

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قسنطينة 1

كلية العلوم

رقم التسجيل

السلسلة

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماجستير في الفيزياء

تخصص: علوم المواد

شعبة: خزفيات

العنوان

تحضير ودراسة مميزات البورسلان

انطلاقاً من مواد أولية محلية

من طرف

سراج اسمهان

تاريخ المناقشة : 2013/ 05/ 09

أمام لجنة المناقشة

برامة صلاح الدين	أستاذ	رئيسا	جامعة قسنطينة 1
عبد الحميد حرابي	أستاذ	مقررا	جامعة قسنطينة 1
مسيف عبلة	أستاذة محاضرة	ممتحنة	جامعة أم البواقي
زين الدين ويلي	أستاذ	ممتحنا	جامعة قسنطينة 1

إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى " روح أبي الطاهرة" التي كانت ينبوع المحبة والحنان في حياتي وكل عمل جميل وطيب في حياتي كما أتمنى أن أكون من أعمالها الطيبة التي لم تنقطع بعد وفاتها متمنية من الله عز وجل أن يسكنها في أعلى درجات جناته.

إلى قرة عيني، وروح فؤادي، إلى من يعجز اللسان والقلم عن وصف حبي له إلى أمي العزيزة:

مسعودة.

إلى عمتي شريفة التي كانت عوناً و سنداً لي في مسيرتي الدراسية

كما أهدي هذا العمل إلى إخوتي الذين هونوا لي كل صعب ويسروا لي كل عسر إخوتي الكرام:

مصطفى، جلال ، أسامة .

كما أهدي هذا العمل إلى أختاي العزيزتان فاطمة الزهراء و نبيهة و إلى أزواجهما موسى و فاتح ، و

إلى ورود العائلة أبناء أختاي : محمد و أيوب و أنس .

إلى خالتي فاطمة و كل أبنائها الأعمام

وأخيراً إلى أعمامي حسان و يوسف و أخي منير و زوجته صبة ، فيصل و زوجته ماجدة.

وإلى كل من ساهم في هذا البحث من قريب أو من بعيد.

شكر وعرفان

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام لأستاذ محمد العميد حواشي - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري - على إشرافه على هذا البحث واتباعه المستمر لنا و نصائحه القيمة لنا في سبيل إنجاز هذا البحث، و أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ صلاح الدين برامة - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري - على نصائحه وتوجيهاته القيمة لنا و مساهمته في رفع معنوياتنا، و تقبلما ترأس لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذة مسيحة محلة - أستاذة بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة أم البواقي - على مساعدتها ونصائحتها القيمة من أجل إنجاز هذا البحث وكذلك على موافقتها المشاركة كأستاذة ممتحنة في لجنة المناقشة، كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ زين الدين ويلي - أستاذ محاضر بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري - على موافقته المشاركة كأستاذ ممتحن في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بشكر خاص وبالص إلى الزميلة العزيزة " قيطوني سعيدة " على مساعدتها الدائمة والمطلقة في هذا البحث وكذلك الزميلة والصديقة "قصراني سعاد" على المساعدة و النصائح القيمة و الاشراف الدائم على هذه الرسالة و الزميلة نجاح على المساعدة المستمرة .

وأخيرا أتقدم بالشكر والعرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث سواء من قريب أو من بعيد وإلى كل الزملاء والزميلات بوحدة بحث فيزياء المواد بجامعة قسنطينة: هـ...سارة، بـ.وداد، بـ.ميساء، م.فاطمة، فوزية ق.سعاد، زينب، ش.خالد، بـ.طارق، ص.خديجة، ح.أسماء، بـ.مريم، ش.سما، عبد المالك و إلى الزميل عصام -قسم الكيمياء- (مخير.بوعمود) على مساعدته القيمة و المطلقة في إنجاز هذا البحث.

الفهرس

مدخل عام.....11

الفصل الاول: عموميات حول البورسلان

14	1. مقدمة
14	2.1. مكونات البورسلان
14	1.2.1. الكاولان
15	1.1.2.1. تعريف
16	2.1.2.1. بنيتها
17	3.1.2.1. خصائص الكاولان
17	1. الخصائص الكيميائية
18	2. الخصائص الفيزيائية
20	3. الخصائص الحرارية
22	4.1.2.1. مميزات الكاولان الجيد
22	5.1.2.1. دمج الكاولان في صناعة الخزفيات
23	6.1.2.1. أماكن تواجد الكاولان
23	2.2.1. الفلدسبات
24	1.2.2.1. خصائص الفلدسبات

241. الخصائص الفيزيائية.
252. الخصائص البلورية.
251.2.2.2. استعمالات الفلدسيات
251.3.2.1. الكوارتز
261.3.2.1. الخصائص البلورية للكوارتز
282.3.2.1. التحولات الطورية للسيليس
281. تحولات شبه بلورية
292. تحولات بلورية
301.3.3.2. مجالات الاستعمال
303.1. خصائص البورسلان
301.3.1. الخصائص الحرارية
311.1.3.1. الناقلية الحرارية
312.1.3.1. معامل التمدد الحراري
323.1.3.1. مقاومة الإجهاد الحراري
322.3.1. الخصائص الميكانيكية
331.2.3.1. مقاومة الشد
342.2.3.1. مقاومة التصدع
343.2.3.1. الصلادة

35المسامية.4.2.3.ا
37الخصائص العزلية.3.3.ا
37ثابت العازلية.1.3.3.ا
38زوايا فقدان العازلية.2.3.3.ا
39المقاومية.3.3.3.ا
40تأثير الحرارة.1
40تأثير الرطوبة.2
41تأثير الحقل الكهربائي المطبق.3
41تأثير طبيعة الأقطاب.4
42القوة العزلية.4.3.3.ا
42الثقب التفريغي.1
43الثقب الحراري.2
44أنواع البورسلان.4. ا
44البورسلان السيليسي.1.4. ا
45أ)البورسلان الصلب
45ب)البورسلان اللدن
45البورسلان الكريستوباليتي.2.5.ا
45البورسلان الألميني.3.5. ا

45 أ)البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية

46 ب)البورسلان الألوميني الميكانيكية العالية و الفقدان الضعيف للعازلية

46 4.5. I أنواع البورسلان المختلفة

الفصل الثاني: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

48 1. II مقدمة

48 2. II المواد الأولية

48 1.2. II الفلدسبات

50 2.2. II الكوارتز

50 3.2. II الكاولان

51 3. II الإضافات

51 1.3. II أكسيد الألمين

52 4. II القياسات

52 1.4. II حساب الكتلة الحجمية للعينات

53 2.4. II قياس ثابت العازلية

53 3.4. II قياس معامل فقدان العازلية

53 4.4. II قياس المسامية

54 5. II الأجهزة المستعملة

54 1.5. II جهاز السحق

542.5.II. جهاز التجفيف
543.5. II. الفرن
544.5.II. الميزان الحساس
555.5.II. جهاز حيود الأشعة السينية
556.5. II. جهاز التحليل بواسطة مطيافية رامون
557.5.II. بالمر
558.5. II. جهاز التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح
569.5. II. جهاز قياس السعة
5610.5.II. جهاز قياس المسامية
576.II. بعض تقنيات دراسة و تحليل المواد
401.6.II. التحليل بواسطة أشعة X
582.6.II. التحليل باستعمال مطيافية رامون
593.6.II. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح
627.II. تحضير المادة المدروسة

الفصل الثالث: النتائج ومناقشتها

661.III. مقدمة
662. III. دراسة المادة المحضرة بدون إضافات
661.2.III. تأثير ضغط الكبس على الكتلة الحجمية

67III.2.2. الكثافة الحجمية الظاهرية.
69III.3.2. التحولات الطورية.
69 أ. التحليل باستعمال الأشعة السينية.
72 ب. التحليل باستعمال مطيافية رامون.
74 ج. التحليل باستعمال المجهر الالكتروني الماسح.
75III.4.2. نسبة المسامية.
76III.5.2. الخصائص العزلية.
76 أ. ثابت العازلية النسبي.
77 ب. زاوية فقدان العازلية.
79III.3. تأثير الإضافات.
79III.1.3. تأثير أكسيد الألمين.
80 أ- الكتلة الحجمية. الظاهرية.
82 ب- التحولات البلورية.
82 التحليل باستعمال الأشعة السينية.
83 التحليل باستعمال مطيافية رامون.
84 التحليل باستعمال المجهر الالكتروني الماسح.
85 ج. نسبة المسامية.
86 د. الخصائص العزلية.

86 ثابت العازلية النسبي
88 زاوية فقدان العازلية
90 الخلاصة
92 المراجع

مدخل عام

عرفت المواد الخزفية في عشرينيتها الأخيرة تطورا سريعا و من أهمها البرسلان حيث أصبحت تستخدم في إنتاج المواد العازلة و الكاشطة و البلاط و كذلك في مجال الطب.... الخ ..

على اثر هذا التطور قمنا بهذا البحث الذي يبرز الاستعمالات المختلفة للبرسلان و الذي يحظر انطلاقا من مواد أولية محلية و المتمثلة في :

- الكوارتز المتمثل في (رمل بن عزوز و العوانة) ، الفلدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربر و الفلدسبات الصودي المستخرج من تركيا و الكاولان DD_2 المستخرجة من جبل دباج بقالة إضافة إلى الكاولان T_2 المستخرجة من منجم تمازرت بجيجل.

وقد تم تحضيره وفقا للتركيبية 25 % وزنا فلدسبات (12.5% فلدسبات بوتاسي، 12.5% فلدسبات صودي)، 25% وزنا كوارتز (12.5% بن عزوز، 12.5% العوانة)، 50% وزنا كاولان (25% DD_2 ، 25% وزنا كاولان T_2).

وبعد تحضيره قمنا بدراسة بعض الخصائص الفيزيائية من بينها الخصائص الميكانيكية و الخصائص العزلية بعد ذلك درست تأثير الإضافات على هذه الخصائص.

أما فيما يتعلق بهذا البحث فانه ينقسم إلى ثلاث فصول:

الفصل الاول: تعرضنا في هذا الفصل لدراسة نظرية حول البورسلان ، حيث

تعرضنا إلى المكونات الأساسية المستعملة وهي الكاولان، الفلدسبات والكوارتز مع

ذكر بعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية ، ثم تطرقنا إلى أنواع البورسلان المعروفة
وبعض خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

الفصل الثاني : في هذا الفصل تناولنا المواد الأولية المستعملة والمتمثلة في الكاولان
والفلدسبات والكوارتز والإضافات المستعملة المتمثلة في أكسيد الألومين (الالومينا)
إضافة إلى الطرق التجريبية المتبعة .

الفصل الثالث: قمنا في هذا الفصل بالدراسة التجريبية للعينات بدءا بالخصائص
الميكانيكية و التمثلة في دراسة تغير الكثافة الحجمية و تغير نسبة المسامية مع تغير
درجات الحرارة، كما قمنا بدراسة الخصائص و ذلك بدراسة تغير ثابت العازلية النسبي و
زاوية فقدان العازلية مع تغير درجات الحرارة.

كما تمت دراسة تأثير اضافة أكسيد الألومين على البورسلان المدروس.

وبعد تدوين النتائج المتحصل عليها ، قمنا بمناقشة كل منها على حدة.

الفصل الأول

عموميات حول البرسولان

1.1. مقدمة

لقد ظهر البورسلان لأول مرة في الصين بين القرنين السابع والعاشر، ولكن النوعية الجيدة لم تظهر حتى القرن الرابع عشر.

وفي القرن الخامس عشر نقل مجموعة من الايطاليين بعض المنتجات إلى إيطاليا ومنذ ذلك الحين ظهر إهتمام كبير في أوروبا بالبورسلان وكيفية إنتاجها.

في عام 1700م، بدأ الفرنسيون و بعدهم البريطانيون في تنقية البورسلان لإستعماله في صناعة الصحون و التحف الفنية.

تتكون البورسلان أساسا من الكاولان والكوارتز والفلدسبات وفي حالة تكونها من 50% وزنا من الكاولان و 50% من مسحوق العظام تسمى مباشرة الصينية "china".

2.1. مكونات البورسلان

يتكون البورسلان من ثلاث مواد أولية أساسية وهي : الكاولان و الكوارتز و الفلدسبات.

1.2.1. الكاولان

تعتبر المعادن الطينية ومن بينها الكاولان الطينية (التي تمتاز بخصائصها الكيميائية و الفيزيائية المميزة) من أهم المواد المستعملة في صناعة الخزفيات التقليدية والحديثة نظرا لتطبيقاتها الكثيرة في صناعة الخزفيات وصناعة الورق... الخ.

ففي البورسلان تتراوح نسبة الكاولان ما بين 40% و 60% وتمثل دور الملدن (زيادة لدونة البورسلان) ، كما تعمل زيادة نسبة الكاولان إلى تحسين مقاومة الصدم الحراري للبورسلان [2،1].

ويلخص الجدول 1.1 التطبيقات الشائعة للكاولان [3].

جدول 1.1 التطبيقات الشائعة للكاولان [03].

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

1.1.2.1. تعريف

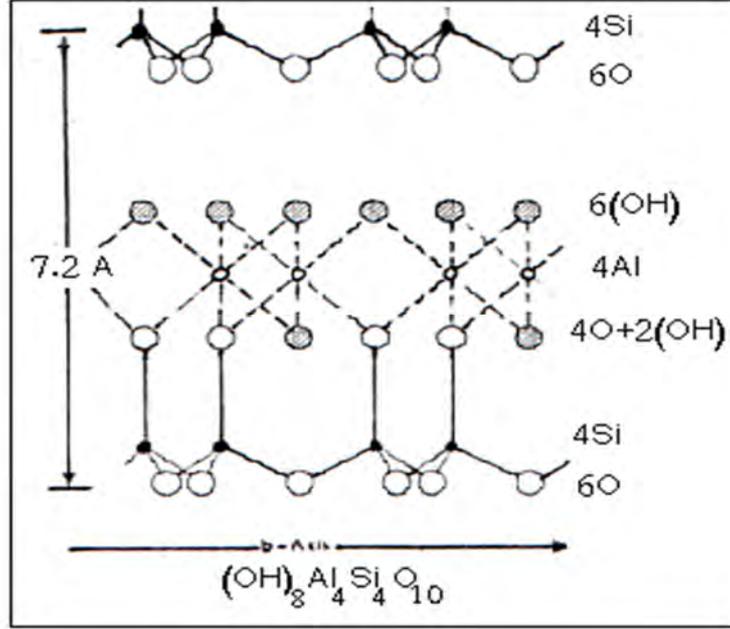
إن أصل كلمة كاولان هو اسم مدينة صينية، أين كان استغلال هذه المادة لأول مرة، وهي أساس الخزف الصيني "البورسلان" [4]. وتعتبر أكثر المواد الأولية انتشارا في العالم، تأخذ اللون الأبيض أو الرمادي وذلك حسب احتوائها على شوائب أو مواد عضوية.

الصيغة الكيميائية للكاولان هي كما يلي: $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ [18.9]. وهذا بنسب وزنية تقدر بحوالي: 39.53% من Al_2O_3 و 46.50% من SiO_2 و 13.95% من H_2O ، ووزن مولي يقدر بحوالي 258 g كما تقدر نسبتها الحجمية النظرية بحوالي 2.6 g/m^3 .

تختلف هذه النسب باختلاف درجة نقاوة الكاولان حيث نجد أن الكاولان الجيدة تحتوي على نسبة تقدر بحوالي 45.50% من Al_2O_3 لكنها نادرة الوجود في الطبيعة وذلك لاحتوائها على شوائب مثل:

MnO و K₂O و Na₂O و MgO و Fe₂O₃ بالإضافة إلى المواد العضوية. ومن أهم العناصر التي تنتمي إلى عائلة الكاولان أو تشابجها هي الديكيت والناكرت والميتاهالوزايت والتي لها نفس الصيغة الكيميائية

(Al₂Si₃O₅(OH)₄) والهاالوزايت صيغته الكيميائية هي (Al₂Si₃O₅(OH)₄) 4H₂O [06].



الشكل 1.1: البنية البلورية للكاولينيت [05].

2.1.2.1. بنيتها

تتكون الكاولان بصفة عامة من صفائح عنصرية للمواد المشكلة لها، حيث تتوضع فوق بعضها البعض، أبعادها تتغير ما بين 0.3 و 10 μm بالنسبة للقطر ومن 0.05 إلى 2 μm بالنسبة للسمك [04،06]. تتكون الصفائح عن طريق تجمع الطبقات ثمانية الوجوه لعنصر Al الواقعة تحت الطبقة السداسية لرباعي السيليكون [07]، حيث تحتل رؤوس الثمانيات غير المرتبطة برباعي وجوه السيليكون بأيونات الهيدروكسيد (OH⁻)، كما يمكن أن تتبلور الكاولان بصفة عامة في نظام ثلاثي الميل.

3.1.2.1 . خصائص الكاولان

1. الخصائص الكيميائية

على عكس المعدنات الطينية التي تتكون معظمها من الكاولينيت والتي يمكن أن تحوي على كميات غير مهملة من الأجسام الغريبة (كوارتز وإليت وجبس وميكا....) يتكون الكاولان أساسا من الكاولينيت المتبلور بصفة جيدة إضافة إلى نسبة، غالبا، مهملة من الشوائب من بينها:

. الشوائب الكاشطة .

بالنسبة للكاولينيت الرسوبي، تتمثل هذه الشوائب أساسا في الكوارتز حيث يعمل على زيادة كشط الكاولان [08].

. الشوائب الطينية

وهي من نوع المونتموريلونيت والإليت والميكا . وتؤثر هذه الشوائب بصفة سلبية على الخصائص الريولوجية للمزيج المائي المعلق ذي التركيز العالي من الكاولان [08].

. الشوائب الملونة

وتتمثل أساسا في :

أ. أكسيد الحديد

في العموم ، يوجد على الشكل Fe_2O_3 ويلون الكاولان بالأصفر المائل للحمرة. ويتم التخلص منه بطرق مختلفة، طرق كيميائية، طرق الفصل بالطفو [09.6] أو بطرق فيزيائية (العزل المغناطيسي الرطب). وهذه الطريقة الأخيرة صالحة عندما يوجد أكسيد الحديد في الكاولان على

شكل جزئيات بارا مغناطيسية معزولة، الأمر الذي يتطلب حقلا مغناطيسيا عالي الشدة يصل إلى حدود 20000 Gauss [09].

وعندما يشغل مواقع حاملة للحديد في شبكة الكاولان لا يمكن فصله بطرق مغناطيسية ويتم إستعمال الطرق الكيميائية (عوامل البياض الكيميائي). ومن بين هذه الطرق هناك طريقة تعتمد على إرجاع أوكسيد الحديد بهيدروسيلفات الصوديوم و الحمض الكبريتي و تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق فعالية [09].

ب. أكاسيد التيتان

وهي عبارة عن مواد حاملة للتيتان (الأناتاز، الروتيل، اللوكوسين، الإلمينيت) تلون الكاولان بالرمادي المائل للاصفرار.

تكون هذه المواد حرة في الكاولان الشيء الذي يسهل التخلص منها بطرق فيزيائية و كيميائية [09].

يوجد أنواع متعددة من الروابط في الكاولان، تساهمية ، فان دير والز ، مما يميزه بخاصية العزل وتتمكن من استعماله في المواد الصلبة العازلة [10:09].

2. الخصائص الفيزيائية

يوضح الجدول 2.1 الخصائص الفيزيائية للكاولان .

جدول 2.1 الخصائص الفيزيائية للكاولان [11].

الخاصية	القيمة
الكثافة (g/cm^3)	2-2.6
نسبة امتصاص الماء (%)	10-20
معامل التمدد الحراري $^{\circ}\text{C}$ (20-700)	$(5.0-7.0) \times 10^{-6}$
ناقليه حرارية ($\text{cal/cm s}^{\circ}\text{C}$)	0.0005-0.004
مقاومة الشد (kg/cm^2)	50-210
مقاومة الانضغاط (kg/cm^2)	1050-4220
مقاومة الشني (kg/cm^2)	210-250
مقاومة الصدم من أجل قضيب قطره 1.27 cm	2.55-3.75
معامل التمدد (kg/cm^2)	$(0.14-0.35) \times 10^{-6}$
مقاومة الإجهادات الحرارية	جيدة
العزل الكهربائي من أجل عينة سمكها 6.35 mm (kv/mm)	16. 40
مقاوميه عند درجة حرارة الغرفة (kv/cm^3)	$10^{12}-10^{14}$

400. 700	درجة الحرارة التي عندها المقاومة = 10^6 (kv/cm ³)
4.5 . 6.5	ثابت العزل
0.0002-0.010	معامل الاستطاعة من أجل 1 MHz

3. الخصائص الحرارية

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

. فقدان الماء .

