

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة منتوري قسنطينة  
كلية العلوم الدقيقة  
قسم الفيزياء

رقم التسجيل: .....

السلسلة: .....

## مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماجستير  
اختصاص: علوم المواد  
شعبة: الخزفيات

## العنوان

تحضير ودراسة خصائص البورسلان المحضر  
انطلاقا من مواد أولية محلية

Preparation and Characterisation of Porcelain using  
Raw Local Materials

من طرف:  
سعيدة قيطوني

تاريخ المناقشة: / / 2006

أمام لجنة المناقشة:

جامعة منتوري قسنطينة	أستاذ	رئيسا	عاشور سليمان
جامعة منتوري قسنطينة	أستاذ	مقررا	حرايبي عبد الحميد
جامعة منتوري قسنطينة	أستاذ	ممتحنا	ساحلي صالح
جامعة منتوري قسنطينة	أ.محاضر	ممتحنا	برامة صلاح الدين
جامعة منتوري قسنطينة	أ.محاضر	ممتحنا	ويلي زين الدين



## مقدمة

يندرج هذا البحث في محاولة تحضير البورسلان المحضر انطلاقا من مواد أولية محلية و المتمثلة في :

- الكاولان DD3 المستخرج من جبل دباغ بضواحي قالمة .
  - الكوارتز المتمثل في رمل مدينة الوادي.
  - الفالدسبات المتمثل في الفالدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربار.
- و قد تم التحضير وفقا للتركيبة التالية: 37% كاولان و 35% فالدسبات و 28% كوارتز. و بعد التحضير تعرضنا لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية .
- و ينقسم البحث إلى ثلاث فصول :

### الفصل الأول الجانب النظري

يتمثل في دراسة نظرية عن البورسلان حيث تعرضنا إلى المكونات الأساسية المستعملة في هذا البحث للبورسلان و هي: الكاولان، الفالدسبات و الكوارتز مع عرض مختصر لبعض خواصها الفيزيائية و الكيميائية ثم تطرقنا إلى تركيب البورسلان و أنواعه المعروفة و بعض خصائصه الفيزيائية و الكيميائية. و في آخر الفصل، قدمنا عرضا نظريا مختصرا للطرق التجريبية المستعملة في هذا البحث.

### الفصل الثاني الجانب العملي

يتناول المواد الأولية المستعملة و المتمثلة في الكاولان و الفالدسبات و الكوارتز و الإضافات المستعملة المتمثلة في كلوريد الصوديوم و الطرق التجريبية المتبعة و القياسات المنجزة بالنسبة للدراسة الحالية.

### الفصل الثالث تدوين النتائج و مناقشتها

يتناول تدوينا للنتائج التالية :

- الكتلة الحجمية و التقصص الخطي النسبي و مقاومة الشد بالنسبة للعينات المكلسنة و غير المكلسنة.
  - تغيرات ثابت العازلية و زاوية فقدان العازلية مع تغير درجات الحرارة.
  - دراسة تغيرات التقصص الخطي النسبي باستعمال التمدد الحراري.
  - دراسة لبعض الخصائص الريولوجية للبروتين المحضرة انطلاقا من التركيبة السابقة و التي تتمثل في اللزوجة الظاهرية و معامل pH.
  - دراسة أبعاد الجبيات.
  - دراسة سطوح التشدخ.
- و بعد تدوين النتائج، قمنا بمناقشة كل منها على حدة.

## 1-1 نبذة تاريخية عن البورسلان

بدأ استعمال البورسلان والتي تتكون أساسا من الكاولان و الكاولان الطينية و الكوارتز و الفالدسبات من طرف الصينيين في القرن التاسع الميلادي لهذا السبب و في حالة تكونها من 50 % وزنا من الكاولان و 50 % وزنا من مسحوق العظام تسمى مباشرة الصينية "China". و في عام 1700 م، بدأ الفرنسيون و بعدهم البريطانيون في تنقية البورسلان لاستعماله في صناعة الصحون و التحف الفنية.

## 1-2 مكونات البورسلان

يتكون البورسلان من ثلاث مواد أولية أساسية و هي:

الكاولان و الكوارتز و الفالدسبات

## 1-2-1 الكاولان

تعتبر المعادن الطينية من أهم المواد المستعملة في صناعة الخزفيات التقليدية و الحديثة نظرا لتطبيقاتها الكثيرة في صناعة الخزفيات و صناعة الورق...الخ.  
من بين هذه المواد تعتبر الكاولان الطينية من أكثرها استعمالا في صناعة الخزفيات لخصائصها الكيميائية و الفيزيائية المميزة. و يلخص الجدول 1-1 التطبيقات الشائعة للكاولان [1].

### جدول 1-1 التطبيقات الشائعة للكاولان [1].

صناعة الورق	بلاستيك	المقاومة للحرارة
الصيدلة	الزجاج	المرشحات
دهان	وسيط مساعد	الألياف البصرية
الخزفيات	العوازل	الإسمنت

## الفصل الأول الجانب النظري

تتميز المعادن الطينية بتكدس عدد معين من المستويات الرباعية و من المستويات المتراسة مكونة وريقات. يشغل الفراغات ما بين وريقة و أخرى شوارد سالبة من المحتمل أن تكون مميهة. و تشكل الوريقات و الفراغات ما بين الوريقات وحدة بنيوية و يعتبر سمكها و الذي يسمى البعد القاعدي ميزة أساسية لهذه المعادن.

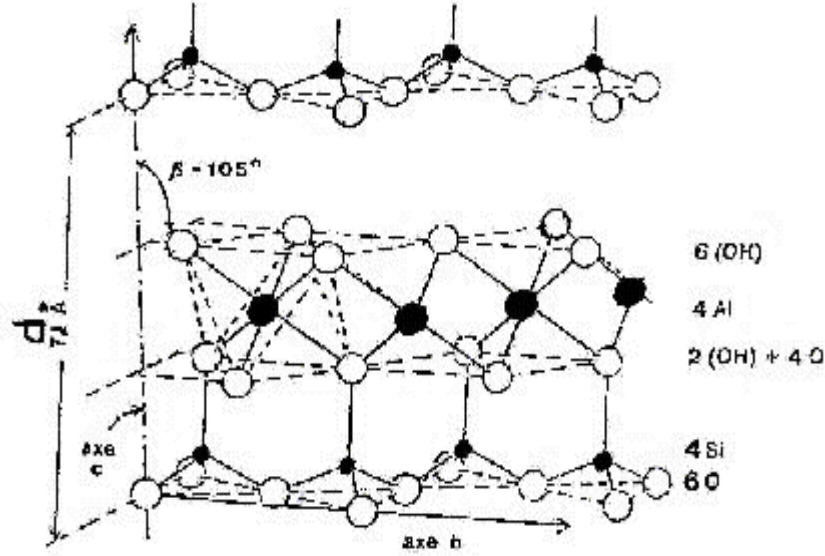
تتكون السيليكات الوريقية من سيليكات متداخلة أو من طبقات سيليكات الألومنيوم حيث تكون طبقات رباعي الوجوه المشغولة بالشوارد السالبة T ( تركيب  $T_2O_5$  ) مرتبطة بطبقات ثماني الوجوه المشغولة بذرات الأكسجين أو بمجموعات هيدروكسيل مشترك.

عندما ترتبط طبقة ثماني الوجوه ( O ) بطبقة رباعي الوجوه ( T ) تتكون وريقات من النوع 1:1 ( حالة الكاولينيت ) ترتبط طبقة O بطبقتين T تتكون وريقات من النوع 1:2 ( حالة السمكتيت ) (شكل 1-1).

في طبقات رباعي الوجوه، يمكن تعويض شوارد  $Si^{+4}$  بشوارد ذات أبعاد مماثلة، مثلا ،  $Al^{+3}$  و تشغل فجوات ثماني الوجوه ذات الأبعاد الأكبر شوارد  $Al^{+3}$  و  $Fe^{+3}$  و  $Mg^{+2}$ ... الخ.

عندما تشغل كل هذه المواقع الأخيرة بشوارد سالبة ثنائية التكافؤ، تعتبر المعادن ثلاثية ثماني الوجوه و ثنائية ثماني الوجوه عندما تشغل ثلثي المواقع بشوارد سالبة ثلاثية التكافؤ.

إن اختلاف تراكيب المعادن الطينية الناتجة عن احتمالات الإنغراسات الكثيرة، بنية الوريقات و كيفية تجمعها و احتمال تجمع البلورات مع عناصر الإستعاضات الموجودة بين الوريقات يجعل تصنيف المعادن الطينية صعبا.



شكل 1-1 النوع 1:1 حالة الكاونيت [2].

تصنف السيليكات الوريقية حسب نوع تكدس الطبقات و نسبة شغل مواقع طبقة ثماني الوجوه  
( جدول 2-1 ).

جدول 2-1 تصنيف السيليكات الوريقية [2].

النوع	الزمرة الثانوية	الزمرة الرئيسية	سلسلة التكدس
الكاولينيت، الأنثقوريت الهالويسيت، الكريزوليت	الكاولينيت السربنتين ثلاثي ثمانية الوجوه	الكاولينيت السربنتين	1:1
الويلميسيت، السابونيت المونتموريلونيت المسكوفيت، الإليت، البراقونيت، اللبيدوليت	المونتموريلونيت - السابونيت الفرميكليت ثنائي ثمانية الوجوه الميكال ثلاثي ثمانية الوجوه	السمكتيت الفرميكليت الميكال	1:2
السبيوليت، اللوقلينيت الباليقورسكيت	السبيوليت الباليقورسكيت	السبيوليت الباليقورسكيت	1:2

تتكون السيليكات الوريقية نوع 1:1 ( الكاولان) من وريقات مكونة من طبقة ثماني الوجوه ملتصقة بطبقة رباعي الوجوه ذات بعد قاعدي ينتمي للمجال  $7.4-7.1$  A°. و يمكن اعتبار كل وريقة مكونة من خمس مستويات متراسة (شكل 1-1) هي:

- مستوى رباعي و هو مستوى متراس لذرات الأكسجين و يكون قاعدة رباعي الوجوه  $\text{SiO}_4$ .
- مستوى لذرات السيليسيوم.
- مستوى لذرات الألومنيوم.
- مستوى متراس لذرات الأكسجين و مجموعات الهيدروكسيل (هيدروكسيل داخلي) مشترك لطبقات رباعي الوجوه و ثماني الوجوه.
- مستوى متراس لمجموعات الهيدروكسيل (هيدروكسيل خارجي).

في الطبقة T ، ارتبط كل رباعي الوجوه  $\text{SiO}_4$  برباعي الوجوه المجاورة بثلاثة من رؤوسه و يضمن الرأس الرابع الرابطة مع الشاردة السالبة للطبقة O. و تتكون هذه الأخيرة من مستويين للشوارد السالبة ( O, OH ) ينتج عنها ثلاثة مواقع ثماني الوجوه غير متكافئة متموضعة بشكل رباعي بحيث يبقى أحد المواقع شاغرا. تتكون الكاولينت المثالية ، المتبلورة بطريقة جيدة، من تكديس للوريفات حيث الثلث (3/1) من المواقع الثماني الوجوه يبقى شاغرا.

إن البليرات المكونة للكاولينت وريقاتها المتتالية متراسة بطريقة تسمح لمستوى ذرات الأكسجين لوريقة أن تقابل مجموعات الهيدروكسيل للوريقة المجاورة. و تعمل الروابط الهيدروجينية على استقرار التكديس.

و تمثل الكاولينت ذات الصيغة البنوية  $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  مثلا نموذجيا للمعدنات من النوع 1:1 و في غياب العيوب تعتبر الشبكة البلورية دورية و تنتمي إلى المجموعة ثلاثية الميل أبعادها البلورية هي التالية [3]:

$$a=0.5155 \text{ nm} \quad b=0.8945 \text{ nm} \quad c=0.7405 \text{ nm}$$
$$\alpha=91.70^\circ \quad \beta=104.86^\circ \quad \gamma=89.82^\circ$$

## 1-1-2-1 الخصائص الكيميائية

على عكس المعادن الطينية التي تتكون معظمها أساسا من الكاولينيت و التي يمكن أن تحوي على كميات غير مهمة من الأجسام الغريبة (كوارتز و إليت و جبس و ميكا...). يتكون الكاولان أساسا من الكاولينيت المتبلور بصفة جيدة إضافة إلى نسبة، غالبا، مهمة من الشوائب من بينها:

### • الشوائب الكاشطة

بالنسبة للكاولينيت الرسوبي، تتمثل هذه الشوائب أساسا في الكوارتز حيث يعمل على زيادة كشط الكاولان [4].

### • الشوائب الطينية

و هي من نوع المونتموريلونيت و الإليت و الميكا. و تؤثر هذه الشوائب بصفة سلبية على الخصائص الريولوجية للمزيج المائي المعلق ذي التركيز العالي من الكاولان [4].

### • الشوائب الملونة

و تتمثل أساسا في :

#### (أ) أو أكسيد الحديد

في العموم، يوجد على الشكل  $Fe_2O_3$  و يلون الكاولان بالأصفر المائل للحمرة. و يتم التخلص منه بطرق مختلفة ؛ طرق كيميائية، طرق الفصل بالطوفو [2، 5] أو بطرق فيزيائية (العزل المغناطيسي الرطب). و هذه الطريقة الأخيرة صالحة عندما يوجد أو أكسيد الحديد في الكاولان على شكل جزيئات بارا مغناطيسية معزولة، الأمر الذي يتطلب حقا مغناطيسيا عالي الشدة يصل إلى حدود 20000 Gauss [5]. و عندما يشغل مواقع حاملة للحديد في شبكة الكاولان لا يمكن فصله بطرق مغناطيسية و يتم استعمال الطرق الكيميائية (عوامل البياض الكيميائي). و من بين هذه الطرق هناك طريقة تعتمد على إرجاع أو أكسيد الحديد بهيدروسيلفات الصوديوم و الحمض الكبريتي و تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق فعالية [5].



ب) أكاسيد التيتان

و هي عبارة عن مواد حاملة للتيتان ( الأناتاز، الروتيل، اللوكسين، الإلمينيت ) تلون الكاولان بالرمادي المائل للاصفرار. و عموماً، تكون هذه المواد حرة في الكاولان الشيء الذي يسهل التخلص منها بطرق فيزيائية و كيميائية [5] .

يوضح الجدول 1-3 مختلف الأكاسيد الموجودة عموماً في الكاولان.

جدول 1-3 القيم النموذجية للتحليل الكيميائي للكاولان و المواد الطينية [5].

طين لينبيتيكي	طين غير لينبيتيكي	الكاولان	
52-42	75-49	49-47	SiO <sub>2</sub>
32-31	34-16	37-34	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.4-1.1	2.5-0.8	1.3-0.6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.0-0.7	1.6-0.9	0.06-0.02	TiO <sub>2</sub>
0.4-0.2	0.3-0.2	0.07-0.02	CaO
0.4-0.2	0.5-0.3	0.3	MgO
0.3	0.5	0.1	Na <sub>2</sub> O
2.1-1.0	3.3-1.2	1.6-0.4	K <sub>2</sub> O
23-12	12-5	12.5-10	الفقدان عند الحرارة

يوجد أنواع متعددة من الروابط في الكاولان؛ تساهمية، فان دير والز، مما يميزه بخاصية العزل و نتمكن من استعماله في المواد الصلبة العازلة [5 ، 6].

### 1-2-1-2 الخصائص الفيزيائية

يوضح الجدول 4-1 الخصائص الفيزيائية للكاولان

جدول 4-1 الخصائص الفيزيائية للكاولان [3].

الخاصية	القيمة
الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	2-2.6
نسبة امتصاص الماء (%)	10-20
معامل التمدد الحراري °C (20 - 700)	( 5.0 - 7.0 )x10 <sup>-6</sup>
ناقليه حرارية ( cal/cm s°C)	0.0005-0.004
مقاومة الشد ( kg/cm <sup>2</sup> )	50-210
مقاومة الإنضغاط ( kg/cm <sup>2</sup> )	1050-4220
مقاومة التثبي ( kg/cm <sup>2</sup> )	210-250
مقاومة الصدم من أجل قضيب قطره 1.27 cm	2.55-3.75
معامل التمدد kg/cm <sup>2</sup>	(0.14-0.35)x10 <sup>-6</sup>
مقاومة الإجهادات الحرارية	جيدة
العزل الكهربائي من أجل عينة سمكها 6.35 mm (kV/mm)	16-40
مقاومة عند درجة حرارة الغرفة (kV/cm <sup>3</sup> )	10 <sup>12</sup> -10 <sup>14</sup>
درجة الحرارة التي عندها المقاومة = 10 <sup>6</sup> (kV/cm <sup>3</sup> )	400-700
ثابت العزل	4.5-6.5
معامل الاستطاعة من أجل 1 MHz	0.0002-0.010

### 1-2-1-3 الخصائص الحرارية

خلال المعالجة الحرارية، تطراً على الكاولان تغيرات في البنية و اللون. و هذه التغيرات هي:

#### • فقدان الماء

في الغالب، يحتوي الطين و الكاولان على نسب تتراوح ما بين 1 إلى 3 % من الماء الزبوليتي الذي يبدأ في التبخر عند التسخين ما بين 100 و 200°C.

#### • الأكسدة

تتحلل المواد العضوية ما بين 300 و 400°C فيتأكسد الكربون معطياً ثاني أو أكسيد الكربون

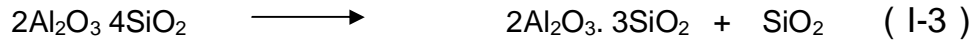
380 ( I-1)  $(C + O_2 \rightarrow CO_2)$  و هو تفاعل ناشر للحرارة. كما تتأكسد الكبريتات ما بين 800°C و مع انبعاث غاز  $SO_2$ .

#### • التحلل

يبدأ تجفيف الطين و الكاولان (فقدان الماء الكيميائي و الذي يدخل في التركيب الكيميائي للكاولان) ما بين 480 و 700°C معطيا الميتاكاولان حسب التفاعل التالي:



عند 980°C تحلل الميت كاو لان إلى  $\gamma Al_2O_3$  (السبينال) و السيليس حسب التفاعل التالي:



ما بين 1100 و 1200 °C يتحول الكوارتز إلى كستوباليت و يتفاعل السيليس مع  $Al_2O_3$  معطيا الميليت  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  [2، 6، 7].

#### • الهيدرات

تتحلل الهيدرات ما بين 100 و 1000°C معطية  $H_2O$ .

#### • الكربونات

تتحلل الكربونات ما بين 400 و 1000°C مع انبعاث  $CO_2$ .

#### • الكبريتات

تتحلل الكبريتات ما بين 1000 و 1200 °C مع انبعاث غاز  $SO_2$ .

#### • تحول الكوارتز

عند التسخين، يطرأ على السيليس تغيرات متعددة الأشكال [7]:

تحت 572 °C يوجد الطور  $\alpha$

بين 573 و 867 °C يوجد الطور  $\beta$

بين 867 و 1470°C يوجد الترديميت

بين 1470 و 1710 °C يوجد الكريستوباليت.

فوق 1710°C يوجد الطور السائل.

### 4-1-2-1 الخصائص الريولوجية

عند تعليقه في الماء، يتحول الكاولان إلى مزيج معلق شبه غروي. يتعلق استقرار هذا المزيج المعلق بأربعة عوامل:

- البعد المتوسط للحبيبات
- البنية المعدنية
- كثافة الشحنات السالبة فوق سطح القاعدة
- الميزة الحمقلية (قابلية التركيب مع الأحماض و القواعد) للهيدروكسيد المكون في نهايات الوريقات

تجعل دقة أبعاد الحبيبات ( أقل من أجزاء الميكرن ) المواد شبه غروية. و تعتبر بنية الكاولان المرتبة على شكل وريقات و البعد المتغير بينها المسؤولين عن احتمال إدخال شوارد غريبة للماء أو جزيئات لمواد عضوية في الفراغ ما بين الوريقات بكميات تكون أحيانا هامة و الانتماء إلى سطح مميز كبير. كما يؤدي تواجد الشحنات الكهربائية إلى احتمال تثبيت أو تبادل الشوارد و خصائص الترسيب و التشتت. و في الوسط القاعدي، يمثل SOH أو S موقع Al<sup>3+</sup> و يتفاعل Si<sup>4+</sup> مع شوارد OH<sup>-</sup> لتشنح الجزيئات سلبيا حسب المعادلة التالية[4]:



### 5-1-2-1 مميزات الكاولان الجيد

من أجل الاستعمالات في الأدوات الصحية كالمغاسل و الحمامات، يعتمد في اختيار كاولان جيد على معايير نموذجية [4]. و المميزات التقنية هي:

- نسبة الكاولينت أكبر من 75 %.
- نسبة المواد الطينية (الإليت، المونتموريلونيت) أقل من 1 %.
- لا تتجاوز نسبة الكوارتز 4 %.
- المحتوى من الأكاسيد الملونة ( Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و TiO<sub>2</sub> ) أقل من 1 %.
- المقاومة الميكانيكية أكبر أو تساوي 8 kg/cm<sup>2</sup>.

- من أجل تركيز صب ما بين % 65 و % 70 وزنا من الكاولان الجاف ، تقدر اللزوجة الظاهرية بـ ( 500 Cp ) 0.5 Pas مع إضافة ما بين 0.5 و % 0.55 وزنا من سيليكات الصوديوم.

### 6-1-2-1 دمج الكاولان في صناعة الخزفيات

عموما، يتم دمج جزئيا كل من الكاولان، الفالدسبات و الكوارتز في صناعة الخزفيات، و لا تصنع القطع الخزفية من الكاولان وحده و لكن بدمجه مع مواد أخرى مثل الطين و الفالدسبات و الكوارتز. و تسمح الخصائص الفيزيائية، الكيميائية و الحبيبية للكاولان باستعمالات عديدة و مختلفة حيث يضاف كمادة أولية في الصلصال الصيني للمواد الصحية بنسبة تتراوح ما بين 20 % - 25 % و كمادة ثانوية في دهان الخزف و البورسلان العازلة للكهرباء للخطوط المنخفضة و المتوسطة و العالية التوتر [4].

### 7.1-2-1 أماكن تواجد الكاولان

يتوفر الكاولان بكثرة في جميع أنحاء العالم فإذا تمعنا في التركيبة الكيميائية الأساسية لهذه المادة  $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$  نلاحظ أن العناصر المشكلة لها هي الأكسجين (O) و الألمنيوم (Al) و السيليكون (Si) و المعروف عن هذه العناصر أنها تشكل أربعة أخماس (5/4) من القشرة الأرضية تقريبا [2]، لهذا فإن مادة الكاولان منتشرة بكثرة. و في ما يلي بعض التراكيب الكيميائية لبعض كاولان أنحاء العالم.

و يوضح الجدول 5-1 التحاليل الكيميائية لبعض أنواع الكاولان المتواجدة في عدة مناطق من العالم.

جدول 5-1 التحاليل الكيميائية لبعض أنواع الكاولان المتواجدة في عدة مناطق من العالم [2].

الضياح	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	المكونات (%)
13.00	0.02	0.05	0.31	0.46	0.13	0.25	37.0 0	48.4 0	اسبانيا [11]
-	1.57	0.02	0.09	0.02	0.04	0.29	39.4 0	46.10	جورجيا [12]
13.79	0.07	0.08	-	0.01	0.07	0.26	35.7 6	50.0 7	زيلندا [13]
-	0.36	0.08	0.04	0.04	0.40	0.28	39.7 0	45.6 4	اليابان [14]
13.78	-	-	-	0.48	0.98	0.98	38.5 0	45.0 0	كوريا [14]
23.40	0.06	-	0.80	0.28	-	0.34	35.50	37.77	الجزائر

## 2-2-1 السيليس

يعد السيليس ( أوكسيد السيليسيوم  $\text{SiO}_2$  ) من بين الأمثلة الأشد تعقيدا و الأكثر أهمية نظرا لتعدد بنياته البلورية . و يوجد السيليس على حالتين أساسيتين:

- حالة جافة  $\text{SiO}_2$ : و تكون على حالتين:
  - (أ) متبلورة: و يوجد ثلاثة أنواع بلورية ( كوارتز و تريديميت و كيستوباليت).
  - (ب) لا بلورية: زجاج السيليس
- حالة مميهة  $n\text{H}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ : متغيرة و غالبا ما تساوي 3 أو 4 و في حالة وجود الماء يمكن للسيليس أن يتحول إلى عجين الشيء الذي له أهمية كبيرة في تكوين الصخور.

## 1-2-2-1 الخصائص البلورية للسيليس

- الكوارتز
  - يعد الكوارتز من أكثر الخامات تواجدا حيث يشكل 12 % من تركيبة الطبقة السطحية للأرض و هو مكون أساسي في الصخور البركانية و الرسوبية. و تبلغ كثافته  $2.651 \text{ g/cm}^3$  عند  $0^\circ\text{C}$  و  $2.649 \text{ g/cm}^3$  عند  $20^\circ\text{C}$ . و هو على شكلين: الكوارتز  $\alpha$  و الكوارتز  $\beta$ .
  - يحتوي الكوارتز  $\alpha$  ( كوارتز درجة الحرارة المنخفضة ) على ثلاثة جزيئات من  $\text{SiO}_2$  و يمتلك شبكة سداسية ثلاثية التناظر ذات الأبعاد البلورية التالية:

$$a = 4.913 \text{ \AA} \quad c = 5.405 \text{ \AA}$$

و عند تسخينه يحدث له تحول انتقائي مباشر (شبه بلوري) إلى كوارتز  $\beta$  (كوارتز درجة الحرارة المرتفعة) عند درجة حرارة  $573^\circ\text{C}$  [8، 9].

و يمتلك كوارتز  $\beta$  شبكة (trapézoedrique hexagonale) ذات الأبعاد البلورية التالية:

$$a = 4.996 \text{ \AA} \quad c = 5.456 \text{ \AA} \text{ [8,9]}$$

### • التريديميت

يعد التريديميت نادرا و قليل الأهمية حيث يوجد في بعض الصخور البركانية و خاصة الحمم كما يوجد بنسبة معتبرة في النيازك. و يمتلك شكلين بلوريين هما التريديميت  $\alpha$  (تريديميت درجة الحرارة المنخفضة) و تريديميت  $\beta$  (تريديميت درجة الحرارة المرتفعة). و يمتد مجال استقرار التريديميت تحت الضغط العادي من  $870^{\circ}\text{C}$  إلى  $1470^{\circ}\text{C}$  هو يتشكل عند درجات الحرارة العالية فيلاحظ التريديميت  $\beta$  في البلورات الطبيعية [8,9]. يمتلك التريديميت  $\beta$  شبكة سداسية و لخليته الأبعاد البلورية التالية:

$$a = 5.04 \text{ \AA} \quad c = 8.24 \text{ \AA}$$

و تحتوي على أربع جزيئات من  $\text{SiO}_2$ . تتشكل البنية من تجمع رباعيات وجوه  $\text{SiO}_2$  مرتبطة فيما بينها بالذرات الأربع للأوكسجين [8,9].

أما التريديميت  $\alpha$  فيمتلك شبكة معينيه مستقيمة أبعادها البلورية هي :

$$a = 9.90 \text{ \AA} \quad b = 17.1 \text{ \AA} \quad c = 16.3 \text{ \AA} \quad (b \approx a \times 3^{1/2}) \quad (1-5)$$

و هذا يعني أن الشبكة تقريبا سداسية أبعادها تقريبا ضعف لأبعاد خلية التريديميت  $\beta$ . و تبلغ كثافة التريديميت  $2.26 \text{ g/cm}^3$ .

### • الكريستوباليت

يوجد طبيعيا في الصخور البركانية و هو الشكل المستقر للسيليس عند درجات الحرارة أعلى من  $1470^{\circ}\text{C}$  إلى غاية  $1713^{\circ}\text{C}$  (درجة الانصهار). يتواجد الكريستوباليت  $\beta$  في حالة مستقرة إلى غاية  $220^{\circ}\text{C}$  حيث يتحول إلى شكل كريستوباليت  $\alpha$  [8,9].

يمتلك الكريستوباليت  $\beta$  خلية مكعبة بعدها  $a = 7.13 \text{ \AA}$  تحتوي على ثماني جزيئات من  $\text{SiO}_2$  و يمكن تمثيل البنية ابتداء من خلية متمركزة الوجوه حيث تحتل ذرات Si مواقع ذرات الفحم في بنية الماس و الروابط Si-O-Si خطية، تحتل ذرات الأوكسجين منتصفاتها [8,9].

