشكل I-5.

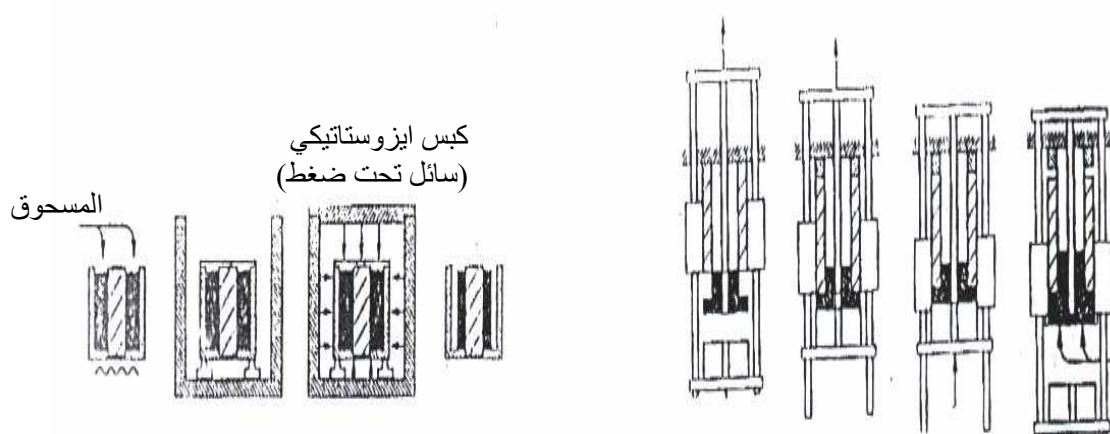
إن الاحتكاك بين الحبيبات الناتجة عن الضغط المطبق تولد ارتفاعا محليا في درجة الحرارة و هذا ما يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات، أين نحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل كاف يسمح بنقلها إلى الفرن[3].

3-4-I التلييد

يعتبر التلييد أهم مرحلة في صناعة الخزفيات، لأنه خلال هذه المرحلة يتم تحول المادة الأولية و التي تكون على شكل مسحوق مضغوط غير متماسك جيدا إلي مادة صلبة و صلدة ذات خصائص مميزة، و يمكن أن نميز عدة تقنيات للتلييد [3]. و هذا ما سنتطرق إليه في الفصل الثاني.



الشكل 4-I تقنية السحق بالكريات [5].



(ب) تقنية الكبس الهيدروستاتيكي.

(أ) تقنية الكبس المحوري.

الشكل 5-I تقنيات التشكيل عن طريق الكبس [3].

5-I بعض خصائص الخزفيات**1-5-I الروابط الكيميائية**

هي الرابطة المسؤولة عن تماسك المواد و تلعب دورا أساسيا في تحديد بعض خصائصها و تصنيفها، و تملك الخزفيات رابطة كيميائية قوية **الجدول 3-I** ذات طبيعة تكافؤية أو أيونية.

الجدول 3-I: طاقة الرابطة لبعض المركبات [4].

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

2-5-I الدالتونيدات

معظم الخزفيات عبارة عن مركبات أو خليط لمركبات سواء كانت بلورية أو زجاجية (أي أنها تتكون من ذرات لعنصرين مختلفين على الأقل)، ما عدا الغرافيت.

إن لبعض المركبات تركيب كيميائي ثابت، توافقه صيغة ستوكيومترية بسيطة مثل $BaTiO_3, Al_2O_3$ الخ و هي التي تعرف بالدالتونيدا [4]، و البعض الآخر لا يملك صيغة محددة مثل $Cu_{2-8}.O$.

3-5-I الخصائص الحرارية

في ميدان الخزفيات نجد مواد درجة انصهارها تفوق $2000^\circ C$ ، وهذه الميزة لها صلة وطيدة بالروابط الكيميائية و **الجدول 4-I** يعطي بعض قيم درجات حرارة انصهار بعض المواد [6].

الجدول 4-I: درجة انصهار بعض المواد [6].

المركب	Al_2O_3	MgO	CaO	TiN	Si
درجة الانصهار	2070	2640	2625	2950	1400

أما بالنسبة للنناقلية الحرارية و بسبب الغياب الشبه تام للإلكترونات الحرة، فان الخزفيات عازلة حراريا و هذا بصفة عامة.

4-5-I الخصائص الميكانيكية

بسبب قوة الرابطة الكيميائية فان الخزفيات تملك قيمة عالية لمعامل المرونة مقارنة مع المعادن. إن قوة الرابطة هذه تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك فهي بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة أقل من القوة اللازمة لكسرها) [7]. و بالتالي فان مجال اللدونة عند درجات الحرارة العالية غائب بالنسبة لهذه المواد.

I-5-5 الخصائص الإلكترونية

نجد في ميدان الخزفيات ثلاثة أصناف من المواد، مواد عازلة و مواد نصف ناقلة و أخرى ناقلة، لكن بصفة عامة معظم الخزفيات عازلة كهربائيا و ناقليتها ضعيفة مقارنة مع المعادن.

I-5-6 الخصائص الضوئية

أيونات المعادن الانتقالية لها دور كبير في إعطاء الألوان للخزفيات فمثلا أكسيد الألومنيوم أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من Cr_2O_3 .

I-6-1 دراسة بعض المواد الخزفية**I-6-1-1 الصلصال (الغضار)**

يطلق اسم الغضار (الصلصال) على أحد أنواع الصخور الرسوبية [8]. ويدل لفظ الغضار على حجم الحبيبات التي يتكون منها صغير جدا، فهو يستعمل للإشارة لتلك المواد الترابية التي يقل قطر حبيباتها عن $\frac{1}{200}$ من المليمتر [9,8]، و التي تصبح سهلة التشكيل إذا ما بللت بقدر يسير من الماء. فالمواد الصلصالية بصفة عامة عبارة عن سليكات مائية للألمنيوم [9,8] و في بعض الأحيان يحل المغنيزيوم أو الحديد محل جزء من الألمنيوم. ومن بين المواد الصلصالية الواسعة الانتشار في الطبيعة نجد الكاولينيت، و مجموعة الايليت التي تتميز باحتوائها على نسبة عالية من الماء و مادة الميكا... الخ.

I-6-2 الكاولان**❖ تعريف**

يعتبر الكاولان أساس الخزف الصيني «البورسولان»، و هي اسم مشتق من اسم مدينة صينية [11,10]، أين تم استخراج هاته المادة لأول مرة، و الكاولان إحدى المواد الواسعة الانتشار، تتواجد في الطبيعة في هيئة قشور رقيقة و صغيرة جدا معينة أو سداسية الشكل، كما تتواجد عادة في هيئة كتل طينية الشكل إما أن تكون متماسكة أو هشّة [14]، يميل لونها إلى الأبيض، و في بعض الأحيان تكون رمادية، و هذا بسبب تواجد المواد العضوية بها [7] كما أنها سهلة التفتت، صيغتها الكيميائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ووزنها المولي 258 g، وكتلتها الحجمية $2.6 g/cm^3$.

يطلق اسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من مادة الكاولان و الفخار ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) و هذا يوافق النسب الوزنية التالية 39.5% وزنا من Al_2O_3 و 46.6% وزنا من SiO_2 و 13.9% وزنا من H_2O ، و

الكاولان ذات النوع الجيد تحتوي على 45.8 % وزنا من Al_2O_3 ، و هذا ما يوافق الحد الأعظمي، و لكن النسبة نادرة الوجود في الطبيعة، لأنه في غالب الأحيان توجد شوائب في هذه المادة [11,7].

تكون الكاولييت في الكاولان على شكل جسيمات لها قطر يتراوح بين 0.1 و $10\mu m$ و سمك محصور بين 400 و $1200 A^\circ$ [11,7]، ويبدو البلور أحادي الميل على شكل صفائح سداسية تكون مرصوفة فوق بعضها البعض كقطع النقود، بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للكاولان والمتمثلة في H_2O ، SiO_2 ، Al_2O_3 ، فهناك نسب معينة من الشوائب، و هي عموما عبارة عن أكاسيد مثل Na_2O ، K_2O ، MnO ، Fe_2O_3 ، كما توجد بها مواد عضوية و التي تزول بتسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة **الجدول 5-I**.

هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم، كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية، و الكاولان تعتبر من الأنواع الكيميائية التي لها أهمية كبيرة بالنسبة للحراريات و تعتبر عنصرا أساسيا لأكثر الفخاريات المستعملة في الصناعة الخزفية [7].

الجدول 5-I: يبين التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان الموجودة في عدة مناطق من

العالم .

P.F	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	نسبة الأكسيد %
13.50	00.10	00.05	00.10	00.20	01.40	00.40	38.50	45.70	كاولان جورجيا
12.50	01.50	00.10	00.20	00.20	00.05	00.70	38.10	46.80	الكاولان الصيني
12.16	00.04	00.70	01.01	02.20	02.20	00.96	33.93	47.07	كاولان مصر
13.42	00.46	00.13	00.05	00.31	00.02	00.25	37.00	48.40	كاولان كوبر
11.10	00.20	00.20	00.10	00.10	01.50	02.50	31.00	53.3	كاولان سارد
13.42	00.86	00.05	-	00.28	-	00.58	35.02	45.56	كاولان البرازيل

❖ الخصائص الفيزيائية

● البنية البلورية

البنية البلورية للكاولينت ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي [15]:

$$a=5.119 A^0 \quad b=8.932 A^0 \quad c=7.391 A^0$$

$$\alpha=91.6^\circ c, B=104.8^\circ c, \gamma=89.9^\circ c$$

و الكاولان عبارة عن طبقات من الشبكة بلورية أين تتماسك طبقاتها مع بعضها البعض بقوى تجاذب كبيرة جدا مثل قوى فاندروالس، و الأشكال الناتجة هي في غالبها صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة. كما أن وجود بعض الشوائب في المادة الأولية تسبب تحولات في رتب البنى البلورية و التركيبية من

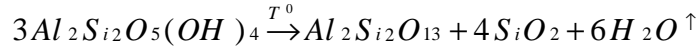
عينة إلى أخرى، لذلك فإن الكاولينيت تتميز ببنية رقائقية مشكلة من تتابع لطبقات رباعية و ثمانية [12] و الشكل I-6 يوضح لنا البنية البلورية للكاولينيت .

• الفراغات

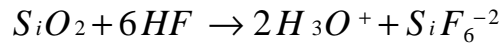
إن الكاولان في حالتها الطبيعية لا يمكن أن يكون لها كثافة مساوية إلى الكثافة النظرية بل توجد بها فراغات بين و داخل الحبيبات الناتجة عن تكوينها الأولى ، و نسبة هذه الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجدها و هي لا تفوق 22% و لا تقل عن 2% من الحجم الكلي.

الخصائص الكيميائية

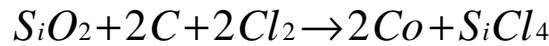
الكاولان مركب غير نشيط كيميائيا ، لهذا فان استعملاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية ، و من أهم خصائصها تفككها بارتفاع درجات الحرارة لتعطي الميليت و أو أكسيد السيليكون على شكل كريستوباليت حر وفق المعادلة الكيميائية التالية :



الكاولان لا تؤثر عليها الأحماض كافة ما عدا حمض الفلور حيث يتفاعل هذا الأخير مع SiO_2 . وفق المعادلة التالية :



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



الخصائص الميكانيكية

تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية عالية من مقاومة للشد و التحمل و الثني و هذا ما يمكن تلخيصه في الجدول I-6 [17,16,7].

الجدول I-6: أهم خصائص الكاولان .

الخصائص	القيمة
مقاومة الشد (kg/cm^2)	من 50 إلى 210
معامل امتصاصها للماء	من 10 إلى 20%
مقاومة تحملها (kg/cm^2)	من 1050 إلى 4220
معامل تمددها الخطي بين ($(1/c)(700c-20c)$)	من 5×10^{-6} إلى 7×10^{-6}
درجة حرارتها العظمى للاستعمال	من 1300 إلى 1700
ناقليتها الحرارية ($Cal/cm.s.c$)	من 0.004 إلى 0.005
مقاومتها للثني (kg/cm^2)	من 250 إلى 420
مقاومتها للإجهاد بالنسبة لقضيب، نصف قطره 1.27 سم ($kg.cm$)	من 2.55 إلى 3.75
معامل مرونتها	من 0.14 إلى 0.35×10^6
مقاومتها للإجهاد الحراري	ممتازة
مقاومتها في درجة حرارة الغرفة Ω/cm^3	من 10^{12} إلى 10^{14}
درجة الحرارة التي من أجلها تكون المقاومة $10^6 \Omega/cm^3$	من 400 إلى 700
معامل استطاعتها في 1MHz	من 0.0002 إلى 0.010
ثابت العزل الكهربائي	من 4.5 إلى 6.5

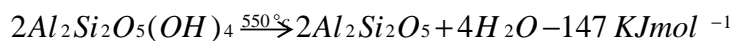
المواد العضوية

إن الكاولان يحتوي على نسب هامة جدا من المواد العضوية على شكل لينيت (lignite) الذي هو عبارة عن فحم بني داكن أو رمادي [11,10]. حيث تختفي هذه المواد عند التسخين، و احتراقها يسبب نقصا في الكتلة و وجودها على شكل كومات يقودنا إلى خصائص هامة مثل القابلية للطرق و السحب و اللدونة، و بالمقابل تستطيع إحداث فراغ في العجينة الفخارية إذ لا تكون قد أحرقت كلية قبل التحول إلى زجاج (حال الرمل grés) في درجات حرارة منخفضة، و المواد العضوية هي أيضا عوامل منخفضة حيث تؤثر على أملاح الحديد و تجعلها ذاتبة [11]، و تكون الفخاريات في الحالة الطبيعية ملونة باللون الأبيض، و تسمى عادة (Cinsant blanc)، و رمادية لتواجد المواد العضوية بها.

تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية

هناك دراسات عديدة اهتمت بالتغيرات البنيوية لمادة الكاولان و هذا عند تسخينها في درجات حرارة مختلفة [18]، و في أقل من طريقة فان معادن الكاولان تتبلور بخروج ماء الرطوبة أو الماء الممتص بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجة و $100^\circ C$ و $110^\circ C$ [13,11]، و تؤدي هاته العملية باقتراب الحبيبات من بعضها البعض إلى ظاهرة الانكماش، لكن هذا بدون تغير في الشبكة البلورية. و أول مرحلة في سلاسل

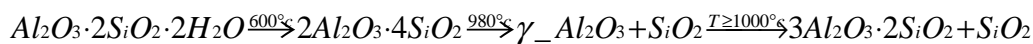
تحول الكالينيت ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) إلى ميليت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) هو التفاعل الماص للحرارة الواقع في المجال $450^\circ C - 600^\circ C$ بالنسبة لأغلب الباحثين الشكل I-7، سببه خروج الماء الداخل في تركيب الكالينيت و تشكل مركب جديد يعرف بالميتاكاولان ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)، و هذا التحول يوصف كيميائياً بالمعادلة التالية [19]:



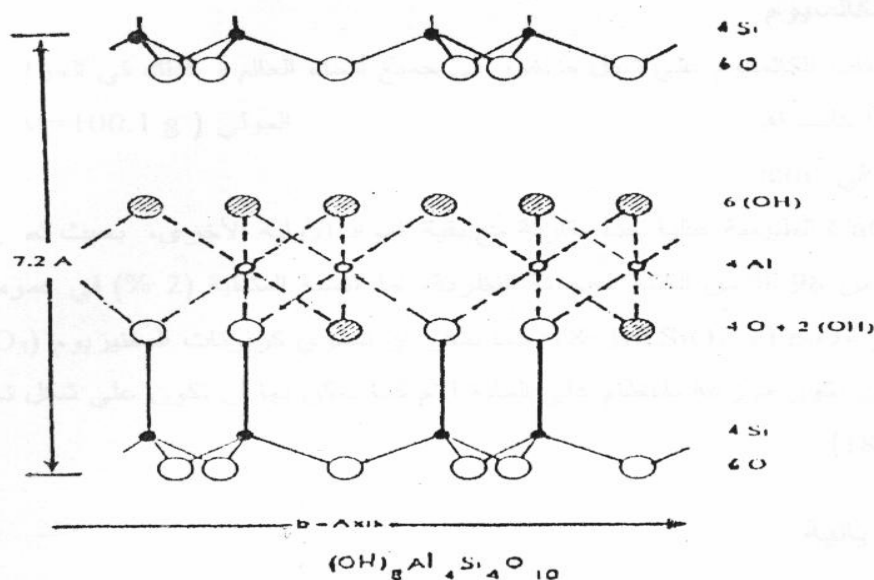
فيما يخص التفاعل الناشر للحرارة الواقع في حدود $980^\circ C$ فهو نقطة خلاف العديد من الباحثين، و يمكن تصنيف آليات التفاعل المقترحة إلى صنفين. بالنسبة لعناصر المجموعة الأولى أرجع بعضهم هذا التفاعل إلى تشكل ($\gamma-Al_2O_3$) صنف طور سبينال [21,20]. أما البعض الآخر فيرجع هذا التفاعل إلى تشكل طوري المليت و سبينال [21,20]. أما عناصر المجموعة الثانية اقترحت تشكل طور الميليت [23,22] دون أي طور آخر، لكن الرأي الراجح يعود لعناصر المجموعة الأولى [20].

أما بالنسبة للتحول الواقع في المجال $1100^\circ C - 1200^\circ C$ فهو راجع لتشكل مركب الميليت [24] و هذا لا يعني أن مركب المليت يبدأ التشكل ابتداء من الدرجة $1100^\circ C$ بل يمكن أن يبدأ عند درجة حرارة أقل [12] و هذا حسب نسبة الألومين التي تحتوي عليها مادة الكالينيت [12].

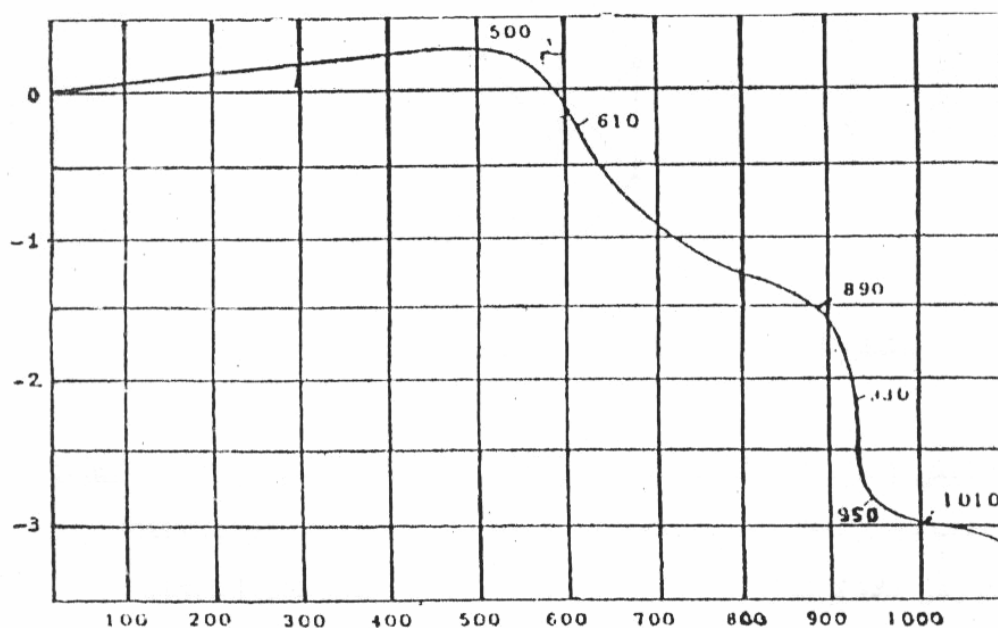
مما سبق يمكننا القول أن المعالجة الحرارية للكاولان يصاحبها عدة تحولات طوريه و التي يمكن أن نلخصها في المخطط التالي:



(كاولينيت) (ميتاكاولان) (سيليكات+سبينال) (كريستوباليت+ميليت)



الشكل I-6 البنية البلورية للكاولنيت [17].



الشكل 7-I التمدد الطولي التفاضلي للكاولان [11].

I-6-3 كربونات الكالسيوم

❖ تعريف

توجد على شكل صخور في جميع أنحاء العالم بما فيهم الجزائر، لونها أبيض إذا كانت نقية و صيغتها الكيميائية $CaCO_3$. وزنها المولي يساوي $M=100.1g$ ، كتلتها الحجمية النظرية $\rho=2.71g/cm^3$ [25]. كما أن درجة نقاوة $CaCO_3$ الطبيعية عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى، حيث تصل نسبة الكربونات إلى أكثر من 98% من الكتلة الحجمية النظرية. أما النسبة المتبقية (2%) فهي عموما عبارة عن أكاسيد مثل Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، SiO_2 [25, 26, 27]، كما يمكن أن تحتوي على كربونات المغنيزيوم $MgCO_3$ ، كل هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم، كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية [27]. و **الجدول 7-I** يوضح بسبب الشوائب المختلفة التي تحويها كربونات الكالسيوم و المتواجدة في عدة مناطق من العالم.

الجدول 7-I: التركيز الكتلي (%) للشوائب في كربونات الكالسيوم لعينات مأخوذة من عدة مناطق مختلفة من

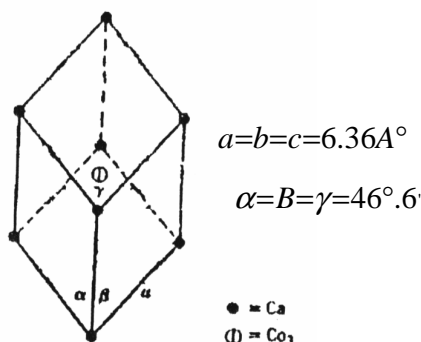
العالم [27, 28].

الشوائب	فرجينيا (%)	بنسلفانيا (%)	الهند (%)
Fe_2O_3	0.15	0.06	0.08
MgO	0.45	0.46	0.59
SiO_2	0.52	0.42	0.70
Al_2O_3	0.17	0.13	0.68

الخصائص الفيزيائية

• البنية البلورية

إن الكشف بواسطة الأشعة السينية يبين أن بنية الكلس الحجري سداسي موشو ري أي (شبكة ثلاثية متساوية الأحرف) [27] ، حيث تتوزع فيها ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح ، و جزيئات CO_3 بمركزه حسب الشكل-I-8 [27]



الشكل I-8: بنية الخلية الأولية لكاربونات الكالسيوم [27]

• الفراغات

كربونات الكالسيوم الموجودة في الطبيعة لا يمكن أن تكون كثافتها مساوية إلى الكثافة النظرية، بل تتواجد بها فراغات بين و داخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي. نسبة هذه الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجدها ، و هي عادة تتجاوز 20% و لا تقل عن 0.3% من الحجم الكلي [27,25] .

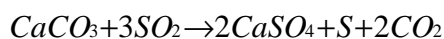
الخصائص الكيميائية

كربونات الكالسيوم مركب غير نشيط كيميائيا . لهذا فاستعمالاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية . و من أهم خواصها تفككها بارتفاع درجة الحرارة لتعطي أوكسيد الكالسيوم و غاز ثاني أوكسيد الكربون وفق المعادلة الكيميائية التالية [5] :



$$\Delta H^{298} = 44.3 KCal/mol$$

و هذا ما سنعرض له بالتفصيل من خلال عملية الكلسنة. كما أنها ($CaCO_3$) تتفاعل بسهولة مع الأحماض القوية لتعطي غاز (CO_2) و حرارة و ملحا ، و تتفاعل مع أوكسيد الكبريت في درجات حرارة عالية نسبيا ($T \geq 95^\circ c$) ، فتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس وفق المعادلة التالية [27] :



$$\Delta E = 74 Cal/mol$$

الخصائص الميكانيكية

تمتاز كربونات الكالسيوم بخواص ميكانيكية عالية ، بحيث تقدر قساوتها ما بين 3 و4 على سلم موهس .
 (Moh's) [27] أما قوة تحملها تتراوح بين 80 و $190MN/m^2$ [29]، و معامل تمددها ضئيل جدا و هذا لغاية درجة حرارة تساوي $T=300^\circ c$ ، بحيث يقدر بـ 5×10^{-6} [29] ، و معامل يونغ يتراوح ما بين 2.2×10^4 و $8.48 \times 10^4 N/m$ [30] .

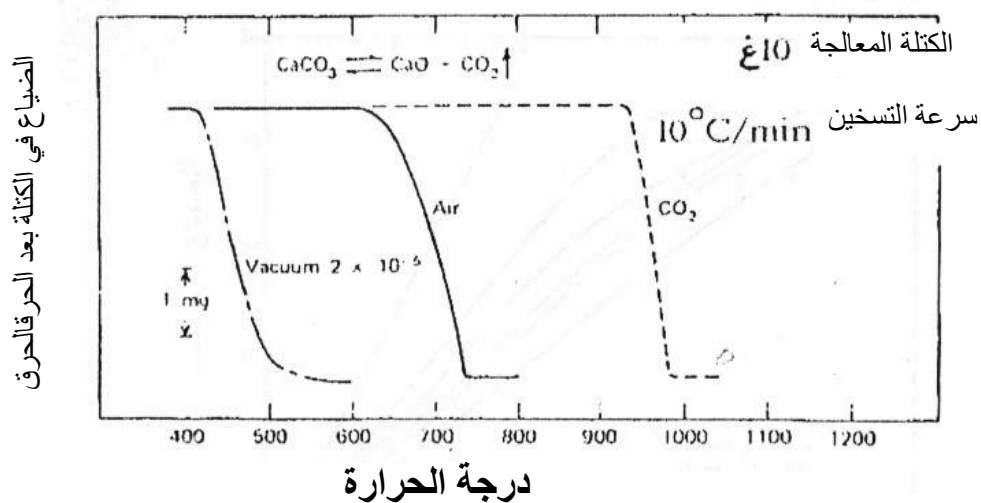
الكلسنة

عند تسخين الكلس الحجري إلى درجات حرارة ملائمة و لزمن كاف يتفكك إلى غاز ثاني أوكسيد الكربون (CO_2) و الكلس (CaO)، فكل $1Kg$ من الكربونات يحتاج إلى طاقة قدرها $1.7MJ$ ، عند درجة حرارة $T(c)=900^\circ c$ [31].

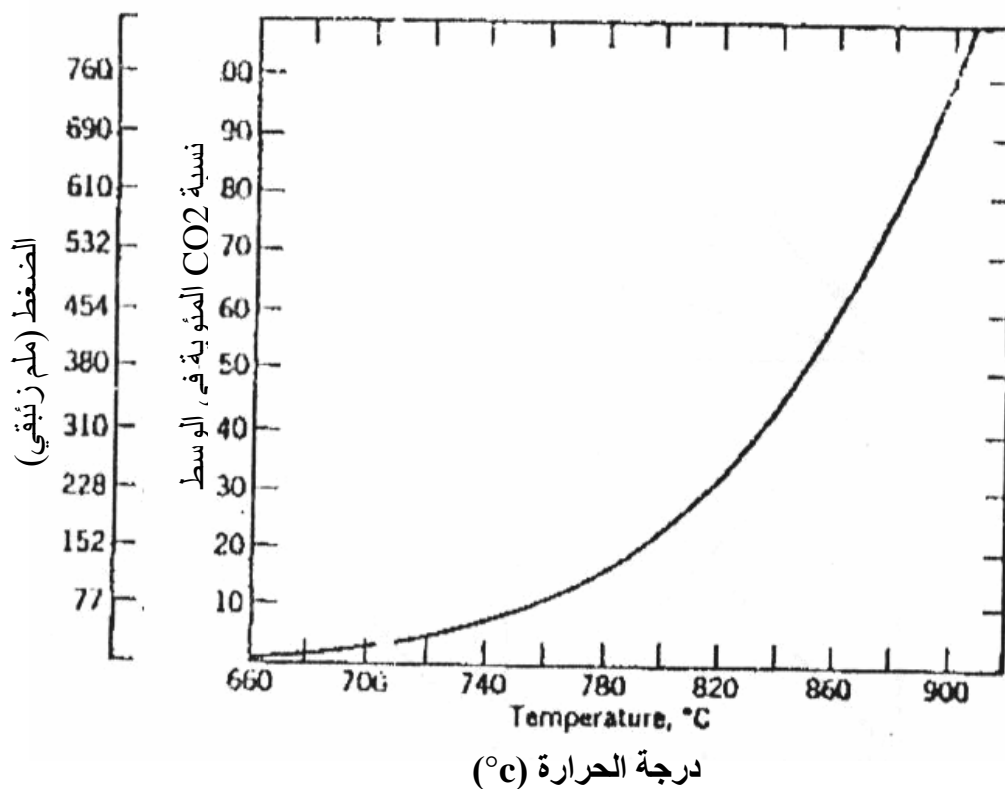
إن درجة حرارة التفكك و الزمن اللازم لذلك تابع لعدة عوامل ، أهمها الوسط المحيط بالمادة المعالجة ($CaCO_3$). فكلما قل ضغط CO_2 في الجو المحيط بها كلما كانت درجة التفكك ($T(c)$) اللازمة لذلك أقل . فلوصل الذي يحتوي على 100% من CO_2 و عند ضغط يساوي إلى الضغط الجوي تكون $T(c)=990^\circ c$ ، و درجة التفكك في الهواء تساوي $T(c)=700^\circ c$ ، أما إذا كان الضغط منخفضا مثلا عند $p=2.10^{-5} Pa$ فإن درجة حرارة التفكك تنخفض إلى $T(c) \leq 500^\circ c$ [32].

الشكلان (10-I , 9 -I) يوضحان تغير $T(c)$ بدلالة الوسط المحيط بالكربونات و تأثير الزيادة في الضغط غاز CO_2 على درجة حرارة الكلسنة على الترتيب .

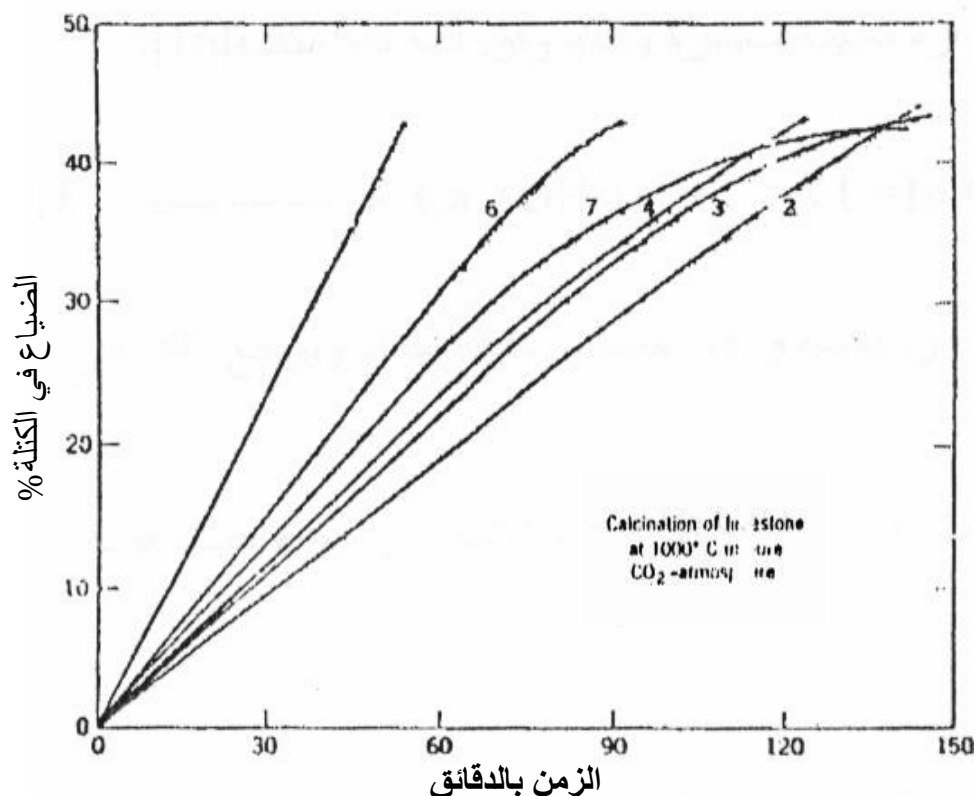
ومن العوامل المؤثر على درجة حرارة الكلسنة، الكثافة الابتدائية للكربونات و أبعاد حبيباتها الأولية. فلقد وجد أنه كلما كانت الكثافة اقل كلما تناقص الزمن اللازم للتفكك عند درجة حرارة ثابتة و الشكل -11 [يوضح فيه الباحث فوستر Foster [33] تأثير الكتلة الحجمية على زمن الكلسنة ، فزمن الكلسنة للعينتين 2 ، 3 كبيرا وذلك لكثافتها العالية و بنيتها المتجانسة. أما بالنسبة للعينتين 6 ، 7 فهما أقل كثافة و يتكونان من حبيبات صغيرة، لهذا السبب (قال Foster أن الزمن اللازم لخروج كل CO_2 من الكربونات كان أقل من العينتين 2، 3 و بالنسبة للعينة 5 فهي الأسرع في التفكك و يرجع ذلك إلى احتوائها على شوائب أكثر). بعد تفكك حبيبات $CaCO_3$ فان الحبيبات الجديدة المتكونة (الأجنة) لا وكسيد الكالسيوم تبدأ في النمو و التكاثر و الترتيب ، و درجة فعالية هذه الظواهر تتعلق دائما بالظروف الفيزيائية المحيطة بالمادة الأولية ($t(c), T(c)$ و نوع المادة).



الشكل 9-I تأثير نوع الوسط المحيط بالكلس الحجري عند معالجته في درجة حرارة تفككه [33].



الشكل 10-I تأثير ضغط و تركيز CO_2 في درجة حرارة تفكك $CaCO_3$ [27].



الشكل 11-I تغير مدة تفكك $CaCO_3$ باختلاف كثافتها والشوائب التي تحتويها [33].

4-6-I أوكسيد الكالسيوم

تعريف

أوكسيد الكالسيوم هو عبارة عن مسحوق أبيض اللون يستخلص بواسطة عملية تسخين كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ، كما يدخل في صناعة الإسمنت كمادة رئيسية [27,34]، وكذا في صناعة الزجاج بمختلف أنواعه والنحاس والذهب [35,36,37,38]. إضافة إلى أنه مادة حرارية يستخدم في الكثير من التطبيقات الصناعية كما يستعمل كطوب في أفران تصفية المعادن كالحديد والنحاس والبلاتين [26,27,39]. وهو عبارة عن مادة غير مستقرة كيميائياً حيث يتفاعل مع الماء بسهولة ليعطي هيدروكسيد الكالسيوم، الذي يكون أشد بياض من الكلس [27].

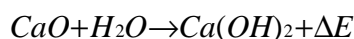
خواصه الفيزيائية

• البنية البلورية

إن الكشف بواسطة الأشعة السينية يبين أن بلورة (CaO) عبارة عن شبكتين مكعبتين ممركتزي الوجوه متداخلتين الشكل I-12، إحداهما للكالسيوم و الأخرى للأوكسجين، بظم كل ذرة أوكسجين إلى ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعب بسيطة (SC)، والبعد بين كل ذرتين من نفس النوع يساوي $a=4.81A^0$. [27].

خواصه الكيميائية

إن أهم خاصية تميز أوكسيد الكالسيوم هي تفاعله مع الماء ، بحيث عند إضافة الماء له يعطي هيدروكسيد الكالسيوم مع انتشار حرارة وفق المعادلة التالية:

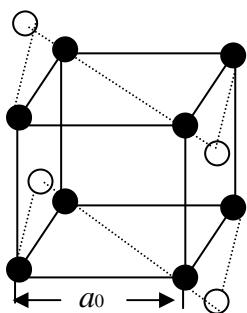


$$\Delta E=16Cal/mol$$

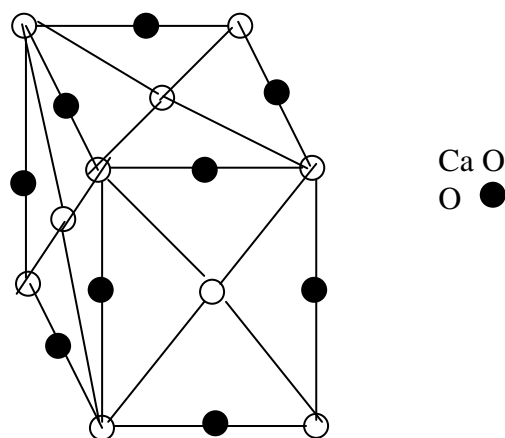
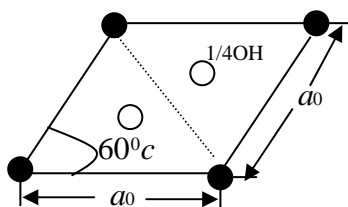
و يكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جداً، و يرجع ذلك إلى سرعة التفاعل و الطاقة العالية الناتجة منه، و يتميز هيدروكسيد الكالسيوم ببنيته السداسية الشكل I-13، بالإضافة إلى تفاعله مع الأحماض القوية و الضعيفة .

خواصه الميكانيكية

تمتاز بلورة (CaO) بخواص ميكانيكية عالية ، حيث تقدر قساوتها ما بين 2 و 3 على سلم موهس ، و معامل تمدد ضئيل جداً بحيث يقدر ب $1.38\times 10^{-7}m/c^0$ و هذا لدرجات الحرارة المحصورة من $T=0c^0$ إلى $T=1700c^0$ و درجة ذوبانه عالية جداً $T(f)=2625c^0$. [28].



Ca ●
OH ion ○



Ca O
O ●

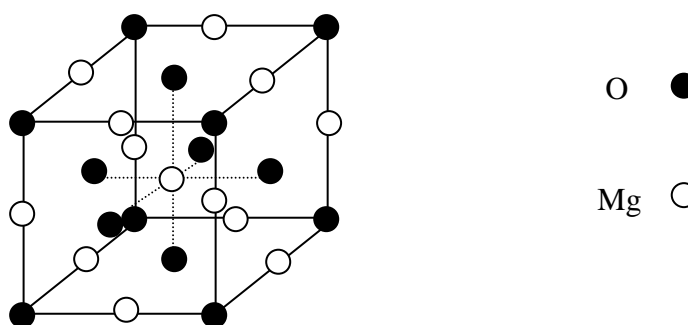
الشكل I-12: بنية الخلية الأولية لأوكسيد الكالسيوم [27] الشكل I-13: بنية الخلية الأولية لهيدروكسيد الكالسيوم [27].

I-6-5 أوكسيد المغنيزيوم**تعريف**

أوكسيد المغنيزيوم MgO عبارة عن مسحوق أبيض اللون، يستخلص من كربونات المغنيزيوم $MgCO_3$ عن طريق عملية التسخين، ودرجة نقاوته عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأخرى، و هو من بين الأوكاسيد المقاومة جدا، يتميز بدرجة انصهار عالية جدا تقدر ب $2800c^0$ ، و بالمقابل فانه من أحسن العوازل الكهربائية في درجات الحرارة المرتفعة [1].

❖ الخصائص الفيزيائية**• البنية البلورية**

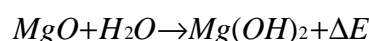
بلورة أوكسيد المغنيزيوم عبارة عن شبكة مكعبة ممركرة السطوح، في هاته البلورة أربع مواقع انغراسية ثمانية. و البعد بين كل ذرتين من نفس النوع يساوي $a=5.64A^{\circ}$ الشكل I-14.



الشكل I-14: بنية الخلية الأولية لأوكسيد المغنيزيوم MgO

الخصائص الكيميائية

إن من أهم الخصائص التي يتميز بها أوكسيد المغنيزيوم هي تفاعله مع الماء ، ليعطي هيدروكسيد المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ و حرارة منتشرة وفق للتفاعل الكيميائي التالي :



و يكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا إذا ما سخن عند درجة حرارة تقارب $350c^0$ فانه يتحول ثانية إلى أوكسيد و ماء منطلق بالإضافة إلى أنه يتفاعل مع الهالوجينات و الأحماض، بينما لا يحدث له أي تفاعل مع الأسس.

الخصائص الميكانيكية

يتميز أكسيد المغنيزيوم بخصائص ميكانيكية عالية قريبة من خصائص الخزفيات، من قساوة و مقاومته للإجهاد الحراري ممتازة، كما يتميز بمعامل تمدد خطي ضئيل جدا، و هذا ما يمكن تلخيصه في الجدول 8-I.

الجدول 8-I: أهم خصائص أكسيد المغنيزيوم.

