

الرقم التسلسلي:

رقم التسجيل: D.PHM/3C/02/14

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه الطور الثالث (LMD)

في: الفيزياء

تخصص: هندسة المواد

العنوان

دراسة آلية و حركية كل من التليد و التحولات الطورية لمواد حرارية

قاعدتها أكسيد الزركونيوم و الجيسيت مضافا لها الكاولان المحلية

من إعداد:

رغدي أمينة

تاريخ المناقشة: 2018 /07 /12

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة:

<u>الاسم واللقب</u>	<u>الرتبة العلمية</u>	<u>المؤسسة</u>	<u>الصفة</u>
بولصندل عبد المجيد	أستاذ محاضر أ	جامعة المسيلة	رئيسا
حرايز مناد	أستاذ محاضر أ	جامعة المسيلة	مشرفاً و مقرراً
سحنون فوضيل	أستاذ التعليم العالي.	جامعة المسيلة	مشرفاً مساعداً
فاطمي مسعود	أستاذ التعليم العالي.	جامعة سطيف 1	ممتحنا
بلهوشات حسين	أستاذ التعليم العالي.	جامعة المسيلة	ممتحنا
والي عامر	أستاذ محاضر أ	جامعة المسيلة	ممتحنا

الإهداء

أهدي هذا البحث المتواضع والذي هو ثمرة لتحصيل علمي

إلى والدي رحمه الله ، إلى من سهر الليالي على تربيته ورعايته وتعليمي إلى أمي

إلى إخوتي وأخواتي

كما أهديه إلى كافة العائلة كغيري وصغيري على الدعم المعنوي الذي منحوني إياه

إلى جميع أساتذتنا عبر مسارنا التعليمي الطويل ، والذين أضاءوا طريقنا

إلى أصدقائي كل واحد باسمه وإلى كل من يعرفه وتحدي أمينة

إلى كل من كان لنا عوناً وسنداً في إنجاز هذا البحث.

وشكراً

شكر وعرفان

أشكر الله الذي لا إله إلا هو على جليل نعمه و عظيم فضله، إذ أتاح لي إنجاز هذا العمل ورزقي القدرة على تجاوز الصعاب التي واجهتني، فله الحمد و الشكر.

أتقدم بجزيل الشكر إلى من كان المساعد في إنجاز هذا البحث و تقويمه الأستاذ حرايز مناد الذي تكرم بقبول الإشراف على هذا البحث، و كان يمدني بالنصائح القيمة، و أنا على قناعة تامة بأنه لن يكفيني توظيف عبارات

الشكر و العرفان نظرا لكل ما أبداه من صبر و تسامح، لذلك فإنني أسأل الله أن يثيبه خير الثواب

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى أستاذي الكريم أستاذ التعليم العالي سحنون فوضيل على مساعدته ورعايته لي لإنجاز هذا العمل، وإن كان هذا الشكر لا يكفي لخدماته الجليلة، و مراقبته البناءة و الأكثر تقنية، فلكم مني جزيل الشكر والتقدير على ما قدمتموه لي من عطاء ، ولو انني اوتيت كل بلاغة وافنيت بحر النطق في النظم والنثر لما كنت بعد القول الا مقصرا ومعتزفا بالعجز عن واجب الشكر...

كما أتقدم بشكري الجزيل إلى الأستاذ بوضندل عبد المجيد على تفضله برئاسة لجنة المناقشة .

وأقدم أيضا بشكري الجزيل الى أساتذتي الكرام فاطمي مسعود و والي عامر و بلهوشات حسين ، أعضاء لجنة المناقشة ، و أشكرهما جزيل الشكر على موافقتهم المشاركة في لجنة المناقشة .

كما لا يفوتني أن اتقدم بخالص التقدير والاحترام إلى كل اساتذة قسم الفيزياء ، كما أشكر كل من

ساعدني و شجعني على إكمال هذا العمل المتواضع

فلهؤلاء جميعا أسجل شكري و عظيم امتناني، و إن قصرت في شكرهم أو غفلت عن ذكر أحدهم،

فعزائي أن الله تعالى هو الذي سيتكفل بأن يجزيهم عني خير الجزاء .

الفهرس

01	مقدمة
03دراسة مرجعية.....	الفصل الأول
04عموميات حول الخزفيات.....	.1.I
04تعريف المواد الخزفية.....	.1.1.I
04الخزفيات التقليدية.....	.1.1.1.I
04الخزفيات التقنية.....	.2.1.1.I
04البنية المجهرية.....	.2.1.I
05الخصائص العامة للخزفيات.....	.3.1.I
05الخصائص الكيميائية.....	.1.3.1.I
06الخصائص الحرارية.....	.2.3.1.I
06الخصائص الميكانيكية.....	.3.3.1.I
07الخصائص الكهربائية.....	.4.3.1.I
08تطبيقات الخزفيات.....	.4.1.I
08تحضير الخزفيات.....	.5.1.I
08المواد الأولية.....	.1.5.1.I
09التحضير و التنشيط.....	.2.5.1.I
09السحق الكوكبي.....	.1.2.5.1.I
09السحق التآكلي.....	.2.2.5.1.I
09السحق الإهتزازي.....	.3.2.5.1.I
10التشكيل.....	.3.5.1.I
11التليد.....	.4.5.1.I
11المواد الصلصالية.....	.2.I
11تعريف المواد الصلصالية.....	.1.2.I
12تصنيف المواد الصلصالية.....	.2.2.I
12المواد ذات البعد الورقي $7.4 A^\circ - 7 A^\circ$1.2.2.I
13المواد ذات البعد الورقي $16 A^\circ - 10 A^\circ$2.2.2.I
13المواد ذات البعد الورقي $14A^\circ$3.2.2.I
13 الأشكال المعدنية الرئيسية فيلوسيلكاتية (Phyllosilicates).....	.3.2.I
13الهالوزايت.....	.1.3.2.I
14الخصائص الفيزيائية.....	.1.1.3.2.I
14البنية البلورية.....	.1.1.1.3.2.I
15البنية المجهرية.....	.2.1.1.3.2.I
16تحولات الهالوزايت أثناء المعالجة الحرارية.....	.3.1.1.3.2.I

19الميليت	4.2.I
19تعريف	1.4.2.I
19البنية البلورية	2.4.2.I
20البنية المجهرية للميليت	3.4.2.I
21خصائص الميليت	4.4.2.I
21خصائص الميليت الكيميائية	1.4.4.2.I
22هيدروكسيد الألومنيوم	3.I
23الجسيت $\gamma\text{-Al(OH)}_3$	1.3.I
23البيوهميت $\gamma\text{-AlOOH}$	2.3.I
24خصائص هيدروكسيد الألومنيوم	3.3.I
25كلسنة هيدروكسيد الالومنيوم	4.3.I
27الالومين α - Alumine)	5.3.I
27البنية البلورية	1.5.3.I
29بعض خصائص الالومين α	2.5.3 .I
29اكسيد الزركونيوم	4 .I
29تعريف اكسيد الزركونيوم	1.4.I
29البنية البلورية	2.4.I
31إستقرار اكسيد الزركونيوم	3.4.I
33الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية	4.4.I
33تقوية الخزفيات باكسيد الزركونيوم	5.4.I
34مخططات البيانية لاتزان الاطوار	5.I
34الأنظمة الثنائية	1.5.I
34النظام $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1.1.5.I
37النظام: $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	2.1.5.I
37الأنظمة الثلاثية	2.5.I
37النظام $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$	1.2.5.I
39المراجع الفصل الأول	
44التليد وآليات التبلور	الفصل الثاني
45التليد	1.II
45مفهوم التليد	1.1.II
45مراحل التليد	2.1.II
45المرحلة الابتدائية (تشكل العنق)	1.2.1.II
45المرحلة الوسيطة (التكثيف و النمو الحبيبي)	2.2.1.II
46المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة)	3.2.1.II
46القوى المحركة لعملية التليد	3.1.II

47الطاقة السطحية.	.1.3.1.II
47	السطوح المنحنية (القوة المحركة الناتجة عن التوازن بين الطورين الصلب والغازي)	.2.3.1.II
48العيوب الفيزيائية بجوار السطوح المنحنية.	.3.3.1.II
49آليات التلييد.	. 4.1.II
49آليات التلييد في الحالة الصلبة.	.1.4.1.II
52آلية التلييد بوجود طور سائل	.2.4.1.II
52العوامل المؤثرة على تنشيط التلييد.	. 5.1.II
53نماذج التحول و القوانين الحركية.	.2.II
53التنوي (germination)	.1.2.II
54النمو (croissance)	.2.2.II
55النماذج الحركية الرئيسية.	. 3.2.II
55نماذج الحالات الحدودية.	.1.3.2.II
55نماذج التنوي الفورية.	.1.1.3. 2.II
56نماذج النمو الفوري.	.2.1.3.2.II
56نماذج الحالات المعقدة.	.2.3.2.II
57نماذج التحول الطورية.	.4.2.II
57التنوي في الحجم و النمو موحد الخواص A_n .	.1.4.2.II
58التنوي العشوائي و النمو الفوري F_1 .	.2.4.2.II
58التنوي الفوري و النمو المحدود من خلال سطح بيني داخلي مع تطور داخلي للطور الجديد (Rn)	.3.4.2.II
58التنوي الفوري والنمو المحدود من خلال مرحلة الانتشار مع تطور داخلي للطور الجديدة (Dn)	.4.4.2.II
60حركية التحولات الطورية.	.5.2.II
61طرق حساب طاقة التنشيط.	.1.5.2.II
61ثبوت درجة حرارة المعالجة.	.1.1.5.2.II
62عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة.	.2.1.5.2.II
62التحليل الحراري التفاضلي.	.1.2.1.5.2.II
64التحليل الحراري الكتلي TG	.2. 2.1.5.2.II
68المراجع الفصل الثاني	
68الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة.	الفصل الثالث
69المواد الأولية المستعملة.	.1.III
69الهالوزايت.	.1.1.III
69هيدروأكسيد الألمنيوم المخبري $Al(OH)_3$.	.2.1.III
70أكسيد الزركونيوم ZrO_2 .	.3.1.III
70الطرق المتبعة في التلييد.	.2.III

70	صناعة العينات.....	3.III
71	تلييد العينات.....	4.III
71	قياس الكتلة الحجمية.....	5.III
72	دراسة البنية المجهرية.....	6.III
72	قياس الصلادة المجهرية.....	7.III
72	قياس معامل التمدد الحراري الطولي.....	8.III
72	أهم الأجهزة المستعملة.....	9.III
72	الساحق الآلي.....	1.9.III
73	الفرن.....	2.9.III
73	جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي.....	3.9.III
73	جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي (DTA/ TG).....	4.9.III
73	جهاز حيود الأشعة السينية.....	5.9.III
74	جهاز قياس حجم الحبيبات.....	6.9.III
74	الميزان.....	7.9.III
74	أجهزة قياس الخواص الميكانيكية.....	8.9.III
79	نتائج والمناقشة.....	الفصل الرابع
80	تحليل المواد الأولية.....	المحور الأول
81	تحضير وتحليل مادة الهالوزايت.....	1.1.IV
81	التحليل الكيميائي.....	1.1.1.IV
81	التحليل المعدني.....	2.1.1.IV
81	التحليل بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي.....	1.2.1.1.IV
83	التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية.....	2.2.1.1.IV
84	التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الهالوزايت.....	3.2.1.1.IV
87	التحليل الفيزيائي.....	3.1.1.IV
87	المجهر الإلكتروني الماسح (MEB).....	1.3.1.1.IV
88	تحليل البوهيميت (Al(OOH)).....	2.1.IV
88	التحليل المعدني.....	1.2.1.IV
88	التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي للجبسيت $Al(OH)_3$	1.1.2.1.IV
89	التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي للبوهيميت Al(OOH).....	2.1.2.1.IV
90	التحليل بواسطة الأشعة السينية.....	3.1.2.1.IV
92	تحليل أكسيد الزركونيوم المخبري ZrO_2	3.1.IV
93	المجهر الضوئي.....	1.3.1.IV
95	تحضير وتلييد الميليت.....	المحور الثاني
96	تحضير الميليت.....	1.2.IV
96	دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري تفاضلي و الكتلي.....	1.1.2.IV

97	دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي.....	.2.1.2.IV
99	دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.....	.3.1.2.IV
100	تحضير مركب ميليت- زركونيوم.....	.2.2.IV
101	دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي.....	1.2.2.IV
103	دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي.....	.2.2.2.IV
106	دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.....	.3.2.2.IV
110	تلييد الميليت.....	.3.2.IV
111	التلييد بدون إضافات.....	.1.3.2 .IV
111	دراسة تأثير درجة الحرارة على التلييد.....	.1 .1.3.2 .IV
113	التلييد بالإضافات.....	.2.3.2 .IV
114	دراسة تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية.....	.1 .2.3.2 .IV
119	دراسة تأثير تركيز اكسيد الزركونيوم ZrO_2 على الكتلة الحجمية2 .2.3.2 .IV
121	دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور	المحور الثالث
122	تحول الهالوزايت الى ميتاهالوزايت بواسطة التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي...	.1.3.IV
122	حالة عدم ثبوت درجة الحرارة.....	.1.1.3.IV
126	حالة ثبوت درجة الحرارة.....	2.1.3.IV
131	تحول ميتاهالوزايت الى سبينال بواسطة التحليل الحراري التفاضلي2.3.IV
131	حالة عدم ثبوت درجة الحرارة.....	.1.2.3.IV
133	حالة ثبوت درجة الحرارة.....	.2.2.3.IV
138	الخواص الميكانيكية و الحرارية والبنية المجهرية	المحور الرابع
139	الخواص الميكانيكية.....	.1.4.IV
139	الصلادة المجهرية.....	.1.1.4.IV
140	الخواص الحرارية.....	.2.4.IV
140	دراسة تأثير أكسيد الزركونيوم على معامل التمدد الحراري النسبي.....	.1.2.4.IV
143	البنية المجهرية.....	.3.4.IV
146	المراجع الفصل الرابع.....
149	الخلاصة العامة.....
150	الخلاصة.....

مقدمة

استعملت الخزفيات منذ القدم في العديد من الصناعات الحرفية، ومع مرور الزمن كثر الاهتمام بهذه المواد لتوفرها وتوسع انتشارها وسهولة الحصول عليها، وقد توسعت دراستها واستعمالاتها كثيرا، حيث اقتحمت منتجاتها مختلف المجالات الصناعية، ومن بين استعمالاتها صناعة الطوب الحراري والإسمنت والزجاج.... الخ

يعتبر الميليت ذو الصيغة الكيميائية $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ احد أهم المواد الخزفية وهذا لتمييزه بخصائص فيزيائية جيدة مثل مقاومته للإجهاد الحراري ودرجة انصهاره العالية ومعامل تمدده الحراري الضعيف مما يؤهله للاستعمال في عدة ميادين كالألكترونيات والمواد الحرارية وغيرهما، ونظرا لأهمية هذا المركب ظهرت عدة دراسات اهتمت بطرق تحضير الميليت من مواد أولية محلية وهذا بغرض خفض كلفة التصنيع.

إن الهدف الرئيسي من هذا البحث هو تحضير الميليت والمركب ميليت - زركونيا انطلاقا من مادة الهالوزايت المحلية وهيدروكسيد الألومنيوم (الجيبسيت) مع إضافة أكسيد الزركونيوم، ومحاولة صناعة عينات مخبرية منه بأقل طاقة ممكنة، مع تحسين خصائصه الميكانيكية والحرارية. قُسمَ البحث الى أربعة فصول رئيسية، أولها دراسة مرجعية، أين حاولنا الإحاطة بأهم الخصائص للمواد الخزفية، كما تطرقنا إلى تعريف المواد الأولية المستعملة وخصائصها وكذلك تحولاتها الطورية الممكنة، كما تناولنا مخططات بيانات الاتزان الثنائية والثلاثية للمواد الأساسية في بحثنا وهي $(Al_2O_3 - SiO_2)$ و $(ZrO_2 - SiO_2)$ و $(Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2)$ ، اما الفصل الثاني فقد خصص لدراسة عملية التليد وآلياته للمواد الحرارية، وتطرقنا بشيء من التفصيل إلى آليات وحركيات التحولات الطورية وبعض النتائج المنشورة في هذا المجال.

أما في الفصل الثالث فقد تطرقنا إلى الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة وكذا المواد الأولية المستعملة في هذا البحث، والفصل الأخير خصصناه لعرض النتائج المحصل عليها، حيث ينقسم الى أربعة محاور، عرضنا في المحور الاول تحليل المواد الأولية باستعمال التحليل الحراري التفاضلي والكتلي وطيف انعراج الأشعة السينية، اما المحور الثاني فتطرقنا فيه الى تحضير وتليد الميليت بدون اضافات وكذا دراسة تأثير أكسيد الزركونيوم كمادة مضافة وأهميته في رفع كثافة الميليت، اما في المحور الثالث فتم فيه تجريبيا حساب طاقة التنشيط للميتاهالوزايت والسبينال الناتج عن تحول الهالوزايت بالاستعانة بالجانب النظري عند معالجتها بطريقتين مختلفتين بثبوت درجة الحرارة وبتغييرها بسرعة تسخين مختلفة وهذا باستعمال جهاز التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلتي، كما تم حساب معاملات التبلور للميتاهالوزايت والسبينال ومعرفة آلية التحول الطوري لكل من الميتاهالوزايت والسبينال.

وفي الأخير تم دراسة تأثير بعض العوامل (درجة حرارة التلييد وتركيز أكسيد الزركونيوم) على البنية المجهرية للميليت وخصائصه الميكانيكية والحرارية وذلك بحساب معامل الصلادة المجهرية باستعمال طريقة فيكرس (Hv) ومعامل التمدد الحراري.

الفصل الأول

دراسة مرجعية

مدخل

تناولنا في هذا الفصل دراسة مرجعية عن المواد الحرارية، واهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية، كما تطرقنا أيضا إلى التعريف بالمواد الأولية المستعملة في الدراسة وخصائصها و كذلك تحولاتها الطورية الممكنة التي تحدث اثناء المعالجة الحرارية، كما تناولنا مخططات بيانات الاتزان الثنائية و الثلاثية للمواد الأساسية في بحثنا و هي (Al₂O₃- SiO₂) و (ZrO₂-SiO₂) و (Al₂O₃- ZrO₂-SiO₂)

1.I. عموميات حول الخزفيات

1.1.I. تعريف المواد الخزفية

إنَّ مصطلح الخزفيات مشتق من كلمة يونانية **keramos** وتعني "الطين" أو "الطين الفخاري" [1] وتعرف على أنها مواد صلبة يتم تشكيلها من خلال معالجتها حرارياً وأحياناً الحرارة والضغط، وتشمل الخزفيات المواد غير العضوية وغير المعدنية، وهناك تعريف أبسط نوعاً ما قدمه **Kingery** أين عرف الخزفيات على أنها مادة صلبة تتكون أساساً من مواد غير معدنية وغير عضوية يتم الحصول عليها بالمعالجة الحرارية " [2]، وهناك نوعان من الخزفيات: [3-5]

1.1.1.I. الخزفيات التقليدية

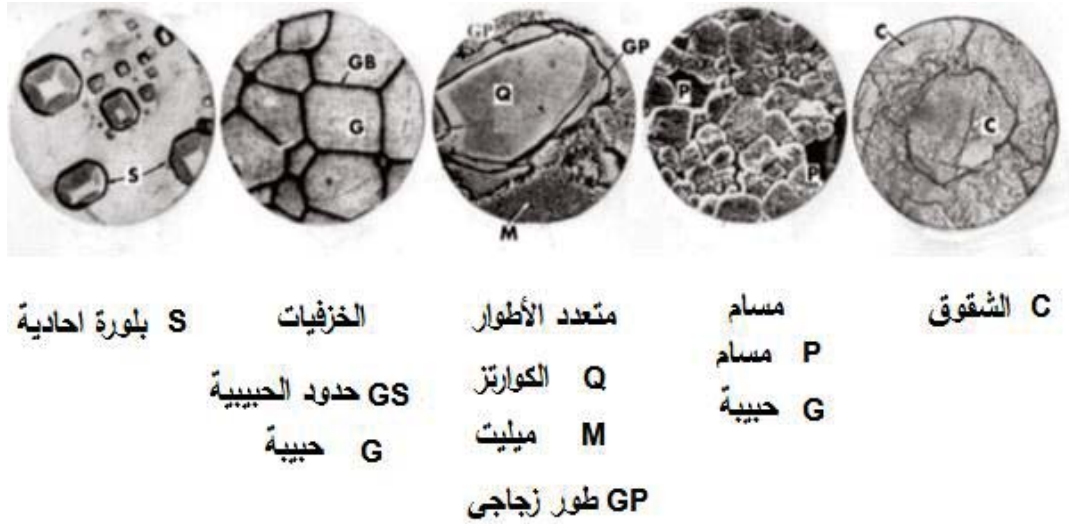
وهي عبارة عن مركبات سيليكاتية، يتم الحصول عليها عن طريق مزج الغضار أو الصلصال مع الماء لتعطي عجينة لدنة سهلة التشكيل تصبح صلبة غير قابلة للتغير بعد معالجتها حرارياً.

2.1.1.I. الخزفيات التقنية

هي مادة غير معدنية وغير عضوية يتم الحصول عليها في درجات حرارة مرتفعة، تكون مخصصة للتطبيقات الصناعية، وهناك عدة أنواع من الخزف التقني من بينها الخزفيات السيليكاتية والأكسيدية واللاأكسيدية، وتعتبر الخزفيات السيليكاتية من أقدم الأنواع التي صنعها الإنسان، وهي تُصنع أساساً من المواد الخام جنباً إلى جنب مع الألومينا مثل سيليكات الألمونيوم، أما الأكسيدية فهي تتكون أساساً من أكاسيد معدنية مثل أكسيد الزركونيوم، والنوع الآخر اللاأكسيدية والتي تتشكل من المواد المصنوعة من مركبات الكربون والنيتروجين والسيليكون مثل كربيد السيليكون أو نيتريد الألمونيوم.

2.1.I. البنية المجهرية

يرى **Peizow** أن جميع الأطوار والعيوب في البنية سوف تنعكس على البنية المجهرية التي تحدد العديد من خصائص المواد، ويرى **Pask** أن البنية المجهرية تشمل أحجام وتوزيع الحبيبات والمسافات وتكوين الأطوار وتوزيعها، وطبيعة الحدود الحبيبية وعيوبها، وتجانس التركيب [6]، إنَّ التركيب البنوي للخزفيات متعدد فمنه الذي يحتوي على طور واحد أو متعدد الأطوار، وهي عبارة عن تجمع لبلورات صغيرة أو حبيبات يفصل بينها طور بيني يتمثل في الحدود الحبيبية، بالإضافة إلى ذلك فإن معظم الخزفيات لا تخلو من وجود مسامات أو شقوق موزعة في حجم المادة كما هو موضح في الشكل (1.I)، والتي لها تأثير كبير على السلوك الميكانيكي والحراري لهذه المواد. [3]

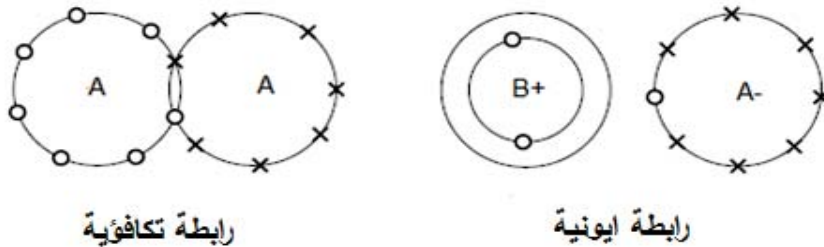


الشكل (1.I): رسم توضيحي للبنية المجهرية للسيراميك [6]

3.1.I. الخصائص العامة للخزفيات

1.3.1.I. الخصائص الكيميائية

تتميز الخزفيات بروابط كيميائية قوية بين الذرات أو العناصر وهي المسؤولة عن تماسك المواد بسبب طبيعتها الأيونية أو التكافؤية أو الأيونية - التكافؤية [3]، وتظهر الروابط الأيونية بين العناصر المعدنية و اللامعدنية (الأكاسيد الخزفية) مثل: MgO و Al_2O_3 و ZrO_2 [7]، حيث تتخلى الكاتيونات المعدنية عن إلكتروناتها لأنيونات الأكسجين، مما يؤدي الى عدم توفر الكترونات حرة عند درجة الحرارة العالية، وتتميز الروابط الأيونية بفرق كبير في الكهروسلبية بين عناصرها، بينما تغطي الروابط التكافؤية على باقي الخزفيات كالكربيدات والنتريدات...، اين تكون الإلكترونات مشتركة بين الذرات، وتتميز روابطها بالفرق الضعيف في الكهروسالية بين مكوناتها (شكل(2.I)). [3]



الشكل (2.I): الرابطة الأيونية والتكافؤية [8]

2.3.1.I. الخصائص الحرارية

تتميز المواد الخزفية بدرجة انصهارها العالية، ومن أهم خصائصها الحرارية التي نهتم بها وبشكل رئيسي معامل تمددها الحراري والذي يعتمد اساسا على البنية الداخلية ونوع الروابط الكيميائية، والمواد التي تملك روابط ايونية كالأكاسيد مثل ZrO_2 و Al_2O_3 و MgO_3 يكون معامل تمددها الحراري الخطي كبير [5]، على عكس ذلك فإن للخزفيات التي ترتبط عناصرها بروابط تساهمية يكون تمددها الحراري ضعيف (الجدول (1.I))، اما في حالة المواد الخزفية المشكلة من عدة أطوار بلورية أو لا بلورية مثل الميليت والكورديريت تكون معاملات تمددها الحراري أضعف، كما يتم الحصول على ناقلية حرارية (هي خاصية نقل التدفق الحراري في وحدة السطح) [4] عالية في المواد الخزفية المكونة من عناصر بسيطة مثل الماس والغرافيت او التي تملك كتل ذرية متقاربة مثل SiC و BeO و B_4C ، وهذا مقارنة بالخزفيات التي تتكون من عناصر مركبة (Al_2O_3)، والتي تمتاز بناقلية حرارية ضعيفة بسبب غياب الإلكترونات الحرة (الجدول (1.I)) لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية. [4]

الجدول (1.I): معامل التمدد الحراري والناقلية الحرارية لبعض البلورات الخزفية [9]

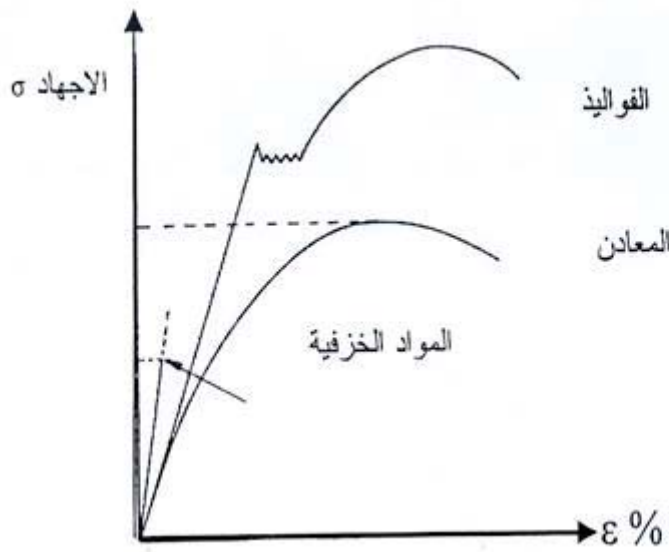
البلورة	معامل التمدد الحراري ($10^{-6} K^{-1}$)	الناقلية الحرارية ($Wm^{-1}k^{-1}$)
AlN	4,8	250
TiN	8,1	28
B_4C	5	28
TiC	7,9	17
كوارتز SiO_2	0,48-0,52	1,4-1,5

3.3.1.I. الخصائص الميكانيكية

إنّ للمواد خصائص ميكانيكية في الصناعات والتطبيقات الميدانية، وبما أن معظم الخزفيات هشة ومقاومة للتشوه نتيجة قوة روابطها الكيميائية التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض مقارنة بالمعادن، لذلك فهي توصف بأنها مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة اكبر من القوة اللازمة لكسرها)، كما أنها ترفق بخاصية غير مرغوب فيها وهي الانكسار السريع، ومجال لدونة هذه المواد في درجات الحرارة العادية غائب مقارنتها بالمعادن كما هو موضح في (الشكل (3.I)) [6]، كما تمتاز كذلك بالصلادة العالية، فمثلا عند الكريبيدات قد تصل إلى 25 GPa وعند الماس 90 GPa، وتملك الخزفيات قيم ضعيفة لمعامل الصلابة الذي يعبر عن مدى مقاومة المادة لانتشار الشقوق عند انهيار العينة كما هو موضح في (الجدول (2.I)).

الجدول (2.1): معاملي الصلادة والمتانة لبعض المواد الخزفية [9]

المركب	AlN	B ₄ C	TiC	Al ₂ O ₃	الميليت
معامل الصلادة (GPa)	13	35	20	15-19	10-15
معامل المتانة (MPa √m)	3-3,5	3-3,5	2	4,5-3,5	3-1,1



الشكل (3.1): شدة التشوه للمواد الخزفية و بعض المعادن [10]

4.3.1.I الخصائص الكهربائية

تُصنف الخزفيات الى ثلاث فئات مواد عازلة ونصف ناقلة وأخرى ناقلة ضمن شروط معينة، لكن عموماً تُصنف الخزفيات كنواقل رديئة وعازلة كهربائياً مقارنة بالمعادن وذلك بسبب طبيعة الروابط، أين تكون جميع الالكترونات مقيدة وبالتالي لا تحدث حركة للشحنات الكهربائية عن طريق الانتشار الايوني او الفجوي [3]، كما هو مبين في الجدول (3.1).

الجدول (3.I): يبين ثابت العزل لبعض المواد الخزفية

المركب	NaCl	Li F	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	الميليت	الكورديريت	البورسلان
ثابت العزل (ϵ_r)	5,9	0,9	9,6	10,6 - 8,6	8,8	17-15	5,4-4,5	6 - 0

4.1.I. تطبيقات الخزفيات

لم يعد استعمال الخزفيات مقتصرًا على الأغراض التقليدية كأواني الطهي والطوب الحراري، وإنما أصبحت مواد رئيسية في كثير من الصناعات التكنولوجية الحديثة، ويرجع السبب في ذلك إلى استخدام هذه المواد في كثير من التطبيقات لسهولة تصنيعها وكذا أنها ذات خواص ميكانيكية وحرارية جيدة، وبسبب انخفاض معامل تمددها الحراري استخدمت في المنتجات الكهربائية مثل أجزاء الدرات الكهربائية والمرشحات وأجهزة ضبط نسبة الوقود في محركات السيارات، والمنتجات المغناطيسية مثل المكونات الخاصة بذاكرة الحاسوب، والمنتجات النووية مثل الجدران الواقية للمفاعلات النووية، والمنتجات الميكانيكية مثل أجزاء آلة الاحتراق الداخلي للسيارات وادوات القطع، والمنتجات الحرارية مثل العوازل الحرارية ومبطنات الأفران، والمنتجات البيولوجية مثل العظام الاصطناعية والمفاصل الصناعية وكذا الأسنان الصناعية [11]..... الخ.

5.1.I. تحضير الخزفيات

تتمتع المواد الخزفية بمجموعة من الخصائص مثل صلابتها العالية، ودرجة انصهارها العالية جعلها تتميز عن بقية المواد في عميلة التصنيع، وتحضير هذه المواد يمر بعدة مراحل أساسية: [3]

1.5.1.I. المواد الأولية

إنَّ المواد الخام المستخدمة لإعداد معظم المنتجات الخزفية هي عموماً خليط من الغضار أو الصلصال وهذا لتوفره في الطبيعة بكميات كبيرة وقابل للاستغلال، وهو يتكون أساساً من السيليكات أو الألمينوسيليكات بها بعض الشوائب مثل: الكاولان والكوارتز الخ، ومنتجات (مواد غير سيليكاتية) مشتقة من الصلصال، حُضرت بمعالجة حرارية وكيميائية مثل أكسيد الألومنيوم، أكسيد الحديد الثلاثي..... الخ.

2.5.1.I. التحضير و التنشيط

يتم خلال هذه المرحلة سحق المواد الأولية ومجانستها للحصول على مسحوق مثالي ذو حبيبات صغيرة (أقل من $1\mu m$) عديمة التكتل وذات أشكال منتظمة [12]، ولأجل تنشيط عملية التليد [3] توجد عدة طرق للسحق ومن بينها:

1.2.5.1.I. السحق الكوكبي

يتم وضع المادة المراد سحقها داخل جرة ذات شكل أسطواني قابلة للدوران مع الاهتزاز، كما تحتوي على كرات من الزركونيوم أو الألومينا ذات أنصاف أقطار بين 1cm و 2cm، حيث يتم السحق عادة في عدة دورات تتخللها فترات راحة [13]، كما يمكننا القيام بالسحق الجاف أو الرطب، وبالرغم من أن وجود الماء يفقد من كفاءة السحق، لكن يمكنه خفض درجة الحرارة المتولدة عن الاحتكاك الحاصل بين المسحوق والكريات. [14] (الشكل (4.I)).

2.2.5.1.I. السحق التآكلي

يوضع الخليط داخل علبة ذات شكل اسطواني تحتوي على عدد كبير من الكريات أنصاف أقطارها تتغير بين 0,2 cm و 1 cm، حيث يتم تحريك العناصر (كريات + خليط) حول محور دوران ثابت، ويتم السحق عن طريق الاحتكاك بين الكريات والخليط، كما يمكن أن تصل درجة الحرارة المتوسطة للبوقة الى $150^{\circ}C$ [15]، ومتوسط مدة الطحن بضع ساعات، إن عملية السحق التآكلي تُستعمل بفعالية من أجل توسيع نطاق الصناعة وتطوير البحث مقارنةً مع تقنية السحق الكوكبي. [16]

3.2.5.1.I. السحق الاهتزازي

يرتكز مبدأ عمله أساسا على الحركة الاهتزازية لاهتزاز ذو تواتر عالي للأسطوانة التي تحتوي على الخليط والكريات، حيث تتحرك الكريات بشكل افقي ذهابا وإيابا بتواتر 20Hz، ومن الأجهزة الأكثر استعمالا SPEX 8000 [16]، ومتوسط مدة السحق في حدود 24 ساعة، ويستخدم هذا في مخابر إنتاج السبائك والخلائط ذات البنى النانوية. [17]

3.5.1.I. التشكيل

نقصد بالتشكيل هو إعطاء المادة الأولية شكلا معيناً، أو هو وضع مسحوق المادة الأولية على الشكل النهائي للمادة الخزفية، وهذه المرحلة مهمة جداً كون العيوب التي تظهر لا يمكن إزالتها خلال عملية التلييد مما يستوجب إعطائها عناية أكثر، والجوانب التي ينبغي مراعاتها هي درجة نعومة السطح وانتظام الحبيبات في بعض العينات كما يجب مراقبة ابعاد وكثافة العينة لمعرفة مقدار التقلص.....الخ فمن اهم طرق التشكيل نجد طريقة الكبس المحوري او طريقة الصب او طريقة الاستخراج (البثق) (الشكل (4.I)). [5,18]

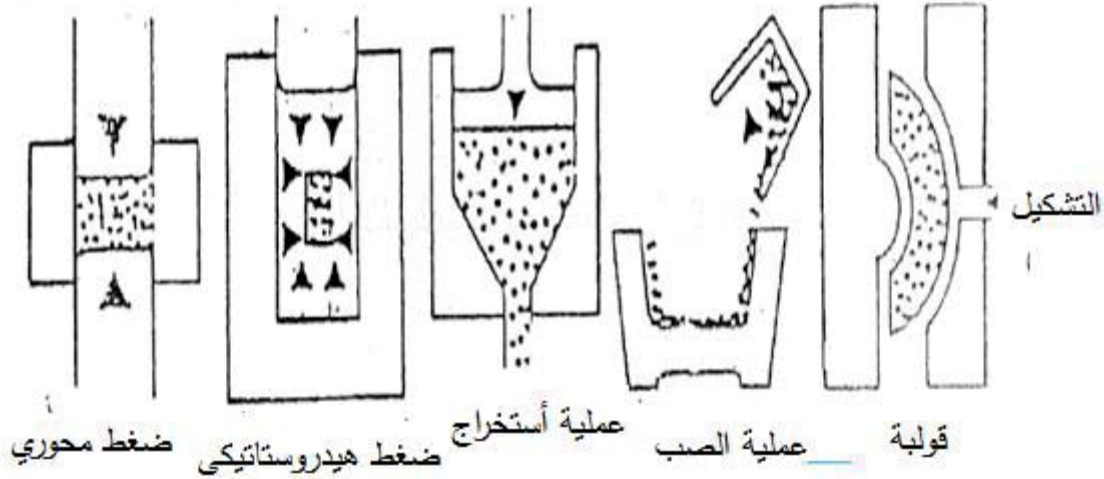
❖ يتم في طريقة الكبس أحادي المحور تطبيق ضغط مناسب على المسحوق الموجود داخل القالب في اتجاه ثابت ولهذا تُسمى احادية المحور، حيث تأخذ القطعة المتكونة شكل القالب الذي يتم إجراء عملية الضغط فيه، وتعد هذه التقنية الأكثر شيوعاً وهذا راجع لتنوع الاشكال البسيطة التي يمكن تحضيرها.

❖ طريقة الكبس الهيدروستاتيكي، وفيها يتم وضع المسحوق في قوالب كتومة، ويتم تطبيق ضغط بواسطة مائع مقداره متساوي في جميع الاتجاهات، وذلك لتحقيق أكبر قدر من التماثل في توزيع الضغط للحصول على أشكال أكثر تعقيداً.

وفي الطريقتين السابقتين يؤدي الاحتكاك بين الحبيبات الناتج عن الضغط المطبق الى ارتفاع درجة الحرارة، مما يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات للحصول على عينة متماسكة بشكل كافي.

❖ طريقة الاستخراج: بسبب ضعف ليونة وإجهاد التدفق العالي للخزفيات ينبغي ان يتم تنفيذ الاستخراج تحت درجة حرارة عالية وسرعة بطيئة مقارنة بالمعادن، وهذا لأجل الحد من الإجهادات لتجنب الكسر. [19]

❖ طريقة الصب هو أسلوب يستخدم منذ فترات طويلة في تصنيع الخزفيات التقليدية، وفي هذه الطريقة يتم صب الخليط (مسحوق + ماء + مواد عضوية) في قوالب مسامية ذات أشكال معينة، وهذه القوالب تعمل على امتصاص الماء المضاف حتي يجف الخليط ليتم استخراجها بعد ذلك، وهذه العملية تؤدي الى زيادة الكثافة والتقليل من الانكماش، ولهذه الطريقة مزايا تكمن في الحصول على اشكال معقدة دون استعمال أدوات باهظة الثمن. [19]



الشكل(4.I): تقنيات التشكيل [5]

4.5.1.I. التلييد

التلييد هو آخر مرحلة في تحضير الخزفيات، اين يتم فيه تحويل المادة الاولية من مسحوق مضغوط غير متماسك الى مادة صلبة وملتحمة بالمعالجة الحرارية [3]

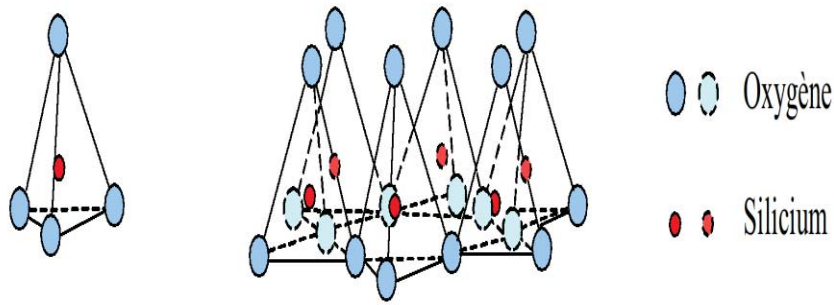
2.I. المواد الصلصالية

1.2.I. تعريف

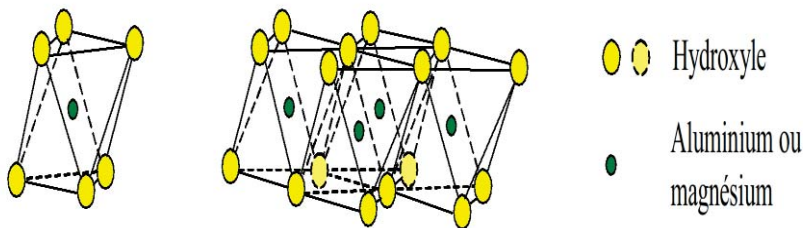
تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الصلصالية، وتوجد على شكل حبيبات متبلورة متناهية الصغر، وهي مواد غير عضوية تتكون بصفة عامة من سيليكات الألومنيوم المميهة، كما توجد القلويات والقلويات الأرضية بصفة رئيسية في بعضها بينما قد يُستبدل الألومنيوم بالمغنسيوم أو الحديد جزئياً أو كلياً في التركيب الذري في البعض الآخر، وتختلف المكونات الكيميائية في النسب وفي طريقة الترابط ووجودها في معادن طين متنوعة، أما من الناحية المعدنية فهو من معادن المجموعة الفيلوسيلكاتية (Phyllosilicates)، والتي لديها بنية بلورية صفائحية من السيليكات والهيدروكسيدات [20، 21]، والتي تتكون من وحدات رباعية الأوجه (Tetrahedron) للسليكا (SiO_4)، وهي عبارة عن أربعة ذرات من الأوكسجين تكون في شكل هرمي ثلاثي القاعدة رباعي الأوجه، أين تحتل ذرات الأوكسجين الأربع الرؤوس، بينما يشغل أيون السيلكون (Si^{4+}) الفراغ الموجود بين ذرات الأوكسجين، وترتبط الوحدات المتتالية من السليكا الرباعية الوجوه عن طريق الاشتراك في ذرات الأوكسجين القاعدية بشكل هرمي (الشكل 5.I))، بينما يتم توصيل القمة الرابعة (اكسجين القمة) بطبقات ثمانية الوجوه تتمثل بالجيسيت

$[Al_2(OH)_6]$ ، وهي عبارة عن ستة ذرات من الهيدروكسيل (OH^-) تُشكل ههما مزدوجا له قاعدة رباعية وثمانية الأوجه، وذرات الهيدروكسيل (OH^-) تشغل رؤوس الشكل ثماني الأوجه، كما يوجد الأيون Al^{+3} متموضعا في مركز الثماني وتتشابك الوحدات ثمانية الوجوه أفقيا بالاشتراك في الهيدروكسيل مكونة

صفحة (الشكل (6.I)) [22]



الشكل (5.I): البنية الرباعية [22]



الشكل (6.I): البنية الثمانية [22]

2.2.I. تصنيف المواد الصلصالية

1.2.2.I. المواد ذات البعد الورقي $7 \text{ \AA} - 4 \text{ \AA}$

تتكون الوحدات البلورية لهذه المجموعة من ارتباط طبقة واحدة من رباعيات الوجوه مع طبقة واحدة من ثمانية الوجوه على التوالي، ويرمز لهذه المجموعة بالرمز التالي TO أو نوع 1:1 [22]، وتشمل هذه الأخيرة المعادن التالية: مجموعة الكاولينيت والهالوزايت.

2.2.2.I. المواد ذات البعد الورقي 10 A°-16 A°

تتألف الوحدات البلورية لهذه المجموعة من طبقتين من رباعيات الوجوه مع طبقة واحدة من ثمانية الوجوه وتشمل مجموعة البيرفريت والمونوريونيت ...، ويرمز لهذه المجموعة بالرمز TOT أو النوع 1:2 [22]

3.2.2.I. المعادن ذات البعد الورقي 14 A°

يتميز هذا النوع من المواد بارتباط طبقتيه الثمانية الوجوه مع الطبقات التي تميز نمط TOT ويشار إلى المعادن التي تشكلت على أنها من نوع TOTO أو 1:1:2 [22]، وهي تشمل مجموعة الكلوريت.

3.2.I. الأشكال المعدنية الرئيسية الفيلوسيليكاتية (Phyllosilicates)**1.3.2.I. الهالوزايت**

تم وصف الهالوزايت لأول مرة كمادة معدنية منفصلة منفصل من قبل P. Berthier عام 1826 وهذا نسبة لمكتشفه الجيولوجي البلجيكي Omaliusd'Halloy [23]، والهالوزايت من المعادن الطينية التي تنتمي إلى مجموعة الكاولينيت، حيث انها تملك تركيبة كيميائية قريبة جدا لمعدن الكاولان، وهي تتواجد في الطبيعة على شكل صلصال او صخور رسوبية لونها ابيض ناصع كما يتغير هذا الأخير حسب نسبة وتركيز الشوائب فيها، صيغتها الكيميائية هي: $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$ ، ويوجد معدن الهالوزايت على صورتين إحداهما لها نفس التركيب الكيميائي للكاولينيت ($n = 0$)، أي لها جزيئي ماء ($2H_2O$)، ويطلق عليه (الهالوزايت $7 A^\circ$)، والأخرى تحتوي على نسبة ماء أكثر في التركيب ($n = 2$)، أي يوجد بها أربع جزيئات ماء ($4H_2O$)، ويطلق عليه (الهالوزايت $10 A^\circ$) [24]، ويسمى النوع الغني بالماء بالأنديليت (Endelite)، بينما النوع الذي يحتوي على نسبة أقل من الماء يسمى الهالوزايت، وعادة ما يطلق اسم الهالوزايت على كل المواد المعدنية الموجودة في الطبيعة بدون النظر إلى نسبة الماء بها، كما أنّ صيغتها الكيميائية توافق النسب الوزنية النظرية التالية: % 39,9 وزنا من Al_2O_3 و% 46,54 من SiO_2 و% 13,9 من H_2O ، وكتلتها الحجمية النظرية: $\rho_{th} = 2,6 \text{ g/cm}^3$ ، بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للهالوزايت Al_2O_3 و SiO_2 ، فهناك نسب معينة من الشوائب، وهي في العموم عبارة عن أكاسيد مثل MgO و Fe_2O_3 و CaO و Na_2O و K_2O ، كما توجد بها مواد عضوية تزول بالتسخين إلى درجات حرارة معينة [25]، كما هو موضح في الجدول (6.I)

الجدول (6.I): التحليل الكيميائي لبعض أنواع الهالوزايت المتواجدة في بعض مناطق العالم [26-28]

P.F	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	نسبة الاكاسيد البلدان
13,8	-	-	-	-	0,05	0,25	35,50	50,40	نيوزلندا
15,7	0,07	0,07	0,12	0,26	0,02	0,33	38,80	43,50	أمريكا
14,5	0,31	0,09	0,19	0,28	0,15	1,21	37,57	44,96	استراليا
12,4	1,71	0,10	0,30	0,16	0,02	0,29	38,00	48,00	الصين
15,3	0,05	0,19	0,08	0,26	-	2,60	34,50	43,30	بولندا
15,0	0,30	0,10	0,45	0,15	-	0,70	37,01	46,00	تركيا

1.1.3.2.I. الخصائص الفيزيائية

I.1.1.3.2. البنية البلورية

ينتمي الهالوزايت الى مجموعة الكاولينيت من نوع 1:1، والتي صيغتها الكيميائية هي: $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$ ، وتتكون من صفيحة واحدة من السيليكات الرباعية الأوجه وصفيحة من الألومينا ثمانية الأوجه، وتتضمن الوجدتان لتكونا طبقة واحدة تتألف من أطراف صفيحة السيليكات الرباعية الأوجه، وطبقة واحدة من الصفائح ثمانية الأوجه الهرمية، وفي هذا التركيب البنائي للبنية الهيكلية في الطبقة العادية يصبح ثلثا ذراتها أكسجين بدلاً من أيون الهيدروكسيل (OH) لأن السليكون والألمنيوم يتقاسمانها، بينما تحتل ذرات الألومنيوم ثلثي الأماكن الممكنة فقط في الصفيحة الثمانية الأوجه الهرمية، وتتوزع سداسياً في سطح واحد في منتصف الصفيحة، كما أنّ كل الشحنات متوازنة في داخل الوحدة وترتبط الصفائح بواسطة روابط فان دروالس الضعيفة، كما ترتبط هذه الوحدات مع بعضها البعض بواسطة رابطة هيدروجينية قوية، وتحتوي أيضاً على جزيئات ماء بين طبقاتها [26]، كما هو موضح في الشكل (I. 7)، والهالوزايت تملك بنية بلورية أحادية الميل أبعاد خليتها الأولية كالتالي:

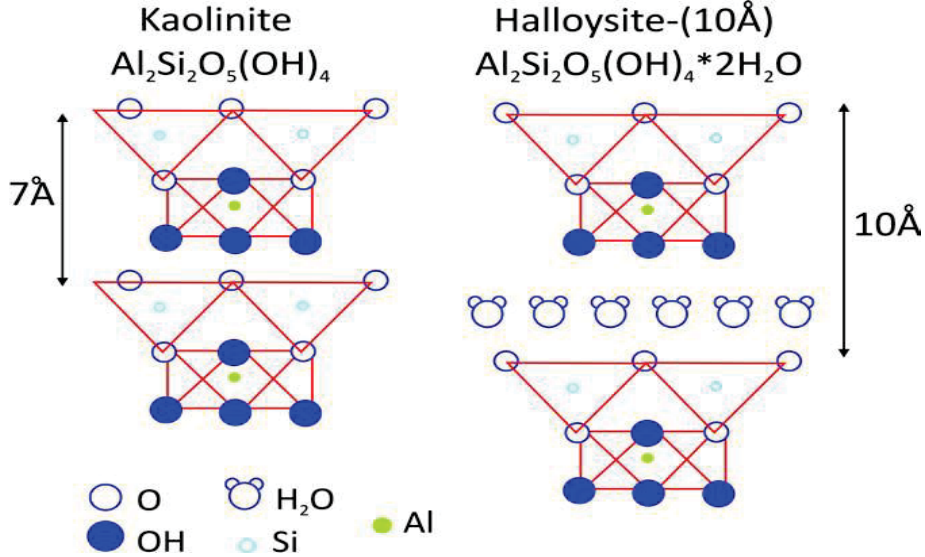
للهاالوزايت $10 A^\circ$ هي:

$$a = 5,1 A^\circ \quad b = 8,9 A^\circ \quad c = 10,2 A^\circ$$

أما للهاالوزايت $7 A^\circ$ فهي:

$$a = 5,1 A^\circ \quad b = 8,9 A^\circ \quad c = 7,3 A^\circ$$

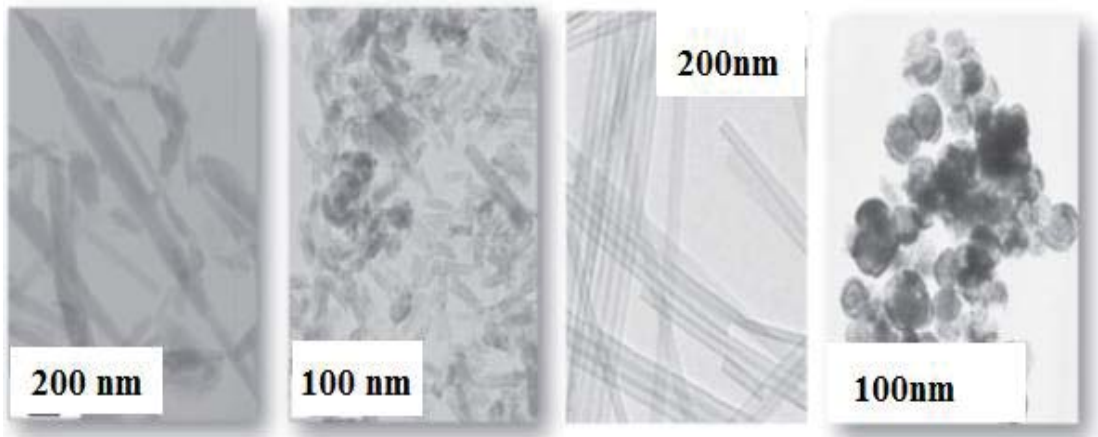
بالإضافة إلى ذلك فمن الممكن أن تتبلور الهالوزايت في نظام سداسي، أين تم العثور على هذه البنية لأول مرة في مدينة كوماكي اليابان [29]، كما وجد أيضا **Honje** وفريقه عام 1954 [30]، أن الهالوزايت تملك أيضا بنية ثلاثية الميل.



الشكل (7.I) : يوضح البنية البلورية للهالوزايت 7 \AA و 10 \AA [31]

2.1.1.3.2.I. البنية المجهرية

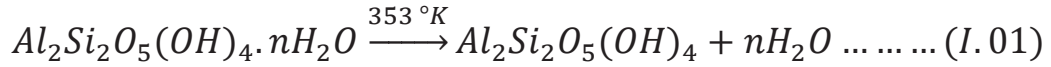
يظهر الهالوزايت بالمجهر الالكتروني الماسح بنية مورفولوجية غير منتظمة، وتكون على شكل عصي او جسيمات طويلة ورقيقة تبدو كأنابيب أطوالها تتغير ما بين 20 nm و 4000 nm وأقطارها تتغير من 20 nm إلى 2000 nm للقطر الخارجي اما القطر الداخلي (تجويف المسام) فيتغير من 5 إلى 30 nm [27]، وهناك بنية مورفولوجية اقل شيوعا تكون جسيماتها ذات أشكال كروية تتراوح اقطارها بين 5 nm و 500 nm [32]، كما هو موضح في الشكل (8.I)



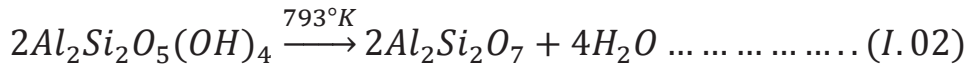
الشكل (8.I) : يوضح البنية المرفولوجية للهالوزايت [33]

3.1.1.3.2.I. تحولات الهالوزايت أثناء المعالجة الحرارية

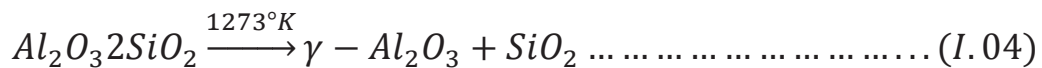
بينت عدة دراسات الاهتمام الأكبر بتغيرات البنية لمعدن الهالوزايت أثناء معالجتها في درجات الحرارة المختلفة، وذلك باستخدام التحليل الحراري التفاضلي (الشكل (9.I)) [34]، حيث نرى أن معادن الهالوزايت $10 A^\circ$ تتحول إلى الهالوزايت $7 A^\circ$ ، وذلك بخروج جزيئات الماء المتواجدة بين الوحدات (الطبقات) البلورية وكذا ماء الرطوبة أو الماء الممتص بين درجة الحرارة $300 K$ و $450 K$ [35، 36]، وتؤدي هذه العملية باقتراب الوحدات البلورية من بعضها البعض، بدون حدوث أي تغيير في الشبكة البلورية وذلك وفقا للمعادلة التالية:



يظهر ثاني تفاعل ماص للحرارة بين درجة الحرارة $700 K$ و $900 K$ تقريبا، والذي ينتج عنه تحول الهالوزايت $7A^\circ$ إلى طور آخر غير متبلور (زجاجي) يدعى الميטהالوزايت والذي سببه خروج الماء الداخلة في التكوين، تبعاً لآلية الانتشار [36، 37]، إن الميטהالوزايت هي ليست عبارة عن مزيج بسيط من السيليكا SiO_2 عديمة التبلور والألومينا (Al_2O_3)، ولكنها عبارة عن بنية معقدة عديمة الشكل تحافظ على ترتيب إلى حد ما (لكن ليس بلورياً) من طبقات مكدسة من سداسيات الوجوه. وهذا التحول يوصف كيميائياً بمعادلة التفاعل التالية: [38]

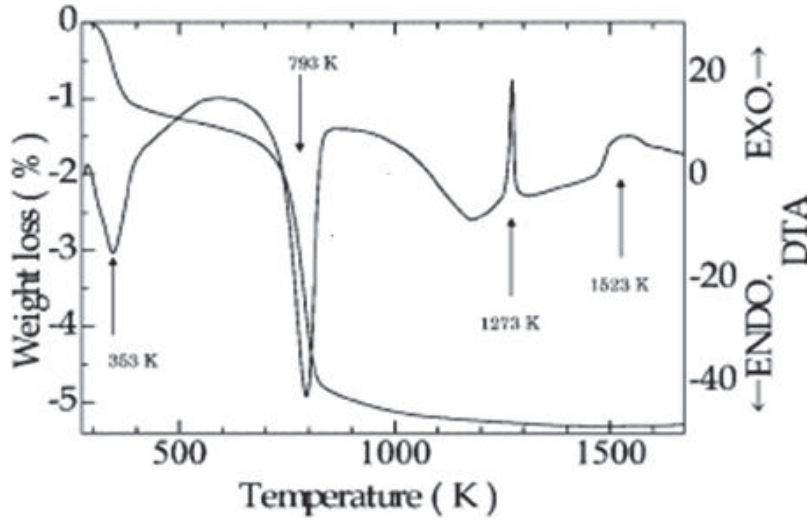
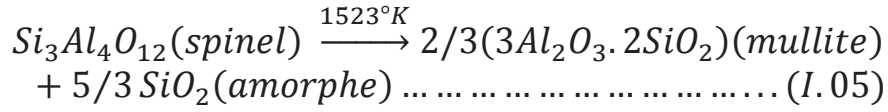


وفي درجة الحرارة بين $1250 K$ و $1350 K$ يحدث انتشار للحرارة بسبب تحولات مفاجئة للبنية بدون أي ضياع للكتلة، وهناك عدة تفسيرات طرحت من باحثين تُفسر هذا الفعل الناشر للحرارة [2]، والذي تتم فيه إعادة تبلور الميטהالوزايت وتشكل طور ذو بنية لا بلورية يُدعى سبينال ($Si_3Al_4O_{12}$)، والذي بدوره يؤدي إلى تنوي الميليت الأولي [39]، وهناك من يقول هو تشكل طور $\gamma-Al_2O_3$ الأكثر استقراراً والذي يكون ضرورياً للتحول إلى ميليت بتفاعله مع السيليس الحر اللامتبلور المتواجد أصلاً في الهالوزايت [40]، ويتم هذا وفقاً للمعادلة التالية :

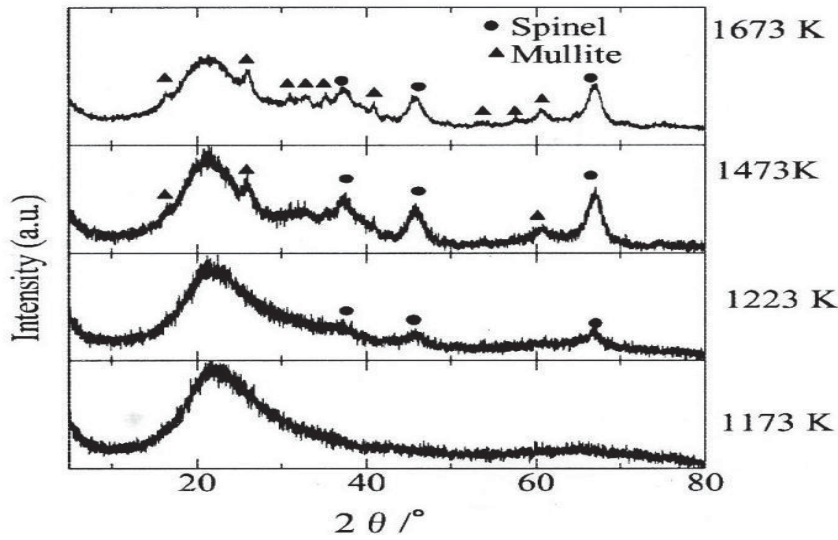


كما نلاحظ أيضاً نبض ضعيف ناشر للحرارة بين درجة الحرارة $1450 K$ و $1600 K$ وهو عبارة عن طور الميليت الأولي والسيليكا غير المتبلورة، كما بينت الدراسات التي أجريت على الهالوزايت أنه بعد

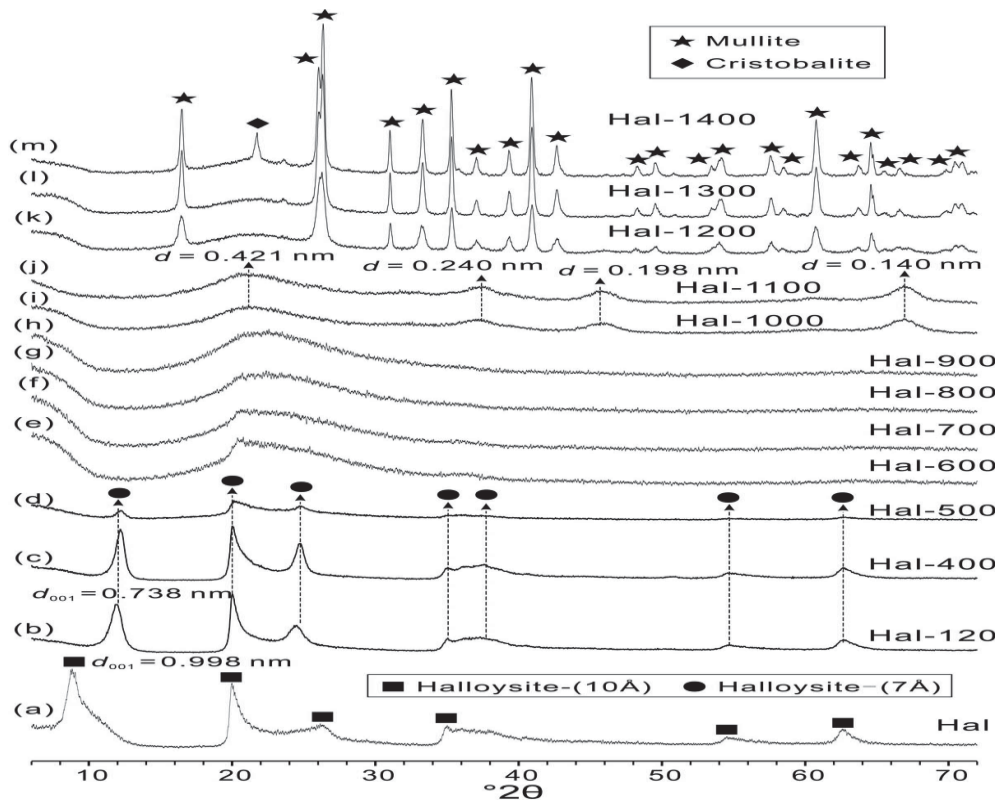
درجة الحرارة 1300 K، يبدأ الميليت الأولي بالتشكل، وهذا ما تم ملاحظته بواسطة انعراج الأشعة السينية (الشكلان (09.I و 10.I)) وفقا للمعادلة التالية: [41]



الشكل(09.I): منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الهالوزايت [42]

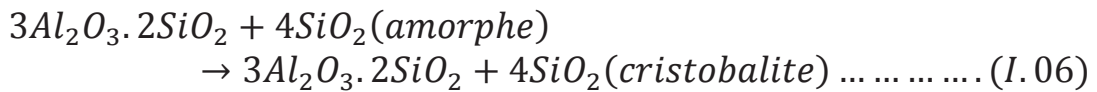


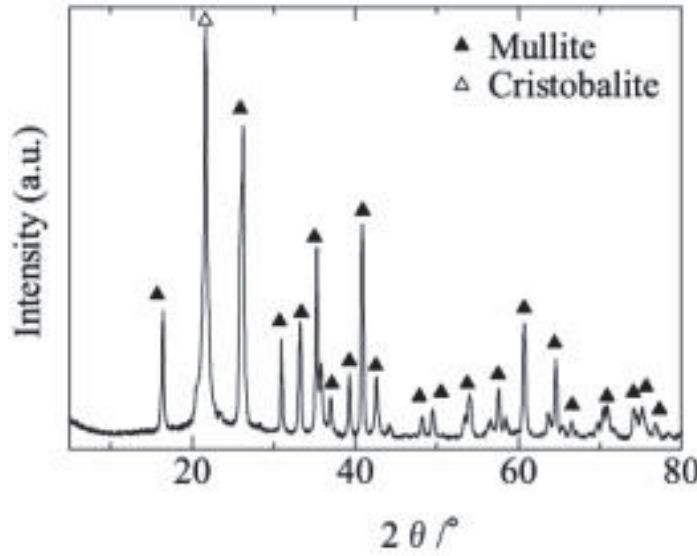
الشكل(10.I): يوضح مخطط انعراج الاشعة السينية للهالوزايت الجزائري المعالج في مختلف درجات الحرارة [42]



الشكل (11.I): يوضح مخطط انعراج الاشعة السينية للهالوزايت المعالج بدرجات حرارة مختلفة [43]

وفي درجة الحرارة الأكبر من 1600 K تبدأ السيليكا في التبلور لتشكل طور آخر لها يدعى الكريوستوباليت، وهذا ما تم ملاحظته من طرف كل من Imai وفريقه [44]، أثناء دراستهم للهالوزايت الجزائرية، وكذلك Yuan وفريقه [43]، في دراستهم أيضا للهالوزايت النانوية (HALLOYSITE NANOTUBES)، كما هو موضح في الشكلين (11.I و 12.I)، وهذا التفاعل يمكننا وصفه بمعادلة التفاعل التالية:





الشكل (I. 12): مخطط انعراج الاشعة السينية للهالوزايت الجزائرية الملبدة في درجة الحرارة 1400°C لمدة 5 ساعات [42].