في الغالب، يحتوي الطين و الكاولان على نسب تتراوح ما بين 1 الى 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 أوكسيد الكربون



وهو تفاعل ناشر للحرارة. كما تتأكسد الكبريتات ما بين 380 و 800 °C مع انبعاث غاز

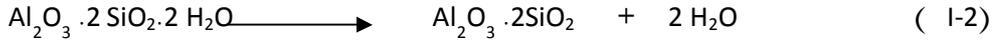
.CO₂

. التحلل .

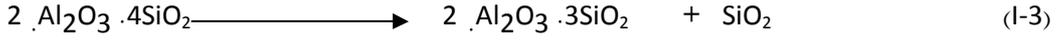
يبدأ تجفيف الطين و الكاولان (فقدان الماء الكيميائي و الذي يدخل في التركيب الكيميائي

للكاولان)

ما بين 480 و 700°C معطيا الميتاكاولان حسب التفاعل التالي :



عند 980°C تحلل الميتاكاولان إلى γ Al_2O_3 (السينال) و السيليس حسب التفاعل التالي:



ما بين 1100 و 1200°C يتحول الكوارتز إلى كريستوباليت و يتفاعل السيليس مع γ Al_2O_3

معطيا الميليت $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [25،23،6].

. 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 [12] :

. تحت 572°C يوجد الطور α .

. بين 573 و 867°C يوجد الطور β .

. بين 867 و 1470°C يوجد التريديميت .

. بين 1470 و 1710°C يوجد الكريستوباليت .

. فوق 1710°C يوجد الطور السائل .

4.1.2.1. مميزات الكاولان الجيد

من أجل الاستعمالات في الأدوات الصحية كالمغاسل و الحمامات، يعتمد في اختيار كاولان

جيد على معايير نموذجية [08] ، و المميزات التقنية هي :

. نسبة الكاولينيت أكبر من 75% .

. نسبة المواد الطينية (الإليت ، المونتموريلونيت) أقل من 1% .

. لا تتجاوز نسبة الكوارتز 4% .

. المحتوى من الأكاسيد الملونة (Fe_2O_3, TiO_2) أقل من 1% .

. المقاومة الميكانيكية أكبر أو تساوي 8 kg/cm^2 .

. من أجل تركيز صب ما بين 65% و 70% وزنا من الكاولان الجاف ، تقدر اللزوجة

الظاهرية ب: (500 Cp) 0.5 Pas مع إضافة ما بين 0.5 و 0.55 % وزنا من سيليكات

الصبوديوم.

5.1.2.1. دمج الكاولان في صناعة الخزفيات

عموما ، يتم دمج جزئيا كل من الكاولان، الفلدسبات و الكوارتز في صناعة الخزفيات، و لا

تصنع القطع الخزفية من الكاولان وحده و لكن بدجه مع مواد أخرى مثل الطين و الفلدسبات 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 % وكمادة ثانوية في دهان الخزف و البورسلان العازلة للكهرباء للخطوط المنخفضة و المتوسطة و العالية التوتر [08].

6.1.2.1. أماكن تواجد الكاولان

يتوفر الكاولان بكثرة في جميع أنحاء العالم فإذا تمعنا في التركيبة الكيميائية الأساسية لهذه المادة [$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$] نلاحظ أن العناصر المشكلة لها هي الأكسجين (O) و الألمنيوم (Al) والسيليكون (Si) والمعروف عن هذه العناصر أنها تشكل أربعة أخماس (5/4) من القشرة الأرضية تقريبا [6]، لهذا مادة الكاولان منتشرة بكثرة.

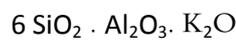
2.2.1. الفلدسبات

الفلدسبات هو عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم الكلسية والقلوية، وتتراوح نسبة الفلدسبات في البورسلان ما بين 15% و 25% حيث يعمل على خفض درجة ذوبان الكوارتز، كما تحسن زيادة نسبة الفلدسبات إلى حد معين المقاومة الكهربائية للبورسلان [02:01].

يوجد الفلدسبات في الطبيعة حوالي عشرون نوعا تعرف منها تسعة فقط ، وهي عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم الكلسية و القلوية [15،14،13،01].

أهم أنواع الفلدسبات هي [14] :

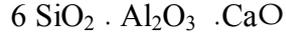
. الفلدسبات البوتاسي (الأورثوز)



يوجد نوعان : الأورثوكلاز و الميكرولين:



. الفلدسبات الصودي (الأليث)



. الفلدسبات الكلسي (الأنورثيت)



. الفلدسبات الليثي



. الفلدسبات البيريقي (السليزيان)

. البلاجيوكلاز

وهو مزيج من الأليث و الأنورثيت و يعتبر نوع الفلدسبات الصودية الكلسية. و يتواجد

بكثرة في الفلدسبات الممزوجة أو ذات أغلبية صودية.

. البقماتيت

هو نوع من الفلدسبات يحتوي على نسبة عالية يمكن أن تتراوح ما بين 70 إلى 75% من الكوارتز

الحر. الشيء الذي يقلل من قابليتها للإذابة.

1.2.2.1. خصائص الفلدسبات

1. الخصائص الفيزيائية

. تتراوح كتلتها الحجمية ما بين 2.5 g/cm^3 إلى 2.8 g/cm^3 .

. تتراوح صلابتها ما بين 6 إلى 6.5.

. تتراوح درجة ذوبانها ما بين 1260°C - 1285°C .

2. الخصائص البلورية

بالرغم من إختلاف بنيتها البلورية " أحادية الميل أو ثلاثية الميل " تتشابه الفلدسبات في بنيتها البلورية ، طريقة تشكيل الفلدسبات للتراص البلوري " تراص بلورات من نوع واحد و باتجاهات مختلفة" ، سطوح الانفلاق المائلة الواحد بالنسبة للآخر بزواية قياسها تقريبا 90° .

وتتميز الفلدسبات ببريقها الزجاجي واختلاف لونها من الأبيض أو عدم اللون إلى الوردي و الأصفر و الأخضر و الأحمر [14].

2.2.2.1. استعمالات الفلدسبات

. الأورثوز

يذيب الأورثوز الخزفيات الزجاجية بطريقة حسنة لكن بطيئة و تدريجية و يتميز بكون سطح التزجيج [14].

. الألييت

يذيب الخزفيات الزجاجية بطريقة أحسن من الأورثوز و يتميز بسطح التزجيج أقل من سطح الأورثوز [14].

. الأنورثيت

لا يمكن استعماله وحده. و يتميز بصغر سطح التزجيج و درجة حرارة ذوبانه المرتفعة نسبيا [14].

3.2.1. الكوارتز

يعد السيليس (أوأكسيد السيليسيوم SiO_2) من بين الأمثلة الأشد تعقيدا و الأكثر أهمية نظرا لتعدد بنياته البلورية. و يوجد السيليس على حالتين أساسيتين:

• حالة جافة SiO_2 وتكون على حالتين:

أ. متبلورة: و يوجد ثلاثة أنواع بلورية (كوارتز و تريديميت و كريستوباليت).

ب. لا بلورية: زجاج السيليس

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

1.3.2.1.. الخصائص البلورية للكوارتز

1. الكوارتز

يعد الكوارتز من أكثر الخامات تواجدا حيث يشكل 12% من تركيبة الطبقة السطحية للأرض وهو مكون أساسي في الصخور البركانية و الرسوبية ، كما يمثل الكوارتز مع الألومين البنية الأساسية للبورسلان حيث تتراوح نسبة الكوارتز ما بين 30 و 40% وتعمل زيادة نسبة الكوارتز إلى حد معين المقاومة الميكانيكية للبورسلان [2،1]. وتبلغ كثافته 2.651 g/cm^3 عند 0°C و 2.649 g/cm^3 عند 20°C .

وهو على شكلين : الكوارتز α والكوارتز β .

يحتوي الكوارتز α (كوارتز درجة الحرارة المنخفضة) على ثلاثة جزئيات من SiO_2 ويمتلك شبكة

سداسية ثلاثية التناظر ذات الأبعاد البلورية التالية:

$$a = 4.913 \text{ \AA}$$

$$c = 5.405 \text{ \AA}$$

وعند تسخينه يحدث له تحول انتقائي مباشر (شبه بلوري) إلى كوارتز β (كوارتز درجة الحرارة المرتفعة) عند درجة حرارة 573°C [17,16]:

$$a = 4.996 \text{ \AA} \quad C = 5.456 \text{ \AA}$$

ويمتلك كوارتز β شبكة (h xagonale) ذات الأبعاد البلورية التالية:

$$a = 4.996 \text{ \AA} \quad C = 5.456 \text{ \AA} \quad [17,16]$$

. التريديميت

يعد التريديميت نادرا و قليل الأهمية حيث يوجد في بعض الصخور البركانية و خاصة الحمم كما يوجد بنسبة معتبرة في النيازك. ويمتلك شكلين بلوريين هما التريديميت α و تريديميت β (تريديميت درجة الحرارة المنخفضة) . ويمتد مجال استقرار التريديميت تحت الضغط العادي من 870°C إلى 1470°C و هو يتشكل عند درجات الحرارة العالية فيلاحظ التريديميت β في البلورات الطبيعية [29, 30]. يمتلك التريديميت β شبكة سداسية و خلتيته الأبعاد البلورية التالية:

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

وتحتوي على أربع جزيئات من SiO_2 . تتشكل البنية من تجمع رباعيات وجوه SiO_2 مرتبطة فيما بينها بالذرات الأربع للأوكسجين [17,16].

أما التريديميت α فيمتلك شبكة معينيه مستقيمة أبعادها البلورية هي :

$$a = 9.90 \text{ \AA} \quad b = 17.1 \text{ \AA} \quad C = 16.3 \text{ \AA} \quad (b \sim a \times 3^{1/2}) \quad 4-1)$$

وهذا يعني أن الشبكة تقريبا سداسية أبعادها تقريبا ضعف لأبعاد خلية التريديميت β . و تبلغ كثافة التريديميت 2.26 g/cm^3 .

. الكريستوباليت

يوجد طبيعيا في الصخور البركانية وهو الشكل المستقر للسيليس عند درجات الحرارة أعلى من 1470°C إلى غاية 1713°C (درجة الانصهار). يتواجد الكريستوباليت β في حالة مستقرة إلى غاية 220°C حيث يتحول شكل كريستوباليت α [17،16].

يمتلك الكريستوباليت β خلية مكعبة بعدها $a = 7.13 \text{ \AA}$ تحتوي على ثماني جزيئات من SiO_2

ويمكن تمثيل البنية إبتداء من خلية متمركزة الوجوه حيث تحتل ذرات Si مواقع ذرات الفحم في بنية الماس و الروابط Si-O-Si خطية، تحتل ذرات الأوكسجين منتصفاتها [17،16].
أما الكريستوباليت α فيمتلك خلية رباعية (quadratique) أبعادها هي:

$$a = 4.97 \text{ \AA} \quad C = 4.97 \text{ \AA} \quad [17،16]$$

ويحتوي على أربع جزيئات من SiO_2 وتبلغ كثافة الكريستوباليت 2.33 g/cm^3 .

2.3.2.1. التحولات الطورية للسيليس

نميز حالتين في التحولات الطورية للسيليس

1. تحولات شبه بلورية (تحولات انتقالية)

تكون هذه التحولات عكوسة و سريعة، وهي تدخل تغيرات ضعيلة في ترتيب الذرات و بالتالي

في جملة الخصائص و خاصة الكثافة [17،16].

. يتحول الكوارتز الطبيعي (الكوارتز α) إلى الكوارتز β عند درجة حرارة 573°C وهذا الأخير يبقى

مستقرا إلى غاية 870°C .

. يتواجد التريديميت عند درجة الحرارة العادية في حالة شبه مستقرة و الذي يدعى بالتريديميت α و

بارتفاع درجة الحرارة أكبر من 163°C إلى التريديميت β والذي يحافظ على بنيته إلى غاية درجات الحرارة العالية.

- يكون الكريستوباليت α شبه مستقر عند درجة حرارة أقل من 220°C فيتحول إلى كريستوباليت β ويكون مستقرا إلى غاية درجة الانصهار 1713.1°C .

2. تحولات بلورية (تحولات بناءة)

تكون هذه التحولات بطنية وتستلزم في كثير من الأحيان أجسام شائبة تدعى معدنات (minéralisateur) لأنها تحدث تغييرا عميقا في الخصائص، ولذلك توجد الأشكال الثلاثة (كوارتز و تريديميت وكريستوباليت) في الطبيعة عند درجة حرارة و ضغط عاديين [17,16].

- تحول الكوارتز إلى تريديميت

لا يتم هذا التحول إلا بوجود معدن (minéralisateur). تكون سرعة التحول ضعيفة بجوار

870°C (بداية مجال استقرار تريديميت) وتتزايد مع ارتفاع درجة الحرارة، حيث يكون تأثير أبعاد الحبيبات ضعيفا.

- تحول الكوارتز إلى كريستوباليت

إن تحول الكوارتز النقي تحت تأثير درجة الحرارة فقط يتم دوما إلى كريستوباليت ، ونظريا يجب

أن تتفاوت درجة الحرارة 870°C أما عمليا لا بد من الوصول إلى 1000°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 . ابتداء من 1470°C يسجل بداية مجال الاستقرار الترموديناميكي للكريستوباليت

- تحول الكريستوباليت إلى تريديميت

إذا سخن الكريستوباليت عند درجة حرارة محصورة بين 870°C و 1470°C يتحول إلى تريديميت مستقر. في هذا المجال من درجة الحرارة، تكون سرعة التحول دوما صغيرة جدا مقارنة مع سرعة تحول الكوارتز إلى كريستوباليت . يبدأ التحول من سطوح حبيبات الكريستوباليت، أما عند درجة الحرارة 1470°C يتحول التريديميت إلى كريستوباليت ويتم التحول بسرعة بوجود معدنات [17،16] .

3.3.2.1 . مجالات الاستعمال

يوجد العديد من منتجات السيليس بمميزات تفيد في مختلف الاستعمالات منها [17] :

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

3.1. خصائص البورسلان

1.3.1 . 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.

وفيما يلي نلخص الخصائص الحرارية للبورسلان:

1.1.3.1 . الناقلية الحرارية

تعرف الناقلية الحرارية لمادة بقدرتها على نقل التدفق الحراري في وحدة مساحة ووحدتها $W/(m\ k)$. 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 والتي تمتاز بناقليتها الحرارية الضعيفة [18].

ونورد فيما يلي بعض قيم الناقلية الحرارية لبعض المواد:

- SiC 1.1 W / (cm k) ناقل جيد
- الألومين 0.25 W / (cm k) ناقل ضعيف
- الزجاج 10^{-2} W / (cm k) ناقل ضعيف
- البوليمير 10^{-3} W / (cm k) ناقل ضعيف

2.1.3.1 . معامل التمدد الحراري

يعرف معامل التمدد الحراري الخطي بالتمدد النسبي $\Delta l / l_0$ تحت تأثير ارتفاع درجة الحرارة

الناتج عن زيادة سعة اهتزازات الذرات تحت تأثير الحرارة ووحدته K^{-1} .

$$\alpha = \Delta l / l_0 * \Delta \theta \quad (5-1)$$

l_0 : الطول الابتدائي و Δl : التمدد الطولي و $\Delta \theta$: التغير الحراري .

و يتزايد معامل التمدد الحراري الخطي مع إرتفاع الحرارة [21]. ويتعلق التمدد الحراري بصفة قوية بالبنية الداخلية للخزفيات، فتعتبر البنية المترابطة للخزفيات الأيونية كالأكاسيد ($MgO.ZrO_2$, Al_2O_3) المسؤولة عن تمددها الحراري القوي وبالتالي مقاومتها الضعيفة للإجهاد الحراري على عكس الخزفيات ذات البنية التساهمية (باستثناء الأكاسيد) التي تمتاز بتمدد حراري ضعيف. وتظهر خزفيات مثل: الميليت و الكورديريت معاملات تمدد حرارية أضعف [19].

و فيما يلي بعض قيم معامل التمدد الحراري:

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

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

3.1.3.1. مقاومة الإجهاد الحراري

يحدث الإجهاد الحراري نتيجة للاجهادات الحرارية الناتجة عن تغير في درجة الحرارة بين سطح المادة و داخلها . وكلما كان معامل التمدد ضعيفا كلما كانت مقاومة الإجهاد الحراري قوية [19].
فيما يلي نورد لبعض الخزفيات قيم الشدة العظمى للإجهاد الحراري و المعرفة بالتغير الحرج لدرجات الحرارة و وحدتها °C.

$$\text{الألومين } 220^\circ C$$

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

2.3.1 . الخصائص الميكانيكية

تحت تأثير الإجهاد الميكانيكي، تتجاوب المواد بطرق معقدة و مختلفة فمثلا يتقلص أو يتمدد المعدن دون أن ينكسر و يتكسر الزجاج و البورسلان دون أن تحدث لهما تشوهات مسبقة و لهذا السبب

يتوجب معرفة دقيقة للخصائص الميكانيكية للخزفيات.

1.2.3.1. مقاومة الشد

نخضع مادة اختيار معينة لاختبار ميكانيكي مستعملين آلة شد تمتاز مثلا بسرعة تشوه $d(\Delta l)/dt$

ثابتة.

وتتعلق القوة المطبقة و التمدد الناتج بأبعاد المادة و سلوكها الذاتي.

ومن أجل التخلص من تأثير الأبعاد ، نرجع القوة المطبقة "F" إلى السطح الابتدائي فنعرف

الإجهاد :

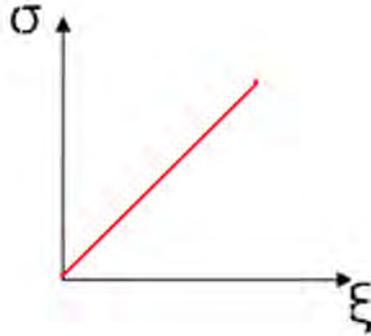
$\sigma = F/S$ ووحدته Pa و يعرف التشوه على النسبة بين التمدد " Δl " و الطول الابتدائي " l_0 ":

$\epsilon = \Delta l/l_0$ وليس له وحدة.

و عند درجة حرارة الغرفة، تظهر الخزفيات سلوكا خطيا مرنا و تمتاز بمعامل مرونة "E" عالي جدا

وتشوهات مرنة صغيرة جدا. وباستعمال تقريب جيد، نستطيع القول أن للخزفيات سلوك مرن إلى غاية

التصدع.



شكل II 2. تغير σ بدلالة ϵ

ونورد فيما يلي بعض القيم لمعامل المرونة لبعض الخزفيات [19]:

- زجاج الوقاية: $E = 3.1 \text{ GPa}$

- الزجاج: $E = 700 \text{ GPa}$

ونورد فيما يلي بعض القيم لمقاومة الشد لبعض الخزفيات [19]:

- الزجاج $\sigma = 70 \text{ M Pa}$

- الألومين $\sigma = 350 \text{ M Pa}$

- SiC $\sigma = 500 \text{ M Pa}$

2.2.3.1. مقاومة التصدع

تمتاز الخزفيات بصلابتها الضعيفة أي بقابليتها لانتشار عيوب كالفراغات و التشققات المجهرية عند تطبيق إجهاد معين، حيث تتراوح صلابة الخزفيات ما بين $1 \text{ MPam}^{1/2}$ بالنسبة للزجاج و $10 \text{ MPam}^{1/2}$ بالنسبة للزركون [19].

3.2.3.1. الصلادة

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

وعموما تعتبر الخزفيات موادا صلبة جيدة و لكنها جد قصفة [18].

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

- الألومين الملبد : 1530 MP a .

