

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
جامعة محمد بوضياف بالمسيلة



كلية: العلوم
قسم: الفيزياء

الرقم التسلسلي:

رقم التسجيل: D.PHM/3C/ 03/19

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه الطور الثالث (LMD)

في: الفيزياء

تخصص: فيزياء تطبيقية

العنوان

دراسة الية التليبد والتحولات الطورية لمواد حرارية ذات اساس اوكسيدي

من إعداد:

كزيز احسن

تاريخ المناقشة:/...../.....

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة:

<u>الاسم و اللقب</u>	<u>الرتبة العلمية</u>	<u>المؤسسة</u>	<u>الصفة</u>
والي عامر	أستاذ التعليم العالي	جامعة المسيلة	رئيسا
مناد حرايز	أستاذ التعليم العالي	جامعة المسيلة	مشرفاً و مقررًا
مزاها فاطمة الزهراء	أستاذ التعليم العالي	جامعة المسيلة	ممتحنا
مسعود فاطمي	أستاذ التعليم العالي	جامعة سطيف 1	ممتحنا
عبد المجيد بوصندل	أستاذ التعليم العالي	جامعة مسيلة	ممتحنا

السنة الجامعية: 2024/2023

شكر و عرفان

اول من يشكر و يحمد هو العلي القهار و السميع الغفار فالحمد و الشكر لله

" قالى رسول الله صلى الله عليه وسلم "

(من لم يشكر الناس لم يشكر الله ومن اهدى اليكم معروفا فكافئوه فان لم تستطيعوا فادعوا له)

إلى من أفنت عمرها في رعايتي أُمي الغالية {حفظها الله و أطال في عمرها}

إلى المعلم الاول ومن تشقت يدها في سبيل رعايتي أُمي العزيز {حفظه الله و أطال في عمره} وإلى اخوتي

إلى الذي صبر وصدق وعلم واحق أستاذي الفاضل مناد حرايز {حفظه الله و أطال في عمره}

إلى كل اعضاء المناقشة كل باسمه و مقامه

إلى كل من علمني حرفا في هذه الدنيا الفانية :

اساتذة ابتدائية راجي الوردى- اولاد رشاش -

اساتذة متوسطة محمد بوسالم- اولاد رشاش

اساتذة جامعة عباس لغرور -خنشلة-

اساتذة القطب الجامعي - مسيلة -

إلى كل طلبة و الباحثين جمعنا بهم المشوار الدكتورالي

إلى كل مهندسي المخابر

إلى عمال النادي الجامعي على راسهم بوقليمينة عبد الوهاب و عمار بوضياف

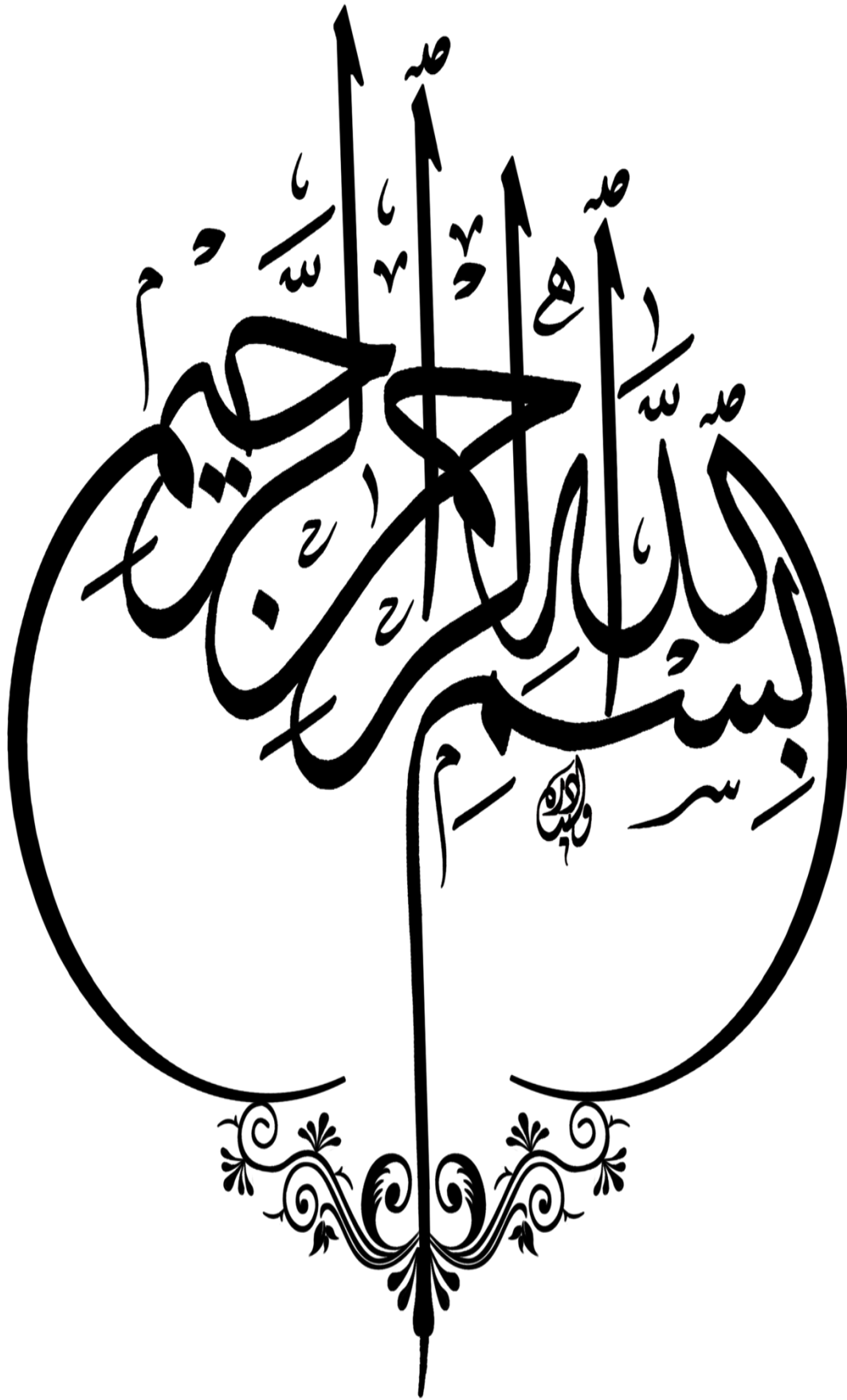
إلى كل افراد عائلة كزيز العريقة ويشرفني ان أكون اول فرد متحصل على شهادة الدكتوراة في

العائلة واول متحصل على شهادة دكتوراة في الفيزياء في الولاية المنتدبة اولاد رشاش

إلى العزيزة الدكتورة لطيف اية

إلى كل من حفزنا و قدم لنا النصائح وإلى كل من سعى في اعانتنا و تكسيرنا من قريب او بعيد

"كزيز احسن"



الفهرس

2.....مقدمة عامة

الفصل الأول: دراسة مرجعية

3.....الفصل الأول دراسة مرجعية - مدخل -

المحور الأول: دراسة مرجعية حول الخزفيات

4.....1.1.I. عموميات حول الخزفيات

6.....1.1.1.I. مفهوم الخزفيات

6.....2.1.I. انواع الخزفيات

6.....1.2.1.I. المواد الخزفية التقليدية

7.....2.2.1.I. المواد الخزفية التقتية

8.....3.1.I. خصائص الخزفيات

8.....1.3.1.I. الخصائص الكهربائية

8.....2.3.1.I. الخصائص الكيميائية

8.....3.3.1.I. الخصائص الميكانيكية

9.....4.3.1.I. الخصائص الحرارية

10.....5.1.I. مراحل تحضير الخزفيات

10.....1.5.1.I. تحضير ومعالجة المساحيق

11.....2.5.1.I. التشكيل

11.....3.5.1.I. التلبيد

11.....1.3.5.1.I. مراحل عملية التلبيد

12.....2.3.5.1.I. طرق عملية التلبيد

المحور الثاني : دراسة مرجعية حول المليت

13.....2.I. دراسة مرجعية حول المليت

14.....1.2.I. تعريف المليت

14.....2.2.I. البنية البلورية للمليت

14.....3.2.I. البنية المجهرية للمليت

15.....4.2.I. خصائص المليت

15.....1.4.2.I. الخصائص الكيميائية

15.....2.4.2.I. الخصائص الحرارية والمكانكية

16.....3.4.2.I. الخصائص العزلية و الكهربائية

- 5.2.I تطبيقات المليت 17
- 6.2.I اهم طرق لتحضير المليت 17
- 1.6.2.I طريقة تحضير المليت من الكاولن و اضافة الالومينا 17
- 2.6.2.I طريقة تحضير المليت من مكوناته الاساسية 18
- 3.6.2.I طريقة تحضير المليت بالمحاليل الغروية 18
- 4.6.2.I طريقة تحضير المليت من معدن الالمنيوم 20
- 5.6.2.I طريقة تحضير المليت من بقايا صناعية 20

المحور الثاني : دراسة مرجعية حول الكوردريت

- 2.I دراسة مرجعية حول الكوردريت 21
- 1.2.I تعريف الكوردريت 22
- 2.2.I البنية البلورية 22
- 3.2.I اشكال البنية البلورية 23
- 1.3.2.I الكوردريت (α) 23
- 2.3.2.I الكوردريت (β) 24
- 3.3.2.I الكوردريت (μ) 25
- 4.3.2.I انتقال بين الطورين (β) و (α) 25
- 4.2.I طرق لتحضير الكوردريت 25
- 1.4.2.I التحضير بتقنية المحاليل الغروية 25
- 2.4.2.I التحضير بتقنية الخزفيات الزوجاجية 26
- 3.4.2.I التحضير بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة 26
- 5.2.I خصائص الكوردريت 26
- 1.5.2.I الخصائص الحرارية 26
- 2.5.2.I الخصائص الميكانيكية 27
- 3.5.2.I الخصائص الكيميائية و الفيزيائية 27
- 3.5.2.I الخصائص العزلية 28
- 6.2.I استعمال الكوردريت 28
- 7.2.I مخططات الاتزان 29
- 1.7.2.I مخطط الاتزان للنظام الثنائي $Al_2O_3-SiO_2$ 29
- 2.7.2.I مخطط الاتزان للنظام الثنائي $MgO- Al_2O_3-SiO_2$ 30
- مراجع الفصل الاول 32

الفصل الثاني: الطرق التجريبية والاجهزة المستعملة

42.....	1. II الطرق التجريبية والاجهزة المستعملة
43.....	1.1. II 1. المواد المستعملة
43.....	1.1. II 1.1. نترات الالمنيوم المميهة
44.....	1.1. II 2.1. نترات المغنزيوم المميهة
44.....	1.1. II 3.1. رباعي ايثيل اورثوسيليكات (TEOS)
456.....	2. II 2. الطرق التجريبية في التحضير و التحليل
45.....	1.2. II 1. تحضير المساحيق
45.....	2. II 2. التحليل الكيفي للعينات بواسطة الاشعة السينية (XRD)
45.....	2. II 3. تكليس العينات
45.....	2. II 4.2. تشكيل العينات وتليدها
46.....	2. II 5.2. اجهزة التحليل الحراري
46.....	2. II 6.1. قياس الكتلة الحجمية
47.....	2. II 7.1. قياس الصلادة المجهرية
47.....	2. II 8.1. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح
48.....	3. II 3. قياس الخواص العزلية
48.....	3. II 1. تحضير العينات
48.....	3. II 2.3. جهاز LCR mater
48.....	3. II 3.3. كيفية حساب الثوابت العزلية
49.....	4. II 4. الدراسة الحركية
50.....	2. II 2.4. تحديد طور طاقة التنشيط الظاهرية
52.....	2. II 1.2.4. طرق خالية النماذج
54.....	2. II 2.2.4. تحديد نموذج التفاعل والثوابت الحركية
56.....	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة

60.....	الفصل الثالث النتائج التجريبية و المناقشة - مدخل -
---------	--

المحور الأول: دراسة تحليلية للخلائط المحضرة

61.....	1. III 1. تحضير و دراسة تحليلية للخلائط المحضرة
62.....	1.1. III 1.1. مقدمة
62.....	1.1. III 2.1. تحضير الخلائط ميليت/كورديريت (Al ₆ Si ₂ O ₁₃ -Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈)
64.....	1.1. III 3.1. التحليل الحراري للخلائط ميليت/كورديريت (Al ₆ Si ₂ O ₁₃ -Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈)

- 64.....1.3.1.III دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA
- 66.....3.1.III دراسة تحليلية كيفية بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية XRD
- 67.....1.3.1.III دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الحراري DL
- 70.....4.1.III دراسة بعض الخصائص للعينات الملبدة
- 70.....1.4.1.III دراسة تأثير درجة حرارة التليد على الكتلة الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات المفتوحة
- 73.....2.4.1.III معامل التمدد الحراري
- 76.....3.4.1.III الصلادة المجهرية
- 77.....4.4.1.III البنية المجهرية

المحور الثاني : دراسة الخصائص العزلية والكهربائية للخلائط المحضرة

- 79.....2.III دراسة تحليلية للخلائط المحضرة (Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈)
- 80.....1.2.III مقدمة
- 80.....2.2.III تأثير التردد على ثابت العزل النسبي للخلائط (Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈)
- 81.....3.2.III تأثير التردد على ظل زاوية الفقد للخلائط (Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈)
- 82.....4.2.III تأثير نسبة الكوردريت على الثوابت العزلية للخلائط (Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈)
- 84.....5.2.III دراسة الناقلية للخلائط للخلائط (Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈)
- 86.....6.2.III دراسة المقاومة للخلائط للخلائط (Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈)

المحور الثالث : دراسة آلية التحولات الطورية

- 88.....3.III التحليل الحراري و الدراسة الحركية وآليات التبلور
- 89.....1.3.III مقدمة
- 89.....2.3.III التحليل الحراري للخليط ميليت 50% / كورديريت 50% (MC50)
- 89.....1.2.3.III دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلتي TG
- 90.....2.2.3.III دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA
- 95.....3.2.3.III دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الحراري التفاضلي DL
- 97.....3.3.III الدراسة الحركية وآليات التبلور
- 97.....1.3.3.III دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الحراري DL
- 99.....2.3.3.III حساب طاقة التنشيط
- 104.....3.3.3.III حساب طاقة التنشيط الظاهرية
- 107.....4.3.3.III تحديد نموذج التفاعل و المعاملات الحركية
- 107.....5.3.3.III مقارنة البيانات التجريبية و بيانات المحاكات
- 113.....6.3.3.III المعاملات الترموديناميكية
- 117.....مراجع الفصل الثالث

مقدمة عامة

تصل المواد المعدنية بما في ذلك السبائك الفائقة إلى حدود استخدامها في البيئات القاسية (درجات الحرارة المرتفعة ، والبيئات المسببة للتآكل). في السنوات الأخيرة أصبح استخدام المواد البديلة مثل السيراميك امر حتميا. لا سيما عندما يتعلق الأمر بمنتج يقاوم درجات الحرارة العالية جدًا حيث تفقد غالبية المعادن مقاومتها، كما انها تضمن فرصة لزيادة درجة حرارة الاستخدام بشكل كبير ومقاومة التآكل ، يتميز الخزف التقني بكثافته المنخفضة وصلابته ومقاومته معاملات مرنة عالية ، ومقدرة جيدة لدرجات حرارة عالية ، واستقرار كيميائي ممتاز .

يظهر السيراميك انكسار و هشاشة عالية بسبب غياب التشوه البلاستيكي ، مما يحد من تطبيقاتها التكنولوجية كمواد هيكلية (مقاومة ضعيفة للصدمات الميكانيكية والحرارية) ، تتفاد هذه الهشاشة من خلال وجود العيوب والشقوق. يؤدي انتشار التشققات الدقيقة ، تحت تأثير الضغوط المختلفة (الحرارية أو الميكانيكية) ، حتمًا إلى تمزق هذه المواد. وللتغلب على هذا العيب ، فإن أحد أنسب الحلول هو استخدام مركبات السيراميك.

يعتبر المليت الذي ي تركيبه الكيميائي بين $(3Al_2O_3-2SiO_2)$ أحد أكثر أنواع السيراميك استخدامًا حيث ان تطبيقاته متنوعة للغاية كالحرايات و التطبيقات التكنولوجية ، ويكون مستقرًا حراريًا وكيميائيًا في الهواء وتحت الضغط الجوي من درجة حرارة المحيط إلى درجة حرارة الانصهار. وله خصائص ميكانيكية و حرارية جيدة مما يسمح باستخدامها كأجزاء هيكلية. ونظرًا لمعامل تمدده الحراري منخفض نسبيًا و حساسيته للزحف محدودة تمنحه مقاومة جيدة للصدمات الحرارية و هذه الخصائص المثيرة للاهتمام تجعله مادة مفضلة.

يعتبر الكورديريت واحد من أهم المركبات المستقرة في نظام الإتزان الثلاثي $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ حيث يمتاز بكتلته الحجمية تقدر ب $(2,53 \text{ g cm}^{-3})$ و درجة حرارة إنصهاره عالية نوعا ما و ناقلية حرارية منخفضة و إستقراره كيميائي عالي مما جعله مادة مطلوبة في العديد من الاستخدامات و التطبيقات كالتغليف والمواد المقاومة للصدمات الحرارية (المركبات الفضائية) ، صناعة المعادن و الإسمنت. ان الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير خلأط مليت -كورديريت بنسبة وزنية مختلفة باستخدام طريقة محاليل الغروية للحصول خلأط ذات خصائص جيدة ، اين قمنا بتقسيم هذه الاطروحة الى ثلاثة فصول .

ففي الفصل الاول تم تخصيصه للدراسة المرجعية للمواد الخزفية بصفة عامة والى كل من المليت والكورديريت حيث تم تقسيمه الى محورين رئيسيين، ففي المحور الاول تطرقنا الى مفهوم المواد الخزفية وانواعها واهم الخصائص هذه المواد وكذلك اهم الطرق التجريبية المتبعة في تحضيرها و مراحلها كما تناولنا اهم مجالات استعمال هذه المواد ومفهوم عملية التليد و مراحلها واهم تقنيات هذه العملية ، بينما خصصنا المحور الثاني كدراسة مرجعية حول المليت و الكورديريت و تطرقنا فيه الى مفهوم المليت و بعض الخصائص و كذلك اهم الطرق التي يتم من خلالها تحضير المليت مع سرد بعض الدراسات السابقة و اهم المجالات التي تستعمل فيه هذه المادة المهمة وقمنا بعرض دراسة مرجعية حول تعرف مادة الكورديريت ، انواعه ، خصائصه ، اهم طرق تحضيره ، اهم استعمالاته وكما تطرقنا الى اهم مخططات الاتزان التي تحدد لنا مسار الاطوار المتشكلة في هذه الاطروحة.

اما في الفصل الثاني تطرقنا فيه الى الطرق التجريبية المتبعة والاجهزة المستعملة ، بعرض فيه المواد الاولية المستعملة و طريقة التحضير و الاجهزة التي التي استخدمت في توصيف الخلائط المحضرة .

وفي الفصل الاخير قمنا بعرض لاهم النتائج التجريبية المتحصل عليها و مناقشتها ، اين تم تقسيمه الى ثلاث محاور . في المحور الاول تم عرض نتائج التحليل الحراري لجميع الخلائط المحضرة بعدة اجهزة تحليلية حرارية ولمعرفة ماهية الاطوار المتشكلة قمنا بدراسة تحليلية كيفية بواسطة جهاز التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية، وبالإضافة الى ذلك قمنا بتحديد تأثير درجة حرارة التليد على بعض الخصائص للمواد المصنعة . واما في المحور الثاني فقد خصصناه لدراسة الخصائص العزلية و الكهربائية لجميع الخلائط المحضرة والمليدة عند درجة حرارة 1600°C ، حيث قمنا بدراسة تأثير التردد على ثابت العزل النسبي وظل زاوية الضياع لجميع الخلائط كما قمنا بدراسة كل من الناقلية الكهربائية المتعلقة بالتردد و المقاومة . وفي المحور الاخير تم عرض نتائج التحليل الحراري للخليط ميليت (50%) / كورديريت (50%) (MC50) و تحديد جميع التحولات الطورية التي حدثت للخليط عند المعالجات الحرارية ، كما قمنا باستعمال منهجية مناسبة في انجاز دراسة حركية لهذه الاطوار مع تحديد كل من طاقة التنشيط و المعاملات الحركية لها .

الفصل الاول

دراسة مرجعية حول الخزفيات

مدخل

في هذا الفصل الذي ينقسم محورين رئيسيين

المحور الاول: تطرقنا فيه الى دراسة نظرية حول الخزفيات وطرق تحضيرها واهم

التطبيقات التي تستعمل فيها الخزفيات

المحور الثاني: خصصناه للدراسة المرجعية حول مادة الميليت وتناولنا فيه جميع الخصائص

واهم طرق التحضير المستعملة، وكذلك اهم استعمالات هذه المادة

واما في الجزء الأخير والذي خصصناه لطور الكورديريت فتناولنا فيه اهم خصائص

الكورديريت وطرق تحضيره واستعمالاته.

المحور الأول

عموميات حول الخزيات

2.2.1.I. الخزفيات التقنية

إنه على عكس الخزف التقليدي الذي يعتمد بشكل رئيسي على الكاولان [4] ، فإن الخزف التقني في أساسه عبارة عن مركبات نقية تقريبا سواء كانت مركبات ثنائية أوكسيدية كالزركونيم (ZrO) اولا او كسليديا ككربيد السيليكون (SiC) أو تركيب لعدة مركبات ثنائية كالميليت (3Al₂O₃.2SiO₂) و ثلاثية كالكورديريت (2Al₂O₃.2SiO₂.5MgO) ، ويتم الحصول على النوع من اختيار المواد الاولية و معالجتها حرارية مع مراعاة نسبة الأطوار المتشكلة و البنية المجهرية و الابعاد الحبيبية نظرا لخصائصها المتميزة المرغوبة مثل معامل التمدد الحراري المنخفض و الصلادة المجهرية العالية كما هو موضح في الجدول (1-I) [5] ، تم اختيار هذا الخزف كمادة مفضلة في العديد من المجالات و التطبيقات مثل محركات الديزل و التوربينات الغازية وقوالب تشكيل المعادن [4]، والجدول (2-I) يلخص اهم انواع الخزف التقني ومجال استعماله [4-7].

الجدول (1-I): خصائص الميكانيكية بعض الخزفيات التقنية [5]

	الكثافة (g /cm ³)	قوة الانضغاط (MPa)	قوة الشد (MPa)	قوة الانحناء (MPa)
Al ₂ O ₃	3.85	2585	207	345
SiN ₄	3.19	3450	-	690
SiC	3.1	3860	170	550
ZrO ₂	5.5	1860	-	690

الجدول (2-I): استخدامات بعض الخزفيات التقنية [4-7]

اسم الخزف	نوعية الاستعمال	المجال
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	اجهزة استشعار	الالكتروني
PZT (PbZrTiO)	محولات الطاقة	
ReO ₂ - ReO ₃	فائقة الناقلية	
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	المفاصل الصناعية و اربطة الكسور	الطب الحيوي
UO ₂ - PuO ₂	جدران الوقاية من الاشعة	النووي
SiC - Al ₂ O ₃	مقاومة الصدمات	العسكري
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Si ₃ N ₄	التوربينات	الترموديناميكي
TiC - TiN	ادوات القطع وقطع محركات	الميكانيكي
Al ₂ O ₃ - AiN - BeO	عوازل كهربائية	الكهربائي
SiC	عوازل حرارية	الحراري

3.1.I. خصائص الخزفيات

1.3.1.I. الخصائص الكهربائية

تمتاز اغلب الخزفيات بخصائص عزلية لذي تستخدم في التطبيقات الالكترونية و الكهربائية كعوازل و مكثفات كهربائية رغم ان المواد البلاستكية مفضلة على الخزفيات عند استعمالها كمكثفات كهربائية بسبب سهولة انتاجها، ولكن ميزة الخزف تتمثل في مقاومة التشوه تحت تأثير الاجهادات، عند درجات الحرارة المنخفضة و العالية (1700 °C-1500 °C) اين تتبخز فيها المواد البلاستكية (80 °C-250 °C)، و هذه التي جعلت من الخزف اكثر المواد استعمالا في التطبيقات الكهربائية، ويوضح الجدول (3-I) قيم ثابت العزل الكهربائي لبعض المواد الخزفية مقاسة عند التردد 1 KHZ [1، 4، 7]

الجدول (3-I): ثابت العزل الكهربائي لبعض الخزفيات [5]

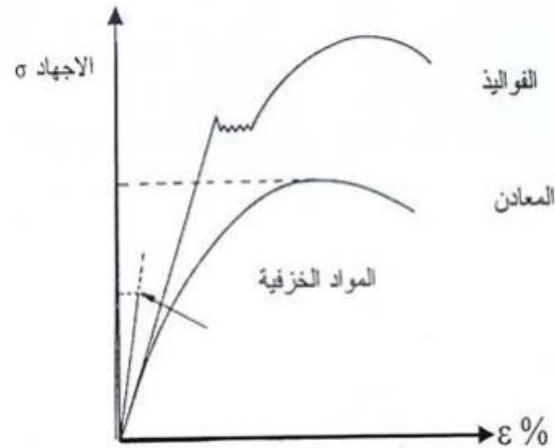
المركب	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	الميليت	الكورديريت	البورسلان
ثابت العزل	5.9	9.0	10.6-8.6	6-7	5.4-4.5	6-0

2.3.1.I. الخصائص الكيميائية

يتم تقييم الخواص الكيميائية وفقا لقدرة المادة على مقاومتها للأحماض و القواعد التي تؤدي الى اتلاف المادة فالخزفيات تمتاز بخصائص كيميائية (الخمول الكيميائي هو القدرة على مقاومة الهجمات الكيميائية) وكذلك مقاومة التغيرات المناخية، و هذه الميزة تجعله لا يشكل خطرا على صحة الانسان مما يستخدم على نطاق واسع في المعدات الصحية و الطبية، و كما ان الخزف اكثر مقاومة للتأثيرات المسببة للتآكل مقارنة بالمعادن [1]، ويتميز الخزف بروابط قوية بين الذرات مما يساهم في تماسكها وهذا راجع الى نوعية روابطه الايونية او التكافؤية او الايونية-التكافؤية [4، 8].

3.3.1.I. الخصائص الميكانيكية

تعتبر الخزفيات مواد هشة مقاومة للتشوه نتيجة عوامل من بينها قوة روابطه الكيميائية التي تعيق انزلاق المستويات البلورية عند التأثير عليها (الاجهادات)، و كذلك غياب المجال اللدن مقارنة بالمعادن (الشكل I-2) [9]، كما ان للخزفيات معامل مرونة مرتفع جدا ($E_{بوليمرات} > E_{معادن} > E_{الخزف}$)، و قيم عالية للصلادة وبالمقابل قيم ضعيفة للصلابة (مدى مقاومة انتشار الشقوق) [10].



الشكل (I-2): منحنى التشوه للخزفيات والمعادن و الفولاذ [9]

4.3.1.I الخصائص الحرارية

إن أهم مميزات المواد الخزفية المرغوب فيها هو سلوكها الجيد في درجة الحرارة العالية، وهذا بفضل المعاملات الحرارية، فأغلب الخزفيات تمتاز بدرجة انصهار عالية تتجاوز 1400°C ، وذلك راجع إلى روابطها القوية، ومن المعروف في الخزفيات أن إلكتروناتها التكافؤية مقيدة أي غياب كلي للإلكترونات الحرة، مما يجعل الخزفيات أكثر المواد عازلة حرارياً، إضافة إلى معامل تمددها الحراري الضعيف، وفي الجدول (I-4) نوضح قيم بعض المعاملات الحرارية لبعض الخزفيات [12،11].

الجدول (I-4): الخصائص الحرارية لبعض الخزفيات [12،11]

معامل التمدد الطولي ($10^{-6}/\text{k}$)	الناقلية الحرارية ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	درجة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$)	اسم الخزف
8.9-8	35-24	2060-2050	الالومينا (Al_2O_3)
9-7	12-2	2710-2680	زركونيا (ZrO_2)
7.4-6.6	25-18	3170-3250	كبريد التيتانيوم (TiC)
4.6- 4.3	200-90	2680-2700	كبريد السيلكون (SiC)
5.6 3.5	36-27	2450-2410	كبريد البور (B_4C)
7.1-4.5	88-28	2920-2820	كبريد التنغستن (WC)
1.2-0.8	2200-600	3910-3720	الالماس

4.1.I. مراحل تحضير الخزفيات

يتم استخدام الخزفيات في مجالات عديدة بشكل واسع كخزف البناء، والحراريات و المواد الإنشائية المتقدمة عالية الحرارة (المفاعلات النووية) ، والمبادلات الحرارية والمحولات الحفازة ، والمرشحات والأجهزة البصرية و مواد التعبئة والتغليف الإلكترونية [13-16] ووفقا للخصائص الفيزيائية والكيميائية لها، كالناقلية الحرارية والكهربائية الضعيفة ومعامل تمددها الحراري و ثابت عزلها الكهربائي الضعيفان، والصلادة المجهرية العالية، التي تتحكم فيها المواد الأولية المستعملة وكذلك طرق التحضير المتبعة، وفي ما يلي اهم مراحل تحضير الخزفيات.

1.4. 1.I تحضير ومعالجة المساحيق

وهي اهم مرحلة في تحضير المواد الخزفية، لأنها تبنى عليها الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد، حيث تتطلب تجانس حبيبي في الشكل والحجم وكذلك توزيعها، ويتم تحضير المساحيق بطريقتين:

❖ **التحضير الجاف:** تعتبر هذه الطريقة الأيسر و الأقل تكلفة من الطرق الأخرى، حيث يتم استخدام مواد أولية جافة كالأكاسيد ثم يتم خلطها جدا وسحقها ليتم اخضاعها لمعالجة حرارية او ما يعرف بالكلسنة .

❖ **التحضير الرطب:** تعتبر هذه الطريقة الأكثر صعوبة وتكلفة مقارنة بالنوع الآخر من التحضير، وهي ايضا اكثر شيوعا في تحضير المواد الخزفية، و نظرا لما تقدمه من مساحيق عالية النقاوة و نانومترية و سطح تلامس اكبر، فإنّ هذه الطريقة تعتمد على تحضير راسب او مواد هلامية انطلاقا من تفاعلات كيميائية، ومن بين هذه الطرق نجد طريقة المحاليل الغروية [17، 18] و طريقة الترسيب بواسطة الابخرة CVD [19] .

اما بالنسبة لعملية السحق فلها اهمية كبرى في مجانسة المواد الأولية للحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة، تزيد في سطح التلامس وبالتالي تنشيط عملية التليد [20] ومن بين طرق السحق:

❖ **السحق الكوكبي :** ويتم وضع المواد الأولية المراد سحقها في علبة اسطوانية مع كرات من الزركونيوم ذات انصاف اقطار محددة ، حيث تتم عملية السحق خلال عدة دورات تتخللها فترة راحة بين كل دورة [21] .

❖ **السحق الاهتزازي :** ويتمثل مبدا عمله في الحركة الاهتزازية، حيث يتم وضع الخليط مع كريات في علبة اسطوانية فتتحرك هذه الكريات بحركة اهتزازية ذات تواتر عالي .

❖ **السحق التاكلي :** يرتكز مبدا عمله حول وضع المواد الأولية مع كرات في علبة اسطوانية تدور حول محور دوران ثابت، وعن طريق الاحتكاك بين الكرات و الخليط تتم عملية السحق.

2.4.1.I التشكيل

يُعنى به اعطاء شكل هندسي للمادة المسحوقة، او هو وضع الشكل النهائي للمادة الخزفية، ولهذه المرحلة اهمية كبيرة ، اين يجب فيها مراعاة بعض الجوانب كنعومة سطح العينات و انتظامها وابعاد العينة لمعرفة مقدار النقل خلال عملية التلييد ومن اهم طرق التشكيل:

- ❖ الكبس المحوري
- ❖ الكبس الهيدروستاتيكي
- ❖ طريقة الصب
- ❖ طريقة الاستخراج

3.4.1.I التلييد

وهو آخر مرحلة من مراحل تحضير المواد الخزفية و يعتمد على المعالجة الحرارية للحصول على منتجات صلبة متكاثفة و ملتحمة، حيث يتم تسخين المادة الأولية في درجة حرارة أقل بكثير من درجة حرارة الانصهار، و يحدث التصاق لحبيبات المادة مع بعضها البعض [22]، وخلال عملية التلييد يتم خفض المسامية الأولية وتطوير الخصائص الفيزيائية و الكيميائية، ولاسيما ابعاد الجزيئات المكونة للمسحوق وهذا نتيجة تأثير درجة الحرارة [23]، وتكون عملية التلييد مرفق بمايلي:

- ❖ نقص في الأبعاد الأولية للعينة وزيادة في الكتلة الحجمية الظاهرية.
- ❖ زيادة عدد الروابط بين الحبيبات والذي يؤدي إلى شدة التماسك بين حبيباتها.
- ❖ تحسين في الخواص الميكانيكية والحرارية للعينة.
- ❖ نقص في الطاقة السطحية الاجمالية للمادة نتيجة نمو وكبر الحبيبات.

4.4.1.I مراحل عملية التلييد**❖ مرحلة تشكل الاعناق**

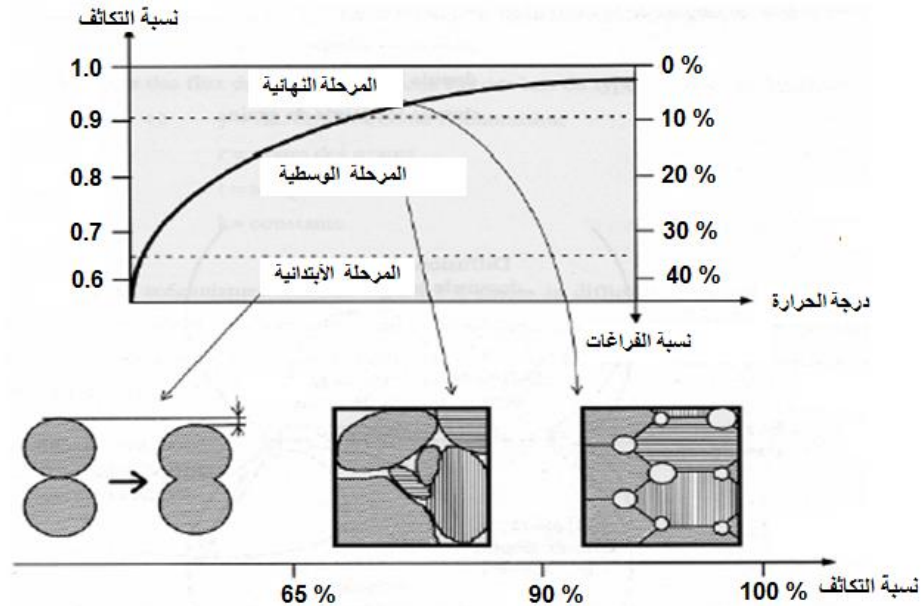
وهي اول مرحلة في عملية التلييد حيث يحدث التحام بين الحبيبات المتلامسة، اين تتم في بداية الامر تشكل الاعناق بها، ومن خصائص هذه المرحلة عدم حدوث نمو حبيبي ووجود فراغات مفتوحة وبشكل كبير، وفي نهاية هذه المرحلة تنقل الفراغات قليلا و تتغير الكتلة الحجمية الظاهرية.

❖ مرحلة التكثيف والنمو الحبيبي

تتميز ثاني مراحل عملية التلييد بالتحام العديد من الحبيبات، وتبدأ هذه الأخيرة في النمو وتنقص الفراغات اي تقلص المادة فتظهر بنية جديدة، كما ان الفراغات تتحرك وتنتشر لتصل الى السطح فتصبح المادة اكثر كثافة، وتجدر الاشارة ان الفراغات تتحول من فراغات مفتوحة ومستمرة الى فراغات مغلقة منقطعة ومعزولة

❖ مرحلة تشكل الفراغات المغلقة

و هي آخر مراحل التليد اين تزداد فيها نسبة الفراغات المغلقة فتصبح كروية و معزولة، و تكون موجود بين الحبيبات وداخلها ، وتتوقف عن الحركة مما يدل على أنَّ عملية التليد في نهايتها.



الشكل (3-I): مراحل عملية التليد

5.4.1.I طرق التليد

- **التليد الطبيعي:** وتعتبر الاكثر استعمالا، اين يتم تسخين العينات او المساحيق في درجات حرارة عالية اقل من درجة حرارة الانصهار دون تطبيق اي نوع من الاجهادات، كما تتطلب هذه التقنية إضافات بهدف الحد من النمو المفرط للحبيبات وتنشيط عملية التليد.
- **التليد تحت تأثير ضغط خارجي:** وتعتبر هذه التقنية مكلفة نوعا ما حيث يتم تطبيق ضغط خارجي خلال عملية التسخين، إلا أنَّ هذه الطريقة تحقق نسبة تليد عالية نتيجة انعدام نسبة الفراغات .
- **التليد التفاعلي:** وهو نتيجة للتفاعلات الكيميائية في العينات الخزفية خلال درجات حرارة معينة، ويتميز هذا النوع بوجود نسبة معتبرة من الفراغات .

المحور الثاني

دراسة مرجعية حول

الميليت و الكورديريت

1.2.I الميليت**1.1.2.I التعريف**

الميليت هو الطور الوحيد المستقر في النظام الثنائي ($Al_2O_3-SiO_2$) عند الضغط الجوي، اكتشف اول مرة في جزيرة (Mull) الاسكتلندية من قبل الجيولوجيان Greig و Bowen منذ اقل من قرن (1924) لونه ابيض نادر الوجود وصيغته الكيميائية ($Al_6 Si_{12}O_{13}$) ، يُحضر الميليت بعدة طرق كالتحليل الحراري للكاولان او انطلاقا من مكوناته الاساسية او اكسيد السليسيوم و اكسيد الالمنيوم بالتسخين إلى درجات حرارة عالية وكذلك بطريقة المحاليل الغروية [6، 24-27]

ويوجد الميليت في الطبيعة على شكل معدن (وهو نادر الوجود) ، وهو عبارة عن رواسب تشكلت من ملامسة الطين الصحارة البركانية [6] عند درجة الحرارة العالية، و قد جذبت هذه المادة اهتمام العديد من الباحثين نظرا لأهميتها واستخداماتها كمادة حرارية في العديد من التطبيقات التكنولوجية المتقدمة (عوازل و حوامل الكترونية) ، و الصناعات الهيكلية وهذا راجع لخصائصها الحرارية،(تمدد حراري ضعيف) والكهربائية (ثابت العزل) والفيزيوكيميائية (الكثافة و مقاومة التاكل العالية والاستقرار الكيميائي) و الميكانيكية (مقاومة الزحف) [28-32].

2.2.I. البنية البلورية للميليت

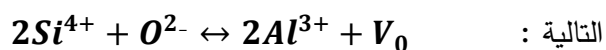
للميليت بنية معينة مستقيمة (Orthorhombique) والصيغة العامة لتركيبته من الشكل $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$ حي x يمثل الاماكن المتشكلة نتيجة مغادرة ذرات الاكسجين للوحدات الرباعية فمن اجل ($x=0.25$) يكون لدينا ميليت ذو الصيغة الستيكومترية التالية ($Al_2O \approx 72 \text{ wt } \%$ ، $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ذو بنية رباعية ووسائطه الشبكية هي [33-35]:

$$a=7.553 \text{ \AA} \quad b=7.686 \text{ \AA} \quad c=2.884 \text{ \AA}$$

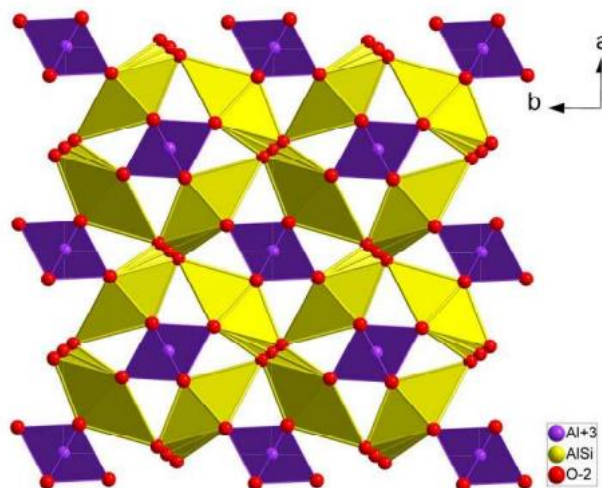
ومن اجل ($x=0.4$) فيكون هناك ميليت غني بالألومينا ذو صيغة كيميائية ($2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ، $Al_2O \approx 78 \text{ wt } \%$) وبنيته رباعية ذات وسائط شبكية كالتالي [33-35]:

$$a=5.88 \text{ \AA} \quad b=7.688 \text{ \AA} \quad c=2.889 \text{ \AA}$$

و يكمن الاختلاف في البنيتين باستبدال ايونات Si^{4+} مع ايونات Al^{3+} في المواقع الرباعية السطوح. وفقا للمعادلة



اين V_0 هي الفراغات المتشكلة نتيجة مغادرة الأوكسجين لمواقعه



الشكل (4-I): بنية الميليت بالإسقاط على المستوى (a ; b) [35]

3.2.I. البنية المجهرية للميليت

تتعلق البنية المورفولوجية للميليت بدرجة الحرارة ففي درجة الحرارة المنخفضة يكون شكله المورفولوجي عبارة عن بلورات صغيرة ذات شكل شرائحي ويسمى الميليت الاولي، أما في درجات الحرارة العالية تكون بلوراته ذات شكل عصوي، ويكمن الاختلاف حسب Lundin في بلوراته العصوية فتكون في الميليت الثانوي ذات حجم كبير، أين يمكن ملاحظتها بالمجهر الضوئي، أما الميليت الاولي فبلوراته ذات حجم صغير، و هي من رتبة 100 \AA [36,35]

4.2.I. خصائص الميليت

يعتبر الميليت مادة حرارية جذابة للغاية نظرا لخصائصها الحرارية والميكانيكية والفيزيائية والكيميائية التي تخوله أن يكون أحد اهم الخزفيات في جميع التطبيقات الصناعية والهندسية والالكترونية.

1.4.2.I الخصائص الكيميائية

الميليت مركب خامل و غير نشط كيميائيا، اي انه طور مستقر لا يتفاعل ولا يتفكك ولا ينحل في الماء كما لا تؤثر عليه الاحماض ما عدا حمض الفلور [37,27]

2.4.2.I الخصائص الحرارية و الميكانيكية

يمتاز الميليت بخصائص حرارية جد مرغوبة فيها كالاستقرار الحراري في درجات الحرارة العالية جدا مثل تمدده الحراري المنخفض، وناقليته الحرارية الضعيفة مما جعله مطلوبا في جميع التطبيقات الصناعية والحرارية والتي تتطلب مقاومة عالية لدرجة الحرارة نلخصها في الجدول (4-I) ، أما فيما يخص الخصائص الميكانيكية فقد تم جمعها في الجدول (5-I)

الجدول (4-I) الخصائص الحرارية للمليت [6، 27، 37-39]

اسم الخزف	زركونيا	سبينال	الومينا	مليت
الصيغة	ZrO ₂	MgO.Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
درجة الانصهار (°C)	2600	2135	2050	1830
معامل التمدد الحراري من 20° الى 1400°C (×10 ⁻⁶ .°C)	≈ 8	≈ 9	≈ 4.5	≈ 4.5
الناقلية الحرارية (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .°C)	1.25	134	250	63

الجدول (5-I): الخصائص الميكانيكية للمليت [27، 40-42]

الخصائص	القيمة
الصلادة	5-7
المتانة	3-1
مقاومة التحمل (MPa)	400
معامل يونغ ($k_{1c} = \pi$)	140-250
معامل بوسون (ν)	0.25
مقاومة الانحناء σ_f (MPa)	500-150

3.4.2.I الخصائص العزلية والكهربائية

يعتبر المليت من المواد الخزفية التي تمتلك خصائص كهربائية وعزلية مرغوبة و ممتازة مثل الناقلية الكهربائية الضعيفة و ثابت العزل النسبي المنخفض، و لهذا يُعد مادة مفضلة و مستعملة في التطبيقات الالكترونية، و الخصائص موضحة في الجدول (5-I).

الجدول (5-I): الخصائص الكهربائية للمليت [6، 27، 43-45]

الخاصية	القيمة
ثابت العزل عند 1 MHz (ϵ_r)	6.6
المقاومية الكهربائية عند 20°C (σ)	من 10 ³ الى 10 ⁴
المقاومية العزلية (kv/mm)	من 9 الى 10

5.2.I. تطبيقات الميليت

نظرا لخصائه الحرارية و الميكانيكية الجيدة و ثابت عزله الكهربائي المنخفض وظل زاويته للفقد المنخفضة عند الترددات العالية ، فإنّ الميليت و المركبات الخزفية القائمة عليه تستخدم في الكثير من التطبيقات الالكترونية كالمكثفات الخزفية و الرقائق الالكترونية وكذلك التطبيقات الهندسية، بالإضافة إلى ذلك تغليف الدوائر الالكترونية عالية التردد [46-49] ، وكما يستخدم في مجال الاتصالات اللاسلكية التي تطلب ثابت عزل نسبي منخفض ومعامل جودة مرتفع في التوترات العالية [50]. كما يستعمل كمادة حراية مثالية في انتاج قوالب صناعات الفولاذ و الزجاج الذي يتطلب خصائص حرارية كمقاومته لدرجات الحرارة العالية ، كما يستخدم الميليت المضاف إليه كل من الألومينا او الزركونيا كمرشحات للمعادن المنصهرة و الافران الكهربائية و كذلك الافران منخفضة التردد او دعامات و محفزات و رقائق و مقومات للضغط في الالكترونيات [51-52]

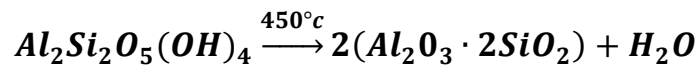


الشكل (I-5): بعض تطبيقات الميليت

6.2.I. اهم طرق تحضير الميليت

6.2.I.1 طريقة تحضير الميليت من الكاولان و اضافة الالومينا

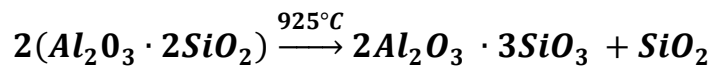
تم تحديد الميليت اول مرة على انه ناتج عن تسخين الطين الكاولانيني، وهذا المركب بصيغة ستكيومترية تقريبية من الألومينا و السيليكا، و في ما يلي سلاسل التحول الجزئي للكاولينيت [53-57]



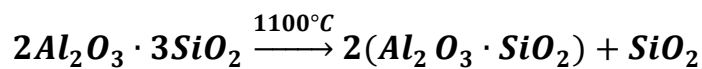
كاولنيت

$\xrightarrow{450^\circ c}$

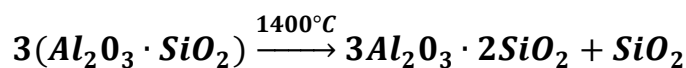
ميتاكاولن



ميتاكاولن $\xrightarrow{925^\circ\text{C}}$ سيليسين + سبينال



سبينال $\xrightarrow{1100^\circ\text{C}}$ سيليسين + شبه ميليت

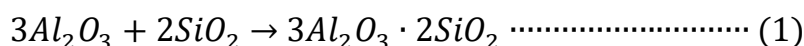


شبه ميليت $\xrightarrow{1400^\circ\text{C}}$ كريستوباليت + ميليت

و من خلال هذه السلسلة تتحول الكاولينيت (الجزء المتبلور من الكاولان) عند درجة الحرارة العالية الى ميليت و كريستوباليت ، وعند اضافة الألومينا يتفاعل هذا الأخير مع الكريستوباليت فيتشكل مركبا يُدعى الميليت الثانوي، وتجدر الإشارة ان تفاعل الألومينا و الكريستوباليت يكون في حدود (1500 °C-1600 °C)، كما استعمل بعض الباحثين هيدرات الألومينا مثل البوهيميت (Boehmite) [57-58] و الجيبسيت (Gibbsite) [59-61] كبديل عن الألومينا، حيث تمكنوا من الحصول على الميليت في درجات حرارة عالية قريبة من 1600°C.

