

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

رقم التسجيل: .....  
السلسلة: .....

## رسالة

مقدمة لنيل شهادة دكتوراه في العلوم

تخصص: فيزياء المواد

فرع: علم البلورات

## العنوان

تحضير و دراسة الخزفيات الكثيفة والمسامية  
المكونة من الأنورثيت إنطلاقا من الكاولان والكلسيت

من طرف:

قشي عبد الكريم

أمام لجنة المناقشة:

جامعة منتوري	رئيسا	أستاذ	سليمان عاشور
جامعة منتوري	مقررا	أستاذ	عبد الحميد حرابي
جامعة منتوري	ممتحنا	أستاذ	صلاح الدين برامة
جامعة سطيف	ممتحنا	أستاذ	حمدوش محمد
جامعة جيجل	ممتحنا	أستاذ محاضر	بوزرارة فرحات
جامعة أم البواقي	ممتحننا	أستاذة محاضرة	مسيف عبلة

تاريخ المناقشة: 2012/01/11

## تشكرات

أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى الأستاذ محمد الحميد حرايبي أستاذ بقسم الفيزياء - كلية العلوم الدقيقة بجامعة منتوري على اقتراحه و إشرافه على هذا البحث، و كذا مساهمته في إنجازه، و كذلك إلى الأستاذ سليمان عاشور أستاذ بقسم الفيزياء- كلية العلوم الدقيقة بجامعة منتوري على نائجه القيمة و متابجته المستمرة، كما أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. أتوجه بشكري أيضا إلى الأستاذ صلاح الدين براهيم أستاذ بقسم الفيزياء- كلية العلوم الدقيقة بجامعة منتوري والأستاذ محمود محمد أستاذ بجامعة سطيف و الأستاذ بوزواردة فراحمة أستاذ محاضر بجامعة بجبل و الأستاذة مسيونة حولة أستاذة محاضرة بجامعة أم البواقي على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما لا يفوتني أن أشكر فريق البحث (MAAS) بالمعهد الأوروبي للمرشحات (I.E.M) بمدينة منبولى و على رأسهم الأستاذ (André Larbot) و كذا الأستاذة (Sylvie Condom) و المكلفة بالجانب الإداري (La secrétaire Florance) على إستقبالهم و مساعدتهم لي خلال التبرص الإقامي بفرنسا. أشكر في الأخير جميع أفراد العائلة على تفهمهم و صبرهم، و كذا جميع الزملاء و الأصدقاء بوحدة البحث فيزياء المواد بجامعة قسنطينة وكل من ساهم من بعيد أو قريب في إنجاز هذا البحث.

## الفهرس

1	..... مدخل عام
	الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات
4	..... I-1- تعريف الخزفيات
5	..... I-2- أنواع الخزفيات
5	..... I-2-1- الخزفيات التقليدية
5	..... I-2-2- الخزفيات التقنية
5	..... I-3- طبيعة الخزفيات
5	..... I-3-1- الطبيعة الكيميائية للمركبات
6	..... I-3-2- البنية البلورية
7	..... I-3-3- البنية المجهرية
9	..... I-4- تحضير الخزفيات
9	..... I-4-1- التحضير و التنشيط
9	..... I-4-2- التشكيل
10	..... I-4-3- التلييد
10	..... I-4-4- التسخين و الإتقان
12	..... I-5- الخصائص العامة للخزفيات
12	..... I-5-1- الرابطة الكيميائية
12	..... I-5-2- الخصائص الحرارية
13	..... I-5-3- الخصائص الميكانيكية
13	..... I-5-4- الخصائص الكهربائية
13	..... I-5-5- الخصائص الضوئية
13	..... I-6- دراسة بعض المواد الخزفية
13	..... I-6-1- الصلصال ( الغطار)
14	..... I-6-2- الكولان
17	..... I-6-3- كربونات الكالسيوم
19	..... I-6-4- أكسيد الكالسيوم
22	..... I-7- ظاهرة التلييد
22	..... I-7-1- تعريف
23	..... I-7-2- مراحل التلييد
25	..... I-7-3- القوى المحركة في التلييد
25	..... I-7-4- آليات التلييد
31	..... I-7-5- تنشيط التلييد
33	..... I-8- مخططات الأطوار
33	..... I-8-1- النظام (SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
33	..... I-8-2- النظام (SiO <sub>2</sub> - CaO)

35	.....I-8-3 النظام (CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
35	.....I-8-4 النظام (CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> )

**القسم الأول: دراسة خصائص الأنورثيت المحضر من الكولان و الكالسيت**

**الفصل الثاني: مسح مرجعي حول تحضير مركب الأنورثيت**

40	.....II-1 فئة الفيلسبات
40	.....II-2 الأنورثيت
43	.....II-3 تحضير مركب الأنورثيت
43	.....II-3-1 مقدمة
43	.....II-3-2 تحضير الأنورثيت

**الفصل الثالث: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة**

54	.....III-1 المواد الأولية
54	.....III-1-1 الكولان
54	.....III-1-2 أكسيد الكالسيوم
56	.....III-1-3 الإضافات (كربونات الصوديوم)
56	.....III-2 الطرق التجريبية المعتمدة
56	.....III-2-1 مراحل تحضير مركب الأنورثيت
59	.....III-2-2 طرق التحليل و القياس المعتمدة
59	.....أ التحليل بإستعمال الأشعة السينية
60	.....ب حساب الكتلة الحجمية
60	.....ج قياس ثابت العزل وزاوية فقدان العازلية
61	.....د قياس مقاومة الشد
61	.....هـ قياس الصلادة المجهرية
61	.....III-3 الأجهزة المستعملة
61	.....III-3-1 جهاز إنعراج الأشعة السينية
61	.....III-3-2 الفرن الكهربائي

**الفصل الرابع: نتائج تحضير و دراسة الأنورثيت و مناقشتها**

65	.....IV-1 دراسة بعض شروط تحضير الأنورثيت
65	.....IV-1-1 دراسة تأثير الطريقة في تلبيد الأنورثيت
72	.....IV-1-2 دراسة تأثير ضغط الكبس في تلبيد الأنورثيت
73	.....IV-1-3 دراسة تأثير زمن التسخين في تلبيد الأنورثيت
76	.....IV-1-4 دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> في تلبيد و تبلور الأنورثيت
80	.....أ تأثير درجة الحرارة و تركيز Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> في التلبيد
83	.....ب دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> في تبلور الأنورثيت

93	.....IV-2- دراسة بعض خصائص مركب الأنورثيت المحضر
93	.....IV-2-1- الخصائص الميكانيكية
93	.....أ- مقاومة الشد
97	.....ب- دراسة الصلادة المجهرية
100	.....IV-2-2- دراسة الخصائص العزلية
100	.....- ثابت العزل النسبي

### القسم الثاني: تحضير و دراسة الأغشية وحواملها انطلاقا من الكولان و الكلسيت

	الفصل الخامس: عموميات حول الأغشية و الحوامل
106	.....V-1- مقدمة
106	.....V-2- تعريف الترشيح
107	.....V-3- تعريف الأغشية و مميزاتها
107	.....V-3-1- تعريف
107	.....V-3-2- مميزاتها
107	.....أ- عتبة القص
108	.....ب- نسبة الانتقائية
108	.....ج- الشحنة الكهروستاتية
109	.....د- المسامية و طريقة حسابها
110	.....ه- النفاذية
111	.....V-4- تصنيف الأغشية
111	.....V-4-1 تصنيفها حسب آلية الفصل
111	.....أ- الأغشية المسامية
112	.....ب- الأغشية منعدمة المسامية
112	.....ج- أغشية التبادل الأيوني
112	.....V-4-2- تصنيفها حسب بنيتها
113	.....أ- الأغشية المتجانسة
113	.....ب- الأغشية غير المتناظرة
113	.....ج- الأغشية المركبة
113	.....د- الأغشية الليفية المجوفة
115	.....V-4-3- تصنيفها حسب شكلها
115	.....أ- الأغشية المستوية
115	.....ب- الشكل الحزوني
116	.....ج- الشكل الأنبوبي
116	.....د- نموذج الألياف المجوفة
116	.....V-4-4- تصنيفها حسب الطبيعة الكيميائية
117	.....V-5- شكل الحوامل (المساند)
117	.....V-5-1- الحوامل المستوية

117	.....V-5-2 الحوامل الحلزونية
117	.....V-5-3 الحوامل الأنبوبية
117	.....V-5-4 الحوامل ذات الألياف المجوفة
117	.....V-6-6 استخدام الأغشية في معالجة المياه
118	.....V-6-1 استخدام أغشية التنقية الميكرونية (MF)
118	.....V-6-2 استخدام أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)
120	.....V-6-3 استخدام أغشية التنقية النانومترية (NF)
121	.....V-6-4 استخدام أغشية التناضح العكسي (OI)
123	.....V-7-7 أنماط الترشيح
123	.....V-7-1 الترشيح الجبهي
123	.....V-7-2 الترشيح المماسي
124	.....V-8-8 بعض طرق تحضير الأغشية الخزفية و حواملها
123	.....V-8-1-1 مقدمة
125	.....V-8-2-2 تحضير الحوامل المسامية
124	.....أ. الحوامل المستوية
125	.....ب. الحوامل الأنبوبية
126	.....V-8-3-3 تحضير الأغشية باستخدام طريقة الصب

#### الفصل السادس تحضير و دراسة المساند المكونة من الأنورثيت

129	.....VI-1 الطرق التجريبية المتبعة
132	.....VI-2 دراسة وتحليل المساند المحضرة
132	.....VI-2-1 التحليل بواسطة الأشعة السينية
133	.....VI-2-2 إختبار المقاومة الميكانيكية
136	.....VI-2-3 التحليل باستعمال جهاز اختبار الثقوب
139	.....VI-2-3-3 البنية المجهرية للمساند المحضرة

#### الفصل السابع تحضير و دراسة أغشية الترشيح

143	.....VII-1 الطرق المتبعة في تحضير الأغشية
146	.....VII-2 تحليل و دراسة الأغشية المحضرة
146	.....VII-2-1 الأغشية الميكرونية المكونة من الأنورثيت
151	.....VII-2-2 الأغشية الميكرونية الدقيقة المكونة من الكولان

/ .....الخلاصة العامة

/ .....المراجع

## مدخل عام

إن الدراسات التاريخية تبين أن الإنسان القديم استعمل الطين و الصلصال في تشكيل بعض اللوازم المنزلية التي كان يحتاجها خلال حياته اليومية ( أواني، أدوات للبناء...) و يعود ذلك لتوفر المادة الأولية وسهولة تشكيلها. و لقد دام استخدام المواد الخزفية في المجال التقليدي حقبة طويلة من الزمن إلى حد القرن العشرين أين تبين أن للخزفيات خصائص فيزيائية و كيميائية لا يمكن للمعادن والمواد العضوية أن تمتلكها، مما جعل الكثير من مراكز البحث و المخابر المختصة في دراسة المواد توجه محاور أبحاثها باتجاه الخزفيات بمختلف أنواعها خلال السنين الأخيرة من القرن الماضي. هذا الاهتمام المتزايد أدى إلى توسيع مجالات استعمال الخزفيات في التكنولوجيات الحديثة، حيث اقتحمت منتجاتها مختلف الميادين الصناعية والتي نذكر من بينها على سبيل المثال لا الحصر: منتجات كهربائية، منتجات بيوظيفية ( ترميم العظام و الأسنان)، منتجات بيئية تخص تصفية المياه...إلخ.

من هذا المنطلق أصبح يمكن تقسيم الخزفيات إلى خزفيات تقليدية و خزفيات تقنية حديثة، ومن الخزفيات التقنية الحديثة نذكر الألومين، الكوردريت، الميليت، الأنورثيت....

يعتبر هذا الأخير (Anorthite) ذي الصيغة الكيميائية  $(Ca Al_2 Si_2 O_8)$  أحد المركبات الخزفية التقنية لما يمتاز به من خصائص فيزيائية جيدة مثل مقاومته للإجهاد الحراري، درجة حرارة انصهار عالية نسبيا، و معامل تمدد حراري و ثابت عزل كهربائي ضعيفين مما يؤهله لاستعماله في عدة ميادين كالألكترونيات و الحرارية وغيرها. ونظرا لأهمية هذا المركب ظهرت خلال السنوات الأخيرة عدة نشرات اهتمت بدراسة وتحضير الأنورثيت وفق طرق و مواد أولية مختلفة، بغرض تحسين خصائصه الفيزيائية و الكيميائية.

مما سبق و نظرا للخصائص المتميزة لهذا المركب، فإن الهدف من هذا البحث هو محاولة تحضير مركبات خزفية مكونة أساسا من الأنورثيت كمرحلة أولى انطلاقا من مواد أولية محلية بسيطة متواجدة بكثرة في الجزائر، بغرض تثمينها، و المتمثلة في كولان صنف DD3 المتحصل عليها من جبل الدباغ بضواحي مدينة قالمة و أكسيد الكالسيوم (CaO) المستخلص من كربونات الكالسيوم  $(CaCO_3)$  المتحصل عليه من محجرة بونوارة ضواحي مدينة الخروب بالشرق الجزائري. بعدها دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمركبات المحضرة أساسا من الأنورثيت كمرحلة ثانية. ثم و كمرحلة أخيرة النظر في مجال تطبيق و استعمال هذا المركبات في ميدان الإليكترونيات كمساند للدارات التكاملية، أو في مجال المرشحات كحامل للأغشية الترشيح بمختلف أنواعها (MF,UF,NF) أو غشاء ترشيح بحد ذاته، و هذا وفق الخصائص الفيزيائية (الكثيفة، المسامية) والكيميائية المحصل عليها.

على ضوء هذه الأهداف تم تقسيم الرسالة إلى سبعة فصول.

**الفصل الأول:** عبارة عن عموميات حول الخزفيات ودراسة مرجعية لظاهرة التلبيد.

الفصل الثاني و الثالث و الرابع تم تخصيصهم **للقسم الأول** المتعلق بدراسة خصائص الأنورثيت الكثيف المحضر من الكولان و الكالسيت، حيث ضم كل فصل مايلي:

**الفصل الثاني:** عبارة عن دراسة مرجعية حول مركب الأنورثيت.

**الفصل الثالث:** تطرقنا فيه إلى دراسة المواد الأولية و الطرق التجريبية المستعملة في تحضير الأنورثيت، بالإضافة إلى أهم الأجهزة المستعملة وكذا طرق التحليل و القياس.

**الفصل الرابع:** يشمل النتائج التجريبية المحصل عليها في تحضير مركب الأنورثيت ومناقشتها.

أما الفصول الخامس و السادس والسابع، فقد تم تخصيصها **للقسم الثاني** الذي يتمحور حول تحضير و دراسة المساند المشكلة أساسا من الأنورثيت المسامي و كذا الأغشية الخاصة بالتقنية الميكرونية (Microfiltration) و الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration) و ضم كل فصل مايلي:

**الفصل الخامس:** يمثل عموميات حول المرشحات.

**الفصل السادس:** خصص لتحضير و دراسة مساند (حوامل ، supports) أغشية الترشيح المشكلة أساسا من الأنورثيت.

**الفصل السابع:** ضم تحضير و دراسة وضع ( Dépôt ) أغشية الترشيح الخاصة بالتقنية الميكرونية (MF) و الميكرونية الدقيقة (UF) على المساند.

## الفصل الأول

### عموميات حول الخزفيات

نتطرق خلال هذا الفصل إلى ماهية المواد الخزفية، أي تحديد موقعها من بقية المواد الصلبة الأخرى بالإضافة إلى خصائصها و مميزاتها التي تجعل منها إحدى المواد الواسعة الاستعمال، سواء كان ذلك في ميدان الصناعات التقليدية أو التقنية الحديثة.

كما نقوم بدراسة مرجعية حول بعض المواد الأولية التي تم استعمالها خلال هذا البحث ونذكر منها: الكاولان و أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم. بالإضافة إلى هذا نتطرق بشيء من التفصيل إلى ظاهرة التليد باعتبارها أهم مرحلة في تحضير الخزفيات، و مخططات الأطوار الممكنة بين المركبات  $CaO$ ،  $SiO_2$ ،  $Al_2O_3$ .

## عموميات حول الخزفيات

### 1.I تعريف الخزفيات

تشمل الخزفيات مجالاً واسعاً من المواد، ولهذا فانه من الصعب إعطاء تعريف دقيق و مختصر لها. رغم ذلك فان التعريف المتداول هو أن الخزفيات عبارة عن مواد حرارية صلبة لا هي عضوية و لا معدنية. لكن من الناحية المرجعية يمكن أن نميز تعريفين أساسيين يحددان الصناعة التقليدية والصناعة التقنية للخزفيات.

فمن الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار، وتعتمد أساساً على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال ( كمادة أولية ) عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة بلاستيكية سهلة التشكيل يتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبياً، لتتحصل في النهاية على مادة صلبة و صلدة [1]. بينما من الناحية الحديثة و حسب الجمعية البريطانية للخزفيات ( 1979 ) تعرف الخزفيات على أنها مادة صلبة ومصنعة و لا هي معدنية و لا هي عضوية، يتحصل عليها غالباً بالمعالجة الحرارية. توجد الخزفيات على أشكال مختلفة مركبة أو بسيطة، أكاسيد و نتريدات و كربيدات و بوريدات (أنظر الجدول I-1) [2].

الجدول I-1 بعض أنواع الخزفيات [2].

SiC ، B <sub>4</sub> C	كربيدات
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ، AlN ، TiN ، BN	نتريدات
ZrO <sub>3</sub> ، Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ، SiO <sub>2</sub> ، MgO ، TiO <sub>2</sub>	أكاسيد بسيطة
2MgO.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5SiO <sub>2</sub>	كورديريت
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	ميليت
CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2SiO <sub>2</sub>	الأنورثيت

## I. 2 أنواع الخزفيات

من الناحية الصناعية يمكن أن نقسم الخزفيات إلى قسمين، خزفيات تقليدية وخزفيات تقنية (حديثة).

### I. 1.2 الخزفيات التقليدية

تتمثل عادة في مركبات سليكاتية أو ألوموسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية [3]. مثل الكاولان و الفيلسبات و الكوارتز (الرمل) ...الخ. إن مثل هذه المواد تتواجد في الطبيعة بشكل وافر كما أن استخراجها يكون سهلا عامة. تتضمن هذه الخزفيات الصناعات الصلصالية، والسلسات الزجاجية، و الإسمنت.

### I. 2.2 الخزفيات التقنية

أساسا هي مركبات لا سليكاتية، عالية النقاوة، حضرت انطلاقا من مواد أولية مرت على عدة معالجات كيميائية وحرارية أغلب هذه المركبات عبارة عن مركبات ثنائية (  $Al_2O_3$  ،  $SiC$  ،  $Si_3N_4$  ،  $TiO_2$  ... إلخ ) أو تركيب لعدة مركبات ثنائية مثل الميليت (  $3Al_2O_3.2SiO_2$  ) و الكوردريت (  $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$  ) و الأنورثيت (  $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$  ) ... إلخ. تملك هذه الخزفيات خصائص مميزة تؤهلها للاستخدامات في التكنولوجيا الحديثة.

## I. 3 طبيعة الخزفيات

إن التركيبة البنوية للخزفيات جد متعددة، أبسطها، احتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب (بلوري أو زجاجي) ، وأعقدها خزفيات مبنية على شكل مركب مكون من تجاوز لعدة أطوار، غير متلائمة نظريا، لكن التفاعل المنتظر عند درجات الحرارة العالية كان جزئيا مما سمح للأطوار بالتجاور عند التبريد بين هذين الحدين من البنى، توجد خزفيات مكونة من عدة أطوار بلورية أو زجاجية نظريا متلائمة شكلت عند درجات الحرارة العالية [1].

### I. 3.1 الطبيعة الكيميائية للمركبات

إن المواد التي تشكل الخزفيات هي مواد منجمية، أي أجسام صلبة تكون ذات بنية بلورية أو لا بلورية، وذات مركبات لا معدنية ولا عضوية [1]. إذا من وجهة النظر الكيميائية فإن هذه الأخيرة لا يمكنها أن تتكون إلا من عناصر من أشباه المعادن وتركيباتها، أو من تركيبات لواحد أو أكثر من أشباه المعادن مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، أي أن الروابط الكيميائية بين هذه الذرات لن تكون إلا ذات طبيعة أيونية أو تكافؤية [3] (أنظر الجدول I-2 أسفله).

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

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
◆ الكاربون ( القراقيت ) ( C )	◆ شبه معدن حر.
◆ كربيد البور ( B <sub>4</sub> C )	◆ تركيب أشباه المعادن.
◆ نتريد الألمنيوم ( AlN )	◆ تركيب شبه معدن و معدن.
◆ تركيب أكاسيد مثل السبينال MgO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◆ تركيب شبه معدن و مجموعة معادن.
◆ فليور أبتيت Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	◆ تركيب مجموعة أشباه المعادن و معدن.
◆ مركب السيليكات 4SiO <sub>2</sub> . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . K <sub>2</sub> O	◆ تركيب مجموعة أشباه معادن و مجموعة معادن.

### I. 2.3 البنية البلورية

إن نفس المركب من مادة خزفية معينة و المكون من عناصر كيميائية مختلفة بنسب محددة، باستطاعته التبلور في توزيعات ذرية مختلفة و تكوين بلورات ذات بنى متعددة الأشكال [1]. تتعلق البنية البلورية للخزفيات مباشرة بطبيعة الروابط البلورية السائدة، فإذا كانت أغلبية الروابط أيونية تأخذ البنية تعبئة متراسة، ذات أكبر كثافة ممكنة، أين يحاط كل أيون بأكبر عدد من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له.

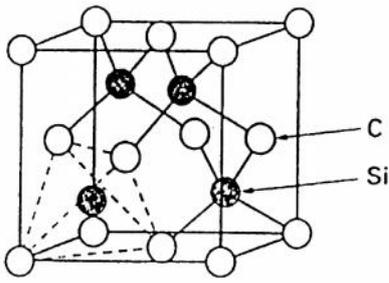
يحدث هذا في مختلف المركبات الأكسيدية، حيث تتكون البنية من تراص لذرات الأكسجين محاطة بمختلف الأيونات المعدنية المتوضعة في مواقع ثمانية الوجوه، كما هو موضح في الشكل I-1 (أ) [3]. أما إذا كانت الروابط التكافؤية هي السائدة، فإن ترتيب و توضع الذرات يكون متعلقا بعدد الروابط الحرة. ويأخذ المركب الخزفي في هذه الحالة بنية مماثلة لبنية الماس ( الشكل I-1 (ب) ) [3]. كما للبنى البلورية المختلفة تأثير مباشر في تغيير بعض خصائص المادة ونذكر منها خاصة الكثافة و معامل التمدد الحراري [1].

**I. 3.3 البنية المجهرية**

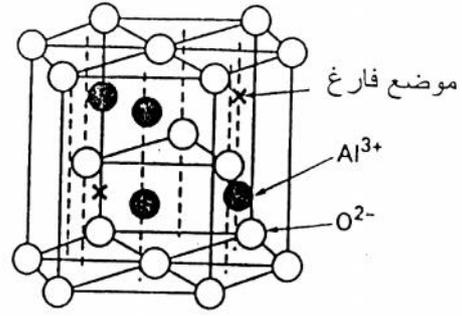
تتشكل البنية المجهرية للخزفيات مع تجمع بلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد لا تتعدى عموماً  $1/100$  من المليمتر وذات توجهات مختلفة، ويفصل بين هذه الحبيبات طور بيني يتمثل في الحدود الحبيبية [3]. بالإضافة إلى ذلك تكاد لا تخلو معظم الخزفيات من الفراغات الموزعة في كامل حجم المادة ( الشكل I- 2- (أ) ).

تتعلق البنية المجهرية بنقاوة المادة الأولية المستخدمة و بطرق التحضير، إذ أن البعد الحبيبي و البنية البلورية للحدود الحبيبية ( في حالة بلورية أو زجاجية ) وتركيز الفراغات ( الشكل I- 2- (ب) ) لها تأثير كبير في التصرف أو السلوك الميكانيكي و الحراري لهذه المواد [3].

تتعلق خصائص المواد الخزفية بشكل واضح بتوزيع الأطوار ( بلوري، زجاجي، فراغات ) في حجم المادة الخزفية و شكلها، حيث أنه على سبيل المثال يكفي أن يكون هناك % 10 حجماً من الفراغات في مادة خزفية شفافة لتصبح غير شفافة [4].



كل Si هو في مركز الرباعي (خط متقطع) ذي القمم 4C.

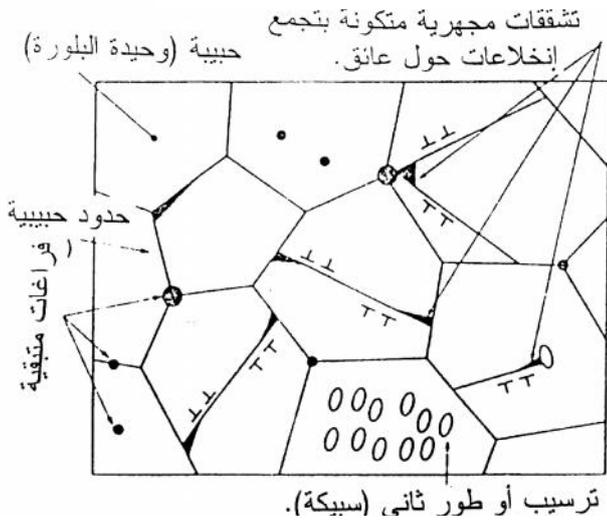


تجمع متراص للأيونات O<sup>2-</sup> مع أيونات Al<sup>3+</sup> في ثلثي المواضع الثمانية.

(ب) البنية الرباعية لكرييد السيلسيوم

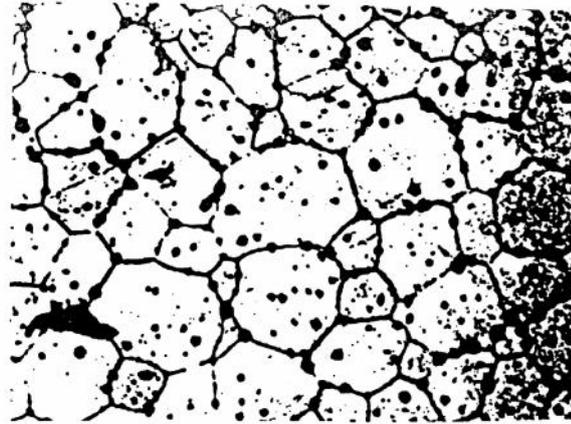
(أ) البنية السداسية للألومين

الشكل I - 1 تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات [3].



تأثير البنية المجهرية: تكوين التشققات المجهرية بتجمع الإنخلاعات حول عائق (حدود حبيبة)

(ب)



(أ) بيان توزيع الفراغات

الشكل I - 2 تمثيل عام للبنية المجهرية للخزفيات [3].

## I. 4 تحضير الخزفيات

إن الخصائص التي تتميز بها الخزفيات ( كونها حرارية، صلدة و في نفس الوقت هشة ) تجعل عملية تصنيعها صعبة وتختلف نوعا ما عن تصنيع بقية المواد الأخرى، فباستثناء الخزفيات الزجاجية، مثلا، درجات الانصهار العالية للخزفيات تستبعد تشكيلها عن طريق الصب أو القولبة، كما أنه لا يمكن تشكيلها عن طريق الطرق و التصفيح لنقص لدونها، وعليه فإن عملية التصنيع تكون محدودة [3].

إن معظم الخزفيات تعتمد في تحضيرها على تقنية التليد و التي تتمثل في تحويل المادة الأولية الموجودة على شكل مسحوق مضغوط إلى مادة ملتحمة و صلبة، وهذا بعد معالجتها حراريا عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا و لكن لا يجب أن تتعدى درجة انصهار المادة [3]. يكون هذا التحويل مرفوقا في غالب الأحيان بزيادة في كثافة القطعة الخزفية و تقلص في أبعادها الخارجية [3].

بصفة عامة فإن تحضير قطعة خزفية يمر بالمراحل الأساسية التالية.

### I. 4. 1 التحضير و التنشيط

يتم خلال هذه المرحلة سحق المواد الأولية ومجانستها حتى الحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة جدا، لأنه من الطرق المجدية لتنشيط التليد هو تصغير حجم الحبيبات الأولية عن طريق السحق وهذا للحصول على مساحات تلامس أكبر [3].

توجد عدة تقنيات للسحق و لكن أكثرها استعمالا في الصناعة هي السحق بواسطة الكريات، حيث يتم وضع المادة المراد سحقها داخل غرفة ذات شكل أسطواني تستطيع الدوران حول محور ثابت مع الاهتزاز، أين تتواجد كريات من الألمين أو الفولاذ ويتم السحق في وجود الماء المقطر [3] ويعرف هذا السحق بالسحق الرطب (الشكل I – 3).

### I. 4. 2 التشكيل

نقصد بالتنشيط إعطاء المادة الأولية شكلاً معيناً يتناسب و الهدف منها. من أهم تقنيات التشكيل هو الكبس المحوري و الكبس المركزي، و يتم التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة، أين يطبق على المسحوق الموجود داخل القالب ضغطا مناسباً يسمح بتشكيله ( الشكل I 4 ).

إن الاحتكاكات بين الحبيبات الناتجة عن الضغط المطبق تولد ارتفاعا محليا في درجة الحرارة وهذا ما يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات، أين نحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل كاف يسمح بنقلها إلى الفرن [3].

**I. 3.4 التلييد**

يعتبر التلييد أهم مرحلة في صناعة الخزفيات، لأنه خلال هذه المرحلة يتم تحول المادة الأولية و التي تكون علي شكل مسحوق مضغوط غير متماسك جيدا إلى مادة صلبة و صلدة ذات خصائص مميزة. يمكن أن نميز عدة تقنيات للتلييد [3].

**• التلييد الطبيعي**

وهي التقنية الأكثر استعمالا، تتمثل في تسخين عادي عند درجات حرارة عالية للقطعة الخزفية المشكلة، ونشير هنا إلى أن نسبة الإضافات في هذه التقنية تكون كبيرة في غالب الأحيان وهذا بغية تنشيط التلييد والحد من النمو المفرط للحبيبات.

**• التلييد تحت الكبس**

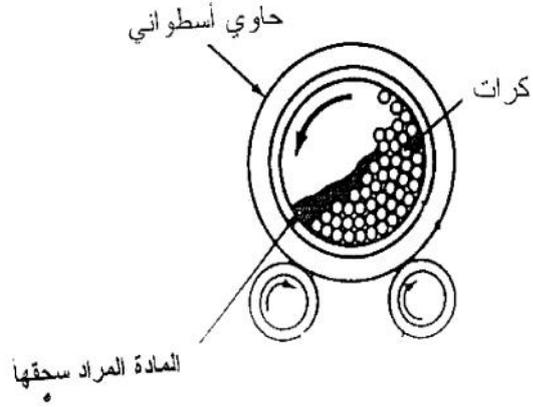
في هذه التقنية يتم التشكيل والتسخين في آن واحد، وتعطي هذه التقنية في بعض الأحيان تلييدا كليا (غياب الفراغات).

**• التلييد التفاعلي**

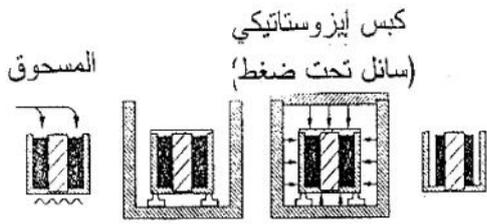
خلال هذه التقنية تشغل التفاعلات الكيميائية جزئيا أو كليا داخل العينة المحمولة في درجة حرارة معينة، يحدث التفاعل عادة بين مكونات الخليط أو نتيجة تفاعل الغازات أو السوائل الموجودة في الفراغات مع الطور الصلب المكون للعينة.

**I. 4.4 التحسين والإتقان**

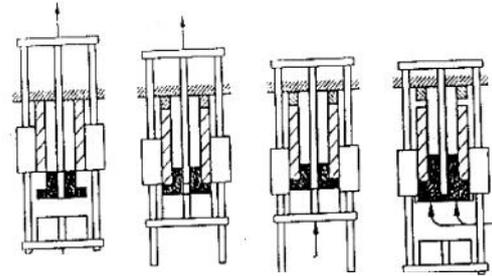
بعد عملية التلييد ( الإحماء ) تكسب القطعة الخزفية ميزاتها النهائية، وليس بإمكان التغيير في شكلها، بينما يمكن التحسين في سطحها و هذا باستعمال أدوات ماسية مناسبة لتقرب أو الصقل [3].



الشكل I-3 تقنية السحق بالكريات [3].



( ب ) تقنية الكبس الهيدروستاتيكي.



( ا ) تقنية الكبس المحوري.

الشكل I-4 تقنيات التشكيل عن طريق الكبس [4].

## I. 5 الخصائص العامة للخزفيات

### I. 5.1 الرابطة الكيميائية

من أهم خصائص المواد الخزفية هي مقاومتها الحرارية و الكيميائية والناتجة عن متانة الروابط الكيميائية التي تصل بين الذرات المكونة لها [1]. هذه الأخيرة عبارة عن خليط من روابط أيونية وروابط تساهمية وهي أهم ميزة تتميز بها المواد الخزفية عن باقي المواد الصلبة. من خلال الفرق في الكهروسالبية للعناصر المكونة للمادة الخزفية، يمكننا أن نميز ما بين المواد التي تغلب عليها الرابطة الأيونية ( الفرق في الكهروسالبية كبير ) أو الرابطة التساهمية ( الفرق في الكهروسالبية صغير ) [3].

تعتبر الرابطة الكيميائية هي المسؤولة عن تماسك المواد، وتلعب دوراً أساسياً في تحديد خصائصها وتصنيفها (الجدول I-3)

الجدول I-3 يمثل طاقات الربط لبعض المركبات [5].

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

### I. 5.2 الخصائص الحرارية

تتميز الخزفيات بكفاءة عالية في مقاومتها للحرارة ويرجع ذلك أساساً لقوة و استقرار الرابطة الكيميائية، ففي ميدان الخزفيات يمكن أن نجد مواد درجة انصهارها تفوق  $2000^{\circ}\text{C}$ ، والجدول I-2 يعطي درجات حرارة انصهار بعض المواد [6].

أما بالنسبة لناقلية، و بصفة عامة، تعتبر الخزفيات عازلة حرارياً و يرجع ذلك للغياب الشبه التام للإلكترونات الشبه حرة.

الجدول I-4 درجة انصهار بعض الخزفيات [6].

المركب	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	TiN	$\text{SiO}_2$
درجة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ )	2070	2640	2625	2925	1700

### I.5.3 الخصائص الميكانيكية

بسبب قوة رابقتها الكيميائية تملك الخزفيات قيما عالية لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن. إن قوة الرابطة هذه لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما هو الحال في المعادن، لذلك فهي بصفة عامة مواد قصفة ( القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها [7] ). إذا فمجال اللدونة غائب عند درجات الحرارة العالية لهذه المواد.

### I.5.4 الخصائص الكهربائية

نتيجة الطبيعة المزدوجة للروابط ( أيونية - تساهمية ) فإن جميع إلكترونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة وعليه فإن الخزفيات بصفة عامة تعتبر نواقل رديئة للكهرباء ( عوازل كهربائية )، ولكن رغم ذلك توجد مجموعة من الخزفيات نصف ناقلة و ناقلة، بل وفائقة الناقلية ضمن شروط محددة [3].

### I.5.5 الخصائص الضوئية

أيونات المعادن الانتقالية لها دور كبير في إعطاء الألوان للخزفيات، فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة و عديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من أكسيد الكروم (  $Cr_2O_3$  ).

## I.6 دراسة بعض المواد الخزفية

### I.6.1 الصلصال ( الغضار )

يدل لفظ صلصال ( غضار ) على أن حجم الحبيبات التي يتكون منها صغير جدا، فهو يستعمل للإشارة لتلك المواد الترابية التي يقل قطر حبيباتها عن 200/1 من المليمتر [7،8]. و التي تصبح سهلة التشكيل إذا ما بللت بقدر يسير من الماء.

المواد الصلصالية هي عبارة عن أحد أنواع الصخور الرسوبية [8]، و المتكونة بصفة عامة من سليكات مائية للألمنيوم [7،8] و في بعض الأحيان يحل المنغنيز أو الحديد محل جزء من الألمنيوم. من بين المواد عالية من الماء و مادة الميكا... الخ.

## 2.6.I الكاولان

هي مادة طبيعية موجودة بكثرة في جميع أنحاء العالم [9]. تستخدم كمادة أولية في صناعة الخزفيات المنزلية، كما تعتبر المصدر الرئيسي لصناعة وتحضير الكثير من المواد والمركبات الحرارية، و التي تستعمل عادة في تبطين الأفران نظرا لدرجة انصهارها العالية.

تتواجد الكاولان في الطبيعة في شكل قشور رقيقة وصغيرة جدا معينة أو سداسية الشكل، كما تتواجد في هيئة كتل طينية متماسكة أو هشّة [8]. يتغير لون الكاولان من نوع إلي آخر وهذا بسبب تواجد المواد العضوية و بعض الشوائب كالكوارتز و الميكا [10،9]، كما أن الخاصية الحرارية للكاولان ترتبط ارتباطا وثيقا بنوعية و نسب هذه الشوائب ( أي بتركيبها الكيميائي ) و التي تؤدي في غالب الأحيان إلي مشاكل صناعية عديدة [11].

تعتبر الكاولان ثانوية التنشئة، أي ناتجة عن تآكل الصخرة الأم ( معظمها فلسبات الغرافيت ) وترسبها بعد النقل ( الريح، الأنهار... الخ ) [12]، نشير أن اسم كاولان مشتق من كلمة صينية و التي تدل على إسم تل بالصين يحتوي على هذه المادة [10].

## • التركيب الكيميائي

الصيغة الكيميائية للكاولان النقي هي  $(Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4)$  وهذا يوافق النسب الوزنية التالية: 39.5 % وزنا من  $Al_2O_3$  و 46.4 % وزنا من  $SiO_2$  و 13.9 % وزنا من  $H_2O$ . وبما أن الكاولان ليست نقية في الحالة الطبيعية فإن هذه النسب تتغير حسب نوع و طبيعة الشوائب المتواجدة بها [10].

## • البنية البلورية

يسمى الجزء المتبلور من الكاولان بالكاولنيت، والذي يملك بنية بلورية ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي [13].

$$a=5.119$$

$$b=8.932$$

$$c = 7.391$$

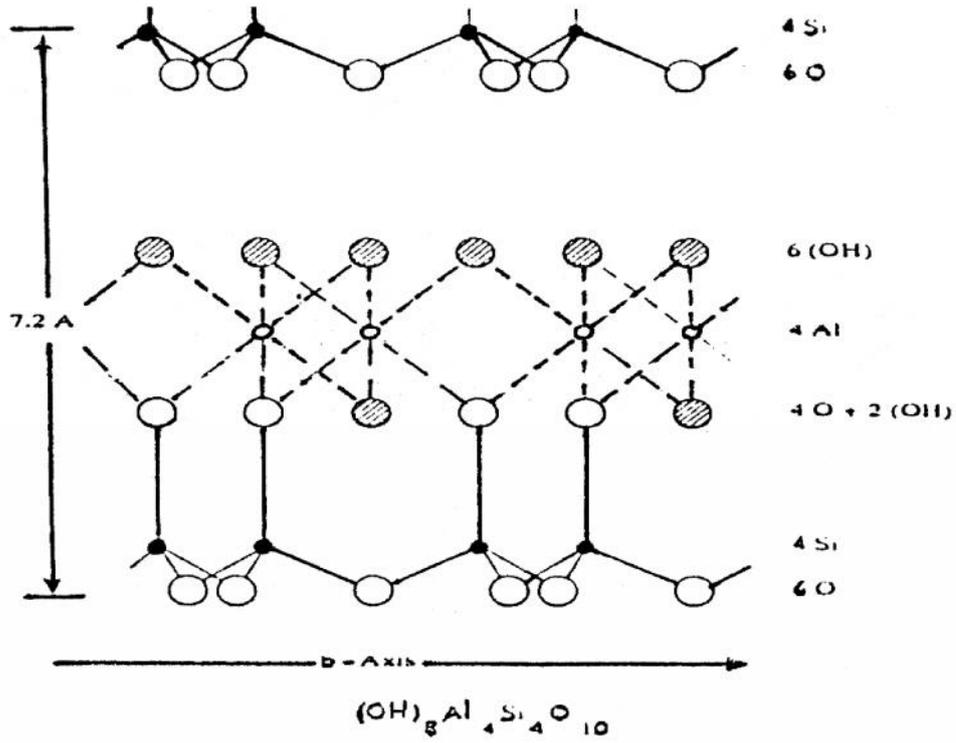
$$\alpha=91.6^\circ$$

$$\beta=104.8^\circ$$

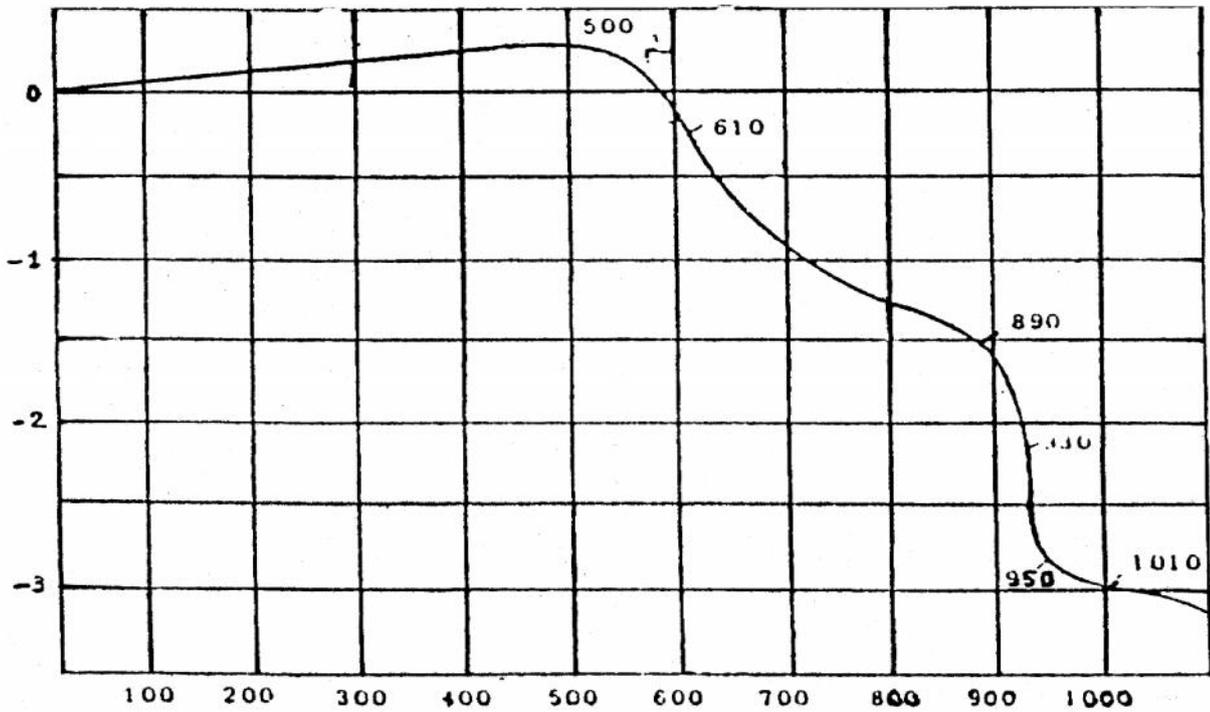
$$\gamma=89.9^\circ$$

تتميز الكاولنيت ببنية رقائقية مشكلة من تتابع لطبقات رباعية و ثلاثية [14] كما هو موضح في الشكل I-5. بينما خصائص الكاولنيت يمكن أن نلخصها في الجدول I-5.





