A-PDF MERGER DEMO

جـــامعـــــة محمـــد بوضيـــاف– المسيلة

كليـــة العلـــوم والهندســـة

قسم الفيـــزيـــاء

من إعـــــداد

بن يحـــي عزالديـــــن

تحضير وتلبيـــد الميليت ذو الأساس كـــــاولان وألوميـــــــن وتقويتـــه بالأكاسيـــد (CaO.MgO) و(ZrO_2)

مذكـــرة مقدمـــة للحصـــول على شهـــادة ماجستيـــر

فـــي : فيزياء وكيمياء المواد غير العضوية

تخصص: كيمياء المواد الصلبة اللاعضوية

تحت إشراف الدكتور: مروش عبدالله

فـــي : 2003/06/29.

جـــامعـــــة محمـــد بوضيـــاف– المسيلة

كليـــة العلـــوم والهندســـة

قسم الفيـــزيـــاء

من إعـــداد
بن يحـــي عزالديـــتن

تحضير وتلبيـــد الميليت ذو الأساس كـــــاولان وألوميـــــــن وتقويتـــه بالأكاسيـــد (CaO.MgO) و(ZrO_2)

مذكـــرة مقدمـــة للحصـــول على شهـــادة ماجستيـــر

فـــي : فيزياء وكيمياء المواد غير العضوية
تخصص: كيمياء المواد الصلبة اللاّعضوية
إعـــــداد: بن يحـــي عزالديـــن
تحت إشراف : الدكتور مروش عبد الله

أمام لجنة الإمتحان:

ن.لبـــاد	أستاذ محاضر	**رئيسا**	جامعة فرحات عباس– سطيف
ع.مروش	أستاذ محاضر	**مشرفا**	جامعة محمد بوضياف– المسيلة
م.خلـــدون	أستاذ محاضر	**ممتحنا**	جامعة محمد بوضياف– المسيلة
ع.عزيزي	أستاذ محاضر	**ممتحنا**	جامعة فرحات عباس – سطيف
م.حميدوش	أستاذ محاضر	**ممتحنا**	جامعة فرحات عباس – سطيف
ف.سحنون	مكلف بالدروس	**مدعـــوا**	جامعة محمد بوضياف– المسيلة

الفـهـــــرس

الإهـــداء
تشكـــرات
ملخـــص
فهـــــرس
مقـــدمـــة.....1
الفصل الأول:دراسة خصائص الكاولان والميليت
مقدمـــة.....3
I.1- تعريف الكاولان.....4
I.1.2- الخصائص الفيزيائية.....5
I.2.2- الخصائص الميكانيكية.....7
I.3.2- المواد العضوية.....8
I.4.2- الخصائص الكيميائية.....8
I.3- تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية.....8
I.4- الميليت.....10
I.1.4- تعريف الميليت.....10
I.2.4- الخصائص الفيزيائية.....10
I.3.4- الخصائص الميكانيكية.....11
I.4.4- الخصائص الكيميائية.....13
I.1.5- المخططات البيانية لاتزان أطوار الميليت.....13
I.2.5- الأنظمة الثنائية.....15
I.3.5- الأنظمة الثلاثية SiO_2-Al_2O_3-MgO.....19
I.4.5- الأنظمة الثلاثية SiO_2-Al_2O_3-CaO.....21
ملخـــص.....22

الفصل الثاني:طرق تحضير المـــليت
مقدمـــة.....23
II.1- مراحل تحضير الميليت.....24
II.1.2- طرق تحضير الميليت.....27
II.2.2- تحضير الميليت بطريقة خلط الألومينا بالكاولينيت.....27
II.3.2- تشكل الميليت بواسطة الكاولينيت.....32
II.4.2- تشكل الميليت من الكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت.....32
II.3- تحضير الميليت من الكاولان بالمعالجة الكيميائية.....35
II.4- تحضير الميليت بطريقة السليكا الغروية.....37
II.5- تحضير الميليت بطريقة المحلول الجامد.....37

II.6- التقنيات المستعملة في معايرة العينات.....39
II.6.1- التحليل عن طريق جهاز حيود الأشعة السينية(DRX) 39
II.6.2- البنية المجهرية.....40
II.6.3- قياس التمدد الحراري.....41
ملخـــص.....43

الفصل الثـــالث:التلبيـــد

مقدمـــة.....44
III.1- تعريف.....45
III.1.1- آليات التلبيد.....46
III.1.2- آلية التلبيد في الحالة الصلبة.....46
III.2.2- آلية التبخر فالتكثف.....46
III.2.3- آلية الإنتشار السطحي.....47
III.2.4- آلية الإنتشار الحجمي.....47
III.3- آلية التلبيد بوجود طور سائل.....51
III.4- تنشيط التلبيد.....52
III.5- تلبيد الميليت.....52
III.5.1- مميزات تلبيد الميليت.....52
III.5.2- التلبيد بدون إضافات.....53
III.5.3-تلبيد الميليت المحضر بطريقة المحاليل الجامد والغروية.....53
III.6- التلبيد بالإضافات.....55
III.6.1- تأثير الإضافات على تلبيد الميليت.....55
III.6.2-العوامل المؤثرة على التلبيد.....60
III.7- تطور حجم وأبعاد الفراغات أثناء التلبيد.....60
III.8- طرق التنشيط والتنظيم طيلة عملية التلبيد.....64
ملخـــص.....66

الفصل الرابع:الدراسة التجريبية ومناقشة النتائج.

مقدمـــة.....67
المواد المستعملة والأجهزة.....68
IV.1- طريقة تحضير العينة.....69
IV.1.1- السحق والتجفيف.....69
IV.1.2- الكلسنة.....69
IV.1.3- تحضير الدولومي.....69
IV.1.4- تحضير العينات.....69
IV.1.5- صناعة العينات.....70

IV.2- قياس الكثافة.....71
IV.3 - معايرة العينات.....71
IV.3.1- التحليل عن طريق حيود الأشعة السينية X.....71
IV.3.2- البنية المجهرية.....74
IV.4- التلبيد.....76
IV.4.1- تأثير الحرارة.....76
IV.4.2- تأثير الزمن.....81
IV.4.3- تأثير الإضافة.....83
IV.5- تأثير زمن التلبيدعلى الرفع من الكتلة الحجمية عند درجة حرارة ثابتة لعينات مختلفة التراكيز من Z.....90
IV.6- تأثيـــرالإضافـــة على الرفـــع من الكتلـــة الحجمـــية للعينـــات عند درجة حـــرارة وزمن ثابتين.....93
IV.7.1- قياس التمدد الحراري.....97
IV.7.2- عرض النتائج ومناقشتها.....97
ملخـــص.....101
الخلاصة العامة.....102
آفـــاق.....104
قائمة المراجع.....105
قائمة الملاحق.....110

مقـــدمـــــــة

الخزفيات من أقدم المواد التي استعملها الإنسان لتلبية متطلباته ، لأن الخزفيات الطبيعية من المكونات الأساسية للقشرة الأرضية .

تعتبر الكاولان المادة الأولية المستعملة في صناعة أولى الخزفيات الإصطناعية والتي تستعمل في مجال واسع في الصناعة . من بين استعمالاتها صناعة بعض المحركات ذات الإحتراق الداخلي ، صناعة الطوب الحراري ، الإسمنت ، الزجاج ، وحاليا تستعمل في بعض مجالات الأدوية الصيدلانية كمادة معالجة للقرحة المعدية .

تعتبرالخزفيات من المواد الأساسية والضرورية في نفس الوقت في مجال الصناعة ، سواء على المستوى الدولي ، فهي عادة ماتستعمل كطوب في أفران تصفية المعادن أو تشكيلها كأفران تصفية الحديد والنحاس والبلاتين...إلخ ، أو على المستوى المحلي فالجزائر كانت ولا زالت من بين الدول التي تحاول مواكبة دول العالم في مجال التصنيع . ونظرا للتنامي المستمر لعدد المصانع الخاصة بالتعدين في الجزائر عامة وفي مدينة المسيلة خاصة ، حيث تتواجد وحدة (ALGAL) الخاصة بتسويق الألمنيوم بعد معالجته ، والتي تحوي على فرن إعادة الصّهر وفرن التجانس . لذا فمن الأهمية بمكان أن يكون بحثنا منصبا على إحدى المواد الحرارية المحضرة انطلاقا من الكاولان والألومين وهو الميليت ، وذلك لما يمتاز به من خصائص فيزيائية وميكانيكية عالية .

يعتبر الميليت من الخزفيات التي تعتمد خواصها على البنية الإلكترونية (طبيعة الذرات والروابط) والبنية البلورية (أطوار البلورات ، الطور اللابلوري ، تواجد عيوب الشبكة البلورية) . ومن خلال رؤيتنا إلى مكوناته الكيميائية وبنيته فإن الميليت هو من المواد الصلبة ذات التحضير غير العضوي وغير المعدني ، ويتشكل من مجموعة من الحبيبات المتينة ، نتيجة لمعالجة حرارية مناسبة .

إن المزيج للألومين والسيليس يتحول إلى ميليت بتفاعل عند درجات حرارة مرتفعة ، والكثير من العوامل تلعب دورا أساسيا في تشكيل الميليت (انطلاقا من المادة الأولية وهي الكاولان) وتلبيده بشكل جيد ، والتي سنتناولها في بحثنا هذا بشيء من التفصيل . من بينها حجم الحبيبات ، درجة الحرارة ، الزمن ، إضافة الأكاسيد،...إلخ .

المشكل الذي تعاني منه الأفران التي تكون مبطنة بالطوب الحراري هو مدة صلاحيات هذا الطوب والتي لها علاقة بمردود الإنتاج ، فكلما طالت مدة إستعماله ازداد تآكلا بتأثير الحرارة ، وازدادت التشققات مما يؤدي إلى انكسار الطوب الحراري وتبديد الطاقة الحرارية للفرن .

والسؤال الذي يمكن طرحه هل بإمكاننا تحسين طريقة التلبيد للميليت بكيفية غير مكلفة كثيرا من الناحية الإقتصادية ؟ وهل يمكن إعطائه مدة حياة أطول بالإستفادة من بعض العوامل المؤثرة على عملية التلبيد ؟ .

إن الهدف من هذا البحث هو محاولة لدراسة تأثير الحرارة والزمن والإضافات للميليت ذو الأساس من الكاولان والألومين عن طريق المعالجة الحرارية للكاولان مع الألومين للحصول على ميليت ملبد بشكل جيد .

من أجل هذا استندنا في دراستنا التجريبية على تغيير العوامل المؤثرة على عملية التلبيد ، ومراقبة تطور التلبيد . وبإضافة نسب مختلفة من بعض الأكاسيد ، الدولومي في المرحلة الأولى ، الزركون في المرحلة الثانية بنسب مئوية وزنية ضعيفة للمحافظة على خصائصه الحرارية (درجة ذوبان عالية) . كما قمنا بقياس التمدد الحراري للعينات المعالجة .

قسمنا هذا البحث إلى أربعة فصول :
الفصل الأول تناولنا فيه دراسة نظرية للخواص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية للكاولان ، ثم التحولات التي تنتج عن الكاولان أثناء المعالجة الحرارية له ، بعدها تطرقنا إلى تعريف الميليت وخواصه الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية . ثم تناولنا مخططات الإتزان لمختلف الأطوار للجمل التي يشكلها الميليت أثناء معالجته ، وكذلك باستعمال الإضافات من الدولومي والزركون .

الفصل الثاني يتناول مراحل وأهم طرق تحضير الميليت وذلك عن طريق خلط الألومينا بالكاولينيت ، ثم بطريقة الكاولينيت ، ثم انطلاقا من الكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت ، ثم بالمعالجة الكيميائية ، ثم بطريقة السليكا الغروية ، ثم عن طريق المحاليل الهلامية (*Sol-gel*) ، وأخيرا تناولنا بعض التقنيات المستعملة لمعايرة العينات .

أما الفصل الثالث فقمنا بدراسة آليات التلبيد الممكنة بشكل عام ، سواء في حالة وجود طور صلب أو طور سائل . بعدها تناولنا ظاهرة تنشيط التلبيد والعوامل المؤثرة على تلبيد الميليت من بينها : تأثير الحرارة ، الزمن ، أبعاد الحبيبات ، الأكاسيد عن طريق إضافة الدولومي والزركون .
ثم تناولنا تطور حجم وأبعاد الحبيبات أثناء التلبيد لأنها تعطينا فكرة عن تحسين عملية التلبيد ، ثم طرق التنشيط والتنظيم .

وأخيرا فإن الفصل الرابع تناولنا فيه الدراسة التجريبية التي قمنا بها وتحليل النتائج المتحصل عليها وتعرضنا إلى :

- تحليل العينات عن طريق جهاز حيود الأشعة السينية .
- تحليل عينة بعد التلبيد عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح .
- تلبيد الميليت مع تحليل ومناقشة النتائج التجريبية الناتجة عن تأثير كلا من درجة الحرارة والزمن وتركيز الدولومي والزركون ، وتأثيرها على الرفع من نسبة التلبيد .
- تأثير التمدد الحراري على العينات المستخدمة باستعمال مقياس التمدد الحراري ، وإنشاء منحنيات لمختلف العينات .
- الخلاصة العامـــة .

مقـدمـــــــة

تعتبر الكاولان هي مادة الأم لصناعة الميليت . لذا قمنا بتعريف هاته المادة ، وتناولنا في هذا الفصل الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية للكاولان . بعدها تناولنا تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية والتي ينتج عنها تشكل الميليت .

تطرقنا بعد ذلك لتعريف الميليت ، والخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية له . كما ركزنا على المخططات البيانية لاتزان الأطوار بين الألومين والسليكا وبين بعض الأكاسيد الأخرى ، مثل أوكسيد الكالسيوم وأوكسيد المغنيسيوم ، والزركون . وتناولنا في ذلك الجمل الثنائية و الجملة الثلاثية .

الفـــــــــصــل الأول

الكـــــــــاولان

I.1- تعريـــف:

الكاولان هي إسم مشتق من اسم مدينة صينية ، أين تم استخراج هاته المادة لأوّل مرّة ، والتي تعتبر هي المكون الأساسي للخزف الصيني "البورسلان" [1،39] .

تتواجد مادة الكاولان في الطبيعة على شكل صلصال أو غضار في القشرة الأرضية [23،40]. حيث يميل لونها إلى الأبيض ، وفي بعض الأحيـــان تكون رمادية اللون. كما أنها سهلة التفتت (هشة) [23] .

الصيغة الكيميائية هي: $Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$.

كتلتها المولـــية :258g كتلتها الحجمية النظرية : $\rho=2.6\ g/cm^3$.

إسم الكاولينيت يطلق على الجزء المتبلور من مادة الكاولان والفخار($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) وهذا مايوافق النسب التالية بالوزن39.5 % من Al_2O_3 و46.6 % من SiO_2 و 13.9 % من H_2O . قد تصل نسبة الألومين إلى 45.8 % كحدّ أعظمي . إلا أن هذه النسبة نادرة الوجود في الطبيعة ، نظرا لوجود شوائب في هذه المادة في أغلب الأحيان [1،23] .

تكون الكاولينيت في الكاولان على شكل جسيمات لها قطر يتراوح بين 0.1µm و 10µm وسمك محصور بين 400 A° و1200 A° [1،23] ، وتبدو البلورة أحادية الميل على شكل صفائح سداسية تكون مرصوصة فوق بعضها البعض كقطع النقود .

بالإضافة للمواد الأساسية المشكلة للكاولان Al_2O_3 و SiO_2 و H_2O هناك نسب معينة من الشوائب . وهي عموما عبارة عن أكاسيد مثل : Fe_2O_3 و MgO و MnO و K_2O و Na_2O كما توجد بها مواد عضوية تزول بتسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة. والجدول1.I يوضح أنواع الكاولان بدلالة الأكاسيد المتواجدة فيها .

الجدول1.I: التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان الموجودة في عدة مناطق من العالم.

نسبة الأوكسيد%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P.F
كاولان جورجيا[40]	45.70	38.50	00.40	01.40	00.20	00.10	00.05	00.10	13.50
الكاولان الصيني[23]	46.80	38.10	00.70	00.05	00.20	00.20	00.10	01.50	12.50
كاولينيت سارد [23]	53.30	31.00	02.50	01.50	00.10	00.10	00.20	00.20	11.10
كاولان مصر [73]	47.07	33.93	00.96	02.20	02.22	01.01	00.70	00.04	12.16
كاولان البرازيل[6]	45.56	35.02	00.58	–	00.28	–	00.05	00.86	13.42
كاولان كوبار[57]	48.40	37.00	00.25	00.02	00.31	00.05	00.13	00.46	13.00
كاولان الجزائر[92]	37.77	35.50	–	00.06	00.80	–	–	00.28	–

إن هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم ، كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية .

تعتبر الكاولان من المركبات التي لها أهمية كبيرة بالنسبة للحراريات وهي من المواد الأساسية لأكثر الفخاريات المستعملة في الصناعات الخزفية [23] .

I.2.1- الخصـــائص الفيزيائية:

أ-البنية البلورية:إن التحليل بواسطة الأشعة السينية للكاولان النقية يدل على وجود ترتيب لمدى طويل ، وبنية بلورية محدودة للكاولان كما هو موضح في الشكلI.1 [40] . ومنه يمكننا أن نلاحظ بأن التوزيع الذري غير متماثل المناحي في الأبعاد الثلاثة . والكاولان عبارة عن طبقات من شبكة بلورية ، حيث تتماسك طبقاتها مع بعضها البعض بقوى تجاذب كبيرة جدا . مثل قوى أيونية ، تكافؤية وقوى فاندرفالس . والأشكال الناتجة للبلورات هي في غالبها صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة .

كما أن وجود بعض الشوائب في المادة الأولية ، تسبب تحولات في رتب البنى البلورية والتركيبة من عينة إلى أخرى . لهذا نجد في الأنواع التي تنتمي إلى عائلة الكاولينيت نوعين من البنى ، الرباعية والثمانية .

ب- الرباعية:والتي تنحصر في غالبية السليكات ، وهي مكونة من رباعي سيليكون-أكسجين، وفي مركز الرباعي توجد ذرة (Si^{+4}) ، وفي كل رأس توجد ذرة أكسجين (O^{-2}) ، ونتيجة لوجود أربع ذرات أكسجين (O^{-2}) فإنه توجد زيادة في التكافؤ السالب الذي يشترك في الرابطة .

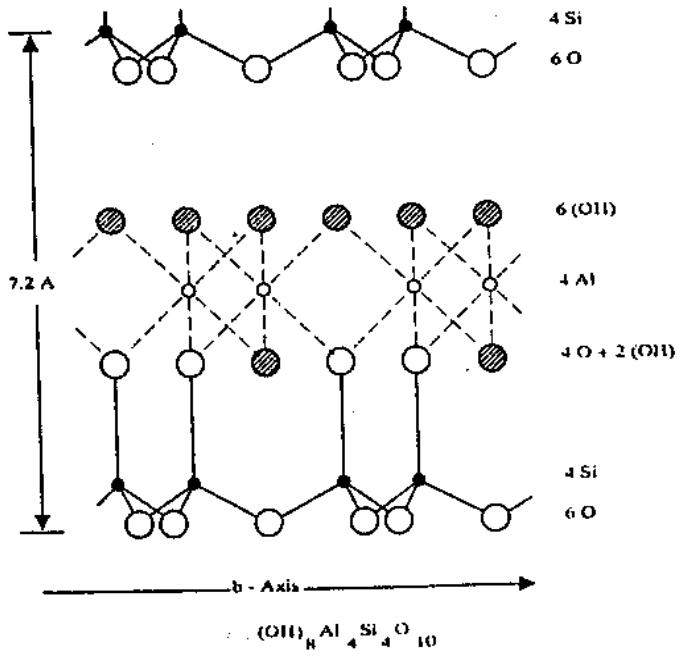
أما في سليكات الخزفيات فتكون الرباعيات SiO_4 مرتبة في طبقات رباعية ، مشكلة رباعيات مرتبة على مستوى تكون فيها المراكز موزعة على رؤوس السداسي .

إن التركيبة المتوسطة للرقاقة والتي تكون بتجاور السداسيات ، هي $[(Si_2O_5)^{-2}]$. وإذا افترضنا أن هذين التكافؤين السالبين يكونان مشبعين بـــ (H^{+1}) فإن الطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محدودة هو:

4OH
4Si
6O

ج-الثمـانية: وتنجم عن الألومين المميّه $Al_2(OH)_4$ (*Hydrogilité*) فكل أيون Al^{+3} يوجد متوضعا في مركز الثماني . الطبقات الثمانية تكون مشكلة ثمانيات مرتبة على الوجه ، مراكزها مقسمة إلى رؤوس الشبكة المستوية ، ورقاقة الألومين المميّه تتكون من طبقة مركزية ثمانية لأيون Al^{+3} وطبقتين لأيون(OH^{-1}) ، متوضعة تناظريا . أما الطّراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محدودة فهو:

6OH
4Al
6OH



شكل1.I: البنية البلورية للكاولينيت $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ [2] .

د-الفـــــراغـــــات:

الكاولان في حالتها الطبيعية لايمكن أن يكون لها كثافة مساوية إلى الكثافة النظرية بل توجد بها فراغات بين وداخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي.
نسبة هذه الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجدها وهي لاتتعدى22 % ولا تقل عن 2 % من الحجم الكلي [42،41،23] .

2.2.I-الخصائص الميكانيكيـــة:
للكاولان خصائص ميكانيكية عـــالية تتميز بها ، من مقاومة للشد والتحمل ، والثني كما هو موضح في الجدول2.I [44،42،23] .

جدول2.I: يوضح الخصائـــص الميكانيكيـــة للكـــــاولان[44،42،23] .

الخصائـــــص	القـــــــيمة
مقاومة الشد (Kg/cm^2)	من 50 إلى 210
معامل إمتصاصها للماء	من 10 إلى 20%
مقاومة تحملها (Kg/cm^2)	من 1050 إلى 4220
معامل تمددها الحراري الخطي بين (700°C-20°C) (1/°C)	من 5 إلى $7x10^{-6}$
درجة حرارتها العظمى للإستعمـــــال	من 1300°C إلى 1700°C
ناقليـــتها الحراريـــة (Cal/cm.s.°C)	من 0.004 إلى 0.005
مقاومتها للثني (Kg/cm^2)	من 250 إلى 420
مقاومتها للإجهاد بالنسبة لقضيب نصف قطره:1.27 سم (Kg/cm)	من 2.55 إلى 3.75
معـــامل مرونتها (Kg/cm^2)	من 0.14 إلى $0.35x10^6$
مقاومتـــها للإجهـــــاد الحراري	ممتـــــازة
مقاوميتها في درجة حرارة الغرفة (Ω/cm^3)	من 10^{12} إلى 10^{14}
درجة الحرارة التي من أجلها تكون المقاومية 10^6 (Ω/cm^3)	من 400 إلى 700°C
معـــامل إستطاعتها في 1MHz	من 0.0002 إلى 0.010
ثابت العزل الكهربائي	من 4.5 إلى 6.5

I.2.3- المـــواد العضوية:

الفخاريات عامة والكاولان بالخصوص تحتوي على نسب هامة جدا من المواد العضوية على شكل لينيت (*Lignite*) ، الذي هو فحم بني داكن أو رمادي [1،39] .

هذه المواد تختفي عند التسخين واحتراقها يسبب نقصان في الكتلة ، ووجودها على شكل كومات تقودنا إلى خصائص هامة ، مثل القابلية للتشكيل والسحب واللدونة .

وبالمقابل تستطيع إحداث فراغ في العجينة الفخارية ، إذ لاتكون قد أحرقت كلية قبل التحول إلى زجاج (كما هو الحال في الرمل *Grès*) في درجات حرارة منخفضة . كما أن المواد العضوية تؤثر على أملاح الحديد وتجعلها ذائبة[1] .

تكون الفخاريات في الحالة الطبيعية ملونة باللون الأبيض ، وتسمى عادة بالمعالج حراريا الأبيض (*Cuissant blanc*) ورمادية لتواجد المواد العضوية بها .

I.2.4- الخصـــائص الكيميائية:

تعتبر الكاولان مركب غير نشيط كيميائيا ، لذا فإن استعمالاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية ، ومن أهم خصائصها تفككها بارتفاع درجات الحرارة لتعطي الميليت وأكسيد السيليكون على شكل كريستوباليت حـــرّ وذلك وفقا للمعادلة الكيميائية التالية :

$$3\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{T°} Al_6Si_2O_{13} + 4\ SiO_2 + 6\ H_2O\uparrow$$

كما أن الأحماض كلها لاتؤثر على الكاولان ماعدا حمض الفلور الذي يتفاعل مع SiO_2 وفقا للمعادلة التالية :

$$SiO_2 + 6\ HF \longrightarrow 2\ H_3O^+ + SiF_6^{-2}$$

كما يؤثر الكلور على أوكسيد السيليكون في درجات الحرارة العالية ، وفقا للمعادلة التالية :

$$SiO_2 + 2\ C + 2\ Cl_2 \longrightarrow 2\ CO\uparrow + SiCl_4$$

I.3- تحولات الكاولان أثنـــــاء المعالجة الحرارية:

لقد وجدت دراسات عديدة اهتمت بتغيرات البنية لمادة الكاولان ، وذلك عند تسخينها في درجات حرارة مختلفة[51] . وفي أكثر من طريقة فإن مادة الكاولان تتبلور بخروج ماء الرطوبة أو الماء الممتص ، بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجة الحرارة 100°C و 110°C [1،73] .

تؤدي هاته العملية باقتراب الحبيبات من بعضها البعض إلى ظاهرة الإنكماش ، لكن يحدث هذا بدون تغير في الشبكة البلورية . وابتداء من 600°C تقريبا ينتج تفاعل ثان ماص للحرارة ، وهو ناتج عن التحول من الكاولينيت إلى الميتاكاولان مع خروج الماء الداخل في التكوين (OH^{-1}) هذا التحول يوصف كيميائيا بالمعادلة التالية [84] :

$$2\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{600°C} 2\ Al_2Si_2O_5 + 4\ H_2O \qquad -145\ KJ/mol$$

بين جوستيش وفريقه[60] أن التفاعل الماص للحرارة يظهر بالقرب من درجة الحرارة المحصورة بين 500°C و550°C ، تحت ضغط جوي عادي . لكن هذا يتعلق بمعدل سرعة التسخين والضغط ، وضغط تبخر الماء . أما أوكادا وأوتسيكا [52] فقد لاحظا عند دراستهما للكاولان بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (DTA) ، حدوث تفاعل ماص للحرارة وذلك بتسجيل نبضة على المنحنى عند الدرجة 580 °C ، مع العلم أن معدل التسخين ثابت وهو 10 °C لكل دقيقة .

إن خروج ماء التكوين يحدث إنكماشا سريعا ، مع تغيرات معتبرة في الشبكة البلورية وتحول الكاولان إلى ميتاكاولان ، حيث يستدل عليه باختفاء كل إنعكاسات الأشعة السينية لمادة الكاولان . لكن تبقى هاته الإنعكاسات في بعض المحاليل التي يكون فيها خروج الماء صعبا [73] ، وفي درجة الحرارة 980 °C تقريبا يحدث إنتشار للحرارة بسبب تحولات مفاجئة للبنية بدون ضياع في الكتلة .

هناك تفسيرات مختلفة وعديدة طرحها باحثون تعطي تفسيرا للتفاعل الناشر للحرارة [83،16] بعضهم قالوا بـــأنه يتكون γ-Al_2O_3 الذي يكون ضروريا للتحول إلى ميليت ، وهذا ماقام به كل من كوليقراف وريقبي باستعمال طريقة التحليل الحراري . حيث لاحظا تكوينγ-Al_2O_3 بين 960 °C و 1000 °C ، ولاحظ رواي وفريقه [76] في سنة 1955 باستعمال جهاز انعراج الإلكترونات بالنفاذ (TEM) ، تحطم جسيمات الميتاكاولان إلى جسيمات أصغر لها شكل بنيوي جديد . عرفت هذه البنية على أنها γ - Al_2O_3 وهذا عند درجة الحرارة 855 °C . كما توجد نفس الظاهرة في الهالوزايت (*Hallosait*) عند درجة الحرارة 670 °C . غير أن كلا من الكاولينيت والهالوزايت يظهران في منحنيات (DTA) تفاعلا ناشرا للحرارة عند 980 °C . وبرّر هذا بكون النبض على المنحني سببه تنوي الميليت . كما بين لومارتي ورفقاؤه [44] في سنة 1976 ، أن النبض مرجعه إلى كل من تنوي الميليت وتكون γ-Al_2O_3 . وأظهر كومر [41] في سنة 1961 أن الكاولينيت المتبلورة بشكل جيد يتكون منها الميليت بشكل أسهل من الكاولينيت قليلة التبلور. وهناك من قال بل هي خاصية لإعادة تنظيم مباشر للميتاكاولان إلى ميليت . وفي الوقت الحاضر فكر بعض الباحثين وقالوا أن الشبكة غير المستقرة من الميتاكاولان تتحول لتعطي طورا غير بلوري(ميليت أولي) ، أي أنها تعطي سبينال من γ - Al_2O_3 ونويات من الميليت الأولي . هذا ماأثبته أيضا كل من بريندلي ونكاهيرا [42] وذلك باستعمالهما إنعراج الأشعة السينية للبلورات الأحادية . أن الكاولينيت لاتتحول إلى ميتاكاولان فقط ، ولكن عند المعالجة الحرارية تتحول أكثر إلى تركيبة من نوع مكعب ممركز الجسم للسبينال عند إعادة التبلور[42].

أمّا لي وتومسون [16] فتوصلا إلى النتيجة التالية وهي أن الطور الوحيد الجامد الذي يتشكل عند الدرجة 980 °C هو الميليت شبه المستقر وذلك بتركيزابتدائي من Al_2O_3 قدره 70 % مولا . وهذا ماوافق اقتراح سانز ورفقاؤه [45] في 1988 ، حيث قالوا أن الطاقة المحررة لتحول أيونات Al إلى تناسق سداسي هي التي تسبب النبض الناشر للحرارة عند 980 °C وهذا التناسق يسهل تشكل الميليت ابتداء من 1000 °C .

إلا أن الأكثر إحتمالا من 1100 °C إلى 1200 °C ينتج ثاني تفاعل ناشر للحرارة وهذا التفاعل يكون ناجما عن التحول السريع للسيليكا إلى كريستوباليت وإلى التفاعل بين الألومينا والسيليكا لإعطاء الميليت .

I .4- الميليـــت:

I .1.4- تعريف:

الميليت هو إسم مشتق من جزيرة ميل(*MULL*) الإسلندية بسكوتلندا وهو مادة نادرة الوجود في الطبيعة [3] ، صيغته الكيميائية [$3Al_2O_3.2SiO_2$] ، لونه يميل إلى الأبيض ويحضر أساسا من مكوناته الأولية ، بتسخين أوكسيدي السيليكون والألومنيوم إلى درجات حرارة عالية (حوالي 1700 °C) أو بطريقة المعالجة الحرارية للمواد الصلصالية من مجموعة الكاولان .

يستعمل الميليت كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية نظرا لتمدده الحراري الضعيف ، ومقاومته العالية للزحف وسعة الحمل ، ومقاومته للتآكل العاليتين ، وعزله الكهربائي الجيد [62،27] ، ويعتبر أيضا مادة مهمة لعدة تطبيقات تكنولوجية (ماكنات التسخين ، الحوامل الإلكترونية وعوازل الموجات الدقيقة) [17] .

I.2.4 – الخصائص الفيـــزيائية

البنية البلورية:

للميليت بنية بلورية معينية مستقيمة (*Orthorombic*) ، ومن خلال (*EPICIER*) [34] يمكن وصفها بالوسائط الشبكية التالية :

$a=7.55\ A°, b=7.69\ A°, c = 2.88\ A°$ (الشكلI.2) ، وهذه البنية تتكون من سلاسل ثمانية $M(1)O_6$, $(M(1) = Al)$ موازية للمحور C – ، وترتبط السلاسل الثمانية ببعضها البعض عرضيا بسلاسل مضاعفة رباعية $M(2)O_4$ $M(2) = Al , Si$ ، والسلاسل المضاعفة الرباعية (رباعية السطوح) تشوه بحيث أن بعض ذرات الأوكسجين المنتمية للوحدات الرباعية المتجاورة تغادر أماكنها ، فيكون بذلك فراغات أوكسيجينية (فراغات في أماكن ذرات الأكسيجين المغادرة) [28،14] ، كما يمكن للشوارد الموجبة أن تحتل مواضع بنيوية مثل $M(1)O_6$ ثماني و $M(2)O_4$ رباعي ، أو مواضع عشوائية في القنوات الموازية للمحور C– والفراغات المتكونة من طرف فراغات الأوكسجين .

إقترح كامرون [9] أن شوارد كل من Fe^{+3} وCr^{+3} و Ti^{+3} تتبادل المواضع مع شاردة Al^{+3} في M(1) الثمانية . وهذا بعد عمله المتعلق بالإنحلالية الصلبة للمركب Na_2O في الميليت . أما شنيدر [29] فقد استنتج أنه نظرا لنصف القطر الكبير لشوارد الصوديوم الموجبة(Na^{+1}) يمكنه جعلها مدمجة (مقحمة) في مواضع غير معينة داخل القنوات البنيوية الموازية للمحورC .

إن نصف القطر الكبير لهذه الشوارد الموجبة يمكنه أيضا أن يبين لماذا يحدث دخول Na^{+1} فقط عند درجات الحرارة العالية . كما أن فائض الشحنة الناتج عن إدماج Na^{+1} يمكن أن يعدل باستبدال ذرات Si بذرات Al .

بنية الميليت (2:1و2:3) تختلف فقط في الحدود الإحلالية لبعض المواضع (*Sites*)الذرية . هذه البنية تتكون من سلسلة من ثمانيات الوجوه (AlO_6 (*Octaédres* ، لها أبعاد شبكية مشتركة ومتوجهة بالتوازي مع المحور C (الشكلI.3) . هذه السلاسل تكون مقطوعة بخط من رباعي الوجوهAlO_4 أوSiO_4 لتشكل أيضا سلسلة مضاعفة موازية للمحورC [34].

I.4.3- خصـــائصـــه الميكانيكيـــة:

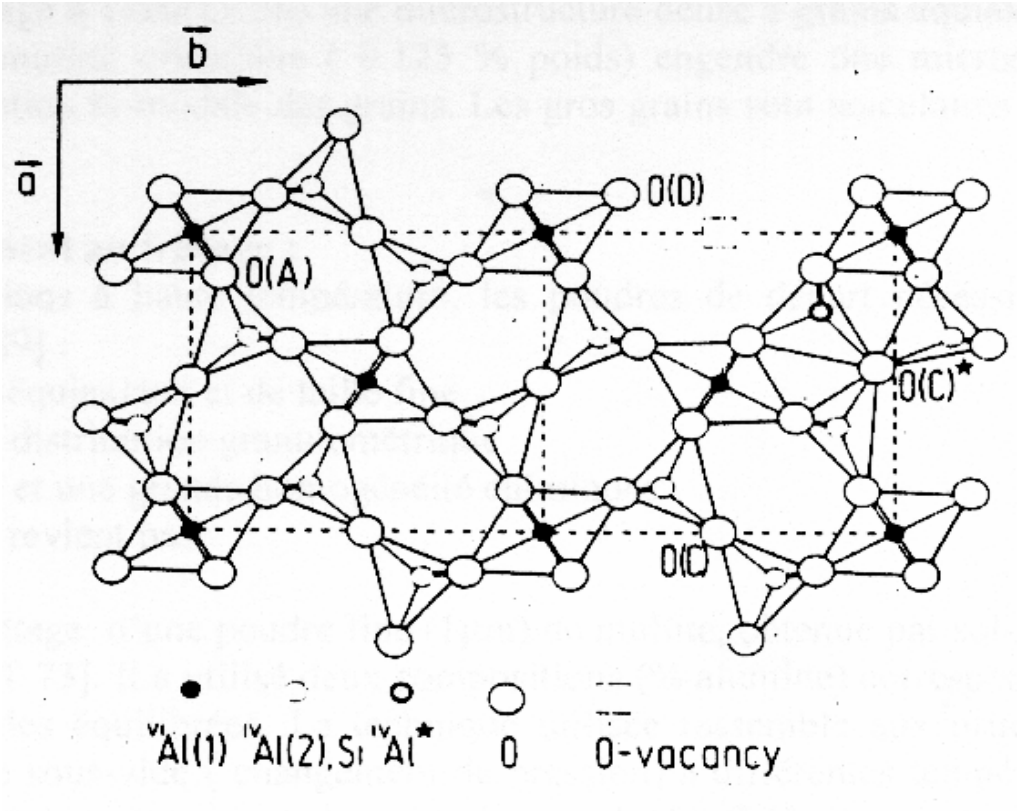
يستعمل الميليت في الحراريات والخزفيات . وهذا ليس راجع إلى قلة ثمن المواد الأولية التي تكونه فقط ، بل أيضا نتيجة لخصائصه الميكانيكية العالية التي تميزه . ومن أهمها مايلي :

- مقاومة حرارية كبيرة .
- تمدد حراري ضعيف جدا .
- ناقلية حرارية منخفضة .
- إستقرار كيميائي جيد .
- مقاومة كبيرة للصدمات الحرارية .
- مقاومة عالية للزحف وسعة الحمل .
- مقاومة للتآكل .
- عازل جيد للكهرباء .

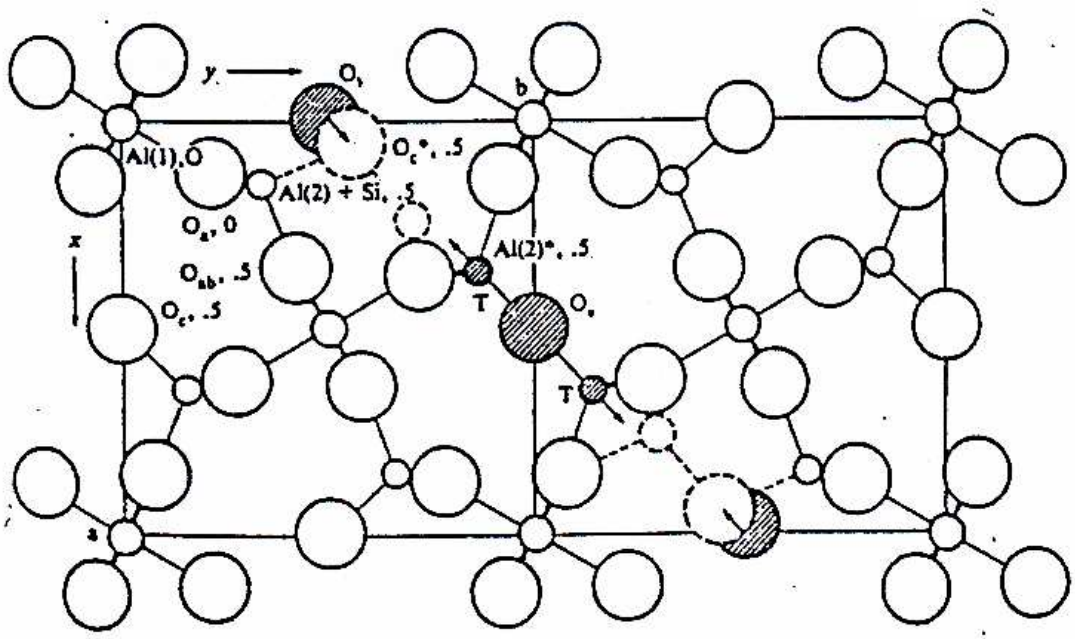
ويمكن تلخيصها في الجدول I.3 [34] .

جدولI.3: الخصائص الميكانيكية للميلـــيت .

الخـــصـــــائص	القـــيمـــــة
القســـــاوة	7.5 على سلم موهس [2]
معـــامل التمدد الحراري بين (20 و 1000°C)	$5x10^{-6}\ K^{-1}$ [2]
الناقلية الحـــــرارية	$K= 2\ Wm^{-1}K^{-1}$ [35-29]
ثـــابت العزل الكهربائي عند 1MHz	$\mathcal{E} = 6.5$ [35-29]
معـــامل المرونـــة	$70\ Kg / cm^2$ [38-35]
مقـــاومة التحمـــل عند 1200°C	تفـــوق 400 Mpa [35]
الكـــــثافـــة	$3.17\ g/cm^3$
درجـــــة حرارة الذوبـــــان	$1890 \pm 10°C$ [25]



الشكل2.I:البنية البلورية للميليت الموجه من خلال المحور البلوري C [32].



شكل3.I: الإسقاط (001) للبنية البلورية لمادة الميليت $Al_6Si_2O_{13}$ [29،9] .

4.4.I- خصـــائصـــه الكيميائية:

يعتبر الميليت مركب غير نشيط كيميائيا أي مستقرا . لذا فإن استعمالاته الفيزيائية أكثر من الكيميائية ، وهو لا يتفكك ولا ينحل في الماء سواء كان باردا أو ساخنا . كما لاتؤثر عليه الأحماض جميعها ، ماعدا حمض الفلور (HF) الذي يحطم هذا المركب ويزيل منه SiO_2 [77] .