2.6.2.I طريقة التحضير انطلاقا من مكوناته الاساسية (Al2O3 - SiO2) :

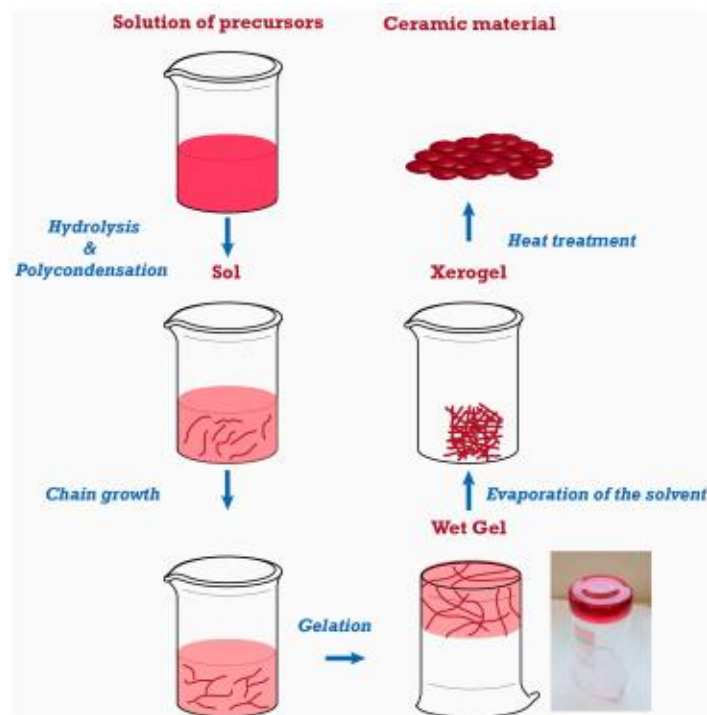
إنّ هذه الطريقة هي الاكثر استخداما للحصول على الميليت النقي ويتم ذلك بخلط اوكسيد الالمنيوم (Al₂O₃) مع اوكسيد السيليسيوم (SiO₂) بكميات متكافئة (وفق المعادلة (1)) ، وبعد الخلط و الطحن و المعالجة الحرارية في درجات الحرارة العالية نسبيا (1500 °C-1600 °C) ، نحصل على الميليت [62] .



و قد لاحظ الباحثان pask و sacks [63] ان هناك عوامل تؤثر في عملية تليد المساحيق بما في ذلك خصائص المساحيق الاولية وظروف التسخين و والنسب المولية للألومينا و السيليكا ، ولقد وجدوا ان زيادة وقت السحق تكسر التكتلات وتنتج تركيبات متجانسة و بالتالي تحسن التليد.

3.6.2.I طريقة التحضير بالمحاليل الغروية (sol-gel)

يعتمد مبداء هذه التقنية على تفاعلات الإماهة والتكثيف عند درجات حرارة منخفضة لإعداد مجموعة من الاكاسيد اللاعضوية الهلامية وتحويلها الى بنى لا بلورية عند درجات حرارة منخفضة كما هو موضح في الشكل (I-6) ، ويمكن تعريفها أيضا بتشكيل طور نسبيا مستقر وصلب عند درجة حرارة ثابتة انطلاقا من الطور السائل، وتم تطوير هذه التقنية المستوحاة من الكيمياء الرطبة للحصول على مواد نقية وتبلور متحكم في متوسط بعده الحبيبي [64-66].



الشكل (I-6): مراحل عملية sol gel [67]

وفي الجدول (I-6) [68-71] ، ملخص لبعض الدراسات والآليات المقترحة في مجموعة من المقالات العلمية والكتب لتحضير تنوي و نمو المليت.

الجدول (I-6): بعض المواد المستعملة في تحضير المليت [68-71]

المرجع	درجة الحرارة	المراحل المتشكلة	المواد المستعملة في التحضير
[68]	980°C	مليت (نظام بلوري رباعي)	TOES + AN + Ethanol + Water
[69]	1300°C	مليت (نظام بلوري رباعي)	TOES + AN + Water + NH ₃
[70]	1000°C	مليت	AlCl _{3.6} H ₂ O + TMOS Ethanol + Water +
[71]	1000°C	مليت	Colloidal silica + TOES TMOS+ AlCl _{3.6} H ₂ O +PO+PEO
[66]	1300 °C	مليت (معينية مستقيمة)	TOES + boehmite + HNO

4.6.2.I طريقة التحضير من معدن الألمنيوم

اجريت دراسات عدة حول توليف الميليت النقي من خلال معدن الألمنيوم، ويمكن الاستشهاد ب Maitra [72] التي قامت بخلط مسحوق الألمنيوم والألومينا المكلسن و مسحوق السيليكا للحصول على الميليت ، و كما افاد الباحث Khabas [73] أنَّ اضافة الألمنيوم النانوي الى خليط من اوكسيد الألمنيوم و اوكسيد السيلسيوم او الكاولنيت و اوكسيد الألمنيوم يزيد من انتاج الميليت ، وكما استخدم كل من Anggono و Derby طريقة للحصول على الميليت من خلال خلط سلائف عضوية والمتمثلة في (polyméthyl-siloxane) و معدن الألمنيوم [74].

5.6.2.I طريقة تحضير الميليت من بقايا صناعية

يوجد في السنوات الاخيرة اهتمام علمي معمق بمشكلة ادارة النفايات خاصة النفايات الصناعية و مخلفات البناء والهدم من خلال عملية التدوير واعادة استخدامها للتخلص من مشاكلها البيئية، فتصبح اعادة تدويرها و استخدامها له قيمة كبيرة في الصناعات ذات درجات الحرارة العالية، على سبيل المثال صناعة الخزف [75-76] ، و تصل نسبة الاستهلاك العالمي السنوي للخزفيات حوالي 9000 مليون متر مربع [77]، وهذا مصحوب بكميات ضخمة من النفايات الناتجة عن المحاجر في انتاج الطين النقي او المخلفات المعدنية الناتجة عن تطوير و معالجة و تصنيع الألمنيوم، ونظرا لان هذه المخلفات تتكون اساسا من الألمنيوم و السيليكات تم اجراء العديد من الدراسات لإعادة تدويرها حيث قام الباحث Yousif Algamal [78] بتحضير الميليت انطلاقا من نفايات الخزف و اضافة نسبة مناسبة و متكافئة من البوكسيت المنتشر في المملكة العربية السعودية كمصدر للأوكسيد الألمنيوم، وكما أستخدمت نفايات الخزف في استخلاص مسحوق الألومينا النانوية واستخدامها في انتاج الميليت [79]، كما قام Pascual برسكلة بقايا الألمنيوم على شكل هيدروكسيد لتكوين ميليت مسامي و مركبات اساسها الميليت [80].

دراسة مرجعية حول

الكوردريت

3.I الكوردريت

1.3.I تعريف الكوردريت

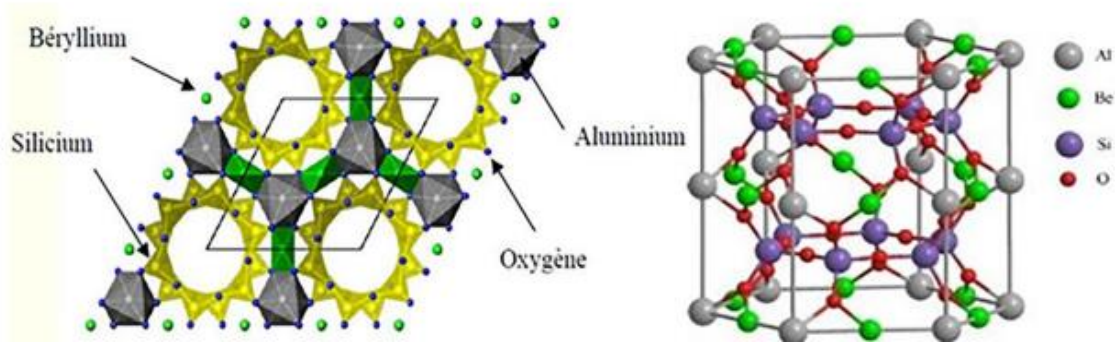
دفع الطلب المتزايد على المواد ذات الخصائص الجذابة (الميكانيكية و الكهربائية و الحرارية) العديد من الباحثين الى تركيز جهودهم على تطوير مواد خزفية جديدة تلبى الاحتياجات الصناعية و التكنولوجية، ويعتبر الكوردريت من بين المواد الخزفية المعروفة جدا بتطبيقاتها الجيدة، و هو من اهم الأطوار البلورية في النظام $(\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ [83- 81]، وسمي بهذا الاسم نسبة الى مكتشفه الفرنسي **Louis Cordie** سنة 1813 [84]، و صيغته الكيميائية $(2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_35\text{SiO}_2)$ ، أستخدم اول مرة كأحجار كريمة في سريلانكا، اين يتواجد الكورديريت بعدة ألوان وهذا راجع لاختلاف الشوارد الموجودة فيه و يتغير لونه بتغير الاضاءة و اتجاه الضوء .

2.3.I. البنية البلورية

اثبت الباحثان **Gossener** و **Mussgnug** في دراستهما لبنية الكورديريت، بأنَّ له بنية معينة مستقيمة، ووسائطه البلورية [85] هي:

$$a = 1.710 \text{ nm} \quad b = 0.978 \text{ nm} \quad c = 0.933 \text{ nm}$$

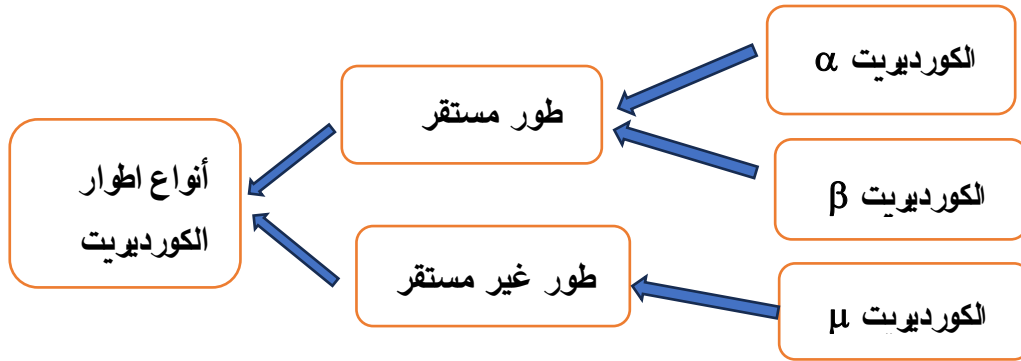
و أنَّ الكورديريت $(\text{MgAl}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$ له بنية شبه سداسية تشبه بني من نوع معدن البريل ذو الصيغة الكيميائية $(\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18})$ كما هو مبين في الشكل (7-I) ، حيث ترتبط الحلقات السداسية $\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ بنسق ثماني متمركز بذرات المغنيزيوم ، كما يتبلور الكورديريت في ثلاث اشكال [86-88] .



الشكل (7-I): بنية معدن البريل [88]

3.3.I اشكال البنيوية للكوردريت

إنَّ للكورديريت ثلاث تحولات تأصلية هما الكورديريت- α ، و الكورديريت- β و الكورديريت- μ ، كما هو مبين في الشكل (8-I)، ووفقا لبعض الدراسات والابحاث [88]، فإنَّ للكورديريت طوران مستقران هما الكورديريت- α ، و الكورديريت- β و طور غير مستقر هو الكورديريت- μ



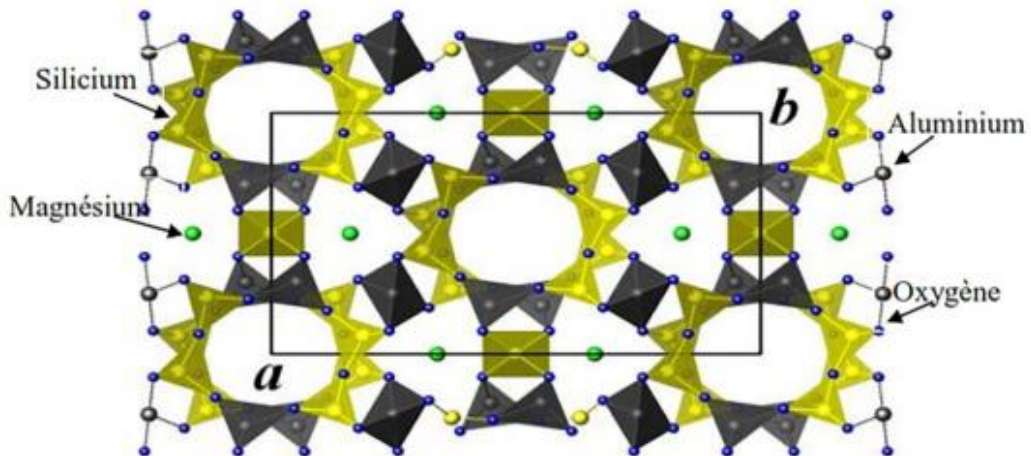
الشكل (8-I): مخطط لأنواع اطوار الكورديريت

1.3.3.I الكورديريت- α

ويعرف باسم الاندياليت بنيته سداسية يتم الحصول عليه في درجات الحرارة العالية (1200°C و 1400°C) وثوابت البلورية هي [88-89]:

$$a = 9.7437 \text{ \AA} \quad b = 9.7437 \text{ \AA} \quad c = 9.3893 \text{ \AA}$$

ويتكون هيكل الاندياليت من خلال شبكة من رباعي السطوح ($\text{Si}/\text{Al}=2$) الممثل باللون الاصفر مكونة حلقات من (Si_4Al_2) ، وثمانى السطوح (MgO_6) ورباعي السطوح ($\text{Si}/\text{Al}=2$) يربطان الحلقات معا، و المواقع الرباعية السطوح تنغرس فيها ذرات السليسيوم او ذرات الالمنيوم.

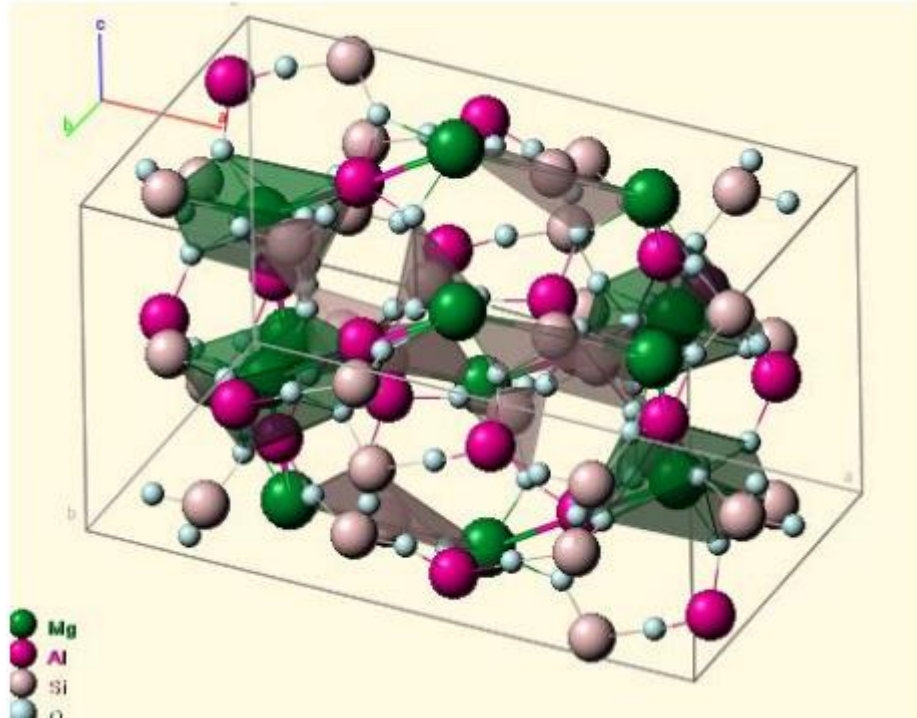
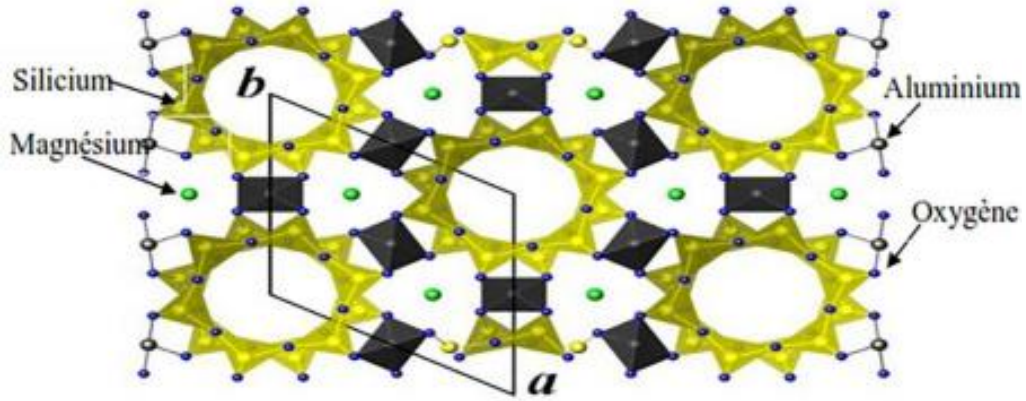


الشكل (9-I): البنية البلورية للكورديريت α [88]

2.3.3.I الكورديريت-β

تم اكتشاف هذه البنية من طرف Schreyer و Schairer [90] وهي بنية مستقرة شبيهة بالاندياليت والحصول عليه صعب، لأن تبلوره يتم تحت شروط حرارية معينة و لعدة ساعات في وجود طور زجاجي وبنية الكورديريت (β) معينة مستقيمة، وثوابته البلورية كالآتي:

$$a= 17.06 \text{ \AA} \quad b= 9.74 \text{ \AA} \quad c=9.34 \text{ \AA}$$



الشكل (10-I): البنية البلورية للكورديريت (β) [90]

3.3.3.I الكورديريت- μ

هو طور شبه مستقر ويظهر في درجات الحرارة المنخفضة و له بنية معينة مستقيمة، و يعرف ايضا باسم المحلول الصلب الكوارتز (β)، و تم اظهاره من قبل (Tkalec) [91] باستخدام جهاز التحليل الحراري المسعري (DSC) و مطيافية التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية (DRX)، و اشار الى أنَّ الذروة المميزة لهذه المرحلة تكون عند ($20=26.04^\circ$) [91-93].

4.3.3.I الانتقال بين الطورين (α) و (β)

إنَّ التحول بين الطورين المستقرين α و β مرتبط في اضطراب بين ترتيب الذرات وبالتحديد بين ذرة الالمنيوم وخمس ذرات من السليسيوم الموجودة في حلقات رباعي السطوح للهيكل. ولقد تم اجراء العديد من الدراسات لتحديد الآلية التي يتم من خلالها ترتيب هذه الذرات خاصة في وجود الطورين في حالة غير متوازنة، ووضحت هذه الدراسات ان ظهور هذه الاطوار راجع بشكل واضح الى مدة المعالجة الحرارية، فالبنية التي تتشكل اولاً هي الاندياليت، ويؤدي كلسنة هذا الاخير عند درجة الحرارة 1400°C لمدة طويلة الى اضطراب في ترتيب كاتيون واحد من Al^{3+} وخمسة Si^{4+} ثم التحول الى الكورديريت (β) [80-94].

4.3.I طرق تحضير الكوردريت

تؤثر تقنية تحضير او تصنيع الخزف على التليد، والخصائص البنيوية للمواد المنتجة، وقد تم استخدام العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية لتطوير الخزف، ويعتبر الكورديريت من المواد الاكثر استعمالاً نظراً لخصائصه الجذابة مما جعل الباحثين يركزون جهودهم في خلق طرق لتحضيره باقل التكاليف، وتختلف هذه الطرق حسب استعمالاته فمثلاً في حاله استعماله في الافران نستخدم الطرق التقليدية، اما في حالة استعماله كمادة نقية، فنستعمل تقنيات عالية الدقة، و بالتالي سنقوم بعرض اهم الطرق المستعملة في تحضير مادة الكورديريت.

1.4.3.I التحضير بتقنية المحاليل الغروية (sol gel)

و هي من التقنيات الكيميائية التي تمكنا من تحضير الكورديريت عالي النقاوة، وهناك العديد من الابحاث لتحضير الكورديريت بهذه الطريقة [95، 80-97]، والتي تركز على استعمال املاح الكلوريد او النيترات او الكربونات وغيرها، وغالبا ما يتم تبلور الطور المستقر كورديريت (α) فوق درجة حرارة 1200°C ، وعموماً يظهر الشكل شبه المستقر للكورديريت- μ (μ -cordierite) بين 900°C و 1200°C ، والذي يتحول إلى الكورديريت- β عن طريق زيادة درجة حرارة المعالجة فوق 1200°C ، و غالباً ما يكون تبلور الكورديريت المُصنَّع بواسطة طريق سول-جل مصحوباً بمرحلة السبينال [95، 97].

2.4.3.I التحضير بطريقة الخزفيات الزجاجية

يتم من خلال هذه الطريقة اذابة الاكاسيد الثلاثة وهي (SiO_2 و MgO و $3Al_2O_3$) في درجات حرارة اعلى من درجة انصهارها وبعدها يتم تبردها إلى درجات حرارة منخفضة، ويتميز الكورديريت المحضر بهذه الطريقة بخصائص زجاجية مثل فراغات واما على المستوى المجهرى فهو يتميز ببنية مجهرية تكون الحبيبات فيها متبلورة وذات توزيع أكثر انتظام [99،98].

3.4.3.I التحضير بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة

تم توجيه العشرات من الأبحاث نحو استخدام تفاعل الحالة الصلبة لتحضير الكورديريت، و التي تستعمل فيها بشكل عام الموارد الطبيعية (البوكسيت و الكاولين و الطين)، حيث قامت الباحثة **Redaoui [100]** وجماعتها بتحضير الكورديريت انطلاقا من مواد اولية محلية (كاولان جبال دباغ بقالمة و كاولان تمازارت بجيجل) مع اضافة أكسيد المغنيزيوم، كما قام **Saheb [101]** بإعداد الكورديريت انطلاقا من مساحيق نانوية للأكاسيد الثلاثة الداخلة في تركيب الكورديريت، كما استغلت أعمال أخرى النفايات الصناعية (الرماد المتطاير و ودخان السيليكا) في تحضير الكورديريت عن طريق تفاعلات الحالة الصلبة [88].

4.3.I خصائص الكورديريت

1.4.3.I الخصائص الحرارية

❖ معامل التمدد الحراري

إنَّ معامل التمدد الحراري للكورديريت منخفض جدا مقارنة ببعض الخزفيات، وله اهمية كبيرة وتستغل هذه الخاصية في مقاومة الكورديريت الجيدة للصددمات الحرارية، حيث تكون المادة الخزفية ذات كفاءة عالية حين يكون معامل تمددها الحراري منخفض، وكما يتميز الكورديريت بمعامل تمدد حراري متباين حيث يكون كبيرا في الإتجاه c، و منخفض في الاتجاهين a و b، و تتراوح قيمة معاملات التمدد الحراري الخطي من $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ إلى $1,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ، و تتغير قيمته على حسب درجة نقاوته و طبيعة الشوائب الموجودة فيه [23].

❖ مقاومة الصدمات الحرارية

تكون كفاءة المادة الخزفية عالية في مقاومة الصدمات الحرارية عندما يكون معامل تمددها الحراري و معامل مرونها منخفضان، والناقلية الحرارية عالية، ويعتبر خزف الكورديريت ثاني اقل المواد الخزفية في معامل التمدد الحراري، أضف إلى ذلك فإن تحسين او تخفيض معامل التمدد الحراري للخزفيات يتم عن طريق اضافة مادة الكورديريت، و تتراوح قيمة التغير المفاجئ في درجة الحرارة ΔT التي من أجلها تسبب تشققات داخل مركب الكورديريت ب $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ [88] ، وكما يمتلك الكورديريت خصائص حرارية تم تلخيصها في الجدول (I-9).

الجدول (I-9): الخواص الحرارية للكورديريت [102،88]

القيمة	الوحدة	الخواص الحرارية
500	ΔT	مقاومة الصدمات الحرارية
1,5	$10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	معامل التمدد الحراري
3	(W/mK)	الناقلية الحرارية
0.35	(Cal/g $^\circ\text{C}$)	السعة الحرارية النوعية

2.4.3.I الخصائص الميكانيكية

إنّ السلوك الميكانيكي هو خاصية أساسية لاختيار المواد في التطبيقات المختلفة، فالخواص الميكانيكية لمواد السيراميك تتأثر بعمليات التصنيع (تقنية الضغط والتلبيد والمسامية) وطبيعة المراحل البلورية [102]، و في الجدول (10-I) بعض الخواص الميكانيكية للكوردريت.

الجدول (10-I): الخواص الميكانيكية للكوردريت [102,88]

القيمة	الوحدة	الخواص الميكانيكية
25.5	(MPa)	قوة الشد
9 – 8	(GPa)	الصلادة
350	(MPa)	قوة الانضغاط
70	(GPa)	معامل يونغ
0.35	(MPa)	قوة الانحناء

3.4.3.I الخصائص الكيميائية و الفيزيائية

إنّ طور الكوردريت من أهم المركبات المستقرة في مخطط الاتزان الثلاثي $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ و صيغته الكيميائية $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ ، فنسبة كل أكسيد من الاكاسيد الثلاثة الداخلة في تركيبه هي كالتالي: % 13,7 وزنا من أكسيد المغنيزيوم (MgO) و % 51,4 وزنا من أكسيد السيليكون (SiO_2) و % 34,9 وزنا من أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3)، ويعرف خزف الكوردريت باستقراره الكيميائي العالي باختلاف الظروف الفيزيائية و الكيميائية، كما يتميز كذلك بمقاومته عالية للتآكل الكيميائي ماعد في حمض الفلور HF [23]، وفي الجدول (11-I) يوضح بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية للكوردريت.

الجدول (11-I): الخواص الكيميائية والفيزيائية للكوردريت [88.12]

القيمة	الوحدة	الخواص الميكانيكية
$2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$	/	الصيغة الكيميائية

1465	°C	درجة الانصهار
0,02-3,2	%	نسبة امتصاص الماء
2.53	g/cm ⁻³	الكثافة الحجمية

4.4.3.I الخصائص العزلية

أدت تطورات تكنولوجيا الأجهزة الإلكترونية وتصميم الدوائر المتكاملة من الضروري للغاية تطوير ركائز بخصائص مناسبة للانتشار السريع للإشارة، ومن ثم استخدام مواد ذات ثابت عازل كهربائي منخفض، ويعتبر الكورديريت واحد من أهم المواد الخزفية الواعدة في التطبيقات الإلكترونية لأن لديه ثابت عزل كهربائي نسبي منخفض، والجدول (9-I) يوضح أهم قيم الخواص العزلية.

الجدول (12-I): الخواص العزلية للكورديريت [12، 23، 88]

الخواص العزلية	الوحدة	القيمة
ثابت العزل النسبي	/	7-5
المقاومة الكهربائية	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{14}

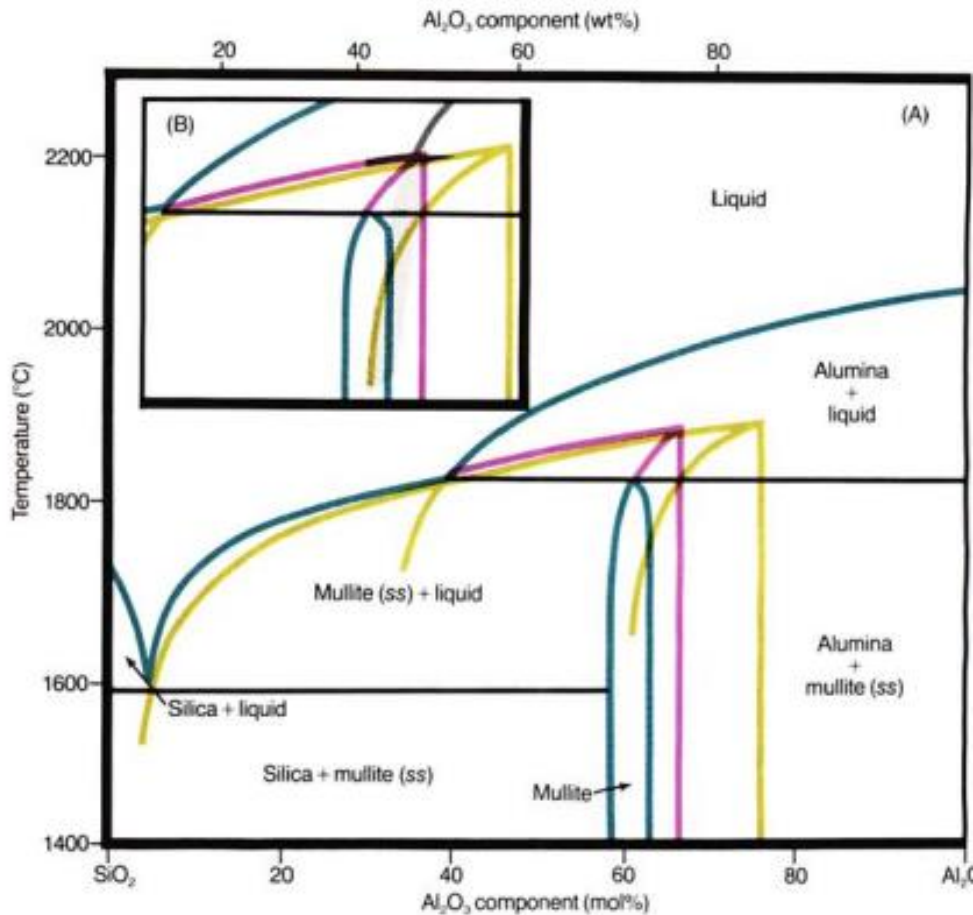
5.3.I استعمال الكورديريت

إن مجالات استعمال الكورديريت كبيرة جداً وواسعة بسبب الخصائص الحرارية و الميكانيكية و الفيزيائية و الكيميائية و الكهربائية الجيدة التي يتمتع بها، فهو يستعمل في الكثير من التطبيقات و المجالات الصناعية، كما يُستعمل كطوب في أفران التحضير و قوالب صناعة المعادن، و نظراً لمعامل تمدده الحراري الضعيف و مقاومته العالية للصدمات الحرارية، فهو يُستعمل في المصانع النووية، كما يستعمل كذلك كمرشحات للتقليل من الجزيئات المنبعثة من محركات السيارات و الجزيئات المنبعثة من خلال احتراق الوقود، أما في المجال الإلكتروني فهو يستعمل كمساند لكثير من الأجهزة الإلكترونية، ولوحات الدوائر و يستخدم أيضاً كمادة عازل للكهرباء في تثبيت أسلاك الكهرباء ذات الضغط العالي، وصناعة الطيران و المحركات التوربينية و المبادلات الغازية، و يعتبر الكورديريت مادة مثالية للتخزين الحراري للطاقة الشمسية أو كحاويات لمواد حرارية [12، 23، 86-88].

6.3.I. مخططات الاتزان

1.6.3.I مخطط الإتزان للنظام الثنائي $Al_2O_3-SiO_2$

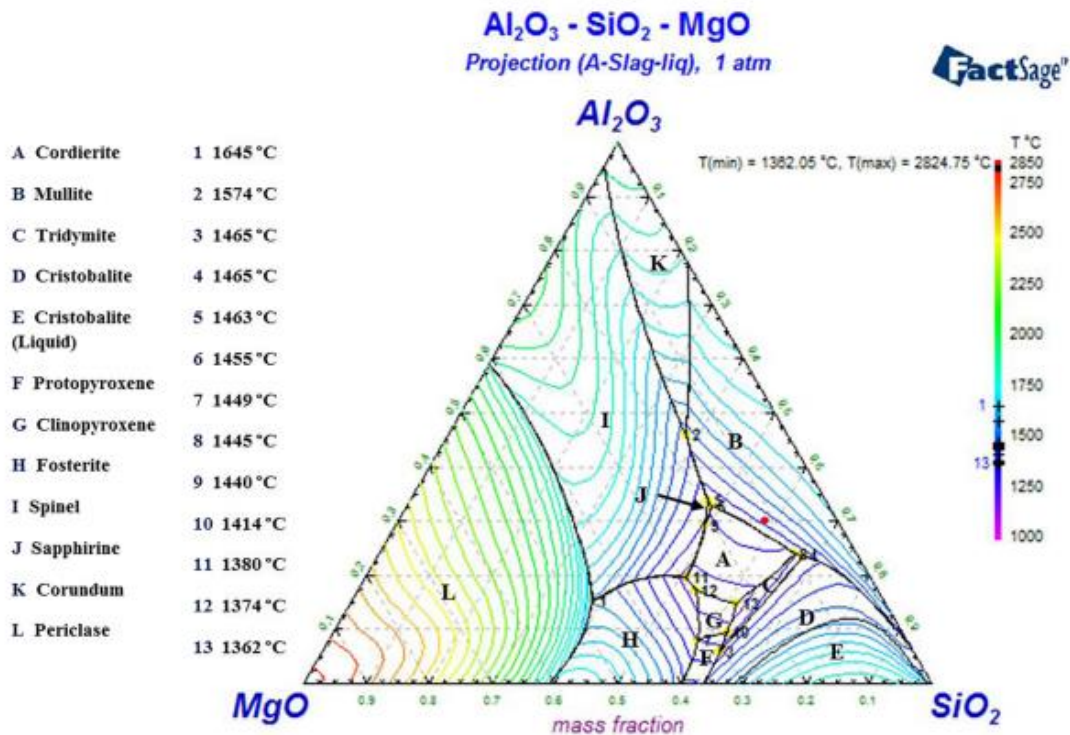
نظرا لأهمية مخطط الاتزان الثنائي $Al_2O_3-SiO_2$ ، فقد اجريت العديد من الدراسات و كانت اول دراسة للباحث **Bowen** [103] ، حيث ركز جهوده حول مجالات تكوين الميليت و ذوبانه، ثم انجز **Toropov** مخطط اخر مغيارا مبينا فيه أنّ الميليت يذوب بصفة متوافقة عكس ما بينه **Bowen** ، و توالى الدراسات حيث قام **Aramaki** [104] بإنجاز مخطط للنظام الثنائي بين فيه أنّ الميليت يذوب بشكل متوافق عند درجة الحرارة $1850^\circ C$ مع وجود تحولين اوتكتيكين ، الاول عند درجة الحرارة $1559^\circ C$ ، فيه 94% وزنا من السيليكا (SiO_2) ، واما الثاني فهو عند درجة الحرارة $1840^\circ C$ فيه 22% وزنا من السيليكا (SiO_2) ، وتم اجراء دراسات اخرى على مخطط الاتزان الثنائي وكانت نقطة الاختلاف حول درجة حرارة انصهار الميليت ومنطقته التي حُددت في المجال $1880^\circ C$ و $1900^\circ C$ [105].



الشكل (11-I): مخطط الاتزان الثنائي $Al_2O_3-SiO_2$ [105]

2.6.3.I مخطط الإيزان للنظام الثلاثي MgO-Al₂O₃-SiO₂

الكوردريت هو سيليكات مغنيزيوم الألمنيوم، وهو مركب ثلاثي يحتوي على اكسيد المغنيزيوم و اكسيد الالمنيوم و اكسيد السليسيوم بنسب متكافئة 2: 2: 5 على التوالي، و تم الكشف عليه اول مرة من طرف الباحثان Rankin و Merwine في عملهما على مخطط الاتزان الثلاثي MgO-Al₂O₃-SiO₂، كما هو موضح بالشكل (I-12)، وهو يصنف من اهم مخططات التوازن الذي يحدد ماهية المركبات الحرارية التي يعطيها و كذلك درجات حرارة الانصهار، و يحيط بمجال استقرار الكورديريت ستة مجالات لأطوار ثابتة وهي: الميليت و الكروندوم و الكريستوباليت و البروتينستاتيت و الفورستريت و السبينال و السفارين، وفي الواقع يمكن أن يؤدي اختلاف بسيط في التكوين إلى تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها، مما جعل إنتاج الكورديريت النقي صعباً للغاية حتى الآن، يوضح الرسم التخطيطي لمخطط الاتزان الثلاثي أن الكورديريت مركب محدد بانصهاره غير المتناسق عند 1465 °C، ويتحول إلى ميليت وسائل، و يتنبأ مخطط الطور بأن مركبات السيليكات أكثر ملائمة لتطبيقات درجات الحرارة المرتفعة، على الرغم من احتوائها على نسبة عالية من السيليكا. يمكن استخدامها بسبب الكمية الكبيرة من الألومينا للتطبيقات الحرارية و أدنى درجة حرارة للسائل هو عند درجة الحرارة [106-108].



الشكل (I-12): مخطط الاتزان الثلاثي MgO-Al₂O₃-SiO₂. [107]

مراجع الفصل الاول

- [1] W Kinger, H Bowen and D Uhlmann, Grain growth sintering and vitrification, Introduction to Ceramics, 1976. 2: p. 448-515 .
- [2] Carter, C. B., & Norton, M. G. (2007). Ceramic materials: science and engineering (Vol. 716, p. 712). New York: springer.
- [3] Barsoum, M. (2019). Fundamentals of ceramics. CRC press.
- [4] Boch, P., & Ni, J. C. (Eds.). (2010). Ceramic materials: Processes, properties, and applications (Vol. 98). John Wiley & Sons.
- [5] Pampuch, R. (2014). An introduction to ceramics (Vol. 86). Springer.
- [6] Doremus, R. H., Shackelford, J. F., & Doremus, R. H. (2008). Ceramic and glass materials: structure, properties and processing.
- [7] Rahaman, M. N. (2007). Sintering of ceramics. CRC press
- [8] Hojo, J. (Ed.). (2019). Materials Chemistry of Ceramics. Springer Nature.
- [9] ا. أرغدي, دراسة آلية و حركية كل من التليبد و التحولات الطورية لمواد حرارية قاعدتها أكسيد الزركونيوم و الجيبسيت مضافا لها الكاولان المحلية, جامعة محمد بوضياف- مسيلة, 2018.
- [10] Boussak, H. (2015). Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia (Doctoral dissertation).
- [11] D. Michel, Aide-mémoire science des matériaux, 2 ed., Dunod2004.
- [12] ا. رداوي, دراسة آلية التحولات الطورية لمواد حرارية محضرة انطلاقا من أكسيد المغنزيوم و الكاولينيت المحلية, جامعة محمد بوضياف- المسيلة, 2018.
- [13] Li, K. (2007). Ceramic membranes for separation and reaction. John Wiley & Sons.
- [14] Helms, H. E. (1983). Ceramic applications in turbine engines (pp. 151-172). Springer US.
- [15] Surendranathan, A. O. (2014). An introduction to ceramics and refractories. CRC Press
- [16] ف. سحنون, تحضير المواد الحرارية ذات القاعدة كاولان- ألمين و دراسة تأثير الإضافات على خواصها الكهربائية والحرارية و الميكانيكية, جامعة فرحات عباس - سطيف, 2008.
- [17] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, Limoges, 2009.

- [18] S.P. Sajjadi, Sol-gel process and its application in Nanotechnology, Journal of Polymer Engineering and Technology 13 (2005) 38-41.
- [19] K. L. Choy, Chemical vapour deposition (CVD): advances, technology and applications, CRC Press 2019.
- [20] B Faraht, Préparation et etude de filter a base de matériaux céramiques constitué principalement de kaolin et dolomite. 2005, Université De Mentori Constantine.
- [21] R Riedel and IW Chen, Ceramics Science and Technology, Volume 2: Materials and Properties. 2011: John Wiley and Sons
- [22] Bansal and AR Boccaccini, Ceramics and composites processing methods. 2012: John Wiley and Sons
- [23] ا. لعمارة , تأثير الإضافات (CaO, MgO, ..) على آلية التحولات الطورية لخلائط محضرة إنطلاقاً من مواد منجمية محلية و أكسيد المغنيزيوم, جامعة محمد بوضياف- مسيلة, 2022.
- [24] Schneider, H., Schreuer, J., & Hildmann, B. (2008). Structure and properties of mullite—A review. Journal of the European Ceramic Society, 28(2), 329-344.
- [25] Sánchez-Soto, P. J., Eliche-Quesada, D., Martínez-Martínez, S., Garzón-Garzón, E., Pérez-Villarejo, L., & Rincón, J. M. (2018). The effect of vitreous phase on mullite and mullite-based ceramic composites from kaolin wastes as by-products of mining, sericite clays and kaolinite. Materials Letters, 223, 154-158.
- [26] Schneider, H., Fischer, R. X., & Schreuer, J. (2015). Mullite: crystal structure and related properties. Journal of the American Ceramic Society, 98(10), 2948-2967.
- [27] Schneider, H., & Komarneni, S. (Eds.). (2006). Mullite. John Wiley & Sons.
- [28] Abdallah, A. I., Sayed, M., Awaad, M., Yousif, A. H., & Naga, S. M. (2021). Characterization of in-situ zirconia/mullite composites prepared by sol-gel technique. Journal of Asian Ceramic Societies, 9(3), 940-946.
- [29] Tripathi, H. S., Ghosh, A., Halder, M. K., Mukherjee, B., & Maiti, H. S. (2012). Microstructure and properties of sintered mullite developed from Indian bauxite. Bulletin of Materials Science, 35, 639-643.
- [30] Chen, Y. F., Wang, M. C., & Hon, M. H. (2003). Transformation kinetics for mullite in kaolin–Al₂O₃ ceramics. Journal of materials research, 18(6), 1355-1362.
- [31] Babashov, V. G., Maksimov, V. G., & Varrik, N. M. (2022). On Mullite Crystallization in Ceramic Composites. Glass and Ceramics, 78(11-12), 471-475.
- [32] Cividanes, L. S., Brunelli, D. D., Bertran, C. A., Campos, T. M. B., & Thim, G. P. (2011). Urea effect on the mechanism of mullite crystallization. Journal of Materials Science, 46, 7384-7392.

- [33] Cui, K., Zhang, Y., Fu, T., Wang, J., & Zhang, X. (2020). Toughening mechanism of mullite matrix composites: a review. *Coatings*, 10(7), 672.
- [34] Aryal, S., Rulis, P., & Ching, W. Y. (2012). Mechanical properties and electronic structure of mullite phases using first-principles modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(7), 2075-2088.
- [35] Angel, R. J., & Prewitt, C. T. (1986). Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. *American Mineralogist*, 71(11-12), 1476-1482.
- [36] Anggono, J. (2005). Mullite ceramics: its properties structure and synthesis. *Jurnal Teknik Mesin*, 7(1), 1-10.
- [37] Roy, R., Das, D., & Rout, P. K. (2021). A review of advanced mullite ceramics. *Engineered Science*, 18, 20-30.
- [38] Sutardi, S., Septawendar, R., & Rachman, A. (2013). Preparation of nano mullite from activated kaolin and gibbsite at a low temperature. *Journal of Ceramic Processing Research*, 14(3), 400-404.
- [39] Moslemi-firoozabadi, H., Manafi, S., & Ghahremani, D. (2022). Preparation of mullite-HfN composites through spark plasma sintering: investigation of the microstructure and mechanical properties. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 59(6), 775-786.
- [40] Choo, T. F., Mohd Salleh, M. A., Kok, K. Y., & Matori, K. A. (2019). A review on synthesis of mullite ceramics from industrial wastes. *Recycling*, 4(3), 39.
- [41] Florent Belnou. Mullitisation et inhibition du retrait dans des systèmes multioxydes alumine-zircon et porcelaine alumineuse. *Sciences de l'ingénieur [physics]*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002. Français. fftel-01697395f
- [42] Schneider, H., Fischer, R. X., & Schreuer, J. (2015). Mullite: crystal structure and related properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(10), 2948-2967.
- [43] da Silva, V. J., de Almeida, E. P., Gonçalves, W. P., da Nóbrega, R. B., de Araújo Neves, G., de Lucena Lira, H., ... & de Lima Santana, L. N. (2019). Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes. *Ceramics International*, 45(4), 4692-4699.
- [44] Andrade, R. M., Araujo, A. J., Alves, H. P., Grilo, J. P., Dutra, R. P., Campos, L. F., & Macedo, D. A. (2019). On the physico-mechanical, electrical and dielectric properties of mullite-glass composites. *Ceramics International*, 45(15), 18509-18517.
- [45] Kool, A., Thakur, P., Bagchi, B., Hoque, N. A., Banerjee, S., & Das, S. (2015). Sol-gel synthesis of transition-metal ion conjugated alumina-rich mullite nanocomposites with potential mechanical, dielectric and photoluminescence properties. *RSC advances*, 5(126), 104299-104313.

