

الرقم.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة محمد بوضياف - المسيلة  
كلية العلوم  
قسم الفيزياء

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة

الماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: الفيزياء

التخصص: علوم المواد

من طرف

جملي عمر

العنوان

دراسة تأثير إضافات الزجاج المسترجع في آليات تليد البورسولان

المناقشة بتاريخ: 2016/05/29

أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	أ.م.أ	جامعة المسيلة	عامر والي
مقرا	أ.م.أ	جامعة سطيف	مسعود فاطمي
م. مساعدا	أ.ت.ع	جامعة المسيلة	حسين بلهوشات
ممتحنا	أ.م.أ	جامعة المسيلة	فوضيل سحنون
ممتحنا	أ.م.أ	جامعة المسيلة	مناد حرايز

دفعة جوان 2016

## تشكرات

الحمد لله الذي قدرنا على اتمام هذا العمل

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في انجاز هذا البحث  
واخص بالذكر الأستاذ الفاضل **فاطمي مسعود** على إشرافه وتبعه وكذا أتقدم بالشكر الجزيل  
للأستاذ القدير **بلهوشات حسين** على مساعدته المستمرة لنا طيلة انجاز هذا البحث وكذا  
اشكره على نصائحه وإرشاداته وتفهمه وإخلاصه في العمل وجده واجتهاده، وكذا أتقدم  
بشكري إلى الأساتذة المحترمين **سحنون فوضيل** و**حرايز مناد** على مساعدتهم المطلقة  
وإرشاداتهم وتبعهم مسار بحثنا كما لا يفوتني أن اشكر الأستاذ القدير **والي عامر** على قبوله  
دعوة رئاسة لجنة المناقشة كما لا انسى مساعدة طالبات الدكتوراه واخص بالذكر كل من  
**رغدي أمينة** و**رداوي جيدة** و**بن جدي أحلام** على مساعداتهن ونصائهن القيمة.  
كما اشكر كل أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة وكل العاملين بها.

# الأمهات

بسم الله والحمد لله الذي قدرني على انجاز هذه المذكرة

أمدي ثمرة هذه المذكرة

الى الغالية أمي

الى العزيز أبي

الى اخوتي

الى اختي

الى دعاء وبيع وإسماعيل

الى كل اصدقائي

الى كل من يعرفني

والى كل دفعة ماستر علوم المواد 2016

## الفهرس

تشكرات

اهداء

الفهرس

01 ..... مقدمة عامة

### الفصل الأول دراسة مرجعية

مدخل

#### الباب الأول: عموميات حول الخزفيات

03 ..... 1.I. تعريف المواد الخزفية.

03 ..... 2.I. انواع الخزفيات.

03 ..... 3.I. خصائص عامة للخزفيات.

03 ..... 1.3.I الخصائص الكيميائية.

04 ..... 2.3.I. الخصائص الحرارية.

04 ..... 3.3.I. درجة حرارة الانصهار.

#### الباب الثاني: دراسة مرجعية للمواد المستعملة.

05 ..... 4.I. البورسولان.

05 ..... 1.4.I. تعريف البورسولان.

05 ..... 2.4.I. المواد المستخدمة في التحضير.

05 ..... 3.4.I. انواع البورسولان.

07 ..... 5.I. الكاولان.

07 ..... 1.5.I. تعريف الكاولان.

07 ..... 2.5.I. بنية الكاولان.

08 ..... 3.5.I. خصائص الكاولان.

08 ..... 6.I. الكوارتز.

09 ..... 1.6.I. اطوار السيليس.

09 ..... 1.6.I. 1 طور الكوارتز.

09 ..... 1.6.I. 2 طور التريديميت.

09 ..... 1.6.I. 3 طور الكريستوباليت.

10 ..... 2.6.I. التحولات الطورية للسيليس.

10	..... 1.2.6.I تحولات شبه بلورية (تحولات انتقالية)
10	..... 2.2.6.I تحولات بلورية (تحولات بناءة)
11	..... 7.I الفلدسبات
12	..... 1. 7.I اهم أنواع الفلدسبات
12	..... 2. 7.I خصائص الفلدسبات
12	..... 8.I الزجاج
12	..... 1. 8.I تعريف الزجاج
13	..... 9.I التلييد
13	..... 1.9.I تعريف التلييد
13	..... 2.9.I مراحل التلييد

## الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

مدخل

16	..... 1.II المواد الأولية المستعملة
16	..... 2.1.II تحضير البورسلان
16	..... 2.II 1 التركيب الكيميائي للمواد المستعملة في تحضير البورسلان
17	..... 2.II 2 التركيب الوزني لمختلف العينات
17	..... II 3 الطرق المتبعة في التحضير
17	..... 1.3.II السحق
17	..... 2.3.II صناعة العينات
18	..... 3.3.II تلييد العينات
18	..... 4.3.II صقل العينات
18	..... 5.3.II قياس تقلص البورسلان
18	..... 6.3.II قياس الكتلة الحجمية
19	..... 4.II أهم الأجهزة المستعملة
19	..... II 1.4 الساحق الآلي
19	..... II 2.4 الفرن
20	..... II 3.4 جهاز حيود الأشعة السينية
20	..... II 4.4 التحليل الكمي للطور الزجاجي بواسطة حمض HF

## الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

مدخل

22	.....III 1. تحليل المواد الأولية المستعملة.
24	.....III 2. حساب التقلص.
26	.....III 1.2. حساب الكتلة الحجمية.
28	.....III 3. حساب نسبة الفراغات المفتوحة.
30	.....III 4. التحليل الكمي للطور الزجاجي بواسطة حمض HF.
32	.....III 1. 5. انعراج الاشعة السينية.
32	.....III 2. 5. تحليل نتائج الاشعة السينية.
45	.....III 3.5. حساب وتتبع نسبة الاطوار.
45	.....III 1.3.5. تحليل كمي لنتائج الاشعة السينية.
45	.....III 2.3.5. حساب النسب الوزنية النظرية للأطوار.
46	.....III 3.3.5. بيانات مساحات الاطوار.
55	.....III 4 5. مساحات القمم التابعة للأطوار.
57	.....III 5.5. مقارنة النتائج.
59	.....III 6. 5. نسب الاطوار في مختلف العينات.
62	..... الخاتمة
64	..... المراجع

## مقدمة عامة:

منذ ان عرف الانسان الخزفيات توجه نحو دراستها وتطويرها، فمنذ القدم كان يستخدم الطين والمواد الصلصالية في صناعة الخزفيات المنزلية فقط، دام استعمال هذه المواد في المجال التقليدي حقبة طويلة من الزمن الى ان اكتشف ما يمتاز به من خصائص ميكانيكية وحرارية هامة لا يمكن حتى للمواد المعدنية ان تمتلكها، تلاحقت الأبحاث حول دراسة الخزفيات الى ان وصلنا لمواد ذات خصائص مذهلة.

ويعتبر البورسلان من بين هذه المواد لما له خصائص ميكانيكية وحرارية اهلهه ليكون موضوع بحث للعديد من الفيزيائيين.

ويتمثل بحثنا في محاولة تحضير البورسلان انطلاقا من مواد أولية محلية والتي هي:

- كاوان DD2 المستخرج من جبل دباغ بولاية قلمة.
- الكوارتز المستخرج من تمنراست.
- الفلدسبات مستورد من اسبانيا، حيث حاولنا تعويضه بزجاج السيارات المسترجع،

حيث نقوم في كل مرة بتعويض ما نسبته 10% من الفلدسبات بالزجاج وهكذا، الى ان نصل الى بورسلان خالي من الفلدسبات وقمنا بمقارنة النتائج.

ينقسم هذا البحث الى ثلاثة فصول:

### الفصل الأول:

دراسة مرجعية وينقسم الى باين:

- الباب الأول تناولنا فيه طبيعة المواد الخزفية عموما وأهم خصائصها.
- الباب الثاني تناولنا فيه خصائص المواد التي استعملت.

## الفصل الثاني:

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة حيث تعرفنا على ماهية المواد الأولية المستعملة، ثم قمنا بعرض لمختلف الطرق المتبعة في تحضير وتلييد البورسلان.

## الفصل الثالث:

المناقشة والتحليل حيث ناقشنا وحللنا كلا من:

تقلص العينات بالإضافة الى الكتلة الحجمية كما تطرقنا الى مناقشة نسبة الفراغات المفتوحة او ما يعرف بالمسامية ثم قمنا بمحاولة التحليل الكمي للطور الزجاجي داخل البورسلان ثم قمنا بتتبع منحنيات انعراج الاشعة السينية وتتبعنا الاطوار الظاهرة اثناء المعالجات الحرارية.

## الفصل الأول

### دراسة مرجعية

#### مدخل

ينقسم هذا الفصل المرجعي الى بابين رئيسيين:

الباب الأول تناولنا فيه طبيعة المواد الخزفية عموماً وأهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية والتي جعلتها من أهم المواد الصناعية، وقد ركزنا دراستنا أكثر على أهم الخصائص الحساسة التي تجعل منها مواد جيدة الاستعمال في درجات الحرارة العالية.

الباب الثاني تناولنا فيه خصائص المواد التي استعملت أو حضرت في هذا البحث، وهي الكاولان والكوارتز الفلدسبات إضافة الى الزجاج المسترجع. كما تطرقنا إلى التحولات التي تحدث للبورسلان بعد المعالجات الحرارية.

## الباب الأول: عموميات حول الخزفيات

## 1.I. تعريف المواد الخزفية:

تعرف المواد الخزفية تقليدياً على أنها أحد فنون الصناعة وترتكز أساساً على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عجينة سهلة التشكيل تصبح صلبة بعد معالجتها حرارياً. أما حديثاً فتعرف على أنها مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تكتيفها عند درجات حرارة عالية. هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء كانت مصنعة أو نصف مصنعة مثل الزجاج والإسمنت والجبس... الخ [1].

إن تكنولوجيا الصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حرارياً، وهي أهم ميزة تميزها عن باقي الصناعات الأخرى.

## 2.I. أنواع الخزفيات:

تنقسم الخزفيات من الناحية الصناعية إلى قسمين أساسيين: خزفيات تقليدية وخزفيات تقنية. الأولى تتمثل في مواد تتواجد في الطبيعة بشكل وافر، تكون عادة عبارة عن مركبات سليكاتية أو المنوسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية يتم استخراجها بسهولة عموماً. تتضمن هذه الخزفيات: الصناعة الصلصالية، الزجاجية والإسمنت. أما الثانية فتكون أساساً عبارة عن مركبات لا سليكاتية عالية النقاوة، تحضر انطلاقاً من مواد أولية مرت على معالجة كيميائية وحرارية، أغلب هذه المركبات عبارة عن مركبات ثنائية ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ... الخ) أو تركيب لعدة مركبات ثنائية أو ثلاثية مثل الكوردريت ( $2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )، الأنورثيت ( $2\text{SiO}_2$ )



والميليت ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )... الخ.

## 3.I. خصائص عامة للخزفيات.

## 1.3.I. الخصائص الكيميائية:

تمتاز المواد الخزفية بنوعين من الروابط الكيميائية، أيونية وأخرى تكافؤية أو تكون ذات طبيعة مشتركة وهي روابط قوية مسئولة عن تماسك المادة، وتلعب دوراً أساسياً في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الخزفية. تعرف المواد الخزفية التي تكون فيها الرابطة الأيونية هي السائدة بالفرق الكبير في الكهروسلبية بين عناصرها أما التي تكون فيها الرابطة التكافؤية هي السائدة فتعرف بالفرق في الكهروسلبية الضعيفة بين مكوناتها، ويمثل الجدول 2-I نسبة الرابطة الأيونية والتكافؤية والفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات [3].

الجدول I-1: نسبة الرابطة الأيونية والتكافؤية والفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات [3].

SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MgO	LiF	المركب
0.65	1.14	1.43	1.54	1.83	2.11	2.13	3	الفرق في الكهروسلبية
0.30	0.64	0.61	0.63	0.72	0.73	0.73	0.89	النسبة الأيونية
0.70	0.36	0.39	0.37	0.28	0.27	0.27	0.11	النسبة التكافؤية

### I.3.2. الخصائص الحرارية:

أهم الخصائص الحرارية في المواد الخزفية هي الناقلية الحرارية الضعيفة، ومعامل التمدد الحراري الصغير وكذلك درجة حرارة الانصهار العالية [4]. فمعظم هذه المواد عازلة حرارياً وهذا يعود إلى طبيعة الرابطة القوية سواء أكانت أيونية أو تكافؤية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السيليس والزركونيا.

### I.3.3. درجة حرارة الانصهار:

تمتلك المواد الخزفية درجات حرارة انصهار عالية كما هو موضح في الجدول I-3، مثل السيليس والكورديريت والخزفيات من النوع (LiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) ويرجع هذا بالأساس إلى قوة الرابطة الكيميائية المشكلة لها.

الجدول I-2: درجة حرارة انصهار بعض المواد الخزفية [5].

SiO <sub>2</sub>	TiO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	المركب
1700	2950	2625	2640	2070	درجة الانصهار (°C)

## الباب الثاني: دراسة مرجعية للمواد المستعملة

## 4.I. البورسلان:

لقد ظهر البورسلان لأول مرة في الصين بين القرنين السابع والعاشر، ولكن النوعية الجيدة لم تظهر حتى القرن الرابع عشر. وفي القرن الخامس عشر نقل مجموعة من الايطاليين بعض المنتجات إلى إيطاليا ومنذ ذلك الحين ظهر اهتمام كبير في أوروبا بالبورسلان وكيفية إنتاجه. في عام 1700 م، بدأ الفرنسيون وبعدهم البريطانيون في تنقية البورسلان لاستعماله في صناعة الصحون والتحف الفنية.

## 1.4.I تعريف البورسلان:

هي مادة مصنعة لا توجد في الطبيعة بل تتركب من مقادير معينة، وله صفات الخزف الحجري في الصلابة والمتانة والتزجيج، إلا أنها تزيد عليه بخاصيتين وهما بياض اللون والشفافية الجزئية، وهو عبارة عن خليط لثلاثة مواد وهي الكاولان والفلسدبات والسيليس ويعالج حراريا في درجة حرارة أقل من  $1300^{\circ}\text{C}$  [6].

## 4.I. 2 المواد المستخدمة في التحضير:

يحضر البورسلان عموما من نسب مختلفة من الكاولان، الكوارتز الفلسدبات وتكون حوالي 50 % من الكاولان و25% من الكوارتز إضافة إلى 25 % من الفلسدبات.

## 4.I. 3 أنواع البورسلان:

## • البورسلان السيليسي:

تمثل العوازل المستعملة كدعامات للأسلاك الناقلة للطاقة الكهربائية مثلا جيدا للبورسلان السيليسي وينقسم هذا النوع إلى بورسلان صلب وبورسلان لدن.

## 1) البورسلان الصلب:

يمتاز بفترة التجفيف القصيرة عند درجات حرارة تتراوح ما بين  $950^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$  ويعتبر التمدد في فترة التجفيف باهظ الثمن ويمكن أن يؤدي إلى ظهور تشوهات عند درجات حرارة مرتفعة.

## 2) البورسلان اللدن:

يحتوي على كميات كبيرة من الفلدسبات من 25 إلى 35% وزنا ويعالج عند درجات حرارة تتراوح ما بين 1170 و 1270 °C بدون حدوث تشوهات، ويمتاز بمعامل التمدد أكبر مقارنة بالبورسلان الصلب

## • البورسلان الكريستوباليتي:

وهو ذو أصل ياباني حيث يمتزج الكريستوباليت "طور بلوري للكوارتز مستقر عند درجات الحرارة العالية" ذو الحبيبات الدقيقة بالمواد الأولية "الكاولان والفلدسبات" معطيا بورسلان ذا مقاومة ميكانيكية جيدة وثن مرتفع نوعا ما.

## • البورسلان الألوميني: ويوجد نوعان:

## 1) البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية:

وهو مشتق من البورسلان السيليسي وذلك بتعويض الكوارتز بالألومين من أجل زيادة المقاومة الميكانيكية وترتبط هذه الزيادة ارتباطا مباشرا بالكميات المضافة من الألومين. والملاحظ أن البورسلان الذي يحتوي على 40% وزنا من الألومين يمتاز بمقاومة ميكانيكية أكبر مرتين من المقاومة الميكانيكية للبورسلان الصلب ويعتبر هذا النوع من البورسلان باهظ الثمن "من ناحية المواد الأولية ومن الناحية التكنولوجية" مقارنة بالبورسلان السيليسي حيث يصعب تشكيله بعد التجفيف بسبب صلابته.

## 2) البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية والفقدان الضعيف للعازلية:

في هذا النوع من البورسلان يتم تعويض الفلدسبات القلوية بمذيبات من نوع الكربونات والسيليكات من أجل خفض معامل فقدان العازلية.

## • أنواع أخرى:

يتم الحصول عليها بتعويض الكوارتز في البورسلان السيليسي وقد تم دراسة استعمال مجموعة من المواد لكن دون الحصول على نجاح صناعي كبير خاصة في ميدان التوترات العالية ونذكر على سبيل المثال استعمال الزركون الذي يؤدي إلى مشاكل في التجفيف [6].

## 5.I الكاولان:

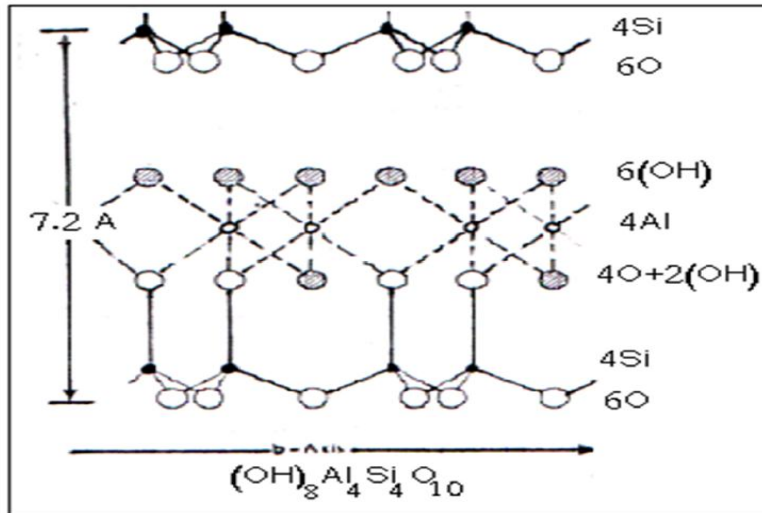
## 1.5.I تعريف الكاولان:

إن أصل كلمة كاولان هو اسم مدينة صينية، أين كان استغلال هذه المادة لأول مرة، وهي أساس الخزف الصيني "البورسلان". وتعتبر أكثر المواد الأولية انتشارا في العالم، تأخذ اللون الأبيض أو الرمادي وذلك حسب احتوائها على شوائب أو مواد عضوية. صيغتها الكيميائية هي:  $Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$  ووزنها المولي: 258 g/mol كتلتها الحجمية النظرية:  $\rho_{th}=2.6g/cm^3$ .

يطلق إسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من مادة الكاولان والفخار  $Al_2 O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  وهذا يوافق النسب التالية: 39.5% وزنا من  $Al_2 O_3$  و 46.6% من  $SiO_2$  و 13.9% من  $H_2O$ .

## 2 5.I بنية الكاولان:

تكون الكاولينيت في الكاولان على شكل جسيمات لها أقطار تتراوح بين 1.0 و 10  $\mu m$  وسمك محصور بين 400 و 1200  $\text{Å}$ ، ويبدو البلور أحادي الميل على شكل صفائح سداسية تكون مرصوفة فوق بعضها البعض. بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للكاولان  $Al_2 O_3$  و  $SiO_2$  و  $H_2O$  هناك نسب معينة من الشوائب، وهي في العموم عبارة عن أكاسيد مثل  $MnO$  و  $Fe_2 O_3$  و  $CaO$  و  $Na_2 O$  و  $K_2 O$  كما توجد بها مواد عضوية والتي تنزل بتسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة [7].



الشكل 1.I: البنية البلورية للكاولينيت [7]

## 3 5.I خصائص الكاولان

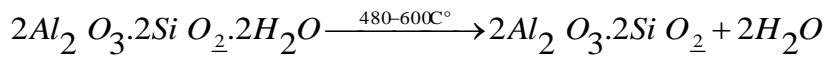
## • خصائص حرارية:

خلال المعالجة الحرارية، تطراً على الكاولان تغيرات في البنية واللون، وهذه التغيرات هي:

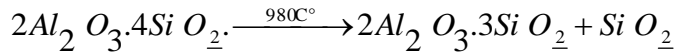
\* فقدان الماء (الطوبة): في الغالب، يحتوي الكاولان على نسب تتراوح ما بين 1 إلى 3٪ من الماء الزبوليتي الذي يبدأ في التبخر عند التسخين ما بين 100 و 200 °C.

\* فقدان الماء: يبدأ الكاولان بفقدان الماء الذي يدخل في التركيب الكيميائي ما بين 480 و 600°C معطياً

الميتاكاولان حسب التفاعل التالي:



عند 980 °C تتحول الميتاكاولان إلى سبينال وسيليس حسب التفاعل التالي:



ما بين 1100 و 1200°C يتحول الكوارتز إلى كريستوباليت ويتفاعل السيليس مع السبينال معطياً الميليت الاولي

$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$$

## 6.I الكوارتز:

يعد الكوارتز من أكثر الخامات تواجد حيث يشكل 12% من تركيبة القشرة الارضية وهو مكون اساسي في الصخور البركانية والرسوبية. يعد السيليس (أكسيد السيليسيوم SiO<sub>2</sub>) من بين الأمثلة الأشد تعقيداً أو الأكثر أهمية نظراً لتعدد بنياته البلورية، ويوجد السيليس على حالتين أساسيتين:

• حالة جافة SiO<sub>2</sub> وتكون على حالتين:

✓ حالة بلورية: ولها ثلاثة أطوار وهما: كوارتز وتريديميت وكريستوباليت.

✓ حالة لا بلورية: زجاج السيليس.

• حالة مميهة SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O، حيث n متغيرة وغالبا ما تساوي 3 أو 4.

وفي حالة وجود الماء يمكن للسيليس أن يتحول إلى عجين، الشيء الذي له أهمية كبيرة في تكوين الصخور [8].

## 1.6.I اطوار السيليس:

## 1.1 .6.I طور الكوارتز:

للكوارتز طوران تآصليان هما الكوارتز  $\alpha$  والكوارتز  $\beta$  ، حيث تبلغ كتلته الحجمية  $2.651 \text{ g/cm}^3$  ويحتوي الكوارتز  $\alpha$  (كوارتز درجة الحرارة المنخفضة) على 3 جزيئات من  $\text{SiO}_2$  ويمتلك بنية على شكل موشور سداسي منتظم rhombohedral ذو الأبعاد البلورية التالية:

$$a = 4.913 \text{ \AA} \quad C = 5.405 \text{ \AA}$$

وعند تسخينه في المجال الحراري بين  $573$  و  $873 \text{ }^\circ\text{C}$ ، يحدث له تحول انتقائي مباشر (شبه بلوري) إلى كوارتز  $\beta$  (كوارتز درجة الحرارة المرتفعة) [9]، يمتلك بنية سداسية أبعادها البلورية هي:

$$a = 4.996 \text{ \AA} \quad C = 5.456 \text{ \AA}$$

وتبلغ كتلته الحجمية  $2.53 \text{ g/cm}^3$ .

## 2.1.6.I طور التريديميت:

يعد التريديميت نادرا وقليل الأهمية حيث يوجد في بعض الصخور البركانية وخاصة الحمم كما يوجد بنسبة معتبرة في النيازك ويمتلك شكلين بلوريين هما التريديميت  $\alpha$  و  $\beta$  ويمتد مجال استقرار التريديميت تحت الضغط العادي من  $870$  إلى  $1470 \text{ }^\circ\text{C}$  وهو يتشكل عند درجات الحرارة العالية حيث يلاحظ التريديميت  $\beta$  في البلورات الطبيعية، كما يمتلك التريديميت  $\beta$  شبكة سداسية وخليته الأبعاد البلورية التالية:

$$a = 5.04 \text{ \AA} \quad C = 8.24 \text{ \AA}$$

ويحتوي التريديميت على 4 جزيئات من  $\text{SiO}_2$  تتشكل البنية من تجمعات وجوه  $\text{SiO}_2$  مرتبطة فيما بينها بالذرات الأربع للأوكسجين، أما  $\alpha$  شبكته معينة وأبعادها كالتالي:

$$a = 9.90 \text{ \AA} \quad b = 17.1 \text{ \AA}$$

تبلغ كثافة التريديميت حوالي  $2.26 \text{ g/cm}^3$ .

## 3.1 .6.I طور الكريستوباليت:

يوجد طبيعيا في الصخور البركانية وهو الشكل المستقر للسيليس عند درجات الحرارة أعلى من  $1470$  إلى

غاية  $1715 \text{ }^\circ\text{C}$ .

يملك الكريستوباليت  $\beta$  خلية مكعبة بعدها  $a = 7.13 \text{ \AA}$  يحتوي على ثماني جزيئات من  $\text{SiO}_2$  ويمكن

تمثيل البنية ابتداءً من خلية متمركزة الوجوه حيث تحتل ذرات  $\text{Si}$  مواقع ذرات الفحم في بنية الماس والروابط  $\text{Si-O-Si}$  خطية أين تحتل ذرات الأوكسجين منتصفاتها.