1.5.I- المخططات البيانيـــة لاتزان أطوار الميليت .

عند دراسة مركبات السليكات ، أي المركبات التي تدخل في تركيبها الزمر SiO_2 نصادف مخططات اتزان غاية في التعقيد . كما في حالة خلائط المعادن ، فمن اتحاد أوكسيد السيليسيوم مع أكاسيد مختلف العناصر، تتشكل طائفة من الجمل غاية في التنوع . تستخدم في صناعة الإسمنت والخزف ، والمواد المقاومة للحرارة ، والزجاج وغيرها .

وتعتبر مخططات اتزان جمل السليكات على قدر عظيم من التعقيد بسبب تشكل سلسلة من المركبات الوسطية انطلاقا من المكونات الأولية للجملة . وبسبب ميل المركبات العديدة الناتجة والمكونات الأولية ، إلى التحول بالتبريد من شكل بلوري إلى آخر[89] .

يعتبر الميليت المركب الوحيد المستقر في الجملة Al_2O_3-SiO2 ، وذلك ابتداء من درجة حرارة الغرفة إلى درجات حرارة عالية . تركيبته الكيميائية تكون في المجال $3Al_2O_3$-$2SiO_2$ و $2Al_2O_3$-SiO_2 [34] .

لقد اقترح خلال القرن العشرين عدد كبير من مخططات الأطوار للجملة ألومين – سيليس . والشكلI.4 يوضح أحد مخططات الأطوار للجملة المذكورة .

إن الطبيعة المعدنية *(minéralogie)* للأطوار الصلبة ومكوناتها النسبية موضحة بمخطط التوازن ، وهو يقابل حالة مثالية ، تتفاعل فيها المكونات النقية بصورة كاملة ، لتنتج مركبات جديدة ، تكون الجملة لها طاقة حرة دنيا [35] (جملة في حالة اتزان) ، والشكلI.4 يعطي مثالا كلاسيكيا للجملة Al_2O_3-SiO_2 . حيث نلاحظ على سبيل المثال أنه من أجل مركب يحتوي على النسبة 60 % من Al_2O_3 و40 % من SiO_2 نظريا يحدث مايلي :

- ينصهر كلية عند الدرجة 1900 °C .
- يتشكل من تجمع للكوريندون *(Corindon)* وطور سائل بين 1900°C و1828°C .
- يتشكل من تجمع للميليت ، وطور سائل بين 1828 °C و 1587 °C .
- تتشكل أطوارصلبة فقط (كريستوباليت وميليت) وذلك تحت الدرجة 1587°C وحتى درجة الحرارة العادية .

هذا الوصف يتطابق بصورة جيدة مع الواقع من أجل مركب ينصهر عند درجات حرارة أعلى من 1900°C ، ثم يبرد ببطء شديد إلى درجات الحرارة العادية .

يمكن بتبريد سريع تثبيت تركيبة المركب الموجود عند درجات حرارة عالية والحصول على خزفيات يكون عندها الطور السائل في اتزان مع أطوار بلورية موجودة في درجات الحرارة العادية على شكل طور زجاجي(*vitreuse*) .

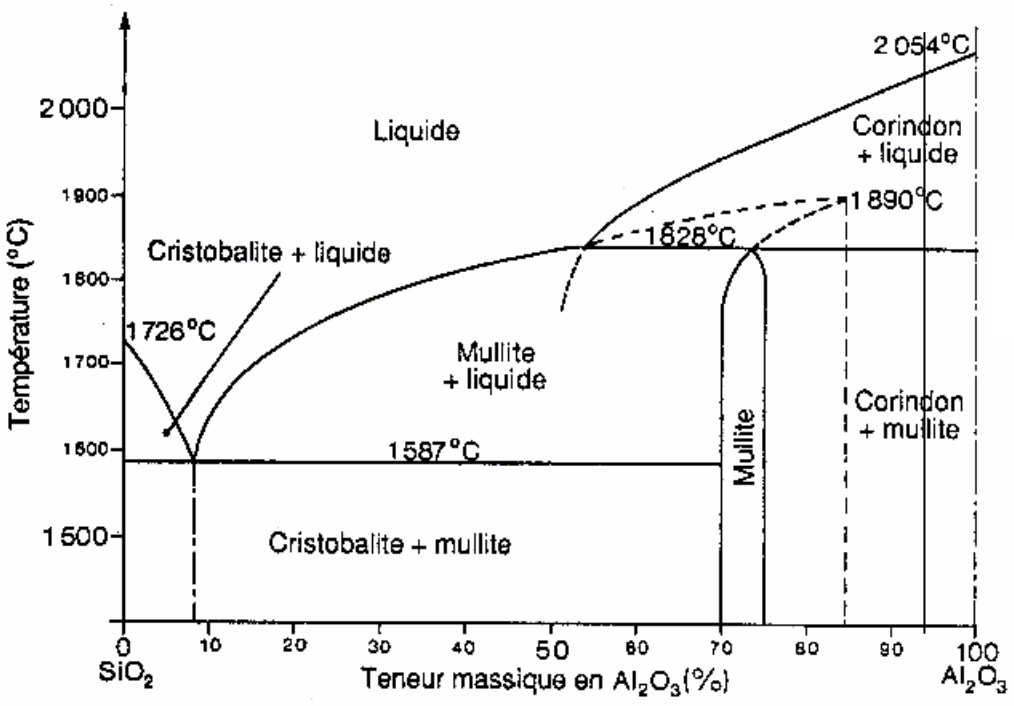
إلا أنه في أغلب الأحيان فإن المواد الخزفية تشكل أطوارا خارجة عن التوازن ومكوناتها الحقيقية لاتتوافق مع ماهو موجود في مخطط الأطوار النظري .

فعندما تكون لدينا تركيبة مثلا ، تحتوي على 60 % من Al_2O_3 و 40 % من SiO_2 تتكون ابتداء من بلورات من الأندلوزيت ($SiO_2Al_2O_3$) مرتبط بمزيج من الكاولينيت والكوريندون ، على شكل حبيبات صغيرة . وبعد تكليسه (*cuisson*) في حدود الدرجة 1500°C يمكن أن يتضمن الأطوار التالية (خارج الإتزان) :

- أندلوزيت غير متحول.
- ميـــــليـــت.
- طور زجاجي شديد السليكات ، وجزء غير زجاجي من الكريستوباليت .
- كوريندون غير متحول .

إن المركبات الخزفية يمكنها أن تكون على شكل تجمع من:

- أطوار بلورية .
- أطوار بلورية مع أطوار زجاجية منتشرة .



—— حالة مستقرة.
..... حالة غير مستقرة

الشكل4.I: مخطط الإتزان للجملة SiO_2-Al_2O_3 [5]

I.2.5- الأنظمة الثنائية:

أ- النظام :MgO-CaO.

تتكون الدولومي من كاربونات مضاعفة من الكالسيوم والمغنيسيوم($CaCO_3.MgCO_3$) وذلك بعد سحقها وغربلتها ، ثم كلسنتها في أفران دوارة أو عمودية ، عند درجات حرارة مابين 300 °C و 1000 °C .

هذا التكليس هدفه إلغاء غاز الفحم (CO_2) من كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم حتى نحصل على($CaO.MgO$) .

بعد الكلسنة نقوم بتلبيد الدولومي عند درجات حرارة أعلى من 1700°C حتى تتشكل مادة مقاومة للحرارة تسمى بالدولومي .

والشكلI.5 الذي يمثل مخطط اتزان للجملة CaO-MgO ، يبين مختلف الأطوارالمعدنية المشكلة لمواد هذا الصنف . من الناحية النظرية فإن الدولومي النقي لايشكل طورا سائلا عند درجات حرارة أقل من 2370°C . وفي وجود الشوائب ولو بكميات قليلة ، فإنه يمكن أن تتشكل أطوار ذات درجات إنصهار منخفضة . مثل البرونميليريت (*brownmillérite*) (درجة إنصهاره 1430°C) والفيريت ثنائي الكلس(*bicalcique*) (درجة إنصهاره1435°C) الذي يمكن أن يتشكل كتتمة للأطوارالأساسية CaO و MgO [15] .

إن العائق الكبير لإنتاج الدولومي هو حساسيته للتميه ، والتي تتعلق أساسا بكمية الكلس والشوائب الموجودة فيه وشروط التلبيد . فمن أجل درجة حرارة تلبيد عالية أو أزمنة كبيرة عند درجات حرارة مرتفعة فإن هذا يسبب ارتفاع في الكتلة الحجمية وتأثير جيد على درجة الإماهة [35] .

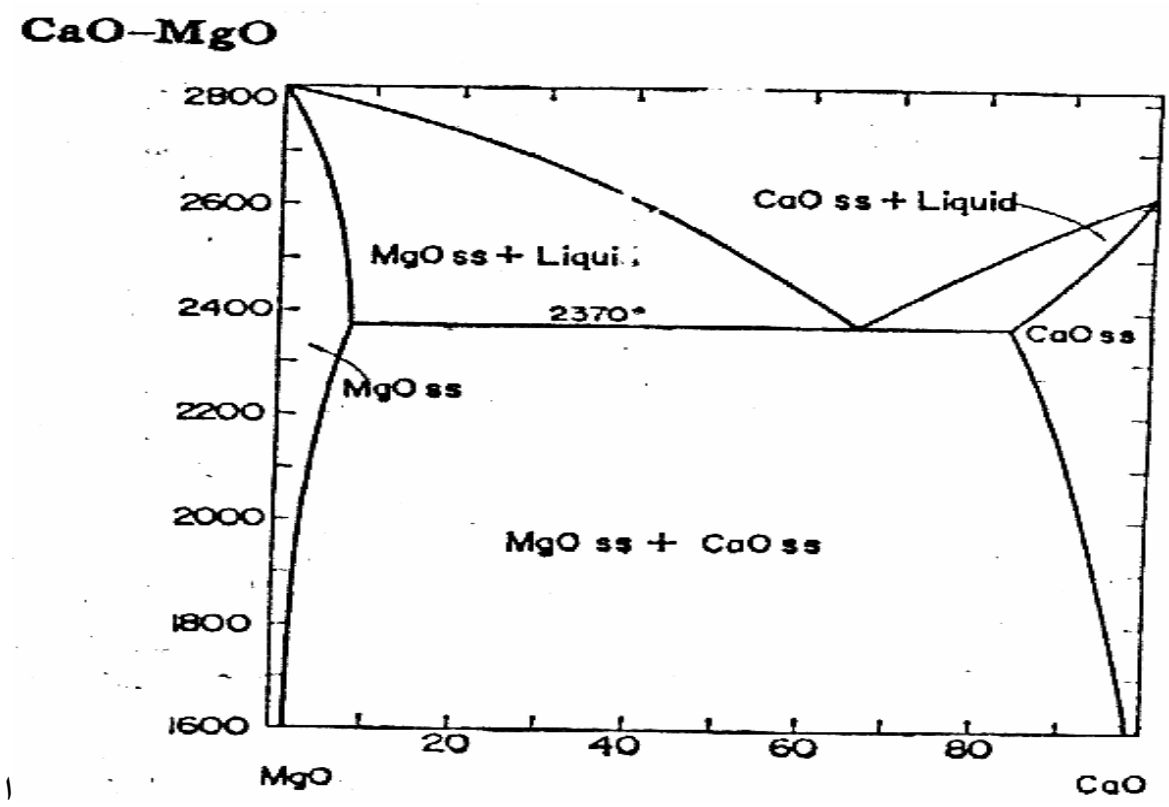
يذوب MgO في CaO والعكس باحتلاله مواقع إحلالية بنسب ضئيلة جدا[22] ، حيث تزداد هاته النسبة بزيادة درجة الحرارة حتى تبلغ أقصى قيمة لها عند التحول اليوتكتيكي ، أي عند الدرجة 2370°C [43،22،6] ، حيث تبلغ أكثر من 10 % بعدها تبدأ نسبة الذوبان بالتناقص إلى أن تنعدم عند الدرجة 2600°C (درجة حرارة الإنصهار) (الشكلI.5) [7] .

ب-النظام $CaO-Al_2O_3$.

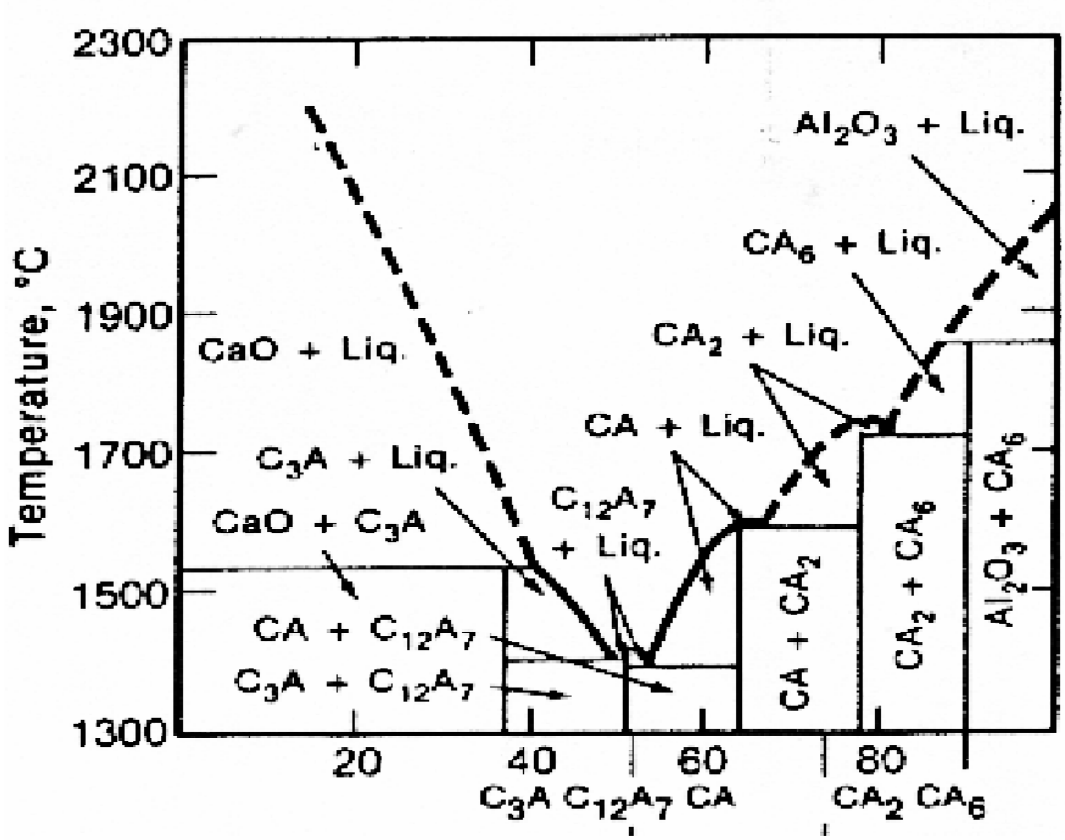
يتفاعل أوكسيد الكالسيوم مع الألومين عند درجات الحرارة العالية مشكلا مركبات (أطوار وسيطية) مستقرة وهي :

- C_3A،CA_2،CA_6 [6] تتكون عن طريق تحول بيريتكتيكي للتركيب (سائل + صلب) عند درجات الحرارة 1860°C،1770°C،1530°C على الترتيب[22].

- تكون الطوران CA ، $C_{12}A_7$ بواسطة تجمد الطور السائل المكافيء لنفس النسبة من تركيزي C و A عند درجتي الحرارة 1600°C و 1700°C على الترتيب والشكلI.6 يوضح ذلك .



لشكل1.5: مخطط الإتزان للجملة MgO-CaO [79] .



الشكل1.6: مخطط الإتزان للجملة $CaO-Al_2O_3$ [79].

ج- الجملة الثنائية ZrO_2-SiO_2

كما هو موضح في مخطط (الشكلI.7) فإنه لايوجد سوى مركب وحيد ذو الصيغة $ZrSiO_4$. هذا الأخير يتفكك في حدود الدرجة 1750°C ، وفي الواقع يبدأ بالتفكك عند درجات حرارة أقل ، أي عند الدرجة 1538°C . وهذا راجع لوجود الشوائب التي تخفض من درجة التفكك . كما أن درجة التفكك تتعلق بدرجة الحرارة وزمن المعالجة .

إن سرعة التبريد تؤثر على الكمية المتفككة بعد الرجوع إلى الدرجة العادية من الحرارة .

في الواقع يوجد إعادة ترتيب إذا تركنا المواد عند درجة حرارة وزمن كافيين (1260°C إلى 1538°C) . المواد الناتجة عن التفكك هي السيليس (زجاجي أو كريستوباليت) ، والزركون (أحادي الميل- *Monoclinique* - عند درجة الحرارة العادية) [34] .

د- الجملة الثنائية CaO-SiO_2.

يشكل أوكسيد الكالسيوم مع السليكات أربعة أطوار وسيطية ، ثلاثة منها مستقرة إلى غاية درجة الحرارة العادية ، وتدخل في صناعة الإسمنت بشكل رئيسي وهي :

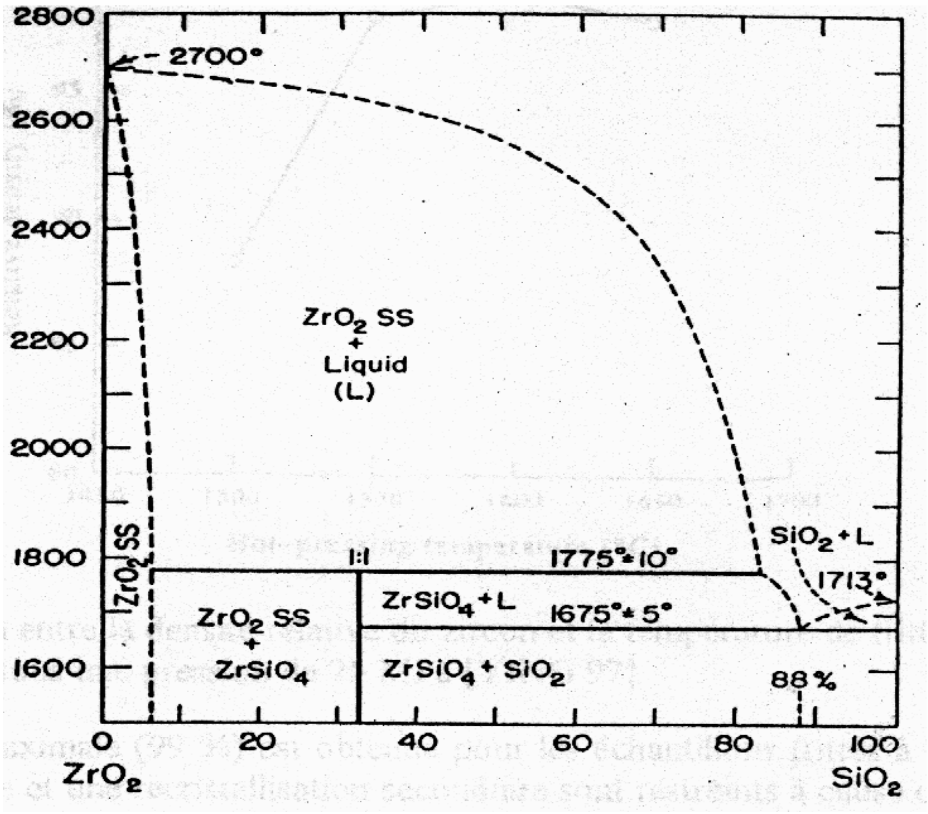
1-الوولستونيت *(Wollstonite)* صيغته الكيميائية $CaO.SiO_2$ [42،15،8] ، يتشكل بتجمد الطور السائل المتكون من نسبة 50% لكلا المركبين CaO و SiO_2 وذلك عند درجة الحرارة 1544°C [71] .

2- السيسكيسيليكات (*Sesquisillicate*) صيغته الكيميائية $3CaO.2SiO_2$ [42،15،8]

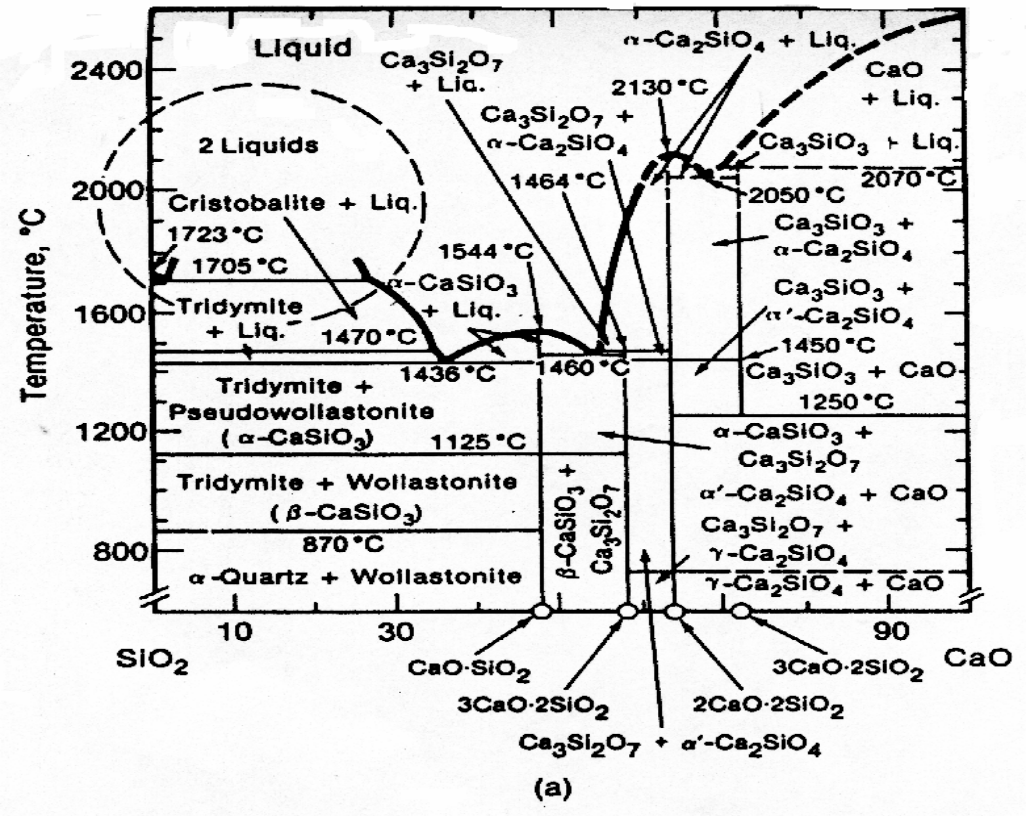
ينتج عن طريق تحول بيرتكتيكي للتركيب (سائل + $2CaO.SiO_2$) المتكون من نسبة مولية للسليكات تساوي 40 % وذلك عند الدرجة T=1464 °C [71،15] .

3- ثاني كلس السليكات (*Dicalcium Silicate*) صيغته الكيميائية $2CaO.SiO_2$ ويدعى أيضا بالأورتوسليكات (*Orthosilicate*) [71،15،8] يتشكل بتجمد الطور السائل بنسبة مولية 50% من SiO_2 و 50% من CaO عند درجة حرارة 2130°C . إن التركيب البلوري له غير مستقر ، فبتغير درجة الحرارة تحدث عدة تحولات تآصلية كما هي مبينة في الشكلI.8 [79] .

4-ثلاثي كلس السليكات (*Tricalcium Silicate*) صيغته الكيميائية $3CaO.SiO_2$ يتكون عن طريق تحول بيرتكتيكي للتركيب (سائل + CaO صلب) بتركيز مولي للسليكات قدره 25% عند درجة حرارة 2070 °C . ويبقى مستقرا إلى غاية الدرجة 1250°C ليتحول بيروتكتويديا ، مكونا أوكسيد الكالسيوم وثاني كلس السليكات[79].



الشكل7.I:مخطط الإتزان للجملة ZrO_2-SiO_2 [34]



الشكل I.8: مخطط الإتزان للجملة CaO-SiO_2 [71].

I.3.5- الأنظمة الثلاثية: SiO_2-Al_2O_3-MgO

إن هذا المخطط الموضح في الشكلI.9 ، والذي قام به كلا من أوكبورن وميان (*Ocborn et Muan*) يتكون من أربع مكونات ثنائية وإثنان ثلاثية .

- ميتاسيليكات المغنيسيوم SiO_2.MgO ذات إنصهار غير متطابق(*Incongruente*) (ونعني بذلك الإنصهار الذي لايتطابق فيه تركيبا الطور الصلب الأولي والطور السائل الناتج) ويتم ذلك عند الدرجة 1557°C مع تشكل الفورستيريت الذي يمثل ثلاث أشكال ألوتروبية :

الأونستاتيت ، بروتوأونستاتيت والكلينوأونستاتيت ، وهي مستقرة عند حدود درجات الحرارة المتزايدة (10 إلى 11°C) . إن تحول البروتوأونستاتيت والكلينوأونستاتيت يكون مصحوبا بتقلص في الحجم بمقدار 2.8 % . كما أن الكلينوأونستاتيت يعطي أوتكتيك عند 1543 °C مع السيليس .

- الأورتوسليكات المغنيسيوم SiO_2.2 MgO يسمى الفورستريت ينصهر عند 1900 °C يعطى أوتكتيك في حدود 1850 °C مع البيريكلاز (*périclase*) .

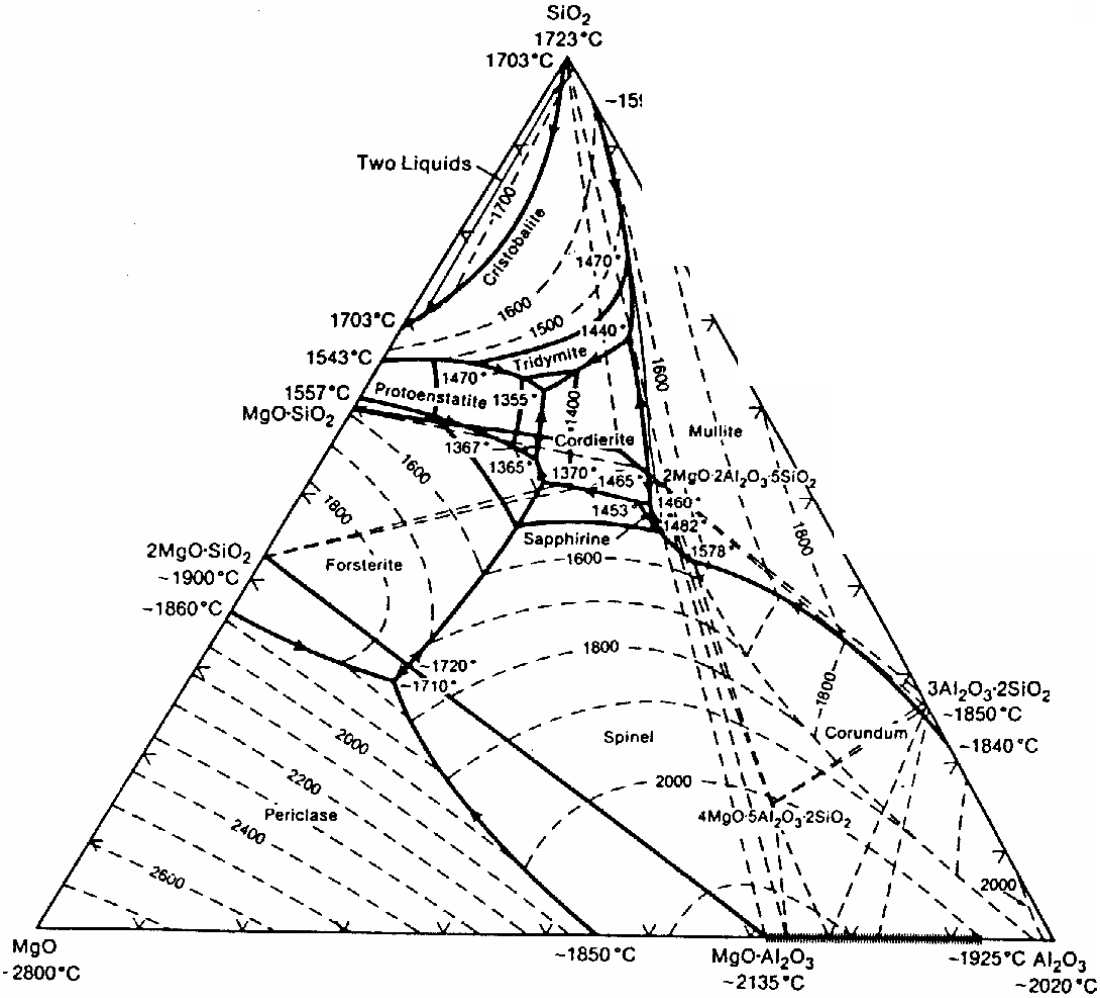
- اسبينال $MgO.Al_2O_3$(*Spinelle*) كما يوضحه الشكلI.10 . له إنصهار في حدود الدرجة 2135°C . ويعطي بلورات مختلطة مع الألومين $\alpha-Al_2O_3$ إلى غاية تركيبة قد تصل إلى 1.0 من MgO و 1.5 من Al_2O_3 عند الدرجة 1400°C ، مع انخفاض في أبعاد الشبكية بمقدار 8.079 A° إلى 8.01 A° [36] .

كما يمكن أن يذيب جزيئات من الفورستيريت إلى غاية 3 % عند 1500°C و 5 % عند الدرجة 1720 °C وهي الدرجة الأوتكتيكية للجملة الثنائية فورستيريت/سبينال . ويذيب المغنيسي MgO عند درجات حرارة أعلى من 1500°C ، ويمكن أن تصل الإنحلالية إلى تشكل زيادة من MgO بمقدار 13% من الجزيئات (MgO/MgO.Al2O3) ، عند الدرجة الأوتكتيكية إلى الدرجة 1850 °C . ويمكن لسبينال أن يتشكل بالتلبيد عند الدرجة 1000 °C

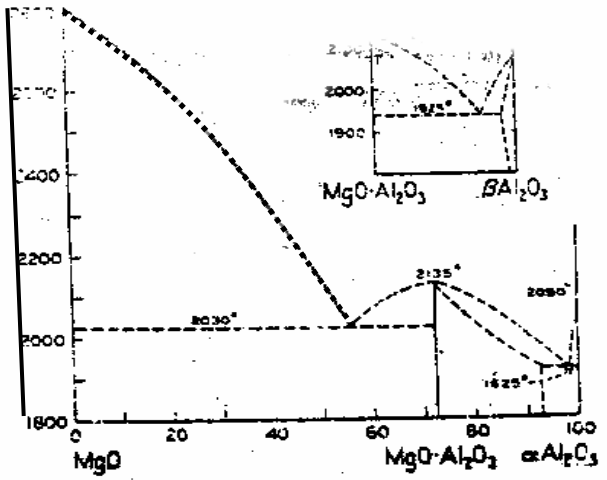
- الميليت 3 Al_2O_3.2 SiO_2 يعتبر في حالة انصهار متطابق في حدود الدرجة 1850 °C تقريبا . ويشكل أوتكتيك عند الدرجة 1840 °C مع الألومين ، وآخر عند الدرجة 1545 °C تقريبا مع السيليس . من خلال واست وجراي (*West et Gray*) [85 ، 69] يصبح محلول صلب من السيليس في مركب صيغته 2 $Al_2O_3.SiO_2$ حيث لايتشكل هذا الأخير إلا عند درجات حرارة عالية وانطلاقا من الأكاسيد .

- الكورديريت (*Cordiérite*) 2 MgO.2 Al_2O_3.5 SiO_2 ينصهر انصهارا غير متطابق ليعطي بداية تشكل الميليت مابين 1355 °C و 1465 °C حسب مكوناته الدقيقة التي تتغير مع تشكل المحاليل الصلبة بإبدال Al Al بـــ Si Mg أو العكس[10] .

إن تشكل الكورديريت بتركيبة ستيكيومترية يكون ابتداء من الدرجة 1200°C بالتلبيد ، كما أن هذه البلورات المختلطة غير مستقرة التبلور إنطلاقا من الدرجة 1050°C ، قد تتحول من شكل موشوري سداسي إلى شكل مسدس [15] .



الشكل I.9: مخطط الإتزان للجملة SiO_2-Al_2O_3-MgO [15] .



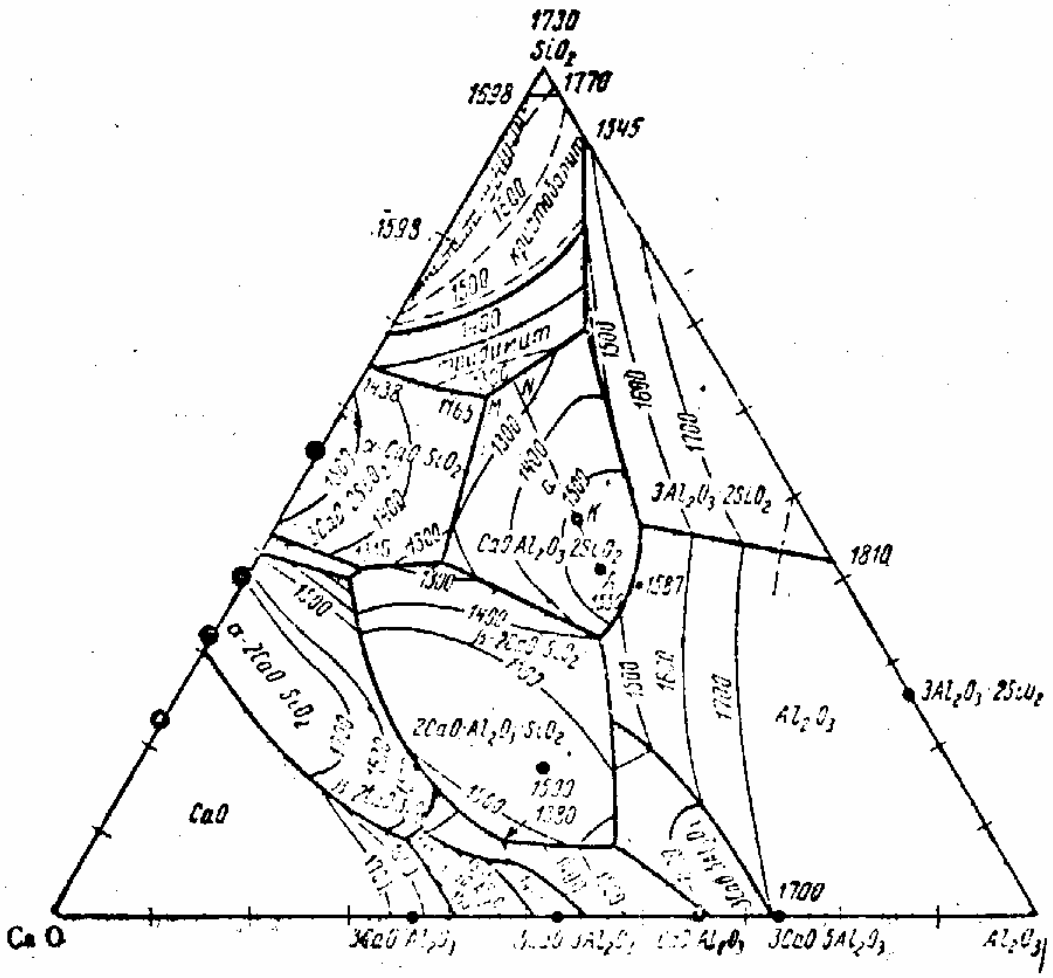
الشكل I.10: مخطط الإتزان للجملة Al_2O_3-MgO [15] .

4.5.I- الأنظمة الثلاثية: SiO_2-Al_2O_3-CaO

كما هو موضح في الشكل 11.I ، توجد أربعة عشر مركبا كيميائيا . تسعة منها مركبات ثنائية تتفكك أربعة منها بالانصهار وهي :

$2CaO . SiO_2$ ، $CaO . SiO_2$، $CaO. Al_2O_3$، $3 CaO .5 Al_2O_3$، $5 CaO .3 Al_2O_3$

وفي الجملة مركبان كيميائيان ثلاثيان هما الأنورتيت $CaO . Al_2O_3 . 2 SiO_2$ والغيلينيت $2 CaO . Al_2O_3 . 2 SiO_2$ بالإضافة إلى المكونات الثلاثة الرئيسية للجملة .



الشكل11.I: مخطط الإتزان للجملة SiO_2-Al_2O_3-CaO [91] .

ملخـــــص:

تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية عالية من أجل ذلك تستعمل بصورة أساسية في صناعة المواد الحرارية ، أما بالنسبة للخصائص الكيميائية فالكاولان مركب غير نشيط كيميائيا .

هناك عدة دراسات اهتمت بالتحولات التي تطرأ على بنية الكاولان عند معالجتها حراريا ، فوجد أنها تتبلور مع خروج ماء التبلور في تفاعل أولي ماص للحرارة مابين 100°C و 110°C ، وابتداء من الدرجة 600°C ينتج تفاعل ثان ماص للحرارة ، وهو ناتج عن تحول الكاولينيت إلى ميتاكاولان مع خروج ماء التكوين .

ومابين الدرجة 1100°C و 1200°C تقريبا فإنه ينتج تفاعل آخر يحدث خلاله تحول سريع للسليكا إلى كريستوباليت وتفاعل بين الألومينا والسليكا لإعطاء الميليت .

هذا الأخير يمتاز بخصائص ميكانيكية عالية من قساوة ، ومعامل تمدد حراري ضعيف ، وناقلية حرارية منخفضة ، كما أنه غير فعال كيميائيا مما يجعل مجال استعمالاته في الصناعة كبيرا .

ولكن تبقى هذه الخصائص متعلقة بطريقة تحضيره ، لذا كان هدفنا في الفصل الثاني هو طريقة تحضير الميليت .

مقـدمـــــــة

كما أسلفنا في الفصل السابق فإن الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية العالية التي يتمتع بها الميليت متوقفة على طريقة تحضيره ، والمراحل التي يجب اتباعها أثناء التحضير. لذا كان هدفنا في هذا الفصل هو تناول العديد من هاته الطرق اللازمة لتحضير الميليت.

من بين هاته الطرق تناولنا:

- مراحل تحضير الميليت وأهم الظواهر التي تصاحب هاته المراحل.
- تحضير الميليت بطريقة خلط الألومينا بالكاولينيت .
- تحضير الميليت بواسطة الكاولينيت مع التوضيح بسلسلة من التفاعلات .
- تشكل الميليت إنطلاقا من الكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت .
- تحضير الميليت من الكاولان بمعالجة كيميائية .
- تحضير الميليت بطريقة السليكا الغروية .
- تحضير الميليت بطريقة المحاليل الهلامية(*Sol-Gel*) .
- التقنيات المستعملة في معايرة العينات .

1.II- مراحل تحضير الميليت

قبل التطرق إلى بعض طرق تحضير الميليت فإنه من الضروري التطرق إلى مسحوق المادة ، والخطوات العامة للتحضير ، والظواهر المصاحبة لمرحلة المعالجة الحرارية .

أ-المسحوق: إن طبيعة المسحوق وتحضيره وحجم حبيباته من العوامل المهمة أثناء التحضيروالتلبيد ، فكلما كانت المادة مسحوقة بشكل جيد (حبيبات صغيرة جدا) ، استطعنا الحصول على كثافة عالية لها عند درجات حرارة منخفضة.
من أجل مركبات ذات أطوار زجاجية فإن السحق من الضروري إجرائه للمادة حتى نحصل على تراص جيد لها .

