

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل
Université Mohammed Essedik Ben Yahia JIJEL
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي
Faculté Des Sciences Exacte Et Informatique
قسم الفيزياء
Département De Physique



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الفيزياء
تخصص فيزياء المواد
تحت عنوان

تحضير ودراسة مادة خزفية مكونة أساسا من السيليس و أكسيد الكالسيوم

من طرف الطالبة
بوديبة قمر

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل	أستاذة محاضرة	بودريوع وردة
مشرفا	جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل	أستاذ	بوزرارة فرحات
ممتحنا	جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل	أستاذة محاضرة	مجم نبيلة

2022-2021

إهداء

{ وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا }

سورة طه - الآية 114

أحمد الله عز وجل وأشكره الذي أنار لي طريق العلم ومنحني القدرة
والصبر ووفقني في إنجاز هذا العمل المتواضع الذي أهديه
إلى من كانا مصدرا قوتي و سندي إلى أعز الناس على قلبي أمي و أبي
أطال الله في عمرهما و حفظهما
إلى معلمي و جميع أساتذتي عبر كل المراحل التعليمية، أنحني أمامكم
لأقول لكم شكرا جميعا
إلى من وقفوا معي دائما سندي في الحياة إخوتي وأخواتي و جميع عائلتي
حفظهم الله و رعاهم
إلى رفقاء دربي إلى من وجدت فيهم نعمة الأخوة إلى من كانوا معي في
جميع أوقاتي أصدقائي و رفقائي الأعزاء أدامهم الله لي و رعاهم

شكر و تقدير

باسم الله الرحمن الرحيم و الصلاة و السلام على أشرف المرسلين سيدنا
محمد صلى الله عليه و سلم إن الشكر و الحمد لله نحمده حمدا كثيرا طيبا

مباركا

أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى الأستاذ **بوزرارة فرحات**- أستاذ بقسم
الفيزياء كلية العلوم الدقيقة و الإعلام الآلي جامعة جيجل لإشرافه على
هذا البحث و تتبعه المستمر و توجيهاته المفيدة و قد كان له كل الفضل في
وصولي إلى هذه المرحلة. كما أتوجه بالشكر إلى أساتذتنا الكرام لجنة
المناقشة الأستاذة **مجم نبيلة** و الأستاذة **بودريوع وردة**.

و أتقدم بالشكر الخاص إلى جميع عائلتي و أصدقائي و كل من ساعدني
من قريب أو من بعيد

الفهرس

مقدمة عامة.....01

الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات

02.....	مقدمة
02.....	1.I. تعريف الخزفيات
03.....	2.I. أنواع الخزفيات
03.....	1.2.I. الخزفيات التقليدية
03.....	2.2.I. الخزفيات التقنية
04.....	3.I. بنية الخزفيات و خصائصها العامة
04.....	1.3.I. خصائص الروابط الكيميائية
05.....	2.3.I. الخصائص الحرارية
05.....	3.3.I. الخصائص الميكانيكية
06.....	4.3.I. الخصائص الضوئية
06.....	5.3.I. الخصائص الكهربائية
07.....	6.3.I. مقاومة الخزفيات للتآكل الكيميائي
07.....	4.I. مراحل تحضير قطعة خزفية
07.....	1.4.I. تحضير المواد الأولية
07.....	2.4.I. التشكيل
09.....	3.4.I. التلبيد

10.....	4.4.I. تقلص الخزفيات عند التلييد
11.....	5.4.I. تنشيط التلييد
11.....	6.4.I. التحسين و الإلتقان
12.....	5.I. التعريف ببعض المواد الخزفية
12.....	1.5.I. السيليس SiO_2
18.....	2.5.I. كربونات الكالسيوم $CaCO_3$
20.....	3.5.I. أكسيد الكالسيوم CaO
22.....	4.5.I. الولسطانيت Wollastonite
25.....	6.I. مخططات الأطوار
25.....	1.6.I. النظام SiO_2-CaO

الفصل الثاني: دراسة وتحليل المواد الأولية المستعملة

30.....	مدخل
30.....	II.1. تقنيات التحليل

- 30.....II.1.1. التحليل بالأشعة السينية.
- 31.....II.2.1. التحليل الحراري الكالومتری (DSC) و التحليل الحراري الكتلي (ATG).
- 32.....II.2. المواد الأولية المستعملة.
- 32.....II.1.2. مادة الرمل السيلييسي (SiO_2).
- 34.....II.2.2. مادة كربونات الكالسيوم (CaCO_3).
- 37.....II.3.2. مادة أكسيد الكالسيوم (CaO).
- 38.....II.3. الأجهزة المستعملة.
- 38.....II.1.3. جهاز اختبار مقاومة التثني.
- 39.....II.2.3. الميزان الحساس.
- 39.....II.3.3. القدم القنوية.
- 39.....II.4.3. الفرن الكهربائي.
- 40.....II.5.3. الغريال.
- 41.....II.6.3. آلة الضغط و القالب المستعملان.
- 41.....II.7.3. التركيبة المستخدمة في قياس ثابت العزل الكهربائي.

الفصل الثالث: النتائج التجريبية و المناقشة

43.....	مدخل
43.....	III.1. تحضير مسحوق أكسيد الكالسيوم.....
43.....	III.2. تحضير مركب الولسطانت.....
45....	III.3. التحليل الحراري الكالومتري (DSC) و الكتلي (ATG) لخليط السيليس و أكسيد الكالسيوم.....
47.....	III.4. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية.....
51.....	III.5. تلييد مركب الولسطانيت.....
51.....	III.1.5. دراسة تأثير درجة الحرارة على نسبة التلييد.....
52.....	III.2.5. دراسة تأثير الضغط على نسبة التلييد.....
54.....	III.3.5. دراسة تأثير إضافة الألومين على نسبة التلييد.....
55.....	III.6. اختبار مقاومة الثني.....
57.....	III.7. قياس ثابت العزل الكهربائي.....
60.....	الخلاصة العامة.....

مقدمة عامة

تعتبر الخزفيات من أكثر المواد استعمالاً منذ القدم و هذا لتوفر المواد الأولية و سهولة الحصول عليها، إلا أنها لم تحظى باهتمام العلماء إلا حديثاً، فلم تعد تقتصر على المفهوم التقليدي فقط بل شملت عدة مجالات، و لا تزال دراسة الخزفيات إلى يومنا هذا محط اهتمام العديد من العلماء و الباحثين، لما لها من خصائص جيدة و فريدة تميزها عن بقية المواد الصلبة الأخرى، حيث طبقت في مختلف الميادين كالصيدلة، و الصناعات الغذائية و البيولوجيا و الكيمياء وغيرها، وتعتبر الخزفيات مواد جديدة في الميدان الطبي حيث تطورت بشكل تدريجي لعدة سنوات، ومع التطور الحاصل بمرور الزمن فقد تغيرت كذلك المفاهيم المتعلقة بها.

و نظراً لتزايد أهمية الخزفيات في المجال الطبي خلال السنوات الأخيرة واتساع سوق إنتاجها واستعمالها و الناتج عن التطور الكبير في تكنولوجيا صناعة الأعضاء الصناعية و أطقم الأسنان فقد تمحور موضوع بحثنا حول محاولة تحضير مادة خزفية حيوية وهي مركب الولسطانيت و دراسة بعض خصائصه.

قسم هذا البحث إلى ثلاث فصول رئيسية وهي:

الفصل الأول يشتمل على دراسة عامة حول الخزفيات و بنيتها و بعض خصائصها و استخداماتها المهمة، كما اشتمل على دراسة نظرية عن التليد و تأثيره في خصائص العينات المدروسة.

الفصل الثاني تناول أهم تقنيات التحليل و الأجهزة المستعملة، وكذا دراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير العينات و المتمثلة في ثاني أكسيد السيليسيوم و أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم.

الفصل الثالث تناول مناقشة و تحليل النتائج التجريبية المحصل عليها. وفي الأخير تم عرض خلاصة عامة حول البحث.

مقدمة

عرفت دراسة المواد الخزفية خلال السنوات الأخيرة تطورا كبيرا مقارنة بالمواد الصلبة الأخرى، فلم يعد مفهومها يقتصر على المفاهيم الشائعة التقليدية على أنها فن صناعة الفخار، التي لا تتعدى الأغراض التقليدية في استخدامها مثل أواني الطهي و مواد البناء...، بل أصبح مفهومها أكثر تطورا و دقة حيث تعد فرعا من فروع التكنولوجيا الحديثة و هي علم يتعامل مع خامات فلزية غير معدنية ولا عضوية. تملك الخزفيات خصائص مميزة مثل درجة حرارة انصهارها العالية و عازليتها الكهربائية الجيدة و مقاومتها للإجهاد الحراري وغيرها من الخصائص، مما أدى إلى تعدد مجالات استخدامها كمواد مبطنة للأفران و مواد عازلة كهربائيا وحراريا...، كما توجد خزفيات لها توافق حيوي (Biocompatible) مع النظام البيولوجي للكائن الحي و اندماج كبير مع النسيج الحيوي فأصبحت (الخزفيات) أكثر اهتماما في مجال الطب.

1.1. تعريف الخزفيات

الخزفيات هي أحد فنون الصناعة، تركز أساسا على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عجينة سهلة التشكيل تصبح صلبة بعد معالجتها حراريا [1]. كما تعرف الخزفيات على أنها مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية. هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء كانت مصنعة أو نصف مصنعة مثل الزجاج والإسمنت والجبس... الخ. لذلك تتميز الخزفيات بطريقة تحضيرها التي تتم عبر المراحل التالية [2]:

- سحق المواد الأولية و مجانستها.
- التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلا معينا).
- التكثيف عن طريق المعالجة الحرارية.

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

2.1. أنواع الخزفيات

من الناحية الصناعية تقسم الخزفيات إلى قسمين، خزفيات تقليدية وخزفيات تقنية (حديثة).