القيمة	الخصائص
3.58	الكثافة (g/cm^3)
10.8×10^{-6}	معامل التمدد عند الدرجة 273k (K^{-1})
42	الناقلية الحرارية عند 273k ($wm^{-1}k^{-1}$)
2800	درجة حرارة ذوبانه ($^{\circ}C$)
9.65	ثابت العزل الكهربائي عند 1MHz
249	معامل يونغ (GPa)
$C_{11}=294, C_{12}=93, C_{44}=155$	معامل المرونة
0.05	معامل الامتصاص عند $5.5\mu m$ (cm^{-1})
ممتازة	مقاومته للإجهاد الحراري
5.5	قساوته (على سلم موهس)

6-6-I الفلدسبات

الفلدسبات فئة تنتمي إلى عائلة التيكوسيليكات (Tectosilicate)، هذه الفئة عبارة عن مجموعة واسعة تحتوي على ما يقارب عشرون مركبا، لكن تسعة مركبات فقط تعتبر معروفة جيدا. و هذا قليل، بالرغم من ذلك فهو يمثل النسبة الأكبر من الخامات (Minerals) المتواجدة في القشرة الأرضية. الفلدسبات هي فئة لها خصائص متشابهة، و يرجع ذلك أساسا لتشابه البنية البلورية. فمثلا كل مركبات فئة الفلدسبات لها تناظر منخفض أحادي الميل $2/m$ (Monoclinic)، ثلاثية الميل $\bar{1}$ (Triclinic). الصيغة الكيميائية العامة لفئة الفلدسبات هي:



بحيث X يمكن أن يكون الصوديوم (Na) أو الكالسيوم (Ca) أو البوتاسيوم (K). و تنقسم فئة الفلدسبات إلى سلسلتين، سلسلة البلاجيوكلاس و سلسلة الألكافيلسبات حيث تتميز الأولى باحتواء مركباتها على عنصري الصوديوم و الكالسيوم، في حين تتميز الثانية باحتواء مركباتها على عنصر البوتاسيوم. مركبات الفلدسبات تملك صلادة في حدود 6GPa، كما يتراوح مجال كثافتها ما بين $2.55g/cm^3$ و $2.76g/cm^3$ و يمكن لمركبات الفلدسبات أن تتبلور في المحيط البركاني و تتشكل من خلال التحولات المنجمية.

يتم التمييز ما بين مختلف مركبات الفلدسبات من خلال البنية البلورية و كذا الصيغة الكيميائية [52].

7-6-I الأنورثيت

تعريف

الأنورثيت مركبا فلديسباتي، مكون من سليكات الألمنيوم و الكالسيوم (أي من سلسلة البلاجيوكلاس plagioclase) [40]. وهو مركب نادر طبيعيا، تم العثور عليه سنة 1823 من طرف العالم ROSE ضواحي مدينة نابل الإيطالية [46].

أشتق اسم الأنورثيت من الكلمة اليونانية (Anorthose) [46] و التي تعني مائل (Oblique) و هي تشير إلى نظامه البلوري ثلاثي الميل (Triclinique). وصيغته الكيميائية من الشكل $CaAl_2Si_2O_8$ يميل لونه عادة إلى الأبيض أو الرمادي ، و يشكل صناعيا عن طريق خلط وسحق المواد ألمنوسليكاتية و مركبات كالسيومية مثل كربونات الكالسيوم، هيدروكسيد الكالسيوم، و أكسيد الكالسيوم، و يستعمل الأنورثيت في الصناعات الكهربائية كعوازل والإلكترونية كمساند للدارات التكاملية، و يتبلور الأنورثيت في الجملة ($CaO-Al_2O_3-SiO_2$) ومحصور في ميدان محدود بخمس نقاط تحول أوتيكتيكي، أين تتغير درجة الحرارة بين ($1512^{\circ}C-1170^{\circ}C$) [42]. (مخطط الأطوار الفصل الثاني).

الخصائص الفيزيائية

• البنية البلورية

يكتسي الأنورثيت بنية بلورية ثلاثية الميل أو سداسية [43]، و تبين وجود نوعان فلديسباتيان من الأنورثيت، لكل منهما ثابت شبكة يساوي $14^{\circ}A$ ، الأولي ذات خلية بسيطة (p) و الأخرى ذات خلية ممرزة الجسم (I) لها نفس الأبعاد تقريبا.

الأنورثيت p له الثوابت الشبكية التالية [42] :

$$a=8.177 \text{ }^{\circ}A, b=12.377 \text{ }^{\circ}A, c=14.476 \text{ }^{\circ}A$$

$$\gamma=91.22^{\circ}C, B=115.85^{\circ}C, \alpha=93.17^{\circ}C$$

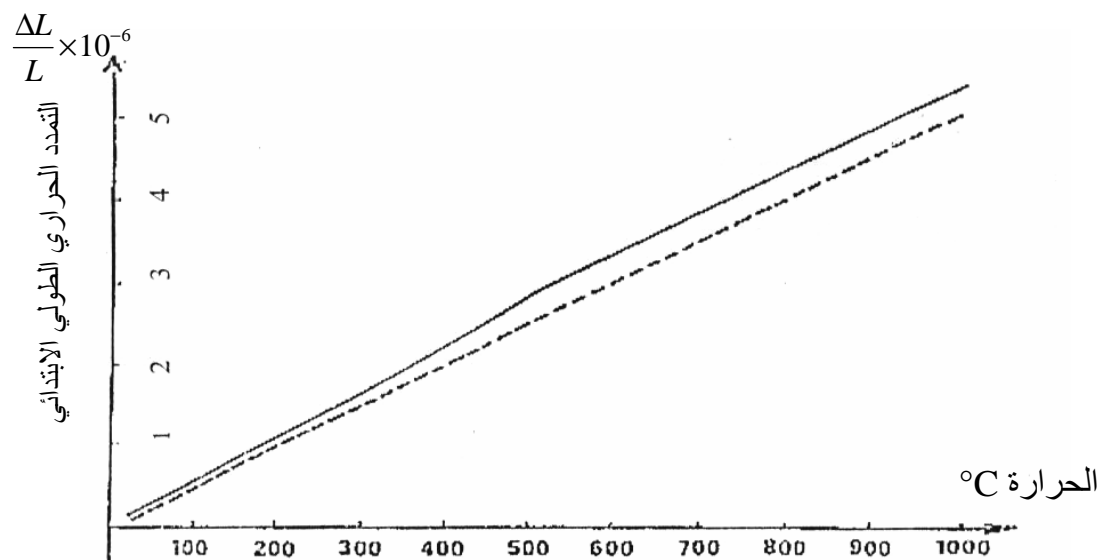
تحتوي خلية الشبكة p على ثمان جزيئات ذات التركيبية $CaAl_2Si_2O_8$ ، أي ست عشر مواقع رباعية الوجوه متميزة عن بعضها البعض بلوريا. يكون متوسط البعد بين مركز الجسم الرباعي و ذرات الأكسجين (T-O) مساويا تقريبا $1.614^{\circ}A$ في ثمانية مواقع رباعية و مشغولة بذرات السيلسيوم (Si)، أما في الثمانية المتبقية يكون متوسط البعد (T-O) مساويا $1.749^{\circ}A$ ويكون مشغولا بذرات الألمنيوم Al. بينما تتوزع ذرات الكالسيوم على فراغات غير منتظمة محصورة بين عشر ذرات من الأكسجين، أين السبعة الأقرب جوار يتواجدون على بعد $2.5^{\circ}A$.

الخصائص الكيميائية

الصيغة الكيميائية للأنورثيت تكون من الشكل $[43] CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ و هذا ما يوافق النسب الوزنية التالية 20.16% وزنا من CaO و 43.19% وزنا من SiO_2 و 36.65% وزنا من Al_2O_3 كما يمكن أن تأخذ ذرات الصوديوم مكان ذرات الكالسيوم على أن لا تتجاوز 10% و هو مركب مستقر كيميائيا .

الخصائص الميكانيكية

إن أهم الخصائص التي يمتاز بها الأنورثيت هي الصلادة العالية التي تقدر بحوالي 6Gpa إلى 6.5Gpa، كما تصل كثافته إلى $2.74g/cm^3$ حتى $2.76g/cm^3$ [42]، كما يمتاز بمقاومة جيدة للإجهاد الحراري، أي معامل تمدد حراري ضعيف تتراوح قيمته بين 4.5 و $6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}c$ و الشكل-I-15 يبين التغير الخطي لمعامل التمدد الحراري للأنورثيت بدلالة تغير درجة الحرارة، و ثابت عزل كهربائي صغير و مقاومة جيدة لتزحف. جميع هذه الخصائص تؤهله إلى استخدامه في الصناعات الكهربائية و الإلكترونية [44]



الشكل I-15 منحى التمدد الحراري للأنورثيت [43]

I-6-8 الكوردريت

تعريف

الكوردريت عبارة عن ألومينوسليكات المغنيزيوم، صيغته الكيميائية من الشكل $2MgO.Al_2O_3.5SiO_2$ ، و هو مادة نادرة الوجود في الطبيعة، يتميز بلون أزرق أو بنفسجي أو رمادي، و يمكن إنتاجه بطريقة صول-جال(sol-gel) باستخدام أو كسيمي الألويمين و السيليس بالإضافة إلى أكسيد المغنيزيوم، كما يمكن الحصول على الكوردريت المكثف من الأكاسيد عند درجات الحرارة المنخفضة، لكن الماد الأولية مكلفة و طريقة التحضير جد معقدة، و الكوردريت ذات أهمية عالية تؤهله إلى استخدامه كدعامة مادية من أجل زيادة تأدية الدرات المنطقية في مجال أنصاف النواقل، كما يستعمل كمادة حرارية في الكثير من التطبيقات الصناعية و هذا نظرا لمقاومته الحرارية الممتازة و معامل تمدده الحراري الضعيف، و عزله الكهربائي الجيد[45].

الخصائص الفيزيائية

• البنية البلورية

بعض الاكتشافات بينت أن الكوردريت يتواجد على ثلاثة أشكال :

■ الشكل $(Cordi\acute{e}rite-\alpha)\alpha$: مستقر في درجات الحرارة المرتفعة، له بنية شبه سداسية من نوع $(b\grave{e}ryl)$ ، تتميز بالوسائط الشبكية التالية :

$$a=17.1 \quad b=9.78 \quad c=9.33$$

■ الشكل $(Cordi\acute{e}rite-\beta)\beta$: مستقر في درجات الحرارة المنخفضة، يستطيع أن يتحول إلى الشكل α عن طريق عملية التسخين إلى درجة حرارة تقارب $830c^0$.

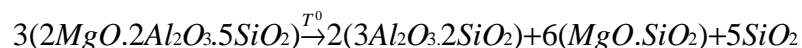
■ الشكل $(Cordi\acute{e}rite-\mu)\mu$: شبه مستقر في درجات الحرارة المنخفضة، يستطيع أن يتحول إلى الشكل α في درجة الحرارة الأكبر من $975c^0$ و هو تحول غير عكوس .

و على العموم فان الكوردريت ذات بنية ثمانية، و يمكن أن يتواجد على شكل بنية سداسية تحت اسم الاندياليت (*Indialite*) الذي يتميز بمقاومة خاصة للتغيرات الحرارية المفاجئة، و يكون مستقر عند الدرجة $1440c^0$.

الخصائص الكيميائية

الكوردريت عبارة عن الومينو- سيليكات المغنيزيوم، صيغته الكيميائية $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ، يتكون الكوردريت المحقق لهذه الصيغة الستكيومترية بواسطة التلييد ابتداء من الدرجة $1200c^0$ ، و هو يملك استقرار كيميائي جيد، لهذا فان استعماله الفيزيائية أكثر من الكيميائية، و من أهم خصائصه تفككه بارتفاع

درجة الحرارة ليعطي الميليت و السبينال وأوكسيد السيليكون على شكل كرسوباليت حر وفق التفاعل الكيميائي التالي :



كما أنه يتأثر بحمض الفلور (HF) الذي يتفاعل مع أو أكسيد السيليكون (SiO₂).

❖ الخصائص الميكانيكية

يتميز الكوردرت بخصائص ميكانيكية عالية من قساوة ومقاومة جيدة للإجهاد الحراري ، ومعامل تمدد

حراري ضعيف ، و هذا ما يمكن تلخيصه في الجدول I-9.

الجدول I-9: أهم خصائص الكوردرت

القيمة	الخصائص
من 7 إلى 7.5	القساوة (على سلم موهس)
4×10^{-6}	معامل التمدد الخطي بين (20-1000°c) (K^{-1})
2	ألناقلية الحرارية عند 20°c ($wm^{-1}k^{-1}$)
1465	درجة حرارة ذوبانه (°c)
70	معامل المرونة (GPa)
2.58 إلى 2.66	الكثافة (g/cm^3)
ممتازة	مقاومتها للإجهاد الحراري
60	مقاومتها للثني (MPa)
300	مقاومتها للتحمل (MPa)

الفصل الثاني

التلييد و مخططات الأطوار

مدخل

نتطرق خلال هذا الفصل إلى ظاهرة التلييد ، و مخططات الأطوار . فبالنسبة لظاهرة التلييد نقوم بدراسة بعض طرقه، ونتعرف إلى القوى المحركة في هذه الظاهرة و الآليات المتحكمة فيها و كذا طرق تنشيط التلييد . أما فيما يخص مخططات الأطوار فندرس إمكانية تشكيل الأنورثيت و الكوردريت مع تغير درجة الحرارة انطلاقا من تفاعل المركبات الأساسية SiO_2 و Al_2O_3 مع CaO و MgO على الترتيب. و كذا تطرقنا إلى ذكر بعض طرق تحضير كل من مركبي الأنورثيت و الكوردريت.

التلييد و مخططات الأطوار

1-II التلييد

التلييد آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية، و هو ظاهرة معقدة جدا ومتشعبة ولا توجد عبارة محددة تلخص كل التحولات التي ترافق هذه الظاهرة، وقد تم اختيار الفجوات (الفراغات) كمقدار لوصف تطورات الظاهرة وطرق التلييد للمواد الحرارية، لأنه يمكن شرح تغيراتها الهندسية بواسطة التغيرات التي تطرأ على أبعاد و أشكال الفراغات و التي تربط بظاهرة النمو البلوري. إن حدوث تغيرات هندسية في المواد خلال التلييد متعلق بعدة عوامل من بينها طبيعة المادة في حد ذاتها و أبعاد و شكل حبيباتها و وجود الطور السائل.... الخ، و منها ما هو متعلق كذلك بشروط التلييد، من ضغط و درجة الحرارة و زمن المعالجة... الخ. إن تعدد هذه العوامل المؤثرة زاد من تعقيد الظاهرة و على الرغم من ذلك تم إعطاء وصف عام لها و وضعت نماذج بسيطة تخص دراسة آليات التلييد.

1-II-1 تعريف التلييد

التلييد ظاهرة معقدة، و من الصعب إعطاء تعريف دقيق و شامل يصف جوهر هذه الكلمة [46]، لكن بالمقابل يمكننا إعطاء التعريف المختصر التالي: هو عملية ميتالورجية أو معالجة حرارية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكثيف [47]. مع العلم أن درجة حرارة المعالجة يجب أن تكون أقل من درجة حرارة انصهار المادة بأكملها (لكن يمكن أن يكون هناك طور أو أكثر في الحالة السائلة، و في هذه الحالة يتم التلييد بوجود طور سائل). و يصاحب عملية التلييد عدة ظواهر نذكر منها على سبيل المثال:

- نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة نتيجة نمو الحبيبات.
- نقص في الأبعاد الأولية للعينة و الزيادة في الكتلة الحجمية.
- زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.
- تحسن في الخصائص الميكانيكية.

1-II-2 بعض طرق التلييد

1- التلييد الطبيعي

هو عملية ميتالورجية أو معالجة حرارية عادية لمادة مجسمة (تم تشكيلها). تعتبر هذه التقنية اقتصادية لكن العينات المحصل عليها تكون نسبة الفراغات بها في الغالب معتبرة لذلك فهي تتطلب درجات حرارة عالية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكثيف [48].

2- التليبيد بوجود تفاعلات

يكون ناتج عن تفاعل مادتين و ذلك تحت درجة حرارة معينة، و آلية التليبيد هنا يمكن أن تكون في الحالة الصلبة أو بوجود طور سائل [48].

3- التليبيد تحت تأثير ضغط خارجي

لا يمكننا دوما الحصول على نسبة تليبيد عالية لمادة تم تشكيلها و ضغطها عند درجة حرارة معينة، لذلك نلجأ أحيانا إلى تطبيق ضغط خارجي على العينة أثناء المعالجة الحرارية . تسمح لنا هذه العملية بالحصول على نسبة تليبيد عالية ، لكن الطريقة محدودة لكونها مكلفة جدا و تستعمل في تحضير المواد خاصة بالتكنولوجيا المتقدمة فقط [48].

II-1-3 مراحل التليبيد

تشمل عملية التليبيد ثلاثة مراحل أساسية بناء على التغيرات الهندسية الحاصلة أثناء التطور المجهري لجملة الحبيبات حتى تصبح جسيما مكثفا متعدد البلورات [49]. و الشكل (II-1) يوضح أهم مراحل التليبيد.

1- المرحلة الابتدائية (تشكل العنق)

يتم خلال هذه المرحلة التحام جزئي للحبيبات المتلاصقة و ذلك بتشكل و نمو العنق، في حين تتشكل حدود حبيبية بين الحبيبات غير المتلحمة. و لا يحدث أي نمو حبيبي خلال هذه المرحلة، حيث تنتهي (المرحلة الابتدائية) عندما يؤدي نمو الأعناق إلى تطاولها وانتشارها فوق بعضها البعض و هذا قد يوافق تقلصا من رتبة % 5 من الحجم الكلي.

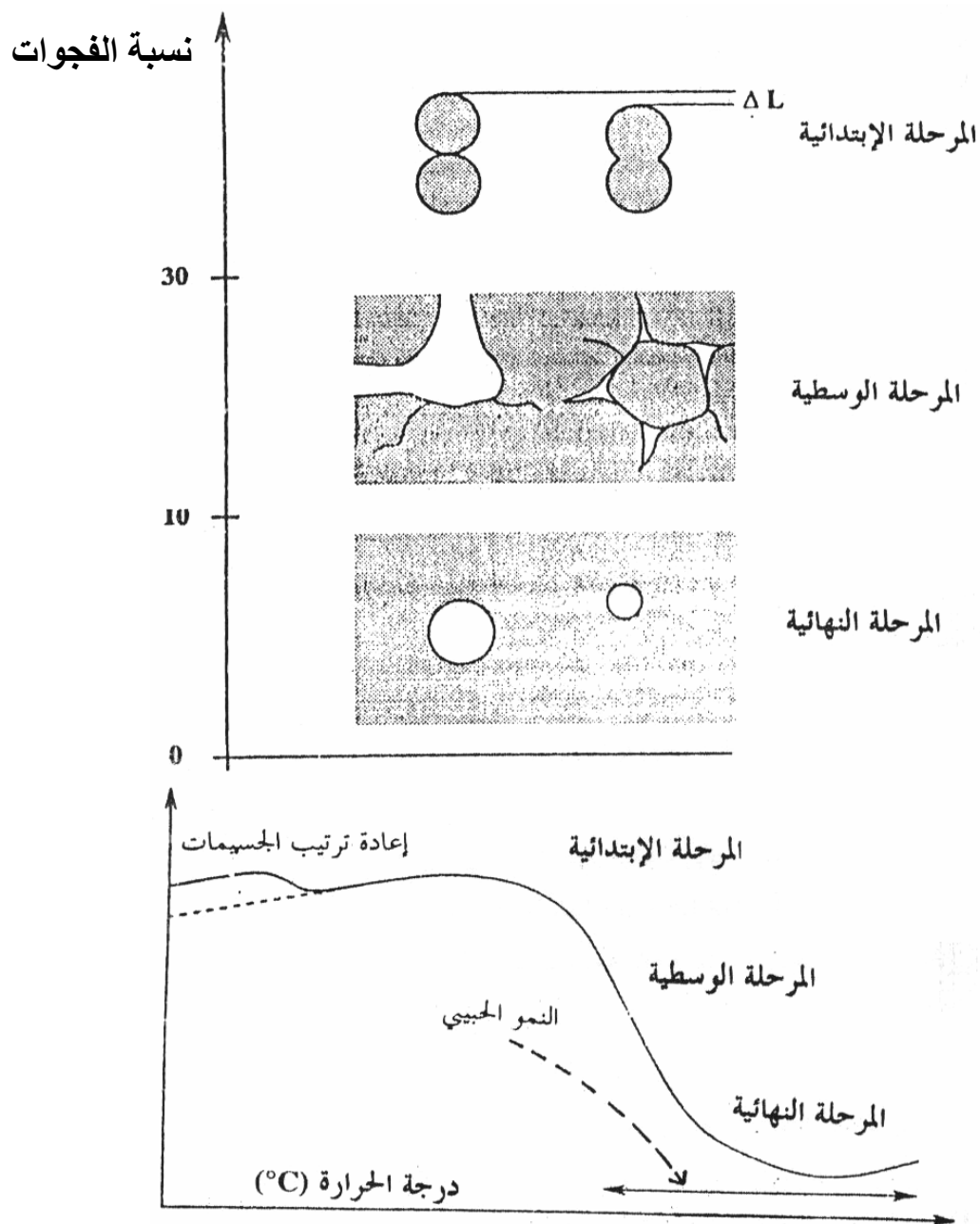
2- المرحلة الوسطية (التكتيف و نمو الحبيبات)

في هذه المرحلة تبدأ الحبيبات في النمو و ذلك بعد تشكل الأعناق بينها و تتميز بظهور بنية جديدة تتكون من حبيبات و فراغات مفتوحة تكون على شكل اسطوانات أو أنابيب مرتبطة فيما بينها.

3- المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة)

تتشكل في هذه المرحلة فراغات مغلقة تميل لأخذ أشكال كروية، و نتيجة للنمو الحبيبي فان الفراغات تبقى منعزلة داخل الحبيبات و التكتيف يبدأ في التباطؤ، في هذه الحالة يمكن اعتبار أن التليبيد قد وصل إلى النهاية.

و في الأخير نشير إلى أن هذا التقسيم لمراحل التليبيد ما هو إلا نموذج نظري يسهل دراسة عملية التليبيد، لان في الواقع هذه المراحل متداخلة فيما بينها و لا يمكن الفصل بينها.



الشكل 1-I يبين أهم مراحل التليبيد [49].

II-1-4 القوى المحركة في عملية التليبد

أثناء عملية التليبد تكون هناك تفاعلات بين مختلف المكونات تميزها عملية انتقال الذرات (أو الأيونات) أو إعادة توزيع لها. هذا الانتقال سببه مجموعة من القوى المحركة و هي أنواع نذكر من بينها الطاقة السطحية، و الطاقة العائدة للعيوب الفيزيائية بجوار السطوح المنحنية، والطاقة الناتجة عن المرور من حالة خليط إلى تركيب معين [51].

II-1-4-1 الطاقة المحركة السطحية

من أجل إحداث تغير ΔS ، نغير في السطح S لجسم معين دون تغير في حجمه الكلي و ذلك بإمداده بطاقة خارجية :

$$dw = \gamma \Delta S$$

حيث γ تمثل الطاقة بوحدة السطح (التوتر السطحي).

و في حالة عدم توفر مثل هذه الطاقة فان الجسم يحاول بصفة تلقائية تحت تأثير قوى التوتر السطحي تغيير مساحة سطحه، هذا التغير يكون مرفوقا بتغير في الطاقة الحرة مع نقصان في السطح $\Delta S < 0$

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

و بالتالي فان كل حبيبة لها شكل عشوائي تحاول اكتساب شكل كروي، و خير مثال على ذلك قطرة ماء على مستوى فهي تتكور بدل من أن تأخذ شكلا مستويا أو شكل آخر وذلك من أجل البحث عن طاقة أقل. كذلك نفس الشيء بالنسبة لمجموعة من الحبيبات في حالة تلامس فهي تسعى لتشكيل حبيبة واحدة لها شكل كروي بسطح أقل [51].

II-1-4-2 القوى المحركة بجوار السطوح المنحنية و العائدة إلى العيوب النقطية

تنقسم العيوب النقطية في الجسم الصلب إلى صنفين رئيسيين وهما : الشوائب والعيوب النقطية الأصلية و أبسط أنواعها الفجوة (الفراغ) أي نقص ذرة من مكانها النظامي. فأي شبكة بلورية لا تخلو من هذا النوع من العيوب (الفجوات) و التي يعطي تركيزها في حالة عيوب شوتكي بالعلاقة :

$$C = \frac{n_0}{N} = \exp(-\Delta H / 2KT)$$

حيث n_0 عدد الفجوات و N عدد المواقع في الشبكة.

K : ثابت بولتزمان.

T : درجة حرارة النظام بدرجة كالفن .

ΔH : الطاقة اللازمة لخلق زوج من العيوب.

أما إذا كان تركيز الفجوات هو n_0 بجوار سطح مستوي فان هذه القيمة تتغير بتغير شكل السطح أو درجة الحرارة و يعطى التغير النسبي لـ n_0 بالعلاقة التالية [51] :

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

حيث :

Ω_{m0} : الحجم المولي، R : ثابت الغازات الكاملة، γ : التوتر السطحي .

R_i : نصف قطر الانحناء و يأخذ القيمة الموجبة إذا كان السطح محدب والقيمة السالبة إذا كان السطح مقعر. و تبين هذه العلاقة انه بجوار السطوح المحدبة تكون نسبة الفجوات منخفضة مقارنة مع السطوح المقعرة. و كلما زادت درجة الحرارة تهجر هذه الفجوات من المناطق الأكثر تركيز (التقعرات) نحو المناطق الأقل تركيز (التحدبات)، كما يحدث انتشار للذرات في الاتجاه المعاكس، فكل حبيبة تسعى لتعديل نصف قطر انحنائها من اجل الوصول إلى الشكل الكروي .

II-1-4-3 قوة مردها إلى توازن طور صلب و طور غازي (السطوح المنحنية)

باعتبار أن ضغط البخار هو p_0 و ذلك عند ما يكون السطح الفاصل بين الحالة الصلبة والغازية متوازنا، فان قيمة الضغط تتغير بتغير انحناء السطح و يعطى الضغط في هذه الحالة بالعلاقة التالية [47]:

$$\log \frac{p_1}{p_0} = \Omega_m \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / RT$$

أما التغير النسبي فيعطى بالعلاقة التالية :

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \Omega_{m0} \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / RT$$

هذه العلاقة تدل على أن ضغط البخار بجوار السطح المحدب أعلى من p_0 مقارنة مع السطح المقعر و هذا ما يؤدي إلى خلق جريان للمادة من الزوائد في اتجاه التقعرات.

II-1-5 آليات التلييد

آليات التلييد هي مجموعة الطرق التي تتبعها حبيبات المادة في التكتاف و التلاصق و النمو و هي تختلف باختلاف نوع الحبيبات و الظروف المحيطة بالمعالجة الأولية لها . فمكونات هذه الحبيبات، وحالتها الفيزيائية عند تلييدها (صلبة، تحوي طوراً سائلاً) و قابليتها للانتشار أو التبخر و التكتاف أو لدونتها عند التسخين و قابليتها للتشكل. كل هذه العوامل تفرض نفسها في اتباع طريقة معينة عند التلييد. و في ما يلي نحاول إدراج أهم آليات التلييد لطور واحد في حالته الصلبة ثم في حالة وجود طور سائل.

1-5-1-II آليات التلييد في الحالة الصلبة

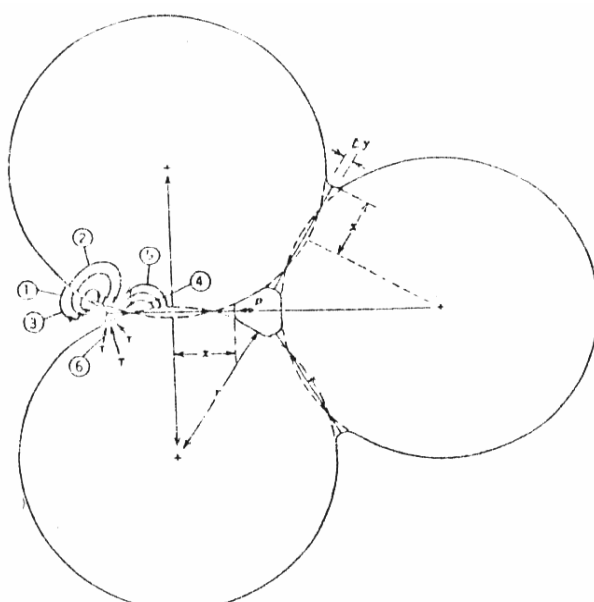
إن انتقال المادة أثناء تلييدها يحدث بسهولة في الحالة الصلبة إذا كان الضغط منخفضاً. و الجدول (1-II) يبين الآليات الأساسية التي يمكن أن تنتقل المادة بها من سطح حبيبية أو حجمها أو من حدود الحبيبات بواسطة الانتشار السطحي و الشبكي (الحجمي) و الانتشار عبر حدود الحبيبات، و يبرز الشكل (2-II) المسارات الموافقة لنقل المادة خلال المراحل الأولى للتلييد [50].

إن بداية التلييد في الحالة الصلبة تتطلب دراسة آلية نمو الرابطة بين الحبيبات إلى غاية تشكل الفجوات، بمعنى دراسة تطور نصف قطر الرابطة بدلالة الزمن، أما نهايته فتعني دراسة توزيع الفراغات و آلية نمو الحبيبات.

فيما يخص بداية التلييد يمكن تصنيف الآليات إلى مجموعتين، ففي المجموعة الأولى يفترض عدم انتقال مراكز الكرات (لا يوجد تقلص)، حيث تنمو الروابط بين الحبيبات على حساب المناطق المحدبة الشكل (3-II أ) أما المجموعة الثانية يفترض فيها حدوث تقلص مع حدوث تداخل بين الكرات (انتقال مراكز الكرات) الشكل (3-II ب)

الجدول 1-II: كيفية انتقال المادة عند تلييدها و الطرق المتبعة في ذلك [5].

الآلية	كيفية انتقال المادة	منبع المادة	فخ المادة
01	الانتشار السطحي	السطح	العنق
02	الانتشار الشبكي (الحجمي)	السطح	العنق
03	الانتقال بالتبخّر	السطح	العنق
04	الانتشار عبر حدود الحبيبات	حدود الحبيبات	العنق
05	الانتشار الشبكي	حدود الحبيبات	العنق
06	الانتشار الشبكي	الانخلاعات	العنق



الشكل 2-II كيفية انتقال المادة أثناء المرحلة الأولى من التلييد [50].

1- آليات المجموعة الأولى

• آلية التبخر و التكثف

عند تعريض المادة المعالجة إلى درجات حرارة معينة بحيث تبقى محافظة على حالتها الصلبة، تبدأ الحبيبات في التكاثر و التقارب و التلاصق مما يسا فيها مشكلة بذلك مناطق مشتركة مداها قصير جدا مقارنة بقطر الحبيبات [51,7,5].

و بأخذ حبيبتين لهما نفس نصف القطر و مشابھتين لكرتين متلامستين الشكل (II-4) نجد بأن السطح الخارجي قرب المنطقة المشتركة مقعر، و محدب في بقية المناطق الأخرى، و كما أشرنا سابقا فان الضغط في المناطق المحدبة يكون أعلى منه في المناطق المقعرة و بالتالي يحدث تبخر من السطوح الكروية لتتكثف على المناطق المقعرة، و يستمر هذا التبخر فالتكثف إلى أن يصبح الفرق في الضغط بين المناطق المشتركة بين الحبيبات و ما جاورها أقل من الطاقة اللازمة لجلب ذرة ما [51,5].

• آلية الانتشار السطحي

إن تركيز الفجوات يتعلق بدرجة انحناء السطح فبالقرب من المنطقة المشتركة بين الحبيبتين (العنق) يكون تركيز الفجوات كبيرا مقارنة مع بقية المناطق الأخرى و بسبب هذا التدرج في التركيز فانه بالضرورة سيؤدي إلى انتشار الفجوات من المناطق الأكثر تركيز (العنق) إلى المنطقة الأقل تركيز (السطح) بمعامل انتشار D. و هذا التدفق للفجوات يؤدي بالضرورة إلى هجرة ذرات المادة في الاتجاه المعاكس من السطح نحو العنق بنفس معامل الانتشار و هذا ما يوضحه الشكل (II-5).

و قد وجد رياضيا أن بعد المنطقة المشتركة (X) بين الحبيبتين يعطى بالعلاقة التالية [51,7]:

$$X^7 = \frac{14D\Omega_{m0} \gamma \delta_0 r^3 t}{RT}$$

D: معامل الانتشار، r: قطر الحبيبات الوسطى، Ω_{m0} : الحجم المولى، γ : الطاقة السطحية.

t: الزمن، R: ثابت الغازات الكاملة، T: درجة الحرارة.

• آلية الانتشار الحجمي

تستند هذه الآلية على وجود تدرج في التركيز حيث كلما اقتربنا من المنطقة المشتركة بين الحبيبتين زاد تركيز الفجوات، وكلما ارتفعت درجة الحرارة يبدأ التدرج في التركيز بالتناقص و ذلك بهجرة الفجوات و انتشارها عبر حجم الحبيبات لتعوض بذرات المادة الأم. كما يوضح الشكل (II-6). و يعبر عن بعد المنطقة المشتركة (X) بين الحبيبتين في هذه الحالة بالعلاقة [51]:

$$\frac{X^5}{r^2} = \left(\frac{5 \pi D v \gamma \Omega}{2KT} \right) t$$

حيث $D_v = DC_0$

D_v : معامل الانتشار الحجمي الذاتي.

2- آليات المجموعة الثانية

• آلية الانتشار الحجمي أو الشبكي

في هذا النوع من التلييد يحدث تداخل للحبيبات مما يؤدي إلى تقلص و بالتالي سوف تتقاطع الكرات الممثلة

$$y = \frac{x^2}{2r}$$

لها و تقترب مراكزها بالمقدار :

و هذا الاقتراب ينتج عنه تقلص حجمي نسبي يعطى بالعلاقة [7] :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3 \Delta l}{l} = \frac{3 x^2}{2 r^2}$$

• آلية الجريان اللزج

لشرح هذه الظاهرة ندرج المثال التالي نفرض أنه لدينا مادة تم ضغطها محوريا بمكبسين فسوف يزداد نصف القطر و يحدث تغير لشكل العينة، فالمناطق الجانبية تتحدب بينما يتقعر قلب العينة و يقع تحت تأثير الضغط . فبحوار السطح المحدب يكون تركيز الفجوات مرتفعا فتحاول الهجرة نحو مركز العينة و العكس بالنسبة للذرات.

لنضغط الآن حبيبتين منطقة التلامس المركزية تكون واقعة تحت تأثير ضغط لكن هذه المنطقة محاطة بمنطقة غنية بالفجوات و بالتالي يكون هناك انتشار للفجوات نحو المركز، و انتشار للذرات في الاتجاه المعاكس [51].

و تبرز هذه الظاهرة كثيرا في حالتين :

• في حالة التلييد بوجود ضغط خارجي

• في حالة تجاذب حبيبتين بفعل قوة التواتر السطحي على سطح العنق.

II-1-5-2 آلية التلييد بوجود طور سائل

إن درجة حرارة تلييد بعض المواد الحرارية عالية جدا و بالتالي فإن صناعتها تحتاج إلى طاقة كبيرة، و للتخفيض من هذه الطاقة تضاف إليها مواد أخرى تشكل طورا أو أطوارا سائلة في درجات حرارة أقل من درجة حرارة التلييد، فوجود هذا السائل يسهل عملية تكثيف المادة سواء تفاعل مع المادة الأم أو لا، و فعالية هذا التكثيف تعتمد على وجود كمية كافية من الطور السائل، و انحلالية الطور الصلب في السائل، و الانتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبية.

إن آلية التكثيف في هذه الحالة ناتجة عن القوة الضاغطة التي يولدها الطور السائل عند توزعه على الحدود الحبيبية، فإحاطة الطور السائل بالحبيبية خاصة إذا كانت صغيرة الحجم يدفعها إلى البحث عن حالة

استقرار لأنها تكون قد اكتسبت طاقة كافية للتحرك بسهولة [7,5]. و يصاحب عملية التلييد في هذه الحالة عدة ظواهر نذكر منها :

- تحدث إعادة ترتيب للحبيبات عند تكون الطور السائل مما يؤدي إلى تعبئة أكثر.
- يمكن للحبيبات الصغيرة (إن وجدت) أن تنتقل عبر الطور السائل إلى مناطق التقعر للحبيبات الكبيرة و ذلك لإحداث النمو الحبيبي و بالتالي نحصل على كثافة أكبر.
- نتيجة لضغط الطور السائل على الحبيبات ينتج تشوهات لدنه و انزلاقات و هذا ما يعطي إمكانية لإعادة ترتيب الحبيبات و بالتالي كثافة أكبر [5].

II-1-6 الفراغات المتبقية

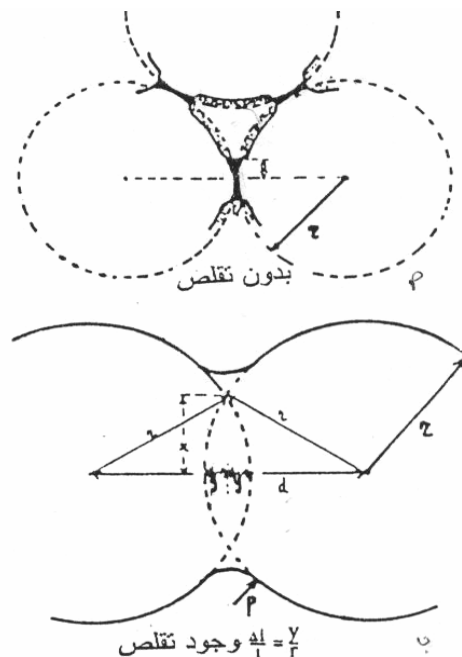
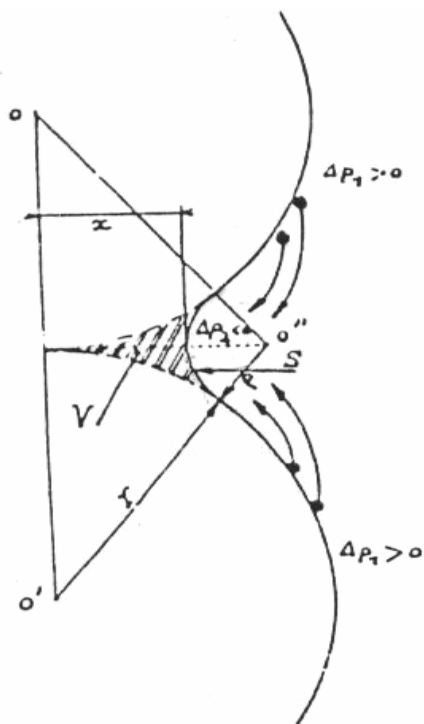
تتواجد الفراغات المتبقية كطور ثاني في أغلبية المواد الخزفية المحضرة بالتلييد، و نلاحظ هاته الفراغات على حدود الحبيبات و داخلها في العينات الملبدة، و تلاحظ داخل الحبيبة عند ما يكون انحناء حد الحبيبة و القوة المحركة لهجرة الحد الحبيبي عالين، ولهذا السبب يحصل نمو سريع للحبيبات في المراحل المتأخرة من التلييد، أما إذا كان حجم الحبيبة كبيراً و القوة المحركة لهجرة الحدود منخفضة فإن الفراغات تجر على طول الحد معرقله نمو الحبيبة [50]، و يصعب نزع الفراغات داخل الحبيبة خلال المرحلة الأخيرة للتلييد و هذا بسبب الحجم الكبير الذي تبلغه الحبيبات و بالمقابل فإن الفراغات الموجودة بين الحبيبات يسهل نزعها إلا أنها تنقص خلال مرحلة التلييد الأخيرة.

