الجمهـــوريـــــة الجزائريـــة الديمقراطيـــــة الشعبيـــــة
وزارة التعلـيم العـالي و البـحث العلـــــمي

جامعـة فرحـات عبـاس - سطيـف

كلـــــــــية العـــــــلوم

أطروحة

مقدمة بقسم الفيزياء
للحصول على شهادة

الدكتـــــوراه

التخصص: فيزياء الجسم الصلب

من طرف

سحنون فوضيل

الموضوع

تحضير المواد الحرارية ذات القاعدة كاولان - ألمين و دراسة تأثير الإضافات على خواصها الكهربائية و الحرارية و الميكانيكية

مقدمة يوم: 2008/10/26

أمام اللجنة:

رئيسا	أ. بوسنـــة	أستاذ التعليم العالي	جامعـة فرحـات عبـاس- سطيـف
مشرفا	م. شقعـــار	أستاذ التعليم العالي	جامعـة فرحـات عبـاس- سطيـف
ممتحنا	س. عاشور	أستاذ التعليم العالي	جامعـة منـتوري- قسنـــطيـــنة
ممتحنا	ع. حرابـي	أستاذ التعليم العالي	جامعـة منـتوري - قسنـــطيـــنة
ممتحنا	ي. عريـــوة	أستاذ التعليم العالي	جامعـة محمد بوضياف- مسيـــلة

تشـــكـــرات

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إنجاز هذا البحث المتواضع، وأخص بالذكر الأستاذ **محمد شقعار** على إشرافه و تتبعه المستمر لنا طيلة إنجاز هذا البحث و كذا نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه لنا طيلة مسيرة هذا البحث، كما أشكر فيه حبه و تفانيه في العمل و كذا فعاليته في طرح و معالجة المشاكل التي صادفناها طيلة مدة انجاز هذا البحث.

كما أتقدم بشكري الجزيل إلى كل من الأستاذين **النواري صاحب** و **أحمد بوكثير** بالجامعة الإسلامية العالمية بماليزيا سابقا و بجامعة الملك فهد للبترول و المعادن بالمملكة السعودية حاليا على معونتهما المطلقة لنا و مساعدتهما اللامحدودة، و اهتمامهما الكبـــير بالموضوع، و تتبعهما و نصائحهما القيمة، و إرادتهما الفذة و حبهما الفياض للعمل و العمل فقط.

كما أتقدم بشكري الجزيل و الجزيل جدا لأعضاء لجنة المناقشة و على رئسهم الأستاذ **أحمد بوسنة** عل اهتمامه بالموضوع، و كذا على قبوله وتفضله برئاسة لجنة المناقشة. و أتقدم بشكري الجزيل كذلك إلى كل من الأساتذة **عاشور سليمان و عبد الحميد حرابي و يونس بن عريوة** الأعضاء الممتحنين، و أشكرهم جزيل الشكر على إرشاداتهم و نصائحهم القيمة، و اهتمامهم بالموضوع، و كذا موافقتهم المشاركة في لجنة المناقشة.

و لا يفوتني كذلك أن اشكر كل من الأساتذة **باتريس قوريو** و **دومنيك قوريو** و **فرونسوا فالديفيسكو** من قسم السيراميك بالمدرسة العليا الوطنية للتعدين بسانت اتيان بفرنسا على معونتهم و تتبعهم و إرشاداتهم الفعالة، و اشكر فيهم الثقة التي وضعوها في طيلة مسيرة هذا البحث.

و أتقدم بالشكر الجزيل كذلك إلى كل أعضاء مخبر قسم البصريات و الميكانيك بجامعة فرحات عباس و على رأسهم الأستاذ **نور الدين بعواجة** على كل ما قدموه لي من تسهيلات في استعمال ما هو موجود من أجهزة مخبريه و من تشجيع و إعانة على مواصلة البحث مهما ضاقت السبل.

و أخيرا و لكل أعضاء مخبر فيزياء و كيمياء المعادن بالمسيلة اذكر منهم والي عامر و مناد حرايز و عسعوس ابو بكر و بوصندل عبد المجيد .... لهم جميعا مني الشكر و العرفان على كل ما قدموه لي من معونة و تشجيع و نصائح.

س .ف

مقدمـــــــــة

تمتاز المواد الحرارية بعدة خصائص فيزيائية و كيميائية تميزها عن المعادن و المركبات المعدنية، هذه الخصائص هي التي تحدد لنا مجالات استعمالها في الصناعة، و من أهم هذه الخصائص نذكر درجة الذوبان العالية فلكثير من المواد الحرارية تفوق 2000°C، معامل التمدد الطولي الضعيف جدا فهو من رتبة 10^{-6} لكل درجة حرارة، قوة تحملها العالية سواء للضغط أو الشد أو الخدش في درجات الحرارة العادية و المرتفعة، معاملاتها الميكانيكية الجيدة و ثبوتها النسبي بتغير درجات الحرارة، وفرتها في الطبيعة و بنقاوة عالية، و هذا عامل اقتصادي مهم جدا في خفض تكاليف التصنيع، استقرارها الكيميائي بتغير الظروف الفيزيائية و الكيميائية، معامل عزلها الجيد للحرارة و الكهرباء.

الميزات السابق ذكرها أهلت المواد الحرارية لأن تحتل مكانتها في التصنيع، و كأمثلة لذلك نذكر استعمالها كطوب في أفران تحضير و صناعة المعادن و الأسمنت و المصانع النووية، استعمالها كمساند لكثير من الأجهزة الالكترونية، استعمالها كذلك كعوازل كهربائية في تثبيت أسلاك الكهرباء ذات الضغط العالي. و يندرج بحثنا هذا في محاولة منا لأجل تصنيع و دراسة أهم مادة حرارية انتشارا و استعمالا، و هي الميليت انطلاقا من مادتين، أحدهما متواجد محليا و هو كاولان جبل دباغ بقالمة، و الآخر تجاري و هو الألومين.

و لأن أهم إشكالية نصادفها في إنتاج الميليت هي التكلفة العالية جدا لصناعته بحيث يحتاج إلى درجات حرارة مقاربة إلى درجة ذوبانه للحصول على عينات ذات خصائص تجارية فان جزء كبير من البحث تركز على كيفية تنشيط التلبيد، أي التركيز على العوامل التي تساعد على التلبيد و من أهمها عملية السحق بحيث كلما صغر حجم الحبيبات الأولية كلما زادت المساحة النوعية للتفاعل و بالتالي تنخفض درجات حرارة التصنيع. ضف إلى ذلك إشكالية ضعف بعض خصائصه الميكانيكية من صلابة و صلادة و قوة تحمل عند درجات الحرارة العالية مقارنة ببعض المواد الحرارية الأخرى لهذا فإننا استعنا بإضافة أكسيد الزركونيوم (الزركونا) المستقر بنسب وزنيه مختلفة لأجل تقويته.

قسم البحث إلى ثلاث فصول رئيسة أولها عبارة عن دراسة مرجعية مفصلة قسم بدوره إلى ثلاث أبواب. تناولنا في الباب الأول الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الحرارية بصفة عامة. في الباب الثاني تناولنا بكثير من التفصيل كل ما يخص مميزات و خصائص المواد الأولية المستعملة و المواد المراد تصنيعها و لقد تطرقنا فيه إلى كل التحولات الحرارية التي تحدث سواء باستعمال جهاز التمدد الحراري الطولي أو جهاز التغير الكتلي التفاضلي. و تناولنا بصفة خاصة التحولات الطورية التي تحدث عند درجات حرارة مقاربة إلى 1000°C و قدمنا وجهات النضر المختلفة حول تشكل الميليت الأولي و الثانوي و تفكك الميتاكولنيت إلى سبينال التي تظهر للوهلة الأولى أنها مختلفة و لكنها تؤدي إلى نفس النتيجة أما في الباب الثالث فانه تطرقنا

أما في الفصل الثالث فقد أدرجنا فيه النتائج المتحصل عليها مخبريا و مناقشتها، و قد قسم هذا الفصل بدوره إلى قسمين رئيسين. في القسم الأول منه تناولنا بالتفصيل الدراسة التحليلية للمساحيق المستعملة. و تتمثل هذه الدراسة في ثلاث جوانب أساسية، الجانب الأول و فيه تطرقنا إلى دراسة تأثير السحق بأنواعه على البعد الحبيبي سواء بدلالة الزمن أو تغير ظروف السحق، في الجانب الثاني تناولنا بالتفصيل و باستعمال الأشعة السينية التحولات الحرارية التي تحدث سواء للكاولان وحدها أو للكاولان مضاف لها الألومين لتعطي الميليت، أما في الجانب الثالث فلقد بينا فيه كل التحولات الطورية للمادة الأساسية في التصنيع التي تحدث باستعمال جهاز التمدد الطولي التفاضلي و كذا جهاز التغير الكتلي التفاضلي (TG-DTA). وبالنتيجة فانه تم السيطرة على كافة الشروط الكفيلة من اجل الحصول على المساحيق المراد تحضيرها، كما تم حساب تجريبيا و بالاستعانة بالجانب ألنضري طاقة تكون الميليت الأولي الناتج من تحول الكاولان عند تسخينها بطريقتين مختلفتين الأولى بثبوت درجة الحرارة و الثانية بتغيرها بسرعة تسخين متغيرة و هذا باستعمال التحليل الحراري التفاضلي، كما تم حساب عوامل التبلور للميليت الأولي و معرفة ميكانيزم التحول من الميتاكولنيت إلى الميليت و آلية تشكله.

في القسم الثاني درسنا تأثير كل من طريقة السحق و درجة الحرارة و الزمن و تركيز أكسيد الزركونيوم المستقر على الرفع من الكتلة الحجمية للعينات، و تأثيرها كذلك على تغير النسبة الحجمية للفراغات المغلقة و المفتوحة، كما تناولنا بالتفصيل و باستعمال التحليل الكيفي و الكمي للأشعة السينية كل التحولات الحرارية الطورية و التآصلية التي تحدث لمختلف أنواع خلائط المساحيق المستعملة في التحضير بدلالة درجة الحرارة لغاية الوصول إلى الحالة المستقرة. بعدها درسنا تأثير معدل البعد الحبيبي الأولي للمساحيق على البنية المجهرية للعينات الملبدة المختلفة في تركيز الزركونا، كما عرضنا كيفية توزع الأطوار المختلفة في العيينات باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح مع طيف الطاقة المتشتتة (SEM-EDS)، و في الأخير تعرضنا إلى الحساب التجريبي لكل من الصلادة المجهرية باستعمال طريقة فيكرس (Hv) و معامل الصلابة (K_{IC}) بطريقة قياس طول التشققات الناتجة عن اثر فيكرس و إجهاد التحمل باستعمال طريقة الثلاث نقاط إرتكازية. كما تطرقنا إلى تأثير التحولات الطورية للزركونيا من الرباعية إلى الأحادية الميل على كل العوامل الميكانيكية السابقة الذكر.

الفصـــــل الأول: دراسة مرجعية

مدخل

ينقسم هذا الفصل المرجعي إلى ثلاثة أبواب رئيسة:

الباب الأول تناولنا فيه طبيعة المواد الخزفية عموما وأهم خصائصها الفيزيائية و الكيميائية و التي جعلت منها من أهم المواد الصناعية، و قد ركزنا دراستنا أكثر على أهم الخصائص الحساسة التي تجعل منها مواد جيدة الاستعمال في درجات الحرارة العالية.

الباب الثاني تناولنا فيه بالتفصيل خصائص المواد التي استعملت أو حضرت في هذا البحث، و هي الكاولان و الميليت و الزركونا. كما تطرقنا إلى التحولات الحرارية التي تحدث للكاولان عند معالجتها حراريا و كذا طرق تحضير الميليت المعروفة لحد الآن.

في الباب الثالث تناولنا الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للمواد التي استعملت في هذا البحث، بعدها تطرقنا إلى آليات التلبيد في الحالتين الصلبة و السائلة و العوامل التي تساعد على تنشيط التلبيد.

الباب الأول: عموميـــات حـــول الخزفيات

1.I. تعريف المواد الخزفية:

يعرف الخزف تقليديا على انه أحد فنون الصناعة و يرتكز أساسا على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عجينة سهلة التشكيل تصبح صلبة بعد معالجتها حراريا. و حديثا تعرف على أنها مواد غير عضوية و غير معدنية يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية. هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء أكانت مصنعة أو نصف مصنعة مثل الزجاج و الإسمنت و الجبس...الخ. لذلك تميز الخزفيات بطريقة تحضيرها التي تتم عبر المراحل التالية [4-1].

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

ان تكنولوجيا الصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حراريا، و هي أهم ميزة تميزها على باقي الصناعات الأخرى.

2.I. أنواع الخزفيات:

تقسم الخزفيات من الناحية الصناعية إلى قسمين أساسين: خزفيات تقليدية و خزفيات تقنية. الأولى و تتمثل في مواد تتواجد في الطبيعة بشكل وافر، تكون عادة عبارة عن مركبات سليكاتية أو ألمنوسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية [4-2] يتم استخراجها بسهولة عموما. تتضمن هذه الخزفيات: الصناعة الصلصالية، الزجاجية، الإسمنت. أما الثانية فتكون أساسا عبارة عن مركبات لا سليكاتية عالية النقاوة، تحضر انطلاقا من مواد أولية مرت على معالجة كيميائية و حرارية، أغلب هذه المركبات عبارة عن مركبات ثنائية (Al_2O_3، SiC، TiO_2.....الخ) أو تركيب لعدة مركبات ثنائية أو ثلاثية مثل الكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) و الأنورثيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) و الميليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) ...الخ.

3.I. الطبيعة الكيميائية للمركبات:

إن التركيب البنيوي للخزفيات متعدد فمنه البسيط و الذي يحتوى على طور واحد صلب (بلوري أو زجاجي)، ومنه المعقد المبنى على شكل مركب مكون من ترابط لعدة أطوار متلائمة نظريا، لكن يمكن أن يكون التفاعل غير تام لهذه الأطوار عند درجات الحرارة العالية مما يؤدى إلى انفصالها عند التبريد [1]. و تتشكل الخزفيات غالبا من مواد منجميه، أي أجسام صلبة تكون ذات بنية بلورية أو لا بلورية، وذات مركبات

لا معدنية ولا عضوية [1]. أما من وجهة النظر الكيميائية فإن الخزفيات لا يمكنها أن تتكون إلا من عناصر من أشباه المعادن وتركيباته، أومن تركيبات لواحد أو أكثر من أشباه المعادن مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية ،وبالتالي فإن الروابط الكيميائية بين هذه الذرات لن تكون إلا ذات طبيعة أيونية أو تكافئية أو أيونية تكافئية [2] (أنظر الجدول I-1).

الجدول I-1: أهم التركيبات بين أشباه المعادن و المعادن المكونة للخزفيات [2, 4].

الطبيعة الكيميائية للمركبات	أمثلة
شبه معدن حر.	الكاربون (القرافيت) (C)
تركيب أشباه المعادن.	كربيد البور (B_4C)
تركيب شبه معدن و معدن.	نتريد الألمنيوم (NAl)
تركيب شبه معدن و مجموعة معادن.	تركيب أكاسيد مثل السبينال $MgO.Al_2O_3$
تركيب مجموعة أشباه معادن و معدن.	فليور أبتيت $Ca_5(PO_4)_3F$
تركيب مجموعة أشباه معادن ومجموعة معادن.	مركب السليكات $4SiO_2.Al_2O_3.K_2O$

I.4. خصائص عامة للخزفيات.

I.4.1. الخصائص الكيمـــيائية:

تمتاز المواد الخزفية بنوعين من الروابط الكيميائية، أيونية و أخرى تكافئية أو تكون ذات طبيعة مشتركة و هي روابط قوية مسئولة عن تماسك المادة، و تلعب دورا أساسيا في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الخزفية [3]. وتعرف 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 الكهروسالبية الضعيف بين مكوناتها، و يمثل الجدول I-2 نسبة الرابطة الأيونية و التكافئية و الفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات[3].

الجدول I-2: نسبة الرابطة الأيونية و التكافئية و الفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات[3]

المركب	LiF	MgO	ZrO_2	AL_2O_3	SiO_2	AlN	Si_3N_4	SiC
الفرق في الكهروسلبية	3	2.13	2.11	1.83	1.54	1.43	1.14	0.65
النسبة الأيونية	0.89	0.73	0.73	0.72	0.63	0.61	0.64	0.30
النسبة التكافئية	0.11	0.27	0.27	0.28	0.37	0.39	0.36	0.70

I.2.4. الخصـــائص الحـــرارية

أهم الخصائص الحرارية في المواد الخزفية هي الناقلية الحرارية الضعيفة، و معامل التمدد الحراري الصغير و كذلك درجة حرارة الانصهار العالية [4]. فمعظم هذه المواد عازلة حراريا و هذا يعود إلى طبيعة الرابطة القوية سواء أكانت أيونية أو تكافئية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السليس و الزركونا.

I.3.4. درجة حرارة الانصـــــهار:

تمتلك المواد الخزفية درجات حرارة انصهار عالية كما هو موضح في الجدول I-3، مثل السيليس و الكوردريت و الخزفيات من النوع (LiO_3-Al_2O_3-SiO_2) ويرجع هذا بالأساس إلى قوة الرابطة الكيميائية المشكلة لها.

الجدول I-3: درجة حرارة انصهار بعض المواد الخزفية [5].

المركب	Al_2O_3	MgO	CaO	TiO	SiO_2
درجة الانصهار (°C)	2070	2640	2625	2950	1700

I.4.4. معامل التمـــدد الحراري:

تمتلك المواد الخزفية معامل تمدد حراري مرتبط مباشرة بنوع الرابطة الكيميائية و البنية البلورية. فمعظم الاكاسيد التي لها نسبة عالية من الرابطة الكيميائية الأيونية و بنية متراصة، مثل ZrO_2 و Al_2O_3 لها معامل تمدد حراري خطي كبير، يقارب معامل بعض المعادن، و التي لها نسبة عالية من نوع الرابطة التكافئية لها معامل تمدد حراري خطي ضعيف [4]، بالنسبة للمواد البلورية ذات الخصائص غير متماثلة المناحي فان معامل التمدد الحراري يتغير باختلاف المحاور البلورية [4-6]. و في الجدول I-4 قيم معامل التمدد الطولي لبعض المواد الخزفية.

الجدول I-4: معامل التمدد الحراري لبعض البلورات الخزفية (10^{-6}) [4-6].

البلورة	عمودي على المحور C	في اتجاه المحور C
Al_2O_3	8.3	9
$3Al_2O_3.2SiO_2$ (الميليت)	4.5	5.7
TiO_2	6.8	8.3
$ZrSiO_4$	3.7	6.2
$CaCO_3$	-6	25
SiO_2 (الكوارتز)	14	9
C (الغرافيت)	1	27

في حالة المواد الخزفية المشكلة من عدة أطوار بلورية أو زجاجية ، عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية ، يمكن أن تكون ذات معاملات تمدد حراري مختلفة بالإضافة إلى اختلاف قيم هذه المعاملات حسب المحاور البلورية ففي حالة البنى ذات الخصائص غير متماثلة المناحي فان الحبيبات تتقلص بصورة مختلفة أثناء التبريد مما يؤدي إلى ظهور تشققات و هو ما ينعكس سلبا على مقاومتها للإجهاد الحراري [6]. و يمكن تعريف معامل التمدد الحراري لمادة ما:

I.4.4.أ. معامل التمدد الخطي (a): هو التغير النسبي لطول العينة بدلالة الفرق في درجة الحرارة. و يعطى رياضيا بالعلاقة :

$$a = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T}$$

l_0 الطول الأصلي للعينة. ΔT الفرق في درجة الحرارة. Δl التغير في الطول .

I.4.4.ب. معامل التمدد الحجمي (g): هو التغير النسبي لحجم العينة بالنسبة لدرجة الحرارة. و يعطى رياضيا بالعلاقة :

$$g = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T}$$

ΔV التغير في الحجم. V_0 الحجم الأصلي للعينة. ΔT الفرق في درجة الحرارة.

إذا كان التغير متماثل المناحي فان: $g = 3a$

معامل التمدد الحراري للميليت حسب **شنايدر** [7] بين 25°C و900°C له قيمة ضعيفة و تتغير حسب المحاور البلورية وطريقة تحضير المادة.

الجدول I-5: معامل التمدد الحراري (10^{-6}) للميليت [7].

معامل التمدد الحراري K^{-1}	a (a)	a (b)	a (c)
الميليت الملبد	3.9	7.0	5.8
الميليت المذاب	4.1	5.6	6.1

I.5.4. الناقلـــــية الحـرارية:

الناقلية الحرارية للمواد هي خاصية نقل التدفق الحراري في وحدة السطح [2]. و تتعلق بالتركيب الكيميائي للمادة و بنيتها البلورية و درجة الحرارة، كما تتأثر أيضا بالحجم الحبيبي و تركيز الفراغات و توزيعها في المادة. إن المواد التي تمتلك ناقلية حرارية عالية هي المركبة من عناصر بسيطة أو عناصر ذات كتل ذرية متقاربة، فالماس و الغرافيت من أحسن الخزفيات ناقلة للحرارة. كما أن المواد SiC و BeO و

B_4C ذات العناصر المتقاربة في كتلتها الذرية تعتبر نواقل جيدة للحرارة [2]. يملك الميليت ناقلية حرارية ضعيفة و لا تتعلق بتغير درجة الحرارة حتى 800°C، لكنها تتناقص بسرعة عند ارتفاع درجة الحرارة فوق 800°C [7].

I.6.4. الإجهـــاد الحـــراري:

إن الإجهاد الحراري للمواد ناتج عن الاجهادات الحرارية التي تظهر في المادة عند تعرضها للفرق في درجة الحرارة مع الوسط الخارجي، و يمكن تحقيق الإجهاد الحراري لعينة بطريقتين:

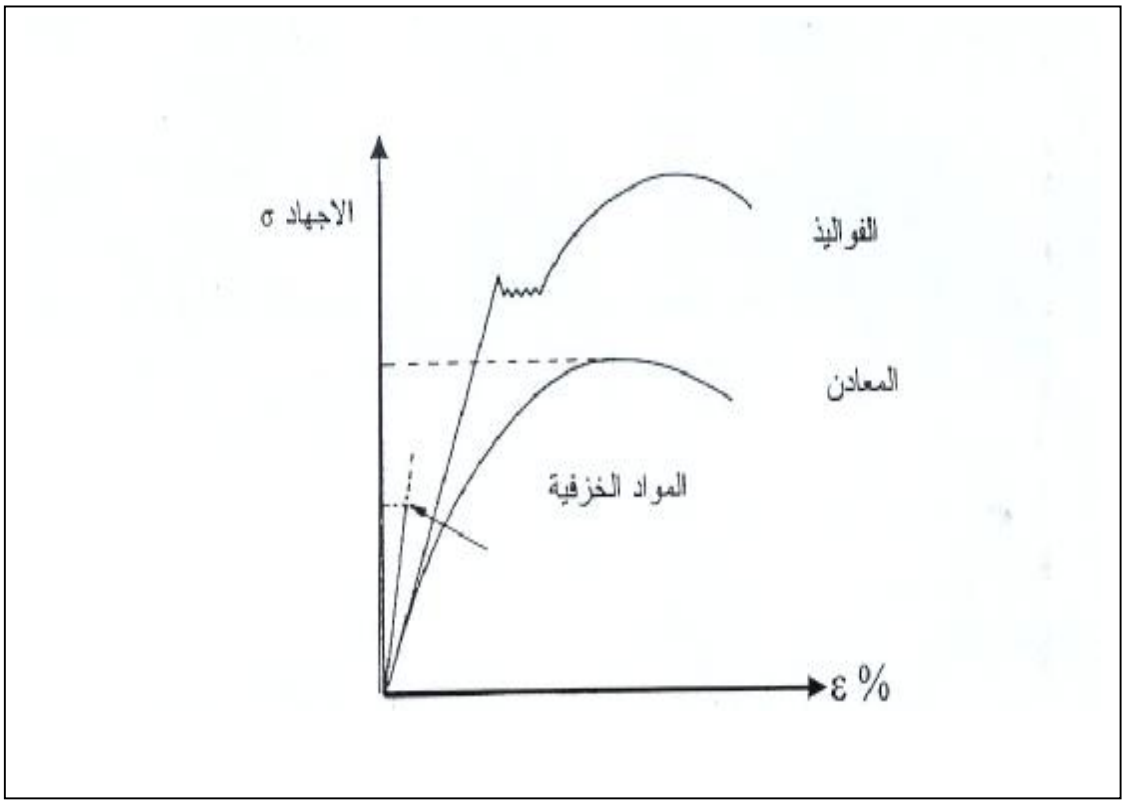
1. تعريض العينة إلى درجة حرارة أعلى من درجة حرارتها الأصلية و في هذه الحالة فان قلب العينة يكون متقلصا بينما سطحها الخارجي يبدأ في التمدد.
2. تعريض العينة إلى درجة حرارة منخفضة بالنسبة إلى درجة حرارتها الأصلية، وفي هذه الحالة فان السطح البارد للعينة يتجه نحو التقلص بينما قلب العينة الذي لا يزال ساخنا يبقى في حالة تمدد، و يحد من تقلص السطح.

التمدد غير المتجانس لأجزاء العينة نتيجة الفرق في درجة الحرارة بين سطح العينة و قلبها يؤدي إلى إعاقة التمدد الحر للجزء الساخن مما ينتج عنه ظهور اجهادات حرارية، وتكون هذه الاجهادات مرتفعة كلما كانت ناقليه المادة ضعيفة و تمددها الحراري مرتفعا [1].

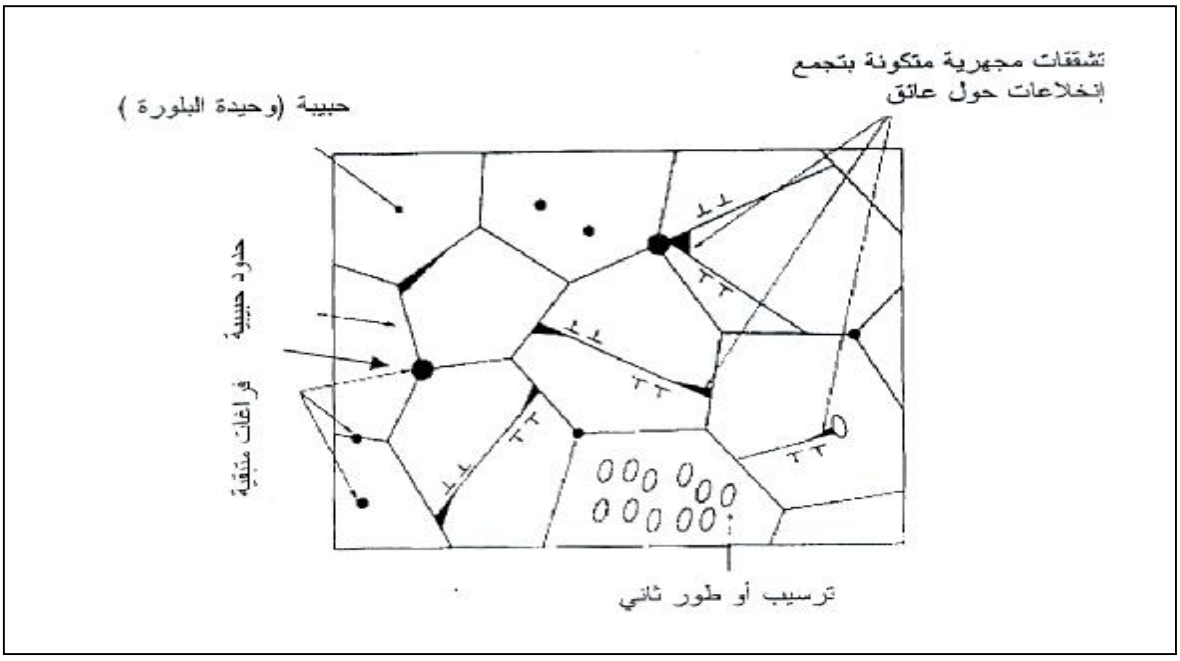
I.7.4. الخصـائص الميكانيكية:

. الخصائص الميكانيكية للمواد الخزفية مهمة جدا في تحديد ميدان استعمالها. فمعظم الخزفيات هشة و مقاومة التشوه لها تمتلك قيم عالية مقارنة بالمعادن و يعود إلى قوة الرابطة التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض، فهي مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة اكبر من القوة اللازمة لكسرها). ومن الشكل I-1 نجد أن مجال اللدونة غائب بالنسبة لهذه المواد مقارنة بالمعادن [6].

وتمتاز كذلك بالصلادة العالية، فمثلا عند الكربيدات قد تصل إلى 25GPa و عند الماس 90GPa، لكن معظم الخزفيات هشة و هي خاصية ذاتية في الخزفيات البلورية و الغير البلورية، و هذه الخاصية لها علاقة مباشرة بنوع الرابطة (أيونية أو تكافئية) و كذلك بالبنية البلورية غير المتراصة و مما ينتج إنخلاعات هي المسئولة عن هشاشة هذه الخزفيات [3]، كما هو موضح في الشكل I-2.



الشكل I-1: شدة التشوه للمواد الخزفية و بعض المعادن [6].



الشكل I-2: البنية المجهرية في الخزفيات [3].

I.8.4. الخصـــائص الكهربائيـــة:

للمواد الخزفية تطبيقات واسعة في مجال الإلكترونيات و الكهربائيات، فهي تستعمل كعوازل و مكثفات كهربائية، نظرا للخصائص العزلية التي تتميز بها [4 ,1]. وتعتبر المواد البلاستيكية و العضوية عند استعمالها كمكثفات أو عوازل كهربائية أحسن من المواد الخزفية و ذلك لسهولة إنتاجها، لكن إيجابيات المواد الخزفية تتمثل في خصائصها الكهربائية العالية و غياب التشوه تحت قوى الإجهاد و عند درجات الحرارة المنخفضة، و المقاومة العالية لتغيرات المحيط عند درجات الحرارة العالية أين تتبخر المواد البلاستيكية، فدرجة استعمال المواد البلاستيكية من 80°C إلى 250°C أما الخزفيات فمن 1500°C إلى 1700°C [6]. و تتعلق خصائص الخزفيات بصفة عامة بالشوائب الموجودة بها و مدى تجانس بنيتها المجهرية و الفراغات المحتواة فيها، و يعطي الجدول I-**6.** قيم ثابت العزل لبعض المواد الخزفية.

الجدول I-6: ثابت العزل لبعض المواد الخزفية (عند التردد 10^4KHz) [4]

المركب	NaCl	Li F	MgO	Al_2O_3	ZrO_2	الميليت	الكورديريت	البورسلان
ثابت العزل	5.9	9.0	9.6	10.6 -8.6	8.8	17-15	5.4-4.5	6 -0

الباب الثاني: دراســـــة مرجعية للمواد المستعملة

1.II. تعريف المواد الصلصالية:

المواد الصلصالية هي مركبات تتكون من سيليكات الألومين وتكون في أغلب الأحيان مميهة، وأغلب المواد الصلصالية تنتسب إلى مجموعة سيليكات- الألومينات الورقية وهي منظمة في طبقات مستوية لانهائية مكونة وحدا ت بلورية رباعية وثمانية مربوطة مع بعضها البعض بواسطة رؤوسهم. هذا النوع من البنى يمثل اكبر الأنواع لجمعه خصائص فيزيائية وكيميائية أكثر خصوصية. إن البنى ذات قاعدة السيليكات الورقية مثلها مثل جميع السيليكات التي لها الايون SiO_4^{-4}، أين السيليسيوم يكون رباعي بالنسبة للأكسجين (أي تحيط به أربع ذرات من الأكسجين مشكلة رباعي وجوه). أيون الألمنيوم Al^{+3} من الممكن أن يكون رباعي، ويلعب أيضا نفس دور أيون Si^{+4} لكن في اغلب الأحيان يكون في مركز الثماني وبالتالي فيمثل ثماني أي تحيط به ست ذرات من الأكسيجين مشكلة ثماني وجوه. وهذه ممكنة جداً بسبب أن النسبة القطرية الأيونية للألمنيوم بالنسبة للأكسجين (r_{Al}^{+3}/r_O^{-2}) تساوي إلى 0.430، و هذه القيمة قريبة من القيمة 0.414 والتي هي النسبة الحدودية بين مجال التناسق الرباعي والتناسق الثماني. إذا من الممكن تبعاً للترتيب الرباعي لـ SiO_4^{-4} (واحتماليا AlO_4^{-5}) أن نمثل جذر السيليكا بواسطة هذا الرمز $(Si_{m-x}Al_xO_n)^{-(2n+x-4m)}$).

الصلصاليات هي ترابط لعناصر، غالبا ما تكون ضعيفة التبلور و مميهة، وذات شكل شرائحي أو ليفي، وهي تمثل خلائط معقدة. المعادن الصلصالية تتكون بواسطة تعبئة الشرائح والتي نفسها بتعبئتها تكوِّنُ الطبقات، والبعد الأساسي (d) يختلف من نوع إلى آخر حسب الجدول II-1:

الجدول II-1: البعد بين الشرائح التي تكون المواد الصلصالية

النوع	الصيغة الكيميائية	d (A°)
الكاولينيت	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	7.1
الهالوزايت	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 4H_2O$	10.1
البيروفيليت	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	من 9.2 إلى 9.3
الكلوريت	$Al_4O_{10}(OH)_8$ (Fe , Si, Mg)$_6$	14.2

2.II. التركيب الكيميائي والمعدني للمواد الصلصالية الكاولينيتية:

إن المواد الصلصالية الكاولينيتية أكثر المجموعات المعدنية خصوصيةً لما تحتويه على خصائص أكثر ملائمة أو موافقة لتحضير المواد الخزفية، والمعادن الكاولينيتية تشمل أساسا مادة الكاولينيت والتي غالبا ما تكون مجمعة مع بعض المعادن الأخرى، إن وجود الكوارتز مرتبطا بها وبتنظيم محكم ومرتب يبين انه ناتج عن طريقة التكوين الجيولوجي لهذه المعادن الصلصالية، كما تحتوي هذه المعادن على بعض الشوائب على شكل أكاسيد.

إن ترتيب المعادن الكاولينيتية يكون حسب الكمية الوزنية لأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 في المادة المكلسنة، فالمواد ذات نسب قليلة من الألومين (Al_2O_3 < 30 % Wt) تكون عموما مستعملة استعمالا عادياً كآجر البناء والخزفيات الصحية، أما المواد الغنية بالألومين (Al_2O_3 > 40 % Wt) فتستعمل في المواد الحرارية كالطوب المستعمل في تبطين الأفران ذات درجات الحرارة العالية (مصانع الإسمنت وكذا أفران تصفية الحديد.....).

3.II. الكـــاولان

1.3.II. تعريف:

الكاولان اسم أشتق من اسم مدينة صينية، أين تم استخراج هذه المادة لأول مرة، وتعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البورسولان والكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال أو غضار في القشرة الأرضية ، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الاحيان تكون رمادية وهذا بسبب تواجد المواد العضوية بها كما انها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها. صيغتها الكيميائية هي: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ووزنها المولي : 258 g/mol. كتلتها الحجمية النظرية: ρ_{th}=2.6 g /cm^3.

يطلق إسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من مادة الكاولان والفخارAl_2O_3. $2SiO_2$. $2H_2O$ وهذا يوافق النسب التالية: 5.39 % وزنا من Al_2O_3 و 6.46 % من SiO_2 و 9.13 % من H_2O، و الكاولان ذات النوع الجيد تحتوي على 5.48 % وزنا من Al_2O_3، وهذا ما يوافق الحد الأعظمي ، ولكن هذه النسبة نادرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان، توجد شوائب في المادة.

تكون الكاولينيت في الكاولان على شكل جسيمات لها أقطار تتراوح بين 1.0 و 10 µm وسمك محصور بين 400 و 1200 A°، ويبدوا البلور أحادي الميل على شكل صفائح سداسية تكون مرصوصة فوق بعضها البعض. بالإضافة إلى المواد الأساسية المشكلة للكاولان Al_2O_3 وSiO_2 وH_2O فهناك نسب معينة من الشوائب، وهي في العموم عبارة عن أكاسيد مثل MnO و Fe_2O_3 و CaO و Na_2O و K_2O كما توجد بها مواد عضوية والتي تزول بتسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة (الجدول II-2). وهذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم، كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية،

و الكاولان تعتبر من الأنواع المعدنية التي لها أهمية كبيرة بالنسبة للحراريات وتعتبر عنصراً أساسياً لأكثر الفخاريات المستعملة في الصناعات الخزفية.

الجدول II-2: التحليل الكيميائي لبعض أنواع الكاولان المتواجدة في عدة مناطق من العالم

نسبة الأكسيد%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P .F
كاولان جورجيا	45,7	38,5	00,4	01,4	00,2	00,1	00,05	00,1	13,5
الكاولان الصيني	46,80	38,1	00,7	0,05	00,2	00,2	00,1	01,5	12,5
كاولينيت سارد	53,3	31,0	02,5	01,5	00,1	00,1	00,2	00,2	11,1
كاولان مصر	47,07	33,93	0,96	02,2	02,2	01,0	00,7	0,04	12,1
كاولان البرازيل	45,56	35,02	00,58	-	0,28	-	00,05	0,86	13,4
كاولان كوبار	48,4	37,00	00,25	0,02	0,31	0,05	00,13	0,46	13,0

2.3.II. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية

1.2.3.II. البنية البلورية:

إن التحليل بواسطة الأشعة السينية للكاولان النقية يدل على وجود ترتيب ذري لمدى طويل وبنية بلورية محدودة للكاولان كما هو موضح بالشكل II-1، ومنه يمكننا ان نلاحظ بأن التوزيع غير متجانس في الأبعاد الثلاثة، و الكاولان عبارة عن طبقات من شبكة بلورية أين تتماسك طبقاتها مع بعضها البعض بقوى تجاذب كبيرة مثل قوى فاندروالس، والأشكال الناتجة للبلورات هي في غالبها صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة. والكاولان تملك بنية بلورية ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي:

$$a= 5,119\ A° \quad و \quad b= 8,932\ A° \quad و \quad c=7,391\ A°$$

$$\alpha = 91,6° \quad و \quad \beta = 104,8° \quad و \quad \gamma = 89,9° \quad \text{وزواياه}$$

إن وجود الشوائب في المادة الأولية تسبب تحولات في رتب البنى البلورية والتركيبة من عينة لأخرى، ولهذا نجد في الأنواع التي تنتمي إلى عائلة الكاولينيت نوعين من البنى رباعية وثمانية. الرباعية تحصر في غالبية السيليكات وهي مكونة من رباعيي سيليكون- أكسيجين وفي مركز الرباعي توجد ذرة سيليكون (Si^{+4}) (الشكل II-1-أ) وفي كل رأس توجد ذرة أكسيجين (O^{-2}) ونتيجة لوجود أربع ذرات أكسيجين فتوجد هناك زيادة في التكافؤ السلبي الذي يشترك في الرابطة، أما في الخزفيات فتكون الرباعيات (SiO_4) مرتبة طبقات رباعية، مشكلة رباعيات مرتبة على مستوى أين تكون المراكز موزعة على رؤوس

السداسي. إن التركيبة المتوسطة للرقاقة والتي تتشكل بتجاور السداسيات هي [$(Si_2O_5)^{-2}$]، وإذا افترضنا أن هذين التكافؤ ين السالبين يكونان مشبعين ب (H^+) فإن الطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محدودة يكون بالشكل التالي:

4OH---4Si----6O

أما الثمانية فتنجم عن الألومين المميه $Al_2(OH)_4$ فكل أيون Al^{+3} يوجد متمو ضعا في مركز الثماني(الشكل II-1-ب). إن الطبقات الثمانية تكون مشكلة ثمانيات مرتبة على الوجه، مراكزها مقسمة إلى رؤوس الشبكة المستوية، ورقاقة الألومين المميه تتكون من طبقة مركزية ثمانية لأيون Al^{+3} وطبقتين لأيون (OH^-) متموضعة تناظريا، وبالتالي فالطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محدودة فيكون على الشكل التالي:

6OH---4Al---6OH

II.2.2.3. الفراغات

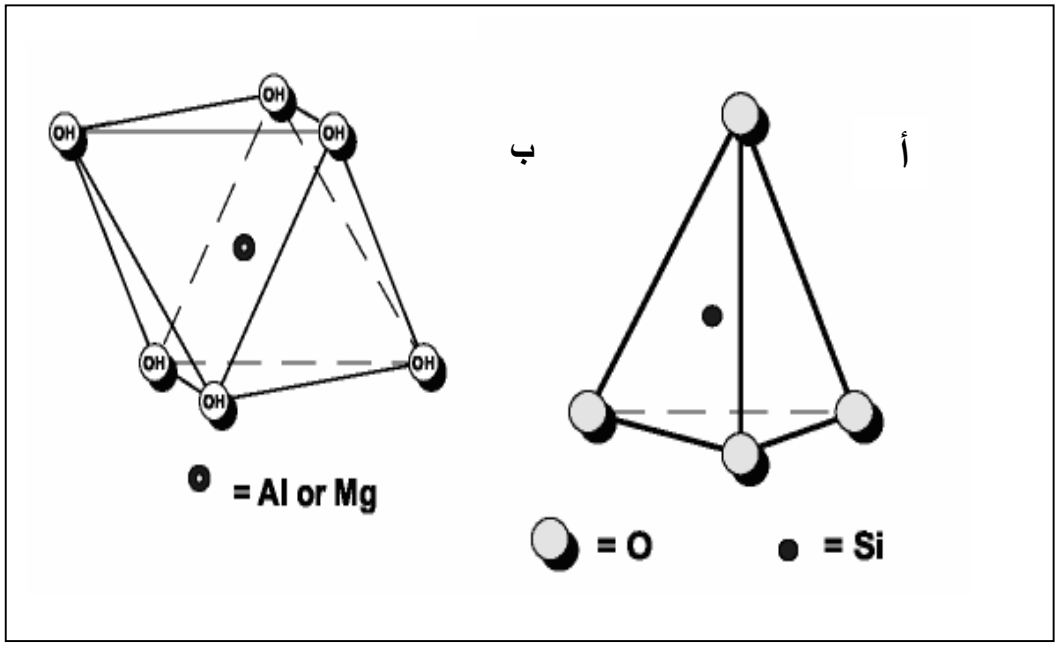
إن الكاولان في حالتها الطبيعية لا يمكن أن يكون لها كثافة مساوية إلى الكثافة النظرية بل توجد بها فراغات بين و داخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي، ونسبة الفراغات بها تختلف باختلاف مناطق تواجدها وهي لا تفوق 22 % ولا تقل عن 2 % من الحجم الكلي.

II.3.2.3. الخصائص الفيزيائية لمادة الكاولان

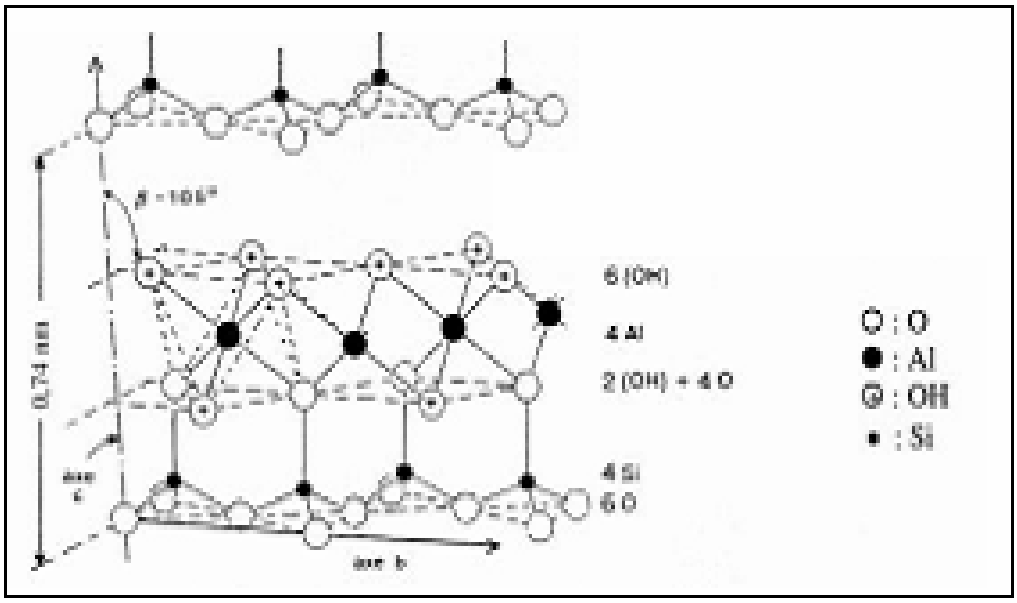
تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية وحرارية وكهربائية عالية نوعا ما وهي مدونة في الجدول II-3:

الجدول II-3: بعض خصائص الكاولان

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



الشكل II-1: البنية لرباعية (أ) والثمانية (ب)



الشكل II-2: البنية البلورية للكاولنيت

II.3.2.4. المواد العضوية:

إن الفخاريات عامة والكاولان خاصة تحتوي على نسب هامة جداً من المواد العضوية على شكل لينيت (Lignite) والذي هو فحم بني داكن أو رمادي، وتختفي المواد العضوية أثناء التسخين واحتراقها يسبب نقصان في الكتلة ووجودها على شكل تجمعات تقودنا إلى خصائص هامة مثل القابلية للشد والطرق وكذا اللدونة، وبالمقابل تستطيع إحداث فراغات في داخل العجينة الفخارية إذ لا تكون قد أحرقت كلية قبل التحول إلى طور لا بلوري في درجات حرارة منخفضة وتكون الفخاريات في الحالة الطبيعية ملونة باللون الأبيض، ورمادية لتواجد المواد العضوية بها.

II.3.2.5. الخصائص الكيميائية:

الكاولان مركب غير نشيط كيميائياً، لهذا فإن استعمالاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية، ومن أهم خصائصها تفككها بارتفاع درجات الحرارة لتعطي الميليت وأكسيد السيلكون بشكل حر و ذو طور كريستوباليت وفق المعادلة الكيميائية التالية:

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

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

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

كما يؤثر الكلور على وأكسيد السليكون في درجات الحرارة العالية وهذا بوجود الكربون كفعل مساعد، حيث يتم التفاعل حسب المعادلة الكيميائية التالية:

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

II.3.2.6. تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية:

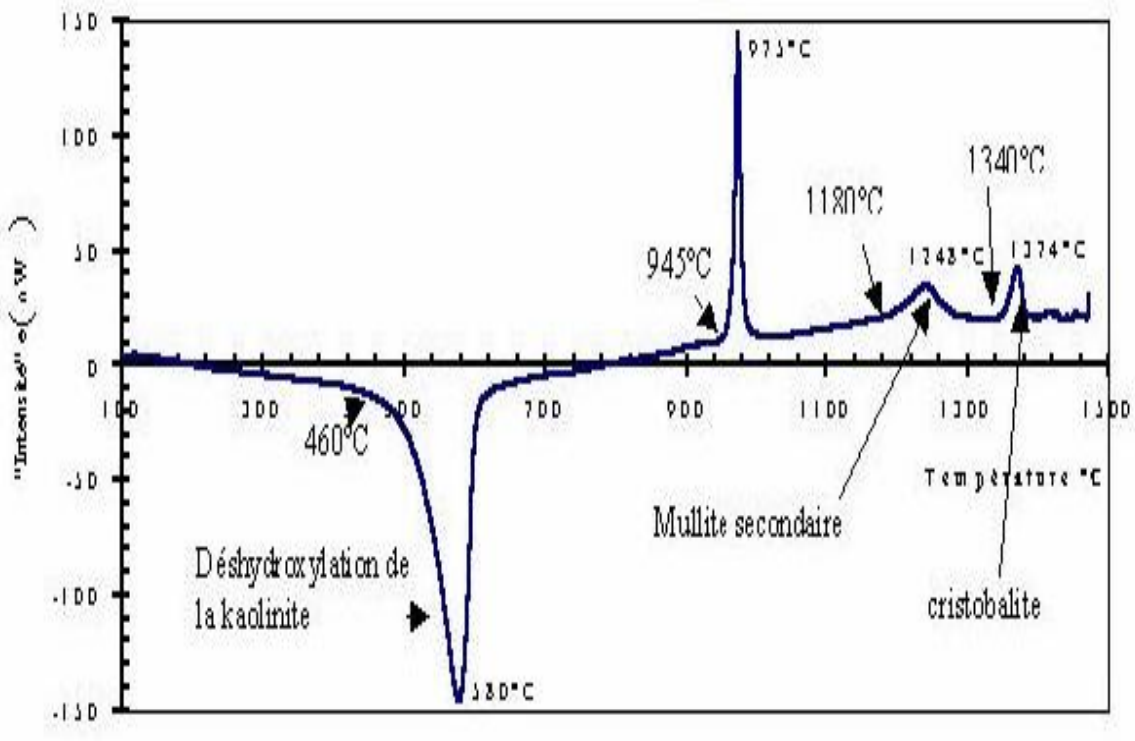
لقد بينت دراسات عديدة الاهتمام الأكبر بتغيرات البنية لمادة الكاولان وهذا أثناء تسخينها في درجات حرارة مختلفة [8]، حيث نرى أن معادن الكاولان تتبلور بخروج ماء الرطوبة أو الماء الممتص بعد تفاعل أولي ماص للحرارة بين درجة الحرارة، 100°C و 110°C [9، 10]، وتؤدي هذه العملية باقتراب الحبيبات من بعضها البعض إلى ظاهرة الانكماش، لكن يحدث هذا بدون تغير في الشبكة البلورية، و ابتداء من 500°C تقريبا ينتج ثاني تفاعل ماص للحرارة، والذي ينتج عن تحول الكاولينيت إلى طور آخر يدعى الميتاكاولان و الذي سببه خروج الماء الداخل في التكوين ، تبعاً لآلية الانتشار[11،12]، وهذا التحول يوصف كيميائياً بمعادلة التفاعل التالية [13]:

$$2Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{T \geq 500^\circ C} 2Al_2Si_2O_5 + 4H_2O - \Delta E$$

حيث أن: $\Delta E = 145\ kJmol^{-1}$

إن التفاعل الماص للحرارة يظهر بالقرب من درجة الحرارة المحصورة بين 500°C و550°C ، تحت ضغط جوي عادي لكن هذا يتعلق بمعدل سرعة التسخين وضغط تبخر الماء [14]، كما لاحظ أحد الباحثين [15] أثناء دراستهم الكاولان بواسطة التحليل الحراري التفاضلي(الشكلII-3)، تفاعل ماص للحرارة وذلك بتسجيل نبضة عند الدرجة 580°C، مع العلم أن سرعة التسخين ثابتة وهي 10°C لكل دقيقة.
إن خروج ماء التكوين يحدث انكماشا سريعاً، مع تغيرات معتبرة في الشبكة البلورية وتحول الكاولان إلى الميتاكاولان يستدل عليه باختفاء كل انعكاسات الأشعة السينية لمادة الكاولان، لكن تبقى هذه الانعكاسات في بعض المحاليل المرتبة [10].

و في درجة الحرارة بين 950°C و 980°C يحدث انتشار للحرارة بسبب تحولات مفاجئة للبنية بدون أي ضياع للكتلة، وهناك تفسيرات عدة طرحت من باحثين تفسر هذا الفعل الناشر للحرارة [16, 17]. كما نلاحظ أيضا نبض ضعيف ناشر للحرارة بين درجة الحرارة 1200°C و 1250°C وهو عبارة عن طور الميليت والذي يدعى الميليت الثانوي، أما تكوين الكريستوباليت فهو المسئول عن النبض الناشر للحرارة عند درجة الحرارة القريبة من 1350°C.



الشكل II-3: منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان

II.7.2.3. طبيعة التحولات الملاحظة في درجة الحرارة 980°C:

إن طبيعة التحول الناشر للحرارة والملاحظ عند درجة الحرارة 980°C ، سببه تحولات مفاجئة في البنية البلورية بدون ضياع في الكتلة، وهناك تفسيرات عدة طرحها مجموعة من الباحثين وذلك باستعمال عدد كبير من التقنيات لتمييز هذه الظاهرة واصلها (الأشعة السينية، الرنين المغناطيسي النووي، المجهر الإلكتروني النافذ و الأشعة تحت الحمراء..). وهناك ثلاث ظواهر مختلفة قد اقترحت من أجل شرح أو تفسير أصل النبض الناشر للحرارة:

* تكوين طور ذو بنية سبينال (Al, Si) و أو تنوي الميليت [18, 9]
* تكوين γ-Al_2O_3 الأكثر إستقرار أ و الذي يكون ضروريا للتحول إلى ميليت [19،8].
* إستخلاص السيليس اللابلوري [12].

إن البعض قال بتكوين γ-Al_2O_3 حيث لوحظ تكوين هذا الأخير بين درجتي الحرارة 950°C و 1000°C وذلك باستعمال التحليل الحراري، كما لاحظ روي وفريقه [14] في سنة 1955 باستعمال المجهر الإلكتروني النافذ تحطم جسيمات الميتاكاولان إلى جسيمات أصغر لها شكل بنيوي جديد عرفت هذه البنية على أنها γ-Al_2O_3 وهذا عند درجة الحرارة 855°C، كما توجد نفس الظاهرة في الهالوزايت عند الدرجة 670°C غير أن الكاولينيت الهالوزايت يظهران في منحنيات التحليل الحراري التفاضلي تفاعلا ناشراً للحرارة عند 980°C وبُرر هذا بكون أن النبض سببه تنوي الميليت.

كما بين ليمياتر وفريقه [20] في سنة 1976 أن النبض مرجعه إلى كل من تنوي الميليت وتكوين γ-Al2O3 ، وأظهر كومر [15] أن الكاولينيت المتبلورة جيدا يكون تكوين الميليت منها اسهل من الكاولينيت قليلة التبلور، غير ان قولتيار وفريقه [18]، قال بأن الكاولينيت المرتبة جيدا تقودنا إلى فصل بين المناطق الغنية بالسيلس والمناطق الغنية بالألومين والتي تكون أصل الطور الوسطي ذو بنية سبينال. اما المواد غير المرتبة فتقودنا مباشرة إلى تكوين الميليت. أما في الوقت الحاضر فطرح بعض الباحثين تصوراً آخر وقالوا أن الشبكة غير المستقرة للميتاكاولان تتحول لتعطي طور غير بلوري أي أنها تعطي سبينال ونويات من الميليت الأولي، وهذا ما أثبته شيستارس وفريقه[16] وذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية للبلورات الأحادية، حيث بين أيضاً أن الكاولينيت لا تتحول إلى ميتاكاولان فقط ولكن أثناء المعالجة الحرارية تتحول إلى تركيبة من نوع مكعب ممركز الجسم للسبينال عند إعادة التبلور.

أما لي وفريقه [17]، فتوصلا إلى ما يلي أن الطور الوحيد الجامد المتشكل عند درجة الحرارة 980°C هو الميليت الرباعي شبه المستقر وذلك بتركيز ابتدائي من Al2O3 قدره 70 % مولاً، وهذا ما وافق اقتراح سانز وفريقه [19]، حيث قالوا أن الطاقة المحررة لتحول أيونات Al إلى تناسق سداسي هي التي تسبب النبض الناشر للحرارة عند 980°C وهذا التناسق يسهل تكوين الميليت.

إن التركيبة الكيميائية المقترحة للطور ذو بنية سبينال المشكل انطلاقا من الميتاكاولان تتغير من باحث إلى آخر حيث أن مجمل التحولات التي تحدث نجملها في التفاعل التالي:

$$2Al_2(OH)_4[Si_2O_5] \rightarrow \geq 550°C \rightarrow 2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O$$

ميتاكاولان كاولنيت

$$\rightarrow \geq 980°C \rightarrow 0{,}375Si_8[Al_{10.67}\square_{5.33}]O_{32} + Si_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (a)$$

سيليس لابلوري طور سبينال

$$\rightarrow \geq 980°C \rightarrow 0{,}188Al_8[Al_{13.33}\square_{2.66}]O_{32} + 4Si_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (b)$$

سيليس لابلوري طور سبينال

$$\rightarrow \geq 1000°C \rightarrow 0{,}67(3Al_2O_3.2SiO_2) + 2.67SiO_2$$

سيليس لابلوري ميليت

حيث أن : □ = فراغ , أما كل من (a) و (b) فهما نوعان من طوري سبينال

8.2.3.II. الميليت الأولي والثانوي:

الميليت الأولي يتشكل في درجات حرارة منخفضة في داخل طبقات الصلصال [21 ,22]، ويكون شكله المورفولوجي عبارة عن بلورات صغيرة ذات بنية شرائحية [23 ،24] ودرجة حرارة تكوين الميليت الأولي تتغير من باحث إلى آخر[32- 25] فلقد لاحظ لي وفريقه [22] ان بلورات الميليت محصورة بين 20 و 30 nm بعد معالجة حرارية لمدة 4 ساعات عند درجة الحرارة 1150°C، لكن Moon وفريقه [13] لاحظ بوضوح هذا الطور عند درجة الحرارة 940°C وذلك باستعمال المجهر الالكتروني النافذ مع مرشحات الطاقة، إن شوارد الهيدروكسيل -OH المتبقية تكون دائما متواجدة في داخل الميتاكاولان المتعفنة حيث تلعب دور أساسي حينئذٍ في تكوين الميليت الأولي [13].

أما في درجات الحرارة المرتفعة يظهر شكل آخر للميليت يدعى الميليت الثانوي، والاختلاف بين الميليت الثانوي والأولي يبقى في الشكل المورفولوجي وكذا في حجم البلورات [25]، فحسب ليندين [25] فان عصيات الميليت الثانوي تكون كبيرة في الحجم وبالتالي فنستطيع ملاحظتها بالمجهر الضوئي، بينما الميليت الأولي يتكون من تجمع لبلورات شرائحية من رتبة A° 100، لكن في نفس الوقت لا يوجد فرق بين الطورين 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[25، 26]، حبيبات الميليت الأولي تبقى كاملة في درجة الحرارة العالية حسب

تشين وفريقه[33] انطلاقا من دراسته خليطا من الكاولينيت والالومين و أن تكوين الميليت الثانوي يقلل من كمية الطور الزجاجي.

