

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة محمد خيضر بسكرة

قسم علوم المادة



كلية العلوم الدقيقة و  
علوم الطبيعة و الحياة

الرقم التسلسلي: .....

رقم التسجيل: .....

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه علوم في الفيزياء

تخصص: المواد المعدنية و اللامعدنية

العنوان

آلية التحولات الطورية و التليد لمواد خزفية قاعدتها الصلصال  
المحلي المسيلة و الكاولان (DD1) قالمة

من إعداد:

بديار ليلي

تاريخ المناقشة: 28/ 06/ 2021

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة:

اللقب و الاسم	الرتبة العلمية	المؤسسة	الصفة
عطاف عبد الله	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد خيضر بسكرة	رئيسا
سحنون فوضيل	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف المسيلة	مشرفا مقرا
حرايز مناد	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف المسيلة	مشرفا مساعدا
سلطاني محمد توفيق	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد خيضر بسكرة	ممتحننا
فاطمي مسعود	أستاذ التعليم العالي	جامعة فرحات عباس سطيف	ممتحننا

## الإهداء

أحمد الله عز وجل وأشكره الذي أنار لي طريق العلم ومنحني القدرة والصبر ووفقني  
في إنجاز هذا العمل المتواضع الذي أهديته:

إلى من كان مصدر قوتي و سندي و عطائي إلى من كان رمزاً لحياتي أبي أطلال الله  
في عمره

إلى منيح حياتي وأملي ، إلى من أنارت لي الطريق بحنانها و حبها يا أغلى و أعز الناس  
أمي أطلال الله في عمرها.

إلى كل معلمي و أساتذتي عبر كل المراحل التعليمية، أنحني أمامكم لأقول لكم جميعاً  
شكراً.

إلى رفيق دربي و شريك حياتي، إلى من كان لي سنداً بعد أبي شكراً على تفهمه و  
تسامحه زوجي الغالي.

إلى قوة عيني أجمل و أروع ما منحني الله، نبض قلبي و نور حياتي، ولدائي سيفد  
الدين و جميلة.

إلى سندي و قوتي و ملاذي بعد الله إلى من علموني معنى الحياة إلى الذين أظهروا  
إلي ما هو أجمل من الحياة .... اخوتي.

إلى من و جدت فيهم نعمة الاخوة ، إلى من كانوا عوناً وسدناً لي في هذا البحث إلى  
أصدقائي و زملائي.

إلى من اعتبرهما بمثابة أمي و أبي وإلى كل عائلة زوجي حفظهم الله.

## تشكرات

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

أتقدم بجزيل الشكر والتقدير للأستاذ سحنون فوضيل أستاذ بقسم الفيزياء - كلية  
العلوم بجامعة المسيلة على اقتراحه و إشرافه على هذا البحث، و كذا مساهمته  
في إنجازه و كذا نصائحه و إرشاداته القيمة، و كذلك أتقدم بشكري الجزيل إلى  
الأستاذ حرايز مناد أستاذ بقسم الفيزياء- كلية العلوم بجامعة المسيلة على تتبعه  
المستمر لنا طيلة انجاز هذا البحث و كذا نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه  
لنا طيلة مسيرة هذا البحث.

كما أتقدم بشكري الجزيل لأعضاء لجنة المناقشة، بداية بالأستاذ عطاف عبد الله  
عل اهتمامه بالموضوع، و كذا على قبوله وتفضله برئاسة لجنة المناقشة. و أتقدم  
بشكري الجزيل كذلك إلى كل من الأساتذة سلطاني محمد توفيق و فاطمي  
مسعود الأعضاء الممتحنين، و أشكرهم جزيل الشكر على موافقتهم المشاركة في  
لجنة المناقشة.

و لا يفوتني كذلك أن اشكر كل من الأساتذة لعمارة اسماعيل و رداوي جيدة و  
رغدي أمينة على معونتهم و تتبعهم وإرشاداتهم الفعالة، و اشكر فيهم الثقة التي  
وضعوها في طيلة مسيرة هذا البحث، و في الأخير أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل  
من ساهم من قريب أو من بعيد في إنجاز هذا البحث المتواضع.

# الفهرس

01..... مقدمة

## الفصل الأول: دراسة مرجعية حول الخزفيات

### المحور الأول: عموميات حول الخزفيات

05	..... عموميات حول الخزفيات	1.I
05	..... تعريف الخزفيات	1.1.I
05	..... أنواع الخزفيات	2.1.I
05	..... الخزفيات التقليدية	1.2.1.I
05	..... الخزفيات الحديثة	2.2.1.I
06	..... الطبيعة الكيميائية للخزفيات	3.1.I
07	..... خصائص الخزفيات	4.1.I
07	..... الروابط البلورية	1.4.1.I
08	..... الرابطة الأيونية	1.1.4.1.I
08	..... الرابطة التكافؤية	2.1.4.1.I
08	..... الناقلية الكهربائية	2.4.1.I
08	..... الخصائص الميكانيكية	3.4.1.I
09	..... الخصائص الحرارية	4.4.1.I
10	..... تطبيقات الخزفيات	5.1.I
11	..... مراحل تحضير قطعة خزفية	6.1.I
11	..... تحضير المواد الأولية	1.6.1.I
11	..... تهيئة المسحوق	2.6.1.I
12	..... التشكيل	3.6.1.I
12	..... التلييد	4.6.1.I

## المحور الثاني: دراسة عامة لبعض المواد الخزفية

15	.....الصلصال	2.I
15	.....تعريف الصلصال	1.2.I
15	.....البنية البلورية للصلصال	2.2.I
16	.....تصنيف المواد الصلصالية	3.2.I
18	.....مجموعة الكاولان	1.3.2.I
19	.....مجموعة الايليت	2.3.2.I
19	.....مجموعة الكلوريت	3.3.2.I
20	.....مجموعة السمكتيت	4.3.2.I
21	.....مجموعة الفيرميكوليت	5.3.2.I
21	.....التراكيب الكيميائية لأهم أنواع المواد الصلصالية	4.2.I
22	.....خصائص الصلصال	5.2.I
22	.....خاصية الانتفاخ	1.5.2.I
23	.....خاصية الامتزاز	2.5.2.I
23	.....خاصية الامتصاص	3.5.2.I
23	.....خاصية التبادل الأيوني	4.5.2.I
23	.....خاصية التبادل الكاتيوني	5.5.2.I
24	.....استخدام الصلصال في صناعة الخزفيات	6.2.I
25	.....السيليس	7.2.I
26	.....التحولات الطورية للسيليس	1.7.2.I
27	.....المراجع	

## الفصل الثاني: التلييد و آليات التحولات الطورية

31	.....التلييد	1.II
31	.....تعريف التلييد	1.1.II
31	.....المراحل المتبعة في التلييد	2.1.II
32	.....المرحلة الابتدائية	1.2.1.II

32	.....المرحلة المتوسطة	2.2.1.II
32	.....المرحلة النهائية	3.2.1.II
34	.....آليات التلييد	3.1.II
34	.....أنواع التلييد	4.1.II
34	.....التلييد الطبيعي	1.4.1.II
34	.....التلييد تحت الشحن	2.4.1.II
34	.....التلييد التفاعلي	3.4.1.II
35	.....التلييد في الحالة الصلبة	4.4.1.II
37	.....التلييد بوجود الطور السائل	5.4.1.II
38	.....تنشيط التلييد	5.1.II
38	.....القوى المحركة لعملية التلييد	6.1.II
39	.....الطاقة السطحية	1.6.1.II
39	.....السطوح المنحنية	2.6.1.II
40	.....القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية	3.6.1.II
41	.....آليات التحولات الطورية و القوانين الحركية	2.II
41	.....التنوي	1.2.II
42	.....النمو	2.2.II
44	.....طاقة التنشيط ومعامل أفرمي	3.2.II
44	.....ثبوت درجة حرارة المعالجة	1.3.2.II
46	.....عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة	2.3.2.II
48	.....المراجع	

### الفصل الثالث: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

51	.....المواد الأولية المستعملة	1.III
51	.....صناعة العينات	2.III
52	.....المعالجة الحرارية للعينات بواسطة الفرن الكهربائي	3.III
52	.....المعالجة الحرارية للمساحيق بواسطة جهاز TG و DTA	4.III
53	.....التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية	5.III

54	التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR.....	6.III
56	دراسة البنية المجهرية.....	7.III
56	اختبار الانحناء ذو ثلاث نقاط.....	8.III
58	التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي النسبي التفاضلي.....	9.III

## الفصل الرابع: النتائج التجريبية ومناقشتها

### المحور الأول: تحليل المواد الأولية

61	تحلل المواد الأولية.....	1.IV
61	تحليل الصلصال.....	1.1.IV
61	التحليل الكيميائي.....	1.1.1.IV
62	التحليل المعدني.....	2.1.1.IV
62	التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية.....	1.2.1.1.IV
63	التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....	2.2.1.1.IV
64	التحليل الفيزيائي.....	3.1.1.IV
64	البنية المرفولوجية (المجهرية).....	1.3.1.1.IV
66	المعالجة الحرارية للصلصال.....	2.1.IV
66	الدراسة المعدنية.....	1.2.1.IV
66	التحليل بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي.....	1.1.2.1.IV
67	التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....	2.1.2.1.IV
70	التحليل بواسطة جهاز الأشعة السينية.....	3.1.2.1.IV
71	التحليل الحراري بواسطة DTA/TG.....	4.1.2.1.IV
73	التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح للصلصال الملبد.....	5.1.2.1.IV
76	دراسة الخصائص الميكانيكية و الحرارية.....	3.1.IV
76	الخصائص الميكانيكية.....	1.3.1.IV
80	معامل التمدد الحراري الخطي.....	2.3.1.IV

## الدراسة الحرارية

## المحور الثاني:

84	.....الدراسة الحرارية	2.IV
84	.....حالة عدم ثبوت درجة الحرارة	1.2.IV
84	.....حساب المعاملات الحرارية لتحول الكوارتز	1.1.2.IV
90	.....حساب معاملات آلية التلييد	2.1.2.IV
96	.....حالة ثبوت درجة الحرارة	2.2.IV
96	.....حساب المعاملات الحرارية لتحول الكوارتز	1.2.2.IV
100	.....حساب معاملات آلية التلييد	2.2.2.IV
110	.....المراجع	
112	.....الخلاصة العامة	



## مقدمة

يعتبر الصلصال من المواد الاولية المتوفرة في الطبيعة بكميات كبيرة، و بفضل خواصه المتميزة فقد أستخدم منذ العصور القديمة كمادة مزيلة للزيوت النباتية و للعلاج، و قبل اكتشاف الصابون أستعمل في تنظيف الصوف، كما أستعمل في صناعة مواد البناء و حفر الابار و العوازل الحرارية و الكهربائية، بالإضافة إلى المستحضرات الصيدلانية.

و تمتاز المواد الصلصالية بخصائص فيزيائية و كيميائية تميزها عن المعادن و المركبات المعدنية، و هذه الخصائص هي التي تحدد لنا مجالات استعمالها في الصناعة، وهي ذات أهمية كبيرة خصوصا في المجال الصناعي، و من أهم هذه الخصائص نذكر منها: درجة الذوبان العالية فلكثير من المواد الحرارية تفوق  $2000^{\circ}\text{C}$  ، و معامل تمددها الطولي ضعيف جدا و قوة تحملها العالية سواء للضغط أو الشد أو الخدش في درجات الحرارة العادية والمرتفعة و معاملاتها الميكانيكية الجيدة، بالإضافة إلى المميزات السابقة فهناك مميزات أخرى أهلتها لاحتلال مكانة في التصنيع (طوب أفران تحضير و صناعة المعادن و الإسمنت و المصانع النووية، مساند لكثير من الأجهزة الالكترونية، عوازل كهربائية في تثبيت أسلاك الكهرباء ذات الضغط العالي) و من بين هذه المميزات الوفرة في الطبيعة و النقاوة العالية العالية والإستقرار الكيميائي بتغير الظروف الفيزيائية و الكيميائية و معامل عزلها الجيد للكهرباء، و ناقليتها الضعيفة للحرارة. و من أهم المواد الشائعة الاستعمال، أكسيد الألمنيوم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) و أكسيد المغنيزيوم ( $\text{ZrO}_2$ ) و الميليت.

و يندرج بحثنا في محاولة جادة لدراسة الخصائص الفيزيائية و الحرارية و الميكانيكية للصلصال المستعمل في صناعة آجر البناء، حيث قُسم بحثنا إلى أربعة فصول رئيسية .

و في الفصل الأول و الذي هو عبارة عن دراسة عامة حول الخزفيات، حيث قمنا بتقسيم هذا الفصل إلى محورين ، أين حاولنا في المحور الأول الإحاطة بأهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الخزفية بصفة عامة ، كما تطرقنا في المحور الثاني إلى تعريف المواد الأولية المستعملة و خصائصها و كذلك تحولاتها الممكنة، و في الفصل الثاني فخصص لدراسة عملية التليد و آلياته ، و كذا آليات التحولات الطورية و هذا بثبوت درجة الحرارة و تغييرها.

أما في الفصل الثالث تطرقنا إلى الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة و كذا المواد الأولية المستعملة خلال هذا البحث، و الفصل الأخير فقد خصصناه لعرض النتائج المحصل عليها، حيث عرضنا فيه الدراسة التحليلية للمواد الأولية بواسطة فلورة الأشعة السينية (XRF) و انعراج الأشعة السينية (DRX) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، و كذا دراسة التحولات الطورية بعدة أجهزة منها: مطيافية الأشعة تحت الحمراء ( FTIR ) و الأشعة السينية (DRX) و التمدد الحراري التفاضلي (DL) و كذا التحليل الحراري المسعري و الكتلي (DSC/TG) ، و التأكد من ماهية الأطوار بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء ( FTIR ) و الأشعة السينية (DRX) ، و دراسة البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) ، كما قمنا أيضا بدراسة الخصائص الميكانيكية ( الصلادة HV و معامل التثني  $E_t$  ) للمواد المصنعة ، و أخيرا قمنا بحساب طاقة التنشيط  $E_a$  و معاملات التبلور  $n$  و  $m$  لمعرفة آلية التحول الطوري للكوارتز من  $\alpha$  إلى  $\beta$  و كذا آلية التليد للصلصال و هذا بالاعتماد على نتائج المعالجة الحرارية بمختلف سرع التسخين بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي بثبوت درجة الحرارة و عدم ثبوتها.

# الفصل الأول

## دراسة مرجعية حول الخزفيات

### مدخل

ينقسم الفصل الأول و المخصص للدراسة المرجعية حول الخزفيات الى محورين رئيسيين: المحور الأول تناولنا فيه تعريف الخزفيات و أهم خصائصها الفيزيائية و الكيميائية، كما تطرقنا الى مراحل تحضيرها، أما في المحور الثاني فقد تطرقنا لأهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للصلصال.

# المحور الأول

## عموميات حول الخزفيات

**1.I. عموميات حول الخزفيات****1.1.I. تعريف الخزفيات**

أشتق اسم الخزفيات (السيراميك) من الاسم الإغريقي كيراميكوس (keramo) و الذي يعني المواد المحترقة أو التربة المحترقة، ويعرف من الناحية التقليدية بأنه مواد ذات طبيعة صلصالية أو غضارية و الذي يعطي مع الماء عجينة قابلة للتشكيل تصبح ذات بنية كثيفة وصلبة بعد معالجتها حراريا [1] و هي عبارة عن مواد صلبة تتكون أساسا من مواد غير معدنية و غير عضوية يتم الحصول عليها غالبا بالمعالجة الحرارية [3.2].

**2.1.I. أنواع الخزفيات**

تصنف المواد الخزفية إلى نوعين أساسيين رئيسين هما الخزفيات التقليدية و الخزفيات الحديثة

**1.2.1.I. الخزفيات التقليدية**

تعرف على أنها فن صناعة الفخار و الذي يعتمد على تحويل الصلصال أو الغضار عند مزجه بكمية من الماء الى عجينة سهلة التشكيل، تكون نسبة الطين فيها تتراوح بين 20 و 100% مثل الكاولان و الفيلدسبار و الكوارتز... الخ [4-7].

**2.2.1.I. الخزفيات الحديثة**

تعرف الخزفيات الحديثة على أنها مركبات معدنية أو شبه معدنية ( SiC و BeO و AlN و ZnO....)، و تم اكتشافها بسبب العيوب الموجودة في الخزفيات التقليدية مثل الشقوق و المسامات، و التي أثرت عليها سلبا من الناحية الصناعية، و يتم الحصول على الخزفيات الحديثة في معظم الأحيان عن طريق المعالجة الحرارية أو الكيميائية و نظرا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية و الحرارية و الضوئية و الكهربائية المذهلة، فهي تدخل في الكثير من التطبيقات التكنولوجية المتعددة مثل: الميكانيك و .....الكهرو تقنية و الإلكترونيك و الجراحة و الضوء و الصناعات النووية [8.4-9] كما هو موضح في الجدول (1. I).

الجدول (1.I): أهم المواد الخزفية التقنية و تطبيقاتها [10]

أمثلة	مجال الاستخدام
$Al_2O_3$ , BeO, AlN	الكهرباء (عازل شرائح الكترونية)
BaTiO <sub>3</sub> , PZT( PbZr) BaTiO <sub>3</sub> , SiC, ZnO ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	الالكترونيك (المكثفات و المرشحات و محولات الطاقة و أنصاف النواقل)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pb, Sr) O - 6 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>2</sub>	المغناطيس (أجهزة الاستشعار و وحدات الذاكرة و الاشرطة و الاقراص الممغنطة)
WC - Co, TiC, TiN SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC	الميكانيك (أدوات القطع و قطع المحركات و الكواشط )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , C / C	الطب الحيوى (أربطة الكسور و المفاصل الصناعية للعظام أو الأسنان)
UO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> / PuO <sub>2</sub> BN, EuO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, C, SiC	النوى (الوقود و جدران الوقاية من الاشعاعات و أنظمة التحكم و المراقبة)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC	العسكري (مقاومة الصدمات)

### 3.1.I. الطبيعة الكيميائية للخزفيات

المواد الخزفية هي مواد صلبة ذات بنية بلورية أو لا بلورية وهي عبارة عن مركبات لا معدنية و لا عضوية [11. 12]، وهي لا يمكنها أن تحتوي إلا على عناصر من أشباه المعادن وتركيباتها، أو مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، أي أن الروابط الكيميائية ذات طبيعة تكافؤية أو أيونية- تكافؤية [12. 13]، حيث يبين الجدول (2.I) أهم التركيبات بين أشباه المعادن والمعادن المكونة للخزفيات.

الجدول (2.I) : أهم التركيبات بين اشباه المعادن والمعادن المكونة للخزفيات [14-12]

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
الكاربون (C) كربيد البور (B <sub>4</sub> C) نتريد الألمنيوم (NAI) تركيب اكاسيد مثل السبيناك MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> فليور اباتيت Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F مركب السيليكات 4SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .K <sub>2</sub> O	شبه معدن حر. تركيب اشباه المعادن. تركيب شبه معدن ومعدن. تركيب شبه معدن ومجموعة معادن. تركيب مجموعة اشباه المعادن ومعدن. تركيب مجموعة اشباه معادن ومجموعة معادن.

#### 4.1.I. خصائص الخزفيات

##### 1.4.1.I. الروابط البلورية

تتميز المواد الخزفية بمقاومتها الحرارية و الكيميائية العالية، والتي ميزتها عن باقي المواد الصلبة [15]، و ترجع أساسا إلى روابطها البلورية القوية ذات الطبيعة التكافؤية أو الأيونية و في بعض الأحيان تجمع الرابطتين معا الأيونية و التكافؤية وهي المسؤولة عن تماسك المواد [16]، و الجدول (3.I) يبين طاقات الربط لبعض المركبات.

الجدول (3.I) : طاقات الربط لبعض المركبات [18.17]

C-C	B-N	Si-O	Si-Si	Si-C	الرابط
3.60	4.55	4.60	2.30	3.38	الطاقة (ev)

**1.1.4.1.I. الرابطة الأيونية**

تحتوي الأكاسيد الخزفية مثل ( $UO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $TiO_2$ ،  $ZrO_2$ ...) على نسبة كبيرة من الروابط الأيونية، و عند درجات حرارة عالية تتحلل الكاتيونات المعدنية على الكترولونات لأيونات الأوكسجين مما يؤدي الى عدم توفر الكترولونات حرة [20.19].

**2.1.4.1.I. الرابطة التكافؤية.**

وهي الرابطة الأكثر شيوعاً في المركبات العضوية، وتتضمن تشارك الإلكترونات بين ذرتين، وبشكل الزوج الإلكتروني المشارك فلماً جديداً يمتد حول نواتي كل من الذرتين لإنتاج الجزيئة، و نجدها في المواد الخزفية الحديثة كالكربيدات و النتريدات و البوريرات و بعض مركبات الكربون و هي روابط قوية نسبياً ذات نوع تكافئي و هي أكبر قوة من الروابط الأيونية [20.19].

**2.4.1.I. الناقلية الكهربائية**

تصنف المواد الخزفية تبعاً لطبيعتها روابطها الكيميائية إلى مواد ناقلة أو نصف ناقلة ضمن شروط معينة، لكن لتغلب الروابط التكافؤية فان الخزفيات تعتبر مواد عازلة كهربائياً [22.21]، و الجدول (4.I) يبين قيم ثابت العزل الكهربائي لبعض المواد الخزفية.

الجدول (4.I): ثابت العزل الكهربائي لبعض المواد الخزفية عند التردد (104 KHz) [14]

المركب	NaCl	Li F	MgO	$Al_2O_3$	$ZrO_2$	الميليت	الكوردبيريت	البورسلان
ثابت العزل الكهربائي	5.9	9.0	9.6	10.6-8.6	8.8	17-15	5.4-4.5	6-2

**3. 4.1.I. الخصائص الميكانيكية**

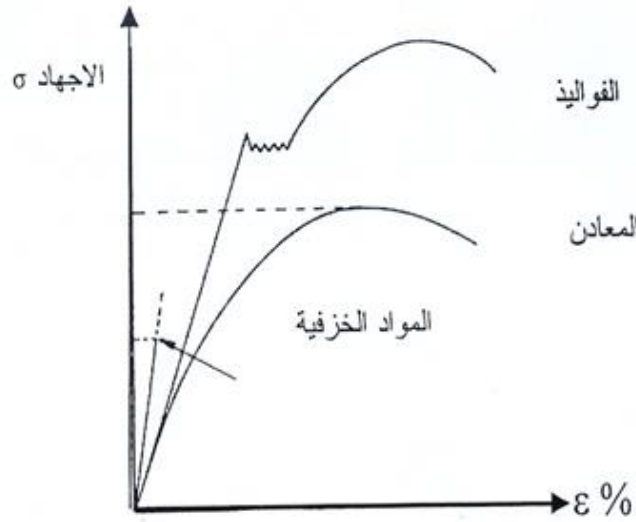
تتميز الخزفيات بقوة رابطتها الكيميائية التي تنتج عنها معاملات مرونة عالية، وهذه القوة لا تسمح بحدوث انزلاق للمستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض، كما تتميز بأنها مواد قصفة (القوة اللازمة



لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [23.22]، ومجال لدونة هذه المواد في درجات الحرارة العادية غائب مقارنة بالمعادن كما هو موضح في (الشكل(1.I)) [25.24]، و الجدول (5.I) يبين قيم معامل الصلادة و معامل المتانة لبعض المركبات الخزفية.

الجدول (5.I): معامل الصلادة و معامل المتانة لبعض المركبات [26].

المركب	NAI	B <sub>4</sub> C	TiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	الميليت
معامل الصلادة (GPa)	13	35	20	15-19	10-15
معامل المتانة (MPa√m)	3-3.5	3-3.5	2	4.5-3.5	3-1.1



الشكل (1.I): منحنى الشد و التشوه للمواد الخزفية و بعض المعادن [25]

#### 4.1.I. الخصائص الحرارية

إن أهم الخصائص الحرارية للمواد الخزفية هي ناقليتها الحرارية، و معامل تمددها الحراري الضعيفين، كما تمتاز بدرجة حرارة انصهار عالية تتجاوز  $1400^{\circ}\text{C}$  [27]، و معظم المواد الخزفية عازلة حرارياً و هذا يعود إلى طبيعتها روابطها القوية أيونية كانت أو تكافؤية أو أيونية-تكامفية لذلك

تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السيليس و الزركونيوم [19.12]. و الجدول (6.I) يبين قيم درجات انصهار بعض المواد الخزفية.

الجدول (6.I) : درجة انصهار بعض المواد [28]

المركب	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
درجة الانصهار (°C)	2625	1843	2640	2070	1700

### 5.1.I. تطبيقات الخزفيات

يستخدم السيراميك في الكثير من التطبيقات منها فوهات المواقد والسترات الباليستية (المضادة للرصاص) وكرات قنابل وقود اليورانيوم وزرع الأعضاء مثل العظام الاصطناعية وزعانف مراوح محركات الطائرات و رؤوس القذائف.

واستعمل الخزف كذلك في المحركات و الاتصالات البصرية و في التطبيقات الكهربائية الضوئية و الركائز وفي الدوائر الالكترونية و الأقطاب الكهربائية وبعض التطبيقات الكهروكيميائية.

كما استعملت الالومينا قديما، من اجل معامل عزلها الكهربائي و حاليا تسمى بالخزفيات الكهروالكترونية و هي تلعب دورا هاما في المجالات التكنولوجية الحديثة فعلى سبيل المثال عامل العزل و الخواص الحرارية الممتازة لهذه الخزفيات أهلتها لاستعمالها من اجل ركائز التعبئة و التغليف الالكتروني [29]، و السبب الأساسي في استخدام هذه المواد في كثير من التطبيقات يرجع أساسا إلى سهولة تصنيعها وكذا خواصها الميكانيكية و الفيزيائية الجيدة، كما أنها تملك صلادة و قوة مقاومة للتآكل في درجة حرارة الغرفة، و تشمل هذه التطبيقات أدوات القطع و الصمامات [29].

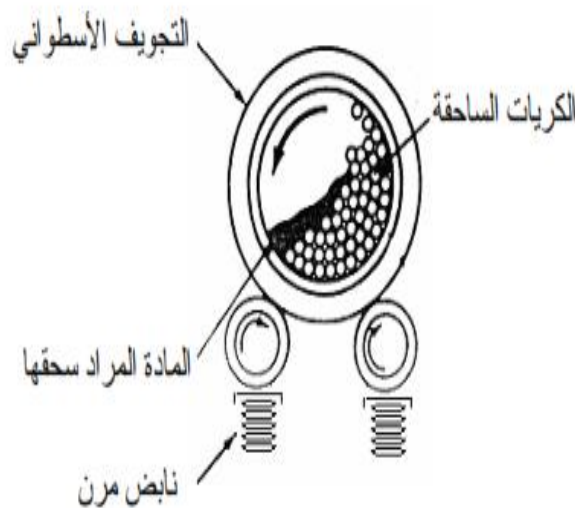
## 6.1.I. مراحل تحضير قطعة خزفية

## 1.6.1.I تحضير المواد الأولية

تعتمد هذه المرحلة على تحضير المساحيق التي تتطلب تعديل في الخصائص الفيزيائية مثل حجم و شكل الحبيبات، حيث تستعمل طريقتين للتحضير [30]، الطريقة الأولى التحضير الجاف و تستخدم فيها مواد خام يتم سحقها و خلطها ثم معالجتها حراريا، أما الطريقة الثانية فهي التحضير الرطب وذلك انطلاقا من محاليل متجانسة كذوبان الأملاح أو طريقة المحاليل الهلامية (محلول غروي) Sol-Gel.

## 2.6.1.I تهيئة المسحوق

تعتبر مرحلة تحضير المسحوق من اهم مراحل التلييد، حيث يتم فيها سحق المواد الاولية للحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة لان صغر حجم الحبيبات يخلق لنا مساحات كبيرة للتلامس مما يؤدي الى تنشيط التلييد و انخفاض درجة حرارته [21]، ومن اكثر التقنيات استعمالا هي آلية السحق بالكريات، حيث يتم وضع المواد المراد استعمالها داخل التجويف الاسطواني الذي يحتوي على كريات تكون مصنوعة من الألمين أو الفولاذ المعالج، و تتم عملية السحق في وجود سائل مثل الماء أو الإيثانول، تدور الأسطوانة حول محور قد يكون ثابتا أو مهتزا بسبب وجود نوابض مرنة [21]، كما هو في الشكل (2.I).



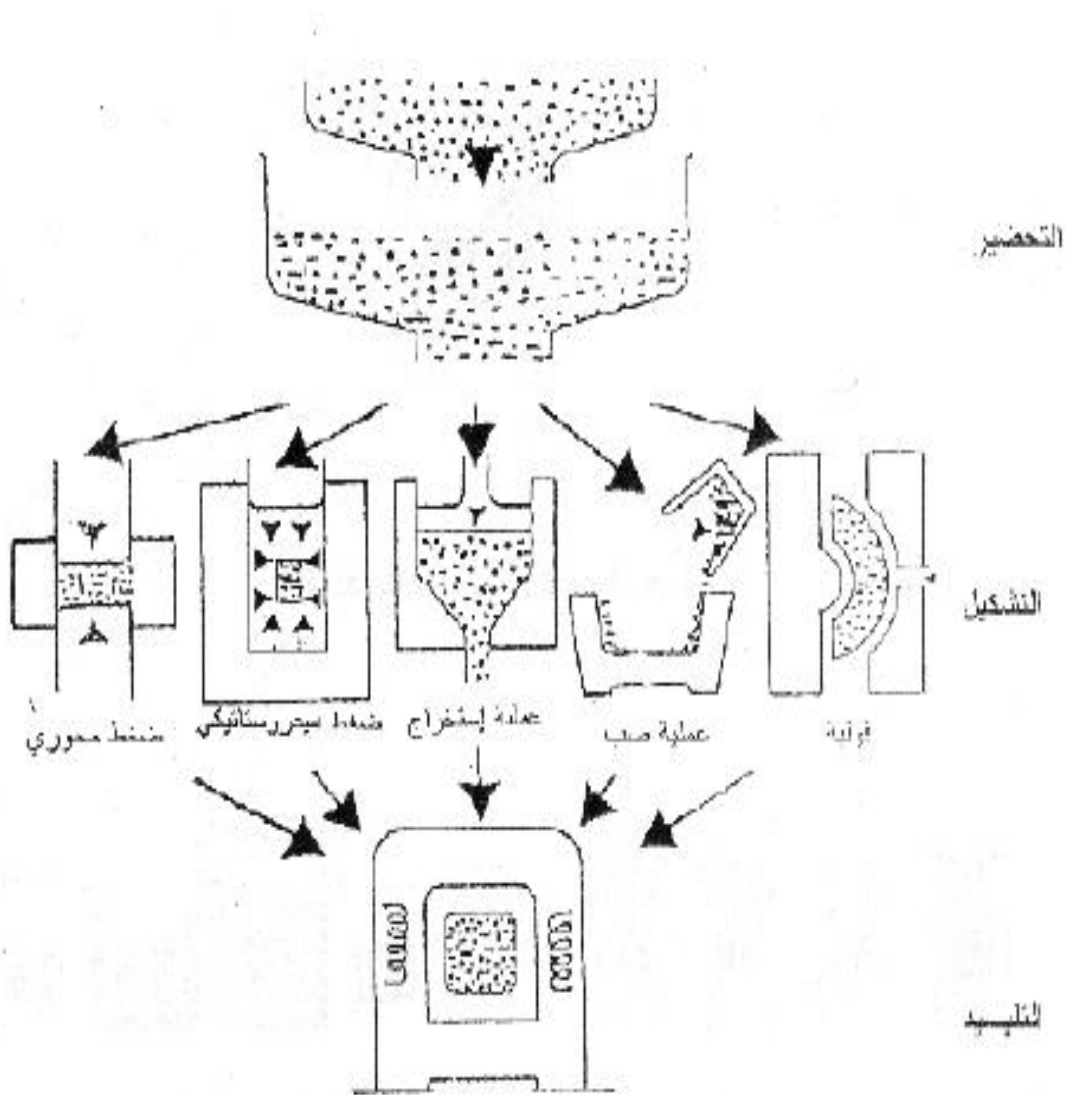
الشكل (2-I): تقنية السحق بالكريات [21]

### 3.6.1.I التشكيل

تتم في هذه المرحلة اعطاء المواد الاولية شكلا معيناً وفقاً للخصائص المطلوبة للمنتج النهائي ومن تقنياته هو الكبس المحوري حيث يتم التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة يطبق فيها ضغط على المسحوق الموجود داخل قالب خاص يسمح بتشكيله و في الاخير نحصل على عينة متماسكة بشكل كافي يسمح بنقلها للفرن لمعالجتها [30].

### 4.6.1.I التلييد

ان من أهم مراحل صناعة الخزفيات هي مرحلة التلييد حيث تتحول فيها العينات المشكولة من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة ملتصقة بعد معالجها عند درجات حرارة عالية نسبياً تكون أقل من درجة ذوبانها، يرافق هذا التحول في أغلب الأحيان زيادة في كثافة القطعة الخزفية وكذا تقلص في أبعادها الخارجية [21]، و الشكل (3.I) يلخص مراحل تحضير قطعة خزفية.



الشكل (3.1): مراحل صنع قطعة خزفية [31]

# المحور الثاني

## دراسة عامة لبعض المواد الخزفية

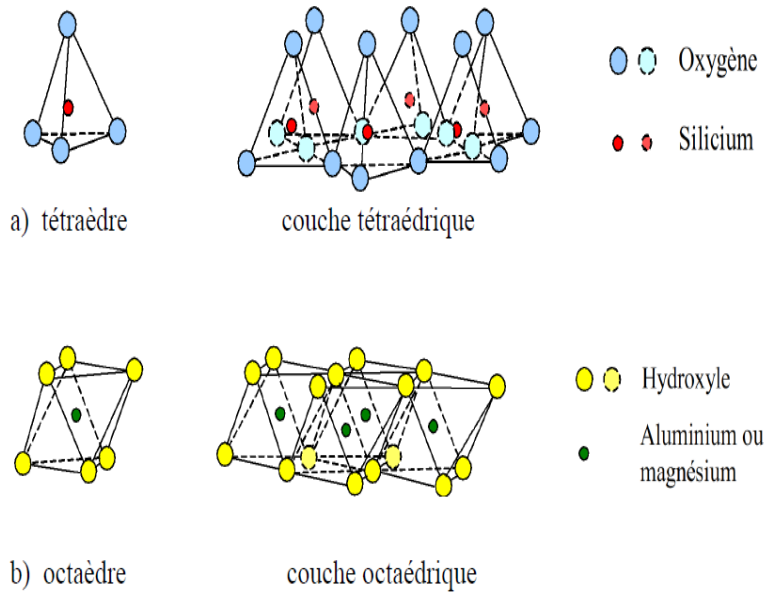
## 2.I. الصلصال

## 1.2.I. تعريف الصلصال

اشتق مصطلح الصلصال من الكلمة اليونانية "argilos" و التي هي مشتقة من الكلمة "ارغوس" والتي تعني ابيض [32-34]، و يعرف ايضا بصفة عامة على أنه جسيمات دقيقة من سيليكات الألومين المميهة لا يتعدى متوسط بعدها الحبيبي  $2\mu\text{m}$  تتموضع في اتجاهات مختلفة [36-43]، أما من الناحية المعدنية فهو من معادن المجموعة الفيلوسيلكاتية ، والتي لديها بنية بلورية صفائحية من السيلكات و الهيدروكسيدات [36-43].

## 2.2.I . البنية البلورية للصلصال

يملك الصلصال بنية صفائحية أو شرائحية مشكلة من طبقات ذات وحدات بنيوية رباعية الوجوه (Tétraédrique) أو ثمانية الوجوه (Octaédriques)، حيث تتكون الطبقة الأولى من وحدات بنيوية رباعية الوجوه (Tetrahedron) للسيليس ( $\text{SiO}_4$ ) [44.45]، وهي عبارة عن أربعة ذرات من الأوكسجين تكون في شكل هرمي ثلاثي القاعدة (رباعي الأوجه)، أين تحتل ذرات الأوكسجين الرؤوس الأربعة ، بينما يشغل أيون السيليس ( $\text{Si}^{+4}$ ) الفراغ الموجود بين ذرات الأوكسجين، وترتبط الوحدات المتتالية من السيليس الرباعية الوجوه عن طريق الاشتراك مع ذرات الأوكسجين القاعدية بشكل هرمي (الشكل 4. I)، بينما يتم توصيل القمة الرابعة (الأكسجين) بالطبقة الثانية للوحدة البنيوية ثمانية الوجوه الممثلة بالجيسيت  $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ . و هي عبارة عن ستة ذرات من الهيدروكسيل ( $\text{OH}^-$ ) تُشكل هرما مزدوجا له قاعدة رباعية و ثمانية الوجوه، و ذرات الهيدروكسيل ( $\text{OH}^-$ ) تشغل رؤوس شكل ثماني الأوجه، ويوجد الأيون  $\text{Al}^{+3}$  متموضعا في مركز الثماني وتتشابك الوحدات ثمانية الوجوه أفقيا بالاشتراك في الهيدروكسيل مكونة صفيحة [46].



الشكل (4.I): هياكل أنواع مختلفة من المعادن الطينية (Clay Minerals) [47]

### 3.2.I . تصنيف المواد الصلصالية

نميز ثلاثة أنواع رئيسية حسب عدد الطبقات الثمانية السطوح (O) و الرباعية السطوح (T) (الشكل (5.I)) [49.48.28].

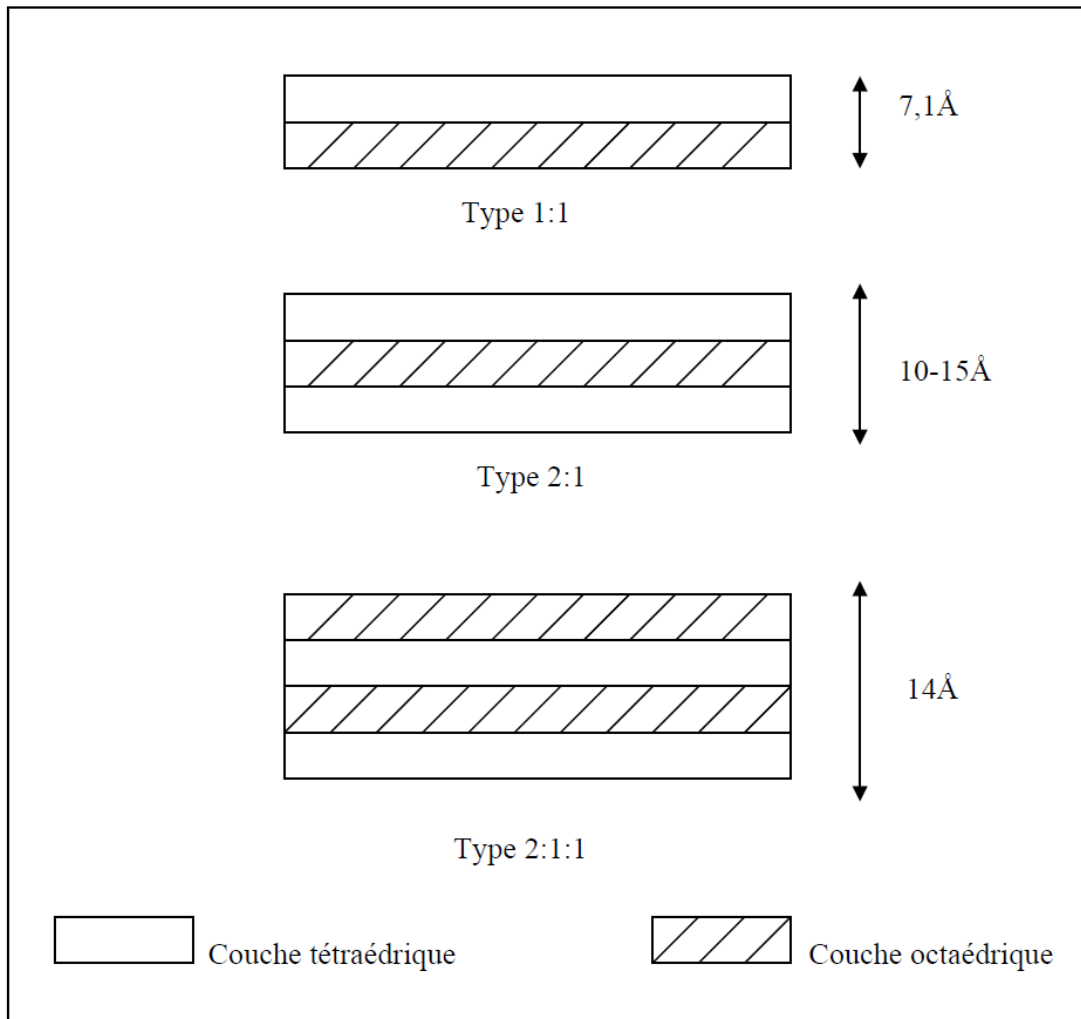
1- النوع الاول الرباعي الثماني (T-O) أو (1:1): يتكون من طبقة ثمانية السطوح وطبقة رباعية السطوح. و البعد الصفائحي حوالي  $7.1 \text{ \AA}$  ، وهذا النوع يتوافق مع مجموعة الكاولينيت.

2- النوع الثاني الرباعي الثماني الرباعي (T-O-T) أو (1:2) : وهو عبارة عن طبقة ثمانية السطوح محاطة بطبقتين رباعيتي السطوح، وتتميز بالبعد الصفائحي من  $10 \text{ \AA}$  إلى  $15 \text{ \AA}$  ويوافق مجموعة البيرفليت و المونتوريونيت **Montmorillonite** .

3- النوع الثالث الرباعي الثماني المضاعف (T-O-T-O) أو (1:1:2) : يتميز هذا النوع من المعادن بارتباط طبقتي الثمانية الوجوه مع الطبقات التي تميز نمط TOT، البعد الصفائحي حوالي  $14 \text{ \AA}$  ، هذا النوع يتوافق مع مجموعة الكلوريت **Chlorite** .



إن التغير في السمك بين الطبقات ينتج عنه خليط منتظم او غير منتظم من الصلصال المنتمي إلى المجموعة المذكورة أعلاه، وقيمة هذا التغير في الأبعاد بين الطبقات استخدم كمعيار لتصنيف الفيلوسيليكات 2:1 كما هو موضح في الشكل (5.I) ان هذا التصنيف مستخلص من عمل برينديلي (1966) وماكنزي (1975) واهم المجموعات في الصلصال هي: الكاولان و الايليت و كلوريت و السمكتيت.

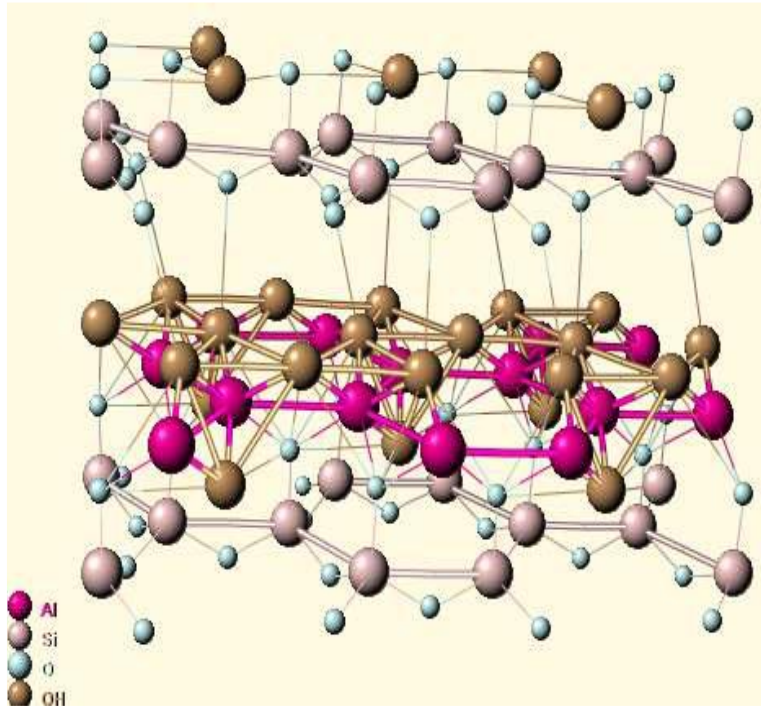


الشكل (5. I): بنية معدن الصلصال [28]

1.3.2. I. مجموعة الكاولان  $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$  :

الكاولان اسم أشتق من اسم مدينة صينية، أين تم استخراج هذه المادة لأول مرة [51.50]، وتعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البورسلان و الكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال أو طين في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الأحيان تكون رمادية أو ملونة قليلا ( أصفر، أحمر، برتقالي أو أخضر) وهذا بسبب تواجد المواد العضوية و بعض الشوائب بها [53.52] ، كما أنها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها، صيغتها الكيميائية هي:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  و وزنها المولي: 258 g/mol، أما كتلتها الحجمية النظرية فتتغير قيمتها ما بين 2.1 و  $2.6 \text{ g/cm}^3$  [54].