ب- تصنيع العينة: يعتبر مزيج المسحوق وتقنية تصنيع العينة وطبيعتها وأهمية المواد المجمعة من العوامل المهمة أيضا ، فمن الضروري أن يضمن تصنيع العينة مقدار أكبر من التراص للمادة المعالجة .
يمكن تقسيم تقنية التحضير إلى أربعة مراحل أساسية وهي:

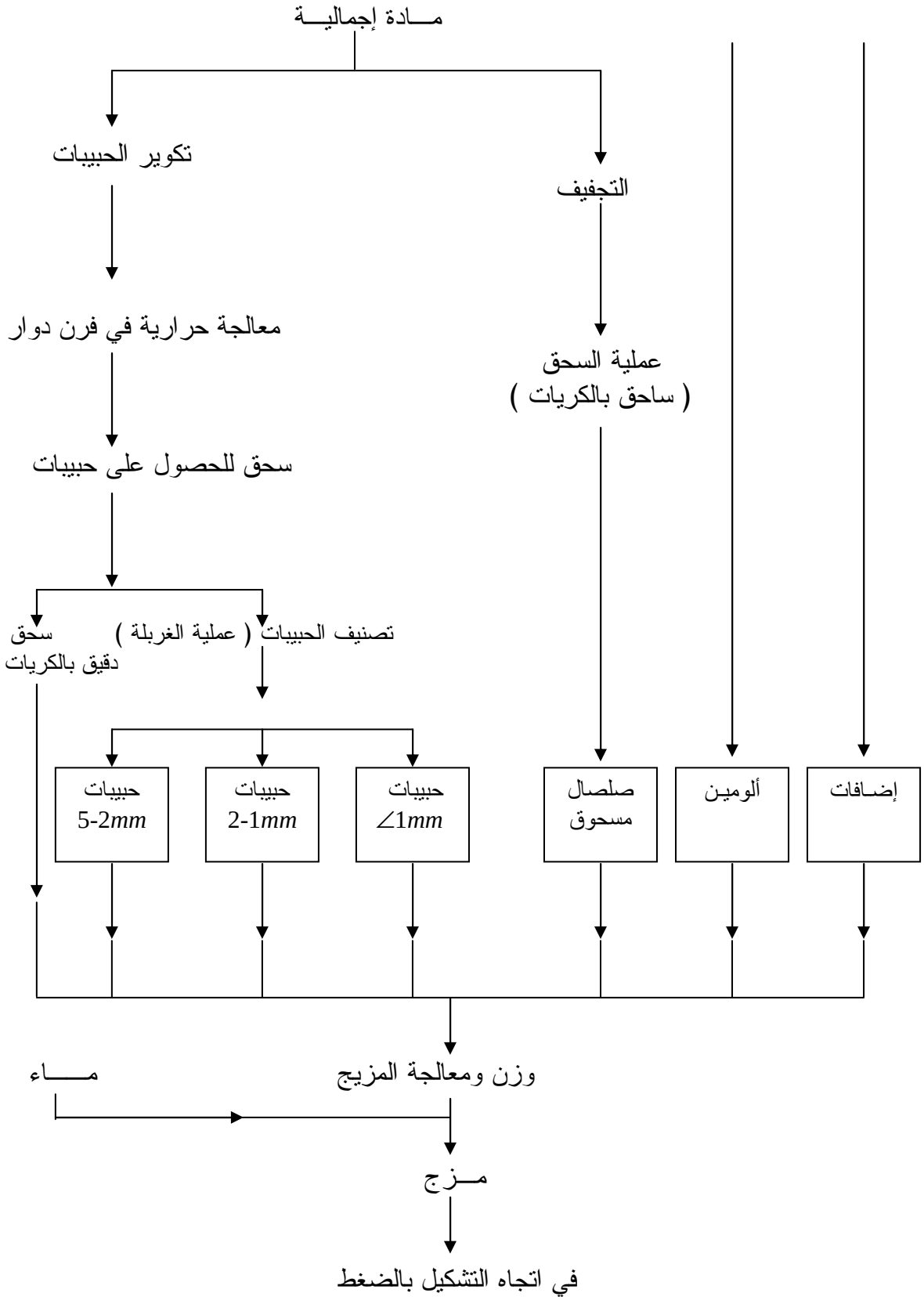
أولا-المرحلة الأولى:تحضير المزيج،فهناك إمكانيتين يمكن حدوثهما ،كما يمكن تواجدهما معا عند صناعة العينات.

- الحالة التي تكون فيها المواد الأولية جاهزة للإستعمال ، يعني بعدما خضعت لمعالجة تصفية ، وسحق ، وتصنيف للحبيبات ،...إلخ .
- الحالة التي تكون فيها المواد الأولية على شكل خام ، ومعالجتها في هذه الحالة تتم من طرف المستعمل.

إن الشكل1.II يبين مثالا كلاسيكيا لمعالجة مواد أولية تستعمل كطوب حراري ، وانطلاقا من المواد الأولية المحددة بطبيعتها ، وقياس نسبة حبيباتها فإن التركيبة تتشكل بمعالجة المكونات مع بعضها البعض.
وهنا ينبغي أن نشير بأنه يوجد كثيرا من طرق التحضير المختلفة والتي تستدعي أنواعا مختلفة من الأجهزة (ساحق،مازج،...إلخ) .

ثانيا- المرحلة الثانية:وهي مرحلة التشكيل التي تستعمل على مستوى المصانع ، في صناعة الطوب الحراري بأشكال مختلفة وتستعمل لهذا الغرض ثلاث تقنيات وهي:

- إسالة وسكب المزيج.
- ضغط العجينة (*Extrusion*) للتخلص من الماء الزائد حتى تصبح العجينة ذات مرونة عالية.
- ضغط المسحوق وتستعمل هاته التقنية في صناعة الطوب الحراري[59] .



الشكلII.1: مخطط يبين معالجة المادة الأولية في صناعة الطوب الحراري[59].

إن المقدار الضعيف للكتل المضغوطة السائلة (ذات مرونة عالية) يجعلنا مضطرين إلى استعمال ضغوط قصد تراص المادة (20 -150 MPa) ،في هذه الحالة نحصل على عينات متراصة قاسية غير قابلة للتشوه وشديدة المقاومة .

ثالثا– المرحلة الثالثة: وهي تجفيف العينات عن طريق التبخير انطلاقا من المساحات الخارجية ، ثم المناطق الداخلية للعينات . إلا أنه ينبغي القول بأن عملية التجفيف تتعلق أساسا بطبيعة وشكل العينة المحضرة ، وكذلك بالشروط الخارجية من درجة الحرارة والرطوبة وسرعة الهواء المحيط بالعينة .

رابعا– المرحلة الرابعة:المعالجة الحرارية للعينات(*Cuisson*).

إن آلية التلبيد التي تحدث أثناء تكليس العينة ، والتي تعتبر تقريبا مبسطا لعملية التكليس سوف نتطرق لها لاحقا ، وإنما نتكلم في هذه المرحلة على ظاهرة الإلتحام بين الحبيبات وتجمعها عند درجات الحرارة العالية .

– **أثناء التسخين:** تنتج سلسلة من الظواهر المتلاحقة ، مثل :

* – نهاية التجفيف للمركب وذلك مابين الدرجة 100– 150°C.

*– تفكك للمركبات المعدنية (نزع الماء من الكاولان) ، وتفكك الكاربونات وغيرها ، ويتم هذا في حدود مابين الدرجة 300 – 1000°C.

● – حدوث تحول ألوتروبي من الكوارتز– α إلى الكوارتز– β في حدود الدرجة 575°C.

*– إحتراق المواد العضوية التي يمكن تواجدها مع المعادن ، ويتم ذلك مابين الدرجة 400– 800°C .

*– تشكل أطوار جديدة بتفاعل بين مكونات حرة كما هوالحال في الميليت مع التركيبة SiO_2/Al_2O_3 .

*– كبر البلورات في الخزفيات التي هي بدون طور سائل عند درجات حرارة مرتفعة مثل الألومين.

– **عند التبريد:** نفس الظواهر السابقة يمكنها أن تحدث .

*– تبلور الطور السائل عند درجة حرارة التكليس يكون ذو أهمية نوعا ما ، بدلالة سرعة التبريد[59].

*– تحول ألوتروبي يحدث عند الدرجة 220°C فمثلا الكريستوباليت– β يتحول إلى كريستوباليت– α عند الدرجة 220°C.

*– حدوث إجهادات ناتجة عن التدرج في الحرارة مما يجعل المادة المحضرة هشة وسريعة الكسر. وتزداد هذه الإجهادات كلما زادت سرعة التبريد ، لهذا السبب فإنه أثناء تحضير الميليت نقوم بتبريد بطيء في بعض مراحله ، يتبع بعدها بتبريد سريع كما سيأتي لاحقا .

وأخيرا فإن هذه الظواهر الملحقة ينبغي أخذها بعين الإعتبار في كل تحضير، حتى نتمكن من تحديد دورة المعالجة الحرارية التي تتم في أقل مدة زمنية ممكنة ، والتي يمكن للعينات تحملها.

إن درجة حرارة المعالجة للخزفيات الحرارية بصفة عامة نادرا ماتكون أقل من 1000°C وأعلى من 2000°C ، لهذا كان عملنا التجريبي مركزا مابين الدرجة 1300°C والدرجة 1700°C.

II.2.1.- طــرق تحضير الميليــت

إن الطرق التقليدية لتحضير الميليت ، ذكرت من طرف واكفيلد [9] ، وتستخدم أساسا المكونات الذائبة في درجات حرارة عالية ، أو بواسطة تحول مواد أخرى مثل الكاولينيت إلى ميليت .

المادة الناتجة مما سبق تكون مشوبة نسبيا بشوائب وذلك بسبب تواجد هذه الأخيرة بالمادة الأولية ، إلا أنها في العموم تكون مناسبة لبعض التطبيقات مثل المواد الحرارية .

كما يمكن تكوين الميليت من مركباته الأوكسيدية Al_2O_3 و SiO_2 وذلك باستعمال النسب الموافقة للصيغة الستكيومترية $3Al_2O_3.2SiO_2$ ، ويمكن الوصول إلى ذلك بطرق عملية مختلفة .

أولا:الميلــيت الملــبد: ينتج من الطين وألومينا باير (طريقة لمعالجة خام البوكسيت بالصودا تحت الحرارة والضغط للحصول على أوكسيد الألومنيوم نقيا) وذلك بخلط المساحيق مع الماء في طاحونة ، وتتبع هذه العملية بالتجفيف ، ثم التشكيل ومعالجة المساحيق المشكلة في درجات حرارة تتراوح بين 1730°C و 1750°C لإعطاء الميليت .

ثانيا: الميليــت المذاب: ينتج بإذابة خلائط البوكسيت المكلسنة أو الطين المحمى وهيدروكسيد الألومنيوم المميّه بإذابته بالقوس الكهربائي ، ثم تسحق هذه الخلائط وتمزج بالنسب المطلوبة من الألومينا والسليكا (الألومينا بالنسبة للطين المحمى والسليكا للبوكسيت المكلسن) . ثم يوضع الميليت المصهور إما في قوالب أو يبرد على شكل صبات . ويمكن إنتاج ميليت عالي النقاوة إما بالترسيب المتتابع أو بالمحاليل الهلامية (*Sol-gel*) أو بطريقة السيليكا الغروية أو بطريقة سليكات تتراثيل أكسي كلوريد الألومنيوم ، وهناك طرق أخرى لتحضير الميليت النقي نشرت في مقالات أخرى[48،63،80].

من خلال ما ذكرنا فإنه يمكن تلخيص هاته الطرق إلى ثلاثة طرق وهي كالتالي:

- طريقة الميليت الملبد.
- طريقة الميليت المذاب.
- تحضير الميليت بطريقة كيميائية .

II.2.2.- تحضيــر الميليــت بطريقة خلط الألومينا بالكاوليــنيت.

تفاعل الكاولينيت مع الألومينا مهم جدا لتكوين الميليت [53] ، وديناميكية هذا التفاعل مهمة من الناحية العملية والأساسية . ويتم في النظام ألومينا – كاولينيت نزع الماء أوّلا من الكاولينيت لتكوين الميتا كاولينيت أثناء التسخين بين 500°C و 600°C .

إن الميتاكاولينيت والمركبات المتواجدة بقلة غير متوافقة مع الألومينا ، ولكن بيّنت دراسة مسبقة [54] ، أن الألومينا كانت خاملة تحت درجة الحرارة 1300°C أي أنها لم تدخل في تفاعل مع السيليكا الحرة وكانت التفاعلات الغالبة هي سلسلة تفاعلات الكاولينيت لتكوين الميليت الأولي(الذي ينتج من تحول الكاولان) والسيليكا غير البلورية ، والكريستوباليت .

في البداية كان الميليت الأولي مستقرا ، لكن تحت تسخين أكبر من 1300°C تدخل الألومينا في تفاعل مع السيليكا لتكوين الميليت الثانوي (والذي ينتج من تفاعل السليكا الحرة مع الألومينا المضافة) .

لقد قام لـــي وفريقه [54] بتحضير الميليت انطلاقا من الكاولينيت باستعمال كاولينيت كوبار عالية النقاوة وعالية التبلور ، متوسط حجم حبيباتها حوالي$3\,\mu m$ ومساحة سطحها النوعي $9.2m^2/g$ و$\alpha - Al_2O_3$ عالية النقاوة ودقيقة جدا حيث يصل متوسط حجم حبيباتها إلى 0.5 µm ومساحة سطحها النوعي $8\ m^2/g$.

كما تم تحضير ثلاثة أنواع من العينات الأساسية باستعمال طريقة المساحيق التقليدية .

حضرت العينة الأولى من خليط $\alpha - Al_2O_3$ والكاولينيت فيه 73 % وزنا من Al_2O_3 وتمت مجانسة مساحيق الخليط بكحول إيزوبروبيل في خلاط لمدة 10 دقائق متبوعا بتجفيف وضغط إيزوستاتيكي عند 100Mpa . أما العينة الثانية فحضرت مخبريا من نفس الخليط السابق وكانت لها نفس مكونات المادة الأولية ونفس تركيب العينة الأولى ، ولكن تم مجانستها لمدة ساعة في وسط مائي متبوعا بتجفيف عالي وكان متوسط حجم حبيباتها حوالي $53\,\mu m$

ثم أتبعت بضغط إيزوستاتيكي عند 100 Mpa . أما العينة الثالثة فتم أخذ كاولينيت كوبار لوحدها وحضرت بنفس طريقة العينة الثانية .

تم تسخين عينات كبيرة من الأنواع الثلاثة في الهواء حتى 500°C بسرعة تقدر بـــ20°C لكل دقيقة وأتبعت بتسخين بطيء 5°C لكل دقيقة عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 1500°C إلى 1700°C ثم بردت تبريدا بطيئا لمدة 4 ساعات ثم خضعت لتبريد سريع . وتم تحديد أطوار التبلور التي تظهر في كل عينة بجهاز حيود الأشعة السينية ، فأظهرت نتائج تحليل الأشعة السينية للعينة $\alpha - Al_2O_3$ والكاولينيت بعد تبريدها لمدة 4 ساعات (كما يوضحه الشكلII.2) المعطيات التالية :

-إن خطوط الكريستوباليت كانت صغيرة جدا عند 1150°C ، مما يبين أن نسبة تكون الكريستوباليت كانت قليلة جدا عند هاته الدرجة .

- هاته الخطوط تكون أكثر بروزا عند 1300°C وهذا يعني أن تشكل الكريستوباليت كان معتبرا عند شروط التسخين هاته .

- لاتوجد خطوط الكريستوباليت عند 1400°C فما فوق ، ممّا يوحي أن تشكل الكريستوباليت لم يحدث إطلاقا أو كان يحدث بصفة إنتقالية .

- إن خطوط α -Al_2O_3 كانت عالية نوعا ما في العينات المسخنة عند1150°C و1300°C وهذا يعني أن تفاعل α-Al_2O_3 كان محدودا .

– تناقصت خطوط α-Al_2O_3 بصفة محسوسة في العينة المعالجة عند 1400°C وكانت محدودة الملاحظة في العينة المعالجة عند 1500°C ، واختفت تماما في العينات المعالجة في 1600°C و 1700°C وهذا مايدل على أن تفاعل α-Al_2O_3 كان شديدا في الدرجة 1400°C فما فوق .

– إن خطوط الميليت كانت صغيرة نوعا ما في العينات المعالجة في 1150°C و 1300°C وأصبحت أكثر بروزا عند الدرجة 1400°C فما فوق وكان هذا البروز على حساب تناقص α-Al_2O_3 ، أي عند تناقص α-Al_2O_3 تزداد خطوط الميليت مما يوافق أن تشكل الميليت وتفاعل α-Al_2O_3 مع السيليكا الحرة يحدثان في نفس الوقت .

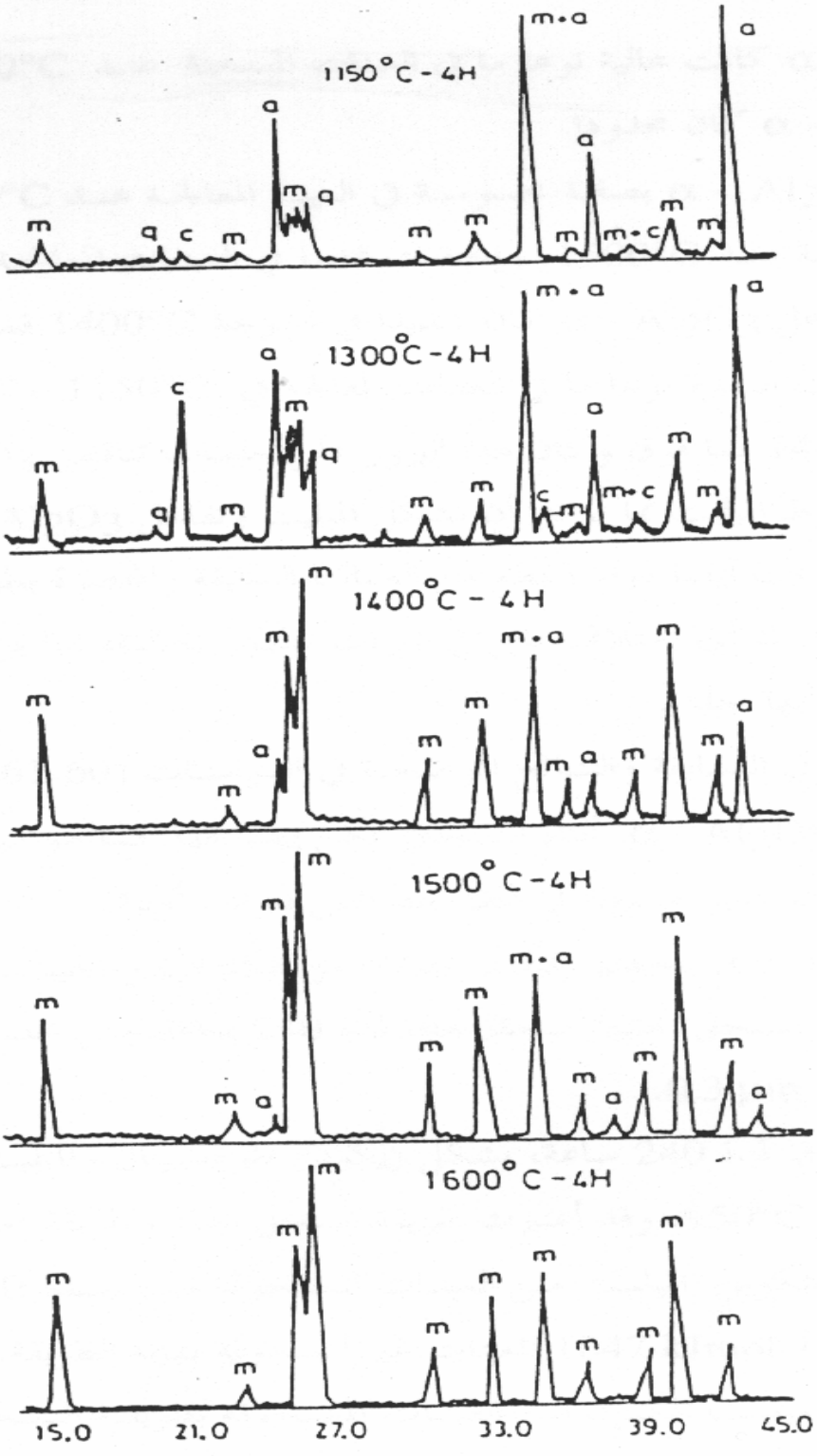
وتمت أيضا دراسة قطع من العينات السابقة والمحضرة بطريقتين مختلفتين وقورنت في عدة تجارب ولم يكن هناك أي اختلاف بائن في مميزات تطور الحالة ، مما يوضح أن العينات المحضرة بكلتا التقنيتين كانت متشابهة جدا.

باستعمال الطرق السابقة والنتائج الموضحة في الدراسات [24،37] فإن سلسلة التفاعلات الأساسية في الكاولان α-Al_2O_3 أثناء التسخين يمكن إيضاحها كما هو مبين في الشكلII.3 ، بينما تفاصيل التفاعلات يمكن أن تتباين مرتبطة في ذلك بخصائص المواد الأولية.

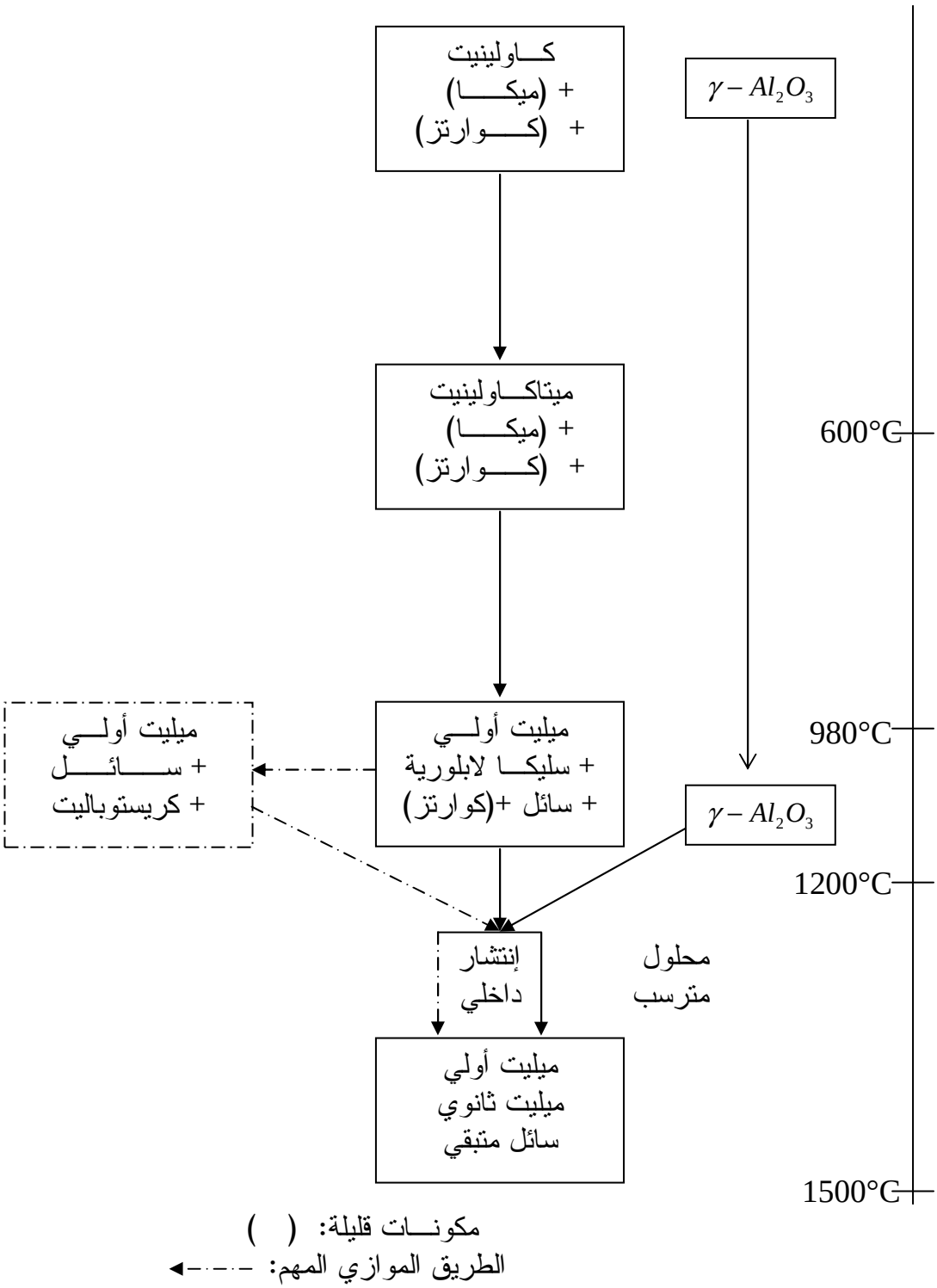
قام أيضا يوشيدا [55] بتحضير الميليت إنطلاقا من الكاولان والجيبسيت (*Gibbsite*) بطريقة السحق الجاف ، حيث قام بسحق الخليط سحقا جافا لمدة 240 ساعة حتى تحصل على جزيئات كروية يتراوح قطرها بين $0.2\,\gamma$ و $0.3\,\mu m$.

إن الخليط المسحوق لمدة 240 ساعة ، يشكل طور سبينال ، والميليت بعد تسخينه في درجة حرارة صغيرة تقدر بحوالي 950°C ، وقد اعتبرت طريقة السحق الجاف طريقة فعالة لتعزيز عملية التكوين للميليت . كما أن طاقة التنشيط لتكوين الميليت من العينات المسحوقة لمدة 240 ساعة قد نقصت إلى $544Kj.mol^{-1}$ بدلا من $1047\ Kj.mol^{-1}$ للعينات غير المسحوقة بهاته الطريقة .

ثوابت الشبكة البلورية للميليت المكوّن من العينات المسحوقة بطريقة السحق الجاف لأزمنة مختلفة والمسخنة إلى 1500°C لمدة ساعة كانت متماثلة في القمة مع تلك التي تخص تركيبة الميليت $3Al_2O_3.2SiO_2$.



الشكلII.2– يبين أطياف الأشعة السينية للكاولينيت α - Al_2O_3 المسخنة عند 1150°C و 1300°C و 1400°C و 1500°C و 1600°C لمدة زمنية قدرها 4 ساعات . حيث m و c و a هي الميليت والكريستوباليت والألومينا على الترتيب [54] .



الشكلII.3: يبيـــن سلسلة التفاعلات الأساسية في الكاولينيت– ألومينا [54].

II.2.3- تشكل الميليت بواسطة الكاولينيت.

الكاولينيت بتسخينها تتحول إلى ميليت عن طريق عدة مراحل مترابطة مع بعضها البعض لتعطي سلسلة من التفاعلات موضحة كما يلي :

$$2\ Al_2(OH)_4[Si_2O_5] \xrightarrow{} \xrightarrow{>550°C} \underset{\text{الميتاكاولان}}{2\ Al_2Si_2O_7} + 4\ H_2O$$

$$\xrightarrow{} \xrightarrow{\geq 980°C} \begin{cases} 0.375\ Si_8[Al_{10.67}\square_{5.33}]\ O_{32} + SiO_2 \\ \underset{\text{سليكا غير بلورية}}{0.188\ Al_8[Al_{13.33}\square_{2.66}]\ O_{32}} + \underset{\text{طـــور سبينـــال}}{4\ SiO_2} \end{cases}$$

$$\geq 1000°C \xrightarrow{} \underset{\text{3/2 ميليت}}{0.67\ (3\ Al_2O_3.2\ SiO_2)} + \underset{\text{سليكا غير بلورية}}{2.67\ SiO_2}$$

ملاحظة: $\square$ = فراغات .

II.2.4- تشكل الميليت من الكيانيت (*Kyanite*) والأندلوزريت (*Andalusite*) والسيليمانيت (*Sillimanite*) .

يمكن تحضير الميليت إنطلاقا من متعدد الشكل سليكات الألومنيوم المعدنية من بينها الكيانيت ، الأندلوزيت ، السيليمانيت ، والتي لها صيغة إجمالية Al_2SiO_5 . حيث تتحول إلى 3/2 ميليت وسليكا(SiO_2) ، ويتم تحضير الميليت بهاته الطريقة بالتسخين عند درجة حرارة مرتفعة وفي شروط مؤكسدة وفقا للتفاعل التالي :

$$\underset{\text{كيانيت ، أندلوزيت ، سيليمانيت}}{3\ Al_2SiO_5} \xrightarrow{} \underset{\text{3/2 ميليت}}{3\ Al_2O_3.2\ SiO_2} + \underset{\substack{\text{سليكا عديمة الشكل} \\ \text{كريستوباليت}}}{SiO_2}$$

ومن خلال رفع درجة الحرارة للكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت فإننا نستطيع ملاحظة مجال التحولات لكل مركب كما هو موضح في الجدولII.1 .

جدول1.II:يوضح قيم درجات حرارة التحول للكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت لمساحيق ($\leq 40\mu m$) [30] .

درجة الحرارةC°	الكيانيت	الأندلوزيت	السيليمانيت
بداية التحول	1150	1250	1300
نهاية التحول	1300	1500	1700
مجال التحول	150	250	400

أ- **طبيعة طور السليكا المتشكل أثناء التفكك الحراري للكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت.**

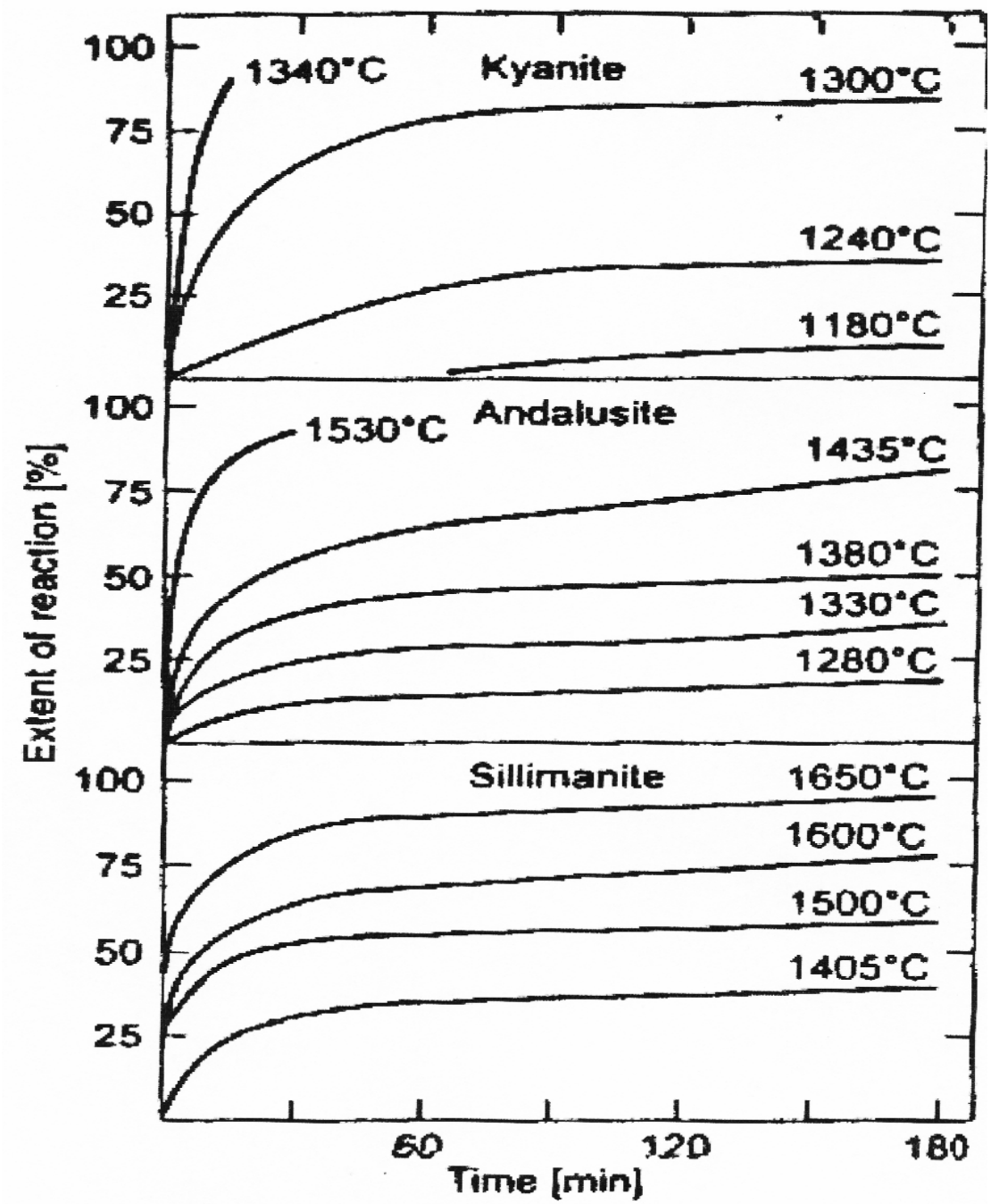
التحولات الناتجة عن الحرارة للأندلوزيت والسيليمانيت والتي تعطي 3/2 ميليت ، تنتج سائلا غير بلوري من SiO_2 كناتج ثانوي . أما الكيانيت فينتج سليكا وكريستوباليت .

إن تنوي (*Nucléation*) الكريستوباليت يحدث بسهولة أكبر أثناء التفكك الحراري للكيانيت عنه مما هو في حالة الأندلوزيت والسيليمانيت . كما أن البحث عن بلورات أحادية (*Single-Crystal*) والتي قام بها العالم سالفلد (*Saalfeld*) أظهرت بأن الكريستوباليت لديه علاقة بنيوية معروفة مع الكيانيت وأن الإتجاه [111] في المكعب للكريستوباليت يكون موازيا للمحور C في الميليت الناتج حديثا . ومنه يمكن أن تخفض طاقة التنوي إلى درجة أن تبلور الكريستوباليت يفضل نسبيا على تشكل خليط من السليكا SiO_2 [30] .

ب- **حركية التحول الحراري للكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت إلى ميليت .**

لقد قاما كلا من ويلسون (*Wilson*) وماجديك (*Majdic*) (*1979،1980،1981*) بدراسة حركية هذا التحول ، فوجدا أن منحنيات التحول ترتفع بسرعة بصورة شاقولية تقريبا ثم تصل إلى أقصى قيمة بعد مدة زمنية طويلة كما هو موضح في الشكل 4.II .وسبب طول فترة التنوي راجع إلى صعوبة تشكل نويات الميليت في الكيانيت ، نظرا للإختلاف الكبير في بناها البلورية . لقد اقترحا بأن الإنتشار في الحالة الصلبة والذي يشكل المرحلة الأكثر بطئا هو الذي يتحكم في سرعة تحول الكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت ، كما أن الألمنيوم والسيليكون وذرات الأوكسجين لها دور كبير في عملية الإنتشار. فتحول وحدة بنيوية لـــAl_2SiO_5 إلى حجم مساو إلى 3/2 ميليت يستلزم نزع سيليكون ، أوكسجين وإضافة ذرات من الألمنيوم .

ومنه فإننا نقول بأن التناقص في سرعة التفاعل والمرتبط بشدة مع الزمن يمكن تفسيره بالإنتشار إلى مسافات أكبر ، نتيجة لتشكل طبقة سطحية من السليكا SiO_2 على بلورات الميليت الناتجة حديثا.



الشكل4.II:يبين تغيران نسبة التفاعل بدلالة الزمن عند درجات حرارة مختلفة أثناء تشكل الميليت بواسطة الكيانيت والأندلوزيت والسيليمانيت[30] .

(*After Shneider and Majdic,1979,1980,1981*)

3.II- تحضير الميليت من الكاولان بالمعالجة الكيميائيـــة .

يتم تحضير الميليت من الكاولان ، بمعالجة هاته الأخيرة حراريا حسب التفاعل التالي:

$$3\,(Al_2O_3.2\,SiO_2.2\,H_2O) \xrightarrow{T°C} 3\,Al_2O_3.2\,SiO_2 + 4\,SiO_2\uparrow + 6\,H_2O$$

ثم يعالج الناتج كيميائيا بواسطة محلول من فلور الهيدروجين (HF) حسب التفاعل التالي:

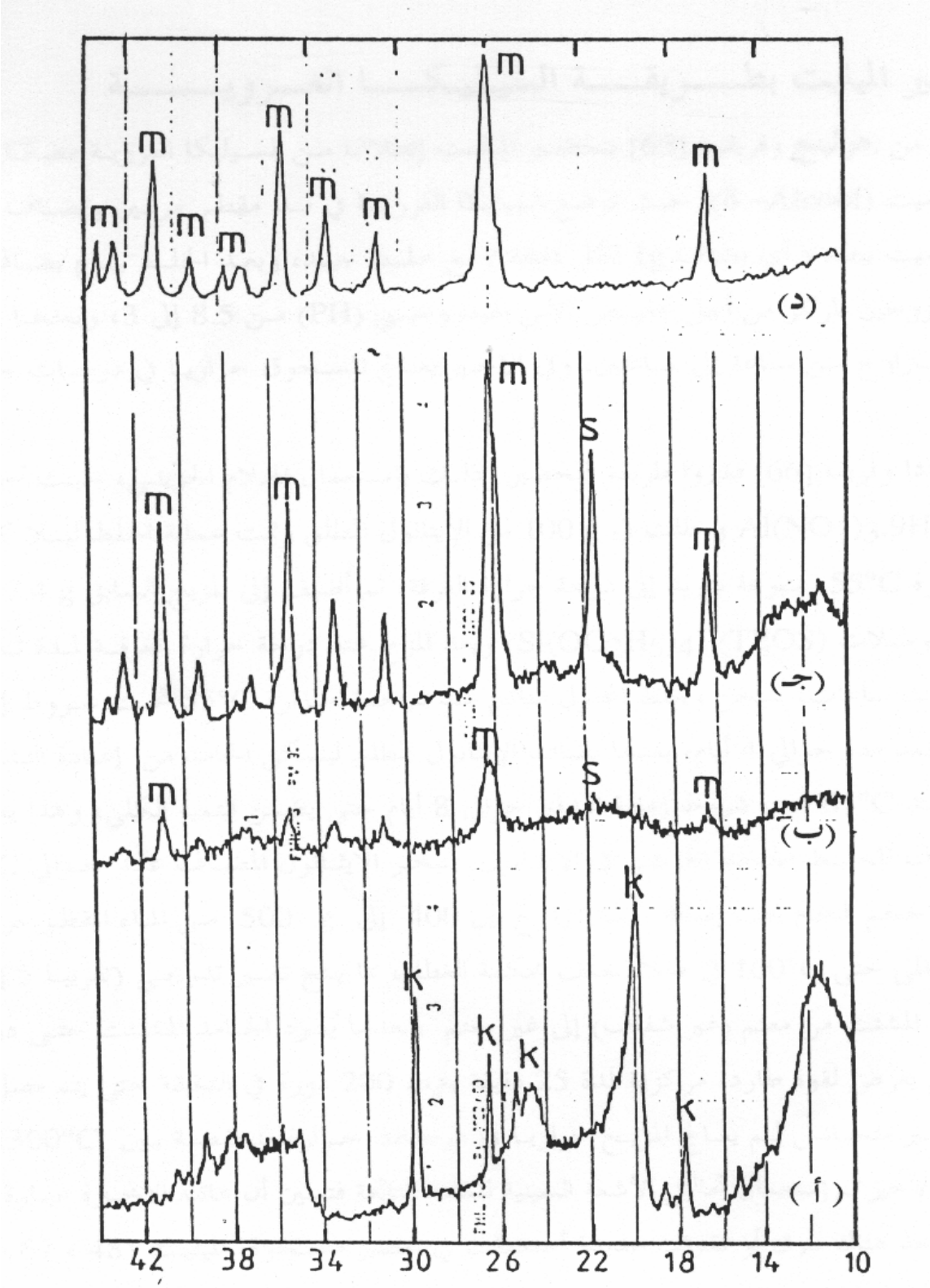
$$SiO_2 + 6\,HF \longrightarrow SiF^{-2} + 2\,H_2O + 2\,H^+$$

وهذا ماقام به كل من حرابي وفريقه[4] بتحضير الميليت انطلاقا من كاولان جبل دباغ من نوع (DD3) ، وذلك باستعمال طرق كيميائية من أجل نزع السليكا الحرة الناتجة عن تحول الكاولان عند معالجتها حراريا فوق الدرجة 1100°C ، ثم أخذت المساحيق وسخنت في الهواء عند درجات حرارة مختلفة بين 300°C و 1350°C خلال أزمنة مختلفة ، وبعدها عولج الخليط الناتج بمحلول من حمض الفلور لنزع طور السليكا باستعمال خلاط ، تم تحليل العينات المعالجة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية ، كما يوضحه الشكل5.II .
إن الطيف (أ) يمثل طيف الإنعراج للكاولان قبل المعالجة ، بينما الطيفان (ب) و (ج) يمثلان طيفا الإنعراج للكاولان المعالجة عند 980°C و 1100°C على التوالي ، أما الطيف (د) فتم الحصول عليه بعد المعالجة الكيميائية . ونستطيع تلخيص التفاعلات أثناء التسخين وفي نهايته كالتالي [56] :

$$2\,SiO_2.\,Al_2O_3.2\,H_2O \xrightarrow{T°} 2\,SiO_2.Al_2O_3 \longrightarrow 1/2\,(3\,SiO_2.2\,Al_2O_3) + 1/2\,SiO_2$$

$$\longrightarrow SiO_2.Al_2O_3 + SiO_2 \longrightarrow 1/3\,(2\,SiO_2.3\,Al_2O_3) + 4/3\,SiO_2$$

لقد بينت الدراسة السابقة أن التحول إلى ميليت في هذه الحالة يبدأ عند درجة حرارة صغيرة وهي 980°C وينتهي في حدود الدرجة 1100°C تقريبا ، مع تكوين كل من الكريستوباليت والميليت كليهما مع طور لا بلوري يمكن افتراضه أنه SiO_2 ، أما الطيف (د) والذي يطابق طيف الميليت التجاري فتم الحصول عليه بمعالجة كيميائية بمحلول(% 10)HF للكاولان المعالجة عند 1100° ، وكان متوسط حجم حبيبات الميليت المتحصل عليه أصغر من $100\,\mu m$. وتم كذلك ملاحظة أن الجزيئات التي لها حجم كبير صعبة الانحلال في محلول (% 10)HF ، بينما التي لها حجم صغير هي سهلة الانحلال فيه .ولإمكانية نزع طور SiO_2 فإنه يجب خلط المسحوق المعالج حراريا بمحلول HF خلطا جيدا . وأخيرا تمكنوا من تحويل 20g من الكاولان المعالجة حراريا عند 1100°C إلى ميليت بصفة كلية بإضافة 100 ملل من(% 10)HF .