أما الكريستوباليت  $\alpha$  فيمتلك خلية رباعية (quadratique) أبعادها هي :

$$a = 4.97 \text{ \AA} \quad c = 4.97 \text{ \AA}$$

ويحتوي على أربع جزيئات من  $\text{SiO}_2$  وتبلغ كثافة الكريستوباليت  $2.33 \text{ g/cm}^3$ .

### I. 2.6 التحولات الطورية للسيليس:

نميز حالتين في التحولات الطورية للسيليس:

#### I. 2.6.1 تحولات شبه بلورية (تحولات انتقالية):

تكون هذه التحولات عكوسة وسريعة، وهي تدخل تغيرات ضئيلة في ترتيب الذرات وبالتالي في جملة الخصائص وخاصة الكثافة.

- يتحول الكوارتز الطبيعي  $\alpha$  إلى كوارتز  $\beta$  عند درجة حرارة  $573^\circ\text{C}$  فهذا الأخير يبقى مستقراً إلى غاية  $870^\circ\text{C}$ .
- يتواجد التريديميت عند درجة الحرارة العادية في حالة شبه مستقرة والذي يدعى بالتريديميت  $\alpha$  وبارتفاع درجة الحرارة إلى أعلى من  $163^\circ\text{C}$  يتحول إلى التريديميت  $\beta$  والذي يحافظ على بنيته إلى غاية درجات الحرارة العالية.
- يكون الكريستوباليت شبه مستقر عند درجة حرارة أقل من  $220^\circ\text{C}$  بعدها يتحول إلى كريستوباليت  $\beta$  ويكون مستقراً إلى غاية درجة الانصهار  $1713^\circ\text{C}$  [8].

#### I. 2.6.2 تحولات بلورية (تحولات بناءة):

تكون هذه التحولات داخلية وتستلزم في كثير من الأحيان أجسام شائبة لأنها تحدث تغيراً عميقاً في الخصائص، يوجد العديد من منتجات السيليس بمميزات تفيد في مختلف الاستعمالات منها:

- ✓ التعدين: قبة أفران مارتا والأفران الكهربائية، وتغليف محولات الأحماض.
- ✓ صناعة الزجاج وقوائم الأفران.
- ✓ أفران الفحم الحجري.

## ❖ تحول الكوارتز إلى كريستوباليت:

إن تحول الكوارتز النقي تحت تأثير درجة الحرارة فقط يتم غالبا إلى كريستوباليت، ونظريا يجب أن تكون درجة الحرارة اعلى من  $870^{\circ}\text{C}$  أما عمليا لا بد من الوصول إلى  $1000^{\circ}\text{C}$  حتى يتحقق التحول بشكل واضح. يبدأ التحول من داخل حبيبات الكوارتز وتزايد سرعة التحول مع درجة الحرارة كلما كانت الحبيبات أدق. ابتداء من  $1470^{\circ}\text{C}$  يسجل بداية مجال الاستقرار الترموديناميكي للكريستوباليت.

## ❖ تحول الكريستوباليت إلى تريديميت:

إذا تم تسخن الكريستوباليت عند درجة حرارة محصورة بين  $870$  إلى  $1470^{\circ}\text{C}$  يتحول إلى تريديميت مستقر. في هذا المجال من درجات الحرارة تكون سرعة التحول دوما صغيرة جدا مقارنة مع سرعة تحول الكوارتز إلى كريستوباليت، يبدأ التحول من سطوح حبيبات الكريستوباليت، أما عند درجة الحرارة  $1470^{\circ}\text{C}$  يتحول التريديميت إلى كريستوباليت بوجود شوائب [10].

**7.I. الفلدسبات:**

هو عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم الكلسية والقلوية، وتتراوح نسبة الفلدسبات في البورسلان ما بين 15 إلى 30 % حيث يعمل على خفض درجة ذوبان الكوارتز، كما تحسن زيادة نسبة الفلدسبات إلى حد معين المقاومة الكهربائية للبورسلان. [11-12]

يوجد الفلدسبات في الطبيعة حوالي عشرون نوعا تعرف منها تسعة فقط، وهي عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم الكلسية والقلوية. [11-13-14]

## 1 7.I أهم أنواع الفلدسبات:

الجدول 7.I: يمثل الصيغ الكيميائية لأهم أنواع الفلدسبات [14].

الصيغة الكيميائية	النوع
$2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot K_2O$	الفلدسبات البوتاسي (الأورثوز)
$2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot Na_2O$	الفلدسبات الصودي (الألبيت)
$2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaO$	الفلدسبات الكلسي
$2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot Li_2O$	الفلدسبات الليثي
$2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot BaO$	الفلدسبات البيرتي (السلزيان)

## 2 7.I خصائص الفلدسبات:

### • الخصائص الفيزيائية:

1. تتراوح كتلتها الحجمية ما بين  $2.5g/cm^3$  الى  $2.8 g/cm^3$ .
2. تتراوح صلابتها بين 6 و6.5 (سلم موهس).
3. تتراوح درجة ذوبانيتها بين  $1260$  و  $1285^\circ C$ .

### • الخصائص البلورية:

بالرغم من اختلاف بنيتها البلورية " أحادية الميل أو ثلاثية الميل " تتشابه الفلدسبات في بنيتها البلورية، طريقة تشكيل الفلدسبات للتراص البلوري " تراص بلورات من نوع واحد وباتجاهات. مختلفة"، سطوح الانفلاق المائلة الواحد بالنسبة للآخر بزواوية قياسها تقريبا  $90^\circ$  وتتميز الفلدسبات ببريقها الزجاجي واختلاف لونها من الأبيض أو عد يم اللون إلى الوردي والأصفر والأخضر والأحمر.

## 8.I الزجاج:

### 1 8.I تعريف الزجاج:

هناك عدة تعريفات للزجاج حيث وضع اول تعريف العالم تامان حيث يقول (الزجاج هو مادة صلبة غير متبلورة) ثم جاء العالم زارزكي حيث صنف تعريف الزجاج الى صنفين:  
**تعريف عملي:** الزجاج هو مادة صلبة تحصلنا عليها بعد تصلب السائل الذي لم يتبلور، هذا التعريف يقيد مصطلح الزجاج بالمنتجات المتحصل عليها بالسقاية او ما يعرف بالتبريد السريع.

**تعريف بنيوي:** الزجاج هو مادة صلبة غير متبلورة لكن هذا التعريف يشمل أيضا البوليمير، ثم توحد تعريف الزجاج على انه أي مادة صلبة تمتلك بنية لا بلورية وتظهر تحولا زجاجيا عند تسخينها باتجاه تكوين السائل [21].

### 9.I. التلييد:

#### 9.I.1 تعريف:

من الصعب إعطاء تعريف كامل يصف ظاهرة التلييد، ولكن يمكن أن نقول إنها عملية المعالجة الحرارية للمادة، مما يسمح بتطورها نحو حالة تكثيف مثالية (حالة فراغات معدومة) [15-16]. وأثناء عملية التلييد تحدث تغيرات على أبعاد وأشكال الفراغات أي تغيرات هندسية في المواد وهذا حسب طبيعة المادة الملبدة وشروط تلييدها [15]. وتعتبر نسبة الفراغات إحدى العوامل الأساسية لوصف ظاهرة وطرق التلييد للمواد الحرارية.

#### 9.I.2. مراحل التلييد:

تمر عملية التلييد بثلاث مراحل أساسية، يمكن تلخيصها كما يلي [17].

#### -المرحلة الابتدائية (تشكل العنق):

يحدث في هذه المرحلة التحام جزئي بين الجسيمات المتلامسة وبداية تشكل الأعناق وفي هذه المرحلة لا يحدث نمو حبيبي والفراغات تكون مفتوحة وموجودة بنسبة كبيرة.

#### -المرحلة الوسطية (التكثيف والنمو الحبيبي):

تتميز هذه المرحلة بالتحام داخلي لشبكة الجسيمات والفراغات أي بداية تقلص المادة، حيث تظهر بنية جديدة تتكون من حبيبات وفراغات مفتوحة. هذه الأخيرة تبدأ في الحركة والانتشار حتى تصل إلى السطح مما يسمح للمادة بالتطور أي اقتراب كثافتها من الكثافة النظرية وهي المرحلة المهمة في عملية التلييد وتنتهي هذه المرحلة عموما في حوالي  $1450^{\circ}\text{C}$  بالنسبة للمواد الفخارية [18]. وتتمركز الفراغات عموما عند مناطق التقاء الحدود الحبيبية. وعند نهاية هذه المرحلة تكون المادة قد تقلصت أقصى ما يمكن.

#### -المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة):

تبدأ في هذه المرحلة نسبة الفراغات المغلقة في التزايد على حساب نسبة الفراغات المفتوحة وتميل إلى اخذ الأشكال الكروية وهي موجودة بين وداخل الحبيبات وهذا ما يجعلها تتوقف.

## الفصل الثاني

### الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

#### مدخل

تأكدنا في بداية هذا الفصل من ماهية المواد الأولية المستعملة، ثم قمنا بعرض لمختلف الطرق المتبعة في تحضير وتلييد البورسلان انطلاقاً من مواد محلية. كما لم ننس في الأخير التطرق لمختلف طرق التحليل والقياس المتبعة وأهم الأجهزة المستعملة.

**II. 1. المواد الأولية المستعملة :**

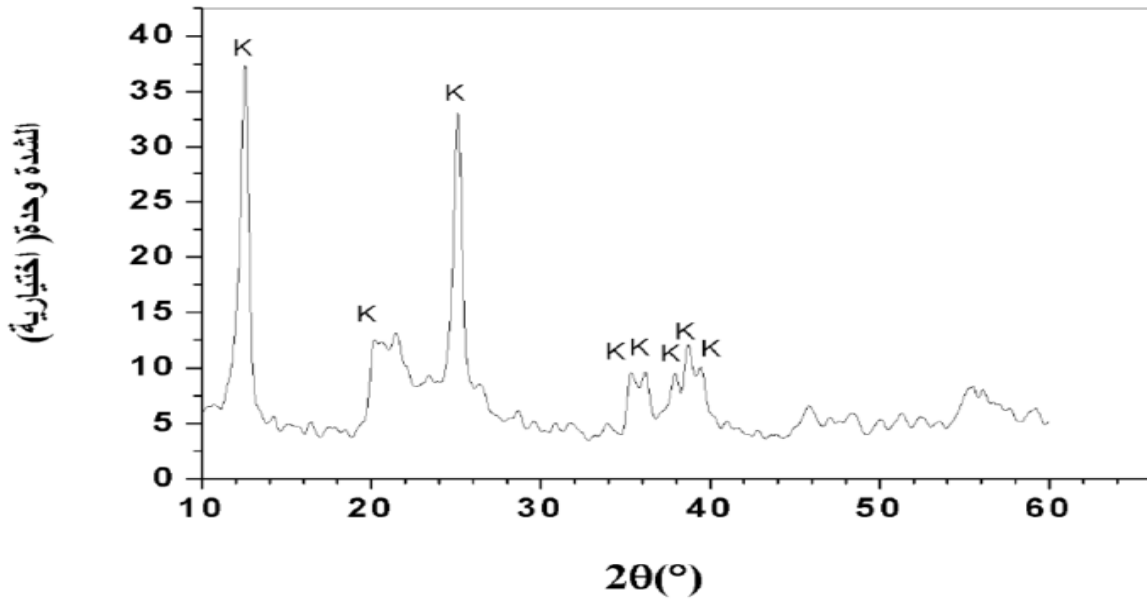
استعملنا في هذه الدراسة أربع مساحيق كمواد أساسية وهي الكاولان، الكوارتز، الفلدسبات والزجاج. تم الحصول على الكاولان من جبل دباغ بضواحي مدينة قلمة، تمتاز بلونها الأبيض تقريبا وكتلة حجمية تقدر بحوالي  $2.53\text{g/cm}^3$ ، صورة بالمجهر الإلكتروني لحبيبات المادة الخام والتي تبدو على شكل عصي. كما أنه توجد عدة أنواع منها، حيث تختلف في طبيعة وتركيز المواد الشائبة الداخلة في تركيبها. أما الكوارتز فقد تم الحصول عليه من ولاية تمنراست وهو عبارة عن حجارة بيضاء، الفلدسبات مستورد من إسبانيا ويستعمل في صناعة الخزفيات بالإضافة إلى زجاج السيارات المسترجع.



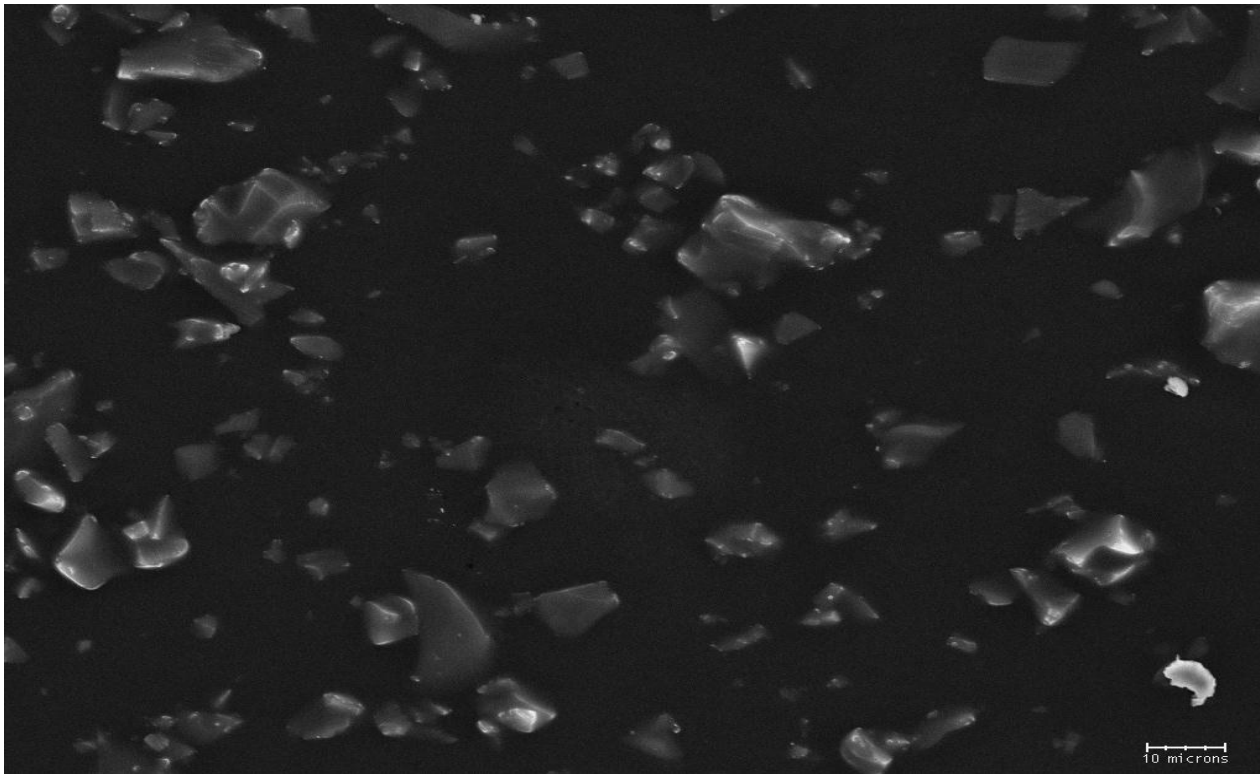
الشكل II.1: صورتان بالمجهر الإلكتروني الماسح لحبيبات مادة الكاولان الخام DD2.

**التحليل الكيميائي للكاولان DD2 :**

استخدمت الأشعة السينية المفلورة لمعرفة التركيب الكيميائي وكذلك النسب الوزنية لمختلف العناصر المكونة للمواد الأولية المستعملة في هذا البحث حيث أعطى التحليل الكيميائي للكاولان النتائج المبينة في الجدول (انظر صفحة 16) كما تبين النتائج أن الكاولان تتكون أساسا من السيليس والالومين.



الشكل II.2: حيود الاشعة السينية للكاولان DD2.



الشكل II.3: صورة بالمجهر الالكتروني الماسح لحبيبات الكوارتز الخام.

## II. 2. تحضير البورسلان :

قمنا بسحق خليط متكون من كاوان DD2 ، الكوارتز و الفلدسبات، حيث في كل مرة نعوض نسبة معينة من الفلدسبات بالزجاج المسترجع.

## II. 1.2. التركيب الكيميائي للمواد المستعملة في تحضير البورسلان :

الجدول II. 1.2: يمثل التركيب الوزني للمواد الكيميائية للمواد الأولية

الزجاج (%)	الفلدسبات (%)	الكوارتز (%)	الكاوان DD2 (%)	الأكاسيد
69.86	69	99.9	45.52	SiO <sub>2</sub>
1.08	17.5	0.027	38.75	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.08	0.17	0.005	0.04	FeO <sub>3</sub>
10	2.32	0.001	0.18	CaO
13.11	0.37	-	0.05	Na <sub>2</sub> O
0.03	10.22	0.002	0.03	K <sub>2</sub> O
1.55	-	0.001	-	MgO
-	-	0.001	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0.38	0.16	-	-	SO <sub>3</sub>
-	-	0.0002	-	TiO <sub>2</sub>
-	0.42	0.01	15.44	L.O.I

## II. 2.2 التركيب الوزني لمختلف العينات :

الجدول II. 2.2 يمثل التركيب الوزني لمختلف العينات

العينة	الكاولان (%)	الكوارتز (%)	الفلدسبات (%)	الزجاج (%)
V00	50	20	30	0
V10	50	20	20	10
V20	50	20	10	20
V30	50	20	00	30

II. 3. الطرق المتبعة في التحضير:

## II. 1.3 السحق :

قمنا بسحق كل المواد المكونة للبورسلان بواسطة جهاز السحق الكوكب من نوع broyeur planétaire

<pulverisette>، لمدة خمس ساعات بسرعة دوران تقدر ب 250 دورة في الدقيقة.

هذا الأخير يعمل بكریات مصنوعة من الزركونا والتي لا يزيد قطرها على 15mm، تمت عملية السحق بوجود الماء

أين تحصلنا على محلول غروي، بعد الانتهاء من عملية السحق جففنا النواتج في فرن عند درجة حرارة

150°C لمدة 24 ساعة. بعدها سحقنا الناتج يدويا ثم قمنا بغربلته بمنخل قطر فتحاته 150µm للحصول

على مسحوق ذو حبيبات متجانسة.

## II. 2.3 صناعة العينات :

كبسنا العينات المحضرة داخل قالب من الفولاذ المعالج باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي يدوي تصل

قيمة الكتلة التي يمكن أن يطبقها إلى 15 طن، أما أبعاد العينات لمختلف أنواع المساحيق المدروسة فهي ذات قطر

ثابت (d=13mm) وأوزان متقاربة، حيث طبقنا كتلة واحدة قدرها 1.3 طن على جميع المساحيق، هذه الكتلة

توافق ضغط مقداره 100 MPa.

**II. 3.3. 3. تلييد العينات :**

بعد كبس العينات قمنا بمعالجتها عند درجات الحرارة مختلفة:

1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 و 1300 °C، بسرعة تسخين ثابتة 10°C/min، وازمنة

تلييد مختلفة: 15، 30، 60، و 120 دقيقة.

**II. 4.3. 4. صقل العينات.**

بواسطة أوراق الصقل الكاشطة من نوع *SiC* حيث بدأنا من ورق رقم 400 إلى 1250 وباستعمال سرعة دوران

للجهاز 200 دورة في الدقيقة وضغط مناسب على العينة، ونتأكد من جودة الصقل بواسطة مجهر ضوئي.

**II. 5.3. 5. قياس تقلص البورسولان :**

يتقلص البورسولان عموماً بحوالي (12 حتى 20%) حيث تبلغ نسبة التقلص القيمة العليا عندما تصل

إلى مرحلة التلييد النهائي وتقاس نسبة تقلص العينات بالعلاقة التالية:

$$R(\%) = \frac{D1 - D2}{D1} \times 100$$

حيث:

D1: القطر الابتدائي للعينة قبل التلييد والذي يؤخذ 13 سنتيمتر.

D2: قطر العينة بعد التلييد.

**II. 6.3. 6. قياس الكتلة الحجمية :**

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات باستعمال الجهاز *Discovery (OHAOS)* وبلاستعانة بمبدأ

أرخميدس وهذا باتباع الطريقة التالية.

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

بمحلول *xylène* (صيغته الكيميائية  $C_8H_{10}$ ) بعدها نقيس الكتلة الجديدة في الهواء وداخل محلول *xylène* بعدها

يمكن لنا معرفة الكتلة الحجمية العيانية والظاهرية ومعرفة الفراغات المفتوحة وكذا المغلقة إذا كنا نعلم التركيبة الحقيقية

للعينة حيث تعطى الكتلة الحجمية العيانية بالعلاقة التالية:

$$d = \frac{m_a}{(m_a - m_{xx})} \cdot d_{xylene}$$

الكتلة الحجمية النظرية فتعطى:

$$d(g/cm^3) = \frac{m_a}{(m_{xa} - m_{xx})} \cdot d_{xylene}$$

اما الفراغات المفتوحة فتحسب بالمعادلة التالية:

$$P.O(\%) = 100 \times \frac{m_{xa} - m_a}{m_{xa} - m_{xx}}$$

$m_a$ : كتلة العينة في الهواء.

$m_{xa}$ : كتلة العينة في هواء بعد تفريغ الهواء وتعويضه بمحلول xylène.

$m_{xx}$ : كتلة العينة داخل xylène مع تعويض الهواء.

$d_{xylene}$ : الكتلة الحجمية لمحلول xylène (حيث تبلغ  $(0.88 g/cm^3)$ ) في درجة حرارة الغرفة.

## II 4. أهم الأجهزة المستعملة :

### II 4. 1. الساحق الآلي :

استعملنا جهاز سحق الي من نوع (<pulverisette >broyeur planétaire)، تتم عملية السحق بوجود كريات مصنوعة من الزركونيوم ووعاء مصنوع من نفس المادة سعته 250 مل، لفترة زمنية تمتد الى 5 ساعات وبسرعة ثابتة تقدر ب(250 دورة في الدقيقة) حيث تتم عملية السحق بتصادم الكريات فيما بينها مما يؤدي إلى سحق المادة بالإضافة إلى وجود الماء وبكمية كافية من اجل خفض درجة الحرارة الناتجة عن التصادم، مع توقف الجهاز كل ساعة مدة 15 دقيقة وذلك لتفادي إعادة التبلور التي تسببها الحرارة العالية الناتجة عن الاحتكاك بين كريات الزركونيوم مع بعضها وتصادمها مع الخليط.

### II 4. 2. الفرن :

استعملنا للمعالجات الحرارية فرن من نوع ST-1800 MX-III تبلغ درجة حرارته القصوى  $1800^\circ C$  ذو برنامج آلي بحيث نتحكم في سرعة التسخين ودرجة الحرارة المراد الوصول اليها مع العلم ان سرعة التبريد لا تخضع لنفس معايير التبريد بحيث تبقى تقديرية فقط.

## II. 4. 3. جهاز حيود الأشعة السينية :

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

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

مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس (Cu(K)، ويرتكز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تنعرج هذه الأخيرة عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ:

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

$\theta$  : زاوية إنعراج الأشعة.

n : رتبة الإنعراج.

$d_{hkl}$  : البعد بين المستويات البلورية.

$\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية.

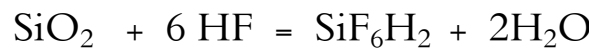
وبواسطة برنامج خاص يحتوي على جميع بطاقات تعريف العناصر JCPDS للمركبات، نتعرف على جميع الأطوار المتشكلة.

## II. 4.4. التحليل الكمي للطور الزجاجي بواسطة حمض HF :

نستطيع تحديد نسبة الطور الزجاجي في السيراميك (البورسولان) عن طريق تحلله في حمض HF هذه الطريقة ورغم أنها مدمرة للعينات وبصرف النظر عن الاخطار المترتبة عن استعمال هذا الحمض الا انها تعتبر ميزة سهلة التنفيذ ودقيقة، وهي عبارة عن تتبع حركية انحلال المادة في المحلول. وقد بينت الدراسات ان انحلال الجزء الغير متبلور أسرع من الجزء المتبلور [20].

على سبيل المثال السيليس الغير متبلور يكون تحلله سريع مقارنة بالكوارتز.