- الزجاج : (96% سيليس) 47 MPa .

يوضح الجدول 3.1 بعض الخصائص الميكانيكية للبورسلان.

4.2.3.1. المسامية

يتم الحصول على قيم نسبة المسامية بطريقة غير مباشرة و ذلك باتباع طريقة ارشيد (ARCHIMED) .

المسامية الكلية للعينات تعرف بالنسبة بين حجم الفراغ و الحجم الكلي للعينات كما هو موضح في

العلاقة التالية:

$$N=100.(V_{tot}-V_{solid}) / V_{total}.....(1.6)$$

Nt: النسبة الكلية للمسامات.

Vt: الحجم الكلي.

Vv: حجم الفراغ.

كما يمكننا حساب هذه النسبة بدلالة الكثافة الحجمية حيث تظهر الكتلة بالنسبة للحجم الكلي للينة

و كثافة الهيكل الصلب ρ و الكتلة الصلبة بالنسبة للحجم الكلي للينيات كما هو موضح في العلاقة

التالية:

$$N=100.(1-\rho_a) / \rho_s.....(1.7)$$

نحسب المسامية الكلية بطريقة (la pèse hydrostatique) معتمدا على أساس قاعدة (ARCHIM2DE).

قبل البدء في العملية يجب أن تكون العينة جافة تماما من أي مواد سائلة يمكن أن تكون محوية في

فراغاتها البينية ،نضع العينة في وضعية ملائمة و ثابتة مربوطة بمضخة تحمل الهواء إلى الخارج ليتحقق لنا

الفراغ الأولي ،هذه العملية تحقق لمدة 30 دقيقة .

140	90	80	40	50	mm/N ²	R _F	غير مزخرف	مقاومة
160	110	100		60	mm/N ²	R _F	مزخرف	الانحناء (قيم صغرى)
100	70	70		60	10 ³ N mm ²	E		معامل المرونة (قيم صغرى)

3.3.1. الخصائص العزلية

ترتبط الميزات الكهربائية للخزفيات بوحدة من الخصائص التالية:

1.3.3.1. ثابت العازلية

يعرف ثابت العازلية للمواد على أنه قدرة هذه المواد على تخزين الشحنات الكهربائية، فكلما

كان ثابت العازلية للمادة أكبر كلما كانت قدرة هذه المواد على تخزين الشحنات أكبر [20].

إذن سعة مكثفة في الفراغ المكونة من لبوسين ذات مساحة "S"، منفصلين بمسافة "e" تساوي:

$$C_0 = \epsilon_0 (e / S) \quad (11-1)$$

$$\epsilon_0: \text{ثابت العازلية للفراغ } (\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{m F}^{-1})$$

في حالة وضع وسط عازل بين اللبوسين، سعة المكثفة "C" تصبح تساوي :

$$C = \epsilon (S / e) \quad (12-1)$$

مع ϵ : ثابت العازلية المطلق ووحدته pF/ m.

يعرف ثابت العازلية ϵ بالعلاقة:

$$\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0 \quad (13-1)$$

حيث ϵ_r ثابت العازلية النسبي الذي يصف خاصية المادة الخزفية وله أهمية كبيرة في تطبيقات المواد الخزفية [34].

نورد فيما يلي بعض قيم ثابت العازلية النسبي [19]:

- الزجاج : $\epsilon_r = 3.7-19$

- الميكا : $\epsilon_r = 4.8$

- الألومين : $\epsilon_r = 9.0$

2.3.3.1. زاوية فقدان العازلية :

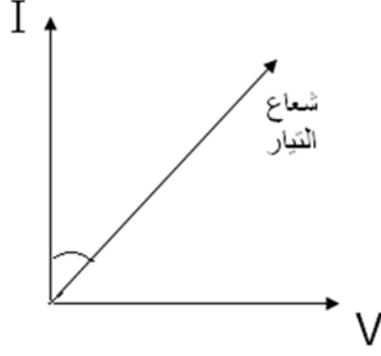
أي مادة عازلة معرضة في الحقيقة، إلى فقدان العازلية وهذا الفقدان يمثل الحد من عمل المكثفات

في تخزين الشحنات الكهربائية [20].

تعرف زاوية فقدان العازلية δ بالعلاقة التالية :

$$\tan \delta = \epsilon_{r2} / \epsilon_{r1} \quad (14-1)$$

ويبين انحراف الطور بالنسبة للحالة المثالية لشعاع التيار في بيان التيار بدلالة التوتر (شكل 11-4).



شكل 31. تغيير التيار بدلالة التوتر

تتعلق زاوية فقدان العازلية بالحرارة و التوتر.

و يستحسن 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. ويستحسن أن يكون ثابت العازلية مرتفعا و زاوية فقدان العازلية منخفضة [21].

نورد فيما يلي زاوية فقدان العازلية لبعض الخزفيات :

الألومين - $gt \bar{\delta} < 0.0005$ من أجل تواتر $= 10^6$ Hz

الزركون - $gt \bar{\delta} = 0.001$ من أجل تواتر $= 10^6$ Hz

3.3.3.1 . المقاومة:

في حالة مكثفة مستوية ذات لبوسين متوازيين بينهما وسط عازل المقاومة تعطى بالعلاقة [20]:

$$R = \rho \times e / s \quad (15-1)$$

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.

تتعلق المقاومة بالحرارة والحقل الكهربائي، وهي تمثل الميزة الكهربائية للمادة الناقلة، و وحدتها "Ωm" [18].

في العموم ، يعبر عن التيار العابر للعازل بالنانو أمبير أو البيكو أمبير ، الشيء الذي يتطلب

تقنيات قياس و أجهزة جد دقيقة.

تتأثر المقاومة ببعض العوامل، نذكر منها:

1. تأثير الحرارة

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

$$\rho = \rho_0 (\exp E_A / Tk) \quad (16-1)$$

T: درجة الحرارة المطلقة (K°)

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

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

2. تأثير الرطوبة

للرطوبة تأثير كبير في مقاومة وبالتالي مقاومة المادة العازلة. ويتعلق تأثير الرطوبة بالعامل لاسترطابي

للمادة العازلة.

3. تأثير الحقل الكهربائي المطبق

عند تطبيق الحقول الضعيفة، تتبع المواد العازلة قانون أوم 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 $03:01$ kV/mm المجال المحصور ما بين منطقة الحقل الكهربائي الضعيف و منطقة الحقل الكهربائي العالي [22]. و عمليا، يستحسن قياس المقاومة عند الحقول الضعيفة ليتسنى لنا البقاء في مجال تطبيق قانون أوم. ويمكن الحصول على دقة قياس عالية عند الحقول العالية. كما يمكن مقارنة مقاومة مادة معينة بسمك مختلفة بتطبيق حقل كهربائي ثابت.

4. 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 . ومن أجل التصاق جيد للأقطاب مع السطح يتم استعمال عصارة الفضة أو البلاتين وعند إجراء قياسات عند درجات حرارة عالية يتم استعمال مزيج شبه غروي من الغرافيت.

4.3.3.1. القوة العزلية

القوة العزلية للمادة هي مدى مقاومة المادة العازلة للتوترات المطبقة عليها. فعند تسليط توتر مستمر بين طرفي قطبين يفصلان طرفي المادة العازلة وذلك انطلاقاً من الصفر، فإن تياراً ضعيفاً يبدأ في الانتقال ويثبت عند قيمة معينة.

وبزيادة التوتر يبقى هذا التيار ثابتاً إلى بلوغ التوتر قيمة معينة والتي تسمى بتوتر الانهيار حيث عند هذه القيمة يزداد التيار إلى قيمته القصوى الناتجة من ذارة التغذية ، وهذا في وقت قصير من رتبة 10 ثانية. هذا الظهور المفاجئ للتيار الكهربائي القوي يؤدي إلى انقطاع التيار بين طرفي القطبين حيث تحدث شرارة كهربائية تؤدي إلى ثقب المادة الخزفية.

تسمى نسبة توتر الانهيار(توتر الثقب) بين القطبين و سمك المادة الخزفية بالصلابة العزلية وحدتها:
V/ m

وتتمثل 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. وعموماً يتناسب توتر الثقب عكسياً مع الحرارة . كما تتناسب القوة العزلية عكسياً مع سمك المادة الخزفية [18].

يوجد نوعان من الثقب : الثقب التفريغي و الثقب الحراري [18]:

1.الثقب التفريغي

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

2. الثقب الحراري

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

وفي العموم ، يمكن أن يحدث هذان النوعان من الثقب سويا.

في الخزفيات، تنحصر القوة العزلية ما بين 4 و 5 V/ m بالنسبة لسلك مساو بضع أعشار الملم و تزداد بصغره . و نورد فيما يلي قيم الصلابة العزلية لبعض الخزفيات [18].

- الألمين (بنسبة من الألومين مساوية أو أكبر من 99%) $E_d = 17 \text{ kv /mm}$

- البورسلان $E_d = k 20 \text{ v/mm}$

- الزجاج $E_d = k 118 \text{ v /mm}$

و الجدول 4.1 يوضح بعض الخصائص العزلية للبورسلان.

يوضح الجدول 4.1 بعض الخصائص العزلية للبورسلان [18].

البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية	البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية النموذجية	البورسلان الكرسيتوالبتي	البورسلان السيليسي المضغوط	البورسلان السيليسي	أنواع البورسلان		
					الوحدة	الرمز	الخصائص
20	20	20		20	mm/vk	E_d	القوة العزلية
30	30	30		30	vk	u	توتر الضغط
6-7.75	6-7	5-6		6-7		ϵ_r	العازلية النسبية 48-62 Hz

600	600	600		600	$10^{-6}K^{-1}$	T_{vk}	معامل الحرارة
إلى 500	إلى 500	إلى 500		إلى 500			
30	25	25		25	10^{-3}	$tg\delta$	معامل الفقدان $C^{\circ}20$
					10^{-3}	$tg\delta$	k 1 Hz
15	12	12		12	10^{-3}	$tg\delta$	M1 Hz
10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	cm. Ω	ρ_v	$C^{\circ}20$
10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	cm. Ω	ρ_v	$C^{\circ}200$
10^4	10^4	10^4	10^4	10^4	cm. Ω	ρ_v	$C^{\circ}600$
					cm. Ω	ρ_v	$C^{\circ}1000$
180	180	200	180	180	C°	T_{k100}	درجة الحرارة الموافقة
330	330	350	330	330	C°	T_{k1}	للمقاومة المستعرضة
							100M Ω cm
							M1 Ω cm

4.1. أنواع البورسلان

1.4.1. البورسلان السيلييسي

تمثل العوازل المستعملة كدعامات للأسلاك الناقلة للطاقة الكهربائية مثالا جيدا للبورسلان

السيلييسي .

و ينقسم هذا النوع إلى بورسلان صلب و بورسلان لدن [2،1،6].

أ. البورسلان الصلب

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

ب . البورسلان اللدن

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

2.4.1 البورسلان الكريستوباليتي

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

3.4.1. البورسلان الألميني

يوجد نوعان وهما :

أ. البورسلان الألميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية

وهو مشتق من البورسلان السيليسي بتعويض الكوارتز بالألومين من أجل زيادة المقاومة الميكانيكية و

ترتبط هذه الزيادة ارتباطا مباشرا بالكميات المضافة من الألومين. و الملاحظ أن البورسلان الحاوية على 40% وزنا من الألومين تمتاز بمقاومة ميكانيكية أكبر مرتين من المقاومة الميكانيكية للبورسلان الصلب.

ويعتبر هذا النوع من البورسلان باهظ الثمن " من ناحية المواد الأولية ومن الناحية التكنولوجية " مقارنة بالبورسلان السيليسي الذي يصعب تشكيله بعد التجفيف بسبب صلاتته [2].

ب . البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية والفقدان الضعيف للعازلية

في هذا النوع من البورسلان يتم تعويض الفلدسبات القلوية بمذيات من نوع الكربونات و السيليكات من أجل خفض معامل فقدان العازلية . ويمتاز بصغر سطح التجفيف الشيء الذي يجعل تصنيعها دقيقا و أحيانا صعبا بالنسبة للقطع الثقيلة [2].

4.4.1. أنواع البورسلان المختلفة

يتم الحصول عليها بتعويض الكوارتز في البورسلان السيليسي 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.

الفصل الثاني

الجانب العملي

1.11. مقدمة

في هذا الفصل تم التعرف على مختلف المواد الأولية المستعملة و المتمثلة في الكاولان و الفلدسبات و الكوارتز بالإضافة إلى طريقة تحضير العينات؛ كما تمت دراسة الخصائص الميكانيكية والعزلية لها. وفي الأخير تم تعريف مختلف الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.

2.11. المواد الأولية

المواد الأولية المستعملة في هذا البحث هي :

2.12. الفلدسبات

تم استعمال مادة الفلدسبات البوتاسي الذي صيغته الكيميائية $\text{Na}_{0.61}\text{Si}_3\text{O}_8\text{K}_{0.49}$ وكتلته الحجمية

2.53g/cm^3 المستخرج من جبل دباغ . و الفلدسبات الصودي ذو الصيغة الكيميائية NaO (تركيا).

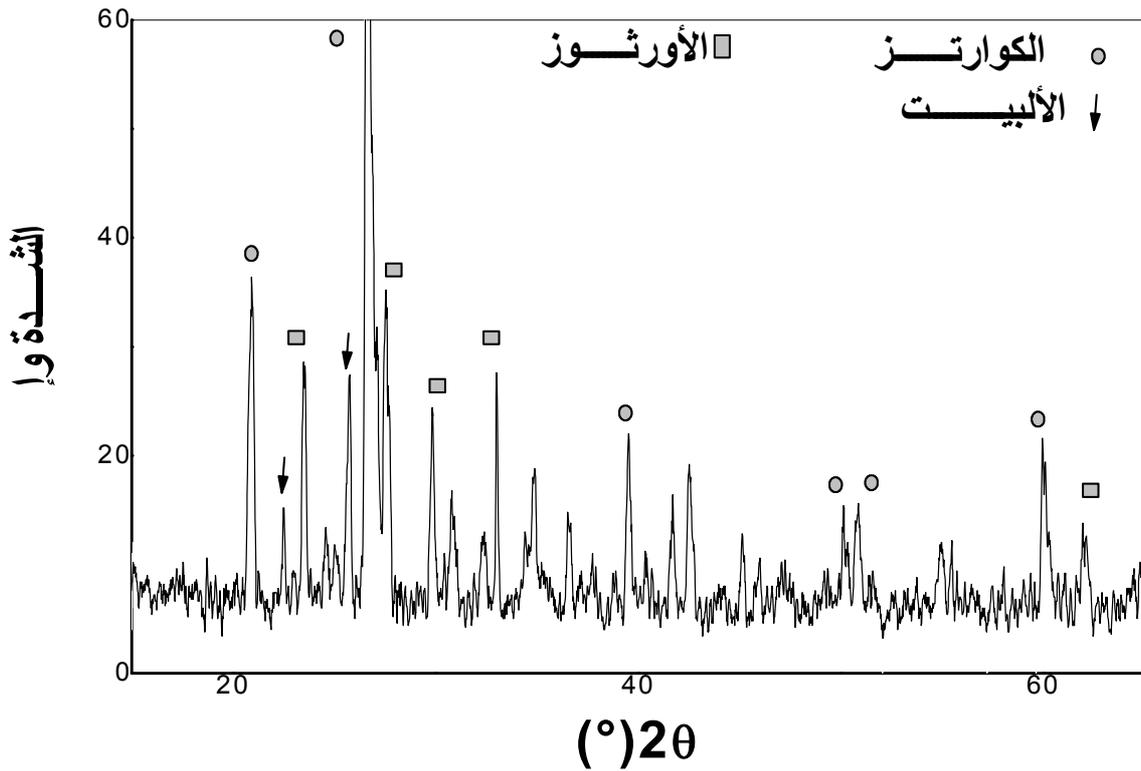
أما التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية فقد أعطى التركيب المئوي الكتلي لمختلف مكونات فلدسبات عين بربر. ويوضح الجدول II 1. التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفلدسبات عين بربر.

الجدول 1. التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفلدسبات عين بربر.

C	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكونات
0.034	0.48	0.11	آثار	>10.0	آثار	0.17	0.66	10.80	60.68	% وزنا

كما بينت نتائج حيود الأشعة السينية الأطوار الموجودة عادة في فلدسبات عين بربر وهي:

الكوارتز والأورثوز والأليت في الشكل 1.1.

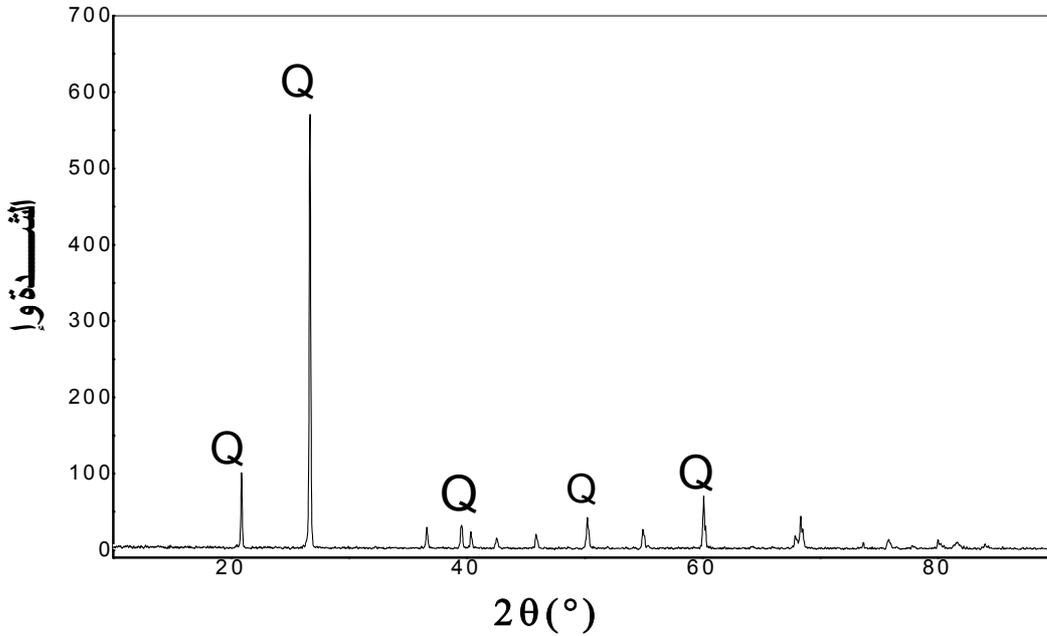


الشكل 1.1. طيف إنعراج الأشعة السينية لفلدسبات عين بربر.

2.2. II. الكوارتز

تم استعمال مادة محلية متمثلة في رمل بن عزوز (سكيكدة) و رمل العوانة (جيجل), لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية أنها متكونة أساسا من السيليس بشكل الكوارتز ، حيث كل القمم تنتمي إلى الكوارتز.

والشكل II . 2 يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لرمل بن عزوز.



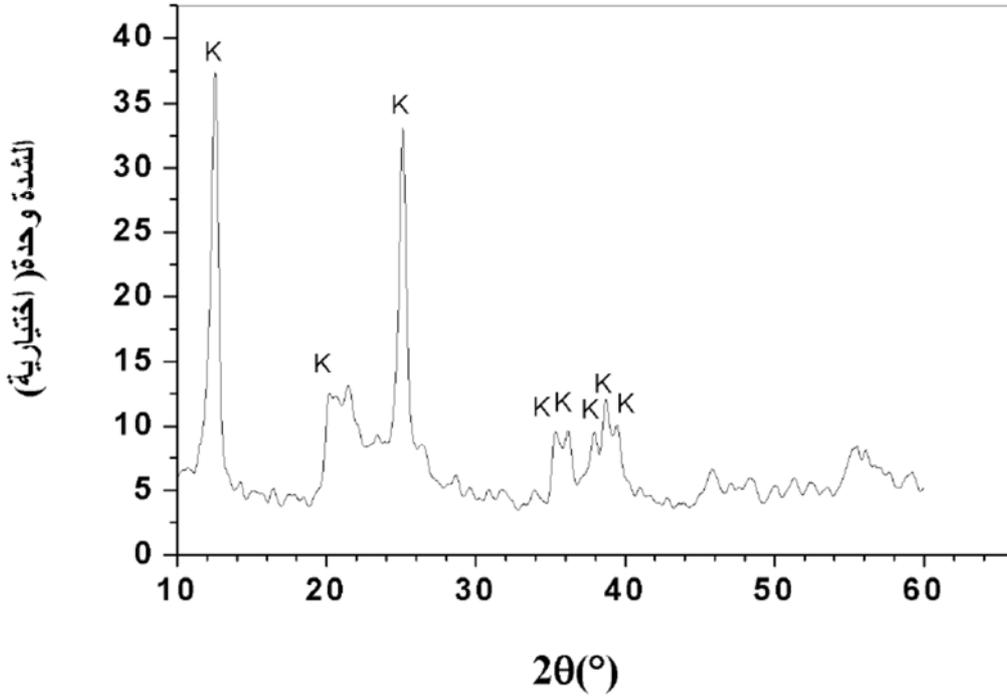
الشكل II. 2. طيف انعراج الأشعة السينية لرمل بن عزوز.