- [46] Biswal, B., Mishra, D. K., Das, S. N., & Bhuyan, S. (2021). Structural, micro-structural, optical and dielectric behavior of mullite ceramics. *Ceramics International*, 47(22), 32252-32263.
- [47] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Manurung, P., Asmi, D., & Low, I. M. (2014). Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica. *Ceramics International*, 40(5), 7067-7072.
- [48] Lertcumfu, N., Pengpat, K., Eitssayeam, S., Tunkasiri, T., & Rujijanagul, G. (2015). Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites. *Ceramics International*, 41, S447-S452.
- [49] Roy, D., Bagchi, B., Das, S., & Nandy, P. (2013). Electrical and dielectric properties of sol-gel derived mullite doped with transition metals. *Materials Chemistry and Physics*, 138(1), 375-383.
- [50] Reda, A. E., Abd-El-Raouf, F., Ahmed, S. E., Aziz, D. A., & Mahani, R. (2020). Sintering and dielectric behavior for doped cordierite by xCuO within MgO (1-x)-Al₂O₃-SiO₂ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 243, 122616.
- [51] Ariyajinno, N., & Thiansem, S. (2018). Characterization and properties of cordierite-mullite refractories from raw materials and Narathiwat clay (in Thailand). *Materials Today: Proceedings*, 5(6), 13948-13953.
- [52] Sardy, M., Arib, A., Abbassi, K. E., & Gomina, M. (2012). Elaboration and characterization of mullite refractory products from Moroccan Andalusite. *New Journal of Glass and Ceramics*, 2(3), 121-125.
- [53] Chargui, F., Hamidouche, M., Belhouchet, H., Jorand, Y., Doufnoune, R., & Fantozzi, G. (2018). Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 57(4), 169-177.
- [54] Sahnoune, F., Chegaar, M., Saheb, N., Goeuriot, P., & Valdivieso, F. (2008). Algerian kaolinite used for mullite formation. *Applied Clay Science*, 38(3-4), 304-310.
- [55] Santana, L. N. L., Gomes, J., Neves, G. A., Lira, H. L., Menezes, R. R., & Segadães, A. M. (2014). Mullite formation from bentonites containing kaolinite: effect of composition and synthesis parameters. *Applied Clay Science*, 87, 28-33.
- [56] Koç, S., Toplan, N., Yildiz, K., & Toplan, H. Ö. (2011). Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 103(3), 791-796.
- [57] Bella, M. L., Hamidouche, M., & Gremillard, L. (2021). Preparation of mullite-alumina composite by reaction sintering between Algerian kaolin and amorphous aluminum hydroxide. *Ceramics International*, 47(11), 16208-16220.
- [58] Belhouchet, H., Hamidouche, M., Torrecillas, R., & Fantozzi, G. (2014). The non-isothermal kinetics of mullite formation in boehmite-zircon mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116, 795-803.

- [59] Heraiz, M., Sahnoune, F., Hrairi, M., Saheb, N., & Ouali, A. (2016). Kinetics of mullite formation from kaolinite and boehmite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 628(1), 55-64.
- [60] Ren Q, Li H, Wu X, Huo Z, Hai O, Lin F. Effect of the calcining temperatures of low-grade bauxite on the mechanical property of mullite ceramics. *Int J Appl Ceram Technol*. 2017;00:1-9. <https://doi.org/10.1111/ijac.12815>
- [61] Dey, S., Ray, D., Mondal, A., & Parya, T. K. (2018). Effect of yttria on sintering and microstructural behavior of reaction sintered mullite based on bauxite, fly ash and precipitated silica. *Ceramics International*, 44(9), 10087-10093.
- [62] Atanga, V. K. (2013). Processing and properties of alumina reinforced mullite ceramics (Doctoral dissertation, Magdeburg, Universität, Diss., 2013).
- [63] Sacks, M. D., & Pask, J. A. (1982). Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(2), 65-70
- [64] Ananthakumar, S., Jayasankar, M., & Warriar, K. G. K. (2009). Microstructure and high temperature deformation characteristics of sol-gel derived aluminium titanate-mullite composites. *Materials Chemistry and Physics*, 117(2-3), 359-364.
- [65] Mandić, V., Tkalčec, E., Popović, J., Kurajica, S., & Schmauch, J. (2016). Crystallization pathway of sol-gel derived zinc-doped mullite precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(5), 1285-1292
- [66] Jayasankar, M., Anilkumar, G. M., Smitha, V. S., Mukundan, P., Madhusoodana, C. D., & Warriar, K. G. K. (2011). Low temperature needle like mullite grain formation in sol-gel precursors coated on SiC porous substrates. *Thin Solid Films*, 519(22), 7672-7676.
- [67] Esposito, S. (2019). "Traditional" sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts. *Materials*, 12(4), 668.
- [68] Xu, X., Liu, X., Wu, J., Zhang, C., Zhou, S., & Wu, C. (2021). Fabrication and characterization of porous mullite ceramics with ultra-low shrinkage and high porosity via sol-gel and solid state reaction methods. *Ceramics International*, 47(14), 20141-20150.
- [69] Chaturvedi, R., & Islam, A. (2021). SOL-GEL synthesis of mullite coatings. *Materials Today: Proceedings*, 37, 3130-3134.
- [70] Guo, X., Li, W., Nakanishi, K., Kanamori, K., Zhu, Y., & Yang, H. (2013). Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(10), 1967-1974.
- [71] Li, J., Zhao, T., Li, F., Zong, B., Du, Z., & Zeng, J. (2016). A comparative study on the synthesis mechanism and microstructural development of hierarchical porous mullite monoliths obtained by the sol-gel process with three different silicon sources. *Ceramics International*, 42(4), 4806-4818.

- [72] Éminov, A. M., Kadyrova, Z. R., Éminov, A. A., Éminov, A. A., & Bayzhanov, I. R. (2021). Study of synthesis kinetics and features of mullite solid-phase formation. *Refractories and Industrial Ceramics*, 62(4), 394-398.
- [73] Khabas, T. A., Nevvonen, O. V., & Vereshchagin, V. I. (2005). Synthesis of mullite in the presence of nanodisperse aluminum powder. *Refractories and Industrial Ceramics*, 46, 71-75.
- [74] Anggono, J., & Derby, B. (2005). Intermediate Phases in Mullite Synthesis Via Aluminum-and Alumina-Filled Polymethylsiloxane. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(8), 2085-2091.
- [75] Choo, T. F., Mohd Salleh, M. A., Kok, K. Y., & Matori, K. A. (2019). A review on synthesis of mullite ceramics from industrial wastes. *Recycling*, 4(3), 39.
- [76] Romero, M., Padilla, I., Contreras, M., & López-Delgado, A. (2021). Mullite-based ceramics from mining waste: a review. *Minerals*, 11(3), 332.
- [77] Valdés, A. J., Martínez, C. M., Romero, M. G., García, B. L., del Pozo, J. M., & Vegas, A. T. (2010). Re-use of construction and demolition residues and industrial wastes for the elaboration or recycled eco-efficient concretes. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 8(1), 25-34.
- [78] Khalil, N. M., & Algamal, Y. (2020). Recycling of ceramic wastes for the production of high performance mullite refractories. *Silicon*, 12(7), 1557-1565.
- [79] Khalil, N. M. (2014). Exploitation of the ceramic wastes for the extraction of nano aluminum oxide powder. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3663-3666.
- [80] Pascual, J., Zapatero, J., de Haro, M. C. J., Varona, I., Justo, A., Pérez-Rodríguez, J. L., & Sánchez-Soto, P. J. (2000). Porous mullite and mullite-based composites by chemical processing of kaolinite and aluminium metal wastes. *Journal of Materials Chemistry*, 10(6), 1409-1411.
- [81] Baitalik, S., & Kayal, N. (2017). Processing and properties of cordierite-silica bonded porous SiC ceramics. *Ceramics International*, 43(17), 14683-14692.
- [82] Obradović, N., Blagojević, V., Filipović, S., Đorđević, N., Kosanović, D., Marković, S., ... & Pavlović, V. (2019). Kinetics of thermally activated processes in cordierite-based ceramics. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 138, 2989-2998.
- [83] Lao, X., Xu, X., Jiang, W., Liang, J., & Liu, J. (2019). Effect of excess MgO on microstructure and thermal properties of cordierite ceramics for high-temperature thermal storage. *Ceramics International*, 45(17), 22264-22272.
- [84] K. O'Sullivan, A comparative study of the different physicochemical effects observed in cordierite: Mullite refractories when the magnesia source is changed, University of Keele, 2004.

- [85] J.D. Lee, Properties of flux-grown cordierite single crystals, Georgia Institute of Technology, 1975.
- [86] Goren, R., Ozgur, C., & Gocmez, H. (2006). The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures. *Ceramics International*, 32(1), 53-56.
- [87] TABIT, K. (2019). Elaboration des matériaux aluminosilicates à base d'anorthite, de cordiérite et de zéolite Na-P1 à partir des cendres volantes et des scories Optimisation, caractérisation et propriétés.
- [88] Son, M. A., Chae, K. W., Kim, J. S., & Kim, S. H. (2019). Structural origin of negative thermal expansion of cordierite honeycomb ceramics and crystal phase evolution with sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(7), 2484-2492.
- [89] Reda, A. E., Abd-El-Raouf, F., Ahmed, S. E., Aziz, D. A., & Mahani, R. (2020). Sintering and dielectric behavior for doped cordierite by xCuO within MgO (1-x)-Al₂O₃-SiO₂ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 243, 122616.
- [90] Schreyer, J. Schairer, Compositions and structural states of anhydrous Mg cordierites: a re-investigation of the central part of the system MgO-Al₂O₃-SiO₂, *Journal of Petrology* 2(3) (1961) 324-406.
- [91] E. Tkalcec, J. Popovic, B. Grzeta, H. Ivankovic, Crystallization studies of cordierite originated from sol-gel precursors, *Proc. 10th Int. Congr. Eur. Ceram. Soc.* (2007) 275–279.
- [92] . Mazza, G. Busca, A. Delmastro, I. Chimica, High-quartz Solid-solution Phases from Xerogels with Composition 2MgO. 2Al₂O₃ . 5SiO₂ (μ-Cordierite) and Li₂O.Al₂O₃ . nSiO₂ (n = 2 to 4) (béta-Eucryptite): Characterization by XRD, FTIR and Surface Measurements, *J. Eur. Ceram. Soc.* 11 (1993) 299–308.
- [93] G.M.M. H.Schulz, W. Hoffmann, The average structure of Mg [Al₂Si₃O₈], a stuffed derivative of the high-quartz structure, 134 (1971) 1-27.
- [94] G. Bruno, S.C. Vogel, Simultaneous determination of high-temperature crystal structure and texture of synthetic porous cordierite, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 749–762.
- [95] Tabit K, Waqif M, Saâdi L (2019) Crystallization behavior and properties of cordierite synthesized by sol-gel technique and hydrothermal treatment. *J Aust Ceram Soc* 55(2):469–477
- [96] Wang W, Shi Z, Wang X, Fan W (2016) The phase transformation and thermal expansion properties of cordierite ceramics prepared using drift sands to replace pure quartz. *Ceram Int* 42(3):4477–4485

- [97] Tabit, K., Hajjou, H., Waqif, M., & Saâdi, L. (2021). Cordierite-based ceramics from coal fly ash for thermal and electrical insulations. *Silicon*, 13, 327-334.
- [98] E.A. Giess, J.P. Fletcher, L.W. Herron, Isothermal sintering of cordierite-type glass powders, *Journal of the American Ceramic Society* 67(8) (1984) 549-552.
- [99] A.R. Boccaccini, M. Bucker, J. Bossert, K. Marszalek, Glass matrix composites from coal flyash and waste glass, *Waste management* 17(1) (1997) 39-45.
- [100] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia, *Ceramics International* 44(4) (2018) 3649-3657.
- [101] N. Saheb, A. Alghanim, Low temperature synthesis of highly pure cordierite materials by spark plasma sintering nano-oxide powders, *Ceramics International* 46(15) (2020) 23910-23921.
- [102] A. Bilung, Synthesis and Characterization of Cordierite and Mullite composite, National Institute of technology Rourkela, 2012.
- [103] N Bowen and UJ Greig, The system: Al₂O₃. SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 1924. 7(4): p. 238-254
- [104] S Aramaki, and R Roy, Revised Phase Diagram for the System Al₂O₃—SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 1962. 45(5): p. 229-242.
- [105] Aksay, I. A., Dabbs, D. M., & Sarikaya, M. (1991). Mullite for structural, electronic, and optical applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10), 2343-2358.
- [106] M. Eskandari, F. Jahantigh, R. Malekfar, Synthesis and characterization of nanosized pure α - cordierite glass-ceramic powders, *J. Aust. Ceram. Soc.* 147 (2017) 1–7
- [107] Zalapa-Garibay, M. A., Torres-Torres, D., Arizmendi-Morquecho, A. M., & Reyes-López, S. Y. (2019). Effect of NiO and MoO₃ addition on the crystallinity and mechanical properties of α -cordierite and β -cordierite in the MgO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Results in Physics*, 13, 102227.
- [108] Jung, I. H., Decterov, S. A., & Pelton, A. D. (2004). Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃, and MgO-Al₂O₃-SiO₂ systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25, 329-345.

الفصل الثاني

الطرق التجريبية والاجهزة

المستعملة

مدخل

في هذا الفصل تطرقنا الى المواد الاولية المستعملة في التحضير وكذلك الطرق التجريبية المستعملة في تحضير الخلائط وتصنيع العينات، كما تناولنا مختلف الاجهزة المخبرية المستعملة في التحليل والتوصيف، وحساب بعض الخصائص الحرارية والفيزيائية كالصلادة المجهرية والكتلة الحجمية، و قمنا أيضا بعرض المنهجية والناذج الحركية المستعملة في دراسة التحولات الطورية

1.II. المواد الأولية المستعملة

من اجل انجاز هذه الدراسة في شروط تجريبية مثالية قمنا باختيار المواد التي نستعملها كمصادر للاكاسيد Al_2O_3 و MgO و SiO_2 ، حيث استعملنا كل من نيترات الالمنيوم و نيترات المغنيزيوم المميهة و ورباعي ايثيل اورثوسيليكات على الترتيب، و هذا لتحضير كل خلائط الميليت -كورديريت بنسب ستكيومترية مختلفة، ويعود سبب اختيار هذه المواد الثلاثة الى سهولة ذوبانها في الماء و الايثانول وكذلك الى توفرها .

1.1.II نترات الالمنيوم المميهة

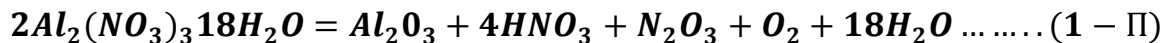
نترات الالمنيوم المميهة هي مركب كيميائي له الصيغة الجزيئية $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، وهي مادة صلبة بلورية بيضاء اللون، قابلة للذوبان في الماء و الايثانول بدرجة عالية [1-3] ، و تستخدم بشكل واسع في إنتاج الالمنيوم وأوكسيد الالمنيوم (مركبات الالمنيوم) ، كما يمكن تعريفها على انها عبارة عن ملح رطب من نيترات الالمنيوم بها تسعة جزيئات من الماء لترطيب جزيء الملح، وهذه بطاقة تقنية لنيترات الالمنيوم المميهة [2-3] :



$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	الصيغة العامة
375 ,13	الكتلة المولية (g /mol)
1 ,72	الكثافة (g/cm^3)
150	درجة التحلل ($^{\circ}C$)
قابلة للذوبان في الماء	الذوبان
ابيض، صلب بلوري	المظهر
عديم الرائحة	الرائحة

الشكل (1-II) : بطاقة تقنية حول نترات الالمنيوم المميهة

و وفقا ل [1] Melnikv وجماعته فان عملية التحلل الحراري لنترات الالمنيوم عند درجة حرارة ($200^{\circ}C$) تتم وفق المعادلة (1-II) التالية :



2.1.II نترات المغنيزيوم المميهة

نترات الالمنيوم المميهة هي مركب كيميائي له الصيغة الجزيئية ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) وهي مادة صلبة بيضاء اللون بلورية شديدة الذوبان في الماء وبدرجة عالية [2-3] ، و تستخدم بشكل واسع في تصنيع مركبات المغنيزيوم و اوكسيد المغنيزيوم، وخاصة بتقنية المحاليل الغروية، كما يمكن تقديم بطاقة تقنية لنترات المغنيزيوم المميهة [2-3] :

	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	الصيغة العامة
	256 ,4	الكتلة المولية (g /mol)
	1 ,46	الكثافة (g/cm ³)
	330°	درجة التحلل (°C)
	قابلة للذوبان في الماء	الذوبان
	ابيض ، صلب بلوري	المظهر
	عديم الرائحة	الرائحة

الشكل (2-II) : بطاقة تقنية حول نترات المغنيزيوم المميهة

2.1.II رباعي ايثيل اورثوسيليكات (TEOS)

من اجل الحصول على مصدر للسليكا استعملنا محلول اسمه العلمي رباعي ايثيل اورثوسيليكات، ويكتب اختصارا TEOS، و هو عبارة سائل شفاف يتحلل كليا في الإيثانول و صيغته الكيميائية هي ($Si(C_2H_5O)_4$).

2.II الطرق التجريبية المتبعة في التحضير و التحليل**1.2.II. تحضير المساحيق**

تعتبر المواد الخزفية احد اهم المجموعات في علوم المادة نظرا لتطبيقاتها الواسعة في العديد من المجالات الصناعية و الطبية وغيرها، و إنّ الخصائص المميزة و الفريدة التي تبديها المواد الخزفية و بالأخص الميليت و الكورديريت تحثنا على ايجاد طريقة مناسبة للتحضير، و كذلك امكانية التحكم في هذه الخصائص من

خلال طرق التحضير، و التي تعد احد اهم العوامل الاساسية للتحكم في الخصائص، و تم الاعتماد على طريقة المحاليل الهلامية (Sol gel)، و في هذه الدراسة قمنا بتحضير مساحيق الخليط ميليت/كورديريت، بطريقة المحاليل الغروية بشكل غير منفصل (تشكيل الميليت و الكورديريت في نفس الوقت)، وذلك باستخدام تتر-أورتوسيليكات (TEOS) كمصدر لـ SiO₂ و نترات المغنيزيوم و نترات الألمنيوم المميتهين كمصدر لـ MgO و Al₂O₃ على التوالي (تم عرض اكثر التفاصيل في تحضير العينات في الفصل الثالث).

II.2.2. التحليل الكيفي للعينات بواسطة انعراج الاشعة السينية (XRD)

بعد تحضير العينات وتجفيفها وكذلك سحقها جيدا و غربلتها يدويا، قمنا بأخذ كميات من كل خليط و معالجتها حراريا داخل افران كهربائية لمدة ساعتين عند مختلف درجات الحرارة بسرعة تسخين وهي 5 °C/min، و فور الانتهاء من المعالجة الحرارية قمنا بتحليل النواتج بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية (Xpert pro panalytical)، والذي يعتمد على قذف المساحيق بحزمة من الاشعة السينية ذات طول موجي وحيد $\lambda=1,5418$ Å مع فرق جهد 40V و شدة تيار 30 mA، ومن اجل معرفة الاطوار البلورية المتشكلة قمنا بتحليل اطياف الانعراج الاشعة السينية للخلائط بالاستعانة ببرنامج High-Score.

II.3.2. عملية كلسنة العينات

تمت كلسنة العينات المحضرة عند درجة حرارة 800°C لمدة ساعتين بسرعة تسخين وتبريد 10°C/min ابتداء من درجة حرارة الغرفة، باستخدام فرن كهربائي من نوع ST-1800MX، و بعد المعالجة يتم ب طحن الخلائط جيدا.

II.4.2. تشكيل العينات و تليدها

قمنا بتشكيل عينات اسطوانية الشكل ذلك بأخذ كميات من كل عينة بعد سحقها جيدا و غربلتها، لتوضع في قالب من الفولاذ وكبسها بواسطة جهاز هيدروستاتيكي احادي الاتجاه بتطبيق ضغط قدره 75 MPa لمدة بضعة دقائق لضمان توزيع الضغط على كافة القالب (العينة)، وبمجرد الانتهاء من تشكيل العينات قمنا بتليدها عند درجات الحرارة في افران كهربائية بسرعة تسخين 10 °C/min من درجة حرار الغرفة الى غاية درجة حرارة التليد المراد دراستها والبقاء فيها لمدة ساعتين، ثم نقوم بتبريد العينات بنفس السرعة، واخرجنها من الفرن الكهربائي عند درجة حرارة الغرفة، ثم نقوم بتحليل و توصيف هاته الخلائط كقياس الكتلة الحجمية والصلادة المجهرية و معامل التمدد الحراري و ثابت العزل الكهربائي وغيرها من التحاليل والاختبارات.

II.5.2. اجهزة التحليل الحراري

لتحديد السلوك الحراري للمساحيق المحضرة عند معالجتها حراريا و كذلك طبيعة و آية و حركية التحولات الطورية التي تحدث، كالتحولات التي ترفق بتغير في الكتلة و التحولات الماصة و الناشرة للحرارة، حيث قمنا بأخذ

كمية صغيرة من كل خليط ، و قمنا بمعالجته حراريا بجهاز التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري المسعري من نوع : LABSYS EVO DTA/DSC-TG SETARAM ، في شروط تجريبية معينة كسرعات تسخين مختلفة، و بوجود غاز الارغون بتدفق ثابت وموحد في جميع العينات، أما فيما يخص حساب معامل التمدد الحراري للعينات و التحولات التي تصحب بتمدد طولي خطي او تقلص استعمالنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع NETZSCH dilatometer model Dil 402C الذي يعتمد على قياس التغير في طول العينة كدالة لدرجة الحرارة و الزمن.

6.2.II . قياس الكتلة الحجمية

لقياس كل من الكتلة الحجمية الظاهرية، و نسبة الفراغات المفتوحة، قمنا باستعمال طريقة أرخميدس و التي تعتمد على وزن العينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة ، في الهواء أولا و نرمز لها بالرمز m_1 ، ثم وضعناها داخل حوطة وغمرها بالماء كليا مع سد هذه الحوطة بإحكام و سحب الهواء المتواجد في الفراغات المفتوحة في العينات بواسطة مضخة هوائية ، وبعد ضمان تفريغ الهواء من جميع العينات ومل الفراغات المفتوحة بالماء قمنا بقياس كتلة هذه العينات داخل الماء وبعدها في الهواء لعدة مرات، و قمنا بأخذ القيمة المتوسطة لهما m_2 و m_3 و على الترتيب، وبعدها قمنا بحساب الكتلة الحجمية الظاهرية و العيانية، و كذلك نسبة الفراغات المفتوحة وفق المعادلات التالية [4] :

$$m_2 = m_1 + \rho_{H_2O} * V_{po} \dots \dots \dots (2 - \Pi)$$

$$m_3 = m_1 - (V_T - V_{po}) \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (3 - \Pi)$$

$$(V_T - V_{po}) = \frac{(m_1 - m_3)}{\rho_{H_2O}} \dots \dots \dots (4 - \Pi)$$

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_T} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \times \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (5 - \Pi)$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_1}{m_1 - m_3} \times \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (6 - \Pi)$$

$$V_{po} = (m_2 - m_1) / \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (7 - \Pi)$$

$$X_{V_{po}} \% = \frac{V_{po}}{V_T} \times 100 = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \times 100 \dots (8 - \Pi)$$

مع :

ρ_{app} : الكتلة الحجمية العيانية .

ρ_{bulk} : الكتلة الحجمية الظاهرية.

m_1 : كتلة العينة في الهواء

m_2 : بعد تفريغها من الهواء وتعويضه بالماء ووزنها في الهواء .

m_3 : بعد تفريغها من الهواء وتعويضه بالماء ووزنها في السائل .

7.2.II . قياس الصلادة المجهرية

قمنا بصقل جميع العينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة ميكانيكيا مستعملين اوراق كربيد السيلكون فئة 2500 و 1200 و 800 و 600 و 4000 ، وبسرعة دوران ثابتة للجهاز ومناسبة للعينه، و كما قمنا بتنظيفها بواسطة جهاز الامواج فوق الصوتية، و استعملنا المجهر الضوئي للتأكد من عدم وجود تشققات او خدوش في سطح العينه، وبعدها قمنا بقياس الصلادة المجهرية بواسطة جهاز قياس الصلادة فيكرس من النوع Zwick micro hardness tester المرتبط ببرنامج خاص مثبت على جهاز الحاسوب يعمل على حساب قيمة الصلادة باستعمال المعادلة (9-II) [5] تحت الشروط التالية : كتلة قدرها 200 g لمدة قدرها 10 ثواني

$$H_V = 1,8544 \times \frac{P}{d^2} \quad (9-II)$$

P : ثقل الكتلة المطبقة بوحدة الكيلوغرام ثقلي، d : قطر أثر فيكرس بالمتر (m).

8.2.II . التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح

من أجل الرؤية الجيدة للشكل المورفولوجي للحبيبات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح قمنا بصقل العينات بواسطة أوراق الصقل من نوع كربيد السيلكون، وفي عملية الصقل تم استعمال سرعة دوران ثابتة لجهاز الصقل و ضغط مناسب على العينه، و كنا نتأكد من عدم وجود الخدوش على السطح المصقول للعينه بالمجهر الضوئي، ولمعرفة البنية المجهرية للعينات الملبدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح قمنا بمعالجتها حراريا عند درجات حرارة نقل عن درجة حرارة التليد بحوالي 50°C ولمدة نصف ساعة، ولأن العينات المراد دراستها هي عينات عازلة كهربائيا فقد قمنا بتغطية الوجه المصقول للعينه المعالجة حراريا بطبقة من الذهب من أجل حدوث تفاعل بين الحزمة الإلكترونية و سطح العينه المراد دراستها حيث تصطدم الإلكترونات ب سطح العينه منتجة إشعاعات منها الإلكترونات الثانوية المسؤولة عن إنتاج خيال الصورة، ثم يتم بتصويرها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح من نوع JSM-7001F .

3.II. قياس الخواص العزلية

1.3.II . تحضير العينات

تعتبر آلية الطلاء ونوع الطلاء المستخدم مهمة جيدا لأنها مؤثرة على دقة القياسات الكهربائية، وعليه يجب ان يكون الطلاء المستخدم قادر على تحمل درجة الحرارة العالية ويلتصق ب سطح العينه، وان يكون ناقل جيد للتيار

الكهربائي، و يجب ان لا يتضمن جيوب هوائية بين الطلاء و سطح العينة، حيث قمنا باستخدام طلاء الفضة لتشكيل اقطاب كهربائية على سطحي العينات الملبدة عند درجة الحرارة 1600°C وبعدها وضعناها في فرن كهربائي لمعالجتها حراريا من درجة حرارة الغرفة الى غاية درجة حرارة 700°C لمدة ربع ساعة بسرعة تسخين $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 10 ، للحصول على افضل التصاق مع سطح العينات الملبدة و كذلك التخلص من الفراغات بين الاقطاب و سطح العينات.

2.3.II . جهاز LCR mater

ان من اهم الخصائص الكهربائية التي تحدد جودة المادة العازلة هي كل من ثابت العزل الكهربائي النسبي و ظل زاوية الفقد و المقاومة النوعية ... غيرها، حيث تعتمد هذه الخصائص على البنية البلورية للمادة ، وتركيز الشوائب المضافة ، و درجة الحرارة وتركيز الشوائب المضافة، حيث درسنا كل من تأثير نسبة الكورديريت المضافة على الخصائص الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة ، وكذلك تأثير التواتر من 100Hz الى غاية 1000kHz عليها، وذلك باستخدام جهاز LCR meter لقياس السعة الكهربائية C للعينات الملبدة عند درجة حرارة 1600°C وكذلك مقاومتها الكهربائية R .

3.3.II . كيفية حساب ثوابت الخصائص العازلية

ثابت العزل الكهربائي هو مقدار فيزيائي يعبر عن استجابة الوسط العازل للحقل الكهربائي E ، وذلك باستقطاب المادة العازلة نتيجة تطبيق الحقل الكهربائي، فعند تطبيق هذا الاخير على صفيحتين معدنيتين بينهما مادة عازل اي مكثفة سيراميكية، وكما يعبر عن قدرة المادة العازلة على تخزين الشحنات، و يعرف ايضا على انه النسبة بين ثابت العزل الكهربائي للمادة العازلة وثابت العزل الكهربائي للفراغ، فمعرفة ابعاد المكثفة وسعتها C و مقاومتها R يمكن معرفة ثابت العزل النسبي و ظل زاوية الفقد و غيرها من الخصائص .

تعطى سعة المكثفة وهي فارغة C_0 بالعلاقة التالية [6-8]:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d} \dots \dots \dots (10 - \Pi)$$

في حالة وجود بها مادة عازلة :

$$C_x = \epsilon_x \frac{S}{d} \dots \dots \dots (11 - \Pi).$$

يمكن استخراج علاقة ثابت العازل النسبي بالعلاقة التالية [9]:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_x}{\epsilon_0} = \frac{C_x}{C_0} \dots \dots \dots (12 - \Pi)$$

حيث

ϵ_x مساحة اللبوس، S : ثابت العزل للمادة

ϵ_0 البعد بين اللبوسين، d : ثابت العزل للفراغ

ان العوازل المثالية تمنع عبور الشحنات الكهربائية خلال تطبيق حقل خارجي E ، بالتالي استقطاب العازل لذلك، يتقدم التيار على فرق الكمون في الطور φ بمقدار 90° ، لكن العوازل تمتلك بعض الفقد الناتج عن تحول الطاقة الكهربائية الى طاقة حرارية والتي تعرف بالطاقة المفقودة اي ان فرق الطور φ بين التيار المتناوب I الذي تردده الزاوي ω و الفولطية V في الحقيقة هو $(90^\circ - \delta)$ ، حيث زاوية الفقد (δ) هي مقياس لمقدار الفقد في القدرة العزلية وتعطي بالعلاقة التالية [10] :

$$\tan(\delta) = \frac{1}{\omega RC_x} \dots \dots \dots (13 - \Pi).$$

4.II. الدراسة الحركية

إن تقنية التحليل الحراري من اهم التقنيات التي تخول لنا معرفة الآليات التي تتم بها التحولات الطورية في الحالة الصلبة، سواء في حالة ثبوت درجة الحرارة او تغييرها، و ذلك بقياس المقادير الفيزيائية لهذه المواد بدلالة التغير في درجة الحرارة، وهذا بتسجيل التغير النسبي في الطول أو التغير في درجة الحرارة أو التغير في كمية الحرارة أو التغير في الكتلة، و هذا من خلال التجارب المنجزة بجهاز مقياس التمدد الطولي الحراري (Dilatometer) أو التحليل الحراري التفاضلي DTA أو التحليل الحراري المسعري DSC او التحليل الحراري الكتلتي TG كدالة لدرجة الحرارة او الزمن، و منه نستطيع معرفة حركية وآلية التحولات الطورية ، وكذلك حساب العوامل الحركية و الترموديناميكية.

1.4.II . القوانين والنماذج الحركية للتحليل الحراري

تم تصنيف تقنيات التحليل الحراري إما على أنها ملائمة للنموذج (أي تحديد نموذج التفاعل الحركي) أو متساوي الاتجاه (أي بدون نموذج)، كما أن التحليل الحراري الحديث يفضل استخدام الطرق الأخيرة لسببين رئيسيين [11]:

- أولاً :الطرق الحركية الخالية من النماذج مرنة بدرجة كافية للسماح بتغيير الآلية أثناء التفاعل .
- ثانياً : يتم تقليل قيود تحويل الكتلة باستخدام معدلات تسخين متعددة، على النقيض من ذلك، فإن الطرق الحركية الملائمة للنموذج عموماً تشتمل على معدل تسخين واحد ، والعيب في ذلك هو أن طاقة التنشيط تختلف باختلاف معدل التسخين.

وتوجد طريقتان للتحليل الحراري إحداها بثبوت درجة الحرارة (Isothermal) و الأخرى بتغير درجة الحرارة (Non-Isothermal)، حيث يتم تسخن العينة بسرعة كبيرة في حالة ثبوت درجة الحرارة إلى غاية درجة حرارة الدراسة المطلوبة ثم تثبت لمدة زمنية تكون كافية لإنهاء عملية التبلور ، أما في حالة تغير درجة الحرارة فإن العينة تسخن

بسرعة ثابتة إلى غاية درجة الحرارة المطلوبة، وفي كلتا الحالتين يتم خلال عملية التسخين تسجيل التغير في الطول أو الكتلة أو كمية الحرارة كدالة للزمن ودرجة الحرارة، وغالبا ما تكون طريقة تغير درجة الحرارة أكثر استعمالا من سابقتها نظرا لسرعتها في أداء التجربة و سهولة التحكم فيها، ويمكننا التعبير عن المعادلة الغالبة للتحليل الحركي لتفاعلات الحالة الصلبة بالشكل التالي :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \dots\dots\dots (14 - \text{II}) [14- 12]$$

حيث t هو الزمن و k(T) الثابت المعدل المعتمد على درجة الحرارة و f(α) يمثل دالة التحويل التفاضلي (نموذج التفاعل)، و هي تعبير رياضي للنموذج الحركي الظاهري، و يمكننا تلخيص النماذج الحركية التي يتم الاستشهاد بها بشكل متكرر في التقارير العلمية [15 - 20] في الجدول (1-II).

إنّ نموذج Sestak–Berggren ذو الثوابت (ويسمى أيضًا نموذج التحفيز الذاتي) [21 . 22] ونموذج ترتيب التفاعل هي تلك التي يتم تطبيقها في الغالب في تفاعلات المعالجة الحرارية.

جدول (1-II) : بعض الاليات التي تحدد النماذج الحركية [20-15]

Rection model	Symbol	f(α)	y(α)	z(α)
Reaction nth order model (Nucleation/Decay)	F_n/R₀	(1-α) ⁿ	n < 1: convex n > 1: concave	α _p [∞] Depending on exponents
Phase boundary controlled reaction (contracting area, i.e bidimensional shape or one-half order kinetics)	R2	2(1-α) ^{1/2}	convex	0.75
Phase boundary controlled reaction (contracting area, i.e bidimensional shape or one-half order kinetics)	R3	3(1-α) ^{1/3}	convex	0.704
Johnson Mchl Avrami general equation (Growth of nuclci)	JMA	n(1-α)[-ln(1-α)] ^{1-1/n}	n > 1: concave n = 1: linear n > 1: 0 < α _m < α _p	0.632
One-dimensional diffusion	D1	1/2α	-	-
Two-dimensional diffusion	D2	1 / ln(1-α)	concave	0.834

Three-dimensional diffusion (Jander's equation)	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{1/2}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$	concave	0.704
Three-dimensional diffusion (Ginstling equation)	D4	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{1/2}-1]}$	concave	0.776
Šesták–Berggren (Autocatalytic model)	SB(m, n)	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$0 < \alpha_m < \alpha_p$	α_p^∞ Depending on exponents

وبعد اجراء تعديل للمعادلة رقم (14 - II) لتصبح متغيرة بدلالة درجة الحرارة ، وباستبدال k(T) بمعادلة Arrhenius، و التي هي معادلة تصف العلاقة بين معدل التفاعل ودرجة الحرارة للعديد من التفاعلات الفيزيائية والكيميائية) بالشكل التالي:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \dots\dots\dots(15 - \text{II})$$

حيث k_0 هو عامل ما قبل الأس (معامل الاهتزاز) ، E_a هي طاقة التنشيط الظاهرة و R ثابت الغازات، أما حالة التفاعل غير متساوي الحرارة (عدم ثبوت درجة الحرارة) ، تكون معدلات (سرع) التسخين المطبقة ثابتة، حيث يمكن التعبير عن درجة الحرارة بالشكل التالي:

$$T = T_0 + \phi t \dots\dots\dots(16 - \text{II})$$

حيث أن: T_0 هي درجة الحرارة الابتدائية، و ϕ هي معدل التسخين الثابت و الموصوف بالمعادلة التالية:

$$\frac{dT}{dt} = \phi \dots\dots\dots(17 - \text{II})$$

وباستخدام هذا التحول يمكننا تحويل المعادلة (15 - II) إلى مايلي:

$$\phi \frac{d\alpha}{dT} = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \dots\dots\dots(18 - \text{II})$$

في المعادلة (18 - II) يفترض أن الثلاثي الحركي (k_0 و E_a و $f(\alpha)$) يصف التطور الزمني لتغير فيزيائي أو كيميائي، و عند مكاملة المعادلة (18 - II) نحصل على مايلي:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\phi} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \approx \frac{k_0}{\phi} \int_0^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT = \frac{E_a k_0}{R\phi} \int_0^x \frac{e^{(-x)}}{x^2} dx = \frac{E_a k_0}{R\phi} P(x). \dots\dots\dots(19 - \text{II})$$

حيث $g(\alpha)$ هي الشكل المتكامل لنموذج التفاعل و $P(x)$ هو ناتج التكامل للحد التالي: $\int_0^x \frac{e^{(-x)}}{x^2} dx$ ، أين

وهي لا تحتوي على حل تحليلي للتغلب على هذه الصعوبة، و يمكن حل التكامل السابق المتعلق بدرجة الحرارة باستخدام طرق التقريب المتسلسلة، وطرق التحليل العددي [23-25]، فإذا كانت T_0 صغيرة، فيُفترض بشكل معقول أن T_0 تؤول إلى الصفر.

1.4.II. تحديد تطور طاقة التنشيط الظاهرية

يمكن تعريف طاقة التنشيط على انها الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد لأي طو مستقر ، ومن اجل حسابها اقترح الباحثون عدة طرق تقريبية تختلف باختلاف شروط التجربة وطبيعتها ومن أهم هذه الشروط درجة حرارة المعالجة ، و التي تكون ثابتة أو متغيرة كما ذكرنا سابقا و كذلك التقنيات المستعملة

1.1.4.II. طرق خالية النماذج

• طريقة كيسنجر (kissinger method) :

هي احد الطرق الخالية النماذج للتحليل الحراري بتغير درجة الحرارة حيث لا تحتاج لحساب طاقة التنشيط عند كل تحويل من اجل ايجاد الثوابت الحركية [11. 26] ، و تسمح هذه الطريقة بالحصول على قيمة طاقة التنشيط من رسم الدالة $\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_m}$ لسلسلة من التجارب بسرعات تسخين مختلفة (φ) ، حيث T_m هي ذروة درجة الحرارة لمنحنى مشتق تغير الكتلة DTG او مشتق التغير النسبي الطولي dDI او DTA أو DSC ، حيث تكتب المعادلة كالتالي:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{Rk_0}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \dots\dots\dots (20 - \Pi)$$

والحد $\ln\left(\frac{Rk_0}{E_a}\right)$ صغير جدا لهذا يهمل

• طريقة Ozawa (Ozawa method) :

تعتمد هذه الطريقة على اخذ $\ln(p(x)) = -5.3305 - 1.052x$ وبعد تعويض قيمة $p(x)$ في المعادلة (19 - Π) ، وباخذ اللوغاريتم نحصل على معادلة Ozawa [25. 27] المبينة في المعادلة (19 - Π)

$$\ln(\varphi) = \ln\left(\frac{E_a k_0}{R g(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{RT_m} \dots\dots\dots (21 - \Pi)$$

عند درجة حرارة النبض T_m تأخذ المعادلة (8) الشكل التالي:

$$\ln(\varphi) = -1.052 \frac{E_a}{RT_m} + C \dots\dots\dots (22 - \Pi)$$

• طريقة Boswell (Boswell method) :

اقترح الباحث Boswell طريقة تعتمد على المقارنة بين طريقة Kissinger و Ozawa [28. 29] وفقا للعلاقة التالية:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^s}\right) = -\frac{AE_a}{RT_m} + C \dots\dots\dots (23 - \Pi)$$

مع A و s ثوابت، حيث في طريقة Kissinger s=2 و A=1، أما في طريقة Ozawa فإن s=0 و A=1.052 وعلى هذا الأساس وضع Boswell طريقته التي تكون فيها s=1 و A=1، و التي توصف بالمعادلة التالية:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C \dots\dots\dots (24 - \Pi)$$

ومن اجل معرفة طاقة التنشيط بطريقة Kissinger و Ozawa و Boswell يتم رسم بيان تغيرات الدوال الخطية $\ln(\varphi)$ و $\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right)$ و $\ln\left(\frac{\varphi}{T_m}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة وحساب الميل لهذه الدوال ومطابقته مع المعادلات: (22 - Π) و (23 - Π) و (24 - Π)، لاستنتاج قيمة طاقة التنشيط E_a .

• طريقة Flynn-Wall-Ozawa (FWO) :

تسمح طريقة [FWO] [19. 23] بالحصول على طاقة التنشيط الظاهرية (E_a) برسم الدالة $\ln(\varphi_i)$ بدلالة $\frac{1}{T_{ai}}$ و الذي يمثل علاقة خطية بقيمة معينة للتحويل α بسرعه تسخين مختلفة.

$$\ln(\varphi_i) = \ln\left(\frac{k_{0a}E_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT_{ai}} \dots\dots\dots (25 - \Pi)$$

حيث $g(\alpha)$ ثابت عند قيمة تحويل معينة. كما يشير الحرفان α و a إلى القيمة المعطاة لكل من معدل التسخين وقيمة التحويل، على التوالي. ومن ميل الدالة يتم حساب طاقة التنشيط (E_a).

• طريقة Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) :

تعتمد طريقة [KAS] [19². 23. 30] على المعادلة التالية:

$$\ln\left(\frac{\varphi_i}{T_{ai}^2}\right) = \ln\left(\frac{Rk_{0a}}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT_{ai}} \dots\dots\dots (26 - \Pi)$$

ومن ميل الدالة يتم حساب طاقة التنشيط الظاهرية (E_a).

2.4.II . تحديد نموذج التفاعل و الثوابت الحركية

نموذج التفاعل هو دالة رياضية لدرجة التحويل (كسر التبلور)، مكونة من وسيط واحد أو أكثر، و هناك العديد من منهجيات تحديد نموذج التفاعل المتاحة في مجال التحليل الحراري، و من بين المنهجيات المستخدمة هي منهجية Malek [32. 31. 21. 16] ، وهي منهجية نسبياً أسهل وأكثر دقة، تم استخدامها في العديد من الدراسات [24. 23 . 19] ، و تعتمد هذه الأخيرة أساساً على إنشاء الدالتين $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ باستخدام البيانات التجريبية، وهذا بعد تقييم أو حساب متوسط قيمة طاقة التنشيط المحسوبة بطريقة كيسنجر، و منه الوصول إلى نموذج التفاعل وبالتالي وسائطه الحركية كما هو موضح في المعادلات 13 و 14 على التوالي:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) e^x \dots\dots\dots (27 - \Pi)$$

$$z(\alpha) = p(x) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{T}{\phi} \dots\dots\dots (28 - \Pi)$$

في المعادلة رقم 15 الحد $p(x)$ هو دالة متكاملة لدرجة الحرارة مع $x = E / RT$ ، و تصحيح فلين (Flynn) لتقريب سينوم ويانغ (Senum and Yang) من الدرجة الرابعة للحد التكاملي $p(x)$ [34. 33] موضحاً في المعادلة رقم (29 - Π) ، والتي يمكن أن تعطي نتائج أكثر دقة نسبياً في حالة تحديد الدالة $z(\alpha)$.

$$p(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \dots\dots\dots (29 - \Pi)$$

ومن معرفة الحد الأقصى (α_p^∞ و α_m) للدوال $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ ، على التوالي ، و كذلك القيمة القصوى للحد " α_p " المنبثق من المنحنى التجريبي لمعدل التفاعل $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)$ بدلالة كسر التبلور، نستطيع تحديد نموذج التفاعل المناسب، وفقاً للشروط التي حددها الباحث Malek [31. 21. 19. 16] كما هو موضح في الجدول (2-II).

جدول (2-II): بعض النماذج الحركية و شروطها بحسب منهجية [31. 21. 19. 16].

Rection model	Notation	$f(\alpha)$	α_p^∞	α_m
Rection order model	RO(n)	$(1 - \alpha)^n$	$1 - n^{1/(1-n)}$	0
Johnson Mehl Avrami general equation	JMA	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$	0.632	$1 - e^{\left(\frac{1}{1-n}\right)}$
Two-dimensional diffusion	D2	$\frac{1}{\ln(1 - \alpha)}$	0.834	0
Three-dimensional diffusion (Jander's equation)	D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{1/2}}{2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	0.704	0
Three-dimensional diffusion (Ginstling equation)	D4	$\frac{3}{2[(1 - \alpha)^{1/2} - 1]}$	0.776	0
Sestak- Berggren (Autocatalic model)	SB(m, n)	$\alpha^m (1 - \alpha)^n$	$(0, \alpha_p)$	$m/(m+n)$

مراجع الفصل الثاني

قائمة المراجع

- [1] Melnikov, P., Nascimento, V. A., Arkhangelsky, I. V., & Zanoni Consolo, L. Z. (2013). Thermal decomposition mechanism of aluminum nitrate octahydrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111, 543-548.
- [2] National Center for Biotechnology Information: Aluminum nitrate nonahydrate: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound/?term=Aluminum+nitrate+nonahydrate>
- [3] American Elements: Aluminum Nitrate Nonahydrate: <https://www.americanelements.com/aluminum-nitrate-nonahydrate-7784-27-2>
- [4] **Keziz, A.**, Heraiz, M., Sahnoune, F., Laziri, K., Redaoui, D., & Saheb, N. (2023). Dense, Hard, and Thermally Stable Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈ Composite Material for Silicon Substrate Applications. *Silicon*, 1-14.
- [5] S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Microstructure, thermal expansion, hardness and thermodynamic parameters of cordierite materials synthesized from Algerian natural clay minerals and magnesia, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 60, no. 5 (2021): 291-306.
- [6] Grilo, J. P. F., Alves, H. P. A., Araújo, A. J. M., Andrade, R. M., Dutra, R. P. S., & Macedo, D. A. (2019). Dielectric and electrical properties of a mullite/glass composite from a kaolinite clay/mica-rich kolin waste mixture. *Cerâmica*, 65, 117-121.
- [7] Thakur, P., Kool, A., Bagchi, B., Das, S., & Nandy, P. (2014). Enhancement of β phase crystallization and dielectric behavior of kaolinite/halloysite modified poly (vinylidene fluoride) thin films. *Applied clay science*, 99, 149-159.
- [8] Camerucci, M. A., Urretavizcaya, G., Castro, M. S., & Cavalieri, A. L. (2001). Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(16), 2917-2923.
- [9] da Silva, V. J., de Almeida, E. P., Gonçalves, W. P., da Nóbrega, R. B., de Araújo Neves, G., de Lucena Lira, H., ... & de Lima Santana, L. N. (2019). Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes. *Ceramics International*, 45(4), 4692-4699.
- [10] Kongkaew, N., Pruksakit, W., & Patumsawad, S. (2015). Thermogravimetric kinetic analysis of the pyrolysis of rice straw. *Energy Procedia*, 79, 663-670.
- [12] Khalafi, H. R., Ehsani, M., & Khonakdar, H. A. (2021). Investigation of the cure kinetics and thermal stability of an epoxy system containing cystamine as curing agent. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(3), 1251-1261.