II-1-7 تنشيط التلييد

إن المقصود من تنشيط التلييد هو عملية تسريع التقلص الحجمي النسبي للمادة الملبدة، و يأتي ذلك

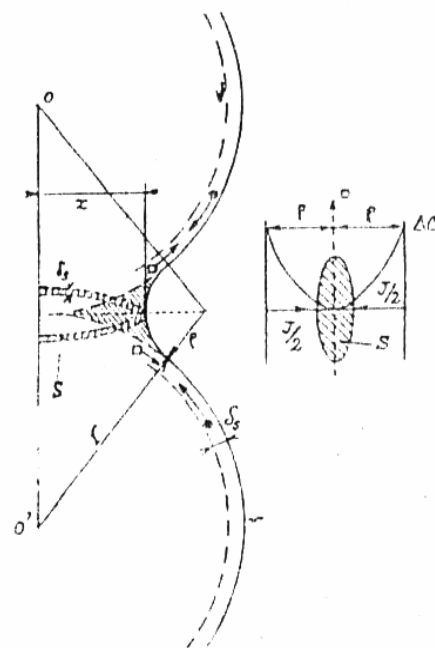
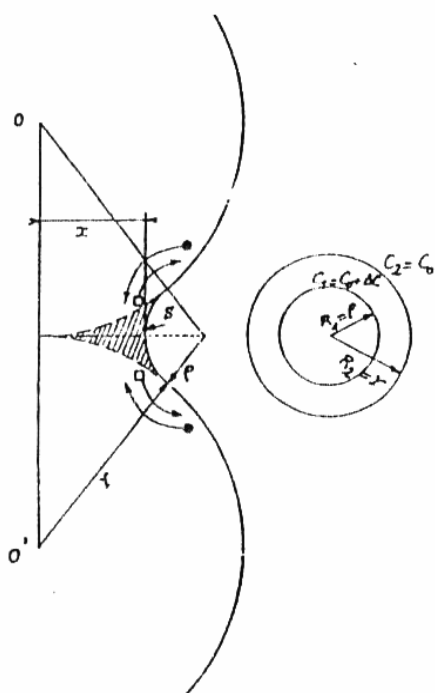
بعده عوامل متعلقة ببعضها البعض من بينها:

- تخفيض نصف قطر الحبيبات و بالتالي الزيادة في مساحة التفاعل فيما بينها [16, 47, 51].
- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات وذلك بتصغير حجمها، إما عن طريق الطحن الجيد بواسطة مطحنة كهر وميكانيكية أو بتعريضها لضغط خارجي .
- الرفع من معامل الانتشار المرتبط بتخفيض طاقة التنشيط، و يمكن الحصول على التخفيض بتشويه بلورات المادة أو بإدخال جزيئات أو ذرات شائبة.
- مفاعلة المادة المعالجة مع مواد كيميائية (كالاماهة) التي تسمح بالحصول على حبيبات صغيرة.



الشكل II-4 آلية التبخر و التكثف [47].

الشكل II-3 التليبيد بوجود تقلص و بدون تقلص [51].



الشكل II-6 آلية الانتشار الحجمي [51].

الشكل II-5 آلية الانتشار السطحي [47].

2-II المخططات البيانية لاتزان الأطوار

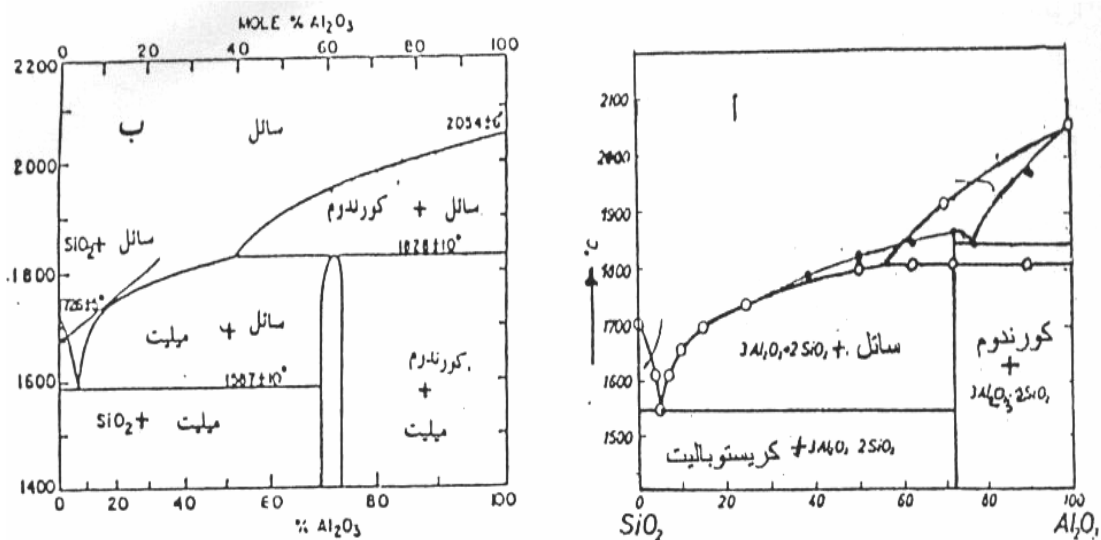
نتناول من خلال هذه الدراسة المرجعية مختلف المركبات التي يمكن أن تتشكل انطلاقا من المركبات سواء من خلال تفاعلها مثنى مثنى أو عند تفاعلها مع بعضها البعض ككل.

1-2-II المخططات البيانية لاتزان الأطوار في الجملة "SiO₂-Al₂O₃-CaO"

1-1-2-II الأنظمة الثنائية

❖ النظام Al₂O₃-SiO₂

يحتل هذا المخطط مكانا خاصا في ميدان الخزفيات لاحتوائه على مركب هام يعرف بالمليت. وأول من اقترح مخططا لجملة سيليس-ألومين هو العالم رنكن سنة 1910 [52]، الذي كان يعتقد تشكل مركب السيليمانيت (SiO₂.Al₂O₃) الذي يذوب بصفة متوافقة في حدود 1816°C. لكن باون في سنة 1927 بين أن هذا المركب هو في الواقع عبارة عن ميليت درجة ذوبانه غير متوافقة، حيث يتفكك في حدود 1810°C إلى ألومين و سائل [52] الشكل II-7. في سنة 1953 اقترح الباحثان توبوف و كلاكاز مخططا جديدا يختلف كليا عن سابقه خصوصا في المنطقة الغنية بالألومين حيث بينا أن الميليت يذوب في حدود 1860°C و يعطي تفاعلين أوتيكتيكيين، الأول مع السيليس في حدود 1545°C و الثاني مع الألومين في حدود 1840°C [52]. و استمر الوضع على هذا الحال حتى سنة 1955 أين أكد الباحث كونوبيكي على تشكل الميليت بدل السيليمانيت كما بين أن مجال وجود الميليت على مخطط الأطوار يكون محصورا بين النسبتين 72% و 78% وزنا من الألومين الشكل II-7ب.



الشكل II-7 يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام Al₂O₃-SiO₂ المقترح

أ- حسب باون، ب- حسب كونوبيكي [42].

❖ النظام $CaO-Al_2O_3$

يدخل أو أكسيد الكالسيوم في التفاعل مع الألومين و ذلك في درجات الحرارة العالية مشكلا بذلك أطوار وسيطية (مركبات) بعضها ثابت (مستقر) و بعضها يتفكك عند الانصهار و من أمثلة ذلك جملة $CaO-Al_2O_3$ و الشكل (8-II) يبين مخطط حالة هذه الجملة الذي يحتل مكانا خاصا في إنتاج الإسمنت الحاوي على نسبة كبيرة من الألومين [46] و من بين المركبات التي يشكلها CaO مع Al_2O_3 هي $CaO.Al_2O_3$ و $CaO.6Al_2O_3$ و $(CaO)_2.Al_2O_3$ و $3CaO.Al_2O_3$ و $5CaO.3Al_2O_3$.

❖ النظام $CaO-SiO_2$

يتفاعل أو أكسيد الكالسيوم مع السيليس ليشكل أربعة أطوار وسيطة ثلاثة منها مستقرة عند درجات الحرارة العادية، و هي أساس صناعة الإسمنت و تتمثل فيما يلي :

1- الوالستونيت (ميتاسلكات) : صيغته الكيميائية $CaO.SiO_2$ و له بنية بلورية ثلاثية الميل ، درجة حرارة ذوبانه $1544^\circ C$ و يتواجد بكثرة في الصخور الجيرية [47].

2- الرنكنيت (السيكسيليكات) : صيغته الكيميائية $3CaO.2SiO_2$ ينتج عن طريق تحول بيرتكتيكي للتركيب (سائل $+ 2CaO.SiO_2$) المتكون من نسبة مولية للسيليس تساوي 40% و ذلك عند درجة حرارة $1464^\circ C$ [51,47].

3- الأرتوسلكات (ثاني كلس السيليكات) : صيغته الكيميائية $2CaO.SiO_2$ و يتشكل بتجمد الطور السائل عند درجة حرارة $2130^\circ C$ و له أربعة أشكال بلورية واحدة منها فقط مستقرة عند درجات الحرارة العادية [53].

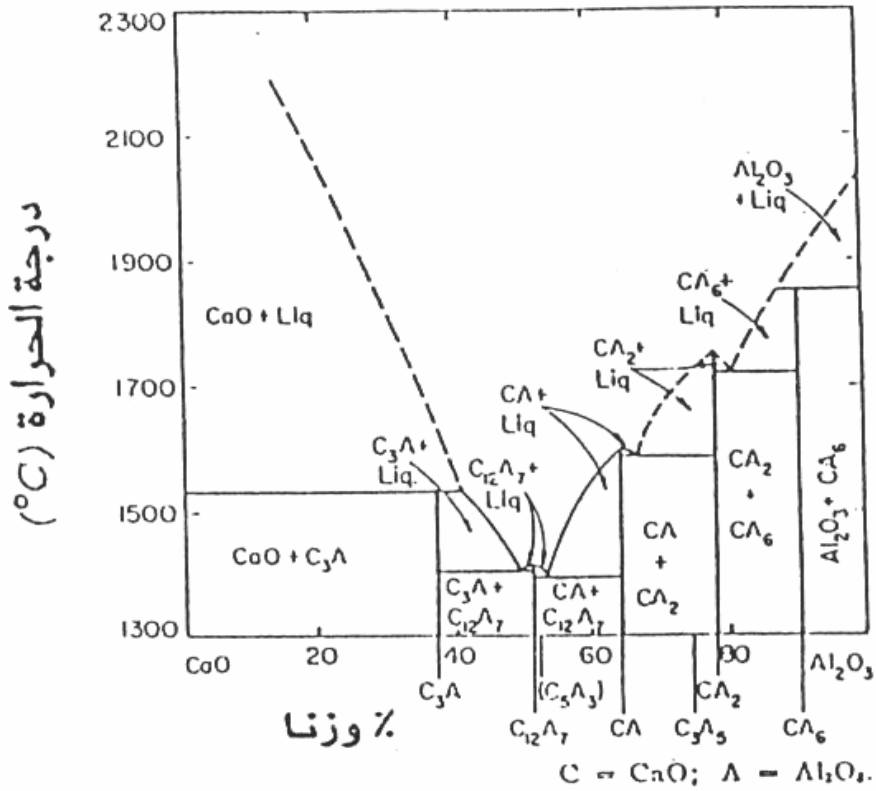
(أ) $2CaO.SiO_2 (\gamma)$: يعد الطور الوحيد المستقر عند درجات الحرارة العادية، له بنية بلورية معينة، كثافته $2.979 g/m^3$ ، أبعاد خليته الأولية هي : $a=5.06A^0$ ، $b=11.28A^0$ ، $c=6.68A^0$.

(ب) $2CaO.SiO_2 (\beta)$: يعرف بـ لرنيت له بنية بلورية أحادية الميل كثافته $3.28 g/cm^3$ و يعتبر هذا الشكل غير مستقر عند الحرارة العادية لكن يمكن إعطاؤه استقرارا جزئيا بإضافة مثبت مثل Ba_2O_3 .

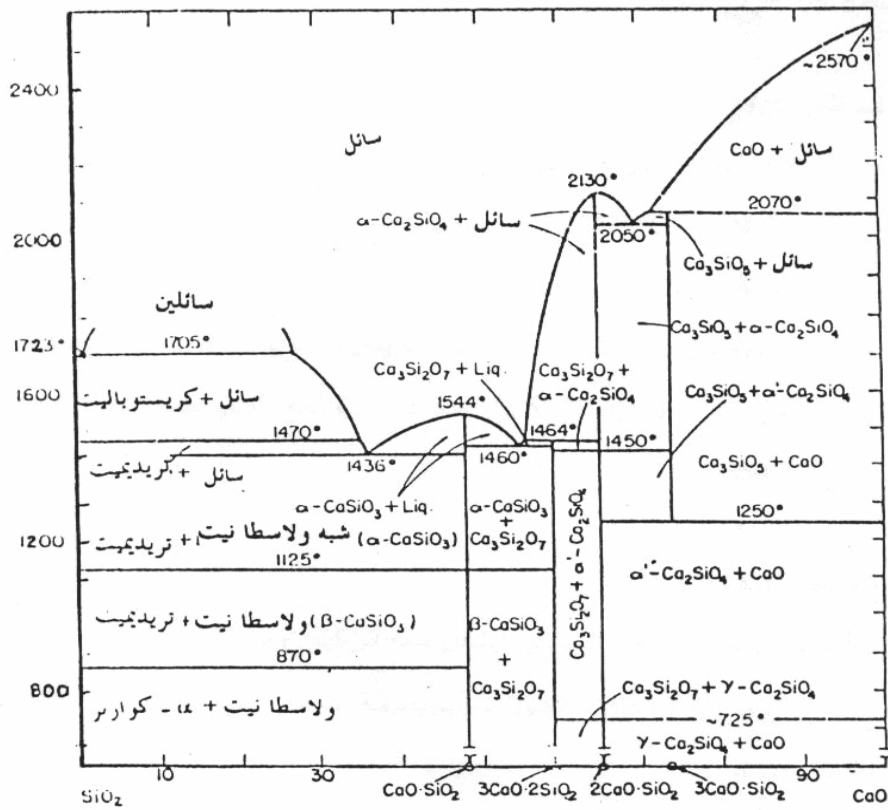
(ج) $2CaO.SiO_3$: له بنية بلورية سداسية، كثافته $3.04 g/cm^3$ و يعد الشكل الأكثر استقرارا عند الحرارة العادية لكنه يمكن أن يوجد عند درجات حرارة منخفضة في حالة شبه مستقرة بوجود شوائب.

4- ثلاثي كلس السلكات : صيغته الكيميائية $3CaO.2SiO_3$ ، يتكون عن طريق تحول بيرينكتيكي للتركيب (سائل $+ CaO$) بتركيز مولي للسيليس يساوي 25% عند حرارة $2070^\circ C$ [47] و يبقى مستقرا إلى غاية $1250^\circ C$ ليتحول يوتكتويديا مكونا أو أكسيد الكالسيوم و ثاني كلس السيليكات [47,16].

كل ما ذكرناه أعلاه موضح في الرسم البياني لاتزان الأطوار $(CaO-SiO_2)$ في الشكل (9-II).



الشكل II-8 يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام Al_2O_3-CaO [42].



الشكل II-9 يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $CaO-SiO_2$ [42].

II-2-1-2 الأنظمة الثلاثية

❖ النظام $SiO_2-Al_2O_3-CaO$

تقسم منحنيات التوازنات الطورية هذا المخطط إلى 15 مجالاً، توافقها 15 مركباً كيميائياً منها المركبات الثلاثية و الثنائية و الأحادية

1- المركبات الثلاثية

(أ) الأنورثيت : صيغته الكيميائية $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$

(ب) الغلنيت : صيغته الكيميائية $CaO.Al_2O_3.SiO_2$

2- المركبات الثنائية

في جملة $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ 10 مركبات ثنائية 5 منها تتفكك بالانصهار و هي $3Al_2O_3.2SiO_2$ ، $3CaO.2SiO_2$ ، $3CaO.SiO_2$ ، $3CaO.Al_2O_3$ ، $CaO.Al_2O_3$ أن تتفكك و هي : $2CaO.SiO_2$ ، $CaO.SiO_2$ ، $5CaO.3Al_2O_3$ ، $CaO.2Al_2O_3$

3- المركبات الأحادية

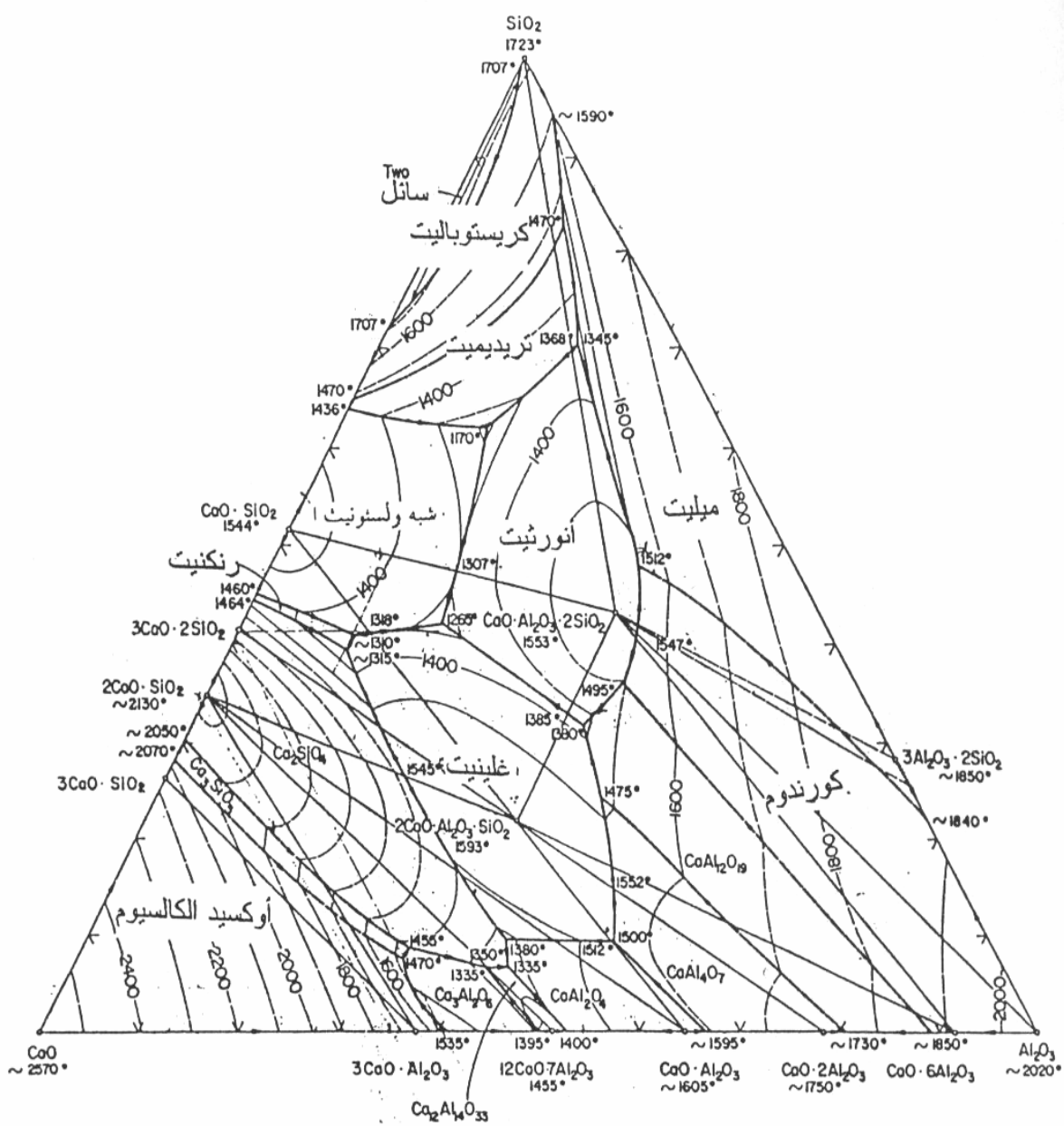
و هي المركبات الأساسية المكونة للجملة $SiO_2-Al_2O_3-CaO$

• أكسيد الكالسيوم : CaO

• أكسيد السيليس : SiO_2

• أكسيد الألومين : Al_2O_3

والشكل (II-10) يبين مجموعة من المساقط لمقاطع ثابتة درجة الحرارة لهذا المخطط.



الشكل 10-II يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ [42].

II-2-2 المخططات البيانية لاتزان الأطوار في الجملة $SiO_2-Al_2O_3-MgO$

II-2-2-1 الأنظمة الثنائية

❖ النظام Al_2O_3-MgO

تشكل جملة النظام Al_2O_3-MgO مركبا واحدا يعرف بالسینال صيغته الكيميائية $Al_2O_3 \cdot MgO$ ، و يذوب بصفة متوافقة عند الدرجة $2135^{\circ}C$ [54,16] حيث يشكل محاليل احلالية مع أو كسيد المغنزيوم عند درجات حرارة أعلى $1500^{\circ}C$ من الشكل (II-11)، هذه الذوبانية تبلغ أقصى قيمة لها 10% وزنا عند درجة التفاعل الاوتكتيكي $1850^{\circ}C$.

❖ النظام $MgO-SiO_2$

يتفاعل أو كسيد المغنويوم مع السيليس ليشكل معه مركبين وسطيين هما :

1- ميتاسلكيات المغنزيوم $MgO \cdot SiO_2$ الذي يذوب بصفة متوافقة في حدود $1557^{\circ}C$ ليعطي سائلا وقورستيريت الشكل (II-12) .

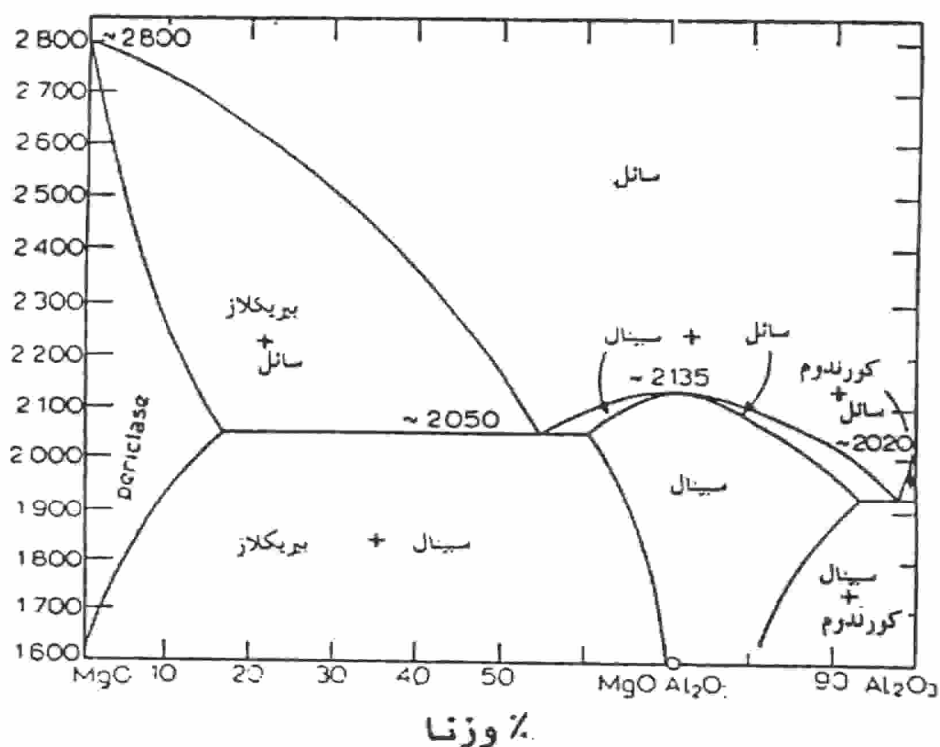
2- اورتوسلكات : الذي يعرف بالفوستريت صيغته الكيميائية $2MgO \cdot SiO_2$ [55].

II-2-2-2 الأنظمة الثلاثية

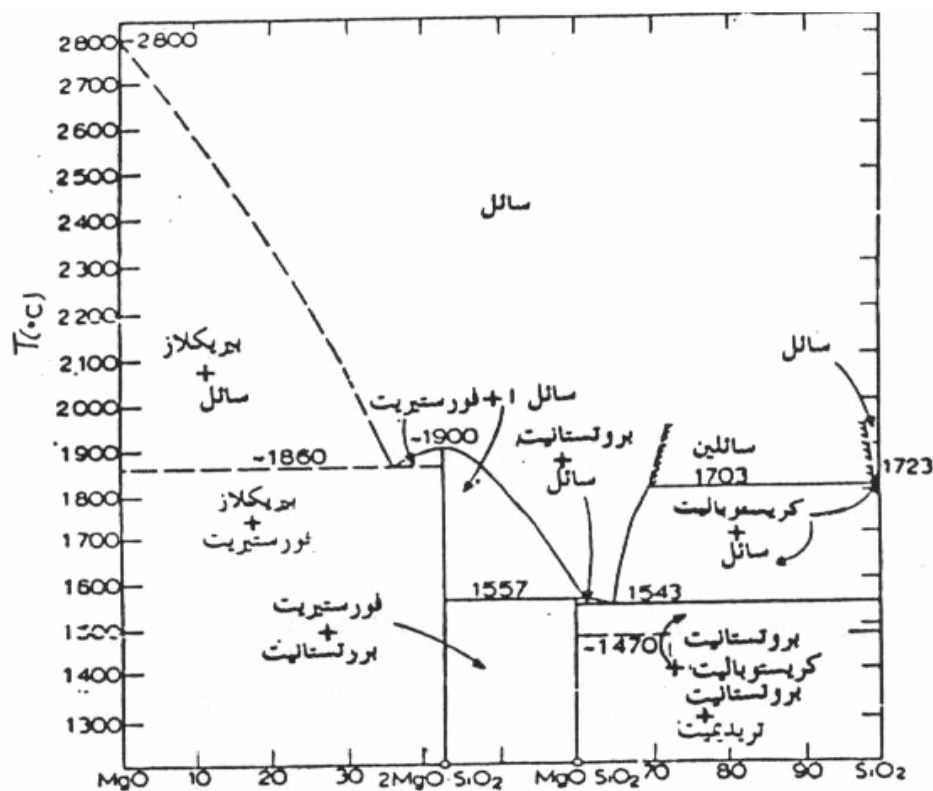
❖ النظام $SiO_2-Al_2O_3-MgO$

يعتبر هذا المخطط من بين المخططات البالغة الأهمية، حيث تكمن أهميته في نوعية المركبات التي يعطيها فالسيليس و الألومين و أو كسيد المغنويوم و الفورستيريت و السبينال و الميليت مركبات تتميز جميعها بدرجة انصهار عالية و هي أساس العديد من الحراريات.

مسقط مخطط جملة $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ الذي نشر من قبل موان و اوسبورن عام 1961 يحتوي على 9 مجالات محددة ب14 منحنيا توافقها 9 مركبات كيميائية ، مركبان ثلاثيان و 4 مركبات ثنائية بالإضافة إلى المركبات الرئيسية للجملة الشكل (II-13).



الشكل II-11 يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام Al_2O_3-MgO [54].



الشكل II-12 يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام SiO_2-MgO [55].

1- المركبات الثلاثية

- الكوردريت : صيغته الكيميائية $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ يذوب بصفة غير متوافقة في المجال $1355^{\circ}C - 1465^{\circ}C$ مع إعطاء الميليت . ويتكون الكوردريت المحقق للصيغة الستكيومترية السابقة بواسطة التلييد ابتداء من الدرجة $1200^{\circ}C$ لكن هناك بلورات مختلطة شبه مستقرة تتبلور ابتداء من $1050^{\circ}C$ بإعادة تسخين المركبات المصهورة سابقا [56].

إن الكوردريت و الذي له بنية ثمانية يمكن أن يتواجد على شكل بنية سداسية تحت اسم الانديالبيت (Indialite) الذي يملك مقاومته جيدة للتغيرات الحرارية المفاجئة [56].

- السابفرين : صيغتها الكيميائية $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ تذيب بصفة غير متوافقة عند درجات حرارة أعلى من $2000^{\circ}C$ مع إعطاء السبينال بالقرب من الدرجة $2135^{\circ}C$ ، وبسبب امتداده الصغير فان المجال الأولي للسابفرين يبقى لمدة طويلة غير ملاحظة [56].

2- المركبات الثنائية

• السبينال : صيغته الكيميائية $Al_2O_3 \cdot MgO$ له بنية بلورية مكعبة، و وزنه النوعي $3.55\%/cm^3$ ، أما لونه فمتغير قد يكون أبيض أو أسود أو بنيا [4]. و يذوب السبينال بصفة متوافقة في حدود $2135^{\circ}C$ ، ويمكن تشكيله عن طريق التلييد في حدود $1000^{\circ}C$.

• الميليت : صيغته الكيميائية $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ له بنية بلورية معينة مستقيمة ، يذوب بصفة متوافقة في حدود $1890^{\circ}C$ مع تشكيله لأوتكتيك مع السيليس في حدود $1595^{\circ}C$ و أوتكتيك ثاني مع الألومين في حدود $1850^{\circ}C$ كما يمتاز هذا المركب بخصائص ميكانيكية عالية من قساوة و معامل تمدد حراري ضئيل و ناقلية حرارية منخفضة ، كما أنه مركب غير نشيط كيميائيا أي مستقر ، لهذا فان استعملاته الفيزيائية أكثر من الكيميائية و هو لا ينحل في الماء سواء كان باردا أو ساخنا ، كما لا تؤثر عليه الأحماض جميعا ما عدا حمض الفلور (HF) الذي يحطم هذا المركب حيث يزيل منه SiO_2 .

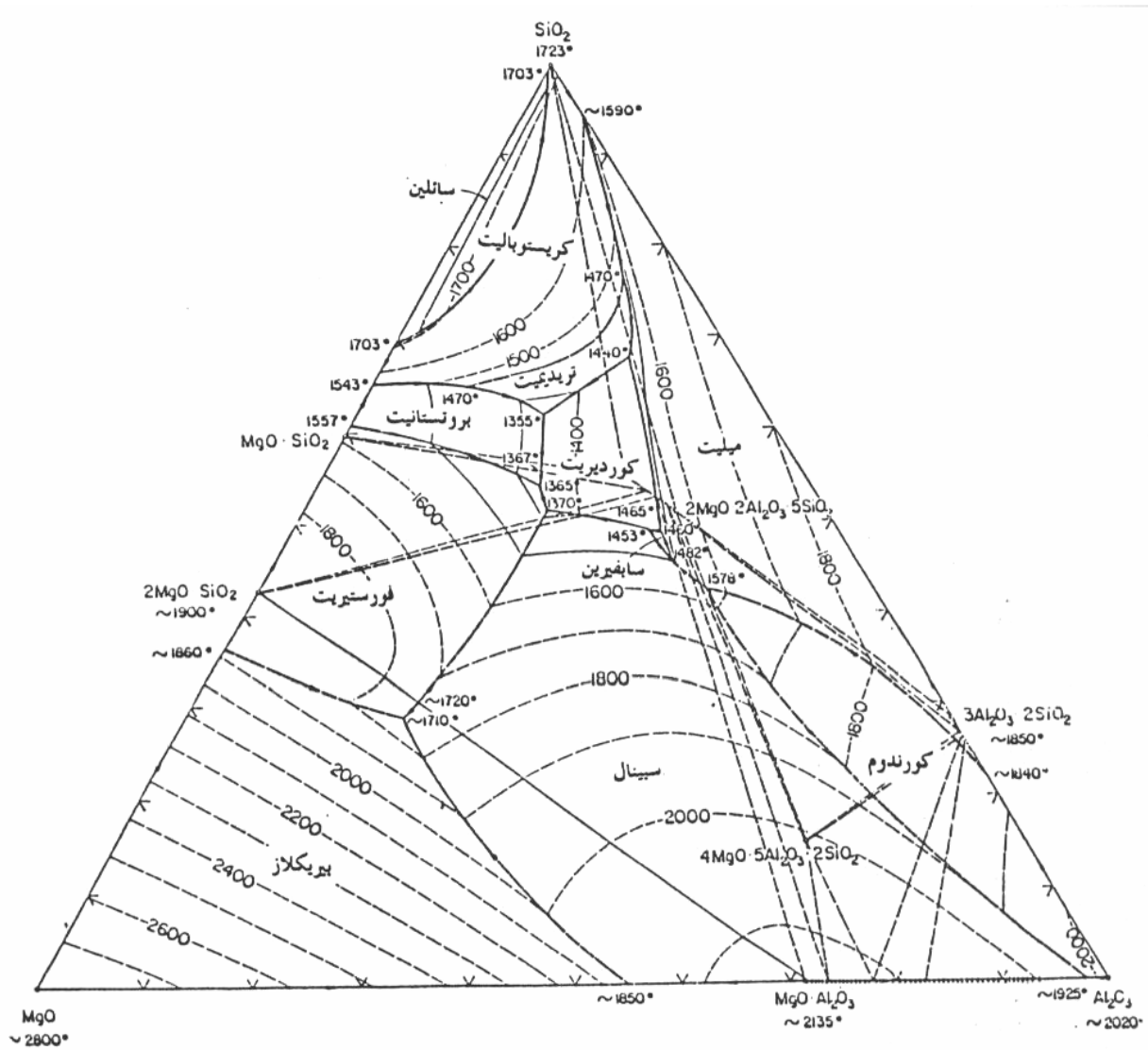
• الفورستيريت (أرتوسلكات المغنيزيوم) : صيغته الكيميائية $2MgO \cdot SiO_2$ ، بنيته البلورية معيني قائم ، يوجد في الطبيعة في هيئة كتل حبيبية أو حبيبات منتشرة وسط مواد أخرى لونه متغير أخضر زيتوني إلى أخضر رمادي إن بني . و يعتبر من المواد الشائعة نسبيا و المكونة للصخور. و يذوب بصفة متوافقة في حدود $1890^{\circ}C$ و يشكل أوتكتيك مع أو أكسيد المغنيزيوم عند الدرجة $1850^{\circ}C$ [4].

• ميتاسلكات المغنيزيوم : صيغته الكيميائية $MgO \cdot SiO_2$ ، و يذوب بصفة متوافقة في حدود $1557^{\circ}C$ مع إعطاء الفورستريت ، ويمكن أن يتواجد على ثلاثة أشكال : الأنستاتيت و البروتونستاتيت و الكليينوستاتيت. و يكون هذا الأخير مستقرا عند درجات الحرارة العالية و هذا حسب كولتمان [52].

3- المركبات الأحادية

و هي عبارة عن المكونات الأساسية للجملة $SiO_2-Al_2O_3-MgO$

- أوكسيد المغنيزيوم MgO .
- أوكسيد الألومين Al_2O_3 .
- أوكسيد السيليس SiO_2 .



الشكل 13-II يبين الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ [56].

II-3 طرق تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت

يعتبر الأنورثيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) و الكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) من المواد الخزفية التقنية و هذا لما يمتازان به من خصائص فيزيائية و ميكانيكية جيدة مثل درجة الانصهار العالية نسبيا ، معامل تمدد حراري وثابت عزل كهربائي ضعيفين .

و من مختلف الأبحاث و الدراسات السابقة يمكن أن نميز ثلاث طرق أساسية لتحضير الخزفيات التقنية مثل الكوردريت و الأنورثيت و الميليت..... إلخ. و تتمثل في :

- طريقة الخزفيات الزجاجية.

- طريقة الصول-جال.

- طريقة التحضير انطلاقا من المواد الأولية الصلبة.

إن الأساس في طرق تحضير هذه الخزفيات هو البحث عن أبسط طريقة بحيث تكون غير مكلفة و تؤدي إلى الحصول على نسبة تلييد جيدة مع الحفاظ على أهم خصائصها الفيزيائية. فغالبا ما تتطلب عملية التلييد و بلورة المساحيق للحصول على عينات ذات كثافة عالية و تبلور مناسب، درجات حرارة عالية نسبيا و يرجع ذلك إلى انخفاض الانتشار الذري في الحجم و في الحدود الحبيبية للمادة. و لتخطي مثل هذه الصعوبات أجريت عدة دراسات اهتمت بطرق التحضير و اتجهت إلى الخفض من درجة حرارة التلييد مع التبلور المناسب [45] و تعتبر طريقة التحضير انطلاقا من المواد الأولية الصلبة (الطبيعية) هي الطريقة البسيطة و الغير مكلفة مقارنة مع بقية الطرق الأخرى نتيجة لتوفر المادة الأولية و سهولة تلييدها نسبيا [57] .

II-3-1 طرق تحضير مركب الأنورثيت

الأنورثيت مركب فيلدسباتي نادر طبيعيا ، الشيء الذي أدى إلى البحث عن الطرق الممكنة لتحضيره بأقل تكلفة ممكنة مع الحفاظ على أهم خصائصه الفيزيائية و بنسبة تلييد جيدة . و هناك عدة طرق لتحضير الأنورثيت من بينها:

❖ تحضير الأنورثيت عن طريقة خلط كربونات الكالسيوم بالكاولان

إن تصنيع خزف الأنورثيت يكون ملائم في درجات الحرارة المنخفضة ، ويحضر انطلاقا من الكاولان النقية الممزوجة مع نسب مختلفة من كربونات الكالسيوم ذات حجم حبيبات متغير [58] . قبل ظهور طرق التحضير الجديدة كان تلييد خليط الكاولان و كربونات الكالسيوم بغية الحصول على الأنورثيت صعبا جدا و لم يتم ذلك إلا في درجات حرارة عالية تمتد من $1200^{\circ}C$ فما فوق مما قد لا يسمح باستعمالها كمساند إلكترونية رغم ما تمتاز به من خصائص [59,60] .

• في عام 1994 تمكن كوبياشي و رفقاؤه [58] و لأول مرة من تحضير مركب الأنورثيت انطلاقا من مواد أولية بسيطة (متوفرة في الطبيعة) المتمثلة في الكاولان و كربونات الكالسيوم و قد تحصلوا على نسبة

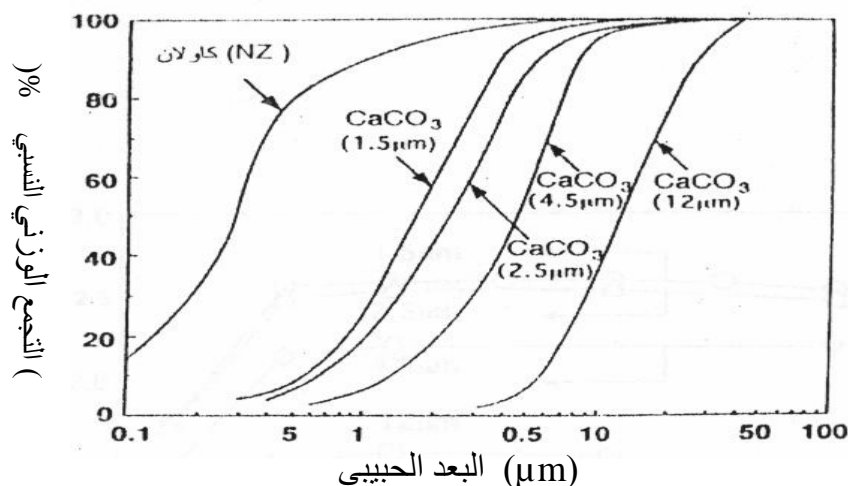
94% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة 1000°C . و لقد اعتمد الباحث في ذلك على عدة عوامل :

- النقاوة ، حيث أتى بكاولان نقية نسبيا ، و نوضح في الجدول II-2 التركيب الكيميائي له .
 - صغر حجم حبيبات كربونات الكالسيوم و الشكل II-14 يبين متوسط البعد الحبيبي .
 - السحق و المجانسة (السحق بالكريات و المجانسة عن طريق اهتزازات فوق السمعية)
- الجدول II-2 التركيب الكيميائي للكاولان [58].**

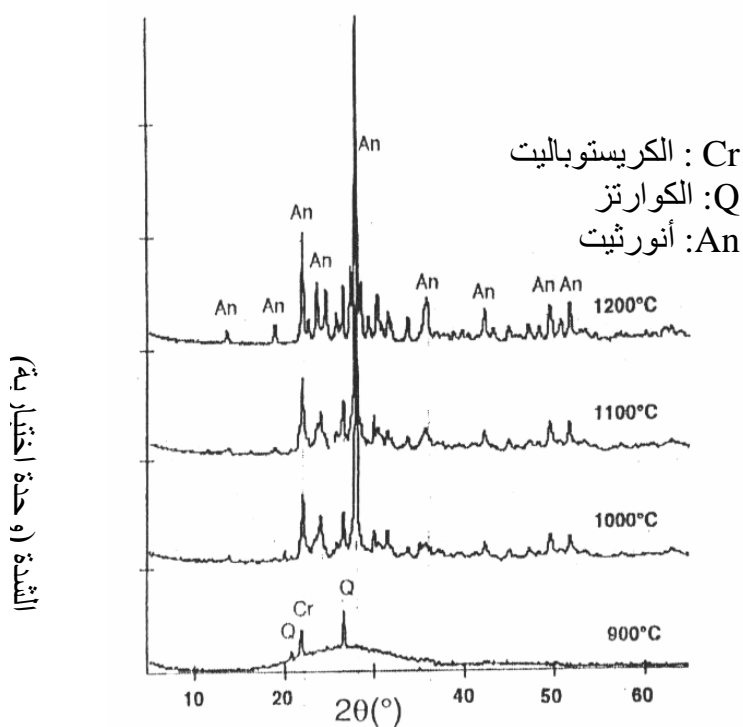
أكاسيد	التركيب الكيميائي (%)
SiO_2	49.78
Al_2O_3	35.73
Fe_2O_3	0.26
TiO_2	0.12
CaO	0.00
MgO	0.00
K_2O	0.00
Na_2O	0.06
Loss on ignition	14.05
Total	99.99

بعدها تم دراسة تطوير مختلف التغيرات البلورية الحاصلة أثناء المعالجة الحرارية، وتبين تشكل الطور اللابلوري عند درجات الحرارة الأقل من 900°C ، وتبلور مركب الأنورثيت بعد ذلك وهذا ما بينه الشكل II-15 .