الشكل I-5 البنية البلورية للكاولينيت [14].



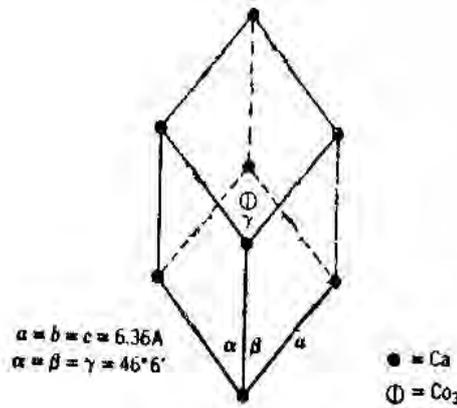
الشكل I-6 التمدد الطولي التفاضلي للكاولان [10].

### 3.6.I كربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ )

تتواجد كربونات الكالسيوم على شكل صخور في جميع أنحاء العالم و كذلك في الجزائر لونها أبيض في حالة ما إذا كانت نقية و صيغتها الكيميائية  $\text{CaCO}_3$  وزنها المولي (  $M=100.1 \text{ g}$  ) كتلتها الحجمية النظرية حوالي  $2.71 \text{ g/cm}^3$  [16].  
إن درجة نقاوة  $\text{CaCO}_3$  الطبيعية عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى، بحيث تصل نسبة الكربونات إلى أكثر من 98 % من الكتلة الحجمية النظرية. أما النسبة المتبقية (2 %) في عموما عبارة أكسيد مثل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  [18-16] كما يمكن أن تحتوي كربونات المغنيزيوم ( $\text{MgCO}_3$ ). هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية [18].

#### • خصائصها الفيزيائية

إن الكشف بواسطة الأشعة السينية يبين أن بنية الكلس الحجري ( $\text{CaCO}_3$ ) سداسي موثوري ( شبكة ثلاثية متساوية الأحرف ) [18]، تتوزع فيها ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح، وجزئيات  $\text{CO}_3$  بمركزه حسب الشكل I-7 [18].



الشكل I-7 بنية الخلية الأولية لكربونات الكالسيوم [18].

في وجودها الطبيعي ( كربونات الكالسيوم ) لا يمكن أن تكون كثافتها تساوي إلى الكثافة النظرية، بل تتواجد بها فراغات بين و داخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي. نسبة هذه الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجدها وهي عادة لا تتجاوز 20 % و لا تقل عن 0.3 % من الحجم الكلي [16،18].

### • خصائصها الميكانيكية

تمتاز كربونات الكالسيوم بخصائص ميكانيكية، بحيث تقدر مقاومتها (صلادتها) ما بين 80 و  $190 \text{ MN/m}^2$  [19]. معامل تمددها ضئيل جدا و هذا لغاية درجة تساوي  $300^\circ\text{C}$  بحيث يقدر بحوالي  $5.10^{-6} \text{ m}^\circ\text{C}$  [19] ، بينما معامل يونغ يتراوح ما بين  $(2.2.10^4 \text{ و } 8.48.10^4) \text{ N/m}^2$  [20].

### • خصائصها الكيميائية

تعتبر كربونات الكالسيوم مركباً غير نشط كيميائياً (خامل)، لهذا فاستعمالاتها الفيزيائية أكثر من استعمالاتها الكيميائية. من أهم خصائصها الكيميائية تفككها بارتفاع درة الحرارة، لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة الكيميائية التالية [4].



وهذا ما سنتعرض له بالتفصيل من خلال عملية الكلسنة. كما أن  $\text{CaCO}_3$  تتفاعل بسهولة مع الأحماض القوية لتعطي ملحا زائد غاز ثاني أكسيد الكربون مع انتشار حرارة، و تتفاعل مع أكسيد الكبريت عند درجات حرارة عالية نسبيا ( $95^\circ\text{C} \geq T$ )، فتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس و ذلك وفق المعادلة أدناه [18].



### • الكلسنة

عند تسخين الكلس الحجري ( $\text{CaCO}_3$ ) إلى درجات حرارة ملائمة ولزمن كاف يتفكك إلى غاز ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  و الكلس  $\text{CaO}$ ، فلكل 1 kg من الكربونات نحتاج إلى طاقة قدرها 1.7 MJ، عند درجة الحرارة  $T(c) = 900^\circ\text{C}$  [21]. إن درجة حرارة التفكك و الزمن اللازم لذلك تابعة لعدة عوامل، أهمها الوسط المحيط بالمادة المعالجة ( $\text{CaCO}_3$ ). فكلما قل ضغط  $\text{CO}_2$  في الجو المحيط بها كلما كانت درجة التفكك ( $T(c)$ ) اللازمة لذلك أقل فلوصلت 100 % من  $\text{CO}_2$  وعند ضغط يساوي إلى الضغط الجوي تكون  $T(c) = 990^\circ\text{C}$ ، ودرجة التفكك في الهواء  $T(c) = 700^\circ\text{C}$ ، أما إذا كان ضغط البخار منخفضا مثلا عند  $P = 2.10^{-5} \text{ Pa}$  فإن درجة حرارة التفكك تنخفض إلى  $T(c) \leq 500^\circ\text{C}$  [22]. الشكلان (8-I و 9-I) يوضحان تغير  $T(c)$  بدلالة الوسط المحيط بالكربونات و تأثير ضغط غاز  $\text{CO}_2$  في درجة حرارة الكلسنة على الترتيب.

و من العوامل المؤثرة في درجة حرارة الكلسنة الكثافة الابتدائية لكاربونات وأبعاد حبيباتها الأولية، فلقد وجد أنه كلما كانت الكثافة أقل كلما تناقص الزمن اللازم لتفكك عند درجة حرارة ثابتة. و الشكل I-10 يوضح فيه الباحث فوستر [23] تأثير الكتلة الحجمية في زمن الكلسنة، فزمن الكلسنة للعينتين 2 و 3 كبير وذلك لكثافتهما العالية وبنيتهما المتجانسة، أما بالنسبة للعينتين 6 و 7 فهما أقل كثافة ويتكونان من حبيبات صغيرة، لهذا السبب فإن الزمن اللازم لخروج  $CO_2$  من الكربونات كان أقل من العينتين 2 و 3 وبالنسبة للعينة 5 فهي الأسرع في التفكك و يرجع ذلك إلى احتوائها على شوائب أكبر [23].

بعد تفكك حبيبات  $CaCO_3$  فإن الحبيبات الجديدة المتكونة لأكسيد الكالسيوم تبدأ في النمو و التكاثر، و درجة فعالية هذه الظواهر تتعلق دائما بالظروف الفيزيائية المحيطة بالمادة الأولية.

#### 4.6.I أكسيد الكالسيوم (CaO)

هو عبارة عن مسحوق أبيض اللون يستخلص بواسطة عملية تسخين  $CaCO_3$ . يدخل (CaO) في صناعة الإسمنت كمادة رئيسية [18،24] وكذا في صناعة الزجاج بمختلف أنواعه [25،26،27] والنحاس و الذهب [28] و يستعمل في تصفية الحديد حيث يضاف إلى خام الحديد المصهور ليتفاعل مع أكسيد السيليسيوم [29]. إضافة إلى أنه مادة حرارية مهمة جدا في كثير من التطبيقات الصناعية [18،28].

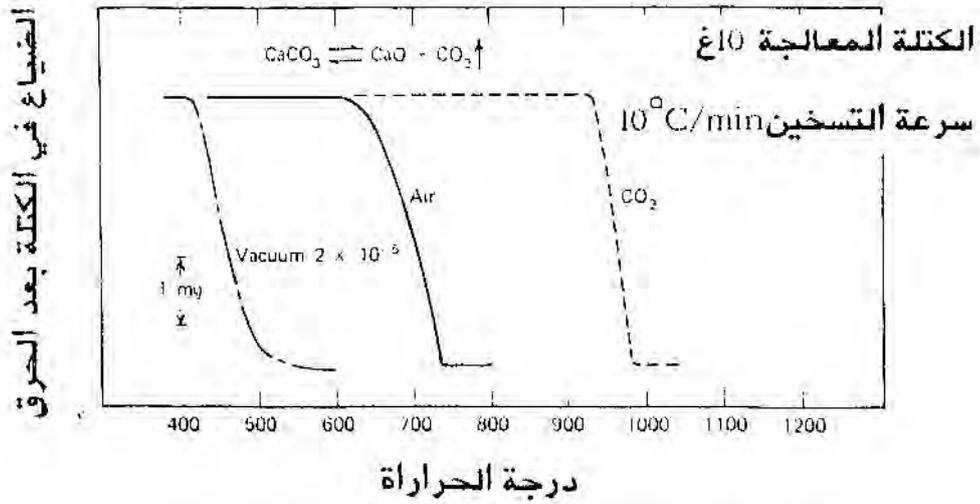
الكلس مادة غير مستقرة كيميائيا حيث يتفاعل مع الماء بسهولة تامة ليعطي ماءات الكالسيوم، هذه الأخيرة أشد بياضا من الكلس [18].

#### • خصائصه الفيزيائية

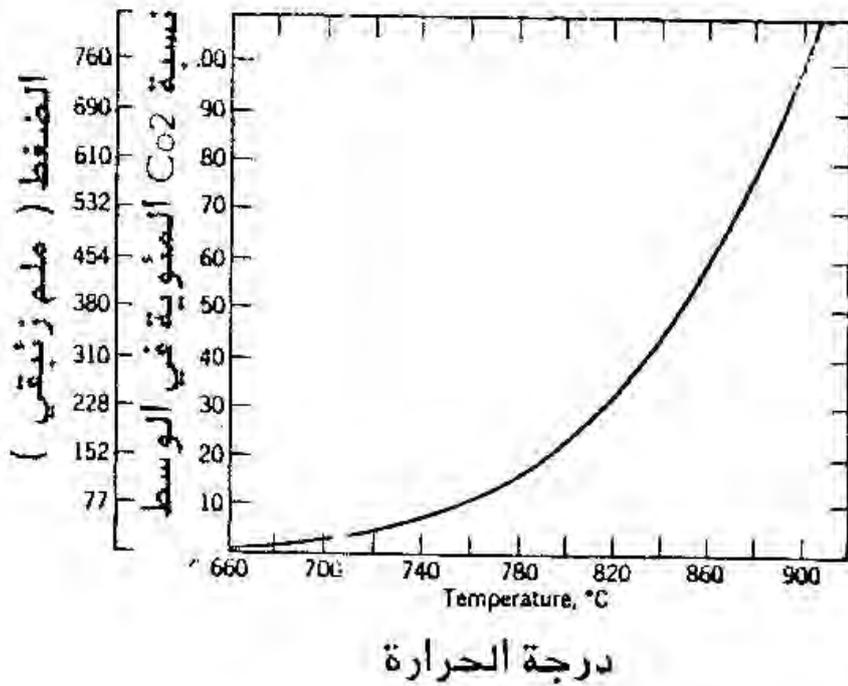
بلورة الكلس عبارة عن شكلين مكعبين ممرضى الوجوه متداخلين ( الشكل I-11 ) إحداهما للكالسيوم و الأخرى للأكسجين، بضم ذرة أكسجين إلى ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة بسيطة. البعد بين كل ذرتين من نفس النوع يساوي  $A^\circ = 4.18$  [18].

#### • الخصائص الميكانيكية

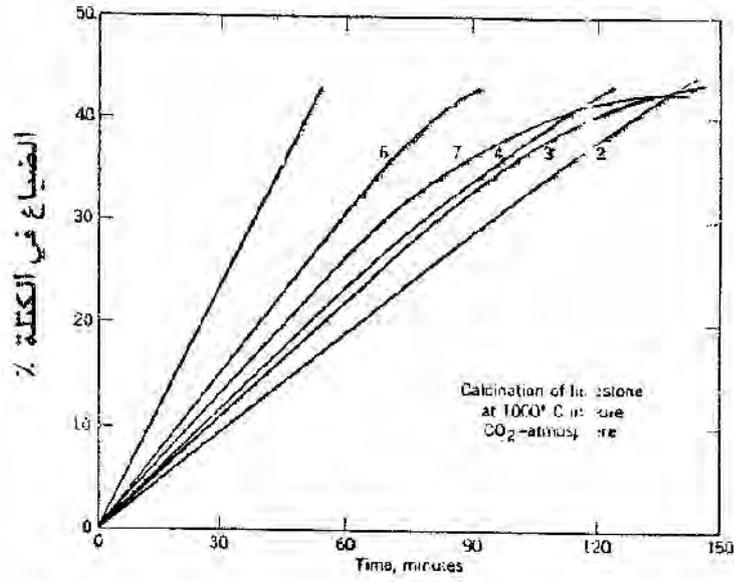
من ناحية الخصائص الميكانيكية فإن قساوة الكلس تتراوح ما بين 2 و 3 على سلم موهس، معامل تمدد ضئيل جدا بحيث يقدر بحوالي  $1.38 \cdot 10^{-7} m/^\circ C$  وهذا لدرجات الحرارة المحصورة ما بين 0 و  $1700^\circ C$  و درجة انصهار عالية جدا (  $2625^\circ C$  ) [ 18، 30 ].



الشكل I-8 تأثير نوع الوسط المحيط بالكلس الحجري، عند معالجته، في درجة حرارة تفككه [23].

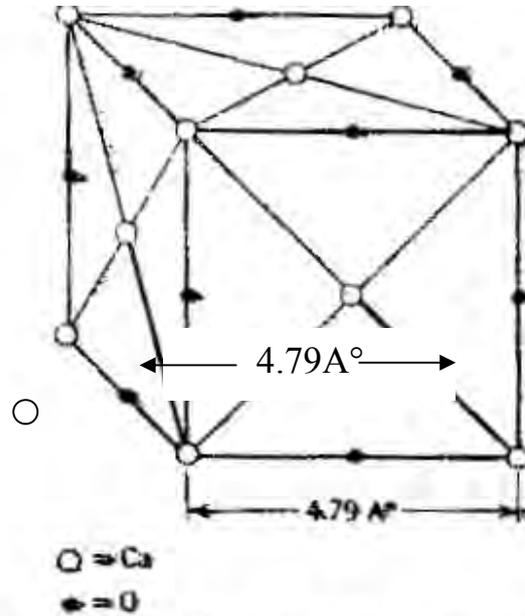


الشكل I-9 تأثير ضغط و تركيز CO<sub>2</sub> في درجة حرارة تفكك CaCO<sub>3</sub> [18].



الزمن بالدقائق

الشكل I-10 تغير مدة تفكك  $\text{CaCO}_3$  باختلاف كثافتها و الشوائب التي تحتويها [24].



الشكل I-11 بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم [16].

## • الخصائص الكيميائية

أهم خاصية كيميائية يتميز بها أكسيد الكالسيوم هو تفاعله مع الماء، بحيث عند إضافة الماء له يعطي ماءات الكالسيوم وحرارة شديدة منتشرة وذلك وفق المعادلة التالية [16].



ويكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جداً، ويرجع ذلك إلى سرعة التفاعل و الطاقة العالية الناتجة منه. وبالإضافة إلى تفاعله مع الماء فإن CaO يتفاعل مع الأحماض سواء كانت قوية أو ضعيفة.

## I.7 ظاهرة التلييد (Phénomène de Frittage)

يعتبر التلييد آخر مرحلة لتحضير قطعة خزفية، وهو ظاهرة معقدة ومتشعبة ولا يوجد مفهوم نظري محدد يصف جوهر هذه الظاهرة بدقة، ويعود ذلك إلى تداخل مختلف عوامل وشروط التلييد في ما بينها. على الرغم من ذلك فقد تمّ اختيار الفجوات كمقدار لوصف تطورات الظاهرة لكون الأبعاد الهندسية للمادة وكثافتها تتعلق مباشرة بأبعاد وشكل الفراغات (مغلقة أو مفتوحة). كما يتعلق كذلك تغير أبعاد المادة أثناء عملية التلييد بعوامل أساسية أخرى منها ما هو متعلق بطبيعة المادة في حدّ ذاتها وأبعاد وشكل حبيباتها وكذا تواجد الطور السائل...الخ، ومنها ما هو متعلق بشروط التلييد من ضغط و درجة الحرارة وزمن المعالجة...الخ. إنّ تعدد وتداخل العوامل المؤثرة في التلييد زاد من تعقيد الظاهرة، وعلى الرغم من ذلك فقد تمّ إعطاء وصف عام لها ووضعت نماذج بسيطة تخص آليات التلييد.

### I.7.1 تعريف

كما سلف ذكره، فإنّ التلييد ظاهرة معقدة، ولا يوجد تعريف دقيق يصف جوهر هذه الكلمة [31]. و لكن بالمقابل يمكننا إعطاء تعريف مختصر يلخص المعنى العام للكلمة: وعليه فإنّ التلييد هو عملية معالجة حرارية (تعدينية) تسمح لمجموعة من الحبيبات (تجمعات حبيبية) بالتكثيف تحت تأثير درجة الحرارة و التي يجب أن تكون أقل من درجة انصهار المادة المعالجة؛ لكن يمكن أن يكون هناك طور أو أكثر في الحالة السائلة، وفي هذه الحالة نتكلم عن التلييد بوجود الطور السائل [32]. يصاحب عملية التلييد عدّة ظواهر نذكر منها على سبيل المثال [33-36]:

- نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة نتيجة نمو الحبيبات.
  - نقص في الأبعاد الأولية للعينة وزيادة في الكتلة الحجمية.
  - زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.
  - تحسن في الخصائص الميكانيكية.
- و نشير إلى أنه توجد عدّة طرق للتلييد ونذكر منها التلييد الطبيعي، التلييد التفاعلي، التلييد تحت تأثير ضغط خارجي [2] والتي قد تمّ التطرق إليها من قبل.

### I. 2.7 مراحل التلييد

تشمل عملية التلييد ثلاثة مراحل أساسية بناء على التغيرات الهندسية الحاصلة أثناء التطور المجهري لجملة الحبيبات حتى تصبح جسيما مكثفا متعدد البلورات [37]. الشكل I – 12 يوضح أهم مراحل التلييد.

#### • المرحلة الابتدائية (تشكل العنق)

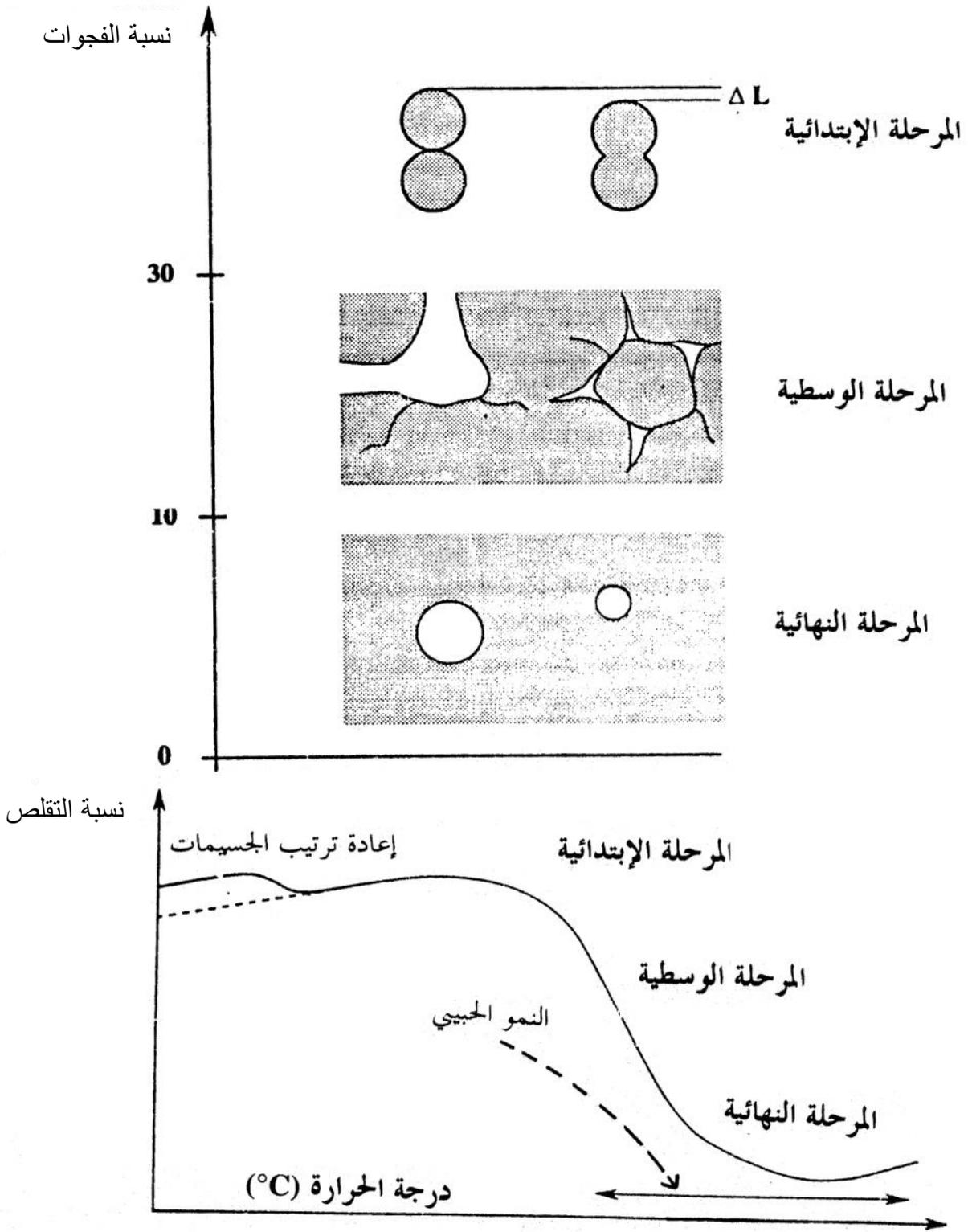
يتم خلال هذه المرحلة إلتحام جزئي للحبيبات المتلاصقة و ذلك بتشكيل ونمو العنق، في حين تتشكل حدود حبيبية بين الحبيبات غير الملتحمة. ولا يحدث أي نمو حبيبي خلال هذه المرحلة، حيث تنتهي ( المرحلة الابتدائية ) عندما يؤدي نمو الأعناق إلى تطاولها وانتشارها فوق بعضها البعض وهذا قد يوافق تقلصا من رتبة 5% من الحجم الكلي.

#### • المرحلة الوسطية ( التكتيف و نمو الحبيبات )

في هذه المرحلة تبدأ الحبيبات في النمو وذلك بعد تشكل الأعناق بينها وتتميز بظهور بنية جديدة تتكون من حبيبات وفراغات مفتوحة تكون على شكل أسطوانات أو أنابيب مرتبطة فيما بينها.

#### • المرحلة النهائية ( تشكل الفراغات المغلقة )

تتشكل في هذه المرحلة فراغات مغلقة تميل لأخذ أشكال كروية، ونتيجة للنمو الحبيبي فإنّ الفراغات تبقى منعزلة داخل الحبيبات والتكتيف يبدأ في التباطؤ، في هذه الحالة يمكن اعتبار أنّ التلييد قد وصل إلى النهاية. نشير في الأخير إلى أنّ هذا التقسيم لمراحل التلييد ما هو إلا نموذج نظري يسهل دراسة عملية التلييد، لأنّه في الواقع فإنّ هذه المراحل تتداخل مع بعضها ولا يمكن الفصل بينها.



الشكل I- 12: يبين أهم مراحل التلييد [37].

### I. 7. 3 القوى المحركة للتلييد

إنّ الهدف الأساسي من عملية التلييد هو محاولة الحصول على حالة تلييد مثالية (غياب الفراغات)، هذا التكتيف يكون ناشئ عن قوى تؤدي بالنظام أو الجملة إلى حالة توازن ترموديناميكي أكثر استقراراً. و في ما يلي سنتطرق إلى ثلاثة منابع أساسية تنشأ من خلالها هذه القوة [36، 38].

#### • الطاقة السطحية

تعرف عادة بالتوتر السطحي و ذلك لتعلقها في بادئ الأمر بالطاقة السطحية النوعية و تعطى وفق العبارة التالية:

$$\gamma = \frac{dG}{dS} \quad \dots\dots\dots 1-1$$

و بالتالي فإنّ الطاقة السطحية هي:

$$dG = \gamma \cdot dS \quad \dots\dots\dots 2- I$$

حيث  $dS$  هو التغير في السطح

إنّ الطاقة السطحية لمادة على شكل مسحوق أكبر من طاقتها و هي على شكل بلورة وحيدة، هذه الزيادة في الطاقة السطحية هي التي تخلق قوة محرّكة تساهم في عملية التلييد وبالتالي تكثيف هذه المادة [39].  
للتخلص الجملة من طاقتها السطحية الزائدة فإنّها تنقص من مساحة سطحها الخارجي، و هذا عن طريق إلتحام الحبيبات و نموها على حساب بعضها البعض. في بداية العملية تتعلق هذه الطاقة مباشرة بالكمون السطحي للمادة و بالمساحة الكلية لحبيباتها، أمّا في نهاية العملية فإنّها توافق مجموع الطاقات البينية، أي بين الحبيبات المتجاورة و الطاقة السطحية للسطوح الحرة.

#### • الطاقة المرتبطة بوجود عيوب البنية

إنّ أهم الظواهر التي تتحكم في عملية التلييد هي ظاهرة انتشار الذرات و التي يقابلها في الاتجاه المعاكس انتشار الفجوات، هذا الانتشار للفجوات لا يمكنه أن يتم إلا في وجود تدرج في تركيز الفجوات. تحتوي أي شبكة بلورية في حالة التوازن على كمية من الفجوات، يعطى تركيزها بالعلاقة التالية:

$$C_o = \frac{n}{N} = \exp \left( - \frac{\Delta H}{KT} \right) \quad \dots\dots\dots 3- I$$

$n$  : عدد الفجوات،  $N$  عدد العقد في الشبكة.

$\Delta H$  : الطاقة اللازمة لتكوين الفجوة،  $K$ : ثابت بولتزمان.

$T$  : درجة الحرارة بالكلفن.

قد تكون هذه العبارة صالحة من أجل حجم عنصري بعيد عن السطح الفاصل للجسم الصلب، أمّا إذا كان الحجم العنصري قريباً من السطح الفاصل فإننا نلاحظ إمّا زيادة في المادة أو في الفجوات، و بالتالي فإنّ تركيزها سيختلف عن التركيز في حالة التوازن. و ليكن  $\Delta C$  الفرق في التركيز لـ  $C_0$ . فإنّ هذا الأخير له علاقة مباشرة بنصف قطر انحناء السطح الفاصل و يعطى بعلاقة كلفن.

$$\frac{\Delta C}{C_0} = -\Omega_m \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / 2RT \dots\dots\dots 4- I$$

$\Omega_m$ : الحجم المولي

$\gamma$ : التوتر السطحي

$R_1$  و  $R_2$  هما نصفا قطري الإنحناء

يؤخذ في هذه العبارة نصف قطر الانحناء بإشارة موجبة في حالة السطوح المحدبة و بإشارة سالبة في حالة السطوح المقعرة. و بالتالي فإنّه في حالة السطوح المحدبة ( $\Delta C < 0$ ) أي هناك نقص في تركيز الفجوات، و العكس في حالة السطوح المقعرة. إنّ الفرق في تركيز الفجوات بين السطوح المحدبة و المقعرة يؤدي ( عند ارتفاع درجة الحرارة ) إلى هجرة هذه الفجوات من المناطق الأكثر تركيزا إلى المناطق الأقل تركيزا، و بالتالي يقابله انتشار الذرات من المناطق المحدبة نحو المناطق المقعرة.

• القوة المحركة الناتجة عن التوازن بين الطورين صلب- غازي

إنّ أي جملة من الحبيبات تحتوي على طور صلب و طور غازي؛ إذا كان السطح الفاصل صلب- غاز مستويا يكون ضغط البخار  $P_0$  ثابتا من أجل درجة حرارة معينة، أمّا إذا كان السطح الفاصل منحنيا فإنّ ضغط البخار يتغير بدلالة نصف قطر انحناء السطح و يأخذ القيمة  $P_1$  التي تعطى بعلاقة طومسن:

$$\ln \left( \frac{P_1}{P_0} \right) = \Omega_m \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / RT \dots\dots\dots 5- I$$

مع العلم أنّ:  $(P_1 = P_0 + \Delta P)$

$$\frac{\Delta P}{P} = \Omega_m \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / RT \dots\dots\dots 6- I$$

تدل هذه العلاقة على أنّ الضغط في المناطق المحدبة أكبر منه في المناطق المقعرة، هذا الفرق في الضغط؛ إذا كان معتبرا؛ يمكنه نقل المادة من التحديات إلى التجايف. نفس العبارة السابقة تبقى صالحة إذا كان الوسط الذي يغمر الطور الصلب عبارة عن سائل ( طور منصهر ).

### I. 4.7 آليات التلييد

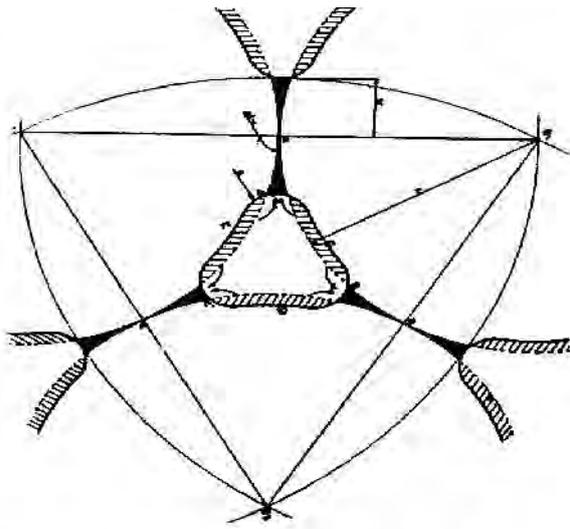
تعتبر ظاهرة التلييد من الظواهر التي يصعب التحكم فيها و هذا راجع لتعدد العوامل المرتبطة و المؤثرة فيها كما سبق و أن أشرنا إليه. لهذا فإنّ الطرق التي تتبعها الحبيبات في التكتيف و التلاحم و النمو أثناء عملية التسخين تختلف باختلاف المادة ( إذا كانت مركبة أو صلبة أو تحتوي على طور سائل ) و قابليتها للانتشار أو التبخر فالتكتيف و كذا لدونتها و قابليتها للتشكل. إذن كل هذه العوامل تؤثر سواء من قريب أو من بعيد في آليات التلييد، و فيما يلي سنتطرق إلى أهم هذه الآليات و ذلك بالنسبة للحالتين الأساسيتين: ( أ ) تلييد الأطوار الصلبة، ( ب ) التلييد في وجود الطور السائل.

#### ( أ ) تلييد الأطوار الصلبة

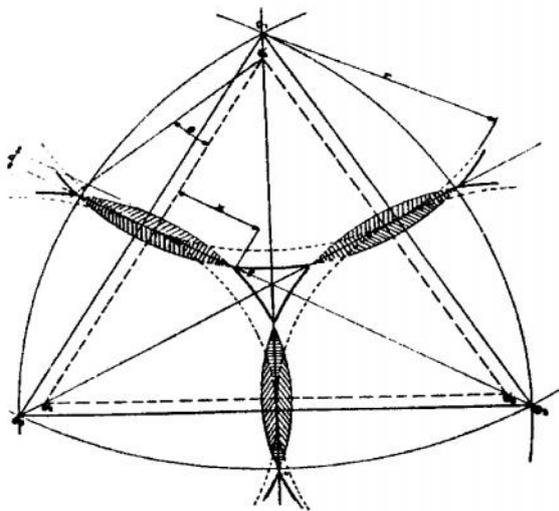
يمكن أن نصف هذه الحالة بنموذجين بسيطين، هما نموذج الكرتين المتلامستين الموضح في الشكل I-13 ( و يفترض في هذه الحالة عدم انتقال مراكز الكرات أي عدم تداخل المادة عند نقاط التلامس)، و نموذج الكرتين المتداخلتين الموضح في الشكل I-14 ( يفترض في هذه الحالة تداخل المادة أثناء التلييد أي انتقال مراكز الكرات). و فيما يلي نتطرق إلى آليات التلييد لكل نموذج على حدى.

#### (أ) 1 نموذج الكرتين المتلامستين

يفترض في هذا النموذج عدم انتقال مراكز الحبيبات، حيث ينمو العنق على حساب المناطق المحدبة دون أن ينتج عن ذلك انتقال لمراكز الحبيبات، و بالتالي دون تقلص ظاهري للمادة. تتجه الفجوات الأولية نحو أخذ شكل كروي دون أن تغير من حجمها و هذا النموذج يعتمد على الآليات التالية:



الشكل I - 13: نموذج الكرتين المتلامستين.



الشكل I-14: نموذج الكرتين المتداخلتين.

• آلية التبخر و التكثيف

لنأخذ حبيبتين لهما نفس نصف القطر و مشابهتين لكرتين متلامستين (الشكل I-15) نجد بأنّ السطح الخارجي يكون مقعراً بالقرب من المنطقة المشتركة و محدباً في بقية المناطق الأخرى، و كما أشرنا سابقاً فإنّ الضغط في المناطق المحدبة أعلى منه في المناطق المقعرة و بالتالي يحدث تبخر للمادة من السطوح الكروية لتتكاثف على المناطق المقعرة [33].

• آلية الانتشار السطحي

كما أشرنا إليه سابقاً فإنّ تركيز الفجوات يتعلّق بدرجة انحناء السطح فبالقرب من المنطقة المشتركة بين الحبيبتين (العنق) يكون تركيز الفجوات كبيراً مقارنة مع بقية المناطق الأخرى وبسبب هذا التدرج في التركيز يحدث انتشاراً للفجوات من المنطقة الأكثر تركيزاً (العنق) إلى المنطقة الأقل تركيزاً (السطح) بمعامل انتشار D.

إن ذرات المادة تنتشر في الاتجاه المعاكس من السطح نحو العنق كما يوضحه الشكل I-16 و بنفس معامل الانتشار. لقد وجد رياضياً أنّ بعد المنطقة المشتركة ( x ) بين الحبيبتين يعطى بالعلاقة [33]:

$$x^7 = 14 D \Omega \gamma \delta_0 r^2 t / RT \dots\dots\dots 7- I$$

حيث :

- D : معامل الإنتشار
- Ω : الحجم المولي
- γ : الطاقة السطحية
- t : الزمن
- R : ثابت الغازات المثالية
- T : درجة الحرارة.

• آلية الانتشار الحجمي

تستند هذه الآلية على وجود تدرج في التركيز حيث كلما اقتربنا من المنطقة المشتركة بين الحبيبتين زاد تركيز الفجوات، ومع ارتفاع درجة الحرارة يبدأ هذا التدرج (في التركيز) في التناقص و ذلك بهجرة الفجوات عبر حجم الحبيبات لتعويض بذرات المادة الأم ويعبر عن المنطقة المشتركة في هذه الحالة بالعلاقة [40]:

$$\frac{X^5}{r^2} = \frac{5 \pi D \gamma \Omega}{2 kT} \dots\dots\dots 8 - I$$

**أ. 2. نموذج الكرتين المتداخلتين**

انتشار المادة من داخل الحبيبات نحو هذه الفراغات و بذلك يحدث تقلص ظاهري و هذا لتعويض الفراغات التي تختفي، هذا الانتشار للمادة يؤدي إلى انزياح مراكز الحبيبات و تداخل هذه الأخيرة مع بعضها البعض. و يعتمد هذا النموذج على الآليتين التاليتين:

**• الانتشار الحجمي**

يحدث في هذا النوع من التلييد تداخل الحبيبات و بالتالي سوف تتقاطع الكرات الممتلئة لها و تقترب مراكزها بالمقدار [40]:

$$Y = \frac{X^2}{2r} \quad \dots\dots\dots 9 - I$$

هذا الاقتراب يرافقه تقلص حجمي نسبي يعطى بالعلاقة:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{3X^2}{2r^2} \quad \dots\dots\dots 10 - I$$

**• آلية الجريان اللزج**

اقترحت هذه الآلية من طرف العالم فرنكل [38]، حيث يفرض في هذه الحالة أنّ تشكل المنطقة المشتركة بين الحبيبات ( الكرات ) و تتم نتيجة السيلان اللزج، و بالتالي فإنّ تشكل المنطقة المشتركة بين الذرات يتم تحت تأثير فعل القص، هذا الأخير ينتج عن انحناء منطقة الاشتراك ( العنق ) (الشكل I-17). و يعطى بعد المنطقة المشتركة على أساس أنّ الطاقة المرتبطة بنقصان المساحة، و عليه تكون عبارة المنطقة المشتركة هي:

$$\frac{X_2}{r} = \frac{3vt}{\eta} \quad \dots\dots\dots 11 - I$$

$\eta$ : ثابت اللزوجة

$v$ : السرعة

و لقد تمّ التأكد من هذه العلاقة تجريبيا عن طريق كلا من كيسرنكي و كنغري عند دراستهما لتلييد الزجاج وكذا أوريان [33] أثناء تلييده لأكسيد التيتان.

**ب) التلييد بوجود الطور السائل**

عادة ما نلجأ إلى التلييد بوجود الطور السائل، لأنّه يساعد على تنشيط التلييد و الخفض من درجة حرارته ، و يؤدي إلى تسريع عملية التلييد.

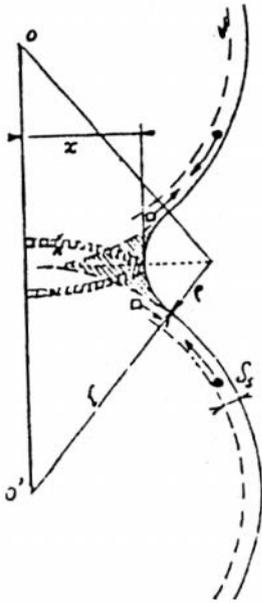
إنّ آلية التكتيف في هذه الحالة ناتجة عن القوة الضاغطة التي يولدها الطور السائل عند توزيعه على الحدود الحبيبية [41]، فإحاطة الطور السائل بالحبيبة يدفعها إلى البحث عن حالة الاستقرار لأنها تكون قد اكتسبت طاقة كافية ( ناتجة عن ضغط السائل ) لتتحرك بسهولة.

يتم التليد بوجود الطور السائل بعدة آليات منها [41]:

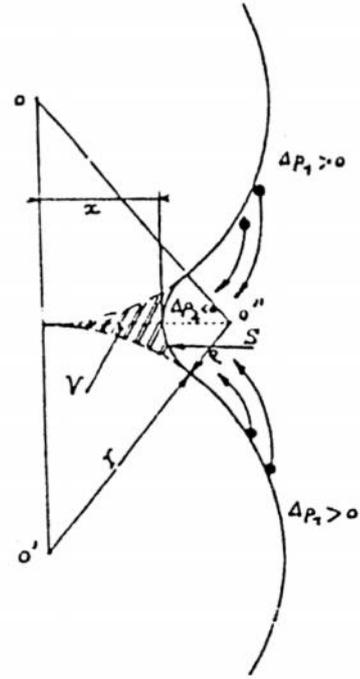
- بوجود الطور السائل يتم إعادة ترتيب الذرات ممّا يؤدي إلى تعبئة أكثر.
- يؤدي ضغط الطور السائل على الحبيبات على ظهور تشوهات لدنة و إنزلاقات للحبيبات ممّا ساعد تكتيف أكبر للمادة.
- يمكن للحبيبات الصغيرة أن تنتقل عبر الطور السائل إلى مناطق التفرع للحبيبات الكبيرة و ذلك لإحداث النمو الحبيبي و بالتالي تكتيف أكبر للمادة. إنّ عملية التليد بوجود الطور السائل تساهم بصفة فعالة في التليد في درجات الحرارة المنخفضة نسبياً، إلا أنّها تؤثر بصفة سلبية في الخصائص الميكانيكية للمادة، وخاصة عند درجات الحرارة العالية ممّا يحد من استعمالها الحرارية.