- [13] Zhan, W., Fu, X., Wang, F., Zhang, W., Bai, G., Xiao, W., ... & Yang, X. (2020). Effect of aromatic amine modified graphene aerogel on the curing kinetics and interfacial interaction of epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 55(24), 10558-10571.
- [14] Abliz, D., Artys, T., & Ziegmann, G. (2017). Influence of model parameter estimation methods and regression algorithms on curing kinetics and rheological modelling. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(30), 45137.
- [15] Ravari, F., Noori, M., & Ehsani, M. (2019). Thermal stability and degradation kinetic studies of PVA/RGO using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. *Fibers and Polymers*, 20(3), 472-480.
- [16] Málek, J. (1992). The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica acta*, 200, 257-269.
- [17] Sronsri, C. (2018). Thermal dehydration kinetic mechanism of Mn_{1.8}Co_{0.1}Mg_{0.1}P₂O₇·2H₂O using Málek's equations and thermodynamic functions determination. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(5), 1016-1026.
- [18] Khachani, M., El Hamidi, A., Halim, M., & Arsalane, S. (2014). Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)₂. *J. Mater. Environ. Sci*, 5(2), 615-624.
- [19] Arshad, M. A., Maaroufi, A., Benavente, R., Pereña, J. M., & Pinto, G. (2013). Thermal degradation kinetics of insulating/conducting epoxy/Zn composites under nonisothermal conditions. *Polymer composites*, 34(12), 2049-2060.
- [20] Janković, B., Mentus, S., & Janković, M. (2008). A kinetic study of the thermal decomposition process of potassium metabisulfite: estimation of distributed reactivity model. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(8), 1923-1933.
- [21] Montserrat, S., & Málek, J. (1993). A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. *Thermochimica acta*, 228, 47-60.
- [22] Šesták, J., & Berggren, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*, 3(1), 1-12.
- [23] Hu, Y., Wang, Z., Cheng, X., & Ma, C. (2018). Non-isothermal TGA study on the combustion reaction kinetics and mechanism of low-rank coal char. *RSC advances*, 8(41), 22909-22916.
- [24] Masumoto, H., Kameda, J., Arima, H., Sugiyama, K., Nagai, T., & Yamamoto, Y. (2018). Dehydroxylation kinetics of clay minerals and its application to friction heating along an imbricate thrust in an accretionary prism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(9), 2991-3003.
- [25] Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of thermal analysis*, 2(3), 301-324.
- [26] - Vyazovkin, S. (1997). Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *Journal of computational chemistry*, 18(3), 393-402.
- [27] Ozawa, T. (1992). Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica acta*, 203, 159-165.
- [28] Boswell, P. G. (1980). On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 18(2), 353-358.

- [29] Starink, M. J. (1996). A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimica Acta*, 288(1-2), 97-104.
- [30] Xiong, X., Guo, X., Ren, R., Zhou, L., & Chen, P. (2019). A novel multifunctional glycidylamine epoxy resin containing phthalide cardo structure: synthesis, curing kinetics and dynamic mechanical analysis. *Polymer Testing*, 77, 105917.
- [31] Málek, J., & Criado, J. M. (1992). Empirical kinetic models in thermal analysis. *Thermochimica acta*, 203, 25-30.
- [32] Wan, J., Li, B. G., Fan, H., Bu, Z. Y., & Xu, C. J. (2010). Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamine hardener. *Thermochimica Acta*, 511(1-2), 51-58.
- [33] Senum, G. I., & Yang, R. T. (1977). Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. *Journal of thermal analysis*, 11(3), 445-447.
- [34] Flynn, J. H. (1997). The 'temperature integral'—its use and abuse. *Thermochimica Acta*, 300 (1-2), 83-92.

الفصل الثالث

النتائج التجريبية و المناقشته

مدخل

ينقسم هذا الفصل إلى ثلاثة محاور أساسية

المحور الأول و فيه قمنا بتحضير العينات و دراستها حراريا بالتحليل الحراري، واتبعنا التحولات الطورية باستخدام اجهزة مختلفة، و كذلك التحليل الكيفي و الكمي لخلائط الميليت و الكورديريت باستخدام انعراج الأشعة السينية، و قمنا كذلك بدراسة تأثير درجة حرارة التليبد على كل من الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات و الصلادة المجهرية و البنية المورفولوجية.

أما في المحور الثاني فدرسنا بعض الخصائص الكهربائية والعزلية لجميع الخلائط (مليت - كوردريت)، والمحضرة بنسبة ستكومترية مختلفة و الملبدة عند درجة الحرارة نفسها، كما قمنا بدراسة تأثير التردد على هذه الخصائص كثابت العزل النسبي و ظل زاوية و اضافة الى دراسة الناقلية و المقاومة وتأثير اضافة نسبة الكوردريت عليها.

وفي المحور الاخير قمنا بتتبع التحولات الطورية و تحديد درجة حرارة تشكلها ، بالإضافة الى حساب طاقة التنشيط و طاقة التنشيط الظاهرية ووضع منهج ملائم لدراستها حركيا ، وفي الاخير قمنا بحساب المعاملات الترموديناميكية .

المحور الأول

تحضير و دراسة

الخلائط المحضرة

III.1. تحضير ودراسة الخلائط المحضرة

III.1.1. مقدمة

قمنا بتحضير مساحيق الخلائط ميليت/كورديريت بطريقة المحاليل الغروية بنسب وزنية ستكيومترية، وهذا للحصول على خلائط ميليت كورديريت، كما قمنا بمعالجتها حرارياً بواسطة كل من جهاز التحليل الحراري التفاضلي وجهاز مقياس التمدد الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1400°C و 1550°C ، وهذا لأجل معرفة التحولات الطورية التي تحدث لجميع الخلائط، كما تم استخدام جهاز انعراج الأشعة السينية لمعرفة ماهية التحولات الطورية التي تحدث للخلائط عند مختلف درجات الحرارة، كما قمنا أيضاً بدراسة تأثير درجة حرارة التليد على الكتلة الحجمية و الفراغات المفتوحة، كما قمنا بقياس الصلادة المجهرية و معامل التمدد الحراري و ملاحظة البنية المجهرية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1600°C .

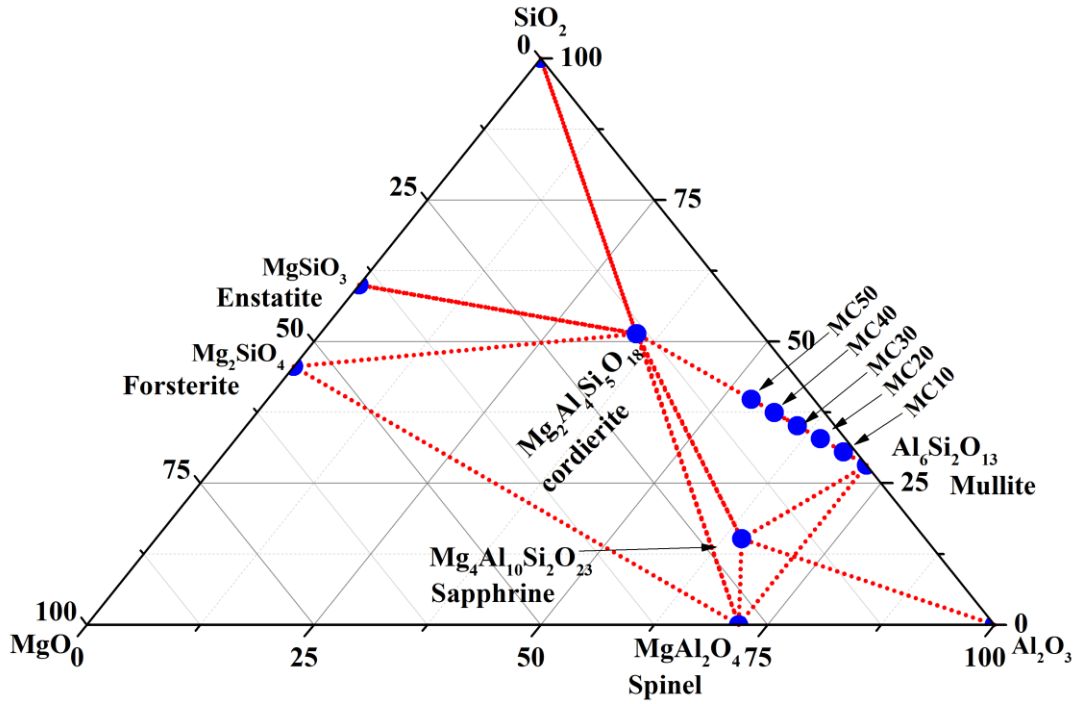
III.1.2. تحضير الخلائط ميليت/كورديريت ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}-\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)

قمنا بتحضير مساحيق الخلائط ميليت/كورديريت بطريقة المحاليل الغروية بشكل غير منفصل (تشكيل الميليت و الكورديريت في نفس الوقت) باستخدام تترأورتوسيليكات (TEOS) كمصدر لـ SiO_2 و نترات المغنيزيوم و نترات الألمنيوم الميهتين كمصدر لـ MgO و Al_2O_3 على التوالي، و قمنا بخلط المواد السابقة بنسب وزنية للحصول على خلائط فيها (100/100 %) و (90/10 %) و (80/20 %) و (70/30 %) و (60/40 %) و (50/50 %) وزناً ميليت/كورديريت و التي نرسم لهم بالرموز MC_{xx} (M : يرمز إلى الميليت و C : يرمز إلى الكورديريت، و التركيب الكيميائي للعينات المحضرة مبينة في الجدول (III-1)، و مواقع الخلائط في مخطط الاتزان الثلاثي للأطوار $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ موضحة في الشكل (III-1).

قمنا بإذابة كل من نترات المغنيزيوم الميهية و نترات الألمنيوم الميهية في الماء المقطر (الماء المضاف يساوي 20 مرة من حجم TEOS)، مع الخلط الجيد بواسطة محرض مغناطيسي، ثم إذابة محلول أرتو تتراسيليكات (TEOS) في الإيثانول (حجم الإيثانول المضاف مساوياً إلى أربع مرات حجم TEOS) و خلطه جيداً، (يتم خلط كل مادة مع المذيب المناسب لها لوحدها مدة 30 دقيقة حتى نحصل على محلول متجانس)، ثم نقوم بخلط المحاليل الثلاث مع بعضهم مع الخلط الجيد بواسطة محرض مغناطيسي، و يتم الخلط في درجة حرارة الغرفة ولمدة زمنية قدرها 2 ساعة لنحصل في الأخير على محلول متجانس ذو لون شفاف، تم تجفيف الخليط بعد ذلك عند 60°C لمدة 48 ساعة حتى نحصل على مادة هلامية، ثم تجفيفها مرة أخرى في الفرن عند 120°C لمدة 24 ساعة، لنحصل في الأخير على مسحوق أبيض نقوم بطحنه جيداً وحفظه لاستخدامه في دراستنا.

الجدول: (III-1) التركيبات الكيميائية للخلائط المحضرة

Samples	Mullite (w %)	Cordierite (w %)	Al ₂ O ₃ (w %)	SiO ₂ (w %)	MgO (w %)
MC00	100	00	71.8	28.2	00
MC10	90	10	68.1	30.52	1.38
MC20	80	20	64.41	32.83	2.76
MC30	70	30	60.72	35.15	4.13
MC40	60	40	57.02	37.47	5.51
MC50	50	50	53.33	39.78	6.89



الشكل (III-1): مواقع التركيبات المحضرة في النظام الثلاثي للأطوار

Al₂O₃-SiO₂-MgO

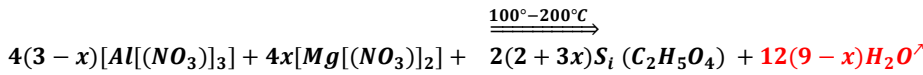
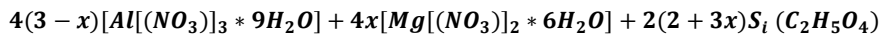
III.1.3. التحليل الحراري للخلائط ميليت/كورديريت ($Al_6Si_2O_{13}-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

III.1.3.1. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

من اجل تتبع السلوك الحراري و التحولات الطورية للخلائط المحضرة MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 ، قمنا بأخذ كميات كافية من كل خليط و معالجته حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي من درجة حرارة الغرفة الى $1400^{\circ}C$ بسرعة تسخين $30^{\circ}C/min$ في وجود غاز الارغون، و النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (III-2) ، حيث نلاحظ من منحى التحليل الحراري التفاضلي ان جميع المساحيق تمر بسلسلة من التحولات الماصة والناشرة للحرارة ، ثلاث تحولات ماصة للحرارة في المجال الحراري من $100^{\circ}C$ إلى غاية $600^{\circ}C$ ، واربعة تحولات ناشرة للحرارة (في المجال الحراري من $900^{\circ}C$ إلى غاية $1400^{\circ}C$).

❖ تظهر أول التحولات الماصة للحرارة في المجال الحراري من $100^{\circ}C$ إلى $200^{\circ}C$ ، وهو ناتج عن

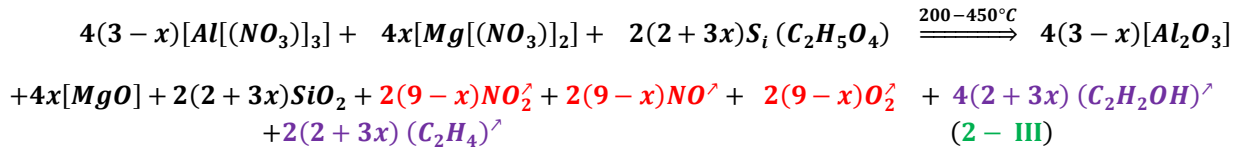
تبخر ماء الرطوبة و خروج ماء النيترات وفقا للمعادلة التالية (III-1) :



❖ بالنسبة للتحويلين الباقيين من التحولات الماصة للحرارة يظهران في المجال الحراري من $200^{\circ}C$ إلى

غاية $450^{\circ}C$ ، و يتعلق بكل من تحلل النيترات و بخروج المجموعات العضوية لمجموعة (TEOS)

وفقا للمعادلة التالية (III-2) :



❖ اما التحولات الناشرة للحرارة فأولها يظهر في المجال الحراري من $900^{\circ}C$ إلى غاية $1050^{\circ}C$ و

يعود هذا أساسا لتشكيل طور سبينال ($Al_4Si_3O_{12}$) spinel للخليط MC00 اما في بقية الخلائط

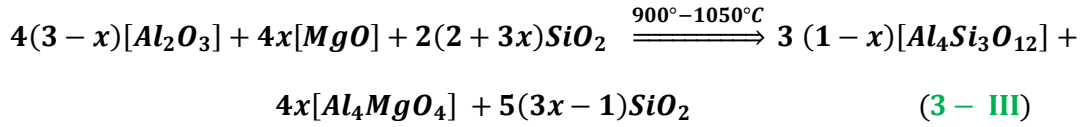
فيظهر الطوران معا ($Al_4Si_3O_{12}$) spinel و ($MgAl_2O_4$) spinel ، كما موضح في المعادلة في (III-

3) ، كما نلاحظ أيضا تأثير المكونات المشكلة للكورديريت على الخفض من درجة حرارة تكوين

السبينال، حيث نرى أنّ درجة الحرارة العظمى لتكوين السبينال تتناقص من $976^{\circ}C$ للخليط MC00

إلى غاية درجة الحرارة $955.78^{\circ}C$ للخليط MC50 ، اي أنه كلما زادت المكونات المكافئة لتكوين

الكورديريت كلما انخفضت درجة حرارة تكوين السبينال.

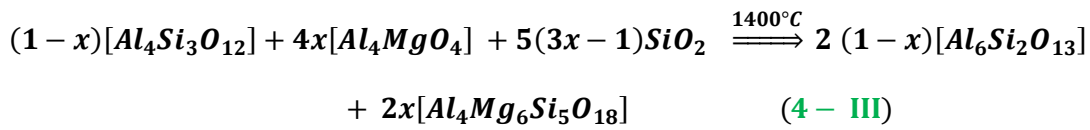


❖ ثاني التحولات الناشئة للحرارة تظهر في المجال الحراري من درجة الحرارة $1050^\circ C$ إلى غاية درجة الحرارة $1250^\circ C$ ، و تكون في جميع الخلائط بدون استثناء، و واضحة جدا في الخلائط التي يكون بها المكونات المكافئة لتشكل الكورديريت أقل او منعدمة و هي تعود أصلا لتشكل طور الميليت انطلاقا من تفكك spinel (Al-Si) ، و هذا ما هو متوافق مع بعض الدراسات التي تمت للميليت المحضر بطريقة sol gel [1. 2]، ونرى أيضا الوضوح التام لتأثير المكونات المشكلة للكورديريت على الخفض من درجة الحرارة العظمى لتشكل الميليت حيث تتغير من $1218^\circ C$ للخليط MC00 إلى غاية درجة الحرارة $1132.55^\circ C$ للخليط MC50 ، اي أنه كلما زادت المكونات المكافئة لتكوين الكورديريت كلما انخفضت درجة حرارة تكوين الميليت.

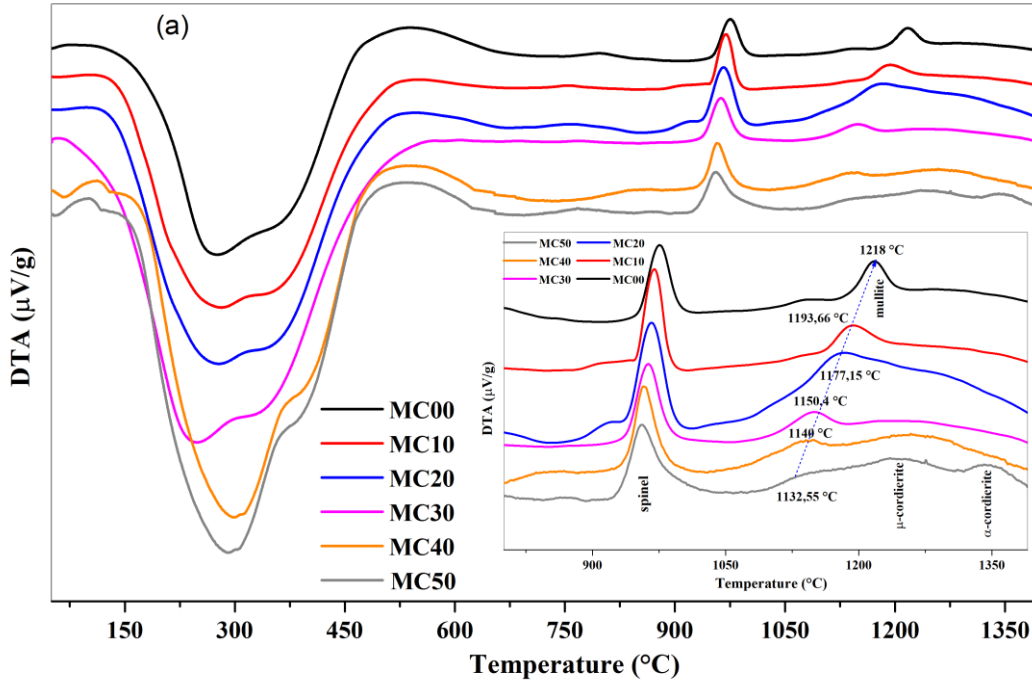
❖ أما ثالث التحولات الطاردة للحرارة فيظهر في نطاق حراري ضيق جدا (من درجة الحرارة $1200^\circ C$ إلى غاية درجة الحرارة $1250^\circ C$) و يكون واضح فقط في الخليطين MC50 و MC40 ، اما بقية الخلائط فغير واضح، و يعود هذا التحول إلى تكوين طور كورديريت ذو الطور μ (μ -cordierite) من درجة الحرارة $1200^\circ C$ إلى غاية درجة الحرارة $1250^\circ C$.

❖ أما التحول الأخير الناشر للحرارة فيكون واضح جدا في الخليط MC50 ، و يعود هذا التحول أساسا إلى تحول طور الكورديريت μ الشبه المستقر إلى طور الكورديريت المستقر α ، وفقا للمعادلة التالية

❖ (4-III) :



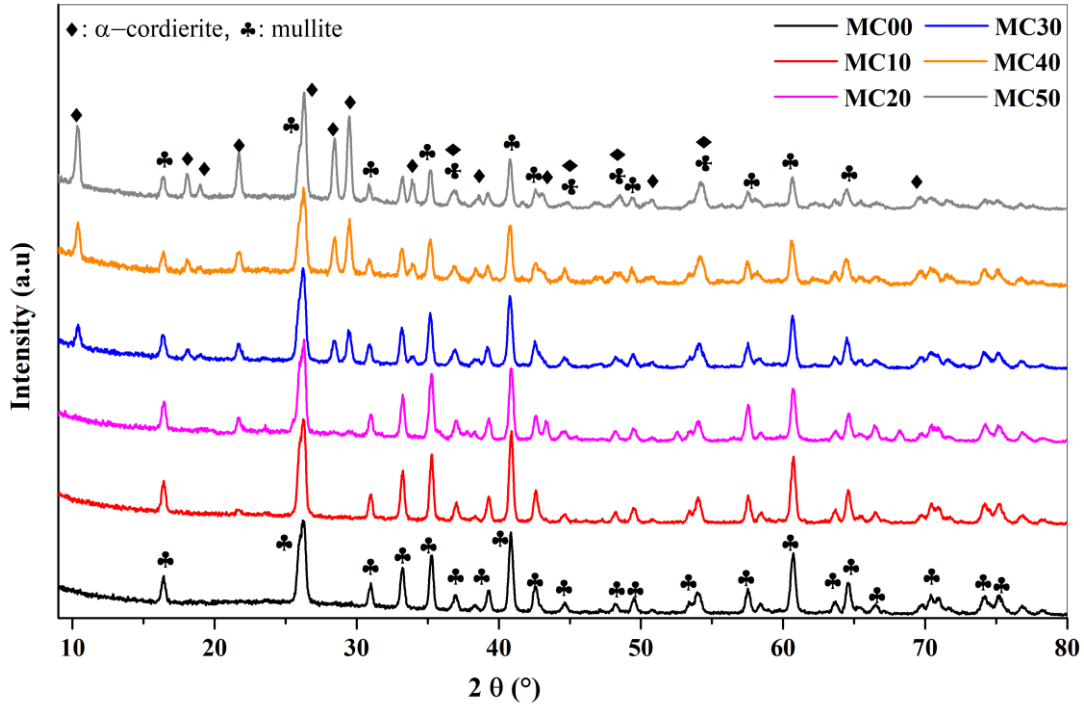
حيث تأخذ x القيم 0 ، 0.1 و 0.2 و 0.3 و 0.4 و 0.5 للعينات MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 على الترتيب.



الشكل (2-III): منحني التحليل الحراري التفاضلي DTA لخلائط مليت -كورديريت معالجة إلى غاية 1400 °C بسرعة تسخين 20 °C/min

III.3.1.2 . دراسة تحليلية كيفية بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)

ولمعرفة ماهية الاطوار البلورية الملاحظة في منحنيات التحليل الحراري التفاضلي، قمنا بدراسة تحليلية بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) للخلائط المعالجة حرارياً بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي عند درجة الحرارة 1400 °C والنتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (3-III)، و الذي يتضح من خلاله أنّ كل القمم الظاهرة في طيف انعراج الأشعة السينية للخلائط MC00 و MC10 هي تابعة للطور البلوري الوحيد و هو الميليت، أما في الخليط MC20 فجل القمم تعود أيضاً لطور الميليت مع ظهور قمم ذات شدات ضعيفة جدا تعود للكورديريت ذو الطور α (α -cordierite)، وفي الخليط MC30 فتكون قمم الانعراج للكورديريت واضحة جدا بالإضافة الى القمم الخاصة بالميليت، اما بالنسبة للخليطين MC40 و MC50 فنلاحظ زيادة شدة قمم انعراج الكورديريت مع تناقص في شدات القمم التابعة للميليت، وفي الأخير يمكن القول انه في الخلائط التي بها المكونات المشكلة للكورديريت أكبر من 20% وزنا من الكورديريت، تُظهر لنا خليط مكون من طورين واضحين هما الميليت و الكورديريت ذو الطور α (α -cordierite).



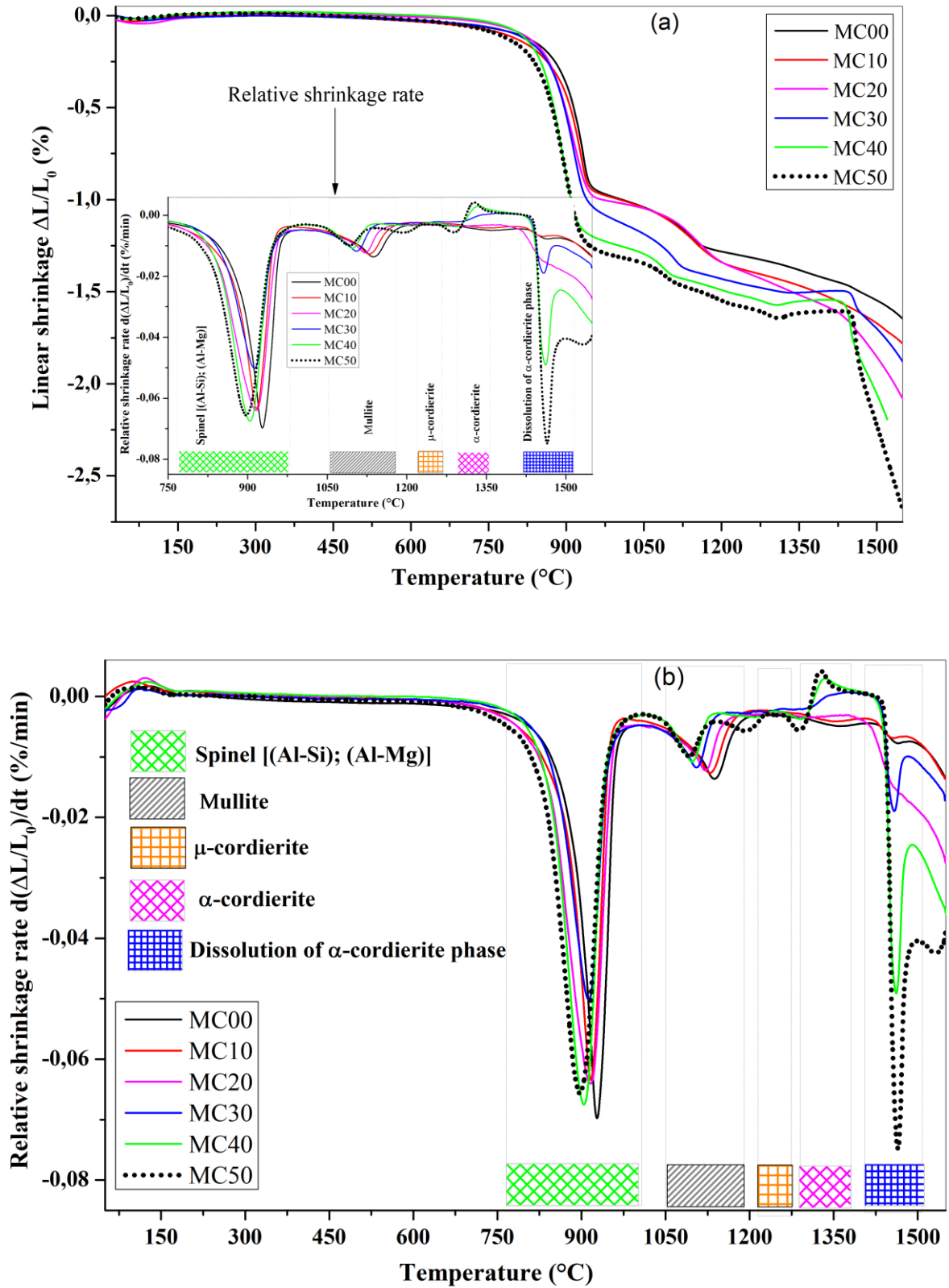
الشكل (III-3): طيف انعراج الأشعة السينية لمساحيق المعالجة عند 1400°C بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي بسرعة التسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

III.3.1.3. دراسة تحليلية حرارية بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي (DL)

يمثل الشكل (III-4) منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي و تفاضله بدلالة درجة الحرارة للعينات المصنوعة من الخلائط المحضرة MCxx مكلسنة عند 700°C لمدة ساعتين، و المعالجة بواسطة جهاز التمدد الطولي (dilatometre) من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة 1550°C بمعدل تسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، اين يمكننا ملاحظة التحولات التي تحدث بدلالة درجة الحرارة لجميع الخلائط.

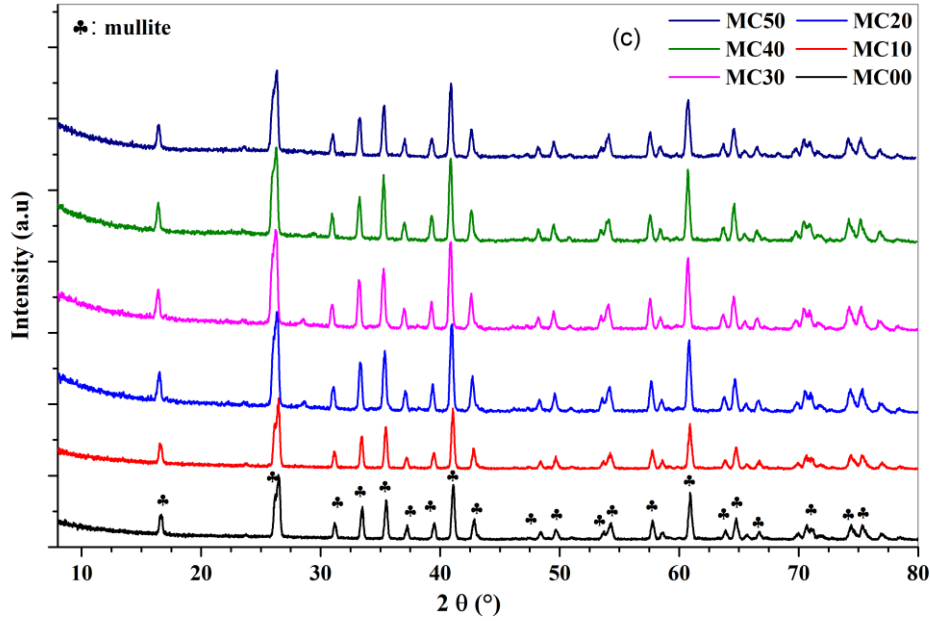
- ❖ أول انكماش خطي نسبي يكون بين درجة الحرارة 50°C و 160°C لكل الخلائط و لا يحدث فيه أي تغير للبنية، و يعود اساسا إلى تبخر الماء الممتزج.
- ❖ الانكماش الخطي النسبي الظاهر في المجال الحراري بين 750°C و 1000°C سببه هو تكوين طور سبينال كل من $\text{spinel} (\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12})$ و $\text{spinel} (\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ ، و يظهر في جميع الخلائط، و الشيء الملفت للانتباه هو تأثير المكونات المشكلة للكورديريت على الخفض من درجة حرارة تكوين السبينال، حيث نلاحظ أن درجة الحرارة العظمى لتكوين السبينال (الشكل III-4-b) تتناقص من 916.16°C للخليط MC00 إلى غاية درجة الحرارة 896.13°C للخليط MC50، اي أنه كلما زادت المكونات المكافئة لتكوين الكورديريت كلما انخفضت درجة حرارة تكوين السبينال.

- ❖ الانكماش الخطي النسبي الملاحظ في المجال الحراري الثالث بين 1050°C و 1200°C لجميع الخلائط يعود بالأساس إلى تكوين الميليت، و واضح جدا أنه كلما زاد المكونات المكافئة لتكوين الكورديريت كلما نقصت مساحة القمم الخاصة بالميليت (الشكل (b-4-III)) بالإضافة إلى ذلك يتضح جليا تأثير المكونات المكافئة لتكوين الكورديريت على الخفض من درجة حرارة تكوين الميليت، و الذي يساعد في خفض درجة حرارة تكوين الميليت هو طور سبينال MgAl_2O_4 اي أنه يسهل من عملية التبلور.
- ❖ أول تمدد خطي نسبي يظهر في المجال الحراري بين 1214°C و 1270°C و يكون واضحا فقط في الخليط MC50 اما بقية الخلائط فغير واضح، و يعود هذا التحول إلى تكوين طور $\mu\text{-cordierite}$ ، و هو طور غير مستقر و بزيادة درجة الحرارة يتحول هذا الأخير بإعادة التبلور من جديد مشكلا طورا مستقرا هو $\alpha\text{-cordierite}$ و الذي يظهر في المجال الحراري بين 1290°C و 1380°C و يُسحب ايضا بتمدد نسبي يؤدي إلى استطالة وزيادة في الحجم، و هذا التحول يكون واضح جدا في العينات MC50 و MC40 و MC30 اما في بقية الخلائط فغير واضح.
- ❖ و عند زيادة درجة الحرارة إلى غاية 1550°C نلاحظ أنّ طور الكورديريت المستقر يبدأ في الانحلال ابتداء من درجة الحرارة 1425°C و ينتهي عند درجة الحرارة 1493°C ، اين يتحول كل الكورديريت إلى طور زجاجي، و يكون أيضا واضح جدا في الخلائط MC50 و MC40 و MC30، كما يتضح أيضا انه اثناء عملية التبريد لا تحدث اية عملية إعادة لتبلور الكورديريت و هذا راجع للعرقلة التي يحدثها طور الميليت، حيث أنه يكبح او يحاصر الكورديريت الزجاجي و يمنع من إعادة التبلور مرة أخرى، و من اجل التأكد من ماهية الاطوار البلورية قمنا بدراسة تحليلية بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية (XRD) للخلائط المعالجة بواسطة جهاز التمدد الطولي كما يوضحه الشكل (III-5)، و الذي من خلاله يتضح لنا بعد التحليل بواسطة برنامج High-Score Plus بأن كل القمم الظاهرة في طيف انعراج الأشعة السينية للمساحيق MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 هي تابعة للطور البلوري الوحيد و هو الميليت أما الكورديريت فأصبح طورا زجاجيا و هذا ما يتوافق مع منحنيات جهاز التمدد الطولي، كما نلاحظ ايضا أنّ شدة قمم الميليت تزداد بزيادة نسبة الكورديريت، وبالتالي مع زيادة نسبة طور الكورديريت المذاب (الطور الزجاجي) مما فسرناه أن هناك جزء من مكونات الطور الزجاجي يتفاعل مع بعضه لإعطاء الميليت و لهذا تزداد شدة قمم طور الميليت.



الشكل (III-4): منحنى التمدد الطولي النسبي (a) وتفاضله (b) للخلائط المعالجة من درجة حرارة الغرفة إلى

1550 °C بسرعة تسخين 10 °C/mi



الشكل (III-5): طيف انعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة بواسطة جهاز التمدد الحراري عند 1550°C بسرعة تسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

III.1.4 دراسة بعض الخصائص للعينات الملبدة

III 1.4.1 دراسة تأثير درجة حرارة التليد على الكتلة الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات

المفتوحة

من اجل معرفة تأثير درجة حرارة التليد على الكتلة الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات لمساحيق MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 ، أين قمنا باعداد عينات من هذه الخلائط في قالب من الفولاذ و ثم كبسها بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي، وفور الانتهاء من صناعتها قمنا بتليدها حراريا عند ثلاث درجات حرارية مختلفة وهي 1500°C و 1550°C و 1600°C ولمدة ساعة واحدة، قمنا بقياس الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة باستخدام مبداء ارخميدس.

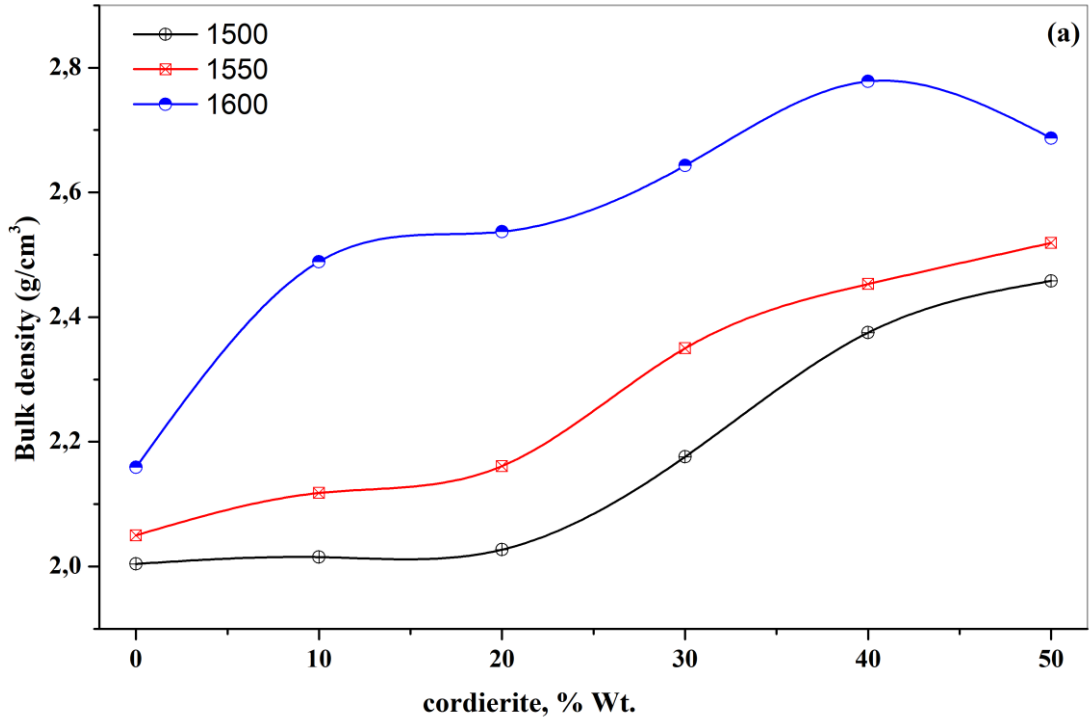
يوضح الجدول (III. 2) قياسات الكتلة الحجمية الظاهرية (bulk density) ، و نسبة الفراغات المفتوحة لجميع العينات ملبدة عند درجات الحرارة 1500°C و 1550°C و 1600°C لمدة ساعة واحدة كاملة، ومن خلال الشكل (III-7) ، نلاحظ أن الكتلة الحجمية الظاهرية تزداد بزيادة درجة حرارة التليد وكذلك زيادة نسبة الكورديريت في الخليط لجميع الخلائط ، اين نتحصل على أحسن كتلة حجمية للعينة التي تحتوي على 40% وزنا من الكورديريت (MC40) والملبدة عند درجة الحرارة 1600°C و التي قُدرت قيمتها بـ 2.778 g.cm^{-3} ، و إذا تمت القراءة بدلالة درجات حرارة التليد نرى أن الكتلة الحجمية تزداد بزيادة درجات حرارة التليد لكل الخلائط، إن الارتفاع في الكتلة الحجمية الظاهرية الملاحظ في الخلائط و الذي يزداد بزيادة محتوى الكورديريت كان سببه هو كمية الطور

الزجاجي الذي يظهر في الخلائط التي بها محتوى الكورديريت مرتفع، و هذا ما رأيناه سابقا من تحليلات التمدد الطولي النسبي أن الكورديريت يتحول إلى طور زجاجي في درجات الحرارة المرتفعة، والطور الزجاجي يعمل على إعادة ترتيب للحبيبات مما يؤدي إلى تكاثف أعلى [3-6]. كما نلاحظ أيضا انه كلما زادت كمية الطور الزجاجي كلما بدأت الكتلة الحجمية الظاهرية بالانخفاض، و هذا ما تم ملاحظته في الخليط MC50 الملبد عند درجة الحرارة 1600 °C.

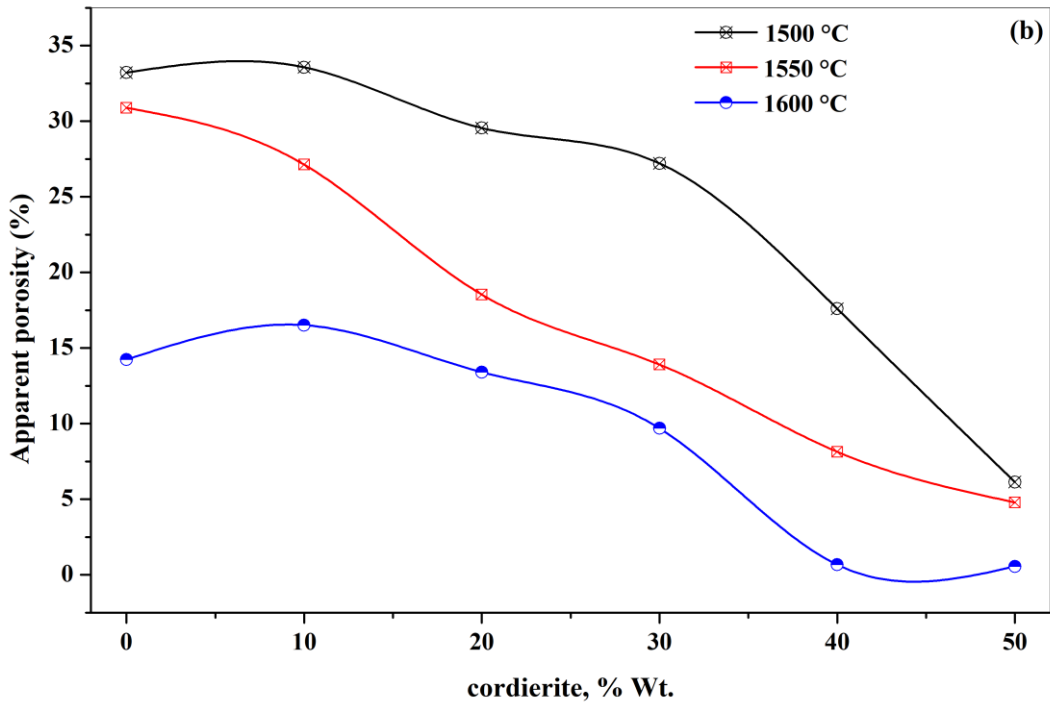
و من أجل تحديد تأثير الكورديريت على المسامية الظاهرية في الخلائط الملبدة عند مختلف درجات الحرارة كما يوضحه الشكل (III-7) ، نرى أن نسبة الفراغات الظاهرية تتناقص بدلالة محتوى الكورديريت لمختلف درجات حرارة التليد، لنصل إلى مسامية شبه معدومة في الخلائط التي بها نسبة كبيرة من الكورديريت و ملبدة عند درجة الحرارة 1600 °C ، و على سبيل المثال الخلائط MC50 و MC40، ويمكننا إرجاع نقصان نسبة الفراغات الظاهرية إلى وجود كمية الطور الزجاجي بسبب انحلال طور الكورديريت في الخليط، وتشكيل الطور الزجاجي الذي يعمل على ملأ الفراغات الظاهرية، و من هنا نستطيع القول أن ظهور الطور الزجاجي يؤدي إلى تحسين التليد [3-6] ، و هذا ما تم ملاحظته في الخلائط التي بها محتوى كبير من الكورديريت كالعينات MC40 و MC50 الملبدة عند درجة الحرارة 1600 °C. و بالنظر إلى أنماط حيود الأشعة السينية للخلائط الملبدة عند درجة الحرارة 1600 °C في الشكل (III-8) ، نجد أن القمم الموجودة في طيف الانعراج تابعة لطور واحد و هو الميليت و هذا لجميع الخلائط، و هذا ما يبين أن الكورديريت فعلا تحول إلى طور زجاجي.