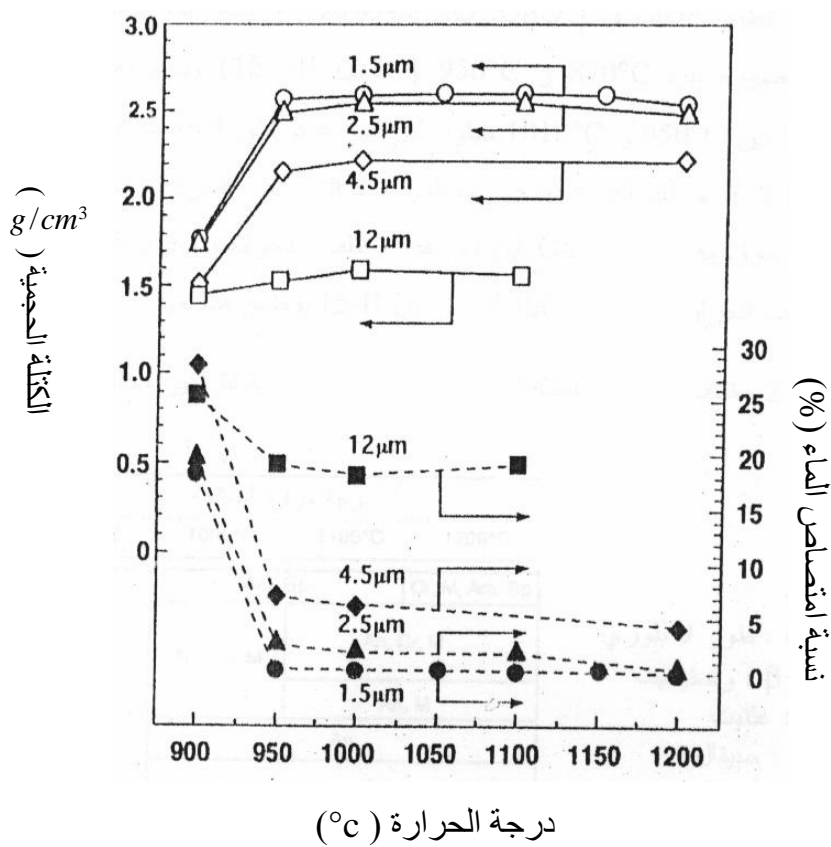
إن أكبر تغير لوحظ في كثافة العينات يكون عند المعالجة في درجة الحرارة (950°C)، وبعد هذه الدرجة لا يحدث أي تغير محسوس حتى الدرجة 1200°C (لاحظ الشكل II-16). ويعتبر كويباشي أول من تحصل على هذه النتائج باستعمال هذه الطريقة.



الشكل II-14 توزيع البعد الحبيبي لكربونات الكالسيوم و الكاولان



الشكل II-15 طيف انعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من مزيج كاولان - كربونات الكالسيوم [58].



الشكل II-16 تغير الكتلة الحجمية لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة و بالنسبة لمختلف أبعاد مسحوق الكلس [58].

• في عام 1997 أعاد الباحث كوبياشي [61] دراسة تلييد وتفاعل التبلور لنفس الخليط من مسحوق دقيق من الكاولان و كربونات الكالسيوم (بنسب مختلفة).
وقد لوحظ أن كربونات الكالسيوم ($1.5\mu\text{m}$ أو أصغر) و بعد تحولها إلى أو كسيد الكالسيوم تتحلل أثناء المعالجة الحرارية داخل شبكة الكاولان مكونة معها محلولاً صلباً لا بلوريا الشكل II-17.
إن تكون هذا الطور اللابلوري ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) و تكثفه يكون جد فعال في مجال درجات الحرارة المحصورة بين 870°C و 950°C الشكل II-18 ويتبع بعدها عند درجات الحرارة المحصورة ما بين 950°C و 1010°C بتبلور لمركب عديد البلورات و ذلك تبعا لنسبة CaO الموجودة الجدول II-3 . ولقد أكد كوبياشي مختلف هذه التحولات الحرارية من خلال التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق به 35% من CaO أين بين فيه مختلف التحولات الحرارية التي يمر بها الخليط عند مختلف درجات الحرارة 1000°C - 1050°C و الشكل II-18 يوضح هذا جيدا.

الجدول II-3 : مختلف الأطوار المتشكلة خلال المعالجة الحرارية لتراكيز مختلفة من CaO [61].

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

حيث:
Am: طور لا بلوري.
B-w: ولستونيت.
G: غلينيت.
sp: سبينال.
An: أنورثيت.
M: الميليت

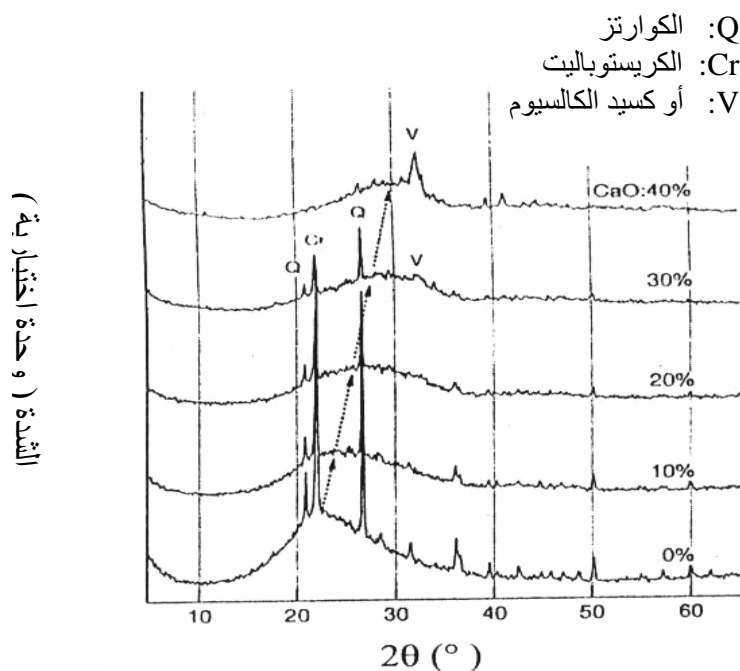
أما كثافة الحاصل النهائي فيتعلق بنسبة CaO المضاف و الشكل II-19 يوضح هذا بشكل جيد. درست أيضا بعض الخصائص الفيزيائية بدلالة التغير في درجة الحرارة و نسبة أو كسيد الكالسيوم و خاصة منها مقاومة التني و التمدد الحراري حيث وكما هو ملاحظ من خلال الشكلين II-20 و II-21 أن قيمة مقاومة التني تصل و بسهولة إلى حوالي 200 Mpa و كذلك التمدد الحراري الذي يأخذ القيم 4.5×10^{-6} - $6.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ هذه الخصائص تؤهل العينات لاستعمالها كعوازل كهربائية و كذا استعمالها كمساند متعددة الشرائح في الدرات التكاملية.

كما تمكن الباحث بودشيشة و رفاؤه [62] من تحضير مركب الأنورثيت انطلاقاً من الكاولان المحلية (صنف DD2) و هيدروكسيد الكالسيوم المضاف بالنسب الوزنية ما بين 15% و 20%. و قد تمت المعالجة عند درجات حرارة من 950°C إلى 1200°C أين تم تشكيل الطور اللابلوري الغير مستقر في المجال المحصور ما بين 800°C و 850°C هذا الطور اللابلوري سريعاً ما يتكثف و يلبد ما بين 850°C و 900°C . بعد هذه الدرجة، فإن البلورة تبدأ في تشكيل الأنورثيت كطور غالب و الغلينية بنسبة أقل و الشكل II-22 يوضح طيف انعراج الأشعة X للعينات ذات 17% من CaO و الملبدة عند درجات حرارة مختلفة. وقد وصلت الكثافة الحجمية إلى 2.56g/cm^3 للعينات المبددة عند 900°C بينما تصل هذه الأخيرة إلى حوالي 2.63g/cm^3 عند الدرجة 1000°C أي بنسبة تليبد تقدر بحوالي 95.6% من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت 2.75g/cm^3 و الشكل II-23 يوضح كثافة التليبد مع تغير درجة حرارة التليبد للعينات ذات نسب مختلفة من CaO و 15% و 17% و 20%.

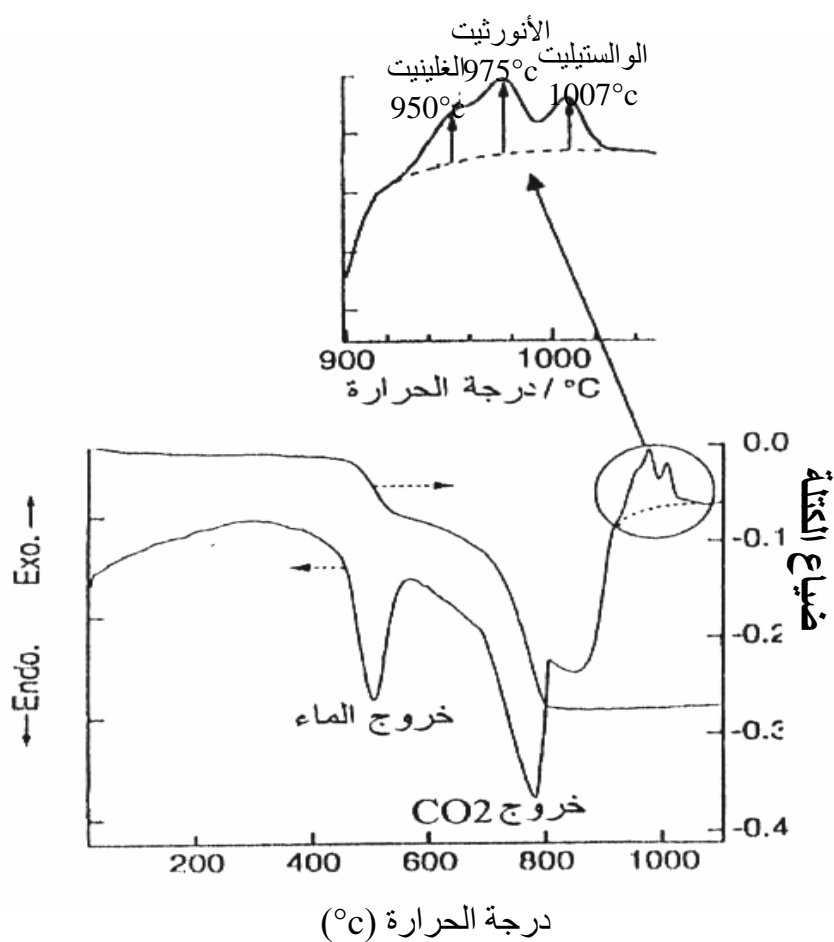
❖ طريقة الخزفيات الزجاجية

إن طريقة الكلاسيكية المعتمدة في تحضير الأنورثيت هي طريقة الخزف الزجاجي ، و نشير بشكل مختلف لبعض الأبحاث التي قد قدمت اعتماداً على هذه الطريقة. درس الباحث بارك [63] آلية و حركية التنوي في الأنورثيت الزجاجي فوجد أن نسبة التنوي الأعظمي لبلورة المركب ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) في مسحوق الأنورثيت الزجاجي يكون عند درجة الحرارة 880°C . أما يونغ و رفيقه [64] فقد أظهرت مدى تأثير إضافة TiO_2 في عملية التبلور الأنورثيت انطلاقاً من الحالة الزجاجية و قد وجد أن زيادة كمية TiO_2 ضرورية للحصول على عينات ذات كثافة جيدة عند درجة حرارة تليبد 1080°C .

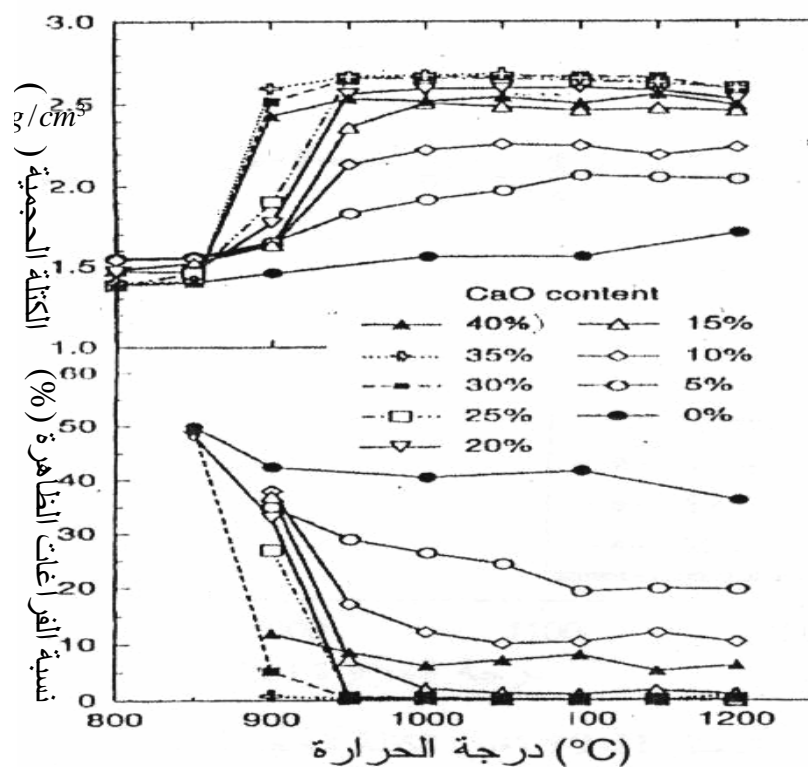
كما أن دراسة النمو البلوري للأنورثيت المحضر بطريقة الخزف الزجاجي أوضحت أنه خلال عملية معالجة الأنورثيت المحضر بطريقة الخزف الزجاجي في درجات حرارة مختلفة ولأزمنة مختلفة أن التبلور يتم انطلاقاً من سطوح الحبيبات ، و أن الآلية الأساسية المتحكم بها هي آلية الانتشار.



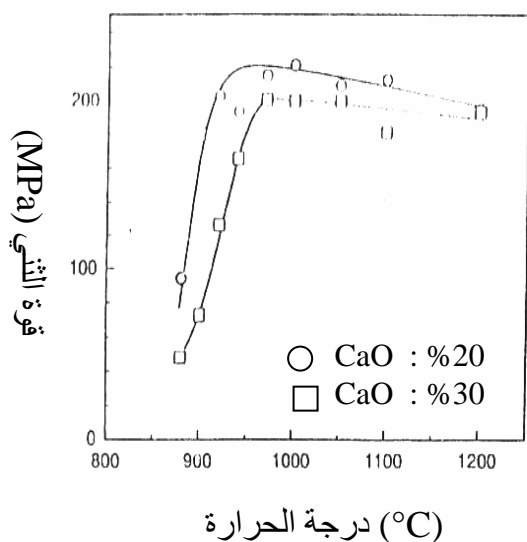
الشكل II-17 طيف الانعراج للأشعة السينية لمختلف العينات المعالجة عند 850°C [61].



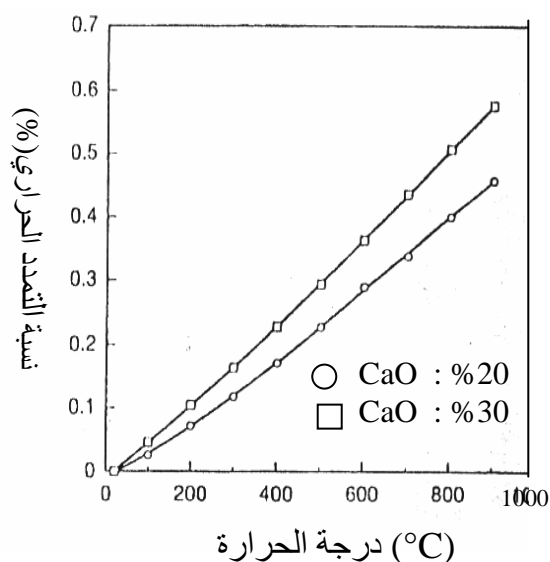
الشكل II-18 يبين منحنى DTA و TG لعينات ذات 35% CaO [61]



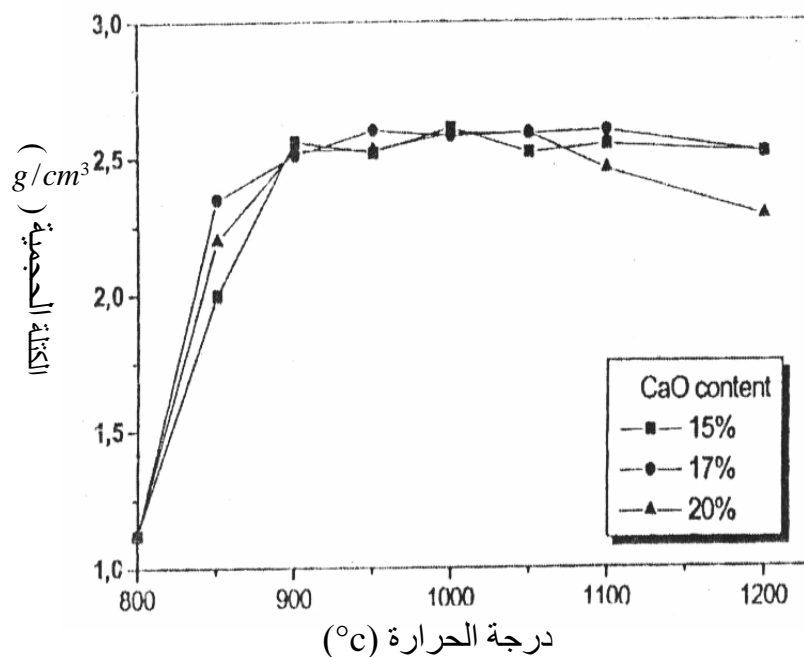
الشكل 19-II تغير الكتلة الحجمية بدلالة الحرارة [61].



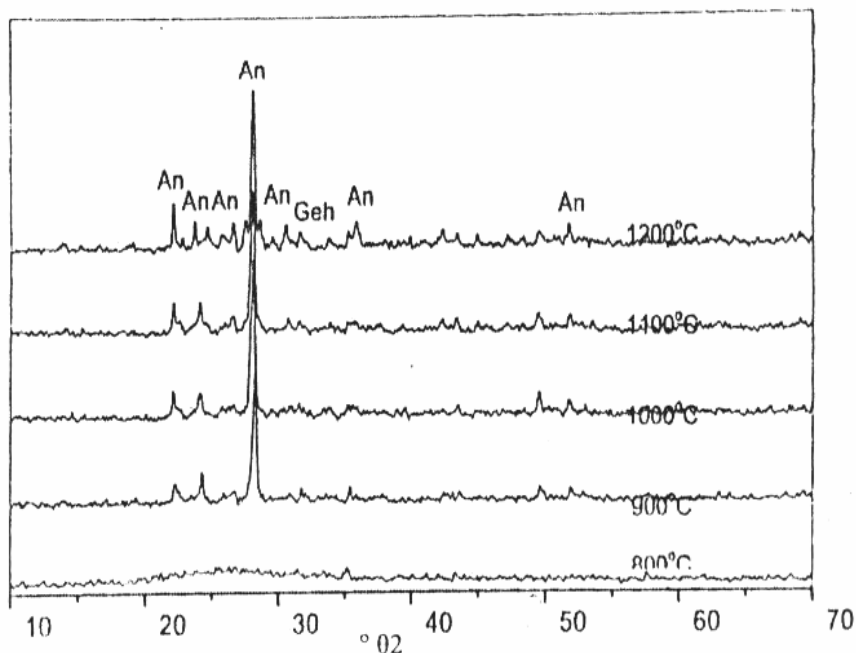
الشكل 21-II تأثير درجة حرارة المعالجة على مقاومة الشد للعينتان CaO %20 و CaO %30 [61].



الشكل 20-II منحنى تغير التمدد الحراري [20].



الشكل II-22 تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة [62].



الشكل II-23 طيف انعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من المزيج كاولان و 17% CaO في مختلف درجات الحرارة حيث : An : أنورثيت Geh : غلينيت [62].

II-3-2 طرق تحضير مركب الكوردريت

يعتبر الكوردريت من أهم المواد الحرارية و التي أهتم بتحضيرها منذ زمن بعيد. و لذلك فقد تم تحضيره بعدة طرق. أولها محاولة تحضيره انطلاقا من خلط الأكاسيد الأساسية المكونة له ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$) وفق الصيغته الستيكبومترية ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$). لكن هذه الطريقة كانت جد مكلفة و صعبة. لذلك فقد اجتهد الباحثون للبحث عن طريقة أقل تكلفة، و هي طريقة خلط الكاولان مع مركب المغنيزيوم. فتبع كوبياشي و كاتو [45] ثلاث طرق في تحضير مسحوق الكوردريت و هي:

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

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

• و كما هو معروف فقد تم التعرف على الأطوار المتشكلة للعينات المحضرة بمختلف الطرق عن طريق تعريضها لانعراج الأشعة X. حيث تم تلييدها في درجات حرارة محصورة بين 800°C و 1000°C الشكل II-24. و الملاحظ أنه في حالة العينات المحضرة باستعمال BMC و MH-R فإن شدة ظهور خطوط MgO تتناقص بزيادة درجة الحرارة حتى الدرجة 1000°C أين يحدث تفاعل جزئي له مع الكاولان و يتشكل مركب الكوردريت.

بينما بالنسبة لعينات MH-S فإن شدة خطوط أكسيد المغنيزيوم تتناقص بزيادة درجة الحرارة ما بين 800°C و 900°C ثم يختفي نهائيا، مما يشير إلى تفاعله التام مع الكاولان في حدود 940°C مشكلا بذلك طور لابلوري ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$) سرعان ما يتبلور و يظهر عند الدرجة 1000°C .

أما الشكل II-25 فإنه يبين طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بالطرق الثلاث و المعالجة عند 1350°C لمدة ساعة و التي تبين أن الكوردريت يتشكل بشكل واضح و تام عند هذه الدرجة مع تشكل نسب قليلة من سبينال ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MgO}$) و ذلك لجميع العينات المحضرة.

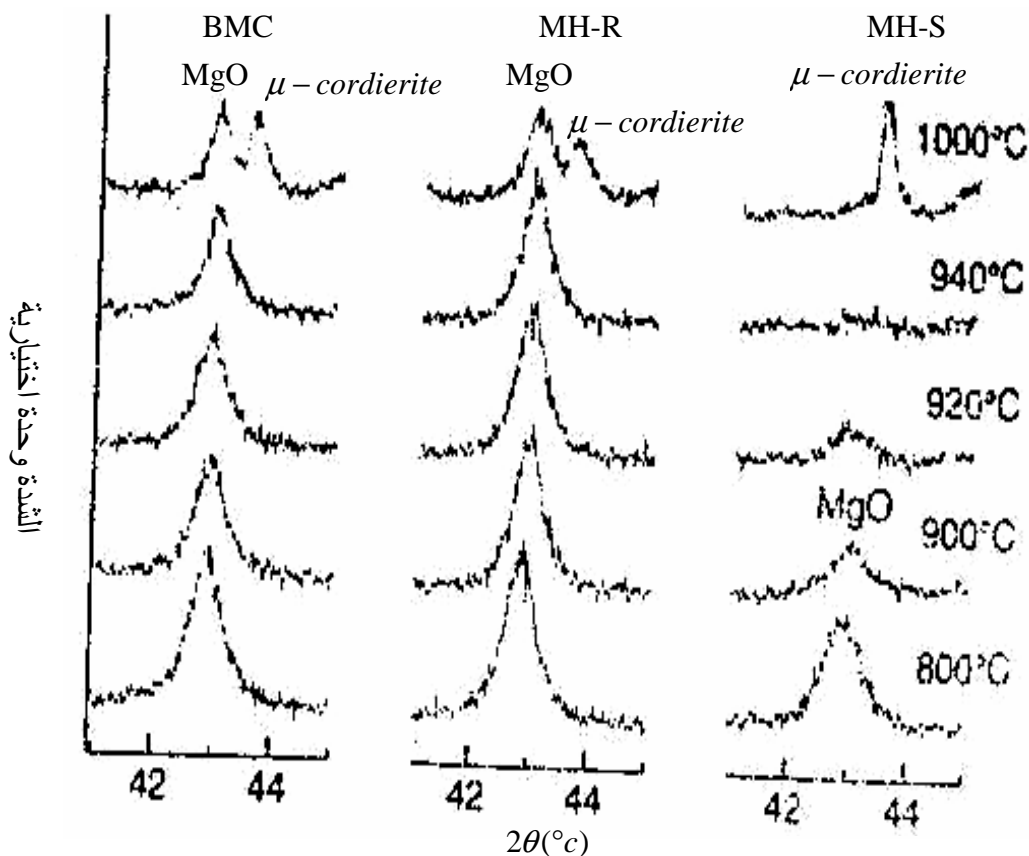
• بينما الشكل II-26 يوضح لنا نتائج التحليل DTA لمختلف العينات. فبالنسبة لعينات MH- و MH-R فإنه يتم نزع الماء لهيدروكسيد المغنيزيوم عند الدرجة المحصورة بين 350°C و 400°C . بينما يحدث انقسام لكربونات المغنيزيوم لعينات BM-C بين 200°C و 400°C .

أما عند الدرجة 515°C فإنه يتم نزع الماء الكاونيت و هذا بالنسبة لجميع العينات. كما يظهر الشكل عند حوالي 950°C تفاعل ناشر للحرارة (Exothermique) مما يدل على تشكل مركب μ -كوردريت لجميع العينات، و بما أن هذا المركب غير مستقر فإنه سرعان ما يحدث له تحول طوري ليصبح عبارة عن α -كوردريت و هذا عند الدرجة 1010°C و ذلك بالنسبة لعينات MH-S فقط بينما يتأخر هذا التحول بالنسبة لباقي العينات (MH-R و BMC). و هذا التحول الطوري السريع لعينات الكوردريت MH-S دليل على وجود تجانس كبير للطور اللابلوري ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) بالنسبة له في حين أن نسب التلييد و الفراغات التي تظهر في مختلف هذه العينات موضحة في الجدول (4-II).

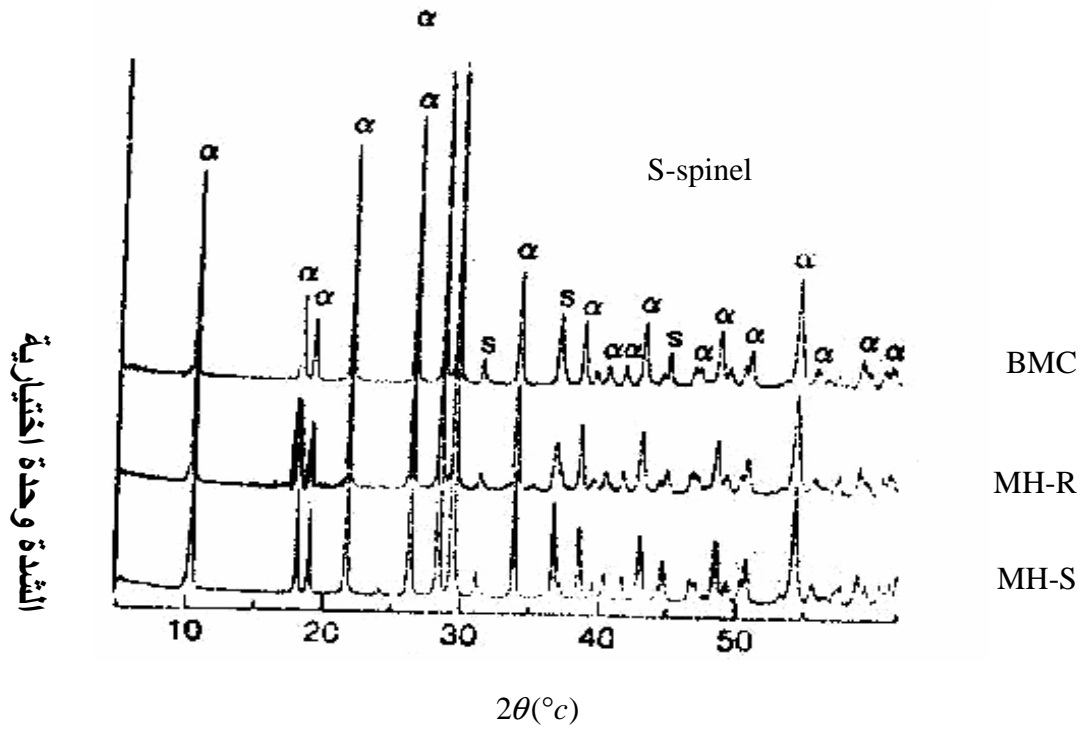
الجدول 4-II: نسب التلييد و الفراغات التي تظهر في العينات.

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

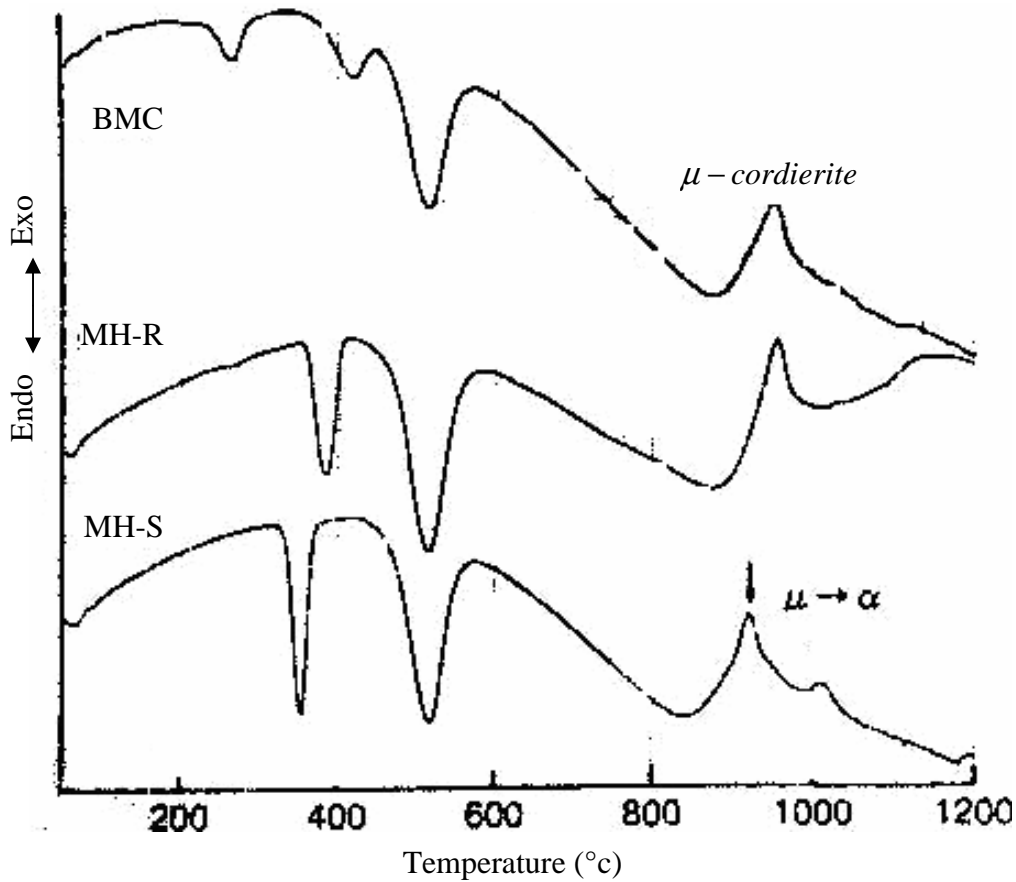
و مما سبق فإننا نستنتج أنه يمكننا تحضير مركب الكوردريت انطلاقاً من الكاولان و أكسيد المغنيزيوم بنسب تلييد مقبولة. لكن التحليل الكيميائي للعينات أثبت عدم تمكننا من تحضير مركب الكوردريت نقي تماماً ، فأغلب العينات لا تتعدى نسبة الكوردريت بها % 85 و الباقي يكون عبارة عن مركب السبينال.



الشكل II-24 طيف انعراج الأشعة السينية لمختلف العينات المحضرة بطرق مختلفة [45].



الشكل 25-II طيف انعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند الدرجة 1350°c و لمدة ساعة [45].



الشكل 26-II منحني DTA لمختلف العينات [45].

الفصل الثالث

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

مدخل

نتطرق في هذا الفصل إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة لتحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت، و كذا طرق التحليل و القياس المستعملة مثل التحليل بواسطة الأشعة X. و نتطرق بالإضافة للطرق التجريبية إلى التعريف بأهم الأجهزة و المواد الأولية المستعملة.

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

1-III المواد الأولية المستعملة

لتحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت انطلاقا من مواد أولية صلبة، نحتاج إلى خلط كل من أكسيدي الألمنيوم (Al_2O_3) و السيلسيوم (SiO_2) مع CaO و MgO على الترتيب. و من الدراسة النظرية نعلم أن أكسيد الكالسيوم يمكن أن يستخلص من كربونات الكالسيوم، و أكسيد المغنيزيوم يستخلص من كربونات المغنيزيوم، بينما أكسيدي الألمنيوم و السيلسيوم فهما يتواجدان معا بنسب عالية في مادة الكاولان بمختلف أنواعها.

1-1-III الكاولان

أتينا بهذه المادة من جبل دباغ ضواحي مدينة قالمة، من نوع (DD1)، وهي عبارة عن حجارة ذات أشكال مختلفة وذات صلادة منخفضة، تمتاز بلونها الأبيض و كتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي $2.53g/cm^3$ ، أي ما يعادل 98.1% من الكتلة الحجمية النظرية. قمنا بسحق هاته الحجارة يدويا حتى تحصلنا على مسحوق ناعم، ثم قمنا بتعريضه على الأشعة السينية بواسطة جهاز حيود الأشعة X. وبواسطة بطاقات تعريف العناصر (A.S.T.M) تعرفنا على ماهية المادة و هي عبارة عن كاولان ذات الصيغة الكيميائية ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). بعدها قمنا بسحق المسحوق الناتج بوجود الماء المقطر و كريات الطحن بواسطة مطحنة كهربائية لمدة 6 ساعات حتى أصبح قطر حبيباتها صغيرا جدا، و بعد ذلك جففناه في فرن درجة حرارته $150^\circ C$ و هذا من أجل نزع الماء الذي أضيف أثناء السحق.

2-1-III أكسيد الكالسيوم

للحصول على مركب أكسيد الكالسيوم الواجب إضافته لتشكيل مركب الأنورثيت اتبعنا نفس الخطوات التي اتبعها سحنون [65]، والمتمثلة في استخلاص CaO انطلاقا من كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) المحصل عليها من محجرة بونوارة، وذات التركيب الكيميائي الموضح في الجدول 1-III.

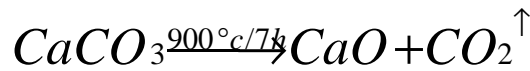
الجدول III-1: التركيب الكيميائي لكاربونات الكالسيوم المستعملة ($CaCO_3$).

Na_2O	SO_3	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	المكونات الوزن (%)
00.03	00.03	00.04	00.09	55.73	00.00	00.04	00.11	

❖ تحضير CaO

أتينا بالمادة الأولية من محجرة بونوارة بمدينة الخروب و هي عبارة عن حجارة ذات صلادة عالية و لون أبيض ناصع، كتلتها الحجمية تقدر بحوالي $2.68g/cm^3$ أي ما يعادل 98.9% من الكثافة النظرية . أخذنا مجموعة من حجارة $CaCO_3$ ثم قمنا بسحقها حتى أصبح قطر حبيباتها صغير جدا، قمنا بعد ذلك بتعريض المسحوق الناتج على الأشعة السينية بواسطة جهاز حيود الأشعة X . و بواسطة بطاقات تعريف العناصر (A.S.T.M) تعرفنا على ماهية هذه المادة و هي $CaCO_3$ ، ولم تظهر لنا في الطيف المستخلص أية شائبة. و عند قيامنا بمقارنة بين كاربونات الكالسيوم المخبرية التي تصل درجة نقاوتها إلى 99.89% و مادتها الأولية المستعملة لاحظنا تطابقا تما بين طيفيهما باستعمال نفس شروط التحليل.

بعد تعرفنا على نوع المادة، أخذنا كمية من مسحوق كاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) ووضعناها في فرن من نوع HERAEUS لغرض الكلسنة عند $900^\circ C$ لمدة 7 ساعات أين يمكننا استخلاص أوكسيد الكالسيوم وفق المعادلة التالية:



لتأكيد فيما إذا كان المسحوق الناتج هو لمركب CaO قمنا بتعريضه إلى انعراج الأشعة X. و من الدراسة النظرية نعلم أن مركب CaO يتفاعل بسرعة مع الماء، لذلك قمنا بهدرته للحصول على حبيبات صغيرة جدا.

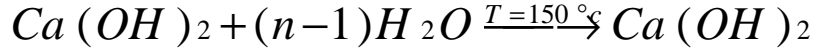
❖ اماهة أوكسيد الكالسيوم

بعد تحضيرنا لأوكسيد الكالسيوم بواسطة كلسنة $CaCO_3$ ، أخذنا كمية من مسحوق CaO و أضفنا له كمية كافية من الماء لإحداث التفاعل التالي:



إن هذا التفاعل الحادث سريع جدا و منتج للحرارة، فبمجرد ملامسة الماء للكلس يبدأ هذا الأخير في التفتت و التحليل معطيا حبيبات دقيقة جدا من هيدروكسيد الكالسيوم.

بعد إضافة الماء قمنا بخلط الناتج جيدا ووضعناه في فرن درجة حرارته 150°C من أجل التخلص من الماء الزائد، و ذلك بتبخيره وفقا للمعادلة أدناه.



و الذي استخدمناه في كل تجاربنا.

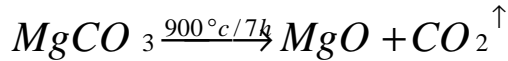
III-1-3 أكسيد المغنيزيوم

هو مادة مخبرية عالية النقاوة، تم استخدام هذا المركب في تحضير مركب الكوردريت، و قد تم استخلاصه من كربونات المغنيزيوم (MgCO_3) عن طريق عملية الكلسنة عند الدرجة 900°C لمدة 7 ساعات.

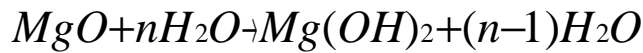
❖ تحضير MgO

أتينا بهذه المادة المخبرية من مخبر فيزياء وكيمياء المواد بجامعة المسيلة، وهي عبارة عن مسحوق كربونات المغنيزيوم (MgCO_3)، و هي مادة عالية النقاوة، تمتاز بلونها الأبيض الناصع.

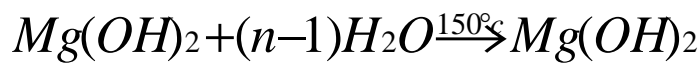
أخذنا كمية من كربونات المغنيزيوم (MgCO_3)، ووضعناها في فرن كهربائي من نوع HERAEUS لغرض الكلسنة عند درجة حرارة 900°C لمدة 7 ساعات، أين يمكننا استخلاص أكسيد المغنيزيوم وفقا للمعادلة التالية:



بعد عملية الكلسنة حصلنا على مسحوق أكسيد المغنيزيوم ذو لون أبيض و هش جدا، الذي قمنا بعدها بهدرته، و ذلك بإضافتنا له كمية كافية من الماء المقطر ثم نخلط الناتج خلطا جيدا فينتج لدينا خليط من الهيدروكسيد و الماء ($\text{Mg}(\text{OH})_2, (n-1)\text{H}_2\text{O}$) وفقا للمعادلة التالية:



بعدها وضعنا الخليط الناتج في فرن درجة حرارته 150°C ، و ذلك من أجل التخلص من الماء الزائد، و ذلك بتبخيره وفقا للمعادلة أدناه.



بهذا نكون قد حصلنا على مسحوق هيدروكسيد المغنيزيوم، و هو مادتنا المستخدمة في تحضير مركب الكوردريت.

III-2 الطرق التجريبية المتبعة

III-2-1 تحضير الأنورثيت و الكوردريت

إن الهدف من هذا البحث هو محاولة تحضير كل من مركبي الأنورثيت و الكوردريت بواسطة مواد أولية محلية و بنسبة تلييد مقبولة ، و لتحقيق هذا الغرض اتبعنا الخطوات التالية :

- سحق المواد الأولية و مجانستها .
- تشكيل العينات .
- تلييد العينات .