### I. 5.7 تنشيط التليد

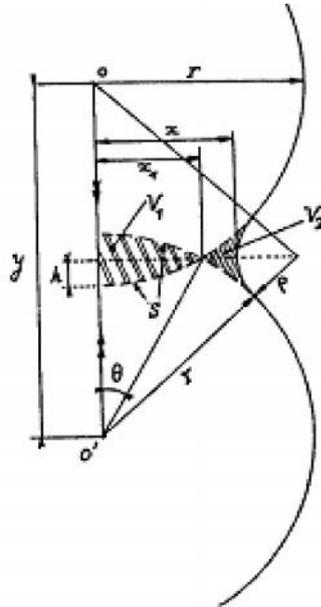
- إنّ القصد من تنشيط التليد هو تسريع و زيادة تكتيف المادة، ويمكن تحقيق ذلك بعدة طرق أهمها:
- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات، و يمكن تحقيق ذلك بواسطة السحق الجيد للمادة و استعمال الطرق الكيميائية التي تعطي حبيبات ذات حجم صغير جداً و كذا استعمال ضغط كاف يسمح بالالتصاق الجيد للحبيبات.
  - استعمال مسحوق ذو توزيع حبيبي، حيث تقوم الحبيبات الصغيرة بملأ الفراغات الموجودة بين الحبيبات الكبيرة و تزيد من مساحة سطوح التلامس.
  - استعمال التليد بوجود ضغط خارجي عند درجة حرارة مرتفعة ممّا يزيد في سطح التلامس بين الحبيبات و يسرع خروج الهواء فنحصل على نسبة أقل ما يمكن من الفراغات.
  - محاولة الحصول على سرعة تكتيف أكبر ما يمكن مقارنة مع سرعة نمو الحبيبات و التي يمكن تحقيقها بواسطة توزيع حبيبي متجانس، و كذلك استعمال الإضافات التي تقلل من حركة الحدود الحبيبية وتعطل نموها.



الشكل I-16 آلية الانتشار السطحي [33].



الشكل I-15 آلية التبخر و التكثيف [33].



الشكل I-17 آلية السيلان اللزج [35].

## 8.I مخططات الأطوار

نتناول من خلال هذه الدراسة المرجعية مختلف المركبات التي يمكن أن تتشكل انطلاقاً من المركبات  $CaO$ ،  $SiO_2$ ،  $Al_2O_3$  سواء من خلال تفاعلها مثنى مثنى أو عند تفاعلها مع بعضها البعض ككل.

### 1.8.I النظام $Al_2O_3 - SiO_2$

يعتبر النظام  $Al_2O_3 - SiO_2$  مثلاً كلاسيكياً لأنظمة ذات الأساس الخزفي و الحراريات ذات نسب عالية من الألومين [33]، كما يحتل مكاناً خاصاً لاحتوائه على مركب هام يعرف بالميليت و قد مر إنشاء هذا المخطط بعدة مراجعات [43]، والتي نذكر على سبيل المثال لا الحصر أحدث هذه المراجعات:

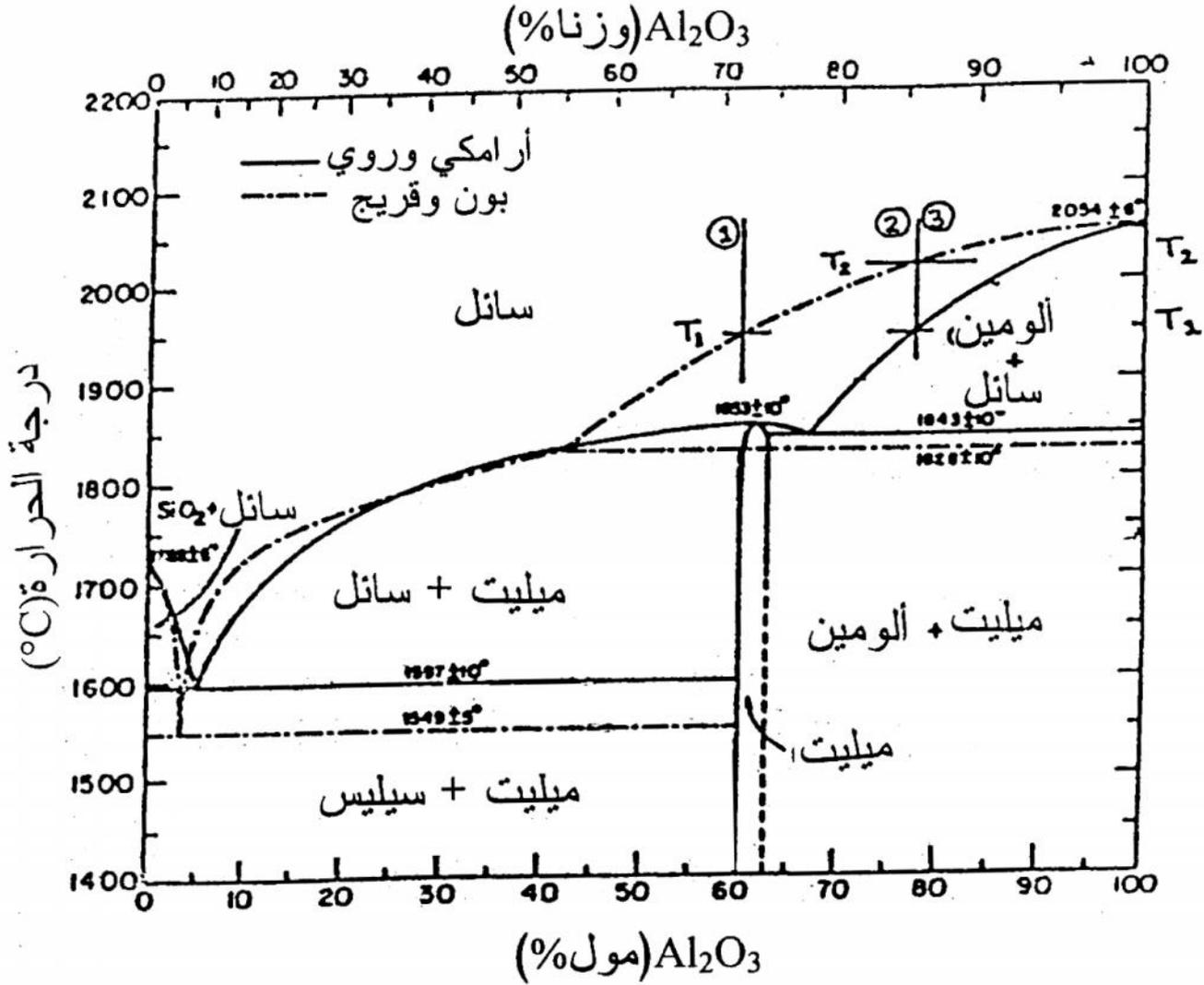
- سنة 1951، بين كل من كرديوف أنّ الميليت ينصهر بصفة متوافقة عند  $1900 \pm 20^\circ C$ .
- سنة 1954، بين شرر و آرشالد بأن الميليت هو محلول صلب تركيبه الكيميائي بين  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  و  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$  و ينصهر بصفة غير متوافقة عند  $1810^\circ C$ .
- سنة 1962، بين أرامكي وردي أن الإنصهارية المتوافقة للميليت ما بين 71.8% و 74.3% و يمكن أن يصل إلى حدود 77.3% في شروط غير مستقرة.
- سنة 1983، أقرح قريج الإنصهارية المتوافقة للميليت كما بين أنّ تركيز المحلول الصلب يمتد بين الصيغتين  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  حتى  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$  الغني بالألومين.
- سنة 1987، أقرح قريج مخططاً مغايراً للمخطط السابق حيث بين انزياح حدّ السائل لطور  $\alpha$  للألومين و إنصهارية الميليت بصفة غير متوافقة (الشكل I-18).

### 2.8.I النظام $SiO_2 - CaO$

يشكل أكسيد الكالسيوم مع أكسيد السليكون أربعة أطوار وسطية، ثلاثة منها مستقرة حتى عند درجات الحرارة العالية (الشكل I-19).

- الولسطانيت: صيغته الكيميائية  $CaO \cdot SiO_2$  (CS) [45-44-43] و يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل المتكون من نسبة 50% وزناً لكلا المركبين C و S عند الدرجة  $1544^\circ C$ .
- السيسكيسليكات: صيغته الكيميائية  $3CaO \cdot 2SiO_2$  (3C. 2S) [43،35]. و ينتج عن طريق تحول برنيكتيكي للتركيبية (سائل + صلب 2CS) المتكون من نسبة مولية لأكسيد السليكون تساوي 40% و عند درجة الحرارة  $1464^\circ C$  [45، 35].

- ثاني كلس السيليكات: صيغته الكيميائية  $(2CS) 2CaO.SiO_2$  [45,44]. و يسمى أيضا بالأرثوسيليكات، يتكون بتجمد الطور السائل  $(C(s) = C(c) \text{ نسبة مولية})$  عند درجة الحرارة  $2130^\circ C$ ، تركيبته البلورية غير مستقرة، و تتغير هذه الأخيرة بارتفاع درجة الحرارة أي له عدة تحولات تأصلية [46].



الشكل 18-I: الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام  $Al_2O_3-SiO_2$  [42]  
: بون وقريج ( الخط المتقطع ) و أرامكي و روي ( الخط المستمر).

- ثلاثي كلس السيليكات: صيغته الكيميائية  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  [35، 45]، يتكون هذا الطور عن طريق تحول بيريتكتيكي للتركيبية سائل + صلب بتركيز مولي يقدر بحوالي 25% من  $\text{SiO}_2$  عند درجة حرارة  $2070^\circ\text{C}$  [45]، حيث يبقى مستقرا حتى درجة الحرارة  $1250^\circ\text{C}$  ليتحول تحولا أوتكتويديا مكونا بذلك أكسيد الكالسيوم و ثاني كلس السيليكات [43، 45].

#### I. 4.8 النظام $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

في هذا النظام هناك عدة أطوار ثنائية وسيطية مستقرة يشكلها أكسيد الكالسيوم مع الألومين عند درجات الحرارة العالية، أهم هذه الأطوار هي:  $\text{CA}_6$  و  $\text{CA}_2$  و  $\text{CA}$  و  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  و  $\text{C}_3\text{A}$  بتحولات بيريتكتية لتكيبية سائل + صلب عند درجات الحرارة  $1860^\circ\text{C}$  و  $1770^\circ\text{C}$  و  $1530^\circ\text{C}$  على الترتيب [47]. كما هو موضح في الشكل I-20 [48]، في حين يتشكل الطوران  $\text{CA}$  و  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  عن طريق تجمد الطور السائل المكافئ لنفس البنية من تركيز  $\text{C}$  و  $\text{A}$  عند درجتي الحرارة  $1600^\circ\text{C}$  و  $1400^\circ\text{C}$  على الترتيب.

#### I. 4.8 النظام الثلاثي $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

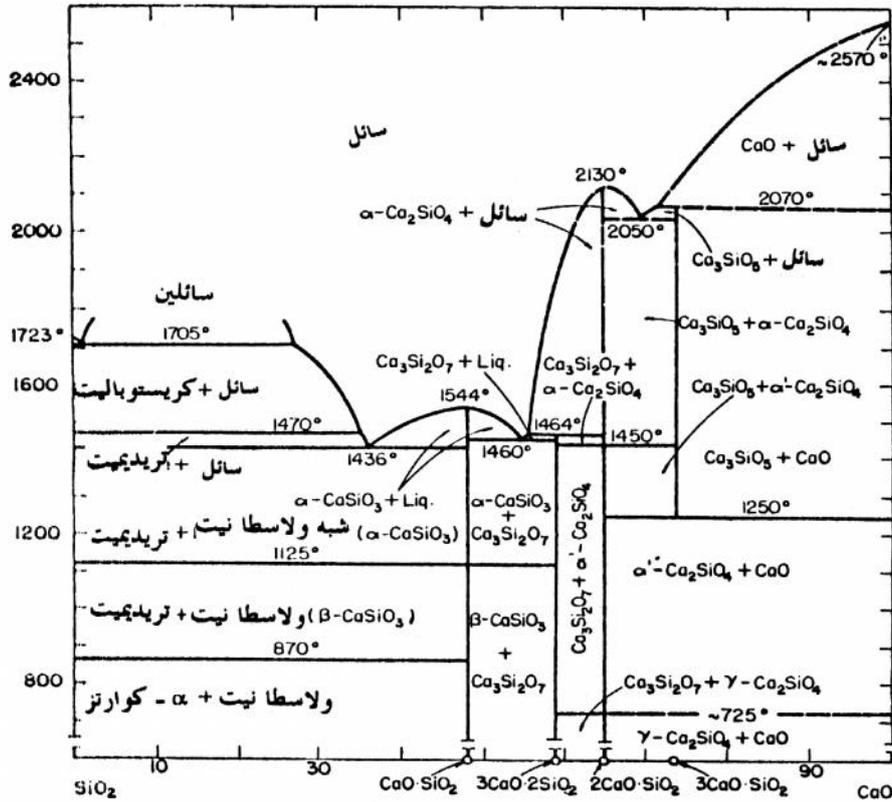
يبين الشكل I-21 الممثل للنظام  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  أن منحنيات التوازنات الطورية تقسم هذا المخطط إلى 15 مجالا، توافقها 15 مركبا كيميائيا ففي الجملة 10 مركبات بعضها يتفكك بالانصهار [49] وهي:  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  و  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  و  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  و  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  و  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  و البعض الآخر ينصهر دون أن تتفكك وهي:  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  و  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

يوجد أيضا في هذه الجملة مركبات ثلاثية هما الأنورثيت  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  و الغلنيت  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  بالإضافة إلى المكونات الرئيسية للجملة.

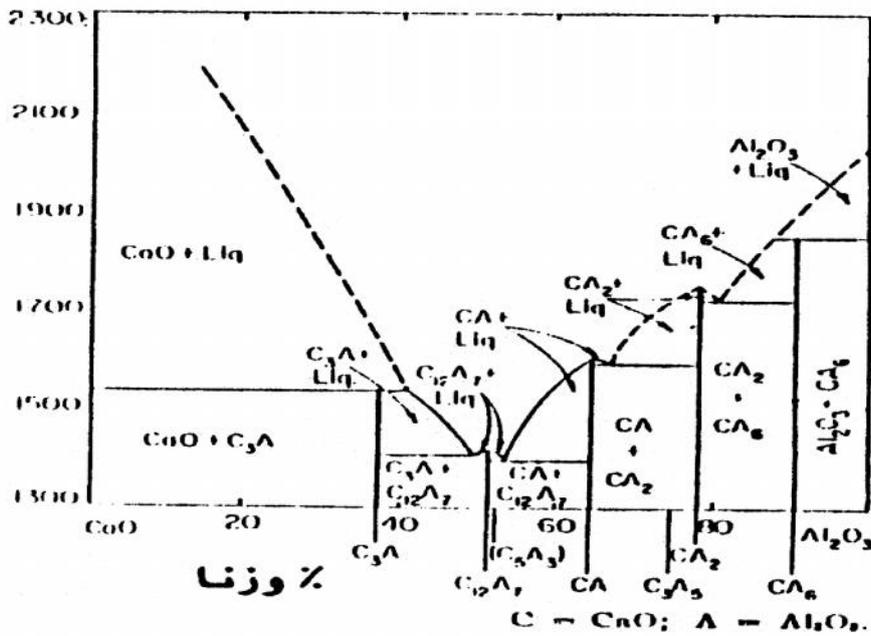
يحتل مخطط رانكن (مخطط الجملة  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) مكانا خاصا في صناعة الإسمنت و الخزفيات، ويبين الشكل II-10 مجموعة من المساقط لمقاطع ثابتة درجة الحرارة لهذا المخطط.

إنّ أهم ما يميز هذا المخطط هو ظهور تفاعل أوتكتيكي عند  $1170$  تبدأ على إثره المركبات:

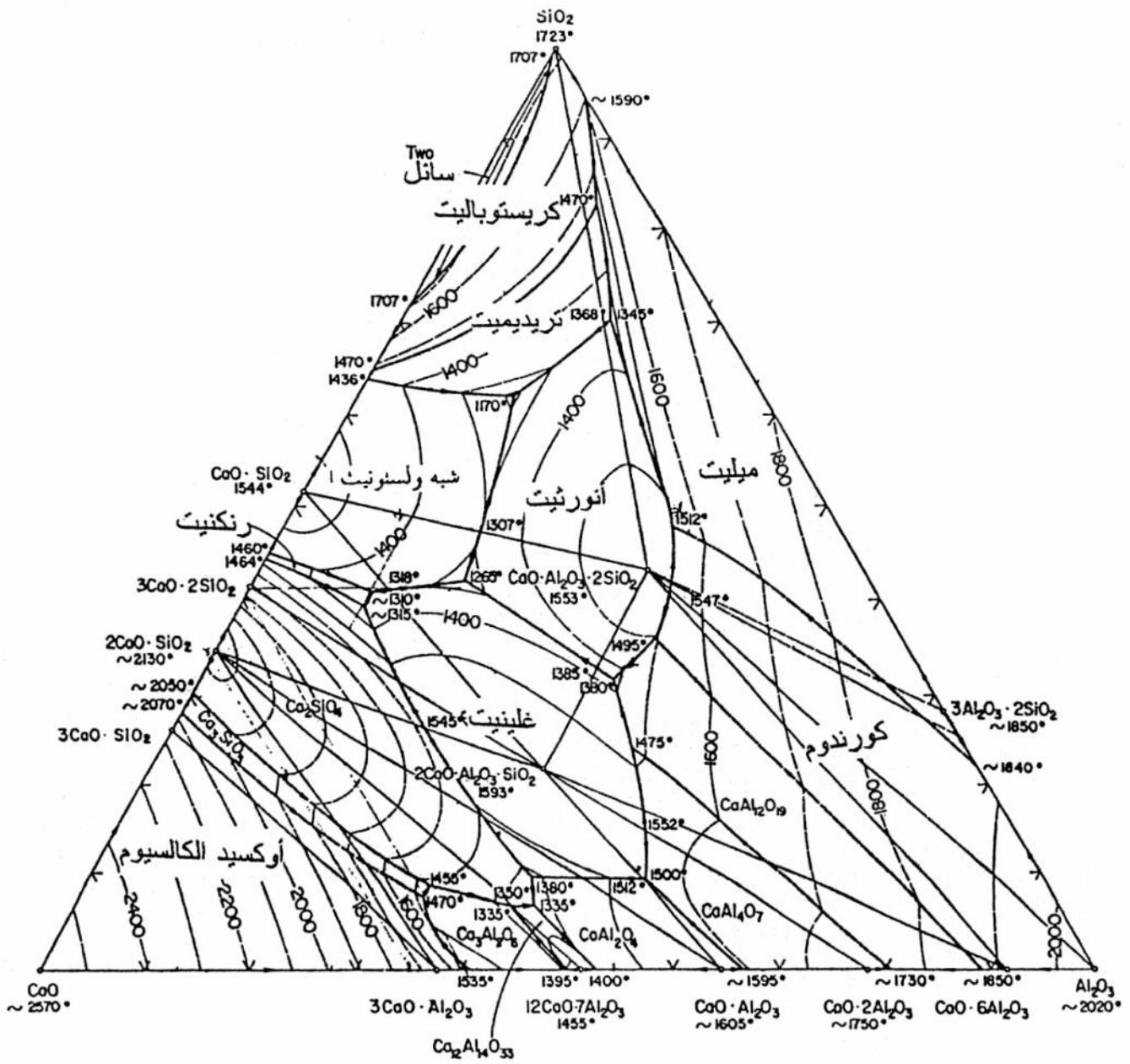
$\text{SiO}_2$  و  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  و  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  في الانصهار [2].



الشكل I- 19 مخطط التوازن للنظام  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  [48].



الشكل I- 20 بيان اتزان الأطوار للنظام  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  [48].



الشكل I-2 رسم بياني لاتزان الأطوار  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  [48].

## القسم الأول

دراسة خصائص مركب الأنورثيت

المحضر من الكولان و الكلسيت

## الفصل الثاني

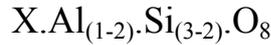
### مسح مرجعي حول مركب الأنورثيت

يمثل هذا الفصل دراسة مرجعية حول مركب الأنورثيت، فيما يخص التعريف بالمركب وكذا مميزاته وخصائصه الفيزيائية. بالإضافة إلى بعض طرق تحضيره، و بعض الأبحاث التي تمت في إطار تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لهذا المركب.

## مسح مرجعي حول مركب الأنورثيت

### II. 1 فئة الفلدسبات

الفلدسبات فئة تنتمي إلى عائلة التيكوتوسيلكايت (Tectosilicate)، هذه الفئة عبارة عن مجموعة واسعة تحتوي على ما يقارب عشرون مركبا، لكن تسعة مركبات فقط تعتبر معروفة جيدا. هذا القليل، برغم من ذلك، يمثل النسبة الأكبر من الخامات ( Minerals ) المتواجدة في القشرة الأرضية. الفلدسبات هي فئة لها خصائص متشابهة، و يرجع ذلك أساسا لتشابه البنية البلورية. فمثلا كل مركبات فئة الفلدسبات لها تناظر منخفض أحادية الميل  $2/m$  ( monoclinic )، ثلاثية الميل  $1$  ( triclinic ). الصيغة الكيميائية العامة لفئة الفلدسبات هي:



بحيث X يمكن أن يكون الصوديوم ( Na ) أو الكالسيوم ( Ca ) أو البوتاسيوم ( K ). تنقسم فئة الفلدسبات إلى سلسلتين، سلسلة البلاجيوكلاس وسلسلة الألكافيلسبات حيث تتميز الأولى باحتواء مركباتها على عنصري الصوديوم و الكالسيوم في حين تتميز الثانية باحتواء مركباتها على عنصر البوتاسيوم. مركبات الفلدسبات تملك صلادة في حدود 6 GPa، كما يتراوح مجال كثافتها ما بين  $2.55 \text{ g/cm}^3$  و  $2.76 \text{ g/cm}^3$ . يمكن للمركبات الفلدسبات أن تتبلور في المحيط البركاني و تتشكل من خلال التحولات المنجمية. يتم التمييز ما بين مختلف مركبات الفلدسبات من خلال البنية البلورية وكذا الصيغة الكيميائية.

### II. 2 الأنورثيت

الأنورثيت مركبا فلدسباتي، مكون من سليكات الألمنيوم و الكالسيوم ( من سلسلة البلاجيوكلاس Plagioclase ) [50]. وهو مركب نادر، تم العثور عليه سنة 1823 من طرف العالم ROSE ضواحي مدينة نابل الإيطالية [51].

أشتق اسم أنورثيت من الكلمة اليونانية "Anorthose" [51] و التي تعني مائل ( Oblique ) و هنا إشارة إلى نضامه البلوري ثلاثي الميل ( Triclinique ). الصيغة الكيميائية للأنورثيت هي  $Ca \cdot Al_2 \cdot Si_2 \cdot O_8$ . عادة ما يكون الأنورثيت ذو لون أبيض أو رمادي، صلادته تقدر بحوالي 6 GPa إلى 6.5 GPa، كما تصل كثافته إلى  $2.74 \text{ g/cm}^3$  حتى  $2.76 \text{ g/cm}^3$  [52].

يتشكل الأنورثيت صناعيا عن طريق خلط و سحق مواد ألنوسليكاتية و مركبات كالسيومية مثل كربونات الكالسيوم، هيدروأكسيد الكالسيوم، وأكسيد الكالسيوم.

يمتاز الأنورثيت بمقاومة جيدة للإجهاد الحراري، أي أن معامل تمدده ضعيف كما أن ثابت عزله الكهربائي صغير، بشكل يؤهله للإستعمالها في ميدان الإلكترونيات. يتبلور الأنورثيت في الجملة ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) محصور في ميدان محدود بخمس نقاط تحول أوتيكتيكي، أين تتغير درجة الحرارة بين ( $1170^\circ\text{C} - 1512^\circ\text{C}$ ) [50] (مخطط الأطوار الفصل الأول).

#### • التركيب الكيميائي و البنية البلورية

الصيغة الكيميائية للأنورثيت تكون على الشكل  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  [53] وهذا يوافق النسب الوزنية التالية 20.16% وزنا من CaO و 43.19% وزنا من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و 36.65% وزنا من  $\text{SiO}_2$  كما يمكن أن تأخذ ذرات الصديوم مكان ذرات الكالسيوم على أن لا تتجاوز 10%. تكتسي الأنورثيت بنية بلورية ثلاثية الميل أو سداسية [53]، وتبين وجود نوعان فلبساتيان من الأنورثيت، لكل منهما ثابت الشبكة c يساوي  $14 \text{ \AA}$ ، الأولى ذات خلية بسيطة (P) و الأخرى ذات خلية مركزية الجسم (I) لها نفس الأبعاد تقريبا.

الأنورثيت P له الثوابت الشبكية التالية [52]:

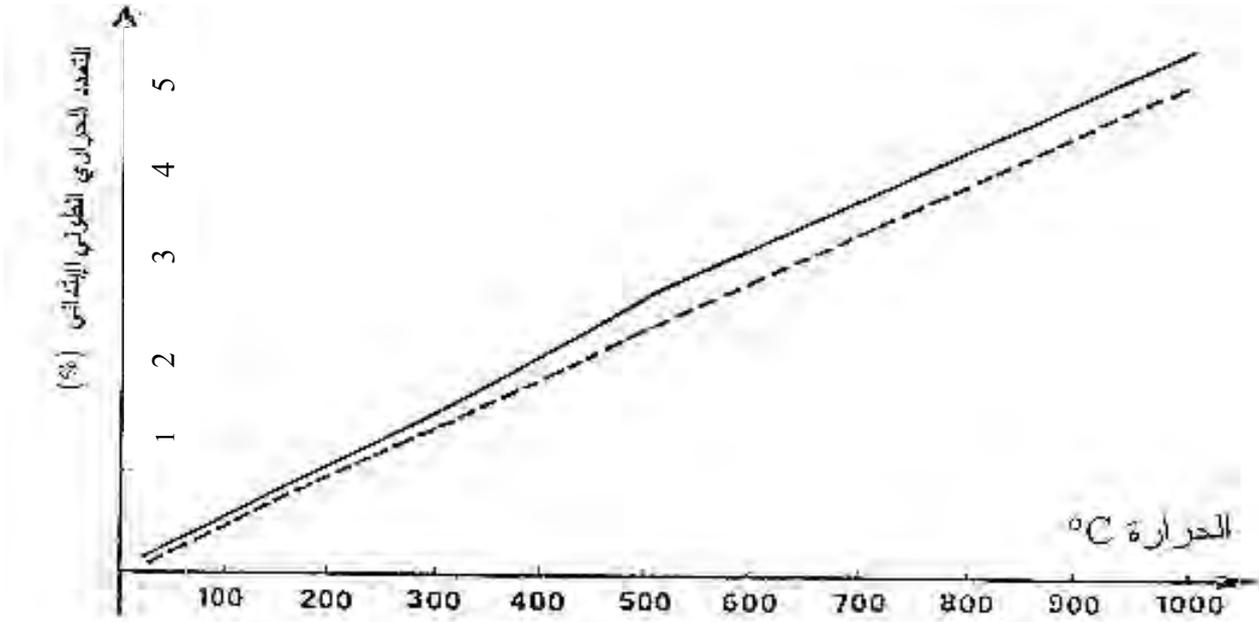
$$a = 8.177\text{\AA} \quad b = 12.377\text{\AA} \quad c = 14.476\text{\AA}$$

$$\gamma = 91.22 \quad \beta = 115.85 \quad \alpha = 93.17^\circ$$

تحتوي خلية الشبكة P على ثمان جزيئات ذات التركيبة  $\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$ ، أي ست عشر مواقع رباعية الوجوه متميزة عن بعضها البعض بلوريا. يكون متوسط البعد بين مركز الجسم الرباعي و ذرات الأكسجين (T-O) مساويا تقريبا  $1.614 \text{ \AA}$  في ثمانية مواقع رباعية، مشغولة بذرات السليسيوم (Si). أما في الثمانية المتبقية يكون متوسط البعد (T-O) مساويا  $1.749 \text{ \AA}$  و يكون مشغولاً بذرات الألمنيوم Al، بينما تتوزع ذرات الكالسيوم على فراغات غير منتظمة محصورة بين عشر ذرات من الأكسجين، أين السبعة الأقرب جوار يتواجدون على بعد  $2.5 \text{ \AA}$ .

• خصائص الأنورثيت

إن أهم الخصائص التي يمتاز بها الأنورثيت هي الصلادة العالية و المقاومة لتآكل الكيمائي، كما أنه يمتاز بمعامل تمدد حراري ضعيف تتراوح قيمته بين 4.5 و  $6.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  و الشكل 1-II يبين التغير الخطي لمعامل التمدد الحراري للأنورثيت بدلالة تغير درجة الحرارة و ثابت عزل كهربائي صغير. جميع هذه الخصائص تؤهل استعمال هذه المادة في الصناعات الكهربائية كعوازل و الإلكترونية كمساند للدرات التكاملية [54].



الشكل 1-II منحنى التمدد الحراري للأنورثيت [53].

### 3.II تحضير مركب الأنورثيت

#### 1.3.II مقدمة

يعتبر الأنورثيت ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot CaO$ ) من المواد الخزفية التقنية وهذا لما يمتاز به من خصائص فزيائية جيدة مثل درجة الإنصهار العالية نسبياً، معامل تمدد حراري وثابت عزل كهربائي ضعيفين. الأنورثيت مركب فيلسباتي نادر طبيعياً، الشيء الذي أدى إلى البحث عن الطرق الممكنة لتحضيره بأقل تكلفة ممكنة مع الحفاظ على أهم خصائصه الفيزيائية و بنسبة تلييد جيدة. يمكن أن نميز ثلاث طرق أساسية ( ممكنة ) لتحضير الخزفيات التقنية كالكرديت و الأنورثيت... الخ وتتمثل في:

- طريقة الخزفيات الزجاجية.

- طريقة الصول - جال.

- طريقة التحضير انطلاقاً من المواد الأولية الصلبة.

تعتبر طريقة التحضير انطلاقاً من المواد الأولية الصلبة ( الطبيعية ) هي الطريقة البسيطة و الغير مكلفة مقارنة مع بقية الطرق الأخرى. غالباً ما تتطلب عملية تلييد و بلورة المساحيق للحصول على عينات ذات كثافة عالية وتبلور مناسب درجات حرارة عالية نسبياً، ويرجع ذلك إلى انخفاض الانتشار الذري في الحجم و في الحدود الحبيبية للمادة. و لتخطي مثل هذه الصعوبات أجريت عدة دراسات اهتمت بطرق التحضير و اتجهت إلى الخفض من درجة حرارة التلييد مع التبلور المناسب.

#### 2.3.II تحضير الأنورثيت

تتبع لتحضير مركب الأنورثيت نفس التقنيات المستخدمة لتحضير مختلف الخزفيات التقنية كالكرديت و الميليت و غيرها، و أغلب هذه التقنيات تعتمد على بلورة الخزف الابلوري الذي يكون قد حضر من الأكاسيد الأولية ( $CaO$  و  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$ ) أو من تراكيبها [56،55]. قبل ظهور طرق التحضير الجديدة كان تلييد خليط الكاولان و كربونات الكالسيوم بغية الحصول على الأنورثيت صعباً جداً و لم يتم ذلك إلا في درجات حرارة عالية تمتد من  $1200^\circ C$  فما فوق مما قد لا يسمح باستعمالها كمساند إلكترونية رغم ما تمتاز به من خصائص [57،58].

❖ في عام 1994 تمكن كوباشي و رفقاؤه [59] و لأول مرة من تحضير مركب الأنورثيت انطلاقاً من مواد أولية بسيطة ( متوفرة في الطبيعة ) تتمثل في الكاولان و كربونات الكالسيوم و تحصلوا على نسبة 94% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة  $1000^\circ C$ . لقد اعتمد الباحث في ذلك على عدّة عوامل:

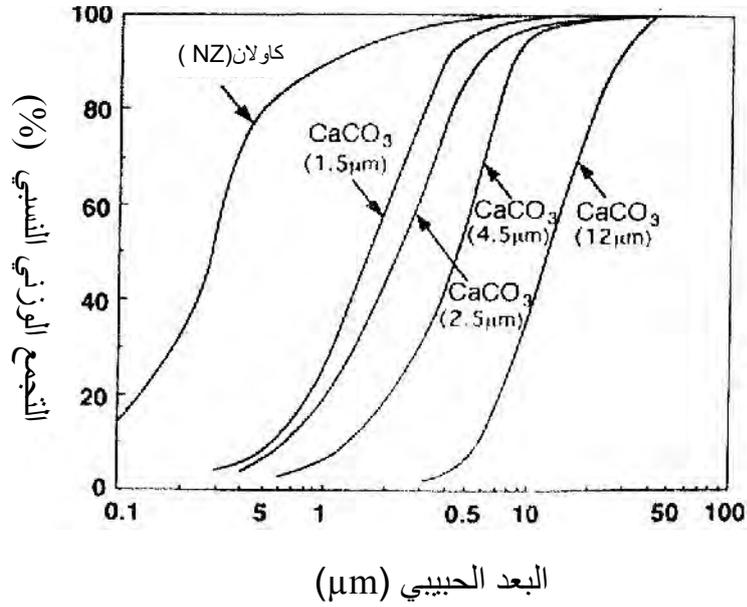
- النقاوة، حيث أتى بكاولان نقي نسبياً، و نوضح في الجدول 1-II التركيب الكيميائي له.
- صغر حجم حبيبات كربونات الكالسيوم و نبين في الشكل II-2 متوسط البعد الحبيبي.
- السحق و المجانسة ( السحق بالكريات و المجانسة عن طريق الاهتزازات فوق السمعية ).

الجدول 1-II التركيب الكيميائي لكاولان [59].

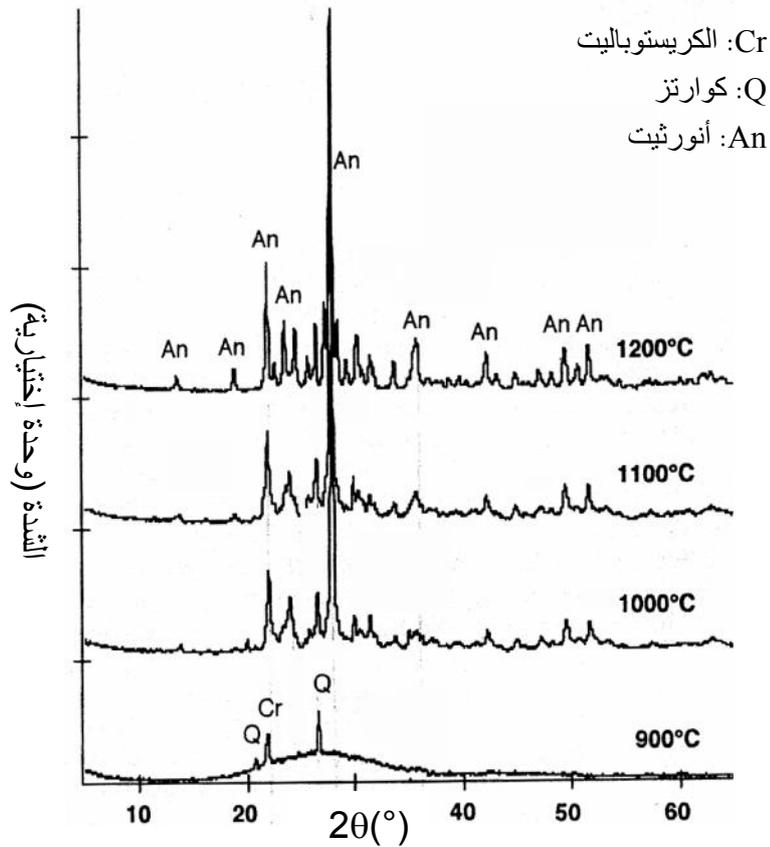
أكسيد	التركيب الكيميائي (%)
SiO <sub>2</sub>	49.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26
TiO <sub>2</sub>	0.12
CaO	0.00
MgO	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.06
Loss on ignition	14.05
Total	99.99

تمّ بعدها دراسة تطور مختلف التغيرات البلورية الحاصلة أثناء المعالجة الحرارية، و تبين تشكل الطور اللابلوري عند درجات الحرارة الأقل من 900°C و تبلور مركب الأنورثيت بعد ذلك كما هو مبين في الشكل II-3.

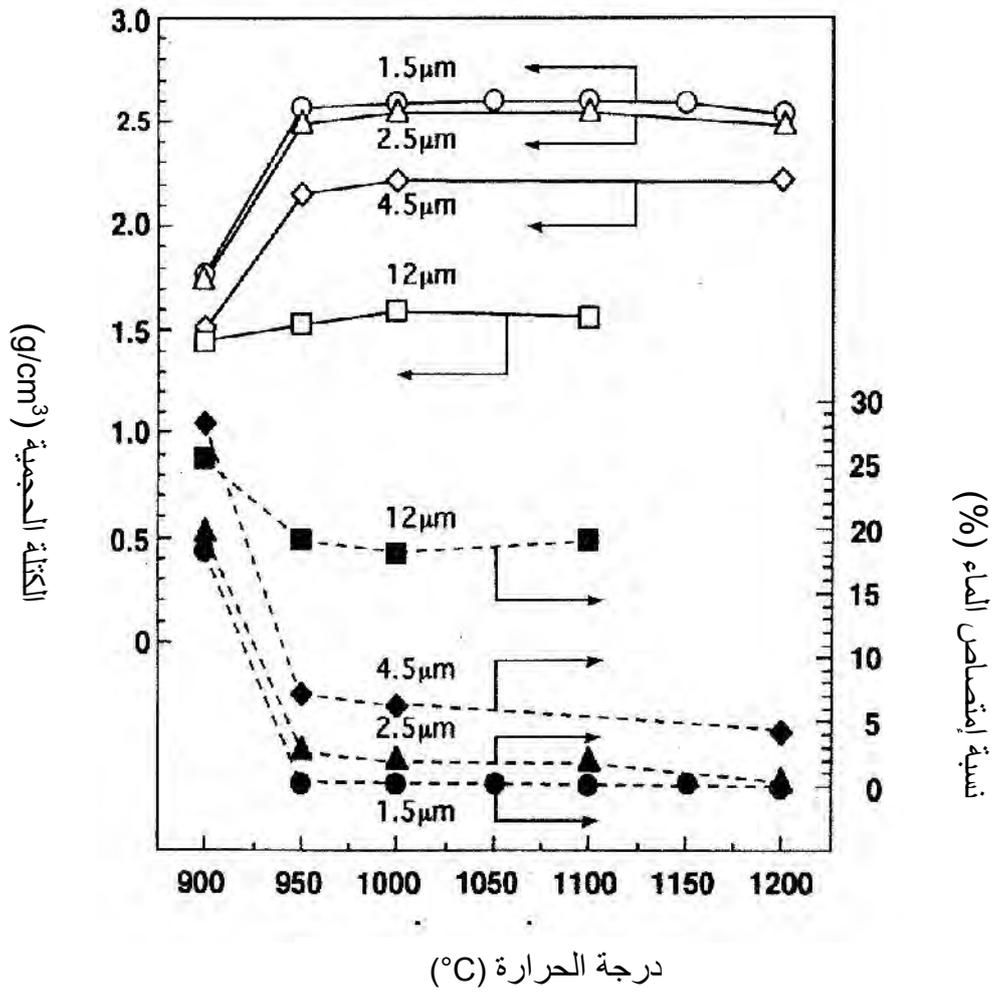
إذن أكبر تغير لوحظ في كثافة العينات يكون عند المعالجة في الدرجة 950°C ثم بعدها لا يحدث أي تغير محسوس حتى 1200°C ( أنظر الشكل II-4 ). يعتبر كويشاشي أول من تحصل على هذه النتائج بإستعماله هذه الطريقة.



الشكل II-2 توزيع البعد الحبيبي ل كربونات الكالسيوم و الكاولان [59].



الشكل II-3 طيف إنعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من المزيج كاولان - كربونات الكالسيوم [59].



الشكل 4-II-4 تغير الكتلة الحجمية لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة و بالنسبة لمختلف أبعاد مسحوق الكلس [59].

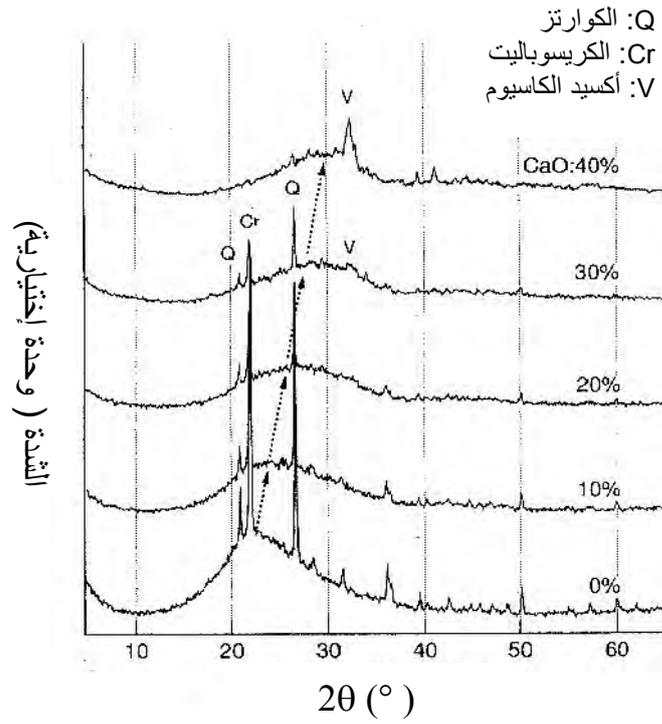
❖ في عام 1997 أعاد نفس الباحث ( كوبياشي ) [60] دراسة تلييد و تفاعل التبلور لنفس الخليط من مسحوق دقيق من الكاولان و كربونات الكالسيوم ( بنسب مختلفة ).  
و قد لوحظ أنّ حبيبات كاربونات الكالسيوم (  $1.5 \mu\text{m}$  - أو أصغر ) وبعد تحولها إلى أكسيد الكالسيوم تتحلل أثناء المعالجة الحرارية داخل شبكة الكاولان مكونة معها محلولاً صلباً لا بلورياً ( الشكل II-5 ). إن تكون هذا الطور اللابلوري (  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$  ) و تكثفه يكون جد فعال في مجال درجات الحرارة المحصورة بين  $870^\circ\text{C}$  و  $950^\circ\text{C}$  ( الشكل II-6 ) ويتبع بعدها عند درجات الحرارة المحصورة ما بين  $950^\circ\text{C}$  و  $1010^\circ\text{C}$  يتبلور لمركب عديد البلورات وذلك تبعاً لنسبة CaO الموجودة ( الجدول II-2 ). و لقد أكد كوبياشي مختلف هذه التحولات الحرارية من خلال التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق به 35% CaO أين بين فيه مختلف التحولات الحرارية التي يمر بها الخليط عند مختلف درجات الحرارة  $1050^\circ\text{C}$ –100 و الشكل II-6 يوضح هذا جيداً.