3.2. II. الكاولان

لقد استعمالنا في هذا البحث مادة محلية متمثلة في الكاولان النقية من الصنف T₂ المستخرجة من منجم تمارزت بجيجل وتمتاز بلونها الأبيض و كذلك DDK₂ التي تم الحصول عليها من جبل دباغ بقلمة التي تمتاز بلونها الرمادي.

يبين الشكل II. 3 مخطط انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان ، عملية الفحص بينت خطوط

الانعراج التابعة لمادة الكاولان DD_2 .



الشكل II. 3. طيف انعراج الأشعة السينية لكاولان DD_2 .

3.11. الإضافات

لتحسين الخصائص العزلية والميكانيكية لمادة البورسلان تمت إضافة : أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 .

3.11.1. أكسيد الألومين (Al_2O_3)

أكسيد الألمنيوم هو مركب كيميائي له الصيغة Al_2O_3 ، ويطلق عليه أيضاً اسم ألومينا،

يوجد على شكل نمطين يختلفان عن بعضهما في البنية البلورية، وبالتالي يختلفان أيضاً في

الخصائص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى التطبيقات، وهما النمط ألفا α والنمط غاما γ . هو عبارة

عن مسحوق أبيض كتلته الحجمية تقدر ب: 4.05 g/cm^3 وهو غير قابل للذوبان في الماء ودرجة

إنصهاره تقدر ب: 2054C° . [23]

4.11. القياسات

1.4.11. حساب الكتلة الحجمية للعينات

لحساب الكتلة الحجمية للعينات المكبوسة والملبدة قمنا بقياس أبعادها المتمثلة في القطر

والسمك بواسطة جهاز البالمير وقمنا بقياس كتلتها بواسطة ميزان حساس.

فتحسب الكثافة الحجمية حسب العلاقة التالية:

$$\rho = m / V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

يحسب الارتياح المطلق للكتلة الحجمية حسب العلاقة التالية:

$$\rho\Delta / \rho = \Delta m/m + \Delta V/V$$

$$\rho\Delta / \rho = \Delta m/m + \Delta h/h + 2\Delta d/d$$

Δm : الارتياح المطلق في الكتلة : $\Delta m = 0.001 \text{ g}$

2.4.ii. قياس ثابت العازلية

يتم حساب ثابت العازلية من العلاقة التالية:

$$\epsilon_r = t c / \epsilon A$$

حيث t و A هما سمك العينة ومساحة اللبوسين على التوالي.

$\epsilon_0 = 8.85 * 10^{-12}$: سماحية الفراغ حيث تقدر قيمتها بـ:

3.4.ii. قياس معامل فقدان العازلية

يتم حساب معامل فقدان العازلية بالعلاقة التالية:

$$K = tg\delta \epsilon_r$$

$tg\delta$: زاوية فقدان العازلية.

ϵ_r : ثابت العازلية

$\Delta d = 0.001$ g : الارتياب المطلق في القطر :

4.4.ii. قياس المسامية

يتم حساب نسبة الفراغات بالعلاقة التالية:

$$N = (M_{sat} - M_s) / (M_{sat} - M_{hyd})$$

M_{sat} : كتلة العينة بعد العملية.

M_s : كتلة العينة قبل العملية.

M_{hyd} : كتلة العينة موضوعة في البيشر.

II. 5. الأجهزة المستعملة

II. 1.5. جهاز السحق

- من أجل السحق و التنعيم استعملنا جهاز السحق الميكانيكي من نوع (RETSCH).

II. 2.5. جهاز التجفيف

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

II. 3.5. الفرن

استخدمنا في دراستنا فرنين كهربائيين إحداهما يستعمل للكلسنة ، تصل درجة حرارته القصوى إلى

1100°C وهو من نوع FIMANFEREDI.

أما الفرن الثاني إستعمل للتليد في درجات حرارة عالية ، قابل للبرمجة وهو فرن NABERTHERM من

نوع KANTHALAPM ، تصل درجة حرارته القصوى إلى 1400°C .

II. 4.5. الميزان الحساس

لقياس كتلة المساحيق تم استخدام ميزان حساس من نوع (SRANREK220-4). والذي تصل

كل من قيمته القصوى إلى 220 g و دفته إلى 0.0001.

5.5.ii. جهاز حيود الأشعة السينية (DRX)

يستعمل هذا الجهاز لمعرفة الأطوار البلورية للمواد المراد دراستها و الأطوار الناتجة عن عملية

التلييد.

جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع **D8-Advanced** من إنتاج شركة **Beuker-Siemant** وللقيام

بعملية التحليل الكيفي للمادة يكفي تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى

بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.

6.5.ii. جهاز التحليل بواسطة مطيافية RAMAN

جهاز التحليل بواسطة مطيافية رامون (Raman) المستعمل من نوع **BRUKER** والمصنع من طرف

.SENTERRA

7.5.ii. بالمر

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

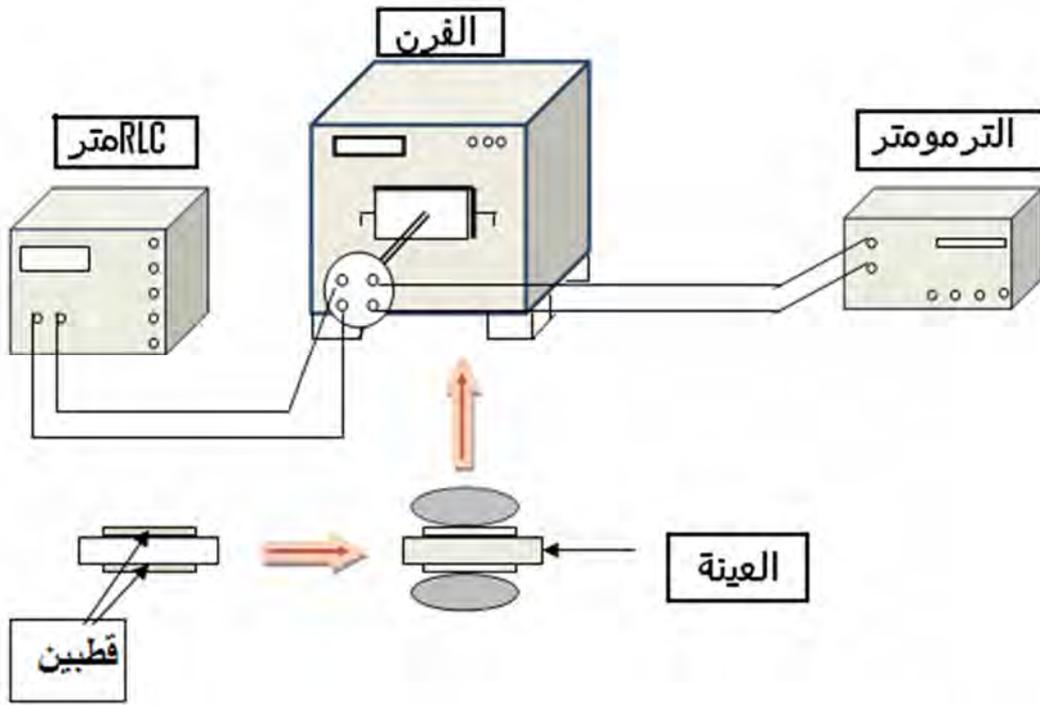
8.5.ii. جهاز التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح

المجهر الالكتروني الماسح المستعمل من نوع (Tescan vega ts 5130mm) مخبر العيوب و البنية المجهرية في

المواد بجامعة منتوري قسنطينة.

9.5.ii. جهاز قياس السعة

لقياس زاوية فقدان العازلية و السعة وبالتالي ثابت العزلية النسبي ، تم إستعمال جهاز قياس السعة RLC METER عند تردد قدره 1KHz. و لقياس ثابت العزل النسبي و زاوية فقدان العازلية في المجال الحراري فقد تم استعمال فرن تصل درجة حرارته القصوى إلى 300°c وملحقا بمبرمج لتشغيله للتحكم بسرعة تسخينه التي تتراوح ما بين 5 و 20°c.



شكل 4.ii. المخطط التركيبي المستعمل لقياس العازلية و زاوية فقدان العازلية.

10.5.ii. جهاز قياس المسامية

نحسب المسامية الكلية بطريقة (la pèse hydrostatique) معتمدا على أساس قاعدة (ARCHIM2DE).

قبل البدء في العملية يجب أن تكون العينة جافة تماما من أي مواد سائلة يمكن أن تكون محوية في فراغاتها البينية ، نضع العينة في وضعية ملائمة و ثابتة مربوطة بمضخة تحمل الهواء إلى الخارج ليتحقق

لنا الفراغ الأولي ، هذه العملية تحقق لمدة 30 دقيقة .

بالموازاة هناك ربط ثاني بالماء المقطر حيث يغمر العينة و هذا لمدة ساعة .

هذه الطريقة موضحة في الشكل 5.11 .



شكل 5.11. المخطط التركيبي المستعمل لقياس نسبة المسامية.

6.11. بعض تقنيات دراسة وتحليل المواد

6.11.1. التحليل بواسطة أشعة X

تقنية أشعة X تعد إحدى التقنيات الأساسية والضرورية لدراسة المواد وتحديد ماهيتها بصفة عامة

وكذلك تركيبها ومن أهم طرق التحليل باستعمال أشعة X : طريقة المسحوق .

- يستعمل في طريقة المسحوق إشعاع سيني وحيد اللون.
- توجد طريقتان أساسيتان باستعمال طيف الانعراج ، الأولى تعرف بطريقة ديبيي شرر

ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي. أما الطريقة الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الانعراج (كمية الإشعاع (شدة الخط) بدلالة زاوية براغ (2θ). تسمح هذه التقنية بتأشير خطوط الانعراج حيث نرفق بكل خط قيمتين محسوبيتين و هما الشدة (I) و الفاصلة (d_{hkl}) هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ $2 d \sin \theta = \lambda$.

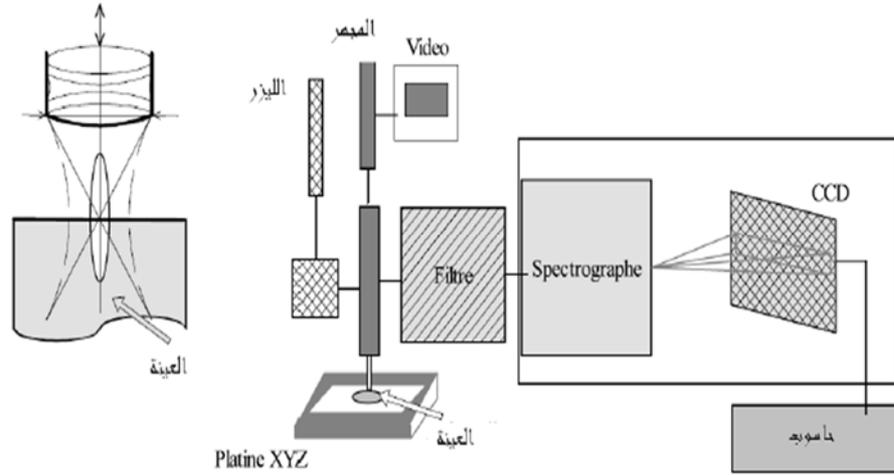
وعليه انطلاقاً من المخطط يتم الحصول على قائمة للثنائيات (d, I_{hkl}) هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب. مثل هذه القوائم تم إعدادها و وضعت على شكل كتب و في نظام بطاقات تعرف ببطاقات A.S.T. M و هي مرتبة تبعا لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور. و هي كافية لتحديد ماهية مادة معينة.

2.6II التحليل باستعمال مطيافية RAMAN

مطيافية Raman تستخدم عادة في الكيمياء , لأن الترددات مربوطة بالروابط الكيميائية و تماثل الجزيئات , هذه الأخيرة تحدد خصائص التركيب الجزيئي و بنية المواد. هذه الطريقة مكتملة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء , مما ينتج لنا فرصة دراسة أوضاع الترددات من المواد.

مبدأ عمل هذه المطيافية هو تركيز حزمة من الضوء (عبر عدسة) أحادي اللون (حزمة ليزر) على العينة لدراسة و تحليل الضوء المنتشر , هذا الضوء يتم جمعه باستخدام عدسة مختلفة و ارسالها من خلال monochromator و تقاس الشدة بواسطة الكاشف (monocanal tupe photomultiplicateur ou CPM.multicanal tupe CCP)

كما هو موضح في الشكل.6.II.



الشكل II.6. التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman).

II 3.6. المجهر الالكتروني الماسح (SEM)

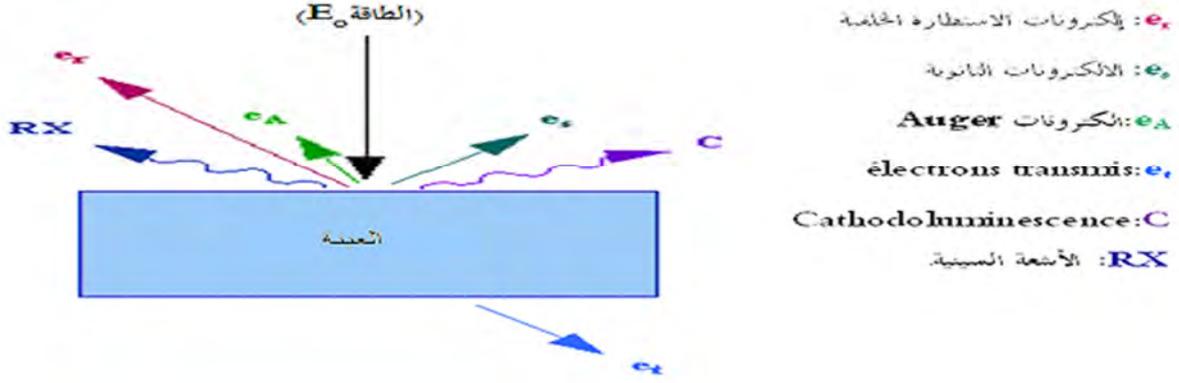
المجهر الالكتروني الماسح و الذي يشار له اختصارا (SEM) و هو من أهم أجهزة التصوير المجهري و الذي له الكثير من التطبيقات الرئيسية و المهمة في مجال علوم المواد و العلوم الطبية ، و كلمحة تاريخية عن هذا المجهر فقد تم وضع تصور نظرية عمله بشكل كامل في الأربعينيات الميلادية ، و لم يتم تسويق أول نموذج من هذا الجهاز الا بعد حوالي عشرون سنة أي في الستينات الميلادية.

يتميز هذا المجهر بقدرته التكبيرية و التي تصل الى أكثر من نصف مليون مرة ، فبواسطة المجاهر الالكترونية الماسحة الحديثة نستطيع دراسة أسطح العينات و تركيباتها الدقيقة و مكوناتها الكيميائية و سمكاتها، و كذلك دراسة أحجام الجسيمات و الجزيئات و الميكروبات، و الكثير من التطبيقات الأخرى .

المبادئ الأساسية للمجهر الالكتروني الماسح

تعتمد نظرية عمل المجهر الالكتروني الماسح على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح

العينة المدروسة عموديا حيث تحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة، و من تم تجمع الإشارات المنعكسة و الصادرة من العينة (الشكل ..) باستخدام الكواشف المختلفة.



الشكل. II. 7 مختلف الإشارات الصادرة و المنعكسة من سطح العينة.

وفيما يلي سنقدم شرحا مبسطا لكيفية عمل هذا المجهر:

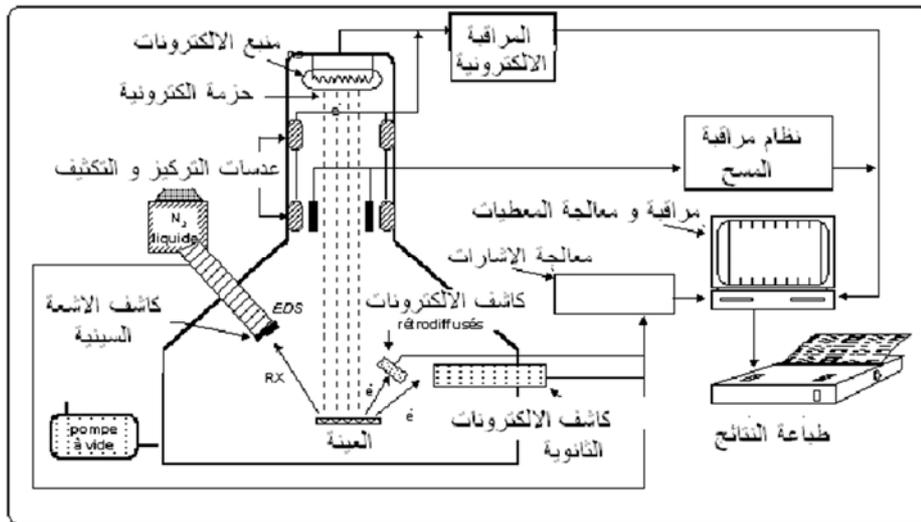
أولاً: يتم إنتاج الإلكترونات عن طريق الانبعاث الحراري و ذلك عن طريق تسخين فتيلة (Filament) تصنع عادة من التنغستين، و يطبق على هذه الفتيلة جهد تعجيل تتفاوت قيمته ما بين 0,1V إلى 30V .

ثانياً: تمر حزمة الإلكترونات من خلال عمود المجهر المفرغ و يتم تركيز هذه الحزمة بواسطة مجموعة من العدسات الكهرومغناطيسية على طول هذا العمود.

ثالثاً: تعمل فتحات التحكم الموجودة على طول عمود المجهر على التحكم في عرض حزمة الإلكترونات و ذلك بحجز الإلكترونات المشتتة و المنحرفة عن مسار الحزمة.

رابعاً: تصطدم الحزمة الإلكترونية بسطح العينة و التي تكون داخل حيز مغلق و مفرغ تماماً يسمى غرفة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) حيث تتفاعل هذه الحزمة مع سطح العينة، و ينتج عن هذا التفاعل

عدد من الانبعاثات "الإشارات"، ومن أهم هذه الانبعاثات أو الإشارات و التي تستخدم في إنتاج صور أسطح العينات، إشارتان هما انبعاث الالكترونات الثانوية و يرمز لها اختصارا SE و انبعاث الكترونات الاستطارة الخلفية (Backscattered Electron) و يرمز لها اختصارا BSE ، و أيضا هناك الأشعة السينية rayons X المنبعثة من العينة و لها أهمية كبيرة في دراسة ماهية عناصر العينة و كذلك نسبها، مما يعطي معلومات وافية عن العينة المدروسة ، و تجدر الإشارة هنا إلى أن كل إشارة من هذه الإشارات تنبعث من مستوي معين بالنسبة لسطح العينة و تشكل نسبة معينة من عملية التفاعل بين الحزمة الالكترونية الساقطة و سطح العينة و تسمى عملية التفاعل باسم حجم التفاعل و التي تبين الحيز ثلاثي الأبعاد لمدى التفاعل بين الحزمة الالكترونية و العينة و كذلك مستوى و حجم كل إشارة من إشارات الانبعاث كما هو موضح في الشكل أدناه (الشكل III - 8).