III-2-1-1 طرق تحضير مسحوق الأنورثيت

لتشكيل مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية $(CaO.Al_2O_3.2SiO_2)$ و بعد القيام بعملية حسابية بسيطة تبين أن نسبة CaO الواجب إضافتها إلى الكاولان التي تحتوى على نسبة 43% من SiO_2 و 37% من Al_2O_3 هي 20% .

الطريقة الأولى

لتحضير مسحوق الأنورثيت الذي من خلاله يتم تشكيل العينات المراد تلييدها، أتينا بالمادة الأولية المتمثلة في كاولان جبل دباغ صنف (DD1) التي سحقت سابقا ، ثم أضفنا إليها نسبة 20% من مركب CaO المستخلص من كربونات الكالسيوم، قمنا بعد ذلك بخلط المزيج خلطا جيدا بوجود كريات الطحن و الماء المقطر (سحق رطب) بواسطة جهاز ساحق (مطحنة كهربائية) لمدة تقدر بـ 10 ساعات، ثم جففنا المزيج في فرن درجة حرارته تقارب $150^{\circ}C$ و هذا من أجل نزع الماء الذي أضيف قبل السحق ، و بعد عملية التجفيف ،سحقنا المزيج يدويا لنتحصل بعد ذلك على خليط متجانس لمادتي الكاولان و أكسيد الكالسيوم، من خلاله يمكن تشكيل العينات ثم تلييدها (المخطط III-1-1، المسلك أ).

• الطريقة الثانية

خلال هذه الطريقة تعاد نفس خطوات الطريقة الأولى عدا أننا نقوم بمعالجة حرارية عند $700^{\circ}C$ للمسحوق المحصل عليه من خلال الطريقة الأولى، متبوعة بعملية سحق جاف، ثم نقوم بتشكيل العينات و تلييدها و (المخطط III-1، المسلك ب) يلخص أهم مراحل هذه الطريقة.

نشير في الأخير إلى أننا أثناء تحضير العينات بالطريقة الأولى صادفنا مشكلة تشقق العينات و انكسارها عند إخراجها من الفرن ، و وجدنا أن سبب هذا الانكسار يرجع إلى الماء الداخل في التكوين لذلك قمنا بنزعه و ذلك باستخدامنا للطريقة الثانية (معالجة حرارية للمسحوق عند $700^{\circ}C$) ونتائج هذه الطريقة يتم التطرق إليها بالتفصيل خلال الفصل الرابع (النتائج التجريبية و مناقشتها) .

و المخطط (2-III) يختصر أهم مراحل الطريقة المتبعة في تحضير مسحوق الأنورثيت خلال بقية الدراسة.

III-2-1-2 طريقة تحضير مسحوق الكوردريت

بالنظر إلى الصيغة الستوكيومترية لمركب الكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$). قمنا بإجراء عمليات حسابية بسيطة تبين لنا من خلالها أن النسب الوزنية لأوكسيد المغنيزيوم الواجب إضافتها للكاولان (DD1) لتحضير مركب الكوردريت هي 14 %

أتينا بالمادة الأولية و هي عبارة عن كاولان جبل دباغ صنف (DD1) التي سحقت سابقا، أضفنا إليها نسبة 14% من MgO المستخلص من كربونات المغنيزيوم المخبرية. و وضعنا الخليط داخل مطحنة كهربائية بها ماء مقطر، و بواسطة هذه المطحنة تم السحق الرطب الذي يعتمد أساسا على السحق بواسطة كريات الطحن. بعد السحق لمدة 10 ساعات يجفف المزيج عند حوالي $150^{\circ}C$ ، ثم بسحق يدوي بسيط نتحصل على مسحوق ناعم و متجانس، بعدها نقوم بمعالجته حراريا عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة 4 ساعات، متبوعة بسحق جاف، ثم نقوم بتشكيل العينات و تلييدها. و المخطط (3-III) يبين أهم مراحل الطريقة المتبعة في تحضير مسحوق الكوردريت، و الذي كان محل دراستنا.

• تشكيل العينات

نأخذ المساحيق المراد تلييدها و تكبس بضغط مناسب بواسطة جهاز كبس محوري يدوي، تصل قيمة الكتلة التي يمكن أن يطبقها إلى 11 طن، وتكون أبعاد العينات المدروسة ذات قطر ثابت ($d=14mm$) و ارتفاع يتراوح ما بين 2.5 و 5 mm ، و عند دراستنا لتأثير الضغط على تلييد الأنورثيت و الكوردريت، استخدمنا قيم الضغط الواقعة في المجال 50-400 MPa، و قد صادفنا مشكلة تشقق العينات و انكسارها عند إخراجها من الفرن، ووجدنا أن سبب هذا التشقق يرجع إلى الماء الداخل في التكوين، لذلك قمنا بوضع المسحوق في فرن درجة حرارته $700^{\circ}C$ لمدة 4 ساعات، ثم قمنا بكبس هذا المسحوق بضغط قيمته 200 MPa بالنسبة للأنورثيت و 50 MPa بالنسبة للكوردريت و هي القيم المستخدمة في كل تجاربنا.

• تلييد العينات

وضعنا العينات التي تم تشكيلها على حوامل خزفية مخصصة لهذا الغرض، ثم قمنا بتلييدها، و استخدمنا لهذا الغرض فرن كهربائي من نوع HERAEUS تصل درجة حرارته القصوى $1300^{\circ}C$ و هذا بالنسبة إلى الأنورثيت، و يحتوي على مساعد يتحكم في درجة حرارة التلييد، و زمن التلييد. بعد مرور الوقت اللازم لعملية التلييد، كنا نبرد العينات ببطئ و ذلك بإطفاء الفرن، ثم ننزع العينات في درجة حرارة أقل من $200^{\circ}C$ ، أما بالنسبة للكوردريت استعملنا فرن كهربائي تصل درجة حرارته القصوى $1400^{\circ}C$.

III-2-2 طرق التحليل و القياس

تعد طرق التحليل الفيزيائية المستعملة في دراسة المواد من أهم المراحل التجريبية، حيث تعتمد هذه الطريقة على دراسة نتائج استجابة هذه الأخيرة بعد إثارتها بمنبع محدد. منابع الإثارة عامة هي عبارة عن حزم من الجسيمات المشحونة (إلكترونات أو أيونات) أو أشعة كهرومغناطيسية كأشعة γ و الأشعة تحت الحمراء و الأشعة X. هذه الأخيرة منذ اكتشافها مكنت من جمع معلومات هامة و دقيقة حول بنية المواد لذلك فهي تستعمل كثيرا في تحليل المواد و دراستها.

أ- التحليل باستعمال الأشعة X

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

فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق و التي يستعمل فيها إشعاع سيني و حيد اللون. حيث توجد تقنيتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج، الأولى تعرف بتقنية ديبيي شرر و يتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبيي، أما التقنية الثانية فهي دقيقة في معلوماتها لذا تعتبر الأكثر استعمالا، حيث يتم تسجيل طيف الانعراج على شكل مخطط و ذلك باستعمال عداد أين يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم شدة الانعراج على شاشة الحاسوب أين يمكن تأشير خطوط الانعراج بالثنائية (شدة الانعراج I ، و الفاصلة d_{hkl})، حيث تحسب الفاصلة من قانون براغ

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

و عليه انطلاقا من المخطط يتم الحصول على قائمة الثنائيات (d_{hkl}, I)، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، مثل هذه القوائم تم إعدادها ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات (A.S.T.M) و هي مرتبة تبعا لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور، و هي كافية لتحديد ماهية مادة ما.

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

ب - قياس الكتلة الحجمية

تحسب الكتلة الحجمية لعينة ما بقياس أبعادها و كتلتها، حيث يتم قياس هذه الأبعاد و المتمثلة في القطر و السمك بواسطة جهاز بالمر، أما كتلة العينات فتقاس بواسطة ميزان كهروميكانيكي حساس. و في بحثنا هذا استخدامنا لقياس الكتلة الحجمية طريقة أرخميدس باستعمالنا لميزان حساس تصل فيه دقة القياس $10^{-4} g$.

• حساب نسبة التليد

بعد حسابنا للكتلة الحجمية للعينات قمنا بحساب نسبة التليد و ذلك بقسمة الكتلة الحجمية للعينة على القيمة النظرية للكتلة الحجمية للمادة المدروسة وفقا للعبارة التالية:

$$\text{نسبة التليد (\%)} = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{theo}}} \times 100$$

III-3 أهم الأجهزة المستعملة**III-3-1 جهاز حيود الأشعة السينية**

لمعرفة المركبات الناتجة عن تفاعل المواد الأولية و الأطوار المتشكلة ، استعملنا جهاز حيود الأشعة X من النوع Phillips PW 1130/90، كما استعملنا أيضا بطاقات (A.S.T.M) الخاصة بمختلف الأطوار.

III-3-2 الفرن الكهربائي

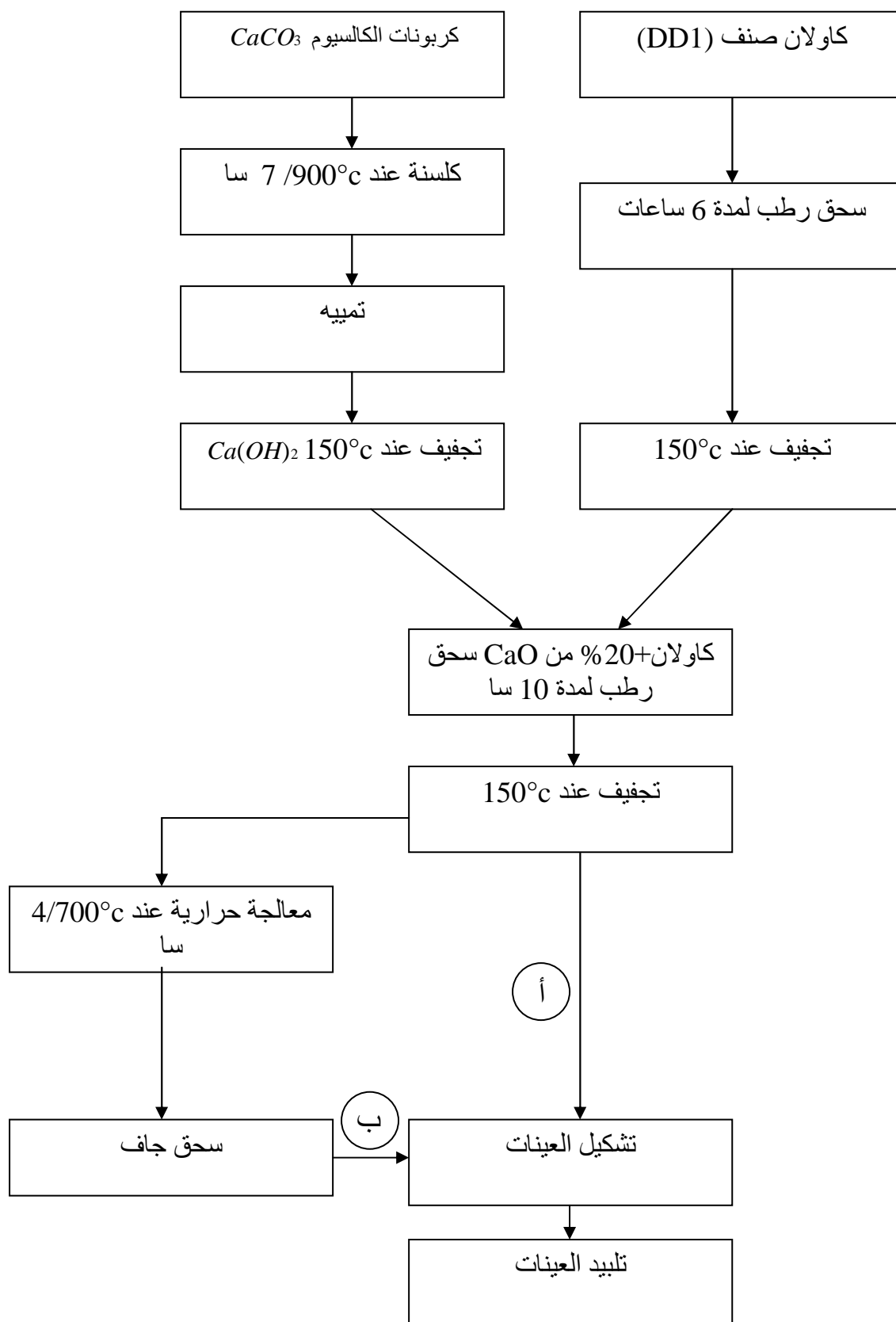
لكلسنة المواد الأولية و المعالجة الحرارية لعينات الأنورثيت استخدمنا فرنا من النوع HERAEUS تصل درجة حرارته القصوى $1300^{\circ}C$ ، أما عند دراستنا لعينات الكوردريت استخدمنا فرنا تصل درجة حرارته القصوى $1400^{\circ}C$ ، كما استخدمنا فرن من نوع HERAEUS تصل درجة حرارته القصوى $300^{\circ}C$ و ذلك لنزع الماء الذي أضفناه قبل السحق (التجفيف).

III-3-3 جهاز السحق

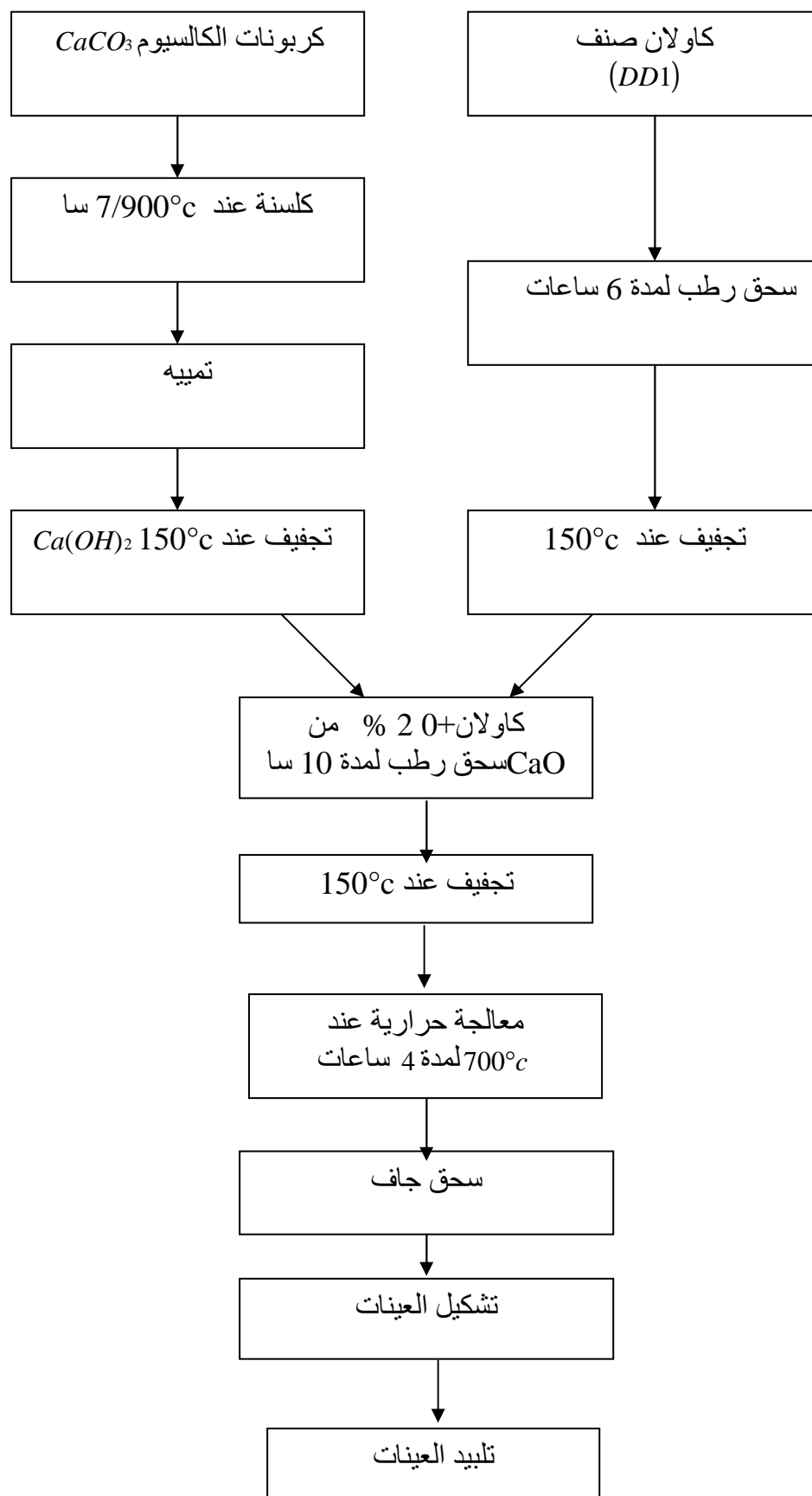
استعمل هذا الجهاز في خايط المواد و سحقها، و هو يدور بمعدل 500 دورة في 15 دقيقة.

III-3-4 الميزان

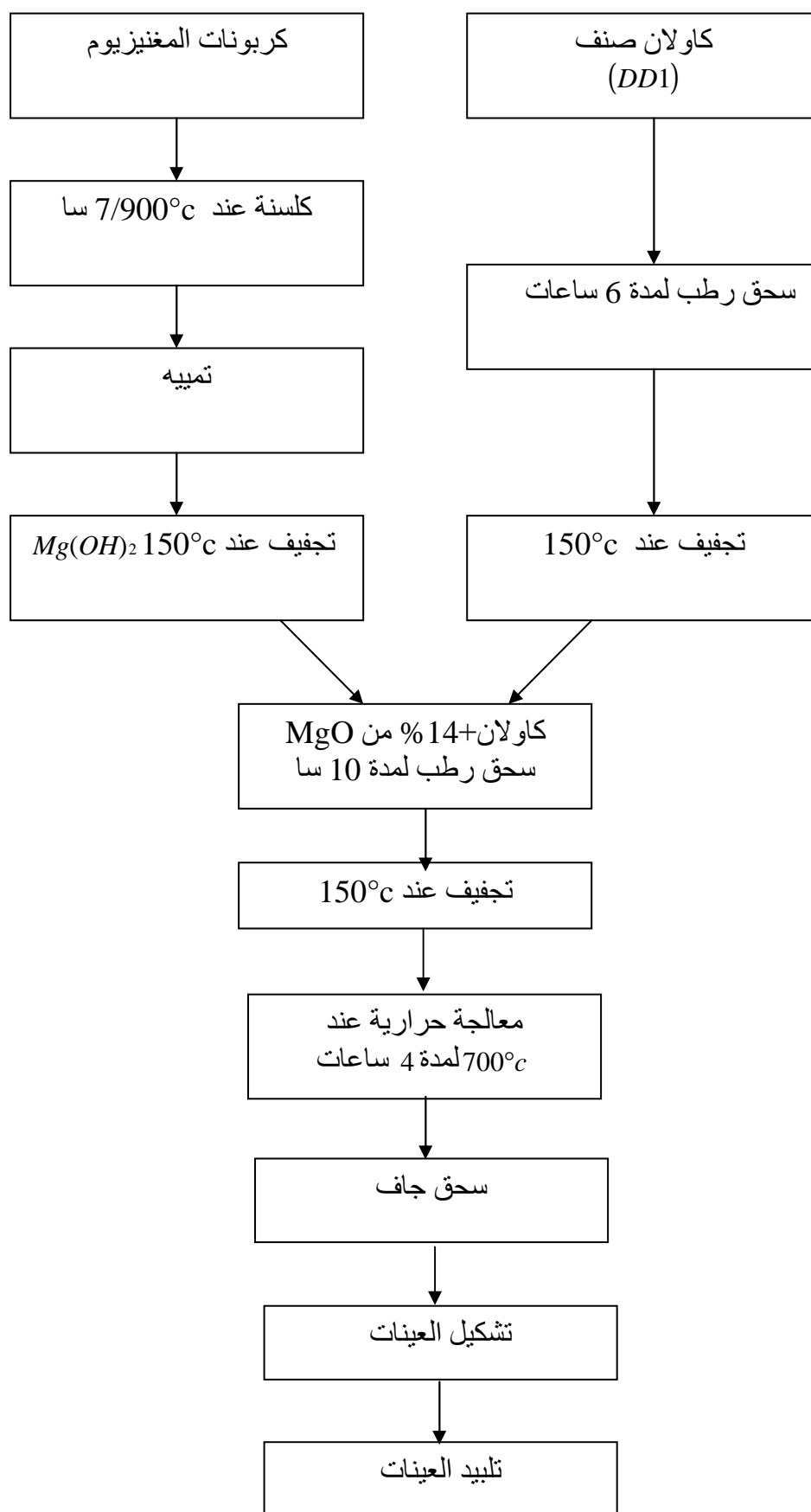
الميزان المستعمل من نوع TESTMT، دقة قياسه $10^{-4} g$



المخطط (1-III): يبين الطرق المتبعة في تحضير مسحوق الأنورثيت



المخطط (III-2) : يبين أهم مراحل الطريقة المتبعة في تحضير مسحوق الأنورثيت خلال بقية الدراسة.



المخطط (3-III) : أهم مراحل الطريقة المتبعة في تحضير مسحوق الكوردريت.

الفصل الرابع

النتائج التجريبية و مناقشتها

مدخل

في هذا الفصل نتناول النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها، مع محاولة مناقشتها مناقشة علمية، تستند على الجانب النظري المقدم سالفًا، و على التحليل المبين بواسطة التجربة، وبعض الأبحاث التي أجريت في نفس السياق، حيث قمنا في المرحلة الأولى بتحليل المادة الأولية، بينما في المرحلة الثانية قمنا بدراسة تأثير بعض شروط تحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت للحصول على نسبة تلييد جيدة.

النتائج التجريبية و مناقشتها

1-IV تحليل المواد الأولية

❖ الكاولان

أخذنا كمية من هذا المسحوق و حلل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية و عند تحليلنا للطيف الناتج تبين أن هاته المادة الأولية تحتوي على طورين هما الكاولان و الكوارتز و هذا ما يبينه الشكل 1-IV. كما يبين لنا الشكل 2-IV منحنى التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و الضياع في الكتلة (TG) لكاولان صنف (DD1) المستعملة مختلف التحولات الطورية الحاصلة للكاولان أثناء المعالجة الحرارية، حيث نلاحظ تفاعل أولي ماص للحرارة بين الدرجة 50°C و 100°C و تؤدي هذه العملية إلى اقتراب حبيبات المادة من بعضها البعض إلى ظاهرة الانكماش دون تغير في الشبكة البلورية، و هذا راجع إلى خروج الماء الممتص (ماء الرطوبة) للكاولان، كما ينتج تفاعل ثاني ماص للحرارة بين الدرجة 450-550°C و الذي ينتج عن التحول من الكاولينيت إلى الميتاكااولان مع خروج الماء الداخل في التكوين. و ما نلاحظه أيضا ظهور خط ناشر للحرارة بالقرب من الدرجة 950°C سببه التحولات المفاجئة للبنية دون الضياع في الكتلة. و من الدراسة المرجعية فان سبب هذا التحول نعتقد أنه راجع إلى تشكل طور السبينال ($\gamma-Al_2O_3$).

❖ كربونات الكالسيوم

بعد إثباتنا بالمادة الأولية من محجرة بونوارة ضواحي مدينة قسنطينة و هي عبارة عن حجارة كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) قمنا بسحقها و مجانستها نسبة إلى العين المجردة. بعدها قمنا بتحليلها بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية متبعين في ذلك الخطوات التالية:

- أخذنا كمية كبيرة من هاته الحجيرات للوصول إلى التحليل الوسطي الحقيقي للمادة و التخلص من إمكانية عدم تجانس توزع الشوائب للمادة الأم .
- سحقنا هاته الكمية سحقا جيدا، ثم غربلت للحصول على مسحوق قطر حبيباته صغير جدا.
- خلطنا الناتج يدويا ثم أخذنا كمية من هذا المسحوق للكشف عنه بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية. ضبطنا الجهاز على شروط معينة ، تحقق بها ظهور النهاية العظمى لأكبر خط طيفي على ورقة التحليل، و هي ($V=35KV, I=10mA, Range=100$)، و بتحليل الطيف الناتج و ذلك بمساعدة بطاقات التعريف (A.S.T.M) تبين لنا أن جميع خطوط طيف الانعراج مهما كان صغرها تابعة لمركب واحد و هو كربونات الكالسيوم، كما هو موضح في الشكل 3-IV أ، بعدها و لمعرفة ما إذا كانت بالمادة الأم شوائب يستطيع جهاز حيود الأشعة السينية الكشف عنها أم لا، زدنا في شدة التيار ($I=15mA$) و كذا في التكبير ($Range=1000$)، فلم يظهر في ورقة التحليل أي خط طيفي لا ينتمي إلى خطوط طيف الانعراج لكربونات الكالسيوم.

كما قمنا بعملية مقارنة بين طيفي الانعراج لمادتنا الأولية المستعملة و لكاربونات الكالسيوم المخبرية التي تصل درجة نقاوتها 99.89% و ذلك باستعمال نفس الشروط التجريبية السابقة، حيث لاحظنا تطابقا تاما بين طيفيهما كما هو مبين في الشكل IV-3ب، و من الدراسة المرجعية فقد تبين لنا أن درجة الحرارة التي يمكن أن تحدث فيها عملية الكلسنة لكاربونات الكالسيوم (انطلاقا CO₂) تكون في المجال 700°C-900°C.

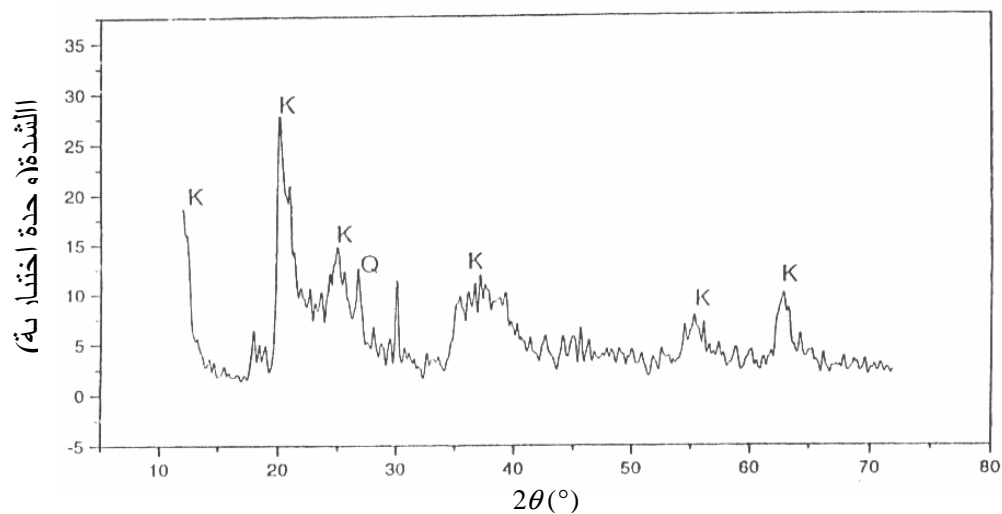
❖ أكسيد الكالسيوم CaO

بعد إثباتنا بالمادة الأولية المتمثلة في كربونات الكالسيوم و سحقها و مجانسيتها، ووضعناها في فرن كهربائي لغرض الكلسنة عند الدرجة 900°C لمدة 7 ساعات أين يمكننا استخلاص أوكسيد الكالسيوم (كما تطرقنا له بالتفصيل في الفصل الثالث)، ثم استخراجنا الناتج بعد إطفاء الفرن، و تأكدنا من التفكك التام لكاربونات الكالسيوم بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، و ذلك بتحليل الطيف الناتج بمساعدة بطاقات (A.S.T.M)، أين تحصلنا على الطيف المبين في الشكل IV-4أ، الذي يثبت أن كل خطوط الانعراج تابعة لمركب CaO، كما قمنا بعملية مقارنة بين هذا الطيف و طيف كلسنة المادة المخبرية، فوجدنا تطابقا تاما بينهما الشكل IV-4ب.

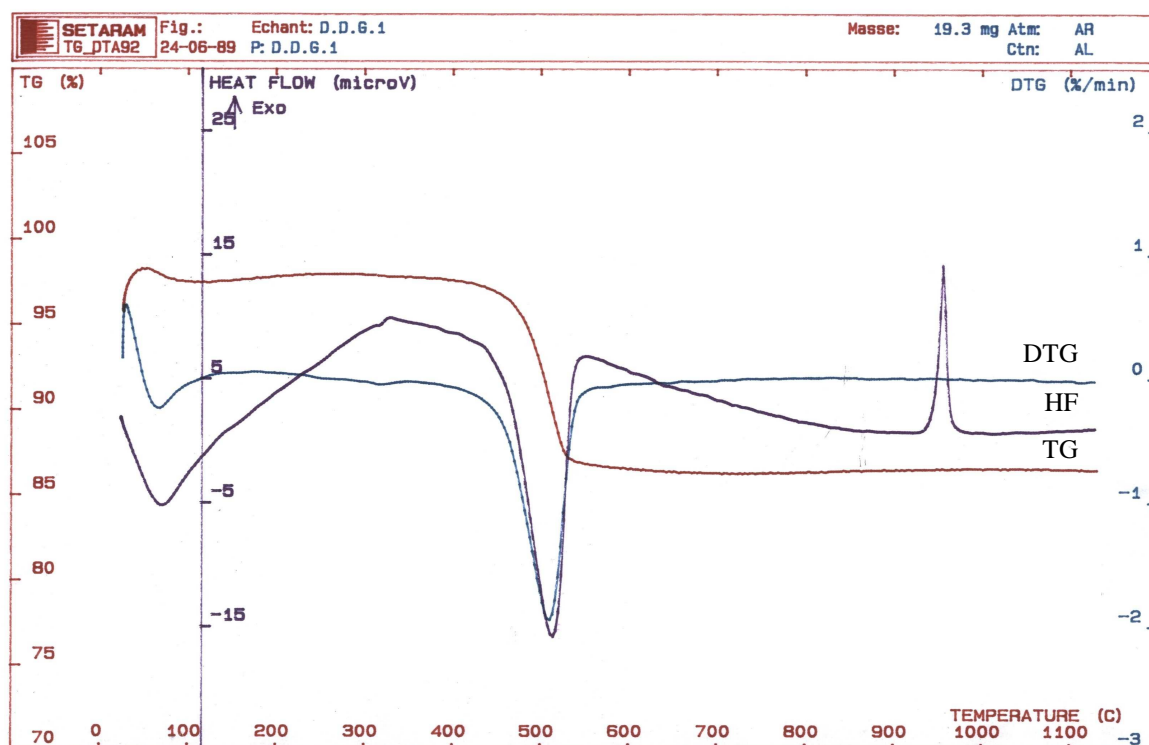
و من الدراسة التجريبية التي قام بها الأستاذ سحنون حول مركب CaO، فإن بنية حبيبات CaO الناتج عن عملية الكلسنة عند الدرجة 900°C لكاربونات الكالسيوم ليس لها شكل معين (إسفنجية)، و السطح الخارجي للحبيبة غير منتظم و حجمها كبير، و بمعرفتنا من الجانب النظري لشراة الكلس للماء اتبعنا طريقة إمارة مسحوق CaO الناتج، بحيث أدى هذا التفاعل إلى إنتاج طاقة شديدة أدت إلى تقسيم حبيبة CaO إلى حبيبات دقيقة جدا من هيدروكسيد الكالسيوم. و بعد عملية التجفيف قمنا بعرض المسحوق الناتج على الأشعة السينية، فأكد لنا طيف الانعراج المستخلص و هذا بمساعدة بطاقات (A.S.T.M) أن جميع خطوط طيف الانعراج تابعة لمركب هيدروكسيد الكالسيوم (Ca(OH)₂) الشكل IV-5.

❖ أوكسيد المغنيزيوم

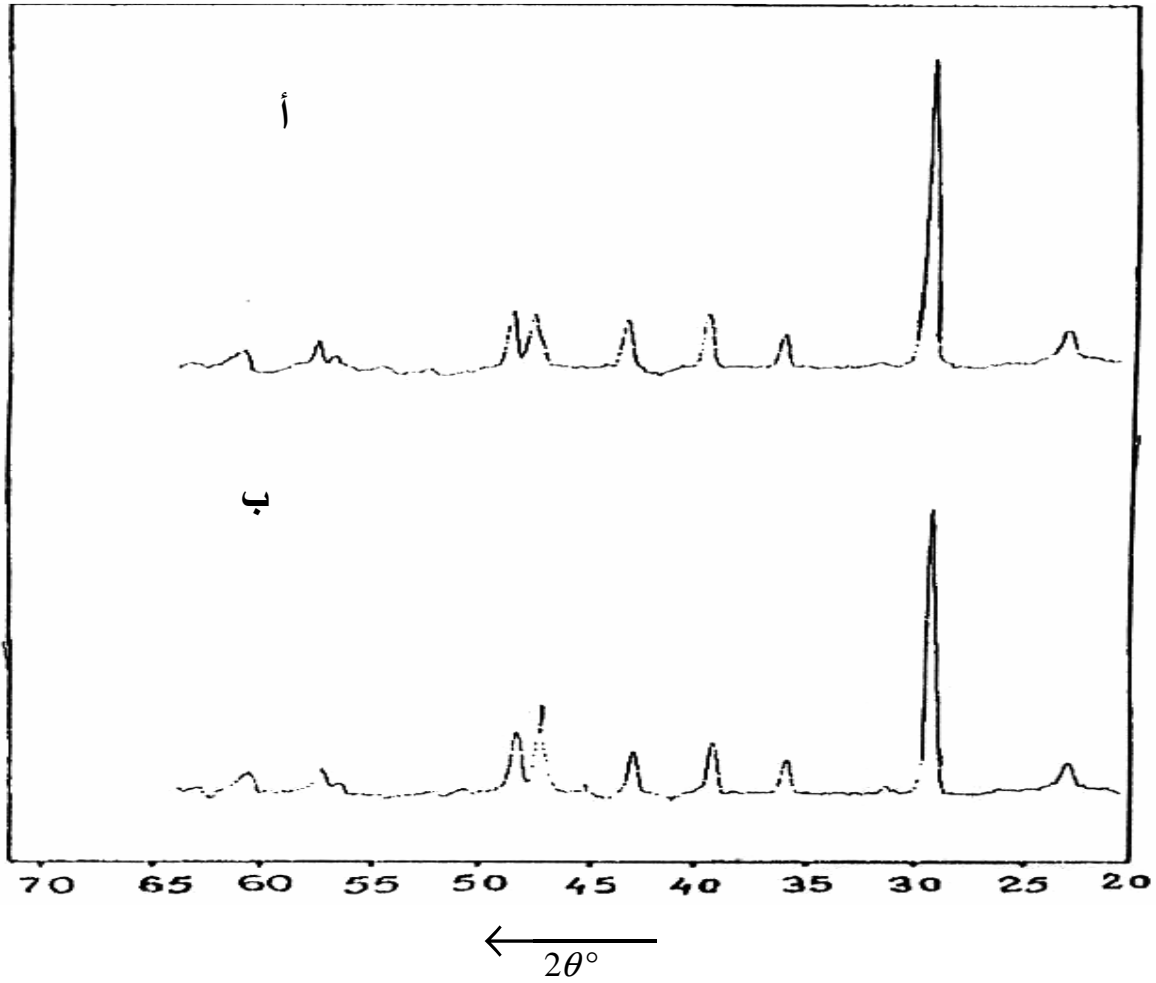
بعد إثباتنا بكاربونات المغنيزيوم المخبرية قمنا بكلسنتها عند الدرجة 900°C، بعدها أخذنا كمية من المادة الناتجة و قمنا بتحليلها بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية و عند تحليلنا للطيف الناتج تبين أن جميع خطوط الانعراج تابعة لمركب MgO، و هذا ما يبينه الشكل IV-6.



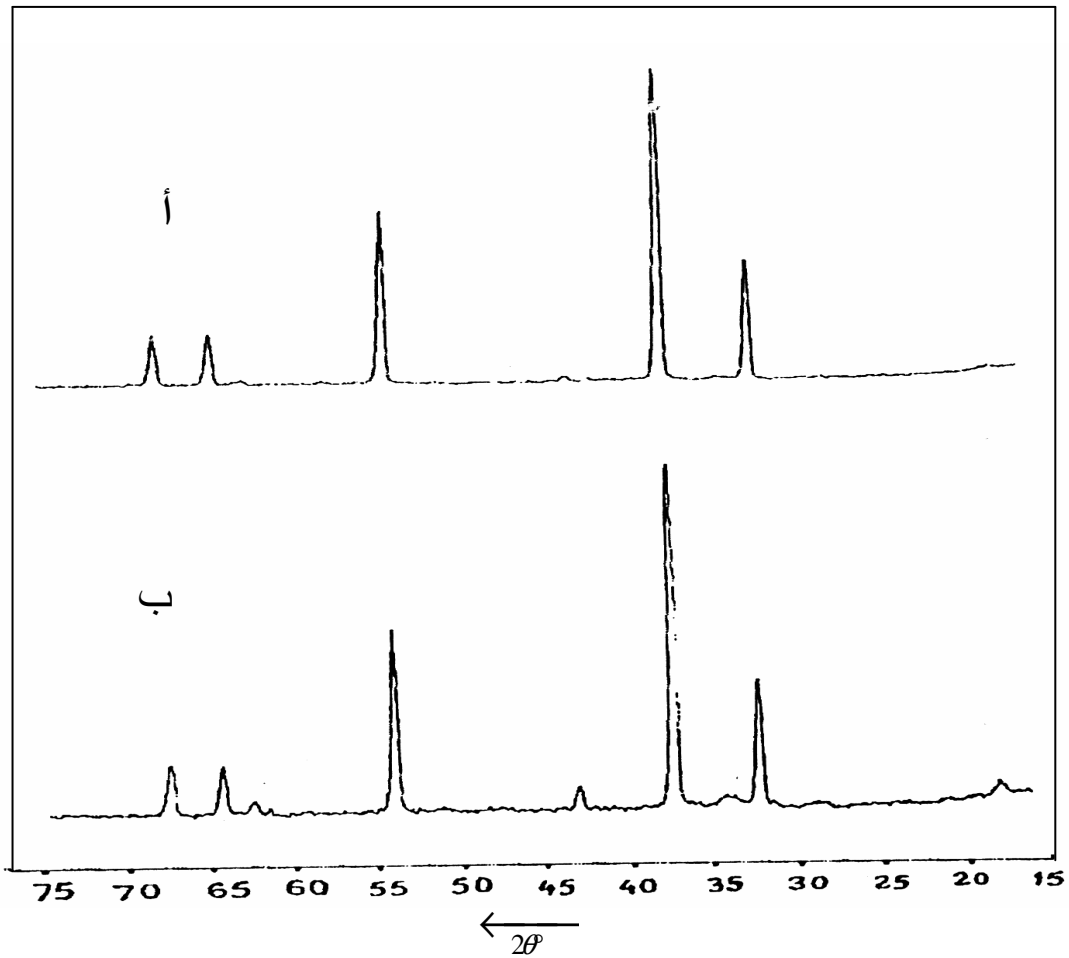
الشكل 1-IV طيف انعراج الأشعة السينية للكاولان المحلية حيث K و Q الكاولان و الكوارتز على الترتيب.