الجدول (III. 2) : قيم الكتلة الحجمية الظاهرية و المسامية الظاهرية للخلائط الملبدة عند مختلف درجات الحرارة

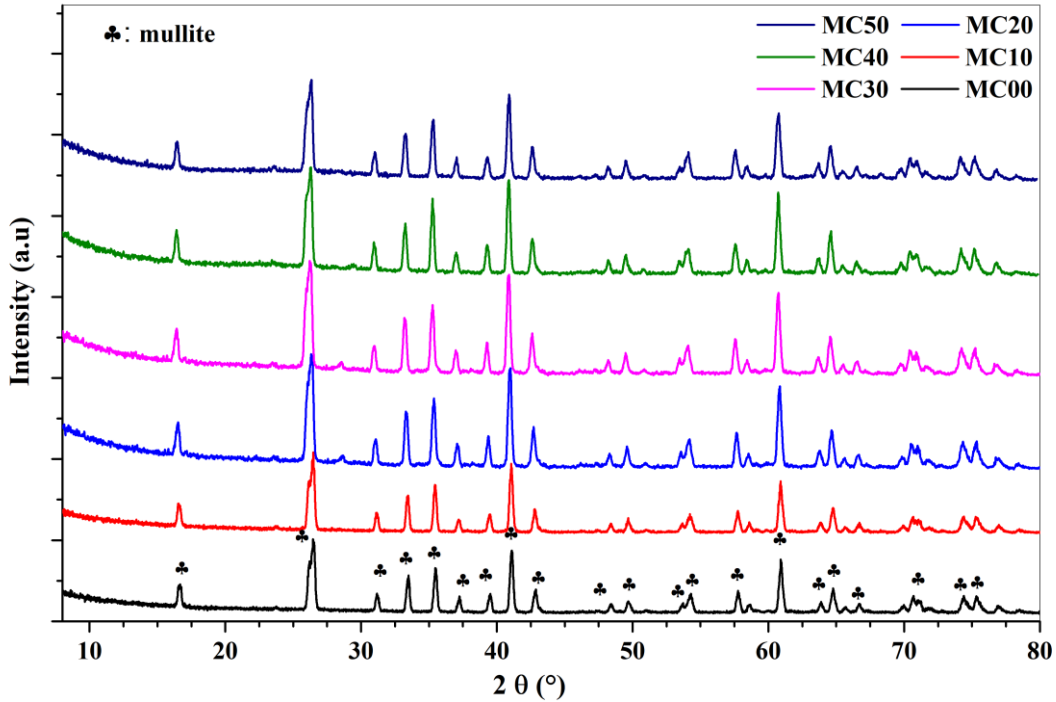
sample	1500 °C		1550 °C		1600 °C	
	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	Vap (%)	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	Vap (%)	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	Vap (%)
MC00	2.004	33.22	2.05	30.89	2.159	14.23
MC10	2.015	33.57	2.118	27.13	2.489	16.51
MC20	2.027	29.55	2.161	18.54	2.537	13.41
MC30	2.176	27.21	2.35	13.90	2.643	09.69
CM40	2.375	17.60	2.453	08.14	2.778	00.67
MC50	2.458	6.13	2.519	04.79	2.687	00.56



الشكل (III-6): الكثافة الظاهرية للعينات الملبدة عند مختلف درجات حرارة



الشكل (III-7): نسبة المسامية للعينات الملبدة عند مختلف درجات حرارة



الشكل (III-8): طيف انعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة حراريا عند 1600°C

بسرعة تسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

III 2.4.1 معامل التمدد الحراري

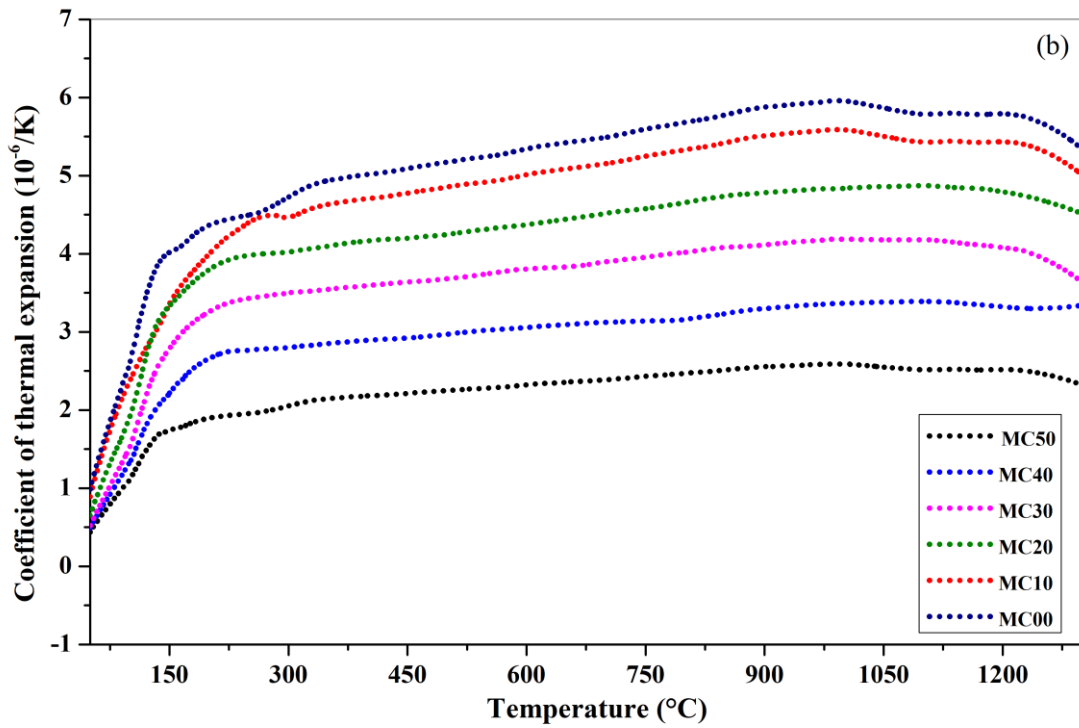
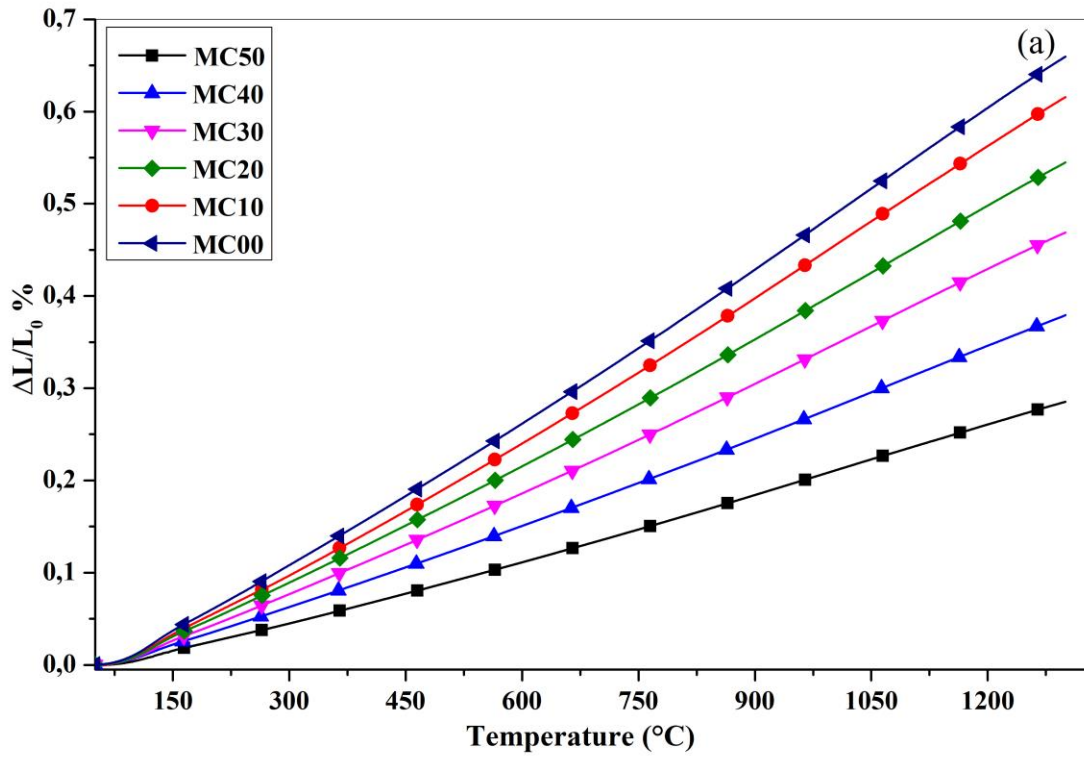
تم تحديد معامل التمدد الحراري باستخدام جهاز مقياس التمدد الحراري الطولي (DL 402) ، أين أُجريت القياسات على عينات الخلائط الملبدة عند درجة الحرارة 1600°C لمدة 1 ساعة، بتسخينها من درجة حرارة الغرفة إلى غاية درجة الحرارة 1300°C و بمعدل تسخين قدره $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ متبوعاً بالتبريد إلى درجة حرارة الغرفة باستخدام نفس المعدل، و النتائج موضحة في الشكلين (III-9 a و III-9 b) ، كما تم تلخيص قيم معامل التمدد الحراري الخطي للخلائط عند نطاقات درجات حرارة مختلفة في الجدول (III-3).

إنَّ النتائج المتحصل عليها تبين أنَّ معامل التمدد الحراري الخطي للخلائط يتغير من $5.42 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ إلى $2.35 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ في المجال الحراري ($50^{\circ}\text{C} - 1300^{\circ}\text{C}$) ، كما نلاحظ أيضاً ان معامل التمدد الحراري للخلائط يتناقص بزيادة محتوى الكورديريت في الخلائط كما هو موضح في الشكل (III-10) ، مما يعني استقرار حراري افضل للعينات التي تحتوي على محتوى اكبر من الكورديريت على سبيل المثال الخليط MC50 (انخفاض بنسبة 58%) ، كما نستطيع أيضاً القول بأنَّ قيم معاملات التمدد الحراري الخطي للخلائط المحضرة قابلة للمقارنة مع القيم المتحصل عنها من طرف الباحثون الذين قاموا بدراسة الخلائط ميليت-كورديريت. حيث وجدوا ان قيم معاملات تمددها الحراري محدد في المجال $2.98 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ و $3.61 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [7-10]. كما نستطيع القول أيضاً أننا حصلنا على معامل تمدد حراري قُدرت قيمته في المجال الحراري

(50 °C - 1000 °C) بالمقدار التالي $2.26 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ، وهي قيمة أفضل من معامل التمدد للألومينا و كذلك لبعض المركبات الخزفية [12. 11]، فعلى سبيل المثال معامل التمدد الحراري في المجال الحراري (20 °C – 1000 °C) للألومينا يكون في حدود $8.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ، و هو مرتفع جدا و لأوكسيد السيليكون الذي في حدود $0.45 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ و هو ضعيف و بالتالي لا يؤهل بأن تكون ركائز لرقائق السيليكون، أما بالنسبة لنيتريد الألمنيوم و الذي معامل تمدده أيضا يكون في حدود $5.36 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ و هو مؤهل لاستعماله كركيزة لرقائق السيليكون، وذلك لأن معامل يتوافق مع معامل التمدد للسيليكون، و لكن لصعوبة تصنيع مركب نيتريد الألمنيوم فإنه يمكن أن تصبح مركبات ميليت -كورديريت هي البديلة لاستخلاف هذه المواد، و هذا لمعامل تمددها الحراري المنخفض و الموافق نوعا ما لمعامل التمدد للسيليكون، بالإضافة إلى ذلك سهولة تصنيع هذه المركبات وهي غير مضرّة بالبيئة، و لذلك نرى أنّ هذه المركبات واعدة للتطبيقات الإلكترونية و سوف تحل محل المركبات الأخرى في استخدامها كركائز للسيليكون في الدوائر التكاملية.

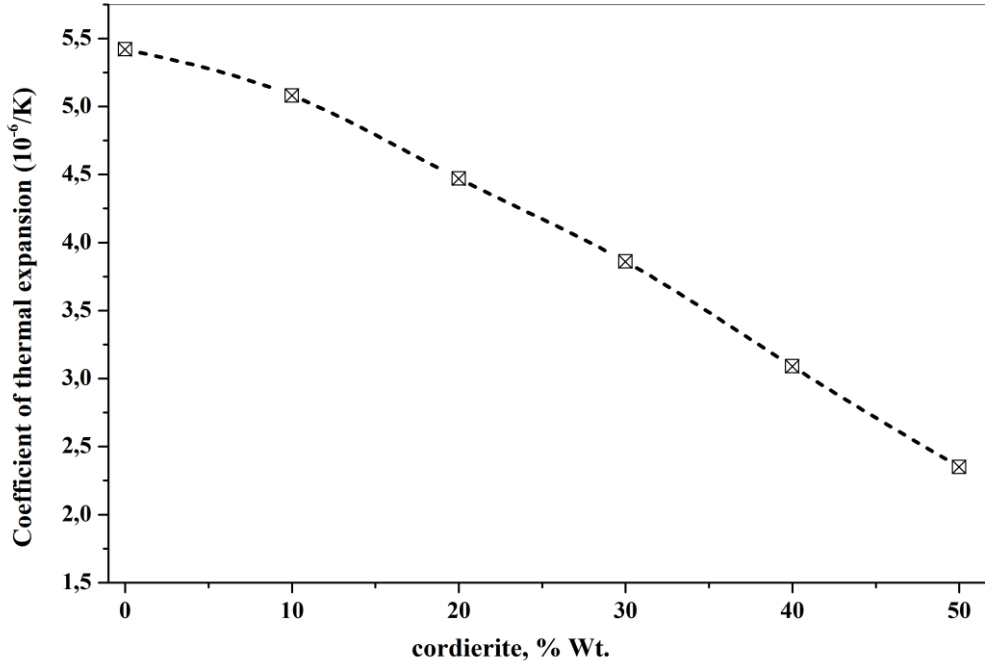
الجدول (3. III) : قيم معامل التمدد الحراري للخلائط الملبدة عند عدد مجالات حرارية

Samples	Temperature range (°C)	Thermal expansion coefficient (10^{-6}K^{-1})	Samples	Temperature range (°C)	Thermal expansion coefficient (10^{-6}K^{-1})
MC00	50 – 1300	5.42	MC30	50 – 1300	3.86
	50 – 1200	5.37		50 – 1200	3.82
	50 – 1100	5.31		50 – 1100	3.78
	50 - 1000	5.23		50 - 1000	3.72
MC10	50 – 1300	5.08	MC40	50 – 1300	3.09
	50 – 1200	5.02		50 – 1200	3.07
	50 – 1100	4.96		50 – 1100	3.03
	50 - 1000	4.88		50 - 1000	2.99
MC20	50 – 1300	4.47	MC50	50 – 1300	2.35
	50 – 1200	4.42		50 – 1200	2.32
	50 – 1100	4.37		50 – 1100	2.30
	50 - 1000	4.31		50 - 1000	2.26



الشكل (9-III): (a) الانكماش النسبي (b) معامل التمدد الحراري للخلائط الملبدة عند

درجة الحرارة $1600^{\circ}C$ لمدة ساعة



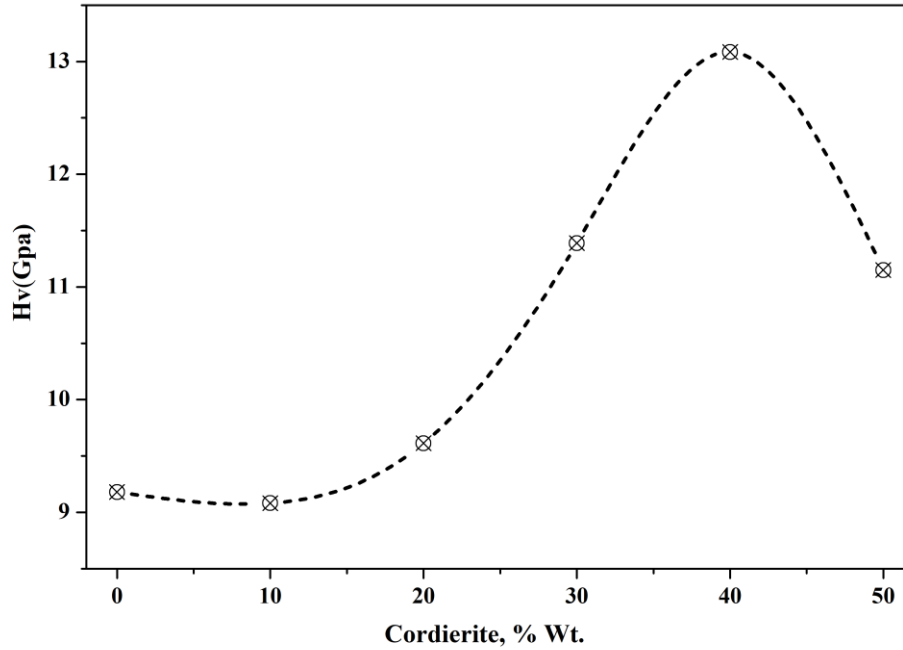
الشكل (III-10): تغير معامل التمدد الحراري للعينات الملبدة بدلالة نسبة الكوردريت

III. 3.4.1 الصلادة المجهرية

تم قياس الصلادة المجهرية فيكرز للخلائط الملبدة عند درجة الحرارة $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة و النتائج موضحة في الشكل (III-11) ، حيث وجدنا ان الصلادة المجهرية تزداد بزيادة محتوى الكورديريت في الخلائط (الجدول III-4)، حيث تتغير الصلادة المجهرية من 9.18 Gpa للينة MC00 لتصل إلى أعلى قيمة وهي 13.08 Gpa للينة MC40 ، حيث نلاحظ ان الصلادة تزداد بزيادة محتوى الكورديريت لتصل إلى أعلى قيمة للينة MC40، كما نلاحظ أن الطور الزجاجي ساعد في عملية التليد و كذلك في تحسين الصلادة المجهرية، لكننا نلاحظ ايضا ان كمية الطور الزجاجي له حد معين (MC40) حيث فوق هذا الحد تبدأ بالتأثير على الصلادة كما هو ملاحظ في العينة MC50 ، اين تتناقص قيمة الصلادة المجهرية لتصل إلى 11.15 Gpa و عند مقارنة ما تم الحصول عليه مع باحثين آخرين نرى [13] أنهم وجدوا الصلادة المجهرية للخليط الذي يحتوي على 40 % وزنا من الكورديريت (MC40) قدرت ب 8.75 Gpa ، و هي تتناقص كلما زادت نسبة الكورديريت، كما اشاروا ان للميليت صلادة تصل إلى 11.4 Gpa ، و في دراسات أخرى تراوحت بين 11.3 Gpa و 11.96 Gpa [14. 15] ، و بالنسبة للكورديريت المحضر بطريقة المحلول الغروي و جت أيضا ان صلاته في حدود 7.47 Gpa [16]، إن قيم الصلادة التي تحصلنا عليها كانت عالية مقارنة بما توصل إليه الباحثون و كانت متوافقة مع طور الميليت، و القيمة المرتفعة للصلادة المجهرية أرجعناها إلى وجود الطور الزجاجي مع الميليت في درجات الحرارة العالية [17]، حيث ساعد هذا الأخير على عملية التليد أين كانت نسبة التليد عالية و بالتالي فالصلادة أيضا عالية، و هذا ما توافق أيضا مع مخطط انعراج الأشعة السينية حيث وجد طور واحد و هو الميليت، اما الكورديريت فتحول إلى طور زجاجي.

الجدول (III.4): الصلادة المجهرية للخلائط الملبدة عند 1600°C

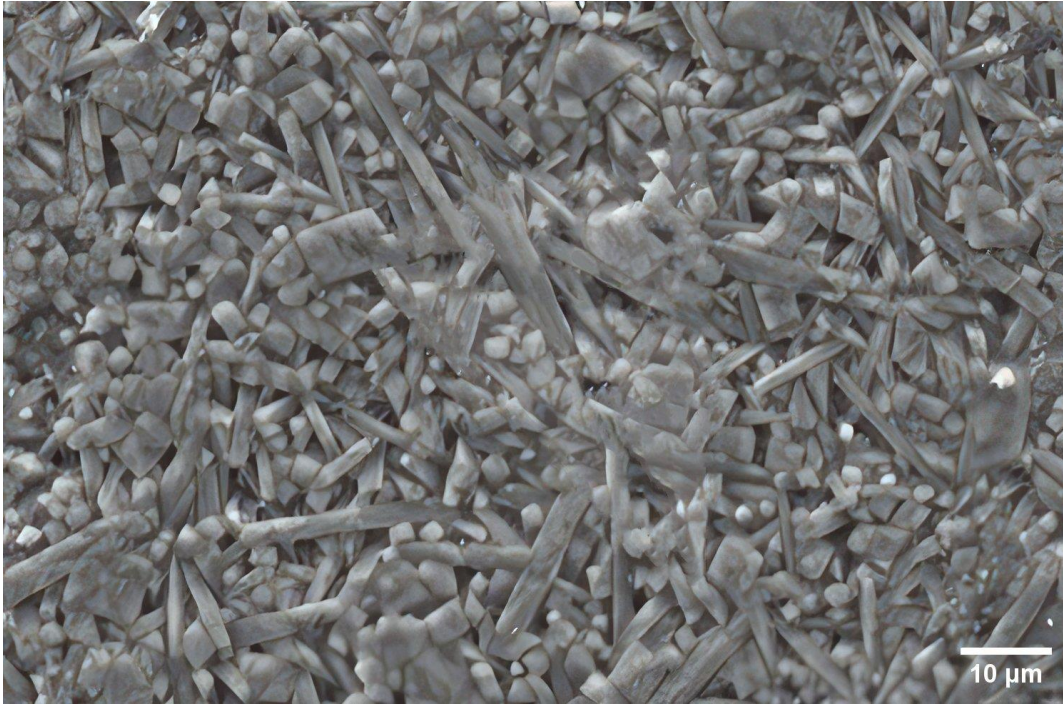
samples	MC00	MC10	MC20	MC30	MC40	MC50
Hv(Gpa)	9.18	9.08	9.61	11.39	13.08	11.15



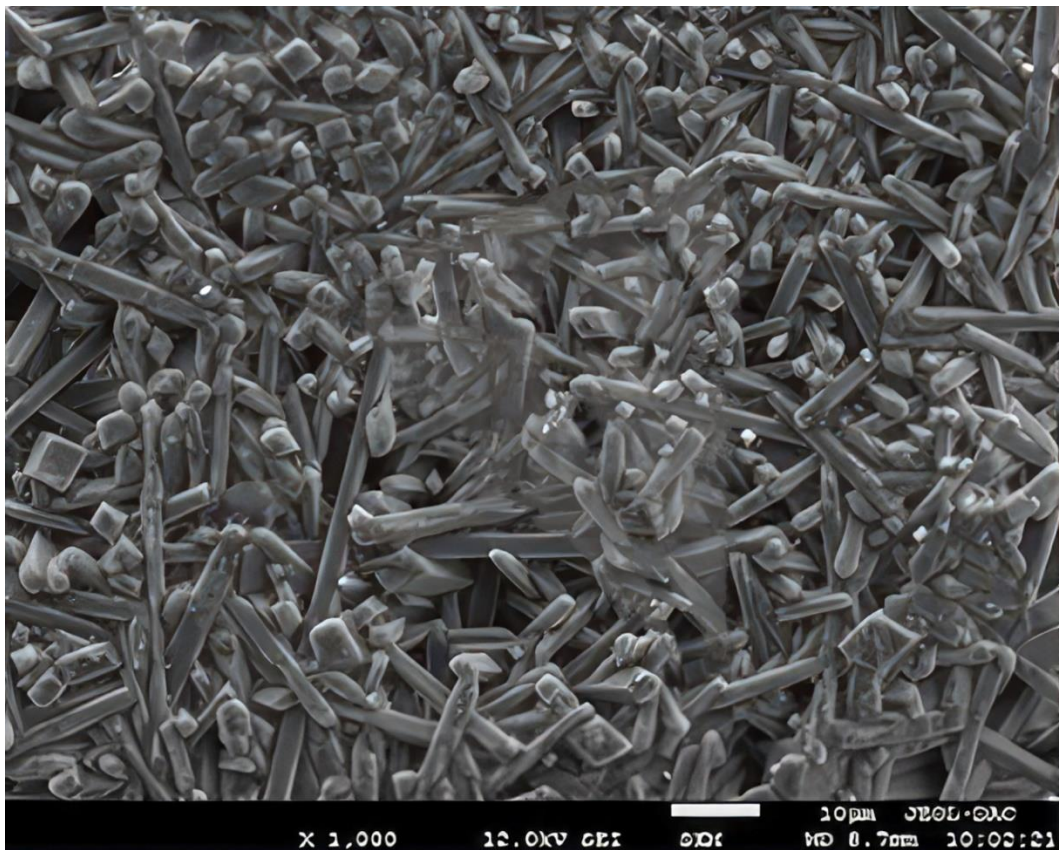
الشكل (III-11): قيم الصلادة المجهرية للعينات الملبدة بدلالة نسبة الكوردريت

III 4.4.1 البنية المجهرية

يمثل الشكل (III-9) البنية المجهرية المأخوذة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح للخلائط الملبدة عند درجة الحرارة 1600°C لمدة ساعة واحدة، اين نلاحظ أن العينة MC00 الشكل (III-12) لا تحتوي على أي محتوى للكورديريت أن بنيتها المورفولوجية بها العديد من المسامات بالإضافة الى التكتل الكثيف لحبيبات الميليت بأشكال وأحجام مختلفة، مع بنية غير متجانسة زد على ذلك فهناك عدد قليل من الحبيبات ذات النمط الإبري. اما بالنسبة للعينة MC50 الشكل (III-13) فنلاحظ ظهور حبيبات حادة للميليت و هي ذات شكل إبري بالإضافة لذلك نرى ايضا ان متوسط حجم الحبيبات يتناقض في وجود المحتوى الكبير للكورديريت. ونلاحظ ايضا أن بنيتها تتكونان من حبيبات متساوية وحادة بالإضافة إلى وجود الحبيبات ذات النمط الإبري، و التي كان ظهورها بسبب وجود الطور الزجاجي (التليد بوجود الطور السائل) على طول الحدود الحبيبية، حيث تساعد منطقة السطح الفعالة جنباً إلى جنب مع تليد الطور السائل إلى تحقيق كثافة أعلى في المركبات الغنية بالكورديريت [5.13]، بالإضافة إلى ذلك نرى تجانس في البنية المجهرية و مسامية اقل مع حبيبات ذات احجام متوسطة اقل مما هي عليه في العينات MC00; و هذا ناتج عن النمو غير الطبيعي لبلورات الميليت في وجود الطور الزجاجي.



الشكل (12-III): البنية المجهرية للعينة MC00 الملبدة عند درجة 1600°C



الشكل (13-III): البنية المجهرية للعينة MC50 الملبدة عند درجة 1600°C

المحور الثاني

دراسة الخصائص العزلية و

الكهربائية للخلائط المحضرة

III. 2. دراسة الخصائص العزلية والكهربائية للخلائط ($Al_6Si_2O_{13}-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

III. 1.2. مقدمة

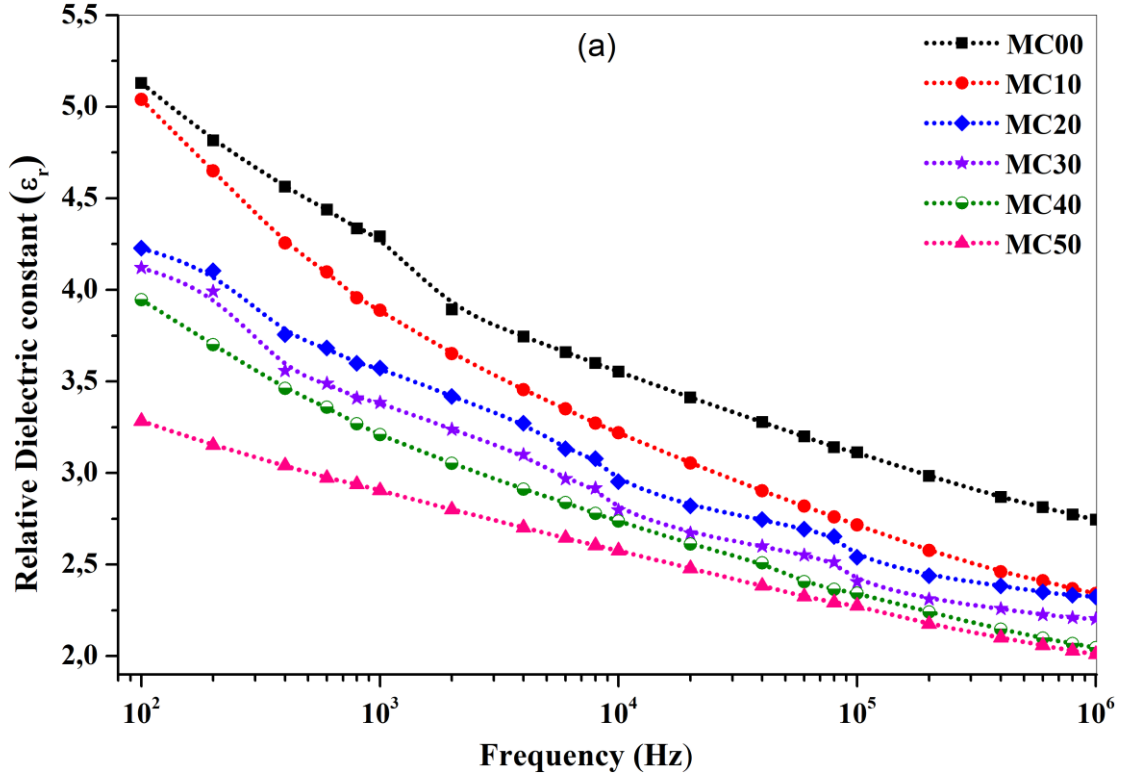
بعد بتحضير مساحيق الخليط ميليت/كورديريت بطريقة المحاليل الغروية و الملبدة عند $1600^\circ C$ ، قمنا بقياس الخصائص العزلية كثابت العزل النسبي و ظل زاوية الفقد لجميع الخلائط ، و هذا لمعرفة تأثير نسبة الكورديريت في الخليط و درجة حرارة التليد عليها و كذلك تأثير التردد، كما قمنا بحساب الخصائص الكهربائية كالناقلية والكتلة الحجمية الظاهرية، حيث قمنا بتليد جميع الخلائط عند ثلاث درجات حرارية مختلفة، و من قياس كتلتها الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات المفتوحة استنادا لطريقة ارخميدس، كما قمنا بقياس الصلادة المجهرية و معامل التمدد الحراري لجميع الخلائط عند درجة حرارة التليد المناسبة اما بالنسبة للبيئة المجهرية للعينات الملبدة فقد تم ملاحظتها بواسطة المجهر الالكتروني الماسح.

III. 2.2. تأثير التردد على ثابت العزل النسبي للخلائط ($Al_6Si_2O_{13}-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

يمثل الشكل (III. 14) منحى تغير ثابت العزل النسبي للخلائط المحضرة MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 و الملبدة عند درجة الحرارة $1600^\circ C$ لمد ساعة واحدة بدلالة التردد، حيث بينت النتائج التجريبية المتحصل لجميع الخلائط، أن أعلى قيمة لثابت العزل الكهربائي النسبي للعيينة MC00 هو ($\epsilon_r = 5.4$) عند 100 Hz وهي قيمة متوافقة مع المجال المحدد لثابت العزل الكهربائي النسبي للميليت المقدر من 5 إلى 6 [19. 18] ، بينما كانت قيمة ثابت العزل الكهربائي النسبي للعينات MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 هي 5.1 و 4.5 و 4.3 و 4 و 3.7 على الترتيب ، وبزيادة التردد نلاحظ انخفاض في ثابت العزل الكهربائي النسبي وهو نفس السلوك الملاحظ لجميع العينات ، و يمكننا تفسير ذلك على النحو التالي :

❖ عند الترددات المنخفضة يكون التأثير على ثابت العزل مرتبطا بأنواع مختلفة من الاستقطاب (الاستقطاب الايوني والذري والالكتروني)، وعند الترددات الاعلى ينشأ هذا التأثير بسبب مساهمة الاستقطاب الإلكتروني. و نظراً لأن تأثير الاستقطاب هو تقليل المجال الكهربائي داخل الوسط، مما يؤدي إلى انخفاض في ثابت العزل الكهربائي النسبي (ϵ_r) للمادة بشكل كبير مع زيادة التردد، و بما أن ثنائيات الأقطاب الفردية الداخلية التي تساهم في ثابت العزل الكهربائي النسبي لا يمكن أن تتحرك على الفور، أي استجابة محدودة لثنائي القطب، لذلك ينخفض ثابت العزل الكهربائي النسبي [20-23].

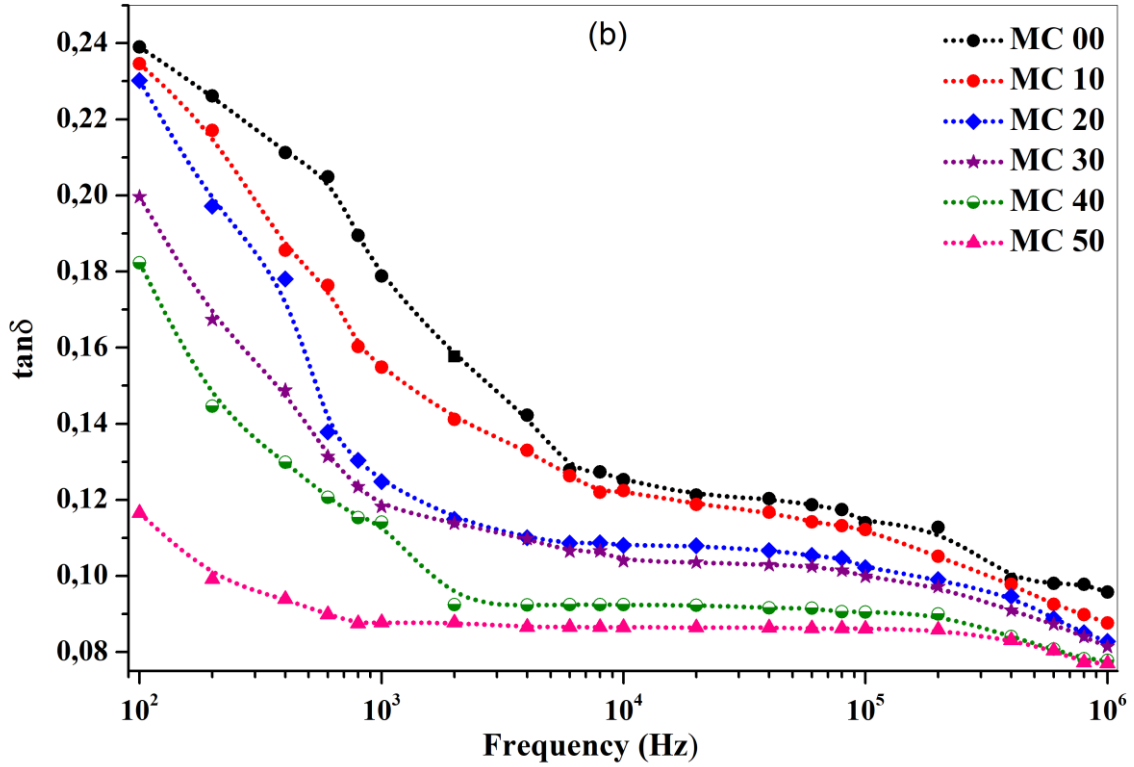
❖ يرتبط تباين قيم ثابت العزل النسبي مع تردد المجال الكهربائي المطبق بنوع وشدة آليات الاستقطاب، التي تعمل على المادة اعتماداً على التردد، وعند تطبيق مجال كهربائي على العينة، يمكن أن تتحرك حاملات شحنة القطب الكهربائي وتتراكم عند السطح البيني بين مصفوفات مرحلتي الألومينا والميليت، وفي الأوساط غير المتجانسة، يوجد اختلاف في التوصيل الكهربائي بين الأطوار البلورية المختلفة، مما ينتج عنه تراكم للطاقة في السطوح البينية [20-23]. و هو نفس السلوك الملاحظ في دراستنا هاته، أي انخفاض في قيم ثابت العزل الكهربائي النسبي مع زيادة التردد، لوحظ أيضاً من طرف Szwagierczak وجماعته [24] ، أثناء دراستهم لمركبات الكورديريت والميليت.



الشكل (III-14): ثابت العزل النسبي للعينات الملبدة بدلالة التردد

III. 3.2. تأثير التردد على ظل زاوية الفقد للمخلائط ($Al_6Si_2O_{13}-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

بينت النتائج التجريبية المتحصل لتأثير التردد على ظل زاوية الفقد للمخلائط المحضرة MC10 و MC00 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50، والملبدة عند درجة الحرارة $1600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة و الموضحة في الشكل (III. 15) و هو يمثل منحنى تغير ظل زاوية الضياع او ما يعرف بظل زاوية الفقد بدلالة التردد من، اين تم تسجيل اعلى قيمة لظل زاوية الضياع لجميع العينات عند ادنى الترددات (100 Hz) فمثلا ~ 0.24 لعينة MC00، و مع زيادة التردد تنخفض قيم ظل زاوية الفقد لجميع العينات فعند 1000 كيلو هرتز تم تسجيل قيم ~ 0.12 لـ MC00 و ~ 0.08 لـ MC50، و تعتبر خلائط الميليت -الكوردريت ذات قيم لثابت العزل الكهربائي النسبي و ظل زاوية الفقد مناسبة للاستخدام في التطبيقات الإلكترونية.



الشكل (III-15): قيم ظل زاوية الفقد للعينات الملبدة بدلالة التردد

III. 4.2. تأثير نسبة الكوردريت على الخصائص العزلية للمخلائط ($Al_6Si_2O_{13}$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

يمثل الشكلان (III.16.a) و (III.16.b) منحنى ثابت العزل الكهربائي النسبي و ظل زاوية الفقد للمخلائط المحضرة MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 والملبدة عند درجة الحرارة $1600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة عند مجموعة من الترددات 0.1Hz و 1KHz و 10KHz و 100KHz و 100KHz، و من خلال الشكلين نلاحظ ان الزيادة في نسبة المكونات لتشكيل الكوردريت في الخليط يسبب انخفاض في ثابت العزل النسبي و زاوية الفقد للمركبات ويمكن تفسير ذلك بمايلي:

- كانت نسبة المسامية في العينة MC00 هي 14% مع تسجيل اعلى قيم لثابت العزل النسبي و ظل زاوية الفقد (بالمقارنة مع الخلائط الاخرى الشكل (III.14) و الشكل (III.15)) و مع زيادة نسبة المكونات المشكلة للكوردريت في الخلائط و الذي انحل الى طور زجاجي (تم التأكيد على انحلال الكوردريت بواسطة البنية المجهرية MEB (III.15) و الاشعة السينية XRD (III.15))، ادى الى انخفاض نسبة الفراغات او المسامية حيث سجلنا 9.69%، 0.69% و 0.56% لكل من MC30 و MC40 و MC50، و بالمقابل أيضا سجلنا سلوك مشابه لقيم ثابت العزل النسبي و ظل زاوية الفقد حيث انخفضت قيمهما بزيادة نسبة الكورديريت في المركبات مما يوضح هذا أن سلوك ثابت العزل النسبي للمركب الذي تم فحصه يتأثر بالمسامية وظروف المعالجة [25].

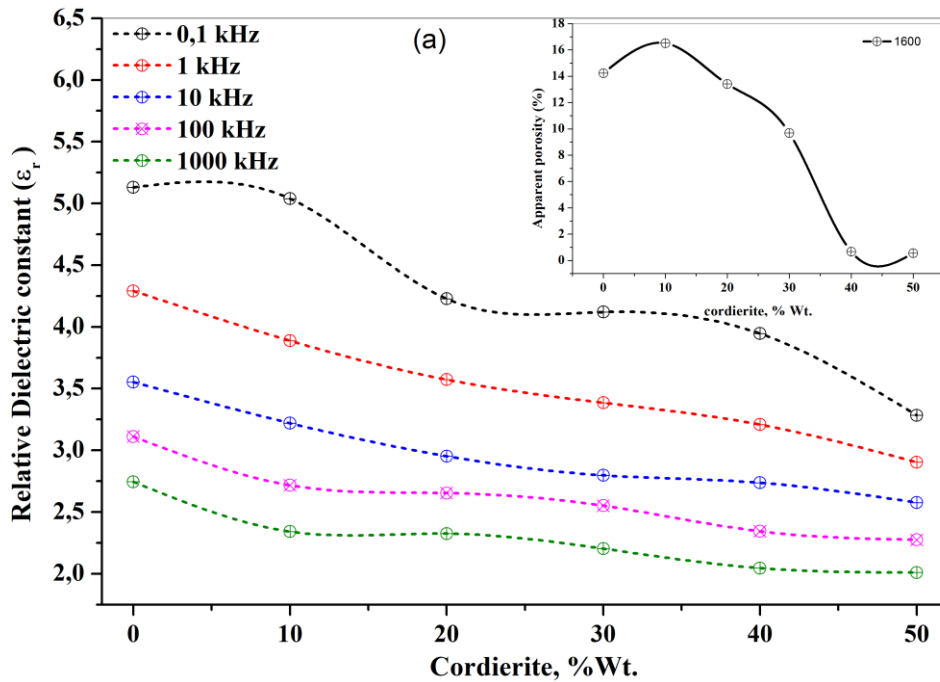
• عند درجة الحرارة العالية (1600°C) لوحظ ان اغلبية الاطوار المتشكلة هي طور الميليت و الطور الزجاجي وانخفاض كبير في المسامية، مما ادى إلى تناقص المنطقة البينية (الاستقطاب البيني)، والتي كان لها تأثير مباشر على انخفاض في قيم ثابت العزل النسبي و ظل زاوية الفقد، كما لوحظ أيضا هذا التأثير حتى مع اختلاف الطور الزجاجي للتركيبات المدروسة مما يؤكد أن قيم ثابت العزل الكهربائي النسبي تتغير كلما تعددت الأطوار المشكلة للخليط، والمساهمين الرئيسيين في قيم ثابت العزل كانت أطوار الأغلبية المتكونة (الميليت).

وُجدت في دراسات نشرها باحثون [18 ، 22 ، 25-28] أنّ الزيادة في درجة حرارة التليد تعزز كلاً من تقليل مسامية المادة ونمو بلورات الميليت والكورديريت ، مما يؤدي إلى انخفاض في المساحة البينية لكل وحدة حجم، والتي تؤثر بشكل أساسي على ثابت العزل الكهربائي للمادة وفقاً للأدبيات [18] ، و للحصول على قيم عالية لثابت العزل الكهربائي النسبي، خاصة عند الترددات العالية، يجب تقليل كمية الطور الزجاجي لأن وجود هذه المرحلة في أجسام السيراميك يقلل من ثابت العزل وكما تظهر قيم زاوية الفقد منخفضة مع انخفاض المسامية، وقد يكون هذا السلوك متعلقاً بمساحة السطح الحر [18] ، إنّ انخفاض ثابت العزل النسبي في سيراميك الميليت والكورديريت مهم للتطبيقات في الركائز الإلكترونية متعددة الوظائف والمكونات الإلكترونية [29-30] ، و مع العلم ان الطاقة المتبددة على شكل حرارة تزداد تبعا للعلاقة رقم (III-5) ، فمن اجل قيم صغيرة لظل زاوية الفقد تكون المادة جيدة للعزل الكهربائي اما اذا كانت قيم كبيرة تكون الطاقة المبددة كبيرة في العازل .

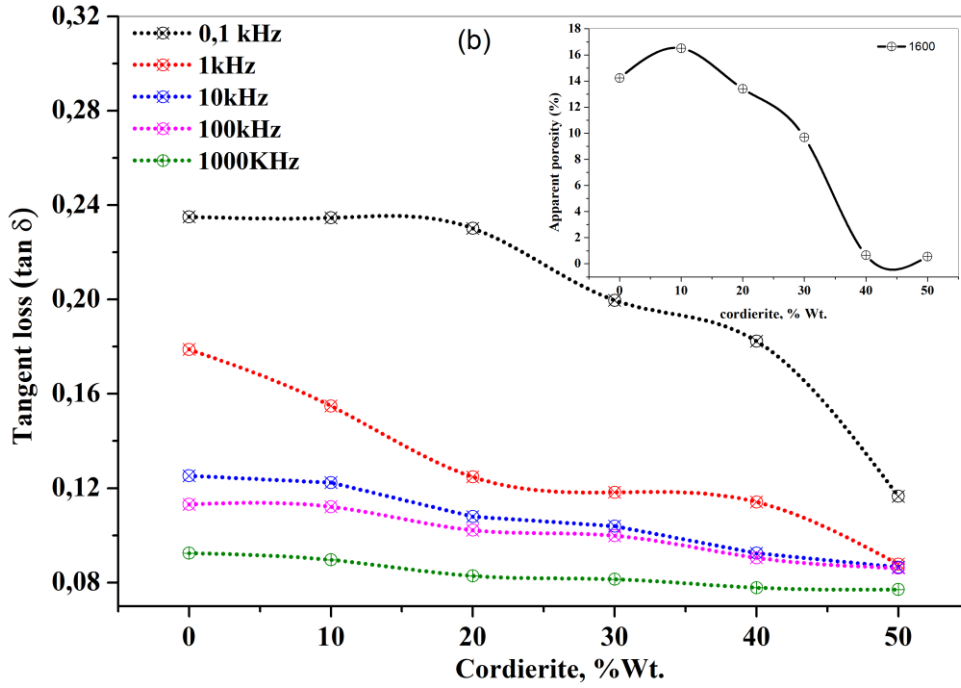
$$P_w = \tan\delta \cdot C \cdot \omega \cdot V^2 \dots \dots \dots (III.5)$$

حيث :

P_w : الطاقة المتبددة ، $\tan\delta$: ظل زاوية الفقد ، ω : التردد الزاوي ، C : سعة العينة ، V : الجهد



الشكل (III-16-a): قيم ثابت العزل النسبي للعينات الملبدة بدلالة نسبة الكورديريت



الشكل (b-16-III): قيم ظل زاوية الفقد للعينات الملبدة بدلالة نسبة الكوردريت

III. 5.2. دراسة الناقلية للمخلائط ($Al_6Si_2O_{13}-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

من اجل دراسة الناقلية المتعلقة بالتردد (σ_{ac}) للمخلائط المحضرة MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 والملبدة عند درجة الحرارة $1600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة وذلك باستعمال العلاقة التالية:

$$\sigma_{ac} = \epsilon_r \epsilon_0 (2\pi f) \tan \delta = \epsilon_r \epsilon_0 \omega \tan \delta \dots\dots\dots(6.III)$$

يمثل الشكل (17.III) منحني الناقلية σ_{ac} ، بدلالة التردد للمخلائط المحضرة MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 والملبدة عند درجة الحرارة $1600^{\circ}C$ لمدة ساعة واحدة، أين نلاحظ ان الناقلية تزداد مع زيادة التردد ، وقد لوحظ هذا السلوك او التغيير في الناقلية الكهربائية في الخزف الايوني او الاوكسيدي [34-31] ، والذي يتوافق مع بنيتي الميليت و الكوردريت (MgO ، Al_2O_3 ، SiO_2) ، ويرجع هذا بسبب الحركة المنخفضة لثنائيات الأقطاب عند الترددات الأعلى ، كما يمكن تقسيم ناقلية عينات الميليت / كورديريت المركبة إلى منطقتين: منطقة منخفضة التردد تهيمن عليها الناقلية المتعلقة بالتيار المستمر (التي لا تعتمد على التردد) ، ومنطقة أخرى عند التردد العالي تكون فيها الناقلية متعلقة بالتردد، و كما يمكن إعادة كتابة الموصلية بالعلاقة التجريبية العامة ل Jonscher فتصبح المعادلة رقم (6.III) بالشكل التالي :

$$\sigma_{ac} (\omega, T) = \sigma_{dc} (T) + A(T) \omega^s \dots\dots\dots(7.III)$$

حيث :

(σ_{ac}) : الناقلية المستمرة او الناقلية المتعلقة بالتيار المستمر

A : ثابت متعلقة بدرجة الحرارة

S : معامل قيمته محصورة $0 < S < 1$ من خلاله يتم تحديد سلوك النقل، وتوجد العديد من النماذج النظرية لتفسير آلية التوصيل في المواد (QMT, SPT, LPT, and CBH) [32, 33-35]. (ومن اجل دراسة آلية النقل وايجاد نموذج نظري لهذه المركبات نحتاج الى نتائج لثوابت العزل بدلالة درجة الحرارة علما انه لا توجد اي دراسة حالية لهذه المركبات).