يتحلل السيليس في حمض ال HF بالمعادلة التالية:

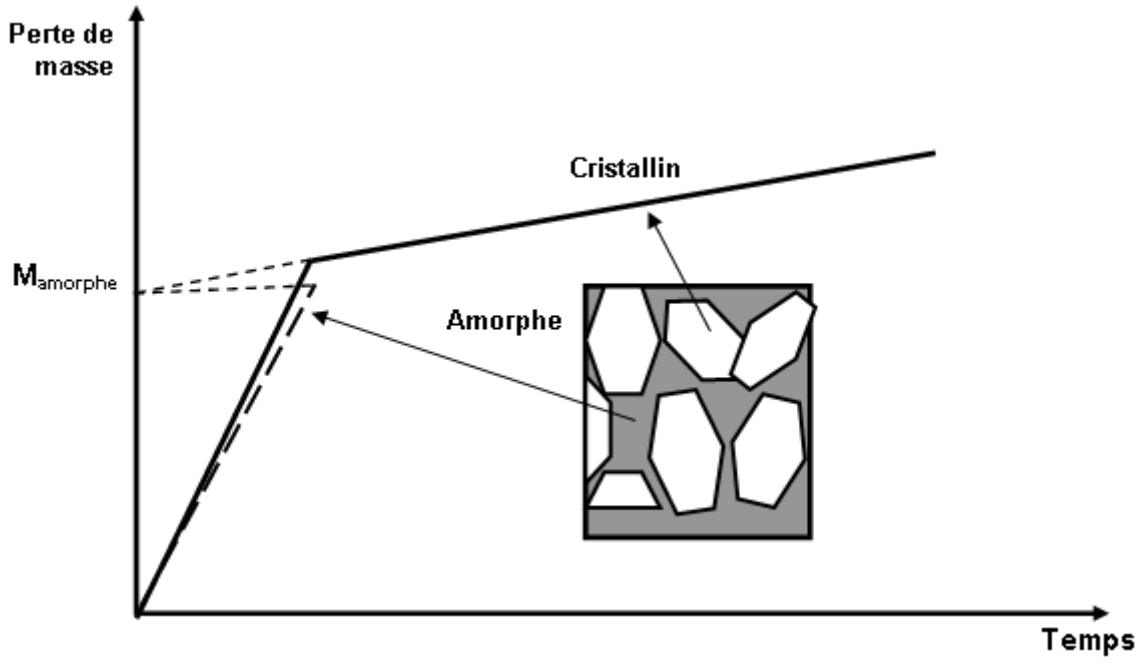


قمنا بسحق عينات السيراميك وتمريها على منخل قطره 125  $\mu\text{m}$  يتم وضع 10 غرام من هذا المسحوق

مع 250 مل من محلول حمض HF المخفف (تركيز 2٪) الفرق بين الوزن الأولي والوزن النهائي للمسحوق يعطي

فقدان الوزن التي تحدث أثناء وقت الهجوم ويتكرر الاختبار بنفس الطريقة في أوقات مختلفة.

وهكذا أنشأنا حركة الهجوم المتمثلة في البيان ادناه.



الشكل II 4.4: رسم توضيحي لانحلال الطور الزجاجي  $\text{SiO}_2$  في محلول حمض HF. [20].

## الفصل الثالث

### المناقشة والتحليل

#### مدخل

قمنا في هذا الفصل بتحليل ومناقشة كل من تقلص العينات والكتلة الحجمية إضافة الى نسبة الفراغات المفتوحة. أيضا تتبعنا نسبة الطور الزجاجي بواسطة بروتوكول مقترح حيث تم استعمال حمض ال  $Hf$ .

إضافة الى دراسة ومناقشة وتحليل أطياف الاشعة السينية تعرفنا على الاطوار ومن ثم قمنا بتتبع الاطوار وحساب نسبتها

**1.III تحليل المواد الاولية المستعملة:**

أجرينا عملية خلط لعدة مواد أولية وهي الكاولان والكوارتز والفلدسبات إضافة الى الزجاج المسترجع الذي تتغير

نسبته حسب الجدول التالي:

**الجدول II 2.2.** يمثل التركيب الوزني لمختلف العينات.

العينه	الكاولان(%)	الكوارتز(%)	الفلدسبات(%)	الزجاج(%)
V00	50	20	30	0
V10	50	20	20	10
V20	50	20	10	20
V30	50	20	00	30

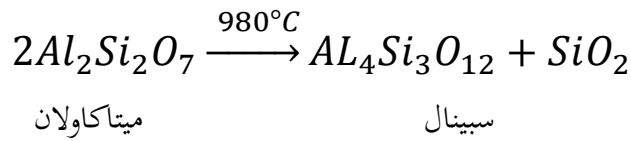
أيضا تم تحليل كل الافراد الكيميائية والاكاسيد الموجودة في كل من كاولان جبل دباغ DD2 إضافة الى الكوارتز

والفلدسبات والزجاج المسترجع (زجاج السيارات المسترجع).

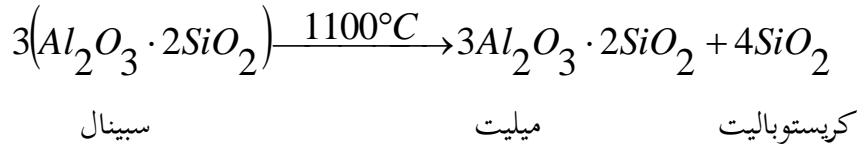
النتائج مدونة في الجدول ادناه:



- تتحول الميتاكاولان الى سبينال عند  $980^{\circ}\text{C}$  حسب المعادلة التالية:



- يتحول السبينال الى الميليت الاولي عند  $1100^{\circ}\text{C}$  حسب المعادلة التالية:



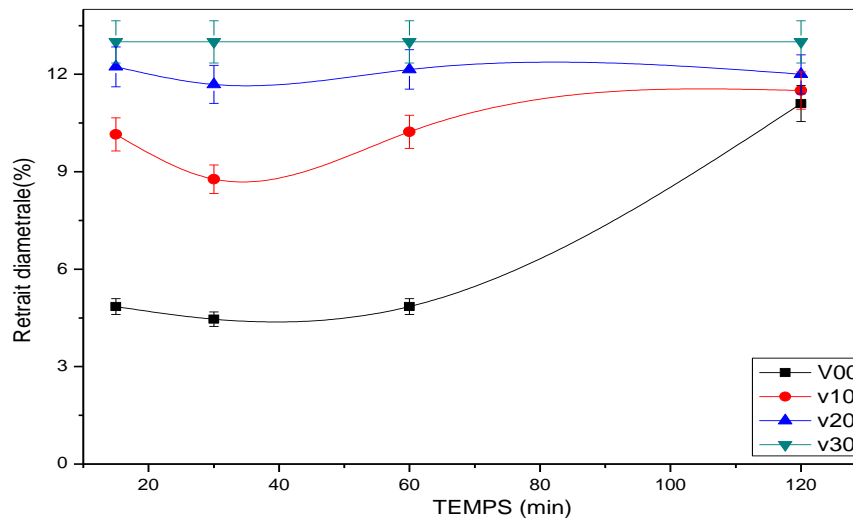
اثناء معالجة العينات عند درجات حرارة وازمنة تليد مختلفة تحدث عدة تحولات طورية تؤدي الى:

✓ تحلل الكاولان مع ذوبان جزئي للانورتيت والكوارتز ليكونا الطور السائل.

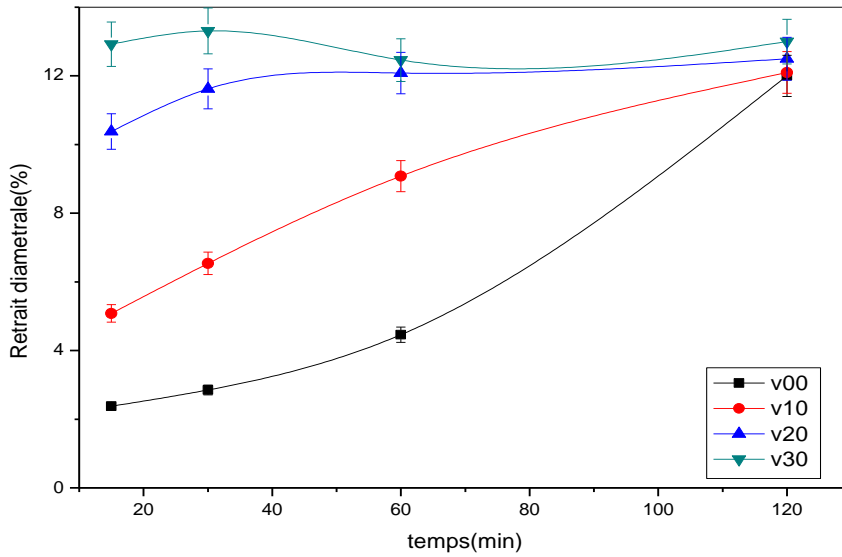
✓ تبدأ نويات الميليت الاولي في التوي والترسب. [19]

الميليت الاولي ناتج عن تفاعل الالومين والسيليس الموجودين في الميتاكاولينيت، اما الميليت الثانوي فينتج من الالومين المضاف الذي يتفاعل مع السيليس المتبقي من تحول السبينال (لا يظهر في الاشعة السينية لأنه غير متبلور) الى ميليت اولي أيضا.

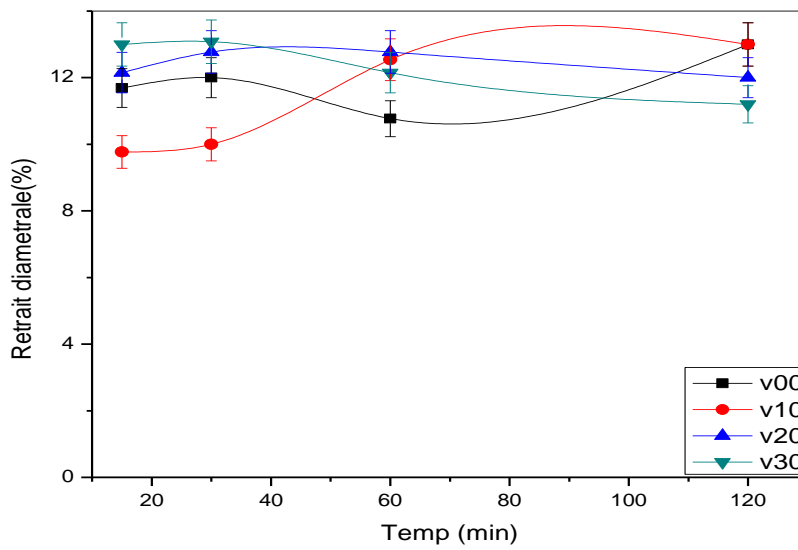
**1.2.III تقلص العينات :** تم في هذه التجربة قياس النسبة المئوية لتقلص العينات حيث تم مقارنة العينات بنفس درجة الحرارة مع اختلاف زمن المعالجة الحرارية، تمثل المنحنيات تقلص العينات V00، V10، V20، V30 عند درجات حرارة تليد مختلفة هي  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1050^{\circ}\text{C}$  و  $1100^{\circ}\text{C}$  وزمن تليد 15، 30، 60، 120 دقيقة وكانت النتائج:



الشكل 1.III: يمثل تقلص العينات المعالجة عند  $1000^{\circ}\text{C}$



الشكل 2.III: يمثل تقلص العينات المعالجة عند 1050 °C



الشكل 3.III: تقلص العينات المعالجة عند 1100 °C

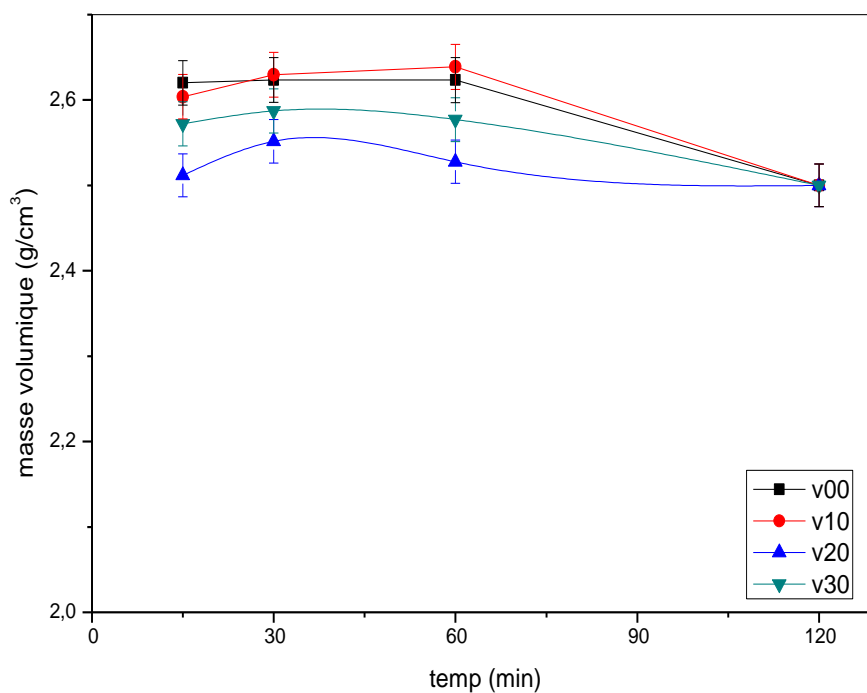
نلاحظ ارتفاع في نسبة تقلص العينات في التراكيز V10 V00 بارتفاع درجة الحرارة في معظم العينات وهذا راجع لدرجة الحرارة التي تسهل في عملية التقلص، اما العينات ذات التراكيز V30 و V20 تقلصها ثابت تقريبا في جميع درجات الحرارة، في العادة يتقلص البورسولان ما بين (12 حتى 20%) عند اكتمال المعالجة الحرارية لكن نلاحظ

ان العينات التي تحتوي في تركيبها على الزجاج في درجات الحرارة العادية وصلت لمستوى التقلص الطبيعي، نستنتج من هذا ان الزجاج يشغل مواقع الفراغات.

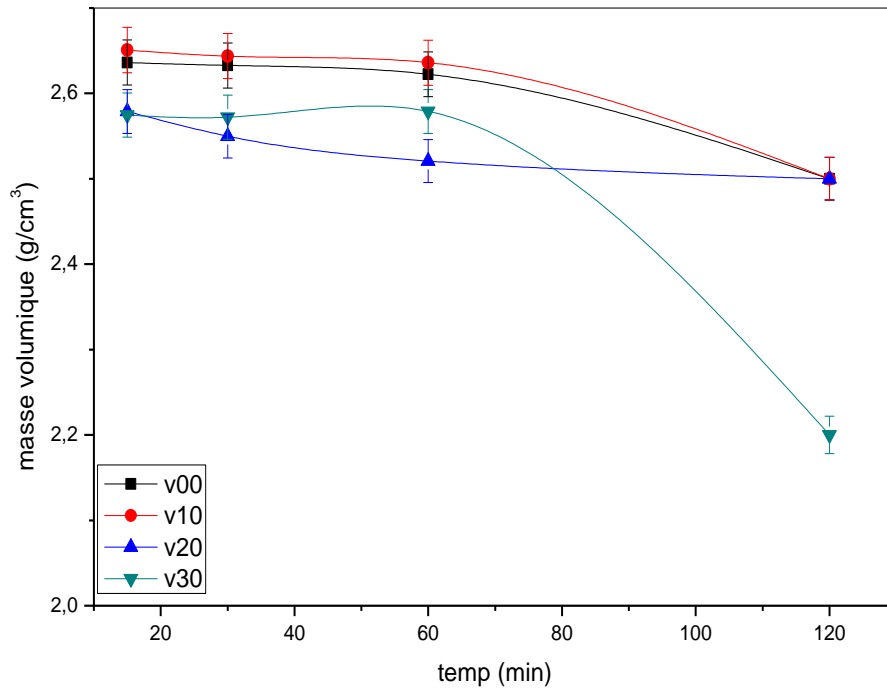
### III.2.2 الكتللة الحجمية :

تم قياس الكتللة الحجمية للعينات حيث تم مقارنة العينات V30، V20، V10، V00 بدلالة زمن المعالجة الحرارية 15، 30، 60 و 120 دقيقة عند درجات حرارة مختلفة هي 1000، 1050 و 1100 °C وكانت النتائج

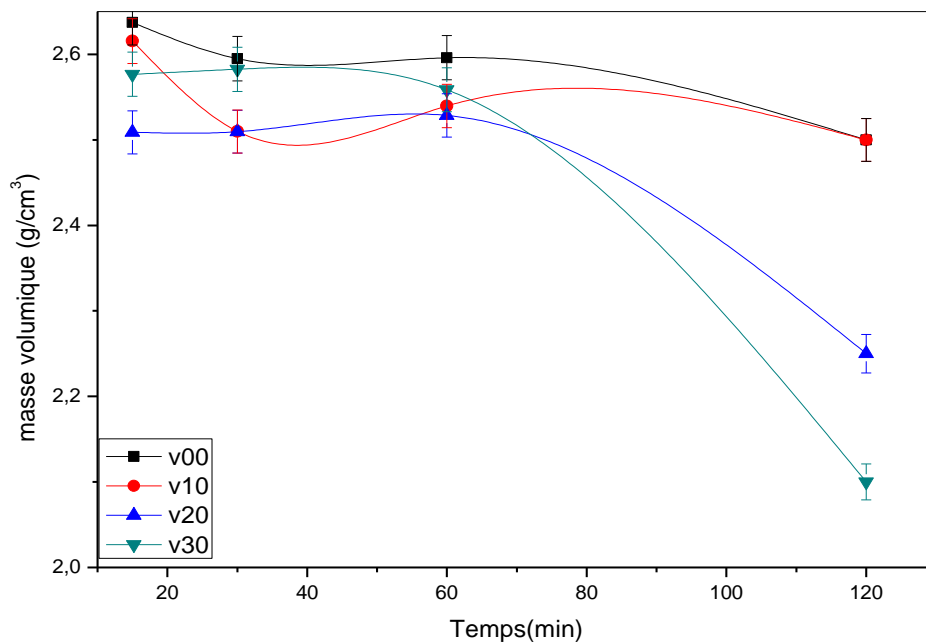
كالتالي:



الشكل III.2.1 : الكتللة الحجمية للعينات المعالجة عند 1000 °C



الشكل III.2.2: الكتلة الحجمية للعينات المعالجة عند 1050 °C

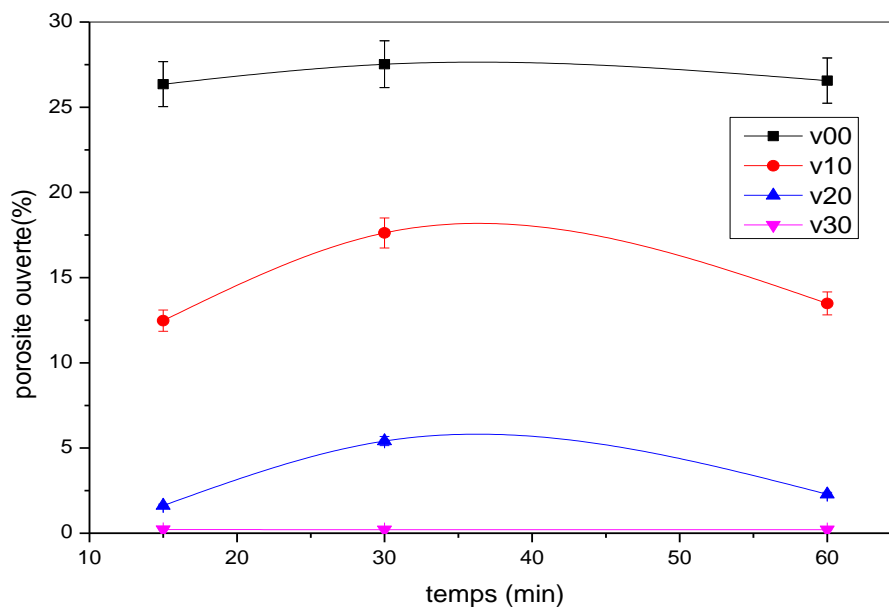


الشكل III.2.3: الكتلة الحجمية للعينات المعالجة عند 1100 °C

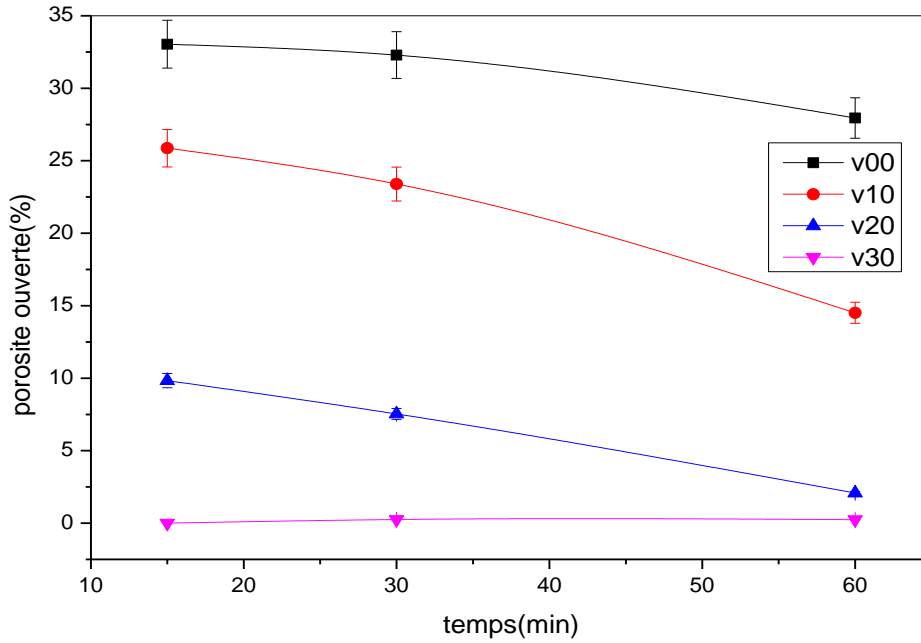
نلاحظ عمليا بان الكتلة الحجمية ثابتة تقريبا في V00 و V10 غير انها تكون اقل في النسب التي تحتوي على كمية كبيرة من الزجاج V20 و V30 نظرا لتشكيل كميات معتبرة من الانورتيت ذو الكتلة الحجمية الصغيرة نسبيا مقارنة بالكتلة الحجمية للأطوار الأخرى، وقد يعود هذا التناقص في العينات التي تحتوي على الزجاج بصفة كبيرة في V20 و V30 وذلك راجع الى انصهارها عند درجات حرارة أكبر بقليل من  $1100^{\circ}\text{C}$  وبالتالي الطور السائل سيزيد من حجم العينات لهذا نلاحظ تناقص الكتلة الحجمية في تلك العينات. أما في العينات V00 و V10 فكتلتها الحجمية ثابتة تقريبا لأنها عولجت بدرجات حرارة صغيرة نسبيا مقارنة بدرجات حرارة انصهارها (تجربيا رأينا انها تنصهر عند درجات حرارة أكبر من  $1300^{\circ}\text{C}$ ). في العادة يساعد تواجد الفلدسبات على تكون غازات تتبخر أثناء الكلسنة تاركة وراءها فراغات مغلقة وتلعب هذه الفراغات دورا رئيسا في تخفيض الكتلة الحجمية.

### III.1.3 الفراغات المفتوحة :

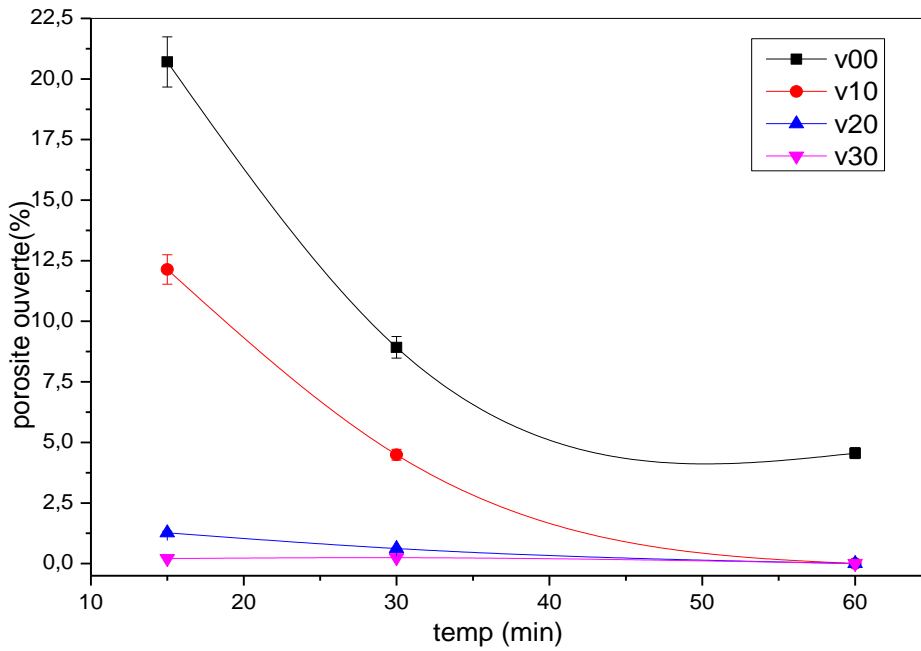
تم قياس نسبة الفراغات المفتوحة للعينات التي عولجت عند درجات حرارة مختلفة ( $1000, 1050, 1100^{\circ}\text{C}$ ) وبأزمنة مختلفة عند كل درجة حرارة (15، 30، و 60 دقيقة) وكانت النتائج التالية:



الشكل III.1.3: نسبة الفراغات المفتوحة عند درجة معالجة  $1000^{\circ}\text{C}$



الشكل 1.3.III : نسبة الفراغات المفتوحة عند درجة معالجة 1050 °C



الشكل 1.3.III : نسبة الفراغات المفتوحة عند درجة معالجة 1100 °C

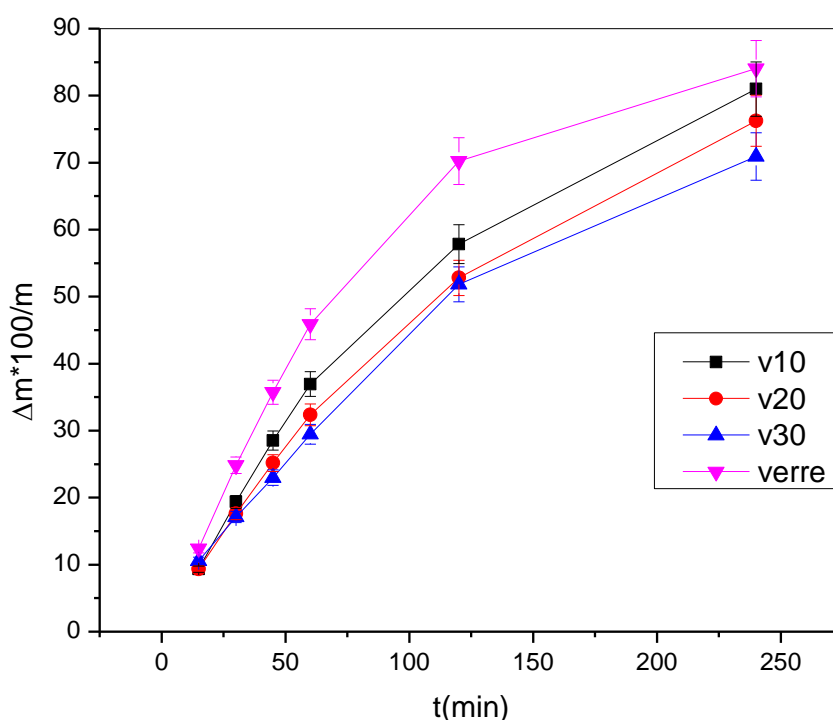
تناقص نسبة الفراغات المفتوحة مع ارتفاع درجة الحرارة راجع لتكثيف المادة حيث تبدأ مراكز الحبيبات في

الاقتراب من بعضها البعض لتزداد مساحة التلامس بينها وتتحول نسبة من الفراغات المفتوحة الى فراغات مغلقة اما

فيما يخص العينات V30،V20 فان الزجاج يشكل الطور السائل الذي يؤدي الى اغلاق الفراغات المفتوحة مما يدل على انه يساعد في تسريع عملية التليد.

