

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة جيجل
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة والحياة



مذكرة لنيل شهادة ماجستير في الفيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من طرف:
خمال بلال

الموضوع

دراسة خصائص مواد ذرفيّة ذات قاعدة كوالان بيهوميت

المناقشة يوم : 2012-06-03

أعضاء اللجنة :

رئيسا	جامعة جيجل	أستاذ التعليم العالي	بريهي نور الدين
شرفا	جامعة جيجل	أستاذ محاضر أ-	طكوك الزاهي
متحنا	جامعة جيجل	أستاذ محاضر أ-	بوزرارة فرات
دعوا	جامعة المسيلة	أستاذ محاضر أ-	سحنون فوضيل

تشكرات

إن الحمد والشكر لله أحمده حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه، فضلاني على كثير من خلقه بنعمة العقل، وزودني بحسن التفكير والعمل، ورزقني من فيض علمه علماً، ليهبني أشرف درجة تحت أعز خلقه (الأنبياء)، لأكون من أبسط العلماء.... اللهم فلك الحمد.

أتقدم بشكري إلى الأستاذ طكواك الزاهي المشرف على هذا البحث و أتقدم بأسمى معاني التقدير والإحترام إلى الأستاذ سحنون فوضيل أستاذ محاضر بقسم الفيزياء - كلية العلوم بجامعة المسيلة- على إقتراحه ومساعدته في انجاز هذا البحث، وكذا نصائحه وإرشاداته القيمة وتشجيعه لي طيلة مسيرة البحث، كما أحياي فيه حبه وإخلاصه المتفاني للعمل، وقدرته اللامحدودة على العطاء، طلبت منه العلم فأعطاني العلم والأخلاق معًا، وعلمني كيف أبني صرحًا من الإرادة بداخلني.

كما أتقدم بشكري إلى الأستاذ بريهي نور الدين أستاذ جامعة جيجل على قبوله ترأس لجنة المناقشة والأستاذ بوزرارة فرات - جامعة جيجل.-

وأتقدم بالشكر والعرفان إلى رئيس قسم الفيزياء بجامعة المسيلة سالمي عبد المجيد وكذا الأستاذ حريري مناد -جامعة المسيلة- و إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث المتواضع سواءً من قريب أو من بعيد.

الفهرس

1.....	المقدمة
2.....	الفصل الأول: دراسة مرجعية
3.....	الباب الأول: مقدمة عامة حول الخزفيات
3.....	I.1. تعريف المواد الخزفية
3.....	I.2. أنواع المواد الخزفية
4.....	I.3. خصائص الخزفيات
4.....	I.3.I. الخصائص الحرارية
4.....	I.3.II. الخصائص الميكانيكية
4.....	I.3.III. الخصائص الكهربائية
4.....	I.3.IV. الخصائص الكيميائية
5.....	I . 4 مجالات استعمال المواد الخزفية
6.....	الباب الثاني: الدراسة النظرية حول المواد المستعملة
6.....	II. الكاولان
6.....	II.1. تعريف
6.....	II.2. خصائص مادة الكوulan
6.....	II.2.1. البنية البلورية
7.....	II.2.2. الفراغات
9.....	II.2.3. الخصائص الفيزيائية
9.....	II.2.4. الخصائص الكيميائية
10.....	II.3. تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية
11.....	II.3.1. الميتاكولنيت
12.....	II.3.2. طبيعة التحولات الملاحظة في درجة الحرارة 980 °C
12.....	II.3.3. الميليت الأولي والثانوي
14.....	II.2. الميليت
14.....	II.2.1. تعريف الميليت
14.....	II.2.2. التركيب الكيميائي

14.....	3.2..II
15.....	II. 4. خصائص الميليت
15.....	II. 5.2. الخصائص الكيميائية
16.....	II. 6.2. بعض طرق تحضير الميليت
17.....	II. 7.2. العوامل المؤثرة على الخصائص الميكانيكية للميليت
19.....	II. 3. الببيوميت.
19	II. 1.3.II البنية البلورية
19.....	II. 2.3.II التحولات الطورية للببيوميت
20.....	II. 3.3..II الالومين
22.....	II. 4.3.II الخصائص الفيزيائية للببيوميت
23.....	الباب الثالث: التقريب النظري لحساب طاقة التنشيط E ومعامل التنوي n
23.....	III. 1. مقدمة
23.....	III. 2. ثبوت درجة حرارة المعالجة
25.....	III. 3. عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة
25.....	III. 1. التحليل الحراري التفاضلي DAT
27.....	III. 2. التحليل الحراري الكتلي TG
28.....	III. 3. التمدد الطولي الحراري DT
29.....	الباب الرابع: التلبيد
29.....	VI. 1 مقدمة
29.....	VI. 2. مراحل التلبيد
29.....	VI. 1.2 المرحلة الابتدائية
29.....	VI. 2.2 المرحلة المتوسطة
31.....	VI. 3.2 المرحلة النهائية
32.....	VI. 3. آليات التلبيد وانتقال المادة
32.....	VI. 1.3 آليات التلبيد في الحالة الصلبة
32.....	أ - آلية التبخّر والتكتيف
32.....	ب - آلية الانتشار السطحي
34.....	ج - آلية الانتشار الحجمي
34.....	VI. 3.2. آليات التلبيد في الطور السائل

35.....	4. العوامل المؤثرة على تنشيط التلبييد VI
35.....	5. تقلص الخزفيات VI
36.....	6. تلبييد الميليت VI
الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتتبعة والأجهزة المستعملة 38.....	
49.....	1. المواد الأولية المستعملة.....
49.....	أ- الكاولان.....
40.....	ب- الببيهوميت.....
41.....	2. الطرق التجريبية.....
41	أ- سحق العينات.....
41.....	ب- صناعة العينات.....
42.....	ج- صقل العيارات.....
42.....	د- التحولات الطورية الحرارية.....
42.....	هـ- قياس الكتلة الحجمية.....
42.....	و- قياس الصلادة المجهرية.....
43.....	3. أهم الأجهزة المستعملة.....
43.....	أ- الساحق الآلي.....
43.....	ب-الميزان الإلكتروني.....
43.....	ج- جهاز حبيود الأشعة السينية.....
43.....	د- جهاز التمدد الطولي النسبي.....
43.....	هـ- جهاز قياس الصلادة المجهرية.....
44.....	الفصل الثالث: النتائج و المناقشة.....
45.....	الباب الأول: التحولات الحرارية للمادة الأولية.....
45	1.I. التحليل الحراري الطولي.....
46.....	2.I. التحليل الحراري التفاضلي الكتالي.....
49.....	الباب الثاني: الدراسة التحليلية الحرارية للكاولان.....
49.....	1.II. ثبوت درجة حرارة المعالجة.....
54.....	2.II. عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة.....
54.....	أ- التحليل الحراري التفاضلي ATD.....
55.....	ب- التحليل الحراري الكتالي TG.....

ج - التمدد الطولي الحراري TD	55
الباب الثالث : تلبيد و دراسة العينات المحضررة	59
1. مقدمة	59
2. التحولات الطورية للعينات المحضررة	59
3. تأثير تركيز البيهوميت على الكتلة الحجمية ونسبة التلبيد.	61
4. تأثير درجة الحرارة والزمن على نسبة التلبيد	61
5. دراسة الخواص الميكانيكية	65
الخاتمة	67
المراجع	68
الفهرس	74

مقدمة

تمتاز الخزفيات بعدة خصائص فизيائية و كيميائية تميزها عن المعادن و المركبات المعدنية، هذه الخصائص هي التي تحدد لنا مجالات استعمالها في الصناعة، و من أهم هذه الخصائص ذكر درجة الذوبان العالية، معامل التمدد الطولي الضعيف جداً، قوة تحملها العالية سواء للضغط أو الشد أو الخش في درجات الحرارة العادية و المرتفعة، معاملاتها الميكانيكية الجيدة ، وفرتها في الطبيعة و نقاوتها عالية، استقرارها الكيميائي بتغير الظروف الفيزيائية و الكيميائية، معامل عزلها الجيد للحرارة و الكهرباء.

قسم البحث إلى ثلاثة فصول رئيسية، الفصل الأول عبارة عن دراسة مرجعية مقسم إلى أربعة أبواب.تناولنا في الباب الأول الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الخزفية بصفة عامة، في الباب الثاني تناولنا كل ما يخص مميزات و خصائص المواد الأولية المستعملة و لقد تطرقنا فيه إلى كل التحولات الحرارية التي تحدث لها. أما في الباب الثالث فقد تطرقنا إلى مختلف الطرق النظرية الممكنة لحساب طاقة التنشيط أي تحول طوري وكذلك ميكانيزمات التحول (معامل التتوسي) وذلك حسب اختلاف شروط المعالجة الحرارية أي بثبوت وعدم ثبوت درجة حرارة المعالجة باستعمال نتائج التحليل الحراري التقاضي والكتلبي ونتائج التمدد الطولي. أما الباب الأخير فتناولنا فيه التلبيب، مراحله، آلياته و عرجنا على تلبيب الخزفيات وبالخصوص الميليت.

الفصل الثاني من هذا البحث تناولنا فيه الطرق التجريبية المتبعة في تحضير المساحيق الأولية و تصنيع العينات و كذا دراستها، و تطرقنا كذلك إلى أهم الأجهزة المستعملة.

أما الفصل الثالث والأخير من هذا البحث فقد أدرجنا فيه النتائج المتحصل عليها ومناقشتها، ينقسم هذا الفصل إلى ثلاثة أبواب، الباب الأول تناولنا فيه التحولات الحرارية للمادة الأولية باستعمال مختلف التقنيات (DTA، TG و DTA)، أما الباب الثاني فعرضنا فيه حساب الطاقة تنشيط التحول الطوري من كاولنیت إلى میتاکولنیت وكذا معامل التتوسي بالطرق النظرية السابقة الذكر، الباب الأخير تناولنا فيه تأثير كل من زمن التلبيب، درجة حرارة التلبيب وكذا نسبة البيهومیت على الكتلة الحجمية، نسبة التلبيب و الخواص الفيزيائية.

الفصل الأول: دراسة مرجعية

مدخل

ينقسم الفصل الأول إلى أربعة أبواب رئيسية:

الباب الأول تناولنا فيه طبيعة المواد الخزفية عموما وأهم خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي جعلت منها من أهم المواد الصناعية.

الباب الثاني تناولنا فيه بالتفصيل خصائص المواد التي استعملت أو حضرت في هذا البحث و هي الكاولان، الميليت و البيهوميت. كما تطرقنا إلى التحولات الحرارية التي تحدث للكاولان عند معالجتها حراريا.

في الباب الثالث تناولنا الطرق النظرية المختلفة لحساب طاقة التنشيط E و معامل التنوي n لطور مشكل، وذلك باختلاف الطرق التجريبية وشروطها.

الباب الرابع تطرقنا إلى آليات التلبيد في الحالتين الصلبة و السائلة و العوامل التي تساعد على تنشيط التلبيد، كما تطرقنا أيضا إلى تلبيد الخزفيات وخاصة الميليت.

I. 1. تعريف المواد الخزفية:

يعرف الخزف تقليديا على أنه أحد فنون الصناعة ويرتكز أساسا على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عجينة سهلة التشكيل تصبح بعد معالجتها حراريا صلبة أما حديثاً تعرف المواد الخزفية على أنها مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تكتيفها عند درجات حرارة عالية. هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء كانت مصنعة أو نصف مصنعة مثل الزجاج والإسمنت والجبس... لذلك تتميز الخزفيات بطريقة تحضيرها التي تتم عبر المراحل التالية [1-4]:

- ✓ سحق المواد الأولية ومجانستها.
- ✓ التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلًا معيناً).
- ✓ التكتيف عن طريق المعالجة الحرارية.

أهم ما يميز صناعة المواد الخزفية عن باقي الصناعات، هو ضرورة إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حراريا.

I. 2. أنواع المواد الخزفية:

تقسم الخزفيات من الناحية الصناعية إلى قسمين أساسين خزفيات تقليدية و خزفيات ترقية، الأولى و تتمثل في مواد تتواجد في الطبيعة بشكل وافر، تكون عادة عبارة عن مرകبات سليكاتية أو المنوسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية، يتم استخراجها بسهولة عموما. تتضمن هذه الخزفيات الصناعة الصلصالية، الزجاجية والإسمنت [4-2]. أما الثانية فتكون أساساً عبارة عن مرركبات لا سليكاتية عالية النقاوة، تحضر اطلاقاً من مواد أولية مرت على معالجة كيميائية و حرارية، أغلب هذه المرركبات عبارة عن مرركبات ثنائية (TiO_2 ، SiC ، Al_2O_3) أو تركيب لعدة مرركبات ثنائية أو ثلاثة مثل الكوردريليت ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)، الأنورثيت ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) و الميليت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ... الخ.

I. 3. خصائص الخزفيات:

I. 3.1. الخصائص الحرارية:

أهم الخصائص الحرارية في المواد الخزفية هي الناقلة الحرارية الضعيفة، معامل التمدد الحراري الصغير و كذلك درجة حرارة الانصهار العالية [4,5] حيث يمثل الجدول I.1 درجة حرارة ومعامل التمدد الطولي لبعض المواد الخزفية. معظم هذه المواد عازلة حرارياً وهذا يعود إلى طبيعة الرابطة القوية سواءً أكانت أيونية أو تكافؤية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السيليس و الزركونيوم.

I. 3.2. الخصائص الميكانيكية:

إن معرفة الخصائص الميكانيكية للمواد الخزفية مهم لصناعة الخزفيات وتطبيقاتها الميدانية، فمعظم الخزفيات هشة و مقاومة للتشوه و لها قيم عالية لمعاملات المرونة مقارنة بالمعادن وهذا يعود إلى قوة الرابطة التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، فهي

مواد قصبة [القوة الازمة لخلق تشوه لدن في العينة اكبر من القوة الازمة لكسرها] وتمتاز كذلك بالصلادة العالية اكبر من صلادة بعض المعادن [6].

3.3.I الخصائص الكهربائية:

الخزفيات ذات تطبيقات واسعة في مجال الكهرباء خاصة في التطبيقات التي تعتمد على مقياس ذرات من رتبة الميكرو والنانومتر فهي تستعمل كعوازل ومكثفات كهربائية نظراً للخصائص العزلية التي تتميز بها [1,4]. عموماً تتعلق هذه الخصائص بصفة عامة بالشوائب الموجودة بها ومدى تجانس بنيتها المجهريّة والفراغات المحتواة فيها.

4.3.I الخصائص الكيميائية:

تمتاز المواد الخزفية بنوعين من الروابط الكيميائية أيونية وأخرى تكافئية أو تكون ذات طبيعة مشتركة وهي روابط قوية مسؤولة عن تماسك المادة، تلعب هذه الروابط دوراً أساسياً في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية والكميائية للمواد الخزفية [3]. تعرف المواد الخزفية التي تكون فيها الرابطة الأيونية هي السائدة بالفرق الكبير في الكهروسلبية بين عناصرها أما التي تكون فيها الرابطة التكافئية هي السائدة فتعرف بالفرق في الكهروسلبية الضعيف بين مكوناتها.

الجدول I.1: معامل التمدد الحراري وكذا درجة حرارة انصهار بعض البلورات الخزفية [5-6].

المعادن الخزفية	درجة حرارة الانصهار (°C)	معامل التمدد الطولي $(K^{-1}) \cdot 10^{-6}$
Al_2O_3	2070	8.3
SiO_2	1700	14
TiO_2	2950	6.8
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1890	4.5

4.I مجالات استعمال المواد الخزفية:

لقد لعبت الخزفيات وباستمرار دوراً هاماً بل حاسماً في تطوير منتجات جديدة وفي عمليات التصنيع الأصلية، كذلك الصناعة برمتها. يرجع السبب كون الخزفيات تملك القدرة على الصمود في درجات حرارة عالية مقارنة مع المعادن والسبائك وكذا قدرتها على تحمل أقصى البيئات (التآكل)، فلها مجموعة واسعة من التطبيقات سواء في المجال الطاقوي، الميكانيكي والحراري. ابرز مثال على ذلك استعمالها في المحركات والأفران التي تعاني مشكلة ارتفاع درجة الحرارة التشغيل.

في المجال الإلكتروني استخدمت الخزفيات كقطع غيار لذكريات المغناطيسية والتي بدونها لا يمكن أن نصل إلى سرعة أجهزة الكمبيوتر الحديثة، كما استعملت كعوازل و مكثفات كهربائية نظراً للخصائص العزلية التي تتميز بها واستخدمت أيضاً كركائز.

الباب الثاني: الدراسة النظرية حول المواد المستعملة

1.II. الكاولان:

1.1.II. تعريف:

الكاولان أشتق من اسم مدينة صينية، أين تم استخراج هذه المادة لأول مرة وتوارد في الطبيعة على شكل صلصال أو غضار في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الأحيان تكون رمادية وهذا بسبب تواجد المواد العضوية بها، كما أنها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها. صيغتها الكيميائية هي $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ وهذا ما يوافق 39.53 % من Al_2O_3 و 46.5 % من SiO_2 و 13.95 % من H_2O نسب وزنية، وزنها المولي 258 g/mol ، كتلتها الحجمية النظرية $\rho_{th}=2.6 \text{ g/cm}^3$. غالباً ما يطلق على الجزء المتبلور من الكاولان اسم الكاولنит، بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للكاولان Al_2O_3 ، SiO_2 و H_2O فهناك نسب معينة من الشوائب كما يبينه الجدول I.2.I. حيث يعطي التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان المتواجدة في عدة مناطق من العالم، وهذه الشوائب في العموم عبارة عن أكسيد مثل: Na_2O ، CaO و Fe_2O_3 .

2.1.II. خصائص مادة الكاولان:

1.2.1.II. البنية البلورية:

تبلور الكاولان في نظام ثلاثي الميل حيث توجد في الطبيعة على شكل صفائح أبعادها متغيرة بين 0.3 و 10 ميكرومتر بالنسبة للقطر، و من 0.05 إلى 2 ميكرو متر بالنسبة للسمك، حيث تتموضع المواد المشكلة لها فوق بعضها البعض على شكل صفائح، هذه الأخيرة تتكون من طبقة ثمانية الوجوه - AlO_4^- واقعة تحت طبقة سداسية رباعي السيليكون، رؤوس الثمانيات الغير مرتبطة برباعي السيليكون فإنها تكون مرتبطة بأيونات OH^- كما هو موضح في الشكل I.1.I [7]. كما يمكن اعتبار الصفيحة على أنها تموضع لخمسة مستويات ذرية:

- ❖ مستوى غير كثيف لذرات الأكسجين، يشمل قاعدة رباعي الوجه SiO_4 .
- ❖ مستوى ذرات السيليسيوم.
- ❖ مستوى كثيف لذرات الأكسجين والهيدروكسيل(ذرات الداخلية)، يكون هذا المستوى مشترك بين رباعي و ثمانية الوجوه.
- ❖ مستوى لذرات الألمنيوم.
- ❖ مستوى كثيف لذرات الهيدروكسيل (ذرات الخارجية).

أبعاد الخلية الأولية للكاولنит هي [8]:

$$a=5.119\text{A}^\circ, b=8.932\text{A}^\circ, c=7.391\text{A}^\circ$$

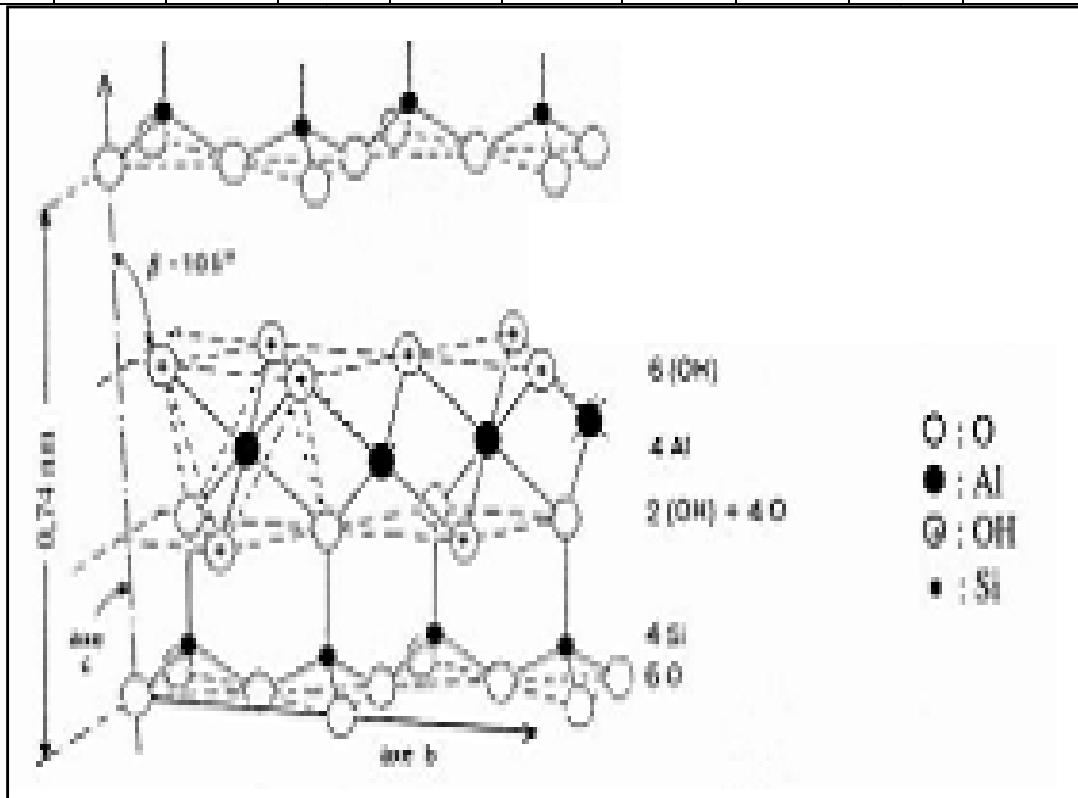
$$\alpha=91.1^\circ, \beta=104.8^\circ, \delta=89.9^\circ$$

الجدول I.2: التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان المتواجدة في عدة مناطق من العالم.

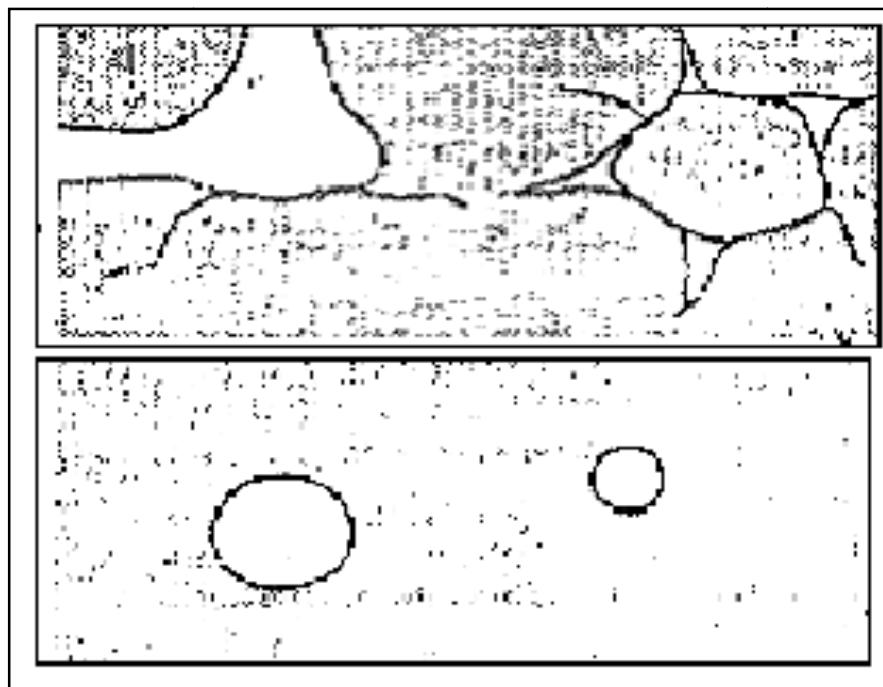
2.2.1.II الفراغات:

إن الكاولان في حالتها الطبيعية لا يمكن أن يكون لها كثافة مساوية إلى الكثافة النظرية، بل توجد بها فراغات بين و داخل الحبيبات وهي لا تفوق 22 % ولا تقل عن 2 % من الحجم الكلي، فهي تختلف باختلاف مناطق تواجدها. ويمكن تصنيف هذه الفراغات في المواد الحرارية إلى نوعين نوع مغلق، و آخر مفتوح (الشكل I.2).

P .F	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	نسبة الأوكسيد %
13,5	00,1	00,05	00,1	00,2	01,4	00,4	38,5	45,7	كاولان جورجيا
12,5	01,5	00,1	00,2	00,2	0,05	00,7	38,1	46,80	الكاولان الصيني
11,1	00,2	00,2	00,1	00,1	01,5	02,5	31,0	53,3	كاولينيت سارد
12,16	0,04	00,7	01,01	02,22	02,2	0,96	33,93	47,07	كاولان مصر
13,42	0,86	00,05	-	0,28	-	00,58	35,02	45,56	كاولان البرازيل
13,0	0,46	00,13	0,05	0,31	0,02	00,25	37,00	48,4	كاولان كوبار



الشكل I.1: رسم تخطيطي للبنية البلورية لمادة الكاولينيت [7].



الشكل I.2: الفراغات المتواجدة في الخزفيات (فراغات مفتوحة و فراغات مغلقة) [6].

3.2.1.II. **الخصائص الفيزيائية:**

تمتاز مادة الكاولان بخصائص ميكانيكية، حرارية وكهربائية عالية نوعا ما وهي مدونة في الجدول I.3.

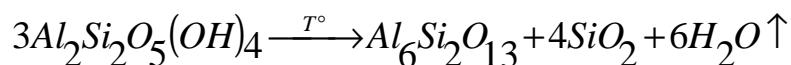
الجدول I.3: الخصائص الميكانيكية، الحرارية والكهربائية لمادة الكاولان.