4.2.I. الميليت

1.4.2.I. تعريف

الميليت اسم اشتق من جزيرة Mull الأيسلندية بأسكوتلندا من طرف العالمين **Bowen** و **Greig** سنة 1924 وهو مادة نادرة الوجود في الطبيعة يميل لونه إلى الأبيض ويُحضر أساساً من مكوناته الأساسية أكسيدي السيليكون والألمنيوم بالتسخين إلى درجات حرارة عالية جداً، وصيغته الكيميائية هي: $Al_4Si_2O_{10}$ ، كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية نظراً لتمده الحراري الضعيف ومقاومته العالية للزحف وسعة حمل ومقاومته للتآكل العاليتين، وعزله الكهربائي الجيد وهو مستقر كيميائياً، ويعتبر أيضاً مادة مهمة لعدة تطبيقات تكنولوجية (الحوامل الإلكترونية، عوازل الموجات الدقيقة.....).

2.4.2.I. البنية البلورية

يمتاز الميليت ببنية بلورية معينة مستقيمة (Orthorompique)، كما هو موضح في الشكل (I.13)، وصيغته العامة تكتب بالشكل التالي: $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$ حيث يشير x الى عدد الاماكن الفارغة المتشكلة من مغادرة ذرات الأوكسجين للوحدات الرباعية، أين قيمة x محصورة بين 0,17 و 0,59 (أي من 55% إلى 90% مولا من Al_2O_3)، ويوجد شكلان من الميليت المستقر [45]، فمن

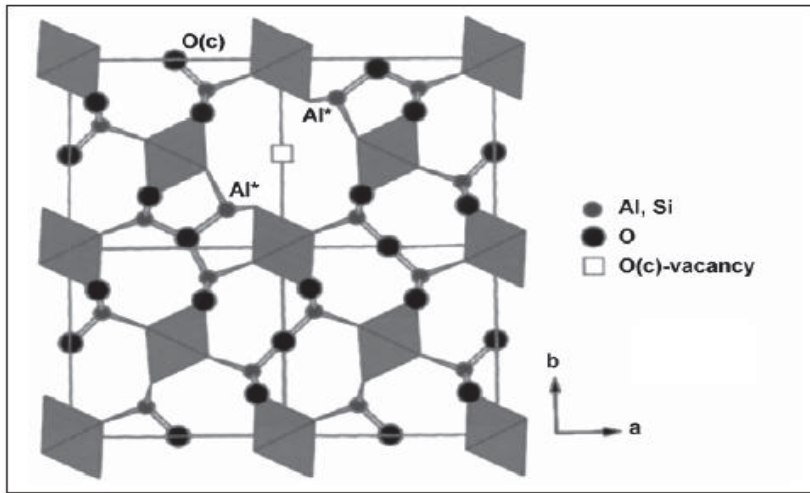
اجل $x = 0,25$ يكون لدينا ميليت ذو الصيغة الستوكيومترية التالية: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ، وله بنية رباعية توصف بالوسائط الشبكية التالية: [45]

$$a = 7,553 \text{ \AA} \quad b = 7,686 \text{ \AA} \quad c = 2,884 \text{ \AA}$$

أما من أجل $x=0,4$ ، فيكون هناك ميليت صيغته الستوكيومترية مكافئة للشكل التالي: $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ، وهو غني جدا بالألومينا، له نفس البنية السابقة وتوصف بالوسائط الشبكية التالية: [45]

$$a = 5,88 \text{ \AA} \quad b = 7,688 \text{ \AA} \quad c = 2,889 \text{ \AA}$$

وتتكون هذه البنية من سلاسل ثمانية $M(1)O_6$ ، حيث $[M(1)=Al]$ موازية للمحور البلوري $[001]$ ، وترتبط السلاسل الثمانية ببعضها البعض عرضيا بسلاسل مضاعفة رباعية AlO_4 و SiO_4 والسلاسل المضاعفة الرباعية (رباعية السطوح) تشوه بحيث أنّ بعض ذرات الأكسجين المنتمية للوحدات الرباعية المتجاورة تغادر أماكنها، فيتكون بذلك فراغات أوكسجينية (فراغات في أماكن ذرات الاوكسجين المغادرة). [46، 47]

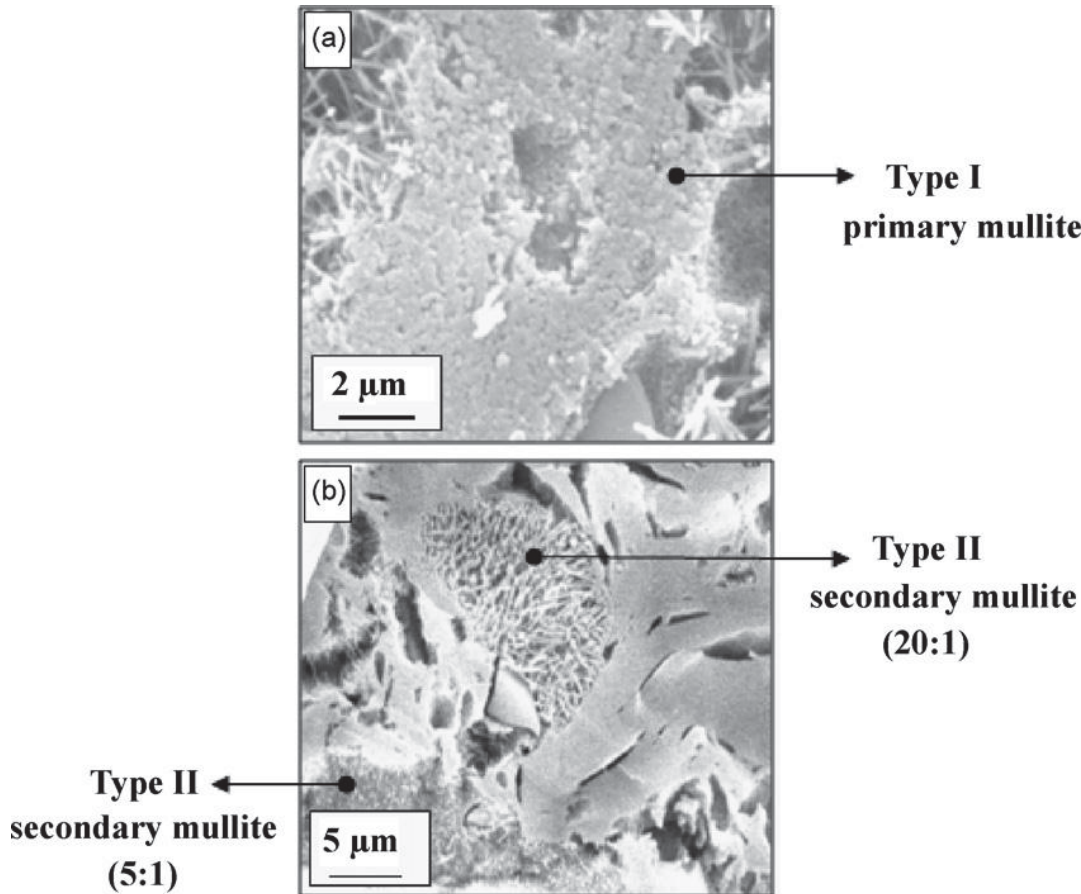


الشكل (13.I): البنية البلورية لمادة الميليت – الإسقاط (001) [48]

3.4.2.I. البنية المجهرية للميليت

تتغير البنية المورفولوجية للميليت وفقا لدرجة الحرارة فالميليت الأولي يتشكل في درجات حرارة منخفضة [49]، ويكون شكله المورفولوجي عبارة عن بلورات صغيرة ذات شكل شرائحي [50]، بينما في درجات الحرارة المرتفعة يظهر شكل آخر للميليت يدعى الميليت الثانوي (والناتج أساسا من تفاعل

السيليكا الحرة مع الألومينا المضافة) بلوراته أيضا ذات شكل شرائحي أو عصوي، والاختلاف بين الميليت الثانوي والأولي يبقى في الشكل المورفولوجي وكذا في حجم البلورات [51]، فحسب [51] Lundin، فإن عصابات الميليت الثانوي تكون كبيرة الحجم وبالتالي نستطيع ملاحظتها بالمجهر الضوئي، بينما الميليت الأولي يتكون من تجمع لبلورات شرائحية من رتبة 100 \AA الشكل (14.I)، لكن في نفس الوقت لا يوجد فرق بين الطورين أثناء الكشف عنهم بواسطة انعراج الأشعة السينية.



الشكل (14.I): البنية المجهرية للميليت [52]

4.4.2.I. خصائص الميليت

تمتاز مادة الميليت بخصائص فيزيائية وميكانيكية وكهربائية وحرارية مميزة نلخصها في الجدول (7.I)

I.1.4.4.2. خصائص الميليت الكيميائية

الميليت مركب غير نشيط كيميائياً أي أنه طور مستقر، لهذا فإن استعملاته الفيزيائية أكثر من الكيميائية حيث لا تؤثر عليه جميع الأحماض ماعدا حمض الفلور الذي يحطم هذا المركب حيث يزيل منه SiO_2 .

الجدول(7.I): خصائص مادة الميليت [46، 10، 53]

الرمز	القيمة	خصائص فيزيائية
ρ	3,22-3,16	الكتلة الحجمية (g/cm^3)
T	1700	درجة حرارة الإستعمال العظمى في الهواء ($^{\circ}\text{C}$)

الرمز	القيمة	خصائص ميكانيكية
	7,5	الصلادة (على سلم موهس)
E	140-250	معامل يونغ (GPa)
ν	0,25	معامل بواسون
σ_f	من 150 إلى 200	مقاومة الانحناء (MPa)
K_{IC}	3-1,1	المتانة ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
σ_f	تفوق 400	مقاومة التحمل عند 1200°C (MPa)

الرمز	القيمة	خصائص الكهربائية
ϵ_r	6,6	ثابت العزل الكهربائي عند 1 MHz
σ	من 10^{10} إلى 10^{13}	المقاومية الكهربائية عند 20°C (Ohm.cm)
	من 9 إلى 10	المقاومة العزلية (kV/mm)

الرمز	القيمة	خصائص حرارية
c_p	950	الحرارة النوعية (J/Kg K)
λ	من 3 إلى 5	الناقلية الحرارية (W/mK) عند 20°C
α	a (3,01-4,1) b (5,6-7,0) c (5,6-6,1)	معامل التمدد الحراري الخطي من 300°C إلى 900°C (10^{-6}K^{-1})
T	$1890 \pm 10^{\circ}\text{C}$	درجة حرارة الذوبان

3.I. هيدروكسيد الألومنيوم

يتواجد هيدروكسيد الألومنيوم طبيعياً في البوكسيت على شكل جيبسيت أو غيره من الأشكال، ولهيدروكسيد الألومنيوم عدة أشكال منها الثلاثي والأحادي، فتلاثي هيدروكسيد الألومنيوم، هو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية التالية $\text{Al}(\text{OH})_3$ ، وله عدة أشكال تأصلية منها: الجيبسيت وفي بعض

الأحيان يسمى γ -Al(OH)₃ (hydrargillite) والبيريت α -Al(OH)₃ (bayérite) و β -Al(OH)₃ (Nordstrandite)، وتختلف هذه الأطوار فيما بينها في نظامها البلوري، ومن بين المعادن الأكثر شيوعا هو معدن الجبسييت. اما نوع الاخر فهو أحادي هيدروكسيد الألومنيوم او أوكسي هيدروكسيدات وصيغته الكيميائية هي: AlOOH أو Al₂O₃.H₂O، ومن أشكالها البوهيميت γ -AlOOH (Behomite) و α -AlOOH (diaspore)، ويكون مسحوق هيدروكسيد الألومنيوم ذو لون أبيض في أغلب الأحيان، كما أنه لا ينحل بالماء، ولكن ينحل في الأحماض والأسس، وأثناء المعالجة الحرارية لهيدروكسيد الألومنيوم متحولا إلى أحادي هيدروكسيد الألومنيوم في المجال الحراري من 200 °C إلى 450 °C وعند معالجته فوق 1100 °C يعطي اكسيد الألومين .

1.3.I. الجبسييت γ -Al(OH)₃

الجبسييت هو شكل معدني من هيدروكسيد الألومنيوم Al(OH)₃، ويرمز له غالبا γ -Al(OH)₃، ويتميز ببنية بلورية احادية الميل ابعادها البلورية كالتالي: [54, 55]

$a = 8,684 \text{ \AA}$ و $b = 5,078 \text{ \AA}$ و $c = 9,736 \text{ \AA}$ و $\beta = 94, 54^\circ$ عدده التناقصي: $Z = 8$ وتناظر

مجموعتها الفضائية هو *Space Group: P21/n*

كما نجد أيضا ان ذرات الألومنيوم ترتبط بأيونات الهيدروكسيل في شكل بلورات سداسية زائفة (pseudo hexagonal crystalline form) [55]، أين تتواجد ايونات الهيدروكسيل في مستويين احدهما علوي والآخر سفلي وبين هذين المستويين تتواجد ذرات الألومنيوم في مواقع ثمانية [56] .

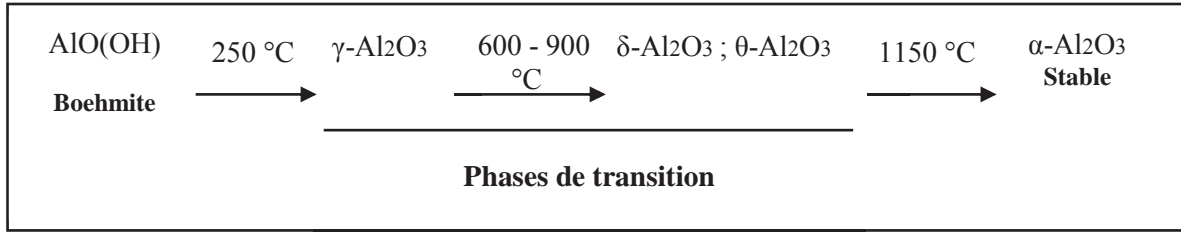
2. 3.I. البوهيميت γ -AlOOH

اطلق اسم البوهيميت من طرف **J. Lapparent**، نسبة للكيميائي الألماني **Boehm** الذي تحصل عليه مخبريا [57]، ويملك البوهيميت بنية بلورية معينة قائمة orthorhombique وتحتوي خليته الأساسية على اربعة ذرات، تكون ذرات الألمنيوم في المواقع الثمانية (تشكل طبقات معقدة جدا الشكل (15.I))، أما ذرات الهيدروجين فتكون موجودة على شكل مجموعات كربوكسيلية، أي أنها مرتبطة مع ذرات الأكسجين في أعلى واسفل هذه الطبقات، وذرات الأكسجين تشكل لنا بنية مكعبة ممركرة الجسم (CC) [56]، وتتماز الخلية الأساسية للبوهيميت بالوسائط البلورية التالية:

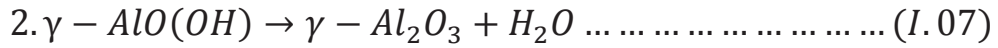
$a = 2,868 \text{ \AA}$ و $b = 12,227 \text{ \AA}$ و $c = 3, 7 \text{ \AA}$ و عدده التناقصي: $Z = 4$.

يتحول البوهيميت بشكل عام بالمعالجة الحرارية إلى طور صلب أكثر استقرارا، ويصاحب هذا التحول تغيرات كيميائية، وتحولات بلورية للمادة الصلبة، حيث يعاد تنظيم الشبكة الصلبة وكذا هندسة

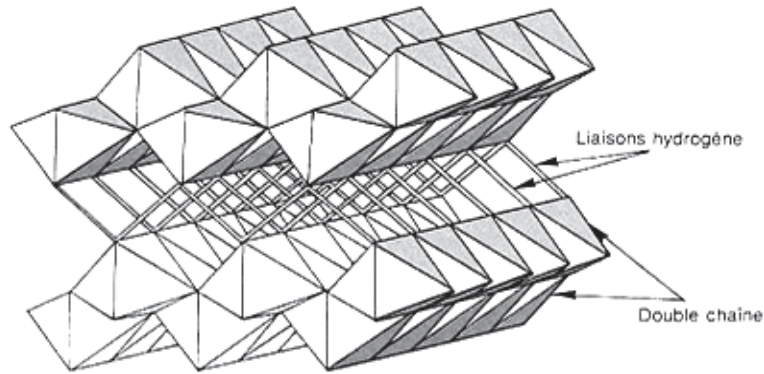
المسامات [58]، إنَّ الأطوار الانتقالية التي يمر بها البوهيميت اثناء المعالجة الحرارية يمكننا توضيحها في المخطط التالي :



وتكون الكتل الحجمية للبوهيميت والأطوار الانتقالية للألمين أقل من الكتلة الحجمية للطور المستقر للألمين ذو الطور (α-Al₂O₃)، ففي بداية الأمر يتشكل γ-Al₂O₃ وذلك بنزع الماء من البوهيميت عند درجة الحرارة 250 °C، حسب التفاعل الكيميائي التالي:



إنَّ التفكك السابق الذي يحدث للبوهيميت يؤدي إلى تغير في البنية البلورية مع المحافظة على الشكل المرفولوجي الأصلي، كما يتحول γ-Al₂O₃ في المجال الحراري بين 600 °C و 900 °C إلى طورين تآصلين لهذا الأخير وهما δ-Al₂O₃ و θ-Al₂O₃ واللذان بدورهما يتحولان ابتداء من 1150 °C إلى الالومين المستقر ذو الطور (α-Al₂O₃). [58]



الشكل (15.I): البنية البلورية للبوهيميت [59]

3.3.I. خصائص هيدروكسيد الألومنيوم

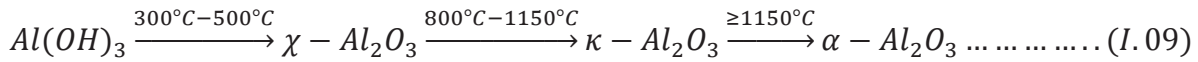
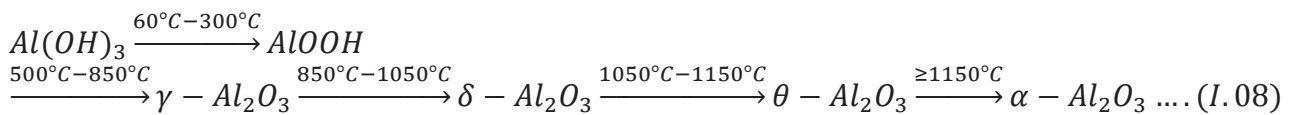
لهيدروكسيد الألومنيوم بعض الخواص [14] يمكننا تلخيصها في الجدول (8. I) .

الجدول (8. I) : يبين بعض الخصائص المميزة لهيدروكسيد الألومنيوم

الشكل	صيغة الكيميائية	نظام البلوري	مجال الاستقرار	الكثافة	صلادة موهس	الصلابة	معامل التثني
الجبسيت	Al(OH) ₃	احادي الميل	< 300°C	2,42	2,5-3,5	صلب	1,57-1,59
البايريت	Al(OH) ₃	احادي الميل	< 300°C	2,53	/	صلب	1,58
البوهيميت	AlOOH	معيني قائم	100-350°C	3,07	3,5-4	جد صلب	1,65-1,67
الديسبور	AlOOH	معيني قائم	100-350°C	3,44	6,5-7	هش	1,70-1,75

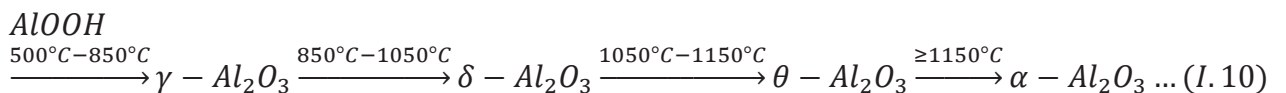
4.3.I. كلسنة هيدروكسيد الألومنيوم

يتحول هيدروكسيد الألومنيوم بالمعالجة الحرارية بين 1000 °C و 1200 °C إلى طور أكثر استقرار هو الألومين (α -Al₂O₃)، ومن بينها ثلاثي هيدروكسيد الألومين واحادي هيدروكسيد الألومين، أين يعتبر هذا الأخير أحد الأشكال الانتقالية غير المستقرة للألومين قبل تحولها إلى الألومين- α ، فعلى سبيل المثال يتحول الجبسييت بالمعالجة الحرارية إلى مجموعة من الأطوار الانتقالية غير المستقرة قبل التحول إلى الطور المستقر (α -Al₂O₃) فيتبع مسارين مختلفين، و ذلك حسب المخطط التالي: [60]

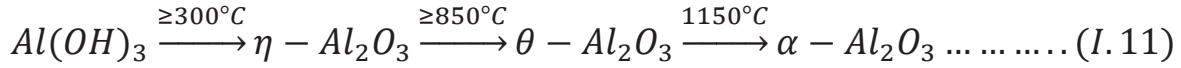


أما البوهيميت فيتحول أيضا بالحرارة إلى مجموعة أخرى من الأطوار الانتقالية وذلك حسب

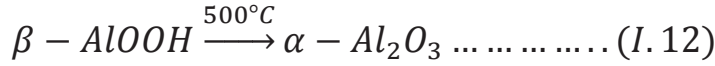
المخطط التالي: [60]



أما الباييريت Bayérite فيتحول حسب المخطط التالي: [60]



أما دياسبور Diaspore فهو المركب الوحيد الذي يتحول مباشرة إلى الطور المستقر $\alpha - Al_2O_3$ في درجات الحرارة المنخفضة وذلك حسب المخطط التالي: [61]

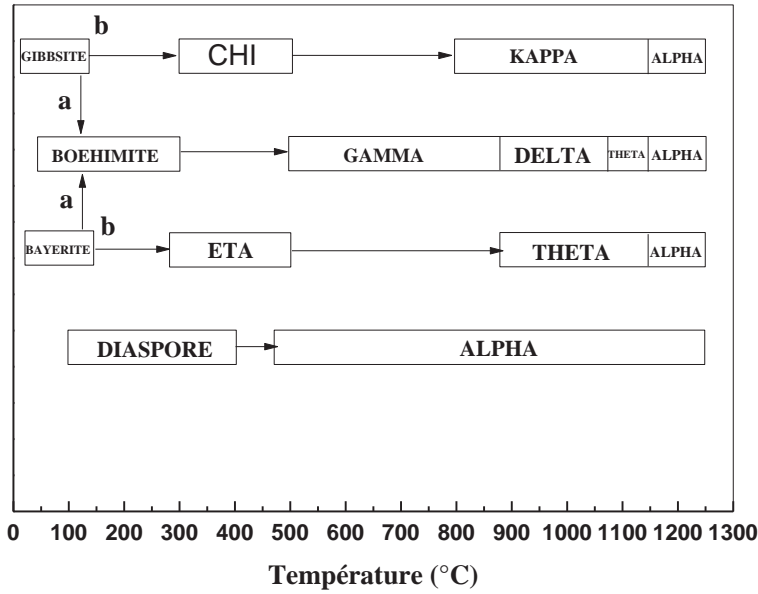


إن تسلسل تحولات الأطوار الانتقالية للألومين ليست عكوسة عند انخفاض درجة الحرارة، كما توجد عدة دراسات اكدت هذه التحولات ومن بينها:

ما اكده كل من **[61] Wilso and Stacey** حول تحول البوهيميت، بأنها تعطي بالمعالجة الحرارية طورين إنتقاليين للألومين هما δ و θ وهما من النوع topotactic.

كما درس **[62] C. Chye Yong et J. Wang** التنشيط الميكانيكي لمسحوق الجيبسيت، وتم التأكيد بأن طور البوهيميت يتشكل بعد 15 ساعة من السحق (900 دورة في دقيقة)، وبعد مرور 40 ساعة من السحق يتحول كل الجيبسيت الى البوهيميت.

كما اكد أيضا **Jang** وفريقه **[63]** بأن تشكل البوهيميت والأطوار الانتقالية للألومينا (δ و γ) (θ) يكون من الجيبسيت ذات الحبيبات الخشنة (كبيرة) ($\sim 64 \mu m$)، أما الأطوار الانتقالية κ و χ فتتشكل من الجيبسيت ذات الحبيبات الدقيقة جدا ($\leq 10 \mu m$)، وأثبتوا أيضا ان تشكل البوهيميت من الحبيبات الكبيرة للجيبسيت لديه علاقة بجزيئات الماء والتي يمكن كسر رابطتها بسهولة خلال تحلل الجيبسيت، كما هو موضح في الشكل (I.16).



الشكل (16.I): تسلسل الانتقال من هيدروكسيدات الألومنيوم [64].

المسار **a**، حجم الجسيمات اكبر من 100 μm والمسار **b**، حجم الجسيمات اقل 10 μm

5.3.I. الألومين- α (α - Alumine)

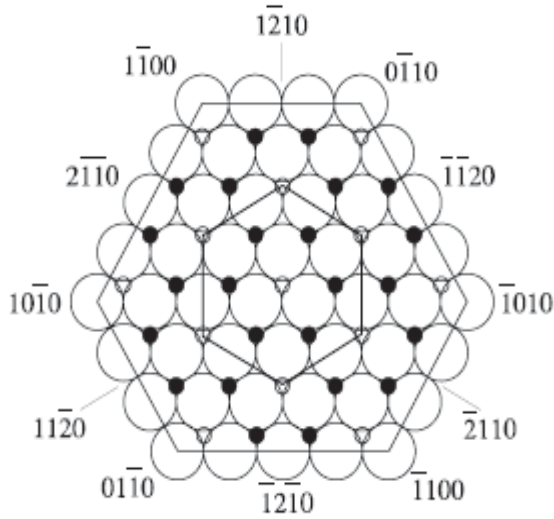
1.5.3.I. البنية البلورية

يتبلور الألومين- α او اكسيد الالومنيوم (كرونديوم) في شكل منشور سداسي منتظم (rhomboédrique)، خليته الأولية عبارة عن منشور منتظم (rhomboidal) ذات أساس LA_4O_6 (الشكل (17.I))، وابعادها $a = b = 4,758 \text{ }^\circ\text{A}$ و $c = 12.991 \text{ }^\circ\text{A}$ و زواياها $\alpha = \beta = 90^\circ$ و

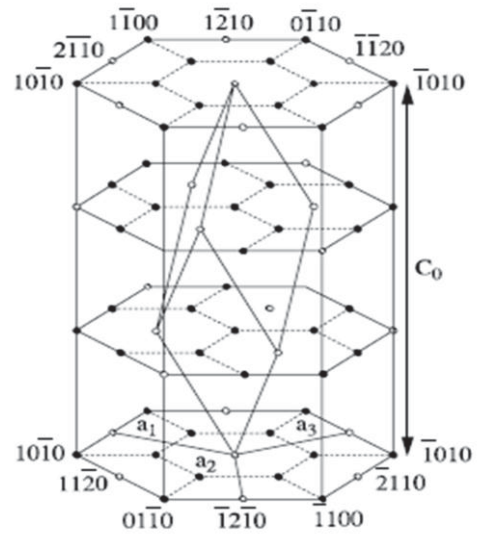
$\gamma = 120^\circ$ ، وعادة ما يتم تبسيط هذا التمثيل حيث نعتبره عبارة عن شبكة من ذرات الاكسجين والتي تُشكل سداسي متراص (مواقع ذرات الاكسجين دورية ABAB)، حيث تشغل ذرات الالومنيوم في هذه البنية 2/3 من المواقع الثمانية الوجوه [65]، اما الثلث الاخر من المواقع الثمانية يبقى شاغرا كما هو مبين في الشكل (18.I)، ويمكن تقسيم الطبقات الى ثلاثة انواع وهذا حسب تموضع الفجوات في كل طبقة، أين نرسم لهذه الأخيرة بالرموز التالية: a و b و c، وبالتالي نرى ما بين طبقتي ذرات الالومنيوم طبقة من الاكسجين، ولتمثيل الخلية البنوية لأوكسيد الالومنيوم نأخذ سبع طبقات من ذرات الاكسجين

ونمثلها حسب التسلسل AaBbAcBaAbBcA [66]

كما قام Philips وآخرون في عام 1980 [67]، بحساب الكثافة النظرية لمول واحد من الألومين اعتماداً على أبعاد خليته الأولية ($a = 0,475923$ و $c = 1,299208$ nm)، أين قُدرت قيمتها بنحو $3,9852$ g/cm³



الشكل (18.I): المستوي القاعدي لبنية الألومين - α (شبكة لذرات الأكسجين مع ذرات الألومنيوم في دوائر مغلقة صغيرة وفجوات في دوائر فارغة صغيرة) والاتجاهات البلورية الأساسية [68]



الشكل (17.I): الخلية لمنشور سداسي منتظم (rhomboédrique) والخلية السداسية للألومين [68]

I.2.5.3. بعض خصائص الألومين - α

يتميز أكسيد الألومنيوم ذو الطور التآصلي α بمجموعة من الخواص الفيزيائية والحرارية والميكانيكية المهمة [69] يمكننا تلخيصها في الجدول (9. I).

الجدول (9. I) : يبين بعض الخصائص المميزة لأوكسيد الألومنيوم ذو الطور α

الرمز	القيمة	الخاصية
	6	الصلادة (على سلم موهس)
ρ	3,98	الكتلة الحجمية (g/cm^3)
ν	0,3	معامل بواسون
σ_f	من 550 إلى 600	مقاومة الإنحناء (MPa)
K_{IC}	3	المتانة ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
ϵ_r	750	الحرارة النوعية (J/Kg C)
σ	40 (20°C) و 18 (300°C) و 4 (1200°C)	الناقلية الحرارية (W/m C)
T_f	2050°C	درجة حرارة الذوبان

I.4. أكسيد الزركونيوم

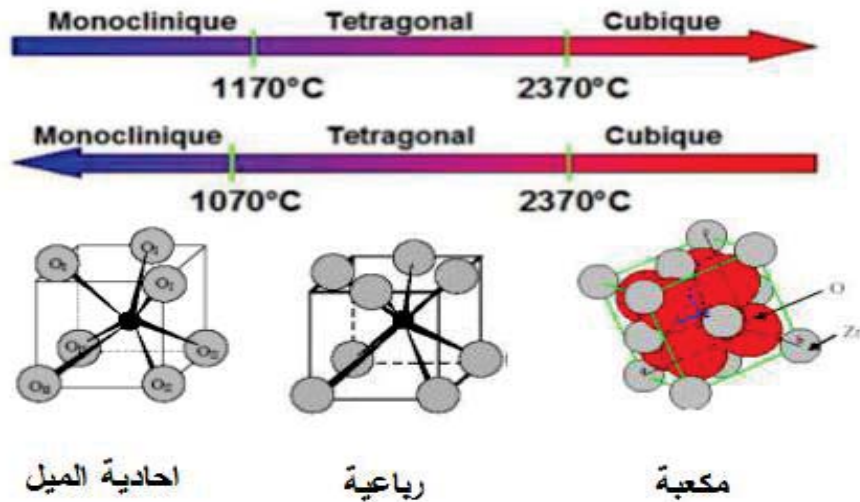
I.4.1. تعريف أكسيد الزركونيوم

يعد أكسيد الزركونيوم أكثر المواد الخزفية التي جرت عليها الأبحاث، وهو مسحوق ثقيل أبيض اللون عديم الرائحة، ويستخدم في الطب وفي مستحضرات التجميل كمزيل للرائحة، ومثبتاً للصبغات ومادة حرارية، ويستخدم كذلك في تركيب الطلاءات الزجاجية وأنواع خاصة من الزجاج، يوجد في الطبيعة كفلز على شكل بلورات من سيليكات الزركونيا (ZrSiO_4) والذي يتم إرجاعه للحصول على أكسيد الزركونيوم، ويعود أصل كلمة (الزركونيوم) إلى zargon (ذهبي اللون) الذي اشتق من كلمتين فارستين Zar (ذهب) و gun (لون)، وتم اكتشاف ثاني أكسيد الزركون (الزركونيا) من قبل الكيميائي الألماني **Martin Heinrich Kalproth** عام 1789. [70]

I.2.4. البنية البلورية

يكون لأكسيد الزركونيوم النقي بنية بلورية أحادية الميل (monoclinic) عند درجة حرارة الغرفة، ويبقى مستقراً إلى غاية درجة الحرارة 1170°C ، ويحدث تحول في البنية إلى نظام بلوري رباعي الشكل (Tetragonal) وكذا إلى نظام بلوري مكعب عند رفع درجة الحرارة، حيث نرى أنّ الشكل الرباعي يتكون

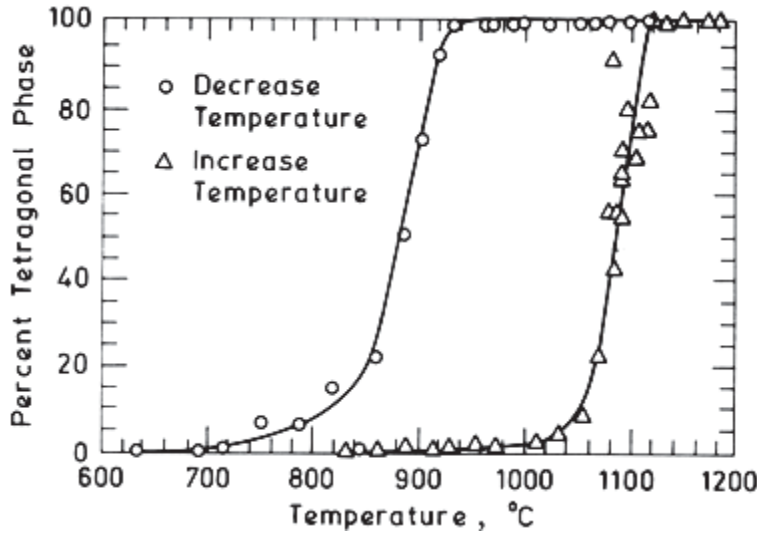
في درجة الحرارة ما بين 1170°C و 2370°C ، وبعدها يتحول الى الشكل المكعب عند درجة الحرارة 2370°C حتى درجة الانصهار 2680°C (كما يوضحه الشكل (19.I))، بالمقابل فإن تغير الحجم الناتج عن التحول من النظام المكعب إلى النظام الرباعي ثم إلى النظام أحادي الميل عند التبريد يؤدي إلى حدوث إجهاد كبير على البلورة مما يسبب تشققات لهذه الأخيرة.



الشكل (19.I) : بلورات الزركونيا عند مختلف درجات الحرارة [71]

وان التحول من الطور الرباعي الى الطور الاحادي يكون مصحوبا بزيادة ملحوظة في الحجم تتراوح بين 3 % و 4 % [72] (كما هو موضح في الشكل (20.I))، أين نرى من المنحنى أن التحول اثناء التبريد والتسخين لا يتم في نفس درجة الحرارة، ويمكننا ملاحظة مايلي:

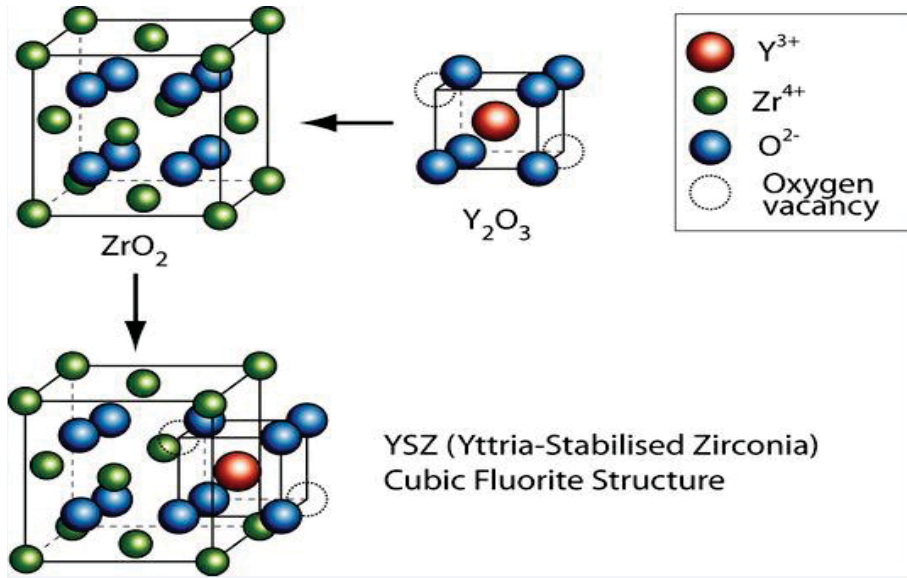
- * عدم الحفاظ على البنية الرباعية في درجة حرارة الغرفة
- * يحدث أثناء التحول من الطور الاحادي الميل الى الطور الرباعي تقلص في الحجم أثناء التسخين، وزيادة في مرحلة التبريد مما يؤدي الى تدهور الخزفيات.
- * نسبة الطور الرباعي ليست نفسها في حالة التبريد والتسخين (الشكل (20.I))



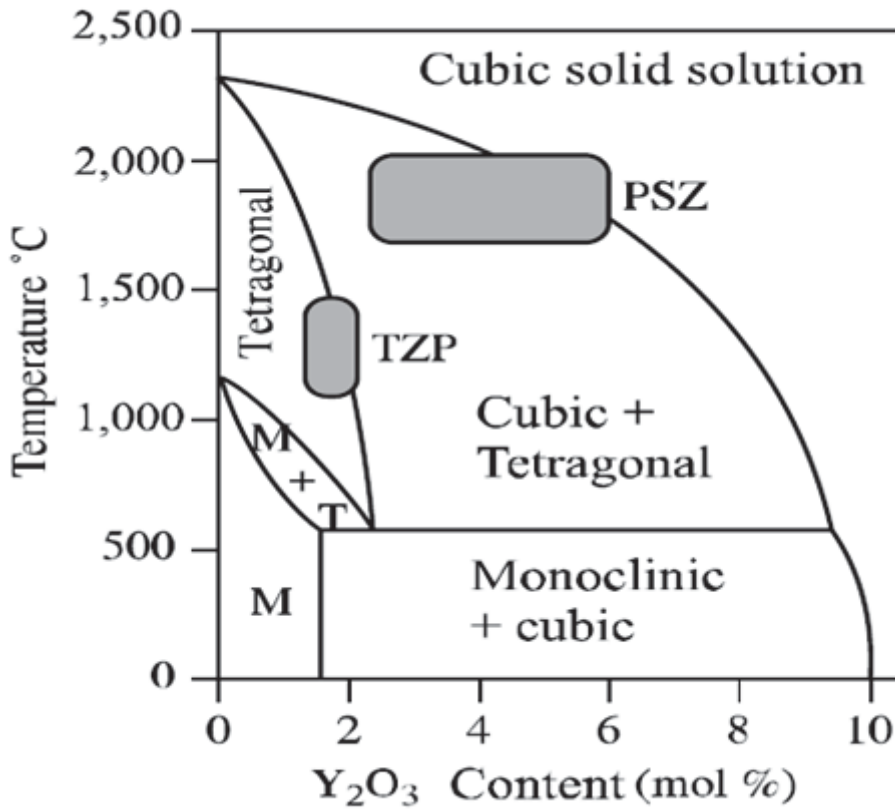
الشكل (20.I): نسبة أكسيد الزركونيوم المتحولة طورياً أثناء التسخين و التبريد [73].

3.4.I. إستقرار اكسيد الزركونيوم

أضيفت عدة أكاسيد إلى الزركونيا من أجل تثبيت واستقرار الأطوار الرباعية والمكعبة، مثل أكسيد المغنسيوم (MgO) وأكسيد الإيتريوم الثلاثي (Y_2O_3) وأكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد السيريوم الثلاثي (Ce_2O_3) بالإضافة إلى أكاسيد أخرى، وهذا لأجل الحفاظ على الخواص الميكانيكية، ويتم في هذه الحالة تبادل أيونات Zr^{+4} بأيونات Mg^{+2} أو Ca^{+2} أو Y^{+3} (الشكل (21.I)) [70]، ويتم تصنيف استقرار الزركونيا وفقاً للمراحل التي تم فيها الحصول عليها، فالزركونيا التي تحتوي على الطور المكعب فقط تُسمى FSZ (زركونيا مستقرة كلية (Fully Stabilized Zirconia))، أما إذا كانت تحتوي على الطورين معاً الرباعي والمكعب ففي هذه الحالة تُدعى PSZ (زركونيا مستقرة جزئياً Partially Stabilized Zirconia)، أما الأخير والذي فيه يتم التحكم في كمية المثبتات بحيث يكون الطور البلوري الرئيسي المحفوظ به عند درجة حرارة الغرفة هو نفسه طور درجة الحرارة العالية تدعى في هذه الحالة TZP (زركونيا رباعية الشكل عديدة التبلور (Tetragonal Zirconia Polycrystall)) [70]، وهناك عدة دراسات سابقة أشارت إلى تأثير المثبتات في استقرار أطوار الزركونيا، ومن بين المثبتات الأكثر استخداماً أكسيد الإيتريوم، كما هو مبين في مخطط التوازن $ZrO_2 - Y_2O_3$ الموضح في (الشكل (22.I))، حيث نلاحظ عند درجة الحرارة $1500\text{ }^\circ\text{C}$ استقرار الطور الرباعي عند إضافة 2% مول من أكسيد الإيتريوم (Y_2O_3)، أما عند إضافة نسبة معتبرة أي 15% مول، وفي نفس درجة الحرارة السابقة، نحصل على خليط للطورين الرباعي والمكعب للزركونيا. [9]



الشكل (21.I): تثبيت البنية المكعبة للزركونيا (ZrO_2) واستبدال بعض الأيونات Zr^{4+} مع الأيونات من Y^{3+} [74].



الشكل (22.I): مخطط نظام ZrO_2 - Y_2O_3 [70]

4.4.I. الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية

يمتاز اكسيد الزركونيوم بعدة خواص فيزيائية وميكانيكية وحرارية يمكننا تلخيصها في الجدول (10.I):

الجدول (10.I): أهم الخصائص الميكانيكية و الحرارية لأكسيد الزركونيوم. [52]

الخاصية	القيمة
الصلادة [MOHR]	8 إلى 8,5
مقاومة الشد (MPa)	150
معامل يونغ (GPa)	200
معامل التمدد الحراري (K ⁻¹) (20°C إلى 200°C) حالة بنية أحادية الميل.	a (1,03 . 10 ⁻⁶) b (0,135 . 10 ⁻⁶) c (1,47 . 10 ⁻⁶)
معامل التمدد الحراري (K ⁻¹) (20°C إلى 200°C) حالة بنية مكعبة	7,5 – 13.10 ⁻⁶
درجة الذوبان (°C)	2680
درجة التبخر (°C)	3730
الناقلية الحرارية (cal/cm.s.°C)	0,0047 0,0044 0,0042
- عند 200°C	
- عند 550°C	
- عند 750°C	

5.4.I. تقوية الخزفيات باكسيد الزركونيوم

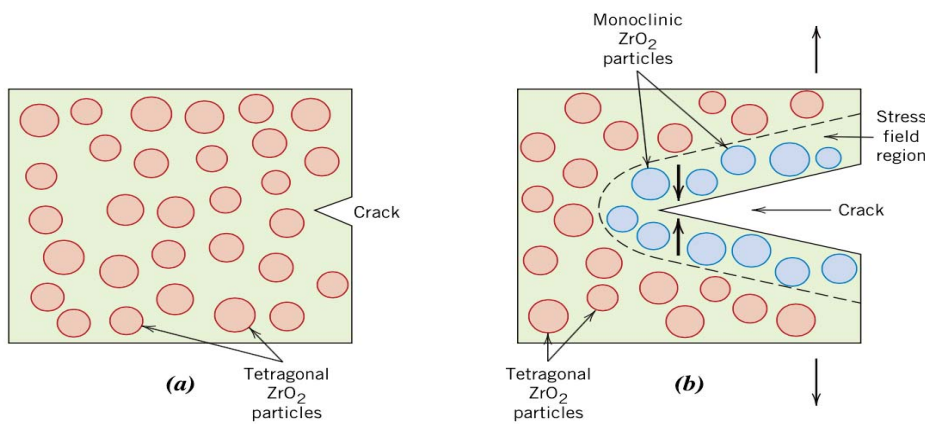
تملك المواد الخزفية عيوب بنيوية، تؤثر على خواصها الميكانيكية، ولتحسين هذه الخواص

استعملت عدة طرق من بينها: [4]

- التقوية بواسطة التحولات الطورية.
- التقوية بواسطة التفرعات.
- التقوية بواسطة التشققات المجهرية.
- التقوية بواسطة الألياف.
- التقوية بواسطة الألياف والتشققات المجهرية

إنَّ التقوية بواسطة التحولات الطورية والتشققات المجهرية ساهما كثيراً في تحسين الخصائص الميكانيكية للمركب ميليت - اكسيد الزركونيوم، واثناء تطبيق ضغط خارجي يُحدثُ تشققات في المادة، وعند انتشارها تتحول البنية من الشكل الرباعي الى الأحادي الميل، وهذا التحول يُدعى بالمارتنسيت type martensitique، والذي يصاحبه زيادة في الحجم حيث يعمل على اغلاق الشقوق وإعاقة انتشارها كما هو موضح في الشكل (I. 23) [75]

كما تظهر التشققات المجهرية في حالة التبريد اثناء التحول البنيوي للزركونيا من البنية الرباعية الى البنية الاحادية الميل المستقرة، وهذه التشققات سببها هو التمدد الحجمي المحلي الذي يظهر نتيجة التحول البنيوي السابق. [75]



الشكل (I. 23) : تحول من البنية الرباعية الى البنية الاحادية تحت تطبيق اجهاد [74]

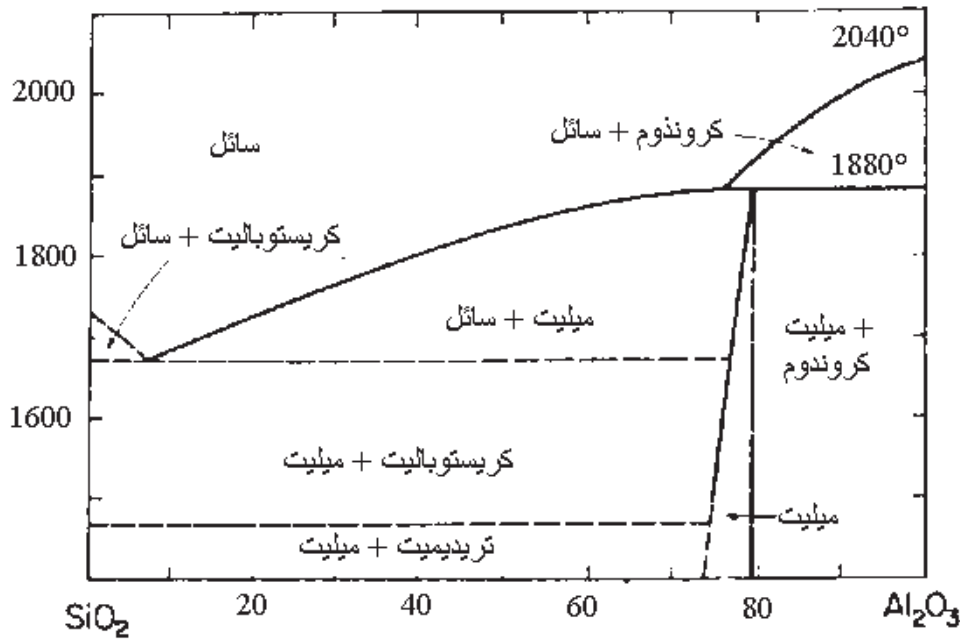
5.1. المخططات البيانية لاتزان الاطوار

1.5.1. الأنظمة الثنائية

1.1.5.1. النظام $Al_2O_3-SiO_2$

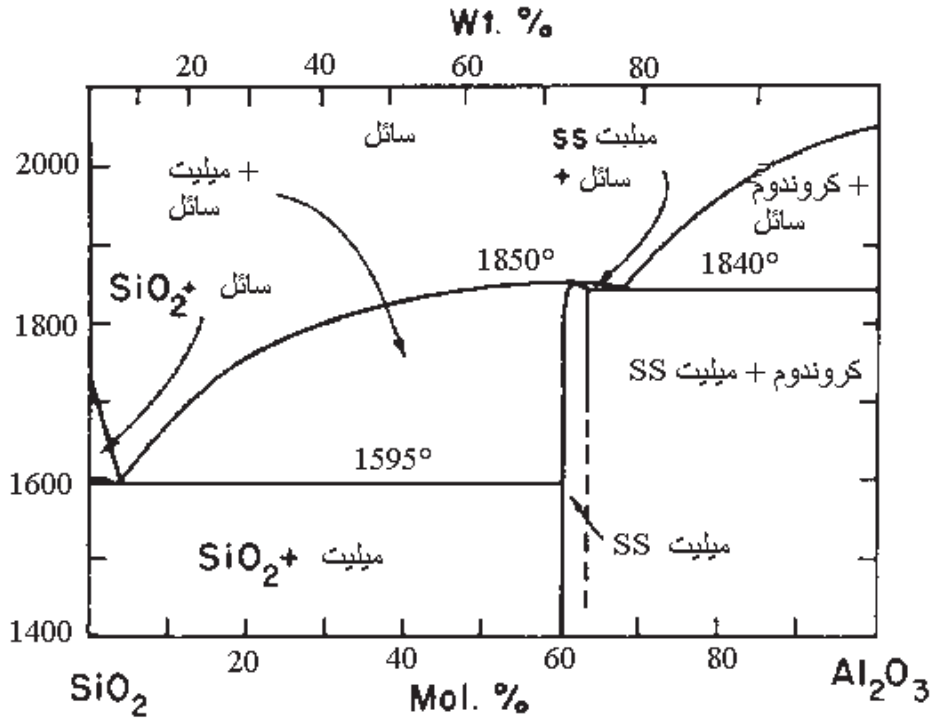
إنَّ دراسات عديدة أنجزت من طرف الباحثين حول مخطط الالومين- سيليك (Al₂O₃-SiO₂)، وارتكزت أساسا حول مجالات الذوبان ونطاق تكوين الميليت، وكانت أول دراسة للنظام الومين - سيليك كان من طرف (Bowen) وفريقه (الشكل (I.24)) [76] سنة 1924، أين استنتجَ أنَّ الميليت يذوب بصفة غير متوافقة، ثم بعد ذلك قدم كل من Toropov و Galakhov وبالضبط سنة 1958 مخططا مغايرا مبينين فيه أنَّ الميليت ينصهر بشكل متوافق، وبعد هذا مباشرة أُجريت عدة بحوث حول سلوك الميليت أثناء عملية الذوبان لتبيان ما إذا كان ذوبانه يتم بصفة متوافقة أو غير متوافقة، وفي سنة 1962 قدم كل من Roy و Aramaki [77] مخططاً للنظام Al₂O₃-SiO₂ باستعمال طريقة السقاية كما هو موضح في الشكل (I.25)، حيث بينا أنَّ الميليت يذوب بصفة متوافقة في حدود درجة الحرارة 1850 °C

مع تحول اوتكتيكي ل 94 % وزنا من SiO_2 عند درجة حرارة تقارب 1595°C واوتكتيكي ثاني عند 1840°C لنسبة تقارب 22% وزنا من SiO_2 ، كما ادخلت تعديلات من طرف **Aksay** و **Pask [78]** على المخطط، اين وضحا بأن الميليت ينصهر بصفة لا متوافقة عند 1828°C كما يبينه الشكل (I). في دراسة دقيقة وشاملة جداً حول التوازن المستقر وشبه المستقر في هذا المخطط، وقدم أيضا **Pask** وفريقه بدراستهم دراسة لخصائص الميليت، وذلك بدراسة التفاعلات الصلبة-الصلبة والصلبة-السائلة لهذا الطور **[79]**، كما أجريت دراسات أخرى حول مادة الميليت على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والبنية المجهرية، وفي أغلب دراسات مخطط الاتزان للنظام Al_2O_3 - SiO_2 ، فإن الاختلاف كان حول نقطة انصهار الميليت ومنطقته **[50]**، بينما معظم الدراسات الحديثة حددت نقطة انصهار الميليت ما بين 1880°C و 1900°C .

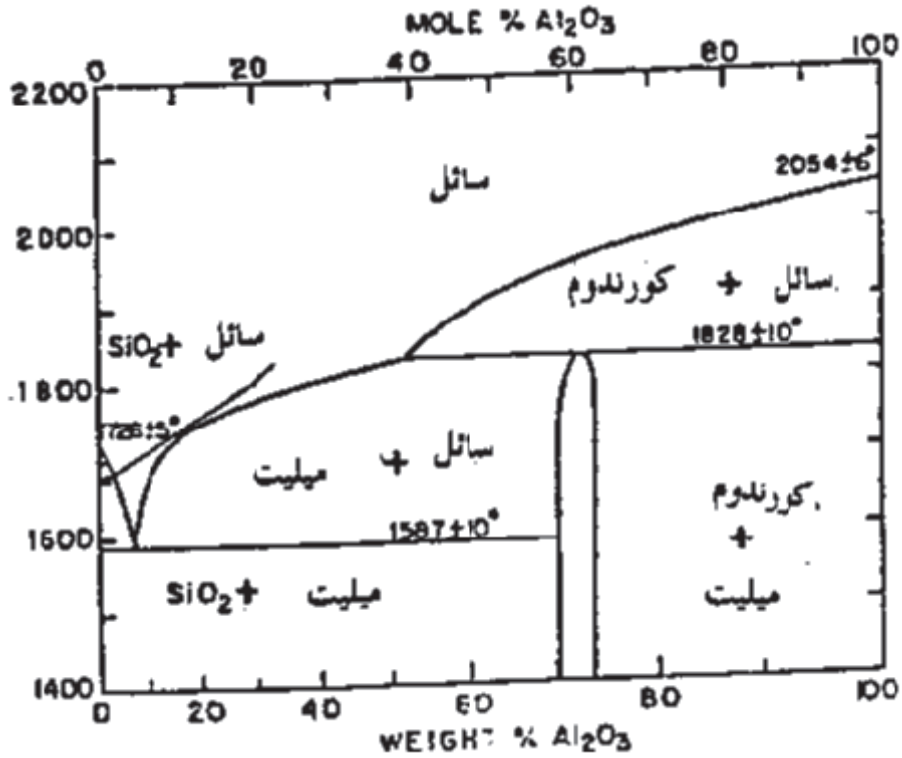


الشكل (I. 24): مخطط الاتزان للنظام Al_2O_3 - SiO_2 المقترح من طرف **Bowen** وفريقه سنة

[76]1924



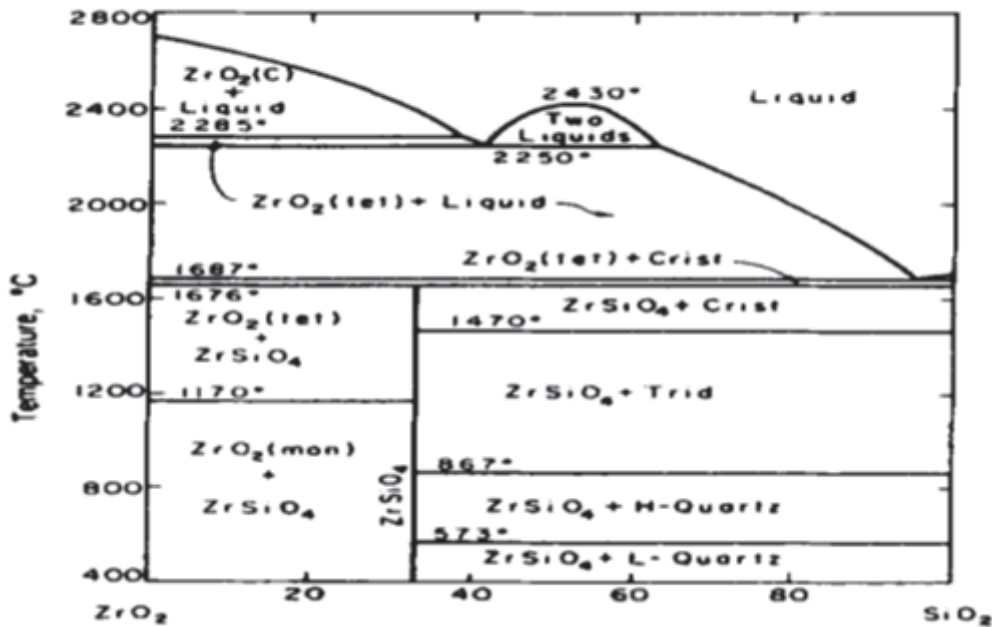
الشكل (25.I): مخطط الاتزان المنقح للنظام $Al_2O_3-SiO_2$ [77]



الشكل (26.I): مخطط الاتزان للنظام $Al_2O_3-SiO_2$ المدروس من طرف Pask وفريقه [78]

2.1.5.I. النظام: ZrO_2-SiO_2

وفقا لمخطط التوازن $SiO_2 - ZrO_2$ الموضح في الشكل (I. 27)، فإن SiO_2 يتفاعل مع ZrO_2 ، مشكلا طوراً وحيداً غير مستقر وهو الزركون $ZrSiO_4$ وذلك في درجة حرارة أقل من درجة حرارة المسطح الأوتكتيكي أي $1687^\circ C$ ، وفي هذه الدرجة يتفكك الزركون ليعطي طور صلب هو ZrO_2 وجزء صغير متبلور من SiO_2 ، وجزء كبير على شكل سائل من SiO_2 مع جزء صغير من ZrO_2 ، وبزيادة درجة الحرارة إلى غاية $2250^\circ C$ فإن الجزء الكبير المتبقي من الطور الصلب لأوكسيد الزركونيوم يذوب في داخل الطور السائل لأوكسيد السيليسيوم، ويبقى فقط جزء صغير حوالي 20% من ZrO_2 ، على شكل صلب في هذا النظام، ويذوب هذا النظام كلية في درجة الحرارة $2359^\circ C$ [80].



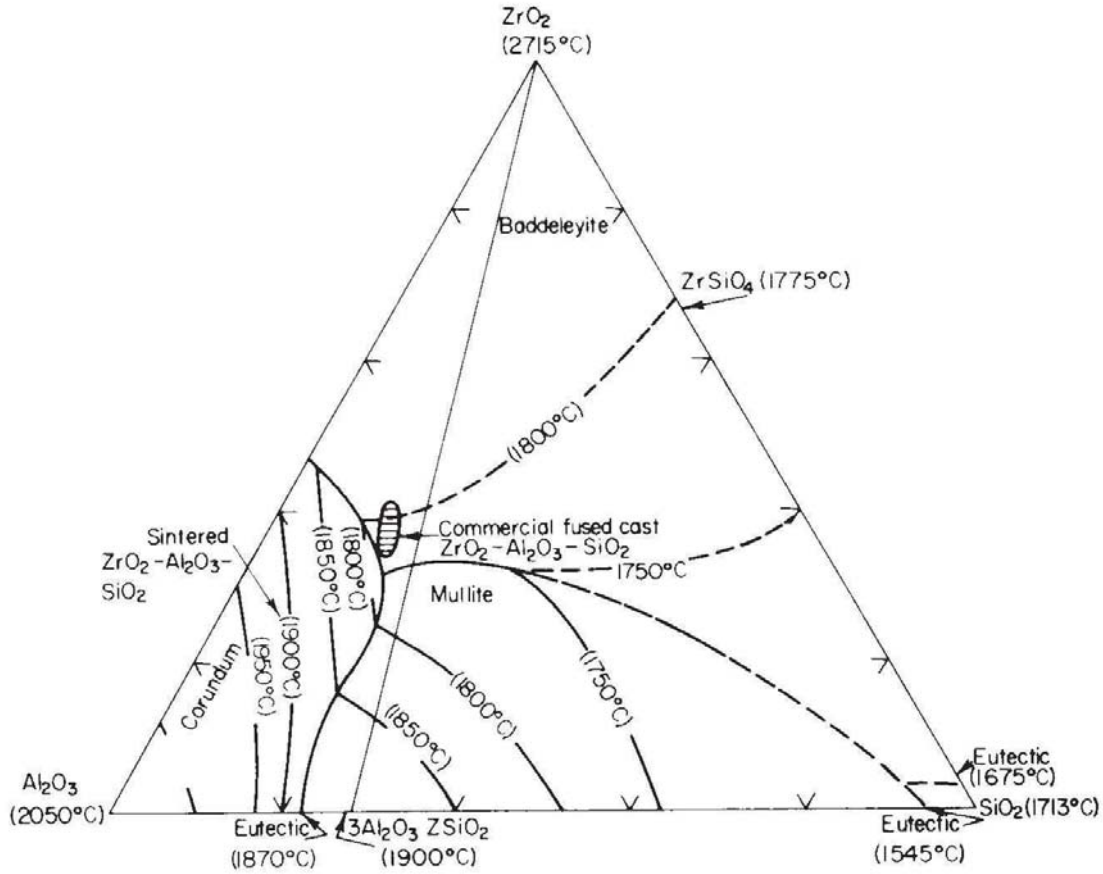
الشكل (I. 27): مخطط نظام ZrO_2-SiO_2 [80]

2.5.I. الأنظمة الثلاثية

1.2.5.I. النظام $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

أول من وضع مخطط النظام AZS (الشكل (I. 28)) هما العالمان Budnikov و Litvakosky سنة 1956 [81]، تتفاعل هذه المركبات السابقة الذكر مع بعضها البعض مشكلة طورين احدهما الميليت وهو طور مستقر والاخر الزركون وهو طور غير مستقر، والذي يتفكك في درجات الحرارة العالية إلى مركباته الأصلية، كما نلاحظ أيضا من هذا المخطط أنه لا وجود لخليط ثلاثي

انطلاقا من هذه الاكاسيد، حيث نلاحظ وجود اثنين من المركبات الثنائية: الميليت ($3Al_2O_3-2SiO_2$) والزركون ($ZrSiO_4$) فقط، كما نرى أيضا انه يحدث تحول يوتكتي يتكون من:
 $58\% Al_2O_3 + 11\% SiO_2 + 31\% ZrO_2$ يذوب عند درجة حرارة $1700^\circ C$.



الشكل (I. 28): مخطط الاتزان للنظام $[81]Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ (AZS)

- [1] W Kingery, H Bowen and D Uhlmann, *Grain growth sintering and vitrification*, Introduction to Ceramics, 1976. **2**: p. 448-515.
- [2] JH Chesters, *Refractories-production and properties*, Iron and Steel Institute, London, 1973: p553
- [3] M Chaupai, *Technique de l'ingénieur*. 1996.
- [4] JL Chermant, *Les céramiques thermomécaniques*, 1989: Presses du CNRS
- [5] DW Richerson, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*, 2005: CRC press.
- [6] Q Yin, B Zhu and H Zeng, *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics*, 2010: Springer Science & Business Media.
- [7] M F Ashby, D R H Jones, Y Brechet, J Courbon and M Dupeux, *Matériaux*, 1991: Dunod.
- [8] M Colombié, *Matériaux Métalliques*, 2008: Dunod.
- [9] P Boch and JC Niepce, *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. Vol. 98. 2010: John Wiley & Sons.
- [10] G Aliprandi, MA Porfirione, CA Jouenne and D Beruto, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramurgie et de technologie*. 1996: Septima.
- [11] M labidi, *Etude du comportement en frottement et usure des matériaux céramiques Al_2O_3 et ZrO_2* , These Magister, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2008)
- [12] MN Rahaman, *Sintering of ceramics*. 2007: CRC press.
- [13] J Eckert, L Schultz, and K Urban, *Formation of quasicrystals by mechanical alloying*. Applied physics letters, 1989. **55**(2): p. 117-119
- [14] H Belhouchet, *Elaboration Et Caracterisation D'un Composite A Dispersoides A Base D'alumine Et De Zircon*, These Doctorat En Sciences, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, (2008)
- [15] H Kimura, *Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling*. in *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publ, 1990. **8**: p. 47-60.
- [16] E Gaffet, and G Le Caër, *Mechanical processing for nanomaterials*, in *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. 2004, American Scientific Publishers Stevenson Ranch, Calif, USA. p. 91-129.
- [17] Z Spârchez and I Chicinas. *Powder Manufacturing-Processing: Method for Minimising the Powders Contamination During the Ball Milling Process*. in *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings*. 2005. The European Powder Metallurgy Association.
- [18] F Bouzarara, *Préparation et etude de filter a base de matériaux céramiques constitué principalement de kaolin et dolomite*. These Doctorat, UNIVERSITE DE MENTORI CONSTANTINE (2005).
- [19] R Riedel and IW Chen, *Ceramics Science and Technology, Volume 2: Materials and Properties*. 2011: John Wiley and Sons.