1.2.1. الخزفيات التقليدية

تتمثل عادة في مركبات سليكاتية (يدخل في تركيبها السيليس) أو ألوموسليكاتية (يدخل في تركيبها السيليس و الألويمين) [3] مثل الكاولان و الفيلسبات و الكوارتز (الرمال)...الخ. مثل هذه المواد تتواجد في الطبيعة بشكل وافر كما أن استخراجها يكون سهلاً عامة وتنقسم منتجاتها إلى قسمين:

أ- الخزف المسامي: تتميز منتجات هذا النوع من السيراميك ببنية مسامية و تستخدم هذه الخزفيات المسامية في صناعة الطوب، البلاط أو الفخار وغيرها [4].

ب- الخزف الزجاجي: هي منتجات كثيفة ذات طبيعة غير مسامية يتم الحصول عليها عن طريق المعالجة الحرارية لخليط من المواد الأولية بوجود كمية عالية من مواد مذابة (Les fondant) وهذا عند درجات حرارة عالية.

2.2.1. الخزفيات التقنية

أساساً هي مركبات لا سليكاتية، عالية النقاوة، حضرت انطلاقاً من مواد أولية مرت على عدة معالجات كيميائية وحرارية، أغلبها عبارة عن مركبات ثنائية مثل TiO_2 ، Si_3N_4 ، SiC ، Al_2O_3 ...الخ، أو تركيب لعدة مركبات ثنائية مثل الميليت $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ والكورديت $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ و الأنورثيت $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$...الخ.

تملك هذه الخزفيات خصائص مميزة تؤهلها للاستخدامات في التكنولوجيا الحديثة وتنقسم إلى قسمين:

أ- الأكاسيد: يعتبر الألومين Al_2O_3 مركب أساسي للسيراميك التقني كونه يتمتع بخصائص جيدة مما يجعل استخداماته عديدة كالتطب الحيوي و البصريات الخ...، و غالبية أكاسيد السيراميك عبارة عن عوازل كهربائية باستثناء الموصلات أو الموصلات الفائقة (supraconducteurs).

ب- مواد خزفية غير أوكسيدية: مثل الكريديات (carbures) هي الفئة الرئيسية من غير الأكاسيد، و من أهمها كربيد السيليسيوم SiC و هو عبارة عن نصف ناقل تكون روابطه تساهمية أو كريديات معدنية (les carbures métalliques) مثل كربونات التنغستن أو كربونات التيتانيوم الخ.

3.I. بنية الخزفيات وخصائصها العامة

1.3.I. خصائص الروابط الكيميائية

تملك المواد الخزفية رابطة كيميائية قوية بين الذرات أو العناصر المكونة لشبكته البلورية مقارنة بالمواد الصلبة الأخرى ويبين الجدول (1.I) طاقة الربط لبعض المركبات [5].

الجدول (1.I): طاقة الربط لبعض المركبات [5].

C-C	B-N	Si-O	Si-Si	Si-C	الرابطة
3.60	4.55	4.60	2.30	3.38	الطاقة (eV)

نميز هنا نوعين من الروابط: الأيونية و التكافئية (التساهمية) فقد تتواجد هاتين الرابطين إما في نفس الوقت داخل مركب أو تكونان كل على حدا، حيث تظهر الرابطة الأيونية أكثر في الأكاسيد الخزفية مثل: TiO_2 و Al_2O_3 بينما تظهر الرابطة التكافئية على بقية الخزفيات كالكريديات و النتريدات و بعض مركبات الكربون و هي روابط أقل قوة من الروابط الأيونية [3].

2.3.I. الخصائص الحرارية

أهم ما يميز الخصائص الحرارية للمواد الخزفية هما ناقليتها الحرارية و معامل تمددها الحراري الضعيفين، كما تمتاز بدرجة حرارة انصهار عالية تتجاوز 1400°C ، و معظم المواد الخزفية عازلة حراريا بسبب طبيعة روابطها القوية، أيونية كانت أو تكافئية أو أيونية- تكافئية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السيليس و الزركونيوم [6]. و يبين الجدول (2.I) قيم درجات انصهار بعض المواد الخزفية [7]:

الجدول (2.I): درجات انصهار بعض المواد الخزفية [7].

المركب	CaO	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
درجة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$)	2625	1843	2640	2070	1700

3.3.I. الخصائص الميكانيكية

تتميز الخزفيات بقوة رابطتها الكيميائية التي تنتج عنها معاملات مرونة عالية وهذه القوة لا تسمح بحدوث انزلاق للمستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض، كما تتميز بأنها مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [8]. و يبين الجدول (3.I) قيم معامل الصلادة و معامل المتانة لبعض المركبات الخزفية [9]:

الجدول (3.I): معامل الصلادة و معامل المتانة لبعض المركبات الخزفية [9].

المركب	NAI	B ₄ C	TiC	Al ₂ O ₃	الميليت
معامل الصلادة (GPa)	13	35	20	15-19	10-15
معامل المتانة (MPa√m)	3-3.5	3-3.5	2	1.5-3.5	3-1.1

4.3.I. الخصائص الضوئية

أيونات المعادن الانتقالية لها دور كبير في إعطاء اللون للخزفيات فمثلا أكسيد الألمنيوم لأحادي البلورة عديم اللون يصبح لونه أحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من أكسيد الكروم (Cr_2O_3) [10].

5.3.I. الخصائص الكهربائية

الخزفيات مواد عازلة كهربائيا، حيث تقع معظمها ضمن العوازل غير الخطية وهي المواد التي يعتمد فيها ثابت العزل على شدة المجال الكهربائي، وتتضمن هذه العوازل خواص منها خاصية الفيرو-كهربائية (Ferroélectrique) و خاصية البيزو-كهربائية (Piézoélectrique) [11].

تمتاز العوازل الفيرو-كهربائية بقيم عزل عالية و امتلاكها لاستقطاب تلقائي يمكن عكسه بواسطة مجال كهربائي قوي يطبق بالشكل المناسب في الاتجاه المعاكس. أما خاصية البيزو-كهربائية فهي ظاهرة تولد شحنات كهربائية عندما تخضع المادة لإجهاد معين، فإذا تم الضغط على سطح المادة بقوة فإن انفصال الشحنات الكهربائية يحدث عبر الشبكة البلورية للمادة ونتيجة للانفصال في الشحنات ينتج على طرفي المادة فرق جهد كهربائي، كما أن تعرض هذه المواد ذات الخاصية البيزو-كهربائية إلى مجال كهربائي خارجي يمكن أن يؤدي إلى انضغاطها بقدر يتناسب مع شدة المجال الكهربائي، ومن أهم المواد التي تمتاز بهذه الصفة هي الكوارتز SiO_2 [11]. و يبين الجدول (4.I) قيم ثابت العزل الكهربائي لبعض المواد الخزفية [12]:

الجدول (4.I): ثابت العزل الكهربائي لبعض المواد الخزفية (عند التردد 104 KHZ) [12].

المركب	NaCl	LiF	MgO	Al_2O_3	ZrO_2	الميليت	الكروديرين	البورسلان
ثابت العزل الكهربائي	5.9	9	9.6	10.6-8.6	8.8	17-15	5.4-4.5	6-2

6.3.I. مقاومة الخزفيات للتآكل الكيميائي

إن المواد الخزفية بصفه عامة هي مواد جد مقاومة للتآكل الكيميائي، لكن هناك بعض الاستثناءات و التي من أبرزها: انحلال بعض المواد مثل مواد البناء (الاسمنت، الخرسانة، الحجر الجيري و الطوب)، حيث تتحلل ببطء بسبب وجود بعض الأيونات (HCO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}). هذا التآكل يتسبب في تشكل قشرة على سطح المواد كما يتسبب في دمار كامل للمادة الخزفية [13].

4.I. مراحل تحضير قطعة خزفية**1.4.I. تحضير المواد الأولية**

يعتبر مسحوق المادة الأولية أساس القطعة الخزفية لذلك يجب اختياره و تحضيره بعناية، لأن خصائصه هي التي تتحكم في نوعية القطعة الخزفية النهائية. فمرحلة تحضير المسحوق من أهم مراحل تحضير القطعة الخزفية.

هناك عدة طرق لإنتاج مساحيق السيراميك من بينها الطرق الميكانيكية التي تعتمد على الطحن (تقليل حجم الحبيبات) أو الطرق الكيميائية التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية و لكنها غالبا ما تكون أكثر تكلفة من الطرق الميكانيكية، إن طبيعة و نقاء هذه المساحيق يمثل عاملا أساسيا في تحديد البنية المجهرية و الشكل النهائي للمنتج لذلك يجب الاهتمام بجودة المسحوق بشكل عام، فكلما كان حجم الحبيبات دقيق و صغير كلما تحصلنا على أجسام عالية الكثافة و صلدة، ومع ذلك غالبا ما تكون المواد المنتجة ذات كثافة غير متجانسة.

2.4.I. التشكيل

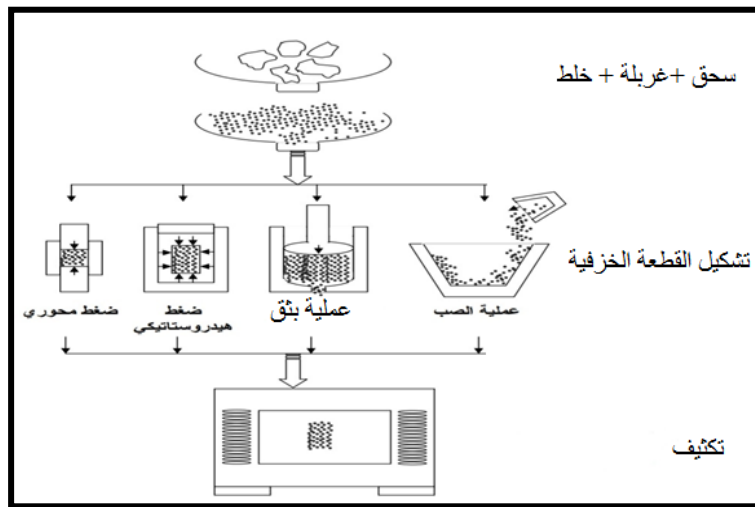
التشكيل هو إعطاء المادة الأولية شكلا معينا، وهي مرحلة مهمة يجب إعطائها عناية خاصة لأنها تتعلق بطبيعة و شكل المنتج النهائي، و كذلك لتجنب بعض العيوب التي لا يمكن التخلص منها بواسطة التليد.