أما الكريستوباليت  $\alpha$  فيمتلك خلية رباعية (quadratique) أبعادها هي:

$$a = 4.97 \text{ \AA} \quad c = 4.97 \text{ \AA} \quad [8,9]$$



و يحتوي على أربع جزيئات من  $\text{SiO}_2$  و تبلغ كثافة الكريستوباليت  $2.33 \text{ g/cm}^3$ .

### 2-2-2-1 التحولات الطورية للسيليس

نميز حالتين في التحولات الطورية للسيليس:

#### • تحولات شبه بلورية ( تحولات انتقالية )

تكون هذه التحولات عكوسة و سريعة، و هي تدخل تغيرات ضئيلة في ترتيب الذرات و بالتالي في جملة الخصائص البلورية و خاصة الكثافة [8,9].

- يتحول الكوارتز الطبيعي ( $\alpha$ ) إلى الكوارتز  $\beta$  عند درجة حرارة  $573^\circ\text{C}$  و هذا الأخير يبقى مستقرا إلى غاية  $870^\circ\text{C}$ .

- يتواجد التريديميت عند درجة الحرارة العادية في حالة شبه مستقرة و الذي يدعى بالتريديميت  $\alpha$  و بارتفاع درجة الحرارة أكبر من  $163^\circ\text{C}$  إلى التريديميت  $\beta$  و الذي يحافظ على بنيته إلى غاية درجات الحرارة العالية.

- يكون الكريستوباليت  $\alpha$  شبه مستقر عند درجة حرارة أقل من  $220^\circ\text{C}$  فيتحول إلى كريستوباليت  $\beta$  و يكون مستقرا إلى غاية درجة الانصهار  $1713.1^\circ\text{C}$

#### • تحولات بلورية ( تحولات بناءة )

تكون هذه التحولات بطيئة و تستلزم في كثير من الأحيان أجسام شائبة تدعى معدنات (minéralisateurs) لأنها تحدث تغييرا عميقا في الخصائص، و لذلك توجد الأشكال الثلاثة (كوارتز و تريديميت و كريستوباليت) في الطبيعة عند درجة حرارة و ضغط عاديين [8,9].

#### - تحول الكوارتز إلى تريديميت

لا يتم هذا التحول إلا بوجود معدن (minéralisateur). تكون سرعة التحول ضعيفة بجوار  $870^\circ\text{C}$  ( بداية مجال استقرار تريديميت ) و تتزايد مع ارتفاع درجة الحرارة، حيث يكون تأثير أبعاد الحبيبات ضعيفا.

#### - تحول الكوارتز إلى كريستوباليت

إن تحول الكوارتز النقي تحت تأثير درجة الحرارة فقط يتم دوماً إلى كريستوباليت، و نظرياً يجب أن تتفاوت درجة الحرارة  $870^{\circ}\text{C}$  أما عملياً لا بد من الوصول إلى  $1000^{\circ}\text{C}$  حتى يتحقق التحول بشكل واضح إلى كريستوباليت. يبدأ التحول من داخل حبيبات الكوارتز و تتزايد سرعة التحول مع درجة الحرارة كلما كانت الحبيبات أدق. ابتداءً من  $1470^{\circ}\text{C}$  يسجل بداية مجال الاستقرار الترموديناميكي للكريستوباليت.

#### - تحول الكريستوباليت إلى تريديميت

إذا سخن الكريستوباليت عند درجة حرارة محصورة بين  $870^{\circ}\text{C}$  و  $1470^{\circ}\text{C}$  يتحول إلى تريديميت مستقر. في هذا المجال من درجة الحرارة، تكون سرعة التحول دوماً صغيرة جداً مقارنة مع سرعة تحول الكوارتز إلى كريستوباليت. يبدأ التحول من سطوح حبيبات الكريستوباليت. أما عند درجة الحرارة  $1470^{\circ}\text{C}$  يتحول التريديميت إلى كريستوباليت و يتم التحول بسرعة بوجود معدنات [8,9].

#### 3-2-2-1 مجالات الاستعمال

يوجد العديد من منتجات السيليس بمميزات مختلفة تفيد في مختلف الاستعمالات منها [9]:

- التعدين: قنب أفران مارتا و الأفران الكهربائية و تغليف محولات الأحماض.
- صناعة الزجاج و قنب و قوائم الأفران.
- أفران الفحم الحجري و أفران الخزفيات و خاصة أفران بشكل نفق لتسخين الحراريات.

#### 3-2-1 الفالديسبات

يطلق اسم الفالديسبات على الصخور المتكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم القلوية و الكلسية. و يوجد في الطبيعة أنواع عديدة؛ تقريباً عشرون نوعاً تعرف منها تسعة فقط [10، 11، 12، 13].

أهم أنواع الفالديسبات هي [12]:

- الفالديسبات البوتاسي (الأورثوز)  
يوجد نوعان: الأورثوكلاز و الميكرولين :  $6\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{K}_2\text{O}$
- الفالديسبات الصودي (الألبيت)  
 $6\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Na}_2\text{O}$

- الفالدسبات الكلسي (الأنورثيت)  $6SiO_2.Al_2O_3.CaO$
- الفالدسبات الليثي  $6SiO_2.Al_2O_3.Li_2O$
- الفالدسبات البيرتي (السليان)  $2SiO_2.Al_2O_3.BaO$
- البلاجيوكلاز

و هو مزيج من الألبيت و الأنورثيت و يعتبر نوع من الفالدسبات الصودية الكلسية. و يتواجد بكثرة في الفالدسبات الممزوجة أو ذات أغلبية صودية.  
و يوضح الجدول I-6 أنواعا مختلفة من البلاجيوكلاز.

جدول I-6 أنواع مختلفة من البلاجيوكلاز [12].

أنواع البلاجيوكلاز	
النوع	نسبة الألبيت/الأنورثيت
الأوليغوكلاز	7.0
الأنديزين	2.0
البرادوريت	0.5
البيطونيت	7/1

#### ملاحظة

في الطبيعة يندر أن يصادف نوع من هذه الأنواع في الحالة النقية. عموما، يحتوي الفالدسبات البوتاسي على الألبيت كما يحتوي الفالدسبات الصودي على قليلا من الأنورثيت إضافة إلى مركبات أكثر تعقيدا.

وفي العموم تحتوي الفالدسبات على شوائب من الحديد، آثار من أكسيد المغنيسيوم و نسبة جد متغيرة من الكوارتز الحر ( $SiO_2$ ).

- البقمانيت

هو نوع من الفالدسبات يحتوي على نسبة عالية يمكن أن تتراوح ما بين 70 إلى 75 % من الكوارتز الحر. الشيء الذي يقلل من قابليتها للإذابة.

يوضح الجدول 7-1 الفرق في التراكيب بين مزيج الفالدسبات الصودي و البوتاسي و البقمايت [12].

جدول 7-1 الفرق في التراكيب بين مزيج الفالدسبات الصودي و البوتاسي و البقمايت [12].

البقمايت ( % وزنا)	مزيج الفالدسبات ( % وزنا)	التركيب الكيميائي
75.54	75.75	SiO <sub>2</sub>
16.00	14.60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2.50	4.80	Na <sub>2</sub> O
3.50	4.40	K <sub>2</sub> O
0.16	0.09	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.20	0.20	CaO
آثار	0.10	MgO
آثار	0.04	Li <sub>2</sub> O
0.10	0.02	TiO <sub>2</sub>
2.00	0.00	الفقدان عند التسخين
البقمايت ( % وزنا)	مزيج الفالدسبات ( % وزنا)	التركيب المعدني
23	51	الأليت
22	34	الأورثوز
1	1	البلاجيوكلاز
8	2	الكاولان
10	2	الميك
34	10	الكوارتز الحر

46	86	نسبة الفالدسبات
----	----	-----------------

### 1-3-2-1 الخصائص البلورية

بالرغم من اختلاف بنيتها البلورية " أحادية الميل أو ثلاثية الميل" تتشابه الفالدسبات في بنيتها، طريقة تشكيلها للتراص البلوري "تراص بلورات من نوع واحد و باتجاهات مختلفة"، سطوح الانفلاق المائلة الواحد بالنسبة للآخر بزاوية قياسها تقريبا  $90^\circ$ . و تتميز الفالدسبات ببريقها الزجاجي و اختلاف لونها من الأبيض أو عديم اللون إلى الوردي و الأصفر و الأخضر و الأحمر [12].

### 2-3-2-1 الخصائص الفيزيائية

- تتراوح كتلتها الحجمية ما بين  $2.5 \text{ g/cm}^3$  إلى  $2.8 \text{ g/cm}^3$

- تتراوح صلابتها ما بين 6 إلى 6.5

- تتراوح درجة ذوبانها ما بين  $1260^\circ\text{C}$  -  $1285^\circ\text{C}$

### 3-3-2-1 استعمالات الفالدسبات

#### • الأورثوز

يذوب الأورثوز الخزفيات الزجاجية بطريقة حسنة لكن بطيئة و تدريجية و يتميز بكبر سطح التزجيج [12].

#### • الألبيت

يذوب الخزفيات الزجاجية بطريقة أحسن من الأورثوز و يتميز بسطح التزجيج أقل من سطح الأورثوز [12].

#### • الأورثيت

لا يمكن استعماله وحده. و يتميز بصغر سطح التزجيج و درجة حرارة ذوبانه المرتفعة نسبيا [12].

### 3-1 تركيب البورسلان

يتركب البورسلان من ثلاث مواد أساسية [10، 14]:

#### 1-3-1 الكاولان

في تركيب البورسلان يمثل الكاولان المملد " لزيادة لدونية البورسلان" نظرا لبنيته الصفيحية و الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لجزيئاته. و تتراوح نسبته في البورسلان ما بين 40 و 60 % و تحسن زيادة نسبة الكاولان إلى حد معين مقاومة الصدم الحراري للبورسلان.

#### 2-3-1 الكوارتز

في تركيب البورسلان يمثل الكوارتز مع الألومين البنية الأساسية للبورسلان و تتراوح نسبة الكوارتز ما بين 30 و 45 % و تحسن زيادة نسبة الكوارتز إلى حد معين المقاومة الميكانيكية للبورسلان.

#### 3-3-1 الفالدسبات

في تركيب البورسلان يمثل الفالدسبات المذيبات حيث يعمل على خفض درجة ذوبان الكوارتز و يتراوح نسبته في البورسلان ما بين 15 و 25 % و تحسن زيادة نسبة الفالدسبات إلى حد معين المقاومة الكهربائية للبورسلان.

الجدير بالذكر أن بيان الاتزان الثلاثي لـ الكوارتز -الكاولان-الفالدسبات لا يمدنا بنقطة مميزة تجمع الخصائص المميزة الثلاث للبورسلان: مقاومة كهربائية جيدة- مقاومة ميكانيكية جيدة - مقاومة جيدة للصدم الحراري [2].

### 4-1 أنواع البورسلان

#### 1-4-1 البورسلان السليسي

تمثل العوازل المستعملة كدعامات للأسلاك الناقلة للطاقة الكهربائية مثالا جيدا للبورسلان السليسي. و ينقسم هذا النوع إلى: بورسلان صلب و بورسلان لدن [2،10،14].

#### 1-1-4-1 البورسلان الصلب

يمتاز بفترة التجفيف القصيرة عند درجات حرارة تتراوح ما بين 950 و 1400°C. و يعتبر التمدد في فترة التجفيف باهظ الثمن و يمكن أن يؤدي إلى ظهور تشوهات عند درجات حرارة مرتفعة.

#### 2-1-4-1 البورسلان اللدن

يحتوي على كميات كبيرة من الفالدسبات ( 25 - 35 % وزنا) . و يجفف تجفيف مؤكسد عند درجة حرارة تتراوح ما بين 1170 و 1270°C لكن دون حدوث تشوهات و يمتاز بسطح التجفيف الصغير و معامل التمدد أكبر مقارنة بالبورسلان الصلب.

#### 2-4-1 البورسلان الكريستوباليتي

و هو ذو أصل ياباني حيث يمتزج الكريستوباليت " طور بلوري للكوارتز مستقر عند درجات الحرارة العالية " ذو الحبيبات الدقيقة بالمواد الأولية " الكاولان و الفالدسبات " معطيا بورسلان ذا مقاومة ميكانيكية جيدة من أجل أثمان باهظة نوعا ما.

#### 3-4-1 البورسلان الألميني

يوجد نوعان و هما:

#### 1-3-4-1 البورسلان الألميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية

و هو مشتق من البورسلان السليسي بتعويض الكوارتز بالألمين من أجل زيادة المقاومة الميكانيكية و ترتبط هذه الزيادة ارتباطا مباشرا بالكميات المضافة من الألمين. و الملاحظ أن البورسلان الحاوية على 40 % وزنا من الألمين تمتاز بمقاومة ميكانيكية أكبر مرتين من المقاومة الميكانيكية للبورسلان الصلب. و يعتبر هذا النوع من البورسلان باهظ الثمن " من ناحية المواد الأولية و من

الناحية التكنولوجية" مقارنة بالبورسلان السيلييسي الذي يصعب تشكيله بعد التجفيف بسبب صلابته [14].

**1-4-3-2** البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية و الفقدان الضعيف للعازلية في هذا النوع من البورسلان يتم تعويض الفالدسبات القلوية بمذيبات من نوع الكربونات و السيليكات من أجل خفض معامل فقدان العازلية. و يمتاز بصغر سطح التجفيف الشيء الذي يجعل تصنيعها دقيقا و أحيانا صعبا بالنسبة للقطع الثقيلة [14].

#### 1-4-4 أنواع البورسلان المختلفة

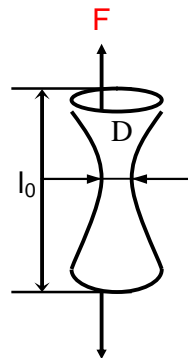
يتم الحصول عليها بتعويض الكوارتز في البورسلان السيلييسي و قد تم دراسة استعمال مجموعة من المواد لكن دون الحصول على نجاح صناعي كبير خاصة في ميدان التوترات العالية و نذكر على سبيل المثال استعمال الزركون " $ZrO_2.SiO_2$ " الذي يؤدي إلى مشاكل في التجفيف .

### 1-5 خصائص البورسلان

#### 1-5-1 الخصائص الميكانيكية

تحت تأثير الإجهاد الميكانيكي، تتجاوب المواد بطرق معقدة و مختلفة فمثلا ينثني أو يتمدد المعدن دون أن ينكسر و ينكسر الزجاج و البورسلان دون أن تحدث لهما تشوهات مسبقة و لهذا السبب يتوجب معرفة دقيقة للخصائص الميكانيكية للخزفيات .

#### 1-5-1-1 مقاومة الشد





F

شكل 1- 2

$$S_0 = \frac{pD^2}{4} \quad S = \frac{F}{S} \quad e = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1-6)$$

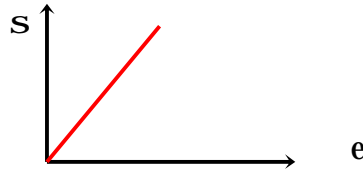
نخضع مادة اختبار معينة لاختبار ميكانيكي مستعملين آلة شد تمتاز مثلا بسرعة تشوه  $d(\Delta l)/dt$  ثابتة. و تتعلق القوة المطبقة و التمدد الناتج بأبعاد المادة وسلوكها الذاتي.

و من اجل التخلص من تأثير الأبعاد، نرجع القوة المطبقة F إلى السطح الابتدائي فنعرف

$$e = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{الإجهاد } S = \frac{F}{S} \quad \text{و وحدته Pa و التمدد } \Delta l \quad \text{الناتج إلى الطول الابتدائي } l_0 \quad \text{لنعرف التشوه } e = \frac{\Delta l}{l_0}$$

و ليس له وحدة. و عند درجة حرارة الغرفة، تظهر الخزفيات سلوكا خطيا مرنا و تمتاز بمعامل مرونة E عالي جدا و تشوهات مرنة صغيرة جدا. و باستعمال تقريب جيد، نستطيع القول أن للخزفيات سلوك مرن إلى غاية التصدع.

يوضح الشكل 1-3 بيان الإجهاد بدلالة التشوه للخزفيات.



شكل 1- 3 تغير S بدلالة e

و نورد فيما يلي بعض القيم لمعامل المرونة لبعض الخزفيات [15].

$$E = 3.1 \text{ GPa} \quad \text{زجاج الوقاية}$$

$$E = 700 \text{ GPa} \quad \text{الزجاج}$$

و نورد فيما يلي بعض القيم لمقاومة الشد لبعض الخزفيات [15].

$$\sigma = 70 \text{ MPa}$$

الزجاج

$$\sigma = 350 \text{ MPa}$$

الألومين

$$\sigma = 500 \text{ MPa}$$

SiC

### 2-1-5-1 مقاومة التصدع

تمتاز الخزفيات بصلابتها الضعيفة أي بقابليتها لانتشار عيوب كالفراغات و التشققات المجهرية عند تطبيق إجهاد معين، حيث تتراوح صلابة الخزفيات ما بين  $1 \text{ MPa m}^{1/2}$  بالنسبة للزجاج و  $10 \text{ MPa m}^{1/2}$  بالنسبة للزركون [15].

### 3-1-5-1 الصلادة

يتم الحصول على قيم الصلادة عن طريق قراءات مباشرة لقطر الأثر الناتج عن تطبيق ثقل معين.

و عموما تعتبر الخزفيات موادا صلبة جيدة و لكنها جد قصفة [16].

نورد قيم الصلادة لبعض الخزفيات طبق عليها ثقل مساو لـ 500 g.

الألومين الملبد 1530 MPa

الزجاج ( 96 % سيليس) 47 MPa

يوضح الجدول 1-8 بعض الخصائص الميكانيكية للبورسلان.

جدول 8-1 بعض الخصائص الميكانيكية للبورسلان [16].

البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية	البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية النموذجية	البورسلان الكريستوباليتي	البورسلان السيليسي المضغوط	البورسلان السيليسي	أنواع البورسلان		
					الخصائص	الرمز	الوحدة
0.0	0.0	0.0	3	0.0	حجم %	$\rho_a$	الفراغات الظاهرية (المفتوحة) (القيم العظمى)
2.5	2.3	2.3	2.2	2.2	$g/cm^3$	$\bar{\delta}_a$	الكتلة الحجمية الظاهرية (القيم الصغرى)
140	90	80	40	50	$N/mm^2$	$R_f$	مقاومة الانحناء (قيم صغرى)
160	110	100		60	$N/mm^2$	$R_f$	مزخرف
100	70	70		60	$10^3$ $N/mm^2$	E	معامل المرونة (قيم صغرى)

### 2-5-1 الخصائص الحرارية

تتميز الخزفيات بمقاومتها الجيدة لدرجات الحرارة العالية و يعتبر معامل التمدد الخطي و الناقلية الحرارية و مقاومة الإجهاد الحراري من أهم الخصائص الحرارية.

في التطبيقات الحرارية، تستعمل الخزفيات في الحالتين التاليتين [16]:

- تستعمل المادة الخزفية كمادة مقاومة للإجهاد الحراري. في هذه الحالة يجب أن تمتاز المادة بمعامل تمدد ضعيف و ناقلية حرارية عالية.
- تستعمل المادة الخزفية كمادة عازلة للحرارة. في هذه الحالة يجب أن تمتاز المادة بناقلية حرارية ضعيفة.

### 1-2-5-1 الناقلية الحرارية

تعرف الناقلية الحرارية لمادة بقدرتها على نقل التدفق الحراري في وحدة مساحة و وحدتها  $W/(m \cdot K)$ . في الخزفيات تسجل الناقلية الحرارية العالية في المواد المكونة من عناصر بسيطة مثل الغرافيت أو من ذرات بأوزان متقاربة مثل  $SiC$  و  $BeO$  و  $B_4C$  على عكس المواد المكونة من عناصر مركبة مثل  $Al_2O_3$  و التي تمتاز بناقليتها الحرارية الضعيفة [16].

و نورد فيما يلي بعض قيم الناقلية الحرارية

$SiC$  1.1  $W/(cm \cdot K)$  ناقل جيد

الألومين 0.25  $W/(cm \cdot K)$  ناقل ضعيف

الزجاج  $10^{-2} W/(cm \cdot K)$  ناقل ضعيف

البوليمر  $10^{-3} W/(cm \cdot K)$  ناقل ضعيف

### 2-2-5-1 معامل التمدد الحراري

يعرف معامل التمدد الحراري الخطي بالتمدد النسبي  $\Delta/l_0$  تحت تأثير ارتفاع درجة الحرارة الناتج عن زيادة سعة اهتزازات الذرات تحت تأثير الحرارة و وحدته  $K^{-1}$ .

$$\alpha = \Delta/l_0 * \Delta\theta \quad (1-7)$$

$l_0$  الطول الابتدائي و  $\Delta l$  التمدد الطولي و  $\Delta\theta$  التغير الحراري

و يتزايد معامل التمدد الحراري الخطي مع ارتفاع الحرارة [15]. و يتعلق التمدد الحراري بصفة قوية بالبنية الداخلية للخزفيات، فتعتبر البنية المترابطة للخزفيات الأيونية كالأكاسيد ( $MgO$  و  $ZrO_2$  و  $Al_2O_3$ ) المسؤولة عن تمددها الحراري القوي و بالتالي مقاومتها الضعيفة للإجهاد الحراري على عكس الخزفيات ذات البنية التساهمية (باستثناء الأكاسيد) التي تمتاز بتمدد حراري ضعيف. و تظهر خزفيات مثل الميليت و الكورديريت معاملات تمدد حرارية أضعف [16].  
و نورد فيما يلي بعض قيم معامل التمدد الحراري.

$$7.60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ الألومين}$$

$$4.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ SiC}$$

### 3-2-5-1 مقاومة الإجهاد الحراري

يحدث الإجهاد الحراري نتيجة للإجهادات الحرارية الناتجة عن تغير في درجة الحرارة بين سطح المادة و داخلها. و كلما كان معامل التمدد ضعيفا كلما كانت مقاومة الإجهاد الحراري قوية [16].  
فيما يلي نورد لبعض الخزفيات قيم الشدة العظمى للإجهاد الحراري و المعرفة بالتغير الحرج لدرجات الحرارة و وحدتها  $^{\circ}C$ .

$$220^{\circ}C \text{ الألومين}$$

$$340^{\circ}C \text{ SiC}$$

يوضح الجدول 9-1 بعض الخصائص الحرارية للبورسلان.

جدول 9-1 بعض الخصائص الحرارية للبورسلان [16].

ذو المقاومة الميكانيكية العالية البورسلان الألوميني	ذو المقاومة الميكانيكية النموذجية البورسلان الألوميني	البورسلان الكريستوبالتي	البورسلان السيليسي المضغوط	البورسلان السيليسي	أنواع البورسلان		
					الخصائص	الرمز	الوحدة
4-7	3-6	6-8	3-5	3-6	$10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_{20}$ عند 100 °C	معامل التمدد الخطي ( القيمة الوسطى )
5-7	3-6	6-8	3-6	3-6	$10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_{20}$ عند 300 °C	
5-7	5-5.75	6-8	4-7	4-7	$10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_{20}$ عند 600 °C	
					$10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_{20}$ عند 1000 °C	
800 إلى 900	750 إلى 900	800 إلى 900	800 إلى 900	750 إلى 900	$J.K^{-1}.Kg^{-1}$	$C_p$	السعة الكتلية الحرارية
1.5-4	1.2-2.6	1.4-2.5	1-2.5	1-2.5	$W.m^{-1}K^{-1}$	$\lambda$	الناقلية الحرارية
150	150	150	150	150	K	$\Delta t$	مقاومة الإجهاد الحراري

### 3-5-1 الخصائص العزلية

ترتبط الميزات الكهربائية للخزفيات بوحدة أو بتركيبية من الخصائص التالية:

#### 1-3-5-1 القوة العزلية

إن تطبيق توتر متزايد بين طرفي قطبين يفصلان طرفي مادة خزفية يمكن أن تؤدي قيمة معينة منه إلى انهيار عزلي الذي يوصف ، من الناحية الكهربائية، بظهور مفاجئ لتيار كهربائي قوي يؤدي إلى انقطاع التيار بين طرفي القطبين حيث تحدث شرارة كهربائية تؤدي إلى ثقب المادة الخزفية. تسمى نسبة توتر الثقب أو الانهيار بين القطبين و سمك المادة الخزفية بالصلابة العزلية و وحدتها  $V/m$  . و تتمثل قدرة المادة الخزفية في الاحتفاظ بالإلكترونات عند تطبيق توترات عالية أو القيمة العظمى للحقل الكهربائي التي يمكن تطبيقها دون حدوث انهيار أو ثقب عزلي . تتعلق الصلابة العزلية بعوامل عديدة منها: الفراغات و بعد الحبيبات و تجانسها و ظهور العيوب المجهرية. و عموما يتناسب توتر الثقب عكسيا مع الحرارة. كما تتناسب القوة العزلية عكسيا مع سمك المادة الخزفية [16].

يوجد نوعان من الثقب: الثقب التفريغي و الثقب الحراري [16].

#### • الثقب التفريغي

يؤدي الثقب التفريغي إلى تلف موضعي في البنية دون حدوث تسخين بارز.

#### • الثقب الحراري

تضعف المميزات العزلية نتيجة للتسخين الناتج عن تطبيق مستمر للتوتر أو تحرير غير كاف لطاقة تأين العازل الكهربائي.

و في العموم، يمكن أن يحدث هذان النوعان من الثقب سويا.

في الخزفيات، تنحصر القوة العزلية ما بين 4 و 5  $V/m$  بالنسبة لسمك مساو بضع أعشار الملم و تزداد بصغره. و نورد فيما يلي قيم الصلابة العزلية لبعض الخزفيات [16].

الأمين ( بنسبة من الألومين مساوية أو أكبر من 99 % )  $E_h=17 \text{ kV/mm}$

البورسلان  $E_h=20 \text{ kV/mm}$

الزجاج  $E_h=118 \text{ kV/mm}$

### 1-3-5-2 ثابت العازلية

يعرف ثابت العازلية بالنسبة لثابت العازلية للهواء أو الفراغ و يمثل بالحرف اللاتيني  $\epsilon$  و وحدته [pF/m] و يتغير بتغير التواتر و الحرارة. و يعرف ثابت العازلية المطلق بجداء ثابت العازلية النسبي  $\epsilon_r$  و ثابت العازلية للفراغ  $\epsilon_0$  .  
يعرف ثابت العازلية النسبي  $\epsilon_r$  بالعلاقة:

$$\epsilon_r = \epsilon_{r1} - j\epsilon_{r2} \quad (1-8)$$

$\epsilon_{r1}$  ثابت العازلية النسبي الحقيقي و  $\epsilon_{r2}$  ثابت العازلية النسبي الخيالي.  
يعرف ثابت العازلية  $\epsilon$  بالعلاقة:

$$\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0 \quad (1-9)$$

و يصف ثابت العازلية النسبي الذي يصف خاصية المادة الخزفية و له أهمية كبيرة في تطبيقات المواد الخزفية [17].

نورد فيما يلي بعض قيم ثابت العازلية النسبي [15].

$$\epsilon_r = 3.7 - 19 \text{ الزجاج}$$

$$\epsilon_r = 4.8 \text{ الميكا}$$

$$\epsilon_r = 9.0 \text{ الألومين}$$

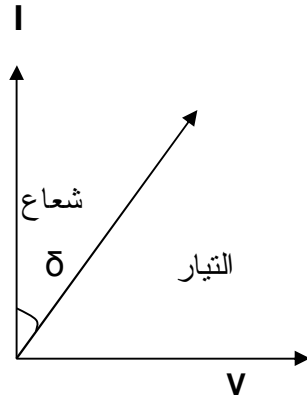
### 1-3-5-3 زاوية فقدان العازلية

تعرف زاوية فقدان العازلية  $\delta$  بالعلاقة التالية:

$$\text{tg } \delta = \epsilon_{r2} / \epsilon_{r1} \quad (1-10)$$

و يبين انحراف الطور بالنسبة للحالة المثالية لشعاع التيار في بيان التيار بدلالة التوتر (شكل 1-4).





شكل 4-1 تغير التيار بدلالة التوتر

تتعلق زاوية فقدان العازلية بالحرارة و التواتر .  
إن المفهوم الفيزيائي لزاوية فقدان العازلية يتمثل في نسبة الطاقة الضائعة لكل دورة إلى الطاقة المخزنة في نفس الدورة، وتعتبر الخاصية الأساسية لاستعمال المادة العازلة كعازل كهربائي. ويستحسن أن يكون ثابت العازلية منخفضا و زاوية فقدان العازلية صغيرة في بعض التطبيقات كما في خطوط نقل الطاقة الكهربائية على عكس استعمالات أخرى كالمكثفات أين يرغب في الحصول على سعة عالية بأبعاد صغيرة للمادة. و يستحسن أن يكون ثابت العازلية مرتفعا و زاوية فقدان العازلية منخفضة [17].