- [20] K Dana, S Das, and SK. Das, *Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin–quartz–feldspar system*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(10-11): p. 3169-3175.
- [21] M Gonon, G Fantozzi, H Osmani, G Fantozzi, M Hamidouche, MA Madjoubi, K Loucif and N Bouaouadja, *Etude de la Transformation de trois nuances de kaolin en fonction de la température*. Silicates industriels, 2000(11-12): p. 119-124.
- [22] N Houta, *Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées*, These Doctorat ,UNIVERSITE DE LIMOGES (2015)
- [23] G Churchman, and R Carr, *The definition and nomenclature of halloysites*. Clays and Clay Minerals, 1975. **23**(5): p. 382-388.
- [24] S Bordeepong, D Bhongsuwan, T Pungrassami, T Bhongsuwan, *Characterization of halloysite from Thung Yai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand*. Songklanakarin Journal of Science and Technology, 2011. **33**(5).
- [25] F Sahnoune, *préparation de matériaux thermiques kaolin - alumine et étude de l'effet des additifs sur leurs propriétés électriques, thermiques et mécaniques*, These Doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF 1(2008).
- [26] A Fukami, *Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell*. Clays Clay Miner, 1978. **26**: p. 25-40.
- [27] P Pasbakhsh, GJ Churchman, and JL Keeling, *Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers*. Applied Clay Science, 2013. **74**: p. 47-57.
- [28] IR Wilson, *Kaolin and halloysite deposits of China*. Clay Minerals, 2004. **39**(1): p. 1-15.
- [29] H Noro, *Hexagonal platy halloysite in an altered tuff bed, Komaki city, Aichi prefecture, Central Japan*. Clay Minerals, 1986. **21**(3): p. 401-415.
- [30] G Honjo, N Kitamura, and K Mihama, *A study of clay minerals by means of single-crystal electron diffraction diagrams; the structure of tubular kaolin*. Clay Minerals Bulletin, 1954. **2**: p. 133-141.
- [31] BB Lázaro, *Halloysite And Kaolinite: Two Clay Minerals With Geological And Technological Importance*. Real Academia de Ciencias, 2015. **70**: p. 7-38.
- [32] GJ Churchman, JS Whitton, GGC Claridge and BKG Theng, *Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite*. in *Clays and Clay Minerals*. 1984. Citeseer.
- [33] P Yuan, PD Southon, Z Liu, ERM Green, J M Hook, SJAntill, and CJ Kepert, *Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with aminopropyltriethoxysilane*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(40): p. 15742-15751.
- [34] JA Pask and AP Tomsia, *Formation of Mullite from Sol-Gel Mixtures and Kaolinite*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(10): p. 2367-2373.
- [35] M Slaughter, *High temperature phases from impure Kaolin clays*. J. Am. Ceram. Soc., 1959. **38**: p. 703.

- [36] B Sonuparlak, M Sarikaya, and I A Aksay, *Spinel Phase Formation During the 980° C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(11): p. 837-842.
- [37] L Rebiai, A Bouyoucef, N Aboukheit and S Hamamda, *Caractérisation de la Kaolinite et du Mica dans un kaolin enrichi*. Sciences and Technologie A, 2010(31): p. 20-25.
- [38] S Lee, YJ Kim, and HS Moon, *Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(10): p. 2841-2848.
- [39] A Gualtieri, M Bellotto, G Artioli, SM Clark , *Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: mullite formation*. Physics and chemistry of minerals, 1995. **22**(4): p. 215-222.
- [40] J Sanz, et A Madani, JM Serratos, JS Moya, S Aza, *Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(10).
- [41] S Banerjee, *Monolithic refractories: a comprehensive handbook*. 1998: World Scientific.
- [42] T Imai, T Yamamoto, K Urabe, H Nakano, and M Ohyanagi, *Structural change of fired halloysite of the Democratic and People's Republic of Algeria*. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi(Journal of the Ceramic Society of Japan), 2005. **113**: p. 620-625.
- [43] P Yuan, Tan, Daoyong Aannabi-Bergaya, Faiz Yan, Wenchang Fan, Mingde Liu, Dong and He, Hongping, *Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating*. Clays and Clay Minerals, 2012. **60**(6): p. 561-573.
- [44] C Chen, and W. Tuan, *The processing of kaolin powder compact*. Ceramics International, 2001. **27**(7): p. 795-800.
- [45] H Schneider, J Schreuer, and B Hildmann, *Structure and properties of mullite—a review*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(2): p. 329-344.
- [46] CW Burnham, *Crystal structure of mullite*. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1964. **63**(1a): p. 223-227.
- [47] H Saalfeld, and W Guse, *STRUCTURE REFINEMENT OF 3-2-MULLITE (3 Al₂O₃·2 SiO₂)*. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte, 1981(4): p. 145-150.
- [48] R Angel and C Prewitt, *Return to AMCSD Home Page*. American Mineralogist, 1986. **71**: p. 1476-1482
- [49] K Schuller, *Reactions between mullite and glassy phase in porcelains*. Trans. Br. Ceram. Soc, 1964. **63**(2): p. 103-117.
- [50] FJ Klug, S. Prochazka, and RH Doremus, *Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(10): p. 750-759.
- [51] ST Lundin, *Studies on triaxial whiteware bodies*. Vol. 137. 1959: Almquist and Wiksell.
- [52] J Martín-Márquez, JM Rincón and M Romero, *Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(7): p. 1599-1607.
- [53] TI MAH, and K. Mazdiyasi, *Mechanical properties of mullite*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. **66**(10): p. 699-703.

- [54] HD Megaw, *The Crystal Structure of Hydrargillite, Al (OH)₃*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1934. **87**(1-6): p. 185-205.
- [55] H Saalfeld and M Wedde, *Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al (OH)₃*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1974. **139**(1-6): p. 129-135.
- [56] VJ Ingram-Jones, et al., *Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects*. Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**(1): p. 73-79.
- [57] H Erhart, *Itinéraires géochimiques et cycle géologique de l'aluminium*. 1973.
- [58] A Poulon-Quintin, *Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques alumine-zircone pour applications à haute température*. 2002, ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS.
- [59] A Péchiney, *Les alumines et leurs applications*. Techno Nathan, 1990.
- [60] M Rajendran and A. Bhattacharya, *Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors*. Materials Letters, 1999. **39**(3): p. 188-195.
- [61] SJ Wilson, and MH Stacey, *The porosity of aluminum oxide phases derived from well-crystallized boehmite: Correlated electron microscope, adsorption, and porosimetry studies*. Journal of Colloid and Interface Science, 1981. **82**(2): p. 507-517.
- [62] CC Yong, and J. Wang, *Mechanical-Activation-Triggered Gibbsite-to-Boehmite Transition and Activation-Derived Alumina Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(6): p. 1225-1230.
- [63] S W Jang et H-Y Lee, S-M Lee, SW Lee and K-B Shim, *Mechanical activation effect on the transition of gibbsite to α -alumina*. Journal of materials science letters, 2000. **19**(6): p. 507-510.
- [64] K Wefers, and C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminum*. 1987.
- [65] N Louet, *Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure*. 2003, THESE DE DOC, INSA DE LYON.
- [66] Y JORAN , *Elaboration et caractérisation de composites dispersoïdes ternaires base alumine-zircone a vocation thermomecanique*. 1991, Villeurbanne, INSA.
- [67] D Phillips , T Mitchell, and A Heuer, *Precipitation in star sapphire III. Chemical effects accompanying precipitation*. Philosophical Magazine A, 1980. **42**(3): p. 417-432.
- [68] W Lee and K. Lagerlof, *Structural and electron diffraction data for sapphire (α -Al₂O₃)*. Microscopy Research and Technique, 1985. **2**(3): p. 247-258.
- [69] B Hadj, *Etude de la résistance au choc thermique d'un matériau fragile: Application au cas d'une céramique de type alumine (AL₂O₃)*. UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF 1.
- [70] C Piconi and G Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials, 1999. **20**(1): p. 1-25
- [71] RH Hannink, PM Kelly, and BC Muddle, *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(3): p. 461-487.

- [72] JY Thompson, et BR Stoner, JR Piascik, and R Smith , *Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now?* ,Dental Materials, 2011. **27**(1): p. 71-82.
- [73] E Subbarao , H. Maiti, and K. Srivastava, *Martensitic transformation in zirconia*. Physica status solidi (a), 1974. **21**(1): p. 9-40.
- [74] B Henriques, P. Pinto, and F. Silva, *High-Tech ceramics on jewellery: processing and applications*.
- [75] MN Rahaman , A Yao, BS Bal, JP Garino, and MD Ries , *Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(7): p. 1965-1988.
- [76] N Bowen and UJ Greig, *The system: Al₂O₃. SiO₂*. Journal of the American Ceramic Society, 1924. **7**(4): p. 238-254
- [77] 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.
- [78] I Aksay and J. Pask, *Stable And Metastable Equilibriums In The System Silica-Alumina*. ChemInform, 1976. **7**(11).
- [79] MD Sacks and JA Pask, *Sintering of Mullite-Containing Materials: II, Effect of Agglomeration*. Journal of the American Ceramic Society, 1982. **65**(2): p. 70-77
- [80] V Frishfelds , A Jakovics, A Muehlbauer and B Nacke, *Dynamics of Incongruent Melting of ZrO₂-SiO₂ in Inductor Crucible*. in *International Scientific Colloquium, Modeling for Material Processing, Riga*. 2006.
- [81] P Budnikov and A Litvakovsky, *A Contribution To The Study Of The Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ System*. Doklady Akademii Nauk Sssr, 1956. **106**(2): p. 267-270.

الفصل الثاني

التلييد و آليات التبلور

مدخل

تناولنا في هذا الفصل قسمين رئيسيين، أحدهما يخص ظاهرة التلييد، حيث وضحنا في القسم الأول جميع العوامل المتحكمة في ظاهرة التلييد، و كذا القوى والآليات المتحكمة في ذلك، و في القسم الثاني قمنا بدراسة آليات وحركة التفكك و التبلور للأطوار.

1.II. التلييد**1.1.II. مفهوم التلييد**

من الصعب إعطاء تعريف كامل ودقيق لمصطلح التلييد، لكن بالمقابل يمكننا إعطاء تعريف موجز يصف الظاهرة، والتي هي عبارة عن معالجة حرارية تسمح لمجموعة من حبيبات المسحوق ان تصبح متكاثفة تحت تأثير درجة الحرارة المرتفعة، والتي يجب أن تكون أقل من درجة حرارة الانصهار للمادة المعالجة [1]، وأثناء عملية التلييد تحدث تغيرات على أبعاد وأشكال الفراغات أي تغيرات هندسية في المادة الملبدة وهذا حسب طبيعة المادة الملبدة وشروط تلييدها، وتكون عملية التلييد مصحوبة بما يلي :

- ❖ نقص في الأبعاد الاولية 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 و كبر الحبيبات.

2.1.II. مراحل التلييد

يمر عموماً التلييد على ثلاث مراحل أساسية، وهي المرحلة الابتدائية والوسطية والنهائية، وهي تُبنى أساساً على التغيرات الهندسية التي تحدث أثناء تطور البنية المجهرية من تجمع لحبيبات إلى بنية متعددة البلورات ذات كثافة عالية [3]، كما يمكننا أن نميز بين مراحل التلييد وذلك بالتحويلات التي تطرأ على شكل وبنية الفراغات، ويمكننا تلخيص هذه العمليات في الشكل (1.II).

1.2.1.II. المرحلة الابتدائية (تشكل العنق)

يحدث في هذه المرحلة إلتحام جزئي بين الحبيبات المتلامسة وبداية تشكل الأعناق كما هو موضح في الشكل (1.II)، ولا يحدث نمو حبيبي والفراغات تكون مفتوحة وموجودة بنسبة كبيرة، أي أن هناك نسبة تكاثف (أقل من 65 %)، وتنتهي هذه المرحلة بملاحظة تقلص صغير في الفراغات وتغير طفيف في الكتلة الحجمية الظاهرية.

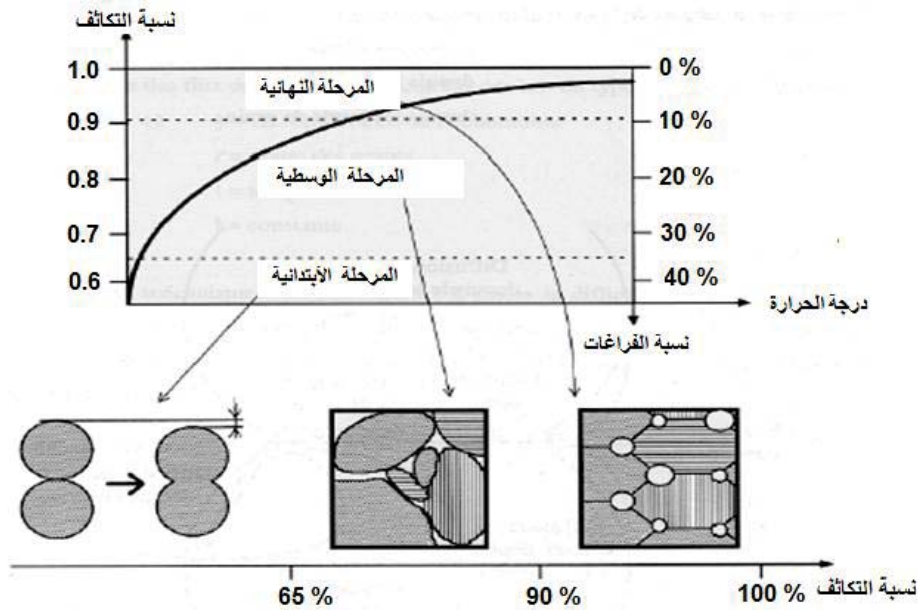
2.2.1.II. المرحلة الوسطية (التكثيف و النمو الحبيبي)

تتميز هذه المرحلة بإلتحام داخلي للحبيبات، وبداية نموها مع نقصان في الفراغات، أي بداية تقلص المادة، حيث تظهر بنية جديدة تتكون من حبيبات وفراغات مفتوحة، وتبدأ هذه الأخيرة في الحركة

والإنتشار حتى تصل إلى السطح مما يسمح للمادة بالتطور أي اقتراب كثافتها من الكثافة النظرية وتعتبر أهم مرحلة في عملية التلييد، كما تتميز أيضا بالتطور غير المنتظم للفراغات من قنوات مستمرة ومفتوحة على طول الحد الحبيبي إلى فراغات متقطعة ومعزولة ومغلقة عند زوايا الحبيبة كما هو موضح في الشكل (1.II)، وفي نهاية هذه المرحلة تكون المادة قد تقلصت أقصى ما يمكن ونسبة تلييدها تتراوح بين 65 % و 90 %.

3.2.1.II المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة)

تبدأ هذه المرحلة عندما تصل نسب التكاثر إلى ما يقارب 90% من الكثافة النظرية، أين تزداد نسبة الفراغات المغلقة على حساب نسبة الفراغات المفتوحة، وتصبح هذه الأخيرة معزولة وأكثر كروية، وهي موجودة بين وداخل الحبيبات كما هو موضح في الشكل (1.II)، وهذا ما يجعلها تتوقف عن الحركة دلالة على أن التلييد قد وصل إلى نهايته، ولكي يحدث التكاثر لا بد أن يحصل نقل للمادة يؤدي بذلك وبصفة نهائية إلى نزع الفراغات.



الشكل (1.II): المراحل المختلفة لعملية التلييد [3]

3.1.II القوى المحركة لعملية التلييد

هي كل القوى التي تؤدي إلى الانقاص من مساحة السطح الحر، وهذا التناقص يمكن أن يظهر بسبب تقلص الفراغات مما يعطي تكاثف أكبر للمادة [3، 4]، كما تجعل النظام في حالة توازن ترموديناميكي أكثر استقراراً، وهذه القوى ليست ذات طبيعة واحدة، بمعنى أنها تختلف في منشئها، وفي ما يلي أهم منابع هذه القوى: [5]

1.3.1.I. الطاقة السطحية

تتعلق الطاقة السطحية بالطاقة السطحية النوعية γ وفق العلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \dots \dots \dots (II.01)$$

حيث أن :

W هي الطاقة السطحية الكلية

A هو السطح الكلي

ومنه فإن الطاقة السطحية تعرف بالعلاقة التالية:

$$dW = \gamma \cdot dA \dots \dots \dots (II.02)$$

$$W = \gamma \int dA \dots \dots \dots (II.03)$$

dA هو التغير في السطح .

وبناء على ما سبق يمكن فهم كيفية تغير الطاقة السطحية مع تغير ابعاد المادة الصلبة، فإذا كان للجسم أبعاد كبيرة يمكن إعتبار الطاقة السطحية مهملة أو ضئيلة، ولكن عند تقسيمها الى اجزاء دقيقة فإن الطاقة السطحية تؤخذ بعين الاعتبار، فزيادة الطاقة السطحية تتناسب عكسيا مع أبعاد الحبيبات وتكون معتبرة عندما تكون الحبيبات في حدود $(1\mu m)$ [6]، والتدرج في الطاقة السطحية يخلق قوة محركة تساهم في عملية التلييد وبالتالي تكاثف المادة.

2.3.1.II. السطوح المنحنية (القوى المحركة الناتجة عن التوازن بين الطورين الصلب و الغازي)

يختلف ضغط البخار عند سطح الفاصل بين الحالتين الصلبة والغازية لمادة ما وهذا على حسب درجة واتجاه الانحناء فاذا اعتبرنا ان ضغط البخار هو P_0 عندما يكون السطح الفاصل بين الحالة الصلبة والغازية مستويا، اما في حالة السطوح المنحنية فإن الضغط يتغير بدلالة نصف قطر انحناء السطح ويأخذ القيمة P_1 ويعطى بالعلاقة التالية: [7]

$$P_1 = P_0 + \Delta P \dots \dots \dots (II.04)$$

التغير النسبي ل P يملك حالتين :

الحالة الأولى : عند منطقة العنق ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta P}{P_0} \simeq - \frac{\gamma \Omega}{KT\rho} \dots \dots \dots (II.05)$$

الحالة الثانية : بعيدا عن العنق ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{2\gamma\Omega}{KT\chi} \dots \dots \dots (II.06)$$

حيث Ω هو الحجم الذري و K ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة و ρ هو نصف قطر الانحناء، وتكون في هذه العبارة إشارة نصف قطر الانحناء موجبة اذا كان السطح محدبا وتكون سالبة اذا كان السطح مقعرا، ومنه يكون ضغط البخار في المناطق المقعرة اقل منه في المناطق المحدبة، فاذا كان الفرق في الضغط معتبرا فإنه يؤدي الي انتقال المادة من المناطق المحدبة نحو المقعرة.

3.3.1.II . العيوب الفيزيائية بجوار السطوح المنحنية

يحتوى اي جسم صلب على عيوب بلورية ومن بينها العيوب النقطية وابتسط انواعها الفجوات، واي شبكة بلورية في حالة التوازن تحتوى على تركيز من الفجوات C_0 يعطى بالعلاقة التالية:

$$C_0 = \frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_f}{KT}\right) \dots \dots \dots (II.07)$$

حيث n هو عدد الفجوات و N عدد المواقع في الشبكة البلورية و E_f هي طاقة التكوين لفجوة واحدة، فإذا كان تركيز الفجوات بجوار سطح مستوي هو C_0 ، فإن هذه القيمة تتغير بالمقدار ΔC اذا تغير شكل السطح، ويكون إما بالزيادة أو بالنقصان وهذا حسب اتجاه الانحناء أي أن:

$$C = C_0 + \Delta C \dots \dots \dots (II.08)$$

ويعطى التغير النسبي لتركيز الفجوات حسب قربها وبعدها عن منطقة العنق كالتالي:

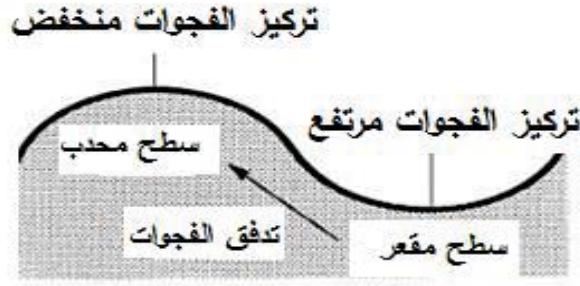
فعند منطقة العنق تكتب العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{\Delta C}{C_0} \approx -\frac{\gamma\Omega}{KT\rho} \dots \dots \dots (II.09)$$

وبعيدا عن منطقة العنق فتعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = -\frac{2\gamma\Omega}{KTr} \dots \dots \dots (II.10)$$

نجد من العلاقتين 09 و 10 أنه كلما كان الانحناء مقعرا يحدث زيادة في الفجوات بالاقتراب من السطح، يكون تركيزها اقل بالقرب من السطح المحدب، وبارتفاع درجة الحرارة تهاجر الفجوات من المناطق الأكثر تركيز (التقعرات) نحو المناطق الأقل تركيز (التحدبات) كما يوضحه الشكل (2.II)، وبالتالي يحدث انتشار للذرات من المناطق المحدبة نحو المناطق المقعرة.



الشكل (2.II): منحنى يمثل اتجاه تدفق الفجوات [8]

4.1.II. آليات التلييد

تعتبر ظاهرة التلييد من الظواهر التي يصعب التحكم فيها، لهذا فإن الطرق التي تتبعها الحبيبات أثناء عملية التكاثر بواسطة الإلتحام وتغير شكل الحبيبات أثناء عملية التسخين تختلف باختلاف المادة، ولتحديد الآليات التي تتحكم في انتقال المادة خلال عملية التلييد والحصول على معطيات حول حركيتها، نختار نموذج كرتين متلامستين لهما نفس القطر وللتبسيط أكثر سندرس التلييد في الحالة الصلبة والتلييد بمساعدة الطور السائل.

1.4.1.II. آليات التلييد في الحالة الصلبة

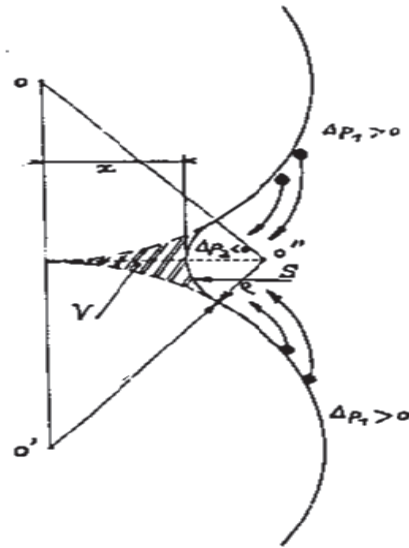
نفرض أن الحبيبات كروية الشكل قبل معالجتها ولها نفس القطر ومنظمة التوزيع على كامل

العينة. [9]

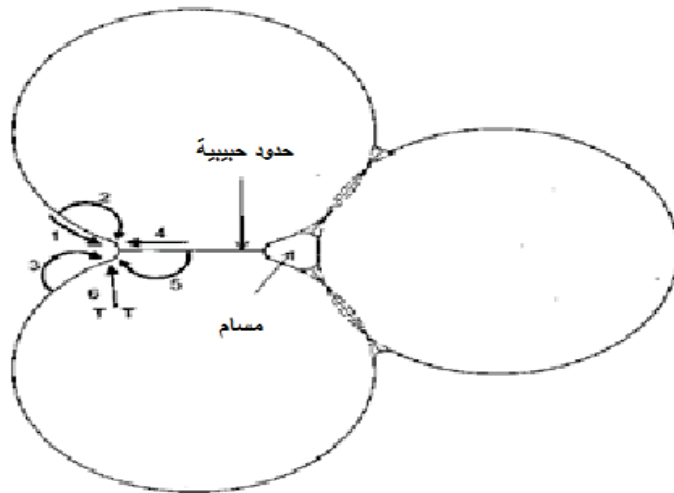
إن تسخين المادة معناه إعطاء الحبيبات طاقة حرارية يجعلها تبحث عن حالة أكثر استقراراً، أي الوصول إلى حالة تكون فيها الطاقة الداخلية للنظام في أدنى قيمة لها، واختلاف الانحناء في السطح واختلاف ضغط البخار عند أجزاء من النظام يؤدي إلى ظهور قوة محركة لنقل المادة أثناء التلييد، ولا تحدث هذه العملية إلا في بعض الأنظمة فقط، إلا أنها أبسط عملية لنقل المادة كما أنها تعطي فهما أساسياً للعمليات الأكثر تعقيداً كما يوضحه الشكل (II.3) والذي يبين المراحل الابتدائية للعملية عندما يكون المسحوق قد بدأ تلييده، وعند سطح الحبيبة فهناك نصف قطر انحناء موجب كبير نسبياً إلا أنه عند الوصلة بين الحبيبتين يكون العنق بنصف قطر انحناء سالب وصغير وبالتالي فضغط البخار بين مساحة العنق وسطح الحبيبة يسعى لنقل المادة إلى داخل مساحة العنق، ونقل المادة يحدث بسهولة في الحالة الصلبة إذا كان ضغط البخار منخفضاً، حيث يبين الجدول (II.01) الآليات الأساسية التي يمكن أن تنتقل بها المادة من سطح حبيبة أو حجمها أو من حدود الحبيبات بواسطة الانتشار السطحي والشبكي

والانتشار عبر حدود الحبيبات في مادة متبلورة و غير متبلورة [8]، ويبين الشكل (04. II) المسارات الموافقة لنقل المادة خلال المراحل الأولى للتلييد.

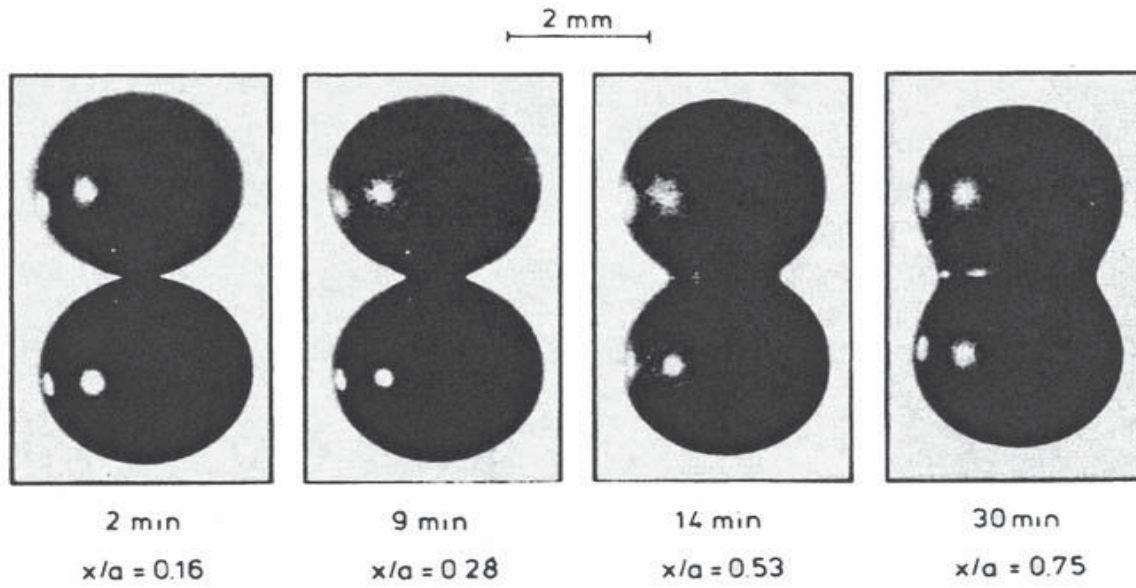
إن نقل المادة من السطح إلى العنق بالانتشار السطحي أو الشبكي (العمليتين 1 و 2)، لا تقود إلى أي تناقص في المساحة بين مراكز الحبيبات وهذا يعني أنه لا يوجد تقلص للمتراص ولاتناقص كلي للفراغات، وبالمقابل فإن نقل المادة من حجم الحبيبة أو من حدودها يسبب تقلص للمتراص ونزع للفراغات وبالتالي زيادة في نسبة التكاثر. أما للمواد اللابلورية والتي لا يوجد لها جسر بين الحبيبات (العنق) يمكن تكثيفها عن طريق التدفق اللزج، والذي ينطوي عنه تشوه في الحبيبات كما في الشكل (05. II).



الشكل (3.II): آلية التبخر والتكاثف [5]



الشكل (4.II): يمثل آليات مختلفة في تلييد مجموعة من الحبيبات الى كتلة موحدة (1) إنتشار السطحي، (2) إنتشار شبكي من السطح، (3) نقل البخار، (4) انتشار الحدود الحبيبية، (5) إنتشار شبكي من الحدود الحبيبية، و (6) تدفق اللدن [8]



الشكل (II.5): نموذج اثنين من الحبيبات مصنوعة من كرة زجاجية تم تلييدها عند 1000°C)
 x و a يمثل نصف القطر العنق والرقبة على التوالي ([8].

الجدول (II.1): كيفية انتقال المادة اثناء التلييد [8]

نوع المادة	اليات انتقال المادة	منبع المادة	فخ المادة	تكتيف المادة	عدم تكتيف المادة
متعدد البلورات	الانتشار السطحي	السطح	العنق		X
	الانتشار الشبكي (الحجمي)	السطح	العنق		X
	انتقال البخار	السطح	العنق		X
	الانتشار عبر الحدود الحبيبية	الحدود الحبيبية	العنق	X	
	الانتشار الشبكي	الحدود الحبيبية	العنق	X	
	تدفق لدن	انحلال	العنق	X	
لا بلوري	/	غير محدد	غير محدد	X	

II.2.4.1. آلية التلييد بوجود طور سائل

إن درجة حرارة تلييد بعض المواد الحرارية عالية جداً وبالتالي فصناعتها تحتاج إلى طاقة كبيرة، وللتخفيض من هذه الطاقة تضاف إليها مواد أخرى تشكل طوراً أو أطواراً سائلة في درجات حرارة أقل من درجة حرارة التلييد، فوجود السائل يسهل عملية تكثيف المادة سواء تفاعل مع الماد الأم أم لا، وفعالية هذا التكاثر تعتمد على وجود كمية السائل، وانحلالية الطور الصلب في السائل، والانتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبية، وهي مقسمة إلى ثلاثة مراحل (الشكل II.6) ([10]).

1- يحدث في المرحلة الأولى إعادة ترتيب الحبيبات ويتم ذلك بتشكيل الطور السائل، الذي يلعب دور في إعادة ترتيبها

2- ويحدث في المرحلة الثانية نمو للحبيبات بتغير شكلها نتيجة ضغط السائل المتشكل على الحبيبات وبالتالي تكثيف للمادة بواسطة ترسب المحلول.

3- تناقص الفراغات في المرحلة النهائية من عملية التلييد ونحصل على بنية مترابطة .

ومن مميزات أن هناك مواد لا يمكن تلييدها في الحالة الصلبة مثل تنيريد السيليكون، ونتيجة لذلك يتم استخدام عملية التلييد بوجد الطور السائل، إلا أنها تتضمن بعض السلبات ومن أهمها ضعف الخصائص الميكانيكية للمادة مما يحد من استعمالها الصناعية وخاصة عند درجات الحرارة العالية.

II.5.1. العوامل المؤثرة على تنشيط التلييد

تنشيط التلييد بمعنى تسريعه وخفض درجة الحرارة وزمن المعالجة، ويمكن تحقيقه بعدة طرق من

بينها [5]

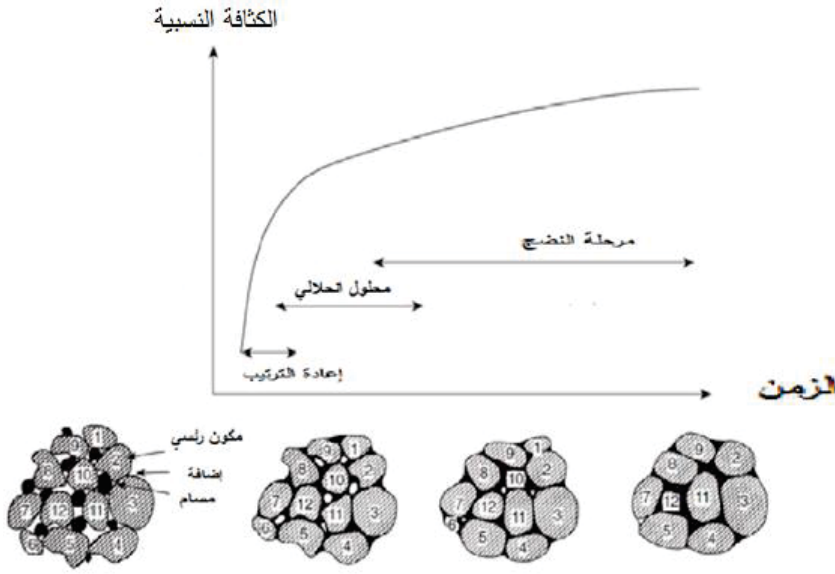
1- إستعمال السحق الجيد أو الطرق الكيميائية للحصول على حبيبات دقيقة

2- تجانس الخلائط

3- إستعمال ضغط عالي أو متوازن

4- استعمال مسحوق ذو توزيع حبيبي غير متجانس، حيث تقوم الحبيبات الصغيرة بملأ الفراغات الموجودة بين الحبيبات الكبيرة و تزيد من مساحة سطوح التلامس.

5- إضافة بعض المواد لتشكيل طور أو أطوار سائلة في درجة حرارة أقل، فوجود هذا الطور يسهل عملية تكاثر المادة.



الشكل (6.II) : مراحل التلبيد في وجود طور سائل [8]

2.II. نماذج التحولات الطورية و القوانين الحركية

تعتمد أغلب التحولات الطورية للمواد على ظاهرة الانتشار، ومن بينها تفاعلات الترسيب لتكوين أطوار جديدة، وكل تحول طوري يمر بمرحلتين التتوي والنمو.

1.2.II. التتوي (germination)

هو أول مرحلة في عملية تشكيل أي طور ترموديناميكي جديد أو بنية جديدة عن طريق التجميع الذاتي أو التنظيم الذاتي، وهو مرحلة حساسة جداً اتجاه وجود الشوائب، ولقد تم تقسيمه إلى نمطين وهما المتجانس واللامتجانس، حيث يحدث التتوي المتجانس بعيداً عن سطح النظام، في حين أن التتوي غير المتجانس يحدث على سطح النظام [11]، وبشكل عام تتم عملية التتوي على مرحلتين:

1. انشاء عيوب نقطية في المادة الصلبة الأولية.
2. تجمع هذه العيوب يؤدي إلى ترسب طور جديد والذي يبدأ بتشكيل نويات (بلورات صغيرة الحجم).

كما يمكن تمييز التتوي بمقدار يدعى التوتر السطحي للتتوي (γ)، وهو عدد النويات المتشكلة في وحدة الزمن ووحدة مساحة سطح الطور الابتدائي A، الذي يحدث فيه التتوي.

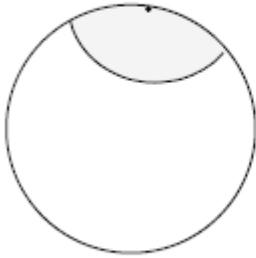
2.2.II. النمو (croissance)

وهي العملية التي تصف تشكل البلورات اثناء عملية التبلور، ويمثل أيضا سرعة التحول بواسطة الانتشار ويحدث نمو للبلورات عموما بعد عملية التتوي، ويتحدد نمو نوي مستقر أساسا بواسطة عاملين وهما: [12، 13]

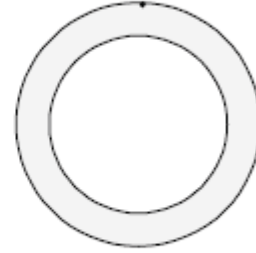
1. سرعة إنتقال الذرات نحو السطح البيني الفاصل بين الطور الأم والطور الجديد.

2. قدرة الذرات المتقلبة اجتياز السطح الفاصل بين الطور الام والطور الجديد.

كما أن السرعة الكلية لأي تحول طوري تتعلق أساسا بسرعة كل من التتوي والنمو، فإذا كانت سرعة النمو هي نفسها في جميع الاتجاهات، فيكون النمو موحد الخواص (الشكل 7.II)، أما إذا كانت سرعة النمو مختلفة فيكون النمو متباين الخواص (الشكل 7.II)، اين يكون النمو سريع الى ابعد الحدود على طول السطح، والحببية تُغطي فوريا بطبقة رقيقة من الطور الجديد وتكون السرعة مركبة من مركبتين احدهما مماسيه لانهائية ومركبة قطرية محدودة



نمو موحد الخواص



نمو متباين الخواص

الشكل (7.II) : نموذج النمو للحبيبية [12]

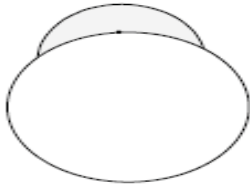
إن تطور إتجاه الطور الجديد هو أيضا عامل مهم يجب مراعاته عند نمو النويات، وهكذا يمكن ان يتطور الطور الجديد كالتالي:

1. إما خارج الحبيبية وهذا ما يسمى بالتطور الخارجي (الشكل 8.II)

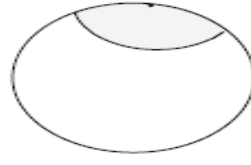
2. وإما داخل الحبيبية ويسمى بالتطور الداخلي (الشكل 8.II)

كما يعتمد أيضا اتجاه التطور في الواقع على طبيعة العيوب النقطية للمحلول الصلب الناتج، وهو

ما يماثل نمو أكسيد من معدن. [14]



التطور الخارجي



التطور الداخلي

الشكل (8.II) : تمثيل تطور الطور الجديدة [12]

بالإضافة إلى ذلك، فإن نمو النوية يستمر في عدة خطوات أساسية تحدث في مناطق تفاعل مختلفة، وهذه الخطوات هي تفاعلات بينية (سطوح بينية) ومراحل الانتشار، ويمكن أن تحدث التفاعلات البينية إما على السطح البيني الداخلي (بين صلب - صلب) أو على السطح البيني (بين الطور الصلب النهائي - غاز).

3.2.II. النماذج الحركية الرئيسية

يجب أن تتكامل النماذج مع وجود عمليتي التنوي والنمو والتي تدفع بتطور مناطق التفاعل (السطح، السطوح البينية، مناطق الانتشار)، أين تحدث المراحل المختلفة لتحويل المادة الصلبة. وهكذا تظهر حالتان:

1. الحالات الحدودية والتي تجرى فيها إحدى العمليتين بسرعة أمام الأخرى.
2. والحالات المعقدة والتي تجرى فيها العمليتان في وقت واحد أو معا.

1.3.2.II. نماذج الحالات الحدودية

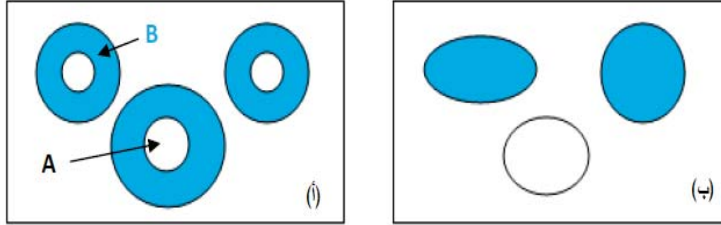
يحدث في هذه النماذج واحدة من العمليتين التنوي أو النمو بسرعة كبيرة مقارنة بالأخرى، وهناك نوعان من النماذج:

1.1.3.2.II. نماذج التنوي الفورية

تغطي جميع سطوح حبيبات الطور الابتدائي بالطور الجديد في اللحظة الأولى من التفاعل، وبعدها مباشرة يخضع الطور الجديد إلى عملية النمو، وإثناء فحص المسحوق خلال التفاعل يظهر أن كل الحبيبات لها نفس الحالة بلب من الطور A مغطى بطبقة من الطور B (الشكل (9.II) (أ))، وهذه الطبقة لها نفس السمك لجميع الحبيبات مهما كانت أشكالها و أحجامها.

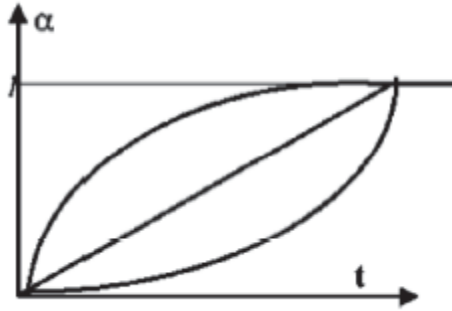
2.1.3.2.II نماذج النمو الفوري

يحدث في هذه الحالة أنه كلما ظهر نُوي في حبيبة الطور الأم، يتم تحويلها مباشرة إلى الطور الجديد، ويوضح فحص المسحوق أثناء التفاعل أن حبيبات كل من الطور الأم والجديد تبدو كاملة. (الشكل (9.II) (ب))



الشكل (9.II) : يمثل نموذج التتوي الفوري (أ) او نموذج النمو الفوري (ب) [13]

إنَّ جميع القوانين الناتجة عن نماذج "الحالة الحدية تؤدي إلى المنحنيات الحركية المبينة في الشكل (10.II) [13]



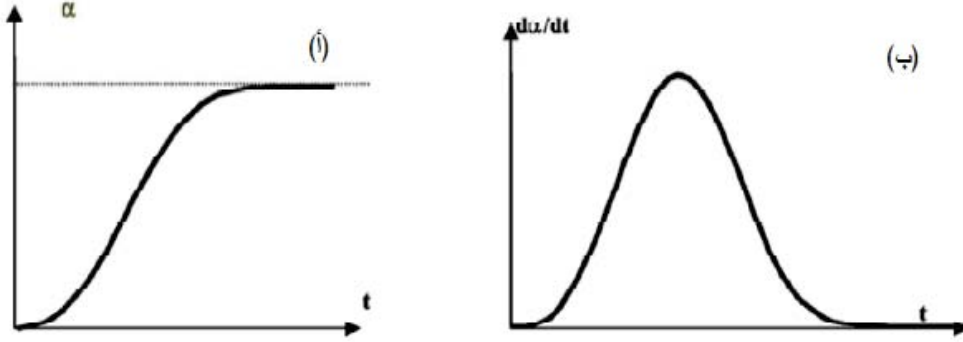
الشكل (10.II) : اشكال القوانين الحركية لنماذج "الحالة الحدية" [13]

2.3.2.II نماذج الحالات المعقدة

إنَّ بعض التفاعلات، من غير الممكن محاكاة منحنياتها $\alpha(t)$ بواسطة نماذج "حالة الحدود"، بل سوف نتعامل مع "الحالات المعقدة"، والتي فيها يكون هناك تنافس بين عمليتي التتوي والنمو، ولا يمكن اعتبار أي من هاتين العمليتين سريعة جداً أمام الأخرى، والحالات المعقدة تتوافق مع:

1. إما إلى نماذج تنوي - نمو متباينة الخواص، أين تبدأ الحبيبات في التحول عند لحظات مختلفة مع نمو متباين الخواص.

2. أو إلى نماذج تنوي - نمو موحد الخواص، أين يتم تحول كل حبيبة من المسحوق بعد ظهور النويات بشكل عشوائي على سطحها، وتنمو بشكل موحد الخواص. وفي معظم الحالات تؤدي هذه القوانين إلى منحنيات حركية لها نقطة انعطاف وسرعة حدية عظمي كما هو موضح في الشكل (11.II.أ و ب)،



الشكل (11.II) : منحنى الحركية في الحالة المعقدة [13]

4.2.II. نماذج التحول الطورية

تبعاً لقوانين التنوي والنمو المختارة فإنَّ هناك عدة نماذج طورت من طرف مجموعة من الباحثين منذ 70 سنة، وفي سنة 1966 نشر Sharp وفريقه مقالا علميا يتكلم فيه عن نماذج التحول والذي يمكن وصفها بالأخذ بعين الاعتبار ما يلي: [15]

1. نمط التنوي: لحظي أم لا.
2. نمط نمو النوي: لحظي، متباين الخواص أو موحد الخواص .
3. اتجاه تطور الطور الجديد: داخلي أو خارجي.
4. مرحلة الحد من النمو: تفاعل بيني (داخلي أو خارجي) أم انتشار.
5. هندسة الحبيبات: كروية أو اسطوانية أو صفائحية الشكل.

و نلخص جميع عمليات تحول النماذج في الجدول (2.II)

1.4.2.II. التنوي في الحجم و النمو موحد الخواص A_n

تم تطوير هذا النموذج من قبل [17] Avrami و [18] Mehl، وتم استنتاجه فيما بعد من قبل [19] Erofeev مع قانون مختلف من التنوي، وأعتبر هؤلاء الباحثون ان التنوي في حجم المادة الصلبة يُتبع بنمو موحد الخواص للنويات، ويأخذ هذا النموذج في الحسبان استعادة المواقع المحتملة عند التنوي واستعادة النويات أثناء النمو.

2.4.2.II. التنوي العشوائي و النمو الفوري F_1

لهذا القانون المعروف بالرتبة 1 (المشار إليه بالرمز F_1) ليس له أي معني فيزيائي حسب [20] Sharp et al، لكن من السهل إيجاد المعادلة الناتجة عن هذا القانون في حالة تنوي عشوائي يتبعه نمو لحظي على كل حبة، حيث تكتب المعادلة كالتالي:

$$\ln(1 - \alpha) = -kt \dots\dots\dots (II. 11)$$

كما نستطيع إيجاد هذا القانون باعتبار نموذج Avrami للصفائح والتنوي الفوري المفترض أي يعني المعادلة التالية: $-\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} = kt$ ، لما $n=1$.

3.4.2.II. التنوي الفوري و النمو المحدود من خلال سطح بيني داخلي مع تطور داخلي للطور الجديد (Rn)

يحدث التنوي لجميع الحبيبات في نفس الوقت وكل نُوي يُغطي سطح الحبيبة، ويعتبر النمو المماسي اسرع بالنسبة إلى النمو القطري (نمو متباين الخواص)، كما يعتبر التفاعل محدودا من أجل النمو ويحدث على مستوى السطح البيني للتفاعل بين الطور الأم والطور الجديد المتشكل، ويكتب قانون الحركة بالشكل التالي:

$$\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} = -kt \dots\dots\dots (II. 12)$$

حيث n يعتمد على هندسة السطح البيني للتفاعل، وبالنسبة لصفحة $n = 1$ فهذا القانون يدعى R_1 ، ومن اجل سطح بيني ذو شكل أسطواني فان $n = 2$ ، ويدعى R_2 ، بينما اذا كان السطح البيني كروي الشكل فان $n = 3$ ، ويدعى هذا القانون R_3 . [15]

4.4.2.II. التنوي الفوري والنمو المحدود من خلال مرحلة الانتشار مع تطور داخلي للطور الجديد (Dn)

في هذه الحالة يتم تنوي فوري لجميع الحبيبات وكل نوي يشغل السطح الكلي للحبيبة، لذلك فان الانتشار الوسيطي للتفاعل داخل طبقة الطور المتشكل هو المرحلة المحدودة، كما يفترض في هذه الحالة ان نسبة الحجوم المولية بين الطور المتشكل والطور الابتدائي يساوي 1، ويعتمد قانون الحركة على هندسة النظام فبالنسبة للحبيبات ذات الشكل الصفائحي فان الانتشار يحدث في بعد واحد والقانون يدعى D_1 و يكتب بالشكل:

$$\alpha^2 = kt \dots \dots \dots (II.13)$$

ومن أجل الإنتشار في الحبيبات ذات الشكل الاسطواني، فإن معادلة الحركة في هذه الحالة تدعى D_2 وتم الحصول عليها من طرف **Holt** وفريقة [21]

$$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha = kt \dots \dots \dots (II.14)$$

وقد تم تحديد القانون الحركي للإنتشار الداخلي للحبيبات ذات الأشكال الكروية، من طرف **Ginstling** و **[22] Brounshtein**، والذي دعاه ب D_4 ومعادلته تكتب بالشكل التالي:

$$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = kt \dots \dots \dots (II.15)$$

وكثيرا ما يستخدم قانون الانتشار الذي صاغه **[23] Jander** والذي دعاه ب D_3 و تكتب معادلته من الشكل التالي:

$$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = kt \dots \dots \dots (II.16)$$

باستثناء قوانين افرامي (A_n) ، فإن القوانين التابعة للنماذج $(F_n - R_n - D_n)$ تتوافق مع عملية التنوي والمفروض في هذه الحالة لحظيا في كل من $(R_n - D_n)$ ، وأيضا في النموذج F_1 ، وبما أن قوانين أفرامي قائمة على أساس عشوائي الشكل للنويات من حيث الحجم، فإنها غير قابلة للاستخدام من حيث المبدأ في حالة التفاعلات بين المادة الصلبة والغاز، أو تفكك المواد الصلبة غير العضوية التي تتشكل فيها النويات على سطح الجسم الصلب، ومع ذلك وكما أشار العديد من المؤلفين [24، 25]، فإن هذا القانون ليس له معنى فيزيائي، لذلك فالتطبيق المباشر للقانون المكافئ صالح فقط في حالة التماثل المستوي و الكروي، ولا يمكن اعتباره إلا للطبقات الرقيقة لأنه في بداية التفاعل، ويكون تدفق الانتشار في الإحداثيات المستوية والكروية هو نفسه إلى حد كبير.

الجدول (2.II): نماذج التحول [16]

حبيبات صفائحية	حبيبات اسطوانية	حبيبات كروية	نمو آني		
(F ₁)	(F ₁)	(F ₁)			
سطح بيني داخلي (R ₁)	سطح بيني داخلي (R ₂)	سطح بيني داخلي (R ₃)	تطور داخلي	تتوي آني	
سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي			
انتشار (D ₁)	انتشار (D ₂)	انتشار (D ₄)			
سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	تطور خارجي		
سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي			
انتشار	انتشار	انتشار			
سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	تطور داخلي	النمو والتتوي متباين الخواص	
سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي			
انتشار	انتشار	انتشار			
سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	تطور خارجي		
سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي			
انتشار	انتشار	انتشار			
سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	تطور داخلي		النمو والتتوي موحد الخواص
سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي			
سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	سطح بيني داخلي	تطور خارجي		
سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي	سطح بيني خارجي			

5.2.II. حركية التحولات الطورية

هناك عدة طرق لحساب طاقة التنشيط (E_a) ومعاملات الحركة (m, n) وذلك باستعمال جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) والتحليل الحراري الكتلي (TG) بطريقتين وهي:

1. ثبوت درجة الحرارة
2. عدم ثبوت درجة الحرارة

1.5.2.II. حساب طاقات التنشيط

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

1.1.5.2.II. ثبوت درجة حرارة المعالجة

في هذه الحالة درجة الحرارة لا تتغير أثناء المعالجة، وتعتمد هذه الطريقة على نتائج التحليل الحراري التفاضلي DTA، واستنادا لنظرية Johnson–Mehl–Avrami (JMA) حول تغيرات الحجم النسبي لطور متشكل بدلالة الزمن، وبثبوت درجة الحرارة [26].

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \dots \dots \dots (II. 17)$$

حيث أن:

- x = الحجم النسبي اللحظي المتشكل في زمن معين (نسبة التبلور).
- n = هو الثابت الأسّي لأفرامي (Avrami exponent).
- k = ثابت سرعة التفاعل ويتعلق بدرجة الحرارة ويعطي حسب علاقة Arrhenius [26].

$$k = k_0 \exp[-E_a/RT] \dots \dots \dots (II. 18)$$

حيث يمثل كل من E_a و T و k_0 و R على التوالي: طاقة التنشيط ودرجة حرارة التحول بالكلفن ومعامل التذبذب الذري وثابت الغازات المثالية، و بأخذ لوغاريتم المعادلة (17) مرتين نجد مايلي:

$$\ln(-\ln(1 - x)) = n \ln(k) + n \ln(t) \dots \dots \dots (II. 19)$$

وفي درجة حرارة معينة يمكن تعيين قيمة n و k وذلك برسم بيانات تغيرات $\ln(-\ln(1-x))$ بدلالة $\ln(t)$ وبعد تعيين k يمكن حساب طاقة التنشيط E_a وكذلك معامل التذبذب الذري k_0 وذلك برسم البيان $\ln(k)$ بدلالة $(1/T)$ بعد أخذ لوغاريتم المعادلة (18) فتصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$\ln(k) = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (II. 20)$$

وانطلاقاً من المعادلتين (17) و(18) يمكن إيجاد عبارة سرعة التبلور $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ وهي كالتالي:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = kf(x) = k_0 \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right]f(x) \dots \dots \dots (II. 21)$$

وبإدخال اللوغاريتم على المعادلة (21):[26]

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left(k_0 n(1-n)^{\frac{n-1}{n}}\right)(1-n) - \frac{E_a}{RT} = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E_a}{RT} \dots (II. 22)$$

كما اقترح **legero** وجماعته [27] طريقة رياضية بالاستناد إلى نتائج التجارب اللاكظومة حيث يتم اختيار مجموعة من قيم x في كل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين، ونرسم لأجل قيم محددة لـ x في كل تجربة الدالة الخطية $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة $1/T$ وطاقة التنشيط E_a تمثل ميل الدالة الخطية المبينة في المعادلة (22)، وبمعرفة قيم طاقة التنشيط عند قيم x المختلفة فإنه يمكننا حساب $\ln(k_0 f(x))$ لمختلف سرع التسخين، وذلك بالاعتماد على المعادلة (22)، وبالتالي يمكن حساب معامل أفرامي n الدال على آلية التبلور بأخذ أزواج من نسبة التبلور x_1 و x_2 والتي تحقق لنا الشرط التالي: [27]

$$\ln[(k_0 f(x_1))] = \ln[(k_0 f(x_2))] \dots \dots \dots (II. 23)$$

ومنه نجد:

$$\begin{aligned} \ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] \\ = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \dots (II. 24) \end{aligned}$$

ويمكن حساب n بالاعتماد على العلاقة التالية: [27]

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)}\right)}{\ln\left[\frac{(1-x_2)\ln(1-x_2)}{(1-x_1)\ln(1-x_1)}\right]} \dots \dots \dots (II. 25)$$

II.2.1.5.2. عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة

II. 1.2.1.5.2. التحليل الحراري التفاضلي

يمكن حساب طاقة التنشيط وكذا عوامل التشكل استناداً إلى نتائج التحليل الحراري التفاضلي حيث تتغير درجة حرارة المعالجة بدلالة الزمن وتكون كالتالي:

$$T = T_0 + \int \varphi dt \dots\dots\dots (II.26)$$

T : درجة الحرارة في اللحظة t .

T_0 : درجة الحرارة الابتدائية.

$\varphi = \frac{dT}{dt}$ سرعة التسخين، وبالتالي فإن k يتغير بتغير الزمن، بتعويض المعادلة (26) في (17) نجد:

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{k(T - T_0)}{\varphi} \right]^n \right\} \dots\dots\dots (II.27)$$

ويتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن تكتب سرعة التبلور $\frac{dx}{dt}$ بالشكل التالي :

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \left(\frac{dT}{dt} \right) \dots\dots\dots (II.28)$$

وتكون نسبة التغير بدلالة درجة الحرارة وبثبوت الزمن معدومة وذلك لأن ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد ومواقع الجزيئات التي يشملها النظام، و تصبح عبارة سرعة التبلور كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(1 - x) \exp \left(- \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right) \dots\dots\dots (II.29)$$

كما تكون سرعة التبلور اعظمية في درجة حرارة النبض T_p ومشتقتها بالنسبة للزمن يكون معدوما

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \dots\dots\dots (II.30)$$

$$\left(\frac{dT}{dt} \right) \left(\frac{dx}{dT} \right) = k_0(1 - x) \exp \left(- \left(\frac{E_a}{RT_p} \right) \right) \dots\dots\dots (II.31)$$

$$\frac{E_a T}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = k_0 \exp \left(- \left(\frac{E_a}{RT_p} \right) \right) \dots\dots\dots (II.32)$$

وبعد تبسيط وتعديل المعادلة (32)، توصل الباحث **Kissinger** لحساب طاقة التنشيط من

معادلة التالية: [28]

$$\ln \left(\frac{\varphi}{T_p^2} \right) = - \frac{E_a}{RT_p} + cons \dots\dots\dots (II.33)$$

وتم حساب طاقة التنشيط بتمثيل الدالة الخطية $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_p}$ وحساب ميلها، ويتم أيضا حساب معامل أفرمي n من المعادلة التالية: [29]

$$n = -\frac{2.5T_p^2 R}{\Delta T_p E_a} \dots \dots \dots (II. 34)$$

حيث ΔT_p منتصف ارتفاع النبض

كما قام **Matusita** وفريقه [30] بإجراء تحويل على معادلة كيسنجر لتصبح بالشكل التالي

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)^n = -\frac{mE_a}{RT_p} + cons \dots \dots \dots (II. 35)$$

حيث أن: n هو معامل أفرمي و m هو المعامل العددي الذي يحدد آلية نمو الحبيبات، ويتمثيل $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_p}$ نحصل على خط مستقيم ميله ثابت نحسب منه m .

2.2.1.5.2.II التحليل الحراري الكلي TG

التحليل الحراري الكلي TG يعبر عن تناقص الكتلة بدلالة الزمن، يمكن رسم البيان DTG بدلالة الزمن انطلاقا من منحنى TG [31] والذي يمثل سرعة تناقص الكتلة حيث:

$$DTG = \frac{dm}{dt} \dots \dots \dots (II. 36)$$

وباستعمال منحنى تغيرات سرعة تناقص الكتلة لمختلف سرعات التسخين يمكن التأكد من النتائج السابقة للتحليل الحراري التفاضلي DTA بالاعتماد على المعادلة (30) التي تعبر عن سرعة التشكل، ويمكننا كتابتها من الشكل التالي:

$$\frac{dm}{dt} = kf(m) \dots \dots \dots (II. 37)$$

حيث تمثل كل من m و k الكتلة المتبقية و ثابت سرعة التفاعل على الترتيب و $f(m)$ دالة تتعلق بالكتلة، وبإدخال عبارة ثابت سرعة التفاعل k وأخذ اللوغاريتم تصبح المعادلة (38) كما يلي:

$$\ln\left(\frac{dm}{dt}\right) = \ln(-DTG) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(k_0 f(m)) \dots \dots \dots (II. 38)$$

حيث يمثل كل من E_a و T و k_0 و R على التوالي: طاقة التنشيط و درجة حرارة التحول بالكلفن ومعامل التذبذب الذري وثابت الغازات المثالية، كما يمكن تحديد طاقة التنشيط E_a و ذلك برسم الدالة

الخطية $\ln(-DTG)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T$ لمختلف سرعات التسخين لنفس قيمة درجة التحول Y ، والذي يعطى بالعلاقة:

$$Y = \frac{m_t - m_0}{m_0 - m_\infty} \dots \dots \dots (II.39)$$

Y : درجة التحويل m_0 : الكتلة الابتدائية ($t=0$)

m_t : الكتلة في كل لحظة t من التسخين m_∞ : الكتلة النهائية

وتحسب طاقة التنشيط من ميل البيان، ويمكننا أيضا حساب طاقة التنشيط باستعمال طريقة

Ozawa [32] بالاعتماد على العلاقة التالية:

$$\ln(\varphi) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} + c_1 \dots \dots \dots (II.40)$$

او باستعمال طريقة **Boswell [33]** بالاعتماد على المعادلة التالية:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + c_2 \dots \dots \dots (II.41)$$

- [1] JL Charmant, « Les Céramiques Thermomécanique » presses du CNRS p : 18-22 France (1989)
- [2] A Harabi, *Studies of an alumina–chromia system containing mullite.*, These Doctorat Manchester Materials Science Centre, UMIST, Manchester, UK, 1990
- [3] S Somiya and Y. Hirata, *Mullite powder technology and applications in Japan.* American Ceramic Society Bulletin, 1991. **70**(10): p. 1624-1632
- [4] P Denoirjean-Deriu, D. Bernache-Assollant, and G. Gauthier, *Cinétique de frittage d'une poudre agglomérée: le nitrure d'aluminium.* Journal de chimie physique, 1993 :90 .p. 2083-2101.
- [5] G Cizeron , *Le frittage sous son aspect physico-chimique.* Paris, (1968).
- [6] F Sahnoune, *préparation de matériaux thermiques kaolin - alumine et étude de l'effet des additifs sur leurs propriétés électriques,thermiques et mécaniques,* These Doctorat UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF 1.(2008)
- [7] JM Haussonne, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration.* Vol. 16. 2005: PPUR presses polytechniques
- [8] MN Rahaman, *Sintering of ceramics.* 2007: CRC press.
- [9] SJL Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure.* 2005: Elsevier Butterworth-Heinemann
- [10] NP Bansal and AR Boccaccini, *Ceramics and composites processing methods.* 2012: John Wiley and Sons
- [11] HR Pruppacher and JD Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation: Reprinted 1980.* 2012: Springer Science & Business Media
- [12] L Favergeon, *Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides-Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.* 2006, école nationale supérieure des mines de saint-etienne
- [13] M Soustelle , *Cinétique hétérogène (vol. 1, 2, 3 et 4).* Hermès, Paris, 2006. **228**
- [14] A Galerie, J. Fouletier, and P. Sarrazin, *Les mécanismes de la corrosion sèche-Une approche cinétique: Une approche cinétique.* 2012: EDP sciences
- [15] S Perrin, *Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octoxyde de triuranium par l'hydrogène.* 2002, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
- [16] P Michèle, F Loic, and S Michel, *From the drawbacks of the Arrhenius-f (α) rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid–gas reactions.* Thermochemica Acta, 2011. **525**(1-2): p. 93-102
- [17] M Avrami , *Interfacial electrochemistry: theory: experiment, and applications.* J. Chem. Phys, 1939. **7**: p. 103.

- [18] W Johnson and R Mehl, Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. *Transactions of the AIME*, 1939.(135), : p 416–458..
- [19] B Erofeev ,*Generalized equation of chemical kinetics and its application to reactions involving solid bodies.* in *Dokl. Akad. Nauk USSR*. 1946
- [20] J Sharp, G Brindley, and BN Achar, *Numerical data for some commonly used solid state reaction equations.* *Journal of the American Ceramic Society*, 1966. **49**(7): p. 379-382.
- [21] JB Holt, IB Cutler, and ME Wadsworth, *Rate of thermal dehydration of kaolinite in vacuum.* *Journal of the American Ceramic Society*, 1962. **45**(3): p. 133-136.
- [22] A Ginstling, and B Brounshtein, *Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles.* *J. Appl. Chem. USSR*, 1950. **23**(12): p. 1327-1338
- [23] W Jander, *Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen.* *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1927. **163**(1): p. 1-30.
- [24] H McIlvried, and F Massoth, *Effect of particle size distribution on Gas-solid reaction kinetics for spherical particles.* *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1973. **12**(2): p. 225-229.
- [25] H Schmalzried, *Solid-state reactions*, in *Treatise on Solid State Chemistry*. 1976, Springer. p. 233-279.
- [26] M Romero, J Martín-Márquez, and JM Rincón, *Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production.* *Journal of the European Ceramic Society*, 2006. **26**(9): p. 1647-1652.
- [27] R Ligeró, et al., *A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses.* *Journal of materials science*, 1991. **26**(1): p. 211-215.
- [28] HE Kissinger, *Reaction kinetics in differential thermal analysis.* *Analytical chemistry*, 1957. **29**(11): p. 1702-1706
- [29] J Augis and J Bennett, *Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1978. **13**(2): p. 283-292.
- [30] K Matusita and S Sakka, *Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot.* *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980. **38**: p. 741-746.
- [31] KC Liu, G Thomas, A Caballero, JS Moya and S De Aza, *Mullite formation in kaolinite- α -alumina.* *Acta metallurgica et materialia*, 1994. **42**(2): p. 489-495.
- [32] T Ozawa, *A new method of analyzing thermogravimetric data.* *Bulletin of the chemical society of Japan*, 1965. **38**(11): p. 1881-1886.
- [33] P Boswell, *On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1980. **18**(2): p. 353-358.

الفصل الثالث

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

مدخل

تأكدنا في بداية هذا الفصل من ماهية المواد الأولية المستعملة، ثم قمنا بعرض لمختلف الطرق المتبعة في تحضير وتلييد مركبي الميليت و الميليت زركونيا، و كما لم ننسى في الأخير أن نتطرق لمختلف طرق التحليل و القياس المتبعة في التجربة و أهم الأجهزة المستعملة فيها.

1.III. المواد الأولية المستعملة

1.1.III. الهالوزايت

استعملنا في دراستنا الهالوزايت الجزائرية (DD1)، والتي تحصلنا عليها من جبل دباغ الكائن بضواحي مدينة قالمة صيغتها الكيميائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$ ، وهي عبارة عن أحجار ذات أشكال مختلفة يميل لونها إلى اللون الأبيض وهي ذات صلادة منخفضة وتقدر كتلتها الحجمية بحوالي $\rho = 2,53 \frac{g}{cm^3}$ أي ما يعادل 98 % من الكتلة الحجمية النظرية، سحقنا هذه الحجاره جيداً بواسطة جهاز ساحق آلي حتى أصبح معدل قطر الحبيبات صغير جداً وهذا بعد قياسنا لمعدل قطر حجم الحبيبات بواسطة جهاز قياس حجم الحبيبات. كما قمنا أيضاً بتعريض هذا المسحوق على جهاز حيود الأشعة السينية باستعمال الشروط التجريبية التالية:

زاوية الحيود الصغرى $2\theta = 10^\circ$ والعظمى $2\theta = 70^\circ$ ، واستعملنا أثناء انجاز هذا البحث طول موجي وحيد للأشعة السينية لمهبط النحاس $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ، وبواسطة بطاقات تعريف العناصر تم التعرف على ماهية المادة والتي هي عبارة عن هالوزايت ذات الصيغة الكيميائية التالية : $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$.