الشكل5.II: يمثل أطياف الإنعراج لمادة الكاولان قبل معالجتها (أ) وبعد معالجتها عند 980°C (ب)وعند 1100°C (ج) ، ومعالجة كيميائية (د) حيث m و s و k هي الميليت والكريستوباليت والكاولان [4].

4.II- تحضير الميليت بطريقة السليكا الغروية.

قام كل من هولينج وفريقه [49] بتحضير الميليت إنطلاقا من السيليكا الغروية مضافا إليها مسحوق البوهيميت ($\delta - Alcool$) ، حيث توضع السيليكا الغروية في ماء مقطر مرتين ويضاف إليها مسحوق البوهيميت ببطء وذلك بمعدل 1g لكل دقيقة مع خلط جيد .

بعد الخلط بيوم يضاف إلى المزيج حمض الآزوت المركز من أجل تخفيض الأس الهيدروجيني (PH) من 8.5 إلى 3 ، وبعدها يجمد المزيج في مدة تتراوح من ساعة إلى ساعتين ، وفي الأخير يعالج المسحوق حراريا في درجات حرارة منخفضة .

بالنسبة لأوكادا وفريقه [59] فقد غيروا طريقة التحضير وذلك باستعمال الهلام الجزيئي ، حيث تم أخذ 100g من $Al(NO_3)_3.9H_2O$ وأذيبت في 100g من الإيتانول المطلق وتمت عملية الخلط ليلة كاملة عند درجة الحرارة 55°C ، أتبعت بتبريد إلى درجة حرارة الغرفة ثم أضيف إلى المزيج السابق 17.4g من مركب التتراكسوسليكات $[Si(OC_2H_5)_4]$ (TEOS) وبعد المزج عند درجة حرارة الغرفة لمدة تتراوح بين ساعتين وثلاث ساعات ، يسخن ويخلط المحلول الناتج عند درجة حرارة 55°C تحت شروط إعادة التدفق حتى التجمد لمدة حوالي أربعة أيام ، ثم يضاف بعدها الإيتانول المطلق ليتمكن الطورالجامد من إعادة التشتت ، ويستمر الخلط عند 65°C تحت شروط إعادة التدفق لمدة حوالي ثمانية أيام حتى يضمن التميه الكلي ، وهذا يعطي تشتتا غير شفاف للخليط الجامد الجزئي في الإيتانول .

يتبخر الإيتانول المضاف عند حوالي 70°C ، وللمحافظة على حجم النظام فإنه يجب إضافة كمية تتراوح بين 400 إلى 500g من الماء المقطر مرتين ، والهلام المشتت يغلي حتى100°C في مغلات نصف محكمة الغطاء ، ممّا ينتج تغير تدريجي (يستغرق من 5 إلى 6 ساعات تقريبا) للجامد المشتت من معتم (غير شفاف) إلى غير معتم ، وبعدها يبرد الجامد المشتت حتى درجة حرارة الغرفة . ثم يعرض لقوة طاردة مركزية لمدة 25 دقيقة بتردد 200 دورة في الدقيقة ، حتي يتم فصل أي جامد مجهري غير متجانس. ثم يعالج المزيج حراريا في درجات حرارة منخفضة بين 1300°C إلى 1350°C.

وفي الأخير تم استعمال تحاليل الأشعة السينية للمادة الناتجة فتبين أن هاته الأخيرة عبارة عن ميليت نقي .

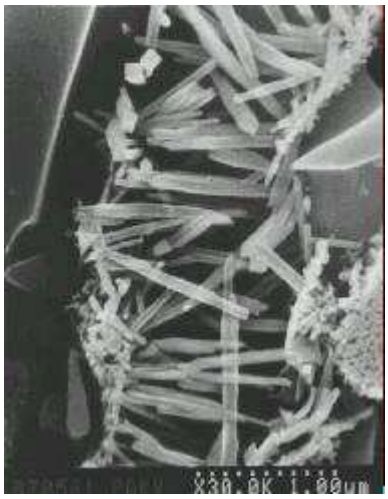
5.II- تحضير الميليت بطريقة المحلول الجامد(*Sol-gel*) .

توجد هناك طرق أو تقنيات عديدة استعملت في تحضير مسحوق الميليت[48،65،66]

من بينها تقنية المحلول الجامد والتي تعطي خليط ممتاز للمواد الإبتدائية وتجانس كيميائي جيد للناتج . ويحضر الميليت بهاته التقنية من عدة مواد أولية مختلفة من بينها :

خليطين من الكوكساید (*Alkoxide*) [67] عادة التتراكسوسليكات (TEOS) و S- بتوكسيد الألمنيوم (*Aluminium.s-butoxide*) وخليط لأملاح غير عضوية والكوكساید لمادة نترات الألمنيوم و (TEOS) من محاسن هاته التقنية هو أن درجة الحرارة اللازمة للتلبيد تكون منخفضة عن درجة التلبيد في تقنيات أخرى ، ولكن أغلب السلبيات في هذه التقنية ناتج عن الزمن الطويل لحدوث التفاعلات وكذلك المواد التي تؤثر سلبا على التلبيد من بينها الغازات المنطلقة .

لقد بين مروز[*MROZ*] [31] أن إضافة كميات صغيرة من بلورات الميليت إلى الجامد تؤدي إلى بنية صغيرة مختلفة . كما أن كمية مهمة (4% بالوزن) تعطي بعد التلبيد عند الدرجة 1700°C لمدة 3 ساعات بنية كثيفة ذات حبيبات متساوية المحاور. كما يمكن لتركيز ضعيف من الميليت البلوري (0.125 % وزن) أن يولد بنية مجهرية (*Microstructure*) بعد التلبيـــد ذات توزع ثنائي الشكل (*bi-modale*) للحبيبات ، الكبيرة منها تكون إبرية الشكل والصغيرة تكون متساوية المحاور (*équiaxiaux*) (الشكل6.II) . كما يوضح (الشكل7.II) صورة لتشكل الميليت الناتج بعد التلبيد .



الشكل6.II:البنية المجهرية لعينة من الكاولان معالجة عند الدرجة 1250°C أخذت عن طريق جهاز المسح الإلكتروني[13].

الشكل7.II:تشكل الميليت بعد التلبيد ($Al_6Si_2O_{13}$)[13].

II.6- التقنيات المستعملة في معايرة العينات.

II.6.1- التحليل عن طريق جهاز حيود الأشعة السينية (DRX).

تعتبر أشعة X إشعاعات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية قصيرة جدا (مابين 0.01 و 5nm تقريبا) .

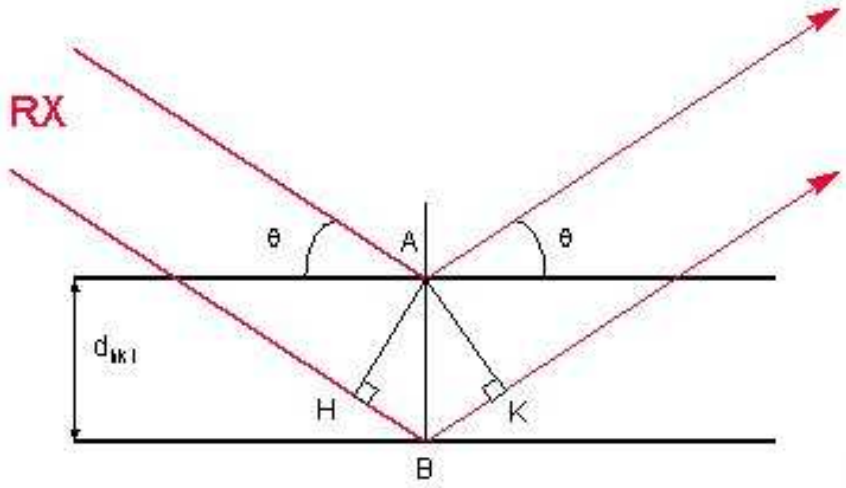
نظرا لخصائصها فإن أشعة X تستعمل في عدة مجالات ولأغراض مختلفة ، من بينها إعطاء معلومات حول البنى البلورية . إن مبدأ أشعة X يتمثل في وجود تأثير بينها وبين المادة المراد تحليلها.

لنفرض أن لدينا جملة مستويات شبكية بلورية متوازية ، البعد بينها (d) ، وأن هناك أشعة طول موجتها (λ) ترد إليها بزاوية (θ) كما في الشكل II.8 . تتداخل الأشعة المنعكسة لتعطي أهداب إضاءة أعظمية عندما يساوي فرق المسير بينها عددا صحيحا من أطوال الموجة حسب قانون براغ (*Bragg*) :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

هذا القانون هو نتيجة لدورية الشبكة الفراغية ، ولا ينطبق إلا عندما تكون $\lambda \leq 2d$ وذلك هو السبب في عدم صلاحية الضوء المرئي لهذا الغرض . لعل أبسط طرق الدراسة من الوجهة التكنولوجية هي طريقة دراسة المساحيق بأشعة X حيث يضغط مسحوق المادة البلورية في أنبوب شعري من الزجاج ويوضع في مركز الجهاز بحيث تكون أشعة X المستعملة طول موجتها ثابتا ، والمتحول هو زاوية الورود (θ) ، حيث أن المسحوق يحتوي بصورة مستمرة على بلورات تصنع مستوياتها الذرية زوايا (θ) مع الشعاع الأولي .

تسجل الأشعة المنعرجة على أجهزة تسجيل لتعطي وثبات ذات سعات تتناسب مع شدة الضوء المنعكس . كل مكون بلوري له طيف إنعراج يميزه ويمكن التعرف على ذلك ببطاقة (ASTM).



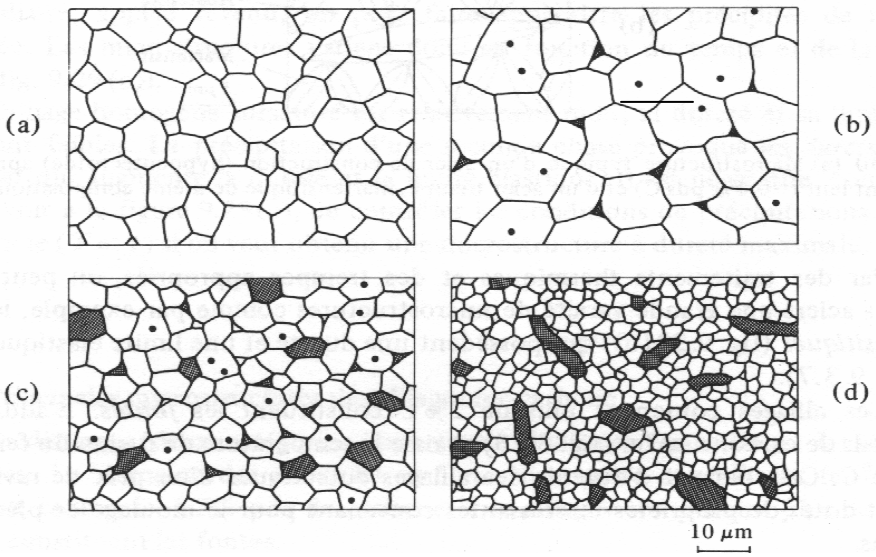
الشكل II.8: أشعة « X » الواردة والمنعرجة لجملة مستويات شبكية بلورية متوازية البعد .

IV.2.7-البنيـــة المجهريـــة.

البنية المجهرية للمواد المتحصل عليها بعد التلبيد لها أهمية كبيرة ومتعلقة بالسحق الجيد للمادة ومعالجتها . والمواد الملبدة تحتوي عموما على حبيبات بلورية (*cristallins*) وفراغات .

الشكل II.9 يوضح بأن الفراغات يمكن أن تأخذ أشكالا متغيرة . وفي بعض المواد فإن الفراغات توجد فيها على شكل مجموعة ذات سمك صغير جدا (فراغات شعرية) تنتشر في كافة المادة ، نسميها بالفراغات المفتوحة (*Porosité ouverte*) .

إن الدراسة المجهرية للميليت الملبد بينت بأن بلورات الميليت تأخذ شكل إبر سوداء وهذا مايوضحه (الشكلII.10) لبنية مجهرية من البورسلان المكون من بلورات الكوارتز حيث نشاهدها على شكل حبيبات بيضاء متعددة الوجوه (*Polyédriques*) ، وبلورات من الميليت منتشرة في وسط زجاجي ، كما توجد بقع سوداء تمثل الفراغات .



الشكلII.9: مخطط لبنية مجهرية لفخار.

a-حبيبات متراصة بدون فراغات . b – حبيبات متراصة مع وجود فراغات صغيرة .

c- مع وجود فراغات مثل الحبيبات . d – مع وجود فراغات مفتوحة [87] .

الشكلII.10:البنية المجهرية للبورسلان المركب مع بلورات كوارتز[87] .

3.6.II- قيـــاس التمـــدد الحراري DILATOMETRIE

عند تسخين العينات فإن ذرات المواد تتأثر بالحرارة فتهتز حول وضعيات توازنها . كما أن انتقال المادة أثناء عملية التلبيد يجري وفق ميكانيزمات مختلفة فبعضها يؤدي إلى انكماش في العينة والبعض الآخر يحدث دون انكماش ، كما يوضحه الشكلII.11 .

أ- بدون انكماش:الحبيبات تلتصق مع بعضها البعض لتشكل عنق وأهم ميكانيزم يمكن أن يستعمل في هذه الحالة هو التبخر والتكثف والإنتشار السطحي.

ب- مع انكماش : تتداخل الحبيبات وتتقارب مراكز الكريات وأهم ميكانيزم يستعمل في هذه الحالة هو الإنتشار الحجمي والتمدد .

إذن يمكن القول بأن إعادة التنظيم للبلورات ، وزيادة مساحات التلامس[90] بين الحبيبات وانخفاض أبعاد الفراغات ثم اختفائها يؤدي إلى انكماش في الحجم الظاهري للعينة ويكون مقداره بالحجم $\frac{\Delta V}{V_0}$ ويساوي ثلاث مرات من الانكماش الخطي $\frac{\Delta l}{l_0}$ في حالة عينات متعددة البلورات ، حيث يكون هناك تماثل للمناحي .

معامل التمدد الطولي α يعطى بالعلاقة التالية: $\alpha=\frac{\Delta l}{l_0 \Delta T}$

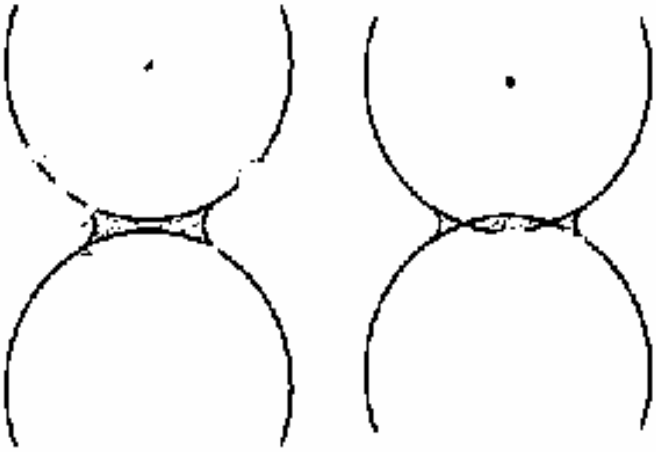
معامل التمدد الحجمي يعطى بالعلاقة: $\beta=\frac{3\Delta l}{l_0 \Delta T}$

l_0: الطول الإبتدائي للعينة.

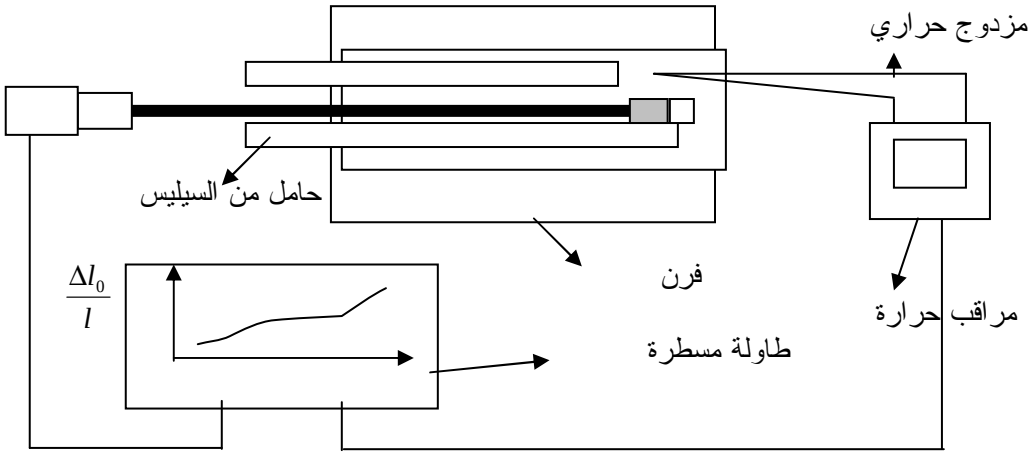
Δl :تمدد العينة عند درجة حرارة T.

ΔT :التغير في الحرارة $(T\text{-}T_0)$ حيث T_0 درجة الحرارة العادية.

إن هذا الانكماش يترجم على المستوى الماكروسكوبي بتمدد المواد . ويمكن تحديده بمعامل التمدد الخطي α أو الحجمي β . إن الجهاز المستعمل في عملنا هو مقياس التمدد من نوع *ADAMEL* (*DI24*).وحامل العينة هو من الألومين.كما أن أساس تشغيل الجهاز موضح في الشكلII.12 .



الشكل11.II:مخطط لكريات متلامسة وكريات متداخلة



الشكل12.II:رسم تخطيطي يوضح مبدأ تشغيل جهاز مقياس التمدد ADAMEL DI 24.

ملـــخـــــص:

من خلال مارأينا في هذا الفصل فإنه يمكننا تحضير الميليت بعدة طرق،والطريقة التقليدية قد يكون العائق الوحيد فيها هو وجود الشوائب نسبيا في المواد الأولية.كما يمكن تحضير الميليت عن طريق مزج الألومين والسليكا،أو بطريقة خلط الألومينا بالكاولينيت الذي يتم فيه نزع الماء في المرحلة الأولية من الكاولينيت ليتشكل الميتاكاولينيت يتبع بتكوين ميليت أولي وفي درجات حرارة أعلى من 1300°C يتكون الميليت الثانوي.
وبتحضير ثلاث عينات باستعمال طريقة المساحيق التقليدية وعند شروط تجريبية مناسبة،وبعد إجراء تحليل لكل عينة عن طريق جهاز حيود الأشعة السينية تبين أن الميليت يتشكل بصورة واضحة في حدود الدرجة 1400°C فما فوق.إلا أن هذه الطريقة تكون فيها طاقة التنشيط اللازمة لتكوين الميليت عالية ويفضل تخفيضها باستخدام طرق أخرى،مثل تحضير الميليت إنطلاقا من الكاولان والجيبسيت بطريقة السحق الجاف.

مقـدمـــــــة

إن طريقة تحضير الميليت وجعله مادة حرارية ذات خصائص ميكانيكية عالية ،تتطلب منا فهم الآلية التي يتم بها تلبيد الميليت ودراسة العوامل المؤثرة على التلبيد وهذا ماسنتناوله في هذا الفصـــل.

نعني بكلمة تلبيد (*Sintering*) تجميع الدقائق الصلبة للمادة الملبدة عند درجة حرارة عالية وإلغاء الفراغات حتى نحصل في الأخير على مواد لها مسامية دنيا(فراغات قليلة) .

ولكي نفهم هاته العملية أكثر وكيفية حدوثها فإننا تطرقنا في هذا الفصل إلى :

- آليات التلبيد .
- مميزات التلبيد .
- أنواع التلبيد .
- العوامل المؤثرة على التلبيد .
- طرق التنشيط والتنظيم .

الفـصـــــــل الثـــــالث
التلبيـــد

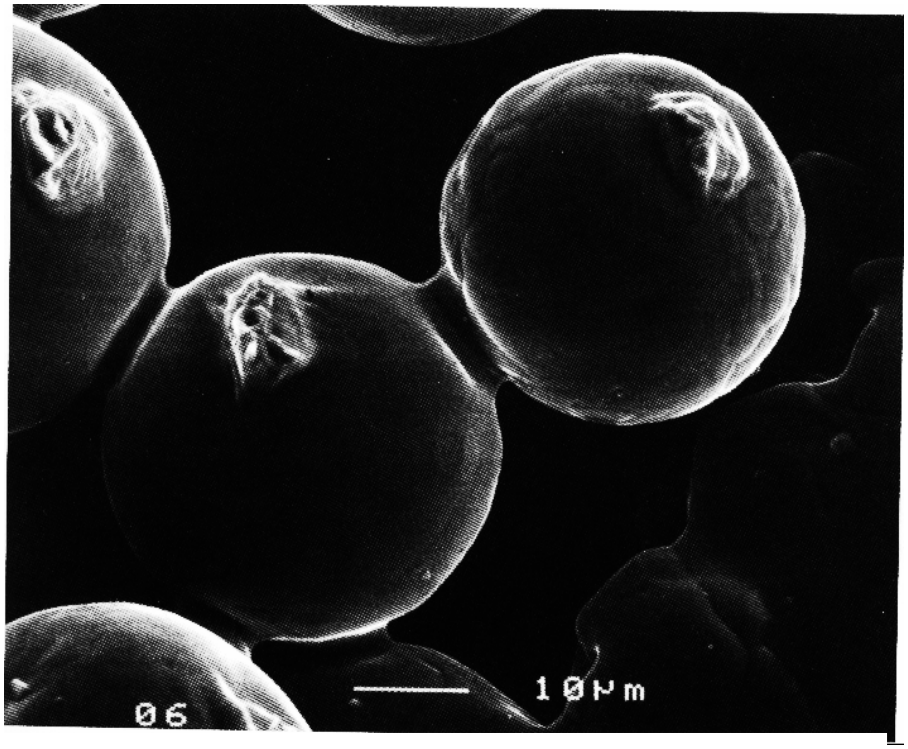
III.1- تعريف:

نعني بالتلبيد المعالجة الحرارية لمادة تكون عبارة عن حبيبات أو تجمعات لحبيبات مصحوبة بمايلي:

-نقص في الأبعاد الأولية للعينة وزيادة في الكتلة الحجمية .
-زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.
-نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة ، الناتج عن نمو الحبيبات .
-تحسن في الخواص الميكانيكية .
-نقص كبير في الفراغات .

إنطلاقا من المواد المسحوقة تضغط كمرحلة أولى حتى نحصل على قطعة متراصة ، إلا أن هذه الأخيرة تكون فيها نسبة الفراغات بالحجم كبيرة من 25 % إلى 60 % .
وفي المرحلة الثانية نقوم بتكليس القطعة عند درجات حرارة عالية فتبدأ حبيبات المادة المسحوقة بالإقتراب لتلتحم مع بعضها البعض ، وهذا ما نسميه بالتلبيد (*Sintering*) كما يوضحه (الشكلIII .1) .

ثم تتشكل فجوات لتكوّن فراغات والتي تلغى بعد ذلك تدريجيا ، ونسمي هاته المرحلة بمرحلة التكثيف (*Densification*)[90] .



الشكل1.III: تشكل عنق بالتلبيد لحبيبات من الفولاذ(*Acier*) شوهدت بواسطة مجهر إلكتروني ماسح بعد تكليس لمدة 16 ساعة عند 1000°C. (CNRS/UNIV.BOURGONE) .

1.1.III-آليـــات التلبيـــــد:

الطريقة التي تتكاثف بها الحبيبات أو تلتصق ببعضها البعض ، أو تنمو تختلف باختلاف نوع هذه الحبيبات ، وشروط التجربة المستعملة في المعالجة الأولية لها .

هناك الكثير من العوامل التي تفرض نفسها في اتباع طريقة معينة عند التلبيد ، من بينها مكوّنات الحبيبات (مركب واحد ، عدّة مركبات) ، حالتها الفيزيائية أثناء التلبيد (صلبة ، تحوي طور سائل) ، قابليتها للإنتشار أو التبخر، أو التكثف ، بالإضافة إلى اللدونة وقابليتها للتشكيل .

في البداية سنقوم بدراسة أهم آليات التلبيد لطور واحد في حالته الصلبة ، ثم في حالة وجود طور سائل مساعد .

1.2.III- آلية التلبيد في الحالة الصلبـــة:

لقد وضعت هاته الآلية بالإعتماد على عينات بسيطة نسبيا ، و يفترض أن الحبيبات قبل معالجتها كروية الشكل ، ولها نفس الحجم ، ومنتظمة التوزيع على كامل العينة [33] .

عند إعطاء العينة طاقة حرارية (عن طريق التسخين) معنى هذا أن الحبيبات سوف تكسب طاقة حرارية زائدة ، هذه الطاقة تؤدي بالحبيبات إلى البحث على حالة فيزيوكيميائية أكثر استقرارا من جهة الترموديناميك ، أي للوصول إلى حالة تكون فيها الطاقة الداخلية للحبيبات لها قيمة دنيا.

تتعلق هاته الأخيرة بالطاقة السطحية الإجمالية للنظام ، وبالعيوب البلورية ، سواء منها السطحية أو الخطية ، أو النقطية [25،33،86] . فكلما قلت المساحة الإجمالية للحبيبات (بنموها) ، أو العيوب البلورية (باختزالها) نقصت الطاقة الداخلية للنظام .

تختلف طرق استقرارية النظام باختلاف المادة المعالجة . وفيما يلي سنتعرف على بعض هذه الطرق (الآليات) .

2.2.III- آلية التبـــخـــر فالتكثـــــف:

عند تسخين المادة الصلبة إلى درجات حرارة معينة بحيث تبقى في حالتها الصلبة ، فإن الحبيبات تبدأ في التقارب والتلاصق مماسيا فيما بينها[25،33،86] ، مشكلة فيما بينها مناطق مشتركة يكون مداها قصيرا جدا إذا ما قورنت بقطر الحبيبات .

بأخذ حبيبتين كجسم واحد (الشكل2.III) نجد بأن السطح الخارجي قرب المنطقة المشتركة يكون مقعرا ، ومحدبا في بقية المناطق . هذا التقعر في السطح يجعل الجسم غير مستقر ، ويشكل منطقة ذات ضغط منخفض [25،86] مقارنة ببقية المناطق الأخرى . فتبدأ الذرات المجاورة لهذه المنطقة بالهجرة إليها ، وذلك بالتبخر لإحداث توازن ترموديناميكي . يستمر التبخر والتكثف في نفس الوقت حتى يصبح الفرق في الضغط بين المناطق المشتركة ، وبين الحبيبات وما جاورها أقل من الطاقة اللازمة لجلب ذرة مـــا .

لقد وجد رياضيا أن بعد المنطقة المشتركة (x) يتناسب طرديا مع الجذر التكعيبي لكل من قطر الحبيبات (r) والزمن (t) عند ثبوت درجة الحرارة وفقا للعلاقة التالية :

$$\frac{x^3}{r}=\left[\frac{3\Pi\gamma P_0\Omega}{dKT}\left(\frac{m}{2\Pi RT}\right)^{1/2}\right].t=K_0t \qquad [25]$$

الثابت K يتعلق بنوع المادة ، ودرجة الحرارة المستعملة ، والضغط المسلط على العينة .
P_0 : الضغط البخاري عند الاتزان . ، d : الكثافة (*la densité du condensat*)
γ : الطاقة السطحية النوعية ($dyne.cm^{-1}$) ، Ω : الحجم الذري (cm^3)
K : ثابت بولتزمان ، R : الثابت العام للغازات m : كتلة المتبخر.
هذه العلاقة توصل إليها تجريبيا العالم(*Kingery*)عند تلبيده لملح الطعام "NaCl" [25،86].

3.2.III- آليـــة الإنتشـــار السطحـــي (*Surface Diffusion Mechanism*)

تعتمد هاته الآلية على الفرضية التالية :بالقرب من المنطقة المشتركة بين الحبيبتين (العنق) يكون تركيز الفراغات كبيرا وعكس ذلك في بقية مناطق الحبيبة .
لذا ففي حالة توفر شروط مناسبة مثل درجة الحرارة الكافية لتنقل الفراغات ، فإن هذه الفراغات تبدأ في الإنتشار سطحيا مغادرة العنق . كما تبدأ ذرات المادة في الإنتشار عكس إتجاه الفراغات أي في اتجاه العنق كما هو موضح في (الشكل3.III) [25،33] .
قننت الزيادة في بعد المنطقة المشتركة (x) رياضيا بدلالة كل من معدل قطر الحبيبات الوسطى (r) والزمن (t) فوجدت أنها تأخذ الشكل التالي:

$$\frac{x^7}{r^3}=\left(56\,\frac{D_s\delta_s\gamma\Omega}{KT}\right)t=K_1t \qquad [25]$$

D_s : معامل الإنتشار السطحي للمادة المتكونة من كريات . δ_s: سمك الطبقة السطحية .
حيث K_1 : ثابت يتعلق بنوع المادة المعالجة ، وكذا درجة الحرارة ، والضغط المستعملين .
لقد حققت هذه العلاقة من طرف الباحث كيزيمسكي (*Kuczymski*) [25] أثناء معالجته للكالسيوم (Ca) ، كما حققت أيضا من طرف الباحث سليجل (*Sligle*) [86] عند تلبيده للحديد.

4.2.III- آليـــة الإنتشـــار الحـــجمي(*Volume Diffusion Mechanism*)

تستند هاته الآلية أساسا على وجود فراغات بالقرب من المنطقة المشتركة ، وبين الخلل المتواجد في الفراغات المجاورة لمساحة الحبيبات البعيدة من العنق . إذن يوجد تدرج في تركيز الفراغات بين هاتين النوعين من المناطق فكلما اقتربنا من الجوار الأقرب للمنطقة المشتركة (العنق) بين حبيبتين كلما زاد التركيز.
يبدأ هذا التدرج في التركيز بالتناقص عند التسخين وذلك بهجرة الفراغات وانجذاب ذرات المادة الأم عبرحجم االحبيبات إلى المنطقة المشتركة .
يعبررياضيا عن بعد المنطقة المشتركة بين الحبيبتين (x) بالعلاقة التالية :

$$\frac{x^5}{r^2} = \left(\frac{5\,\Pi\, D\, \Omega\, \gamma}{2\, KT} \right) t = K_2 t \qquad [25]$$

زيادة على ذلك توجد آليات أخرى للتلبيد ، كالإنتشار عبر الحدود الحبيبية ، والتلبيد بمساعدة الضغوط الماكروسكوبية المسلطة على الحبيبات . يمكن تمثيل هاته الآليات السالفة الذكر في شكل مخططات كما هو موضح في الشكل (5.III،4.III،3.III،2.III) . كما استنتجت علاقة عامة لجميع الآليات السابقة تربط بين نمو الحبيبات وزمن التلبيد بثبوت درجة الحرارة وباستعمال عمليات تقريبية نجد العلاقة التالية :

$$GE(m)-G(0)E(m)=K.t$$

$$G(0) \prec\prec G \quad \Longrightarrow GE(m) = K.t$$

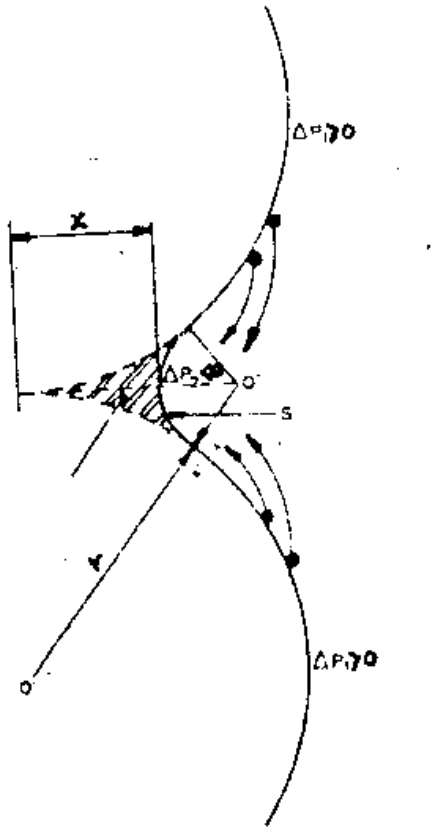
$$\Longrightarrow \quad m\log(G) = K' + \log(t)$$

$$\Longrightarrow \quad m\log(G(2)/G(1)) = \log(t(2)/t(1))$$

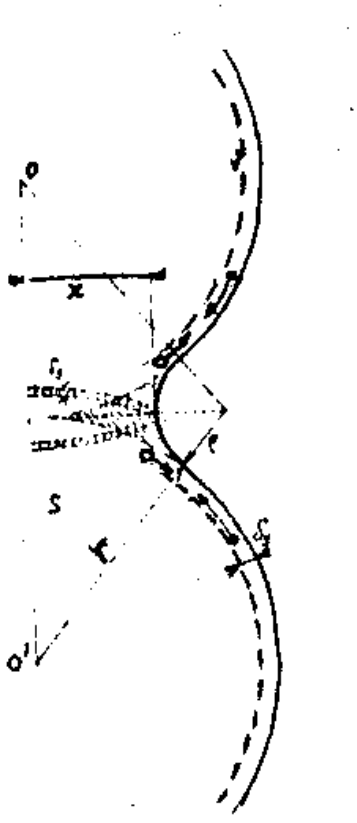
حيث $t(1)$،$t(2)$ زمني تلبيد مختلفين عند درجة حرارة تلبيد ثابتة .
و$G(1)$،$G(2)$ بعدا الحبيبات عند $t(1)$،$t(2)$ على الترتيب.
و m عدد طبيعي قيمته تختلف من آلية لأخرى [25] حسب ماهو موضح في الجدولIII.1.

جدولIII.1: قيم m لعدد من آليات التلبيد حسب الباحث سيزرون *Cizeron* [25]

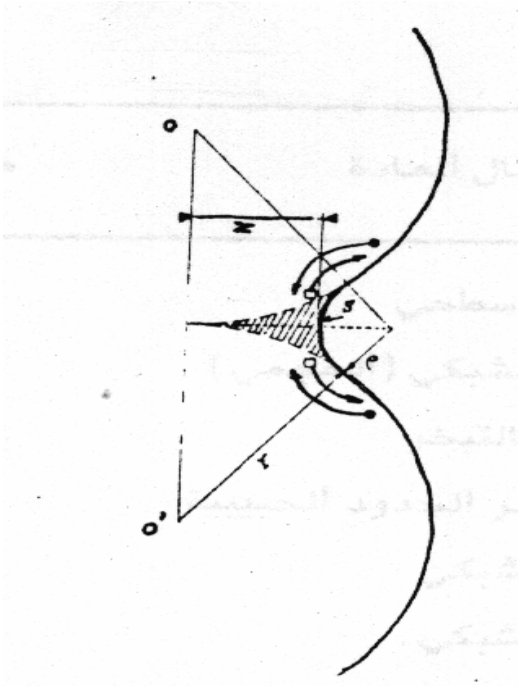
قيمة m	آلية التلبيد
2	التبخر فالتكثف
3	الإنتشار الحجمي
4	الإنتشار السطحي
4	الإنتشار عبر الحدود الحبيبية



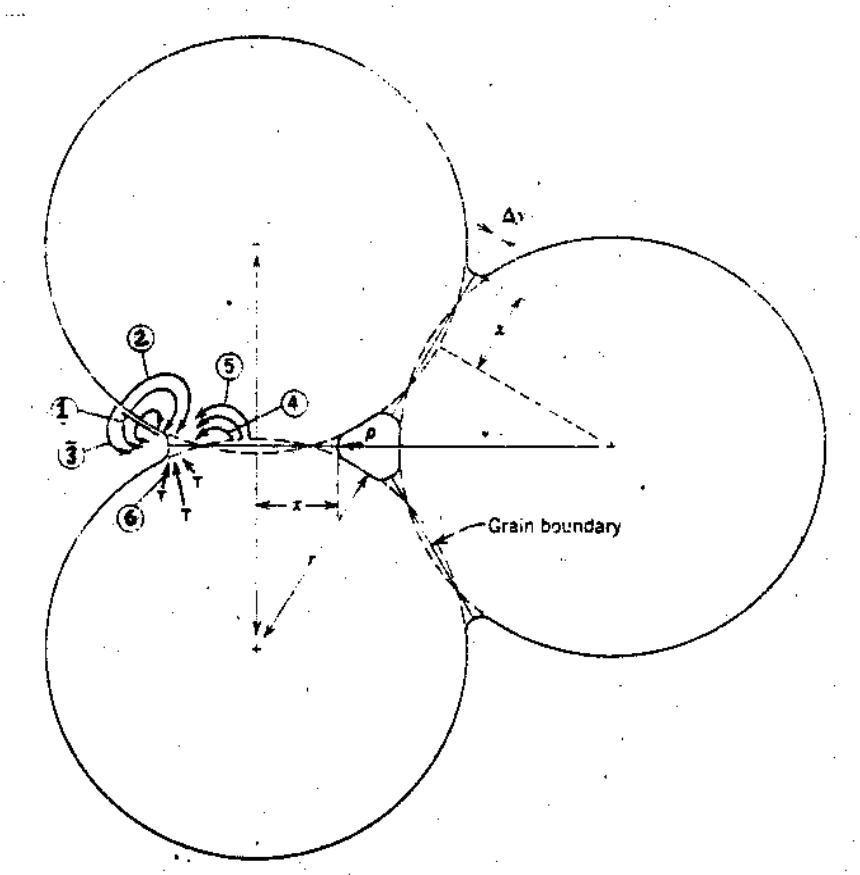
الشكلIII.2: آلية التبخر فالتكثف [25] .



الشكلIII.3: آلية الإنتشار السطحي [25] .



الشكلIII.4: آلية الإنتشار الحجمي [33] .



الشكلIII.5: الطرق الممكنة لانتقال المادة أثناء تلبيدها من طرف الباحث *Ashby* [86] .

يمكن توضيح كيفية إنتقال المادة عند تلبيدها والطرق المتبعة في ذلك عن طريق الجدولIII.2 .

الجدولIII.2: كيفية إنتقال المادة عند تلبيدها مع ذكر الطرق المتبعة في ذلك .

رقم الآلية	كيفيـــة انتقـــال المـــادة	مصـــدرالمادة
1	الإنتـــشـــــار السطـــحي	السطـــــح
2	الإنتـــشـــــار الشبكي(الحجمي)	السطـــــح
3	الإنتقـــال بالتـــبخـــــر	السطـــــح
4	الإنتقال عبر الحدود الحبيبية	الحـــدود الحبـــيبـــيـــة
5	الإنتـــشـــــار الشبكـــي	الحـــدود الحبـــيبـــيـــة
6	الإنتـــشـــــار الشبـــكي	الإنخـــــلاعـــات

III.3- آليـــة التلبـــيد بوجود طور سائـــــل

لقد وجد أن بعض المواد الحرارية لها درجات حرارة تلبيد عاليـــة ، مما يجعل تصنيعها يحتاج إلى طاقة كبيـــرة ، وللتخفيض من هذه الطاقة فإنه تضاف إلى هذه المواد مواد أخرى تشكل طورا أو أطوار سائلة في درجات حرارة أقل من درجة حرارة تلبيد المادة.

إذن وجود هذا السائل يسهل من عملية تكثيف المادة ، سواء تفاعل مع المادة الأم أم لا كما أن فعالية هذا التكثيف تعتمد على مايلي [33،86] :

- وجود كمية كافية من الطـــور السائل .
- إمكانية إنحلال الطور الصلب في السائل .
- الإنتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبية .

إن آلية التكثيف في هاته الحالة مردها إلى القوة الضاغطة التي يولدها الطور السائل عند توزعه على الحدود الحبيبية [86] ، فعندما يحاط السائل بالحبيبة وخاصة إذا كانت صغيرة الحجم فإن ذلك يدفعها إلى البحث عن حالة الإستقرار ، لأنها تكون قد اكتسبت طاقة كافية (ناتجة عن ضغط الطور السائل) للتحرك بسهولة .

يمكن للتلبيد أن يحدث بعدة طرق ، وذلك حسب المادة المعالجة ، وكمية ونوعية المادة المضافة . ويمكن تلخيصها فيما يلي [86] :

- تحدث إعادة ترتيب للحبيبات عندما يتكوّن الطور السائل مما يؤدي إلى تعبئة أكثر.
- يؤدي ضغط الطور السائل على الحبيبات إلى تشوهات لدنة وانزلاقات وهذا مايعطي إمكانية لإعادة ترتيب الحبيبات وبالتالي الحصول على كثافة أكثر.

-يمكن للحبيبات الصغيرة إن وجدت أن تنتقل عبر الطور السائل إلى مناطق التقعر للحبيبات الكبيرة وذلك لإحداث النمو الحبيبي وبالتالي كثافة أكبر.