نورد فيما يلي قيم زاوية فقدان العازلية لبعض الخزفيات

الألومين  $tg \delta < 0.0005$  من أجل تواتر  $= 10^6$  Hz

الزركون  $tg \delta = 0.001$  من أجل تواتر  $= 10^6$  Hz

#### 4-3-5-1 المقاومة

تمثل الميزة الكهربائية للمادة الناقلة و تتعلق المقاومة بالحرارة و الحقل الكهربائي و وحدتها  $\Omega m$  [16]. و ترتبط بالمقاومة بالعلاقة :

$$R = \rho \times e/s \quad (I-11)$$

S : مساحة اللبوس ، e : سمك العينة

R : مقاومة مادة ذات شكل أسطواني و متجانس و تحسب انطلاقا من العلاقة:  $R = U/I$ .

U: التوتر المطبق و I: شدة التيار.

في العموم، يعبر عن التيار العابر للعازل بالنانوأمبير أو البيكوأمبير أو الفامطو أمبير، الشيء الذي يتطلب تقنيات قياس و أجهزة جد دقيقة.

لا تمثل المقاومة و المقاومة المقاستان خاصة ذاتية للمادة لتعلقها بشكل العينة و مساحة أقطاب القياس [18]. الشيء الذي يقودنا إلى تعريف أنواع أخرى من المقاومة و المقاومة.

#### • المقاومة المستعرضة ( الحجمية )

تمثل نسبة التوتر المستمر المطبق بين قطبين موضوعين بين الطرفين المتعاكسين للعينة و التيار العابر للقطبين باستثناء التيار العابر للسطح و غير مرتبط بظاهرة الاستقطاب الممكنة للقطبين [18].

#### • المقاومة السطحية

تمثل نسبة التوتر المستمر المطبق بين قطبين موضوعين فوق نفس سطح العينة و التيار العابر للقطبين بعد مدة معينة من تطبيق التوتر دون الأخذ بعين الاعتبار بعوامل الاستقطاب الممكنة [18].

#### • مقاومة العزل

تمثل نسبة التوتر المستمر المطبق بين أقطاب موضوعين ملامسين للعينة و التيار الكلي العابر للقطبين بعد مدة معينة من تطبيق التوتر. و تتعلق هذه النسبة بالمقاومة السطحية و المقاومة المستعرضة.

تتأثر المقاومة ببعض العوامل، نذكر منها:

#### • تأثير الحرارة

في العموم، تتغير مقاومة العوازل مع الحرارة حسب العلاقة التالية:

$$\rho = \rho_0 \exp E_A/kT \quad ( I-12 )$$

T درجة الحرارة المطلقة (°K)

k ثابت بولتزمان (  $k = 1.38 * 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  )

و يمكن المحافظة على هذه العلاقة الخطية في مجال واسع من درجة الحرارة.

#### • تأثير الرطوبة

للرطوبة تأثير كبير في مقاومة و بالتالي مقاومة المادة العازلة. و يتعلق تأثير الرطوبة بالعامل الإستراتيجي للمادة العازلة.

#### • تأثير الحقل الكهربائي المطبق

عند تطبيق الحقول الضعيفة، تتبع المواد العازلة قانون اوم بمعنى أن المقاومة لا تتعلق بالحقل المطبق. أما عند تطبيق حقول كهربائية عالية نسبيا فيلاحظ تناقص المقاومة بازدياد الحقل الكهربائي الشيء الذي يفسر بزيادة الإلكترونات عند القطبين و تواجد شوائب أو عيوب في المادة العازلة. عند درجة حرارة الغرفة ، يعطى المجال  $[1,10] \text{ kV/mm}$  المجال المحصور ما بين منطقة الحقل الكهربائي الضعيف و منطقة الحقل الكهربائي العالي [18]. و عمليا، يستحسن قياس المقاومة عند الحقول الضعيفة ليتسنى لنا البقاء في مجال تطبيق قانون أوم. و يمكن الحصول على دقة قياس عالية عند الحقول العالية. كما يمكن مقارنة مقاومة مادة معينة بسمك مختلفة بتطبيق حقل كهربائي ثابت.

#### • تأثير طبيعة الأقطاب

من أجل الحصول على قيم مقبولة من المقاومة و المقاومة، يجب التصاق الأقطاب بصفة جيدة مع سطح المادة. أي تسرب للهواء بين القطب و سطح المادة يؤثر في النتيجة بسبب المقاومة العالية جدا للهواء. و من أجل التصاق جيد للأقطاب مع السطح يتم استعمال عصارة الفضة أو البلاتين و عند إجراء قياسات عند درجات حرارة عالية يتم استعمال مزيج شبه غروي من الغرافيت.

يوضح الجدول 10-1 بعض الخصائص العزلية للبورسلان.

جدول I-10 بعض الخصائص العزلية للبورسلان [16].

ذو المقاومة الميكانيكية العالية البورسلان الألوميني	ذو المقاومة الميكانيكية النموذجية البورسلان الألوميني	البورسلان الكريستوبالتي	البورسلان السيليسي المضغوط	البورسلان السيليسي	أنواع البورسلان			
					الخصائص	الرمز	الوحدة	
20	20	20		20	kV/mm	Ed		القوة العزلية
30	30	30		30	kV	U		توتر الضبط
6-7.75	6-7	5-6		6-7		$\epsilon_r$		العازلية النسبية 48-62 Hz
600 إلى 500	600 إلى 500	600 إلى 500		600 إلى 500	$10^{-6} K^{-1}$	$T_{kv}$		معامل الحرارة
30	25	25		25	$10^{-3}$	$tg \delta$	48-62 Hz	معامل الفقدان 20 °C (القيم العظمى)
					$10^{-3}$	$tg \delta$	1 kHz	
					$10^{-3}$	$tg \delta$	1 MHz	
$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$\Omega.cm$	$\rho_v$	20 °C	المقاومة المستعرضة بدلالة الحرارة (القيم الصغرى)
$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$\Omega.cm$	$\rho_v$	200 °C	
$10^4$	$10^4$	$10^4$	$10^4$	$10^4$	$\Omega.cm$	$\rho_v$	600 °C	
					$\Omega.cm$	$\rho_v$	1000 °C	
180	180	200	180	180	°C	$T_{k100}$	100 M $\Omega.cm$	درجة الحرارة الموافقة للمقاومية المستعرضة (القيم الصغرى)
330	330	350	330	330	°C	$T_{k1}$	1 M $\Omega.cm$	

## 4-5-1 الخصائص الريولوجية

كان الأمريكي اوجان كوك بنغهام [1878-1945] أول من أطلق كلمة الريولوجيا. و قد ارتبط ظهورها بازدهار البوليمر و بناء الريومترات الأولى [12].

و تدرس الريولوجيا حركة الجريان أو تشوهات الأجسام تحت تأثير الاجهادات المطبقة مع الأخذ بعين الاعتبار تغييرها مع الزمن [3، 19، 20]. و تتطلب طريقة تحضير المواد (محاليل و عجائن،...) سهولة سيولة المادة.

تتناول الريولوجيا بالدراسة عدة مجالات التي تصنف كما يلي [21]:

### • الريولوجيا التجريبية

باستعمال التجربة، نستطيع تعيين العلاقة بين الاجهادات و التشوهات أو سرعة التشوهات.

### • الريولوجيا البنيوية

انطلاقا من بنية المادة، يمكن شرح تصرفاتها.

### • الريولوجيا النظرية

تقدم نموذجا رياضيا بأعداد محدودة لتصرف المادة بمعزل عن البنية المجهرية.

قبل البدء، يجدر بنا أن نعرف أولا حركة القص و هو نوع الحركة السائد في الدراسة الريولوجية [21].

## 1-4-5-1 حركة القص

يتمثل في حركة عينة موضوعة بين سطحين أحدهما ثابت و الآخر يتحرك بشكل مواز له. أثناء حركة القص " أثناء السيولة" يجب أن تتحقق الشروط التالية:

- سيولة انزلاقية و ليس مضطربة حيث تنزلق طبقات المادة بعضها فوق بعض.
- تتكون المادة من تراكب طبقات متجاورة. و بالرغم من صغر سمك هذه الطبقات لا يلاحظ أي انتقال للمادة بينها.

يمثل الشكل 1-5 شكل حركة القص.

نستطيع استعمال مقادير معينة لتعريف القص و هي: تشوه القص و سرعة القص و إجهاد القص.

• إجهاد القص

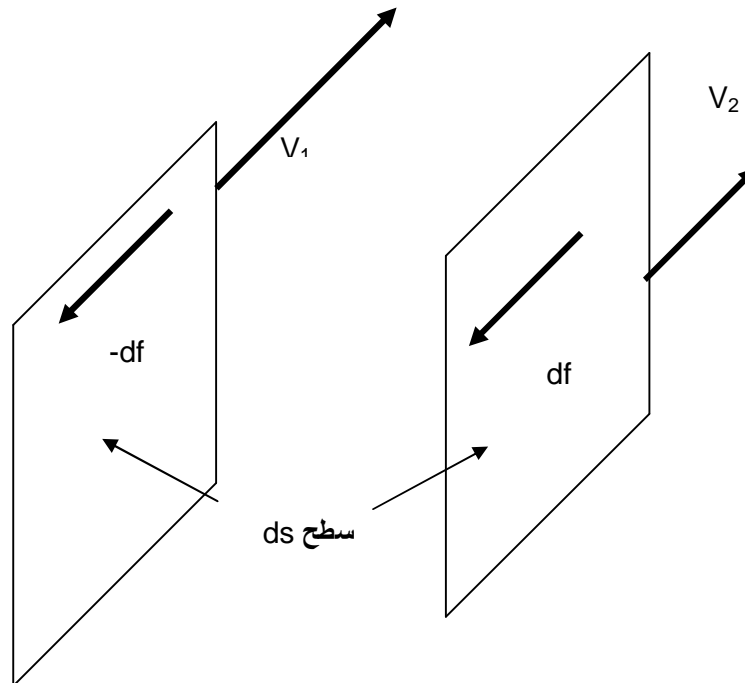
ليكن لدينا طبقتين متلامستين فنتنقل كل واحدة بالنسبة للأخرى و ينتج عن هذا الانتقال ظهور قوى احتكاك مطبقة بصورة مماسية لسطح الطبقة تدعى قوى القص (شكل 1-5) و التي تتعلق بالسطح فيعرف إجهاد القص بالعلاقة:

$$\tau = df/ds \quad (1-13)$$

و وحدتها Pascal ( Pa )  $[Pa=N/m^2]$ .

و يعتبر إجهاد القص مقدارا معرفا عند كل نقطة من المادة و في العموم متغيرا من طبقة إلى أخرى لكن ثابتا عند كل نقطة من نفس الطبقة.

في الشكل 1-5 ،  $V_1 > V_2$  ، يؤثر **j** في **k** بقوة **df** التي تحاول تحريك **j** و حسب الفعل و رد الفعل ستؤثر **k** في **j** بقوة **-df** التي تحاول فرملة **k**.



شكل 1 - 5 حركة القص [21].

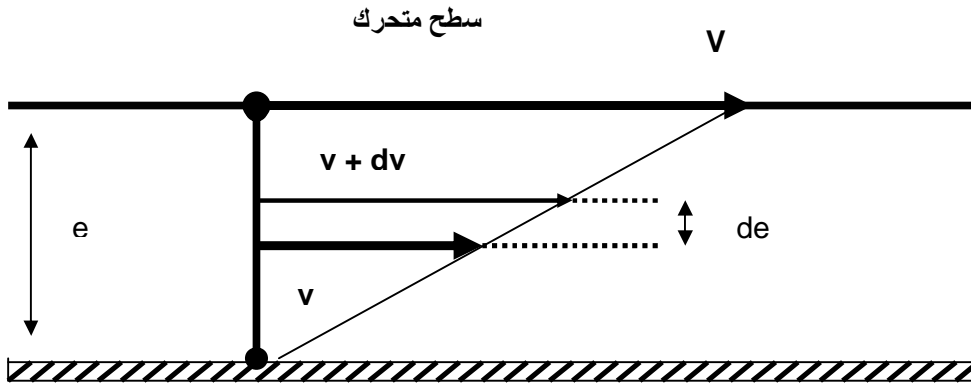
• تغير سرعة القص

لتكن  $v$  سرعة السطح المتحرك، فتتحرك كل جزيئات المادة الملامسة للسطح المتحرك على شكل طبقة رقيقة بنفس السرعة. و تسمح قوى فان دير والز بنقل جزء من الطاقة الحركية لهذه الطبقة لجزيئات الطبقة الأسفل لتتنقل هي الأخرى و لكن بسرعة أقل من  $v$ : كلما كانت قوى فان دير والز كبيرة كلما كانت المادة لزجة كلما تناقصت السرعة بالابتعاد عن الطبقة الملامسة للسطح لتصبح معدومة عند ملامسة السطح الثابت (شكل 1-6).

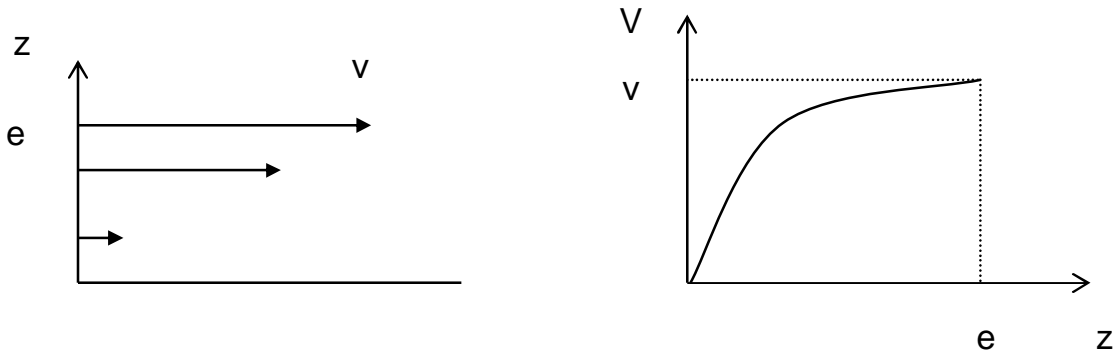
يمثل شكل 1-7 المظهر العام للسرعة الذي يوضح تغير السرعة داخل المادة. و تعطى تغير سرعة القص بالنسبة

$$\varepsilon = dv/de \quad (1-14)$$

و وحدتها  $S^{-1}$  و تتعلق بإجهاد القص المطبق و نوعية المادة.

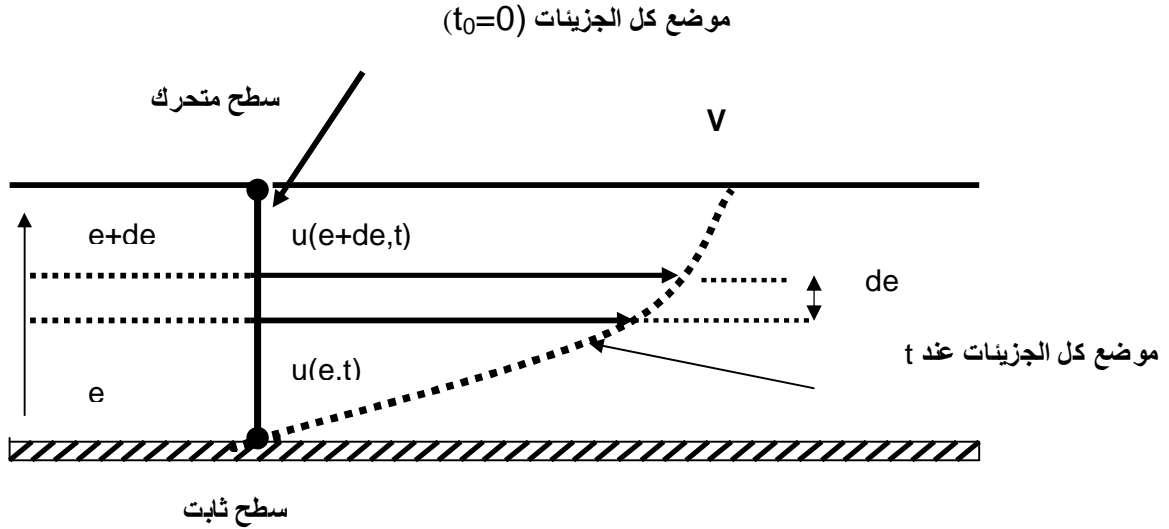


شكل 1-6 [21].



شكل 1-7 تغير السرعة داخل المادة [21].

• تشوه القص



شكل 1 - 8 [21].

في اللحظة  $t > t_0$ ، قطعت كل الجزيئات مسافة  $u$  التي تتعلق بـ  $e$  و  $t$ . و عند الفاصلة  $u+du$  تكون قد قطعت  $e+de$ . و بهذا يمكننا تعريف تشوه القص بالتغير في المسافة المقطوعة من طرف الجزيئات انطلاقاً من السطح الثابت. و يعطى تشوه القص بالنسبة:

$$\varepsilon = du/de \quad (1-15)$$

و ليس له وحدة.

• سرعة التشوه

تعرف بتغير التشوه مع الزمن.

$$d/dt \times (du/de) = d/de(du/dt) = dv/de \quad (1-16)$$

و هذا المقدار مشابه لمقدار تغير سرعة القص و نستطيع القول أن سرعة القص هي نفسها تغير سرعة القص على الأقل في حالة الحركة الإنزلاقية المستوية. و تتعلق سرعة القص بسرعة تنقل السطح المتحرك و بسمك طبقة القص.



### 2-4-5-1 اللزوجة

تشبه خاصية اللزوجة في المائع معامل الاحتكاك في المادة الصلبة فتميز الاحتكاك الداخلي للمائع. فأثناء السيولة بمعنى أثناء انزلاق طبقات المادة الواحدة فوق الأخرى، تتولد قوى احتكاك تتعلق بنوعيتها. و نصنف اللزوجة إلى [21]:

#### • اللزوجة الديناميكية

تمثل نسبة إجهاد القص و تغير سرعة القص اللزوجة الديناميكية للمائع.

$$\eta = \tau / \dot{\epsilon} \quad (I-17)$$

وحدة اللزوجة هي Poiseuille [Pa.s]

و يطلق على اللزوجة ( $\eta$ ) اسم اللزوجة الديناميكية أو اللزوجة الظاهرية.

#### • اللزوجة الحركية

$$\nu = \eta / \rho \quad (I-18)$$

$\rho$  تمثل الكتلة الحجمية للمائع

وحدة اللزوجة الحركية هي:  $\text{Pa.s.kg}^{-1}.\text{m}^3$  أو  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ .

في العموم، تلعب اللزوجة دورا كبيرا عندما تتعلق بالكتلة الحجمية و خاصة بالنسبة للزيوت. و تستعمل في مقياس اللزوجة ذي الفوهات.

#### • اللزوجة النسبية

$$\eta_{rel.} = \eta / \eta_s \quad (I-19)$$

$\eta_s$ : اللزوجة الديناميكية للمذيب.

#### • اللزوجة النوعية

$$\eta_{sp.} = (\eta - \eta_s) / \eta_s = \eta_{rel.} - 1 \quad (I-20)$$

تتأثر اللزوجة بالعوامل التالية:

#### أ) الضغط

بالنسبة للسوائل و المائع، يعتبر تأثير الضغط مهما . أما بالنسبة للغازات، يندم الاحتكاك فترتفع قليلا اللزوجة.

الهواء:  $\eta = 1.72 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$  تحت ضغط مساو 1 atm

$\eta = 1.82 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$  تحت ضغط مساو 20 atm

#### ب) الحرارة

بالنسبة للغازات، تزداد اللزوجة قليلا مع الحرارة.

تحت ضغط 1 atm تعطى لزوجة الهواء على الشكل الآتي:

$\eta = 1.72 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$  عند  $20^\circ\text{C}$

$\eta = 2.29 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$  عند  $100^\circ\text{C}$

بالنسبة للسوائل و المائع، تتغير اللزوجة بسرعة مع الحرارة ( من رتبة 0.5 إلى 10 % لكل درجة مئوية). تحت ضغط 1 atm تعطى لزوجة الماء على الشكل الآتي:

$\eta = 1.008 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$  عند  $20^\circ\text{C}$

$\eta = 0.660 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$  عند  $40^\circ\text{C}$

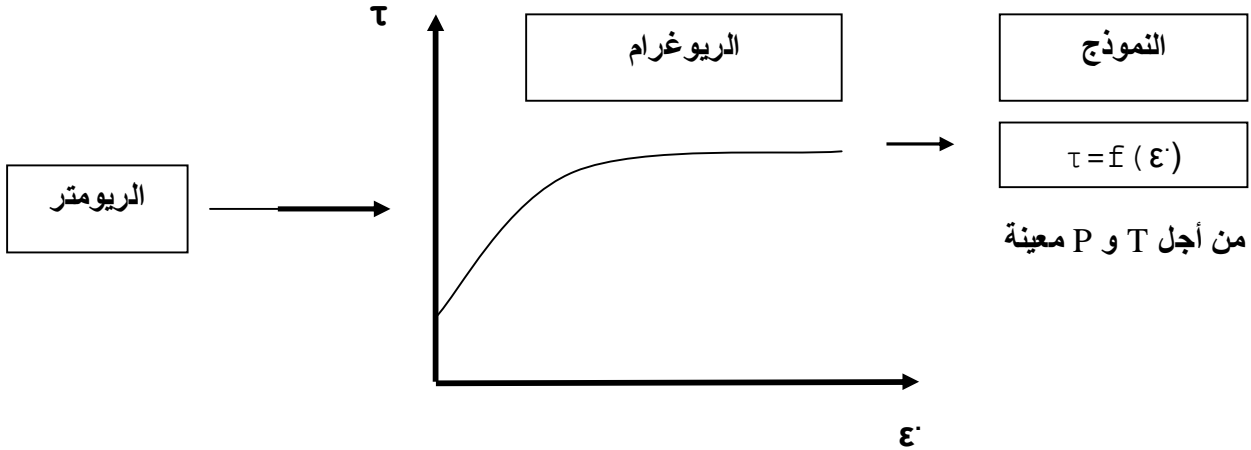
فقبل إجراء أي تجربة، يجب ضبط درجة الحرارة و ذلك من أجل الحصول على قيمة دقيقة للزوجة. في العموم، تبلغ دقة معظم الأجهزة  $0.01^\circ\text{C}$  تقريبا.

#### 3-4-5-1 الريوغرام

و هي بيانات تمدنا بها الريومترات و التي توضح السلوك الميكانيكي للمائع تحت تأثير القص و تعرف خصائص السيولة للمائع. و يتغير سلوك المائع بتغيير طريقة القص ( عندما تغير الإجهاد المطبق يمكن للمائع أن يغير داخليا طريقة تشوّهه و بالتالي تتغير قليلا اللزوجة).

و يمكننا القول أن العلاقة بين إجهاد القص و سرعة القص و اللزوجة تمثل دوال حالة للمائع مثلا

$$\eta = f(\dot{\epsilon}) \quad \text{و} \quad \tau = f(\dot{\epsilon})$$



شكل 1- 9 [21].

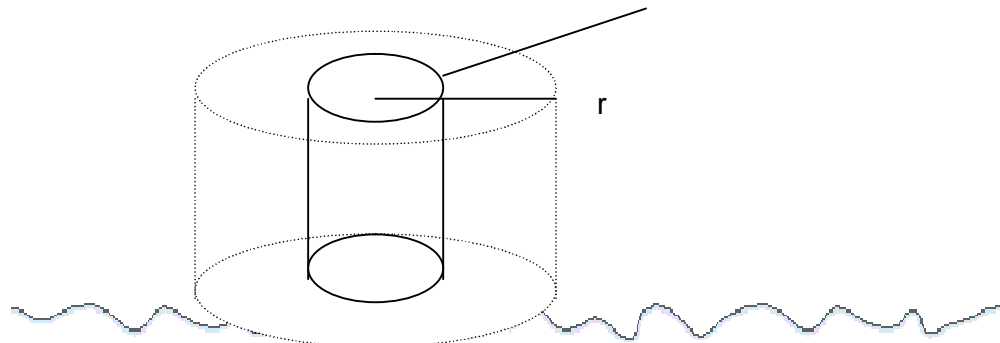
في العموم، يتم استعمال تمثيل إجهاد القص بدلالة سرعة القص ولكن يمكننا أيضا استعمال التمثيل المعاكس: سرعة القص بدلالة إجهاد القص.

#### ملاحظة

(1) يسمى كل جهاز قياس لقيمة معطاة لـ  $\tau$  و  $\dot{\epsilon}$  (عادة غير معينة) بمقياس اللزوجة. و عندما نغير  $\dot{\epsilon}$  و  $\tau$  يسمى الجهاز بالريومتر.

(2) يتم تحقيق حركة القص باستعمال الريومترات ذات الأسطواناتية و ليس المستوية (أسطوانات متحدة المحور، مخروط مستوي) فنتنتج حركة دورانية و بالتالي نستطيع القول أن حركة القص هي حركة دورانية و ليست انزلاقية مستوية.

السطح المتحرك  
السرعة الزاوية  $\omega$



شكل 1- 10 [21].

الأمر الذي يغير العلاقات السابقة و تصبح على الشكل الآتي:

- تغير السرعة

$$dv/dr = d(\omega r)/dr = \omega + r d\omega (1-21)$$

$\omega$ : السرعة الزاوية لطبقة المادة تبعد بمسافة  $r$  من محور الدوران.

- تشوه القص:  $r d\alpha/dr$

$\alpha$ : الزاوية التي تصنعها نقطة من الطبقة تبعد بمسافة  $r$  بعد مرور مدة معينة من بداية القص.

- سرعة القص

$$d/dt(r d\alpha/dr) = r d/dr(d\alpha/dt) = r d\omega/dr (1-22)$$

في هذه الحالة، نلاحظ عدم وجود تطابق بين سرعة القص و تغير سرعة القص.

4-4-5-1 تصنيف المائع

- المائع النيوتني

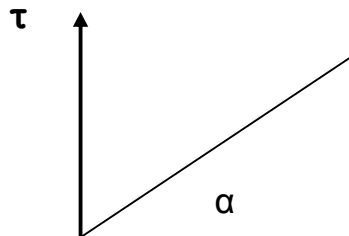
يقال عن المائع أنه نيوتني مثالي أو خطي عندما تكون اللزوجة مستقلة عن الإجهاد المطبق. في هذه

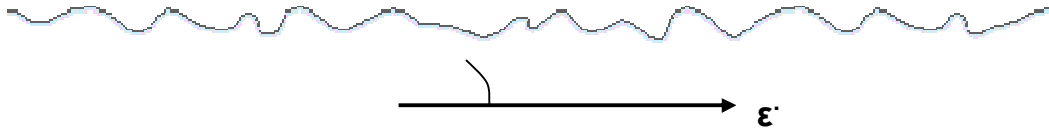
الحالة تعطى اللزوجة الديناميكية بالعلاقة التالية:

$$\eta = \tau / \dot{\epsilon} (1-23)$$

يمثل شكل 1- 11 ريوغرام المائع النيوتني و هو عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ

ميله  $\eta (\eta = \tan \alpha)$  [21].





شكل 1- 11 ريوغرام المائع النيوتيني.

في حالة المائع النيوتيني، يسى  $\tau = \eta \dot{\epsilon}$  ، رى بىمة واحدة فقط لوصف السيولة عند درجة حرارة ثابتة و ضغط ثابت. و فى هذه الحالة، يستعمل الريومتر فقط من أجل التأكد من الحالة النيوتينية للمائع و يستعمل مقياس اللزوجة من أجل دراسة اللزوجة بدلالة الحرارة و الضغط أو التركيز ( عند إضافة مذيب نيوتيني) [21].

نذكر كأمثلة للمائع النيوتيني: الماء، معظم المذيبات و الزيوت المعدنية و الغازات... الخ

#### • المائع غير النيوتيني

فى هذه الحالة، لا تعتبر اللزوجة ثابتة، من أجل كل قيمة للزوج  $(\tau, \dot{\epsilon})$  توجد قيمة للزوج  $\eta$  . و تعرف اللزوجة، فى هذه الحالة، باللزوجة الظاهرية.

يصنف المائع غير النيوتيني إلى الأقسام التالية [21]: المائع شبه البلاستيكي و المائع المكثف و المائع البلاستيكي.

يمتاز المائع شبه البلاستيكي بلزوجته التى تتناقص مع تزايد إجهاد القص أو تزايد سرعة التشوه.

يمثل شكل 1-12 ريوغرام المائع شبه البلاستيكي.