2.1.III. هيدروكسيد الألومنيوم المخبري $Al(OH)_3$

استعملنا في دراستنا هيدروكسيد الألومنيوم المخبري عالي النقاوة المنتج من طرف شركة (PROLABO)، أين قمنا بكلسنة هذا الأخير عند درجة حرارة $450^\circ C$ لمدة ساعتين لأجل الحصول على البوهيميت، وعند تعريضنا ما سبق على حيود الأشعة السينية تبين أن المسحوق المكلسن هو البهومييت ذو الصيغة الكيميائية $(AlOOH)$ ، وبعد تعرفنا على ماهية المادة قمنا بإضافة مسحوق البهومييت إلى الهالوزايت حسب الصيغة الستكيومترية لتكوين مادة الميليت، حيث قمنا بخلط المزيج خطأً جيداً وسحقه بواسطة جهاز ساحق آلي لمدة 5 ساعات بوجود الإيثانول مع تطبيق سرعة دوران قدرها 250 دورة في الدقيقة، ثم قمنا بتجفيف المزيج في فرن تجفيف عند درجة حرارة $150^\circ C$ لمدة 24 ساعة، ثم حضرنا المساحيق بكميات كافية لاستخدامها في جميع تجاربنا، كالمعالجة الحرارية والتي تمت في درجات حرارة مختلفة وباستعمال فرن من نوع ST-1800MX، تصل درجة حرارته القصوى إلى غاية $1800^\circ C$ وبسرعة تسخين $10^\circ C/min$ ، ويمكننا تلخيص عمليات التحضير في شكل تخطيطي كما هو موضح في الشكل (07.III).

3.1.III. أكسيد الزركونيوم ZrO_2

استعملنا في دراستنا أكسيد الزركونيوم ZrO_2 ، وهو عبارة عن مسحوق تجاري أبيض اللون تصل درجة نقاوته إلى 99.99%، كما توجد به بعض الشوائب بنسب قليلة جدا وهي عبارة عن أكاسيد.

2.III. الطرق المتبعة في التلييد

إتبعنا في عملية التلييد طريقتين:

- تلييد المسحوق هالوزايت - بهوميت بدون إضافات
 - تلييد المسحوق هالوزايت - بهوميت بإضافة أكسيد الزركونيوم ودراسة تأثير كل من درجة الحرارة وأكسيد الزركونيوم على تلييد الميليت، ودراسة تأثير هذا الأخير على تلييد الميليت قمنا بالخطوات التالية:
- أخذنا المسحوق المتكون من الهالوزايت و البوهميت وأضفنا إليه نسبا كتلية مختلفة، من أكسيد الزركونيوم وذلك باستعمال ميزان كهروميكانيكي [KERN ARS 220-4] تصل كتلته القصوى إلى 220 g وحساسيته تقدر بحوالي 0,0001 g، وأضفنا الإيثانول إلى المزيج بنسب معينة ثم قمنا بعملية الخلط بواسطة ساحق آلي وذلك لمدة 5 ساعات وسرعة دوران تقدر بحوالي 250 rpm لكل تركيز معين لأوكسيد الزركونيوم، وفي الأخير قمنا بتجفيف المسحوق في فرن تجفيف.

3.III. صناعة العينات

كبنا العينات المحضرة داخل قالب من الفولاذ المعالج باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي يدوي تصل قيمة كتلة التي يمكن أن يطبقها 12 طن، أما أبعاد العينات لمختلف أنواع المساحيق المدروسة فهي ذات قطر ثابت (d = 13 mm) وأوزان متقاربة، حيث طبقنا كتلة واحدة قدرها 1 طن على جميع المساحيق و الذي يوافق ضغط مقداره 75 MPa كما هو موضح في الشكل (1.III) وتم اختبار هذا الضغط بعد القيام بعدة تجارب في هذا الشأن، أين لاحظنا أن جميع المساحيق المضاف إليها أكسيد الزركونيوم وغير المضاف إليها تتحمل كتلاً أكبر من 1 طن إلا أنه أثناء المعالجة الحرارية لهذه العينات وإخراجها من الفرن تظهر بها بعض التشققات الداخلية وكانت أحسن نتيجة للضغط هي 75 MPa.



الشكل (1.III): جهاز الضغط الهيدروستاتيكي

4.III. تلييد العينات

بعد الانتهاء من عملية التحضير، قمنا بتلييد العينات في فرن من نوع ST-1800MX تصل درجة حرارته القصوى إلى 1800°C وسرعة تسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، وبعد مرور الوقت اللازم للتلييد كنا نبرد العينات ببطء داخل الفرن باستعمال نفس شروط التسخين.

5.III. قياس الكتلة الحجمية

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة وتمت مقارنتها بالكتلة الحجمية النظرية، وذلك من أجل معرفة نسبة التلييد، ولتحقيق ذلك استعملنا ميزان كهروميكانيكي من نوع KERN ARS 220-4 يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس، حيث قمنا بحساب الكتلة الحجمية بإتباع الطريقة التالية:

- قياس كتلة العينة في الهواء (m_1)
- وضع العينة في وعاء تجفيف ثم نقوم بعملية اخراج الهواء من العينة تحت ضغط منخفض ونعوضه بالايثانول، أين يتم غمر العينة لمدة من الزمن من أجل ملئ الفراغات ومنه قياس كتلة العينة (m_2) وهي مغمورة في الايثانول
- في هذه المرحلة يتم قياس العينة مباشرة بعد اخراجها من الايثانول مع مسح خفيف لها (m_3).
ومنه نقوم بحساب الكتلة الحجمية وفق العلاقة التالية:

$$\rho_b = \frac{m_1 \cdot \rho_{ethanol}}{m_2 - m_3} \dots \dots \dots (III. 01)$$

حيث أن: $\rho_{ethanol}$ الكتلة الحجمية للإيثانول المستعمل في التجربة.

6.III. دراسة البنية المجهرية

لمعرفة آليات التليد وطرق نمو الحبيبات قمنا بدراسة مجهرية للعينات الملبدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح حيث قمنا بصقل العينات المراد دراستها ورشها بطبقة من الذهب وذلك لكي تصبح العينات ناقلة، وبالتالي يحصل تقريغ للاكترونات بين الحزمة الإلكترونية والمادة المراد دراستها لأن المادة الخزفية مادة عازلة لا تعكس الأشعة، والجهاز المستعمل من نوع: (JEOL Scanning electron microscope model JSM -7001F)

7.III. قياس الصلادة المجهرية

لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات المحضرة استعملنا اختبار فيكارس للصلادة وذلك باستخدام جهاز من نوع ZWICK/Roell Indente، حيث قمنا بتطبيق كتلة ذات قيمة مساوية إلى 500g، ومنه يتم حساب الصلادة المجهرية حسب العلاقة التالية:

$$H_V(GPa) = 1,5844 \cdot \frac{P}{d^2} \dots \dots \dots (III. 02)$$

P : هي الحمولة المطبقة وتقاس بالغرام ثقلي

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \text{ ، } d \text{ : قطر أثر فيكارس و يقاس بالميكرومتر ،}$$

والجهاز الموصوف سابقا يعطي لنا قيمة الصلادة المجهرية مباشرة مع الصورة الفوتوغرافية لأثر فيكارس.

8.III. قياس معامل التمدد الحراري الطولي

من أجل معرفة التحولات الطورية للمواد المستعملة بدقة وكذا معامل تمددها الطولي التفاضلي استخدمنا جهاز من نوع (NETZSCH) DIL402C تصل درجة حرارته القصوى إلى 1600°C.

9.III. أهم الأجهزة المستعملة

1.9.III. الساحق الآلي

استخدمنا ساحق آلي من نوع (« 6 pulverisette » Monobroyeur planétaire)، تتم عملية السحق بوجود كريات من الزركونيوم أقطارها حوالي 15 mm.

III.2.9. الفرن

استعملنا للمعالجات الحرارية فرن من نوع ST-1800MX تبلغ درجة حرارته القصوى 1800°C ذو برنامج آلي بحيث أننا نتحكم في سرعة التسخين، والسرعة المستعملة في تجاربنا هي $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.3.9. جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي

استخدمنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع (NETZSCH) DIL402C درجة حرارته القصوى حوالي 1600°C وذلك من أجل معرفة التحولات الطورية ودراسة حركية التحولات للمادة المعالجة، لأن الأشعة السينية لا تعطي كل المعلومات خاصة في حالة تكون الأطوار البلورية، أما جهاز التمدد الطولي فحساس جدا إلى أي تحول يحدث للمادة، كما يساعدنا أيضا في فهم ظاهرة التليد انطلاقا من التقلص الذي يحدث للمادة، كما يعطي لنا أيضاً معامل التمدد الطولي لأي مادة تتم دراستها بهذا الجهاز. ويستعمل عادة في هذا الجهاز معيار، ونحن استعملنا أوكسيد الألمنيوم كمعيار.

III.4.9. جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلّي (DTA/TG)

استخدمنا جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلّي من نوع LABSYS evo DSC Setaram، تصل درجة حرارته القصوى إلى 1600°C ، و ذلك لأجل معرفة التحولات الطورية ودراسة حركية و آليات التحولات للمادة المعالجة، حيث تعتمد تقنية التحليل الحراري الكتلّي على قياس كتلة النموذج باستمرار كلما ارتفعت درجة الحرارة، أين يتم تسجيل التغير في الكتلة من طرف الحاسوب الموصول بالجهاز ليتم إخراجها بعد ذلك على شكل منحنى يمثل التغير في الكتلة كدالة لدرجة الحرارة، أما التحليل الحراري التفاضلي (DTA) فتقنيته تعمل على قياس الفرق في درجة الحرارة بين النموذج (العينة) ومادة المرجع، أين يسجل هذا الفرق كدالة لدرجة الحرارة.

III.5.9. جهاز حيود الأشعة السينية

أستعمل هذا الجهاز في التحليل المعدني للمواد الأولية وهذا لأجل معرفة المركبات الناتجة عن تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة والجهاز المستخدم من نوع:

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

مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ ، ويرتكز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ .

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (III. 03)$$

θ : زاوية إنعراج الأشعة

n : رتبة الإنعراج

d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية

λ : طول موجة الأشعة السينية

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

6.9.III. جهاز قياس حجم الحبيبات

تم قياس معدل الحجم الحبيبي للمواد الأولية، باستعمال جهاز من نوع (Granulomètre Malvern-Mastersizer-Micro)، ويتم مبدأ قياسه بتحديد معدل الضوء الممتص من قبل المسحوق، أين العينة تكون خاضعة لقوة الطرد المركزي، فالحبيبات ذات الأحجام الكبيرة تحلل بواسطة الجاذبية، أما الأصغر، فتتم بعملية الطرد المركزي.

7.9.III. الميزان

استعملنا ميزان كهر وميكانيكي من نوع KERN ARS 220-4 يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس.

8.9.III. أجهزة قياس الخواص الميكانيكية

أثناء قياس الصلادة المجهرية استعملنا جهاز من نوع (ZWICK/Roell Indente).



الشكل (2.III): ساحق آلي من نوع Planétaire (pulverisette 6)



الشكل (3.III): فرن كهربائي من نوع ST-1800MX-III.



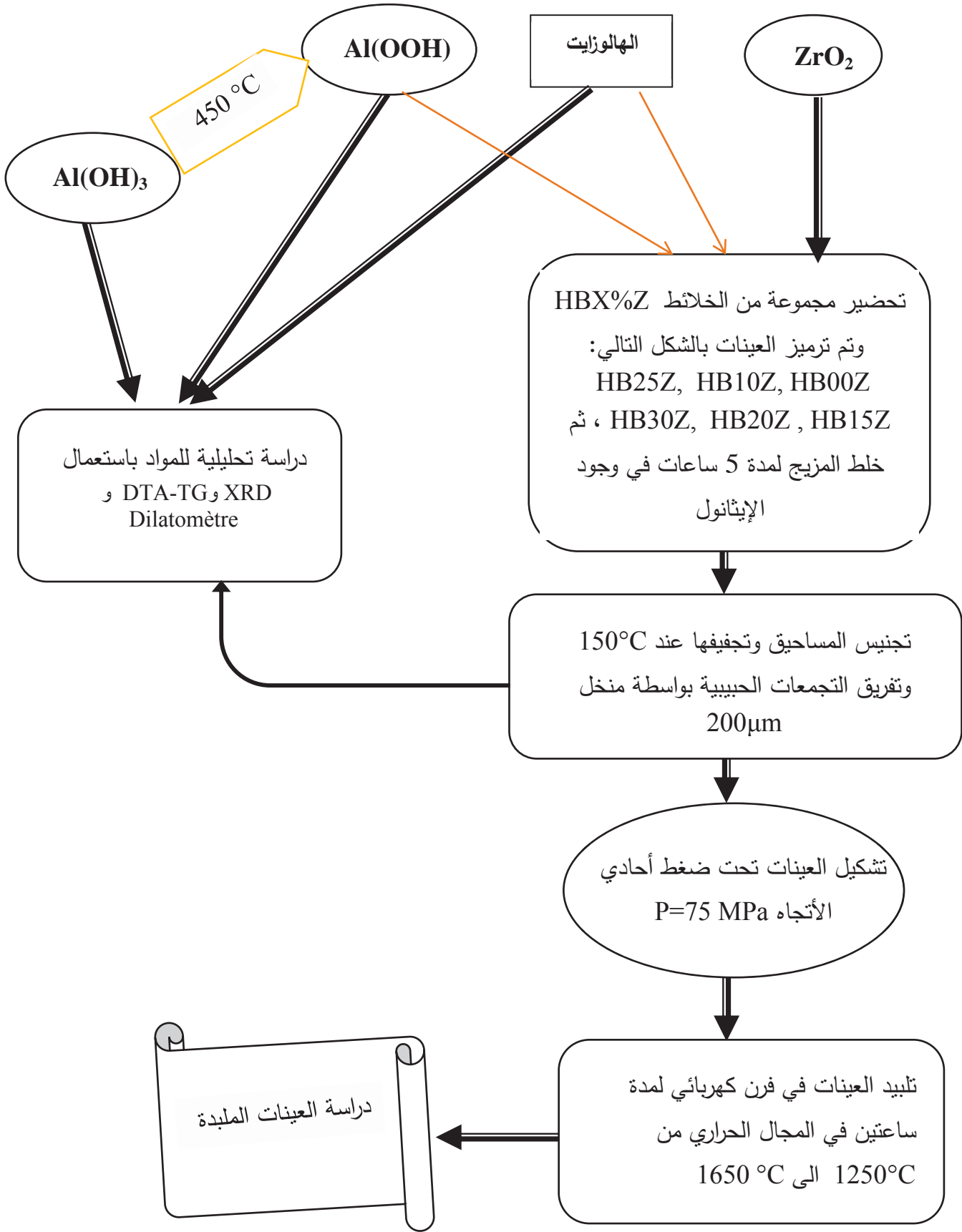
الشكل (4.III): صورة لجهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي من نوع (labsysevo).



الشكل (5.III): جهاز حيود الاشعة السينية من نوع panalytical



الشكل (6.III): ميزان كهروميكانيكي.



الشكل (7.III): مخطط موجز عن عمليات التحضير والتلييد

الفصل الرابع

النتائج و المناقشة

مدخل

في هذا الفصل نتناول النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها، أين قمنا في المرحلة الأولى بتحليل المادة الأولية كينيا و كيا و تتبعنا التحولات الطورية التي تحدث لها بعدة أجهزة تحليلية، و من خلال تلك النتائج استنتجنا درجات حرارة التفكك و التحول للمواد الأولية.

وفي المرحلة الثانية قمنا بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة و تركيز الزركونيا على نسبة التلييد و الكتلة الحجمية الظاهرية، كما قمنا أيضا بتتبع عملية التلييد لمختلف العينات بجهاز التمدد الطولي الحراري وكذا تحليلها كيا بواسطة RX، أيضا قمنا بحساب طاقة التنشيط و معاملات أفرامي لمعرفة آليات التفكك و التحول للأطوار المتشكلة، و أخيرا تناولنا الصلادة المجهرية ومعامل التمدد الحراري للعينات باختلاف تركيز الزركونيا و تحليل العينات المصنعة مجهريا بواسطة SEM.

المحور الأول

تحليل المواد الأولية

1.IV. تحليل المواد الأولية

1.1.IV. تحضير وتحليل مادة الهالوزايت

أخذنا كمية كافية من مادة الهالوزايت وتمت كلسنتها عند درجة حرارة 150°C لمدة 24 ساعة وذلك من أجل نزع الماء غير الداخل في تركيبة مادة الهالوزايت، وتم سحقنا المزيج يدويا ثم غربلته بمنخل يبلغ قطر فتحاته $200\ \mu\text{m}$ ، وتم تحضير كمية كافية من المادة الأولية لاستعمالها في جميع التجارب المنجزة في هذا البحث للحفاظ على شروط تجريبية موحدة.

1.1.1.IV. التحليل الكيميائي

أخذنا كمية من مادة الهالوزايت المكلسنة عند 150°C لمدة 24 ساعة وحللناها بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية وذلك من أجل معرفة نسبة كل من SiO_2 و Al_2O_3 وكذا الشوائب المتواجدة بالمادة الأولية فكانت نتائج التحليل كما هي موضحة في الجدول التالي:

الجدول (1.1.IV): التحليل الكيميائي للهالوزايت

P.F	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	العناصر
15,03	43,99	38,04	2,07	0,12	0,51	0,09	0,01	0,14	Wt.%

2.1.1.IV. التحليل المعدني

1.2.1.1.IV. التحليل بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي

أخذنا كمية من الهالوزايت المسحوقة جيدا بواسطة الساحق الآلي، وقمنا بوزن كمية منها لأجل استعمالها في جهاز التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي، وهذا قصد معرفة جميع التحولات التي تحدث لهذا الخام، حيث استخدمنا الشروط التجريبية التالية:

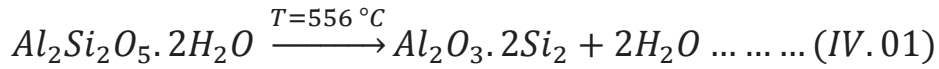
* الكميات المستخدمة أوزانها تقارب 40 g.

* درجة الحرارة المستعملة هي 1400°C .

* سرعة التسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

الشكل (1.1.IV) يمثل منحنى التغير الكتلي النسبي المئوي وكذا الطاقة الممتصة او المنتشرة لمادة الهالوزايت، باستعمال التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي (DTA-TG)، حيث نلاحظ من هذا الأخير أنه تحدث عدة تغيرات أو ظواهر أثناء المعالجة الحرارية للهالوزايت.

فبالنسبة لمنحنى تغير الكتلة TG وتفاضلها DTG، نجد هناك تناقص في الكتلة من الدرجة 57°C إلى 150°C ، وهذا التناقص يكون بنسبة 1% وهو راجع أساساً لإزالة الماء غير الداخل في تركيب مادة الهالوزايت، وفي هذه الحالة لا يحدث أي تغير للبنية البلورية للهالوزايت، كما نلاحظ تناقص آخر في الكتلة في المجال الحراري بين 400°C و 650°C اين تكون سرعة التحول عظمى عند درجة الحرارة 550°C ، ويفسر ذلك بتحول الهالوزايت إلى ميتاهالوزايت والذي سببه خروج ماء التكوين أين نجد نسبة التناقص مقارنة إلى 13 % وهي مقاربة للقيمة النظرية (13,95 %) وهو يدل على النقاوة الجيدة للهالوزايت [1]، ويحدث هذا التحول حسب التفاعل الحراري التالي:



أما بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) للهالوزايت فنلاحظ حدوث مجموعة من التحولات الطورية:

* تحول ماص للحرارة درجة حرارة تحوله العظمى عند 556°C وهذا التحول سببه خروج ماء التكوين للهالوزايت وتحول الهالوزايت إلى ميتاهالوزايت.

* أما التحول الثاني فهو تحول ناشر للحرارة بين درجتي الحرارة 950°C و 1050°C ، هو تركيبية كيميائية لطور بلوري، و هذا التحول الملاحظ عند درجة الحرارة 997°C ، يمكن أن يكون لثلاث ظواهر مقترحة وهي:

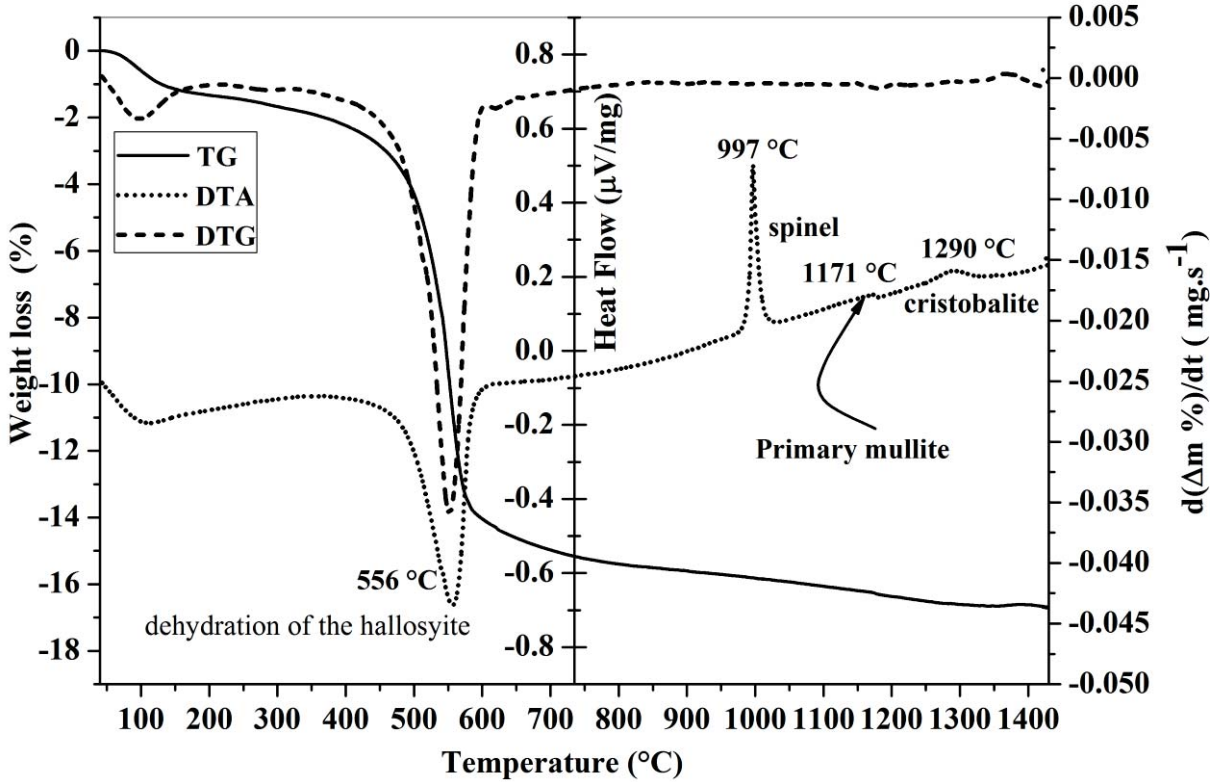
❖ تكوين طور ذو بنية سبينال (Al, Si) أو تنوي الميليت.

❖ ظهور الألومين ذو الطور γ .

❖ ظهور السيليس غير المتبلور في الهالوزايت.

لكن معظم الأبحاث السابقة تقول بأن التحول الواقع في درجة الحرارة المذكورة سابقاً هو لطور ذو بنية سبينال (Al, Si) والذي بدوره يتحول إلى ميليت أولي، حيث يبدأ الميليت الأولي في التنوي ابتداءً من درجة الحرارة 980°C ، كما يوجد مع هذه البنية أيضاً السيليس الحر غير المتبلور.

* أما التحولان الأخيران فهما تحولان ناشران للحرارة أحدهما درجة حرارته العظمى هي 1171°C ، وهي راجعة أساساً لتحول طور السبينال إلى بنية بلورية تدعى الميليت، والذي يتشكل أساساً من الألومينا والسيليكا المكونة للهالوزايت، ويسمى بالميليت الأولي، أما التحول الأخير وهو ناتج أساساً عن تبلور السيليكا الحرة من الطور اللابلوري إلى طور بلوري يدعى الكريستوباليت، والذي تكون درجة حرارته العظمى 1290°C .



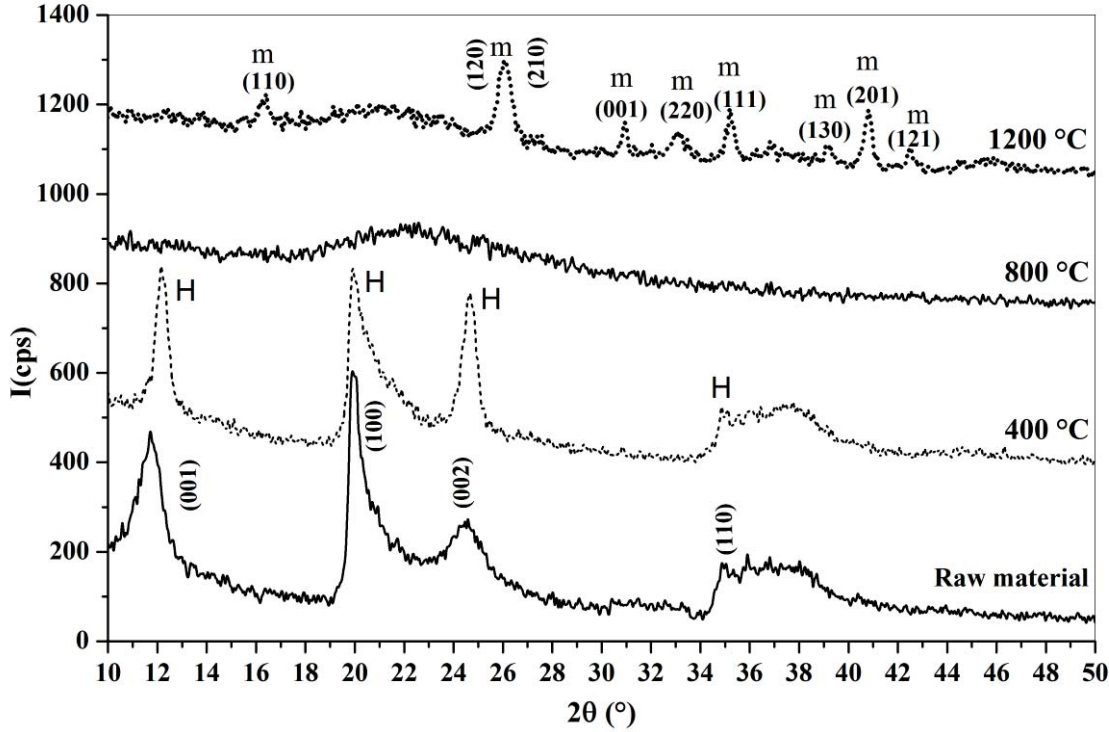
الشكل (1.1.IV): التحليل الحراري الكلي و الحراري التفاضلي TG/DTA لمسحوق الهالوزايت تحت سرعة تسخين 20°C /min

2.2.1.1.IV. التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية

أخذنا كمية من المسحوق السابق وحللناه بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، فبين لنا التحليل أن المسحوق يحتوي على طور واحد وهو مادة الهالوزايت كما هو موضح في الشكل (2.1.IV)، حيث تمت المقارنة بالاستعانة ببطاقات PDF الخاصة بجميع المركبات، حيث تبين أن هناك طور واحد واضح جداً تابع لمادة الهالوزايت [2]، كما يحتمل أيضاً وجود طور آخر وهو الكوارتز ولكن بكميات قليلة، لذا لم يظهر واضحاً في طيف الانعراج.

كما قمنا أيضاً بتحليل المسحوق المعالج عند مختلف درجات الحرارة، أي من 400 °C إلى غاية 1200 °C لمدة ساعتين كما هو موضح بالشكل (2.1.IV)، حيث نرى عند درجة الحرارة 400 °C ظهور خطوط انعراج تابعة لطور وحيد هو الهالوزايت Halloysite-7°A فقط، [3]، [4]، كما نلاحظ أيضاً اختفاء تام لخطوط انعراج الهالوزايت Halloysite-7 °A عند درجة الحرارة 800 °C، وهذا يدل على أن بنية الهالوزايت قد تحطمت وظهر طيف بشكل غير بلوري والذي يعود أساساً للميتاهالوزايت [4]، [5]، أما في درجة الحرارة 1200 °C، فنلاحظ ظهور خطوط انعراج جديدة تعود لطور الميليت الأولي و

هي كنتيجة لتحول السبينال، كما نرى أن هناك طور آخر لا بلوري يرجع أساسا للسيليكا الحرة (المتبقية من التفاعل). [4].



الشكل (2.1.IV): طيف انعرج الأشعة السينية لمسحوق الهالوزايت المعالج في درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

3.2.1.1.IV. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الهالوزايت

قمنا بتحليل مسحوق الهالوزايت الخام وكذا المعالج عند مختلف درجات الحرارة بواسطة امتصاص الأشعة تحت الحمراء، فعند امتصاص المادة للأشعة تحت الحمراء يحدث اهتزاز لروابطها، ومن اهتزاز الروابط نستطيع معرفة جميع الروابط الموجودة في المادة في مجال ترددات الطيف المحصور بين 500 cm^{-1} و 4000 cm^{-1} ، كما يوضحه الشكل (3.1.IV)، حيث قمنا بفصل الطيف الى منطقتين:

- ❖ المنطقة الأولى (a) وهي تضم الترددات المحصورة بين 550 cm^{-1} و 1300 cm^{-1} .

- ❖ المنطقة الثانية (b) وهي تتعلق باهتزاز عصابات الهيدروكسيل OH الموجودة في مجال الترددات المحصور بين 3000 cm^{-1} و 4000 cm^{-1} .

فبالنسبة للمنطقة الأولى المحصورة بين 550 cm^{-1} و 1300 cm^{-1} ، نجد أن المسحوق المعالج عند درجة الحرارة 200 °C ، تظهر فيه العصابات التالية:

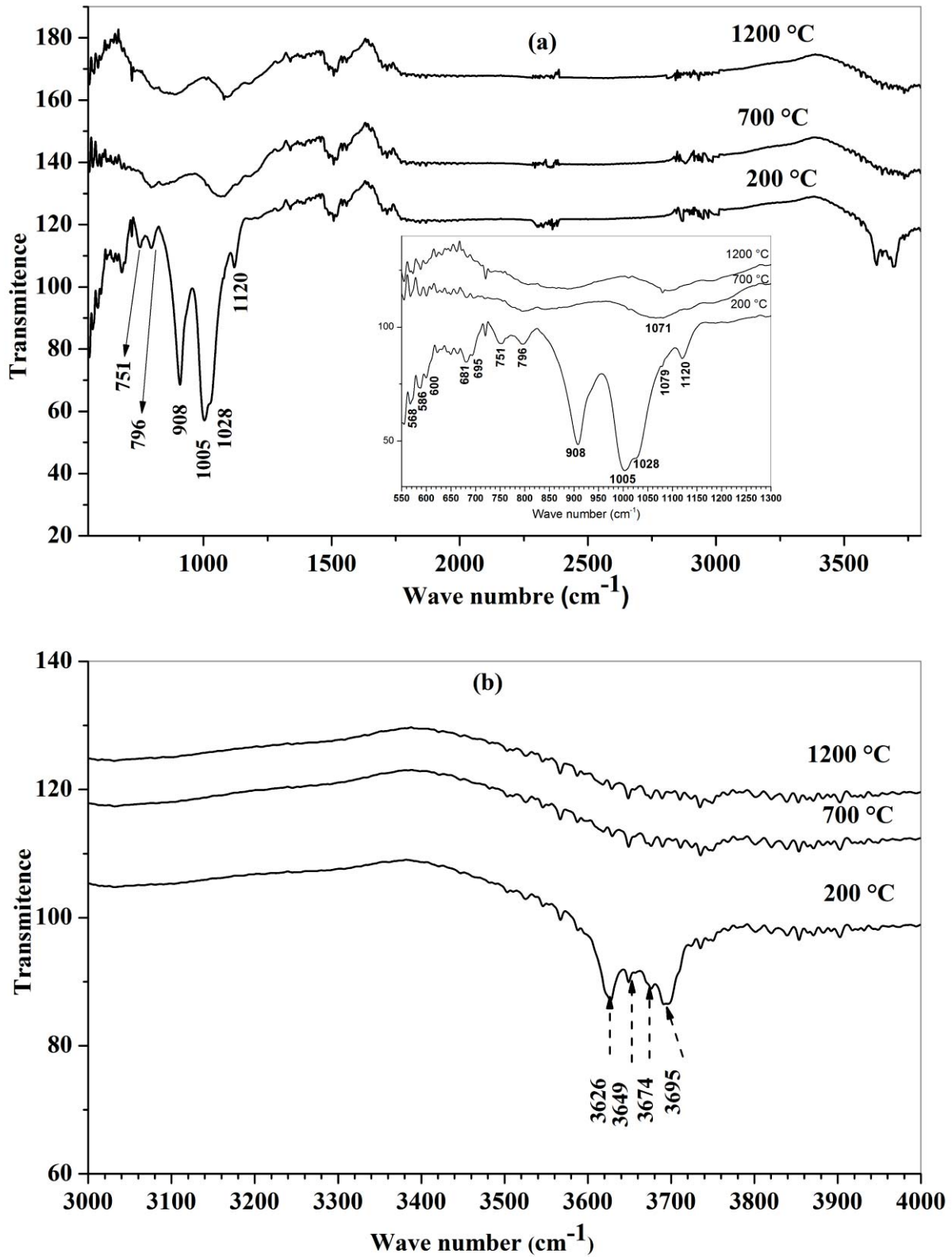
نبض عند 1120 cm^{-1} راجع لاهتزاز الرابطة Si-O، كما يوجد أيضا نبضات عند 1079 cm^{-1}

و 1005 cm^{-1} و 1028 cm^{-1} وهو اهتزاز تشوه للرابطة Si-O-Si، كما تظهر أيضا مجموعة من العصابات عند 600 cm^{-1} و 681 cm^{-1} و 695 cm^{-1} وتعود لاهتزاز تشوه الرابطة Al-OH، ونبضان آخران عند 568 cm^{-1} و 586 cm^{-1} ويعودان لاهتزاز تشوه الرابطة Al-O، كما تظهر عصابة وحيدة تتميز بها بنية الهالوزايت للرابطة Al_2OH عند 908 cm^{-1} ، وبمقارنة ما سبق نجده يتطابق مع النتائج التي تحصل عليها **E. Joussein** وفريقه [6].

أما في درجة الحرارة $700 \text{ }^\circ\text{C}$ فنلاحظ أنّ هناك نقصان في شدة العصابات، وهو راجع أساسا الى تحول الهالوزايت الى ميتاهالوزايت، إلا أنه تظهر عصابة جديدة عند 1071 cm^{-1} وهي تعود أساسا لاهتزاز الرابطة Si-O-Si الخاصة بالميتاهالوزايت، أما في درجة الحرارة $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ فنرى اختفاء تام لجميع العصابات وهذا بسبب تكسر الروابط وتغير نمط اهتزازها نتيجة للتحويلات التي تحدث لمادة الهالوزايت

❖ أما في المنطقة ذات التردد المحصور بين 3000 cm^{-1} و 4000 cm^{-1} نرى مايلي :

مجموعة من النبضات للمسحوق المعالج عند درجة الحرارة $200 \text{ }^\circ\text{C}$ وهي كالتالي: نبضان قويان عند 3626 cm^{-1} و 3649 cm^{-1} واخران ضعيفان عند 3674 cm^{-1} و 3695 cm^{-1} وهذه النبضات كلها تعود لروابط الهيدروكسيل OH، وهي نفس النتائج التي تحصل عليها كل من **Hongfei Cheng** وفريقه [7] و **ray l. Frost** وفريقه [8]، اما في درجة الحرارة $700 \text{ }^\circ\text{C}$ و $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ فنلاحظ اختفاء تام للنبضات السابقة الذكر وهذا نتيجة تكسر روابط OH بخروج ماء التكوين وتحول الهالوزايت الى ميتاهالوزايت عند $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

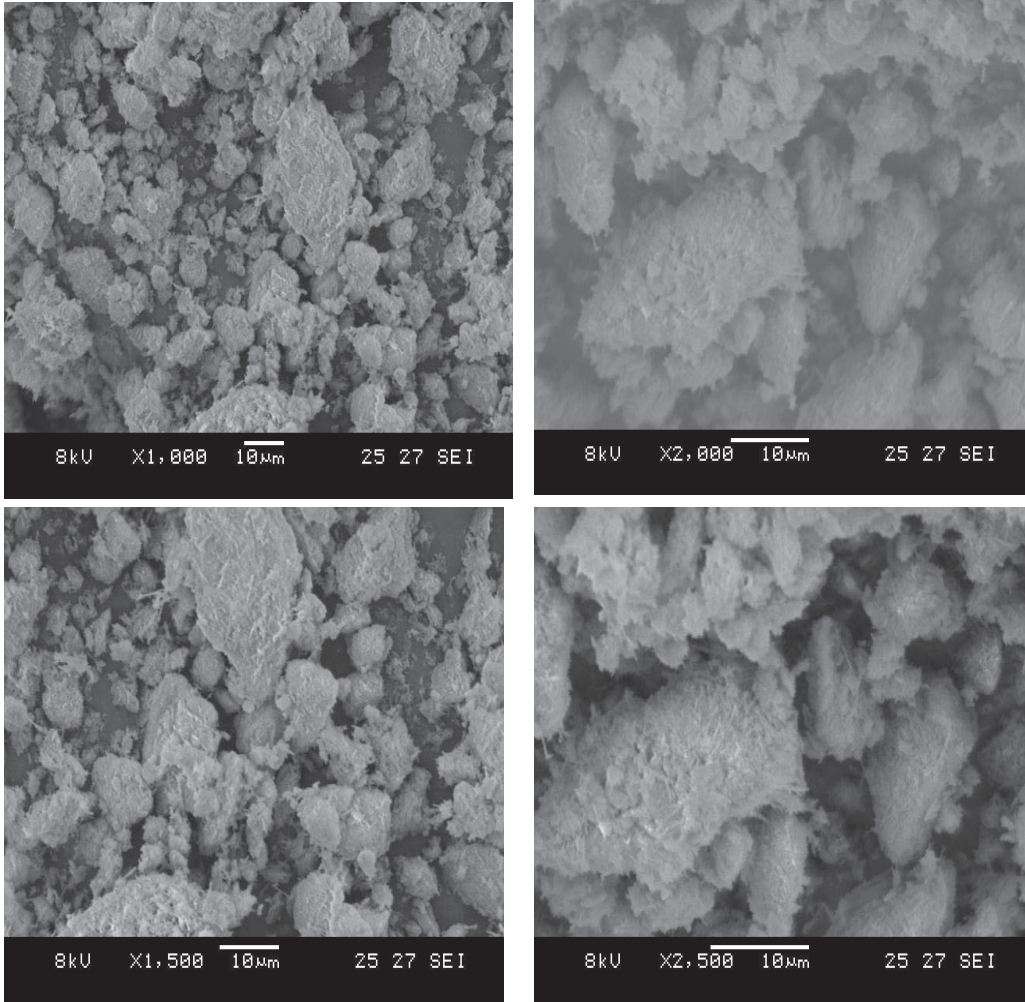


الشكل (3.1.IV): أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لمادة الهالوزايت المعالجة في درجات حرارة مختلفة

3.1.1.IV. التحليل الفيزيائي

1.3.1.1.IV. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

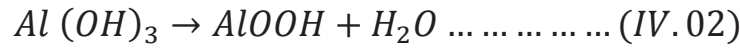
أخذنا كمية من مسحوق الهالوزايت وضعناها في شريط لاصق من الالمنيوم، ثم وضعنا الشريط اللاصق المحتوي على المسحوق على حامل مخصص لذلك، ثم قمنا برش المنطقة المحتوية على المسحوق بطبقة من الذهب بطريق البلازما، ثم فحصنا المادة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح فكانت النتائج كما هي موضحة بالشكل (4.1.IV)، حيث نلاحظ من هذا الأخير أن البنية المورفولوجية للهالوزايت عبارة عن تجمع لحبيبات صغيرة وأخرى كبيرة و ذات أشكال غير منتظمة [6]



الشكل (4.1.IV): البنية المجهرية للهالوزايت مأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح، لتكبيرات مختلفة.

2.1.IV. تحليل هيدروكسيد الألومنيوم

استعملنا في تجاربنا مسحوق الجيبسيت المخبري، أو المسمى هيدروكسيد الألومنيوم ذو لون أبيض، وصيغته الكيميائية هي $(Al(OH)_3)$ والمنتج من طرف شركة PROLABO، حيث قمنا بتسخينه إلى غاية درجة الحرارة $450^\circ C$ لمدة ساعتين أين تتحول إلى طور آخر يدعى البوهيميت، وهذا حسب التفاعل الكيميائي التالي:



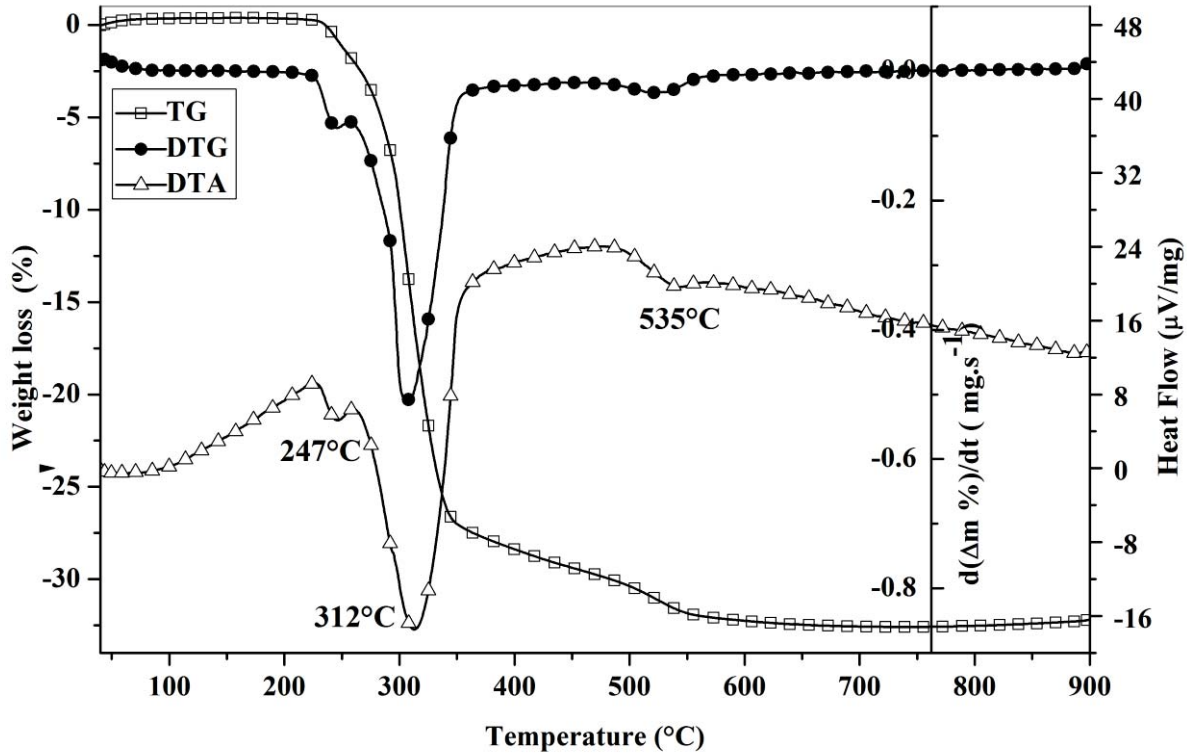
1.2.1.IV. التحليل المعدني

1.1.2.1.IV. التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي للجيبسيت $Al(OH)_3$

أخذنا كمية من الجيبسيت المخبري، وقمنا بوزنها واستعمالها في جهاز التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي، وهذا قصد معرفة جميع التحولات التي تحدث للجيبسيت، أين تمت معالجة المسحوق إلى غاية $900^\circ C$ بسرعة تسخين $20^\circ C/min$ ، حيث تحصلنا على المنحنى الموضح في الشكل (5.1.IV)، والذي يمثل التغير النسبي في الكتلة بدلالة درجة الحرارة وتفاضلها وكذا التحليل الحراري التفاضلي للجيبسيت المخبري، أين أمكننا ملاحظة مايلي:

في التحليل الحراري التفاضلي تظهر ذروة صغيرة ماصة للحرارة عند $247^\circ C$ والتي تعود إلى خروج جزئي لماء التكوين للجيبسيت وبداية تشكل البوهيميت، كما توجد ذروة ماصة للحرارة عند درجة الحرارة $312^\circ C$ و توافق تحول كلي للجيبسيت إلى بوهيميت، كما يوجد تحول ناشر للحرارة عند $530^\circ C$ سببه تحول البوهيميت إلى $\gamma-Al_2O_3$ ، أما بالنسبة لمنحنيات التحليل الحراري الكتلي وتفاضلها تظهر ثلاث مراحل لفقدان الوزن، ففي المرحلة الأولى (فقدان يقدر بحوالي 6%) وهو راجع إلى التحول الجزئي للجيبسيت إلى بوهيميت، أما في المرحلة الثانية والتي يكون فيها مقدار الفقدان حوالي 25% و يرجع أساسا إلى التحول الكلي للجيبسيت إلى بوهيميت، أما في المرحلة الأخيرة فيتحول البوهيميت إلى الومينا ($\gamma-Al_2O_3$) ويكون الفقدان في الوزن حوالي 3% [9] وهذه النتائج تتوافق مع النتائج التي تحصل عليها

Chiang Chye Yong وفريقه [10].



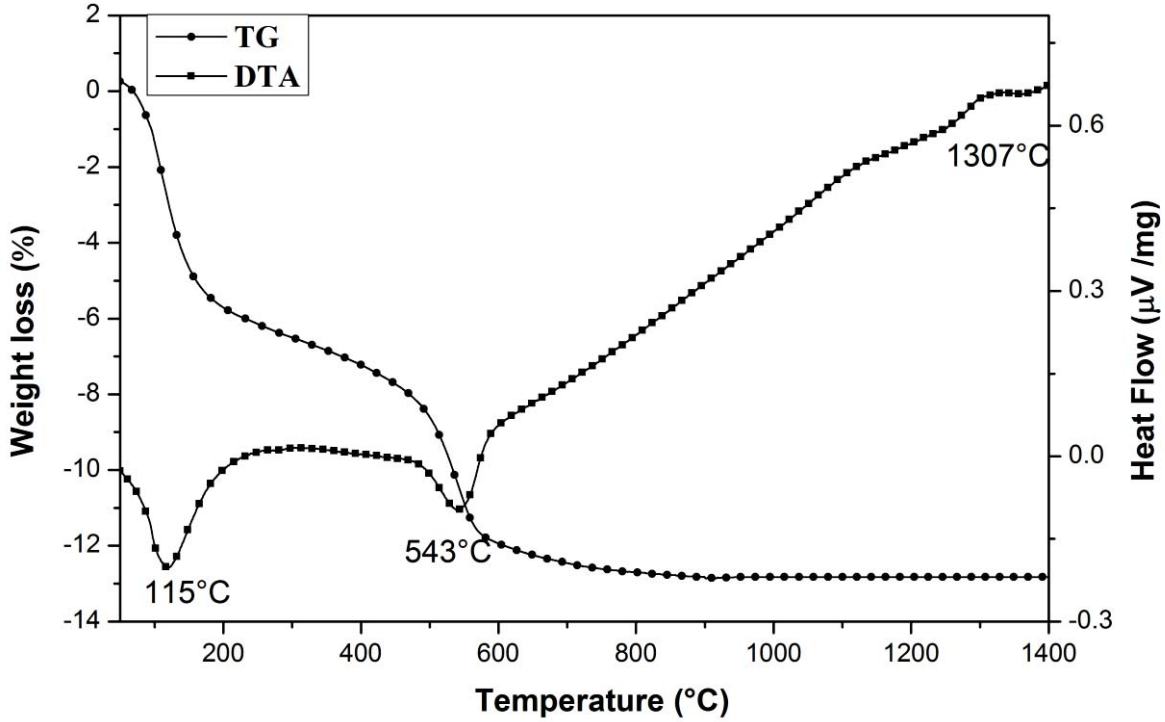
الشكل (5.1.IV): التحليل الحراري الكتلّي و التحليل الحراري التفاضلي TG/DTA و تفاضلها DTG لمسحوق الجيبسيت بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.1.2.1.IV. التحليل الحراري التفاضلي و الكتلّي للبوهميت $\text{Al}(\text{OOH})$

قمنا بوزن كمية من البوهميت وتم معالجتها في جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي، فتحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (6.1.IV)، والذي منه نستطيع ملاحظة مايلي: حدوث عدة تغيرات أثناء المعالجة الحرارية للبوهميت، حيث نرى في منحنى التحليل الحراري التفاضلي نبض ماص للحرارة عند درجة الحرارة 115°C ، والذي يرجع سببه الى خروج ماء الرطوبة، كما تظهر ذروة ثانية ماصة للحرارة عند درجة الحرارة 543°C وهي توافق تحول البوهميت الى $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ كما يوجد تحول ماص للحرارة عند 1307°C وهو ناتج عن تحول $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ الى $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

اما بالنسبة لمنحنيات التحليل الحراري الكتلّي وتفاضلها فتظهر مرحلتين يتم فيهما فقدان الوزن، ففي المرحلة الأولى وهو راجع الى خروج ماء الرطوبة، اما في المرحلة الثانية والتي يكون فيها مقدار فقدان حوالي 5,64% والذي يوافق تحول البوهميت الى $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ وهي نفس النتائج التي تحصل عليها

S. Ananthakuma وفريقه [11]



الشكل (6.1.IV): التحليل الحراري الكتلّي و الحراري التفاضلي TG/DTA لمسحوق البوهيميت بسرعة تسخين 20°C /min

3.1.2.1.IV. التحليل بواسطة الأشعة السينية للجيبسيت $Al(OH)_3$

أخذنا كمية من هيدروكسيد الألمنيوم المخبري (الجيبسيت) وعالجناه حرارياً عند درجات حرارة مختلفة، ثم قمنا بتحليل الناتج باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية كما هو موضح في الشكلين (7.1.IV) و (8.1.IV)، أين استطعنا تسجيل الملاحظات التالية:

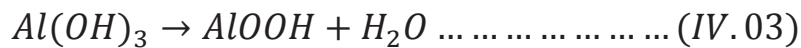
إن جميع الخطوط الظاهرة في المسحوق الأولي (قبل المعالجة الحرارية) الشكل (7.1.IV-a)، تابعة لطور واحد وهو هيدروأكسيد الألمنيوم (الجيبسيت) ذو الصيغة الكيميائية التالية $Al(OH)_3$ الذي يملك بنية أحادية الميل (monoclinic) أبعادها البلورية كالتالي:

$a=8,6590 \text{ \AA}$ و $b=5,0070 \text{ \AA}$ و $c=9,7030 \text{ \AA}$ ، حسب ملف تعريف العناصر JCPDS (code 00-007-0324).

❖ أما بالنسبة للمسحوق المعالج عند درجة الحرارة 400°C لمدة ساعتين الشكل (7.1.IV-b)،

فنلاحظ اختفاء كلي للخطوط التابعة للجيبسيت و ظهور نبضات أخرى تابعة لطور بلوري آخر يدعى

البوهيميت صيغته الكيميائية $AlOOH$ و نحصل عليه وفق التفاعل الكيميائي التالي [9]



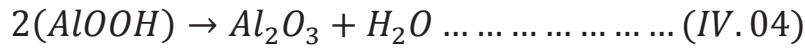
وهو يملك بنية من الشكل (orthorhombic) ابعادها البلورية هي:

(code 01-083-1506) JCPDS حسب ملف $c=3,7007 \text{ \AA}$ و $b=12,23 \text{ \AA}$ و $a=2,8735 \text{ \AA}$

❖ اما المسحوق المعالج عند درجة الحرارة من $600 \text{ }^\circ\text{C}$ إلى $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ، فنلاحظ أنّ هناك طورين للألومينا هما $(\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3)$ و $(\delta - \text{Al}_2\text{O}_3)$ ، اما عند درجة الحرارة $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ فنرى ظهور طور اخر للألومينا هو $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ كما هو موضح في الشكل (9.1.IV)، وهذه النتائج تتوافق مع ما وجدته

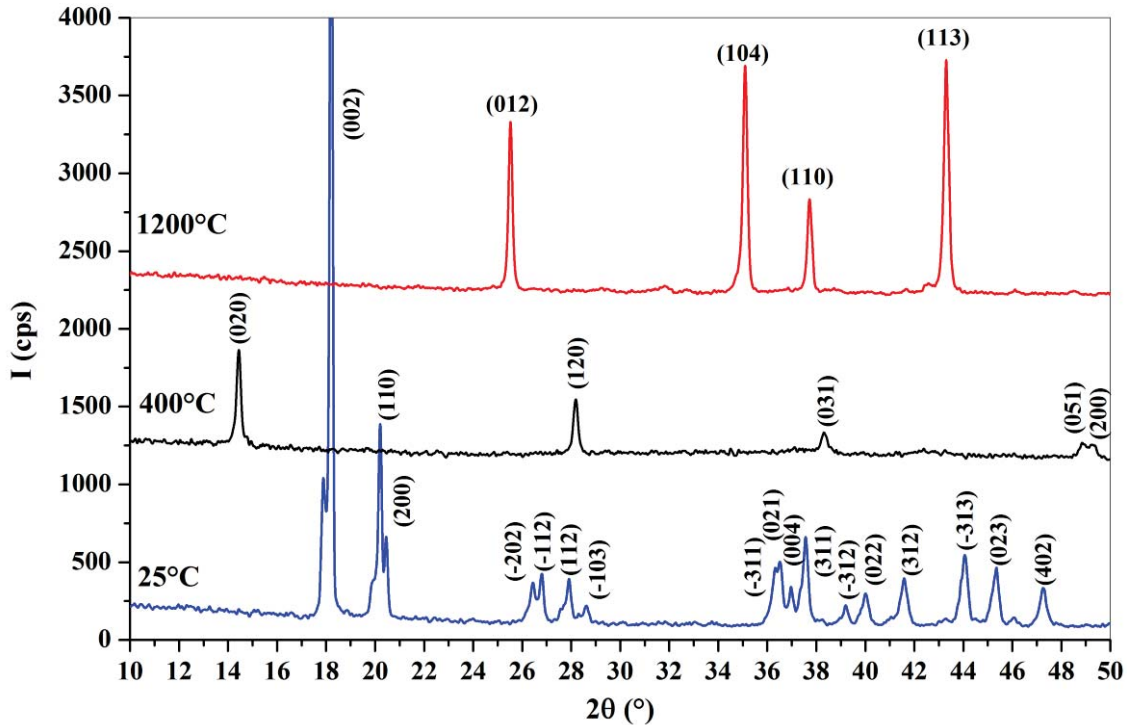
Chiang Chye Yong وفريقه [10]

❖ اما المسحوق المعالج عند درجة الحرارة $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين الشكل (C-(.7.1.IV))، فنلاحظ أيضا اختفاء كلي للخطوط التابعة للألومينا $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ و $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$ وظهور نبضات أخرى تابعة لطور بلوري مستقر، حيث بينت لنا النتائج أنّ جميع الخطوط السالفة الذكر تابعة لأكسيد الألمنيوم ذو الطور $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ واسمه المعدني الكرونوم [12]، وهو الطور المهم في تشكيل الميليت الثانوي بتفاعله مع السليكا الحرة الناتجة من تحول الهالوزايت أثناء المعالجة الحرارية

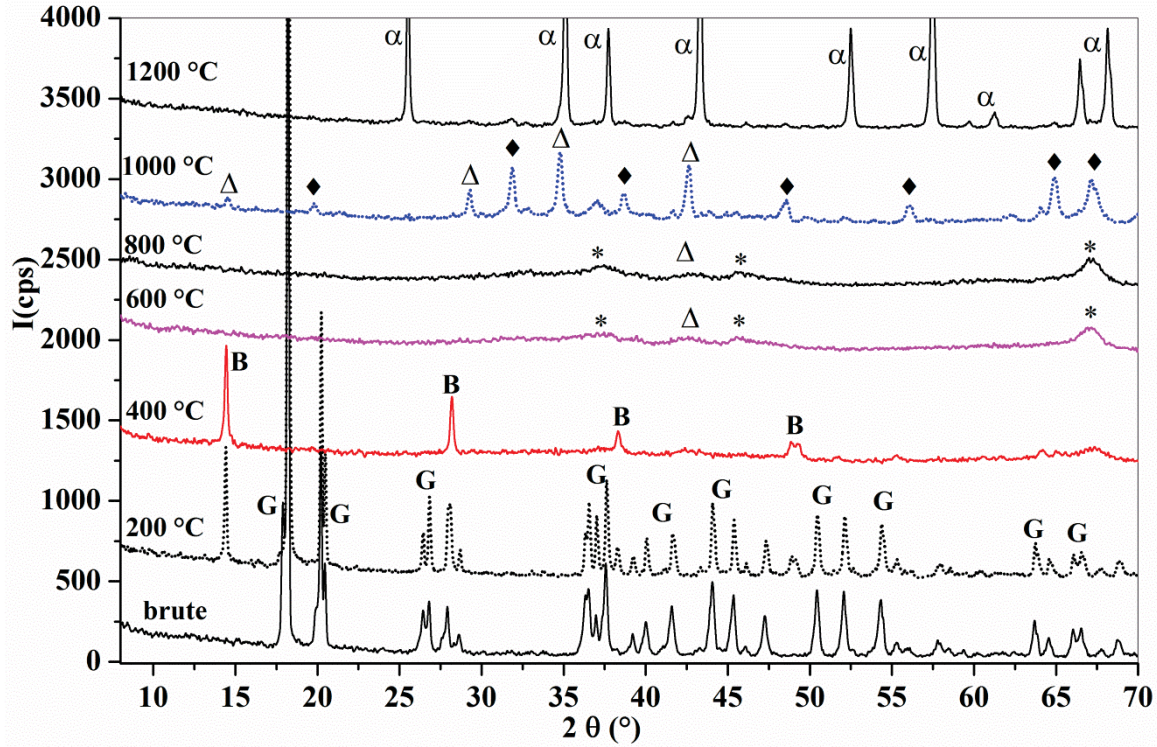


وهو يملك بنية سداسية (hexagonal) ابعادها البلورية كالتالي:

code 96-100-) JCPDS حسب ملف $c = 12,99400 \text{ \AA}$ و $b = 4,7610 \text{ \AA}$ و $a = 4,7610 \text{ \AA}$ (0018)



الشكل (7.1.IV): طيف الأشعة السينية لمسحوق الجيبسيت المعالج في مختلف درجات الحرارة



الشكل (IV.8.1): طيف الأشعة السينية لمسحوق الجيبسيت المعالج في مختلف درجات الحرارة حيث أن: Δ هو $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ و * هو $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و \blacklozenge هو $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ وكل من G و B هما الجيبسيت و البوهيميت على الترتيب

3.1.IV. تحليل أكسيد الزركونيوم المخبري ZrO_2

قمنا بتحليل كمية من ZrO_2 بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما هو موضح بالشكل (IV.9.1)، حيث بينت لنا النتائج ان جميع الخطوط الموجودة على الطيف تابعة لأكسيد الزركونيوم بطوريه الرباعي والأحادي الميل، حيث يملك الطور الرباعي الوسائط البلورية التالية:

$$c = 5,1837 \text{ \AA} \text{ و } b = a = 3,5925 \text{ \AA}$$

$$\text{وزواياه هي: } \beta = \alpha = \gamma = 90^\circ \text{ و } \gamma = 120^\circ$$

و كتلته الحجمية النظرية هي: $\rho = 6.10 \text{ g.cm}^{-3}$ ، ونسبته حسب نتائج الأشعة السينية هي: 51 % وزنا.

أما الطور الأحادي الميل فإنه يملك الوسائط البلورية التالية:

$$c = 5,3156 \text{ \AA} \text{ و } b = 5,2028 . a = 5,1507 \text{ \AA}$$

$$\text{وزواياه هي: } \beta = 99,196^\circ \text{ و } \alpha = \gamma = 90^\circ$$

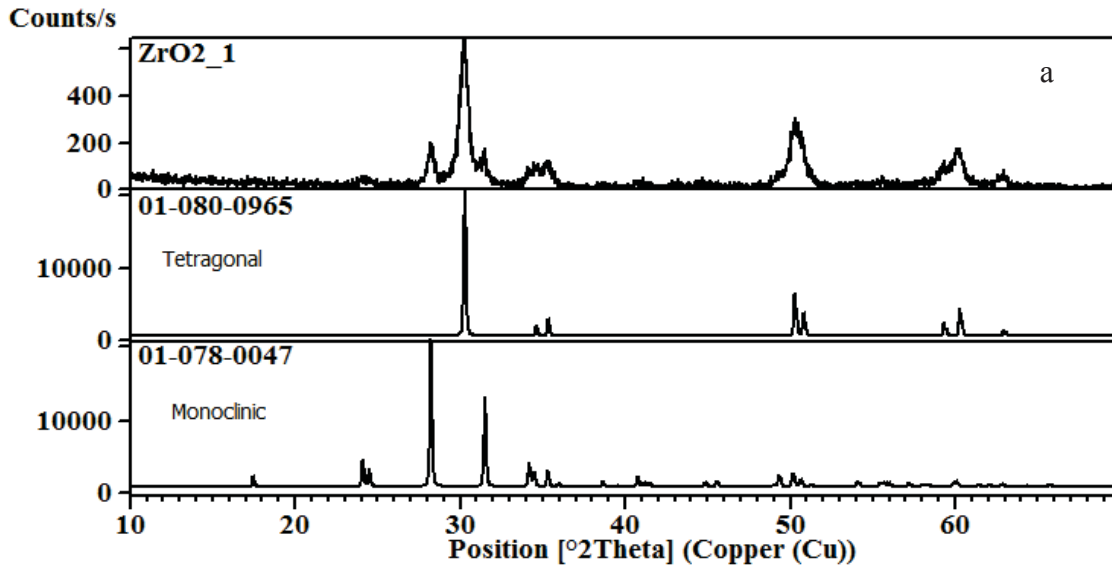
و كتلته الحجمية النظرية هي: $\rho = 5.82 \text{ g.cm}^{-3}$ ، ونسبته حسب نتائج الأشعة السينية هي: 49 % وزنا.

و إنطلاقاً من نتائج الأشعة السينية نستطيع حساب الكتلة الحجمية لأكسيد الزركونيوم بطوريه الرباعي و الأحادي بالشكل التالي:

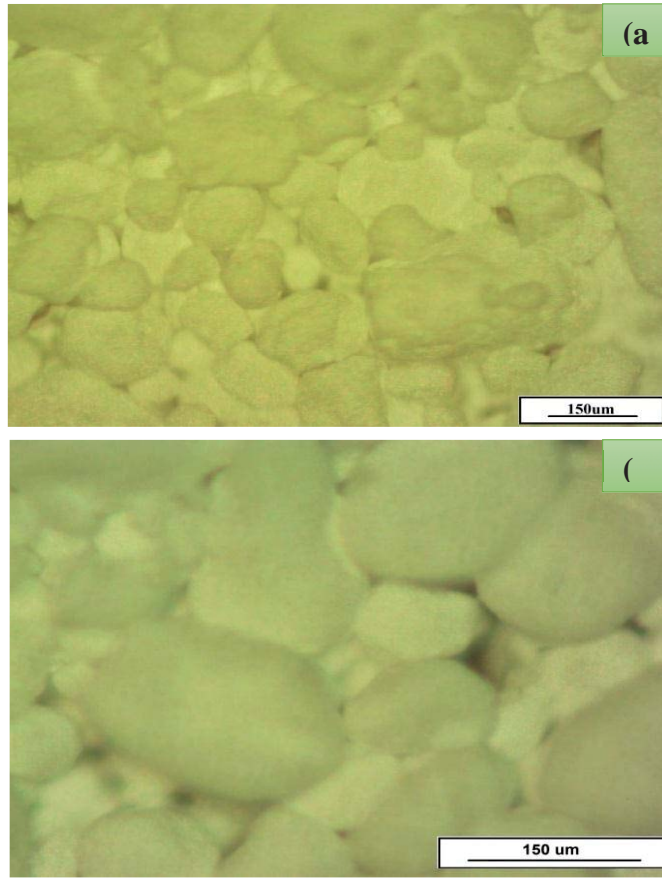
$$\rho_{\text{ZrO}_2} = \frac{\rho_{(\text{ZrO}_2)_t} \rho_{(\text{ZrO}_2)_M}}{\rho_{(\text{ZrO}_2)_t} \cdot x_{(\text{ZrO}_2)_M} + x_{(\text{ZrO}_2)_t} \rho_{(\text{ZrO}_2)_M}} = \frac{6.10 * 5.82}{6.10 * 0.49 + 5.82 * 0.51} = 5.948 \text{ g.cm}^{-3}$$

1.3.1.IV. المجهر الضوئي

أخذنا كمية من مسحوق أكسيد الزركونيوم ممزوج مع الايثانول وضعنا هذا الأخير على صفيحة، ثم فحصنا المادة بواسطة المجهر الضوئي فكانت النتائج كما هي موضحة بالشكل (IV. 10.1)، حيث نلاحظ من هذا الأخير أن البنية المورفولوجية لأكسيد الزركونيوم عبارة عن تجمع لحبيبات صغيرة وأخرى كبيرة ذات أشكال غير منتظمة.