الشكل III - 8 شكل توضيحي مبسط يبين الأقسام الرئيسية للمجهر الالكتروني الماسح (SEM)

خامسا: يتم تجميع كل إشارة بواسطة الكاشف الخاص به، حيث يتم بعد ذلك تحليل هذه الإشارات و معالجتها و من تم إظهارها كصور بالنسبة للإشارتين SE و BSE أو كطيف تحليلي

7.11. تحضير المادة المدروسة

لتحضير المادة المراد دراستها تم استعمال المواد الأولية المحلية التالية:

- كاوان T_2 المستخرجة من تمازرت .
- كاوان DD_2 المستخرجة من جبل دباغ بقالملة.
- كوارتز بن عزوز .
- كوارتز العوانة (جيغل).
- فلديسات صودي (تركيا).
- فلديسات بوتاسي (الجزائر).

بالنسبة لسحق المواد الأولية (الفلديسات والكوارتز والكاوان) تم استعمال جهاز السحق

الميكانيكي من نوع (RETSCH) حيث قمنا بسحق رطب لمدة 15 ساعة بالنسبة لكل هذه

المواد [الفلديسات(الصودي و البوتاسي)،الكاوان (DD_2, T_2) و الكوارتز(بن عزوز و العوانة)].

و من أجل مجانسة و مزج مكونات المادة المدروسة بتركيبها 12.5% وزنا فلديسات بوتاسي،

12.5% وزنا فلديسات صودي، 25% وزنا كاوان T_2 ، 25% وزنا كاوان DD_2 ، 12.5% وزنا

كوارتز بن عزوز و 12.5% وزنا كوارتز العوانة.

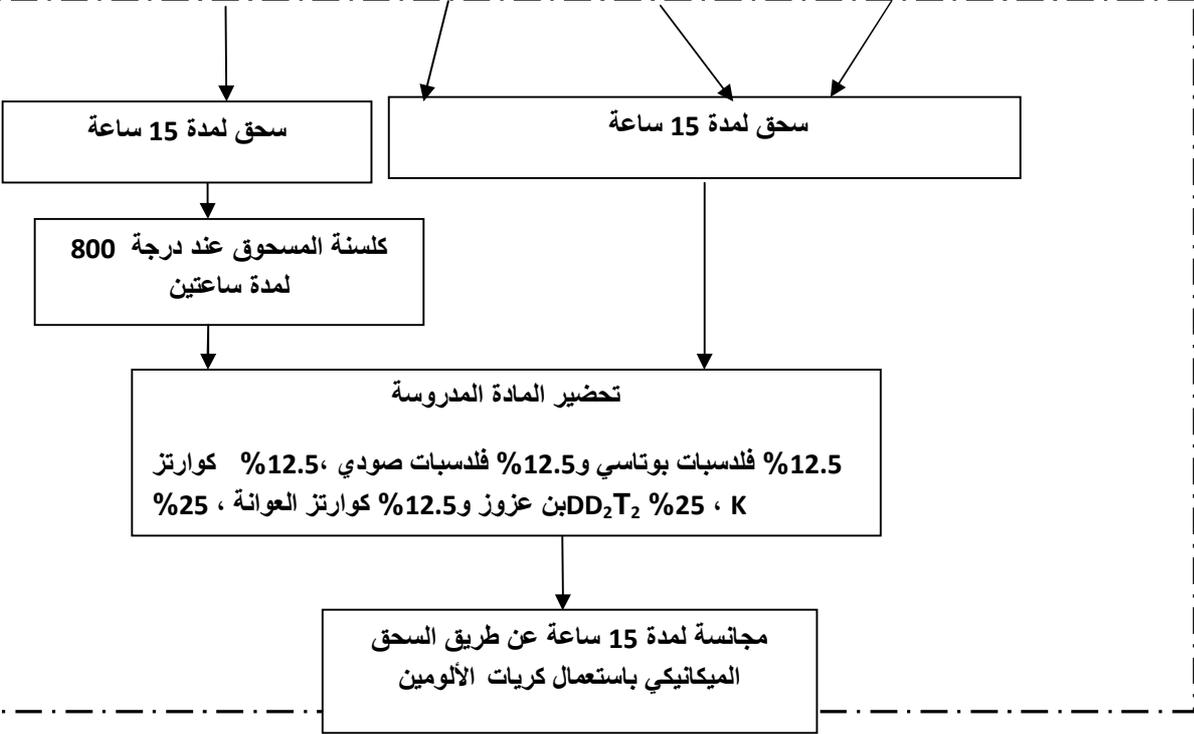
و من اجل هذه العملية تم استعمال جهاز السحق الميكانيكي حيث كان السحق رطبا، وتمثل

المادة الصلبة فيه عشر كمية الماء مع إضافة كريات الألمين كوسيط مساعد للسحق وقد تم سحق المزيج لمدة

15 ساعات.

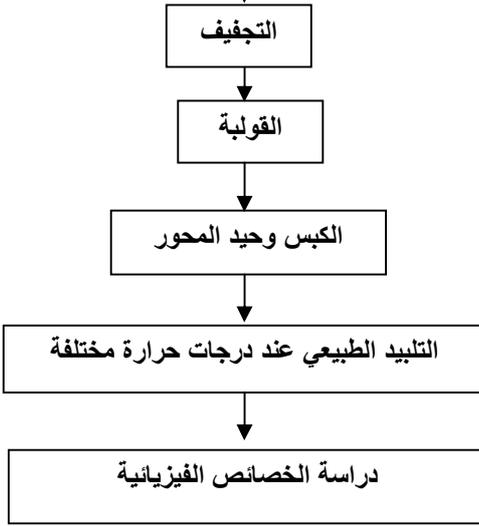
أما عن الطريقة المتبعة للحصول على العينات المراد دراستها نلخصها في المخطط التالي:

المواد الأولية



التشكيل

التليد



الشكل II.5. طريقة تحضير المادة المدروسة

بعد الانتهاء من السحق، يتم تجفيف المادة المسحوقة عند درجة الحرارة 200°C لمدة ساعتين. ثم باستعمال ضاغطة ميكانيكية و بتطبيق الضغط المقدر ب: 150 MPa وهي القيمة التي أمكن تطبيقها دون حدوث أي تشققات حيث قمنا بتشكيل العينات في الحالة الصلبة بواسطة قالب متكون من قسم متحرك يتم رفعه من أجل إخراج عينة مقولبة قطرها 13mm و سمكها يتراوح ما بين $1\text{ إلى }2\text{ mm}$. و في الأخير تم تلييد العينات عند درجات حرارة مختلفة بسرعة تسخين تقدر ب: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

الفصل الثالث

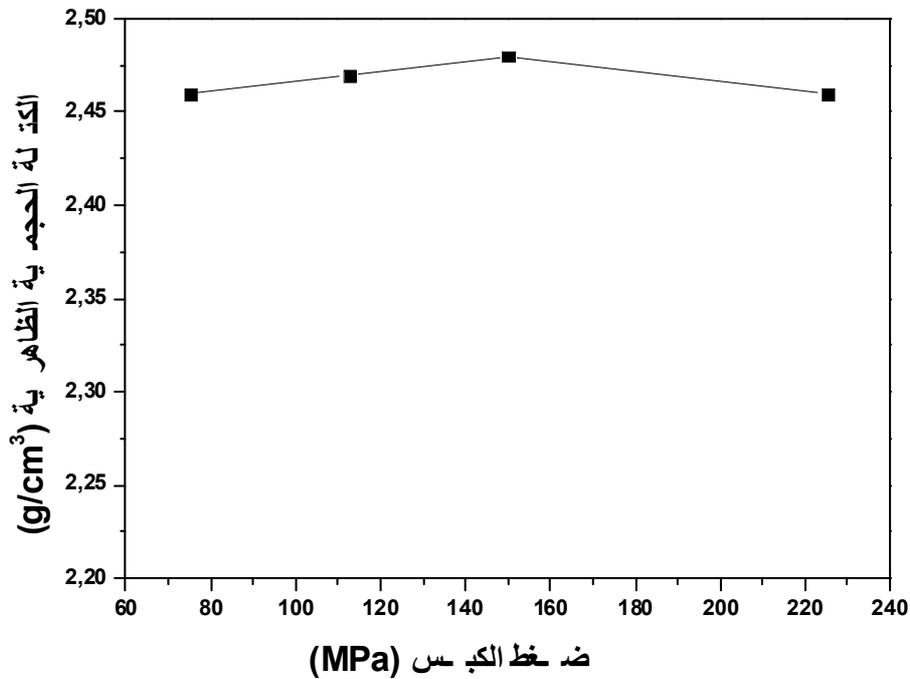
النتائج و مناقشتها

1.1.1. مقدمة

من خلال هذا البحث حاولنا تحضير البورسلان انطلاقاً من مواد أولية محلية، فلجأنا إلى دراسة الخصائص العزلية و الميكانيكية له، و في محاولة منا لتحسين خصائصه قمنا بإضافة أكسيد الألومين، وفيما يلي عرض للنتائج التي تم الحصول عليها خلال الدراسة التجريبية مع مناقشة لهذه النتائج.

2.1.1. دراسة المادة المحضرة بدون إضافة

1.2.1. تأثير ضغط الكبس على الكتلة الحجمية



الشكل 1.1.1.1. تغير الكتلة الحجمية للعينات المدروسة بدلالة ضغط الكبس.

من اجل دراسة تأثير ضغط الكبس على الكتلة الحجمية، تم كبس العينات في ضغوط مختلفة و

محصورة في مجال 75- 225 MPa . و الشكل (1.1.1.1) يمثل تغيرات الكتلة الحجمية للعينات الملبدة عند

1200C° بدلالة ضغط الكبس.

من الشكل (1. III) نلاحظ أن الكتلة الحجمية تتزايد بزيادة ضغط الكبس حتى تصل إلى أعلى قيمة لها تقدر ب: 2.48g/cm^3 و هذا من أجل ضغط كبس 150MP ، ثم تعود وتتناقص من أجل ضغط كبس أكبر كما هو مبين في الشكل [24].

2.2. III. الكتلة الحجمية الظاهرية

من أجل دراسة تكثيف العينات المحضرة، تم تليدها عند درجات حرارة متغيرة من 1100C° إلى غاية 1275C° .

بعد هذه العملية نقوم بحساب الكتلة الحجمية لهذه العينات والنتائج المحصل عليها مدونة في الجدول (1. III).

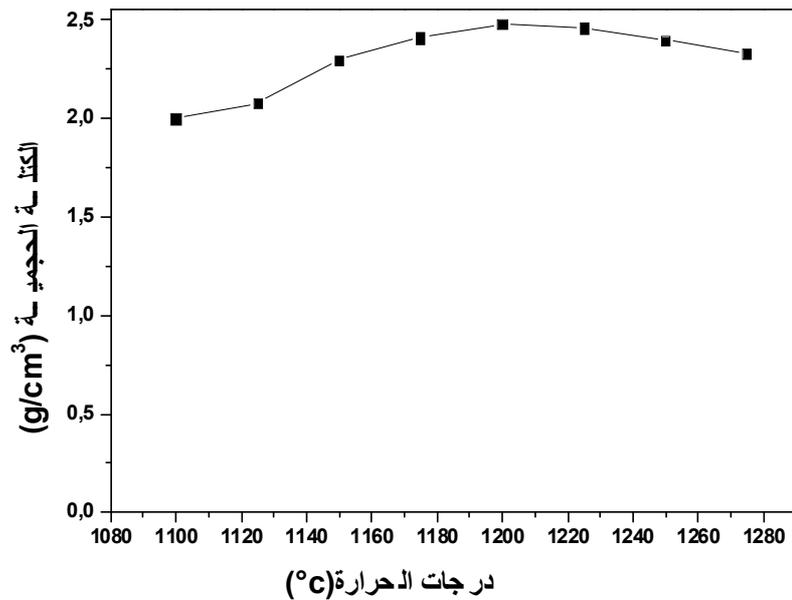
الجدول III. 1. تغير الكثافة الحجمية بدلالة درجات الحرارة.

الكتلة الحجمية (g/cm^3)	درجات الحرارة (C°)
0.02 ± 2.00	1100
0.02 ± 2.08	1125
0.02 ± 2.30	1150
0.02 ± 2.41	1175
0.02 ± 2.48	1200
0.02 ± 2.46	1225

0.02±2.40	1250
0.02±2.33	1275

من خلال هذه النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن الكتلة الحجمية تتزايد مع زيادة درجة الحرارة حتى تبلغ قيمة عظمى تقدر بـ 2.48 g/cm^3 عند 1200 C° و هذا بسبب زيادة تكثيف المادة عند درجة الحرارة العالية، كما يتشكل لدينا الطور السائل الذي بدوره يساعد على التلبيد بنسبة عالية لأنه يساعد على نقل الشوائب التي تدخل في الفراغات البينية مما يؤدي إلى نقص في نسبة المسامية.

ابتداء من 1225 c° نلاحظ أن الكتلة الحجمية تنقص مع زيادة درجات الحرارة و هذا ربما يرجع إلى التكوين المفرط للطور السائل، كذلك بسبب تواجد الفلدسبات الذي يتبخر عند درجات الحرارة العالية تاركا وراءه فراغات، هذه الفراغات تلعب دورا رئيسيا في تخفيض الكثافة الحجمية، إضافة إلى إمكانية عدم ذوبان كل جزيئات الكوارتز الكبيرة [25]. والنتائج موضحة في الشكل 2.iii.



الشكل 2. iii. الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة.

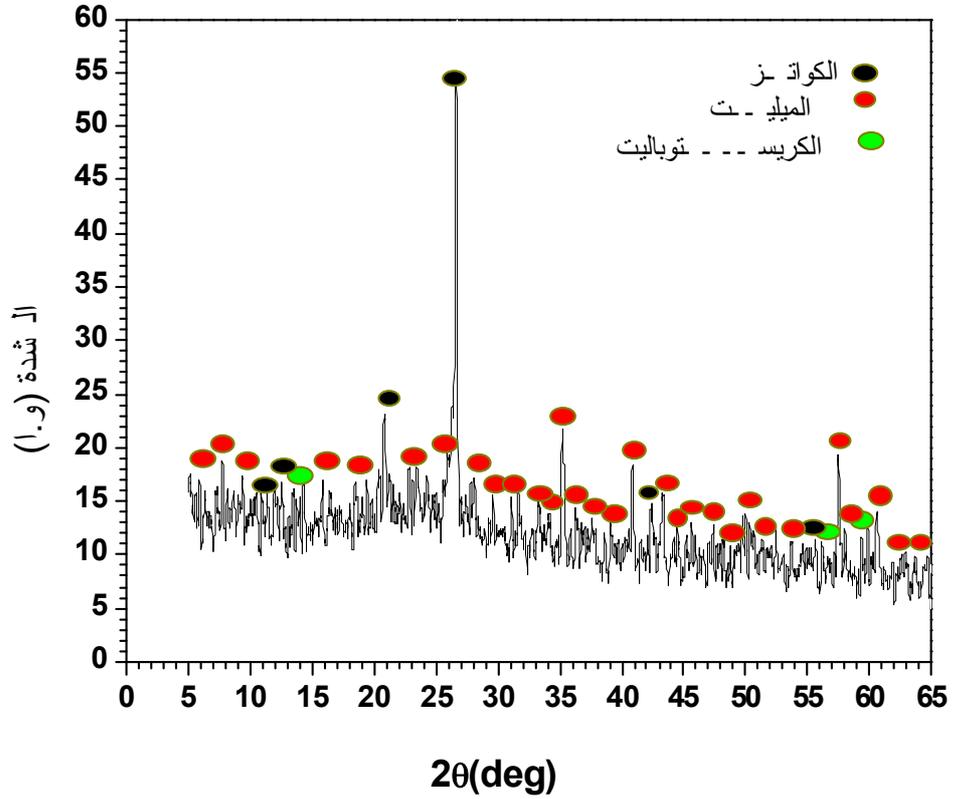
3.2.III. التحولات الطورية

من أجل التعرف على الأطوار البلورية المتكونة أثناء التلييد، تم استعمال انعراج الأشعة السينية (XRD) و تقنية التحليل بمطيافية رامون (Raman spectra) و المجهر الالكتروني الماسح (MEB).

أ. التحليل باستعمال الأشعة السينية

يوضح الشكل 3.III طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) لعينات ملبدة عند 1200°C .

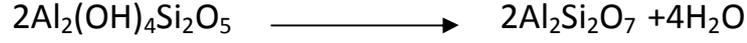
يلاحظ أن أهم الأطوار البلورية المتكونة هي: الكوارتز، الميليت، الكريستوباليت، مع ظهور الطور الزجاجي.



الشكل 3.III. طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند 1200°C

حسب الكثير من الباحثين، تتمثل التحولات الطورية للبورسلان فيما يلي:

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

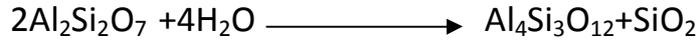


كاولينيت

ميتاكاولان

- يبدأ الفلدسبات في الذوبان عند 920°C : [26]

- تتحول الميتاكاولان إلى سبينال عند 980°C حسب المعادلة التالية:



ميتاكاولان

سبينال

- الميتاكاولان تتحول إلى سبينال مع ظهور السيليكا عند درجة حرارة $920^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$.

- يتحول السبينال إلى الميليت الأولي عند 1100°C حسب المعادلة التالية:



سبينال

ميليت

كريستوباليت

- ❖ أثناء تليد العينات عند درجات حرارة مختلفة، تحدث عدة تحولات طورية تؤدي إلى :

أ. تحلل الكاولان، مع ذوبان جزئي للفلدسبات والكوارتز ليكونا الطور السائل.

ب. تكون وترسب الميليت مع تواصل الكوارتز في التحلل في الطور السائل و هذا في غياب الفلدسبات.

- يتكون الميليت الثانوي عند درجة حرارة 1200°C و الذي يحسن من صلادة المادة [33]، و هو

الناتج عن التفاعل بين الكاولان و الفلدسبات المتبقين [32،31،30].

- الميليت الأولي بجزيئاته ذات الشكل المفصلي ناتج عن تحول الكاولان أما الميليت الثانوي بجزيئاته

ذات الشكل المنتظم وأحادي المحور فينتج عن الفلدسبات و الكاولان المتبقين [27]، كما

يتحول الميليت الأولي إلى ثانوي عن طريق التبلور تدريجيا.

إذن الأطوار البلورية المتكونة هي:

الكوارتز ، الكريستوباليت، الميليت والطور الزجاجي.

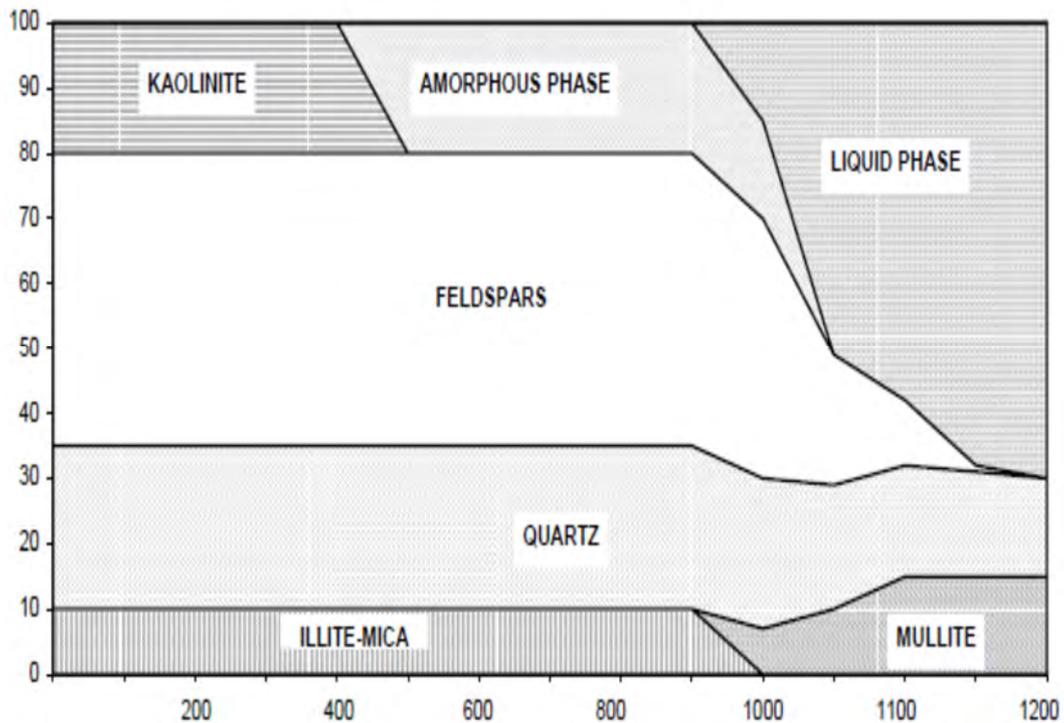
ويمكن تلخيص ما سبق كما يلي :

❖ يؤدي تحلل الكاولان عند درجة الحرارة 1000°C تقريبا إلى ظهور الطور اللامتبلور

(الميتاكاولان) ليتحول إلى ميليت وكوارتز الناتج عن الميتاكاولان أو ميليت وسائل غني

بالعنصر K (البوتاسيوم) الناتج عن الإليت.