### 4.III التحليل الكمي للطور الزجاجي بواسطة حمض HF :

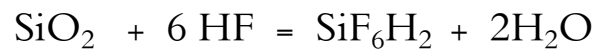
قمنا في هذه التجربة بوضع العينات في محلول حمض الفلور ذو التركيز (40-45%) وتتبع تناقص كتلة العينات بدلالة الزمن مع العلم ان محلول حمض الفلور يهاجم الطور الزجاجي بشدة عكس الأطوار الأخرى، قمنا بربط العينات (ذات وزن متقارب حوالي 1 غرام) في بيشر سعته 125 ml به محلول ال HF و قمنا بقياس كتل العينات في ازمدة مختلفة (15،30،45،60،120 دقيقة) و اظهرت النتائج التالية والتي قورنت بقطعة زجاجية للتأكد من آلية التجربة مايلي:



الشكل 1.4.III: تناقص الكتلة بدلالة الزمن.

يهاجم حمض الفلور الطور الزجاجي (الغير متبلور) بانتظام وبسرعة تفاعل ثابتة وبعد نفاذ الطور الزجاجي يغير من سرعته وهذا يدل على اننا أصبحنا في الأطوار المتبلورة، لاحظنا ان الرسم البياني للزجاج يتغير ميله بين درجات حرارة

و 120 دقيقة وهذا راجع لتناقص تركيز الحمض وليس لانعدام الطور السائل بسبب ظهور الماء في نواتج معادلة التفكك:



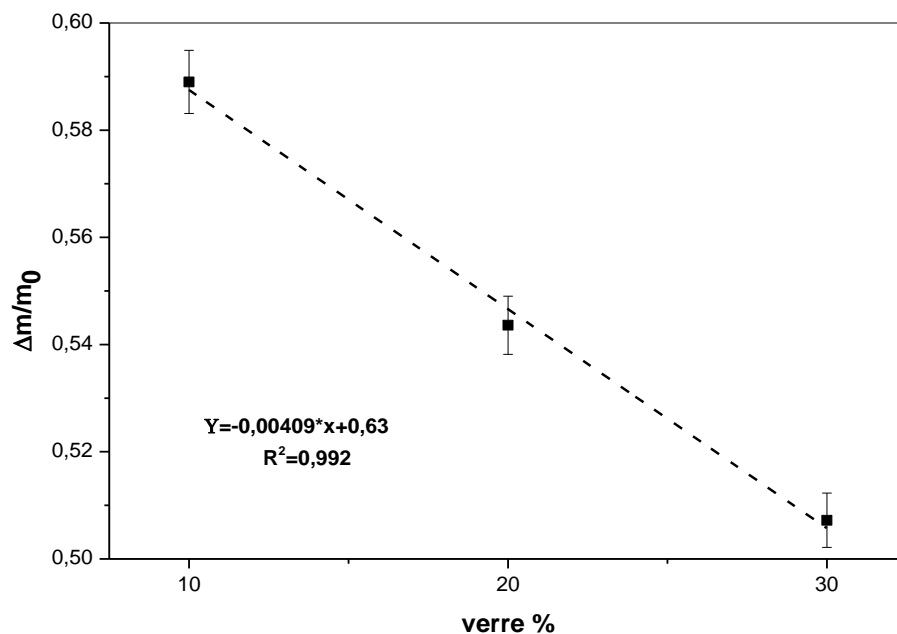
ملاحظة: الزجاج العادي يحتوي على نسب لا تقل عن 70 % من الطور السائل. [20]

ندرس الان الطور الزجاجي: نستنتج ان الخمس نقاط الاولى هي التي تمثل الطور الزجاجي،

من البيان لدينا المعادلات التالية:

$$\begin{cases} \frac{\Delta m}{m_0} = k(10) \\ \frac{\Delta m}{m_0} = k(20) \\ \frac{\Delta m}{m_0} = k(30) \end{cases}$$

ثم نرسم بيان نسبة الزجاج في البورسلان بدلالة كتلة الطور الزجاجي  $f(k) = \frac{\Delta m}{m_0}$



الشكل III.2.4: نسبة الضياع في الكتلة بدلالة نسبة الزجاج في البورسلان.

من البيان نستنتج معادلة نسبة كتلة الطور الزجاجي بدلالة نسبة الزجاج في البورسلان:

$$F(k) = -0.00409k + 0.630$$

k : نسبة الزجاج في عينات البورسلان.

مع العلم ان العينات تم تلييدها عند نفس درجة الحرارة ونفس الزمن ( $1000^{\circ}\text{C}$  وزمن تلييد يقدر بساعتين) مع تغير في نسبة الزجاج في البورسلان فقط.

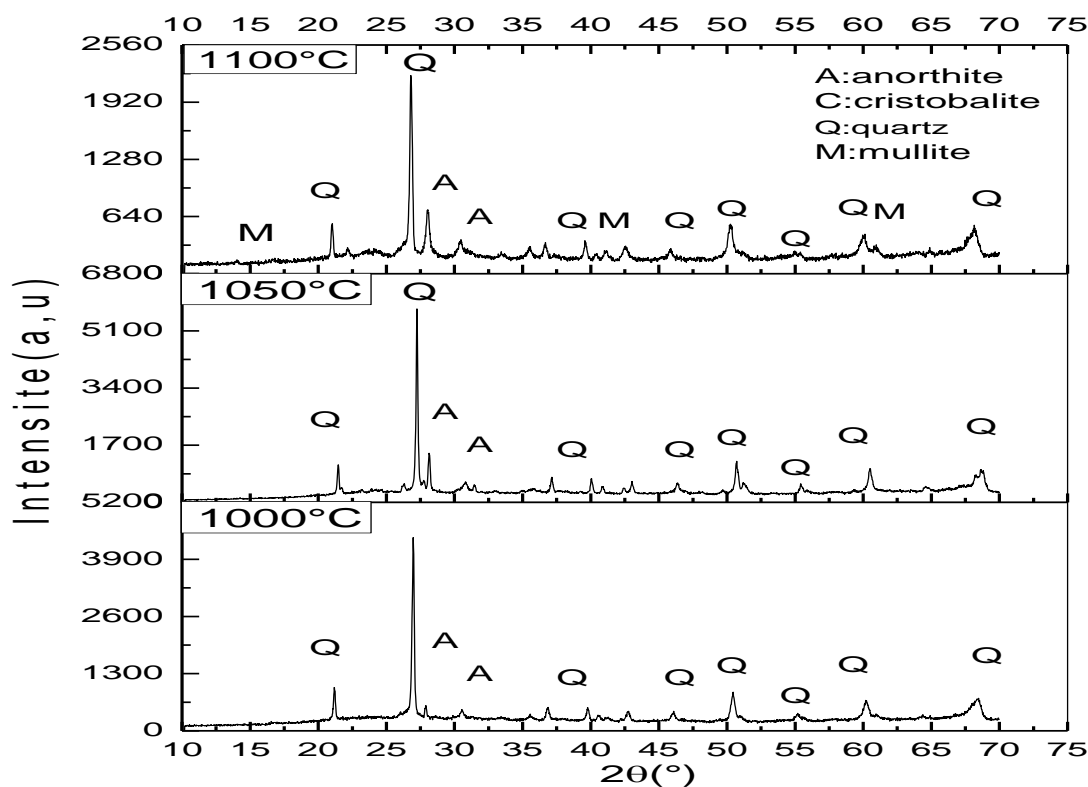
المعادلة  $F(k)$  تتحقق بالشروط التالية:

-درجة حرارة التلييد  $1000^{\circ}\text{C}$  - زمن التلييد 2 ساعة

### III.5.1 انعراج الاشعة السينية :

قمنا بدراسة طيف الاشعة السينية لعينات البورسلان ( $V00, V10, V20, V30$ ) التي يختلف تركيز الزجاج المسترجع فيها والتي عولجت حراريا عند درجات حرارة  $1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250$  و  $1300$  وزمن تلييد مختلف ( $15, 30, 60, 120$  دقيقة).

### III.5.2 تحليل نتائج الاشعة السينية:



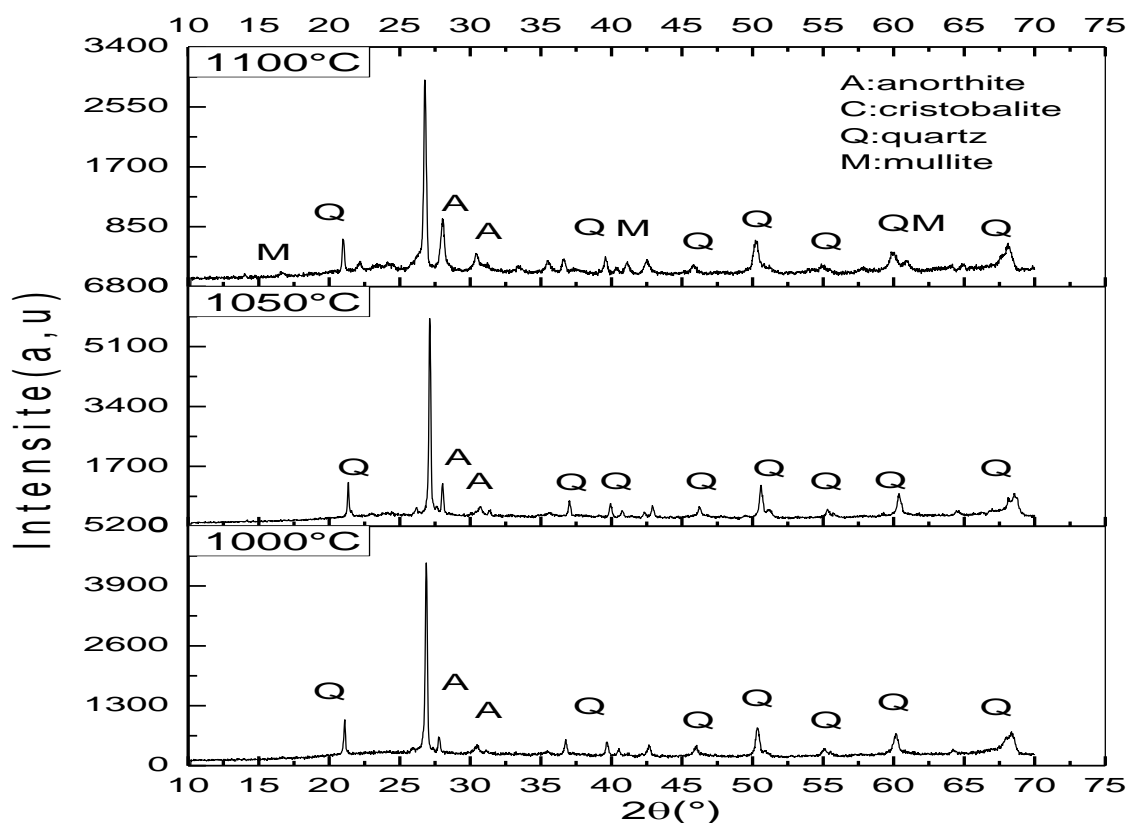
الشكل III.5.1: طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V00 تم معالجتها عند درجات حرارة مختلفة

( $1000, 1050, 1100^{\circ}\text{C}$ ) وزمن تلييد ثابت وهو 15 دقيقة

العينة التي عولجت عند  $1000^{\circ}\text{C}$  مكونة من الكوارتز إضافة الى نسبة قليلة جدا من الانورتيت في وسط غير متبلور من الكاولان الفلدسبات.

عند  $1050^{\circ}\text{C}$ : نلاحظ زيادة في شدة تبلور الكوارتز مع زيادة في نسبة الانورتيت وهذا يفسر زيادة التفاعل بين مركبات  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaO}$  الموجود في الفلدسبات (حوالي 2.32% من النسبة الوزنية الكلية للفلدسبات) المكونة لطور الانورتيت.

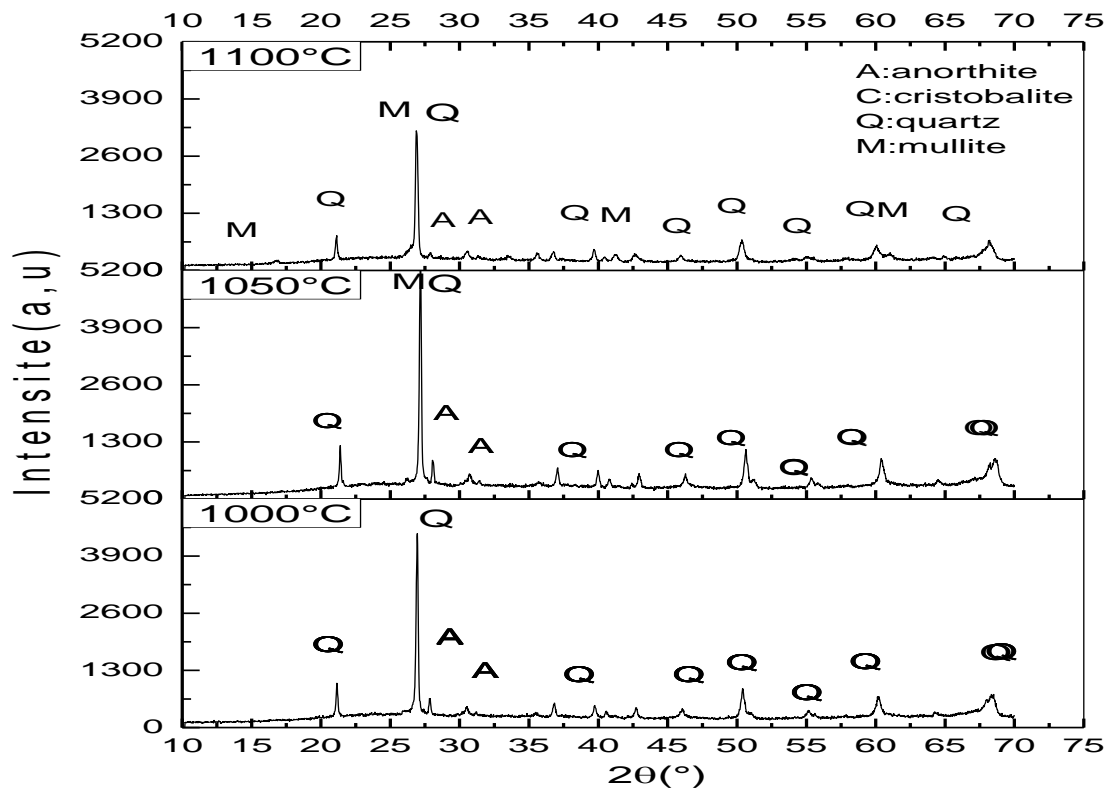
عند  $1100^{\circ}\text{C}$ : نلاحظ نقصان في شدة الاشعة الموافقة للكوارتز مع زيادة في نتوء الطور السائل، أيضا ظهور طور الكريستوباليت هذا الأخير يتشكل من تحول الكوارتز حيث لوحظ عمليا انه يبدأ في التحول عند درجات حرارة أكبر من  $1000^{\circ}\text{C}$ .



الشكل III.2.5: طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V00 تم تلييدها عند درجات حرارة مختلفة

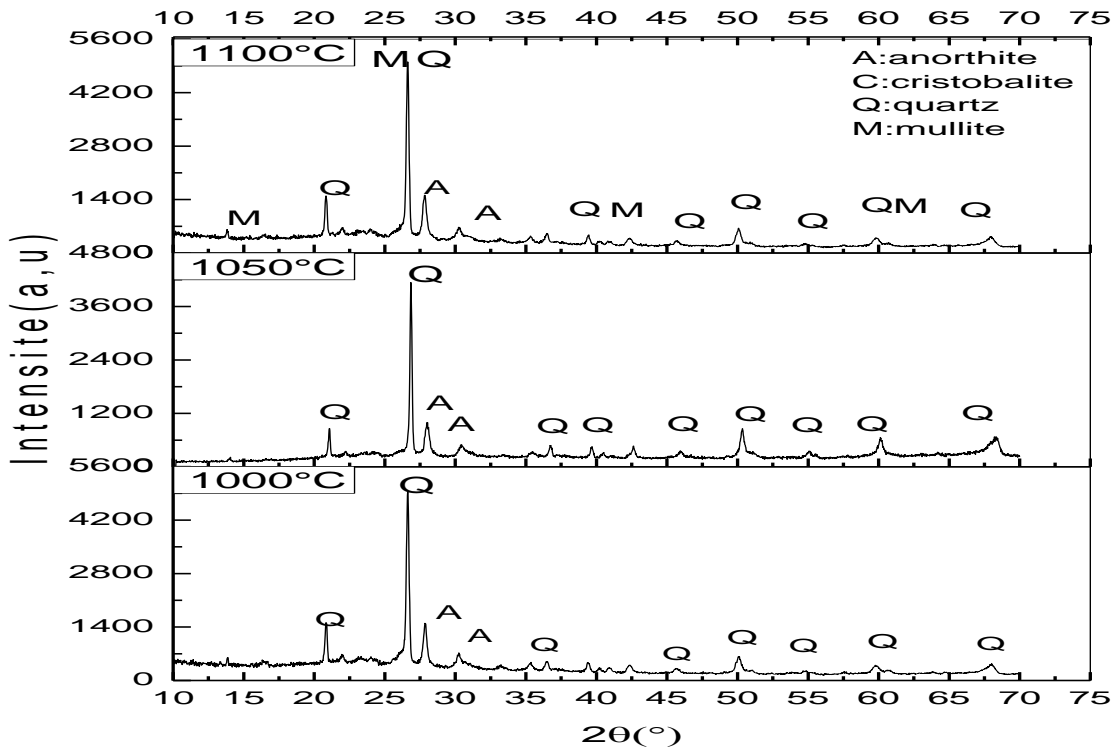
(1000، 1050، و  $1100^{\circ}\text{C}$ ) وزمن تلييد ثابت وهو 30 دقيقة

نلاحظ تقريبا نفس الملاحظة مع العينات السابقة (الشكل III.1.5) وهذا راجع الى للمدة الزمنية القصيرة بينهما فمدة 15 دقيقة زادت فقط في شدة تبلور كل من الكوارتز والانورتيت مع ان هذا الأخير نسبته قليلة بسبب نقص CaO .

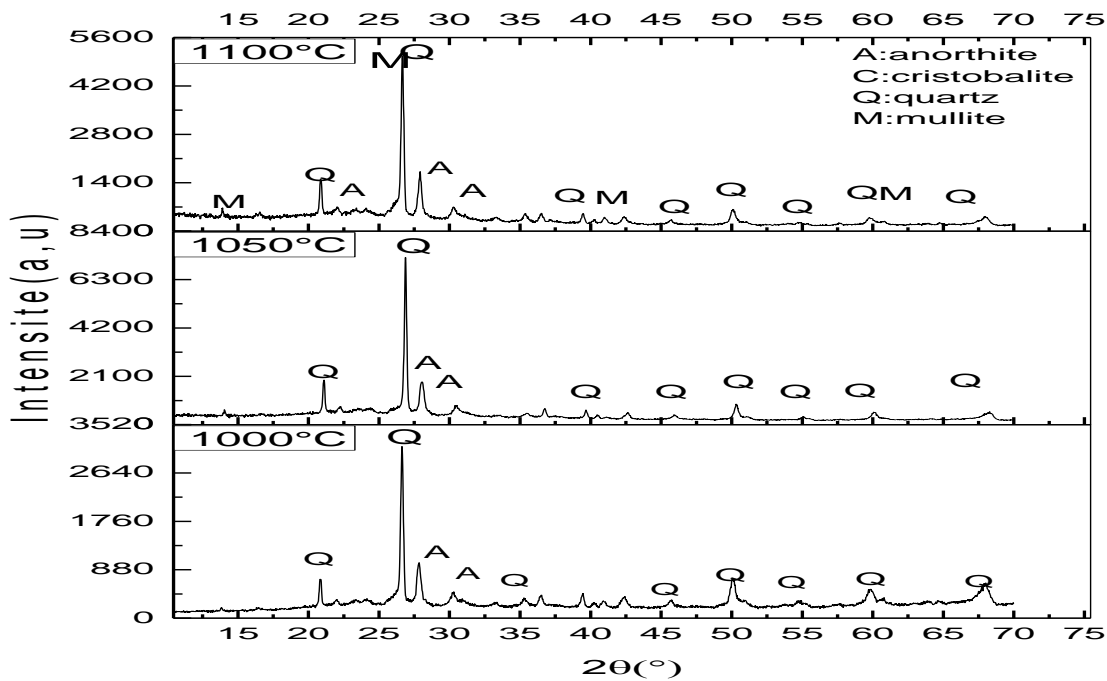


الشكل III. 5 3: طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V00 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة (1000، 1050، 1100 °C) وزمن تليد ثابت وهو 60 دقيقة.

نلاحظ تغير طفيف في أطراف انعراج الاشعة السينية ويتمثل هذا التغير في نقصان نسبة الانورتيت مع زيادة درجة الحرارة حيث في درجات الحرارة 1000 و 1050°C لدينا طوري الكوارتز والانورتيت، مع تشكل طور جديد يتمثل في الميليت الاولي عند درجات حرارة 1100°C وهذا راجع لتفكك الكاولينيت.

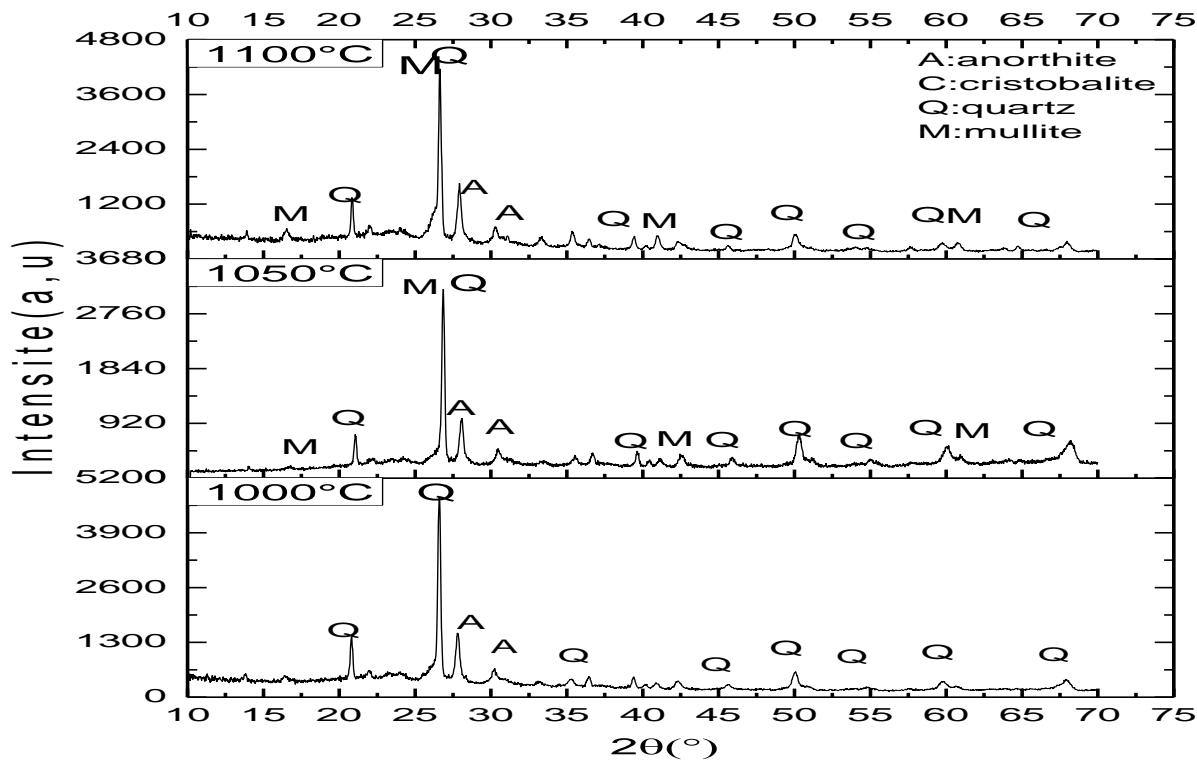


الشكل III.5.4: طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V10 تم تلييدها عند درجات حرارة مختلفة (1000، 1050، 1100 °C) وزمن تلييد ثابت وهو 15 دقيقة.