و الملاحظ أن هذا النوع من المائع هو الأكثر شيوعا و يخص المحاليل المعلقة للجزيئات غير المتناظرة فكما نزيد فى سرعة إخضاع هذه الجزيئات لإجهاد القص كلما انتقلت فى اتجاه السيولة و تناقصت قوى احتكاكها.

و يمكن تفسير سلوك المائع شبه البلاستيكي على السلم المجهري على وجهين:

(أ) تحت تأثير سرعة القص، تصطف الجزيئات تباعا على طول الطبقات. الأمر الذى يسهل انزلاقا نسبيا.

احتمال تغير بنية المائع تحت تأثير تغير السرعة لزوال الروابط من نوع فان دير والز.

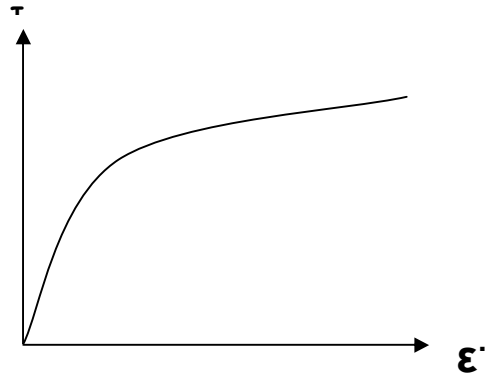
كما لا توجد معادلة رياضية واحدة ممثلة لهذا النوع من المائع و لهذا يتم استعمال عدة نماذج رياضية و هى [21]:

(أ) نموذج الثابتين و يعرف باسم معادلة أوسوالد

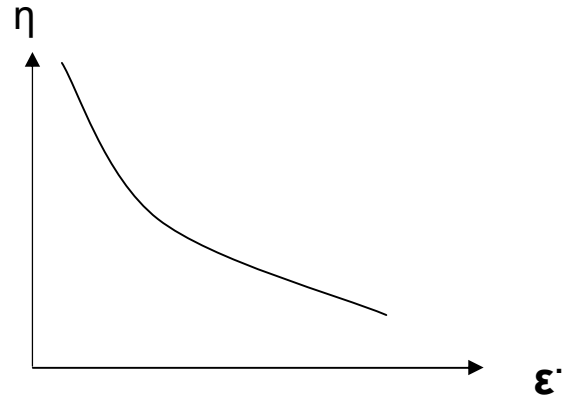
(ب) نموذج ذو ثلاث ثوابت



(ج) نموذج ذو أربع ثوابت



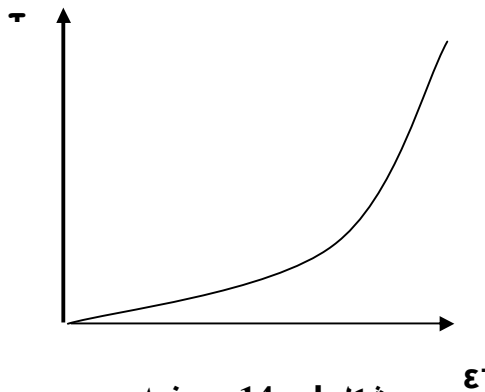
شكل 1 - 12  
ريوغرام المائع شبه البلاستيكي.



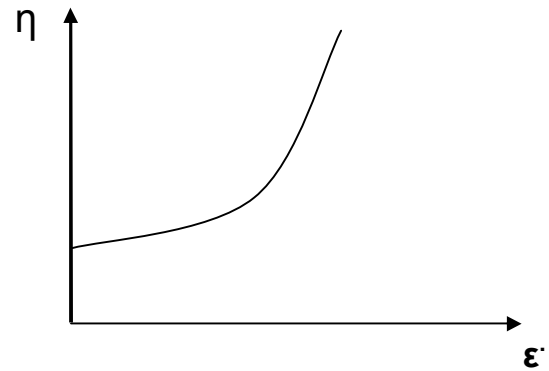
شكل 1 - 13 بيان  $\eta = f(\epsiloṅ)$  للمائع شبه البلاستيكي.

أما المائع المكنث فيمتاز بزيادة لزوجته بزيادة إجهاد القص أو بزيادة سرعة التشوه (شكل I-14) .  
و تصرف هذا النوع من المائع قليل الحدوث و يخص الرمال المبللة و المكبوسة و المحاليل شديدة التركيز و الملاحظ أن البعض من هذه المواد يزيد حجمها تحت تأثير الإجهاد ( يحدث تكثيف) نتيجة أسباب عديدة مثل زيادة حجم الفراغ بين الجزيئات [21].  
و يتعلق إجهاد القص بتغير سرعة القص وفقا للعلاقة:

$$\eta = \tau / \epsiloṅ^n \quad (I-24) \quad \text{مع } n > 1$$

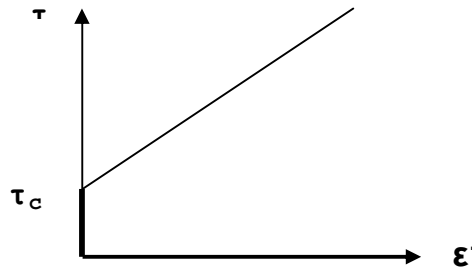


شكل 1 - 14 ريوغرام المائع المكنث.



شكل 1 - 15 بيان  $\eta = f(\epsiloṅ)$  للمائع المكنث.

بالنسبة للمائع البلاستيكي فيمتاز بقيمة معينة لاجهاد القص  $\tau_c$  و يستحيل سيولة المائع بإجهاد أقل من  $\tau_c$  نظرا للزوجة الكبيرة و التي تنقص بتطبيق إجهاد قص أكبر من  $\tau_c$ . و يمثل شكل 16-1 ريوغرام المائع البلاستيكي. و يمكن تفسير هذا التصرف كما يلي: عند السكون، من دون تطبيق إجهاد، للمائع بنية متماسكة و يمثل إجهاد القص  $\tau_c$  الطاقة اللازمة لتشثيت هذه البنية. و من أجل  $\tau > \tau_c$ ، تسهل سيولة المائع تحت تأثير إجهاد مساو  $(\tau - \tau_c)$  [21].



شكل 16-1 ريوغرام المائع البلاستيكي.

يصنف المائع البلاستيكي إلى صنفين:

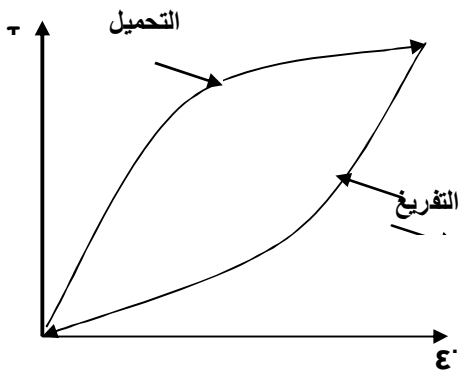
- المائع البلاستيكي المثالي ( مائع بنغهام )
- مائع كاسون

#### • المائع المتميع

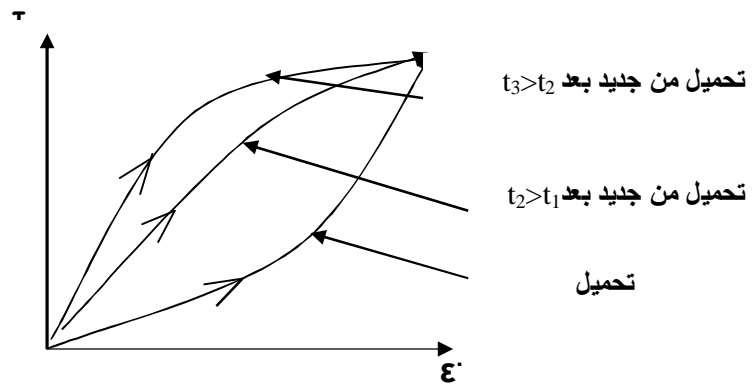
في الغالب، يتعلق تصرف المائع غير النيوتني بالزمن لأن التغيرات البنيوية ليست لحظية. الأمر الذي يؤدي إلى ظواهر مختلفة عند رسم الريوغرام من بينها ظاهرة التخلفية [21].

تحدث ظاهرة التخلفية عندما تبقى الإجهادات المطبقة منذ وقت قصير تغير سيولة المائع بعد زوالها. و عندما يعود المائع إلى حالته الابتدائية أو الأولى يسمى متميعا.

و يمكننا توضيح ذلك عن طريق الريوغرام الذي يوضح دورة التخلفية: نرسم الريوغرام  $\tau = f(\epsilon)$  (شكل 1-17) و ذلك بزيادة ثم بنقصان  $\epsilon$  على التوالي حتى نتمكن للعودة إلى القيمة الابتدائية فنحقق ما يسمى بـ "التحميل" و "التفريغ" و تتغير البنية عند التحميل بمعنى يتغير تصرف المائع و يسمح التفريغ على الحصول على مائع بلزوجة أقل . فعند تطبيق سرعات قص مرتفعة نسبيا خلال أزمنة طويلة نسبيا نحصل على البيان التالي [21]:



شكل 1- 17 ريوغرام دورة التخلفية



شكل 1- 18.

في بعض الحالات، بعد دورة التحميل و التفريغ، لو نترك المائع ساكنا لوقت طويلا نسبيا يمكن أن نلاحظ أن البنية تنتظم مرة أخرى و لو نعاود التحميل نحصل من جديد على ريوغرام التحميل. و بتوالي التحميل، و من أجل زمن سكون  $t_3 > t_2$  يسترجع المائع سلوكه الريولوجي الابتدائي أي قبل أي تحميل. في هذه الحالة، نقول أن المائع أصبح متميعا ( شكل 1-18).

نقول أن المائع متميع إذا نقصت لزوجته مع ثبوت سرعة قصه خلال الزمن بشرط أن تكون الظاهرة عكوسة. و يخص التصرف المتميع الأجسام المائعة و البلاستيكية و بشكل أقل المائع المكثف [21].



## 6-1 تحضير القطع الخزفية للدراسة الريولوجية

### 1-6-1 تحضير المادة الخزفية

يحتوي المخطط العام لتحضير المادة الخزفية على مراحل عدة كما هو موضح في الشكل 19-1 [22].

#### 1-1-6-1 تركيب المادة الخزفية

تستعمل عادة طريقتان لتركيب المواد الأولية

##### ■ التركيب في الحالة الجافة

تتم بخلط المواد الأولية و هي جافة و سحقها ثم إخضاعها لمعالجة حرارية " الكلسنة" إن استدعت الضرورة [22].

##### ■ التركيب بطرق كيميائية

تحت الضغط الجوي العادي، يتم تحضير الرواسب انطلاقا من محاليل متجانسة ثم إخضاعها لمعالجة حرارية " الكلسنة" إن استدعت الضرورة.

#### 2-1-6-1 السحق

تتطلب المواد الأولية الصلبة (الرمل و الألومين و...) سحقا جافا أو رطبا.

#### 3-1-6-1 التجفيف

في حالة التجفيف الرطب، يستوجب تجفيف المادة المسحوقة.

#### 4-1-6-1 التشكيل ( القولية )

يتم تشكيل العينات باستعمال الكبس وحيد المحور أو الكبس التضاعطي [22].

### 1-6-5 التلييد

عند التسخين، تتمنن القطعة الخزفية محافظة على شكلها نتيجة لتناقص ثم إمكانية انعدام في مساميتها. من أجل المحافظة على حالتها الميكانيكية، لا يمكن للمادة، خلال المعالجة الحرارية، الوصول إلى درجة الانصهار. و بالتالي، يمكن تعريف التلييد بالتكثيف، تحت تأثير الحرارة، لوسط مشتمت غير منصهر بشكل تام. و يرافق هذا التكثيف زيادة في الكتلة الحجمية نتيجة لتقلص حجمي [22].

#### - التلييد الطبيعي

يتمثل التلييد الطبيعي في عملية تسخين عند درجة حرارة مرتفعة للمسحوق المضغوط و يتميز بارتفاع نسبة الإضافات المساعدة على التلييد و محافظة المادة الملبدة على نسبة معتبرة من الفراغات.

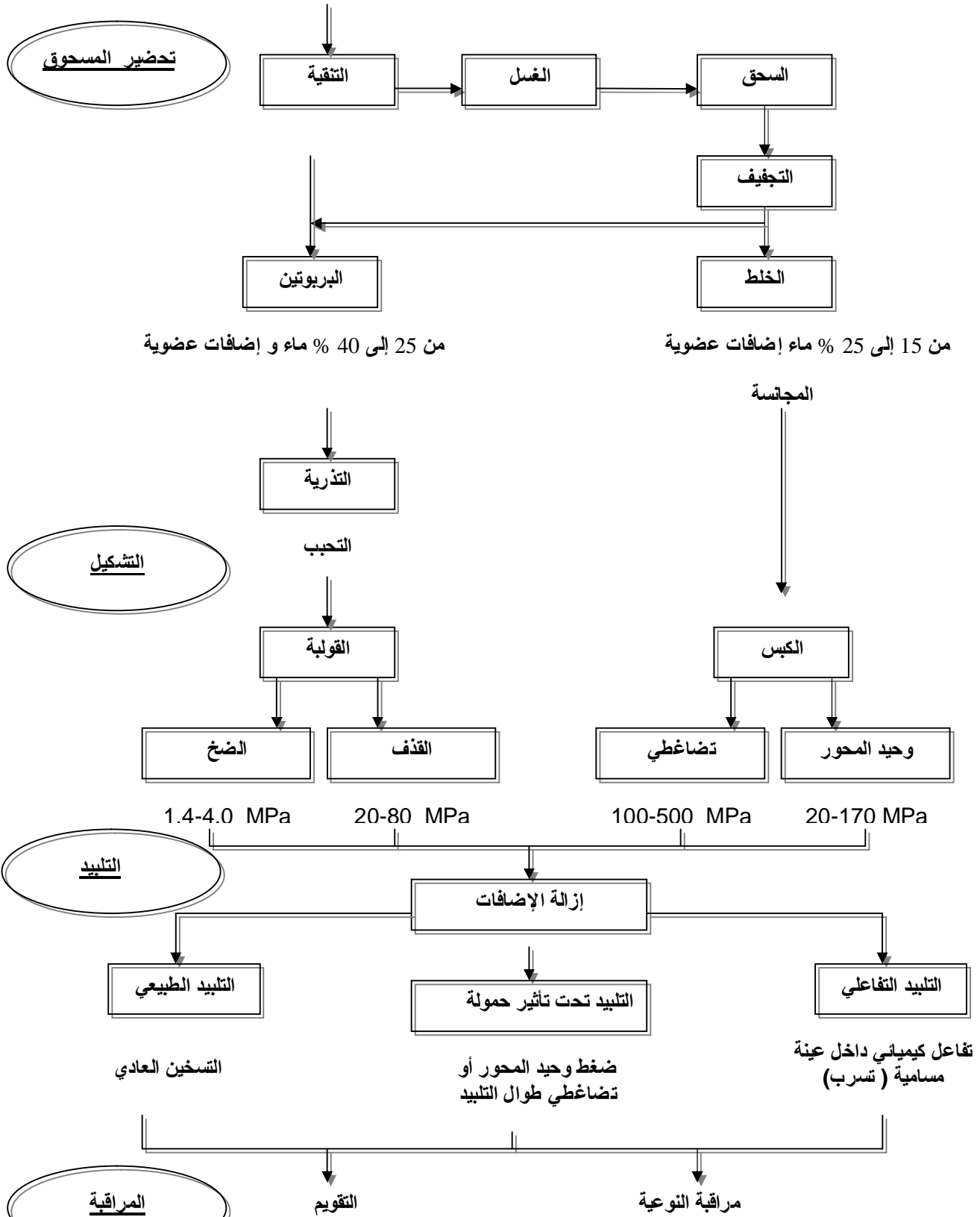
#### - التلييد تحت تأثير حمولة

يتميز التلييد تحت تأثير التقل بنسبة فراغات معدومة.

#### - التلييد التفاعلي

ينتج التلييد التفاعلي عن التفاعلات الكيميائية التي تحدث داخل العينة المسامية عند درجات حرارة معينة. و يتميز هذا النوع بوجود نسبة معتبرة من الفراغات.

المواد الأولية



شكل 1- 19 [22] مخطط عام  
لتحضير البورسلان





الأدوات اللازمة



ملء القالب بالبروتين



ترك البروتين للتمسك



إفراغ القالب



ترك القالب مقلوب مدة ساعة



فتح القالب و أخذ القطعة



ترك القطعة للتجفيف



التخلص من الأجزاء الزائدة



مسح القطعة بإسفنجة مبللة

شكل 1- 20 مراحل تحضير المادة الخزفية انطلاقاً من البروتين [12].

2-6-1 تحضير المادة الخزفية للدراسة الريولوجية

من أجل القيام بالدراسة الريولوجية، تحضر عادة المادة الخزفية بطريقتين:  
البربوتين و العجينة.

### 1-2-6-1 البربوتين

تعرف البربوتين بخليط من المواد الطينية و المواد الأساسية " مثل الرمل" و المواد المذيبة " مثل الفالدسبات" و الماء. و بصورة عامة، يمكن أن نطلق لفظ بربوتين على أي خليط من المواد الطينية و الماء.

و تتميز البربوتين بمستخرجها الجاف و يمثل النسبة المئوية للمادة الجافة و كثافتها وهي نسبة الكتلة إلى الحجم.

يمثل الشكل 1-20 مراحل تحضير المادة الخزفية انطلاقاً من البربوتين [12].

### 1-1-2-6-1 مميزات بربوتين الصب

#### أ) الكثافة

تبين الكثافة كمية المادة الصلبة و الماء المضاف. كلما زادت كثافة البربوتين كلما حوت على كميات قليلة من الماء، الأمر الذي يبطل تشبع القوالب المستعملة [12].

نورد بعض القيم للكثافة لبعض المواد:

البورسلان 1.720-1.750

الخزف الكلسي 1.750-1.780

الخزف الفالدسباتي 1.800-1.820

تعرف الكثافة بنسبة كتلة لتر واحد من البربوتين مقارنة بلتر واحد من الماء.

#### ب) كمية الماء المستعمل

يجب أن تكون الأقل ما يمكن من أجل توافق جيد بين تشبع القوالب و الكثافة و اللزوجة و التميع [12]. بالنسبة للبورسلان ذو كثافة مساوية 1.750، تتراوح كمية الماء المضافة ما بين 40 g إلى

42 g بالنسبة لـ 100 g من المادة الصلبة.

#### ج) اللزوجة الظاهرية

تصف اللزوجة خاصة صب البروتين الذي يسمح بسيولة كافية للبروتين من أجل ملء صحيح و كامل للقالب في فترة زمنية قصيرة. ويتم استعمال لفظ اللزوجة الظاهرية لتغير البروتين و تصلبها بمجرد توقف المزج. لهذا السبب، يجب القيام بقياس لزوجتها الظاهرية مباشرة بعد توقف المزج [12].

#### د) التميع

تظهر كلمة التميع السلوك شبه البلاستيكي للبروتين أي قابليتها للتجمد عند السكون. و يمثل التميع خاصية هامة لأنه يعرف بشكل كبير نوعية الصب. و يتم قياس التميع بعد فترة سكون معينة للتمكن من تحديد حالة الجمود.

#### هـ) المشتتات

تتمثل أساسا في أملاح الصوديوم و تستعمل لضمان pH الوسط المائي للبروتين. و تتراوح الميوعة المتلى للبروتين ما بين pH= 9 و pH=10 حيث تبدأ في الظهور عند pH=7 . و من أكثر المشتتات استعمالا سيليكات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) و كاربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

#### - كاربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

يتمثل في مسحوق أبيض ذو وزن مولي يقدر بـ 105.99 g . و هو قليل الانحلال في الماء البارد و يستعمل بكميات قليلة ( 0.04-0.10 % ) من المادة الصلبة المشتتة من أجل التحكم في التميع. كما أنه يعطى صلابة معينة للبروتين عند السكون. و عند تحضير السائل المعلق، يتم إضافته كاملا في البداية بعد أن تم تحليله في الماء الساخن ( 50-60°C ).

#### - سيليكات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

يتمثل في سائل نصف شفاف لا لون له. و تقدر كثافته بـ 37-38 °Baumé أي ما يوافق 1.3448-1.3574 بالنسبة للماء. و يتميز بتمييعه السريع للبروتين في حين يقلل من ظهور التميع عند استعماله بمفرده. و تتراوح كمياته المستعملة ما بين 0.20-0.60 % وزنا من المادة الصلبة و يتم إضافة 50-75 % وزنا من سيليكات الصوديوم مع كاربونات الصوديوم في البداية على أن يضاف الباقي شيئا فشيئا.

## 2-1-2-6-1 العوامل المؤثرة في البروتين

### (أ) درجة الحرارة

عند تحضير البروتين، بسبب الكمية القليلة المستعملة من الماء فيؤدي مزج المواد بسرعة إلى زيادة في الحرارة و يمكن أن يعطي قياس لزوجة بروتين ساخنة قيما خاطئة. في العموم، تزداد القيم المأخوذة للزوجة إلى غاية  $35-40^{\circ}\text{C}$  مع برودة البروتين [12].

### (ب) الزمن

في الغالب، نلاحظ أن مميزات البروتين المحضرة سلفا تتغير رغم تركها تحت تأثير رج متواصل. و هذا الأمر لا يحتمل إرجاعه إلى تأثير الحرارة أثناء المزج فقط ولكن أيضا إلى احتمال كبر بطيء لجزيئات الكاولان ذات التكديس الوريقي الذي أنقص من فاعلية المشتتات. لهذا السبب، لا يمثل زمن المزج زمن التحضير فقط و إنما أيضا الزمن اللازم لاستقرار الخصائص شبه البلاستيكية للبروتين و الذي يتراوح من عدة ساعات إلى يوم أو اثنين. و يتعلق هذا الزمن بمدى رطوبة المواد الأولية أثناء التحضير.

### (ج) المشتتات

لا تكون المشتتات فعالة إلا بمزجها مزجا جيدا و تحليلها في الماء [12].

### (د) الماء

من أجل الحصول على لزوجة ظاهرية جيدة، يستحسن استعمال الماء الخالي أو الحاوي كميات قليلة من كربونات الكالسيوم و المغنزيوم [12].

## 2-2-6-1 العجينة



الفصل الأول  
الجانب النظري

تتتركب أساسا المواد الخزفية السيليكاتية مثل: القرميد و ألواح الزجاج و البورسلان و الخزف المزخرف و الصلصال الرملي و بعض المواد المقاومة للحرارة من مواد أولية طينية كما يوضحه الجدول (11-1) .

جدول (11-1) تركيب مزيج المواد الأولية المستعملة في صناعة الخزفيات [23].

المادة	درجة الحرارة (°C)	الكاولان	الطين المقاوم للحرارة	الطين الكاوليني الأبيض	الطين الكاوليني	الطين و الصلصال الرملي	الأجر
المواد المقاومة للحرارة	1400-1600	50-90					10-50
البورسلان	1300-1400	30-50					
زجاج النوافذ	1000-1250				40-80		
الأدوات الصحية	1200-1280				10-30	10-30	20-50

يعطي مزيج المادة المكونة من الطين و الماء عجينة بلاستيكية، لينة و سهلة التشكيل تنقلص بصورة كبيرة أثناء التجفيف و التليد. و للحد من آثار التقلص، تضاف غالبا مواد غير بلاستيكية للعجينة التي تحسن من مقاومتها الميكانيكية و من بين هذه المواد: الرمل و بعض الكاربونات... الخ. يختلف تركيب العجائن و في العموم، تتكون من:

- الطين الكاوليني المتكون من أكثر من 50% من الكاولينيت.
- إلى غاية 25% وزنا من الكوارتز.
- الفالدسبات الألكيني و مجموعة البيت/ميكا بنسب تصل إلى 25% وزنا.
- السمكتيت و الهالويسيت التي تحسن الخصائص الريولوجية للعجينة بنسب تصل 5% وزنا.
- مواد عضوية تسهل التشكيل.
- مواد ملونة.

## 7-1 الطرق المستعملة للدراسة العملية

### 1-7-1 انعراج أشعة X

يعتبر انعراج أشعة X إحدى التقنيات الأكثر استعمالاً و انتشاراً للكشف عن المادة المدروسة. فيمكن دراسة أي جسم متبلور بالأشعة السينية حيث ينعرج شعاع X على مجموعة مستويات بلورية حسب قانون براغ.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-25)$$

$\lambda$ : طول موجة المنبع

d: البعد بين مستويين متوازيين متعاقبين من الشبكة البلورية

$\theta$ : الزاوية المحصورة بين الشعاع النافذ و شبكة المستويات

n: رتبة الإنعراج

### 1-7-2 تحليل التمدد الحراري

يؤدي تسخين المادة إلى ازدياد طاقتها الداخلية بسبب التحريض الحراري. و تتعلق الأبعاد المتوسطة ما بين الذرات بالحرارة عن طريق معامل تناسب و هو معامل التمدد. في العموم، يسمح قياس تمدد المادة بتعيين التمدد الخطي. فمن أجل كل درجة حرارة يمكننا تعيين معاملات تمدد خطية و حجمية حسب العلاقة التالية:

$$\alpha_L = dL / LdT \quad (1-25)$$

$$\alpha_V = dV / VdV \quad (1-26)$$

يعين L و V على الترتيب الطول و الحجم.

يمكن للتصرف الحراري التميز بالقيم التي يأخذها معامل التمدد بين درجتي حرارة معطاة أو بمعامل التمدد الحقيقي عند درجة حرارة معطاة ( عندما تتقارب درجتي الحرارة ) [24]. من جهة أخرى، يمكن أن تنمو بنية بعض المواد مع الحرارة نتيجة لتعدد أشكالها و تحولات من الدرجة الثانية و تفاعلات ثابتة.

### 1-7-3 طريقة قياس نسبة الحبيبات

يمثل قياس نسبة الحبيبات دراسة توزع أبعاد الجزيئات لمادة معينة محضرة انطلاقاً من مساحيق ملبدة. لهذا السبب، تتعلق هذه الدراسة مباشرة بعمليتي السحق و المزج الجيدين. ففي حالة الخزفيات، تعطي دراسة قياس الحبيبات لمسحوق معين فكرة على طريقة تشكيل المادة و بنيتها المجهرية و بعض خصائصها النهائية ( المقاومة الميكانيكية مثلاً) [25، 26].

من أهم التقنيات المستعملة:

- الغريلة في وسط جاف أو رطب
- انعراج أشعة ليزر

#### 1-3-7-1 الغريلة

تعتبر الغريلة من أقدم طرق قياس نسبة الحبيبات و الأكثر استعمالاً نظراً لعدم كلفتها. و تتمثل في تمرير مسحوق من خلال غربال أو مجموعة غربال موضوعة عمودياً فوق بعضها البعض و أبعاد شبكاتها تتناقص من الأعلى نحو الأسفل و تتعرض إلى حركة اهتزازية يدوية أو آلية لمدة معينة فتتمر الجزيئات ذات الأبعاد الأقل من بعد الغربال و تسمى الجزيئات المارة و تبقى الجزيئات ذات أبعاد أكبر من بعد الغربال و تسمى الجزيئات الباقية. و بشكل غير منتظم، تتوزع الجزيئات في كل غربال ليتم وزنها لتعيين توزع الحبيبات [25، 26].

#### 1-1-3-7-1 الغرابل

تصنع الغرابل من أنسجة ذات شبكات مربعة أو صفائح حديدية ذات ثقوب دائرية.

#### 1-2-1-3-7-1 العوامل المؤثرة على الغريلة

نستطيع حصر العوامل المؤثرة في نتائج الغريلة في النقاط التالية [25، 26]:

- الغرابل: شكل الفتحات و انتظامها.
- المسحوق: الكمية و الحرارة و شكل الجزيئات.
- الوسط: درجة الحرارة و الضغط..
- الحركة الاهتزازية: المسار و السرعة و المدة.

#### 1-2-3-7-1 الترسيب

تعتبر طريقة الترسيب سواء كانت الناتجة عن الجاذبية أو عن قوة مركزية من أكثر الطرق شيوعاً. ويمكن استعمالها من أجل مساحيق أبعاد حبيباتها الصغرى تقارب 10-20 nm . وتعتمد أساساً على نظرية Stokes و تعتبر طريقة الترسيب الناتجة عن قوة مركزية لقرص المستعملة للكشف بانعراج أشعة X من أحسن الطرق المستعملة للمساحيق الخزفية [27] .

خلال هذا الفصل، نتطرق إلى المواد الأولية المستعملة و الأجهزة المستخدمة و الطرق التجريبية.