ومما ذكر فإن آلية التلبيد بوجود طور سائل رغم إيجابيتها الإقتصادية ، إلا أن الخواص الميكانيكية للمادة الملبدة بهاته الطريقة تضعف ، ودرجة ضعفها تزداد بزيادة تركيز الطور السائل . كما أن درجة حرارة الإستعمال القصوى تنخفض[79] .

III.4- تنشـــيط التلبـــيد

لقد أشرنا سابقا أن التلبيد ماهو إلا خلاصة تفاعل بين حبيبات أولية أو تجمعات تكون مصحوبة بإعادة ترتيب لها يسمح بخروج الفراغات وبالتالي بلوغ كثافة أكبر. أما تنشيط التلبيد فيقصد به تسريع الإنكماش الحجمي النسبي للمادة الملبدة ، سواء بخفض مدة التلبيد عند درجة حرارة ثابتة ، أو بخفض درجة حرارة التلبيد في حد ذاتها .

التفاعل بين الحبيبات يبدأ عبر الحدود الحبيبية ، كما أن شدة هذا التفاعل (لنفس المادة المعالجة عند نفس الظروف) تبقى ثابتة لوحدة المساحة .

وللوصول إلى مساحة تفاعل أكبر فإنه يجب تصغير حجم الحبيبات ، فكلما كانت الحبيبات أصغر كلما كانت مساحة التلامس بينهما كبيرة وبالتالي كان التفاعل سريعا . ولتنشيط التلبيد وجد أن هناك عدة عوامل مرتبطة بعضها ببعض يجب اتباعها منها [45] :

-الطحن الجيد بواسطة مطحنة كهروميكانيكية .

-مفاعلة المادة المعالجة مع مواد كيميائية (كالإماهة) تسمح بالحصول على حبيبات صغيرة [25،33،45] هذا من جهة ، وكذلك من جهة أخرى فإن فعالية السطح (قابليته للتفاعل) تزداد بزيادة لا إنتظامه (تقعره) ، فكلما كان التقعر الذي تحويه الحبيبات كبير الحجم كلما كان الزمن اللازم لملإه عند التلبيد أكبر ، وفي نفس الوقت تتناقص مساحة التلامس بين مجمل الحبيبات .

-زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات ، ويكون ذلك إما كنتيجة لصغرها ، أو لتعرضها لضغط خارجي .

-الرفع من معامل الإنتشار ، المرتبط بتخفيض طاقة التنشيط ، ويمكن الحصول على هذا التخفيض بتشويه بلورات المادة أو بإدخال جزيئات أو ذرات شائبة .

هذا ومما يجدر أن نشير إليه أن شكل الحبيبات الذي يوافق فعالية أكثر للتلبيد بالنظر لإيجابيات وسلبيات كل شكل هو الشكل الكروي [33،45] لأنه عند بداية التلبيد تتشكل لنا مناطق من الحدود الحبيبية شديدة التقعر إضافة إلى أن توزع الفراغات على كامل العينة يكون منتظما.

III.5- تلـــبـــيـــد المـــيليـــت.

III.1.5- مميزات تلبيد الميليـــت.

يعتبر الميليت من المواد الحرارية القاعدية نظرا لما يمتاز به من خصائص فيزيائية جيدة ، مثل درجة حرارة إنصهار عالية ومعامل تمدد حراري ضعيف .

إن تلبيد مساحيق الميليت لكثافات عالية يتطلب عادة درجات حرارة عالية نسبيا ، وذلك بسبب انخفاض الإنتشار في الحجم ، وفي الحدود الحبيبية للميليت . ولتخطي هاته الصعوبات هناك دراسات عديدة إتجهت إلى التخفيض من درجة حرارة التلبيد دون المساس بخصائص الميليت الإيجابية . لهذا الغرض فإن الطرق التي اتبعت في سبيل تحقيق ذلك متعددة ومتنوعة ومن أهمها :

تحضير الميليت بتقنيات جديدة مثل المحاليل الجامدة والمحاليل الغروية والتي تعطي مساحيق ذات حبيبات دقيقة أقل من 1µm وبالتالي تخفيض درجة حرارة التلبيد إلى حوالي الدرجة 1200°C ، أو إضافة بعض الأكاسيد مثل MgO و CaO و ZrO_2...إلخ .

إن أهم هدف في هذا المضمار هو التقليل من تكلفة تصنيع هاته المادة وتحسين خصائصها ، وفيما يلي نتناول الطرق التجريبية التي استعملت من طرف الباحثين في التلبيد .

III.2.5- التلبيـــد بدون إضـــافات

إن أجدى طريقة لتلبيد الميليت الكثيف هي الصهر بواسطة أفران القوس الكهربائي ثم التشكيل ، لكن تبقى هاته الطريقة محدودة التطبيق نظرا لتكاليفها الباهظة بسبب ضرورة توفر درجة حرارة عالية أثناء المعالجة ، والأجهزة الدقيقة اللازمة لذلك .

إلا أن هناك طرق أخرى نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر:

- طريقة استعمال المحاليل الجامدة والمحاليل الغروية لتحضير الميليت ذو الحبيبات الدقيقـــــة .
- تـــــأثير الإضـــافات على تلبيد الميليت .

III.3.5- تلبيـــد الميليـــت المحضر بطريقة المحاليل الجامدة والغروية .

لقد وجهت عدة دراسات [65] نحو تحضير مساحيق الميليت ذو الحبيبات الدقيقة (ذو مساحة سطحية نوعية عالية) وذلك لخفض مساحة الإنتشار، وزيادة قوة التلبيد . وبالإضافة إلى تخفيض حجم الحبيبات يمكن زيادة التكاثف باستعمال المسحوق المتجانس والمتماسك ، والذي تكون فيه الحبيبات مجمعة لكثافة نسبية عالية مع غياب الفراغات الكبيرة.

كما يمكن تلبيد مسحوق الميليت المتراص الذي تكون حجم حبيباته أقل من $1\mu m$ بدون ضغط لكثافة نسبية عالية تفوق 98 % عند درجة الحرارة 1550 °C . ويمكن أيضا إستعمال درجات حرارة منخفضة للتلبيد ، باستعمال مواد مركبة والتي تتفاعل لتكوين الميليت بعد حدوث التكثيف . إلا أن هذه العملية تتطلب مراقبة جيدة لنظام الخلط ، وعملية خلط المواد المتفاعلة في حد ذاتها . فإذا تم خلط الألومينا والسليكا وكان حجم حبيبات هذا الخليط جدا من رتبة (nm) فإنه يحدث تحول إلى ميليت في درجات حرارة منخفضة جدا ، أما إذا كان حجم الحبيبات للخليط كبير جدا من رتبة (μm) فإن ارتفاع درجة الحرارة يكون أكبر من 1650°C وهذا من أجل إنهاء عملية تشكل الميليت وتكاثفه .

لقد وجد أن أخفض درجة حرارة للتلبيد تنجز عندما يكون معيار الخلط في المدى التقريبي من 5 إلى 10nm وهذا ماأشار إليه كل من يولداس [11] وروي وفريقه [78،81] وشينورا وفريقه [70] وصونيبارك [12] وراحامان [66] .

استعملت في هذه الدراسات ، مركبات الألومينا الغروية والقابلة للذوبان ، والمواد المحتوية على السيليكا لتحضير المساحيق بطريقة المحاليل الجامدة . حيث ضغطت هذه المساحيق على شكل أقراص ، وكثفت بطريقة فعلية في درجة حرارة تتراوح مابين 1200°C و 1300°C [82،78] . بينما التفاعل الخاص بتكوين الميليت لوحظ عمليا في درجات حرارة عليا بين 1250 °C و 1350 °C

كما قام كل من ساك [82] وفريقه بخلط الألومينا مع مركبات TEOS (*Tetraethoxysilane*) ، باستعمال طريقة المحاليل الجامدة . فتحصلوا على ثلاثة مساحيق مختلفة التراكيز من Al_2O_3 و SiO_2 ، والمساحيق الناتجة عولجت في درجات حرارة من 825°C إلى1600°C لمدة 8 ساعات .

إن العينة التي تحتوي على 74 % وزنا من Al_2O_3 و 26 % وزنا من SiO_2 كثفت في المجال الحراري ما بين 1100°C و 1300°C ، كما هو موضح في الشكل III.6 .

إن الازدياد في نسبة تكثيف المسحوق يقابله نقصان في الفراغات . حيث نلاحظ أن الفراغات ألغيت تماما عند 1250°C ، كما هو موضح في الشكلIII.7 .

في المساحيق المتجانسة والمتماسكة ، تبين أنه عندما تكون الفراغات معدومة فهذا يعني أن الكثافة تزيد عن 95 % [17] . وتصل نسبة التكاثف في العينة السابقة إلى قيمة عظمى عند 1300°C . كما تتناقص هذه النسبة فوق 1300°C ، وهذا راجع إلى تمدد الحجم والذي فسر بأن هناك تفاعل بين الألومينا والسيليكا لتكوين الميليت . وتم التأكد من ذلك باستعمال إنعراج الأشعة السينية . كما أن تفاعل تكوين الميليت وتلبيده إنتهى عند درجات حرارة ما بين 1500 °C و 1600 °C حيث بلغت قيمة الكثافة 3.16 g/cm^3 للعينات الملبدة عند الدرجة 1600 °C . أي أن نسبة التلبيد تفوق 99 % من الكثافة النظرية لمادة الميليت ، كما تم كذلك دراسة سلوك التكاثف للعينات (83 % ، 17%) و (66 % و 34 % وزنا) من Al_20_3 و SiO_2 على الترتيب . وبعد معالجة حرارية في درجات حرارة عالية لتكوين الميليت ، لوحظ أن العينة التي تحوي على نسبة كبيرة من SiO_2 قد تحولت إلى ميليت وسيليكا. بينما العينة التي فيها نسبة أصغر من SiO_2 (17%) فقد تحولت إلى ميليت وألومينا.

إن نسبة تكاثف هاتين العينتين كانت مشابهة للعينة الأولى الشكلIII.8 ، حيث يحدث التكاثف الكلي للمساحيق في مدى درجات الحرارة ما بين 1100°C و 1300°C . بينما يبدأ تفاعل الميليت فوق الدرجة 1300°C. نلاحظ أيضا أن الفراغات ألغيت تماما في الدرجة 1300 °C كما هو موضح في الشكلIII.9 . لقد قام كل من جونق وراحامان[17] بتلبيد الميليت المحضر بطريقة المحاليل الجامدة فتحصلوا على نسبة تقارب 98 % عند درجة الحرارة1200°C . كما قام نفس الباحث بإجراء تجارب إضافية من أجل معرفة تأثير سرعة التسخين على تلبيد المساحيق المحضرة بطريقة المحلول الجامد . فحضرت أربع عينات وتم معالجتها في درجات حرارة مختلفة من 825 °C إلى 1500 °C ، لسرعات تسخين مختلفة 1 °C/min و5 °C/min

و 10 °C و15 °C ونلاحظ من الشكلIII.10 أن لسرعة التسخين تأثير كبير على تكثيف الميليت . فبالنسبة للعينة المسخنة بسرعة قدرها 1°C لكل دقيقة يبلغ تكاثفها 98 % عند درجة الحرارة 1200°C .

أما العينة المسخنة تحت سرعة قدرها 15°C/min فإن تكاثفها يتأخر حتى درجة الحرارة 1350°C . وكذلك نستطيع ملاحظة ذلك من الإنكماش الذي يحدث للعينات حتى ينتهي في العينات المعرضة لسرع تسخين صغرى ، قبل التي تكون معرضة لسرع تسخين كبرى الشكلIII.11 . وبالتالي فإن سرعة التسخين تؤثر تأثيرا كبيرا في خفض درجة حرارة التلبيد .

كما قام أيضا ريون وفيزولا [72] بتحضير الميليت من الكاولان مضافا إليها $Al(OH)_3$ وتمت كلسنة الخليط في 1300°C لمدة ساعة أجري تلبيد للعينات منها من الدرجة 1500 °C إلى 1700°C لمدة 4 ساعات حيث بلغت أعلى نسبة لتكاثف الميليت 73.5 % وهذا عند درجة الحرارة 1700 °C ويمكن تفسير الإنخفاض الحاصل في الكثافة في هذه الحالة نتيجة للنمو المعتبر للحبيبات أثناء الكلسنة المسبقة عند الدرجة 1300°C .

III.6-التلبيد بالإضافـــات.

III.6.1- تأثير الإضافات على تلبيد الميليت:

تستعمل بعض الإضافات بكميات صغيرة كعوامل مساعدة على تلبيد الميليت بشكل جيد، زيادة على ذلك فهي تطرد التزايد الكبير للحبيبات الكبيرة . من بين هاته الإضافات التي قمنا باستعمالها خلال عملية التلبيد هي الدولومي CaO.MgO والزركون ZrO_2 .

إن ميكانيزم تشكل الطور الزجاجي الناتج إنطلاقا من الصهارة الكلسية والمغنيسيومية غير معروف بشكل جيد . إلا أن هذا الطور الزجاجي المتشكل نتيجة إضافة الدولومي بنسب ضعيفة له تأثير جيد على عملية التلبيد ، حيث يساهم في ضغط الحبيبات مع بعضها البعض ويسهل عملية الذوبان وإلغاء الفراغات . كما يذيب بعض البلورات ويسمح بنمو بعضها الآخر كما هو الحال في الكوارتز ، والميليت ، والخزفيات على التوالي .

لقد توصل م.عنون(*Announe.M*) ورفقاؤه [68] بعد تلبيد الكاولان بإضافة كميات ضعيفة من الدولومي من 0.1 إلى 0.8 % بالوزن إلى كثافة نسبية تتجاوز 95 % من الكثافة النظرية وذلك عند درجة حرارة تلبيد منخفضة 1350°C خلال ساعتين . وهذا عكس ما هو ملاحظ عند تلبيد الكاولان بدون إضافات . حيث لم تتجاوز نسبة التلبيد أكثرمن 85 %
كما أن العينات المحضرة بإضافة الدولومي لاتحوي تشققات ، عكس ماهو ملاحظ في العينات المحضرة بالطريقة الكلاسيكية .

بين مويا [*MOYA*] [67] أن إضافة 15 % من الزركون بالحجم ، لايحسن فقط من الخصائص الميكانيكية . بل يسهل أيضا من تكثيف المادة أثناء التلبيد ، غير أن عدم وجود منشورات علمية تتكلم عن هاته الإضافات بصفة دقيقة يجعل مقارنتنا لها محدودة.

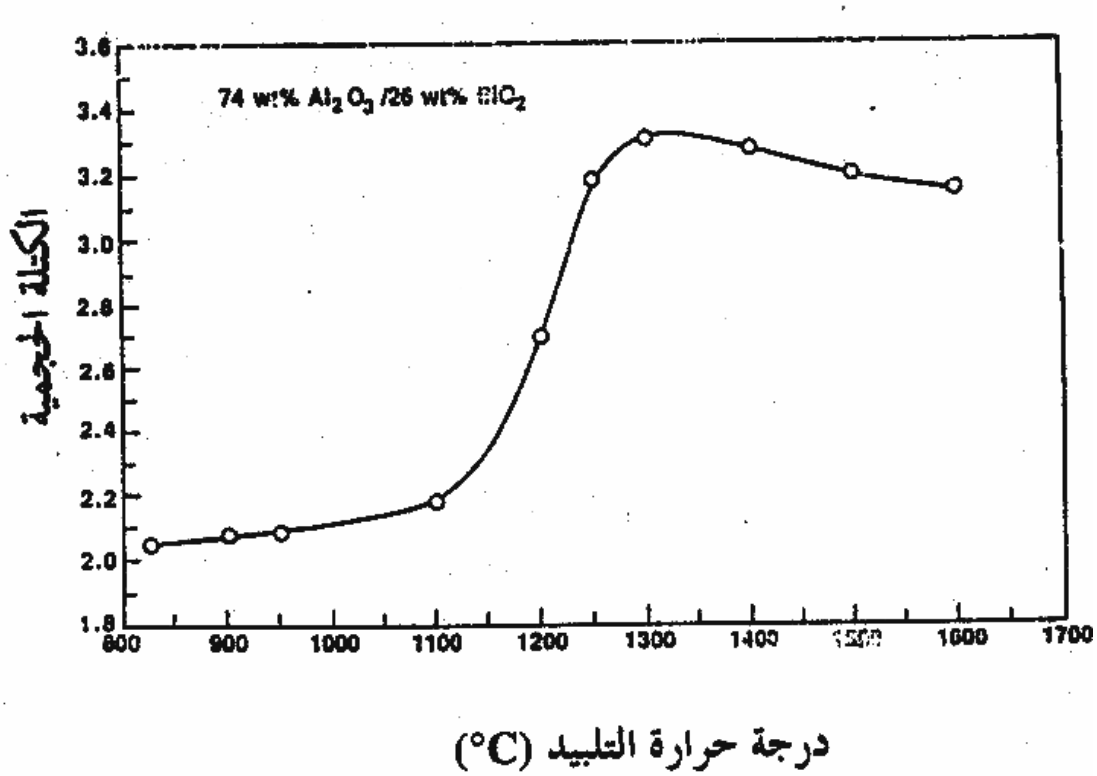
إن الطاقة السطحية الكبيرة للزركون المضاف للعينة الملبدة يبقيه على شكل رباعي الوجوه(*quadratique*) . لكن عند تشقق العينة فإن حبيبات الزركون الموجودة في منطقة الإجهادات تتحول من الشكل رباعي الوجوه إلى أحادي الميل (*monoclinique*) . وبالتالي يزداد حجمها مما يؤدي إلى إيقاف التشققات في العينة ، وبالتالي تزداد قساوتها .

توجد هناك إضافات تعيق عملية تلبيد الميليت من بينها:

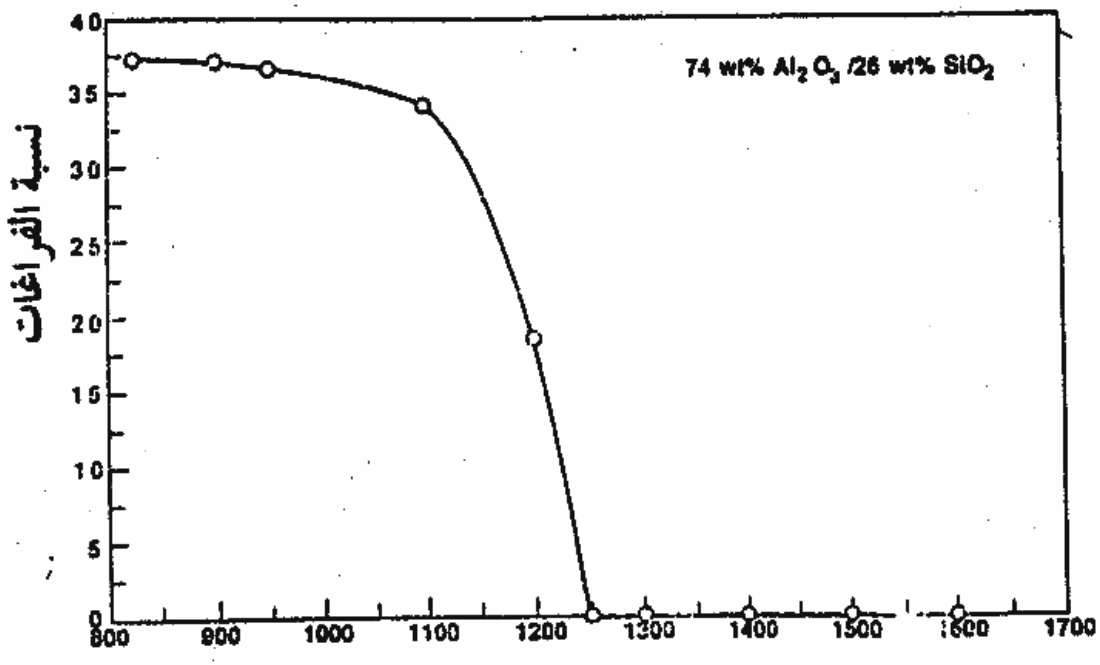
SiC العضوي ومسحوق Si_3N_4 حيث بلغت نسبة التلبيد للميليت المضاف له كلا من SiC العضوي ومسحوق Si_3N_4 عند درجة حرارة 1550°C إلى 85 % و 90 % على التوالي .

وهذا ماأشار إليه جونق وراحامان . كما أن نفس النتيجة توصل إليها العالم ساك ، غير أنه عندما يضيف جزيئاتSiC فإن نسبة التلبيد تفوق 96 % عند الدرجة 1550°C لمدة 8 ساعات .

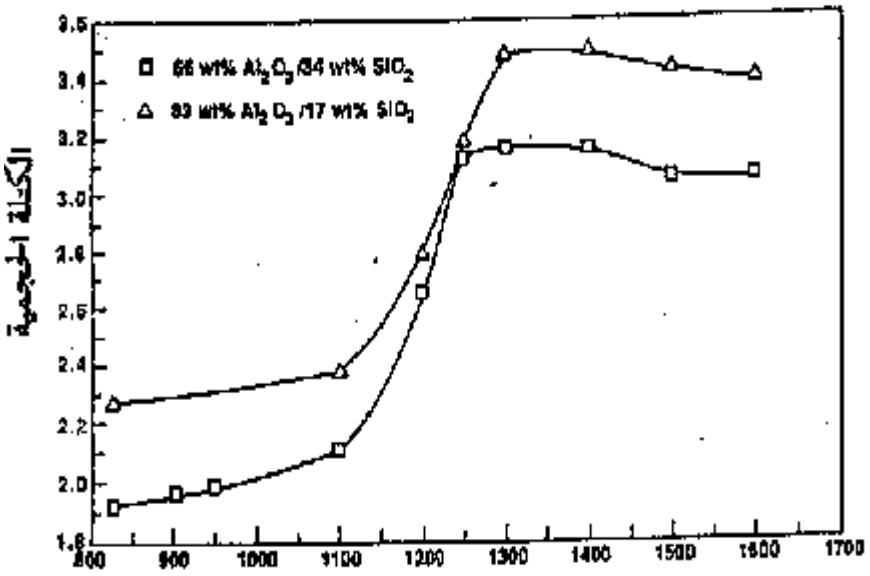
كما وجد كيمينامي [74] أن Fe_2O_3 يؤثر تأثيرا سلبيا على تلبيد الميليت . حيث قام هذا الأخير بتحضير الميليت إنطلاقا من الكاولان المضاف إليها الألومين ، حسب الصيغة الستيكيومترية للميليت . ثم أضاف نسبتين من Fe_2O_3 إلى الميليت وهما 2 % و 5% وزنا وقارنهما مع تلبيد الميليت النقي ، وتلبيد هاته العينات عند درجة الحرارة 1600°C لمدة 3 ساعات ، فلاحظ أن نسبة التلبيد للميليت هي 97.0 % . أما للعينات المضاف إليها Fe_2O_3 فانخفضت بحسب تركيز Fe_2O_3 . ففي العينة ذات تركيز 2% وزنا بلغت 90.8% ، أما ذات تركيز 5% وزنا فبلغت 80.3% عند نفس الدرجة . فسر هذا الإنخفاض على أن إضافة Fe_2O_3 إلى الميليت كان محفزا لنمو حبيبات الميليت وذلك لأن الإنحلالية القصوى لـــ Fe_2O_3 في الميليت كانت 12.5% وزنا ، وهذا راجع إلى الإبدالية المفضلة لأيونات الألمنيوم في مواقع الشبكة الثمانية [31] .



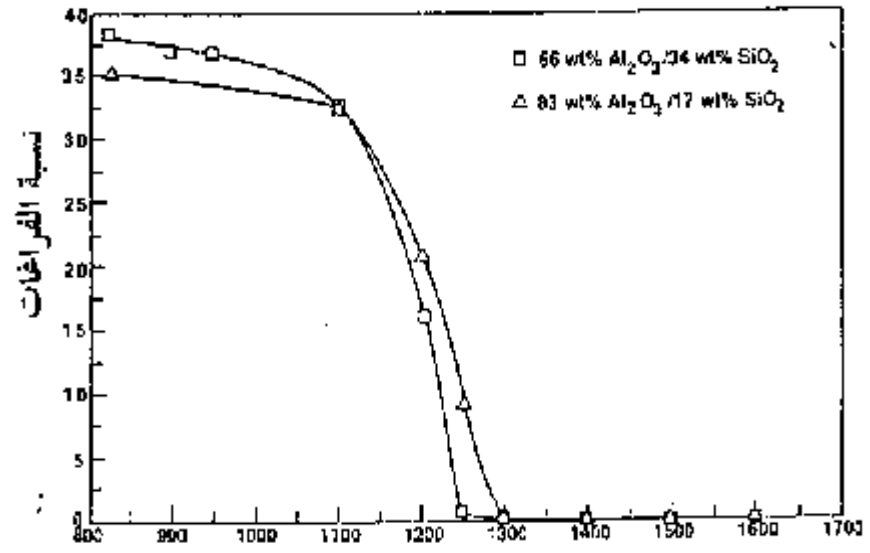
الشكلIII.6: تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة[82] .



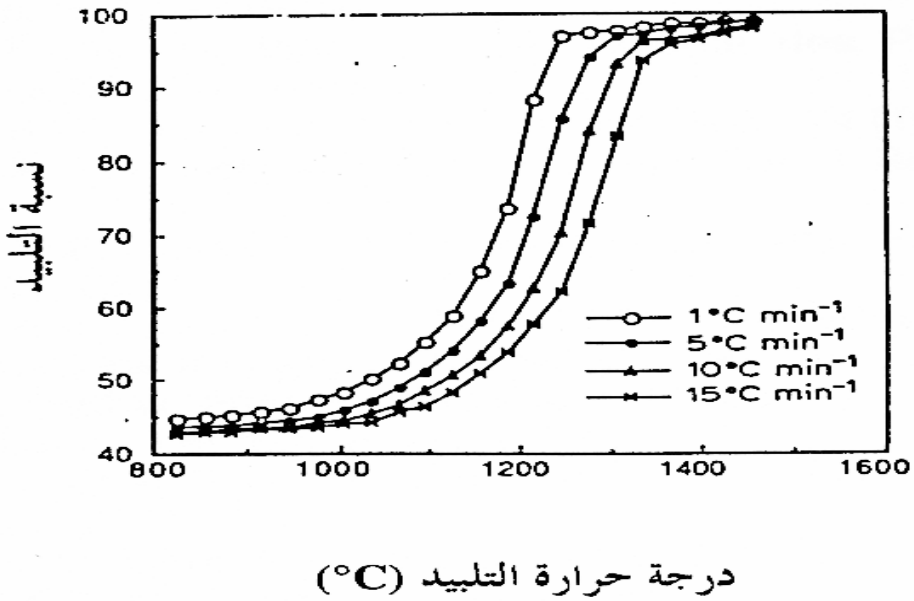
الشكلIII.7: تغير الفراغات بدلالة درجة الحرارة [82] .



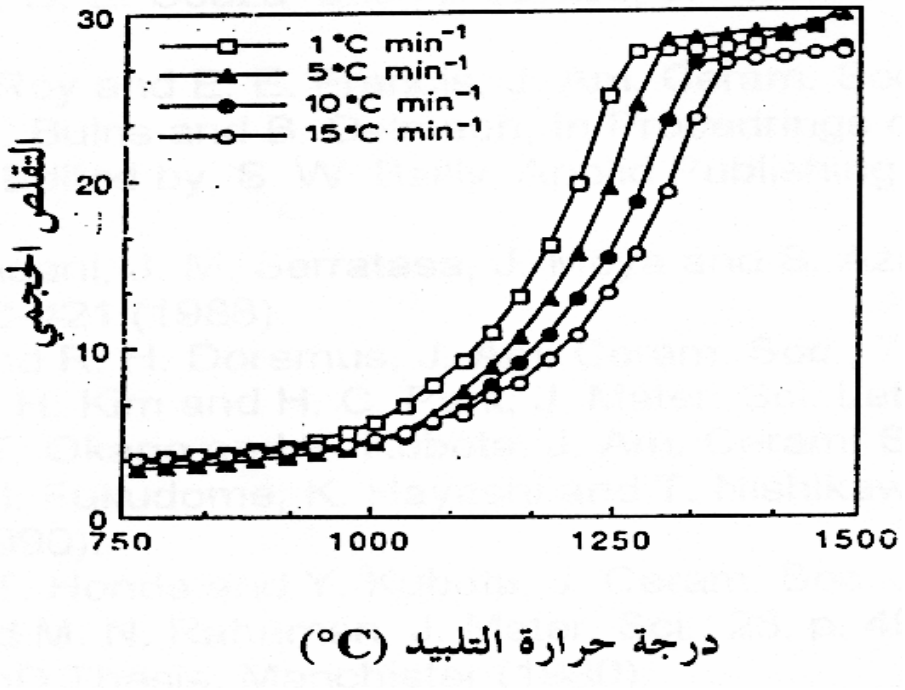
الشكلIII.8: تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة [82] .



الشكلIII.9: تغير الفراغات بدلالة درجة الحرارة [82] .



الشكلIII.10: تغير نسبة تلبيد الميليت بدلالة درجة الحرارة [17] .



الشكلIII.11: تغير التقلص الحجمي للميليت بدلالة درجة الحرارة[17] .

III.2.6- العوامل المؤثرة على التلبيد.

من خلال مارأينا في الفقرات السابقة فإن التلبيد يعتمد على عوامل كثيرة ترفع من نسبة التلبيد للعينة ، ومن بين هاته العوامل درجة الحرارة ، الزمن ، إضافة الأكاسيد ، حجم الحبيبات للمسحوق الإبتدائي .

أ-درجة الحرارة:

إن الشكلIII.10 يوضح أنه كلما زادت درجة الحرارة ارتفعت نسبة التلبيد . نظرا لأن إعادة التبلور للمادة الملبدة والظواهر الفيزيوكيميائية لايحدثان إلا في درجات حرارة عالية . هذه الأخيرة ينتج عنها تشكل فراغات كبيرة تلغى بارتفاع درجة الحرارة وتتبع بارتفاع نسبة التلبيد . بتزايد درجة الحرارة أيضا تزداد سرعة تزايد الحبيبات الصغيرة ومن ثم تتحسن نسبة التلبيد.

ب- الزمن:

عامل مهم من عوامل التلبيد فكلما زاد الزمن ، زادت الكتلة الحجمية للعينة الملبدة . فبمجرد ماتظهر الروابط بين الحبيبات ينتج من جراء ذلك بعض الفتحات ، ولتكثيف المادة يلزم إلغاء هاته الفتحات تدريجيا . وبمجرد ظهور تجمع للحبيبات فإن الكثافة تتزايد مع مرور الزمن .

ج-أبعاد الحبيبات:

عملية السحق وتحضير المادة الإبتدائية هي عملية هامة بالنسبة للتلبيد ، فوجود مسحوق ذو دقائق ناعمة يكون ملائما للتلبيد ، ليس فقط نتيجة لطاقته وإنما أيضا نتيجة لتشكل عدد كبير من الحدود الحبيبية .

لقد بينت بعض الأبحاث التي قام بها كلا من سيزرون (*G.Cizeron*) وكينجيري (*W.D.Kingery*) [86،26] أن الفراغات التي تتشكل أثناء عملية التلبيد يكون من المفضل لها أن تلغى عن طريق الحدود الحبيبية . كما أن سرعة تناقص الفراغات داخل المادة الملبدة تتعلق مباشرة بعدد الحدود الحبيبية . فكل عامل يعمل على إنقاص الحدود الحبيبية هو عامل يؤثر سلبا على عملية التلبيد .

III.7- تطور حجم وأبعاد الفراغات أثناء التلبيد .

أ- تطور حجم الفراغات

من الظواهر الهامة التي تحدث أثناء التلبيد هو اختفاء الفراغات ، ولعل من بين الأسباب التي دفعتنا لاستعمال الإضافات هو قصد الحصول على أقل عدد ممكن من الفراغات . ومن المعلوم أنه عند التلبيد يحصل انكماش في حجم العينة عند درجات حرارة مرتفعة ، وهذا راجع للظواهر الفيزيوكيميائية التي تحدث ، وبالخصوص ظاهرة إلغاء المواد المجمّعة المؤقتة مثل الماء ، مادة الأرجيل ، الغازات الناتجة عن التفاعل أو التفكك .

يترجم هذا الإلغاء إلى ارتفاع في نسبة الفراغات حيث تتزايد إلى غاية درجة الحرارة التي هي من رتبة 800°C إلى 1000°C ثم تنخفض .

بالنسبة لمركب زجاجي يصل هذا الإنخفاض إلى القيمة التي تقابل قيمة الفراغات الإبتدائية الموجودة في عينة خام وجافة [25] .

يمكن القول بأن الفراغات المفتوحة للعينة المكلسنة في هذه الحالة تصبح معدومة . كما يمكن أن نسجل بأن الخزف الحراري الذي يكلس عند درجات حرارة مابين 900 °C و 1000 °C يشكل فراغات متزايدة مع تزايد درجة الحرارة .

إختبر العالم جيلاف (*J.Julef*) تطور حجم فراغات ناتجة بسبب الزيادة في الفارق بين الحجم الظاهري والحجم المطلق لمركبات عديدة . والأشكالIII.12 وIII.13 و III.14 وIII.15 و III.16 تمثل هاته التطورات بدلالة درجة الحرارة للمركبات التالية على الترتيب.

تراب مكلس (*une terre cuits*) ، طين حراري ، فخار كلسي ، واثنان من البورسلان إحداهما كلّس عند الدرجة 1250 °C تقريبا ، والآخر عند الدرجة 1400 °C تقريبا .

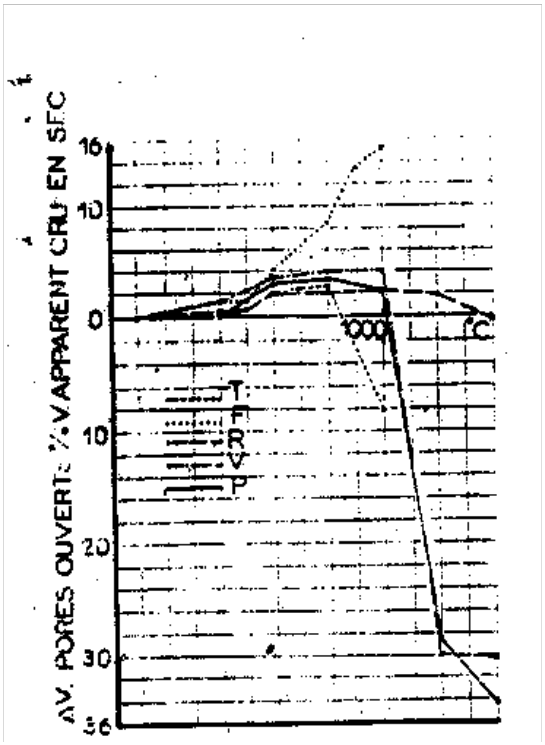
مع ارتفاع الحرارة تتزايد الفراغات تبعا للنقص في الحجم المطلق الناتج بسبب مغادرة ماء التكوين ، وتكربن الكلس (*la craie*) . في هاته المرحلة لايتغير الحجم الظاهري إلا قليلا وهذا مايلاحظ في حالة الفخار الكلسي ، ثم تنخفض الفراغات بسرعة تبعا لانخفاض الحجم الظاهري للعينة . وتعتبر هاته هي أكبر مرحلة للإنكماش . في هاته المرحلة فإن الحجم المطلق لايتغير إلا قليلا ، أما الطين الحراري (*Le refractaire argileux*) فإنه لا يمثل إلا تغيرا ضعيفا في الحجوم مادام يحتوي على نسبة كبيرة من الآجر المعالج حراريا.

أخيرا فإنه من أجل المواد الزجاجية يكون الانخفاض في الفراغات المفتوحة ناتج عن التزايد في الحجم المطلق للمادة ، المتسببة في تشكل طور زجاجي ذي كتلة حجمية ضعيفة على حساب الطور البلوري .

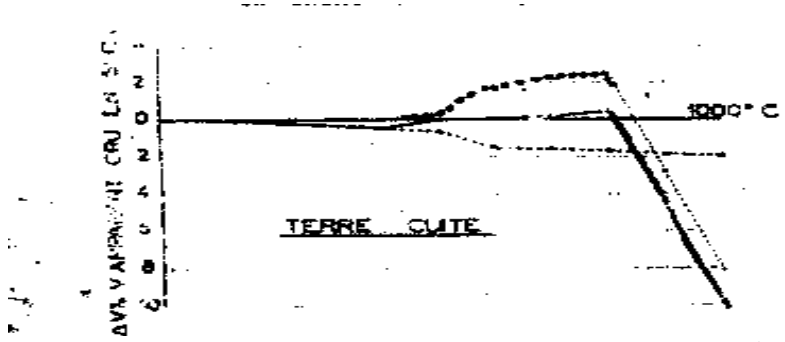
بالتسخين إلى غاية الدرجة 1400°C لعينة من البورسلان المكلس عند الدرجة 1250°C يفترض أن يحصل لها انتفاخ ناتج عن التجاويف التي تميز المواد الزجاجية التي تكون درجة حرارتها فوق درجة حرارة التكليس (*Surcuits*) . وفي هاته المرحلة تكون الفراغات المفتوحة معدومة ، بينما تتزايد الفراغات المغلقة بسرعة مع درجة الحرارة .

ب- تطور أبعاد الفراغات.

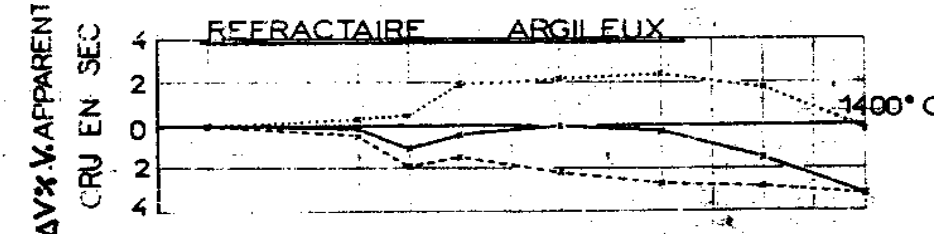
بين بعض الباحثين أنه في حالة مركبات من الزجاج أو المركبات المعدنية وعند درجة حرارة معطاة فإن أنصاف أقطار الفراغات تتناقص مع زمن التلبيد [86] . ويمكن القول أنه كلما تناقصت أنصاف أقطار الفراغات الصغيرة واختفت زادت الفراغات الكبيـــرة .



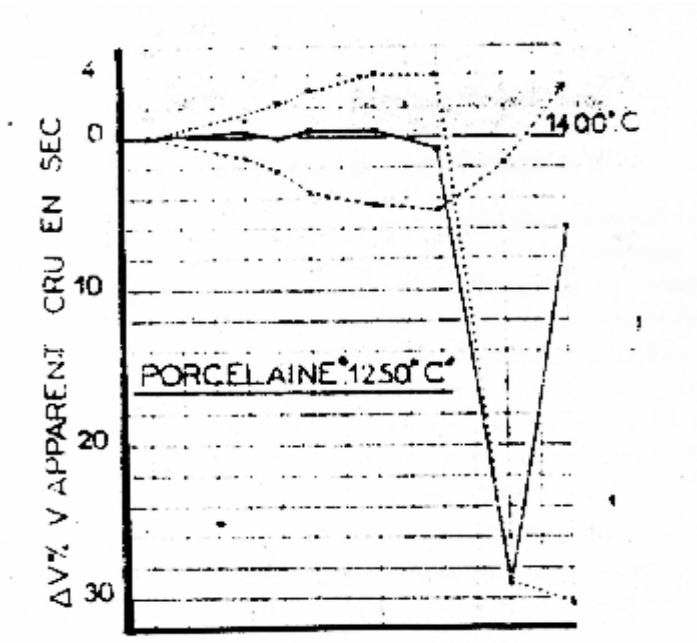
الشكل12.III: تطور حجم الفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التكليس .