والشكل 4.111 هو مخطط للتحويلات الطورية الحادثة أثناء تلييد البورسلان.

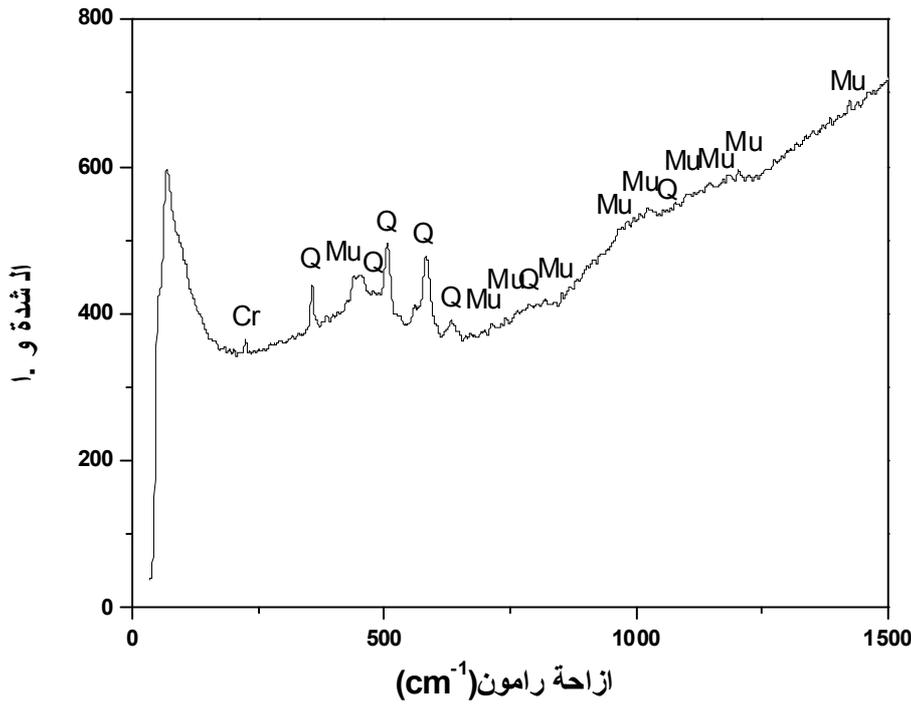


الشكل 4.111. مخطط للتحويلات الطورية الحادثة أثناء تلييد البورسلان [29].

في دراسته لبنية البورسلان أكد Schuller [28] على تواجد نوعين من الميليت: الميليت الأولي والميليت الناتج عن تبلور الطور الزجاجي، وينتج الميليت الأولي عن تحلل الكاولان وقد أكد أيضا "Schuller" أنه يمكن للميليت الأولي الذوبان في الطور الزجاجي السائل الغني بالكوارتز ليتحول وبصورة تدريجية إلى ميليت ثانوي، وفي بعض الحالات يعرقل هذا التحول [28]. وهو الأمر الذي يمكننا من تفسير ظهور الكوارتز كطور أساسي.

ب. التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman spectra)

يمثل الشكل 5.III. نتائج تحليل العينات المدروسة و الملبدة عند 1200°C باستعمال مطيافية رامون، حيث: Mu: الميليت، Q: الكوارتز، Cr: الكريستوباليت .



الشكل 5.III. طيف انعراج أشعة رامون للعينات الملبدة عند 1200°C .

من خلال تحليل العينات بواسطة مطيافية رامون نلاحظ تشكل الرابطة 304، 408 و 965cm^{-1}

كما نميز أيضا الرابطة 711 ، 742 و 821cm^{-1} و نلاحظ الرابطة 1027 ، 1080 ، 1144 ، 1430 وكلها تمثل طور الميليت [34].

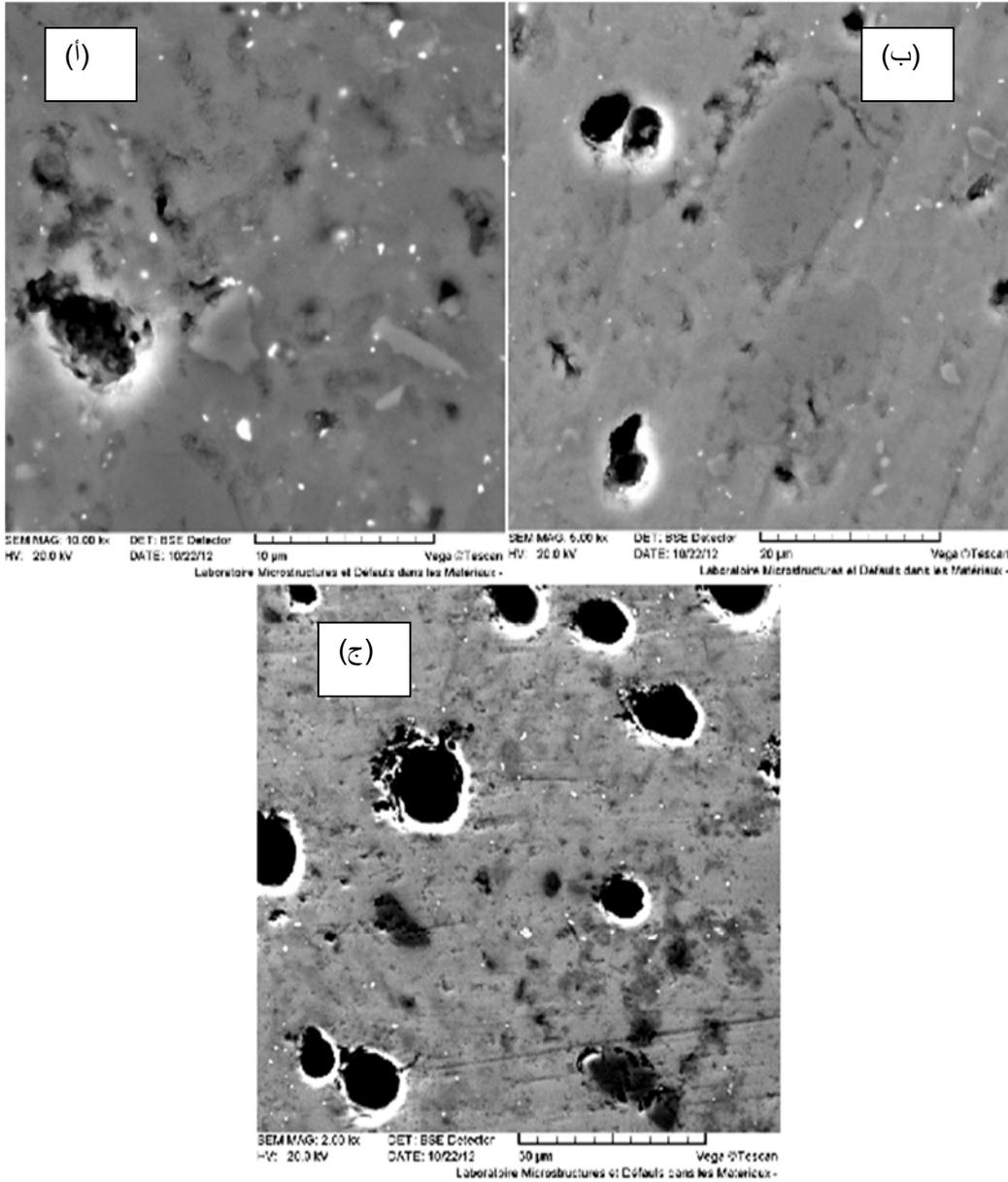
و نلاحظ أيضا ظهور طور الكوارتز الممثل بالرابطة التالية: 357 ، 456 ، 506 ، 583 ، كما نلاحظ رابطة اهتزازية عند 633cm^{-1} ، و نلاحظ أيضا الرابطة 785 و 1047 وهي تمثل أيضا [35].
أما الرابطة 225 - 408cm^{-1} فتوافق طور الكريستوباليت [36].

من خلال التحليل بمطيافية رامون (Raman-spectra) نلاحظ أن هذه النتائج تثبت النتائج

المحصل عليها عن طريق التحليل بالأشعة السينية (XDR).

ج. التحليل باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (MEB):

بعد تحليل العينات بواسطة المجهر الالكتروني الماسح تحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل 6.III.



الشكل 6.III: التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح للبورسلان (MEB image):

(أ) العينة عند 1150°C . (ب) العينة عند 1200°C . (ج) العينة عند 1275°C .

إن التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) للعينات الملبدة عند 1200°C يبين لنا تشكل طور الميليت الناتج عن تحول الكاولان ، فهو يظهر على شكل ابري ممثلا الميليت الثانوي [37]. وهذا مالا حظه العالمين Lee و Iqbal [39.38] ،حيث لاحظوا نوعين مختلفين من الميليت الثانوي.

كما نلاحظ تشكل طور الكوارتز على شكل جزيئات بلورية كبيرة داكنة اللون مقارنة بجسيمات الميليت و المطوقة بمحلول نقي من السليكا الزجاجي الذي هو جزء لا يتجزء من التركيب الأولي. أما الطور الزجاجي فيظهر بنسبة كبيرة بالنسبة للأطوار البلورية، ونسبة كبيرة منه ناتجة عن ذوبان الفلدسبات [40].

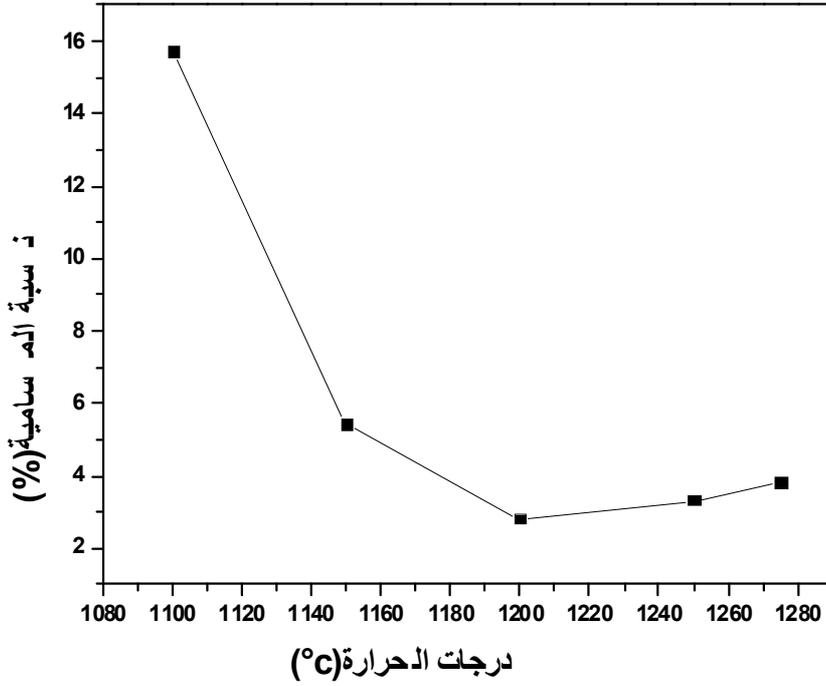
كما يوضح لنا الشكل (d.6. III) بصورة جلية الفراغات الناتجة بعد التليد حيث نلاحظ أنها مغزولة و مغلقة و ذات شكل كروي و هو الذي يؤكد حدوث استقرار للمادة المحضرة . كما أن هذه الفراغات الكروية الشكل تنتج عادة عن حدوث توازن معين بين ضغط بخار الغازات من جهة و لزوجة الطور الزجاجي من جهة أخرى. كما نلاحظ أيضا أن الزيادة في درجة حرارة التليد يؤدي إلى زيادة في عدد الفجوات و كبر في أبعادها [41].

4.2. III. نسبة المسامية

بعد القيام بعملية التليد ندرس تغير نسبة المسامية بدلالة درجة الحرارة، والنتائج موضحة في الجدول III. 2.

الجدول 2. III. . تغير نسبة المسامية بدلالة درجة الحرارة عند 1200°c

T(°C)	1100	1150	1200	1250	1275
المسامية (%)	15.7	5.4	2.8	3.3	3.8



الشكل 7. III. . تغير نسبة المسامية بدلالة درجة الحرارة عند 1200°c.

نلاحظ من الشكل 7. III أن نسبة المسامية تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة حتى تأخذ

القيمة 2.8 % عند 1200°c ، كما مبين في الجدول 2. III.

انخفاض نسبة الفراغات مع ارتفاع درجة الحرارة يرجع إلى تكثيف المادة، حيث تبدأ

مراكز الحبيبات في الاقتراب مع بعضها البعض بارتفاع درجة الحرارة لتزداد بذلك مساحة

التلامس فيما بينها و تصبح العينة أكثر كثافة و تتناقص بذلك نسبة الفراغات [42]، بعدها

نلاحظ أنها ترتفع مع ارتفاع درجة الحرارة و هذا بسبب خروج الأبخرة الناتجة عن تبخر الطور الزجاجي مختلفة ورائها فراغات إلى أن تصل إلى الحالة المستقرة.

5.2.III. الخصائص العزلية

أ. ثابت العازلية النسبي

تم حساب ثابت العزل النسبي للعينات من خلال العلاقة التالية:

$$\epsilon_r = dc / \epsilon_0 s$$

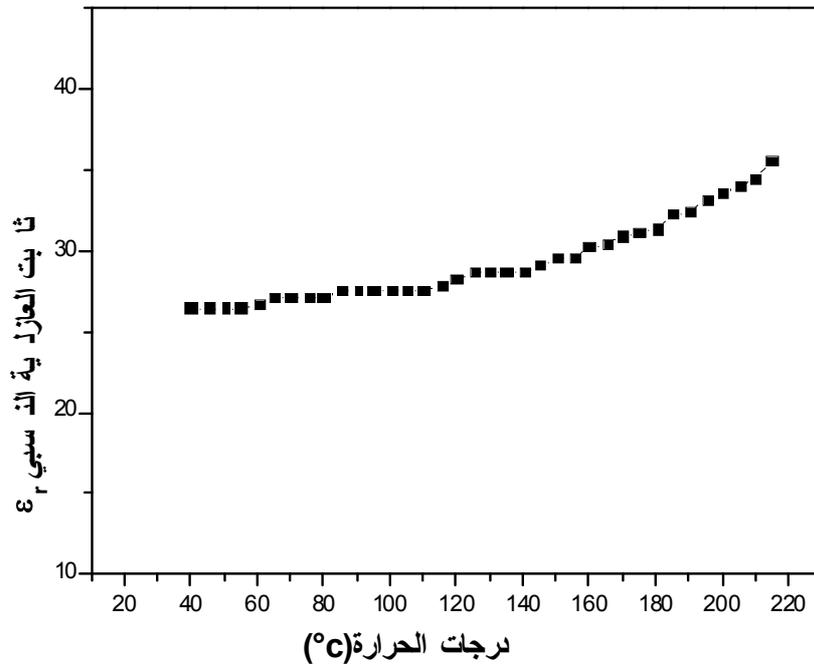
d: سمك العينة

S: مساحة اللبوسين

ϵ_0 : سماحية الفراغ حيث: $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$

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 1KHZ مبينة و موضحة في الشكل 8.III.



الشكل 8.III. ثابت العزل النسبي للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة.

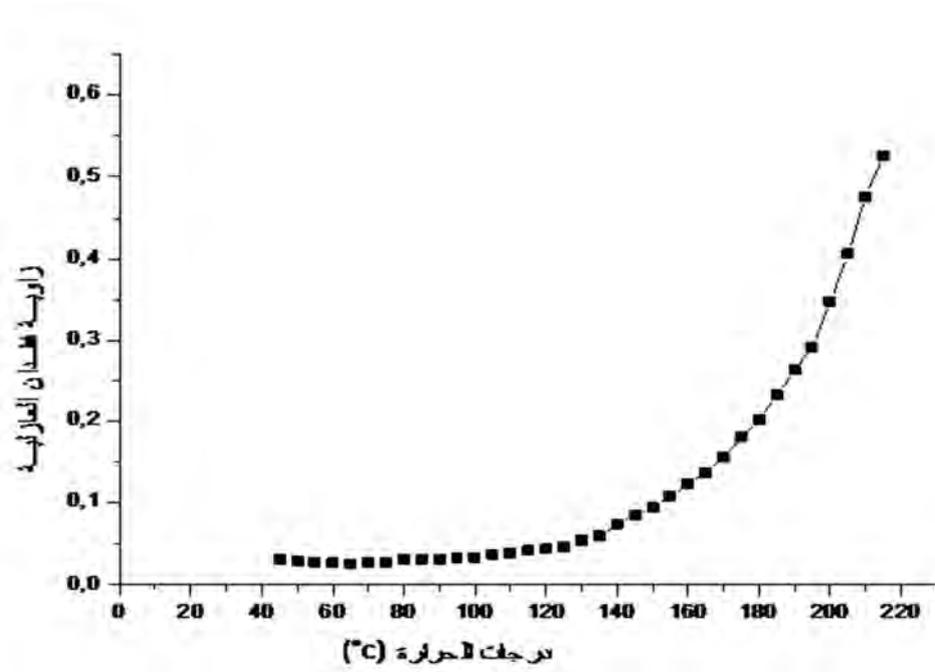
من الشكل 8.111. نلاحظ أن قيمة ثابت العازلية النسبي ϵ_r تزداد بزيادة درجة الحرارة، وهي تنتمي إلى المجال [25.36] و بارتفاع درجة الحرارة تبلغ أعلى قيمة لها في حدود 35 .

ب . زاوية فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراسة تغير زاوية فقدان العازلية مع درجة الحرارة للعينات الملبدة

عند 1200°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz والنتائج موضحة في الشكل 9.111 الذي يمثل تغير

زاوية فقدان العازلية بدلالة درجات الحرارة.



الشكل 9.111. زاوية فقدان العازلية للمادة المحضرة بدلالة درجات الحرارة.

من الشكل 9.111 زاوية فقدان العازلية تزداد بزيادة درجات الحرارة فأدنى قيمة لها قدرت بـ:

0.022 وأعلى قيمة لها قدرت بـ: 0.65 .

لقد بينت الأبحاث أن الخصائص العزلية للمواد الخزفية تعتمد اعتمادا كبيرا على البنية المجهرية للمادة وأبعاد حبيباتها والشوائب المتواجدة فيها ومدى تجانسها والفراغات المتضمنة لها والعيوب الممكن تواجدها [43,42].

كما بينت الأبحاث أن تزايد ثابت العازلية وانخفاض زاوية فقدان العازلية يرجع إلى تواجد طور الكوارتز [44] وهذا ما يفسر ارتفاع ثابت العازلية المقدر بـ : 26.41 ويصل إلى حدود 36 و هذا بارتفاع درجة الحرارة.

أما زاوية فقدان العازلية و التي تقدر قيمتها بـ: 0.022 تعود أيضا إلى تواجد الكوارتز، كما نرجع هذه النتائج المحصل عليها إلى تواجد الطور الزجاجي الناتج عن الفلدسبات المتواجد بنسبة عالية . أما زيادة زاوية فقدان العازلية مع زيادة درجات الحرارة فتعود إلى ظهور طور الميليت إلى جانب طور الكوارتز [44].