الشكل (IV. 09.1): طيف الأشعة السينية لمسحوق اكسيد الزركونيوم



الشكل (10.1.IV): البنية المجهرية لأكسيد الزركونيوم

المحور الثاني

تحضير وتلييد الميليت

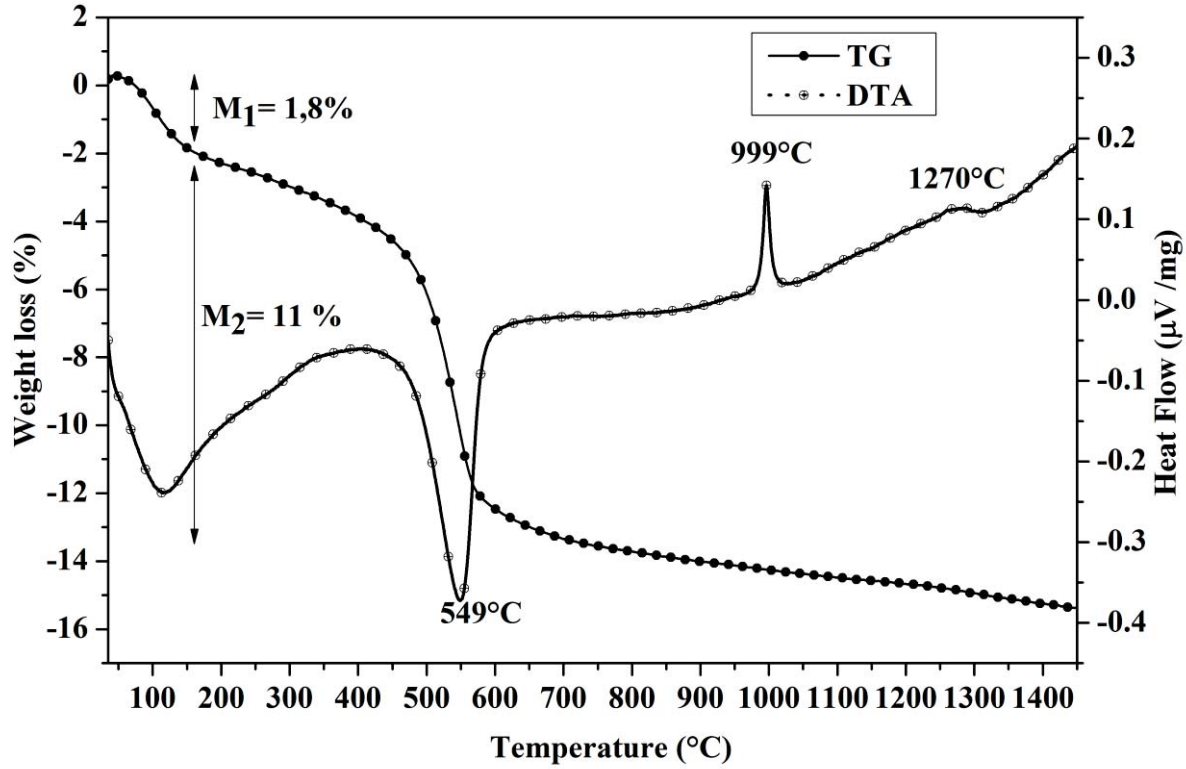
2.IV. تحضير وتليد الميليت

1.2.IV. تحضير الميليت

بعدها حضرنا المسحوق المكون من الهالوزايت والبوهيميت المستخلص من الجيبسيت المخبري، وهذا حسب الصيغة الستوكيومترية لمادة الميليت، عالجتنا هذه المساحيق في مجال حراري من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، وذلك باستعمال كل من جهاز التمدد الطولي التفاضلي وكذا جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي، و بهما نستطيع معرفة جميع التغيرات التي تحدث للمسحوق المعالج في مختلف درجات الحرارة المذكورة آنفاً، ثم قمنا بمعرفة كل تحول حدث أثناء المعالجة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.

1.1.2.IV. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي

يبين الشكل (1.2. IV) منحنى التحليل الحراري التفاضلي والكتلي (DTA/TG) للمسحوق الهالوزايت – بوهيميت المعالج حرارياً من درجة حرارة الغرفة إلى غاية درجة الحرارة $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ وبسرعة تسخين قدرها $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، حيث نرى من المنحنى أن هناك مجموعة من التحولات تحدث للمسحوق، فبالنسبة لمنحنى التحليل الحراري الكتلي نرى تحولين أحدهما درجة حرارته العظمى هي $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ وهي توافق فقدان في الكتلة قدره $1,8\%$ وزناً، وهذا الأخير ناتج عن خروج ماء الرطوبة، وفي هذه الحالة لا يحدث أي تغير في البنية البلورية للهالوزايت، أما التحول الثاني فيكون في المجال الحراري بين $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، وهو يوافق فقدان في الكتلة قدره 11% وزناً، وهذا التحول سببه خروج ماء التكوين للهالوزايت، حيث تتكسر الروابط البلورية محدثة تغير في البنية البلورية لهذا الأخير، وظهر طور آخر لا بلوري يدعى الميטהالوزايت، أما بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي فإنه يبين بوضوح أن هناك مجموعة من التحولات الناشئة و الماصة للحرارة تحدث للمسحوق [13]، فالتحول الناشئ للحرارة الذي يحدث عند درجة الحرارة $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ ناتج عن خروج ماء الرطوبة، والثاني ناتج عن خروج ماء التكوين للهالوزايت والذي يصادف درجة التحول العظمى عند $549\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، أما التحول الماص للحرارة والذي يتم عند الدرجة $999\text{ }^{\circ}\text{C}$ فهو ناتج عن تحول الميטהالوزايت إلى سبينال أما التحول الأخير والماص للحرارة عند الدرجة $1270\text{ }^{\circ}\text{C}$ فهو يعود لكل من الميليت وبداية تبلور السيليكا إلى طور بلوري يُدعى الكريستوباليت.



الشكل (IV. 1.2): منحني التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي للمسحوق الهالوزايت -بوهيميت

2.1.2.IV. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي

أخذنا كمية من مادة الهالوزايت المضاف إليها البوهيميت وهذا حسب الصيغة الستوكيومترية لمادة الميليت، وقمنا بصناعة عينات على شكل أسطواني من أجل استعمالها في جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي، وهذا لمعرفة جميع التحولات التي تحدث لهذا الخام، وتم استخدام الشروط التجريبية التالية:

* - القوة المطبقة على العينات هي 01 طن والتي تقابل ضغط مقداره 75 MPa.

* - قطر العينات هو 13 mm وارتفاعها يتراوح بين 15 و 20 mm.

* - درجة الحرارة المستعملة هي 1500 °C.

* - سرعة التسخين 5 °C/min.

الشكل (IV. 2.2). يمثل منحني التمدد الطولي النسبي المئوي للمسحوق، حيث نلاحظ من هذا

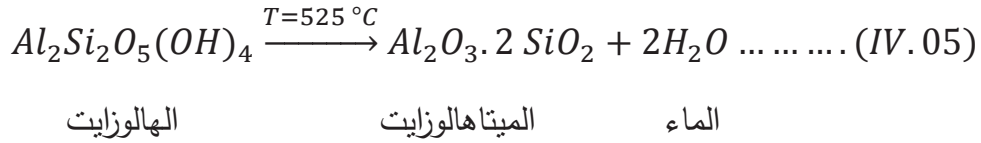
الأخير أنه تحدث عدة تغيرات أو ظواهر أثناء المعالجة الحرارية لهذا الأخير وهي كالتالي:

❖ إزالة الماء غير الداخل في تركيب مادة الهالوزايت ويكون عند درجة حرارة أقل 102 °C وفي هذه الحالة لا يحدث أي تغير للبنية البلورية للهالوزايت.

❖ بين درجة الحرارة 460 °C و 607 °C يحدث تقلص أولي تقدر قيمته المئوية ب 1 % وهذا

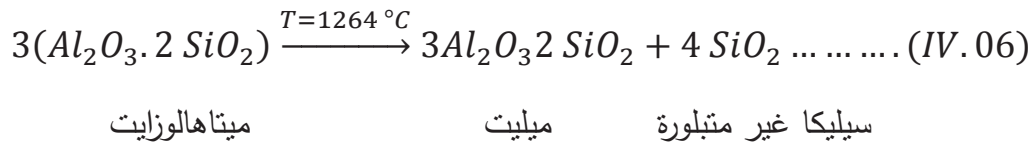
التقلص ناتج عن إزالة الماء الداخل في تركيب الهالوزايت حيث تنكسر الروابط المشكلة لذلك وتتحول

هذه الأخيرة إلى طور آخر يدعى الميتاهالوزايت، وتكون سرعته عظمى عند درجة الحرارة °C 525، ويعبر عن التفاعل الحراري السابق بالمعادلة التالية:

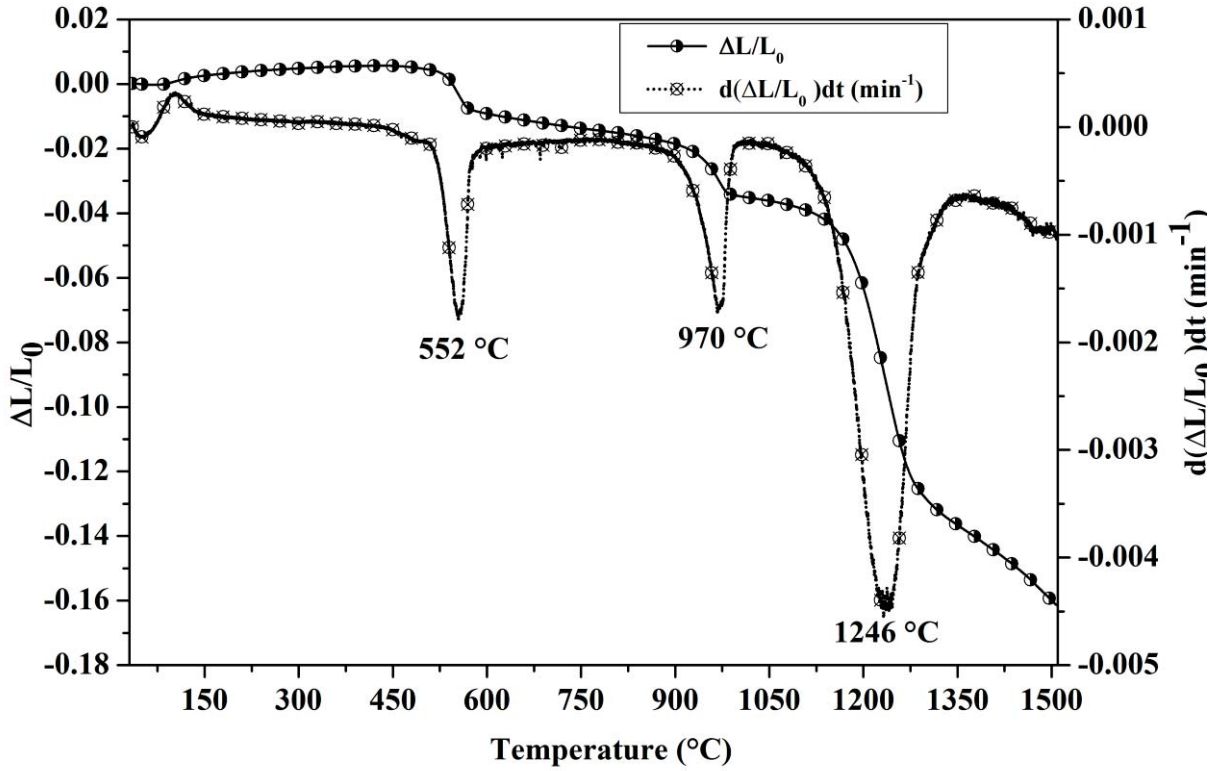


❖ كما يوجد هناك تحول بين درجتي الحرارة °C 844 و °C 1014، وتقدر نسبته المئوية بحوالي % 2,1، وهذا التحول يعود أساسا لتكوين طور ذو بنية سبينال ($Si_3Al_4O_{12}$) مع ظهور السيليس غير المتبلور في الهالوزايت [14]، كما تم التوافق مع معظم الأبحاث السابقة والتي تؤكد بأن التحول الواقع في درجة الحرارة المذكورة سابقا هو لطور ذو بنية سبينال (Al, Si) والذي بدوره يتحول إلى ميليت أولي، حيث يبدأ الميليت الأولي في التنوي ابتداء من °C 980.

❖ أما التحول الثالث فيبدأ عند درجة الحرارة °C 1100 ولا ينتهي إلى عند الدرجة °C 1350، وتكون سرعته للتحول اكبر ما يمكن عند °C 1246، كما تبلغ نسبة تقلصه المئوية حوالي % 12,5، وهذا التحول ناتج عن تحول كلي للسبينال إلى ميليت أولي والذي يبدأ بالتشكل داخل صفائح الهالوزايت، حيث يكون شكله عبارة عن بلورات شرائحية صغيرة، كما تبدأ أيضا السيليكا الحرة في التبلور معلنة عن ظهور بنية بلورية لهذا الأخير تدعى الكريستوباليت، وهذه التحولات تتم حسب التفاعل الكيميائي التالي:



❖ وفي درجات الحرارة الأعلى من °C 1400، يبدأ تشكل الميليت الثانوي وينتهي التفاعل كلية عند درجة الحرارة °C 1550.



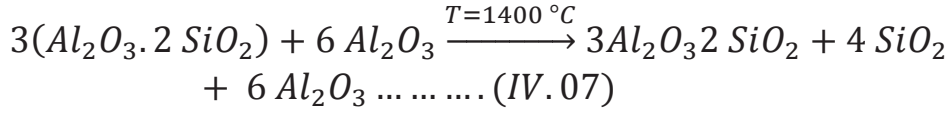
الشكل (IV. 2.2): التمدد الطولي النسبي و تفاضله بدلالة درجة الحرارة للعينه الهالوزايت - بوهيميت تحت سرعة تسخين ثابتة 05 °C/min

3.1.2.IV. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

بعد ما حضرنا عينات من المسحوق هالوزايت - بوهيميت، قمنا بمعالجتها حرارياً في مختلف درجات الحرارة من 1250 °C إلى غاية 1650 °C و لزمنا قدره ساعتين، وبسرعة تسخين 10 °C/min، ثم قمنا بتحليل هذه العينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (IV. 3.2)، ومن المنحنيات استطعنا ملاحظة مايلي:

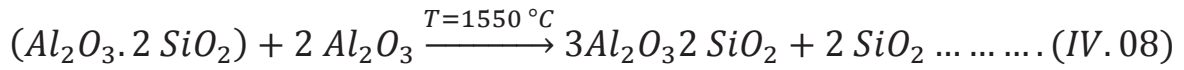
❖ في المجال الحراري بين 1250 °C و 1300 °C نلاحظ وجود مجموعة من الخطوط، إحداها تابعة للميليت الأولي وهي الأكثر، والآخرى ماهي إلا خطوط أكسيد الألمنيوم الناتجة من تحول البوهيميت والتي لم يطرأ لها أي تغيير بمعنى أنها لم تدخل في أي تفاعل يذكر، كما أن السيليكا الحرة لم تظهر في مخطط الانعراج مما يدل على أنها في طور غير بلوري، وهذه النتيجة تم تأكيدها باستعمال أجهزة التحليل الحراري (DTA, Dilatometry).

❖ وفي المجال الحراري بين 1350 °C و 1450 °C يظهر نبض آخر، ويكون واضحاً في درجة الحرارة 1400 °C، وبالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر استطعنا معرفة هذا الطور هو أكسيد السيلكون ذو الطور كريستوباليت والذي ينتج من المعالجة الحرارية للمسحوق السابق حسب معادلة التفاعل التالية:



وتتزايد شدة خطوط الكريستوباليت عند درجة الحرارة $1400^\circ C$ ، لكن في هذه الدرجة تبقى شدة خطوط أكسيد الألمنيوم بدون تغيير، أما نبضات الميليت الأولى فتزداد في الظهور، أما عند درجة الحرارة $1450^\circ C$ تتناقص شدة خطوط كل من طور الكريستوباليت وخطوط أكسيد الألمنيوم، مما يبين أن الميليت الأولى قد اكتمل تكوينه تقريباً في درجة الحرارة المقاربة إلى $1400^\circ C$ وهذا ما يتوافق مع تغيرات منحنى التمدد الطولي التفاضلي، أما بداية تكوين الميليت الثانوي فيكون فوق درجة الحرارة $1400^\circ C$ وهذا ما يفسره تناقص خطوط كل من الكريستوباليت وأكسيد الألمنيوم واللذان يدخلان أساساً في تكوين الميليت الثانوي، وما يعزز ذلك أيضاً زيادة شدة خطوط الميليت.

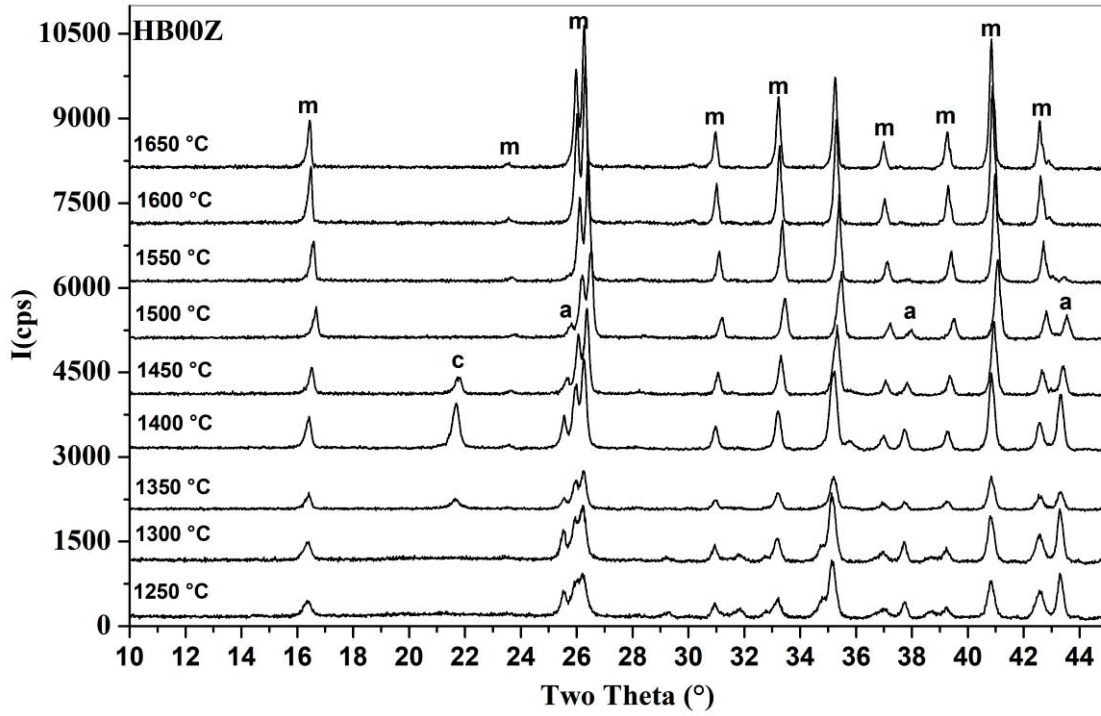
❖ وعند درجة الحرارة $1500^\circ C$ نلاحظ اختفاء كلي لخطوط الكريستوباليت مع بقاء جزء ضئيل جداً من أكسيد الألمنيوم، والذي بدوره يختفي تماماً ابتداء من درجة الحرارة $1550^\circ C$ ، وبالتالي نستطيع القول أن التفاعل قد تم وتحول كل من Al_2O_3 و SiO_2 إلى ميليت ثانوي حسب التفاعل التالي:



وبالرجوع إلى منحنى التمدد الطولي التفاضلي نرى فعلاً أن التفاعل انتهى وبدأ المسحوق يتجه نحو عملية التكاثر.

2.2.IV. تحضير مركب ميليت - زركونيوم

بعدها حضرنا مسحوق الهالوزايت والبوهيميت قمنا بإضافة لهذا الأخير تراكيز وزنية مختلفة من أكسيد الزركونيوم والنسب كانت كالتالي: (00 و 10 و 15 و 20 و 25 و 30 Wt. %)، حيث قمنا باستعمال الترميز التالي HBXZ، حيث يدل الحرف HB على إسم العينة و x تدل على نسبة ZrO_2 المضافة للعينة (نسبة وزنية)، ثم قمنا بمعالجة هذه المساحيق بواسطة كل من جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي وكذا جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي، وهذا لأجل معرفة كل التحولات التي تحدث لهذا المركب، ولمعرفة طبيعة هذه التحولات قمنا بإعداد عينات عند مختلف درجات الحرارة، ثم تحليلها بواسطة جهاز حيود الأشعة .



الشكل (3.2.IV) : طيف انعراج الأشعة السينية للمسحوق HB00Z ملبدة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين. m,mullite; a, α -alumina; c, cristobalite.

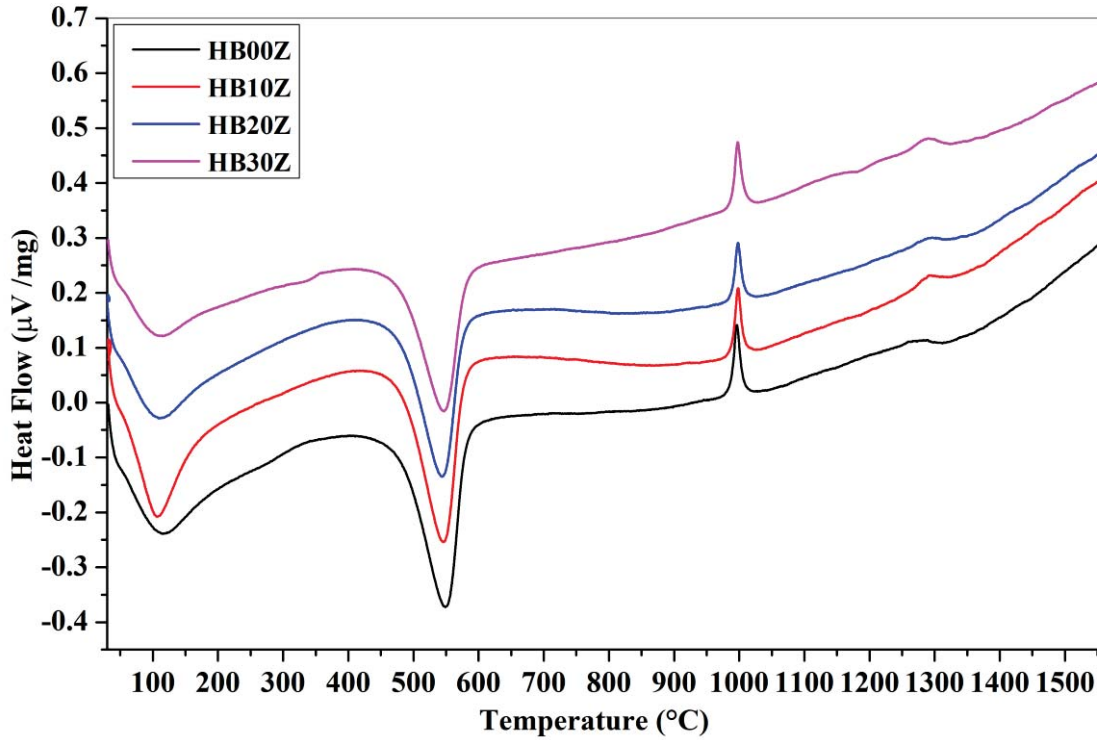
1.2.2.IV. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي

قمنا بأخذ كميات من المساحيق المحضرة سابقا، وعالجناها بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي وهذا لمعرفة جميع التحولات الحاصلة للمركب هالوزايت - بوهيميت مضافا إليه نسب وزنية من أكسيد الزركونيوم ، فتحصلنا على المنحني الموضح في الشكلين : (4.2.IV) و (5.2.IV).

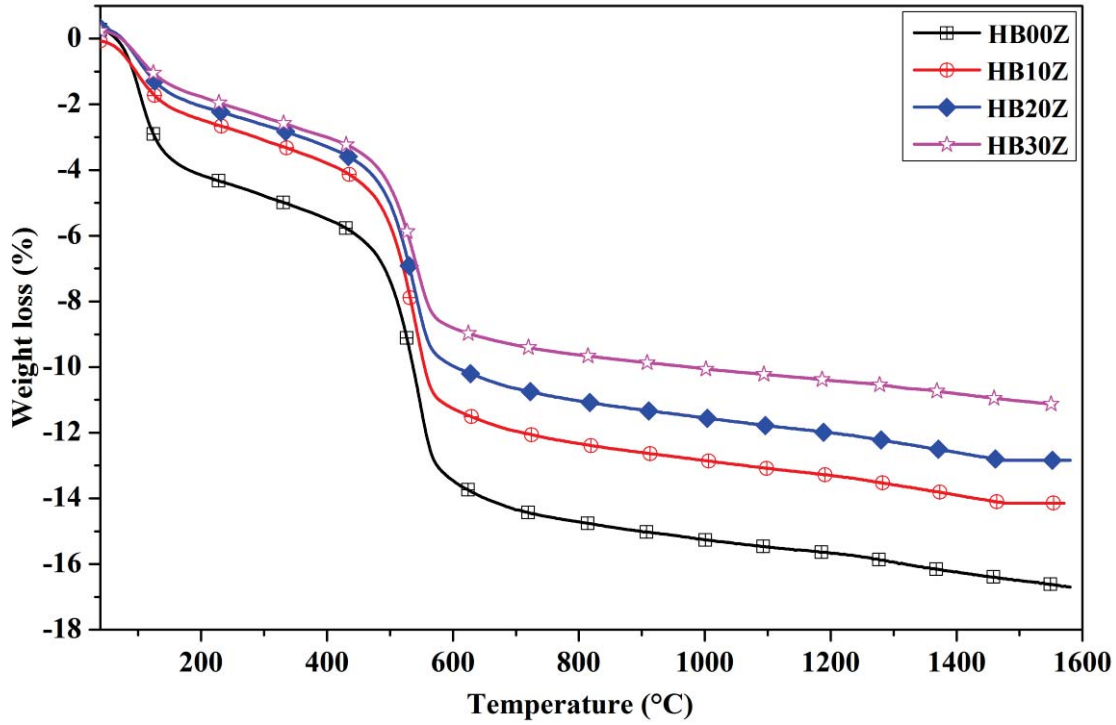
ففي منحني التحليل الحراري التفاضلي للمساحيق السابقة، نلاحظ مجموعة من التحولات الماصة والناشرة للحرارة، فأول تحول ماص للحرارة يحدث عند درجة الحرارة 115°C وهو يعود أساسا لخروج ماء الرطوبة، أما التحول الثاني وهو أيضا ماص للحرارة ويكون في حدود درجة الحرارة 550°C ، وسببه هو خروج الماء الداخل في تركيبة الهالوزايت وتتحول هذه الأخيرة إلى ميتاهالوزايت، أما أول تحول ناشر للحرارة تكون سرعته العظمى للتحول عند درجة الحرارة 993°C وهي توافق تشكل طور جديد لا بلوري يدعى سبينال (Spinel Al-Si)، إنَّ هذه النتائج تتوافق مع النتائج التي تحصل عليها [15]Chen وفريقه أثناء متابعتهم لتشكيل السبينال من الميتاكويلينيت أين وجدوا أنَّ درجة تشكله هي 1006°C ، بالإضافة الى ذلك فإنها قريبة من النتائج التي تحصل عليها سحنون [13] وفريقه أثناء دراستهم للكاولان أين وجدوا أن درجة حرارة تشكل السبينال توافق درجة الحرارة 980°C ونفس الشيء وجدته

Sonuparlak وفريقه [16]، اما التحول الثاني الناشر للحرارة وهو تحول طفيف يظهر عند درجة الحرارة 1287°C والذي يرجع إلى تبلور السيليكا الحرة معطية لنا طور بلوري للسيليكا يدعى الكريستوباليت، حيث تظهر لنا هذه التحولات لجميع العينات.

بينما في منحنى التحليل الحراري الكتلتي الشكل (IV. 5.2) نلاحظ أن نسبة الضياع الكتلتي للهالوزايت بدءا من درجة حرارة الغرفة الى غاية 170°C يعود اساسا إلى خروج ماء الرطوبة، اما الفقدان الثاني للكتلة والمقدر بحوالي (7,8 Wt.%) بالنسبة للعينة ذات التركيز 30 % وزنا من ZrO_2 و 7,79 Wt.% للعينة 20 % وزنا من ZrO_2 ، بينما للعينتين 00 % وزنا و 10 % من ZrO_2 تقدر بحوالي (10 Wt.%) و (8 Wt.%) على الترتيب، ويكون هذا التحول في المجال الحراري بين 350°C و 650°C ويرجع ذلك الى تشكل طور لا بلوري يدعى الميتاهالوزايت.



الشكل (IV. 4.2) : التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق مختلفة التركيز من ZrO_2



الشكل (5.2. IV): التحليل الحراري الكلي لمسحوق مختلفة التركيز من ZrO_2

2.2.2.IV. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي

يبين الشكلان: (6.2. IV) و (7.2. IV) منحنى التمدد الطولي النسبي وتفاضله بدلالة درجة الحرارة للعينات المحتوية على النسب الوزنية من ZrO_2 : 00 % و 20 % و 30 %، حيث قمنا بمعالجة هذه العينات بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي من درجة حرارة الغرفة إلى غاية $1600\text{ }^\circ\text{C}$ بسرعة تسخين قدرها $05\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ، وقد قمنا بتلخيص جميع التحولات التي تحدث للعينات المحتوية على نسب وزنية من الزركونيا في الجدول (1.2. IV) ويمكن توضيح مختلف الظواهر كالتالي.

✓ تمدد طولي نسبي طفيف في جميع العينات عند درجة حرارة أقل من $100\text{ }^\circ\text{C}$ ، وهذا التمدد ناتج عن خروج ماء الرطوبة من الهالوزايت.

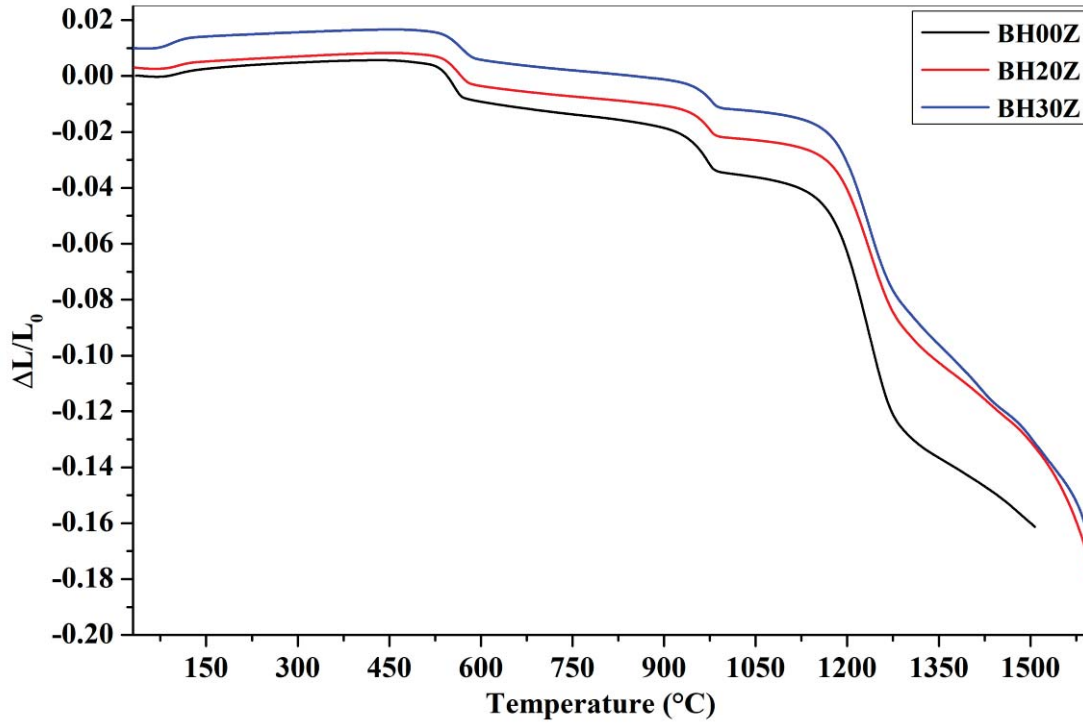
✓ تقلص طولي نسبي يحدث لجميع العينات في المجال الحراري بين $467\text{ }^\circ\text{C}$ و $636\text{ }^\circ\text{C}$ ونسبة التقلص تتناقص كلما زادت نسبة أكسيد الزركونيوم، وتكون سرعة التقلص أكبر ما يمكن عند $567\text{ }^\circ\text{C}$ ، وهذا التقلص ناتج عن خروج الماء الداخل في تكوين الهالوزايت وتحولها إلى ميتاهالوزايت.

✓ تقلص طولي نسبي في المجال الحراري بين $950\text{ }^\circ\text{C}$ و $1050\text{ }^\circ\text{C}$ لجميع العينات، إلا أن نسبة التقلص للعيونة ذات التركيز 00% وزنا من ZrO_2 يكون كبير مقارنة بباقي العينات، وتكون سرعة التقلص عظمى عند الحرارة $980\text{ }^\circ\text{C}$ ، وهذا التقلص سببه هو تحول الميتاهالوزايت إلى طور لابلوري هو سبينال Al-Si، كما يوجد أيضا السيليكا الحرة الغير متبلورة [17].

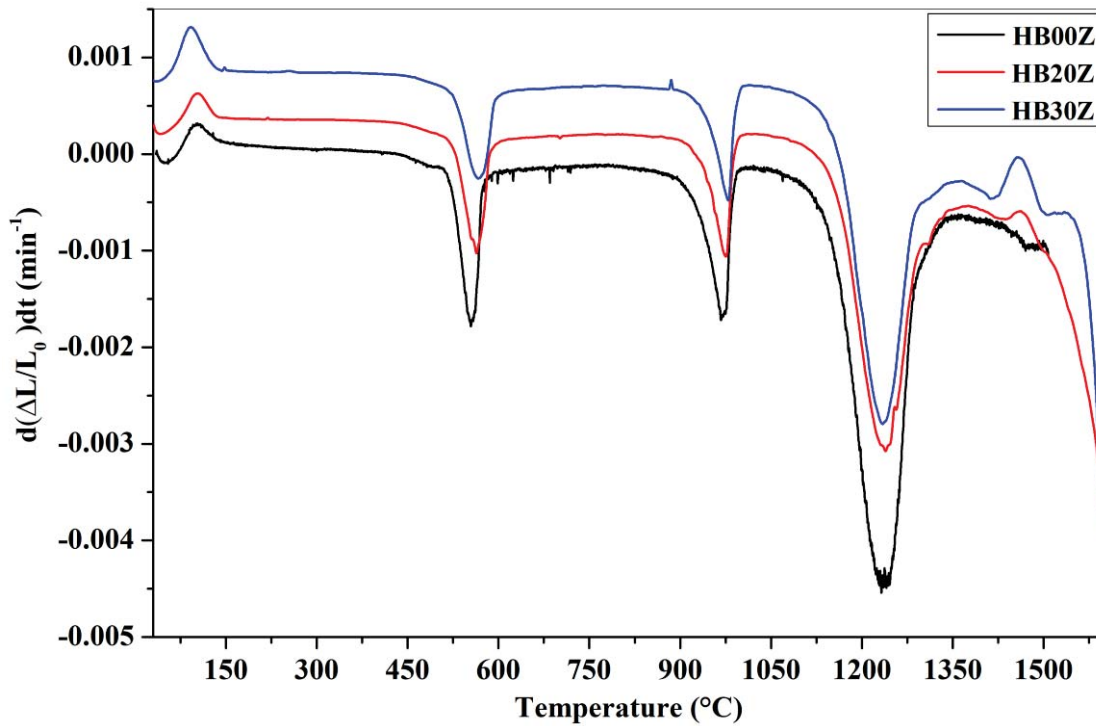
✓ تقلص آخر يظهر في المجال الحراري بين 1100°C و 1350°C ، ويكون تقلصه كبير جدا خاصة للتركيز الضعيفة، وهذا التقلص سببه تحول طور السبينال إلى ميليت أولي وكذا تبلور السيليكا الحرة متحولة إلى طور بلوري يدعى الكريستوباليت، وينتهي هذا التفاعل كلية عند درجة الحرارة 1350°C تقريبا لكل العينات.

✓ اما في درجات الحرارة الأعلى من 1400°C ، يبيدأ تشكل الميليت الثانوي في العينات ذات التركيز 00% وزنا من ZrO_2 ، وينتهي هذا التفاعل في درجة الحرارة 1500°C ، ومنه نقول أننا نستطيع تحضير مادة الميليت في درجة الحرارة 1550°C ، اما بالنسبة للعينات التي تحتوي على نسب من أكسيد الزركونيوم فيحدث لها تقلص آخر في المجال الحراري بين 1412°C و 1500°C ، إن هذا التقلص ناتج عن تشكل طور بلوري جديد، وهو الزركون (ZrSiO_4) والذي يتشكل من تفاعل السيليكا الحرة مع الزركونيا المضافة [18].

وفي درجة الحرارة الأعلى من 1500°C يتفكك الزركون إلى مركباته الأصلية، ويحدث تفاعل للسيليكا الحرة مع $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ لزيادة تشكيل الميليت في العينات المضاف لها أكسيد الزركونيوم، وفي الأخير أي فوق درجة حرارة 1550°C ، نرى أن هناك طور وحيد وهو الميليت في العينات غير المضاف لها ZrO_2 ، ومركب ميليت-زركونيا (Mullite – Zirconia) في العينات المضافة لها الزركونيا وهذا ماتم إثباته بواسطة إنعراج الأشعة السينية.



الشكل (6.2.IV): منحنى التمدد الطولي النسبي بدلالة درجة الحرارة للعينات مختلفة التركيز ZrO_2 من تحت سرعة تسخين ثابتة $05^\circ C/min$



الشكل (7.2.IV): المنحنى التفاضلي للتمدد الطولي النسبي بدلالة درجة الحرارة للعينات بسرعة تسخين ثابتة $05^\circ C/min$

الجدول (1.2. IV): الظواهر الملاحظة خلال التليد الديناميكي للعينات باختلاف تركيز الزركونا

Description	T _m (°C)	التحولات الطورية
القمة الأولى للتقلص في منحني تفاضل التغير النسبي الطولي	567	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O+2Al_2O_3+XZrO_2 \longrightarrow Al_2O_3.2SiO_2+2H_2O(g)+2Al_2O_3+XZrO_2$
القمة الثانية للتقلص في منحني تفاضل التغير النسبي الطولي	980	$Al_2O_3.2SiO_2+2Al_2O_3+XZrO_2 \longrightarrow 1/2(2Al_2O_3.SiO_2)(spinel)+3/2SiO_2(amorphous)+2Al_2O_3+XZrO_2$
القمة الثالثة للتقلص في منحني تفاضل التغير النسبي الطولي	1239	$1/2(2Al_2O_3.SiO_2)(spinel)+3/2SiO_2(amorphous)+2Al_2O_3+XZrO_2 \longrightarrow 1/3(3Al_2O_3.2SiO_2)+4/3SiO_2+2Al_2O_3+XZrO_2$
القمة الرابعة للتقلص في منحني تفاضل التغير النسبي الطولي	1450	$1/3(3Al_2O_3.2SiO_2)+4/3SiO_2+2Al_2O_3+XZrO_2 \longrightarrow 1/3(3Al_2O_3.2SiO_2)+2Al_2O_3+YZrSiO_4+(4/3-Y)SiO_2+(X-Y)ZrO_2$
القمة الخامسة للتقلص في منحني تفاضل التغير النسبي الطولي	1540	$1/3(3Al_2O_3.2SiO_2)+2Al_2O_3+YZrSiO_4+(4/3-Y)SiO_2+(X-Y)ZrO_2 \longrightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2+XZrO_2$

3.2.2.IV. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

يوضح الشكلان (8.2. IV) و (9.2. IV) مخطط الانعراج للعينات ذات التراكيز المختلفة والمعالجة عند 1250 °C و 1300 °C لمدة ساعتين اين تم ملاحظة ما يلي :

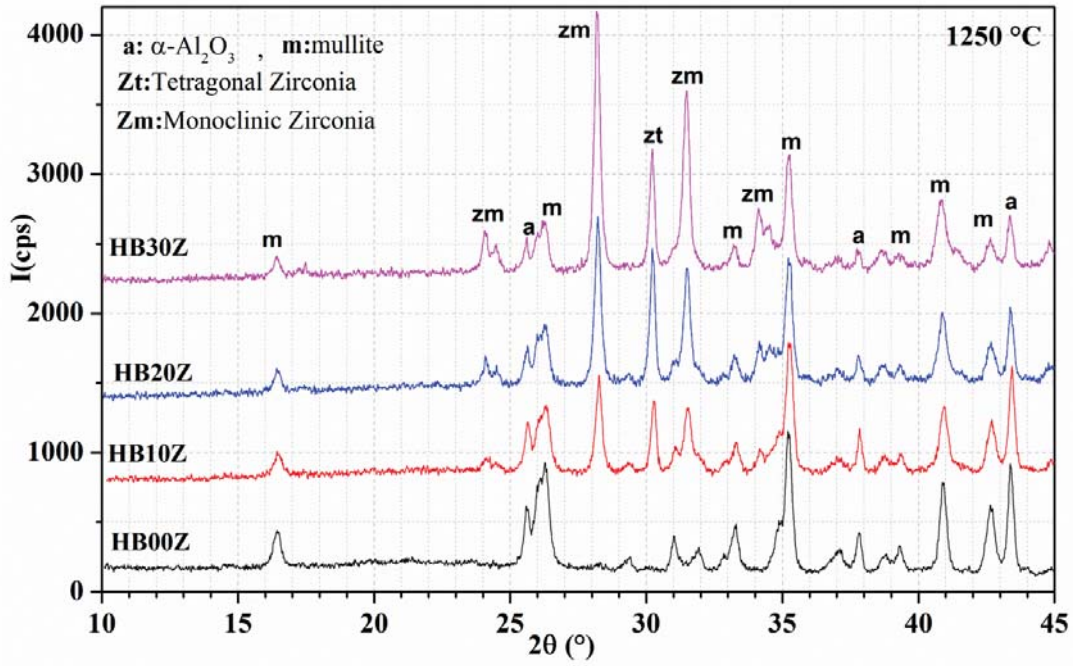
بداية ظهور خطوط الميليت الاولي في جميع العينات المختلفة التركيز، كما نلاحظ ان هناك خطوط واضحة جدا في جميع العينات وهي خطوط الالومين $Al_2O_3 - \alpha$ مما يدل على ان هذا الأخير لم يدخل في تفاعل مع السيليكا لتشكل الميليت الثانوي، كما نرى عدم ظهور خطوط السيليكا الحرة مما يبين ان هذا الطور في حالة لابلورية، ونرى أيضا في العينات المحتوية على تراكيز مختلفة من ZrO_2 ان هناك مجموعة من خطوط هذه الأخيرة وهي تابعة لطور ZrO_2 الرباعي الشكل واحادي الميل، إن عدم وجود خطوط طور الزركون $ZrSiO_4$ في هذه الدرجة، يبين ان درجة الحرارة السابقة الذكر غير كافية لدخول ZrO_2 في التفاعل مع SiO_2 ، اما في درجة الحرارة 1400 °C كما هو موضح في الشكل (10.2. IV)) نرى مايلي:

زيادة شدة خطوط الميليت الاولي في العينات ذات التراكيز القليلة من ZrO_2 ، كما نلاحظ أيضا ظهور نبضات جديدة في جميع العينات وهي ترجع أساسا الى تبلور السيليكا الحرة من الحالة اللابلورية الى حالة بلورية، ويدعي هذا الطور بالكرستوباليت، كما نلاحظ أيضا أن شدة خطوط $Al_2O_3 - \alpha$ بقيت

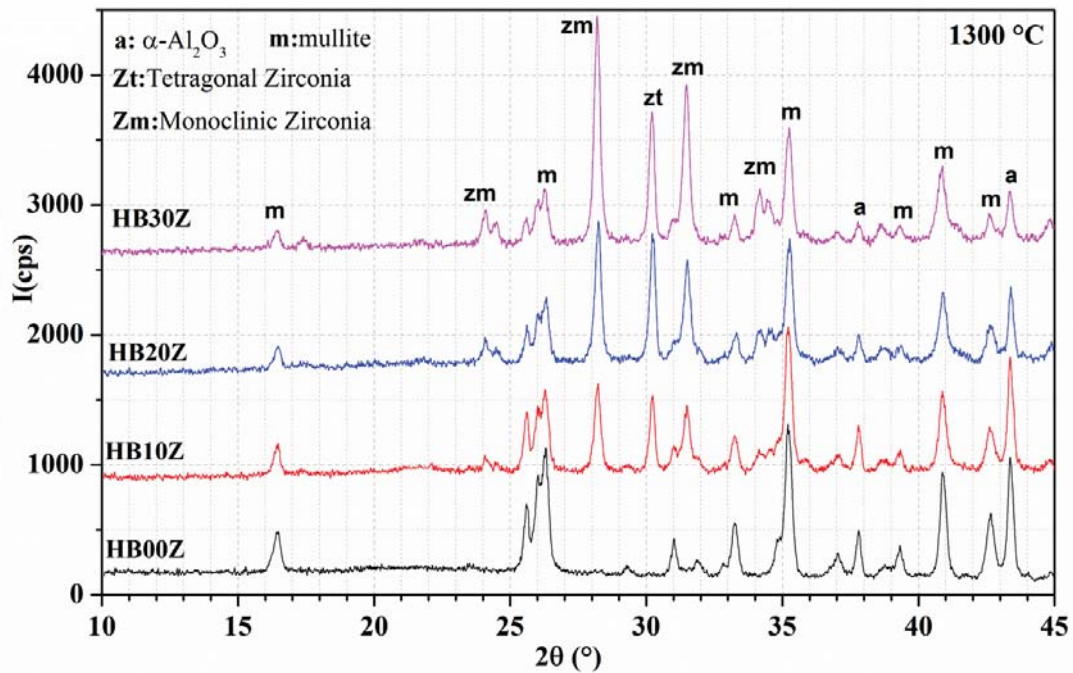
كما هي دون ان يطرأ عليها أي تغير مما يدل على ان هذا الأخير لم يدخل في تفاعل مع SiO_2 ، اما في العينات التي بها تركيز كبير من ZrO_2 فنلاحظ فيها أيضا بداية ظهور نبضات أخرى وهي أساسا تابعة لتشكل طور ZrSiO_4

اما بالنسبة للعينات الملبدة عند $1500\text{ }^\circ\text{C}$ كما هو موضح في الشكل ((IV. 11.2)) نرى مايلي: زيادة شدة خطوط الميليت لكل العينات تقريبا واختفاء خطوط الكريستوباليت وكذلك نقصان في شدة خطوط الالومين $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ مما يبين ان الالومين $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ دخل في تفاعل مع SiO_2 مشكلا طورا آخر وهو الميليت الثانوي وهذا ما تم ملاحظة بزيادة في شدة خطوط الميليت، كما نلاحظ أيضا ظهور بارز لخطوط طور ZrSiO_4 مما يدل على ان هذا الطور لا يتفكك في هذه الدرجة المذكورة سابقا.

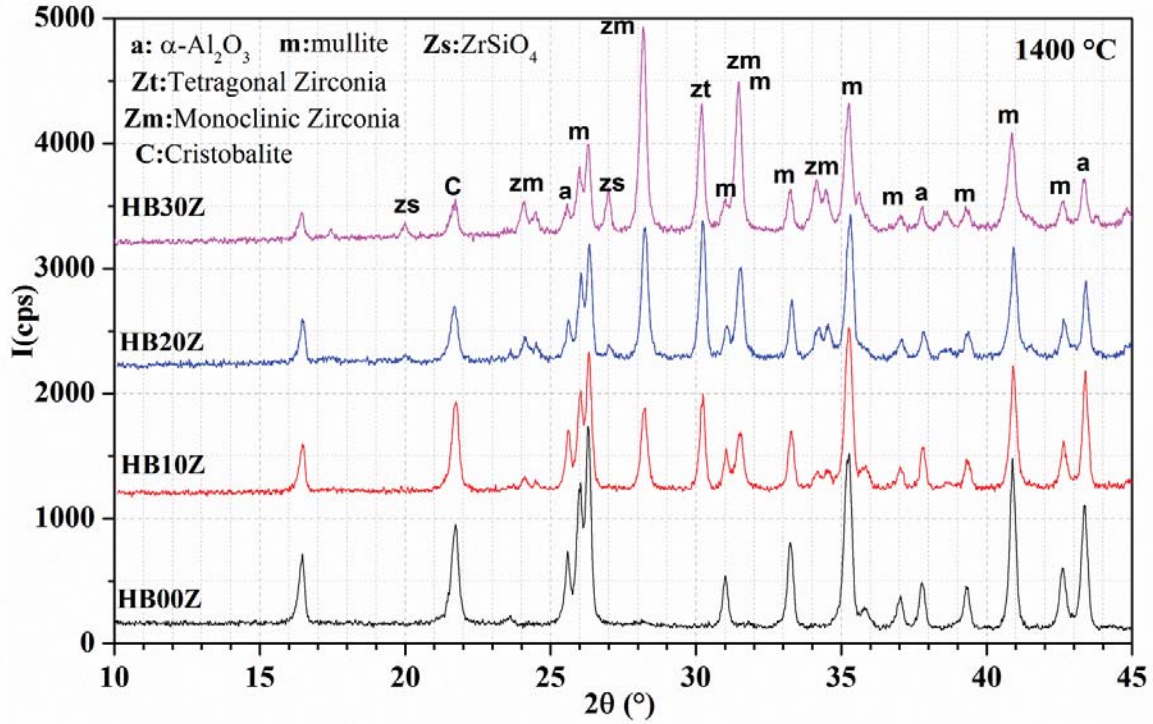
اما بالنسبة للعينات الملبدة في درجة الحرارة $1600\text{ }^\circ\text{C}$ فنلاحظ في العينة HB00Z لا يوجد الا نبضات الميليت واختفاء كلي لكل من SiO_2 و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ مما يبين ان فوق درجة الحرارة $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ينتهي التفاعل كليا وهذا ما تم اثباته بواسطة جهاز مقياس التمدد الحرارى الطولي، وهنا يؤول المركب الى عملية التكاثر، أما بالنسبة للعينات المختلفة التراكيز نرى أيضا غياب تام لكل من SiO_2 و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ وكذلك الطور ZrSiO_4 مما يدل على ان بين درجة الحرارة $1500\text{ }^\circ\text{C}$ و $1600\text{ }^\circ\text{C}$ يحدث تفاعل تام للعينات وتفكك ZrSiO_4 الى مركباته الاصلية، كما تم تفاعل السيليكا المتفككة من الزركون مع $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ المتبقية لتشكل الميليت الثانوي المتبقي، وفي الأخير نجد في العينات المحتوية على تراكيز مختلفة من ZrO_2 انه لدينا مركب ميليت - زركونيا ولكل العينات تقريبا نجد ZrO_2 بطوريه الرباعي واحادي الميل



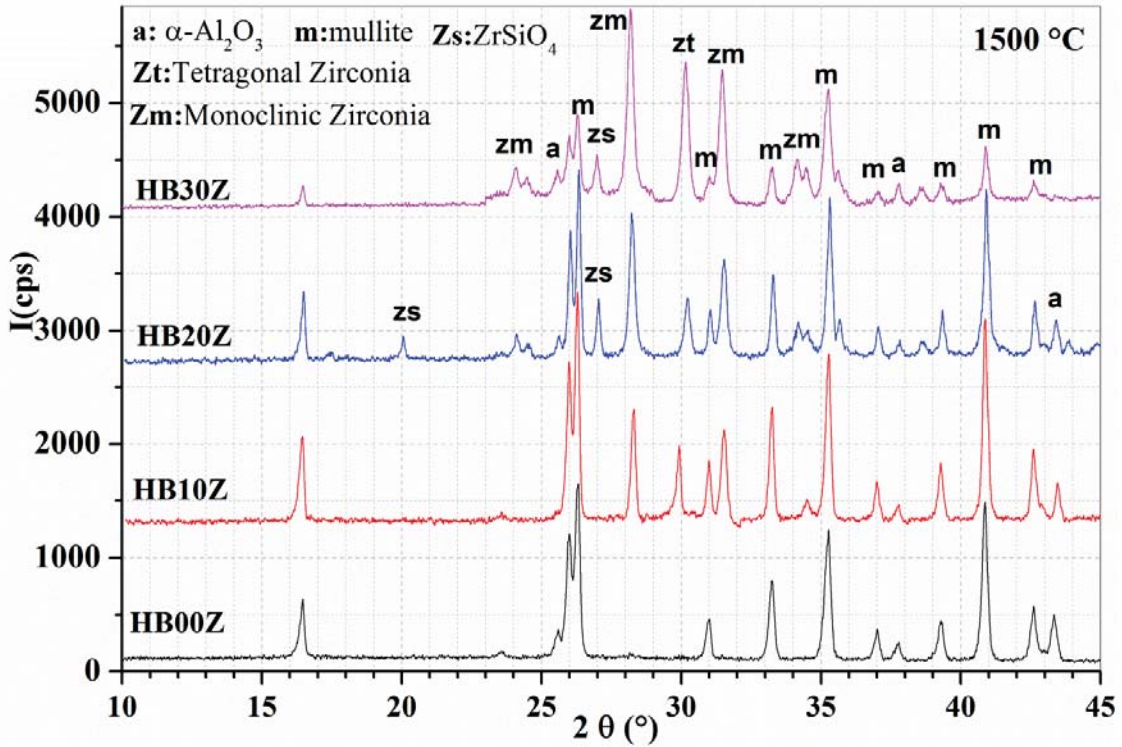
الشكل (8.2.IV): طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1250 °C لمدة ساعتين



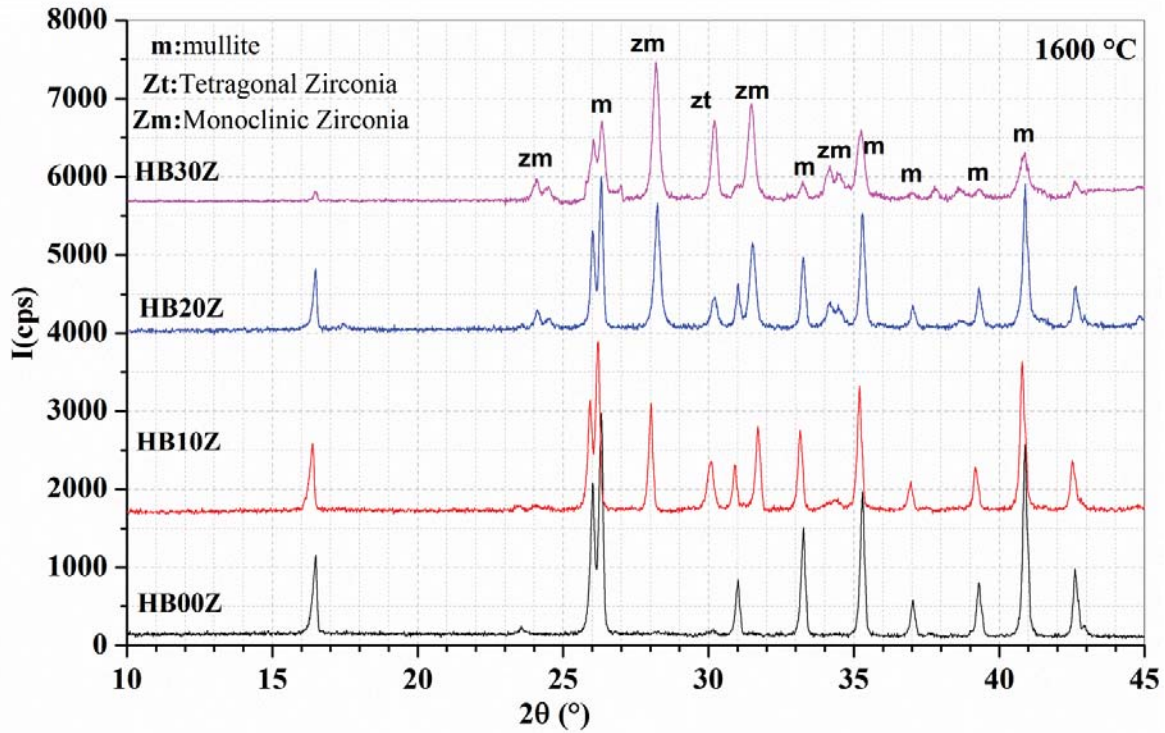
الشكل (9.2.IV): طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1300 °C لمدة ساعتين



الشكل (10.2.IV): طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1400 °C لمدة ساعتين



الشكل (11.2.IV): طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1500 °C لمدة ساعتين



الشكل (IV. 2.12): طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1600 °C لمدة ساعتين

3.2.IV. تلييد الميليت

أخذنا كميات متساوية تقريبا من مسحوق الهالوزايت- بوهيميت و هالوزايت - بهوميت مضافا لها نسب وزنية من أكسيد الزركونيوم و كبسناها تحت ضغط مقداره $P=75$ MPa، لنستخرج بعد ذلك عينات على شكل اسطواني قطرها $2R=13$ mm، وذات كتل متقاربة، ولتجنب الأخطاء التجريبية الممكنة تم أخذ ثلاث عينات لكل تجربة، حيث قمنا بتلييد العينات في درجات محصورة بين 1450 °C و 1650 °C لزمن تلييد قدره ساعتين، ثم قمنا بحساب الكتلة الحجمية للعينات ومقارنتها بالكتلة الحجمية النظرية لمعرفة نسبة التلييد، والكتلة الحجمية النظرية للمساحيق ملخصة في الجدول رقم (IV. 2.2)، وتم اعتماد الكتلة الحجمية النظرية للميليت على أنها ($\rho=3,16$ gcm⁻³)، أما بالنسبة لأكسيد الزركونيوم فتم اعتماد الكتلة الحجمية المحسوبة انطلاقا من نتائج الأشعة السينية $\rho = 5,948$ gcm⁻³.

الجدول رقم الشكل (IV. 2.2): يبين الكتلة الحجمية النظرية للمساحيق

الكتلة الحجمية النظرية (g/cm ³)	ZrO ₂ % وزناً	Al ₂ O ₃ % وزناً	ميثاهاالوزايت % وزناً	العينة
03,16	00	47,89	52,11	HB00Z
03,31	10	43,10	46,9	HB10Z
03,39	15	40,71	44,29	HB15Z
03,48	20	38,31	41,69	HB20Z
03,57	25	35,92	39,08	HB25Z
03,67	30	33,53	36,46	HB30Z

IV. 1.3.2. التلييد بدون إضافات

IV. 1.3.2. 1. دراسة تأثير درجة الحرارة على التلييد

قمنا بعمليات التلييد للمساحيق المذكورة آنفاً من درجة الحرارة °C 1450، لزمان تلييد ثابت قدره ساعتين، أين تُعتبر هذه الأخيرة ليست هي درجة الحرارة الكاملة لإنهاء التفاعل وتحول كل المسحوق إلى مادة الميليت، لأن درجة الحرارة التي ينتهي عندها التفاعل كلية هي درجة الحرارة °C 1550، والتي يبدأ الميليت عندها بعملية التكاثر لأجل الوصول إلى كتلة حجمية تقارب الكتلة الحجمية النظرية لمادة الميليت، بمعنى الوصول إلى نسب تلييد عالية.

فعند ملاحظتنا للشكل (IV.13.2)، نرى أن الكتلة الحجمية للعينة HB00Z تتناقص إبتداءً من درجة الحرارة °C 1450 إلى غاية درجة الحرارة °C 1500، أي هناك تناقص في الكتلة الحجمية بمقدار 0,04 g/cm³، ثم تزداد الكتلة الحجمية بارتفاع درجة الحرارة فوق درجة الحرارة °C 1500، لنصل إلى أعلى كتلة حجمية عند درجة الحرارة °C 1650 لمدة ساعتين تقدر بـ 3,012 g/cm³ وإذا قورنت بالنتيجة المتحصل عليها عند °C 1500 لنفس الزمن وهي 2,941 g/cm³ أي أن هناك زيادة في الكتلة الحجمية بمقدار 0,071 g/cm³ وهي نتيجة ضئيلة إذا ما قورنت بالطاقة المستعملة بين (°C 1650-1500)، ونستطيع قراءة نتائج عمليات التلييد للعينة HB00Z لمختلف درجات الحرارة (الجدول (IV.3.2))، حيث نرى أن نسبة التلييد تتزايد بارتفاع درجات الحرارة، فنرى على سبيل المثال لا الحصر زيادة في نسبة التلييد بين °C 1500 و °C 1650 لمدة ساعتين قدرها % 2,231 وذلك لمجال حراري °C 150.

الجدول الشكل (IV.3.2): يبين نسب التلييد للعينة HB00Z لمختلف درجات الحرارة

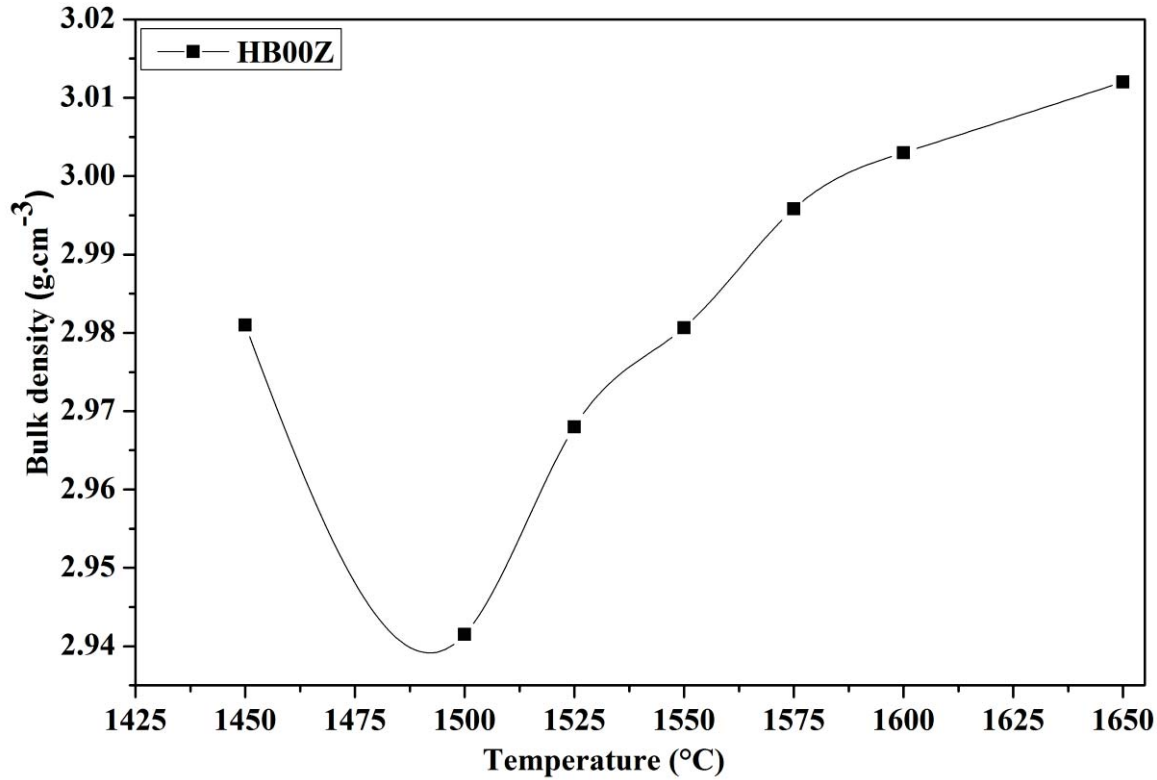
درجة الحرارة °C ←	1450	1500	1525	1550	1575	1600	1650
نسبة التلييد %	94,335	93,085	93,924	94,325	94,804	95,031	95,316

أما بين درجة الحرارة 1450°C و 1500°C ، فنرى هناك تناقص في نسبة التليد بالمقدار 1,25 %.