## II-1 المواد الأولية

أثناء إنجاز هذا البحث تم استعمال المواد الأولية التالية:

### II-1-1 الكاولان

تم استعمال نوعا محليا من الكاولان من الصنف DD3 و تم الحصول عليه من جبل دباغ بقالمة. و يمتاز بلونه الرمادي و كتلة حجمية قدرها  $2.53 \text{ g/cm}^3$  أي ما يعادل 97.3 % من الكثافة النظرية ( $2.6 \text{ g/cm}^3$ ).

لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية أن كل خطوط الانعراج تابعة لمركب الكاولان [28] و أعطى التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية النتائج الموضحة في الجدول II-1.

### جدول II-1 التحليل الكيميائي لكاولان جبل دباغ DD3.

TiO <sub>2</sub>	MnO	Cl	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	المكونات
0.06	0.89	0.01	0.28	0.95	0.80	0.34	35.5	37,77	% وزنا

### II-1-2 الكوارتز

تم استعمال مادة محلية متوفرة متمثلة في رمل الوادي. و لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية أنها متكونة أساسا من السيليس بشكل كوارتز. و أعطى التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية التركيب المئوي الكلي لمختلف مكونات الرمل [9].

يوضح الجدول II-2 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لرمل الوادي.

### جدول II-2 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لرمل الوادي.

TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	المكونات
0,12	0.09	0,78	0.26	6,48	4,57	0,91	86,68	% وزنا

### 3-1-II الفالدسبات

تم استعمال مادة محلية و هي فلدسبات عين بربار صيغتها  $Na_{0.61} Si_3O_8 K_{0.49}$  و كتلتها الحجمية  $2.53 \text{ g/cm}^3$ .

و أعطى التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية التركيب المئوي الكتلي لمختلف مكونات فلدسبات عين بربار. يوضح الجدول 3-II التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفالدسبات عين بربار.

### جدول 3-II التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفالدسبات عين بربار.

C	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	المكونات
0.034	0.48	0,11	آثار	>10.0	آثار	0,17	0,66	10.80	60.68	% وزنا

لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية وجود الأطوار الموضحة في الجدول 4-II.

### جدول 4-II الأطوار الموجودة في فالدسبات عين بربار.

الأطوار	% وزنا
الإليت	53,2
الكوارتز	39,6
الميكا	5,1
الأليت	2,1

## II-4 مواد مضافة " كلوريد الصوديوم "

تم استعمال كلوريد الصوديوم « NaCl » كمشتت لتحضير البربوتين.

## II-2 الأجهزة المستعملة

### II-2-1 السحق

تم استعمال نوعين من أجهزة السحق وهي:

➤ جهاز السحق KM 100

➤ جهاز السحق الميكانيكي من نوع RETSH

### II-2-2 جهاز التجفيف

لتجفيف المساحيق، استعمل جهاز من نوع MEMMERT تصل درجة حرارته القصوى إلى 300°C .

### II-2-3 الفرن

تم استعمال نوعين من الأفران وهي:

- فرن من نوع F.LLIMANFREDI بسرعة تسخين تقدر بـ  $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .
- فرن من نوع VESTAR بسرعة تسخين تقدر بـ  $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

#### II-2-4 جهاز حيود الأشعة السينية

يستعمل هذا الجهاز لمعرفة الأطوار البلورية للمواد المراد دراستها و الأطوار الناتجة عن عملية التبليد. و تم استعمال جهاز حيود الأشعة السينية من نوع PHILIPS W 1130/90 بمهبط من نحاس ذو طول موجي مساو  $1.542 \text{ \AA}$  و مرشح من النيكل و فرق جهد يقدر بـ  $30 \text{ kV}$  و شدة تيار تقدر بـ  $10 \text{ mA}$ . و قد تم تحليل نتائج حيود الأشعة السينية بواسطة بطاقات ASTM.

#### II-2-5 الميزان الحساس

لقياس كتلة المساحيق و كتلة العينات الملبدة، تم استعمال ميزانا من نوع METTLER.H5 و تصل دقة قياسه إلى  $0.001 \text{ mg}$ .

#### II-2-6 البالمر

استعمل البالمر لقياس أبعاد العينات الملبدة و تصل دقة قياسه إلى  $10 \mu\text{m}$ .

#### II-2-7 جهاز قياس مقاومة الشد

تم استعمال ضاغطة هيدروستاتيكية من نوع SEIDNER D7940 RIEDINGEN تصل دقة قياسه إلى  $0.04 \text{ kN}$ .

#### II-2-8 جهاز قياس السعة



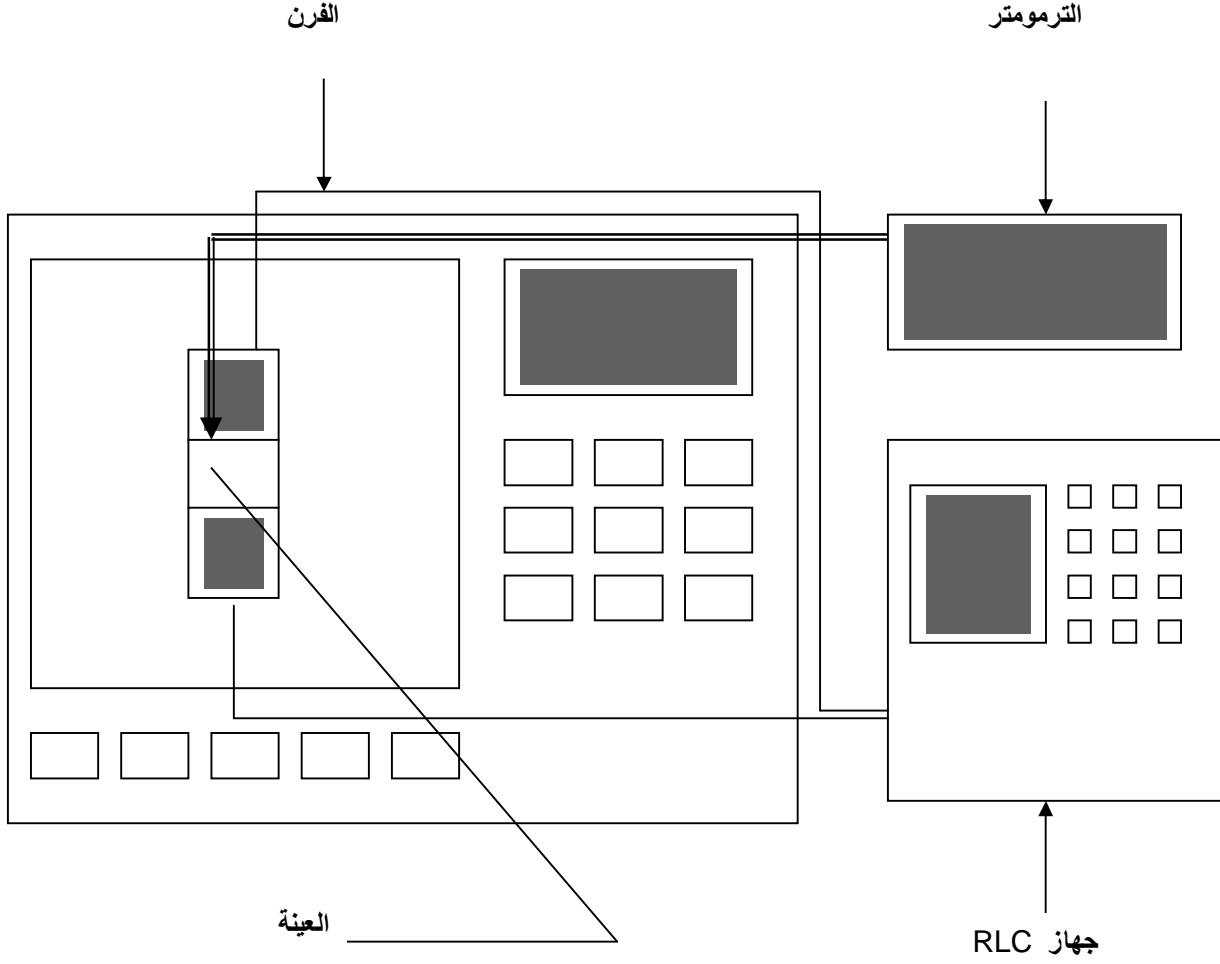
لقياس زاوية فقدان العازلية و السعة و بالتالي ثابت العزل النسبي، تم استعمال جهازا قياس السعة RCL METER عند تردد قدره 1 KHz . و لقياس ثابت العزل النسبي و زاوية فقدان العازلية في المجال الحراري  $20-190^{\circ}\text{C}$  فقد تم استعمال فرنا تصل درجة حرارته القصوى إلى  $600^{\circ}\text{C}$  و ملحقا بمبرمج لتشغيله للتحكم بسرعة تسخينه التي تتراوح ما بين  $5$  و  $20^{\circ}\text{C}$ .

## II-2-9 جهاز قياس اللزوجة

لقياس اللزوجة الظاهرية، تم استعمال جهاز Fungileb .

## II-2-10 جهاز قياس المعامل الخطي للتمدد الحراري

تم استعمال جهازا من نوع NETZSCH DIL 402C لقياس التغير النسبي  $dL/Lo$  بدلالة درجات الحرارة لعينة ملبدة عند  $1200^{\circ}\text{C}$  طولها  $L=8,13\text{ mm}$  سخنت لغاية  $1000^{\circ}\text{C}$  بسرعة  $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

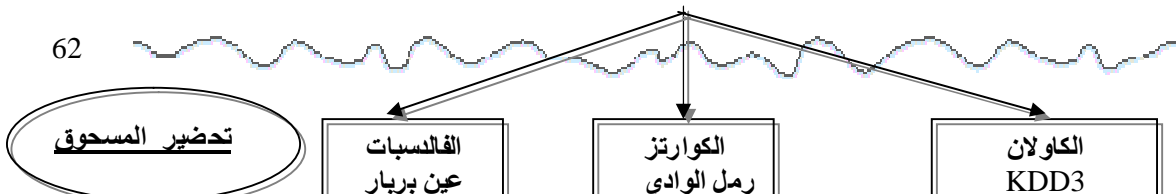


شكل 1-11 المخطط التركيبي المستعمل لقياس العازلية و زاوية فقدان العازلية.

### 3-11 تحضير المادة المدروسة

لتحضير المادة المدروسة، تم اتباع المخطط التالي (شكل 2-11) :

المواد الأولية



\_\_\_\_ الطريقة الأولى  
..... الطريقة الثانية

لتحضير المادة المراد دراستها اتبعنا طريقتين:

#### - الطريقة الأولى

لتحضير المادة المراد دراستها، تم استعمال المواد الأولية المحلية التالية:

- كاوان DD3 المستخرج من جبل دباغ بقالمة.
- فالديسبات بوتاسي المستخرج من جبل عين بربار.
- كوارتز ( رمل ) الوادي.

من أجل سحق الكاوان، تم استعمال طاحونة القهوة نظرا لمردودها الجيد و قدرتها الكبيرة على التفطيت. و لقد أثبت بالتجربة نجاعة هذا النوع من السحق حيث تساوت الكثافة الحجمية لعينتين من الكاوان لبدنا عند نفس درجة الحرارة إحداهما سحقت باستعمال طاحونة القهوة و الأخرى تم سحقها لمدة 17 ساعة ميكانيكيا باستعمال كريات الألمين [10]. و بالنسبة لطاحونة قهوة في حالة جيدة (1000 دورة للدقيقة) ، يمكن سحق ما يقارب 10 g لمدة دقيقتين.

من أجل سحق الفالديسبات و الرمل، تم استعمال جهاز السحق KM 100 حيث قمنا بسحق رطب لمدة 4 ساعات بالنسبة للرمل و ساعة واحدة بالنسبة للفالديسبات. و يسمح استعمال هذا الجهاز بالحصول على مساحيق أبعاد جزيئاتها  $20 \mu m >$  [29].

من أجل مجانسة المادة المدروسة بتركيبها 37% كاوان، 35% فالديسبات و 28% كوارتز تم استعمال جهاز سحق ميكانيكي. و كان السحق رطبا حيث تمثل المادة الصلبة عشر (10/1) كمية الماء مع إضافة كريات الألمين كوسيط مساعد للسحق و قد تم سحق المزيج لمدة 5 ساعات.

بعد الانتهاء من السحق، يتم تجفيف المادة المسحوقة عند درجة حرارة  $200^{\circ}C$  لمدة ساعتين. بعد ذلك و باستعمال ضاغطة ميكانيكية و بتطبيق الضغط المقدر بـ 75 MPa و هي القيمة العظمى التي أمكن تطبيقها دون حدوث أي تشققات، قمنا بتشكيل العينات في الحالة الصلبة بواسطة قالب متكون من قسم متحرك يتم رفعه من أجل إخراج عينة مقولبة قطرها 13 mm و سمكها يتراوح ما بين 1 إلى 2 mm .

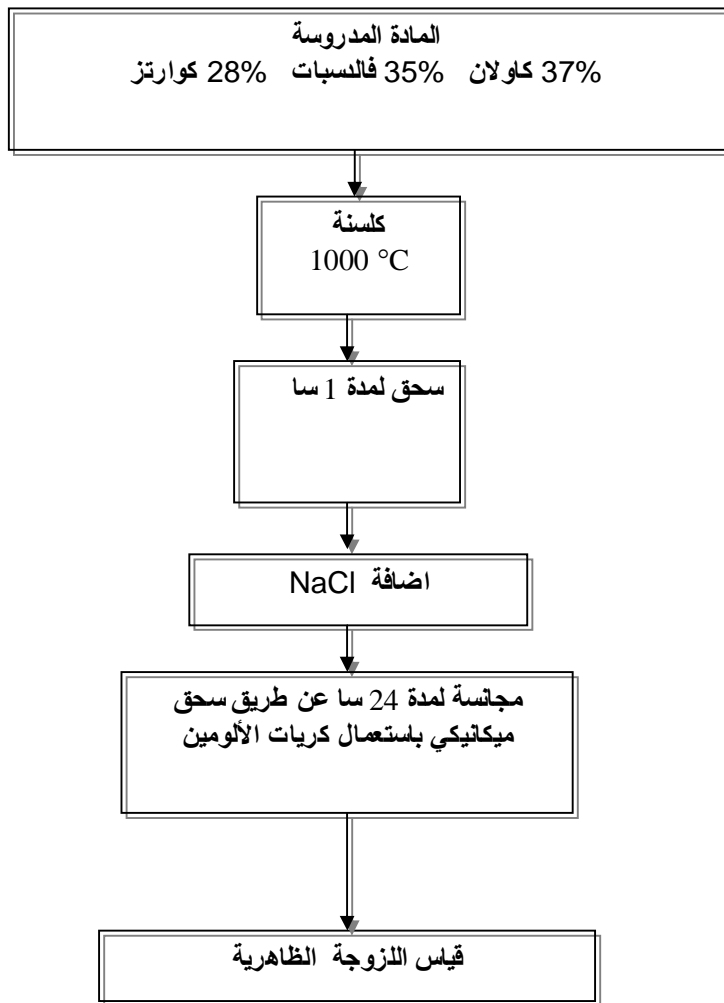
في الأخير، تم تلييد العينات عند درجات حرارة مختلفة بسرعة تسخين تقدر بـ  $5^{\circ}C/mn$  .

- الطريقة الثانية

تم اتباع نفس خطوات الطريقة الأولى و قبل القيام بالسحق لجأنا إلى كلسنة المادة المحضرة عند درجة حرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات [10] ثم قمنا بالمجانسة لمدة 5 ساعات.

II-4 تحضير البروتين

لتحضير البروتين، تم اتباع الخطوات المدونة في المخطط التالي:



شكل II-3 طريقة تحضير البروتين المدروسة.

لتحضير البروتين المدروسة المحضرة انطلاقاً من المادة المدروسة ذات التركيبة ( 37% كاويان و 35% فالديسات و 28% كوارتز ) قمنا بتحضير كمية مناسبة. في بادئ الأمر، و من أجل التخلص من كل المواد العضوية و الطيارة قمنا بالكلسنة عند درجة حرارة 1000°C لمدة 6 ساعات [10]. و تسمح الكلسنة بالتخلص من الآثار الناتجة عن تحولات الكوارتز و زوال الماء من الكاويان و اللذين يرافقهما غالباً ظهور بعض العيوب و التي تتمثل في تشققات ( في حالة الكوارتز) أو فقاعات ( في حالة زوال الماء من الكاويان و الذي يتبخر عند درجة حرارة 520°C) [30].

بعد الكلسنة، قمنا بسحق المادة باستعمال جهاز KM100 لمدة ساعة كاملة من أجل تفتيتها. من أجل تحضير البروتين، قمنا بتحضير محلولاً معلقاً يتكون من المادة الصلبة و الماء المقطر والمشتت.

تجريبياً، يستحسن أن تحوي البروتين نسبة تفوق بقليل 50% وزناً من المادة الصلبة لأن احتوائها على نسب عالية قد يتسبب في نقصان المسافة ما بين الجزيئات و تداخل الطبقات السطحية المشحونة كهربائياً و بالتالي يؤثر على استقرار البروتين [17]. ومن هذا المنطلق، قمنا باختيار نسبة 60% وزناً من المادة الصلبة .

و من أجل زيادة ميوعة البروتين المحضرة قمنا بإضافة بنسب مختلفة تقدر بـ 1% و 2% و 3% وزناً من المشتت NaCl و تساعد القلويات (  $Na^+$  ,  $NH^+$  ,  $Li^+$  ) على الاستقرار الإلكترونيستاتيكي للبروتين و تقوم بثلاث مهام رئيسية و هي :

- زيادة في القيمة المطلقة لكمون السطح.
  - تعادل الشوارد الموجبة المترسبة ( $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,...) و الناتجة عن تحلل المواد الطينية.
  - زيادة قوى التنافر .
- من أجل الحصول على قوى تنافر مؤثرة على نطاق واسع، يجب الأخذ بعين الاعتبار بعد الشاردة الموجبة المميهة للقلويات و شحنتها [31].
- يوضح جدول II-5 أنصاف أقطار شوارد بعض القلويات و أبعاد شواردها المميهة .

جدول II-5 أنصاف أقطار شوارد بعض القلويات و أبعاد الشوارد المميهة [31].

البعد/الشحنة	بعد الشاردة المميهة	عدد جزيئات الماء	نصف القطر ( $A^0$ )	الشاردة
7,3	7,3	14	0,78	Li <sup>+</sup>
5,6	5,6	10	0,98	Na <sup>+</sup>
3,8	3,8	6	1,33	K <sup>+</sup>
--	--	3	1,43	NH <sup>+</sup>
5,4	10,8	22	0,78	Mg <sup>++</sup>
4,8	9,6	20	1,06	Ca <sup>++</sup>

حسب هذا الجدول، نلاحظ أن النسبة البعد/الشحنة كبيرة في حالتي Li، Na و لهذا السبب يفضل استعمالهما.

بعد خلط البروتين المحضرة لمدة 24 ساعة، تم تعريضها لحركة اهتزازية لمدة معينة زمنية من أجل ضمان الحصول على بروتين متجانسة. و في الأخير تم قياس اللزوجة الظاهرية .

## II-5 دراسة أبعاد الجزيئات

في محاولة منا للتعرف على أبعاد المادة المدروسة من أجل استعمالها في تحضير البروتين قمنا باستعمال تقنيتي قياس أبعاد الحبيبات باستعمال الغربلة و الترسيب و قد قمنا بهذه القياسات في مخبر Fondasoil.

بالنسبة لتقنية قياس أبعاد الحبيبات، نستعمل سلسلة من الغرابل ذات فتحات أكبر أو تساوي  $80 \mu\text{m}$  و قد تم استعمال الغرابل ذات الفتحات التالية: 100، 31.50، 16، 12.50، 8، 5، 4، 2، 1، 0.40، 0.20، 0.10، 0.08 mm . بعد المرور من غربال، يتم وزن المادة المارة من خلاله. في الأخير، نقوم برسم على سلم لوغاريتمي النسبة المئوية لجزيئات المادة المدروسة بدلالة أبعاد جزيئاتها. في حالة مادتنا المدروسة لاحظنا مرور الوزن الكلي من خلال جميع الغرابل المستعملة. الأمر الذي جعلنا تلجأ إلى استعمال تقنية الترسيب و تتلخص في تشتيت المادة المراد دراستها في الماء الخاضع لحركة اهتزازية. ثم نقوم بأخذ القياسات بدلالة الزمن و على ارتفاع ثابت فنحصل على النسبة المئوية لتوزيع الجزيئات للكتلة الإجمالية للمادة المحضرة بدلالة أبعاد هذه الجزيئات.



نتطرق خلال هذا الفصل إلى عرض النتائج التي تم الحصول عليها خلال الدراسة التجريبية ثم قراءتها .

### III-1 الكتلة الحجمية الظاهرية

بعد التلييد، تقاس أبعاد العينات و كتلتها و تحسب الكتلة الحجمية حسب العلاقة التالية:

$$\rho = m/v \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{(III-1)}$$

يحسب الارتياب المطلق للكتلة الحجمية حسب العلاقة التالية:

$$\Delta\rho/\rho = \Delta m/m + \Delta v/v \quad \text{(III-2)}$$

$$\Delta\rho/\rho = \Delta m/m + \Delta h/h + 2\Delta d/d \quad \text{(III-3)}$$

$\Delta m = 0.001 \text{ g}$  الارتياب المطلق في الكتلة

$\Delta d = 0.001 \text{ cm}$  الارتياب المطلق في القطر

$\Delta h = 0.001 \text{ cm}$  الارتياب المطلق في الارتفاع

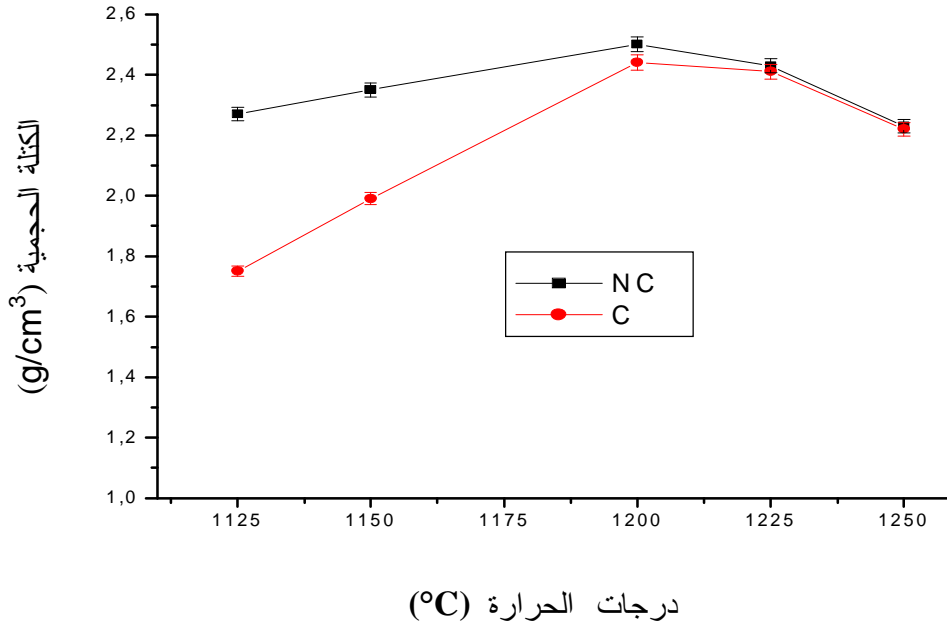
يمثل الجدول III-1 قيم الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجات الحرارة.

من أجل دراسة تكثيف العينات المكلسنة و غير المكلسنة، تم تلييد هذه العينات من  $1125^\circ\text{C}$  إلى غاية  $1250^\circ\text{C}$  ثم حساب الكتلة الحجمية الظاهرية. يوضح الشكل III-1 تغيرات الكتلة الحجمية بدلالة درجات الحرارة حيث يلاحظ تزايدها لتبلغ قيمتها القصوى التي تقدر بحوالي  $2.50 \text{ g/cm}^3$  عند  $1200^\circ\text{C}$  بالنسبة للعينات غير المكلسنة، أما العينات المكلسنة فقد قدرت كتلتها الحجمية عند نفس درجة الحرارة بـ  $2.44 \text{ g/cm}^3$  و تعتبر درجة حرارة  $1200^\circ\text{C}$  درجة حرارة التلييد الصناعية [32] و يمكن إرجاع هذا التزايد إلى آلية التلييد في حد ذاتها حيث تلتحم الحبيبات و تتناقص الفراغات. و بارتفاع درجات الحرارة تبدأ الكتلة الحجمية في التناقص و هو التصرف الاعتيادي لأنواع كثيرة من البورسلان. و تعتبر القيمة القصوى الحاصل عليها جيدة مقارنة بالكتلة الحجمية المتعارف عليها للبورسلان و التي تقدر بـ  $2.45 \text{ g/cm}^3$  [33].

في العادة يساعد تواجد الفالدسبات على تكون غازات تتبخر أثناء الكلسنة تاركة وراءها فراغات و تلعب هذه الفراغات دورا رئيسيا في تخفيض الكثافة الحجمية إضافة إلى إمكانية عدم ذوبان كل أو جزء من جزيئات الكوارتز الكبيرة [3]. و في اعتقادنا أن هذا الأمر جعل للكلسنة أثرا سلبيا في الكتلة الحجمية.

جدول III-1 الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجات الحرارة.

الكتلة الحجمية (g/cm <sup>3</sup> )		درجات الحرارة (°C)
عينات مكلسنة	عينات غير مكلسنة	
1.75±0.02	2.27±0.02	1125
1.99±0.02	2.35±0.02	1150
2.44±0.02	2.50±0.02	1200
2.41±0.02	2.43±0.02	1225
2.22±0.02	2.23±0.02	1250



شكل III-1 الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة.

حيث NC عينات غير مكلسنة و C عينات مكلسنة.

### III-2 التشوه الخطي النسبي

بعد التليد، يقاس التشوه الخطي النسبي حسب العلاقة التالية:

$$d_{\text{ابتدائي}} / d_{\text{نهائي}} - d_{\text{ابتدائي}} = \Delta d/d \quad (\text{III-4})$$

$d_{\text{ابتدائي}}$  القطر الابتدائي للعينة = 13 mm

$\Delta d$  التغير الحاصل في قطر العينة

يمثل الجدول III-2 قيم التشوه الخطي النسبي (%) بدلالة درجات الحرارة.

و يوضح شكل III-2 تزايد التشوه الخطي النسبي للعينات في مجال درجات الحرارة

1150°C-1200°C ليلعب قيمته القصوى عند درجة الحرارة 1200°C نتيجة لحدوث التليد

و ظهور الطور الزجاجي [30] ثم يعود للتناقص عند درجات الحرارة الأعلى من 1200°C نتيجة

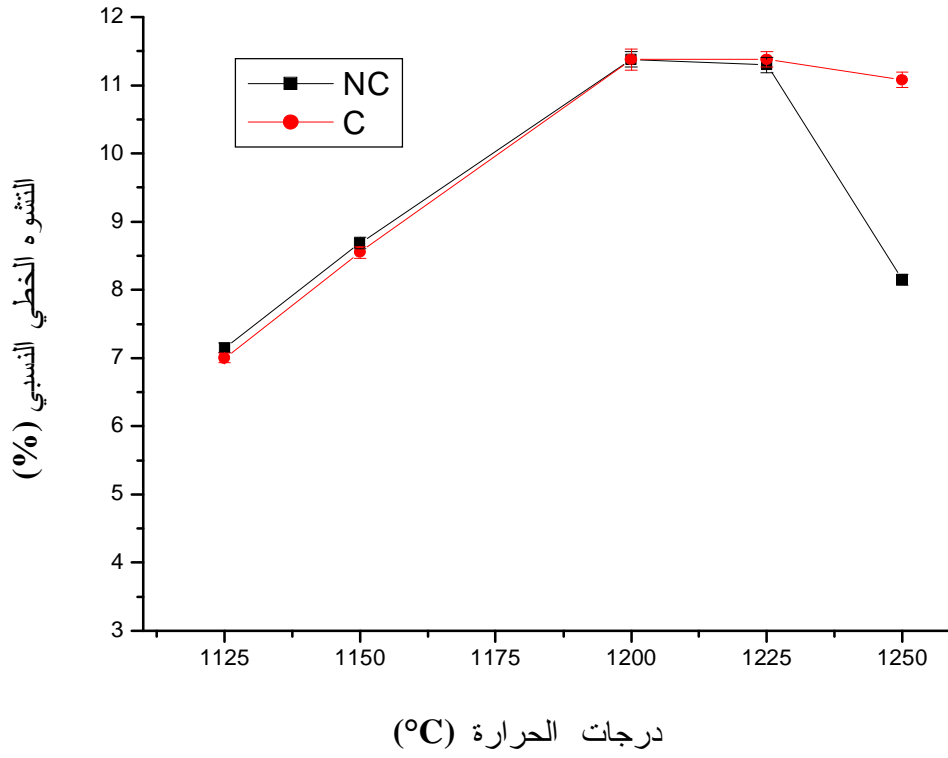
لحدوث تمدد في الطور الزجاجي مع ارتفاع درجات الحرارة [33].