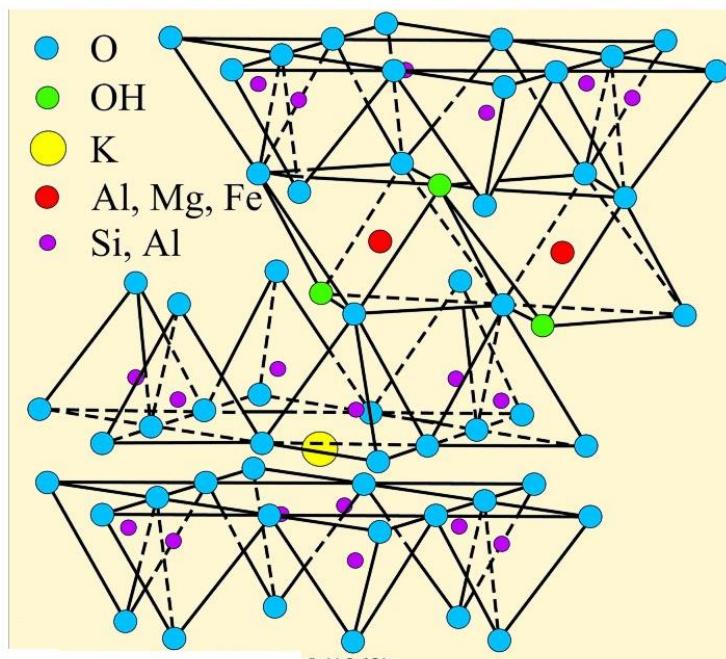
يطلق اسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من مادة الكاولان و الفخار  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ، وهذا يوافق النسب التالية: 39,5 % وزنا من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و 46,6 % من  $\text{SiO}_2$  و 13,9 % من  $\text{H}_2\text{O}$ ، و إلى جانب هذه العناصر الأساسية المكونة لمادة الكاولان فهناك نسب معينة من الشوائب وهي في العموم عبارة عن أكاسيد مثل  $\text{MgO}$  و  $\text{CaO}$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{K}_2\text{O}$  و  $\text{TiO}_2$ . تلعب هذه الشوائب دورا مهما في خفض درجة حرارة التلييد.



الشكل (I. 6): بنية الكاولان [55]

### 2.3.2.I. مجموعة الايليت $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$

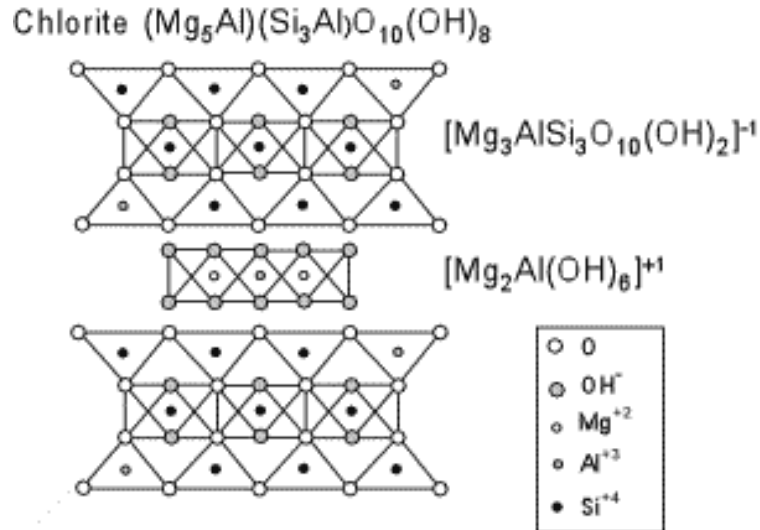
يصنف الايليت في النظام الشبكي 1:2 حيث هناك احلال جزئي للألمنيوم محل جزء من السيليس في الطبقة الرباعية كما هو في السمكتيت (Smectite)، وتتعاقد الشحنات بدخول البوتاسيوم بينها، و هذا الأخير يؤدي الى ثبات في الشبكة البلورية وينتج عن ذلك ضيق المسافة بين صفائح  $10\text{\AA}$  ، و كتلتها الحجمية تتغير قيمتها ما بين  $2.12$  و  $2.66 \text{ g/cm}^3$  و الشكل (7. I) يوضح البنية البلورية لمجموعة الإيليت.



الشكل (7. I) : بنية الايليت [56]

### 3.3.2. I. مجموعة الكلوريت $(Mg,Al,Fe)_6 [(Si,Al)_4O_{10}](OH)_8$

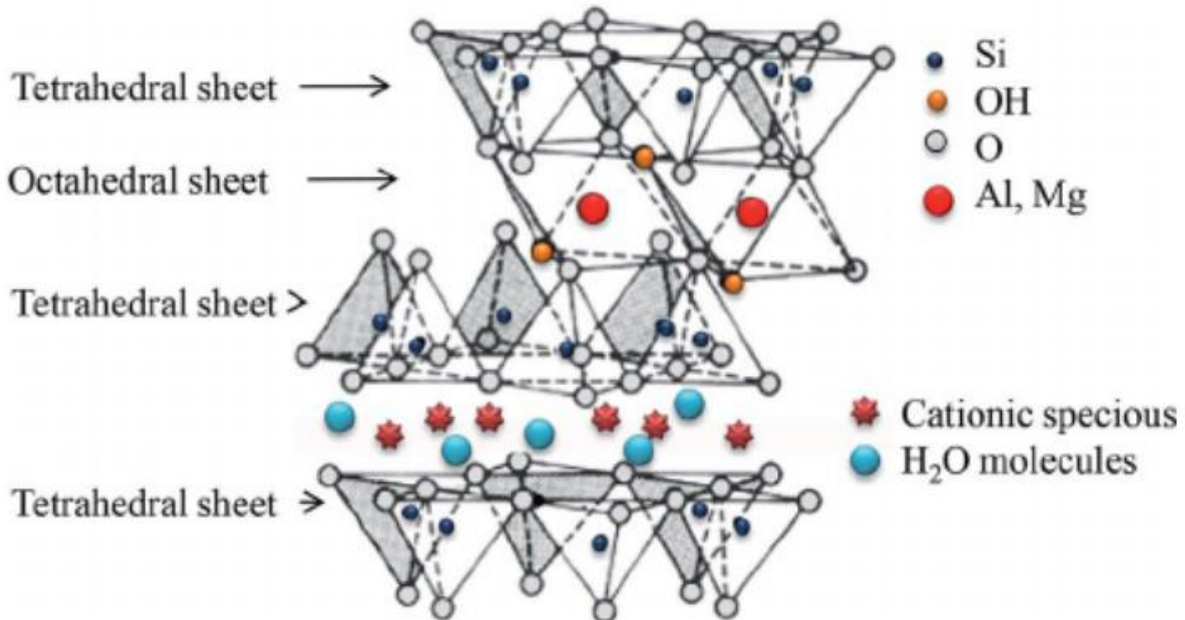
اشتق الكلوريت من كلمة يونانية معناها اخضر وتتكون شبكتها البلورية من طبقتين رباعيتي الوجوه و طبقة ثمانية الوجوه متعادلة مع طبقة من البروسيت (Brucite) و هي عبارة عن سلاسل من  $(Mg)_6(OH)_8$ ، حيث تقوم بالربط بين هذه الوحدات، و لا يحتوي على الماء بين وحداته مما يجعله ذو طبيعة غير ممتدة كما هو موضح بالشكل (8.I).



الشكل (8.I): بنية الكلوريت [57]

#### 4.3.2. I. مجموعة السمكتيت: $(OH)_4 Si_8 (Al_{10/3}, Mg_{2/3}) O_{20}, nH_2O$

السمكتيت هو عبارة عن فيلوسيليكات يمتلك بنية بلورية تتكون من طبقتين رباعية الوجوه وطبقة ثمانية الوجوه (فيلوسيليكات) و تصنف في النظام الشبكي 1:2 [58] الشكل (9. I) .

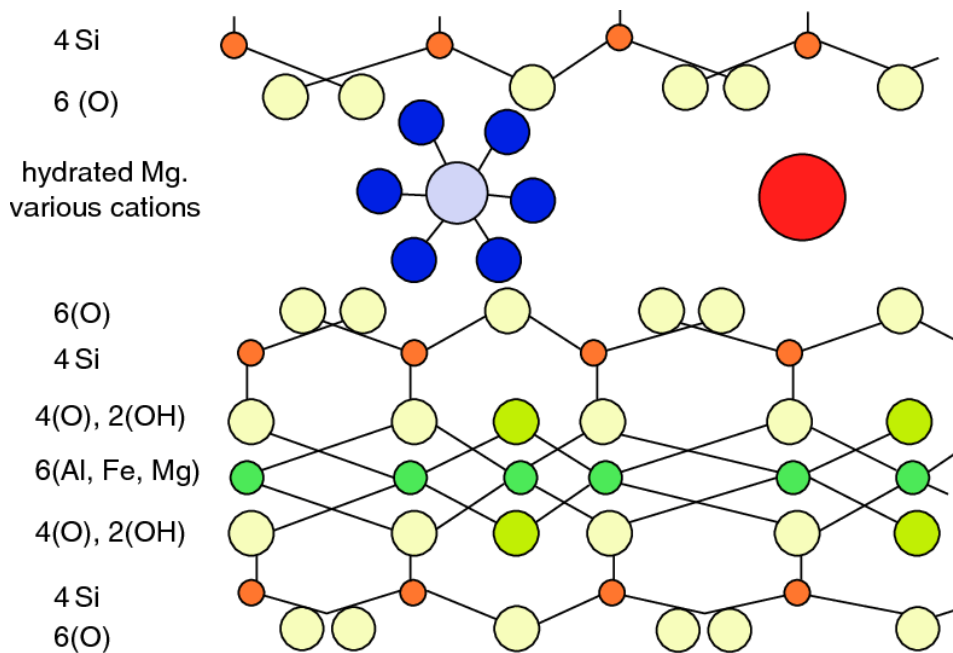


الشكل (9. I): بنية السمكتيت [59]

5.3.2. I. مجموعة الفيروميكوليت  $(Mg,Ca)_0,7(Mg,Fe,Al)_6(Al,Si)_8O_{22}(OH)_4,8H_2$

يملك الفيروميكوليت شبكة بلورية شبيهة ببنية الاليت حيث ان الطبقة الثمانية الوجوه يسود فيها الالمنيوم وفي الطبقة الرباعية الوجوه يحدث احلال متماثل بين الالمنيوم والسيليس، وهذا الاحلال مسؤول بدرجة كبيرة عن وجود الشحنة السالب في المعادن كما ان جزيئات الماء مع كاتيونات المغنزيوم وبعض الكاتيونات الاخرى تمتاز بقوة في الفراغات الداخلية وهي تعمل على تماسك الطبقات ببعضها البعض.

الشكل (10. I)



الشكل (10. I): بنية الفيروميكوليت [60]

4.2.I. التراكيب الكيميائية لأهم أنواع المواد الصلصالية

ان الأكاسيد المكونة للمواد الصلصالية تعكس الطريقة التي يستخدمها الصناعي في معالجة العينة، و هذا عن طريق الزيادة او النقصان في درجة حرارة المعالجة، ففي الطين الطبيعي تكون هذه العناصر الكيميائية (Fe، Mg، Al، Si) ليست في شكل أكاسيد و لكن في شكل أيونات، و الجدول (6.I) يبين التراكيب الكيميائية لثلاث أنواع من المواد الصلصالية [61].

الجدول (6.I): التركيبة الكيميائية لثلاث أنواع من المواد الصلصالية (نسبة مئوية وزنية □)

[62.61]

نسبة مئوية وزنية	الكاولينيت	الايليت	السمكتيت
SiO <sub>2</sub>	46.90 - 44.81	54.09 - 49,26	57.55 - 45,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.82 - 37,02	28.97 - 24,90	28,24- 15,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92 - 0,27	6.20 - 0,78	6,35- 0,06
FeO	0.11 - 0,06	1.70 - 0,57	0,95- 0,30
MgO	0.47 - 0,24	4,4- 2,00	6,53- 2,32
CaO	0.52 - 0,13	0,69- 0,00	3,28 - 0,50
K <sub>2</sub> O	1.49 - 0,49	7,98- 6,08	0,60- 0,11
Na <sub>2</sub> O	0.44 - 0,05	0,33- 0,13	2,75 - 0,04
TiO <sub>2</sub>	1.26 - 0,18	1,02 - 0,05	0,32 - 0,10
H <sub>2</sub> O	14.77 - 12,18	7,88- 6,03	8,53 - 7,46

## 5.2.I. خصائص الصلصال

### I 1.5.2. خاصية الانتفاخ

ان خاصية دخول الماء بين الوحدات البلورية تؤدي الى توسع هذه الوحدات و الى زيادة البعد بين الوريقات العنصرية فيما بينها و بهذا يحدث الانتفاخ. و يتوقف مقدار الانتفاخ على كمية و نوعية الصلصال، فمن بين المعادن الصلصالية القابلة للانتفاخ بكثرة هي المحتوية على الصوديوم المتبادل بكمية كبيرة. و بما أن ضم الماء يمكن أن يحدث داخل البلورات أو يمتص على سطوحها، فان للتركيب المعدني للأتربة أثر على خاصية الانتفاخ [63].

## I 2.5.2. خاصية الامتزاز

يعرف الامتزاز على أنه التغيير الذي يحدث في تركيز المواد على السطح الفاصل بين الطورين، و هو ظاهرة سطحية تجرى على سطوح الصلصال الفاصلة فيما بينها و ان عملية امتلاء سطح الصلصال بجزيئات المواد الأخرى ترتبط بتناقص الطاقة الحرة السطحية، و خاصية الامتزاز الشائعة في التربة هي الامتزاز الايجابي ( الذي يحدث فيه زيادة في تركيز المواد على الطبقة السطحية). و كما يبدو ان الامتزاز عبارة عن ظاهرة خاصة بالسطح، و بالتالي كلما زادت مساحة السطح، كلما كانت الصفات الامتزازية أكثر أهمية [63].

## I 3.5.2. خاصية الامتصاص

الامتصاص هو عكس الامتزاز حيث تخترق الجزيئات و الايونات الممتزة الطبقات السطحية، و تتفاعل طبيعيا أو كيميائيا مع مكوناتها بالقدر الذي تتفاعل به مع مكونات الطبقات الداخلية.

## I 4.5.2. خاصية التبادل الأيوني

إن للايونات دورا هاما في تحديد الخواص الفيزيائية للصلصال، و بما أن الكاتيونات القابلة للتبادل تملك شحنة مضادة لشحنة الصلصال فمن المهم معرفة تأثيرها على هذه الخواص، غير أنه أثبتت الدراسات أن للأيونات تأثيرا على التوازن الكاتيوني في المحاليل الصلصالية، و كذلك في تفرق و تجمع الغرويات في الصلصال، و بالتالي تؤثر على ثباتية البناء [63].

## I 5.5.2. خاصية التبادل الكاتيوني

بما أن الصلصال يحمل شحنة سالبة، فانه يحتفظ حول جزيئاته على مجموعة من الكاتيونات التي ترافق هذه الجزيئات في حركتها. مثل:  $H^+$ ،  $K^+$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $Na^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$ ،  $NH_4^+$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ، و أخيرا الألمنيوم  $Al^{3+}$  الموجودة بكثرة في الأراضي الحامضية. إن هذه

الكاتيونات جميعا قابلة للتبادل، أي أنها تستطيع الاشتراك في عملية التبادل العكسية مع الايونات موجبة الشحنة و الموجودة في المحاليل الصلصالية [65.64] .

ان هذه الظاهرة واضحة في حالة البوتاسيوم و الامونيوم، اللذان يتميزان بحجم كبير نسبيا (نصف القطر للبوتاسيوم 1.33 Å و للأمونيوم 1.43 Å).

### 6.2.I. استخدام الصلصال في صناعة الخزفيات

استخدم الإنسان المواد الصلصالية منذ القدم في صناعة مواد البناء والفخاريات، فالصلصال الغنى بالسيليس ( $\text{SiO}_2$ ) و الألمنيوم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) أصبح الركيزة الأساسية في ميدان البناء والخزف الصحي، و صناعة المواد الصيدلانية، و معظمها يتم الحصول عليها من السيليس و الألمنيوم، و يتكون الصلصال غالبا من خليط كبير لمجموعة من المواد ذات أبعاد حبيبية مختلفة. و كذلك لامتلاكه خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة. وتتميز المواد الصلصالية بوجود نسبة مهمة من حبيبات الفيلوسيليكات ذات البنية الورقية، وتحتوي على مواد أخرى كالشوائب. إن ارتفاع المساحة النوعية المحددة وغياب الرابطة Si-O-Si على السطوح القاعدية والبنية الصفائحية، تسمح للطين مع الماء إعطاء عجينة سهلة التشكيل، كالقطع البلاستيكية [66] .

إن إنتاج الخزفيات يعتمد إلى حد كبير على خاصية سهولة التحضير و التشكيل (متجانسة ومستقرة)، و يتم تصنيف الصلصال الكاوليني غالبا حسب نسبة الألومين التي يحتويها.

-الصلصال الذي يحتوى على النسبة ( $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30$  □) يستخدم في صناعة الأواني الفخارية والخزف الصحي

-الصلصال الذي يحتوى على النسبة ( $35 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 40$  □) يكون غني بالكاولينيت.

-الصلصال الذي يحتوى على النسبة ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 40$  □) يستخدم لصناعة المواد الحرارية .

### 7.2.I. السيليس

يعتبر السيليس من بين المركبات الأوكسيدية الأكثر أهمية نظرا لتعدد بُنائه البلورية ويدخل في تركيبه عنصري الأوكسجين السليسيوم [67]. و هو من أكبر أصناف المعادن وأكثرها تعقيداً وغنا في



القشرة الأرضية على الإطلاق، و السيليس من المواد الخام الهامة و المستخدمة بكثرة في الخزفيات، و هذا يرجع إلى قوة صلابتها، ودرجة حرارة انصهارها العالية، وتكلفتها المنخفضة (الوفرة في الطبيعة) و يوجد السيليس على حالتين أساسيتين:

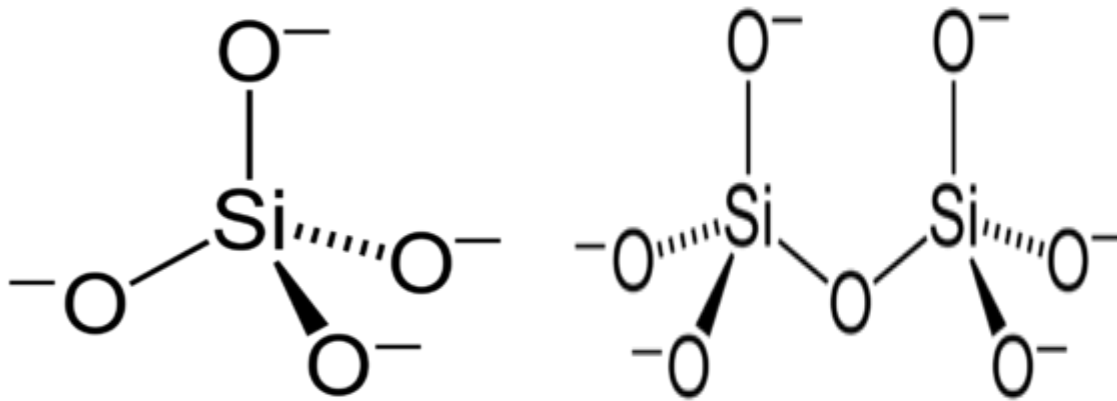
-حالة جافة  $SiO_2$  و تكون على حالتين:

أ- الحالة المتبلورة و لها ثلاث حالات تأصلية (كوارتز و تريديميت و كريستوباليت).

ب- الحالة اللابلورية و تتمثل في الزجاج.

-الحالة المميهة:  $nH_2O.SiO_2$  أين تكون n متغيرة و غالبا ما تساوي 3 أو 4

و يتحول السيليس إلى عجينة في حالة وجود الماء مما يكون له أهمية كبيرة في تكوين الصخور (وردة الرمال).



الشكل (7. I) بنية السيليس

## الخصائص البلورية للسيليس

## أ- الكوارتز

هو عبارة عن ثاني أكسيد السيليس النقي، يتكون من 46.7% من السيليسوم و 53.3% من الاكسجين، و يعد الكوارتز من المعادن الاكثر شيوعا في الطبيعة، حيث يشكل 12% من تركيبة الطبقة السطحية للأرض فهو مكون أساسي للصخور النارية الحمضية مثل: الجرانيت و الرابوليت و البجماتيت، كذلك يُكوّن الكوارتز معظم حبيبات الصخور الرسوبية الرملية و كذا في الصخور المتحولة مثل الشست و النيس، وتبلغ كثافته  $2.651 \text{ gcm}^{-3}$  عند  $0^\circ \text{C}$  و  $2.649 \text{ gcm}^{-3}$  عند  $20^\circ \text{C}$ ، و له تحولان تآصليان هما الكوارتز  $\alpha$  و الكوارتز  $\beta$ ، أين يوجد الطور  $\alpha$  في درجة الحرارة المنخفضة ( درجة حرارة الغرفة) و يتحول بدوره أثناء التسخين الى الطور  $\beta$  عند درجة الحرارة  $573^\circ \text{C}$  و تحول عكوس [68-76].

## ب-التريديميت

يعتبر التريديميت من المعادن النادرة وقليلة الأهمية حيث نجده في الصخور البركانية وخاصة الحمم، كما أننا نجده في النيازك وهذا بنسب معتبرة ويمتلك شكلين بلوريين هما التريديميت  $\alpha$  و التريديميت  $\beta$ ، حيث أنه يستقر تحت ضغط عادي في المجال الحراري [870 -  $1470^\circ \text{C}$ ]، يمتلك التريديميت  $\alpha$  شبكة معينة مستقيمة، أما التريديميت  $\beta$  فيمتلك شبكة سداسية، و تبلغ كثافته حوالي  $2.26 \text{ g/cm}^3$  [73].

## ج-الكريستوباليت

الكريستوباليت هو الطور المستقر للسيليس عند درجات الحرارة الاعلى من  $1400^\circ \text{C}$  و له تحولان تآصليان هما الكريستوباليت  $\alpha$  و  $\beta$ ، حيث أن الطور المستقر في درجة حرارة الغرفة هو الطور  $\alpha$  الذي يمتلك بنية رباعية الشكل و يتحول عند درجة حرارة  $220^\circ \text{C}$  الى الطور  $\beta$  و الذي له بنية سداسية [87.77].

- [01] -Fabrication des céramiques Republique Francaise Ce document est la traduction de la version anglaise publiée par la Commission européenne qui seule fait foi Août, (2007).
- [02]-W. D. Kingrey, H .K. Bowen and D. R. Uhlmn «Introduction to Ceramics» 2<sup>nd</sup> Ed, John Willey, and sons .New York, p. 540-560 (1975).
- [03]-L. Rebiai, Mémoire de Magister des Université Mentouri Constantine, Algérie, (2006).
- [04]-Dj. Kourat, Mémoire de Magistère des Université Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, (2012).
- [05] - F. Sahnoune, D. Redaoui , M. Fatmi, High Temperatures-High Pressures, 46: 497 (2017).
- [06]- D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Ceramics International 44 :3649 (2018).
- [07]-H. F. Cheng, Q. F. Liu, J. Yang, S. Ma and R. L. Frost, Thermochim. Acta, 545: 1 (2012).
- [08] -M. F. Ashby et D. R Jones, " Matériaux ", Dunod, Paris, P. 143-157, (1991).
- [09]- B. Ghwil, Mémoire de Magister de l'Université Hadj Lakhdar Batna, Algérie, (2010).
- [10]- J. Denape, Techniques de l'ingénieur: Traité Matériaux non Métalliques, A2010 et A 2011. Paris, (1996)
- [11]-M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, First published in 1997 by Mc Graw-Hill, P. 1-576, (2003).
- [12]-F. Sahnoun, Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abas Sétif, Algérie, (2008).
- [13]-B. Boukhmise, Thèse de Doctorat de l'Université de Mentouri Constantine, Algérie, (2014).
- [14]-D. W .Richerson, Modern Ceramic Engineering, Ed by Marcel Dekker, Inc .New York, (1992).
- [15]-L. Ecraivain, "Technique de l'Ingénieur", A 7290, p 1-23, (1956).
- [16]-M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, A. 2010, P. 1-9, (1996).
- [17]-F. Bouzrara, Thèse de Doctorat de l'Université de Mentouri Constantine, Algérie, (2005).
- [18]-R. Hellal, Mémoire de Magister de l'Université de Mentouri Constantine, Algérie, (2006).
- [19]-F. Karfa, Thèse de Doctorat de L'université Hadj Lakhdar Batna1, Algérie, (2017).
- [20]- A. Harabi, Thèse Doctorat de L'université Mentouri Constantine, Algérie, (2016).
- [21]- M. Chaupai, " Technique de l'Ingénieur ", A. 2010, p 10-17 (1996).
- [22]- J. Dejou, Les Céramiques Société Francophone de Biomatériaux Dentaires (2009-2010).
- [23]- G. Aliprandi, " Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. Septima, Paris, P.238-260 (1979).
- [24]-Q. Yin, B. Zhu, H. Zeng , Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics, (2010).
- [25]-G. Aliprandi, M.A. Porfirione, C.A. Jouenne, D. Beruto , Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramique et de technologie :Septima. (1996 ).
- [26]-P. Boch, J. C. Niepce , Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications, 98, (2010).

- [27]-F. Zengiri , Mémoire de Magister de l' Université de Mentouri Constantine, Algérie, (2008).
- [28]-Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens. eds. Thermophysical Properties of Matter, vol. 2, Thermal Conductivity, Nonmetallic Solids. IFI Plenum Press. New York, (1970).
- [29]-C. Janot et B. Ilschner, Traité des matériaux, N°19 : Matériaux émergents, Edition Presses Poly techniques et Universitaires Romandes, (2001).
- [30]-A. Guechi, Thèse de doctorat en science, des Université de Constantine, Algérie, (2012).
- [31]-J. L. Chermant, "Les Céramiques Thermomécaniques", Presse du CNRS, p 20-40, (1989).
- [32]-K. Traore, Thèse de Doctorat, de l'Université de Limoges, (2003).
- [33]-M. Chouafa, Thèse de doctorat, de l'Université de Annaba, Algérie (2016).
- [34]-S. Caillère, Minéralogie des argiles, Masson, Paris, France, (1981).
- [35]-F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Elsevier Science, (2006).
- [36]-D. Samake, Thèse de doctorat, de l'Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France, (2008).
- [37]- S. Mahmoudi, E. Srasra, F. Zargouni, Applied Clay Science 42, 125 (2008).
- [38]- J.M. Bhatnagar, R.K. Goel, Const. Build. Mat. 16,113 (2002).
- [39]- D. E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Orient. J. Chem. 30, 1647 (2014).
- [40]- Z. Y. Zhanga, L. Huang, F. Liu, M. K. Wang, Q. L. Fu, J. Zhu, Appl. Clay Sci. 120, 51 (2016).
- [41]-S. Dhanapandian, C. Manoharan, T. Ramkumar, B. Gnanavel, Acta Phys. Pol. A 118, 688 (2010).
- [42]-F. Pardo, S. Meseguer, M. M. Jordán, T. Sanfeliu, I. González, Appl. Clay Sci. 51, 147 (2011).
- [43]- M. M. Jordán, A. Boix, T. Sanfeliu, C. De la Fuente, Appl. Clay Sci. 14, 225 (1999).
- [44]-K. Traore, T. S. Kabre, Ph. Blanchartb, Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, 29 p.377–383, (2003)
- [45]-N. Yakoubi, Thèse Doctorat, de l'Université Mohamad V -Agdal, Algérie, (2006)
- [46]-N. Houta, These Doctorat, de l'Université de Limoges, (2015).
- [47]- O. Cuisinier, Thèse de Doctorat de l'I.N.P.L, France, (2002).
- [48]-S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles : structure et propriétés physicochimiques, Masson, (1982).
- [49]-C. A. Jouenne, Traité de céramique et de matériaux minéraux, Septima, Paris, (1990).
- [50]-M. J. Sepulveda, M.D. Attfield, L. Piacitelli, J.H. Tucker, American Review of Respiratory Disease, 127- 231, (1983).
- [51]-A. Jourdain, et F. Bento-Catio, "La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires", Paris, 20-40, (1993).
- [52]-D. Rees, R. Cronje, R.S.J. du Toit, British Journal of Industrial Medicine, 49- 459 , (1992).
- [53]-A. Baronnet, Minéralogie, Collection géosciences, Dunod, (1988).

- [54]-Z. Adamis, R. B. Williams, Bentonite, Kaolin, selected Clay Minerals, Geneva: World Health Organization (2005).
- [55]-D. L Bish, R. B. Von Dreele , Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite, p. 289-296, (1989).
- [56]-A. F. Gualtieri, Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method, Locality: Napoli, Italy: Journal of Applied Crystallography, p. 267-278, (2000).
- [57]-B. E. Brown, S. W. Bailey, Chlorite polytypism: II. Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite, Note: variety called kammererite, American Mineralogist, p. 42-61, (1963) .
- [58]-E. Errais, Thèse de doctorat, de l'Université de Strasbourg, Tunis, (2011).
- [59]-A. Viani, A. Gualtieri, G. Artioli, The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns, Note: Structural simulation model American Mineralogist p. 966-975, (2002).
- [60]-J. W. Gruner, The structures of vermiculites and their collapse by dehydration American Mineralogist , p. 557-575 ,( 1934)
- [61]-J. Allègre, Thèse de doctorat, de l'Université de Paris XIII, France, (2012).
- [62]-R. Djaida, Thèse de doctorat, de l'Université de Mohamad Boudiaf, Algérie, (2018)
- [63]- F. Boulavain, éléments de sédimentologies et de pétrologie sédimentaire, Université de liège (2001).
- [64]-N. Bakhtaoui, Mémoire de Magister, Mohamed Boudiaf, d'Oran (2016) .
- [65]- M. T. Diatta, Thèse Doctorat de l'Université de Limoges, (2016).
- [66]- P. Pialy Thèse Doctorat de l'Université de Limoges, (2009).
- [67] -Terry A. Ring Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis University Malaysia (1979).
- [68] -G. Dolino, J. P. Bachheimer, F.Gervais, A. F. Wright, 3, (1983) 267-285
- [69]- J. Wyaret , Le Silicium dans la nature, chimie minérale tome 2, 18-70.
- [70] -R. A. Ligeró , J.Vazques, M . Casas –Ruiz, Jim énez – Garay ,R.,A Study of the crystallization Kinetics of Some.Cu-As-Te glassees J. Mater.Sci, 26, 211-215 (1991).
- [71]- L. Foughali, Mémoire de Magister, de l'Université de Constantine, Algérie, (2003).
- [72]-I. Stubna, F. Chmelik, A.Trnik, P. Sin, Ceramics International, 38, 6919–6922 (2012).
- [73] -C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, J. Mol. Struct. 1027, 99 (2012).
- [74] -C. N. Djangang, A. Elimbi, U. C. Melo, G. L. Lecomte,C. Nkoumbou, J. Soro, J. P. Bonnet, P. Blanchart,D. Njopwouo, Ceramics International 34, 1207(2008).
- [75]- M. Murat, Powder Technology 10, 171 (1974).
- [76]- H. G. Wiedemann , R. Riesen, Thermochemica. Acta., 199 (1992) 207-212
- [77]- L. Pagliari, M. Dapiaggi, A. Pavese, F. Francescon, Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 3403–3410
- [78] د. عماد محمد ابراهيم خليل، " علم المعادن " كلية العلوم، جامعة الزقازيق مصر، 2014.

# الفصل الثاني

## التلييد و آليات التحولات الطورية

### مدخل

تناولنا في هذا الفصل ظاهرة التلييد، حيث وضعنا بعض أنواع التلييد و العوامل المتحكمة في هذه الظاهرة، و كذا القوى والآليات المتحكمة في ذلك، كما تناولنا أيضا آليات التحولات الطورية و القوانين الحركية، مع التطرق للمعادلات الحركية التي بها يتم حساب طاقة التنشيط، و العوامل الحركية.

**1.1.II. التليد****1.1.II. تعريف التليد**

يعتبر التليد أهم و آخر مرحلة في صناعة الخزفيات حيث تتحول فيها العينات المشكلة من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة وصلدة، وذلك بمعالجة المواد الأولية حرارياً في درجات حرارة أقل من درجة حرارة الانصهار [1-3]. وهو أيضاً ظاهرة معقدة ومتشعبة ولا توجد عبارة نظرية محددة تُلخص كل التحولات التي ترافق هذه الظاهرة، ويتم اختيار الفجوات كمقدار لوصف تطورات الظاهرة لكون الأبعاد الهندسية للمادة وكثافتها تتعلق مباشرة بأبعاد وشكل الفراغات (مغلقة أو مغلقة) ونسبتها داخل المادة، و يمكن القول أن التليد هو عملية تغيير في الخصائص (الميكانيكية و الفيزيائية و الكيميائية)، و أيضاً في أبعاد مجموعة من الجزيئات المكونة للمسحوق و ذلك بفعل درجة الحرارة و الضغط الذي يقوم بتفعيل آليات تقليل الطاقة الحرة الكلية للمادة [4]، كما يتعلق كذلك تغيير أبعاد المادة أثناء عملية التليد بعوامل أساسية منها ما هو متعلق بطبيعة المادة و تسمى بالمتغيرات المادية و هي متغيرات متعلقة بالتركيب الكيميائي للمادة والأبعاد وشكل حبيباتها وكذا تواجد الطور السائل... الخ (وهذه المتغيرات تؤثر على انضغاط المسحوق والتكثيف ونمو الحبيبات)، و منها ما هو متعلق بشروط التليد من ضغط و درجة حرارة و زمن المعالجة... الخ [5].

إنّ عملية التليد تصاحبها عدة ظواهر نذكر منها:

- نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة نتيجة نمو الحبيبات.
- نقص في الأبعاد الأولية للعينة و زيادة في الكتلة الحجمية.
- زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.
- تحسن في الخصائص الميكانيكية.

**II 1. 2. المراحل المتبعة في التليد**

تمر عملية التليد بثلاث مراحل أساسية وذلك تبعاً للتحولات التي تطرأ على البنية المجهرية من تجمع للحبيبات إلى بنية متعددة البلورات ( ذات كثافة عالية) كما هو موضح في الشكل (II 1) [6].

**1.2.1.II. المرحلة الابتدائية**

في هذه المرحلة تبدأ الجسيمات المتلامسة بالالتحام الجزئي مما يؤدي الى بداية تشكل الأعناق، و لا يحدث أي نمو حبيبي، وتبدأ الفراغات المفتوحة في الظهور أين تصبح نسبتها كبيرة الى غاية نهاية هذه المرحلة، حيث تصاحبها تقلص ضعيف في الفراغات المفتوحة و زيادة طفيفة في الكتلة الحجمية الظاهرية للمسحوق.

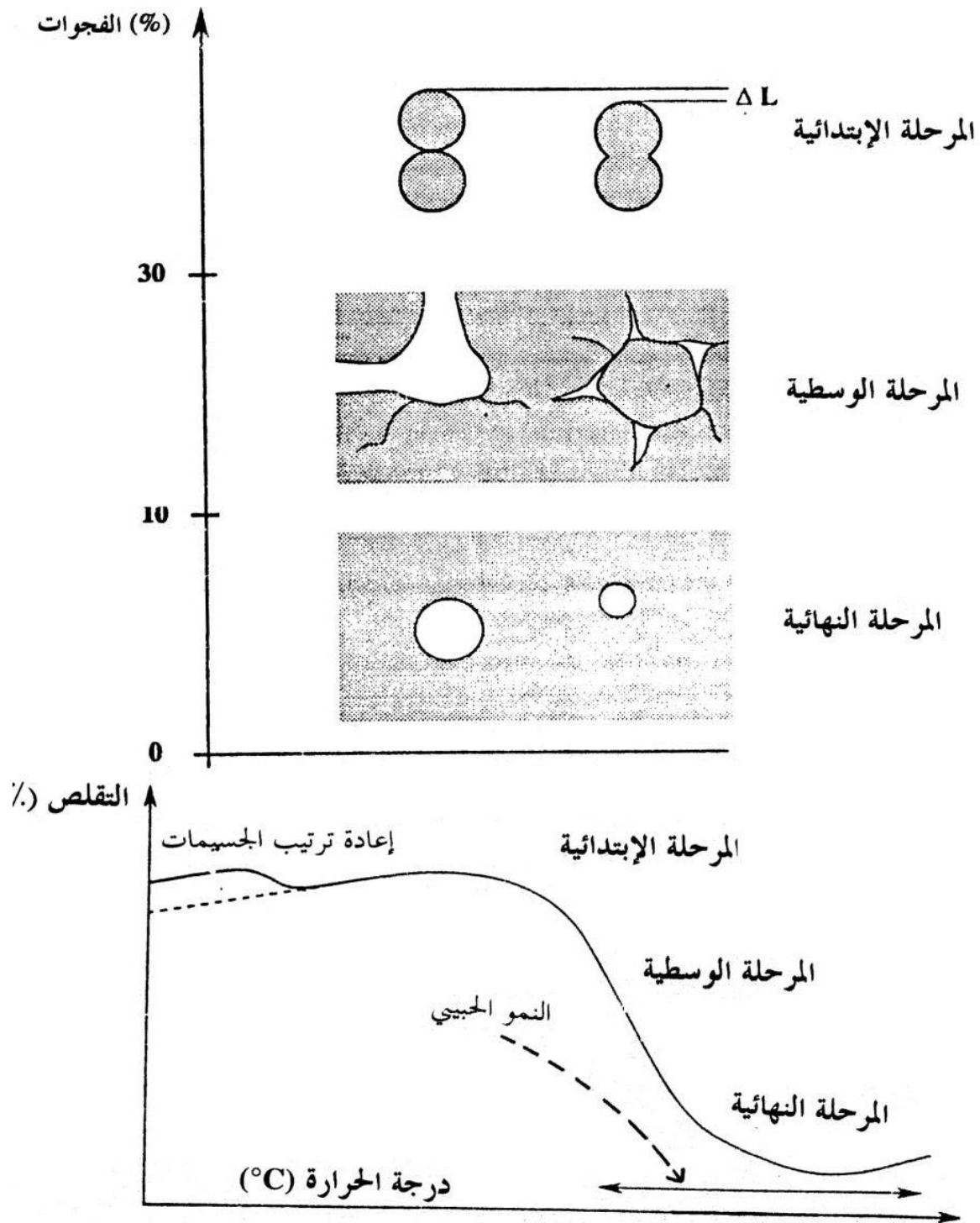
**2.2.1.II. المرحلة المتوسطة**

تتميز المرحلة المتوسطة بالتحام داخلي للحبيبات و الفراغات و بداية تقلص صغير للمادة، أين تظهر بنية جديدة تتكون من حبيبات و فراغات مفتوحة. و التي تبدأ في الحركة و الانتشار حتى تصل إلى السطح مما يسمح للمادة بالتكاثف و اقتراب كثافتها من الكثافة النظرية (زوال الفراغات المفتوحة) وهي أهم مرحلة في عملية التليد و تتميز بنمو غير منتظم للفراغات، و في نهاية هذه المرحلة تكون العينة قد تقلصت أقصى ما يمكن.

**3.2.1.II. المرحلة النهائية**

تبدأ هاته المرحلة عندما تصل نسبة التكاثف إلى حد معين (أي أكثر من 90 % من الكتلة الحجمية النظرية)، أين تزداد نسبة الفراغات المغلقة على حساب نسبة الفراغات المفتوحة و تصبح هذه الأخيرة معزولة وأكثر كروية، و هي موجودة داخل الحبيبات و ما بينها، و هذا يجعلها تتوقف عن الحركة و هذا دلالة على نهاية التليد، ولحدوث تكاثف للمادة أكبر يجب أن يحصل نقل للمادة و الذي يؤدي بدوره الى نزع الفراغات.





الشكل (1.II): مراحل التلييد [6]

### 3.1.II. آليات التلييد

نظراً لصعوبة دراسة ظاهرة التلييد للمساحيق، فإنه تم طرح عدة نماذج بسيطة لتسهيل هذه العملية و التقليل من الصعوبات، و كذا تحديد الآليات التي تتحكم في انتقال المادة خلال عملية التلييد [8.7]، و بالتالي الحصول على معطيات حول حركتها.

فمن وجهة نظر التكنولوجيا، نميز نوعان من عمليات التلييد و هما: التلييد الطبيعي والتلييد تحت الضغط، فالأول يتم تحقيقه دون تطبيق أي إجهاد ميكانيكي، والأخر يتم عن طريق تطبيق ضغط خارجي أثناء التسخين، إن التلييد تحت الضغط يتم استخدامه للحصول على خزفيات غير مسامية، ونميز من الناحية الفيزيائية والكيميائية عدة آليات للتلييد منها التلييد في الحالة الصلبة، والتلييد بوجود الطور السائل والتلييد بالتدفق اللزج. وفي حالة السيليس، تكون السوائل التي يتم تشكيلها عموماً لزجة جداً تؤدي إلى عملية التكتيف الذي تحكمه الآليات المسؤولة عن تلييد الطور السائل [9].

### 4.1.II. أنواع التلييد

#### 1.4.1. II . التلييد الطبيعي

و تتمثل هذه التقنية في التسخين العادي للقطعة الخزفية المشكلة عند درجات الحرارة العالية، و تكون نسبة الإضافات كبيرة في غالب الأحيان و هذا من أجل تنشيط التلييد و الحد من النمو المفرط للحبيبات [1].

#### 2.4.1. II . التلييد تحت الشحن

يتم في هذه العملية التشكيل و التسخين في آن واحد، و يكون التلييد كلياً (غياب الفراغات).

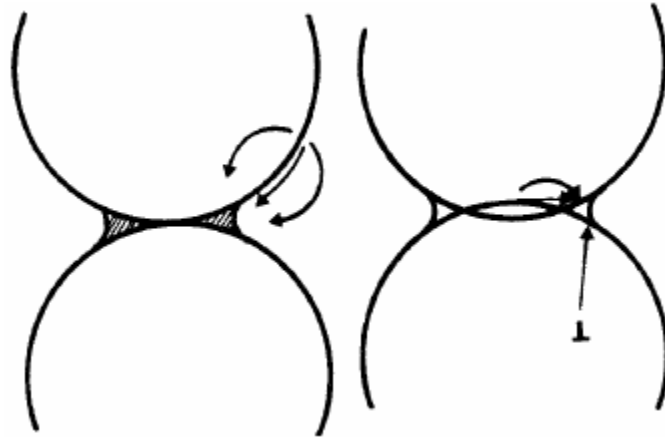
#### 3.4.1. II . التلييد التفاعلي

نحصل على هذا التلييد انطلاقاً من التفاعلات الكيميائية الموجودة داخل العينة و ذلك عند درجات حرارة معينة، أين تصاحبها وجود نسبة معتبرة من الفراغات [7].

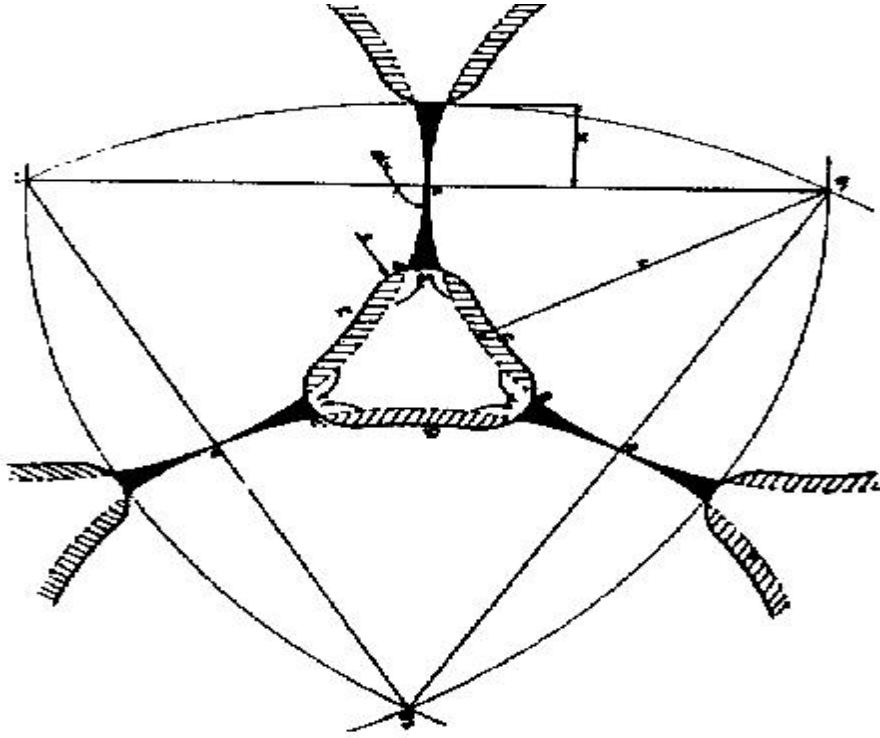
### II. 4.4.1. التلييد في الحالة الصلبة

يتم تسخين المسحوق عند درجة حرارة عالية لاتصل إلى درجة الذوبان، والروابط بين الجسيمات تتكون أساسا عن طريق انتقال الذرات، والقوة الدافعة لهذه العملية العفوية و التي تعمل على الحد من الطاقة السطحية الكبيرة الموجودة في المادة في بداية التلييد الشكل (2.II) [10] ، و لوصف هذه الآلية نفرض أن الحبيبات كروية الشكل قبل معالجتها و لها نفس القطر و لها توزيع منتظم على كامل العينة [12.11] ، وتسخين المادة معناه إعطاء الجسيمات طاقة حرارية تجعلها تبحث عن الاستقرار و الوصول إلى مرحلة تكون فيها الطاقة الداخلية في أدنى قيمة لها.