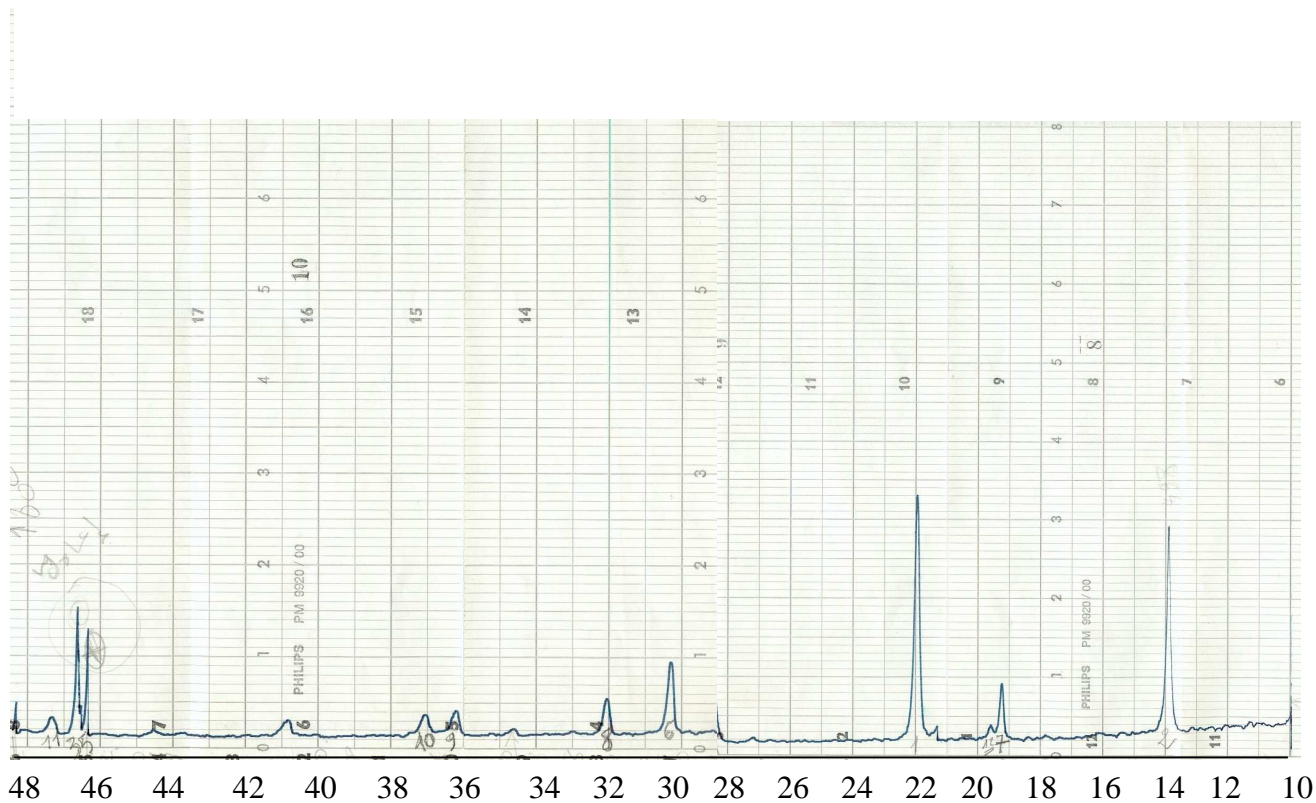
الشكل 2-IV يمثل التحليل الحراري التفاضلي و الضياع في الكتلة (ATD-TG) لكاولان صنف (DD1) المستعملة.



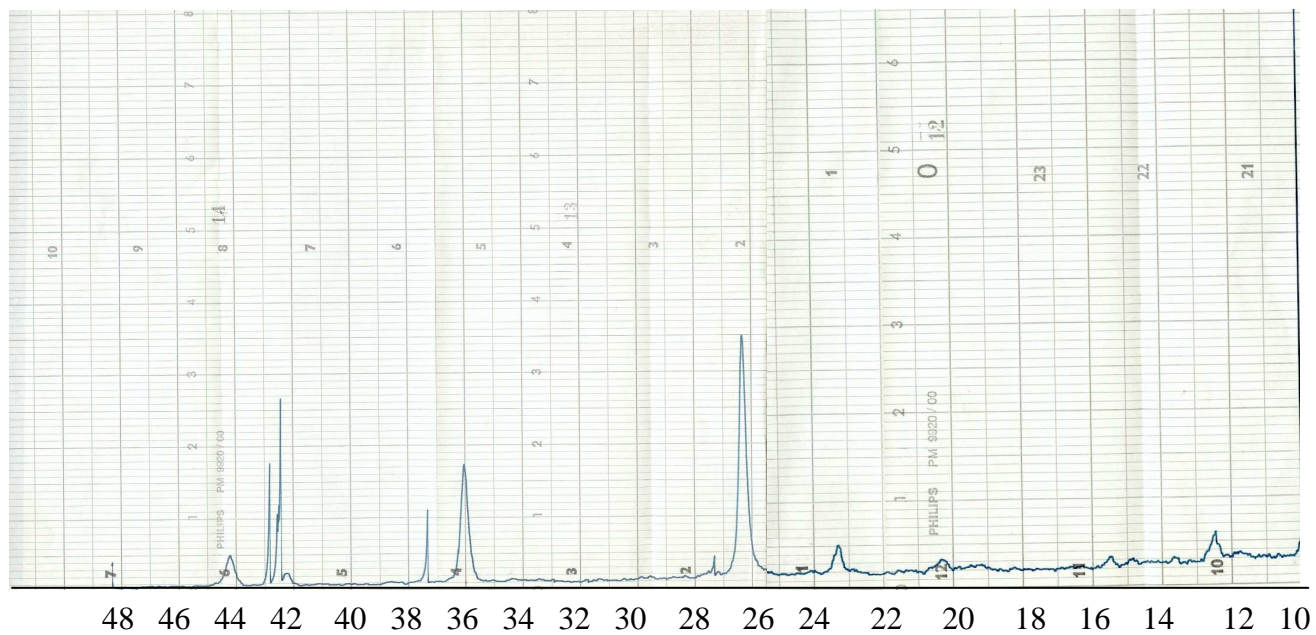
الشكل 3-IV طيف انعراج الأشعة السينية ($\lambda_{K\alpha Cu}$) لكربونات الكالسيوم
 أ- كربونات الكالسيوم (محجرة بونوارة)
 ب- كربونات الكالسيوم (المخبرية)



الشكل 4-IV طيف انعراج الأشعة السينية ($\lambda_{K\alpha Cu}$) لأوكسيد الكالسيوم .
 أ- أوكسيد الكالسيوم المحضر من محجرة بونوارة.
 ب- أوكسيد الكالسيوم المخبري.



الشكل IV-5 طيف انعراج الأشعة السينية لهيدروكسيد الكالسيوم.



الشكل IV-6 طيف انعراج الأشعة السينية لأوكسيد المغنيزيوم.

2-IV دراسة بعض شروط تحضير مركبي الانورثيت و الكوردريت

إن الهدف الأساسي و الرئيسي من هذا البحث هو محاولة جادة لتحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت انطلاقاً من مواد أولية محلية بسيطة متواجدة بكثرة في مختلف بقاع العالم و في الجزائر بوجه خاص، و المتمثلة في كاولان جبل دوباغ صنف (DD1) و كل من أوكسيدي الكالسيوم (CaO) و المغنيزيوم (MgO) على الترتيب .

و لقد بينت الأبحاث و الدراسات في مجال تلييد الخزفيات أن عملية التلييد تعتمد على عدة عوامل أهمها حجم و شكل الحبيبات لمساحيق المواد الأولية، و زمن و درجة حرارة التلييد، بالإضافة إلى الضغط المطبق و الشوائب المتواجدة في المادة الأم و كذا المواد المضافة. كما تعتمد و بشكل كبير على طريقة و كيفية تحضير هذه المساحيق و على وجود أو عدم وجود الطور السائل، و تعتبر الفراغات من المشاكل الأساسية التي تواجهها صناعة الخزفيات، و لتخطي مثل هذه الصعوبات قمنا بدراسة بعض شروط تحضير المساحيق الأولية و عوامل التلييد و بالتالي توفير أفضل الشروط لتحضير مركبي الأنورثيت و الكوردريت و التي بدورها تؤدي إلى تخفيض نسبة الفراغات، و بالتالي الحصول على نسبة تلييد جيدة.

1-2-IV دراسة بعض شروط تحضير مركب الانورثيت

لدراسة مركب الأنورثيت سنتطرق إلى شروط تحضيره التي تمكننا من الحصول على نسبة تلييد مرتفعة و خصائص فيزيائية و ميكانيكية جيدة.

❖ دراسة تأثير الطريقة في تلييد مركب الانورثيت

إن لكيفية تحضير المساحيق الأولية أثر كبير و بارز في تلييد و تبلور المواد الحرارية و خاصة التقنية منها. لذلك فإن الأساس في طرق تحضيرها هو البحث عن أبسط طريقة و أفضلها بحيث تكون غير مكلفة و تؤدي إلى الحصول على مسحوق متجانس و ذي حبيبات دقيقة تسمح بتوفير أكبر قدر ممكن من مساحات التلامس أثناء عملية التلييد، و أن يكون المسحوق المحصل عليه قابلاً للكبس (العينات خالية من التشققات) و بالتالي الحصول على نسبة تلييد جيدة .

مما سبق و سعياً منا إلى البحث عن أفضل طريقة تمكننا من تحضير مسحوق متجانس و قابل للكبس، و يمكننا من تشكيل مركب الأنورثيت و الحصول على نسبة تلييد مقبولة، قمنا باتباع طريقتين أساسيتين يختلفان في مراحل تحضير المسحوق و المخطط III-1 من الفصل الثالث يشرح لنا بالتفصيل مراحل كل طريقة.

و من الدراسات التجريبية التي قمنا بها خلال الفصل الثالث حول طريقة تحضير مركب الأنورثيت فقد توصلنا إلي أن الطريقة الثانية هي الأفضل و تمكننا من الحصول على نسبة تلييد مقبولة نوعاً ما . و في ما يلي أهم خصائص هذه الطريقة حيث تتميز عن الطريقة الأولى بالمعالجة الحرارية عند الدرجة 700° (عملية الكلسنة) للمسحوق و التي لها دور كبير في تنشيط المسحوق، بعدها تتبع بعملية سحق جاف الذي يؤدي إلى

تفكيك التجمعات الحبيبية و تساهم في هدم النظام البلوري للمواد الأولية و بالتالي الحصول على مسحوق لا بلوري يساعد على عملية التكتيف.

و نشير إلى أنه تم استخدام هذه الطريقة من طرف قشي لتحضير مركب الأنورثيت حيث قام بخلط الكاولان مع أكسيد الكالسيوم مباشرة ثم معالجة المسحوق عند الدرجة 800°C و تليده عند الدرجة 1000°C لمدة ساعتين، فتحصل على نسبة تليد تقدر بـ 76.7 % ، بينما تحصلنا نحن على نسبة تليد تقدر بـ 91.27 % بمعالجة المسحوق عند الدرجة 700°C و تليده عند نفس الدرجة و الزمن. أي بفارق في نسبة التليد تقدر بـ 14.57 % ، و هذا الفرق في نسبة التليد قد يعود إلى استعماله لأكسيد الكالسيوم الذي يحتاج إلى زمن سحق كبير جدا للحصول على حبيبات صغيرة الحجم و بالتالي نسبة تليد عالية. و هذا ما يبين لنا أهمية استخدام هيدروكسيد الكالسيوم ذي الحبيبات الدقيقة و الناعمة في تحضير مركب الأنورثيت. و في الأخير ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراساتنا لتأثير طريقة تحضير المسحوق في عملية تليد مركب الأنورثيت هو الدور الكبير و الفعال لاستخدام هيدروكسيد الكالسيوم و لعملية السحق بعد الكلسنة في الرفع من نسبة التليد.

❖ دراسة تأثير ضغط الكبس في تليد الأنورثيت

بعد دراستنا للطرق المتبعة في تحضير مركب الأنورثيت، و استخلاصنا للطريقة الأفضل و التي كانت الطريقة الثانية (المخطط III-2 الفصل الثالث)، قمنا بدراسة مدى تأثير ضغط الكبس في تليد الأنورثيت، و ذلك بأخذ المسحوق النهائي و الذي تم الحصول عليه وفقا لمراحل الطريقة الثانية (أنظر المخطط 2-III الفصل الثالث)، ثم نقوم بتشكيل عينات بكبسها بضغوط مختلفة واقعة في المجال 50-400MPa، بعد ذلك قمنا بمعالجتها حراريا عند الدرجة 1000°C لمدة ساعتين من الزمن. بعد عملية المعالجة تم قياس الكتلة الحجمية لكل عينة باستخدام ميزان كهربائي حساس بواسطة طريقة أرخميدس و بالتالي حساب كثافة التليد و باعتبار الكثافة النظرية للأنورثيت 2.75g/cm^3 ثم حساب نسبة التليد، و النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول أدناه و الممثلة في الشكل IV-7 (و لقد تم استعمال ثلاثة عينات في نفس الشروط و هذا تفاديا للوقوع في الخطأ).

الجدول IV-1 نتائج تأثير ضغط الكبس في نسبة تليد لعينات معالجة عند 1000°C لمدة ساعتين.

الضغط (MPa)	400	350	300	250	200	150	100	50
$\rho(\text{g/cm}^3)$	2.47	2.48	2.50	2.51	2.51	2.51	2.50	2.49
نسبة التليد (%)	89.82	90.18	90.91	91.27	91.27	91.27	90.91	90.54

بالنظر إلى المنحى الذي يمثل تغير كثافة التلييد بدلالة ضغط الكبس (الشكل-IV-7) يمكن أن نميز ثلاثة مراحل أساسية، ففي المرحلة الأولى و التي يمكن تحديدها بالمجال (50-150Mpa) نلاحظ أن هذه الزيادة في ضغط الكبس تتبعها زيادة في نسبة التلييد، أي أن هناك تناسب طرديا بينهما، حيث ترتفع نسبة التلييد من 90.54% عند القيمة 50MPa إلى 91.27% عند القيمة 150MPa أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 1% . بينما في المرحلة الثانية و التي يمكن تحديدها بالمجال (150-250MPa)، فإن المنحى يصبح عبارة

عن خط مستقيم موازي لمحور الفواصل (محور قيم الضغط) أي أن هناك استقرار في نسبة التلييد و تكون مساوية إلى 91.27%.

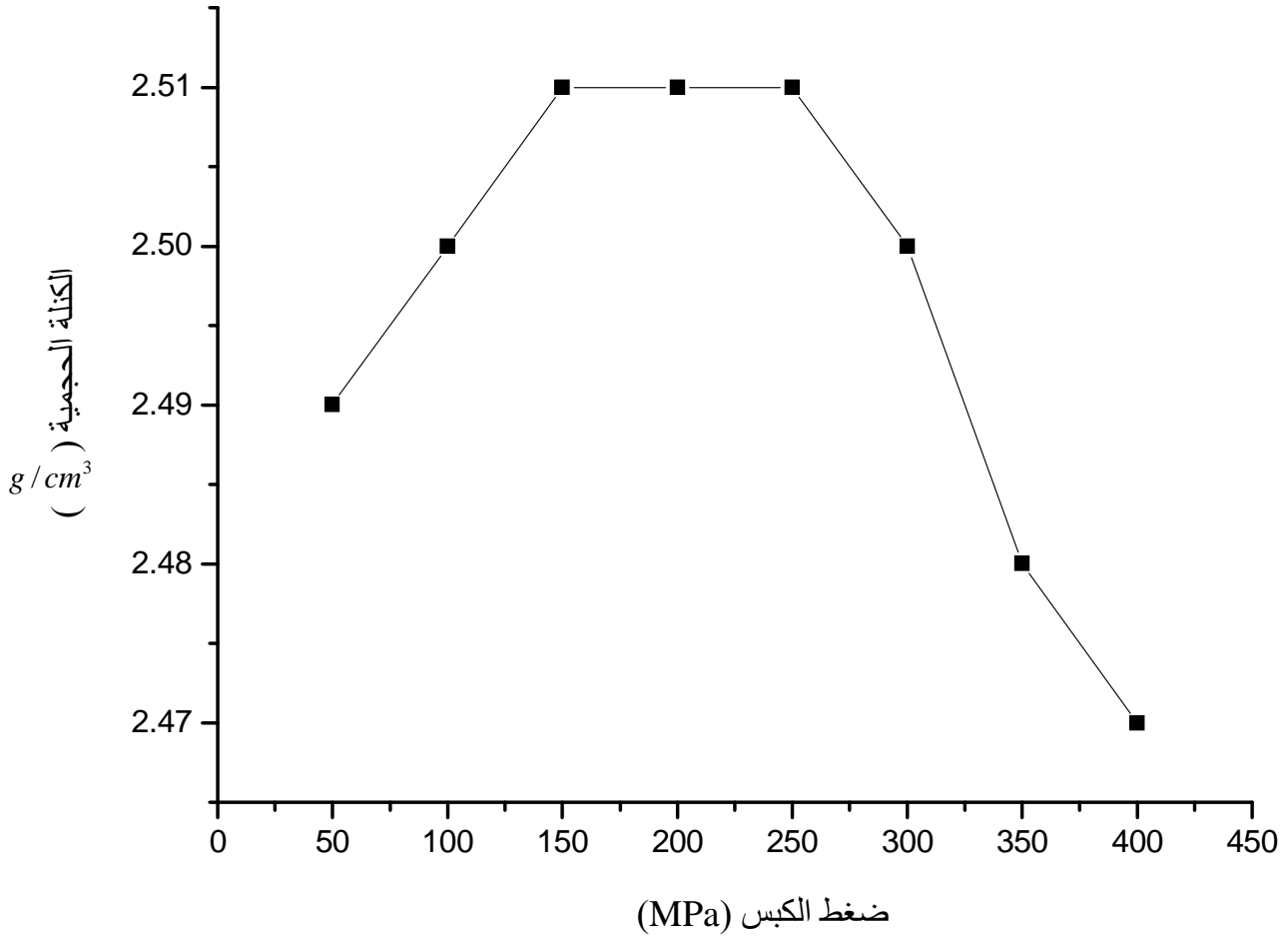
إن الزيادة في نسبة التلييد خلال المرحلة الأولى (50-150MPa) تعني أن قيم ضغط الكبس كانت مناسبة لتقلص حجم الفراغات و بالتالي تقرب الحبيبات من بعضها البعض مما يخلق مساحات تلامس أكثر و بالتالي زيادة في نسبة التلييد بشكل طفيف. لكن على ما نلاحظ فإن هذه الزيادة في نسبة التلييد مع زيادة قيم ضغط الكبس لا تدوم ، حيث تستقر في المجال (150-250MPa) و قد يعود هذا الاستقرار أساسا إلى وصول الحبيبات إلى أقصى حد لها من التلامس و لم يعد للضغط قدرة في تقليص نسبة الفراغات أكثر و بالتالي زيادة في نسبة التلييد. لكن ابتداء من القيمة 250MPa تؤثر الزيادة في ضغط الكبس تأثيرا سلبيا في نسبة التلييد التي تنخفض إلى 89.82% عند استعمالنا لضغط يقدر بـ400MPa و نرجع ذلك إلى سبب رئيسي و هو التشققات التي كانت تظهر عند خروج العينات من قالب الكبس لأن هذه التشققات يصعب ملأها و التخلص منها عن طريق عملية التلييد. أي أن عند الوصول إلى قيمة حدية للضغط تكون أي زيادة عنها غير مجدية . فزيادة الضغط عن القيمة الحدية تعني أن الحبيبات ستخزن الطاقة الزائدة على شكل انكماش مرن و بالتالي عند خروج العينة من قالب الكبس تتشقق بفعل هذه القوة المخزنة .

و في الأخير نستنتج أن للضغط دور كبير في التقليص من نسبة الفراغات و بالتالي الحصول على نسبة تلييد جيدة، حيث استطعنا أن نرفع من نسبة التلييد إلى 91.27% عند استخدامنا لضغط يقدر بـ200MPa و هو الضغط المناسب للحصول على نسبة تلييد جيدة و عينات خالية من العيوب (بدون تشققات).

❖ دراسة تأثير زمن التلييد في تلييد الأنورثيت

إن الهدف من هذا البحث هو الوصول إلى نسبة تلييد مرتفعة و بأقل طاقة ممكنة، لهذا الغرض قمنا بتشكيل عينات بتطبيق ضغط الكبس (200MPa)، بعدها تمت معالجة العينات عند درجة حرارة 1000°C و لكن لأزمنة تلييد مختلفة تتراوح ما بين 1سا و 8 سا ، و بعد حساب كثافة التلييد لكل العينات و بالتالي نسبة التلييد ثم تدوين النتائج في الجدول-IV-2 ، أما منحى تغير كثافة التلييد بدلالة زمن التلييد فهو مبين في الشكل

.8-IV



الشكل 7-IV يمثل تغير نسبة التلبيد بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات ملبدة عند 1000°C لمدة ساعتين.

الجدول IV-2 نتائج تأثير زمن التلييد في نسبة التلييد لعينات معالجة عند 1000°C.

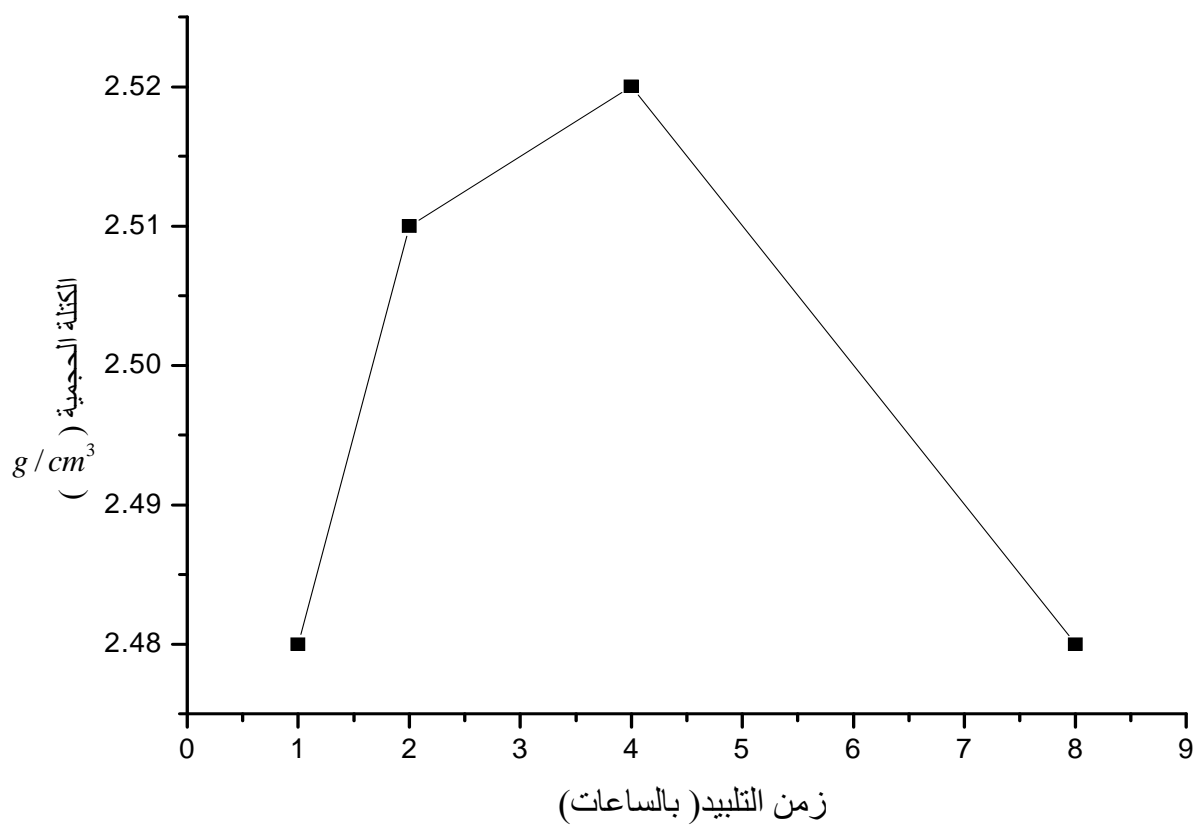
الزمن (بالساعات)	1	2	4	8
$g(\rho/cm^3)$	2.48	2.51	2.52	2.48
نسبة التلييد (%)	90.18	91.27	91.64	90.18

من منحى تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد نلاحظ زيادة طفيفة في نسبة التلييد من 90.18% إلى 91.27% خلال مجال زمني محصور بين 1سا إلى 2سا ، ثم تستمر الزيادة في نسبة التلييد حتى زمن قدره 4ساعات لتصل إلى 91.64%، لتعود بعدها و تنخفض خلال المجال الزمني من 4سا إلى 8سا. إن الزيادة الطفيفة في نسبة التلييد خلال المجال الزمني المحصور بين 1سا إلى 2سا قد يرجع إلى أن الزمن 1سا لم يكن كافيا لعملية التكتيف الكلي و الجيد لكل الحبيبات، بينما تعتبر مدة 4ساعات و التي أعطت أحسن نسبة تلييد (91.64%) كافية نوعا ما و ملائمة لتكتيف أحسن للحبيبات و هذا على الأقل بالنسبة لتلييد عند درجة الحرارة 1000°C. لكن عودة انخفاض نسبة التلييد مع زيادة زمن التلييد بحوالي 4 ساعات قد يعود إلى التشكل المفرط للطور السائل و بالتالي فانه ينتج عن التركيب الأولي للمادة الأولية بعض الغازات التي تترك وراءها فراغات كبيرة يصعب ملؤها خلال هذه المرحلة المتأخرة من التلييد، الشيء الذي قد يؤدي إلى زيادة نسبة الفراغات و بالتالي نقص في نسبة التلييد .

و في الأخير ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير زمن التلييد في نسبة تلييد الأنورثيت هو أنه لا يوجد تأثير كبير لزمن التلييد و خاصة في المجال الزمني المدروس، حيث لم تتغير نسبة التلييد خلال هذا المجال الزمني الكبير سوى بمقدار 1.10% و ذلك سواء كان بالزيادة أو بالنقصان. لذلك فقد أصبح من الضروري البحث عن عوامل أخرى كالحارارة أو بعض الإضافات لتسهيل عملية إعادة انتشار الحبيبات و بالتالي الحصول على نتائج أفضل.

❖ دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد الأنورثيت

بعد تطرقنا إلى كل من طريقة التحضير و تأثير ضغط الكبس و زمن التلييد في تلييد مركب الأنورثيت نقف الآن على مدى تأثير درجة حرارة التلييد في نسبة التلييد، وذلك لما لها من دور كبير في تبلور المركبات الخزفية. ، لهذا الغرض قمنا بتشكيل عينات بتطبيق ضغط الكبس (200MPa)، بعدها قمنا بتسخين هاته العينات في المجال 850-1150°C لمدة ساعة. و النتائج مدونة في الجدول IV-3 ، أما منحى تغير كثافة التلييد بدلالة درجة حرارة التلييد فهو مبين في الشكل IV-9.



الشكل 8-IV يمثل تغير نسبة التلبيد بدلالة تغير زمن التلبيد لعينات معالجة عند الدرجة 1000°C .

الجدول 3-IV تغير كثافة التلييد بتغير درجة الحرارة

1150	1100	1050	1000	950	900	850	درجة الحرارة (°c)
2.43	2.44	2.45	2.48	2.50	2.12	2.02	كثافة التلييد (g/cm ³)
88.36	88.73	89.10	90.18	90.91	77.09	73.45	نسبة التلييد (%)

من خلال النتائج المدونة في الجدول أعلاه و الممثلة في الشكل 9-IV نلاحظ أن هناك زيادة سريعة لقيمة الكثافة حيث ارتفعت نسبة التلييد من 73.45% عند الدرجة 850°c إلى 77.09% عند الدرجة 900°c . أي بزيادة تقدر ب 3.64% و هذا لارتفاع في درجة الحرارة قدره 50°c . بعدها ارتفعت إلى 90.91% عند الدرجة 950°c أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر ب 13.82% نتيجة لارتفاع درجة الحرارة بنفس المقدار، و بالتالي فقد قدرت الزيادة الإجمالية لهذا المجال ب 17.46% . إن سبب هذه الزيادة خلال هذا المجال يرجع إلى كونه يوافق المرحلة الأولى من التلييد و التي يحدث خلالها إعادة ترتيب للحبيبات و اختزال للفراغات المفتوحة الموجودة بالعينات.

بينما خلال المجال المحصور بين 950°c و 1150°c فهناك انخفاض طفيف في نسبة التلييد، حيث انخفضت من 90.91% عند الدرجة 950°c إلى 90.18% عند الدرجة 1000°c، أي بفارق 0.73% لمجال يقدر ب 50°c، وهكذا يستمر الانخفاض في نسبة التلييد إلى أن يحدث شبه استقرار خلال المجال من 1050°c إلى 1150°c.

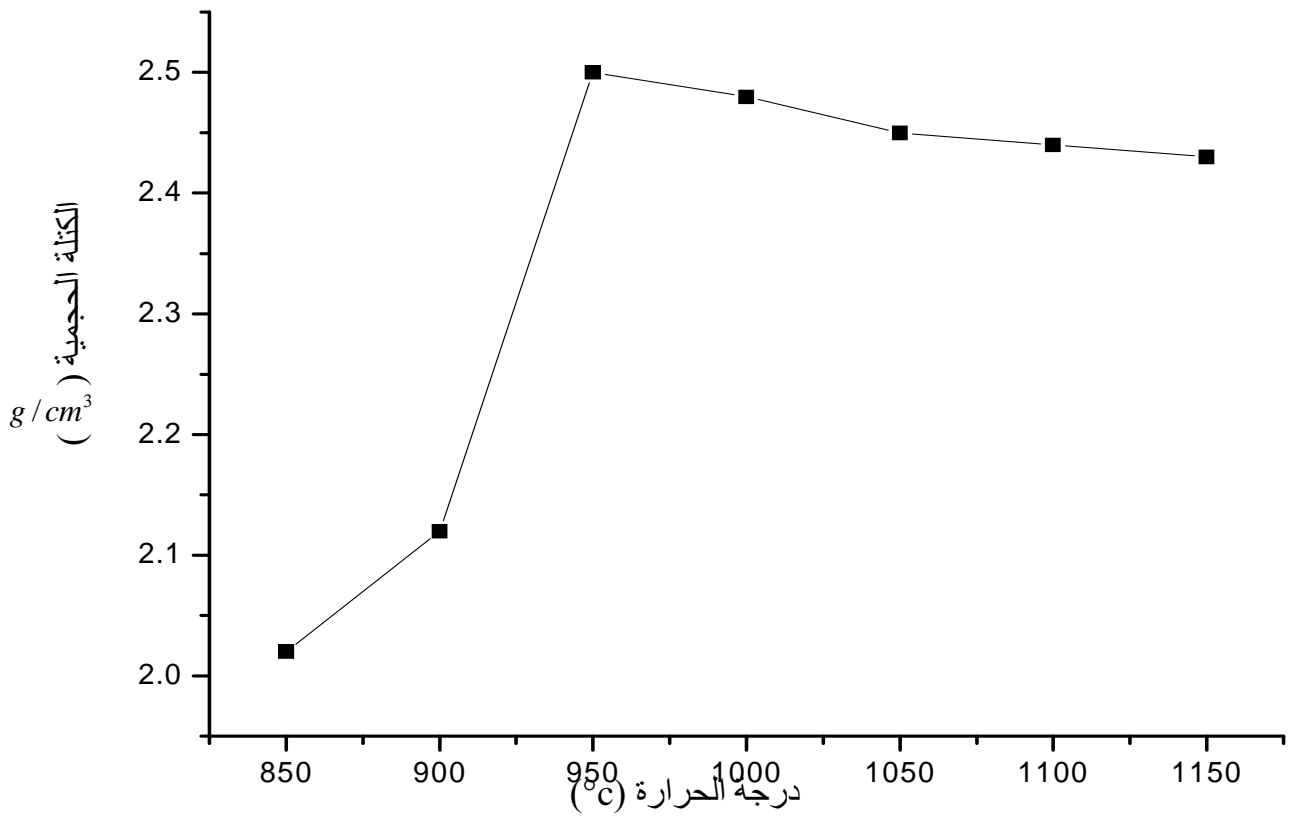
إن هذا الاستقرار في كثافة التلييد لا يمكن تفسيره إلا بأننا في المرحلة الأخيرة من التلييد أين أصبحت الحبيبات أكثر تلامسا، و تشكلت الفراغات المغلقة التي يصعب التخلص منها خلال هذه المرحلة، و بالتالي لم يعد لارتفاع درجة الحرارة القدرة على الرفع من نسبة التلييد (إعادة انتشار الحبيبات). وهذا ما جعلنا نفكر في إضافة بعض الأكاسيد التي تساهم في تنشيط عملية التلييد و بالتالي الحصول على نتائج أحسن.

❖ دراسة تأثير درجة حرارة التلييد و تركيز نسبة CaO في تلييد الأنورثيت

إن لدرجة الحرارة دور كبير في الرفع من نسبة التلييد لكن في غالب الأحيان يصعب علينا تلييد بعض المواد الحرارية و خاصة التقنية منها. لذلك نلجأ إلى إضافة بعض الأكاسيد بغية الرفع من نسبة التلييد و التخفيض من الطاقة اللازمة له، لأن هذه الأخيرة تساعد على تشكيل الطور السائل المنشط لعملية التلييد، و الذي يساعد الحبيبات على تنقلها و إعادة ترتيبها .

مما سبق و سعيا منا لدراسة تأثير درجة الحرارة مع إضافة نسب مختلفة من أكسيد الكالسيوم (CaO) في تلييد مركب الأنورثيت و كذا البحث تخفيض درجة حرارة التلييد قمنا بإجراء التجربة الآتية :

أخذنا مسحوق الكاولان المحضر سابقا ثم أضفنا إليه نسبيا مختلفة من مركب CaO تتراوح ما بين 18% و



الشكل 9-IV يمثل تغير كثافة التلييد مع تغير درجة الحرارة، مدة التلييد ساعة.

28% و هي نسب التي تعادل أو تفوق أو تقل عن النسبة الموافقة لصيغة الستوكيومترية لمركب الأنورثيت والتي تقدر بـ 20% ، و بعد عملية السحق و المجانسة التي دامت 10 ساعات، قمنا بعدها بعملية تجفيف للمساحيق، ثم عالجانها حراريا عند الدرجة 700°C بعدها قمنا بتشكيل العينات المحضرة و معالجتها عند درجات حرارة مختلفة تتراوح ما بين 850°C و 1150°C لمدة ساعة، نشير أنه تم اختيار هذا المجال نظرا للدراسة المرجعية التي قام بها الباحثان (بودشيشة و كوباشي)، و التي تؤكد إمكانية تلييد مركب الأنورثيت عند الدرجة الأقل من 1000°C .

بعد ذلك قمنا بحساب كثافة التلييد و بالتالي نسبة التلييد لمختلف العينات بدلالة درجة الحرارة و النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 4-IV و الشكل 10-IV يمثل تغير نسبة التلييد مع درجة الحرارة لخليط الكاولان مضاف إليه نسبا مختلفة من أوكسيد الكالسيوم، مدة التلييد ساعة.

الجدول 4-IV: نتائج تأثير درجة حرارة التلييد في تلييد خليط الكاولان مضاف إليه نسبا مختلفة من أوكسيد الكالسيوم (الكتلة الحجمية g/cm^3 و نسبة التلييد %).

1150	1100	1050	1000	950	900	850	درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$)	نسبة تركيز CaO(%)
2.41 87.64	2.43 88.36	2.44 88.73	2.47 89.82	2.29 83.27	2.21 80.36	2.20 80	18	
2.45 89.10	2.43 88.36	2.46 89.45	2.47 89.82	2.29 83.27	2.18 79.27	2.14 77.82	19	
2.43 88.36	2.44 88.73	2.45 89.10	2.48 90.18	2.50 90.91	2.12 77.09	2.02 73.45	20	
2.47 89.82	2.48 90.18	2.48 90.18	2.49 90.54	2.51 91.27	2.17 78.91	1.99 72.36	24	
2.47 89.82	2.49 90.54	2.48 90.18	2.48 90.18	2.24 81.45	2.14 77.82	1.99 72.36	28	

إن ما يمكن ملاحظته من خلال منحى تغير كثافة التلييد مع درجة الحرارة أنه يمكن تقسيم تأثير درجة الحرارة إلى ثلاث مجالات متميزة:

• المجال 900°C - 850°C

إن ما يمكن ملاحظته من خلال هذا المجال المميز بدرجات الحرارة المنخفضة، هو الزيادة المعتبرة في نسبة التلييد مع زيادة درجة الحرارة، و هذا بالنسبة لجميع العينات التي تحتوي على نسب مختلفة من CaO، فمثلا بالنسبة للعينات التي تحتوي على 20% من CaO ترتفع نسبة التلييد من 73.45% عند الدرجة 850°C إلى 77.09% عند الدرجة 900°C أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 3.64% و هذا عند

ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 50°C ، أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على 24% من CaO فقد ارتفعت نسبة التلييد من 72.36% عند الدرجة 850°C إلى 78.91% عند الدرجة 900°C ، أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بـ 6.55% وهذا عند ارتفاع درجة الحرارة بنفس المقدار، و هو نفس الشيء نلاحظه على باقي العينات التي تحتوي على نسب مختلفة من CaO.

إن الارتفاع السريع و المعتبر في نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة خلال هذا المجال شيء طبيعي لأن العينات خلال المرحلة الأولى من التلييد تحوى على فراغات مفتوحة كبيرة و كثيرة، مما يجعل لدرجة الحرارة دوراً أساسياً في تخفيض نسبة الفراغات و التكتيف السريع للحبيبات، حيث تسعى هاته الحبيبات إلى البحث عن حالة الاستقرار و ذلك بفعل الطاقة التي اكتسبتها من خلال ارتفاع درجة الحرارة، و بالتالي إعادة الانتشار و التوزيع و فق إحدى آليات التلييد، الشيء الذي يؤدي إلى ملأ الفراغات و إعادة ترتيب و تكتيف للمادة.

و في الأخير نشير إلى أنه تحصلنا على أعلى نسبة تلييد عند العينات الحاوية على نسبة 18% من CaO حيث كانت تقدر بـ 80.36% عند الدرجة 900°C و هي نسبة منخفضة و قد يعود ذلك إلى طريقة التحضير المتبعة.

• المجال $900^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$

إن ما يمكن ملاحظته خلال هذا المجال هو وصولنا إلى أعلى نسبة تلييد و هذا لجميع العينات، فباستثناء العينات التي تحتوي على نسبة 20% و 24% من CaO التي كانت أقصى قيمة لهما 90.91% و 91.27% على الترتيب و ذلك عند الدرجة 950°C ، و وصلت نسبة التلييد لبقية العينات إلى أقصى قيمة لها عند الدرجة 1000°C و بزيادة في نسبة تلييد تقدر بحوالي 8.73% بالنسبة للعينات التي تحتوي على 28% من CaO و 6.55% بالنسبة للعينات التي تحتوي على 18% و 19% من CaO.

إن ما يمكن ملاحظته كذلك هو الزيادة المعتبرة في نسبة التلييد خلال رفع درجة الحرارة من 900°C إلى 950°C و هذا بالنسبة لجميع العينات، فمثلاً العينات التي تحتوي على نسبة 24% من CaO كانت زيادة التلييد تقدر بحوالي 12.36% و هذا عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 50°C .

إن ما يمكن قوله حول هذا المجال هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى حد لها حيث بلغت حوالي 91% بالنسبة للعينات التي تحتوي على 20% و 24% من CaO عند الدرجة 950°C بينما وصلت إلى حوالي 90% بالنسبة لباقي العينات و ذلك عند الدرجة 1000°C .

إن سبب الزيادة المعتبرة في نسبة التلييد خلال هذا المجال قد يعود إلى التكتيف الجيد للمادة المعالجة نتيجة لتشكيل الطور السائل أو أطوار أخرى جديدة ساهمت بشكل مباشر في الرفع من نسبة التلييد و ذلك عن طريق الانتشار الذري المتبادل بين حبيبات المادة الأم و المادة المضافة و بالتالي سهولة تنقلها و نموها في وجود

هذا الطور السائل. و في الأخير نستخلص أن هذا المجال جد ملائم لتلييد و تبلور مركب الأنورثيت لأن خلاله حدث ارتفاع كبير لكثافة التلييد خاصة بالنسبة للعينات التي تحتوي على 20% و 24% من CaO.

• المجال 1000-1150°c

إن ما يمكن ملاحظته خلال هذا المجال هو عودة انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة لجميع العينات لكن بنسب قليلة. فمثلا بالنسبة للعينات التي تحتوي على 19% من CaO تنخفض نسبة التلييد من 89.82% عند الدرجة 1000°c إلى 89.45% عند الدرجة 1050°c أي بمقدار 0.37% عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 50°c و هو نفس الشيء تقريبا بالنسبة لجميع العينات عدا العينة التي تحتوي على 28% من CaO فان نسبة التلييد في المجال 1000-1050°c تبقى ثابتة.

و ما يمكن ملاحظته أيضا هو أن بعد الدرجة 1050°c هناك شبه استقرار في نسبة التلييد و هذا بالنسبة لجميع العينات، فمثلا بالنسبة للعينات التي تحتوي على 24% من CaO و بعد أن تصل نسبة التلييد إلى 90.18% عند الدرجة 1050°c فإنها لا تتغير كثيرا مع ارتفاع درجة الحرارة، و هو نفس الشيء بالنسبة لجميع العينات أي أن هناك استقرار في نسبة التلييد رغم رفع درجة الحرارة بمقدار 50°c.

إن انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة في هذا المجال قد يعود إلى إنتاج بعض الغازات الناتجة عن التركيب الأولي للمادة الأولية، التي تترك وراءها فراغات كبيرة يصعب ملؤها خلال هذه المرحلة المتأخرة من التلييد، الشيء الذي يؤدي إلى زيادة نسبة الفراغات و بالتالي انخفاض نسبة التلييد.