و الملاحظ أن التقلص الحاصل % 11,38 بالنسبة للعينات يقارب التشوه المتعارف عليه بالنسبة

للبورسلان و الذي يقارب % 12 [33].

#### جدول III-2 التشوه الخطي النسبي (%) بدلالة درجات الحرارة.

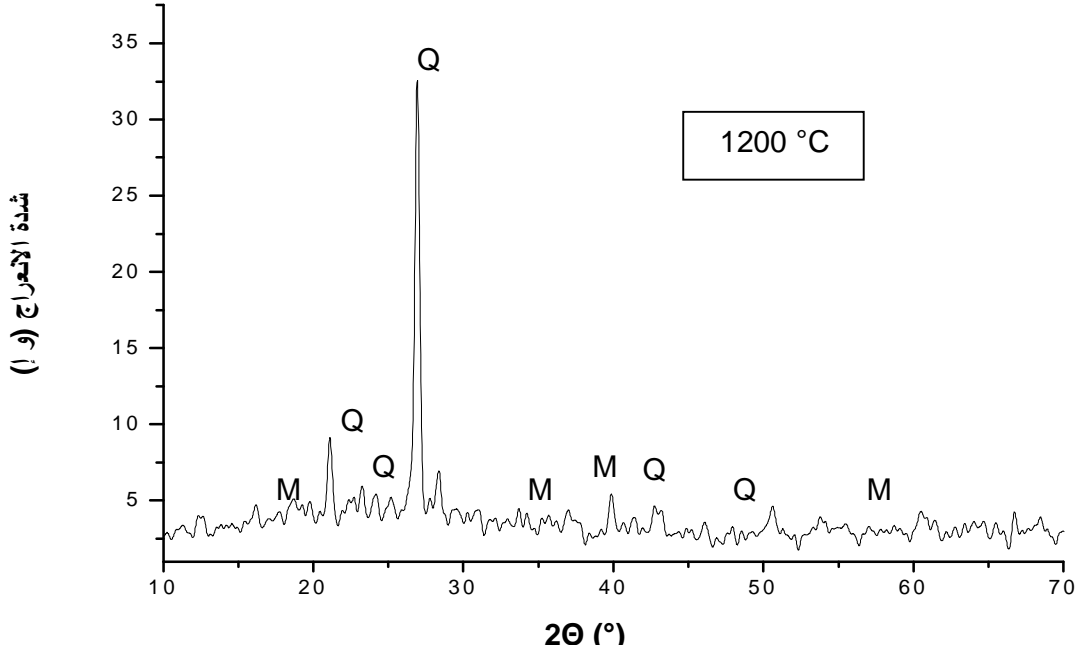
التشوه الخطي النسبي (%)		درجات الحرارة (°C)
عينات مكلسنة	عينات غير مكلسنة	
7.00±0.07	7.15±0.07	1125
8.55±0,09	8.69±0.09	1150
11.38±0.15	11.38±0.11	1200
11.38±0.15	11.30±0.11	1225
11.08±0.11	8.15±0.08	1250



شكل III-2 التشوه الخطي النسبي للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة.

حيث NC عينات غير مكلسنة C و عينات مكلسنة.

### III-3 التحولات الطورية



شكل III-3 طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين. حيث Q كوارتز و M ميليت.

من أجل التعرف على الأطوار البلورية المتكونة أثناء التليد، تم استعمال انعراج الأشعة السينية. و يوضح شكل III-3 طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين أن أهم الأطوار البلورية المتكونة هي: الكوارتز و الميليت و الطور الزجاجي.

لقد تمت دراسة التحولات الطورية للبورسلان من طرف عدد كبير من الباحثين:

[34](Klein1916)، [36-35](Lundin 1964)، [38،37](Schuller 1964,1982)،

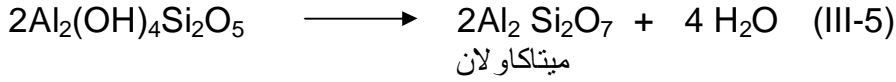
[39] ( Lee and Rainforth1994)، [40] ( Carty and Senapati 1998)

[42،41] (Iqbal and Lee 1999,2000)، [43] ( Ece and Nakagawa 2002)

[44] ( Braganca and Bergmann 2003).

و حسب الكثير من الباحثين، تتمثل هذه التحولات فيما يلي:

$550\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  تتحول الكاولنيت إلى ميتاكاولان حسب المعادلة التالية:



كاولينيت

عند 980°C تتحول الميثاكاولان إلى سبينال حسب المعادلة التالية:

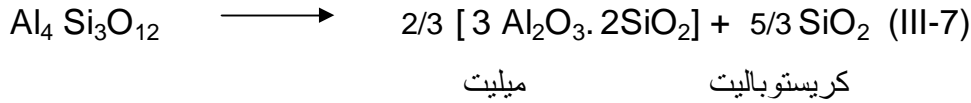


ميثاكاولان

عند 920°C يبدأ الفالدسبات في الذوبان [36] التي تعتبر درجة الذوبان منخفضة مقارنة بدرجة ذوبان الفالدسبات الاتكتيكي في بيان الأطوار ( الليست - الميليت - الكريستوباليت ) [40] نتيجة لتواجد الشوائب [36].

920-1000°C تتحول الميثاكاولان إلى سبينال مع ظهور السيليكا .

عند 1100°C تتحول السبينال إلى الميليت الأولى حسب المعادلة التالية:



سبينال

عند 1200°C يتكون الميليت الثانوي نتيجة لتفاعل ما بين الكاولان المتبقي و الفالدسبات المتبقي [40، 41، 42] الذي يحسن صلادة المادة [45]. و بالتالي، ينتج الميليت الأولى بجزئياته ذات الشكل المفصلي عن تحولات الكاولان أما الميليت الثانوي بجزئياته ذات الشكل المنتظم و أحادي المحور فينتج عن الفالدسبات و الكاولان المتبقين [46]. و بالتدرج، يتحول الميليت الأولى إلى ميليت ثانوي عن طريق التبلور. كما يلاحظ بداية تمازج تدريجي للفالدسبات و الكوارتز.

في العموم، فإن الأطوار الأساسية المتكونة عند تلييد عينات البورسلان هي: الميليت و الكوارتز و الطور الزجاجي بنسب صغيرة.

مما سبق، يمكننا تقسيم مراحل التلييد إلى ثلاثة [47]:

#### • المرحلة الأولى

في هذه المرحلة، يلاحظ تقلص خطي صغير ( شكل III-2) يرافقه صغر كبير في السطح النوعي [47] نتيجة تحلل الكاولان الذي يؤدي إلى ظهور طور غير بلوري ثم الميليت الأولى من جهة و بداية ذوبان الفالدسبات من جهة اخرى.

• المرحلة الوسطى

عند  $1200^{\circ}\text{C}$  ، يكون التلييد شبه تام نتيجة للذوبان التدريجي للفالدسبات و الكوارتز [47] أو نتيجة تكون سائل لزج يسهل التزجيج فيحدث التكتيف [48].

• المرحلة النهائية

تبدأ سرعة التلييد في التناقص حيث تبدأ الأطوار المتكونة في الاستقرار و يصبح التحول الوحيد هو تحلل ثم ترسب الميليت إضافة إلى تحلل الكوارتز في الطور السائل.

لا تؤثر عملية التلييد عند درجات حرارة أعلى من  $1200^{\circ}\text{C}$  بصورة جذرية في الأطوار المتكونة حيث يلاحظ فقط زيادة في تحلل الكوارتز إضافة إلى زيادة بسيطة في نسبة الميليت المتكون و نسبة الطور الزجاجي [47].

و يمكن تلخيص ما سبق كما يلي:

خلال تلييد عينات البورسلان، تحدث تحولات طورية كثيرة تؤدي إلى:  
أ) تحلل الكاولان.

ب) ذوبان جزئي للفالدسبات و الكوارتز .

ت) تكون و ترسيب الميليت.

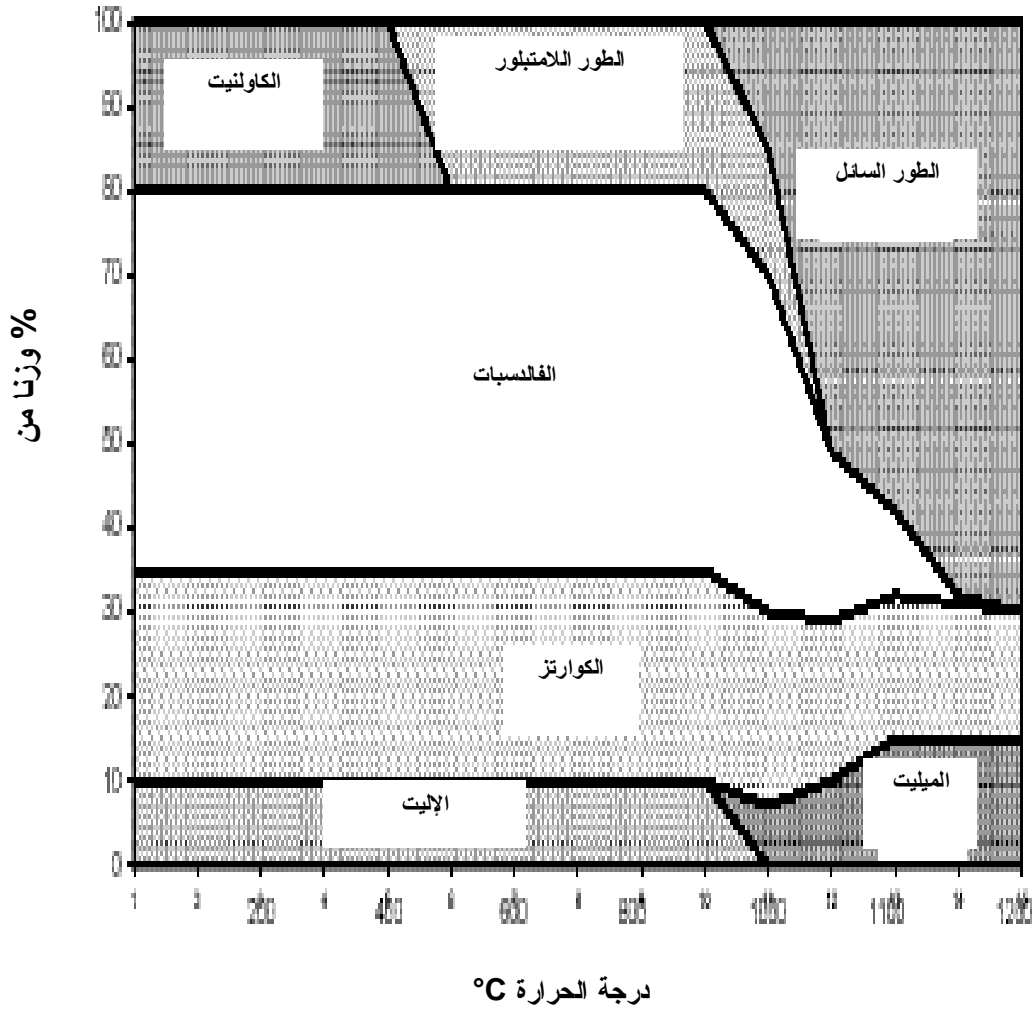
ث) تواصل تحلل الكوارتز في الطور السائل في غياب الفالدسبات.

يؤدي تحلل الكاولان عند درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  تقريبا إلى ظهور الطور اللامتبلور

(الميتاكاولان) ليتحول إلى ميليت و كوارتز الناتج عن الميتاكاولان أو ميليت و سائل غني بالعنصر

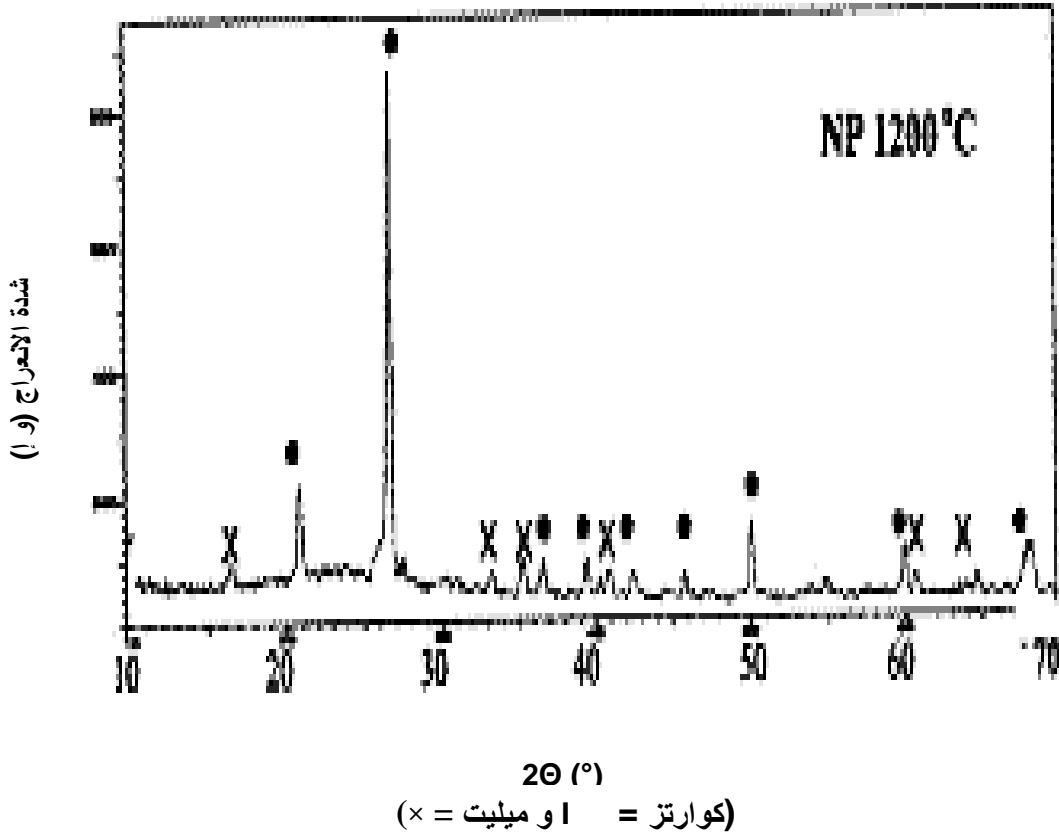
K (البوتاسيوم) الناتج عن الإليت.

و يوضح الشكل III- 4 مخططا للتحويلات الطورية الحادثة أثناء تلييد البورسلان.



شكل III- 4 مخططا للتحويلات الطورية الحادثة أثناء تلييد البورسلان [47].





شكل III-5 طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند 1200°C للبورسلان [49].

يمثل الشكل III-5 طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند 1200°C للبورسلان المدروس من طرف KAUSIK و SWAPAN [49] و هو مخطط شبيه إلى حد بعيد بطيف الانعراج الذي حصلنا عليه حيث يلاحظ ظهور طور الكوارتز كطور رئيسي.

في دراسته لبنية البورسلان أكد Schuller [37] على تواجد نوعين من الميليت: الميليت الأولي و الميليت الناتج عن تبلور الطور الزجاجي. و ينتج الميليت الأولي عن تحلل الكاولان و قد أكد أيضا Schuller أنه يمكن للميليت الأولي الذوبان في الطور الزجاجي السائل الغني بالكوارتز ليتحول

و بصورة تدريجية إلى ميليت ثانوي و في بعض الحالات يعرقل هذا التحول [37]. و هو الأمر الذي يمكننا من تفسير ظهور الكوارتز كطور أساسي.

### III-4 مقاومة الشد

لقياس مقاومة الشد، نقوم بالضغط قطريا على العينات المدروسة بواسطة ضاغطة هيدروستاتيكية حيث يحدث تشدخ في العينة. يتم حساب مقاومة الشد من العلاقة التالية:

$$\sigma_t = 2P / \pi dt \quad (\text{III-8})$$

P هو ضغط التشدخ المطبق

d قطر العينة

t سمك العينة

و قد تم حساب مقاومة الشد لثلاثة عينات من أجل كل درجة حرارة ثم حساب القيمة الوسطى. و النتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات المدروسة مدونة في الجدول III - 3 و موضحة في الشكلين III-6 و III-7 .

### III-5 مقاومة الثني

تبلغ مقاومة الثني 2,7 مرة مقاومة الشد [50]

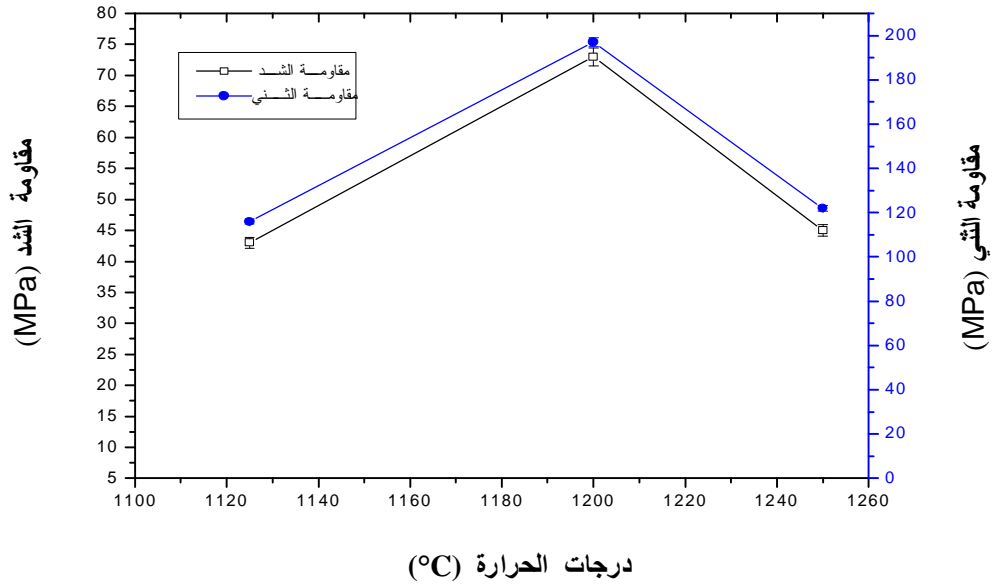
$$\sigma_f = 2,7 \sigma_t \quad (\text{III-9})$$

و النتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات المدروسة مدونة في الجدول III - 3 و موضحة في الشكلين III-6 و III-7 .

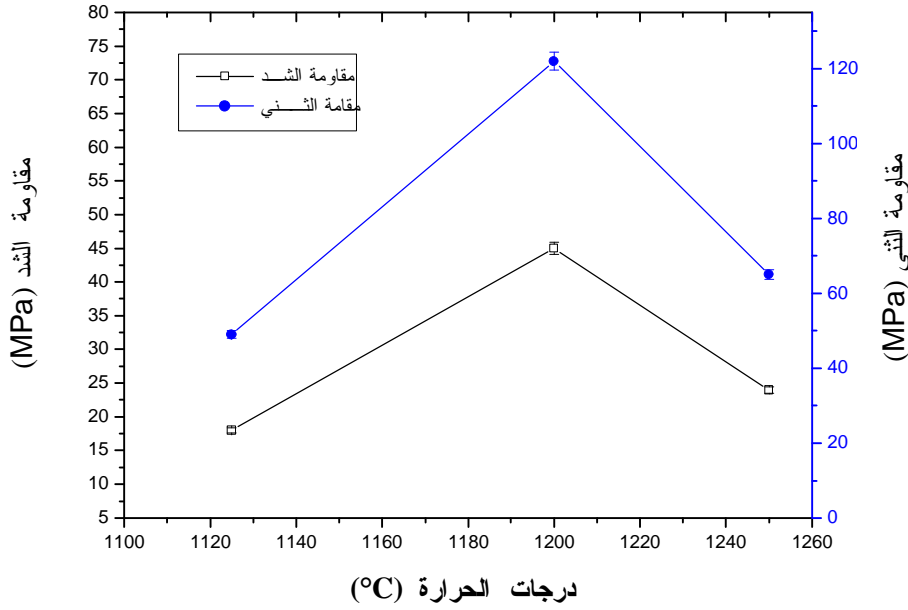
### جدول III-3 مقاومتي الشد و الثني بدلالة درجات الحرارة.

مقاومة الثني (MPa)		مقاومة الشد (MPa)		درجات الحرارة (°C)
عينات مكلسنة	عينات غير مكلسنة	عينات مكلسنة	عينات غير مكلسنة	
49±8	116±8	18±4	43±3	1125

122±6	197±4	45±3	73±2	1200
65±7	122±8	24±6	45±5	1250



شكل III-6 مقاومتي الشد و الثني للعينات غير المكلسنة بدلالة درجات الحرارة.



**شكل III-7 مقاومتي الشد و الثني للعينات المكلسنة بدلالة درجات الحرارة.**  
الملاحظ أن مقاومة الشد ( و بالتالي مقاومة الثني ) للعينات تترادى بارتفاع درجة الحرارة و تبلغ قيمتها العظمى عند 1200°C نتيجة لزيادة الكتلة الحجمية و بالتالي نسبة التليد ثم تتناقص بشكل سريع إلى أن تصل إلى أصغر قيمة لها.

و يلاحظ أن تغيرات مقاومة الشد ( و بالتالي مقاومة الثني ) ( شكل III-6 ) و ( شكل III-7 ) تشابه تغيرات الكتلة الحجمية لنفس العينات ( شكل III-1 ) مما يدل أن ، في هذه الحالة، مقاومة الشد ( و بالتالي مقاومة الثني ) تتعلق تعلقاً وثيقاً بالكتلة الحجمية الظاهرية.

إن القيمة الوسطى المحصل عليها لمقاومة الشد و المقدره بحوالي 73 MPa بالنسبة للعينات غير مكلسنة تقارب مقاومة شد الألومين المعالج عند درجة الحرارة 1600°C و التي لا تتعدى 80 MPa [50]. كما أن القيمة الوسطى لمقاومة الثني و المقدره بـ 196 MPa تتجاوز بقدر كبير قيمة مقاومة الثني للبورسلان و التي تتراوح ما بين 27 و 55 MPa [48] و مقاومة الثني المتعارف عليها بالنسبة للبورسلان و التي تقدر بـ 60 MPa [33]. تلعب حبيبات الكوارتز دوراً أساسياً في رفع مقاومة الشد ( و بالتالي مقاومة الثني ) حيث توأجدها بكميات معتبرة في المواد الأولية المستعملة يعمل على زيادة الكوارتز المتواجد في الطور الزجاجي كما يمكن إيعاز ارتفاع مقاومة الشد ( و بالتالي مقاومة الثني ) إلى نقص في التشققات المحتمل توأجدها في المادة المدروسة

أو تشكل قوى داخلية كبيرة ناتجة عن الفرق الكبير في معامل التمدد الحراري للطور الزجاجي والكوارتز و الميليت [51].

و كما لاحظنا بالنسبة للكتلة الحجمية و التقلص الخطي فإن للعينات غير مكلسنة مقاومة الشد (و بالتالي مقاومة الشد) أكبر من مقاومة الشد ( و بالتالي مقاومة الشد) للعينات المكلسنة و يعزى هذا التفاوت إلى نفس الأسباب التي المشار إليها سابقا.

يوضح الجدول III-4 القيمة العظمى لمقاومة الشد لبورسلان الكوارتز و بورسلان الألومين لمجموعة من الباحثين.

جدول III-4 القيمة العظمى لمقاومة الشد لبورسلان الكوارتز و بورسلان الألومين [52].

نوع البورسلان	مقاومة الشد [MPa]
بورسلان الكوارتز و الألومين	84 [52,53]
بورسلان الكوارتز	130 [52,54]
بورسلان الكوارتز	95 [52,55]
بورسلان الألومين	140 [52,55]
بورسلان الألومين	150 [52,56]
بورسلان الكوارتز و الألومين	150 [52,57]
بورسلان الألومين	196 [52,57]
بورسلان الكوارتز و الألومين	150 [52,58]
بورسلان الألومين	215 [52,59]

[52،60] 257	بورسلان الألومين
[52،61] 371	بورسلان الألومين
[52،62] 114	بورسلان الألومين
[52،63] 240	بورسلان الألومين
[52،64] 242	بورسلان الألومين

و نستطيع القول أن القيم المحصل عليها جيدة مقارنة مع قيم بورسلان الكوارتز و مقبولة بالنسبة لقيم بورسلان الألومين.

### III-6 مقاومة السحق

تبلغ مقاومة السحق 18 مرة مقاومة الشد [2].

$$\sigma_R = 18 \sigma_t \text{ (III-10)}$$

و النتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات المدروسة مدونة في الجدول III - 5.

#### جدول III - 5 مقاومة السحق بدلالة درجات الحرارة.

مقاومة السحق (lbs/mm <sup>2</sup> )		مقاومة السحق (MPa)		درجات الحرارة (°C)
عينات مكلسنة	عينات غير مكلسنة	عينات مكلسنة	عينات غير مكلسنة	
71.43	170.63	324	774	1125
178.57	289.68	810	1314	1200
95.24	178.57	432	810	1250

من المعروف أن مقاومة السحق تتعلق بالتليد و تتعلق بشكل كبير بعدد و أبعاد العيوب المتواجدة في المادة المدروسة مثل المسامات . و لرفع قيمة مقاومة السحق يجب التقليل من العيوب المتواجدة عن طريق تحسين الكتلة الحجمية الظاهرية للمادة.

و يمثل الجدول III-6 قيم مقاومة السحق لأرضيات مكونة من البورسلان الملبد عند 1200°C حسب ANSI A137.1 (American National Specifications for Ceramics Tiles)

**جدول III-6 قيم مقاومة السحق لأرضيات مكونة من البورسلان الملبد عند 1200°C حسب ANSI A137.1 [65].**

مقاومة السحق (lbs/ mm <sup>2</sup> )	نوعية الأرضيات المصنوعة من البورسلان
250	الأرضيات الفسيفسائية
250	البلاط

بمقارنة الجدولين (III-5 و III-6) نلاحظ أن مقاومة السحق للعينات غير مكلسنة المحضرة و الملبدة عند 1200°C ( 289.68 lbs/mm<sup>2</sup> ) تتجاوز 250 lbs/mm<sup>2</sup> .

### III - 7 ثابت العزل النسبي

تم حساب ثابت العزل النسبي للعينات من خلال العلاقة التالية:

$$\epsilon_r = t x C / \epsilon_0 x A \quad (III-9)$$

t سمك العينة

A مساحة اللبوسين

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m} \quad \text{سماحية الفراغ}$$

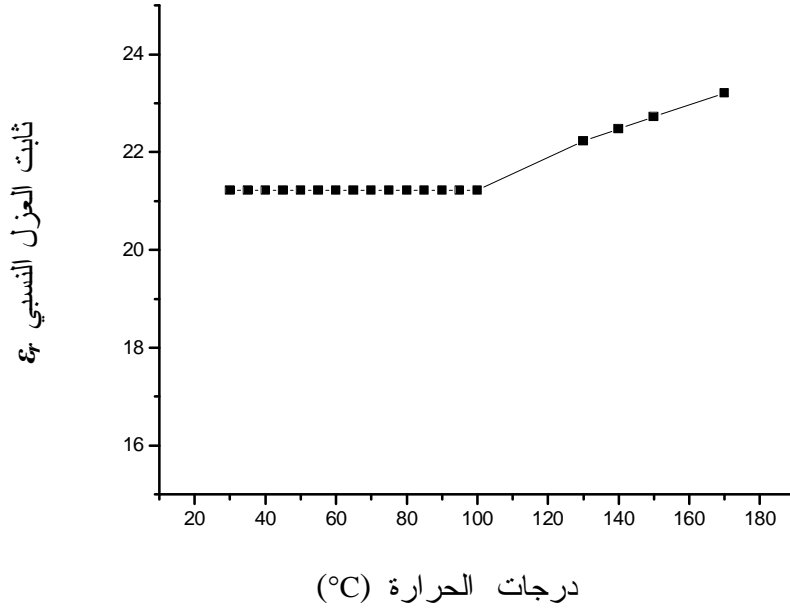
إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات ثابت العزل النسبي مع درجة الحرارة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1200°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1 KHz مدونة في الجدول III-7 و موضحة في الشكل III-8.