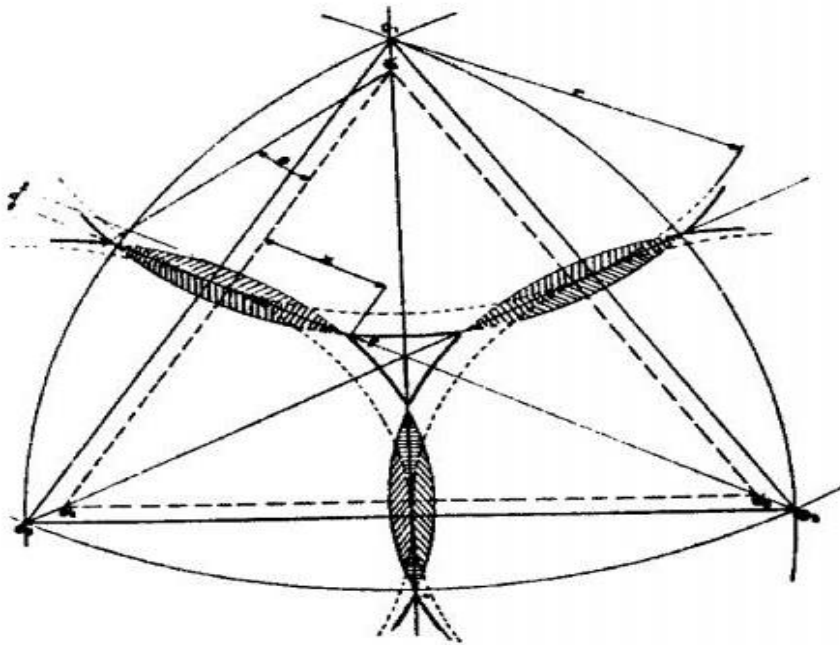
يمكن أن نصف هذه الحالة بنموذجين بسيطين، هما نموذج الكرتان المتلامستان الموضح في الشكل (3.II) ، ونموذج الكرتان المتداخلتان الموضح في الشكل (4.II).



الشكل (2. II): آلية التلييد المرحلة الصلبة [13].



الشكل (3.II): نموذج الكرتان المتلامستان.



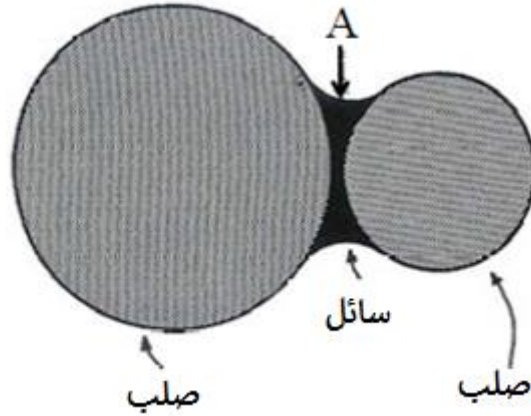
الشكل (4.II): نموذج الكرتان المتداخلتان.

## II. 5.4.1. التلييد بوجود الطور السائل

إن في هذا النوع من التلييد تكون درجة حرارة تلييد بعض المواد الحرارية عالية جداً ، لذا فهي تحتاج أثناء عملية تلييدها إلى طاقة كبيرة، وللتخفيض من هذه الطاقة تضاف إليها مواد أخرى مساعدة تشكل طوراً أو أطواراً سائلة في درجات حرارة أقل من درجة حرارة التلييد، فوجود الطور السائل يسهل ويسرع عملية تكثيف المادة سواء تفاعل مع المادة الأم أم لا، وتعتمد فعالية هذا التكاثر على وجود كمية من السائل، وانحلالية الطور الصلب في السائل، والانتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبية [14].

إن آلية التكاثر في هذه الحالة أساسها القوة الضاغطة الناتجة عن الطور السائل عند توزيعه على الحدود الحبيبية، فإحاطة الطور السائل بالحبيبة خاصة إذا كانت صغيرة الحجم يدفعها إلى البحث عن حالة الاستقرار لأنها تكون قد اكتسبت طاقة كافية لتتحرك بسهولة [15]، كما هو موضح في الشكل (5.II).

و بالرغم من إيجابيات هذه الآلية إلا أنها تتضمن بعض السلبيات و من أهمها ضعف الخصائص الميكانيكية للمادة الملبدة و كذا انخفاض درجة حرارة الاستعمال القصوى.



الشكل (5. II): التلييد بوجود طور سائل بين حبيبتين [7]

## 5.1.II. تنشيط التليد

إن من أهم العوامل المؤدية الى تنشيط التليد أي تسريع و زيادة كثافة المادة هي [16]:

- زيادة مساحة سطح التلامس بين الحبيبات، وهذا عن طريق:
- السحق الجيد للمادة، و كذا استعمال ضغط كاف يسمح بالالتصاق الجيد للحبيبات، و استعمال الطرق الكيميائية التي تعطي حبيبات ذات حجم صغير جداً.
- استعمال مسحوق ذو توزيع حبيبي مختلف، حيث تقوم الحبيبات الصغيرة باحتلال الفراغات الموجودة بين الحبيبات الكبيرة.
- استعمال التليد بوجود ضغط خارجي عند درجة حرارة مرتفعة، حيث يسرع خروج الهواء فنحصل على نسبة من الفراغات.
- محاولة الحصول على سرعة تكثيف أكبر ما يمكن مقارنة مع سرعة نمو الحبيبات و التي يمكن تحقيقها بواسطة توزيع حبيبي متجانس، و كذلك استعمال الإضافات التي تقلل من حركة الحدود الحبيبية وتعطل نموها.

## 6.1.II. القوى المحركة لعملية التليد

أثناء تليد مادة ما ذات حبيبات دقيقة فإنها تطراً عليها مجموعة من التحولات المهمة من بينها: زيادة في حجم الحبيبة ( نمو الحبيبة)، وتغير في شكل الفراغ البيني، وكذا التغير في حجم الفراغات ونسبتها، و ذلك من أجل إعطاء فراغات اقل أي تكاثف أكبر [17]، مما يجعل النظام في حالة استقرار (توازن ترموديناميكي) ، وهذه القوى ليست ذات طبيعة واحدة، فهي تختلف في منشئها وهناك قوى عديدة تنقص من مساحة السطح الحر، وهذا التناقض يصاحبه تقلص في الفراغات، وعموماً تكون مشتركة مع التكاثف، كما يمكنها أن تحدث بنمو الفراغ تزامناً مع نمو الحبيبة وتشكل العنق مع بقاء الكثافة ثابتة [19.18].

تعتبر قوة التوتر السطحي من أهم القوى في عملية التليد، والتي ترتبط ارتباطاً غير مباشر بالطاقة السطحية، ويمكن أن نجد مثل هذه القوى في المواد البلورية الصلبة تماماً مثل الزجاجيات. وتؤدي هذه القوى إلى زيادة نصف قطر الانحناء في فراغ غير منتظم حتى الحصول على هيئة التوازن، و

تسبب كذلك زيادة في مساحة العنق بتدوير وتكوير الفراغات وتقليصها وتكثيفها، وتعتبر قوى التوتر السطحي ذات أهمية كبرى، إلا أنها ليست الوحيدة التي تسبب تغيراً في هندسة الفراغات أثناء التلييد.

### II. 1.6.1. الطاقة السطحية

وهي تتعلق بالطاقة السطحية النوعية  $\gamma$  وفق العلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{dG}{dS} \dots \dots \dots (II. 01)$$

حيث أن :

G: هي الطاقة السطحية الكلية

S: هو السطح الكلي

ومنه فإن الطاقة السطحية تعرف بالعلاقة التالية:

$$dG = \gamma \cdot dS \dots \dots \dots (II. 02)$$

$$G = \gamma \int dS \dots \dots \dots (II. 03)$$

dS هو التغير في السطح.

يمكن اعتبار الطاقة السطحية مهمة أو ضئيلة إذا كان للجسم أبعاد كبيرة ، ولكن عند تقسيمها الى اجزاء صغيرة جدا فإن الطاقة السطحية تؤخذ بعين الاعتبار، فزيادة الطاقة السطحية تتناسب عكسيا مع مساحة سطحها [20]، ان الزيادة في الطاقة السطحية هي التي تخلق القوة المحركة التي تساهم في عملية التلييد وبالتالي تكاثف المادة.

### II. 2.6.1. السطوح المنحنية: (القوى المحركة الناتجة عن التوازن بين الطورين الصلب و الغازي)

ان ضغط البخار عند السطح الفاصل بين الحالتين الصلبة والغازية يختلف لكل مادة، حيث أنه إذا كان السطح الفاصل بين الطورين صلب -غاز مستويا يكون ضغط البخار  $P_0$  ثابتا و ذلك من أجل درجة حرارة معينة، أما إذا كان السطح الفاصل منحنيا فإنّ ضغط البخار يتغير بدلالة نصف قطر انحناء السطح و يأخذ القيمة  $P_1$  التي تعطى بالعلاقة التالية [21] :

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

و التغير النسبي ل P يملك حالتين :

الحالة الأولى: عند منطقة العنق ويعطى بالعلاقة التالية:

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

الحالة الثانية: بعيدا عن العنق ويعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث أن

$\Omega$  : الحجم الذري

K : ثابت بولتزمان

T : درجة الحرارة

$\rho$  : نصف قطر الانحناء

تكون إشارة نصف قطر الانحناء موجبة إذا كان السطح محدبا وتكون سالبة إذا كان السطح مقعرا، وبالتالي يكون ضغط البخار في المناطق المقعرة اقل منه في المناطق المحدبة، و يحدث انتقال المادة من المناطق المحدبة الي المناطق المقعرة إذا كان الفرق في الضغط معتبرا.

### II. 3.6.1. القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية

إن ظاهرة انتشار الذرات و الفجوات من أهم الظواهر التي تتحكم في عملية التليد ، حيث أن هذه الظاهرة (انتشار الفجوات) لا يمكنها أن تتم إلا في وجود تدرج في تركيزها و تمتلك المادة في حالة التوازن على تركيز معين من الفجوات و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$C_0 = n/N \approx \exp(-En/KT) \dots \dots \dots (II .07)$$

حيث أن:

N: عدد الأماكن في الشبكة البلورية و n : عدد الفجوات

و En : الطاقة اللازمة لتكوين فجوة و T : درجة الحرارة بالكالفن و K: ثابت بولتزمان.



و هذه العبارة هي صحيحة اذا كان الحجم عنصري بعيدا عن السطح الفاصل للجسم الصلب، أما إذا كان الحجم العنصري قريبا من السطح الفاصل فهناك إما زيادة في المادة أو في الفجوات، و بالتالي فان تركيزها يختلف عن حالة التوازن، و يرمز لهذا الفرق في التركيز بالرمز  $\Delta C$  و يعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta C / C_0 = -\Omega_m \gamma (1/R_1 + 1/R_2) / 2RT \dots \dots \dots (II.08)$$

حيث:

$\Omega_m$ : الحجم المولي

$\gamma$ : التوتر السطحي

$R_1$  و  $R_2$ : نصف قطر الانحناء

تكون الإشارة موجبة لنصف قطر الانحناء إذا كان السطح محدبا و سالبة إذا كان السطح مقعرا، أي أن هناك نقص و زيادة في تركيز الفجوات (نقصان بالنسبة للسطوح المحدبة و الزيادة بالنسبة للسطوح المقعرة). ان الفرق في تركيز الفجوات بين السطوح المحدبة و المقعرة يؤدي إلى هجرتها إلى المناطق الأقل تركيزا، و هذا عند زيادة درجة الحرارة.

## 2.II. آليات التحولات الطورية و القوانين الحركية

كل تحول طوري يمر بمرحلتى التتوي و النمو.

### 1.2.II. التتوي (germination)

وهو العملية التي يتم فيها تشكيل أي طور ترموديناميكي جديد أو بنية جديدة و ذلك عن طريق التجميع أو التنظيم الذاتي، وهو مرحلة حساسة جداً بالنسبة لوجود الشوائب، وهو ينقسم إلى نوعين وهما المتجانس واللامتجانس، حيث يحدث التتوي المتجانس بعيداً عن سطح النظام، أما النوع الثاني يحدث على سطح النظام [22]، و تتم هذه العملية عبر مرحلتين:

1. إنشاء عيوب نقطية في المادة الصلبة الأولية.

2. ترسب طور جديد ناتج عن تجمع هذه العيوب والذي يبدأ بتشكيل بلورات صغيرة الحجم (نويات).

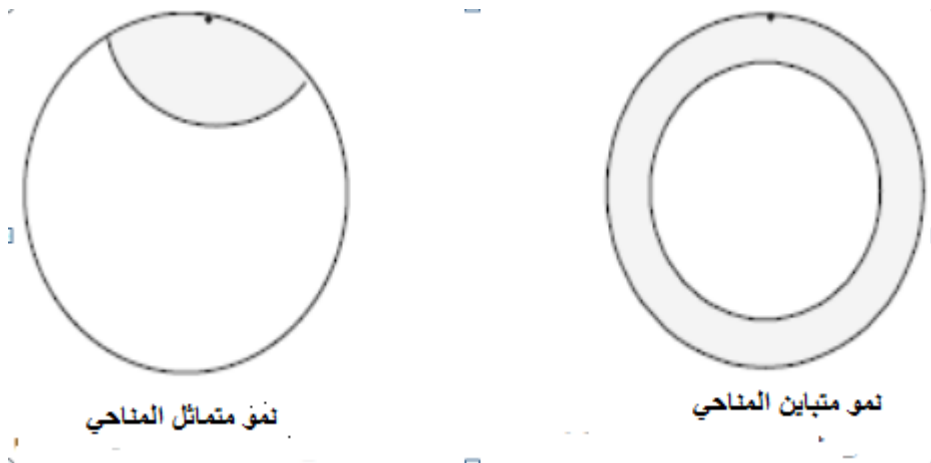
## 2.2.II. النمو (croissance)

وهي المرحلة التي يتم من خلالها تشكل البلورات أثناء عملية التبلور، و سرعة التحول تمثل أيضا بواسطة الانتشار ويحدث عموما بعد هذه العملية (التنوي) نمو للبلورات، ويتحدد نمو نوي مستقر أساسا بواسطة عاملين وهما: [24.23]

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

2. قدرة الذرات المتحركة اجتياز السطح الفاصل بين الطور الأم والطور الجديد.

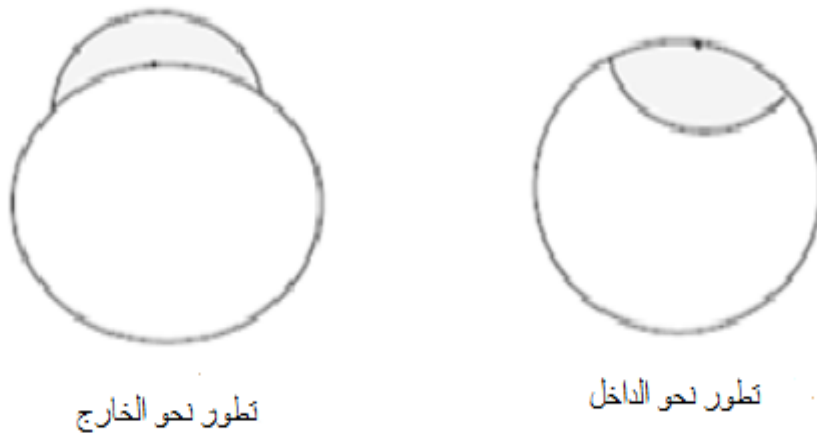
وتتعلق السرعة الكلية لأي تحول طوري أساسا بسرعة كل من عمليتي التنوي والنمو، فإذا كانت سرعة النمو ثابتة هي نفسها في جميع الاتجاهات، فإنه يكون النمو موحد الخواص، أما إذا كانت سرعة النمو مختلفة فيكون النمو متباين الخواص (الشكل (6.II))، حيث يكون النمو سريع جدا إلى ابعده الحدود على طول السطح، والحبيبة تُغطى فورا بطبقة رقيقة من الطور الجديد وتكون السرعة تحتوى على مركبتين إحدهما مماسيه لانتهائية والاخرى قطرية محدودة.



الشكل (6.II) : نموذج النمو للحبيبة [23]

ومن أهم العوامل لنمو النويات التي يجب مراعاتها هو تطور اتجاه الطور، حيث أنه يمكن أن يتطور الطور الجديد إما خارج الحبيبة وهذا ما يسمى بالتطور الخارجي وإما داخل الحبيبة ويسمى بالتطور الداخلي ( الشكل (7.II) )

كما يعتمد أيضا اتجاه التطور على طبيعة العيوب النقطية للمحلول الصلب الناتج، وهو ما يشابه نمو أكسيد من معدن [25].



الشكل (7.II) : تمثيل تطور الطور الجديدة [23]

ويتم نمو النوية في عدة خطوات أساسية تحدث في مختلف مناطق التفاعل، ومن بين هذه الخطوات هي التفاعلات بينية (سطوح بينية) ومراحل الانتشار، ويمكن أن تحدث التفاعلات البينية إما على السطح البيني الداخلي (بين صلب- صلب) أو على السطح البيني (بين الطور الصلب النهائي - غاز).

### 3.2.II. طاقة التنشيط ومعامل أفرمي

أُتُرحت عدة طرق تقريبية من طرف مجموعة من الباحثين و هذا من أجل حساب طاقة التنشيط ( $E_a$ ) وهي الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد لأي طور، وكذلك معامل التنوي والذي يعني معامل النمو المورفولوجي، والذي يبين آلية التبلور وذلك باستعمال جهاز التمدد الحراري (DL) بطريقتين وهي:

1. ثبوت درجة الحرارة

2. عدم ثبوت درجة الحرارة

### 1.3.2.II. ثبوت درجة حرارة المعالجة

تكون في هذه الحالة درجة الحرارة ثابتة أثناء المعالجة، وتعتمد هذه الطريقة على نتائج التمدد الطولي DL، واستنادا لنظرية (JMA) Johnson-Mehl-Avrami حول تغيرات الطول النسبي لطور متشكل بدلالة الزمن، وبثبوت درجة الحرارة [27.26].

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \dots \dots \dots \text{(II. 09)}$$

حيث أن:

$x$  = الطول النسبي اللحظي المتشكل في زمن معين (نسبة التبلور).

$n$  = هو الثابت الأسّي لأفرامي

$k$  = ثابت سرعة التفاعل ويتعلق بدرجة الحرارة ويعطي حسب علاقة Arrhenius [28.26].

$$k = k_0 \exp[-E_a/RT] \dots \dots \dots \text{(II. 10)}$$

حيث أن:

$E_a$ : طاقة التنشيط

$T$ : درجة حرارة التحول بالكلفن

$k_0$ : معامل التذبذب الذري

$R$ : ثابت الغازات المثالية

و بأخذ لوغاريتم المعادلة (17) مرتين نجد مايلي:

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln(k) + n \ln(t) \dots \dots \dots \text{(II. 11)}$$

حيث أنه يمكن تعيين قيمة كل من  $n$  و  $k$  وهذا يرسم بيانات تغيرات  $\ln(-\ln(1-x))$  بدلالة  $\ln(t)$  في درجة حرارة معينة، وبعد تعيين  $k$  يمكن حساب طاقة التنشيط  $E_a$  وكذلك معامل التذبذب الذري  $k_0$  وذلك برسم البيان  $\ln(k)$  بدلالة  $(1/T)$  بعد أخذ لوغاريتم المعادلة (08) فتصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$\ln(k) = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (II. 12)$$

وانطلاقاً من المعادلتين (09) و (10) يمكن إيجاد عبارة سرعة التبلور  $(dx/dt)$  وهي كالتالي:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = kf(x) = k_0 \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] f(x) \dots \dots \dots (II. 13)$$

وبإدخال اللوغاريتم على المعادلة (13): [26]

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left(k_0 n(1-x)^{\frac{n-1}{n}}\right) (1-x) - \frac{E_a}{RT} = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E_a}{RT} \dots (II. 14)$$

و بالرجوع إلى نتائج التجارب اللاكظومة قاما كل من **legero** وجماعته باقتراح [29] طريقة رياضية يتم من خلالها اختيار مجموعة من قيم  $x$  لكل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين، ونرسم الدالة الخطية  $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$  بدلالة  $1/T$  لأجل قيم محددة لـ  $x$  في كل تجربة حيث أن طاقة التنشيط  $E_a$  تمثل ميل الدالة الخطية المبينة في المعادلة (14)، ولمعرفة القيم المختلفة لطاقة التنشيط عند قيم  $x$  فإنه يمكننا حساب  $\ln(k_0 f(x))$  لمختلف سرع التسخين، وذلك بالاعتماد على المعادلة (14)، وبالتالي يمكن حساب معامل أفرامي  $n$  الذي يبين آلية التبلور بأخذ أزواج من نسبة التبلور  $x_1$  و  $x_2$  والتي تحقق لنا المعادلة التالية: [29]

$$\ln[(k_0 f(x_1))] = \ln[(k_0 f(x_2))] \dots \dots \dots (II. 15)$$

ومنه نجد:

$$\ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \dots (II. 16)$$

ويمكن حساب  $n$  باستعمال العلاقة التالية: [29]

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)}\right)}{\ln\left[\frac{(1-x_2)\ln(1-x_2)}{(1-x_1)\ln(1-x_1)}\right]} \dots \dots \dots (II. 17)$$

2.3.2.II. عدم ثبوت درجة حرارة المعالجة

باستعمال نتائج التمدد الطولي يمكن حساب طاقة التنشيط و كذا عوامل التشكل حيث تتغير درجة حرارة المعالجة بدلالة الزمن وتكون كالتالي:

$$T = T_0 + \int \varphi dt \dots \dots \dots (II. 18)$$

T: درجة الحرارة في اللحظة t.

T<sub>0</sub>: درجة الحرارة الابتدائية.

$\varphi = \frac{dT}{dt}$  سرعة التسخين، وبالتالي فإن k يتغير بتغير الزمن، وبتعويض المعادلة (18) في (09) نجد:

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[ \frac{k(T - T_0)}{\varphi} \right]^n \right\} \dots \dots \dots (II. 19)$$

وبتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن تكتب سرعة التبلور dx/dt بالشكل التالي :

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \left( \frac{dT}{dt} \right) \dots \dots \dots (II. 20)$$

ان نسبة التغير (dx/dt) بدلالة درجة الحرارة وبتبوت الزمن تكون معدومة وذلك لأن ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد ومواقع الجزيئات التي يشملها النظام، و تصبح عبارة سرعة التبلور كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(1 - x) \exp \left( - \left( \frac{E_a}{RT} \right) \right) \dots \dots \dots (II. 21)$$

و في درجة حرارة النبض T<sub>p</sub> تكون سرعة التبلور اعظمية ومشتقها بالنسبة للزمن يكون معدوما

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \dots \dots \dots (II. 22)$$

$$\left( \frac{dT}{dt} \right) \left( \frac{dx}{dT} \right) = k_0(1 - x) \exp \left( - \left( \frac{E_a}{RT_p} \right) \right) \dots \dots \dots (II. 23)$$

$$\frac{E_a T}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = k_0 \exp \left( - \left( \frac{E_a}{RT_p} \right) \right) \dots \dots \dots (II. 24)$$

وبعد تعديل المعادلة (24)، توصل الباحث Kissinger لحساب طاقة التنشيط من معادلة التالية: [30]

$$\ln \left( \frac{\varphi}{T_p^2} \right) = - \frac{E_a}{RT_p} + cons \dots \dots \dots (II. 25)$$

و من يتمثل الدالة الخطية  $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)$  بدلالة  $\frac{1}{T_p}$  وحساب ميلها تم حساب طاقة التنشيط ، ويتم أيضا حساب معامل افرمي n من المعادلة التالية: [32.31]

$$n = \frac{2.5T_p^2R}{\Delta T_p E_a} \dots \dots \dots (II. 26)$$

حيث  $\Delta T_p$  منتصف ارتفاع النبض

كما قام **Matusita** وفريقه [33] بإجراء تغيير على معادلة كيسنجر لتصبح بالشكل التالي:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)^n = -\frac{mE_a}{RT_p} + cons \dots \dots \dots (II. 27)$$

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

ويمكننا أيضا حساب طاقة التنشيط باستعمال طريقة **Ozawa** [35.34] و ذلك باستعمال العلاقة التالية:

$$\ln(\varphi) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} + c_1 \dots \dots \dots (II. 28)$$

أو باستخدام طريقة **Boswell** [36] نستعمل المعادلة التالية:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + c_2 \dots \dots \dots (II. 29)$$

- [01]- M. Palard, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (2007).
- [02] M. T. Diatta, Thèse de doctorat de l'Université Assane Seck de Ziguinchor et Université de Limoges, France (2016).
- [03]-L. Bouna, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse (2012).
- [04]- T. Michalet, Thèse de doctorat de l'Université de Lille (1999).
- [05]- Suk-Joong L. Kang, Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, (2005)
- [06]-S. Somiya, Y. Hirata, Mullite powder technology and applications in Japan. American Ceramic Society Bulletin,. 70 (10): p. 1624-1632 (1991).
- [07]-M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, 1996 A, p 10-17, (2010).
- [08] -J. L. Chermant, Les céramiques thermomécaniques, Presses du CNRS, (1989).
- [09]- P. Pialy Thèse, doctorat de l'Université de Limoges (2009)
- [10] A.Malinge, Thèse doctorat de l'Université de BORDEAUX 1 (2011).
- [11]- N. Louet, Thèse doctorat de l'Université de Lyon (2003).
- [12]- G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. Septima, Paris. (1996).
- [13] -B. Guillaume, Thèse doctorat de l'Université de Liège (2007).
- [14] -L. Olmos, Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2009).
- [15] -C. A. Jouenne, Le Frittage, Institut de Céramique Française, France, 57 (1968)
- [17]- P. Denoirjean-Deriu, D. Bernache-Assollant, and G. Gauthier, Cinétique de frittage d'une poudre agglomérée: le nitrure d'aluminium. Journal de chimie physique, 90 : P.2083-2101 (1993).
- [18]- J. O. White, A. J. Varel, "Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics", J. Am. Mater. Sci. Rech., 13 P. 51, Ed. Kuczynski, Plenum, New-Yourk (1980).
- [19]- M. Heraiz Thèse doctorat de l'Université de Batna 2010
- [20] – F. Sahnoune, Thèse doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.(2008)
- [21]- J. M . Haussonne, Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration. Vol. 16. (2005).
- [22]-H. R. Pruppacher and J. D. Klett, Microphysics of Clouds and Precipitation: Reprinted (1980).
- [23]- L. Favergeon, Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides-Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté ( 2006).
- [24]-M. Soustelle , Cinétique hétérogène Hermès, Paris, 228 (vol. 1, 2, 3 et 4) (2006).
- [25- A.Galerie, J. Fouletier, and P. Sarrazin, Les mécanismes de la corrosion sèche-Une approche cinétique: Une approche cinétique (2012) .
- [26]-M. Romero, J Martín-Márquez, and JM Rincón, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. Journal of the European Ceramic Society, 26(9): p. 1647-1652(2006).
- [27]- S. Perrin, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2002).
- [28]-S. Arrhenius, Journal of Zeitschrift für Physikalische Chemie, 4: 226 (1889).



- [29]- R Ligeró, et al., A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. *Journal of materials science*, 26(1): p. 211-215(1991).
- [30]- H. E Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11): p. 1702-1706 (1957).
- [31]-J. Augis and J. Bennett, Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 13(2): p. 283-292 (1978).
- [32]- R. L. Blaine, H. E. Kissinger, *Journal of Thermochemica Acta*, 540: 1 (2012).
- [33]-K. Matusita and S. Sakka, Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis criterion on application of Kissinger plot. 38: p. 741-746 (1980).
- [34]-T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 38(11): p. 1881-1886 (1965).
- [35]- T. Ozawa, *Journal of Thermochemica Acta*, 203: 159 (1992).
- [36]- P. Boswell, On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 18(2): p. 353-358 (1980).

# الفصل الثالث

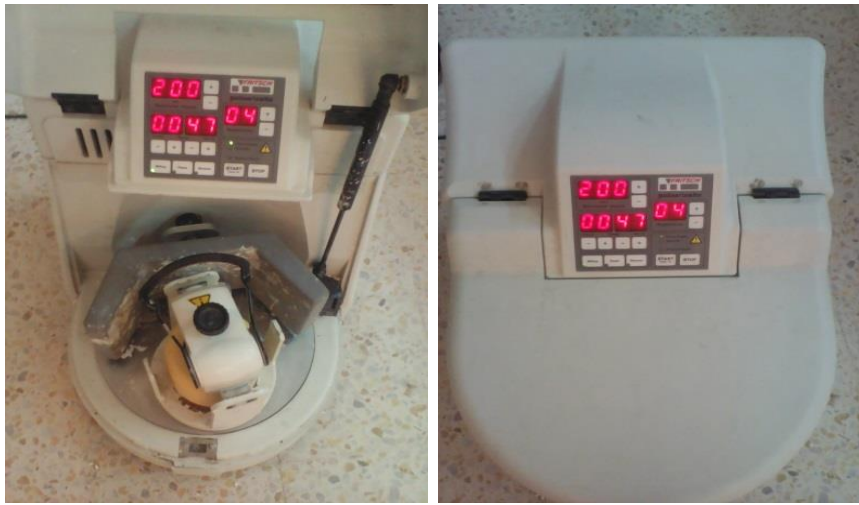
## الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

### مدخل

تناولنا في هذا الفصل ماهية المواد الأولية المستعملة و الطرق المتبعة في تحضيرها و تحليلها مع عرض متكامل لمختلف الأجهزة المستعملة في هذه التحليل.

**1.III. المواد الأولية المستعملة**

استعملنا في دراستنا الصلصال المحلي كمواد أولية، والذي تحصلنا عليه من مصنعي الآجر بريماتيك بولاية المسيلة (الصلصال 1) و بن حمادي بولاية برج بعريريج (الصلصال 2). وهو عبارة عن أحجار هشة ذات أشكال مختلفة يتغير لونها حسب تركيبها الكيميائي ونسبة الأكاسيد الموجودة فيها خاصة أكسيد الحديد وقد تم سحق هذه الأحجار جيداً بواسطة جهاز ساحق آلي الكوكبي المبين في الشكل (1.III) حتى أصبح معدل قطر الحبيبات صغيراً جداً وكانت نسبة كتلة المسحوق بالنسبة لكتلة كريات السحق المصنوعة من أكسيد الزركونيوم هي العُشر وبعد الانتهاء من عملية الخلط قمنا بتجفيف الخليط عند درجة الحرارة  $120^{\circ}\text{C}$  لمدة 24 ساعة.



الشكل (1. III):جهاز الساحق الآلي الكوكبي.

**2.III. صناعة العينات.**

بعد الانتهاء من عملية السحق و التجفيف قمنا بصناعة عينات ذات شكل أسطواني بحيث تم كبس العينات التي قمنا بتحضيرها داخل قالب من الفولاذ المعالج و ذلك باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي يدوي أحادي الاتجاه تصل قيمة الكتلة المطبقة فيه إلى 12 طن كما هو مبين في الشكل (2.III) ، أما أبعاد العينات المدروسة فهي ذات قطر ثابت  $(d=13\text{mm})$  وأوزان متقاربة، حيث طبقنا نفس الكتلة قدرها 1 طن على جميع العينات والذي يوافق ضغط مقداره 75 MPa و تم اختبار هذا الضغط بعد القيام بعدة تجارب في هذا الشأن، حيث وجدنا أن جميع المساحيق تتحمل كتلاً أكبر من 1

طن إلا أنه أثناء المعالجة الحرارية وإخراج هذه العينات من الفرن تظهر بها بعض التشققات الداخلية وبالتالي أحسن نتيجة للضغط هي 75 MPa.



الشكل (2.III): جهاز الضغط الهيدروستاتيكي.

### III 3. المعالجة الحرارية للعينات بواسطة الفرن الكهربائي

بعد الانتهاء من صناعة العينات قمنا بمعالجتها حراريا هي والمساحيق المحضرة في الفرن الكهربائي عند درجات حرارة مختلفة لمدة زمنية كافية بسرعة التسخين 10 درجات في دقيقة وعند الإنتهاء من المعالجة الحرارية للمساحيق نقوم بتحليلها بجهاز حيود الأشعة السينية بهدف معرف الاطوار البلورية المتشكلة عند كل درجة حرارة. والشكل (3.III) يبين الفرن الكهربائي المستعمل.

### III 4. المعالجة الحرارية للمساحيق بواسطة جهاز TG و DTA

بهدف معرفة طبيعة التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق المحضرة اثناء المعالجة الحرارية خاصة التحولات الناشرة او الماصة للحرارة و كذا التحولات التي تصحب بنقصان أو زيادة في الكتلة، حيث نقوم بأخذ كمية صغيرة من مسحوق أحجار الصلصال المحضر والمجفف عند درجة حرارة 120 درجة مئوية و نقوم بمعالجتها حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي من نوع :

LABSYS EVO DTA/DSC-TG المبين في الشكل (4.III).



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



الشكل (4.III): جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي.

### III 5. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية.

من أجل معرفة الأطوار البلورية المتشكلة أثناء المعالجة الحرارية للمساحيق المحضرة قمنا بالتحليل الكيفي للمساحيق المعالجة حرارياً عند مختلف درجات الحرارة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية من نوع (MRD, PANalytical (ISM) المبين في الشكل (5.III) تحت فرق في الجهد قدره 40 KV وشدة التيار 30 mA تقذف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية لمهبط النحاس  $Cu(K\alpha)$

أحادية اللون ذات طول موجي وحيد  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  و تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ.

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

حيث:

$n$  : رتبة الانعراج.

$\theta$  : زاوية الانعراج.

$\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية.

$d_{hkl}$  : البعد بين المستويات البلورية.



الشكل (5.III): جهاز حيود الأشعة السينية من نوع MRD, PANalytical (ISM)

### III 6. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR

يعتبر التحليل الطيفي لإمتصاص الأشعة تحت الحمراء IR من الطرق الأساسية المستخدمة في التعرف على تركيب الجزيئات في حالتها العادية، كما يمكن استخدامه في الكشف عن التغيرات التي

تحدث للجزيئات نتيجة لتفاعلها وتكوين جزيئات جديدة، وتعتبر كذلك تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر و هذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيائي و الكيميائي للمواد. حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، و ذلك بواسطة مماثلة لبعض أشربة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط إهتزازي لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين.

تتركز تقنية FTIR على إمتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء في المجال من  $\text{Cm}^{-1}$  400 إلى  $4000\text{Cm}^{-1}$  ( أي أنها ذات طول موجة من 2.5 إلى 25  $\mu\text{m}$ ) الموافق لمجال طاقة إهتزاز الجزيئات داخل المادة، و بالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجية ( طاقة ) مجاورة لطاقة إهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الشعاع الوارد (المناسب).

نستخدم لهذا مطياف بتحويل فورية، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط في ما بعد هذه الأخيرة على الكاشف لتحولها إلى إشارة كهربائية و بواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورية للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف انعراج يمثل عدد موجة بدلالة الامتصاص (الانتقال). وللقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعلية ، وفي دراستنا هذه فقد تم إستعمال جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء المبين في الشكل (6.III) بهدف معرفة الأطوار الغير بلورية المتواجدة في الصلصال المستعمل.



الشكل (6.III): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

## 7.III. دراسة البنية المجهرية.

لمعرفة آليات التلييد و نمو الحبيبات وشكلها المورفولوجي قمنا بدراسة العينات المصنعة والمعالجة حراريا بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، حيث قمنا بتحضير العينات المراد دراستها و ذلك بصقلها صقلا جيدا ثم رش العينات بطبقة ناقلية سؤاء من الذهب أو من الكربون لتصبح العينات ناقلية و بالتالي يحصل التفاعل بين الحزمة الإلكترونية و سطح العينات المراد دراستها.

تعتمد تقنية التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني على مبدأ تفاعل الإلكترون مع المادة و هي قادرة على إنتاج صورة بتحليل عالي لسطح العينة. عند قذف سطح العينة بحزمة الكترونات أولية، ينتج عن ذلك انبعاث العديد من الأشعة التي يتم تحليلها بواسطة كواشف مختلفة، وهذا مايسمح بتكرير صورة ثلاثية الأبعاد للسطح، و تشمل الأشعة المنبعثة كل من :

✓ الإلكترونات الثانوية (Electrons secondaires): هذه الالكترونات تتميز بطاقتها الضعيفة و بما أن هذه الالكترونات تصدر من الطبقات السطحية فهي تسمح لنا بالحصول علي معلومات تفصيلية حول سطح العينة.

✓ الإلكترونات الراجعة أو المنشورة (Electrons rétrodiffuses): و هي الالكترونات الناتجة عن التفاعل بين الالكترونات الأولية و نواة كل ذرة معينة

✓ الكترونات أوجي أو الأشعة X (électrons Auger ou rayons x): عند قذف ذرة بواسطة إلكترون أولي يمكن إثارة الإلكترون في الطبقات الداخلية و تكون بذلك الذرة في حالة إثارة، العودة إلي وضعية التوازن تكون مرفوقة بانبعاث فوتونات x أو الالكترونات Auger الإلكترون المثار يتم تعويضه بالإلكترون من الطبقات الخارجية أو العليا و الذي يفقد قدرا من الطاقة علي شكل فوتونات x، وهذه الالكترونات تسمح بإعطائنا معلومات حول العينة و بالخصوص سطح العينة.

تأخذ الصور بإستعمال الإلكترونات الثانوية لمعاينة مورفولوجيا سطح العينات أو بإستعمال الإلكترونات المنعكسة و المنتشرة لمعاينة مختلف الأطوار و تحديد العناصر الكيميائية في كل طور

## 8.III. إختبار الانحناء ذو ثلاث نقاط.

تجرى إختبارات الانحناء بتطبيق عزم إنحناء على القضبان وبالتالي فعينات هذا الإختبار تكون على شكل قضبان بطول محدد ترتكز بطرفيها على ركيزتين حرتين لتجنب الإحتكاك وضمان حرية حركة



العينة، ثم تحمل العينة في منتصفها بحامل يتزايد حتى نهاية التجربة سواء بكسر العينة أو الإكتفاء بمدى إنفعال معين كما هو ممثل في الشكل (7.III)، ويتم حساب إجهاد الانحناء بالعلاقة التالية:

$$\sigma_f [\text{MPa}] = \frac{3FL}{2bh^2}$$

حيث أن:

F: هي القوة المطبقة مقاسة بالنيوتن

L: طول العينة ( الجزء المحمول على المساند) مقاساً بالميليمتر.

b: عرض العينة بالميليمتر

h: سمك العينة بالميليمتر.

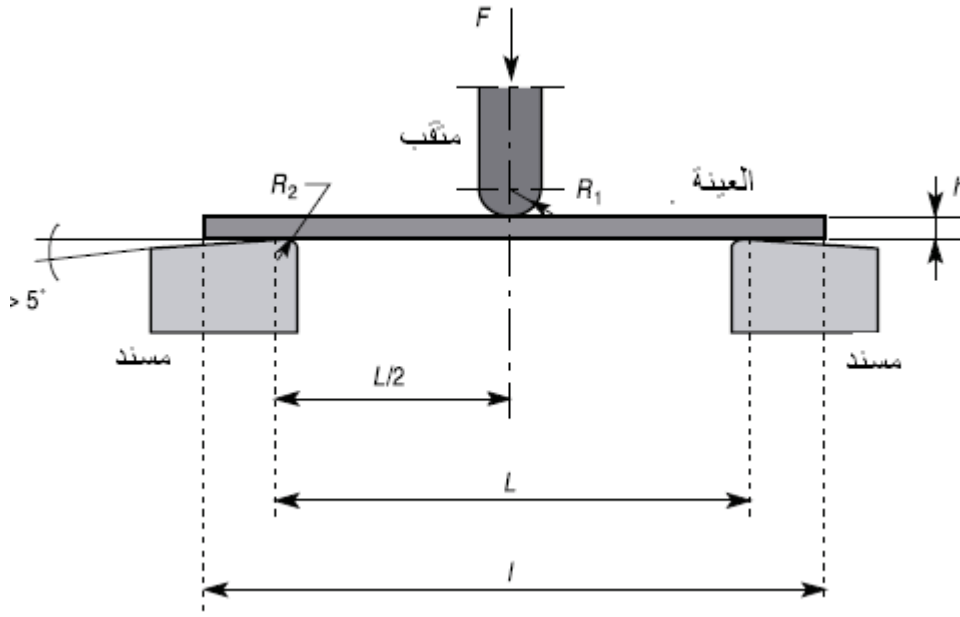
ولحساب معامل الانحناء نقوم بحساب سهم الإنحناء S1 و S2 الموافقتين لقيمتي تشوه الانحناء  $\epsilon_{f1}$  و  $\epsilon_{f2}$  ، وذلك باستعمال المعادلة التالية:

$$S_i [\text{mm}] = \frac{\epsilon_{fi} L^2}{6h}$$

ومنه نستطيع حساب معامل مرونة الانحناء  $E_f$  باستعمال العلاقة التالية:

$$E_f [\text{MPa}] = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\epsilon_{f2} - \epsilon_{f1}}$$

حيث يمثل كل من  $\sigma_{f1}$  و  $\sigma_{f2}$  إجهادي الانحناء الموافقين لكل من S1 و S2 على التوالي، ولتحقيق إختبار كل من الضغط والانحناء استعملنا آلة الشد من نوع ( INSTRON )



(7.III): شكل تخطيطي يبين كيفية تحقيق إجهاد الانحناء ذو ثلاث نقاط

### III 9. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي النسبي التفاضلي.

من أجل معرفة التحولات الطورية التي تصحب بتقلص طولي نسبي أو تمدد إستعمنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع NETZSCH dilatometre model Dil 402 C المبين في الشكل (8.III) مستعملين في ذلك سرع تسخين مختلفة بغرض حساب طاقة التنشيط والمعاملات الحركية للصلصال.



الشكل (8.III): جهاز قياس التمدد الطولي النسبي التفاضلي.

# الفصل الرابع

## النتائج التجريبية و مناقشتها

### مدخل

يهتم هذا الفصل بسرد النتائج التجريبية المنجزة و مناقشتها مناقشة علمية تتطابق مع الواقع الصناعي، أين قمنا بتجزئة هذا الفصل الى محورين أساسيين، حيث تطرقنا في المحور الاول إلى عرض مختلف النتائج المتحصل عليها و مناقشتها و ذلك بدراسة مايلي:

- تحليل المواد الأولية و كذا المصنعة بعدة طرق : MEB -DRX- FTIR - ATD/TG-DIL
- التحولات الطورية سواءا للمواد الأولية أو المصنعة وذلك بواسطة DRX -FTIR.
- تأثير درجة الحرارة على الخصائص الميكانيكية الصلادة HV و معامل المرونة بثلاث نقاط  $\sigma$  و معامل التني E و معامل التمدد الحراري.

أما في المحور الثاني فتم حساب طاقة التنشيط و كذا المعاملات الحركية لكل من التحولات الطورية و التليبد للصلصال مع تحديد آليات التحول و التليبد و ذلك بثبوت درجة الحرارة وعدم ثبوتها.

# المحور الأول

## تحليل المواد الأولية

### 1.IV. تحليل المواد الأولية

#### 1.1.IV. تحليل الصلصال

أخذنا كميات كافية من الصلصاليين و قمنا بسحقهم ( كل صلصال على حدى) في جهاز سحق آلي من نوع (Fritsch 6)، يعمل بكرات مصنوعة من مادة الزركونيوم، حيث أضفنا الماء المقطر لكمية المادة المراد سحقها وكانت الشروط التجريبية المستعملة في السحق هي كالتالي:

- \* إضافة كمية الماء المقطر بنسبة 1:2 من المادة المراد سحقها ( نسبة وزنية).
- \* إضافة كمية المزيج ( مسحوق + ماء ) بنسبة 1 إلى 10 من كتلة كريات السحق.
- \* سرعة الدوران 250 دورة/ دقيقة.
- \* زمن السحق ساعتين.

حيث تمت عملية السحق في درجة حرارة الغرفة، وبعدها قمنا بتجفيف المزيج في فرن عند درجة حرارة 120 °C لمدة 24 ساعة تقريبا، وبعدها سحقنا المزيج يدويا وتم تحضير كميات كافية من المادة الأولية لاستعمالها في جميع التجارب المنجزة في هذا البحث والحفاظ على شروط تجريبية موحدة.

#### 1.1.1.IV. التحليل الكيميائي

أخذنا كمية من المسحوقين السابقين، وحللناهما بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية وذلك لأجل معرفة نسبة الأكاسيد المتواجدة بالمادة الأولية، فكانت نتائج التحليل كما هي موضحة في الجدول التالي:

الجدول (1. 1.IV): التحليل الكيميائي للصلصاليين

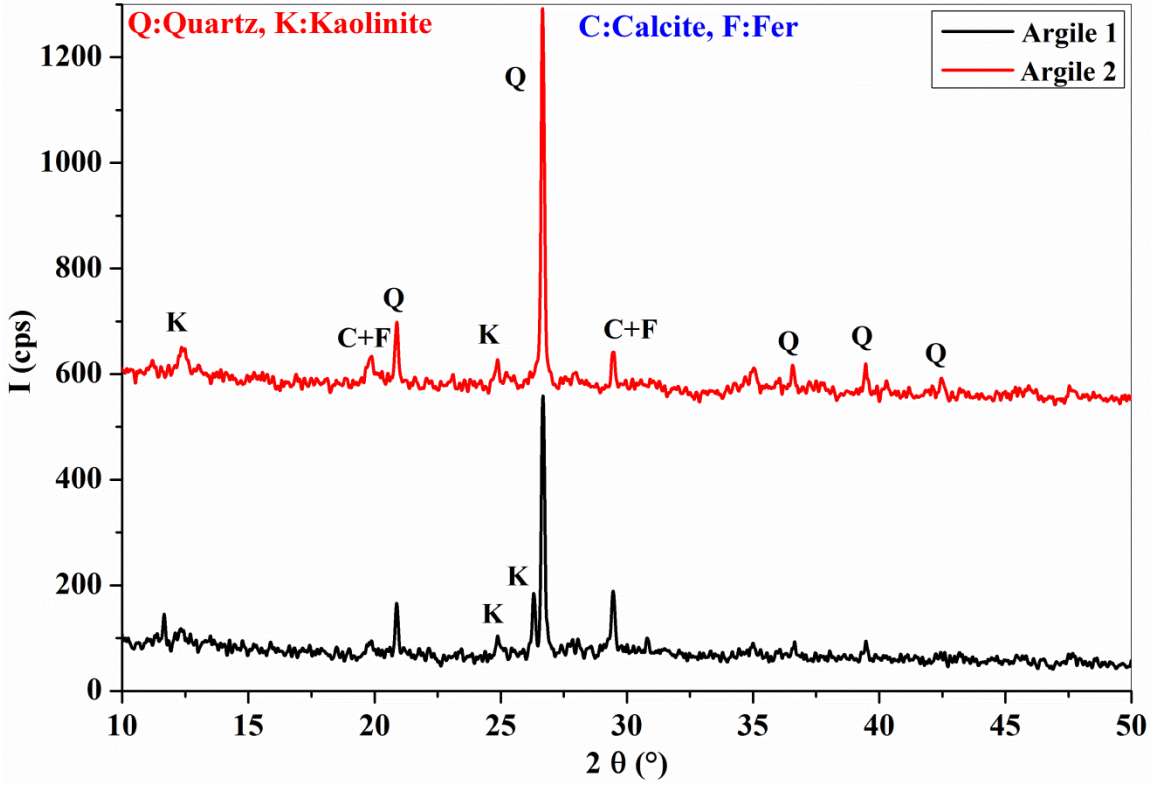
المركبات (wt %)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.F
الصلصال 1	56,96	12,76	5,73	2,25	2,76	1,02	1,48	0,58	12,44
الصلصال 2	50,47	16,64	7,29	5,62	3,00	0,66	2,34	0,34	13,63

و من خلال هاته النتائج نرى أن الصلصال 1 فيه نسبة من أكسيد السيليسيوم  $\text{SiO}_2$  أكبر من الكمية المتواجدة في الصلصال 2، و هذا ما يحتاجه المصنع لصناعة الطوب، بالإضافة الى ذلك وجود كمية زائدة من اكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}$  في الصلصال 2، و هذا المركب إذا زادت نسبته يصبح غير مرغوب فيها من الناحية الصناعية.