و فيما يلي الجدول 3.iii الذي يمثل الخصائص العزلية لعازل نموذجي [45,42].

الجدول 3.iii الذي يمثل الخصائص العزلية لعازل نموذجي [45,42].

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

بمقارنة النتائج المحصل عليها من قيمة ثابت العازلية وزاوية فقدان العازلية والمقدرتين بـ: 35 و 0.022

على التوالي بخصائص العازلية لعازل نموذجي (الجدول 3.111) نستطيع القول أننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية بالنسبة لثابت العازلية وزاوية فقدان العازلية.

3.111. تأثير الإضافات

3.111.1. تأثير أكسيد الألومين

في محاولة منا لتحسين الخصائص الميكانيكية و العزلية لمادة البورسلان، قمنا بإضافة أكسيد الألومين Al_2O_3 للمادة المحضرة بنسب مختلفة.

و لتوضيح تأثير أكسيد الألومين Al_2O_3 في الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان تمت إضافته بنسب مختلفة: 5 و 8% وزنا وفيما يلي النتائج المحصل عليها.

أ. الكتلة الحجمية الظاهرية

تم حساب الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 5 و 8% وزنا من أكسيد الألومين Al_2O_3 .

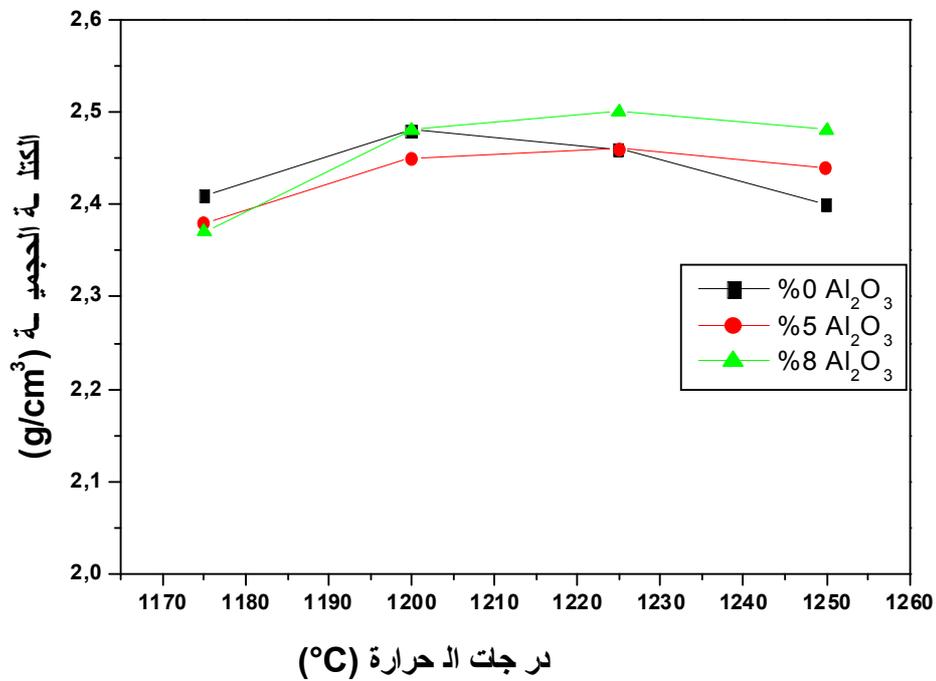
بعد تلييد العينات في درجات حرارة مختلفة ضمن المجال [1175-1250] تم الحصول على النتائج

المدونة في الجدول 4.111. و الذي يمثل تغير الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 5 و 8% وزنا من Al_2O_3 بدلالة درجات الحرارة.

الجدول 4. III. تغير الكثافة الحجمية الظاهرية للعينات المضاف لها 5 و8% وزنا Al_2O_3 بدلالة

درجات الحرارة.

الكتلة الحجمية (g/cm^3)				درجات الحرارة ($^{\circ}C$)	نسبة Al_2O_3 (%) (وزنا)
1250	1225	1200	1175		
0.02±2.44	0.02±2.46	0.02±2.45	0.02 ±2.38		5
0.02±2.48	0.02±2.505	0.02±2.48	0.02±2.37		8



الشكل 10. III. تغير الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات المضاف لها 5 و8% وزنا Al_2O_3 بدلالة

درجات الحرارة.

من الشكل 10.III يلاحظ أن الكتلة الحجمية تزداد بزيادة درجات الحرارة . كما نلاحظ أنها تزداد بزيادة نسبة Al_2O_3 حيث تبلغ أعلى قيمة لها عند $1225\text{ }^\circ\text{C}$ والمقدرة ب: 2.51g/cm^3 من أجل 8% وزنا من Al_2O_3 مقارنة بالكتلة الحجمية للعينات المرجعية و المقدرة ب: 2.46 g/cm^3 . وهذا راجع إلى ارتفاع نسبة الألومين والذي يؤدي إلى ارتفاع الكتلة الحجمية لأن الكتلة الحجمية للألومين أكبر من الكتلة الحجمية للأطوار الأخرى، كما يرجع ربما لنقص نسبة طور الكريستوباليت مع زيادة نسبة Al_2O_3 الذي كتلته المولية صغيرة مقارنة مع الأطوار الأخرى [50] ، كما أن ظهور طور الكورندوم Al_2O_3 α يزيد من قيمتها كون كتلته الحجمية مرتفعة حيث تقدر ب : 3.98g/cm^3 نفس درجة الحرارة [46].

الكتلة الحجمية للمواد الأولية موضح في الجدول. III.5 :

الجدول III.5. يمثل الكثافة الحجمية للمواد [46].

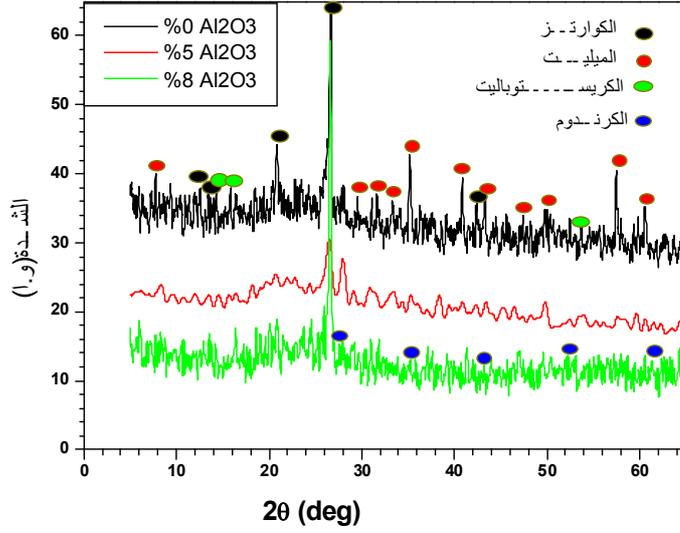
الأطوار	الكوارتز	الطور الزجاجي	الميليت	الكريستوباليت	الكرندوم
الكثافة الحجمية (g/cm^3)	2.65	2.27	3.16	2.33	3.98

ب . التحولات الطورية

التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

من الشكل 11.IV يلاحظ أن الأطوار البلورية المتشكلة هي : الكوارتز ، الميليت ، الكريستوباليت مع الطور الزجاجي ، كما نلاحظ ظهور طور جديد ناتج عن اضافة أكسيد الألمين Al_2O_3 و المتمثل في طور الكورندوم .

كما نلاحظ أن طور الكريستوباليت يتناقص مع زيادة نسبة أكسيد الألومين Al_2O_3 .



الشكل 11. III. طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند 1200°C المضاف لها 5 و 8% و

وزنا Al_2O_3 .

من الشكل 11. III. يلاحظ أن إضافة أكسيد الألمين أدى إلى ظهور طور جديد و هو طور الكورندوم

" $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ " و الذي بدوره يخضع لعدة تحولات طورية أهمها [47]:

■ عند تسخين طور Al-OH (Boehmite) إلى درجة حرارة 450°C يتكون لنا الطور $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

■ عند تسخين الطور γ في درجة حرارة 750°C يظهر لنا الطور $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ مع طور الكورندوم

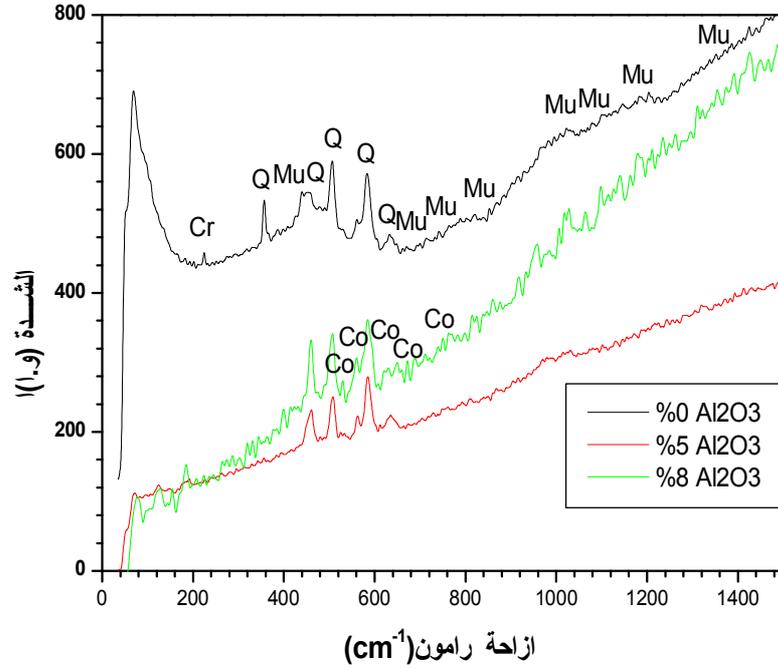
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

■ عند رفع درجة الحرارة إلى 1200°C يتكون طور الكورندوم لوحده $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

التحليل باستعمال مطيافية رامون (RAMEN)

يمثل الشكل 12.iii نتائج تحليل العينات المدروسة و الملبدة عند 1200°C باستعمال مطيافية

رامون، حيث: Mu : الميليت، Q: الكوارتز، Cr :الكريستوباليت ، Co: الكرنديوم



الشكل 12.iii. طيف تحليل الأشعة بمطيافية رامون للعينات الملبدة عند 1200°C .

من خلال طيف أشعة التحليل بمطيافية رامون للعينات المضاف لها 5 و8% وزنا Al_2O_3 و الملبدة

عند 200°C ، نلاحظ أنه بزيادة نسبة أكسيد الألمين انزاح القمم نحو الترددات المرتفعة.

من خلال تحليل العينات بواسطة مطيافية رامون نلاحظ تشكل الرابطة 304 cm^{-1} ، 408 cm^{-1} و

965^1 .

كما نميز أيضا الرابطة 711 cm^{-1} ، 742 cm^{-1} و 821 cm^{-1} ونلاحظ الرابطة 1027 ، 1080 ، 1144 ،

1430 cm^{-1} وكلها تمثل طور الميليت. [34].

و نلاحظ أيضا ظهور طور الكوارتز الممثل بالروابط التالية: 357، 456، 506، 583 cm^{-1} ، كما نلاحظ رابطة اهتزازية عند 633 cm^{-1} ، و نلاحظ أيضا الرابطة 785 cm^{-1} و 1047 cm^{-1} وهي تمثل أيضا [35].

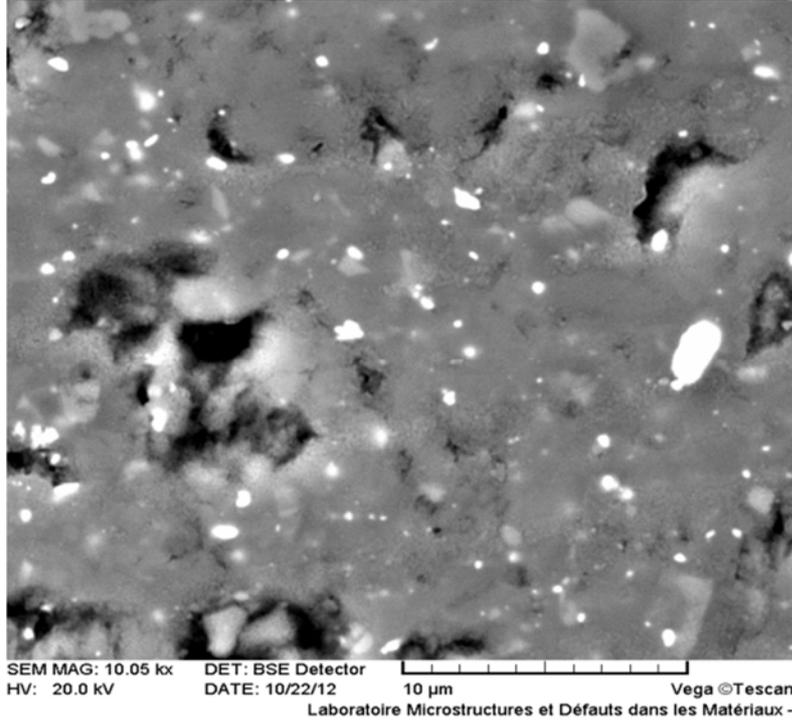
أما الرابطة $225-408 \text{ cm}^{-1}$ فتوافق طور الكريستوباليت [36] .

بالإضافة الى هذه الروابط ظهرت الرابطة 530.560 cm^{-1} ، و أيضا الرابطة 648 cm^{-1} و التي تمثل طور الكورندوم [48].

إن هذه النتائج المحصل عليها بواسطة التحليل بمطيافية رامون (Raman spectra) تثبت النتائج المحصل عليها بالتحليل بالأشعة السينية (DRX) .

التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB):

بعد تحليل العينات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح تحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل III. 13. إن التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) للعينات الملبدة عند 1200°C و المضاف لها 5% وزنا من Al_2O_3 يبين لنا تشكل طور جديد و المتمثل في طور الكورندوم مما يبين لنا أن نسبة الألومين المضاف لم يتفاعل مع الأطوار المتشكلة سابقا كونه ظهر دون أي تغيير في بنيته ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$).



الشكل 13.III. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB image) للعينات المضاف لها 5%

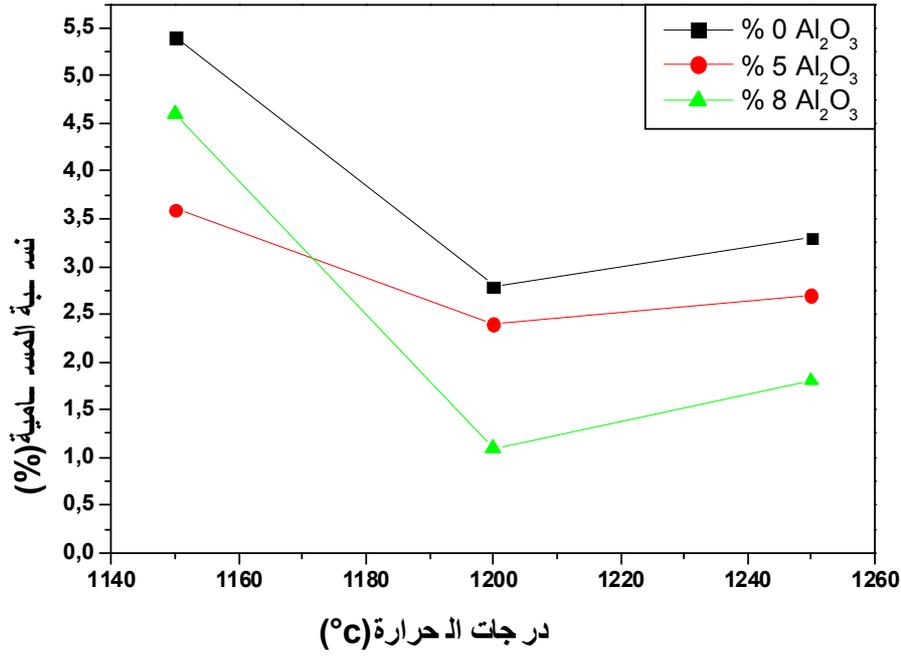
وزنا من Al_2O_3

ج. نسبة المسامية للعينات المضاف إليها 5 و 8 % وزنا من Al_2O_3

بعد تحضير العينات المضاف لها أكسيد الألومين Al_2O_3 و تليدها في درجات حرارة مختلفة قمنا بدراسة نسبة المسامية بدلالة درجة الحرارة ،حيث نلاحظ أنها تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة لتأخذ أدنى قيمة و هي 1.1% وزنا عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ بالنسبة للعينات المضاف لها 8% وزنا من Al_2O_3 كما مبين في الجدول.4.III.

الجدول 4.III. يمثل تغيير نسبة المسامية بدلالة تغيير درجة الحرارة و نسبة الألومين المضاف .

درجات الحرارة ($^\circ\text{C}$)	1150	1200	1250
5% وزنا Al_2O_3	3.6	2.4	2.7
8% وزنا Al_2O_3	4.6	1.1	1.8



الشكل. III. 14. . تغيير نسبة الفراغات بدلالة درجات الحرارة للعينات المضاف لها 5 و8% وزنا

.Al₂O₃

من الشكل. III. 14. نلاحظ أن نسبة الفراغات تتناقص باضافة أكسيد الألمين لتبلغ أدنى قيمة لها و تقدر ب بـ 1:1% من أجل 8% وزنا من أكسيد الألومين Al₂O₃ ، وهذا لأن أكسيد الألومين يساعد على تنشيط التبليد كما أن الطور الزجاجي يبدأ في التبخر تاركا وراءه فراغات مما يزيد من نسبة المسامية، يرجع السبب ربما الى جزيئات الألومين التي لا تتحد مع الأطوار الأخرى و لدى فان جزيئاته تدخل في الفراغات البينية مما يؤدي إلى تناقص نسبة المسامية .

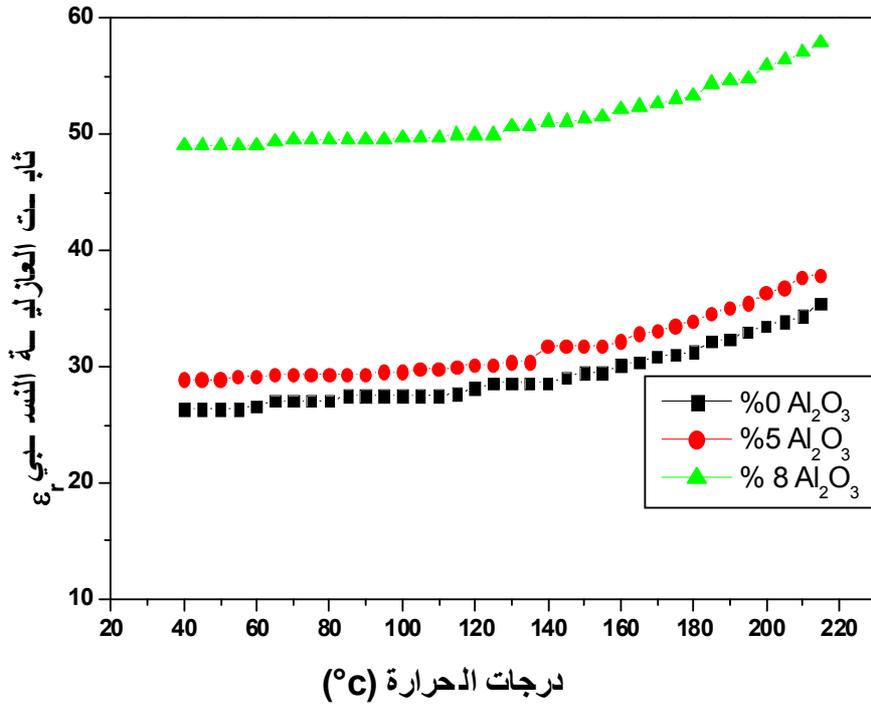
و . الخصائص العزلية

ثابت العازلية النسبي

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات ثابت العزل النسبي (ϵ_r) مع درجات الحرارة للعينات

المضاف لها 5 و8% وزنا Al₂O₃ و الملبدة عند درجة الحرارة 1200 C° لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHZ

وهي موضحة في الشكل. III. 15.