نظرا للتأثير السلبي للكسنة و شح كمية الفالدسبات في هذه الفترة اکتفينا في دراستنا لتغيرات معامل العازلية و زاوية فقدان العازلية بدلالة درجات الحرارة للعينات غير المكسنة.

جدول III - 7 ثابت العزل النسبي بدلالة درجات الحرارة.

درجات الحرارة (°C)	ثابت العزل النسبي $\epsilon_r$
20	21.22
50	21.22
70	21.22
90	21.22
100	21.22
130	22.23
140	22.47
150	22.72
170	23.21





شكل III-8 ثابت العزل النسبي للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة.

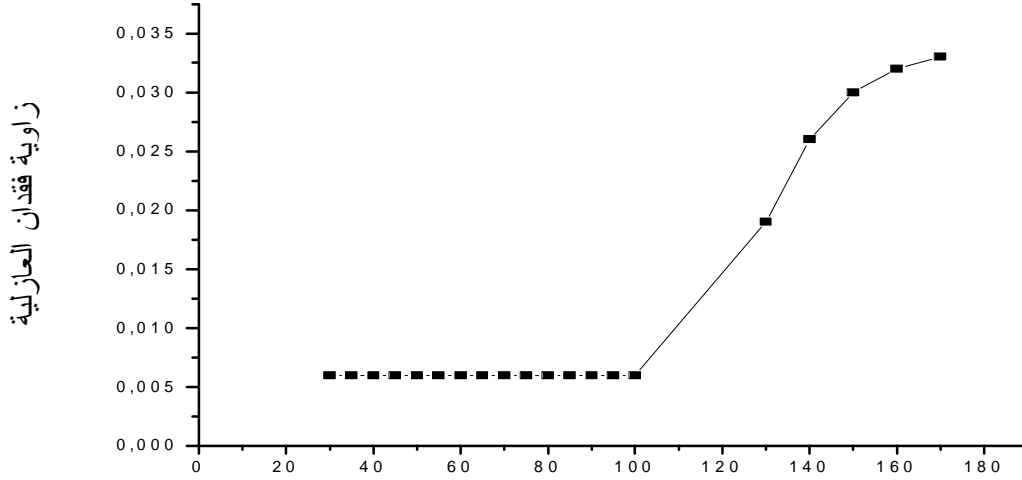
### III-8 زاوية فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات زاوية فقدان العازلية مع درجة الحرارة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين عند تردد قدره 1 KHz مدونة في الجدول III-8 و موضحة في الشكل III-9.

جدول III-8 زاوية فقدان العازلية بدلالة درجات الحرارة.

زاوية فقدان العازلية	درجات الحرارة (°C)
0.006	20
0.006	50
0.006	70
0.006	90
0.006	100
0.019	130

0.026	140
0.030	150
0.033	170



درجات الحرارة (°C)

شكل III - 9 زاوية فقدان العازلية للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة.

### 9-III معامل فقدان العازلية

تم حساب معامل فقدان العازلية بالعلاقة التالية:

$$k = tg \delta_x \varepsilon_r \quad (III-11)$$

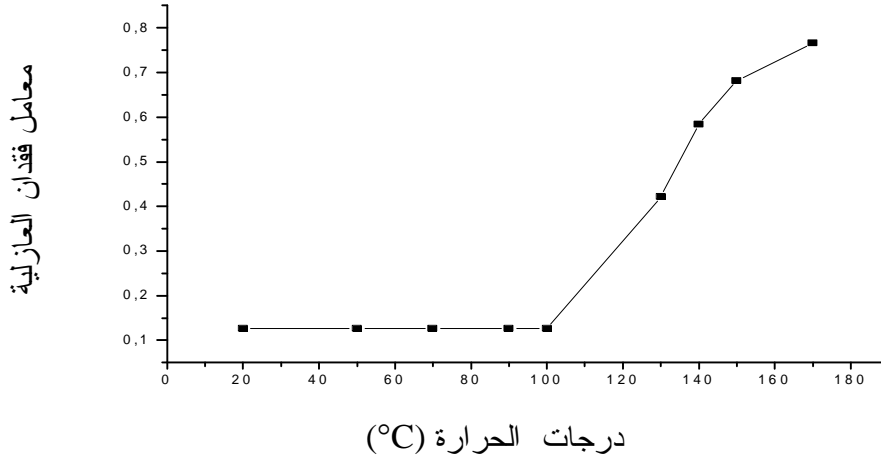
إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات معامل فقدان العازلية مع درجة الحرارة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1200°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1 KHz مدونة في الجدول

III-10 و 9 - III و موضحة في الشكل III-10 .

جدول III - 9 فقدان العازلية بدلالة درجات الحرارة.

معامل فقدان العازلية	درجات الحرارة (°C)
0.127	20
0.127	50
0.127	70
0.127	90

0.127	100
0.422	130
0.584	140
0.682	150
0.766	170



شكل III-10 معامل فقدان العازلية للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة. يوضح الجدول III-10 الخصائص العازلية لعازل نموذجي [52،66].

#### جدول III-10 الخصائص العازلية لعازل نموذجي [52،66]

$30 \geq$	ثابت العازلية
$10^{14} \Omega.cm \leq$	المقاومية
$0.001 \geq$	زاوية فقدان العازلية
$5.0 \text{ kV/mm} \geq$	الصلابة العازلية

لقد بينت الأبحاث المنشورة أن الخصائص العازلية للمواد الخزفية تعتمد اعتماد كبيراً على البنية المجهرية للمادة و أبعاد حبيباتها و الشوائب المتواجدة فيها و مدى تجانسها و الفراغات المتضمنة لها و العيوب الممكن تواجدها [52،67].

يتكون البورسلان عادة من طورين بلوريين هما الميليت و الكوارتز إضافة إلى الطور الزجاجي [37] و تتعلق الخصائص العازلية (ثابت العازلية و زاوية فقدان العازلية و معامل فقدان العازلية

لمادة البورسلان) بخصائص كل طور من هذه الأطوار، حيث يؤثر الطور الزجاجي الناتج عن ذوبان الفالديسبات سلبا في الناقلية الكهربائية و يخفض الكوارتز من زاوية فقدان العازلية [68] على عكس الميليت الذي يعمل على رفعها و تغييرها مع تغير خصائصه البنيوية [69]. و في العموم، فقد لوحظ تناقص معامل فقدان العازلية مع تزايد نسبة الميليت و تناقص الطور الزجاجي [52،71،72،70] و تناقص المقاومة مع تزايد الميليت و تزايدها مع تزايد نسبة الكوارتز و الطور الزجاجي [52،73]. أما بالنسبة لثابت العازلية فقد لوحظ تزايد نسبة الطور الزجاجي [70] هذا من جهة و من جهة أخرى، فقد كان تغييره على شكل قطع مكافئ مع نسب الأطوار البلورية للبورسلان [52،74].

يعتبر البورسلان في الأساس عازلا حيث تقدر مقاومته الكهربائية بـ  $10^{14} \Omega.cm$  عند درجة حرارة الغرفة [67] لكنها تزداد مع الحرارة و يؤثر كل طور من الأطوار المكونة للبورسلان في المقاومة و ذلك حسب تركيزه و خصائصه البنيوية إضافة إلى التأثير الهام للحرارة و تحكمها في طبيعة بعض الأطوار [69]. و تكون هذه الأطوار الناتجة مسؤولة عن تغيرات في المقاومة [74].

و قد أعطى مولزن و هاربر [25،75] بعض قيم المقاومة الكهربائية و زاوية فقدان العازلية لمادتي بورسلان الألومين و بورسلان الكوارتز عند درجة حرارة  $20^{\circ}C$  حيث تكون المقاومة الكهربائية لهما في حدود  $10^{10} \Omega.cm$  بينما زاوية فقدان العازلية تكون في حدود 1,5 %.

و يوضح الجدول III - 11 الخصائص العازلية لمادة البورسلان.

جدول III - 11 الخصائص العازلية للبورسلان [76].

6.7 – 5.9	ثابت العازلية المطلق (50 - 60 Hz)
$10^{14} \Omega.cm - 10^{12} \Omega.cm$	المقاومية الحجمية ( $20^{\circ}C$ )
$56 \times 10^{-3} - 20 \times 10^{-3}$	زاوية فقدان العازلية (50 - 60 Hz) ( $20^{\circ}C$ )
( $kV mm^{-1}$ ) 45 – 36	الصلابة العازلية

و يفسر الكثير مما ورد أعلاه النتائج التي حصلنا عليها حيث يوضح الشكل III-8 و الشكل III-9 تغيرات ثابت العازلية مع درجة الحرارة و تغيرات زاوية فقدان العازلية مع درجة الحرارة اللذين يبقيان مستقرين مع درجة الحرارة إلى غاية حوالي  $100^{\circ}\text{C}$  ثم يبدأ في التزايد مع تزايد درجات الحرارة و تعتبر القيمة التي حصلنا عليها عند درجة حرارة الغرفة لثابت العازلية و المقدرة بـ 21.22 من أجل 1 kHz قيمة جيدة بالنسبة للقيمة المتعارف عليها بالنسبة للبورسلان و المقدرة بـ 5.9 - 6.7 من أجل 50 - 60 Hz و القيمة التي حصل عليها Chaudhuri و من معه [68] في دراستهم لتغيرات بعض الخصائص العازلية للبورسلان و المتمثلة في ثابت العازلية و زاوية فقدان العازلية و معامل فقدان العازلية مع التواتر حيث وجدوا القيم التالية:

$$\epsilon_r = 2,09 \text{ من أجل } 1 \text{ MHz}$$

$$\epsilon_r = 2,09 \text{ من أجل } 5 \text{ MHz}$$

$$\epsilon_r = 2,13 \text{ من أجل } 10 \text{ MHz}$$

و قد تم ملاحظة عدم تعلق ثابت العازلية تعلقا كبيرا بالتواتر و بالتالي عدم الأخذ بعين الاعتبار بتأثيره إلى غاية  $10^{10}$  Hz [17،68] فمن أجل تواتر أكبر من  $10^{10}$  Hz، يخضع ثابت العازلية للإسقاطية الأيونية و الإلكترونية اللتين لا تتعلقا بالتواتر [17].

يسمح لنا هذا الأمر بالقول أن القيمة التي حصلنا عليها جيدة إلى حد ما و يمكن إرجاعها إلى الفالدسات من جهة و من جهة أخرى إلى ظهور طور الكوارتز كطور أساسي ( شكل III-3) و يعزى هذا الظهور إلى تواجد الكوارتز في المواد الأولية المستعملة بكثرة ( جدول II-1 و جدول II-2 و جدول II-3) و قد أثبت أن الكوارتز يرفع ثابت العازلية و يخفض زاوية فقدان العازلية و هو ما تؤكد القيمة التي حصلنا عليها و المقدرة بـ 0.006 هي قيمة أقل من المدونة في الجدول III-11. و بالنظر إلى قيمتي ثابت العازلية و زاوية فقدان العازلية نستطيع القول أننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية ( جدول III-10) بالنسبة لثابت العازلية و زاوية فقدان العازلية.

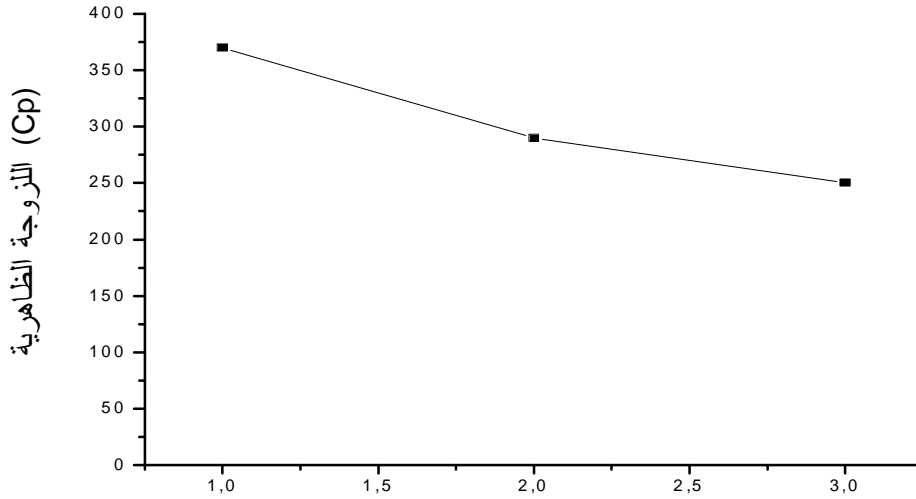
### III-10 اللزوجة الظاهرية

تم قياس اللزوجة الظاهرية من أجل  $\text{rpm}=100$  . و في كل مرة كنا نقوم بالقياس 3 مرات و حساب القيمة الوسطى مع انتظار دقيقة واحدة بين القياس و القياس التالي.

القيم التي حصلنا عليها مدونة في الجدول III-12 و موضحة في الشكل III-11.

جدول III-12 اللزوجة الظاهرية بدلالة % وزنا من NaCl.

اللزوجة الظاهرية (Cp)	% وزنا من NaCl
370	1
290	2
250	3



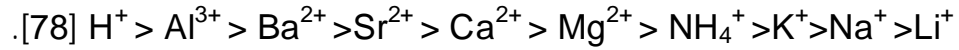
وزنا من NaCl %

شكل III-11 اللزوجة الظاهرية بدلالة % وزنا من NaCl.

تدرس الريولوجيا تشوهات السوائل المعلقة و طريقة انسكابها. و تمتاز البروتين و العجينة الخزفية ببنية معقدة نوعا ما فتتحول الجزيئات من الحالة الصلبة إلى الحالة شبه الغروية حيث يتعلق البعد ما الحبيبات مباشرة بنسبة المادة الصلبة الموجودة في البروتين أو العجينة و بحالة التشنيت و تراكب الحبيبات [77]. و تحظى الخصائص الريولوجية بأهمية كبيرة نظرا لأثرها البالغ على المادة الناتجة. و تتعلق هذه الخصائص بالخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الأولية من جهة و من جهة أخرى تتعلق بظروف تحضير المادة. و نظرا لاختلاف خصائص المواد الأولية لارتباطها

بأماكن استخراجها فعند إضافة أي مادة أولية جديدة يستحسن إعادة القياسات الريولوجية [78]. وبالإضافة إلى المواد الأولية نذكر بعد الجزيئات وأشكالها ودرجة الحرارة و الزمن وطريقة المزج و نوعية الماء المستعمل. و أثناء تحضير المحلول المعلق، يمكن إدخال أي تغيير يمكنه تحسين خصائص المادة الناتجة [79] حيث لا يجوز للماء المستعمل أن يحوي أيونات تؤثر سلبا على الخصائص الغروية للمحلول المعلق و التي تسهل حدوث ظاهرة الترسيب أو تؤثر سلبا على استقراره [78].

تتميز جزيئات الكاولان بسطوح مشحونة سلبا مما يجعلها تحظى بقدرة على جذب ثم امتصاص الشوارد الموجبة من المحلول المعلق. و في العموم، يتم امتصاص و بسرعة أكبر الأكبر و الأثقل وزنا من الشوارد الموجبة الموجودة. و توضح السلسلة التالية ترتيب الشوارد الموجبة من أقل امتصاصا إلى الأكثر امتصاصا.



و الملاحظ أن الشوارد أحادية التكافؤ مثل البوتاسيوم و الصوديوم هي الأكثر و الأسرع امتصاصا إضافة إلى الليثيوم الذي يعمل على استقرار المحلول المعلق و بالتالي تخفيض اللزوجة [80]. و ترى بعض الدراسات أنه من الأحسن إضافة المشتتات في حالتها الصلبة و هو الأمر الذي يسمح بتجفيف أسرع [81، 82، 83].

يمثل شكل III-11 بيان تغير اللزوجة الظاهرية بدلالة % وزنا من NaCl حيث يلاحظ تناقصها مع تزايد نسب NaCl لتبلغ قيمتها الصغرى و المقدره بـ 250 Cp من أجل 3 % وزنا من NaCl و هي النقطة المعروفة بنقطة الشحنة المعدومة [84] و الملاحظ أن هذه القيمة واقعة ضمن مجال لزوجة البورسلان عموما و هو 200 Cp-400 Cp.

يعتبر الكاولان DD3 هالويسيت نموذجي حيث يعطي سائلا مخثرا بإضافة الماء الأمر الذي يسهل ارتفاع اللدونة و ينتج تميعة مرتفعة نوعا ما الممتلة في الميل الكبير نوعا ما في جوار القيمة الصغرى للزوجة (شكل III-11). كما أن تواجد أيونات  $K^+$  الناتجة خاصة عن الفالديسبات حيث تتعدى قيمتها 10% (جدول II-3) المميزة بارتباطها القوي بما بين وريقات الكاولان مانعة بهذا

السلوك ثبتت جزيئات الماء ما بين الوريقات مؤثرة بشكل صغير جدا في تقليل التمييعية [10]. و في العموم، يؤدي تواجد أيونات  $K^+$  إلى عدم استقرار المحلول المعلق للبورسلان و لهذا ذهب بعض الباحثين في تعويض نسبة معينة منه بمواد أخرى [85]. و على عكس الكاولان و الفالدسبات المستعملين، يلعب الكوارتز المتواجد بكثرة في المواد الأولية المستعملة ( جدول II-1 و جدول II-2 و جدول II-3) دورا إيجابيا في تثبيت البروتين [31].

نظرا للتأثير السلبي للكاولان DD3 و الفالدسبات البوتاسي في المحلول المعلق الناتج فكرنا في استعمال نسب مرتفعة نوعا ما مقارنة بالنسب المتعارف عليها من المشتت من أجل تسهيل ميوعة المادة الناتجة.

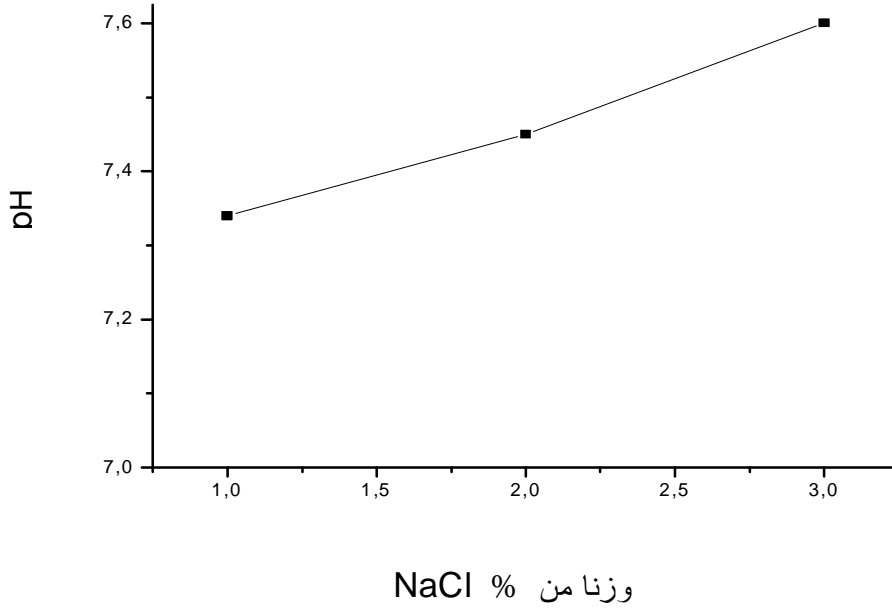
### pH 11-III

تم قياس pH للبروتين المحضرة للعينات الثلاثة و هي 1% و 2% و 3% وزنا من NaCl القيم التي حصلنا عليها مدونة في الجدول III-13 و موضحة في الشكل III-12 .

#### جدول III-13 pH بدلالة % وزنا من NaCl.

pH	% وزنا من NaCl
7.34	1
7.45	2
7.60	3





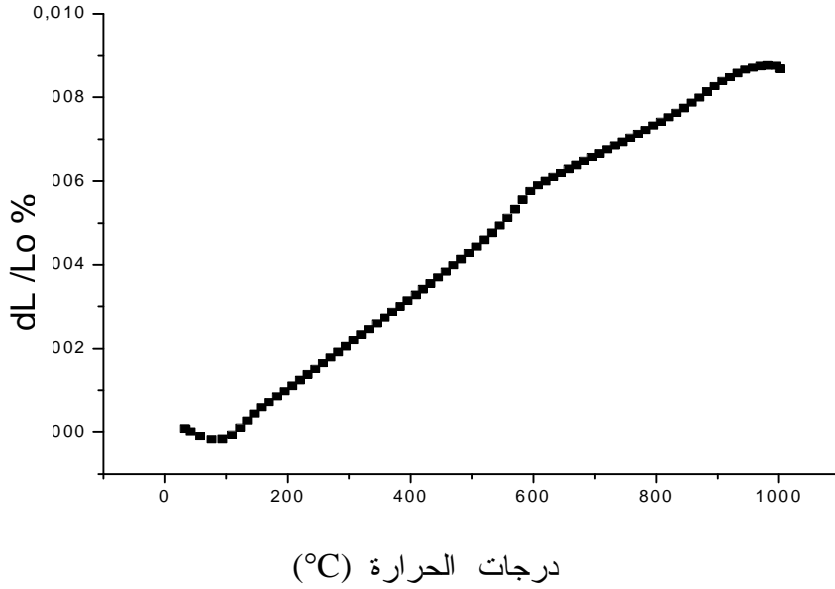
شكل III-12 pH بدلالة % وزنا من NaCl.

يمكن تحديد هدفين أساسيين لقياس pH البروتين و العجينة و هما [3]:

- وسيلة مراقبة للمواد الأولية المستعملة و بالتالي محاولة تحسين بعض خصائصها مثل: قابلية التشكيل، الانسكاب، اللدونة... الخ
- طريقة لإعطاء فكرة و لو بسيطة عن الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الأولية المستعملة.

يمثل شكل III-12 تغير pH بدلالة % وزنا من NaCl حيث يلاحظ تزايد مع تزايد نسب NaCl لتبلغ قيمتها القصوى و المقدرة بـ 7.60 من أجل 3 % وزنا من NaCl التي تقارب قيمة البورسلان المتعادل و تبقى هذه القيمة أقل بكثير بالنسبة لقيمة pH بروتين البورسلان المستعمل في الترصيص الصحي و التي تتراوح ما بين 9 و 10 و لكنها قريبة من pH بروتين البورسلان المستعمل في الأسنان و التي تتراوح ما بين 7.0 – 7.50 [86]. و يمكن رفع قيمة pH بالإضافة الكربونات و السيليكات و تعتبر كربونات الصوديوم الأكثر استعمالا نظرا لثمنها المعقول و يفضل إضافتها بعد إذابتها لأن مفعولها أقوى في الحالة المذابة منه في الحالة الصلبة [3].

### III-12 معامل التمدد الحراري الخطي



شكل III-13 التقلص الطولي النسبي بدلالة درجات الحرارة باستعمال التمدد الحراري.

يسمح تحليل التمدد الحراري بإعطاء مفاهيم هامة عن تصرف المادة اتجاه الحرارة بتحديد تغيرات أبعادها مع درجات الحرارة و سرعات هذه التغيرات. و في العموم، يسمح تحليل التمدد الحراري بما يلي [3]:

- معرفة سهلة للمواد الموجودة.
- الكشف عن التحولات التآصلية و التفاعلات في الحالة الصلبة التي يمكن أن تحدث أثناء التسخين و هي الحالات التي تكون مصحوبة في الغالب و بصورة جلية بزيادة في الحجم.
- الحصول على معلومات هامة حول السلوك الأمثل للمادة الخزفية أثناء التسخين.

يمثل الشكل III-13 تغير التشوه الطولي النسبي باستعمال التمدد الحراري و يوضح ما يلي:

300°C-400°C و هو مجال خروج المواد العضوية يلاحظ تزايد التمدد الطولي النسبي مع الحرارة .

عند حدود 920°C يبدأ الفالدسبات في الذوبان فيتحرك السائل المذاب ما بين الجزيئات الأمر الذي يؤدي إلى ارتفاع التمدد الطولي النسبي [35].

ما بين 920-980°C يلاحظ تناقص صغير للتقلص الطولي النسبي في هذا المجال نتيجة لتداخل وإعادة تنظيم لجزيئات الطور السائل الأول المتكون بعد التليد [87] و تحول المينتاكاولان إلى سبينال و الميليت الأولى [88]. و من أجل التغلب على توابع هذا التقلص مثل التكسر يجب ضمان توزيع منتظم للحرارة في هذا المجال أو خلال هذا الطور [89].

980-1000°C يلاحظ أن تكون المزيد من الطور السائل الناتج عن ذوبان الفالدسبات لا يؤثر بصورة واضحة في التقلص الطولي النسبي.

يوضح الجدول III - 14 الخصائص الحرارية للبورسلان.

جدول III - 14 الخصائص الحرارية للبورسلان [76].

2.5 - 2.2	الناقلية الحرارية ( kcal h <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )
( 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> x ) 9,1 - 3,5	معامل التمدد الحراري (20-100°C)

عند حسابه، قارب معامل التمدد الحراري الخطي في مجال الحرارة 32-100°C القيمة  $2,37 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  و هي قيمة قريبة نوعا ما من القيمة المدونة في الجدول III-14 و أصغر من القيمة المتعارف عليها للقيم المتعارف عليها للبورسلان و التي يتراوح معامل تمددها الحراري ما

بين  $7-9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [33] و قريبة من قيمة معامل التمدد الحراري للبورسلان السيلييسي و المدونة في الجدول I-9 و القيمة المحصل عليها لمعامل التمدد الحراري توضح أن المادة الناتجة يمكنها مقاومة للإجهاد الحراري.

### III - 13 قياس أبعاد الجزيئات

يوضح الجدول III-15 نتائج تقنية قياس أبعاد الجزيئات باستعمال الغربلة.

جدول III-15 نتائج تقنية قياس أبعاد الجزيئات باستعمال الغربلة.

وزن المادة المدروسة	أبعاد الغرايل (mm)	الوزن غير المار	الوزن المار	الوزن المار %	متمم 100 للوزن المار	الوزن المحصل من كل غربال
86.60 g	100.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	31.50	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	16.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	12.50	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	8.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.00
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.00
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.00
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.00
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.40
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.20
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.10
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.08

يوضح الجدول III-15 أن أبعاد المادة المدروسة أقل تماما من  $80 \mu$  .  
أما النتائج المحصل عليها باستعمال الترسيب فقد دونت في الجدول III-16.

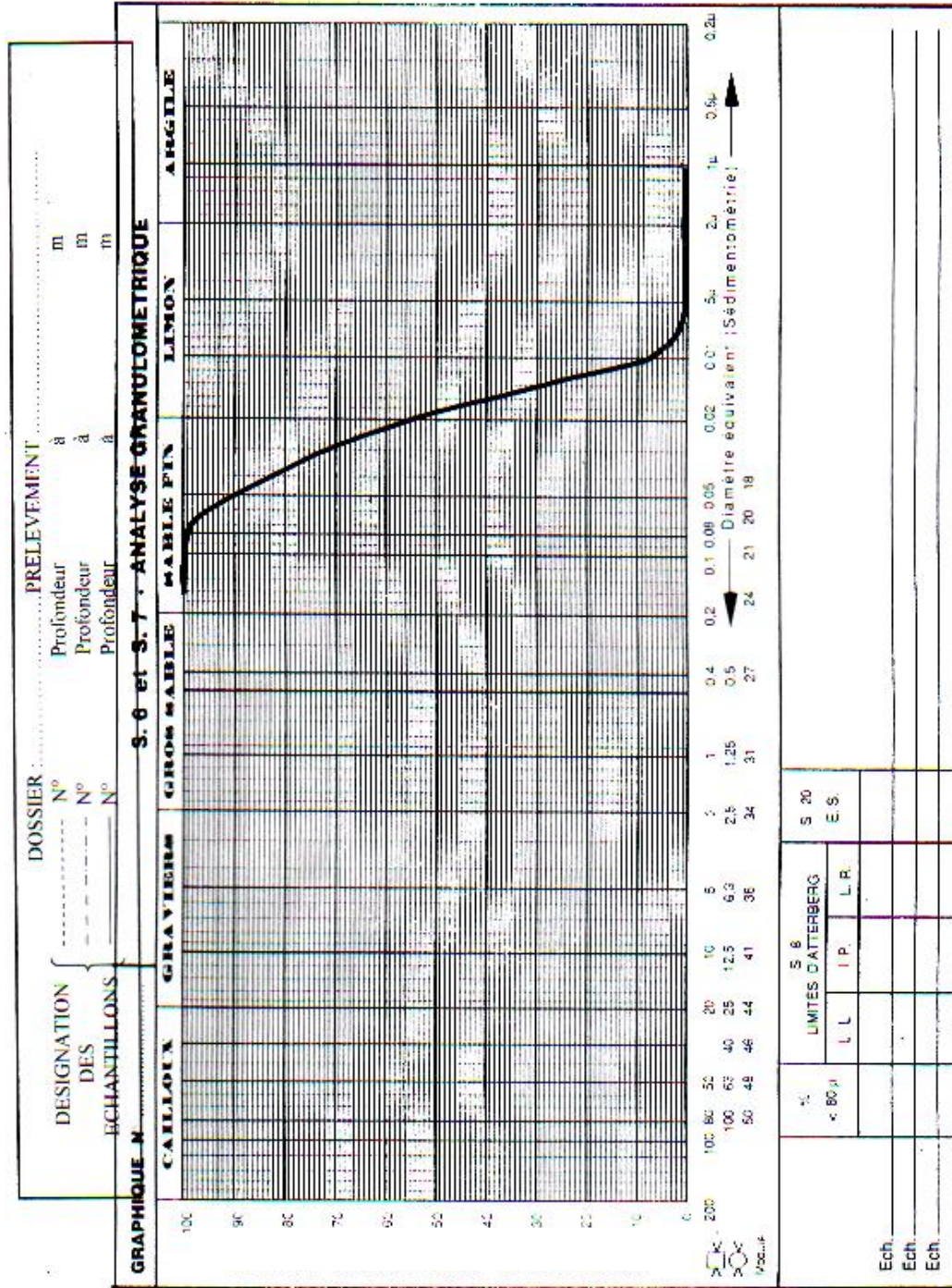
#### جدول III-16 نتائج تقنية الترسيب.