II.4. الميليت

II.4.1. تعريف:

الميليت إسم اشتق من جزيرة Mull الإسلندية بسكوتلندا وهو مادة نادرة الوجود في الطبيعة يميل لونه إلى الأبيض ويُحضر أساساً من مكوناته الأساسية وأكسيدي السيليسيوم والألمنيوم بالتسخين إلى درجات حرارة عالية جداً، أو بالتحليل الحراري للمواد الصلصالية من مجموعة الكاولان، ويستعمل الميليت كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية نظراً لتمدده الحراري الضعيف ومقاومته العالية للزحف وسعة حمل ومقاومته للتآكل العاليتين، وعزله الكهربائي الجيد و استقراره الكيميائي، ويعتبر أيضا مادة مهمة لعدة تطبيقات تكنولوجية (الحوامل الإلكترونية، عوازل الموجات الدقيقة.....).صيغته الكيميائية: $Al_6Si_2O_{13}$ كتلته الحجمية النظرية: $\rho=3.16\ gr/cm^{-3}$

II.4.2. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للميليت

II.4.2.1. البنية البلورية:

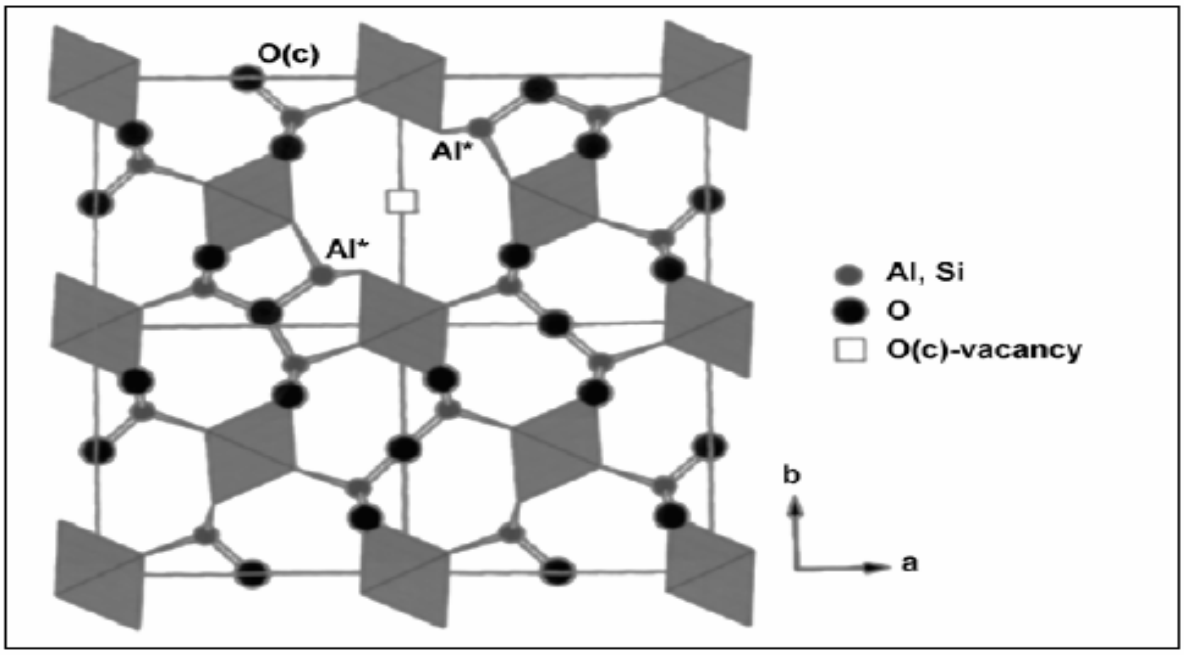
الميليت هو الطور الوحيد المستقر في النظام الثنائي Al_2O_3-SiO_2 ويمتاز ببنية بلورية معينية مستقيمة (Orthorompique) (الشكلII-4)، توصف بالوسائط الشبكية التالية:

$$a= 7\ A°،\ 54\ A°\ \text{و}\ b= 7\ ،\ 69\ A°\ \text{و}\ c=2\ 89\ A°$$

وتتكون هذه البنية من سلاسل ثمانية $M(1)O_6$ حيث [M(1)=Al] موازية للمحور البلوري C، وترتبط السلاسل الثمانية ببعضها البعض عرضيا بسلاسل مضاعفة رباعية AlO_4 و SiO_4 والسلاسل المضاعفة الرباعية (رباعية السطوح) تُشوه بحيث أن بعض ذرات الأكسيجين المنتمية للوحدات الرباعية المتجاورة تغادر أماكنها، فيتكون بذلك فراغات أوكسيجينية (فراغات في أماكن ذرات الاوكسيجين المغادرة) [27،28]. إن الصيغة العامة لتركيبة الميليت تكون على الشكل التالي: $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$

أين x هو عدد الأماكن الفارغة المتشكلة من مغادرة ذرات الأوكسجين للوحدات الرباعية، كما يمكن للشوارد الموجبة أن تحتل مواضع بنيوية مثل AlO_6 – ثماني و AlO_4 و SiO_4- رباعي، أو مواضع عشوائية في القنوات الموازية للمحور البلوري C، و كما ان شوارد كل من Cr^{+3} و Fe^{+3} و Ti^{+3} تتبادل المواضع مع شاردة Al^{+3} في M(1) الثمانية [27،28]، وهذا بعد عملهما المتعلق بالإنحلالية الصلبة للمركب Na_2O في الميليت. أما شنايدر [29] فقد أستنتج أن نصف القطر الكبير للشوارد الموجبة (Na+) يمكنه جعلها مقحمة في مواضع غير معينة داخل القنوات البنيوية الموازية للمحور البلوري C.

إن نصف القطر الكبير لهذه الشوارد الموجبة يمكنه أيضاً أن يبين لماذا يحدث دخول (+Na) فقط عند درجات الحرارة العالية. وفائض الشحنة الناتج عن إدماج (Na^+) يمكن أن يعادل باستبدال ذرات Si بذرات Al.



الشكل II-4: البنية البلورية لمادة الميليت – الإسقاط (001) [27-30]

2.2.4.II. خصائص الميليت الفيزيائية:

يمتاز الميليت بخصائص فيزيائية وميكانيكية وكهربائية وحرارية مميزة نلخصها في الجدول II-4.

الجدول II-4 : بعض خصائص الميليت [27، 31-35]

الرمز	القيمة	الخاصية
Hv	15-10	الصلادة على سلم فيكرس (GPa)
E	150	معامل يونغ (GPa)
υ	25.0	معامل بواسون
σ_f	من 150 إلى 200	مقاومة الإنحناء (MPa)
K_{1C}	2.2	المتانة (MPa.m1/2)
Γ	تفوق 400	مقاومة التحمل عند 1200°C (MPa)
T	1700	درجة حرارة الإستعمال العظمى في الهواء (°C)
σ	من 10^{10} إلى 10^{13}	المقاومية الكهربائية عند 20°C (Ohm.cm)
ε_r	6.6	الحرارة النوعية(J/Kg K°)
σ	من 10^{10} إلى 10^{13}	الناقلية الحرارية (W/m K°)

معامل التمدد الحراري الخطي من 20°C إلى 1000°C (1/K)	5.10^{-6} إلى 6.10^{-6}	α
درجة حرارة الذوبان	1890±10 °C	T_f

II.3.2.4. خصائص الميليت 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 أوساخناً، كما لا تؤثر عليه جميع الأحماض ماعدا حمض الفلور الذي يحطم هذا المركب حيث يزيل منه SiO_2 .

II.3.4. بعض طرق تحضير الميليت

II.1.3.4. تحضير الميليت انطلاقا من مكوناته الأساسية: $Al_2O_3.SiO_2$

يمكن تحضير الميليت انطلاقا 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 [30] .

II.2.3.4. تحضير الميليت انطلاقا من الكاولينيت.

1. عن طريق إضافة الألومين إلى مادة الكاولينيت:

كما رأينا سابقا في سلاسل التحول كاولينيت ميليت، فإنه عند درجات حرارة أعلى من 1100°C تتحول الكاولينيت إلى الميليت و كريستوباليت، عند إضافة الألومين يدخل هذا الأخير في تفاعل مع الكريستوباليت ليشكل معه مركب الميليت، بداية تفاعل الألومين و أكسيد السيليكون تكون في حدود 1300°C [7].

2. عن طريق المعـــالجة الكيمـــيائية:

بخلاف الطريقة السابقة أين تم التخلص من SiO_2 بإضافة Al_2O_3، في هذه الطريقة يتم التخلص من SiO_2. المتحرر أثناء المعالجة الحرارية للكاولنيت عن طريق المعالجة الكيميائية بإضافة حمض الفلور(HF) و هذا ما قام به كل من عاشور و حرابي حيث تمكنوا من تحويل 20g من كاولان جبل دباغ المعالجة حراريا عند1100 °C إلى ميليت و هذا بإضافة 20 مل من حمض الفلور المخفف (HF 10%) [36].

II.3.3.4. تحضير الميليت انطلاقا من سيليمانيت، كيانيت، اندلوزيت:

هذه المركبات الثلاثة لها نفس الصيغة الكيميائية و هي ($Al_2O_3SiO_2$) و تختلف في البنية البلورية، أثناء المعالجة الحرارية تتحول هذه المركبات إلى ميليت +أكسيد السيليكون(SiO_2) كما في المعادلة التالية:

$$3Al_2O_3SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2$$

لكن درجة حرارة التحول تختلف من مركب لأخر و الجدول أدناه يعطي درجات حرارة هذا التحول .

الجدول II-5: درجة حرارة التحول [37-39].

المركب	درجة حرارة التفكك (°C)
سيليمانيت	1545
كيانيت	1350 إلى 1380
اندلوزيت	1380 إلى 1400

أثناء هذه التحولات وجد أن السيليمانيت يزداد حجمه بمقدار 2% ، بينما الكيانيت يتغير حجمه بمقدار 15% [37] و هذا ما يتطلب القيام بعملية كلسنة قبل استعمالها في الصناعة لتجنب التمددات و التشققات الحاصلة أثناء المعالجة الحرارية [38]. من بين الأشكال الثلاثة السابقة يعد السيليمانيت المركب الوحيد الذي يملك استقرارا حجميا مقبولا و لا يتطلب القيام بعملية الكلسنة [39].

مما سبق يمكن القول أن طريقة تحضير الميليت انطلاقا من الكاولينيت هي طريقة عملية و اقتصادية في نفس الوقت مقارنة مع الطرق الأخرى التي تتطلب درجات حرارة عالية سواء أثناء بداية أو نهاية التحول .

II.5. أ كسيـــد الزركونيـــوم.

II.5.1. تعـــريف:

أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) متواجد طبيعيا على شكل باديليت أحادي الميل نقي نسبيا ، إذ تبلغ نقاوته حوالي% 80 وزنا ، كما يتواجد أيضا على شكل $ZrSiO_4$ بنقاوة عالية تقدر بحوالي 98% [6].

II.5.2. الخصـــائص الفـــيزيائية

II.5.2.1. البـــنية البـــلورية:

أكسيد الزركونيوم له بنية بلورية أحادية الميل عند درجة الحرارة العادية ، ويتميز بتحولاته التآصلية حيث يمكنه اخذ ثلاثة أشكال بلورية ممثلة في الشكل II-5. و هي:

- بنية أحادية الميل: عند درجة حرارة $T<1190°C$
- بنية رباعيـة : عند درجة حرارة $1190°C<T<2370°C$
- بنية مكعـبة : عند درجة حرارة $T>2370°C$ حتى درجة الذوبان (2680°C).

يكون التحول من البنية الرباعية إلى البنية الأحادية الميل أثناء التبريد مصحوبا بزيادة في الحجم تتراوح بين% 5 و% 9. هذا التحول لا يتم عند نفس درجة الحرارة أثناء التبريد و التسخين حيث يتم بين 1000°C و 1170°C أثناء التسخين، بينما يبدأ أثناء التبريد عند 1000°C لينتهي عند 700°C. [كما يوضحه الشكل II-6]

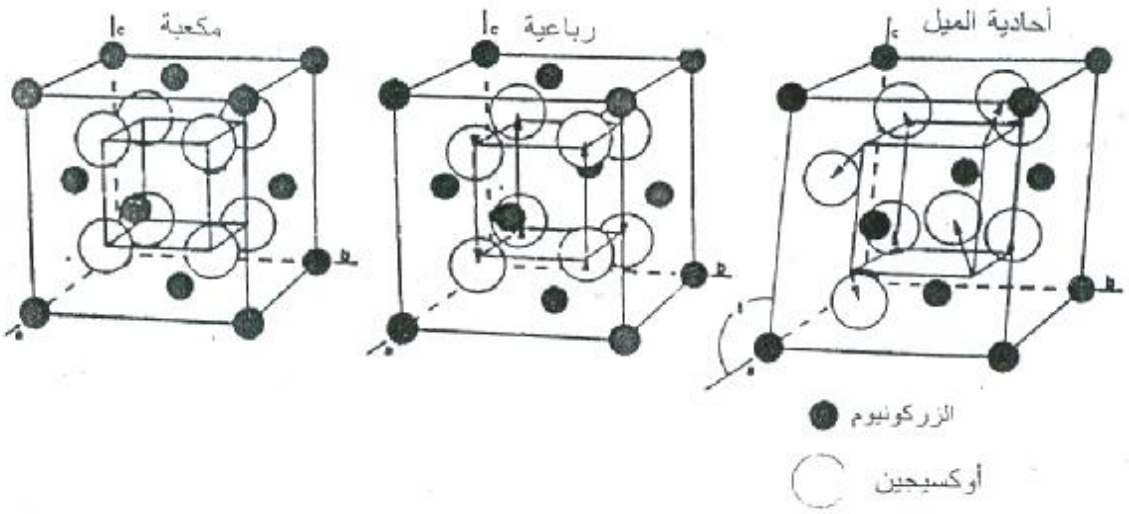
الجدول II-5: ثوابت الشبكة البـــلورية لأكسيد الزركونيوم [40] .

البنية الأحادية الميل	البنية الرباعية
$a_{m=}5.14$ A°	$a_{t=}5.075$A°
$b_{m=}5.20$ A°	$c_{t=}5.16$ A°
$c_{m=}5.30$ A°	$c_t/a_{t=}1.016$

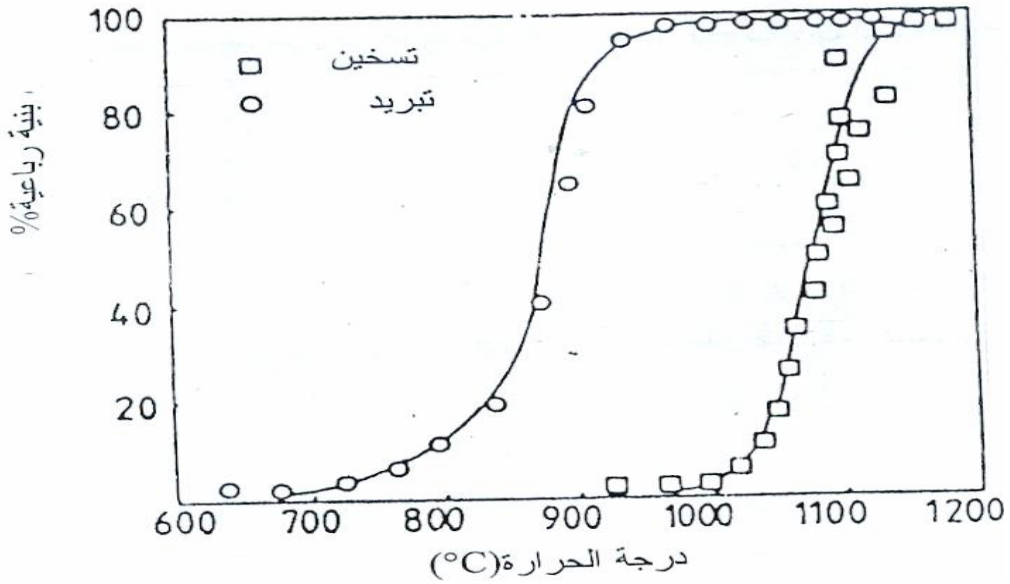
وتبلغ كثافته النظرية $5.68\ g/cm^3$ للبنية الأحادية الميل $6.09g/cm^3$ للبنية الرباعية [41].

إن التغير في الحجم الناتج عن التحول التآصلي لبنية أكسيد الزركونيوم يجعل صناعة عينات نقية منه غير عملية ، و لذلك تضاف إليه بعض المواد للحصول على بنية مكعبة مستقرة تماما (مستقرZrO_2) أو شبه مستقر(ZrO_2 مستقر جزئيا) عند درجة حرارة عادية ، و ذلك بإبدال أيوناتZr^{+4} بأيونات Mg^{+2} أوCa^{+2} أوY^{+3} و يضاف إليه غالبا CaO وMgO وY_2O_3 ... كما أن حبيبة أكسيد الزركونيوم يمكنها البقاء في حالة شبه مستقرة عند درجات الحرارة العالية في بنية رباعية إذا كان حجمها صغيرا جدا [40].

أثناء التحول الطوري من البنية الرباعية إلى البنية الأحادية الميل فان حبيبات أكسيد الزركونيوم يزداد حجمها ، مما يؤدي إلى خلق حقل إجهاد ضغط ، يعيق نمو الحبيبات و انتقالها مما ينتج عنه زيادة صلابة المادة و مقاومتها [2] .



الشكل II-5: البنية البلورية لأكسيد الزركونيوم [40]



الشكل II-6: نسبة أكسيد الزركونيوم المتحولة طوريا أثناء التسخين و التبريد [40].

II.2.2.5. الخصـــائص الميـكانيكية و الحــرارية:

يعتبر أكسيد الزركونيوم من أهم المواد الحرارية حيث تتجاوز درجة حرارة ذوبانه 2680°C ، و يتميز أيضا بصلابته العالية و مقاومته للشد التي تتجاوز 150 MPa و معامل تمدده الحراري مرتفع و يتزايد بارتفاع درجة الحرارة و ناقليته الحرارية ضعيفة . و تنخفض درجة ذوبان أكسيد الزركونيوم بإضافة CaO أوMgO أو Y_2O_3...

الجدول II-6: أهم الخصائص الميكانيكية و الحرارية لأكسيد الزركونيوم [6].

الخاصية	القيمة
الصلادة [MOHR]	8 إلى 8.5
مقاومة الشد (MPa)	150
معامل يونغ (kg/cm^2)	$1.72 .10^6$
معامل التمدد الحراري (k^{-1})	a ($1.03 .10^{-6}$)
(20إلى200°C) حالة بنية أحادية الميل.	b ($0.135 . 10^{-6}$)
	c ($1.47 . 10^{-6}$)
معامل التمدد الحراري(k^{-1})	$7.5 – 13.10^{-6}$
(20إلى200°C) حالة بنية مكعبة	
درجة الذوبان (°C)	2680
درجة التبخر (°C)	3730
الناقلية الحرارية (cal/cm.s.°C)	
- عند 200°C	0.0047
- عند 550°C	0.0044
- عند 750°C	0.0042

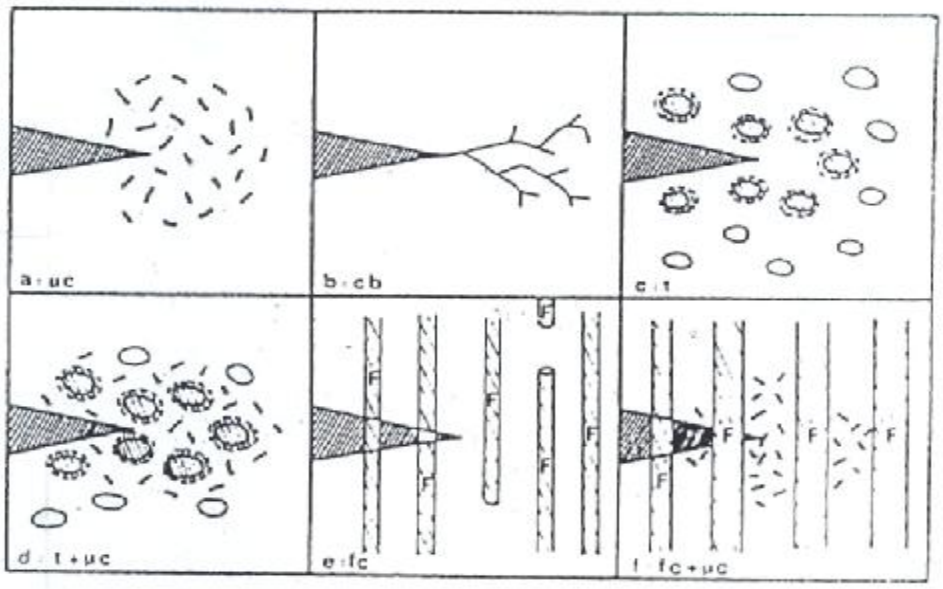
يتفاعل ZrO_2 بسهولة مع المعادن القلوية (في الحالة البخارية) و القلويات الترابية، و كذلك مع عناصر المجموعة III. لكنه يعتبر خاملا مع باقي العناصر، كما يمكن الإشارة إلى أن الأحماض القلوية تحلل ZrO_2.

II.3.2.5. تـقوية الخزفيات بإضــافة أكسيد الزركونيوم:

تتأثر المواد الخزفية كثيرا بالعيوب البنيوية التي تؤدي إلى إضعاف صلابتها ، و يمكن الرفع من صلابتها بعدة طرق [كما يوضحه الشكل II-7] نذكر أهمها [2]:

- التقوية بواسطة التحول الطوري.
- التقوية بواسطة التفرعات.
- التقوية بواسطة التشققات المجهرية.
- التقوية بواسطة الألياف.
- التقوية بواسطة الألياف و التشققات المجهرية.
- التقوية بواسطة التفرعات و التحول الطوري.

و سنهتم في دراستنا هذه بتأثير إضافة أكسيد الزركونيوم على تقوية الميليت و تحسين خصائصه الميكانيكية و الناتجة خاصة عن تحوله الطوري .



الشكل II-7: طرق تقوية طور خزفي [2].

II.4.2.5. الخصائص الميكانيكية للمركب ميليت - أ كسيد الزركونيوم:

تتحسن الخصائص الميكانيكية للميليت عند إضافة أ كسيد الزركونيوم (ZrO_2)، و أهم آليات تعزيز الخصائص الميكانيكية للميليت و الناتجة عن إضافة أكسيد الزركونيوم [كما يوضحها الشكل II-8] [7] هي :

1- التشققات المجهرية، نتيجة التحول الطوري و كذلك التمدد الحراري غير المتجانس .

2- ظهور اجهادات ناتجة عن التحول الطوري من البنية الرباعية إلي البنية أحادية الميل و ما يوافقه من زيادة في الحجم.

3- زيادة صلادة الحدود الحبيبية نتيجة وجود حبيبات أ كسيد الزركونيوم .

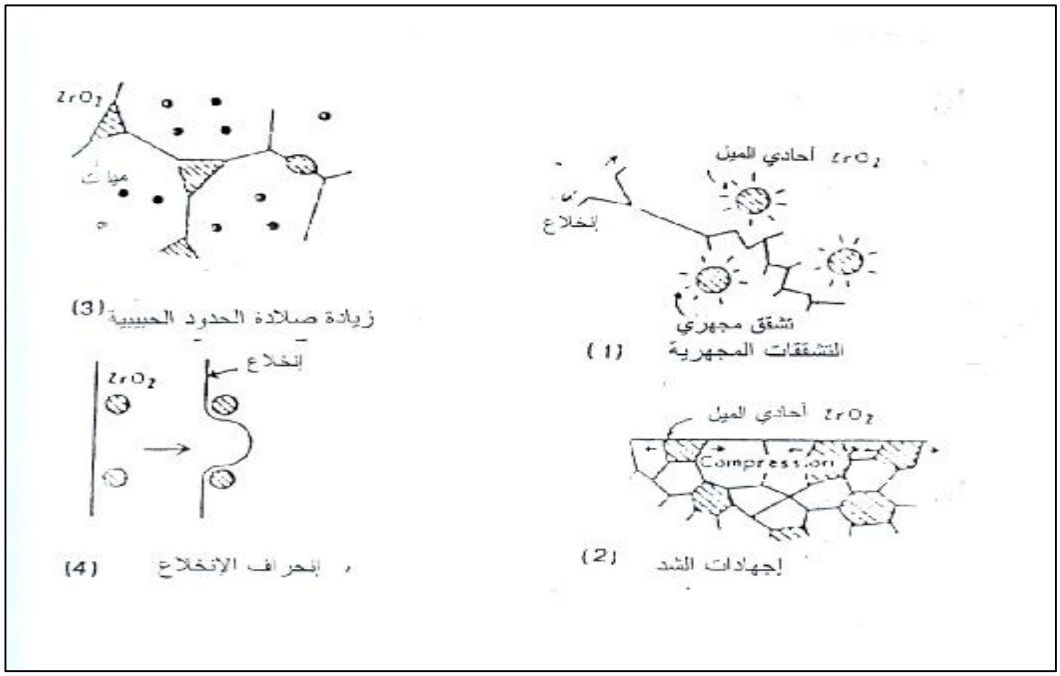
4- انحراف خط الانخلاع عند التقائه بجزيئات الزركونيوم .

و سنهتم في دراستنا بالتقوية الناتجة عن التشققات المجهرية و التقوية بواسطة التحول الطوري فقط لأنهما يساهمان بنسبة كبيرة في تحسين الخصائص الميكانيكية للمركب ميليت – أكسيد الزركونيوم.

II.5.2.5. التقوية بواسطة التحول الطوري:

تتحسن الخصائص الميكانيكية للميليت من صلابة و مقاومة للتشدخ و مقاومة للإجهاد الحراري عند إضافة جزيئات أكسيد الزركونيوم إلى طور خزفي [2] نتيجة الصلادة العالية لحبيبات أكسيد الزركونيوم التي تعمل على كبح انزلاق الحدود الحبيبية [40] .

إن حدوث التحول الطوري لجزيئات أكسيد الزركونيوم يتعلق بطاقتها السطحية بالنسبة للطور الأصلي ، و حجمها ، و كذلك شكلها الحبيبي . ففي حالة الحبيبات الكروية يكون توزيع الاجهادات حولها متناظرا و بالتالي فان محصلتها تكون ضعيفة لبدء التحول الطوري ، وعلى عكس من ذلك إذا كان للحبيبة شكلا مقمما فان توزيع الاجهادات يكون غير متجانس و تتزايد قيمته مع تزايد الحجم الحبيبي، وبالتالي فانه عند تجاوز حجم الحبيبة قيمة حرجة يحدث التحول الطوري [40] .



الشكل II-8: آليات تقوية طور الميليت عند إضافة أكسيد الزركونيوم [7].

هذا التحول يؤدي إلى ظهور اجهادات داخلية نتيجة لزيادة حجم حبيبات أكسيد الزركونيوم و يصبح الطور الخزفي في المنطقة المحاطة بهذه الجزيئات في حالة ضغط ، كما يمكن أن ينتج عن ذلك تشققات مجهرية تعطل تحرك الانخلاعات و تبدد طاقتها و بالتالي نحصل على زيادة في صلابة المادة . كما أن معامل التمدد الحراري يمكن أن ينقص عند وجود جزيئات أكسيد الزركونيوم نتيجة لتداخل التقلص الطولي للطور الأم عند التبريد مع الزيادة في الطول الناتجة عن التحول الطوري لجزئيات أكسيد الزركونيوم من البنية الرباعية إلى البنية أحادية الميل.

II.6.2.5. التقوية بواسطة التشققات المجهرية.

لتقوية المواد الخزفية يلجا عادة إلى إدخال التشققات المجهرية التي تمتص طاقة الإنخلاعات و تعيق حركتها مما يزيد من مقاومة المادة للتشدخ ، لكن في حالة تجمع هذه التشققات المجهرية في منطقة واحدة أو زيادة تركيزها بنسبة كبيرة فان ذلك يمكن أن يؤدي إلى تشقق كلي للمادة [2] . بينت الدراسة المجهرية للميليت عند إضافة أكسيد الزركونيوم [7] أن حبيباته تأخذ شكلا موشوريا أو معينيا. كما تأخذ حبيبات أكسيد الزركونيوم شكلا دائريا او معينيا أو مقمما ، و تتوزع داخل أو بين حبيبات الطور الأم.

لقد لاحظ يوشيدا و فريقه [42] أن إضافة أكسيد الزركونيوم إلى الميليت يحسن خصائصه الميكانيكية بصورة ملحوظة، حيث ارتفعت قيمة إجهاد الثني من 340 MPa للميليت النقي إلى 480 MPa لمركب الميليت أكسيد الزركونيوم عند درجة حرارة الغرفة ومن 270 MPa الى 300 MPa عند 1300°C. كما ارتفعت مقاومة التشدخ من $1.6\ MPa.m^{1/2}$ إلى $3.5\ MPa.m^{1/2}$.

أما مويا و فريقه [43] فقد قاموا بتحضير الميليت انطلاقا من الميليت الأولي الناتج عن المعالجة الحرارية للهالوزيت النقي عند 1000°C لمدة عشر دقائق ، ثم المعالجة الكيميائية للتخلص من السيليكا الزائدة بواسطة NaOH عند درجة حرارة 90°C و ترشيح الخليط. فتحصلوا على ميليت ذو اتحاد تام عالي النقاوة (>99%). المسحوق الناتج قام مويا و اوسندي [44] بتلبيده عند 1570°C لمدة ساعتين و نصف و دراسة تأثير إضافة أكسيد الزركونيوم على نسبة التلبيد و خصائصه الميكانيكية، و لخصا النتائج في الجدول II-7. التالي [44].

الجدول II-7: تأثير إضافة أكسيد الزركونيوم في الخصائص الميكانيكية للميليت [44].

العينة	إجهاد الثني (MPa)	مقاومة التشدخ ($MPa.m^{1/2}$)	نسبة التلبيد %
ميليت نقي	213±23	2.0±0.1	97
ميليت +10 % حجما ZrO_2	253±20	3.0±0.1	99
ميليت +15 % حجما ZrO_2	-	3.1±0.1	99
ميليت +20 % حجما ZrO_2	288±20	3.2±0.2	99

من هذا الجدول يمكن ملاحظة زيادة مقاومة التشدخ (K_{ic}) من $2\ MPa.m^{1/2}$ حتى $3.2\ MPa.m^{1/2}$ عند زيادة نسبة ZrO_2 أكثر من 10 % ومن جهة ثانية يتزايد إجهاد الثني مع زيادة نسبة ZrO_2. و استنتج مويا و اوسندي أن ارتفاع هذه الخصائص الميكانيكية ناتج عن التحول الطوري لأكسيد الزركونيوم من البنية الرباعية إلى البنية أحادية الميل أثناء التبريد.

هناك آلية أخرى يمكن أن تساهم في زيادة الخصائص الميكانيكية عند إضافة أكسيد الزركونيوم إلى الميليت و هي التشققات المجهرية، و في هذه الحالة فانه يمكن ملاحظة :

- ارتفاع مقاومة التشدخ(K_{ic}) مع زيادة النسبة الحجمية لأكسيد الزركونيوم .
- ثبوت قيمة إجهاد الثني .
- تأخذ حبيبات أكسيد الزركونيوم في هذه الحالة شكلا مقمما و ليس دائريا.

و هذا ما لم يلاحظه مويا و اوسندي [44] حيث سجلا ارتفاع قيمة إجهاد الثني(s_f) مع زيادة نسبة ZrO_2 .كما لاحظا خلال الدراسة المجهرية أن حبيبات أكسيد الزركونيوم تأخذ شكلا دائريا، و بالتالي استبعدا وجود تشققات مجهرية و تأثيرها في العينات المحضرة. وعلى العكس من ذلك فقد ارجعا زيادة هذه الخصائص الميكانيكية إلى زيادة تماسك الحدود الحبيبية نتيجة تشكل محلول صلب بين الميليت و أكسيد الزركونيوم و الذي يساعد أيضا على زيادة الانتشار في الحدود الحبيبية و بالتالي زيادة نسبة التلبيد. أعطت دراسة الخصائص الميكانيكية للعينات المحضرة من طرف بوش و شارتي [34] النتائج التالية:

الجدول II-8. تأثير إضافة أكسيد الزركونيوم في الخصائص الميكانيكية للميليت [34].

العينة	إجهاد الثني (MPa)	مقاومة التشدخ $K_{IC}\ Mpa.m^{1/2}$
ميليت	250	2.6
ميليت +5 % حجما ZrO_2	265	2.8
ميليت +15 % حجما ZrO_2	328	3.5

نلاحظ أن الخصائص الميكانيكية للميليت التي تحصلا عليها **بوش و شارتي** تتحسن بنسبة كبيرة عند إضافة أكسيد الزركونيوم من الخصائص الميكانيكية التي تحصلا عليها **مويا و أوسندي** [44]. وقد يرجع ذلك إلى إن الاجهادات التي تظهر نتيجة التحول الطوري من البنية الرباعية إلى أحادية الميل ، و زيادة صلادة الحدود الحبيبية نتيجة وجود حبيبات أكسيد الزركونيوم الدقيقة، بالإضافة إلي زيادة تماسك الحدود الحبيبية نتيجة تشكل المحلول الصلب ميليت-ZrO_2 هي المسئولة عن تحسين الخصائص الميكانيكية لمادة الميليت عند إضافة أكسيد الزركونيوم .

الباب الثالث: مخططات التوازن و التلبيد

III.1.مخـططات الـــتوازن

III.1.1.النظـام Al_2O_3-SiO_2:

إن أول من درس علاقات الطور في النظام ألومين– سيليكا هما بوون و قريق [45] سنة 1924 وقد بينا وجود مركب هام صيغته $3Al_2O_32SiO_2$ و الذي سمي فيما بعد بالميليت [46]. و استنتجا أن الميليت يذوب بصفة غير متوافقة. وبعد ذلك قدم كلا من العالمين تروبوق و قلخوف [47] و بالضبط في سنة 1958 مخططا مغايرا وبينا فيه أن الميليت ينصـهر بشكل لا متوافق.

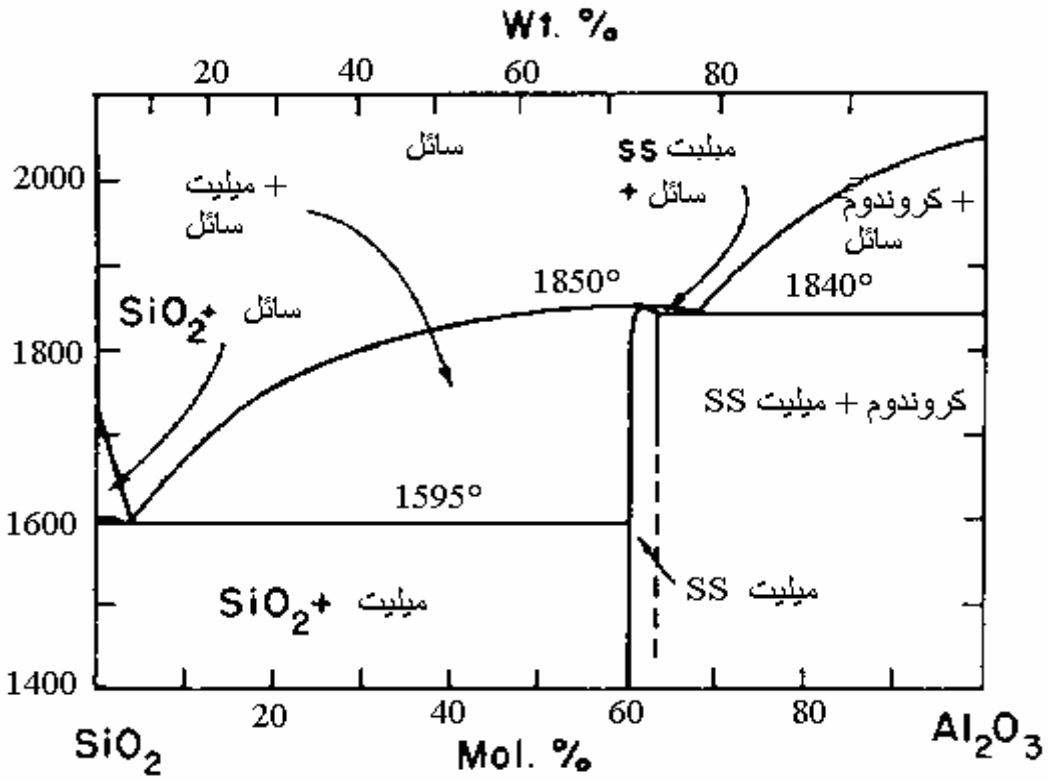
و في سنة 1962 قدما مخطط أطوار Al_2O_3-SiO_2 المعدل من طرف ارمكي و روي [48] كما هو موضح في الشكل III-1 بينا في هذا المخطط أن الميليت ينصـهر بصفة متوافقة عند حوالي 1850°C مع تحول اوتكتي ل 94% وزنا من SiO_2 عند درجة حرارة تقارب1595°C و اوتكتي ثاني عند1840°C، لنسبة تقارب 22% وزنا من SiO_2 . بعد ذلك بينا كلا من هوربي و كوبارا [49] أن الميليت يذوب بصفة متوافقة أيضا عند 1890°C(-/+)5 و هذا سنة 1967. الدراسة الأكثر تفصيلا لهذا النظام قدمت من طرف اكسي و باسك [50]. التي بينت أن الميليت ينصـهر بصفة لا متوافقة عند 1828°C(-/+)5 (الشكل III-2).

دراسة تفاعلات صلب-صلب و صلب-سائل لخصائص الميليت قدمت من طرف باسك و رفقائه [51-54] كما أجريت دراسات أخرى على الميليت تخص التركيبات و البنية المجهرية و الخصائص الفيزيائية و الخصائص الميكانيكية [54-58].

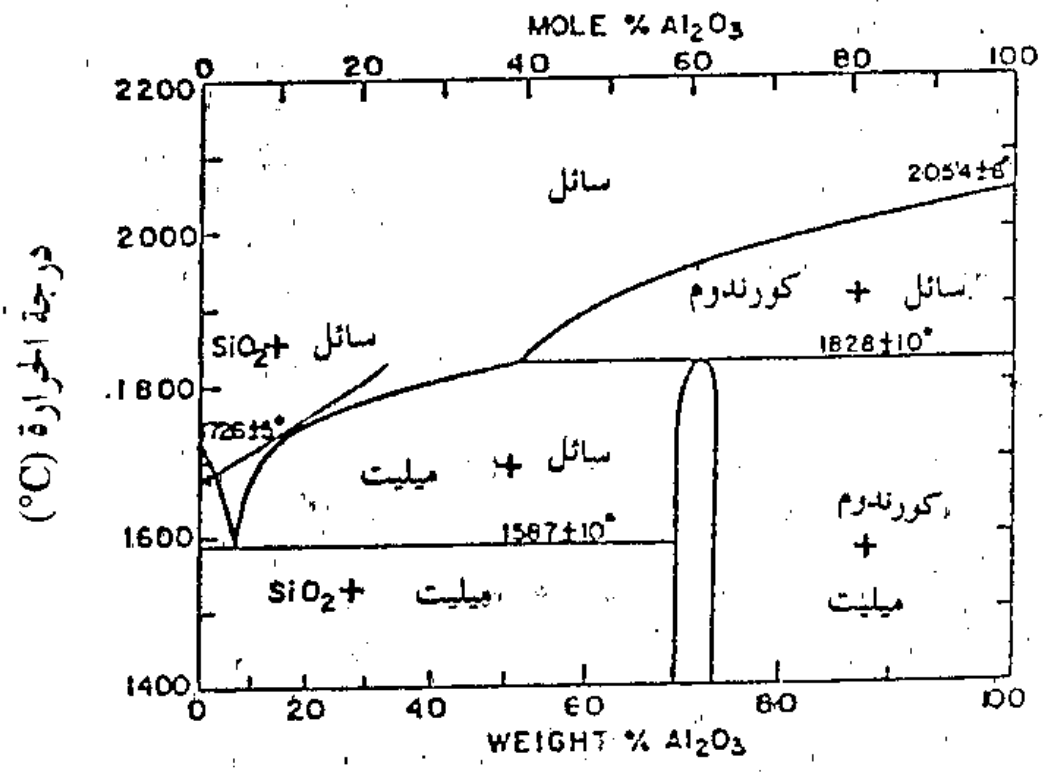
عند مقارنة الدراسة السابقة التي أجريت من طرف ارمكي و روي و الموضحة في الشكل III-1 و طورت من طرف كليق و رفقائه (الشكلIII-3) لمخطط الاتزان فان الاختلاف كان حول نقطة انصهار الميليت و منطقته [59] بينما معظم الدراسات الحديثة حددت نقطة انصهار الميليت ما بين 1880°C و 1900°C.

III.2.1. النظام: ZrO_2-SiO_2.

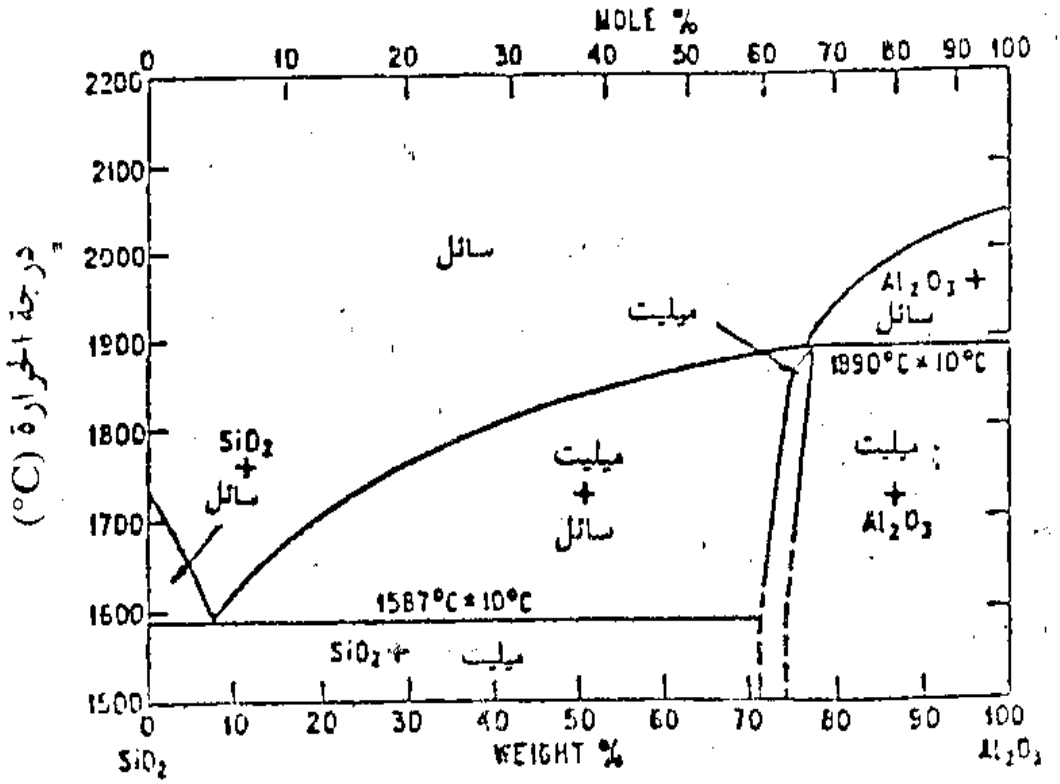
الزركون من المواد الحرارية المتواجدة في الطبيعة على شكل $ZrSiO_4$ مع بعض الشوائب. و تجدر الإشارة إلى انه في النظام يوجد طور واحد مستقر هو الزركون الشكلIII-4 يذوب عند درجة حرارة 1775°C ليعطي أكسيد الزركون و سائل السيليكات. وجود الشوائب يؤدي إلى خفض درجة حرارة التفكك.



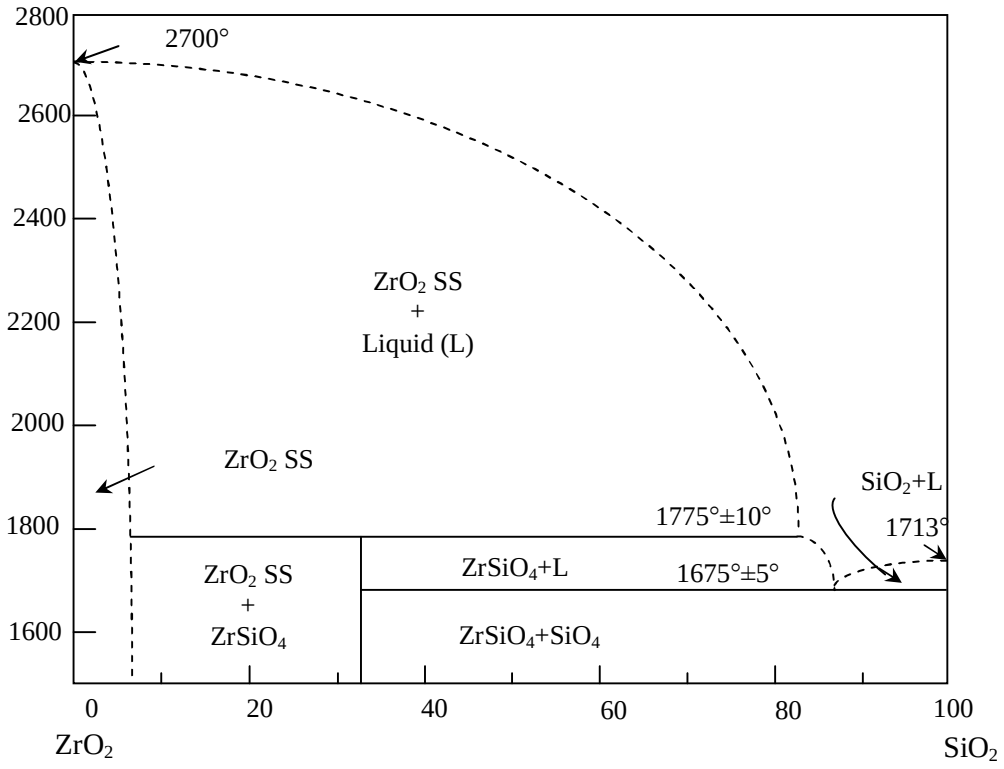
الشكل III-1: الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام Al_2O_3-SiO_2 [48].



الشكل III-2: الرسم البياني لإتزان الأطوار للنظام Al_2O_3-SiO_2 [50].



الشكل III-3: الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $SiO_2 - Al_2O_3$ [59].

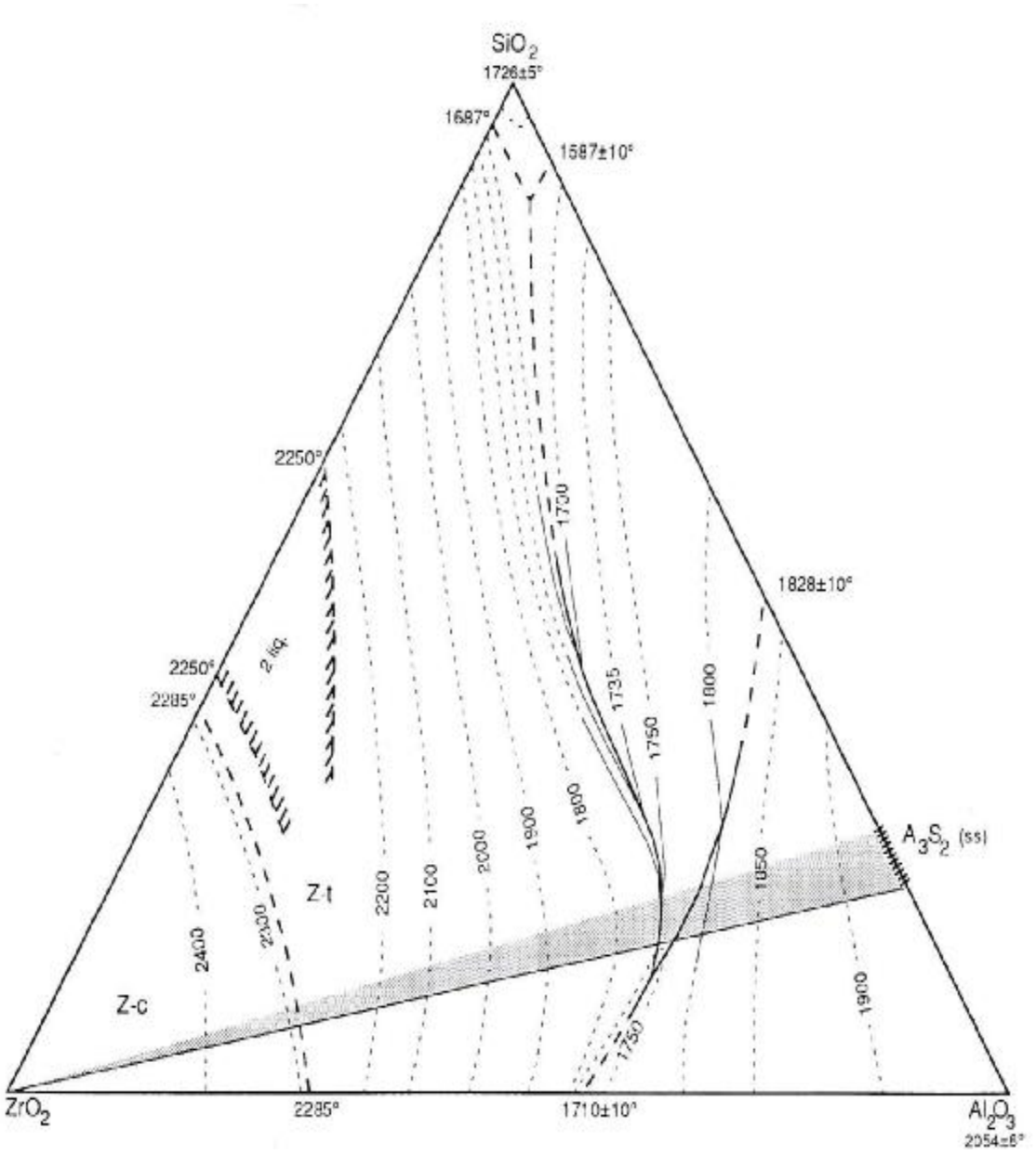


الشكلIII-4: مخطط الاتزان لZrO_2-SiO_2

III.3.1. النظام: Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2:

أول مخطط لاتزان الأطوار للأنظمة Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 (AZS) الشكل III-5 أنجز من طرف بودنكوف و ليدفاكفسكي [60] سنة 1956. هذا المخطط الأتزاني يبرهن على وجود الخليط الثلاثي انطلاقا من هذه الاكاسيد. ولكن يجب الإشارة إلى وجود الطورين المليت و الزركون، الأول انطلاقا من الألومين و السيلكا، و الثاني انطلاقا من الزركونا و السيلكا. كما انه يحدث تحول يوتكتي يتكون من:

58% Al_2O_3 +11% SiO_2 +31% ZrO_2 وزنا يذوب عند الدرجة 1700°C



(b)

الشكلIII-5: مخطط الاتزان للنظام (AZS) Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 [60].

2.III. التلبـــــيد

1.2.III. مقـــدمة:

من الصعب إعطاء تعريف كامل يصف ظاهرة التلبيد، ولكن يمكن أن نقول أنها عملية المعالجة الحرارية للمادة، مما يسمح بتطورها نحو حالة تكثيف مثالية (حالة فراغات معدومة) [6،61]. و أثناء عملية التلبيد تحدث تغيرات على أبعاد و أشكال الفراغات أي تغيرات هندسية في المواد و هذا حسب طبيعة المادة الملبدة و شروط تلبيدها [6]. و تعتبر نسبة الفراغات إحدى العوامل الأساسية لوصف ظاهرة و طرق التلبيد للمواد الحرارية.

2.2.III. مراحل التلبيد:

تمر عملية التلبيد بثلاث مراحل أساسية، يمكن تلخيصها كما يلي (الشكل III-6) [40]:

أ- المرحـــلة الابتـــدائية (تشـكل العنـق): يحدث في هذه المرحلة إلتحام جزئي بين الجسيمات المتلامسة و بداية تشكل الأعناق كما هو موضح في الشكل III-6 و في هذه المرحلة لا يحدث نمو حبيبي و الفراغات تكون مفتوحة و موجودة بنسبة كبيرة

ب- المرحـــلة الوسطية (التكثيف و النمو الحبيبي): 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 التلبيد و تنتهي هذه المرحلة عموما في حوالي 1450°C بالنسبة للمواد الفخارية [62]. و تتمركز الفراغات عموما عند مناطق التقاء الحدود الحبيبية. و عند نهاية هذه المرحلة تكون المادة قد تقلصت أقصى ما يمكن.

ج- المرحـــلة النـــهائية (تشكل الفراغات المغلقة): تبدأ في هذه المرحلة نسبة الفراغات المغلقة في التزايد على حساب نسبة الفراغات المفتوحة و تميل إلى اخذ الأشكال الكروية و هي موجودة بين و داخل الحبيبات و هذا ما يجعلها تتوقف.

3.2.III. القـوة الـمحركة للعمـــلية:

إن التكثيف ناشئ من قوة محركة تؤدي بالنظام إلى حالة اتزان ترموديناميكية أكثر استقرارا، هذه القوة ليست ذات طبيعة واحدة، بمعنى أنها تختلف في منشئها. و في ما يلي أهم منابع هذه القوى [61]:

أ. **الطـــاقة الســطحــية**

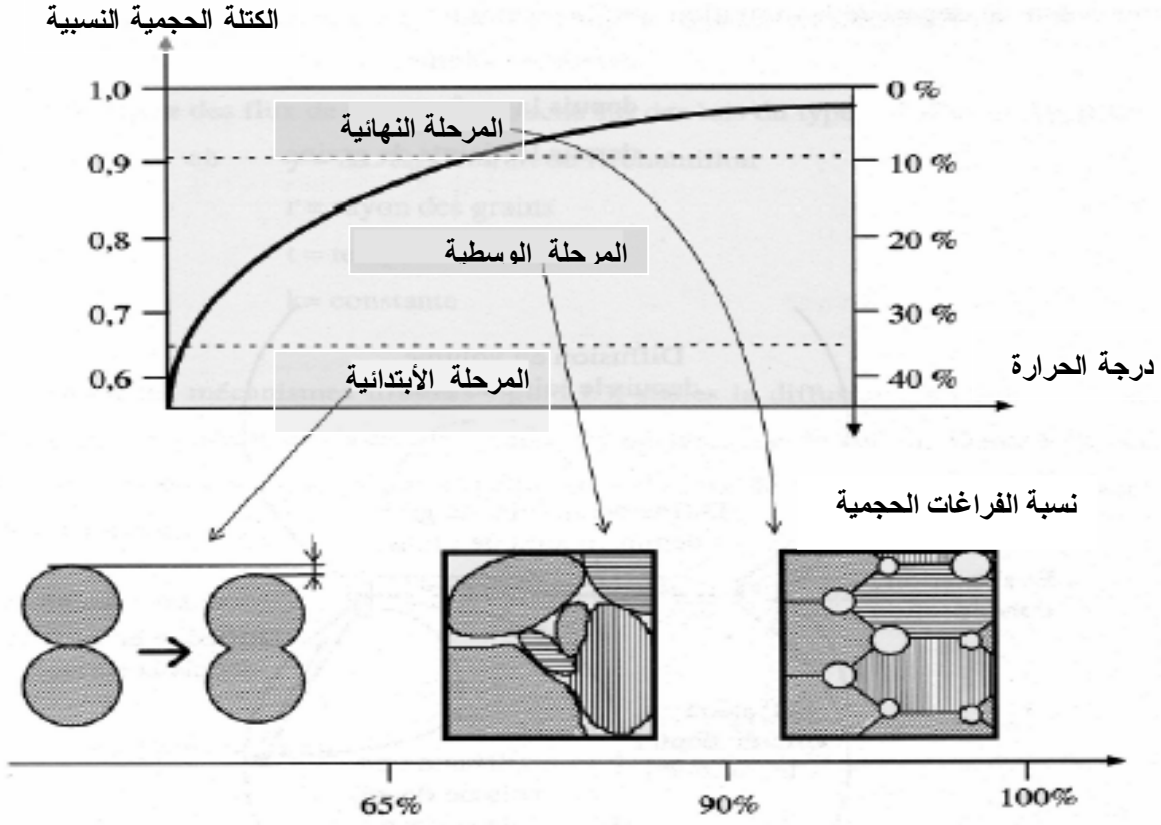
تعطى الطاقة السطحية النوعية γ بالعلاقة :

$$g = \frac{dW}{dA} \qquad \ldots.(.1.III)$$

حيث أن w هي الطاقة السطحية الكلية، و A هو السطح الكلي، فعندما يكون الجامد متجانسا، فإن الطاقة الكلية هي:

$$W = g \int dA \qquad \ldots.(.2.III)$$

بالاعتماد على التعريف السابق، يمكن فهم كيفية تغير الطاقة السطحية مع تغير أبعاد مكونات جسم معين، ففي حالة كون الجسم كبيرا يمكن اعتبار الطاقة السطحية مهملة، و لكن عند تقسيمه إلى أجزاء دقيقة فان طاقته السطحية تؤخذ بعين الاعتبار. فزيادة قيمة هذه الطاقة تتناسب عكسيا مع أبعاد الجسيمات و تكون معتبرة عندما تكون الحبيبات في حدود (1µm). إن نقص الطاقة السطحية خلال عملية التلبيد تعني مباشرة التطور نحو حالة فراغات مهملة تقريبا.



الشكلIII-6: المراحل المختلفة لعملية التلبيد.

ب. السطوح المنـــحنيــة:

يختلف ضغط البخار عند السطح الفاصل بين الحالة الغازية و الحالة الصلبة لمادة ما على حسب درجة و اتجاه انحناء هذا السطح فباعتبار أن ضغط البخار هو P_0 عندما يكون السطح الفاصل بين الحالة الصلبة و الحالة الغازية مستويا، فإن قيمة هذا الضغط تتغير عندما يكون السطح الفاصل منحنيا، فهو يتغير وفقا للانحناء المتوسط للسطح و يعطى بالعلاقة التالية :

$$P_1 = P_0 + \Delta P \quad \text{.....(.3.III)}$$

التغير النسبي ل P عند منطقة العنق يعطى بالعلاقة التقريبية التالية :

$$\frac{\Delta P}{P_0} \approx -\frac{g\Omega}{KT\ r} \quad \text{..... (.4.III)}$$

حيث Ω هو الحجم الذري و K ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة و ρ هو نصف قطر انحناء العنق.