الجدول II-2 مختلف الأطوار المتشكلة خلال المعالجة الحرارية لتراكيز مختلفة من CaO [60].

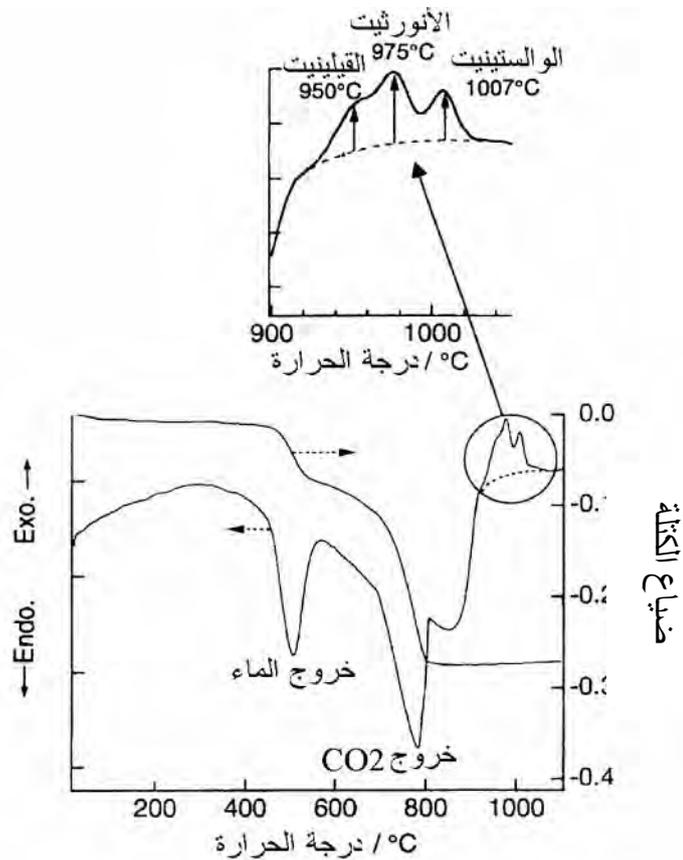
تركيز CaO (%)	درجة حرارة المعالجة			
	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
0	Am	Am, Sp		Cr, M, Am, Sp
5		An, Am, M	An, Cr, M	
10			An, M	
15			An	
20		An		
25		G, An, $\beta$ -w		
30		G, An, $\beta$ -w		
35		G, An, $\beta$ -w		
40		Am, G, An		

حيث:  
Am : طور لا بلوري  
 $\beta$ -W : ولستونيت  
G : غلنيت  
Sp : سبينال  
An : أنورثيت  
M : الميليت

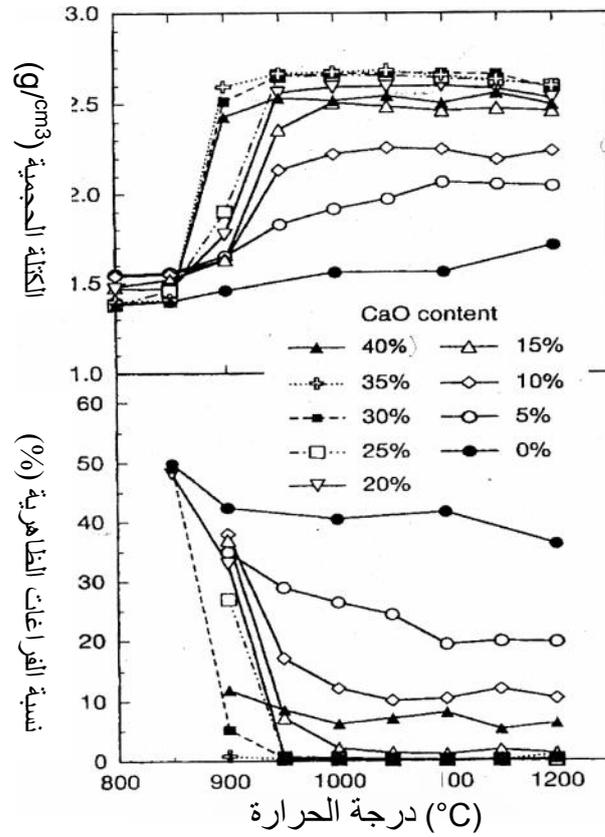
أما كثافة الحاصل النهائي فتتعلق بنسبة CaO المضاف و الشكل II-7 يوضح هذا بشكل جيد. درست أيضاً بعض الخصائص الفيزيائية بدلالة التغير في درجة الحرارة ونسبة أكسيد الكالسيوم وخاصة منها مقاومة الثني و التمدد الحراري حيث و كما هو ملاحظ من خلال الشكلين II-8 و II-9 أن قيمة مقاومة الثني تصل و بسهولة إلى حوالي 200MPa و كذلك التمدد الحراري الذي يأخذ القيم ما بين 4.5 و  $6.5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . هذه الخصائص تؤهل العينات لإستعمالها كعوازل كهربائية وكذا استعمالها كمساند متعددة الشرائح في الدارات التكاملية.



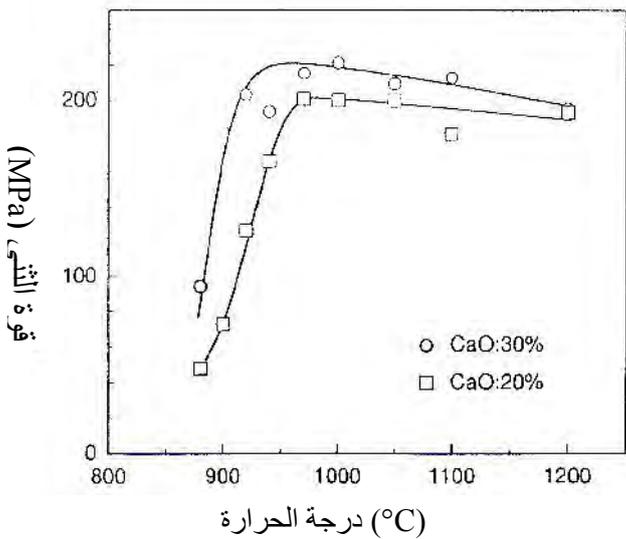
الشكل II-5 طيف الإنعراج للأشعة السينية لمختلف العينات معالجة عند 850°C [60].



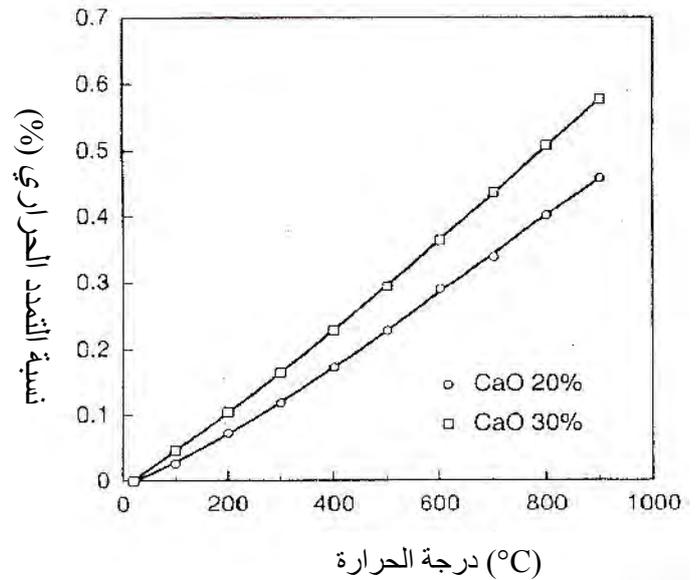
الشكل II-6 بين منحنى DTA و TG لعينات ذات 35% من CaO [60].



الشكل 7-II-7 تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة [60].



الشكل 9-II-9 تأثير درجة حرارة المعالجة على مقاومة الشد للعينتي 20% و 30% CaO [60].



الشكل 8-II-8 منحنى تغير التمدد الحراري [60].

❖ كما تمكن كذلك الباحث بودشيصة و رققاؤه [61] من تحضير مركب الأنورثيت انطلاقا من الكاولان المحلية ( صنف  $DD_2$  ) و هيدروأكسيد الكلسيوم، المضاف بالنسب الوزنية ما بين 15% و 20%. تمت المعالجة عند درجات الحرارة من  $950^{\circ}C$  إلى  $1200^{\circ}C$ ، أين تم تشكل الطور اللابلوري الغير مستقر في المجال المحصور ما بين  $800^{\circ}C$  و  $850^{\circ}C$ ، هذا الطور اللابلوري سريعا ما يتكثف و يلبد ما بين  $850^{\circ}C$  و  $900^{\circ}C$ . بعد هذه الدرجة، فإن البلورة تبدأ مع تشكل مركب الأنورثيت كطور غالب و القلنيت بنسبة أقل و الشكل II-10 يوضح طيف إنعراج أشعة X للعينات ذات 17% من CaO و الملبدة عند درجات الحرارة مختلفة.

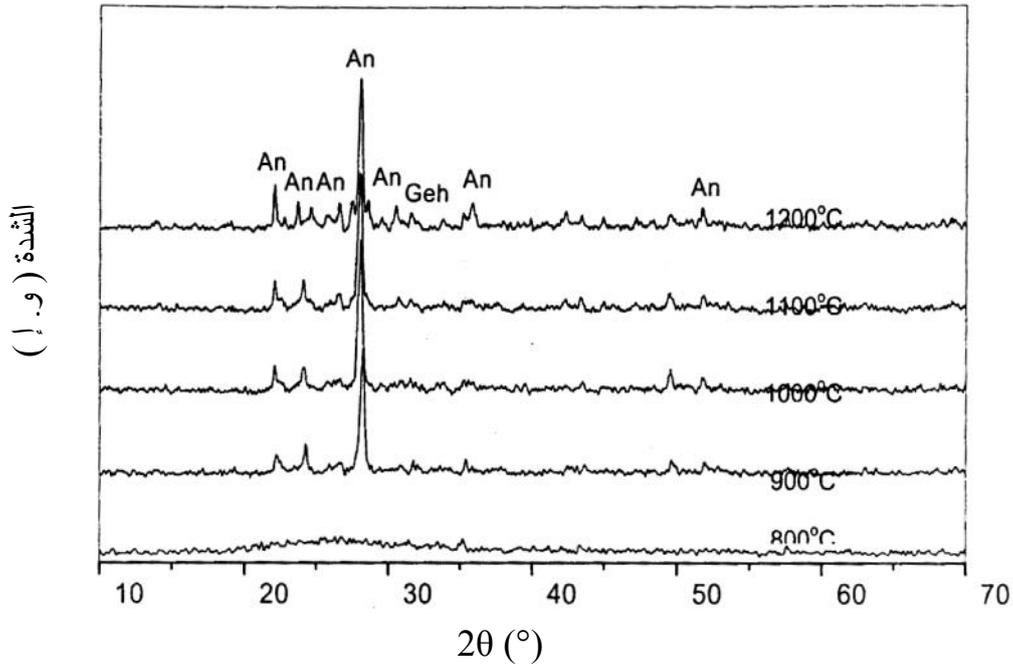
وقد وصلت الكثافة الحجمية إلى  $2.56 \text{ g/cm}^3$  للعينات الملبد عند  $900^{\circ}C$  بينما تصل هذه الأخيرة إلى حوالي  $2.63 \text{ g/cm}^3$  عند الدرجة  $1000^{\circ}C$ ، أي بنسبة تليبيد تقدر بحوالي 95.6% من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت ( $2.75 \text{ g/cm}^3$ ). و الشكل II-11 يوضح كثافة التليبيد مع تغير درجة حرارة التليبيد للعينات ذات نسب تليبيد 15% و 17% و 20%.

❖ إن الطريقة الكلاسيكية المعتمدة في تحضير الأنورثيت هي طريقة خزف زجاجي، ونشير بشكل مختصر لبعض الأبحاث التي قدمت اعتمادا على هذه الطريقة.

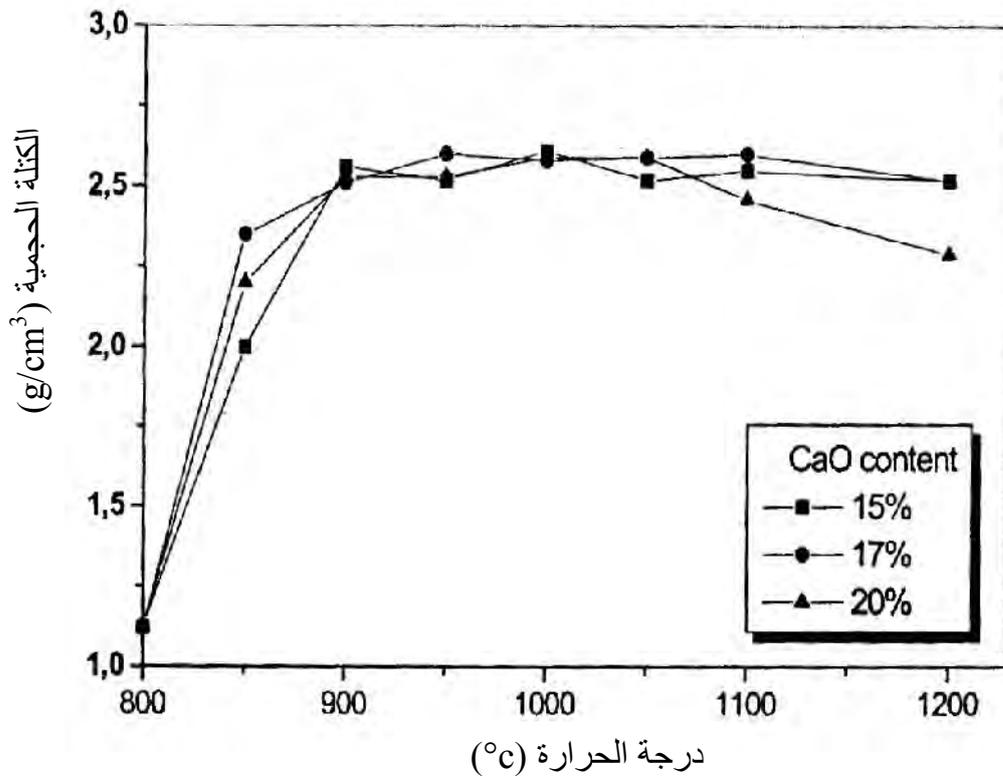
درس الباحث بارك [62] آلية و حركية التتوي في الأنورثيت الزجاجي فوجد أن نسبة التتوي الأعضي لبلورة المركب  $Al_2O_3.2SiO_2.CaO$  في مسحوق الأنورثيت الزجاجي يكون عند درجة الحرارة  $880^{\circ}C$  (الشكل II-12).

- أما يونغ و رفيقه [63] فقد أظهرأ مدى تأثير إضافة  $TiO_2$  في عملية التبلور للأنورثيت إنطلاقا من الحالة الزجاجية و قد وجد أن زيادة كمية  $TiO_2$  ضرورية للحصول عينات ذات كثافة جيدة عند درجة حرارة تليبيد  $1080^{\circ}C$ .

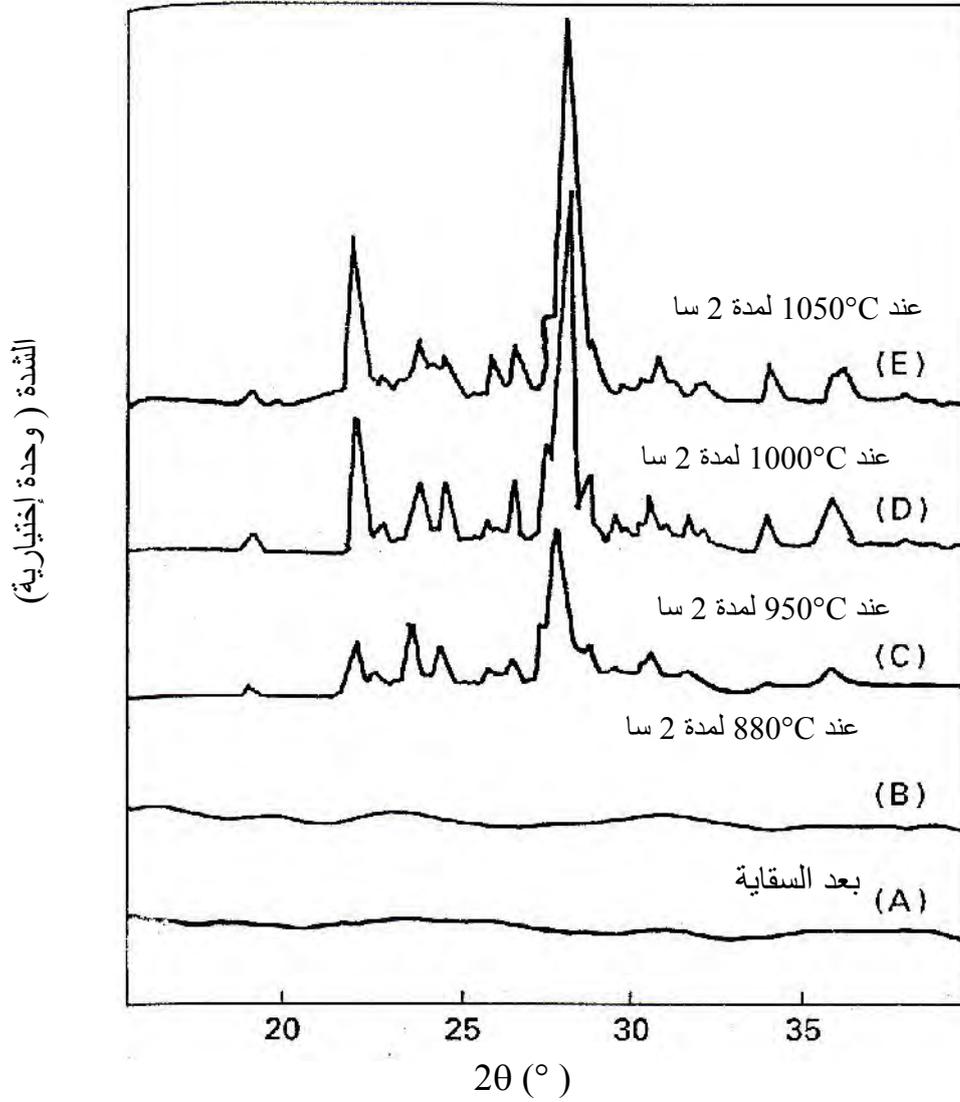
دراسة النمو البلوري للأنورثيت المحضر بطريقة الخزف الزجاجي أوضحت أنه خلال عملية معالجة الأنورثيت المحضر بطريقة الخزف الزجاجي في درجات حرارة مختلفة و لأزمنة مختلفة أن التبلور يتم إنطلاقا من سطوح الحبيبات، وأن الآلية الأساسية المتحكمة في النمو هي آلية الإنتشار.



الشكل II-10. طيف إنعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من المزيج كاولان و 17% من CaO في مختلف درجات الحرارة حيث: An: أنورثيت Geh: قيلينيت [61].



الشكل II-11. تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة [61].



الشكل 12-II طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق الأنورثيت الزجاجي المعالج عند درجات حرارة مختلفة [62].

## الفصل الثالث

### الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

نتناول في هذا الفصل مختلف الطرق التجريبية المتبعة لتحضير مركب الأنورثيت الكثيف و كذا طرق التحليل و القياس المستعملة في تحديد بعض الخصائص كالتحليل بأشعة X. بالإضافة إلى الطرق التجريبية و طرق التحليل، نعرض بالوصف والتعريف على أهم الأجهزة و المواد الأولية المستعملة.

## الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

### 1.III المواد الأولية

لتحضير مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية (  $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO}$  ) انطلاقاً من مواد أولية صلبة، نحتاج إلى خلط ثلاثة أكاسيد أساسية وهي :  $\text{SiO}_2$  ،  $\text{CaO}$  ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . من الدراسة النظرية نعلم أن أكسيد الكالسيوم يمكن أن يستخلص من كربونات الكالسيوم، بينما أكسيد الألمنيوم وأكسيد السيلسيوم فهما يتواجدان معاً بنسب عالية في مادة الكاولان بمختلف أنواعها.

#### 1.1.III الكاولان

تم جلب الكاولان المستعملة من جبل الدباغ ضواحي مدينة قالمة (و التي يرمز لها ب  $\text{DD}_3$ ). تمتاز بلونها البني والذي يعود أساساً إلى تواجد شوائب (MnO) وبكثافتها الحجمية التي تقدر بحوال  $2.53\text{g/cm}^3$ . وقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية أن كل خطوط الانعراج تابعة لمادة الكاولان (الشكل III - 1). كما أعطى التحليل الكيميائي لهذه الأخيرة النتائج المبينة في (الجدول III - 1). نشير أن نسبة الماء المتبخر تمثل حوالي 14(%)

الجدول III - 1 التركيب الكيميائي للكاولان المستعملة ( $\text{DD}_3$ ).

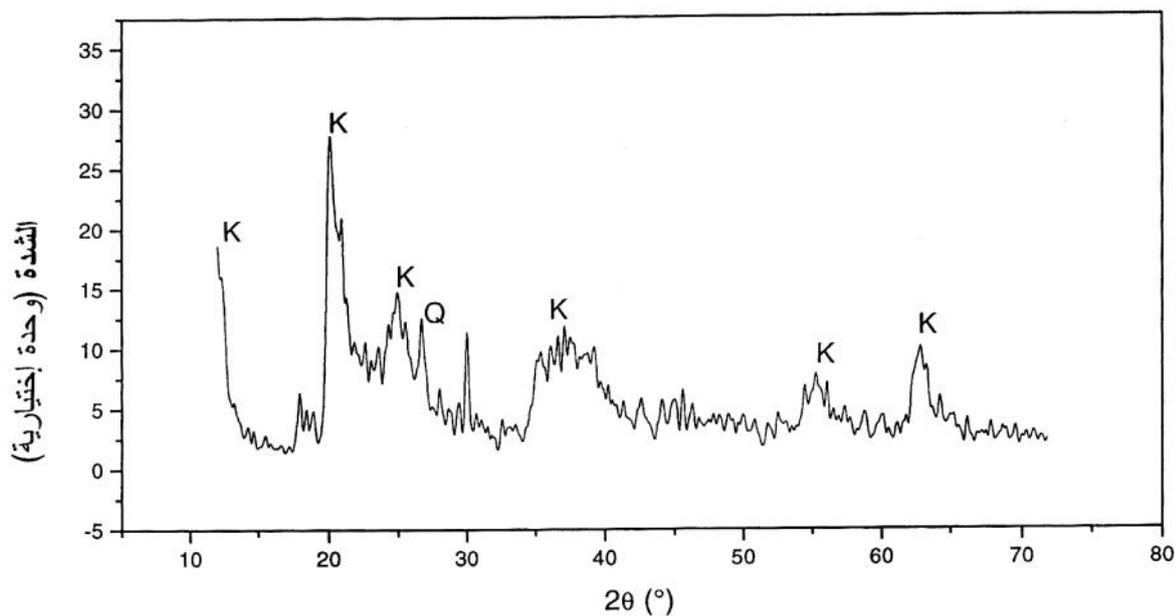
TiO <sub>2</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	المكونات
00.09	00.41	-	-	00.06	00.38	00.64	37.27	43.69	(%) وزناً

#### 2.1.III أكسيد الكالسيوم CaO

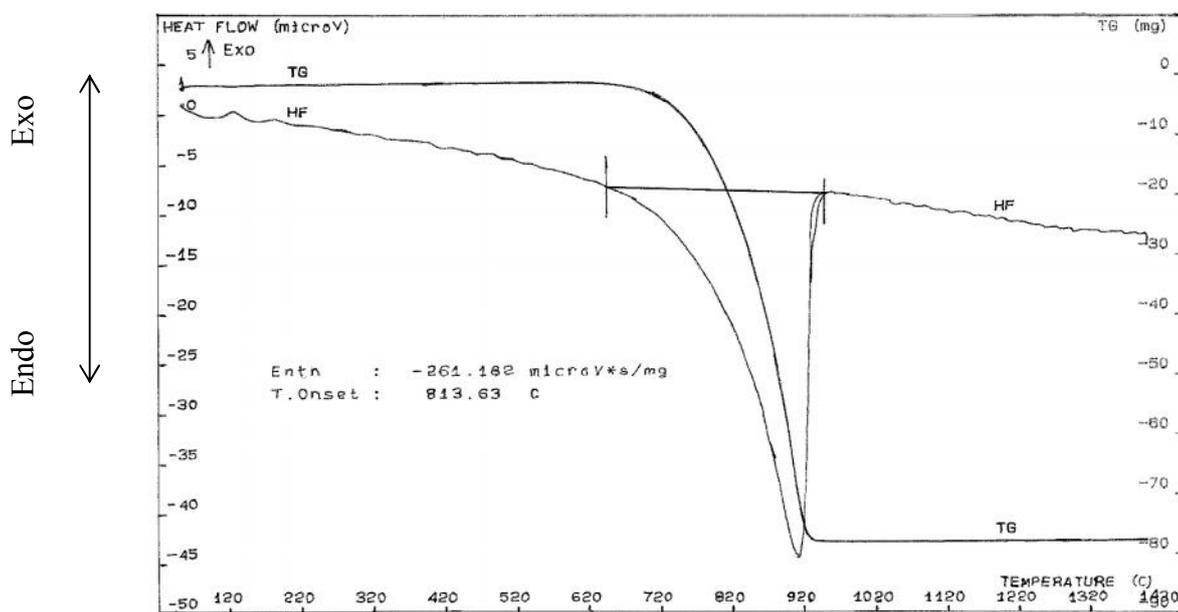
للحصول على مركب أكسيد الكالسيوم الواجب إضافته إلى الكاولان لتشكيل مركب الأنورثيت اتبعنا نفس الخطوات التي قام بها سحنون [64]، والمتمثلة في استخلاص CaO انطلاقاً من كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  المحصل عليها من محجره بونواره ضواحي مدينة قسنطينة، و ذات التركيب الكيميائي الموضح في الجدول III - 2، كما نبين في الشكل III - 2 منحنى التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و الضياع في الكتلة (TG) لكربونات الكالسيوم المستعملة والذي يؤكد خروج أكسيد الكربون في المجال  $700-900^\circ\text{C}$ . نشير أن النسبة المتبقية عن 100(%) هي ل:  $\text{CO}_2$  المنبعث.

الجدول III-2 التركيب الكيميائي لكربونات الكالسيوم المستعملة ( $\text{CaCO}_3$ ).

Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</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
00.03	00.03	00.04	00.09	55.73	00.00	00.04	00.11	(%) وزناً



الشكل III-1- طيف انعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للكاولان DD<sub>3</sub> حيث K و Q الكاولان و الكوارتز على الترتيب.

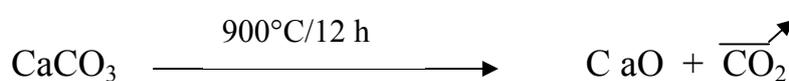


الشكل III-2- يمثل منحنى التحليل الحراري التفاضلي و الضياع في الكتلة (ATD-TG) لكاربونات الصوديوم المستعملة (بونواة).

### • تحضير الكلسيت (CaO)

أتينا بالمادة الأولية من محجره بنوارة بمدينة الخروب وهي عبارة عن حجارة كربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>)، ذات صلادة عالية ولون أبيض ناصع، كتلتها الحجمية تقدر بحوالي 2.68 g/cm<sup>3</sup> أي ما يعادل 98.90 % من الكثافة النظرية.

الشكل III-3 يمثل مقارنة بين طيفي انعراج أشعة X لكربونات الكالسيوم المخبرية التي تصل درجة نقاوتها الي 99.89 % ومادتنا الأولية المستعملة، حيث نلاحظ تطابقا تما بين طيفيهما باستعمال نفس شروط التحليل. أخذنا مجموعة من الحجارة سالفة الذكر ( حجارة CaCO<sub>3</sub> ) ثم قمنا بتجزئتها إلى قطع صغيرة أبعادها دون 1cm توضع هذه الأخيرة في فرن كهربائي لغرض الكلسنة عند 900°C لمدة 12 ساعة أين يمكننا استخراج أكسيد الكالسيوم وفق المعادلة التالية:



بعد عملية الكلسنة تحصلنا على قطع حجر أكسيد الكالسيوم ذو لون أبيض وهش جدا، فبمجرد تعرضه إلى أدنى ضغط ميكانيكي يفتت و يصبح عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا. لتأكد فيما إذا كان المسحوق الناتج هو لمركب CaO قمنا بتعرضه إلى إنعراج أشعة X، أين تحصلنا على الطيف المبين في الشكل III - 4، الذي يثبت أن كل خطوط الانعراج تابعة لمركب CaO. من الدراسة النظرية نعلم أن مركب CaO يتفاعل بسرعة مع الماء ولهذا كان علينا حفظه جيدا من الرطوبة لتفادي عملية الهدر.

### III.3 الإضافات (كربونات الصوديوم)

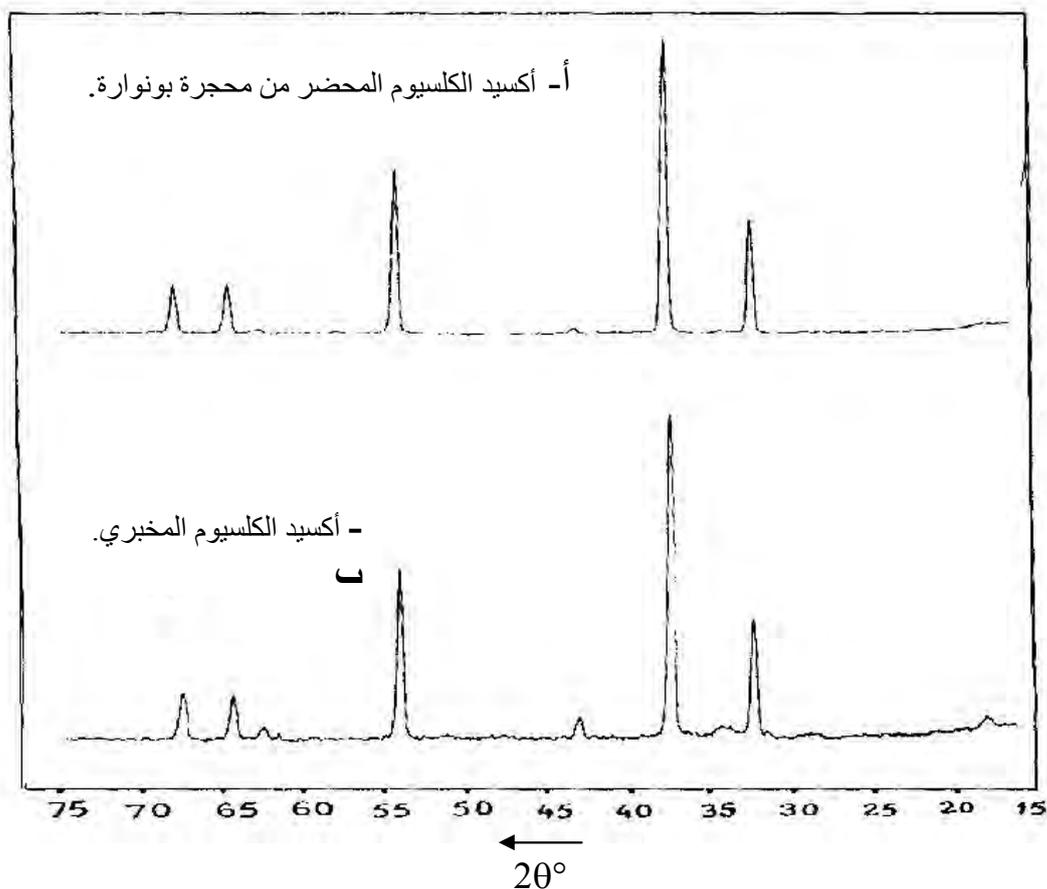
مركب كربونات الصوديوم المستعمل كإضافة بنسب ضئيلة تتراوح ما بين 0.5 % إلى 3 % بهدف تنشيط عملية التليد هو عبارة عن مادة مخبرية عالية النقاوة.

### III.2 الطرق التجريبية المتبعة

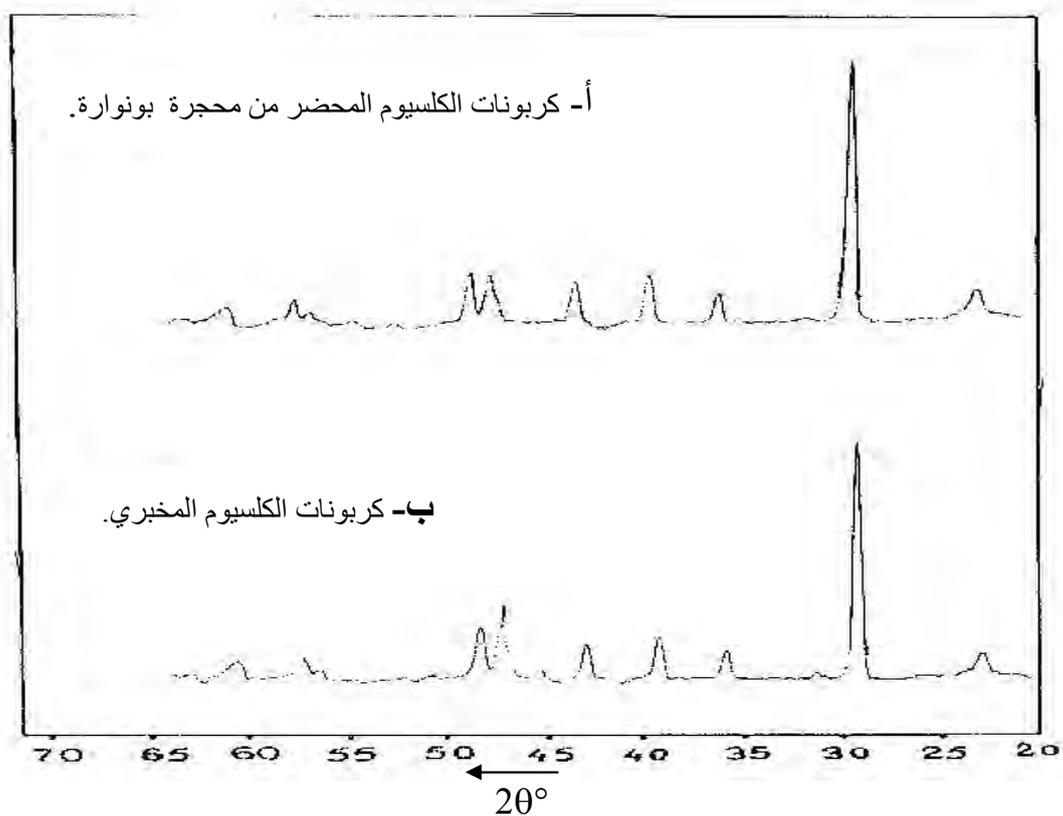
#### III.2.1 مراحل تحضير مركب الأنورثيت

كما نعلم فإن الهدف من خلال هذه البحث وكمحلة أولى هو محاولة تحضير مركب الأنورثيت من خلال مواد أولية محلية وبنسبة تليد مقبولة، ولتحقيق هذا الغرض اتبعنا الخطوات التالية:

- سحق المواد الأولية ومجانستها.
- تشكيل العينات.
- تليد العينات.



الشكل III-4 طيف إنعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) لأكسيد الكالسيوم.



الشكل III-3 طيف إنعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) لكربونات الكالسيوم.

### • طرق تحضير المسحوق

لتشكيل مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية (  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ) وبعد القيام بعملية حسابية بسيطة تبين أن نسبة  $\text{CaO}$  الواجب إضافتها إلى الكاولان التي تحتوي على نسبة 43 % من  $\text{SiO}_2$  و 37 % من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  هي 20.16 %. وفي إطار البحث عن الطريقة الأحسن لتحضير وتلييد مركب الأنورثيت اتبعنا ثلاث طرق أساسية:

#### 1 الطريقة

لتحضير المسحوق الذي من خلاله يتم تشكيل العينات، أتينا بالمادة الأولية المتمثلة في كاولان جبل الدباغ صنف  $\text{DD}_3$  قمنا بتجفيفها ( كلسنتها عند  $520^\circ\text{C}$  لمدة ساعة )، أضفنا إليها نسبة 20 % من مركب  $\text{CaO}$  المستخلص من كربونات الكالسيوم. وضعنا الخليط ( 20 g ) داخل غرفة أسطوانية بها 200 ml من الماء المقطر، و بواسطة جهاز السحق الميكانيكي يتم السحق الرطب الذي يعتمد أساسا على السحق بواسطة كريات الألمين. بعد السحق لمدة 17 ساعة يجفف المزيج عند حوالي  $150^\circ\text{C}$ ، ثم بسحق يدوي بسيط نتحصل على مسحوق ناعم ومتجانس، من خلاله يمكن تشكيل العينات ثم تلييدها (المخطط -I، المسلك 1).

#### 2 الطريقة

خلال هذه الطريقة تعاد نفس خطوات الطريقة الأولى عدى أننا نقوم بمعالجة حرارية عند  $600^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  للمسحوق المحصل عليه من خلال الطريقة الأولى، و المخطط -I ( المسلك (2أ، 2ب)) يلخص أهم مراحل هذه الطريقة.

#### 3 الطريقة

خلال هذه الطريقة نعيد نفس مراحل الطريقة الثانية، لكن نضيف بعد المعالجة الحرارية عند  $600^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  عملية سحق رطب للفترات زمنية مختلفة (2، 4، 6، 8 ساعة)، و المخطط -I (المسلك ( 3أ، 3ب)) يلخص أهم مراحل هذه الطريقة.

نشير في الأخير أن نتائج هذه الطرق يتم التطرق إليها بالتفصيل خلال الفصل الرابع (النتائج التجريبية ومناقشتها) ولقد بينت النتائج التجريبية لتلييد العينات المحضرة بمختلف الطرق أن الطريقة الثالثة هي الأفضل، و ذلك عندما تضاف عملية سحق الرطب لمدة 4 ساعات بعد المعالجة الحرارية عند  $800^\circ\text{C}$  و المخطط -II يختصر أهم مراحل الطريقة المتبعة في تحضير المسحوق خلال بقية الدراسة (3 أ)).

### • تشكيل العينات

بعد الحصول على المسحوق النهائي يتم تشكيل العينات بتطبيق ضغط مناسب، و ذلك باستعمال جهاز كبس محوري تصل فيه قيمة الضغط القصوى إلي حوالي 2000 Gpa. العينات المحصل عليها عبارة عن أقراص ذات قطر ثابت يقدر بحوالي 13 mm و ارتفاع يتراوح ما بين 2 و 10 mm.

## • تلييد العينات

توضع العينات التي يتم تشكيلها على حوامل خزفية مخصصة لهذا الغرض، أين يوضع الكل داخل فرن كهربائي مبرمج يسمح لنا بتحكم في كلا من درجة حرارة التلييد، زمن التلييد، وكذا سرعة التسخين وهذا حسب ما تقتضيه الدراسة في كل مرة.

## 2.2.III طرق التحليل والقياس

تعتبر طرق التحليل الفيزيائية المستعملة في دراسة المواد من أهم المراحل التجريبية، حيث تعتمد هذه الطرق على دراسة نتائج استجابة المواد بعد إثارتها بمنبع محدد. منابع الإثارة بصفة عامة عبارة عن حزم من الجسيمات المشحونة (إلكترونات، أيونات...) أو أشعة كهرومغناطيسية كأشعة  $\gamma$  و الأشعة تحت الحمراء و أشعة X. هذه الأخيرة منذ اكتشافها مكنت من جمع معلومات هامة ودقيقة حول بنية المواد لذلك فهي تستعمل كثيرا في تحليل المواد ودراستها.

## (أ). التحليل باستعمال أشعة X

تعتبر طرق التحليل باستعمال أشعة X من أهم الطرق المستعملة في تحليل المواد وهي طرق كثيرة ومختلفة الاستعمال.

فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي تستعمل فيها حزمة من أشعة وحيدة اللون، حيث توجد تقنيتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج، الأولى تعرف بتقنية ديبياي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تسمى غرفة ديبياي، أما التقنية الثانية تعتبر الأكثر استعمالا نظرا لدقة معلوماتها وكذا سرعة الحصول على النتائج من خلالها، حيث يتم تسجيل طيف الانعراج على شكل مخطط و ذلك باستعمال عداد أين يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم شدة الانعراج بدلالة زاوية براغ  $2\theta$  ولقد تم تطوير هذه التقنية وذلك بربط جهاز الانعراج بواسطة جهاز الحاسوب، حيث أصبح يسجل مخطط الانعراج على شاشة الحاسوب أين يمكن تأشير خطوط الانعراج بالثنائية (شدة الانعراج I و الفاصلة  $d_{hkl}$ )، حيث  $d_{hkl}$  يحسب من قانون براغ :

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

و بالتالي يمكن الحصول على الثنائيات ( I و  $d_{hkl}$  ) والتي تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، مثل هذه القوائم تم إعدادها مسبقا ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات ASTM، ومؤخرا أصبحت هذه البطاقات مبرمجة ومسجلة على أقراص مضغوطة لتسهيل استعمالها مباشرة من خلال

الحاسوب. كما أن هذه البطاقات مرتبة تبعا لقيم  $d_{hkl}$  للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور. وهي تعتبر كافية لتحديد ماهية مادة ما.

إذن للقيام بعملية التحليل الكيفي لمادة مجهولة يكفي تأشير خطوط الانعراج و ترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات ASTM للكشف عن هذا العنصر أو الطور، تزداد هذه الطريقة تعقيدا في حالة احتواء المادة على أكثر من طور واحد. لكن الطريقة تبقى دوما نفسها حيث يتم حساب  $d_{hkl}$  لخطوط الانعراج و ترتيبها حسب شدتها ثم البحث في بطاقات ASTM بالاعتماد على الخطوط الثلاث الأكثر شدة، وفي حالة استحالة تحديد الطور فإن الخط الثاني يلغى و يعاد البحث من جديد بالاعتماد على الخط الأول والثالث والرابع وهكذا إلى غاية تحديد الطور الأول، بعد ذلك تلغى كل الخطوط التابعة لهذا الطور ثم يعاد ترتيب الخطوط المتبقية من جديد حسب شدتها والعودة في كل مرة إلى بطاقات ASTM لتحديد الطور الآخر.