ومن بين التقنيات المستعملة نجد.

➤ تقنية الكبس المحوري: هي ابسط التقنيات وأكثرها استخداما (الشكل I-1) حيث يتم وضع مسحوق المادة الأولية داخل قالب ذو شكل محدد يسمح بإعطاء الشكل المطلوب للعينة ثم يكبس باستخدام جهاز ضغط. يسبب الضغط المطبق على الحبيبات ارتفاعا محليا في درجات الحرارة مما يسمح بالتحام أولي بينها، فنحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل كافي يسمح بمعالجتها داخل الفرن [3]. في بعض الأحيان يجب إضافة مواد عضوية بنسب محددة لتساعد على ربط الجزيئات ببعضها و تسمى بالمواد الرابطة. يتم التخلص من هذه الإضافات عن طريق المعالجة الحرارية و ذلك قبل تكثيف المادة لتجنب حدوث بعض العيوب [14].

➤ تقنية البثق: في هذه الطريقة يتم كبس العجينة الخزفية واستخراجها من القالب على شكلها النهائي وهي طريقة كثيرة الاستعمال.

➤ تقنية الصب: في هذه الطريقة يتم صب الخليط (مسحوق+ماء+عضويات) في قالب مسامي له شكل العينة المراد تحضيرها، هذا القالب يعمل على امتصاص الماء من المزيج حتى يجف الخليط ليتم استخراجها بعد ذلك.



الشكل (1.1): يوضح أهم مراحل تحضير قطعة خزفية.

3.4.I. التلييد

يعتبر التلييد من أهم المراحل في صناعة الخزفيات حيث يتم وضع العينة النهائية (القطعة الخزفية المشكلة) عند درجات حرارة عالية نسبياً لا تتعدى درجة حرارة انصهار المادة، فتتحول فيها العينة المشكلة من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة و صلدة، و يرافق هذا التحول في معظم الحالات زيادة في كثافة العينة و تقلص في أبعادها [2،15] و توجد تقنيات مختلفة للتلييد أهمها:

أ- التلييد الطبيعي

تعتبر هذه التقنية الأكثر استعمالاً، حيث تتمثل في تسخين عادي للقطعة الخزفية المشكلة و هذا عند درجات الحرارة المرتفعة. تعتبر هذه التقنية اقتصادية لكن العينات المتحصل عليها تكون نسبة المسامات فيها معتبرة و بالتالي فهي تتطلب درجات حرارة عالية [16].

ب- التلييد بوجود تفاعلات

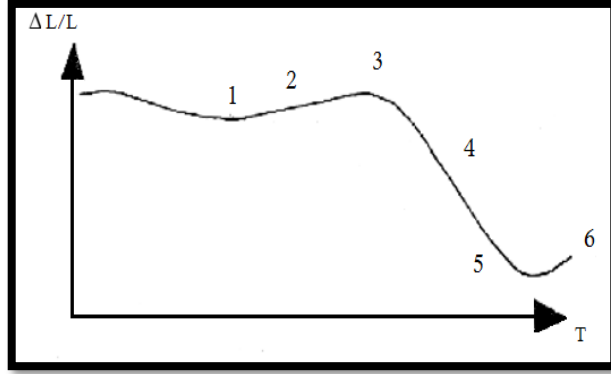
تساهم التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية في تحسين التلييد، حيث يحدث التفاعل بين مكونات الخليط أو نتيجة تفاعل الغازات أو السوائل الموجودة في الفراغات مع الطور الصلب المكون للعينة [3].

ج- التلييد تحت ضغط خارجي

في هذه التقنية يتم تطبيق ضغط خارجي على العينة أثناء المعالجة الحرارية و بالتالي يمكن الحصول على نسبة تلييد عالية، غير أن هذه الطريقة تتطلب تكلفة عالية و تستعمل في تحضير مواد خاصة بالتكنولوجيات المتقدمة [16].

4.4.I. تقلص الخزفيات عند التليد

إن تغير حجم العينة الذي يظهر على شكل تقلص في أبعادها ناتج عن عدة عوامل نذكر منها إعادة الترتيب البلوري و زيادة مساحات التلامس بين الحبيبات و انخفاض أبعاد المسامات و زوال بعضها [12]. هذه الظواهر يوضحها الشكل (2-I) و تلخص في النقاط التالية:



الشكل (2-I): التقلص النسبي بدلالة درجة الحرارة لمادة خزفية.

- المنطقة 1: يحدث تمدد لمجموعة الحبيبات بعد التقلص الأولي، كما يحدث احتراق للمواد العضوية وتبخر الماء الممتص و الداخل في التركيب خلال المئات الأولى لدرجات الحرارة، أي ما بين 100°C و 600°C بعدها لا تبقى إلا حبيبات المادة الأولية.
- المنطقة 2: تخضع مجموعة الحبيبات خلال عملية التحضير والتشكيل إلى تشوهات لدنة، ففي هذه المنطقة تسعى الحبيبات لإعادة ترتيبها الداخلي وتعرف هذه العملية أحياناً بإعادة التبلور الأولي كما تحدث عملية تبلور للمناطق اللابلوية.
- المنطقة 3: تزداد مساحة التلامس بين الحبيبات في هذه المنطقة، مما يؤدي إلى اقتراب مراكز الحبيبات المتلامسة من بعضها البعض و هذا يجعل التمدد الحاصل سابقاً مهملاً، و تمثل هذه المنطقة بداية التقلص و زوال الفراغات.

- المنطقة 4: تزداد مساحة التلامس بين الحبيبات أكثر، وتحاول الفراغات ذات الشكل العشوائي أن تملك شكلا كرويا. أما الفجوات ذات الحجم الصغير تزول بهجرتها إلى السطح عبر الحدود الحبيبية، إن هذه المنطقة تعرف بمنطقة زوال الفراغات.
- المنطقة 5: تصل الكثافة في هذه المنطقة إلى أعظم قيمة لها.
- المنطقة 6: تبرز هنا ظاهرة جديدة و هي إعادة التبلور بين الحبيبات المتجاورة والتي لها توجهات مختلفة، فتنمو الحبيبات الكبيرة على حساب الحبيبات الصغيرة ويستمر هذا النمو إلى أن تلتقي الحدود الحبيبية لتشكل فيما بينها فراغات كبيرة ويزداد الحجم، و يمكن إيقاف عملية التلييد في المنطقة 5 لأن هذه المنطقة غير مرغوب فيها.

5.4.I. تنشيط التلييد

تنشيط التلييد هو حث عملية التلييد على الحدوث في درجات حرارة منخفضة، أو خفض مدة المعالجة الحرارية. و يتم ذلك بطرق عديدة أهمها [17]:

- مجانسة الخليط.
- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات، و ذلك بواسطة السحق الجيد للمادة و كذا استعمال ضغط كافي مما يسمح بالإصاق الجيد للحبيبات.
- استعمال الإضافات وذلك لتشكيل طور سائل في درجة حرارة منخفضة لأن وجود الطور السائل بنسب محددة يسهل عملية تكثيف المادة.

6.4.I. التحسين و الإتقان

تعتبر آخر مرحلة بعد التلييد حيث تحدد المميزات النهائية للقطعة الخزفية فتصبح غير قابلة للتغيير لكن يمكن تحسين سطحها باستخدام أدوات مناسبة [3].

5.I. التعريف ببعض المواد الخزفية

1.5.I. السيليس SiO_2

يعد السيليس (ثاني أكسيد السيليسيوم SiO_2) من بين المواد الأكثر وفرة والأكثر استعمالاً ويتميز بتعدد بنيته البلورية و يوجد على حالتين أساسيتين:

• حالة جافة SiO_2

أ- متبلورة: تشتمل على ثلاثة أنواع بلورية وهي: الكوارتز و التريديميت و الكريستوباليت.

ب- لا بلورية: زجاج السيليس.

• حالة مميهة $\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$

حيث n متغيرة و غالباً ما تساوي 3 أو 4.

بوجود الماء يمكن للسيليس أن يتحول إلى عجين، الشيء الذي له أهمية كبيرة في تكوين الصخور.

1- الخصائص البلورية للسيليس

• الكوارتز

يعد الكوارتز أكثر الخامات تواجداً حيث يشكّل 12% من تركيبة الطبقة السطحية للأرض وهو مكون أساسي للصخور البركانية و الرسوبية كما له شكلين بلوريين هما الكوارتز α و الكوارتز β .

-الكوارتز α

يمتلك الكوارتز α (كوارتز درجة الحرارة المنخفضة) شبكة سداسية ثلاثية التناظر (trapezoedrique)

(trigonal) للخلية السداسية، وسائطها $a=4.913\text{Å}$ و $c=5.405\text{Å}$ تحتوي على ثلاثة جزيئات من

SiO_2 [18]. عند تسخين الكوارتز α يحدث له تحول انتقالي مباشر (شبه بلوري) إلى كوارتز β (كوارتز

درجة الحرارة المرتفعة) في درجة حرارة 573°C .

- الكوارتز β

يمتلك الكوارتز β شبكة (trapezoedrique hexagonale) سداسية لها الوسائط $a=4.996\text{\AA}$ و $c=5.456\text{\AA}$ وتحتوي على 3 جزيئات من SiO_2 [18].

• التريديميت

يعد التريديميت قليل الأهمية و نادرا حيث يوجد في بعض الصخور البركانية وخاصة الحمم كما يوجد بنسب معتبرة في النيازك، و له شكلين بلورين هما تريديميت α (تريديميت درجة الحرارة المنخفضة) و تريديميت β (تريديميت درجة الحرارة المرتفعة). يمتد مجال استقرار التريديميت تحت الضغط العادي من 870°C إلى 1470°C وهو يتشكل عند درجات الحرارة العالية فيلاحظ التريديميت β في البلورات الطبيعية.