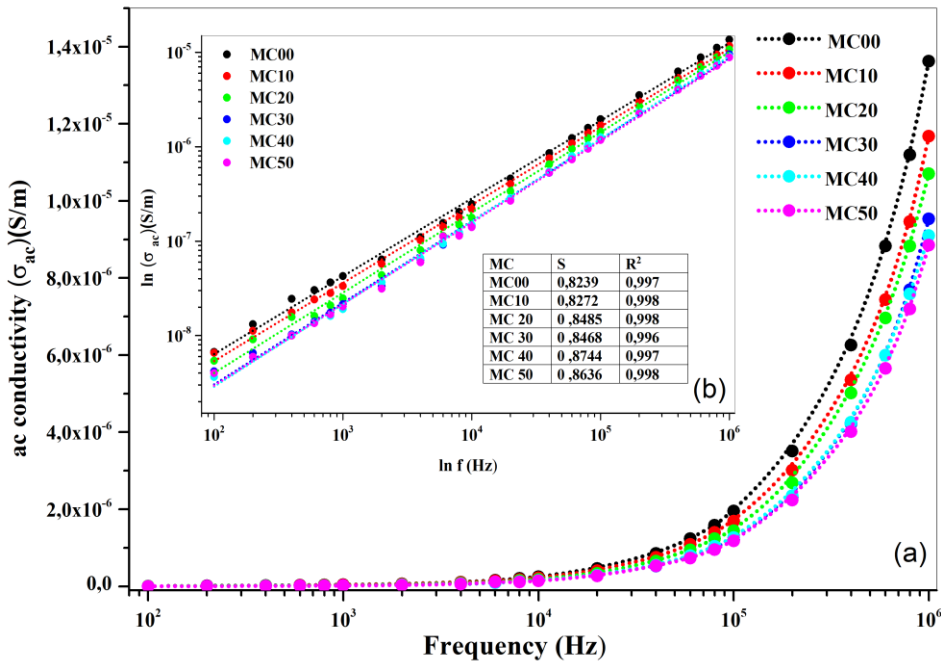
- في الترددات العالية تصبح الناقلية متعلقة بالتردد يمكن بالتقريب كتابتها بالشكل الاتي [36]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(\omega, T) = A(T)\omega^S \dots\dots\dots(8.III)$$

- قمنا بحساب معامل S لجميع التركيبات المحضرة MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50، وتم تلخيصها في الجدول (5.III)

الجدول (5.III) : قيم معامل S المحسوبة لجميع المخلائط

MC	MC00	MC10	MC20	MC30	MC40	MC50
S	0,8239	0,8272	0,8485	0,8468	0,8744	0,8636
R ²	0,997	0,998	0,998	0,996	0,997	0,998



الشكل (III-17): الناقلية المتعلقة بالتردد (σac)، بدلالة التردد

III. 6.2. دراسة مقاومة للمخلائط ($Al_6Si_2O_{13}-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

بهدف معرفة تأثير درجة حرارة التلبيد و نسبة الكوردريت على المقاومة النوعية للمخلائط MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 والملبدة عند $1600^{\circ}C$ لمدة ساعة ، وانطلاقا من قانون اوم (المعادلة (9.III)) قمنا بحساب المقاومة لجميع المخلائط.

$$R = \frac{V}{I} \dots\dots\dots(9.III)$$

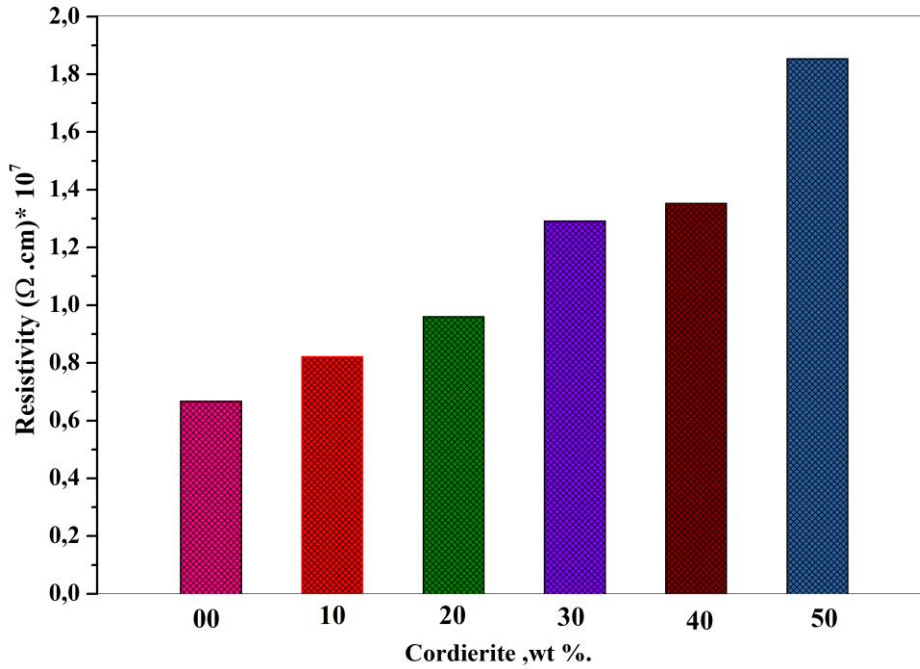
حيث R : مقاومة العينات ، I : التيار ، V : التوتر

• يمكن حساب المقاومة النوعية لعينات انطلاقا من المعادلة (10.III) التالية :

$$\rho = R \frac{A}{l} \dots\dots\dots(10.III)$$

حيث R :مقاومة العينات ، A : مساحة سطح العينة ، l : سمك العينة

ومن خلال الشكل الذي يمثل قيم المقاومة النوعية للمخلائط MC00 و MC10 و MC20 و MC30 و MC40 و MC50 الملبدة عند $1600^{\circ}C$ لمدة ساعة عند التردد 100Hz، نلاحظ ان المقاومة النوعية تزداد بزيادة نسبة الكوردريت في الخليط و هذا راجع الى نتيجة تأثير التكتيف عند درجة حرارة التلبيد العالية و من المعروف أنه في المواد الخزفية عدم وجود عيوب شبكية في الهيكل مما يساعد في المقاومة والعكس صحيح علاوة إلى وجود الشوائب والأطوار الزجاجية عند حدود الحبيبات [19. 39- 37].



الشكل (III-18): المقاومة النوعية للعينات الملبدة بدلالة نسبة الكوردريت

و للمقارنة بين القيم التجريبية المحصل عليها في هذه الدراسة مع بعض الخزفيات التي تستخدم كركائز في التطبيقات الالكترونية ، قمنا بإعداد الجدول (III.6)، والذي من خلاله يتبين لنا ان القيم التجريبية المتحصل عليها في هذه الدراسة محفزة على استعمال مخلائط الميليت كورديت كركائز نظرا لسهولة تحضيرها و تكلفتها الاقل مقارنة بالمواد الخزفية الاخرى المستخدمة كركائز .

الجدول (III.6) : مقاومة بين قيم الثوابت العزلية والكهربائية لهذه الدراسة مع مواد خزفية اخرى

Values at ambient temperature (25°C)	electrical resistivity ρ (Ω -cm)	Dielectric loss Factor	Dielectric constant	reference
Alumina (96 to 99,5 %)	10^{12} to 10^{15}	0,0004 -0,0002	9,5 – 9.9 at 1 MHz	[40]
Aluminum nitride	$5*10^{12}$ to 10^{13}	0,005	8,3 - 9,3 at 1 MHz	[41, 40]
Sintered silicon nitride	10^{10} to 10^{11}	/	/	[42]
Quartz	$6.898 \cdot 10^7$ - $5.128 \cdot 10^6$	2,091- 1,0158	16.78-15,75 at 5 kHz-10 kHz	[44, 43]
zirconia	10^9	0,69225- 0,02	17.4 -10 at 100 Hz - 1 MHz	[45]
Silicon carbide	$7,25 \cdot 10^6$	/	/	[46]
Mullite	$>10^{13}$	0,003	6,5 -5,4 at 10 kHz - 1 MHz	[40. 47]
Cordierite	10^{12}	0,06- 0.02	4- 6 at 1 kHz	[19]
Cordierite-mullite-alumina ceramics	/	0,04 -0,06	6 - 10 at 1 MHz	[48]
Cordierite-Mullite-Glass Substrates	/	0,002 -0,004	4,89– 4,72 100 Hz- 1 MHz	[49]
mullite/cordierite composites sintered at 1600°C	10^6 - 10^7	0,001	5,5-4 at 100 Hz - 1 MHz	My work

المحور الثالث

دراسة آلية التحولات

الطورية

III.3 التحليل الحراري و الدراسة الحركية وآليات التبلور

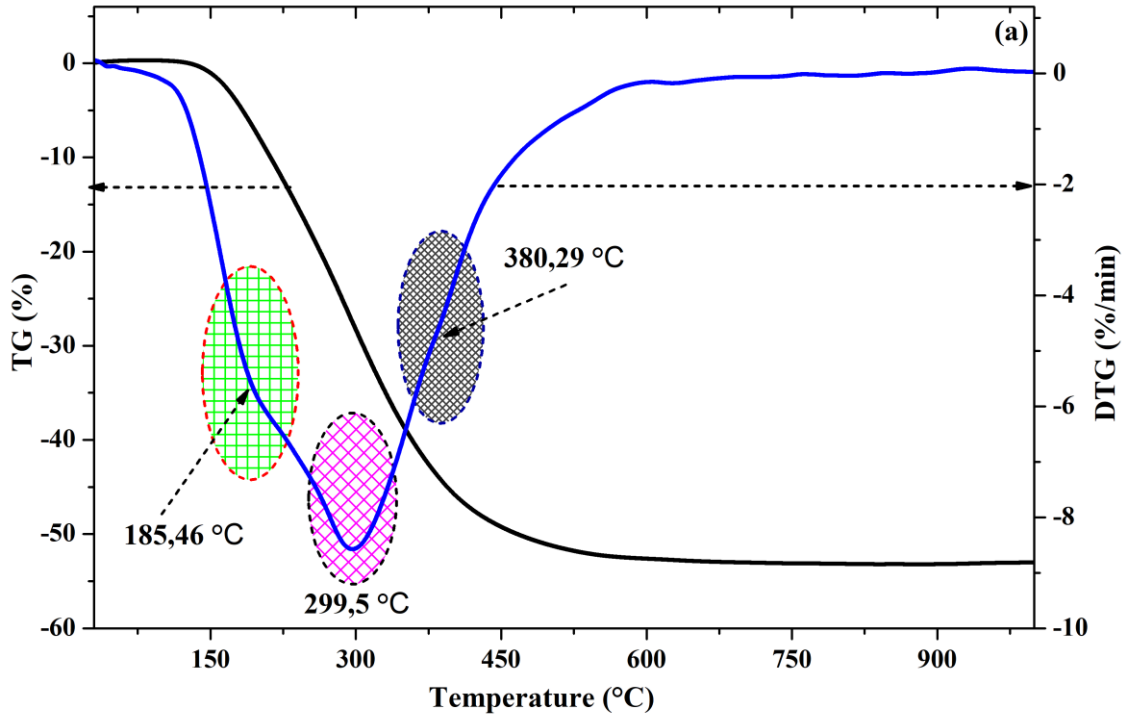
III.3.1 مقدمة

بعد تحضيرنا لمسحوق الخليط ميليت/كورديريت MC50، قمنا بمعالجته حرارياً بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي وجهاز مقياس التمدد الحراري الطولي من درجة حرارة الغرفة الى غاية 1400°C و $^{\circ}\text{C}$ 1550 لكل جهاز على الترتيب، وهذا لمعرفة السلوك الحراري والتحولات الطورية التي تحدث للخليط، وتم التأكد من هذه التحولات باستخدام التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية وامتصاص الاشعة تحت الحمراء. و لمعرفة نموذج التفاعل وآليات التبلور للأطوار المتشكلة استخدمنا منهجية حركية مناسبة، وهذا باستعمال نتائج تحليل التمدد الحراري الطولي، اين قمنا بحساب طاقة التنشيط و المعاملات الحركية لكل طور ، و تم فحص مدى دقة هذه المنهجية بمقارنة نتائج المحاكاة مع نتائج التجريبية، و في الاخير تم حساب المعاملات الترموديناميكية لكل طور و مقارنتها مع دراسات اخرى .

III.3.2 التحليل الحراري للخليط ميليت (50%) / كورديريت (50%) MC50

III.3.2.1 دراسة تحليلية حرارية بواسطة التحليل الحراري الكتلي (TG /DTG)

يمثل الشكل (III-19) منحى التحليل الحراري الكتلي للخليط MC50 المتحصل عليه تجريبياً بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي من درجة حرارة الغرفة الى 1400°C بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، حيث نلاحظ من التحليل الحراري الكتلي أن هناك خسارة في الوزن في المجال الحراري بين 100°C و 200°C ويكون الفقدان أعظمي عند درجة الحرارة 185.46°C ، و الذي يرجع أساساً إلى خروج الماء الممتص و جزء من المذيبات المتبقية أثناء عملية تحضير المسحوق، و هذه العمليات تحدث بدون كسر لروابط مجموعة النيترات و TEOS، و بزيادة درجة الحرارة تبدأ مجموعة الأملاح في التفكك تدريجياً أي بخروج الماء المرتبط عبر مراحل متعددة واعظمها يكون عند درجة الحرارة 299.5°C إلى أن ينتهي التفكك بكسر روابط مجموعة النيترات في حدود درجة الحرارة 380.29°C مع تفكك كلي أيضاً لمجموعة (TEOS decomposition) بخروج المجموعات العضوية CH_3 ، و نحصل في الأخير على حالة لا بلورية للأكاسيد المشكلة للمسحوق المكافئ للمركب المطلوب [50-54]، و الكتلة المفقودة للمسحوق أثناء المعالجة الحرارية في حدود % 51.2.



الشكل (19-III): منحنى التحليل الحراري الكتلي للخليط MC50

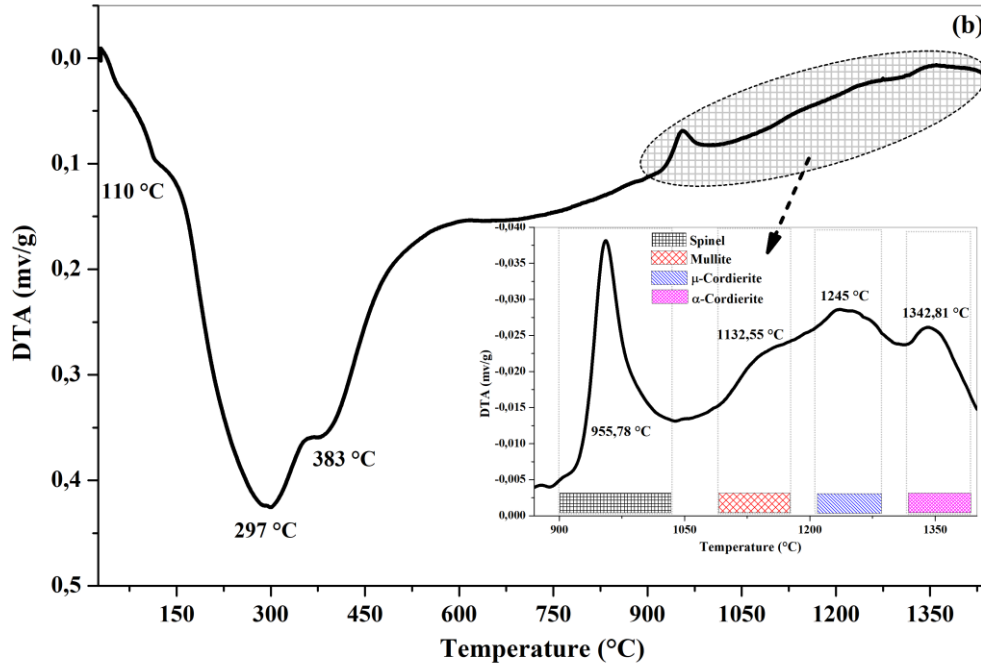
III.2.3.2 دراسة تحليلية حرارية بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

قمنا بمعالجة الخليط MC50 حرارياً بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي، وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1450°C بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، كما هو مبين في الشكل (20-III) من خلال هذا المنحنى نلاحظ وجود عدة تحولات ماصة وناشرة للحرارة.

❖ أول هذه التحولات الماصة للحرارة تكون عند درجة الحرارة 110°C و يليها تحولين عند درجة الحرارة 297°C و 383°C ، وتعود بالأساس إلى خروج الماء الممتص و تفكك روابط النترات، و تفكك روابط مجموعة النيترات وإزالة المواد العضوية المتطايرة لمجموعة TEOS و هي متوافقة مع التحولات التي لاحظناها بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي.

❖ و أول قمة طاردة للحرارة تكون اعظمية عند درجة الحرارة 955.78°C ، و هي تعود أساساً لتشكيل طور سبينال (Al-Si) و spinel (Al-Mg)، و ثاني قمة تكون عند 1132.55°C و هي تعود أصلاً لتشكيل طور الميليت انطلاقاً من تفكك spinel (Al-Si) و هذا ما توافق مع بعض الدراسات التي تمت للميليت المحضر بطريقة sol gel [2-1]، و بزيادة درجة الحرارة تظهر قمة أخرى لكن في نطاق حراري ضيق جداً تكون اعظمية عند درجة الحرارة 1246°C ، و هي تعود بالأساس إلى تشكيل طور μ -cordierite و هو ذو غير مستقر، يتفكك بالزيادة في درجة الحرارة

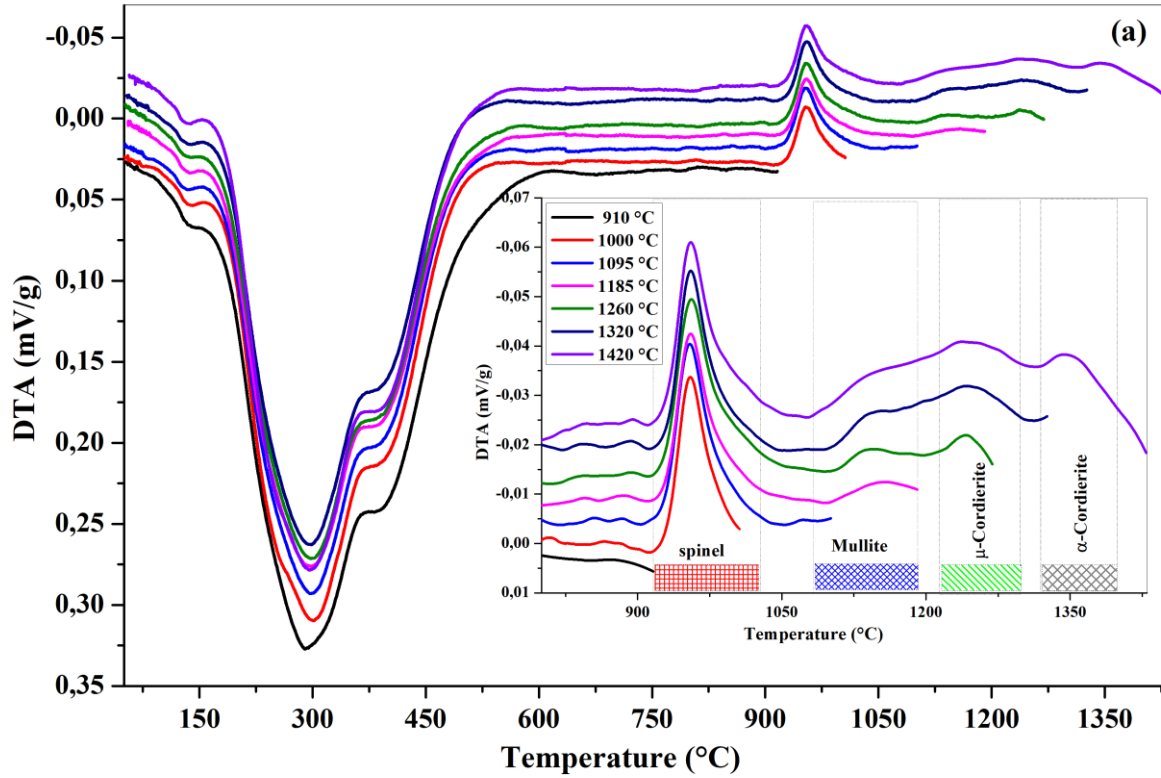
لنحصل في الأخير على طور مستقر عند درجة الحرارة 1342.81°C و هذا الطور هو α -cordierite و هذا ما توافق مع نتائج مجموعة من الباحثين [2]. [55].



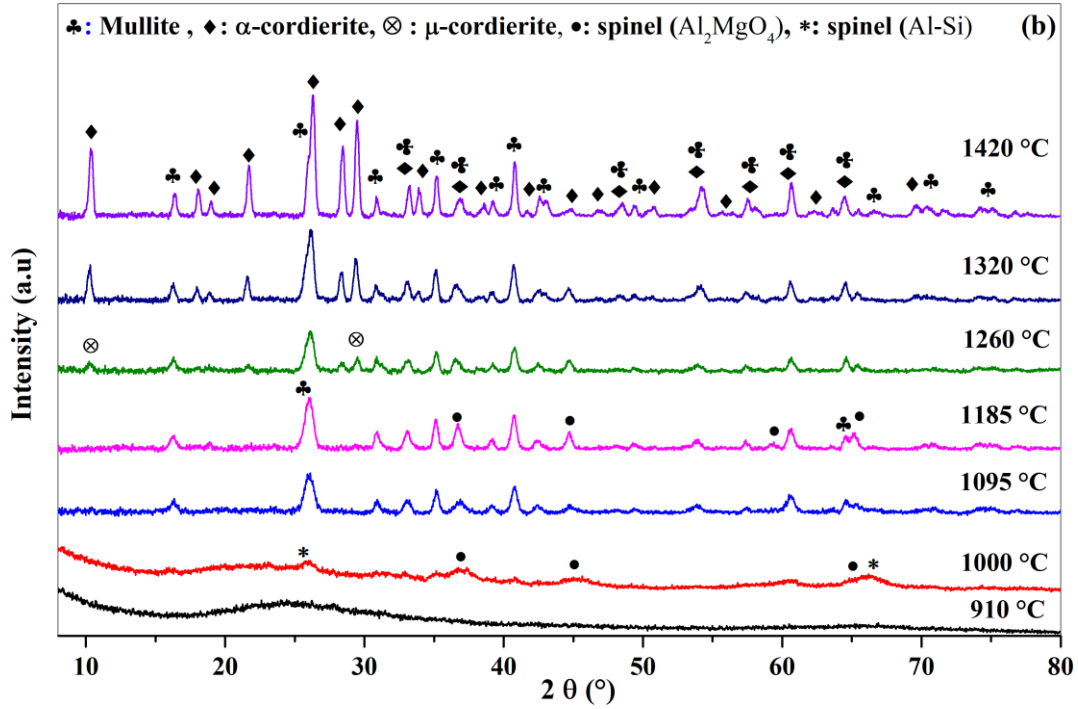
الشكل (III-20): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للخليط MC50

ومن اجل تتبع ومعرفة التحولات الطورية التي تحدث للخليط MC50 والمبينة في منحنى التحليل التفاضلي (DTA) والموضح في الشكل (III-20) ، حيث قمنا بتتبع هاته التحولات الطورية ذلك بتسخين عينات من مسحوق الخليط المكافئ ل MC50 بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي قبل وبعد كل درجة حرارة تحول طوري ، كما هو مبين في الشكل (III-21-a) و بعدها نقوم بنزع العينة عند درجة حرارة الغرفة ثم نقوم بتحليلها بواسطة جهاز الأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (III-21-b) ، والذي يبين طيف انعراج الاشعة السينية للعينات التي تم معالجتها حراريا عند درجات الحرارة 910°C و 1000°C و 1130°C و 1230°C و 1325°C و 1400°C ، حيث اظهرت نتائج التحليل عند درجة الحرارة 910°C عدم وجود قمم انعراج واضحة مما يدل على ان المادة في حالة لا بلورية، وعند درجة الحرارة 1000°C فإننا نلاحظ ظهور قمم انعراج ضعيفة بالتحليل اتضح بانها تابعة لطوري السبينال Al-Si و Al-Mg ، وهذا ما يتوافق مع منحنى التحليل الحراري المبين في الشكل (III-21-a)، أما عند درجتي الحرارة 1095°C و 1130°C ، فإننا نلاحظ ظهور قمم انعراج جديدة تابعة لطور الميليت ، وهذا دليل واضح على أن ثاني التحولات الطورية المبينة في الشكل (III-21-a) ، تعود إلى تشكل طور الميليت الذي يتكون من تفكك السبينال Al-Si ، وبالإضافة الى ذلك بقاء قمم انعراج سبينال Al-Mg مع زيادة شدتها، و عند درجة الحرارة 1230°C ، فإننا نلاحظ إلى جانب قمم الانعراج المبينة عند درجات الحرارة السابقة ظهور قمم انعراج جديدة بالتحليل تبين بأنها تابعة لطور الكورديريت μ ، وهي دليل واضح على أن

ثالث التحولات الطورية المبين في الشكل (a-21-III) يعود للكورديريت μ ، أما بالنسبة للمسحوق المعالج عند $1420\text{ }^\circ\text{C}$ فإننا نرى هناك طوران واضحا جدا و هما الميليت (mullite) والكورديريت ذو الطور (α) -cordierite α [55.5- 56] ، اي اختفاء قمم الانعراج التابعة لطور الكورديريت μ وظهور قمم انعراج جديدة عند تحليلها تبينت أنها تابعة لطور الكورديريت α مما يدل على أن آخر التحولات الظاهر في المجال الحراري بين درجتي $1320\text{ }^\circ\text{C}$ و $1420\text{ }^\circ\text{C}$ تعود للكورديريت α .



الشكل (a-21-III): منحنى التحليل الحراري لمساحيق MC50 معالجة حراريا عند مختلف درجات الحرارة بسرعة تسخين $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$



الشكل (b-21-III): طيف انعراج الأشعة السينية لمساحيق MC50 معالجة حراريا و المعالجة حراريا عند مختلف درجات الحرارة بسرعة تسخين 30 °C/min

ولمعرفة انماط اهتزاز الروابط الكيميائية الموجودة في الخليط MC50 و التغيرات التي تطرا عليها اثناء المعالجة الحرارية قمنا بتحليل مسحوق الخليط الخام MC50 المعالج حراريا عند درجة الحرارة 1400 °C بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بواسطة جهاز التحليل بالأشعة تحت الحمراء في المجال المحصور بين 400cm^{-1} و 4000cm^{-1} ، و النتائج موضحة في الشكل (22-III) ، حيث اظهرت نتائج التحليل للخليط MC 50 اهتزاز للروابط ناتج عن تمدد نطاقات الهيدروكسيل في المجال 3000cm^{-1} و 4000cm^{-1} ، حيث يظهر اكبر نبض عند 3400cm^{-1} الذي يوافق اهتزاز ناتج عن تمدد الروابط بين O-H الموجودة في كل من Al(OH)_3 و Si(OH)_4 و Mg(OH)_2 .

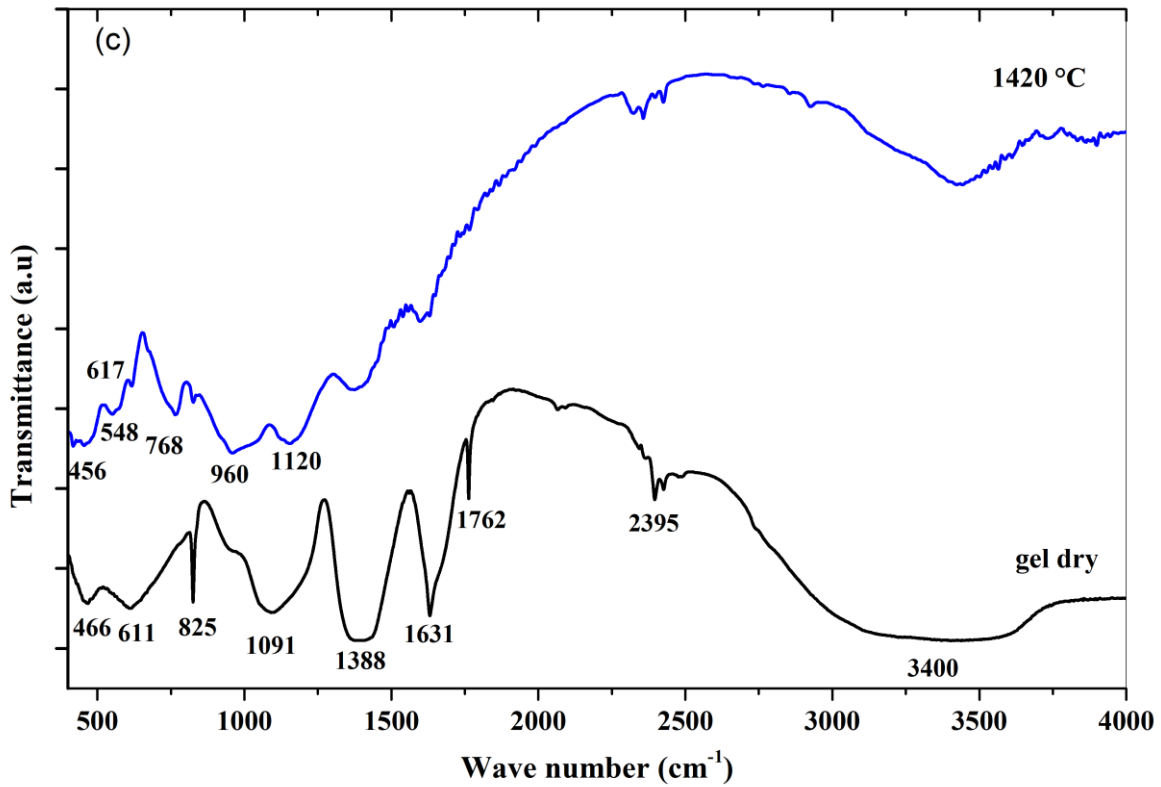
إنَّ ظهور النبض عند 1631cm^{-1} دليل على وجود الماء [57-58]، فهي ناتجة عن اهتزاز الروابط H-OH ، كما ان النبض الكبير و الظاهر عند 1399cm^{-1} ناتج عن تمدد للروابط النيترات الموجودة في كل من $\text{Al(NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [56, 59] .

إنَّ وجود النبض الضعيف عند 1091cm^{-1} يمثل تمدد للرابطة Si-O-Si ، و كما ان وجود النبض عند كل من 1631cm^{-1} و 1091cm^{-1} تشير إلى وجود Si(OH)_4 ، وفي حين وجود نبضين عند كل من 1762cm^{-1} و 1825cm^{-1} يعودان بالأساس الى مجموعة النترات NO_3^- [56].

اما بالنسبة للعينة المعالجة حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي عند درجة حرارة 1400°C و بسرعة تسخين $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، نلاحظ اختفاء النبض العريض عند 3000 cm^{-1} و النبض عند 1631 cm^{-1} ، مما يدل على التحول الكامل لكل من $\text{Al}(\text{OH})_3$ و $\text{Si}(\text{OH})_4$ و $\text{Mg}(\text{OH})_2$ الى اكاسيد، و يؤكد ذلك وجود نبض عند 1120 cm^{-1} ، ناتج عن اهتزاز الرابطة Si-O الخاصة بالكورديريت، إنَّ وجود النبض عند كل من 960 cm^{-1} و 580 cm^{-1} يرجع الى وجود كل من سداسي السطوح MgO_6 و رباعي السطوح AlO_4 لطور الكورديريت على الترتيب [62-60,55].

إنَّ اول نبض يدل على تشكل طور الميليت يظهر عند 456 cm^{-1} بسبب اهتزاز روابط Si-O-Si بالإضافة الى الروابط Al-O-Al الموافقة للنبض 768 cm^{-1} ، و روابط Si-O-Al عند 617 cm^{-1} و 825 cm^{-1} .

في حين لاحظنا نبض منخفض عند 2395 cm^{-1} يدل على اهتزاز لروابط C-O الناتجة عن امتصاص CO_2 خلال عملية التحضير [58].

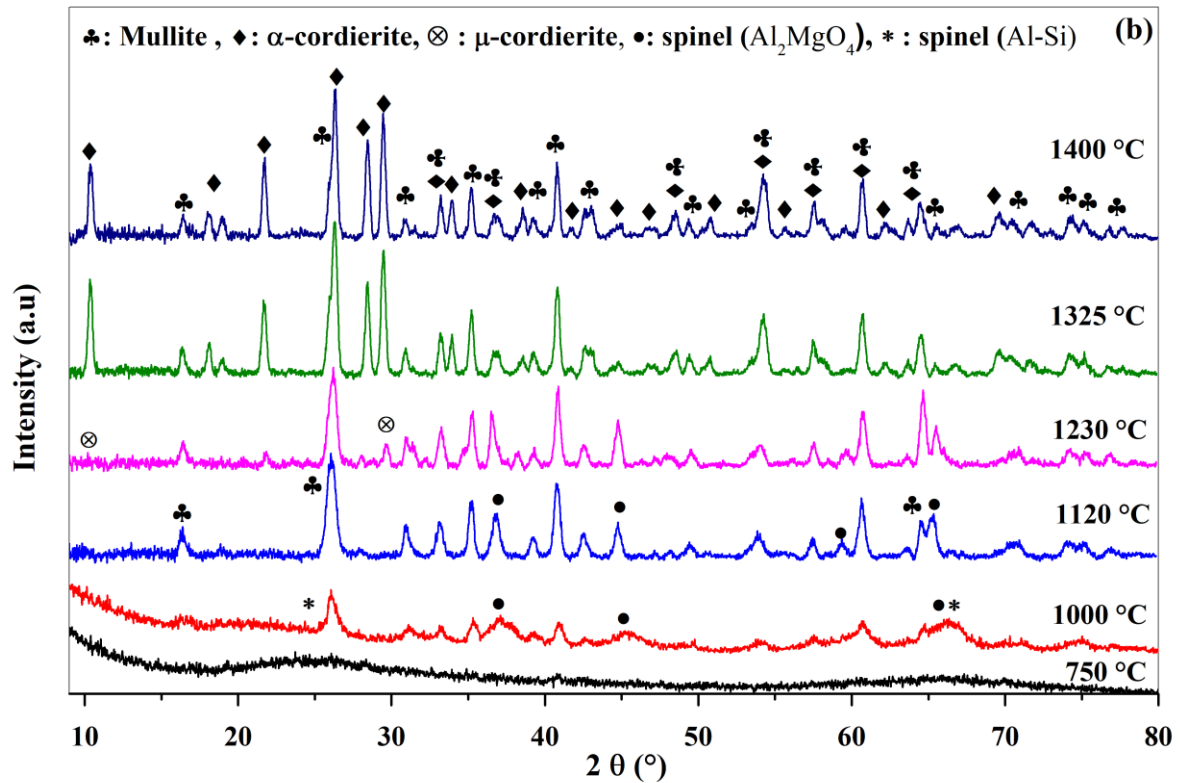
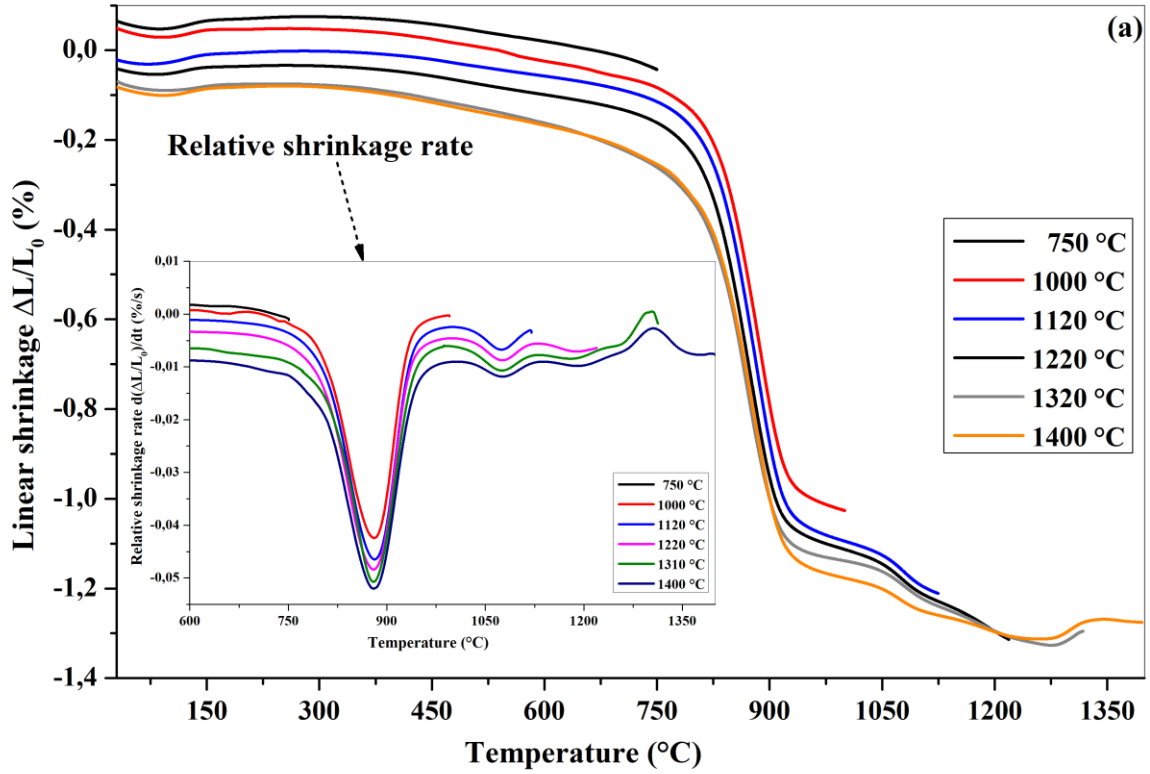


الشكل (III-22): طيف الاشعة تحت الحمراء للمسحوق MC50 الخام و المعالج بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي عند 1400°C بسرعة تسخين $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2.III. تتبع التحولات الطورية بواسطة جهاز التمدد الحراري الطولي (DL)

يمثل الشكل (23-III) منحى التمدد الطولي و النسبي للخليط MC50 بدلالة درجة الحرارة و المكلسن عند 700°C لمدة ساعتين و الذي تحصلنا عليه بواسطة جهاز التمدد الحراري الطولي، وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1550°C بسرعة تسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، و من خلال هذا المنحنى نلاحظ وجود عدة تحولات مصحوبة بتقلص او تمدد طولي للعينة ونلخصها في النقاط التالية :

- اول تمدد طولي نسبي طفيف عند درجة اقل من 100°C ناتج عن خروج ماء الرطوبة.
 - ثاني التحولات الطورية المبين في الشكل (a-23-III) و الذي يصحب بتقلص طولي نسبي في المجال الحراري من 750°C إلى غاية درجة الحرارة 1000°C و الذي تبين بالتحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية أنه يعود إلى تشكل طور السبينال Si-Al و طور السبينال Mg-Al .
 - ثالث التحولات الطورية المبين في الشكل (a-23-III) و الذي يصحب بتقلص طولي في المجال الحراري من 1000°C إلى غاية درجة الحرارة 1120°C يعود إلى تشكل طور الميليت وهذا ما تم تأكيده بواسطة جهاز التحليل بواسطة الاشعة السينية الموضحة في الشكل (b-23-III) .
 - رابع التحولات الطورية المبين في الشكل (a-23-III) ، و الذي يصحب بتقلص طولي في المجال الحراري من 1120°C إلى غاية درجة الحرارة 1230°C ، يعود إلى تشكل طور الكورديريت μ .
 - أما عند درجتى الحرارة 1325°C و 1400°C ، فإننا نلاحظ اختفاء قمم الانعراج التابعة للطور الكورديريت μ وظهور قمم انعراج جديدة عند تحليلها تبين أنها تابعة لطور الكورديريت α مما يدل على أن آخر التحولات الطورية المبينة في الشكل (a-23-III) و الذي صحب بتمدد طولي في المجال الحراري من 1325°C إلى غاية درجة الحرارة 1400°C يعود إلى تشكل طور الكورديريت α .
- إنّ مجموعة النتائج التجريبية المتحصل عليها من جهاز التمدد الحراري للخليط المكافئ MC50 و المكلسنة عند 700°C لمدة ساعتين، والتي توضح مجموعة التحولات في مجالاتها الحرارية متوافقة مع النتائج التجريبية للخليط MC50 المتحصل عليها بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و كذلك النتائج المتحصل علي بواسطة جهاز التحليل بواسطة انعراج السينية عند مختلف درجات الحرارة .

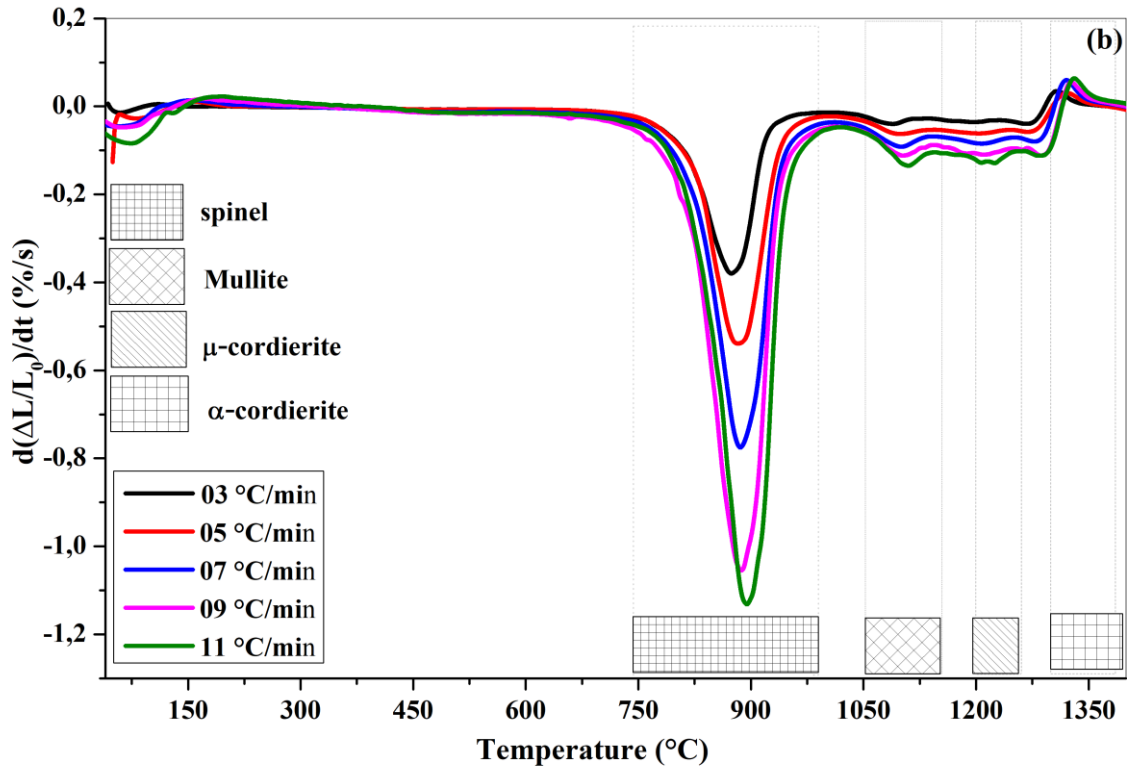
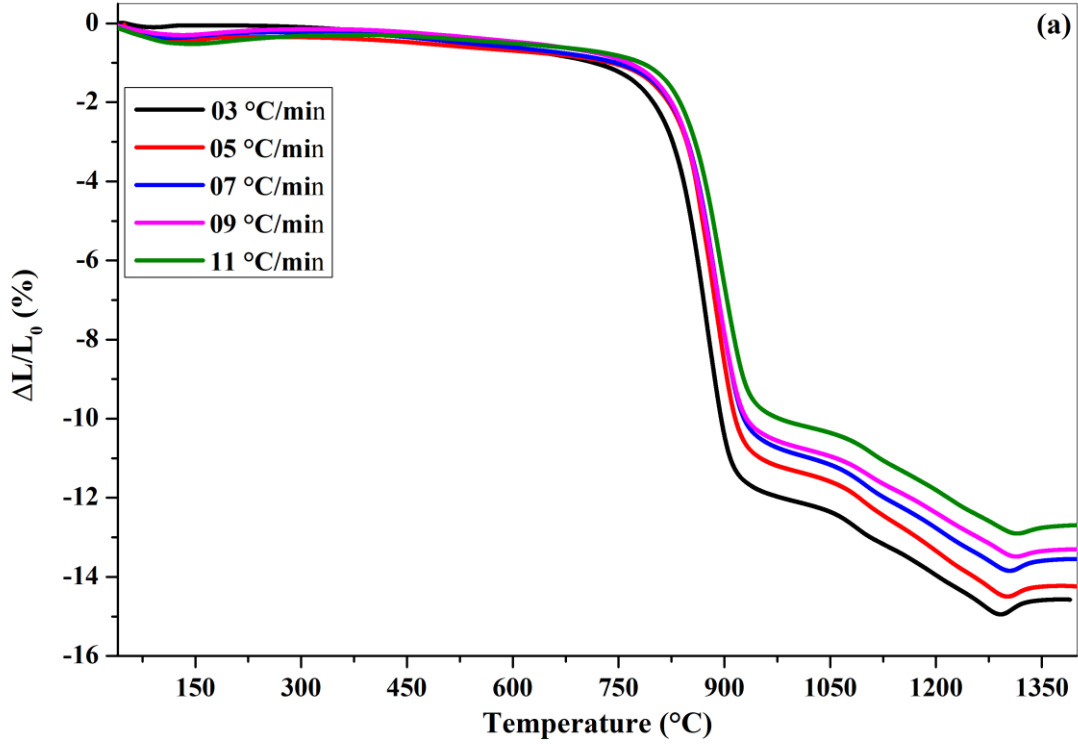


الشكل (III-23): منحني التمدد الطولي و النسبي للخليط MC50 و طيف انعراج الأشعة السينية لمساحيق MC50 معالجة حراريا عند مختلف درجات الحرارة بسرعة التسخين $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

III.3.3. الدراسة الحركية وآليات التبلور لأطوار المتشكلة

III.3.3.1 التحولات الطورية بواسطة جهاز التمدد الحراري (DL)

بعدها حضرنا المسحوق المكافئ للمركب ميليت /كورديريت بنسب وزنية 50% وزنا لكل منهما و هذا باستخدام طريقة sol-gel، وتجفيفه قمنا بـكلسنته عند درجة الحرارة 700 °C لمدة ساعتين لأجل التخلص من الماء و المواد العضوية، قمنا بتحضير عينات من هذا الأخير وعالجناها في مجال حراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية الدرجة 1400 °C بسرعه تسخين مختلفة، و ذلك باستعمال جهاز التمدد الطولي الحراري التفاضلي (Dilatometer)، و الذي به تم تحديد جميع التغيرات التي تحدث للمسحوق المدروس، و النتائج المسجلة موضحة في الشكل (a-24-III) (إنَّ استخدامنا جهاز التمدد النسبي الطولي في هذه الدراسة بدل جهاز التحليل الحراري التفاضلي، و هذا لحساسية جهاز التمدد الطولي في إظهار جميع التحولات بمختلف السرعه، و هذا ما لم نستطيع تحقيقه بـ DTA رغم تطبيقنا لسرعات تسخين كبيرة، و لهذا فإنَّ الدراسات الحديثة تستعمل قياسات المسح الحراري المسعري التفاضلي المُعدَّل **modulated** ذو حساسية عالية، و الذي يمكنه قياس تدفقات حرارية من رتبة 1 نانو واط)، و من خلال منحنيات التفاضل الموضحة في الشكل (b-24-III) نلاحظ ان هناك أربع تحولات في المجال الحراري المعالجة عنده المساحيق، فالتحول الأول يعود أساسا لتشكيل طور سبينال بين كل من أكسيد الألمنيوم و أكسيد السيليوم و كذلك بين أكسيد الألمنيوم و أكسيد المغنيزيوم **spinel [(Al-Si) ; (Al-Mg)]** ، و هذا في المجال الحراري من 750 °C إلى 990 °C، و التحول الثاني يعود للميليت و الذي يتكون اساسا من تفكك سبينال **spinel (Al-Si)** و السيليكا اللابلورية و يكون في المجال الحراري من 1050 °C إلى غاية 1150 °C، أما التحول الثالث فيعود بالأساس إلى تشكيل طور **μ-cordierite** و هو طور غير مستقر ينشأ اساس من تحلل سبينال **Al₂O₃.MgO** و يكون أيضا في المجال الحراري إلى من 1200 °C إلى غاية 1260 °C، و بزيادة درجة الحرارة (من 1300 °C إلى غاية 1400 °C) يتحول هذا الأخير إلى طور مستقر هو الكورديريت ذو التحول التآصلي الفا **α-cordierite** ، و درجة الحرارة العظمى لتشكيل هذه الأطوار تزداد بزيادة سرعة التسخين، و في الاخير نحصل على خليط مكون من طورين فقط و هما الميليت و الكورديريت.