أما بخصوص شبه الاستقرار في نسبة التلييد خلال هذا المجال فقد يعود إلى وصول عملية التلييد إلى مرحلتها النهائية و ذلك بتشكيل الفراغات المغلقة و التي يصعب التخلص منها و عليه لم يكن لرفع درجة الحرارة القدرة على تخفيض نسبة الفراغات أكثر فأكثر.

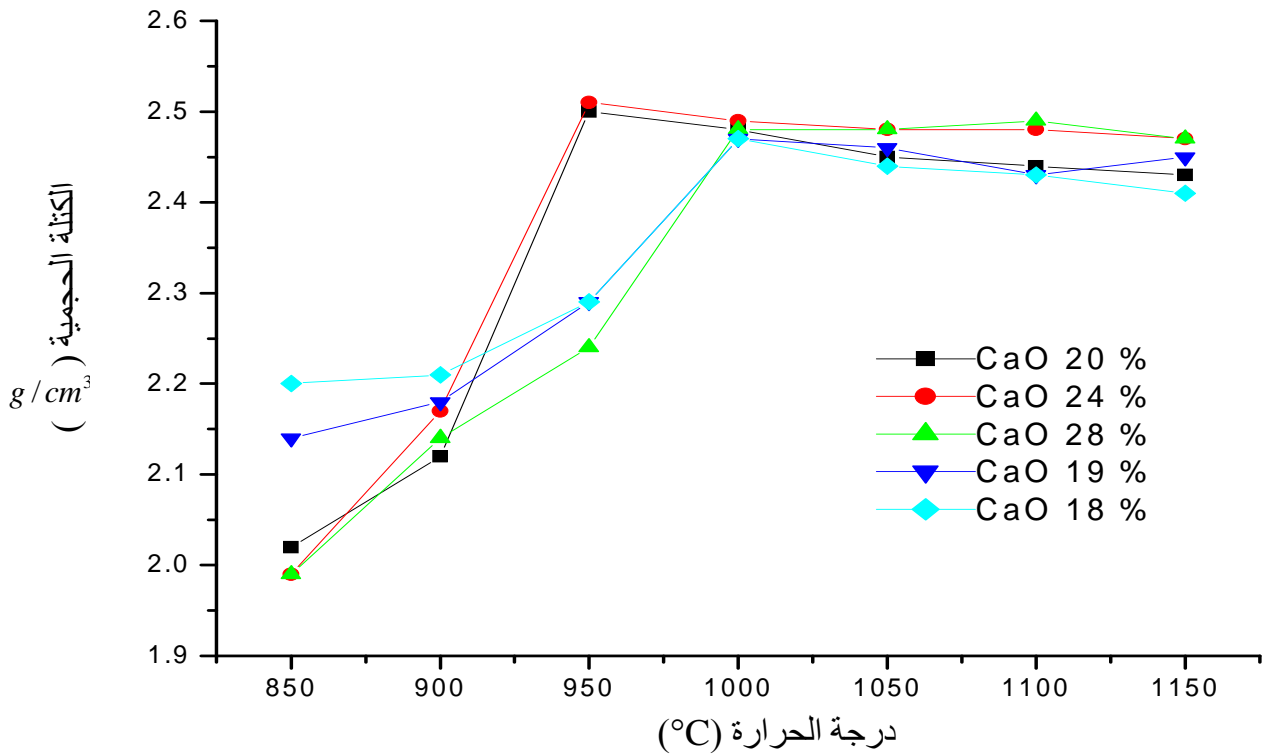
• و ما يمكن ملاحظته أيضا من خلال (الشكل IV-11) هو انخفاض نسبة التلييد كلما زادت نسبة أكسيد الكالسيوم و ذلك خلال المجال المحصور بين 850°c و 900°c و المميز بدرجات الحرارة المنخفضة نسبيا. و قد يراجع هذا إلى عدم كفاية الطاقة المستهلكة لتشكيل الطور السائل.

و ابتداء من الدرجة 950°c إلى غاية 1150°c تبدأ الزيادة في نسبة التلييد بزيادة نسبة أكسيد الكالسيوم، لكن النسبة 28% من CaO تؤثر سلبيا على نسبة التلييد خلال المجال المميز بدرجات الحرارة المرتفعة.

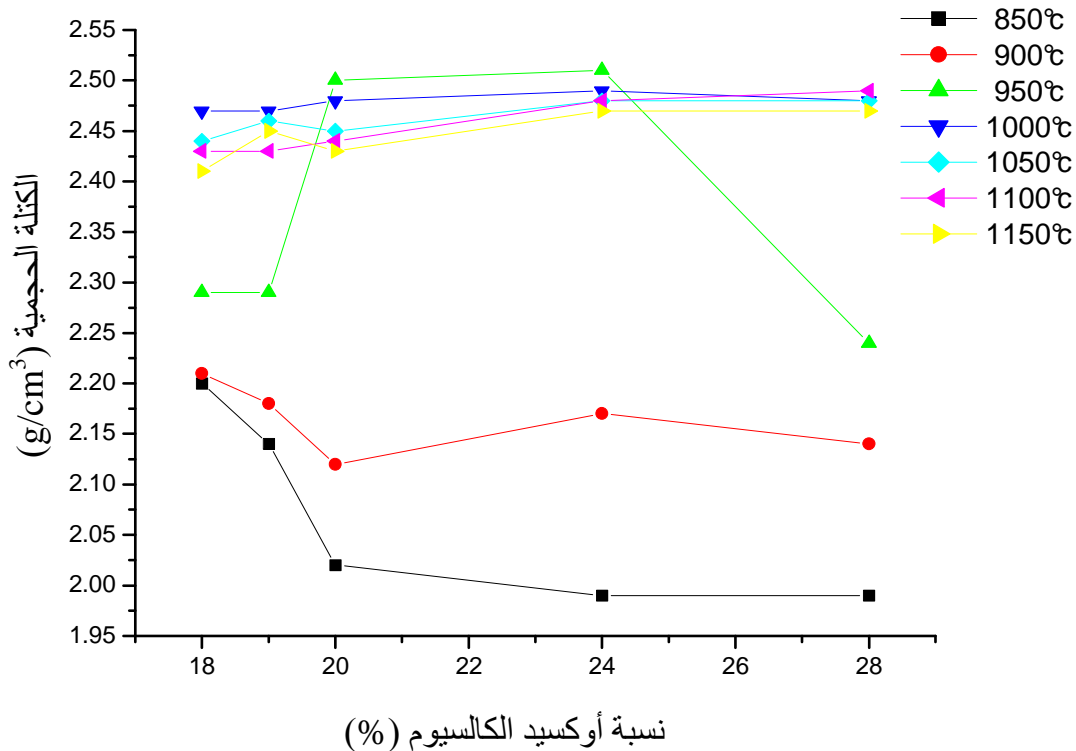
إن سبب التحسن في نسبة التلييد نتيجة ارتفاع نسبة أكسيد الكالسيوم بالعينات خلال هذا المجال قد يرجع إلى تشكل الطور السائل الذي يساهم و يساعد في تنشيط عملية التلييد، والذي يقوم بدوره بالانتشار و الضغط على الحدود الحبيبية، مسببا طاقة إضافية تعمل على تكثيف الحبيبات و نموها.

فإحاطة الطور السائل بالحبيبة يدفعها إلى البحث عن حالة استقرار لأنها تكون قد اكتسبت طاقة كافية ناتجة عن ضغط الطور السائل، مما يجعلها تتحرك بسهولة، بالإضافة إلى أنه يؤدي إلى خلق تشوهات لدنة و إنزلاقات و هذا ما يعطي إمكانية لإعادة ترتيب الحبيبات. كما يمكن أيضا للحبيبات الصغيرة (حبيبات

هيدروكسيد الكالسيوم) أن تنتقل عبر الطور السائل إلى مناطق التقعرات للحبيبات الكبيرة، و ذلك لإحداث النمو الحبيبي و بالتالي كثافة أكبر.



الشكل 10-IV يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير درجة الحرارة لخليط الكاولان مضاف إليه نسبة وزنية مختلفة من أوكسيد الكالسيوم، مدة التلبيد ساعة.



الشكل 11-IV يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير نسبة إضافة CaO لعينات ملبدة عند

أما بالنسبة إلى انخفاض نسبة التلييد للعينات التي تحتوي على نسبة 28% من CaO خلال هذا المجال، فقد يعود إلى التشكل المفرط للطور السائل.

إن ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة و تركيز نسبة أكسيد الكالسيوم في التلييد مركب الأنورثيت هو إمكانية تلييده عند درجات حرارة منخفضة (أقل من 950°C). وأعلى نسبة كانت بالنسبة للعينات التي تحتوي على 20% و 24% من CaO و خاصة في مجال درجات الحرارة المرتفعة نسبياً.

❖ تأثير زمن المعالجة و تركيز نسبة CaO في تلييد الأنورثيت عند الدرجة 1000°C

لمعرفة مدى تأثير زمن التلييد و تركيز نسبة CaO لخليط الكاولان مضاف إليه نسب مختلفة من CaO ، قمنا بتشكيل عينات و تلييدها عند نفس درجة الحرارة (1000°C) و لكن لأزمنة تلييد مختلفة. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 5-IV الموضحة في الشكل 12-IV الذي يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير زمن التلييد لخليط الكاولان مضاف إليه نسبة وزنية مختلفة من أكسيد الكالسيوم و المعالجة حرارياً عند الدرجة 1000°C.

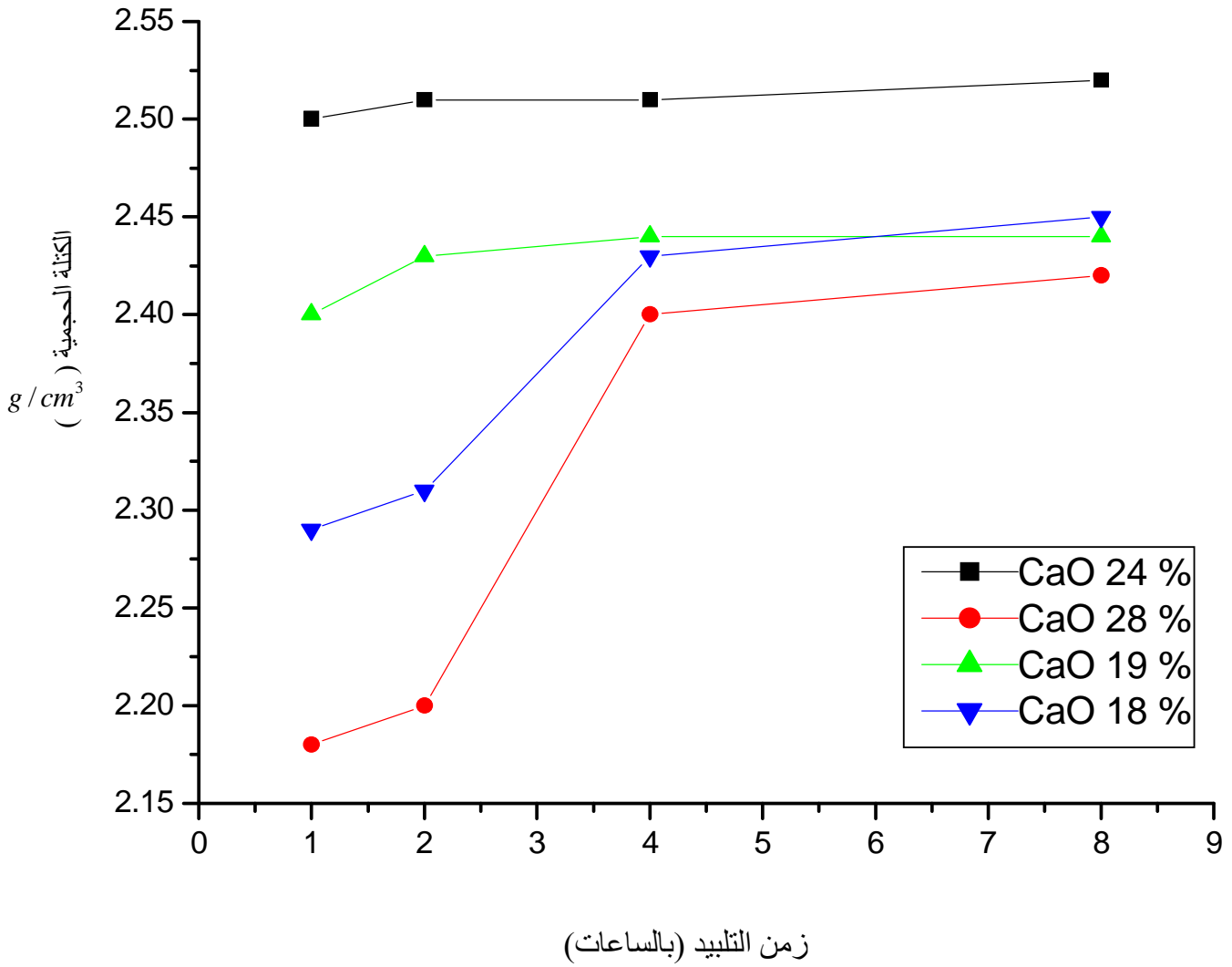
الجدول 5-IV نتائج تغير كثافة التلييد (g/cm^3) بدلالة تغير زمن التلييد لخليط من الكاولان مضاف إليه نسب وزنية مختلفة من CaO و معالجة حرارياً عند الدرجة 1000°C.

الزمن (بالساعات)	1	2	4	8	نسبة تركيز CaO (%)
24	2.50 90.91	2.51 91.27	2.51 91.27	2.52 91.64	
28	2.18 79.27	2.20 80	2.40 87.27	2.42 88	
19	2.40 87.27	2.43 88.36	2.44 88.73	2.44 88.73	
18	2.29 83.27	2.31 84	2.43 88.36	02.45 89.09	

بالنظر إلى منحى تغير نسبة التلييد بدلالة زمن التلييد يمكن أن نميز مجالين مختلفين، فبالنسبة للمجال الأول يمكن تحديده من 1 سا إلى غاية 4 ساعات، بينما المجال الثاني فيبدأ من 4 سا إلى غاية 8 ساعات . ففي المجال الأول نلاحظ ارتفاع سريع في نسبة التلييد بزيادة زمن التلييد بالنسبة لجميع العينات، فمثلا بالنسبة للعينات التي تحتوي على 28% من CaO، ترتفع نسبة التلييد من 79.27% عند زمن قدره 1 سا إلى 87.27% عند زمن قدره 4 سا بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 8% ، أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على 18% من CaO ترتفع نسبة التلييد من 83.27% عند زمن قدره 1 سا إلى 88.36% عند زمن قدره 4 سا بزيادة في نسبة التلييد يقدر بحوالي 5.10% و هو نفس الشيء بالنسبة لجميع العينات. أما في المجال الثاني (4 سا-8 سا) فان نسبة التلييد تصبح شبه مستقرة (ثابتة)، حيث تصل نسبة التلييد للعينات التي تحتوي على 24% من CaO إلى 91.27% عند زمن قدره 4 ساعات ثم إلى 91.64% عند زمن قدره 8 ساعات فرغم كبر المجال الزمني إلا أن قيمة نسبة التلييد تبقى ثابتة تقريبا، و هذا بالنسبة لجميع العينات.

إن ارتفاع نسبة التلييد بشكل سريع مع زيادة الزمن قد يعود إلى الدور الكبير لمدة التلييد و ذلك لاعطاء الوقت الكافي لعملية تكثيف الحبيبات و الطاقة اللازمة لذلك، أو قد يكون مازال بالعينات فراغات مفتوحة تواصل اختزالها في هذا المجال الزمني وبالتالي الزيادة من قيمة الكثافة. أما بالنسبة لثبات نسبة التلييد بعد زمن قدره 4 ساعات قد يعود إلى أن عملية التلييد وصلت إلى مرحلتها الأخيرة و لم يعد لزيادة زمن التلييد من جدوى في تحسين كثافة التلييد، و هذا من الممكن أن يسبب تشكل الفراغات المغلقة التي يصعب التخلص منها خلال هاته المرحلة.

نشير في الأخير للدور الكبير الذي يلعبه أوكسيد الكالسيوم في رفع من نسبة التلييد، حيث نلاحظ زيادة نسبة التلييد بزيادة نسبة CaO في العينة و ذلك نتيجة تشكل الطور السائل.وقد تحصلنا على أحسن نسبة تلييد عند العينات التي تحتوي على نسبة 24% من CaO حيث وصلت أقصاها 91.64% ، كما نلاحظ أن بعد هاته النسبة من CaO يكون التأثير سلبي على زيادة نسب التلييد.



الشكل IV-12 يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير زمن التلبيد لخليط الكاولان مضاف إليه نسبة وزنية مختلفة من أكسيد الكالسيوم، و المعالجة حراريا عند الدرجة $1000^{\circ}C$.

IV-2-2 دراسة بعض شروط تحضير مركب الكوردريت

إن تحضير مركب الكوردريت مرتبط بعدة عوامل متداخلة و التي من خلالها يمكن الحصول على مسحوق متجانس ذي حبيبات دقيقة تسمح بتوفير أكبر قدر ممكن من مساحات التلامس و بالتالي الحصول على نسبة تلييد مرتفعة و للحصول على مسحوق ناعم و ذي حبيبات دقيقة قمنا باستخدام هيدروكسيد المغنيزيوم لتحضير مركب الكوردريت و ذلك لمعرفة بمدى صغر حبيباتهم مقارنة مع أوكسيد المغنيزيوم. و بالنظر إلى الصيغة الستوكيومترية لمركب الكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) و بعد القيام بعملية حسابية بسيطة تبين لنا أن نسبة أوكسيد المغنيزيوم الواجب إضافتها للكاولان (DD1) لتحضير مركب الكوردريت هي 14 % وزنا .

❖ دراسة تأثير الطريقة في تلييد مركب الكوردريت

بالنسبة لشروط طريقة التحضير الخاصة بمجانسة مسحوق الكوردريت، فلقد اتبعنا نفس المراحل المتبعة في تحضير مركب الأنورثيت وذلك بإتباعنا لمرحل الطريقة الموجودة في المخطط III-3 من الفصل الثالث.

❖ دراسة تأثير ضغط الكبس في تلييد الكوردريت

أجرينا هذه الدراسة من أجل الوقوف على مدى تأثير ضغط الكبس في نسبة التلييد. حيث قمنا بتحضير مجموعة من العينات ثم كبسناها بضغوط مختلفة واقعة في المجال 50-400Mpa ، بعد ذلك قمنا بمعالجتها حراريا عند الدرجة $1250^{\circ}C$ لمدة ساعتين. فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول أدناه و الممثلة في الشكل IV-13.

الجدول IV-6 : نتائج تأثير ضغط الكبس في نسبة تلييد لعينات معالجة عند $1250^{\circ}C$ لمدة ساعتين.

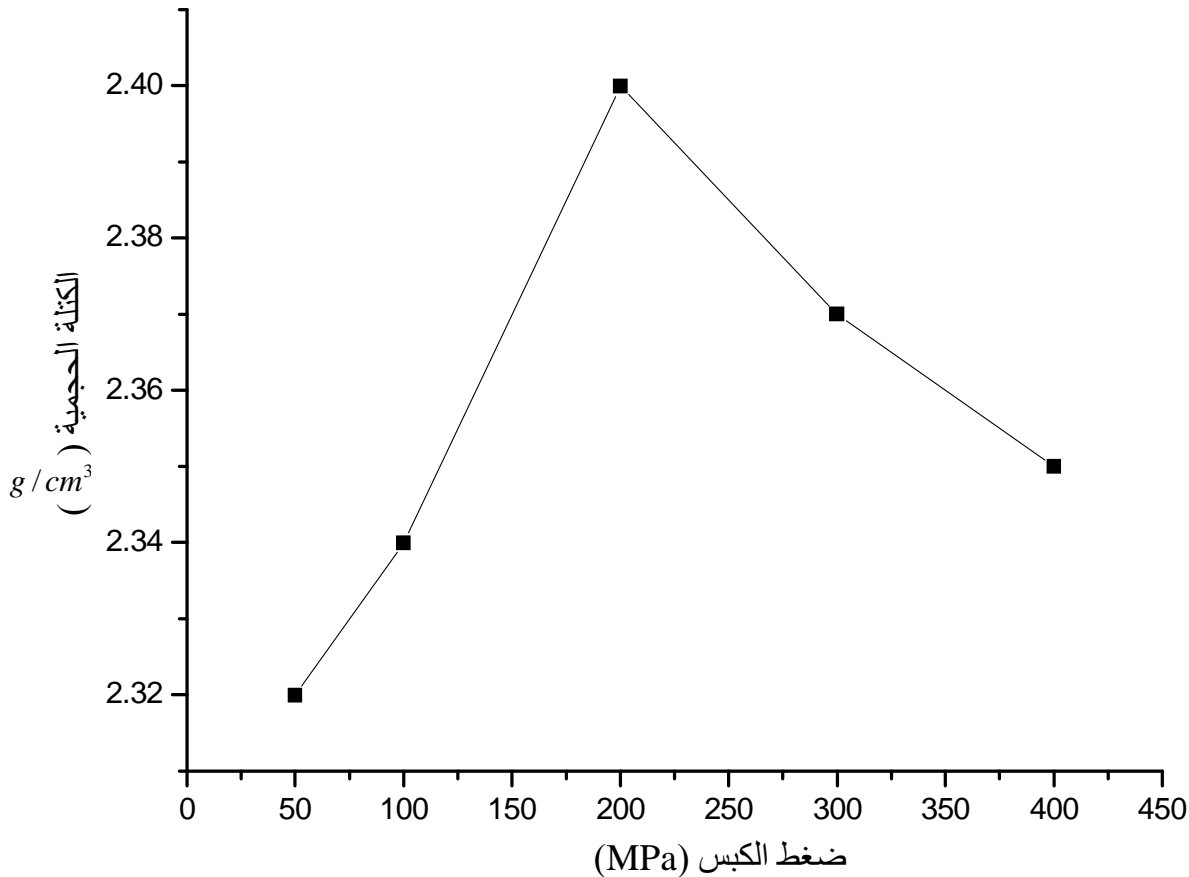
400	300	200	100	50	ضغط الكبس (MPa)
2.35	2.37	2.40	2.34	2.32	$\rho(g/cm^3)$
89.35	90.11	91.25	88.97	88.21	نسبة التلييد (%)

بالنظر إلى منحى الذي يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة الضغط، نلاحظ أن أي زيادة في قيمة ضغط الكبس في المجال 50-200Mpa تتبعها زيادة في نسبة التلييد، حيث ترتفع هذه الأخيرة بحوالي 3% عند ارتفاع الضغط من 50MPa إلى 200Mpa، لكن ابتداء من القيمة 200MPa تؤثر الزيادة في الضغط تأثيرا سلبيا في نسبة التلييد حيث تنخفض بحوالي 2% عند استعمالنا لضغط يقدر بـ 400Mpa. إن سبب الزيادة في

نسبة التلييد خلال المرحلة الأولى المحددة بالمجال 200Mpa-50 يمكن إرجاعها إلى سبب رئيسي ألا و هو حجم الحبيبات، حيث كلما زاد الضغط صغر حجم الحبيبات (تقلص الفراغات) و بالتالي تزداد مساحات التلامس بينها، كما أن صغر حجم هذه الحبيبات يؤدي بدوره إلى زيادة الحدود الحبيبية و ينقص من حجم الفراغات و بالتالي تساعد على التلييد (الحدود الحبيبية طريق سهل تهاجر عبره الفجوات)، كما أن صغر أبعاد الفراغات يسهل خروجها عكس الفراغات كبيرة الحجم التي يصعب التخلص منها.

لكن ابتداء من القيمة 200MPa تبدأ نسبة التلييد في الانخفاض، و هذا راجع إلى التشققات الداخلية التي كانت تظهر في العينات، أو إلى عملية السحق الجاف التي قمنا بها بعد المعالجة الحرارية و التي تجعلنا نتحصل على مساحيق ذات حبيبات ناعمة و بالتالي فراغات صغيرة الحجم يمكن ملؤها بضغط صغير فقط.

و في الأخير يمكننا أن نستخلص أن للضغط دور كبير في خلق مساحات التلامس بين الحبيبات و التقليل من نسبة الفراغات، و بالتالي التحسين في نسبة التلييد. حيث تمكننا عند تطبيق ضغط قيمته 200MPa من رفع نسبة التلييد إلى حوالي 91.25% ، و بالتالي فالعينات كاوان- أو أكسيد المغنيزيوم تستطيع أن تتحمل ضغط يفوق 200MPa ، لكن عند تلييد العينات تظهر بها تشققات داخلية، كما أنه لا يوجد فرق في نسبة التلييد للعينات المضغوطة بضغط ينتمي للمجال $50\text{MPa} < P < 200\text{MPa}$ لهذا استعملنا الضغط 50MPa في باقي الدراسة و هذا لتجنب المشاكل السابقة.



الشكل 13-IV يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات مألدة عند 1250°C لمدة ساعتين.

❖ دراسة تأثير زمن التلييد في تلييد الكوردريت

لدراسة مدى تأثير زمن التلييد في تلييد مركب الكوردريت المحضر وفقا للمخطط III-3 من الفصل الثالث، قمنا بمعالجة حرارية عند الدرجة 1300°C و لأزمنة مختلفة للعينات التي تم تشكيلها ، و النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول IV-7.

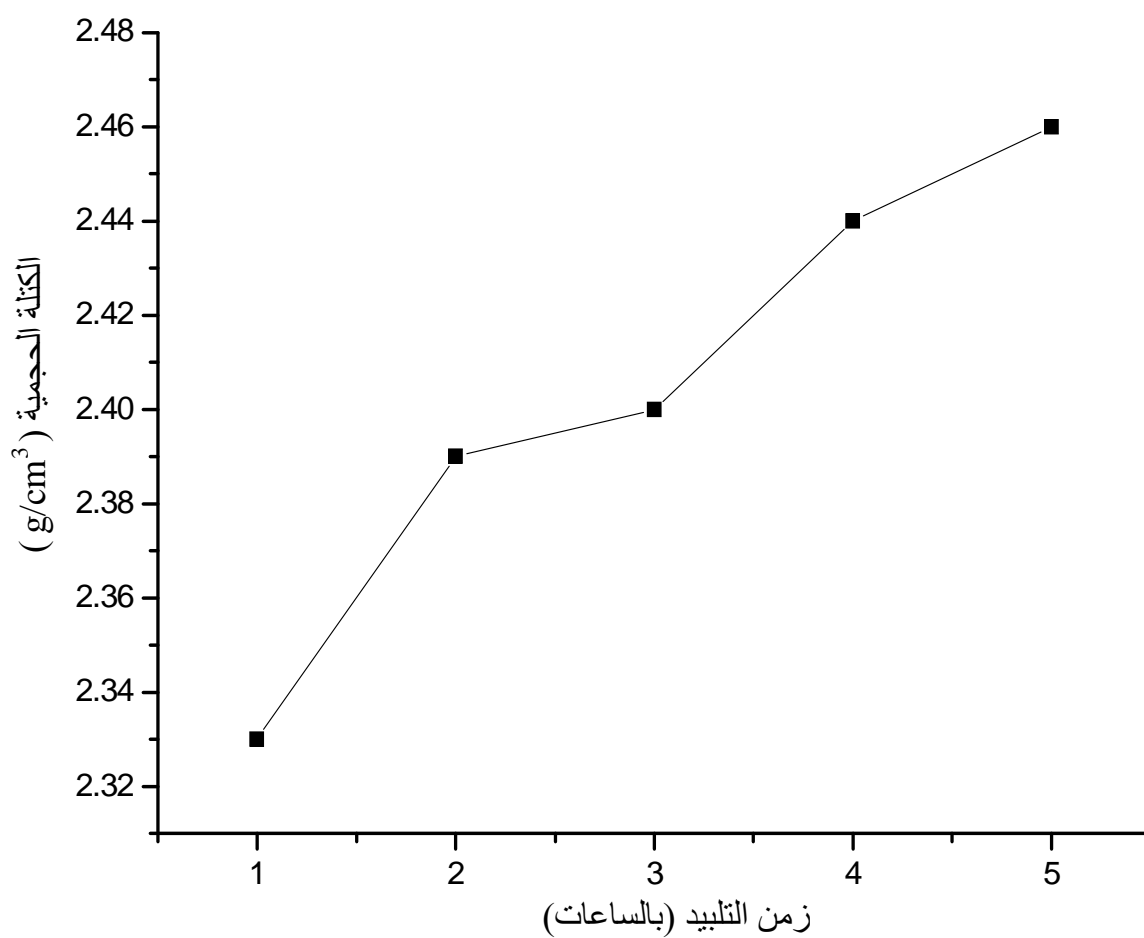
الجدول IV-7: نتائج تغير كثافة التلييد (g/cm^3) بدلالة زمن التلييد لعينات ملبدة عند الدرجة 1300°C .

5	4	3	2	1	زمن التلييد(بالساعات)
2.46	2.44	2.40	2.39	2.33	$\rho(\text{g/cm}^3)$
93.53	92.77	91.25	90.87	88.59	نسبة التلييد (%)

بالنظر إلى الشكل IV-14 الذي يمثل تغير كثافة التلييد بدلالة زمن التلييد، نلاحظ أن نسبة التلييد تتزايد زيادة سريعة نوعا ما بارتفاع زمن التلييد من ساعة إلى 4 ساعات بزيادة تقدر بحوالي 4.18% و ذلك لمجال زمني يقدر بـ 3 ساعات. ثم تتباطأ سرعة الزيادة ابتداء من 4 ساعات حيث لم تزد نسبة التلييد إلا بمقدار 0.76% خلال زمن قدره 1 ساعة.

إن ارتفاع نسبة التلييد خلال المجال الزمني المحصور بين ساعة و 4 ساعات دليل على أنه مازالت بالعينات فراغات مفتوحة تواصل إختزالها في هذا المجال أي حدوث تكثيف كلي وجيد للحبيبات وبالتالي الزيادة من قيمة الكثافة أكثر فأكثر، وهذا ما يوافق المرحلة الأولى من التلييد. بينما شهد المجال الثاني (من 4 إلى 5 ساعات) زيادة بطيئة لقيمة الكثافة و هذا يشير إلى وصول عملية التلييد إلى المرحلة الأخيرة من التلييد أين تصبح الحبيبات أكثر تلامسا و الفراغات شبه معزولة و بالتالي لن يصبح للزمن دور كبير في الرفع من نسبة التلييد، لذلك فقد أصبح من الضروري البحث عن عوامل أخرى جديدة تساعد على الرفع من نسبة التلييد.

و في الأخير ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير زمن التلييد في نسبة تلييد مركب الكوردريت ، أننا حصلنا على أعلى نسبة تلييد للعينات المعالجة حراريا عند الدرجة 1300°C لمدة 5 ساعات و وصلت إلى 93.53% ، و بمقارنة هذه النسبة التي توصلنا إليها مع النسبة التي توصل إليها الباحثان كوبياشي و كاتو عند تحضيرهما لمركب الكوردريت من خليط الكاولان و هيدروكسيد المغنيزيوم المخبري و التي وصلت إلى 87.6% عند الدرجة 1350°C لمدة ساعة نستطيع القول أننا حصلنا على نسبة تلييد مقبولة.



الشكل 14-IV يمثل تغير كثافة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات الكوردريت المعالجة عند 1300°C.

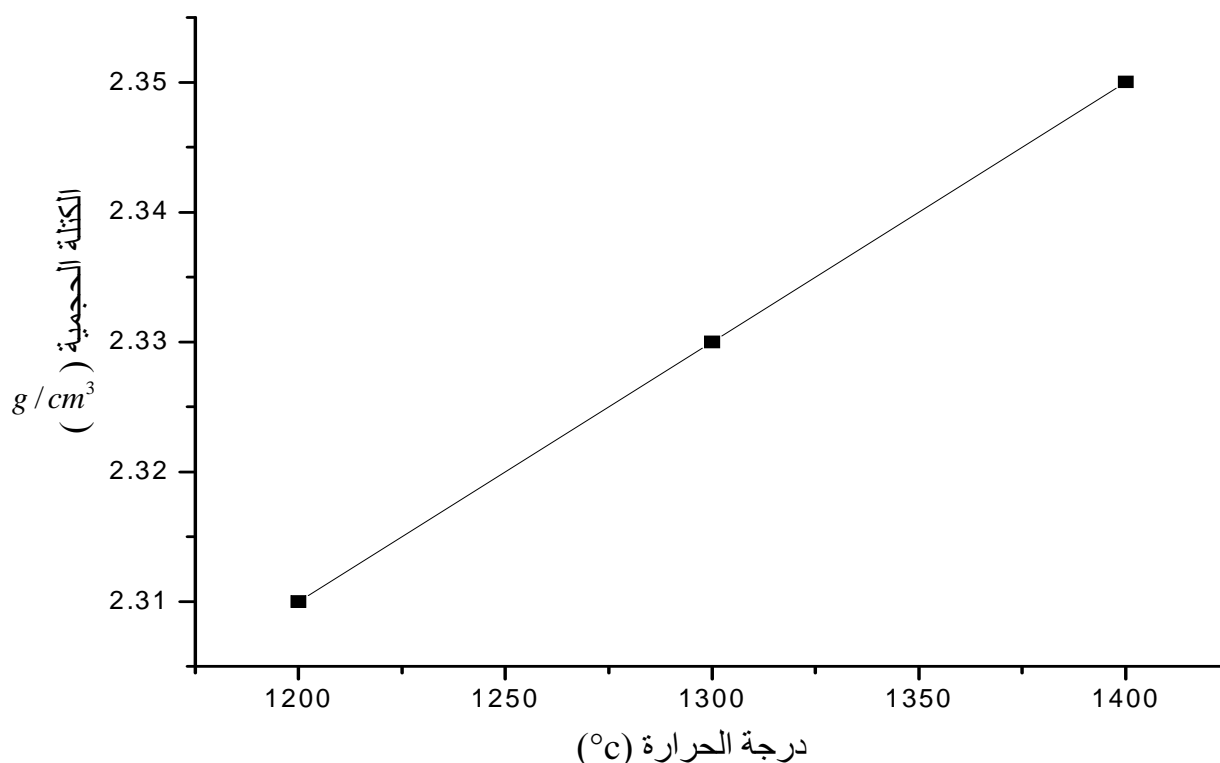
❖ دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد الكوردريت

لدراسة مدى تأثير درجة حرارة التلييد في تكثيف حبيبات الكوردريت، قمنا بتلييد العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة من 1200°c إلى 1400°c، وذلك لزمان قدره واحد ساعة. والنتائج مدونة في الجدول أدناه و الموضحة في الشكل 15-IV .

الجدول 8-IV يبين تغير نسبة التلييد بتغير درجة الحرارة

درجة الحرارة (°c)	1200	1300	1400
كثافة التلييد (g/cm ³)	2.31	2.33	2.35
نسبة التلييد (%)	87.83	88.59	89.35

من خلال الجدول أعلاه والمنحنى المبين في الشكل 15-IV، نلاحظ أن هناك زيادة في قيمة الكثافة مع زيادة درجة الحرارة خلال المجال من 1200°c إلى 1400°c و هذا ما يبين لنا الدور الكبير الذي تلعبه درجة الحرارة في الرفع من نسبة التلييد. رغم ذلك فقد مازلنا نأمل في رفع كثافة التلييد أكثر لكن دون استهلاك طاقة أكبر. و نظن أن هذا لن يكون إلا بإضافة بعض الأكاسيد التي تساعد على تكاثف الحبيبات و بالتالي الحصول على نتائج أحسن.



الشكل 15-IV يمثل تغير كثافة التلييد مع تغير درجة الحرارة، مدة التلييد ساعة.

❖ دراسة تأثير درجة الحرارة و تركيز نسبة MgO في تلييد الكوردريت

لدراسة تأثير درجة حرارة التلييد في تكثيف الكوردريت، قمنا بأخذ مسحوق الكاولان المحضّر سابقاً، ثم أضفنا إليه نسبة مختلفة من أكسيد المغنيزيوم (MgO) المخبري تتراوح ما بين 12% و 23% ، و بعد عملية السحق و المجانسة و التجفيف و المعالجة الحرارية عند الدرجة 700°c ، قمنا بعملية سحق جاف لهذه المساحيق، و ثم بعدها تشكيل العينات و معالجتها حرارياً عند درجات حرارة مختلفة تتراوح ما بين 1200° و 1400°c لمدة ساعة. و النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول أدناه و الموضحة في الشكل 16-IV

الجدول IV-9: نتائج تأثير درجة حرارة التلييد في تلييد خليط الكاولان مضاف إليه نسبة وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم (الكتلة الحجمية (g/cm³) و نسبة التلييد (%)).

درجة حرارة التلييد (°c)	1200	1300	1400	نسبة تركيز MgO (%)
12	2.40	2.42	2.42	
13	2.39	2.41	2.41	
14	2.31	2.33	2.35	
18	2.35	2.37	2.33	
23	2.41	2.43	2.34	
	91.63	92.39	88.97	

من خلال منحنى تأثير درجة الحرارة في كثافة التلييد (الشكل IV-16)، يمكن أن نميز مجالين أساسيين:

● **المجال 1200°c-1300°c**

في هذا المجال من درجة الحرارة نلاحظ زيادة طفيفة في نسبة التلييد و هذا بالنسبة لجميع العينات التي تحتوي على نسب وزنية مختلفة من MgO ، فمثلاً بالنسبة للعينات التي تحتوي على 14% من MgO ترتفع نسبة التلييد من 87.83% عند الدرجة 1200°c إلى 88.59% عند الدرجة 1300°c ، و هذا عند رفع درجة الحرارة بمقدار 100°c ، و هو نفس الشيء بالنسبة لجميع العينات. إن سبب هذه الزيادة الطفيفة لقيمة الكثافة في هذا المجال يؤكد أن عملية التلييد قد وصلت إلى مرحلتها النهائية حيث أصبحت الحبيبات أكثر استقراراً وتلامساً، و الفراغات معزولة (تشكل الفراغات المغلقة). و بالتالي لم يصبح لدرجة الحرارة لوحدها أي دور في الرفع من نسبة التلييد.

● **المجال 1300°c-1400°c**

إن ما يميز هذا المجال هو عودة انخفاض نسبة التلييد و هذا بالنسبة للعينات التي تحتوي على 18% و 23% من MgO ، فمثلا بالنسبة للعينات التي تحتوي على 23% من MgO تنخفض نسبة التلييد من 92.39% عند الدرجة 1300°C إلى 88.97% عند الدرجة 1400°C أي بمقدار 3.42% خلال ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 100°C .

إن انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة حرارة التلييد خلال هذا المجال بالنسبة للعينات التي تحتوي على 18% و 23% من MgO ، قد يرجع إلى التشكل المفرط لطور السائل.

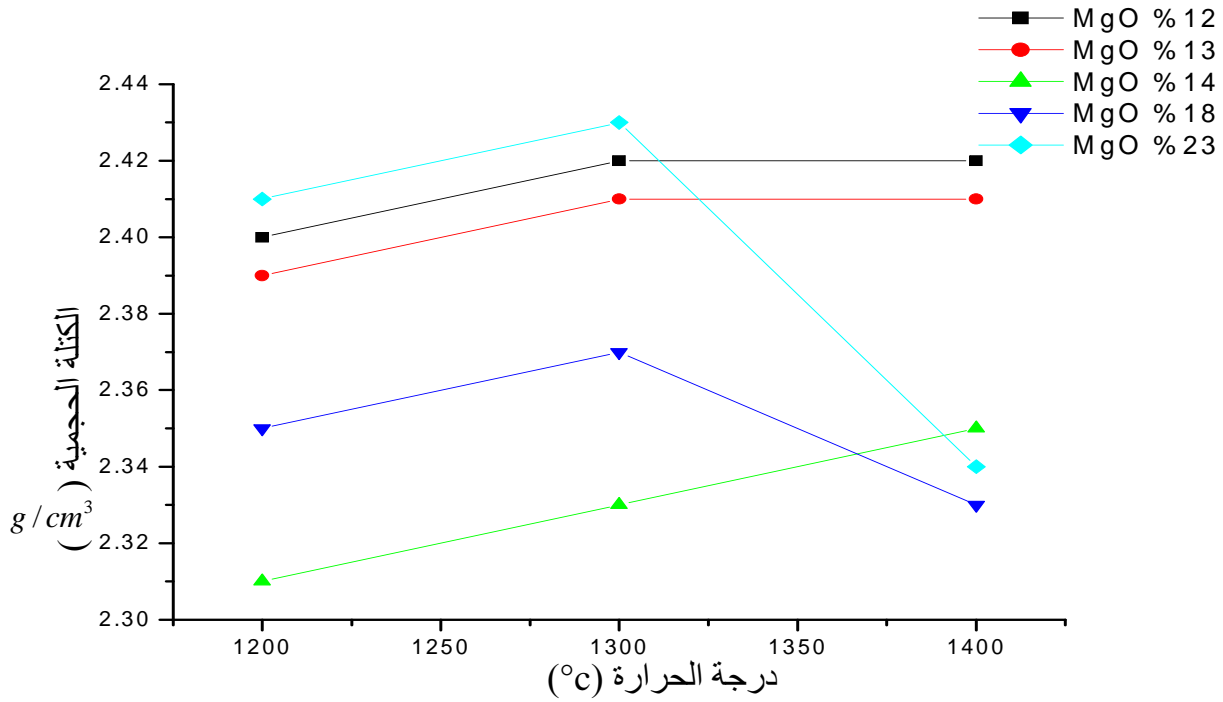
أما بالنسبة للعيينة التي تحتوي على 14% من MgO فتستمر نسبة التلييد في الزيادة خلال هذا المجال حيث تصل أقصاها إلى 89.35% عند الدرجة 1400°C ، و قد يعود سبب هذه الزيادة إلى أن هذه الطاقة الحرارية التي اكتسبتها كانت كافية لتجميع و تكاثف حبيبات الكوردريت بالإضافة إلى تشكل الطور السائل بنسبة مناسبة ساعدت على التلييد.