أما بعيدا عن العنق فإنه يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{2g\Omega}{KTx} \quad \text{.....(.5.III)}$$

الاختلاف في الإشارة ناتج من اتجاه نصف قطر الانحناء، فإذا كان الانحناء محدبا يكون الاتجاه موجبا و العكس بالعكس، ومنه يكون ضغط البخار بالقرب من السطح المقعر أقل من ضغط البخار بالقرب من السطح المحدب.

ج. العيوب الفيزيائية بجوار السطوح المنحنية

نقتصر هنا على دراسة تأثير الفجوات، فالشبكات البلورية تحتوي عند التوازن على تركيز للفجوات C_0، و وفقا للديناميكا الحرارية الإحصائية فإن قيمةC_0 تعطى بالعلاقة :

$$C_0 = \frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_f}{KT}\right) \quad \text{.....(.6.III)}$$

حيث n هو عدد الفجوات و N عدد الأماكن في الشبكة البلورية و E_f هي طاقة التكوين لفجوة واحدة.

إذا كان تركيز الفجوات بجوار سطح مستوي هو C_0، فان هذه القيمة تتغير بمقدار ΔC لو تغير شكل السطح، يكون إما بالزيادة أو بالنقصان و هذا على حسب اتجاه الانحناء أي أن:

$$C = C_0 + \Delta C \quad \text{.....(.7.III)}$$

يعطى التغير النسبي لـ C عند منطقة العنق بالعلاقة التقريبية التالية:

$$\frac{\Delta C}{C_0} \approx \frac{g\Omega}{KT\ r} \quad \text{.....(.8.III)}$$

أما بعيدا عن منطقة العنق فهو يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = -\frac{2g\Omega}{KTr} \quad \text{.....(.9.III)}$$

و بالتالي فإذا كان الانحناء مقعرا يحدث ازدياد في الفجوات بالاقتراب من السطح، بينما يكون تركيز الفجوات قرب السطح المحدب اقل من تركيزها بعيدا عن السطح.

4.2.III. آليات التلبيد

نظرا لصعوبة دراسة ظاهرة التلبيد للمساحيق الحقيقية، التي لها مميزات هندسية معقدة، فإنه من اجل تسهيل العملية، هناك نماذج جد بسيطة تسمح بتقليل الصعوبات، كما تحدد الآليات التي تتحكم في انتقال المادة خلال عملية التلبيد، و بالتالي الحصول على معطيات حول حركيتها. في هذه الدراسة نختار نموذج كرتين لهما نفس القطر و متلامستين في البداية و هذا للتبسيط أكثر و سندرس حالتين، الأولى تخص تلبيد الأطوار الصلبة، أما الثانية فهي التلبيد بمساعدة طور سائل.

1.4.2.III. آليات التلبيد في الحالة الصلبة

يفترض بأن الحبيبات كروية الشكل قبل معالجتها و لها نفس القطر و منتظمة التوزيع على كامل العينة [6]. 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.و تتعلق هذه الأخيرة بعدة عوامل أهمها الطاقة السطحية الإجمالية و بالعيوب البلورية سواء السطحية أو الخطية أو النقطية [6،37،61] و توجد عدة آليات للتلبيد في الحالة الصلبة أهمها:

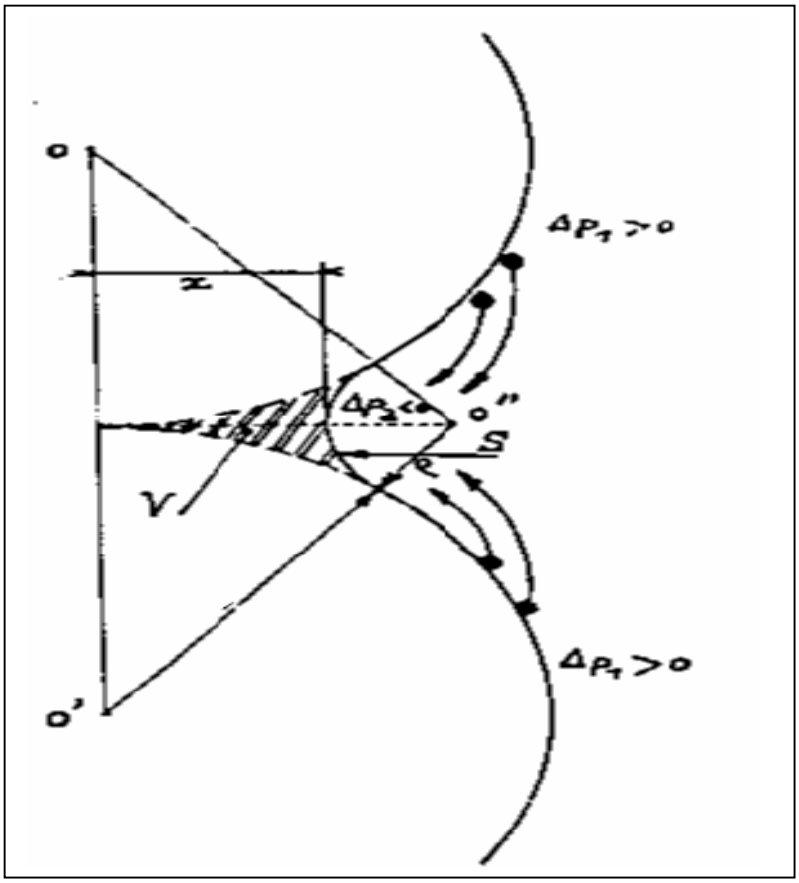
أ. آليـــة التبخر و التكثيف:

تبدأ الحبيبات في التقارب و التلاصق مماسيا فيما بينها و ذلك أثناء تسخين المادة إلى درجة حرارة معينة بحيث تبقى في حالتها الصلبة [6،61]. نأخذ مثال نموذج الكرتين المتلامستين ، حيث يفترض عدم انتقال مراكز الكرات ، أي عدم تداخل المادة عند نقاط التلامس كما هو مبين في الشكل 3.II حيث يكون الشكل الخارجي قرب المنطقة المشتركة مقعرا و محدبا في باقي المناطق الأخرى و هذا التقعر يجعل الجسم غير مستقر و يشكل منطقة ذات ضغط منخفض مقارنة ببقية المناطق الأخرى و عند توفر الشروط الضرورية لتبخر المادة (الذرات) تنتقل هذه الأخيرة في صورة غاز من المناطق المجاورة باتجاه سطح

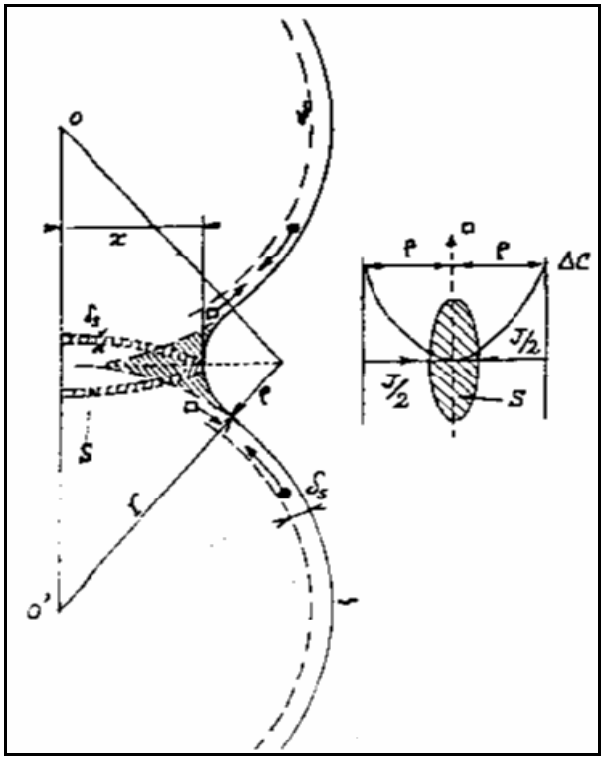
العنق (المنطقة المشتركة) و تتوقف هذه العملية عندما يصبح الفرق في الضغط بين المناطق المشتركة و بين الحبيبات و ما جاورها اقل من الطاقة اللازمة لجلب ذرة ما.

ب. آليــة الانتــشار 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 III-8 [6،61].



الشكل III-8: آليـــة التبخــر و التكثف [61].



الشكل III-8: آليـــة الانتشار السطحي [61].

ج. آليـــة الانتـــشار الحجـــمي:

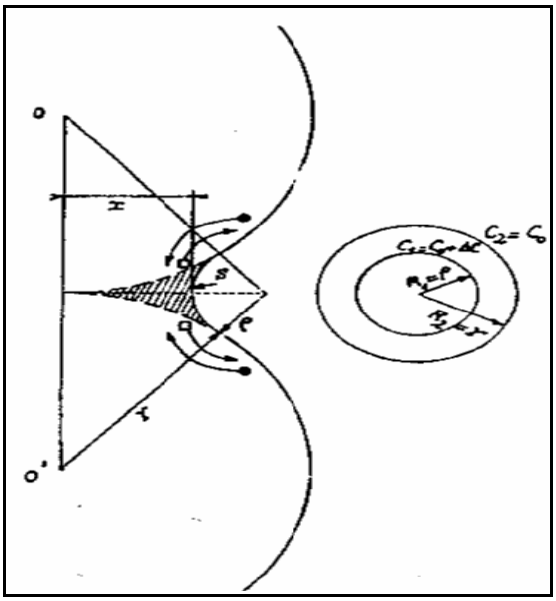
تعتمد هذه الآلية على انتشار الفجوات عبر حجم الحبيبات كما هو موضح في الشكل III-9، و أن هناك تدرج في تركيز الفجوات بحيث يزداد التركيز كلما اقتربنا من العنق. و الشكل III-10 يعطى شكلا تخطيطيا واحدا لمعظم الآليات، ومن خلال هذا الشكل نلاحظ وجود ستة آليات مختلفة كما هي موضحة في الجدول III-1.

الجدول III-1: كيفية انتقال المادة عند تلبيدها و الطرق المتبعة في ذلك [40]

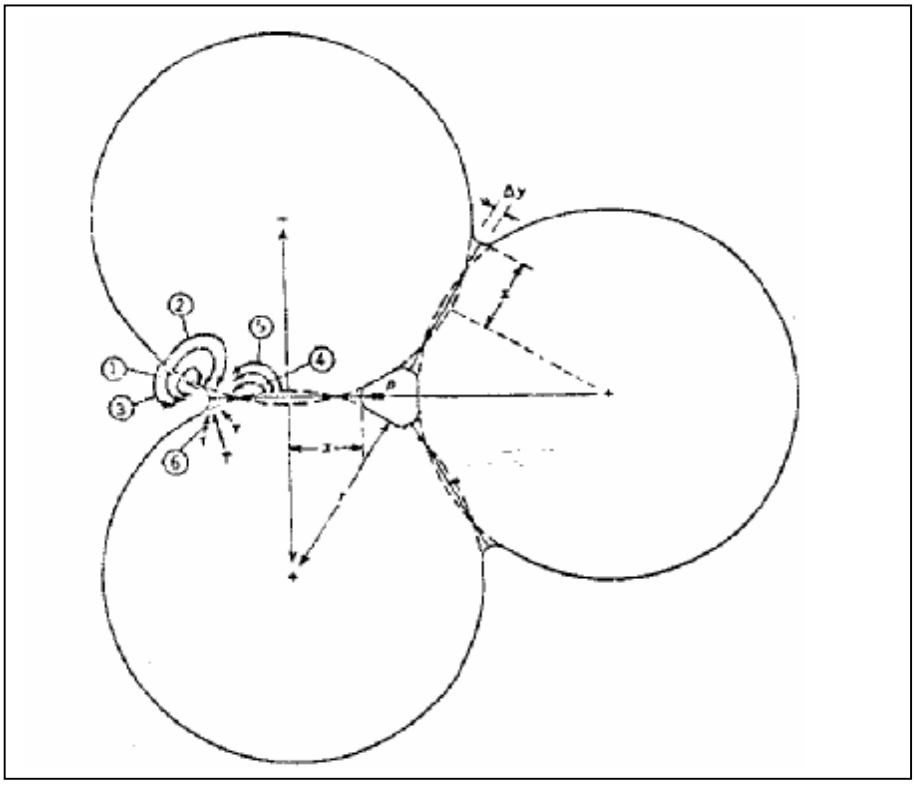
رقم الآلية	كيفية انتقال المادة	منبع المادة
1	الانتشار السطحي	السطح
2	الانتشار الشبكي (الحجمي)	السطح
3	الانتقال بالتبخر	السطح
4	الانتقال عبر الحدود الحبيبية	الحدود الحبيبية
5	الانتشار الشبكي	الحدود الحبيبية
6	الانتشار الشبكي	الانخلاعات

2.4.2.III. آلـية التـلبيد بوجـود طـور سـائل

إن بعض المواد الحرارية التي تكون درجة حرارة تلبيدها عالية تضاف إليها بعض المواد لتشكيل طور أو أطوار سائلة في درجة حرارة اقل 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 .



الشكل III-9: آليــة الانتشار الحــجمي [61].



الشكل III-10: الطرق الممكنة لانتقال المادة عند تلبيدها [40].

و يعتبر انتقال الحبيبات و خاصة الصغير ة 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،40]. الانتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبة ووجود الكمية الكافية منه. و 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 .

III.4.2.3. العوامل المؤثرة على تنشيط التلبيد

هناك عدة عوامل تؤدي إلى تنشيط التلبيد أي تسريع التقلص الحجمي النسبي للمادة الملبدة و من أهمها [6،63] :

1- الإضافات و ذلك بإضافة بعض المواد حتى و لو كانت بنسب صغيرة في بعض الأحيان.

2- الزيادة في مساحة التلامس بين الحبيبات و ذلك بتخفيض نصف قطرها المتوسط.

3- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات إما كنتيجة لصغرها أو شكلها أو كنتيجة لتعرضها لضغط خارجي.

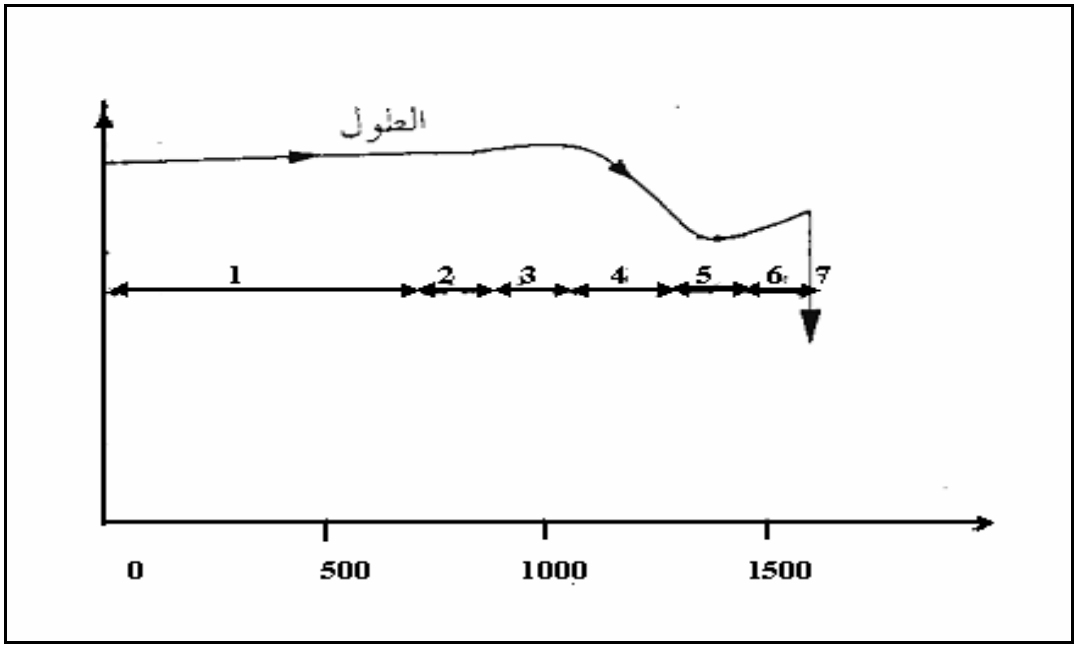
4- أن يكون شكل الحبيبات غير منتظم لأن وجود مناطق ذات تحدبات كبيرة يسهل عملية التلبيد و بالتالي بداية التلبيد عند درجات حرارة اقل .

5- إضافة بعض المواد لتشكيل طور أو أطوار سائلة في درجة حرارة اقل. فوجود هذا الطور يسهل عملية تكثيف هذه المادة.

III.4.2.4. تقلص الخزفيات

تتقلص الخزفيات بصفة عامة بحوالي (12 حتى 20%) حتى تقترب من الكثافة النظرية [62،63] و من خلال الشكل II-7، الذي يمثل تغير الطول بدلالة درجة الحرارة يمكن أن نلاحظ سبع مناطق مميزة [63].

- المنطقة (1و3): ظهور تمدد.
- المنطقة (2): في هذه المنطقة يظهر تفاعل داخلي عند حوالي 800°C.
- المنطقة (4): في هذه المنطقة تبدأ عملية التلبيد و ذلك ابتداء من حوالي1050°C .
- المنطقة (5): و تبدأ هذه المنطقة من حوالي 1350°C حتى 1450°C و عندئذ يكون التقلص أعظميا و تكون الكثافة أقصى ما يمكن.
- المنطقة (6) : و يحدث في هذه المنطقة نمو بلوري و يصاحبه ظهور فراغات جديدة، أي هناك تدد للمادة .
- المنطقة (7): و تفوق درجة الحرارة في هذه المنطقة 1600°C.



الشكل III-11: التقلص الطولي بدلالة درجة الحرارة للمواد المتكونة أساسا من الألومين و السيليكا [63].

5.2.III. تلبـــيد المـــيليت

1.5.2.III. تلبـــيد المـــيليت النقـي: يعتبـر مـسحوق الميليـت المتبلـور مـادة صـعبة التلبيـد و هـذا راجـع لمحدودية الانتشار الذاتي لشوارد Si^{4+} و Al^{3+} داخل بلورة الميليت، و لذلك فإن تلبيد و نمو بلورة الميليت يتطلب طاقة تنشيط عالية (حوالي 700kj/mol) [51] . و بالتـالي فإنـه للحصول علـى ميليت ذي كثافة عاليـة تقترب من كثافته النظرية فإنه يجب تلبيده عند درجات حرارة مرتفعة (حوالي 1700°C) [64،7].

درس كل من ساكس و باسك [51] آلية تلبيد الميليت و قسموا هذه الآليـة إلـى ثلاثـة مراحـل مختلفـة. حيث صنفت هذه المراحل على أساس التغيرات الهندسية أثناء التكثيف. و بينا تأثر تلبيد الميليت خاصـة بحجم الحبيبات الأولية و درجة حرارة المعالجة و كذلك التركيب الكيميـائي، حيث صـنفت أنـواع الميليت المحضر حسب التركيب الكيميائي إلى ثلاث أقسام .

* الميليت الذي يحتوي على نسبة 60%-65% من الألومين يتكثف بصورة كبيرة، وذلك راجع إلـى ارتفاع نسبة الطور السائل أثناء التلبيد (التلبيد بوجود الطور السائل).

* الميليت الذي يحتوي على نسبة 71.8%-74% من الالومين، يمكن تلبيده إلى قيم عالية لكن سرعة تلبيده ضعيفة لاحتوائه على قيم ضعيفة من الطور السائل .

* الميليت الذي يحتوي على نسبة أعلى من 75% من الألومين هو ميليت صعب التلبيد و سرعة تلبيده ضعيفة، و قد ارجعوا ذلك إلى انعدام الطور السائل الذي يساعد كثيرا على تلبيد الخزفيات عامة.

و قد استنتج كل من ساكس و باسك [51] بأن عملية النقل و الانتشار عبر الحدود الحبيبية هي الآلية الأولية للتلبيد في الميليت. كما أن نسبة التلبيد تتعلق أساسا بوجود أو انعدام الطور السائل [7،51].

كما بين مثكالف و سانت [55] أن نسبة تلبيد الميليت تتعلق أساسا بمتوسط الحجم الحبيبي لحبيبات المسحوق الأولي. حيث أن صغر الحجم الحبيبي يرفع من الطاقة السطحية للحبيبات، وهذا ما يساعد على تنشيط التلبيد، كما أن وجود الطور السائل للسيليس هو المسئول عن اخذ حبيبات الميليت للشكل الموشوري. و يتغير شكل الحبيبات إلى حبيبات متناظرة (أو متساوية المحاور) عند انعدام الطور الزجاجي و ذلك بزيادة نسبة الألومين، وهذا ما أشار إليه شنايدر [7]. حيث بين أن وجود أو انعدام الطور السائل أثناء التلبيد له تأثير كبير في تلبيد الميليت و بنيته المجهرية و كذلك خصائصه الميكانيكية. كما أن تلبيد الميليت بوجود طور سائل يؤدي إلى ظهور حبيبات ذات شكل موشوري و بزيادة تركيز الألومين تأخذ حبيبات الميليت شكلا متناظرا. كما أن الخصائص الميكانيكية تتأثر كثيرا بالشكل الحبيبي، حيث أن الميليت الذي يحتوي على حبيبات ذات شكل موشوري تكون مقاومته الميكانيكية أعلى منها في حالة الميليت ذي الحبيبات المتناظرة أو المتجانسة و خاصة عند درجات الحرارة المنخفضة نسبيا (اقل من 1200°C).

و يرتبط تلبيد الميليت بصورة كبيرة بطريقة تحضيره و قد اثبت أن تحضير الميليت بطريقة المحاليل الغروية يعتبر أفضل وسيلة للحصول على ميليت عالي الكثافة [7]. و ذلك راجع خاصة إلى الحجم الحبيبي الدقيق الذي يسمح بالحصول على مساحة سطحية نوعية عالية، و بالتالي طاقة سطحية كبيرة. كما أن الكثافة الابتدائية للحبيبات المتراصة تكون مرتفعة نسبيا و يكون المسحوق خاليا من الفراغات الكبيرة.

و قد تمكن ساكس و فريقه [51] من تحضير الميليت بطريق المحاليل الغروية و توصلوا إلى نسبة تلبيد تفوق 99% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة 1600°C.

كما قام كل من جونق و رهمان [65] بتلبيد الميليت المحضر بطريقة المحاليل الغروية فتحصلوا على نسبة تقارب 98% عند درجة حرارة 1200°C، كما درسوا تأثير سرعة التسخين في تلبيد المساحيق المحضرة. حيث تم تلبيد مجموعة من العينات عند درجات حرارة مختلفة من 825°C حتى 1500°C بسرعات تسخين 1°C/minو 5°C/min و 10°C/min و 15°C/min فوجدوا أن التخفيض من سرعة التسخين يساعد بصورة ملحوظة عملية التلبيد فكلما كانت سرعة التلبيد اخفض كلما أمكن الحصول على تلبيد أعلى عند درجات حرارة أقل.

و في دراسة لتأثير إضافة أكسيد الحديد Fe_2O_3 في تلبيد الميليت وجد كيمينامي [66] أن هذا الأخير يؤثر سلبا في تلبيد الميليت . حيث قام بتحضير الميليت انطلاقا من الكاولان مضافا إليه الألومين حسب صيغة

الإتحاد العنصري للميليت، ثم أضاف نسبتين من Fe_2O_3 و هما 2% و 5% وزنا و قارنهما مع تلبيد الميليت النقي. بعد تلبيد هذه العينات عند درجة الحرارة1600°C لمدة 3 ساعات لاحظ أن نسبة التلبيد للميليت هي 97.0% أما العينات التي أضيف إليها Fe_2O_3 فانخفضت حسب تركيز Fe_2O_3، ففي العينة 2% وزنا بلغت 90.8% أما في العينة 5% وزنا فكانت 80.3% عند نفس الدرجة . و ارجع هذا الانخفاض إلى أن إضافة Fe_2O_3 إلى الميليت كانت محفزا لنمو حبيبات الميليت و ذلك لأن الانحلالية العظمى لـ Fe_2O_3 في الميليت كانت % 12.5 وزنا.

و قد بينت دراسات أخرى [73-67] تأثير الإضافات بكثير من التفصيل فمثلا أن إضافة أكسيد الإيتريوم و أكسيد المغنيزيوم و كذلك أكسيد الكالسيوم بنسب ضعيفة تتراوح بين 1%و 2% لجملة الالومين – سيليس يساعد على تشكيل أطوار سائلة عند درجات حرارة منخفضة نسبيا ، و يساهم بصورة كبيرة في زيادة التلبيد . إذ أن الميليت الملبد عند 1550°Cبدون إضافات لم تتعدى نسبة تلبيده 65% و هي ضعيفة جدا مقارنة بتلك المحصل عليها باستعمال هذه الإضافات حيث تجاوزت نسبة التلبيد 95% و ارجعوا هذه الزيادة إلى تشكل الأطوار السائلة التي تساعد على التلبيد .

كما بينت دراسة أخرى [69،70] حول تأثير أكسيد المغنيزيوم (MgO) على تلبيد الميليت المحضر انطلاقا من الكاولان و الالومين النقي أن إضافة نسبة اقل من 3% ترفع من نسبة التلبيد و تخفض من درجة حرارته ، حيث أن 90% من نسبة التلبيد للعينة المضاف إليها 3% تم بلوغها عند 1400°C أما العينة التي لا تحتوي على إضافات فلم تتجاوز نسبة تلبيدها 70% عند 1500°C . و قد علل الباحثون هذه الزيادة في التلبيد إلى تشكل الطور السائل الذي يساعد على التلبيد و يظهر ذلك من خلال البنية المجهرية لحبيبات الميليت التي تأخذ شكلا مستطيلا. كما بينوا أيضا ان إضافة أكسيد الحديد Fe_2O_3 تعيق عملية التلبيد.

و بين هيرانو و فريقه [74] عند دراستهم لتأثير السحق في تلبيد الميليت و خصائصه الميكانيكية عند تحضيرهم للميليت انطلاقا من الكاولان و $Al_2(SiO_4)_3$، أن زيادة زمن سحق المواد الابتدائية ينقص من حجمها الحبيبي و يسمح بالحصول على خليط حبيبي دقيق و متجانس، مما يساعد على تشكيل الميليت و زيادة تلبيده. و يرجع ذلك لإرتفاع مساحة التلامس بين الحبيبات، حيث تمكنوا من تلبيد عينات بنسبة % 91.5 بعد معالجة حرارية عند 1600°C لمدة ساعتين و بلغت مقاومتها للثني أكثر من 350 MPa.

ومن جهة أخرى فإن استعمال مسحوق حبيبي دقيق و متجانس يرفع من القوة المحركة للتلبيد بزيادة المساحة السطحية النوعية للحبيبات و بالتالي يرفع من طاقتها السطحية ، كما ينقص من حجم الفراغات المغلقة و يجنب ظهور حبيبات ذات حجم كبير في العينات الملبدة. بالإضافة إلى أن وجود تجمعات حبيبية في المسحوق الابتدائي يعيق عملية التلبيد و هذا ما أشار إليه ساكس و فريقه [70] أيضا.

1.5.2.III. تلبيد المركب ميليت – أكسيد الزركونيوم

لقد اهتمت عدة أبحاث بتحسين الخصائص الميكانيكية للميليت، وذلك بعدة طرق نذكر منها إضافة SiC و Si_3N_4 لكنه وجد أنها تعيق عملية التلبيد. ولذلك فقد أولي اهتمام كبير لإضافة أكسيد الزركونيوم إلى طور الميليت لزيادة تلبيده و تحسين خصائصه الميكانيكية. يمكن تحضير مركب الميليت – أكسيد الزركونيوم بعدة طرق، و يمكن تلخيص أهم ما توصل إليه الباحثون في هذا المجال فيما يلي :

.أ. تلبيد خليط مسحوق الميليت و أكسيد الزركونيوم

قام بروشازكا و فريقه [71] بتحضير مركب الميليت – أكسيد الزركونيوم بخلط مسحوق الميليت المذاب و مسحوق أكسيد الزركونيوم النقي، و سخنت العينات عند درجة الحرارة 1610°C مقارنة بالميليت النقي فان إضافة أكسيد الزركونيوم يرفع من الكثافة و يعيق نمو حبيبات الميليت، كما أنه فعال في تقليص تطور الطور الزجاجي في الحدود الحبيبية. بالإضافة إلى أن تطور البنية الناتج عن إضافة أكسيد الزركونيوم يحسن الخصائص الميكانيكية للميليت.

قام ميزانو و فريقه [72] بتحضير مركب الميليت – أكسيد الزركونيوم انطلاقا من الميليت و أكسيد الزركونيوم المستخلصين بطريقة المحاليل الغروية و حصلوا على تكثيف تام عند درجة حرارة 1550°C هذه الأخيرة اقل من درجة الحرارة اللازمة للتلبيد باستعمال الطرق التقليدية، حيث تحصلوا على حبيبات لأكسيد الزركونيوم حجمها يتراوح بين 0.3µm و0.9 µm تتوضع داخل حبيبات الميليت.

قام يوم و رفاقه [73] بتحضير المركب انطلاقا من مسحوق أكسيد الزركونيوم التجاري و الميليت المستخلص بطريقة المحاليل الغروية، فتوصلا إلى التكثيف التام بعد التسخين عند 1400°C لمدة ساعة و ذلك بفضل صغر متوسط الحجم الحبيبي 0.2µm.

قام هيرانو و فريقه [74] من جهته بإضافة أكسيد الزركونيوم المستقر جزئيا (4Y-TZP) و الذي يحتوي على 4%mol من أكسيد الإيتريوم إلى مادة الميليت و توصلوا إلى كثافة تقترب من 100% عند درجة حرارة تسخين 1600°C لمدة 5 ساعات إجهاد التشدخ لهذا المركب الذي يحتوي على 10% من (4Y-TZP) هو $4.2MPa.m^{1/2}$ هذه القيمة أعلى من مثيلتها في مادة الميليت النقي.

.ب. التلبيد بوجود تفاعلات بين أكسيد الزركونيوم و مكونات الميليت

استعمل مويا و اوسندي [44] خليطا من أكسيد الزركونيوم و الميليت الأولي المحضر انطلاقا من مادة الكاولان المعالجة حراريا، و قاما بتلبيد هذا المركب الذي يحتوي على 15% حجما من أكسيد الزركونيوم عند درجة حرارة 1750°C لمدة ساعتين و نصف، و قد ارجعا تحسن الخصائص الميكانيكية عند إضافة أكسيد الزركونيوم لزيادة تماسك الحدود الحبيبية نتيجة دخول هذا الأخير.

استعمل شيغا و فريقه [75] طريقة المحاليل الغروية لتحضير هذا المركب انطلاقا من مركب البوهميت [AlO(OH)] و السيليكا الغروية و أكسيد الزركونيوم بعد كلسنة عند 1400°C لمدة ساعة و نصف و سحق بالكريات، فتحصلوا على مسحوق قطر حبيباته 1.2µm. هذا المسحوق المتحصل عليه توصلوا إلى تلبيده بصفة تامة عند 1600°C و هي اقل بـ 20°C عن تلك اللازمة لتلبيد الميليت النقي المحضر بنفس الطريقة، كما لاحظوا بان العينات التي تتجاوز نسبة أكسيد الزركونيوم فيها 25% تبدأ كثافتها في الانخفاض و ارجعوا ذلك لظهور التشققات نتيجة لاختلاف معامل التمدد الحراري بين مادتي الميليت و أكسيد الزركونيوم .

قام بوش و شارتي [34] بتحضير المركب انطلاقا من مكوناته الأساسية حيث استعملا الألومين و الكوارتز و أكسيد الزركونيوم غير المستقر بحجم حبيبي على الترتيب : 0.5µm و 3µm و 0.3 µm. ثم قاما بتحضير الميليت بنسبة مئوية وزنيه Al_2O_3/SiO_2 هي 68/32، و ذلك بزيادة في تركيز الكوارتز مقارنة مع صيغة الإتحاد التام. حيث اعتمدا على دراسات سابقة بينت أن هذه الزيادة تساهم في تحسين الخصائص الميكانيكية عند درجة حرارة الغرفة و حتى درجات حرارة تصل إلى 1200°C. ثم قاما بإضافة أكسيد الزركونيوم إلى هذا الخليط بنسب 5% و 15% حجما، و تم سحق الخليط بواسطة الاحتكاك لمدة 3ساعات بوجود الايثانول. الخليط المحضر تم تسخينه عند 500°C لمدة 6 ساعات للتخلص من المواد العضوية و تبخر كل السوائل، ثم خضعت العينات لمعالجة حرارية على مرحلتين و ذلك لفصل مرحلة التلبيد عن مرحلة التفاعل. المعالجة الأولى كانت عند 1350°C بسرعة التسخين 30°C/min ثم معالجة ثانية عند درجات حرارة مختلفة (1620°C،1560°C ،1450°C،1350°C) لمدة نصف ساعة بسرعة تسخين 60°C/min. بينت دراسة العينات الملبدة أن إضافة أكسيد الزركونيوم تسرع تشكيل الميليت و ترفع من نسبة تلبيده بصورة ملموسة، حيث أن العينة التي تحتوي على 5% حجما من ZrO_2 كانت نسبة تلبيدها عند 1450°C اكبر من 92% بينما العينة التي لا تحتوي على ZrO_2 لم تتجاوز نسبة تلبيدها 86% . و توصلا إلى تلبيد تام لكل العينات (~98%) عند درجة حرارة 1620°C.

أظهرت الدراسة المجهرية للعينات المحضرة بأن حبيبات الميليت تأخذ شكلين ممكنين، حيث تظهر شكلا طوليا (1µm.4µm) و شكلا معينيا (2µm)، كما أن وجود أكسيد الزركونيوم يعطل نمو حبيبات الميليت و يرفع من تماسك الحدود الحبيبية نتيجة تشكيل محلول صلب مع الميليت. و تتوزع حبيبات أكسيد الزركونيوم داخل و بين الحدود الحبيبية و يكون للحبيبات المتوضعة داخل حبيبات الميليت حجم صغير نسبيا (0.3µm) مقارنة مع تلك التي تتوضع بين الحدود الحبيبية (0.6µm).

استعمل راندقرين و فريقه [76] حبيبات جد دقيقة (20nm-1nm) و أملاح لتحضير مساحيق مركبيى Mullite-ZrO_2 و Mullite-ZrO_2-Y_2O_3 بطريقة المحاليل الغروية، وقد وجدوا أن الأحجام الحبيبية للميليت و أكسيد الزركونيوم في العينات الملبدة لها علاقة مباشرة بحجم حبيبات المسحوق الابتدائي. كما بينوا أن إضافة أكسيد الإيتريوم (Y_2O_3) يزيد في الطور السائل أثناء التلبيد و له تأثير كبير على شكل و حجم الحبيبات. ولاحظوا أيضا أن توزع أكسيد الزركونيوم يكون داخل الحبيبات و ليس في الحدود الحبيبية.

.ج. التلبيد بالتفاعل بين الألومين و سيليكات الزركونيوم

أثبتت فعالية إضافة أكسيد الزركونيوم في تحسين الخصائص الميكانيكية للخزفيات ذات الأساس الميليتي لأول مرة من طرف كلوسن و جان (1980) [77]. حيث قاما بتحضير المركب بواسطة تفاعل تلبيد بين أكسيد الألمنيوم و سيليكات الزركونيوم ($ZrSiO_4$). و قد قاما بالتلبيد على مرحلتين، بحيث فصلت مرحلة التفاعل عن مرحلة التلبيد و ذلك بالتسخين حتى 1450°C لمدة ساعة رفعت بعد ذلك درجة الحرارة إلى 1575°C و تم الحفاظ على هذه الدرجة لمدة معينة. و قد بلغت نسبة تلبيد المركب في هذه المرحلة 95%، و خلال المرحلة الثانية فإنه يحدث فيها التفاعل بين الالومين و سيليكات الزركونيوم ($ZrSiO_4$) ليعطي بذلك المركب الميليت- أكسيد الزركونيوم حيث بلغت نسبة تلبيده 98%.

و قد أظهرت البنية المجهرية توضع حبيبات أكسيد الزركونيوم داخل حبيبات الميليت. فالعينات التي تمت معالجتها عند 1440°C لمدة ساعتين ثم عند 1600°C لمدة ساعة واحدة بلغت قيمة إجهاد تشدخها 4.5±0.3 $Mpa.m^{1/2}$، و قد فسرت صلابتها العالية بظهور تشققات مجهريه نتيجة التحول الطوري لأكسيد الزركونيوم.

كما بينت من جهة أخرى بعض الدراسات [78] أن إضافة أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم خلال التلبيد بين المتفاعلات ألومين و سيليكات الزركونيوم تؤثر في البنية المجهرية حيث تساعد على نمو حبيبات الميليت و تساهم في ظهور الطور الزجاجي في الحدود الحبيبية و في هذه الحالة فإن تحسين التلبيد يكون نتيجة لظهور الطور السائل.

الفصـــل الــثاني

الطـرق التــجريبية المتــبعة والأجــهزة المستعمـلة

مدخل

تأكدنا في بداية هذا الفصل من ماهية المواد الأولية المستعملة، ثم قمنا بعرض لمختلف الطرق المتبعة في تحضير وتلبيد مركبي المليت و الميليت زركونا. كما لم ننسى في الأخير التطرق لمختلف طرق التحليل و القياس المتبعة و أهم الأجهزة المستعملة.

1. المـــواد الأوليـــة المستـــعملة:

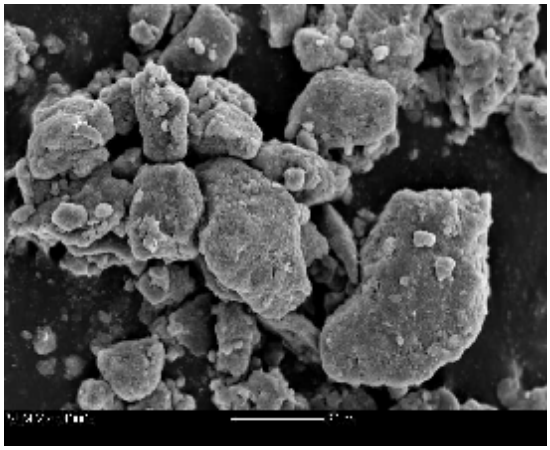
في هذه الدراسة تم استعمال ثلاث مساحيق كمواد أساسية في التحضير. أولها مسحوقا كاو لان جبل دباغ من ولاية قالمة. لونها بني لاحتوائها على شوائب على شكل اكاسيد. صيغتها الكيمائية $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. تستعمل كمادة تجارية في صناعة الخزف بالمؤسسة الوطنية لصناعة الخزف بقالمة. التحليل الكمي للكاولان باستعمال جهاز فلورة الأشعة السينية و هذا بعد التخلص من الماء الداخل في التكوين بكلسنتها عند درجة حرارة 700°C لمدة ساعتين مبين في الجدول 1 , البنية المورفلوجية لمسحوق الكاولان عبارة عن تجمع لحبيبات صغيرة البعد في حبيبات كبيرة البعد الحبيبي يصل معدلها الى اكبر من(45 µm~) هذه التجمعات غير منتظمة كما هو موضح في الشكل 1(أ) . كتلتها الحجمية تقدر بحوالي $\rho = 2.53\ gr/cm^3$ أي ما يعادل 98.1% من الكتلة الحجمية النظرية. طيف انعراجها المستخلص باستعمال الأشعة السينية موضح في الشكل 2 (أ) و هو يبين ان ترقيمها في جدول البطاقات التقنية العالمية هو00-009-0453.

ثاني المساحيق المستعملة هو مسحوق الألومين المخبري التجاري (Martoxid MDS-6) العالي النقاوة، لونه ابيض ناصع، ذو مساحة سطحية تصل الى $6m^2/gr$ بنيته المورفلوجية عبارة عن تجمع لحبيبات صغيرة جدا من رتبة نصف ميكرون، هذه التجمعات ذات شكل كروي منتظم كما هي موضحة في الشكل 1 (ب) صيغته الكيميائية هي Al_2O_3 . كتلته الحجمية $3.98\ gr/cm^3$ طيف الأنعراج له يبين ان كل خطوط الأنعراج تابعة له كما هو موضح في الشكل 2 (ب) و ترقيمه في البطافات التقنية العالمية هو 00-010-0173.

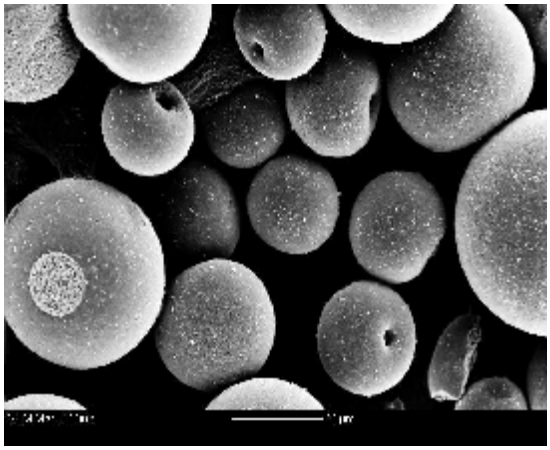
ثالث المساحيق المستعملة هو أكسيد الزركونيوم (الزركونا) مطعم ب 3% مول من Y_2O_3 ذو مساحة سطحية تقدر ب: $18\ m^2/gr$ (3Y-TZP CRIGERAM) طيف الأنعراج له المستخلص باستعمال جهاز الأشعة السينية موضح في الشكل 2 (ج) ان أول ما يمكن استنتاجه من طيف الأنعراج هو تواجد الزركونا في طوريها أحادي الميل و رباعي الميل، و الطور المستقر هو الأول لكن بوجود Y_2O_3 اصبح تواجد الثاني ممكننا عند درجات الحرارة العادية فهو يعمل كمثبت له. ترقيم ZrO_2 الأحادي الميل هو01-083-0939 اما الرباعي فهو 01-079-1764. بنيته المورفلوجية تشبه كثيرا مثيلتها للألمينا لونه ابيض يميل الى الاصفرار

الجدول 1 : التركيب الكيميائي للكاولان المستعملة بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية

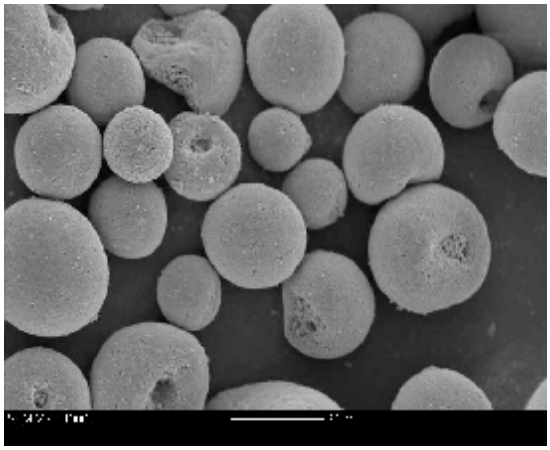
المكونات	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	SO_3	MnO	TiO_2
النسبة(% وزنا)	37.77	35.5	0.34	0.80	-	0.28	0.95	0.89	0.06



أ

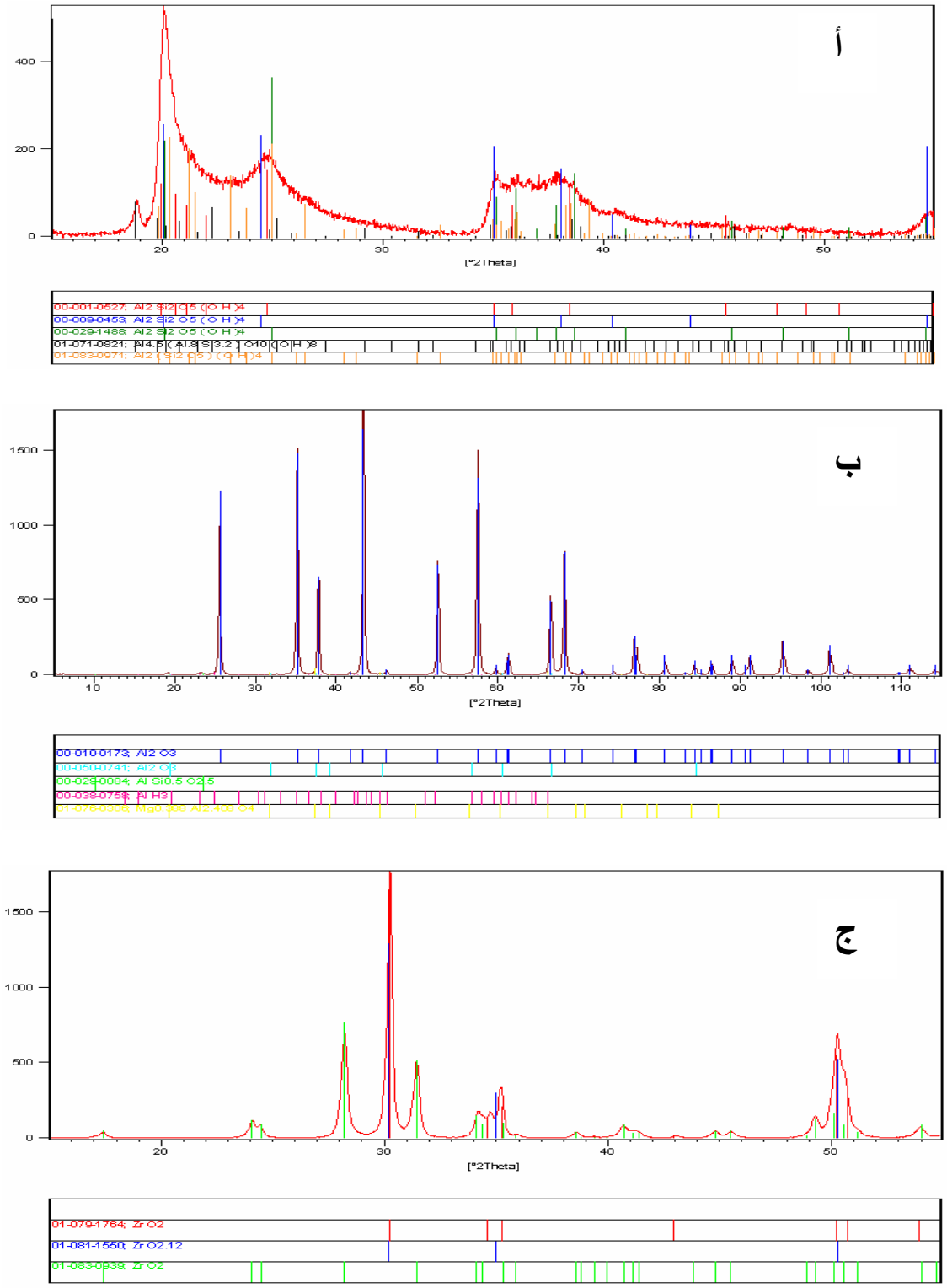


ب



ج

الشكل 1: البنية المورفلوجية للمساحيق المستعملة قبل معالجتها باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (ا: الكاولان. ب: الألومين. ج: الزركونا).



الشكل 2 : طيف انعراج الأشعة السينية للمساحيق المستعملة (أ: الكاولان . ب: الألومين. ج: الزركونا)

2. تحضير المساحيق الأولية:

انطلاقا من المساحيق الأولية و التي هي الكاولان و الألومين و الزركونا و بالاعتماد على التحاليل الكمية لها قمنا بتحضير عدة مساحيق مختلفة التراكيز للزركونا (00، 08، 16، 24، 32) نسبة مؤوية وزنية و هذا باستعمال ميزان حساسيته تصل الى 10^{-4}g. و بمعرفة ان الهدف هو الحصول على خليط من المليت و الزركونا ذو خصائص فزيائية جيدة، و بمعرفة كذلك ان المليت هو نتيجة لتفاعل الكاولان مع الألومين و ان من شروط الخصائص الجيدة نسبة فراغات منخفضة و حبيبات صغيرة.

من اجل تحقيق الشروط السابقة الذكر عند درجات حرارة و ازمنة تلبيد منخفضة نسبيا، قمنا بعملية تنشيط ميكانكية للمساحيق. باستعمال طريقتين للسحق:. الأول و هو الساحق الكوكبي و هذا لمدة خمس ساعات بسرعة دوران ذاتية تقدر ب 300 دورة في الدقيقة و نسبة كتلة المسحوق لكتلة كريات السحق المصنوعة من الزركونا و ذات قطر 10 cm هي العشر . و الثاني هو الساحق الآلي التصادمي و لمدة ساعة واحدة بسرعة دوران تصل الى 1250 دورة في الدقيقة و نسبة كتلة المسحوق بالنسبة لكتلة كريات السحق المصنوعة من الزركونا و ذات قطر يقدر ب: 1,25 مليمتر هي كما في الحالة الأولى.

في كلتا عملية السحق اضيفت للمساحيق كمية من الماء المقطر تقدر ب 1.2 كتلة المسحوق، كما اضيف مادة ammonium polymethacylate dispersant (Darvan C) بنسبة% 1 و هي مادة مساعدة على الأنتشار الجيد للمسحوق في المحلول، و عدل المحلول بنترات الأمونياك بحيث يصبح الpH مساوي ل 10.5.

بعد الانتهاء من عملية السحق الآلي نقوم بعملية تجفيف عند الدرجة 110°C لمدة 24 ساعة، يسحق الناتج يدويا و يغربل آليا للحصول على مسحوق ذو حبيبات اقل من 163 ميكرون.

3. صناعة العيـــنات:

بواسطة جهاز كبس هيدروستاتيكي تصل قيمة الثقل التي يمكن أن يطبقها إلى 25T قمنا بصناعة العينات لمختلف أنواع المساحيق . قطر هذه العينات هو $2R = 13mm$ و كتلتها هي 1gr.

يجب الإشارة إلى أن مسحوق الميليت لا يتحمل كتلة أكبر من طنين بحيث فوق هاته الكمية نتحصل على عينات مشققة وغير صالحة، وبالنسبة للمساحيق المضاف إليها أوكسيد الزركونيوم سليمة حتى وإن طبقنا عليها ضغط يفوق 2Ton ، أما العينات كاولان-ألومينا فتتحمل ضغط أكبر إلا أنه عند معالجة هاته العينات وإخراجها من الفرن نجد بها تشققات داخلية، ولتفادي هاته المشاكل على جميع العينات استعملنا ثقل واحد قدره طنا واحدا في

كل تجاربنا وهذا ما يوافق ضغطا قدره $75MPa$ ولتفادي الأخطاء التجريبية كنا نأخذ عينتين أثناء حساب نسبة التلبيد.

4. تلبـيد العيـنات

بعد صناعة العينات نقوم بتلبيدها. استعملنا لهذا الغرض فرن من نوع : Nabertherm تصل درجة حرارته القصوى 1800°C خلال 3 ساعات تقريبا، سرعة تسخين هذا الفرن هي 10 درجات لكل دقيقة. بعد مرور الوقت اللازم للتلبيد كنا نبرد العينات آليا (أوتوماتيكيا) ثم ننزع العينات في درجة حرارة الغرفة.

5. قيـاس الكتلة الحجمية

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات باستعمال الجهاز densimeter model KERN ARS 220-4 and quantified according to the Archimedes principle و بالاستعانة بمبدأ ارشيماد و هذا باتباع الطريقة التالية:

نقوم بقياس كتلة العينة في الهواء أولا، ثم نقوم بعملية تفريغ العينة من الهواء تحت ضغط منخفض و نعوضه بالماء المقطر بعدها نقيس الكتلة الجديدة في الماء، ثم في الهواء. بعدها يمكن لنا معرفة الكتلة الحجمية العيانية و الظاهرية و معرفة الفراغات المفتوحة و كذا المغلقة اذا كنا نعلم التركيبة الحقيقية للعينة. و لمعرفة نسبة التلبيد نقوم بمقارنة الكتلة الحجمية الظاهرية بالنظرية حسب العلاقة

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

- حساب نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة والمغلقة المئوية

$$\begin{cases} r_{app} = \dfrac{M}{V_m + V_0 + V_F} \quad \text{.....(01)} \\ r_b = \dfrac{M}{V_m + V_F} \quad \text{.....(02)} \\ r_{th} = \dfrac{M}{V_m} \quad \text{.....(03)} \end{cases}$$

حيث أن :

r_{app} : الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة .

r_b : الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة .

r_{th} : الكتلة الحجمية النظرية .

m : كتلة العينة .

V_m: حجم العينة .

V_0: حجم الفراغات المفتوحة.

V_F: حجم الفراغات المغلقة .

من العلاقات السابقة يمكن أن نجد :

$$\begin{cases} V_m + V_o + V_F = \dfrac{M}{r_{app}} \quad \text{.....(04)} \\ V_m + V_F = \dfrac{M}{r_b} \quad \text{.....(05)} \\ V_m = \dfrac{M}{r_{th}} \quad \text{.....(06)} \end{cases}$$

$$\frac{V_0}{V_m} \times (\%) = \left[\frac{r_b - r_{app}}{r_b \times r_{app}} \right] \times r_{th} \times 100\%$$

وهي نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة المئوية .

$$\frac{V_F}{V_m} \times (\%) = \frac{r_{th} - r_b}{r_b} \times 100\%$$

وهي نسبة الفراغات الحجمية المغلقة المئوية .

6. دراسة البنية المجهرية:

لمعرفة شكل الحبيبات المستنتجة و متوسط بعدها و كيفية تأثير الزر كونا على ذلك و كذا كيفية توزع العناصر على جسم الحبيبة قمنا بدراسة مجهرية للعينات الملبدة باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح المزود بطيف الطاقة المتشتت باستعمال الجهازين:(JEOL scanning electron microscope model JSM 5600) و (JEOL scanning electron microscope (SEM) model JMS 6400) وذلك بإتباع الطريقة التالية :

نصقل العينة المراد معرفة البنية المجهرية لها بواسطة أوراق الصقل من نوع كربيد السيليكون SiC حيث بدأنا من SiC -600 إلى SiC -1000 وذلك باستعمالنا لسرعة دوران مواتية لجهاز الصقل وضغط مناسب على العينة أثناء الصقل ، ونتأكد من جودة الصقل بمشاهدة سطح العينة بواسطة بالمجهر الإلكتروني الماسح، حيث لاحظنا أن الصقل غير كافي لهذا اضطررنا إلى استعمال عجينة ألماس بشتى أنواعها فتحسن لنا الصقل حيث لم نلاحظ أية خطوط على السطح المصقول. نقوم بعد ذلك بمعالجة حرارية للعينات وهذا بتسخينها إلى درجة حرارة أقل من درجة التلبيد ب 150°C و لمدة 15 دقيقة بعدها تغطى العييّنات بطبقة ناقلة من الذهب في حالة كان الغرض هو البنية المجهري، و بطبقة عازلة من الكربون في حالة كان الغرض هو دراسة توزع الأطوار بجسم الحبيبة. ثم ندرس سطح العينة بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM-EDS.

7. قـياس الصــلادة المجـهرية:

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

$$H_V(GPa) = 1.8544P/d^2$$

P : هي الحمولة المطبقة وتقاس بالغرام ثقلي

d.: قطر أثر فيكارس ويقاس بالميكرومتر

8. مــقاومة التحمل للكسر:

لكل نوع محدد من العييّنات أخذنا خمسة منها و بعد تهيئتها جيدا و هذا بالصقل و التحديد الدقيق لأبعادها من طول و ارتفاع اتبعنا طريقة الارتكاز على ثلاث نقاط عند درجات الحرارة العادية و لقد استخدمن في ذلك الجهاز (Instron Universal Testing Machine, model: 5500 R) .

$$\sigma_{bend} = L^3F/(4wh^2\delta)$$

بحيث: L طول العيينة و w عرضها و h ارتفاعها.

F القوة اللازمة لكسر العيينة، δ الإنضغاطية العظمى للعيينة.

9. مقاومة التشدخ (المتانة):

و يدعى ايضا اجهاد الثني او اجهاد الكسر او معامل الصلابة K_{IC} values of a crack-free ceramics (K_{IC} (Bending strength . باستعمال نتائج تحليل تجارب الصلادة بحيث يمكننا قياس معامل الصلابة إذا كانت هناك شقوق عند تجربة الصلادة و تحققت الشروط بحيث طول هذه الشقوق من رتبة 2/3 طول قطر اثر فيكرس حسب العلاقة:

$$K_{IC} = 0.0937(H_V P/4L)^{1/2}$$

بحيث H_V قيمة قساوة فيكرس، P الثقل المطبق، L طول التشقق من رأس اثر فيكرس إلى نهايته. و لتحديد طول الأثر استعملنا ملون عضوي و المجهر ضوئي و الإلكتروني.

10. التحولات الحرارية:

لحساب نسبة التمدد أو التقلص النسبي للعينات و كذا متابعة التلبيد بتغير درجات الحرارة و الزمن استعملنا جهاز التمدد الطولي النسبي من نوع92 Setaram differential thermal analyzer model . و لقياس الضياع في الكتلة و الطاقة الممتصة أو المنتشرة للكاولان بتغير درجة الحرارة استعملن نفس الجهاز السابق المزود بميكانيزم القياس الطاقوي.

في تجارب التغير النسبي الطولي استعملنا عينة الألومين عالية النقاوة التجريبية المعلومة الخواص التمددية كمرجع، و لقد أعيد تشكيلها لتصبح ذات أبعاد مقاربة لأبعاد العيينات المصنعة. أما في تجارب قياس الطاقة المنتشرة أو الممتصة فلقد استعملنا كمرجع مادة البلاتين.

11. التوزع الحبيبي:

لمعرفة تأثير زمن السحق أو نوعيته على شكل و حجم حبيبات المسحوق استعملنا جهاز قياس البعد الحبيبي Fritsch Particle Size analyzer ‘analysette 22’و إذا كانت الأبعاد الحبيبية اقل من 1 ميكرون فان دقة هذا الجهاز لا تسمح بقياس الأبعاد الحبيبية، و لقد استعملنا في هذه الحالة المجهر الإلكتروني الماسح.

12. التحولات الطورية:

معرفة درجات التحول تعرف بعدة طرق منها قياس التغير الكتلي أو قياس الطاقة المنتشرة أو الممتصة أو التغير النسبي الطولي التفاضلي. و كل هذه الطرق بشكل أحادي غير كافية . و لتحديد ماهية الأطوار المتواجدة و نسبتها فلقد استعملنا جهاز الأشعة السينية من نوع Bruker X-ray diffractometer model D8 equipped with a heating facility (Cu Kα radiation and a Ni-filter) operated at40 kV, 40 mA. و في تحليلنا الكمي استعملنا طريقة ريذفلد في معالجة أطياف الانعراج. و تعتمد هذه الطريقة على مقارنة نتائج الانعراج لخليط معروف التركيب الكمي له بخليط يتكون من نفس الأطوار. و يتم هذا بمقارنة شدة الانعراج لزوايا معينة و إتباع أسلوب المقارنة العددية.