الشكل (24-III) منحنى التمدد الطولي و النسبي للخليط MC50 بدلالة درجة الحرارة بواسطة جهاز التمدد من درجة حرارة الغرفة إلى غاية $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسرعه تسخين .

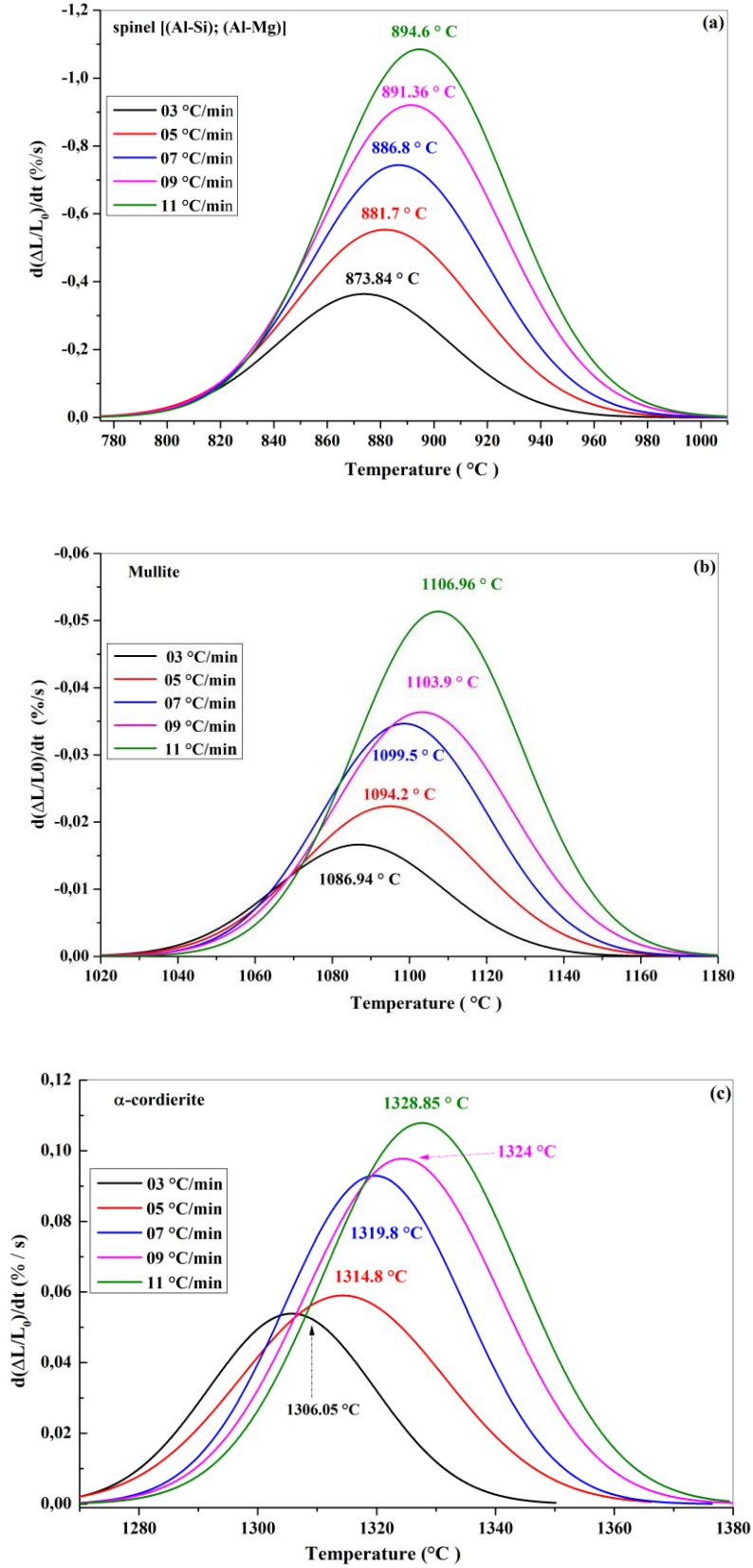
2.3.3.III. حساب طاقة التنشيط

انطلاقاً من منحنيات تفاضل التمدد الطولي النسبي (relative shrinkage rate) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب ميليت/كورديريت MC50، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى T_m لتشكل كل من طور السبينال و طور الميليت و طور الكورديريت والموافقة لسرع التسخين التالية: $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ و $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ و $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ و $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ و $11\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ، كما هو موضح في الشكل (III-25)، أين رسمنا الدالة Y بدلالة مقلوب درجة الحرارة $(1/T_m)$ لكل طور، و الدالة Y توافق معادلات كل من **Kissinger** و **Ozawa** و **Boswell** المشار لها بالمعادلات (II-23) و (II-24) و (II-25) على الترتيب، حيث نلاحظ من المنحنيات أنّ درجة حرارة تشكل أي طور من الأطوار السابقة تزداد بزيادة معدل التسخين.

و بعد رسم بيان تغيرات الدوال الخطية السابقة $\ln\left(\frac{\phi}{T_m}\right)$ و $\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right)$ و $\ln(\phi)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة لكل طور، كما هو موضح (III-25)، ثم قمنا بحساب طاقة التنشيط E_a من ميل هذه الدوال ومطابقته مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط، وقيم طاقة التنشيط E_a لأطوار المتشكلة تم تلخيصها في الجدول (III.7).

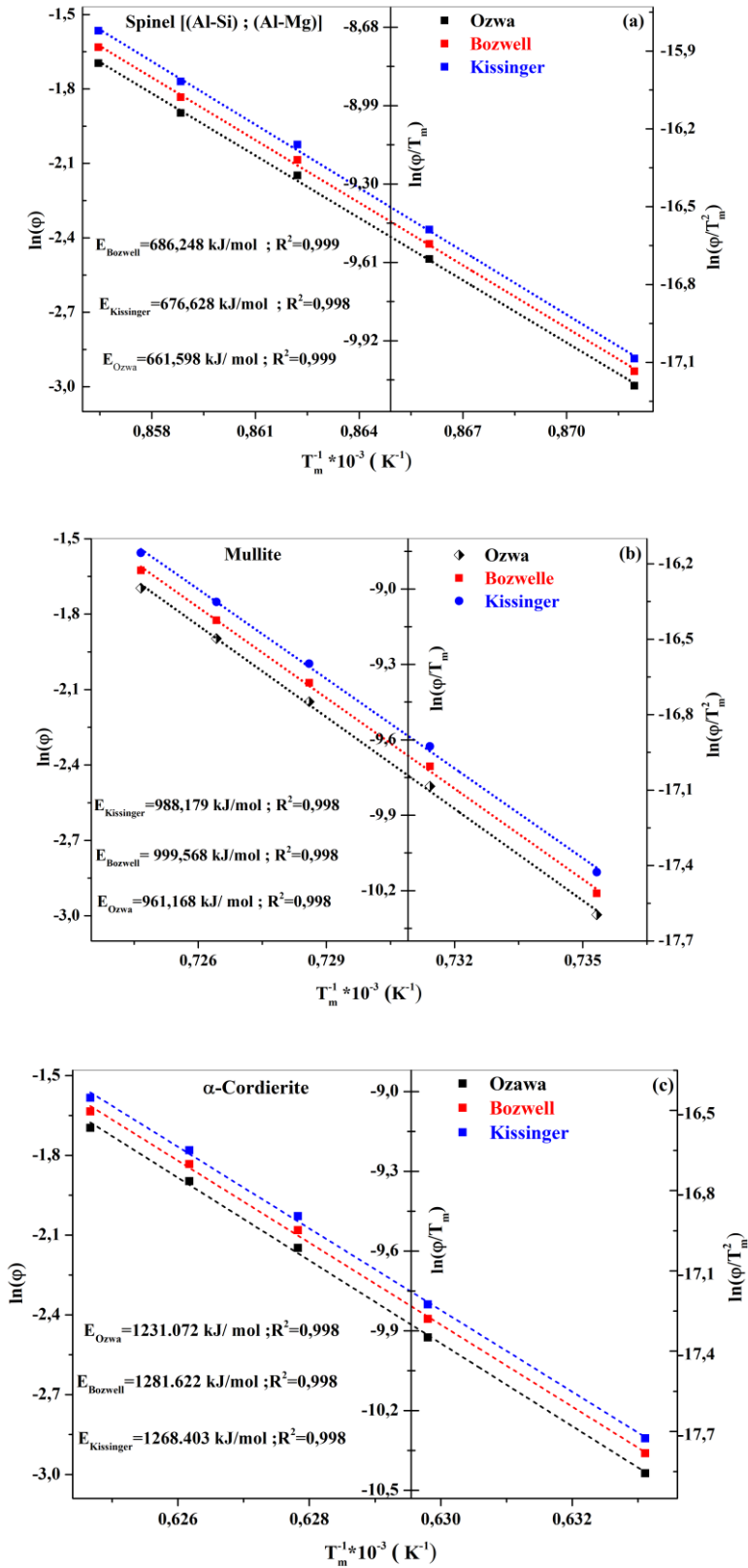
الجدول (III.7): قيم طاقة التنشيط للأطوار المتشكلة للخليط MC50

Phase formation	R ²	E _a (kJ/mol)	Method
Spinel [(Al-si) and (Al-Mg)]	0.999	661.598	Ozawa
	0.999	686.248	Boswell
	0.998	676.628	Kissinger
Mullite	0.998	961.168	Ozawa
	0.998	999.568	Boswell
	0.998	988.179	Kissinger
α-Cordierite	0.998	1231.072	Ozawa
	0.998	1281.622	Boswell
	0.998	1268.403	Kissinger



الشكل (III-25) : درجات الحرارة العظمى T_m لتشكل كل من طور السبينال والميليت و الكورديريت

عند مختلف سرع التسخين



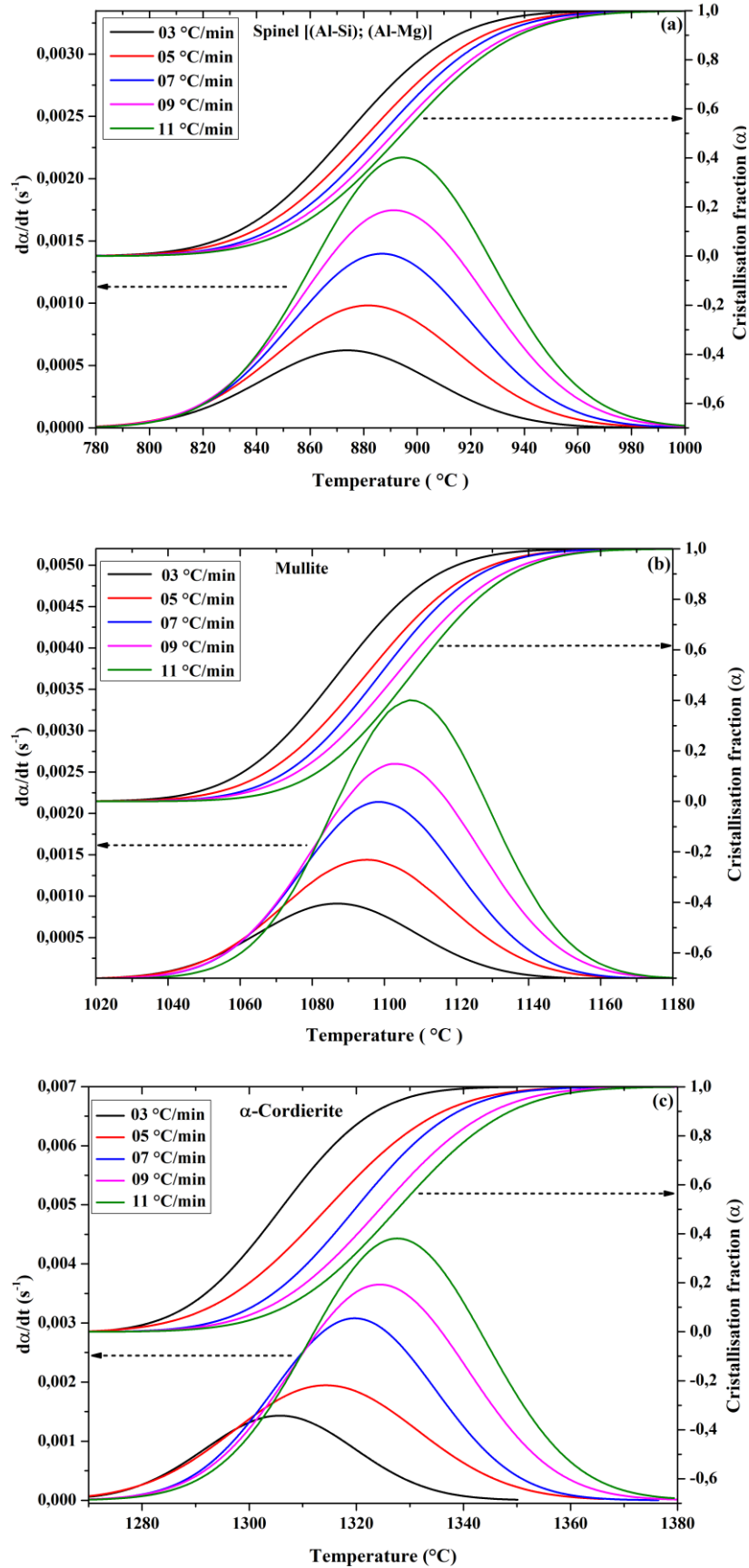
الشكل (III-25) : تغيرات الدوال الخطية $\ln\left(\frac{\phi}{T_m}\right)$ و $\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right)$ و $\ln(\phi)$ بدلالة مقلوب درجة

الحرارة لكل طور

من خلال مقارنة نتائج طاقة التنشيط المتحصل عليها بنتائج الباحثين نجد ان قيم الطاقات التي تحصل عليها الباحثون كانت في حدود 899 kJ/mol و 856 kJ/mol بالنسبة لطور سبيناال (Al-Si) [63. 64] و بين 980 kJ/mol و 1189 kJ/mol للميليت المحضر بطريقة sol-gel [65. 66] ، و بين 466,8 kJ/mol إلى غاية 951 kJ/mol للكورديريت المحضر انطلاقا من تفاعلات الحالة الصلبة للكاولان و أكسيد المغنيزيوم و 577 kJ/mol بطريقة sol-gel [67-69] ، إذا بالمقارنة نستطيع القول أنّ الطاقات المتحصل عليها لكل من الميليت و السبيناال في الخليط MC50 كانت متقاربة مع نتائج الباحثين للأطوار السابقة منفصلة، أما بالنسبة للكورديريت فنجد أن الطاقة لهذا الطور في الخليط كبيرة مقارنة مع الطور منفصل مما يدل على أنّ الميليت عرقل أو صعب نوعا ما من عملية تكوين الكورديريت (حيث أن تشكل طور الكورديريت عندما يكون منفصل يكون في درجات حرارة منخفضة) ، مما أدى إلى ارتفاع في طاقة التنشيط ، و هذا عكس ما حدث لتشكيل طور الميليت في الخليط و الذي كانت عملية تكوينه في درجات حرارة أقل و الذي ساعده في ذلك هو جود طور spinel (Al-Mg).

و من اجل حساب نسبة التبلور (نسبة التحويل) α لتشكيل كل من طور السبيناال و الميليت و الكورديريت في الخليط MC50 و هذا انطلاقا من معطيات تفاضل منحنيات التمدد الحراري الطولي النسبي

(relative shrinkage rate) الموضحة في الشكل (III-24) ، حيث تم قسمة مساحة المنحني المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة على المساحة الكلية للمنحني، أين نقوم برسم تغير نسبة التبلور (α) لتشكيل الأطوار السابقة وسرعة نموها (da/dt) بدلالة درجة الحرارة كما هو موضح في الشكل (III-26) لمختلف سرع التسخين ($3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $11\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)، حيث نلاحظ من المنحنيات أن درجة حرارة التبلور وكذا سرعة نمو التشكل تزداد بزيادة سرعة التسخين.

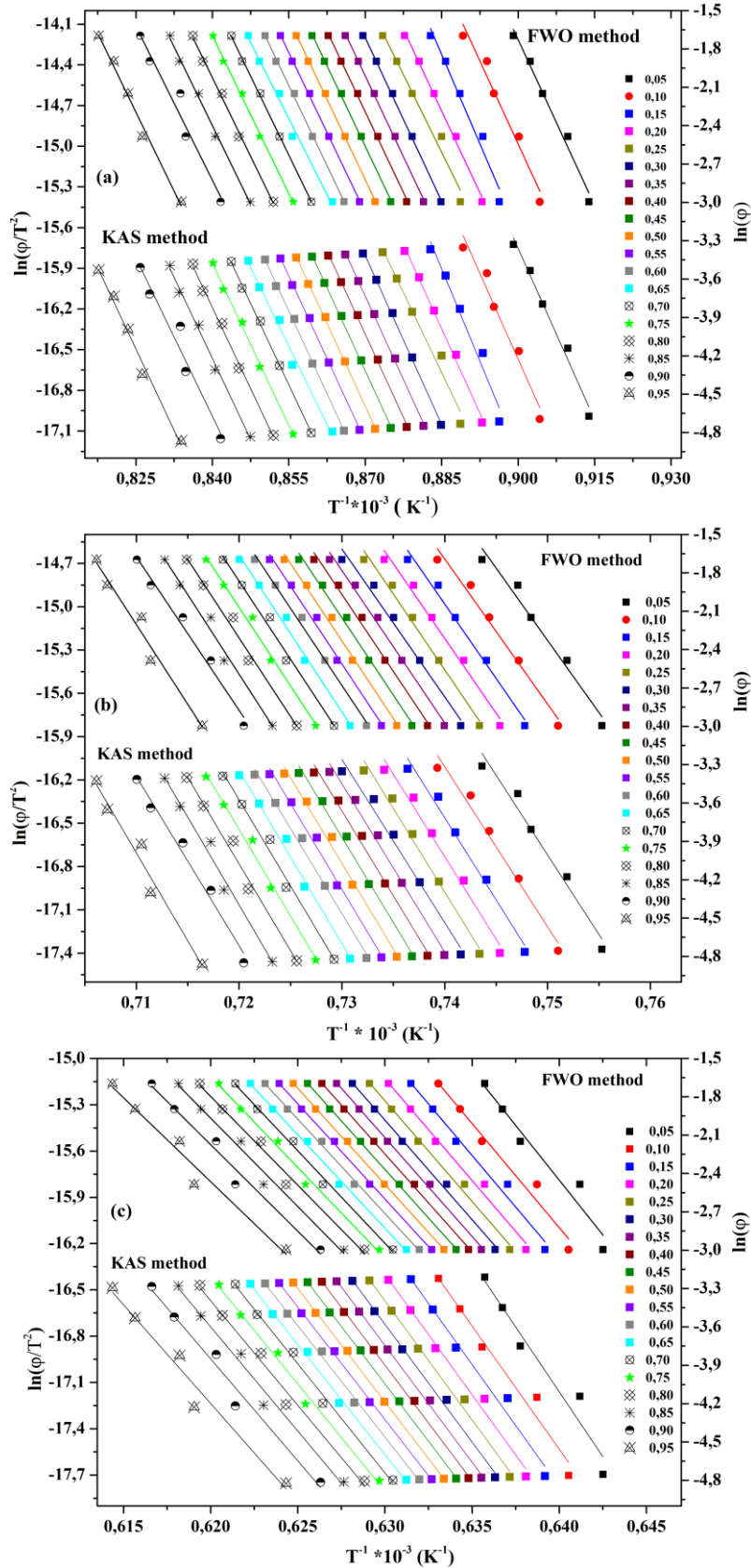


الشكل (III-26) تغير نسبة تشكل (α) الأطوار السابقة وسرعة نموها (da/dt) بدلالة درجة الحرارة

III.3.3.3. حساب طاقة التنشيط الظاهرية

و لأجل تحديد الاتجاهات العامة لقيم طاقة التنشيط الظاهرية للأطوار المتشكلة، قمنا برسم الدالتين $\ln(\varphi_i)$ و $\ln\left(\frac{\varphi_i}{T_{ai}^2}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T_{ai}}$ (حيث T_{ai} هي درجة الحرارة عند كل قيمة تحويل) عند قيم تحويل معينة و المأخوذة من المجال $\alpha \in [0.05 - 0.95]$ لنموذج كل من **Wall Flynn-Ozawa (FWO)** و **Kissinger-Akahira-Suno (KAS)** الممثلتين بالمعادلتين (26-II) و (27-II) على التوالي، كما هو موضح في الشكل (III-27)، ومن ميل الدالة يتم حساب طاقة التنشيط (E_{α}) عند كل قيمة تحويل α و النتائج ملخصة في الجدول (III-8)، ومن رسم منحنى تغير طاقة التنشيط الظاهرية بدلالة نسبة التبلور α كما هو موضح في الشكل (III-28) يمكننا ملاحظة أنّ طاقة التنشيط الظاهرية بدلالة نسبة التبلور لطرق **FWO** و **KAS** كانت متشابهة لجميع التحويلات (**conversion α**) أي أنها تبقى تقريبا ثابتة في تشكل طور كل من **spinel** و **mullite** و متوسط الطاقة لكل منهما بطريقة **KAS** و **FWO** هي على التوالي:

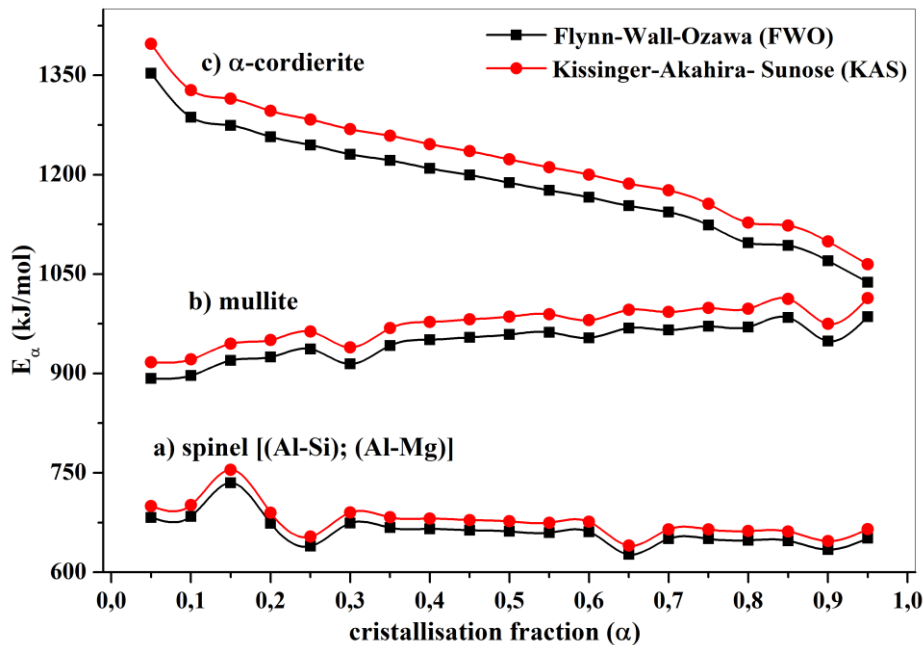
677.17 kJ/mol و 661.99 kJ/mol للسبينال و 974.03 kJ/mol و 945.41 kJ/mol للميليت، أما بالنسبة لـ **α -cordierite** فلم تكن متشابهة لجميع التحويلات (كسر التبلور) مما يشير إلى وجود آلية معقدة متعددة الخطوات تحدث في تفاعلات الحالة الصلبة أي نرى أنّ تتناقص الطاقة بزيادة كسر التبلور و هي تتغير من 1397.63 kJ/mol إلى غاية 1064.72 kJ/mol و متوسطها في حدود 1220.88 kJ/mol بطريقة **KAS** و من 1353.27 kJ/mol إلى غاية 1037.61 kJ/mol و متوسطها في حدود 1185.66 kJ/mol بطريقة **FWO**، وهذا يعني أنّ آلية التفاعل ليست نفسها في عملية التفاعل الحراري بأكملها و أنّ طاقة التنشيط الظاهرية تعتمد على نسبة التحويل (كسر التبلور)، و عند مقارنة الطاقة المحسوبة بطريقة **KAS** و **FWO** مع الطاقة المحسوبة بطريقة **Kissinger** لجميع الأطوار المتشكلة نرى أنّ معدل الطاقة لهما متقارب في جميع الحالات (الجدولين (III-7) و (III-8)). و لمعرفة او تحديد نموذج التفاعل الحركي لعملية تشكل الأطوار السابقة استعملنا طاقة التنشيط لـ **Kissinger** لحساب الدوال $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$.



الشكل (27-III) : ميل الدالتين $\ln(\varphi_i)$ و $\ln\left(\frac{\varphi_i}{T_{ai}^2}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T_{ai}}$ عند كل قيمة تحويل α

الجدول (III.8) : قيم طاقة التنشيط الظاهرية عند كل تحويل α

Conversion (α)	Spinel [(Al-Si); (Al-Mg)]				mullite				α -cordierite			
	KAS		FOW		KAS		FOW		KAS		FOW	
	E (kJ/mol)	R ²	E (kJ/mol)	R ²	E (kJ/mol)	R ²	E (kJ/mol)	R ²	E (kJ/mol)	R ²	E (kJ/mol)	R ²
0.05	699,90	0,979	682,74	0,980	916,77	0,964	892,54	0,966	1397,63	0,936	1353,27	0,939
0.1	701,33	0,954	684,29	0,957	921,28	0,976	896,95	0,977	1327,61	0,965	1286,81	0,966
0.15	754,67	0,964	735,14	0,966	945,08	0,981	919,66	0,982	1314,64	0,979	1274,53	0,979
0.2	689,94	0,994	673,69	0,995	950,36	0,981	924,75	0,982	1296,23	0,987	1257,08	0,987
0.25	653,74	0,967	639,36	0,969	963,29	0,985	937,10	0,985	1283,32	0,992	1244,85	0,992
0.3	690,21	0,998	674,11	0,998	939,38	0,978	914,43	0,979	1268,71	0,995	1231,00	0,996
0.35	682,99	0,998	667,32	0,998	968,52	0,989	942,17	0,989	1258,95	0,998	1221,75	0,998
0.4	680,95	0,998	665,44	0,999	977,79	0,989	951,03	0,990	1246,05	0,999	1209,53	0,999
0.45	678,71	0,999	663,39	0,999	981,57	0,990	954,66	0,990	1235,50	0,999	1199,53	0,999
0.5	676,88	0,999	661,71	0,999	985,89	0,989	958,81	0,990	1223,18	0,999	1187,84	0,999
0.55	674,77	0,999	659,77	0,999	989,48	0,990	962,27	0,990	1211,24	0,999	1176,52	0,999
0.6	676,21	0,998	661,20	0,998	980,47	0,991	953,74	0,992	1200,08	0,997	1165,95	0,997
0.65	640,22	0,985	627,05	0,986	996,11	0,987	968,66	0,988	1186,51	0,996	1153,08	0,996
0.70	664,82	0,998	650,52	0,999	992,90	0,985	965,66	0,985	1176,38	0,994	1143,48	0,994
0.75	664,83	0,997	650,61	0,997	998,73	0,988	971,25	0,988	1155,88	0,990	1124,03	0,991
0.80	662,22	0,996	648,21	0,996	997,62	0,983	970,25	0,984	1127,73	0,985	1097,31	0,986
0.85	661,55	0,994	647,67	0,994	1012,61	0,978	984,57	0,979	1123,28	0,981	1093,13	0,982
0.90	647,12	0,944	634,1	0,947	974,97	0,978	948,87	0,979	1099,11	0,973	1070,21	0,974
0.95	665,14	0,986	651,40	0,987	1013,71	0,962	985,82	0,964	1064,72	0,960	1037,61	0,962
Average	677,17		661,99		974,03		945,41		1220,88		1185,66	



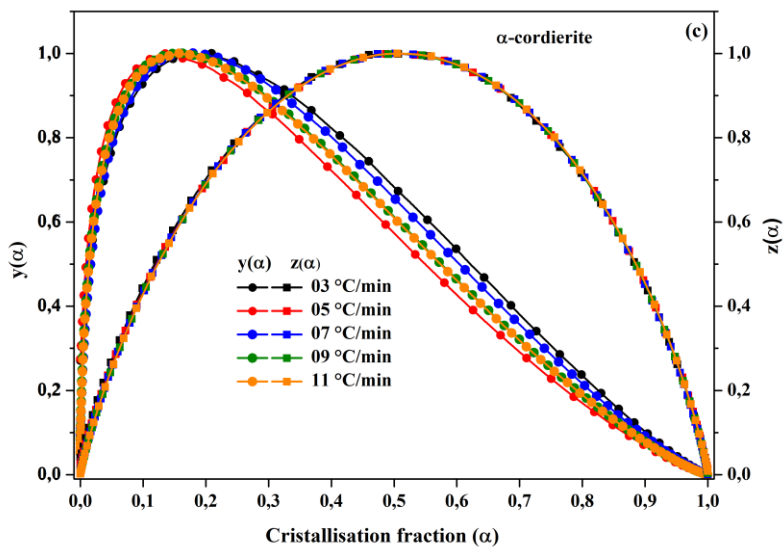
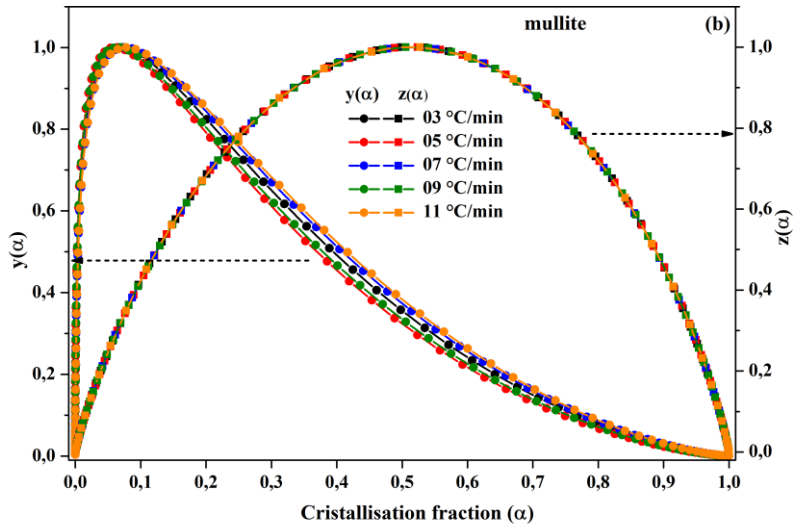
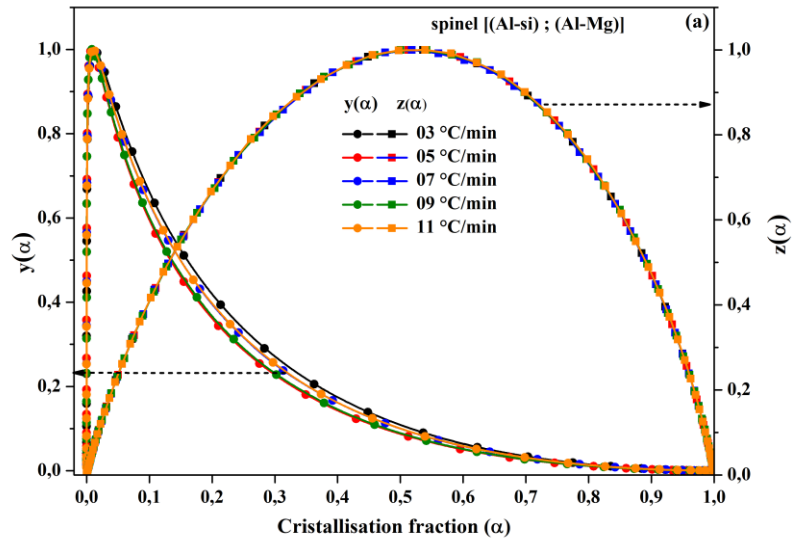
الشكل (III-28) : تغير طاقة التنشيط الظاهرية بدلالة نسبة التبلور α

4.3.3.III. تحديد نموذج التفاعل و المعاملات الحركية

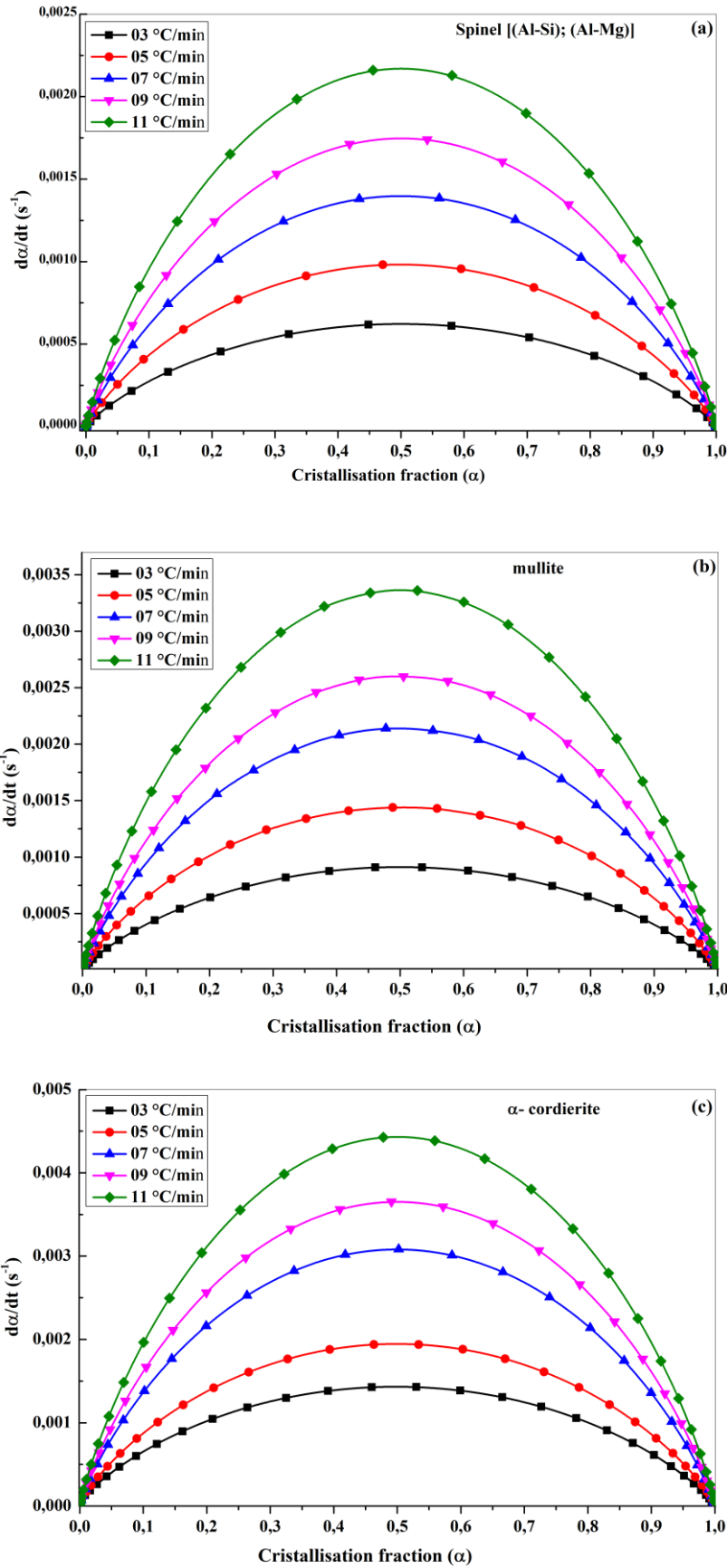
إنّ نموذج التفاعل هو دالة رياضية لنسبة التحويل (نسبة التبلور)، ويتكون من وسيط واحد أو أكثر، و هناك العديد من المنهجيات لتحديد نموذج التفاعل متاحة في مجال التحليل الحراري، و في دراستنا هاته اتبعنا منهجية Malék لأنها تعتبر الأسهل نسبياً و الأكثر دقة [70]. حيث قمنا باستخدام طاقة التنشيط المحسوبة بطريقة Kissinger، لحساب الدالتين $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ ، و هذا باستخدام البيانات التجريبية للوصول إلى نموذج التفاعل وبالتالي إلى وسائطه الحركية كما هو موضح في المعادلات (27-II) و (28-II) على التوالي، ومنه قمنا بإنشاء الدوال $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ و da/dt بدلالة نسبة التبلور α لمختلف سرع التسخين لجميع الأطوار المتشكلة في الخليط MC50 كما هو موضح في الشكلين (29-III) و (30-III)، ومنه استطعنا تحديد الحد الأقصى (α_m)، α_p ، α_p^∞ ، للدوال $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ و (da/dt) ، على الترتيب لمختلف سرع التسخين، ومن هذه الحدود نستطيع تحديد نموذج التفاعل المناسب، وفقاً للشروط التي حددها Malék [70] كما هو موضح في الجدول (9.III).

الجدول (9.III) : قيم (α_p ، α_p^∞ ، α_m) للدوال $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ و da/dt

heating rate φ (°C/min)	spinel			mullite			cordierite		
	α_p^∞	α_m	α_p	α_p^∞	α_m	α_p	α_p^∞	α_m	α_p
3	0,5364	0,0128	0,492	0,4978	0,688	0,498	0,5299	0,2094	0,46
5	0,5129	0,0087	0,513	0,5235	0,0643	0,488	0,5103	0,1489	0,487
7	0,5183	0,0108	0,476	0,5145	0,0733	0,477	0,5021	0,1617	0,474
9	0,5415	0,0086	0,500	0,5054	0,0693	0,470	0,5180	0,1632	0,591
11	0,5394	0,0101	0,497	0,4901	0,0778	0,490	0,5051	0,1573	0,478
Average	0,5297	0,0102	0,492	0,4993	0,0707	0,485	0,5131	0,1681	0,478



الشكل (III-29): تغير الدالتين $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ بدلالة نسبة التبلور α

الشكل (III-30) : تغير الدالة $(d\alpha/dt)$ بدلالة نسبة التبلور α

من الجدول (8.III) نلاحظ أن $\alpha_p^\infty \neq 0.623$ و $\alpha_m < \alpha_p < \alpha_p^\infty$ ، و بحسب المنهجية المقترحة من طرف Malék نستطيع القول أن تفاعل تشكل الأطوار السابقة (spinel, mullite and α -cordierite) يكون وفق نموذج Sestak-Berggren ، ومنه يمكننا وصف معادلة التفاعل على النحو التالي:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \alpha^m (1-\alpha)^n \dots\dots\dots (11.III)$$

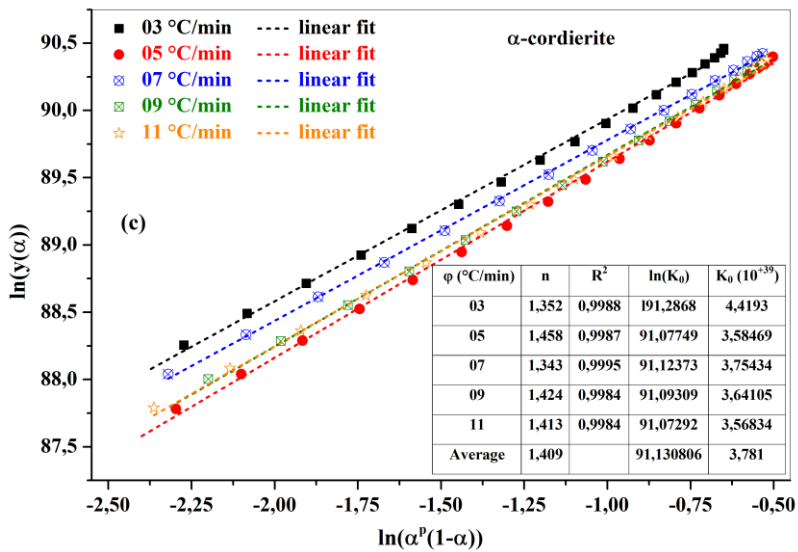
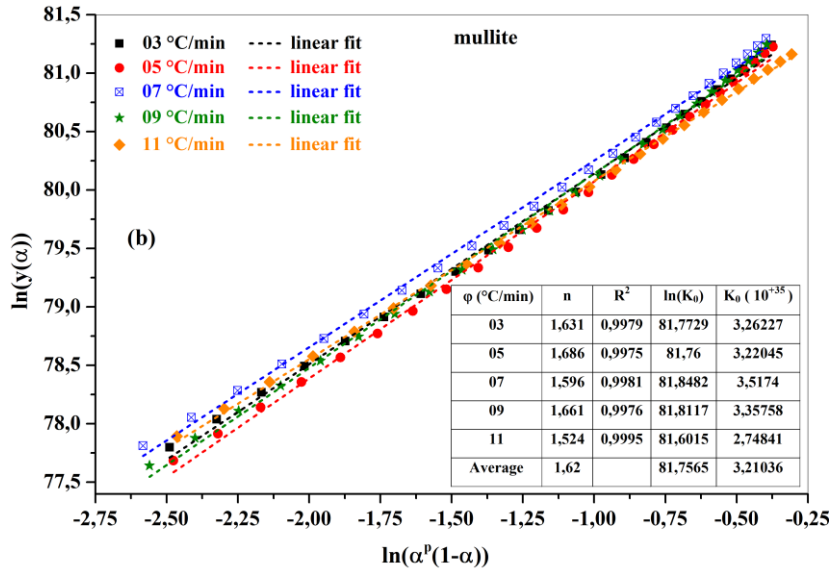
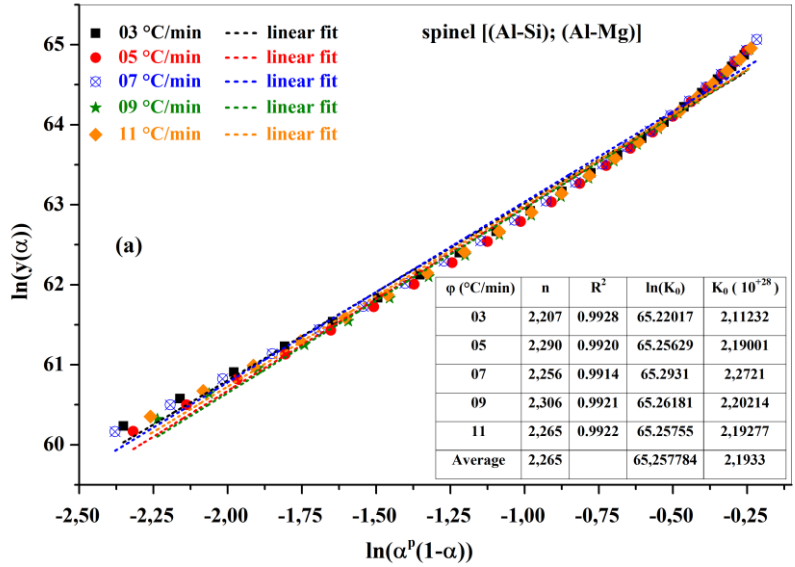
و بحسب ما أدلى به Malék فإن العلاقة بين الوسائط الحركية n و m للنموذج تكون كالتالي:

$$p = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_m}{1-\alpha_m} \dots\dots\dots (12.III) [71. 72]$$

بعد تعويض المعادلة (12.III) في المعادلة (11.III) وأخذ اللوغاريتم نحصل على المعادلة التالية:

$$\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right)\right) = \ln k_0 + n \ln[\alpha^p (1-\alpha)] \dots\dots\dots (13.III)$$

و من المعادلة الأخيرة نستطيع حساب كل من المعاملات n و $\ln(k_0)$ بعد القيام برسم الدالة $\ln(y(\alpha))$ بدلالة $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$ و أخذ قيم α من المجال $\alpha \in [0,2 - 0,95]$ ، كما هو موضح في الشكل (31-III) ، ومن ميل الدالة وبالمطابقة مع المعادلة (19) يتم حساب المعاملات الحركية n و $\ln(k_0)$ و m لكل الأطوار المتشكلة والقيم المتحصل عليها مبينة في الجدول (10.III) .