الشكل III.5.5: طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V10 تم تلييدها عند درجات حرارة مختلفة (1000، 1050، 1100 °C) وزمن تلييد ثابت وهو 30 دقيقة.

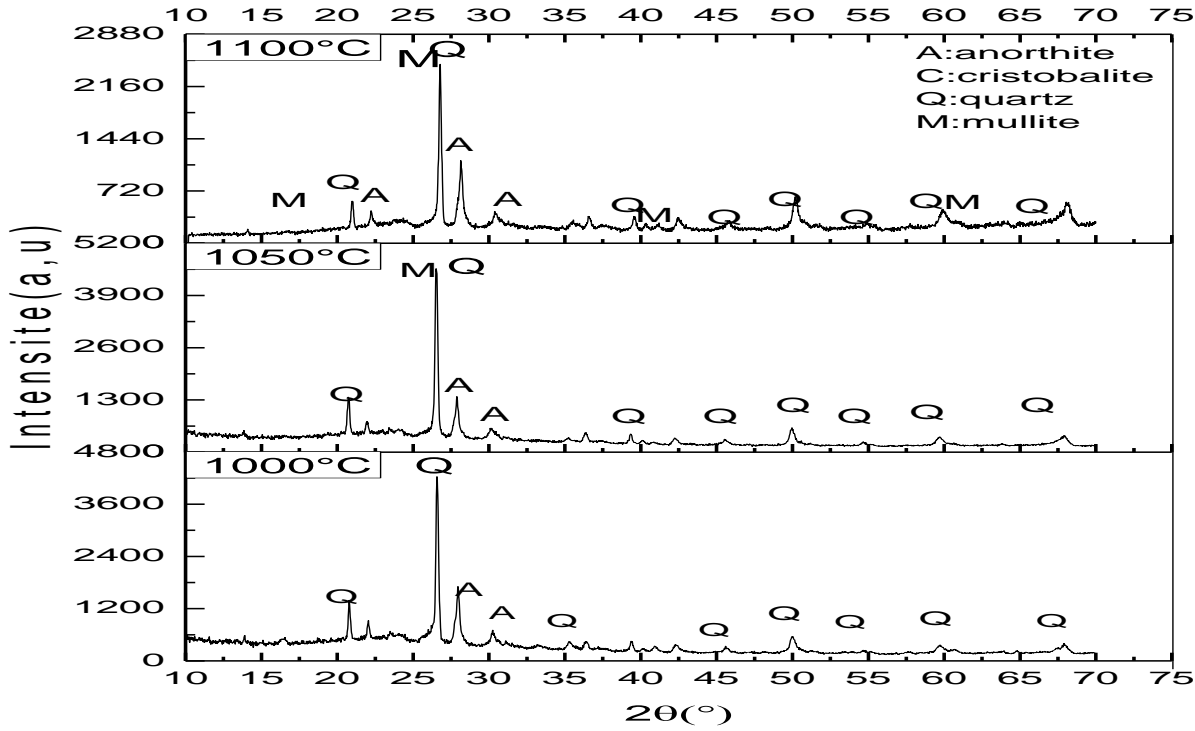
من خلال أطياف الأشعة السينية لاحظنا تقارب كبير في الشكلين وذلك راجع لوقت المعالجة الحرارية القصير بينهما فمدة 15 دقيقة ستزيد فقط في شدة تبلور الأطوار، رينا زيادة في نسبة تشكل الانورتيت مع ظهور قمم جديدة لهذا الطور كانت غير واضحة بسبب نقص في شدة التبلور مما يدل على زيادة تبلوره نظرا لزيادة نسبة CaO المتوفرة في الزجاج المضاف حيث يحتوي على ما نسبته 10%، وأيضا نلاحظ ظهور بعض القمم الصغيرة والتي توافق زوايا الميليت الأولى، إضافة إلى تحول نسبة قليلة من الكوارتز عند درجة حرارة 1100°C مشكلة طور الكريستوباليت  $\beta$ ، تبين لنا أن هذه العينات مشكلة أساسا من الكوارتز والانورتيت ونسبة قليلة جدا من الميليت الأولى والكريستوباليت عند درجة حرارة تليد 1100°C بالإضافة إلى الطور الزجاجي والأطوار الغير متبلورة من الكاولان الفلدسبات.



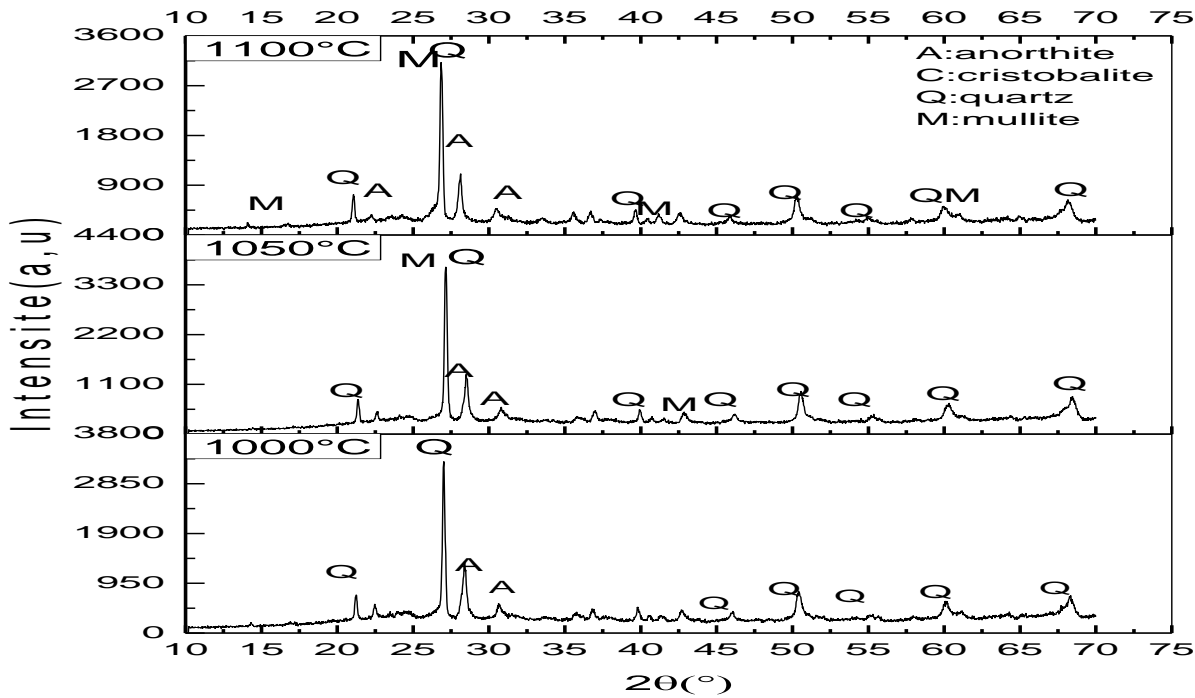
الشكل III.6.5: طيف انعراج الأشعة السينية لعينات V10 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة

(1000، 1050، 1100 °C) وزمن تليد ثابت وهو 60 دقيقة.

نلاحظ بروز ثلاثة أطوار بصفة خاصة مع تدرج في الشدة، حيث أن طور الكوارتز نسبته كبيرة وأيضا الانورتيت أما طور الميليت فيظهر بشدة ضعيفة عند 1100°C إضافة إلى ظهور طور الكريستوباليت  $\beta$  الذي هو عبارة عن تحول بنية الكوارتز من بنية سداسية (Hexagonal) إلى بنية متمركزة الوجوه (CFC).

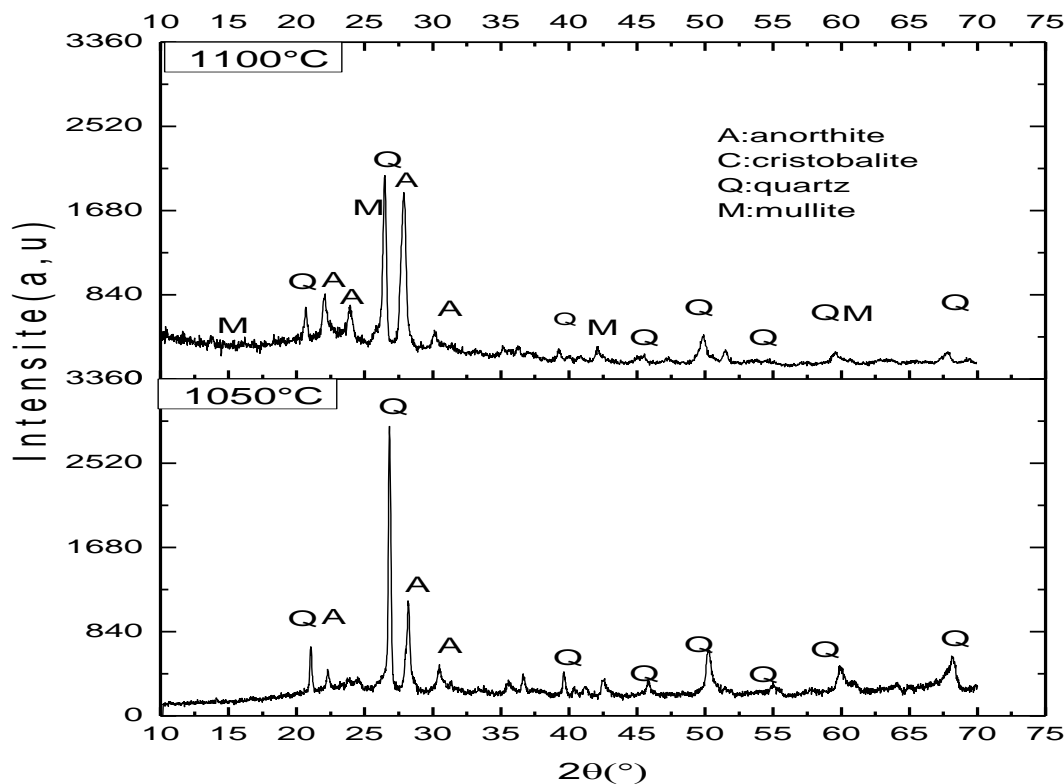


الشكل III.7.5 : طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V20 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة (1000،1050،1100 °C) وزمن تلييد ثابت وهو 15 دقيقة.



الشكل III.8.5 : طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V20 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة (1000،1050،1100 °C) وزمن تلييد ثابت وهو 30 دقيقة.

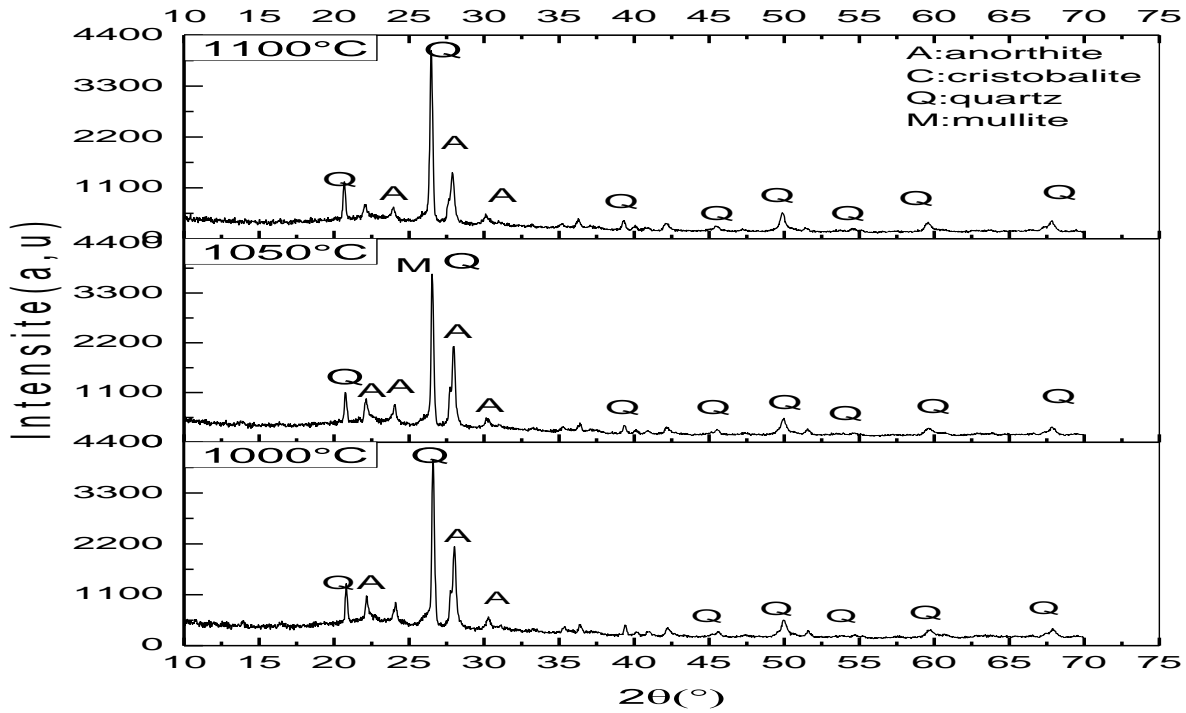
من خلال أطياف الأشعة السينية لم نلاحظ فرق كبير في الشكلين وهذا يبين ان مدة 15 دقيقة لا تبرز فرق كبير في الاطياف حيث لاحظنا زيادة معتبرة في نسبة طور الانورتيت مقارنة بالعينات السابقة وهذا راجع الى تعويض الفلدسبات بالزجاج لان هذا الأخير يحتوي على نسبة CaO مرتفعة حوالي 10% من نسبته الوزنية. أيضا وجود طور الكوارتز الذي تتناقص شدته مع زيادة درجة الحرارة وهذا راجع لتغير بنية نسبة قليلة منه مكونة طور الكريستوباليت اضافة الى تحول جزء اخر منه الى حالة سائلة مشكلا الطور الزجاجي. كما نلاحظ تشكل طور الميليت الاولي في درجة الحرارة التي توافقت  $1100^{\circ}\text{C}$ .



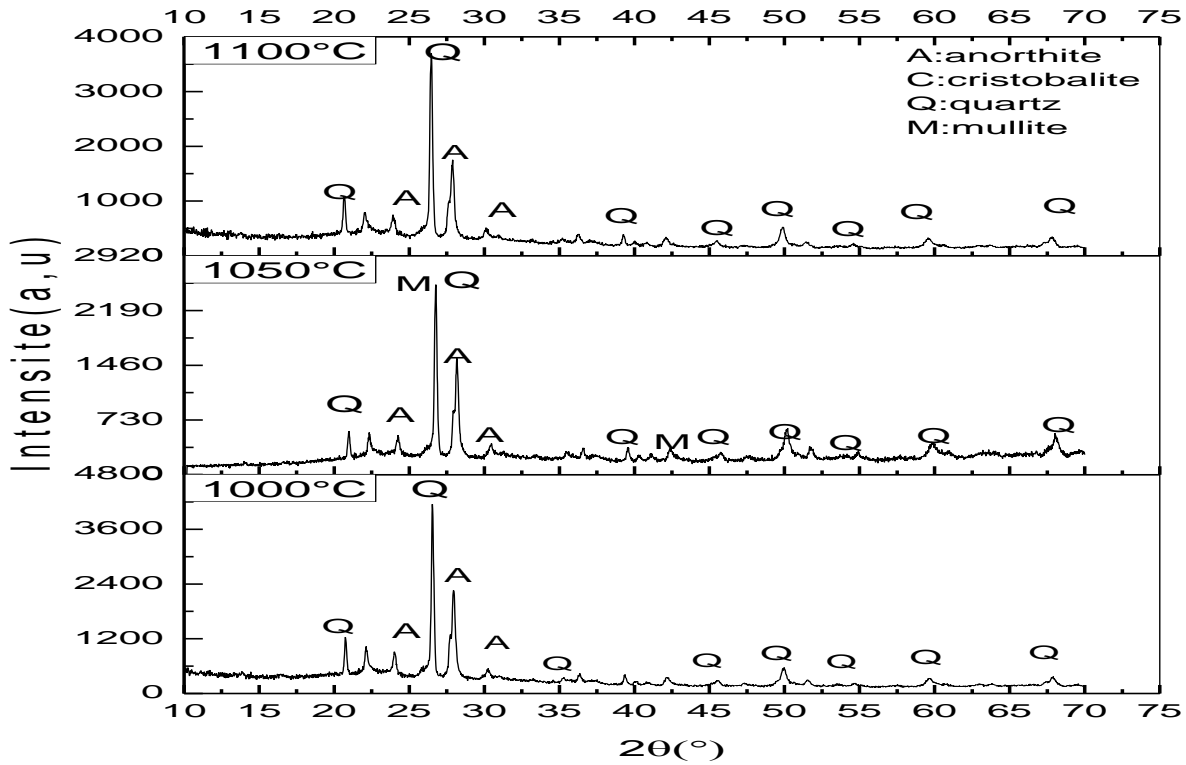
الشكل III.9.5: طيف انعراج الأشعة السينية لعينات V20 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة

(1000 و  $1100^{\circ}\text{C}$ ) وزمن تليد ثابت وهو 60 دقيقة.

لاحظنا نقصانا بارزا في شدة الاطياف المقابلة لطور الكوارتز وزيادة في شدة الاطياف الممثلة لطور الانورتيت وهذا يرجع لنسبة CaO العالية في الزجاج المضاف، ويتشكل الانورتيت من مول من CaO إضافة الى مولين من السيليس ومول من الالومين الذين يوجدان بوفرة في مركب البورسولان، كما تلعب درجة الحرارة دورا هاما في تحفيز تشكل الاطوار. اما فيما يخص طور الميليت فيبدأ بالتشكل عند درجة حرارة  $1100^{\circ}\text{C}$ . إضافة الى تشكل طور الكريستوباليت نتيجة تحول بنية الكوارتز.

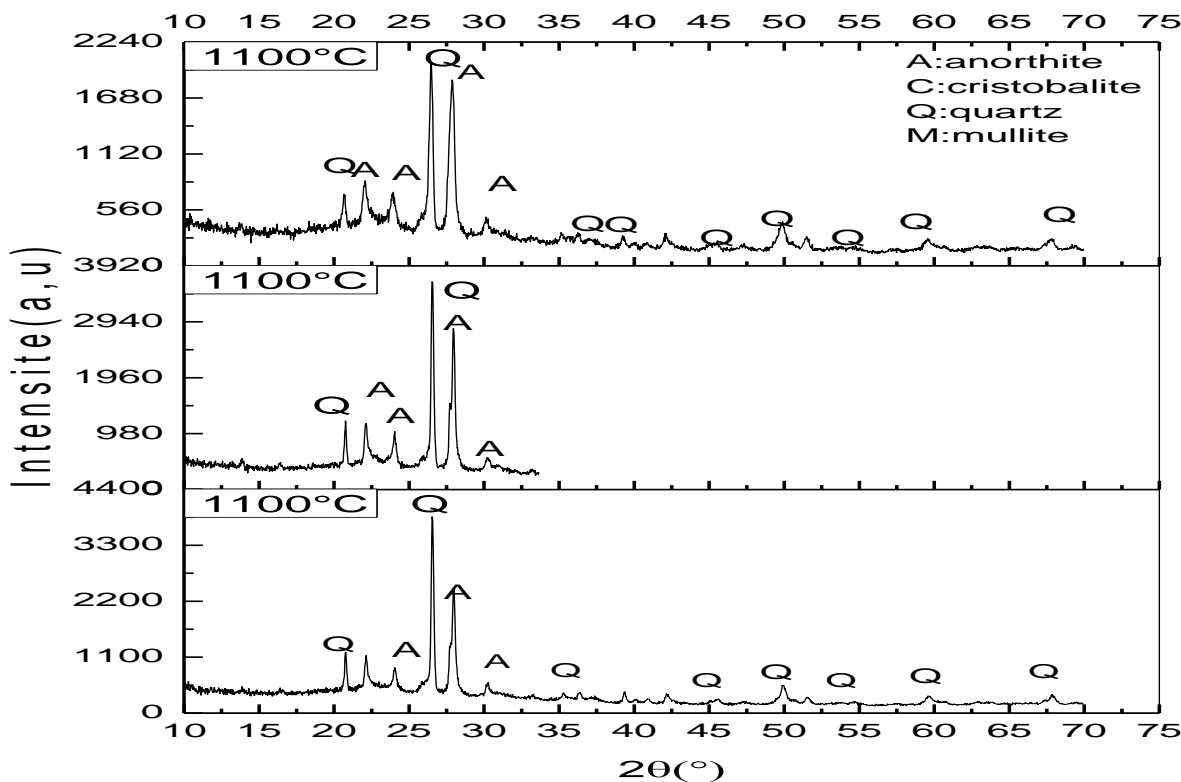


الشكل III.10.5 : طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V30 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة (1000، 1050، 1100 °C) وزمن تليد ثابت وهو 15 دقيقة.



الشكل III.11.5 : طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V30 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة (1000، 1050، 1100 °C) وزمن تليد ثابت وهو 30 دقيقة.

مدة 15 دقيقة بين زماني المعالجة الحرارية لم تبرز لنا فرق واضح بين الشكلين حيث نلاحظ زيادة في نسبة الانورتيت وهذا راجع لاستبدال الفلدسبات بالزجاج الذي يحتوي على نسبة معتبرة من CaO حوالي (10%) عكس الفلدسبات الذي يحتوي على نسبة قليلة جدا منه وتبلغ حوالي (2.32%) هذا وان لدرجة الحرارة دورا كبيرا في ارتفاع شدة التبلور في درجتي الحرارة 1000°C و 1050°C اما نقصانه في درجة الحرارة 1100°C فهذا راجع الى ذوبان جزء منه مشكلا للطور السائل، إضافة الى ظهور الكريستوباليت بشكل قليل، هذا في ظل غياب الميليت وذلك لسهولة تشكل الانورتيت على حسابه.

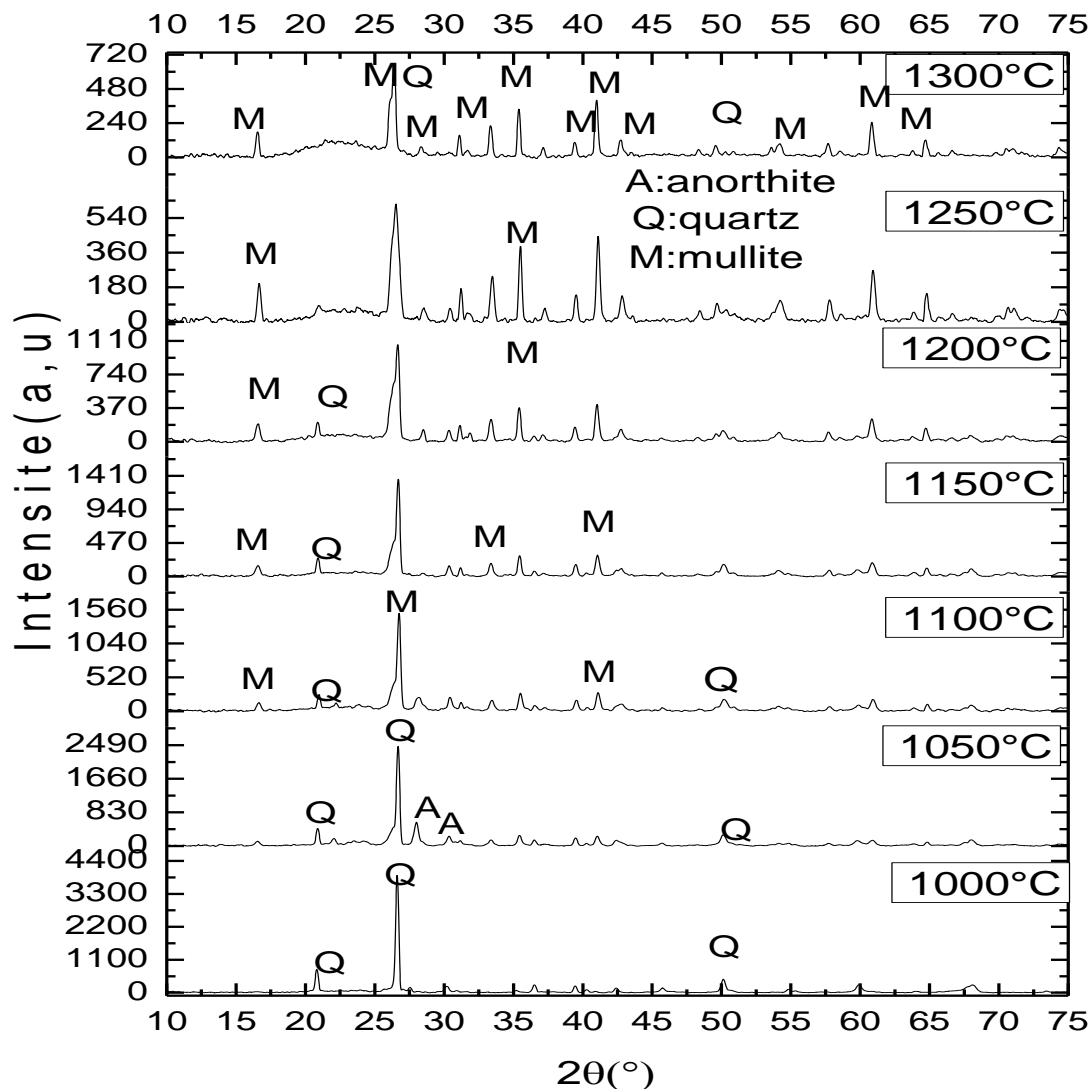


الشكل 12.5.III طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V30 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة

(1000، 1050 و 1100 °C) وزمن تليد ثابت وهو 60 دقيقة.