4.2.1.II الخصائص الكيميائية:

الكاولان مركب غير نشيط كيميائياً، لهذا فإن استعمالاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية، من أهم

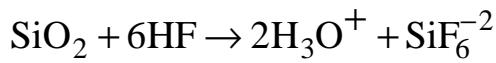
القيمة	الخاصية
من 50 إلى 210	مقاومة الشد (MPa)
من 1050 إلى 4220	مقاومة التحمل (MPa)
من 250 إلى 420	مقاومة لها للثني (MPa)
من 2 إلى 2.5	الصلادة (GPa)
من 10 إلى 20 %	معامل امتصاصها للماء
(1/ $^{\circ}$ C) $^{6-10}$.7	معامل تمددها الحراري بين (700° C- 20° C)
من 0,004 إلى 0,005	ناقلتها الحرارية (cal/cm.s. $^{\circ}$ C)
من 10^{12} إلى 10^{14}	مقاوميتها في درجة حرارة الغرفة (Ω/cm^3)
من 2,63 إلى 2,6	كتلتها الحجمية (g/cm^3)
من 4,5 إلى 6,5	ثابت العزل الكهربائي
من 1300° C إلى 1700° C	درجة حرارتها العظمى للاستعمال

خصائصها تفككها بارتفاع درجات الحرارة لتعطي الميليت وأكسيد السيلكون بشكل حر و ذو طور كريستوبليت وفق المعادلة الكيميائية التالية:



الكاولان لا يؤثر

عليها الأحماض كافة ماعدا حمض الفلور حيث يتفاعل هذا الأخير مع SiO_2 الحر وفق المعادلة الكيميائية التالية:



3.1.II تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية:

لقد بيّنت دراسات عديدة الاهتمام الأكبر بتغيرات البنية لمادة الكاولان وهذا أثناء تسخينها في درجات حرارة مختلفة [9]، وتنتمي هذه التغيرات في عدة مراحل كما يبيّنه منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان الشكل I.3.

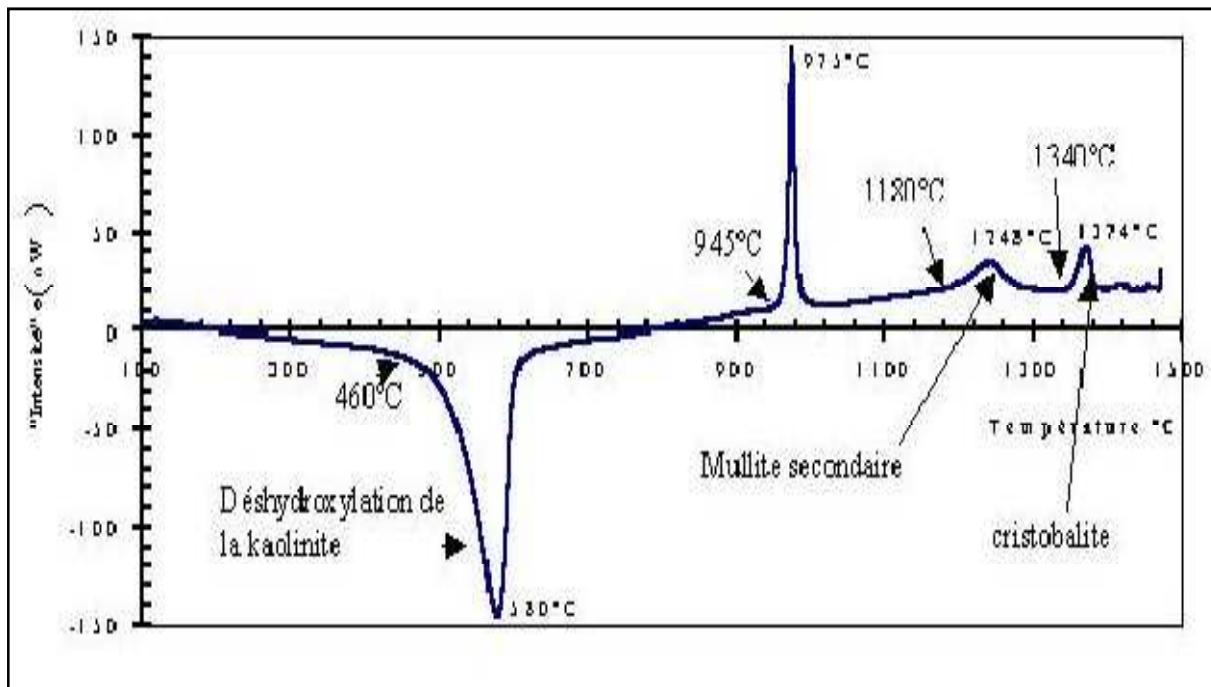
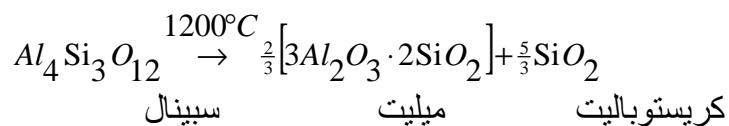
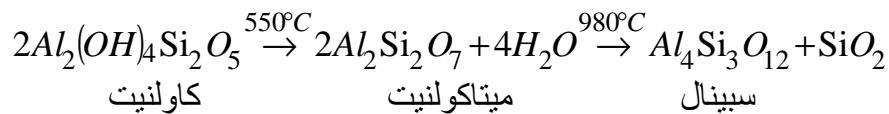
أول مرحلة هي التفاعل الماصل للحرارة يكون في درجة حرارة 100° C، سببه خروج الماء الممتص الغير داخل في التكوين دون التغيير في التركيب البلوري لمادة الكاولان [10,11].

المرحلة الثانية في سلسل التحولات هو التفاعل الما� للحرارة الواقع في المجال 450°C إلى 600°C بالنسبة لأغلب الباحثين، سببه خروج الماء الداخل في تركيب الكاولنит و تشكل مركب جديد يعرف بالميتاكولنیت $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [13,12].

أما التفاعل الثالث من تحولات الكاولان فهو تفاعل ناشر للحرارة بين درجة حرارة 950°C و 980°C ، حيث هناك عدة تفسيرات طرحها مجموعة من الباحثين وذلك باستعمال عدد كبير من التقنيات لتمييز هذه الظاهرة (الأشعة السينية، الرنين المغناطيسي النووي، المجهر الإلكتروني النافذ والأشعة تحت الحمراء..). هناك ثلات ظواهر مختلفة قد اقترحت من أجل شرح أو تفسير أصل النبض الناشر للحرارة:

- تكون طور ذو بنية سبينال (Al_1Si_1) وتتوى الميليت [16-14].
- تكون $\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$ الأكثر استقراراً و الذي يكون ضرورياً للتحول إلى ميليت [9,17].
- إسخلاص السيليس الابلوري [18].

أما التحول الواقع في المجال 1100°C إلى 1200°C فهو راجع لتشكل مركب الميليت صيغته الكيميائية ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)، كما أن تكون الكريستوباليت هو المسؤول عن النبض الناشر للحرارة عند الدرجة القريبة من 1350°C . مما سبق يمكننا أن نلخص سلسلة التحولات السابقة في المخطط الآتي:



الشكل I.3: منحنى التحليل الحراري التناصلي لمادة الكاولان [19].

II.1.3.1. الميتاكلوينيت:

تظهر الميتاكلوينيت عند المعالجة الحرارية للكاولان في درجة حرارة حوالي 580°C ، لها بنية بلورية تختلف عن الكاولينيت، حيث اقترحت الكثير من النماذج حول بنيتها، فهي الطور الأكثر تفاعل في سلسلة التحولات الحرارية لمادة الكاولان. الكثير من الباحثين بينوا أن ذرة الاليمنيوم في الميتاكلوينيت مزدوج من ذرات ذات التسق $5, 4$ و 6 وإن ذرة السيليسيوم توجد على شكل سيليسيون غير بلوري أو مزيج من SiO_4 مرتبطة برباعيات تحتوي على ذرة أو ذرتين من الاليمنيوم، وهناك ذرات من السيليسيوم تشكل روابط هيدروكسيلية [21, 20].

روشا وفريقه [22] لم يعطي بنية محددة للميتاكلوينيت بل اعتبرها مجموعة من المجالات مختلفة البنية والتركيب تحوي ذرات الاليمنيوم ذات التسق 5 موزعة عشوائياً في الشبكة البلورية. يمكن اعتبار بنية الميتاكلوينيت على أنها مجموعة من المجالات:

- ❖ مجال لبنية غير بلورية من السيليسيون والأليمين.
- ❖ مجال عبارة عن خليط من SiO_4 مرتبطة برباعيات تحتوي على ذرة أو ذرتين من الاليمنيوم.
- ❖ مجال يحوي ذرات السيليسيوم تشكل روابط هيدروكسيلية.
- ❖ آثار بنية الكاولينيت.

II.2.3.1. طبيعة التحول الملاحظ في درجة الحرارة 980°C :

إن طبيعة التحول الناشر للحرارة والملاحظ عند درجة الحرارة 980°C سببه التحولات المفاجئة في البنية البلورية بدون ضياع في الكتلة، هناك تفسيرات عدة طرحتها مجموعة من الباحثين، البعض قال انه تكوين $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ - Al_2O_3 حيث لوحظ تكوين هذا الأخير بين درجتي حرارة 950°C و 1000°C وذلك بإستعمال التحليل الحراري.

كما لاحظ ROY وفريقه [23] في سنة 1955 باستعمال المجهر الإلكتروني النافذ تحطم جسيمات الميتاكلوينيت إلى جسيمات أصغر لها شكل بنويي جديد عرفت هذه البنية على أنها $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ - Al_2O_3 وهذا عند درجة الحرارة 855°C .

كما بين LEMAITRE وفريقه [24] في سنة 1976 أن النبض مرجعه إلى كل من تتوى الميليت وتكون $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ - Al_2O_3 ، وأظهر COMER [25] أن الكاولينيت المتبلور جيداً يكون تكوين الميليت منها أسهل من الكاولينيت قليلة التبلور، غير أن GUALTIERI وفريقه [16] قال بأن الكاولينيت المرتبة جيداً تقدنا إلى فصل بين المناطق الغنية بالسيليسيون والمناطق الغنية بالألومين والتي تكون أصل الطور الوسطي ذو بنية سبينال. أما المواد غير المرتبة فتقودنا مباشرة إلى تكوين الميليت.

أما في الوقت الحاضر فطرح بعض الباحثين تصوراً آخر وقالوا أن الشبكة غير المستقرة للميتاكلوينيت تتحول لتعطي طور غير بلوري أي أنها تعطي سبينال ونويات من الميليت الأولى، هذا ما أثبتته NAKAHIRA وفريقه [26]. وذلك باستعمال إنعراج الأشعة السينية للبلورات الأحادية، حيث بين أيضاً أن الكاولينيت لا تتحول إلى ميتاكلوينيت فقط ولكن أثناء المعالجة الحرارية تتحول إلى تركيبة من نوع مكعب مركز الجسم للسبينال عند إعادة التبلور.

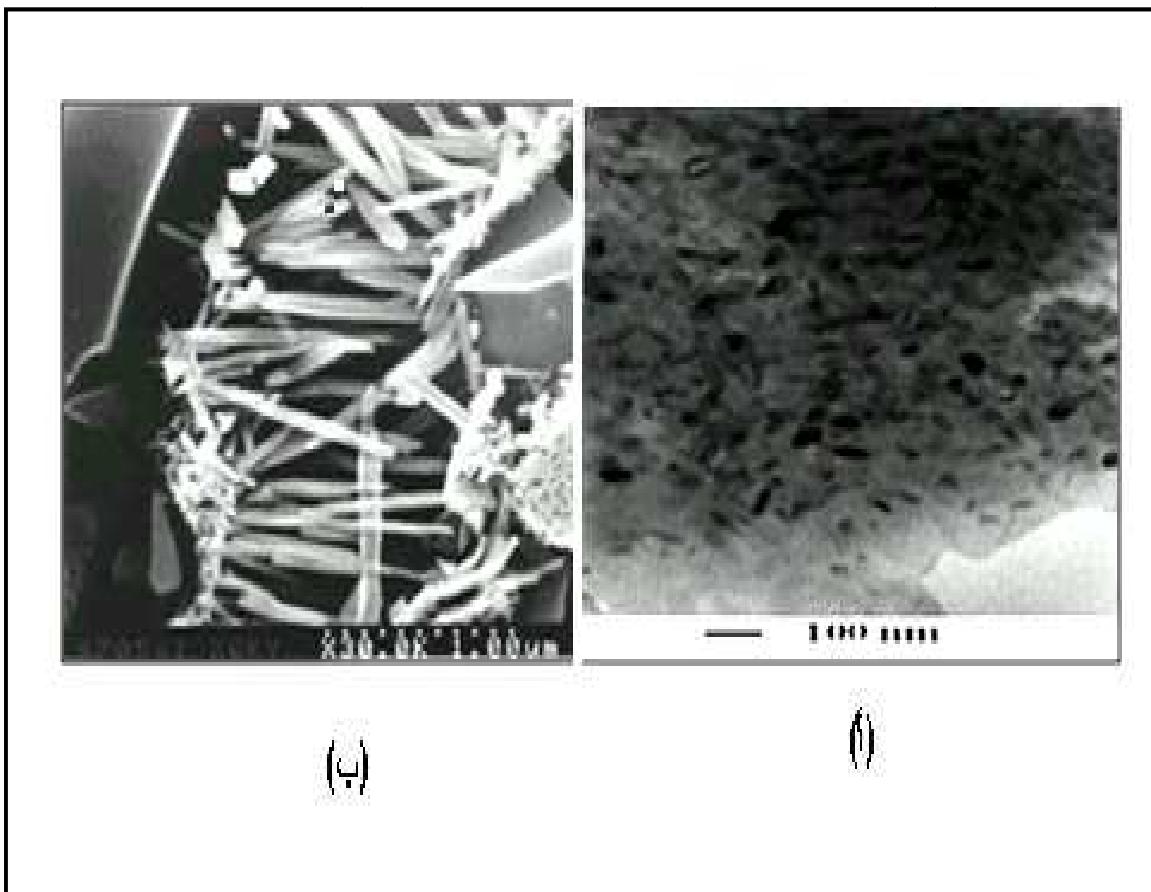
LI وفريقه [27] توصلوا إلى أن الطور الوحيد الجامد المتشكل عند درجة الحرارة 980°C هو الميليت الرباعي شبه المستقر وذلك بتركيز إبتدائي من Al_2O_3 قدره 70 % مولاً، وهذا ما وافق اقتراح SANZ وفريقه [17] حيث قالوا أن الطاقة الحرارة لتحول أيونات Al إلى تناسق سداسي هي التي تسبب النبض الناشر للحرارة عند 980°C وهذا التناسق يسهل تكوين الميليت.

II.3.3.1. الميليت الأولي والثانوي:

الميليت الذي يتشكل في درجات حرارة منخفضة وفي داخل شرائح الصلصال يدعى عموماً الميليت الأولي [28, 29]، يكون شكله عبارة عن بلورات صغيرة ذات بنية شرائحية [31, 28]، فهو طور غني

بالألمنيوم، درجة حرارة تكوينه تختلف من باحث لآخر. فقد لاحظ لي وفريقه [29] أن بلورات الميليت محصورة بين 20nm و30nm، بعد معالجة حرارية لمدة 4 ساعات عند درجة الحرارة 1150°C. لكن Moon وفريقه [18] لاحظ بوضوح هذا الطور عند درجة الحرارة 940°C وذلك باستعمال المجهر الإلكتروني الناقد مع مرشحات الطاقة.

في درجات حرارة مرتفعة يتشكل الميليت الثانوي، حيث يمكن الاختلاف بين الميليت الثانوي والأولي في الشكل المرفولوجي وكذا في حجم البلورات (الشكل I. 4) [32]، يكون الميليت الثانوي عبارة عن عصيات بحيث يكون حجمها كبير وبالتالي نستطيع ملاحظتها بالمجهر الضوئي [32]، بينما الميليت الأولي يتكون من تجمع لبلورات شرائحية من رتبة A° 100، لكن في نفس الوقت لا يوجد فرق بين الطوريين أثناء الكشف عليهم بواسطة انعراج الأشعة السينية، لكن اختلاف في عملية امتصاص الأشعة تحت الحمراء. عندما ترتفع درجة الحرارة فإن حبيبات الميليت الأولي تكبر بخفة، لكن الميليت الثانوي حبيباته تميل إلى انحلالها في الطور الزجاجي [32، 33]، أي أن حبيبات الميليت الأولي تبقى كاملة في درجة الحرارة العالية.



الشكل I.4: أ. بلورات الميليت الأولي (MET)، ب. عصيات الميليت الثانوي (MEB) [31].

II. الميليت: 2.

1.2.II. تعریف المیلیت:

المیلیت هو مادة نادرة الوجود في الطبيعة يميل لونه إلى الأبيض من مكوناته الأساسية أكسيد السيليسيوم والألمنيوم فهو أحد سيليكات الألمنيوم ذات الأهمية العالية، و يستعمل المیلیت كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية بسبب درجة حرارة انصهاره العالية، و تمدده الحراري الضعيف، عزله الكهربائي الجيد، النقاوة العالية والنافذية الحرارية الضعيفة. يعتبر أيضاً مادة مهمة لعدة تطبيقات تكنولوجية (الحوامل الإلكترونية، عوازل الموجات الدقيقة.....). ويعتبر كذلك المیلیت المركب الوحيد الأكثر استقراراً في النظام $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ انتلاقاً من درجات الحرارة المنخفضة إلى درجات حرارة عالية، وهناك عدة عوامل تلعب دوراً أساسياً في تشكيله، ذكر منها أبعاد الحبيبات، درجة الحرارة و زمن المعالجة.

2.2.II. التركيب الكيميائي:

الصيغة الكيميائية للمیلیت هي $\text{3Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ ، وهذا يوافق النسب الوزنية التالية 71.8% وزناً من SiO_2 وزناً من Al_2O_3 . كتلته الحجمية النظرية $\rho = 3,17 \text{ g cm}^{-3}$.

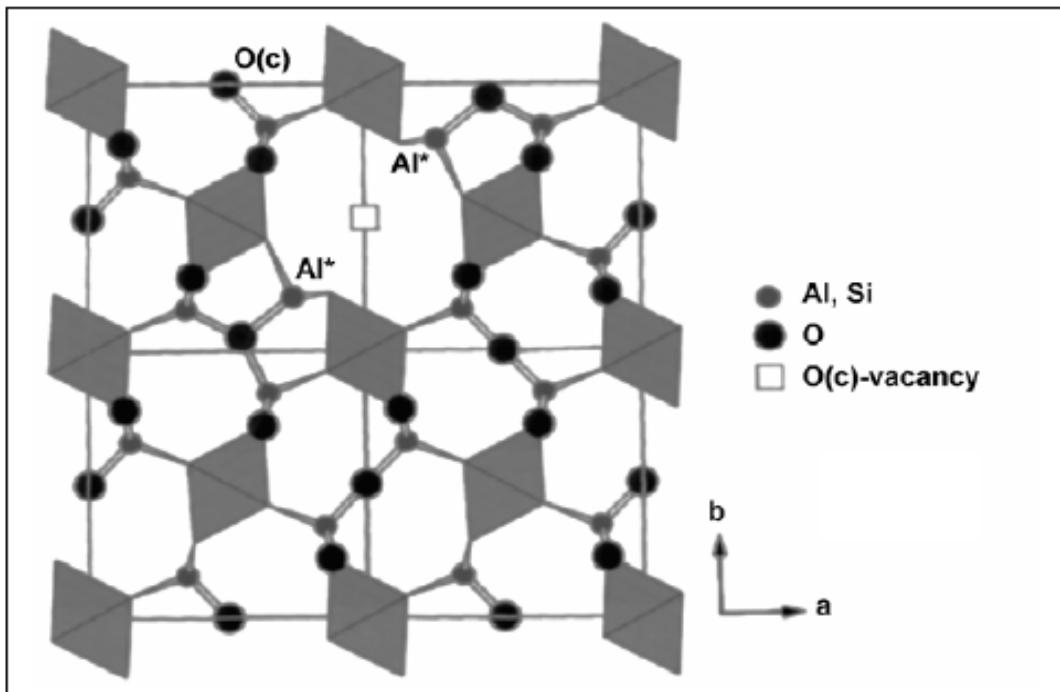
3.2.II. البنية البلورية:

المیلیت له بنية معينة مستقيمة (Orthorompic) أبعاد خليته الأولية هي:

$$a = 7.55 \text{ Å}^\circ, \quad b = 7.68 \text{ Å}^\circ, \quad c = 2.88 \text{ Å}^\circ$$

ت تكون هذه البنية من سلاسل ثمانية من AlO_6 موازية للمحور C مرتبطة بسلاسل $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ رباعية مضاعفة، تشوّه هذه السلاسل الرباعية المضاعفة بحيث أن بعض ذرات الأكسيجين المشتركة بين زوج من الرباعيات المجاورة تغادر أماكنها، فت تكون بذلك فراغات أكسجينية (فراغات في أماكن ذرات الأكسيجين المغادرة) [34,35]، لذا يمكن كتابة الصيغة العامة لتركيبة المیلیت على الشكل التالي:





الشكل I.5: البنية البلورية لمادة الميليت – الإسقاط (001) [34,35]

4.2.II خصائص الميليت:

الميليت له تطبيقات واسعة جدا ، وهذا راجع للخصائص التي يتميز بها نلخصها في الجدول I.4 من أهمها:

- ❖ ناقلية حرارية منخفضة.
- ❖ تمدد حراري ضعيف و مقاومة كبيرة للصدمات الحرارية.
- ❖ استقرار كيميائي جيد و مقاومته للتآكل.
- ❖ عازل جيد للكهرباء .

5.2.II الخصائص الكيميائية:

الميليت مركب غير نشيط كيميائياً أي أنه طور مستقر، لهذا فإن استعمالاته الفيزيائية أكثر من الكيميائية وهو لا يتفكك ولا ينحل في الماء سواء كان بارداً أو ساخناً، كما لا تؤثر عليه جميع الأحماض ماعدا حمض الفلور(HF) الذي يحطم هذا المركب حيث يزيل منه SiO_2 .

الجدول I.4: بعض خصائص الميليت[34-38].

الوحدة	القيمة	الخاصية
GPa	15-10	الصلادة (Hv)
GPa	150	معامل بونغ (E)
/	0.25	معامل بواسون (v)
MPa	من 150 إلى 200	مقاومة الإنحناء (σ_f)
MPa	تفوق 400	مقاومة التحمل عند (1200°C)

$^{\circ}\text{C}$	1700	درجة حرارة الإستعمال العظمى في الهواء (T)
Ohm.cm	من 10^{10} إلى 10^{13}	المقاومية الكهربائية عند 20°C (σ)
J/Kg K°	6.6	الحرارة النوعية (ϵ_r)
W/m K°	من 10^{10} إلى 10^{13}	الناقلية الحرارية (σ)
1/K	6.10^{-6} إلى 5.10^{-6}	معامل التمدد الحراري الخطى من 20°C إلى 1000°C (α)
$^{\circ}\text{C}$	1890±10	درجة حرارة الذوبان (T _f)

6.2.II بعض طرق تحضير الميليت:

❖ تحضير الميليت انطلاقاً من مكوناته الأساسية : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ يمكن تحضير الميليت انطلاقاً من مكوناته الأساسية، لكن تفاعل Al_2O_3 و SiO_2 يتطلب درجة حرارة عالية في حدود 1700°C و حجم صغير للحبيبات لإتمام التفاعل [39,40].

❖ تحضير الميليت انطلاقاً من الكاولينيت:

✓ عن طريق إضافة الألومنيوم إلى مادة الكاولينيت:

كما رأينا سابقاً في سلاسل التحول كاولينيت ميليت، فإنه عند درجات حرارة أعلى من 1100°C تتحول الكاولينيت إلى الميليت و كريستوباليت، عند إضافة الألومنيوم يدخل هذا الأخير في تفاعل مع الكريستوباليت ليشكل معه مركب الميليت، بداية تفاعل الألومنيوم وأكسيد السيليكون تكون في حدود 1300°C . [41]

✓ عن طريق المعالجة الكيميائية:

خلاف الطريقة السابقة أين تم التخلص من SiO_2 بإضافة Al_2O_3 ، في هذه الطريقة يتم التخلص من SiO_2 المتحرر أثناء المعالجة الحرارية لكاولينيت عن طريق المعالجة الكيميائية بإضافة حمض الفلور .[42] (HF)

❖ تحضير الميليت انطلاقاً من سيليمانيت، كيانيت و اندلوزيت:

يمكن تحضير الميليت انطلاقاً من متعدد الشكل سليكات الامنيوم المعدنية من بينها الكيانيت، الاندلوزيت و السيليمانيت، والتي لها الصيغة الإجمالية Al_2SiO_5 . حيث تتحول إلى ميليت+أكسيد السيليكون (SiO_2) عند درجات حرارة مرتفعة. درجة حرارة التحول تختلف من مركب لأخر، يكون التحول وفقاً للتفاعل التالي:



درجة حرارة التفكك (°C)	المركب
1545	سيليمانيت
1380 إلى 1350	كيانيت

اندلوزيت	1400 إلى 1380
----------	---------------

الجدول I. 5: درجة حرارة التحول لكل مركب [43-45].

7.2.II العوامل المؤثرة على الخصائص الميكانيكية للميليت:

تمتاز الميليت بخصائص ميكانيكية عالية، كما انه يحافظ على هذه الخصائص حتى عند درجات الحرارة العالية، وهذا ما يجعله من أهم المواد الحرارية.

تأثير خصائص المواد الأولية على خصائص الميليت تم دراسته من طرف الكثير من الباحثين حيث قام كانزاكي و فريقه [46] بتحضير الميليت عالي النقاوة بطريقة الرش [spray pyrolysis] عند درجة حرارة التسخين 1650°C لمدة 4 ساعات بنسبة تلبيد تقدر بحوالي 95%， فوجدوا عند دراسة الخصائص الميكانيكية لهذا الميليت المحضر انه يملك مقاومة تخدش تقدر بـ $2.8 \text{ MPa m}^{1/2}$ و إجهاد ثني 360， وهي قيم عالية مقارنة مع الميليت المحضر من طرف ماه و مازدياشي [38]، حيث أن مقاومته للتخدش لم تتجاوز $1.8 \text{ MPa m}^{1/2}$ و قيمة إجهاد الثنبي 400MPa و استنتاج كانزاكي و فريقه أن الخصائص الميكانيكية للميليت المحضر لها علاقة مباشرة بخصائص المواد الأولية.