الشكل 15. III. تغير ثابت العازلية النسبي (ϵ_r) للعينات بدون إضافة والعينات المضاف لها 5 و 8% Al_2O_3

وزنا على التوالي من Al_2O_3 بدلالة درجات الحرارة.

من الشكل 15. III يلاحظ أن تغير ثابت العازلية النسبي ϵ_r للعينات المضاف لها 5 و 8% وزنا على

التوالي من Al_2O_3 يتشابه مع تغير ثابت العازلية النسبي ϵ_r للعينات المرجعية، كما نلاحظ أن قيمة ϵ_r

تتزايد مع تزايد نسبة أكسيد الألومين المضافة ليأخذ القيمة 58 بالنسبة للعينات المضاف لها 8% وزنا من

Al_2O_3 و هي أحسن من قيمة ثابت العازلية النسبي ϵ_r للعينات المرجعية و التي تقدر أعلى قيمت

له ب : 35 و هذا ربما يرجع إلى ظهور طور الكرنندوم كونه الطور الجديد الذي يظهر مع عدم وجود

أي تغير في نسبة الأطوار الأخرى الابتدائية

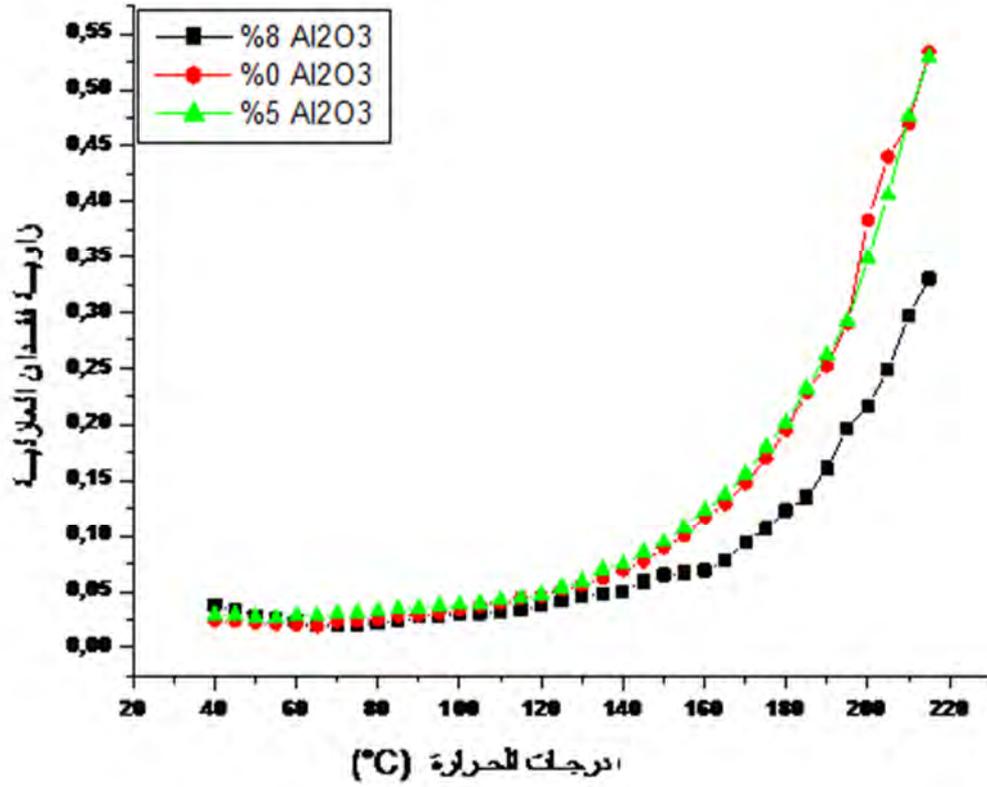
إذن من خلال هذه الدراسة نستنتج أن إضافة أكسيد الألومين له تأثير كبير في التحسين من

قيمة ثابت العازلية النسبي ϵ_r .

• زاوية فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات زاوية فقدان العازلية مع درجات الحرارة

للعينات المضاف لها 5 و 8% وزنا Al_2O_3 و الملبدة عند درجة الحرارة $1200^{\circ}C$ لمدة ساعتين عند تردد قدره 1 KHz موضحة في الشكل.



الشكل 16. III. تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 5 و 8% وزنا Al_2O_3 بدلالة درجات

الحرارة.

من الشكل 16. III. يلاحظ أن زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 5 و 8% وزنا من Al_2O_3 لها

نفس تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المرجعية إلا أنها تختلف عنها في القيمة فأدنى قيمة لها قدرت بـ:

0.019 وأعلى قيمة لها قدرت بـ: 0.53.

كما نلاحظ أنه كلما زادت نسبة أكسيد الألمين نقصت نسبة زاوية فقدان العازلية حيث تقدر أدنى قيمة لها بـ : 0.019 و أعلى قيمة لها بـ : 0.33 بالنسبة للعينات المضاف لها 8% وزنا Al_2O_3 ،
مما سبق وبعد دراسة تأثير أكسيد الألومين Al_2O_3 على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان ،
لوحظ أن إضافة أكسيد الألمين بنسب : 5 و 8% وزنا له تأثير كبير على الخصائص العزلية للبورسلان ،
حيث تحصلنا على أعلى قيمة لثابت العازلية النسبي ϵ_r والتي قدرت بـ : 58 من أجل 8% وزنا Al_2O_3 وهي
أحسن من قيمة ثابت العازلية النسبي ϵ_r للعينات المرجعية التي قدرت أعلى قيمة له بـ : 35.
أما بالنسبة لزاوية فقدان العازلية فلوحظ أن إضافة أكسيد الألومين تنقص من قيمة زاوية فقدان
العازلية مقارنة بقيمة زاوية فقدان العازلية للعينات المرجعية و المقدر قيمتها بـ : 0.022.
من خلال الدراسة السابقة نستنتج أن إضافة أكسيد الألومين له تأثير كبير في الخصائص العزلية
للبورسلان.
إذن من هذه النتائج نستطيع القول أنه إضافة أكسيد الألومين تحصلنا على بورسلان ذات
خصائص عزلية جيدة كما حسنت الخصائص الكثافة الحجمية ونسبة المسامية.
من خلال هذه النتائج يمكننا القول أننا تحصلنا على مادة عازلة جيدة بالمقارنة بالمادة العازلة
النموذجية [49].

الخلاصة

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

. الفلدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربر و الفلدسبات الصودي .

. الكوارتز المتمثل في رمل بن عزوز و رمل العوانة.

الكاولان T₂ المستخرجة من جبل

. الكاولان DD₂ المستخرج من جبل دباغ بقالة.

لقد تم هذا التحضير وفقا للتركيبية :25% وزنا فلدسبات (12.5 % وزنا فلدسبات بوتاسي، 12.5 % وزنا

فلدسبات صودي) و 25 % وزنا الكوارتز(12.5% وزنا بن عزوز، 12.5% وزنا العوانة) مع 25 % وزنا

كاولان DD₂ و25% وزنا كاولان T₂ متبعين طريقة تعتمد على التحضير دون اللجوء إلى الكلسنة قبل

استعمالها.

لقد أوضحت دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لعينات البورسلان المحضرة وفقا للتركيبية المختارة والمبلدة

عند درجة حرارة 1200°C لمدة ساعتين تحسن في الكتلة الحجمية و التي قدرت قيمتها بحوالي m

2.48g/c³ مقارنة مع قيمة الكتلة الحجمية المعتادة للبورسلان و المقدرة بحوالي 2.45 g/cm³ ، كما قدرت

نسبة المسامية بـ 2.8 % وهي قيمة مقبولة إلى حد بعيد أما بالنسبة للخصائص العزلية فقدرت قيمة

ثابت العازلية النسبي بـ 35 و زاوية فقدان العازلية بـ 0.022 و هذه النتائج مقبولة بالمقارنة مع الخصائص

العزلية لمادة عازلة.

كما قمنا بدراسة تأثير أكسيد الألمين في الخصائص العزلية والميكانيكية للبورسلان، فبإضافة أكسيد

الألمين بالنسب 5 و8% وزنا حسنت خصائص للبورسلان، التي حسنت في نسبة المسامية حيث نلاحظ

أنه من أجل 8 % وزنا Al_2O_3 قدرت نسبتها بـ: 1.1 % وهذه الخصائص الميكانيكية الجيدة تفتح مجالات إضافية في تطبيقاتها .

كما كان لها الأثر الكبير في التحسين في الخصائص العزلية، حيث نلاحظ أنه كلما زادت نسبة أكسيد الألمين زادت قيمة ثابت العازلية النسبي و زاوية فقدان العازلية حيث قدرت قيمتهما على التوالي بـ 58 و 0.019 من أجل 8% وزنا أكسيد الألمين . و من خلال هذه النتائج يمكن القول أننا تحصلنا على مادة عازلة نموذجية .

وفي الأخير يمكننا القول أن مجال تأثير إضافة أكسيد الألمين في الخصائص الفيزيائية يبقى مفتوحا بإدخال إضافات أخرى.

المراجع:

- [01] Chetat Y., thèse de Magister , Université de Constantine, Algérie, (2003).
- [02] Dumora D.«Techniques de l'ingénieur» , D274-1-12 ; (1982).
- [03] Murray H., Applied clay science .5 178-184, (2000).
- [04] A. Jourdain, et F. Benot-Cation, " La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires ", Paris, pp 20-40, (1993).
- [05] R. Arthar et V. Hippel, " Les Diélectriques et Leurs Applications", Ed. Dunot, Paris, pp232-234, (1961).
- [06]Aliprondi G.Matériaux réfractaires et Céramiques techniques; Edition septima ; Paris (1979).
- [07] J. A. Pask and A. P. Tomosia, J. AM. Ceram. SOC., 74(10), pp 2367-73, (1991).
- [08] Hidouk B., "Etude qualitative du kaolin Tamazart et son intégration dans la fabrication des produits céramiques entre autre" , P.4, 7, 8, 17, (2001).
- [09]Baudet G. et Morio M. "Méthodes de valorisation des kaolins", (1974).
- [10] Messif A., Thèse de Magister , Université de Constantine, Algérie , (1996).
- [11] Jouenne C.A, "Traité de céramiques et matériaux céramique minéraux", Ed. SEPTIMA, Paris (1990).
- [12] Remmey B., Jr, "Firing Ceramics", Ed. World Scientific Publishing Co PteLtd. P.92-120, (1996).
- [13] Lamayere J.,"roches et minéraux" , Doin Editeurs –paris p. 94-109, 125-132 (1986).
- [14] www.accés au monde de la céramique .com /smarts.conseil/
- [15] www.matweb.com
- [16] Wyaret J., "Le Silicium dans la nature" chimie minérale tome 2p. 18-70.
- [17] Foughali L., thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie,(2003).
- [18] Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques-D274 " Matériaux isolants céramiques en électrotechnique" Paris.

- [19] Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques –A2010 et A 2011
"Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques" Jean Denape Paris, (1996).
- [20] Sharaoui K., thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie,(2008).
- [21] Kingery W.D., Bowen H.K. et Uhlmann D.R.," Introduction to Ceramics",2nd Edition John Wiley and Sons, New york, (1976).
- [22] Menguey C.,"Technique de l'ingénieur", Doc. D2310-1 , (1993).
- [23] Harabi A., thèse de Doctora, pp 210, (1990).
- [24] Mezehi .F.Z.," Caractérisation physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite et Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel " , p 58, (2009).
- [26] Lundin S.T.in Trans. Of IV th int. Ceram. Cong.,(Florence,Italy : Publ. Org. Comm.)p.383, (1954).
- [27] Metcalfe B. L. and Sant J. H.Trans. Br. Ceram . 74 193,(1975).
- [28] Schuller K. H. Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 103-117, (1964).
- [29] Dondi M, Raimondo M., Zanelli C., P. M. Tenorio Cavalcante, Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles , Proceedings Sintering, p. 1495-1498 ,(2003).
- [30] palanivel. R, Velraj.G, FTIR and FT-Raman spectroscopic studies of fired clay artifacts recently excavated in Tamilnadu, india pp.501-508 , (2007).
- [31] Araceli E. Lavat, Maria C. Grasselli, Julia E. Tasca , Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR , pp. 1111–1117 , 33 (2007).
- [32] Jason A. Griggsa , John C. Watahab, Anil Kishen , Effect of hydrolyzed surface layer on the cytotoxicity and chemical resistance of a low fusing porcelain,pp. 353–358 , 19 (2003).
- [33] LI Han-xu¹, QIU Xiao-sheng², TANG Yong-xin³, Ash melting behavior by Fourier transform infrared spectroscopy, pp. 0245–0249, 18 (2008).
- [34] Shoal S., Boudeulle M., Panczer G., Identification of the thermal phase in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting, Optical Materials, pp. 404-409 , 34 (2011).

- [35] Drains M., Benda L. , Bour P., Ab initio modeling of fused silica , crystal quartz , and water Raman spectra, chemical physics Letters, pp. 54-59 , 512 (2011).
- [37] Mukhopadhyay T.K. , Ghatak S., Maiti H.S. , Effect of pyrophyllite incorporation composition on mechanical properties and microstructure, Ceramics International, pp. 2555-2562 , 35(2009).
- [38] Mukhopadhyay T.K. , Ghatak S., Maiti H.S. , Effect of pyrophyllite incorporation composition on mechanical properties and microstructure, Ceramics International, pp. 2555-2562 , 35(2009).
- [39] Mukhopadhyay T.K. , Ghatak S., Maiti H.S. , Effect of pyrophyllite incorporation composition on mechanical properties and microstructure, Ceramics International, pp. 2555-2562 , 35(2009).
- [40] Mukhopadhyay T.K. , Ghatak S., Maiti H.S. , Effect of pyrophyllite incorporation composition on mechanical properties and microstructure, Ceramics International, pp. 2555-2562 , 35(2009).
- [41] Gitouni S., thèse de Magister , Université de Constantine, Algérie, (2006).
- [42] Lsanchez-Munoz, S.da Cava S., Pasckocimas C. A., Cerisuelo E., Longo E., Carda J.B., Centro Multidisciplinar de Materiais Ceramicos, S. Carlos, Brazil p.53-67 , (2001).
- [43] Suzuki H., Saito H. et Hayachi T., J. of the European.Ceram. Soc. P.365 -371, (1992).
- [44] Chaudhuri S. P., Sarkar P., Chakraborty A. K., Ceram, Int. 25 p.91-99, (1999).
- [45] Buchanan R.C., Ceramic Materials for Electronics – Processing, Properties , and Applications , Marcel Dekker, New York p. 1-71, (1986).
- [46] Liemens J. , Alumina porcelain for High-Voltage Insulators, American Ceramic Society Bulletin, pp. 37-42 .(2001).
- [47] Wellse A.F. , Structural Inorganic Chemistry, 553, 5 thed Clarendonpress -Onforded, 1984.
- [49] S.-M. Lee, S.-K. Kim, J.W. Yoo, H.-T. Kim, Crystallization behavior and mechanical properties of porcelain bodies containing zinc oxide additions , 1829–1834, 25 (2005).
- [50] Kimura K., Jinnar K., G. Materials Sciences, pp. 1273-1279, 37(2002).

Resumé

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés mécaniques et diélectriques 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 2.48 g/cm³. Cette valeur se rapproche de la densité volumique de la porcelaine conventionnelle qui est égale à 2.45 g/cm³ .

Pour étudier le comportement mécanique des échantillons qui sont élaborés et frittés à 1200°C, la mesure de la valeur moyenne de la porosité a été estimée 2.8%.

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 : 35 et 0.022 respectivement, pour 1 khz . En prenant en compte ces deux valeurs, on peut –être confirmer que nous avons élaboré une matière isolante modèle.

Pour améliorer les propriétés mécaniques et diélectriques de porcelaines, nous avons ajouté oxyde de Alumine.

L'ajout d'oxyde de Alumine améliore les propriétés mécaniques de la porcelaine; nous avons eu une porosité estimation à: 1.1% pour 8 % Al₂O₃, une bonne valeur par rapport aux échantillons de références.

l'adition de l'oxyde de Alumine a amélioré les propriétés mécaniques du porcelaine et nous sommes arrivés à des propriétés mécaniques importantes, comme il a également améliorer les caractéristiques diélectriques, nous avons obtenu un permittivité diélectrique relatif et une perte diélectrique estimé de :58 et 0.019, respectivement.

Ces valeurs ont permis de dire que nous avons un matériau isolant typique, et ses meilleures propriétés mécaniques permettent d'ouvrir d'autres domaines dans son application.

Mots clés : Porcelaine ; Kaolin ; Feldspath ; Quartz ; oxyde de Alumine ; propriétés diélectriques.

ABSTRACT

The purpose of this work is to prepare the triaxial porcelain from native raw materials such as kaolin, feldspar and quartz. The densification behavior indicated that the samples sintered at 1200°C for 2 h with a treating and cooling rates of about 5°C/min, have a bulk density of about 2.48 g/cm³. This value is in a good agreement with that of conventional porcelain (2.45 g/cm³).

DRX shows that the main phases are: quartz, mullite, cristobalite and amorphous phase. These results were confirmed by Raman spectroscopy. Another interesting porcelain characteristic is its physical properties such as density and porosity. It was observed that the materials which prepared by the analytical method and sintered at 1200°C during 2 h showed an increasing in their intensity which increases from 2.45 g/cm³ to 2.48 g/cm³. The porosity was also estimated to about 2.8%. Moreover, the effect of alumina in dielectric properties of porcelain has been studied. It was observed that the addition of 5 and 8 wt% alumina improve of porcelain which also improve the density, their ratio was esteemed 1.1% for 8 wt% Al₂O₃.

Subsequently, the dielectric constant and dielectric loss (tgδ) of porcelain samples sintered at 1200°C were about 35 and 0.022, respectively. These values mean that it is good insulator porcelain.

In order to improve dielectric properties, alumina has been added. The dielectric constant and tgδ values, for samples containing 8 wt% Al₂O₃, were 58 and 0.019, respectively.

Keywords: Porcelain; Kaolin; Feldspar; Quartz ; Alumina; Dielectric properties.

المخلص

يتناول هذا البحث دراسة بعض خصائص البورسلان المحضرة انطلاقاً من مواد محلية وهي: الفلدسبات والكاولان والكوارتز.

لقد قدرت الكتلة الحجمية للعينات المحضرة والمليدة عند 1200°C لمدة ساعتين بحوالي:

2.48 g/cm^3 وهي قيمة تقارب قيمة الكتلة الحجمية المتعارف عليها للبورسلان والمقدرة بـ:
 2.45 g/cm^3

وقد تم استعمال تقنيتي: حيود الأشعة السينية (DRX)، ومطيافية رامون (Raman)، و
المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) للكشف عن الأطوار البلورية المتكونة أثناء التليد عند
 1200°C والتي تمثلت أساساً في: الكوارتز و الميليت و الكريستوباليت والطور الزجاجي .

وفي محاولة منا لإعطاء فكرة وجيزة عن عازلية البورسلان المحضر قمنا بدراسة
تغيرات ثابت العازلية النسبي مع الحرارة للعينات المليدة عند 1200°C من أجل 1 KHz حيث كانت
قيمتها في حدود 35 في حين بلغت قيمة زاوية فقدان العازلية عند نفس درجة الحرارة 0.022
وهاتين القيمتين أمكنتنا من القول أننا ربما حصلنا على مادة عازلة نموذجية. ولتحسين
الخصائص للبورسلان قمنا بإضافة أكسيد الألومين . فبإضافته تحصلنا على خصائص
ميكانيكية عالية للبورسلان ، فحصلنا على نسبة مسامية صغيرة قدرت بـ: 1.1% من أجل
8% وزناً Al_2O_3 وهي قيمة جيدة بالمقارنة مع العينات المرجعية . كما عملت على تحسين
الخصائص العزلية فحصلنا على ثابت عازلية نسبي وزاوية فقدان عازلية قدرت قيمتهما بـ:
58 و 0.019 على التوالي، وهاتين القيمتين سمحتا لنا بالقول أننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية.

الكلمات المفتاحية : البورسلان، الكاولان، الفلدسبات، الكوارتز، أكسيد الألمين، الخصائص العزلية .