### ب). حساب الكتلة الحجمية

تحتسب الكتلة الحجمية لعينة ما بقياس أبعادها وكتلتها، فأبعاد العينات والمتمثلة في القطر و السمك يتم قياسها بواسطة جهاز البالمير والذي تقدر فيه دقة القياس بحوالي  $10 \mu m$ ، أما كتلة العينات فتقاس بواسطة ميزان كهروميكانيكي حساس تصل فيه دقة القياس  $10^{-5} g$ .

### حساب نسبة التلييد

تحتسب نسبة التلييد بقسمة الكتلة الحجمية للعينة ( $\rho_{exp}$ ) على القيمة النظرية للكتلة الحجمية للمادة المدروسة ( $\rho_{theo}$ ) وفقا للعلاقة التالية:

$$(\rho_{exp} / \rho_{theo}).100 = (\%)$$

### ج). قياس ثابت العزل النسبي

لقد تم حساب ثابت العزل النسبي من خلال قياس السعة في كل مرة عند درجة الحرارة العادية بواسطة جهاز قياس السعة ( RCI Metre ) عند تردد قدره  $1 KHz$ . و يتم حساب ثابت العزل النسبي انطلاقا من العلاقة التي تربطه بالسعة بالشكل التالي:

$$\epsilon_r = \frac{d \times C}{\epsilon_0 \times A}$$

حيث  $A$  و  $d$  يمثلان سمك ومساحة اللبوسين على التوالي. و  $\epsilon_0$  يمثل سماحية الفراغ و يساوي إلى  $8.85.10^{-12} F/m$ ،  $C$  يمثل السعة المقاسة للعينة.

**(د). قياس مقاومة الشد**

استخدمنا لهذا الغرض جهاز من نوع ( Form-Testseidner ) دقة قياسه تصل حوالي 0.04 KN. أثناء هذه القياسات يجب أن تكون العينات خالية من العيوب الداخلية و الخارجية، و التي تؤثر في الخصائص الميكانيكية.

يتم قياس هذه المقاومة بتطبيق قوة ضغط خارجية قطريا على المساحة الجانبية للعيينة، و لهذا من الأفضل أن يكون تناسب بين سمك العينة و قطريها، وتعطى عبارة الشد بالعلاقة:

$$\sigma_t(\text{MPa}) = 2p/\pi dt$$

حيث p: هو ضغط التشدخ المطبق أما d و t فهما قطر و سمك العينة على الترتيب، ولتفادي الأخطاء التجريبية أخذنا ثلاثة عينات لكل تجربة على الأقل.

**(هـ). قياس الصلادة المجهرية**

إستعملنا إختبار فيكارس للعينات الملبدة بإستخدام جهاز من نوع ( Leitez Wetzlar )

Germany 6844 دقة قياسه  $0.5 \mu\text{m}$ ، حيث تم تطبيق كتلا مختلفة من (4000g-500).

يتم حساب الصلادة المجهرية بتطبيق العلاقة:

$$Hv (\text{GPa}) = 1.8544 p/d^2$$

حيث p: هو الوزن المطبق و يقاس ب الكيلوغرام ثقلي و d هو قطر فيكارس و يقاس بالمكرومتر.

**ملاحظة** نشير في الأخير أن الأخطاء التجريبية تحسب باستعمال العلاقة التالية:

$$\Delta \sigma = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_0 - \sigma_n)^2}$$

حيث  $\sigma_n$ : القيمة المتوسطة و n عدد العينات المختبرة في نفس الشروط و تكون كتابة القيمة الحقيقية بالشكل

$$\sigma = \sigma_0 \pm \Delta\sigma$$

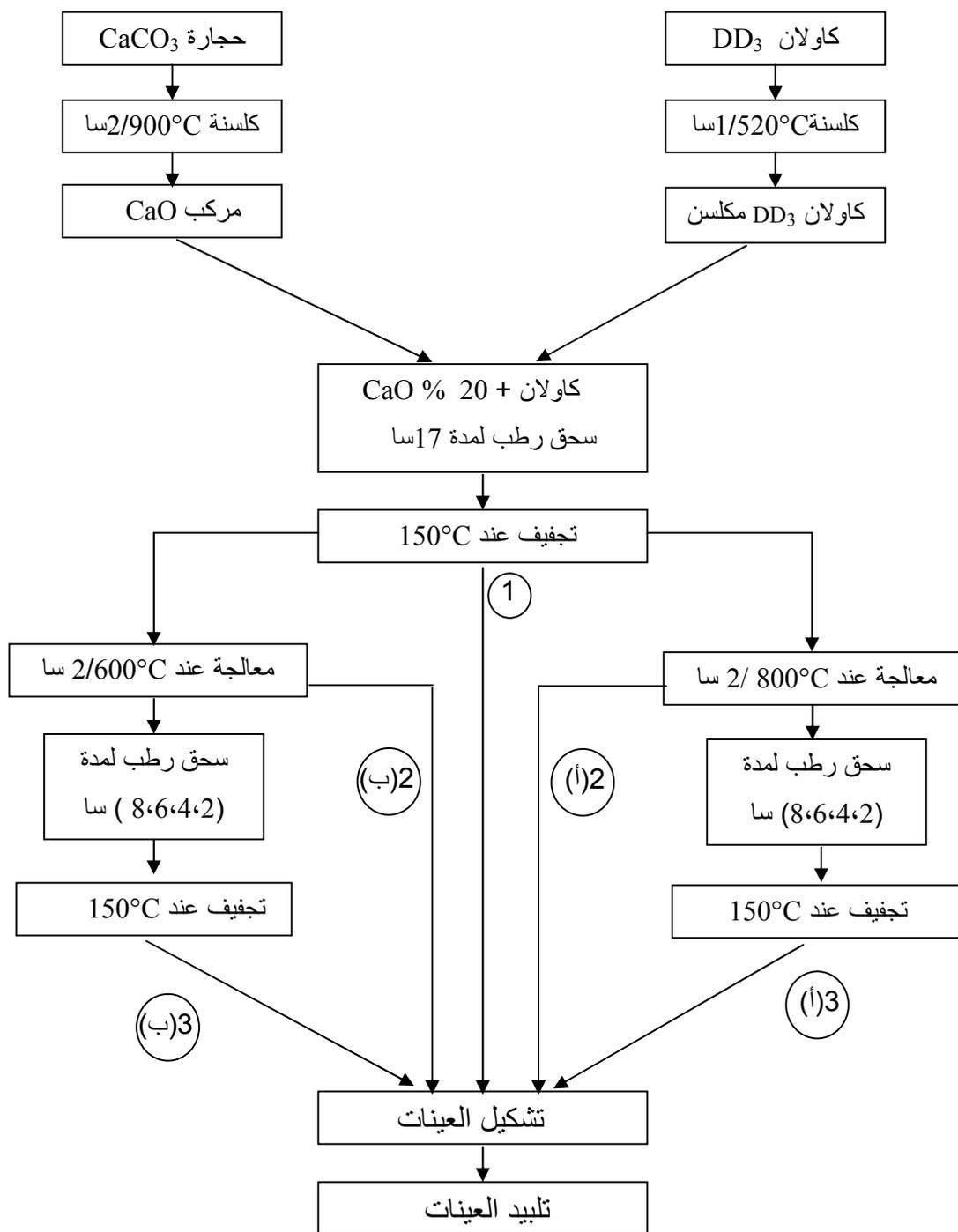
التالي:

**III 3. أهم الأجهزة المستعملة****(أ) جهاز حيود أشعة X**

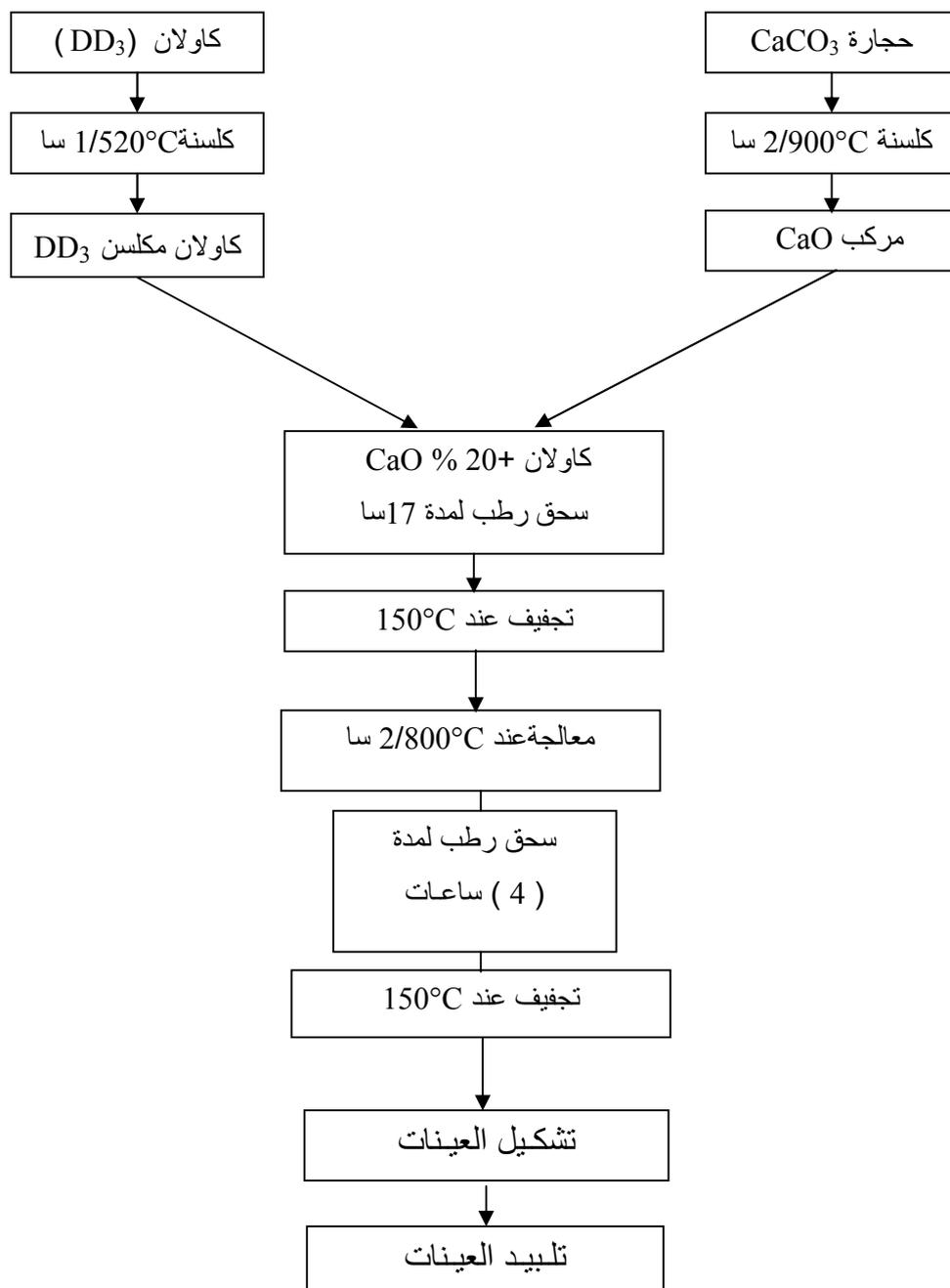
لمعرفة الأطوار المتشكلة، استعملنا جهاز حيود أشعة X من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة Beuker-Siemans كما استعملنا أيضا بطاقات ASTM الخاصة بمختلف الأطوار.

**(ب) الفرن الكهربائي**

لكلسة المواد الأولية و المعالجة الحرارية للعينات إستعملنا فرنا كهربائيا من نوع Fimanfredi، تصل درجة حرارته القصوى إلى حوالي  $1100^\circ\text{C}$  و أفران أخرى.



**المخطط -I:** يبين أهم الطرق المتبعة في تحضير الأنورثيت.



**المخطط-II:** يبين الطريقة ( 3 (أ)) المفضلة و المتبعة خلال بقية الدراسة.

## الفصل الرابع

### نتائج تحضير الأنورثيت و مناقشتها

يشتمل هذا الفصل على أهم النتائج التجريبية المحصل عليها ومحاولة مناقشتها بالاستناد إلى الدراسة النظرية وبعض الأبحاث التي أجريت في نفس السياق. حيث قمنا في مرحلة أولى بدراسة تأثير بعض شروط تحضير العينات في تلييد و تبلور الأنورثيت ثم في مرحلة ثانية وبعد الحصول على مركب الأنورثيت بنسبة تلييد مقبولة، قمنا بدراسة بعض الخصائص الفيزيائية لهذا الأخير، كالخصائص الميكانيكية والخصائص العزلية وتأثير إضافة كربونات الصوديوم في هذه الخصائص.

## نتائج تحضير الأنورثيت و مناقشاتها

### 1-IV دراسة بعض شروط تحضير مركب الأنورثيت

إن الهدف الأساسي خلال القسم الأول من هذا البحث هو محاولة تحضير مركب الأنورثيت انطلاقاً من مواد أولية محلية بسيطة متواجدة بكثرة في مختلف بقاع العالم وفي الجزائر بوجه خاص، والمتمثلة في كاولان جبل الدباغ ذات النوعية DD<sub>3</sub> و أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم المتواجدة بكثرة بمحجرة بونواررة ضواحي مدينة قسنطينة. ثم بعدها دراسة أهم الخصائص الفيزيائية لهذا المركب المحضر. لقد بينت الأبحاث في مجال تلييد الخزفيات أن عملية التلييد تعتمد على عدة عوامل أهمها حجم و شكل الحبيبات للمساحيق الأولية، ودرجة و زمن المعالجة و الشوائب الموجودة وكذا المواد المضافة. بالإضافة إلى ذلك تعتمد وبشكل كبير على طريقة و كيفية تحضير المساحيق و وجود أو عدم وجود طور أو أطوار سائلة.

تعتبر الفراغات من المشاكل التي تواجهها صناعة المواد الحرارية ولهذا فإن تخفيض نسبتها يؤدي في غالب الأحيان إلى تحسين خصائصها. بسبب كل هذا قمنا و كمرحلة أولى بدراسة تأثير بعض شروط تحضير المساحيق الأولية و عوامل التلييد وبالتالي البحث عن أفضل شروط لتحضير مركب الأنورثيت تؤدي إلى تخفيض نسبة الفراغات، أي تلييد جيد.

### 1-1-IV دراسة تأثير الطريقة في تلييد مركب الأنورثيت

إن لطرق و مراحل تحضير المساحيق الأولية أثر كبير في تلييد و تبلور الخزفيات و خاصة الخزفيات التقنية منها. و لهذا في أغلب الأحيان تجرى عدة تجارب يراد من خلالها تحديد تأثير الطريقة المتبعة في التلييد، وبتالي البحث عن أفضل طريقة تؤدي إلى مسحوق متجانس و ذي حبيبات دقيقة يسمح بتوفير أكبر قدر ممكن من مساحات التلامس أثناء عملية التلييد بالإضافة إلى أن يكون المسحوق المحصل عليه قابلاً للكبس ( أي العينات المحصل عليها لا تعاني من أية تشققات ). عادة ما تختلف طرق التحضير المتبعة في ما بينها سواء في المراحل أو في نوع السحق ( جاف أو رطب ) و الكلسنة ( المعالجة الحرارية للمسحوق ).

مما سبق، وسعياً منا إلى البحث عن أفضل طريقة تمكننا من تحضير مسحوق متجانس و قابل للكبس، يفضي بنا إلى تشكل مركب الأنورثيت بنسبة تلييد تكون مقبولة، قمنا بإجراء ثلاث طرق رئيسية تختلف فيما بينها في اختلاف مراحل تحضير المسحوق، و المخطط-I من الفصل الثالث يوضح بشكل جيد مراحل كل طريقة. و في ما يلي تذكير بخصوصية كل طريقة.

**الطريقة-1**

خلال هذه الطريقة يتم كبس العينات مباشرة بعد عملية السحق الرطب لمدة 17 ساعة.

**الطريقة -2**

تتميز هذه الطريقة عن الأولى بإضافة عملية معالجة حرارية للمسحوق ( كلسنة ) للمسحوق المحصل عليه من خلال الطريقة الأولى، تنقسم هذه الطريقة إلى قسمين و ذلك حسب درجة حرارة الكلسنة.

2-(أ) كلسنة عند  $800^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

2-(ب) كلسنة عند  $600^{\circ}\text{C}$  مدة ساعتين.

**الطريقة -3**

خلال هذه الطريقة تضاف عملية سحق رطب لأزمنة مختلفة للمسحوقين المحصل عليهما خلال الطريقة الثانية و عليه فهي بدورها تنقسم إلى قسمين:

3-(أ) كلسنة عند  $800^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين + سحق لمدة زمنية ( 2 ، 4 ، 6 ، 8 سا ).

3-(ب) كلسنة عند  $600^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين + سحق لمدة زمنية ( 2 ، 4 ، 6 ، 8 سا ).

لمعرفة تأثير مراحل كل طريقة على المسحوق النهائي قمنا بتعريض هذا الأخير إلى انعراج أشعة X وكانت النتائج الموضحة في الشكل IV-1 و الذي يمثل مقارنة ما بين أطيف الانعراج للمساحيق الثلاثة المحصل عليها من خلال الثلاث طرق الرئيسية.

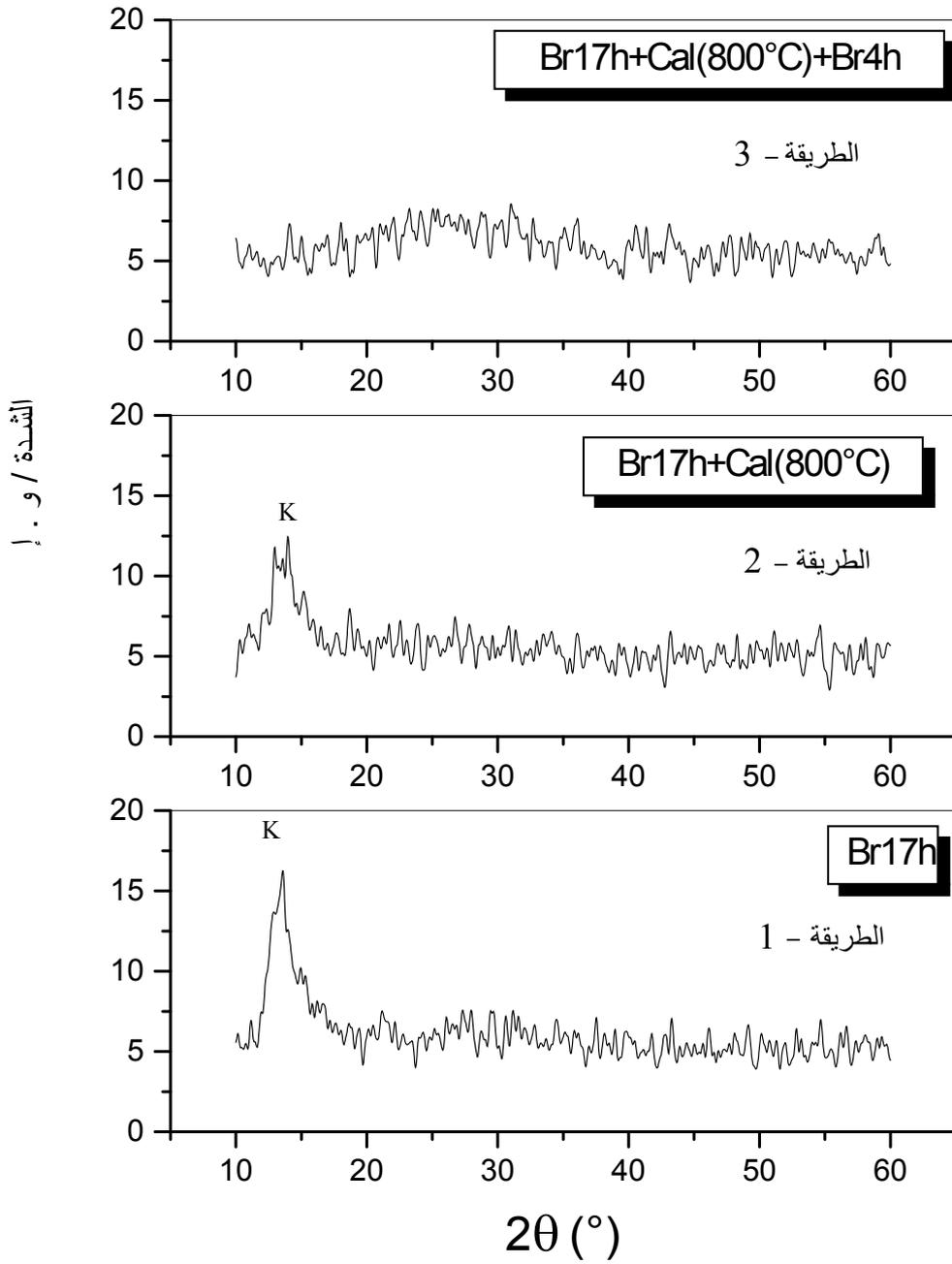
نلاحظ من خلال طيف انعراج أشعة X لمسحوق الطريقة الأولى والذي تعرض لعملية السحق لمدة 17 ساعة وجود خطوط انعراج تابعة لمادة الكاولان المستعملة، بينما لم نلاحظ أثر لخطوط الانعراج التابعة لمركب أكسيد الكالسيوم.

إن غياب خطوط الانعراج لمركب أكسيد الكالسيوم قد يرجع إلى تفاعل هذا الأخير مع الماء مشكلا معه مركب هيدروأكسيد الكالسيوم ذي الحبيبات الدقيقة و الذي توزع و أنتشر بسهولة في شبكة الكاولان الشيء الذي جعل شدة خطوطه غير كافية لظهور على طيف الانعراج، بالإضافة ربما إلى تأثير السحق الذي يصحبه ارتفاع في درجة الحرارة عند اصطدام كريات الألومين مع بعضها و الحبيبات المسحوقة و التي تؤدي إلى هدم النظام البلوري. بينما ما نلاحظه من خلال طيف انعراج أشعة X لمسحوق الطريقة الثانية و بضبط المكلسن عند  $800^{\circ}\text{C}$  (2(ب)) أنه هناك نقص واضح في خطوط الانعراج لمادة الكاولان نفسها

بالمقارنة مع طيف أشعة X للمسحوق الطريقة الأولى مما يبين تأثير درجة حرارة الكلسنة على النظام البلوري للكاولان وتوجه المسحوق إلى الحالة اللابلورية. في حين، وحسب طيف انعراج أشعة X لمسحوق الطريقة الثالثة (3ب)) و هو المسحوق المكلسن عند  $800^{\circ}\text{C}$  و المتبوع بالسحق لمدة 4 ساعات نلاحظ غيابا كليا لخطوط الانعراج سواء كانت تابعة لمركب أكسيد الكالسيوم أو الكاولان و أن الطيف هو عبارة عن شبه هضبة و التي تدل أن المسحوق خلال هذه المرحلة في حالة لا بلورية. إن الغياب الكلي لخطوط الانعراج قد يعود أساسا لتأثير عملية السحق التي تلي عملية الكلسنة، حيث تمكنت هذه الأخيرة من هدم كلي لنظام البلوري و تفكيك التجمعات الحبيبية الناتجة عن المعالجة الحرارية.

إن ما يمكن أن نستخلصه هو أن لمراحل تحضير المسحوق دور كبير ليس فقط على شكل وحجم الحبيبات الأولية بل حتى على النظام البلوري للمركبات الأولية، وهذا ما نتوقع أن يكون له تأثير في عملية تليد وتبلور مركب الأنورثيت.

في مرحلة ثانية من دراسة تأثير الطريقة في تليد وتبلور مركب الأنورثيت، قمنا بتحضير عينات من كل طريقة عند نفس الشروط من درجة الحرارة و زمن التليد، و الجدول IV-1 بين النتائج المحصل عليها لكثافة التليد و نسبة التليد للعينات المحضرة وفق مختلف الطرق و التي تم تليدها عند  $1000^{\circ}\text{C}$  و لمدة ساعتين. نشير إلى أن اختيار هذه الدرجة راجع لكون أن الدراسة المرجعية [60،61] تبين أنه يمكن تليد وتبلور مركب الأنورثيت عند درجة حرارة أقل من  $1000^{\circ}\text{C}$ .



الشكل IV-1 مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{k\alpha Cu}$ ) للمساحيق (CaO % 20 +Kao) المحضرة بطرق مختلفة. حيث K : كاولان

الجدول 1-IV نتائج تأثير الطريقة المتبعة في نسبة التلييد لعينات معالجة عند  $1000^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

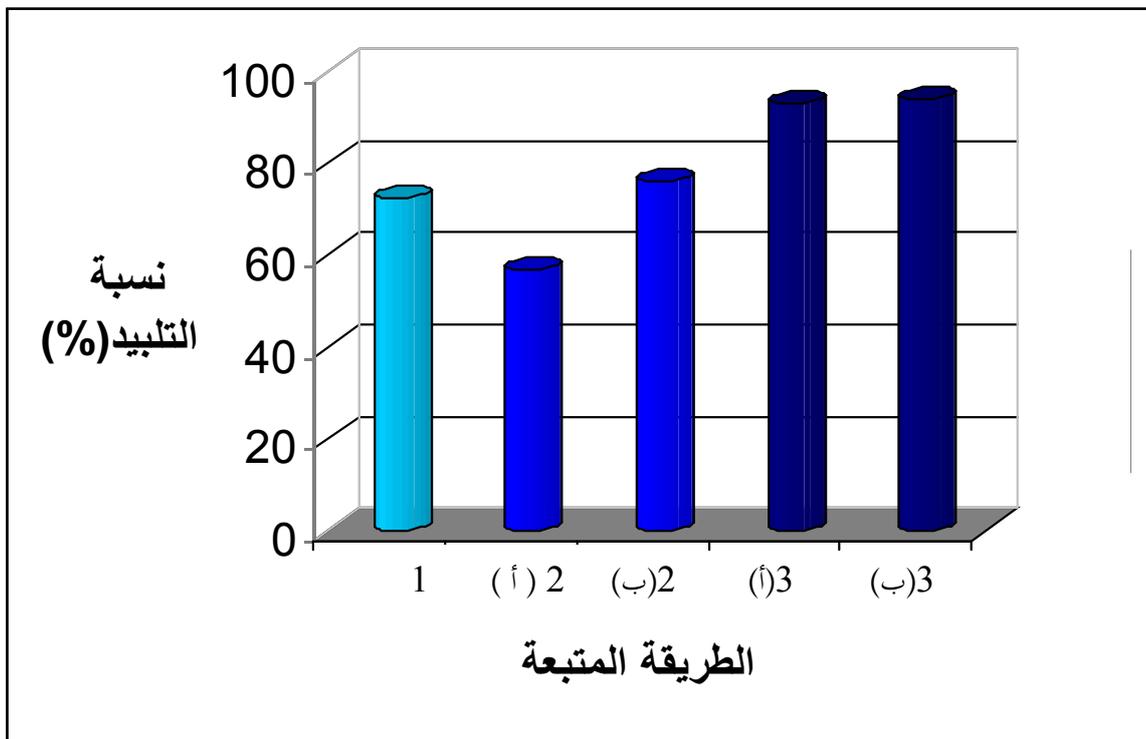
الطريقة	1		2				3				
	(أ)	(ب)	600°C (أ)		800°C (ب)		600°C (أ)		800°C (ب)		
	600°C	800°C	8h	6h	4h	2h	8h	6h	4h	2h	
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.97	1.57	2.11	2.52	2.54	2.56	2.41	2.51	2.58	2.54	2.53
	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.04$	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$
نسبة التلييد (%)	71.6	57.1	76.7	91.6	92.4	93.1	87.6	91.3	93.8	92.4	92.0
	$\pm 0.4$	$\pm 0.7$	$\pm 0.4$	$\pm 0.4$	$\pm 0.4$	$\pm 0.4$	$\pm 1.4$	$\pm 0.7$	$\pm 0.4$	$\pm 0.7$	$\pm 0.4$

نلاحظ من خلال الجدول 1-IV و الشكل 2-IV الممثل لبيان يوضح تغير نسبة التلييد باختلاف الطرق المتبعة حيث أن نسبة التلييد تتغير بشكل واضح وكبير مع تغير الطرق المتبعة في تحضير مسحوق المواد الأولية. فبالنسبة للطريقة الأولى فإن نسبة التلييد تصل إلى حوالي 70 % من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت ( $2.75\text{g/cm}$ )، بينما تصل هذه الأخيرة إلى 57 % و 75 % بالنسبة للطريقة الثانية و عند الكلسنة عند  $600^{\circ}\text{C}$  (2أ) و  $800^{\circ}\text{C}$  (2ب) على الترتيب، وهو ما يبين أن الكلسنة عند  $800^{\circ}\text{C}$  أحسن من الكلسنة عند  $600^{\circ}\text{C}$  باتباع الطريقة الثانية.

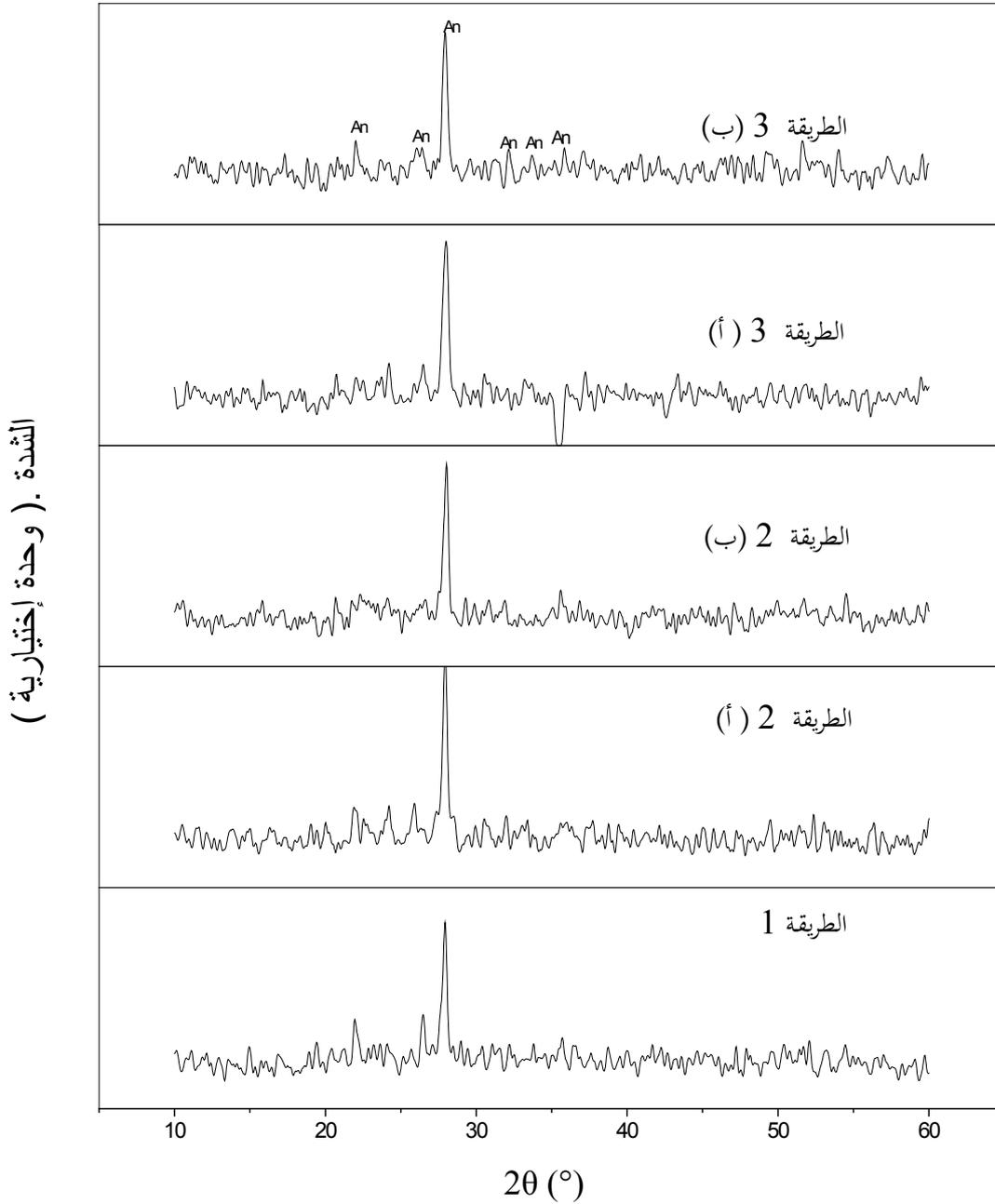
على العموم فإن نسبة التلييد خلال الطريقتين الأولى و الثانية ( بقسميها ) لم تصل بعد إلى نسبة تلييد مقبولة، لكن نلاحظ بالنسبة للطريقة الثالثة بقسميها (3أ)، (3ب)) أن نسبة التلييد ترتفع بشكل واضح، حيث تفوق 90 % و ذلك بالنسبة لمختلف أزمنة السحق المستعملة، أي بارتفاع في نسبة التلييد يقدر بحوالي 20 % بالمقارنة بالطريقة الأولى و 15 % بالنسبة لطريقة الثانية (2ب)). و بالنظر إلى تغير زمن السحق بعد الكلسنة خلال الطريقة الثالثة نلاحظ أن نسبة التلييد ترتفع في بداية الأمر مع زيادة زمن السحق أين تصل نسبة التلييد أقصى قيمة لها (94 %) عند السحق لمدة 4 ساعات، لتتخفف من جديد عند السحق لمدة 6 و 8 ساعات و الذي قد يعود لكون أن حجم وشكل الحبيبات المحصل عليها بعد السحق لمدة 4 ساعات أكثر ملائمة و انسجاما مع بعضها البعض لعملية التلييد. نشير إلى أننا عرضنا العينات المحضرة وفق مختلف الطرق إلى إنعراج أشعة X و كانت النتائج المبينة في الشكل 3-IV و الذي يبين أن كل خطوط

الانعراج تابعة لمركب الأنورثيت، و ذلك بالنسبة لكل أطياف الانعراج التابعة لكل طريقة. إن حصولنا على نسبة تلييد مقبولة خلال الطريقة الثالثة بالمقارنة مع الطريقتين ( الأولى و الثانية ) قد يعود إلى انطلاق عملية التلييد من مسحوق في طور لا بلوري ( الشكل IV- 1 ) والذي ساعد على تنشيط عملية التلييد وسهولة حركة الحبيبات وبالتالي تكثيف أحسن. إن التلييد انطلقا من الطور اللابلوري أثبت فعاليته عند استعمال طريقة التحضير انطلقا من المواد الأولية الصلبة و هذا ما تم استعماله بالفعل من طرف كلا من كوبياشي [59] و بود شيشة [61] خلال دراستهما لتحضير مركبي الكوردريت و الأنورثيت، حيث كلاهما انطلق من طور لا بلوري. إن ما يمكن قوله هو أن لمراحل تحضير المسحوق دور كبير في عملية التلييد و الخفض من نسبة الفراغات، فمثلا للكسنة دور كبير في تنشيط المسحوق و لكن تبقى الكسنة وحدها لا تكفي إذا لم تتبع بعملية سحق تؤدي إلى تفكيك التجمعات الحبيبية و تساهم في هدم النظام البلوري للمواد الأولية وبالتالي الحصول على مسحوق لا بلوري يساعد على عملية التكتيف.

إذا ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير طريقة تحضير المسحوق في عملية تلييد مركب الأنورثيت هو الدور الكبير لعملية السحق بعد الكسنة في رفع نسبة التلييد حيث وصلت إلى أكثر من 94 % للعينات بدون إضافة خلال الطريقة الثالثة، و هي الطريقة التي يمكن الاعتماد عليها خلال بقية الدراسة.



الشكل 2-IV بيان يوضح اختلاف كثافة التلييد مع اختلاف طرق تحضير المسحوق المتبعة.



الشكل IV-3 أطياف الانعراج ( $\lambda_{k\alpha Cu}$ ) للعينات محضرة بمختلف الطرق  
والمعالجة عند  $1000^{\circ}C$  لمدة ساعتين. حيث An: أنورثييت.

## IV-1-2 دراسة تأثير ضغط الكبس في تلييد الأنورثيت

بعد ما درسنا تأثير الطريقة المتبعة في تحضير مركب الأنورثيت، واستخلصنا لأفضل طريقة والتي كانت الطريقة الثالثة (3ب)) بنسبة تلييد تقدر بحوالي 94 % من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت ( 2.75 g/cm )، قمنا بدراسة تأثير ضغط الكبس في تلييد مركب الأنورثيت و ذلك بإجراء التجربة التالية:

نأخذ المسحوق النهائي والذي تم الحصول عليه وفق مراحل الطريقة 3(ب) ( أنظر المخطط II من الفصل الثالث ) ثم نقوم بتشكيل عينات باستعمال قيم لضغط الكبس تتراوح ما بين 37 و 450 MPa، بعدها تليد العينات عند الدرجة 1000°C و لمدة ساعتين من الزمن. بعد عملية التلييد تم قياس كتلة و حجم العينات وبالتالي حساب كثافة التلييد و باعتبار الكثافة النظرية للأنورثيت  $2.75\text{g/cm}^3$  تم حساب نسبة التلييد، و النتائج المحصل عليها تم تدوينها في الجدول 2-IV، بينما منحى تغير كثافة التلييد و نسبة التلييد بدلالة تغير قيمة ضغط الكبس المطبق ممثل من خلال الشكل 4-IV.

الجدول 2-IV نتائج تأثير ضغط الكبس في نسبة التلييد لعينات معالجة عند 1000°C لمدة ساعتين.

الضغط (MPa)	37	75	112	150	187	225	262	300	337	450
$\rho$ ( g/cm <sup>3</sup> )	2.45±0.02	2.53±0.01	2.54±0.02	2.57±0.01	2.57±0.01	2.58±0.01	2.62±0.01	2.62±0.02	2.62±0.02	2.63±0.01
نسبة التلييد (%)	89.1±0.7	92.0±0.4	92.4±0.7	93.4±0.4	93.5±0.4	93.8±0.4	95.3±0.7	95.3±0.4	95.3±0.7	95.6±0.4

من منحى تغير ضغط الكبس في نسبة التلييد ( الشكل 4-IV ) يمكن أن نميز مرحلتين أساسيتين، ففي المرحلة الأولى و التي يمكن تحديدها بالمجال (37-250 MPa) نلاحظ زيادة سريعة في نسبة التلييد مع زيادة قيمة ضغط الكبس، أي هناك تناسب طردي بينهما، حيث ترتفع نسبة التلييد من 80 % عند القيمة 37 MPa إلى 95 % عند القيمة 250 MPa أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 6 % . بينما خلال المرحلة الثانية و التي يمكن تحديدها بالمجال ( 250 MPa- 450 MPa) فإن المنحنى يصبح شبه خط مستقيم مواز لمحور الفواصل ( محور قيم الضغط ) أي هناك شبه استقرار في نسبة التلييد حيث لا ترتفع هذه الأخيرة سوى بنسبة 1 % خلال هذه المرحلة.

إن زيادة نسبة التلييد بشكل سريع خلال المرحلة الأولى يعود أساسا إلى كون أن قيم الضغط في بداية الأمر تأخذ قيما صغيرة مما يجعلها غير قادرة على تقريب أكبر للحبيبات من بعضها البعض وبالتالي تكثيف جيد

للمادة المعالجة، فعند الرفع في قيم الضغط تدريجياً فإننا نلاحظ الزيادة السريعة في ارتفاع نسبة التلييد والتي تعود إلى الدور الكبير لإرتفاع ضغط الكبس في التقليل من حجم الفراغات أكثر فأكثر وبالتالي تقريب الحبيبات من بعضها البعض مما يخلق مساحات تلامس أكثر فأكثر وبالتالي زيادة في نسبة التلييد بشكل سريع. لكن على ما يبدو فإن الزيادة السريعة في نسبة التلييد مع زيادة قيمة ضغط الكبس لا تدوم طويلاً، حيث تركز إلى شبه استقرار بعد القيمة من 250 MPa لضغط الكبس و الذي قد يعود أساساً إلى وصول الحبيبات الدقيقة إلى أقصى حد لها من التلامس و لم يعد للضغط قدرة في تقليل نسبة الفراغات أكثر و بالتالي زيادة في نسبة التلييد، و أصبح من الضروري تواجد عوامل أخرى كالحاررة لتسهيل عملية إعادة انتشار الحبيبات و هذا ربما ما قد توفره طريقة التلييد تحت الكبس.

في الأخير نستنتج أن للضغط دور كبير في التقليل من نسبة الفراغات و بتالي التحسين في نسبة التلييد. حيث تمكنا عند تطبيق القيمة 250 Mpa من رفع نسبة التلييد إلى حوالي 95 % و هي القيمة التي تم استعمالها عند تشكيل العينات خلال بقية الدراسة، حيث تبين أنها القيمة المناسبة لتشكيل عينات سليمة (بدون تشققات) وبنسبة تلييد مرتفعة نسبياً.

#### 3-1-IV دراسة تأثير زمن التلييد في تلييد الأنورثيت

إن البحث عن زمن تلييد مناسب وملائم عند تحضير الخزفيات شيء مهم و ضروري، فبعدما تطرقنا إلى تأثير كلا من طريقة التحضير و ضغط الكبس في تلييد مادة الأنورثيت نفق الآن على مدى تأثير زمن التلييد في نسبة تلييد الأنورثيت.

لهذا الغرض قمنا بتشكيل عينات بتطبيق ضغط الكبس (250 MPa) المحصل عليه سالفاً، بعدها تمت معالجة العينات عند درجة الحرارة 1000°C ولكن لأزمنة تلييد مختلفة تتراوح ما بين 15 دقيقة و 180 دقيقة، وبعد حساب كثافة التلييد لكل العينات و بالتالي نسبة التلييد تم تدوين النتائج في الجدول 3-IV، أما منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة زمن التلييد و كثافة التلييد فهو مبين في الشكل 5-IV.