القراءة المصححة (% وزنا)	E.H	الإرتفاع(mm)	درجة الحرارة	القراءة (mm)	زمن القراءة
100	0.080	20.73	28°C	22.50	15 s
95.18	0.056	19.73	28°C	21.50	30 s
83.12	0.040	17.23	28°C	19.00	01 mn
74.65	0.028	15.48	28°C	17.25	02 mn
55.38	0.018	11.48	28°C	13.25	05 mn

25.23	0.013	5.23	28°C	7.00	10 mn
3.52	0.009	0.73	28°C	2.50	20 mn
1.11	0.006	0.23	28°C	2.00	40 mn
1.11	0.004	0.23	28°C	2.00	80 mn
1.11	0.0026	0.23	28°C	2.00	4 h
1.11	0.0010	0.23	28°C	2.00	24 h

تتكون مادتنا المحضرة من ثلاث مواد أولية أساسية و هي : الكاولان و الكوارتز و الفالدسبات و التي تم مزجها بصورة جيدة من اجل دراسة أبعاد حبيباتها عن طريق الغربلة و الترسيب و في العموم، تتميز كل مادة بتوزيع خاص لحبيباتها يختلف بصورة جذرية عن توزيع حبيبات أي مادة أخرى. و تعتمد لدونة أي مادة و خاصة العجائن الطينية على أبعاد حبيباتها الدقيقة [2].

يوضح الشكل III-14 أن البعد المتوسط للجزيئات ( $D_{50}$ ) يقدر بـ  $18 \mu$  و أن حوالي 57% من حبيبات المادة المدروسة أبعادها تتراوح ما بين  $5 \mu$  و  $20 \mu$ . و تبقى هذه النتائج مقبولة نوعا ما خاصة إذا علمنا أن تواجد حبيبات الكوارتز ذات الأبعاد التي تتراوح ما بين  $2 \mu$  و  $0.20 \mu$  تساعد على تخفيض اللدونة و بالتالي الحصول على سوائل معلقة جيدة [2]. و في العموم، و من الجهة النظرية، تعتبر هذه النتائج تقريبية لأن تقنية الترسيب تعتمد على فرضية الشكل الكروي للجزيئات و لكنها تبقى مفيدة لأنها تعطينا فكرة على أبعاد حبيبات المادة.

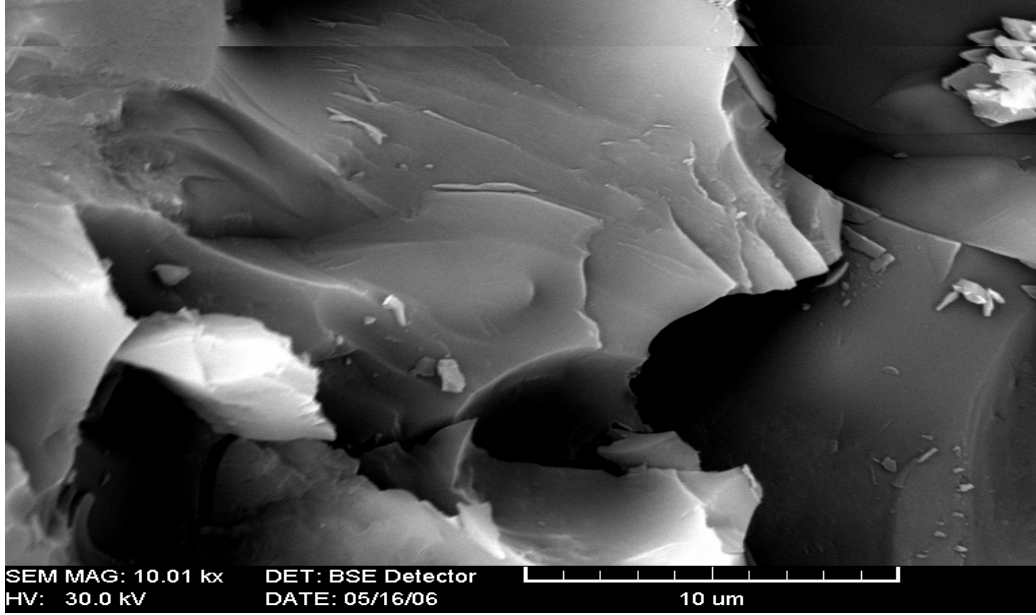


شكل 14-III بيان نسبة المادة المحصل عليها بدلالة أبعاد الحبيبات.

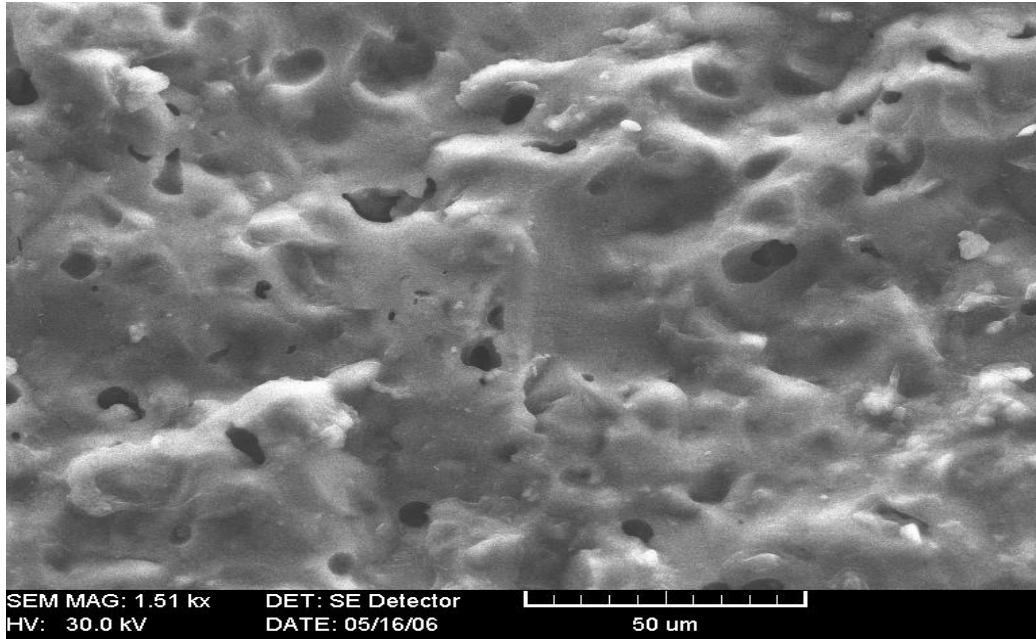
### III-14 سطوح التشدخ

يمثل الشكلان III-15 و III-16 سطوح التشدخ عينات البورسلان الملبدة عند درجتي الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1250^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين وذلك باستعمال المجهر ذي المسح المجهري (MEB).

أ

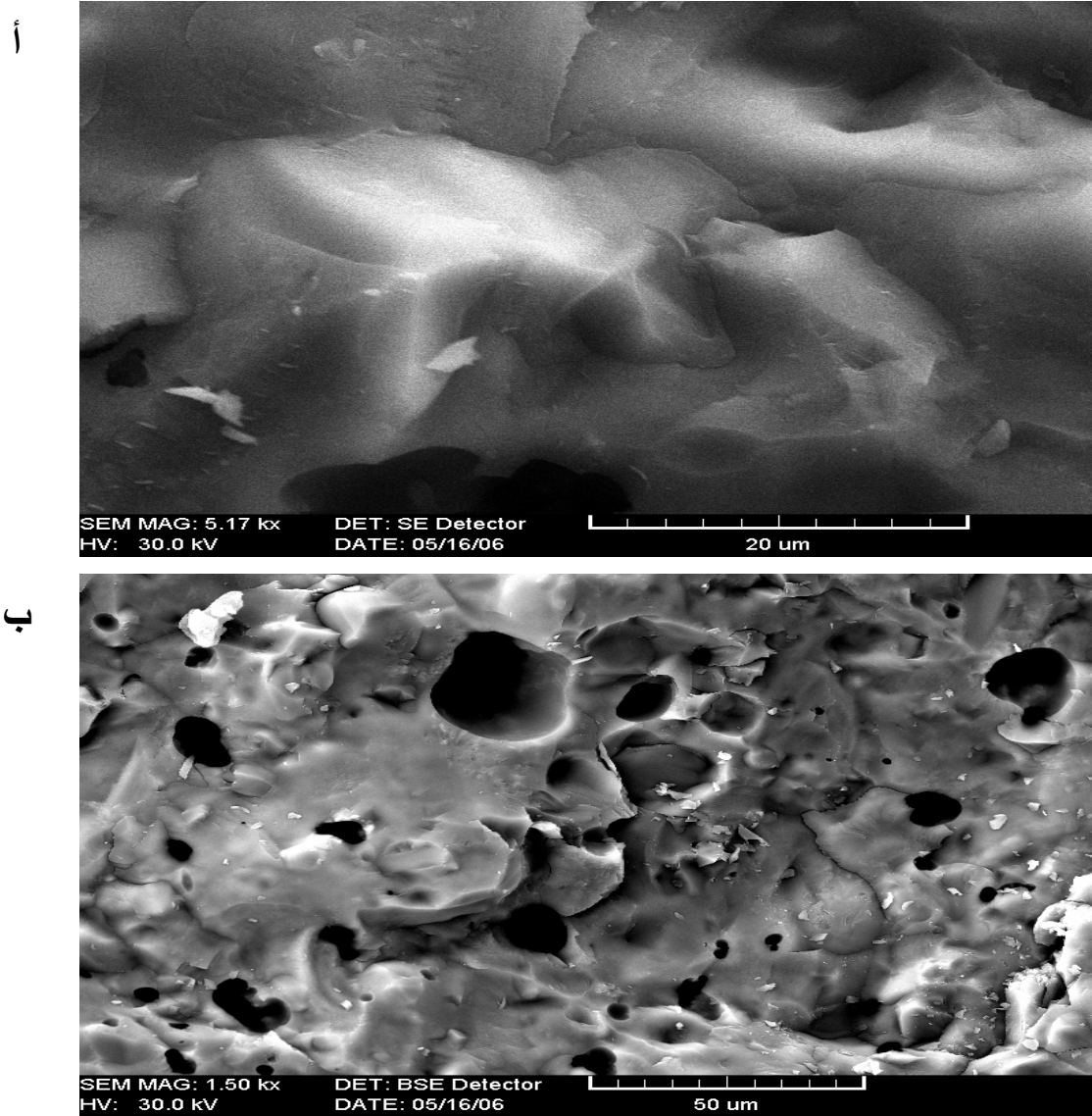


ب



شكل III-15 سطوح التشدخ للعينات الملبدة عند درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين باستعمال المجهر ذي المسح الالكتروني (MEB).





شكل III-16 سطوح التشدخ للعينات الملبدة عند درجة الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين باستعمال المجهر ذي المسح الالكتروني (MEB).

يتواجد عادة بالمادة الخزفية عدد لا بأس به من التشققات ناتجة عن التكتيف أو المزج أو آلية التليد ذاتها. و تتعلق مقاومة التشدخ بصورة كبيرة بعدد هذه التشققات و مدى خطورتها [90]. إن تطبيق ثقل معين يؤدي إلى حدوث التشدخ حيث ينتج طاقة تنتشر داخل العينات لتتحرر فيما بعد عن طريق التشدخ محدثة خطوط أو سطوح انفلاق أو تشدخ مميزة. و حسب نموذج Griffith و الذي أقره كل من Irwin و Orawan، بالنسبة للمواد القصفة كالمادة الخزفية، تبدأ سطوح الانفلاق في الظهور عند حدود العيوب البنيوية [91].

يوضح الشكلان (III-15 أ و III-16 أ) أن سطوح انفلاق العينات الملبدة عند درجة حرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  غير مميزة مقارنة بسطوح انفلاق العينات الملبدة عند درجة حرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  و هذه السطوح تؤكد التعلق الشديد بين قيم مقاومة الشد و البنية المجهرية للعينات عند درجتي الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1250^{\circ}\text{C}$  للمادة المحضرة و المدروسة.

و يوضح الشكلان (III-15 ب و III-16 ب) بصورة جلية الفراغات الناتجة بعد التليد و يلاحظ أنها مغزولة و مغلقة و ذات شكل كروي و هو الأمر الذي يؤكد حدوث نوعا من الاستقرار للمادة المحضرة. و تنتج عادة الفراغات الكروية الشكل من حدوث توازن معين بين ضغط بخار الغازات من جهة و لزوجة الطور السائل من جهة أخرى [92]. كما يلاحظ أن الزيادة في درجة حرارة التليد يؤدي إلى زيادة في عدد الفجوات و كبر قي أبعادها.

## الخلاصة

خلال هذا البحث قمنا بتحضير البورسلان ثلاثي المكونات التي تتمثل في:

- الكاولان DD3 المستخرج من جبل دباج بضواحي قالمة .
- الكوارتز المتمثل في رمل مدينة الوادي
- الفالدسبات المتمثل في الفالدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربار.

و لقد تم استخدام هذه المواد بمفردها أي بدون تنوع في الكاولان مثلا F2 و DD2 ... الخ.

لقد تم هذا التحضير وفقا للتركيبية %37 كاولان و %35 فالدسبات و %28 كوارتز متبعين طريقتين اثنتين: الطريقة الأولى تعتمد على تحضير دون اللجوء إلى الكلسنة و الطريقة الثانية تمثلت في كلسنة المادة المحضرة قبل استعمالها.

لقد أوضحت دراستنا لبعض الخصائص الفيزيائية لعينات البورسلان المكلسنة و غير المكلسنة و المحضرة حسب التركيبية %37 كاولان و %37 فالدسبات و %28 كوارتز و الملبدة عند درجة حرارة 1200°C لمدة ساعتين الأثر السلبي للكلسنة هذا من جهة و من جهة أخرى، تعدت بقليل الكتلة الحجمية للعينات غير المكلسنة و التي قدرت بحوالي  $2.50 \text{ g/cm}^3$  الكتلة الحجمية المتعارف عليها للبورسلان المقدر بحوالي  $2.45 \text{ g/cm}^3$  كما قارب التقلص الخطي النسبي و الذي قدر بـ % 11.38 التقلص الخطي النسبي للبورسلان و المقدر بـ %12.

و في العموم، لقد أوضحت النتائج المحصل عليها إمكانية كون المادة المحضرة مادة عازلة نموذجية و مقاومة جيدة للصدم الحراري و ذات مقاومة ميكانيكية مقبولة إلى حد كبير. و يبقى مجال تحسين هذه الخصائص مفتوحا بإدخال الإضافات على المواد الأولية المستعملة و محاولة تفعيل دور الكلسنة.

## المخلص

# تمضير ودراسة خصائص البورسلان المحضرة انطلاقاً من مواد أولية محلية

يتناول هذا البحث دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمادة البورسلان المحضرة انطلاقاً من مواد محلية و هي: الكاولان و الفالدسبات و الكوارتز.

لقد قدرت الكتلة الحجمية للعينات المحضرة و الملبدة عند درجة حرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين بحوالي  $2.50 \text{ g/cm}^3$  و هي قيمة تتجاوز بقليل قيمة الكتلة الحجمية المتعارف عليها للبورسلان و المقدرة بـ  $2.45 \text{ g/cm}^3$ . كما قارب التقلص الخطي لنفس هذه العينات  $11.38\%$  مقاربا بهذا الشكل التقلص الخطي للبورسلان و المقدر بحوالي  $12\%$ .

باستعمال حيود أشعة X، تم الكشف عن الأطوار المتكونة أثناء التليد عند درجة حرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  و التي تمثلت أساسا في طورين هامين و هما: الكوارتز و الميليت إضافة بطبيعة الحال إلى الطور الزجاجي .

لدراسة التصرف الميكانيكي للمادة المحضرة و الملبدة عند درجة حرارة  $1200^{\circ}\text{C}$ ، تم قياس مقاومة الشد (بالتالي مقاومة الثني) حيث قدرت قيمتها الوسطى بحوالي  $73 \text{ MPa}$  (بالتالي  $196 \text{ MPa}$ ) و هما قيمتان مقبولتان إلى حد بعيد خاصة إذا علمنا أن قيمة مقاومة الثني المتعارف عليها للبورسلان لا تتعدى  $60 \text{ MPa}$ .

في محاولة منا لإعطاء فكرة وجيزة عن عازلية البورسلان المحضرة قمنا بدراسة تغيرات ثابت العازلية مع الحرارة للعينات الملبدة عند  $1200^{\circ}\text{C}$  من أجل  $1 \text{ kHz}$  و قاربت قيمته  $21,22$  عند درجة حرارة الغرفة في حين بلغت قيمة زاوية فقدان العازلية عند نفس درجة الحرارة  $0.006$  و هما قيمتان أمكنتنا من القول أننا ربما حصلنا على مادة عازلة نموذجية.

بالنسبة للخواص الريولوجية، قاربت قيمة اللزوجة الظاهرية للبروتين المحضرة انطلاقاً من المادة المدروسة  $250 \text{ Cp}$  و هي قيمة واقعة ضمن مجال لزوجة البورسلان و المتمثل في  $200-400 \text{ Cp}$  في حين كانت قيمة  $\text{pH}$  و المقدرة بـ  $7.60$  منخفضة مقارنة بالقيمة المثلى لبروتين البورسلان و المتراوح ما بين  $9$  و  $10$ .

لدراسة مقاومة المادة المدروسة للإجهاد الحراري تم قياس معامل التمدد الحراري و قاربت قيمته في المجال الحراري  $32-100^{\circ}\text{C}$  القيمة  $32-100^{\circ}\text{C}$  القيمة  $2.37 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  و هي قيمة سمحت لنا بالقول أن المادة الناتجة يمكنها مقاومة الصدم الحراري.

الكلمات المفتاحية: البورسلان; الكاولان; الفالدسبات; الكوارتز; الكتلة الحجمية; التقلص الخطي; الميليت.



## ABSTRACT

### Preparation and Characterisation of Porcelain using Raw Local Materials

The purpose of this work is to prepare the triaxial porcelain from native raw materials such as : Kaolin, Feldspar and Quartz.

The densification behaviour indicated that specimen sintered at 1200°C for two hours with a treating rate of 5°C/mn, have a bulk density and firing shrinkage of about 2.50 g/cm<sup>3</sup> and 11.38% respectively. These values surevaluated the real porcelain density which is of about 2.45 g/cm<sup>3</sup> and the usual porcelain firing produces fired shrinkage of about 12%.


To decline what kind of crystal phase formations occurred during sintering, X Ray diffraction was employed. At 1200°C, quartz, mullite and amorphous phase are the main phases found.


Another interesting porcelain characteristic is mechanical strength such as tensile and flexural strength . At 1200°C, the tensile and flexural strength values obtained are about 73 MPa and 196 MPa. The flexural strength value is much higher than that of the strength conventional porcelain which is of about 60 MPa.

Subsequently, at 1 kHz and room temperature, the dielectric constant and  $\text{tg } \delta$  respectively of porcelain samples sintered at 1200°C were about 21.22 and 0.006. These values mean that it is a good insulator porcelain.

In addition, rheological properties of slip casting are of great importance in ceramic manufacturing techniques. In this study, the dynamic viscosity is equal to 250 Cp. This result belong to porcelain suspensions viscosity range [200-400]. Moreover, the pH value obtained (7.60) is very lower than typical suspensions pH.

Finally, the thermal expansion coefficient (TEC) was measured over the temperature range 32-100°C and estimated to be about  $2,37 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  which is much lower than that of TEC (  $7-9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) as commercial product. This lower TEC value indicates that samples would be very resistant to being thermally shocked.





*Keywords* : Porcelain; Kaolin; Feldspar; Quartz; Density; Shrinkage; Mullite.

## RESUME

### Préparation et Caractérisation de la Porcelaine élaborée à partir des Matières Premières Locales

L'objectif de ce travail est l'étude de quelques propriétés physiques de la porcelaine élaborée à partir des matériaux locaux entre autres Kaolin, Feldspath et Quartz.

La densité volumique des échantillons frittés à 1200°C durant 2 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/mn, a été estimée à 2.50 g/cm<sup>3</sup>. Cette valeur dépasse modérément la densité volumique de la porcelaine égalant 2.45 g/cm<sup>3</sup>. D'autre part, le rétrécissement linéaire de ces mêmes échantillons égalant 11.38% est approximativement proche de 12% ; rétrécissement linéaire de la porcelaine.


L'utilisation de la diffraction des RX nous a prouvé l'existence des trois phases : Quartz, Mullite et la Phase Vitreuse.


Pour étudier le comportement mécanique des échantillons élaborés et frittés à 1200°C, la mesure de la valeur moyenne de la contrainte de tension (la contrainte de flexion) a donné 73 MPa (196 MPa). Ces deux valeurs sont acceptables notamment la contrainte de flexion qui est très supérieure à la contrainte de flexion de la porcelaine égalant 60 MPa.

L'étude des propriétés diélectriques des échantillons frittés à 1200°C a donné les valeurs suivantes pour la constante diélectrique et l'angle de perte : 21.22 et 0.006, respectivement, pour 1kHz et à la température ambiante. En prenant en compte ces deux valeurs, nous pouvons peut – être confirmer que nous avons élaboré une matière isolante modèle.

La viscosité apparente de la barbotine élaborée à partir de la matière étudiée a été estimée à 250 Cp appartenant ainsi à l'intervalle de la viscosité de la porcelaine ([200-400]Cp). Cependant, la valeur de pH mesuré égalant 7.60 s'est avérée moindre que celle adoptée aux barbotines modèles comprise entre 9 et 10.

La résistance au choc thermique a été résumé au calcul du coefficient de dilatation thermique. Sa valeur équivalente à  $2.37 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  nous assure que notre matière est résistante au choc thermique.





*Mots Clés* : Porcelaine; Kaolin; Feldspath ; Quartz; Densité;  
Rétrécissement linéaire; Mullite.



## الفهرس

مقدمة

الفصل الأول

الجانب النظري

01	-----	نبذة تاريخية عن البورسلان	1-1
01	-----	مكونات البورسلان	2-1
01	-----	الكاولان	1-2-1
05	-----	الخصائص الكيميائية	1-1-2-1
07	-----	الخصائص الفيزيائية	2-1-2-1
07	-----	الخصائص الحرارية	3-1-2-1
09	-----	الخصائص الربوبجية	4-1-2-1
09	-----	مميزات الكاولان الجيد	5-1-2-1
10	-----	دمج الكاولان في صناعة الخزفيات	6-1-2-1
10	-----	أماكن تواجد الكاولان	7-1-2-1
12	-----	الكوارتز " السيليس "	2-2-1
12	-----	الخصائص البلورية للسيليس	1-2-2-1
14	-----	التحولات الطورية للسيليس	2-2-2-1
15	-----	مجالات الاستعمال	3-2-2-1
15	-----	الفالدسبات	3-2-1
18	-----	الخصائص البلورية	1-3-2-1
18	-----	الخصائص الفيزيائية	2-3-2-1
18	-----	استعمالات الفالدسبات	3-3-2-1
19	-----	تركيب البورسلان	3-1
19	-----	الكاولان	1-3-1
19	-----	الكوارتز	2-3-1
19	-----	الفالدسبات	3-3-1
19	-----	أنواع البورسلان	4-1
19	-----	البورسلان السليسي	1-4-1
20	-----	البورسلان الصلب	1-1-4-1
20	-----	البورسلان اللدن	2-1-4-1
20	-----	البورسلان الكريستوباليتي	2-4-1
20	-----	البورسلان الألميني	3-4-1
20	-----	البورسلان الألميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية	1-3-4-1
21	-----	البورسلان الألميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية و فقدان الضعيف للعازلية	2-3-4-1
21	-----	البورسلان المختلفة	4-4-1
21	-----	خصائص البورسلان	5-1
21	-----	الخصائص الميكانيكية	1-5-1
21	-----	مقاومة الشد	1-1-5-1
21	-----	مقاومة التصدع	2-1-5-1
23	-----	الصلادة	3-1-5-1
25	-----	الخصائص الحرارية	2-5-1
25	-----	الناقلية الحرارية	1-2-5-1
26	-----	معامل التمدد الحراري	2-2-5-1
26	-----	مقاومة الصدم الحراري	3-2-5-1
28	-----	الخصائص العزلية	3-5-1
28	-----	القوة العزلية	1-3-5-1
29	-----	ثابت العازلية	2-3-5-1
29	-----	زاوية فقدان العازلية	3-3-5-1
30	-----	المقاومية	4-3-5-1
34	-----	الخصائص الريولوجية	4-5-1
34	-----	حركة القص	1-4-5-1
38	-----	اللزوجة	2-4-5-1



39	-----	الريوغرام	3-4-5-ا
41	-----	تصنيف المائع	4-4-5-ا
46	-----	تحضير القطع الخزفية للدراسة الريولوجية	6-ا
46	-----	تحضير المادة الخزفية	1-6-ا
46	-----	تركيب المادة الخزفية	1-1-6-ا
46	-----	السحق	2-1-6-ا
46	-----	التجفيف	3-1-6-ا
46	-----	التشكيل	4-1-6-ا
47	-----	التلييد	5-1-6-ا
49	-----	تحضير المادة الخزفية للدراسة الريولوجية	2-6-ا
49	-----	البروتين	1-2-6-ا
49	-----	مميزات بروتين الصب	1-1-2-6-ا
52	-----	العوامل المؤثرة في البروتين	2-1-2-6-ا
53	-----	العجينة	2-2-6-ا
54	-----	الطرق المستعملة للدراسة العملية	7-ا
54	-----	انعراج أشعة X	1-7-ا
54	-----	تحليل التمدد الحراري	2-7-ا
55	-----	طريقة قياس نسبة الحبيبات	3-7-ا
55	-----	الغريلة	1-3-7-ا
55	-----	الغرابل	1-1-3-7-ا
55	-----	العوامل المؤثرة على الغريلة	2-1-3-7-ا
56	-----	الترسيب	2-3-7-ا
		<b>الجانب العملي</b>	<b>الفصل الثاني</b>
57	-----	المواد الأولية	1-ا
59	-----	الأجهزة المستعملة	2-ا
63	-----	تحضير المادة المدروسة	3-ا
65	-----	تحضير البروتين المدروسة	4-ا
68	-----	دراسة أبعاد الحبيبات	5-ا
		<b>قراءة النتائج</b>	<b>الفصل الثالث</b>
69	-----	الكتلة الحجمية الظاهرية	1-ا
71	-----	التقلص الخطي النسبي	2-ا
73	-----	التحولات الطورية	3-ا
78	-----	مقاومة الشد	4-ا
78	-----	مقاومة الثني	5-ا
82	-----	مقاومة السحق	6-ا
83	-----	ثابت العزل النسبي	7-ا
85	-----	زاوية فقدان العازلية	8-ا

86	-----	معامل فقدان العازلية	9-III
89	-----	اللزوجة الظاهرية	10-III
92	-----	pH	11-III
93	-----	معامل التمدد الحراري	12-III
95	-----	قياس أبعاد الحبيبات	13-III
98	-----	سطوح التشدخ	14-III
			الخلاصة
			المراجع