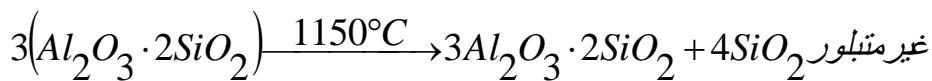
زيادة معتبرة في نسبة الانورتيت وعدم وضوح خطوط الانعراج الممثلة للميليت الاولي وهذا راجع لسهولة تشكل الانورتيت على حساب الميليت حيث ان هذا الأخير يحتاج لحرارة تليد عالية كي يبدأ في التشكل (حوالي 1150°C) في العينات التي لا تحتوي على الفلدسبات، اما طور الكوارتز فتتقص شدته عند درجة الحرارة

1100°C هذا راجع لبدأ تحوله الى طور زجاجي اما تحوله السريع الى هذا الطور فهو بسبب الاكاسيد المذيبة الموجودة في الزجاج مثل  $\text{CaO}$  و  $\text{Na}_2\text{O}$ .



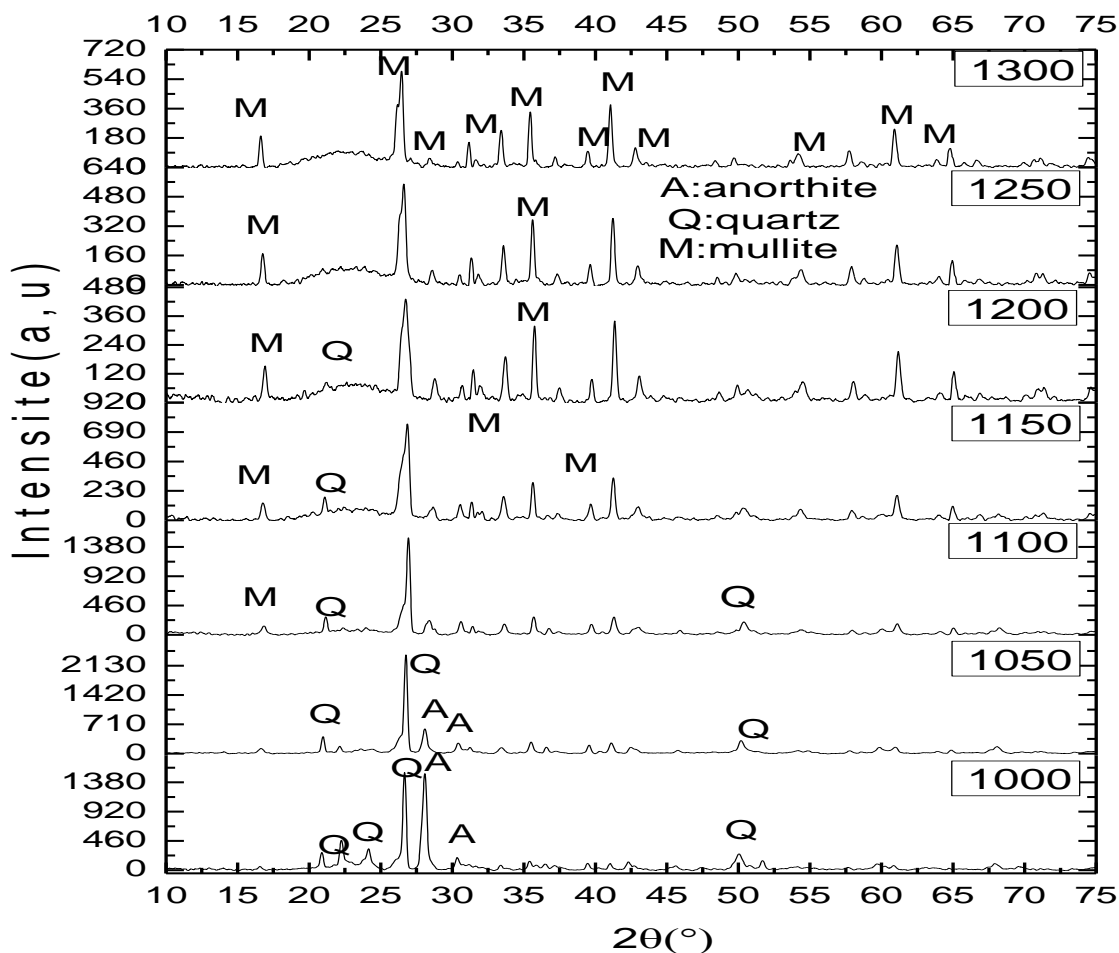
الشكل 13.5.III طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V00 تم تلييدها عند درجات حرارة مختلفة (1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 °C) وزمن تلييد ثابت وهو 120 دقيقة.

نلاحظ تناقصا كبيرا لخطوط الانعراج لطور الانورتيت عند الدرجة 1150°C وهو ما يعني تحولها إلى طور لا بلوري، عند الدرجة 1100°C تبدأ خطوط الانعراج للميليت بالظهور، تكون الميليت الأولى هو نتيجة لتحويلات الكاولينيت. ونتيجة لذلك فاننا نشهد تحولات داخل الحبيبات التابعة للكاولان فقط أما حبيبات الألومينا فإنها وحد هذه الدرجة لم تبدأ في التفاعل مع أكسيد السيلكون لتشكيل الميليت الثانوي الذي يبدأ في التشكل عند 1200°C



$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  هو الميليت الاولي اما فيما يخص الميليت الثانوي فهو يتشكل من ارتباط  $4SiO_2$  الغير متبلور في المعادلة السابقة مع  $Al_2O_3$  كي يتشكل الميليت الثانوي.

نلاحظ ايضا بروز نتوء الطور الزجاجي تدريجيا الى ان يبلغ حداً اعظمية عند  $1300^\circ C$  وهذا بسبب انصهار كل من الكوارتز والانورتيت.



الشكل III.14.5 طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V10 تم تليبيدها عند درجات حرارة مختلفة

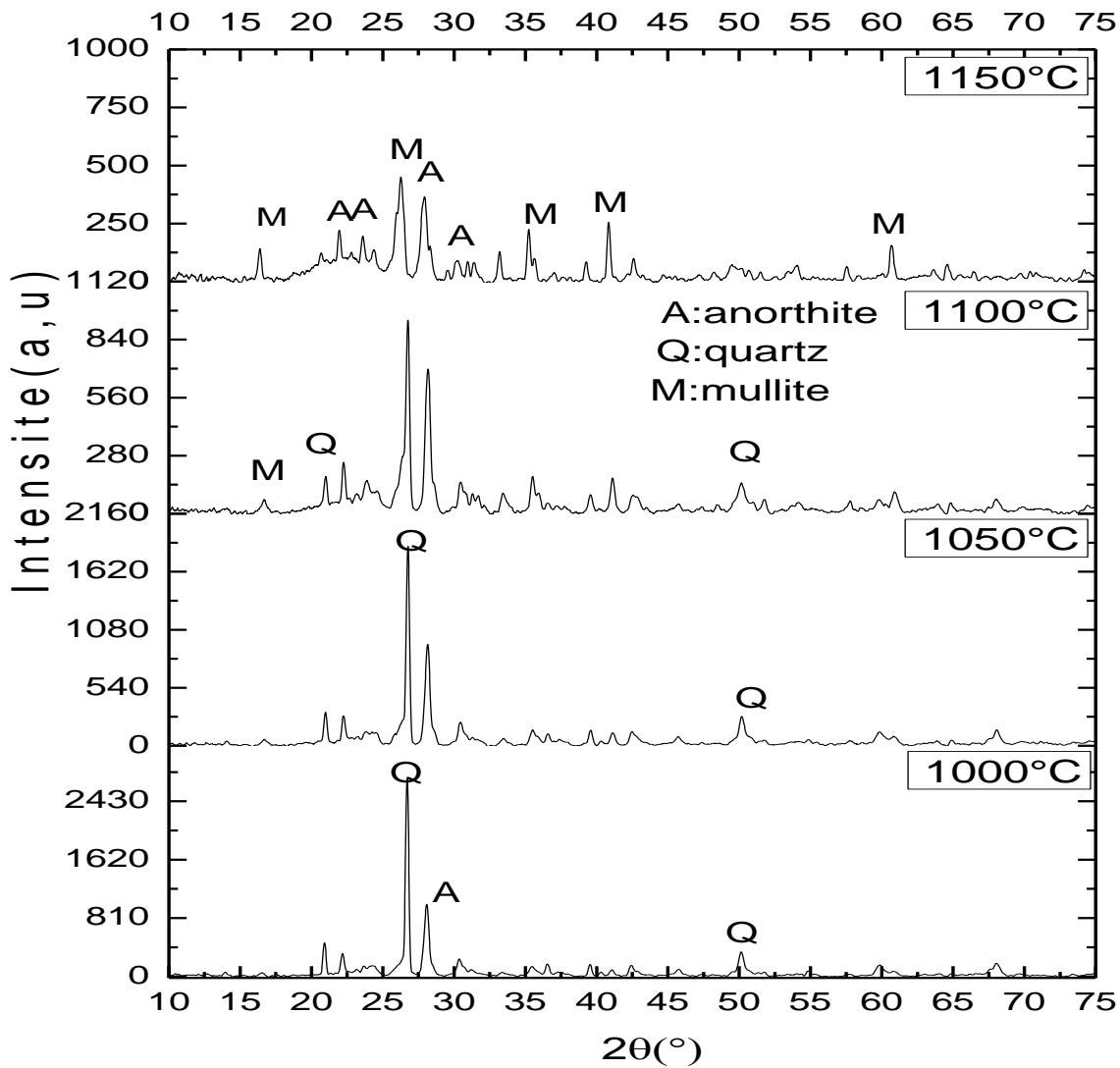
(1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 °C) وزمن تليبيد ثابت وهو 120 دقيقة.

نلاحظ زيادة ملحوظة في شدة طور الانورتيت مقارنة ب (الشكل III.13.5) وهذا راجع الى نسبة

CaO الموجودة في الزجاج المسترجع المضاف ، غير انه تناقص بشكل كبير في الدرجة  $1200^\circ C$  وهو ما يعني

تحولها إلى طور لا بلوري. عند الدرجة  $1100^\circ C$  تبدأ خطوط الانعراج للميليت الاولي بالظهور، مع العلم ان الميليت

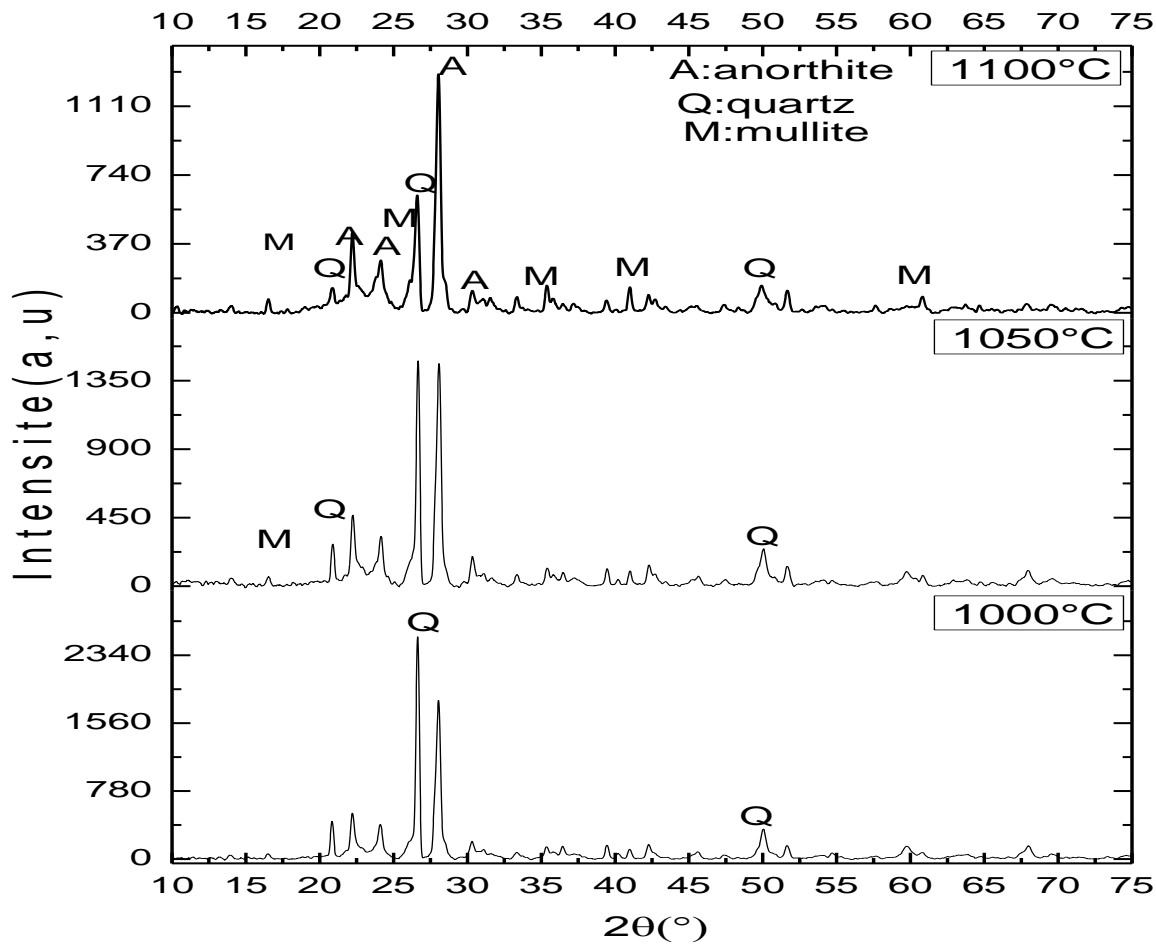
الأولي هو محصلة من تفاعلات الكاولينيت. أما حبيبات الألومينا فإنها ولحد هذه الدرجة لم تبدأ في التفاعل مع أكسيد السيلكون لتشكيل الميليت الثانوي الذي يبدأ في التشكل عند  $1200^{\circ}\text{C}$ ، نلاحظ بروز نتوء الطور الزجاجي تدريجياً إلى أن يبلغ أعظمه عند  $1300^{\circ}\text{C}$  مع العلم أن البورسولان يتحول عند درجة حرارة أكبر من  $1300^{\circ}\text{C}$  إلى طور غير بلوري (طور سائل).



الشكل 15.5.III طيف انعراج الأشعة السينية لعينات V20 تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة

(1000، 1100، 1050، و  $1150^{\circ}\text{C}$ ) وزمن تليد ثابت وهو 120 دقيقة.

لاحظنا أن العينات تصبح ذات شكل إسفنجي عند درجات حرارة أكبر من  $1150^{\circ}\text{C}$  بسبب توفر الأكاسيد المذيبة في الوسط، كما لاحظنا زيادة شدة قمم الانورتيت وهذا راجع لنسبة CaO المعتبرة في الزجاج المضاف وإيضاً نتوء الطور الزجاجي عند درجة حرارة  $1150^{\circ}\text{C}$  يزداد بشكل كبير وذلك بسبب ذوبان الكوارتز والانورتيت.



الشكل III.16.5 طيف انعراج الاشعة السينية لعينات V30 تم تلييدها عند درجات حرارة مختلفة (1100 °C و 1050, 1000) وزمن تلييد ثابت وهو 120 دقيقة.

لاحظنا ان العينات تصبح ذات شكل اسفنجي عند درجات حرارة أكبر من 1100°C بسبب المذيبيات، نلاحظ أيضا ان قمم الانورتيت زادت شدتها وهذا راجع لنسبة CaO المعتبرة في الزجاج المضاف مع انه يبدأ في التناقص بسبب تحوله الى طور سائل، إضافة الى الكوارتز الذي بدوره تكون شدة تبلوره كبيرة وتنقص مع زيادة درجة حرارة المعالجة، اما الطور الزجاجي فيزداد نتوئه الى غاية ذوبان العينات.

## III.5.3 حساب وتتبع نسبة الأطوار :

قمنا بتتبع نسب الأطوار عند العينات الملبدة بزمن تليد ثابت وهو 120 دقيقة عند درجات حرارة مختلفة (1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 °C) لاحظنا ان العينة V20 تصبح ذات شكل اسفنجي عند درجات حرارة أكبر من 1150°C اما العينة V30 فتنصهر عند 1100°C.

## III.5.3.1 تحليل كمي لنتائج الاشعة السينية :

بعد معالجة نتائج الاشعة السينية بواسطة برنامج Highscore Plus الذي يقوم بتحليل كيميائي وكمي للأطوار المتشكلة استنادا على ملفات المعلومات المخزنة فيه. تتبعنا لكل طور الزاوية التي تكون شدتها أكبر ما يمكن، وقمنا بقياس مساحة القمم الموافقة لها وقارناها بنسب الافراد الكيميائية المكونة لكل طور.

## III.5.3.2 حساب النسب الوزنية النظرية للأطوار :

اخذنا بعين الاعتبار الماء الذي يدخل في التركيب الكيميائي للمواد الاولية.

## • نسبة طور الانورتيت:

يتكون الانورتيت من مولين من  $SiO_2$  ومول من  $Al_2O_3$  إضافة الى مول من  $CaO$  وبالنظر الى ان اقل نسبة وزنية في العينات V00 ترجع ل  $CaO$  حوالي (0.802633g)

فان النسبة تعطى بالمعادلة التالية:

$$\frac{\text{الكتلة المولية للانورتيت} \times \text{النسبة الوزنية}}{\text{الكتلة المولية ل } cao} = \%$$

بالحساب بلغت النسبة: 6.91 %

## • نسبة طور الميليت:

يتكون الميليت من مولين من السيليس وثلاثة مولات من الالومين، (النسبة القليلة راجعة للالومين حوالي (28.17g).

$$\frac{\text{الكتلة المولية للميليت} \times \text{النسبة الوزنية}}{\text{الكتلة المولية لـ } 3\text{Al}_2\text{O}_3} = \% \quad \text{النسبة تعطى:}$$

بحساب بلغت النسبة (39.21445%) .

- نسبة الكوارتز:
- اعلى نسبة للكوارتز لا تتعدى 20%.

الجدول III.5.1.3 : يمثل النسب الوزنية والنسب المئوية للأطوار لمختلف العينات

		الكوارتز %	الميليت %	الانورتيت %
V00	النسبة الوزنية		28.17	0.803
	النسبة المئوية	20	39.21	6.91
V10	النسبة الوزنية		26.53	1.571
	النسبة المئوية	20	36.93	13.52
V20	النسبة الوزنية		24.88	2.34
	النسبة المئوية	20	34.64	20.13
V30	النسبة الوزنية		23.24	3.11
	النسبة المئوية	20	32.36	26.74

III.5.1.3.3 بيانات مساحة الاطوار :

قمنا بتتبع القيم التالية:

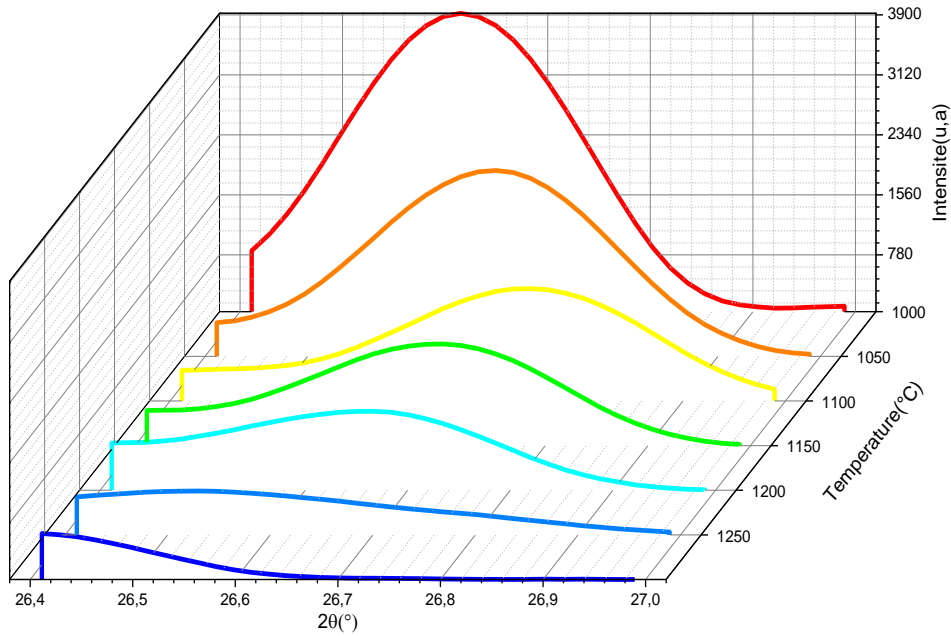
✓ الكوارتز نتتبع القمة التي توافق الزاوية  $26^\circ = 2\theta$

✓ الانورتيت نتتبع القمة التي توافق الزاوية  $28^\circ = 2\theta$

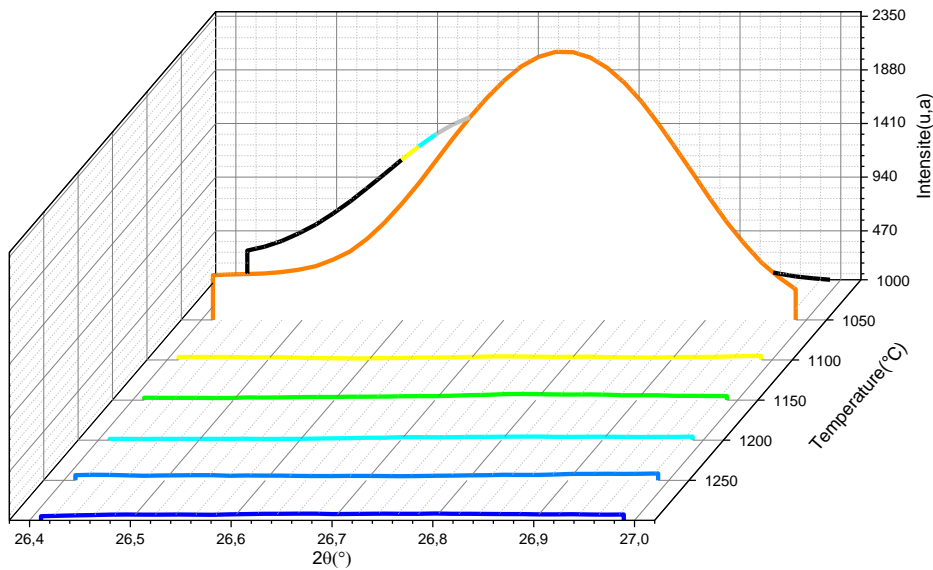
✓ الميليت نتتبع القمة التي توافق الزاوية  $41^\circ = 2\theta$

حيث قمنا بحساب مساحة كل الاطوار في كل درجات الحرارة الممكنة.