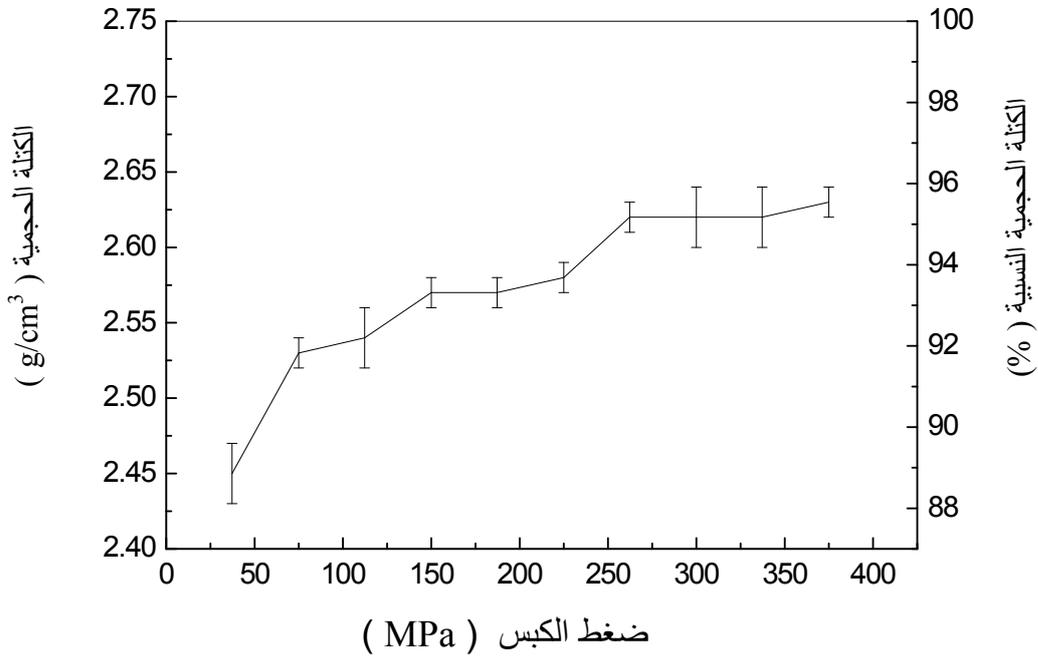
الجدول 3-VI نتائج تأثير زمن التلييد في نسبة التلييد لعينات معالجة عند  $1000^{\circ}\text{C}$ .

الزمن ( دقيقة )	15	30	60	120	180
$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	2.60	2.64	2.63	2.62	2.61
	$\pm 0.01$				
نسبة التلييد ( % )	94.5	96.0	95.6	95.3	94.9
	$\pm 0.4$				

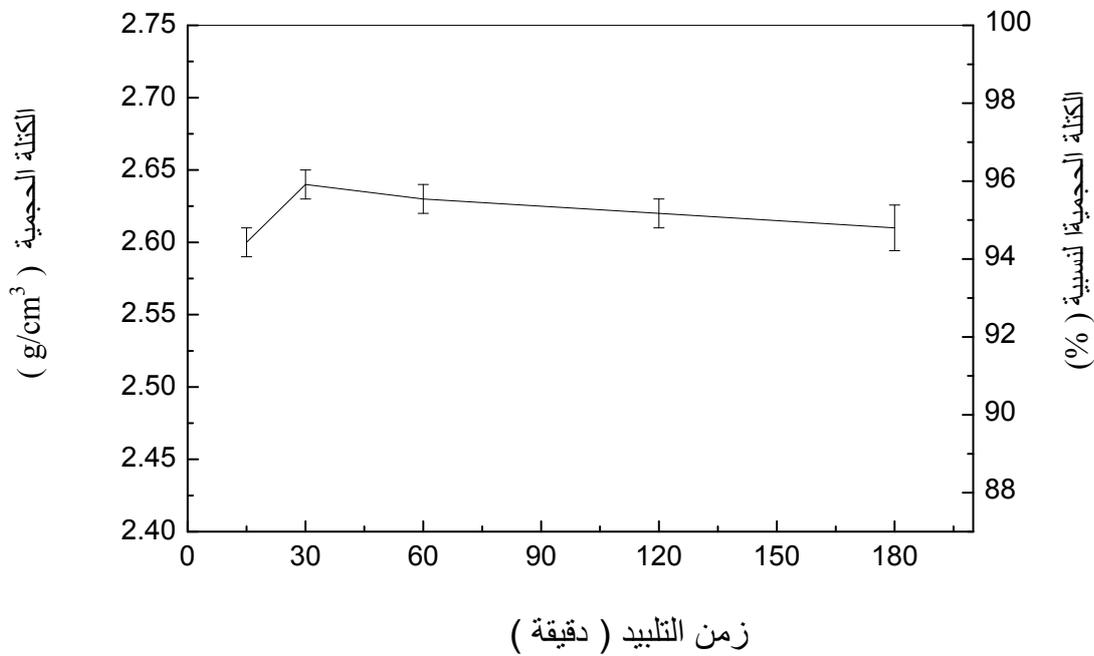
إن ما يمكن ملاحظته من خلال منحنى تغير نسبة التلييد مع تغير زمن التلييد هو ارتفاع كثافة التلييد في بادئ الأمر من  $2.60 \text{ g/cm}^3$  (94.5 %) عند التلييد لمدة 15 دقيقة إلى  $2.64 \text{ g/cm}^3$  ثم (96 %) عند التلييد لمدة 30 دقيقة، ثم تعود فتتخفف مع زيادة الزمن إلى أكثر من 30 دقيقة إلى أن تصل إلى  $2.61 \text{ g/cm}^3$  وذلك عند التلييد لمدة 180 دقيقة.

إن ارتفاع نسبة التلييد في بادئ الأمر قد يعود إلى أن زمن التلييد الأقل من 30 دقيقة لم يكن كافياً لعملية التكتيف الكلي و الجيد لكل الحبيبات، بينما تعتبر مدة نصف ساعة و التي أعطت أحسن تلييد (96 %) كانت كافية وفي نفس الوقت ملائمة لتكتيف أحسن للحبيبات وهذا على الأقل بالنسبة لتلييد عند درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$ ، و لكن عودة انخفاض نسبة التلييد مع زيادة زمن التلييد بأكثر من 30 دقيقة قد يعود إلى التشكل المفرط لطور السائل وبالتالي إطلاق بعض الغازات الناتجة عن التركيب الأولي للمواد الأولية، هذه الأخيرة تترك وراءها فراغات كبيرة يصعب ملؤها خلال هذه المرحلة المتأخرة من التلييد، الشيء الذي قد يؤدي إلى زيادة نسبة الفراغات وبالتالي نقص في نسبة التلييد.

ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير زمن التلييد في نسبة تلييد الأنورثيت هو أنه و بصفة عامة لا يوجد تأثير كبير لزمن التلييد، و هذا على الأقل في المجال المدروس و عند الدرجة  $1000^{\circ}\text{C}$ ، حيث لم تتغير نسبة التلييد خلال هذا المجال سوى بمقدار 1.5 % و ذلك سواء كان ذلك بالزيادة أو بالنقصان. و بالإضافة إلى كل هذا فإن حصولنا على نسبة تلييد تقدر بحوالي 94 % و هذا لمدة تلييد 15 دقيقة فقط يوحي لنا بإمكانية تلييد مركب الأنورثيت عند درجات حرارة أقل من  $1000^{\circ}\text{C}$ ، و هذا ما سنراه عند دراستنا لتأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الأنورثيت.



الشكل IV-4 يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات ملبدة عند 1000°C لمدة ساعتين.



الشكل IV-5 يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات محضرة عند 1000°C.

#### IV-1-4 دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة $\text{Na}_2\text{CO}_3$ في تلييد و تبلور الأنورثيت

إن لدرجة الحرارة دور كبير في تلييد و تبلور المركبات الخزفية، و يعتبر البحث عن تخفيض درجة حرارة التلييد أحد الأهداف التي نتطلع إليها. و ذلك نظرا لما لتخفيض درجة الحرارة من فوائد اقتصادية من ناحية و تليبي بعض المتطلبات التطبيقية من ناحية أخرى. إن تحقيق هذا الهدف يتعلق بطريقة التحضير المتبعة أولا و قبل كل شيء، و لكن في أغلب الأحيان يكون لإضافة نسب قليلة من بعض الأكاسيد دور كبير في تخفيض نسبة التلييد، نظرا لتشكّل الطور السائل الذي يساعد على تنشيط التلييد.

مما سبق و سعيا منا لدراسة تأثير درجة الحرارة مع إضافة نسب ضئيلة من كربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) في تلييد و تبلور مركب الأنورثيت، و كذا البحث عن تخفيض درجة حرارة التلييد قمنا بإجراء التجربة الآتية:

أخذنا المسحوق المحضر وفق مراحل الطريقة الثالثة (3ب) (المخطط-II من الفصل الثاني) ثم أضفنا إليه نسبة مختلفة من مركب  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تتراوح بين 0.5% و 3% ، و بعد عملية السحق و المجانسة التي دامت 4 ساعات، قمنا بتشكيل عينات من مسحوق دون إضافات و عينات من مساحيق ذات الإضافات المذكورة أعلاه.

بعدها تمّت معالجة العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين  $800^\circ\text{C}$  و  $1100^\circ\text{C}$  لمدة ساعة. نشير أنّه تمّ اختيار هذا المجال نظرا للدراسة المرجعية (بودشيشة و كوبياشي) [61،60] والتي تؤكد إمكانية تلييد مركب الأنورثيت عند أقل من  $1000^\circ\text{C}$  وكذلك لما تم استخلاصه من خلال دراستنا لتأثير الزمن في التلييد أين اتضح لنا إمكانية تلييد مركب الأنورثيت عند أقل من  $1000^\circ\text{C}$ . في حين وقع اختيارنا على إضافة مركب كربونات الصوديوم لأنّ الدراسة النظرية تؤكد كذلك إمكانية تواجد عنصر الصوديوم في موضع الكالسيوم ولكن لا يجب أن تتعدى 10% من تواجد الكالسيوم [32]. بالإضافة إلى إمكانية تفاعل كربونات الصوديوم مع المواد الأولية و مشكلتنا طورا سائلا يساعد في تنشيط التلييد.

بعد حساب كثافة التلييد لمختلف العينات بدلالة درجة الحرارة و تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تم تدوين النتائج المحصل عليها في الجدول IV-4 ( لقد تم استعمال ثلاث عينات في نفس الشروط وهذا تفاديا لأخطاء التجربة و من خلالها تمّ حساب الخطأ التجريبي).

الجدول 4-VI نتائج تأثير درجة حرارة التلييد (°C) ونسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في تلييد الأنورثيت (الكتلة الحجمية ( $\text{g/cm}^3$ )).

1100	1000	950	900	850	800	750		
1.8± 0.03	2.62± 0.01	2.63± 0.01	2.64± 0.01	2.55± 0.03	1.68± 0.06	1.41± 0.03	0	تركيز $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (%)
2.26± 0.05	2.64± 0.01	2.67± 0.01	2.67± 0.01	2.66± 0.01	1.73± 0.14	1.42± 0.06	0.5	
2.37± 0.02	2.65± 0.01	2.67± 0.02	2.67± 0.01	2.67± 0.01	2.15± 0.09	1.47± 0.06	1	
2.40± 0.01	2.64± 0.01	2.65± ± 0.01	2.65± 0.01	2.65± 0.01	2.52± 0.02	1.50± 0.06	3	

أ. تأثير درجة الحرارة وتركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في التلييد

#### 1. تأثير درجة الحرارة

يمكننا دراسة تأثير درجة الحرارة من جانبين أساسيين. أولاً من جانب تأثيرها في تلييد الأنورثيت و ذلك بدراسة تغير نسبة التلييد مع تغير درجة حرارة المعالجة بالنسبة لمختلف التراكيز، ثم من جانب تأثيرها في عملية التبلور وذلك بتعريض العينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة إلى الأشعة السينية وتسجيل الأطياف الموافقة لها.

إنّ نتائج تأثير درجة الحرارة في كثافة التلييد (نسبة التلييد) مدونة في الجدول 4-VI، بينما منحني تغير كثافة التلييد (نسبة التلييد) مع تغير درجة الحرارة للعينات مضاف إليها نسب مختلفة من كربونات الصوديوم مبين في الشكل 6-IV. من خلال منحنى تأثير درجة الحرارة في التلييد (الشكل 6-IV) يمكن أن نقسم تأثير درجة الحرارة إلى ثلاث مجالات متميزة.

#### • المجال 750°C - 850°C

في هذا المجال المتميز بدرجات حرارة منخفضة، نلاحظ زيادة معتبرة في نسبة التلييد (كثافة التلييد) مع زيادة درجة الحرارة، وهذا بالنسبة لجميع العينات، سواء كانت بوجود إضافة أو بدونها.

فمثلا بالنسبة للعينات دون إضافة تنتقل نسبة التلييد من 51.3 % عند 750°C إلى 61.1 % عند 800°C ثم بعدها إلى 92.7 % عند 850°C، أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 10 % في المرحلة الأولى ثم بحوالي 30 % بالنسبة للمرحلة الثانية، أي ارتفعت في المجموع بحوالي 40 % عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 100°C، وهو ما يبين الزيادة السريعة لنسبة التلييد مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة. و نفس الشيء نلاحظه على العينات ذات النسب المختلفة من كربونات الصوديوم. فعلى سبيل المثال بالنسبة للعينات ذات 1 % ترتفع نسبة التلييد من 53.5 % عند الدرجة 750°C إلى 78.2 % عند الدرجة 800°C، لتصل إلى غاية 97.1 % عند الدرجة 850°C وهي أقصى قيمة وصلت إليها نسبة التلييد، أي زيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 25 % عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 50°C ثم بحوالي 20 % خلال 50°C الثانية، و بالتالي ارتفعت نسبة التلييد في المجموع بالمقدار 45 % عند ارتفاع درجة الحرارة بالمقدار 100°C.

إن ارتفاع نسبة التلييد بشكل سريع و معتبر مع ارتفاع درجة الحرارة خلال هذا المجال يعتبر أمرا طبيعيا لأن العينات خلال المرحلة الأولى من التلييد تحتوي على فراغات مفتوحة كبيرة و كثيرة، مما يجعل لدرجة الحرارة دورا بارزا و معتبرا في تخفيض نسبة الفراغات و تكثيف سريع للحبيبات، تسعى هذه الأخيرة وبوجود الطاقة التي تكتسبها من خلال ارتفاع درجة الحرارة إلى البحث عن حالة الاستقرار و ذلك بإعادة الانتشار و التوزيع وفق إحدى آليات التلييد، الشيء الذي يؤدي إلى ملأ الفراغات وإعادة ترتيب و تكثيف للمادة. لكن ما يمكن إعتباره ملفتا للانتباه هو حصولنا على نسبة تلييد أكثر من 92 % بالنسبة لجميع العينات و عند درجة حرارة منخفضة والذي قد يعود إلى طريقة التحضير المتبعة.

### • المجال 850°C-1000°C

إن أول ما نلاحظه خلال هذا المجال هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها وهذا بنسبة لجميع العينات، فباستثناء العينات بدون إضافات و التي تصل إلى أقصى قيمة لها حوالي 96 % عند الدرجة 900°C، تصل نسبة التلييد لبقيّة العينات ( بوجود إضافات ) إلى أقصى قيمة مباشرة عند الدرجة 850°C، و بتحسين في نسبة التلييد بحوالي 1 % . مثلا بالنسبة للعينات ذات 1 % تصل نسبة التلييد إلى أكثر من 97 % وهذا عند الدرجة 850°C.

إن ما يمكن ملاحظته كذلك هو شبه الاستقرار في نسبة التلييد خلال هذا المجال وهذا بالنسبة لجميع العينات سواء كانت بوجود الإضافة أو بدونها، فمثلا العينات بدون إضافة وبعد أن تصل نسبة تلييدها إلى 96 % عند الدرجة 900°C فإنها لا تتغير كثيرا مع ارتفاع درجة الحرارة. فعند 1000°C تنخفض إلى 95.3 % أي

بنسبة 0.07 % فقط خلال ارتفاع درجة الحرارة بمقدار  $100^{\circ}\text{C}$ . وهو نفس الشيء بنسبة للعينات بوجود إضافة، فمثلا بالنسبة للعينات المضاف إليها 1 % من كربونات الصوديوم فإن نسبة التلييد تصل إلى أقصى قيمة لها 97.1 % وتحافظ على هذه القيمة حتى الدرجة  $950^{\circ}\text{C}$ . أي هناك استقرار في نسبة التلييد رغم رفع درجة الحرارة بمقدار  $100^{\circ}\text{C}$ ، ثم تعود للانخفاض ولكن بشكل طفيف عند الدرجة  $1000^{\circ}\text{C}$  حيث تصل إلى 96.4 % أي بانخفاض يقدر بحوالي 0.07 %.

إن ما يمكن قوله حول هذا المجال هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها، حيث بلغت 96 % بالنسبة للعينات بدون إضافات عند الدرجة  $900^{\circ}\text{C}$  بينما وصلت إلى أكثر من 97 % بالنسبة للعينات بوجود إضافات ضئيلة (1 %) عند الدرجة  $850^{\circ}\text{C}$ . إن بقاء نسبة التلييد مستقرة خلال هذا المجال قد يعود إلى وصول عملية التلييد إلى مرحلتها النهائية و ذلك بتشكيل الفراغات المغلقة و التي يصعب التخلص منها و عليه لم يكن لرفع درجة الحرارة القدرة على تخفيض نسبة الفراغات أكثر فأكثر. نستخلص أن هذا المجال جد ملائم لتلييد مركب الأنورثيت خاصة بوجود نسب ضئيلة من كربونات الصوديوم.

#### • المجال $1000^{\circ}\text{C}-1100^{\circ}\text{C}$

ما يميز هذا المجال هو عودة انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة، وهذا بالنسبة لجميع العينات سواء كانت بوجود إضافة أو بدونها. بالنسبة للعينات بدون إضافة تنخفض نسبة التلييد من 95.3 % عند الدرجة  $1000^{\circ}\text{C}$  إلى 65.5 % أي بمقدار 30 % خلال ارتفاع درجة الحرارة بمقدار  $100^{\circ}\text{C}$  و هو تقريبا نفس الشيء بالنسبة للعينات بوجود إضافة. فعلى سبيل المثال العينة 1 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تنخفض من 96.4 % عند  $1000^{\circ}\text{C}$  إلى 86.2 % عند الدرجة  $1100^{\circ}\text{C}$  أي بمقدار 10 % عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار  $100^{\circ}\text{C}$ .

ما يمكن نلاحظه أيضا هو اختلاف مقدار انخفاض نسبة التلييد ما بين العينات المضاف لها  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  والعينات بدون إضافة، حيث تنخفض نسبة التلييد بحوالي 10 % بالنسبة للعينة 1 % وزنا من كربونات الصوديوم و 30 % بالنسبة للعينات بدون إضافة.

إن انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة حرارة التلييد في هذا المجال قد يعود إلى خروج بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستعملة بسب ارتفاع درجة الحرارة والتي تترك ورائها فراغات كبيرة (نسبيا) و التي يصعب ملؤها عند هذه المرحلة المتأخرة من التلييد. وهو الشيء الذي يؤدي إلى ارتفاع نسبة الفراغات على حساب نسبة التلييد وبالتالي انخفاض هذه الأخيرة. أما بخصوص الفرق في الانخفاض ما بين العينات المضاف إليها  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و بدون إضافة فقد يعود إلى الدور الكبير للإضافة في تشكيل الطور السائل وبالتالي ملئ الفراغات المتبقية مما يؤدي إلى تكثيف أحسن للمادة بالمقارنة مع العينات

بدون إضافة، لكن برغم من ذلك تبقى الإضافات غير كافية للحفاظ على نسبة التلييد مرتفعة عند درجات حرارة هذا المجال.

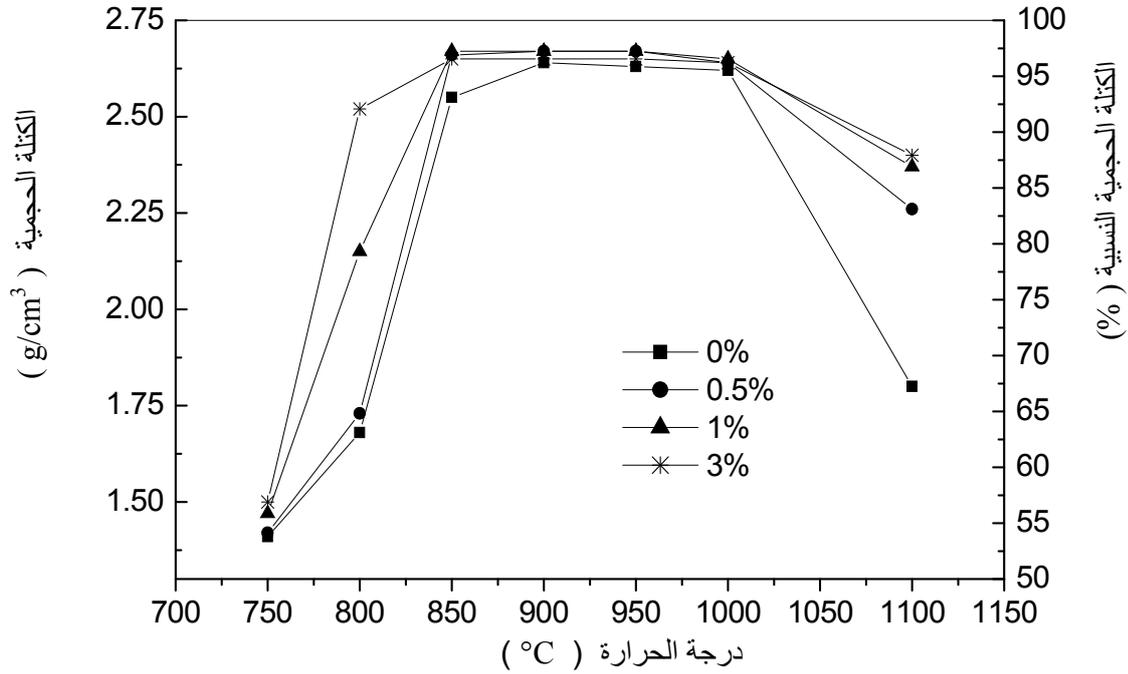
إن ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الأنورثيت هو إمكانية تلييد مركب الأنورثيت عند درجات حرارة منخفضة ( أقل من  $900^{\circ}\text{C}$  ) بنسبة تلييد تفوق 97 % و ذلك بإضافة نسب ضئيلة من كربونات الصوديوم تتراوح بين 0.5 % و 1 % وزنا.

#### أ) 2. تأثير نسبة إضافة $\text{Na}_2\text{CO}_3$ في تلييد مركب الأنورثيت

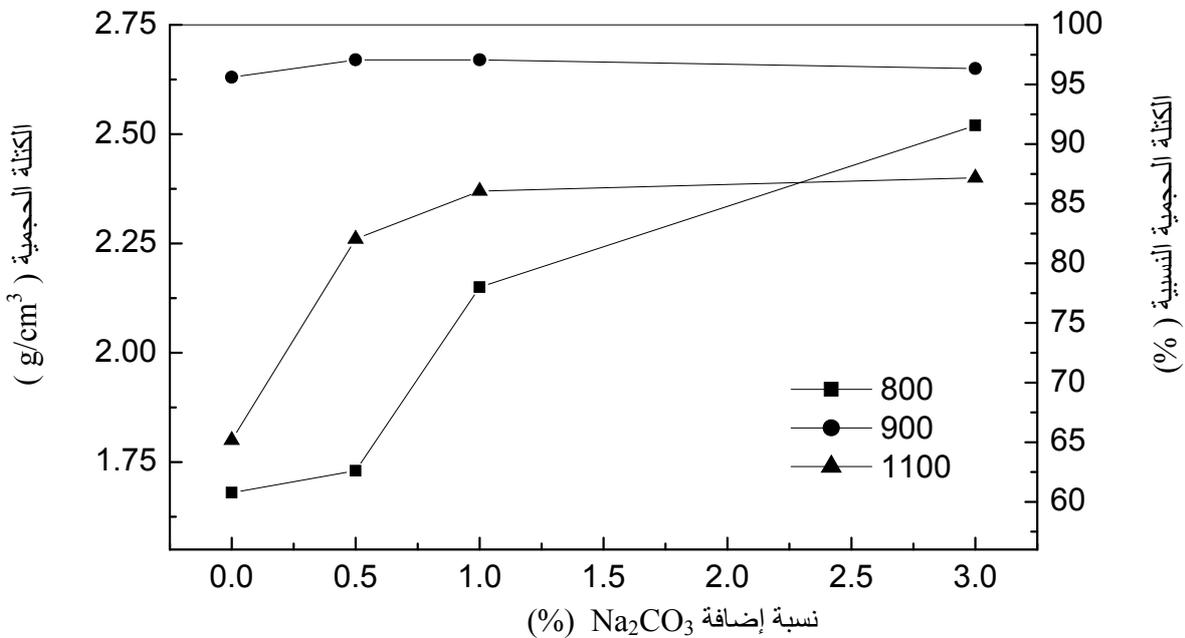
لقد لاحظنا من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة وجود هناك ثلاث مجالات متميزة، حيث ترتفع نسبة التلييد في بادئ الأمر بشكل سريع ثم تثبت خلال المجال الثاني لتعود و تنخفض من جديد خلال المجال الثالث، و هذا ما كان ينطبق على جميع العينات سواء كانت بوجود إضافة أو بدونها، لكن وجود اختلاف واضح في ارتفاع أو انخفاض نسبة التلييد بالنسبة لمختلف نسب الإضافات جعلنا نقوم بدراسة تأثير نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  خلال المجالات الثلاث المختلفة من درجة الحرارة وذلك برسم منحنى تغير نسبة التلييد مع تغير نسبة إضافة كربونات الصوديوم عند درجات الحرارة  $800^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1100^{\circ}\text{C}$  الممثل من خلال الشكل IV-7.

#### • عند الدرجة $800^{\circ}\text{C}$

نلاحظ من خلال المنحنى الممثل لتغير نسبة التلييد بدلالة نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  للعينات الملبدة عند الدرجة  $800^{\circ}\text{C}$ ، أنه كلما زادت نسبة الإضافة كلما زادت معها نسبة التلييد أي هناك تناسب طردي بينهما. حيث ترتفع نسبة التلييد من 61.1 % بالنسبة للعينات بدون إضافة إلى 62.2 % بالنسبة للعينات ذات 0.5 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ثم ترتفع إلى 78.2 % عند إضافة 1 % وزنا لتصل بعدها إلى حوالي 91.2 % بالنسبة للعينات ذات 3 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . إذا لإضافة نسب ضئيلة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  دور كبير في رفع نسبة التلييد، حيث ارتفعت ما بين العينات بدون إضافة إلى العينات ذات 3 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  بنسبة 30 %، وهي نسبة معتبرة ، والتي تعود أساسا إلى الدور الكبير الذي تلعبه كربونات الصوديوم في تكوين الطور السائل والذي يساعد على انتشار الحبيبات وبالتالي التخفيض من نسبة الفراغات و هو ما يؤدي إلى ارتفاع نسبة التلييد.



الشكل IV- 6 يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة للعينات مضاف إليها نسب وزنية مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، مدة التليد ساعة.



الشكل IV- 7 يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وزنا لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة و لمدة ساعة.

### • عند الدرجة 900°C

إن أول ما نلاحظه عند هذه الدرجة هو أن نسبة التلييد لا تتغير كثيراً مع تغير إضافة كربونات الصوديوم على عكس ما لاحظناه عند درجات الحرارة المنخفضة (800°C). فمثلاً تنتقل نسبة التلييد من 96 % للعينات بدون إضافة إلى 97 % بالنسبة للعينات ذات النسب 0.5 % وزنا و 1 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  لتتخفف قليلاً بالنسبة لتركيز 3 % وزنا لتصل إلى حوالي 96.4 % أي أن نسبة التلييد لم تتغير خلال هذه الدرجة سوى بحوالي 1 % و ذلك سواء بالزيادة أو النقصان.

إن الدرجة 900°C ملائمة لتلييد مركب الأنورثيت كما بيناه خلال دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الأنورثيت وعليه فإنه لا يمكننا أن نلاحظ تأثيراً كبيراً في نسبة التلييد مع زيادة نسبة إضافة كربونات الصوديوم، و إنما المهم في كل هذا هو تحسن نسبة التلييد بحوالي 1 % عند إضافة نسب ضئيلة والتي يستحسن أن لا تتعدى 1 % وزنا. إن وصول نسبة التلييد إلى أعلى قيمة لها بالنسبة لإضافات 0.5 و 1 % قد يعود إلى تكون الطور السائل بنسبة مناسبة ساعدت على التلييد، بينما لم تصل نسبة التلييد عند الإضافة 3 % وزنا إلى ما وصلت إليه عند 0.5 % و 1 % وزنا بسبب الزيادة المفرطة في الطور السائل والذي قد يعيق تحسن عملية التلييد.

### • عند الدرجة 1100

رغم أن نسبة التلييد عند هذه الدرجة تنخفض بالمقارنة مع درجات الحرارة السابقة إلا أن هذا الانخفاض يختلف باختلاف نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . فمن خلال منحنى تغير نسبة التلييد مع تغير نسبة الإضافة عند الدرجة 1100°C، نلاحظ أن نسبة التلييد ترتفع بشكل سريع مع زيادة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، أي هناك تناسب طردي بينهما. حيث تنتقل نسبة التلييد من 65.5 % بالنسبة للعينات بدون إضافة لتصل إلى حوالي 87 % أي ارتفعت بنسبة 22 %. إذا هناك دور كبير لإضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في الحفاظ على نسبة التلييد، والذي أرجعناه إلى الدور الكبير الذي يلعبه تشكل الطور السائل بكمية أكبر في ملئ الفراغات التي نتوقع تشكلها بفعل انطلاق بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستعملة. وهو ما أدى إلى الحفاظ على نسبة التلييد أكثر فأكثر على عكس العينات بدون إضافة.

إن ما يمكن قوله حول تأثير إضافة كربونات الصوديوم في تلييد مركب الأنورثيت هو الدور الكبير لهذه الأخيرة في رفع نسبة التلييد خاصة عند درجات الحرارة المنخفضة، بالإضافة إلى تحسين نسبة التلييد بوصولها إلى أكثر من 97 % عند درجة حرارة منخفضة نسبياً (850°C)، و كذا الحفاظ على نسبة التلييد عند درجات الحرارة المرتفعة أين تبدأ نسبة التلييد في الانخفاض.

(ب). دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في تبلور مركب الأنورثيت

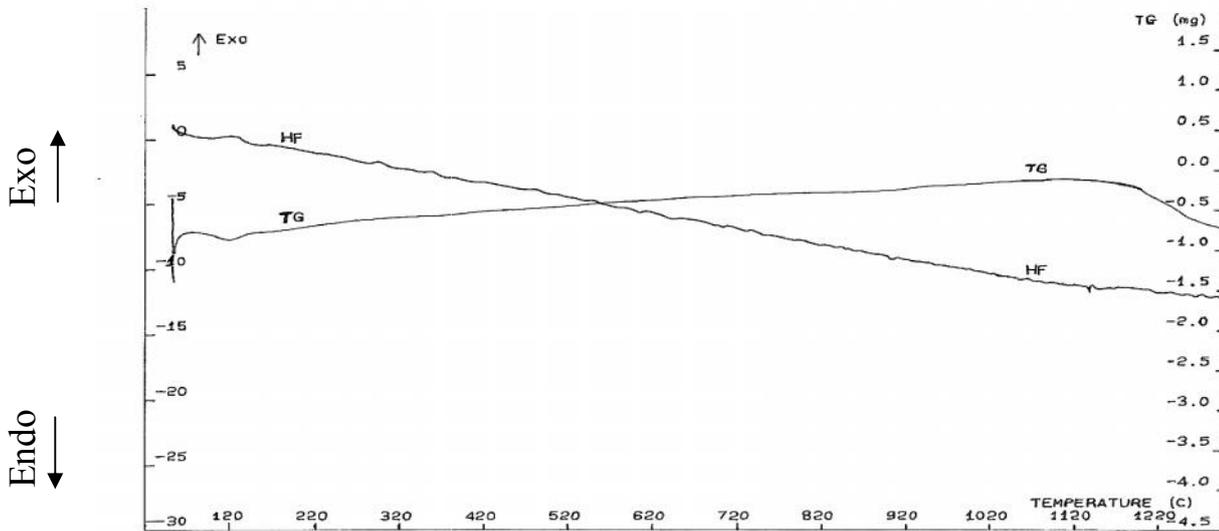
## (ب) 1. تأثير درجة الحرارة

لدراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الأنورثيت، قمنا بتعريض العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة و المضاف لها نسب وزنية مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  إلى انعراج أشعة X باستعمال شعاع وحيد اللون لمنبع النحاس ذو طول الموجة ( $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.5405$ )، و قد كانت النتائج المتمثلة في أطياف الانعراج التابعة لمختلف درجات الحرارة و المبينة في الأشكال IV-9-12 التي توضح مقارنة ما بين أطياف الانعراج التابعة لمختلف درجات الحرارة بالنسبة للتركيز 0 % و 0.5 % و 1 % و 3 % من مركب كربونات الصوديوم.

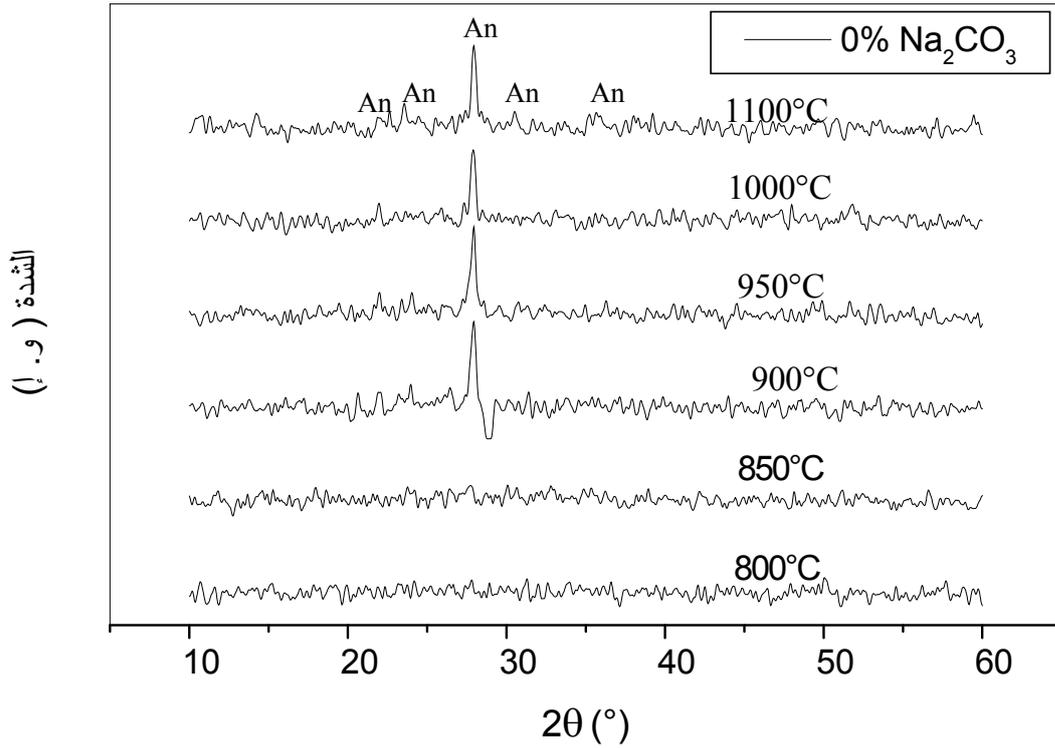
نلاحظ من خلال أطياف الانعراج التابعة للعينات المعالجة عند الدرجة  $800^\circ\text{C}$  و ذات التركيزات المختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  أن الأطياف لا يبدو عليها أي خطوط انعراج، أي أن العينات عند هذه الدرجة و بالنسبة لجميع التركيزات هي في حالة طور لا بلوري وهذا رغم أن نسبة التليد كانت مقبولة بالنسبة للتركيزين 1 % و 3 % وزنا من كربونات الصوديوم والتي وصلت إلى 87 % و 91 % على الترتيب مما يبين أن عملية التكتيف تسبق عملية التبلور. بينما عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$  نلاحظ أن الطيفين التابعين للعينات ذات التركيزات 0 % و 1 % بقيا بدون خطوط انعراج ( طور لا بلوري )، في حين سجلنا بداية ظهور للخط الأول لمركب الأنورثيت ثلاثي الميل عند زاوية الانعراج  $28^\circ$  بالنسبة للعينات ذات التركيزات 1 % و 3 %. لكن عند الدرجة  $900^\circ\text{C}$  نلاحظ ظهور الخط الأول لانعراج أشعة السينية التابع لمركب الأنورثيت بالنسبة لكل الأطياف ذات التركيزات المختلفة، مما يدل على أن الدرجة  $900^\circ\text{C}$  كافية لبداية تبلور مركب الأنورثيت، وهذا بالنسبة لكل العينات سواء بوجود إضافة أو بدونها. وهو ما بينه بودشيشة (الشكل II-10 من الفصل الثاني) حيث بين بداية التبلور عند الدرجة  $900^\circ\text{C}$ ، بينما لم تبدأ عملية التبلور بالنسبة لكوبياشي سوى عند الدرجة  $1000^\circ\text{C}$  ( الشكل II-03 من الفصل الثاني ).

إن هذا الاختلاف في بداية التبلور ما بين العينات 0 % و 0.5 % و العينات 1 % و 3 % قد يعود إلى عملية التكتيف التي تسبق عملية التبلور، لأن العينات 0 % و 0.5 % يتأخر تكتيفهما الأولي (  $850^\circ\text{C}$  ) بالمقارنة العينات 1 % و 3 % (  $800^\circ\text{C}$  ) وهذا يبدو واضحا من خلال الاختلاف في نسبة التليد عند الدرجة  $800^\circ\text{C}$ . يمكن القول أن عملية التبلور تلي عملية التكتيف بعد حوالي  $50^\circ\text{C}$  تقريبا. أما ما نلاحظه بالنسبة لبقية الأطياف التابعة لدرجات الحرارة  $950^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  و  $1100^\circ\text{C}$  فيتمثل في مواصلة تبلور مركب الأنورثيت بظهور خطوط الانعراج على جميع أطياف الانعراج التابعة للعينات باختلاف تركيزها ( 0 % و 0.5 % و 1 % و 3 % ). نشير في الأخير إلى عدم ظهور خطوط انعراج تابعة لمركبات أخرى

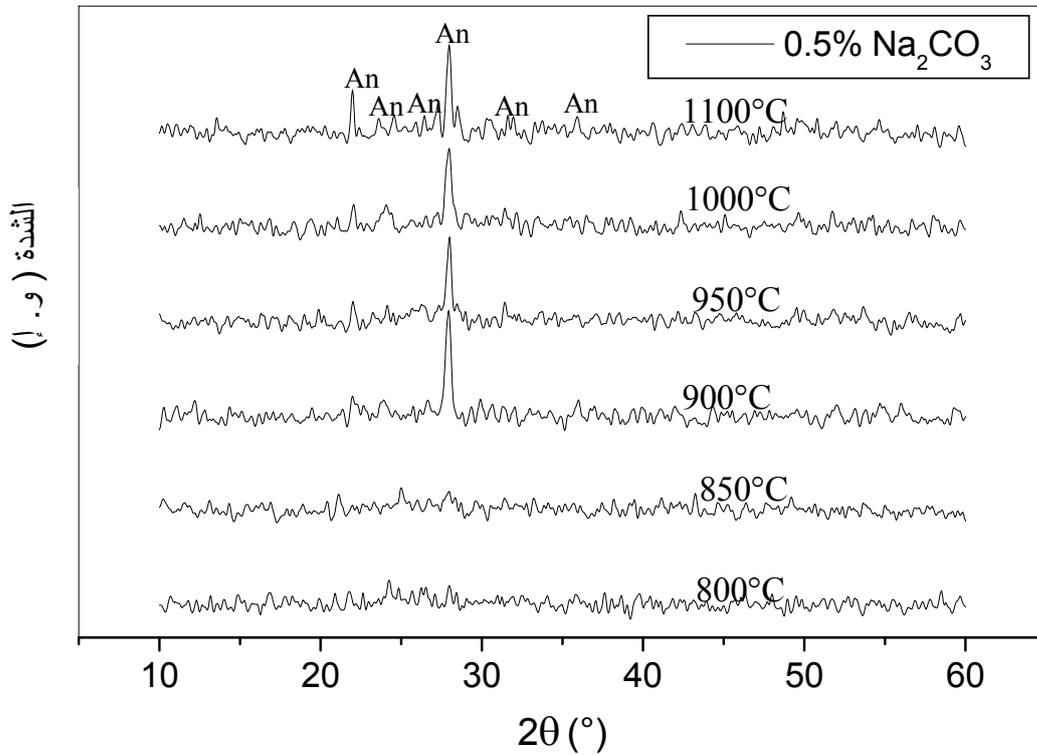
و قد يعود هذا إلى التناسب الجيد ما بين المركبات الثلاثة ( $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ) الداخلة في تشكيل مركب الأنورثيت والمتواجدة في المواد الأولية المستعملة ( 20 %  $\text{CaO}$  ). إن ما يؤكد مثل هذا الكلام هو الشكل 15-VI الممثل لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي ( ATD ) للمسحوق بدون إضافات، والذي لم يظهر عليه سوى خط واحد ناشر للحرارة عند الدرجة  $957^\circ\text{C}$  والذي يدل على تشكل مركب الأنورثيت، و هو نفس الشيء الذي تحصل عليه كوبياشي بظهور ثلاثة خطوط ناشرة للحرارة، أرجع إحداها إلى تشكل مركب الأنورثيت عند الدرجة  $975^\circ\text{C}$  ( الشكل II-06 من الفصل الثاني ). لمعرفة مدى استقرار الطور البلوري لمركب الأنورثيت ذي النظام ثلاثي الميل قمنا بتعريض مسحوق معالج عند الدرجة  $1000^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين ( الأنورثيت ) للتحليل الحراري التفاضلي و كانت النتيجة الموضحة في الشكل 8-VI حيث لم نسجل أي تحول طوري يذكر، حيث كان المنحنى خاليا من أي خطوط سواء كانت ماصة أو ناشرة للحرارة وهذا حتى الدرجة  $1220^\circ\text{C}$  مما يدل على استقرار هذا المركب على الأقل حتى هذه الدرجة، وهي خاصية مهمة تؤخذ بعين الاعتبار خلال التطبيقات العملية.