كما تحصل اسماعيل و فريقه [47] على قيم مقاربة لذلك التي حصل عليها كانزاكي و فريقه، عند تحضيرهم لمادة الميليت بطريق المحاليل الغروية حيث تحصلوا على القيم التالية: إجهاد الثنبي 405MPa عند درجة حرارة الغرفة و 350MPa عند درجة الحرارة 1300°C ، مقاومة التخدش $2.73 \text{ MPa m}^{1/2}$ و صلادة مجهرية $H_V=11.96\text{GPa}$.

لقد تمت كلسنة الميليت المحضر من طرف ايتوه و فريقه [48]، انطلاقاً من مادة الكاولينيت و هيدروكسيد الالومنيوم $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ، عند 800°C لمدة ساعة و سحق بعد ذلك لمدة 96 ساعة بواسطة جهاز سحق بالكريات بوجود الماء. بعد تلبيده عند درجة حرارة 1650°C لمدة ساعتين تحصلوا على كثافة تصل إلى 95.6% من الكثافة النظرية. في دراسة الخصائص الميكانيكية لهذا الميليت وجدوا انه يملك إجهاداً للثنبي يبلغ 415 MPa، و استنتاج ايتوه و فريقه أن الخصائص الميكانيكية العالية لهذا الميليت هي نتيجة لثلاثة عوامل مهمة هي صغر حجم الفراغات (أقل من $1\mu\text{m}$) و الحجم الحبيبي المتجلانس و قلة تواجد الطور اللابلوري في الحدود الحبيبية، كما أن السحق المتواصل سمح بالحصول على مسحوق حبيبي دقيق جداً و متجانس.

تأثير التركيب الكيميائي للميليت على خصائصه الميكانيكية تم دراسته من طرف كاماوزawa (Kamazawa) و فريقه [49] حيث قاموا بتحضير الميليت بتركيز يتراوح بين 60% و 78% وزناً من الالومين (Al_2O_3) بطريقة الرش (spray pyrolysis) و قاموا بتلبيده عند 1650°C لمدة 4 ساعات، ثم درسوا تغير إجهاد الثنبي و مقاومة التخدش بدلاًلة زيادة تركيز الالومين و لاحظوا ما يلي:

► العينات التي تحتوي على نسبة بين 66% و 78% وزناً من الالومين لا تسجل تغيراً واضحاً في قيمة إجهاد الثنبي و مقاومة التخدش عند درجة حرارة الغرفة.

► العينات ذات التركيز الأقل من 66% فإن قيمة إجهاد الثنبي تتناقص مع تناقص تركيز الالومين بينما لا تغير مقاومة التخدش و هذا ما يؤكد أن الطور الزجاجي لا يؤثر على الخصائص الميكانيكية للميليت عند درجة حرارة الغرفة.

► أما عند درجة حرارة عالية (1300°C) فإن الخصائص الميكانيكية تتغير كثيراً بين العينات التي تحتوي و التي لا تحتوي على الطور الزجاجي، فإجهاد الثنبي للحبوبات التي تحتوي على أكثر من

وزنا من الألومين ينخفض بصورة ملموسة. وقد ارجعوا ذلك إلى وجود الطور الحر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ مما نتج عنه ظهور اجهادات حرارية نتيجة التمدد الحراري الغير المتجانس مع الطور الأم. كما درس شنايدر [50] تغير الصلادة المجهريّة للميليت بدلالة درجة الحرارة وقارنها مع قيم الصلادة المجهريّة للألومين ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) و كربيد السيليكون (SiC) أحادى البلورة. عند درجة حرارة الغرفة وجد أن الميليت يملك صلادة مجهرية تبلغ 15 GPa وهي ضعيفة مقارنة بتلك التي يملكها كربيد السيليكون (29GPa) والألومين (19GPa)، لكنه بارتفاع درجة الحرارة فان الصلادة المجهريّة لهذين الآخرين تتناقص بشدة أما بالنسبة للميليت فان صلادته المجهريّة لا تتأثر كثيراً بدرجة الحرارة وبذلك تصبح صلادة الميليت أعلى من تلك المسجلة للألومين ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) عند تجاوز درجة الحرارة 300°C ، وأعلى من تلك المسجلة لكربيد السيليكون (SiC) عند تجاوز درجة الحرارة قيمة 1000°C . وقد ارجع شنايدر ذلك إلى البنية المجهريّة الغير المتجانسة للميليت و التي تعطل حركة الانحلالات و تحافظ على الصلادة العالية للميليت عند درجات حرارة عالية[50].

3.II. البيهوميت:

سمى بهذا الاسم نسبة للكيميائي الألماني Boehm الذي تحصل عليه مخبرياً، ولاحظ وجوده في العديد من المواد، تعطي صيغته الكيميائية كما يلي AlOOH . وهذا يوافق النسب الوزنية التالية: 84.98% وزنا من Al_2O_3 15.02% وزنا من H_2O ، كتلته المولية 59.99 g/mol.

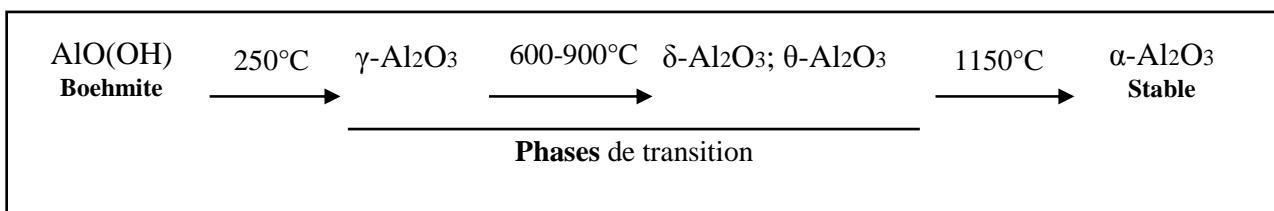
1.3.II. البنية البلورية:

البيهوميت له بنية هرمية وتحتوي خليته الأساسية على أربع ذرات، تكون ذرات الأمنيوم في الواقع الثمانية (تشكل طبقات معقدة جداً)، أما ذرات الهيدروجين تكون موجودة على شكل مجموعات كربوكسيلية، أي أنها مرتبطة مع ذرات الأكسجين في أعلى وأسفل هذه الطبقات، ذرات الأكسجين تشكل لنا بنية مكعبية مركزة (CC). أبعاد خليته الأساسية هي:

$$a = 2.86 \text{ \AA}^\circ, \quad b = 12.227 \text{ \AA}^\circ, \quad c = 3.7 \text{ \AA}^\circ$$

2.3.II. التحولات الطوريّة للبيهوميت:

يمر البيهوميت بعدة مراحل أثناء المعالجة الحرارية حتى يصل إلى حالة صلبة مستقرة ويصبح ذلك بتحولات كيميائية وبنوية حيث يعاد ترتيب الذرات، الأطوار الانتقالية التي يمر بها البيهوميت أثناء المعالجة الحرارية موضحة في المخطط التالي:



في المرحلة الأولى من بداية تشكّل الألومين (γ) يتم نزع الماء من البيهوميت و ذلك في درجة حرارة 250°C ، يتّشكّل الماء عن طريق ارتباط مجموعات (OH) في سطح كل طبقة ذريّة وفقاً للتفاعل التالي:

$$2 [\gamma - \text{AlO(OH)}] \longrightarrow \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

خلال هذه المرحلة تتغير البنية البلورية دون تغير مورفولوجي للبنية الأولية، أما الطورين الانتقاليين الألومين(δ و θ) ينتجان عن إعادة ترتيب الكاتيونات وتكون مشابهة البنية تكون بنية الأطوار $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ على شكل سبيسال، تحتل ذرات الألومينيوم المواقع الثمانية والرابعة للبنية، تواجد ذرات الألومينيوم في المواقع الرباعية يتزايد بتزايد درجة حرارة تكسس البيهوميت، يتحول البيهوميت إلى $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ في درجة حرارة تكسس 450°C ، $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (750°C) و $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1000°C). تكون كثافة الأطوار الانتقالية (3.58 g/cm³ ، 3.65 g/cm³ و 3.67 g/cm³) للالومين γ ، δ و θ على الترتيب، فهي أقل من كثافة الألومين (α) (3.99 g/cm³).

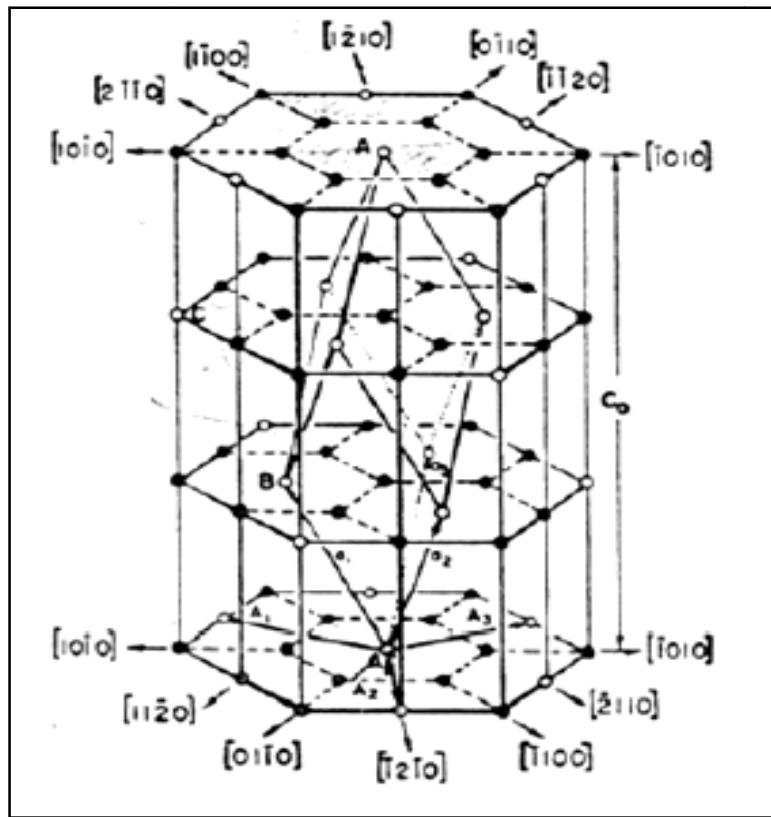
3.3.II. الألومين (α):

يتبلور الألومين أو أكسيد الألمنيوم على منشور سداسي منتظم (rhomboédrique)، ويمثل عادة المنشور السداسي ، الخلية الأولية للألومين عبارة عن منشور منتظم(rhomboèdre) ذات الأساس الشكل (6.I) أبعادها: Al_4O_6

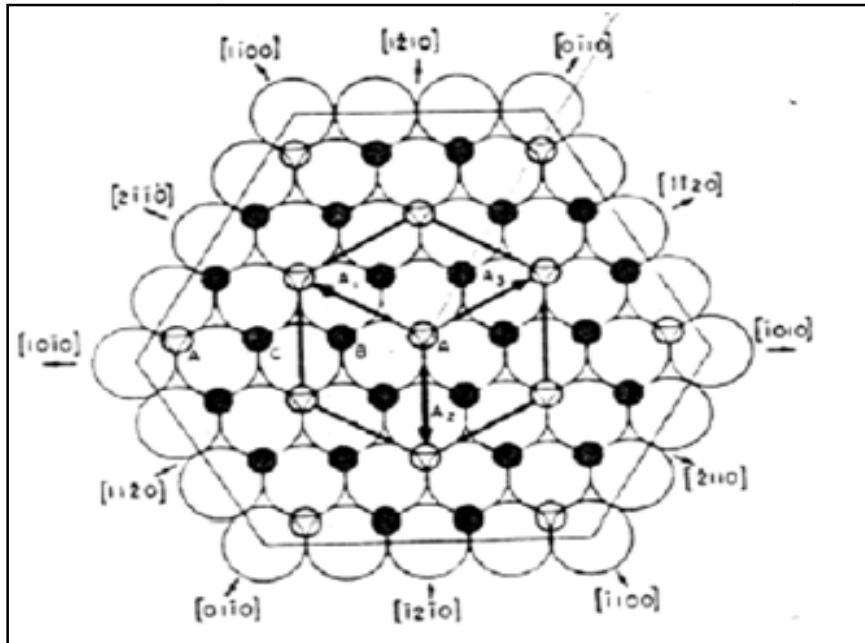
$$a=0,5126 \text{ nm} \quad , \quad \beta=55.17^{\circ}$$

عادة ما يتم تبسيط هذا التمثيل حيث تعتبره عبارة عن شبكة من ذرات الأكسجين يشكل سداسي معاً (مواقع ذرات الأكسجين دورية ABAB)، داخل هذه البنية ذرات الألمنيوم لا تشغّل سوى $2/3$ من المواقع الثمانية الوجه، أما الثلث الآخر من المواقع الثمانية يبقى شاغر(فجوة) كما يبين الشكل 7.I . يمكن تقسيم الطبقات إلى ثلاثة أنواع وهذا حسب تموير الفجوات في كل طبقة، نرمز لها a ، b ، c و بالتالي هناك ما بين طبقتين من ذرات الألمنيوم طبقة من الأكسجين، بحيث نأخذ سبع طبقات من ذرات الأكسجين لتمثيل الخلية البنوية لأكسيد الألمنيوم حسب التسلسل AaBbAcBaAbBcA . يمكن حساب الكثافة النظرية للمول واحد من الألومين اعتماداً على أبعاد الخلية، قدرت قيمتها بـ 3.9852 g/cm^3 من طرف الباحث فيليبس وأخرون. في عام 1980 حيث:

$$c=1,299208 \text{ nm} \quad , \quad a=0,475923 \text{ nm}$$



الشكل 6.I: الخلية الأولية لمنشور سداسي منتظم (rhomboédrique) والخلية السداسية للألومين (α) .



الشكل 7.I: المستوى القاعدي لبنية الألومين α (شبكة لذرات الأكسجين مع ذرات الألومنيوم (*) ، فجوات (°) والاتجاهات البلورية الأساسية)

4.3.II. الخصائص الفيزيائية للبيهوميت:

- من أهم خصائصها الفيزيائية ما يلي:
- » مادة بيضاء مماثلة في الظهور إلى الملح.
 - » مادة غير مشعة.
 - » الكثافة الحجمية تساوي 3.07 g/cm^3 .
 - » الناقلية الحرارية ضعيفة.
 - » درجة انصهارها عالية.

الباب الثالث: التقرير النظري لحساب طاقة التنشيط E و معامل التتوسيع n

1.III. مقدمة:

هناك عدة طرق تقريرية اقترحت من طرف الباحثين حول كيفية حساب طاقة التنشيط E وهي الطاقة اللازمة لتشكل أي طور، كذلك معامل التتوسيع الذي يعني معامل النمو المورفولوجي (The growth parameters) حيث يبرز آلية التبلور (the crystallisation mode). تختلف هذه الطرق باختلاف شروط التجربة وطبيعتها، من أهم هذه الشروط درجة حرارة المعالجة حيث يمكن أن تكون ثابتة أو متغيرة وكذلك التقنيات المختلفة DTA ، TG و TD.

2.III. ثبوت درجة حرارة المعالجة:

درجة حرارة لا تتغير أثناء المعالجة الحرارية، حيث تعتمد هذه الطريقة على نتائج التحليل الحراري التقاضي DTA ، واستناداً لنظرية جونسون- ميهل- أفرامي (JMA) حول تغيرات الحجم النسبي لطور متشكل بدلالة الزمن [51، 52]، في ثبوت درجة الحرارة.

$$x = 1 - \exp \left[- (kt)^n \right] \quad (1)$$

حيث:

x: الحجم النسبي اللحظي المتشكل في زمن معين (نسبة التبلور).

n: الثابت الأسوي لأفرامي (Avrami exponent)

k: ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة، يعطى حسب علاقة أرانيان (Arrhenian-type equation)

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2)$$

يمثل E طاقة التنشيط، درجة حرارة التحول بالكلفين، معامل التذبذب الذري و ثابت الغازات المثالية على الترتيب.

بأخذ لوغاريتم المعادلة (1) مرتين نجد:

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (3)$$

في درجة حرارة معينة، يمكن تعريف قيمة n ، وذلك برسم بيان تغيرات $\ln(-\ln(1-x))$ بدلالة $\ln(t)$. بعد تعريف k يمكن حساب طاقة التنشيط E وكذا معامل التذبذب الذري K_0 وذلك برسم البيان $\ln(k)$ بدلالة $1/T$ بعدأخذ لوغاريتم المعادلة (2) فتصبح:

$$\ln(k) = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

انطلاقاً من المعادلة (1) و(2) يمكن إيجاد عباره سرعة التبلور :

$$\frac{dx}{dt} = Kf(x) = k_0 \exp\left(-E/RT\right)f(x) \quad (5)$$

بعد إدخال الدالة لوغاريتيم على المعادل (4) نجد:

$$= \ln(K_0 f(x)) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

ليجورو و جماعته (Ligero et al) [53] اقترحوا طريقة رياضية استناداً إلى نتائج التجارب اللاقطومة حيث إذا اخترنا مجموعة من قيم x في كل تجربة و هذا باختلاف سرعة التسخين، نرسم لأجل قيمة محددة $\ln(x)$ في كل تجربة الدالة الخطية $\ln(dx/dt) = 1/T$. طاقة التنشيط E تمثل ميل الدالة الخطية المبينة في المعادلة (6).

بمعرفة قيم طاقة التنشيط عند قيم مختلف x فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لمختلف سرع التسخين وذلك بالاعتماد على المعادلة (6) وبالتالي يمكن حساب معامل اف Fermi n الدال على آلية التبلور بأخذ أزواج من نسبة التبلور x_1 و x_2 بحيث تتحقق لنا الشرط [51]:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)] \quad (7)$$

وبالتالي نجد:

$$\ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \quad (8)$$

ومنه يمكن حساب n بالاعتماد على العلاقة التالية [51]:

$$n = \frac{\ln [\ln(1-x_1) / \ln(1-x_2)]}{\ln [(1-x_1) \ln(1-x_1) / (1-x_2) \ln(1-x_2)]} \quad (9)$$

بعد تعين معامل التبلور n يمكن تحديد معامل التذبذب الذري K_0 وذلك باستعمال المعادلة [51]:

$$\ln[k_0 f(x)] = \ln(k_0 n) + \ln(1 - x) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - x)] \quad (10)$$

3.III عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة.

1.3.III التحليل الحراري التفاضلي :DTA

يمكن حساب طاقة التشيط و كذا معامل التشكل استنادا إلى نتائج التحليل الحراري التفاضلي حيث درجة حرارة المعالجة تتغير بدلالة الزمن فنكون:

$$T = T_0 + \int \Phi \quad (11)$$

T : درجة الحرارة في اللحظة t . T_0 : درجة الحرارة الابتدائية. Φ : سرعة التسخين ($\Phi = dT/dt$). وبال التالي فإن K يتغير بتغير الزمن، فتصبح المعادلة (1):

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{K(T-T_0)}{\Phi} \right]^n \right\} \quad (12)$$

بتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن، تكون سرعة التبلور $\frac{dx}{dt}$ من الشكل [54]

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (13)$$

تكون نسبة تغير x بدلالة درجة الحرارة وبثبوت الزمن $\left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t$ معدومة وذلك لأن ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد و مواقع الجزيئات التي يشملها النظام، تصبح عباره سرعة التبلور كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = K_0(1-x)e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14)$$

تكون سرعة التبلور اعظمية في درجة الحرارة النبض حيث ($T = T_p$) وكذلك المشتق بالنسبة للزمن معدوم [60] $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left[\frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} - K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \right] = 0 \quad (15)$$

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = K_0 e^{-\frac{E}{RT_p}} \quad (16)$$

بعد تبسيط وتعديل المعادلة (16)، توصل الباحث كيسنجر لحساب طاقة التنشيط اعتماداً على العلاقة [54]:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (17)$$

يمكن حساب طاقة التنشيط وذلك بتمثيل الدالة الخطية $\ln \left(\frac{T_p^2}{\Phi} \right)$ بدالة $1/T_p$ وحساب ميلها.

ماتيسينا و كواركرس [55-57] قاما بإجراء تحويل في معادلة كسنجر على النحو التالي:

$$\ln \left(\frac{\phi^n}{T_p^2} \right) = -\frac{mE}{RT_p} + Con \quad (18)$$

حيث n هو معامل أفرمي، m هو المعامل العددي الذي يحدد ميكانيزم نمو الحبيبات. بتمثيل $\ln \left(\frac{\phi^n}{T_p^2} \right)$ بدالة $1/T_p$ نحصل على خط مستقيم ميله يمكن أن نحسب منه m .

2.3. III التحليل الحراري الكتلي: TG

التحليل الحراري الكتلي TG يعبر عن تغير الكتلة بدالة الزمن، يمكن رسم البيان DTG بدالة الزمن انطلاقاً من TG [58]، والذي يمثل سرعة تناقص الكتلة حيث:

$$DTG = \frac{dm}{dt} \quad (20)$$

باستعمال منحنى تغيرات سرعة تناقص الكتلة لمختلف سرعات التسخين يمكن التأكد من النتائج السابقة للتحليل الحراري التقاضي DTA، بالاعتماد على المعادلة (5) التي تعبر عن سرعة التشكل يمكن كتابة ما يلي:

$$\frac{dm}{dt} = K f(m) \quad (21)$$

m و K تمثل الكتلة المتبقية و ثابت سرعة التفاعل على الترتيب. $f(m)$ دالة تتعلق بالكتلة. بإدخال عبارة ثابت سرعة التفاعل K واحد اللوغاريتم تصبح المعادلة (21) كما يلي:

$$\ln \left(-\frac{dm}{dt} \right) = \ln(-DTG) = -\frac{E}{RT} + \ln[K_0 f(m)] \quad (22)$$

يمثل E ، T ، K_0 و R : طاقة التنشيط، درجة حرارة التحول بالكلفين، معامل التذبذب الذري و ثابت الغازات المثالية على الترتيب.

يمكن تحديد طاقة التنشيط E وذلك برسم الدالة الخطية $Ln(-DTG)$ بدلاة مقلوب درجة الحرارة $1/T$ لمختلف سرعات التسخين [59، 60]، لنفس قيمة درجة التحول y والذي يعطى بالعلاقة:

$$Y = \frac{m_t - m_0}{m_0 - m_\infty} \quad (23)$$

y : درجة التحويل ، m_0 : الكتلة الابتدائية ($t=0$) ، m_∞ : الكتلة في كل لحظة t من التسخين ، m_t : الكتلة النهائية.

3.3.3 التمدد الطولي الحراري TD:

يمكن حساب طاقة التنشيط E اعتماداً على نتائج التمدد الطولي الحراري (Thermodilatometry) والتي تمثل تغير الطول بدلاة درجة حرارة المعالجة $\frac{\Delta L}{L_0}$ بدلاة T ، وذلك باستعمال طريقة كيسنجر السابقة (المعادلة 17):

$$Ln\left(\frac{\emptyset}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p}$$

انطلاقاً من نتائج التمدد الطولي الحراري بمختلف سرعات التسخين ($\Phi = dT/dt$)، يمكن إيجاد درجة الحرارة T_p (توافق أعظم سرعة تحول) لكل سرعة تسخين وذلك برسم منحنيات تقاضل التمدد الطولي الحراري DTD بدلاة درجة الحرارة حيث أن T_p توافق درجة حرارة النبض في منحنيات $\frac{1}{L_0} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ بدلاة درجة الحرارة T .

برسم الدالة الخطية $Ln\left(\frac{\emptyset}{T_p^2}\right)$ بدلاة مقلوب درجة الحرارة $1/T_p$ يمكن حساب طاقة التنشيط والتي تمثل ميل البيان.

كما يمكن حساب طاقة التنشيط باستعمال طريقة اوزاوا (ozawa) [61] وذلك بالاعتماد على العلاقة التالية:

$$Ln(\emptyset) = C_1 - \frac{E}{RT_p} \quad (24)$$

يمثل E ، T_p ، \emptyset و R : طاقة التنشيط، سرعة التسخين، درجة حرارة التحول بالكلفين و ثابت الغازات المثالية على الترتيب. برسم البيان $Ln(\emptyset)$ بدلاة $1/T_p$ يمكن تحديد قيمة الطاقة بالاعتماد على العلاقة الخطية الموجودة بينهما وذلك بحساب الميل.

الباب الرابع: التلبيـد

1.VI. مقدمة:

إن مفهوم التلبيـد صعب جداً وبالتالي من الصعب إعطاء تعريف كامل وموجز يصف ظاهرة التلبيـد، لكن نستطيع اعتبار عملية التلبيـد على أنها معالجة حرارية للمادة تعمل على تطوير نظام مكون من حبيبات أو تجمعات ذات فراغات إلى حالة تكافـف مثالية أي غياب تام للفراغات، و أثناء عملية التلبيـد تحدث تغيرات على أبعاد وأشكال الفراغات أي تغيرات هندسية في المواد و هذا حسب طبيعة المادة الملبدة و شروط تلبيـدها [6,62] و تعتبر نسبة الفراغات إحدى العوامل الأساسية لوصف ظاهرة و طرق التلبيـد للمواد الحرارية. تكون عملية التلبيـد مصحوبة بما يلي:

- ❖ نقص في الأبعاد الأولية للعينة مما يؤدي إلى زيادة كتلتها الحجمية الظاهرية.
- ❖ زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.
- ❖ نقص في الطاقة الإجمالية للمادة الناتج عن نمو أو كبر الحبيبات وتغير في شكل الفراغ البيني.
- ❖ تحسين الخصائص الميكانيكية.