- التريديميت β

يمتلك شبكة سداسية لها الوسائط $a=5.04\text{\AA}$ و $c=8.24\text{\AA}$ كما تحتوي على أربع جزيئات من SiO_2 وتتشكل البنية من تجمع رباعيات وجوه SiO_4 مرتبطة فيما بينها بالذرات الأربع للأكسجين، تكون قواعد رباعيات الوجوه موجودة في نفس المستويات (0001) [18].

- التريديميت α

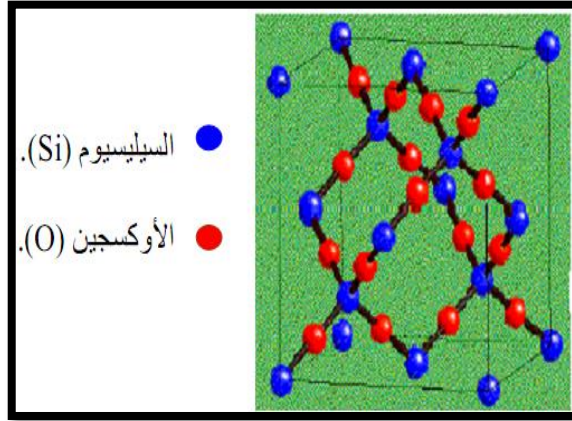
يمتلك شبكة معينة مستقيمة (orthorhombique) بوسائط $a=9.90\text{\AA}$ و $b=17.1\text{\AA}$ و $c=16.3\text{\AA}$ حيث b تساوي تقريبا $a\sqrt{3}$ مما يعني أن الشبكة تقريبا سداسية بخلية ذات وسائط ضعف وسائط خلية الشكل β ، تبلغ كثافة التريديميت 2.26g/cm^3 .

• الكريستوباليت

يوجد الكريستوباليت طبيعياً في الصخور البركانية وهو الشكل المستقر للسيلييس عند درجات حرارة أعلى من 1470°C إلى غاية 1713°C (درجة الانصهار). يتواجد الشكل β للكريستوباليت في حالة شبه مستقرة إلى غاية 220°C حيث يتحول إلى شكل كريستوباليت α .

- الكريستوباليت β

يمتلك خلية مكعبة بوسيط $a=7.13 \text{ \AA}$ و تحتوي على ثماني جزيئات SiO_2 و يمكن تمثيل البنية ابتداء من خلية متمركزة الوجوه حيث تحتل ذرات Si مواقع ذرات الفحم في بنية الماس و الروابط Si-O-Si خطية ، تحتل ذرات الأكسجين منتصفاتها (الشكل 3-I) [18].



الشكل (3-I): يمثل البنية البلورية للكريستوباليت.

- الكريستوباليت α

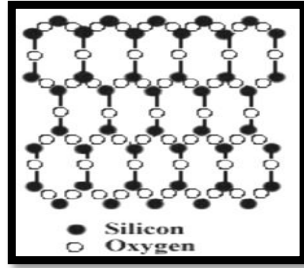
يمتلك خلية رباعية (quadratique) بوسائط $a=4.97 \text{ \AA}$ و $c=6.93 \text{ \AA}$ تحتوي على أربع جزيئات من SiO_2 تبلغ كثافة الكريستوباليت 2.33 g/cm^3 .

2- زجاج السيليس

ينتج من السيليس المذاب سواء انطلاقاً من الكوارتز أو من الكريستوباليت، عند تبريده يعطي زجاجاً شفافاً غير ملون يمتاز بخصائص مهمة مما يجعله كثير الاستعمال في الصناعة.

- البنية الذرية للزجاج

يتكون الزجاج من شبكة ثلاثية الأبعاد مشوهة ومستمرة غير دورية من رباعيات وجوه SiO_4 مرتبطة برؤوسها الأربعة كما هو الحال في الأشكال البلورية (الشكل I-4) [19].



(ب)



(أ)

الشكل (I-4): تمثيل تخطيطي في مستوى للشبكة البلورية.

(أ) شبكة غير منظمة للزجاج.

(ب) شبكة بلورية (منظمة).

3- الأوبال

الأوبال هو شكل من السيليس المميح الساطع يحوي كمية متغيرة من الماء تتراوح عادة من 4 إلى 10 % وزناً. يمتص هذا الماء بخاصية شعرية (capillarite) ويتحرر بسهولة عند التسخين في الهواء الجاف وتبقى كمية ضئيلة تكون مرتبطة على شكل OH^- . يتحول الأوبال عند تسخينه في درجة حرارة مرتفعة إلى كريستوباليت أو إلى كوارتز.

4- التحولات الطورية للسيليس

نميز حالتين في التحولات الطورية للسيليس:

• تحولات شبه بلورية (تحولات انتقالية)

تكون هذه التحولات عكوسة و سريعة، و هي تدخل تغيرات ضئيلة في ترتيب الذرات و بالتالي في جملة الخصائص البلورية خاصة الكثافة.

- يتحول الكوارتز الطبيعي (الكوارتز α) إلى الكوارتز β عند درجة حرارة 573°C و هذا الأخير يبقى مستقرا إلى غاية 870°C .

- يتواجد التريديميت عند درجة الحرارة العادية في حالة شبه مستقرة و يدعى بتريديميت α ، و بارتفاع درجة الحرارة أكبر من 163°C يتحول إلى تريديميت β و الذي يحافظ على بنيته إلى غاية درجات الحرارة العالية.

- يكون الكريستوباليت α شبه مستقر في درجة حرارة أقل من 220°C . أما عند درجة حرارة أكبر من 220°C فيتحول إلى كريستوباليت β ، و يكون مستقرا إلى غاية درجة الانصهار 1713°C .

• تحولات بلورية (تحولات بناءة)

تكون هذه التحولات بطيئة و غالبا ما تستلزم أجسام شائبة تدعى معدنات (Minéralisateurs) لأنها تحدث تغييرا عميقا في الخصائص، ولذلك توجد الأشكال الثلاثة (كوارتز و تريديميت و كريستوباليت) في الطبيعة في درجة حرارة وضغط عاديين.

- تحول الكوارتز إلى تريديميت

لا يتم هذا التحول إلا بوجود معدن (minéralisateur) كما أن درجة حرارة التحول تتعلق بطبيعة وتركيز المعدن (Minéralisateur)، تكون سرعة التحول ضعيفة بجوار 870°C (بداية مجال استقرار تريديميت) وتتزايد مع ارتفاع درجة الحرارة، حيث يكون تأثير أبعاد الحبيبات ضعيفا.

- تحول الكوارتز إلى كريستوباليت

إن تحول الكوارتز النقي تحت فعل درجة الحرارة فقط، يتم دوماً إلى كريستوباليت، ونظرياً يجب أن تتفاوت درجة الحرارة 870°C أما عملياً لا بدّ من بلوغ 1000°C حتى يتم التحول كلياً إلى كريستوباليت، يبدأ التحول من داخل حبيبات الكوارتز وتتزايد سرعة التحول مع ارتفاع درجة الحرارة وابتداءً من 1470°C يسجل بداية مجال الاستقرار الترموديناميكي للكريستوباليت.

- تحول الكريستوباليت إلى تريديميت

إذا سخّن الكريستوباليت إلى درجة حرارة محصورة بين 870°C و 1470°C يتحول إلى تريديميت مستقر في هذا المجال من درجة الحرارة، تكون سرعة التحول دوماً صغيرة جداً مقارنة مع سرعة تحول الكوارتز إلى كريستوباليت، يبدأ التحول من سطوح حبيبات الكريستوباليت أما في درجة حرارة أعلى من 1470°C يتحول التريديميت إلى كريستوباليت ويتم التحول بسرعة بوجود معدنات.

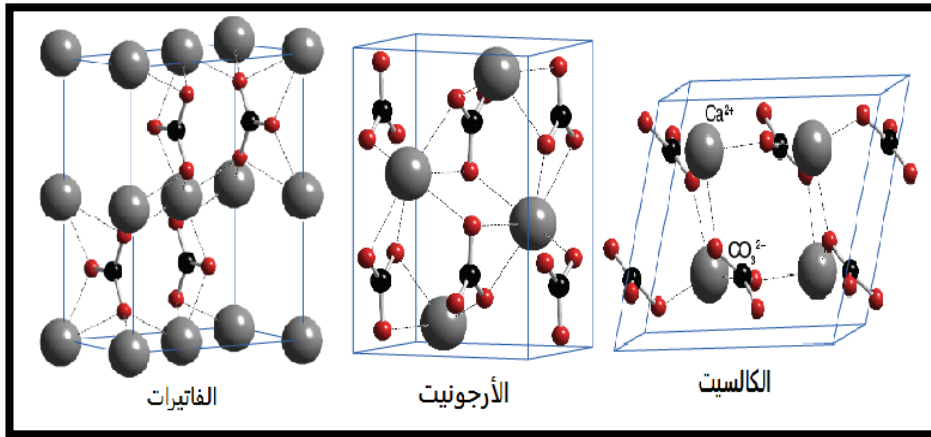
5- مجالات استعمال السيليس

توجد العديد من منتجات السيليس بمميزات مختلفة تفيد في العديد من المجالات الصناعية المختلفة كمواد البناء (الخرسانة، الطوب...)، التعدين، مستحضرات التجميل، صناعة الكيمياء، صناعة الزجاج، صناعة الأصباغ، صناعة المواد الغذائية كما تستخدم أيضاً في مجال الطب (صناعة الأدوية) و العديد من المجالات الأخرى المتنوعة [20].

2.5.I. كربونات الكالسيوم CaCO_3

كربونات الكالسيوم هي مادة ذات صيغة كيميائية CaCO_3 ووزنها المولي $M=100,1\text{g/mol}$ وكتلتها الحجمية $2,71\text{g/cm}^3$ وهي مادة شائعة موجودة في الصخور في جميع أنحاء العالم، وأشهرها الجير الحجري، كما تتواجد في الطباشير و الرخام و اللؤلؤ و المرجان و العديد من الكائنات البحرية. توجد كربونات الكالسيوم في أشكال بلورية مختلفة وهي: الفاتيريت، الأرجونيت، و الكالسيت، (الشكل I-5) ويعد الكالسيت هو الأكثر وفرة [22,21].