بينما بقيت نسبة التلييد ثابتة و مستقرة خلال هذا المجال بالنسبة للعينات التي تحتوي على نسبة 12% و 13% وزنا من MgO ، و قد يعود هذا إلى وصول عملية التلييد إلى مرحلتها النهائية وذلك بتشكيل الفراغات المغلقة و التي يصعب التخلص منها.

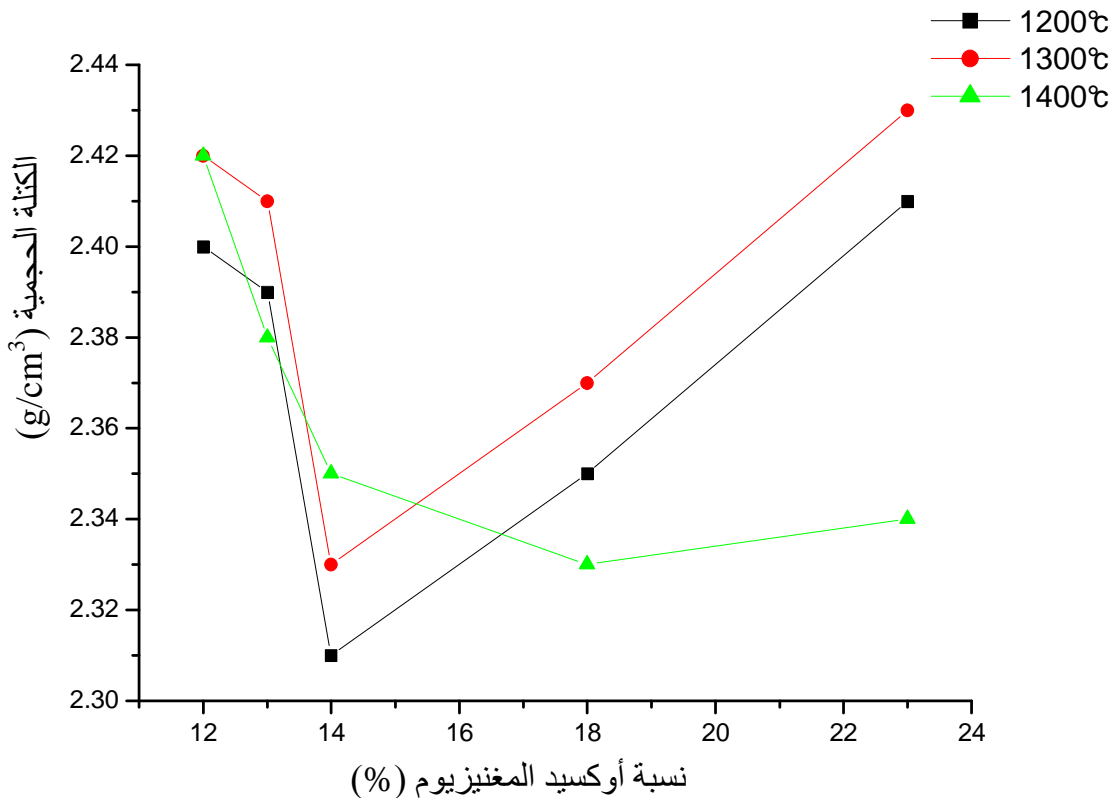
• و ما يمكن ملاحظته أيضا من خلال منحنى الشكل IV-17، الذي يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير نسبة إضافة MgO لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة، أنه في المجال من 12% إلى 14% من MgO يحدث انخفاض في نسبة التلييد لمختلف درجات الحرارة. وهذا قد يعود لعدم كفاية نسبة MgO لتشكيل أي طور سائل.

أما بالنسبة لتركيز MgO من 14% إلى 23% فإنه تحدث خلال هذا المجال زيادة لنسبة التلييد كلما زاد التركيز و هذا بالنسبة لدرجتي الحرارة 1200°C و 1300°C حيث بلغت نسبة هذه الزيادة حوالي 3.8% نتيجة ارتفاع نسبة الإضافة من 14% إلى 23%. و هذا يعود بالتأكيد إلى تشكل الطور السائل و الذي ساهم في تنشيط عملية التلييد و الرفع من نسبتها، و أن نسبة تواجد في العينة تزداد بارتفاع درجة الحرارة، لكن ابتداء من الدرجة 1400°C فإنه كلما زاد تركيز MgO كلما انخفضت نسبة التلييد. و قد يرجع ذلك إلى أن عند هذه الدرجة يحدث التشكل المفرط للطور السائل.

و في الأخير نشير إلى أن تركيز أكسيد المغنيزيوم من 14% إلى 23% يساعد على زيادة نسبة التلييد و ذلك عند درجات الحرارة من 1200°C إلى 1300°C .



الشكل 16-IV يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير درجة الحرارة لخليط الكاولان مضاف إليه نسبة وزنية مختلفة من أوكسيد المغنيزيوم، مدة التلبيد ساعة.



الشكل 17-IV يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير نسبة إضافة MgO لعينات ملبدة عند الدرجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.

❖ تأثير زمن المعالجة و تركيز نسبة MgO في تلييد الكوردريت عند الدرجة 1300°C

كما قمنا سابقا بدراسة مدى تأثير زمن التلييد ونسب الإضافات في تلييد مركب الأنورثيت، سنقوم الآن بدراسة مدى تأثيرهم في تلييد مركب الكوردريت. و هذا كله بغية التعرف على الزمن ونسبة إضافة (MgO) الواجب إضافتها للكاولان لتحضير مركب الكوردريت و بنسبة تلييد جيدة مع استهلاك أقل طاقة ممكنة. فلقد تم خلط كاولان (DD1) مع نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم 23,18,14 % وهي نسب تعادل أو تفوق النسبة الواجب إضافتها للكاولان لتشكيل مركب الكوردريت (14 %). بعد ذلك قمنا بخلط وتحضير المساحيق وفق (المخطط III-3) من الفصل الثالث. ثم تشكيلها و تلييدها عند الدرجة 1300°C و لأزمنة مختلفة تتراوح ما بين 1سا و5سا. و باعتبار الكثافة النظرية للكوردريت 2.63 g/cm^3 ثم حساب كثافة التلييد و بالتالي نسبة التلييد، أما النتائج فقد تم تدوينها في الجدول 10-IV و الممثلة في الشكل 18-IV. الجدول 10-IV نتائج تغير كثافة التلييد (g/cm^3) بدلالة تغير زمن التلييد لخليط من الكاولان مضاف إليه نسب وزنية مختلفة من MgO و معالجة حراريا عند الدرجة 1300°C.

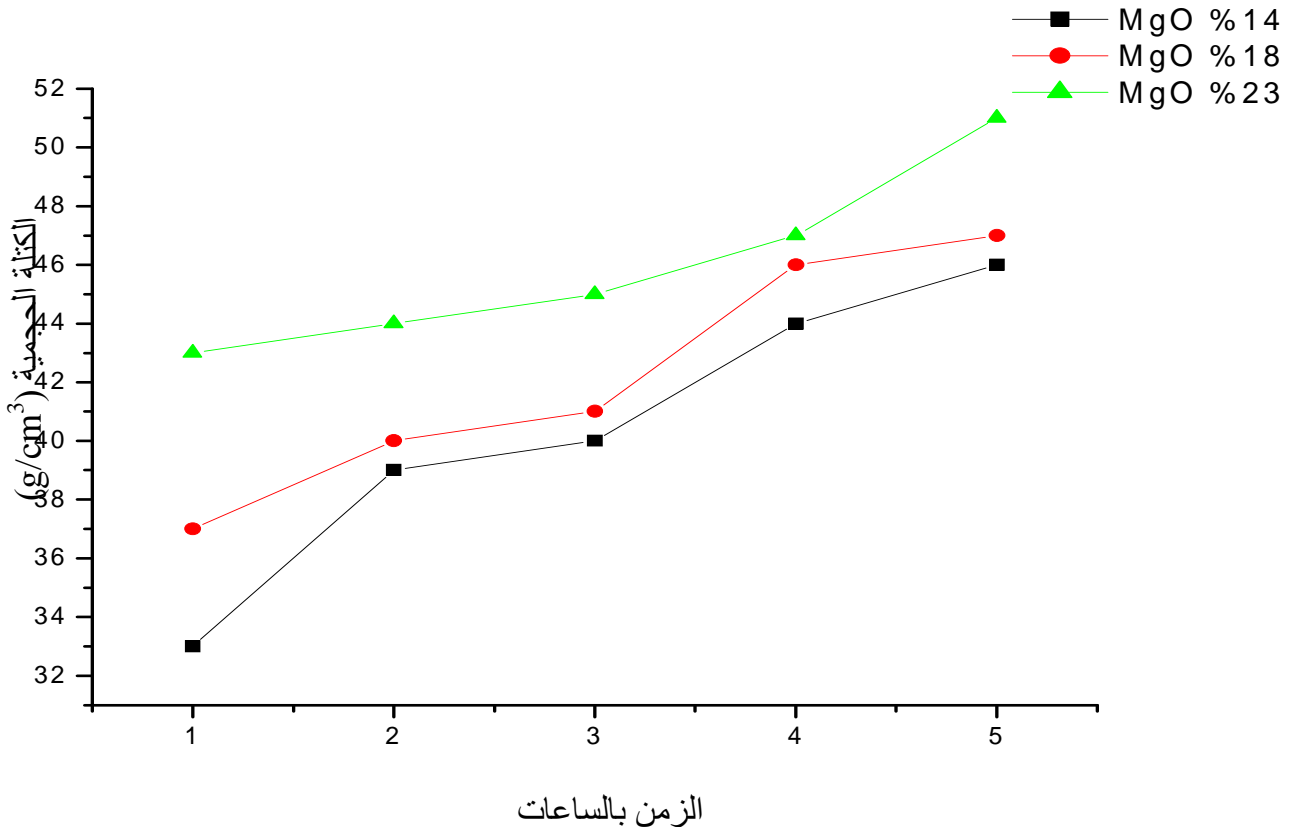
الزمن (سا)	1	2	3	4	5	
نسبة تركيز MgO (%)	14	2.33 88.59	2.39 90.87	2.40 91.25	2.44 92.77	2.46 93.53
	18	2.37 90.11	2.40 91.25	2.41 91.63	2.46 93.53	2.47 93.91
	23	2.43 92.39	2.44 92.77	2.45 93.15	2.47 93.91	2.51 95.43

نميز من خلال هذا المنحنى مجالين مختلفين، فالمجال الأول يمكن تحديده من ساعة إلى 4ساعات و الذي تحدث خلاله زيادة سريعة نوعا ما لكثافة التلييد بالنسبة لجميع العينات مهما اختلف تركيزها. فمثلا بالنسبة للعيينة ذات النسبة 14 % فقد ارتفعت نسبة تلييدها من 88.59 % إلى 92.77 %، أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بـ 4.18 % خلال زمن قدره 3ساعات، أما بالنسبة للعيينة ذات التركيز 18 % فإن نسبة تلييدها ترتفع من 90.11 % إلى 93.53 % ، أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بـ 3.42 % خلال نفس المجال الزمني. إن ارتفاع نسبة التلييد خلال هذا المجال بالنسبة لمختلف العينات دليل على أنه مازالت بها فراغات مفتوحة تواصل اختزالها و هذا ما يوافق المرحلة الأولى من التلييد و التي يحدث خلالها إعادة ترتيب للحبيبات و تكثيفها وبالتالي الزيادة من قيمة الكثافة.

أما بالنسبة للمجال الثاني و المحصور بين 4 و 5 ساعات فإن سلوك العينات يختلف باختلاف نسبة أكسيد المغنيزيوم المتواجدة بها. فالعينات التي بها نسبة 23% تتواصل زيادة نسبة تليدها في هذا المجال لتصل إلى أقصى قيمة لها و هي 95.43%، و نرجع ذلك إلى أن نسبة أكسيد المغنيزيوم المضافة و زمن التليد كانتا كافيتان لتشكيل أكبر قدر ممكن من الطور السائل الذي ساهم بدوره في الرفع أكثر من نسبة التليد. أما العينات ذات النسب 14% و 18% من MgO فان سرعة نسبة التليد تتباطىء و هذا ما يشير إلى وصول عملية التليد إلى مرحلتها النهائية .

• وما يمكن ملاحظته أيضا من خلال الجدول 10-IV أن نسبة التليد ترتفع بشكل سريع مع زيادة إضافة MgO، أي أن هناك تناسب طردي بينهما. حيث تنتقل نسبة التليد من 88.59% بالنسبة للعينات التي تحتوي على 14% من MgO لتصل إلى حوالي 92.39% بالنسبة للعينات التي تحتوي على 28% من MgO أي ارتفعت بحوالي 4%، إذا فهناك دور كبير لإضافة MgO في الحفاظ على نسبة التليد، والذي أرجعناه إلى الدور الكبير الذي يلعبه تشكل الطور السائل بكمية أكبر في ملئ الفراغات التي نتوقع تشكلها بفعل انطلاق الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستعملة. و هو ما أدى إلى الحفاظ على نسبة التليد أكثر فأكثر على عكس العينات التي تحتوي على 14% من MgO.

نشير في الأخير للدور الفعال لأوكسيد المغنيزيوم في رفع نسبة التليد، حيث نلاحظ زيادة نسبة التليد بزيادة نسبة MgO في العينة خلال هذا المجال الزمني، وخاصة بالنسبة للعينات التي تحتوي على 23% من MgO فقد وصلت أقصى قيمة لها 95.43% عند زمن قدره 5 ساعات.



الشكل 18-IV يمثل تغير نسبة التليد مع تغير زمن التليد لخليط الكاولان مضاف إليه نسبة وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم، و المعالجة حرارياً عند الدرجة 1300°C.

3-IV تأثير نسب الأكاسيد في تبلور مركبي الانورثيت و الكوردريت

بعد تطرقنا إلى تأثير كلا من درجة حرارة التليد و تركيز نسب CaO و MgO في الرفع من نسبة تليد مركبي الأنورثيت و الكوردريت على الترتيب، نقف الآن على مدى تأثيرهم في تنشيط عملية التبلور. و لتوضيح هذا التأثير بشكل جيد قمنا بتعريض العينات بعد معالجتها حراريا على جهاز حيود الأشعة السينية، للتعرف على مختلف الأطوار المتشكلة و درجة تبلورها.

1-3-IV تأثير نسبة CaO في تبلور مركب الانورثيت

من خلال العمل الذي قام به بودشيشة [62] حول تبلور مركب الأنورثيت الذي قال أنه يبدأ إنطلاقاً من الدرجة 900°C . بينما بالنسبة لكوبياشي [58] فقد أكد أن تبلور مركب الأنورثيت يبدأ عند الدرجة 1000°C لذلك فقد قمنا بدراسة مدى تأثير إضافة نسب أكسيد الكالسيوم في تبلور مركب الأنورثيت عند الدرجة 1000°C لمدة ساعتين و ذلك بتعريض العينات المعالجة عند هذه الدرجة، و الحاوية على نسب مختلفة من CaO على جهاز حيود الأشعة السينية الشكل 19-IV.

إن ما نلاحظه من خلال المقارنة بين أطيف الانعراج للعينات المعالجة عند الدرجة 1000°C و ذات التراكيز المختلفة 18 %، 20%، 28% من CaO و الذي من خلاله يظهر الخط الأول لمركب الأنورثيت ثلاثي الميل عند الزاوية $2\theta = 28^{\circ}$ بالنسبة لمختلف التراكيز، لكن الملاحظ أن شدته تزداد كلما زادت نسبة CaO في العينة، و هو الشيء الذي يؤكد دور مركب CaO في تحسين عملية التبلور و تنشيطها. إن تحسن تبلور مركب الأنورثيت مع زيادة نسبة إضافة مركب CaO قد يعود إلى تشكل الطور السائل الذي يساعد على انتشار الذرات و بالتالي تسهيل عملية التبلور.

و في الأخير نشير إلى أن أحسن تبلور لمركب الأنورثيت يكون بالنسبة للعينات التي تحتوي على 20 % من CaO، و هذا راجع إلى عدم ظهور خطوط انعراج تابعة لمركبات أخرى، و قد يعود هذا إلى التناسب الجيد ما بين المركبات الثلاثة ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) الدخلة في تشكيل مركب الأنورثيت و المتواجدة في المواد الأولية المستعملة. بينما بالنسبة للعينات ذات التركيز 18% و التي لوحظ بها تناقص في شدة خطوط انعراج التابعة لمركب الأنورثيت، فقد يرجع هذا إلى تشكل أطوار أخرى مثل (المليت، غلنيت، ولستونيت... الخ) نتيجة النقص في كمية أكسيد الكالسيوم الواجب إضافتها إلى الكاولان لتشكيل مركب الأنورثيت.

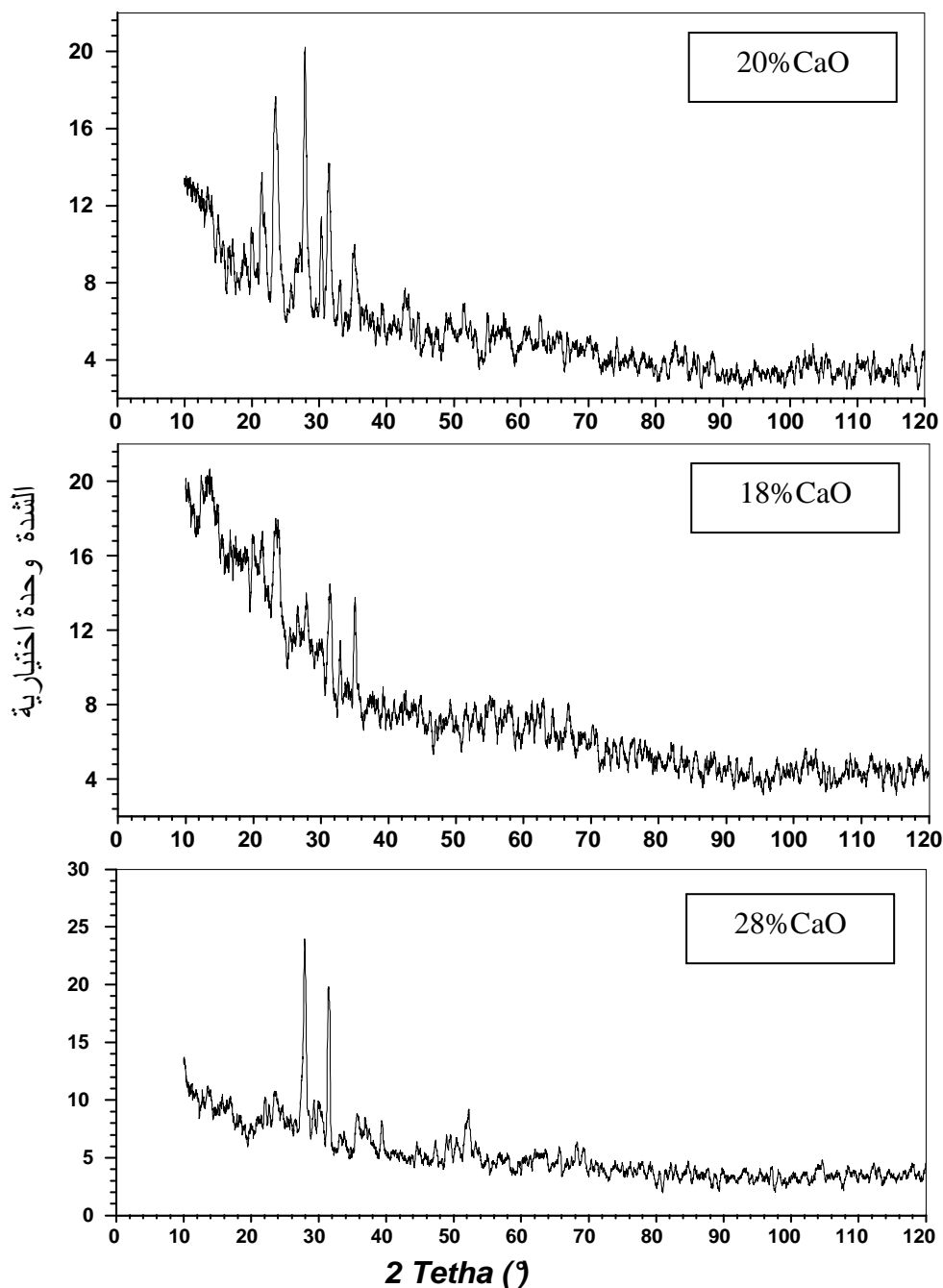
2-3-IV تأثير نسبة MgO في تبلور مركب الكوردريت

من خلال الدراسة المرجعية التي قمنا بها حول مركب الكوردريت ، فقد تبين لنا أن تبلوره يتم عند درجة 1000°C [45] .

و لحصولنا على عينات ذات تلييد و تبلور جيد، قمنا بمعالجة عينات ذات تراكيز مختلفة 12%، 14%، 23% من MgO عند الدرجة 1400°C لمدة 4 ساعات و تم تعريضها لانعراج الأشعة السينية و ذلك للتعرف على مدى تأثير نسب إضافة أكسيد المغنيزيوم في تبلور مركب الكوردريت. و النتائج كانت عبارة عن أطيف إنعراج الأشعة X لمختلف العينات الشكل IV-20. والذي يبين أن معظم خطوط الانعراج لجميع العينات تابعة لمركب الكوردريت مع وجود نسب قليلة من طور السبينال تختلف نسبة تواجده من عينة إلى أخرى حسب تركيز MgO.

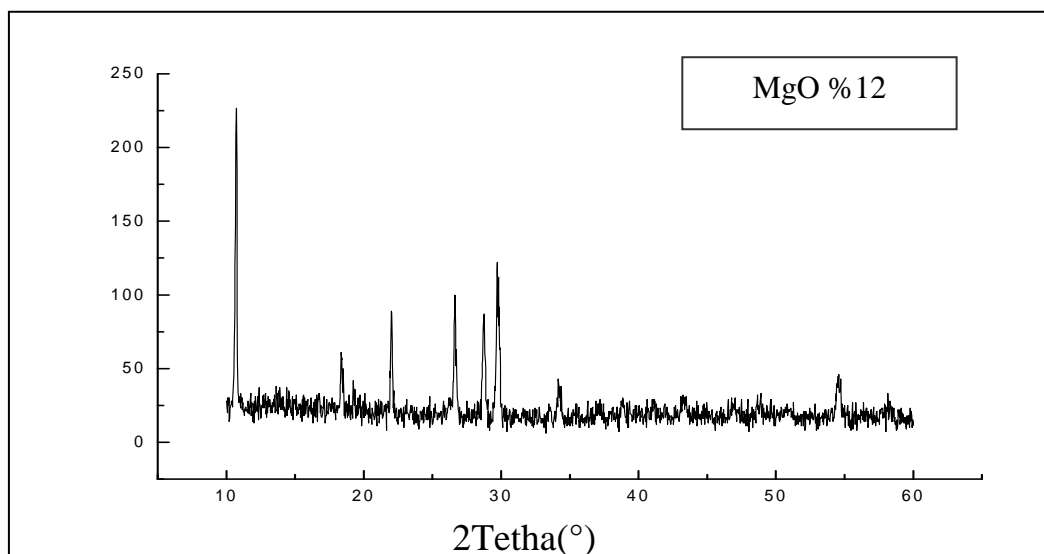
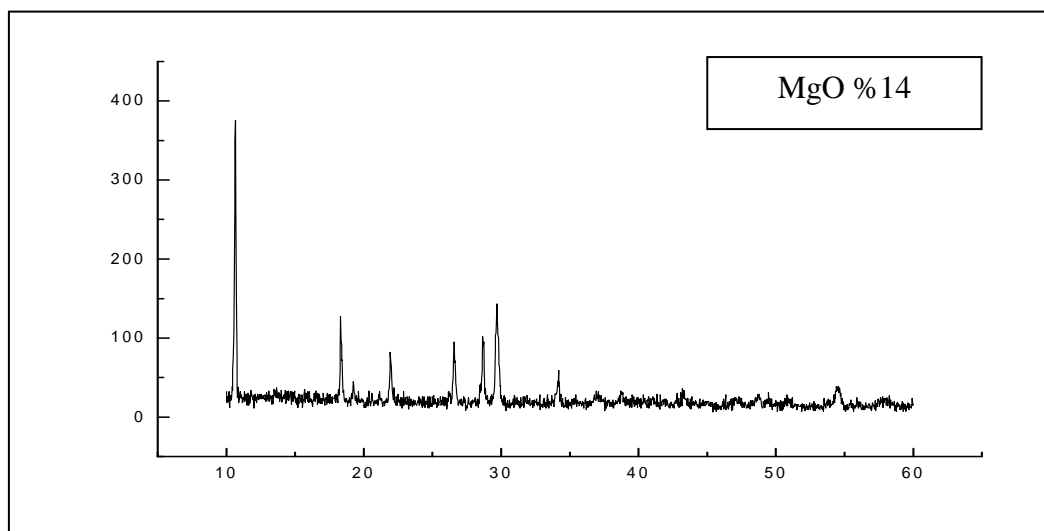
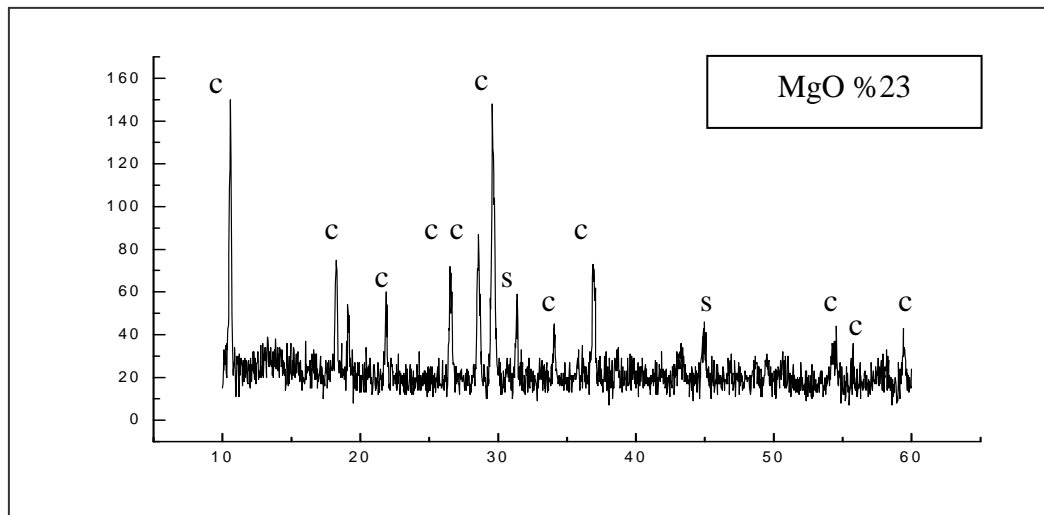
فالخط الأول الناتج يكون تابع لمركب الكوردريت و يبرز عند الزاوية $2\theta = 10^{\circ}.89$ و يكون أكثر شدة بالنسبة للعينات ذات التركيز 14 % و قد يعود هذا إلى أن نسبة MgO توافقت الصيغة الستوكيومترية لمركب الكوردريت ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$)، مع ظهور خط شدته ضعيفة عند الزاوية $31^{\circ}.24$ تابع لمركب السبينال. أما بالنسبة للعينات ذات التركيز 12 % فإن شدة خطوط الكوردريت تتناقص و قد يعود سبب هذا التناقص إلى أن هذه النسبة لم تكن كافية لشكيل مركب الكوردريت. فيما يخص العينات ذات التركيز 23 % من MgO و التي تعتبر أكبر نسبة مضافة فإن شدة الخطوط التابعة لمركب الكوردريت تتناقص أكثر و تكون أقل بروزاً، في حين تزداد شدة ظهور خطوط الانعراج التابعة لمركب السبينال ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) نتيجة الكمية الزائدة من أكسيد المغنيزيوم.

و في الأخير و مما سبق حول دراسة مركب الكوردريت نستنتج أنه تمكنا من تحضير مركب الكوردريت انطلاقاً من الكاولان و أكسيد المغنيزيوم المخبري بنسب تلييد مقبولة، و باستعمالنا لمخطط انعراج الأشعة السينية تأكدنا أن هذا الكوردريت المحضر ليس نقياً تماماً، بل يحتوي على مركب السبينال.



الشكل 19-IV مقارنة ما بين أطيف الانعراج للكاولان المضاف إليها نسب مختلفة من CaO و المعالجة حراريا عند الدرجة 1000°C.

الشدة وحدة اختيارية



الشكل IV-20 مقارنة ما بين اطياف الانعراج للكاولان المضاف اليها نسب مختلفة من MgO و المعالجة حراريا عند الدرجة 1400°C ، حيث c: الكوردريت و s: السبينال.

خلاصة عامة

إن من أهم النتائج المتحصل عليها خلال هذا البحث هو تمكننا من تحضير مركبي الأنورثيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) و الكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) انطلاقاً من مواد محلية بسيطة و المتمثلة في الكاولان ذات الصنف DD1 و أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم، و أكسيد المغنيزيوم المستخلص من كربونات المغنيزيوم المخبرية على الترتيب.

فقد قمنا في بادئ الأمر بدراسة تأثير طريقة تحضير المساحيق في تلييد مركبي الأنورثيت و الكوردريت، حيث اتبعنا طريقتين مختلفتين فيما بينهما في مراحل تحضير المسحوق، فقد تم في الطريقة الأولى تشكيل العينات مباشرة بعد عملية السحق الرطب لمدة 10 ساعات، بينما أضيفت عملية المعالجة الحرارية (كلسنة) للمسحوق متبوعة بعملية سحق جاف و ذلك خلال الطريقة الثانية. و قد أعطت هذه الأخيرة نسبة تلييد مقبولة في مرحلة أولى تقدر بحوالي 90% بالنسبة للأنورثيت و 88% بالنسبة للكوردريت من الكثافة النظرية للمركبين التي تقدر بـ $2.75g/cm^3$ و $2.63g/cm^3$ على الترتيب .

و باعتماد هذه الطريقة تمت دراسة تأثير كل من درجة حرارة و زمن التلييد وإضافة نسب مختلفة من CaO في تلييد مركب الأنورثيت، حيث تم رفع نسبة التلييد إلى حوالي 92% عند إضافة 24% وزناً من CaO للكاولان و المعالجة عند الدرجة $1000^{\circ}C$. أما بالنسبة لتلييد مركب الكوردريت عند إضافة نسب مختلفة من MgO فقد تم رفع نسبة التلييد و بشكل سريع إلى حوالي 95% من الكثافة النظرية عند الدرجة $1300^{\circ}C$ و لمدة 5 ساعات و ذلك بإضافة 23% وزناً من أكسيد المغنيزيوم (MgO) للكاولان.

بالإضافة لما سبق فقد سجلنا تنشيط و تسريع عملية تبلور مركب الأنورثيت عند إضافة 20% وزناً من CaO للكاولان ، حيث تم ظهور الخط الأول لمركب الأنورثيت ثلاثي الميل عند الزاوية $2\theta = 28^{\circ}$ و الدرجة $1000^{\circ}C$ ، بينما بالنسبة لمركب الكوردريت فقد كان ظهور الخط الأول عند الزاوية $2\theta = 10^{\circ}.89$ و الدرجة $1400^{\circ}C$ و ذلك عند إضافة 14% وزناً من MgO للكاولان وهي النسب الموافقة للصيغة الستوكيومترية. أما فيما يخص العينات ذات التركيز 23% من MgO و التي تعتبر أكبر نسبة مضافة للكاولان فإن شدة الخطوط التابعة لمركب الكوردريت تتناقص أكثر و تكون أقل بروزاً، في حين تزداد شدة ظهور خطوط الانعراج التابعة لمركب السبينال ($MgO.Al_2O_3$) نتيجة الكمية الزائدة من أكسيد المغنيزيوم، و ذلك عند نفس درجة الحرارة.

المراجع

- [1]L. Ecraivain, “ Technique De L’Ingénieur “, A 7290, P 1- 23 (1956).
- [2] J. L. Chermant, “ Les Céramiques Thermomécaniques “, Presse Du CNRS, P 20-40 (1989).
- [3]M. Chaupai, “ Technique De L’Ingénieur “, A. 2010, P 10-17 (1996).
- [4]J. Philibert, “ Recueil De Communication “, Deuxième Séminaire Des Sciences Des Matériaux, Université De Constantine, P 2-16 (1985).
- [5]W. D. Kingrey, H. K. Bowen And D. D. Ruhlman, “ Introduction To Ceramics ”, And 2nd .Ed. John Wiley And Sons, New York, P 414-560 (1975).
- [6]F. Bouzrara, Thèse De Magister, Université De Constantine, Algérie, (1998).
- [7]G. Aliprandi, “ Matériaux Réfractaires Et Céramiques Techniques “, Ed. Septima, Paris, P 238-260 (1979).
- [8]M. A. Himi, “ Métallurgie ”, Ed. Angelot, Egypte, P 100-300 (1977).
- [9]A. Vatan “ Manuel De Sédimentologie ”, Ed. Thecnip, (1967).
- [10]J. Ardoin, “ Traité Pratique Sur L’utilisation Des Produits Réfractaires “, Ed. H. Vial, France, P 21 (1982).
- [11]A. Jourdain Et F. Benot-Cation, “ La Technologie Des Produits Ceramiques Réfractaires “, Paris, P 20-40 (1993).
- [12] J.A.Pask and A. P. Trnosia, J. Am. Ceram. Soc, 74[10] 2367-73 (1991).
- [13]R. S. Amin, M. F. R. Fouda And M. M. ABD-ELZAHHER, J. Belg . Ceram. Soc, 1-2, P 7-16 (1993).
- [14]M. A. Hilmi, “ Métallurgie ”, Ed. Angelot, Egypte, P 100-300 (1977).
- [15]S. Caillere, Shenin Et M. Rautureau, “ Minéralogie Des Argiles “, Edition Masson, P 1-20 (1982).
- [16]J. H. Chesters, “ Refractories Production And Properties ”, Published by Iron And Steel Institute, London, P 262 (1973).
- [17]R. Arter et V. Hippel, “ Les Diélectriques Et Leur Applications “, Ed. Dunod, Paris, P 232 (1961).

- [18]K. V. Gelen, Ber. Bent. Keran. Ges. 39, P. 315-22 (1962).
- [19]W. Davies and R. M. Hooper, J. Mater. Sci., Letters. 4, P. 39-42 (1985).
- [20]B. Sonuparlak, M. Sarikaya and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 70[11] 837-42(1987).
- [21]H. J. Percival, J. F. Duncan and P. K. Foster, J. Am. Ceram. Soc., 57[1-2] 37-43 (1977).
- [22]W. F. BraDELY and R. E. GRIM, Am. Min., 36 182-201(1951).
- [23]K. OKAda,N. Otsuka and J. Ossaka, J. Am. Ceram. Soc., 69[10] C-251-C-253 (1986).
- [24]R. M. Orenstein and D. J. GreeN, J. Am. Cram. Soc., 75[7] 1899-1905 (1992).
- [25]Y. G. Hin and G. L. Messing, J. Am. Ceram. Soc., P 67-109, (1984).
- [26]D. G. Brant, J. Am. Ceram. Soc., BULL, P 62-580, (1983).
- [27]R. S. Bouynton, "Chemistry And Technology Of Linie And Limestone ", 01, (1966).
- [28]L. L. Wong and R. C. Bradt, Ceram. Soc., Bull. 69. 1184, (1990).
- [29]D. Kessler and W. Sligh, U. S. BULL Of Stond, Tech Paper, 497 (1927).
- [30]S. Windes, " Physical Properties Of Mine Rock ", U. S. BULL. Mines, P 4469 (1950).
- [31]A. P. Watkionson and J. K. Brimacombe, " Metallurgical Transaction ", P 138-369 (1982).
- [32]W. W. Wendlandt, " Thermal Methods Of Analysis ", Johnwilly and sons, P 16 (1974).
- [33]R. S. Foster, " Research Report To The Nat'r Lime ", (1946).
- [34]Sons La Direction De Paul Pascal, Nouveau Traitée Chimie Minérale, P 27 (1966).
- [35]A. Paul and A. Youssefi, J. Mater. Sci., 3, P 7 (1978).
- [36]T. Hayashi and H. Saito, J. Mater. Sci, 15, P 1971 (1980).
- [39]P. Williams. Msunderrland and G. Briggs, Ironmaking and Stelmaking, 9, P 150(1982).

- [40]J. Miserey, “ Industriceramique ”, N°660, (1973).
- [41]Acta. Crystallografica, Volume. 15, P 1005 (1962).
- [42]R. C. WEST, “ Hand Book Of Chemistry And Physics ”, CRC Press, P 855 (1977).
- [43]C. Prieur, Indestrie Ceramique, N°693, (1976).
- [44]G. Balak rishnan, F. C. Reid, D.Bruhn and L. K. Kohlstedt, J. ,Am. Ceram. Soc., 84, P 2617-24 (2001).
- [45]K. Sumi, Y. Kobayashi and Etsuro Kato, J. Am. Ceram. Soc., 81[4]1029-32 (1998).
- [46] F. M. Lea and C. H. Desch, “ The Chemistry Of Cement And Concrete ”, 2nd Ed., Edward Arnold & W, London, P. 52 (1956).
- [47] P. R. Johan and Muan, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1333 (1992).
- [48]J.L. Chermant, “ Les Céramiques Thermomécaniques ”, Press Du CNRS, P 20-40 (1989).
- [49]S. Somiya and Y. Hirata, Am.Ceram.Bull., 70 (10), (1991).
- [50]A. Harabi, Ph. D. Thesis, Manchester, (1990).
- [51]G.Cizeron, “ Le Frittage ”, Institut De Céramique. Française, France, P. 25 (1968).
- [52]J. Peysson, “ Procédés D’Activation Et Régulation Durant Le Frittage “, Extrat De “ L’industrie Céramique “, France, P. 18. 23 (1968).
- [53]C.J.Chan and W.R.Krivien,J.Am.Ceram.soc,75,[62](1992).
- [54]A.M.Alper, R.Ncvally,P.G.Ribbe and R.C.Domaw,J.Am.Ceram.soc,45,164 – 66 (1962)
- [55]N.L.Bow Ewendo.Andersoc,J.Am.sic.,37,488 (1914).
- [56]C. A. Jouenne, “ Frittage D’un Ensemble Phase Solide Plus Phase Vitreuse Cas Des Faiences. Des Grés Et Des Porcelaines “, L’école National Superieur De Céramique Industrielle, P. 57-79 (1969).
- [57]A. Khechi, Thèse De Magister, Universite De Constantine, Algérie, (2002).
- [58]Y. Kobayashi and E. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 77, P 833-34 (1994).

- [59]S. Kawamura and R. Kurokawa, *Yogyo Kayokai*, 88, P 703-12 (1980).
- [60]R. A. Gdula, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 50, P 555-57 (1971).
- [61]Y. Kobayashi, K. Sumi and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc. Jpn*, 105, P 723-27 (1997).
- [62]S. Achour, M. R. Boudchicha, A. H. Harabi, *Polush. Ceram, Bull*, P 357-60 (2000).
- [63]H. C. Park, S. H. Lee and B. Kbyu, *J. Mat. Scien.*, P 4249-53 (1996) .
- [64]J. F. Young. J. M. Bukowski, B. P. Borglum, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, P 1354-56 (1993) .
- [65]F. Sahnoune, *Thése De Magister, Université De Constantine, Algérie*, (1992) .
- [66]S. Aramky and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45[5] 229-42 (1962) .
- [67]A. I. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58[11-12] 507-12 (1975) .
- [68]S. Prochazka, F. J. Kluge and R. H. Doremus, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[10] 750-59 (1987) .