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

مدخل

في هذا الفصل نتناول النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها، قمنا في المرحلة الأولى بتحليل المادة الأولية كيفيا و كميا و تتبعنا التحولات الطورية التي تحدث لها بعدة أجهزة تحليلية، و من خلال تلك النتائج استنتجنا درجات حرارة تحول الكاولان إلى كاولنيت ثم إلى ميتاكولنيت ثم إلى سبينال فميليت أولي و سليس كما قمنا بحساب طاقة تكون الميليت الأولي و ميكانيزم النمو الحبيبي له، و تناولنا في نفس المرحلة أهمية السحق في زيادة السطح الفعال للمساحيق و بينا تأثير كل من الزمن و نوعية السحق على ذلك،

في المرحلة الثانية قمنا بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة و الزمن و تركيز الزركونا على نسبة التلبيد و الفراغات المغلقة و المفتوحة. و تتبعنا عملية التلبيد لمختلف العيينات بجهاز التمدد الطولي الحراري و من تحليل النتائج كميا بواسطة RX و الاستعانة بنموذج ريذفلد توصلنا إلى درجات الحرارة اللازمة لتكون أطوار مستقرة ذات نسب وزنيه محددة. بعدها قمنا بتحليل العيينات المصنعة مجهريا و بواسطة SEM-EDS حددنا توزع الأطوار على حجم الحبيبات. و أخيرا تناولنا الخصائص الميكانيكية من صلادة مجهريه و مقاومة للتحمل و التشدخ للعيينات باختلاف تركيز الزركونا و أبرزنا في ذلك أهمية تناسب طوري الزركونا في الرفع منها.

الباب الأول: التحولات الحرارية للمادة الأولية

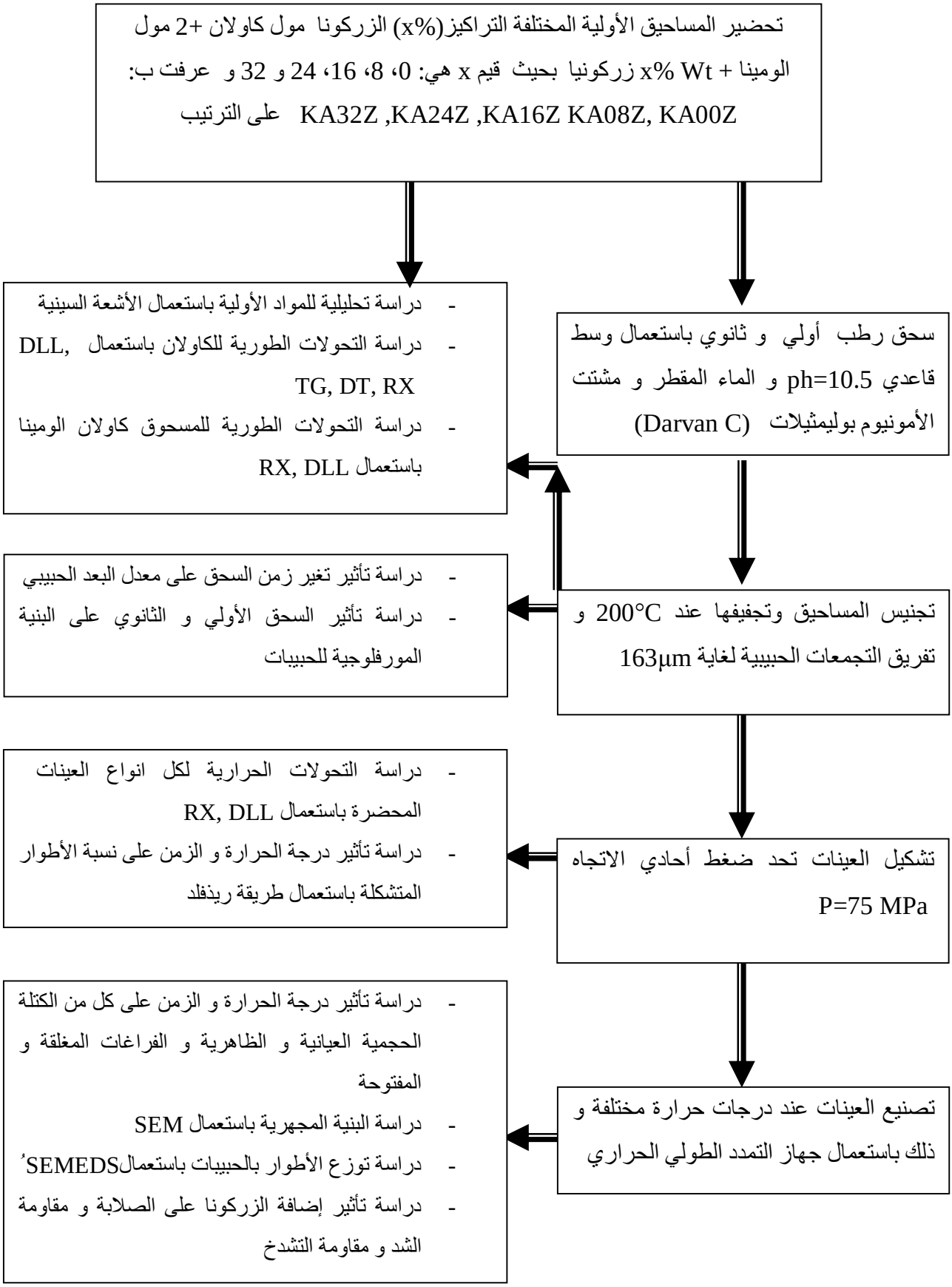
1.I. مقدمة:

أن الهدف الرئيس من هذا البحث هو تحضير عينات من الميليت و المركب ميليت-زركونيا ذات جودة عالية و تكلفة أقل، و لتحقيق ذلك فانه في تحضيرنا للمساحيق الأولية اللازمة لصناعة العينات استعملنا الكاولان المحلية كمادة أساسية لتوفرها و ثمنها الزهيد، كما استعملنا الزركونا كإضافة لعدة أسباب منها انه لا يتفاعل مع الميليت لهذا فهو يشكل معه محلول تشتتي مستقر و درجة ذوبانه أعلى منها للميليت .(2680°C) كما انه يمتلك طورين ممكني التواجد في آن واحد و نسبة كل واحد منهما تخضع لطريقة تحضير المركب، و في خلال تكوين الطور الرباعي انطلاقا من الأحادي الميل تصحب هذه العملية بزياد في الحجم تصل إلى 4% و يؤدي هذا إلى نشوء تشققات ماكروية تعمل كمقابر لحركة الأنخلاعات مما يؤدي إلى تحسن كبير في خاصية مقاومة التشدخ (المتانة).

و نضرا لأهمية المساحة السطحية النوعية سواء بالنسبة للمساحيق الأولية أو للعيينات المصنعة. فبالنسبة للمساحيق الأولية فكلما كانت المساحة السطحية النوعية أكبر كلما كانت الطاقة اللازمة للتصنيع أقل و بالتالي درجة حرارة و زمن تلبيد اقل. أما بالنسبة للعينات فان استعمال مساحيق ذات مساحة سطحية كبيرة يؤدي إلى الحصول على حبيبات ذات بعد حبيبي اقل و بالتالي فانه و بالنتيجة الحصول على مادة ذات مساحة سطحية اكبر و بالتالي خصائص فيزيائية أحسن. و خلال عملية تحضير المساحيق الأولية ركزنا كثيرا على أهمية الحصول على اقل بعد حبيبي ممكن. و استعملنا طريقتين في عملية السحق، الأولى سحق باستعمال الساحق الكوكبي و الثانية باستعمال الساحق التصادمي. و لقد بينت النتائج أهمية ذلك في الحصول على نتائج جيدة في التلبيد و البنية المجهرية و كذا الخصائص الميكانيكية.

سنتعرض في هذا الباب إلى نتائج تحضير المساحيق و دراسة تأثير زمن السحق سواء الأولي أو الثاني على البعد الحبيبي و دراسة كل التحولات الحرارية التي تحدث سواء للكاولان أو الكاولان-ألومينا سواء باستعمال الأشعة السينية أو جهاز التمدد الطولي النسبي أو جهاز التحليل التفاضلي الحراري. و من نتائج االتحليل الحراري لسرع تسخين مختلفة قمنا بحساب طاقة تشكل الميليت الأولي بطريقتين، الأولى بثبوت درجة الحرارة و الثانية بتغيرها، كما استنتجنا ميكانيزم نمو الحبيبات و ثوابت ذلك.

و لتعليل تتابع عناصر البحث الآتية شرحها نوضح في **الشكل I-1** بيانيا الطريقة المتبعة في تحضير المساحيق الأولية و تصنيع العينات، و نبين تفرع عناصر الدراسة عبر كل مرحلة من مراحل التحضير.



الشكل I-1: المخطط المتبع في تحضير و دراسة العينات.

2.I. الدراسة التحليلية لمعدل البعد الحبيبي:

بعد تحضيرنا للمسحوق الكاولان ألومينا بنسبة مول إلى مولين و هذا لأجل الحصول بعد التلبيد على الميليت فقط أضفنا له محلول مائي (ماء مقطر) قاعدي بحيث ph=10.5 و هذا بنسبة كتلية بين المسحوق و المحلول تساوي إلى1 لـ 1.2 و هو ما يعني نسبة وزنية للكاولان 40% و للمحلول 60% كما أضفنا محلول كيميائي عضوي مشتت هو محلول الأمونيوم بوليمثيلات (Darvan C) بنسبة كتلية إلى المحلول المائي 1%. بعدها قمنا بسحقه بواسطة جهاز السحق الكوكبي باستعمال كريات الزركونا ذات نصف القطر 2 سم و كانت نسبة كتلة المسحوق لكتلة مجموع الكريات هي العشر 1-10. و شغل الجهاز بسرعة قدرها 300 دورة/الدقيقة و لأزمنة مختلفة.

أن النسب الوزنية السابقة كانت بعد إجراء عدد كبير من التجارب لتحديد النسبة الملائمة فلكي يكون السحق فعال يجب أن لا تحدث ترسبات للمسحوق خلال عملية السحق و لأجل هذا يجب ان يكون الخليط مسحوق-محلول غروي تماما ليس في مرحلته الأولى فقط بل حتى بعد السحق. و يتعلق هذا مباشرة بالمساحة النوعية للمسحوق و خصائصه الكهربائية.

كما ان للقاعدية و المحلول المشتت دور كبير في تحقيق التوزع الحبيبي المنتظم و التجانس الطوري للخليط. و يتحقق هذا لأن قابلية الشحن السطحي للمواد أو الأطوار تختلف من واحدة لأخرى، فعندما تشحن حبيبات الكاولان بالنوع الأول من الشحن فإنها أولا تتفرق فيما بينها و ثانيا تؤدي إلى ان حبيبات الألومين تشحن بنوع مخالف للشحن يؤدي بدوره إلى تشتت حبيبات الألومين عن بعضها و تقاربها من حبيبات الكاولان. و النتيجة هي الحصول على خليط متجانس إلى حد الأبعاد الحبيبية هذا من جهة، و من جهة أخرى القضاء على التجمعات الحبيبية من نفس النوع. و هذان الأمران يسهلان كثيرا من فعالية السحق، و يمكن الوصول إلى اقل بعد حبيبي في أزمنة صغيرة. الألومين المستعملة هي (MARTOXTD MDS-6.6m^2/gr) ذات متوسط بعد حبيبي يقدر ب 0.5 ميكرومتر و مساحة سطحية فعالة 6.6 m^2/gr. عالي النقاوة >99% الومينا.

يبين الشكل I-1 توزع البعد الحبيبي و معدل البعد الحبيبي حجميا لمسحوق الكاولان الومينا بدلالة أزمنة سحق مختلفة. ان أول ما يمكن ان نستنتجه من هذه المنحنيات هو البعد الحبيبي الكبير للمساحيق قبل سحقها فمعدلها يصل إلى 45 مكرون (الشكل I-1 للزمن 0 سا). هذا البعد لا يساعد تماما على الحصول على نسبة تلبيد عالية. فزيادة على الحجم الكبير للفراغات سواء المفتوحة أو المغلقة التي تتشكل بعد التصنيع و الذي يستحيل التخلص منها بالحرارة دون الوصول إلى مرحلة الذوبان، هناك إشكالية أخرى تطرح و هي انه

للحصول على المليت و هو الهدف المنشود يستوجب ان ينتهي التفاعل بين أكسيد السيلكون و الألومين، و بمعرفة ان معامل الانتشار لكلا العنصرين سواء الألومنيوم في الكاولان أو السيلكون في الألومين ضعيف. فان الحجم الكبير للحبيبات سيشكل عائقا كبيرا يستحيل التخلص منه من دون الوصول إلى درجة الذوبان. و يجب التنبيه إلى أن الوصول إلى درجة الذوبان في تصنيع المواد الحرارية يحل لنا إشكاليتين و يسبب لنا مجموعة من المشاكل. ففيما يخص الإشكاليتين التين يحلهما فهما:

- التخلص تماما من الفراغات المفتوحة، و الوصول إلى كتلة حجمية تجريبية مساوية تقريبا إلى الكتلة الحجمية النظرية
- إنهاء التفاعل بين مكونات المسحوق الأولية و الوصول إلى الطور المستقر ترموديناميكيا.

و هذا يعني في حالتنا تشكل الميليت انطلاقا من الكاولان و الألومين، و التخلص من الفراغات مهما كان حجم الحبيبات الأولية. أما ما يطرح من مشاكل فعلى سبيل الذكر فقط نورد ما يلي:

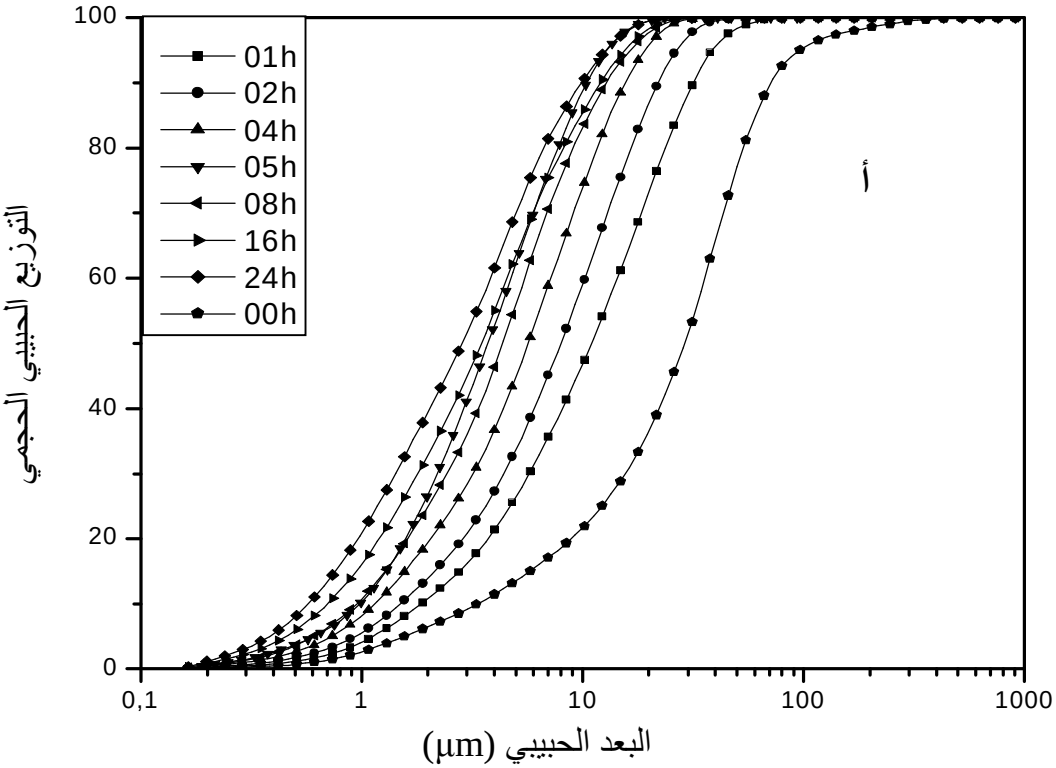
- التكلفة الباهظة للتصنيع لأن درجة ذوبان المواد الحرارية عموما عالية جدا.
- كبر الحبيبات للمادة المصنعة و هذا يؤدي إلى ضعف معظم خصائصها الفيزيائية.

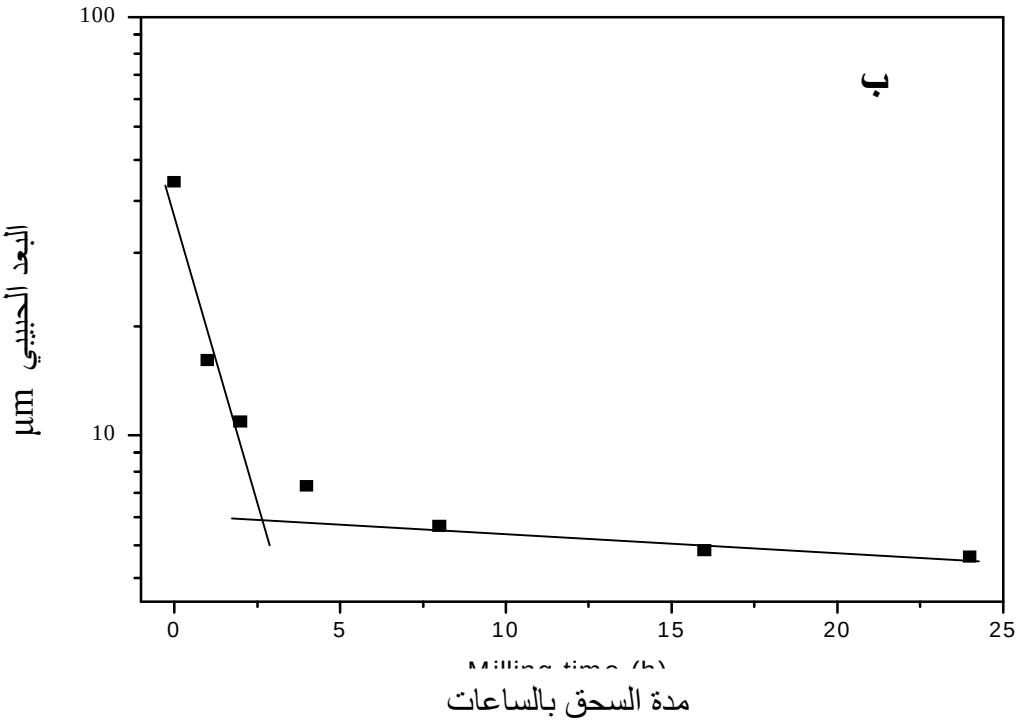
استنادا إلى ما سبق التطرق إليه كان يجب الحصول على مسحوق تكون حبيباته من رتبة المكرون و لما لا النانومتر. لهذا قمنا بدراسة تأثير زمن السحق بواسطة جهاز السحق الكوكبي و الأزمنة المختارة وصلت إلى 24 ساعة.

ان أول نتيجة تحصلنا عليها هي تمكننا من تصغير البعد الحبيبي بعشر مرات على ما كان عليه. فمن معدل بعد حبيبي 45 مكرون عند الزمن 00 سا أصبح 5 ميكرون لزمن 24 سا. و يعني هذا ان كل حبيبة أو تجمع قد أصبح ألف حبيبة و هذا يكافئ زيادة معتبرة في المساحة النوعية من رتبة 10^3 [81-79].

و ثاني نتيجة توصلنا لها هو ان الزمن 5 سا كاف لأن نصل إلى اقل بعد حبيبي نسبيا بواسطة هذا الجهاز. فبعد زمن سحق يفوق 5 ساعات لا ينقص البعد الحبيبي بالشيء المحسوس و يرجع هذا بالأساس إلى ميكانيزم عمل الجهاز فحجم كريات السحق و سرعة الدوران و كذا العملية العكسية لانقسام الحبيبات كلها عوامل تجعل من تصغير البعد الحبيبي لأقل من ما تحصلنا عليه أمرا مستحيلا.

و تجدر الإشارة إلى ان قراءة توزع البعد الحبيبي حجميا هي الأكثر دلالة و شيوعا على قرائتها عدديا أو وزنيا. و لتحسين النتيجة فانه كان لازما علينا استعمال ميكانيزم آخر للسحق كما سنرى لاحقا.





الشكل ا-1: تأثير زمن السحق(أ) على توزع البعد الحبيبي و(ب) معدل البعد الحبيبي لمسحوق الكاولان-الومينا [79]

I.3. التحليل الحراري الطولي:

لغرض معرفة ما يحدث سواء للكاولان وحدها أو للكاولان مع الألومين بدلالة درجة الحرارة قمنا بدراسة تحليلية بواسطة جهاز التمدد الطولي لعينتين، الأولى للكاولان و الثانية لخليط كاولان الومينا، و ثبتنا سرعة التسخين ب 5 درجات لكل دقيقة بعدها مثلنا كل من التغير النسبي المئوي في الطول و كذا سرعة التغير في الطول النسبي بالنسبة الزمن بدلالة درجة الحرارة. ان ما يمكن استنتاجه من **الشكل I-2** (أ) هو وجود أربع مراحل أساسية يمكن تلخيصها في ما يلي:

1 يحدث تمدد طفيف للكاولان عند الدرجة اقل من150°C ناتج عن خروج الماء غير الداخل في التركيب البنيوي أي ماء الرطوبة، و هذا ما يؤدي إلى تحول الكاولان إلى كاولنيت.

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

$$Al_2Si_2O_5(OH)4 \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \uparrow$$

الكاولان الميتاكاولان الماء

3 بين الدرجة 820°C و 1000°C يحدث تقلص ثان تقدر قيمته المئوية ب 5.5% هذا التقلص ناتج عن تحولات طوريه للكاولان لتعطي سبينال بين الألومنيوم و السليس $Si_3Al_4O_{12}$ و أكسيد السيلكون اللابلوري [80]. و تكون سرعة التقلص في أعظمهم قيمة لها عند الدرجة 955°C. ومن المحتمل أن يكون هذا التحول هو تركيبة كيميائية لطور بلوري، إن هذا التحول الأخير والملاحظ عند درجة الحرارة 595°C يمكن أن يكون لثلاث ظواهر مقترحة وهي:

1- تكوين طور ذو بنية سبينال (Al, Si) أو تنوي الميليت.
2- ظهور الألومين ذو الطور γ.
3- ظهور السيليس غير المتبلور في الكاولينيت.

لكن معظم الأبحاث السابقة تقول بأن التحول الواقع في درجة الحرارة المذكورة سابقا هو لطور ذو بنية سبينال (Al, Si) والذي بدوره يتحول إلى ميليت أولي، حيث يبدأ الميليت الأولي في التنوي إبتداء من 1000°C [33, 79-80, 83-88]

4 - يبدأ التقلص الثالث مباشرة بعد انتهاء الثاني و لا ينتهي إلى عند الدرجة 1300°C، و تكون سرعته اكبر ما يمكن عند 1172°C و تبلغ قيمته النسبية حوالي 12%. ان هذا التقلص الكبير ناتج عن تحولات طوريه هامة بين السليس و السبينال لتعطي الميليت الأولي و الكوارتز. و ذلك حسب التفاعل الكيميائي التالي:

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \xrightarrow{T=1174°C} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$$

سيليكا غير متبلورة الميليت

5 - عند التبريد نلاحظ بان كل التحولات غير معكوسة.

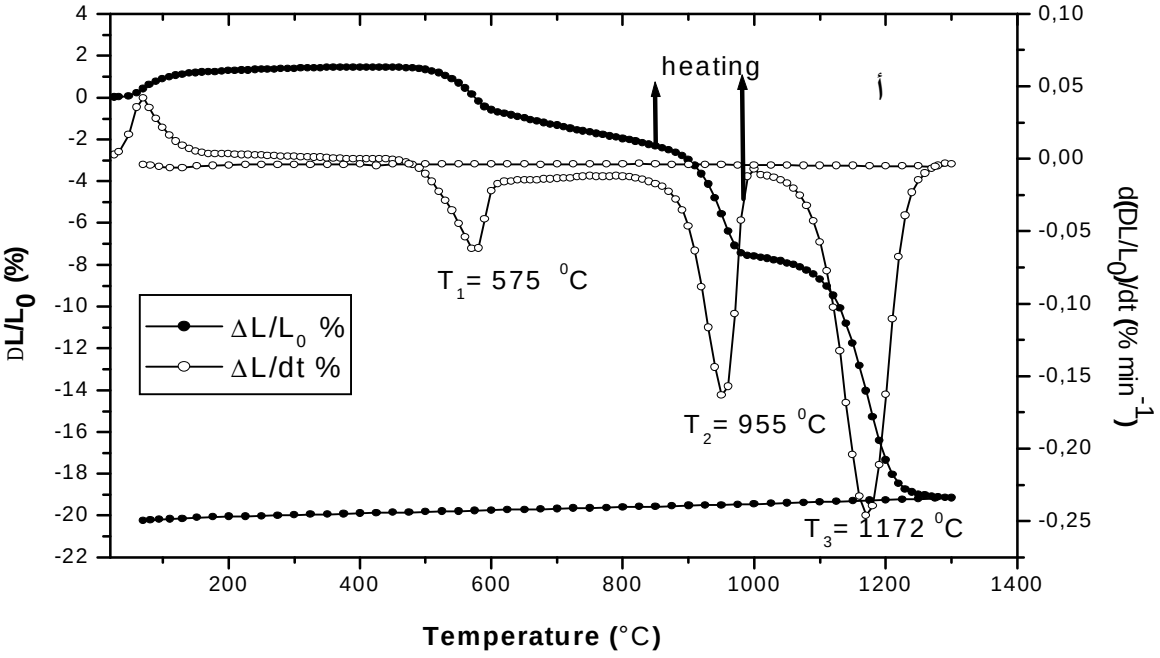
هذا فيما يخص الكاولان أما ما يخص الكاولان و الألومين فانه أولا تجب الإشارة إلى ان الكاولان كلسنت عند الدرجة 700°C قبل خلطها بالألومين، لهذا فان التحول الأول و الثاني لا يظهران كما هو مبين في الشكل I- 2 (ب). و يمكن استنتاج ما يلي:

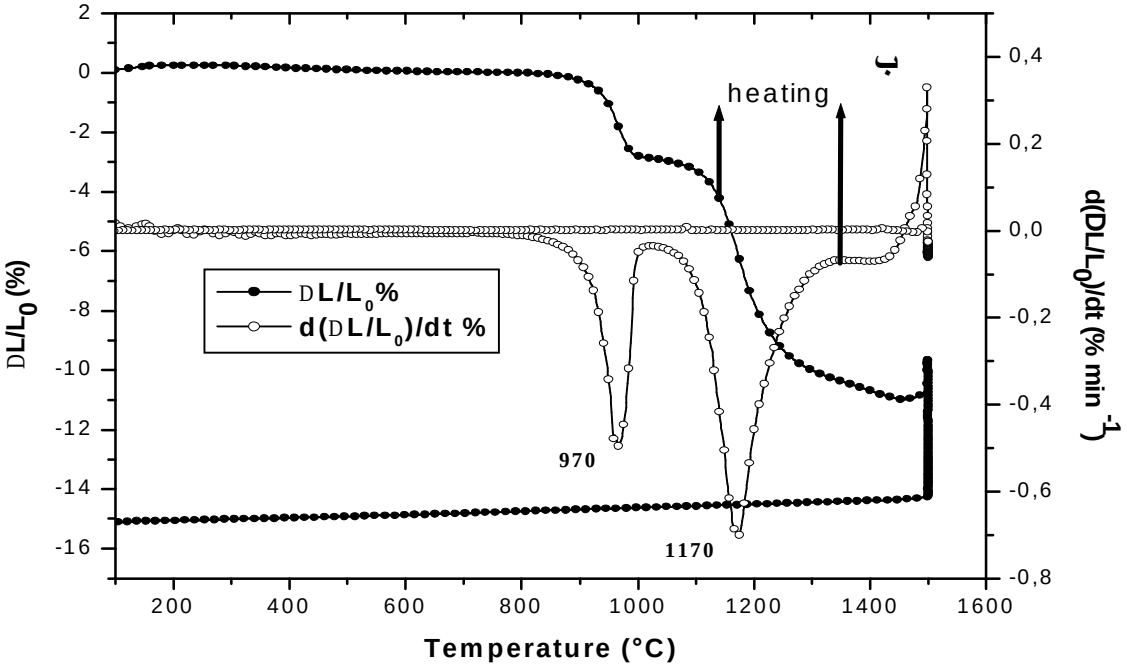
1 - بالنسبة للتحول الأول في الشكل I-2 (ب) و الذي هو الثالث في الشكل I-2 (أ) فانه لا يوجد اختلاف جوهري بينهما عدا في القيمة فهي حوالي النصف و يرجع هذا إلى ان المسحوق يحتوي إضافة على الكاولان على طور مستقر هو الألومين.

2 - بالنسبة للتحول الثاني فانه لا توجد فروق جوهرية بينه و بين مثيله في المنحنى أ عدا قيمة التقلص النسبي الطولي.

3 - يمر المنحنى بعد ذلك بمرحلتين مختلفتين متتاليتين، الأولى و هي تمدد لا يلبث و ان ينتهي لتبدأ مرحلة تقلص جديدة. ان هذه التحولات ما هي في الحقيقة إلا تحولات طوريه لأكسيد السيلكون و كذا تشكل المليت الثانوي.

ان الميليت الأولي يبدأ في التشكل انطلاقا من السبينال مباشرة و ذلك بإعادة انتشار ذرات الألومنيوم و السيلكون و يصحب هذا بتقلص هام كما هو موضح في الشكل أدناه، بعدها يبدأ أكسيد السيلكون المتبقي من تحلل الكاولان إلى ميليت أولي و سيليكات في التبلور ليعطي كوارتز، وبزيادة درجة الحرارة يبدأ الميليت الثانوي في التشكل ويصحب هذا بزيادة في التغير في الطول، و يرجع السبب إلى ان الكتلة الحجمية للميليت المتشكل اقل من الكتلة الحجمية للمواد المتشكل منها [81, 88].





الشكل I-2: التغير النسبي المئوي للطول لكل من (أ) الكاولان و (ب) للخليط كاولان الومينا
(سرعة التسخين هي: 5°C /min)

4.I. التحليل الحراري التفاضلي الكتلي:

في الشكل I-3 نبين تغير الكتلة النسبي المئوي بدلالة درجة الحرارة و كذا التغير في الطاقة سواء الممتصة أو المنتشرة لمسحوق الكاولان بدلالة درجة الحرارة. ان الغرض من هذا هو التأكد من التحولات الطورية التي بيناها في العنصر السابق، هذا من جهة أما من جهة أخرى فالغرض هو معرفة نوع التحولات من ناحية نوعها أهي ماصة أم ناشرة للحرارة.

بالنسبة لمنحنى التغير النسبي المئوي للكتلة فانه يبرهن على شيئين اثنين بوضوح تام:

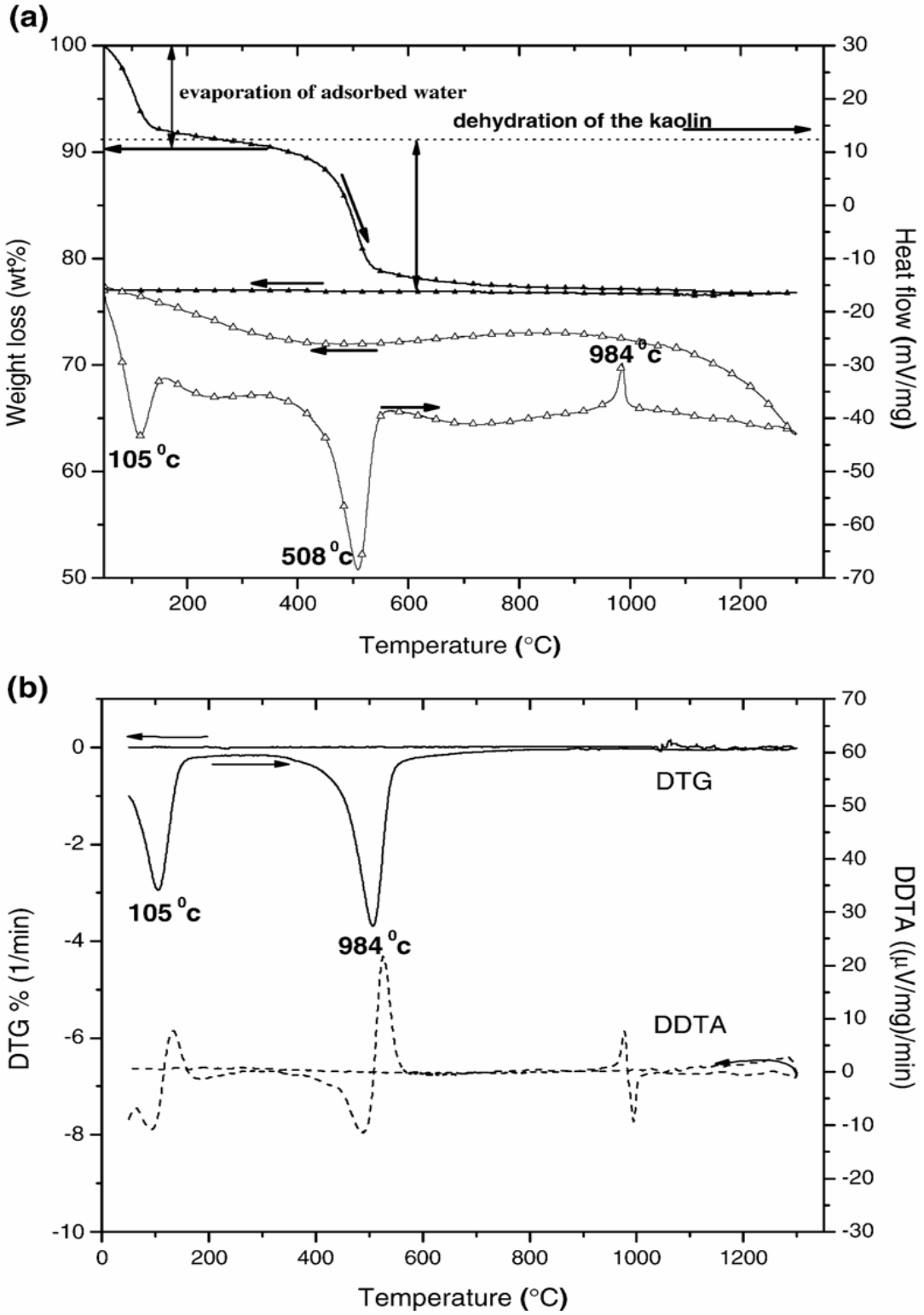
الأول وهو عند تحول الكاولنيت إلى ميتاكولنيت فان الشيء الجوهري هو خروج الماء و عند حساب النسبة النظرية الوزنية المئوية للماء بالنسبة للكاولنيت فإننا نجدها مقاربة إلى حد بعيد إلى ما تحصلنا عليه 13% و هو ما يدل على النقاوة الجيدة للكاولان [79, 80].

أما الثاني فهو خروج ماء الرطوبة و الذي يقدر ب 1.7%. اما درجات حرارة التحول فانها تحدد من المنحنى الثاني (ب). تبقى الإشارة إلى ان الكتلة بعد نهاية التحول الثاني تبقى ثابة.

أما بالنسبة للمنحنى (ب) فانه يبين بوضوح ان هناك تحولين ناشرين للحرارة و آخر ماص لها [79]. التحول الماص للحرارة يحدث عند الدرجة 530°C ناتج عن تبخر ماء التكوين للكاولان، و التحول الأول الناشر للحرارة ناتج عن خروج ماء الرطوبة أما التحول الماص للحرارة فهو ناتج عن تحول الميتاكولنيت إلى سبينال و يحدث هذا عند الدرجة 984°C [33, 82-88].

5.I. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية بدلالة درجة الحرارة:

في الشكل I-4 نبين الأطوار البلورية المتواجدة في الكاولان قبل معالجتها حراريا و بعد معالجتها عند 1300°C و لمدة أربع ساعات. ان الشيء الملاحظ وهو ان كل خطوط الانعراج لمسحوق الكاولان قبل معالجتها تابعة لها، أما بعد معالجتها فبالإضافة إلى وضوح خطوط الانعراج للميليت و هو ما يعني ان درجة الحرارة كافية لتكونه نسجل تواجد أكسيد السيلكون في نوعين بلوريين و هما الكوارتز و الكريستوباليت.



الشكل I-3: التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضليTG/DTA (a)، و و تفاضلهما DTG/DDTA (b) لمسحوق الكاولان تحت سرعة تسخين 20°C /min [79].

في الشكل I-5 نبين طيف الانعراج لمسحوق كاولان- ألومينا عند درجات حرارة مختلفة، و نذكر بأنه تمت معالجة المسحوق بواسطة جهاز الأشعة السينية المزود بفرن للتسخين، و أجريت التجربة في مرحلة واحدة بحيث عند كل درجة من درجات الحرارة أخذ طيف الانعراج و ترك المسحوق لمدة 15 دقيقة [79]. و يمكن تلخيص التحولات الطورية الحادثة كما يلي:

- عند الدرجة 20 مئوية لا تتواجد إلا خطوط الانعراج للمكونات الأساسية و هي الألومين و الكاولان

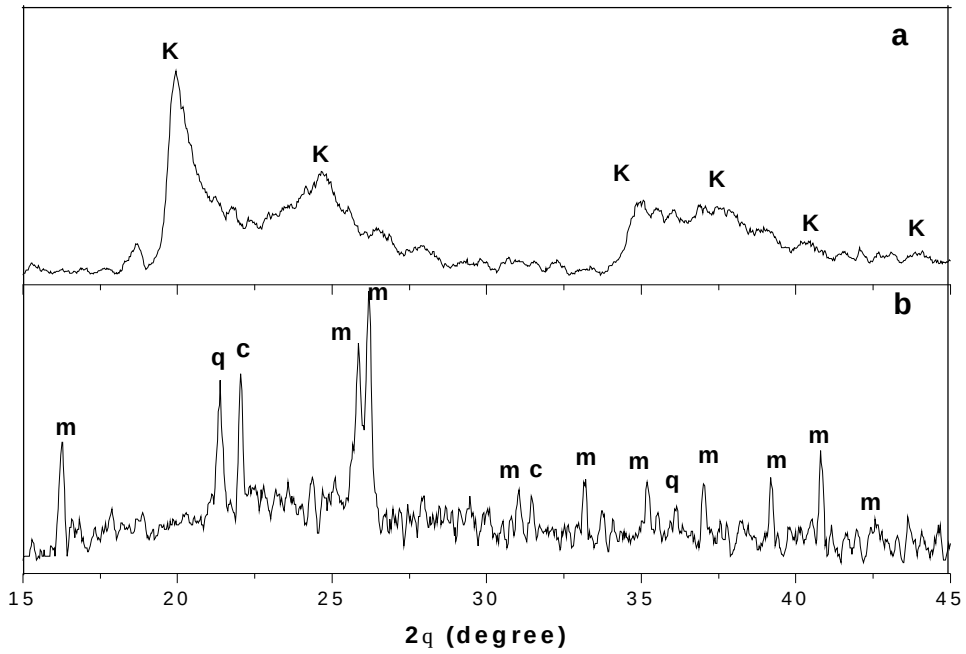
- نلاحظ اختفاء تام لخطوط الانعراج للكاولان عند الدرجة 700 و هو ما يعني تحولها إلى طور لا بلوري هو الميتاكولنيت.

- عند الدرجة 1150°C تبدأ خطوط الانعراج للميليت بالظهور، ان تكون المليت الأولي هو نتيجة للتحولات الطورية للسبينال المتكون أساسا من الكاولان. و بالنتيجة فإننا نشهد تحولات داخل الحبيبات التابعة للكاولان فقط أما حبيبات الألومين فإنها و لحد هذه الدرجة لم تبدأ في التفاعل مع أكسيد السيلكون لتشكيل الميليت الثانوي [79].

- عند الدرجة 1300°C يبدأ الميليت الثانوي في التكون انطلاقا من الألومين المضاف و أكسيد السيلكون المتحرر من تحول الكاولنيت إلى مليت أولي و سليس [79].

- تحدث تحولات لأكسيد السيلكون بين 1150 و1450°C فبعد ان يكون لا بلوري عند الدرجة الأولى يبدأ في التبلور عند1300°C على شكل كوارتز ثم يتحول إلى كريستوباليت.

- عند الدرجة 1450 نلاحظ بوضوح خطوط الانعراج للميليت و بالمقابل فان خطوط الانعراج للألومينا تبدأ في الزوال، و هذا يعني ان طريقة تحضير المسحوق تسمح بإمكانية إنهاء التفاعل و الحصول على مليت فقط عند درجة مقاربة ل1500°C فقط وهذا ما سنتناوله بالتفصيل عند التطرق إلى التلبيد.

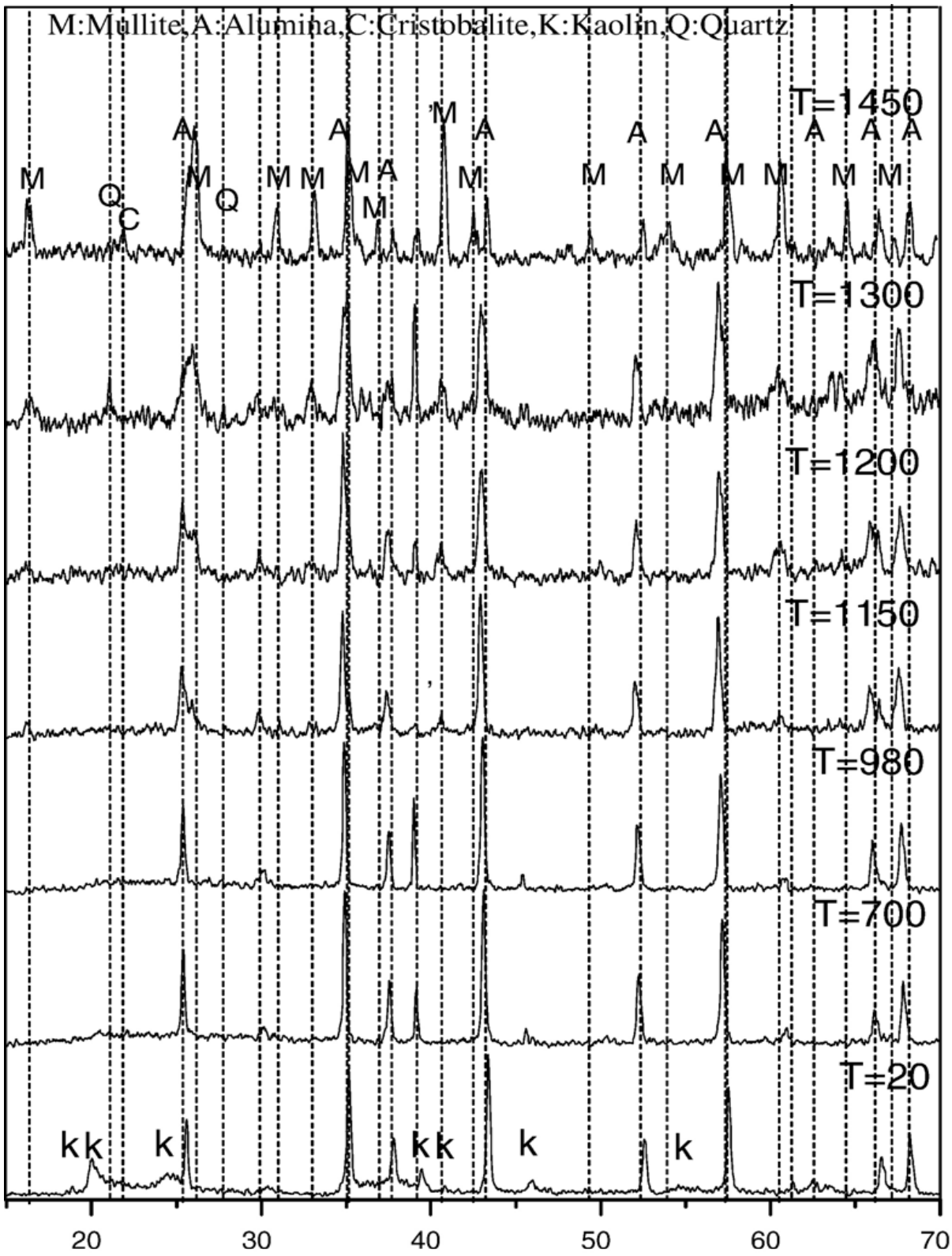


الشكل I-4: طيف انعرج الأشعة السينية (أ) لمسحوق للكاولان (ب) للكاولان معالجة حراريا عند 1300°C لمدة 4h [79]

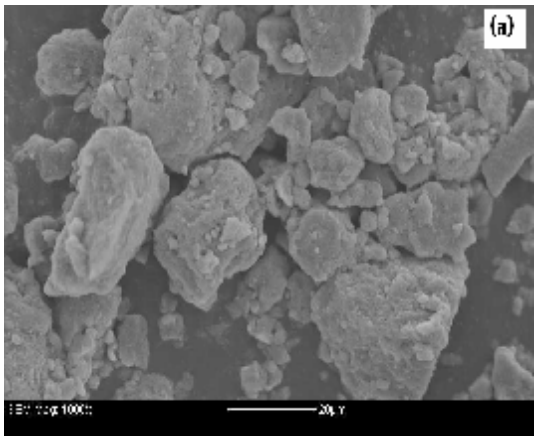
I .6. الدراسة المجهرية للمساحيق الأولية:

في الشكل I-5 نبين البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق الكاولان قبل معالجته ميكانيكيا و لمسحوق الكاولان-الومينا بعد سحقه لمدة خمس ساعات (ب) و بعد ساعة أخرى بالسحق من النوع الثاني attrition ان ما يمكن استنتاجه هو:

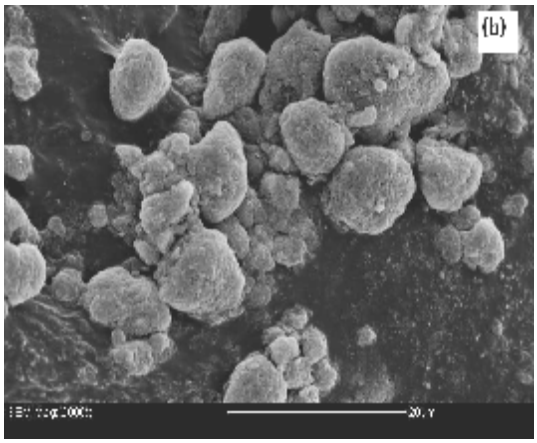
- تمتلك الكاولان بنية مورفلوجية غير منتظمة الشكل و التوزيع، هذا من جهة ، أما من جهة أخرى فان البعد الحبيبي كبير جدا وهذا ما بيناه سابقا.
- السحق الآلي لمدة خمس ساعات جعل المسحوق أكثر انتظاما في الشكل و كذا صغر في الحجم الحبيبي إلى حد بعيد
- السحق الثاني استطاع ان يصغر في البعد الحبيبي بشكل دراميتكي فمن أبعاد ماكروية أصبحنا في إبعاد من رتبة النانو و هذا ما سيكون له دور فعال في التلبيد، كما ان شكل الحبيبات أصبح منتظما إلى حد كبير و حجمها متقارب.



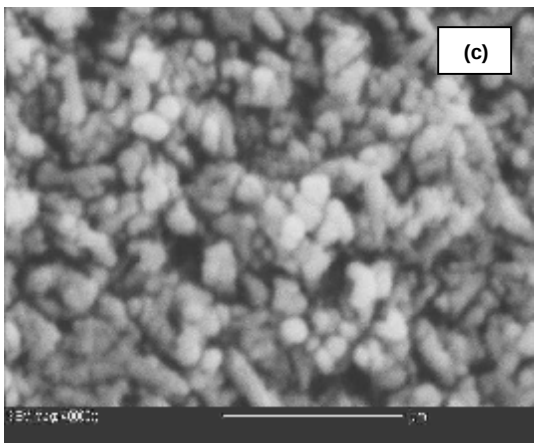
الشكل 5: طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الكاولان الومينا بدلالة درجة الحرارة [79]



أ



ب



ج

الشكل I-6: البنية المجهرية لمسحوق الكاولان (أ) و لمسحوق الكاولان الومينا بعد السحق لمدة 5 ساعات (ب) و المسحوق ب بعد ساعة بالسحق الثاني (ج) [89]

I.7. الدراسة التحليلية الحرارية للكاولان:

في هذا العنصر نبين عوامل التحول الناشر للحرارة الذي يحدث للكاولان بين 900 و 1020 درجة مئوية حسب سرعة التسخين، و لقد اشرنا إلى هذا التحول سابقا و قلنا بأنه تحول للميتاكولنيت إلى سبينال و في الحقيقة فان السبينال $Si_3Al_4O_{12}$ ما هو إلى مليت في شكل بلوري غير متكامل، فبالتدقيق في صيغة السبينال نلاحظ انه يكافئ مولين من الألومين و ثلاث مولات من أكسيد السيلكون، أما المليت فانه يتكون من ثلاث مولات الومينا و مولين من أكسيد السيلكون، و هو ما يعني ان التبادل الذري ليس كاملا بين الألومنيوم و السيلكون. و يمكن ان نقول بان التحول الناتج هو لتكوين المليت [89] و سنحاول في هذا قياس طاقة التنشيط اللازمة لتشكيل المليت انطلاقا من الكاولان بطريقتين، الأولى بثبوت درجة الحرارة المعالجة و الثانية بتغيرها كما نحاول قياس معامل التنوي و يدعى بمعامل افرامي (Avrami parameter which indicates the crystallization mode) و يرمز له ب: n و هو يعني معامل النمو المورفلوجي [88-96] The growth morphology parameters. و لهذا الغرض استعملنا جهاز قياس التحليل الحراري التفاضلي و سرع تسخين مختلفة (من 5 ال 40 درجة في الدقيقة) و هذا ابتداء من درجة الغرفة إلى غاية 1350.

الشكل I-7 نبين فيه منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق الكاولان بسرع تسخين 5، 10، 20 و $40°C.min^{-1}$ و هذا في مجال درجة حرارة تكون المليت فقط. ان ما يمكن استنتاجه هو زياد درجة حرارة التحول الطوري للميتاكولنيت من 1263 K إلى 1285 K عند تغير سرعة التسخين من 5 إلى $40°C\ min^{-1}$.

الشكل I-8 يبين تغير كمية المليت المتبلور المئوية بدلالة درجة الحرارة لمسحوق الكاولان باختلاف سرع التسخين، نسبة المليت المتبلور x حسبت من منحنيات التحليل الحراري التفاضلي بقسمة مساحة المنحني الناشر للحرارة لغاية درجة معينة $T(A_T)$ على كل مساحة منحنى التحول A_0 كما هو موضح في الشكل I-7.

الشكل I-9 يوضح سرعة نمو نسبة المليت بدلالة الزمن لمسحوق الكاولان لسرع معالجة مختلفة، يبدو واضحا ان سرعت تشكل الميليت تزداد بزيادة سرعة التسخين، و بالمقابل فان مدة تشكل المليت تتناقص بزيادة سرعة المعالجة.

ان نسبة تشكل المليت تحت درجة حرارة ثابة و باستعمال النتائج التجريبية قننت و حسبت استنادا لنظرية **جونسون– ميهل– أفرمي (JMA)** [90,96]

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

بحيث x هو الحجم النسبي المتشكل بدلالة الزمن n هو الثابت الأسي لأفرامي Avrami exponent و K ثابت سرعة التفاعل و هو يعطى حسب علاقة ارانيان [89] Arrhenian-type equation:

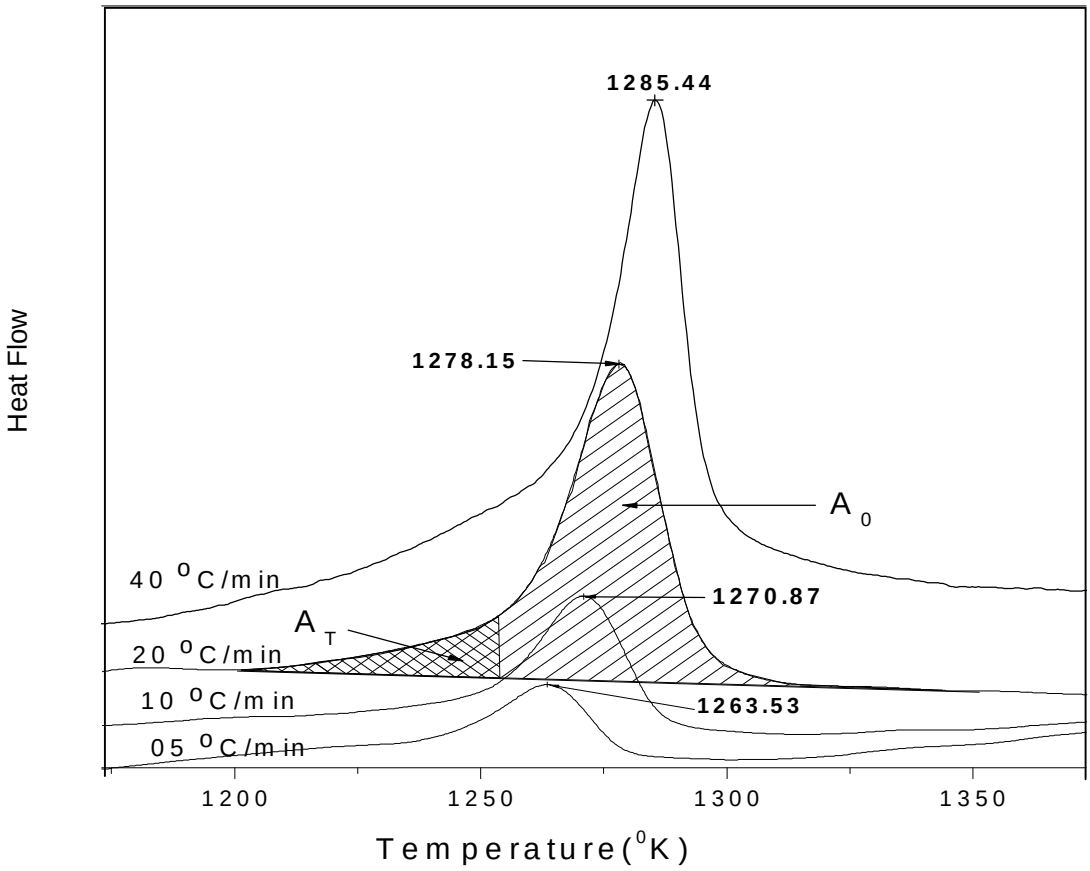
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2)$$

بحيث K_0 معامل التذبذب الذري، E طاقة التنشيط الظاهرية

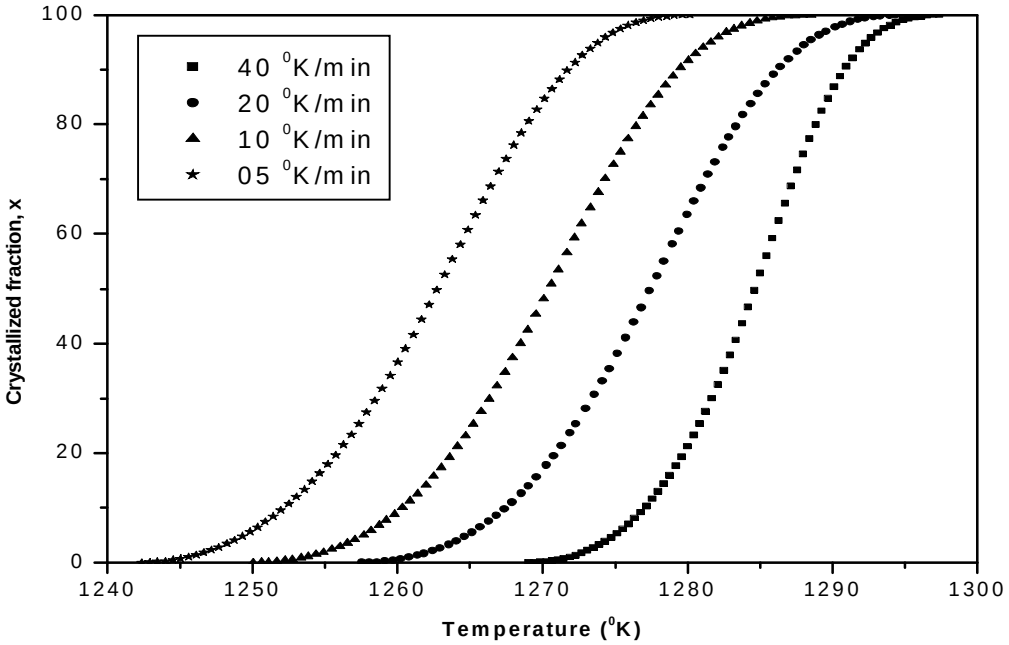
R ثابت الغازات المثالية، T درجة حرارة التحول الأديباتيكي بالكلفن

انطلاقا من المعادلة الأولى و الثانية نستنتج [89, 90] المعادلة (3):

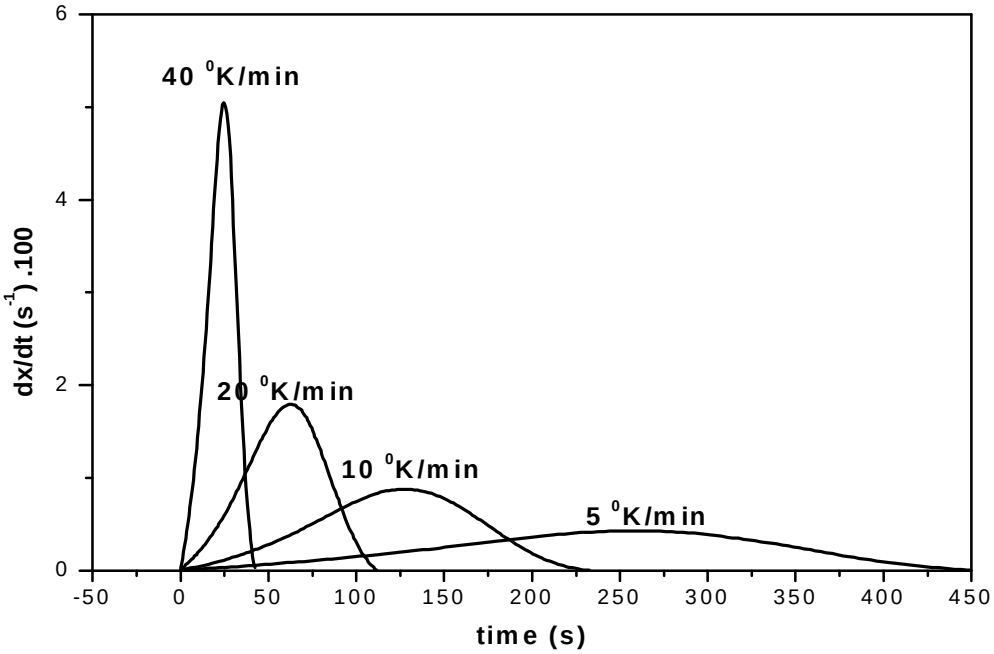
$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left[k_0 n(-\ln(1-x))^{\frac{n-1}{n}}(1-x)\right] - \frac{E}{RT} = \ln\left(k_0 f(x)\right) - \frac{E}{RT}$$



الشكل I-7: منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA لمسحوق الكاولان بسرع تسخين مختلفة [89].