يتم استخدام كربونات الكالسيوم في العديد من الصناعات مثل: الدهانات و صناعة الزجاج و البصريات و صناعة ألواح الطاقة الشمسية الخ... [22,21].



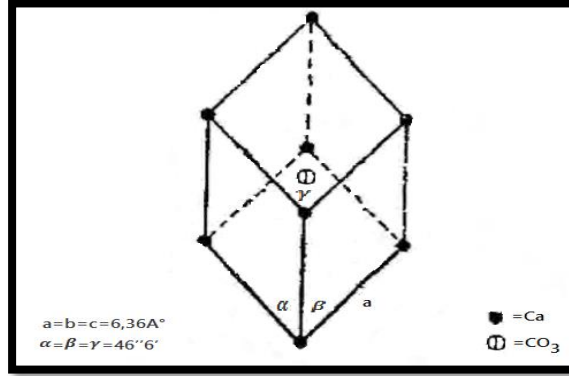
الشكل (I-5): البنية البلورية لأشكال كربونات الكالسيوم.

1- بعض خواص كربونات الكالسيوم

أ- الخواص الفيزيائية:

تكون كربونات الكالسيوم على شكل مسحوق أبيض، وهي مركب عديم الذوبان في الماء، ويمكن الحصول عليه من الحجر الجيري [21].

بنية الكلس الحجري CaCO_3 هي سداسي موشوري أي شبكة ثلاثية متساوية الأحرف، حيث تكون ذرات الكالسيوم موزعة على رؤوس متوازي السطوح، بينما جزيئات CO_3 تكون بمركزه [23] (الشكل 6-I):



الشكل (6-I): بنية الخلية الأولية لكاربونات الكالسيوم.

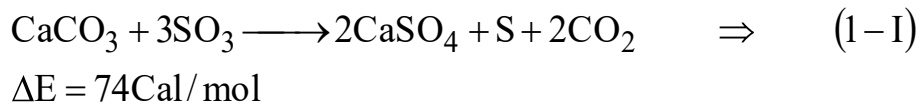
كربونات الكالسيوم الطبيعية لها كثافة أقل من الكثافة النظرية، بسبب تواجد مسامات بين الحبيبات وداخلها نتيجة تكوينها الأولي. نسبة هذه المسامات تختلف باختلاف مناطق تواجدها، و هي عادة لا تقل عن 0,3% ولا تتجاوز 20% من الحجم الكلي [23,22].

ب- الخواص الكيميائية:

تعتبر كربونات الكالسيوم مركب خامل (غير نشط كيميائياً)، و هذا ما يجعل استعملاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية.

تتفاعل كربونات الكالسيوم بسهولة مع الأحماض القوية لتعطي ملحا بالإضافة إلى غاز ثاني أكسيد الكربون مع انتشار الحرارة. كما تتفاعل مع أكسيد الكبريت عند درجات حرارة عالية نسبياً ($T \geq 90^\circ\text{C}$),

لتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس حسب المعادلة التالية [23]:



ج- الخواص الميكانيكية

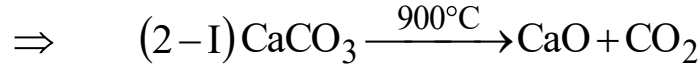
لكربونات الكالسيوم خصائص ميكانيكية عالية، حيث تتراوح مقاومتها ما بين 80 و 190MN/m^2 ، معامل تمددها ضئيل جدا و ذلك لغاية درجة حرارة تساوي 300°C بحيث يقدر بحوالي $5.10^{-6} \text{ m}/^\circ\text{C}$ بينما معامل يونغ يتراوح ما بين $2.2.10^4 \text{ N/m}^2$ و $8,48.10^4 \text{ N/m}^2$ [24].

2- كلسنة كربونات الكالسيوم

بتسخين مادة CaCO_3 إلى درجات حرارة وزمن ملائمين فإنها تتفكك إلى غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 و الكلس CaO ، في حدود درجة الحرارة $T=900^\circ\text{C}$. وترتبط درجة حرارة التفكك والزمن اللازم لذلك بعدة عوامل، من أهمها الوسط المحيط بالمادة المعالجة. فكلما قل ضغط CO_2 في الجو المحيط بالمادة، كلما كانت درجة حرارة التفكك اللازمة لذلك أقل. فالوسط 100% من CO_2 وعند ضغط مساوي للضغط الجوي تكون $T=990^\circ\text{C}$ ، أما درجة التفكك في الهواء هي $T(c)=700^\circ\text{C}$ ، أما إذا كان الضغط منخفضا مثلا عند $(P=2.10^{-5} \text{ Pa})$ فإن درجة حرارة التفكك $T(c)$ تنخفض إلى أقل من 500°C [25]. إضافة إلى ذلك توجد عوامل أخرى تؤثر في درجة حرارة الكلجنة، وتتمثل في الكثافة الابتدائية لكربونات الكالسيوم وأبعاد حبيباتها الأولية، فكلما كانت الكثافة أقل كلما تناقص الزمن اللازم للتفكك عند درجة حرارة ثابتة والعكس [26].

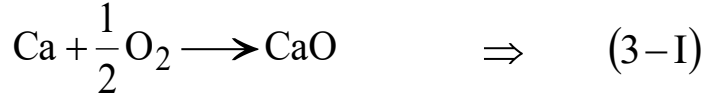
3.5.I. أكسيد الكالسيوم

أكسيد الكالسيوم أو الجير الحي مركب كيميائي صيغته الكيميائية هي CaO و يكون على شكل مسحوق أبيض اللون. يتم تحضيره صناعيا من تسخين كربونات الكالسيوم إلى حوالي 900°C (التفكك الحراري للجرير الجيري)، وذلك وفق المعادلة التالية [27]:



$$\Delta H(298^\circ\text{C}) = 44.3 \text{ kCal / mol}$$

كما يمكن تحضيره أيضا مخبريا من أكسدة فلز الكالسيوم وذلك وفق المعادلة التالية [27]:

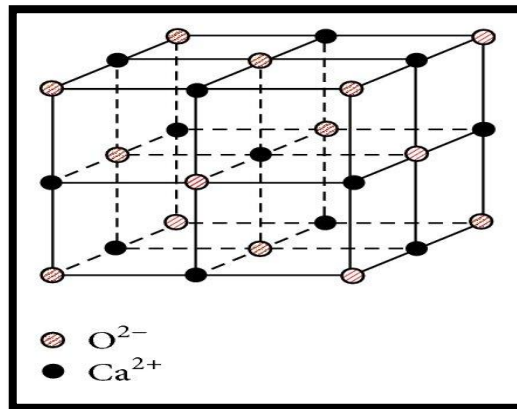


يستخدم أكسيد الكالسيوم في العديد من الصناعات حيث يدخل في صناعة الإسمنت، صناعة الزجاج، و النحاس و الذهب، كما يستعمل أيضا كمادة قلوية في علم التعدين، و تصفية الحديد. و نتيجة ارتفاع درجة حرارة انصهاره فإنه يستخدم في تبطين الأفران و العديد من التطبيقات الأخرى [27].

1- بعض خواص أكسيد الكالسيوم

أ- الخصائص الفيزيائية

بلورة أكسيد الكالسيوم عبارة عن شكلين مكعبين ممرزي الوجوه ومتداخلين كما يوضحه الشكل (7-I) حيث أن احدهما للكالسيوم والأخرى للأكسجين، وبضم ذرة أكسجين إلى ذرة كالسيوم نحصل على شبكة مكعبة بسيطة، ويكون البعد بين كل ذرتين من نفس النوع مساويا $a = 4,18 \text{ \AA}$ [23].



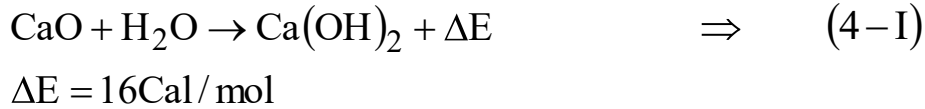
الشكل (7-I): بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم.

ب- الخصائص الميكانيكية

إن صلادة الكلس تتراوح ما بين 2 و 3 GPa على سلم موس، أما معامل تمدده فهو ضئيل جدا، بحيث يقدر بحوالي $(1,38.10^{-7} A^\circ)$ ، و هذا لدرجات الحرارة المحصورة ما بين $0^\circ C$ و $1700^\circ C$ ، و أما درجة نوبانه فهي عالية جدا تقدر بحوالي $2625^\circ C$ [23].

ج- الخصائص الكيميائية

إن أهم خاصية كيميائية تميز أكسيد الكالسيوم هي تفاعله بسهولة مع الماء، فعندما نضيف الماء يعطينا ماءات الكالسيوم مع انتشار حرارة شديدة وذلك وفقا للمعادلة التالية [27]:



ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا، والذي يرجع إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة عنه. إضافة إلى تفاعله مع الماء فإن أكسيد الكالسيوم CaO يتفاعل مع الأحماض سواء كانت قوية أو ضعيفة.

4.5.I. الولسطانيت Wollastonite

الولسطانيت عبارة عن سيليكات الكالسيوم، يتواجد غالبا في المناجم ، و يمكن أن يتواجد أحيانا في بعض الصخور البركانية، وقد أطلق عليه هذا الاسم نسبة إلى العالم الكيميائي الإنجليزي ويليام هيد ولاسطون [28].

يتكون الولسطانيت من 48% من أكسيد الكالسيوم CaO و 52% من السليكا SiO_2 ، صيغته الكيميائية هي $CaSiO_3$ ، درجة انصهاره عالية تساوي $1540^\circ C$. يمتلك ألوانا مختلفة يمكن أن يكون أبيض أو

رمادي أو أصفرا فاتحا أو ورديا. تتراوح صلابته بين 4,5 و 5GPa، تقدر كثافته النظرية بحوالي $2,84\text{g/cm}^3$.