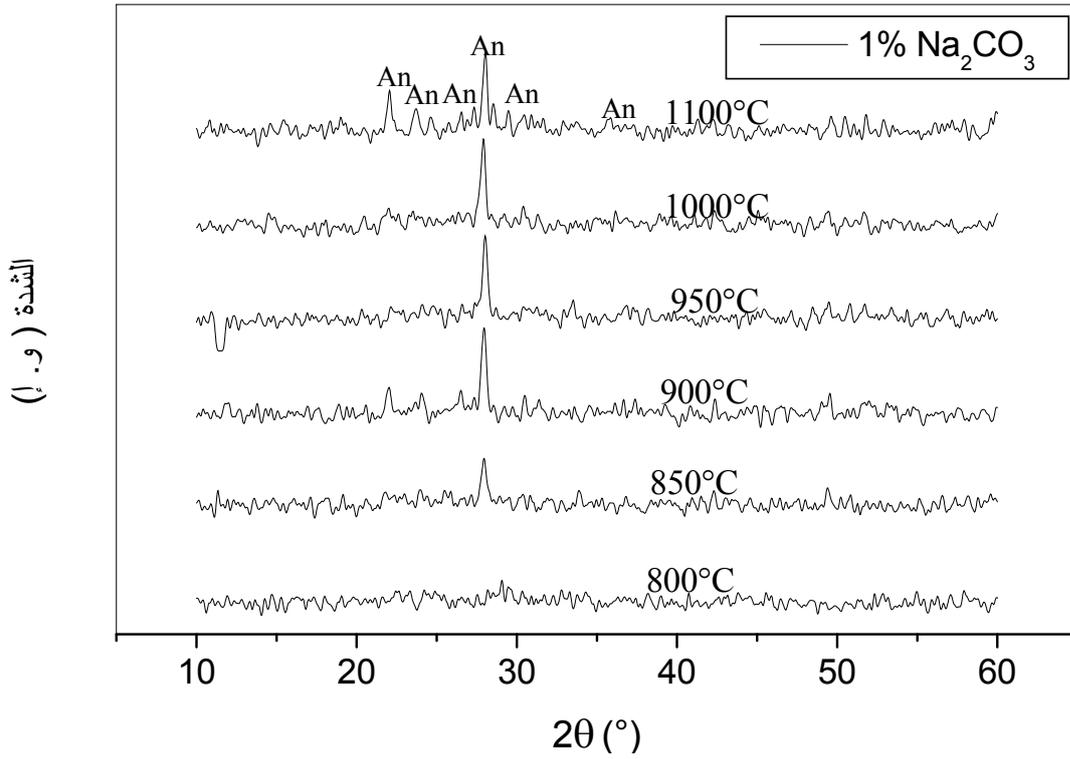
الشكل IV- 8- يمثل منحنى التحليل الحراري التفاضلي و الضياع في الكتلة (ATD-TG) لمسحوق الأنورثيت معالج عند درجة الحرارة  $1000^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين.



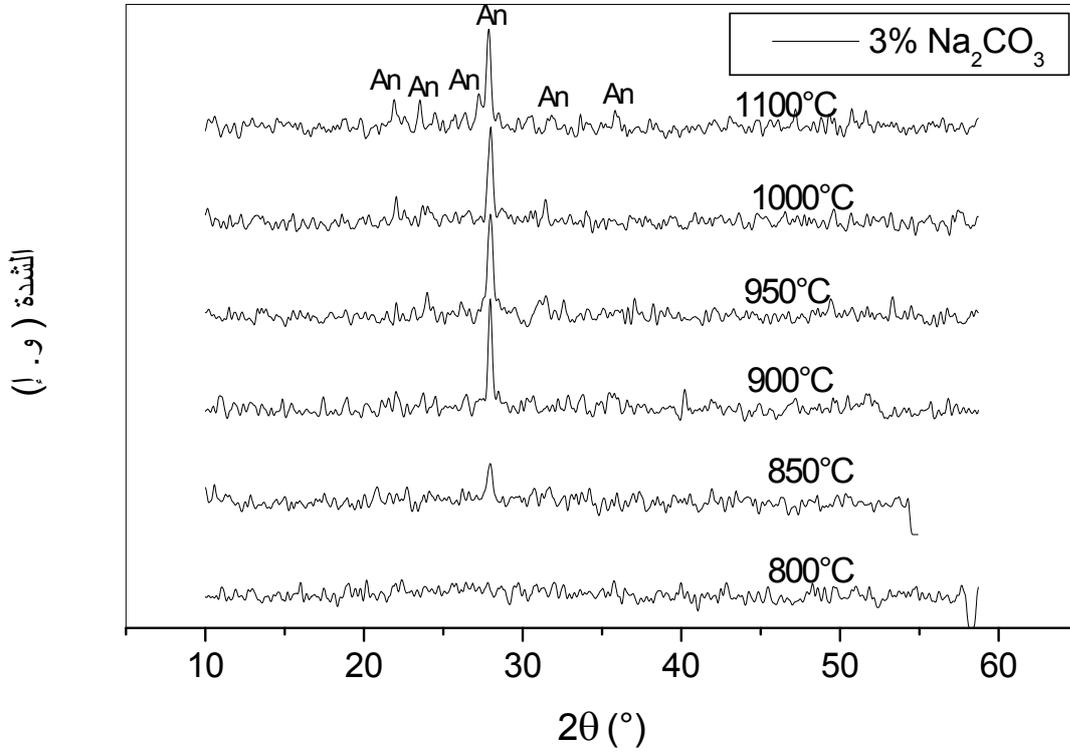
الشكل IV-9 مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{k\alpha Cu}$ ) للعينات بدون إضافة معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.



الشكل IV-10 مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{k\alpha Cu}$ ) للعينات ذات 0.5% وزنا من  $Na_2CO_3$  معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.



الشكل IV- 11 مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{k\alpha Cu}$ ) للعينات ذات 1 % وزنا من  $Na_2CO_3$  معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.



الشكل IV- 12 مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{k\alpha Cu}$ ) للعينات ذات 3 % وزنا من  $Na_2CO_3$  معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.

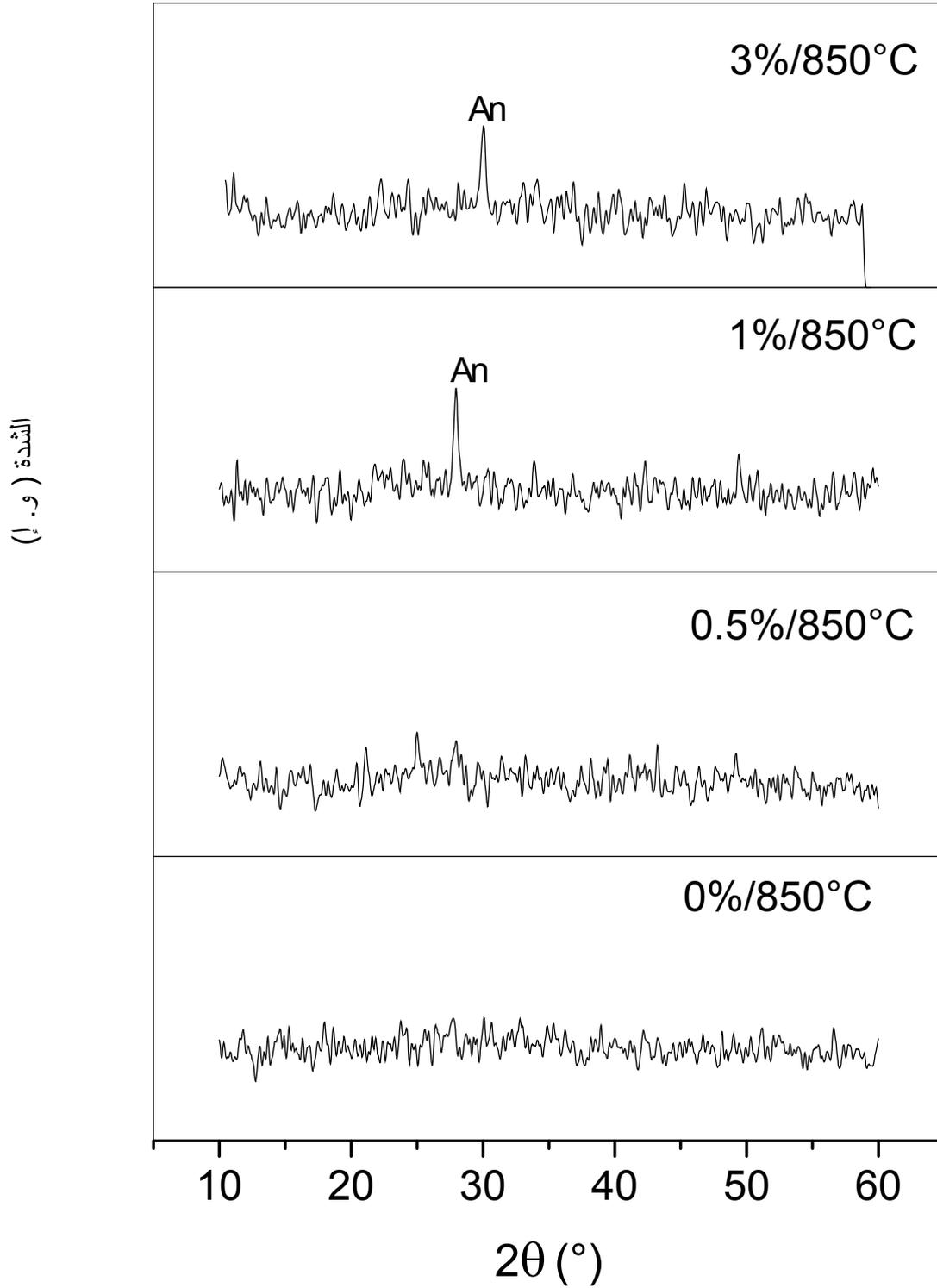
**ب.2. داسة تأثير إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في تبلور مركب الأنورثيت**

من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الأنورثيت، أتضح لنا أن لتركيز إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  دور كبير في تنشيط عملية التبلور، و لتوضيح هذا التأثير جيداً ارتأينا إجراء مقارنة بين أطيف الانعراج للعينات ذات النسب المختلفة و المعالج عند نفس درجات الحرارة ( $1100^\circ\text{C}$ ،  $950^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$ ) و قد كانت النتائج الموضحة في الأشكال IV-13-14-15.

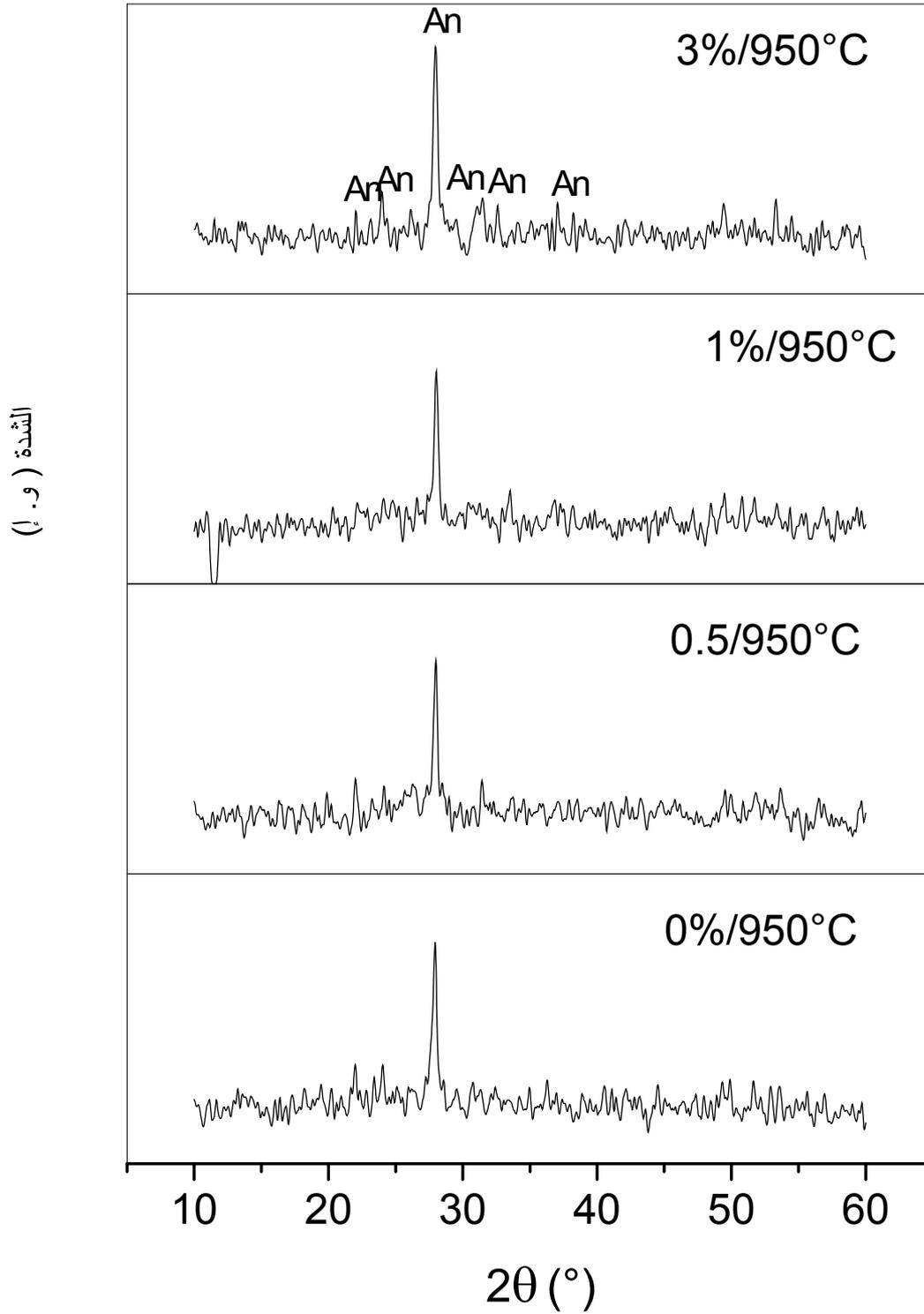
إن أكبر تأثير لنسبة إضافة كربونات الصوديوم في تبلور مركب الأنورثيت يتضح من خلال المقارنة بين أطيف الانعراج للعينات ذات النسب المختلفة و المعالجة عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$  ( الشكل- 12 )، أين نلاحظ بداية ظهور ( بروز ) الخط الأول لمركب الأنورثيت ثلاثي الميل عند زاوية الانعراج  $28^\circ$  بالنسبة للعينات ذات التركيز 1 % و 3 % من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . في حين لم يظهر أي خط على أطيف الانعراج التابعة للعينات ذات التركيز 0 % و 0.5 % ( طور لا بلوري )، ما يبين الدور الكبير لنسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في تنشيط التبلور.

إن بداية تبلور مركب الأنورثيت بالنسبة للعينات 1 % و 3 % قبل العينات 0 % و 0.5 % يعد أمراً طبيعياً إذا ما علمنا أن كثافة التلييد بالنسبة للعينات 1 % و 3 % أكبر بكثير مما تحصلنا عليه بالنسبة للعينات 0 % و 0.5 % عند الدرجة  $800^\circ\text{C}$ .

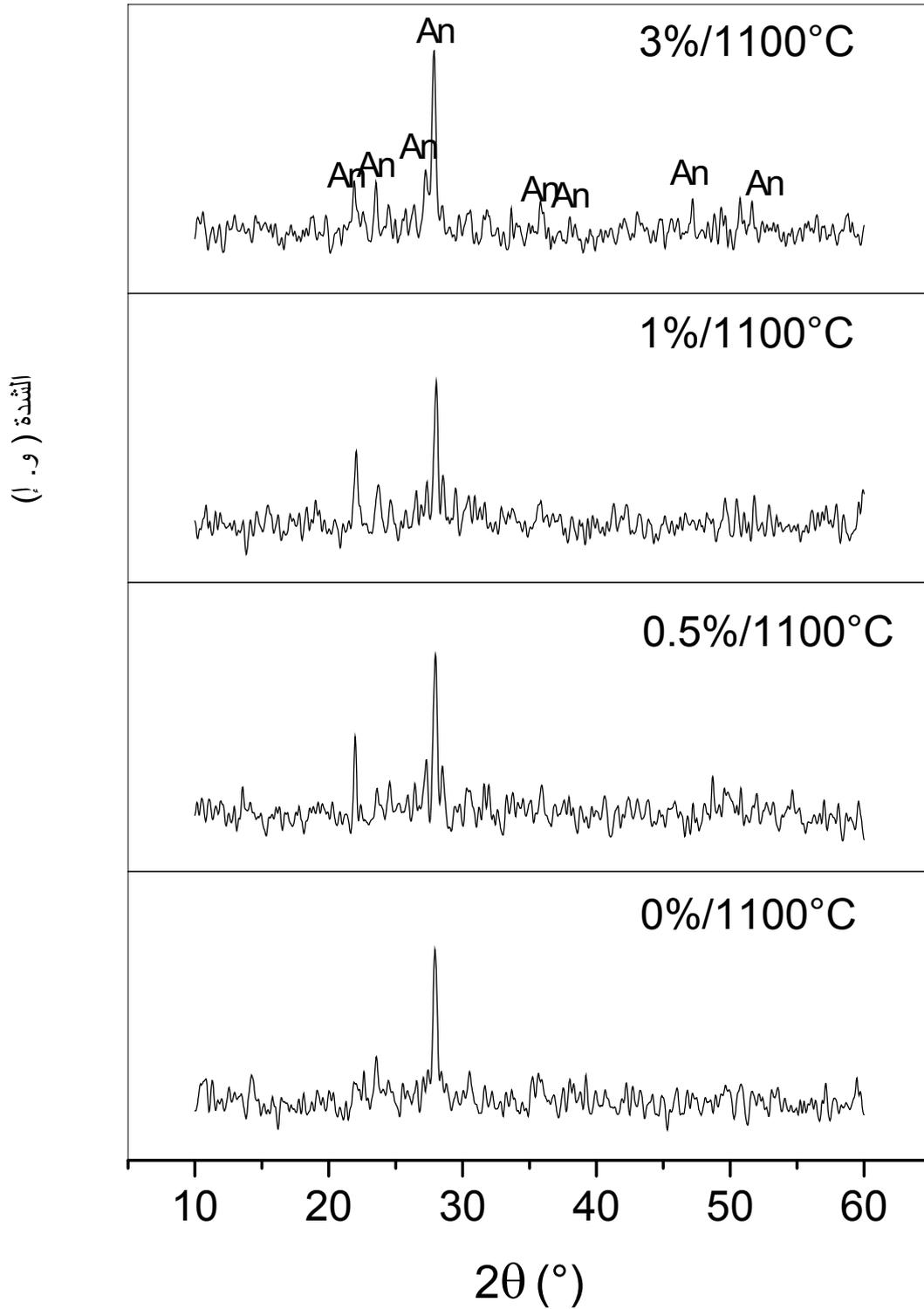
أما ما نلاحظه من خلال المقارنة بين أطيف العينات مختلفة التراكيز و المعالجة عند الدرجة 950 و  $1000^\circ\text{C}$  (الأشكال IV-13-14-15) أن خط الانعراج الأول لمركب الأنورثيت ( $28=20^\circ$ ) يكون أكثر شدة كلما زادت نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، و هو الشيء الذي يؤكد دور مركب  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في تحسين عملية التبلور و تنشيطها. إن تحسن تبلور مركب الأنورثيت مع زيادة نسبة إضافة مركب  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  قد يعود إلى تشكل الطور السائل و يساعد على انتشار الذرات و بالتالي تسهيل عملية التبلور بالإضافة إلى مساهمة ذرات الصوديوم ( Na ) في تعويض مراكز Ca الشاغرة [32] وبالتالي ملأ الفجوات أكثر فأكثر مما يؤدي إلى تبلور مبكر.



الشكل IV – 13 مقارنة ما بين أطياف الانعراج ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  معالجة عند  $850^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.



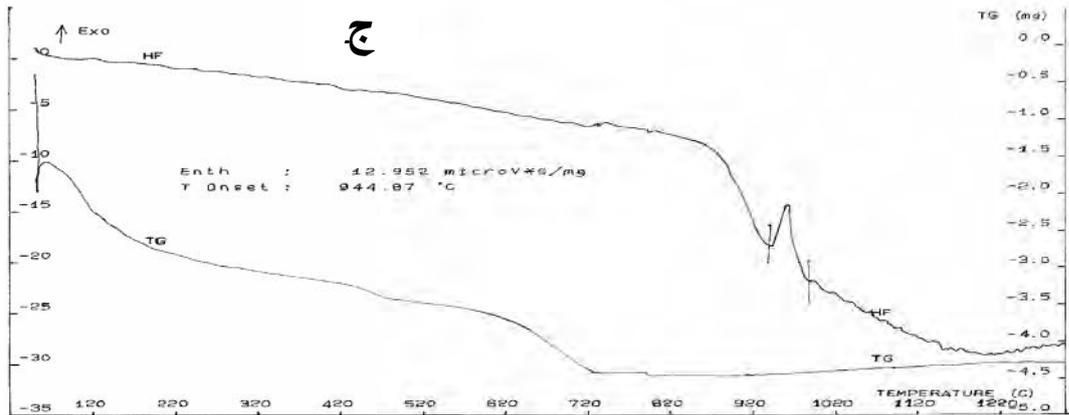
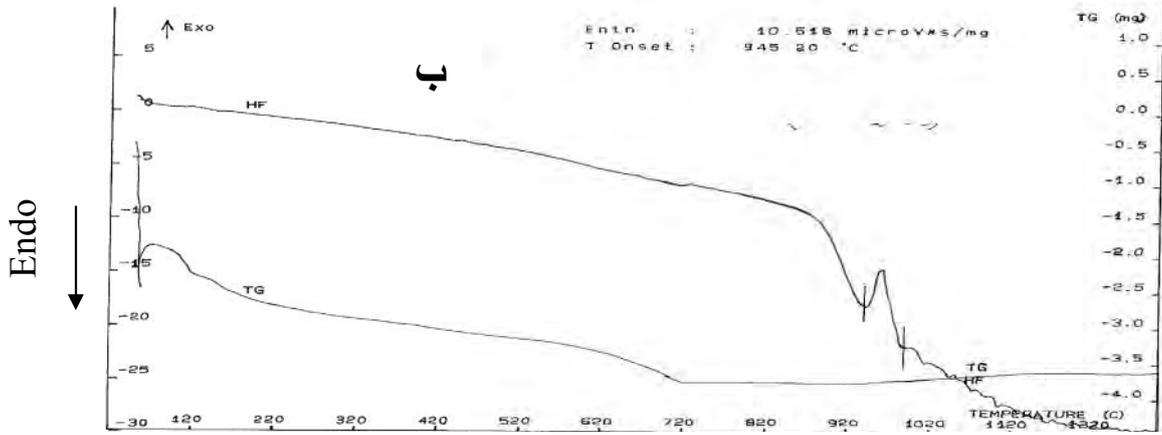
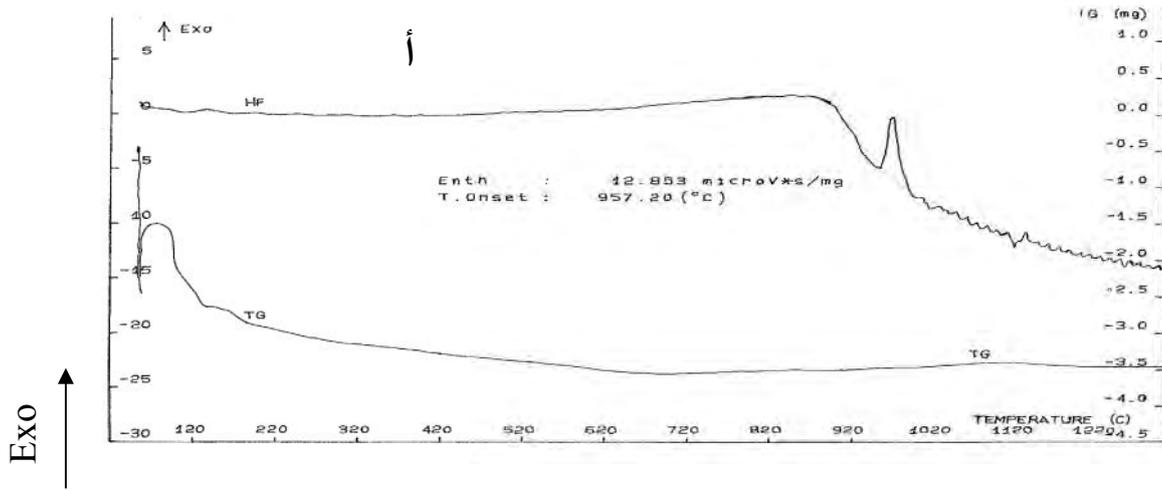
الشكل IV-14 مقارنة ما بين أطياف الانعراج ( $\lambda_{k\alpha Cu}$ ) للعينات ذات نسب مختلفة من  $Na_2CO_3$  معالجة عند 950°C لمدة ساعة.



الشكل IV – 15 مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  معالجة عند 1100°C لمدة ساعة.

بهدف التأكد من الدور الكبير لنسبة الإضافات في تنشيط وتخفيض درجة بداية التبلور، قمنا بإجراء التحليل الحراري التفاضلي لمساحيق ذات النسب المختلفة ( 0% و 1% و 3% ) من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و كانت المنحنيات الموضحة في الشكل IV-16. حيث تبين ظهور خط ناشر للحرارة عند الدرجة  $957^\circ\text{C}$  بالنسبة للمسحوق بدون إضافة (0%) بينما ظهر هذا الخط عند الدرجة  $945^\circ\text{C}$  بالنسبة للمسحوق ذي 1% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و عند الدرجة  $944^\circ\text{C}$  بالنسبة للمسحوق ذو 3% من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، أي بتخفيض في درجة بداية التبلور تقدر حوالي  $12^\circ\text{C}$  بالنسبة لمسحوقين 1% و 3% وزنا بالمقارنة مع المسحوق بدون إضافة.

إن ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة نسب ضئيلة من مركب  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في تبلور مركب الأنورثيت هو ارتباط عملية التبلور بعملية التكتيف. فالعينات التي كان لها تكتيف أفضل عند درجة الحرارة  $800^\circ\text{C}$  فإن عملية التبلور بالنسبة لها تبدأ مباشرة بعد  $50^\circ\text{C}$ ، أي عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$  في حين تتأخر بالنسبة للعينات ذات التكتيف الأقل حتى الدرجة  $900^\circ\text{C}$  بسبب تأخر التكتيف حتى الدرجة  $850^\circ\text{C}$  وعليه يمكن القول أن عملية التبلور تلي عملية التكتيف الأولي بعد حوالي  $50^\circ\text{C}$ . وبصفة عامة يمكن القول بأنه يمكن بلورة مركب الأنورثيت عند درجة حرارة أقل من  $900^\circ\text{C}$  بوجود إضافة من مركب كربونات الصوديوم في جوار 1%، بينما تتأخر هذه الأخير بدون إضافات حتى الدرجة  $900^\circ\text{C}$ .



الشكل IV - 16 يمثل منحنى التحليل الحراري التفاضلي والضياع في الكتلة (ATD-TG) لمسحوق

الطريقة 3 (أ) المضاف له: (أ) -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0 % ، (ب) -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 % ، (ج) -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3 %

## 2-IV دراسة بعض خصائص مركب الأنورثيت المحضر

بعد ما تمكنا من تحضير مركب الأنورثيت بنسبة تلييد جيدة ( نسبة فراغات تقدر بحوالي 3 % ) الآن نقف على بعض الخصائص المهمة لهذا المركب والتي تحدد بعض مجالات استعماله ومقارنتها مع بعض الأعمال في نفس السياق، سواء كانت حول نفس المركب أو مركبات ذات خصائص مشابهة ومن بين هذه الخصائص درسنا الخصائص الميكانيكية والعزلية.

### 1-2-IV الخصائص الميكانيكية

تتمثل دراستنا للخصائص الميكانيكية لمركب الأنورثيت في جانبين أساسيين، الأول يتعلق بمقاومة الشد، أما الثاني فيتعلق بالصلادة المجهرية لهذا المركب.

#### أ) مقاومة الشد ( $\sigma_t$ )

نشير في بادئ الأمر أن مقاومة الشد (  $\sigma_t$  ) تتعلق مع مقاومة الثني (  $\sigma_f$  )، كما ورد في بعض البحوث [65] وذلك وفق العلاقة التالية:

$$\sigma_f \cong 2.7\sigma_t$$

لدراسة مقاومة الشد قمنا باختبار العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة و ذات نسب مختلفة من مركب  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  بتطبيق قوة شد قطرية و من خلال العلاقة المذكورة في الفصل الثالث تم حساب مقاومة الشد، ولتقادي الأخطاء التجريبية استعملنا ثلاث عينات في نفس الشروط. والنتائج المحصل عليها تم تدوينها في الجدول 6-IV بينما منحنى تغير مقاومة الشد مع تغير درجة الحرارة للعينات ذات التراكيز المختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  موضح في الشكل 18-IV.

الجدول 6- IV نتائج دراسة تغير مقاومة الشد ( MPa ) بدلالة درجة الحرارة ( °C ) وتراكيز مختلفة من إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

1100	1000	950	900	850	800	
25 ±1	62 ±5	57 ±9	53 ±3	45 ±7	16 ±1	% 0
56 ±5	70 ±1	63 ±11	54 ±3	43 ±11	18 ±1	% 0.5
64 ±3	62 ±2	58 ±1	55 ±4	48 ±8	22 ±3	% 1
77 ±11	52 ±3	52 ±3	56 ±3	56 ±1	28 ±3	% 3

**أ.1 تأثير درجة الحرارة**

إن تغير مقاومة الشد مع تغير درجة الحرارة يميز بوجود ثلاث مجالات تشبه إلى حد كبير في تغيرها مجالات تغير نسبة التلييد.

**المجال 800-900°C**

ففي هذا المجال نلاحظ ارتفاعا سريعا في مقاومة الشد وهذا بالنسبة لجميع العينات ذات التراكيز المختلفة من  $Na_2CO_3$ ، فمثلا بالنسبة للعينات بدون إضافة ترتفع مقاومة الشد من 16 MPa إلى 44 MPa عند 850°C ثم بعدها إلى حوالي 53 MPa عند الدرجة 900°C، أما بالنسبة للعينات ذات التركيز 1 % من كربونات الصوديوم فترتفع مقاومة الشد من 18 MPa عند الدرجة 800°C إلى 43 MPa عند الدرجة 850°C لتصل إلى حوالي 54 MPa عند الدرجة 900°C. إذا هناك ارتفاع معتبر لمقاومة الشد مع ارتفاع درجة الحرارة و هو نفس السلوك الذي تنتهجه نسبة التلييد خلال هذا المجال. وعليه فإن مقاومة الشد تتعلق كثيرا بنسبة التلييد.

**المجال 900-1000°C**

نلاحظ على العموم خلال هذا المجال زيادة طفيفة في مقاومة الشد مع زيادة درجة الحرارة و لكن بطريقة مختلفة بالنسبة لعينات ذات التراكيز المختلفة من  $Na_2CO_3$ ، فعلى سبيل المثال سجلنا أكبر قيمة لمقاومة الشد في هذا المجال عند الدرجة 1000°C للعينات ذات التركيز 0.5 % أين وصلت مقاومة الشد إلى حوالي 70 MPa وكانت منخفضة بالنسبة للعينات ذات التركيز 3 % بالمقارنة مع بقية العينات ذات التراكيز 0 % و 0.5 % و 1 %. على العموم كانت مقاومة الشد مرتفعة نسبيا ( أكثر من 50 MPa بالنسبة لجميع التراكيز ) خلال هذا المجال، والذي قد يعود إلى التلييد الجيد للعينات المعالجة عند درجات هذا المجال.

**المجال 1000-1100°C**

ما نلاحظه في هذا المجال هو انخفاض مقاومة الشد بالنسبة للعينات ذات النسب 0 % و 0.5 % على ما كانت عليه خلال المجال السابق بينما ارتفعت شيئا ما بالنسبة للعينات ذات النسب 1 % و 3 %. إن انخفاض مقاومة الشد بالنسبة للعينات 0 % و 0.5 % قد يعود إلى عودة انخفاض نسبة التلييد في هذا المجال. بينما ارتفعت مقاومة الشد بالنسبة للعينات 1 % و 3 % خلال هذا المجال رغم أن نسبة التلييد تنخفض فلم نجد لذلك تفسيراً لحد الآن.

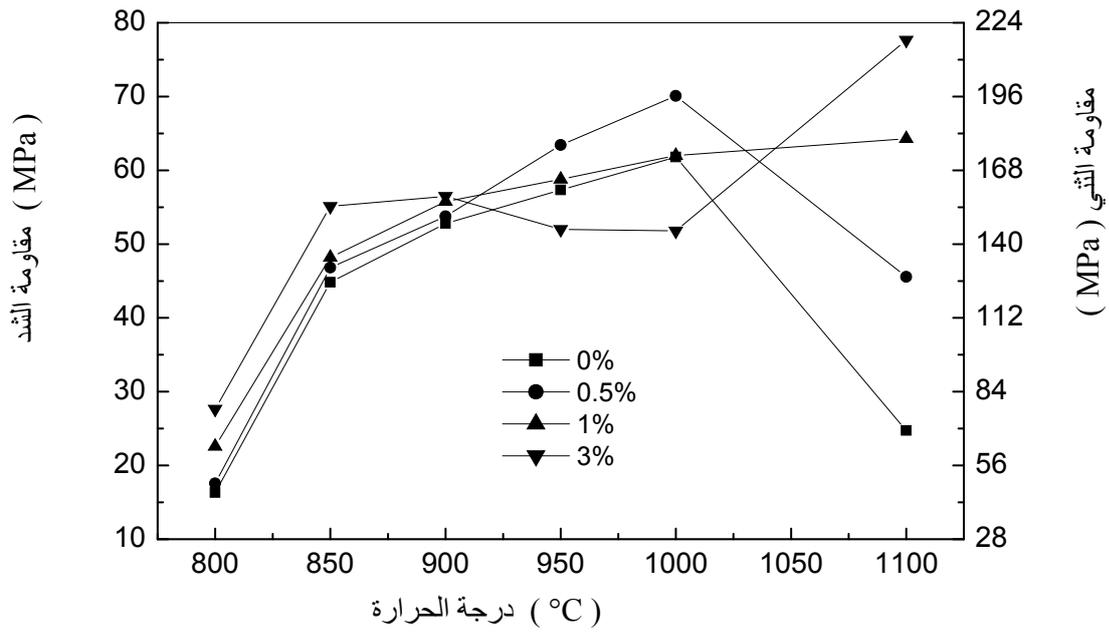
أ.2. دراسة تأثير إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

لإبراز تأثير إضافة مركب  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في مقاومة الشد أكثر قمنا برسم منحنى تغير مقاومة الشد بدلالة تغير نسبة إضافة كربونات الصوديوم بالنسبة لمختلف درجات حرارة المعالجة، و كانت النتائج الموضحة في الشكل IV-19.

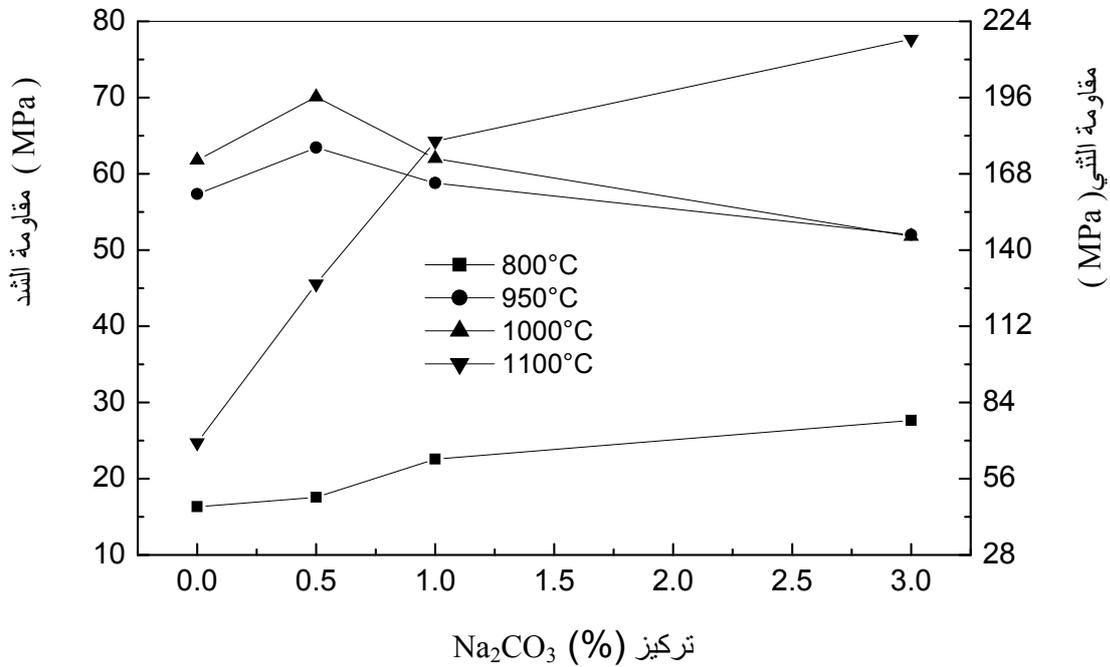
إن ما نلاحظه من خلال منحنى تغير مقاومة الشد بدلالة نسبة التليد للعينات الملبدة عند الدرجة  $800^\circ\text{C}$  هو ارتفاع مقاومة الشد مع زيادة الإضافة، ولكن ليس بالشكل الذي ترتفع به نسبة التليد مع زيادة الإضافة. حيث لم ترتفع مقاومة الشد سوى بحوالي 10 MPa من 0 % إلى 3 % في حين ارتفعت نسبة التليد بحوالي 30 % و قد يعود ذلك إلى أن المركب عند هذه الدرجة يكون أغلبيته في طور لا بلوري، و الذي غالبا ما يكون له خصائص ميكانيكية ضعيفة رغم تكثفه.

بينما عند الدرجتين  $950^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  فإن المنحنيين الممثلين لتغير مقاومة الشد بدلالة نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  يسلكان نفس السلوك و تكون مقاومة الشد أكبر من 55 MPa. ولقد سجلنا أن قيم مقاومة الشد عند الدرجة  $1000^\circ\text{C}$  أحسن منها عند الدرجة  $950^\circ\text{C}$  وهذا طوال تغير التركيز ( 0 % - 3 % )، فمثلا بالنسبة للتركيز 0.5 % تصل مقاومة الشد إلى أقصى قيمة لها وهذا بالنسبة لكل العينات الملبدة عند الدرجتين  $950^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$ ، أين تصل إلى حوالي 62 MPa و 70 MPa على التوالي، لتتخفض مع زيادة نسبة إضافة كربونات الصوديوم لتصل إلى 55 MPa عند الإضافة 3 % وزنا بالنسبة لنفس الدرجتين. و ربما يعود هذا إلى الزيادة المفرطة في الطور السائل و الذي أثر سلبا في مقاومة الشد.

أما، ما نلاحظه من خلال منحنى تغير مقاومة الشد بدلالة تغير نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  للعينات المعالجة عند  $1100^\circ\text{C}$  هو الارتفاع السريع و الكبير لمقاومة الشد مع زيادة تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، حيث ترتفع مقاومة الشد من 24 MPa بالنسبة للعينات بدون إضافة لتصل إلى حوالي 46 MPa بالنسبة للعينات ذات 0.5 % ثم إلى 64 MPa بالنسبة للعينات ذات 1 % لتصل إلى حوالي 78 MPa بالنسبة إلى 3 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . إن ارتفاع مقاومة الشد مع ارتفاع تركيز إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  موافق إلى زيادة نسبة التليد مع زيادة تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  عند هذه الدرجة، و لكن أن تأخذ مقاومة الشد بالنسبة للعينات 1 % و 3 % قيمة أعلى عند الدرجة  $1100^\circ\text{C}$  مما تأخذه عند الدرجتين 950 و  $1000^\circ\text{C}$  حيث تكون نسبة التليد أحسن هو الذي لم نجد له تفسيراً لحد الآن.



الشكل 18-IV تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  والملبدة لمدة ساعة.



الشكل 19-IV تغير مقاومة الشد بدلالة تركيز إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة، لمدة ساعة.

أخيراً، ما يمكن استخلاصه من خلال دراستنا لتأثير كلا من درجة الحرارة و تركيز إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في مقاومة الشد، أن هذه الأخيرة تتعلق بشكل كبير بتغير كثافة التلييد مع بعض الإستثناءات البسيطة بالنسبة للعينات ذات التركيز 3%. و بمقارنة نتائج مقاومة الشد ( بعد التحويل باستعمال العلاقة التي تربط مقاومة الشد بمقاومة الشد والتي تم الإشارة لها سالفاً). المحصل عليها والتي تحصل عليها كوبياشي الشكل II-17 من الفصل الثاني [60] نلاحظ تقارباً كبيراً بينهما، حيث تحصل كوبياشي على مقاومة شدي في جوار 200 MPa بالنسبة للعينات ذات تركيز 20% وزناً من CaO و هو تقريبا نفس ما حصلنا عليه، حيث بلغت مقاومة الشد حوالي 174 MPa بالنسبة للعينات بدون إضافات و 196 MPa بالنسبة للعينات ذات 0.5% من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و هو ما يبين دور إضافة نسب ضئيلة من كربونات الصوديوم في تحسين مقاومة الشد لمركب الأنورثيت.