#### 2.1.1.IV. التحليل المعدني

##### 1. 2.1.1.IV. التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية

أخذنا كمية من المساحيق السابقة وحللناهما بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية تحليلا كفييا لأجل معرفة الأطوار الموجودة في المادة الأم، وبعد التحليل إستطعنا معرفة الأطوار التي تحتوي عليها المساحيق، و هذا بالإستعانة ببرنامج (Higscore plus) الخاص بجميع المواد، حيث وجدنا أن المسحوقين يحتويان على طورين واضحين جدا و هما الكوارتز و الكاولان، كما هو موضح في الشكل (1.1.IV)، وبالإضافة إلى ماسيق هناك أطوار أخرى بنسب متفاوتة و هي الايليت و الكالسيت و أكسيد الحديد، و تمت مقارنة ذلك بأعمال بعض الباحثين [1].

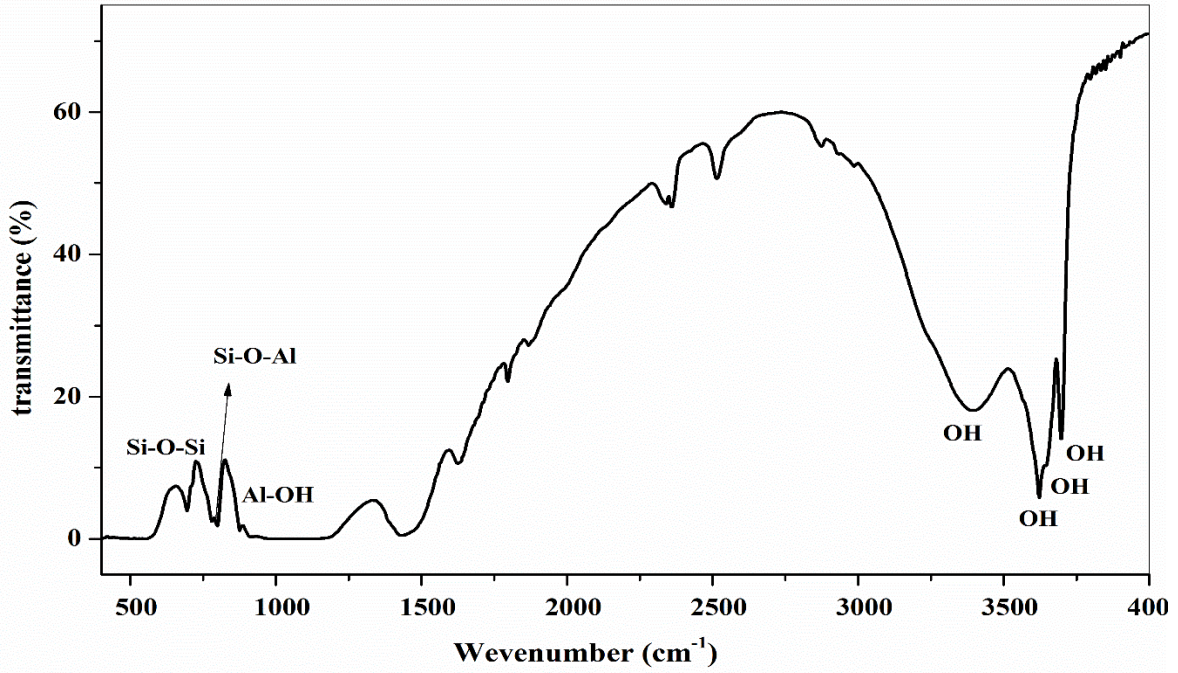


الشكل (1. 1.IV): التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX للصلصالين

#### 2. 2.1. 1.IV التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء

أخذنا كمية من مسحوق الصلصال 1 غير المعالج، و قمنا بتحليله بواسطة جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وهذا لمعرفة الأنماط الاهتزازية للروابط المكونة للصلصال، كما هو موضح في الشكل (2. 1.IV)، أين نرى من الشكل أن هناك نبض عند  $3623 \text{ cm}^{-1}$  و آخر عند  $3651 \text{ cm}^{-1}$  و يعودان أساسا لشوارد الهيدروكسيل OH، و الناتجة أساسا عن ماء الرطوبة الممتص من طرف الصلصال، و نفس الشيء بالنسبة للنبض الحاد عند  $3698 \text{ cm}^{-1}$  [5-2].

هناك نبض آخر في المجال من  $3509 \text{ cm}^{-1}$  الى  $3331 \text{ cm}^{-1}$  و يرجع أساسا إلى شوارد الهيدروكسيل OH، و الناتجة عن الماء الداخل في التركيب [6]، و هناك أيضا نبض آخر ضئيل عند  $998 \text{ cm}^{-1}$  و هو راجع إلى الاهتزازات المتماثلة و غير المتماثلة للرابطة Si-O-Si [2]، أما النبض الموجود عند  $908 \text{ cm}^{-1}$  فيرجع الي تشوه الرابطة Al-OH في الصلصال [7.3.2]. أما النبضان  $876 \text{ cm}^{-1}$  و  $798 \text{ cm}^{-1}$  فيعودان إلى الاهتزازات المختلفة للرابطة Si-O-Al في الصلصال [6.3]. و النبض الأخير عند  $711 \text{ cm}^{-1}$  فيعود هذا إلى اهتزاز الرابطة Si-O-Si في الصلصال [3.2].



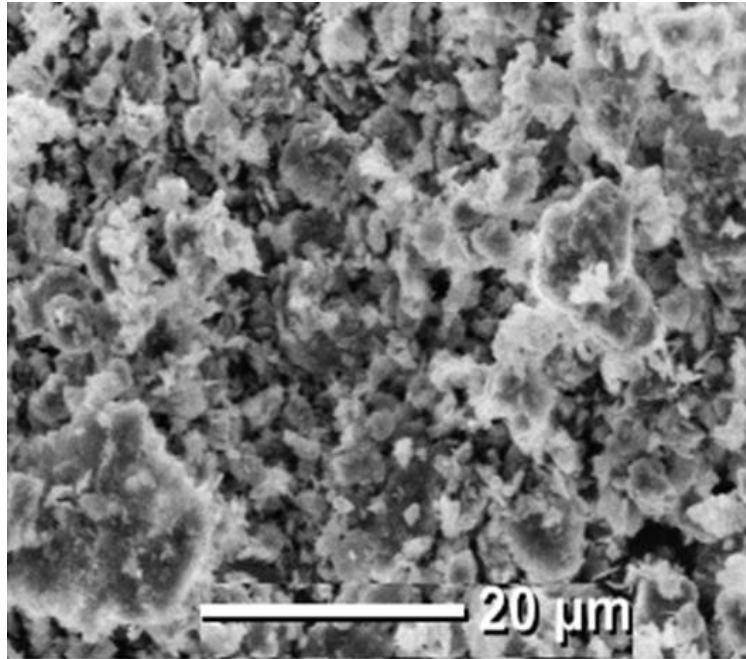
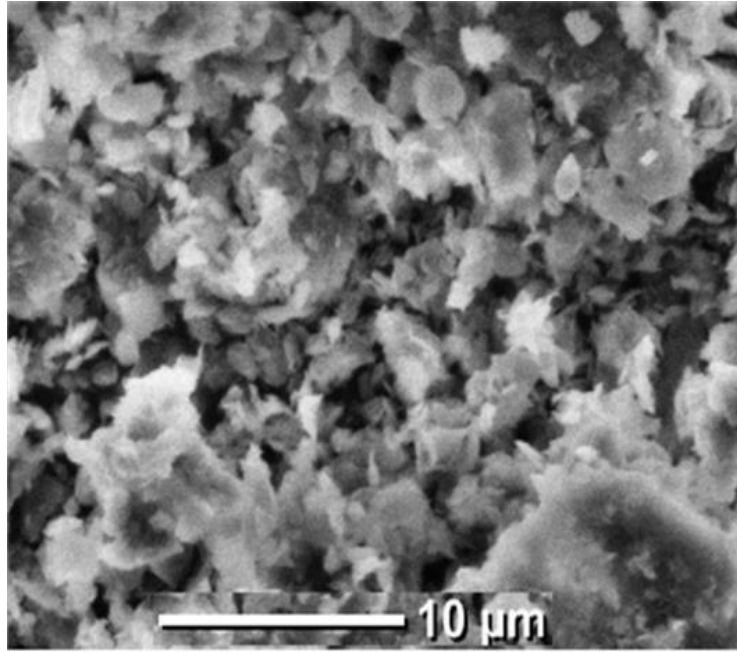
الشكل (2. 1.IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للصلصال 1

### 3.1.1.IV. التحليل الفيزيائي

#### 1.3.1.1.IV البنية المرفولوجية (المجهريّة)

أخذنا كمية من مسحوق الصلصال 1 ووضعناه في شريط لاصق من الألمنيوم، ثم وضعنا هذا الشريط اللاصق المحتوي على المسحوق في حامل مخصص لذلك، أينما قمنا برش المنطقة المحتوية على المسحوق بطبقة من الذهب بطريقة البلازما، ثم فحصنا المادة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح كما هو مبين في الشكل (3. 1.IV) أين نلاحظ أن البنية المورفولوجية لمسحوق الصلصال غير متجانسة أي ذات حبيبات كبيرة و صغيرة الحجم، و ذات نسيج غير منتظم و غير متجانس تضم حواف خشنة، كما نلاحظ أيضا أن حبيبات الكاولينيت ذات حواف مستديرة مركزة على نسيج مضغوط.





الشكل ( 3. 1.IV ) : البنية المورفولوجية للصلصال 1

#### 2.1.IV. المعالجة الحرارية للصلصال

##### 1.IV. 1.2. الدراسة المعدنية

##### 1.IV. 1.1.2. التحليل بواسطة جهاز مقياس التمدد الطولي التفاضلي

أخذنا كمية من الصلصاليين المسحوقين جيدا وقمنا بصناعة عينات منهم على شكل أسطواني من أجل استعمالها في جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي، وذلك لمعرفة جميع التحولات التي تحدث لهذا الخام، تحت الشروط التجريبية التالية:

• الضغط المطبق مقداره 75 MPa.

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

• درجة الحرارة المستعملة هي  $1000^{\circ}\text{C}$ .

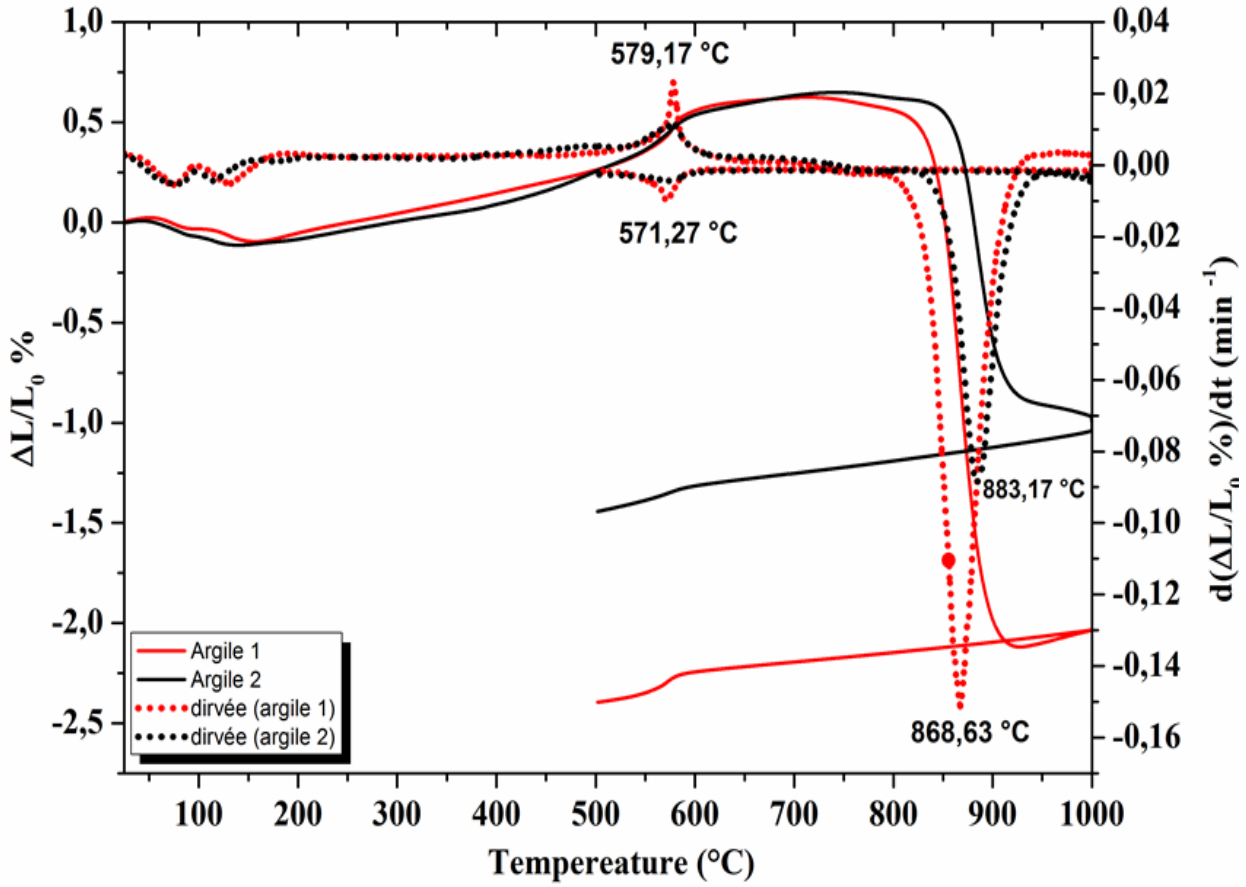
و النتائج المتحصل عليها مدونة في الشكل (4.1.IV) والذي يمثل منحنى التمدد النسبي للصلصاليين 1 و 2، حيث نلاحظ من هذا الأخير أن هناك عدة تغيرات أو ظواهر حدثت أثناء المعالجة الحرارية للصلصال و هي كالتالي:

• أول تقلص يحدث في المجال الحراري بين  $100^{\circ}\text{C}$  و  $200^{\circ}\text{C}$  وسببه خروج ماء الرطوبة، و هناك لا يحدث أي تغيير في البنية البلورية للمسحوقين [8].

• في المجال الحراري بين  $400^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$ ، نلاحظ تمدد لكلا الصلصاليين و درجة حرارة تحولهم العظمى تكون عند  $579.17^{\circ}\text{C}$ ، و هذا التمدد سببه هو التحول التآصلي للكوارتز من الطور  $\alpha$  إلى الطور  $\beta$  و التحول سريع للغاية وتنتج عنه زيادة مفاجئة في الحجم بتمدد قدره ( 0.4% ) [2-8-12].

و نفس التحول يحدث أثناء عملية التبريد أي أنه تحول عكوس و في هذه الحالة ينتج عنه نقصان في الحجم مما يؤدي إلى تشققات في القطع المصنعة ( درجة الحرارة العظمى الموافقة لهذا التحول هي  $571.27^{\circ}\text{C}$  ) [2-10-14].

و يكون التحول الثالث في المجال الحراري بين  $700^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$ ، و درجة حرارة التحول العظمى للصلصال 1 و الصلصال 2 هما على التوالي:  $868.65^{\circ}\text{C}$  و  $883.17^{\circ}\text{C}$  و هذا التحول ما هو إلا عملية التليد للمساحيق. [10-12].



الشكل (4.1.IV): منحنى التمدد النسبي للصلصالين 1 و2

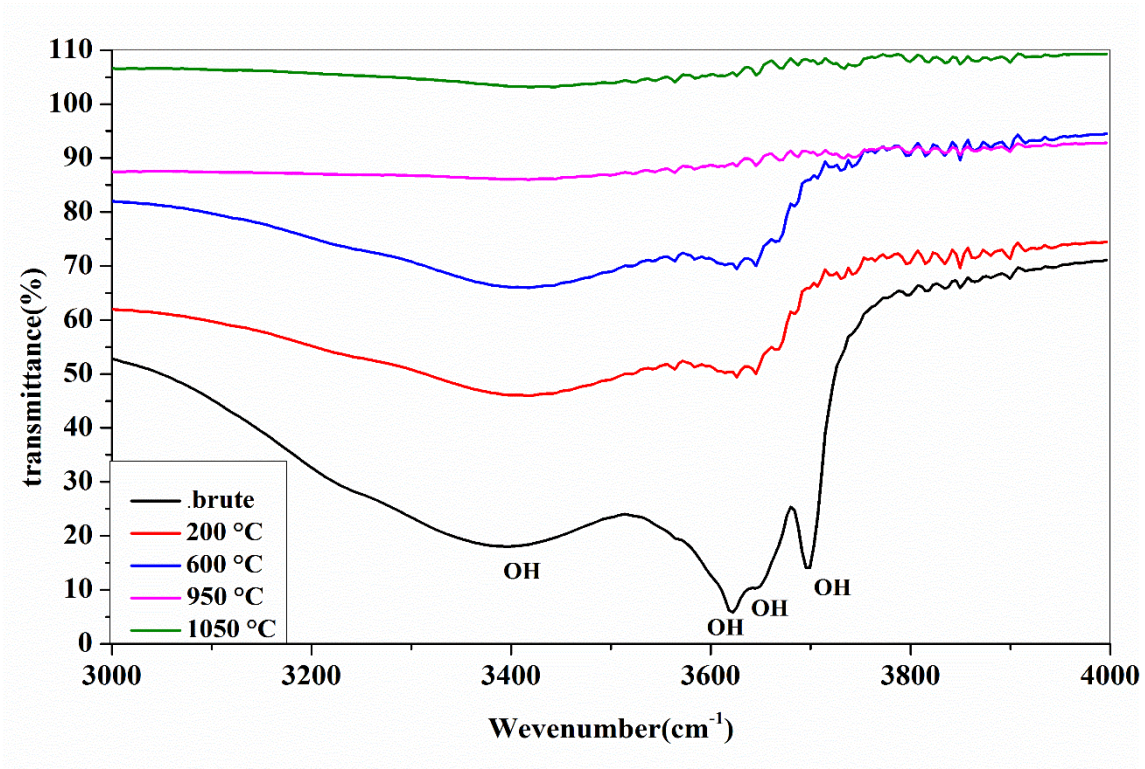
#### IV. 1.2.1. التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء

أخذنا كمية من مسحوق الصلصال 1 غير المعالج و المعالج حراريا عند درجات حرارة مختلفة، حيث قمنا بتحليلهم بواسطة جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وهذا لمعرفة الأنماط الاهتزازية للروابط المكونة للصلصال. كما هو موضح في الشكلين (5.1.IV) و (6.1.IV)، حيث يبين الشكل (5.1.IV) منحنيات طيف الأشعة تحت الحمراء في المجال من 3000 إلى  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ، حيث نرى أن هناك نبض عريض جدا للصلصال غير المعالج في المجال من  $3331 \text{ cm}^{-1}$  إلى  $3509 \text{ cm}^{-1}$  وهذا النبض يبقى في الصلصال المعالج حراريا عند  $200^\circ \text{C}$  و  $600^\circ \text{C}$  و يختفي عند درجات الحرارة  $905^\circ \text{C}$  و  $1050^\circ \text{C}$  وهذا الاخير يرجع أساسا إلى شوارد الهيدروكسيل OH،

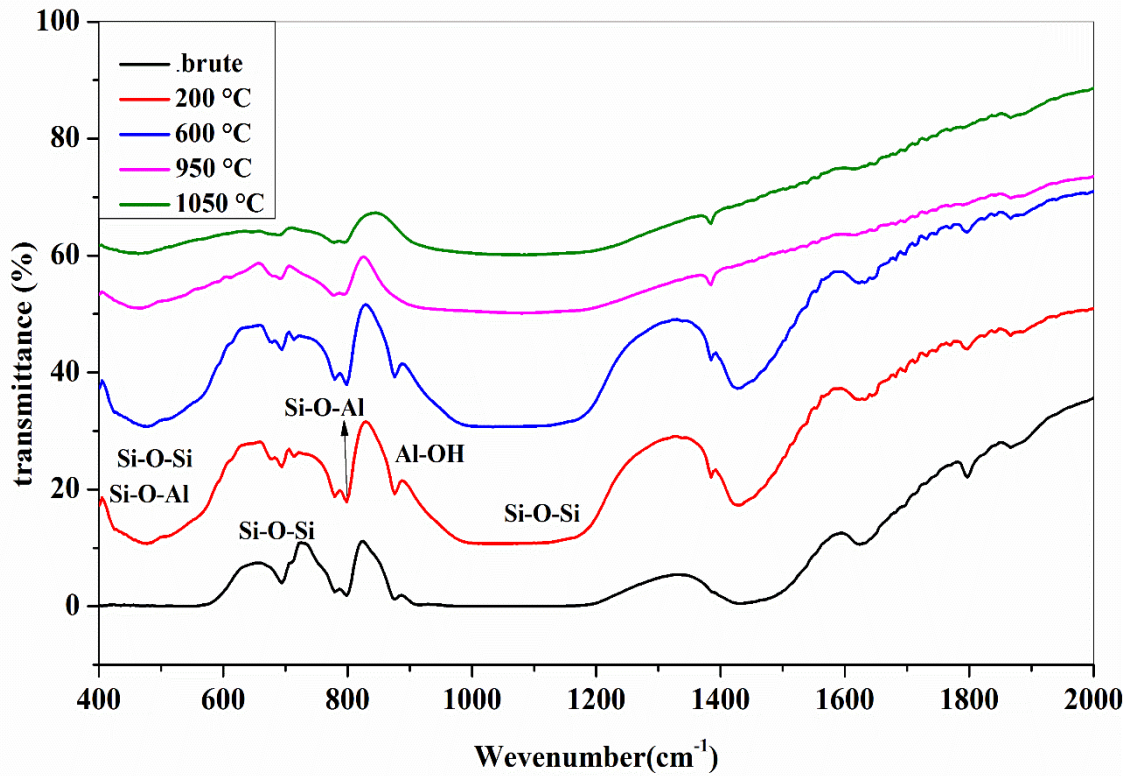
الناجمة أساسا عن الماء الداخل في التركيب، و الذي يختفي بتكسر روابطه عند درجة الحرارة الاكثر من  $600^{\circ}\text{C}$  [6].

كما يوجد هناك نبض عند  $3623\text{ cm}^{-1}$  و آخر عند  $3651\text{ cm}^{-1}$  و يكونان واضحا جدا في الصلصال غير المعالج و يختفيان ابتداء من درجة الحرارة  $200^{\circ}\text{C}$  و يعودان أيضا إلى شوارد الهيدروكسيل OH [2-5] ، و الناتجة أساسا عن ماء الرطوبة الممتص من طرف الصلصال، و نفس الشيء بالنسبة للنبض الحاد عند  $3698\text{ cm}^{-1}$  و يكون في الصلصال غير المعالج فقط و يختفي عند الصلصال المعالج في مختلف درجات الحرارة [2].

أما الشكل (6.1.IV) فيبين منحنيات طيف الأشعة تحت الحمراء في المجال من  $400\text{ cm}^{-1}$  إلى  $2000\text{ cm}^{-1}$ ، حيث نلاحظ نبض عريض جدا في المجال  $1000\text{ cm}^{-1}$  إلى غاية  $1200\text{ cm}^{-1}$  و يكون واضحا بالنسبة للصلصال المعالج حراريا عند  $200^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$  و يختفي في المعالج حراريا عند درجات الحرارة  $950^{\circ}\text{C}$  و  $1050^{\circ}\text{C}$  و هذا راجع إلى اهتزاز الرابطة Si-O للصلصال [2.7]. كما نلاحظ أيضا نبض آخر ضئيل عند  $998\text{ cm}^{-1}$  بالنسبة للصلصال غير المعالج و يزداد في المعالج حراريا عند درجات الحرارة  $200^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$  و يختفي عند  $950^{\circ}\text{C}$  و  $1050^{\circ}\text{C}$  و هذا راجع إلى الاهتزازات المتماثلة و غير المتماثلة للرابطة Si-O-Si [2] ، أما النبض الموجود عند  $908\text{ cm}^{-1}$  فيرجع أساسا إلى تشوه الرابطة Al-OH في الصلصال [2.3]. كما نلاحظ أيضا نبضان عند  $810\text{ cm}^{-1}$  و  $789\text{ cm}^{-1}$  و هذا للصلصال غير المعالج و المعالج حراريا و هما يعودان إلى الاهتزازات المختلفة للرابطة Si-O-Al في الصلصال [3.6]. و نبض آخر عند  $700\text{ cm}^{-1}$  و هذا بالنسبة للصلصال المعالج و غير المعالج حراريا، حيث يبدأ بالنقصان بزيادة درجة الحرارة و يعود هذا إلى اهتزاز الرابطة Si-O-Si في الصلصال [2.3]. كما نسجل نبض عريض في المجال  $580\text{ cm}^{-1}$  إلى غاية  $420\text{ cm}^{-1}$  بالنسبة للصلصال المعالج حراريا و يبدأ هذا النبض بالتلاشي ابتداء من درجة حرارة  $905^{\circ}\text{C}$  و يعود إلى تشوه الروابط Si-O-Al و Si-O-Si في الصلصال [2.3.6].



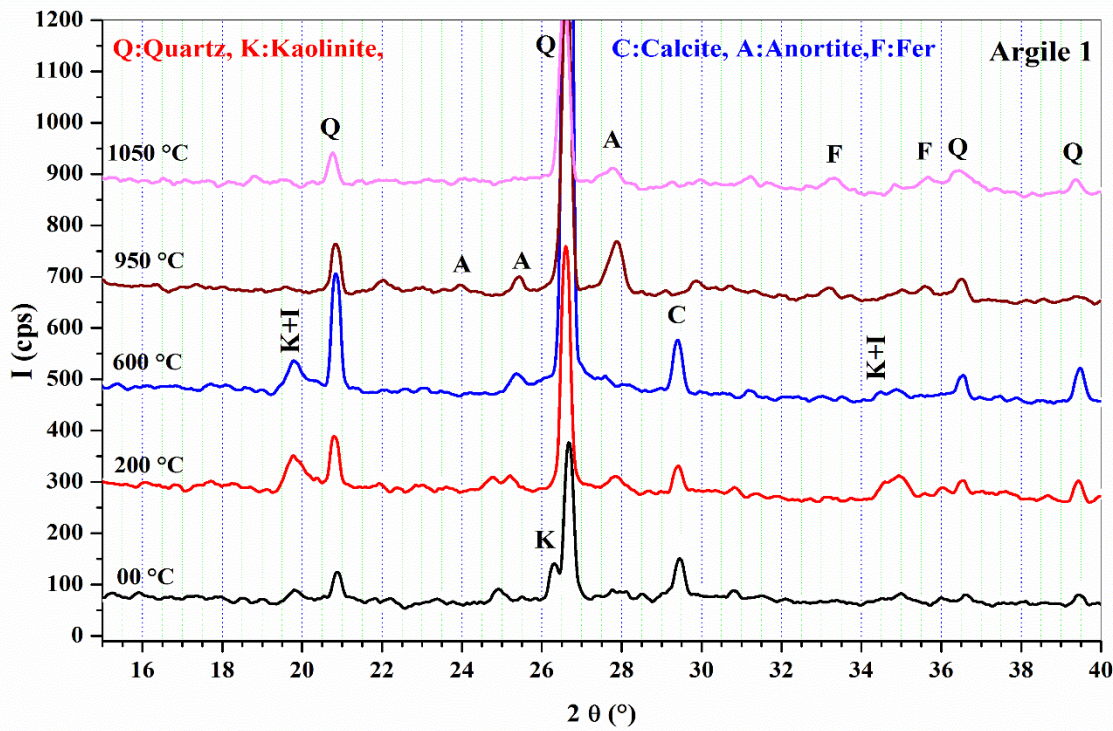
الشكل (5. 1. IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للصلصال المعالج بمختلف درجات الحرارة لمدة ساعة



الشكل (6. 1. IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للصلصال المعالج بمختلف درجات الحرارة لمدة ساعة.

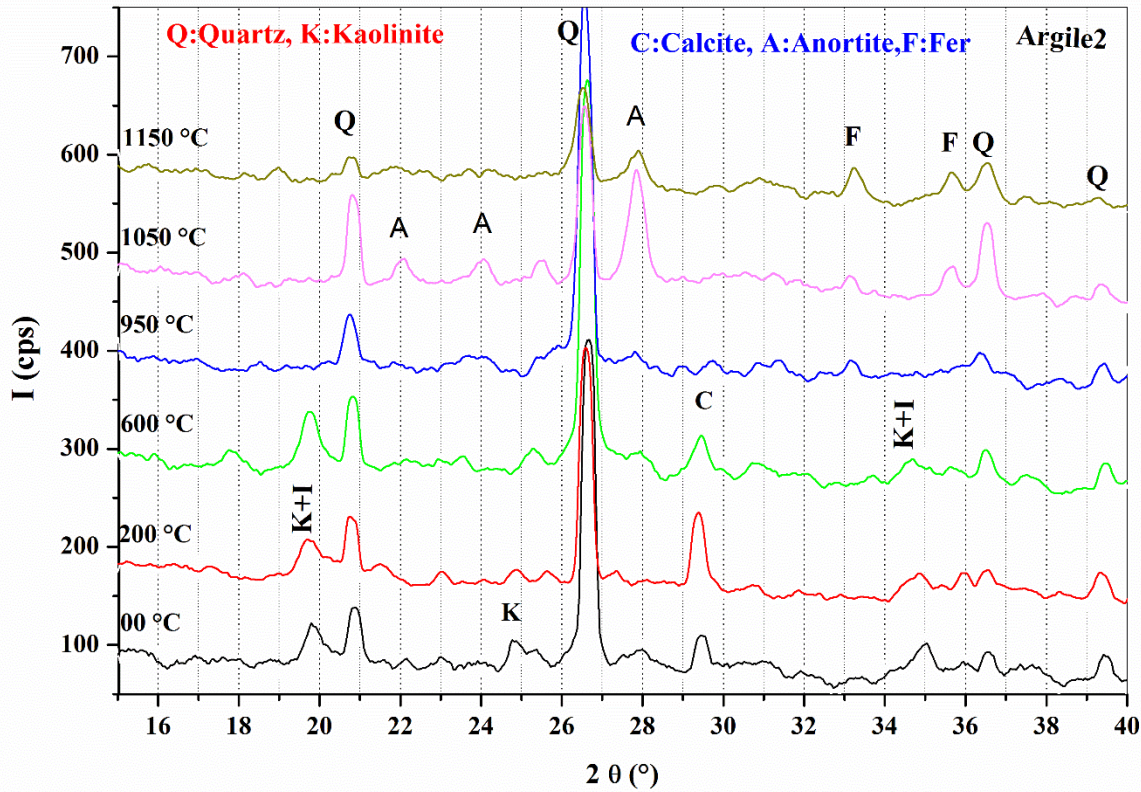
### 3. 1.2. 1.IV . التحليل بواسطة جهاز الأشعة السينية

أخذنا كمية من المساحيق السابقة للصلصال المعالجة في مختلف درجات الحرارة وحللناهما بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، و تمت المعالجة بالاستعانة ببرنامج (Higscore plus) الخاص بجميع المركبات، و نتائج التحليل موضحة في الشكلين (7. 1. IV) و (8.1.IV) ، حيث نرى أن للعينات الخام طوران أساسيان هما الكوارتز و الكاولان و كذا طور الكالسيت بنسب أقل [15] ، و نفس الأطوار نجدها في العينات المعالجة عند درجات الحرارة  $200^{\circ}\text{C}$  ، أما عند  $600^{\circ}\text{C}$  ، بقاء طور الكوارتز كما هو بدون تغيير وكذا طور الكالسيت مع نقصان في شدة خطوط كل من الكاولان و الايليت، مما يدل على أن بنية الكاولينيت تحطمت بخروج الماء الداخل فيها و أصبح لدينا بنية لابلورية تدعى الميتاكاولينيت [17.16.3.1] ، أما في درجات الحرارة  $950^{\circ}\text{C}$  و  $1050^{\circ}\text{C}$  فنرى أيضا بقاء طور الكوارتز مع نقصان طفيف في شدة خطوطه و ظهور نبضات أخرى ذات شدات ضعيفة و تعود أساسا إلى كل من الأنورتيت و أكسيد الحديد.



الشكل (7. 1.IV): طيف انعراج الأشعة السينية للصلصال 1 المعالج عند مختلف

درجات الحرارة لمدة ساعة



الشكل (8.1.IV): طيف انعراج الأشعة السينية للصلصال 2 المعالج عند مختلف درجات الحرارة لمدة ساعة

#### IV. 4.1.2.1. التحليل الحراري بواسطة DTA/TG

أخذنا كمية من الصلصال 1، وقمنا بوزنها لأجل استعمالها في جهاز التحليل الحراري الكتلتي والتفاضلي، وهذا قصد معرفة جميع التحولات التي تحدث لهذا الخام، حيث استخدمنا الشروط التجريبية التالية:

\* الكميات المستخدمة أوزانها تقارب 40 g.

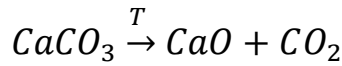
\* درجة الحرارة المستعملة هي 1100 °C.

\* سرعة التسخين 20°C/min.

و النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (9.1.IV)، و الذي يمثل التغير الكتلتي النسبي المئوي وكذا الطاقة الممتصة أو المنتشرة للصلصال، أين نرى أنّ هناك عدة تحولات تحدث أثناء المعالجة الحرارية للصلصال، و من منحنى فقدان الكتلة TG نلاحظ أنّ هناك أول فقدان للكتلة يكون في المجال الحراري بين 100 °C و 200 °C بفقدان للكتلة قدره 1.2% وزنا [16. 10] ، و يرجع هذا أساسا إلى

ماء الرطوبة الممتص من طرف الصلصال [18]، أما ثاني فقدان للكتلة يكون في المجال الحراري بين  $400^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$  أين تكون سرعة التحول عظمى عند درجة الحرارة  $513^{\circ}\text{C}$  بفقدان في الكتلة % 5.3 [16]، و هذا الفقدان سببه خروج ماء التكوين للصلصال.

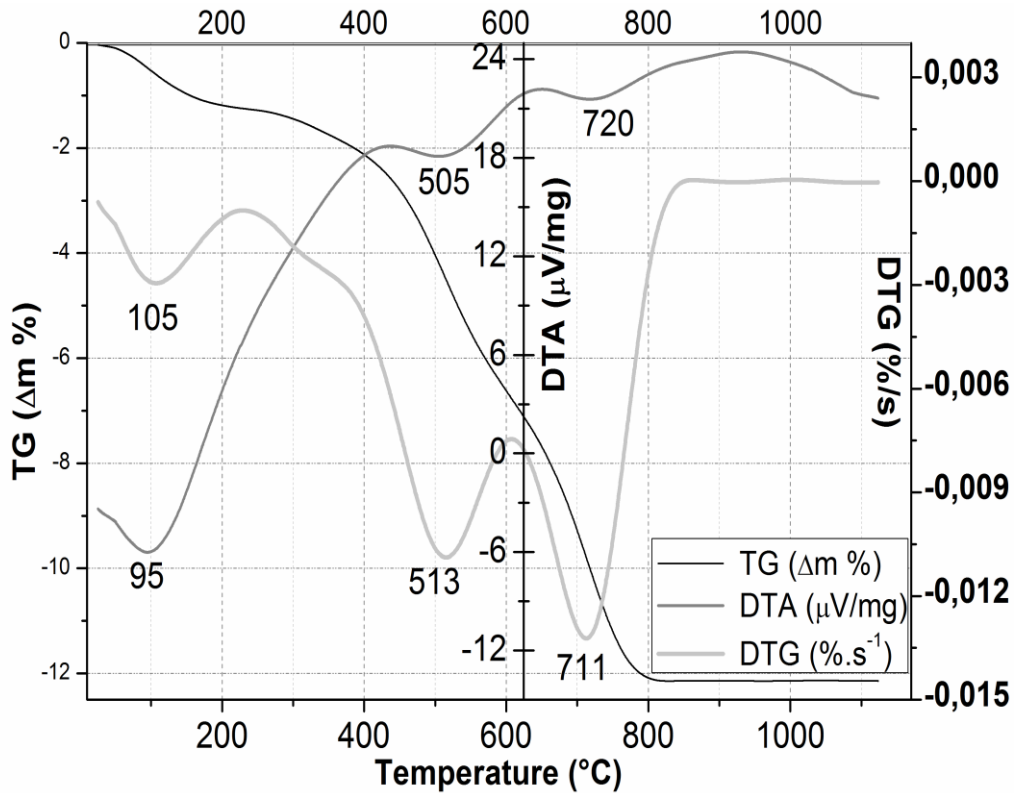
أما التحول الثالث لفقدان الكتلة يكون في المجال الحراري بين  $620^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  أين تكون سرعة التحول عظمى عند درجة الحرارة  $711^{\circ}\text{C}$ ، والذي أرجعناه أساسا إلى تفكك الكالسيت حسب التفاعل الكيميائي التالي:



و تكون نسبة الفقدان مقارنة إلى % 5.5 وزنا.

أما بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) للصلصال فنلاحظ التحولات التالية:

أول تحول ماص للحرارة عند درجة حرارة  $95^{\circ}\text{C}$  وهو يوافق خروج و تبخر الماء الممتص من طرف الصلصال [18]، و ثاني تحول ماص للحرارة يكون عند درجة الحرارة  $505^{\circ}\text{C}$  [10] ، و يرجع أساسا إلى تحول الكوارتز من الطور  $\alpha$  إلى الطور  $\beta$  ، و ثالث تحول ماص للحرارة يكون في درجة حرارة  $720^{\circ}\text{C}$  [2] ، و هو ناتج عن تفكك الكالسيت [20.17.5]



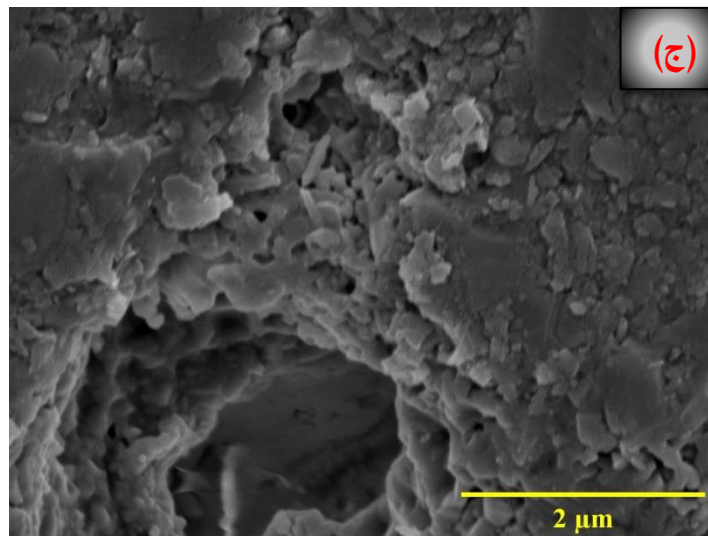
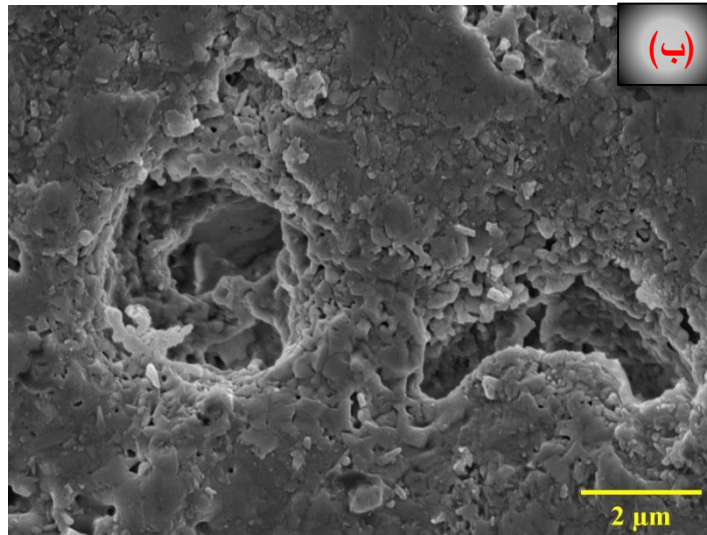
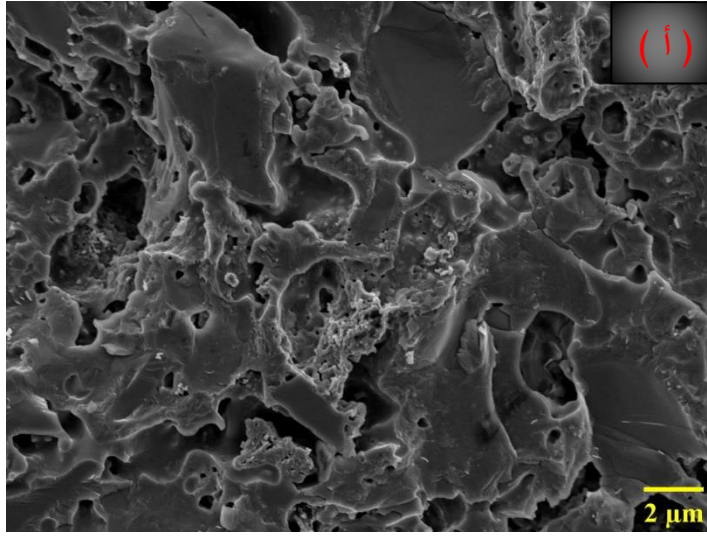
الشكل (9.1.IV): منحنيات TG-DTG/ DTA للصلصال 1 عند درجة حرارة  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



## IV. 5.1.2.1. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح للصلصال الملبد

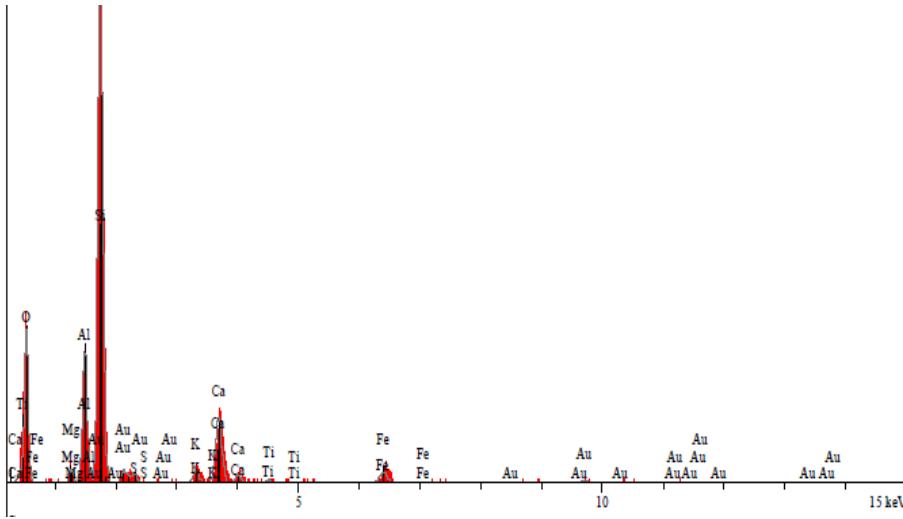
لدراسة البنية المجهرية للصلصال الملبد نقوم بصقل العينة جيدا وتنميشها حراريا وذلك بمعالجة العينات الملبدة في درجة حرارة أقل من درجة حرارة تليدها بـ  $100^{\circ}\text{C}$  ، ثم نقوم برش العينات المراد دراستها بطبقة من الذهب أو الفضة أو الكربون بطريقة البلازما وذلك لكي تصبح العينات ناقلة وبالتالي يحصل تفاعل بين الحزمة الإلكترونية والمادة المراد دراستها لأن المادة الخزفية مادة عازلة لا تعكس الأشعة ، قمنا بفحص العينة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، حيث نلاحظ من الشكل (IV. 1. 10. أ) أن بنية الصلصال الملبد غير متجانسة، و توزع الفراغات فيها تبدو متجانسة، و يتراوح حجمها ما بين 2 إلى 3 ميكرون، و عند تكبير الصورة أكثر كما هو مبين في الشكلين (IV. 1. 10. ب-ج) نرى وجود حبيبات أصغر بكثير من 1 ميكرون أما الفراغات فنوعا ما أكبر من 1 ميكرون، بالإضافة إلى ذلك وجود أيضا حبيبات كروية الشكل متوسطة و صغيرة الحجم، مع بنية مترابطة للصلصال [20].