2.VI. مراحل التلبيـد:

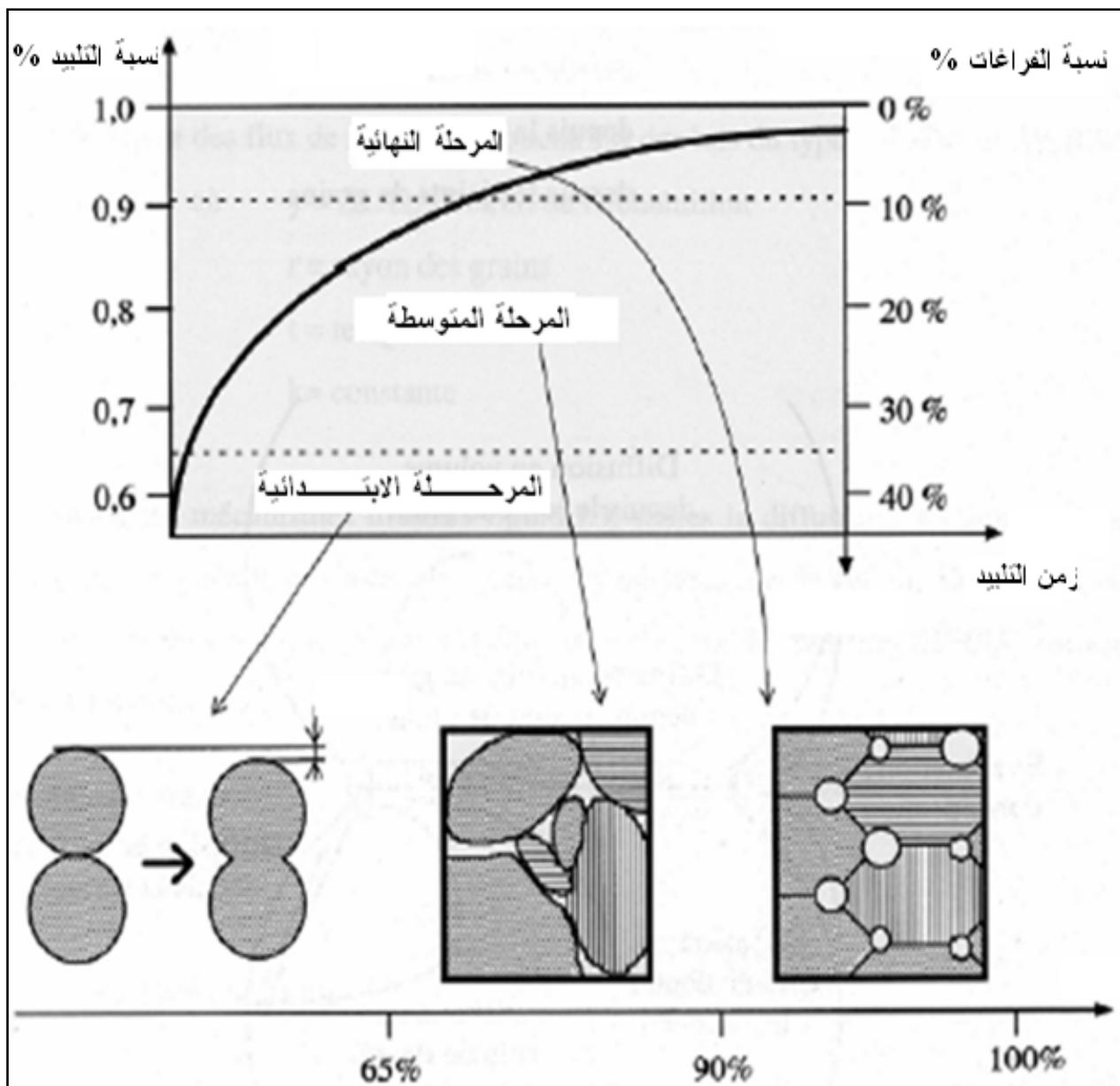
تمر عملية التلبيـد بثلاث مراحل أساسية يمكن تمييزها بالتحولات التي تطرأ على شكل أو بنية الفراغات.

VI.1.2 المرحلة الابتدائية (تشكل العنق):

يحدث في هذه المرحلة التحام جزئي بين الجسيمات المتلامسة و بداية تشكل الأعنق كما هو موضح في الشكل I.9، وفي هذه المرحلة لا يحدث نمو حبيبي، الفراغات تكون مفتوحة و موجودة بنسبة كبيرة كما يحدث في هذه المرحلة تغير طفيف في الكتلة الحجمية الظاهرية و تنتهي هذه المرحلة بتقلص صغير في الفراغات.

VI.2.2 المرحلة المتوسطة:

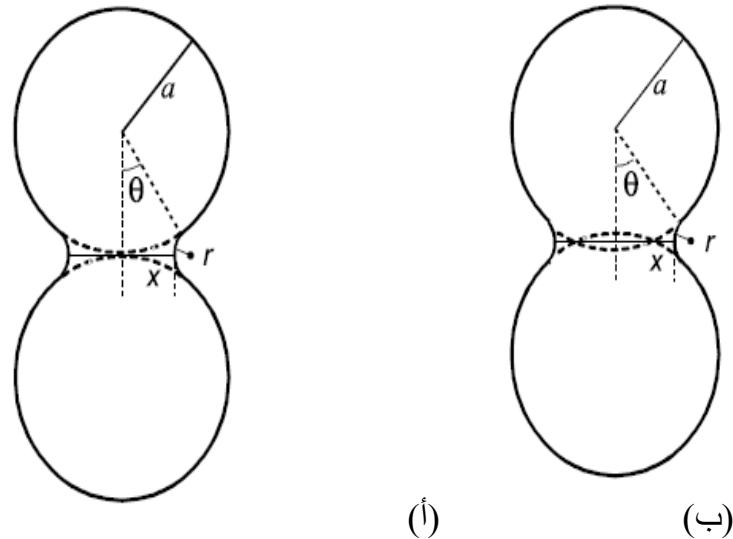
تتميز هذه المرحلة بالتحام داخلي لشبكة الجسيمات و الفراغات أي بداية تقلص المادة، حيث تظهر بنية جديدة تتكون من حبيبات و فراغات مفتوحة. هذه الأخيرة تبدأ في الحركة و الانتشار حتى تصل إلى السطح مما يسمح للمادة بالتطور أي اقتراب كثافتها من الكثافة النظرية و هي المرحلة المهمة في عملية التلبيـد. تتميز هذه المرحلة بالتطور الغير المنتظم للفراغات من قنوات مستمرة و مفتوحة على طول الحد الحبيبي إلى فراغات متقطعة و معزولة و مغلقة عند زوايا الحبيبة كما هو موضح في الشكل I.10. عند نهاية هذه المرحلة تكون المادة قد تقاصـت أقصى ما يمكن.



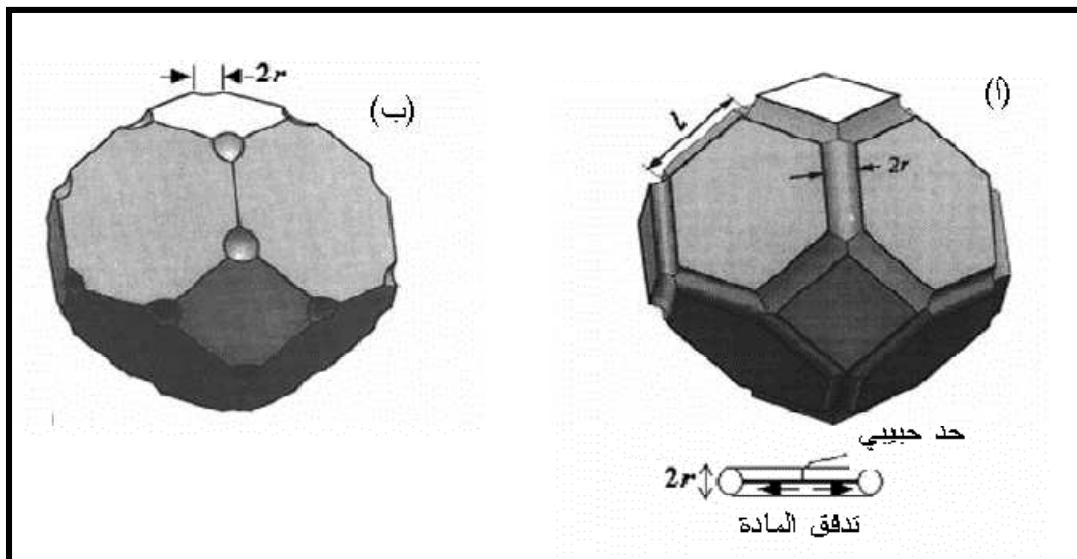
الشكل I.8: المراحل المختلفة لعملية التلبد.

VI.3.2. المرحلة النهائية:

تتميز هذه المرحلة بزيادة نسبة الفراغات المغلقة على حساب نسبة الفراغات المفتوحة كما تصبح هذه الأخيرة معزولة وأكثر كروية، وهي موجودة بين و داخل الحبيبات و هذا ما يجعلها تتوقف عن الحركة دلالة على أن التلبد قد وصل إلى نهايته.



الشكل I.9: نموذج حبيتين في المرحلة الأولى من التلبيد، (أ) بدون تقلص و(ب) بتقلص [63]



الشكل I.10: النموذج الهندسي للمرحلة المتوسطة (أ)، المرحلة النهائية (ب) [63].

3.VI. آليات التلبيد و انتقال المادة:

إن دراسة ظاهرة التلبيد للمساحيق الحقيقة صعبة وذلك بسبب الهندسة المرفولوجية المعقدة لهذه الأخيرة، من أجل تسهيل العملية، هناك نماذج جد بسيطة تسمح بتنقلي الصعوبات وتحديد الآليات التي تحكم في انتقال المادة خلال عملية التلبيد، وبالتالي الحصول على معطيات حول حركتها ونختار في هذه الدراسة نموذج كرتين لهما نفس القطر و متلاصتين في البداية و هذا للتيسير أكثر[6] و منه ندرس آلية التلبيد في الحالة الصلبة وآليات انتقال المادة في هذه الحالة، ثم التلبيد بوجود طور سائل.

1.3.VI آلية التلبيد في الحالة الصلبة:

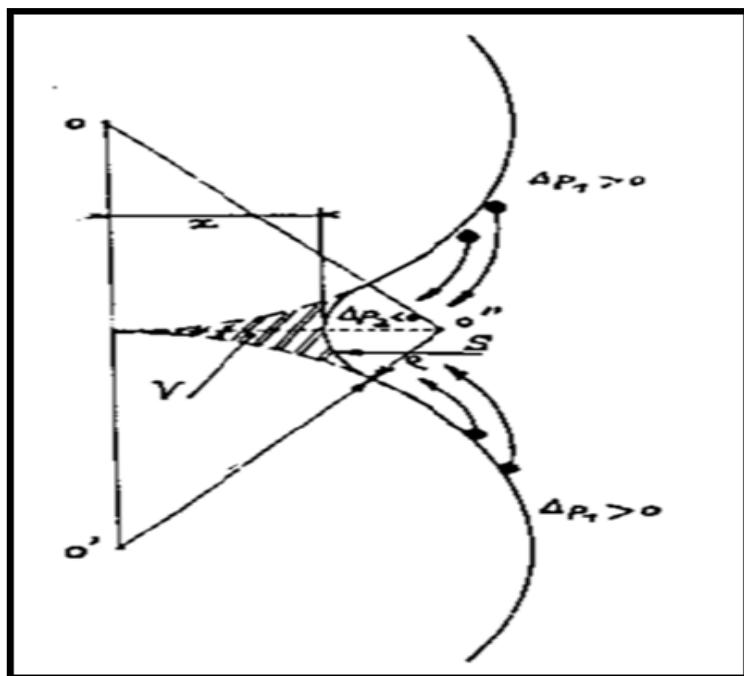
يفترض بأن الحبيبات كروية الشكل قبل معالجتها لها نفس القطر و منتظم التوزيع على كامل العينة. إن تسخين المادة معناه إعطاء الحبيبات طاقة حرارية مما يجعلها تبحث عن حالة أكثر استقرار، أي الوصول إلى حالة تكون فيها الطاقة الداخلية للنظام في أدنى قيمة لها، تتعلق هذه الأخيرة بعدة عوامل أهمها الطاقة السطحية الإجمالية و بالعيوب البلورية سواء السطحية، الخطية أو النقطية [6,62] و توجد عدة آليات للتلبد في الحالة الصلبة أهمها:

أ. آلية التبخر والتكتيف:

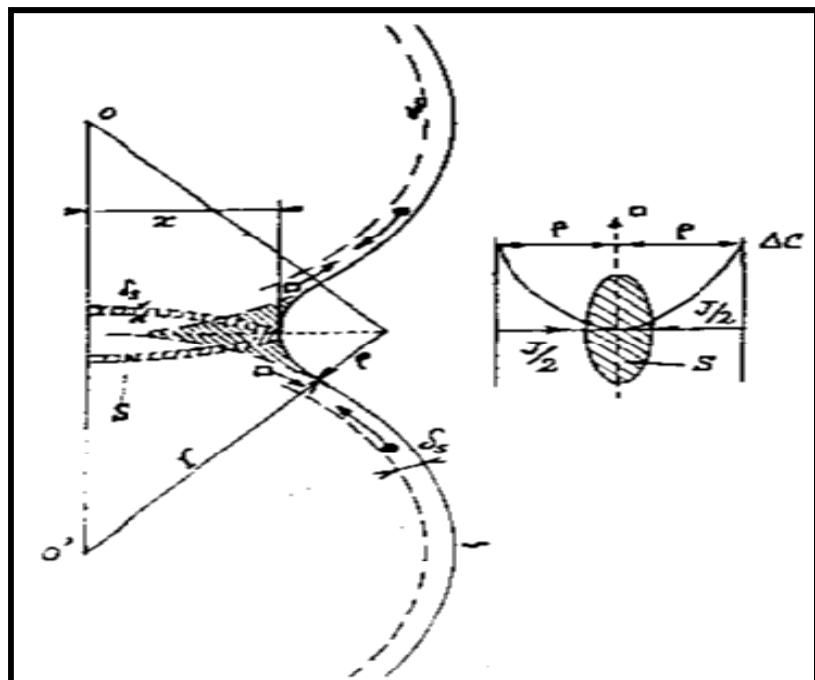
تبدأ الحبيبات في التقارب والالتاصق مماسيا فيما بينها و ذلك أثناء تسخين المادة إلى درجة حرارة معينة بحيث تبقى في حالتها الصلبة. نأخذ مثال نموذج الكرتين المتلامسين، حيث يفترض عدم انتقال مراكز الكرات، أي عدم تداخل المادة عند نقاط التلامس كما هو مبين في الشكل 11.I. حيث يكون الشكل الخارجي قرب المنطقة المشتركة مقعرًا و مدببا في باقي المناطق الأخرى و هذا التغير يجعل الجسم غير مستقر و يشكل منطقة ذات ضغط منخفض مقارنة ببقية المناطق الأخرى و عند توفر الشروط الضرورية لتلبد المادة (الذرات) تنتقل هذه الأخيرة في صورة غاز من المناطق المجاورة باتجاه سطح العنق (المنطقة المشتركة) و تتوقف هذه العملية عندما يصبح الفرق في الضغط بين المناطق المشتركة و بين الحبيبات و ما جاورها أقل من الطاقة اللازمة لجلب ذرة ما.

ب. آلية الانتشار السطحي:

تعتمد هذه الآلية على فرضية أنه بجوار سطح العنق يوجد تزايد في تركيز الفجوات، بينما يتناقص هذا التركيز بالقرب من سطح الكرة مما يؤدي إلى هجرة الفجوات من سطح العنق (المنطقة المشتركة) بإتجاه سطح الكرة حيث تبدأ ذرات المادة في الانتشار عكس اتجاه الفجوات أي في اتجاه العنق كما يوضح ذلك الشكل 12.I. [6,62].



الشكل 11.I: آلية التبخر و التكتيف [62]



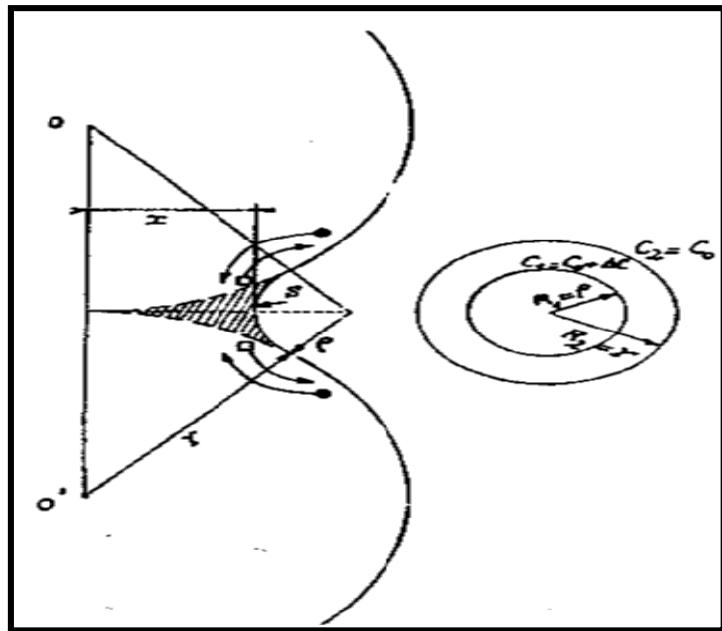
الشكل I.12: آلية الانتشار السطحي [62]

ج. آلية الانتشار الحجمي:

تعتمد هذه الآلية على انتشار الفجوات عبر حجم الحبيبات كما هو موضح في الشكل I.13. و هناك تدرج في تركيز الفجوات بحيث يزداد التركيز كلما اقتربنا من العنق.

2.3. VI. آلية التلبيد بوجود طور سائل:

إن بعض المواد الحرارية التي تكون درجة حرارة تلبيدها عالية تضاف إليها بعض المواد لتشكيل طور أو أطوار سائلة في درجة حرارة أقل، مما يجعل هذا الطور السائل يحيط بالحبيبات و هذا ما يدفعها إلى البحث على حالة استقرار و على إعادة ترتيبها بسبب الضغط الذي يفرضه الطور السائل عليها. يعتبر انتقال الحبيبات و خاصة الصغيرة منها عبر الطور السائل إلى التجاويف الموجودة في الجسم الملبد أهم الطرق التي يمكن أن يحدث بها التلبيد في هذه الحالة و فعالية التكثيف بوجود هذا الطور تعتمد على عدة عوامل أهمها [6,64]، الانتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبية و وجود الكمية الكافية منه. بالرغم من إيجابيات هذه الآلية إلا أنها تتضمن بعض السلبيات و من أهمها ضعف الخصائص الميكانيكية للمادة الملبدة بوجودها و خاصة بزيادة الطور السائل و كذلك انخفاض درجة حرارة الاستعمال القصوى.



الشكل I.13: آلية الانتشار الحجمي [62].

4. VI العوامل المؤثرة على تنشيط التلبييد:

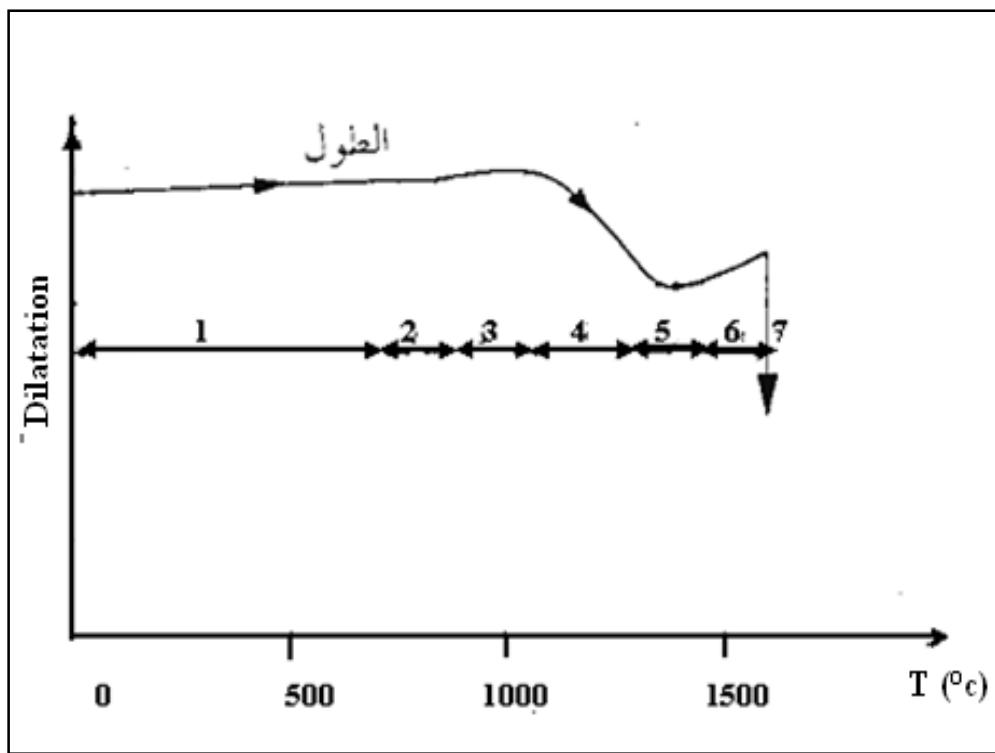
إن القصد من تنشيط التلبييد، هو تسريع التقلص الحجمي النسبي للمادة الملبدة، ويأتي ذلك بعدة عوامل مرتبطة ببعضها البعض من أهمها [62, 6]:

- ❖ زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات إما كنتيجة لصغرها أو شكلها، أو لعرضها لضغط خارجي.
- ❖ الرفع من معامل الانتشار المرتبط بتخفيف طاقة التنشيط، يمكن الحصول على هذا التخفيف بتشويه بلورات المادة أو إدخال جزيئات أو ذرات شائبة.
- ❖ إضافة بعض المواد لتشكيل طور أو أطوار سائلة في درجة حرارة أقل، فوجود هذا الطور يسهل عملية تكتيف هذه المادة.
- ❖ أن يكون شكل الحبيبات غير منتظم لأن وجود مناطق ذات تحديبات كبيرة يسهل من عملية حركة المادة و بالتالي بداية التلبييد عند درجات حرارة منخفضة.

5. VI تقلص الخزفيات

تقلص الخزفيات بصفة عامة بحوالي (12% حتى 20%) حتى تقترب من الكثافة النظرية [65, 66] ومن خلال الشكل I.14. الذي يمثل تغير الطول بدالة درجة الحرارة يمكن أن نلاحظ سبعة مناطق مميزة:

- المنطقة (1 أو 3): ظهور تمدد.
- المنطقة (2): في هذه المنطقة يظهر تفاعل داخلي عند حوالي 800°C .
- المنطقة (4): في هذه المنطقة تبدأ عملية التلبييد و ذلك ابتداء من 1050°C .
- المنطقة (5): تبدأ هذه المنطقة من 1350°C حتى 1450°C و عندئذ يكون التقلص أعظمياً و تكون الكثافة أقصى ما يمكن.
- المنطقة (6) : و يحدث في هذه المنطقة نمو بلوري و يصاحبه ظهور فراغات جديدة، أي هناك تمدد للمادة.
- المنطقة (7): تفوق درجة الحرارة في هذه المنطقة 1600°C .



الشكل I.14: التقلص الطولي بدلالة درجة الحرارة للمواد المكونة أساساً من الألومنيوم والسيليكا [66].

6.VI تلبيد الميليت:

يعتبر الميليت من المواد الحرارية القاعدية وهذا لما يمتاز به من خصائص فيزيائية جيدة مثل درجة انصهاره العالية ومعامل تمدده الحراري الضعيف. إن تلبيد مساحيق الميليت صعب جداً و هذا راجع لمحدودية الانتشار الذاتي لشوارد Si^{4+} و Al^{3+} داخل بلورة الميليت وكذا الانتشار في الحدود الحبيبية للميليت [67]، لذلك فإن تلبيد و نمو بلورة الميليت يتطلب طاقة تنشيط عالية. وبالتالي فإنه للحصول على ميليت ذي كثافة عالية تقترب من كثافته النظرية فإنه يجب تلبیده عند درجات حرارة مرتفعة (حوالى $1700^{\circ}C$) [41,68].

درس كل من ساكس و باسك [67] آلية تلبيد الميليت و قسموا هذه الآلية إلى ثلاثة مراحل مختلفة حيث صنفت هذه المراحل على أساس التغيرات الهندسية أثناء التكتيف. بينما تأثر تلبيد الميليت خاصة بحجم الحبيبات الأولية و درجة حرارة المعالجة و كذلك التركيب الكيميائي، حيث صنفت أنواع الميليت المحضر حسب التركيب الكيميائي إلى ثلاث أقسام .

- ✓ الميليت الذي يحتوي على نسبة 60%-65% من الألومنين يتكون بصورة كبيرة وذلك راجع إلى ارتفاع نسبة الطور السائل أثناء التلبيد (التلبيد بوجود الطور السائل).
- ✓ الميليت الذي يحتوي على نسبة 71.8%-74% من الألومنين، يمكن تلبیده إلى قيم عالية لكن سرعة تلبیده ضعيفة لاحتوائه على قيم ضعيفة من الطور السائل.
- ✓ الميليت الذي يحتوي على نسبة أعلى من 75% من الألومنين هو ميليت صعب التلبيد و سرعة تلبیده ضعيفة، ارجعوا ذلك إلى انعدام الطور السائل الذي يساعد كثيراً على تلبيد الخزفيات عامة. وقد استنتج كل من ساكس و باسك [67] بأن عملية النقل و الانتشار عبر الحدود الحبيبية هي الآلية الأولية للتلبيد في الميليت، كما أن نسبة التلبيد تتعلق أساساً بوجود أو انعدام الطور السائل [67].

كما بين مثکالف و سانت [68] أن نسبة تلبيد الميليت تتعلق أساساً بمتوسط الحجم الحبيبي لحبیبات المسحوق الأولى. حيث أن صغر الحجم الحبيبي يرفع من الطاقة السطحية للحبیبات، هذا ما يساعد على تنشيط التلبد. لذا فان تحضیر الميليت بطریقة المحالیل الغرویة یعتبر أفضليّة وسیلة للحصول على ميليت عالي الكثافة.

كما درس جونق و رهمن [69] تأثير سرعة التسخین في عملية تلبد الميليت، فوجدوا أن التخفیض من سرعة التسخین یساعد بصورة ملحوظة عملية التلبد فكلما كانت سرعة التلبد صغیرة كلما أمكن الحصول على تلبد أعلى عند درجات حرارة أقل.