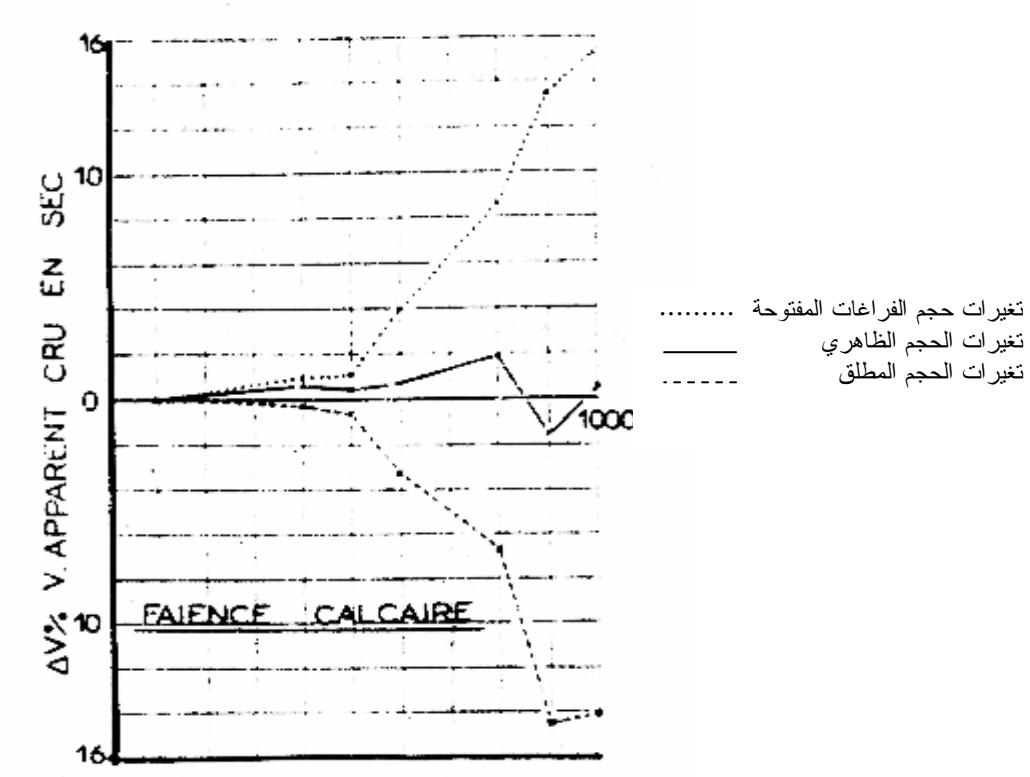
الشكل13.III: التغيرات الحجمية بدلالة درجة حرارة التكليس للطين .



الشكل14.III: التغيرات الحجمية بدلالة درجة حرارة التكليس للطوب الحراري .



الشكلIII.15: التغيرات الحجمية بدلالة درجة حرارة التكليس للبورسلان عند الدرجة 1250°C .



الشكلIII.16:التغيرات الحجمية بدلالة درجة حرارة التكليس للخزف الكلسي عند الدرجة 1250°C.

III.8- طرق التنشيط والتنظيم طيلة عملية التلبيد.

تعريف عام للظواهر: إن التلبيد يتركز أساسا على أنه في حالة ما إذا كان لدينا زوج أو أكثر من حبيبات المادة في تلامس مع بعضها البعض ، فإنه توجد هجرة مقابلة للأيونات تسمح بتلحيم الجملة مصحوبة بسلسلة من التحولات يمكن تلخيصها في الشكلين III.17 و III.18.

أ- إعادة التبلور الأول (1a,1b):

حبيبات المادة يحصل لها تشوه مرن ، أثناء عمليات التحضير للمساحيق والعجائن وعملية التشكيل . نطلق اسم التبلور الأول ، على المرحلة التي يتم فيها إعادة تبلور منظم لكل حبيبة محيطة بالأجنة المتنوية (germes de nucléation) ، سواء منها التي كانت موجودة أصلا أو ظهرت أثناء التسخين للمادة [45] .

ب- **إعادة ترتيب الحدود بين المساحات** (*Intersurface*) (1c):

مساحة التلامس المشتركة بين حبيبتين تكون غير منتظمة نتيجة تأثير الضغط المسلط على العينة أثناء التشكيل . لذلك توجد كمية كبيرة من الحبيبات المجهرية (بضع الأعشار من الأنجستروم) . أثناء ارتفاع درجات الحرارة فإنه تظهر محليا في الأماكن التي يكون فيها مزيج المكونات يمثل مزيج أوتكتيكي ذو درجة انصهار منخفضة ، قطرات مجهرية لزجة أو سائلة . بحيث انطلاقا من أحد الحبيبات سوف تفرض تبلورا منتظما ، مع تشكل إختناق بين الحبيبات (مثل تتابع عمليات الإنحلال والترسيب) .

إن هذين التحولين الأوليين يضعان في الحسبان طاقة قليلة ثم تتزايد . مع بداية التلبيد وفي منطقة منحني التقلص بدلالة درجة الحرارة (الشكلIII.18) فإننا لانشاهد انكماش ملحوظ بشكل جيد . الإنكماش الأول يصل بسرعة إلى أقصى قيمة له عندما تكون الحبيبات صغيرة ، أما الثاني فيكون متوقفا على مساحة تلامس إبتدائية كبيرة بين الحبيبات .

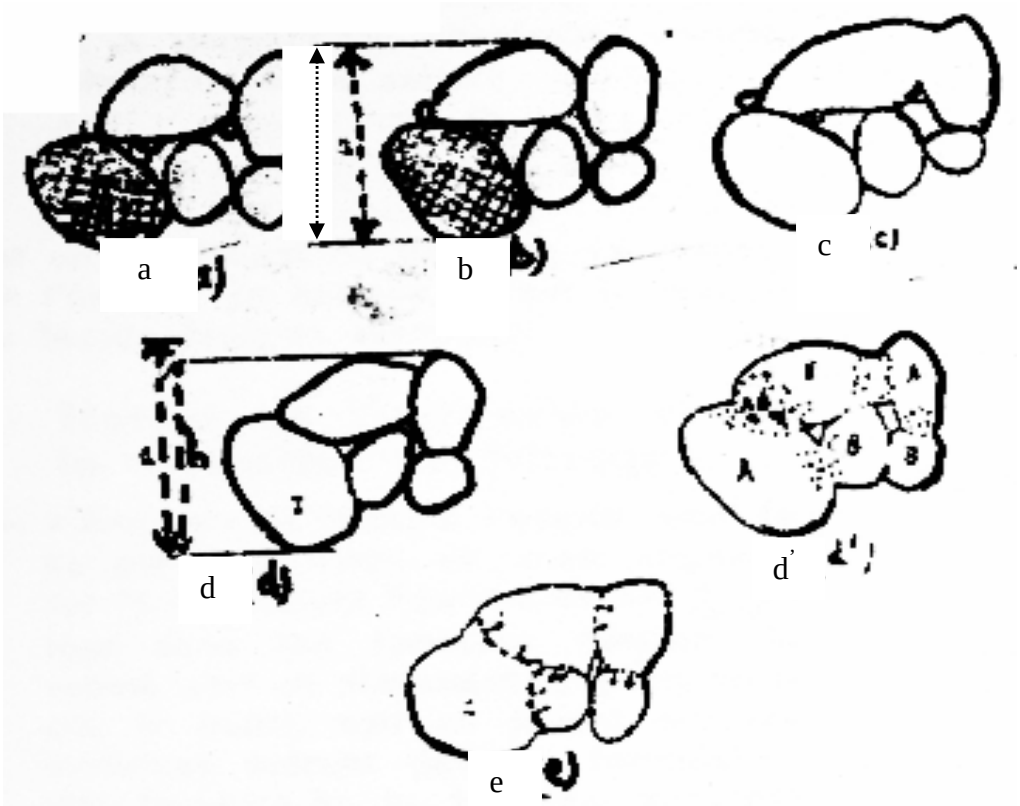
ج- بداية كبر الحبيبات وانخفاض الفراغات (1d).

هذا يعني بداية عملية التلبيد ، وتتوقف هاته الظاهرة على الطريقة المستعملة التي تسمح بكبر مساحة التلامس بين الحبيبات المتجاورة . الحبيبات المتوسطة سوف تمتص الحبيبات الصغيرة ، مسببة نقصان في الحجم الظاهري على شكل انكماش . بينما الفراغات بين الحبيبات الغير منتظمة ابتداء ، تميل لأن تتحول إلى شكل كروي .

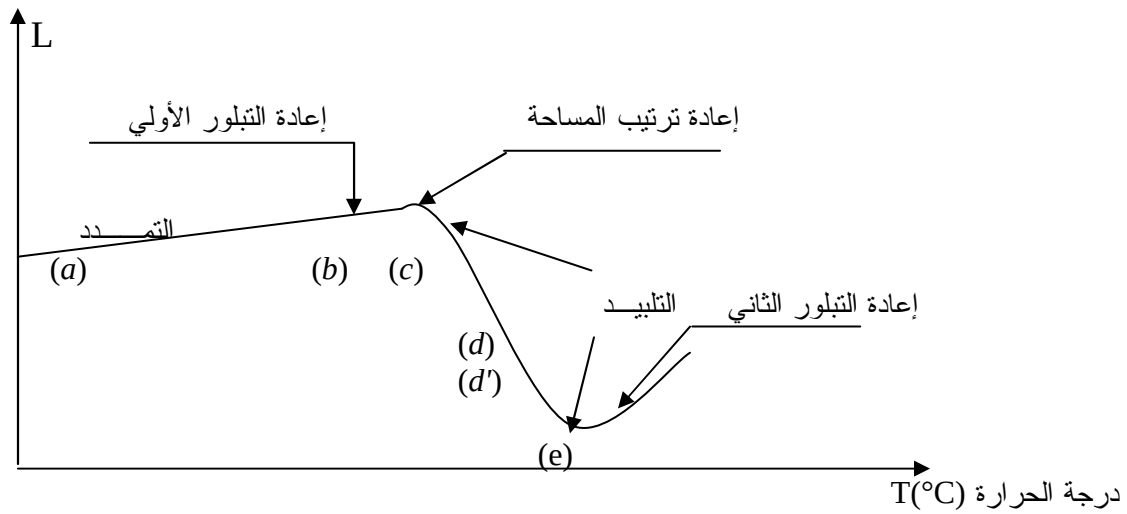
إذا كانت الحبيبات مشكلة من مكونات مختلفة B،A (الشكل' 1d) ، فإنها تولد بينها منطقة ذات تركيب A_mB_n والتي تميل لأن تتطور إلى شكل محلول صلب .

د- نهاية كبر الحبيبات وإعادة التبلور الثاني (1e).

أثناء كبر الحبيبات ، فإن البعض منها تكبر بسرعة أكثر من الأخرى (مثال حالة الحبيبات التي تكون كبيرة منذ البداية) . مساحتها تتشكل من سطح مقعر (concave)ذات طاقة سطحية ضعيفة . وبسبب هذا فإن المادة ستنتشر من الحبيبات الصغيرة ذات السطح المحدودب (طاقة قوية) (convexe) نحو الحبيبات الكبيرة ، وباستمرار الوقت فإن هاته الظاهرة سوف تعم جميع المركب مسببة في بعض الأحيان فراغات مستوية ذات مساحة كبيرة والتي توقف التزايد . كذلك نلاحظ ظهور فراغات ثانية تكون مصحوبة بزيادة في الحجم وعمليا نوقف عملية التلبيد بمجرد ظهور هاته الظاهرة .



الشكلIII.17: مخطط بسيط لتجمع من الحبيبات وتطوراتها نتيجة تلامس بسيط لحبيبات في حالة غير مكلسة مع بعض الحبيبات الكبيرة الملتحمة بشدة مع بعضها البعض (حالة تكليس) [45] .



الشكلIII.18: تغيرات أبعاد عينة أثناء التلبيد [45] .

ملخـــــص

نخلص في هذ الفصل إلا أن التلبيد هو عملية أساسية لمعالجة المواد الفخارية فهو دورة حرارية ، هدفه التقليل من الفراغات وبالتالي الحصول على مقاومة ميكانيكية عالية .

إن هناك العديد من الآليات قد طرحت كتفسير لعملية التلبيد ، وأكثرها احتمالا هي آلية التبخر والتكاثف . كما يمكن تسريع التلبيد والتكثيف في وجود طور سائل عند درجة حرارة التكليسي . ولتسريع التقلص الحجمي سواء بخفض درجة حرارة التلبيد أو بخفض زمن التلبيد فإننا نقوم بإضافة بعض الأكاسيد مثل الدولومي والزركون وغيرها بنسب ضعيفة والتي تلعب دورا محسنا لعملية التلبيد .

مقـــدمـــــــــة

بعدما تطرقنا إلى التلبيد وآليته في الفصل الثالث فإنه بهذا نكون قادرين على أن نحسن من عملية التلبيد والرفع من الكثافة النسبية للميليت وخاصة بالإستفادة من العوامل المؤثرة على عملية التلبيد والميكانيزم المتبع في هذا المجال . ومن أجل ذلك قمنا في هذا الفصل بدراسة تجريبية ، وذلك بتحضير عينات من الكاولان والألومين وأجرينا تلبيد لها عند درجات حرارة وأزمنة مختلفتين مع ذكر كيفية التحضير ثم حللت العينات الملبدة عن طريق جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) وتطرقنا بعدها إلى بنية الميليت بعد التلبيد عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح(MEB) .

ثم رسمنا منحنيات تغيرات الكثافة النسبية بدلالة درجة الحرارة ثم بدلالة الزمن بدون إضافة الأكاسيد كمرحلة أولى ، ثم بإضافة الدولومي والزركون منفصلين عن بعضهما البعض كمرحلة ثانية .

وأخيرا رسمنا منحنيات التمدد الخطي بدلالة درجة الحرارة للعينات المضاف لها الزركون .

الفـــــصـــل الرابع

المـــواد المستعملـــة والأجهـــــزة

1- المواد الكيميائيـــة:

- مـــادة الكاولان من جبل دباغ .
- الألوميـــن .
- الدولومـــي .
- الزركـــون.

2- الأجهـــــزة المستعملـــة:

- ميزان كهربائي.
- بالمـــر.
- مازج كهربائي.
- ساحق (Broyeur).
- جهاز ضغط كهروستاتيكي.
- فرن تبخير.
- فرن تكليس.
- جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) .
- جهاز ماسح إلكتروني (MEB) .
- جهاز لقياس التمدد الحراري (Dilatomètre) .

الطرق التجريبية المتبعة ومناقشة النتائـــج

1.IV- طريقـــة تحضيـــر العينة:

1.1.IV- السحق والتجفيف: أخذنا كمية من المادة الأولية من الكاولان قدرها 800g وهي سهلة التفتت ، ولونها يميل إلى الأبيض ، كتلتها الحجمية النظرية $\rho = 2.6g/cm^3$ ، قمنا بسحقها بشكل جيد . ثم قمنا بتجفيفها في فرن تبخير تحت الدرجة 300°C لمدة 6 ساعات .

2.1.IV- الكلسنة: وهي الخطوة الثانية في التحضير حيث قمنا بإضافة 632.55g من Al_2O_3 إلى المسحوق ثم قمنا بمزجه بواسطة مازج كهربائي ثم وضعنا المزيج في فرن كهربائي(من نوع *Heraeus* درجة حرارته القصوى 1150°C) ، وقمنا بالتكليس بضبط درجة حرارة الفرن عند الدرجة 700°C لمـــدة 6 ساعات .
بذلك نكون قد حضرنا المادة الأساسية لتشكيل الميليت ونرمز لها "AK".

3.1.IV- تحضير الدولومي:

الدولومي عبارة عن كربونات مضاعفة للكالسيوم والمغنسيوم $CaCO_3.MgCO_3$ وقد تحصلنا عليها من جبل مروانة صافية بنسبة كبيرة تقدر بحوالي 98-99 % ، أخذنا منها 500g . ثم قمنا بإجراء كلسنة لها عند الدرجة 700°C لمدة 6 ساعات وذلك لطرد غاز الفحم CO_2 ، بعدها أجرينا تبريدا سريعا في الماء المقطر لغرض التفتيت الجيد للحبيبات . فحصلنا على $Mg(OH)_2.Ca(OH)_2$ ثم قمنا بتجفيفها . وهي المادة المستعملة لإضافة الأكاسيد (MgO.CaO) أسميناها "D".

4.1.IV- تحضير العينات :

قمنا بمزج المادة "D" مع "AK" بالنسب الوزنية المذكورة في الجدول(1.IV) وذلك لتحضير خمسة عينات لإجراء عملية التلبيد لها كما يلي: 0 % ، 0.5 % ،1% ، 2% 4 % من المادة "D" إلى المادة "AK" .
حيث يشير الرمز D للدولومي المضافة ، الرمز Z للزركون (ZrO_2) المضاف .

الجدول1.IV: تركيب العينات المستعملة بدلالة تراكيز الدولومي المضافة.

رقم العينة	العينة	نسبةD المضافة %
1	AK0D0Z	0
2	AK 0.5D0Z	0.5
3	AK 01D0Z	1
4	AK 02D0Z	2
5	AK 04D0Z	4

بعد ذلك وضعنا المزيج المكون لكل عينة في إسطوانة من البلاستيك ، مع إضافة كمية من الماء المقطر من 3/4 إلى 2/3 لتر ، مع كريـــات من الزركون (ZrO_2) في الساحق(*Broyeur*) ثم قمنا بسحقها لمدة 6 ساعات ، والهدف من هاته العملية هو إنقاص أبعاد الحبيبات وتجانس المواد الممزوجة لتسهيل عملية التلبيد .

وأخيرا جففنا المزيج في فرن في الدرجة مابين 250°C إلى 300°C لمدة 6 ساعات.

وبنفس الطريقة عولجت العينات التي يضاف لها الزركون ، فبعد تحضير المادة " AK " نقوم بإضافة الزركون "ZrO_2" بالنسب المشار إليها في الجدول.2.IV .

الجدول2.IV: تركيب العينات المستعملة بدلالة تراكيز الزركون المضافة.

رقم العينة	العينة	نسبة Z المضافة %
1	AK 0D0Z	0
2	AK 0D01Z	1
3	AK 0D02Z	2
4	AK 0D04Z	4
5	AK 0D08Z	8

5.1.IV- صناعة العينات

بواسطة جهاز كبس هيدروستاتيكي تصل قيمة الثقل التي يمكن تطبيقها إلى25 طن قمنا بصناعة العينات لمختلف أنواع المساحيق قطر هذه العينات هو $2R=1.3cm$ وارتفاعها حوالي 0.7 cm إن الثقل المستعمل في تجاربنا هو $M=1$ طن وبإجراء عملية تحويل للوحدات وبمعلومية المساحة المسلّط عليها هذا الثقل وهي دائرية وقطرها $2R=1.3cm$ فإننا نجد :

$$P=\frac{M\times g}{S}=\frac{1000\times 10}{\pi\left(1.3/2\right)^2\times 10^{-4}}=75.38\ MPa$$

صنعنا العينات بوضعنا للمسحوق في قالب ثم وضع هذا القالب في جهاز الكبس تحت ضغط 75.38 Mpa لمدة تتراوح ما بين 30 ثانية إلى1 دقيقة .

في كل مرة نقوم بغسل القالب بالأسيتون حتى لا تتأثر مساحته الداخلية بالمسحوق .

ولتجنب الأخطاء التجريبية كرّرنا عدد العينات لكل تجربة تلبيد .

بعد صناعة العينات قمنا بتلبيدها مستعملين لهذا الغرض فرن ذو درجات حرارة عالية مزود بمزدوج حراري حتى يتم تحديد درجة حرارة التلبيد بدقة ، سرعة تسخين هذا الفرن هي: $v=10°/min$.

2.IV- قياس الكثافة

كثافة العينات المتراصة أو الملبدة تحسب بقياس مباشر لأبعاد العينات وكتلها،بواسطة جهاز بالمر يقيس بدقة 10µm،وميزان كهربائي حساسيته 0.0001g.
وبمعرفة الإرتفاع h للعينة وقطرها $2R$ يمكن حساب حجم العينة والتي لها الشكل الإسطواني كالتالي :

$$V = h \times S = h \times \pi \times R^2$$

- قيـــاس الكتلة الحجمية

قسنا الكتلة الحجمية التجريبية للعينات وفقا للعلاقة التالية:

$$\rho_{\exp} = \frac{m}{V}$$

نحسب بعد ذلك الكثافة النسبية أونسبة التلبيد بمقارنة الكتلة الحجمية التجريبية بالكتلة الحجمية النظرية بالعلاقة التالية: **(نسبة التلبيـــد) F%** $= \frac{\rho_{\exp}}{\rho_{th}} \times 100$

حيث كثافة الميليت النظرية $\rho_{th} = 3.17\ g/cm^3$.

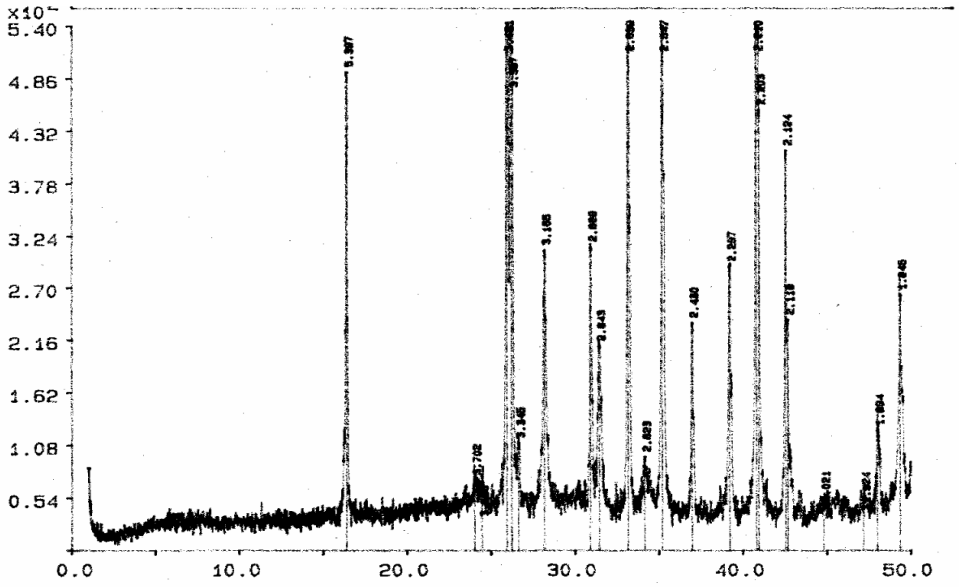
إن دراسة تلبيد الميليت قد أجري بطريقتين ،الأولى بدون إضافات والثانية بإضافة الدولومي أوالزركون (ZrO_2) ، والغرض من ذلك كما أسلفنا هو دراسة بعض التأثيرات على عملية التلبيد مثل درجة الحرارة،الزمن ،تأثير الإضافات من الدولومي (D)والزركون(Z).

3.IV- معايـــرة العيّـــــنات.

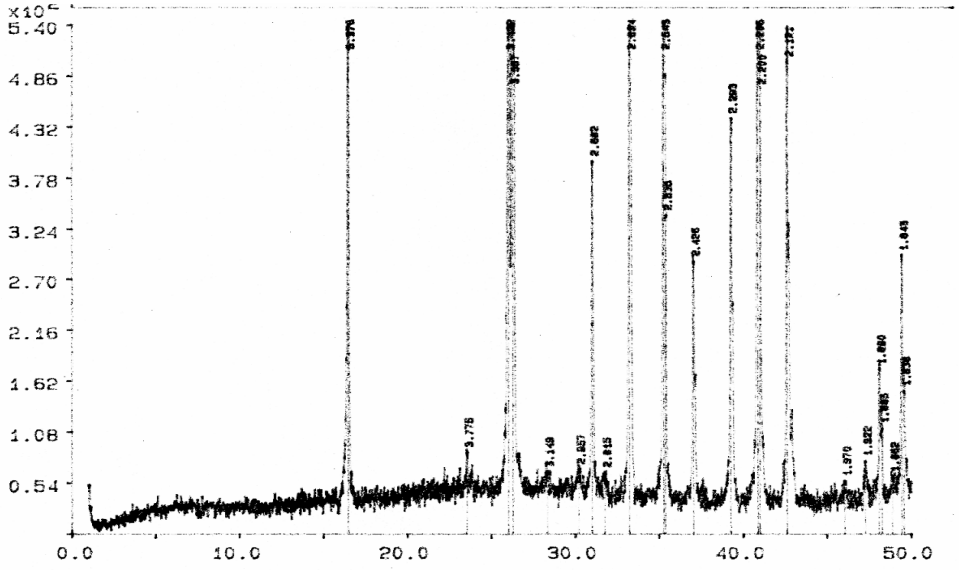
1.3.IV- التحليل عن طريق حيود الأشعة السينية X

قمنا بأخذ ثلاث عينات ملبدة AK0D0Z ، AK2D0Z ،AK0D2Z وعرضنا مسحوق كل مادة للأشعة السينية بواسطة جهاز حيود الأشعةX فتحصلنا على أطياف إنعراج الأشعة السينية التي سجلت بواسطة عداد الأشعة المنعكسة والموضحة في الشكلIV.1، IV .2
IV.3. على التوالي وبواسطة بطاقات تعريف العناصر (A.S.T.M Card) تعرفنا على ماهية العينات الثلاثة ،ووجدنا مايلي:
- ظهور خطوط تتطابق مع خطوط الميليت الموجودة في الشكلII.2 عند 2θ=16، 2θ=26 2θ=33 وذلك في كل من الشكل IV.1، IV.2 ، IV.3 .
- عدم وجود نبضات على المنحني خاصة بيالكريستوباليت في كل الأشكال الثلاثة.
- عدم وجود نبضات على المنحني خاصة بالكاولان واختفائها تماما من الأشكال الثلاثة ،مما يدل على تحولها بصفة كلية في العينات المدروسة إلى ميليت.

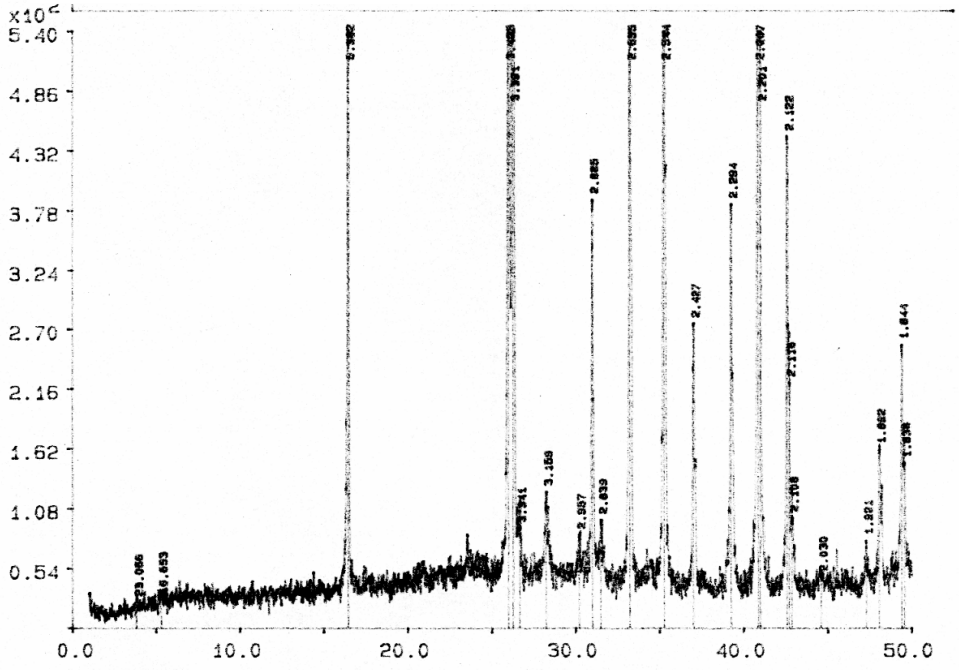
من خلال هذا يمكن القول بأننا استطعنا إجراء تلبيد جيد للكاولان والحصول على ميليت وذلك بالنسبة للعينات التي أضيف لها الدولومي ، والزركون (AK0D2Z,AK2D0Z) أفضل من العينة AK0D0Z.



الشكلIV.1: طيف إنعراج الأشعة السينية للعينة AK0D0Z الملبدة.



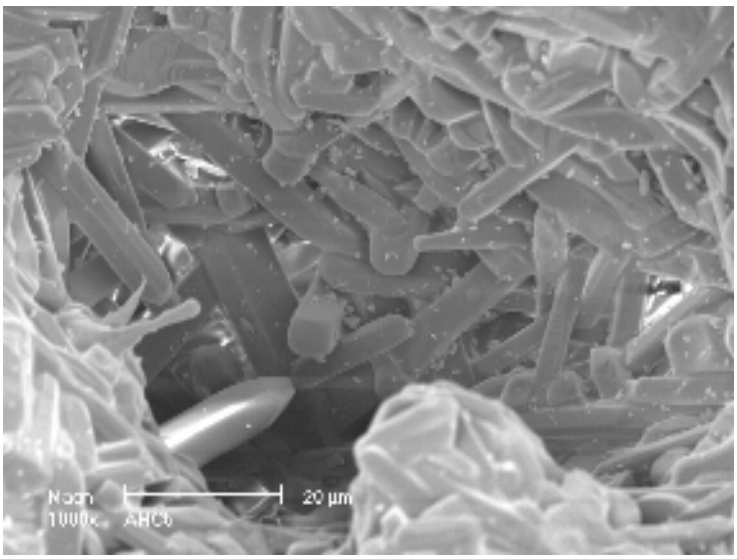
الشكل2.IV: طيف إنعراج الأشعة السينية للعينة AK2D0Z الملبدة.



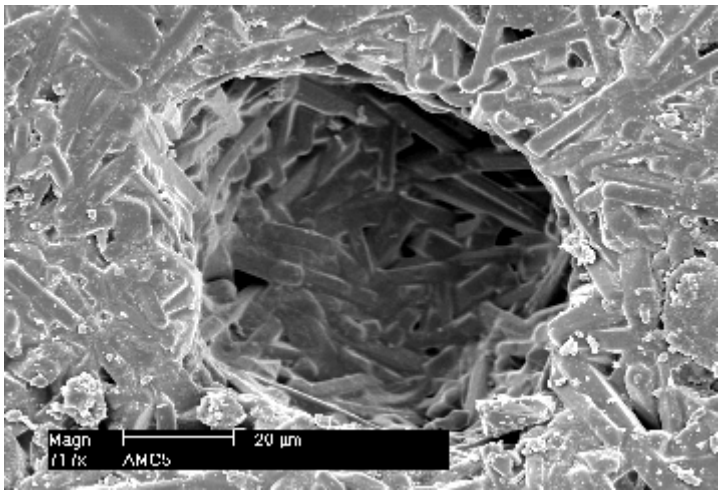
الشكل3.IV: طيف إنعراج الأشعة السينية للعينة AK0D2Z الملبدة.

2.3.IV- البنية المجهريـــة.

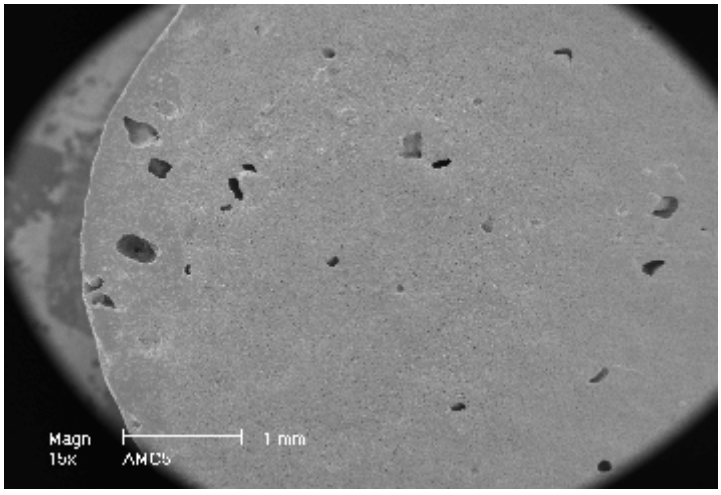
لقد قمنا باختبار عينة من العينات التي استعملناها بعد التلبيد للكشف على البنية المرفولوجية للميليت وذلك باستعمال جهاز المسح الإلكتروني كما هو مبين في الشكل4.IV 5.IV فوجدناها أنها تتكون من إبر سوداء من بلورات كبيرة من الميليت تتطابق مع ماذكر في الشكل10.II مع وجود بعض الفراغات التي لايمكن إلغاؤها بصفة كلية،ووجود دقائق صغيرة ناتجة عن ميليت وكريستوباليت ذات بنية أوتكتيكية. مما يؤكد التحاليل السابقة على أن المادة المتحصل عليها هي ميليت ملبد بشكل جيد.كما قمنا بفحص مساحة السطح للعينات والشكل 6.IV يبين عدم وجود فراغات كثيرة.



الشكل4.IV:البنية المجهرية للعينة بعد تلبيد الميليت.



الشكل5.IV:البنية المجهرية للميليت تظهر فيها بعض الدقائق الصغيرة



الشكل 6.IV: البنية المجهرية لسطح عينة بعد التلبيد.

4.IV- التلبيد

1.4.IV- تأثير الحرارة:

تؤخذ ثلاث عينات من كل تركيبة من التركيبات المذكورة في الجدول (1.IV) وتوضع هاته العينات (15 عينة) على حامل من مادة البلاتين ، ثم تدخل الجملة في الفرن ، سرعة تسخينه $v= min$ $10°C /$ ويثبت زمن التلبيد في كل مرة لمختلف العينات ثم ترفع درجة الحرارة حتى 1400℃ لمدة 3 سا وبعد انتهاء المدة يوقف الفرن وتترك العينة لتبرد إلى الدرجة 600℃ . عندها تخرج العينات من الفرن ثم تقاس أبعاد كل عينة لكل تركيبة ،

الإرتفاع h والقطر $2R$ وبالتالي يمكن تحديد الكتلة الحجمية التجريبية للعينة :

$\rho_{\exp} = \frac{m}{V}$ ومن ثم إيجاد الكثافة النسبية أي نسبة التلبيد لكل عينة $F\% = \frac{\rho_{\exp}}{\rho th} X100$.

وتعاد نفس العملية لعينات أخرى من نفس التركيبات السابقة مع رفع درجة حرارة التلبيد بـــ 100℃ في كل مرة ، ولنفس المدة الزمنية 3 سا إلى غاية الدرجة 1700℃.

في مرحلة ثانية يغير زمن التلبيد ويدرس التأثير الحراري باتباع نفس الخطوات المذكورة سابقا لكل العينات المحضرة .

ثم تدون النتائج كما هو موضح في الجداول (3.IV، 4.IV، 5. IV) . ولتوضيح هذا التأثير على مختلف العينات قمنا برسم المنحنيات:

$\frac{\rho_{\exp}}{\rho_{th}} \times 100 = f(T)$ لكل عينة عند درجات حرارة مختلفة وزمن معالجة ثابت وذلك عند $t=3h$ ، $t=6h$ ، $t=12h$ على التوالي . كما هو موضح في المنحنيات الشكل(7. IV، 8.IV ، 9.IV) .

1- الملاحظ في المنحني 7. IV بالنسبة للعينة AK0D0Z (نسبة الدولومي فيها معدوم وكذلك نسبة الزركون معدوم) . في المجال مابين 1400℃ و 1600℃ أن نسبة التلبيد تبقى ضعيفة في زمن 3 سا أو6 سا . هذا مايفسر عدم كفاية الطاقة الحرارية الناتجة عن $T(f) \leq 1600°C$ لتجميع ونمو الحبيبات . أما في المجال 1600 و 1700℃ فتبدأ تتزايد نسبة التلبيد حتى تصل إلى أقصى حد وهو 74.7 % عند الدرجة 1700℃ والزمن 3 سا بينما تصل إلى القيمة 79.49 % عند زمن 6 سا . وهذا راجع إلى نقصان الفراغات الصغيرة بزيادة درجة حرارة التلبيد[79] .

2-بالنسبة للمنحنيين: 8.IV، 9.IV للعينة AK0.5D0Z لاحظنا عدم وجود فرق يذكر بين نتائج التلبيد عند 1400℃ و 1500℃ سواء عند زمن 3 سا ، أو 6 سا.

أما في درجات حرارة أعلى من 1500℃ فإن الكثافة النسبية للتلبيد تزداد من 71.92 % عند الدرجة 1600℃ وفي زمن قدره 3 سا إلى 89.90 % عند الدرجة 1700℃ وفي زمن قدره 6 سا .

3- العينة AK01D0Z في درجة حرارة 1700℃ تصل نسبة التلبيد 90.05% في زمن 6 سا.وهذا راجع إلى نقصان الفراغات وانتشارها في اتجاه الفراغات الموجودة بين الحدود الحبيبية (*joints de grain*) وهذه الآلية هي الأكثر احتمالا[26] .

فالحبيبات عند رفع الحرارة تقترب من بعضها البعض لتحدث وصلة أو جسر بين الحبيبات دون أن يحدث انكماش في الحجم وبزيادة الحرارة تؤدي إلى التداخل بين الحبيبات مع اقتراب مركز كل حبيبة من مركز الحبيبة الأخرى وفقا لميكانيزم الانتشار الحجمي مما يؤدي إلى انكماش في حجم العينة وبالتالي زيادة في نسبة التلبيد .

من خلال هذا يمكن القول بأنه في هذه الحالة قد تحسنت نسبة التلبيد للميليت بزيادة درجة الحرارة نسبيا .

4-العينة AK02D0Z تتحسن نسبة التلبيد فيها عند درجة حرارة أعلى من 1500℃ حتى تصل إلى 90.21 % خلال 6 سا وذلك عند الدرجة 1600℃.قد يكون هذا راجع إلى حصول تفاعل ينتج عنه الميليت في هذا المجال من درجات الحرارة كما ذكر في مخطط الأطوار سابقا .

5- وأخيرا فإن العينة AK04D0Z لاتتحسن فيها نسبة التلبيد بزيادة درجة الحرارة حيث لاحظنا عدم وجود فارق كبير بين نتائج التلبيد في درجات الحرارة المعمول بها ، وخلال الأزمنة المستعملة للتلبيد مما يدل على أنه ليس للحرارة تأثيرا على نسبة التلبيد لهذه العينة مقارنة بالعينات السابقة .

جدول3.IV: تأثير درجة الحرارة على التلبيد خلال زمن 3 سا وسرعة تسخين 10℃/min السحق أجري لمدة 6 سا بكريات Al_2O_3 لعينات مختلفة التراكيز من « D » .

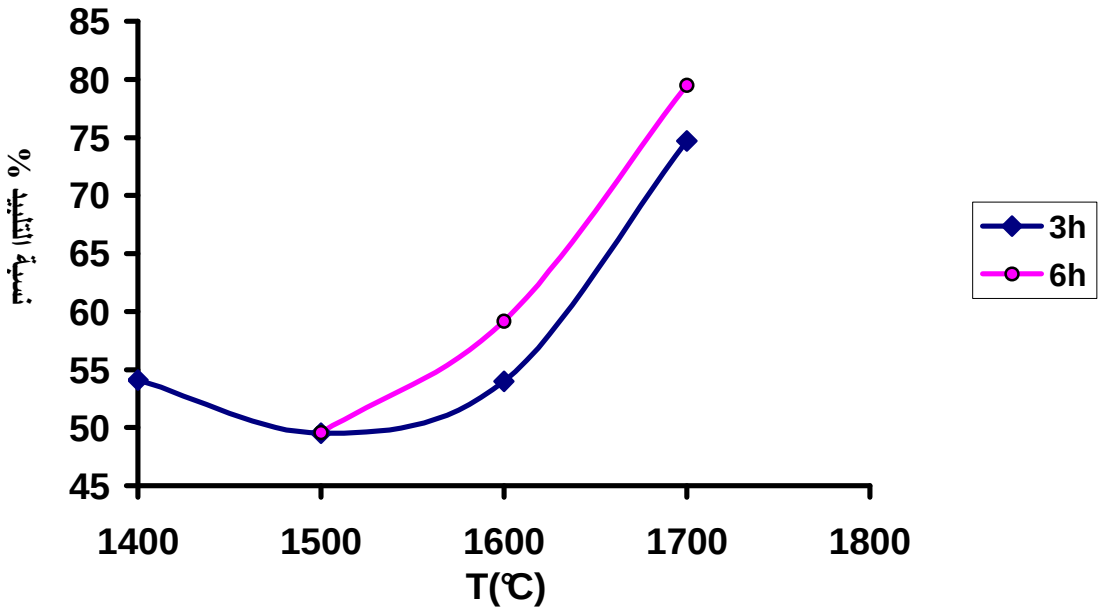
العينة	*1400°C*	*1500°C*	*1600°C*	*1700°C*
AK0D0Z	*54.10*	*49.52*	*54*	*74.7*
AK0.5D0Z	*53.43*	*52.05*	*71.92*	*89.27*
AK01D0Z	*51.62*	*54.88*	*76.97*	*89.58*
AK02D0Z	*55.46*	*67.19*	*88.64*	*86.76*
AK04D0Z	*66.74*	*76.17*	*88.64*	*85.80*

جدول 4.IV: تأثير درجة الحرارة على التلبيد خلال زمن 6 سا وسرعة تسخين 10℃/min السحق أجري لمدة 6 سا بكريات Al_2O_3 لعينات مختلفة التراكيز من D.