يمثل كل من الشكلين (IV. 1. 11) و (IV. 1. 12) طيف التشتت الطاقوي للصلصال 1 الملبد، حيث يبين وجود مجموعة من العناصر بنسب مرتفعة وهي: السليسيوم و الألمنيوم و الحديد و الكالسيوم بالإضافة الى الأكسجين و أخرى بنسب قليلة مثل المغنيزيوم.

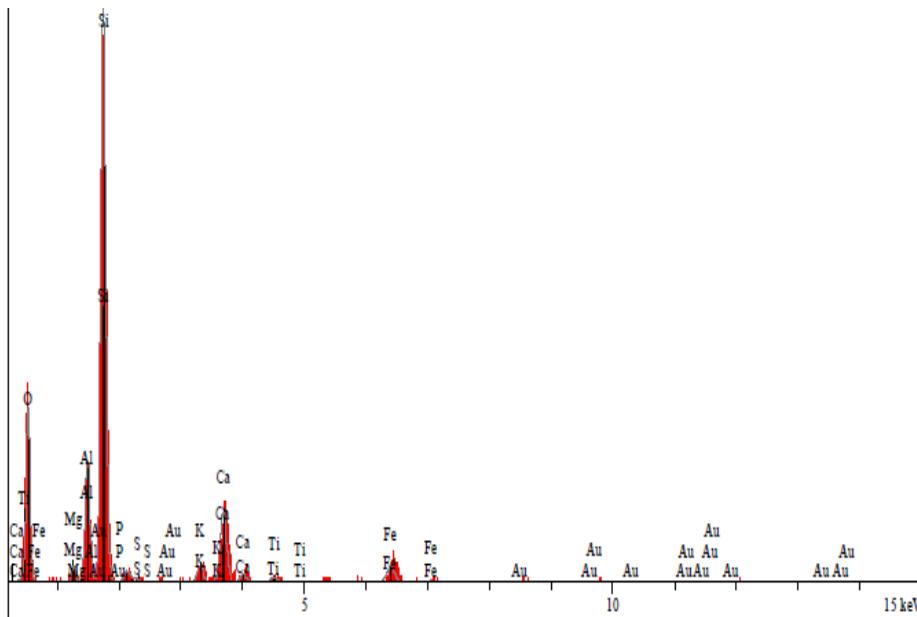


الشكل (IV) 10.1. البنية المورفولوجية للصلصال 1 الملبد عند  $900^{\circ}\text{C}$  ، لتكبيرات مختلفة

Intensité (c/s)



الشكل (11. 1.IV) : طيف التشتت الطاقوي للصلصال 1 الملبد عند  $900^{\circ}\text{C}$  (المنطقة 1).



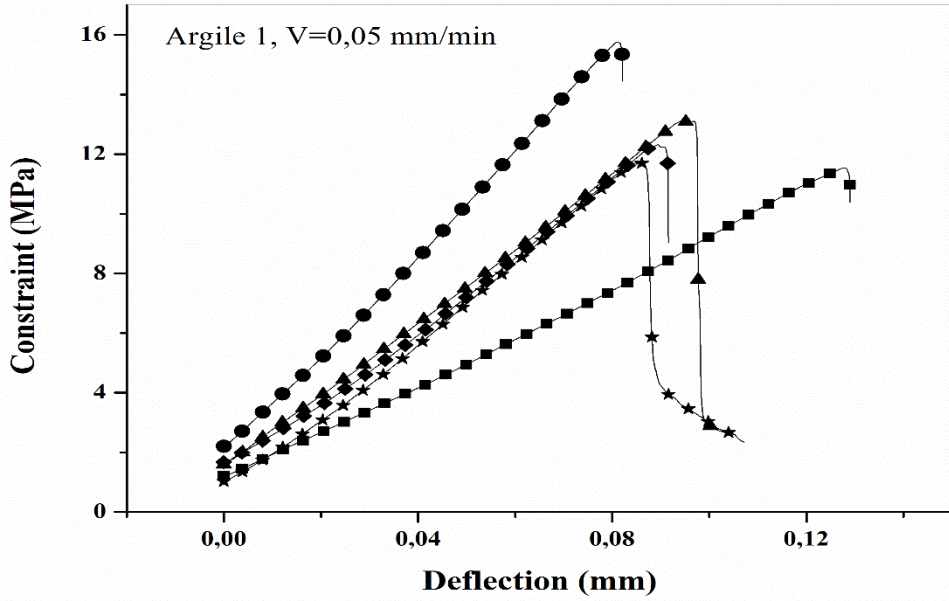
L énergie (kev)

الشكل (12. 1. IV) : طيف التشتت الطاقوي للصلصال 1 الملبد عند  $900^{\circ}\text{C}$  (المنطقة 2).

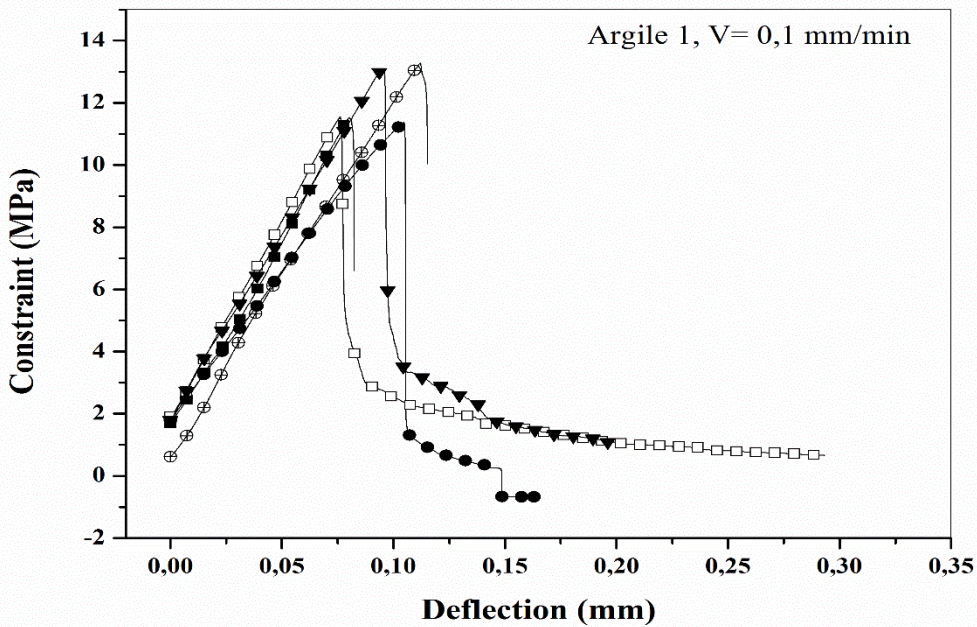
### 3.1.IV. دراسة الخصائص الميكانيكية و الحرارية

#### 1.3.1.IV. الخصائص الميكانيكية

أخذنا عينات على شكل متوازي المستطيلات ذات أبعاد  $(5 \times 10 \times 50 \text{ mm}^3)$  من الطوب الحراري المصنع لكل من الصلصال 1 والصلصال 2، و تم اختبارها باستخدام اختبار ذو ثلاث نقاط (اختبار الثني)، و هذا لأجل قياس معامل الانحناء (اللتواء)، و نتائج العينات المختبرة تم تدوينها في الجدولين (2.1. IV) و (3.1. IV) ثم قمنا برسم الاجهاد المطبق بدلالة الانحراف من أجل سرعات مختلفة  $0.05 \text{ mm/min}$  و  $0.1$ ، كما هو موضح في الأشكال التالية ((13.1.IV) و ((14.1.IV) و (16.1. IV) و (15. 1. IV) ، ومن المعادلة التالية  $\sigma_M = \frac{3FL}{2wh^2}$ ، تم حساب قيم الاجهاد، و كذلك قيمة معامل الانحناء E من العلاقة التالية :  $E = \frac{FL^3}{wh^3d}$ ، مع العلم أن d هو الانحراف. حيث نجد أن قيم معامل الانحناء لصلصال 1 هو  $6.493 \text{ GPa}$  و  $6.804 \text{ GPa}$  هذا من اجل السرعات  $0.05 \text{ mm/min}$  و  $0.1$  على التوالي أما بالنسبة لصلصال 2  $4.629 \text{ GPa}$  و  $5.364 \text{ GPa}$  وهذا من اجل السرعات  $0.05 \text{ mm/min}$  و  $0.1$  على التوالي. قيم معامل الانحناء E للصلصال 1 أكبر من قيم معامل الانحناء E للصلصال 2، لأن العينة 1 لها مقاومة ميكانيكية أقل من العينة 2.



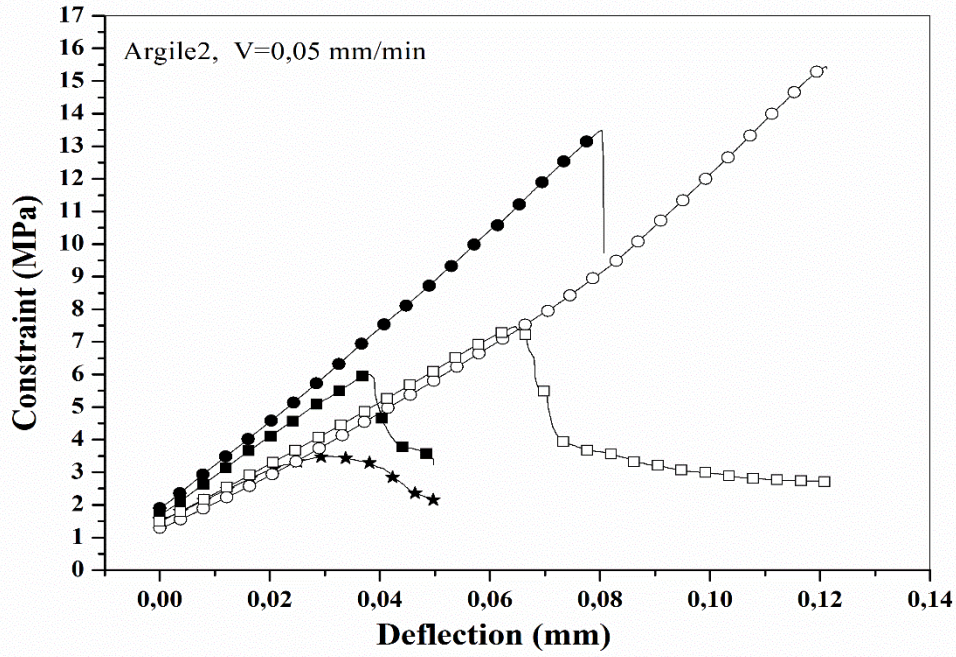
الشكل (13. 1.IV): تغيرات الإجهاد بدلالة الانحراف



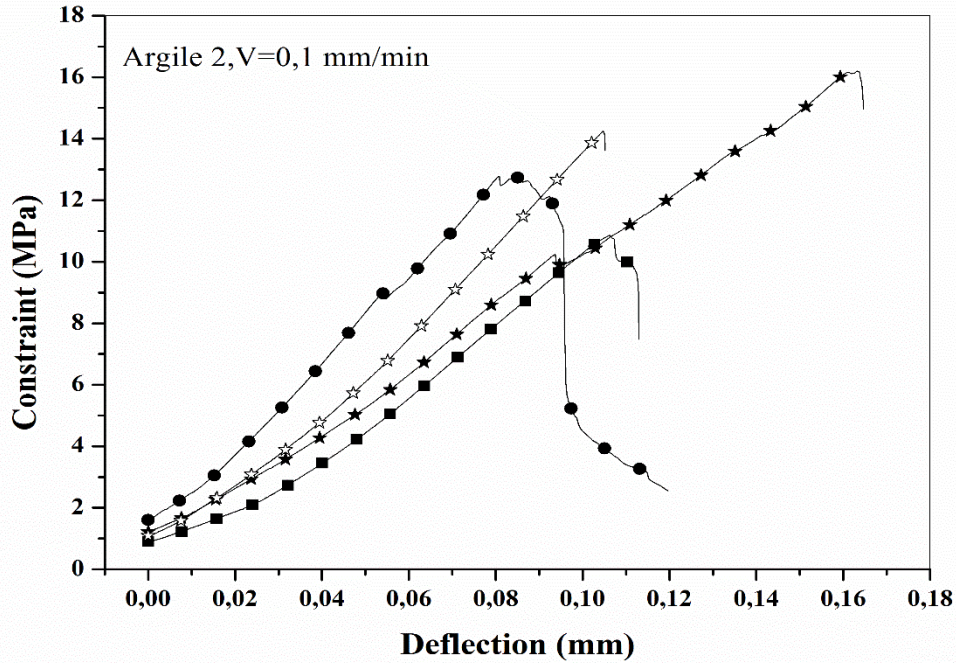
الشكل (14. 1. IV): تغيرات الإجهاد بدلالة الانحراف

الجدول (IV .1. 2): نتائج قياس معامل التني للصلصال 1

<b>Brique 1 V= 0.1 mm/min</b>			
<b>Eprouvette</b>	<b><math>\sigma_M</math> (MPa)</b>	<b>Déflexion (mm)</b>	<b>E(GPa)</b>
<b>01</b>	11,5154	0,07991	6,987
<b>02</b>	11,37412	0,10455	5,002
<b>03</b>	11,5502	0,07609	7,937
<b>04</b>	13,09975	0,09521	6,794
<b>05</b>	13,27593	0,11208	5,743
<b>Moyenne</b>	12.16308	0.0935	6,493
<b>Brique 1 V= 0.05 mm/min</b>			
<b>01</b>	11,5392	0,12795	3,879
<b>02</b>	15,71353	0,0815	9,983
<b>03</b>	13,12326	0,0949	6,893
<b>04</b>	11,72634	0,08477	6,707
<b>05</b>	12,32745	0,08948	6,560
<b>Moyenne</b>	12.885	0.095	6,804



الشكل (15.1.IV) : تغيرات الإجهاد بدلالة الانحراف



الشكل (16.1.IV) : تغيرات الإجهاد بدلالة الانحراف

الجدول ( 3. 1. IV): نتائج قياس معامل التثني للصلصال 2

<b>Brique 2 V= 0.1 mm/min</b>			
<b>Eprouvette</b>	<b><math>\sigma_M</math> (MPa)</b>	<b>Déflexion (mm)</b>	<b>E(GPa)</b>
<b>01</b>	10,85719	0,10625	4,580
<b>02</b>	12,63609	0,08731	7,309
<b>03</b>	16,18715	0,16353	4,756
<b>04</b>	14,24693	0,10474	6,500
<b>Moyenne</b>	13.48	0.1161	4,629
<b>Brique 2 V= 0.05 mm/min</b>			
<b>01</b>	10,85719	0,10625	7,011
<b>02</b>	12,63609	0,08731	7,857
<b>03</b>	16,18715	0,16353	5,469
<b>04</b>	14,24693	0,10474	5,883
<b>Moyenne</b>	13.481	0.1154	5,364

#### 2.3. 1.IV. معامل التمدد الحراري الخطي

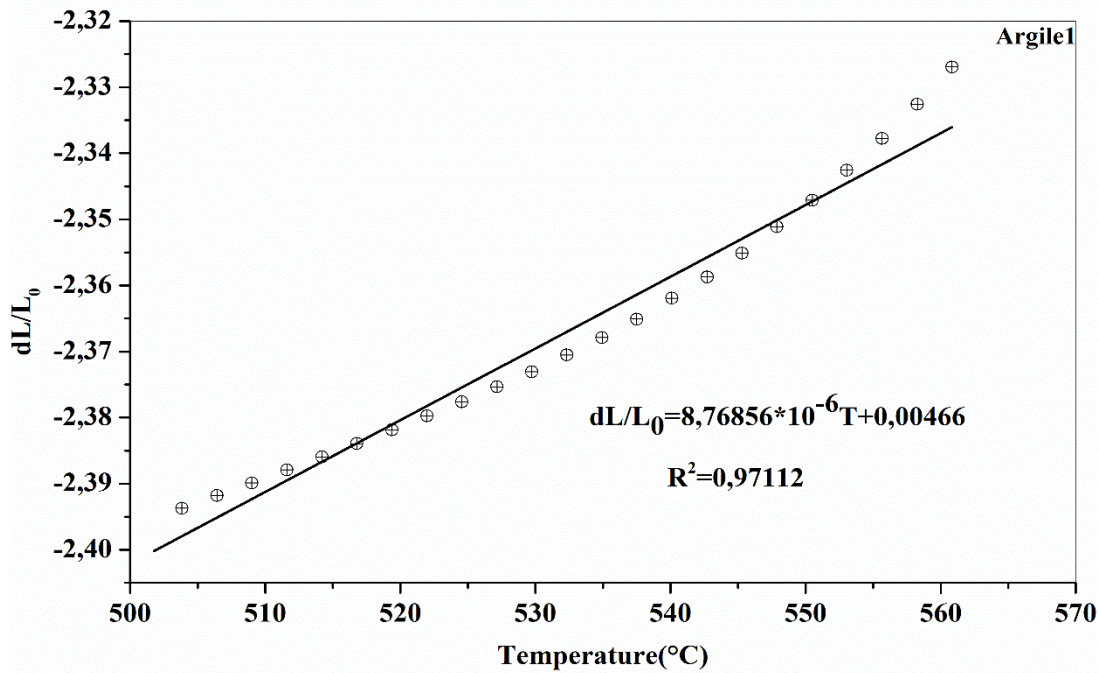
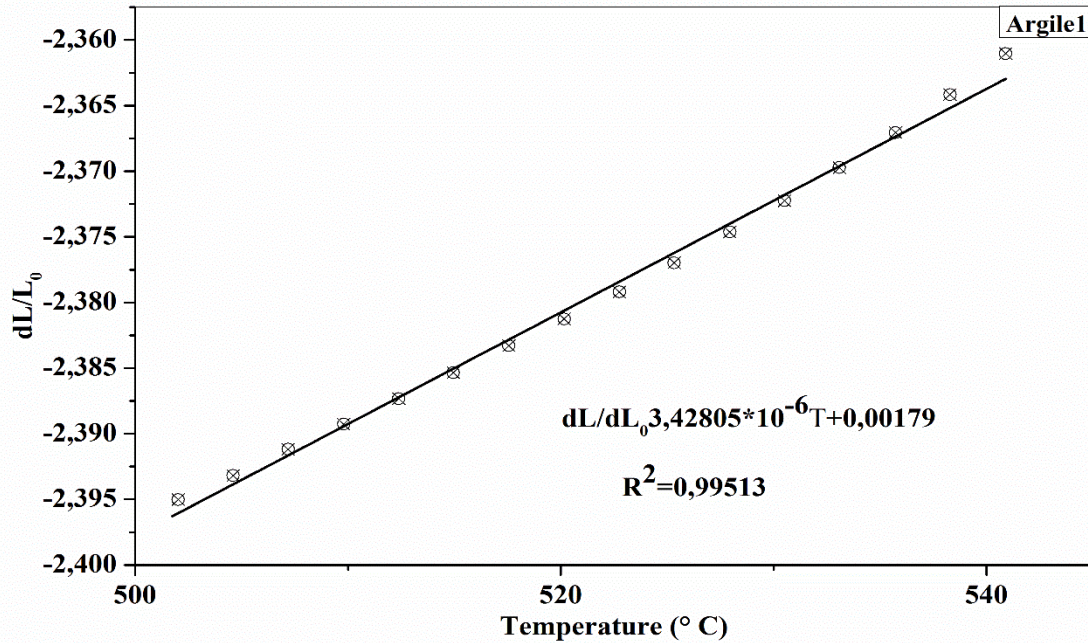
انطلاقاً من منحنيات التمدد الحراري للصلصاليين 1 و 2 قمنا بحساب معامل التمدد الحراري كما هو موضح في الشكلين (17.1.IV) و (18.1.IV) وقيم معامل التمدد الحراري المتحصل عليه لكل من الصلصاليين 1 و 2 مدونة في الجدول أدناه.

الجدول ( 4.1.IV): قيم معامل التمدد الحراري للصلصاليين

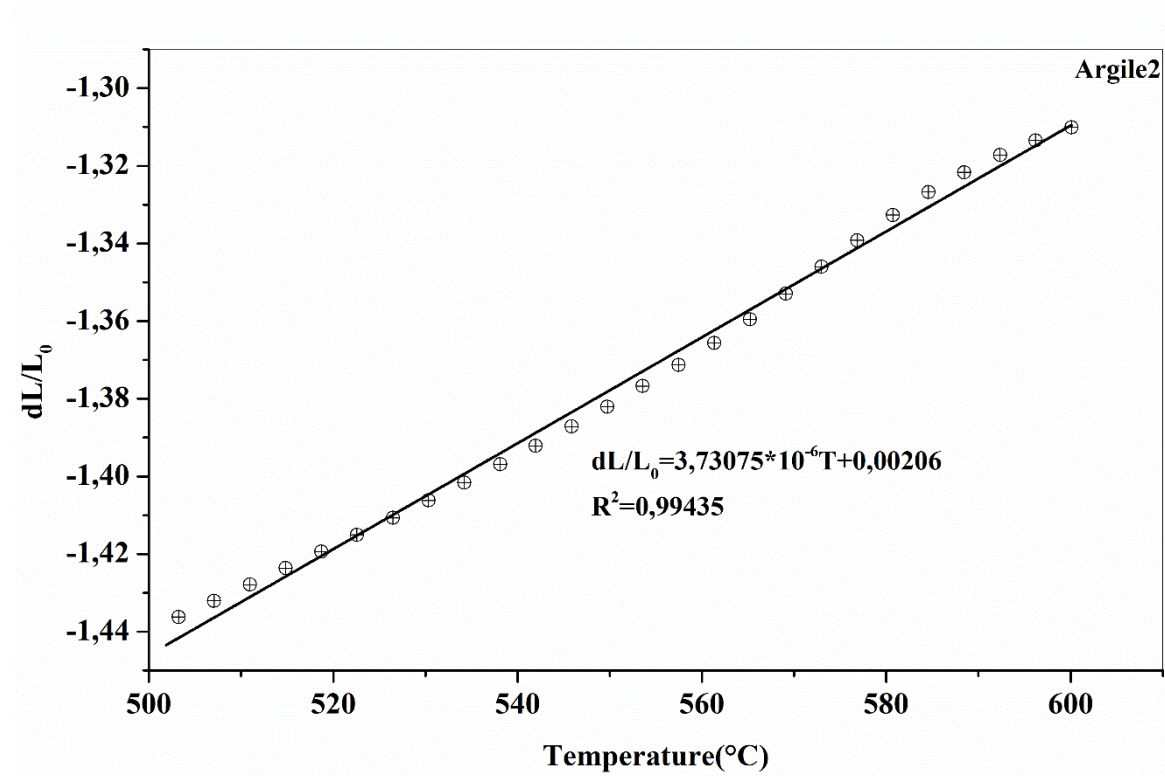
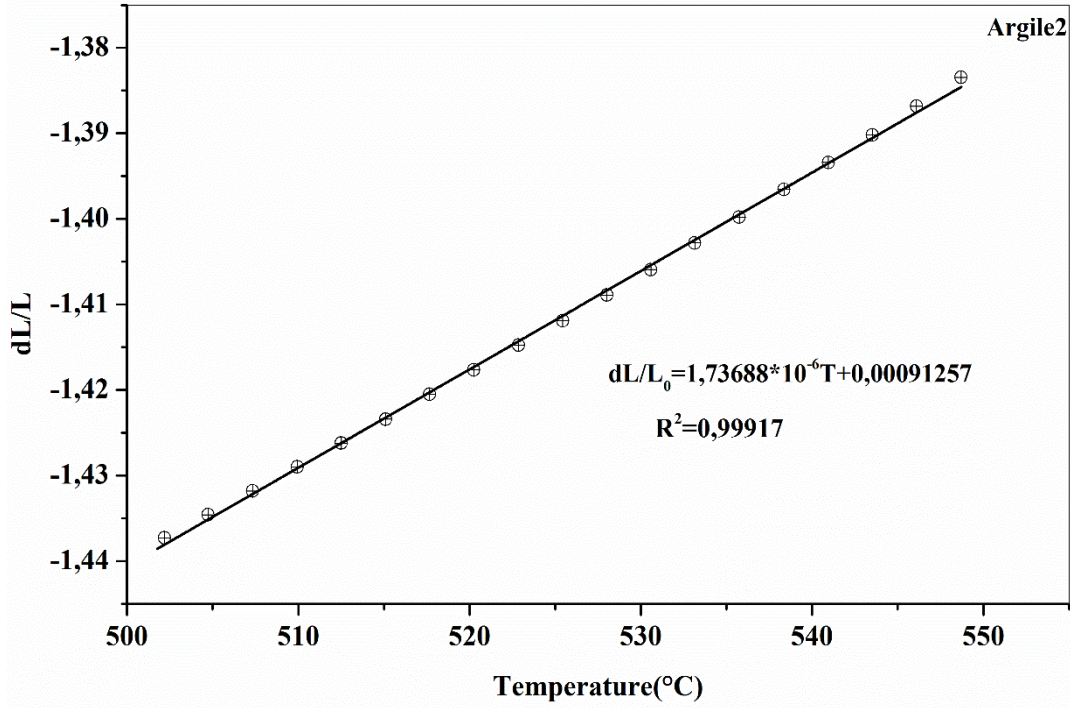
معامل التمدد الحراري ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	المجال الحراري ( $^{\circ}\text{C}$ )	المادة
3.42805	550 - 500	الصلصال 1
8.76856	570 - 500	
1.73688	550 - 500	الصلصال 2
3.73075	570 - 500	



حيث وجدنا أن معامل التمدد الحراري يتراوح ما بين  $(1.7 \times 10^{-6} - 8.8 \times 10^{-6} (1/K))$  وهذا ما توصل اليه الباحثون حيث وجدوا أن معامل التمدد الحراري للصلصال تقريبا  $5 \times 10^{-6} (1/K)$  و باستقراءنا لنتائج التمدد الحراري نرى أن معامل التمدد الحراري للصلصال 2 أضعف من معامل التمدد الحراري للصلصال 1، و هذا يؤدي بنا القول بأن الصلصال 2 أحسن في الصناعة من الصلصال 1.



الشكل (IV. 17.1): معامل التمدد الحراري للصلصال 1



الشكل (IV. 18.1): معامل التمدد الحرارى للصلصال 2

# المحور الثاني

## الدراسة الحرارية

## IV.2. الدراسة الحرارية

### IV.2.1. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

#### IV.2.1.1. حساب المعاملات الحرارية لتحول الكوارتز في الصلصال

انطلاقاً من منحنيات التمدد الحراري التفاضلي و مشتقه لنوعي الصلصال الموضحة في الاشكال التالية: (1.2.IV) و (2.2. IV) و (3.2.IV) و (4.2.IV)، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى ( $T_p$ ) لتحول الكوارتز من  $\alpha$  الى  $\beta$  والموافقة لسرع التسخين التالية : 2.5 و 5 و 7.5 و  $10^\circ \square / \text{min}$  ، و منه يمكننا حساب طاقة التنشيط لتحول الكوارتز  $\beta \leftarrow \alpha$  بواسطة طرق كل من كينسجر وأوزاوا و بوزوال و هذا باستعمال المعادلات المذكورة أدناه [26-21].

$$\text{Ln} \left( \frac{\varphi}{T_p^2} \right) = - \frac{E_a}{RT_p} + C_1 \quad 01$$

$$\text{Ln} \varphi = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} + C_2 \quad 02$$

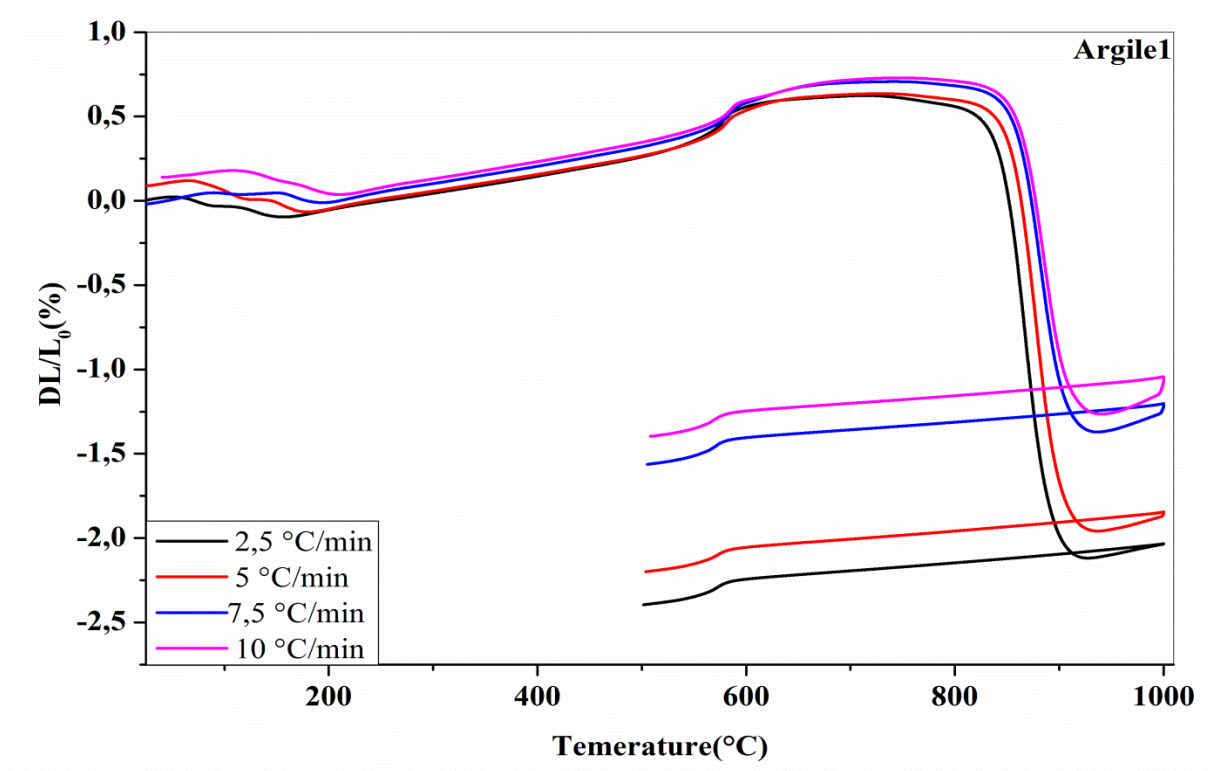
$$\text{Ln} \left( \frac{\varphi}{T_p} \right) = - \frac{E_a}{T_p} + C_3 \quad 03$$

حيث يمثل كل من:

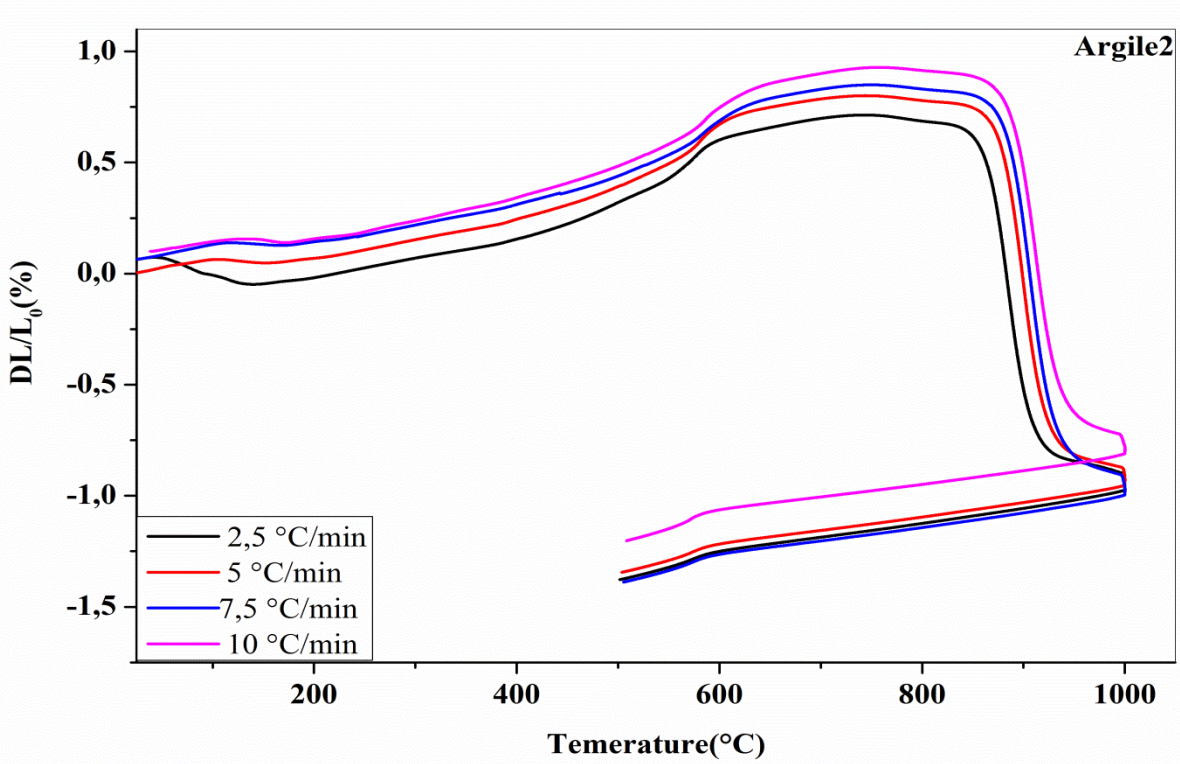
R: ثابت الغازات المثالية

$E_a$ : طاقة التنشيط

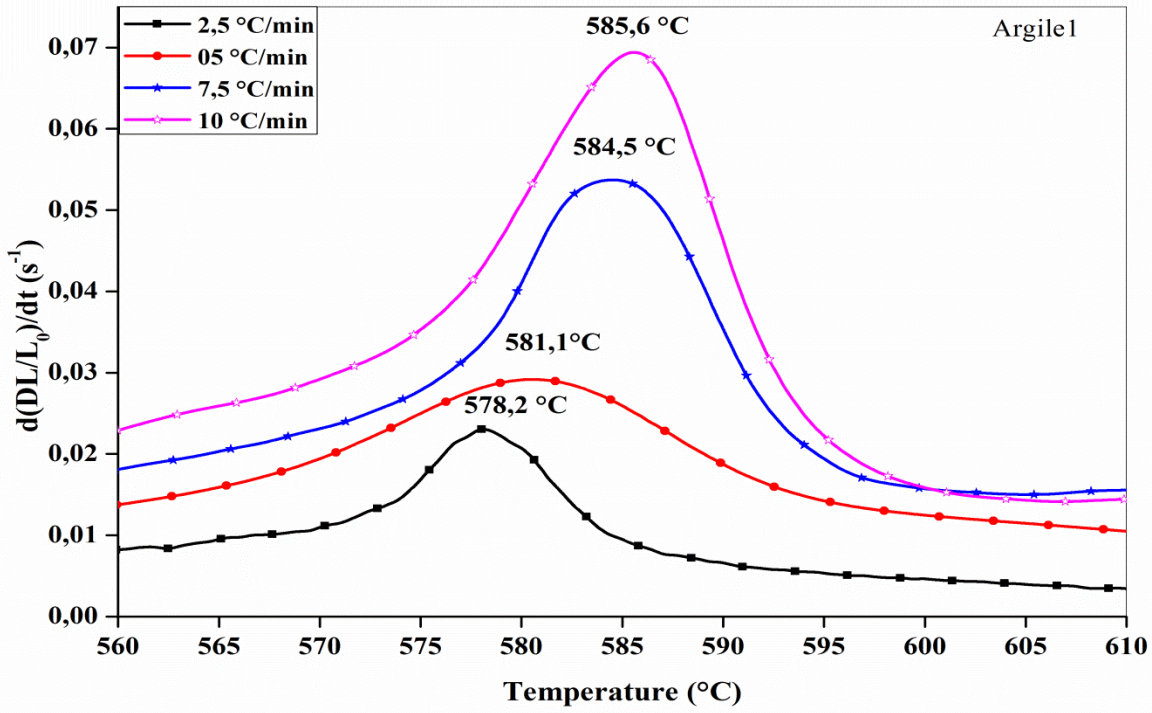
$T_p$ : درجة الحرارة العظمى للتحول بالكلفن.



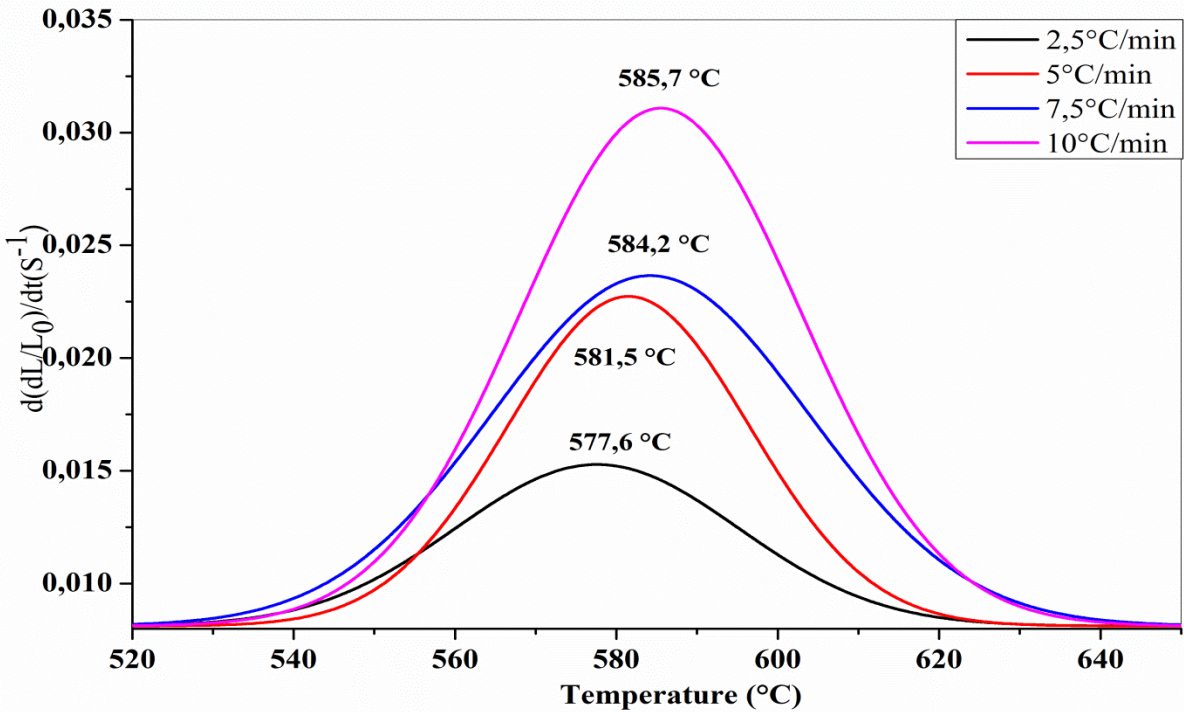
الشكل (1.2.IV): منحنيات التمدد الحراري للصلصال 1 لمختلف سرعات التسخين



الشكل (2.2.IV) : منحنيات التمدد الحراري للصلصال 2 لمختلف سرعات التسخين

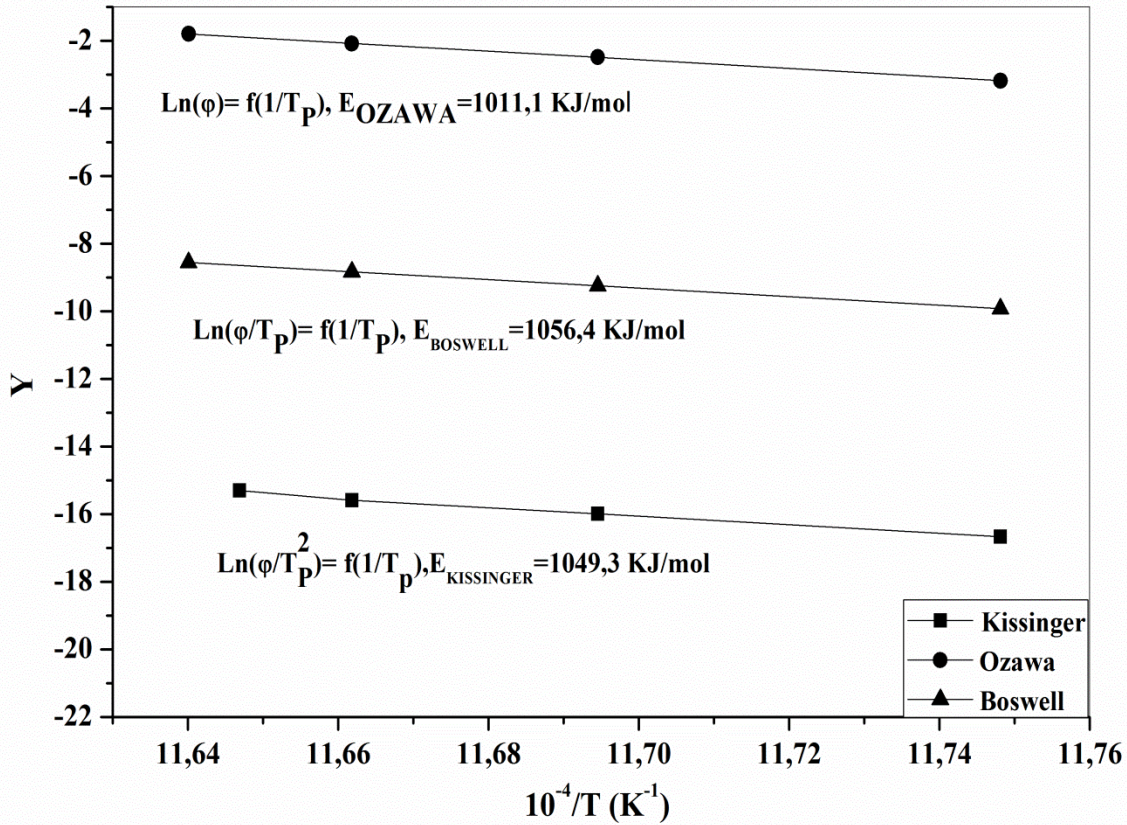


الشكل (3.2.IV) : منحنى الاشتقاق الأول للتحويل الطوري للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 1



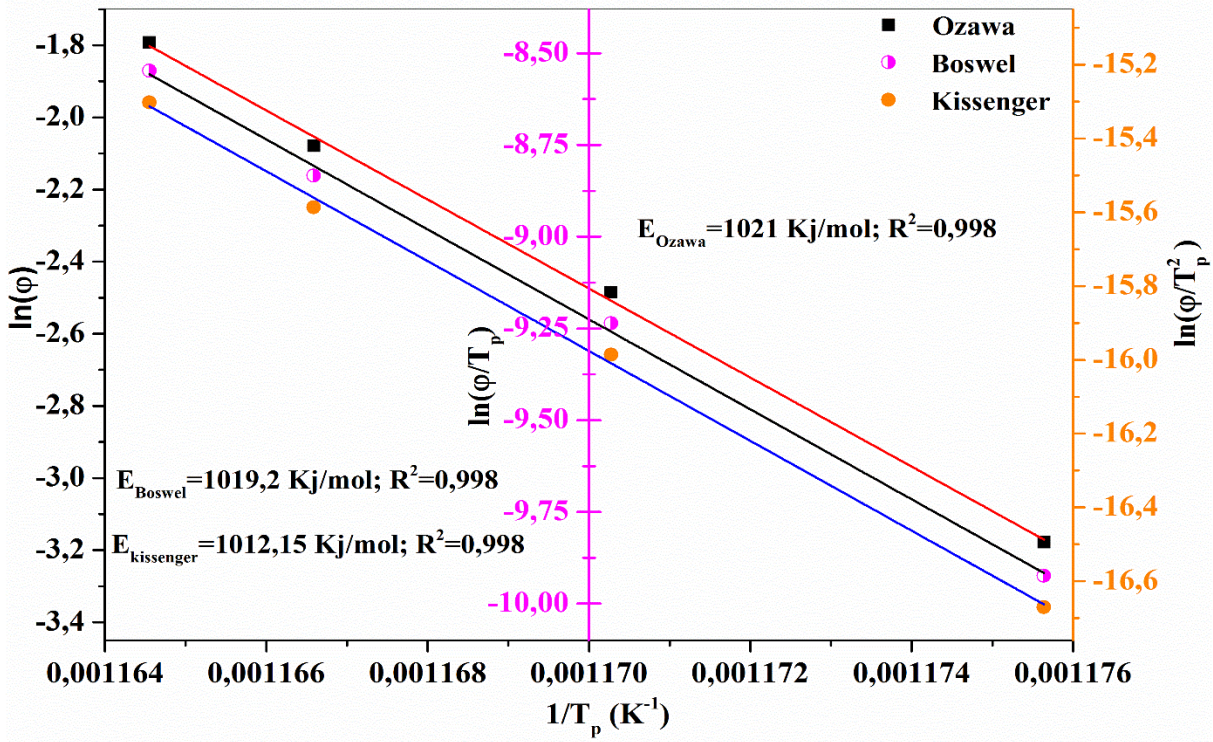
الشكل (4.2.IV): منحنى الاشتقاق الأول للتحويل الطوري للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 2

فبعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة الموافقة للمنحنيين (5.2. IV) و (6.2.IV) ومطابقته مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط نجد قيم الطاقة  $E_a$ ، كما هو موضح في الجدول (1.2.IV). إن متوسط قيمة طاقة التنشيط تكون في حدود  $1038.93 \text{ kJ/mol}$  و  $1017.45 \text{ kJ/mol}$  لتحول الكوارتز من الطور  $\alpha \leftarrow \beta$  في كل من الصلصالين 1 و 2 على التوالي، ويعود التباين في قيم طاقة التنشيط الى عدة عوامل من بينها البنية البلورية للصلصال و سرعة-التسخين وكذا وجود الشوائب [27-29]



الشكل (5.2. IV): منحنيات الدوال  $Ln(\frac{\varphi}{T_p})$  و  $Ln(\frac{\varphi}{T_p^2})$  و  $Ln(\varphi)$  بدلالة  $\frac{1}{T_p}$  للتحويل الطوري

للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 1



الشكل (6.2.IV): منحنيات الدوال  $Ln(\frac{\phi}{T_p^2})$  و  $Ln(\phi)$  و  $Ln(\frac{\phi}{T_p})$  بدلالة  $\frac{1}{T_p}$  للتحويل الطوري

للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 2

الجدول (1.2. IV): قيم طاقة التنشيط للصلصاليين 1 و 2

Ozawa	Boswell	Kissinger	العينة
1011,1	1056,4	1049,3	طاقة التنشيط لتحويل الكوارتز $\alpha \leftarrow \beta$ في الصلصال 1 (kJ/mol)
1021	1019,2	1012, 15	طاقة التنشيط لتحويل الكوارتز $\alpha \leftarrow \beta$ في الصلصال 2 (kJ/mol)

كما قمنا بحساب معامل التنوي و الذي يدعى بمعامل أفرمي أو معامل النمو المورفولوجي و ذلك باستخدام المعادلة [28.23-21]. (26.II).