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

مدخل

تأكدنا في بداية هذا الفصل من ماهية المواد الأولية المستعملة، ثم قمنا بعرض لمختلف الطرق المتبعة في تحضير وتلبيد لعينات كاولان، كاولان + بيهميت.

في الأخير تطرقنا لمختلف طرق التحليل و القياسات المتبعة و أهم الأجهزة المستعملة.

1. المواد الأولية المستعملة:

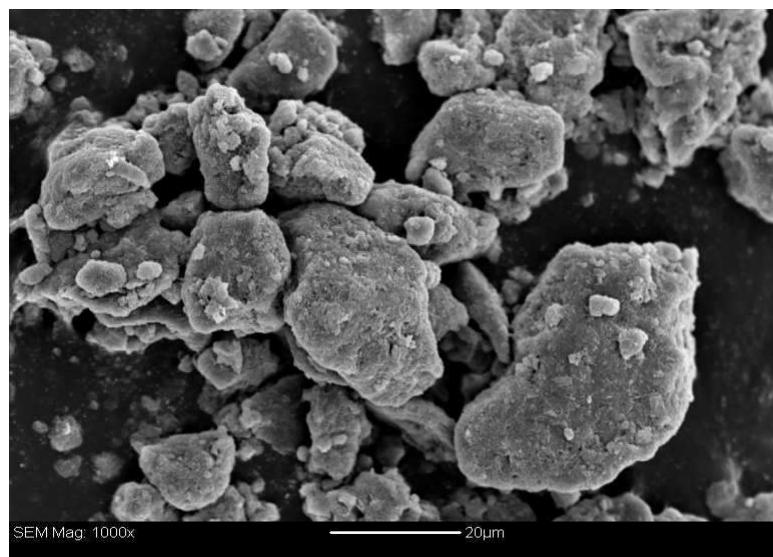
أ) الكاولان:

في هذه الدراسة تم استعمال مسحوقين كمادتين أساسيتين في التحضير. أولها مسحوقاً كاولان جبل دباغ من ولاية قالمة، لونهابني لاحتوائها على شوائب على شكل اكاسيد، صيغتها الكيميائية $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. تستعمل كمادة تجارية في صناعة الخزف بالمؤسسة الوطنية لصناعة الخزف بقالمة. التحليل الكمي للكاولان باستعمال جهاز فلورة الأشعة السينية مبين في الجدول 1.II، البنية المورفلوجية لمسحوق الكاولان عبارة عن تجمع لحبوب صغيرة البعد في حبيبات كبيرة بعد الحبيبي يصل معدلها إلى أكبر من ($45 \mu\text{m}$) هذه التجمعات غير منتظمة كما هو موضح في الشكل II. كتلتها الحجمية تقدر بحوالي $\rho = 2.53 \text{ gr/cm}^3$ أي ما يعادل 98.1% من الكتلة الحجمية النظرية.

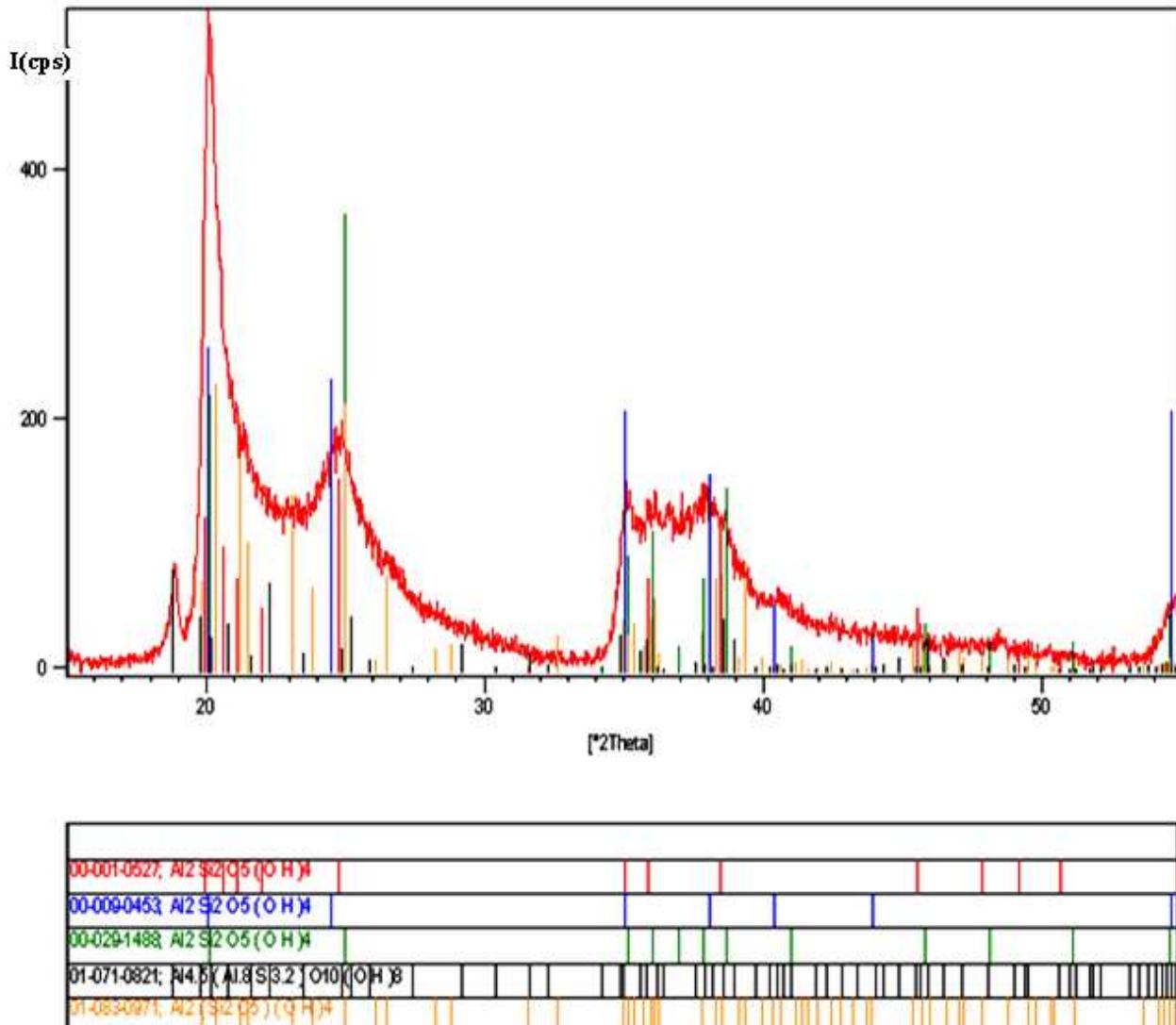
TiO ₂	MnO	SO ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكونات
------------------	-----	-----------------	------------------	-----	-----	--------------------------------	--------------------------------	------------------	----------

0.06	0.89	0.95	0.28	-	0.80	0.34	35.5	37.77	النسبة (%) وزنا)
------	------	------	------	---	------	------	------	-------	------------------

الجدول 1.II: التركيب الكيميائي للكاولان المستعملة.



الشكل 1.II: البنية المورفولوجية للكاولان باستعمال المجهر الإلكتروني.

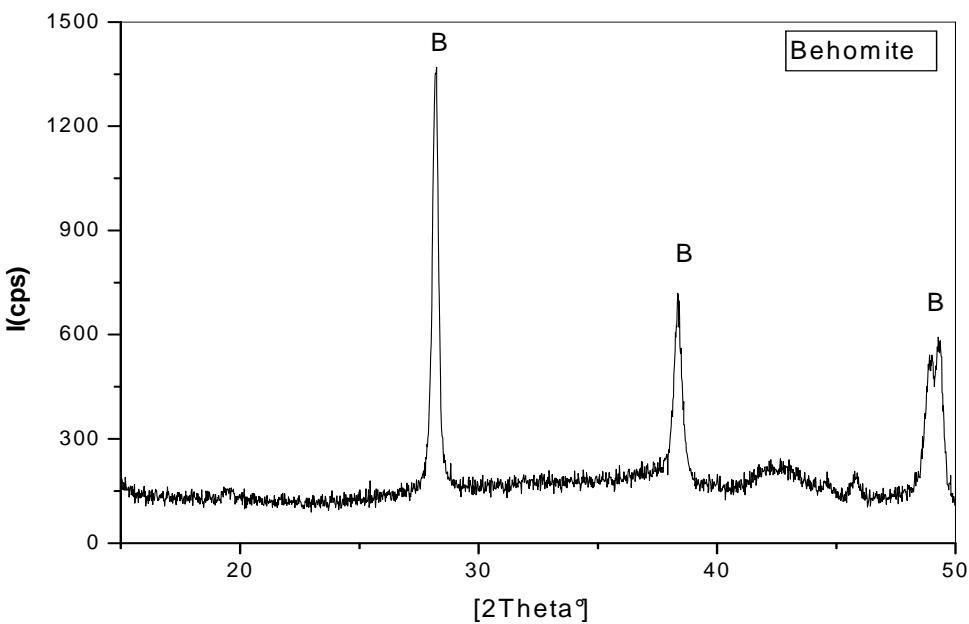


الشكل 2.2: طيف انراجم الأشعة السينية لمسحوق الكاولان.

ب) البيهوميت:
ثاني المساحيق المستعملة هو مسحوق البيهوميت، لونه أبيض ناصع، التحليل الكمي له باستعمال جهاز فلورة الأشعة السينية مبين في الجدول II. كتلته الحجمية تقدر بحوالي $\rho = 3.07 \text{ gr/cm}^3$.

	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	F	CaO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكونات
النسبة (%) وزنا)	0.08	0.34	0.07	0.897	0.18	0.096	88.34	3.86	

الجدول 2.2: التركيب الكيميائي لمادة البيهوميت المستعملة.



الشكل 3.II : طيف انبعاث الأشعة السينية لمسحوق البيهوميت.
(B) البيهوميت.

2. الطرق التجريبية: أ) سحق العينات:

قمنا بتحضير المسحوق "كاولان، بوهميت" بنس比 مؤوية وزنيه متغيرة (00% B، 10% B، 20% B)، بعدها سحقنا العينات باستعمال الساحق الكوكبي لمدة خمس ساعات بسرعة دوران ذاتية تقدر ب 300 دورة في الدقيقة حيث تكون نسبة كتلة المسحوق لكتلة كريات السحق المصنوعة من الزركونيا ذات قطر 10 cm هي العشر. في عملية السحق أضيفت للمساحيق كمية من الماء المقطر تقدر ب 1.2 من كتلة المسحوق، كما أضيفت مادة (Darvan C) ammonium polymethacrylate dispersant، كما أضيفت مادة (Darvan C) ammonium polymethacrylate dispersant (Darvan C) بنسبة 1% وهي مادة مساعدة على الانتشار الجيد للمسحوق في المحلول، وعدل المحلول بنترات الأمونياك بحيث يصبح pH مساوي لـ 10.5. بعد الإنتهاء من عملية السحق، نقوم بالتجفيف عنه 170°C لمدة 24 ساعة، وأخيراً نقوم سحق الناتج يدوياً ونغربله آلياً للحصول على مسحوق حبيباته من رتبة микرون.

ب) صناعة العينات:

بواسطة جهاز كبس هيدروستاتيكي قمنا بصناعة عينات للكاولان والبوهيميت المحضر قطرها $R = 6.5\text{ mm}$ وكتلتها 2g. باستعمال ثقل مناسب أي ما يوافق ضغط قدره 75 MPa. بعد تصنيع العينات نقوم بتثبيتها ديناميكيًا لمدة 1s، نقصد بالتثبيت الديناميكي (Dynamic sintering) دراسة تغير الطول النسبي أو الكتلة الحجمية بدلالة تغير درجة الحرارة تحت سرعة ثابتة 10°C/min، يتم هذا باستعمال جهاز التمدد الطولي الحراري.

ج) صقل العينات:

قمنا بصقل العينات المحضرة بواسطة أوراق الصقل من نوع SiC حيث بدأنا من 500 إلى 1000 SiC و باستعمال سرعة دوران مواتية للجهاز، وضغط مناسب على العينة، نتأكد من جودة الصقل بواسطة مجهر ميتالوغرافي.

د) التحولات الحرارية:

لحساب نسبة التمدد أو التقلص النسبي للعينات و كذا متابعة التلبيد بتغير درجات الحرارة و الزمن استعملنا جهاز التمدد الطولي النسبي من نوع Setaram differential thermal analyzer model 92.

لقياس الضياع في الكتلة و الطاقة الممتصة أو المنتشرة للكاولان بتغير درجة الحرارة استعملن نفس الجهاز السابق المزود بميكانيزم القياس الطاقوي.

هـ) قياس الكتلة الحجمية:

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات باستعمال الجهاز KERN ARS 220-4 densimeter model لتعريفة نسبة التلبيد نقوم بمقارنة الكتلة الحجمية الظاهرة بالنظرية حسب العلاقة:

$$\frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{th}} \times 100 = \text{نسبة التلبيد المئوية}$$

و) قياس الصلادة المجهرية:

لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات المحضرة استعملنا طريقة فيكرس باستعمال الجهاز Zwick 3210 (Zwick microhardness tester). وقمنا بتطبيق كتل متغيرة من 100 إلى 2000gr واستنتجنا قيمة الصلادة المجهرية من العلاقة:

$$H_V (\text{GPa}) = 1.8544 P / d^2$$

P : هي الحمولة المطبقة وتقاس بالغرام ثقل.

d: قطر أثر فيكرس و يقاس بالميكرومتر.

3. أهم الأجهزة المستعملة :

أ) الساحق الآلي:

استخدمنا ساحق آلي من نوع « Monobroyeur planétaire « pulvérisette 6 »، تتم عملية السحق بوجود كريات من الزركونيوم أقطارها حوالي 10 mm.

ب) الميزان:

استعملنا ميزان كهروميكانيكي من نوع KERN ARS 220-4 يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أر خميدس.

ج) جهاز حيود الأشعة السينية:

استعمل هذا الجهاز لمعرفة المركبات الناتجة عن تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة والجهاز المستخدم من نوع PHILIPS PW 1130/90 مع استعمال الأشعة السينية لمبهط النحاس (Cu(Kα) ويرتكز مبدؤه على قذف سطح العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة برااغ .

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

θ : زاوية إنعراج الأشعة
 n : رتبة الإنعراج
 d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية
 λ : طول موجة الأشعة السينية
 كما إستعنا أيضا بملفات ASTM الخاصة بمختلف الأطوار لمعرفة نوع الأطوار المتشكلة.

د) جهاز التمدد الطولي التفاضلي:
 زيادة على جهاز حيود الأشعة السينية إستخدمنا جهاز التمدد الطولي النسبي من نوع Setaram differential thermal analyzer model 92.

هـ) جهاز قياس الصلادة المجهرية:
 أثناء قياس الصلادة المجهرية استعملنا جهاز من نوع (ZWICK/Roell Indentée).

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

في هذا الفصل نتناول النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها، فمما في الباب الأول بتحليل و إتباع التحولات الطورية التي تحدث للمواد الأولية بعدة أجهزة تحليلية، و من خلال تلك النتائج استنتجنا درجات حرارة تحول الكاولان إلى كاولنیت ثم إلى میتاکاولنیت ثم إلى سبینال فمیلیت أولی و سلیس.

في الباب الثاني فمما بحساب طاقة تكون میتاکاولنیت و میکانیزم النمو الحببی لها بعدة طرق، بثبوت و عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة وذلك باستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي ، الكتلي و التمدد الطولي.

أما الباب الثالث فمما بدراسة عملية التلبيد لمختلف العينات بجهاز التمدد الطولي الحراري، تأثير كل من زمن التلبيد، درجة الحرارة و تركيز البیهومیت على الكتلة الحجمية، نسبة التقلص و التلبيد. و أخيراً تناولنا الخصائص الميكانيكية حيث درسنا تأثير تركيز البیهومیت على الصلادة المجهرية.

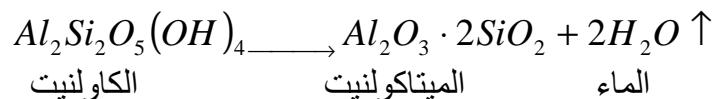
الباب الأول: التحولات الحرارية للمادة الأولية

I. التحليل الحراري الطولي:

لغرض معرفة ما يحدث سواء للكاولان وحدها أو لكاولان مع البيهوميت بدلالة درجة الحرارة فمنا بدراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي لعينتين، الأولى للكاولان والثانية لخلط كاولان ببيهوميت، ثبتنا سرعة التسخين بـ 5 درجات لكل دقيقة بعدها مثنا كل من التغير النسبي المئوي في الطول وكذا سرعة التغير النسبي في الطول بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة. ما يمكن استنتاجه من الشكل III.1 (أ) هو وجود أربع مراحل أساسية يمكن تلخيصها في ما يلي:

❖ عند الدرجة أقل من 150°C يحدث تمدد طفيف للكاولان ناتج عن خروج الماء غير الداخل في التركيب البنوي أي ماء الرطوبة.

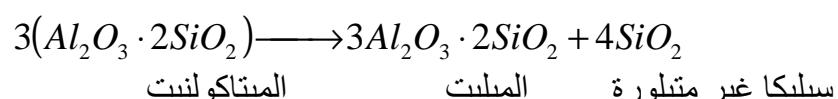
- ❖ يحدث تقلص أولي تقدر قيمته المئوية ب 2% بين الدرجة 470°C و 610°C ، هذا التقلص ناتج عن خروج الماء الداخل في التكوين للكاولينيت و هو ما يؤدي إلى تحولها إلى ميتاكاولينيت. سرعة التحول تكون عظمى عند الدرجة 575°C .



❖ بين الدرجة 820°C و 1000°C يحدث تقلص ثان تقدر قيمته المئوية ب 5.5% هذا التقلص ناتج عن تحولات طوريه لميتابوليت لتعطي سبيحال بين الألومنيوم والسلليس $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ و أكسيد السيلكون اللابلوري. و تكون سرعة التقلص في أعظم قيمة لها عند الدرجة 955°C . إن هذا التحول يمكن أن يكون لثلاث ظواهر مقتربة وهي:

- ✓ تكوين طور ذو بنية سبينال (Al, Si) أو تنوي الميليت.
 - ✓ ظهور الألومين ذو الطور γ.
 - ✓ ظهور السيليس غير المتبلور في الكاولنيت.

❖ يبدأ التقلص الثالث مباشرةً بعد انتهاء الثاني و لا ينتهي إلا عند الدرجة 1300°C ، تكون سرعته أكبر ما يمكن عند 1172°C و تبلغ قيمته النسبية حوالي 12%. إن هذا التقلص الكبير ناتج عن تحولات طوريّة هامة بين السليس و السبيفال لتعطّي الميليت الأولى و الكوارتز و ذلك حسب التفاعل الكيميائي التالي:



أما فيما يخص منحنى التغير النسبي الطولي للخلط كاولان بيهميت فإنه لا يوجد اختلاف بينهما بالنسبة للتحول الأول والثاني.

- ❖ بالنسبة للتحول الثالث فإنه يوجد اختلاف بينهما في قيمة التقلص و يرجع هذا إلى أن المسحوق يحتوي إضافة للكواulan طور آخر وهو البيهوميت.

❖ أما التحول الرابع فانه لا توجد فروق جوهرية بينه وبين مثيله في المنحنى (أ) عدا قيمة التقلص النسبي الطولي.

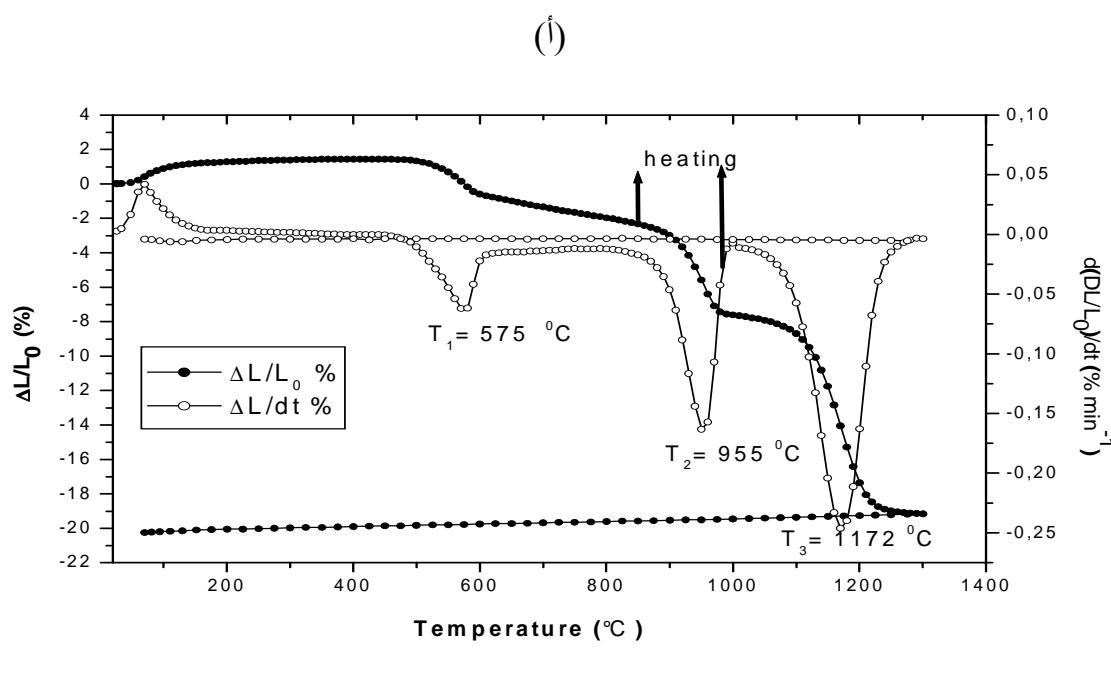
❖ يمر المنحنى بعد ذلك بمرحلة مختلتين متتاليتين، الأولى و هي تمدد لا يليث و أن ينتهي لتبأ مرحلة تقلص جديدة، هذا ناتج عن تشكل الميليت الثنائي و كذا تحولات طوريه لأكسيد السيلكون.

2.I التحليل الحراري التفاضلي الكتلي:

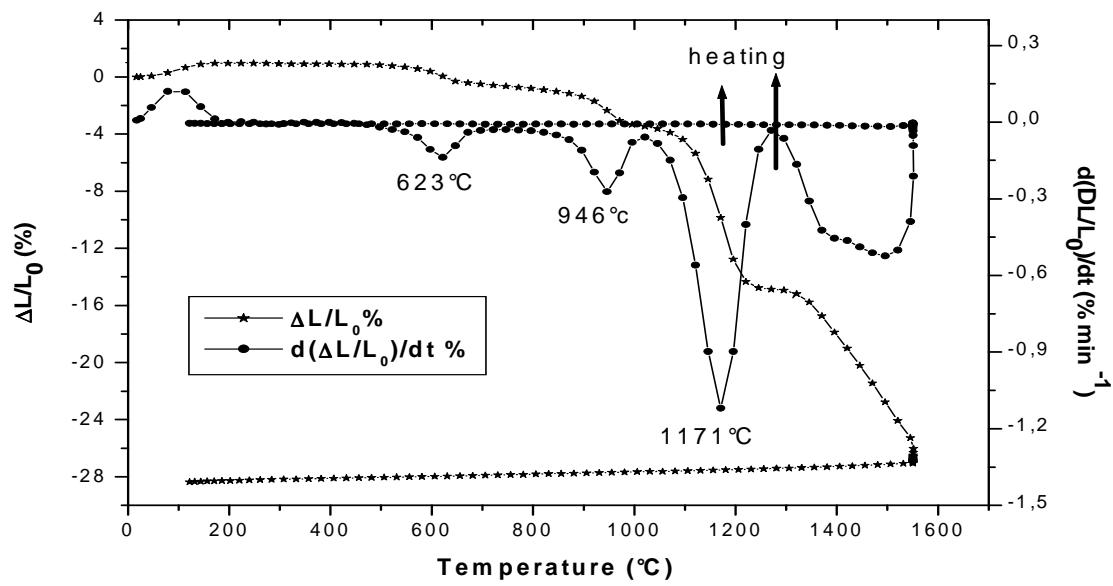
بالاعتماد على منحنيات تغير الكتلة النسبية المئوية بدلالة درجة الحرارة و كذا التغير في الطاقة سواء الممتصة أو المنتشرة لمحض الكاولان بدلالة درجة الحرارة، يمكن التأكيد من التحولات الطورية التي بينها في العنصر السابق، هذا من جهة أما من جهة أخرى يمكن معرفة نوع التحولات (ماصة أم ناشرة للحرارة).

بالنسبة لمنحنى التغير في الطاقة سواء الممتصة أو المنتشرة لمحض الكاولان بدلالة درجة الحرارة الشكل 2.III.(أ)، فإنه يبين بوضوح أن هناك تحولين ماصين للحرارة و آخر ناشر لها. التحول الماصل للحرارة الأول يحدث عند الدرجة 508°C ناتج عن خروج ماء لتكوين الميتاكلولنيت، أما التحول الماصل للحرارة الثاني ناتج عن خروج ماء الرطوبة. التحول الناشر للحرارة ناتج عن تحول الميتاكلولنيت إلى سبينال و يحدث هذا عند الدرجة 984°C .