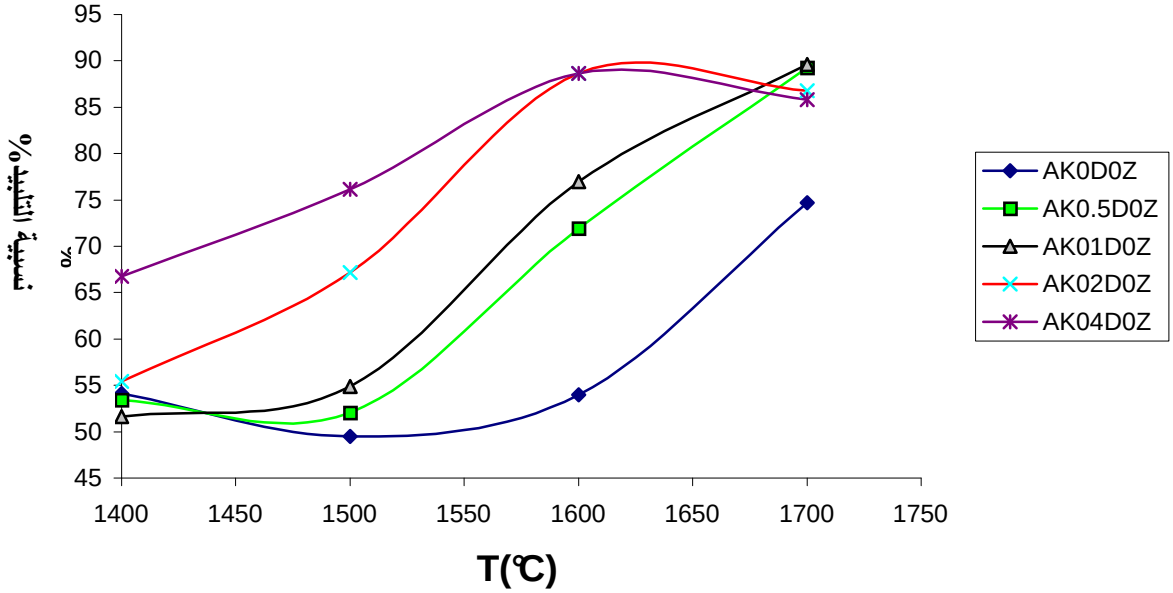
العينة	*1500°C*	*1600°C*	*1700°C*
AK0D0Z	*49.59*	*59.14*	*79.49*
AK0.5D0Z	*55.47*	*78.04*	*89.90*
AK01D0Z	*59.28*	*83.48*	*90.05*
AK02D0Z	*74.16*	*90.21*	*88.24*
AK04D0Z	*87.99*	*89.41*	*86.75*

جدول5.IV: تأثير درجة الحرارة على التلبيد خلال زمن 12 سا وسرعة تسخين 10℃/min السحق أجري لمدة 6 سا بكريات Al_2O_3 لعينات مختلفة التراكيز من D .

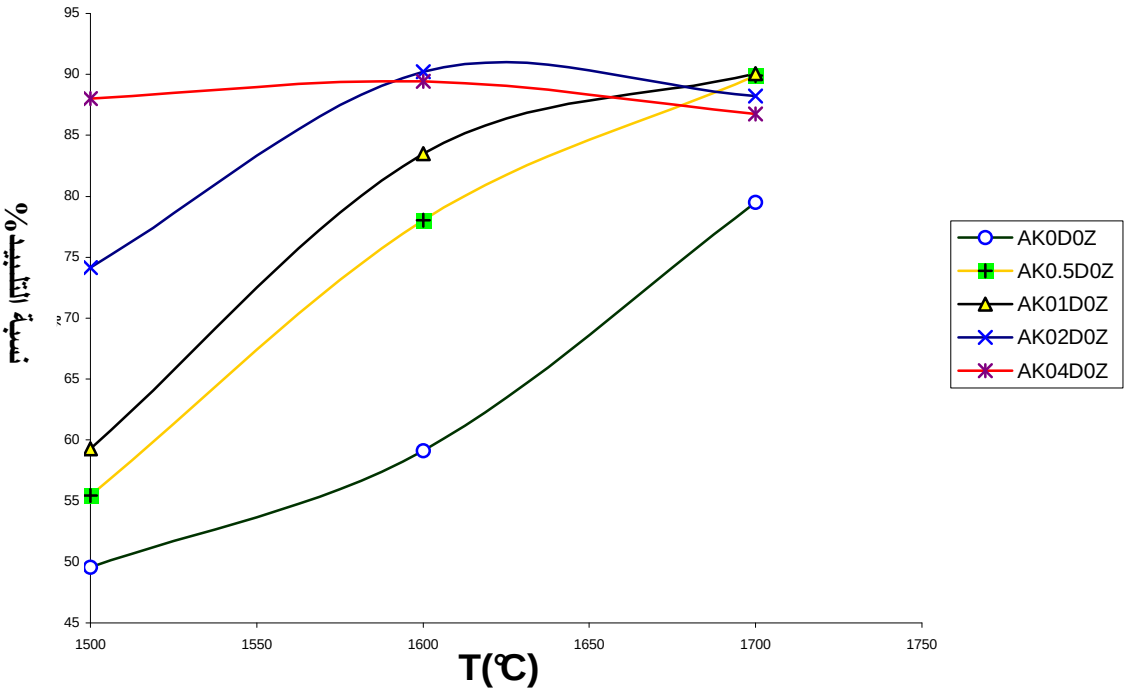
العينة	***1600°C***
AK0D0Z	*64.02*
AK0.5D0Z	*84.06*
AK01D0Z	*88.80*
AK02D0Z	*89.41*
AK04D0Z	*87.53*



الشكل7.IV: منحنى تغيرات نسبة التلبيد بدلالة درجة الحرارة عند زمن 3 ساعات ،6 ساعات للعينة AK0D0Z .



الشكل 8.IV:منحنى تغير نسبة التلبيد بدلالة درجة الحرارة عند زمن 3 ساعات.



الشكل 9.IV : منحنى تغير نسبة التلبيد بدلالة درجة الحرارة عند زمن 6 ساعات.

هناك عوامل أخرى ساهمت في رفع نسبة التلبيد منها:

2.4.IV- تأثير الزمن:

قمنا باستخلاص الجدول6.IV من الجداول 3.IV،4.IV،5.IV ثم رسمنا المنحني الذي يوضح تغيرات الكثافة النسبية بدلالة الزمن للعينات عند درجة حرارة ثابتة 1600°C لكل عينة كماهو موضح (منحنىIV .10) .

فبالنسبة للعينة AK0D0Z نلاحظ أن نسبة التلبيد زادت قليلا بزيادة زمن التلبيد فمن نسبة تلبيد 54 % عند زمن 3 سا إلى 64.02 % عند زمن 12 سا.

بالنسبة للعينة AK0.5D0Z فإن نسبة التلبيد القصوي هي 84.06 % خلال12 سا . أما العينة AK01D0Z فإن أقصى قيمة لنسبة التلبيد هي 88.80 % يكون عند الزمن 12 سا. مما يدل على أن للزمن دور في زيادة نسبة التلبيد ، فكلما كانت مدة التلبيد طويلة وعند درجات حرارة عالية فإن الفراغات يصبح لديها وقتا كافيا لتبدأ في الإنتشار السطحي مغادرة العنق ، بينما ذرات المادة تنتشر عكس اتجاه الفراغات أي في اتجاه العنق ، وبالتالي تنقص الثقوب داخل المادة الملبدة وتزداد الكثافة النسبية[31،32] .

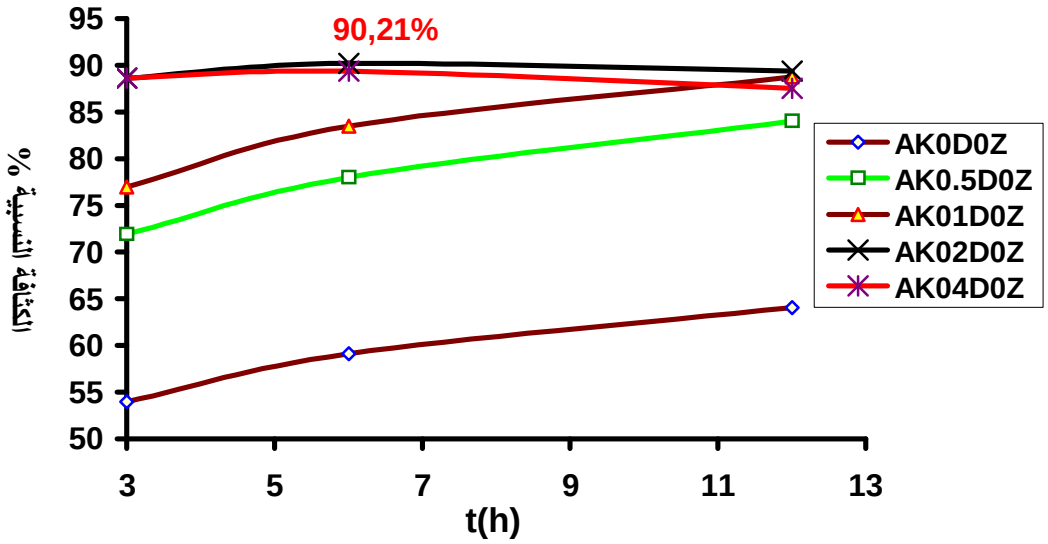
أما بالنسبة للعينة AK02D0Z فتزداد الكثافة من76.97 % عند الزمن 3 سا لتصل إلى حدّ أقصى في 6 سا وقدرها 90.21 % . وأخيرا فإن العينةAK04D0Z تكون القيمة القصوي للكثافة النسبية لها89.41 % في الزمن 6 سا .

ممّا يجدر الإشارة إليه أن أقصى قيمة وصلت إليها الكثافة النسبية في كل العينات خلال هاته الأزمنة وعند درجة الحرارة 1600°C هي للعينة AK02D0Z وذلك عند الزمن 6 سا حيث بلغت 90.21% ، لوحظ عدم تحسن هاته النسبة بعد هذا الزمن مما يؤدي بنا إلى إدخال عامل آخر هو عامل الإضافة .

أما بالنسبة لدرجات الحرارة الأخرى المدروسة (1400 ، 1500 ، 1600 °C) فإن نسبة التلبيد تزداد بمقادير ضعيفة بزيادة زمن التلبيد .

جدول6.IV: تأثير الزمن علىنسبة التلبيد لعينات مختلفة التراكيز من « D » عند T=1600°C .

t(h)	AK0D0Z	AK0.5D0Z	AK01D0Z	AK02D0Z	AK04D0Z
3	*54*	*71.92*	*76.97*	*88.64*	*88.64*
6	*59.14*	*78.04*	*83.48*	*90.21*	*89.41*
12	*64.02*	*84.06*	*88.80*	*89.41*	*87.53*



الشكل IV.10: منحنى تغير نسبة التلبيد بدلالة الزمن عند الدرجة 1600°C.

3.4.IV- تأثير الإضافة:

أ- **إضافة الدولومي:** إستعملنا نفس الشروط السابقة في التلبيد ، وبتراكيز للدولومي بنسب وزنية (CaO.MgO) تساوي على الترتيب 0.00 ،0.50 ، 1.00 ، 2.00 ،4.00 % وعند درجات حرارة تلبيد 1400°C ، 1500°C ، 1600°C ،1700°C وهذا لمدة تلبيد تساوي 3 ساعات (الجدول7.IV) . لكل درجة حرارة تلبيد رسمنا منحنى تغير نسبة التلبيد بدلالة تغير تركيز الدولومي المضاف (المنحنى11.IV) .

ثم رسمنا منحنى آخر لمدة تلبيد 6 سا عند درجات حرارة تلبيد 1500°C ، 1600°C ،1700°C لمدة 6 ساعات (المنحنى12.IV) ، وأخيرا لمدة تلبيد 12 ساعة عند درجة حرارة تلبيد 1600°C (المنحنى13.IV) . ويمكن قراءة نتائج المنحنيات الثلاثة في النقاط التاليـــة :

1- بالنسبة للمنحنى11.IV تزداد الكثافة النسبية بسرعة كبيرة في مجال درجات الحرارة الأعلى من 1500°C ، فمثلا للعينة ذات التركيز 0.5% ترتفع نسبة التلبيد من % 71.92 عند درجة حرارة تلبيد 1600°C إلى 89.27% عند درجة حرارة تلبيد 1700°C ، أي ترتفع بنسبة 17.35% لفارق ΔT=100°C . أما عند درجات حرارة 1500°C أو أقل من ذلك فإننا نلاحظ أن نسبة التلبيد تنخفض بكثير عما ذكرنا سابقا وتبقى منخفضة ولا تزداد بزيادة درجة الحرارة في المجال المذكور وبين الدرجة 1400°C و 1500°C يكون مقدار التغير في النسبة 1.38% لفارق ΔT=100°C .

2- نلاحظ أن نسبة التلبيد تزداد بزيادة الإضافة ولكن إلى غاية إضافة 1% من « D » فقط حيث بلغت أقصى قيمة وهي 89.58% عند درجة حرارة تلبيد ثابتة1700°C وزمن ثابت 3ساعات (المنحنى5.IV) ثم تتناقص بزيادة تركيز D .

3- بالنسبة للمنحنى12.IV عند درجة حرارة تلبيد 1500°C وزمن 6 ساعات نلاحظ أن نسبة التلبيد تزداد بزيادة الإضافة كذلك .فمن نسبة تلبيد 49.59%عند تركيز معدوم من« D » إلى أقصى قيمة 87.99% عند تركيز 4% من « D ».وتصل إلى أقصى قيمة وهي 90.21% عند الدرجة 1600°C من أجل تركيز من « D » قدره 2% والزمن 6 ساعات . أي أنها في المجال مابين 1500°C و 1600°C ترتفع بمقدار 16.05% لفارق ΔT=100°C وهذه هي أكبر قيمة تحصلنا عليها لكافة العينات خلال الدرجة والزمن المذكورين . وأخيرا فعند الدرجة 1700°C وزمن 6 ساعات تصل نسبة التلبيد إلى 90.05% عند تركيز 1% بالوزن من« D » أي أنها من أجل فارق ΔT=100°C ارتفعت بمقدار 6.57% عند إضافة قدرها 1%.

4- بالنسبة للمنحني الأخير(المنحنى13.IV) المأخوذ عند درجة حرارة تلبيد 1600°C وزمن 12 ساعة فإن أحسن نسبة تحصلنا عليها هي89.41% عند إضافة 2% ثم تتناقص إلى 87.53% عند 4% . إن هذا التناقص هو نتيجة تشكل الطور السائل الكبير الذي يؤدي إلى كبر الحبيبات .

إن وجود D بنسبة ضعيفة في الميليت أثناء التلبيد يرفع من نسبة التلبيد من خلال وجود الطور السائل الذي يقوم بضغط الحبيبات وإعادة تنظيمها،كما يرفع من معامل الإنتشار وبالتالي ينشط عملية التلبيد عند درجات حرارة منخفضة . أما التناقص بعد ذلك فقد يكون راجع لزيادة الطور السائل بكمية كبيرة مما يؤدي إلى خفض الكثافة النسبية للمادة [91] .

جدول IV.7: تأثير إضافة الدولومي على الكثافة النسبية للتلبيد خلال زمن=3 سا.

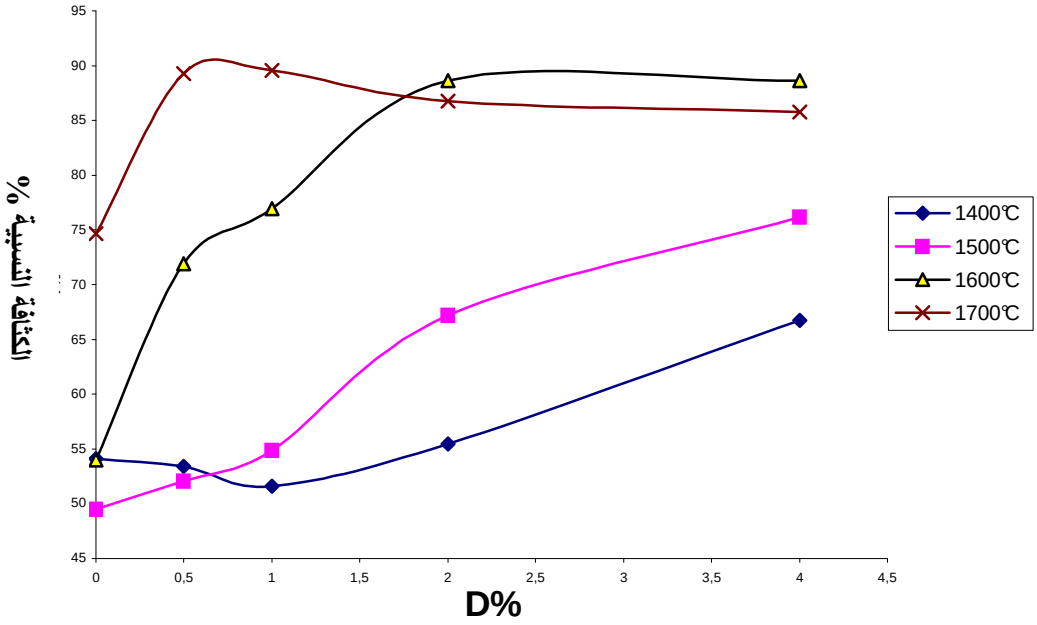
D%	*1400°C*	*1500°C*	*1600°C*	*1700°C*
0	*54.10*	*49.52*	*54*	*74.7*
0.5	*53.43*	*52.05*	*71.92*	*89.27*
01	*51.62*	*54.88*	*76.97*	*89.58*
02	*55.46*	*67.19*	*88.64*	*86.76*
04	*66.74*	*76.17*	*88.64*	*85.80*

جدول IV.8: تأثير إضافة الدولومي على الكثافة النسبية للتلبيد خلال زمن=6 سا.

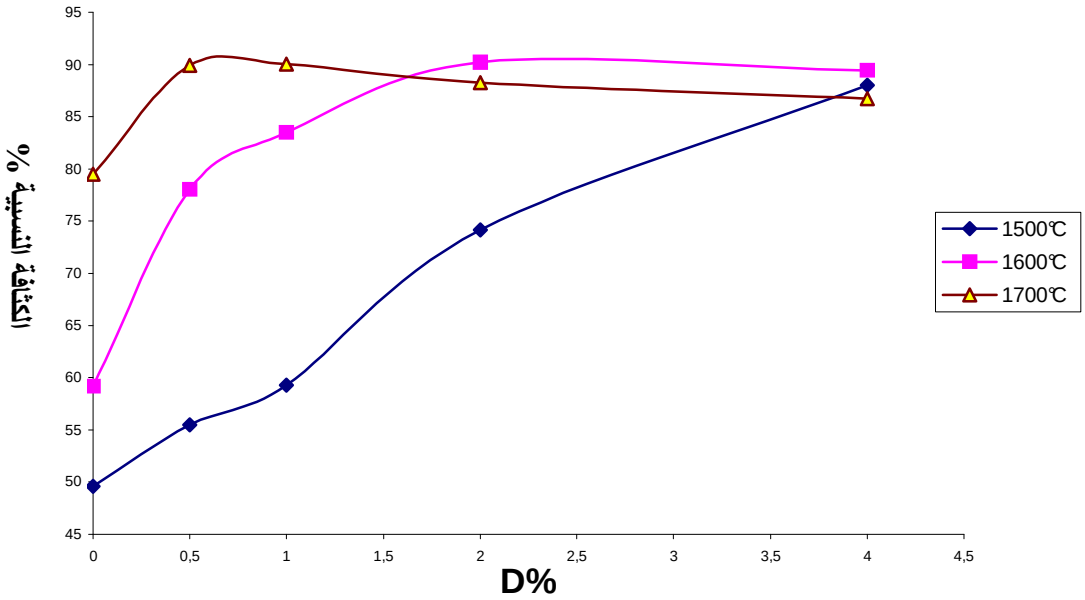
D%	*1500°C*	*1600°C*	*1700°C*
0	*49.59*	*59.14*	*79.49*
0.5	*55.47*	*78.04*	*89.90*
01	*59.28*	*83.48*	*90.05*
02	*74.16*	*90.21*	*88.24*
04	*87.99*	*89.41*	*86.75*

جدول IV.9: تأثير إضافة الدولومي على الكثافة النسبية للتلبيد خلال زمن=12 سا.

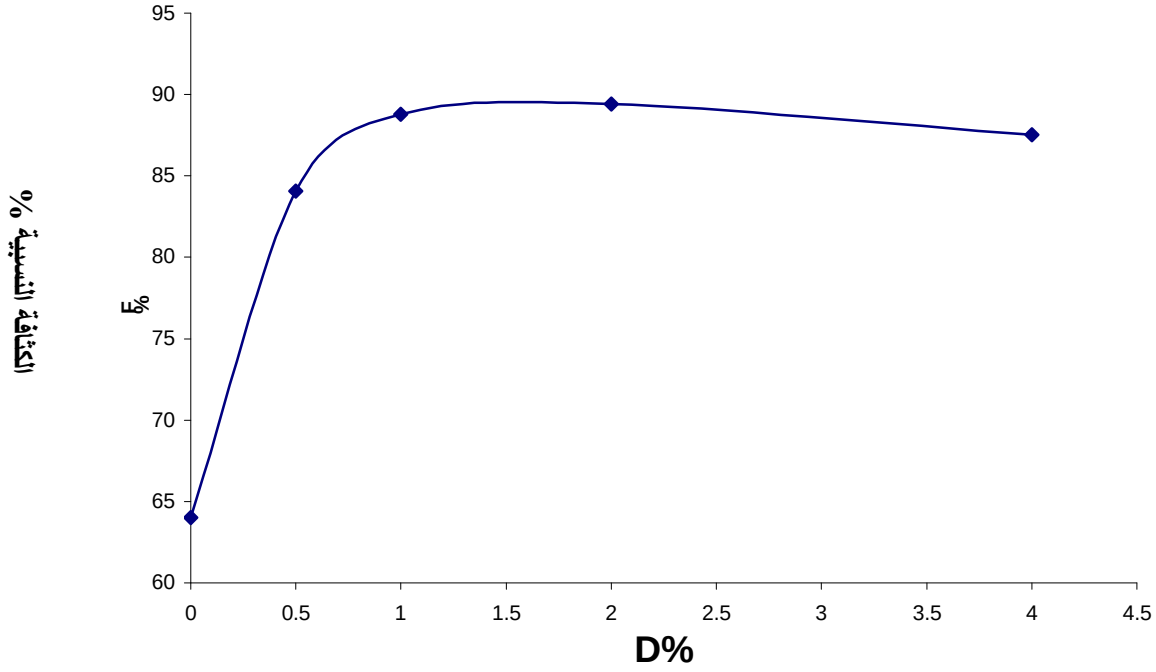
D%	***1600°C***
0	*64.02*
0.5	*84.06*
01	*88.80*
02	*89.41*
04	*87.53*



الشكل IV.11: منحنى تغيرات الكثافة النسبية للتلبيد بدلالة الإضافات من Dعند زمن 3 ساعات.



الشكل IV.12: منحنى تغيرات الكثافة النسبية للتلبيد بدلالة الإضافات من« D » عند زمن 6 ساعات.



الشكل13.IV: منحنى تغيرات الكثافة النسبية للتلبيد بدلالة الإضافات من Dعند زمن 12 ساعة.

ب- إضافة الزركون:

قمنا بإضافة الزركون للكاولان بنسب وزنية 0 % ،1% ،2 %، 4 % ، 8 %وباستعمال نفس الشروط السابقة . وبعد الحصول على الكثافة النسبية بدلالة درجة حرارة التلبيد رسـمنا المنحنيات .

1- بالنسبة للمنحنىIV.14 فإن الكتلة الحجمية للعينات تزداد بزيادة درجة حرارة التلبيد في مجال درجات الحرارة الأقل من 1650°C ، بعدها تنخفض قليلا ، فالعينة ذات التركيز C=1% ترتفع نسبة التلبيد فيها من 87.95% عند 1600°C إلى 90.02% عند 1650°C . وهذا يعني أن مقدار الارتفاع هو 2.07% لفارق $\Delta T=50°C$ ، ثم تنخفض بعدها بمقدار1.1% لفارق $\Delta T=50°C$. نفس الملاحظة بالنسبة للعينة الثانية تتزايد الكتلة الحجمية بزيادة درجة الحرارة حتى تصل لأقصى قيمة وهي 90.28% عند 1650°C أي أن مقدارالإرتفاع 2.28% لفارق $\Delta T=50°C$ ، ثم تبدأ بالانخفاض قليلا.أما العينة الثالثة ذات التركيز C=4% فتصل إلى أعلى قيمة للكتلة الحجمية عند الدرجة 1650°C وهي 90.77% ويكون مقدار الارتفاع 0.81% لفارق $\Delta T=50°C$. وأخيرا فإن العينة ذات التركيز C=8% فتصل إلى قيمة قصوى89.07% عند الدرجة 1600°C أي أن مقدار الارتفاع 13.17% لفارق في درجة الحرارة $\Delta T=100°C$.

إن سبب انخفاض نسبة التلبيد بعدما تصل إلى قيمة قصوى للعينتين المذكورتين هو تفكك الزركون ZrO_2 ، فلقد لاحظنا في مخطط الأطوار تواجده على شكل مركب وحيد $ZrSO_4$. عند درجات الحرارة العالية وفي وجود شوائب يتفكك عند درجات حرارة أعلى من 1650°C معطيا ZrO_2 و SO_2 مصحوبا بزيادة في الحجم ، وبالتالي تتناقص الكثافة النسبية[34]. وقد يكون أيضا راجع إلى تحولات الزركون من الشكل أحادي الميل(*monochlinique*) إلى الأورتورومبيك الذي يؤدي إلى تغير في حجم العينة وبالتالي التناقص في الكتلة الحجمية لها .

إذن يمكن القول بأنه خلال زمن تلبيد قدره 3 ساعات فإن نسبة التلبيد تتزايد بتزايد درجة الحرارة وكذلك في وجود الزركون لتصل لأقصى قيمة عند الدرجة 1650°C ومن أجل تركيز الزركون C=4% . لكن تبقى هذه القيمة ضعيفة نسبيا إذا ما قورنت بالمنحنيات الأخرى عند أزمنة أكبر.

2- بالنسبة للمنحني IV.15 لاحظنا أن الكتلة الحجمية للعينة ذات التركيز C=4% قد ازدادت بسرعة أكثرفي مجال درجات الحرارة مابين 1500°C و 1600°C فمن 65.07%عند 1500°C إلى 91.42%عند 1600°C أي ارتفعت بمقدار 26.35% لفارق في درجات الحرارة $\Delta T=100°C$ وخلال زمن تلبيد قدره 6 ساعات .

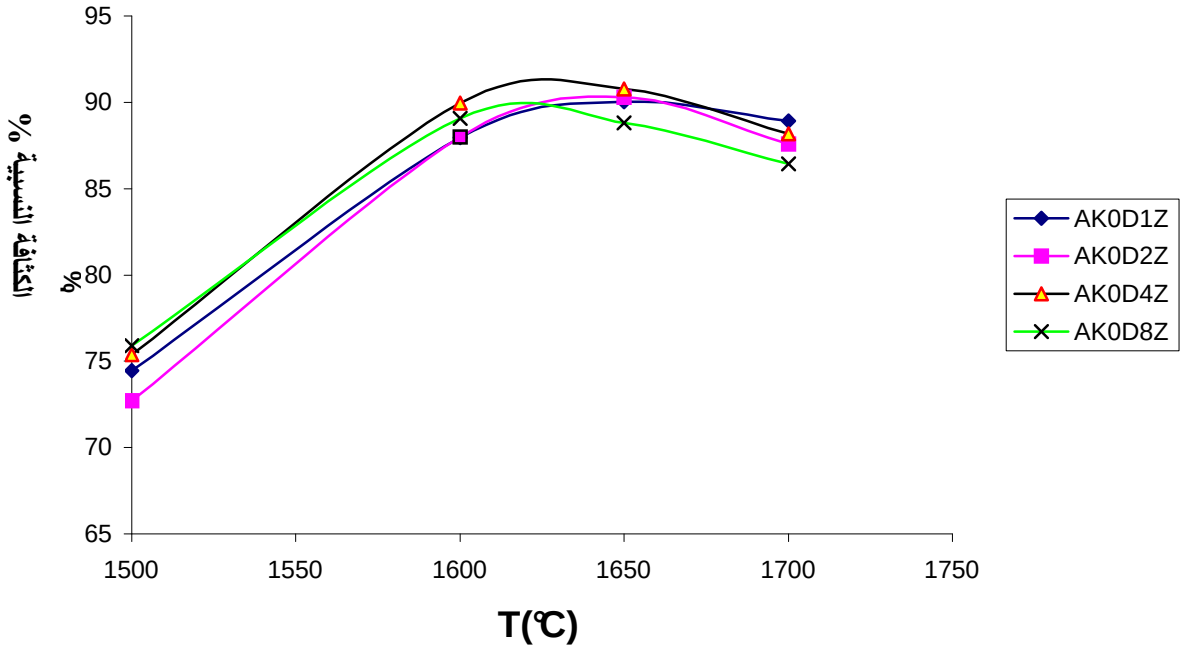
كما لاحظنا أنه عند درجات حرارة أقل من 1600°C تكون الكثافة النسبية نوعا ما ضعيفة خلال مدة تلبيد قدرها 3 ساعات ، إذا ماقورنت بالكثافة النسبية خلال زمن تلبيد 6 ساعات وهذا راجع إلى تشكل فجوات(*Porosité*) بين الحبيبات ناتج عن التزايد الغير عادي في الحبيبات [34] .

جدول10.IV: تأثير درجة الحرارة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند زمن 3 سا.

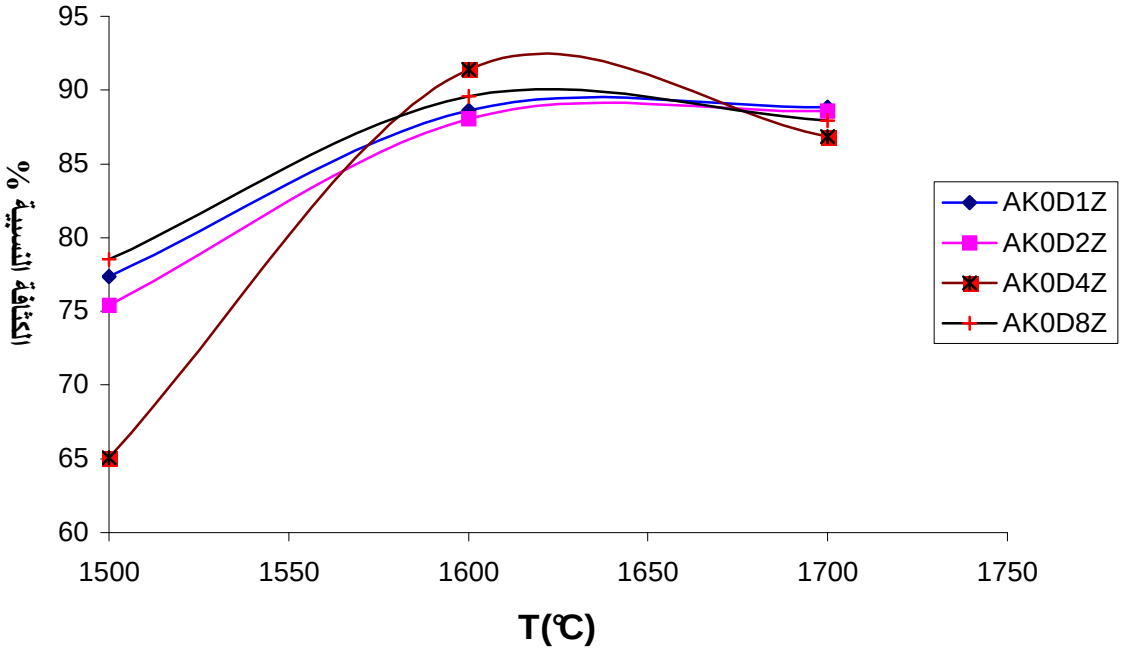
T(℃)	AK0D1Z	AK0D2Z	AK0D4Z	AK0D8Z
1500	74.47	72.72	75.38	75.9
1600	87.95	88	89.96	89.07
1650	90.02	90.28	90.77	88.81
1700	88.92	87.58	88.16	86.43

جدول11.IV: تأثير درجة الحرارة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند زمن 6 سا.

T(℃)	AK0D1Z	AK0D2Z	AK0D4Z	AK0D8Z
1500	77.35	75.41	65.07	78.5
1600	88.62	88.04	91.42	89.58
1700	88.82	88.56	86.86	87.92



المنحنى14.IV: تأثير درجات الحرارة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند زمن 3 ساعات .



المنحنى15.IV: تأثير درجات الحرارة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند زمن 6 ساعات .

5.IV- تأثير زمن التلبيد*t(f)* على الرفع من الكثافة النسبية عند درجة حرارة ثابتة لعينات مختلفة التراكيز منZ .

إن الهدف من هذا البحث هو الوصول إلى نسب تلبيد عالية وبأقل طاقة ممكنة ، في زمن وجيز لهذا فلقد حاولنا معرفة أقصى قيمة للكثافة النسبية التي يمكن الوصول إليها في درجات حرارة منخفضة وذلك بتراكيز من Z تساوي إلى 1% و2% و 4% و 8%،ومدى تأثير الزمن في الرفع من هاته النسبة .

باستعمال نفس شروط التلبيد السابقة رسمنا تغير نسبة التلبيد بدلالة الزمن فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول 12.IV ،13.IV ومن خلال رسمنا للمنحنين يمكننا إستنتاج مايلي:

1-المنحنى16.IV لاحظنا أن أحسن نسبة للتلبيد تكون عند الدرجة 1600°C ومن أجل تركيز C=4% حيث بلغت الكثافة النسبية 91.73% عند زمن 12 ساعة . ومن خلالها يمكن القول بأن نسبة التلبيد قد زادت قليلا بزيادة زمن التلبيد ، فمن القيمة 89.96% عند زمن 3 ساعات لنفس التركيز من Z (أي 4%)إلى القيمة 91.73% عند زمن 12 ساعة. بفارق 1.77%.

2-أما بالنسبة للمنحنى17.IV فإن الكثافة النسبية تبدأ بالتناقص بتزايد الزمن عند درجة ثابتة 1700°C للعينة ذات تركيز C=1% .

أما العينتين ذات التركيزي C=2% و C=8% فيحصل لهما تزايد في الكثافة النسبية بنفس السرعة تقريبا وذلك في المجال مابين 3 ساعات و 6 ساعات ، ثم تبدأ بالتناقص بعد 6 ساعات . وأخيرا فإن أقصى قيمة تبلغها نسبة التلبيد عند تركيز C=4% وخلال زمن تلبيد قدره 12 ساعة عند الدرجة 1700°C. حيث بلغت 88.95% .

نلاحظ من خلال هذين المنحنيين أن أكبر قيمة للكثافة النسبية كانت عند الزمن 12 ساعة للعينة ذات التركيز من Z= 4% ولكن عند درجة حرارة أخفض أي T=1600°C .

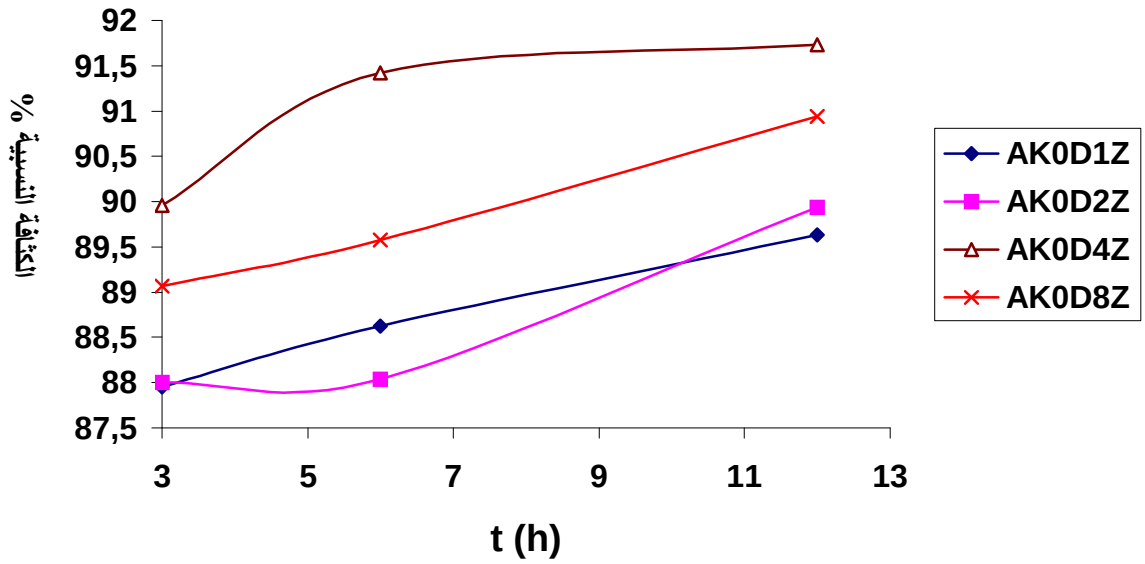
قد يكون هذا راجع إلى الحبيبات الصغيرة للزركون التي تكون متوزعة بالتجانس في المراحل الأولى من الخلط للعينات والتي تشكل عند هاته الدرجة بؤر في الحدود الحبيبية توقف التشققات في العينة ، مما يضفي عليها صلابة عالية وتلبيد جيد .

جدول12.IV: تأثير الزمن على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند درجة حرارة 1600°C.

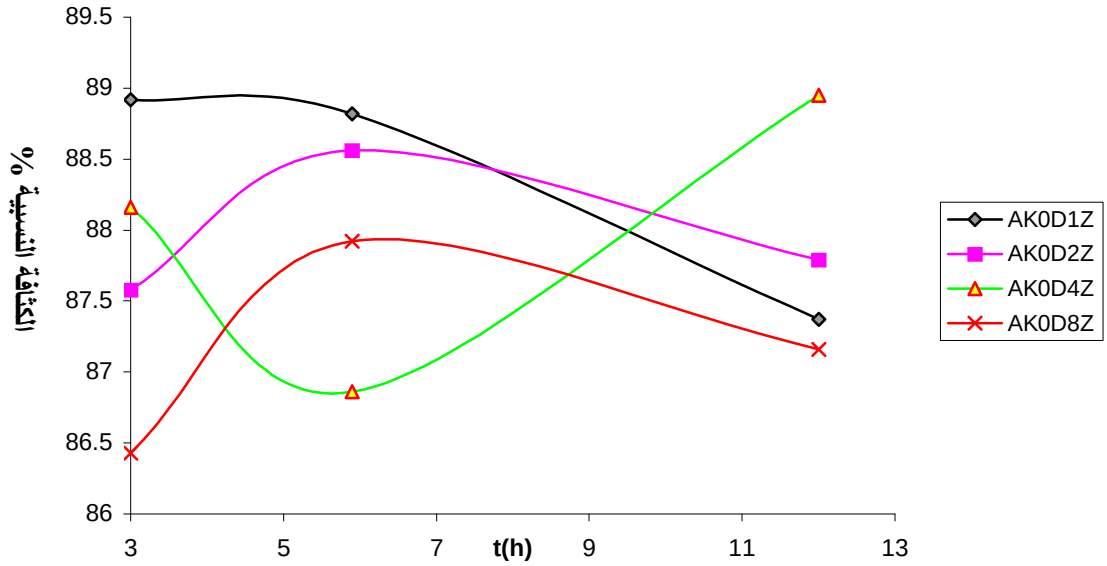
t(h)	AK0D1Z	AK0D2Z	AK0D4Z	AK0D8Z
3	87.95	88	89.96	89.07
6	88.62	88.04	91.42	89.58
12	89.63	89.94	91.73	90.94

جدول13.IV: تأثير الزمن على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند درجة حرارة 1700°C.

t(h)	AK0D1Z	AK0D2Z	AK0D4Z	AK0D8Z
3	88.92	87.58	88.16	86.43
6	88.82	88.56	86.86	87.92
12	87.37	87.79	88.95	87.16



المنحنى16.IV:تأثير الزمن على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند درجة حرارة 1600°C.



المنحنى17.IV:تأثير الزمن على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند درجة حرارة 1700°C.

6.IV- تأثيرالإضافة على الرفع من الكثافة النسبية للعينات عند درجة حرارة وزمن ثابتين .

لقد اتبعنا نفس الشروط السابقة وقمنا بتدوين النتائج كما هو موضح في الجداول:14.IV، 15.IV،16.IV ورسمنا منحنيات تغير الكثافة النسبية لمختلف العينات بدلالة التراكيز المختلفة للعينات 1% ، 2% ، 4% ، 8% . واستنتجنا الملاحظات التالية :

1- بالنسبة للمنحنى 18.IV وخلال زمن تلبيد 3 ساعات لاحظنا أنه عند درجة حرارة 1500°C تتزايد نسبة التلبيد قليلا بين مجال الإضافات من C=2% إلى C=8% لتصل إلى نسبة تلبيد قدرها 75.9% .

عند الدرجة 1600°C لاحظنا إرتفاع نسبة التلبيد عما وصلت إليه سابقا وتزداد مع تزايد التراكيز ، لتصل لأقصى قيمة عند C=4% ثم تنخفض عند C=8%،فمثلا في المجال 2% و4% كان مقدار الإرتفاع في نسبة التلبيد 1.96% لفارق $\Delta C=2$ % .

وفي الدرجة 1650°C تصل نسبة التلبيد أقصى قيمة لها خلال 3 ساعات وعند مختلف درجات الحرارة وهي 90.77% .أما عند الدرجة 1700°C فتصل لأكبر قيمة عند تركيز C=4% مساوية 88.16% .