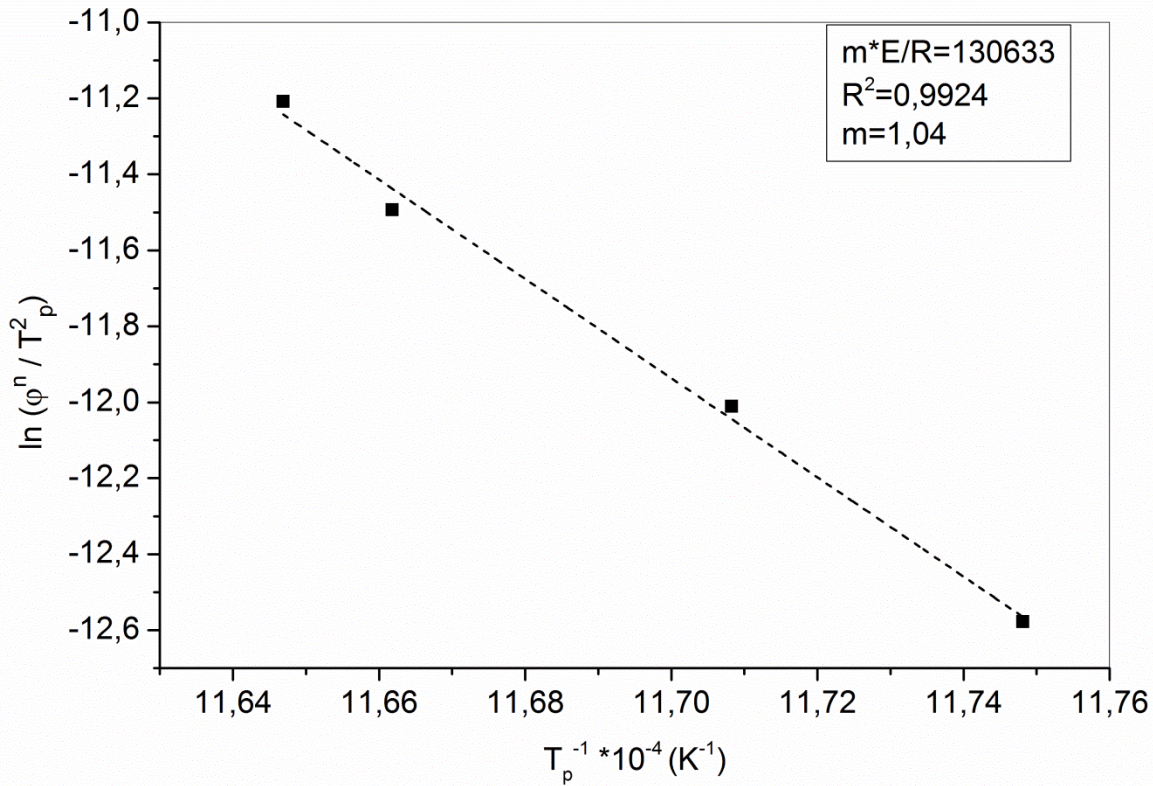


حيث دونا المعطيات المتحصل عليها في الجدول (2.2.IV)، اين وجدنا أن متوسط قيمة معامل أفرمي يقارب 1.15 بالنسبة لتحول الكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 1 و 0.5 بالنسبة لتحول الكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 2.

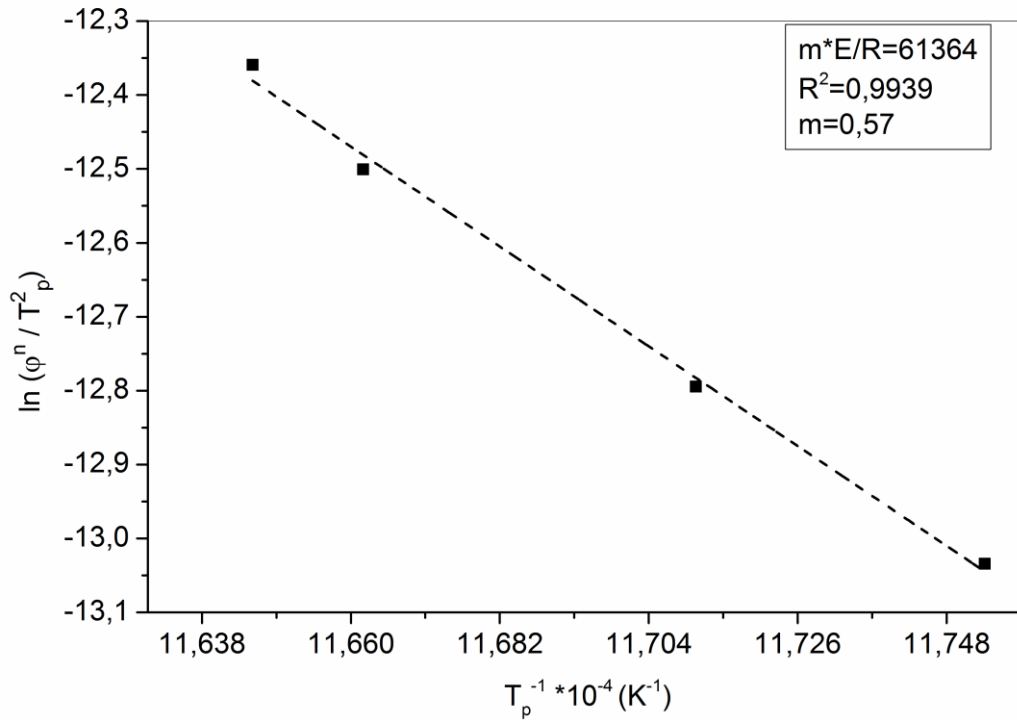
الجدول (2.2.IV): قيم معامل افرمي بعدم ثبوت درجة الحرارة

$\varphi$ (°C/min)	2.5	5	7.5	10
n (Argile1)	1.1	1.1	1.2	1.2
n (Argile2)	0.68	0.42	0.33	0.37

و لحساب المعامل العددي m الذي يتعلق أساسا بأبعاد نمو البلورة قمنا برسم الدالة  $\ln(\varphi^n / T_p^2)$  بدلالة  $1/T_p$  حسب العلاقة (27.II) كما هو مبين في الشكلين (7.2.IV) و (8.2.IV)، و تمثيل الدالة يعطي خطا مستقيما من ميله نستطيع حساب المعامل m، و من خلال قيمة كل من n و m و نسبة التبلور المساوية إلى  $t_{0.75/0.25}=1.73$  تبين لنا بأن عملية النمو لتحول الكوارتز من  $\alpha$  إلى  $\beta$  في الصلصاليين يتم وفق انتشار سطحي في بعدين [21-30.23].



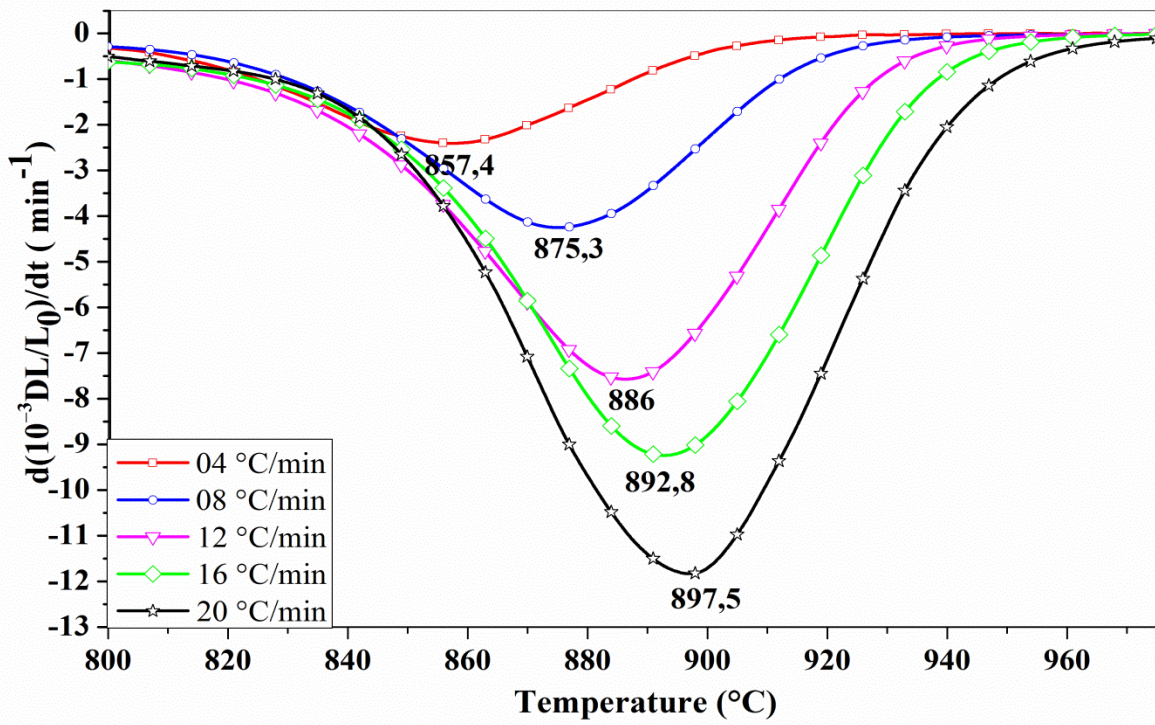
الشكل (7.2.IV): تغيرات  $\ln(\varphi^n / T_p^2)$  بدلالة  $1/T_p$  للتحوّل الطوري للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 1



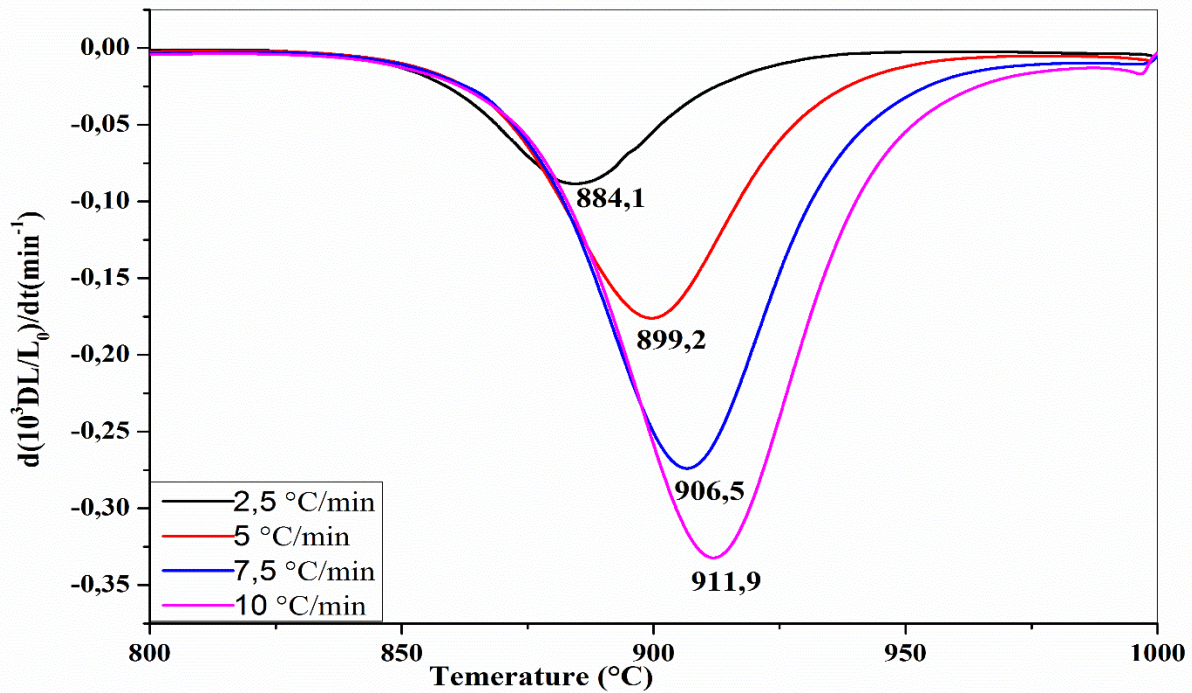
الشكل (8.2.IV): تغيرات  $(\phi^n / T_p^2)$  بدلالة  $1/T_p$  للتحويل الطوري للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 2

#### 2.IV . 2.1 . حساب معاملات آلية التلييد

انطلاقاً من منحنى التمدد الحراري التفاضلي للصلصالين 1 و 2، قمنا برسم منحنى المشتق الأول للدالة كما هو مبين في الشكلين (9.2.IV) و (10.2.IV) و هذا من أجل تعيين درجات الحرارة العظمي ( $T_p$ ) لعملية التلييد و الموافقة لسرع التسخين التالية: ( 4 و 8 و 12 و 16 و  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) بالنسبة للصلصال 1 و (2.5 و 5 و 7.5 و  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) بالنسبة للصلصال 2 حيث يمكن حساب طاقة التنشيط باستعمال المعادلات السابقة ( 1 و 2 و 3 ) [31-33].

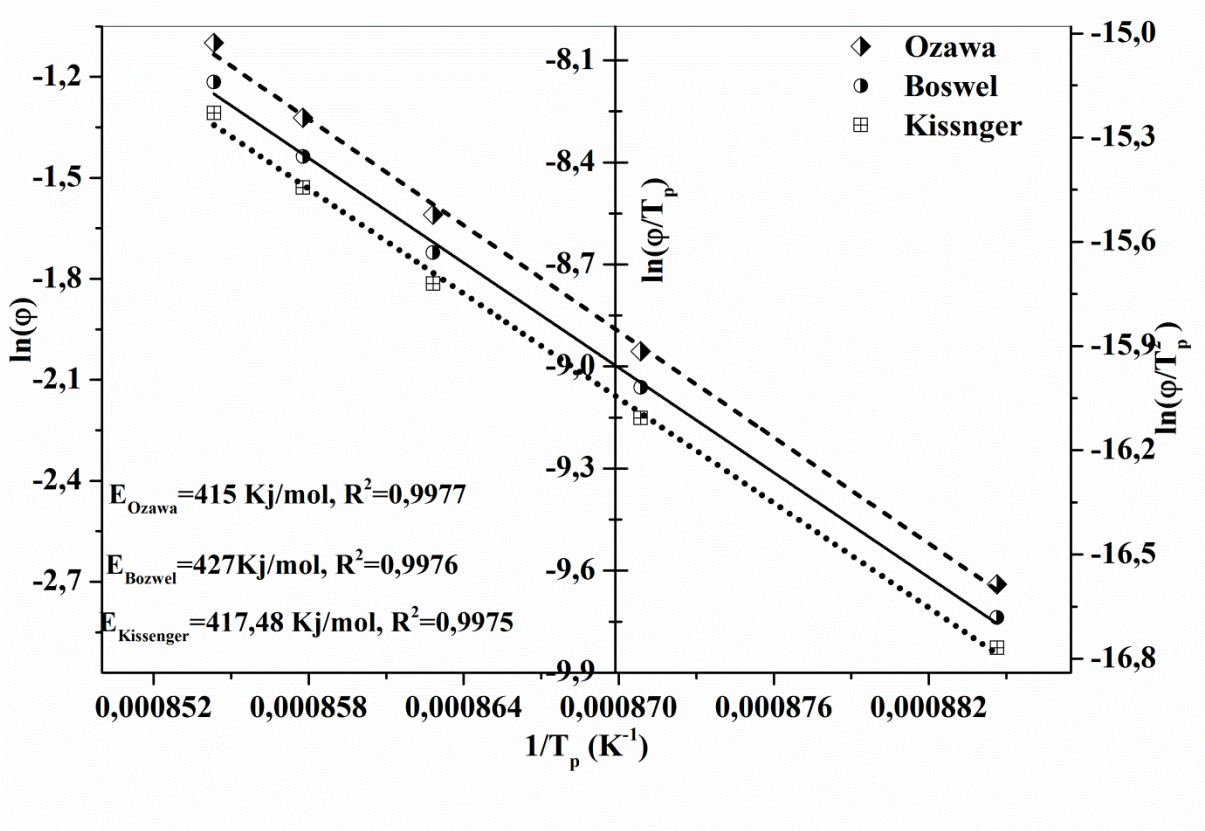


الشكل (9.2.IV): منحنى الاشتقاق الأول لتبليد الصلصال 1



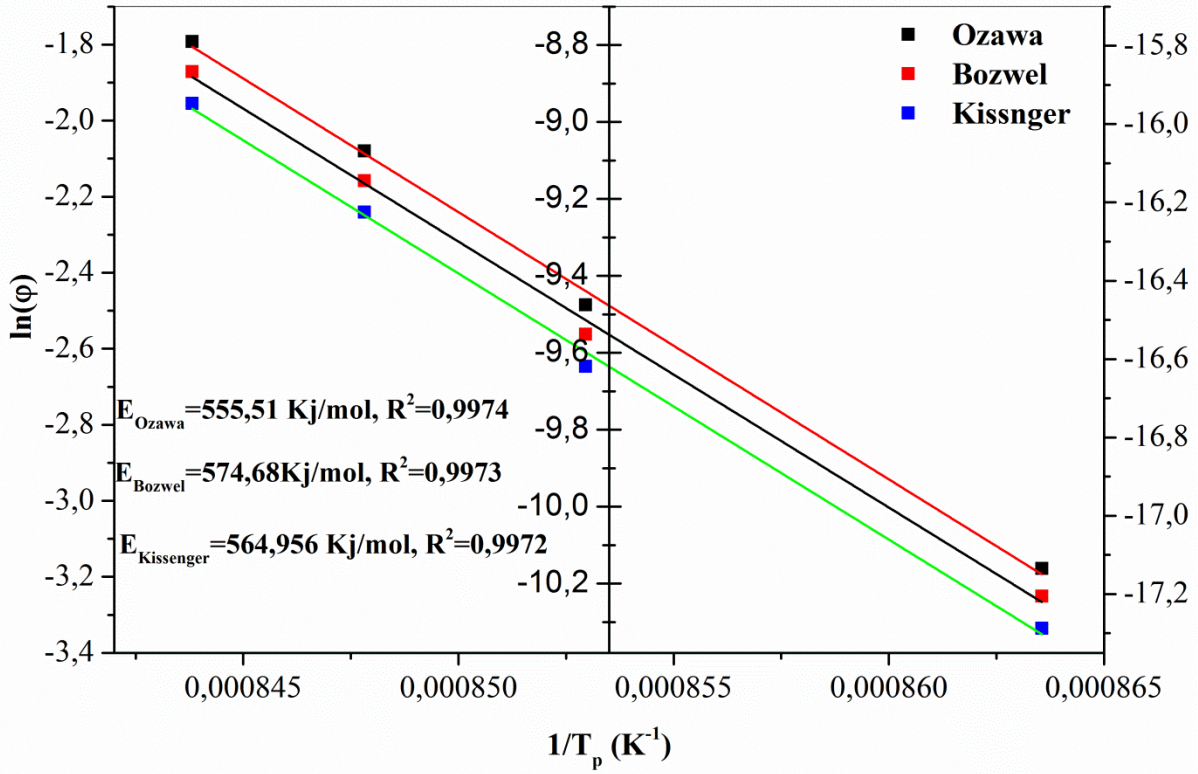
الشكل (10.2.IV): منحنى الاشتقاق الأول لتبليد الصلصال 2

ومن حساب ميل الدوال الخطية السابقة الموافقة للمنحنين (11.2.IV) و (12.2.IV) ومطابقتها مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط نجد قيم  $E_a$ ، كما هو موضح في الجدول (3.2. IV)



الشكل (11.2.IV): منحنيات الدوال  $\ln(\phi/T_p)$  و  $\ln(\phi/T_p^2)$  و  $\ln(\phi)$  بدلالة  $1/T_p$  لتبييد

الصلصال 1



الشكل (12.2.IV): منحنيات الدوال  $\ln(\varphi/T_p)$  و  $\ln(\varphi/T_p^2)$  و  $\ln(\varphi)$  بدلالة  $1/T_p$  لتلييد الصلصال 2

الجدول (3.2.IV): طاقة التنشيط لكل من Ozawa و Boswell و Kissinger

Ozawa	Boswell	Kissinger	العينة
415	427	417.48	طاقة التنشيط للصلصال 1 (kJ/mol)
555.51	574.68	564.956	طاقة التنشيط للصلصال 2 (kJ/mol)

حيث نجد أن متوسط قيمة طاقة التنشيط في هاته المرحلة تكون في حدود 419.8 kJ/mol بالنسبة للصلصال 1 و 565.05 kJ/mol بالنسبة للصلصال 2 ، و باستخدام المعادلات السابقة (26.II) و (27.II) نقوم برسم الدالة  $\ln(\varphi^n/T_p^2)$  بدلالة  $1/T_p$  كما هو موضح في الشكلين (13.2.IV) و (14.2.IV). و من ميل المنحنى نقوم بحساب معامل أفرمي و النتائج مدونة في الجدولين (4.2.IV) و

(5.2.IV)، حيث أن متوسط قيمة معامل أفرمي يقارب 1.18 بالنسبة للصلصال 1 و 0.75 بالنسبة للصلصال 2 .

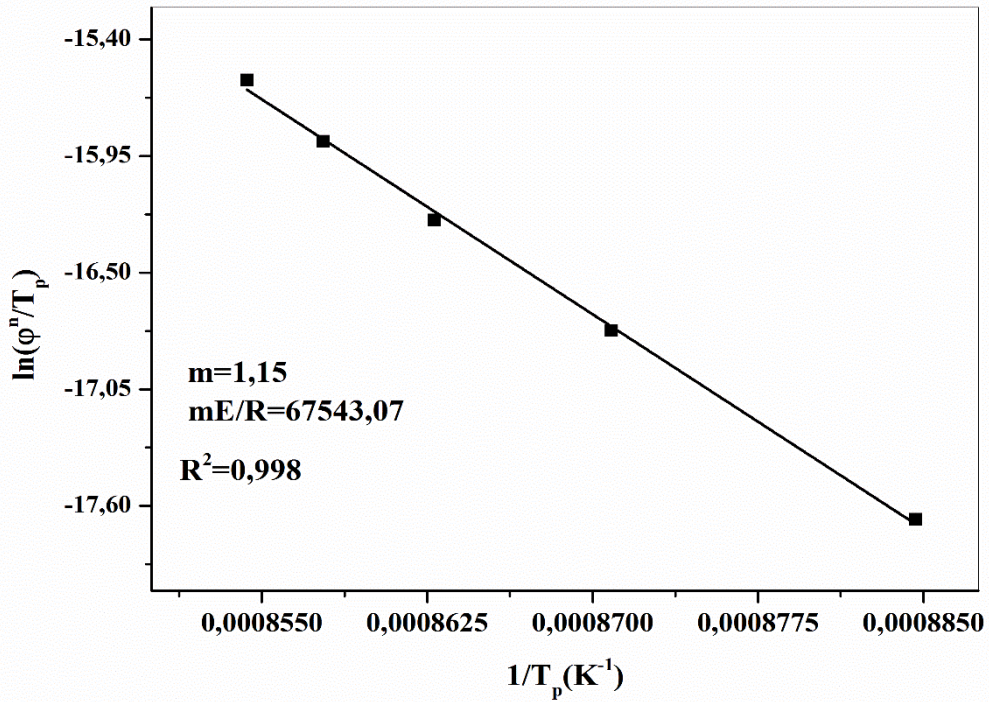
الجدول (4.2.IV): قيم معامل افرمي بعدم ثبوت درجة الحرارة للصلصال 1

$\phi$ (K/min)	$T_p$ (K)	$W_{1/2}$	N
4	1130,4	56,1	1,13
8	1148,3	55,1	1,19
12	1159	57	1,17
16	1165,8	56,7	1,21
20	1170,5	57,1	1,20

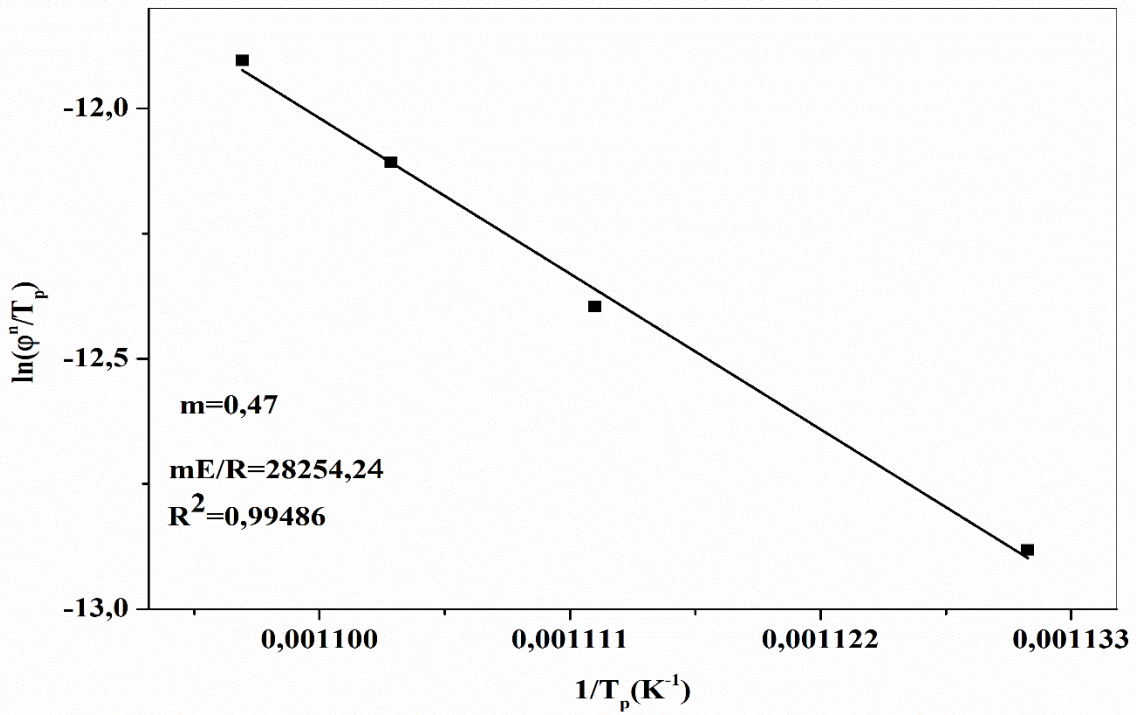
الجدول (5.2.IV): قيم معامل افرمي بعدم ثبوت درجة الحرارة للصلصال 2

$\phi$ (K/min)	$T_p$ (K)	$W_{1/2}$	N
2.5	884.1	35.6	0.8
5	899.2	39.6	0.75
7.5	906.5	41.9	0.72
10	911.9	39.9	0.76

و لحساب المعامل العددي  $m$  الذي يتعلق أساسا بأبعاد نمو البلورة قمنا برسم الدالة  $(\ln(\phi^n / T_p^2))$  بدلالة  $1/T_p$  حسب العلاقة (27. II) كما هو مبين في الشكلين (13.2.IV) و (14.2.IV) ، و تمثيل الدالة يعطي خطا مستقيما من ميله نستطيع حساب المعامل  $m$ ، حيث أن قيمة  $m=1.15$  بالنسبة للصلصال 1 و  $m=0.47$  بالنسبة للصلصال 2. و من خلال قيم كل من  $n$  و  $m$  و النسبة  $t_{0.75/0.25}$  التي تساوي 1.42 بالنسبة للصلصال 1 و 1.3 بالنسبة للصلصال 2 نجد أن عملية النمو لتحول الكوارتز من  $\alpha$  إلى  $\beta$  يتم وفق انتشار سطحي في ثلاثة أبعاد بالنسبة للصلصاليين [30].



الشكل (13.2.IV): تغيرات  $\ln(\phi^n/T_p^2)$  بدلالة  $1/T_p$  لتلييد الصلصال 1

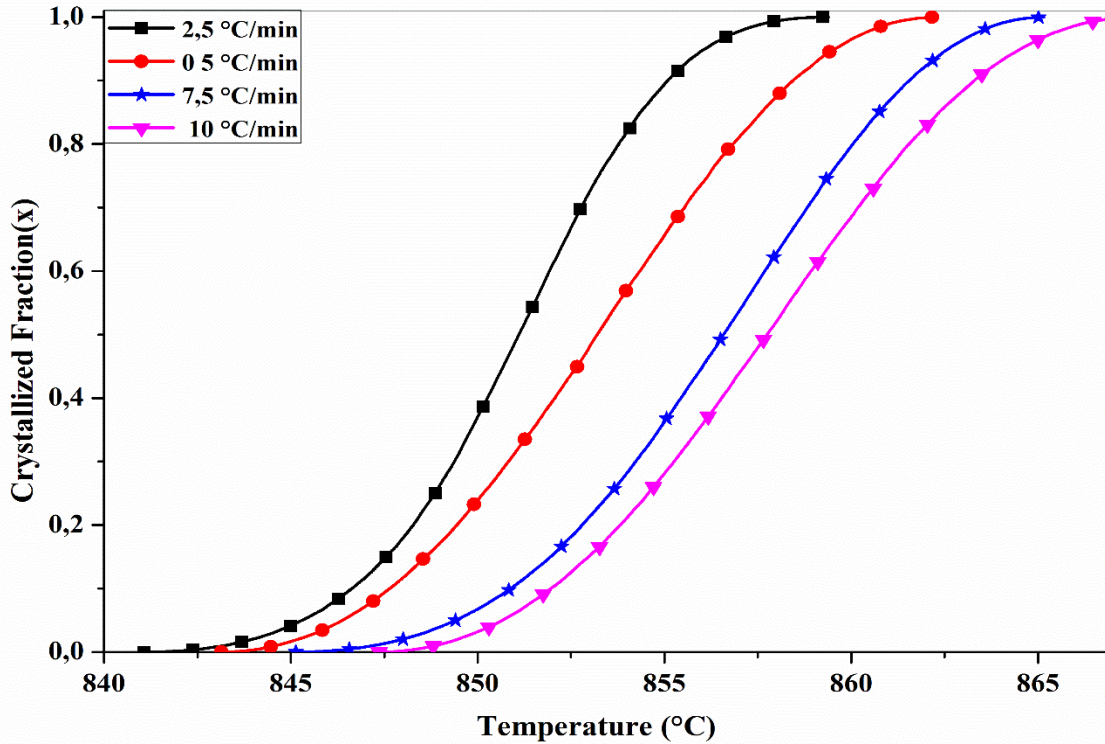


الشكل (14.2.IV): تغيرات  $\ln(\phi^n/T_p^2)$  بدلالة  $1/T_p$  لتلييد الصلصال 2

IV.2.2. حالة ثبوت درجة الحرارة

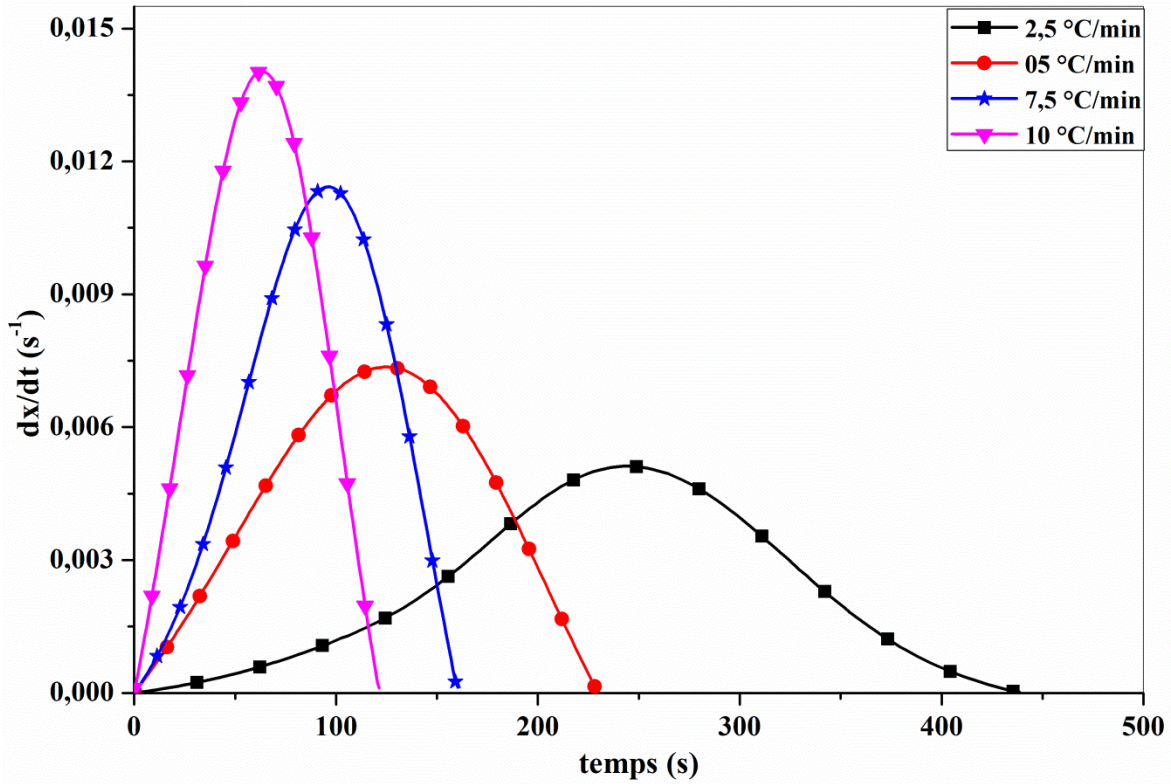
IV.2.2.1. حساب المعاملات الحرارية لتحول الكوارتز

في هذه الحالة نقوم بالاستفادة من معطيات الطريقة الأولى و هذا لحساب نسبة التبلور أو التفكك في بعض المواد، حيث نقوم برسم تغير نسبة تشكل الكوارتز  $\beta$  للصلصال 1، وسرعة نموها  $(dx/dt)$  بدلالة سرع التسخين (2.5 و 5 و 7.5 و  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) لمختلف درجة الحرارة و الزمن كما هو موضح في الاشكال التالية: (15.2.IV) و (16.2.IV) و (17.2.IV) حيث نلاحظ أن درجة حرارة التحول العظمى لتشكيل الكوارتز تزداد بزيادة سرع التسخين أي زيادة سرعة تشكل الكوارتز  $\beta$  تزداد بزيادة سرعة التسخين.

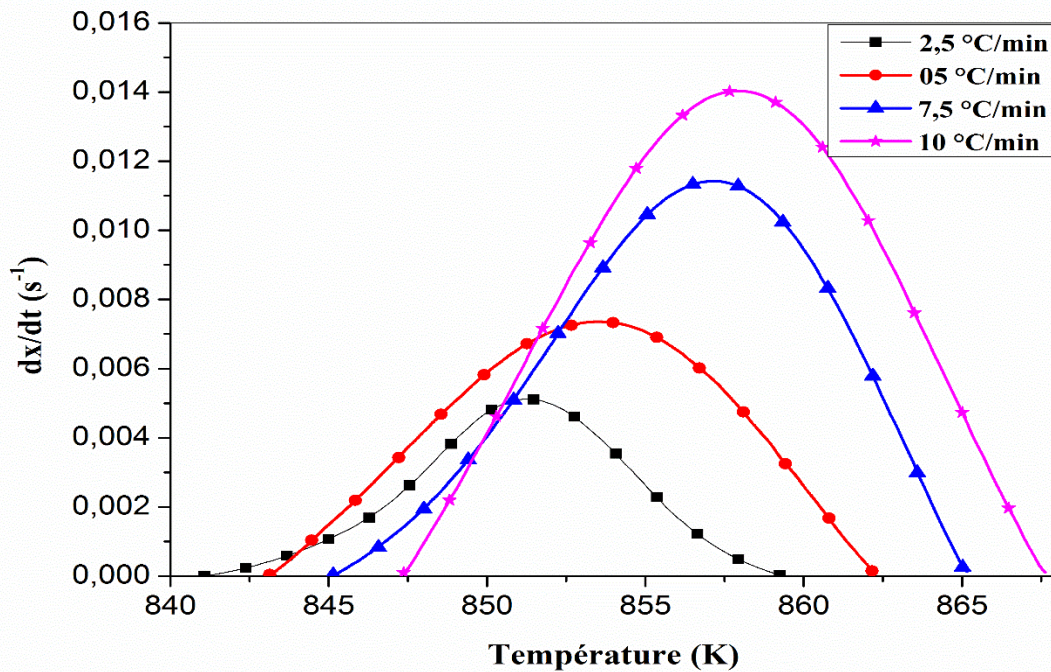


الشكل (15.2.IV): تغير نسبة التبلور للتحول الطوري للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 1 بدلالة درجة الحرارة لسرع تسخين مختلفة.



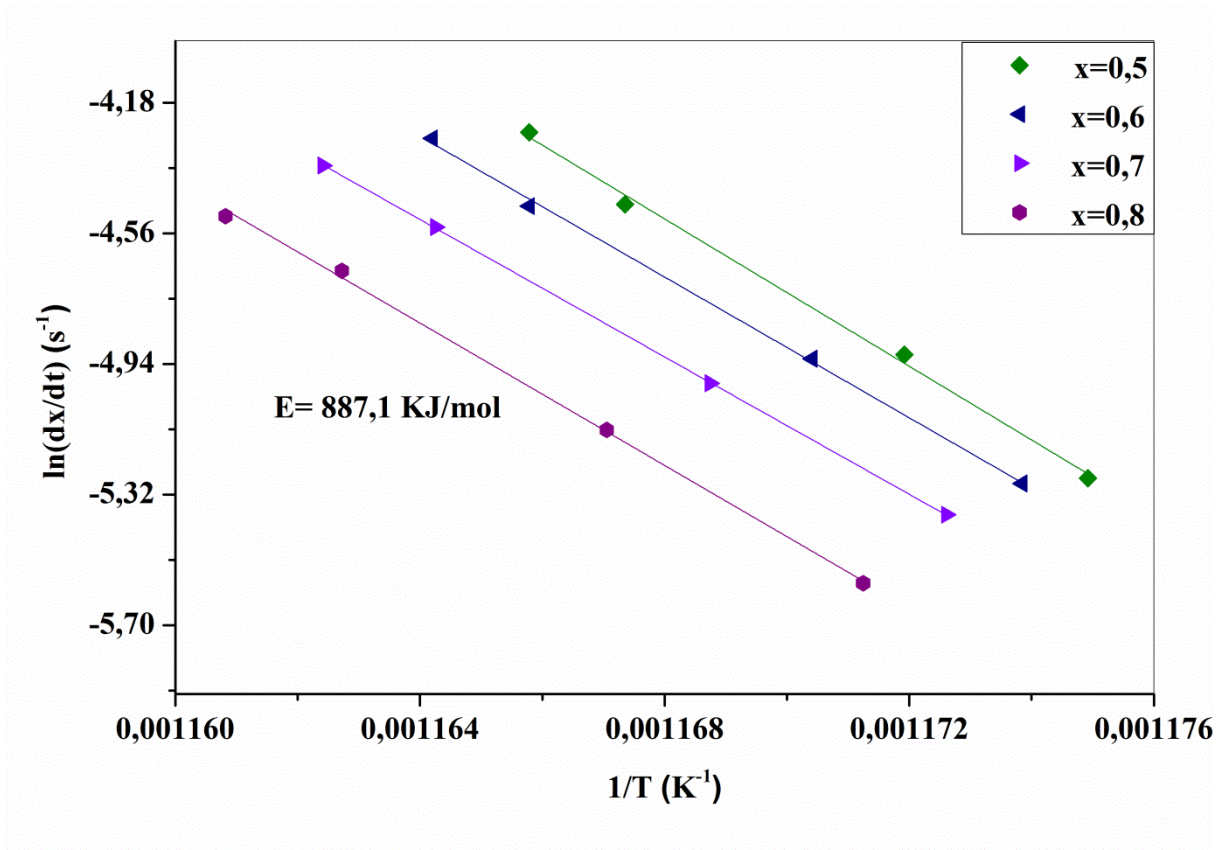


الشكل (16.2.IV): سرعة تشكل الطور  $\beta$  في الصلصال 1 بدلالة الزمن لسرع تسخين مختلفة



الشكل (17.2.IV): سرعة تشكل الطور  $\beta$  في الصلصال 1 بدلالة درجة الحرارة لسرع تسخين مختلفة

واستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة والمقترحة من طرف ليجيرو وفريقه [34] ، قمنا بحساب طاقة تشكل الكوارتز، وذلك برسم الدالة  $\ln(dx/dt)$  بدلالة  $1/T$  لقيم محددة لنسبة الكوارتز المتشكلة، وهذا عند مختلف سرع التسخين كما هو موضح في الشكل (18.2.IV) ، أينا قمنا بحساب طاقة التنشيط من ميل الدالة، وتم اخذ قيم نسبة التبلور في المجال من 0.5 الى 0,8 ، ان منحنيات الدالة عبارة عن خطوط مستقيمة ومنها نستنتج متوسط طاقة التنشيط لتحول الكوارتز والتي تشير الى القيمة  $887.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  للصلصال 1.

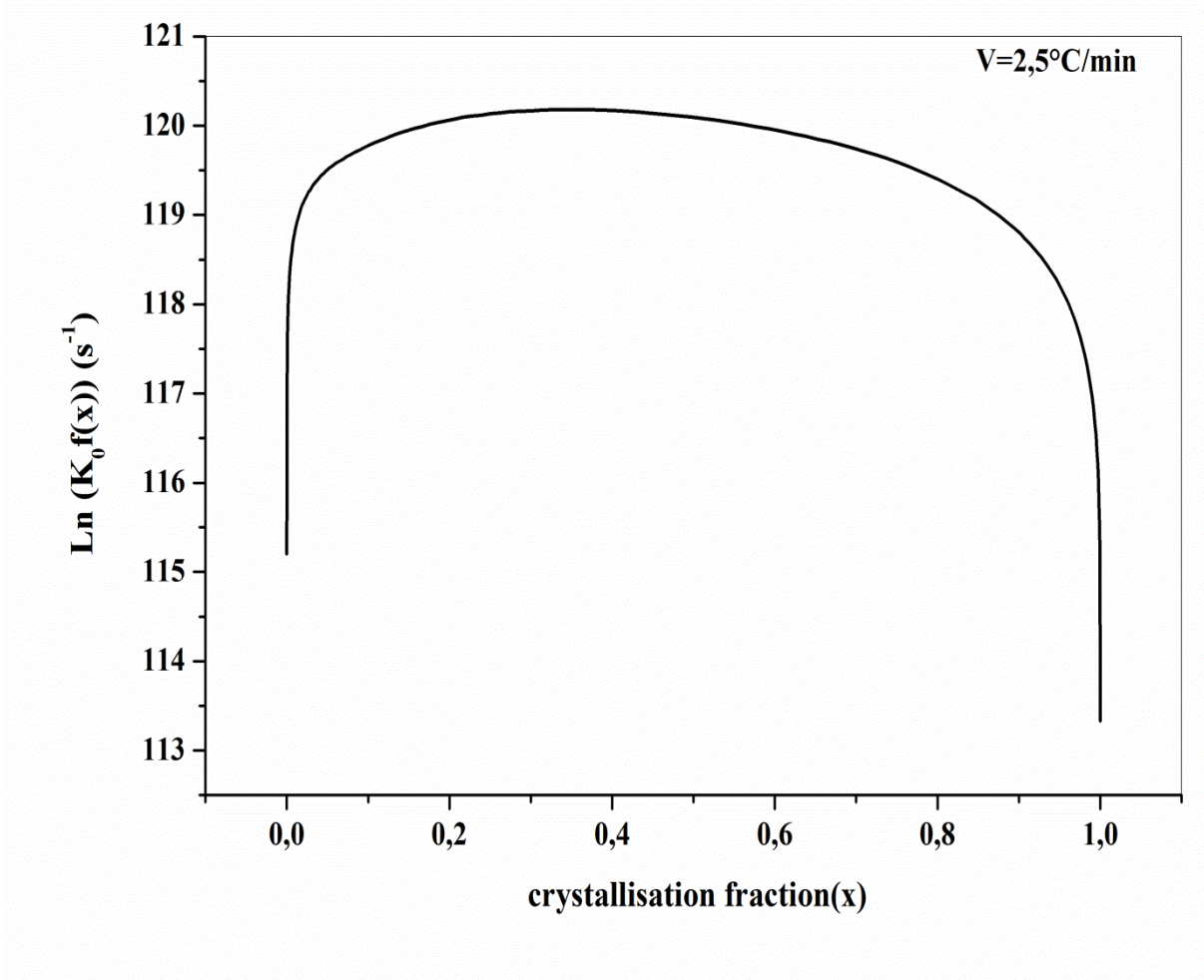


الشكل (18.2.IV) : تغير  $\ln(\frac{dx}{dt})$  بدلالة  $1/T$  للتحويل الطوري للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في الصلصال 1

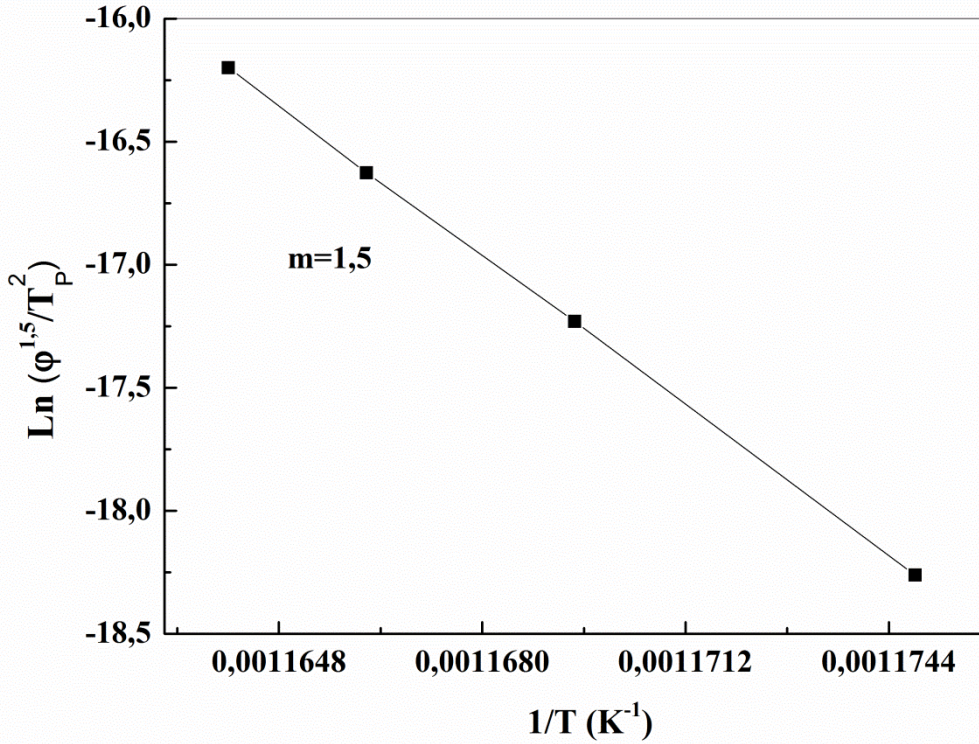
#### حساب معامل أفرمي n

و لحساب معامل افرمي n ، قمنا بتحديد مجموعة من الازواج من كمية التبلور  $x_1$  و  $x_2$  و التي تحقق العلاقة  $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$  ، وباستعمال المعادلة (16.II) نتحصل على المعادلة

(17.II) أينما قمنا بحساب قيمة  $n$  لمختلف سرع التسخين و  $m$  ، وقيمهما على التوالي هي: 1.5 و 1.5 مما يبين ان تشكل الكوارتز يتم بانتشار حجمي في ثلاث أبعاد [30].