هناك نوعين من الولسطانيت وهما:

الولسطانيت α يتشكل في درجات الحرارة المنخفضة و شبه الولسطانيت (pseudo-wollastonite) يتشكل في درجات الحرارة المرتفعة الأعلى من 1200°C و الذي يكون معامل تمدده أعلى من الولسطانيت α .

كما يمكن تقسيم الولسطانيت إلى عنصرين هما المنغانولولسطانيت و الفيروولسطانيت و ذلك حسب العنصر الذي يأخذ مكان عنصر الكالسيوم الداخل في التركيب.

المنغانولولسطانيت: يكون ذو لون وردي فاتح، وهو نوع غني بعنصر المنغنيز الذي يتبادل جزئيا مع الكالسيوم، لصيغته الكيميائية تكون بالشكل $(\text{Ca, Mn})\text{SiO}_3$.

الفيروولسطانيت: لونه رمادي أو بني، وهذا النوع يكون غنيا بعنصر الحديد الذي يتبادل جزئيا مع الكالسيوم، وتكتب الصيغة الكيميائية بالشكل $(\text{Ca, Fe})\text{SiO}_3$.

■ خصائصه الكيميائية و بنيته البلورية

ينتمي الولسطانيت إلى مجموعة البيروكسينويد (PYROXENOIDES) من عائلة البروكسان (PYROXENS) [28]. حيث يظهر في ثلاث بنى مختلفة و ذلك حسب تبلوره و المتمثلة في:

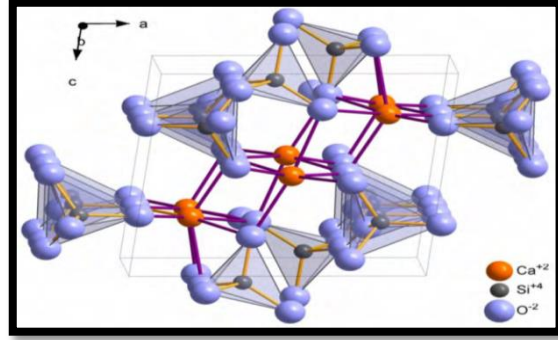
1- الولسطانيت 1A و الذي يتبلور في شكل بنية بلورية ثلاثية الميل (triclinique).

2- الولسطانيت 2M و الذي يتبلور في شكل بنية بلورية أحادية الميل (monoclinique).

3- الولسطانيت 7A و الذي يتبلور في شكل بنية بلورية ثلاثية الميل، لكن بلوراته تختلف في الشكل عن

تلك التي تميز الولسطانيت 1A.

يمثل الشكل (8-I) البنية البلورية للولسطنيت المكونة من ثلاثة رباعيات للسيليكا ملتفة أو ملتوية على شكل خيط الفتل، والسلاسل المشكلة بواسطة رباعيات السيليكا ترتبط جانبيا من خلال الكالسيوم في ترتيب ثماني.



الشكل (8-I): البنية البلورية للولسطنيت.

بالرغم من أن أول استعمال تجاري للولسطنيت كان في حوالي عام 1933 إلا أنه لم يصبح كمادة صناعية مهمة حتى عام 1950 [28]، فبفضل خصائصه الجيدة ودرجة حرارة انصهاره العالية و مقاومته للتآكل الكيميائي، و كونه مادة غير سامة فإن الطلب العالمي عليه مستمر في النمو بوتيرة متزايدة. إذ يعتبر من بين المواد المفضلة في الكثير من التطبيقات من بينها: مضادات الصدم في صناعة السيارات، أرضيات الجسور، ألياف البلاستيك، ألياف الزجاج، ألياف الفولاذ، و يستعمل كذلك في المواد البلاستيكية الحرارية. يستخدم أيضا في صناعة الخزفيات التقليدية و من بين تطبيقاته الممكنة هي استعماله كمادة طبية فيما يخص العظم الاصطناعي و كذلك صناعة الأسنان. الولسطنيت مادة صلبة وتستطيع المقاومة نظرا لدرجة حرارة انصهارها العالية. بالإضافة إلى ذلك، يستعمل في صناعة كل من رقائق الكمبيوتر وأنابيب السباكة. والأبحاث لازالت متواصلة في هذا المجال من أجل اكتشاف استعمالات جديدة للولسطنيت.

6.I. مخططات الأطوار

نتطرق من خلال هذه الدراسة المرجعية لمختلف المركبات التي يمكن أن تتشكل انطلاقاً من المركبين CaO و SiO_2 .

1.6.I. النظام $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$

يشكل أكسيد السيلكون مع أكسيد الكالسيوم أربعة أطوار وسطية، نميز من بينها 3 أطوار مستقرة حتى عند درجات الحرارة العالية (الشكل 9.I) [29].

➤ الولسطانيت (الميتاسلكات)

صيغته الكيميائية CaO-SiO_2 يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل المتكون من نسبة 50% مولا لكلا المركبين (SiO_2 و CaO) عند درجة الحرارة 1544°C حيث يتبلور في بنية ثلاثية الميل [30].

➤ الرنكيت (السيكيسيليكات)

صيغته الكيميائية $3\text{CaO}.2\text{SiO}_2$ ينتج هذا الطور عن تحول بيرتكتيكي عند درجة الحرارة 1464°C للتركيبية ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2 + \text{سائل}$) المتكون من نسبة مولية لأكسيد السيليسيوم تساوي 40% [31].

➤ الأرتوسيليكات (ثاني كلس السيليكات)

صيغته الكيميائية $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل عند درجة الحرارة 2130°C ، يتبلور الأرتوسيليكات في أربعة أشكال نميز من بينها طور واحد مستقر عند درجات الحرارة العادية [32].

▪ $2\text{CaO}.\text{SiO}_2 (\gamma)$

هو الطور الوحيد المستقر وهذا عند درجات الحرارة العادية، كثافته تقدر بحوالي $2,97 \text{ g/cm}^3$ و أبعاد

خليته الأولية هي: $a=5,0\text{Å}$; $b=11,28\text{Å}$; $c=6,68\text{Å}$

▪ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (β)

هذا الشكل غير مستقر عند درجات الحرارة العادية لكن يمكن أن يكون مستقرا جزئيا بإضافة مثبت مثل

Ba_2O_3 بنيته أحادية الميل، كثافته $3,28 \text{ g/cm}^3$.

▪ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (α)

هذا الشكل مستقر عند درجات الحرارة العالية، بنيته البلورية سداسية، كثافته $3,04 \text{ g/cm}^3$ ، كما يمكن

أن يوجد هذا الشكل عند درجات الحرارة المنخفضة في حالة شبه مستقرة بوجود شوائب.

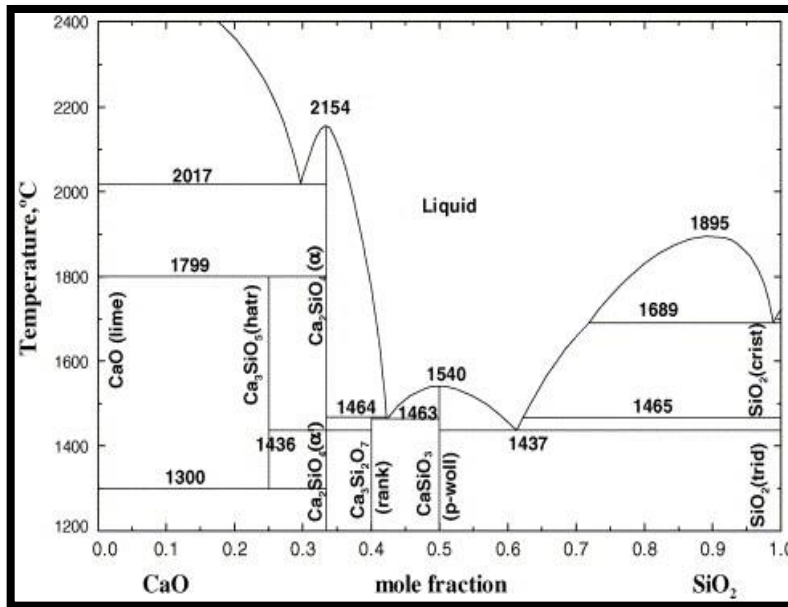
➤ ثلاثي كلس السيليكات

صيغته الكيميائية $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ، يتشكل هذا الطور نتيجة تحول بيرينكتيكي للتركيبية (سائل + صلب)

بتركيز يقدر بحوالي 25% من تركيز SiO_2 عند درجة الحرارة 2070°C ، يبقى هذا الطور مستقرا حتى

درجة الحرارة 1250°C ليتحول تحولا أوتكتيكي لينتج أكسيد الكالسيوم و ثاني كلس السيليكات [33،31].

و يمثل الشكل (9-I) الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $\text{CaO}-\text{SiO}_2$.



الشكل (9-I): الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

المراجع

- [1] L. ECRAIVAIN," Technique de l'ingénieur ", A. 7290, p. 1-23 (1986).
- [2] J. L. CHERMANT," les Céramiques Thermomécaniques", Presse du CNRS, p. 20-40 (1989).
- [3] M. Chaupai," Technique de l'Ingénieur ", A. 2010, p. 10-17 (1996).
- [4] T. Emmanuel," Thèse master ", «Élaboration et caractérisation de céramiques à base de mélanges argile kaolinite-poudre», Université de Yaoundé i (2014).
- [5] J. Philibert, Recueil de Communication, Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine, p. 2-16 (1985).
- [6] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian,R. Venkatachalapathy, and J. Mol. Struct.1027, 99 (2012).
- [7] O. Castelein, B. Soulestin, JP. Bonnet, and P. Blanchart, Ceram Int, p. 517-22 (2001).
- [8] T. Ozawa, Bulletin of the Chemical Society of Japan. 38, 1881 (1965).
- [9] P. G. Boswell, J. Therm. Anal. 18, 353 (1980).
- [10] G. Aliprandi," Matériaux réfractaires et céramiques technique " édition SeptimaParis, p. 15-16 (1979).

[11] سمارة جاسم محمد " بعض الخصائص العزلية لمتراكبات بوليمر_ سيراميك البيزوكهربائية "، مجلة جامعة

النهرين، مجلد 18 ص 25-28 (2014).