الشكل (31-III) : تغير الدالة $\ln(y(\alpha))$ بدلالة $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$

الجدول (10.III): قيم المعاملات k_0 n.p.m

	heating rate ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)					Average	
	03	05	07	09	11		
p	0.0129	0.0088	0.0109	0.0087	0.0102	0.0103	Spinel
n	2.09	2.22	2.08	2.23	2.09	2.14	
m	0.027	0.020	0.028	0.019	0.021	0.023	
ln(k₀)	65.12	15.34	65.13	65.35	65.13	65.21	
K₀ (*10⁺²⁸)	1.616	2.376	1.920	2.399	1.921	2.091	
p	0.0738	0.0687	0.0791	0.0745	0.0843	0.0761	mullite
n	1.63	1.69	1.60	1.66	1.52	1.62	
m	0.120	0.116	0.126	0.124	0.129	0.123	
ln(k₀)	81.77	81.76	81.85	81.81	81.60	81.76	
K₀ (*10⁺³⁵)	3.26227	3.22045	3.5174	3.35758	2.74841	3.21036	
p	0.2684	0.1749	0.1929	0.1951	0.1866	0.2029	α-cordierite
n	1.35	1.46	1.34	1.42	1.41	1.40	
m	0.363	0.255	0.259	0.278	0.264	0.286	
ln(k₀)	91.29	91.11	91.12	91.10	91.07	91.13	
K₀ (*10⁺³⁹)	4.4193	3.58469	3.75434	3.64105	3.56834	3.781	

ومن حساب المعاملات الحركية (m.n) و معامل التذبذب k_0 لنموذج **Sestak–Berggren (SB)**

لكل الأطوار المتشكلة، يمكننا كتابة معادلة التفاعل لكل طور بالشكل التالي:

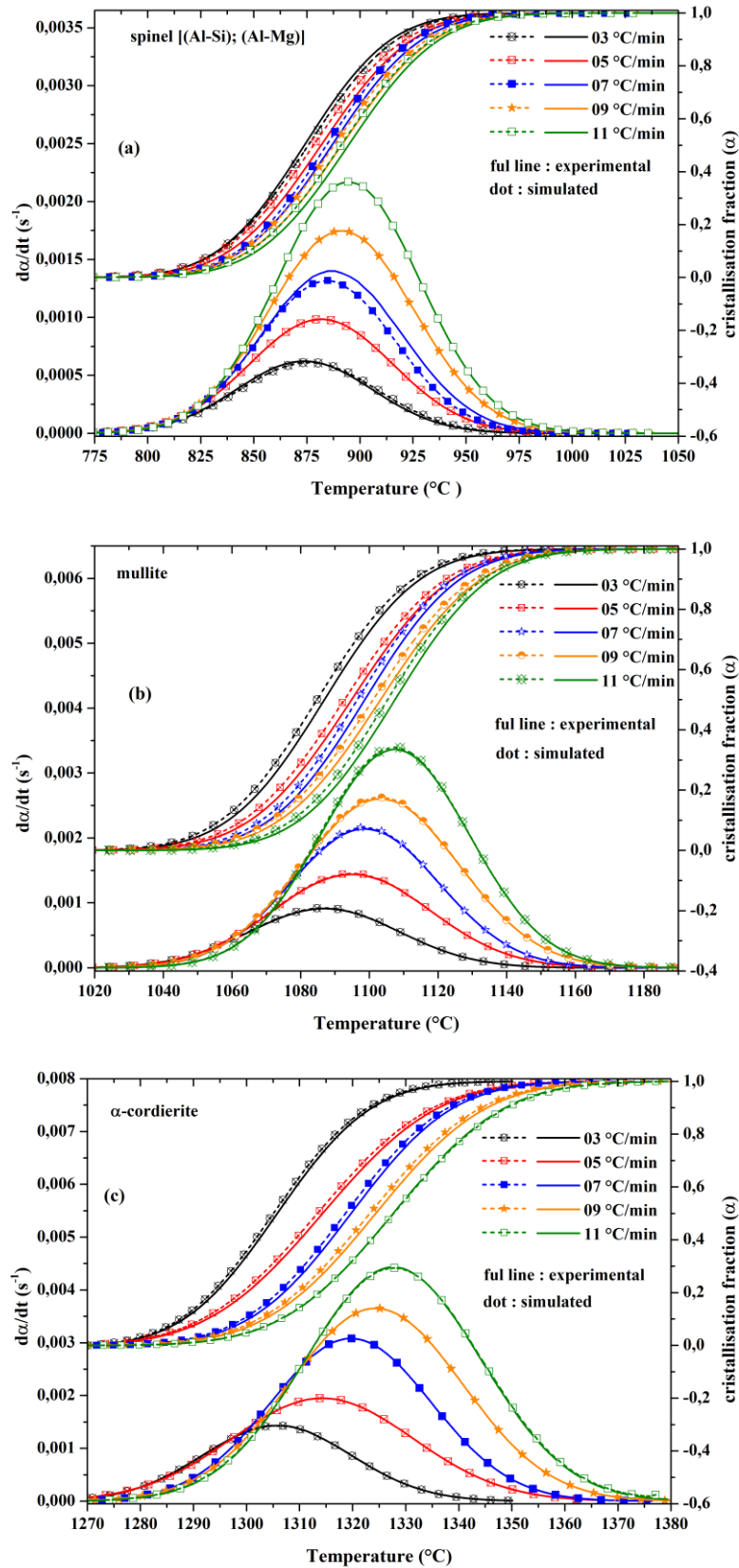
$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{spinel} = 2,091 * 10^{+28} \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \alpha^{0,023} (1-\alpha)^{2,14} \dots\dots\dots(14.III)$$

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{mullite} = 3,21036 * 10^{+35} \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \alpha^{0,123} (1-\alpha)^{1,62} \dots\dots\dots(15.III)$$

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{\alpha-cordierite} = 3,781 * 10^{+39} \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \alpha^{0,286} (1-\alpha)^{1,40} \dots\dots\dots(16.III)$$

III. 5.3.3 مقارنة البيانات التجريبية ببيانات المحاكاة

ومن اجل التأكد من مدى دقة النموذج المستعمل في هذه الدراسة تم رسم الدالتين $(d\alpha/dt)$ و كسر التبلور (α) المتحصل عليهما تجريبيا بدلالة درجة الحرارة ومقارنتهم مع المنحنيات المحاكاة التي تم إنشائها انطلاقا من الوسائط الحركية المتحصل عليها لكل طور من خلال المعادلات (III. 14) و (III. 15) و (III. 16) لكل سرعة تسخين كما هو موضح بالشكل (III-32)، اين نلاحظ شبة تطابق لمنحنيات المحاكاة مع البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة المعالجة، مما يدل على ان نموذج (Šesták - Berggren) هو الانسب و المتوافق لدراسة وصف تقدم التفاعل للأطوار المتشكلة في الخليط ميليت/كورديريت، و تعتبر الدراسة الحركية التي قمنا بها في دراسة الخلائط ميليت /كورديريت هي الأولى من نوعها في تحديد نموذج التفاعل الذي يصف هذه التحولات و مقارنتها بتكوين الأطوار في الحالة المنفصلة، لهذا يمكن وضع هذه المعطيات كدراسة مرجعية لدراسة حركية هذه التحولات في خلائط ميليت/كورديريت بصفة عامة.



الشكل (III-32) : البيانات التجريبية ونظيرتها المتحصل عليها بالمحاكاة للدالتين $(d\alpha/dt)$

و كسر التبلور (α) بدلالة درجة الحرارة

III.6.3.3 المعاملات الترموديناميكية

بعد التعرف على طرق حساب طاقة التنشيط E_a وتحديد قيمها وكذا معامل التذبذب الذي k_0 قمنا بحساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة (ΔG^*) والأنتروبي (ΔS^*) والأونتالبي (ΔH^*)) باستعمال المعادلات ادناه [76-73]:

$$A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad \dots\dots (17-III)$$

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad \dots\dots\dots (18 - III)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad \dots\dots\dots (19 - III)$$

حيث: $v = \frac{KT}{h}$: ثابت بولتزمان قيمته $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ j.k}^{-1}$ ، h : ثابت بلانك قيمته $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$

T : درجة الحرارة ، E_a : طاقة التنشيط ، A : معامل التذبذب الذي ، R : ثابت الغازات المثالية

بالنظر إلى نتائج العوامل الترموديناميكية في الجدول (III. 9) ، نرى بأن كل من الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ و الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$ لطوري الميليت و الكورديريت ذات قيم موجبة، و هذا يجعلنا نقول أن التفاعل لتكوين هذه الأطوار تلقائي في درجات الحرارة العالية، و عند مقارنة النتائج المتحصل عليها بنتائج الباحثين فيما يخص العوامل الترموديناميكية للميليت و الكورديريت، فنجد أنّ الباحث سحنون وفريقه [69] وجدوا أن قيم العوامل الترموديناميكية $\Delta G^\#$ و $\Delta H^\#$ و $\Delta S^\#$ للكورديريت ذو الطور α تتغير من 450 kJ/mol إلى 483 kJ/mol بالنسبة للطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، و من 598 kJ/mol إلى 938 kJ/mol بالنسبة للطاقة $\Delta H^\#$ ، و من 70 kJ/mol إلى 313 J/mol*K للأنتروبي $\Delta S^\#$ ، و ما تحصلنا عليه كان كالتالي: 471,446 kJ/mol و 1255,16 kJ/mol و 491,75 J/mol*K لكل من $\Delta G^\#$ و $\Delta H^\#$ و $\Delta S^\#$ على التوالي، و هي نتائج متقاربة جدا ماعدا في قيم $\Delta H^\#$ فإنها مرتفعة نوعا، و السبب أرجعناه إلى صعوبة التفاعل بسبب الإعاقة التي تحدث لتشكيل الكورديريت من طرف طور الميليت، و هذا ما تم تفسيره بالارتفاع الكبير لطاقة التنشيط، لأن كل من طاقة التنشيط و الأنتالبي $\Delta H^\#$ متماثلتان إذا تمت المقارنة بينهما انطلاقا من المعادلة 24.

الجدول (9.III) : قيم المعاملات الترموديناميكية للأطوار الثلاثة

heating rate ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	mullite			cordierite		
	$\Delta G^{\#}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta H^{\#}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta S^{\#}$ ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\Delta G^{\#}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta H^{\#}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta S^{\#}$ ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
3	407,998	976.764	416,806	473,446	1255,24	493,79
5	404,77	976.753	417,155	473,08	1255,185	491,89
7	407,36	976.759	415,98	470,364	1255,124	491,30
9	404,69	976.742	416,161	469,69	1255,116	491,39
11	411,452	976.764	411,705	471,6	1255,12	490,38
Average	407.254	976.756	415,561	471.64	1255.16	491.75

مراجع الفصل الثالث

- [1] Li, D. X., & Thomson, W. J. (1990). Mullite formation kinetics of a single-phase gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(4), 964-969.
- [2] Padmaja, P., Anilkumar, G. M., Mukundan, P., Aruldas, G., & Warriar, K. G. K. (2001). Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(7), 693-698.
- [3] Sánchez-Soto, P. J., Eliche-Quesada, D., Martínez-Martínez, S., Garzón-Garzón, E., Pérez-Villarejo, L., & Rincón, J. M. (2018). The effect of vitreous phase on mullite and mullite-based ceramic composites from kaolin wastes as by-products of mining, sericite clays and kaolinite. *Materials Letters*, 223, 154-158.
- [4] Khattab, R. M., El-Rafei, A. M., & Zawrah, M. F. (2012). In situ formation of sintered cordierite-mullite nano-micro composites by utilizing of waste silica fume. *Materials Research Bulletin*, 47(9), 2662-2667.
- [5] Chandran, G. R., Patil, K. C., & Chandrappa, G. T. (1995). Combustion synthesis, characterization, sintering and microstructure of mullite-cordierite composites. *Journal of materials science letters*, 14(8), 548-551.
- [6] **Keziz, A.**, Heraiz, M., Sahnoune, F., Laziri, K., Redaoui, D., & Saheb, N. (2023). Dense, Hard, and Thermally Stable Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈ Composite Material for Silicon Substrate Applications. *Silicon*, 1-14.
- [7] Ozel, E., & Kurama, S. (2010). Effect of the processing on the production of cordierite-mullite composite. *Ceramics International*, 36(3), 1033-1039
- [8] Kiattisaksophon, P., & Thiansem, S. (2008). The preparation of cordierite-mullite composite for thermal shock resistance material. *Chiang Mai J. Sci*, 35(1), 6-10.
- [9] Ho, D. T., Park, H. S., Kim, S. Y., & Schwingenschlögl, U. (2020). Graphene origami with highly tunable coefficient of thermal expansion. *ACS nano*, 14(7), 8969-8974.
- [10] Corsepius, N. C., DeVore, T. C., Reisner, B. A., & Warnaar, D. L. (2007). Using variable temperature powder X-ray diffraction to determine the thermal expansion coefficient of solid MgO. *Journal of chemical education*, 84(5), 818.
- [11] Werdecker, W., & Aldinger, F. (1984). Aluminum nitride-an alternative ceramic substrate for high power applications in microcircuits. *IEEE transactions on components, hybrids, and manufacturing technology*, 7(4), 399-404.
- [12] Rao, B. S., Hemambar, C., Pathak, A. V., Patel, K. J., Rodel, J., & Jayaram, V. (2006). Al/SiC carriers for microwave integrated circuits by a new technique of pressureless infiltration. *IEEE transactions on electronics packaging manufacturing*, 29(1), 58-63.
- [13] Ismail, M. G., Tsunatori, H., & Nakai, Z. (1990). Preparation of Mullite Cordierite Composite Powders by the Sol-Gel Method: Its Characteristics and Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(3), 537-543.
- [14] Raghdi, A., Heraiz, M., Sahnoune, F., & Saheb, N. (2017). Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia. *Applied Clay Science*, 146, 70-80.

- [15] Ismail, M. G. M. U., Nakai, Z., & Sōmiya, S. (1987). Microstructure and mechanical properties of mullite prepared by the sol-gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(1), C-7.
- [16] El-Buaishi, N. M., Janković-Častvan, I., Jokić, B., Veljović, D., Janačković, D., & Petrović, R. (2012). Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route. *Ceramics International*, 38(3), 1835-1841.
- [17] Khater, G. A. (2010). Glass-ceramics in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system based on industrial waste materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(52-54), 3066-3070.
- [18] Camerucci, M. A., Urretavizcaya, G., Castro, M. S., & Cavalieri, A. L. (2001). Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(16), 2917-2923.
- [19] da Silva, V. J., de Almeida, E. P., Gonçalves, W. P., da Nóbrega, R. B., de Araújo Neves, G., de Lucena Lira, H., ... & de Lima Santana, L. N. (2019). Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes. *Ceramics International*, 45(4), 4692-4699
- [20] Kool, A., Thakur, P., Bagchi, B., Hoque, N. A., Banerjee, S., & Das, S. (2015). Sol-gel synthesis of transition-metal ion conjugated alumina-rich mullite nanocomposites with potential mechanical, dielectric and photoluminescence properties. *RSC advances*, 5(126), 104299-104313.
- [21] Kool, A., Thakur, P., Bagchi, B., Sepay, N., & Das, S. (2016). Physico-chemical property-driven dielectric behaviour and catalytic activity of nanocrystalline mullite synthesized from monophasic precursor gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(3), 769-782.
- [22] Kool, A., Thakur, P., Bagchi, B., Hoque, N. A., & Das, S. (2015). Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina-mullite composite derived from natural Ganges clay. *Applied Clay Science*, 114, 349-358.
- [23] Roy, D., Bagchi, B., Das, S., & Nandy, P. (2013). Electrical and dielectric properties of sol-gel derived mullite doped with transition metals. *Materials Chemistry and Physics*, 138(1), 375-383.
- [24] Szwagierczak, D., Synkiewicz, B., & Kulawik, J. (2018). Low dielectric constant composites based on B₂O₃ and SiO₂ rich glasses, cordierite and mullite. *Ceramics International*, 44(12), 14495-14501.
- [25] Roy, D., Bagchi, B., Das, S., & Nandy, P. (2012). Dielectric and magnetic properties of sol-gel derived mullite-iron nanocomposite. *Journal of electroceramics*, 28, 261-267.
- [26] Thakur, P., Kool, A., Bagchi, B., Das, S., & Nandy, P. (2014). Enhancement of β phase crystallization and dielectric behavior of kaolinite/halloysite modified poly (vinylidene fluoride) thin films. *Applied clay science*, 99, 149-159.
- [27] Belhouchet, K., Bayadi, A., Belhouchet, H., & Romero, M. (2019). Improvement of mechanical and dielectric properties of porcelain insulators using economic raw materials. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 58(1), 28-37.
- [28] -Carvalho, R. S., Da Silva, V. J., Da Nóbrega, R. B., Lira, H. L., & Santana, L. N. L. (2019). Fabrication and characterization of dielectric ceramics using alumina and aluminosilicates. *Cerâmica*, 66, 56-64.

- [29] Nikzad, L., Ghofrani, S., Majidian, H., & Ebadzadeh, T. (2015). Microwave sintering of mullite–cordierite precursors prepared from solution combustion synthesis. *Ceramics International*, 41(8), 9392-9398.
- [30] Andrade, R. M., Araujo, A. J., Alves, H. P., Grilo, J. P., Dutra, R. P., Campos, L. F., & Macedo, D. A. (2019). On the physico-mechanical, electrical and dielectric properties of mullite-glass composites. *Ceramics International*, 45(15), 18509-18517.
- [31] Migahed, M. D., Ishra, M., Fahmy, T., & Barakat, A. (2004). Electric modulus and AC conductivity studies in conducting PPy composite films at low temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(6), 1121-1125.
- [32] Halizan, M. Z., & Mohamed, Z. (2022). Dielectric, AC Conductivity, and DC Conductivity Behaviours of Sr₂CaTeO₆ Double Perovskite. *Materials*, 15(12), 4363.
- [33] Khorchani, I., Hafef, O., Reinoso, J. J., Matoussi, A., & Fernandez, J. F. (2018). AC electrical conduction mechanisms and dielectrical studies of DD3 kaolin sintered at high temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 212, 187-195.
- [34] Halder, K., Roy, D., & Das, S. (2015). A comparative electrical study of nano-crystalline mullite with low dielectric loss due to incorporation of tungsten and molybdenum ion: their uses in electronic industries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 5803-5811.
- [35] Nasri, S., Megdiche, M., & Gargouri, M. (2016). DC conductivity and study of AC electrical conduction mechanisms by non-overlapping small polaron tunneling model in LiFeP₂O₇ ceramic. *Ceramics International*, 42(1), 943-951.
- [36] Bouaamlat, H., Hadi, N., Belghiti, N., Sadki, H., Naciri Bennani, M., Abdi, F., ... & Abarkan, M. (2020). Dielectric properties, AC conductivity, and electric modulus analysis of bulk ethylcarbazole-terphenyl. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020, 1-8.
- [37] Ebadzadeh, T., & Lee, W. E. (1998). Processing-microstructure-property relations in mullite-cordierite composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(7), 837-848.
- [38] Paul, B. K., Halder, K., Roy, D., Bagchi, B., Bhattacharya, A., & Das, S. (2014). Dielectric switching above a critical frequency occurred in iron mullite composites used as an electronic substrate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25, 5218-5225.
- [39] Piva, D. H., Piva, R. H., Venturini, J., Ramon, J., Caldas, V., Morelli, M. R., & Bergmann, C. P. (2016). Effect of Fe₂O₃ content on the electrical resistivity of aluminous porcelain applied to electrical insulators. *Ceramics International*, 42(4), 5045-5052.
- [40] Carter, C. B., & Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials: science and engineering* (Vol. 716, p. 712). New York: springer.
- [41] Sakai, H., Katsuda, Y., Masuda, M., Ihara, C., & Kameyama, T. (2008). Effects of adding Y₂O₃ on the electrical resistivity of aluminum nitride ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1352), 566-571.
- [42] Dow, H. S., Kim, W. S., & Lee, J. W. (2017). Thermal and electrical properties of silicon nitride substrates. *AIP Advances*, 7(9), 095022.
- [43] Saeed, A., Madkhli, A. Y., Al-Dossari, M., & Abolaban, F. (2022). Electrical and dielectric properties of composites composed of natural quartz with aluminum. *Silicon*, 14(15), 9517-9531.

- [44] -Saeed, A., Adewuyi, S. O., Ahmed, H. A., Alharbi, S. R., Al Garni, S. E., & Abolaban, F. (2022). Electrical and dielectric properties of the natural calcite and quartz. *Silicon*, 14(10), 5265-5276.
- [45] Chintaparty, R., Nagireddy, R. R., & Sreedhara Reddy, P. (2017). Synthesis and characterization of monoclinic phase of zirconia. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53, 29-31.
- [46] Bouanga, C. V., Savoie, S., Fréchette, M. F., Couderc, H., & David, E. (2012, June). Electrical resistivity characterization of silicon carbide by various methods. In 2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation (pp. 43-47). IEEE.
- [47] Roy, R., Das, D., & Rout, P. K. (2021). A review of advanced mullite ceramics. *Engineered Science*, 18, 20-30.
- [48] Zhang, L., Olhero, S., & Ferreira, J. M. (2016). Thermo-mechanical and high-temperature dielectric properties of cordierite-mullite-alumina ceramics. *Ceramics International*, 42(15), 16897-16905.
- [49] Synkiewicz-Musialska, B., Szwagierczak, D., Kulawik, J., Pałka, N., & Piasecki, P. (2021). Structural, thermal and dielectric properties of low dielectric permittivity cordierite-mullite-glass substrates at terahertz frequencies. *Materials*, 14(14), 4030.
- [50] El-Shereafy, E., Abousekkina, M. M., Mashaly, A., & El-Ashry, M. (1998). Mechanism of thermal decomposition and γ -pyrolysis of aluminum nitrate nonahydrate [Al (NO₃)₃ · 9H₂O]. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 237(1), 183-186.
- [51] Pacewska, B., & Keshr, M. (2002). Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate. *Thermochimica acta*, 385(1-2), 73-80.
- [52] Hilonga, A., Kim, J. K., Sarawade, P. B., & Kim, H. T. (2009). Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1-2), 744-750.
- [53] Li, J., Pan, Y., Xiang, C., Ge, Q., & Guo, J. (2006). Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process. *Ceramics International*, 32(5), 587-591.
- [54] Paulik, F., Paulik, J., Arnold, M., & Naumann, R. (1988). Investigation on the thermal behaviour of Mg (NO₃)₂ · 6H₂O I. The decomposition behaviour. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 34(3), 627-635.
- [55] Janković-Častvan, I., Lazarević, S., Tanasković, D., Orlović, A., Petrović, R., & Janačković, D. (2007). Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol-gel route. *Ceramics International*, 33(7), 1263-1268.
- [56] El-Buaishi, N. M., Janković-Častvan, I., Jokić, B., Veljović, D., Janačković, D., & Petrović, R. (2012). Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route. *Ceramics International*, 38(3), 1835-1841.
- [57] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Manurung, P., Asmi, D., & Low, I. M. (2014). Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica. *Ceramics International*, 40(5), 7067-7072.
- [58] Adam, F., & Chua, J. H. (2004). The adsorption of palmytic acid on rice husk ash chemically modified with Al (III) ion using the sol-gel technique. *Journal of colloid and interface science*, 280(1), 55-61.

- [59] Adam, F., Kandasamy, K., & Balakrishnan, S. (2006). Iron incorporated heterogeneous catalyst from rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 137-143.
- [60] Petrović, R., Janačković, D., Zec, S., Drmanić, S., & Kostić-Gvozdenović, L. (2003). Crystallization behavior of alkoxy-derived cordierite gels. *Journal of sol-gel science and technology*, 28(1), 111-118.
- [61] Tabit, K., Waqif, M., & Saâdi, L. (2019). Crystallization behavior and properties of cordierite synthesized by sol-gel technique and hydrothermal treatment. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55(2), 469-477.
- [62] Zhang, Y., Wei, Z., Li, M., Wu, X., & Wang, W. (2020). Preparation and Modification of Mullite Whiskers/Cordierite Porous Ceramics for Cu²⁺ Adsorption and Removing. *ACS omega*, 5(25), 15691-15701.
- [63] Ptáček, P., Šoukal, F., Opravil, T., Nosková, M., Havlica, J., & Brandštetr, J. (2010). The kinetics of Al-Si spinel phase crystallization from calcined kaolin. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(11), 2565-2569.
- [64] De Oliveira, T. C., Ribeiro, C. A., Brunelli, D. D., Rodrigues, L. A., & Thim, G. P. (2010). The kinetic of mullite crystallization: Effect of water content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(52-54), 2980-2985.
- [66] Jana, A., & Ray, D. (2020). Synthesis and characterization of sol-gel derived monophasic mullite powder. *Cerâmica*, 66, 307-313.
- [67] Redaoui, D., Sahnoune, F., Heraiz, M., & Saheb, N. (2018). Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia. *Ceramics International*, 44(4), 3649-3657.
- [68] Silva, N. T., Nascimento, N. F., Cividanes, L. S., Bertran, C. A., & Thim, G. P. (2008). Kinetics of cordierite crystallization from diphasic gels. *Journal of sol-gel science and technology*, 47(2), 140-147.
- [69] Lamara, S., Redaoui, D., Sahnoune, F., Heraiz, M., & Saheb, N. (2021). Microstructure, thermal expansion, hardness and thermodynamic parameters of cordierite materials synthesized from Algerian natural clay minerals and magnesia. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 60(5), 291-306.
- [70] Málek, J. (1992). The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica acta*, 200, 257-269.
- [71] Khalafi, H. R., Ehsani, M., & Khonakdar, H. A. (2021). Investigation of the cure kinetics and thermal stability of an epoxy system containing cystamine as curing agent. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(3), 1251-1261.
- [72] Arshad, M. A., Maaroufi, A., Benavente, R., Pereña, J. M., & Pinto, G. (2013). Thermal degradation kinetics of insulating/conducting epoxy/Zn composites under nonisothermal conditions. *Polymer composites*, 34(12), 2049-2060.
- [73] Pourmortazavi, S. M., Kohsari, I., Teimouri, M. B., & Hajimirsadeghi, S. S. (2007). Thermal behaviour kinetic study of dihydroglyoxime and dichloroglyoxime. *Materials Letters*, 61(25), 4670-4673.
- [74] Hajimirsadeghi, S., Teimouri, M., Rahimi-Nasrabadi, M., & Dehghanpour, S. (2009). Non-isothermal kinetic study of the thermal decomposition of N-{bis [benzyl (methyl) amino] phosphoryl}-2, 2-dichloroacetamide and N-{bis [dibenzylamino] phosphoryl}-2, 2-dichloroacetamide. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 98(2), 463-468.

- [75] Olszak-Humienik, M., & Mozejko, J. (2000). Thermodynamic functions of activated complexes created in thermal decomposition processes of sulphates. *Thermochimica acta*, 344(1-2), 73-79.
- [76] Zhao, L., Li, Q., Cui, Y., Wang, J., Xu, S., Chen, X., & Bi, K. (2012). Thermal kinetic studies on the decompositions of cefuroxime lysine in different atmospheres and heating rates. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 108(1), 269-273.

الختامة

بعد اربع سنوات استغرقتها في انجاز هذا البحث في مخابر جامعات وطنية (جامعة مسيلة ،جامعة بومراس ،جامعة بسكرة ، جامعة سطيف) وفي ظل ظروف حساسة بالتحديد فترة وباء كورونا دامت لاكثر من عام ونصف و الذي قام بشل العالم واضافة الى ظروف عراقيل اخرى الى اننا تحصلنا الى نتائج علمية هامة ونوجدها في مايلي

❖ تم تحضير عدة خلأط للمليت كوردريت مختلف تركيز الكوردريت بطريقة سائل - هلام انطلاقا من تيترا اثيل ارثوسيليكات و نترات الالومنيوم و المغنيزيوم المميهان. و اظهر التحليل الحراري و التحليل بواسطة التمدد الطولي ان درجة حرارة تشكل الميليت لجميع الخلأط تتناقص بزيادة المكونات المكافئة لتشكيل طور الكورديريت اما طور الكوردريت فيظهر الطور μ -cordierite ثم يتحول الى α -cordierite بزيادة درجة حرارة المعالجة. و أثناء تتبعنا التحولات الطورية التي تحدث للمسحوق MC50 بدلالة درجة الحرارة وجدنا اولا تشكل طور $spinel [(Al-Si); (Al-Mg)]$ في المجال الحراري بين $900^{\circ}C$ و $1000^{\circ}C$ ثم الميليت في حدود درجة الحرارة $1100^{\circ}C$ من تفكك $spinel (Al-Si)$ ثم الطور μ -cordierite في حدود درجة الحرارة $1250^{\circ}C$ الناتج من تفاعل طور $spinel (Al-Mg)$ مع السيليكا اللابلورية، و بزيادة درجة الحرارة يتحول هذا الأخير إلى طور مستقر هو α -cordierite في حدود درجة الحرارة $1350^{\circ}C$ ، و هذا ماتم إثباته بواسطة إنعراج الأشعة السينية و امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

❖ معامل التمدد الحراري الخطي للخلأط يتناقص بزيادة محتوى الكورديريت فيها و يتغير من $5.42 \times 10^{-6} K^{-1}$ إلى $2.26 \times 10^{-6} K^{-1}$ للعينة MC50 في المجال الحراري ($50^{\circ}C - 1000^{\circ}C$)، و هو أفضل من معامل التمدد الحراري للألومينا و لبعض المركبات الخزفية الأخرى، أضف إلى ذلك سهولة تصنيع هذه الخلأط، لهذا نرى أنّ هذه المركبات واعدة للتطبيقات الإلكترونية و سوف تحل محل المركبات الأخرى في إستخدامها كركائز لتغليف رقائق السيليكون في الدوائر التكاملية. و الصلادة المجهرية لفيكرز للخلأط الملبدة عند $1600^{\circ}C$ نرى أنها تزداد بزيادة محتوى الكورديريت في الخلأط حيث تتغير الصلادة المجهرية من $9.18 Gpa$ للخليط MC00 لتصل إلى أعلى قيمة وهي $13.08 Gpa$ للخليط MC40، و قيم الصلادة التي تحصلنا عليها كانت عالية و متوافقة مع طور الميليت.

❖ تم قياس الخصائص العزلية لجميع المركبات المحضرة ودراسة تركيز الكوردريت في الخليط حيث ان ثابت العزل النسبي و ظل زاوية الفقد يتناقص مع زيادة تركيز الكوردريت في الخليط و يتناقص ايضا مع زيادة التردد .

❖ تم حساب طاقة التنشيط (Ea) بطرق Ozawa و Boswel و Kissinger ، و بإستخدام طريقة KAS و FWO وجدناها ثابتة تقريبا في المجال المدروس لكسر التبلور $\alpha \in [0,05 - 0,95]$ ، لطورين spinel و Mullite و تتناقص بدلالة كسر التبلور α في α -cordierite، ومن خلال تطبيق إجراء Malék و تم إنشاء نموذج التفاعل المناسب و اثبات أن نموذج Šesták – Berggren هو النموذج الحركي الأنسب لوصف عملية التفاعل لتشكيل كل من spinel و Mullite و α -cordierite، و من نموذج SB إستطعنا

كتابة المعادلات الحركية و منه إستطعنا إيجاد جميع الوسائط الحركية ($n, m, \ln(k_0)$) التي تصف حركية تفاعلات و تكوين كل من spinel و Mullite و α -cordierite في الخليط وهي على التوالي: (2,14) و (0,023. 65,21) و (1,62. 0,1232. 81,76) و (1,41. 0,2859. 91,13) ، بينما قيم الطاقة الحرة لجيبس ($\Delta G^\#$) و الأنتالبي ($\Delta H^\#$) و الإنتروبيا ($\Delta S^\#$) فكانت كالتالي: 407,254 kJ/mol و 976,756 kJ/mol و 491,75 j/mol*K و 415,561 j/mol*K لتكوين Mullite و 471,64 kJ/mol و 1255,16 kJ/mol و 491,75 j/mol*K لتكوين α -cordierite ، وتشير قيم المعاملات الترموديناميكية إلى أن التفاعل يرتبط ارتباطاً مباشراً. وفي الاخير بعد انتهاء هذه المرحلة لابد من جعلها بداية للمسيرة جديد لاعمال اخرى او افاق مستقبلية في حالة وقفنا الله لانجازها او كتوصيات لباحثين من بعدنا في ظل ظروف مغايرة و جو احسن و امكانيات افضل و ارادة اكبر.

نسرده بعض النقاط التي نرهابا تستحق الدراسة او افاق مستقبلية :

- ❖ دراسة الخصائص العزلية و الكهربائية للمركبات كورديرييت - ميليت بدلالة درجة الحرارة و كذلك تأثير درجة حرارة التلييد عليها
- ❖ دراسة الخصائص العزلية للمركبات كورديرييت - ميليت مع اضافة شوارد معدنية بمختلف الراكيز
- ❖ دراسة التلييد للمركبات كورديرييت - ميليت باستخدام تقنية (SPS (Spark Plasma Sintering
- ❖ الدراسة الحركية باستخدام جهاز التحليل التفاضلي المعدل ذو حساسية عالية DSC modulated
- ❖ تحضير و دراسة كورديرييت - ميليت بمواد منجمية محلية
- ❖ اما بالنسبة للتطبيقات : المقاومة المتغيرة . امتصاص الغاز .

الملخص

تعد المركبات الخزفية من أكثر المواد استخداما في التطبيقات التكنولوجية والصناعية خاصة في درجات الحرارة العالية نظرا لخصائصها الحرارية التي تلائم هذه التطبيقات ، ويهدف هذا البحث في تحضير خلأط المليت -الكوردريت بنسب وزنية مختلفة بطريقة المحاليل الغروية .تم الدراسة الحرارية للخلأط المحضرة باجهزة التحليل الحراري ، و من اجل معرفة ماهية الاطوار المتشكلة استعملنا جهاز التحليل الانعراج بواسطة الاشعة السينية و كما تم دراسة تاثير درجة التليد على الخصائص هذه الخلأط و بالتحديد كل من الكتلة الحجمية الظاهرية و الفراغات المفتوحة و الصلادة المجهريية و معامل التمدد الطولي الحراري و البنية المجهريية، وتم دراسة الخصائص العزلية للخلأط الملبدة و تاثير التردد عليها ودراسة كل من الناقلية المتعلقة بالتردد و المقاومة بدلالة التردد لكل الخلأط وكما قمنا بانتهاج منهجية مناسبة من اجل حساب العوامل الحركية و معرفة آلية التحولات الطورية و المعاملات التارموديناميكية للاطوار المتشكلة .

الكلمات المفتاحية : المليت -الكوردريت، التليد ، التحليل الحراري، الخصائص العزلية، العوامل الحركية.

Abstract:

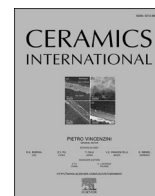
Ceramic compounds are among the most commonly used materials in technological and industrial applications, especially at high temperatures, due to their thermal properties that are suitable for these applications. This research aims to prepare mixtures of mullite-cordierite with different weight ratios using the sol-gel method. The prepared mixtures were subjected to thermal analysis to determine the formed phases, using X-ray diffraction analysis. The effect of sintering temperature on the properties of these mixtures was studied, specifically the apparent volumetric mass, open porosity, microhardness, coefficient of thermal expansion, and microstructure. The insulation properties of the sintered mixtures and their frequency-dependent behavior were also investigated, including frequency-dependent conductivity and resistivity for all mixtures. A suitable methodology was adopted to calculate kinetic factors and understand the phase transformations and thermodynamic parameters of the formed phase.

Keywords: Mullite- Cordierite, Sintering, Thermal analysis, Insulating properties, Mechanical factors.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Characterization and mechanisms of the phase's formation evolution in sol-gel derived mullite/cordierite composite

Ahcen Keziz^a, Meand Heraiz^a, Foudil Sahnoune^{a,b}, Mohammed Rasheed^{c,d,*}

^a Department of Physics, Physics and Chemistry of Materials Laboratory University of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

^b Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University Ferhat Abbas of Setif 01, 19000, Setif, Algeria

^c Applied Sciences Department, University of Technology- Iraq, Baghdad, Iraq

^d Laboratoire Moltech Anjou Université d'Angers/UMR CNRS 6200, 2, Bd Lavoisier, 49045, Angers, France

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

Mullite/cordierite composites

Sol gel

Thermal analysis

Kinetics

Šesták–Berggren model

ABSTRACT

In this work, mullite/cordierite precursor powder was prepared through a technology of low-temperature synthesis by using the sol-gel process, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a source of silicon oxide SiO₂, and aluminum nitrate nonahydrate Al(NO₃)₃·9H₂O as a source of aluminum oxide (Al₂O₃) and magnesium nitrate hexahydrate Mg(NO₃)₂·6H₂O as a source of magnesium oxide MgO was used as raw materials to synthesize mullite/cordierite precursor gel with a concentration (sample containing 50 wt% of cordierite and 50 wt% of mullite) and named as (MC50). The objective of this study is to find a suitable kinetic model to study the phases and the mechanisms of their formation in mixtures, with the prediction of the system's behavior under selected thermal conditions, including finding the kinetic and thermodynamic media that describe these interactions. To follow and characterize the crystalline phases and their transformation as a function of temperature utilizing differential thermal analysis (DTA), Dilatometry (DIL), and powder X-ray diffraction (XRD). The results show that the crystallization process occurred in the temperature interval between (900–1350) °C. In the temperature range of (900–1000) °C, spinels between Al–Si and Al–Mg with the chemical formulas (Al₄Si₃O₁₂ and MgAl₂O₄) were formed. When the thermal treatment temperature increases from (1000–1100) °C, mullite is produced. As the temperature increases, the amount of Mg–Al spinel decreases to form amorphous silica, and μ-cordierite has appeared at 1250 °C. With an increase in temperature up to 1350 °C, α-cordierite appeared as a stable phase. The reason for this is the presence of the spinel (Al–Mg) phase that helped it form.

To determine the reaction kinetics of these transformations at high temperatures, the mixture 50/50 mullite/cordierite was selected to study its kinetics. The activation energy values (E_a/T_m) (T_m is the maximum temperature of the transformation, i.e., the maximum peak temperature is not related to the crystallization fraction α) calculated by Ozawa, Boswell, and Kissinger methods are in good agreement with the evident activation energy (E_a/T_α) (T_α is the degree of the heat of transformation in terms of crystallization fraction α changes from 0 < α < 1) calculated using the KAS and FWO methods.

For the purpose of calculating the interaction model and finding the media that determine the interaction model based on the experimental data, Malék's methodology method was used. The best kinetic model is the Šesták - Berggren model to describe the reaction process to form spinel, mullite, and α-cordierite. From the SB model, the equations Kinetics and all kinetic parameters (n, m, ln(k₀)) that describe the kinetics of the reactions and mechanisms of formation of spinel, mullite, and α-cordierite in the mixture are, respectively, (2.14, 0.023, 65.21), (1.62, 0.1232, 81.76), and (1.41, 0.2859, 91.13). While the values of Gibbs free energy ΔG#, enthalpy ΔH#, and entropy ΔS# were as follows: 407.254 kJ mol⁻¹, 976.756 kJ mol⁻¹ and 415.561 J mol⁻¹K⁻¹ for Mullite formation, and 471.64 kJ mol⁻¹, 1255.16 kJ.mol⁻¹ and 491.75 J mol⁻¹K⁻¹ for the formation of α-cordierite.

Comparison of simulation curves with experimental data obtained at different temperatures gives good agreement with the thermal analysis data (Experimental), which indicates that the Model of Šesták – Berggren, is the best suitable kinetic model for studying and describing the reaction technique for MC50 prepared by the sol-gel method.

* Corresponding author. Applied Sciences Department, University of Technology- Iraq, Baghdad, Iraq.

E-mail addresses: rasheed.mohammed40@yahoo.com, mohammed.s.rasheed@uotechnology.edu.iq (M. Rasheed).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.275>

Received 15 July 2023; Received in revised form 27 July 2023; Accepted 31 July 2023

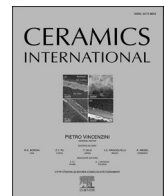
Available online 1 August 2023

0272-8842/© 2023 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Structural, morphological, dielectric properties, impedance spectroscopy and electrical modulus of sintered $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ composite for electronic applications

Ahcen Keziz^a, Mohammed Rasheed^{b,c,*}, Meand Heraiz^a, Foudil Sahnoune^{a,d}, Aya Latif^e

^a Department of Physics, Physics and Chemistry of Materials Laboratory University of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

^b Applied Sciences Department, University of Technology- Iraq, Baghdad, Iraq

^c Laboratoire Moltech Anjou Université D'Angers/UMR CNRS 6200, 2, Bd Lavoisier, 49045, Angers, France

^d Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University Ferhat Abbas of Setif 01, 19000, Setif, Algeria

^e Laboratoire des Matériaux Semiconducteurs et Métalliques, University Mohammed Khider, Biskra, 07000, Algeria

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

Sintering

Dielectric properties

Electrical properties

Quality factor

Impedance spectroscopy

ABSTRACT

In this study, the sol-gel method of low-temperature synthesis was utilized to create mullite/cordierite precursor powder. The materials (TEOS) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ were utilized as source of SiO_2 , Al_2O_3 , and MgO oxides respectively in order to create mullite/cordierite precursor gel with various concentrations and designations (MC00, MC10, MC20, MC30, MC40, and MC50). Crystalline phases were seen and described using scanning electron microscopy (SEM) and powder X-ray diffraction (XRD). After the powder was formed at 1600°C for an hour, its sintering was looked at. For all mixes, as the cordierite concentration rises, the bulk density rises and the open porosity decreases. The existence of a vitreous phase may be the cause of the rise in bulk density and reduction in open porosity seen with rising temperatures.

The dielectric characteristics of the samples have been examined at room temperature; the relative dielectric constant (ϵ_r), loss tangent ($\tan \delta$), and dielectric characteristics were assessed at frequencies of 0.1 Hz, 1, 10, 100, and 1000 kHz. At 1 kHz, the relative dielectric constant values are closest to those of mullite ($\epsilon_r = \sim 5$ to ~ 6), and c at 1 kHz. On the other hand, the lowest dielectric losses were observed ($\tan \delta$ from ~ 0.06 to ~ 0.04). The Electrical properties, electrical resistivity, AC conductivity, impedance spectroscopy, electrical modulus, and the relative quality factor (QF) of pure mullite and mullite/cordierite composite sintered at 1600°C for 1 h (MCyy) samples were investigated as a function of cordierite content at varied frequencies (0.01 Hz, 1 kHz, 100 kHz, and 1000 kHz). The hardness (HV) and coefficient of thermal expansion (CTE) of the composite material that underwent sintering at a temperature of 1600°C were determined by the use of a hardness tester and a dilatometer, respectively. The rise in temperature, coupled with an equal quantity of cordierite, resulted in an elevation of the apparent density and a reduction in the open porosity. In the case of the specimen subjected to sintering at a temperature of 1600°C , the introduction of cordierite content in the range of 0–40% resulted in an observed rise in HV value from 9.15 to 12.99 GPa. However, a further increase in cordierite content to 50% led to a decrease in HV value to 10.99 GPa. Nevertheless, the CTE value throughout the temperature range of 50–1200 $^\circ\text{C}$ exhibited a consistent decline, ranging from 5.37×10^{-6} to $2.32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Notably, the composite material consisting of 50 wt% cordierite had elevated HV and the most minimal CTE value.

1. Introduction

Mullite and cordierite are two significant ceramic materials that are widely used in a range of applications owing to their distinctive features and characteristics [1–5]. Mullite is an indigenous mineral compound

characterized by the chemical formula $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ [5–7]. The formation of this substance often occurs during the process of burning certain kinds of clay or clay-rich raw materials at high temperatures [8,9]. Mullite is well acknowledged for its exceptional thermal and mechanical characteristics, rendering it very beneficial for a diverse array of applications

* Corresponding author. Applied Sciences Department, University of Technology- Iraq, Baghdad, Iraq.

E-mail addresses: rasheed.mohammed40@yahoo.com, mohammed.s.rasheed@uotechnology.edu.iq (M. Rasheed).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.068>

Received 8 August 2023; Received in revised form 25 August 2023; Accepted 7 September 2023

Available online 9 September 2023

0272-8842/© 2023 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.



Dense, Hard, and Thermally Stable $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ Composite Material for Silicon Substrate Applications

Ahcen Keziz¹ · Menad Heraiz¹ · Foudil Sahnoune^{1,2} · Khadidja Laziri¹ · Djaida Redaoui¹ · Nouari Saheb^{3,4}

Received: 8 January 2023 / Accepted: 23 February 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2023

Abstract

One of the key problems to overcome, in the development of electronic substrates, is that of thermal distortion because of thermal mismatch between silicon and the substrate. The aim of this work is to design a mullite-cordierite composite material, with coefficient of thermal expansion tailored to silicon substrate applications. Dense, hard, and thermally stable $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ composite was produced by sintering amorphous precursor powder synthesized through the sol–gel method. $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used, as source of SiO_2 , Al_2O_3 , and MgO oxides, respectively, to prepare mullite-cordierite precursor powders. Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TG), Dilatometry, Differential Thermal Analysis (DTA), and X-ray powder Diffraction (XRD) methods were used to characterize the synthesized amorphous powder and its crystallization. The microstructure of specimens sintered at 1600 °C for 1 h was analyzed using a scanning electron microscope (SEM). The hardness (HV) and coefficient of thermal expansion (CTE) of the composite sintered at 1600 °C were measured by using a hardness tester and a dilatometer, respectively. The results show the increase in density and decrease in open porosity with the increase in temperature and equivalent amount of cordierite. For specimens sintered at 1600 °C, the increase in cordierite content from 0 to 40 wt.% increased the HV from 9.18 to 13.08 GPa; a further increase to 50 wt.% decreased it to 11.15 GPa. Sample containing 40 wt.% cordierite had the highest value of hardness (HV = 13.08 GPa), representing an increase of 42.48% with respect to monolithic mullite. The CTE of the composites (in the range 50–1000 °C) showed continuous decrease from 5.23×10^{-6} to $2.26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ with the increase in cordierite content from 0 to 50%. Sample containing 50 wt.% cordierite displayed the lowest thermal expansion (CTE of $2.26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), representing a decrease of 56.78% with respect to monolithic mullite.

Keywords Mullite-cordierite composite · Thermal expansion · Thermal distortion · Thermal mismatch · Silicon · Electronic substrates

1 Introduction

The Al_2O_3 - SiO_2 - MgO ternary phase diagram is of great significance to ceramic development. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and cordierite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$) are two extremely important phases of this diagram. The former has high thermal and chemical stability, low thermal conductivity, and good mechanical properties but its thermal-expansion coefficient is high, and it has poor thermal-shock resistance [1–6]. The latter is characterized by outstanding thermal shock resistance, low dielectric constant and thermal expansion, low electrical conductivity, excellent chemical resistance, but low mechanical properties [5–10]. Furthermore, mullite and cordierite have theoretical density values of about 3.16 and 2.61 g/cm^3 , respectively [5]. These attributes paved the way for the design of mullite-cordierite

✉ Nouari Saheb
nouari@kfupm.edu.sa

¹ Physics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

² Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University Ferhat Abbas of Setif 01, 19000 Setif, Algeria

³ Department of Mechanical Engineering, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran 31261, Saudi Arabia

⁴ Interdisciplinary Research Center for Advanced Materials, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran 31261, Saudi Arabia