الشكل (19.2.IV): تغير  $\ln(k_0 f(x))$  بدلالة نسبة تشكل الطور  $\beta$  في الصلصال 1

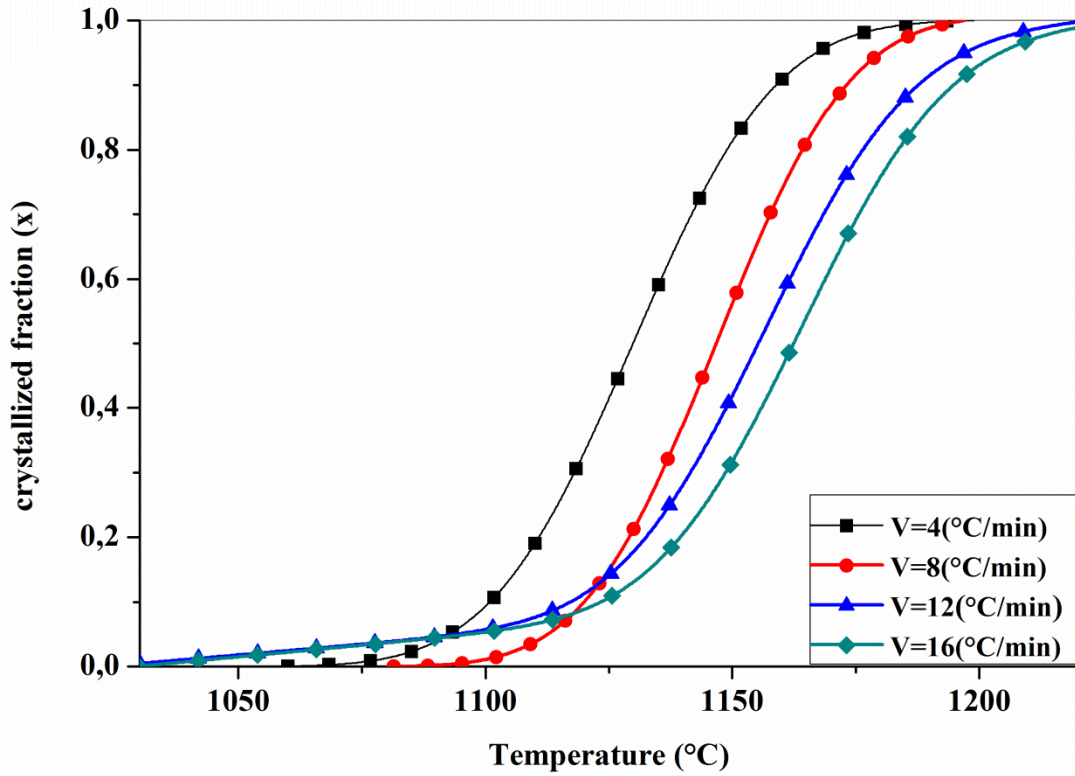


الشكل (20.2.IV): تغيرات  $(\text{Ln}(\phi^n/T_p^2))$  بدلالة  $1/T_p$  للتحويل الطوري للكوارتز  $\alpha \leftarrow \beta$  في

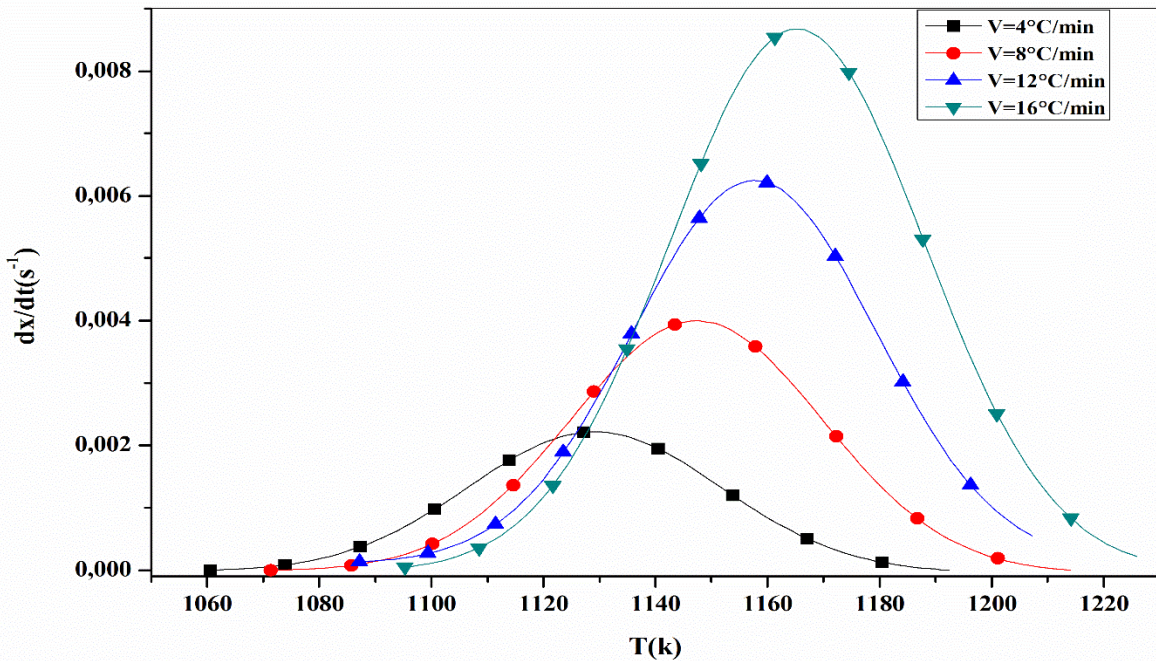
الصلصال 1

#### IV. 2.2.2. حساب معاملات آلية التلييد

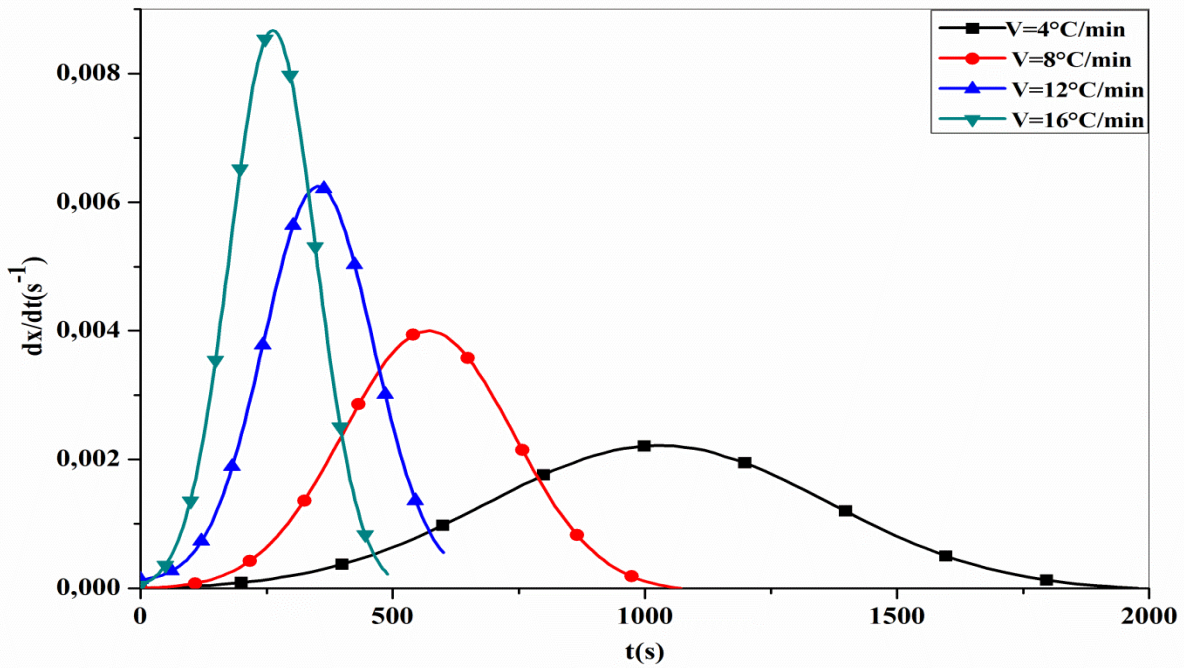
من أجل حساب نسبة التلييد، نقوم برسم تغير نسبة التلييد  $X$  وسرعة نموها  $(dx/dt)$  بدلالة  
 سرع التسخين لمختلف درجة الحرارة و الزمن لكل من الصلصال 1 و الصلصال 2، و ذلك حسب العلاقة  
 السابقة (13.II). حيث نلاحظ أن تغير نسبة التلييد بدلالة درجة حرارة المعالجة الحرارية و الزمن، ان  
 درجة حرارة التلييد العظمى تزداد بزيادة سرع التسخين، كما هو موضح في الاشكال التالية: (21.2.IV)  
 و (22.2.IV) و (23.2.IV) و (24.2.IV) و (25.2.IV) و (26.2.IV) .



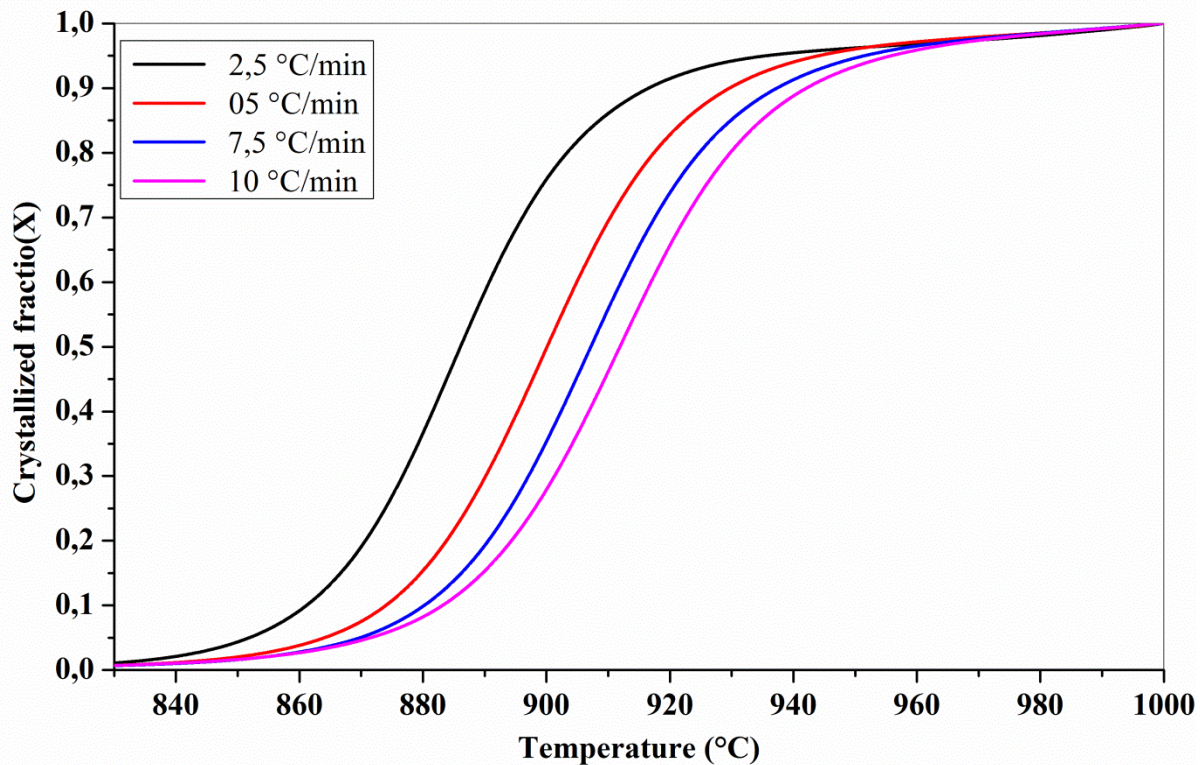
الشكل (IV. 21.2): تغير نسبة التلييد في الصلصال 1 بدلالة درجة الحرارة



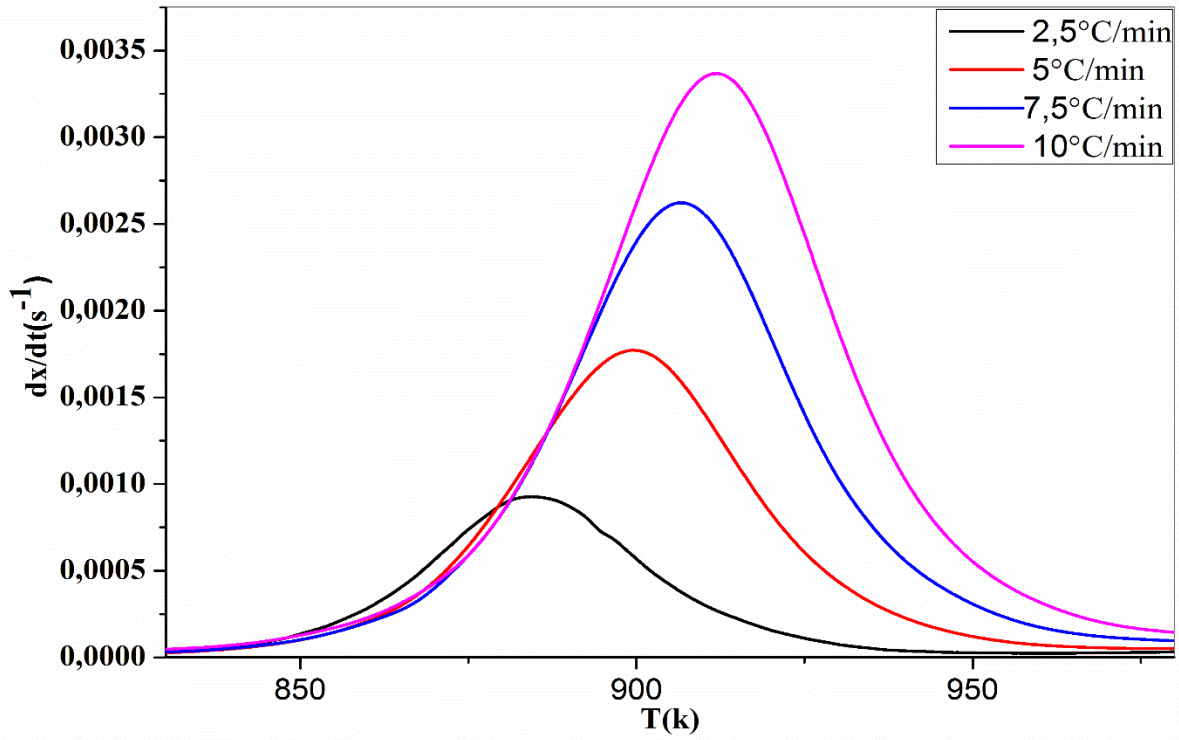
الشكل (IV. 22.2): سرعة التلييد في الصلصال 1 بدلالة درجة الحرارة لسرع تسخين مختلفة



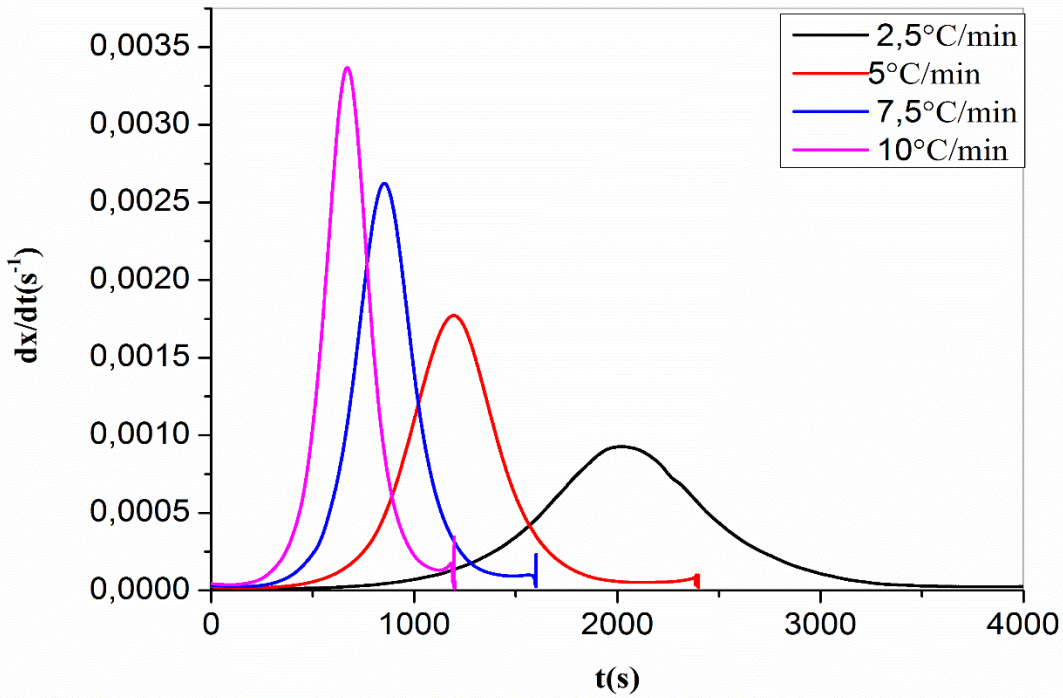
الشكل (23.2.IV): سرعة التبليد في الصلصال 1 بدلالة الزمن لسرع تسخين مختلفة



الشكل (24.2 .IV): تغير نسبة التبليد في الصلصال 2 بدلالة درجة الحرارة لسرع تسخين مختلفة

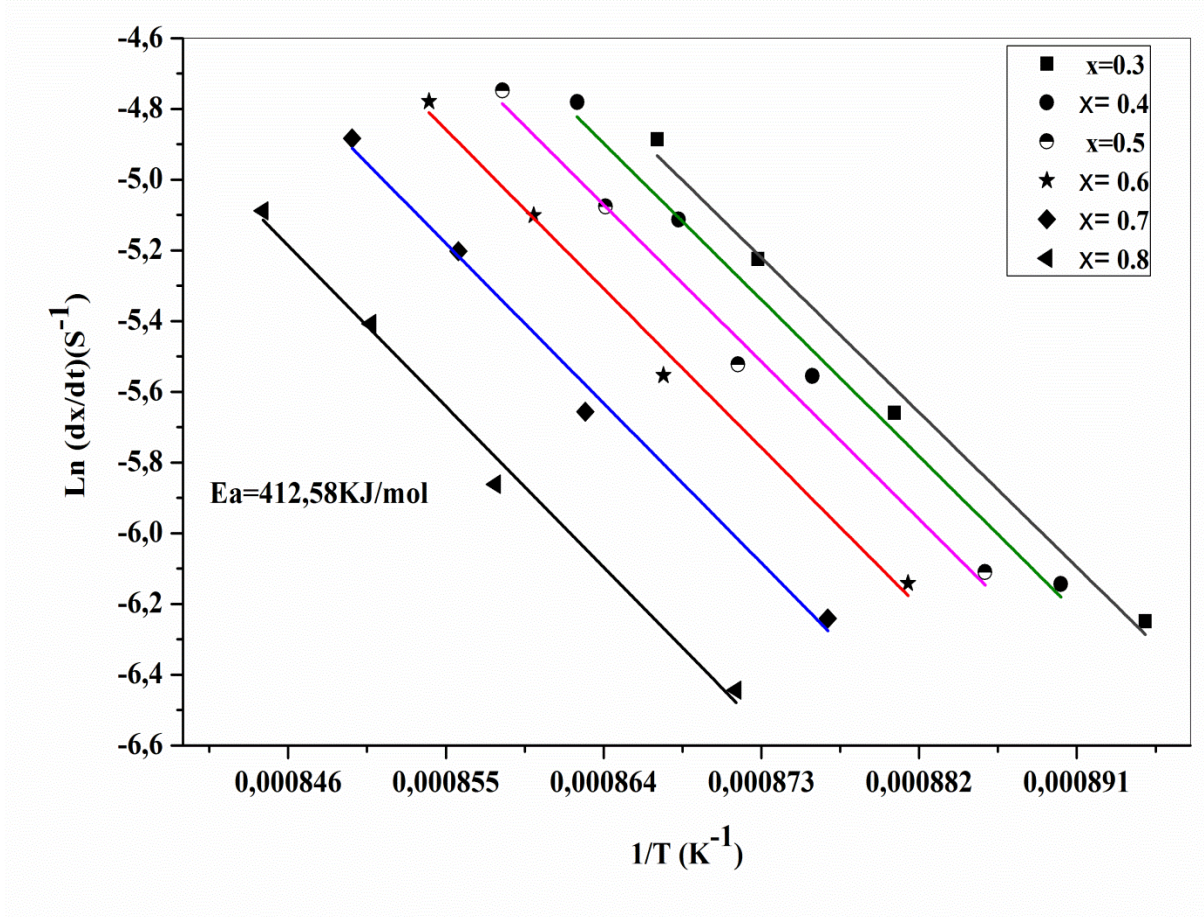


الشكل (25.2.IV): سرعة التلييد في الصلصال 2 بدلالة درجة الحرارة بمختلف سرعات التسخين



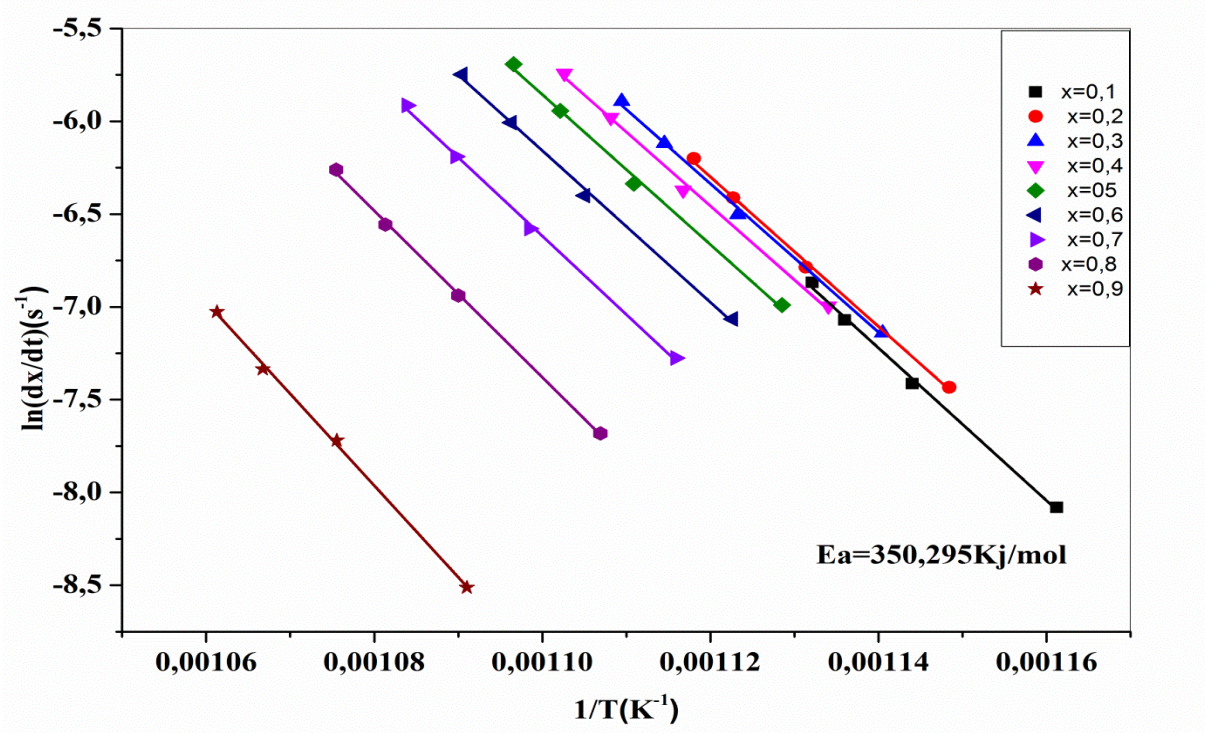
الشكل (26.2.IV): سرعة التلييد في الصلصال 2 بدلالة الزمن بمختلف سرعات التسخين

ثم نقوم برسم الدالة  $\ln(dx/dt)$  بدلالة  $1/T$  حيث أخذنا قيم نسبة التبلور في المجال من 0.3 الى 0.8 بالنسبة للصلصال 1 ومن 0.1 الى 0.9 بالنسبة للصلصال 2 وذلك بالاعتماد على و المعادلة (15.II):  
 ثم نقوم بحساب الطاقة اللازمة للتلييد انطلاقا من المنحنيات الموضحة في الشكلين (27.2.IV) و (28.2.IV). حيث نلاحظ أن منحنيات الدالة عبارة عن خطوط مستقيمة، من ميلها نقوم بحساب متوسط طاقة التنشيط والتي تقريبا تساوي  $412.58 \text{Kj/mol}$  بالنسبة للصلصال 1 و  $350.295 \text{Kj/mol}$  بالنسبة للصلصال 2. يمثل كل من الشكلين (29.2.IV) و (30.2.IV) تغير نسبة تشكل الصلصال 1 الملبد  $x$  و سرعة نموه  $(dx/dt)$  بدلالة الزمن.

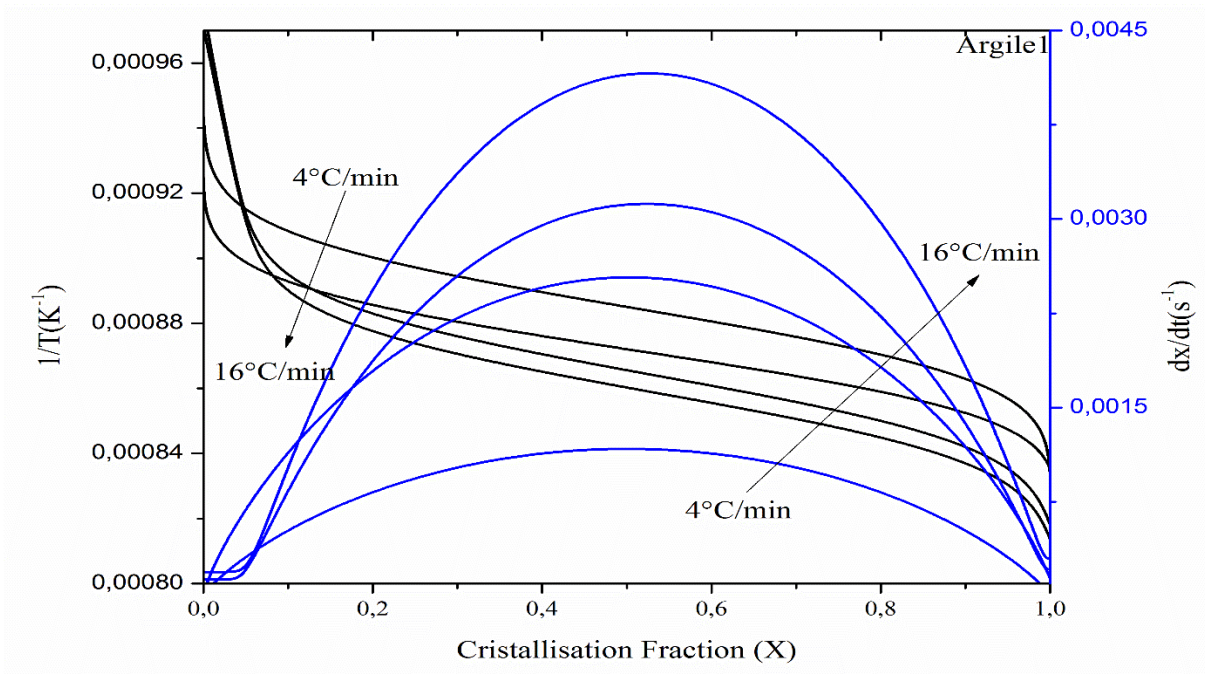


الشكل (27.2.IV): تغير  $\ln(\frac{dx}{dt})$  بدلالة  $1/T$  في الصلصال 1 مع اختلاف سرعة التسخين

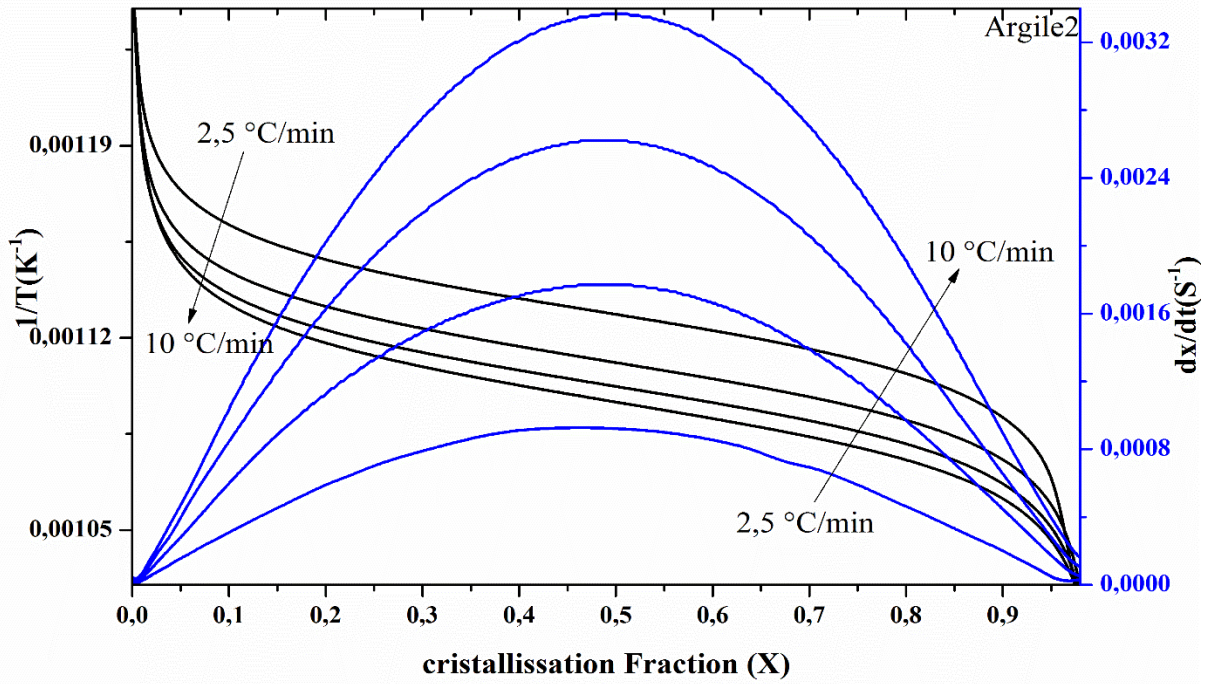




الشكل (28.2.IV): تغير  $\ln(\frac{dx}{dt})$  بدلالة  $1/T$  في الصلصال 2 مع اختلاف سرعة التسخين



الشكل (29.2.IV): تغير نسبة التبلور و سرعة نموها للصلصال 1 الملبد



الشكل (30.2IV):تغير نسبة التبلور و سرعة نموها للصلصال 2 الملبد

• حساب معامل أفرمي n و المقياس العددي m التي تحدد آلية النمو الحبيبي

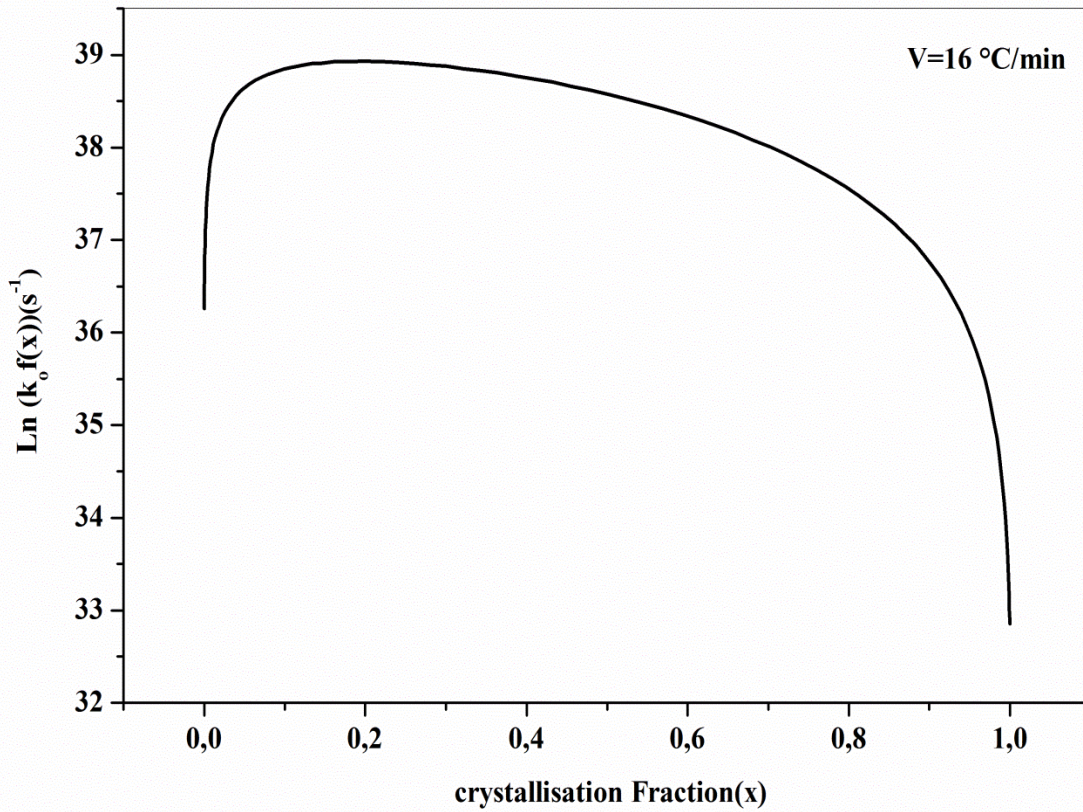
انطلاقاً من المعادلة السابقة قمنا برسم الدالة  $\ln(k_0 f(x))$  بدلالة نسبة التبلور بسرعات تسخين مختلفة كما هو مبين في الشكلين (31.2.IV) و (32.2.IV) و النتائج مدونة في الجدولين التاليين (6.2.IV)، (7.2.IV)، حيث أن متوسط قيمة معامل أفرمي هو 1.33 بالنسبة للصلصال 1 و 1.28 بالنسبة للصلصال 2 و هذا ما يقارب 1.5 و من الشكلين (33.2.IV) و (34.2.IV) نجد أن قيمة  $m=1.33$  بالنسبة للصلصال 1 و  $m=1.26$  بالنسبة للصلصال 2 وهذا ما يبين ان عملية التبلد بالنسبة للصلصاليين يتم وفق انتشار حجمي في ثلاث أبعاد [30].

الجدول (6.2.IV): يبين قيم معامل افرمي للمعاملات الحرارية للصلصال 1

V (°C/min)	4	8	12	16
N	1.30	1.33	1.37	1.34

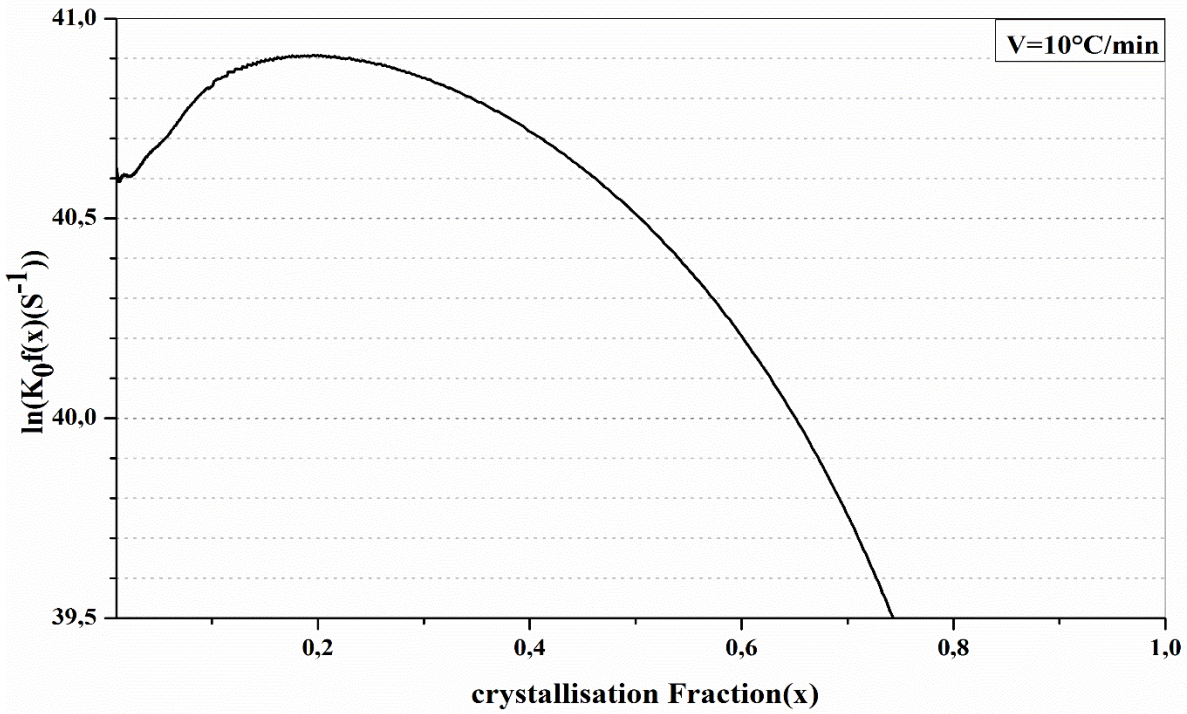
الجدول (7.2.IV): يبين قيم معامل افرمي للمعاملات الحرارية للصلصال 2

V (°C/min)	2.5	5	7.5	10
N	1.28	1.28	1.29	1.28

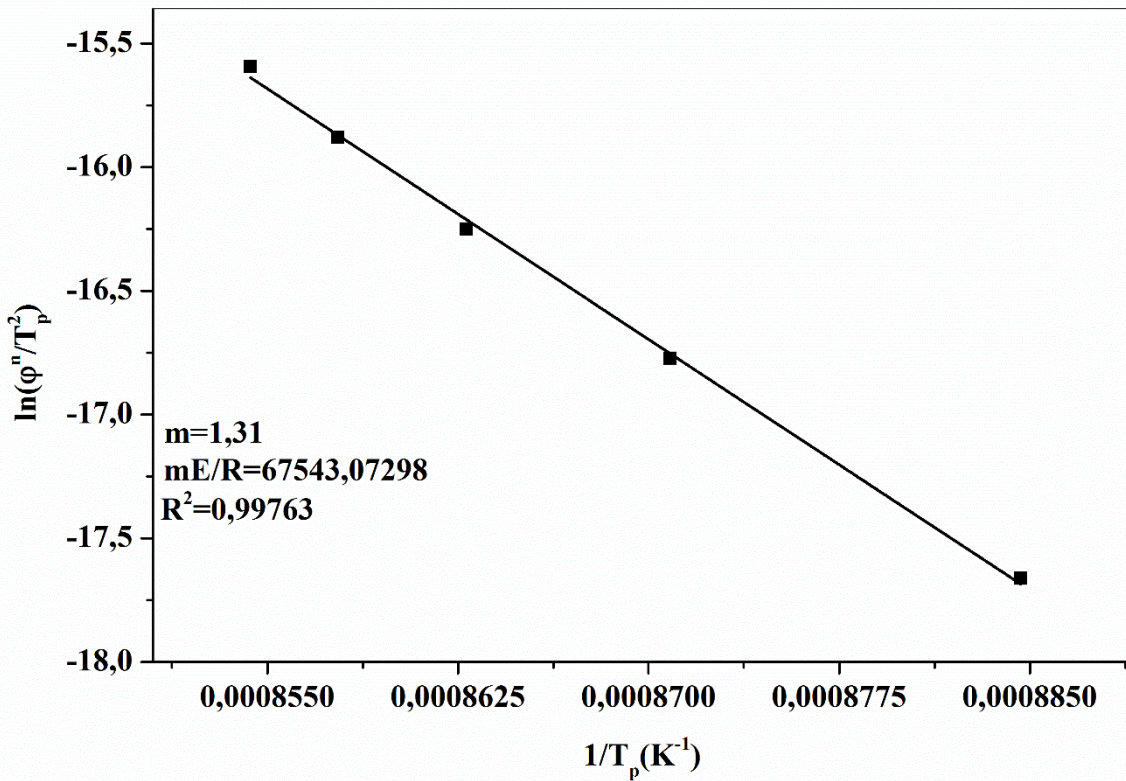


الشكل (31.2.IV): تغيرات  $\ln(k_0 f(x))$  بدلالة نسبة التليد المتشكلة X في

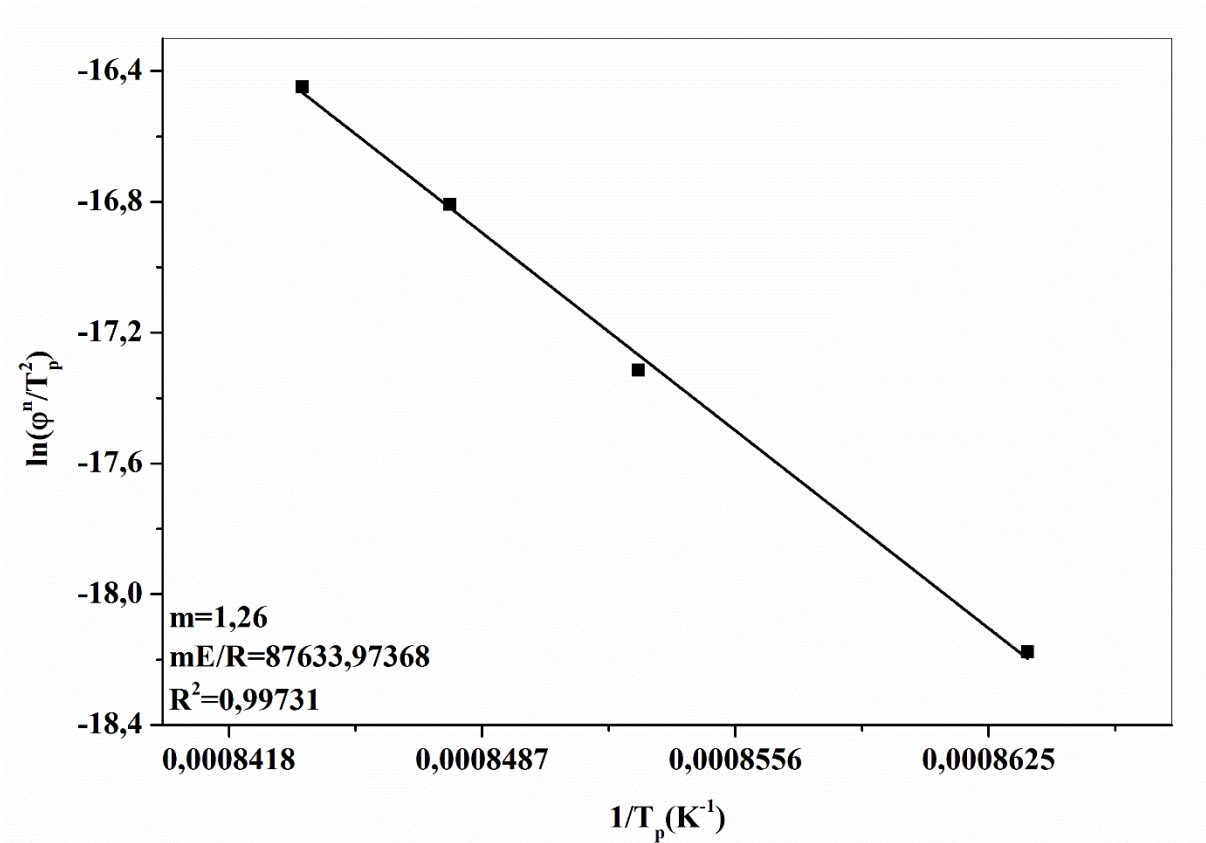
الصلصال 1



الشكل (32.2.IV): تغيرات  $(\ln(k_0 f(x)))$  بدلالة نسبة التليد المتشكلة X في الصلصال 2



الشكل (33.2.IV): تغيرات  $(\ln(\phi^n / T_p^2))$  بدلالة  $1/T_p$  للصلصال 1



الشكل (34.2.IV): تغيرات  $\ln(\varphi^n/T_p^2)$  بدلالة  $1/T_p$  للصالح 2

- [01]- H. Baccour, M. Medhioub, T. Mhiria, *Journal of Ceramic Processing Research*. P 202-209 (2012).
- [02]- S. Selmani, N. Essaidi, F. Gouny, S. Bouaziz, E. Joussein, A. Driss, A. Sdiri, S. Rossignol, *Journal of African Earth Sciences*, p 113–120 (2015).
- [03]-N. Essaidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, *Applied Clay Science*, p 221–227 (2014).
- [04]-Tirani et al, *Applied clay science*, p 468-476 (2014).
- [05]-A. Bennour, S. Mahmoudi E. Srasra , S. Boussen, N. Htira, *Applied Clay Science*, p 30–38 (2015).
- [06]- F. Hammami-Ben. Zaide, al ,*Applied clay*, p 112-113 (2015).
- [07]-A. Eisazadeh, K. A. Kassim, H. Nur, *Applied Clay Science*, p 67–68 (2012).
- [08]-C.N. Djangang, A. Elimbi, U.C. Melo, G.L. Lecomte, C. Nkoumbou, J. Soro, J.P. Bonnet, P. Blanchart, D. Njopwouo, *Ceramics International*, p 1207–1213 (2008).
- [09]- M. Murat, *Powder Technology* 10, 171 (1974).
- [10]-H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, A. Daoud *Material Characterization*, p 1613 – 1622 (2008).
- [11]-H. Baccour, M. Medhioub and T. Mhiri, *caracterisation physicochimique et mécanique de matériaux céramiques obtenus à partir des argiles tunisiennes*, p 25-33(2011).
- [12]-C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, and J. Mol. Struct. 1027, 99 (2012).
- [13]-J. L. Charmant, " *Les Céramiques Thermomécanique* ", presses du CNRS, France, p 18-22 (1989).
- [14]-L. Gion, " *Aspect Théorique et Pratique Du Frittage Des Oxydes Purs* ", « Extrait de l'industrie céramique », France, p 159-163 (1969).
- [15]-Y. M. Metwally, E. M. Chesnokov, *Applied Clay Science*, p 138–150 (2012)
- [16]-C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, *Journal of Molecular Structure*, p 99–103(2012).
- [17]- L. P. Villarejo, S. M. Martínez, B. C. Hurtado, D. E. Quesada, C. U. Nieto, P. J. Soto, *Applied Clay Science*, p 89–99 (2015).
- [18]- J. C. Villalba, V. R. L. Constantino and F. J. Anaissi, *Journal of Colloid Interface Science*, p 49–55 (2010).
- [19]-M. J. Trindade, M.I. Dias, J. Coroado, F. Rocha, *Applied Clay Science*, p 345–355 (2009).
- [20]-S. Kam, L. Zerbo, J. Bathiebo, J. Soro, S. Naba, U. Wenmenga, K. Traoré, M. Gomina, P. Blanchart, *Applied Clay Science* 46 (2009) 351–357
- [21]- A. Douy, *Journal of the European Ceramic Society*, p 1447–1454 (2006).
- [22]- S. Mei, J. Yang, J. M.F. Ferreira, *Materials Research Bulletin*, p 799–810 (2001).
- [23]- T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, *Journal of the European Ceramic Society*, p 2487–2493 (2001.)
- [24]-T. Ozawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38, 1881 (1965).
- [25]- J. H. Flynn, L.A. Wall, *Journal of Research of NBS, Section A: Physics and Chemistry* 70A, 487 (1966).