- [12] L. Gion," Aspect Théorique et Pratique Du Frittage Des Oxydes Purs ", «Extrait de l'industrie céramique », France, p. 156–163 (1969).
- [13] J. P. Marcier, G. Zambelli, W.Kurz, Introduction à la science des matériaux, presses polytechniques. 16, 452, p. 483– 484 (1999).
- [14] H. Abdizadeh, J. Eur .Ceram. Soc, p. 329–256 (1997) .
- [15] A. Douy, Journal of the European Ceramic Society, p. 1447–1454 (2006).
- [16] J. L. CHERMANT," les Céramiques Thermomécaniques", Presse du CNRS, p. 99 (1989.)
- [17] R. Lakhdar," thèse de magister ", «Etude Thermodynamique de matériaux frittés a base de kaolin tamazert», Université Constantine (2006).
- [18] J. Wyaret," Le silicium dans la nature " chimie minérale tome2, p. 18–70 .
- [19] J. zarzycki," technique de l'ingénieur " A. 238.
- [20] <https://elabnoudymining.com/> /استخدامات-بودرة-السيليكا/.
- [21] https://mawdoo3.com/ما_هو_كربونات_الكالسيوم/.
- [22] Y. G. Shi and G. L. Messing , J. Am. Ceram. Soc, p. 67–109 (1984).
- [23] R. S. Bouynton ," Chemistry and Technology of Lime and limestone ", 1, (1966).
- [24] D. Kessler and W. Sligh , U. S. Bull of Stond, Tech p. 497 (1927).
- [25] W. W. Wendlandt," Thermol Methods of Analysis, John Wiley & Sons ", p. 16 (1974).

- [26] R. S. Foster, Research Report to the nat r lime, (1946).
- [27] https://ar.wikipedia.org/wiki/أكسيد_الكاسيوم.
- [28] A.peter, and S. Robinson," Wollastonite A Versatile Functional Filler ", Paint and Coatings industry Magazine, November, (2002).
- [29] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, Crc press, b-85, (1977).
- [30] M. A. Hilmi," Métallurgie ", Ed. Angelot, egypte, p. 100-300, (1977).
- [31] P. R. Johan and Amoan, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 75, p. 1333-37 (1992).
- [32] J. Peyssou," Le Frittage ", Institut de céramique française, France, p. 165 (1968).
- [33] J. H. Chesters, Réfractaires Production and Properties, Published by the Iron and Steel Institut, London, p. 262 (1973).

مدخل

يتناول هذا الفصل أهم تقنيات التحليل و الأجهزة المستعملة و كذا دراسة المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث.

II.1. تقنيات التحليل

II.1.1. التحليل بالأشعة السينية

التحليل بالأشعة السينية هو احد تقنيات التحليل غير الهدامة و التي تعطي معلومات حول البنية البلورية، والتركيب الكيميائي وغيرها من المعلومات. و من بين الطرق المستعملة في التحليل تلك التي تعرف بطريقة المسحوق و يستعمل فيها شعاع سيني ذو طول موجي $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ و تعتمد على آليتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج، و هما آلية ديبياي شرر التي يتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي شرر، و أما الآلية الثانية فهي دقيقة جدا، و يتم التسجيل فيها باستعمال عداد يوصل بجهاز يقوم بتسجيل الشدة بدلالة زاوية براغ 2θ ثم يتم رسم المنحنى $I = f(2\theta)$ حيث يرفق بكل خط قيمتين هما الشدة I و الفاصلة d_{hkl} و تحسب هذه الأخيرة من قانون براغ:

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

الجهاز المستعمل هو من نوع (D8 ADVANCE BRUKRE) الموضح في الشكل (II-1).



الشكل (II-1): جهاز الأشعة السينية (DRX).

II.2.1. التحليل الحراري الكالومتري (DSC) و التحليل الحراري الكتلي (ATG)

يساعدنا التحليل الحراري الكالومتري في الكشف على بعض التحولات الفيزيائية أو الكيميائية التي تحدث أثناء المعالجة الحرارية، عن طريق قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة، فالتحولات الطورية أو التفاعلات الكيميائية أو انبعاث الغازات (مثل ثاني أكسيد الكربون أو بخار الماء) التي تحدث في العينة تكون مصدرا لانبعاث أو امتصاص الحرارة [1]، وهي تظهر على منحنى التحليل على شكل نبضة (أو خط مميز) مقارنة مع منحنى التحليل الحراري لعينة أخرى خاملة تستخدم كشاهد و تعد عملية المقارنة ضرورية لتمييز وتوضيح التغيرات الحاصلة في العينة.

أما التحليل الحراري الكتلي فيسمح بدراسة تغيرات الكتلة خلال المعالجة الحرارية، وهو يساعد على معرفة درجات الحرارة التي يحدث عندها نقصان أو زيادة في الكتلة و هي معلومات مكملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري الكالومتري. هذين التحليلين يسمحان بتحديد مجالات درجة الحرارة الحساسة التي تحدث عندها التفاعلات والتي يجب أخذ بعض الاحتياطات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [1،2].

الجهاز المستخدم في هذا البحث من نوع (S8 TIGER BRUKER) و الممثل في الشكل (II-2).



الشكل (II-2): جهاز التحليل الحراري (ATG-DSC).

II.2. تحليل المواد الأولية المستخدمة

المادتين الأوليتين المستعملتين في البحث هما: مادة الرمل السيليسي (أو رمل الكوارتز) المكون أساساً من ثاني أكسيد السيليسيوم SiO_2 و مادة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

II.1.2. مادة الرمل السيليسي (SiO_2)

استخدم الرمل السيليسي (رمل الكوارتز) الغني بثاني أكسيد السيليسيوم SiO_2 كمادة أولية أساسية لتحضير العينات. تم الحصول على هذه المادة من مصنع الخزف بمدينة المليية وهي في الأصل تم جلبها من منطقة بئر العائر بضواحي مدينة تبسة. عملية سحق هذه المادة دامت 48 ساعة و المسحوق المحصل عليه يمتاز بلون أبيض ونعومة كبيرة.

1. التحليل الكيميائي للرمل السيليسي

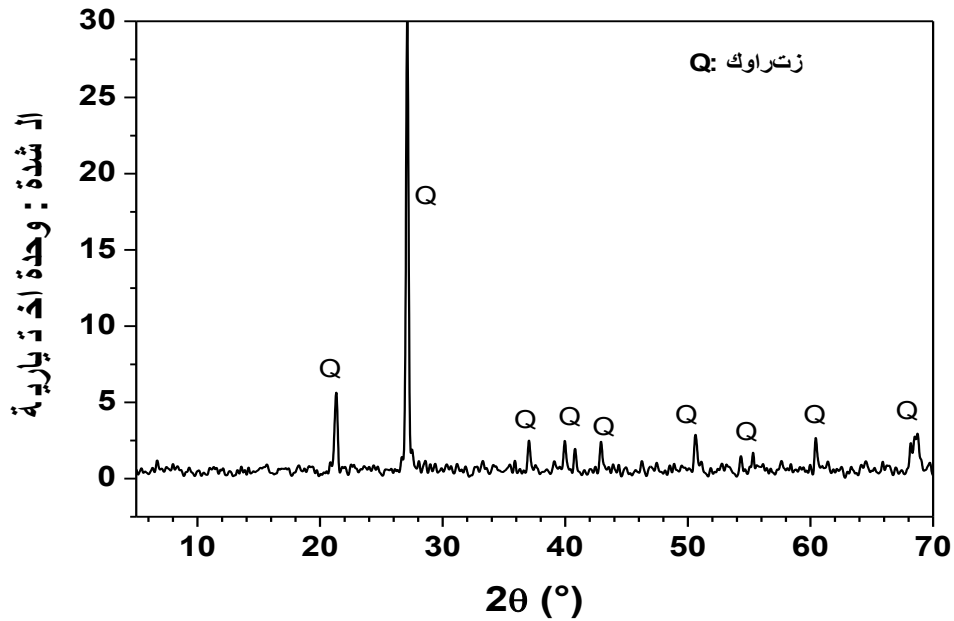
يوضح الجدول (II-1) نتائج التحليل الكيميائي لمادة رمل الكوارتز حيث نلاحظ وجود كمية ضئيلة من الشوائب لا تتعدى نسبتها 1% وهذا يدل على نقاوة المادة.

الجدول (II-1): التركيب الكيميائي لرمل الكوارتز SiO_2 .

الأكسيد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	TiO_2
النسب الوزنية	99.0	0.26	0.12	0.18	0.04	0.01	0.06	0.03	0.01	0.03

2. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للسيليس (SiO_2)

يوضح الشكل (II-3) طيف انعراج الأشعة السينية لعينة من الرمل وكما يبينه المخطط فجميع خطوط الانعراج تابعة للسيليس SiO_2 المتبلور على شكل كوارتز، لذلك يطلق على هذه المادة اسم رمل الكوارتز.



الشكل (II-3): طيف انعراج الأشعة السينية لعينة من الرمل السيليسي (بطاقة رقم: 1045-46).

3. مساحة السطح النوعي لمادة الرمل

مساحة السطح النوعي لمسحوق مادة الرمل قدرت ب $3\text{m}^2/\text{g}$ و متوسط قطر حبيبات المسحوق قدر بحوالي $7\mu\text{m}$.

4. التحليل الحراري الكالومتري (DSC) و التحليل الحراري الكتلي (ATG) لرمل السيليس

يمثل الشكل (4-II) منحني التحليل الحراري لرمل الكوارتز، وكما يوضح منحني التحليل الحراري الكالومتري (DSC) هناك تفاعل ماص للحرارة تقع قمته في حدود 571°C و هو راجع لتحول الكوارتز α إلى الكوارتز β [3,4]. أما على منحني التحليل الحراري الكتلي فلم نسجل تغيرات كبيرة في الكتلة وهذا في المجال $0-1200^{\circ}\text{C}$.

الشكل (4-II): التحليل الحراري الكالومتري (DSC) و الكتلي (ATG) لرمل السيليس.