الشكل I-8: تغير كمية المليت المتبلور المئوية بدلالة درجة الحرارة
لمسحوق الكاولان باختلاف سرع التسخين [89].



الشكل I-9: سرعة نمو المليت بدلالة الزمن لمسحوق الكاولان لسرع معالجة مختلفة [89].

ليجيرو و جماعته (Ligero et al) [95] اقترحوا طريقة رياضية بالاستناد إلى نتائج التجارب اللاكظومة. فإذا اخترنا مجموعة من قيم قيمة المليت المتشكل في كل تجربة و هذا باختلاف سرعة التسخين و نرسم لأجل قيم محددة لx في كل تجربة الدالة $\ln(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)$ بدلالة $1/T$. *و بالاعتماد على العلاقات السابقة* [90, 95] فان طاقة تشكل الميليت تمثل ميل الدالة المبينة في المعادلة (3).

الشكل I-10 يبين الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة 1/T عند قيم محددة لكمية الميليت المتشكلة، و هذا عند مختلف سرع التسخين. و كما هو واضح فالمنحنى خطي. و منه نستنتج قيم الطاقة و هي موضحة في الجدول 1. و يتبين من الحسابات ان متوسط قيمة طاقة تشكل الميليت الناتج من تفكك الكاولان هي $1290 \pm 13\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$.

بمعرفة قيم الطاقة فانه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0\, f(x)]$ لمختلف سرع التسخين و هذا عند قيم مختلف لكمية الميليت الوزنية المتشكلة. الشكل I-11 يبين النتائج المتحصل عليها لمسحوق الكاولان مكلسنة بسرعة تسخين 20 درجة مئوية لكل دقيقة.

الجدول 1. قيم طاقة تشكل الميليت انطلاقا من الكاولان من اجل قيم مختلفة لقيمة تبلور الميليت [89].

x	r	E ($\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$)
0.1	0.99903	1278
0.2	0.99972	1283
0.3	0.99969	1291
0.4	0.99979	1300
0.5	0.99978	1292
0.6	0.99957	1293
0.7	0.99913	1303
0.8	0.99920	1297
0.9	0.99709	1277

معامل افرمي الدال على كيفية التبلور حسبناه بأخذ أزواج من كمية التبلور x_1 و x_2 بحيث تحقق لنا الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ و باستعمال المعادلة (3) يمكننا استنتاج قيمة n حسب *المعادلة (4)*

$$n = \frac{\ln\left[\ln(1-x_1)/\ln(1-x_2)\right]}{\ln\left[(1-x_1)\ln(1-x_1)/(1-x_2)\ln(1-x_2)\right]} \qquad (4)$$

قيمة معامل افرمي المستنتجة من اجل مختلف سرع التسخين موضحة في الجدول 2. و متوسط هذه القيم هو 1.33 و هي تقترب من 1.5 و هو ما يبرهن على ان تكون الميليت انطلاقا من الكاولان يتم بطريقة الانتشار الحجمي [90, 96-97].

الجدول I.2: قيم افرمي من اجل سرع تسخين مختلفة [89].

Heating rate (°C min^{-1})	n	$t_{0.75}/t_{0.25}$
5	1.28	1.797
10	1.34	1.685
20	1.35	1.667
40	1.33	1.605

معامل النمو الحبيبي يمكن الحصول عليه من حساب النسبة بين الزمنين المكافئين لتشكل نسب محددة من الميليت [90,96] و لقد بين بأنه باختلاف هذه النسبة يختلف ميكانيزم الانتشار للتشكل، فعند اخذ النسبة الزمنية بين الوقتين المكافئين لتشكل 75% و 25% على التوالي وجد انه أذا كان:

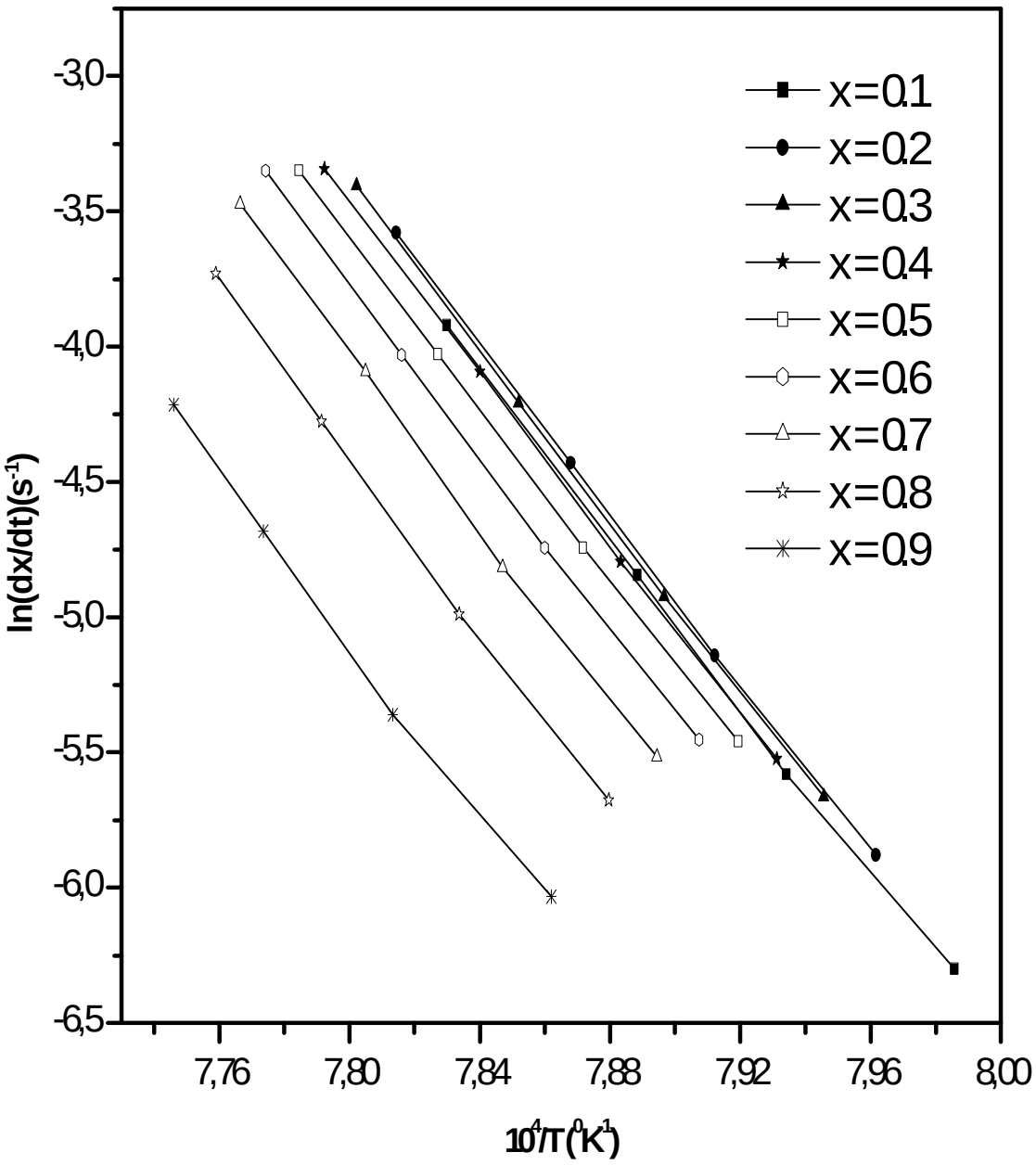
$2.20 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 4.82$ ميكانيزم الانتشار في اتجاه واحد

$1.69 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 2.20$ ميكانيزم الانتشار في اتجاهين - سطحي

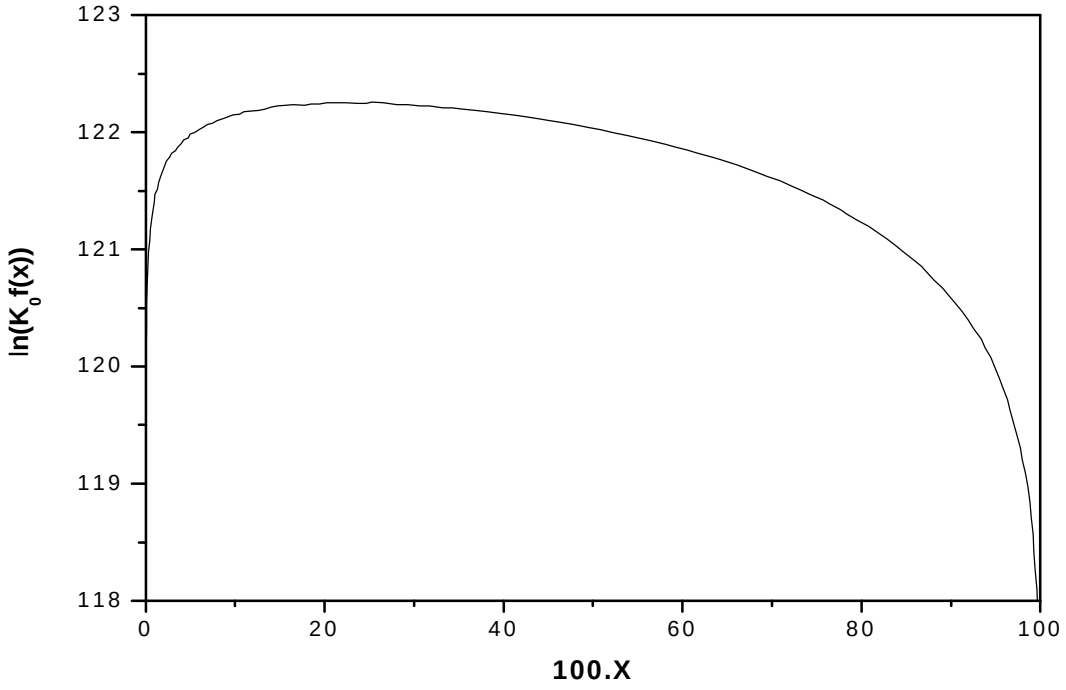
$1.48 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 1.69$ ميكانيزم الانتشار في ثلاث اتجاهات - حجمي

في الجدول 2 نبين بان متوسط قيمة $t_{0.75}/t_{0.25}$ لمختلف سرع التسخين هي 1.68 و هذا يبرهن على ان آلية تشكل الميليت الأولي هي آلية الانتشار الحجمي، و تبقى الإشارة إلى انه للسرعات المساوية أو اقل من 5

تكون قيمة $t_{0.75}/t_{0.25}$ اكبر من 1.69 و بالتالي فان آلية التشكل هي التفاعل السطحي. و منه يمكننا القول بان آلية النمو تتغير من الانتشار السطحي إلى الانتشار الحجمي بتغير سرع التسخين نحو الزيادة.



الشكل I-10: بيان تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لعدة قيم لنسبة التحول عند قيم مختلفة لسرع التسخين [89]



الشكل I-11: بيان $\ln[k_0 f(x)]$ بدلالة نسبة التحول x لمسحوق الكاولان معالج بسرعة تسخين $20°C\ min^{-1}$ [89]

و يمكن حساب طاقة تكون الميليت و كذا عوامل التشكل استنادا إلى نتائج المعالجة الحرارية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي غير الكضومة أي متغيرة درجة الحرارة، فسرعة تغير درجة الحرارة معلومة $\Phi(=dT/dt)$ و بربطها بطريقة كسنجر:

$$\ln\left(\frac{f}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + Con. \qquad (5)$$

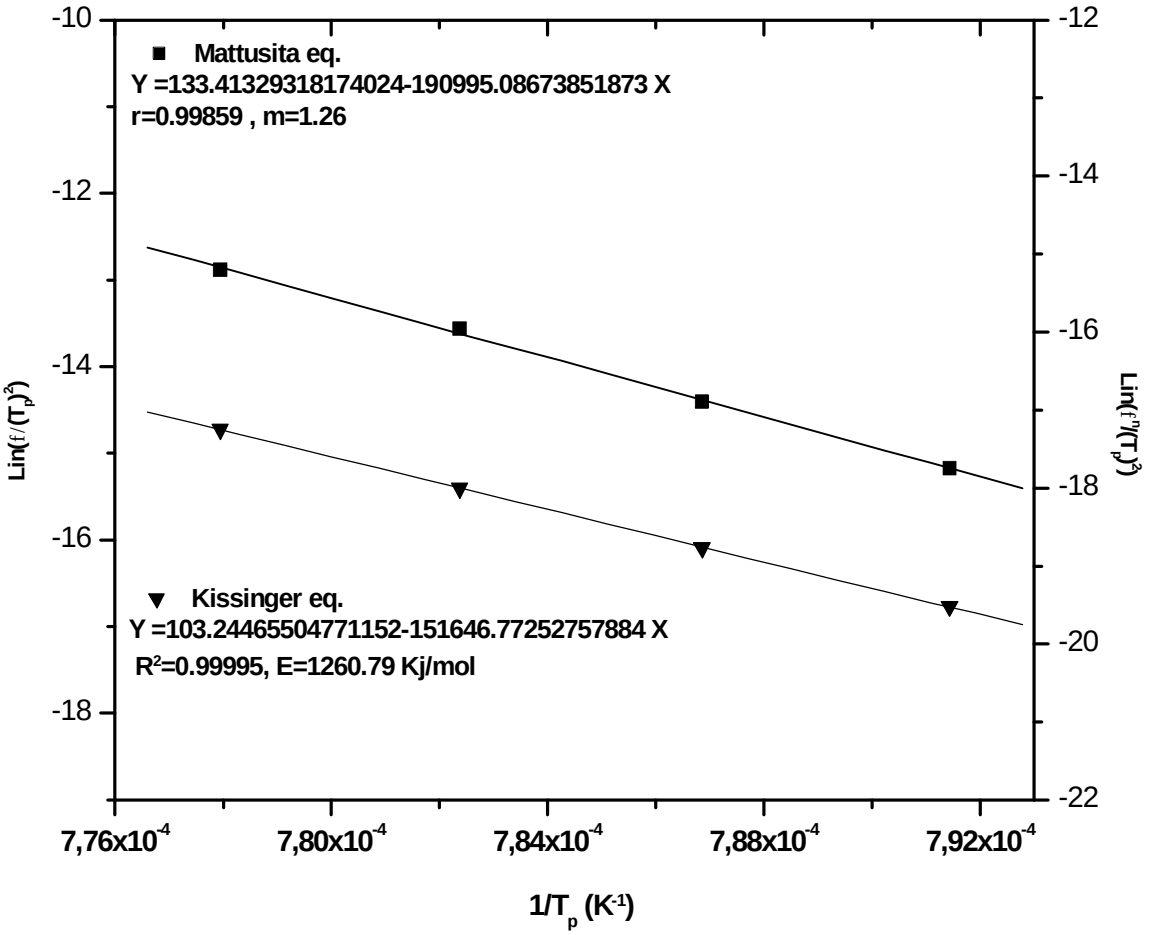
ان تمثيل $\ln\left(\frac{f}{T_p^2}\right)$ بدلالة $1/T_p$ يعطي خط مستقيم ميله يمكن ان نحسب منه طاقة التشكل ، T_p درجة الحرارة عند قمة التشكل أو التكوين.

ماتيسيتا و كوركرس [98-100] قاما بإجراء تحوير في معادلة كسنجر على النحو التالي:

$$\ln\left(\frac{f^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE}{RT_p} + Con \qquad (6)$$

بحيث n هو معامل أفرمي ، و m هو المعامل العددي الذي يحدد ميكانيزم نمو الحبيبات

الشكل I-12 يبين $\ln(\phi/(T_p)^2)$ و $\ln(\phi^n/(Tp)^2)$ بدلالة $1/T_p$ و منه يتم حساب الطاقة اللازمة للتكون من الميل و هي $1260.80\ kJ\ mol^{-1}$، و بمقارنتها بما تحصلنا عليه باستعمال طريقة ليجيرو 1290 $kJ\ mol^{-1}$ فالنتيجتين متقاربتين جدا. و لقد وجدنا كذلك قيم كل من n و m و هما 1.26 و 1.5 على الترتيب و تبين هذه النتيجة قطعيا بان آلية النمو الحبيبي عند تشكل الميليت الأولي هي الانتشار الحجمي.



الشكل I-12: بيان $\text{Lin}(\phi/(T_p)^2)$ و $\text{Lin}(\phi^n/(Tp)^2)$ بدلالة $1/T_p$

باستعمال علاقة كل من كسنجر و ماتيستا على الترتيب[89]

الباب الثاني: تلبيد و دراسة العينات المحضرة

II.1. مقدمــة:

سنتناول في الجزء الأول من هذا الباب تأثير كل من درجة حرارة و زمن التلبيد و كذا تركيز أكسيد الزركونيوم على الكتلة الحجمية العيانية و الظاهرية للعينات، و قبل هذا سنعرض بعض النتائج عن تأثير عملية السحق الأولي و الثانوي على الرفع من نسبة التلبيد. و خلال تناولنا لتغير نسبة التلبيد بدلالة درجة الحرارة سنتطرق إلى التحولات الطورية للمساحيق المحضرة سواء كاولان ألومينا فقط أو كاولان ألومينا زركونيا لأن معرفة الأطوار لا مفر منه في تحديد نسبة التلبيد.

و لقد استعملنا في تحديد نسبة الأطوار البلورية المتشكلة طريقة التحليل الكمي بواسطة الأشعة السينية و هذا باستعمال طريقة ريذفلد التي تعتمد على حساب التغير في قيمة شدة الأشعة المنعرجة لكل مستوى انعراجي بتغير التركيز و مقارنته بشدة نفس الطور لتركيب معلوم مسبقا، و في حساباتنا لتركيز كل من الألومينا و الميليت و الكريستوباليت و الزركون و الزركونا بطوريها أحادية الميل و الرباعية استعملنا تناسب الشدة لكل مستويات الانعراج FPM.

بعد ذلك تناولنا بالتفصيل دراسة التلبيد بواسطة جهاز التمدد الطولي النسبي و أعطينا تفسيرا لكل مرحلة من مراحل التلبيد. كما أبرزنا تأثير تركيز الزركونا على منحنى التغير النسبي الطولي و تفاضله، وكذا الكتلة الحجمية العيانية لمختلف العينات. كما درسنا تأثير الزمن على الرفع من الكتلة الحجمية التجريبية و التغير النسبي الطولي و تفاضله. و لقد تطرقنا بالحساب إلى تغير النسبة المئوية للفراغات المفتوحة و المغلقة لمختلف درجات حرارة التصنيع، و في آخر هذا الباب قمنا بحساب معامل التمدد الطولي للعينات الملبدة و أبرزنا في ذلك تأثير أكسيد الزركونيوم و طريقة تحضير المسحوق المستعمل.كما قمنا بدراسة تأثير كل من تركيز الزر كونا و طريقة السحق على البنية المجهرية و الخواص الميكانيكية من صلادة و متانة و إجهاد تحمل، ينبغي الإشارة إلى أنه في كل الحسابات التي قمنا بها من أجل حساب نسبة التلبيد أو الكتلة الحجمية النظرية للأطوار المتحصل عليها القيم الموضحة في الجدول أدناه:

الجدول 2-1: الكتلة الحجمية النظرية للمركبات المستعملة في حساب الكتلة الحجمية النظرية [101, 102]

	Al_2O_3	ZrO_2t	ZrO_2m	$ZrSiO_4$	SiO_{2Am}	SiO_2 c	SiO_2 q	Mullite
gr/cm^3	3.98	6.80	5.75	4.6	2.20	2.32	2.26	3.16

2.II. تأثير السحق و درجة الحرارة على التلبيد:

في الشكل 2-1 [80] نبين تغير الكتلة الحجمية العيانية لعينات من مسحوق الكاولان الومينا محضرة بالطريقة الأولى (سحق أولي لمدة 5 ساعات) بحيث تعطي الميليت فقط عند نهاية كل التفاعلات الطورية و هذا عند درجات حرارة مختلفة و لأزمنة تلبيد متغيرة. ان ما يمكن استنتاجه من هذا المنحنى نوجزه فيما يلي:

- زيادة مدة التلبيد تزيد في قيمة الكتلة الحجمية عند كل درجات حرارة التلبيد.
- يمر منحنى التغير بمرحلتين مختلفتين الأولى تناقص للكتلة الحجمية بين الدرجتين 1500 و 1550°C و الثانية تزايد بعد الدرجة الأخيرة و لكل الأزمنة.
- تحصلنا على نسبة تلبيد عالية نسبيا 94% عند الدرجة 1600°C لمدة تلبيد تقدر ب 4 ساعات.

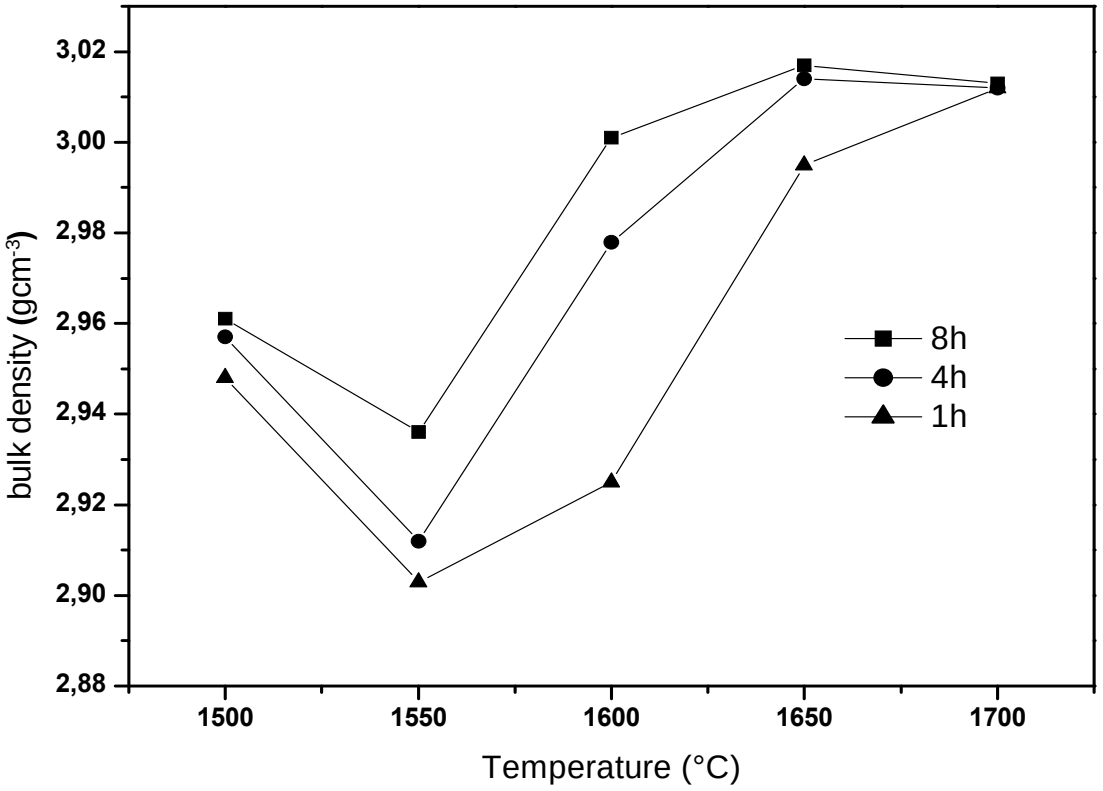
ان عملية تلبيد الميليت تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة نظرا لأن معامل انتشار الألومنيوم و السليس ضعيف جدا في الميليت [7] و لأجل تخفيض درجات حرارة التصنيع يجب تخفيض الطاقة اللازمة لذلك و يتعلق هذا بالمساحة النوعية للتفاعل بين الحبيبات و كذا البعد الحبيبي لها [33, 80, 103]، و لقد تحصلنا نحن على نسب تلبيد عالية نسبيا و عند مقارنة نتيجتنا هذه بعمل الباحث **كيمينامي** [66] الذي حضر الميليت انطلاقا من مادة الكاولان عند الدرجة 1600°C فإننا نعتبرها مقبولة، وهذا الفرق في درجة حرارة المعالجة يرجع أساسا إلى نسبة الشوائب في الكاولان فحسب الباحثان **شنايدر و اوكادة** [7] فإن تكوين الميليت عند درجات الحرارة الأقل من 1300°C يتعلق بأبعاد الحبيبات و عيوب البنية للمواد الأولية، و في درجات الحرارة الأعلى من 1300°C يصبح تأثير الشوائب أكبر . وهذا ما أكده الباحث السابق [**كيمينا مي**] فعند إضافته لنسبة 2% من أكسيد الحديد الثلاثي تحصل عند درجة الحرارة 1600°C على خليط من الميليت و الألومين و لم يتحصل على ميليت نقي .و كذلك الباحث **تشين و فريقه** [104] فعند استعمالهم كاولان ماليزيا التي تحتوي في تركيبها الكيميائي على النسبة 1.0% وزنا من Fe_2O_3 تحصلوا عند درجة الحرارة 1600°Cعلى ميليت نقي. و إذا نظرنا إلى التركيب الكيميائي للكاولان المحلية نجد أنها تحتوي على النسبة 0.34 % وزنا من أكسيد الحديد. إذن فوجود أكسيد الحديد الثلاثي و لو بكميات ضعيفة يؤثر في تشكل الميليت.

في الشكل 2-2 نبين طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبد لزمن قدره 4 ساعات و هذا لدرجات حرارة تلبيد مختلفة، ان ما يمكن استنتاجه من هذا الطيف هو ما يلي:

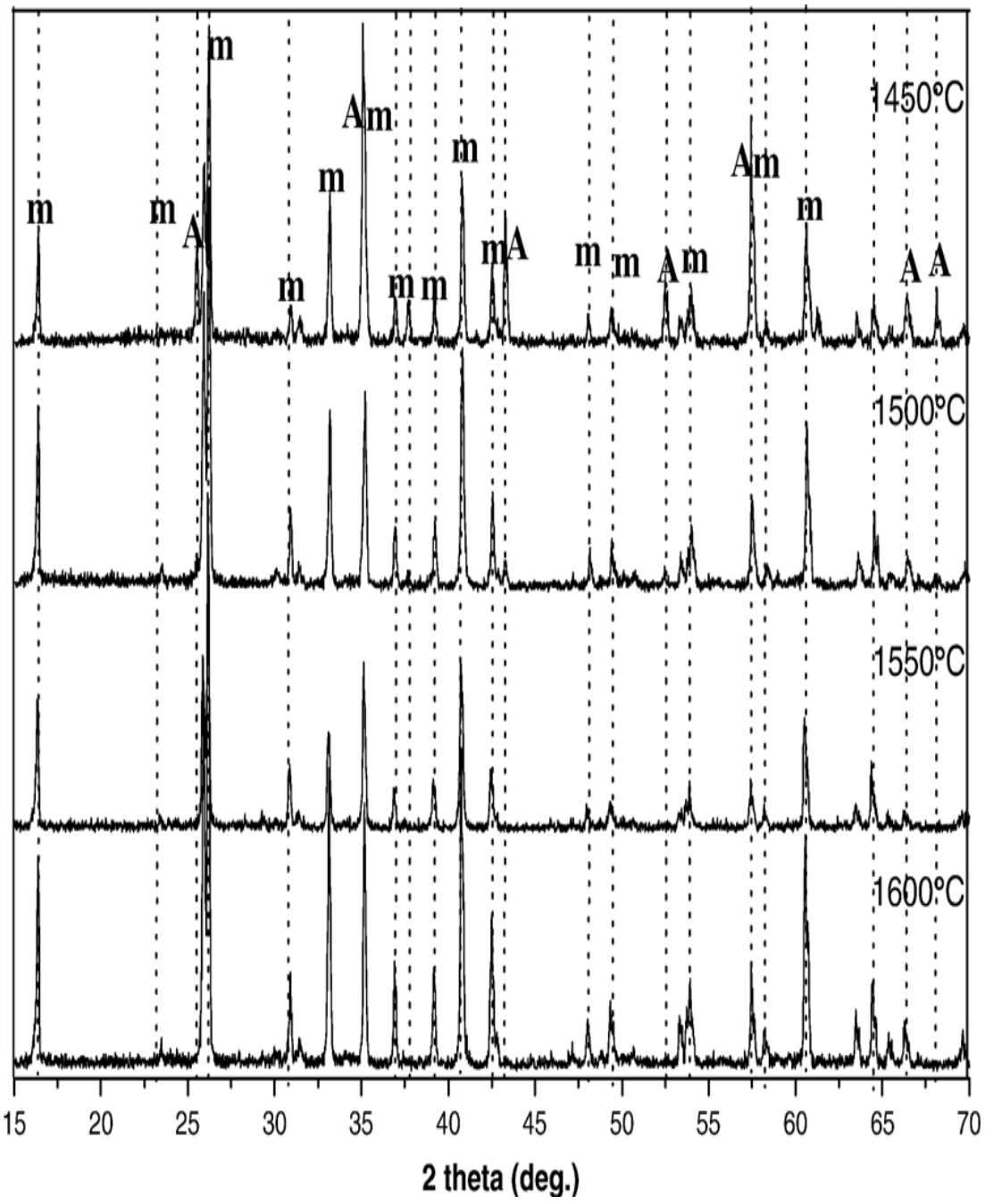
- عند الدرجة 1450°C خطوط الانعراج للميليت واضحة تماما بالإضافة لخطوط الألومين.
- عند الدرجة 1500°C خطوط الانعراج للألومينا موجودة لكن بشدة ضعيفة جدا، و للميليت ازدادت وضوحا.

- عند الدرجة 1550°C خطوط الانعراج للميليت واضحة تماما و للألومينا غير موجودة تماما، و يعني هذا ان التفاعل بين الألومين و السيليس قد انتهى و التحول قد تم تماما إلى الميليت. و من هذا يمكن القول بأنه عند استعمالنا لطريقة السحق الأولي فقط فان الدرجة 1550°C كافية لإنهاء التفاعل و الحصول على الميليت.

ان تناقص الكتلة الحجمية بين الدرجتين 1500 و 1550°C يمكن إرجاع سببه إلى انه عن الدرجة الأولى لم يتكون الميليت تماما و بقيت نسبة من الألومين و السيليس و الكتلة الحجمية للخليط نظريا هي اكبر ب 4% من الكتلة الحجمية للميليت النقي و الذي يتواجد بصفة انفرادية عند الثانية [97 ,79].



الشكل 2-1: تغير الكتلة الحجمية العيانية بدلالة درجــة الحرارة لأزمنة مختلفة لعينات سحقت لمدة 5 ساعات بالطريقة الأولى.



الشكل 2-2: طيف انعراج الأشعة السينية لعينات كاولان-الومينا ملبدة عند درجات حرارة مختلفة لزمن 4سا [79].

و لمعرفة تأثير عملية السحق الثانية على الرفع من نسبة التلبيد نبين في الشكل 2-3 تغير الكتلة الحجمية العيانية بدلالة درجة الحرارة لزمن تلبيد ثابت لكل العينات و هو ساعتين مع تركيز للزركونيا يتغير من 00 % إلى 32 % وزنا. و نبين في الشكل 2-4 تغير نسبة التلبيد(النسبة المأوية للكتلة الحجمية التجريبية على الكتلة الحجمية النظرية) لثلاث عيينات مختلفة في تركيز الزركونا عند درجات حرارة مختلفة. ان النتائج التي يمكن التوصل لها من المنحنيين يمكن تلخيصها فيما يلي:

- لكل العينات نسبة التلبيد تفوق 90 % لدرجات حرارة مساوية أو اكبر من و 1400°C .
- بعد الدرجة 1500°C تبقى نسبة التلبيد ثابة و معها الكتلة الحجمية ثابة أيضا و هو ما يعني الوصول إلى الأطوار المستقرة للمكونات و هي الميليت و الزركونا بطوريها.
- للعينة ذات التركيز 32 % وزنا من الزركونا تصل نسبة التلبيد إلى 95 % عند الدرجة 1400 فقط و يمكن لها ان تفوق 97 % .
- يمر منحنى تغير نسبة التلبيد بنفس المراحل تقريبا باختلاف تركيز الزركونا، المرحلة الأولى و تنتهي عند الدرجة 1300°C للعينة ذات التركيز 00 % وزنا و تصل إلى 1350°C للعينة ذات التركيز 32 % و يرجع هذا الاختلاف لعدم وجود نفس الأطوار في العينتين كما سنرى لاحقا.

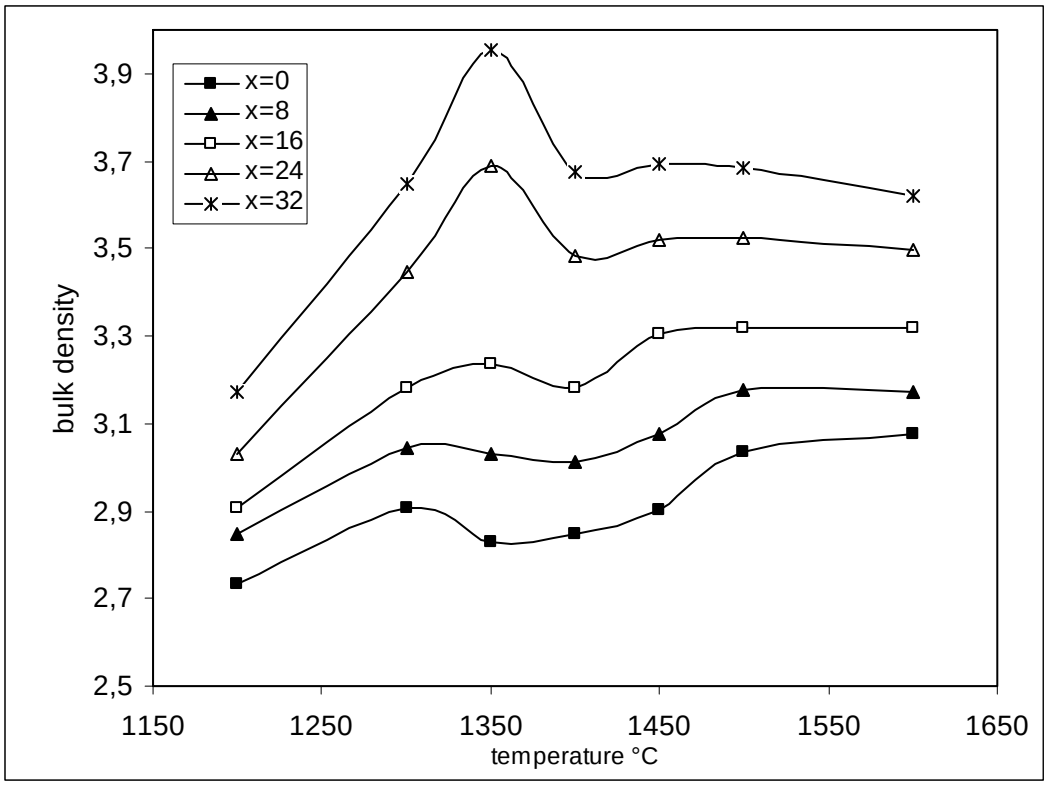
ب- المرحلة الثانية و هي التناقص و تنتهي لكل العينات الدرجة 1200°C و الثانية عند 1500°C أما الثالثة و هي نهاية التلبيد و تشكل الفراغات المغلقة المستقرة و التخلص النهائي من الفراغات المفتوحة فتنتهي بعد هذه الدرجة.

- يمر منحنى تغير الكتلة الحجمية بثلاث مراحل مختلفة بتغير درجة الحرارة نلخصها فيما يلي:

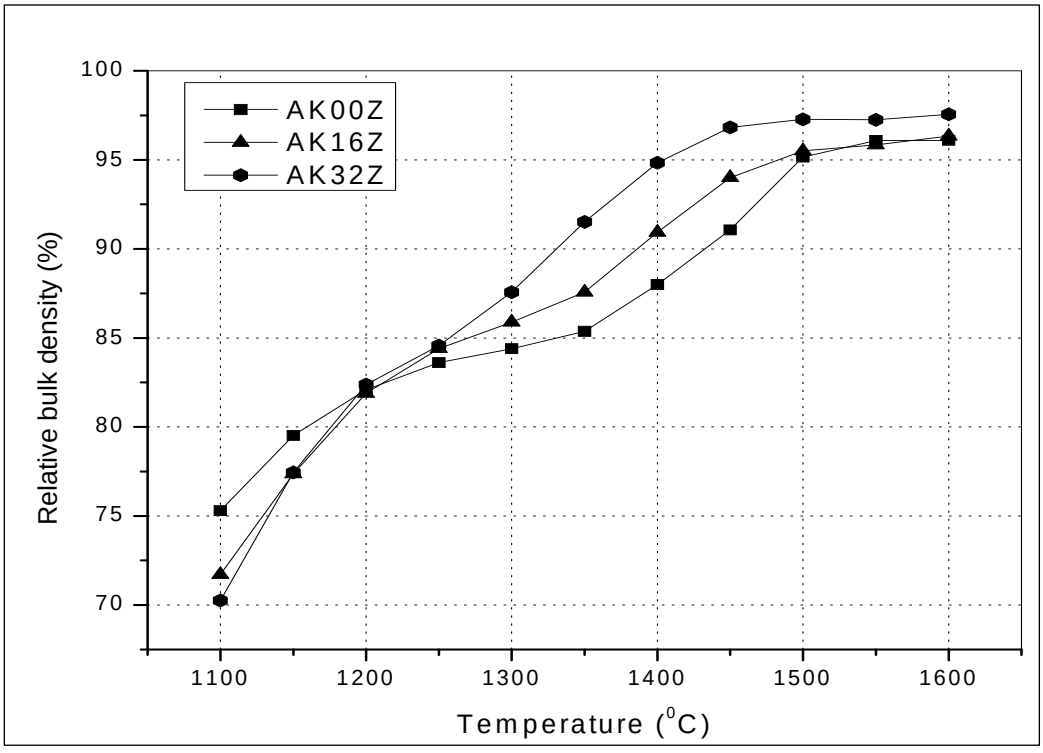
أ- المرحلة الأولى و هي التزايد لغاية قبل أو عند الدرجة 1400°C ويجب ملاحظة ان نسبة التلبيد لا تتناقص بل يحدث النقصان في الكتلة الحجمية فقط و هذا نضرا للتحولات الطورية التي تحدث.

ج- المرحلة النهائية للوصول إلى الاستقرار سواء من المكونات الطورية أو من نسبة الفراغات المغلقة و المفتوحة أو من البنية المجهرية.

ان مقارنة نتائج التلبيد لعمليتي السحق يبين بوضوح تام تأثير البعد الحبيبي على الرفع من الكتلة الحجمية فكلما كان صغيرا كلما كان الزمن و درجة الحرارة اللازمين لتشكل الميليت الأولي و الثانوي صغيرا لأن ذرات الألومنيوم و السيلكون عندها تنتقل لمسافات صغيرة لكي تصل إلى تشكيل الأطوار المستقرة و بالتالي تحتاج إلى طاقة اقل. فبتصغير البعد الحبيبي إلى رتبة النانومتر و ذلك بطريقة المحاليل الغروية يمكن الوصول إلى تصنيع الميليت العالي الكثافة عند درجات حرارة اقل من 1300°C[7] لكن هذه الطريقة تقنيا مكلفة كثيرا بالنسبة للطريقة التي استعملناها.



الشكل 2-3: الكتلة الحجمية العيانية بدلالة د رجــة الحرارة لعيينات مختلفة في تركيز الزركونا بحيث زمن التلبيد هو 2 سا



الشكل 2-4: نسبة التلبيد بدلالة د رجــة الحرارة لعيينات مختلفة في تركيز الزركونا بحيث زمن التلبيد هو 2 سا [88]

الشكل 2-5 يبين تغير نسبة الفراغات المفتوحة و المغلقة بدلالة درجة الحرارة لعيينات محضرة بالطريقة الثانية (سحق أولي لمدة 5 ساعات متبوع بسحق ثانوي لمدة ساعة واحدة) و هذا لزمن ثابت (ساعتين) و لتراكيز مختلفة من الزركونا.

من الشكل 2-5 (أ) نستنتج انه عند الدرجة 1350°C تصبح نسبة الفراغات المفتوحة اقل مت 4% و هذا يعني انه عند هذه الدرجة فما فوق تتشكل الأعناق بين الحبيبات و تبدأ في التفاعل بينها لتشكل فراغات مغلقة بدل عن المفتوحة كما هو واضح في الشكل 2-5 (ب) و هو ما يعني أننا في المرحلة الوسطية للتلبيد.
و من ملاحظة الفرق في منحنيات تغير نسبة الفراغات بتغير تركيز الزركونا نستنتج ان نقصان الفراغات المفتوحة يكون أسرع كلما كان التركيز اكبر، هذا من جهة، من جهة أخرى فأن تكون الفراغات المغلقة يبد للعينات المضاف لها الزركونا قبل غيرها و هو ما يعني أن ميكانيزم التفاعل بين الحبيبات ليس نفسه في الحالتين.

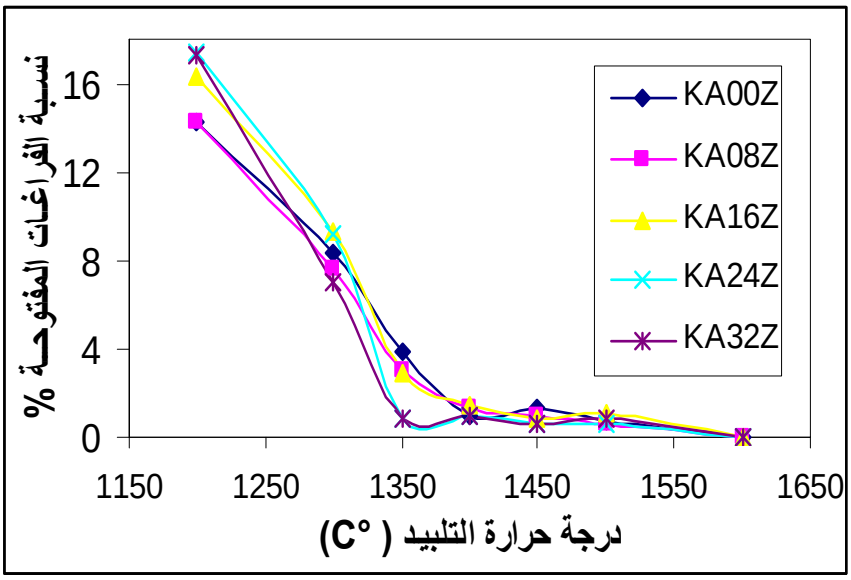
ان تفسير تكون الفراغات المغلقة و زوال المفتوحة هو بيان على أننا في المرحلة الوسطية من التلبيد التي تبدأ بتشكيل البنية النهائية للعينات، لكن اختلاف درجة بداية هذه المرحلة باختلاف تركيز الزركونا لا يمكن تفسيره بدون التطرق إلى التحولات الطورية التي تحدث بين المكونات الأساسية بتغير درجة الحرارة. و سنتعرض إلى هذا خلال عرضنا اللاحق ، و لكن كبداية لهذا و معرفتنا النظرية المسبقة للتحولات الطورية بدلالة درجة الحرارة فأنه يمكن القول بان آلية زوال الفراغات المغلقة و تكون المفتوحة للعينات غير المضاف لها الزركونا تكون على النحو التالي:

بعد تكون الميليت الأولي يبدأ الميليت الثانوي في التشكل انطلاقا من الألومين المضاف و أكسيد السيلكون المتحرر من الميتاكولنيت بعد تفككها إلى ميليت الأولي و سليس، و تكون الميليت الثانوي أو بداية تكونها على الأصح تؤدي إلى حدوث عمليات انتشار ذرية بين كل الحبيبات و هذا ما يؤدي إلى زوال الفراغات المفتوحة و تشكل المغلقة.

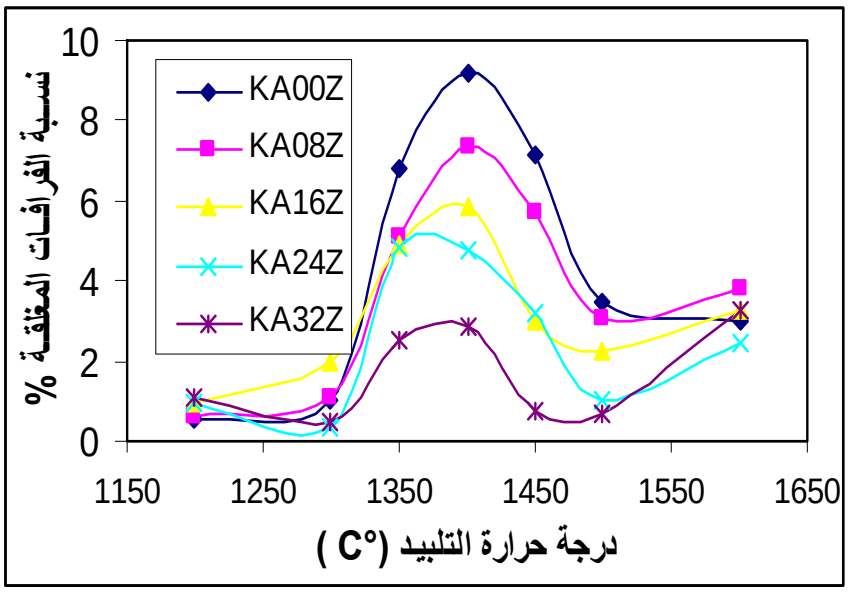
أما للعينات المشوبة بالزركونا فالتفسير يكون على النحو التالي:

يبدأ أكسيد السيلكون بالتفاعل مع الزركونا قبل بداية تفاعله مع الألومين ليشكل الزركون الذي ينحل لاحقا ليتشكل الميليت الثانوي و الزركونا بطوريها حسب التركيز. و هذا هو الذي يؤدي إلى ضهور الفراغات المغلقة في العينات المشوبة قبل غيرها.

أخيرا فان الوصول إلى الحالة المستقرة يؤدي حتما إلى نقصان الفراغات المفتوحة و المغلقة و هذا ما هو موضح في الشكل 2-5 بحيث تتناقص نسبة الفراغات لكل العينات اقل من 4 %.



أ



ب

الشكل 2-5: نسبة الفراغات المفتوحة (أ) و المغلقة (ب)بدلالة درجة الحرارة لعيينات مختلفة في تركيز الزركونا بحيث زمن التلبيد هو 2 سا .

3.II. التلبيد الديناميكي و التحولات الطورية:

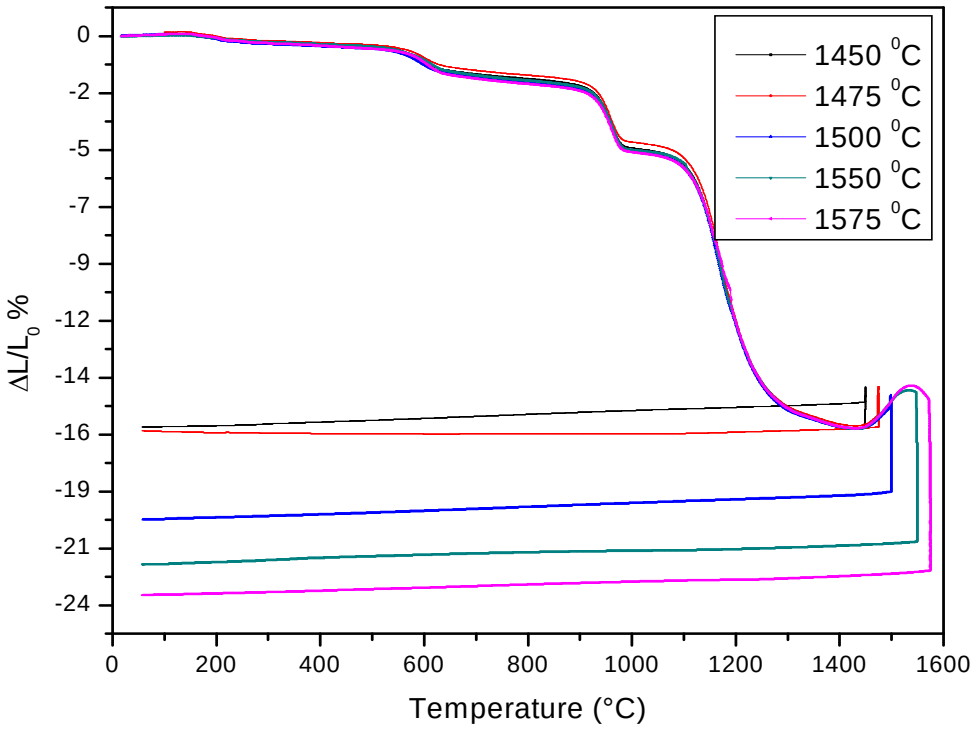
نقصد بالتلبيد الديناميكي (Dynamic sintering) دراسة تغير الطول النسبي أو الكتلة الحجمية بدلالة تغير درجة الحرارة تحت سرعة ثابة و معرفة ما يحدث للعيينات عند كل درجة حرارة. و يتم هذا باستعمال جهاز التمدد الطولي الحراري. و في دراستنا قمنا بإجراء التلبيد بواسطة هذا الجهاز لتحديد كل العوامل التي تحدد لنا الوصول إلى أطوار مستقرة و ذات خصائص جيدة.

ان أول ما قمنا به هو التحكم في صناعة العينات. فلعوامل صناعتها تأثير مباشر على منحنى التغير الطولي النسبي، و من أهم هذه العوامل الكتلة الحجمية الابتدائية للعينات قبل تلبيدها و توزع الاجهادات الداخلية الناتجة على الضغط المطبق على المسحوق لتشكيل العينات على كل العينة. و يتم هذا بالتحضير الجيد للمسحوق من تجفيف و تخلص من تجمع التجمعات الحبيبية إضافة إلى استعمال طرق خاصة بالاستعانة بأجهزة الخواص الميكانيكية في تشكيل العينات.

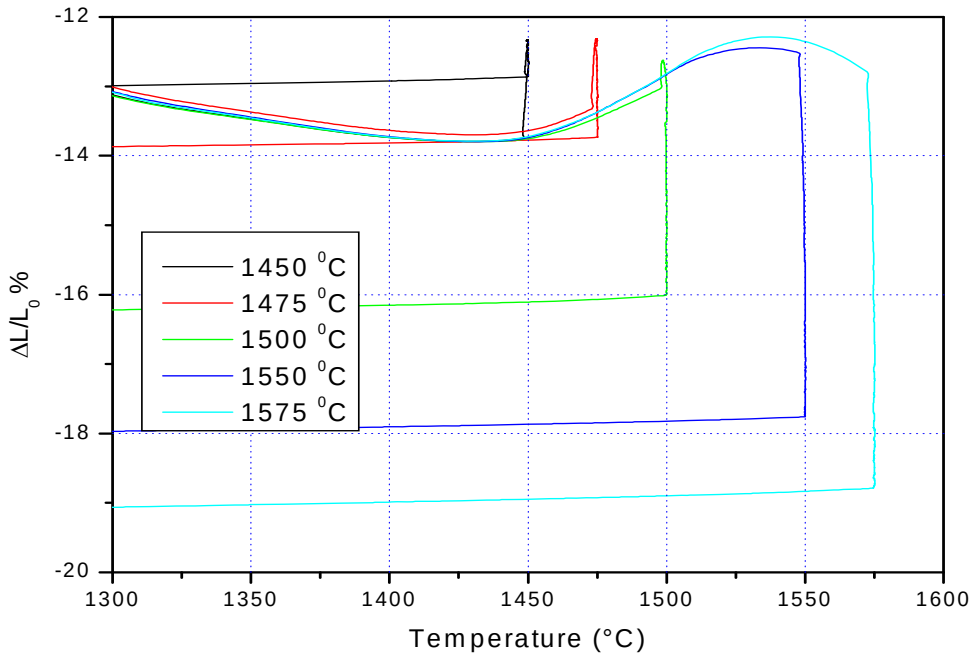
الشكل 2-6 يبين منحنى التمدد الطولي للعينة KA00Z ملبدة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين و كما هو مبين فأنه هناك مطابقة تامة لمنحنيات التسخين و هو ما يعني التحكم سواء في تجنيس المسحوق ليس كيميائيا فقط بل على مستو توزع الحبيبات أو في تشكيل العينات قبل مرحلة تصنيعها.

أن هذه المرحلة ضرورية جدا للمراحل التالية فأي خلل في التصنيع أو في التحضير يؤدي بالضرورة إلى تغير في قيمة التغير في الطول النسبي و يمكن أن يكون التغير كذلك في درجات حرارة التحولات الطورية التي تحدث. كما يمكننا استنتاج ما يلي:

- لسرعة التسخين 10°C يبقى التقلص النسبي بالزيادة كلما زادت درجة حرارة التلبيد و هو ما يعني ان الدرجة الأقل من 1575°C غير كافية للوصول إلى الحالة المستقرة النهائية أو ان الزمن غير كاف، لكن بملاحظة الفوارق بين نتائج التلبيد نجد ان التغير من رتبة 1 % بين الدرجتين 1550°C و 1575°C و لا يتجاوز 3 % بين 1500°C و 1575°C و هو ما يعني أن التغير في الكتلة الحجمية صغير جدا.
- اكبر قيمة للتقلص النسبي عند ثبوت درجة الحرارة لمدة ساعتين هي 6 % عند 1575 و لا تتجاوز 1 % عند 1450°C.
- يمر منحنى التقلص بمرحلة زيادة في الطول النسبي تبدأ عند 1450°C و تنتهي عند 1525°C و هذا ناتج عن تكون الميليت الثانوي الذي يصحب بنقصان في الكتلة الحجمية مقارنة بمكوناته الأساسية.
- كل منحنيات التغير النسبي الطولي عند التبريد تتقلص بنفس السرعة تقريبا ما عدا لدرجة الحرارة 1475°C فالسرعة أقل و هو ما يبين أن هذه الدرجة هي بداية للأستقرار الحراري للعينات.



أ



ب

الشكل 2-6 : التغير النسبي الطولي للعينة KA00Z لمدة تلبيد قدرها ساعتين
و عند درجات حرارة مختلفة و سرعة تسخين 10°C /min

يبين لنا الشكل 2-7 التمدد الطولي النسبي و تفاضله بدلالة درجة الحرارة للعيينات KA00Z وZ16 KA و Z32KA تحت سرعة تسخين ثابة لغاية الدرجة 1600°C . ان التحولات الطورية التي يمكن ان تحدث بدلالة درجة الحرارة مبينة في الجدول 2-2 و يمكن توضيح مختلف الظواهر فيما يلي:

- يمر منحنى التغير النسبي الطولي لكل العيينات بعدة مراحل مشتركة و مرحلة واحدة مختلفة، ففيما يخص المشتركة فهي:
- تمدد طولي نسبي يتراوح بين 0.2 و 0.4 % بزيادة تركيز الزركونا عند درجات حرارة أقل من 180°C ، هذا التمدد ناتج عن خروج ماء الرطوبة من الكاولان و تحولها إلى كاولنيت.
- تقلص طولي نسبي يتراوح بين 1.4 و 1 % يبدأ عند T=500°C و ينتهي عندT=670°C و تكون سرعة التقلص أكبر ما يمكن عند T=600°C هذا التقلص ناتج عن خروج الماء الداخل في تكوين الكاولينيت و عندها تتحول إلى ميتاكولنيت.

- تقلص طولي ثاني بين الدرجتين T=890°C وT=1040°C و تكون سرعة هذا التقلص عظمى عندT=970°C و تتراوح قيمة هذا التقلص النسبي بين 3.6 % و 2.9 % بنقصان تركيز الزركونا، هذا التقلص ناتج عن التحولات الطورية التي تحدث للميتاكولنيت بحيث يعطي سبينال-Al Si و أكسيد السيلكون اللابلوري.

- يبدأ التقلص النسبي الناتج عن تحول السبينال الى أكسيد السيلكون اللابلوري و ميليت أولي مباشرة بعد نهاية المرحلة السابقة و ينتهي عند الدرجة 1340°C و تكون نسبة التقلص أكبر ما يمكن للعيينة ذات التركيز الأكبر من الزركونا، بحيث يصل إلى 14 % و هذا ما يبين دور الزركونا في الرفع من نسبة التلبيد و الخلص من الفراغات، حيث أنه بالمقابل لا تتجاوز 11.2 % للعيينة AK00Z . و في هذه المرحلة يمر أكسيد السيلكون بعدة تحولات طوريه تنتهي بتحوله إلى كريستوباليت.

- يبدأ الميليت الثانوي الناتج عن تفاعل الألومين المضاف مع أكسيد السيلكون المتحرر من الميتاكولنيت في التكون مصحوب بتمدد طولي عند T=1400°C و ينتهي عند T=1540°C و تكون سرعة التمدد أكبر ما يمكن عند T=1500°C . ان هذا التمدد ناتج عن عدة عوامل منها احتواء الكاولان على شوائب مثل Fe_2O_3 تتحول عند هذه الدرجة إلى Fe_3O_4 بحيث يصحب هذا التحول بزيادة في الحجم إضافة إلى أهم عامل و هو أن الكتلة الحجمية للمكونات الأساسية التي تعطي ميليت و التي هي نظريا $3.31\ gr/cm^3$ أقل منها للناتج و هي $3.16\ gr/cm^3$ أن هذا النقصان يصحب بتمدد يقدر ب 4.7 % في الحجم.