إن نقصان الكتلة الحجمية يرجع أساساً إلى بداية تشكل الميليت الثانوي، والذي يكون بين السيليكا الحرة SiO_2 و Al_2O_3 المتحول من البوهيميت، حيث نجد انه قبل تفاعل هذه المركبات يكون لدينا ثلاث أطوار وهم الميليت الاولي و SiO_2 و Al_2O_3 ، هذا الخليط تكون كتلته الحجمية أكبر من الكتلة الحجمية للخليط الذي يبدأ فيه تشكل الميليت الثانوي، بالإضافة إلى ذلك زيادة نسبة الفراغات. إذا نظرنا إلى هذه الزيادات نجدها ضئيلة نوعاً ما وذلك لكون أن المسحوق قد تكاثف تكاثفاً كبيراً في درجة الحرارة 1500°C ، حيث تصل نسبة التليد إلى 93,085 %، وبالرغم من زيادة الطاقة إلا أننا لم نصل إلى نسب تليد عالية جداً، مما يدل على أن تليد الميليت صعب جداً ما لم تكن هناك محفزات لعملية التليد، وسبب هذه الصعوبة أرجعناه لكون أن حبيبات المسحوق حدث لها كبر والذي بدوره يؤدي إلى قوة محرك منخفضة وانتقال طويل لمسافات التكاثر، لأن الآلية التي تم بها التليد في هذه الحالة هي آلية التليد في الحالة الصلبة.

ولكن نستطيع القول بأن النتائج المتحصل عليها إيجابية، حيث نرى أنه كلما زادت درجة الحرارة كلما ارتفعت نسبة التليد، إلا أننا لا نتوقع أي زيادة في نسبة التليد للمسحوق السابق حتى ولو رفعنا من درجة الحرارة وهذا بسبب تشكل الفراغات المغلقة في نهاية مرحلة التليد، وهذه الأخيرة لا نستطيع إزالتها خاصة إذا كانت داخل الحبيبات.

إذا قارنا ما توصلنا إليه بنتائج باحثين آخرين [19]، نجد أنهم تحصلوا على نسب تليد لدرجات حرارة مختلفة، 1500°C و 1550°C و 1600°C وزمن قدره 3 ساعات كالتالي: 80,06 %، 85,12 % و 85,75 % أما نحن فتحصلنا على نسب تليد عند نفس درجات الحرارة وزمن قدره 2 ساعة فقط كالتالي: 93,08 %، 94,32 % و 95,03 %، أما **chen** وفريقه [20] فقد تحصلوا على كتلة حجمية قدرت ب: $2,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ، أي بنسبة تليد تقارب 93 % عند درجة الحرارة 1600°C ، كما تحصل **سحنون** وفريقه [21] على نسبة التليد 94 % لعينات ملبدة عند درجة الحرارة 1600°C لزمن تليد قدره 4 ساعات، وكذلك وجد **Rezai** وفريقه [22]، أن نسبة التليد بلغت 91 % عند درجة الحرارة 1700°C ، كما تحصل أيضاً **حرايز** و فريقه [23] على نسبة تليد 93,7% عند درجة الحرارة 1650°C لمدة 8 ساعات، وهذا أثناء تليدهم للميليت المحضر إنطلاقاً من الكاولان مضافاً إليها الألومينا، كما تمكن أيضاً **Ferhaf kare** [24] من الحصول على نسبة تليد قاربت 92 % عند درجة الحرارة 1300°C ولم تتعدى 95 % عند درجة الحرارة 1600°C ، وهذا أثناء تليده للميليت المحضر بطريقة المحاليل الغروية الجامدة، إذاً ما توصلنا يعتبر إيجابياً جداً، وهذا ناتج عن كون أن عملية التحضير كانت فعالة جداً لتنشيط عملية التليد.



الشكل (13.2.IV): الكتلة الحجمية العيانية بدلالة درجة الحرارة للعينة HB00Z لزمان تلييد ساعتين

IV. 2.3.2. التلييد بالإضافة

تستعمل في عملية التلييد مواد مساعدة كإضافات للمواد الحرارية التي يصعب تلييدها عند درجات الحرارة المرتفعة، وتكون الإضافات بنسب قليلة وهذا لأجل التخفيض من الطاقة اللازمة للتلييد، بحيث تكون درجة حرارة ذوبانها أو ذوبان الأطوار المتشكلة بينها وبين المادة الأساسية أقل من درجة الحرارة الدنيا اللازمة للتلييد في الحالة النقية. ويعتبر الطور السائل إحدى العناصر المنشطة جداً لعملية التلييد فهو يساعد الحبيبات في التنقل وإعادة ترتيبها ونموها، وكذا خروج الفراغات، إلا أنه إذا كانت نسبة الطور السائل كبيرة فتصبح المادة غير مرغوب فيها، أي أن خصائصها الميكانيكية تصبح سيئة، إضافة لذلك فإن تشكل أطوار جديدة فقط دون الوصول إلى درجة حرارة ذوبانها هو في حد ذاته عنصر منشط لعملية التلييد، فالانتشار الذري المتبادل بين المادة الأم والمادة المضافة يؤدي في بعض الأحيان إلى تخفيض طاقة التنشيط اللازمة للتلييد وبالتالي تخفيض درجة حرارة وزمن التلييد، إن هناك مجموعة من الأكاسيد تساعد على التلييد، ونحن استعملنا في تجاربنا أكسيد الزركونيوم.

IV. 2.3.2. 1. دراسة تأثير درجة الحرارة على الكتلة الحجمية

قمنا بتحضير عينات من مسحوق هالوزايت - بوهيميت مضافاً إليها تراكيز مختلفة من ZrO_2 من 10 إلى 30 % وزناً، وتمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة من $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى غاية $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ لزمن تلييد ثابت قدره 2 ساعة فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدولين رقم (3.2.IV-أ و ب).

الجدول (3.2.IV-أ): يبين الكتلة الحجمية العيانية للمساحيق

HB30Z	HB25Z	HB20Z	HB15Z	HB10Z	HB00Z	← الكتلة الحجمية
3,297	3,278	3,258	3,187	3,075	2,891	$1450\text{ }^{\circ}\text{C}$
3,294	3,243	3,212	3,147	3,056	2,941	$1500\text{ }^{\circ}\text{C}$
3,497	3,404	3,287	3,150	3,101	2,968	$1525\text{ }^{\circ}\text{C}$
3,549	3,447	3,351	3,240	3,174	2,980	$1550\text{ }^{\circ}\text{C}$
3,538	3,457	3,369	3,285	3,222	2,995	$1575\text{ }^{\circ}\text{C}$
3,521	3,449	3,365	3,283	3,223	3,003	$1600\text{ }^{\circ}\text{C}$
3,433	3,382	3,321	3,262	3,216	3,012	$1650\text{ }^{\circ}\text{C}$

الجدول (3.2.IV-ب): بين نسبة التلييد للمساحيق المختلفة التراكيز بدلالة درجة الحرارة

HB30Z	HB25Z	HB20Z	HB15Z	HB10Z	HB00Z	← نسبة التلييد
89,836	91,833	93,629	94,027	92,769	94,335	$1450\text{ }^{\circ}\text{C}$
89,774	90,850	92,327	92,842	92,195	93,085	$1500\text{ }^{\circ}\text{C}$
95,297	95,350	94,465	92,943	93,562	93,924	$1525\text{ }^{\circ}\text{C}$
96,719	96,571	96,316	95,587	95,752	94,325	$1550\text{ }^{\circ}\text{C}$
96,403	96,845	96,831	96,914	97,194	94,804	$1575\text{ }^{\circ}\text{C}$
95,940	96,616	96,695	96,855	97,242	95,031	$1600\text{ }^{\circ}\text{C}$
93,542	94,747	95,431	96,235	97,036	95,316	$1650\text{ }^{\circ}\text{C}$

رسمنا تغير الكتلة الحجمية ونسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة لمختلف تراكيز ZrO_2 المضافة للعينات، كما هو موضح بالشكلين ((14.2.IV) و ((15.2.IV)) ومن قراءتنا لنتائج الشكلين السابقين نرى ما يلي :

ان الكتلة الحجمية تتناقص لجميع العينات في المجال الحرارى من $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ الى غاية $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، حيث نسجل اعلى قيم للكتلة الحجمية للعينات السابقة والمليدة عند $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ كالتالي ($2,891\text{ g/cm}^3$) و $3,075\text{ g/cm}^3$ و $3,187\text{ g/cm}^3$ و $3,258\text{ g/cm}^3$ و $3,278\text{ g/cm}^3$ و $3,297\text{ g/cm}^3$ والتي

توافق نسب التليد التالية (94,335 % و 92,769 % و 94,027 % و 93,629 % و 91,833 % و 89,836 %)، إنَّ النقصان في الكتلة الحجمية راجع أساسا إلى تفكك الطور $ZrSiO_4$ إلى مكوناته الأصلية ZrO_2 و SiO_2 في العينات التي تحتوي على تركيز ZrO_2 ، وكذا تفاعل السيليكا الحرة المتفككة مع أكسيد الألمنيوم المتبقي، مما ينتج عنه تشكل فراغات والتي بدورها تؤدي إلى نقصان في الكتلة الحجمية، أما بالنسبة للعينات التي لا توجد بها إضافات فنقصان الكتلة الحجمية يرجع أساسا إلى بداية تشكل الميليت الثانوي، والذي يكون بين SiO_2 و Al_2O_3 المتكون من البوهميت، حيث نجد انه قبل تفاعل هذه المركبات يكون لدينا ثلاث أطوار و هما، الميليت الاولي و SiO_2 و Al_2O_3 ، وفي العينات المضاف لها ZrO_2 يوجد بها طورين اخرين بالإضافة الى الاطوار السابقة، وهما الزركون والزركونيا بطوريها (الرباعي والاحادي)، اين تكون الكتلة الحجمية للخليط قبل التفاعل والتفكك أكبر من الكتلة الحجمية للخليط الذي يبدأ في التفاعل والتفكك وتشكيل الميليت الثانوي، بالإضافة إلى زيادة نسبة الفراغات في هذه الحالة.

أما في المجال الحراري من $1500\text{ }^\circ\text{C}$ الى $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ، نلاحظ زيادة في الكتلة الحجمية لجميع العينات، أين نسجل أحسن نسبة تليد تصل إلى 97,242% للعينات ذات التركيز 10% من ZrO_2 ، وهذا عند درجة الحرارة $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ، وهي اكبر قيمة لنسبة التليد مقارنة بجميع العينات المختلفة التراكيز ولكل درجات حرارة التليد، ثم تتناقص الكتلة الحجمية بزيادة درجة الحرارة، اين نسجل تناقص طفيف في الكتلة الحجمية عند درجة الحرارة $1650\text{ }^\circ\text{C}$ يقدر بحوالي: $0,007\text{ g.cm}^{-3}$ ، والتي توافق نقصان في نسبة التليد قدرها: 0,206%، الا ان هذا النقصان ضعيف مقارنة بالفرق في درجة الحرارة.

اما بالنسبة للعينات ذات التراكيز 15% و 20% و 25% و 30% من ZrO_2 ، فنلاحظ زيادة في الكتلة الحجمية من درجة الحرارة $1500\text{ }^\circ\text{C}$ الى غاية درجة الحرارة $1575\text{ }^\circ\text{C}$ ، اين نسجل أعلى قيم للكتل الحجمية للعينات السابقة حسب الترتيب كالتالي: ($3,285\text{ g/cm}^3$ و $3,369\text{ g/cm}^3$ و $3,457\text{ g/cm}^3$ و $3,538\text{ g/cm}^3$)، والتي توافق نسب التليد التالية: (96,914 % و 96,831 % و 96,845 % و 96,403 %)، ثم تتناقص الكتلة الحجمية لجميع العينات السابقة عند درجات الحرارة المرتفعة أي في المجال الحراري من $1600\text{ }^\circ\text{C}$ إلى غاية $1650\text{ }^\circ\text{C}$.

ان احسن نسبة تليد لجميع العينات هي العينة ذات التركيز 10% من ZrO_2 والمطبدة عند درجة الحرارة $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ،

إنَّ إضافة ZrO_2 له دور كبير في عملية تكاثف المسحوق أي الحصول على نسبة تليد عالية وفي درجات حرارة محددة، الا ان الزيادة المفرطة لهذه الأخيرة تؤدي الى العملية العكسية (أي نقصان في نسبة التليد) خاصة في درجات الحرارة المرتفعة، لهذا نرى أنه كلما كانت إضافة أكسيد الزركونيوم للخليط صغيرة كلما كانت عملية التكاثر جيدة.

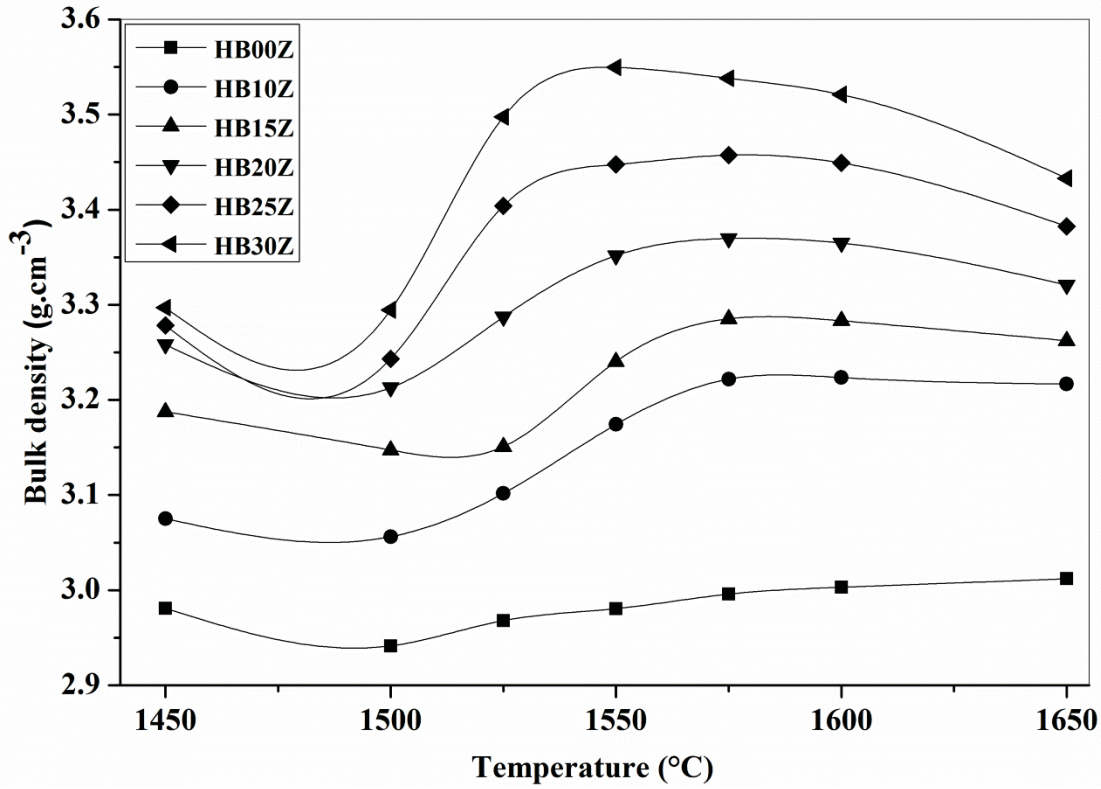
إنَّ المعالجة الحرارية للعينات فوق 1575°C ، يؤدي إلى انخفاض الكتلة الحجمية، ويرتبط هذا السلوك من ناحية بانخفاض نسبة الطور الرباعي عند درجات الحرارة العالية وتحوله إلى الطور الاحادي الميل، والذي يصاحبه زيادة في الحجم مما يؤدي إلى نقصان الكتلة الحجمية، ومن ناحية أخرى فإن سبب الانخفاض يرجع أساسا إلى زيادة الفراغات، وكذا النمو المفرط لحبيبات الميليت مما يؤدي أيضا إلى ظهور فراغات ثانوية، تؤدي إلى نقصان الكتلة الحجمية، أي نقصان نسبة التلييد.

إنَّ إضافة أكسيد الزركونيوم يعمل على تحسين الكتلة الحجمية للمركب، وذلك بزيادة التكاثر وكبحه لنمو حبيبات الميليت، الا أنَّ الرفع من درجات حرارة التلييد يؤدي الى نمو مفرط او غير طبيعي لحبيبات الميليت مما يؤدي الى نقصان في الكتلة الحجمية.

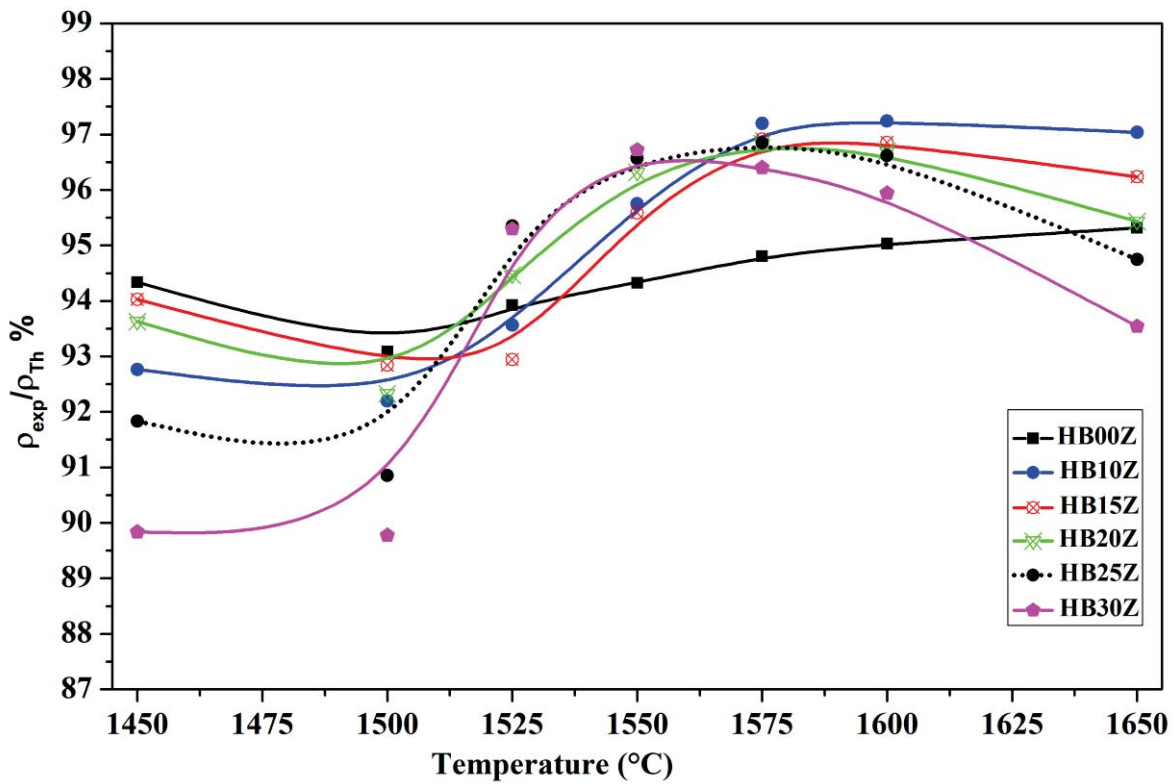
إنَّ النتائج المتحصل عليها كانت أحسن بكثير من النتائج التي حصل عليها بعض الباحثين [25]، عند إضافتهم الزركون للميليت وهي ملخصة في الجدول (4.2.IV)

الجدول (4.2.IV): مقارنة بين الكتل الحجمية للعينات المنجزة في بحثنا مع المنجزة من طرف باحثين آخرين

تركيز ZrO2 نسب وزنية	الكتلة الحجمية للعينات المنجزة من طرف باحثين آخرين (g/cm ³) [25]	الكتلة الحجمية للعينات المنجزة في بحثنا (g/cm ³)	درجة الحرارة
00 %	2, 195	2,891	1450°C
	2, 456	2,941	1500°C
	2, 619	2,980	1550°C
	2, 836	3,003	1600°C
10 %	2, 684	3,075	1450°C
	2, 967	3,056	1500°C
	3, 152	3,174	1550°C
	3, 119	3,223	1600
15%	2, 902	3,187	1450°C
	3, 184	3,147	1500°C
	3, 239	3,324	1550°C
	3, 184	3,283	1600°C
20%	3, 043	3,258	1450°C
	3, 046	3,212	1500°C
	3, 282	3,351	1550°C
	3, 260	3,365	1600°C
25%	3, 195	3,278	1450°C
	3, 456	3,243	1500°C
	3, 391	3,447	1550°C
	3, 358	3,449	1600°C
30%	3, 336	3,297	1450°C
	3, 521	3,294	1500°C
	3, 467	3,549	1550°C
	3, 423	3,521	1600°C



الشكل (14.2.IV): الكتلة الحجمية العيانية بدلالة درجة الحرارة لعينات مختلفة التراكيز



الشكل (15.2.IV): تغير نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة

IV. 2.3.2. 2. دراسة تأثير تركيز أكسيد الزركونيوم ZrO_2 على الكتلة الحجمية

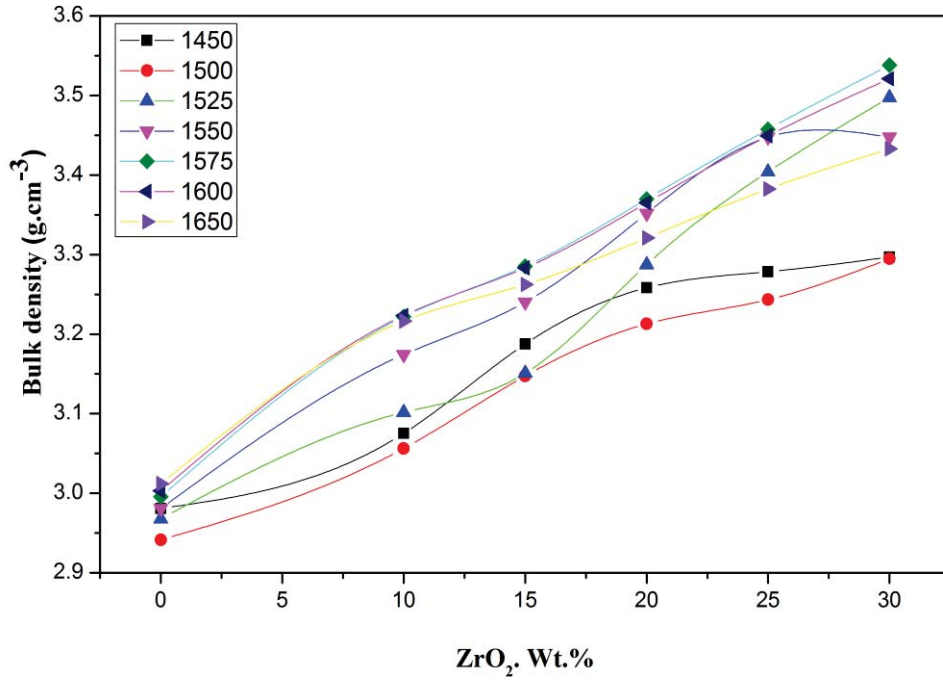
إنَّ الهدف من هذه الدراسة هو دراسة تأثير إضافة أكسيد الزركونيوم على تلييد المسحوق هالوزايت-بوهيميت، حيث رسمنا تغير الكتلة الحجمية ونسبة التلييد بدلالة تركيز أكسيد الزركونيوم لمختلف درجات الحرارة كما هو موضح في الشكلين (16.2.IV) و (17.2.IV)، أين أمكننا تسجيل مايلي:

تزداد الكتلة الحجمية لجميع العينات بزيادة تركيز (ZrO_2) لمختلف درجات حرارة التلييد، حيث نلاحظ أنَّه كلما زاد تركيز (ZrO_2) وارتفعت درجة الحرارة زادت الكتلة الحجمية للعينات في المجال الحراري بين $1450^\circ C$ و $1500^\circ C$ (الشكل 16.2.IV)، لكن إذا استقرت النتائج بالنظر إلى نسبة التلييد، فإننا نرى أنَّ نسبة التلييد للعينات الملبدة في المجال الحراري من $1450^\circ C$ إلى $1500^\circ C$ ، تتزايد نسبتها للعينات ذات التركيز من 10 إلى 15 % وزنا من أكسيد الزركونيوم، أين نسجل أعلى نسبة تلييد للعينات ذات التركيز 15 % لتصل إلى 94.027 % وذلك عند درجة الحرارة $1450^\circ C$ ، ثم تتناقص نسبة التلييد كلما زادت نسبة ZrO_2 المضافة للعينات، إنَّ زيادة نسبة التلييد في المجال من 10 إلى 15%، يبين لنا أنَّ المسحوق يميل إلى التكاثر معلنا عن نهاية التفاعل في المجال الحراري السابق، ونرى من نتائج الأشعة السينية أنَّه لا يوجد إلا الأطوار المستقرة وهي الميليت والزركون بطوريه الرباعي والأحادي الميل، أما النقصان المسجل في العينات ذات التراكيز الكبيرة ناتج عن تفكك الطور $ZrSiO_4$ إلى مكوناته الأصلية ZrO_2 و SiO_2 ، وكذا بداية تشكل الميليت الثانوي من السيليكا المتفككة من $ZrSiO_4$ والألومينا المتبقية.

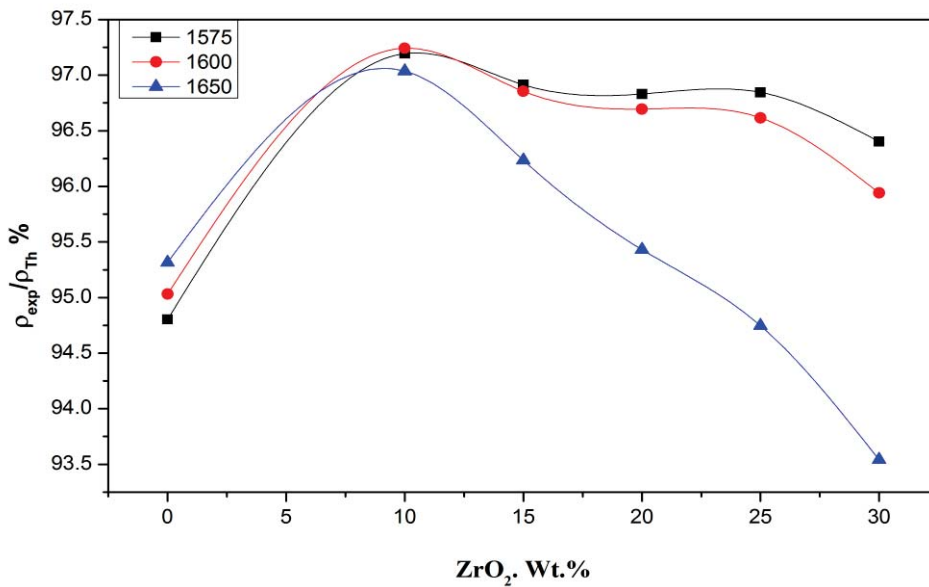
أما بالنسبة للعينات الملبدة في درجات الحرارة من $1525^\circ C$ إلى غاية $1550^\circ C$ ، فنرى الكتلة الحجمية أيضا تتزايد بزيادة أكسيد الزركونيوم، لتصل نسبة التلييد إلى 95,75% للعينات ذات التركيز 10 % والملبدة عند $1550^\circ C$ و 93,56 % عند $1525^\circ C$ ، ثم تتناقص نسبة التلييد تناقصا طفيفا عند التركيز 15 %، لكن إذا قارنا هذه القيم مع القيم المتحصل عليها في المجال الحراري من $1450^\circ C$ إلى $1500^\circ C$ ، فنجد أنَّ نسب التلييد تتزايد، أما فوق التركيز 15% نرى أنَّ نسبة تلييد العينات تتزايد بزيادة نسبة إضافة أكسيد الزركونيوم، أين نتحصل على أعلى نسبة تلييد عند درجة الحرارة $1550^\circ C$ للعينات ذات التركيز 30% والمساوية إلى: 96,71 %.

أما العينات الملبدة في المجال الحراري من $1575^\circ C$ إلى غاية $1650^\circ C$ (الشكل (16.2.IV))، فنرى أنَّ الكتلة الحجمية لجميع العينات تتزايد بزيادة تركيز أكسيد الزركونيوم في العينات، أين نسجل أعلى نسبة تلييد للعينات ذات التراكيز القليلة من أكسيد الزركونيوم، وأعلى قيمة هي 97,242 % للعينات ذات التركيز 10 % والملبدة عند $1600^\circ C$ ، ثم نرى أنَّ نسبة التلييد تتناقص كلما زادت نسبة أكسيد الزركونيوم المضافة وكلما زادت درجة حرارة التلييد الشكل (17.2.IV))، إنَّ السبب في إنخفاض

نسبة التليد أرجعناه إلى تحول الطور الرباعي إلى الطور الاحادي الميل عند درجات الحرارة العالية، مما يؤدي زيادة نسبة هذا الأخير والذي يصاحبه زيادة في الحجم، وهو بدوره يؤدي إلى نقصان الكتلة الحجمية، ومن ناحية أخرى فإن سبب النقصان يرجع أيضا إلى زيادة الفراغات.



الشكل (16.2.IV): الكتلة الحجمية العيانية بدلالة تركيز أكسيد الزركونيوم للعينات الملبدة لمختلف درجات الحرارة



الشكل (17.2.IV): نسبة التليد بدلالة تركيز أكسيد الزركونيوم للعينات الملبدة عند 1650 °C و 1600 °C و 1575 °C

المحور الثالث

دراسة حركة التحولات

الطورية وآليات التبلور

3.IV. دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور

1.3.IV. تحول الهالوزايت الى ميتاهالوزايت بواسطة التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي

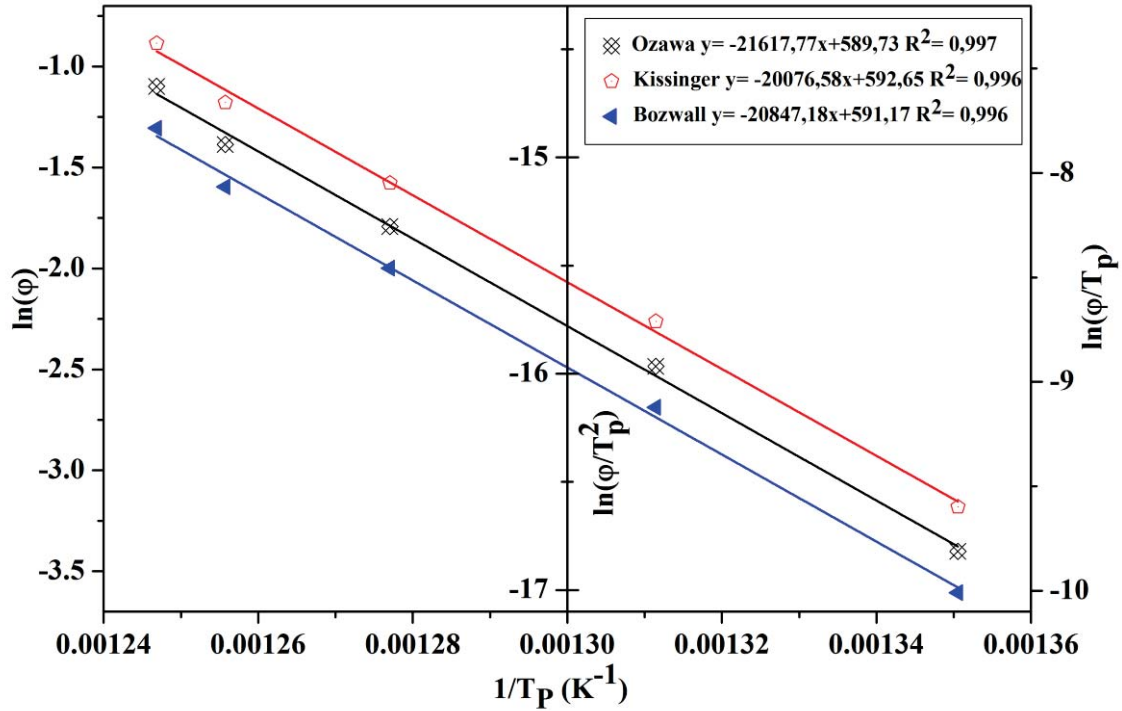
1.1.3.IV. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

انطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي للهالوزايت، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى لتحول الهالوزايت إلى ميتاهالوزايت والموافقة لسرع التسخين التالية: 02 و 05 و 10 و 15 و $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ، ثم رسمنا الدالة Y بدلالة $1/T_p$ (الشكلين (1.3.IV) و (2.3.IV))، حيث الدالة Y توافق معادلات كل من **Kissinger** (II.33) و **Ozawa** (II.40) و **Boswell** (II.41)، ومن ميل الدالة $Y=f(1/T_p)$ قمنا بحساب طاقة التنشيط (الجدول (1.3.IV))، إن متوسط طاقة التنشيط تكون في حدود 169 kJ mol^{-1} بالنسبة للتحليل الحراري الكتلّي، وفي حدود 176 kJ mol^{-1} للتحليل الحراري التفاضلي، وهي واقعة في النطاق المصنّف من طرف الباحثين والمحدد بمايلي:

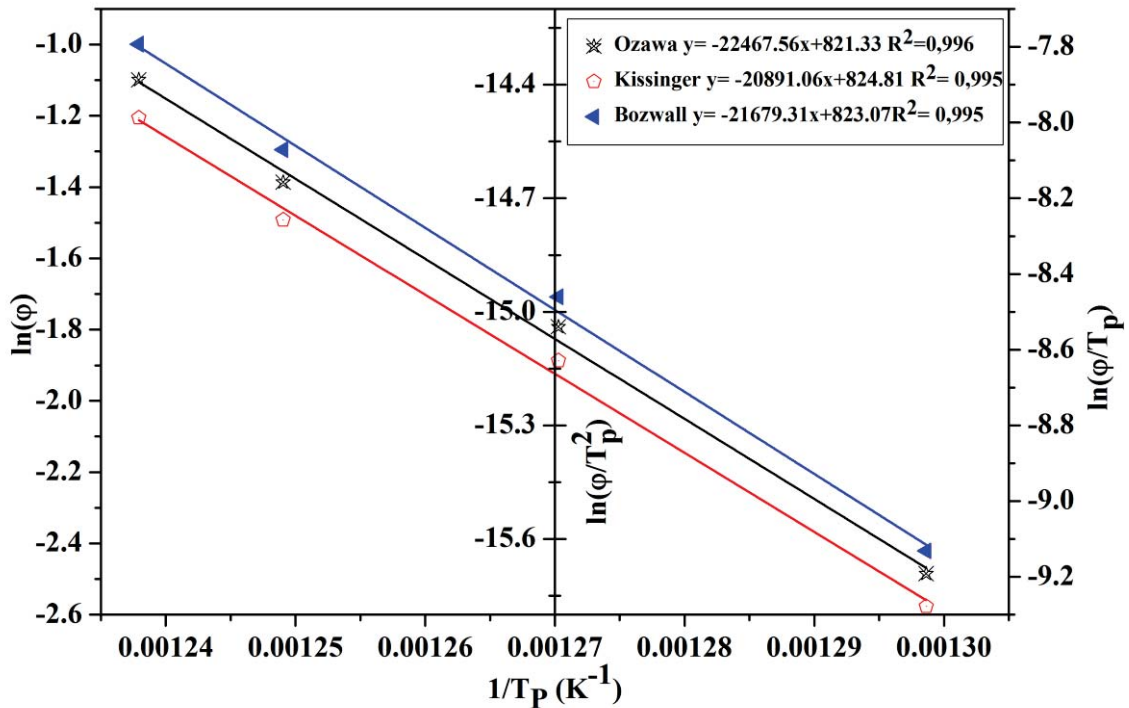
$250 \text{ kJ mol}^{-1} - 115 \text{ kJ mol}^{-1}$ [26].

الجدول (1.3.IV) : قيم طاقة التنشيط لتحول الهالوزايت الى ميتاهالوزايت

التحليل الحراري الكتلّي			
Kissinger	Boswell	Ozawa	الطريقة
166	173	170	$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
0,996	0,996	0,997	R^2
التحليل الحراري التفاضلي			
Kissinger	Boswell	Ozawa	الطريقة
173	180	177	$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
0,995	0,995	0,996	R^2



الشكل (1.3.IV): تغيرات الدوال Y بدلالة $1/T_p$ لتفكك الهالوزايت إلى ميتاهالوزايت باستخدام التحليل الحراري الكتلي



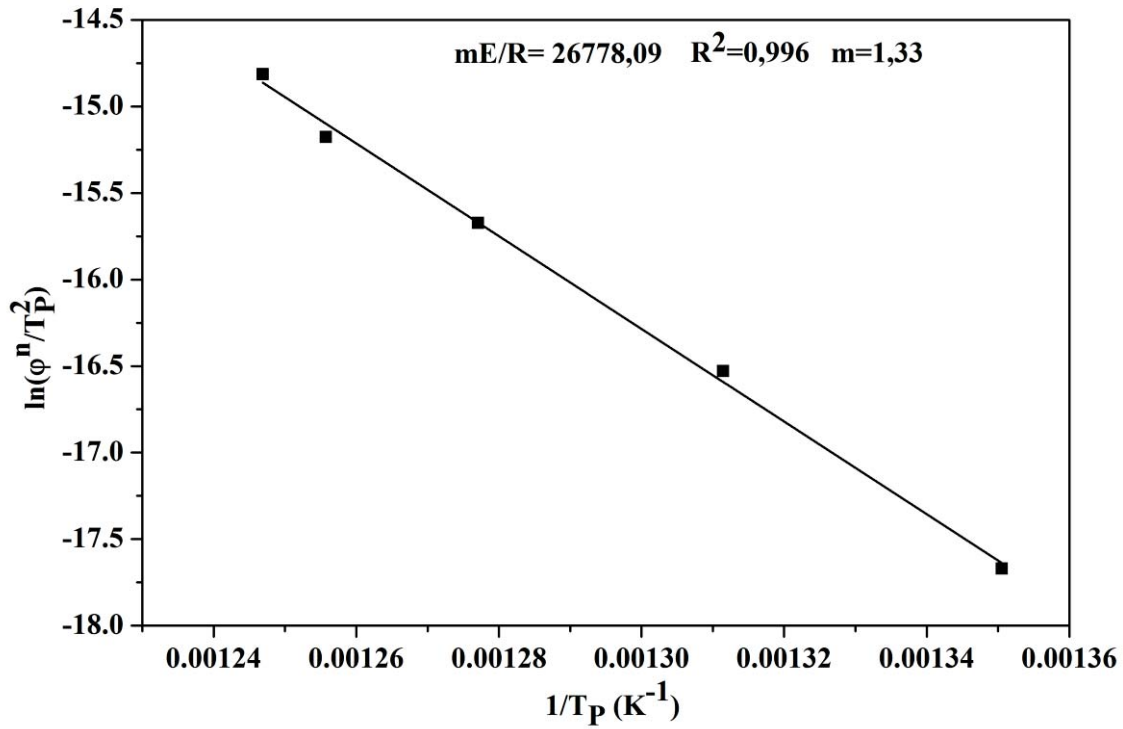
الشكل (2.3.IV): تغيرات الدوال Y بدلالة $1/T_p$ لتفكك الهالوزايت إلى ميتاهالوزايت باستخدام التحليل الحراري التفاضلي.

كما قمنا بحساب معامل النمو المرفولوجي n ، وذلك باستخدام المعادلة (35.II)، اين قمنا بتدوين المعطيات في الجدول (2.3.IV)، إنَّ متوسط قيمة معامل أفرمي يقارب 1,31 بالنسبة للتحليل الحرارى الكتلي، و 1,53 بالنسبة للتحليل الحرارى التفاضلي، وهذه القيمة قريبة جدا من القيمة 1,5 مما يوحي بان عملية النمو لتحول الهالوزايت الى ميتاهالوزايت هي النمو بالانتشار.

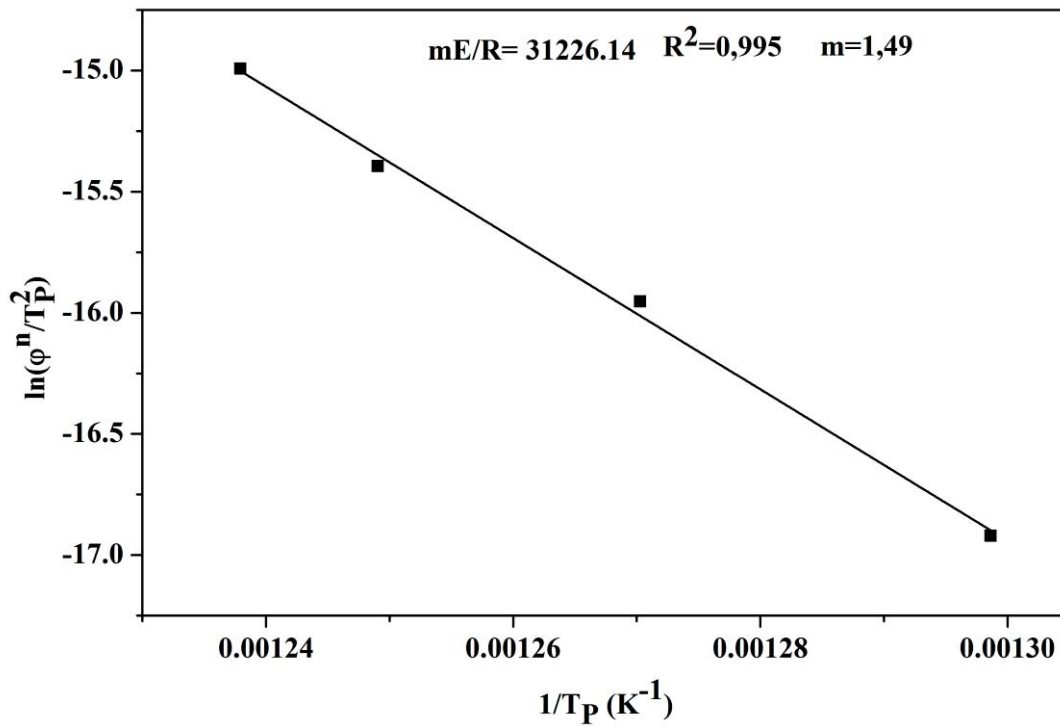
الجدول (2.3.IV) : قيم معاملات أفرمي لمختلف سرع التسخين

باستعمال TG/DTG					
20	15	10	05	02	سرع التسخين (°C/min)
71,54	63,40	58,24	55,10	43,21	ΔT (K)
802,01	796,34	783,05	762,51	740,44	T_p (K)
1,11	1,24	1,31	1,31	1,58	معامل أفرمي
باستعمال DTA					
20	15	10	05		سرع التسخين (°C/min)
62,98	51,30	49,27	40,58		ΔT (K)
807,80	800,61	787,23	770,04		T_p (K)
1,25	1,51	1,62	1,74		معامل أفرمي

ووفقا لمعادلة **Matusita** (35.II)، قمنا برسم الدالة $\ln(\varphi^n/(T_p)^2)$ بدلالة $1/T_p$ كما هو مبين في الشكلين ((3.3.IV) و ((4.3.IV))، وهذا لأجل حساب المعامل العددي m والذي يتعلق أساسا بأبعاد نمو البلورة ومن ميل المنحنى قمنا بحساب هذا المعامل، أين تحصلنا على القيمة التالية: 1,33 بالنسبة للتحليل الحرارى الكتلى و 1,49 للتحليل الحرارى التفاضلي، ومنه نجد أنَّ قيم معاملات أفرمي n و m تؤول إلى القيمة 1,5، وهذا يبين لنا أنَّ آلية النمو الحبيبي المسيطرة في نمو البلورة أثناء تحول الهالوزايت الى ميتاهالوزايت هي الانتشار الحجمي في ثلاثة ابعاد مع بقاء ثابت لعدد النويات [27].



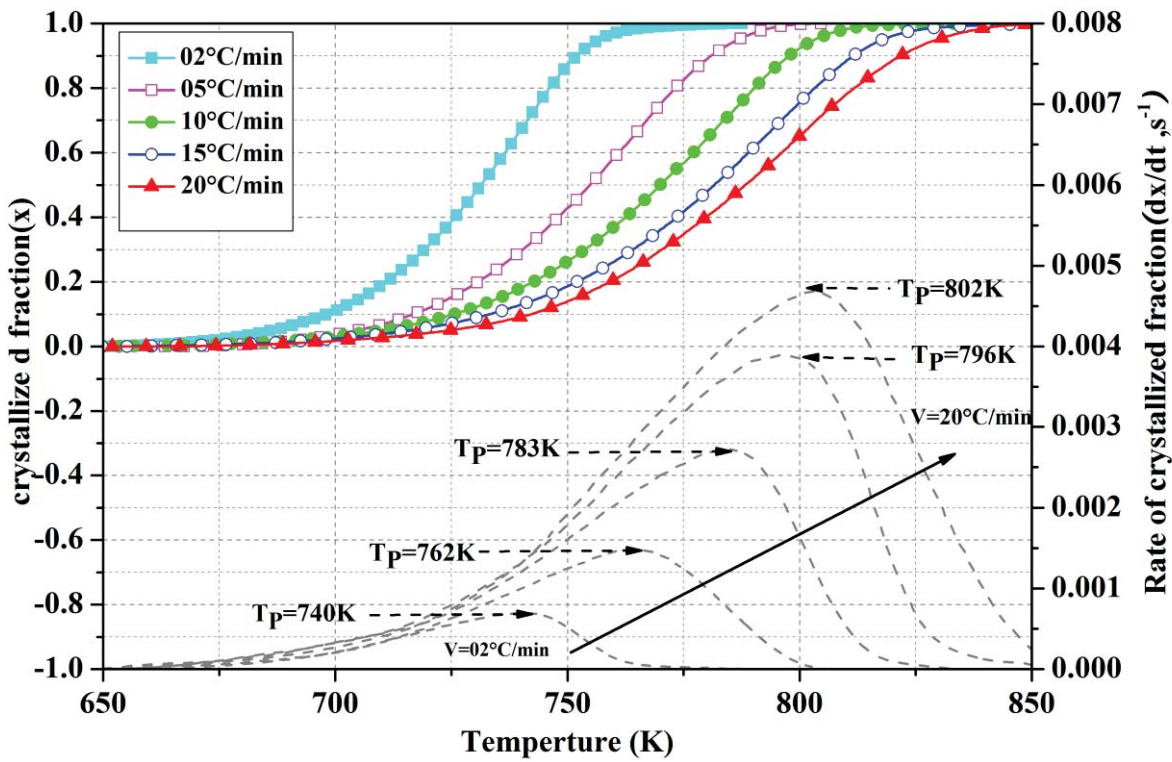
الشكل (3.3.IV): رسم الدالة $\ln(\varphi^n/(T_p)^2)$ بدلالة $1/T_p$ وفقا لمعادلة Matusita بواسطة التحليل الحرارى الكتلي



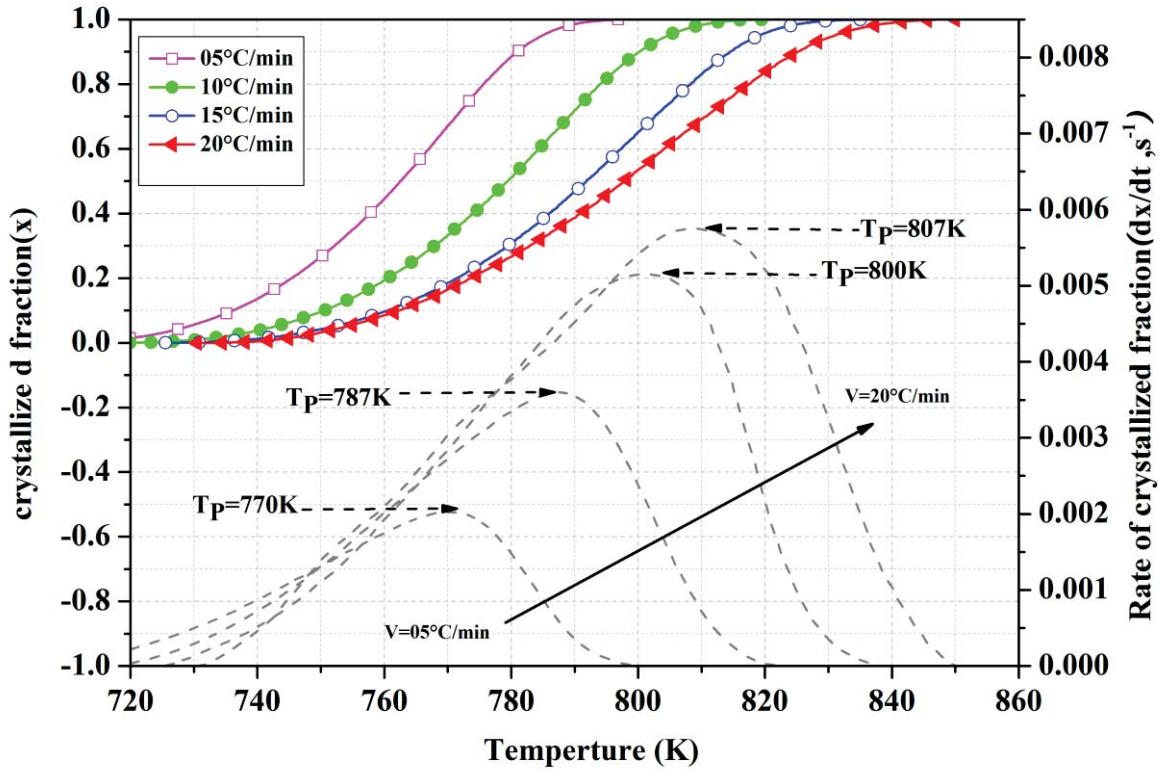
الشكل (4.3.IV): رسم الدالة $\ln(\varphi^n/(T_p)^2)$ بدلالة $1/T_p$ وفقا للمعادلة Matusita بواسطة التحليل الحرارى التفاضلي

2.1.3.IV. حالة ثبوت درجة الحرارة

ولحساب نسبة التبلور أو التفكك في بعض المواد، نقوم بالاستفادة بمعطيات منحنيات الطريقة الأولى، اين نقوم برسم تغير نسبة تشكل الميথাالوزايت X وسرعة نموها (dx/dt) بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرع التسخين (02 °C/min، 05 °C/min، 10 °C/min، 15 °C/min و 20 °C/min)، و نلاحظ أنّ درجة حرارة التحول العظمى للميথাالوزايت تزداد من 740K الى 802 K، وهي تزداد بزيادة سرعة التسخين من 02 °C/min الى 20 °C/min، أي زيادة سرعة تشكل الميথাالوزايت من 0,00068 الى 0,0047 وهذا بالنسبة للتحليل الحراري الكلي كما هو موضح بالشكل (5.3.IV)، اما بالنسبة للتحليل الحراري التفاضلي فيبدو واضحا ان درجة الحرارة للتحول تزداد من 770 K الى 807 K أي تزداد بزيادة سرعة التسخين من 05 °C/min الى 20 °C/min، بالإضافة الى ذلك فإن زيادة سرعة نمو تشكل الميথাالوزايت تتغير من 0,001 s⁻¹ الى 0.005 s⁻¹ كما هو موضح في الشكل ((6.3.IV)).



الشكل (5.3.IV): تغير الكمية المئوية X للميথাالوزايت المتبلور و سرعة نموها باستخدام التحليل الحراري الكلي



الشكل (6.3.IV): تغير الكمية المئوية X للميتاهالوزايت المتبلور و سرعة نموها باستخدام التحليل الحراري التفاضلي

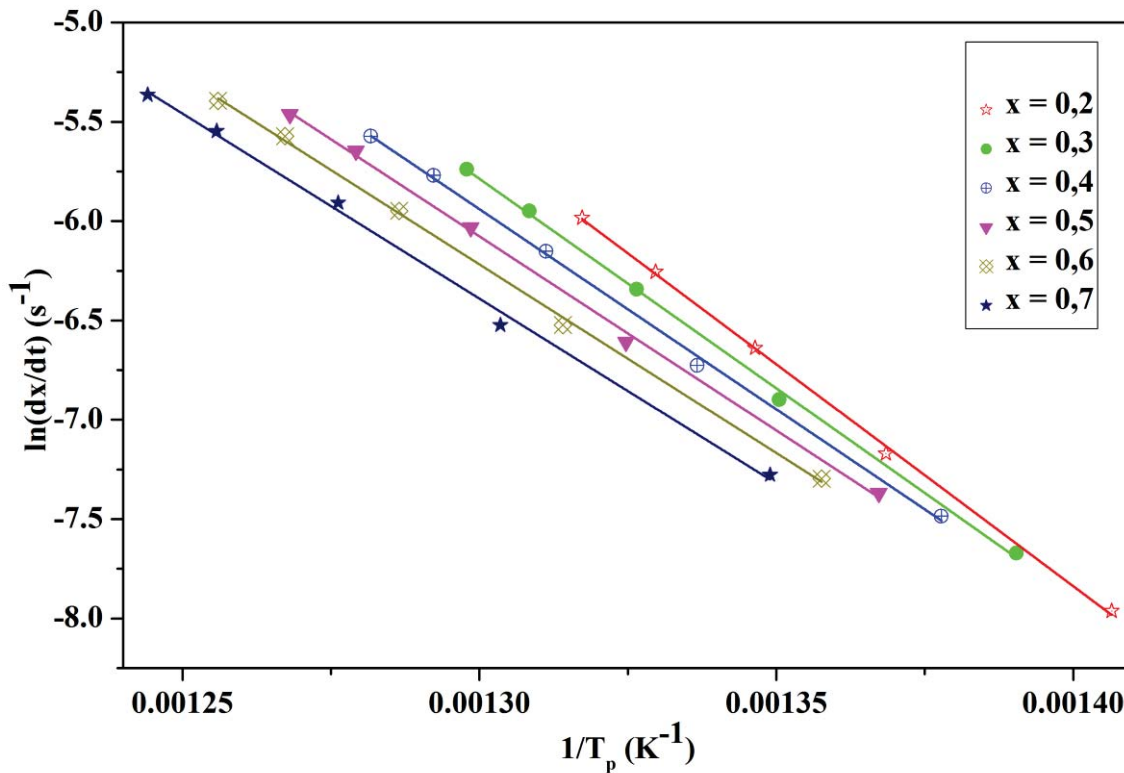
واستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة والمقترحة من طرف **legero** ورفيقه، قمنا باختيار مجموعة من قيم كميات الميتاهالوزايت المتشكل في كل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين ورسمنا لأجل قيم محددة لنسبة التبلور (x) في كل تجربة الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_p$ ، وبالاعتماد على المعادلة (II.22) [27، 28]، نقوم بحساب طاقة تشكل الميتاهالوزايت، وهذا برسم الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_p$ ، لقيم محددة للنسبة المتبلورة من هذا الأخير ولسرع تسخين مختلفة كما هو موضح في الشكلين (7.3.IV) و (8.3.IV)، ثم قمنا بحساب طاقة التنشيط من ميل الدالة، وهي مدونة في الجدول (3.3.IV)، وتم اخذ قيم نسبة التبلور في المجال من 0,2 الى 0,7 بالنسبة للتحليل الحراري الكتلي، اما بالنسبة للتحليل الحراري التفاضلي فكانت من 0,5 الى 0,9 .

إنّ متوسط طاقة التنشيط لتحول الهالوزايت الى ميتاهالوزايت باستخدام التحليل الحراري الكتلي والتحليل الحراري التفاضلي كانت كالتالي: 167 kJ. mol^{-1} و 145 kJ. mol^{-1} على الترتيب.

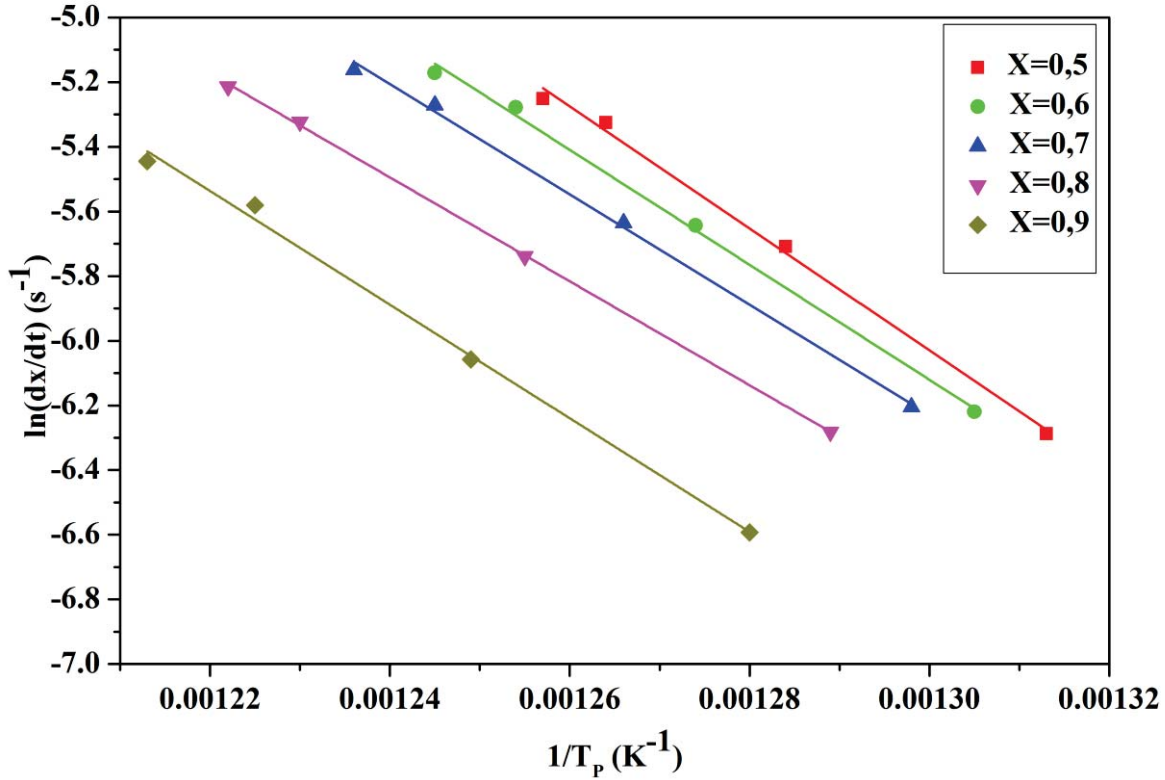
الجدول (3.3.IV): قيم طاقة تشكل الميথাھالوزايت لمختلف نسب التبلور

التحليل الحرارى التفاضلي					
0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	X
0,994	0,998	0,997	0,996	0,994	R ²
146,15	133,57	141,80	147,74	156,75	E (kJ mol ⁻¹)

التحليل الحرارى الكتلى						
0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	X
0,996	0,998	0,997	0,998	0,998	0,996	R ²
154,74	157,84	162,40	167,48	175,28	185,69	E (kJ mol ⁻¹)



الشكل (7.3.IV): تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_p$ لنسب تبلور الميথাھالوزايت باستعمال التحليل الحراري الكتلي



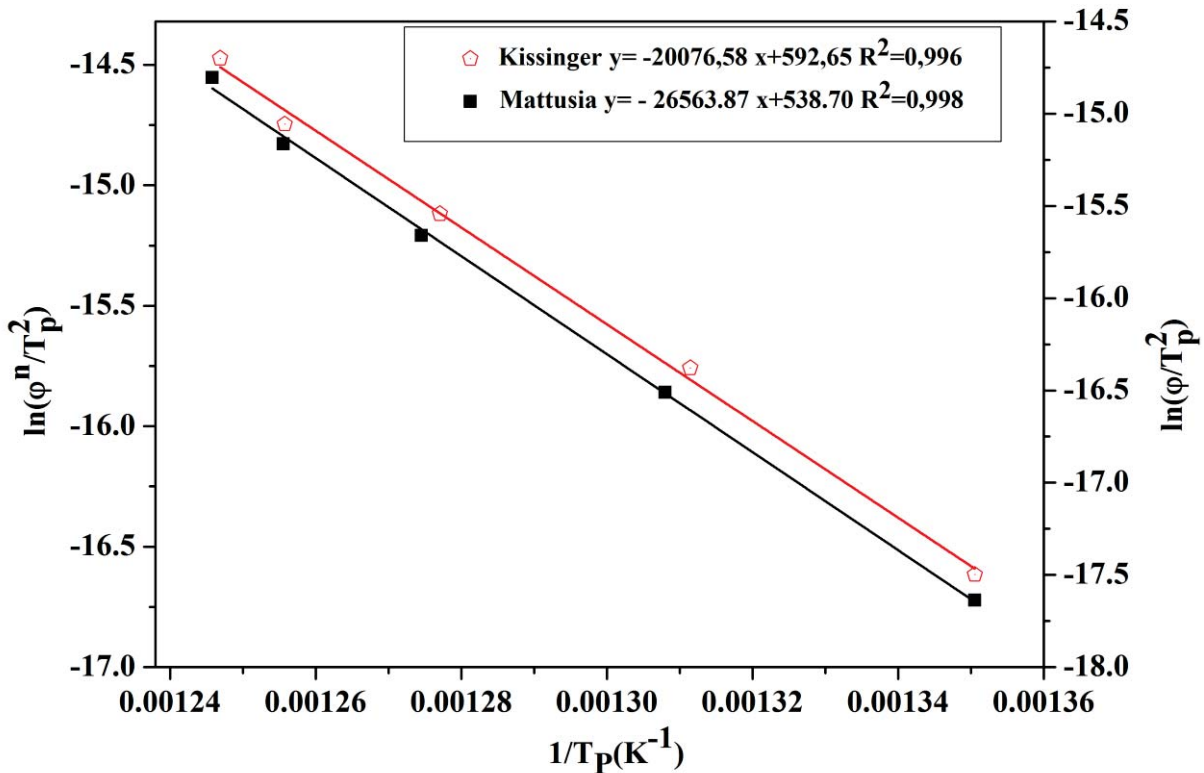
الشكل (8.3.IV): تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_p$ لنسب تبلور الميتاهالوزايت باستعمال التحليل الحراري التفاضلي

ولحساب معامل افرمي أخذنا مجموعة أزواج من نسبة التبلور x_1 و x_2 والتي تحقق المعادلة التالية: $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ ، وباستعمال المعادلة (23.II) قمنا بحساب قيمة n لمختلف سرع التسخين كما هو مدون في الجدول (4.3.IV)، وقيمها المتوسطة باستعمال كل من التحليل الحراري الكتلي والتحليل الحراري التفاضلي هي: 1,30 و 1,49 على الترتيب، وهذا يبين ان تشكل الميتاهالوزايت يتم بانتشار حجمي في ثلاث أبعاد.

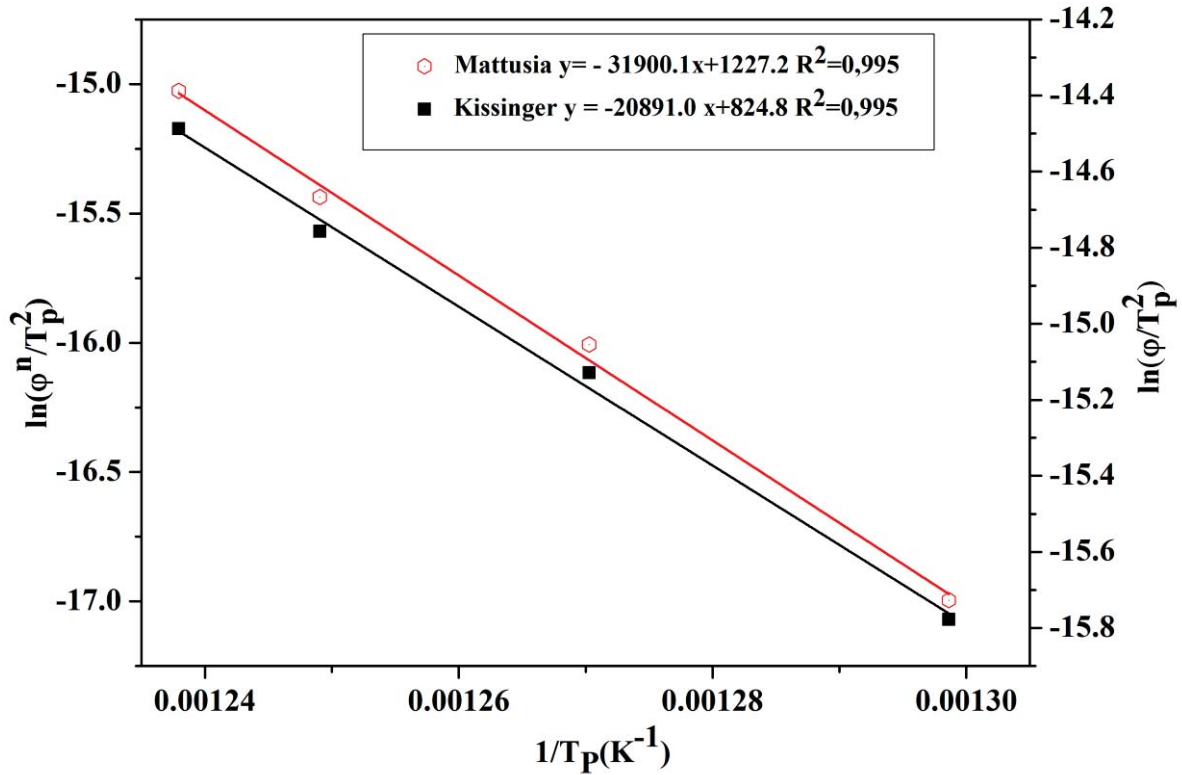
الجدول (4.3.IV): قيم معاملات افرمي بإستعمال جهاز التحليل الحراري تفاضلي والتحليل الحراري الكتلي

التحليل الحراري الكتلي					
20	15	10	05	02	سرعة التسخين (°C min ⁻¹)
1,29	1,31	1,29	1,30	1,35	n
التحليل الحراري التفاضلي					
20	15	10	05		سرعة التسخين (°C min ⁻¹)
1,23	1,49	1,57	1,67		N

وتم حساب المعامل m من ميل منحنى الدالة $\ln(\phi^n/(T_p)^2)$ بدلالة $1/T_p$ كما هو موضح في الشكلين (9.3.IV) و(10.3.IV)، أين وجدنا قيمة المعامل m مساوية إلى 1,32 بالنسبة للتحليل الحراري الكتلي و 1,52 للتحليل الحراري التفاضلي، ومنه نقول أن معاملات افرمي n و m تؤول إلى 1,5، لذا نستنتج مما سبق أن العملية المسيطرة في التنوي هي الانتشار الحجمي في ثلاث ابعاد [27].