- [26]- P. G. Boswell, J. Therm. Anal. 18, 353 (1980).
- [27]- K. Heide, M. Földvari, Thermo chimica Acta, p 106–112 (2006).
- [28]- O. Castelein, B. Soulestin, JP. Bonnet, and P. Blanchart, Ceram Int, p 517–22 (2001).
- [29]- D. Prodanod, Ž. D. Živkovid, M. Dumid, Thermo chimica Acta, p 61–67(1989).
- [30]-M. Romero, J. Mart´ın-M´arquez, J.Ma. Rinc´on Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1647–1652
- [31]- C. S. Ray, W. H. Huang, D. E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 74, 60 (1991).
- [32]- F. Hammami-Ben Zaied, R. Abidi, N. Slim-Shimi, A.K. Somarin, Appl. Clay Sci. 112, 1 (2015).
- [33]- F. Sahnoune, N. Saheb, B. Khamel, Z. Takkouk, J. Therm. Anal. Calorim. 107, 1067 (2012).
- [34]- R. A. Liger, J. Vazques, M. Casas-ruiz, R. Jim´enez-garay, J. Mater. Sci. P 211–215 (1991).

## الخلاصة العامة

لا يزال الصلصال محط اهتمام معظم الباحثون وهذا بسبب توفره الهائل في الطبيعة و سهولة الحصول عليه، و بفضل خواصه المتميزة فقد لاقى استخدامات واسعة منذ العصور القديمة. إنَّ أهم ما يمكن أن نلخص به بحثنا هذا هو تمكنا من دراسة آلية التحولات الطورية و التليبد و كذا دراسة الخصائص الفيزيائية و الحرارية للصلصال المعد لصناعة آجر البناء، حيث قمنا بتحليل المواد الاولية و المواد المصنعة (الصلصال) بواسطة عدة أجهزة نذكر منها: الاشعة السينية و مطيافية الاشعة تحت الحمراء و المجهر الالكتروني الماسح و جهاز التمدد الحراري التفاضلي و جهاز TG/DTA، و من خلال دراسة الخواص الميكانيكية و الحرارية وجدنا أن معامل التني بالنسبة للصلصال1 هو 6.493 و 6.804 GPa هذا من أجل السرعات 0.05 mm/min و 0.1 mm/min على التوالي و للصلصال2 4.364 و 5.364GPa من أجل نفس السرعات، أما بالنسبة لمعامل التمدد الحراري فكانت النتائج بالنسبة للصلصال1 هي:  $3.4 \cdot 10^{-6}$  و  $(1/^\circ\text{C}) \cdot 8.7 \cdot 10^{-6}$  في المجالين [550-500]، [570-500] على التوالي و للصلصال2  $1.7 \cdot 10^{-6}$  و  $(1/^\circ\text{C}) \cdot 3.7 \cdot 10^{-6}$  في نفس المجالات. و لأجل أليات التحولات الطورية و كذا التليبد للصلصاليين وذلك في حالة ثبوت درجة الحرارة و تغييرها استطعنا ايجاد ما يلي:

### حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

بالاعتماد على نتائج التمدد الحراري بمختلف سرع التسخين تم حساب متوسط قيم التنشيط بعدة طرق Boswell و Ozawa و Kissinger بالنسبة لتحول طور الكوارتز من  $\alpha \rightarrow \beta$  وجدناها تقدر ب: 1038.39 kJ/mol للصلصال1 و 1017.45 kJ/mol للصلصال2، كما قمنا بحساب كل من معاملات أفرمي n و m و ذلك من أجل تحديد آلية التشكل الطوري في الصلصال ، حيث تحصلنا على  $n=1.15$  و  $m=1.04$  في الصلصال1 و  $n=0.5$  و  $m=0.57$  في الصلصال2 مما يدل على أن عملية النمو لتحول الكوارتز  $\alpha \rightarrow \beta$  تتم وفق انتشار سطحي في بعدين، أما بالنسبة لطور التليبد فكانت متوسط قيمة طاقة التنشيط تساوي 419.8 kJ/mol للصلصال1 و 565.05 kJ/mol للصلصال2 ، أما بالنسبة لمعامل أفرمي و المقاييس العددية فهي تؤول الى القيمة 1.18 و 1.15 لتليبد الصلصال1 و



0.75 و 0.47 لتلييد الصلصال 2 ما يمكن تقريبهما الى 1 و هذا يوحي الى أن آلية تلييد الصلصاليين تتم وفق انتشار سطحي في بعدين.

### حالة ثبوت درجة الحرارة

تم حساب طاقة التنشيط لطور تحول الكوارتز  $\alpha \rightarrow \beta$  باستخدام طريقة Johson-Mehl-Avrami (JMA) لسرع تسخين مختلفة، وجدنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط لتحول الكوارتز  $\alpha \rightarrow \beta$  في الصلصال 1 قُدرت بـ: 887.1 kJ/mol ، كما قمنا بحساب معاملات أفرمي n و m و متوسط قيمتهما هي 1.5 و هذا يبين أن آلية التحول الطوري السابق تتم وفق انتشار حجمي في ثلاثة أبعاد مع عدد ثابت للنويات. أما بالنسبة لعملية التلييد فمتوسط قيمة طاقة التنشيط قدرت بـ 412.58 kJ/mol للصلصال 1 و 350.295 kJ/mol للصلصال 2 ، و في ما يخص معاملات أفرمي فهي تساوي 1.33 للصلصال 1 و 1.28 للصلصال 2 و التي تؤول الى 1.5، مما يوحي أن آلية التلييد تتم وفق انتشار حجمي في ثلاثة أبعاد مع عدد للنويات ثابت.

Special Issue of the 6th International Congress & Exhibition (APMAS2016), Maslak, Istanbul, Turkey, June 1–3, 2016

# Phase Transformation and Sintering of Algeria Clay Powder

L. BEDDIAR<sup>a</sup>, F. SAHNOUNE<sup>b,c,\*</sup>, M. HERAIZ<sup>b</sup> AND D. REDAOUI<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Material Science, Faculty of Exact Science and Science of the Nature and Life, University Mohamed Khaidar Beskra, Algeria

<sup>b</sup>Physics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University of M'sila, 28000, M'sila, Algeria

<sup>c</sup>Research Unit on Emerging Materials (RUEM), Ferhat Abbas of Setif 01, Setif 19000, Algeria

Clay is one of the most used natural materials in the ceramic industry with various applications such as pottery, tiles, cement and bricks. The latter are used as a building material because of their excellent thermal and mechanical properties. In the present study, Algerian clay from Al-maathed area, M'sila district, was used to prepare bricks. The chemical composition of the clay was determined using X-ray fluorescence. Firing of clay was carried out in the temperature range 20–1000 °C, at different heating rates. The present phases and their transformations, the activation energy, and the sintering mechanism were evaluated using X-ray diffraction, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis and dilatometry. The activation energy for the sintering mechanism obtained from non-isothermal treatments is 420 kJ/mol. The value of the Avrami exponent,  $n$ , is determined from the shape of the crystallization exothermic dependence. It is related to  $m$  parameter (a numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth) obtained by Matusita method. Both of which are about 1.2 for clay sintering. These values indicate that bulk nucleation is dominant in clay sintering by three-dimensional growth, with polyhedron-like morphology controlled by interface reaction.

DOI: [10.12693/APhysPolA.131.566](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.566)

PACS/topics: 81.05.Mh, 81.70.Pg, 81.30.Mh

## 1. Introduction

The clays from Algeria have an extensive range of applications in the refractory and ceramic manufacture. Clay is a simple and natural material, very abundant, composed of alumina silicates. The clay minerals are vastly distributed in the surface of earth. They have a characteristic small grain size and significantly influence the physical and chemical processes of soils [1–3]. Additionally, clay minerals are subjected to spontaneous modification and transformation with the change of environmental conditions, which can be illustrated by the structures and types of clay minerals. Firing in ceramic kilns was extensively reported in the literature. The relationship between the mineralogical composition of the raw materials and the phase changes during sintering was examined in the range between 900 and 1000 °C [4, 5]. The sintering process consists in the aggregation compacting of particles.

The aim of this study is to study the thermal transformation of Algerian clay under different firing conditions in order to understand the sintering mechanism of the mineral clay. The clay raw material used in this work was obtained from the brickyard area of Al-maathed in the central area of Algeria. This Algerian clay was chosen for its wide applications in the pottery and brick making industries. The experiments of this study were conducted similar to the traditional practices of potters, to understand the sintering mechanism of these materials.

Therefore clays were manually shaped and pressed into a mould, then dried and fired. The densification behavior performance of clays fired at various temperatures under different heating rates was evaluated. It is expected that the present investigation will improve the knowledge on optimization of the clay ceramics processing.

## 2. Materials and experimental procedure

Clay materials were taken from a brick-manufacturing factory located at M'sila site in Algeria. The chemical composition of the raw clay mineral was determined by X-ray fluorescence (XRF). Results are shown in Table I. The raw clay mineral was heated in a furnace at 200, 600, 950 and 1050 °C for 1 hour. The heating rate was 10 °C/min. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the phases formed in the heated clay powders. XRD measurements were carried out on samples using a diffractometer system XPERT-PRO, operating at 40 kV and 50 mA, with scan step size of 0.0167, using  $\text{CuK}\alpha$  radiation of a wavelength of 1.5418 Å. The diffraction angle  $2\theta$  range was  $6^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . The dilatometry measurements were carried out using NETZSCH DIL 402C dilatometer. The samples were heated from room temperature to 1000 °C, at heating rates of 4, 8, 10, 12, 16 and 20 °C/min. The thermal analysis (DTA-TG) was carried out on a Setaram LABevo TG-DSC 1600 °C equipment.

## 3. Results and discussion

Figure 1a shows a typical linear shrinkage curve  $\Delta L/L_0$  (%) and its first derivative as functions of temperature for the clay treated at heating rate of 20 °C/min. It can be noticed that the linear shrinkage curves for the sample have three steps. The relative shrinkage of the first step,

\*corresponding author; e-mail: [sahnounefoudil@yahoo.com](mailto:sahnounefoudil@yahoo.com)

TABLE I

Chemical composition (wt.%) of clay mineral (Calcined at  $T = 700^\circ\text{C}$ ).

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
15.27	68.18	6.86	3.30	1.22	1.77	0.69	2.69

which starts at  $100^\circ\text{C}$  and ends at  $250^\circ\text{C}$ , with maximum speed at  $164^\circ\text{C}$ , is around 0.5%. It is the result of the loss of adsorbed water. A second step (expansion) appearing at about  $585^\circ\text{C}$  results from an allotropic transformation of quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ). This transformation is very fast and causes a sudden increase in volume, corresponding to a linear elongation of 0.25% [6]. A third relative shrinkage between  $800^\circ\text{C}$  and  $940^\circ\text{C}$ , as a result, corresponds to sintering steps.

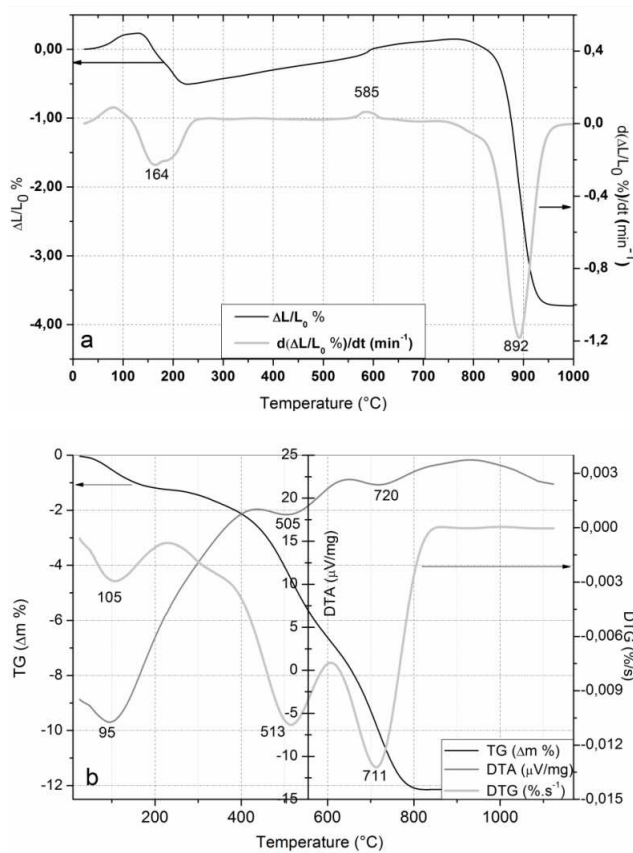


Fig. 1. (a) Shrinkage curve, (b) DTA-TG curves for clay mineral treated at heating rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Figure 1b shows the DTA/TG curve recorded from the clay powder. It can be clearly seen that there are three endothermic peaks. The first endothermic peak at a temperature lower than  $200^\circ\text{C}$  is due to the evaporation of the adsorbed water of the raw clay mineral. The maximum rate is at  $95^\circ\text{C}$  (in DTA curves). The mass loss associated with this endothermic peak is 1.2%. The second endothermic peak at  $505^\circ\text{C}$  is due to clay dehydroxylation reaction, that is overlapped with  $\alpha\text{-}\beta$  quartz transformation (at about  $567^\circ\text{C}$ ). The mass loss of this

transformation is about 5.3%. The third endothermic peak at  $720^\circ\text{C}$  is due to the decarbonation reaction of calcite. The carbonate decomposition (5.5%) is evident at  $711^\circ\text{C}$ .

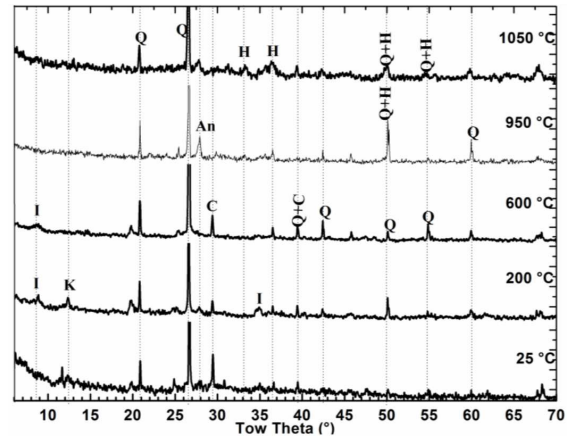


Fig. 2. Powder X-ray diffractograms of the clay mineral calcined at 200, 600, 950 and  $1050^\circ\text{C}$  (Q: quartz, K: kaolinite, I: illite, C: calcite, H: hematite, and An: anorthite).

XRD spectra of clay sample heated for 1 hour between 20 and  $1050^\circ\text{C}$  are presented in Fig. 2. It can be seen that between room temperature and  $600^\circ\text{C}$  the peaks of Kaolinite disappear. At  $950^\circ\text{C}$  the carbonate decomposition (calcite) is complete, and we also see the appearance of the anorthite and iron oxide (hematite). All peaks of quartz remain visible during treatment. Thus these results confirm the results obtained by dilatometry.

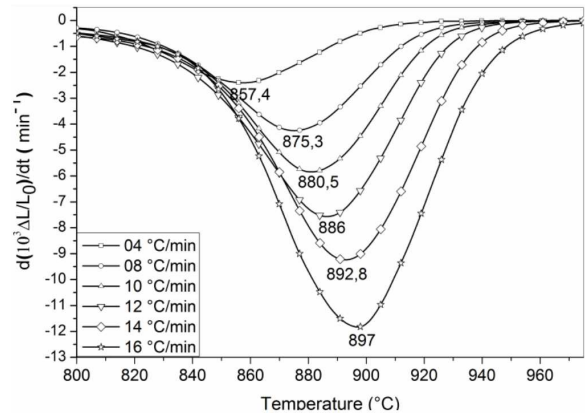


Fig. 3. First derivative of shrinkage rates for the clay mineral treated at different heating rates.

We can calculate the activation energy for the sintering of clay mineral by Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Ozawa-Flynn-Wall (OFW) methods, using equations from [7–10]. Figure 3 displays the first derivative of the shrinkage curves for the sintering clay mineral at different heating rates. The temperature of the maximum of the endothermic peak,  $T_m$ , shifts to a higher temperature as the heating rate increases from 4 to  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Activation energy for the sintering of clay mineral, calculated

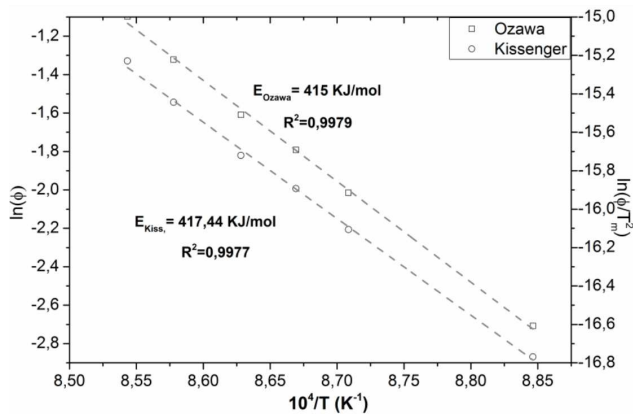


Fig. 4. Plots of  $\ln(\varphi)$  and  $\ln(\varphi/T_m^2)$  versus  $1/T_m$  for the sintered clay mineral.

by two methods is shown in Fig. 4. The obtained values are  $E_{\text{Kiss}} = 417$  kJ/mol and  $E_{\text{Ozawa}} = 415$  kJ/mol. The value of Avrami exponent  $n$  was determined from the following relation [11, 12]

$$n = \frac{2.5T_P^2 R}{\Delta T_P E_A} \quad (1)$$

The average Avrami parameter of 1.19, Table II, shows that the crystallization process of the clay mineral is controlled by a diffusion growth. According to Kissinger and Matusita equations, the activation energy calculated from the slope of the Kissinger plot is 417 kJ/mol. According to Matusita equation, it is found that the parameter  $m$  is 1.2 for the sintering of clay mineral. The growth morphology parameters  $n$  and  $m$  are both close to 1.2, which is an indication of a three-dimensional growth of sintering clay mineral with polyhedron-like morphology. These results also indicate that the surface nucleation is the dominant mechanism in clay sintering and the crystal growth is controlled by interface reaction [12].

TABLE II

Values of the Avrami parameter,  $n$ .

$V$ [K/min]	$T_m$ [K]	$W_{1/2}$	$n$
4	1130.4	56.1	1.13
8	1148.3	55.1	1.19
12	1159	57	1.17
16	1165.8	56.7	1.21
20	1170.5	57.1	1.20

## 4. Conclusions

The kinetics and mechanism of sintering of Algerian clay from Al-maathed was investigated using dilatometry techniques. The following conclusions are drawn from the results:

- The activation energies, measured by Kissinger-Akahira-Sunose and Ozawa-Flynn-Wall methods using the non-isothermal treatments were around 417 and 415 kJ/mol, respectively.
- The Avrami parameter  $n$  of growth morphology was found to be around 1.2.
- The numerical factor  $m$ , which depends on the dimensionality of crystal growth, is found to be 1.2, using Matusita equation.
- Bulk nucleation is dominant in clay sintering by three-dimensional growth, with polyhedron-like morphology controlled by interface reaction.

## References

- [1] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, *Orient. J. Chem.* **30**, 1647 (2014).
- [2] Z.Y. Zhanga, L. Huanga, F. Liu, M.K. Wang, Q.L. Fu, J. Zhu, *Appl. Clay Sci.* **120**, 51 (2016).
- [3] S. Dhanapandian, C. Manoharan, T. Ramkumar, B. Gnanavel, *Acta Phys. Pol. A* **118**, 688 (2010).
- [4] F. Pardo, S. Meseguer, M.M. Jordán, T. Sanfeliu, I. González, *Appl. Clay Sci.* **51**, 147 (2011).
- [5] M.M. Jordán, A. Boix, T. Sanfeliu, C. De la Fuente, *Appl. Clay Sci.* **14**, 225 (1999).
- [6] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, *J. Mol. Struct.* **1027**, 99 (2012).
- [7] F. Hammami-Ben Zaïed, R. Abidi, N. Slim-Shimi, A.K. Somarin, *Appl. Clay Sci.* **112**, 1 (2015).
- [8] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1881 (1965).
- [9] J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Res. NBS A: Phys. Chem.* **70A**, 487 (1966).
- [10] F. Sahnoune, N. Saheb, B. Khmel, Z. Takkouk, *J. Therm. Anal. Calorim.* **107**, 1067 (2012).
- [11] C.S. Ray, W.H. Huang, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 60 (1991).
- [12] R.A. Ligeró, J. Vazques, P. Villares, R. Jimenez-Garay, *J. Mater. Sci.* **26**, 211 (1991).

Special Issue of the 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS 2017)

# Thermal Transformation of Fired Clay Ceramics by Dilatometric Analysis

L. BEDDIAR<sup>a,b</sup>, F. SAHNOUNE<sup>b,c,\*</sup>, M. HERAIZ<sup>b</sup> AND D. REDAOUI<sup>b</sup><sup>a</sup>Department of Science of Materials, University Mohamed Khaiddar Beskra, Algeria<sup>b</sup>Physics Department, Faculty of Science, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria<sup>c</sup>Research Unit on Emerging Materials (RUEM), Ferhat Abbas of Setif 01, 19000 Setif, Algeria

In the present study the mechanism and kinetic parameters of allotropic transformation ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) of the quartz of Algerian clay from Al-maathed was studied by dilatometric analysis technique. The activation energies measured by both isothermal (Johnson-Mehl-Avrami theory using Ligeró method) and non-isothermal (Kissinger methods) treatments were 980 and 1050 kJmol<sup>-1</sup>, respectively. The growth morphology parameters  $n$  (Avrami parameter) which indicates the crystallization mode were found to be almost equal to 1.5, using non-isothermal treatments, and equal to 1.4 using isothermal (Ligeró method). The numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth  $m$  obtained by Matusita et al. equation was 1.50. Analysis of the results shows that the bulk nucleation is the dominant mechanism in  $\beta$ -quartz crystallization and the three-dimensional growth of  $\beta$ -quartz crystals with polyhedron-like morphology occurs, controlled by diffusion from a constant number of nuclei.

DOI: [10.12693/APhysPolA.134.86](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.86)

PACS/topics: ceramics, thermal analysis, powders

## 1. Introduction

Clays and clay minerals are very important raw materials in process industries, agriculture, engineering, construction, geology, environmental, and for other miscellaneous applications. They have been widely used as the main raw materials in the fabrication of diversified ceramic products for construction materials such as bricks and tiles due to their specific properties before and after firing [1, 2].

Clays are formed by many processes such as hydrothermal, weathering, sedimenting, etc. They have generally buff, gray, brown, or rusty colors due to the content of clay minerals and due to iron oxides/hydroxides. The clay raw material which was used in this project was obtained from the brickyard area of Al-maathed in the central area of Algeria. This Algerian clay was chosen for its wide applications in the pottery and brick making industries.

The experiments of this study were conducted similar to the traditional practices of potters, to understand the thermal transformation of fired clay ceramics by dilatometric analysis of these materials. Therefore the clays were manually shaped and pressed into a mould, then dried and after that fired.

Densification behavior of clays fired at various temperatures under different heating rates was evaluated. It is expected that the present investigation will collect the knowledge on optimization of the clay ceramics processing.

This study is devoted to the investigation of the thermal transformation of Algerian clay under different firing conditions in order to obtain the non-isothermal and isothermal activation energies of crystallized  $\beta$ -quartz, and the values of the growth morphology parameters  $n$  and  $m$ .

## 2. Materials and experimental procedure

Clay materials were taken from a brick-manufacturing factory located at M'sila site in Algeria. The chemical composition of this mineral was determined by X-ray fluorescence (XRF), as shown in Table I.

Chemical composition (wt.%) of clay mineral TABLE I  
(calcined at  $T = 700$  °C).

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15.27	68.18	6.86	3.30	1.22	1.77	0.69	2.69

Clay was fired in a furnace at 200, 600, 950 and 1050 °C for one hour with heating rate of 10 °Cmin<sup>-1</sup>. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the phases formed in the heated clay powders. XRD measurements were carried out on powder using a focalization Bragg-Brentano X-ray diffractometer, with Cu-K $\alpha$  radiation with the wavelength of 1.5418 Å and operating at 40 kV and 40 mA. The diffraction angle range was  $15^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ .

The dilatometry measurements were carried out on the clay with a dilatometer (NETZSCH DIL 402C). The samples were fired from room temperature to 1000 °C, at heating rates of 4, 8, 10, 12, 16 and 20 °Cmin<sup>-1</sup>.

In the case of the non-isothermal method the activation energy  $E_A$  of crystallization is calculated using Ozawa [3, 4], Boswell [5] and Kissinger [6] methods. The

\*corresponding author; e-mail: [sahnounefoudil@yahoo.com](mailto:sahnounefoudil@yahoo.com)

theoretical basis for the dilatometry results is provided under the isothermal condition using the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) theory. This method describes with the time,  $t$ , the evolution of the crystallization fraction,  $x$ , during a phase transformation:

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

Here  $x$  is the volume fraction crystallized after time  $t$ . It was obtained from the dilatometry results as follows:

$$x = \frac{A_T}{A_0}, \quad (2)$$

where  $A_T$  is the area of the peak in the dilatometer curve at temperature  $T$  and  $A_0$  is the total area of the peak.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (3)$$

Here  $k_0$  is the frequency factor,  $T$  is the temperature in Kelvin,  $E_A$  is the activation energy and  $R$  is the ideal gas constant.

Through the non-isothermal techniques Ligeró et al. [7, 8] suggested a mathematical method in which the activation energy can be obtained from the slope of the Eq. (4) if we select the same value of  $x$  in every experiment with the useful heating rate. There must be a linear relationship between  $\ln(dx/dt)$  and  $1/T$ , the slope of which provides the activation energy.

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(k_0 n) + \frac{n-1}{n} \ln(-\ln(1-x)) - \frac{E_A}{RT} =$$

$$\ln(k_0 f(x)) - \frac{E_A}{RT}. \quad (4)$$

Then, it is probable to calculate the value of crystallized fraction  $x$  at various heating rates. Hence, the Avrami parameter  $n$  was calculated from the plot  $\ln(k_0 f(x))$  vs  $1/T$ . We can select many pairs of  $x_1$  and  $x_2$  that satisfy the condition  $\ln(k_0 f(x_1)) = \ln(k_0 f(x_2))$ .

$$n = \frac{\ln(\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1))}{\ln((1-x_2)\ln(1-x_2)/(1-x_1)\ln(1-x_1))}. \quad (5)$$

### 3. Results and discussion

Figure 1 shows the typical shrinkage curves for clay powder at different heating rates (Fig. 1a) and first derivative of shrinkage curves for transformation of quartz from phase  $\alpha$  to phase  $\beta$  (Fig. 1b).

Figure 1a shows a linear shrinkage of the clay heated at different heating rates  $2.5^\circ\text{Cmin}^{-1}$  to  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Relative expansions at temperatures lower than  $100^\circ\text{C}$  are due to the evaporation of the adsorbed water. Relative shrinkage which starts at  $100^\circ\text{C}$  and ends at  $200^\circ\text{C}$  is due to the dehydration of the clay powder [9].

The second expansion appearing at about  $578^\circ\text{C}$  results in an allotropic transformation of quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ). This transformation is very fast and causes a sudden increase in volume (1.3% for the quartzite) corresponding to a linear elongation of 0.45% [9, 10].

The third relative shrinkage between  $860^\circ\text{C}$  and  $940^\circ\text{C}$  corresponds to sintering steps. Figure 1b depicts the first derivative of shrinkage curves for transformation of

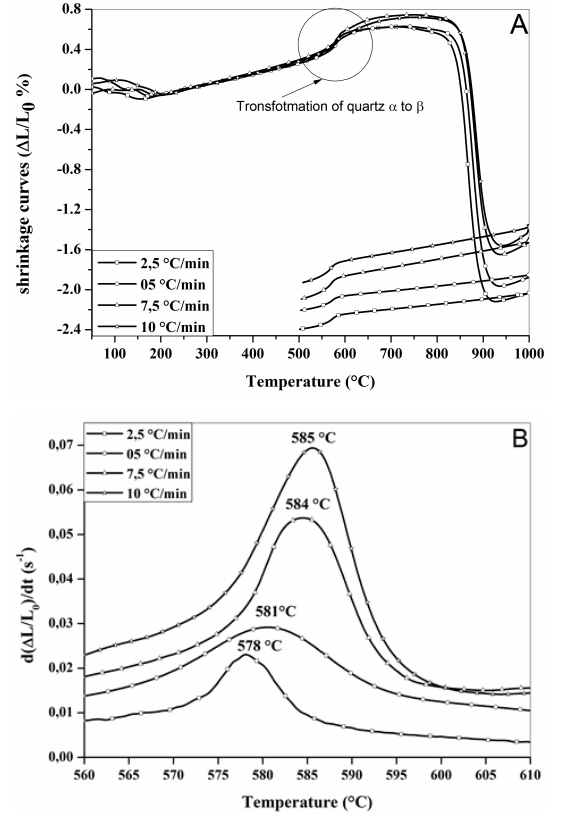


Fig. 1. Shrinkage curves of clay powder at different heating rates (a) and the first derivative of shrinkage curves for transformation of quartz  $\alpha \rightarrow \beta$  (b).

quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ). The temperature of the maximum of the exothermic peak,  $T_p$ , shifts to a higher temperature as the heating rate increases from  $2.5$  to  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . The calculated energy of phase transformation of quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) obtained by various methods is shown in Fig. 2 and its values are shown in Table II.

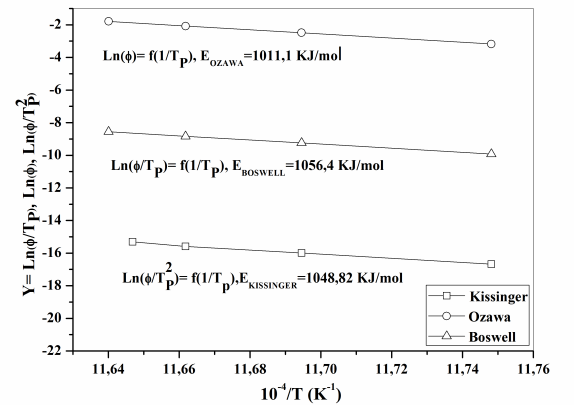


Fig. 2. Plots of  $Y$  versus  $10^4/T_p$  for phase transformation of quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ).

TABLE II

Values of  $E_A$  and  $R^2$  obtained using Kissinger, Ozawa and Boswell methods.

Method	Kissinger	Ozawa	Boswell
$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	1049	1011	1056
$R^2$	0.995	0.994	0.997

Figure 3a shows the variation of the crystallized fraction of  $\beta$ -quartz formation with temperature under different heating rates. The crystallized fraction  $x$  was determined from the dilatometry results (Fig. 1a).

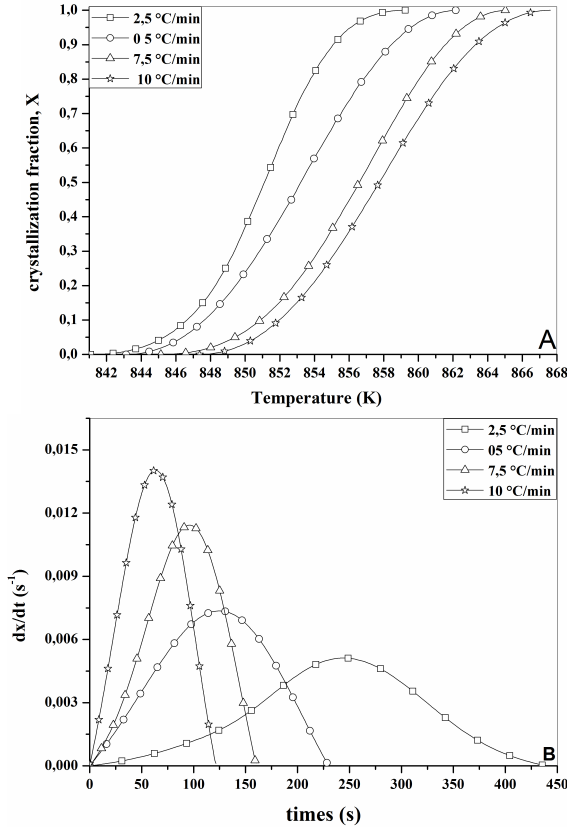


Fig. 3. Crystallized fraction (a) and the rate (b) of  $\beta$ -quartz growth with time, under different heating rates.

As estimated, the crystallization fraction,  $x$ , at a temperature  $T$  differs at different heating rates and hence the curves  $dx/dt$  versus time are also different as is shown in Fig. 3b, which depicts the rate of  $\beta$ -quartz growth with time for different heating rates.

The rate of crystallization increases with the heating rate. Figure 4a shows the plot of the  $\ln(dx/dt)$  versus  $1/T$  at the same value of  $x$ . The values of the activation energy,  $E_A$ , for different crystallized fraction, which were calculated by the average of the slopes of the lines, are listed in Table III.

The average activation energy of phase transformation of quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) in clay mineral is 858 kJmol<sup>-1</sup>. Figure 4b shows the plot of  $\ln(k_0 f(x))$  versus  $x$  for phase

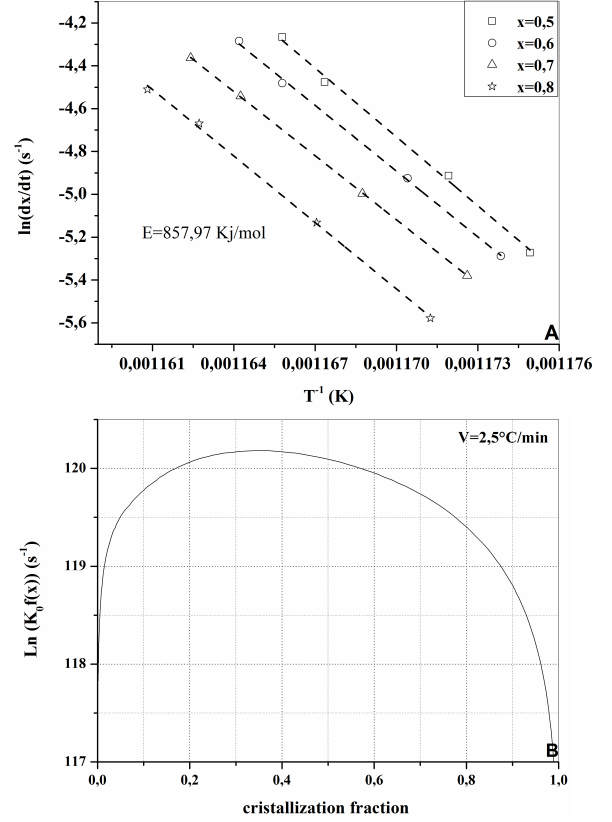


Fig. 4. Plot of  $\ln(dx/dt)$  vs  $1/T$  for the same value of crystallized fraction  $x$  (a). Plot of  $\ln(k_0 f(x))$  vs crystallization fraction  $x$  for clay powder heated at a heating rate of 2.5 °Cmin<sup>-1</sup> (b).

TABLE III

Values of the activation energy,  $E_A$ , for different values of crystallized fraction.

Crystallized fraction	$R^2$	$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
0.3	0.9553	1001.87
0.4	0.8480	1139.61
0.5	0.995	890.696
0.6	0.998	850.671
0.7	0.999	830.180

transformation of quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) heated at a heating rate of 2.5 °C min<sup>-1</sup>. Similar curves were obtained for the other heating rates. The Avrami parameter,  $n$ , was determined. The average value of Avrami parameter was 1.5, thus showing that the crystallization process of  $\beta$ -quartz in clay mineral should be controlled by the diffusion growth.

#### 4. Conclusions

The dilatometric analysis conducted at heating rates of 2.5, 5, 7.5 and 10 °Cmin<sup>-1</sup> shows an expansion around 570 °C associated with the transformation of quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ). The non-isothermal and isothermal activation

energies of crystallized  $\beta$ -quartz for clay, calculated using Kissinger, Ozawa and Boswell methods were (1049, 1011 and 1056 kJmol<sup>-1</sup>) and 858 kJmol<sup>-1</sup>, respectively. The values of the growth morphology parameters  $n = 1.5$  indicate that bulk nucleation is the dominant mechanism in  $\beta$ -quartz crystallization.

### References

- [1] S. Mahmoudi, E. Srasra, F. Zargouni, *Applied Clay Science* **42**, 125 (2008).
- [2] J.M. Bhatnagar, R.K. Goel, *Const. Build. Mat.* **16**, 113 (2002).
- [3] T. Ozawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **38**, 1881 (1965).
- [4] J.H. Flynn, L.A. Wall, *Journal of Research of NBS, Section A: Physics and Chemistry* **70A**, 487 (1966).
- [5] P.G. Boswell, *J. Therm. Anal.* **18**, 353 (1980).
- [6] L. Beddiar, F. Sahnoune, M. Heraiz, D. Redaoui, *Acta Phys. Pol. A* **131**, 566 (2017).
- [7] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot, F. Valdivieso, *Appl. Clay. Sci.* **38**, 304 (2008).
- [8] M. Romero, J. Martín-Márquez, J.Ma. Rincón, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1647 (2006).
- [9] C.N. Djangang, A. Elimbi, U.C. Melo, G.L. Lecomte, C. Nkoumbou, J. Soro, J.P. Bonnet, P. Blanchart, D. Njopwouo, *Ceramics International* **34**, 1207 (2008).
- [10] M. Murat, *Powder Technology* **10**, 171 (1974).



## ملخص

يعتبر الصلصال من أكثر المواد الطبيعية استخداماً في صناعة الخزفيات وله تطبيقات مختلفة مثل الفخار والبلاط والإسمنت و طوب البناء، و هذه الأخيرة تستخدم كمادة بناء بسبب خصائصها الحرارية والميكانيكية الممتازة. وفي هذا البحث، استخدمنا الصلصال الجزائري لتحضير آجر البناء، أين تم تحديد التركيب الكيميائي للصلصال باستخدام الأشعة السينية المتغلورة، كما قمنا لمعالجة الصلصال في درجات حرارة من 20 °C إلى غاية 1000 °C، لسرع تسخين مختلفة. كما قمنا بدراسة التحولات الطورية و طاقة التنشيط و آلية التليد باستخدام كل من انعراج الأشعة السينية والتحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الوزني و مقياس التمدد الحراري. و تم حساب طاقة التنشيط لكل من آلية التليد والتحول التآصلي ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) للكوارتز باستخدام المعالجات الحرارية المتساوية الحرارة وغير المتساوية الحرارة، كما تم تحديد أيضاً معامل Avrami، n، من شكل تبلور النبض الناشر للحرارة، وهي مرتبطة بالمعامل m (و الذي هو عامل عددي يعتمد على أبعاد نمو البلورات) و التي تم الحصول عليها بطريقة Matusita.

**الكلمات المفتاحية:** صلصال، آجر، التليد، طاقة التنشيط، الخواص الحرارية، الخواص الميكانيكية.

## Abstract

Clay is one of the most used natural materials in the ceramic industry with various applications such as pottery, tiles, cement and bricks. The latter are used as a building material because of their excellent thermal and mechanical properties. In the present study, Algerian clay was used to prepare bricks. The chemical composition of the clay was determined using X-ray fluorescence. Firing clay was carried out in the temperature range 20–1000 °C, at different heating rates. The present phases and their transformations, the activation energy, and the sintering mechanism were evaluated using X-ray diffraction, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis and dilatometry. The activation energy for the sintering mechanism and allotropic transformation ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) of the quartz measured by both isothermal and non-isothermal treatments. The value of the Avrami exponent, n, is determined from the shape of the crystallization exothermic dependence. It is related to m parameter (a numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth) obtained by Matusita method.

**Key Words:** Clay, Bricks, Sintering, Activation energy, Thermal Properties, Mechanical Properties

## Résumé

L'argile est l'un des matériaux naturels les plus utilisés dans l'industrie de la céramique avec diverses applications telles que la poterie, les carreaux, le ciment et les briques. Ces derniers sont utilisés comme matériau de construction en raison de leurs excellentes propriétés thermiques et mécaniques. Dans la présente étude, l'argile algérienne a été utilisée pour préparer des briques. La composition chimique de l'argile a été déterminée par fluorescence X. La cuisson de l'argile a été effectuée dans la plage de températures de 20 à 1 000 °C, à différentes vitesses de chauffage. Les phases présentes et leurs transformations, l'énergie d'activation et le mécanisme de frittage ont été évalués par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique et dilatomètre. L'énergie d'activation pour le mécanisme de frittage et la transformation allotropique ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) du quartz mesuré par des traitements isothermes et non isothermes. La valeur de l'exposant d'Avrami, n, est déterminée à partir de la forme de la dépendance exothermique de cristallisation. Il est lié au paramètre m (un facteur numérique qui dépend de la dimensionnalité de la croissance cristalline) obtenu par la méthode Matusita

**Mots clés :** Argile, Brique, Frittage, énergie d'activation, Propriété thermique, propriétés mécaniques.