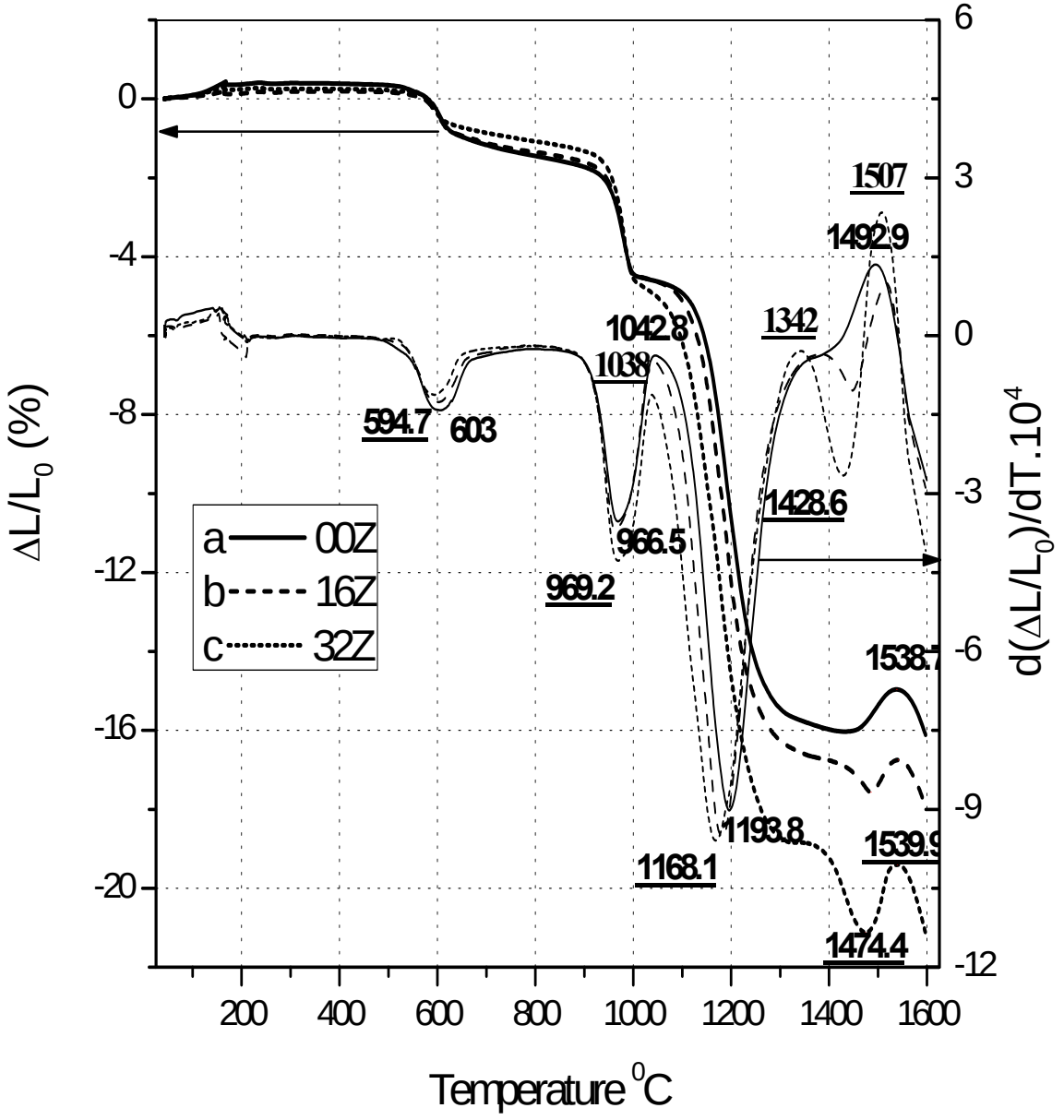
- بعد هذه المرحلة يصل التلبيد إلى مرحلته الأخيرة و هي خروج الفراغات المخلقة و اعادة انتضام الحبيبات و تصحب هذه العملية بتقلص نسبي لا يتجاوز 2 %.

- تظهر في العيينات التي تحتوي على الزركونا مرحلة سادسة هي عبارة عن تقلص يبدأ عند الدرجة T=1340°C و تنتهي عند T=1480°C و يكون التقلص أكبر ما يمكن عند T=1475°C و سرعته عضمى عند T=1430°C ، هذا التقلص ناتج عن تكون الزركون $ZrSiO_4$ انطلاقا من الزركونا ZrO_2 و SiO_2 و الذي ينحل بدوره بعد ذلك كما سنبين ذلك لاحقا.

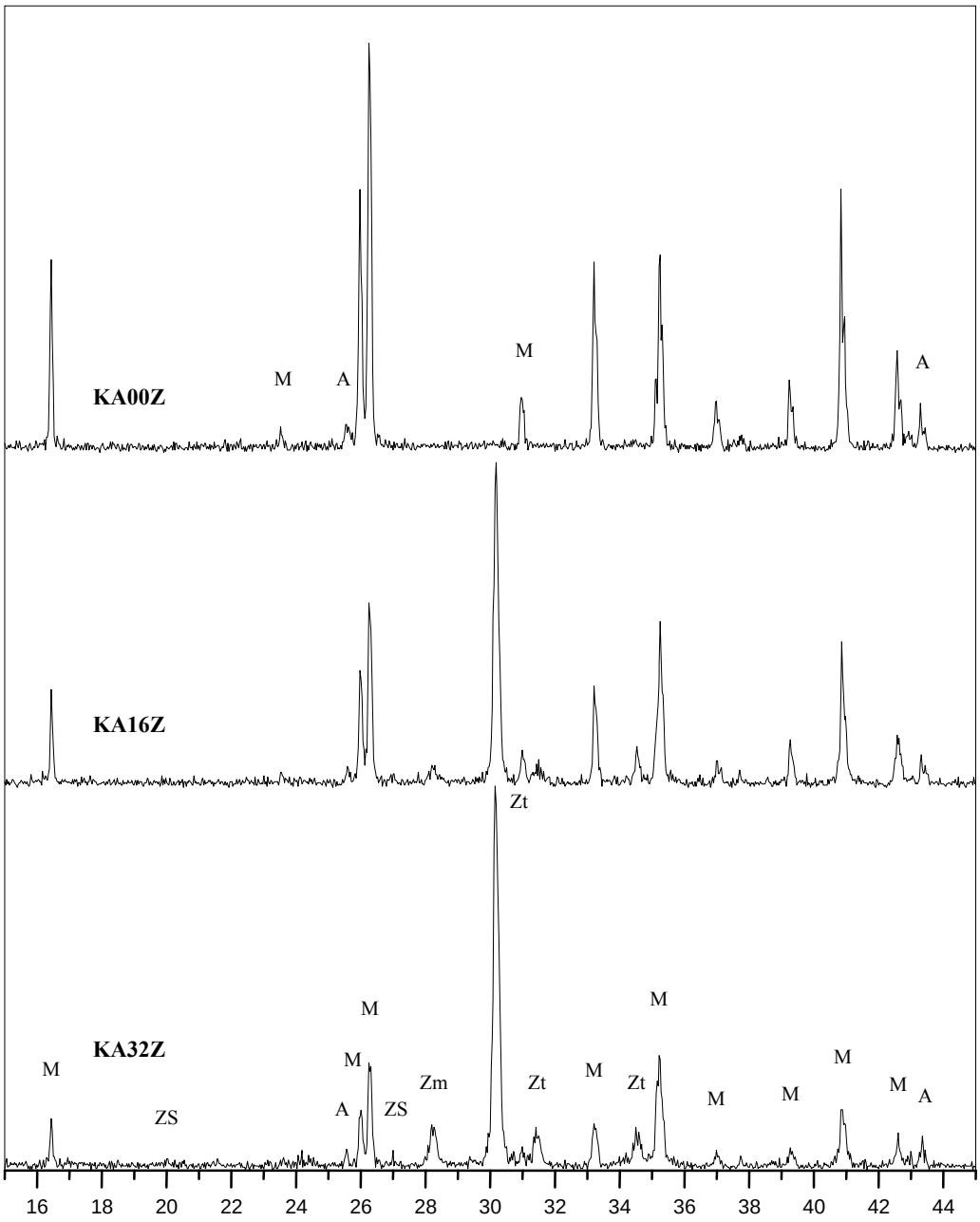
- الشكل 2-8 يبين طيف الانعراج للعينات الثلاث بعد نهاية تجربة التمدد الطولي التفاضلي لكل منهن عند الدرجة 1500°C و زمن تلبيد معدوم، و كما هو واضح من خطوط الانعراج فان التفاعل بين الألومين و أكسيد السيلكون شبه انتهى فكل خطوط الانعكاس الواضحة تابعة للميليت أو الزركونا بطوريها الرباعي و أحادي الميل. وتظهر خطوط انعراج للألومينا و لكنها صغيرة جدا.

الجدول 2-2: الظواهر الملاحظة خلال التلبيد الديناميكي للعيينات باختلاف تركيز الزركونا.

Description	00Z	16Z	32Z	التحولات الطورية
القمة الأولى للتقلص في منحنى تفاضل التغير النسبي الطولي (°C)	603	602	594	$2Al_2O_3 + C.ZrO_2 + Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O(Kao.) \rightarrow 2Al_2O_3 + C.ZrO_2 + Al_2O_3.2SiO_2(Met.) + 2H_2O(Vap.)$
القمة الثانية للتقلص في منحنى تفاضل التغير النسبي الطولي (°C)	966	962	969	$2(2Al_2O_3 + C.ZrO_2 + Al_2O_3.2SiO_2 (Met.) \rightarrow Si_3Al_4O_{12}(Al\text{-}Si\ spinel) + SiO_2 (amo.) + 2(2Al_2O_3 + C.ZrO_2)$
القمة الثالثة للتقلص في منحنى تفاضل التغير النسبي الطولي (°C)	1193	1181	1168	$3(Si_3Al_4O_{12}(Al\text{-}Si\ spinel) + SiO_2 (amo.) + 2(2Al_2O_3+C.ZrO_2)) \rightarrow 2(3Al_2O_3.2SiO_2)(mu.) + 8SiO_2(amo.) + 6(2Al_2O_3+C.ZrO_2)$
القمة الرابعة للتقلص في منحنى تفاضل التغير النسبي الطولي (°C)	Non	1447	1428	$2(3Al_2O_3.2SiO_2)(mu.) + 8SiO_2(cri.) + 6(2Al_2O_3+C.ZrO_2) \rightarrow 6C.ZrSiO_4 + (8–6.C).\ SiO_2(if\ 8>6c) + 12.Al_2O_3 + 2(3Al_2O_3.2SiO_2)$
القمة الأولى للتمدد في منحنى تفاضل التغير النسبي الطولي (°C)	1492	1517	1507	$6C.ZrSiO_4 + (8 – 6.C)SiO_2(if\ 8>6c) + 12.Al_2O_3 + 2(3Al_2O_3.2SiO_2) \rightarrow 6C.ZrO_2 + 6(3Al_2O_3.2SiO_2)$
قيمة التقلص الكلية(%)	16.2 %	18 %	21.1 %	



الشكل 2-7: التغير النسبي الطولي و تفاضله للعينات كاولان ألومينا (a) و كاولان الومينا زركونيا (b, c) بدلالة درجة الحرارة تحت سرعة تسخين ثابة 10°C/min.



الشكل 2-8: طيف انعراج الأشعة السينية لـ KA00Z و KA16Z و KA32Z بعد تلبيدها عند1500°C

M, mullite; ZS, zircon; Zm, monoclinic zirconia; Zt, tetragonal zirconia; A, α-alumina.

الشكل 2-9 و 2-10 و 2-11 يبين طيف انعراج الأشعة السينية للعيينات (KA00Z, KA16Z , KA32Z) ملبدة لمدة ساعتين بسرعة تسخين 10°C /min عند درجات حرارة مختلفة (1100 , .., 1600°C) ، يبدو واضحا أن الميليت (الميليت الأولي) يبدأ في التشكل عند الدرجة 1100°C انطلاقا من تفكك السبينال (Al-Si) ، بالمقابل فأن أكسيد السيلكون في طور الكريستوباليت يبدأ في التشكل انطلاقا من طوره اللابلوري عند الدرجة 1150°C و يتحول ثانية إلى لا بلوري عند 1300°C للعيينة KA00Z و عند 1250°C للعينة ذات التركيز 32 % زركونيا.

يبدأ الزركون $ZrSiO_4$ في الظهور عند 1250°C انطلاقا من تفاعل الزركونا و أكسيد السيلكون و ينحل إلى مكوناته الأساسية بعد الدرجة1350°C . و في هذه الدرجة تبدأ شدة خطوط الانعراج التابعة للميليت في الزيادة الواضحة على حساب خطوط الانعراج للألومينا، يبدأ طور الزركونا الأحادي الميل في الظهور عند الدرجة 1400°C و بزيادة درجة الحرارة تزداد نسبته إلى غاية 1600°C.

الشكل 2-12 يبين النسبة المأوية الوزنية للميليت المتشكل بالنسبة إلى الميليت و الألومين، كما يبين نسبة الزركونا الرباعية بالنسبة للزركونيا الكلية (رباعية + أحادية الميل) لثلاث عيينات مختلف تركيز الإضافة عند درجات حرارة مختلفة و لمدة تلبيد ثابة تقدر بساعتين، في الحساب استعملنا طريقة ريذفلد و ذلك بمقارنة المساحة الكلية لكل خطوط الانعراج التابعة لأي طور في كل الطيف مقارنة بمثيلتها لطور آخر و استعمال عيينات كمقياس تحتوي على نفس الأطوار. و لقد كانت نسبة الخطأ العظمى المرتكبة بالنسبة لأطوار نعلم مسبقا تركيزها الكتلي كالزركونا مثلا لا تتجاوز 2.7 %.

ان نسبة الميليت الأولي المتشكلة في العيينات الثلاث عند T=1100°C أكبر من 30 % وزنا، و هذا يبرهن على أن كل كمية الميتاكولنيت تحولت إلى ميليت أولي و SiO2 لا بلوري. فالعيينات الثلاث محضرة انطلاقا من خلط مول كاولان و مولين الومينا و هذا يعطي نظريا بعد تحول كل الكاولان 33 % ميليت أولي حسب المعادلة:

$$Al_2O_3.2SiO_2 + 2Al_2O_3 \text{--(1100°C, 2h)--> } 0.33(3.Al_2O_3.2SiO_2) + 0.66(3Al_2O_3 + 2SiO_2)$$

66 % (الومين +SiO_2 لا بلوري) + 33 % ميليت أولي <---------- 100 % (الومينا + كاولنيت).

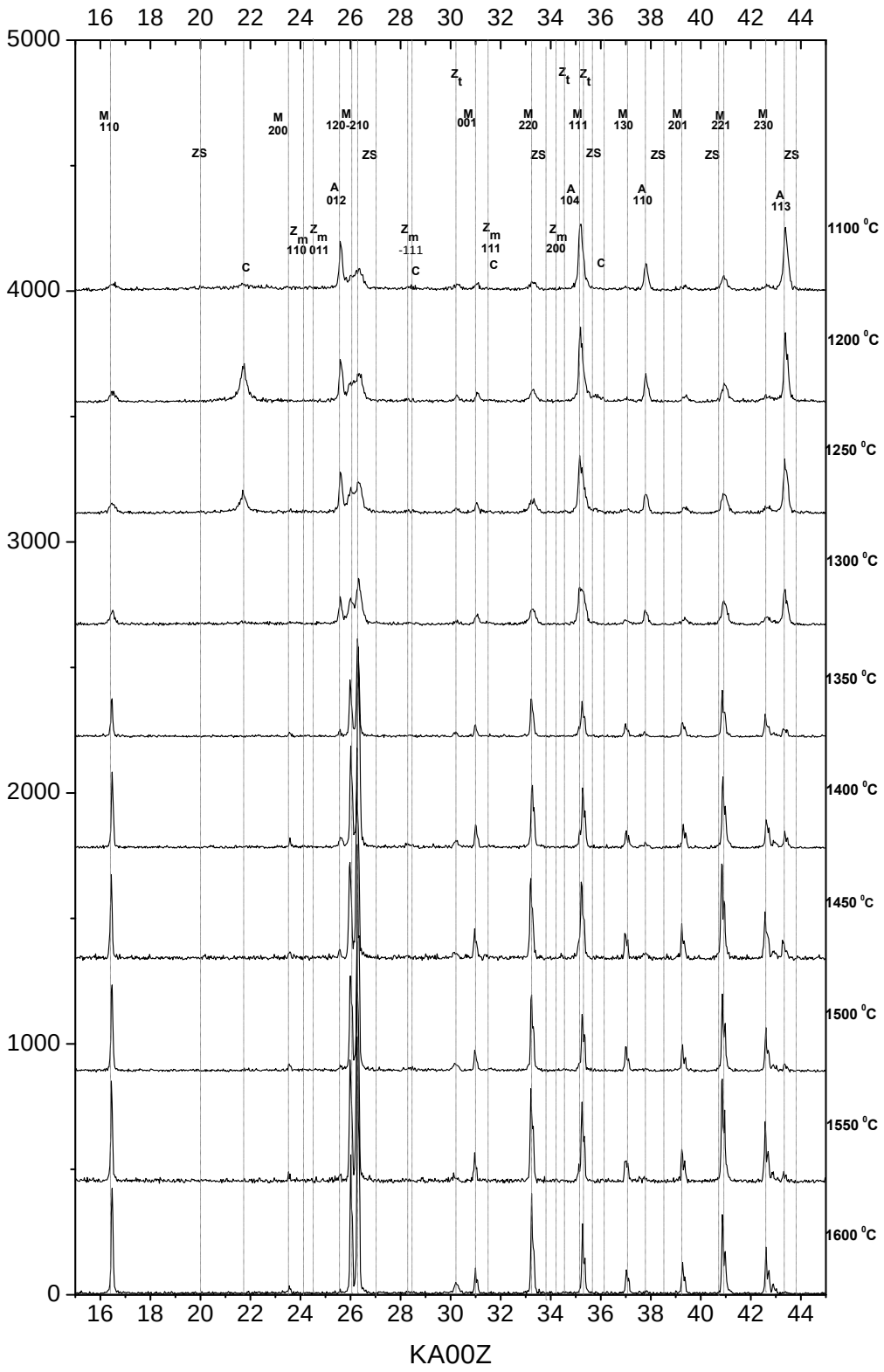
يبدأ الميليت الثانوي في التشكل بعد 1100°C لكن بنسب صغيرة، و بزيادة درجة حرارة التلبيد تزداد نسبة الميليت الكلية بحيث تفوق 45 % للعينات الثلاث عند 1250°C (الشكل 2-12)، بعدها للعيينة KA32Z تتناقص كمية الميليت بشدة إلى ان تصل إلى أقل من 25 % عند T=1300°C و يرجع هذا إلى تكون الزركون $ZrSiO_4$ ، فكمية الزركونا المضافة و هي 32 % وزنا و التي تكافئ 27/15 مول زركونيا لكل

ان سرعة تكون الميليت للعينة KA00Z أكبر منها لباقي العيينات و هذا يعود إلى دور الزركونا المعرقل لانتشار ذرات الألومنيوم و السيلكون لتكوين الميليت هذا من جهة، من جهة أخرى فانه لغاية T=1600°C تبقى كمية من الألومين تصل إلى 8 % للعينة ذات التركيز 32 % زركونيا، و هذا يدل على ان الزمن 2 سا غير كاف للتشكيل التام للميليت.

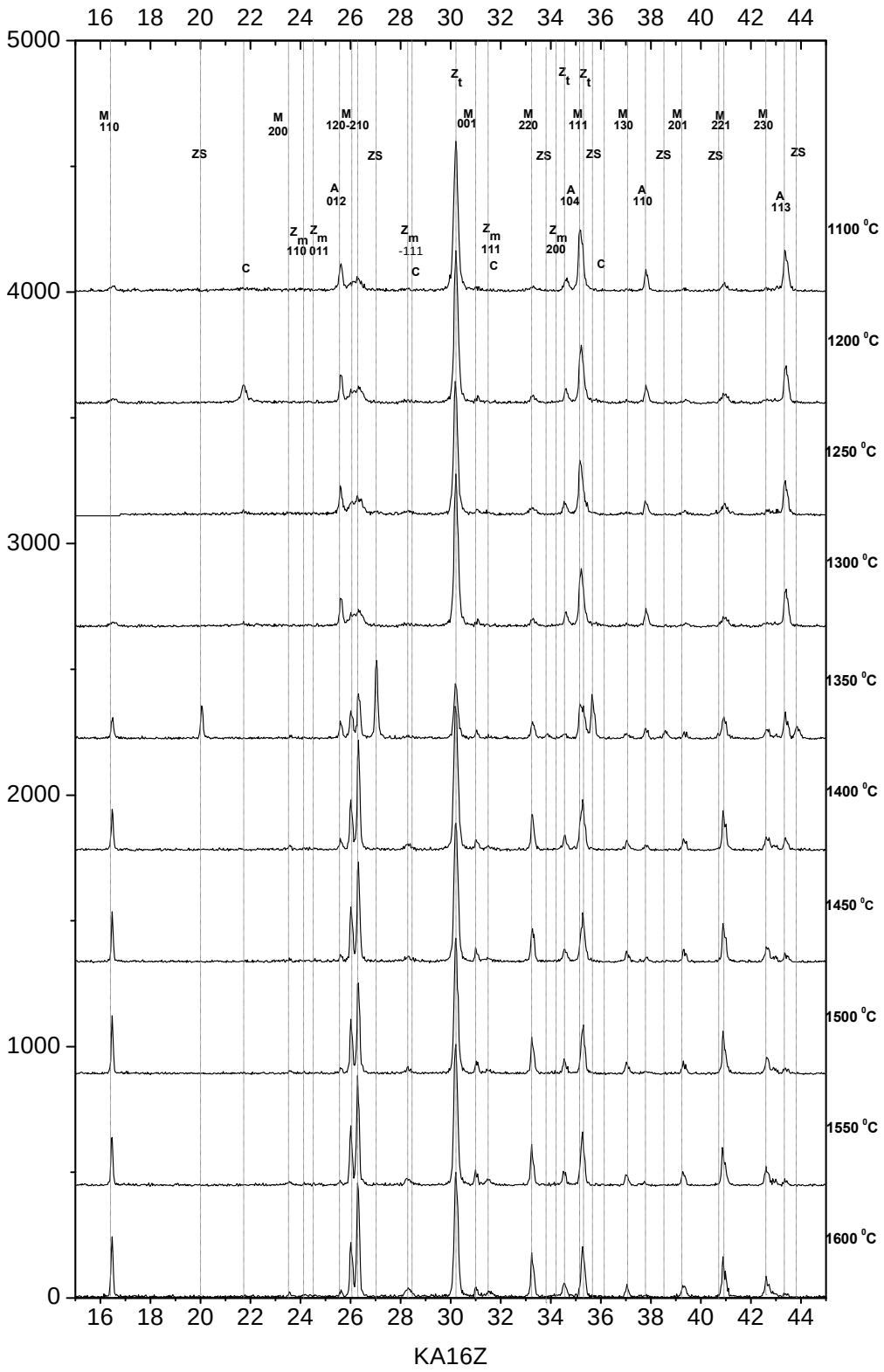
أما بالنسبة للتحولات الطورية للزركونيا فللعيينة KA16Z الكمية المتحولة من الطور الرباعي إلى الأحادي قليلة نسبيا بحيث لا تتعدى 18 % ، و هذه النسبة لها دور فعال في تحسين الخصائص الميكانيكية، أما بالنسبة للعينة KA32Z فان نسبة تحول الطور الرباعي للزركونيا إلى الطور الأحادي الميل كبيرة جدا بحيث تصل إلى 75 % و هي نسبة كافية لظهور تشققات كبيرة تضعف العينة ميكانيكيا.

الشكل 2-13 يبين النسب المأوية الوزنية لكل الأطوار بلورية و لا بلورية المتواجدة في العيينات KA32Z وKA16Z و KA08Z و KA00Z لدرجات حرارة تلبيد مختلف و لزمن ثابت 2 سا. لقد أجريت الحسابات في تحديد نسب الأطوار البلورية بطريقة ريذفلد و باستعمال كل خطوط الانعراج العاكسة لكل الزوايا و مطابقتها بمخططات انعراج مرجعية تحتوي على نفس الأطوار، و لقد كانت النتائج جيدة لأنه بممكننا ان نتأكد من نسبة الزركونا فهي معلومة، كما يمكننا التأكد من نسبة الألومين فهي معلومة كذلك. و لم تتجاوز نسبة الخطأ في كل مراحل الحساب 3 %، و في تحديدنا لنسبة الطور اللابلوري لأكسيد السيلكون فرضنا و هذا استنادا للتحضير أن نسبة الألومين ل SiO_2 ثابة، و عندما نجد نسبة SiO_2 المتبلور نستنتج بعدها قيمة SiO_2 اللامتبلور. و يمكن استنتاج ما يلي:

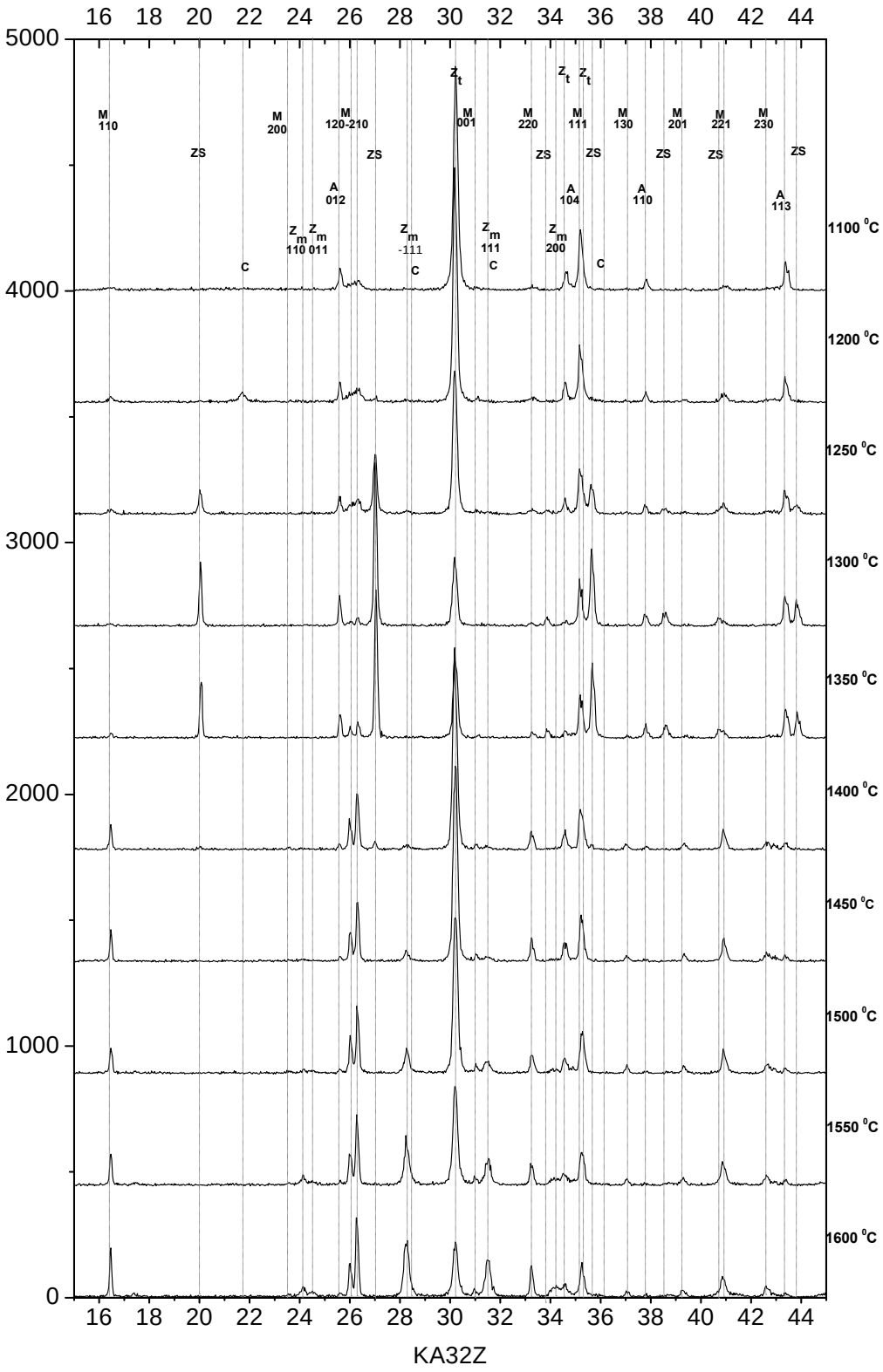
- يزول طور الكريستوباليت للعينة غير المشوبة قبل غيرها من العيينات المشوبة.
- بزيادة درجة الحرارة تزداد نسبة الميليت المتشكل، و تتناقص هذه الزيادة بزيادة تركيز الزركونا في العيينات لغاية التركيز 16 % بعده و للعيينة 32 % تتناقص كمية الميليت بين الدرجتين 1250 و 1350°C بعدها يعود إلى الزيادة و هذا كما سبق التطرق اليه سابقا.
- لا ينتهي تحلل الألومين لكل العيينات بل تبقى نسبة منه و تكون أكبر للعيينات المشوبة بالزركونا.
- نسبة طور الزركونا الأحادي الميل تكون أكبر كلما كان التركيز أكبر.



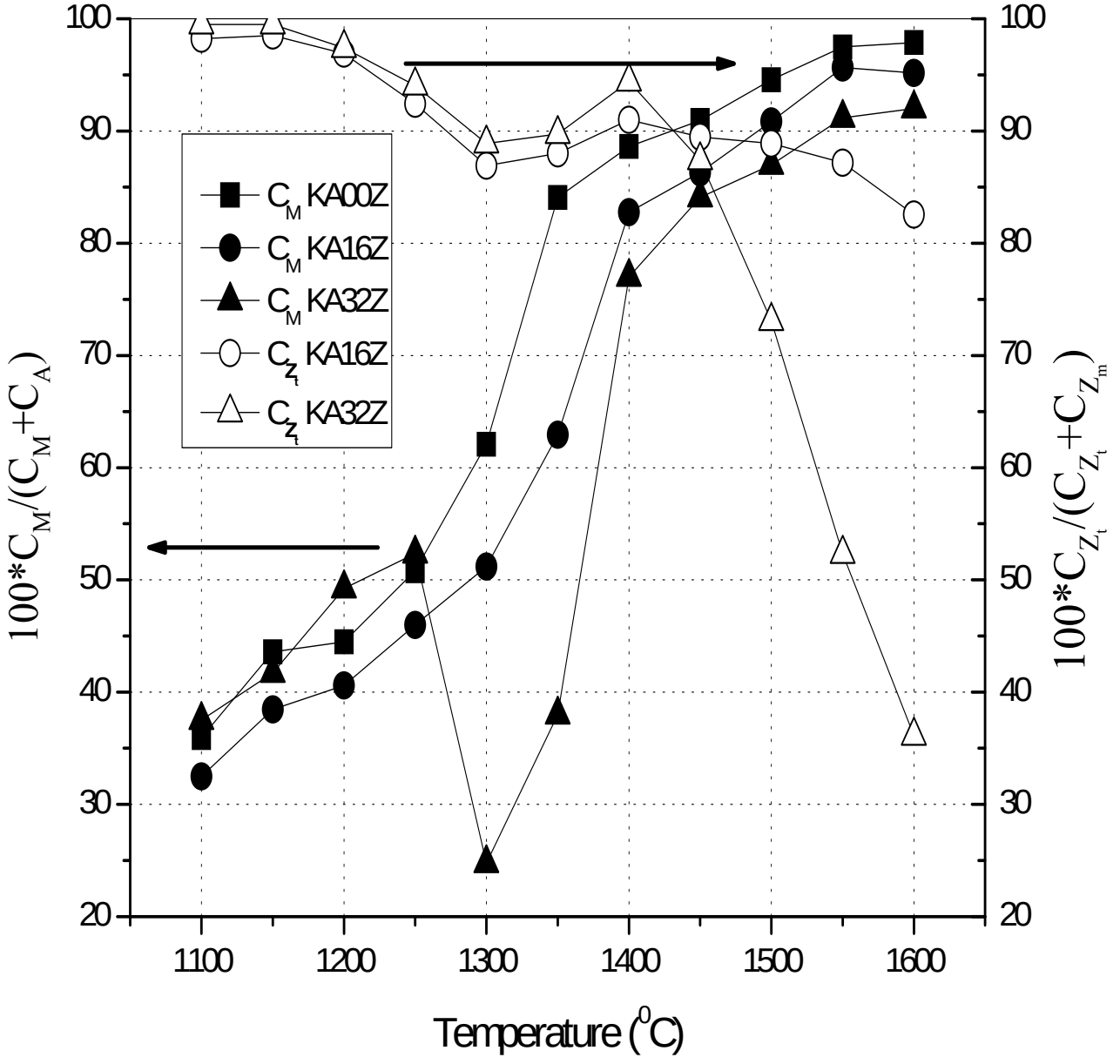
الشكل 2-9: طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة (KA00Z) ملبدة لمدة ساعتين بسرعة تسخين 10°C /min عند درجات حرارة مختلفة (1100, .. , 1600°C)



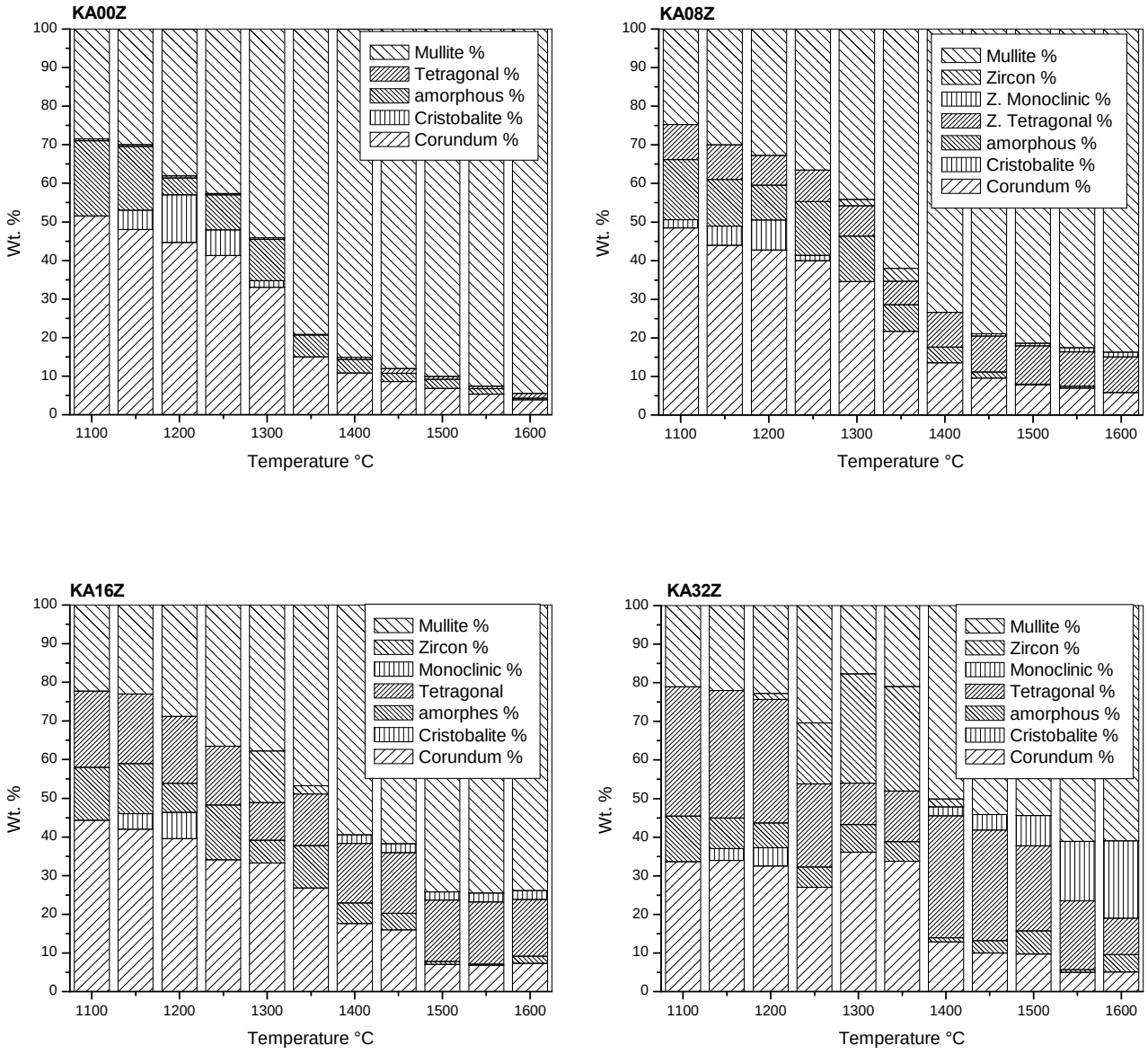
الشكل 2-10: طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة (KA16Z) ملبدة لمدة ساعتين بسرعة تسخين 10°C /min عند درجات حرارة مختلفة (1100, .. , 1600°C)



الشكل 2-11: طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة (KA32Z) ملبدة لمدة ساعتين بسرعة تسخين 10°C /min عند درجات حرارة مختلفة (1100, .. , 1600°C)



الشكل 2-12: النسبة المأوية الوزنية للميليت المتشكل بالنسبة إلى الميليت و الزركونا الرباعية بالنسبة للزركونيا الكلية (رباعية + أحادية الميل) بعد 2 سا تلبي (Cz_t Cz_m ، C_m ، C_A هي النسب الكتلية المأوية لكل من الزركونا الأحادية الميل و الرباعية و الميليت و الألومين على الترتيب) [88] .

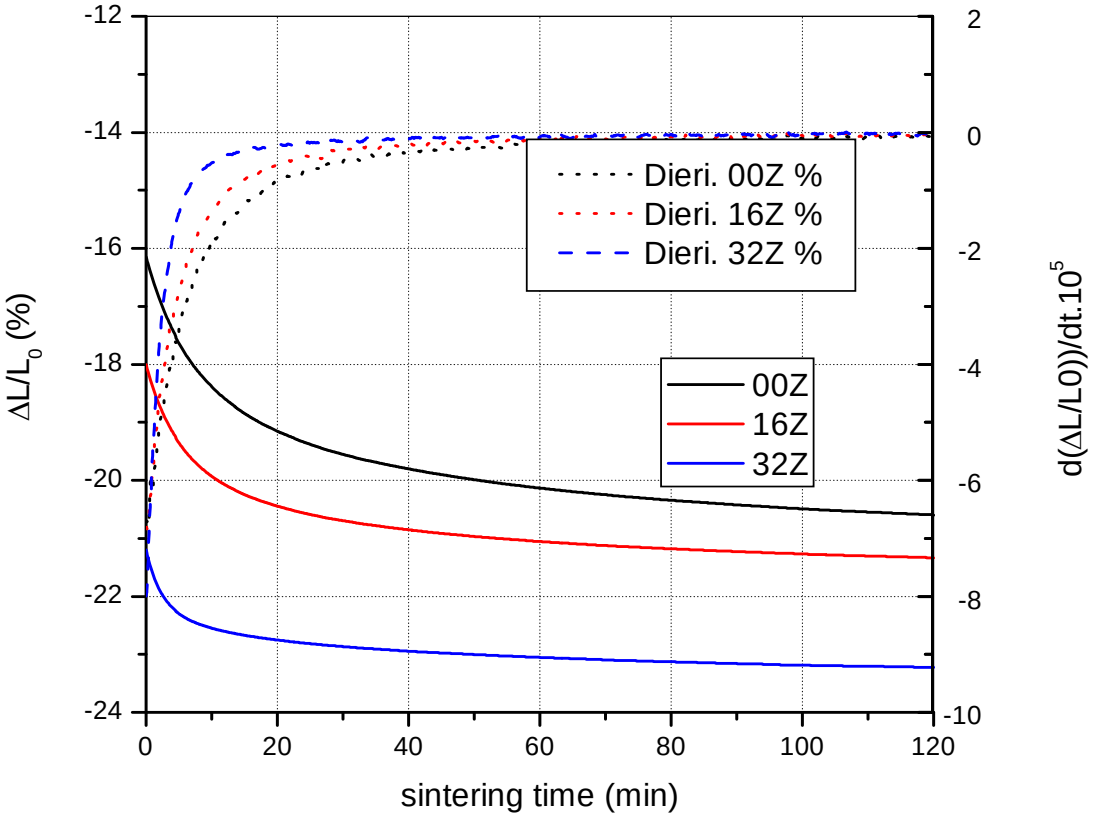


الشكل 2-13: النسب المأوية الوزنية لكل الأطوار بلورية و لا بلورية المتواجدة في العيينات KA32Z و KA16Z و KA08Z و KA00Z لدرجات حرارة تلبيد مختلفة و لزمن ثابت 2 سا.

II.4. تأثير الزمن على التلبيد:

الشكل 2-14 يبين التغير النسبي الطولي و تفاضله للعيينات KA00Z و KA16 وKA32Z بدلالة الزمن عند درجة حرارة ثابة T=1600°C سخنت بنفس السرعة 10°C/min و يمكن تلخيص نتائج ما تبينه المنحنيات فيما يلي:

- لمدة ساعتين بزيادة تركيز الزركونا ينقص مقدار التقلص الطولي النسبي الكلي، فمن 4.6 % للعينة ذات التركيز صفر إلى 2 % فقط للعينة KA32Z .
- تزداد سرعة التقلص الطولي النسبي بنقصان تركيز الزركونا.
- عند بداية الزمن يكون مقدار التقلص النسبي الطولي أكبر للعينات ذات التركيز الأكثر فمن 21 % للعينة KA32Z إلى 16 % فقط للعيينة KA00Z.
- لكل العيينات سرعة التقلص تتناقص بسرعة كبيرة بزيادة الزمن (تناقص أسي).
- بعد مرور ومن 60 دقيقة تؤول سرعة التقلص إلى الصفر و هو ما يعني عدم جدوى زيادة الزمن في الرفع من الكتلة الحجمية.



الشكل 2-14: التغير النسبي الطولي و تفاضله للعيينات KA00Z و KA16 وKA32Z بدلالة الزمن عند درجة حرارة ثابة T=1600°C سخنت بنفس السرعة 10°C/min

الشكل 2-15 يبين تغير النسبة المئوية للكتلة الحجمية العيانية بالنسبة للنظرية للعييناتKA00Z و KA16وKA32Z بدلالة الزمن عند تسخينها بسرعة ثابة 10°C/min لغاية T=1600°C لمدة ساعتين، حسبت الكتلة الحجمية العيانية بفرض ان التقلص في الطول متماثل المناحي ، اما النسبة فحسبت بانسبة إلى الكتلة الحجمية النظرية للأطوار المستقرة الناتجة و التي هي الميليت و الزركونا بطوريه و قليل من الألومين حسب نتائج التحليل الكمي للأشعة السينية. لهذا فان النتائج تكون معبرة بدقة لمرحلة ثبوت درجة الحرارة اما قبل ذلك فعدديا المنحنيات لا تعبر بدقة و لكن كيفيا نعم.

ان أول ما يمكن استنتاجه هو الكتلة الحجمية الأولية الضعيفة للعينة KA32Z مقارنة بالبقية، هذا من ناحية من ناحية أخرى فان نسبة التلبيد النهائية تزداد بزيادة تركيز الزركونا و لكن تبقى الفوارق جد ضعيفة بحيث لا تتجاوز 2 %.

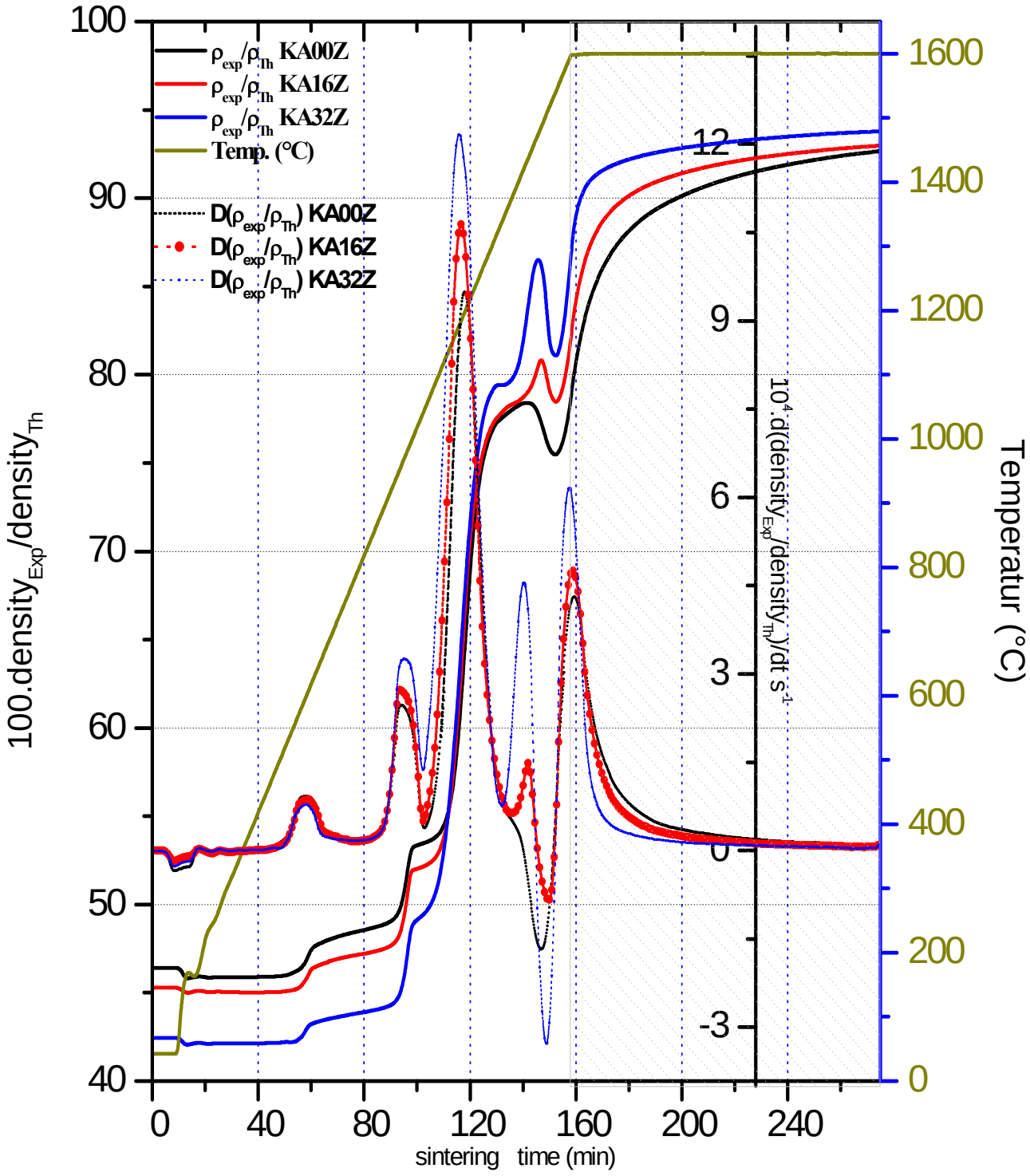
و ثاني نتيجة يمكن ملاحظتها هو مرور منحنى التغير في نسبة التلبيد بمرحلة تناقص بين الدرجتين 1450 و 1500°C ، و كما سبق الأشارة إلى ذلك عند دراسة التغير في التقلص النسبي الطولي فن ذلك يرجع إلى تكون الميليت الثانوي و بنسبة اقل إلى اعادة تبلور بعض الشوائب المتواجدة في الكاولان إلى اطوار اخرى تكون اكثر كثافة.

تمر منحنيات تغير نسبة التلبيد بنفس المراحل مع اختلاف بسيط في درجات حرارة التحولات الطورية عدا مرحلة واحدة لا توجد في العينة KA00Z هي عبارة عن تكون الزركون، و يحدث هذا التحو عند الدرجة 1430°C .

بثبوت درجة الحرارة ترتفع نسبة التلبيد للعينةKA00Z في مدة ساعتين من 78% إلى 93%، أي بزيادة قدرها 15%. اما بالنسبة للعينة KA32Z فلا تتجاوز الزيادة 9% و هذا ما يوضح تسريع التلبيد بوجود الزركونا.

تزيد نسبة التلبيد زيادة معتبرة عند تشكل الميليت الأولي بين الدرجتين 1000 و 1300°C ، و تؤول سرعة الزيادة في نسبة التلبد عند ثبوت درجة الحرارة إلى الصفر بمرور نصف الوقت.

تبلغ سرعة تغير نسبة التلبيد أقصى قيمة لها عند الدرجة 1168 للعينة KA32Z و 1193°C للعيينة KA00Z و تكون قيمتها في حدود $10^{-3}\ s^{-1}$.



الشكل 2-15: تغير نسبة التلبيد و سرعته للعيينات KA00Z و KA16 وKA32Z بدلالة الزمن عند تسخينها بسرعة ثابة 10°C/min لغاية T=1600°C لمدة ساعتين.

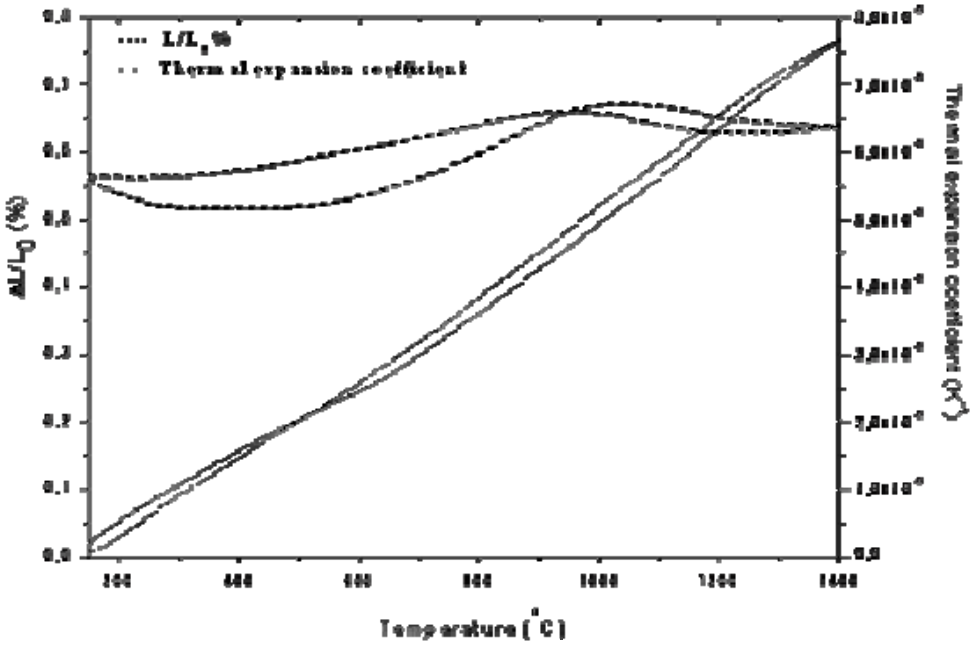
5.II. معامل التمدد الطولي الحراري:

الشكل 2-16 يوضح تغير التغير النسبي المئوي الطولي و معامل التمدد الطولي الحراري للميليت المصنع بالطريقة الأولى (سحق أولي لمدة خمس ساعات) في حالة التسخين و التبريد بين درجتي الحرارة 150 و 1400°C .و لأن نسبة التلبيد للمساحيق المحضرة بالطريقة الأولى تبقى ضعيفة مقارنة بالطريقة الثانية أخذنا العينة الملبدة عند T=1600°C و لمدة 6 سا. ان قيمة متوسط معامل التمدد الطولي في كل مجال درجات الحرارة (150 لغاية 1400°C) هي $\alpha=6.4.10^{-6}K^{-1}$ ، و لا تتجاوز $\alpha=6.10^{-6}K^{-1}$. في المجال 150 لغاية 1000°C

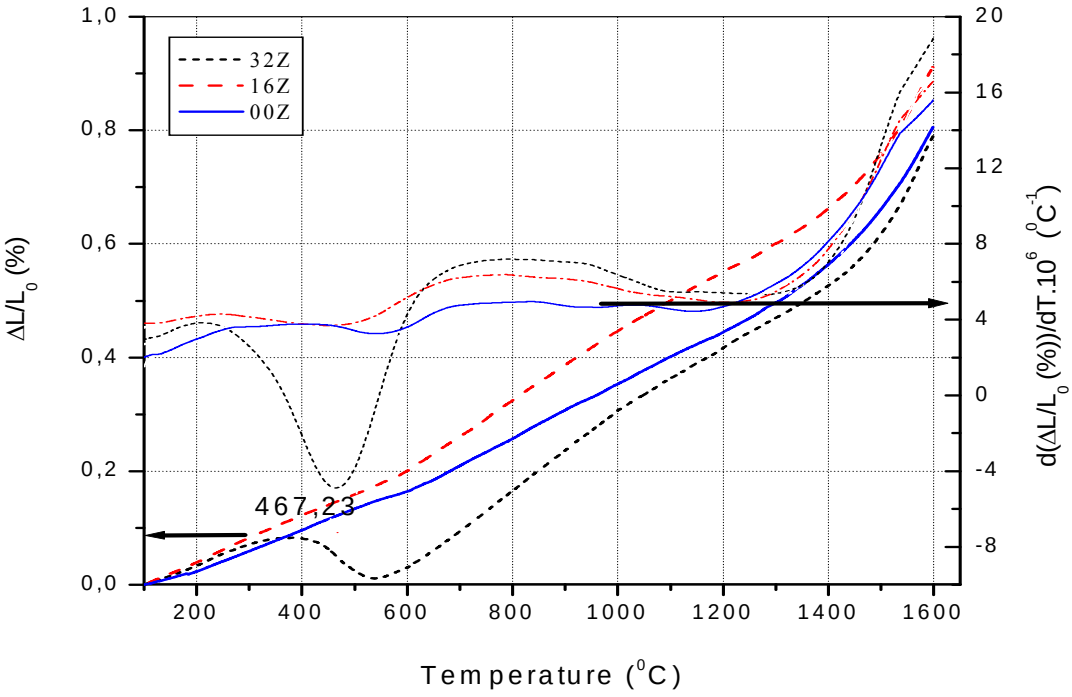
الشكل 2-17 يبين نفس المعامل الفيزيائي السابق للعينات KA00Z و KA16Z و KA32Z المصنعة عند T=1600°C لمدة ساعتين في حالة التبريد. ان متوسط معامل التمدد الحراري الطولي لمجال درجات الحرارة 150 - 1400°C يتراوح بين $\alpha=4.7.10^{-6}K^{-1}$ للعينةKA00Z و $\alpha=5.2.10^{-6}K^{-1}$ للعينة KA32Z . كما هو واضح فان لطريقة التحضير دور فعال في تحسين معامل التمدد الحراري، و يرجع هذا إلى الاختلاف الجذري لتركيبة الحبيبات في الحالة الأولى عنها في الحالة الثانية كما سنرى لاحقا، و بمقارنة ما توصلنا له بما هو منشور نجد أنها نتيجة جيدة، فهي تتراوح بين $\alpha=4.5.10^{-6}K^{-1}$ و$\alpha=6.3.10^{-6}K^{-1}$ للميليت غير المشوب [105, 106] لنفس مجال درجة الحرارة، و تتراوح بين $\alpha=5.2.10^{-6}K^{-1}$ و$\alpha=7.2.10^{-6}K^{-1}$ للميليت المشوب بالزركونا [107].

تبقى الإشارة إلى انه بزياد تركيز الزركونا فوق 16 % عند التبريد أو التسخين تحدث تحولات طورية للزركونيا من أحادي الميل إلى الرباعي عند التسخين و العكس عند التبريد، و كما هو واضح في الشكل 2-17 فان درجة حرارة التحول لسرعة التبريد المذكورة آنفا هي 480°C ، و كلما كانت السرعة أقل كلما اتجهت درجة حرارة التحول إلى قيمتها الترموديناميكية الفعلية و هي 1190°C.

ان لمعامل التمدد أهمية كبيرة في الاستعمالات عند درجات الحرارة العالية، فكلما كان اقل كلما كان عمر العينة اكبر، و الميليت النقي يملك اضعف معامل تمدد طولي حراري لهذا فهو من أحسن المواد الحرارية استعمالا. لكن عند استعماله تحت قوى ضغط فان مقاومته للكسر تنقص بزيادة درجة الحرارة و هي اضعف مقارنة بعدد من المواد الحرارية الأخرى، لهذا و رغم ان إضافة الزركونا تضعف من معامله الحراري إلى ان التحسن الكبير في الخواص الميكانيكية يغطي على ذلك. و ابعد من هذا فان التحولات الطورية (ان كانت نسبتها صغيرة) للزركونيا تحدث تشققات مجهريه على كل جسم العينة، تصبح هذه التشققات حواجز لتنقل الأنخلاعات و بالتالي تمنع انكسار العيينة.



الشكل 2-16: التغير النسبي المئوي الطولي و معامل التمدد الطولي الحراري للميليت المصنع بالطريقة الأولى (سحق أولي لمدة خمس ساعات) في حالة التسخين و التبريد



الشكل 2-17: التغير النسبي المئوي الطولي و معامل التمدد الطولي الحراري للعيينات KA00Z و KA16Z و KA32Z في حالة التبريد بسرعة 10°C/min

6.II. البنية المجهرية:

في دراستنا للبنية المجهرية استعملنا المجهر الإلكتروني الماسح SEM و في دراستنا لتوزع الأطوار استعملنا كذلك المجهر الإلكتروني الماسح المزود ب مقياس طيف الطاقة المتشتتة (SEM-EDS) (**SEM-EDS**) Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectrometer و في تحضيرنا للعينات لدراستها مجهريا سلكنا طريقتين مختلفتين، فمن اجل دراسة البنية المجهرية السطحية استعملنا أوراق الصقل لغاية 1µm بعد المرور على 15 و 9 و 6 و3µm بعدها قمنا بعملية تسخين للعيينات لمدة 15 دقيقة عند درجات حرارة اقل ب 150°C من درجة حرارة التلبيد، ثم عرضنا العيينات إلى حزمة ذرية عازلة من الكربون من اجل دراسة توزع الأطوار بجسم العيينة، و لحزمة ناقلة من الذهب لدراسة البنية المجهرية السطحية. أما من اجل دراسة البنية المجهرية الداخلية للعينات فلقد أخذنا العيينات التي تعرضت للكسر بعد إجراء تجارب الخواص الميكانيكية عليها و عرضت للتغطية على حزمة ذرية من الذهب.