الشكل (9.3.IV): رسم الدالة $\ln(\phi/(T_p)^2)$ و $\ln(\phi^n/(T_p)^2)$ بدلالة $1/T_p$ باستعمال نتائج التحليل الحراري الكتلي



الشكل (10.3.IV): رسم الدالة $\text{Ln}(\phi/(T_p)^2)$ و $\text{Ln}(\phi^n/(T_p)^2)$ بدلالة $1/T_p$ باستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي

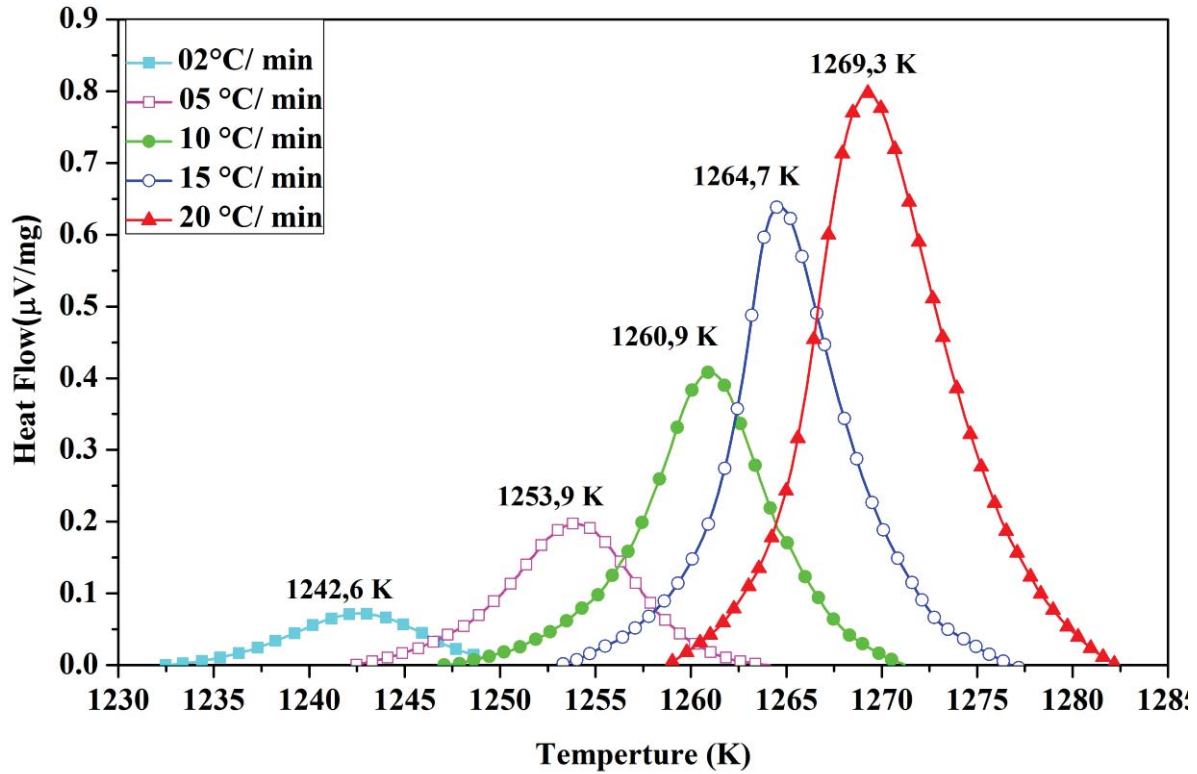
2.3.IV. تحول الميטהالوزايت الى سبينال بواسطة التحليل الحراري التفاضلي

1.2.3.IV. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

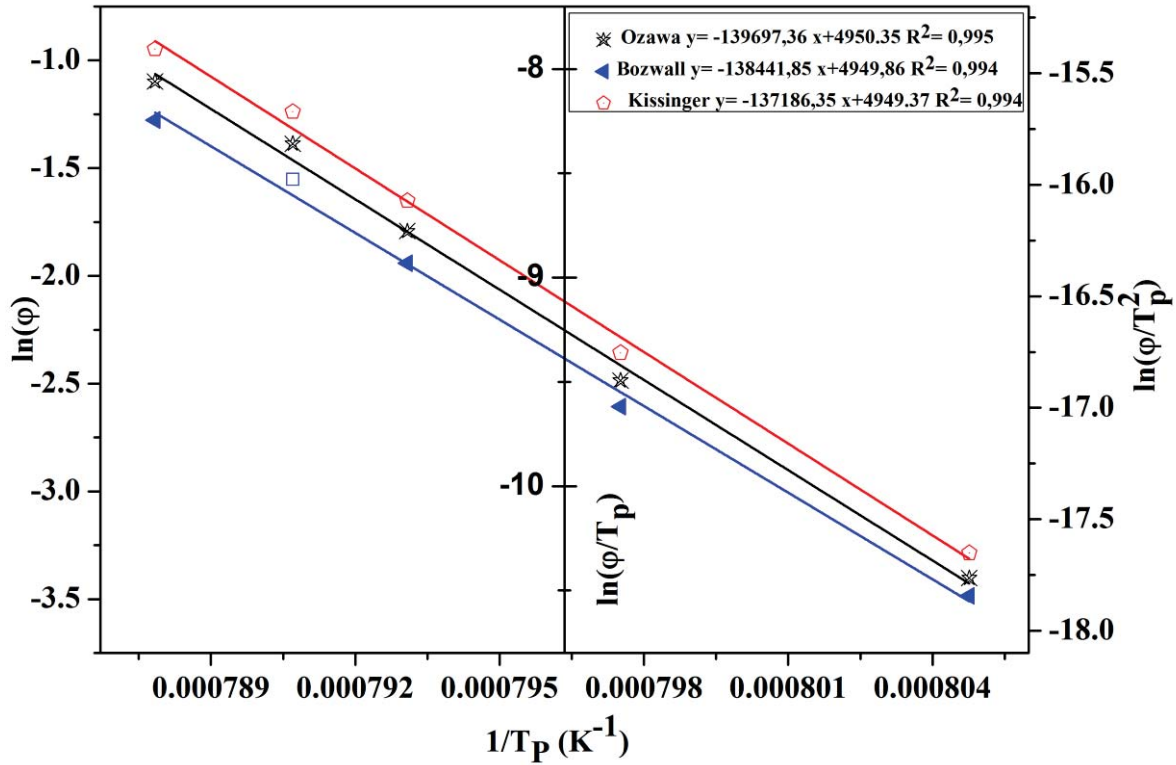
من منحنى التحليل الحراري التفاضلي لتحول الميטהالوزايت الى السبينال لمختلف سرع التسخين (02 و 05 و 10 و 15 و $20 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$)، نرى أنَّ درجة الحرارة العظمى للتحول تزداد من 1242,6 K الى 1269,3K، وذلك بزيادة سرعة التسخين من $02 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ إلى $20 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ، ولحساب طاقة التنشيط لتشكيل طور السبينال الشكل (11.3.IV) استخدمنا معادلات كل من **Kissinger** (34.II) و **Ozawa** (41.II) و **Boswell** (42.II)، ورسمنا الدوال التابعة لهم (الشكل (12.3.IV)) بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T_p$ ، ومن ميل هذه الدوال تم حساب طاقة التنشيط كما هو مدون في الجدول (5.3.IV)، ومتوسط طاقة التنشيط تقدر بحوالي: $1131 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$.

الجدول (5.3.IV): قيم طاقة التنشيط للتحويل الميئاهاالوزايت الى السبينال بإستعمال تحليل الحرارى التفاضلي

Kissinger	Boswell	Ozawa	الطريقة
1140	1151	1104	E (kJ mol ⁻¹)
0,994	0,994	0,995	R ²



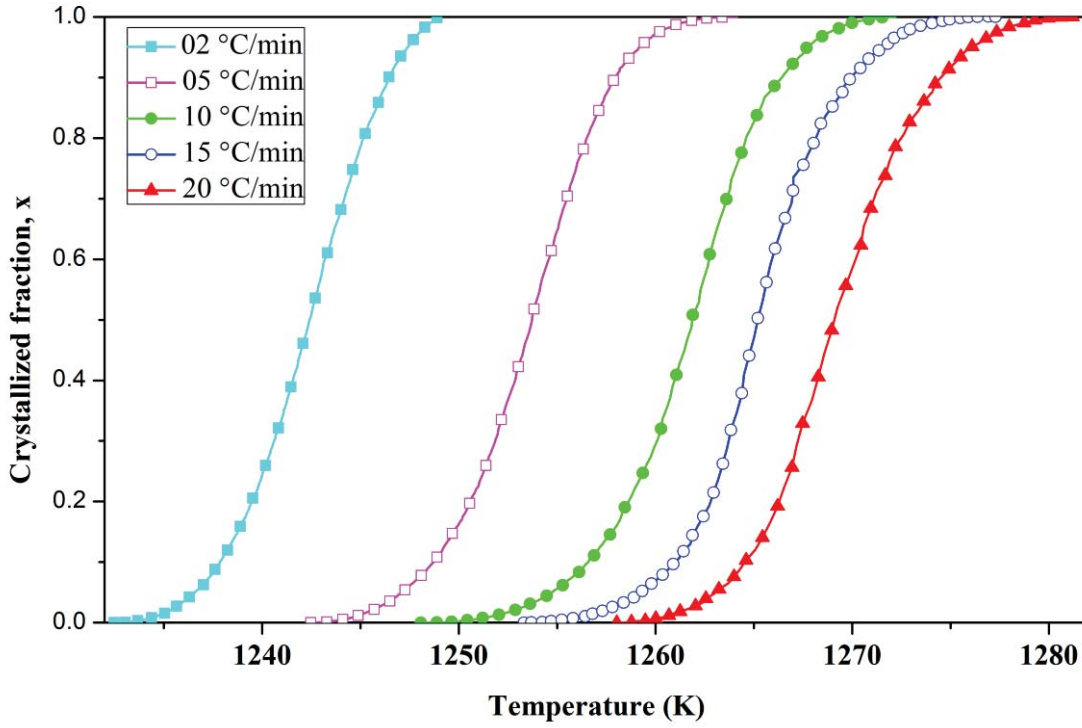
الشكل (11.3.IV): تحول الميئاهاالوزايت الى السبينال



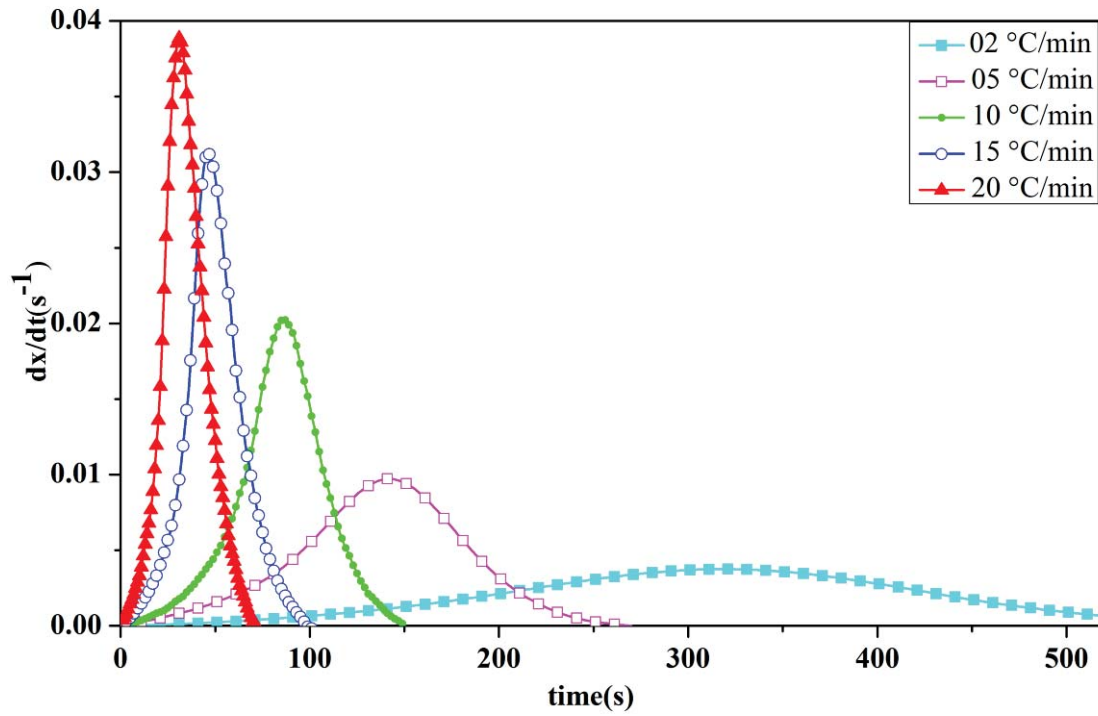
الشكل (12.3.IV): تغيرات الدوال Y بدلالة $1/T_p$ لتفك الميথাهاالوزايت الى سيبينال باستخدام التحليل الحراري التفاضلي لمختلف سرع التسخين

2.2.3.IV. حالة ثبوت درجة الحرارة

يبين الشكل (13.3.IV) تغير النسبة المئوية لتبلور السيبينال بدلالة درجة الحرارة لمسحوق الهالوزايت لسرع تسخين مختلفة ، حيث حسبت نسبة السيبينال المتبلور حُسبت باستعمال منحنيات التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، وذلك بقسمة مساحة منحنى النبض الناشر للحرارة لغاية درجة حرارة معينة (S_T)، على المساحة الكلية للنبض (S_0)، ويوضح أيضا الشكل (14.3.IV) سرعة نمو نسبة السيبينال بدلالة الزمن لمسحوق الهالوزايت باختلاف سرع التسخين، أين يبدووا واضحا أنّ سرعة تشكل طور السيبينال تزداد بزيادة سرعة التسخين، وبالمقابل فإن مدة تشكله تتناقص بزيادة سرعة التسخين.

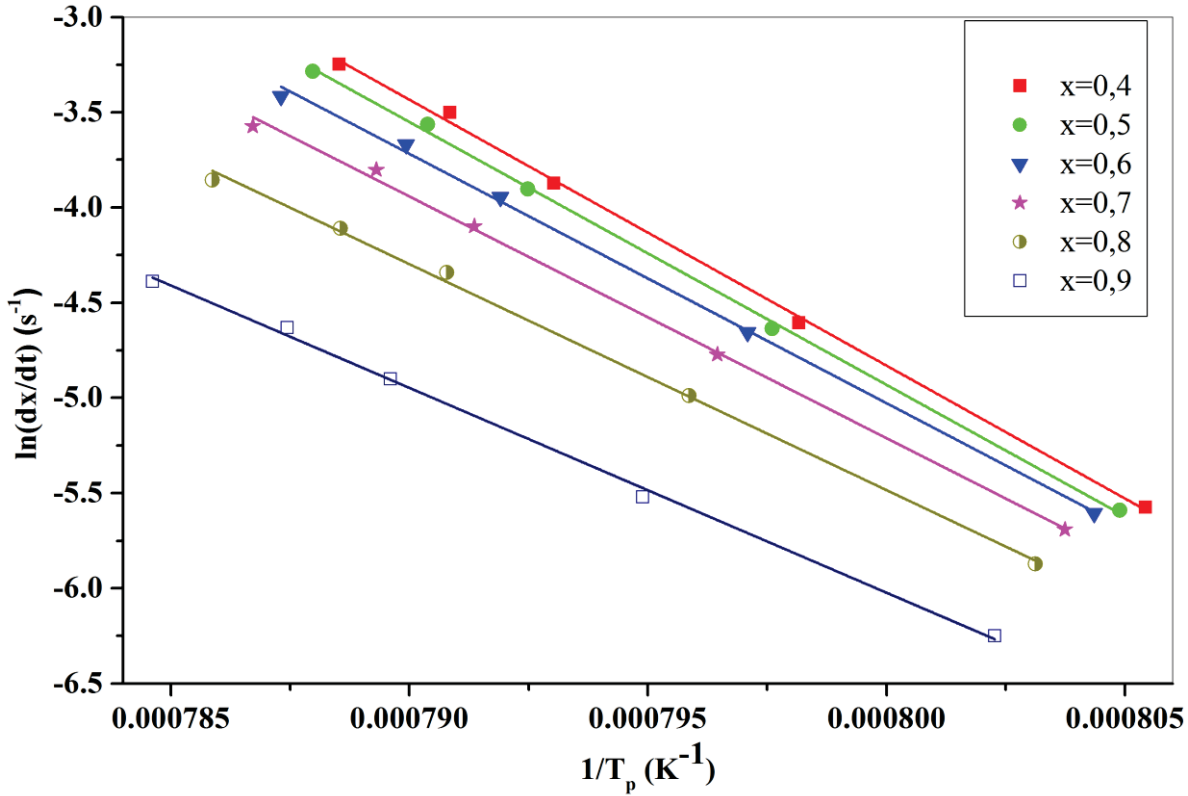


الشكل (13.3.IV) : تغير كمية سبينال المتبلور المئوية X بدلالة درجة الحرارة لمسحوق الهالوزايت باختلاف سرع التسخين



الشكل (14.3.IV): سرعة نمو السبينال بدلالة الزمن لمسحوق الهالوزايت باختلاف سرع التسخين

وانطلاقاً من معطيات المنحنيات السابقة كما أقرح **legero**، قمنا برسم الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T_p$ لقيم محددة لكمية السبينال المتشكلة لسرع تسخين مختلفة، كما هو موضح في بيان الشكل (15.3.IV)، ومنه تم استنتاج قيم الطاقة لمختلف نسب التبلور وهي مدونة في الجدول (6.3.IV)، ومتوسط طاقة تشكل السبينال الناتج من تفكك الميتاهالوزايت هي: $1054,86 \text{ kJ mol}^{-1}$.



الشكل (15.3.IV): تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لقيم نسب تبلور السبينال لسرع تسخين مختلفة

الجدول (6.3.IV): قيم طاقة تشكل السبينال لنسب مختلفة لقيمة تبلور السبينال

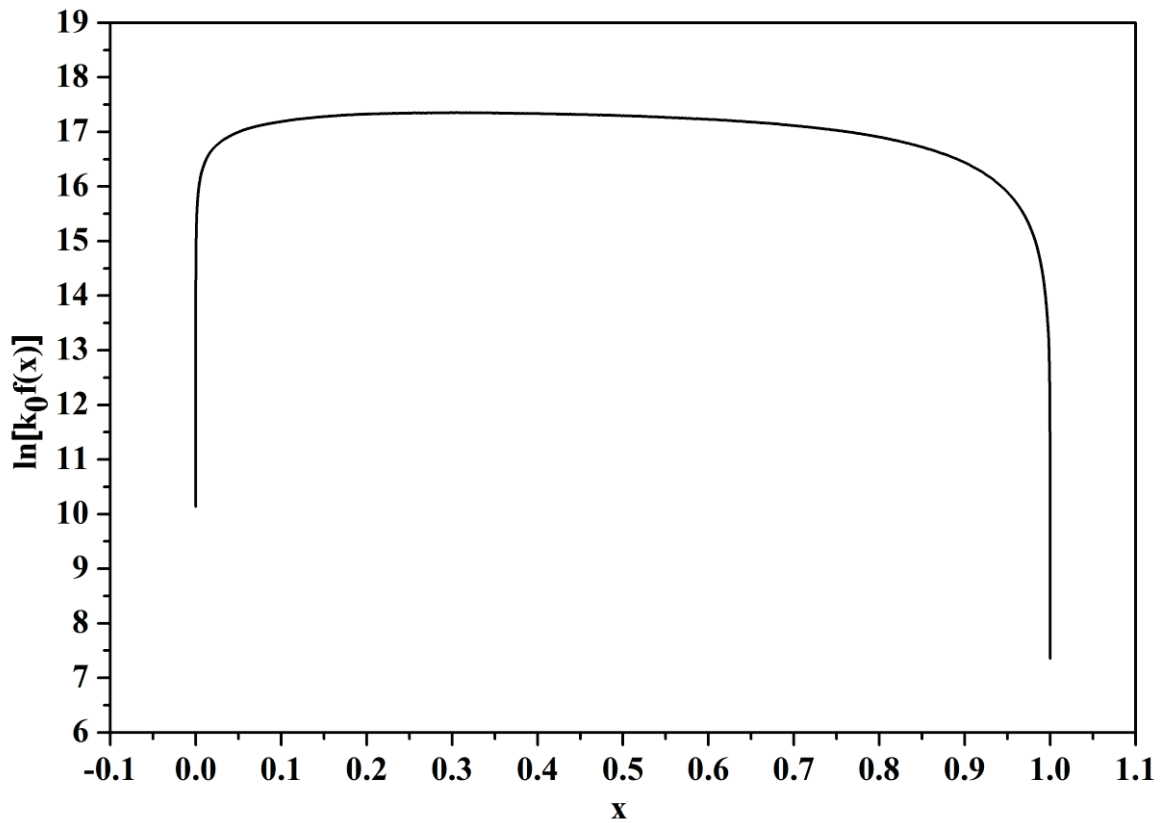
x	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,998	0,998	0,988	0,998	0,997	0,997
$E \text{ KJ mol}^{-1}$	1160,25	1146,87	1087,93	1054,52	985,92	893,64

وبمعرفة قيم الطاقة فانه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لمختلف سرع التسخين وهذا عند قيم مختلفة لكمية السبينال المتشكلة، والشكل (16.3.IV) يبين منحنى الدالة $\ln(k_0.f(x))$ بدلالة نسبة التبلور لطور السبينال، ولمعرفة معامل افرمي n قمنا بأخذ أزواج من كمية السبينال المتبلور x_1 و x_2 والتي تحقق الشرط التالي: $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ ، ومنه استنتجنا قيمة معامل افرمي لمختلف سرع التسخين كما هو موضح في الجدول (7.3.IV)، ومتوسط قيمة هذا العامل تُقدر بحوالي 2,18

وهي تؤول إلى 2، مما نستطيع القول أنّ آلية تشكل طور السبينال انطلاقاً من الميتاهالوزايت يكون بالتفاعل ما بين السطوح (سطوح بينية).

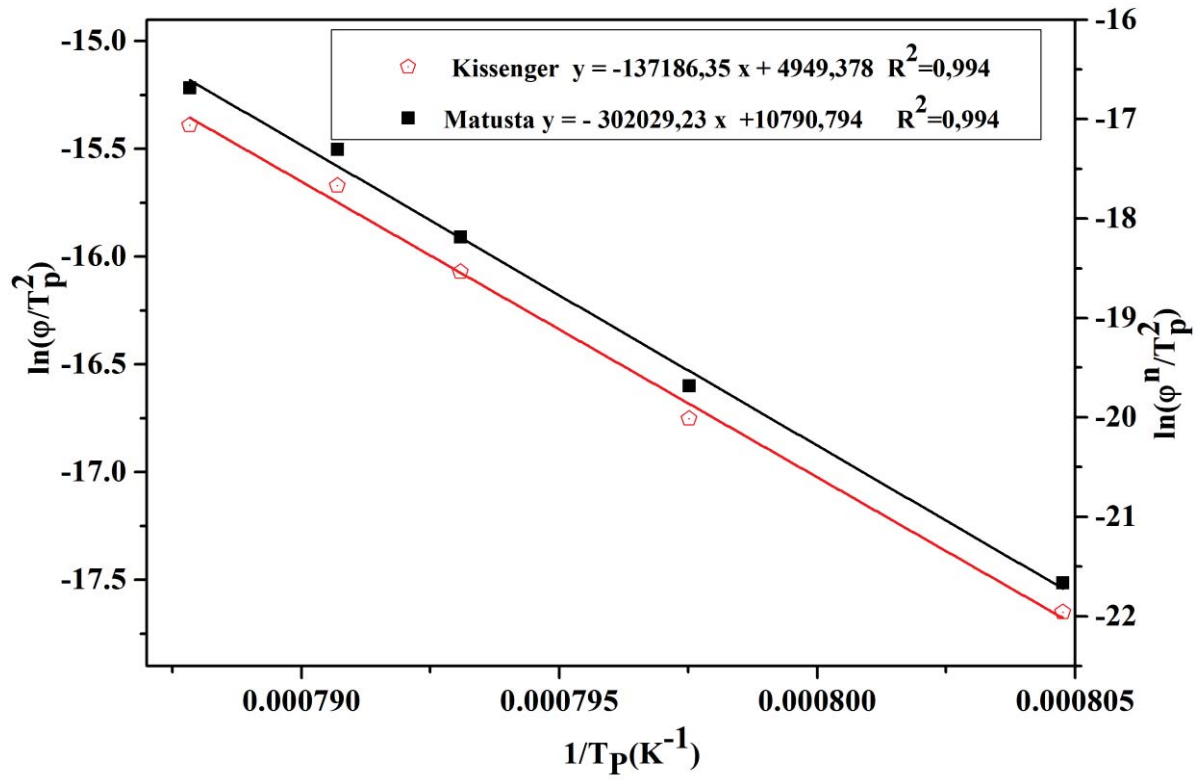
الجدول (7.3.IV): قيم معاملات أفرمي لمختلف سرع التسخين باستعمال التحليل تفاضلي DTA

20	15	10	05	02	سرعة المعالجة (°C/min)
1,87	2,12	2,38	2,31	2,23	n



الشكل (16.3.IV): بيان $\ln[k_0 f(x)]$ بدلالة نسبة التحول x للسبينال لسرعة التسخين $20^\circ\text{C min}^{-1}$

ومن معادلات **Matusita [29]**، قمنا أيضاً بحساب المعامل العددي m و الذي يحدد آلية نمو الحبيبات كما هو موضح في الشكل (17.3.IV)، اين وجدنا ان قيمة m مساوية الى 2,20 .
 إنّ قيم معاملات أفرامي المتحصل عليها تؤول إلى مايلي: $n=m=2$ ، وهذا يبين لنا بأنّ آلية تشكل السبينال من الميتاهالوزايت تتم بألية التفاعل ما بين السطوح في اتجاهين مع بقاء ثابت لعدد النويات [27].



الشكل (17.3.IV): بيان $\ln(\phi/(T_p)^2)$ و $\ln(\phi^n/(T_p)^2)$ بدلالة $1/T_p$

المحور الرابع

الخواص الميكانيكية

والحرارية و البنية المجهرية

4.IV. الخواص الميكانيكية والحرارية و البنية المجهرية

1.4.IV. الخواص الميكانيكية

1.1.4.IV. الصلادة المجهرية

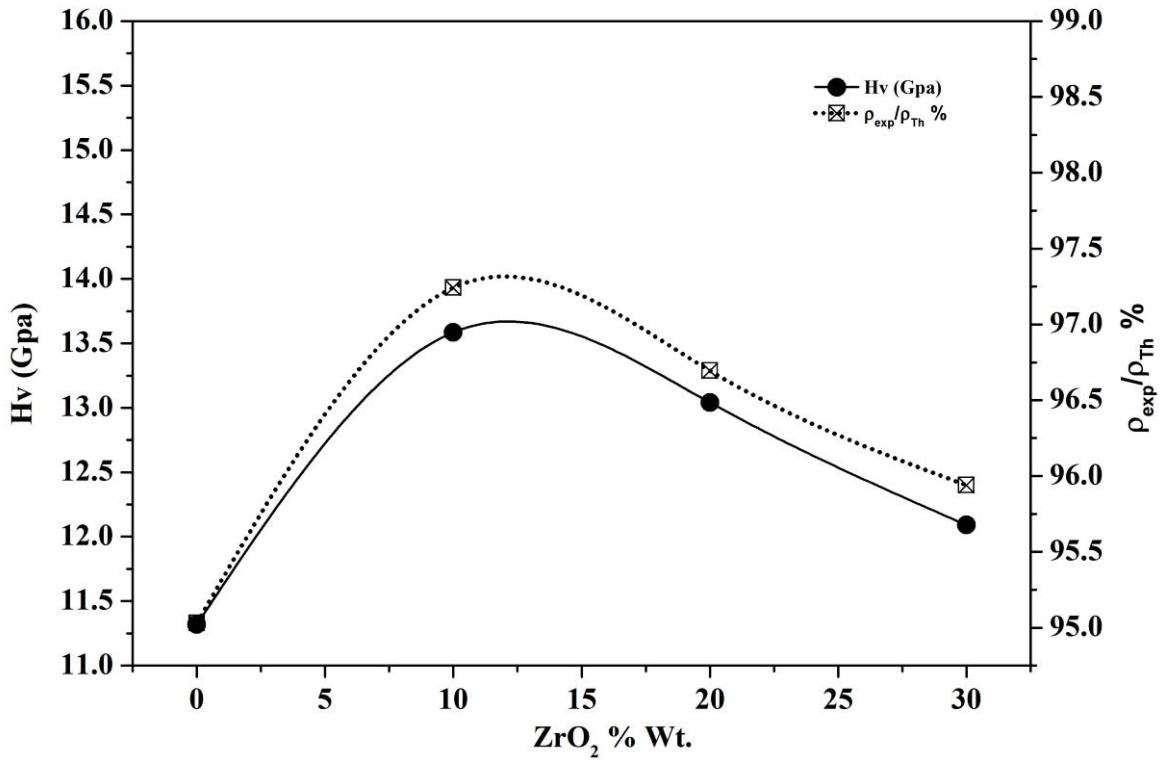
استعملنا اختبار فيكارس لمادة الميليت مضافاً إليها أكسيد الزركونيوم والملبدة عند درجة الحرارة $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين، حيث طبقنا كتلة مقدارها 500 g ، قيم الصلادة المجهرية للعينات السابقة مدونة في الجدول أدناه:

الجدول (1.4.IV): قيم الصلادة المجهرية عند درجة الحرارة $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$

العينة	HB00Z	HB10Z	HB20Z	HB30Z
HV (GPa)	$11,3 \pm 0,561$	$13,58 \pm 0,67$	$13,04 \pm 0,65$	$12,09 \pm 0,60$

وبرسم منحنى تغير الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد الزركونيوم كما هو موضح في الشكل (1.4.IV)، لاحظنا أن الصلادة المجهرية تزداد بزيادة تركيز أكسيد الزركونيوم، حيث ترتفع من $11,03\text{ GPa}$ لتركيز قدره 00% وزنا من ZrO_2 الى $13,05\text{ GPa}$ لتركيز قدره 10% وزنا، ومع زيادة ZrO_2 الى غاية النسبة 30% وزنا نلاحظ ان الصلادة تتناقص من القيمة $13,5\text{ GPa}$ الى 12 GPa ، اين نرى أيضا أنّ نسبة التليد تتناقص في هذا المجال مما يبين ان الصلادة المجهرية تتعلق بنسبة التليد، فكلما كانت نسبة التليد مرتفعة كانت الصلادة مرتفعة.

وعند مقارنة النتائج التي توصلنا إليها بنتائج باحثين اخرين، حيث تمكن **Ashrafi** وفريقه [30] عن طريق التنشيط الميكانيكي لمدة 60 ساعة الوصول الى صلادة قيمتها 11 GPa ، اما **Prusty** وفريقه [31] فقد تحصلوا على صلادة مجهرية بين $10,8\text{ GPa}$ و $11,8\text{ GPa}$ للمركب ميليت- زركونيا المحضر انطلاقاً من سيلمونايت والزركون بوجود أكسيد المغنيزيوم والملبد في المجال الحراري بين $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، كما تحصلت **Garrido** وفريقها [32] على قيم للصلادة بين 9 GPa و 12 GPa لمركب مليايت - زركونيا، اما **سحنون** [33] فتحصل على قيم للصلادة ما بين 14 GPa الى $10,8\text{ GPa}$ للمركب كولان الومينا مضافا اليه نسب مختلفة من أكسيد الزركونيوم، وتحصل ايضا **بلهوشات** وفريقه [34] على قيم للصلادة قدرت ب $12,1\text{ GPa}$ لمركب ميليت- زركونيوم ملبد عند درجة الحرارة $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.



الشكل (1.4.IV): معامل الصلادة لفيكرس Hv بدلالة تغير تركيز للزركونيا

2.4.IV. الخواص الحرارية

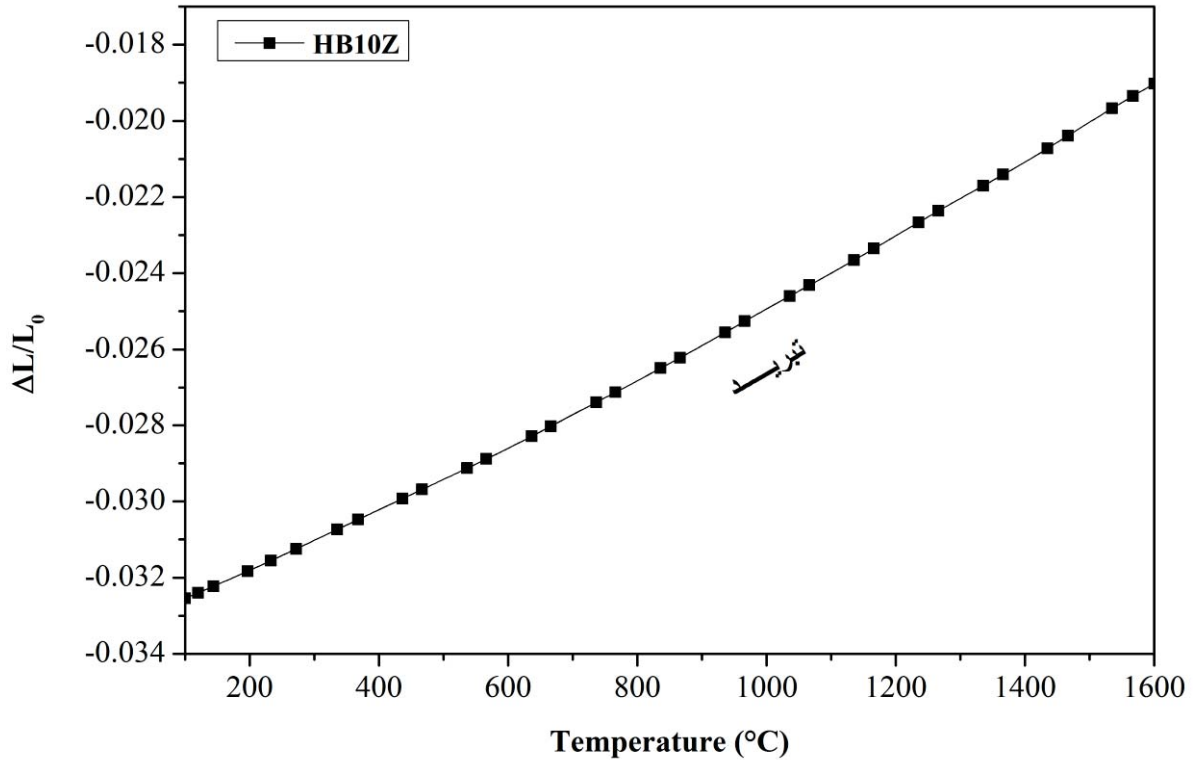
1.2.4.IV. دراسة تأثير أكسيد الزركونيوم على معامل التمدد الحراري النسبي

أخذنا عينات ذات تراكيز مختلفة من أكسيد الزركونيوم ملبدة في درجة الحرارة 1600 °C، وقسنا لها معامل التمدد الحراري النسبي بين درجة حرارة الغرفة ودرجة الحرارة 1600 °C، كما هو مبين في المنحنيات (2.4.IV و 3.4.IV و 4.4.IV)، وقيم معامل التمدد الحراري المتحصل عليه لكل عينة في مجالات حرارية مختلفة مدونة في الجدول (2.4.IV).

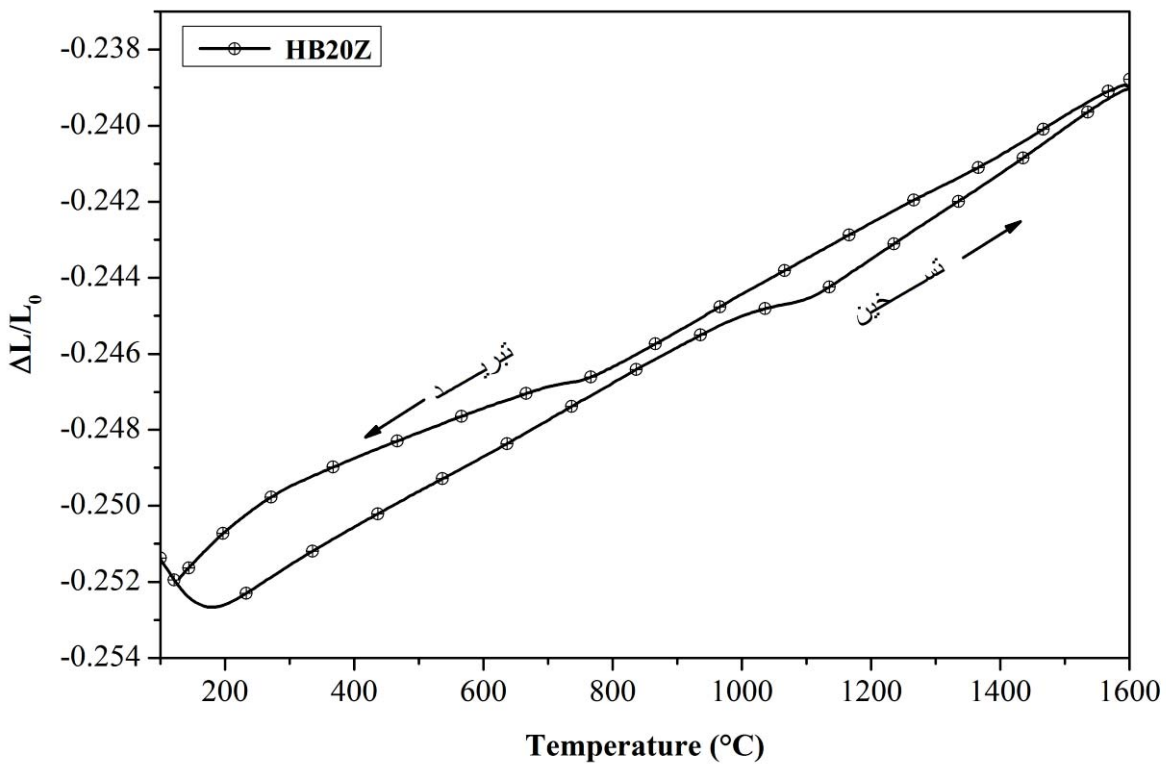
الجدول (2.4.IV): معامل التمدد الحراري المتحصل عليه لكل عينة في مجالات حرارية مختلفة

العينة	مجال درجة الحرارة	معامل التمدد الطولي الحراري (1/K)
HB10Z	200- 1500 °C	9,0560E-06
	200- 1200 °C	8,7901E-06
	200- 1000 °C	8,5882E-06
	200- 900 °C	8,4372E-06
HB20Z	200- 1500 °C	8,4256E-06
	200- 1200 °C	8,1267E-06
	200- 1000 °C	7,8170E-06
	200- 900 °C	7,5349E-06
HB30Z	200- 1500 °C	7,5725E-06
	200- 1200 °C	6,9968E-06
	200- 1000 °C	6,4861E-06
	200- 900 °C	6,0367E-06

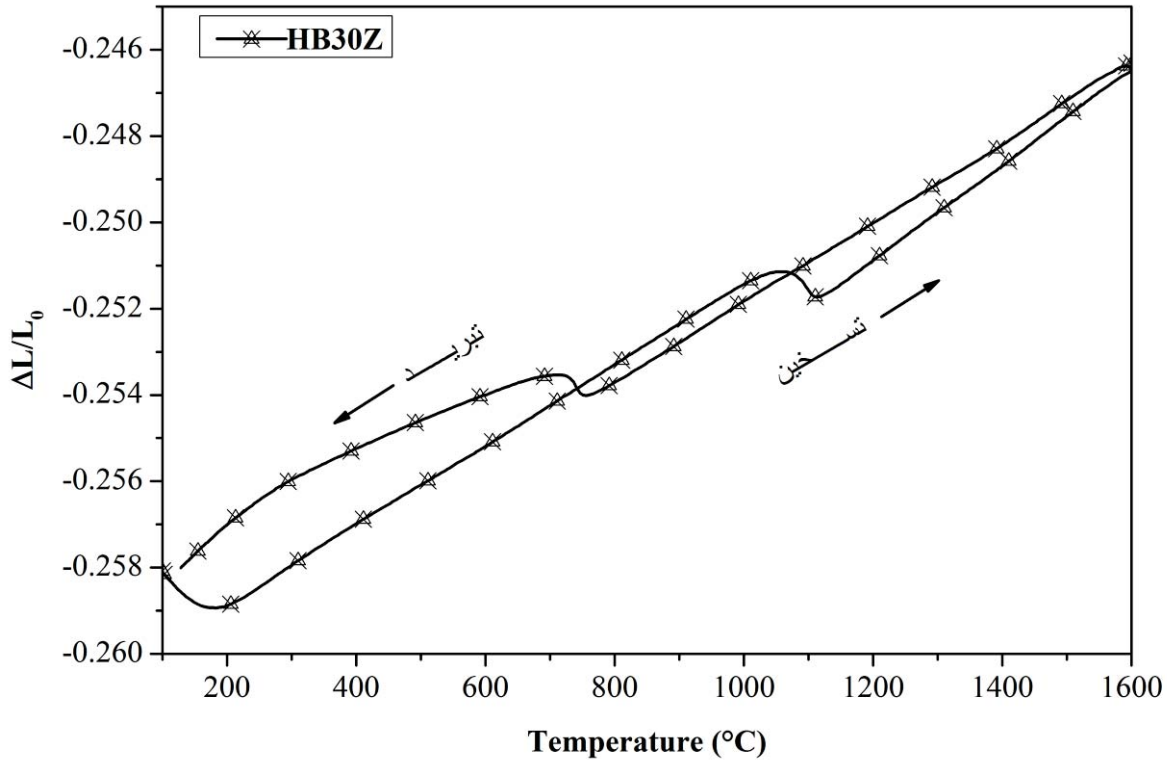
نلاحظ من منحنى تغير معامل التمدد الحراري بدلالة تركيز اكسيد الزركونيوم (الشكل 2.4.IV و IV.4) أن هناك تحول للزركونيا من الطور أحادي الميل إلى الرباعي ($Z_r \rightarrow Z_m$) عند التسخين ويكون في حدود درجة الحرارة 1100°C ، وعند التبريد في حدود درجة الحرارة 700°C ، وهذه التحولات تكون واضحة في العينات التي بها نسبة كبيرة من الزركونا المضافة HB20Z و HB30Z (الشكل 3.4.IV - 4.4.IV)، مقارنة مع العينة (الشكل 2.4.IV)، ان متوسط معامل التمدد الحراري الطولي لمجال درجات الحرارة $200^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$ يتراوح بين $\alpha = 9.056 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ للعينة HB10Z و $\alpha = 8.4256 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ للعينة HB20Z، اين تكون نسبة الطور الرباعي في العينات مرتفع، لذا نجد معاملات تمددها الحراري قريبة من معامل تمدد طور الزركونيا الرباعي والذي يساوي $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ، أما للعينات التي تحتوي على 30Wt.% من ZrO_2 ، فإن متوسط معامل تمددها الحراري الطولي للمجال الحراري من 200°C إلى 1500°C يُقدر بحوالي: $\alpha = 7.5725 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ، اين نرى في العينات ذات التراكيز الكبيرة أن الطور الأكثر تواجد هو الأحادي الميل، لذا فمعامل تمددها الحراري الطولي يكون قريب من معامل تمدد الطور الأحادي الميل و الذي يساوي $6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ، و هذه النتائج قريبة للنتائج التي تحصل عليها سحنون [21] بالنسبة للعينة KA32Z $\alpha = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ في المجال الحراري $150^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$ وبمقارنة ما توصلنا إليه بنتائج باحثين آخرين نجد أننا تحصلنا على نتائج مماثلة لما توصلوا إليه، حيث وجدوا أن معامل التمدد الحراري للميليت المشوب بالزركون تتراوح بين $\alpha = 5.2 \cdot 10^{-6}$ و $\alpha = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.



الشكل (2.4.IV): معامل التمدد الطولي الحراري للعينه HB10Z ملبده في درجة الحرارة 1600°C



الشكل (3.4.IV): معامل التمدد الطولي الحراري للعينه HB20Z ملبده في درجة الحرارة 1600°C

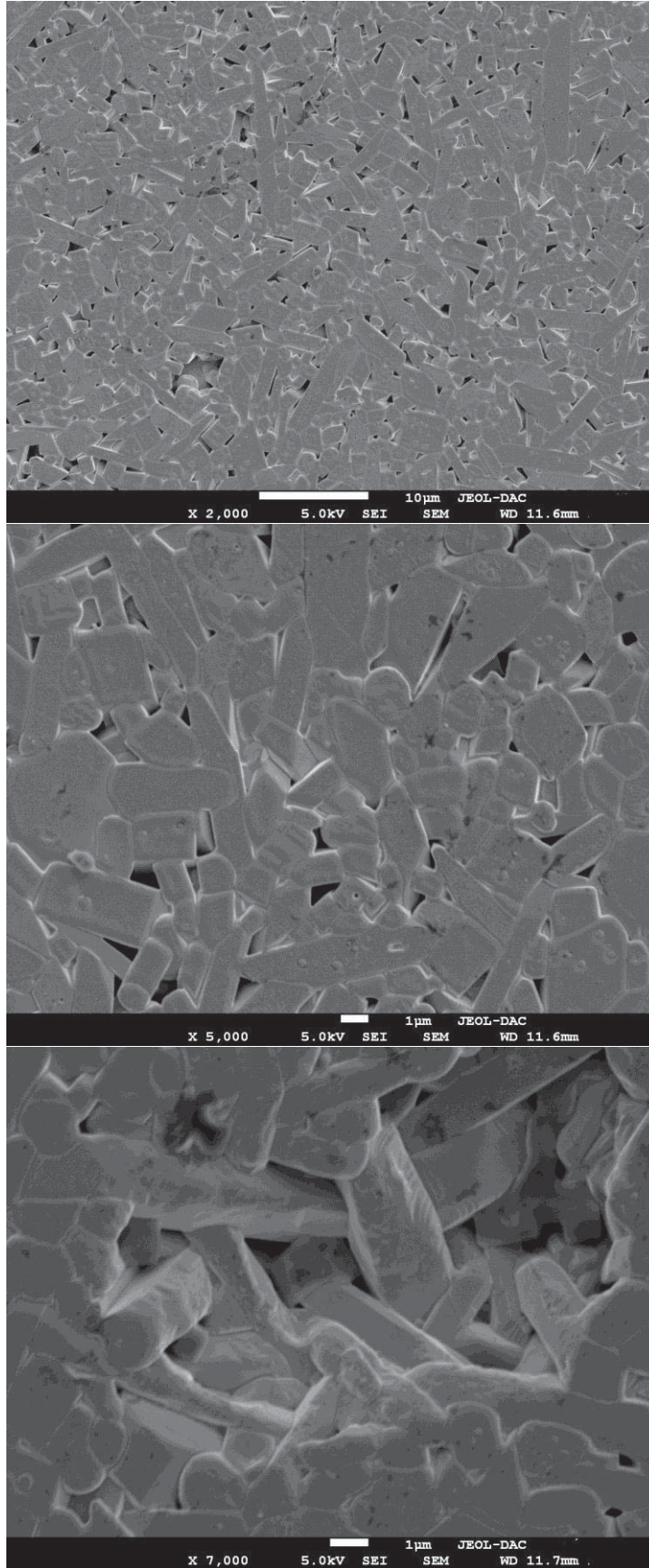


الشكل (4.4.IV): معامل التمدد الطولي الحراري للعينة HB30Z ملبدة في درجة الحرارة 1600°C

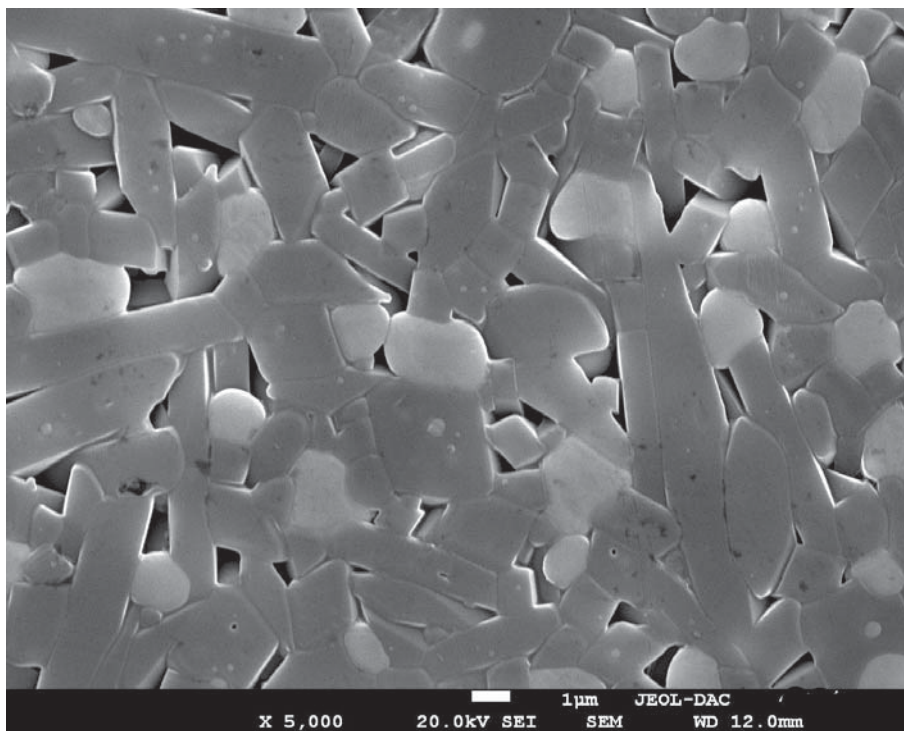
3.4.IV. البنية المجهرية

للبنية المجهرية أهمية في معرفة الآلية التي تمت بها عملية التلييد، وكذا حجم الحبيبات وتوزعها، ولمعرفة ذلك قمنا بإجراء مشاهدة مجهرية باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) للعينات HB00Z و HB20Z الملبدة عند درجة الحرارة 1600 °C لزمان تلييد قدره 2 ساعة كما هو مبين في الشكلين ((5.4.IV) و ((6.4.IV))، حيث نلاحظ أن هناك بنية نوعا ما متجانسة مع تماثل في توزيع الفراغات، كما نلاحظ ان العينة التي لا تحتوي على إضافات في الشكل ((4.4.IV)) لها حبيبات ذات شكل عصوي وذات أبعاد صغيرة وتوزعها عشوائي (غير منتظم)، كما نرى أيضا أن البنية جد متراسة، أي أن هناك نسبة تلييد جد معتبرة.

أما العينة المضاف إليها أكسيد الزركونيوم فواضح جدا أن حبيبات الميليت حافظت على شكلها العصوي مع ملاحظة كبر حبيبات الميليت، كما نرى أيضا أن هناك حبيبات أخرى تقع ما بين حبيبات الميليت ذات لون أبيض الشكل ((5.4.IV))، وهي تعود للزركونيا المضافة، كما نلاحظ أيضا أن هاته البنية غير متراسة وبها فراغات مما جعل نسبة تلييدها منخفضة، لذا نرى أنه بزيادة تركيز الزركونيا في العينات لا يتغير البعد الحبيبي كثيرا لكن شكلها المورفولوجي يتغير نحو التكور (أي يميل نحو التجانس في الأبعاد) بعد ان كانت العينات الغير مضاف لها أكسيد الزركونيوم عصوية الشكل.



الشكل (5.4.IV): البنية المجهرية للعينة HB00Z الملبدة عند $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين، مختلفة التكبير



الشكل (6.4.IV): البنية المجهرية للعينة HB20Z الملبدة عند 1600°C لمدة ساعتين.

- [1] S Kadi, S Lellou, KH Marouf-Khelifa, J Schott, I Gener-Batonneau and A Khelifa, *Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **158**: p. 47-54.
- [2] D Tan, P Yuan, F Annabi-Bergaya, F Dong, D Liu, and H He, *A comparative study of tubular halloysite and platy kaolinite as carriers for the loading and release of the herbicide amitrole*. Applied Clay Science, 2015. **114**: p. 190-196.
- [3] E Joussein, S Petit, CI Fialips, PH Vieillard, and D Righi, *Differences in the dehydration-rehydration behavior of halloysites: new evidence and interpretations*. Clays and Clay Minerals, 2006. **54**(4): p. 473-484.
- [4] P Yuan, D Tan, F Aannabi-Bergaya, W Yan, M Fan, D Liu and H He, *Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating*. Clays and Clay Minerals, 2012. **60**(6): p. 561-573.
- [5] M Smith, G Neal, MB Trigg, and J Drennan, *Structural characterization of the thermal transformation of halloysite by solid state NMR*. Applied Magnetic Resonance, 1993. **4**(1-2): p. 157-170.
- [6] E Joussein, S Petit, J Churchman, B Theng, D Righi and B Delvaux, *Halloysite clay minerals—a review*. 2005, De Gruyter
- [7] H Cheng, J Yang, Q Liu, J Zhang and RL Frost, *A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite—A mid-infrared and near-infrared study*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010. **77**(4): p. 856-861
- [8] RL Frost and AM Vassallo, *The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy*. Clays and Clay minerals, 1996. **44**(5): p. 635-651.
- [9] RWN Denigres Filho, et al., *Synthesis and characterization of boehmites obtained from gibbsite in presence of different environments*. Materials Research, 2016. **19**(3): p. 659-668.
- [10] CC Yong, and J Wang, *Mechanical-Activation-Triggered Gibbsite-to-Boehmite Transition and Activation-Derived Alumina Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(6): p. 1225-1230
- [11] S Ananthakumar, G Krishnapriya, AD Damodaran and KGK Warriar, *Thermal decomposition characteristics of boehmite gels under microwave heating and associated microstructural features*. Materials Letters, 1998. **35**(1-2): p. 95-99.
- [12] L Rajabi and A Derakhshan, *Room temperature synthesis of boehmite and crystallization of nanoparticles: effect of concentration and ultrasound*. Science of Advanced Materials, 2010. **2**(2): p. 163-172.
- [13] F Sahnoune, M Chegaar, N Saheb, P Goeriot and F Valdivieso, *Algerian kaolinite used for mullite formation*. Applied Clay Science, 2008. **38**(3-4): p. 304-310
- [14] F Sahnoune, H Belhouchet, N Saheb, M Heraiz, M Chegaar and P Goeriot, *Phase transformation and sintering behaviour of mullite and mullite–zirconia composite materials*. Advances in Applied Ceramics, 2011. **110**(3): p. 175-180.

- [15] YF Chen, MC. Wang, and MH Hon, *Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(8): p. 2389-2397.
- [16] B Sonuparlak, B, M Sarikaya, and IA Aksay, *Spinel Phase Formation During the 980° C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(11): p. 837-842.
- [17] JA Pask, and AP Tomsia, *Formation of Mullite from Sol-Gel Mixtures and Kaolinite*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(10): p. 2367-2373.
- [18] S Ramani, E Subbarao, and K Gowhale, *Kinetics of zircon synthesis*. Journal of the American Ceramic Society, 1969. **52**(11): p. 619-623
- [19] V Viswabaskaran, F Gnanam, and M Balasubramanian, *Effect of MgO, Y₂O₃ and boehmite additives on the sintering behaviour of mullite formed from kaolinite-reactive alumina*. Journal of materials processing technology, 2003. **142**(1): p. 275-281
- [20] C Chen, G Lan, and W Tuan, *Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts*. Ceramics International, 2000. **26**(7): p. 715-720.
- [21] F Sahnoune, N Saheb, M Chegaar and P Goeuriot, *Microstructure and sintering behavior of mullite-zirconia composites*. in *Materials Science Forum*. 2010. Trans Tech Publ.
- [22] H Rezaie, W Rainforth, and W. Lee, *Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added α -alumina, and sol-gel precursors*. British ceramic transactions, 1997. **96**(5): p. 181-187.
- [23] M Heraiz, A Merrouche, and N Saheb, *Effect of MgO addition and sintering parameters on mullite formation through reaction sintering kaolin and alumina*. Advances in applied ceramics, 2006. **105**(6): p. 285-290.
- [24] F Kara, and O Şener, *Improvement of sintering and microstructural homogeneity of a diphasic mullite*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(7): p. 901-905.
- [25] K Hemra, and P. Aungkavattana, *Effect of zirconia content on mechanical and thermal properties of mullite-zirconia composite*. Advances in Applied Ceramics, 2014. **113**(6): p. 323-327.
- [26] P Ptáček, F Šoukal, T Opravil, M Nosková, J Havlica and J Brandštetr, *The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by effluent gas analysis technique*. Powder Technology, 2010. **203**(2): p. 272-276
- [27] M Romero, JMartín-Márquez, and JM. Rincón, *Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(9): p. 1647-1652.
- [28] RA Ligerio, J Vázquez, P Villares and R Jiménez-Garay, *A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses*. Journal of materials science, 1991. **26**(1): p. 211-215
- [29] K.Matusita, and S. Sakka, *Kinetic study of the crystallization of glass by differential scanning calorimetry*. Physics and Chemistry of Glasses, 1979. **20**(4): p. 81.

- [30] H Ashrafi, R Emadi, and R.Z. Foroushani, *Synthesis and characterization of mullite–zirconia nanostructured composite by combined mechanical activation and reaction sintering*. Advanced Powder Technology, 2015. **26**(5): p. 1452-1457
- [31] S.Prusty, DK Mishra, BK Mohapatra and SK Singh, *Effect of MgO in the microstructure formation of zirconia mullite composites from sillimanite and zircon*. Ceramics International, 2012. **38**(3): p. 2363-2368.
- [32] LB Garrido ,EF Aglietti, L Martorello, MA Camerucci and AL Cavalieri, *Hardness and fracture toughness of mullite–zirconia composites obtained by slip casting*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **419**(1-2): p. 290-296.
- [33] F Sahnoune, N Saheb, and P Goeuriot. *Properties of Mullite-Zirconia Composites Prepared through Reaction Sintering Kaolin, α -Al₂O₃, and ZrO₂*. in *Advanced Materials Research*. 2011. Trans Tech Publ.
- [34] H Belhouchet, M Hamidouche, N Bouaouadja, V Garnier and G Fantozzi, *Elaboration and characterization of mullite–zirconia composites from gibbsite, boehmite and zircon*. Ceram. Silikaty, 2009. **53**(3): p. 205-510

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

ان أهم النتائج التي تحصلنا عليها من خلال هذه الدراسة هو تحضير مادة الميليت انطلاقا من الهالوزايت (كاولان جبل دباغ نوع DD1)، وهيدروكسيد الالومنيوم المخبري، وذلك بإضافة هذا الأخير حسب الصيغة الستكيومترية لمادة الميليت، يتحول هذا المزيج كليا الى الميليت عند درجة الحرارة 1550 °C لمدة ساعتين، كما استطعنا صناعة عينات مخبرية من الميليت تمتاز بنسب تلبيد عالية، عند درجات حرارة منخفضة نسبيا، حيث توصلنا عند درجة الحرارة 1650 °C على أعلى قيمة للكتلة حجمية تقدر بـ 3,012 g/cm³ أي بنسبة تلبيد % 95,31 من الكتلة الحجمية النظرية.

وبهدف تحسين الخصائص الفيزيائية للمواد المحصل عليها تم تلبيد المسحوق المذكور سابقا، بإضافة مواد مساعدة (بهدف تنشيط عملية التلبيد) حيث قمنا بإضافة نسب وزنية من أكسيد الزركونيوم ، فأعلى قيمة للكتلة حجمية تحصلنا عليها كانت من أجل تركيز 10 % وزنا من ZrO₂، أين سجلنا أحسن نسبة تلبيد تصل إلى % 97,242، أي بكتلة حجمية 3,223 g/cm³، وهذا عند درجة الحرارة 1600°C لمدة ساعتين، وهي نتائج جد إيجابية.

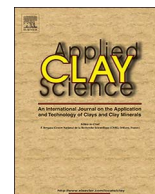
ولمعرفة الأطوار المستقرة و غير المستقرة بدلالة درجة الحرارة والزمن، استعملنا بعض أجهزة التحليل الحراري المعروفة، منها جهاز التحليل الحراري التفاضلي و جهاز قياس التغير الكتلي وجهاز قياس التمدد لطولي...، ومن إجراء التجارب بأساليب ترموديناميكية مختلفة تعرفنا على آلية التحولات الطورية للمواد الأولية وللمساحيق المحضرة وهذا باستعمال النتائج المتحصل عليها من المعالجات الحرارية، أيضا قمنا بحساب طاقة تشكل وكذا حساب معامل النمو الحبيبي بعدة طرق رياضية منها طريقة Kissinger وطريقة Johnson-Mehl-Avrami (JMA)

ومن خلال دراستنا للخصائص الميكانيكية والحرارية للعينات المصنعة، وجدنا أنه بزيادة كل من تركيز أكسيد الزركونيوم و درجة حرارة التلبيد، تزداد الصلادة المجهرية، أما معامل التمدد الحراري الخطي فيكون ضعيف في العينات التي لها نسب وزنية كبيرة من أكسيد الزركونيوم، أي كلما زاد تركيز هذا الأخير ينخفض معامل التمدد الحراري، اما بالنسبة للبنية المجهرية للعينات الملبدة فرأينا أنه بإضافة أكسيد الزركونيوم في العينات لا يتغير البعد الحبيبي كثيرا لكن شكلها المورفولوجي يتغير نحو التكور (أي يميل نحو التجانس في الأبعاد) بعد ان كانت العينات الغير مضاف لها أكسيد الزركونيوم عسوية الشكل.

ومنه نستطيع القول أن إضافة أكسيد الزركونيوم يعمل على، تكبير حبيبات الميليت وتغيير شكلها المورفولوجي، الرفع من الكتلة الحجمية (نسبة تكاثف عالية مقارنة بالميليت دون إضافات)، وكذا تحسين الخصائص الميكانيكية و يخفض من معامل التمدد الحراري الخطي.

وعلى ضوء هذه النتائج تبين لنا إمكانية استعمال الهالوزايت جبل دباغ كمادة أولية في تحضير الميليت، كما تبين أنّ لأكسيد الزركونيوم أثر ايجابي في تحسين الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية للميليت المحضر وذلك بإضافة نسب صغيرة.

وفي الأخير وكنتيجة عامة فإننا توصلنا تجريبيا إلى تحديد كل العوامل التي تحدد لنا كيفية تصنيع مواد حرارية ذات قاعدة كاوان-جيسيت كما حددنا نسبة أكسيد الزركونيوم الحرجة التي تعطي لنا تركيبة مع الميليت (أي مركب ميليت - زركونيا)، ذات خصائص فيزيائية جيدة.