II.2.2. مادة كربونات الكالسيوم (CaCO_3)

تم الحصول على مادة كربونات الكالسيوم من محجرة بونوارة (ضواحي مدينة قسنطينة)، وهي عبارة عن مسحوق أبيض ناصع اللون، تتميز كربونات الكالسيوم CaCO_3 بنقاوة عالية وكتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي $2,7\text{g/cm}^3$. استخدمت هذه المادة لاستخلاص مادة أكسيد الكالسيوم CaO .

1. التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم (CaCO_3)

أعطى التحليل الكيميائي لمادة كربونات الكالسيوم CaCO_3 المكلسنة النتائج المبينة في الجدول (II-2) والتي تبين بوضوح وجود نسبة ضئيلة من الشوائب.

الجدول (II-2): التركيب الكيميائي لكربونات الكالسيوم المستعملة (CaCO_3).

SO ₃	Cl	SrO	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	الأكسيد
0.011	0.037	0.013	99.692	0.007	0.145	0.088	0.006	النسبة الوزنية

2. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم (CaCO_3)

لدراسة مادة كربونات الكالسيوم تم استخدام شعاع سيني ذو طول موجي $\lambda=1,54A^\circ$ ، فتحصلنا على مخطط انعراج الأشعة المبين في الشكل (II-5)، و وفقاً لقاعدة بيانات JCPDS فإن جميع خطوط الانعراج تابعة لمادة كربونات الكالسيوم مما يدل على نقاوتها.

الشكل (II-5): طيف انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

4. مساحة السطح النوعي لمسحوق $(CaCO_3)$ و متوسط قطر حبيباته

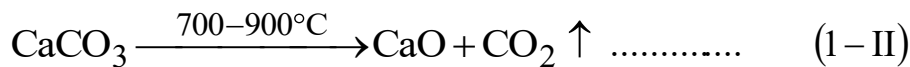
يمثل الشكل (II-6) نمط توزيع حبيبات مادة $CaCO_3$ كما هو موضح على الشكل فحبيبات المسحوق لها أقطار مختلفة ومعظمها محصور في المجال من 1 إلى $15\mu m$ أما متوسط قطر حبيباته فقدر بحوالي $5\mu m$.

الشكل (II-6): نمط توزيع أبعاد حبيبات مسحوق كربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

5. التحليل الحراري الكالومتري (DSC) و التحليل الحراري الكتلتي (ATG) لكربونات الكالسيوم

يبين الشكل (II-7) نتائج التحليل الحراري الكالومتري (DSC) والتحليل الحراري الكتلتي (ATG) لمادة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

نسجل على منحنى التحليل الحراري الكالومتري حدوث تفاعل ماص للحرارة تقع قمته في حدود $(840^\circ C)$ وهو يعود إلى تفكك كربونات الكالسيوم وتحولها إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون وهذا حسب المعادلة التالية:

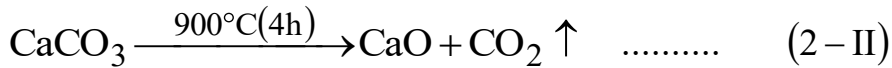


تفكك كربونات الكالسيوم وانبعثت غاز ثاني أكسيد الكربون يصاحبه ضياع في الكتلة نسجه على منحنى التحليل الحراري الكتلتي في المجال (700 – 860°C)، قدرت نسبة الضياع الكتلتي حوالي 37%.

الشكل (II-7): التحليل الحراري الكالومتري (DSC) والكتلي (ATG) لـ CaCO₃.

II.3.2. مادة أكسيد الكالسيوم CaO

هي عبارة عن مسحوق أبيض اللون تم استخلاصه من مادة كربونات الكالسيوم و ذلك عن طريق المعالجة الحرارية لمادة كربونات الكالسيوم عند 900°C لمدة ساعتين داخل فرن كهربائي و ذلك للتخلص من ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية:



1. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكالسيوم

يوضح الشكل (8-II) طيف انعراج الأشعة السينية لمادة أكسيد الكالسيوم المحضرة. بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر (JCPDS) للكشف على نوع الأطوار المشكلة للمادة تبين وجود طورين هما كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ و هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$. وجود $Ca(OH)_2$ سببه تفاعل مادة أكسيد الكالسيوم CaO مع ماء الرطوبة، أما وجود خطوط تابعة ل $CaCO_3$ فقد يرجع لعدم التفكك الكلي لكربونات الكالسيوم أثناء المعالجة أو قد يرجع إلى تفاعل أكسيد الكالسيوم مع ثاني أكسيد الكربون ليشكل ثانياً $CaCO_3$.

الشكل (8-II): طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكالسيوم CaO

(بطاقتي رقم: 44-1481 و 24-0027).

II.3. الأجهزة المستعملة

II.1.3. جهاز اختبار مقاومة الثني

في اختبار الثني ذو الثلاث نقاط يتم تطبيق قوة على العينة و عن طريق كاشف موصول بالحاسوب يتم تسجيل قيمة التشوه الناتج. العينات المستخدمة لها شكل متوازي المستطيلات و أبعادها معروفة. جهاز اختبار الثني المستعمل في هذا البحث هو من نوع Pasco matériels testing system كما يوضحه الشكل (II-9).

الشكل (II-9): صورة لجهاز اختبار مقاومة الثني.

II.2.3. الميزان الحساس

تم استخدام ميزان إلكتروني من نوع College (الشكل II-10) دقة قياسه تقدر ب 0,0001g.



الشكل (II-10): صورة للميزان الإلكتروني.

II.3.3. القدم القنوية

لقياس أبعاد العينات تم استخدام قدم قنوية إلكترونية دقتها 0,01mm (الشكل II-11).



الشكل (II-11): صورة للقدم القنوية.

II.4.3. الفرن الكهربائي

تمت المعالجة الحرارية للعينات في فرن كهربائي من نوع Naberthem-p330 (الشكل II-12) حيث

تصل درجة حرارته القصوى إلى 1500°C.



الشكل (II-12): صورة للفرن الكهربائي.

II.3.5. الغريال

تم استعمال غريال قطر فتحاته يقدر ب $40\mu\text{m}$ من أجل غريلة المساحيق (الشكل II-13).

الشكل (II-13): صورة للغريال.

II.3.6. آلة الضغط و القالب المستعملان

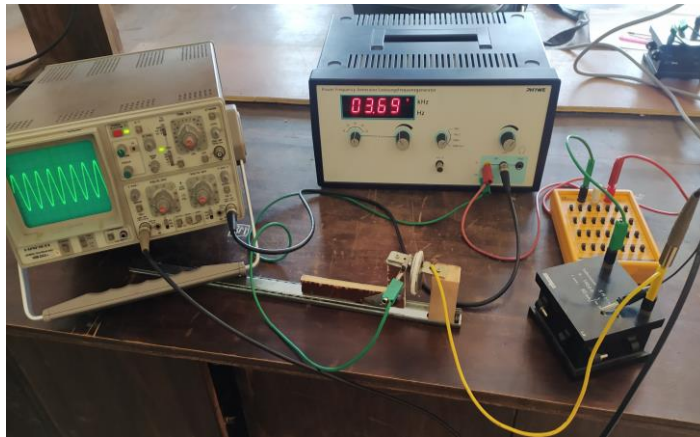
يوضح الشكل (II-14) صورة الجهاز والقالب المستعملان لتحضير العينات



الشكل (II-14): صورة لآلة الضغط و القالب المستعملان.

II.7.3. التركيبية المستخدمة في قياس ثابت العزل الكهربائي

يوضح الشكل (II-15) صورة للتركيبية المستخدمة في قياس ثابت العزل الكهربائي.



الشكل (II-15): صورة للتركيبية المستخدمة لقياس ثابت العزل الكهربائي.

المراجع

[1] F. Bouzerara, thèse de doctorat, Université de constantine, 2006.

- [2] B. Boudaira, thèse de doctorat, Université de constantine, 2014.
- [3] F. M. Wahl, R.E. Grim, R. B. Graf, phase transformation in silica as examined by continuous x- ray diffraction, the american mineralogist, vol .46, january, 1961.
- [4] G. Dolino The α -inc- β transitions of quartz: A century of research on displacive phase transitions, Phase Transitions: A Multinational Journal, 21:1, 59-72 (1990), DOI: 10.1080/01411599008206882.

ملخص

الهدف الأساسي من هذا البحث هو تحضير مركب الولسطانيت (CaSiO_3) انطلاقاً من مادتي السيليوس وأكسيد الكالسيوم. أين تحصلنا في البداية على احد مركبات سيليكات الكالسيوم وهو الطور ($\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$). بعد المعالجة الحرارية عند 1200°C بدأ طور الولسطانيت (αCaSiO_3) بالظهور وازدادت نسبته بشكل واضح بعد المعالجة عند الدرجة 1300°C . بينت هذه الدراسة أن درجة الحرارة لها تأثير واضح في نوع وعدد الأطوار المتشكلة. عملية التلييد تمت عند درجات حرارة مختلفة وتحصلنا على كثافة تراوحت بين 1.23 و 2.51 g/cm^3 ونسب فراغات معتبرة تراوحت بين 10 و 57%. بينت النتائج المحصل عليها كذلك أن إضافة الالومين كان له أثر سلبي على تكثيف الولسطانيت.

الكلمات المفتاحية: الولسطانيت، التلييد، المواد الحيوية، الكلسنة

Résumé

L'objectif de cette recherche a été la synthèse de (CaSiO_3) en utilisant la silice et l'oxyde decalcium. D'où, un silicate de calcium ($\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$) a été obtenu dans un premier temps. Par la suite, ce ($\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$) a été transformé en wollastonite (αCaSiO_3) par une calcination à 1200°C . À travers cette étude, il est clair que la température de calcination influence significativement le type et le nombre de phases formées. Le frittage est fait à différentes températures, on a obtenu une densité varie entre 1.23 et 2.51 g/cm^3 avec une porosité considérable comprise entre 10 et 57%. Les résultats obtenus montrent que l'ajout d'alumine est néfaste à la densification de produit final wollastonite.

Mots clés : Wollastonite; Frittage; Biomaterériau; Calcination