الشكل 2-18 يبن البنية المجهرية لعيينات من المسحوق المحضر بالطريقة الأولى تعرضت للكسر عند درجتي حرارة تلبيد 1600 و 1700°C لمدة أربع ساعات أما الشكل 2-19 فيبين البنية المجهرية السطحية و الداخلية للنوع الثاني من المساحيق لعيينات مختلفة تراكيز الزركونا ملبدة لمدة ساعتين عند الدرجة 1600°C و من ملاحظة الشكلين يمكن استنتاج ما يلي:

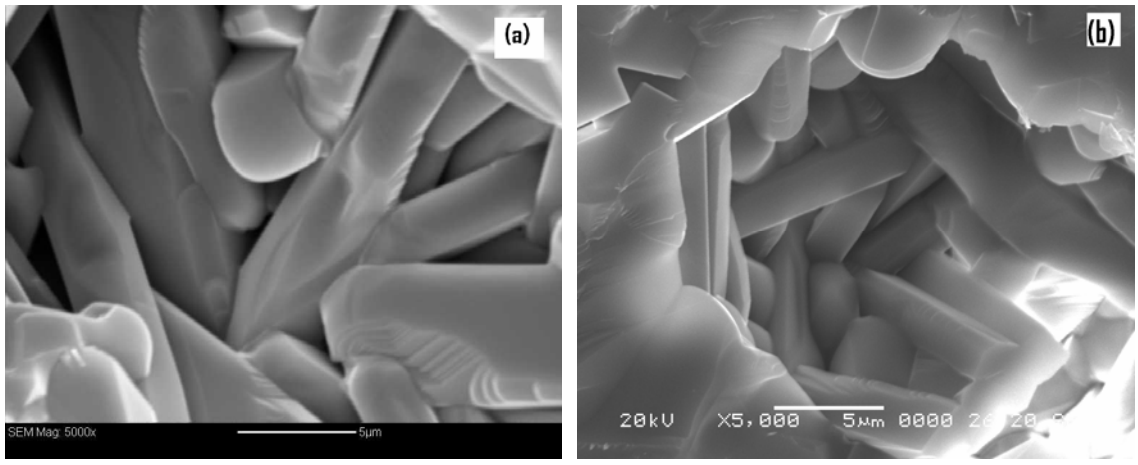
- كيفيا يمتلك الميليت نفس النوع من الشكل المورفولوجي عوديه للحبيبات بعد التلبيد سواء بتغير طريقة التحضير أو بإضافة الزركونا .
- تختلف أبعاد الحبيبات كليا باختلاف طريقة تحضير المسحوق فتعريض المسحوق لساعة سحق بالطريق الثانية يؤدي إلى تصغير البعد الحبيبي فمن متوسط بعد عرضي يقدر ب 3µm يصبح 1µm و من بعد طولي 10µm يصبح لا يتعدى 5µm .
- بزيادة تركيز الزركونا في النوع الثاني من العيينات لا يتغير البعد الحبيبي كثيرا لكن شكلها المورفولوجي يتغير نحو التكور (أي يميل نحو التجانس في الأبعاد) بعد ان كانت للعينات عديمة تركيز الزركونا عوديه بشكل واضح تماما.
- فرق كبير في كيفية تماس الحبيبات مع بعضها باختلاف نوع المسحوق، ففي النوع الأول فراغات بينية بين الحبيبات واضحة و كبيرة أما للنوع الثاني فهي شبه معدومة، و هذا عامل أساسي في التحكم في كثير من الخواص الفيزيائية.
- تؤكد البنية المجهرية لكل العيينات ان درجات حرارة تلبيدها و مدة ذلك كافية للوصول إلى الحالة المستقرة الدائمة. فمثلا باختلاف درجة حرارة التلبيد للنوع الأول ب 100°C لا يوجد اختلاف لا في معدل البعد الحبيبي و لا في توزع الحبيبات على جسم العيينة.

الشكل 2-20 يوضح البنية المجهرية السطحية و طيف الطاقة للعناصر المتواجدة على كل سطح العينة و بعمق واحد مكرون بواسطة جهاز المجهر الإلكتروني الماسح المزود بمقياس طيف الطاقة المتشتتة (SEM-EDS). و يمكن استنتاج من ما هو موضح في الشكل و من تحليل كل النتائج المتحصل عليها لكل انواع العيينات ما يلي:

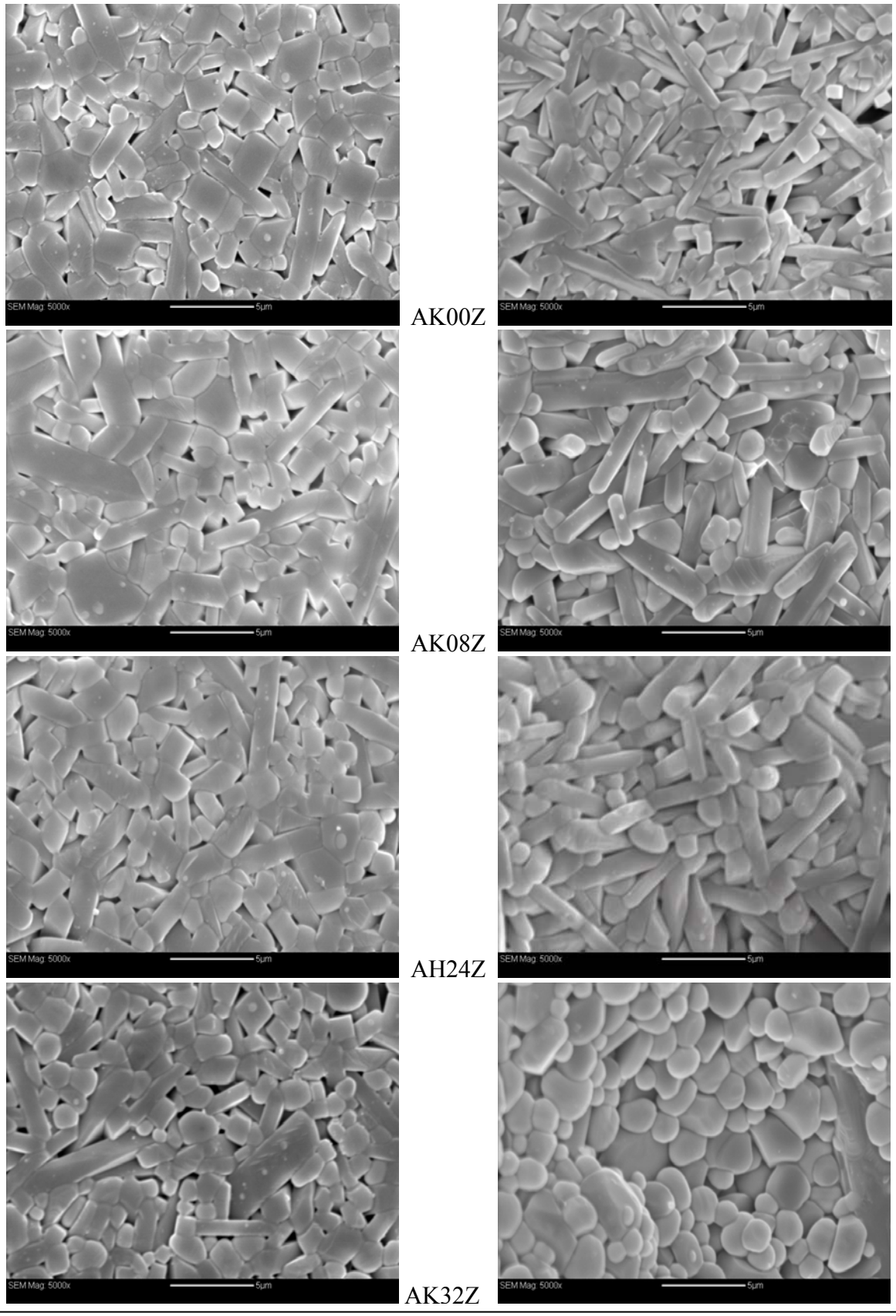
- تتوزع حبيبات الزركونا بانتظام على كل العيينة.
- لا يتجاوز معدل البعد الحبيبي للعيينات ذات التركيز الأقل من 16 % القيمة 1.7 مكرومتر، و بزيادة تركيز الزركونا يزداد البعد الحبيبي لها إلى ان يصل معدله للتركيز 32 % حوالي 2.3 مكرومتر.

- طيف التشتت الطاقوي يبين ان هناك ثلاث أنواع من العناصر فقط إضافة للأكسجين و هي الألومنيوم و السلسيوم و الزركونيوم.
- تتوزع ذرات الألومنيوم بشكل منتظم على كل الحبيبات ما عدا حبيبات الزركونا و هو ما يوضح تجانسها و بالتالي النهاية الشبه التامة للتفاعل بين الألومين و أكسيد السيلكون لتشكيل الميليت.

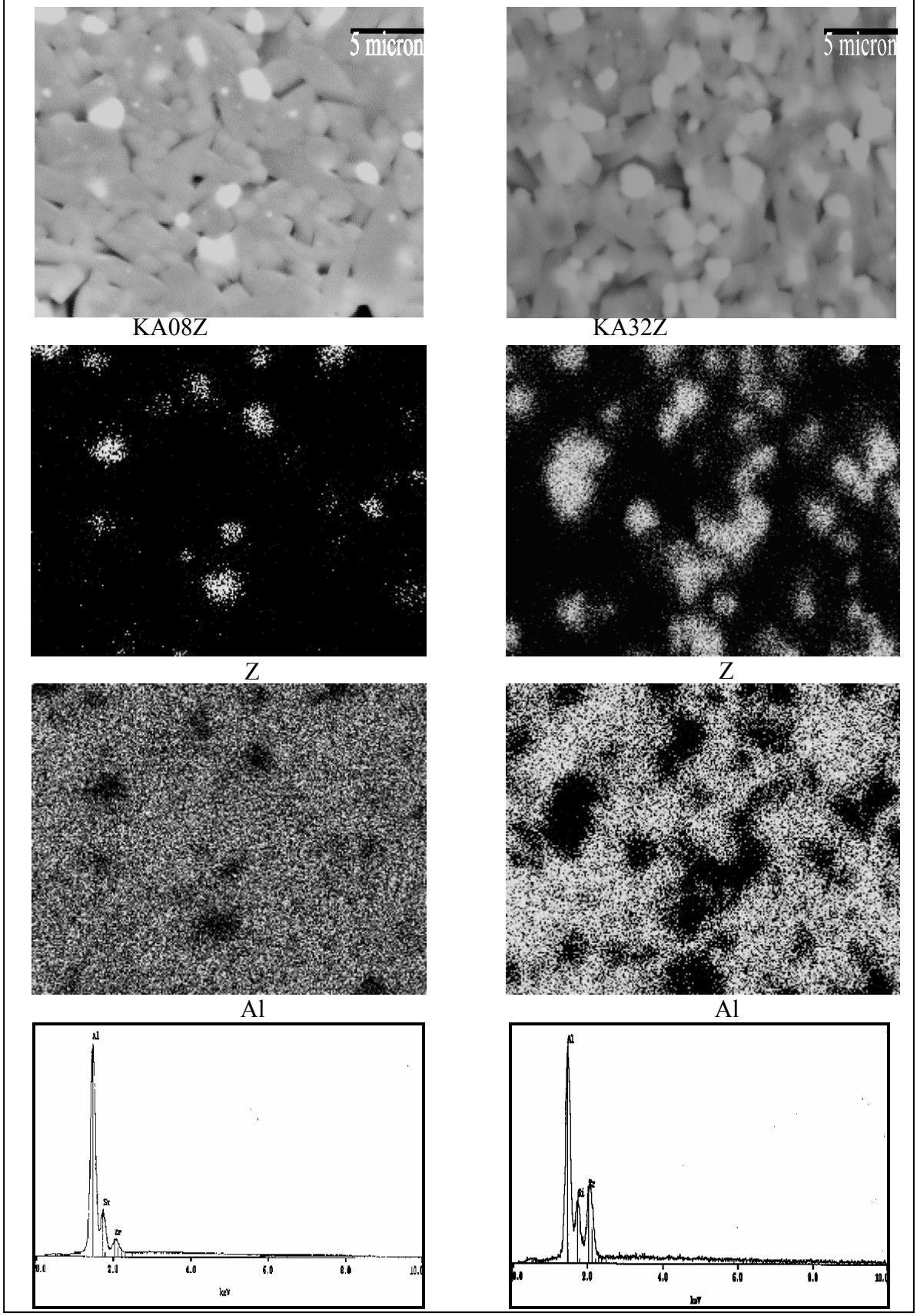
- ان لقيمة البعد الحبيبي دور فعال في تحديد كمية الزركونا المتحولة من طور الرباعية الى الأحادية، فكلما كان معدل البعد الحبيبي صغيرا (اقل من 1.3 مكرومتر) كلما تناهت النسبة المتحولة إلى الصفر، و بزيادة قيمة البعد الحبيبي تزداد النسبة المتحولة، و لغرض تحسين الخصائص الميكانيكية فإننا نبحث تحت هذه الشروط على نسبة الإضافة المواتية لتحول نسبة مناسبة من الزركونا من طور الرباعية إلى الأحادية.



البشكل 2-18: البنية المجهرية بواسطة SEM لعيينات المسحوق المحضر بالطريقة الأولى تعرضت للكسر عند درجتي حرارة تلبيد (b) 1600 و 1700°C (a) لمدة 4 سا [80].



البشكل 2-19: البنية المجهرية بواسطة SEM لعيينات المسحوق المحضر بالطريقة الثانية مختلفة تركيز الزركونا ملبدة عندT=1600°C لمدة ساعتين على اليمين بعد كسرها و على اليسار بعد صقلها.



الشكل 2-20: البنية المجهرية و طيف الطاقة المتشتتة بواسطة جهاز المجهر الإلكتروني الماسح المزود بمقياس طيف الطاقة المتشتتة (SEM-EDS). للعينتين KA08Z و KA32Z (T_f=1600°C و لمدة 2سا).

II.7. الخواص الميكانيكية:

تناولنا في هذا العنصر دراسة و حساب بعض عوامل الخصائص الميكانيكية و هي قياس معامل الصلادة لفيكرس باستعمال الجهاز (Zwick 3210) Zwick microhardness tester، و معامل الصلابة أو المتانة K_{IC} (Bending strength) K_{IC} values of a crack-free ceramics باستعمال نتائج تحليل تجارب الصلادة بحيث يمكننا قياس معامل الصلابة إذا كانت هناك شقوق عند تجربة الصلادة و تحققت الشروط بحيث طول هذه الشقوق من رتبة 2/3 طول قطر اثر فيكرس حسب العلاقة المستنتجة من طرف شيتيي و آخرون .Shetty et al [108, 109]:

$$K_{IC} = 0.0937(H_V P/4L)^{1/2}$$

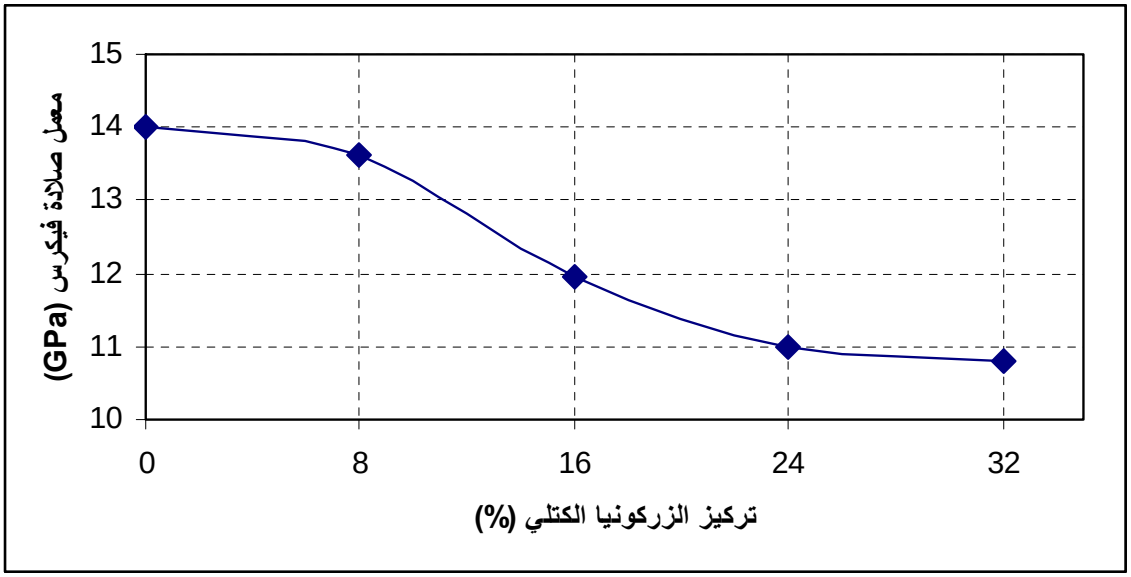
بحيث H_V قيمة قساوة فيكرس، P الثقل المطبق، L طول التشقق من رأس اثر فيكرس إلى نهايته. أما إجهاد التحمل للكسر فلقد استعملنا طريقة الثلاث نقاط لعيينات متوازية السطوح أبعادها من رتبة L=25mm و H=2mm و عرضها 5mm و بسرعة تحرك 0.5mm/min و لقد أخذنا أربع عينات عل الأقل لكل نوع معين من العيينات وهذا باستعمال الجهاز (Instron Universal Testing Machine, model:5500 R).

الشكل 2-21 يوضح تغير معامل الصلادة لفيكرس بدلالة تغير التركيز للزركونيا. و قبل التطرق إلى النتائج نشير إلى ان الثقل المطبق هو P=1Kgr و تم اختيار هذا الثقل بعد عدة تجارب أجريت لنفس العيينة بتغير الثقل ابتداء من P=100gr إلى غاية P=2Kgr و تبين انه بزيادة الثقل تنقص قيمة معامل الصلادة لغاية P=800gr بعدها تبقى نفس القيمة تقريبا و عدد الوخزات المأخوذة لكل عينة هو على الأقل ستة، كما ان الخطأ في القياس من رتبة 10 % رغم محاولاتنا العديدة في التحضير الجيد للعيينات. بينت النتائج أن الزركونا يأثر سلبا على الصلادة عند درجة الحرارة العادية، فبزيادة التركيز تتناقص الصلادة من 14 إلى 10.8 GPa.

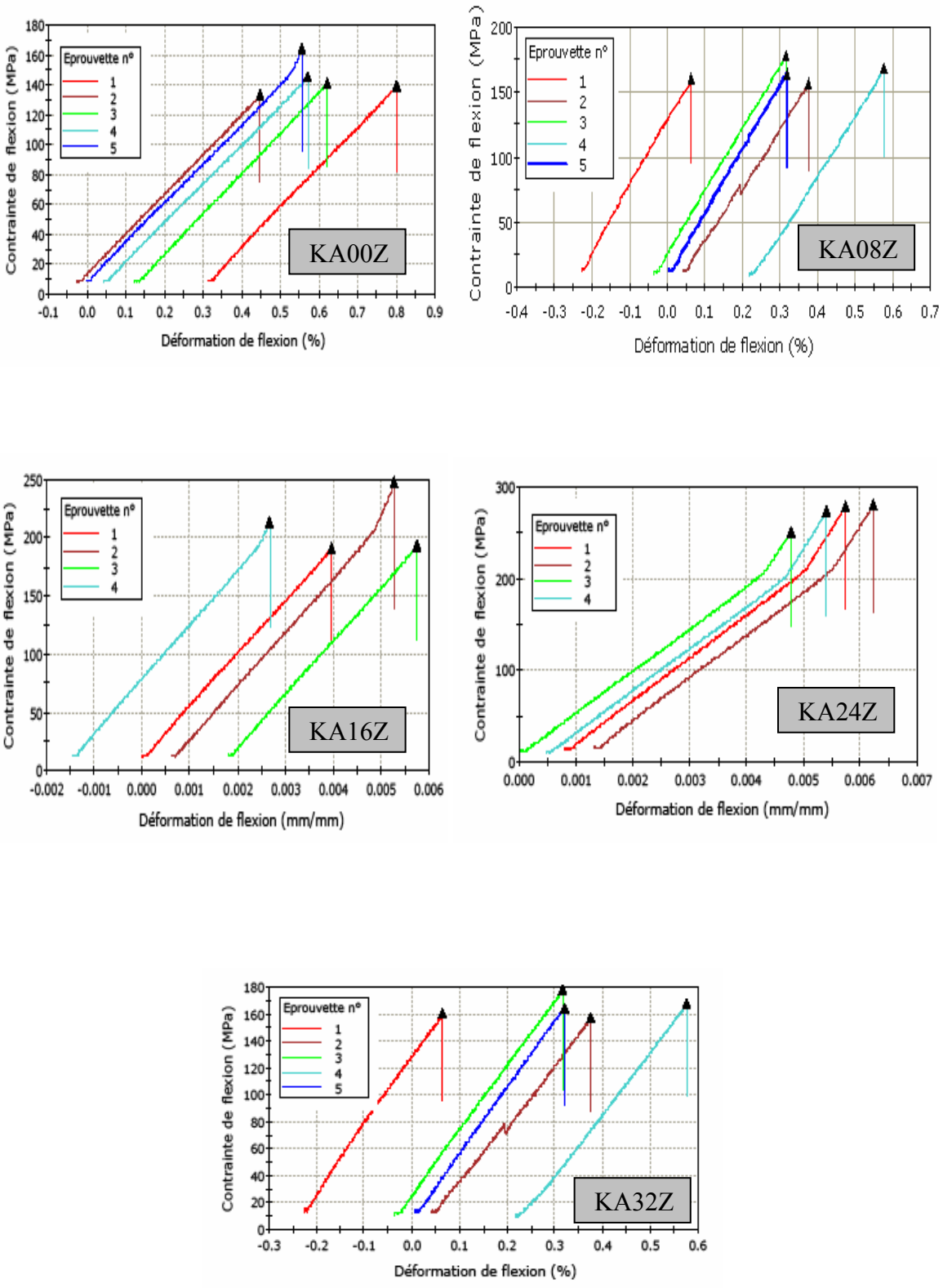
الشكل 2-22 و 2-23 يبين إجهاد التحمل للكسر (إجهاد القص) لعيينات مختلفة تراكيز الزركونا، و من الواضح ان للزركونيا تأثير كبير على الرفع من قوة التحمل للميليت، فمن قيمة 142 إلى 290 MPa عندما يتغير التركيز من الصفر إلى 24 %، بعده يتناقص بزيادة التركيز. و يرجع هذا إلى انه للتراكيز الأقل من 24 % كلما زاد التركيز كلما زادت النسبة الكتلية المتحولة من الطور الرباعي إلى الأحادي الميل للزركونيا، و يصحب هذا التحول بخلق تشققات داخلية تعمل كمقابر لحركة الأنخلاعات عند تعرض العينة إلى اجهادات . و عندما تبلغ نسبة تواجد طور الأحادي الميل حدا معينا بعدها تعمل عكسيا، فبزيادة التركيز تصبح هذه الاجهادات الداخلية قادرة على خلق تشققات كبيرة تساعد على حركة الأنخلاعات.

و لدرجات الحرارة العالية فإننا نتوقع انه تبقى مقاومة القص في التزايد بزيادة التركيز لغاية 32 %. لأنه بالتسخين تتمدد العيينة و بالتالي يعمل هذا العامل عكس ما يقوم به التحول الطوري. و للوصول للنسبة العظمى التي عندها تكون مقاومة الشد في أعلى قيمة فحتما يكون تركيز الزركونا اكبر من 24 %.

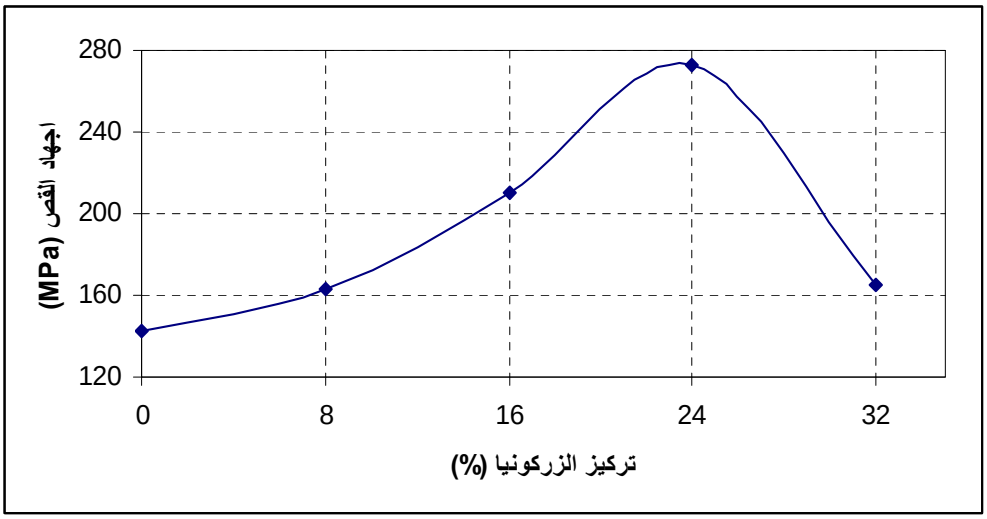
الشكل 2-24 يوضح البنية المجهرية للعينة KA00Z بعد تعرضها لتجربة فيكرس من اجل حساب معامل الصلابة K_{IC} ، و الشكل 2-25 يبين لنا علاقة معامل الصلابة بتركيز الزركونا. و كما هو واضح فان الصلابة تتحسن بزيادة تركيز الزركونا و قيمة هذا التحسن تتناقص بزيادة التركيز.



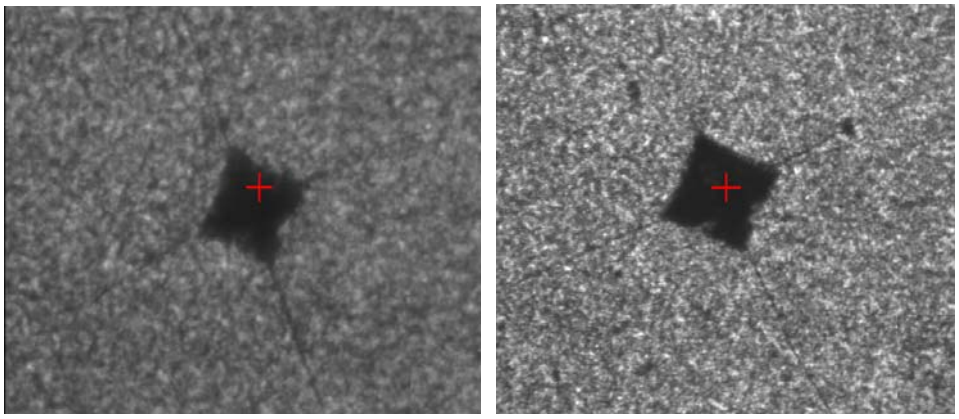
الشكل 2-21: معامل الصلادة لفيكرس Hv (GPa) بدلالة تغير التركيز للزركونيا



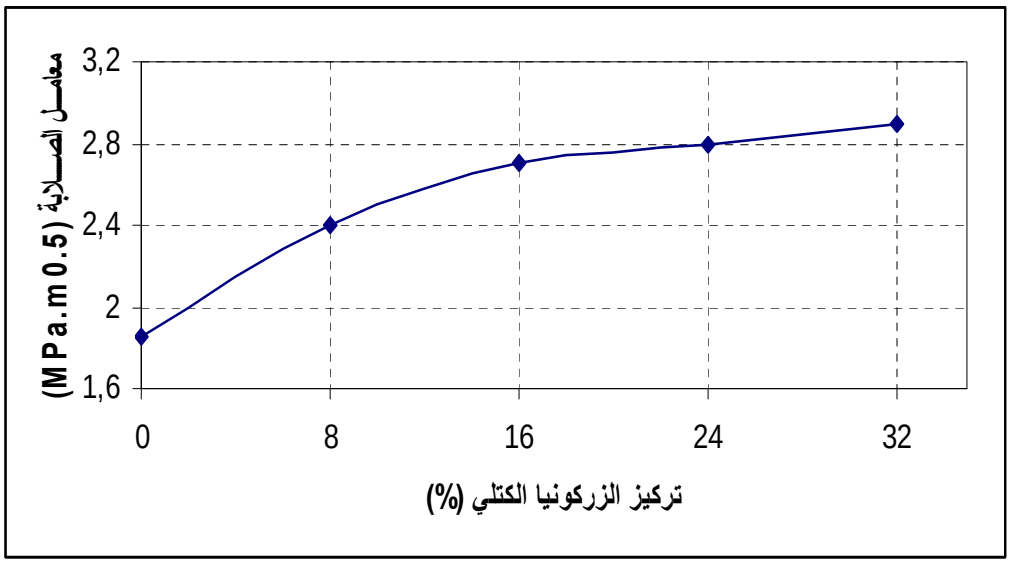
الشكل 2-22: إجهاد التحمل للكسر (إجهاد القص) لعيينات مختلفة تراكيز الزركونا.



الشكل 2-23: معدل إجهاد التحمل للكسر (إجهاد القص) لعيينات مختلفة تراكيز الزركونا الموضحة في الشكل 2-21..



الشكل 2-24: البنية المجهرية للعينة KA00Z بعد تعرضها لتجربة فيكرس.



الشكل 2-25: علاقة معامل الصلابة (المتانة) K_{IC} بتركيز الزركونا.

الخاتـــــــمة

و إن نحن ننهي هذا البحث فإننا نجد أنفسنا ملزمين بالإقرار بأنه و لأجل انجازه فتحت عدة أبواب للبحث نذكر منها: - أهمية التحولات الطورية التآصلية في تحسين الخصائص الميكانيكية.

- أهمية العيوب بجميع أنواعها في تحسين الخصائص الفيزيائية للمواد الحرارية.

- أهمية التنشيط الكيميائي الميكانيكي في تصغير متوسط البعد الحبيبي للمواد المعتدلة كهربائيا.

و بغض النضر عما فتح من مجالات للبحث فإننا و من خلال عمل متكامل بين عدة مخابر محلية و أجنبية و لمدة تجاوزت أربع سنوات أمكننا التوصل الى نتائج هامة يمكن تلخيصها فيما يلي:

أولا: تحضير و دراسة المساحيق الأولية.

- التحكم في عملية السحق الأولي و الثانوي. و النتيجة هي عند توفر الشروط اللازمة فان 5 ساعات سحق كافية لتصغير حجم الحبيبات الأولية بألف مرة. فمن متوسط بعد حبيبي يبلغ 45 مكرومتر قبل عملية السحق إلى 5 فقط بعد خمس ساعات سحق. و الزيادة في زمن السحق الأولي بعد هذه المدة غير مجدية، أما بالنسبة لعملية السحق الثانوي فقد أمكننا الحصول على حبيبات من رتبة النانومتر (اقل من مائة نانومتر).

- تحديد جميع درجات التحولات الطورية لكل من الكاولان و الكاولان-ألومين و الكاولان-ألومين-زركونا. و تم هذا باستعمال مختلف طرق التحاليل و الكشف منها جهاز الأشعة السينية بدلالة درجة الحرارة و جهاز التغير التفاضلي الكتلي و جهاز قياس التغير في الطول النسبي.

- كما تم و استنادا إلى المبادئ النظرية ونتائج التحليل الحراري التفاضلي حساب طاقة تفكك الميتاكولنيت إلى ميليت أولي و كريستوباليت بطريقتين مختلفتين و تم كذلك التعرف على ميكانيزم النمو الحبيبي للميليت الأولي .

ثانيا: صناعة العيينات.

- تمت دراسة تأثير كل من درجة الحرارة و الزمن و تركيز الزر كونا على نسبة التلبيد و الفراغات المغلقة و المفتوحة. و لقد تم التوصل غالى نسبة تلبيد تفوق 0.95 لكل أنواع العيينات عند درجة حرارة 1500°C و لمدة ساعتين فقط.

- تمت كذلك دراسة تأثير متوسط البعد الحبيبي على الرفع من الكتلة الحجمية و التوصل إلى أطوار مستقرة. فالسحق الأولي لن يوصلنا إلى أطوار مستقرة لدرجات حرارة اقل من 1550°C مهما زدنا في مدة التلبيد. بالمقابل فان مدة ساعتين عند 1500°C كافية للتوصل إلى أطوار مستقرة ذات كثافة عالية.

- تم كذلك وهذا بالاستعانة بطريقة ريذفلد في التحليل الكمي بواسطة الأشعة السينية تحديد تغير نسب الأطوار المتشكلة و المنحلة بتغير درجات الحرارة من 1100°C إلى 1600°C كما تم تحديد نسبة تحول طور الزركونا الرباعي إلى الأحادي الميل بتغير عوامل التلبيد.

ثالثا: دراسة العيينات.

- تمت دراسة تأثير البعد الحبيبي و تركيز الزركونا على معامل التمدد الطولي، و النتيجة انه بنقصان البعد الحبيبي ترتفع نسبة التلبيد و معها ينقص معامل التمدد الطولي من $6.4.10^{-6}k^{-1}$ $4.7.10^{-6}k^{-1}$ و بزيادة تركيز الزركونا يزداد معامل التمدد الطولي ليصل إلى $5.2.10^{-6}k^{-1}$

- تمت كذلك دراسة تأثير تغير تركيز ZrO_2 على شكل و بعد الحبيبات و تم تحديد توزع مختلف الأطوار على البنية المجهرية لمختلف العيينات.

- تم كذلك دراسة كل من الصلادة المجهرية و مقاومة التشدخ و إجهاد القص لمختلف العيينات، و النتيجة انه بزيادة تركيز الزركونا تتحسن مقاومة التشدخ بشكل كبير لغاية التركيز 24% كتليا بعدها تصبح الزيادة غير محسوسة، أما إجهاد القص فبعد تغيره نحو الزيادة بزيادة التركيز لغاية 24% كتليا يعود ليتناقص بعدها و السبب في الحلتين هو تغير نسبة طوري الزر كونا المستقر و اللا مستقر بتغير نسبته في العيينات.

و في الأخير و كنتيجة عامة فإننا توصلنا تجريبيا إلى تحديد كل العوامل التي تحدد لنا كيفية تصنيع مواد حرارية ذات قاعدة كاولان-ألومين كما حددنا نسبة الزركونا الحرجة التي تعطي لنا محلول تشتتي مع الميليت ذو خصائص فيزيائية جيدة.

المـــــراجـــع

[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] H. Schneider, S. Komarneni, Mullite, Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim

[8] J. A. Pask, A. P. Tomsl, J. Am. Ceram. Soc., 74, 67-73 (1991)

[9] M. Slaughter, W. D. Keller, Am. Ceram. Soc. Bull., 38, 703-707 (1959)

[10] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, J. Am. Ceram. Soc., 70, 837-42 (1987)

[11] R. Pampuch, Proc. IXth. Conf. Silicate, Budapest, 143 (1968)

[12] F. Toussaint, J. J. Fripiat, M. C. Gastuche, J. Phys. Chem., 67, 26-30 (1963)

[13] S. Lee, Y. J. Kim, H. S. Moon, J. Am. Ceram. Soc., 82, 2841-48 (1999)

[14] R. Roy, M. Droy and E. E. Francis, J. Am. Ceram. Soc., 83 [6] 198-205 (1955).

[15] J. J. Comer, J. Am. Ceram. Soc., 44 [11] 561-63 (1961).

[16] J. H. Chesters, Refractories Production and Propeties, Published by the Iron and steel Institute, London, p. 262 (1973).

[17] D. X. Li. and W. J. Thomoson, J. Am. Ceram. Soc., 74[10] 2328-87 (1991).

[18] A. Gualtieri, M. Belloto, G. Artioli, Phys. Chem. Miner., 22, 215-222 (1995)

[19] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. Am. Ceram. Soc., 71, C 418-C421 (1988)

[20] J. Lemaitre, M. Bulens and B. Delman, Proc. Int. Clay Conf., (1975), Edited by S. W. Bailey. Applied Publishing. Wilmette, 539-544 (1976)

[21] K. H. Schüller, Trans. Br. Ceram. Soc., 63, 102-17 (1964)

[22] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, Acta Metall. Mater., 42, 489-495 (1994)

[23] F. J. Prochazka, R. H. Doremus, J. Am. Ceram. Soc., 70, 750-759 (1987)

[24] H. Schneider, Transition metal distribution in mullite, in: S. Davis, R.F. Davis, J.A. Pask (Eds.), Ceramic Transactions, Vol. 6,Mullite and Mullite Matrix Composites, The American CeramicSociety, Westerville, OH., 1990, pp. 135±158.

[25] S. T. Lundin, Studies on triaxial whiteware bodies, Almquist and Wiksell, Stockholm (1959)

[26] K. H. Schüller, Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. With Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963)

[27] C. W. Burnham, "Crystal Structure of Mullite Ceramics", Inst. Washington Yearb, 63, p. 223-27 (1963-64).

[28] H. Saolfed, W. Guse, Neuses, Jahrb, Mineral, Monatsh, 4, P. 145-50 (1981).

[29] H. Schenider, J. Am. Ceram. Soc., 67[6] C-130-C-32 (1984)

[30] R. Angel and C. T. Prewitt, Amer. Min., 71, 1476-82 (1986).

[31] G. Aliprandi, Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques, Ed . SEPTIMA, Paris, p. 238 (1979).

[32] W .D. Kingry, H. K. Bowen and D. R. Uhlman, Introduction to Ceramics, Second Edition, Cambridge Massachusetts June (1975).

[33] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, J. Eur. Ceram. Soc., 20, 2519-25 (2000)

[34] P. Boch , T. Chartier, J. Am. Ceram. Soc., 74[10]2448-52 (1991).

[35] T. Mah and K. S. Mazdiyasni, J. Am. Ceram. Soc., 66[10]699-703 (1983).

[36] S. Achour and A. Harabi , 3rd ICEMP , Edited by Faculty of Eng , P.486-489 (1997)

[37] H. Schneider, and A. Majdic, Ceramurgia Int. 5, 31–36 (1979).

[38] H. Schneider, and A. Majdic, Ceramurgia Int. 6, 32–37 (1980).

[39] H. Schneider, and U.Hornemann, J. Mater. Sci. 16, 45–49 (1981).

[40] Y. Jorand, Thèse d'état, INSA, Lyon (1991).

[41] D. K. Smith and H. W. Newiurk, Acta Cryst., 18-983-991(1965).

[42] H. Yoshida, J. AsammiI, N. Miyata, In Abstract of the first International Ceramic science and Technology Congress , J. Am. Ceram. Soc., Westervill , (1989) .

[43] J. Maya, J. M. Rincon and G. Thomas, J .Am. ceram. Soc., 69 [2] (1986)

[44] J. S. Moya, M. L. Osendi, J. Mater. Sci. let. , 2 (1983) .

[45] N. L. Bowen and J. W. Greig, J.Am. Ceram. Soc. 7, 238-254 (1924).

[46] N. L. Bowen, J. W. Greig and E. G. .Zieg, J. Wach, Acad . sci –14 , P 183-186 (1924).

[47] N. A. Toropov and F. Ya. Galakhov, Uch. Zap. Kazan. Gos. Univ., No 1, 8-11 (1958).

[48] S. Aramaky and R. Roy, J. Am. Ceram.,45, P.229-242 (1962).

[49] T. Horibe and S. Kuwabara, Bull .Chem. Soc. Jpn.,40, P. 972-975 (1967).

[50] I. A .Aksay and J. A. Pask, J.Am. Ceram. Soc., 58 , 507-512 (1975) .

[51] M. D. Sacks and J. Pask, J. Am. Ceram. Soc., 65, P .60-64(1982)

[52] P. C. Dokko, K. S. Mazdiyasni and J. A. Pask, J. Am .Ceram. Soc., 60, P.150-156 (1977).

[53] R. F. Davis, I. A. Aksay and J. A. Pask, J. Am. Ceram .Soc., 55, P.525-531 (1972).

[54] W. M. Kriven, J. A. Pask, J. Am. Ceram., Soc., 66 [6], P. 649-655 (1983).

[55] B. L. Metacalfe and J. H. Sant, J. Br .Ceram. Soc.,74 P. 193-196 (1975).

[56] K. S. Mazdiyani and L. B. Bown, J. Am. Ceram. Soc.,55, P.548-552 (1972).

[57] S. Kanzaki, H. Tabata, J. Am. Ceram. Soc., 68, C6-C7 (1985).

[58] P. L. Studt and R. M. Fulrath, J. Am .Ceram. Soc.,45 182-186 (1962).

[59] F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus, J. Am. Ceram. Soc. 70, 750–759(1987).

[60] P. P. Budnikov and A. A. Litvakovskii, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. Vol. 106 pp. 267-270(1956).

[61] G. Cizeron, le Frittage, Institut de Céramique Française .France (1968).

[62] J. Surugue, Techniques Générales du laboratoire de physique, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, paris France (1976).

[63] J. Peyssou, le Frittage, Institut de Céramique Française France 42, (1984).

[64] H. R. Rezai, W. H. Rainforth and W. E. Lee, Br .Ceram. Trans., 96(5), (1997).

[65] D. Y. Jeng and M. N. Rahaman, J. Mater. Sci., 28, 4910-4913, (1993).

[66] R.H.G.A. Kiminami , European Ceram .Soc., Fourth Conference Riccione, Italy, (1996).

[67] S. Somiya and Y. Hirata, J, Am. Ceram .Soc. Bull., 70[10], (1991).

[68] A. Harabi, M. Heraiz and S. Achour, In Abstracts of the European Ceramic Society., British Ceramic proceedings N° 6 V2 (1999).

[69] K. M. Itoh, In Abstracts of the Third autumin symposium on Ceramics, Cer. Soc. Jpn. (1990).

[70] M. D. Sacs, H. W. Lee and J. A. Pask, Ceram .Trans., 6 (1990).

[71] S. Prochazka, J. S. Wallacae, J. Am. Ceram. Sco., 66 C125-C127 (1983) .

[72] M. Mizano, M. Shiraishi, In abstracts of the Annual meeting of the Ceramic Society of Japan , Cer. Soc. Jpn., Tokyo (1988).

[73] C. K. Yoom and I. W. Chen, Ceram. Trans., 6, 567-577 (1990).

[74] S. Hirano, T. Hayashi and C. Kato, Funtal Funmatsuy akin 37 371-375 (1990).

[75] H. Shiga , K. Katayama, J. Ceram. Soc. Jpn., 99 , 798-802 (1990).

[76] K. Rendgren, P. Elfrring, Ceram. Trans., 6, 553-566 (1990).

[77] N. Claussen and J. W. Jahn, J. Am. Ceram. Soc., 63, 228-229 (1980).

[78] P. Descamps, S. Sakagushi, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2476-2481 (1991).

[79] **F. Sahnoune**, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot and F. Valdivieso, Applied clay science, 38, 304-310, (2008).

[80] **F. Sahnoune**, M. heraiz, M. Chegaar, N. Saheb, CISGM-4, Tlemcen, Algeria, 2- 4th May (2006)

[81] M. Heraiz, A. Merrouche, N. Saheb, **F. Sahnoune**, B. Assaous, International Advanced Technology Congress, Dec 6-8, 2005, Putra Jaya Malaysia. pp:34-41.

[82] K.C. Liu, G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc., 77, 545–552(1994).

[83]H. Schneider, K. Okada, J. Pask, Mullite and Mullite Ceramics. John Wiley(1994).

[84] M.A. Sainz, F.J. Serrano, J. Bastida , J. Eur. Ceram. Soc., 17,1277–1284(1997).

[85] O. Castelein, B. Soulestin, Ceram. Int. 27, 517–522 (2001).

[86] Y. Feng, C. Chang, Y. H. Wang, Mater. Sci. Eng., A 373, 221–228(2004).

[87] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramani, Appl. Clay Sci. 25, 29–35(2004).

[88] **F. Sahnoune**, M. Chegaar, M. Heraiz, N. Saheb, A. Ouali and B. Assaous, The 1st International Conference on Materials Science & Nanotechnolog, December 2-4, NRC-Cairo, EGYPT (2007).

[89] **F. Sahnoune**, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot and F. Valdivieso, Advances in Applied Ceramics, VOL 107 NO 1 9, 9-13 (2008).

[90] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. MA. Rincón, J. Eur. Ceram. Soc., 26 1647-1652(2006).

[91] S. C. Vieira, A. S. Ramos, M. T. Vieira, Ceram. Inter. In Press., accep. 29 07 (2005).

[92] M. Heraiz, A. Merrouche, N. Saheb, Advances in Applied Ceramics, 105 285-290(2006).

[93] M. Sherif El-Eskandarany, Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials, William Andrew, New York (2001).

[94] L. Lu, M. O. Lai, Mechanical Alloying, Kluwer Academic, Boston, (1998).

[95] R. A. Ligero, J. Vazques, M. Casas-ruiz, R. Jiménez-garay, J. Mater. Sci. 26 211–215(1991).

[96] K. Matusita, K. Miura, T. Komatsu, Thermochim. Act. 88, 283–288 (1985).

[97] Y. F. Chen, M. C. Wang and M. H. Hon: J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2389–2397(2004).

[98] **F. Sahnoune**, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot and F. Valdivieso The International Conference on Mechanics and Materials, Sétif, 04–06 Novembre (2006).

[99] A. L. Campos, N. T. Silva, F. C. L. Melo, M. A. S. Oliveira and G. P. Thim: J. Non Cryst. Solids, 304, 19–24 (2002).

[100] K. Matusita and S. Sakka, Phys. Chem. Glasses, 20, 81–84(1979).

[101] CRC materials science and engineering handbook , edited by James F. Shackelford,1 William Alexander. 3rd ed. (1995).

[102] H. C. Park, T. Y. Yang, S. Y. Yoon, R. Stevens, Materials Science and Engineering A 405 233–238 (2005).

[103] M. Nikaido, Y. Yoshizawa, F. Saito, J. Chem. Eng. Jpn., 29, 456–463(1996).

[104] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan , Ceramics International, 26 715-720(2000).

[105] G. Brunauer, F. Frey, H. Boysen and H. Schneider, J. Europ. Ceram. Soc., 21, 2503–2507(2001).

[106] H. Schneider and E. Eberhard, J. Am. Ceram. Soc., 73, 2073–2076 (1990).

[107] J. Barin and O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer, Berlin, p. 41(1973).

[108] C. Tiandan , L. Martha, Materials Science and Engineering A 410–411 134–139 (2005)

[109] D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer, A. H. Clauer, J. Mater. Sci., 20 1873–1882(1985).

الفـــــــــــهرس

المقدمة 1

الفصل الأول دراسة مرجعية 3

الباب الأول: عموميـــات حـــول الخزفيات 4

I.1. تعريف المواد الخزفية 4

I.2. أنواع الخزفيات 4

I.3. الطبيعة الكيميائية للمركبات 4

I.4. خصائص عامة للخزفيات 5

I.4.1. الخصائص الكيمـــيائية 5

I.4.2. الخصـــائص الحـــرارية 6

I.4.3. درجة حرارة الانصـــــهار 6

I.4.4. معامل التمـــدد الحراري 6

I .4.4.أ. معامل التمدد الخطي 7

I.4.4.ب. معامل التمدد الحجمي 7

I.4.5. الناقلـــــية الحـرارية 7

I.4.6. الإجهـــاد الحـــراري 8

I.4.7. الخصـــائص الميكانيكية 8

I.4.8. الخصـــائص الكهربائيـــة 10

الباب الثاني: دراســـــــة مرجعية للمواد المستعملة

II.1. تعريف المواد الصلصالية 11

II.2. التركيب الكيميائي والمعدني للمواد الصلصالية الكاولينيتية 12

II.3. الكـــاولان 12

II.3.1. تعريف 12

II.3.2. الخصائص الفيزيائية و الكميائية 13

II.3.2.1. البنية البلورية 13

II.3.2.2. الفراغات 14

II.3.2.3. الخصائص الفيزيائية لمادة الكاولان 14

II.3.2.4. المواد العضوية 16

II.3.2.5. الخصائص الكيميائية 16

II.3.2.6. تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية 16

II.3.2.7. طبيعة التحولات الملاحظة في درجة الحرارة 980 C° 18

II.3.2.8. الميليت الأولي والثانوي 19
II.4. الميليت 20
II.4.1. تعريف 20
II.4.2. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للميليت 20
II.4.2.1. البنية البلورية 20
II.4.2.2. خصائص الميليت الفيزيائية 21
II.4.2.3. خصائص الميليت الكيميائية 22
II.4.3. بعض طرق تحضير الميليت 22
II.4.3.1. تحضير الميليت انطلاقا من مكوناته الأساسية 22
II.4.3.2. تحضير الميليت انطلاقا من الكاولينيت 22
II.4.3.3. تحضير الميليت انطلاقا من سيليمانيت ، كيانيت ، اندلوزيت 22
II.5. أكسيـــد الزركونيــوم 23
II.5.1. تعـــريف 23
II.5.2. الخصـــائص الفــيزيائية 23
II.5.2.1. البــنية البــلورية 23
II.5.2.2. الخصـــائص الميــكانيكية و الحــرارية 26
II.5.2.3. تــقوية الخزفيات بإضــافة أكسـيد الزركونيوم 27
II.5.2.4. الخصائص الميكانيكية للمركب ميليت - أكسيد الزركونيوم 27
II.5.2.5. التقوية بواسطة التحول الطوري 28
II.5.2.6. التقوية بواسطة التشققات المجهرية 29
الباب الثالث: مخططات التوازن و التلبيد 32
III.1.مخـططات الــتوازن 32
III.1.1.النظــام Al_2O_3-SiO_2 32
III.1.2. النضام ZrO_2-SiO_2 32
III.1.3. النضام: Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 35
III.2. التلبـــيد 36
III.2.1. مقـــدمة 36
III.2.2. مـراحل الـتلبيد 36
III.2.3. القـوة الـمحركة للعمـــلية 36
III.2.4. آلـــيات التـــــلبيد 39
III.2.4.1. آلــيات التــلبيد في الحــالة الصلــبة 39
III.2.4.2. آلــية التــلبيد بوجــود طـور سـائل 42
III.2.4.3. العـوامل الـمؤثرة علـى تنـشيط التـلبيد 43
III.2.4.4. تقلــص الخــزفـــيات 43

III.5.2. تلبيد الميليت 44
III.5.2.1. تلبـــيد المـــيليت النقي..... 44
III.5.2.2. تلـبيد الـمركب مـيليت – أكسـيد الزركونيوم 47
III.5.2.2.1 تلبـيد خليط مسـحوق الميـليت و أكسيد الزركونيوم 47
III.5.2.2.2. التـلبيد بوجود تفاعلات بين أكسيد الزركونيوم و مكونات الميليت 48
III.5.2.2.3. التـلبيد بالتـفاعل بين الألومـين و سيليـكات الـزركونيوم 49

الفصـــل الــثاني: الطـرق التـجريبية المتـبعة والأجـهزة المستعمـلة 50
II.1. المـــواد الأوليـــة المستـــعملة 51
II.2. تحضير المساحيق الأولية: 54
II.3. صـناعة العيـــنات 54
II.4. تلبـيد العيـنات 55
II.5. قيـــاس الكتلة الحجـمية 55
II.6. دراسـة البنـــية المجـــهرية..... 56
II.7. قـياس الصـــــلادة المجـهرية 57
II.8. مـــقاومة التحمل للكسر 57
II.9. مقاومة التشدخ (المتانة):..... 58
II.10. التحولات الحرارية 58
II.11. التوزع الحبيبي..... 59
II.12. التحولات الطورية 59

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة..... 60
الباب الأول:
III.1. مقدمة..... 61
III.2. الدراسة التحليلية لمعدل البعد الحبيبي..... 63
III.3. التحليل الحراري الطولي..... 66
III.4. التحليل الحراري التفاضلي الكتلي 69
III.5. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية بدلالة درجة الحرارة..... 72
III.6. الدراسة المجهرية للمساحيق الأولية 67
III.7. الدراسة التحليلية الحرارية للكاولان..... 75
الباب الثاني : تلبيد و دراسة العينات 83
III.1. مقدمـــة..... 83

2.II. تأثير السحق و درجة الحرارة على التلبيد.....84
3.II. التلبيد الديناميكي و التحولات الطورية.....91
4.II. تأثير الزمن على التلبيد.....104
5.II. معامل التمدد الطولي الحراري.....107
6.II. البنية المجهرية.....109
7.II. الخواص الميكانيكية.....113
الخاتمة 117
المراجع 119
الفهرس 124

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Applied Clay Science 38 (2008) 304–310
Applied CLAY Science
www.elsevier.com/locate/clay

Short communication

Algerian kaolinite used for mullite formation

F. Sahnoune [a], M. Chegaar [a], N. Saheb [b,*], P. Goeuriot [c], F. Valdivieso [c]

[a] Department of Physics, Ferhat Abbas University, Setif, 19000, Algeria
[b] Department of Manufacturing and Materials Engineering, 53100 International Islamic University Malaysia
[c] Département de Céramiques Spéciales, SMS Center, URA CNRS 1884, 158 Cours Fauriel, Ecole Nationale Supérieure de Mines, F-42023, Saint-Etienne cedex 2, France

Received 17 November 2006; received in revised form 23 April 2007; accepted 26 April 2007
Available online 8 May 2007

Abstract

In the present study, mullite was synthesized through reaction sintering of Algerian kaolinite and high purity alumina. The raw powders were wet ball milled in a planetary ball mill. Powders' morphology and the microstructure of the sintered samples were characterized by means of a scanning electron microscope. An X-ray diffractometer equipped with a heating facility and a differential thermal analyzer were used to follow mullite formation. Cylindrical specimens were produced by uniaxial cold compaction at a pressure of 75 MPa and sintered at different sintering temperatures for different sintering times. The heating rate was 10 °C/min. It was found that Algerian kaolinite was suitable for mullite production through reaction sintering with pure Al_2O_3. Formation of complete mullite occurred at 1550 °C. A relative density of 94% (of the theoretical density) was achieved at a relatively low sintering temperature of 1600 °C and a sintering time of 4 h.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Algerian kaolinite; Alumina; Mullite; Reaction sintering

1. Introduction

The properties of mullite ($3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$), a stable compound in the Al_2O_3–SiO_2 system (Schneider and Komarneni, 2006), made it an attractive material for structural and functional applications. Although mullite is synthesized through different methods its preparation from clay remains the most economical way (Chakraborthy and Ghosh, 1978, Gualtieri and Bertolani, 1992, Faieta-Boada and McColm, 1993, Liu and Thomas, 1994, Dubois et al., 1995, Rezaie et al., 1997, Viswabaskaran et al., 2002, 2003a,b, 2004, Aras, 2004). Raw kaolinite from different countries such as Malaysia (Yung-Feng Chen et al., 2004a), France (Castelein et al., 2001), Japan (Okada et. al., 2003), Burkina-Faso (Traore et al., 2003), Georgia (Pask and Tomsia 1991), or commercial kaolinite supplied by international suppliers such as clay minerals society of the University of Missouri (Soro et al., 2003), Caobar S.A. Spain (Liu and Thomas, 1994), Engelhard C.O. Ltd. USA (Nikaido et al., 1996), were used in the production of mullite. Kaolinite undergoes a series of reactions and finally forms mullite. The reaction of kaolinite with alumina is of interest in the production of mullite by reaction sintering (Liu and Thomas 1994, Schneider et al., 1994, Ebadzadeh 2003, Kong et al., 2004, Chen et al., 2005); the rate of mullite formation depends on the temperature of the reaction (Chakraborthy and Ghosh 1978, Liu and Thomas 1994, Kuo-Chung

* Corresponding author.
E-mail address: nouari@iiu.edu.my (N. Saheb).

0169-1317/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.clay.2007.04.013

Table 1
Chemical composition of metakaolinite as determined by XRF

Component	Al_2O_3	SiO_2	MnO	P_2O_5	SO_3	K_2O
wt.%	44.405	53.05	1.54	0.027	0.020	0.02
Component	Co_3O_4	NiO	ZnO	As_2O_3	CaO	Fe_2O_3
wt.%	0.13	0.09	0.08	0.371	0.170	0.06

et al., 1994, Rezaie et al., 1997). The objective of the present study is to explore the utilization of Algerian kaolinite combined with Al_2O_3 to synthesize mullite.

2. Materials and experimental procedure

Algerian raw kaolinite (from Djabal Debagh) and Al_2O_3 powder (99.98 % purity, with average particle size of 0.5 μm) supplied by Fulka were used in this investigation. The raw kaolinite was calcined at 700 °C for 2 h to yield metakaolinite, then Al_2O_3 was added according to the ratio 2:1 mol. The powders were charged into cylindrical zirconia vials (250 ml in volume) together with 15 zirconia balls (10 mm in diameter).