2- بالنسبة للمنحنى19.IV وعند زمن تلبيد 6 ساعات وفي الدرجة 1500°C تكون نسبة التلبيد ضعيفة.

أما في الدرجة 1600°C فإن نسبة التلبيد تتزايد بزيادة التراكيز في المجال مابين 1% و 4% لتصل إلى أكبر قيمة خلال هاته التجربة وهي 91.42% عند تركيز 4% ثم تنخفض .
إن هذا الإنخفاض مرده إلى أن الزركون يتفكك عند درجات حرارة أعلى من 1600°C يكون مصحوبا بتمدد في الحجم مما يؤدي إلى فراغات كبيرة وبالتالي نقص في الكتلة الحجمية[34] .

3- بالنسبة للمنحنى 20.IV فعند الزمن 12 ساعة والدرجة 1600°C و 1700°C فإننا لاحظنا أن نسبة التلبيد تتزايد بنفس السرعة في مجال التراكيز مابين 1% و 4% ثم تتناقص بنفس السرعة عند تراكيز أعلى من 4%.
وأقصى قيمة للكثافة النسبية كانت عند الدرجة 1600°C للعينة التي تركيزالزركون فيها 4% حيث بلغت 91.73% أي أن مقدارالإرتفاع فيها كان 1.79% لفارق في التراكيز قدره 2% .

4- نلاحظ في كل منحنى أن نسبة التلبيد تصل إلى قيمة قصوى ثم تتناقص ،وهذا قد يكون راجع إلى تحولات الزركون من الشكل أحادي الميل *(monochlinique)*إلى الأورتورومبيك الذي يؤدي إلى زيادة حجم العينة وبالتالي يؤدي إلى نقص في الكتلة الحجمية لها.

جدول14.IV: تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز عند زمن 3 سا.

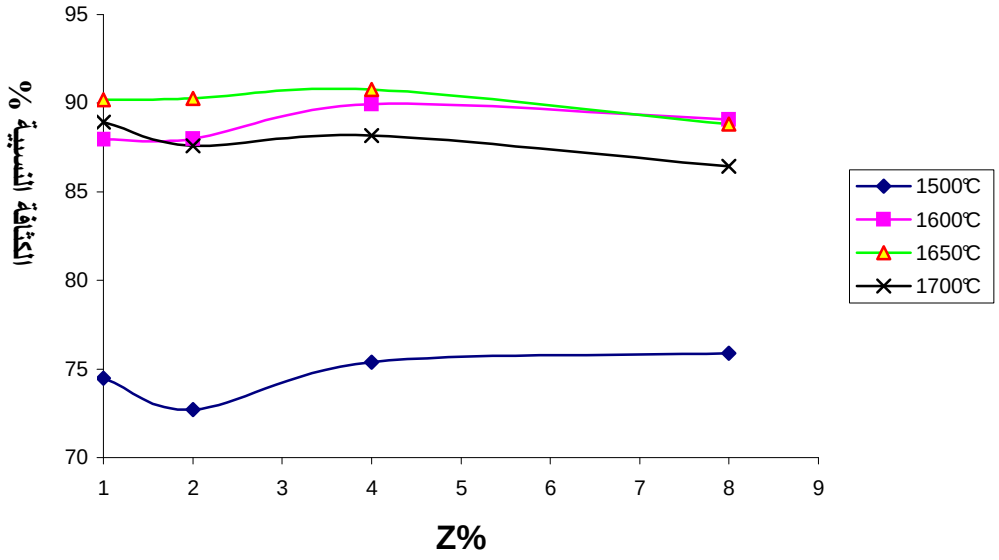
العينة	1500℃	1600℃	1650℃	1700℃
KA0D1Z	*74.47*	*87.95*	*90.2*	*88.92*
KA0D2Z	*72.72*	*88*	*90.28*	*87.58*
KA0D4Z	*75.38*	*89.96*	*90.77*	*88.16*
KA0D8Z	*75.9*	*89.07*	*88.81*	*86.43*

جدول15.IV: تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز عند زمن 6 سا.

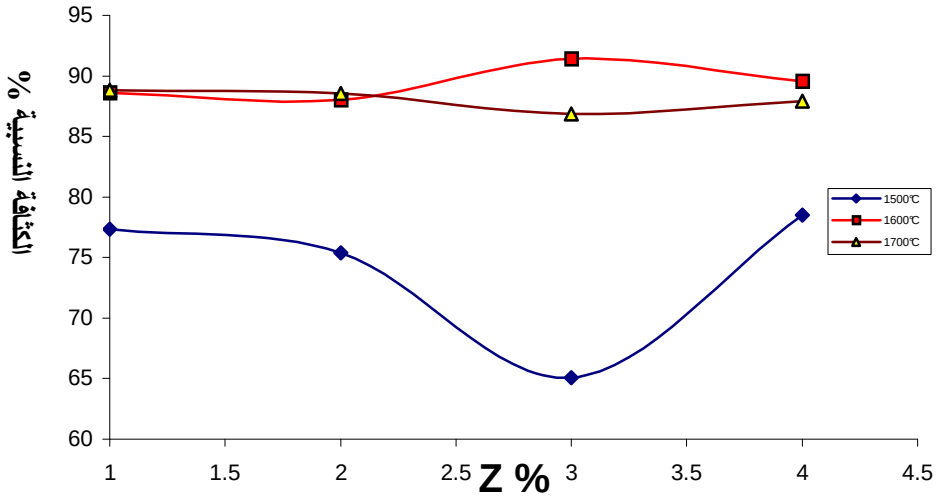
العينة	1500℃	1600℃	1700℃
KA0D1Z	*77.35*	*88.62*	*88.82*
KA0D2Z	*75.41*	*88.04*	*88.56*
KA0D4Z	*65.07*	*91.42*	*86.86*
KA0D8Z	*78.5*	*89.58*	*87.92*

جدول16.IV: تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز عند زمن 12 سا.

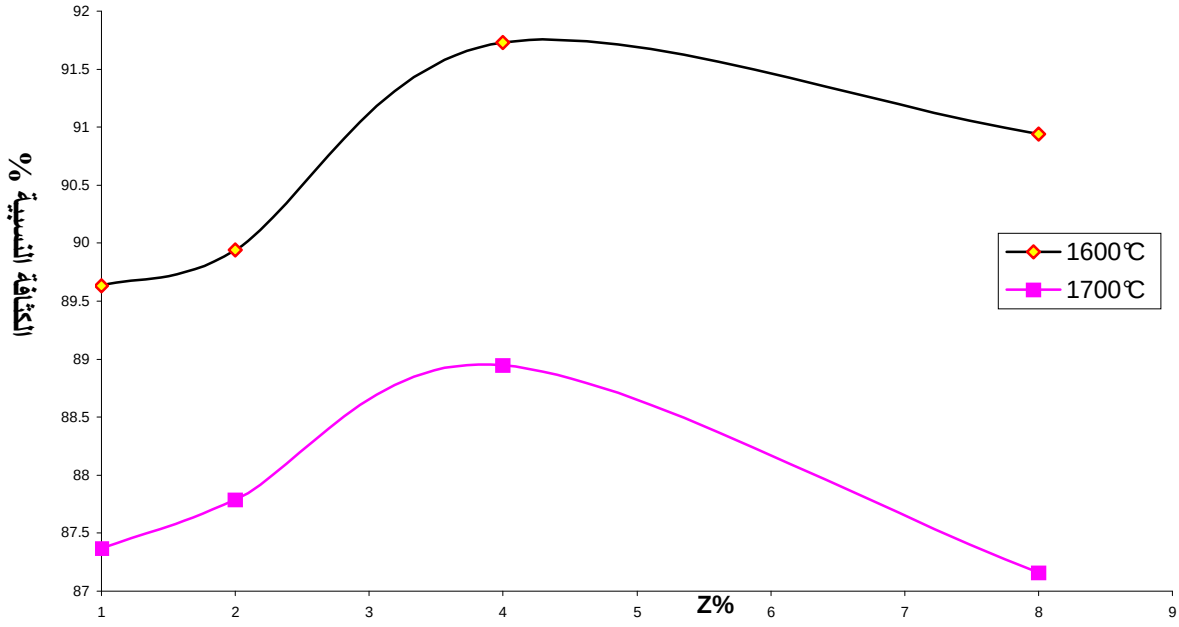
العينة	1600℃	1700℃
KA0D1Z	*89.63*	*87.37*
KA0D2Z	*89.94*	*87.79*
KA0D4Z	*91.73*	*88.95*
KA0D8Z	*90.94*	*87.16*



المنحنى IV.18: تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية للعينات عند زمن 3 ساعات.



المنحنى IV.19: تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية للعينات عند زمن 6 ساعات.



المنحنىIV.20:تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية للعينات عند زمن 12 ساعات.

1.7.IV- قيـــاس التمـــدد الحراري DILATOMETRIE

لقد تم في كل مرة وضع عينة من الكاولان في جهاز قياس التمدد ثم رفعنا من درجة الحرارة إنطلاقا من درجة حرارة الغرفة إلى درجة كبيرة ثم بعد ذلك قمنا بالتبريد.وفي كل مرة نراقب تغيرات $\frac{\Delta l}{l_0}$ بدلالة درجة الحرارة لكل عينة.

أخذنا العينة AK0D0Z والتي لاتحتوي على إضافات وضعت في الجهاز ثم رفعنا من درجة الحرارة إنطلاقا من الدرجة 25°C حتى الدرجة 1600°C.

العينة الثانية تحتوي على 2% من الزركون AK0D2Z قمنا بتسخينها إنطلاقا من الدرجة العادية من الحرارة إلى غاية الدرجة 1449°C أتبعت بعد ذلك بتبريد إلى غاية الدرجة 289°C.

العينة الثالثة تحتوي على 3% من الزركون AK0D3Z وقمنا بالتسخين إبتداء من الدرجة العادية من الحرارة إلى غاية الدرجة 1499°C ثم التبريد إلى غاية الدرجة 295°C.

وأخيرا العينة التي تحتوي على 4% من الزركون AK0D4Z أجرينا تسخينا من الدرجة العادية من الحرارة إلى الدرجة 1588°C.

2.7.IV - عرض النتائج ومناقشتها:

من خلال النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها والتي تبين تغيرات $\frac{\Delta l}{l_0}$ بدلالة درجة الحرارة للعينات AK0D0Z ، AK0D02Z، AK0D03Z، AK0D04Z رسمنا المنحنيات

$\frac{\Delta l}{l_0}=f(T)$ لمختلف العينات كما هو موضح في الشكل 21.IV،22.IV،23.IV،24.IV

1- بالنسبة المنحنى 21.IV للعينة AK0D0Z نلاحظ في المجال مابين درجة الحرارة 25°C إلى غاية الدرجة 326°C تقريبا تزايد في التمدد نتيجة لحدوث إنتفاخات في العينة بسبب وجود فراغات أثناء عملية التلبيد ،وبعد هذه الدرجة يبدأ المنحني بالإنخفاض حتى الدرجة 779°C وفي هذا المجال يحدث تقلص ناتج عن اختفاء المواد الرابطة العضوية الموجودة في الكاولان وهذا نتيجة لتفحمها وكذلك الرطوبة الممتصة أو الموجودة.إذن يمكن القول بأن في هذه المرحلة لايوجد سوى حبيبات معدنية ، والتلاحم بينها يكون في أقصى درجة ضعفه.

مابين 779°C و 1000°C يحدث إعادة ترتيب داخلي لكل حبيبة مضطربة.والمناطق العديمة الشكل تتبلور،والفراغات كلها تأخذ خط الحدود الحبيبية والفراغات تميل لأن تتوزع بتجانس وتأخذ مع درجة الحرارة التوازن اللازم في بلورة أحادية.

أما عند الدرجة 1000°C فإن مساحة التلامس بين الحبيبات تزداد وتكون مصحوبة بتقارب الحبيبات المتلامسة من بعضها بمراكزها وهو بداية التقلص واختفاء الفراغات.ويعتبر هذا المجال هو بداية التلبيد[90] .

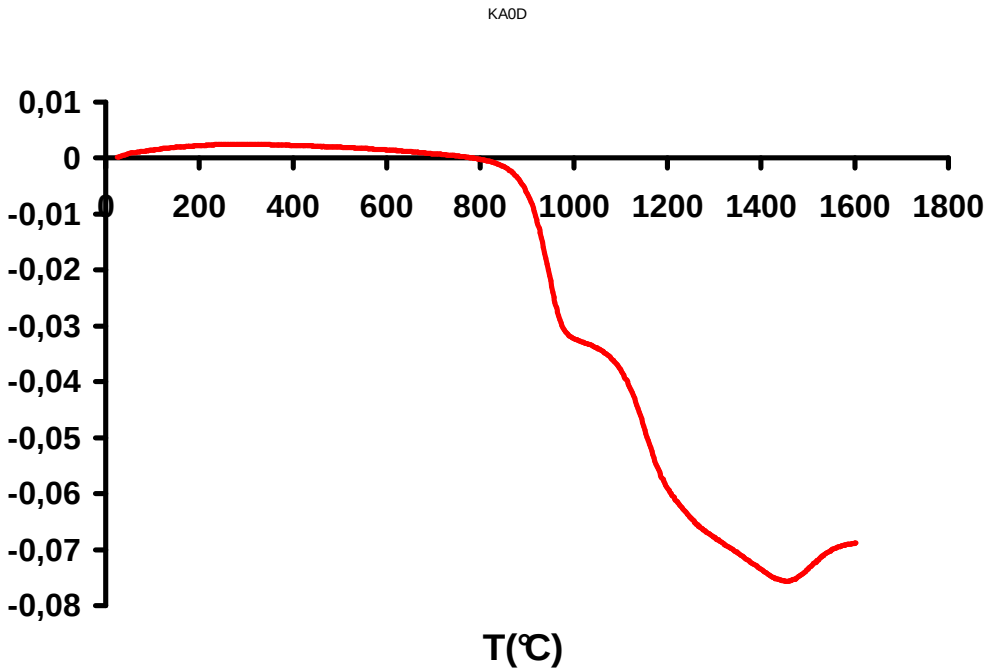
مابين 1100°C و 1400°C التلامس بين الحبيبات يستمر ويزداد ،والفراغات ذات الشكل الكوكبي تصبح كروية .

المناطق الأكثر إنصهارا تشكل أطوارا لزجة،كما أن الفراغات الصغيرة تختفي تبعا لانطلاق الغازات المحبوسة في الداخل ،والفراغات الكبيرة تمتص الفراغات الصغيرة وتهاجر عبر الحدود الحبيبية لتصل إلى السطح.المساحات الموجودة بين الحبيبات تتناقص.هذه المنطقة تسمى بمنطقة إلغاء الفراغات وفي هذه الحالة التكثيف يحصل باستمرار تناقص الفراغات مع استمرار التقلص.حت تصل الكثافة إلى أقصى قيمة عند الدرجة 1460°C تقريبا.
وفي المرحلة الأخيرة أي بعد الدرجة 1460°C تقريبا يحصل تمدد إلى غاية الدرجة 1600°C وهذا راجع لظهور إعادة تبلورمن جديد بين الحبيبات المتجاورة في التبلور ذو التوجه المختلف،مما يسبب إعادة ترتيب لها ،حيث أن الحبيبات الكبيرة تتزايد على حسب الحبيبات الصغيرة المجاورة لها مما يؤدي إلى إختفاء الحدود الحبيبية .يترجم هذا الفعل مجهريا بظهور فراغات كبيرة ،وتزايد في الحجم،وهذا يعني ظهور فراغات مرة ثانية وهو مايؤثر سلبا على العينات المستعملة للتلبيد.لذا نوقف التسخين قبل الوصول لهذه الدرجة.
أقصى تمدد خطي تبلغه هذه العينة هو 0.00245615 عند الدرجة 326°C.

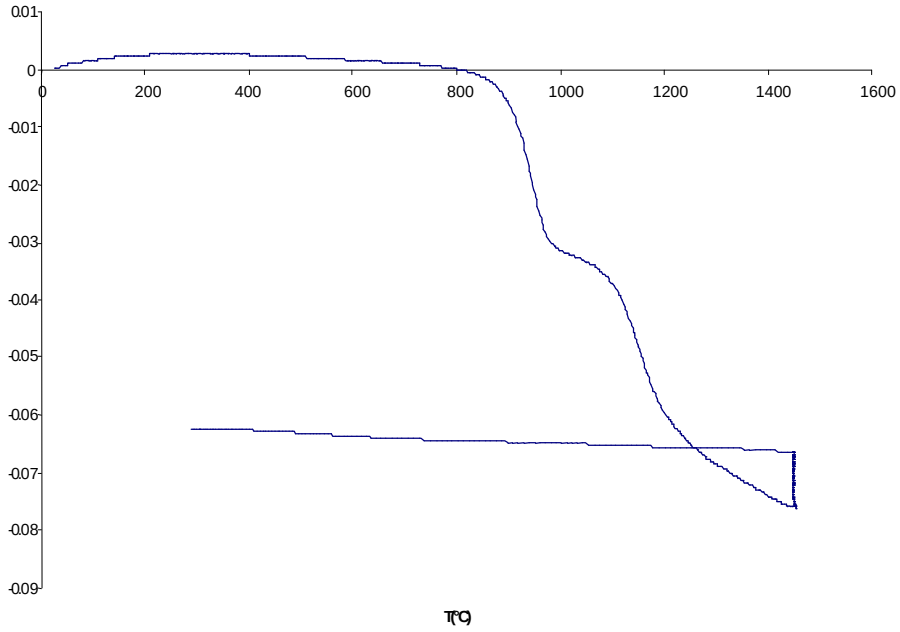
2- بالنسبة للعينة AK0D2Z (المنحنى IV.22) فإن القيمة القصوى للتمدد الطولي هي 0.00268406 عند الدرجة 314 °C ثم تبدأ بالتناقص لتصل لأقصى قيمة للتقلص الطولي لها وهو 0.0760637- عند الدرجة 1454 °C .

3- بالنسبة للعينة AK0D3Z (المنحنى IV.23) فإن القيمة القصوى للتمدد الطولي هي 0.00336585 عند الدرجة 362 °C ثم تبدأ بالتناقص لتصل لأقصى قيمة وهي 0.07922561- عند الدرجة 1461 °C .

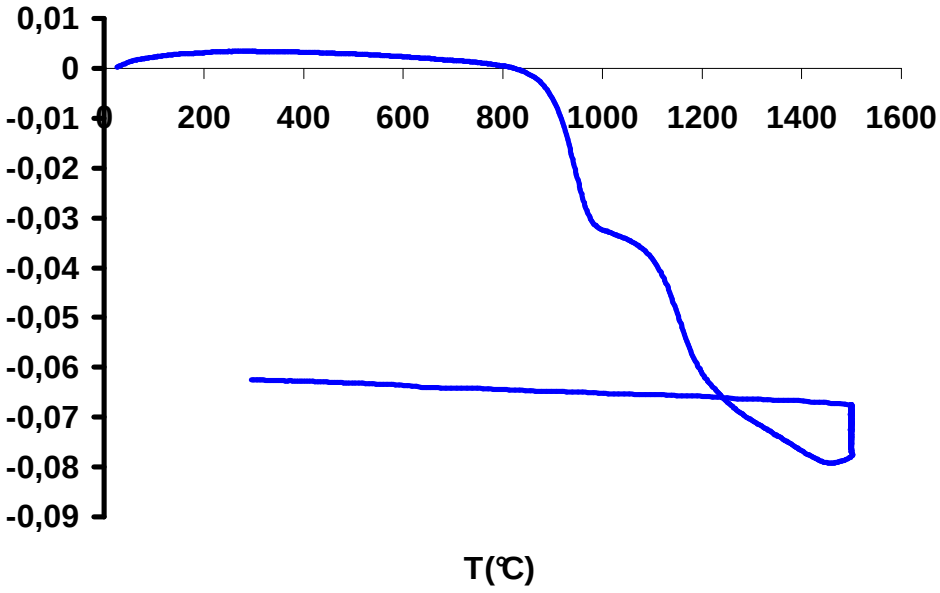
4- وأخيرا فإن العينة AK0D4Z (المنحنى IV.24) لها أكبر قيمة للتمدد الطولي هي 0.00232493 عند الدرجة 406 °C ثم تبدأ بالتناقص لتصل لأقصى انكماش لها عند الدرجة 1464 °C ويساوي 0.0816947- .



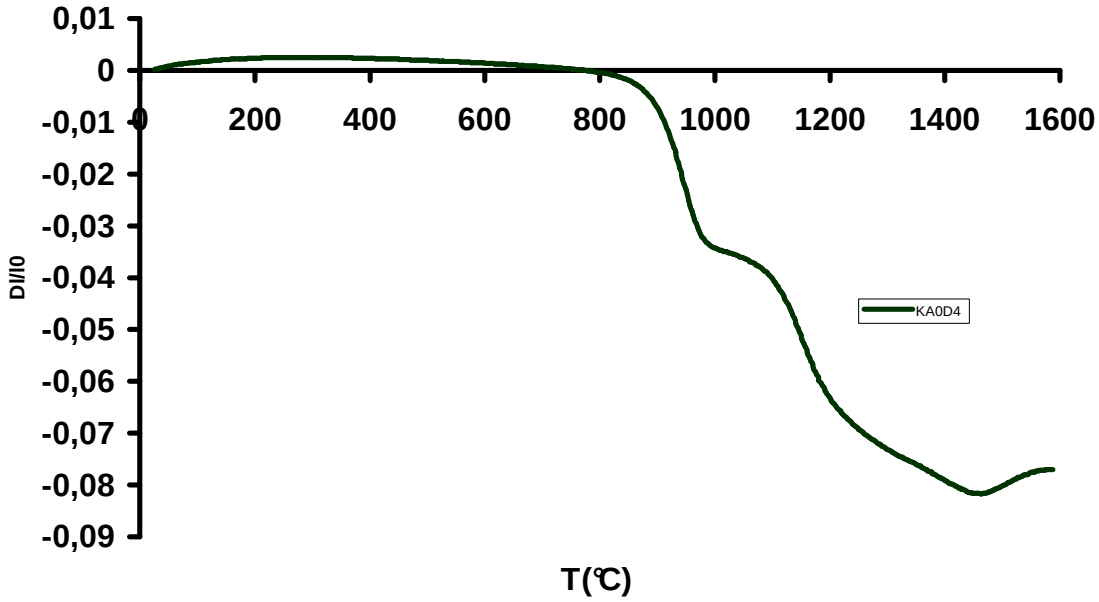
الشكل IV.21: يمثل تغيرات التمدد الخطي النسبي $\frac{\Delta l}{l_0}$ بدلالة درجة الحرارة للعينة AK0D0Z.



الشكل IV.22: يمثل تغيرات التمدد الخطي النسبي $\frac{\Delta l}{l_0}$ بدلالة درجة الحرارة للعينة KA0D2Z.



الشكل IV.23: يمثل تغيرات التمدد الخطي النسبي $\frac{\Delta l}{l_0}$ بدلالة درجة الحرارة للعينة KA0D3Z.



الشكل IV.24: يمثل تغيرات التمدد الخطي النسبي $\frac{\Delta l}{l_0}$ بدلالة درجة الحرارة للعينة KA0D4Z.

ملـــخـــــــــص:

من خلال التجارب التي أجريت على العينات من الكاولان خلصنا إلى النتائج التالية:
بالنسبة للعينة AK0D0Z بدون إضافة.
– تزيد الكثافة النسبية للتلبيد كلما زادت درجة الحرارة حيث بلغت أقصى قيمة 79.49% عند الدرجة 1700°C وخلال مدة تلبيد 6 ساعات.
– تزيد الكثافة النسبية بزيادة زمن التلبيد عند درجة حرارة ثابتة حيث بلغت كأقصى قيمة 64.02% خلال الزمن 12 ساعة وعند درجة حرارة ثابتة 1600°C.
بإضافة الدولومي للعينات:
– تزداد الكثافة النسبية للعينات بزيادة تركيز الدولومي عند زمن ثابت 3 ساعات حتى تصل لأعلى قيمة 89.58% عند تركيز من « D » قدره 1% ثم تتناقص هاته النسبة.
– تصل لأعلى قيمة وهي 90.21% خلال الزمن 6 ساعات عند الدرجة 1600°C من أجل تركيز من « D » قدره 2%.
بإضافة الزركون للعينات:فإن الكثافة النسبية للتلبيد تزداد بزيادة درجة الحرارة حتى تصل لأقصى قيمة عند الدرجة 1650°C وزمن تلبيد قدره 3 ساعات لكل العينات.
– عند الزمن 6 ساعات فإن الكثافة النسبية تزداد مع زيادة درجة الحرارة .إلا أنه بالنسبة للعينة التي يبلغ فيها تركيز الإضافة من « Z » المقدار 4% و 8% فإن أقصى قيمة تصل إليها الكثافة النسبية هو91.42% و 89.58% عند الدرجة 1600°C ثم تتناقص بسبب تفكك الزركون ZrO_2 كما ذكرنا سابقا.
– عند الزمن 12 ساعة وبإضافة 4 % من الزركون وعند درجة حرارة 1600°C بلغت نسبة التلبيد إلى أقصى قيمة وهي 91.73 %.

الخلاصـــة العامـــة

الخزفيات ذات الأساس ألومين والمقوات بالدولومي والزركون لها أهمية كبيرة من حيث مجال إستعمالها.وخاصة على ضوء الخصائص الميكانيكية والحرارية التي تميزها.
وأهم ماخلصنا إليه في هذا البحث هو أننا إستطعنا تلبيد عينة من الكاولان (AK0D0Z) للحصول على ميليت.وفي مرحلة أولى قمنا بمراقبة تطورات نسبة التلبيد بدلالة درجة الحرارة عند أزمنة ثابتة 3 ساعات،6 ساعات دون استعمال الإضافات من الأكاسيد.فوجدنا مايلي:
– الكثافة النسبية تزداد بزيادة درجة الحرارة.أقصى قيمة وصلت إليها هي 79.49% عند الدرجة 1700°C وخلال زمن تلبيد قدره 6 ساعات.
في المرحلة الثانية إستعملنا عامل الزمن حيث قمنا بمراقبة تطور الكثافة النسبية للعينة AK0D0Z بدلالة الزمن عند درجات حرارة ثابتة فوجدنا أن الكثافة النسبية في المجال الزمني المعمول به ليس لها قيمة معتبرة ،حيث بلغت 64.02% في الزمن 12 ساعة وعند الدرجة 1600°C.
إن هذه القيمة للكثافة النسبية غير جيدة مما تجعل الميليت غير صالح للإستعمال كمادة حرارية مصنعة نظرا للقيمة المعتبرة في نسبة الفراغات مما يؤثر سلبا على خصائصه الميكانيكية(قابليته للتشقق).

مما دفعنا إلى استعمال الإضافات من الأكاسيد،في البداية أضفنا الدولومي CaO.MgO وقمنا بما يلي:
– في المرحلة الأولى: راقبنا تطورات الكثافة النسبية للعينات المضاف لها تراكيزمختلفة من الدولومي 0%،0.5%،1%،2%،4% ، بدلالة درجات الحرارة عند أزمنة ثابتة :
3 ساعات ،6 ساعات ، 12 ساعة على الترتيب.
– وجدنا أن العينة AK2D0Z بلغت كثافتها النسبية أقصى قيمة وهي 90.21% عند درجة حرارة 1600°C وزمن تلبيد قدره 6 ساعات.
هذا يعني أننا إستطعنا تخفيض درجة حرارة التلبيد بمقدار $\Delta T=100°C$ والرفع من نسبة التلبيد بمقدار 10.72% عما كانت عليه سابقا (دون استعمال الإضافات).
– إن أحسن تلبيد يكون عند إضافة الدولومي بتركيز 2%.

– في المرحلة الثانية:قمنا بتحضيرعينات بإضافة الزركون ZrO_2 ، بتراكيز مختلفة 1%،2% 4%،8% على التوالي.
– راقبنا التطورات في الكثافة النسبية للعينات الملبدة بدلالة درجات الحرارة عند أزمنة ثابتة 3 ساعات،6 ساعات على التوالي فوجدنا أن الكثافة النسبية تزداد مع زيادة درجة الحرارة من أجل كل عينة حتى تصل لأقصى قيمة عند الدرجة 1650°Cوذلك خلال زمن تلبيد قدره 3 ساعات.

– بلغت الكثافة النسبية أقصى قيمة عند الزمن المذكور وهي 90.77% من أجل إضافة من الزركون قدرها 4%.
– خلال الزمن 6 ساعات بلغت الكثافة النسبية 91.42% للعينة التي تركيز الزركون فيها هو 4%.ودرجة حرارة التلبيد هي 1600°C.
– خلال الزمن 12 ساعة وعند الدرجة 1600°C إستطعنا أن نصل إلى أكبر قيمة للكثافة النسبية وهي 91.73% لنفس التركيز من الزركون في العينة 4%.
– أفضل نسبة تلبيد تحصلنا عليها عندما يكون تركيز الزركون في العينة هو 4%.
– إستطعنا تحسين الكثافة النسبية للميليت عند الزمن 6 ساعات والدرجة 1600°C بمقدار 11.93% عما كانت عليه بدون إضافة عند نفس الزمن ونفس درجة الحرارة.
– زدنا من زمن التلبيد لنفس العينة (مدة 12 ساعة)،وعند نفس درجة الحرارة فوجدنا أن نسبة التلبيد تحسنت بمقدار 27.71% عما كانت عليه بدون إضافات ،عند نفس الدرجة من الحرارة والزمن.
– تحسنت نسبة التلبيد بإضافة الزركون بتركيز 4% للعينة ،مقارنة بالعينة المضاف إليها الدولومي بتركيز 2% عند نفس الشروط وكان مقدار الإرتفاع في الكثافة النسبية للتلبيد هو 1.21%.
– للعينة التي فيها تركيز من الزركون قدره 4% تتحسن فيها نسبة التلبيد عن العينة التي فيها تركيز الدولومي 2% وذلك عند درجة حرارة 1600°C وزمن12 ساعة بمقدار 2.32%.
– إستطعنا التخفيض من درجة الحرارة بمقدار 100°C (ويعني هذا أننا خفضنا من طاقة التنشيط) وتوصلنا إلى تلبيد أحسن بإضافة الزركون.
– بإجراء تجربة التمدد للعينات وبمراقبة تطور التمدد الخطي النسبي للعينات المضاف إليها الزركون بالتراكيز المذكورة سابقا،وبعدما رسمنا المنحنيات $\frac{\Delta l}{l_0}=f(T)$ لكل عينة قمنا بحساب معامل التمدد الخطي لعينتين وهما على التوالي AK0D2Z ، AK0D3Z فوجدنا أن لهما معاملي تمدد خطي صغير حيث بلغت قيمتهما على التوالي:
$3.54 \times 10^{-6}\,°C^{-1}$، $4.14 \times 10^{-6}\,°C^{-1}$ وهي قريبة جدا من القيمة التي ذكرت في الجدول I.3 الخاص بالميليت .مما يدل على أنه بإضافة الزركون فإن الخصائص الميكانيكية للميليت تتحسن مقارنة بالعينات التي لم تستعمل فيها الإضافة.
– من خلال التحليل بجهاز الأشعة السينية أثبتنا أيضا أن العينات المضاف إليها الدولومي كانت لها أطياف متطابقة مع طيف الميليت ،بينما التي لم تستعمل فيها الإضافات فإنه لاحظنا ظهور نبضات تبين وجود طور من الألومين.
– كما أن الصور الفوتوغرافية للعينات المدروسة بواسطة جهاز المسح الإلكتروني(MEB)تؤكد أن تلبيد العينات كان جيدا .
والنتيجة الأخيرة التي خلصنا إليها أننا إستطعنا إجراء تلبيد للميليت ذو الأساس من الكاولان والألومين وتقويته بالأكاسيد .وحصلنا على أكبر كثافة نسبية للتلبيد بإضافة 4% من الزركون بتخفيض درجة الحرارة بمقدار 100°C حيث بلغت 91.73 % عند الدرجة 1600°C وخلال زمن قدره 12 ساعة.

آفـــــــاق

نأمل أن تكون هناك دراسات مستقبلية، ومجال البحث في هذا الموضوع يبقى مفتوحا من أجل دراسة دقيقة للميليت المقوى بالأكاسيد،ومساهمة في ذلك فإنني أقترح تناول النقاط التالية:

- التحديد بدقة لجميع عوامل التلبيد وتأثيرها.
- إعادة النظر في عوامل التصنيع لهذه التركيبة حتى نتمكن من التحكم أكثر في البنية المجهرية (التوزع المنتظم لطور الزركون في الميليت).
- دراسة تأثير الحدود الحبيبية للميليت – زركون.
- التطرق إلى ظاهرة التشققات وكيفية القضاء عليها حتى نتمكن من استغلال الميليت بشكل جيد في ميدان الصناعة.

واللـــــــه ولـــي التوفيـــق.

قائمـــــة الجداول

عنـــــوان الجـــــدول	رقم الجدول	رقم الصفحة
التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان الموجودة في عدة مناطق من العالم	1.I	4
الخصائص الميكانيكية للكاولان	2.I	7
الخصائص الميكانيكية للميليت	3.I	11
قيم درجات حرارة تحول الكيانيت والأندلوسيت والسيليمانيت لمساحيق. ($\leq 40\mu m$)	1.II	32
قيم m لعدد من آليات التلبيد حسب الباحث سيزرون *Cizeron*	1.III	48
كيفية إنتقال المادة عند تلبيدها مع ذكر الطرق المتبعة في ذلك	2.III	51
العينات المستعملة بدلالة تراكيز الدولومي المضافة	1.IV	69
العينات المستعملة بدلالة تراكيز الزركون المضافة	2.IV	70
تأثير درجة الحرارة على التلبيد خلال زمن 3 ساعات لعينات ذات تراكيز مختلفة من الدولومي	3.IV	77
تأثير درجة الحرارة على التلبيد خلال زمن 6 ساعات لعينات ذات تراكيز مختلفة من الدولومي	4.IV	78
تأثير درجة الحرارة على التلبيد خلال زمن 12 ساعات لعينات ذات تراكيز مختلفة من الدولومي	5.IV	78
تأثير الزمن على نسبة التلبيد لعينات مختلفة التراكيز من الدولومي عند T=1600°C	6.IV	81
تأثير إضافة الدولومي على الكثافة النسبية للتلبيد خلال زمن 3 ساعات	7.IV	84
تأثير إضافة الدولومي على الكثافة النسبية للتلبيد خلال زمن 6 ساعات	8.IV	84
تأثير إضافة الدولومي على الكثافة النسبية للتلبيد خلال زمن 12 ساعات	9.IV	84
تأثير درجة الحرارة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من الزركون عند زمن 3 ساعات	10.IV	88
تأثير درجة الحرارة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من الزركون عند زمن 6 ساعات	11.IV	88
تأثير الزمن على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من الزركون عند T=1600°C	12.IV	91
تأثير الزمن على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من الزركون عند T=1700°C	13.IV	91
تأثير الإضافة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من الزركون عند زمن 3 ساعات	14.IV	94
تأثير الإضافة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من الزركون عند زمن 6 ساعات	15.IV	94
تأثير الإضافة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من الزركون عند زمن 12 ساعات	16.IV	94

قائمـــة الأشكـــــال

عنوان الشكل	رقم الشكل	رقم الصفحة
البنية البلورية للكاولينيت	1.I	6
البنية البلورية للميليت الموجه من خلال المحور البلوري C	2.I	12
الإسقاط (001) للبنية البلورية لمادة الميليت	3.I	12
مخطط الإتزان للجملة Al_2O_3-SiO_2	4.I	13
مخطط الإتزان للجملة MgO-CaO	5.I	16
مخطط الإتزان للجملة CaO-Al_2O_3	6.I	16
مخطط الإتزان للجملـــة ZrO_2-SiO_2	7.I	18
مخطط الإتزان للجملـــة CaO-SiO_2	8.I	18
مخطط الإتزان للجملـــة SiO_2-Al_2O_3-MgO	9.I	20
مخطط الإتزان للجملـــة Al_2O_3-MgO	10.I	20
مخطط الإتزان للجملـــة SiO_2-Al_2O_3-CaO	11.I	21
مخطط لمعالجة المواد الأولية في صناعة الطوب الحراري	1.II	25
أطياف الأشعة السينية للكاولينيت α - Al_2O_3	2.II	30
تغيرات نسبة التفاعل بدلالة الزمن أثناء تشكل الميليت	3.II	31
سلسلة التفاعلات الأساسية في الكاولينيت– ألومينا	4.II	34
أطياف الإنعراج لمادة الكاولان	5.II	36
البنية المجهرية لعينة من الكاولان معالجة عند الدرجة 1250°C	6.II	38
تشكل الميليت بعد التلبيد	7.II	38
مخطط لأشعة X الواردة والمنعرجة لجملة مستويات شبكية بلورية متوازية البعد	8.II	39
مخطط لبنية مجهرية لفخار	9.II	40
البنية المجهرية للبورسلان المركب مع بلورات كوارتز	10.II	41
مخطط لكريات متلامسة وكريات متداخلة	11.II	42
رسم تخطيطي يوضح مبدأ تشغيل جهاز مقياس التمدد الحراري	12.II	42
تشكل عنق بالتلبيد لدقائق من الفولاذ	1.III	45
آلية التبخر فالتكثف	2.III	49
آلية الإنتشار السطحي	3.III	49
آلية الإنتشار الحجمي	4.III	50
الطرق الممكنة لانتقال المادة أثناء تلبيدها	5.III	50

تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة	6.III	57
تغير الفراغات بدلالة درجة الحرارة	7.III	57
تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة	8.III	58
تغير الفراغات بدلالة درجة الحرارة	9.III	58
تغير نسبة تلبيد ميليت بدلالة درجة الحرارة	10.III	59
تغير التقلص الحجمي للميليت بدلالة درجة الحرارة	11.III	59
تطور حجم الفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التكليس	12.III	62
التغيرات الحجمية بدلالة درجة حرارة التكليس لطين مكلس	13.III	62
التغيرات الحجمية بدلالة درجة حرارة التكليس للطوب الحراري	14.III	62
التغيرات الحجمية بدلالة درجة حرارة التكليس للبورسلان عند 1250°C	15.III	63
التغيرات الحجمية بدلالة درجة حرارة التكليس لفخار كلسي عند 1250°C	16.III	63
مخطط بسيط لتجمع من الحبيبات وتطوراتها نتيجة التلامس	17.III	65
تغيرات أبعاد عينة أثناء التلبيد	18.III	65
طيف الإنعراج للأشعة السينية للعينة AK0D0Z الملبدة	1.IV	72
طيف الإنعراج للأشعة السينية للعينة AK2D0Z الملبدة	2.IV	73
طيف الإنعراج للأشعة السينية للعينة AK0D2Z الملبدة	3.IV	73
البنية المجهرية للعينة بعد تلبيد الميليت	4.IV	74
البنية المجهرية للميليت تظهر فيها بعض الدقائق الصغيرة	5.IV	75
البنية المجهرية لسطح عينة بعد التلبيد	6.IV	75
منحنى تغيرات نسبة التلبيد بدلالة T عند زمن 3سا،6 سا للعينة AK0D0Z	7.IV	79
منحنى تغيرات نسبة التلبيد بدلالةT عند زمن 3سا.	8.IV	79
منحنى تغيرات نسبة التلبيد بدلالة Tعند زمن 6 سا.	9.IV	80
منحنى تغيرات نسبة التلبيد بدلالة الزمن عند الدرجة 1600°C	10.IV	82
منحنى تغيرات الكثافة النسبية للتلبيد بدلالة الإضافات من D عند زمن 3 ساعات	11.IV	85
منحنى تغيرات الكثافة النسبية للتلبيد بدلالة الإضافات من D عند زمن 6 ساعات	12.IV	85
منحنى تغيرات الكثافة النسبية للتلبيد بدلالة الإضافات من D عند زمن 12 ساعة.	13.IV	86
تأثير درجات الحرارة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند زمن 3 ساعات	14.IV	89
تأثير درجات الحرارة على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند زمن 6 ساعات	15.IV	89
تأثير الزمن على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند درجة حرارة	16.IV	92

1600°C		
تأثير الزمن على الكثافة النسبية لعينات مختلفة التراكيز من Z عند درجة حرارة 1700°C	17.IV	92
تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية للعينات عند زمن 3 سا	18.IV	95
تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية للعينات عند زمن6 سا	19.IV	95
تأثير الإضافة من Z على الكثافة النسبية للعينات عند زمن 12سا	20.IV	96
تغيرات التمدد الخطي بدلالة درجة الحرارة للعينة AK0D0Z	21.IV	99
تغيرات التمدد الخطي بدلالة درجة الحرارة للعينة AK0D2Z	22.IV	99
تغيرات التمدد الخطي بدلالة درجة الحرارة للعينة AK0D3Z	23.IV	100
تغيرات التمدد الخطي بدلالة درجة الحرارة للعينة AK0D4Z	24.IV	100