Research paper

Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia

A. Raghdi^a, M. Heraiz^a, F. Sahnoune^a, N. Saheb^{b,*}^a Physics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria^b Department of Mechanical Engineering, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran 31261, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Keywords:

Clay minerals
Halloysite
Gibbsite
Boehmite
Reaction sintering
Mullite-zirconia composites

ABSTRACT

In this study, Algerian halloysite, a naturally occurring clay mineral, was used as low-cost precursor for the production of mullite-zirconia composites. The halloysite was reaction sintered with boehmite and zirconia in the temperature range 1250–1650 °C for 2 h. Differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TG), dilatometry, high temperature X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) complementary techniques were used to characterize the prepared materials. The influence of ZrO₂ content on the microstructure, densification, hardness, and coefficient of linear thermal expansion of the composites was investigated. Algerian halloysite was found suitable material for the synthesis of low-cost mullite based composites. All prepared samples exhibited same phase transformations that ended at 1550 °C with the formation of monolithic mullite in halloysite-boehmite mixture and mullite-zirconia composites in halloysite-boehmite-zirconia mixture. The composite materials showed higher values of hardness and coefficient of linear thermal expansion compared with monolithic mullite. The composite containing 10% ZrO₂ possessed the highest hardness value of 13.5 GPa. The composite containing 30% ZrO₂ possessed the lowest value of linear coefficient of thermal expansion of $7.5725 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ between 200 and 1500 °C.

1. Introduction

The occurrence of mullite in nature is so rare because it is the result of reaction between aluminosilicate minerals at high temperatures (Manfredini and Manusikova, 2012). Fortunately, low-cost mullite and mullite based advanced ceramics can be easily produced by simple heat treatment of clay minerals such as kaolinite (Sahnoune et al., 2008a,b) and halloysite (Harabi et al., 2014). Mullite is an attractive advanced ceramic material for structural and functional applications because of its excellent thermal, optical, and mechanical properties as well as stability under severe environments (Heraiz et al., 2013). However, the low fracture toughness of mullite limited its wide use in many applications (Rezaie et al., 1999). As a result, a second phase such as zirconia is usually added to mullite to produce composites that have improved properties (Sahnoune et al., 2011). Over the past years, researchers used various starting raw materials and different processing methods to synthesize mullite-zirconia composites (Schneider et al., 1994; Park et al., 2005; Belhouchet et al., 2007, 2009). Because of its low cost, reaction sintering remained the most attractive method for the preparation of mullite containing ceramic matrix composites. In this process, chemical reaction between the starting minerals and/or raw

materials as well as densification have been attained in a one-step simple heat treatment (Yangyun and Brook, 1985). This inexpensive method was used to prepare mullite based ceramics (Alves et al., 2016, 2017) as well as mullite-alumina (Heraiz et al., 2013), zirconia-mullite (Chandra et al., 2015), and alumina-mullite (Medeiros et al., 2016) composites.

Alves et al. (2016) synthesized mullite based ceramics by reactive sintering of kaolin clay and kaolin waste mixtures. They reported the formation of mullite and glass phases in kaolin waste processed ceramics sintered at 1550 °C. In another study, Alves et al. (2017) followed a low-cost preparation method to synthesize mullite-based ceramics by reaction sintering kaolin and 25 wt% mica-rich kaolin waste. They reported the formation of mullite containing 1.2 wt% quartz after firing at 1500 °C. Algerian kaolin and boehmite were found suitable raw materials for the synthesis of Al₂O₃ containing mullite through reaction sintering (Heraiz et al., 2013). Chandra et al. (2015) prepared dense zirconia-mullite composites by reaction sintering zircon flour and reactive alumina with different proportions of MgO and CaO additives. They concluded that MgO facilitated the formation of mullite and zirconia. In another work, alumina-mullite composites were prepared via reactive sintering of a mixture of kaolinite clay mineral

* Corresponding author.

E-mail address: nouari@kfupm.edu.sa (N. Saheb).

and aluminum hydroxide (Medeiros et al., 2016). The authors demonstrated the possibility of preparing low cost alumina-mullite composites with technological properties compatible with those of ceramics produced by companies with large operations in the international market of refractory products.

Furthermore, many researchers successfully synthesized mullite-zirconia composites via reaction sintering different starting materials. These include zircon and alumina mixtures (Torrecillas et al., 1993), Indian coastal zircon flour and calcined alumina with addition of yttria (Das et al., 1998), alumina, amorphous silica with the addition of stabilized zirconia (Lin, 1999), zircon and alumina derived from the oxidation of Al between 1200 and 1600 °C (Ebadzadeh, 2005), alumina and zircon powders together with acicular aluminum borate templates (Öztürk and Tür, 2007), alumina and zircon (Rendtorff et al., 2008), gibbsite, boehmite, and zircon powders (Belhouchet et al., 2009), zircon-alumina mixture (Ashrafi et al., 2015), and zircon, kaolinite and alumina mixtures with the addition of 7 wt% of colemanite (Aydm and Gören, 2016).

Halloysite “is a low-cost, natural material having many interesting properties that allow for versatile potential uses in a variety of domains e.g. as filler in polymers, carrier for the loading and controlled release of guest molecules, adsorbent for pollution remediation, and for the synthesis of functional materials” (Joussein et al., 2005; Yuan et al., 2015). Treated Algerian halloysite has been used as Pb(II) adsorbents (Kadi et al., 2012) and crystal violet adsorbents (Belkassa et al., 2013; Mahrez et al., 2015) from aqueous phases. In addition, it was found useful in removing copper(II) ions from aqueous solutions (Mellouk et al., 2009) and dyes from wastewaters (Bessaha et al., 2016). Algerian halloysite was also used to fabricate resistant porous membrane by solid-state reaction (Harabi et al., 2014). Traditionally, halloysites had been used as an alternative raw material to kaolinite for the production of ceramics (Churchman et al., 2016). Algerian kaolinite had been successfully used to synthesize mullite through reaction sintering it with high purity alumina (Sahnouné et al., 2008a,b). In addition, mullite-zirconia composites were produced by reaction sintering Algerian kaolin, α -Al₂O₃, and stabilized zirconia (3Y-TZP) (Sahnouné et al., 2010); and phase transformations in these composites had been investigated (Sahnouné et al., 2011). The objective of this work was to explore the possibility of using Algerian halloysite to synthesize low-cost mullite-zirconia composites. The procedure involves heating pure gibbsite in air to obtain boehmite (Cesteros et al., 1999; Digne et al., 2002), and then reaction sintering Algerian halloysite with boehmite and zirconia to produce mullite-zirconia composites. Complementary techniques were used to characterize and analyze phase transformations and sintering behavior. Additionally, the influence of ZrO₂ content on the microstructure, densification, hardness, and coefficient of linear thermal expansion of the composites was investigated.

2. Materials and methods

2.1. Starting materials

Algerian halloysite, a natural raw material from Djabal Debagh (Guelma, East Algeria), aluminum hydroxide (Al(OH)₃) obtained from VWR International S.A.S., and zirconium dioxide (ZrO₂) supplied by Biochem chemopharma, Georgia-USA, were used in this investigation. The gibbsite (aluminum hydroxide) was heat-treated at 400 °C to obtain boehmite (α -aluminum oxyhydroxide, α -AlOOH). Gibbsite and boehmite are the most common aluminum hydroxide and oxyhydroxide minerals in nature (Gitzen, 1970). They play important roles in the preparation of high purity alumina. In this work, boehmite was used as a source of alumina.

2.2. Processing of powders

The halloysite, boehmite, and zirconia were mixed to obtain 100/00

(wt%), 90/10, 80/20, 75/25, and 70/30 mullite/ZrO₂ composites, and were named HB00Z, HB10Z and HB20Z, HB25Z, and HB30Z, respectively. Each mixture “was charged into zirconia vials (250 ml in volume) together with 15 zirconia balls (10 mm in diameter), and water was added to the mixture at a ratio of 2:1. The ball milling experiments were performed in a high-energy planetary ball mill (Fritsch P6) and were carried out at room temperature at a rotation speed of 250 rev/min. The milled mixture was dried at 150 °C for 24 hours then compacted at a pressure of 75 MPa using a cold uniaxial press to produce cylindrical specimens of 13 mm diameter” (Sahnouné et al., 2008a,b, 2011). The compacted samples were reaction sintered in the temperature range 1250–1650 °C for 2 h.

2.3. Characterization and analysis

TG and DTA experiments were carried out using a LABSYS EVO DTA/DSC-TG SETARAM equipment. Dilatometry experiments were performed on unfired mixtures as well as samples sintered at 1600 °C for 2 h, using NETZSCH (Dil 402 C) equipment. TG/DTA and dilatometry experiments were performed from room temperature to 1600 °C using heating rates of 20 and 5 °C/min, respectively. A high-temperature diffractometer MRD, PANalytical (ISM), with CuK α radiation of a wavelength 0.15418 nm was used to characterize the raw powders as well as sintered samples. The bulk density of samples was measured by water immersion method using a KERN densimeter. Morphology of the halloysite powder and the microstructure of sintered samples were characterized using a JEOL scanning electron microscope (SEM) model JSM-7001F. A universal hardness-testing machine (Zwick-Roell, ZHV, Germany) was used to measure the Vickers hardness of the sintered samples. Conditions of a load of 500 g and a dwell time of 10 s were used.

The magnitude of the Vickers hardness was determined according to:

$$H_v = 1.854 \frac{P}{d^2}$$

where P is the applied load (in N) and d is the diagonal length (in mm). Values for the reported hardness were the average of 10 readings.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of raw materials

Typical scanning electron micrographs and particle size distribution of the halloysite powder are presented in Fig. 1. The majority of particles have platy or irregular shapes, Fig 1(a) and (b), respectively. The powder has a wide particle size distribution, Fig. 1(c), and the majority of particles have sizes around 10 and 50 μ m. Although the most common reported morphology of halloysite was the elongated tubule and short tubular (Tan et al., 2016), spheroidal and platy particle shapes have all been widely reported (Joussein et al., 2005). The chemical composition of halloysite, Al₂Si₂O₅(OH)₄·2H₂O, as determined by X-ray fluorescence (XRF) is presented in Table 1. The halloysite contains approximately 44 and 38 wt% of SiO₂ and Al₂O₃, respectively. Other oxides are present in the form of impurities exception CaO.

In halloysite, a dioctahedral 1:1 clay mineral, the alumina octahedral sheet is bound to the silica tetrahedral sheet by covalent bonds, forming layers. “In the formation of the halloysite lattice, hydroxyl groups of one layer are bound to O²⁻ ions of another layer by hydrogen bonds” (Kadi et al., 2012). Halloysite, a polymorph of kaolinite, has similar chemical constitution and crystal structure to kaolinite (Tan et al., 2015). The structural formula of halloysite is Al₂(OH)₄Si₂O₅·nH₂O, where the value of n is equal to two for hydrated halloysite and zero for dehydrated halloysite (Joussein et al., 2005; Yuan et al., 2015). XRD spectra of raw halloysite and samples treated at

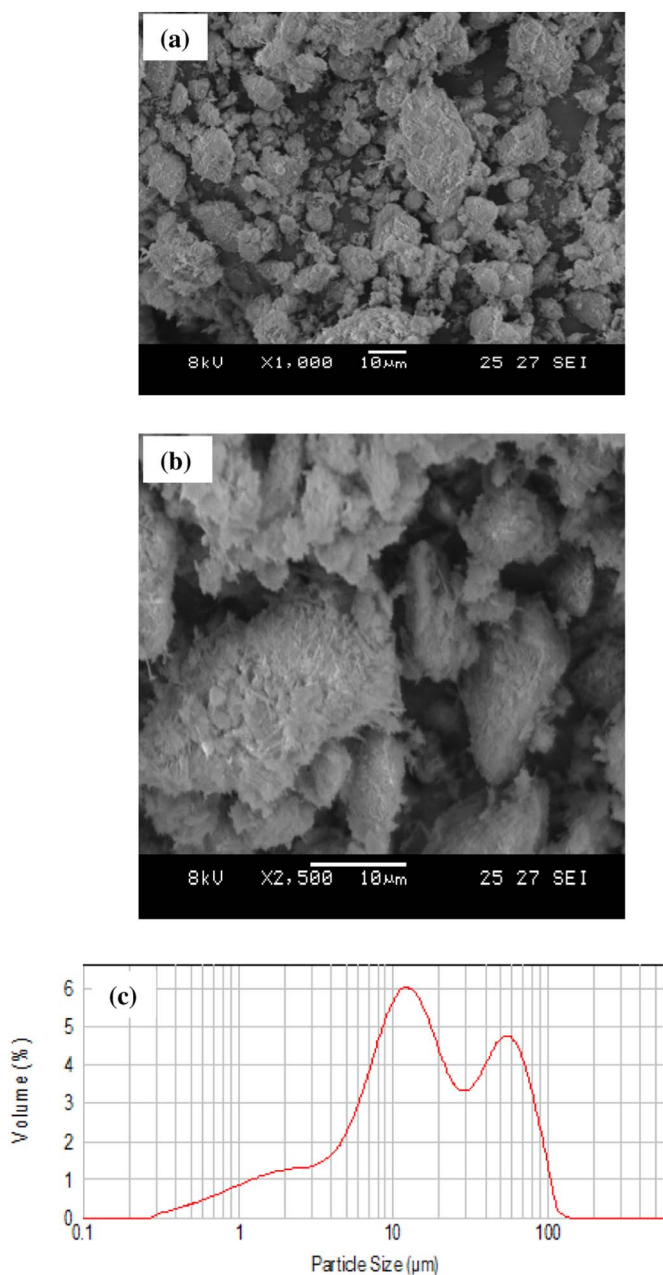


Fig. 1. Raw halloysite (a, b) SEM images and (c) particle size distribution.

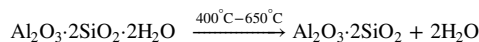
Table 1
Chemical composition of halloysite.

Compounds	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
wt%	43.99	38.04	2.07	0.12	0.51	0.09	0.01	0.14

400, 800, and 1200 °C for 2 h are presented in Fig. 2(a). The spectrum of the untreated halloysite showed only reflections characteristic of halloysite-10 Å (Tan et al., 2015). After heating at 400 °C, halloysite - 10 Å was converted to halloysite-7 Å. This is due to the loss of the interlayer water (Joussein et al., 2006; Yuan et al., 2012). The spectrum of sample treated at 800 °C showed broad and low intensity diffraction maxima because of dehydroxylation and the formation of amorphous metahalloysite (Smith et al., 1993; Yuan et al., 2012). It was reported that the rearrangement of hydroxylated halloysite leads to the formation γ -alumina and amorphous silica (Kadi et al., 2012). After heating at 1200 °C, only reflections characteristic of mullite, believed to be formed

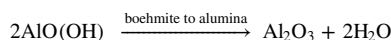
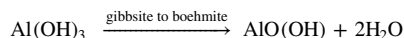
from γ -alumina and amorphous silica, were present. This is in agreement with what reported by Yuan et al. (2012).

TG/DTA curves of halloysite raw powder, heated from room temperature to 1400 °C at a heating rate of 20 °C/min, are presented in Fig. 2(b). Two endothermic peaks at 105 and 556 °C, and three exothermic peaks at 997, 1171, and 1290 °C are present. The first mass loss (about 1 wt%) in the temperature range 57–150 °C is due to the evaporation of adsorbed water corresponding entirely to the first endothermic peak at 105 °C. The second mass loss (about 13 wt%) in the temperature range 400–650 °C is due to the dehydration of the halloysite and the formation of metahalloysite, correlating with the second endothermic peak at 556 °C. This can be described by the equation:



The 13% mass loss is very close to the theoretical mass loss of 14% calculated from the above reaction (Kadi et al., 2012). The first exothermic peak at 997 °C corresponds to the transformation of metahalloysite to spinel phase and SiO₂. It is worth mentioning here that researchers debated whether the alumina-rich phase formed in this reaction is a spinel-like γ -Al₂O₃ or an alumina-rich mullite (Okada et al., 1986; Brindley and Lemaitre, 1987; Sonuparlak et al., 1987; Yuan et al., 2012). The second exothermic peak observed at 1171 °C is due to the transformation of the spinel phase to primary mullite. The third exothermic peak observed at 1290 °C is due to the crystallization of free silica, which yields a crystalline phase called cristobalite.

XRD spectrum of pure gibbsite i.e. aluminum hydroxide Al(OH)₃ is presented in Fig. 3 (a). Upon heating at 400 °C for 2 h, the gibbsite changed to boehmite as confirmed by analysis of XRD spectrum shown in Fig. 3(b). This supports the fact that boehmite (Wang et al., 2009; Rajabi and Derakhshan, 2010), a partially dehydrated aluminum hydroxide, can be produced from aluminum hydroxides by controlled calcination (Day and Hill, 1953; Candela et al., 1986, 1992). The transformation of gibbsite to alumina can be described by the equations (Filho et al., 2016):



Researchers believed that the formation of boehmite from gibbsite is favored if water vapor formed during heating is retained within the gibbsite particles. This is more possible if, in addition to the pre-existence of water vapor in the system, the gibbsite particles are large and heating rates are high. Otherwise, gibbsite could transform directly to transition γ -alumina (Brindley and Choe, 1961; Wefers and Misra, 1987; Bhattacharya et al., 2004; Filho et al., 2016). Other researcher concluded that gibbsite decomposes to boehmite regardless of the size of its particles (Mercury et al., 2005). Analysis of reflections present on the XRD spectrum, illustrated in Fig. 3(c), confirmed that the boehmite heated at 1200 °C for 2 h transformed to α -Al₂O₃ (Rajabi and Derakhshan, 2010).

Thermal decomposition of gibbsite was also characterized by TG and DTA. Three steps of mass loss were observed on the TG curve depicted in Fig. 3(d). The first mass loss of about 5%, at 210–255 °C, is due to partial transformation of gibbsite to boehmite. The second mass loss of about 23%, attributed to complete transformation of gibbsite to boehmite, starts before the completion of the first and ends approximately at 325 °C corresponding to intense DTG and DTA peaks centered at about 300 °C. The third mass loss, at around 525 °C, corresponding to less intense DTG and DTA peaks, is believed to be due to transformation of boehmite to γ -Al₂O₃ (Filho et al., 2016).

3.2. Phase transformations and sintering behavior

TG/DTA curves of HB30Z sample heated from room temperature to

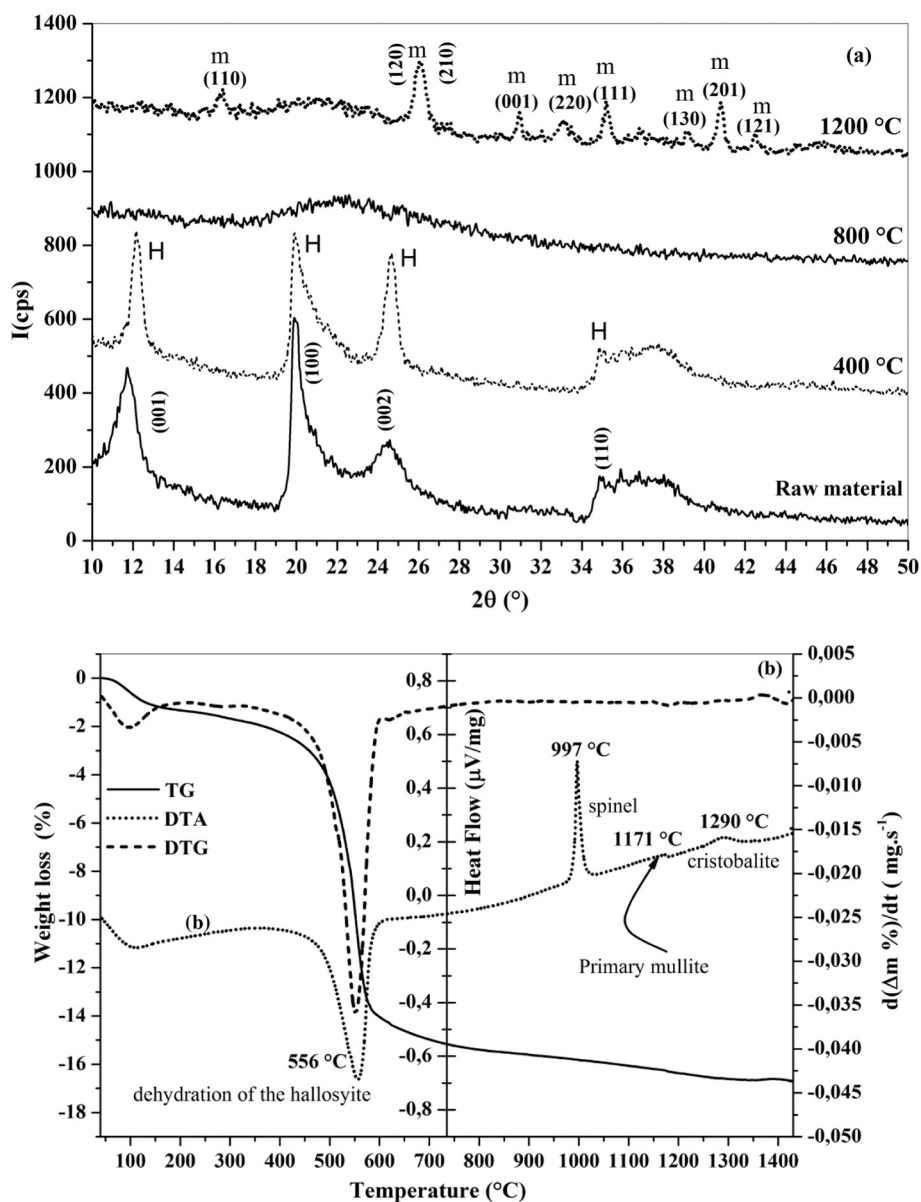


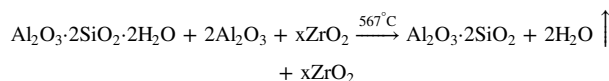
Fig. 2. (a) X-ray diffraction spectra of halloysite treated at different temperatures for 2 h and (b) TG/DTA curves of halloysite heated at 20 °C/min.

1600 °C (heating rate of 20 °C/min) are displayed in Fig. 4. Two endothermic peaks at 105 and 546 °C, and three exothermic peaks at 998, 1153, and 1287 °C are present. The first mass loss (about 1.9 wt%) is due to the evaporation of adsorbed water corresponding entirely to the first endothermic peak at 105 °C. The second mass loss (about 7.8 wt%) in the temperature range 400–650 °C is due to the dehydration of the halloysite and the formation of metahalloysite, correlating with the second endothermic peak at 546 °C. The HB30Z composite and raw halloysite displayed same sintering behavior. This indicates that phase transformations in the composite are mainly governed by the transformation of halloysite.

The mass loss remained constant with heating above 850 °C. The first exothermic peak at 998 °C corresponds to the formation of spinel phase (Al–Si). This value is in agreement with the value of 1006 °C reported by Chen et al. (2004) for the formation of spinel from metakaolinite. In addition, it is close to the values of 984 and 980 °C reported by Sahnoune et al. (2008a,b) and Sonuparlak et al. (1987), respectively, for the formation of spinel from kaolin. The second exothermic peak observed at 1153 °C is due to the formation of primary mullite from the spinel phase. The third exothermic peak observed at

1287 °C is due to the crystallization of free silica, which yields a crystalline phase called cristobalite.

Linear shrinkage curves and their first derivatives obtained from the dilatometry studies performed on unfired halloysite–boehmite and halloysite–boehmite–zirconia samples, between room temperature and 1600 °C at a heating rate of 5 °C/min, are presented in Fig. 5. An expansion was observed at temperature lower than 100 °C due to the evaporation of adsorbed water. The first relative shrinkage started at 467 °C and ended at 636 °C where the rate of shrinkage was maximum at 567 °C. This shrinkage is due to the dehydration of the halloysite which transforms to metahalloysite as follows:



A second relative shrinkage started at 950 °C and ended at 1050 °C as a result of the: (i) transformation of metahalloysite to spinel (Al–Si), where the rate of shrinkage was maximum at 980 °C (Pask and Tomsia, 1991; Liu et al., 1994; Sahnoune et al., 2008a,b), and (ii) the transformation of spinel phase (Al–Si) to primary mullite and silica in the form of cristobalite at 1239 °C. This reaction ends at a

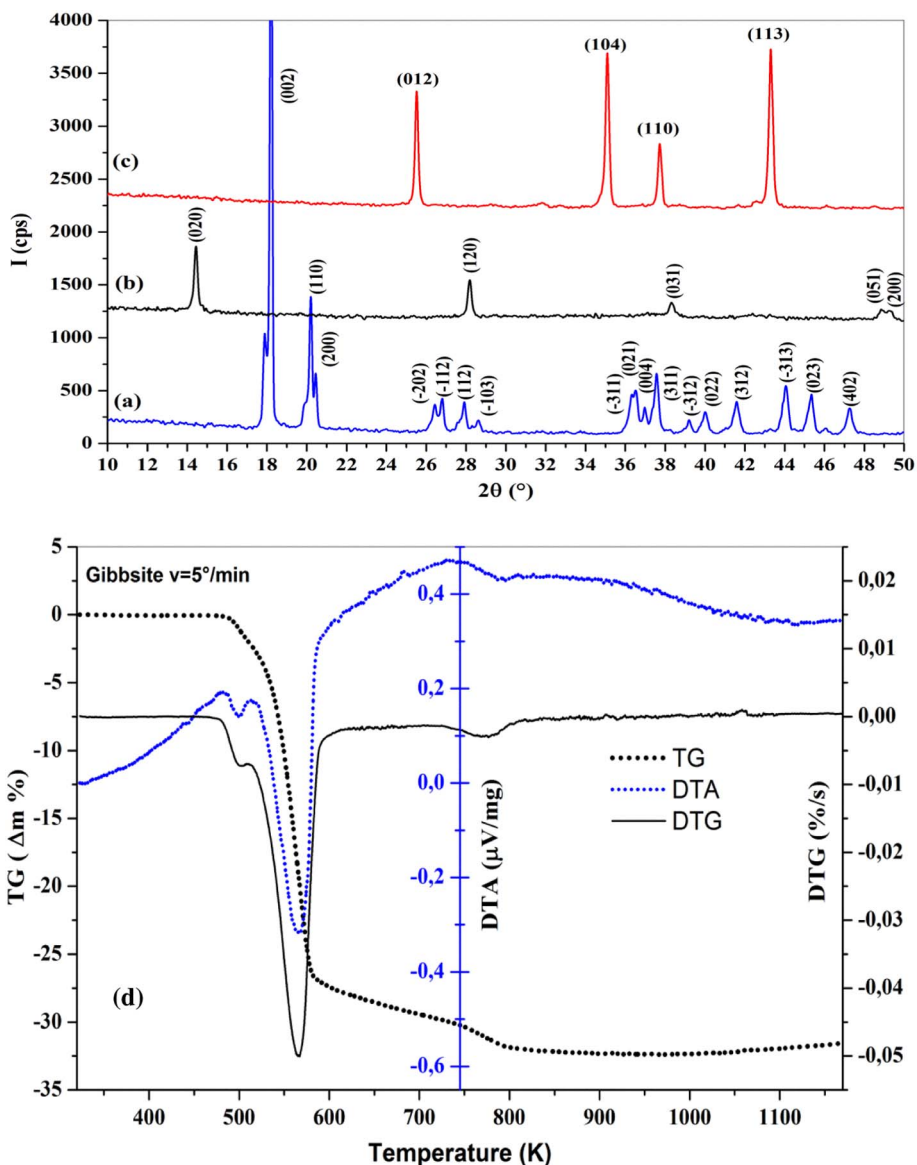
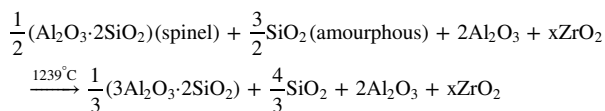
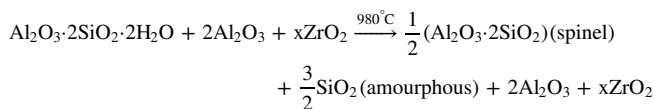
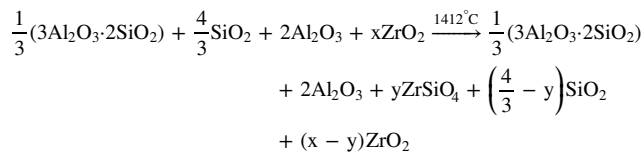


Fig. 3. XRD spectra of (a) gibbsite, (b) boehmite and (c) α - Al_2O_3 , and (d) TG/DTA curves of gibbsite heated at $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

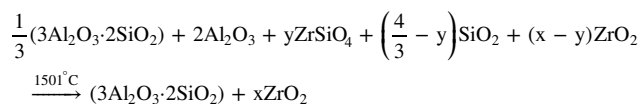
temperature lower than 1400°C and can be described by the equations:



At temperatures higher than 1400°C , secondary mullite started to form in the halloysite–boehmite sample and completed at 1500°C . However, for halloysite–boehmite–zirconia samples, other shrinkages took place, which were associated with transformations between 1354 and 1460°C . The rate of shrinkage was maximum at 1412°C , which corresponds to the formation of zircon (ZrSiO_4) from the reaction between free silica and zirconia (Ramani et al., 1969) as follows:



In the last stage, secondary mullite formed, at a temperature lower than 1501°C , from the reaction between silica, which resulted from the dissociation of zircon, with the alumina formed from the transformation of boehmite. This led to the formation of mullite in the halloysite–boehmite sample and mullite–zirconia composite in the halloysite–boehmite–zirconia samples according to the following equation:



Typical XRD spectra of HB00Z and HB20Z samples sintered between 1250 and 1650°C for 2 h are illustrated in Fig. 6 (a) and (b). Primary mullite started to form from the spinel phase at 1250°C . This supports the results of DTA and dilatometry discussed above. Analysis of reflections which appeared at 1350°C and disappeared at 1500°C , in

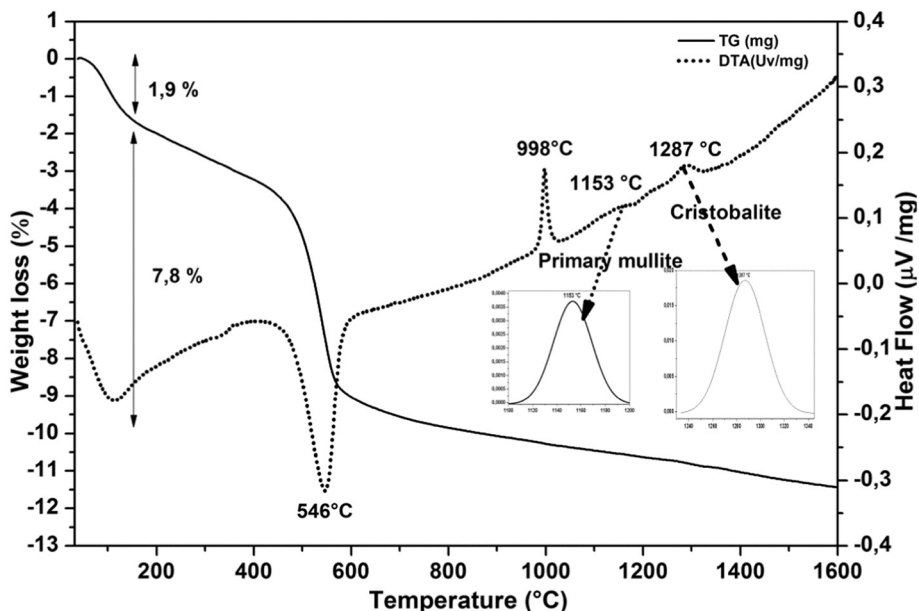


Fig. 4. TG and DTA curves of HB30Z sample heated at 20 °C/min.

both samples, revealed that these reflections are due to the formation of cristobalite through crystallization of free silica, while the alumina reflections remained unchanged. The decrease in the intensity of alumina and cristobalite reflections observed at 1450 °C indicates the beginning of the reaction between the two phases, which leads to formation of mullite and increase in the intensity of its reflections. This transformation ended at 1500 °C for the HB00Z sample. For the HB20Z sample, new reflections started to appear at 1350 °C and became clear at 1400 °C, while the intensity of cristobalite reflections decreased and the intensity of alumina reflections remained unchanged. This is due to the reaction between zirconia (ZrO_2) and silica (SiO_2) and the formation of zircon ($ZrSiO_4$). The later dissociated again to zirconia and silica at 1550 °C (Sahnoune et al., 2011). This was followed by the reaction between silica and alumina to form mullite, as it is evident from the decrease in the alumina reflections and the increase in mullite reflections. It is worth mentioning here that zircon is known to form from the reaction between zirconia and free silica between 1300 and 1400 °C (Ramani et al., 1969), and usually dissociates at temperatures higher or

lower than 1675 °C in the absence or presence of impurities, respectively (Shi et al., 1997).

At 1600 °C, only reflections of mullite single phase could be observed in HB00Z sample while reflections of mullite and zirconia phases were present in HB20Z sample. XRD spectra of HB00Z, HB10Z, HB20Z, and HB30Z samples, sintered at 1650 °C for 2 h, are presented in Fig. 6. Analysis of these spectra confirmed the following: (i) the absence of alumina and silica reflections in all samples, (ii) the presence of only a single phase i.e. mullite in zirconia free sample, and (iii) the presence of mullite along with zirconia phase in its monoclinic and tetragonal forms in zirconia containing samples. It can be concluded that all samples exhibited same phase transformations and showed similar sintering behavior, which led to the formation of monolithic mullite in HB00Z sample and mullite-zirconia composites in HB10Z, HB20Z, and HB30Z samples.

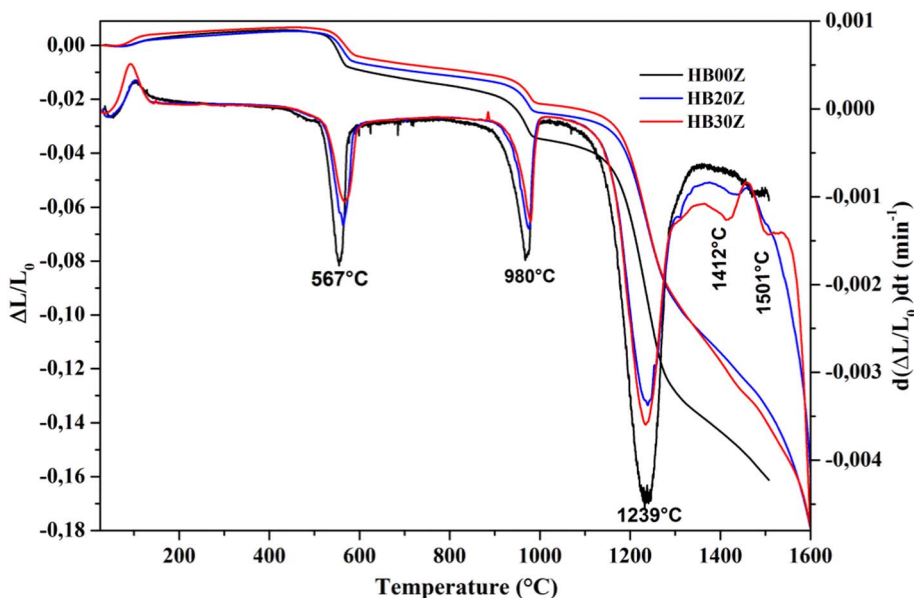


Fig. 5. Dilatometry curves of unfired halloysite-boehmite-zirconia mixtures.

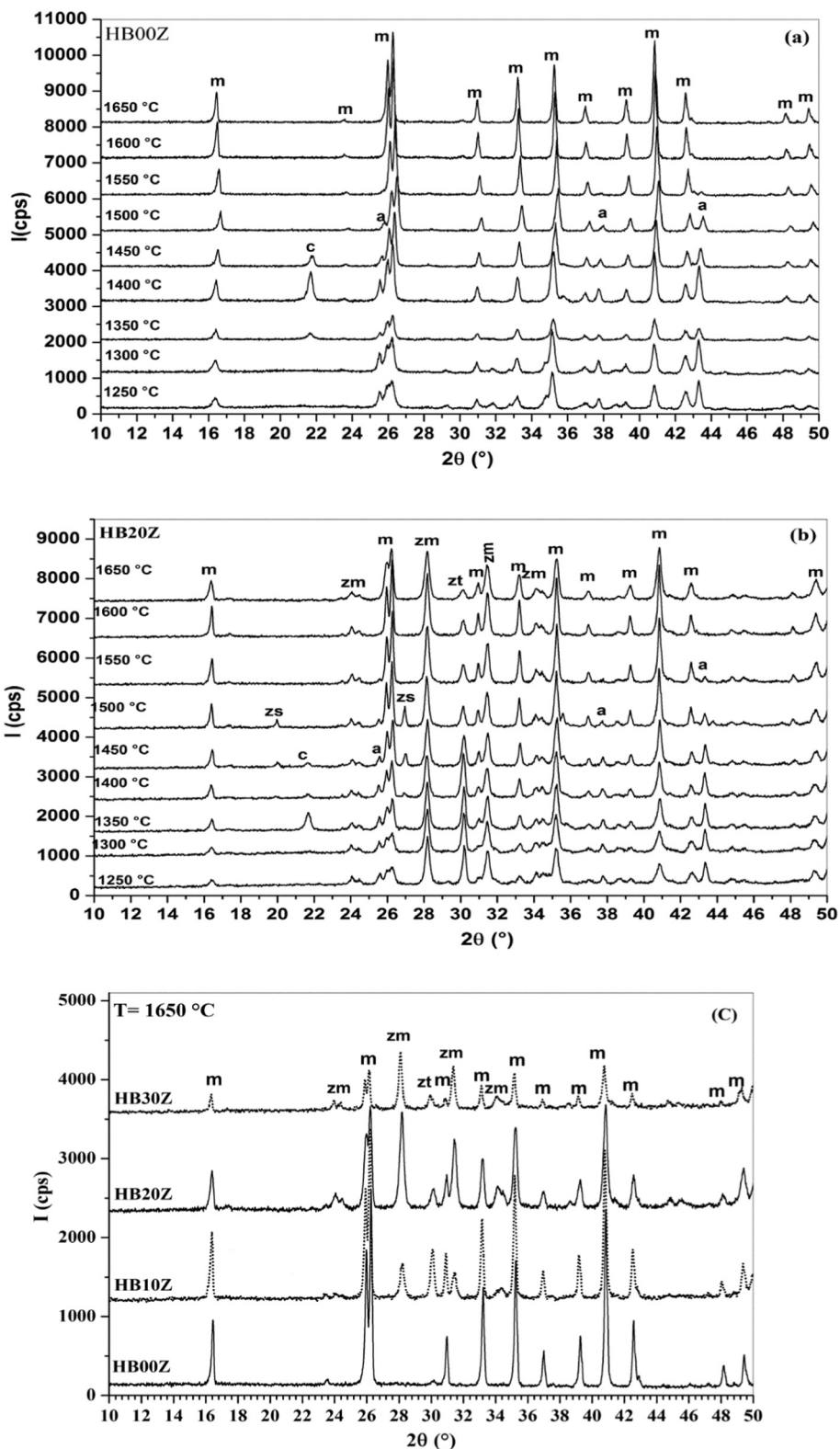


Fig. 6. XRD spectra of (a) HB00Z and (b) HB20Z samples sintered at shown temperatures, and (c) HB00Z, HB10Z, HB20Z and HB30Z samples sintered at 1650 °C for 2 h. (m, mullite; zs, zircon; zm, monoclinic zirconia; zt, tetragonal zirconia; a, α -alumina; and c, cristobalite).

3.3. Densification and microstructure

The change in density of samples sintered at different temperatures, from 1450 to 1650 °C, for 2 h is presented in Fig. 7. The density of all samples decreased with the increase in sintering temperature from 1450 to 1500 °C. For ZrO_2 containing samples, the decrease in density is

due to the dissociation of zircon ($ZrSiO_4$) to zirconia (ZrO_2) and silica (SiO_2); this is usually associated with the formation of closed pores, which reduces the density. As for HB00Z sample, the decrease in density is due to the formation of secondary millite from silica and alumina obtained from boehmite. Before reaction between these compounds, a mixture of three phases i.e. primary mullite, silica, and

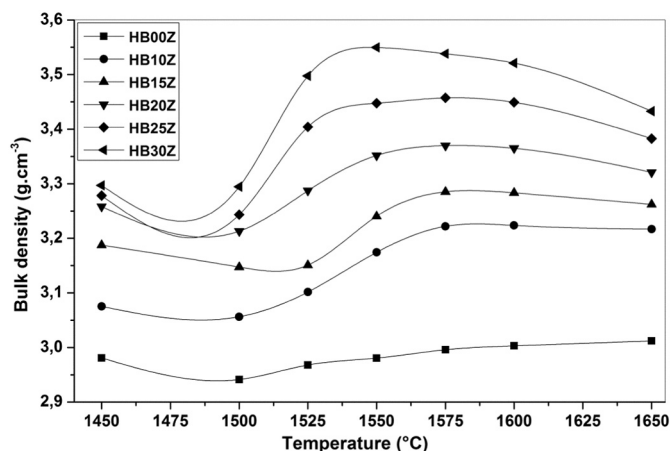


Fig. 7. Density of samples as a function of sintering temperature.

alumina was present, this mixture has a density higher than the mixture from which secondary mullite forms. In addition, the formation of closed pores affects the density. In the temperature range 1500 to 1600 °C, the increase in density is attributed to the increase in volume fraction of mullite and the decrease in the volume fraction of pores. Above 1600 °C, a small decrease in the density of samples containing higher than 15% ZrO₂ was observed. This is due to the fact that mullite grains had elongated shape and their growth, at relatively high temperatures, leaves behind closed pores which reduces the density.

Typical SEM images of surfaces of fractured HB00Z and HB20Z samples, sintered at 1600 °C for 2 h, are presented in Fig. 8. These micrographs support the results obtained from TDA, XRD, and dilatometry experiments, which confirmed the formation of only mullite phase in the halloysite–boehmite mixture and the presence of both mullite and zirconia in halloysite–boehmite–zirconia mixtures. The following can be concluded from the analysis of the microstructures: (i) both HB00Z and HB20Z samples had uniform microstructure with uniform distribution of small pores, (ii) the volume fraction of pores is higher in the HB20Z sample compared to HB00Z sample, (iii) the HB20Z sample showed uniform distribution of inter-granular ZrO₂ particles as indicated by white arrows in Fig. 8(b), and (iv) mullite phase had relatively large average grain size and less elongated shape in HB20Z compared to HB00Z sample.

3.4. Hardness and coefficient of linear thermal expansion

Hardness and coefficient of linear thermal expansion of samples, sintered at 1600 °C for 2 h, are presented in Fig. 9(a) and (b), respectively. The HB00Z sample had a hardness of 11.3 GPa. The addition of 10 wt% zirconia to HB00Z sample increased its hardness to 13.5 GPa (an increase of 19.47%). A further increase in zirconia content up to 30% decreased the hardness to 12 GPa. However, the hardness of composites remained higher than the hardness of the HB00Z sample. The improvement in the hardness of mullite-zirconia composites could be attributed to the presence of the zirconia hard phase. The change in hardness followed the trend observed, in some ceramic based composites, by some researchers who investigated the influence of the addition of SiC on alumina and found that the hardness increased with an increase in SiC content up to 5 wt% (Saheb and Mohammad, 2016; Dong et al., 2009), 7.5 vol% (Ghadami et al., 2016), and 10 vol% (Johnson et al., 2014), then decreased with further increase in the SiC content. The hardness values between 12 and 13.5 GPa obtained for mullite-zirconia composites produced by reaction sintering Algerian halloysite with boehmite and zirconia at 1600 °C for 2 h, are slightly higher than the hardness values of composites obtained by reaction sintering (Ashrafi et al., 2015), or other processing methods such as plasma fusing of sillimanite and zircon in the presence

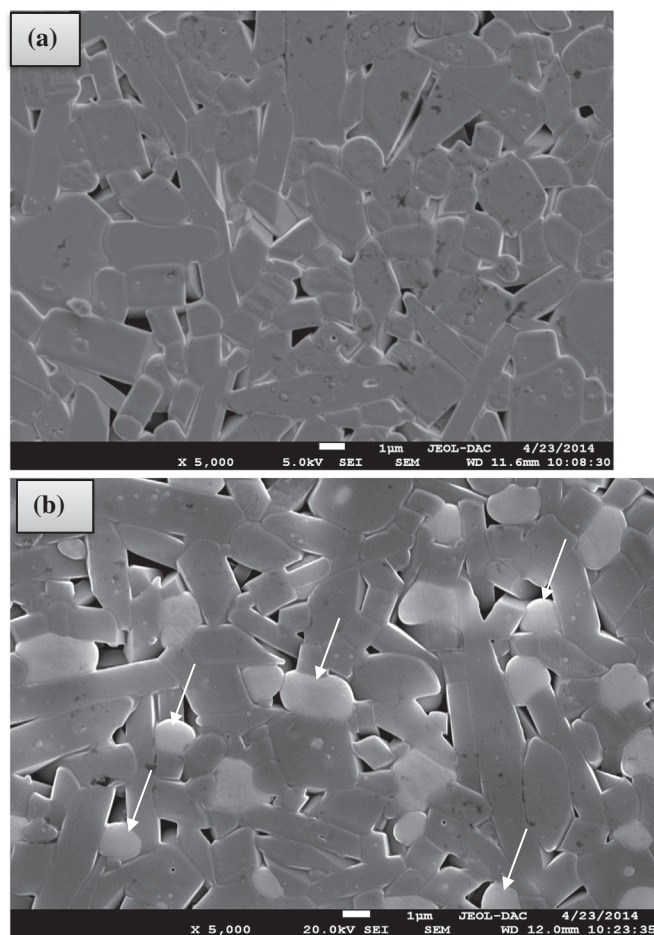


Fig. 8. SEM images of surfaces of fractured samples sintered at 1600 °C for 2 h (a) HB00Z and (b) HB20Z.

of magnesia (Prusty et al., 2012), and slip casting (Garrido et al., 2006). Ashrafi et al. (2015) obtained a hardness value of 11.1 GPa for mullite-zirconia composite produced by 60 h of mechanical activation and reaction sintering of zircon-alumina mixture at 1400 °C for 2 h. Prusty et al. (2012) obtained a hardness value between 10.8 and 11.8 GPa for mullite-zirconia composites processed by plasma fusing of sillimanite and zircon in the presence of magnesia. Garrido et al. (2006) reported a hardness value of ~9 to 12 GPa for mullite-zirconia composites obtained by slip casting.

The change in the coefficient of linear thermal expansion of zirconia containing samples, sintered at 1600 °C for 2 h, is illustrated in Fig. 9(b). The samples were heated from room temperature to 1600 °C using a heating rate of 5 °C/min, and then cooled to room temperature using the same rate. During heating the zirconia changed from tetragonal to monoclinic structure at around 1100 °C, and the change reverted during cooling at around 700 °C. The transformation was clear for HB20Z and HB30Z samples compared to HB10Z samples. The values of coefficient of linear thermal expansion of samples at different temperature ranges are summarized in Table 2. Samples containing 10 and 20% of zirconia had high fraction of the tetragonal phase, therefore their coefficient of linear thermal expansion values were close to that of tetragonal zirconia i.e. $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Claussen and Jahn, 1980; Zender et al., 1990). For the temperature range between 200 and 1500 °C, the coefficient of linear thermal expansion varied between $9.056 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for the HB10Z sample to $8.4256 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for the HB20Z sample. As for the HB30Z sample which contained high fraction of the monoclinic phase, its coefficient of linear thermal expansion, between 200 and 1500 °C, was $7.5725 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, which is close to that of monoclinic zirconia i.e.

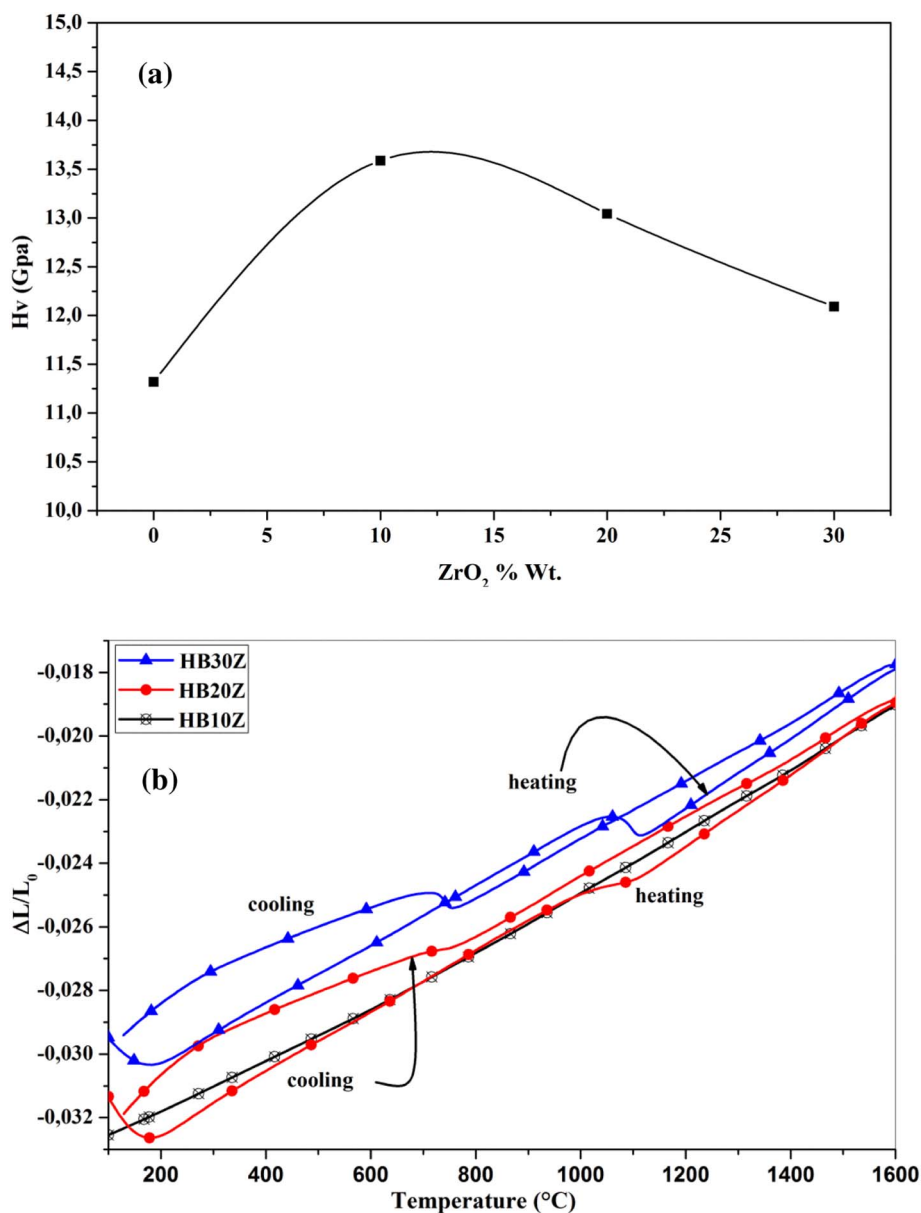


Fig. 9. (a) Vickers hardness and (b) coefficient of linear thermal expansion of composites sintered at 1600 °C for 2 h.

Table 2
Linear thermal expansion coefficient (α) of samples sintered at 1600 °C for 2 h.

Samples	Temperature range (°C)	$\alpha \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
KB10Z	200–1500	9,0560
	200–1200	8,7901
	200–1000	8,5882
	200–900	8,4372
KB20Z	200–1500	8,4256
	200–1200	8,1267
	200–1000	7,8170
	200–900	7,5349
KB30Z	200–1500	7,5725
	200–1200	6,9968
	200–1000	6,4861
	200–900	6,0367

$6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (Claussen and Jahn, 1980; Zender et al., 1990). The values of the coefficient of linear thermal expansion of the developed composites are comparable with reported values, between 5.2 and $7.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, for mullite-zirconia composites (Barin and Knacke,

1973).

4. Conclusion

Low-cost mullite-ZrO₂ composites were produced by reaction sintering Algerian halloysite with boehmite and zirconia. Phase transformations and sintering behavior of the synthesized materials were characterized using DTA/TG, dilatometry, and high temperature X-ray diffraction. The hardness and coefficient of linear thermal expansion of the developed materials were evaluated. Algerian halloysite was found suitable material for the synthesis of low-cost mullite based composites. All prepared samples exhibited same phase transformations, which ended with the formation of monolithic mullite in halloysite-boehmite mixture and mullite-zirconia composites in halloysite-boehmite-zirconia mixture. The composite materials showed higher values of hardness and coefficient of linear thermal expansion compared with monolithic mullite. The HB10Z composite possessed the highest hardness value of 13.5 GPa. The HB30Z composite possessed the lowest value of linear coefficient of thermal expansion of $7.5725 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ between 200 and 1500 °C.

Acknowledgments

The authors are grateful to the department of physics, University Mohamed Boudiaf, M'sila, Algeria.

References

- Alves, H.P., Silva, J.B., Campos, L.F., Torres, S.M., Dutra, R.P., Macedo, D.A., 2016. Preparation of mullite based ceramics from clay-kaolin waste mixtures. *Ceram. Int.* 42 (16), 19086–19090.
- Alves, H.P., Junior, R.A., Campos, L.F., Dutra, R.P., Grilo, J.P., Loureiro, F.J., Macedo, D.A., 2017. Structural study of mullite based ceramics derived from a mica-rich kaolin waste. *Ceram. Int.* 43 (4), 3919–3922.
- Ashrafi, H., Emadi, R., Foroushani, R.Z., 2015. Synthesis and characterization of mullite-zirconia nanostructured composite by combined mechanical activation and reaction sintering. *Adv. Powder Technol.* 26 (5), 1452–1457.
- Aydın, H., Gören, R., 2016. Effect of colemanite on properties of traditional mullite zirconia composite. *Cogent Eng.* 3 (1), 1209809.
- Barin, I., Knacke, O., 1973. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer.
- Belhouchet, H., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Garnier, V., Fantozzi, G., 2007. Elaboration and microstructural characterization of a mullite-zirconia composite obtained by reaction sintering. *Ann. Chim. Sci. Mater.* 605–614.
- Belhouchet, H., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Garnier, V., Fantozzi, G., 2009. Elaboration and characterization of mullite-zirconia composites from gibbsite, boehmite and zircon. *Ceram. Silikaty* 53 (3), 205–210.
- Belkassa, K., Bessaha, F., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., Comparot, J.D., Khelifa, A., 2013. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 421, 26–33.
- Bessaha, F., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., Khelifa, A., 2016. Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies. *Desalin. Water Treat.* 57 (31), 14609–14621.
- Bhattacharya, I.N., Das, S.C., Mukherjee, P.S., Paul, S., Mitra, & P.K., 2004. Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide. *Scand. J. Metall.* 33 (4), 211–219.
- Brindley, G.W., Choe, J.O., 1961. The reaction series, gibbsite → chi alumina → kappa alumina → corundum. *Am. Mineral.* 46 (7–8), 771–785.
- Brindley, G.W., Lemaitre, J., 1987. Thermal oxidation and reduction reactions of clay minerals: in *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. In: Newman, A.C.D. (Ed.), Longman Scientific and Technical (Essex), Mineralogical Society, London, pp. 319–370.
- Candela, L., Perlmutter, D.D., 1986. Pore structure and kinetics of the thermal decomposition of Al(OH)₃. *AICHE J.* 32 (9), 1532–1545.
- Candela, L., Perlmutter, D.D., 1992. Kinetics of boehmite formation by thermal decomposition of gibbsite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (3), 694–700.
- Cesteros, Y., Salagre, P., Medina, F., Sueiras, J.E., 1999. Several factors affecting faster rates of gibbsite formation. *Chem. Mater.* 11 (1), 123–129.
- Chandra, D., Das, G., Maitra, S., 2015. Comparison of the role of MgO and CaO additives on the microstructures of reaction-sintered zirconia-mullite composite. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (4), 771–782.
- Chen, Y.F., Wang, M.C., Hon, M.H., 2004. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (8), 2389–2397.
- Churchman, G.J., Pasbakhsh, P., Hillier, S., 2016. The rise and rise of halloysite. *Clay Miner.* 51 (3), 303–308.
- Claussen, N., Jahn, J., 1980. Mechanical properties of sintered, in situ-reacted mullite-zirconia composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (3–4), 228–229.
- Das, K., Mukherjee, B., Banerjee, G., 1998. Effect of yttria on mechanical and microstructural properties of reaction sintered mullite-zirconia composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (12), 1771–1777.
- Day, M.K., Hill, V.J., 1953. The thermal transformations of the aluminas and their hydrates. *J. Phys. Chem.* 57 (9), 946–950.
- Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H., Artacho, E., 2002. Structure and stability of aluminum hydroxides: a theoretical study. *J. Phys. Chem. B* 106 (20), 5155–5162.
- Dong, Y.L., Xu, F.M., Shi, X.L., Zhang, C., Zhang, Z.J., Yang, J.M., Tan, Y., 2009. Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized Al₂O₃/SiC composites. *Mater. Sci. Eng. A* 504 (1), 49–54.
- Ebadzadeh, T., 2005. Porous mullite-ZrO₂ composites from reaction sintering of zircon and aluminum. *Ceram. Int.* 31 (8), 1091–1095.
- Filho, R.W.N.D., Rocha, G.A., Montes, C.R., Vieira-Coelho, A.C., 2016. Synthesis and characterization of boehmites obtained from gibbsite in presence of different environments. *Mater. Res.* 19 (3), 659–668.
- Garrido, L.B., Aglietti, E.F., Martorello, L., Camerucci, M.A., Cavaliere, A.L., 2006. Hardness and fracture toughness of mullite-zirconia composites obtained by slip casting. *Mater. Sci. Eng. A* 419 (1), 290–296.
- Ghadami, S., Baharvandi, H.R., Ghadami, F., 2016. Influence of the vol% SiC on properties of pressureless Al₂O₃/SiC nanocomposites. *J. Compos. Mater.* 50 (10), 1367–1375.
- Gitzen, W.H., 1970. *Alumina as a Ceramic Material*. ACS, Columbus, Ohio (Chapter 1).
- Harabi, A., Zenikheri, F., Boudaira, B., Bouzerara, F., Guechi, A., Foughali, L., 2014. A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (5), 1329–1340.
- Heraiz, M., Sahnoune, F., Belhouchet, H., Saheb, N., 2013. Synthesis of Al₂O₃ containing mullite from Algerian kaolin and boehmite. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 15 (11–12), 1263–1267.
- Johnson, O.T., Rokebrand, P., Sigalas, I., 2014. In *Proceedings of the World Congress on Engineering. Microstructure and Properties of Al₂O₃-SiC Nanomaterials*, vol. 2 International Association of Engineers, London, U.K.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., 2005. Halloysite clay minerals—a review. *Clay Miner.* 40 (4), 383–426.
- Joussein, E., Petit, S., Fiallips, C.I., Vieillard, P., Righi, D., 2006. Differences in the dehydration-rehydration behavior of halloysites: New evidence and interpretations. *Clays Clay Miner.* 54, 473–484.
- Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Gener-Batonneau, I., Khelifa, A., 2012. Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous Mesoporous Mater.* 158, 47–54.
- Lin, Y.J., 1999. Reaction synthesis of mullite-zirconia from mixtures of alumina, silica, and 3 mol% yttria-zirconia powders. *J. Mater. Res.* 14 (03), 916–924.
- Liu, K.C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J.S., Aza, S., 1994. Time-temperature-transformation curves for kaolinite- α -alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (6), 1545–1552.
- Mahrez, N., Bendia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., Khelifa, A., 2015. Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide. *Compos. Interfaces* 22 (6), 403–417.
- Manfredini, T., Manuszkova, M., 2012. *Natural Raw Materials in “Traditional” Ceramic Manufacturing*. J. Univ. Chem. Technol. Metall. 47 (4), 465–470.
- Medeiros, S.G., Dutra, R.P.S., Grilo, J.P.F., Martinelli, A.E., Paskocimas, C.A., Macedo, D.A., 2016. Preparation of low-cost alumina-mullite composites via reactive sintering between a kaolinite clay from Paraíba and aluminum hydroxide. *Cerâmica* 62 (363), 266–271.
- Mellouk, S., Cherif, S., Sassi, M., Marouf-Khelifa, K., Bengueddach, A., Schott, J., Khelifa, A., 2009. Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Appl. Clay Sci.* 44 (3), 230–236.
- Mercury, J.M., Pena, P., Aza, A.H., Sheptyakov, D., Turillas, X., 2005. On the decomposition of synthetic gibbsite studied by neutron thermodiffraction. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (12), 3728–3733.
- Okada, K., Otsuka, N., Otsuka, J., 1986. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.* 69, C-251–C-253.
- Öztürk, C., Tür, Y.K., 2007. Processing and mechanical properties of textured mullite/zirconia composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2), 1463–1467.
- Park, H.C., Yang, T.Y., Yoon, S.Y., Stevens, R., 2005. Preparation of zirconia-mullite composites by an infiltration route. *Mater. Sci. Eng. A* 405 (1), 233–238.
- Pask, J.A., Tomsia, A.P., 1991. Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (10), 2367–2373.
- Prusty, S., Mishra, D.K., Mohapatra, B.K., Singh, S.K., 2012. Effect of MgO in the microstructure formation of zirconia mullite composites from sillimanite and zircon. *Ceram. Int.* 38 (3), 2363–2368.
- Rajabi, L., Derakhshan, A.A., 2010. Room temperature synthesis of boehmite and crystallization of nanoparticles: effect of concentration and ultrasound. *Sci. Adv. Mater.* 2 (2), 163–172.
- Ramani, S.V., Subbarao, E.C., Gowhale, K.V.G.M., 1969. Kinetics of zircon synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (11), 619–623.
- Rendtorff, N.M., Garrido, L.B., Aglietti, E.F., 2008. Thermal shock behavior of dense mullite-zirconia composites obtained by two processing routes. *Ceram. Int.* 34 (8), 2017–2024.
- Rezaie, H.R., Rainforth, W.M., Lee, W.E., 1999. Fabrication and mechanical properties of SiC platelet reinforced mullite matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (9), 1777–1787.
- Saheb, N., Mohammad, K., 2016. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Al₂O₃-SiC-CNTs hybrid nanocomposites. *Ceram. Int.* 42 (10), 12330–12340.
- Sahnoune, F., Chegaar, M., Saheb, N., Goeriot, P., Valdivieso, F., 2008a. Algerian kaolinite used for mullite formation. *Appl. Clay Sci.* 38 (3), 304–310.
- Sahnoune, F., Chegaar, M., Saheb, N., Goeriot, P., Valdivieso, F., 2008b. Differential thermal analysis of mullite formation from Algerian kaolin. *Adv. Appl. Ceram.* 107 (1), 9–13.
- Sahnoune, F., Saheb, N., Chegaar, M., Goeriot, P., 2010. *Materials Science Forum. Microstructure and Sintering Behavior of Mullite-Zirconia Composites*, vol. 638. Trans Tech Publicationspp. 979–984.
- Sahnoune, F., Belhouchet, H., Saheb, N., Heraiz, M., Chegaar, M., Goeriot, P., 2011. Phase transformation and sintering behaviour of mullite and mullite-zirconia composite materials. *Adv. Appl. Ceram.* 110 (3), 175–180.
- Schneider, H., Okada, K., Pask, J., 1994. *Mullite and Mullite Ceramics*. John Wiley & Sons, New York, pp. 169–176.
- Shi, Y., Huang, X., Yan, D., 1997. Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: mechanical properties and microstructure. *Ceram. Int.* 23 (5), 457–462.
- Smith, M.E., Neal, G., Trigg, M.B., Drennan, J., 1993. Structural characterization of the thermal transformation of halloysite by solid-state NMR. *Appl. Magn. Reson.* 4, 157–170.
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M., Aksay, I.A., 1987. Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (11), 837–842.
- Tan, D., Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Dong, F., Liu, D., He, H., 2015. A comparative study of tubular halloysite and platy kaolinite as carriers for the loading and release of the herbicide amitrole. *Appl. Clay Sci.* 114, 190–196.
- Tan, D., Yuan, P., Liu, D., Du, P., 2016. Surface modifications of halloysite (chapter 8). In *Nanosized tubular clay minerals halloysite and imogolite. Part II: structure and properties of Nanosized tubular clay minerals*, edited by Peng Yuan, Antoine thill and Feaiza Bergaya. Developments in Clay Science 7, 167–201.
- Torreillas, R., Moya, J.S., De Aza, S., Gros, H., Fantozzi, G., 1993. Microstructure and mechanical properties of mullite-zirconia reaction-sintered composites. *Acta Metall.*

- Mater. 41 (6), 1647–1652.
- Wang, J.Q., Liu, J.L., Liu, X.Y., Qiao, M.H., Pei, Y., Fan, K.N., 2009. Hydrothermal transformation of bayerite to boehmite. *Sci. Adv. Mater.* 1 (1), 77–85.
- Wefers, K., Misra, C., 1987. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. ALCOA Laboratories, Pittsburgh.
- Yangyun, S., Brook, R.J., 1985. Preparation of zirconia-toughened ceramics by reaction sintering. *Sci. Sinter.* 17 (1), 35–47.
- Yuan, Peng, Tan, Daoyong, Aannabi-Bergaya, Faïza, Yan, Wenchang, Fan, Mingde, Liu, Dong, He, Hongping, 2012. Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating. *Clay Clay Miner.* 60 (6), 561–573.
- Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., 2015. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Appl. Clay Sci.* 112, 75–93.
- Zender, H.H., Leistner, H., Searle, H.R., 1990. ZrO₂ materials for application in the ceramics industry. *Interceram* 39 (6), 33–36.