Water was added to the mixture at a ratio of 2:1 w/w. The ball-milling experiments were performed in a high-energy

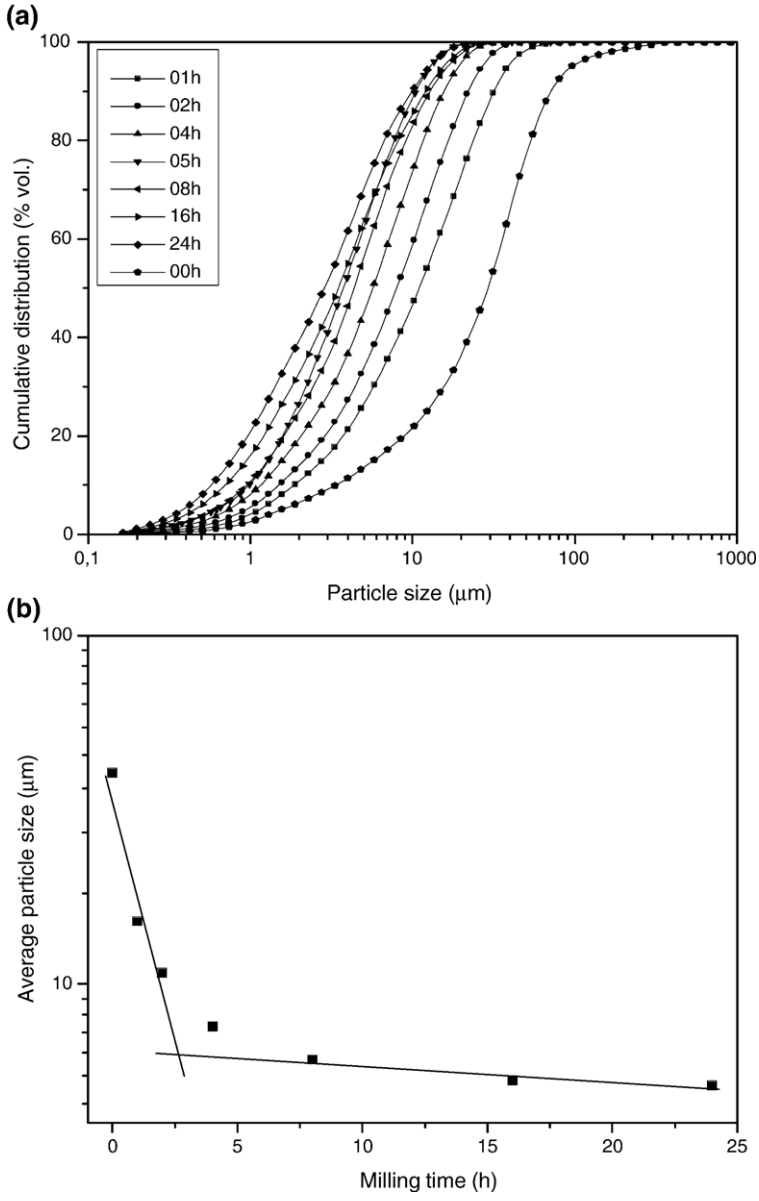


Fig. 1. Effect of milling time on particle size distribution (a) and average particle size (b) of kaolinite powder.

planetary ball mill (Fritsch P6) and were carried out at room temperature at a rotation speed of 250 rpm. The mixture was ball milled for different milling times. Particles' morphology and the microstructure of the sintered samples were characterized using JEOL scanning electron microscope model JSM 5600. Particle size distribution was analyzed using a Fritsch Particle Size analyzer 'analysette 22'. The slurry was dried at 150 °C. Thermal characterization of the powder was performed using a Setaram differential thermal analyzer (TG/DTA) model 92. The powder was compacted at a pressure of 75 MPa using a cold uniaxial press. Cylindrical specimens of 13 mm diameter were produced. The compacted samples were sintered at 1500, 1550, 1600, 1650 and 1700 °C for 1, 4 and 8 h. The heating rate was 10 °C/min. The density of sintered samples was measured using a densimeter model KERN ARS 220-4 and quantified according to the Archimede principle. Phases formed were characterized through X-ray diffraction using a Bruker X-ray diffractometer model D8 equipped with a heating facility (Cu Kα radiation and a Ni-filter) operated at 40 kV, 40 mA. The mixture was heated to selected temperatures and maintained for 15 min, then XRD experiments were carried out at a speed of 1°/min.

3. Results and discussion

The raw kaolinite calcined at 700 °C for 2 h yielded metakaolinite. Its chemical composition after calcinations as determined by XRF is presented in Table 1. The SiO_2 content in Algerian kaolinite is 53.1 wt.% compared to 62.1 wt.% in Malaysian kaolinite (Yung-Feng Chen et al. 2004a), 53.7 wt.% in French kaolinite (Castelein et al., 2001), and 52.8 wt.% in American kaolinite (Nikaido et al., 1996); and Al_2O_3 content is 44.4 wt.% compared to Malaysian kaolinite 36.8 wt.% (Yung-Feng Chen et al., 2004a), French kaolinite 41.8 wt.% (Castelein et al., 2001), and American kaolinite 44.7 wt.% (Nikaido et al., 1996).

Fig. 1(a) shows the effect of milling on particle size distribution of kaolinite and Al_2O_3 mixture. The average particle size as a function of milling time as seen in Fig. 1(b) was derived from the cumulative distribution as a function of particle size. The rate of average particle size decrease was very high at early stages of milling up to 5 h then remained almost unchanged beyond it. Ball milling for 5 h decreased the average particle size by 8 folds.

Scanning electron micrographs of kaolinite powder before milling and kaolinite and Al_2O_3 mixture ball milled for 5 h are shown in Fig. 2. Before milling particles of kaolinite have irregular shapes and large particle size distribution. However, milling for 5 h decreased the particle size, and yielded a homogeneous powder mixture with particles having almost spherical shape which would promote sintering. Fig. 3 shows TG/DTA and DTG/DDTA curves of kaolinite (heating rate of 20 °C/min). Two endothermic peaks at 105 °C and 508 °C and an exothermic one at 984 °C are present. The first weight loss is due to the evaporation of adsorbed water corresponding entirely to the first endothermic peak; and the second weight loss in the temperature range 350–840 °C is due to the dehydration of the kaolinite correlating with the second endothermic peak at 508 °C. The exothermic peak at 984 °C is believed to be due to spinel formation or a Si-containing γ-Al_2O_3 and amorphous silica as reported in other studies (Liu and Thomas 1994, Schneider et al., 1994, Sainz et al., 1997, Chen et al., 2000, Castelein et al., 2001, Yung-Feng Chen et al., 2004b, Viswabaskaran et al., 2004).

X-ray powder diagrams of ball-milled kaolinite and Al_2O_3 mixture maintained at different temperatures for 15 min are presented in Fig. 4. At ambient temperature,

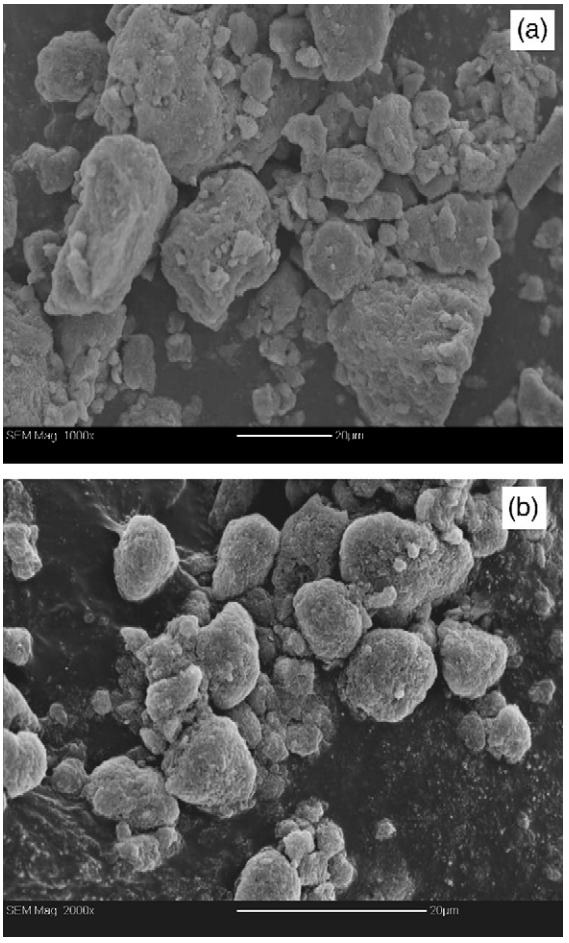


Fig. 2. SEM micrographs of kaolinite powder before milling (a) and kaolinite and Al_2O_3 mixture ball milled for 5 h (b).

only reflections of kaolinite and Al_2O_3 were present. At 700 °C complete transformation of kaolinite to metakaolinite took place. At 1150 °C besides Al_2O_3 the quartz phase starts to appear. Also, the primary mullite phase starts to form from the interaction of amorphous SiO_2 either with Al_2O_3 of the kaolinite or the spinel phase from the metakaolinite. At 1300 °C secondary mullite starts to form through the interaction of the added Al_2O_3 with SiO_2 remained from the transformation of the kaolinite. On the other hand, quartz transforms to cristobalite and Al_2O_3 peaks start to decrease. At 1450 °C the formation of mullite is clear but not complete; it coexists with small fraction of Al_2O_3 and a trace of cristobalite. Further information on phases present at higher temperatures can be obtained from XRD spectra of samples sintered at different temperatures for 4 h shown in Fig. 5. At 1450 °C Al_2O_3 and mullite peaks are present, at 1500 °C there are traces of Al_2O_3 and cristobalite. At 1550 °C mullite formation is complete and only its peaks are present.

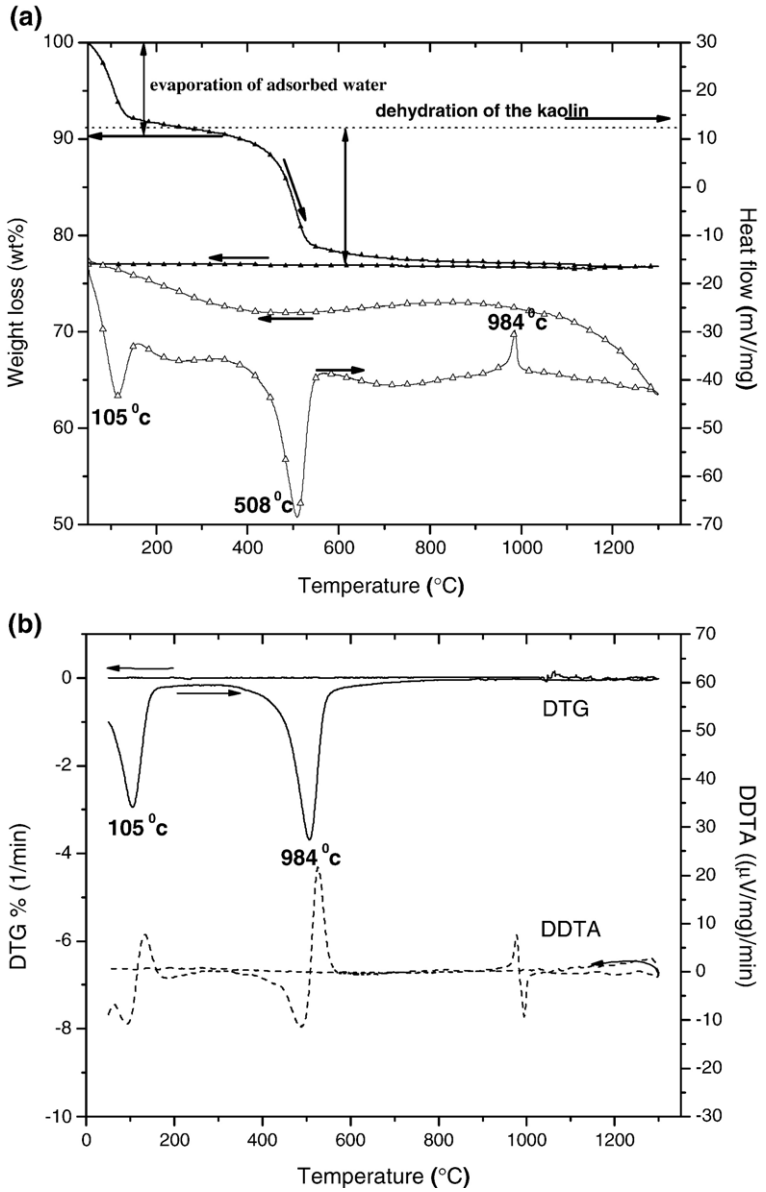


Fig. 3. TG/DTA (a) and DTG/DDTA (b) curves of kaolinite (heating rate 20 °C/min).

The sintering time increased the bulk density at any temperature (Fig. 6) but the density decreased between 1500 and 1550 °C and increased between 1550 and 1700 °C. The increase in density is usually attributed to the elimination of pores during sintering. The decrease of density between 1500 and 1550 °C is due to the existing phases (mullite, alumina, and cristobalite). As the temperature increases, the mullite fraction increases until complete formation at 1550 °C. Because mullite density is less of about 4% than the density of its components, the density decreases between 1500 and 1550 °C (Yung-Feng Chen et al., 2004a). Sintering of mullite powder to high densities normally requires relatively high sintering temperatures because of the low bulk and grain-boundary diffusion coefficients for mullite. However, high relative density of 94% of the theoretical density was reached at relatively lower sintering temperature of 1600 °C and sintering time of 4 h. This is may be due to the fact that the initial powder was ball milled for 5 h which led to the formation of a homogeneous powder with fine particles that reduced diffusion distances and increased the driving force for sintering. It is known that densification is usually enhanced in homogeneous powder compacts in which particles are packed to high relative density and large pores and powder agglomerates are absent (Nikaido et al., 1996, Chen et al., 2000).

Typical SEM micrographs of fractured surfaces of samples sintered at 1600 and 1700 °C for 4 h are shown in Fig. 7. Sintering led to the formation of a homogeneous

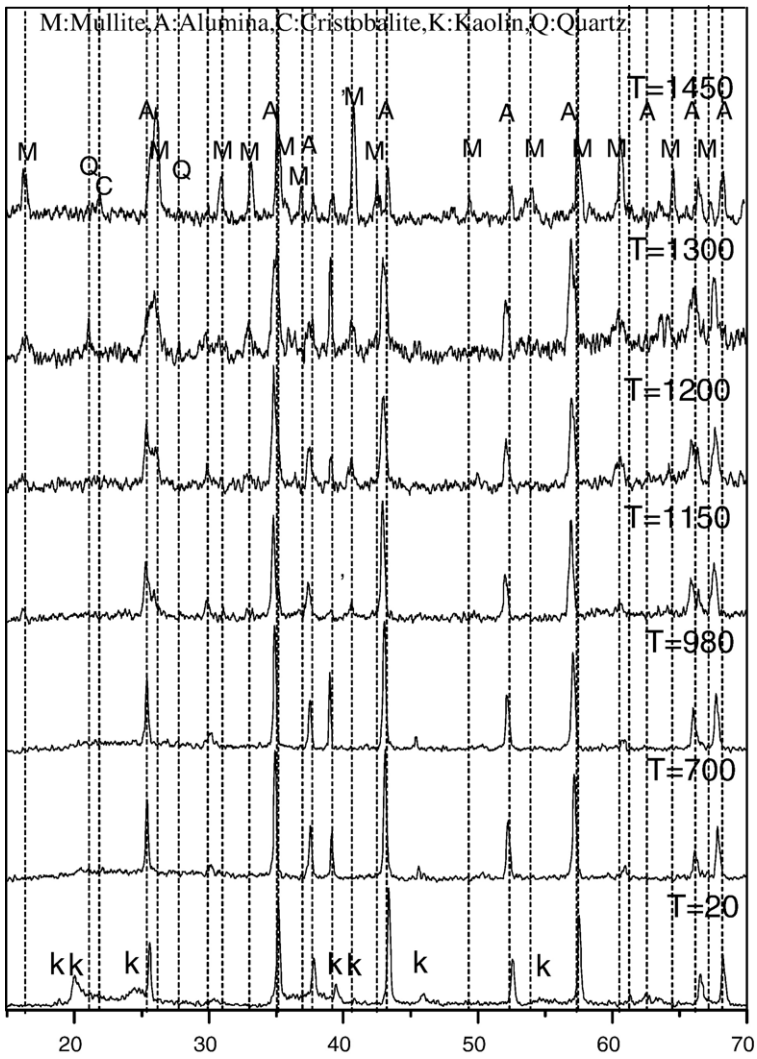


Fig. 4. XRD spectra showing the effect of temperature on mullite formation.

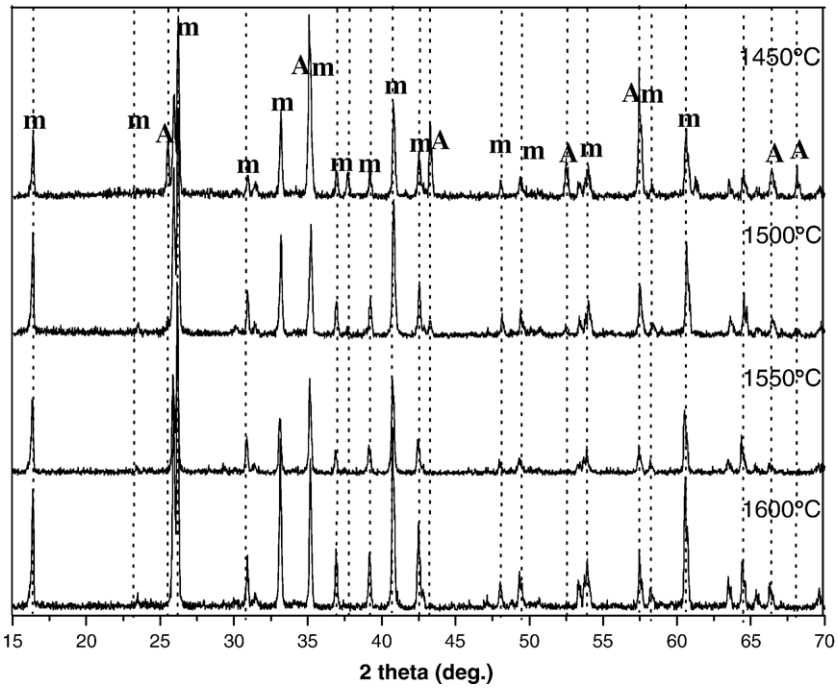


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of samples sintered at different temperatures for 4 h.

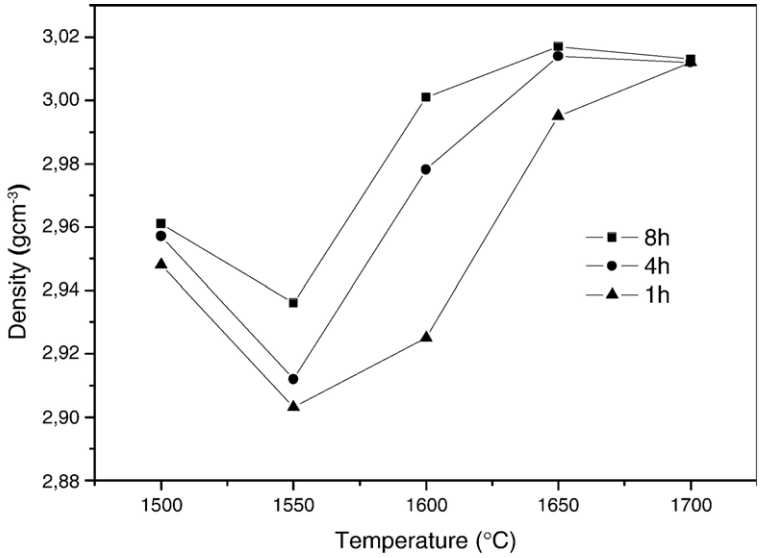


Fig. 6. Density of samples as a function of sintering temperature and time.

microstructure characterized by mullite grains with whiskers' shape having thickness of about 2 μm and length of more than 10 μm.

4. Conclusions

1. Algerian kaolinite was suitable for mullite production through reaction sintering with pure Al_2O_3.
2. Wet milling of the mixture for 5 h improved mixing, decreased particle size, and yielded a less agglomerated mixture. As a result, a homogeneous fine powder with an average particle size of 5 μm was obtained.
3. Formation of mullite was complete at 1550 °C.
4. A relative density of 94 % was achieved at a relatively low sintering temperature of 1600 °C and a sintering time of 4 h.

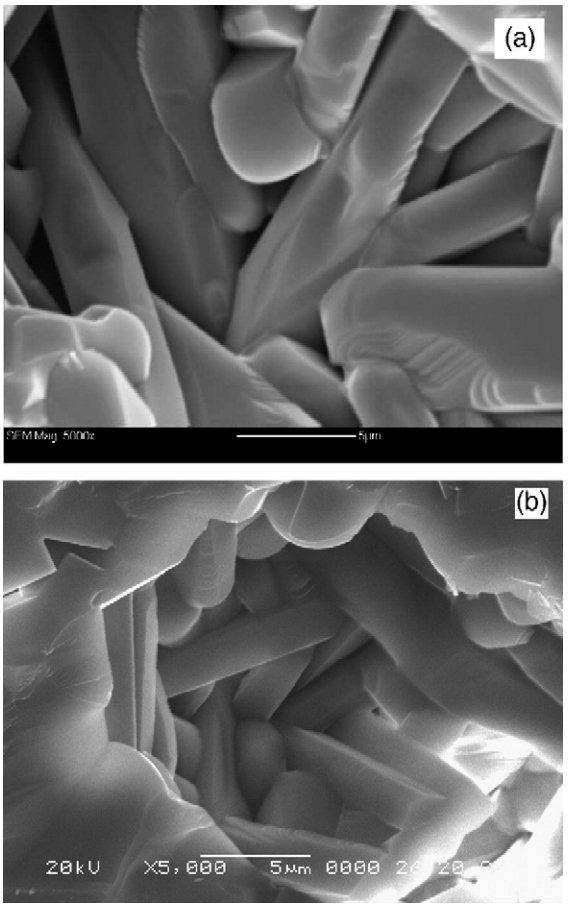


Fig. 7. SEM micrographs of fractured surface of samples sintered for 4 h at 1700 °C (a) and at 1600 °C (b).

References

Aras, A., 2004. The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies. Appl. Clay Sci. 24, 257–269.

Castelein, O., Soulestin, B., Bonnet, J.P., Blanchart, P., 2001. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. Ceram. Int. 27, 517–522.

Chakraborthy, A.K., Ghosh, D.K., 1978. Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series. J. Am. Ceram. Soc. 61, 170–173.

Chen, C.Y., Lan, G.S., Tuan, W.H., 2000. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. J. Eur. Ceram. Soc. 20, 2519–2525.

Chen, Z., Zhang, L., Cheng, L., Xiao, P., 2005. Novel method of adding seeds for preparation of mullite. J. Mater. Process. Technol. 166, 183–187.

Dubois, J., Murat, M., Amroune, A., Carbonneau, X., Gardon, R., 1995. High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere. Appl. Clay Sci. 10, 187–198.

Ebadzadeh, T., 2003. Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties. Mater. Sci. Eng., A 355, 56–61.

Faieta-Boada, S.M., McColm, I.J., 1993. Preliminary analysis of the thermal behaviour of an industrially used Ecuadorian clay. Appl. Clay Sci. 8, 215–230.

Gualtieri, A., Bertolani, M., 1992. Mullite and cristobalite formation in fired products starting from halloysitic clay. Appl. Clay Sci. 7, 251–262.

Kong, L.B., Chen, Y.Z., Zhang, T.S., Ma, J., Boey, F., Huang, H., 2004. Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics. Ceram. Int. 30, 1319–1323.

Kuo-Chung, L., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J.S., De Aza, S., 1994. Mullite formation in kaolinite-α-alumina. Acta Metall. Mater. 42, 489–495.

Liu, K.C., Thomas, G., 1994. Time–temperature–transformation curves for kaolinite-α-alumina. J. Am. Ceram. Soc. 77, 545–552.

Nikaido, M., Yoshizawa, Y., Saito, F., 1996. Effects of grinding on formation of mullite in a sintered body and its mechanical and thermal properties. J. Chem. Eng. Jpn. 29, 456–463.

Okada, K., Otsuka, N., Ossaka, J., 2003. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. Commun. Am. Ceram. Soc. 69, 251–253.

Pask, J.A., Tomsia, A.P., 1991. Formation of mullite from sol–gel mixtures and kaolinite. J. Am. Ceram. Soc. 74, 2367–2373.

Rezaie, H.R., Rainforth, W.M., Lee, W.E., 1997. Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added α-alumina, and sol–gel precursors. Trans. Br. Ceram. Soc. 96, 181–187.

Sainz, M.A., Serrano, F.J., Bastida, J., Caballero, A., 1997. Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite. J. Eur. Ceram. Soc. 17, 1277–1284.

Schneider, H., Komarneni, S., 2006. Mullite. John Wiley & Sons.

Schneider, H., Okada, K., Pask, J., 1994. Mullite and Mullite Ceramics. John Wiley.

Soro, N., Aldon, L., Fourcade, J.O., Jumas, J.C., Laval, J.P., Blanchart, P., 2003. Role of iron in mullite formation from kaolins by Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement. J. Am. Ceram. Soc. 86, 129–134.

Traore, K., Kabre, T.S., Blanchart, P., 2003. Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix. Ceram. Int. 29, 377–383.

Viswabaskaran, V., Gnanam, F.D., Balasubramanian, M., 2002. Mullitisation behaviour of south Indian clays. Ceram. Int. 28, 557–564.

Viswabaskaran, V., Gnanam, F.D., Balasubramanian, M., 2003a. Mullitisation behaviour of calcined clay–alumina mixtures. Ceram. Int. 29, 561–571.

Viswabaskaran, V., Gnanam, F.D., Balasubramanian, M., 2003b. Effect of MgO, $Y_{2>}O_3$ and boehmite additives on the sintering behaviour of mullite formed from kaolinite-reactive alumina. J. Mater. Process. Technol. 142, 275–281.

Viswabaskaran, V., Gnanam, F.D., Balasubramanian, M., 2004. Mullite from clay-reactive Alumina for insulating substrate application. Appl. Clay Sci. 25, 29–35.

Yung-Feng, Chen., Wang, M.C., Hon, M.H., 2004a. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 24, 2389–2397.

Yung-Feng, Chen., Chang, Y.H., Wang, M.C., 2004b. Effects of Al_2O_3 addition on the phases, flow characteristics and morphology of the porous kaolin ceramics. Mater. Sci. Eng., A 373, 221–228.

Differential thermal analysis of mullite formation from Algerian kaolin

F. Sahnoune[1], M. Chegaar[1], N. Saheb*[2], P. Goeuriot[3] and F. Valdivieso[3]

In the present work, the kinetics of mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) formation from Algerian kaolin was investigated using differential thermal analysis (DTA). The raw kaolin was wet ball milled for 5 h followed by attrition milling for 1 h. Differential thermal and thermogravimetric (DTA/TG) experiments were carried out on samples between room temperature and 1350°C at heating rates of 5, 10, 20 and 40°C min^{-1}. The temperature of mullite crystallisation was found to be ~1005°C. The activation energies measured from isothermal and non-isothermal treatments were around 1290 and 1260 kJ mol^{-1} respectively. The growth morphology parameters *n* (Avrami parameter which indicates the crystallisation mode) and *m* (a numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth) were found to be almost equal to 1·5. Analysis of the results showed that bulk nucleation was dominant in mullite crystallisation followed by three-dimensional growth of mullite crystals with polyhedron-like morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

Keywords: Mullite, Kaolin, Kinetics of formation, Ceramics, Differential thermal analysis

Introduction

Mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$), a stable compound in the Al_2O_3–SiO_2 system,[1] is usually prepared through many methods such as sintering,[2] sol–gel,[3] co-precipitation,[4] hydrothermal,[5] flash combustion[6] and chemical vapour deposition.[7] However, synthesis of mullite from clay[8–13] remained an economical way to prepare mullite with desired properties.[14] Recently, there have been renewed interest in the synthesis of mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) from kaolin for the purpose of further understanding in the preparation of technical ceramics for functional and structural applications.[15] Raw kaolin from different countries such as Malaysia,[16–18] France,[19] Japan,[20] Burkina-Faso,[21] Georgia,[22] or commercial kaolin supplied by international suppliers such as clay minerals society of the university of Missouri,[23] Caobar SA Spain,[24] Engelhard CO Ltd, USA,[25] were used in the production of mullite.

It is well known that kaolin undergoes a series of reactions and finally forms mullite. The rate of mullite formation depends on the temperature of the reaction.[8–13] Many studies were reported on the kinetics of mullite formation from kaolin ceramics,[19,15,26] aluminium silicate glass fibre,[27] porcelain stoneware,[28] mixture of raw wastes with high contents of silica and aluminium hydroxides.[29]

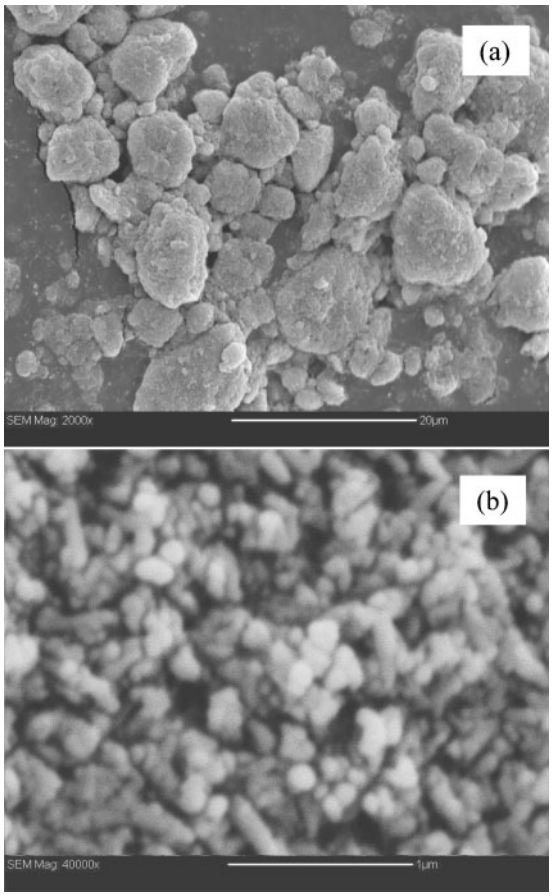
Chen and co-workers[15] in their investigation on phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics reported that the non-isothermal activation energy of mullite crystallisation was 1182·3 kJ mol^{-1}, the growth morphology parameters *n* and *m* were ~2·0,[15] and the activation energy for secondary mullite formation was 454·6 kJ mol^{-1}.[26] They concluded that the bulk nucleation was dominant in mullitisation and the crystal growth was controlled by diffusion. Romero and co-workers[28] investigated the growth of mullite in a porcelain stoneware body and reported isothermal and non-isothermal activation energies of 599 and 622 kJ mol^{-1} respectively. Also they found that growth morphology parameters *n* and *m* were ~1·5 and showed that bulk nucleation is dominant in mullite crystallisation followed by three-dimensional (3D) growth of mullite crystals with polyhedron-like morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei. Mullitisation kinetics from silica and alumina rich wastes was studied by Vieira and co-workers[29] using differential dilatometry. They reported non-isothermal activation energies of 431 and 454 kJ mol^{-1} for formation of primary and secondary mullite respectively.

The temperature of mullite formation, activation energies and growth morphology parameters were found to depend on the type of raw material used for mullite synthesis. Furthermore, for the same raw material such as kaolin, some discrepancies were reported,[15] this was attributed to different chemical composition or particle size distribution due to different raw material sources. In previous investigation,[30,31] the authors investigated mullite formation through reaction sintering Algerian kaolin and pure Al_2O_3 and the effect of MgO addition on the sintering behaviour. The objective of the present

[1]Department of Physics, Ferhat Abbas University, 19000, Setif, Algeria
[2]Department of Mechanical Engineering, King Fahd University of Petroleum and Minerals (KFUPM), 31261, Saudi Arabia
[3]Department of Special Ceramics, ENSM, 158, cours Fauriel 42023 Saint-Étienne cedex 2, France

*Corresponding author, email nouari@kfupm.edu.sa

© 2008 Institute of Materials, Minerals and Mining
Published by Maney on behalf of the Institute
Received 13 March 2007; accepted 27 March 2007
DOI 10.1179/174367607X228007

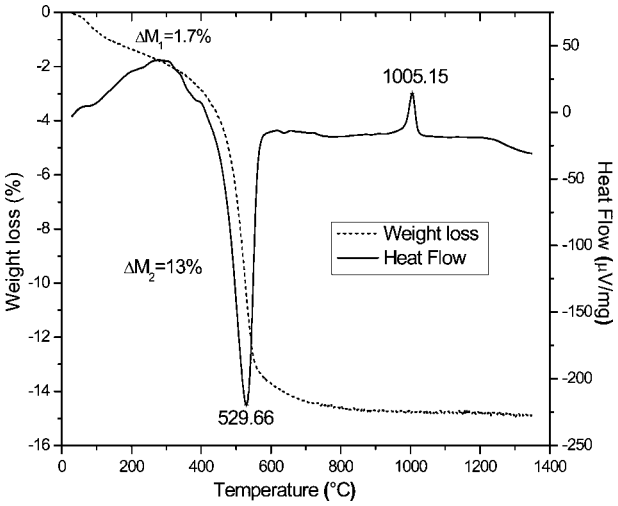


1 Images (SEM) of kaolin powder *a* ball milled 5 h and *b* attrition milled for 1 h

study is to investigate the kinetics of mullite formation from Algerian kaolin and evaluate the temperature of formation, activation energies and growth morphology parameters.

Materials and experimental procedure

Raw kaolin (DD3, from Guelma, Algeria) was used in this investigation. Its chemical composition determined by X-ray fluorescence (XRF) is $44{\cdot}40Al_2O_3$–$53{\cdot}05SiO_2$–$1{\cdot}54MnO$–$0{\cdot}03P_2O_5$–$0{\cdot}02SO_3$–$0{\cdot}02K_2O$–$0{\cdot}13Co_3O_4$–$0{\cdot}09NiO$–$0{\cdot}08ZnO$–$0{\cdot}37As_2O_3$–$0{\cdot}17CaO$–$0{\cdot}06Fe_2O_3$ (wt-%), and more information is reported elsewhere.[30] The raw kaolin was wet milled in planetary ball mill with alumina grinding media for 5 h then attrition milled for 1 h using ZrO_2 balls (diameter of 1·2 mm) at a speed of 1250 rev min^{-1}. The slurry was dried at 150°C, powdered and sieved through a 163 μm mesh. Differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TG) was performed on the samples in a SETARAM Labsys thermal analyser. The samples were heated from room temperature up to 1350°C at heating rates of 5, 10, 20 and 40°C min^{-1}. The DTA scans were conducted in flowing air using platinum crucibles. The morphology of powders was characterised by means of a JEOL scanning electron microscope (SEM) model JMS 6400. Phases present and their transformations were characterised using a Bruker X-ray diffractometer model D8 (Cu K_α radiation and a Ni filter) operated at 40 kV and 40 mA. The scanning rate was $0{\cdot}3^\circ$ min^{-1}.



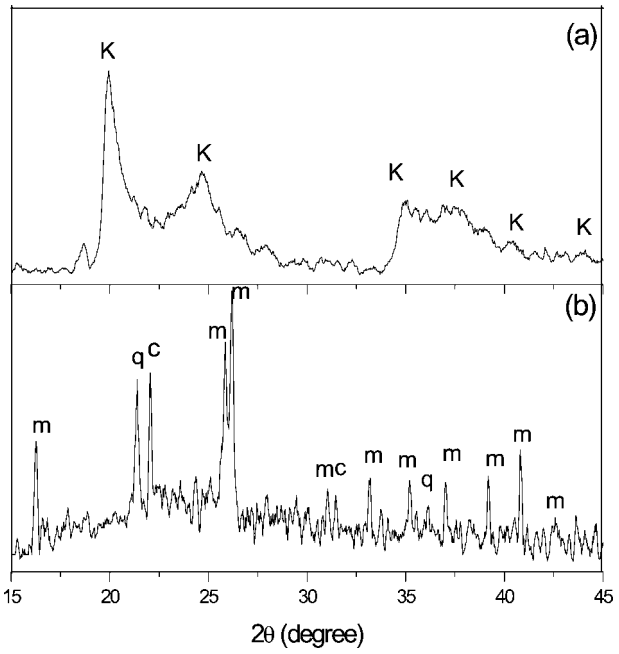
2 Differential thermal and thermogravimetric analysis curves of kaolin powder heated at 20°C min^{-1}

Results and discussion

Scanning electron micrographs of kaolin powder ball milled for 5 h are shown in Fig. 1. As it can be clearly seen, the powder has large particle size distribution and small particles were agglomerated and formed large particles (Fig. 1*a*). This is due to the fact that, the ball milling technique[32,33] involves repeated welding, fracturing and rewelding of powder particles. However, attrition milling for 1 h (Fig. 1*b*) resulted in the break down of the agglomerates leading to small particles with almost spherical shape. These parameters (small particle size and spherical shape) play an important role in the compaction and sintering of the powder through reduction of sintering time and sintering temperature.

Figure 2 shows DTA/TG curves of kaolin powder heated from room temperature to 1350°C at a heating rate of 20°C min^{-1}. A two step weight loss is observed on the TG curve. The weight loss in the first step (about 1·7 wt-%) is due to the evaporation of adsorbed water. The weight loss in the second step ($\sim$13 wt-%) is due to the dehydroxylation of kaolin and the formation of metakaolin, this corresponds with the endothermic peak at 530°C seen on the DTA curve. The weight loss remained unchanged with heating above 800°C. The exothermic peak at 1005°C corresponds to the formation of primary mullite. This is in good agreement with the value of 1006·5°C reported by Chen and coworkers.[15] Also, it is close to the value of 980°C reported by Pask and Tomsia.[22] The difference between temperatures of mullite formation was attributed to different chemical composition and particles size distribution of the starting kaolin.[15]

Figure 3*a* shows XRD spectrum of raw kaolin, only kaolin peaks are present. Figure 3*b* shows XRD spectrum of kaolin sintered at 1300°C for 4 h, peaks corresponding to mullite, quartz and cristobalite phases are present. As a result of heating, kaolin has transformed to metakaolin and finally to mullite. Also, the remaining SiO_2 has transformed to a crystalline phase compared to its non-crystalline state during the first stage of mullite formation.[10,15–18] However, after 4 h of sintering the quartz remains present because the energy is not sufficient for its complete transformation.



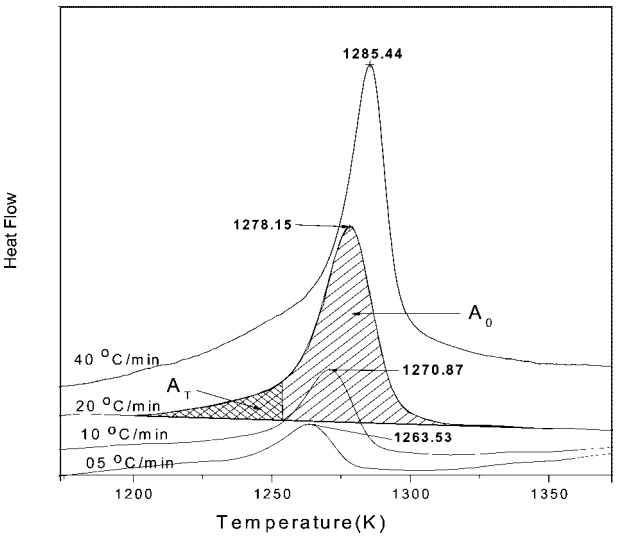
3 X-ray diffraction spectra of *a* raw kaolin, *b* kaolin sintered at 1300°C for 4 h: k – kaolin, q – Quartz, c – Cristobalite, m – Mullite

Differential thermal analysis curves for kaolin heated at different heating rates are presented in Fig. 4. It can be seen that the temperature of the maximum of the exothermic peak position, T_p, shifts to higher temperature from 1263 to 1285 K, as the heating rate increases from 5 to 40°C min^{-1}.

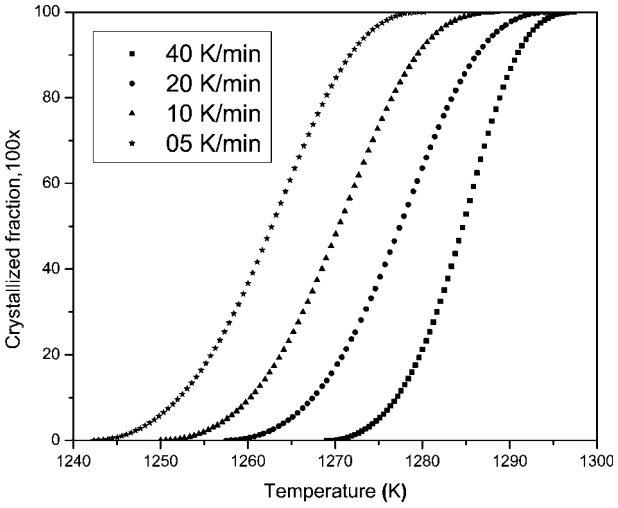
Figure 5 shows the variation of the crystallised fraction of mullite with temperature under different heating rates. The crystallised fraction x was determined from the DTA results (Fig. 4) by the ratio of the area of the exothermic peak in the DTA curve at temperature $T(A_T)$ and the total area under the peak (A_0).

Figure 6 shows the rate of mullite formation with time for different heating rates. It is clearly seen that, the rate of crystallisation increases with increasing heating rate.

The crystallised fraction of mullite under isothermal condition was evaluated using the Johnson–Mehl–Avrami



4 Differential thermal analysis curves for kaolin heated at different heating rates



5 Variation of crystallised fraction of mullite with temperature for kaolin powder under different heating rates

(JMA) theory[28,34]

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

where x is the volume fraction crystallised versus time t, n is the Avrami exponent and k is the reaction rate constant, given by the Arrhenian type equation

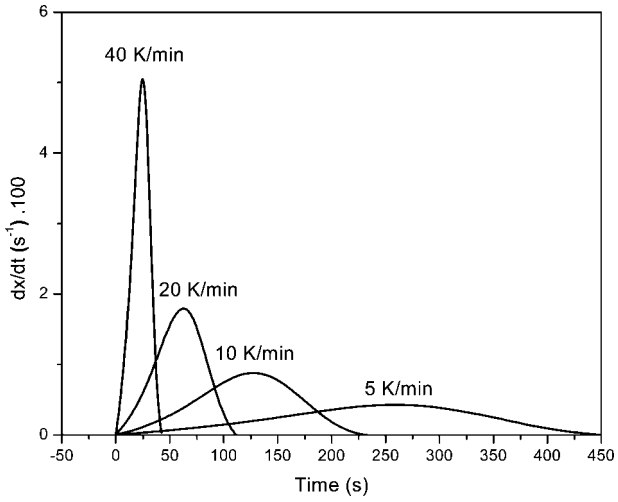
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

where k_0 is the frequency factor, E is the apparent activation energy, R is the ideal gas constant and T is the isothermal temperature in Kelvin.

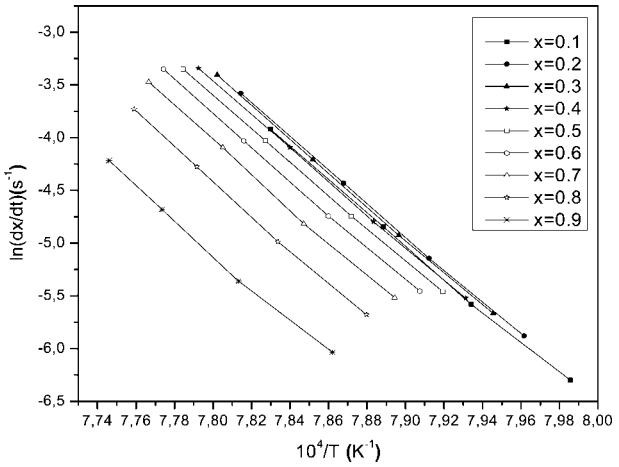
Equations (1) and (2) lead to[28]

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left[k_0 n\,(-\ln(1-x)^{\frac{n-1}{n}}\,(1-x)\right] - \frac{E}{RT}$$
$$= \ln[k_0 f(x)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

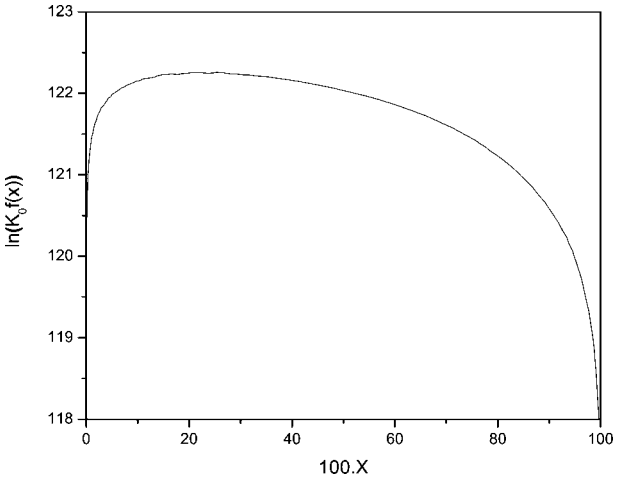
Ligero *et al.*[35] proposed a mathematical method through non-isothermal techniques. If the authors select the same value of x in every experiment at different heating rates and plot for a given x, the function ln (dx/dt) versus $1/T$, according to Refs. 28 and 35 the activation energy can



6 Rate of mullite formation at different heating rates



7 Plot of ln (dx/dt) versus 1/T at same value of crystallised fraction x from experiments at different heating rates



8 Plot of ln [k_0 $f(x)$] versus crystallisation fraction x for kaolin powder heated at heating rate of 20°C min^{-1}

be deduced from the slope of equation (3). Figure 7 shows that the plot of ln (dx/dt) versus 1/T at the same value of crystallised fraction, x, at different heating rates, is linear. The activation energy E for different crystallised fraction, which were calculated by the average of the slopes of the lines (equation (3)) are listed in Table 1. The correlation coefficient r is greater than 0·99 for the different x values. The average activation energy of mullite crystallisation in kaolin powder is 1290 ± 13 kJ mol^{-1}.

Knowing the activation energy, the value of ln [k_0 $f(x)$] is calculated for different heating rates and plotted versus crystallisation fraction x. Figure 8 shows the results for kaolin powder heated at a heating rate of 20°C min^{-1}. Similar curves were obtained for the other heating rates.

The Avrami parameter which indicates the crystallisation mode, n, was determined by the selection of many pairs of x_1 and x_2 that satisfied the condition ln [k_0 $f(x_1)$]=ln [k_0 $f(x_2)$] and using equation (3), the following equation is derived[28]

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_1)/\ln(1-x_2)]}{\ln[(1-x_1)\ln(1-x_1)/(1-x_2)\ln(1-x_2)]} \quad (4)$$

The average values of n for each heating rate are listed in Table 2 and the average Avrami parameter is 1·33. This value is close to 1·5, which suggests, that the crystallisation process of mullite in metakaolinite should be controlled by a diffusion growth.[15,28,34]

The morphology of the crystal growth can be obtained from the ratio of times for two fixed degrees of transformation.[28,34] A convenient representative index is the ratio of times for 75 and 25% transformation in such a way that $2{\cdot}20 \leqslant t_{0{\cdot}75}/t_{0{\cdot}25} \leqslant 4{\cdot}82$ for one-dimensional growth (needles), $1{\cdot}69 \leqslant t_{0{\cdot}75}/t_{0{\cdot}25} \leqslant 2{\cdot}20$ for two-dimensional growth (plates) and $1{\cdot}48 \leqslant t_{0{\cdot}75}/t_{0{\cdot}25} \leqslant 1{\cdot}69$ for 3D growth (polyhedron).[36]

The average values of $t_{0{\cdot}75}/t_{0{\cdot}25}$ for each heating rate are listed in Table 2. The average value is 1·68 for all the heating rates. This suggests a 3D growth of mullite crystals. However, it can be seen that the shape of mullite crystals is very dependent on the heating rate, going from a two-dimensional growth for low heating rate (5°C min^{-1}) to a 3D growth when the heating rate increases from 10°C min^{-1}.

For a non-isothermal DTA experiment, the temperature is changed linearly with time at a known scan rate ϕ (=dT/dt). According to Kissinger method[28]

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (5)$$

where T_p is the temperature at the maximum of crystallisation peak and ϕ is the DTA heating rate. A plot of $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$ versus $1/T_p$ should be a straight line, whose slope yields the activation energy for crystallisation E.

Matusita and coworkers[37–39] modified the Kissinger equation as

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE}{RT_p} + C \quad (6)$$

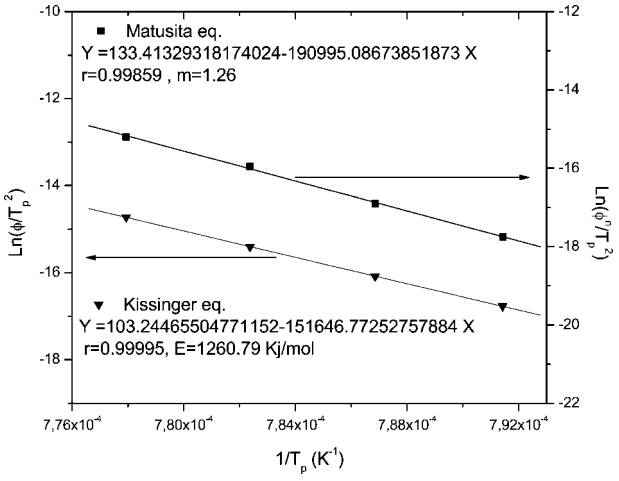
where n is the Avrami parameter which indicates the crystallisation mode and m is a numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth.

Table 1 Values of activation energy E and correlation coefficient for different crystallised fractions

x	r	E, kJ mol^{-1}
0·1	0·99903	1278
0·2	0·99972	1283
0·3	0·99969	1291
0·4	0·99979	1300
0·5	0·99978	1292
0·6	0·99957	1293
0·7	0·99913	1303
0·8	0·99920	1297
0·9	0·99709	1277

Table 2 Values of Avrami parameter n and $t_{0{\cdot}75}/t_{0{\cdot}25}$ values for different heating rates

Heating rate, °C min^{-1}	n	$t_{0{\cdot}75}/t_{0{\cdot}25}$
5	1·28	1·797
10	1·34	1·685
20	1·35	1·667
40	1·33	1·605



9 Plots of ln $[\phi/(T_p)^2]$ and ln $[\phi^n/(T_p)^2]$ versus $1/T_p$ according to Kissinger and Matusita equations respectively

Figure 9 shows the plots of ln $[\phi/(T_p)^2]$ and ln $[\phi^n/(T_p)^2]$ versus $1/T_p$ (rate of transformation is maximum at the DTA curve peak, then $T=T_p$) according to Kissinger and Matusita equations respectively.[37–39] The activation energy calculated from the slope of the equation (5) (Kissinger method) is 1260·80 kJ mol^{-1}. This is in good agreement with that of 1290 kJ mol^{-1} estimated by the Ligero *et al.* method as shown above. According to Matusita equation (equation (6)), the value of the parameter m is 1·26 for mullite formation in kaolin powder. The Avrami parameter n and the numerical factor m are both close to 1·5. This is an indication of a 3D growth of mullite crystals with polyhedron-like morphology.[34] These results also indicate that the bulk nucleation is the dominant mechanism in mullite crystallisation and the crystal growth is controlled by diffusion from a constant number of nuclei as is usual in mullite ceramics.[40]

Conclusions

From the present investigation the authors concluded the following.

1. The temperature of mullite crystallisation in the kaolin powder was found to be $\sim$1005°C.

2. The activation energies of mullite crystallisation calculated using Ligero method (isothermal method using non-isothermal data) and Kissinger method (non-isothermal) were 1290 and 1260 kJ mol^{-1} respectively.

3. Growth morphology parameters n and m were found to be almost equal to 1·5.

4. Bulk nucleation was dominant in mullite crystallisation followed by 3D growth of mullite crystals with polyhedron-like morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

References

1. H. Schneider and S. Komarneni: 'Mullite'; 2006, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
2. M. D. Sacks, H. Lee and J. A. Pask: in 'Ceramic transaction: mullite and mullite composites', (ed. S. Somiya *et al.*), Vol. 6, 167–208; 1990, Westerville, OH, American Ceramic Society.
3. D. Amutharani and F. D. Gnanam: *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **A264**, 254–261.
4. S. P. Chaudhuri and S. K. Partra: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1997, **96**, 105–111.
5. S. Somiya, M. Yoshimura, M. Suzuki and T. Yanaguchi: in 'Ceramic transaction: mullite and mullite matrix composites', (ed. S. Somiya *et al.*), Vol. 6, 287–317; 1990, Westerville, OH, American Ceramic Society.
6. R. Gopi Chandran, B. K. Chandrashekar, C. Ganguly and K. C. Patil: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**, 843–849.
7. Y. Hirata, I. A. Aksay, S. Hori and H. Kaji: in 'Ceramic transaction: mullite and mullite matrix composites', (ed. S. Somiya *et al.*), Vol. 6, 323–338; 1990, Westerville, OH, American Ceramic Society.
8. V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam and M. Balasubramanian: *J. Mater. Proce. Technol.*, 2003, **142**, 275–281.
9. A. K. Chakraborthy and D. K. Ghosh: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, **61**, 170–173.
10. K.C. Liu and G. Thomas: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**, 545–555.
11. H. R. Rezaie, W. M. Rainforth and W. E. Lee: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1997, **96**, 181–187.
12. V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam and M. Balasubramanian: *Ceram. Int.*, 2002, **28**, 557–564.
13. V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam and M. Balasubramanian: *Appl. Clay Sci.*, 2004, **25**, 29– 35.
14. M. A. Sainz, F. J. Serrano, J. Bastida and A. Caballero: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**, 1277–1284.
15. Y. F. Chen, M. C. Wang and M. H. Hon: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 2389–2397.
16. C. Y. Chen, G. S. Lan and W. H. Tuan: *Ceram. Int.*, 2000, **26**, 715–720.
17. C. Y. Chen, G. S. Lan and W. H. Tuan: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 2519–2525.
18. Y. F. Chen, Y. H. Chang and M. C. Wang: *Mate. Sci. Eng. A*, 2004, **373**, 221–228.
19. O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet and P. Blanchart: *Ceram. Inter.*, 2001, **27**, 517–522.
20. K. Okada, N. Otsuka and J. Ossaka: *J. Am. Ceram. Soc*, 1986, **69**, (10), 251–253.
21. K. Traore, T. S. Kabre and P. Blanchart: *Ceram. Int.*, 2003, **29**, 377–383.
22. J. A. Pask and A. P. Tomsia: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, (10), 2367–2373.
23. N. Soro, L. Aldon and J. O. Fourcade: *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**, 129–134.
24. M. A. Sainz, F. J. Serrano and J. M. Amigo: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 403–412.
25. M. Nikaido, Y. Yoshizawa and F. Saito: *J. Chem. Eng. Jpn*, 1996, **29**, 456–463.
26. Y. F. Chen, M. C. Wang and Y. H. Chang: *Scr. Mater.*, 2004, **51**, 231–235.
27. P. Wei and L. Rongti: *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **A271**, 298–305.
28. M. Romero, J. Martín-Márquez and J. Ma. Rincón: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 1647–1652.
29. S. C. Vieira, A. S. Ramos and M. T. Vieira : *Ceram. Int.*, 2007, **33**, 59–66.
30. M. Heraiz, A. Merrouche and N. Saheb: *Adv. Appl. Ceram.*, 2006, **105**, 285–290.
31. F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot and F. Valdivieso: *Appl. Clay Sci.*, 2007, doi 10.1016/j.clay.2007.04.013
32. M. S. El-Eskandarany: 'Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials'; 2001, New York, William Andrew.
33. L. Lu and M. O. Lai: 'Mechanical alloying'; 1998, Boston, Kluwer Academic.
34. K. Matusita, K. Miura and T. Komatsu: *Thermochim. Act.*, 1985, **88**, 283–288.
35. R. A. Ligero, J. Vazques, M. Casas-Ruiz and R. Jiménez-Garay: *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**, 211–215.
36. A. L. Campos, N. T. Silva, F. C. L. Melo, M. A. S. Oliveira and G. P. Thim: *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **304**, 19–24.
37. K. Matusita, S. Sakka and Y. Matsui: *J. Mater. Sci.*, 1975, **10**, 961–966.
38. K. Matusita and S. Sakka: *Phys. Chem. Glasses*, 1979, **20**, 81–84.
39. K. Matusita and S. Sakka: *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, 38–39, 741–746.
40. H. Schneider, K. Okada and J. A. Pask: 'Mullite and mullite ceramics'; 1994, Chichester, Wiley.

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو تحضير و دراسة الميليت و المركب ميليت-زركونا و هذا باستعمال الكاولان المحلية كمادة أساسية في التصنيع. الإشكالية التي طرحت هي كيف نخفض من درجة حرارة التلبيد، و كحل لذلك و استنادا إلى معرفة أهمية المساحة الفعالة للتفاعل بين الحبيبات في تخفيض طاقة التفاعل صغرنا في البعد الحبيبي إلى أبعد الحدود و هذا باستعمال التقنيات الحديثة في عملية السحق. و لقد توصلنا إلى صناعة عينات عند درجات حرارة منخفضة نسبيا و بخصائص فيزيائية ممتازة. كما تناولنا بالتحليل كل التحولات الطورية بين المكونات الأساسية و هذا بدلالة درجة الحرارة و الزمن، و من خلال معالجة منحنيات التحول الحراري أمكننا حساب طاقة التفاعل لتكوين الميليت و كذا معرفة ميكانيزم النمو الحبيبي له. كما تم دراسة تأثير كل من درجة الحرارة و الزمن و تركيز أكسيد الزركونيوم على الرفع من الكتلة الحجمية و نقصان نسبة الفراغات المفتوحة و المغلقة. و في الأخير تمت دراسة العينات ماكروسكوبيا و بينا تأثير العوامل المختلفة في التصنيع على الخصائص الفيزيائية.

كلمات مفتاحية: تحضير، دراسة الخصائص، الكاولان، الألومين، الزركونا، تلبيد، مركب الميليت-زركونا، الخصائص الفيزيائية.

Resumé :

Le but de ce travail est la préparation du mullite et du composite mullite-zirconia et l'étude de leurs propriétés physiques en utilisant comme matière première le kaolin algérien. Le problème posé est comment réduire la température du frittage. Pour le résoudre, on a réduit la taille des grains jusqu'à quelques dizaines de nanomètres en utilisant de nouvelles techniques de broyage. On a réussi à élaborer des échantillons d'excellentes propriétés physiques à de faibles températures. On a aussi étudié les transformations de phases du kaolin et du kaolin-alumina en fonction de la température et du temps. A partir des courbes des traitements thermiques, on a calculé l'énergie de formation du mullite primaire et identifié le mécanisme de formation et de croissance du mullite. On a aussi étudié l'effet de la température et du temps du frittage ainsi que la concentration du zirconia sur la densité et la diminution des pores ouverts et fermés. En fin on a étudié l'effet des paramètres de frittage sur la microstructure et les Propriétés physiques.

Mots clés : Elaboration, Caractérisation, Kaolin, Alumina, Zirconia, Frittage, Mullite-Zirconia composites, Propriétés physiques.

Abstract :

The aim of this thesis is the preparation of the mullite and the mullite –zirconia composite and the analysis of their physical properties using an Algerian kaolin as initial matter. The faced problem is how to decrease the sintring temperature. To resolve the problem we have reduced the particles size till few nanometers using new milling techniques. We have elaborated samples with excellent physical properties within low temperatures. We have analysed phases transformations of the kaolin and the kaolin-alumina versus temperature and time. Using the thermal treatments plots, we have calculated the formation energy and identified the mecanism of formation and growth of mullite. We have also dealt with the effect of temperature and time of sintering and concentration of zirconia on the density and the decrease of the rate of the open and closed pores. At the end we have studied the effects of sintering parameters on the microstructure and the Physical properties.

Key words: Elaboration, Characterization, Kaolin, Alumina, Zirconia, Sintering, Mullite-Zirconia composites, Physical properties.