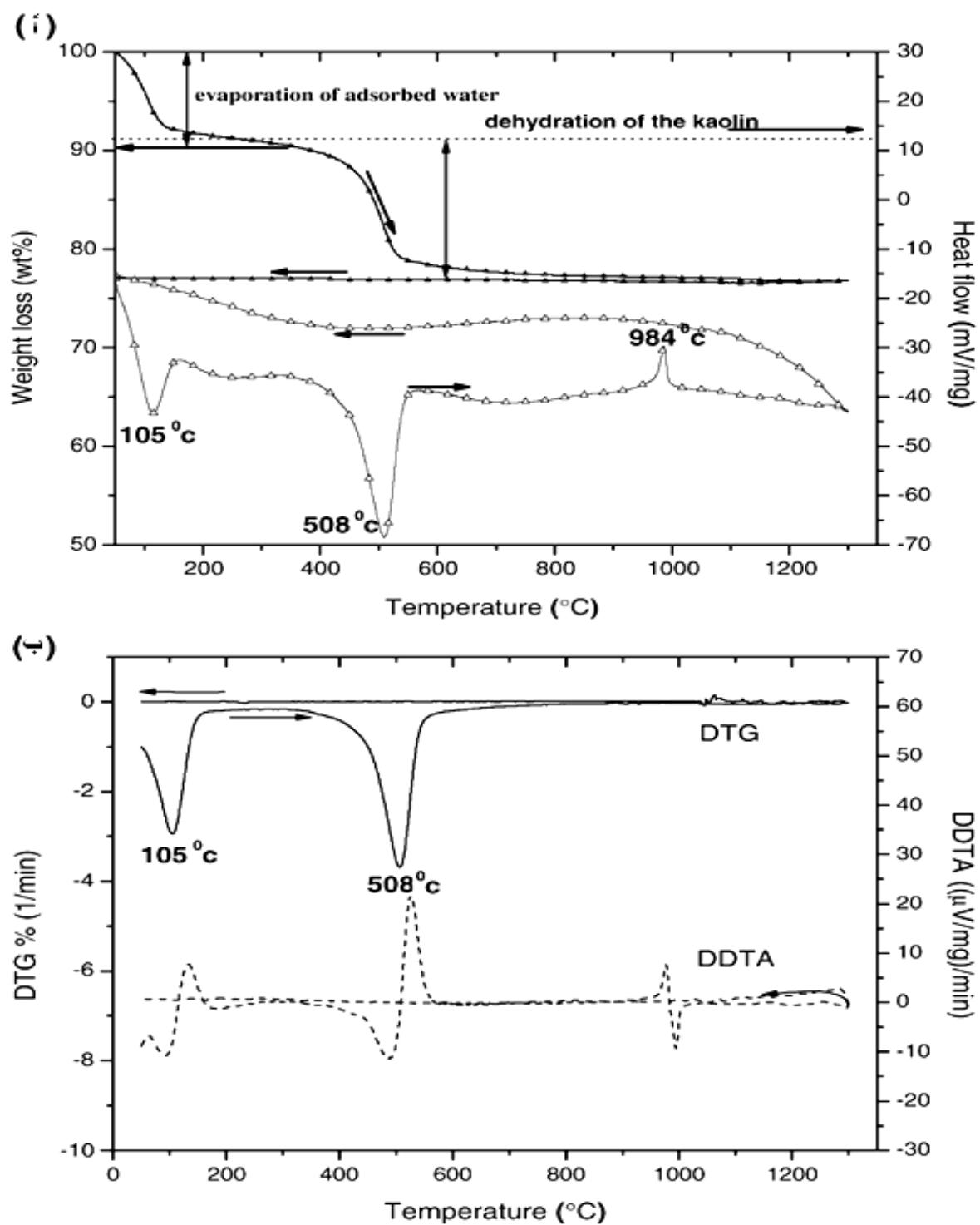
أما بالنسبة لمنحنى التغير النسبي المئوي للكتلة المبين في الشكل 2.III.(ب) فإنه يمكن التأكيد من تحولين هما: الأول وهو عند تحول الكاولينيت إلى ميتاكلولنيت الذي سببه خروج الماء و عند حساب النسبة النظرية الوزنية المئوية للماء بالنسبة للكاولينيت فإننا نجدها مقاربة إلى حد بعيد إلى ما تحصلنا عليه 13% و هو ما يدل على النقاوة الجيدة للكاولان. التحول الثاني هو خروج ماء الرطوبة و الذي يقدر ب 1.7% بعد ذلك الكتلة تبقى ثابتة.



(ب)



الشكل III.1: التغير النسبي المئوي للطول لكل من (أ) الكاولان و (ب) للخلط كاولان بيهموميت، (سرعة التسخين 5°C/min).



الشكل 2.III: التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التقاضي TG/DTA (a)، و تفاصيلهما لمسحوق الكاولان تحت سرعة تسخين 20°C /min [70]. (b) DTG/DDTA

الباب الثاني: الدراسة التحليلية الحرارية للكاولان

في هذا العنصر نهتم بالتحول الماصل للحرارة الذي يحدث للكاولان بين 650 و 870 درجة مطلقة وذلك باختلاف سرعة التسخين، وقد اشرنا إلى هذا التحول سابقاً و قلنا بأنه تحول الكاولينيت إلى الميتاكلولينيت و سنحاول حساب طاقة التنشيط اللازمة للتحول انطلاقاً من الكاولينيت بطريقتين، الأولى بثبوت درجة الحرارة المعالجة و الثانية بتغييرها كما نحاول حساب المعاملين m , n اللذان يمثلان طريقة التبلور (the crystallisation mode) وكذا آلية التبلور (the crystallisation mode) على الترتيب وذلك بالاعتماد على نتائج التحليل الحراري التقاضلي، الكتلي و التمدد الطولي.

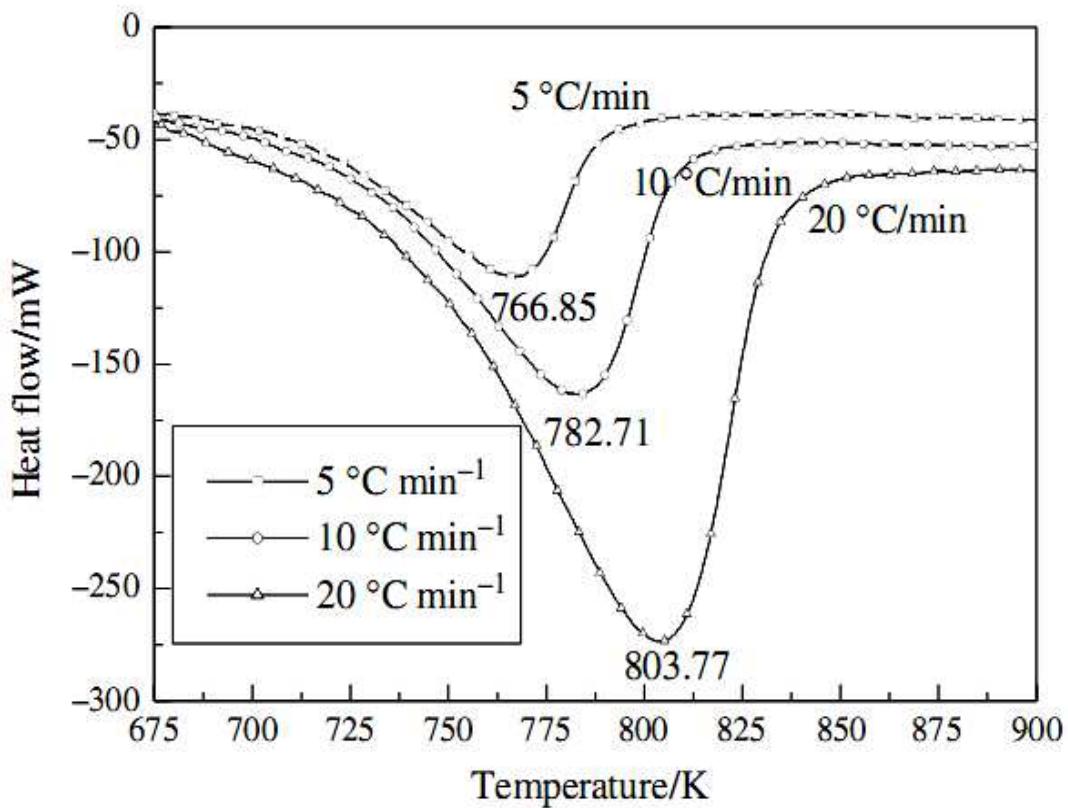
1.II بثبوت درجة حرارة المعالجة:

كما ذكرنا سابقاً أن هناك عدة تحولات طورية لمادة الكاولان في مختلف مجالات درجة الحرارة، ومن بين هذه التحولات تحول الكاولينيت إلى الميتاكلولينيت حيث أن الشكل III.3 يبين منحنى التحليل الحراري التقاضلي لمحشو^ك الكاولان بسرع^{تسخ} 5، $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ و $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ و هذا في مجال درجة حرارة تحول الكاولينيت إلى الميتاكلولينيت فقط. إن ما يمكن استنتاجه من هذا المنحنى هو أن درجة حرارة التحول الطوري من الكاولينيت إلى الميتاكلولينيت تتزايد من 766°K إلى 803°K بتزايد سرعة التسخين من 5 إلى $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

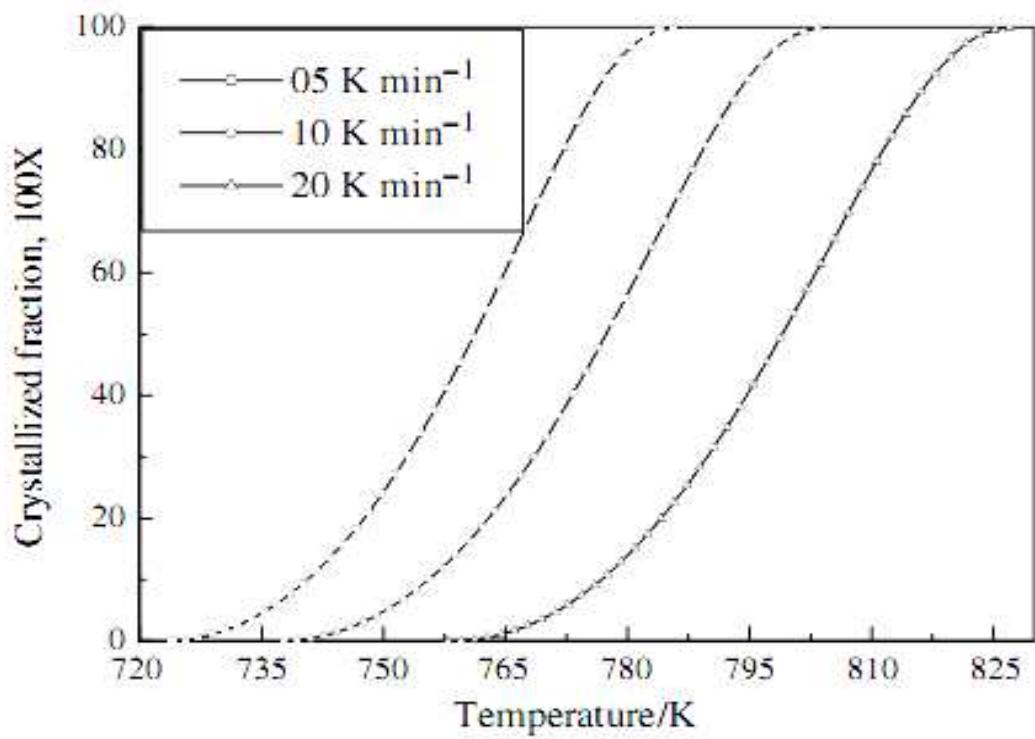
لحساب طاقة التنشيط يجب حساب المقدار x الذي يمثل النسبة المئوية الميتاكلولينيت المتشكلة بدلالة درجة حرارة المعالجة لمختلف سرعات التسخين، يحسب المقدار x من منحنيات التحليل الحراري التقاضلي حيث يمثل حاصل قسمة مساحة النبض الماصل للحرارة لغاية درجة حرارة معينة (A_T) على كل مساحة نبض التحول A_0 . الشكل III.4 يبين تغير قيمة x المحسوبة لمحشو^ك الكاولان باختلاف سرعات التسخين.

انطلاقاً من الشكل III.4 يمكن حساب سرعة تزايد نسبة نمو الميتاكلولينيت حيث أن الشكل III.5 يوضح سرعة تزايد نسبة نمو الميتاكلولينيت بدلالة الزمن لمحشو^ك الكاولان لمختلف سرعات التسخين. يبدو واضحاً أن سرعة تشكل الميتاكلولينيت تزداد بزيادة سرعة التسخين، حيث أن سرعة تشكيل الميتاكلولينيت تكون أكبر عند سرعة التسخين $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ، بالمقابل فإن مدة تشكيل الميتاكلولينيت تتناقص بزيادة سرعة المعالجة حيث تكون أطول مدة عند سرعة التسخين $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

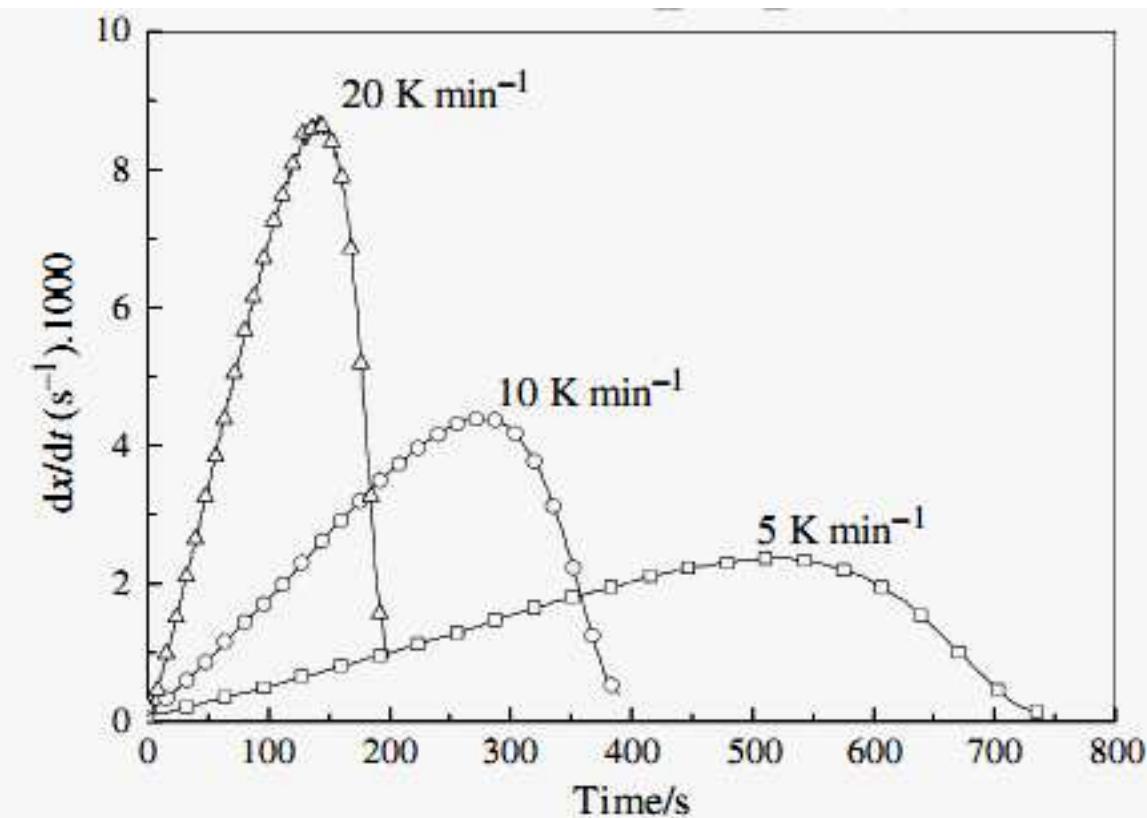
يتمثل الشكل III.6 تغيرات الدالة $\ln(dx/dt)/T^1$ عند قيمة محددة لنسب الميتاكلولينيت المشكلة (x)، هذا عند مختلف سرعات التسخين. كما هو واضح فالمنحنى خطٌ. بالاعتماد على المعادلة (6) يمكن استنتاج قيمة الطاقة وذلك بحساب ميل المنحنى و هي موضحة في الجدول III.1. يتبيّن من الحسابات أن متوسط قيمة طاقة تحول الكاولينيت إلى ميتاكلولينيت هي $174.69 \text{ kJ mol}^{-1}$.



الشكل III.3: منحني التحليل الحراري التفاضلي DTA لمسحوق الكاولان بسرعات تسخين مختلفة . [71]

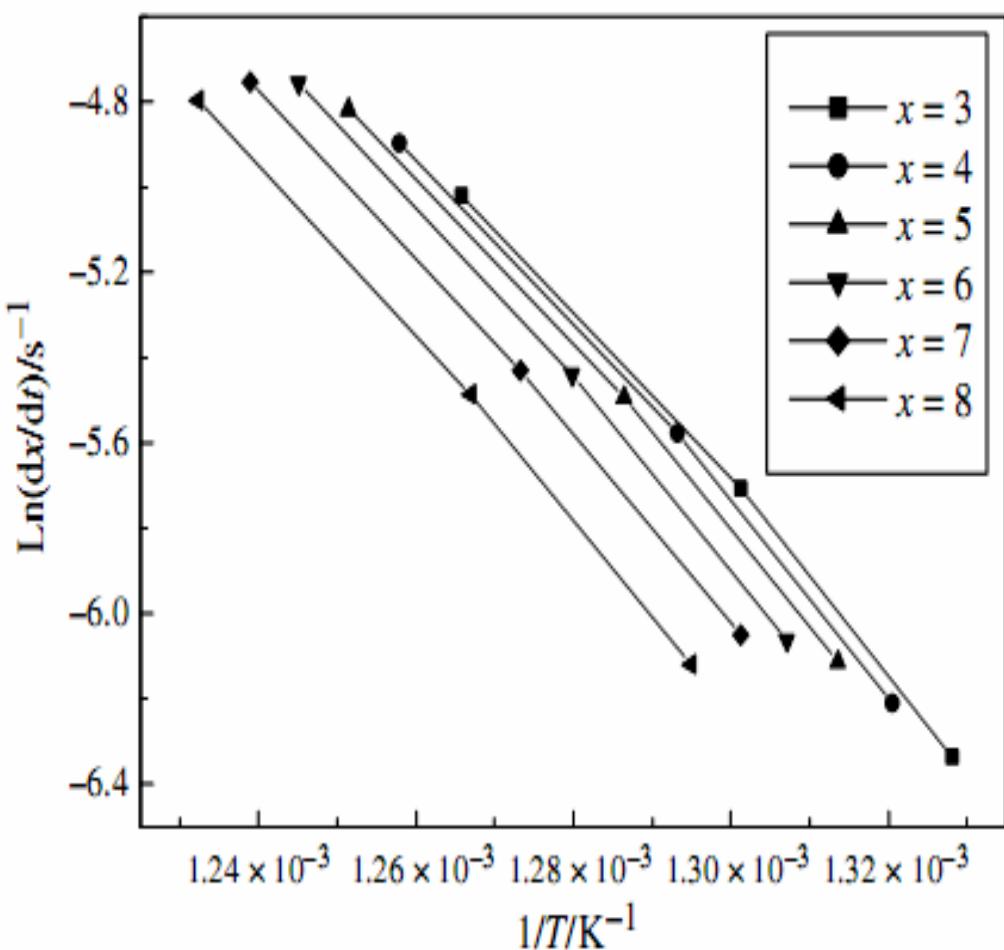


الشكل III.4: تغير قيم x المئوية بدلالة درجة الحرارة لمسحوق الكاولان باختلاف سرعات التسخين . [71]



الشكل 5.III: سرعة تشكل الميتاكلولينيت بدلالة الزمن لمسحوق الكاولان لسرعات تسخين مختلفة [71]. بمعرفة قيم الطاقة فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لمختلف سرعات التسخين و هذا عند قيم مختلف $f(x)$ ، الجدول III. 2 يبين النتائج المتحصل عليها لمسحوق الكاولان مكسلنة بسرعة تسخين 20 درجة مئوية لكل دقيقة.

معامل افرمي الدال على كيفية التبلور حسبناه باستعمال المعادلة (9)، قيمة معامل افرمي المستنيرة من اجل مختلف سرعات التسخين موضحة في الجدول III. 3. و متوسط هذه القيم هو 1.6 و هي تقترب من القيمة 1.5 و هو ما بين أن تكون الميتاكلولينيت انطلاقاً من الكاولان يتم بطريقة الانشار الحجمي.



الشكل III.6: تغيرات الدالة $\ln(dx/dt)$ عند قيمة محددة لنسب الميتاكولنيت المشكّلة (x). [71]

<i>x</i>	<i>r</i>	<i>E/kJ mol⁻¹</i>
0.1	0.998	176.54
0.2	0.997	175.77
0.3	0.998	175
0.4	0.998	173.76
0.5	0.998	172.66
0.6	0.999	174.04
0.7	0.999	172.65
0.8	0.999	174.90
0.9	1	176.87

الجدول 1.III: قيم الطاقة *E* لمختلف نسب تشكيل الميتاكولنит [71].

<i>x</i>	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.8	0.9
$\ln[k_0 f(x)]$	21.78	21.76	21.65	21.42	21.19	20.99	21.15	21.08

الجدول 2.III: قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ و هذا عند قيم مختلف *(x)* لمسحوق الكاولان مكلسنة بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [71].

Φ^1 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	5	10	20
<i>n</i>	1.6	1.59	1.61

الجدول 3.III: قيم معامل التنوي *n* لمختلف سرعات التسخين [71].

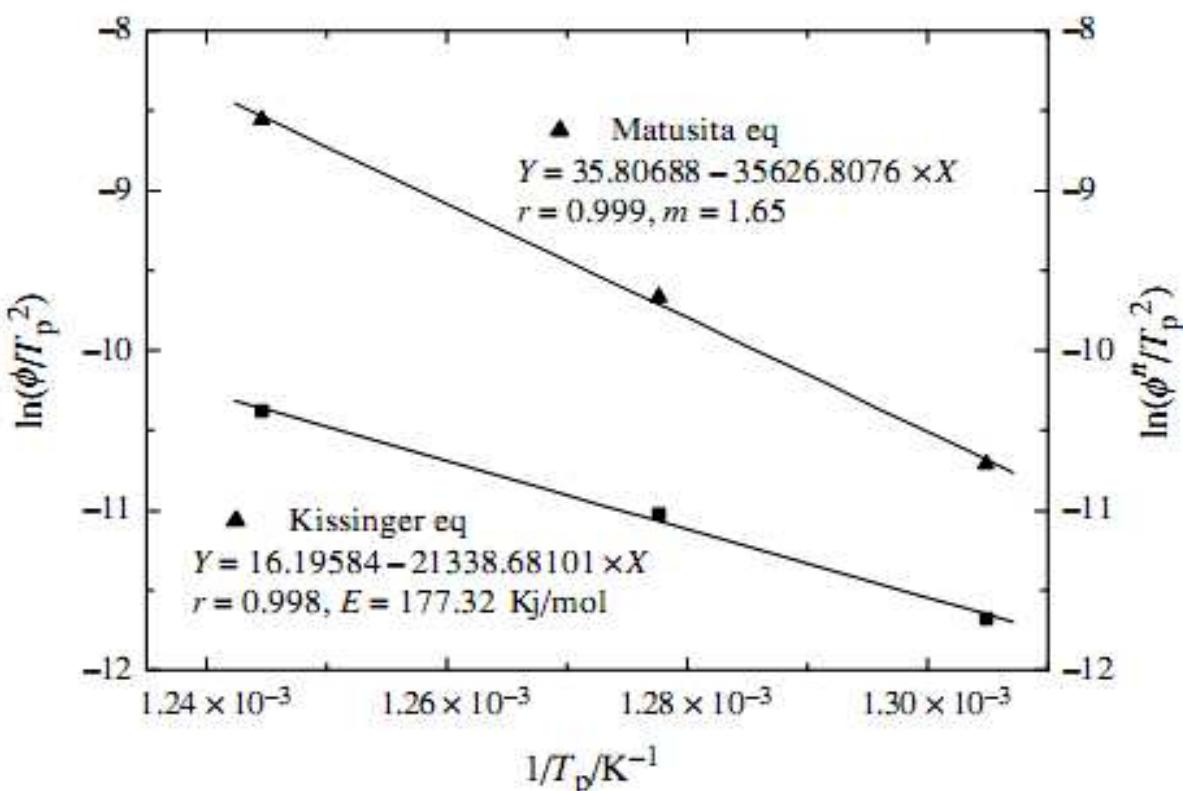
باستعمال المعادلة (10) نحسب قيمة معامل التذبذب الذري $K_0 = 2.68 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$ حيث نجدها.

2.II بعدم ثبوت درجة حرارة المعالجة:

أ) التحليل الحراري التفاضلي : DTA

يمكن حساب طاقة تشكيل الميتاكولنิต و كذا معامل التشكيل استنادا إلى نتائج المعالجة الحرارية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي غير الكهرومومية وذلك بالاعتماد على المعادلات السابقة.

الشكل 7.III. يبين $(\ln(\phi^n/(T_p)^2))$ و $(\ln(\phi^n/(T_p)^2))$ بدلالة $1/T_p$ [2] و منه يتم حساب طاقة التنشيط بالاعتماد على المعادلة (17) وذلك بحساب الميل فنجد لها $177.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، بمقارنتها بما تحصلنا عليه باستعمال طريقة ليجيري (ثبوت درجة حرارة لمعالجة) $174.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ فالنتائج متقاربة جداً. قيم هذه الطاقة بالنسبة للعديد من الباحثين تكون محسورة في المجال $140 - 250 \text{ kJ mol}^{-1}$ [72-74]. الاختلاف في قيم طاقة تحول الكاولينيت إلى الميتاكاولينيت راجع إلى عدة عوامل منها بنية الكاولان، الشوائب و سرعة التسخين. لقد وجدنا كذلك قيم n و m بالاعتماد على المعادلة (18) و هما 1.65 و 1.6 على الترتيب و تبين هذه النتيجة قطعياً بان آلية النمو الحبيبي عند تشكيل الميتاكاولينيت هي الانتشار الحجمي كما وجدناها سابقاً.



الشكل 7.III: بيان $(\ln(\phi^n/(T_p)^2))$ و $(\ln(\phi^n/(T_p)^2))$ بدلالة $1/T_p$ [71].