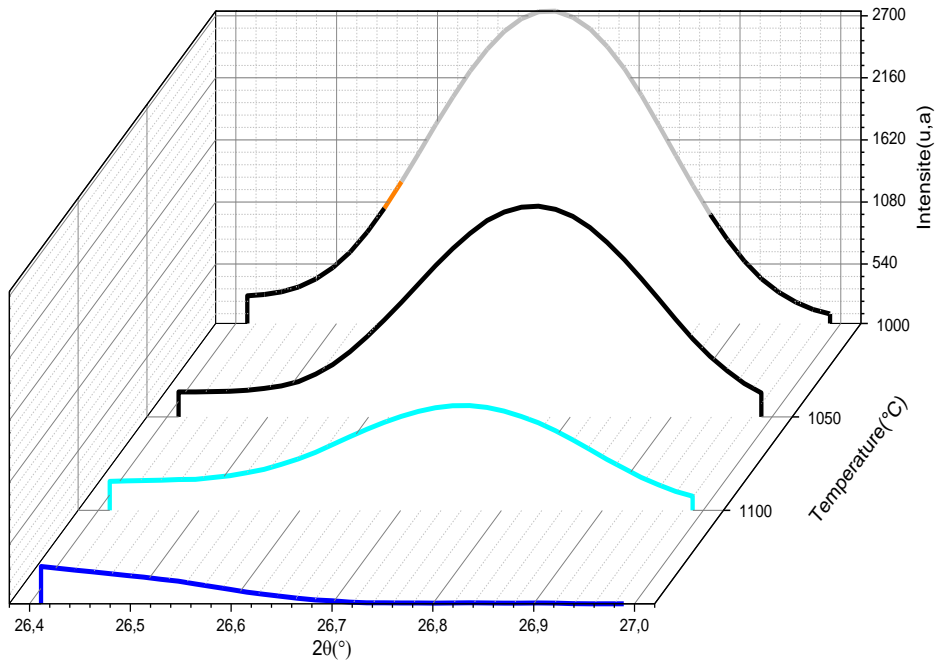
✓ الكوارتز:



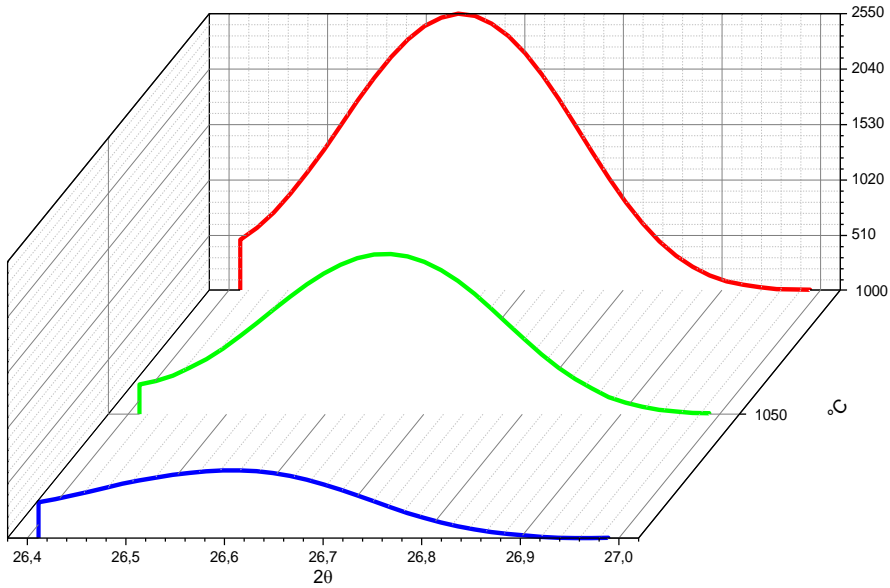
الشكل III.17.5: يمثل مقارنة بين اطوار الكوارتز في العينة V00 في مختلف درجات حرارة التلييد



الشكل III.18.5: يمثل مقارنة بين اطوار الكوارتز في العينة V10 في مختلف درجات حرارة التلييد

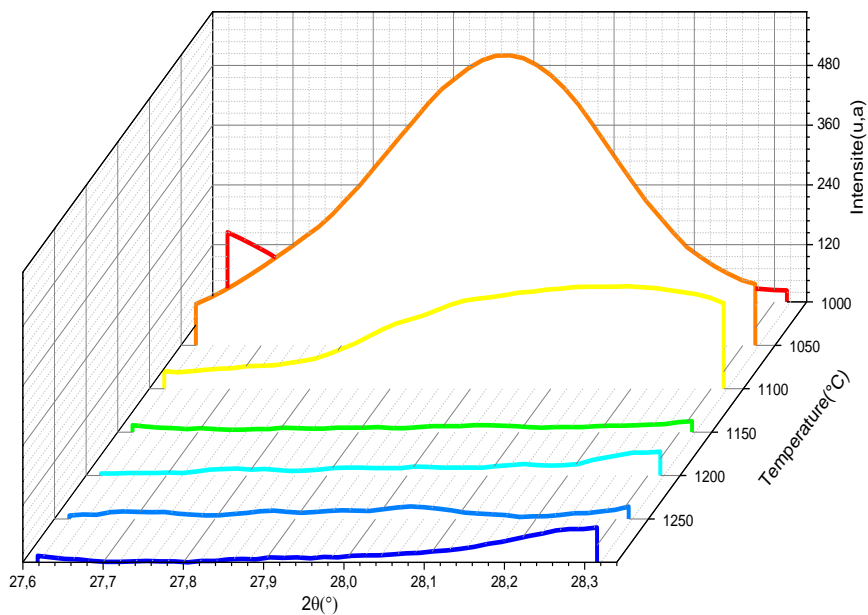


الشكل 19.5.III: يمثل مقارنة بين اطوار الكوارتز في العينة V20 في مختلف درجات حرارة التليد

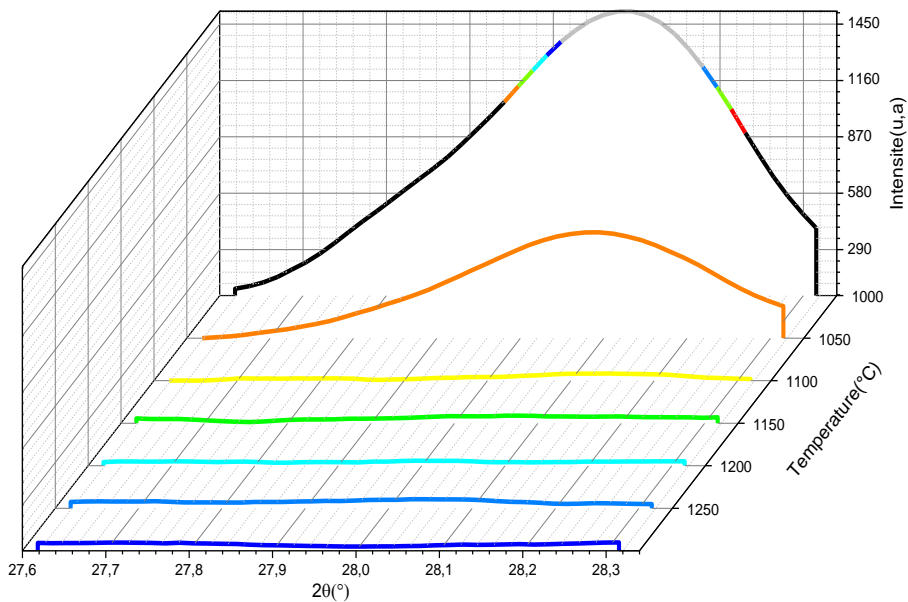


الشكل 20.5.III: يمثل مقارنة بين اطوار الكوارتز في العينة V30 في مختلف درجات حرارة التليد.

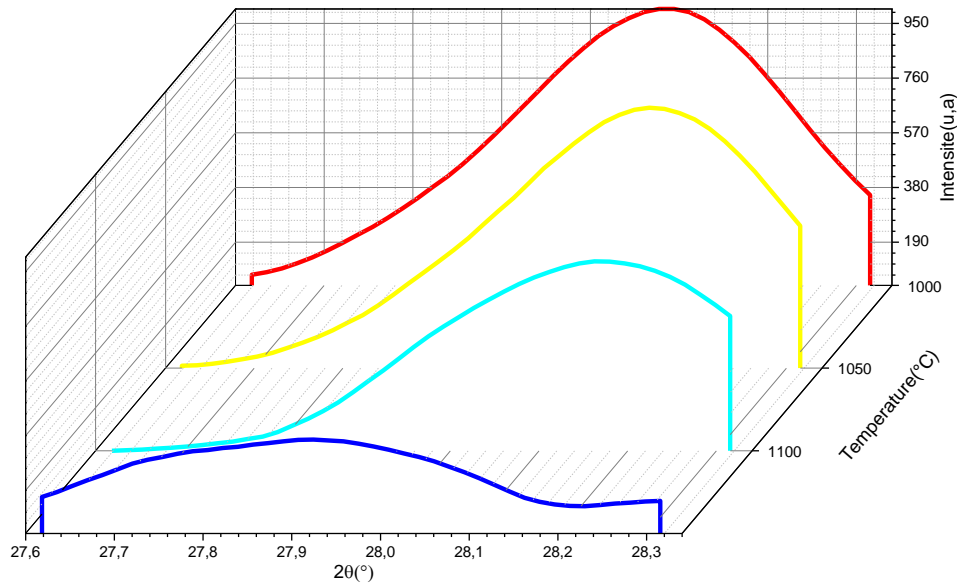
✓ قمم الانورتيت:



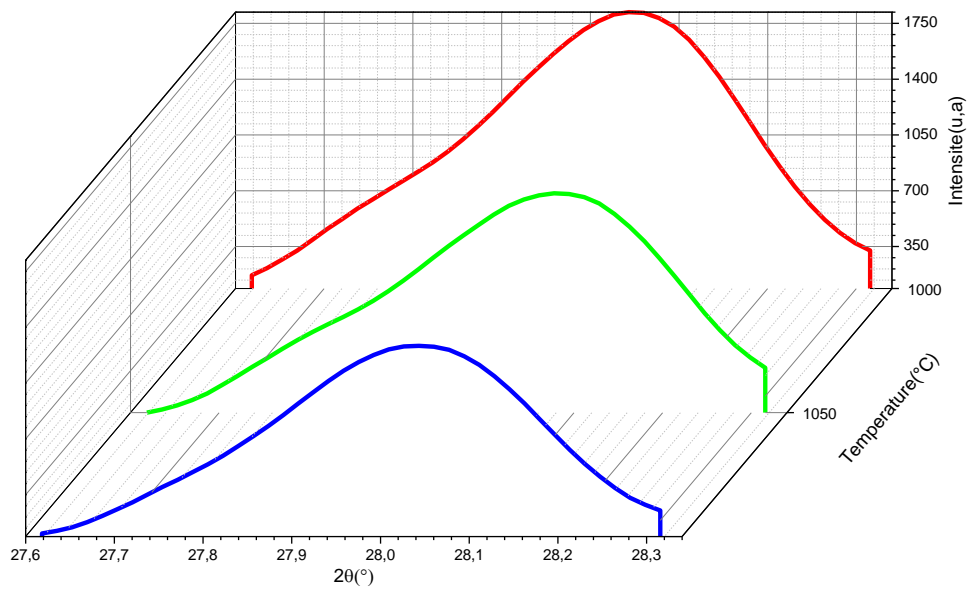
الشكل III.21.5: يمثل مقارنة بين اطوار الانورتيت في العينة V00 في مختلف درجات حرارة التلييد



الشكل III.22.5: يمثل مقارنة بين اطوار الانورتيت في العينة V10 في مختلف درجات حرارة التلييد

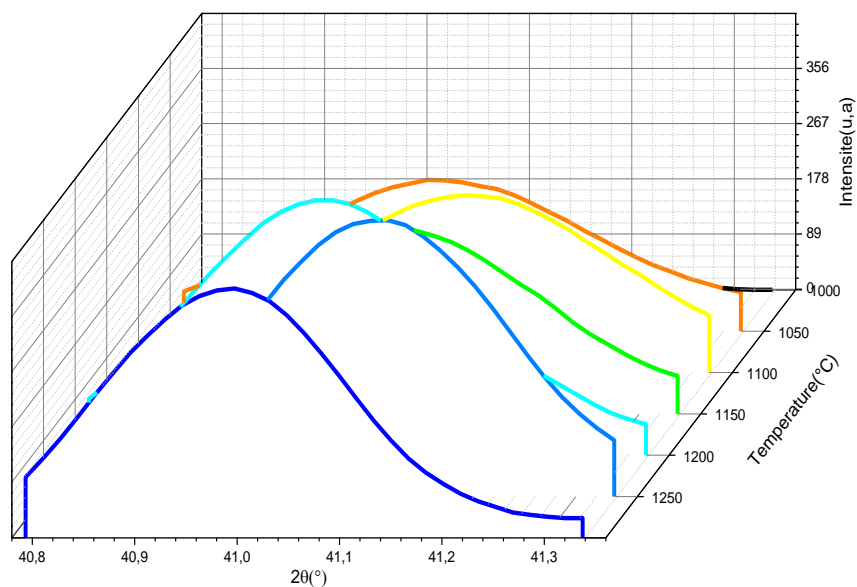


الشكل III.23.5: يمثل مقارنة بين اطوار الانورتيت في العينة V20 في مختلف درجات حرارة التلييد

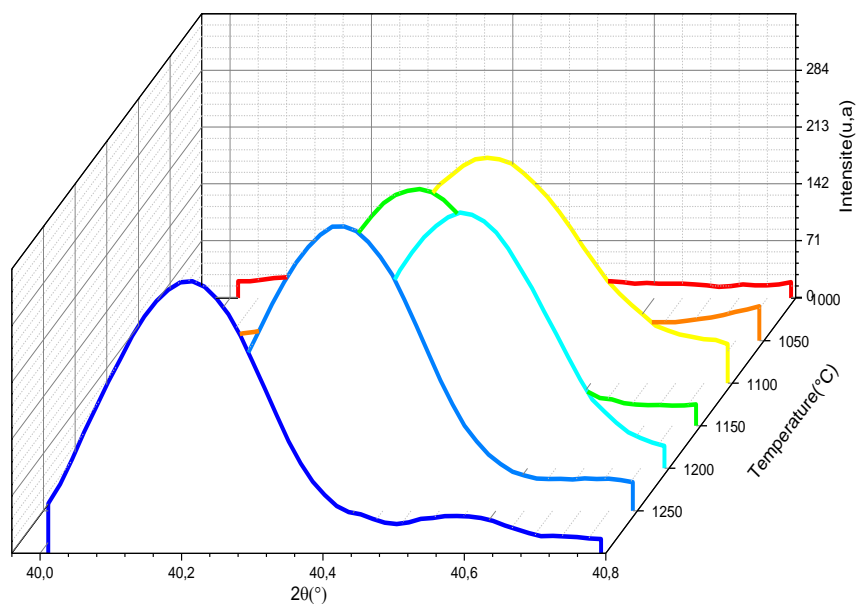


الشكل III.24.5: يمثل مقارنة بين اطوار الانورتيت في العينة V30 في مختلف درجات حرارة التلييد

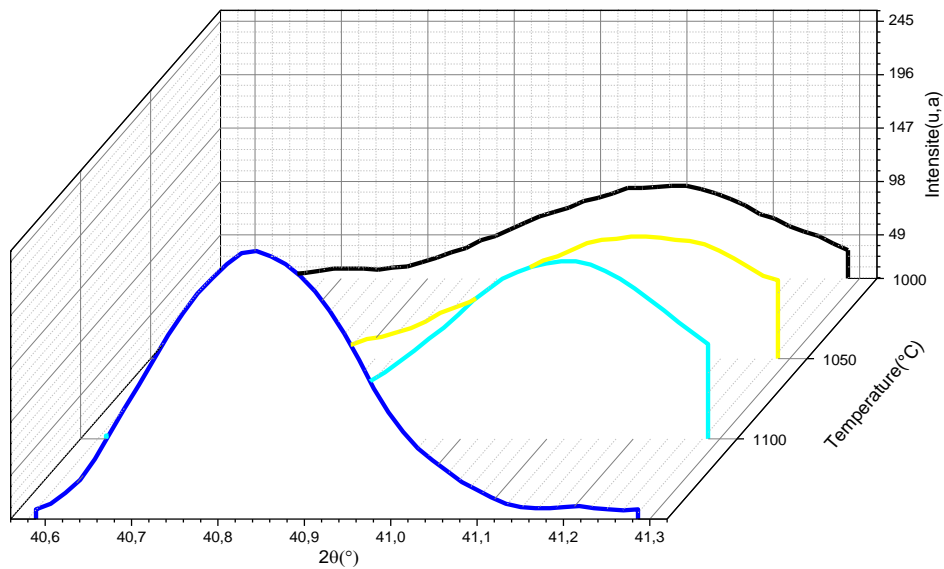
✓ قم الميليت:



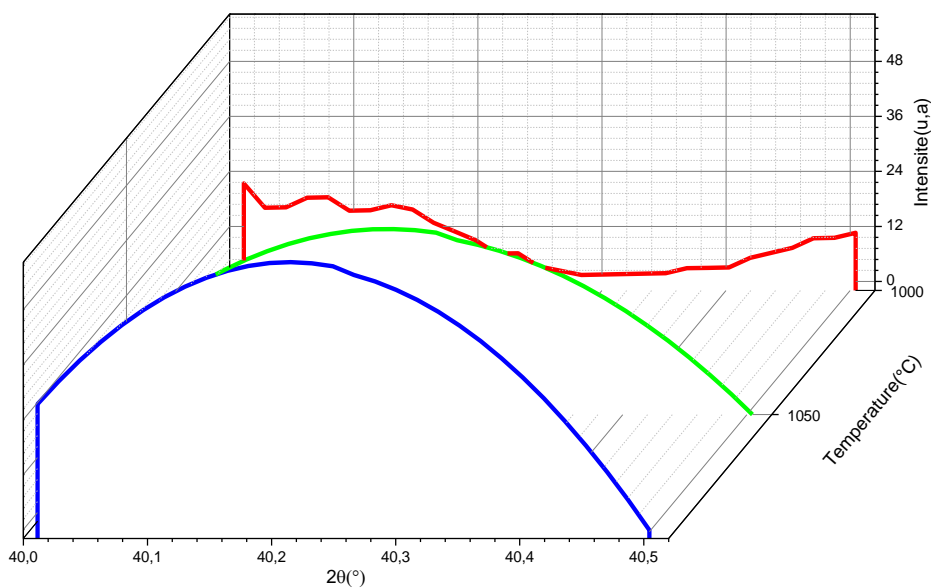
الشكل III.25.5: يمثل مقارنة بين اطوار الميليت في العينة V00 في مختلف درجات حرارة التلييد



الشكل III.26.5: يمثل مقارنة بين اطوار الميليت في العينة V10 في مختلف درجات حرارة التلييد

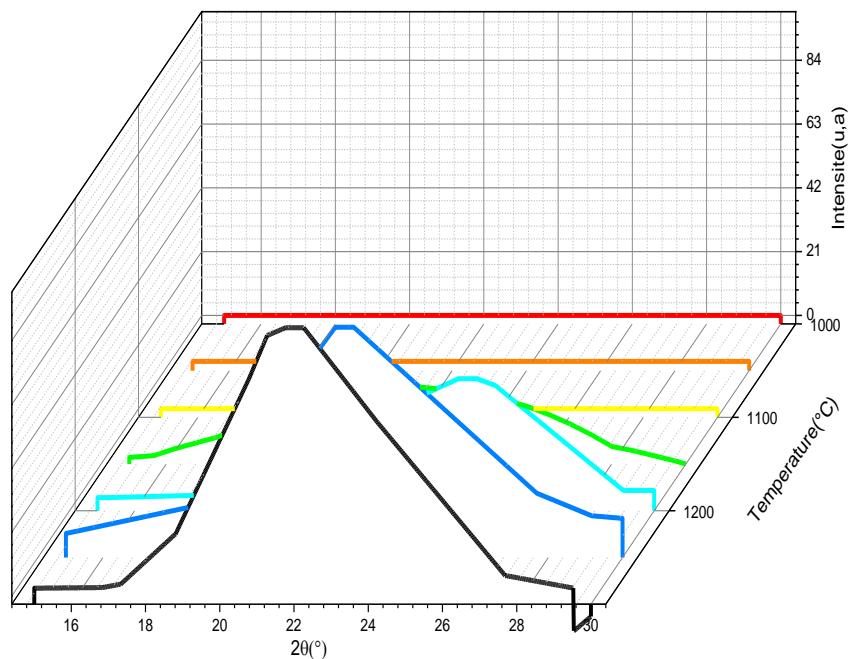


الشكل III.27.5: يمثل مقارنة بين اطوار الميليت في العينة V20 في مختلف درجات حرارة التليد

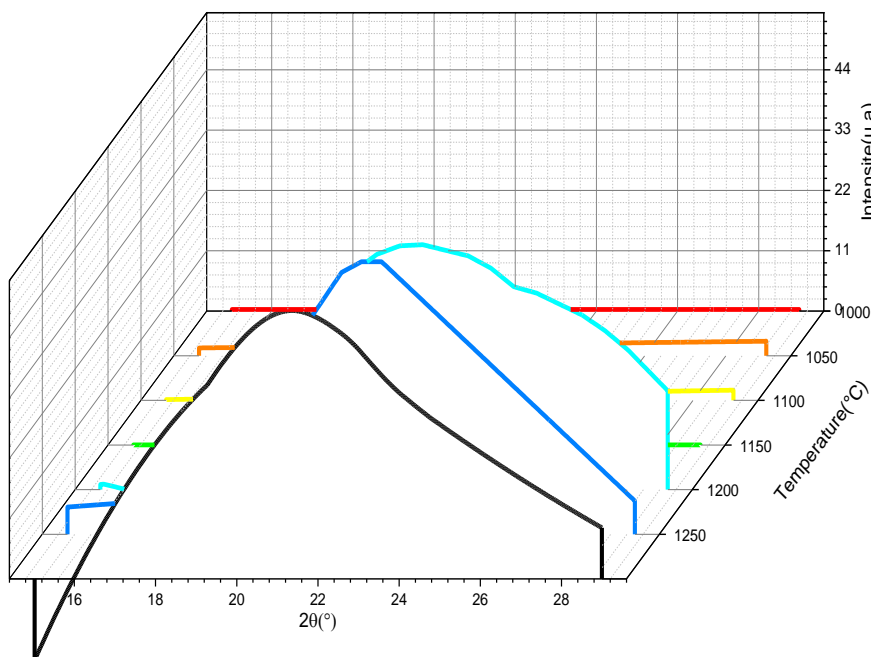


الشكل III.28.5: يمثل مقارنة بين اطوار الميليت في العينة V30 في مختلف درجات حرارة التليد

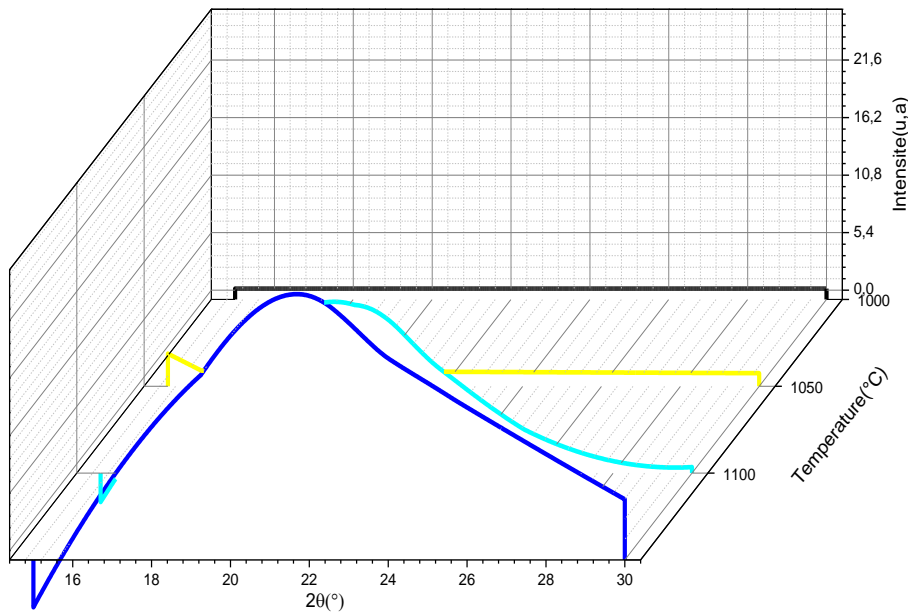
✓ الطور الزجاجي:



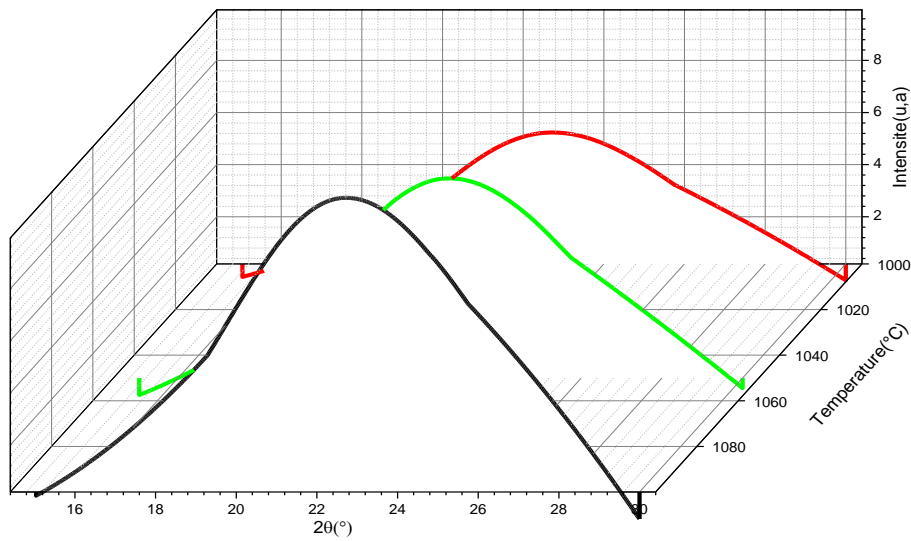
الشكل III.29.5: يمثل مقارنة بين نتوء الطور الزجاجي في العينة V00 في مختلف درجات حرارة التليد