ب) التحليل الحراري الكتلي TG:

كما اشرنا سابقاً أنه يمكن حساب طاقة التنشيط انطلاقاً من نتائج التحليل الحراري الكتلي حيث يبين الشكل 8.III.a) تغيرات قيم درجة التحويل المئوية بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرعات التسخين، (b) تغيرات سرعة تنافص الكتلة DTG بدلالة الزمن t لمختلف سرعات التسخين. نلاحظ أن سرعة تنافص الكتلة تتزايد بتزايد سرعة التسخين وتكون أكبر عند سرعة التسخين $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ عكس مدة تنافص الكتلة فتكون أكبر عند درجة التسخين الأصغر $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

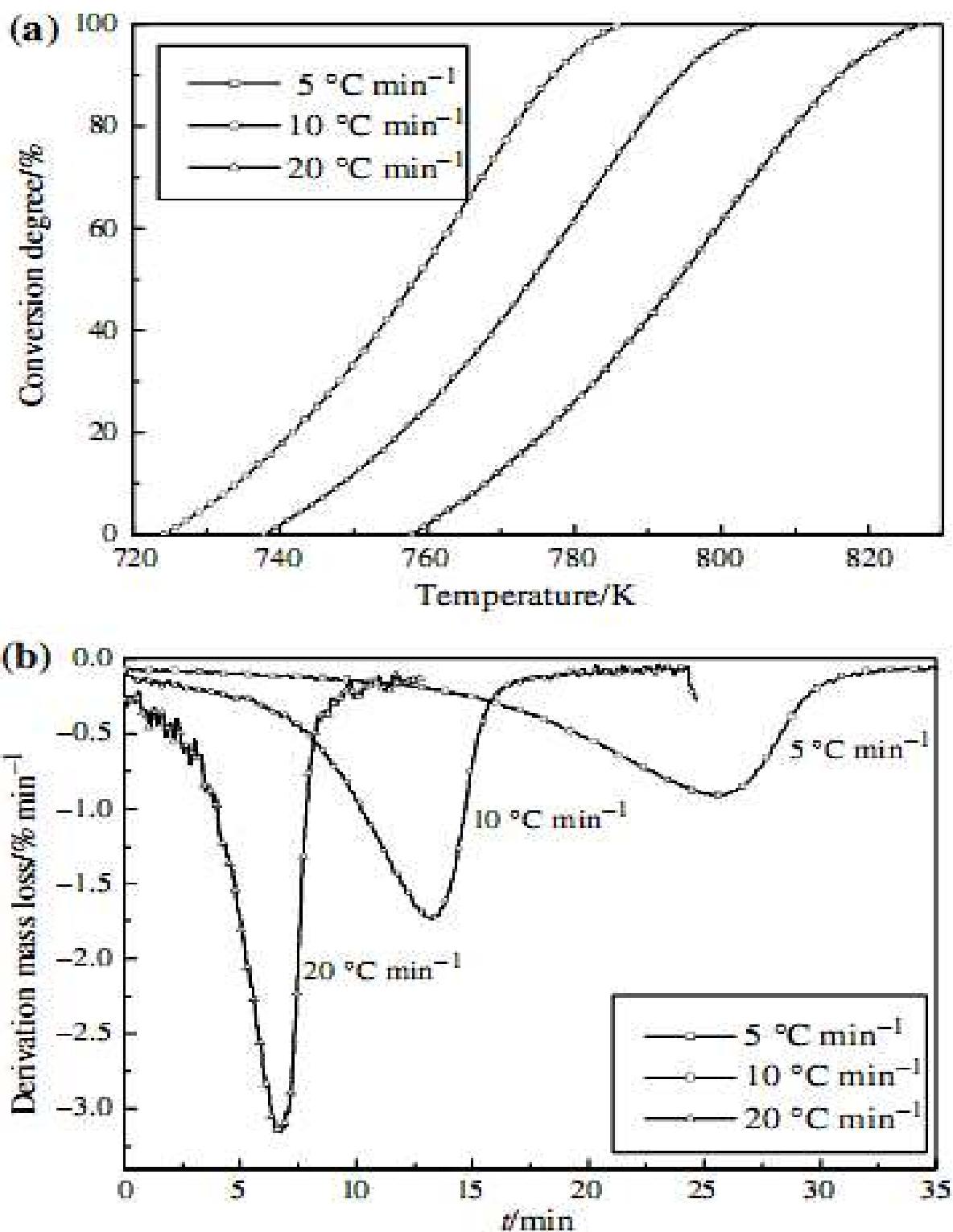
بالاعتماد على المعادلة (22) يمكن حساب طاقة التنشيط وذلك برسم تغيرات $\ln(-DTG)$ بدلالة مقلوب الكتلة $1/T$ لمختلف سرعات التسخين لنفس قيمة درجة التحويل y . يمثل الشكل 9.III. تغيرات $\ln(-DTG)$ بدلالة مقلوب الكتلة $1/T$ لمختلف سرعات التسخين لنفس قيمة y المئوية 20، 40، 60 و 80%. نلاحظ أنها عبارة عن خطوط مستقيمة، نجد قيمة طاقة تشكيل الميتاكاولينيت بحسب ميل هذه المستقيمات حيث نجدها $177.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، فهي بالتقريب تساوي

القيمتين المحسوبتين سابقاً بطريقة كيسنجر و ليجир و هما $177.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $174.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ على الترتيب.

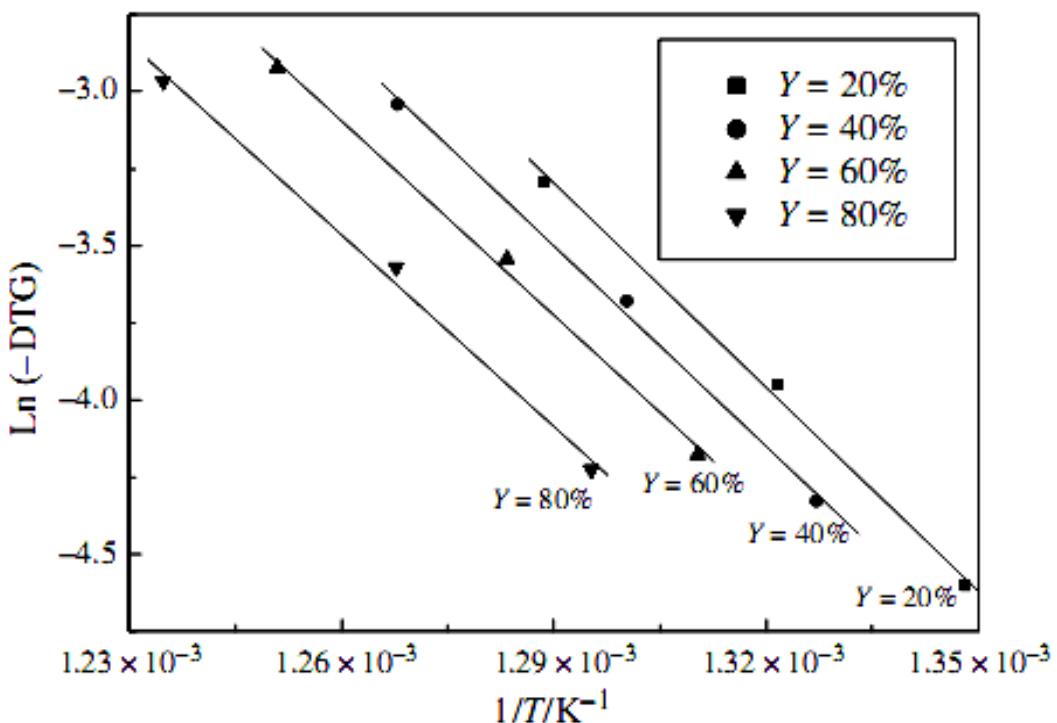
ج) التمدد الطولي الحراري TD:

يمكن حساب طاقة التنشيط بطريقة كيسنجر و اوزواوا (ozawa) بالاعتماد المعادلتين(24،17). يمثل الشكل 10.III و الشكل 11.III بيان تغيرات الدالة الخطية $\ln\left(\frac{\emptyset}{T_p^2}\right)$ و الدالة $\ln(\emptyset)$ بدالة مقلوب درجة الحرارة $1/T_p$ على الترتيب. بعد حساب ميلاً الدالتين الخطيتين السابقتين طاقة التنشيط E تساوي

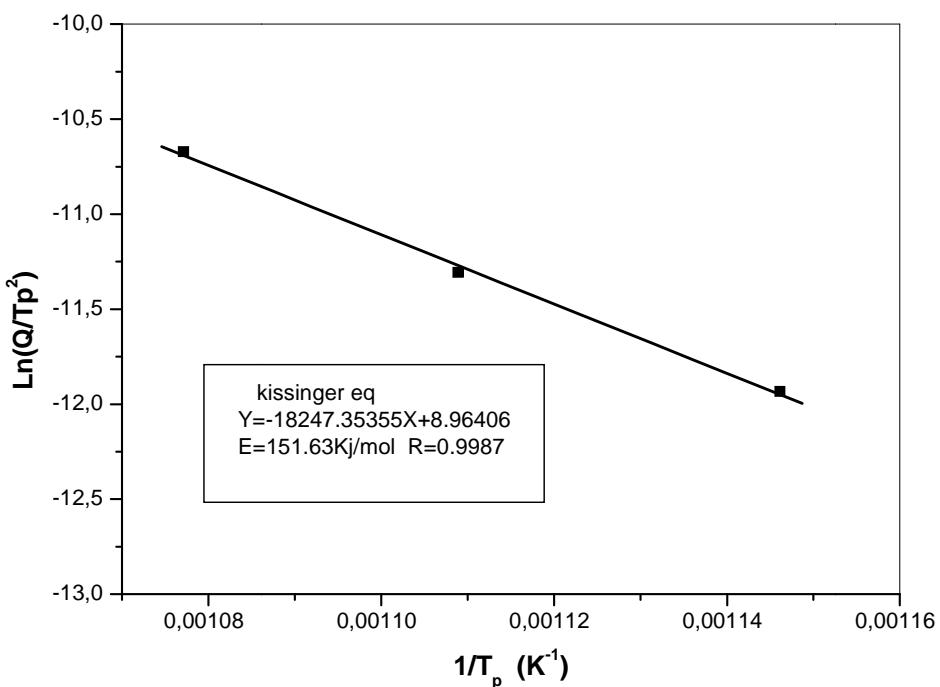
$151.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $166.58 \text{ kJ mol}^{-1}$ بطريقة كيسنجر و اوزواوا (ozawa) على الترتيب. إن النتيجتين اقرب من النتائج السابقة، مما سبق يمكن تلخيص نتائج قيم طاقة التنشيط E في الجدول 4.III حسب اختلاف طريقة الحساب.



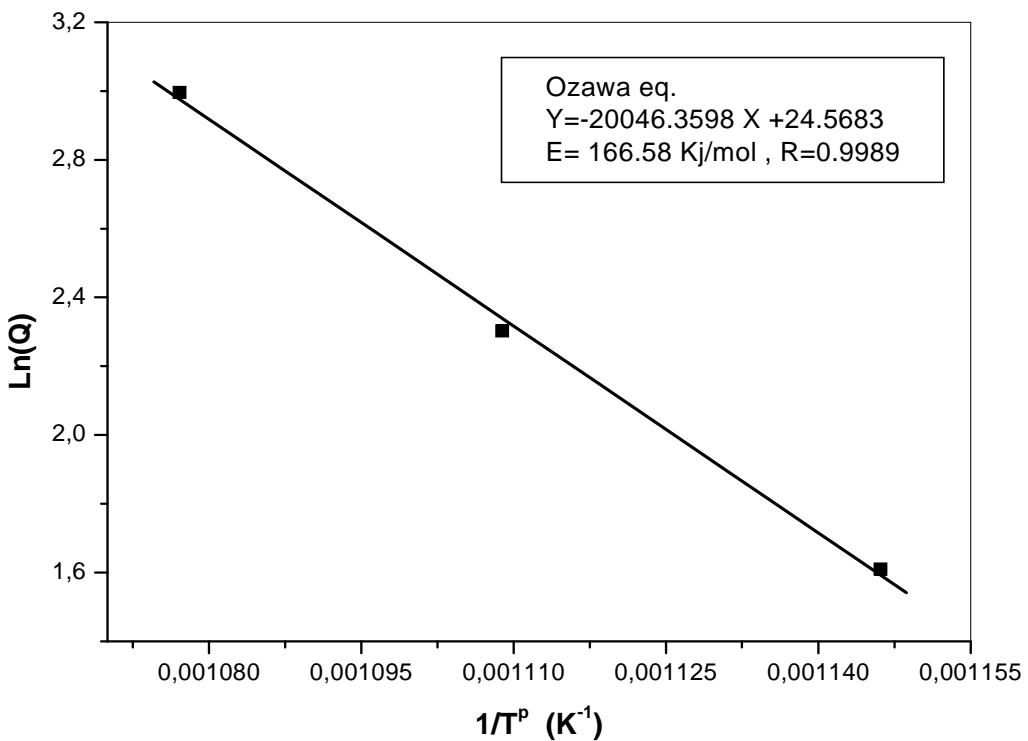
الشكل 8.III: (a) تغيرات قيم درجة التحويل المئوية بدلالة درجة الحرارة ، (b) تغيرات DTG بدلالة الزمن t لمختلف سرعات التسخين [71] .



الشكل 9.III: تغيرات $\ln(-\text{DTG})$ بدلالة $1/T$ لمختلف قيم y [71].



الشكل 10.III: بيان تغيرات الدالة المقلوبة $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$ بدلالة درجة الحرارة $1/T_p$



الشكل 11.III: بيان تغيرات الدالة الخطية $\ln(\emptyset) / T_p$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة

الطريقة	طريقة ليجiero DTA، (Ligero)	طريقة كيسنجر (Kissinger)			طريقة اوزوا TD، (Ozawa)
قيمة طاقة التنشيط $E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	174.69	DTA	TG	TD	166.58
		177.32	177.75	151.63	

الجدول 4.III: قيم طاقة التنشيط E.

الباب الثالث: تلبيد و دراسة العينات المحضررة

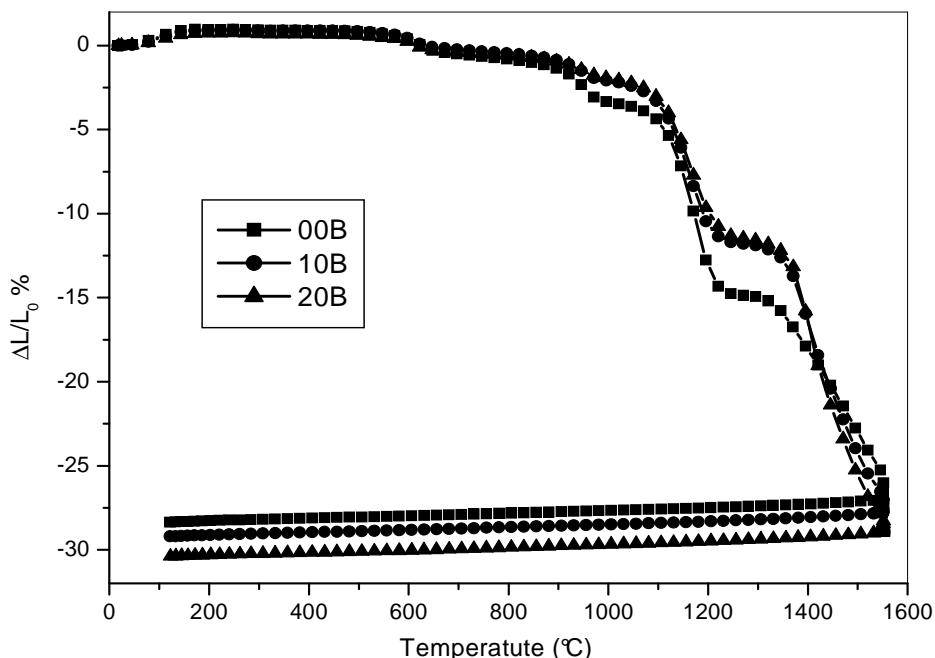
1.III. مقدمة:

تناول في الجزء الأول من هذا الباب التلبيد باستعمال جهاز التمدد الطولي النسبي، سنتطرق إلى التحولات الطورية للمساحيق المحضررة (الكاولان+البيهوميت)، ثم تأثير كل من درجة الحرارة، زمن التلبيد و كذا تركيز البيهوميت على نسبة التلبد و الكثافة الحجمية، أما الجزء الثاني فمنا بدراسة تأثير تركيز البيهوميت على الخواص الميكانيكية.

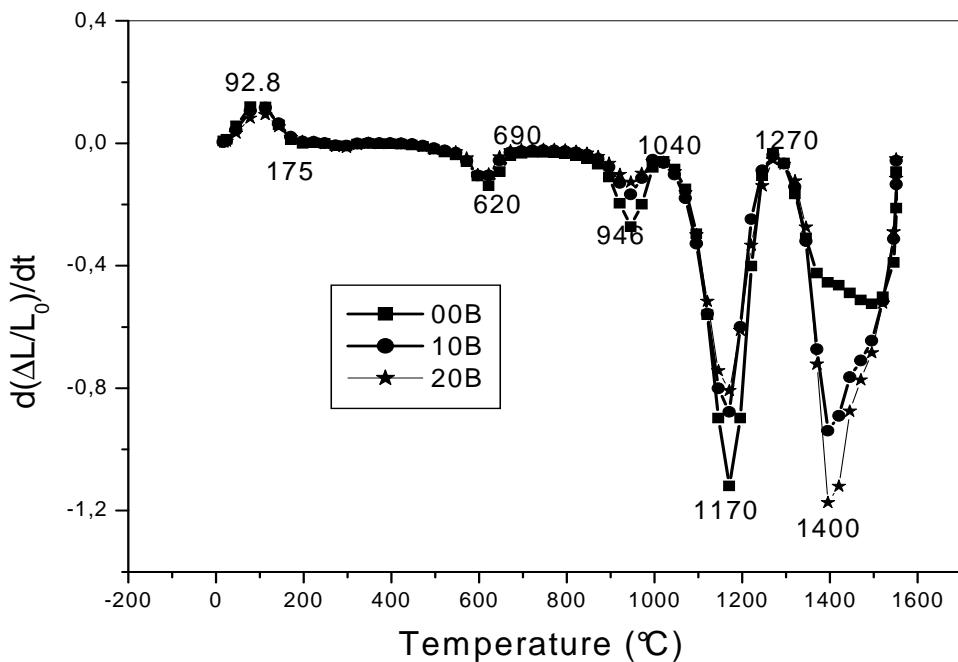
2.III. التحولات الطورية للعينات المحضررة:

يبين لنا الشكل 12.III، 13.III. التمدد الطولي النسبي وتفاصله بدالة درجة الحرارة للعينات KB، KB10%B و KB20%B تحت سرعة تسخين ثابتة لغاية الدرجة 1550°C . إن التحولات الطورية الملاحظة بدالة تغير درجة الحرارة يمكن تلخيصها كالتالي:

- ❖ تمدد طولي نسبي عند درجات حرارة أقل من 180°C ناتج عن خروج ماء الرطوبة و تحول الكاولان إلى كاولينيت، تكون سرعته أعظم عند 92.8°C .
- ❖ تقلص طولي نسبي يتراوح بين 1.4 و 1.2 % يبدأ عند 500°C و ينتهي عند 90°C و تكون سرعة التقلص أكبر ما يمكن عند $T=620^{\circ}\text{C}$ هذا التقلص ناتج عن خروج الماء الداخل في تحول الكاولينيت و عدتها تحول إلى ميتاكولنيت.
- ❖ تقلص طولي ثاني بين الدرجتين $T=890^{\circ}\text{C}$ و $T=1040^{\circ}\text{C}$ و تكون سرعة هذا التقلص عظمى عند $T=946^{\circ}\text{C}$ وهو ناتج عن التحولات الطورية التي تحدث للميتاكولنيت، بحيث يعطي طور سبينان $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ لا بلوري.
- ❖ مباشرة بعد نهاية المرحلة السابقة يبدأ التقلص النسبي الناتج عن تحول السبينان إلى أكسيد السيلكون اللابلوري و ميليت أولي و ينتهي عند الدرجة 1270°C و تكون نسبة التقلص أكبر ما يمكن للعينة KB.
- ❖ تقلص طولي ناتج عن تكون الميليت الثانوى الناتج عن تفاعل الألومين مع أكسيد السيلikon المتحرر من الميتاكولنيت و تكون نسبة التقلص أكبر عند الدرجة 1400°C .



الشكل III.12: التمدد الطولي النسبي بدلالة درجة الحرارة للعينات KB، KB10%B و KB20% B تحت سرعة تسخين ثابتة.



الشكل III.13 : تفاضل التمدد الطولي النسبي بدلالة درجة الحرارة للعينات KB، KB10%B و KB20% B تحت سرعة تسخين ثابتة.

III. 3. تأثير تركيز البيهوميت على الكتلة الحجمية ونسبة التلبيد:

في دراستنا لتأثير نسبة تركيز البيهوميت على الكتلة الحجمية النسبية قبل المعالجة الحرارية وكذا تأثيره على نسبة التلبيد أي بعد المعالجة تحصلنا على النتائج الممثلة في الشكل III.14. ما يمكن استنتاجه هو أن الكتلة الحجمية النسبية قبل المعالجة الحرارية تتراقص بقيم ضئيلة وذلك بزيادة تركيز البيهوميت، أما نسبة التلبيد تزداد بزيادة تركيز البوهيميت إلا أن توافق نسبة البيهوميت بتقريب 54%， تبدأ نسبة التلبيد بالتناقص بنسبة ضئيلة جداً.

III. 4. تأثير درجة الحرارة و الزمن على نسبة التلبيد:

إن عملية تلبيد الميليت تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة نظراً لأن معامل انتشار الألومنيوم والسليس ضعيف جداً في الميليت [46]، وهذا الفرق في درجة حرارة المعالجة يرجع أساساً إلى نسبة الشوائب في الكاولان حسب الباحث شنايدر فإن تكوين الميليت عند درجات الحرارة الأقل من 1300°C يتعلّق بأبعاد الحبيبات وعيوب البنية للمواد الأولية، في درجات الحرارة الأعلى من 1300°C يصبح تأثير الشوائب أكبر. هذا ما أكدّه الباحث كيمينا مي [75] فعند إضافته لنسبة 2% من أكسيد الحديد الثلاثي تحصل عند درجة الحرارة 1600°C على خليط من الميليت والألومنين ولم يحصل على ميليت نقى. كذلك الباحث تشنين و فريقيه [76] عند استعمالهم كاولان ماليزيا التي تحتوي في تركيبها الكيميائي على النسبة 1.0 % وزناً من Fe_2O_3 تحصلوا عند درجة الحرارة 1600°C على ميليت نقى. إذا نظرنا إلى التركيب الكيميائي للكاولان المحلية نجد أنها تحتوي على النسبة 0.34 % وزناً من أكسيد الحديد، إذن فوجود أكسيد الحديد الثلاثي ولو بكميات ضعيفة يؤثر في تشكيل الميليت.

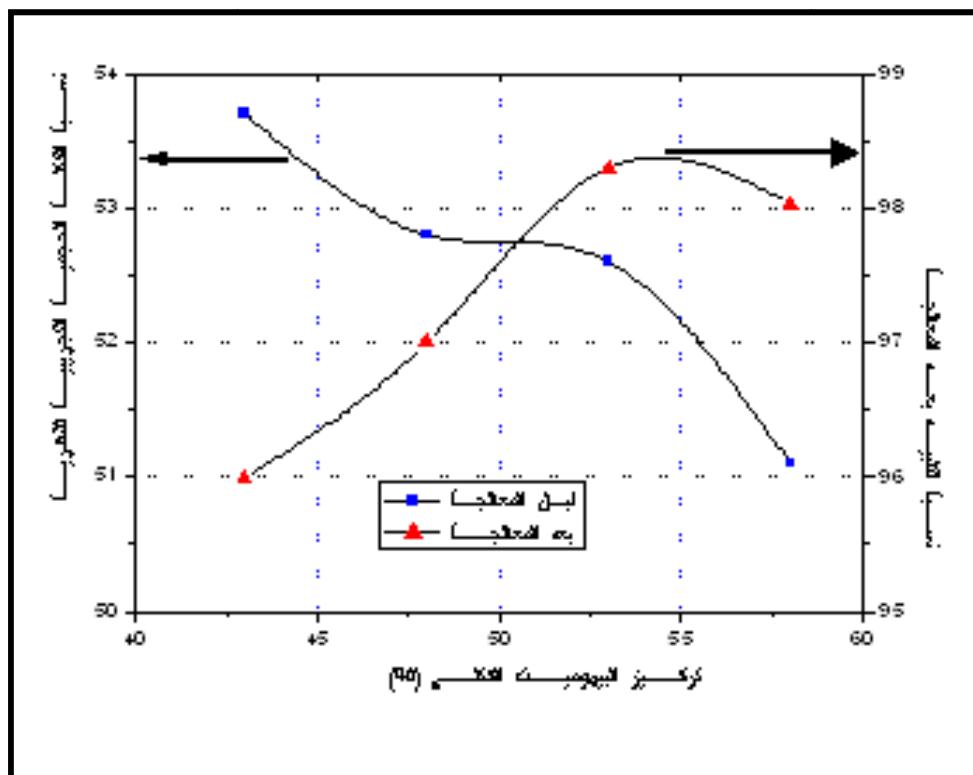
لدراسة تأثير درجة الحرارة على نسبة التلبيد قمنا بتلبيد مجموعة من العينات لها نفس التركيب (KB00B) لمدة 1h عند درجات حرارة مختلفة 1500، 1550، 1550 و 1600°C. الشكل III.15 يبيّن طيف

انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة لزمن قدره 1h و هذا لدرجات حرارة تلبيـ (1500، 1550 و 1600°C). إن ما يمكن استنتاجه من هذا الطيف هو ما يلي:

➤ عند الدرجة 1500°C خطوط الانعراج للميليت واضحة تماماً و خطوط الانعراج للألومينا موجودة لكن بشدة ضعيفة جداً.

➤ عند الدرجة 1550°C خطوط الانعراج للميليت ازدادت وضوحاً و خطوط الانعراج للألومينا تقريباً غير موجودة.

➤ عند الدرجة 1600°C لم يتغير شيء و هذا يعني أن التفاعل بين الألومينا والسيليس قد انتهى عند الدرجة 1550°C وأنه تحول كلـا إلى الميليت، يمكن القول بأن الدرجة 1550°C كافية لإنهاء التفاعل و الحصول على الميليت.



الشكل. 14.III تغيير نسبـة الكـثـافةـ الحـجمـيـةـ التجـريـبيـةـ للكتلةـ الحـجمـيـةـ النـظـريـةـ بدـلاـلـةـ تـركـيزـ الـبـيهـومـيـتـ قـبـلـ وـ بـعـدـ الـمـعـالـجـةـ الـحـارـارـيـةـ .