الشكل III.30.5: يمثل مقارنة بين نتوء الطور الزجاجي في العينة V10 في مختلف درجات حرارة التليد



الشكل III.31.5: يمثل مقارنة بين نتوء الطور الزجاجي في العينة V20 في مختلف درجات حرارة التليد



الشكل III.32.5: يمثل مقارنة بين نتوء الطور الزجاجي في العينة V30 في مختلف درجات حرارة التليد

## III. 4 5. مساحات القمم التابعة للاطوار :

تم تسجيل نتائج مساحات البيانات السابقة في الجداول التالية:

## الجدول III. 4 5. 1: يمثل مساحة الاطوار في العينة V00:

درجة حرارة التلييد	مساحة قمة الكوارتز °26	مساحة قمة الميليت °41	مساحة قمة الانورتيت °28	مساحة قمة الطور الزجاجي
1000	1070,635	11,968	30,5405	4.5476
1050	733,448	86,8955	236,419	10.32
1100	505,733	98,226	97,2655	15.365
1150	446,4625	102,697	10,676	179,82
1200	377,791	133,1355	15,538	270,1045
1250	231,9518	135,4459	12,7637	481,189
1300	104,635	135,498	16,9	503,179

## الجدول III. 4 5. 2: يمثل مساحة الاطوار في العينة V20:

درجة حرارة التلييد	مساحة قمة الكوارتز °26	مساحة قمة الميليت °41	مساحة قمة الانورتيت °28	مساحة قمة الطور السائل
1000	459,578	18,5895	591,124	1,2654
1050	460,88	25,5085	233,835	3,325
1100	37,706	97,461	49,5295	13.658
1150	43,67757	93,0847	56,0306	28.356
1200	35,972	95,625	52,02	343,5568
1250	49,3972	109,918	61,52	362,3956
1300	54,61118	101,407	60,799	371,323

الجدول III.5.4.3: يمثل مساحة الاطوار في العينة V20:

درجة حرارة التليد	مساحة قمة الكوارتز °26	مساحة قمة الميليت °41	مساحة قمة الانورتيت °28	مساحة قمة الطور الزجاجي
1000	783,938	35,972	402,0755	3.6548
1050	550,6725	46,07	354,144	7,996
1100	317,05	60,486	263,126	97,8890
1150	66,0705	76,772	182,444	196,0414

الجدول III.5.4.4: يمثل مساحة الاطوار في العينة V30:

درجة حرارة التليد	مساحة قمة الكوارتز °26	مساحة قمة الميليت °41	مساحة قمة الانورتيت °28	مساحة قمة الطور الزجاجي
1000	712,874	4,24	720,578	37,174
1050	431,256	13,3365	582,241	56,3134
1100	202,2293	20,7039	504,8806	86,1987

## III.5.5 مقارنة النتائج :

قمنا بمقارنة أكبر مساحة لكل طور ومطابقتها مع النسبة الوزنية الأكبر ومن ثم تطبيق الطريقة الثلاثية على الاطوار الأخرى فتحصلنا على هاته النتائج:

## الجدول III 5. 1.5 : يمثل مساحة الاطوار بعد الحسابات في العينة V00

درجة حرارة التليد	الكوارتز بعد الحسابات	الميليت بعد الحسابات	الانورتيت بعد الحسابات	الطور الزجاجي بعد الحسابات
1000	19,99318	3,432	0,90204	0,534941
1050	13,69651	24,91856	6,98284	1,214118
1100	9,444127	28,16775	2,872821	1,807647
1150	8,337302	29,44988	0,315325	21,15529
1200	7,054921	38,17856	0,458928	31,777
1250	4,3315	38,8411	0,376987	55,61047
1300	1,953968	38,85604	0,499156	58,19753

## الجدول III 5. 2 : يمثل مساحة الاطوار بعد الحسابات في العينة V10

درجة حرارة التليد	الكوارتز بعد الحسابات	الميليت بعد الحسابات	الانورتيت بعد الحسابات	الطور الزجاجي بعد الحسابات
1000	19,98165	6,239312	13,51283	0,20465
1050	20,25565	8,56158	5,345365	0,53774
1100	1,639391	32,71146	1,132223	2,20884
1150	1,899025	31,24261	1,280835	4,58588
1200	1,564	32,09523	1,189154	55,56175
1250	2,147704	36,89248	1,40632	58,60845
1300	2,374399	34,03588	1,389838	60,05224

## الجدول III 5. 5. 3: يمثل مساحة الاطوار بعد الحسابات في العينة V20

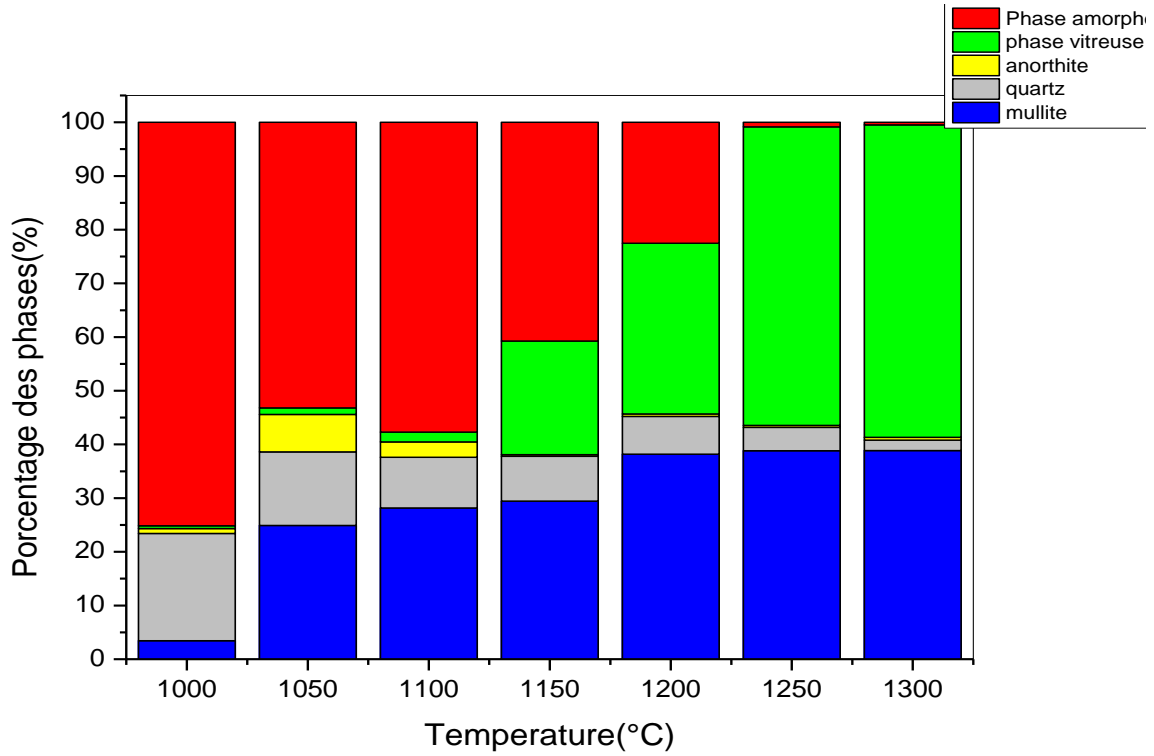
درجة حرارة التليد	الكوارتز بعد الحسابات	الميليت بعد الحسابات	الانورتيت بعد الحسابات	الطور الزجاجي بعد الحسابات
1000	19,99842	16,39566	20,12378	0,9137
1050	14,04777	20,99822	17,72482	1,999
1100	8,08801	27,56888	13,16939	24,47225
1150	1,685472	34,99187	9,131277	49,01035

## الجدول III 5. 5. 4: يمثل مساحة الاطوار بعد الحسابات في العينة V30

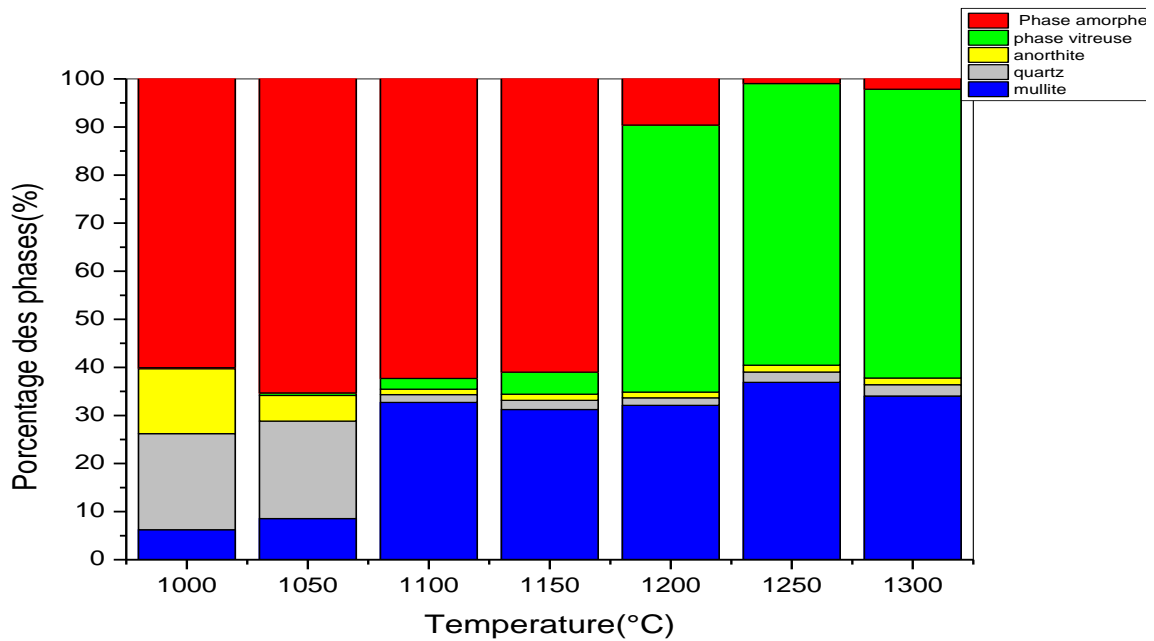
درجة حرارة التليد	الكوارتز بعد الحسابات	الميليت بعد الحسابات	الانورتيت بعد الحسابات	الطور الزجاجي بعد الحسابات
1000	19,99647	6,460952	25,98478	20,65222
1050	12,09694	20,32229	20,99621	31,28522
1100	5,672631	31,5488	18,20651	43,88817

III.5.6 نسب الاطوار في مختلف العينات :

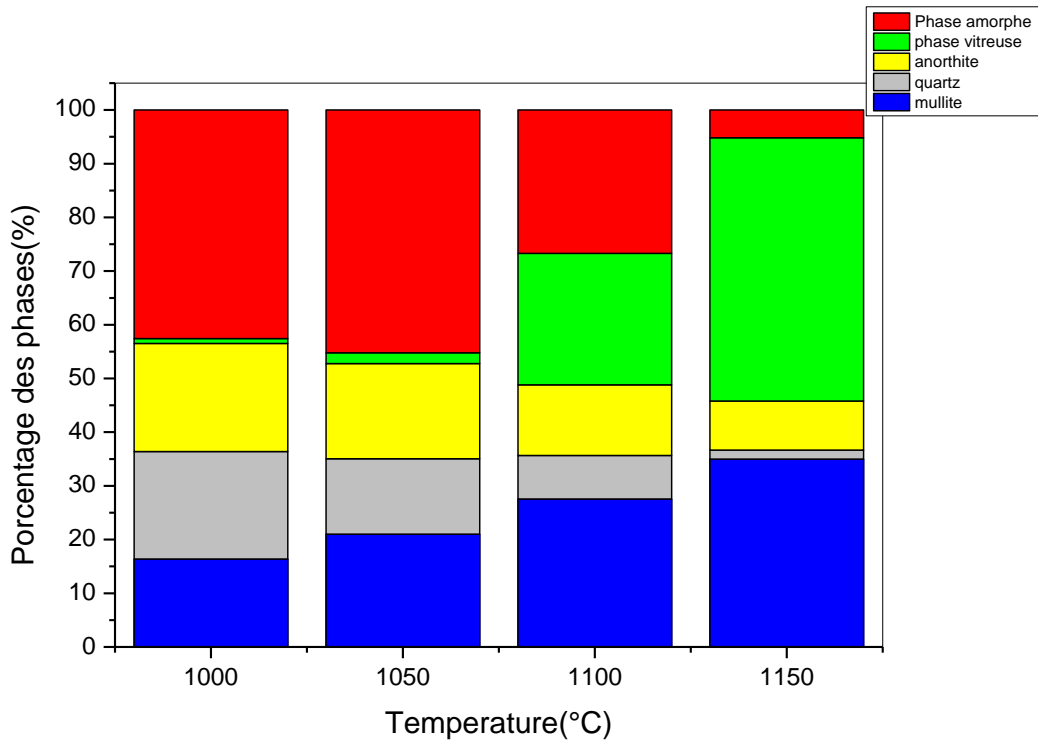
قمنا بتمثيل نتائج الجداول في منحنيات الاعمدة التالية:



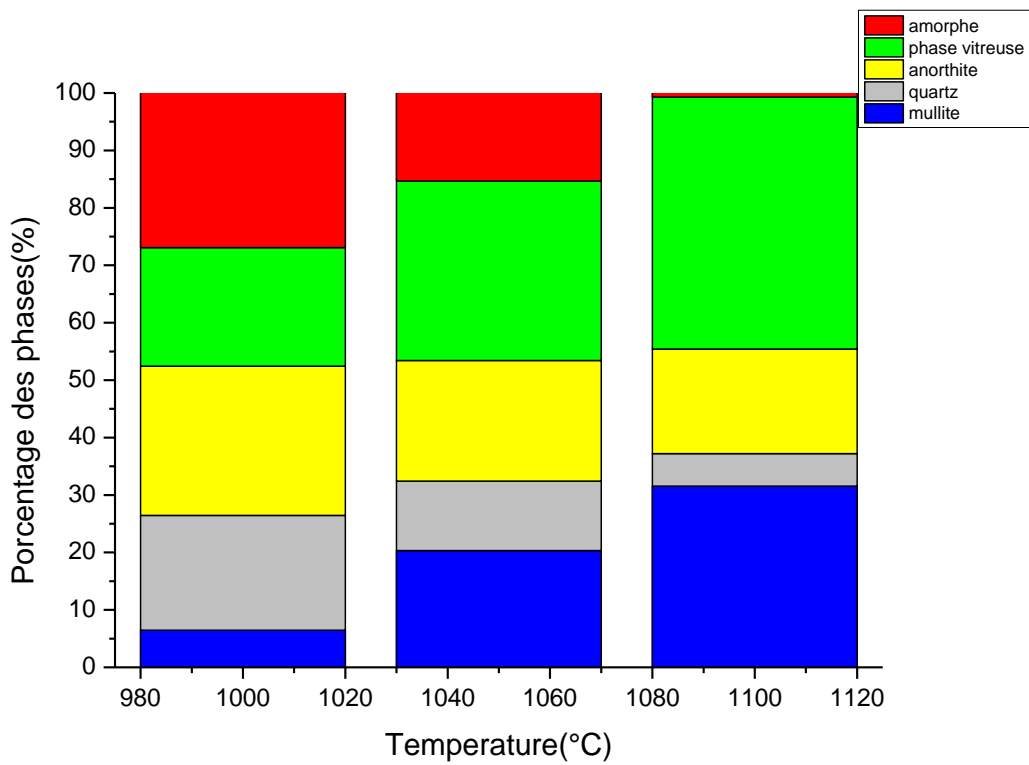
الشكل III.5.33: يمثل نسبة ظهور الاطوار بدلالة زمن المعالجة الحرارية للعينه V00



الشكل III.5.34: يمثل نسبة ظهور الاطوار بدلالة زمن المعالجة الحرارية للعينه V10



الشكل III.35.5: يمثل نسبة ظهور الاطوار بدلالة زمن المعالجة الحرارية للعيينة V20



الشكل III.36.5: يمثل نسبة ظهور الاطوار بدلالة زمن المعالجة الحرارية للعيينة V30

حللنا النتائج فوجدنا ما يلي:

الانورتيت: تفاوت نسبة الانورتيت في العينات تتعلق بوجود CaO لذا نرى نسبته عالية خاصة في العينتين V20 و V30 اللتين تحتويان على نسبة زجاج معتبرة نظرا لسهولة تشكله على حساب الميليت، اما العينتين V00 و V10 فنجد ان نسبته قليلة، الا اننا رأينا ان الانورتيت يبدأ في الذوبان عند  $1100^{\circ}\text{C}$  وتتحد ذرات الالومين التي كانت مرتبطة به لتشكيل الميليت الثانوي عند  $1200^{\circ}\text{C}$ .

الكوارتز: تبدأ نسبة الكوارتز بالذوبان تدريجيا وهذا راجع لانصهارها وتكوينها للطور الزجاجي وتتناقص درجة حرارة انصهاره بزيادة نسبة الزجاج الذي يحتوي على نسب كبيرة من الاكاسيد المدببة مثل CaO (10%) و  $\text{Na}_2\text{O}$  (13%).

الطور الزجاجي: تزداد نسبة الطور الزجاجي تدريجيا وهذا يرجع بالأساس الى السيليس الذائب من كل من الكوارتز الانورتيت وتبلغ نسبتها العليا في البورسلان النقي نظريا حوالي 70%.

الطور الغير متبلور: لاحظنا ان نسبته تكون عالية في درجات حرارة حوالي  $1000^{\circ}\text{C}$  وذلك لعدم تبلور المركبات ويبدأ في النقصان مع تبلور الاطوار ويكون معدوم في درجات الحرارة الكبيرة وذلك لتبلور المركبات او تحولها الى طور زجاجي.

الميليت: رأينا ارتفاع نسبة طور الميليت في مختلف العينات مع ارتفاع درجة الحرارة بالإضافة الى انه في العينتين V00 و V10 يثبت عند درجة حرارة  $1100^{\circ}\text{C}$  ثم يعاود الصعود عند  $1200^{\circ}\text{C}$  وهذا يرجع أساسا الى تكون الميليت الثانوي الذي يتشكل من السيليس المتبقي من تشكل الميليت الاولي والالومين الذي يحتوي عليه الفلدسبات (حوالي 17%).

اما العينات V20 و V30 فيتشكل فقط الميليت الاولي وذلك لنقص كمية الالومين بسبب استبدال الفلدسبات بالزجاج.

## الخاتمة:

ان اهم ما قمنا به في هذا البحث هو تحضير البورسولان بالمركبات التالية:

- الكاولان DD2 المستخرج من جبل دباغ بولاية قلمة.
- الكوارتز مستخرج من جبال تمنراست.
- الفلدسبات الكلسي مستورد من اسبانيا.
- زجاج السيارات المسترجع.

تم تحضيره بنسب 50% كاولان و20% كوارتز إضافة الى 30% فلديسبات وفي كل مرة نعوض ما نسبته 10% من الفلدسبات بالزجاج السيارات المسترجع الى ان نصل الى بورسولان خالي من الفلدسبات وقمنا بدراسة النتائج.

### تحضير ودراسة المساحيق الأولية:

- ✓ تحديد الأطوار المتشكلة بتغير درجة الحرارة للبورسولان باستخدام جهاز الأشعة السينية.
- ✓ التوصل إلى الشروط المناسبة من مدة السحق وكمية المحلول المضافة بالنسبة للمسحوق وكذا الضغط المناسب في صناعة عينات البورسولان.
- ✓ تحديد معظم التحولات الطورية للبورسولان بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.

### تحليل النتائج:

بينت النتائج ان الزجاج المضاف يساهم في خفض الكتلة الحجمية ، كما يساهم في تسريع عملية التليد وذلك باحتلاله لمواقع الفراغات المفتوحة حيث رأينا في العينات التي لا تحتوي على الفلدسبات وصول الى نسبة مسامية معدومة في درجة حرارة  $1000^{\circ}\text{C}$ ، كما سرع الزجاج انصهار المادة بسبب الاكاسيد المذيبة التي يحويها، إضافة الى وصول نسبة التقلص الخطي في العينات التي تحتوي على الزجاج بكثرة الى المستوى الطبيعي للبورسولان (حوالي 12%) في درجات حرارة صغيرة مقارنة بالبورسولان العادي، كما قمنا بتحليل كمي للطور الزجاجي بواسطة التحلل في حمض HF ورغم ان هذه التجربة لم تستعمل من قبل في قسمنا الا اننا نكون قد قرنا مفهوم هذه الالية لاستعمالها في دراسات قادمة، وبالاعتماد على أطيف الأشعة السينية تعرفنا على نسب الاطوار وذلك بتتبع و حساب مساحات القمم الأكثر شدة الموافقة لكل طور ومقارنتها بالنسب الوزنية الممكنة لتشكيل الاطوار.

## صناعة العينات:

تمت دراسة تأثير كل من درجة الحرارة ونسبة الزجاج على الكتلة الحجمية والتقلص الخطي ونسبة الفراغات المفتوحة تم تحديد الأطوار المتشكلة في البورسولان عند مختلف درجات الحرارة وباختلاف نسبة الزجاج بطريقة الانحلال في حمض HF وبواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.

## قائمة المراجع

- [1] M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, First published in 1997 by McGraw-Hill, P. 1-576 (2003).
- [2] J. L. Chermant, Les Céramiques Thermomécaniques, Pres. De CNRS, P. 20-40 (1989).
- [3] M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, A. 20 10, P. 1-9 (1996).
- [4] D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, Ed by Marcel Dekker, Inc .New York, (1992).
- [5] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens. Eds. Thermophysical Properties of Matter vol. 2. Thermal Conductivity, Nonmetallic Solids. IFI Plenum Press. New York, (1970).
- [6] D.Dumora «Techniques de l'ingénieur» .D274-1-12 ; (1982).
- [7] F. Sahnoune thèse de Doctorat, Université de setif, Algérie (2008)
- [8] L.Foughali thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (2008)
- [9] Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques-D274 " Matériaux isolants céramiques en électrotechnique" Paris.
- [10] J.Wyaret, "Le Silicium dans la nature" chimie minérale tome 2p. 18-70.
- [11] Y.Chetat, thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2003).
- [12] D.Dumora «Techniques de l'ingénieur» D274-1-12 ; (1982).
- [13] J. Lamayere, "roches et minéraux", Doin Editeurs –paris p. 94-109, 125-132 (1986).
- [14] [www.accés au monde de la céramique .com /smarts.conseil/](http://www.accés_au_monde_de_la_céramique.com/smarts.conseil/)
- [15] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. Septima, Paris. (1996).
- [16] G. Cizeron, le Frittage, Institut de Céramique Française .France (1968).
- [17] Y. Jorand, Thèse d'état, INSA, Lyon (1991).
- [18] J. Surugue, Techniques Générales du laboratoire de physique, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, paris France (1976).
- [19] B. L. Metcalfe and Sant J. H. Trans. Br. Ceram . 74 193, (1975).
- [20] M. kolli .thèse de Doctorat. Université de Constantine, Algérie, (2008)
- [21] J. Zarzycki les verres et l'etat vitreux.masson,1982.

## ملخص

إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو دراسة آلية تلييد البورسلان المحضر انطلاقاً من الزجاج المسترجع، حيث قمنا بتعويض الفلدسبات الكلسي المستورد من إسبانيا بزجاج السيارات المسترجع قصد تحسين خصائصه.

درسنا تأثير تعويض الفلدسبات بزجاج السيارات المسترجع، حيث تعرفنا على مدى تأثير المواد المذيبة ( $CaO$  و  $Na_2O$ ) الموجودة في الزجاج على تلييد وتبلور البورسلان. قمنا بدراسة بعض الخصائص باستعمال عدة تقنيات وأجهزة تمثلت في: دراسة المواد الأولية بجهاز المجهر الإلكتروني الماسح (كاولان، كوارتز) وقياس نسبة التقلص الخطي والكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة كما قمنا بقياس نسبة الطور الزجاجي والاطوار الأخرى باستعمال حمض الفلور المركز وأطياف الأشعة السينية.

**كلمات مفتاحية:** بورسلان، كاولان DD2، كوارتز، فلديسبات، زجاج، HF.

## Abstract

In present study, we try to prepare and characterize porcelain from local raw materials. Many formulations of porcelain have been studied to evaluate their capacity to be used for industrial purposes. The general conclusion of this work is the ability to produce porcelain from local raw materials. We studied the replacement effect of imported Spain feldspar by cars glass, on sintering and crystallization of porcelain. In order to determine the transformations of phases we use x-ray diffraction. The results of this study were supplemented by measure the linear shrinkage, density and open porosity.

**Keywords:** Porcelain, Kaolin DD2, Quartz, Feldspar, Galss, HF.

## Résumé

Dans cette étude, nous avons préparé et caractérisé une porcelaine à partir de matières premières locales. Nous avons étudié l'effet de remplacement de feldspath de l'Espagne par le verre recyclé de voitures. En fin de déterminer les transformations de phases nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les résultats de cette étude ont été complétés par des mesures de retrait linéaire des échantillons et la mesure de la masse volumique ainsi que la porosité ouverte.

**Mots clés :** Porcelaine, Kaolin DD2, Quartz, Feldspath, Verre, HF.