الشكل III. 16. يـبيـنـ التـغـيـرـ النـسـبـيـ الطـولـيـ وـ تـفـاضـلـهـ لـلـعـيـنـاتـ KB20B، KB10B، KB00B بـدـلاـلـةـ الزـمـنـ عـنـ درـجـةـ حـرـارـةـ ثـابـتـةـ $T=1550^{\circ}\text{C}$ سـخـنـتـ بـنـفـسـ السـرـعـةـ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ وـ يـمـكـنـ تـلـخـيـصـ نـتـائـجـ ماـ تـبـيـنـهـ الـمـنـحـنـيـاتـ فـيـماـ يـلـيـ:

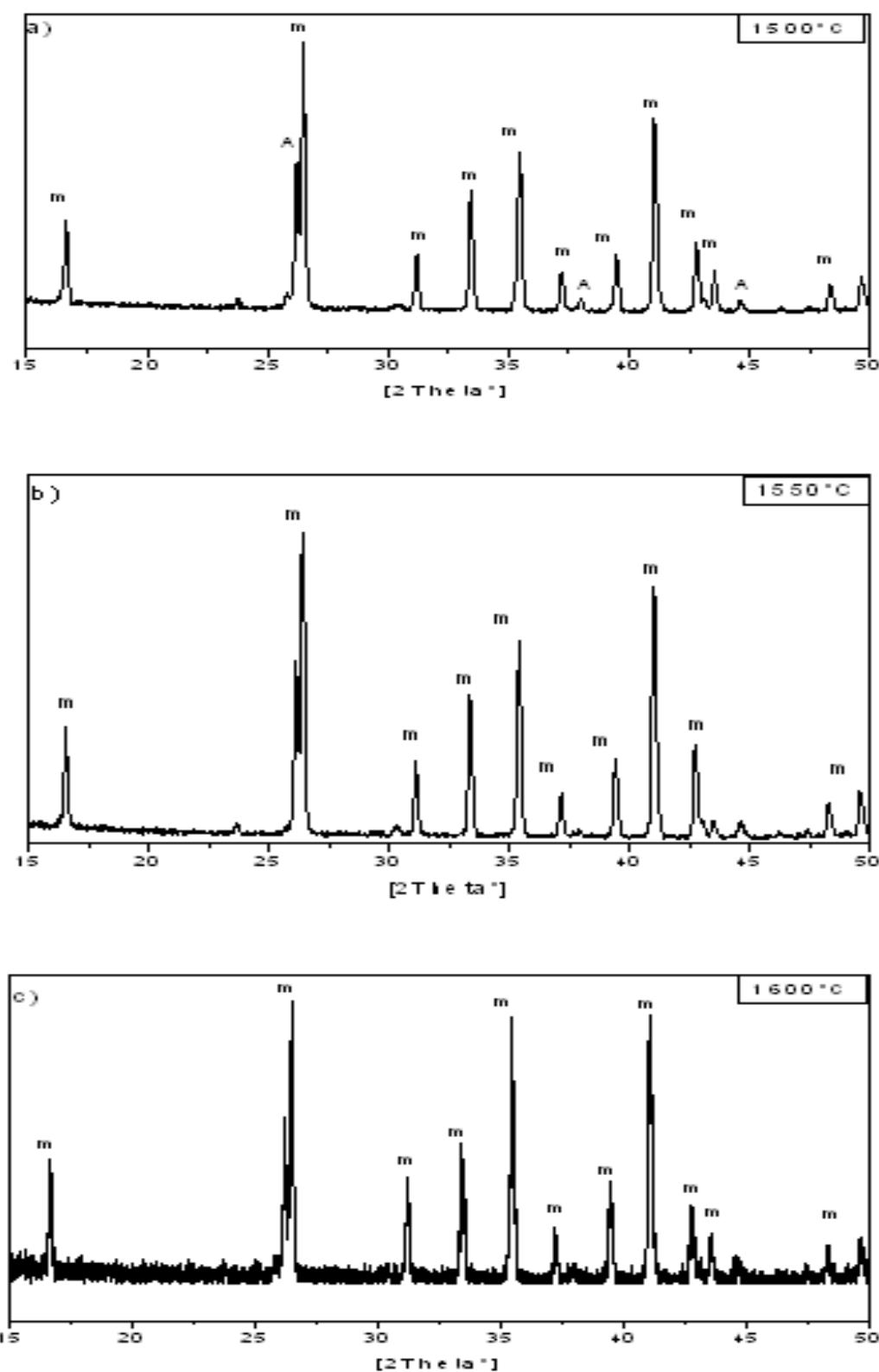
✓ لمـدةـ سـاعـةـ بـزيـادـةـ تـركـيزـ الـبـيهـومـيـتـ يـنـقـصـ مـقـارـنـ مـقـارـنـ التـقـلـصـ الطـولـيـ النـسـبـيـ الكـلـيـ، فـمـنـ 3% لـلـعـيـنـةـ ذاتـ التـركـيزـ صـفـرـ إـلـىـ 2% فـقـطـ لـلـعـيـنـةـ KB20B .

✓ تـنـقـصـ سـرـعـةـ التـقـلـصـ الطـولـيـ النـسـبـيـ بـزيـادـةـ تـركـيزـ الـبـيهـومـيـتـ.

✓ عـنـ بـداـيـةـ التـلـبـيـدـ يـكـونـ مـقـارـنـ التـقـلـصـ النـسـبـيـ الطـولـيـ أـكـبـرـ لـلـعـيـنـاتـ ذاتـ التـركـيزـ الأـكـثـرـ فـمـنـ 27% تـقـرـيبـاـ لـلـعـيـنـةـ KB20B إـلـىـ 24% فـقـطـ لـلـعـيـنـةـ KB00B .

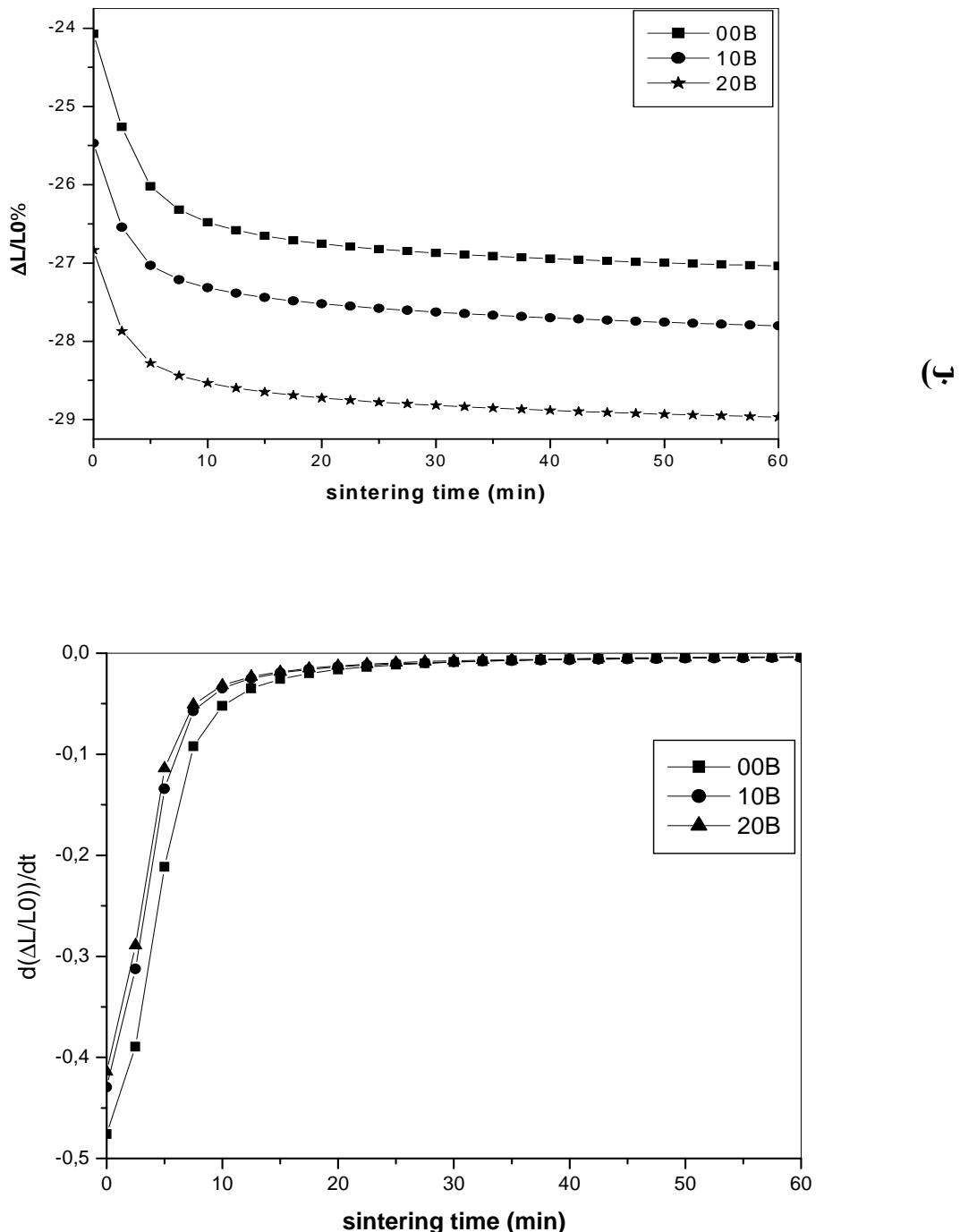
✓ سـرـعـةـ التـقـلـصـ تـنـاقـصـ بـسـرـعـةـ كـبـيرـةـ بـزيـادـةـ الـزـمـنـ لـكـلـ الـعـيـنـاتـ .

✓ تـؤـولـ سـرـعـةـ التـقـلـصـ إـلـىـ الصـفـرـ وـ هـوـ مـاـ يـعـنيـ زـمـنـ 1ـسـاـ كـافـيـ لـعـمـلـيـةـ تـلـبـيـدـ الـعـيـنـاتـ .



الشكل 15.III: طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المبلدة لزمن قدره 1h و هذا لدرجات حرارة تلبيد مختلفة: a . 1500 °C (b . 1550 °C (c . 1600 °C

(٦)

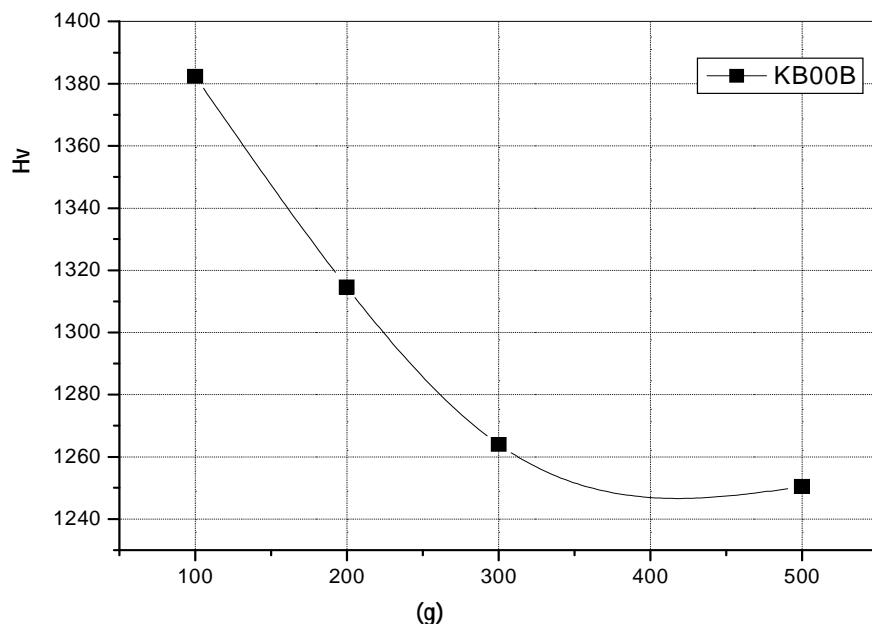


الشكل III.16: التغير النسبي الطولي و تفاضله للعينات KB20B ، KB10B ، KB00B بدلالة الزمن عند درجة حرارة ثابتة $T=1550^{\circ}\text{C}$ سخنت بنفس السرعة $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

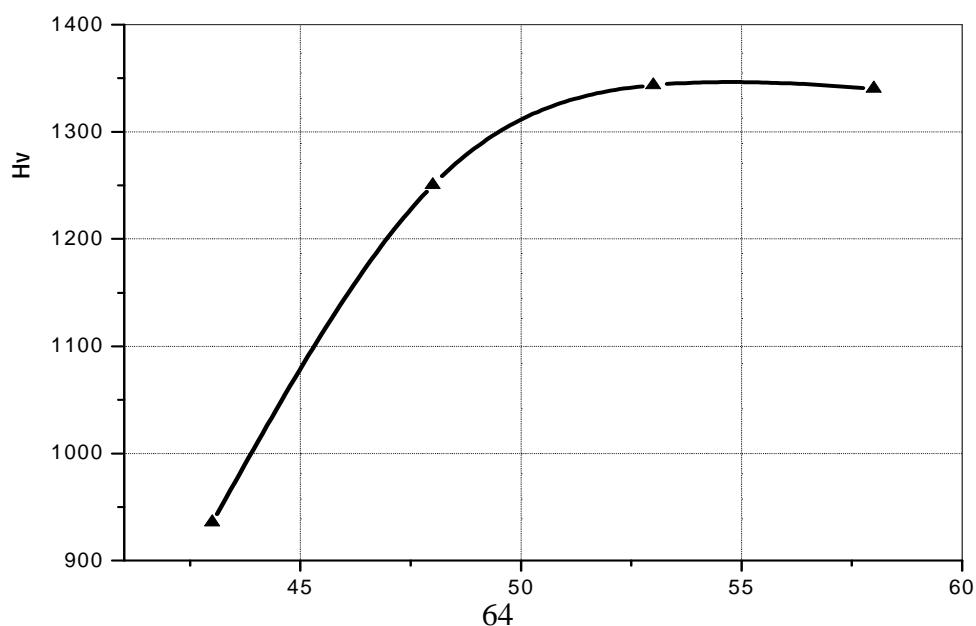
5.III. دراسة الخواص الميكانيكية:

تناولنا في هذا العنصر دراسة و قياس معامل الصلادة لفيكرس باستعمال الجهاز Zwick 3210 (Zwick microhardness tester)، حيث قمنا بتطبيق نقل متغير من 100g إلى 500g لنفس العينة واستنتجنا قيمة الصلادة المجهرية من العلاقة السابقة. كما يوضح الشكل III.17. تغير معامل الصلادة

بدالة النقل المطبق، نلاحظ أن معامل الصلادة يتناقص بزيادة قيمة النقل لغاية $P=400\text{g}$ وذلك باختلاف طبيعة السطح، بعدها تبقى نفس القيمة تقريباً وهي القيمة الحقيقة لمعامل الصلادة. تغير معامل الصلادة ليكز بدلالة تغير تركيز البيهوميت موضح في الشكل III.18، حيث يبدو واضحاً من المنحنى أن الصلادة المجهرية تتحسن بزيادة تركيز البوهيميت.



الشكل III.17: منحنى تغير معامل الصلادة بدلالة الكتلة المطبقة للعينة KB00B.



الشكل 18.III: معامل الصلاة لفيكرس Hv (GPa) بدلالة تغير التركيز للبيهوميت عند ضغط قدره .75MP

الخاتمة

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو التوصل إلى تحديد جميع درجات التحولات الطورية لكل من المساحيق الكاولان و الكاولان+بيهوميت، وكذا طبيعة كل طور من الأطوار تم هذا باستعمال عدة طرق مختلفة كالتحليل الحراري التقاضلي الكتلي وكذا التمدد الطول النسبي الحراري.

حساب طاقة تشكل الميتاكولنيت استنادا إلى المبادئ النظرية ونتائج التحليل الحراري التقاضلي، التحليل الحراري الكتلي وكذا نتائج التمدد الطولي الحراري، تم كذلك التعرف على ميكانيزم النمو الحبيبي للميتاكولنيت بالاعتماد على الطرق التالية: طريقة ليجورو (Ligero)، طريقة كيسنجر (Kissinger) و طريقة اوزواوا (Ozawa).

تحضير عينات من الكاولان والبيهوميت بنسب مختلفة، تلبيدها لمدة 1 سا باستعمال جهاز التمدد الطولي الحراري النسبي، ثم دراسة تأثير كل من زمن التلبيد و تركيز البيهوميت على الكتلة الحجمية قبل المعالجة و نسبة التلبيد بعد المعالجة حيث أن زيادة نسبة البيهوميت ترفع من نسبة التلبيد، كما درسنا تأثير درجة حرارة المعالجة وتوصلنا إلى أن الدرجة 1550°C كافية لعملية التلبيد، بالإضافة إلى ذلك تم دراسة تأثير تركيز البيهوميت على الصلادة المجهرية، حيث زيادة تركيز البيهوميت يحسن من قيمة معامل الصلادة.

المراجع

- [1] M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, First published in 1997 by McGraw-Hill, P. 1-576 (2003).
- [2] J. L. Chermant, Les Céramiques Thermomécaniques, Pres. de CNRS, P. 20-40 (1989).
- [3] M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, A. 20 10, P. 1-9 (1996).
- [4] D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, Ed by Marcel Dekker, Inc .New York, (1992).
- [5] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens. eds. Thermophysical Properties of Matter, vol. 2, Thermal Conductivity, Nonmetallic Solids. IFI Plenum Press. New York, (1970).
- [6] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. Septima, Paris. (1996).
- [7] C. bich, Thèse de doctorat, L'Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [8] D. L. Bish, R. B. V. Dreele, Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite, Clays and clay miner., 37, 289-296 (1989).
- [9] J. A. Pask, A. P. Tomsl, J. Am. Ceram. Soc., 74, 67-73 (1991).
- [10] M. Slaughter, W. D. Keller, Am. Ceram. Soc. Bull., 38, 703-707 (1959).
- [11] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, J. Am. Ceram. Soc., 70, 837-42 (1987).
- [12] R. Pampuch, Proc. IXth Conf. Silicate Ind., Budapest, 143 (1968).
- [13] F. Toussaint, J. J. Fripiat, M.C. Gastuche, Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics, J. Phys. Chem., 67, 26-30 (1963).
- [14] K. Okada, N. Otsuka, J. Osaka, Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence, J. Am. Ceram. Soc., 69, C251-C253 (1986)

- [15] K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M. P. Corral, S. De Aza, J. S. Moya, Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study, *J. Mater. Sc.*, 25, 607-612 (1990)
- [16] A. Gualtieri, M. Belloto, G. Artioli, S.M. Clark, Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: mullite formation, *Phys. Chem. Miner.*, 22, 215-222 (1995).
- [17] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya, S. Aza, Aluminium 27 and silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C418-C421 (1988)
- [18] S. Lee, Y. J. Kim, H.-S. Moon, Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841-48 (1999).
- [19] N. S. SORO, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la Kaolinite, Universite de Limoges, (2003).
- [20] A. DEEPAK, A. CHAFFEE, R .F. HOWE, The transformation of kaolin to low silica -X zeolite. *zeolites*, 1997, vol. 19, p359-365.
- [21] K. J. D. MACHENZIE K, I.W. M. BROWN, R. H. MEINHOLD, M.E. BOWDEN, Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si et ^{27}Al solid state NMR : I Metakaolinite . *J. Am.Ceram. Soc.*, vol. 68, n°6, p293-297(1985)
- [22] J. ROCHA, J. KLINOWSKI, ^{27}Si and ^{29}Al magic angle spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite, Physics of chemistry of minerals, , vol. 17, p179-186(1990).
- [23] R. Roy, M. Droy and E. E. Francis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [6] 198-205 (1955).
- [24] J. Lemaitre, M. Bulens and B. Delman, *Proc. Int. Clay. Conf.*, (1975), Edited by S. W. Bailey, Applied Publishing Wilmette, 539-544 (1976)
- [25] J. J. Comer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 [11] 561-63 (1961).

- [26] Brindley G. W., Nakahira M., The kaolinite-mullite reaction series : I, a survey of outstanding problems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 311-314 (1959)
- [27] D. X. Li. and W. J. Thomoson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[10] 2328-87 (1991).
- [28] K. H. Schüller, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63, 102-17 (1964)
- [29] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, *Acta Metall. Mater.*, 42, 489-495 (1994)
- [30] F. J. Klug, S. Prochazka, R. H. Doremus, Al₂O₃-SiO₂ phase diagram in the mullite region, *Ceram. Tr.*, 6 ; Mullite and mullite matrix composites. Edited by R. F. Davis, J. A. Pask and S. Somiya, *Am. Ceram. Soc., OH*, 15-43 (1990)
- [31] O. Castellein, Influence de la vitesse de traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide, thèse de l'Université de Limoges n°60 (2000).
- [32] Lundin S. T., Studies on triaxial whiteware bodies, Almquist and Wiksell, Stockholm (1959).
- [33] K. H. Schüller, Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. With Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963)
- [34] C. W. Burnham, "Crystal Structure of Mullite Ceramics", Inst. Washington Yearb, 63, p. 223-27 (1963-64).
- [35] H. Saalfed, W. Guse, Neuses, *Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 4, P. 145-50 (1981).
- [36] P. Boch, T. Chartier, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [10] 2448-52 (1991)
- [37] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2519-25 (2000)
- [38] T. Mah and K. S. Mazdiyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[10]699-703 (1983).
- [39] R. Angel and C. T. Prewitt, *Amer. Min.*, 71, 1476-82 (1986).

- [40] Oostuka, T., Hamano, Tsutsumi, K. and M. Kurano, Cristallisation of Al₂O₃-SiO₂ glass fiber and effect of ZrO₂ and CrO₃ additions on the crystallisation. J. Ceram. Soc. Japan, 1996, 104, 301-307.
- [41] H. Schneider, S. Komarneni, Mullite, Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH.
- [42] S. Achour and A. Harabi, 3rd ICEMP , Edited by Faculty of Eng , P.486-489 (1997)
- [43] H. Schneider, A. Majdic, Ceramurgia Int. 5, 31–36 (1979)
- [44] H. Schneider, A. Majdic, Ceramurgia Int. 6, 32–37 (1980)
- [45] H. Schneider, U. Hornemann, J. Mater. Sci. 16, 45–49 (1981)
- [46] S. KANZAKI, H. TABATA, T. KAMUZAXWA and S. OHTA, J. Am Ceram .Soc .**68**, C6-C7, (1985).
- [47] M. G. ISMAIL, Z. NAKAL and S. SOMIYA, J. Am. Ceram. Soc., **70**, C7-C8, (1987)
- [48] M. ITOH, K. HAMANO and S. OKADA, In ABSTRACTS of the Third autumn symposium on Ceramics, Cer .Soc Jpn., (1990).
- [49] T. KAMAZAWA, S. KANZAKI, S OHTA and H.TABATA, J. Am. Ceram .Soc Jpn, **96**, (1988)
- [50] H. SCHNIDER, K. OKADA, "Mullite and Mullite Ceramics ", Edition John willey & sons, New York, P.100-220 (1994)
- [51] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. MA. Rincón, J. Eur. Ceram. Soc., 26 1647-1652(2006)
- [52] K. Matusita, K. Miura, T. Komatsu, Thermochim. Act. 88, 283–288 (1985)
- [53] R. A. Ligero, J. Vazques, M. Casas-ruiz, R. Jiménez-garay, J. Mater. Sci., 26 211–215(1991)
- [54] Kissinger HE. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. J Res Natl Bur Stand. 1956; 57:217–21

- [55] Matusita K, Sakka S. Kinetic study of the crystallisation of glass by differential scanning calorimetry. *Phys Chem Glasses*.1979; 20: 81–4.
- [56] Matusita K, Sakka S, Matsui Y. Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.*, 1975; 10: 961-6.
- [57] Matusita K, Sakka S. Kinetic study of the crystallisation of glass by Differential thermal analysis –criterion on application of Kissinger plot. *J. Non-Cryst. Solids*, 1980;38-39:741-6.
- [58] Zhu B, Fang B, Li X. Dehydration reaction and kinetic parameters of gibbsite. *Ceram. Int.*, 2010; 36:2493–8
- [59] Ptáček P, Kubátová D, Havlica J, Brandstetr J, Šoukal F, *Powder Tech-nol*.2010;204:222–7.
- [60] Sestak J. Thermal analysis, part D: thermo physical properties of solids, their measurements and theoretical thermal analysis, 1984.
- [61] T. Ozawa, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2(1970)301.
- [62] G. Cizeron, le Frittage, Institut de Céramique Française .France (1968).
- [63] Suk-Joong L. Kang “Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure”, Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford.
- [64] Y. Jorand, Thèse d’etat, INSA, Lyon (1991).OX2 8DP, P. 40-220 (2005).
- [65] J. Surugue, Techniques Générales du laboratoire de physique, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, paris France (1976).
- [66] J. Peyssou, le Frittage, Institut de Céramique Française France 42, (1984).
- [67] M. D. Sacks and J. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, P .60-64(1982)
- [68] B. L. Metcalfe and J. H. Sant, *J. Br .Ceram. Soc.*, 74 P. 193-196 (1975)
- [69] D. Y. Jeng and M. N. Rahaman, *J. Mater. Sci.*, 28, 4910-4913, (1993)

- [70] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot and F. Valdivieso, Applied clay science, 38, 304-310, (2008)
- [71] F. Sahnoune, N. Saheb, B. Khamel, and Z. Takkouk, J. Therm. Anal. Calorim, DOI10.1007/s10973-011-1622-6.
- [72] Saikia N, Sengupta P, Gogoi PK, Borthakur PC. Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment Plant sludge. Appl ClaySci. 2002; 22:93–102
- [73] Traoré K, Gridi-Bennadji F, Blanchart P. Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite. Thermochim Acta. 2006; 451:99-104
- [74] Ptácek P, Soukal F, Opravil T, Nosková M, Havlica J, Brandstetr J, The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by effluent gas analysis technique, Powder Technol. 2010;203:272–6.
- [75] R.H.G.A. Kiminami, European Ceram. Soc., Fourth Conference Riccione, Italy, (1996).
- [76] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, Ceramics International, 26 715-720(2000).