### ب) دراسة الصلادة المجهرية

لقد قمنا بدراسة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند درجات حرارة مختلفة و ذات التراكيز المختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0%، 0.5%، 1%، 3%) و هذا باستعمال اختبار فيكارس وبتطبيق كتلة 4000 g وكانت النتائج المبينة في الجدول IV-7، بينما يمثل الشكلان IV-20-21 منحنى تغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة الحرارة و تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  علي التوالي.

الجدول IV-7 نتائج دراسة تغير الصلادة المجهرية ( GPa ) بدلالة درجة الحرارة و تركيز إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

1100	1000	950	900	850	800	
4.9 ±0.1	6.4 ±0.2	6.5 ±0.1	6.2 ±0.3	5.1 ±0.4	1.5 ±0.3	% 0
5.0 ±0.2	6.6 ±0.1	6.8 ±0.2	6.7 ±0.2	6.3 ±0.2	2.3 ±0.3	% 0.5
5.1 ±0.1	6.5 ±0.1	7.0 ±0.4	6.9 ±0.4	6.6 ±0.7	2.7 ±0.1	% 1
5.5 ±0.3	6.7 ±0.2	6.9 ±0.3	7.1 ±0.5	6.5 ±0.2	6.0 ±0.3	% 3

### ب) 1. تأثير درجة الحرارة

نلاحظ من المنحنى الممثل لتغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة الحرارة ارتفاع الصلادة المجهرية بشكل سريع مع ارتفاع درجة الحرارة في المجال  $800^\circ\text{C}$  إلى  $900^\circ\text{C}$  و تصل إلى أقصى قيمة لها عند درجتى الحرارة  $900^\circ\text{C}$  و  $950^\circ\text{C}$  وهذا حسب تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  المضاف، فعلى سبيل المثال بالنسبة

للعيونة 0 % ترتفع الصلادة المجهرية من 1.5 GPa عند الدرجة 800°C إلى 5.1 GPa عند الدرجة 850°C لتصل إلى حوالي 6.2 GPa عند الدرجة 900°C و 6.5 GPa عند الدرجة 950°C. أما بالنسبة للعينات 1 % ترتفع الصلادة المجهرية من 2.3 GPa عند الدرجة 800°C إلى 6.3 GPa عند الدرجة 850°C لتصل إلى أقصى قيمة لها حوالي 7 GPa عند الدرجة 900°C.

بينما بعد الدرجة 900°C و 950°C فإن الصلادة المجهرية تعود و تنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة و لكن بشكل بطيء، إلى أن تصل إلى حوالي 4.8 GPa بالنسبة للعينات بدون إضافات عند الدرجة 1100°C و 5.1 GPa بالنسبة للعينات ذات 1 % من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

إذا، ما يمكن قوله حول تغير الصلادة المجهرية مع تغير درجة الحرارة هو أن الصلادة تمر بثلاث مراحل فترتفع إلى أعلى قيمة لها، ثم تثبت عند درجات الحرارة التي يكون فيها التليد جيدا لتعود و تنخفض من جديد، و بالتالي تتبع في سلوكها نفس سلوك تغير نسبة التليد بدلالة درجة الحرارة.

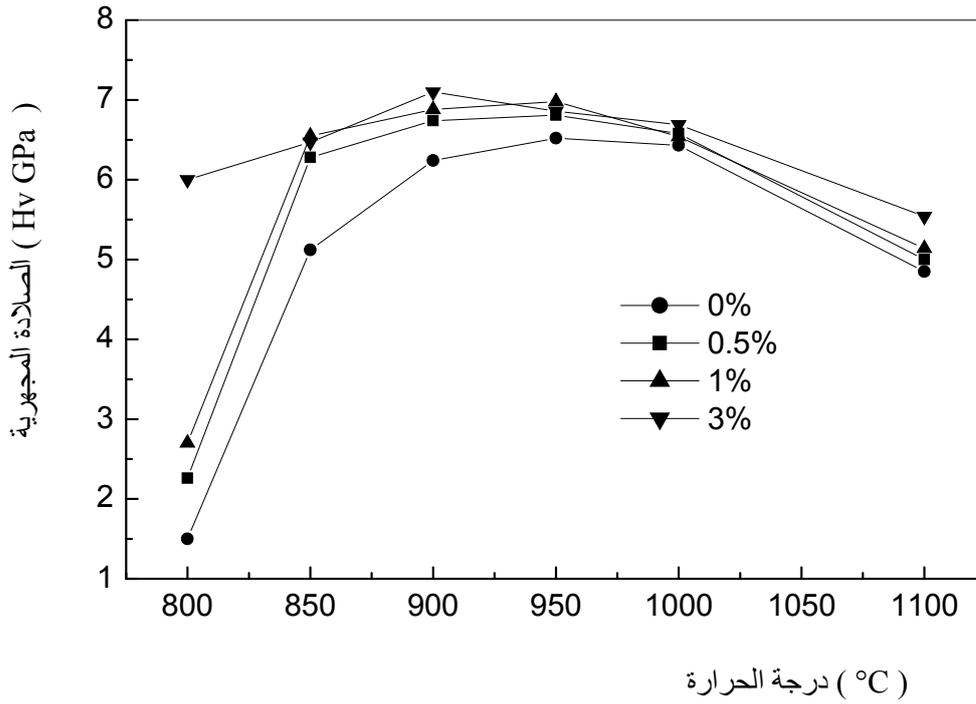
## (ب) 2. تأثير إضافة $\text{Na}_2\text{CO}_3$ في الصلادة المجهرية

لدراسة تأثير إضافة كربونات الصوديوم في الصلادة المجهرية قمنا برسم منحى تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وهذا بالنسبة لدرجات حرارة مختلفة (800°C، 900°C، 1100°C) و كان المنحى الموضح في الشكل IV-21.

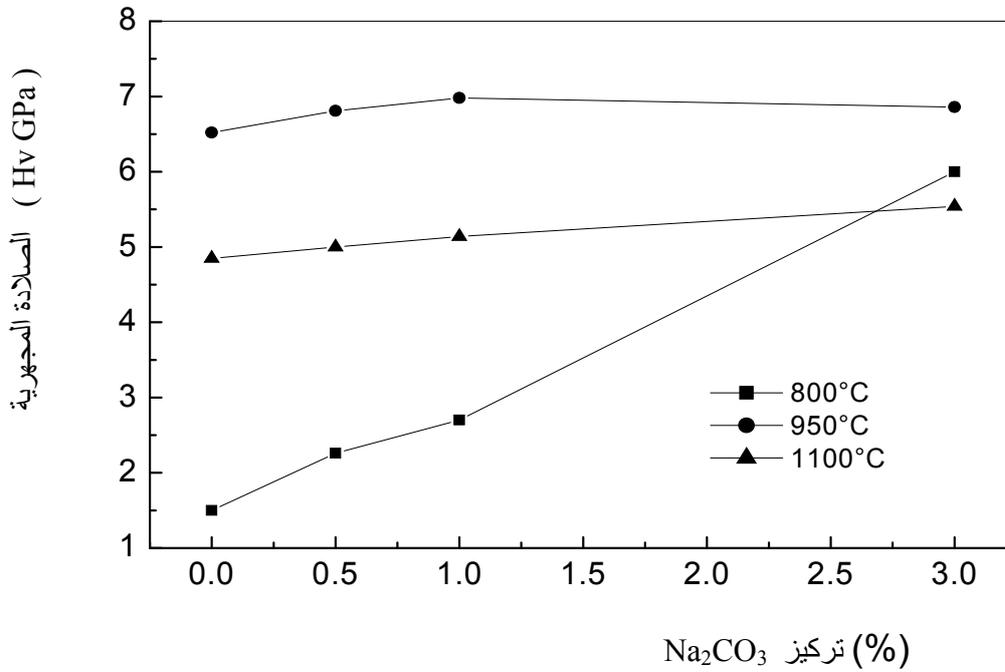
إن ما نلاحظه خلال هذا المنحى هو ارتفاع الصلادة المجهرية مع زيادة تركيز إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  بشكل سريع و معتبر عند درجات الحرارة المنخفضة (800°C)، حيث انتقلت (الصلادة المجهرية) من 1.5 GPa بالنسبة للعينات 1 % إلى حوالي 2.3 GPa بالنسبة للعينات ذات التركيز 0.5 % و لكن عند بقية الدرجات (950°C إلى 1100°C) فلم يكن هناك تأثير كبير للإضافات في الصلادة المجهرية.

من خلال دراستنا لتأثير كلا من درجة الحرارة و تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في الصلادة المجهرية لمركب الأنورثيت المحضر، نستخلص أن الصلادة المجهرية تتعلق بشكل كبير بنسبة التليد للعينات، فكلما كانت العينات ذات تليد جيد كلما تميزت بصلادة أكثر فأكثر. كما نسجل الدور الكبير لإضافة نسب ضئيلة من مركب  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في رفع الصلادة المجهرية لمركب الأنورثيت، فلقد ارتفعت من 6.5 GPa بدون إضافة إلى حوالي 7 GPa بوجود إضافة 1 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

إن النتائج المحصل عليها متوافقة إلى حد كبير مع الدراسة المرجعية التي تؤكد أن صلادة مركب الأنورثيت تتراوح ما بين 6 و 6.5 GPa [32]، لكن نسجل تحسناً في الصلادة المجهرية لمركب الأنورثيت بإضافة نسبة ضئيلة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  لتصل إلى حوالي 7 GPa.



الشكل 20-IV تغير الصلادة المجهريية بدلالة تغير درجة حرارة التلييد لعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و الملبدة لمدة ساعة.



الشكل 21-IV منحنى تغير الصلادة المجهريية بدلالة تغير تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.

## 2.2.IV دراسة الخصائص العزلية

لقد بينت المنشورات أن الخصائص العزلية للمواد الخزفية تعتمد بشكل كبير على البنية المجهرية و أبعاد حبيباتها والشوائب المتواجدة فيها ومدى تجانسها والفراغات المتضمنة لها، بالإضافة للعيوب الممكن تواجدها و هذا ما أكده سيزيكي و رفقائه [66] و لهذا يجب مراعاة طريقة و كيفية تحضير هذه المواد. و للوقوف على أهم الخصائص العزلية لمركب الأنورثيت المحضر والمتمثلة في ثابت العزل، حيث قمنا بدراسة تغيره بدلالة تغير درجة حرارة التلييد وإضافة نسب مختلفة من مركب كربونات الصوديوم.

## أ. ثابت العزل النسبي

## 1. تأثير درجة الحرارة

قمنا بقياس ثابت العزل النسبي للعينات الملبدة عند درجات حرارة مختلفة ومضاف إليها تركيز 1 % و 3 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  بتطبيق تردد 1 kHz، وقد كانت النتائج المدونة في الجدول IV-8، بينما منحنى تغير ثابت العزل النسبي بدلالة تغير درجة حرارة التلييد للعينات ممثل من خلال الشكل IV-22.

الجدول IV-8 تغير ثابت العزل النسبي (عند 1kHz) بدلالة تغير درجة حرارة التلييد.

درجة الحرارة (°C)	850	900	950	1000	1100
1 % $\text{Na}_2\text{CO}_3$	23.6	34.4	33.3	27.9	25.9
3 % $\text{Na}_2\text{CO}_3$	24.8	30.8	31.9	27.7	22.4

من جدول و منحنى تغير ثابت العزل بدلالة درجة حرارة التلييد للعينات المضاف لها تركيز 1 % و 3 % نلاحظ أن ثابت العزل يرتفع في بداية الأمر مع ارتفاع درجة الحرارة إلى أن يصل إلى أكبر قيمة له عند الدرجة  $900^\circ\text{C}$  بالنسبة لتركيز 1 % و الدرجة  $950^\circ\text{C}$  بالنسبة لتركيز 3 % ، ثم ينخفض من جديد مع ارتفاع درجة الحرارة أكثر فأكثر. فعلى سبيل المثال، بالنسبة لتركيز 1 % يرتفع ثابت العزل من 23.6 للعينات المعالجة عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$  إلى أكبر قيمة 34.4 عند الدرجة  $900^\circ\text{C}$  ليعود وينخفض من جديد ليصل إلى 27.9 عند الدرجة  $1000^\circ\text{C}$  ثم بعدها إلى 25.9 عند الدرجة  $1100^\circ\text{C}$ . إذا نلاحظ أن تغير ثابت العزل النسبي مع تغير درجة حرارة التلييد يوافق إلى حد ما تغير كثافة التلييد وهو ما قد يفسر تأثير الفراغات في ثابت العزل النسبي، فالعينات ذات تلييد أحسن ( $900^\circ\text{C}$  ،  $950^\circ\text{C}$ ) تملك ثابت عزل أكبر وهذا ينطبق على العينات ذات 1 % و 3 % على حد سواء.

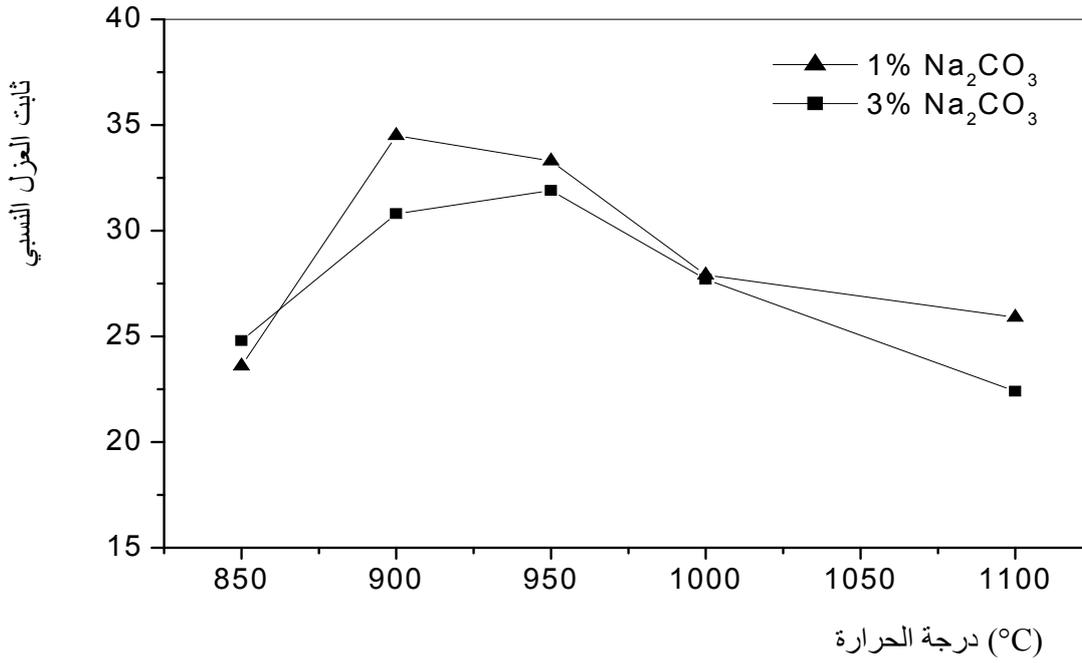
أ. 2. تأثير إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

لمعرفة مدى تأثير نسبة إضافة كربونات الصوديوم على ثابت العزل النسبي لمركب الأنورثيت المحضر قمنا بحساب ثابت العزل النسبي لعينات ملبدة عند الدرجة  $950^\circ\text{C}$ ، و كانت النتائج الموضحة في الجدول 9-IV والمنحنى المبين في الشكل IV-23.

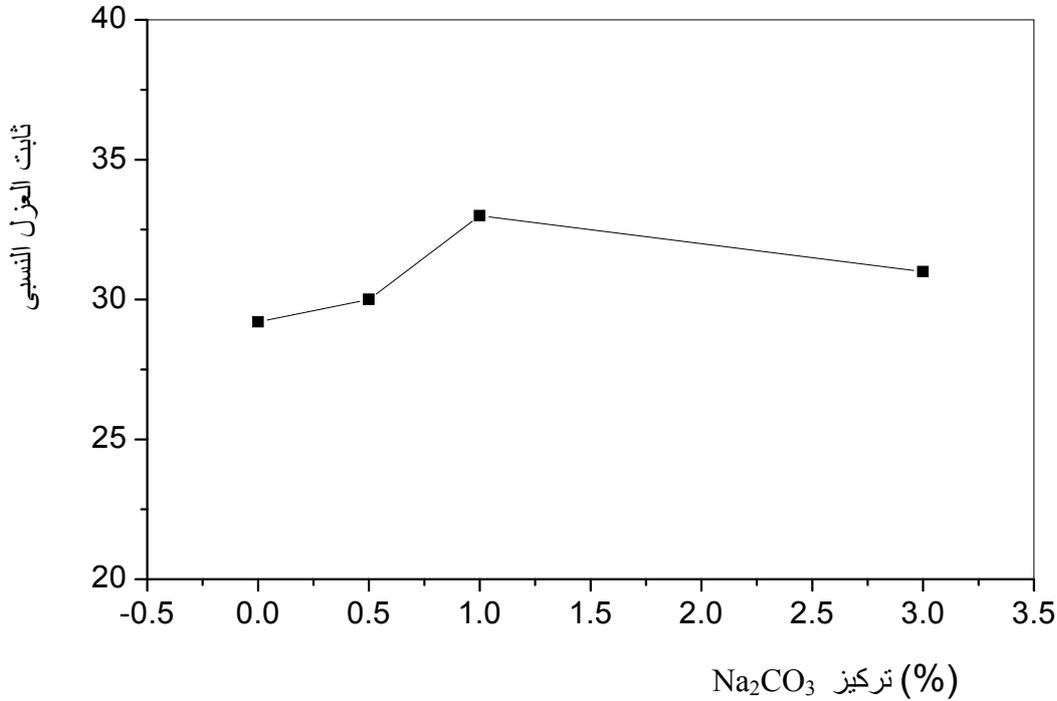
الجدول 9-IV نتائج تأثير إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في ثابت العزل النسبي (عند 1kHz) لعينات معالجة عند الدرجة  $950^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.

تركيز $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (%)	0	0.5	1	3
ثابت العزل النسبي	29.2	30.0	33.3	31.9

ما نلاحظه من منحنى تغير ثابت العزل مع تركيز إضافة كربونات الصوديوم وبصفة عامة هو عدم وجود تغير كبير في ثابت العزل مع إضافة نسب ضئيلة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، و لكن مع ذلك يأخذ ثابت العزل النسبي أكبر قيمة له بالنسبة لعينات ذات التركيز 1 % وزنا من كربونات الصوديوم وأن ثابت العزل النسبي بالنسبة للعينات بدون إضافة يكون أقل منه بالنسبة للعينات بوجود إضافة. والذي قد يعود إلى نسبة التليد التي تكون مرتفعة بالنسبة للعينات ذات النسب 1 % بالمقارنة مع العينات بدون إضافة.



الشكل 22-IV تغير ثابت العزل النسبي عند التردد 1kHz بدلالة تغير درجة حرارة التليد.



الشكل 23-IV تغير ثابت العزل النسبي عند التردد 1kHz بدلالة تغير نسبة إضافة Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> لعينات معالجة عند الدرجة 950°C لمدة ساعة.

## ملخص

في القسم الأول من هذا البحث يمكن القول اننا وفقنا إلى حد ما في تحضير مركب الأنورثيت الكثيف ودراسة خصائصه الفيزيائية.

في البداية قمنا بدراسة تأثير طريقة تحضير المساحيق في تلييد وتبلور مركب الأنورثيت، حيث انتهجنا ثلاث طرق رئيسية تختلف في ما بينها في مراحل تحضير المسحوق، حيث تم في الطريقة الأولى تشكيل العينات مباشرة بعد عملية سحق الرطب لمدة 17 ساعة، بينما أضيفت عملية معالجة حرارية (كلسة) للمسحوق خلال الطريقة الثانية، أما الطريقة الثالثة فتتميز بإضافة عملية سحق ما بعد عملية الكلسنة. أعطت هذه الأخيرة ومن دون إضافات نسبة تلييد مقبولة في مرحلة أولى تقدر بحوالي 94 % من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت ( $2.75 \text{ g/cm}^3$ ). و باعتماد هذه الطريقة تمت دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة نسب ضئيلة تتراوح ما بين 0.5 % و 3 % وزنا من كربونات الصوديوم في تلييد وتبلور الأنورثيت، حيث تم رفع نسبة التلييد إلى أكثر من 97 % من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة نسبيا  $850^\circ\text{C}$  و إضافة ما بين 0.5 % و 1 % وزنا من كربونات الصوديوم.

كما سجلنا تنشيط وتسريع عملية التبلور عند إضافة 1 % وزنا من كربونات الصوديوم، حيث تم ظهور الخط الأول لمركب الأنورثيت عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$ ، بينما تأخر حتى الدرجة  $900^\circ\text{C}$  في غياب الإضافات وهي نتيجة جد مشجعة إذا ما قورنت بنتائج باحثون آخرون.

بالإضافة لما سبق درسنا بعض خصائص هذا المركب، حيث تحصلنا على مقاومة شد تقدر بحوالي 70 MPa بإضافة 1 % وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وهو ما يوافق مقاومة ثني 196 MPa وصلادة مجهرية تتراوح ما بين 6.5 GPa و 7 GPa، بالإضافة إلى ثابت عزل كهربائي نسبي في حدود 30.

## القسم الثاني

تحضير و دراسة الأغشية وحواملها

إنطلاقا من الكولان و الكلسيت

## الفصل الخامس

### عموميات حول الأغشية و الحوامل

هذا الفصل يمثل دراسة مرجعية حول المرشحات بما فيها الأغشية وحوامل الأغشية. حيث نتطرق فيه إلى تعريف الأغشية و أنواعها، التصنيفات المختلفة للأغشية، مختلف طرق تحضير الأغشية وحواملها، وكذا مبدأ عملها في مجال تطبيقاتها خاصة منها مجال تنقية المياه.

## عموميات حول الأغشية و الحواملها

### 1.V. مقدمة

لقد عرف تطبيق تقنيات الأغشية في معالجة المياه الصالحة للشرب تزايداً سريعاً مع تطور الأنواع الجديدة من الأغشية المركبة غير المتناظرة من طرف لوآب وسوريرجان (Loeb et Sourirajan) عام 1960 [67]. إن ازدياد استعمال هذه الأغشية في معالجة المياه ناتج من عوامل تجارية ومحيطية ذلك أن زيادة الطلب على الماء الشروب استدعت استغلال منابع المياه ذات النوع الرديء أين تكون هذه التقنيات غير كافية أو مكلفة. تعتمد تقنيات الأغشية على الفصل الفيزيائي التي لا تتطلب إضافة المركبات الكيميائية التي تضر بالمحيط وهذا ما يؤدي إلى إضافة فائدة أخرى بالمقارنة مع التقنيات الأخرى [68]. تغطي تقنيات الأغشية ميداناً واسعاً في معالجة المياه مثل: نزع الجسيمات العالقة و الأجسام الميكرونية والمواد العضوية الطبيعية ومختلف الأيونات.

إن محدودية استعمال تقنيات الأغشية ناتج من مشكلة التناقص التدريجي للتدفق (النفاذية). هذا التناقص أثر في النتائج والمردودية الاقتصادية لهذه التقنيات [69]. حيث بينت الدراسات التجريبية أن تناقص التدفق ناتج أساساً من ظاهرتين: ظاهرة الاستقطاب التي هي عبارة عن ظاهرة ابتدائية عكسية وظاهرة الانسداد والتي هي عبارة عن ظاهرة غير عكسية. إن ظاهرة انسداد الأغشية تكمن في طبيعتين اثنتين، فالطبيعة الأولى تتمثل في الانسداد على السطح وذلك عن طريق ظاهرة تثبيت الغاز أو السائل على سطح الجسم الصلب وكذا ظاهرة تكوين طبقات الجال. أما الطبيعة الثانية فتتمثل في الانسداد في العمق وذلك عن طريق ظاهرة سد المسامات بتموضع الجسيمات داخلها. إن تناقص التدفق في التنقية النانومترية والتناضح العكسي يرجع إلى ظاهرة الاستقطاب وظاهرة الانسداد على السطح، بالمقابل فإن في التنقية الميكرونية والتنقية الميكرونية الدقيقة فيمكن إرجاعه إلى ظاهرة الانسداد في العمق [70]. تركز الدراسة في هذا الفصل حول تصنيف الأغشية وتطبيقاتها في مجال تنقية المياه ومبدأ عملها ومختلف أشكالها وكذلك بعض خواصها.

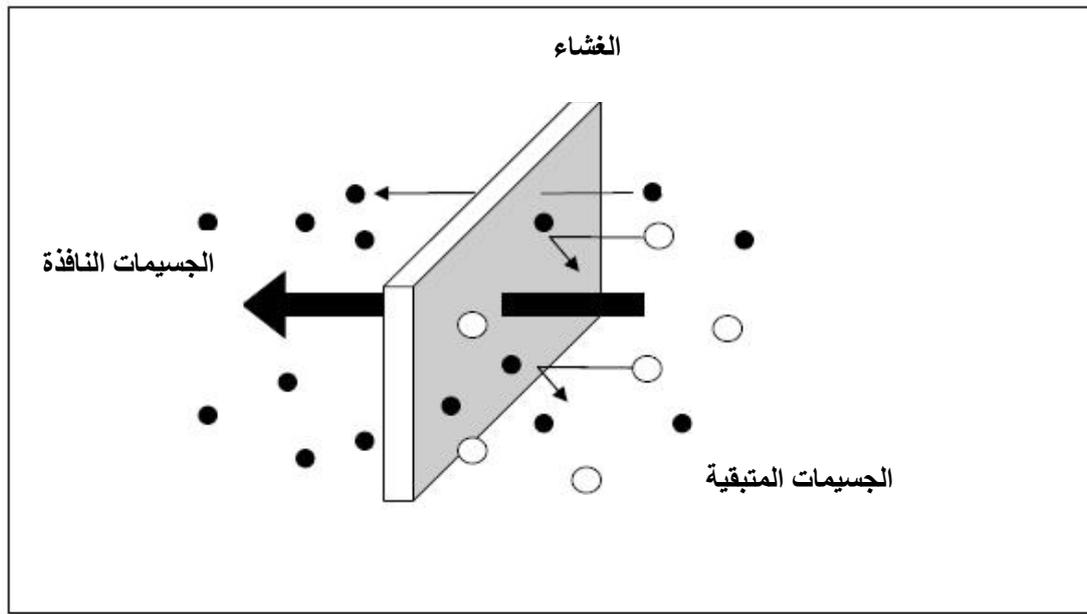
### 2.V. تعريف الترشيح

الترشيح هو عملية إزالة الجسيمات الصلبة الدقيقة أو المنحلة في السائل وذلك بتمريرها عبر غشاء نفوذ أو طبقة ذات فتحات صغيرة [71]. إنها إحدى التقنيات الأساسية في الصناعات الكيميائية. حيث أن لها تطبيقات عديدة منها معالجة المياه على وجه الخصوص.

## 3.V. تعريف الأغشية ومميزاتها

## 1.3.V. تعريف

يمكن تعريف الغشاء على أنه عبارة عن طبقة مادية ( معدنية أو خزفية ) رقيقة تسمح بإيقاف أو تمرير المواد المنحلة أو العالقة تحت تأثير قوة محرّكة (الشكل V-1 ) [72]. كما يمكن تعريفه على أنه عبارة عن حاجز فعال أو غير فعال يفصل طورين ويعمل على نقل المادة بين هذين الطورين [73].



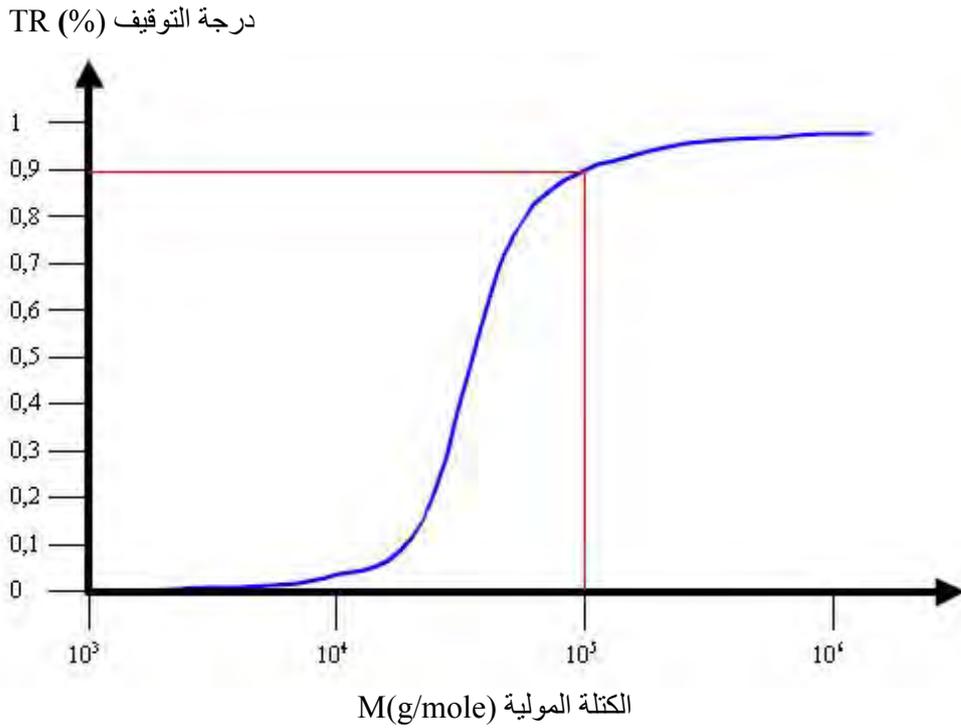
الشكل 1.V: رسم توضيحي للغشاء.

## 2.3.V. مميزاتها

تتميز الأغشية بخصائص ذاتية منها: عتبة القص والشحنة الكهربائية للمسام والمساحة وأبعاد المسام

## أ. عتبة القص

تمثل عتبة القص (Weight Cut Off: WCO)، الكتلة المولية لأصغر الجسيمات التي تم إيقافها من قبل الغشاء [69]. تتعلق عتبة القص مباشرة بأبعاد الجسيمات وكذا أبعاد مسامات الغشاء. تقاس عتبة القص بوحدة الدالتون. (Da=1g/mole). في الحالة التطبيقية نجد نسبة عتبة القص لا تقل عن 95% (الشكل 2.V).



الشكل 2.V تغير نسبة التوقيف بدلالة الكتلة المولية لبعض الجسيمات [74].

### (ب). نسبة الانتقائية

انتقائية غشاء هي القدرة على إيقاف أو تمرير المحاليل عبره وذلك حسب كتلتها المولية. كما يمكن تعريفها بصفة عامة على أنها نسبة التوقيف للعناصر المادية ( أملاح، جزيئات ماكر ونية، جسيمات ) [74]. وتعرف بالمعامل TR(%).

$$= \left( \frac{C_0 - C_p}{C_0} \right) . 100 = \left( 1 - \frac{C_p}{C_0} \right) . 100 \quad TR(\%) \dots\dots\dots (1 - V)$$

$C_0$ : التركيز الابتدائي للمحلول.

$C_p$ : تركيز العنصر في المحلول المرشح.

### (ج). الشحنة الكهروستاتية

عند استعمال تقنيات الأغشية لتطهير المياه فإن أبعاد الفراغات للغشاء هي العامل الأساسي المسؤول في عملية فصل عناصر المحلول [75]. بالمقابل فإن عملية التوقيف الفعالة يكون فيها قطر الفراغات أكبر من أبعاد الجسيمات من 2 إلى 3 مرات. هذه الجسيمات تحمل شحنات ذات إشارة معاكسة لشحنة الفراغات [69].



هـ. النفاذية

نفاذية الغشاء (A) هي خاصية ذاتية تتعلق مباشرة بتركيبه. عمليا يمكن تعريف النفاذية بالنسبة بين التدفق ( $J_p$ ) وفرق الضغط بين جهتي الغشاء ( $\Delta P_m$ ). [72]:

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \dots\dots\dots (4-V)$$

كما يعرف التدفق  $J_p$  على أنه النسبة بين حجم السائل المرشح  $Q_p$  و سطح الغشاء S.

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \dots\dots\dots (5-V)$$

بتعويض العلاقة (3 -V) في العلاقة (2 -V) نجد:

$$A = \frac{Q_p}{S \Delta P_m} \dots\dots\dots (6 -V)$$

عمليا تعين نفاذية الغشاء بميل المستقيم  $J_p$  بدلالة  $\Delta P_m$ .

• تأثير درجة الحرارة في النفاذية

يمكن اعتبار أن نفاذية الغشاء تتناسب عكسا مع لزوجة السائل وهذا إذا اعتبرنا أن درجة الحرارة ليس لها تأثير كبير على بنية الغشاء [69].

$$A_{T1} \mu_{T1} = A_{T2} \mu_{T2} \dots\dots\dots (7-V)$$

• مقاومة الغشاء

يمكن تعريف المقاومة الهيدروليكية ( $R_m$ ) لغشاء على أنها مقاومة جريان السائل عبره وهي تمثل مقلوب النفاذية [69].

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \Delta P_m}{Q_p} \dots\dots\dots (8-V)$$

بفرض أن مسامات الغشاء ذات أشكال أسطوانية فإن مقاومة الغشاء يمكن التعبير عنها بقانون (Poiseuille) المعطى بالعلاقة التالية:

$$R_m = \frac{8\delta}{n_p \pi r_p^4} \dots\dots\dots (9-V)$$

حيث:  $\delta$  : سمك الغشاء.

$n$  : عدد الفراغات في وجدة السطح.

$r$  : نصف قطر الفراغات.

بأخذ مقلوب العلاقة (7-V) نحصل على النفاذية [69].

تبين لنا هذه العلاقة أن النفاذية تتناسب طرذا مع نسبة وأبعاد الفراغات في الغشاء و عكسا مع سمك الغشاء.

#### 4.V. تصنيف الأغشية

يمكن تصنيف الأغشية حسب معايير مختلفة منها آلية الفصل، طبيعتها الفيزيائية والكيميائية [69].

##### 1.4.V. تصنيفها حسب آلية الفصل

توجد ثلاث آليات مهمة للفصل تتعلق بالخصائص النوعية للعنصر الذي تم ترشيحه أو إيقافه من قبل الغشاء:

- الفصل الذي يعتمد على الفرق في الأبعاد و تخص كل من التنقية الميكرونية (MF) والتنقية الميكرونية الدقيقة (UF) والدياليز (DIA) .
- الفصل الذي يعتمد على الفرق في ذوبانية وانتشار العناصر عبر الغشاء وتخص كل من نفاذية الغازات (GP) و (PV) و التناضح العكسي (OI).
- الفصل الذي يعتمد على الفرق في الشحنات لأنواع العناصر التي يتم فصلها وتخص كل من التحليل الكهربائي (ED)، ودياليز دونان (DD). فحسب هذه الآليات يمكن تمييز ثلاث أنواع من الأغشية، الأغشية المسامية، الأغشية الكثيفة، أغشية التبادل الأيوني [69].

##### أ. الأغشية المسامية

- وتشمل كل من التنقية الميكرونية (MF)، التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)، التنقية النانومترية (NF)، أين نجد مفعول الغربلة والاحتكاك يلعبان دورا مهما لكن يمكن لقوى السطح أن تلعب دورا مهما كذلك كما في التنقية النانومترية (NF)، ويمكن تقسيم الفراغات في هذه الحالة إلى عدة أقسام [69]:
- الفراغات الماكرونية و يكون القطر فيها أكبر من 50 nm وتشمل كل من التنقية الميكرونية (MF) والتنقية الميكرونية الدقيقة (UF).
  - الفراغات الميكرونية و يتراوح قطرها ما بين 2 و 50 nm وتشمل التنقية الميكرونية الدقيقة (UF).
  - الفراغات الميزونية و يكون القطر فيها أصغر من 2 nm وتشمل التنقية النانومترية (NM).

**(ب). الأغشية منعدمة المسامية**

هذه الأغشية عبارة عن أوساط كثيفة. حيث تتم عملية انتشار العناصر فيها من خلال الفراغات الموجودة بين السلاسل الجزيئية لمادة الغشاء وتشمل كل من التناضح العكسي (OI) و نفاذية الغاز (GP) [69].

**(ج). أغشية التبادل الأيوني**

أغشية التبادل الأيوني هي نوع خاص من الأغشية غير المسامية [69]. تعمل تحت مبدأ فصل الأيونات بفضل شحناتها [78]. فهي تتكون أساسا من البوليمار ويمكن الحصول عليها ابتداء من مركبات التبادل الأيوني ذات الحبيبات الدقيقة جدا [79].

**2.4.V. تصنيفها حسب بنيتها**

يمكن تصنيف هذه الأغشية حسب بنيتها إلى ثلاثة أصناف وهي: الأغشية المتجانسة والأغشية غير المتجانسة والأغشية المركبة والليفية المجوفة.

- الأغشية المتناظرة وتكون هذه الأغشية إما كثيفة أو مسامية فهي تملك نفس البنية على كامل امتداد سمك الغشاء [72، 80، 81].
- أغشية ذات بنية غير متناظرة حيث تتغير هنا البنية من طبقة لأخرى [72، 80، 81]. ويمكن تمييز نوعين آخرين.

أ- أغشية محضرة من نفس المادة.

ب- أغشية مركبة: وتتكون أساسا من طبقتين:

- طبقة فعالة على شكل قشرة أو غشاء رقيق جدا وهي التي تكون في تماس مباشر مع السائل المراد ترشيحه.

- طبقة حاملة يكون لها سمك ونفاذية أكبر من سابقتها.

تعد أغشية التنقية الميكرونية والنانومترية من النوع غير المتناظر لأن هذا النوع له نفاذية أعلى [76].

**(أ). الأغشية المتجانسة**

أغشية هذا النوع هي أغشية التنقية الميكرونية (MF) وتتميز بنفاذية ضعيفة نسبيا [82]. كما أن هذا النوع من الأغشية يتعرض بسهولة لظاهرة الانسداد وبالتالي يقل استعماله، بينما الأغشية المتجانسة الأكثر استعمالا هي الأغشية الكثيفة ذلك أن مساميتها تكاد تكون منعدمة [83].

**(ب). الأغشية غير المتناظرة**

تم اكتشافها سنة 1960، فهي تتكون من طبقتين موضوعتين فوق بعضهما البعض (الشكل 4.V) حيث أن:

- الطبقة السفلية ويتراوح سمكها ما بين 100 و 200  $\mu\text{m}$  [82]. دورها هو ضمان القوة الميكانيكية للأغشية [83].
- الطبقة العلوية (رقيقة جدا)، يتراوح سمكها ما بين 0.1 و 1.5  $\mu\text{m}$ ، حيث أن خصائص الترشيح لهذا النوع من المرشحات (النفاذية، الانتقائية... الخ) تتعلق فقط بقشرة الطبقة العلوية. خاصة وأن نفاذية الأغشية تتناسب عكسا مع سمكها [82].

**(ج). الأغشية المركبة**

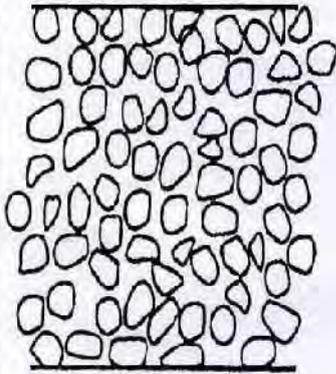
ظهرت هذه الأغشية في بداية التسعينات وتتميز ببنية غير متناظرة أين تكون القشرة أو الطبقة العلوية أكثر دقة من تلك التي تملكها الأغشية الكلاسيكية غير المركبة، هذا النوع من الشرائح عبارة عن طبقات موضوعة فوق بعضها البعض حيث تختلق فيما بينها سواء في الطبيعة الكيميائية أو الحالة الفيزيائية. كما يمكن أن تكون هذه الأغشية إما عضوية أو خزفية [78]. تم تطوير هذا النوع من الأغشية بهدف الزيادة في نفاذية الأغشية الكلاسيكية وذلك بتخفيض سمك الطبقة الفعالة (القشرة) [82].

**(د). الأغشية الليفية المجوفة**

تتكون هذه الأغشية من أنابيب مجوفة حيث يتراوح القطر الخارجي لهذه الأنابيب ما بين 50 و 1000  $\mu\text{m}$  والقطر الداخلي ما بين 25 و 800  $\mu\text{m}$ . تكون بنيتها غير متناظرة عموما حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب [82].

الأغشية المتجانسة

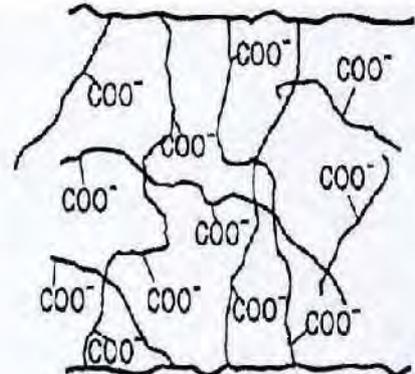
غشاء مسامي



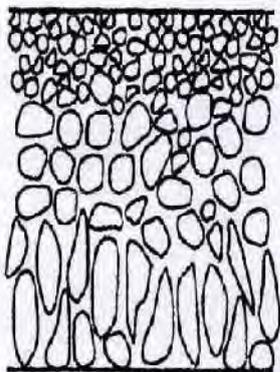
غشاء كثيف



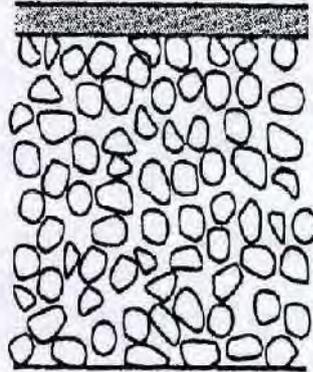
غشاء مشحون



الأغشية غير المتناظرة

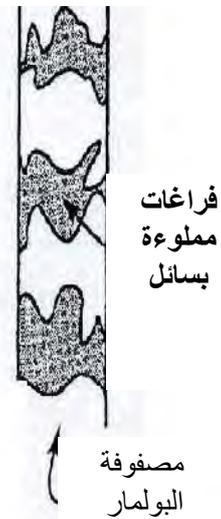


غشاء غير متناظر  
Loeb-Sourirajan



غشاء غير متناظر ذو الطبقة  
الرفيعة

غشاء سائل معلق



الشكل 4.V: مخطط يوضح بعض النماذج للأغشية [73].

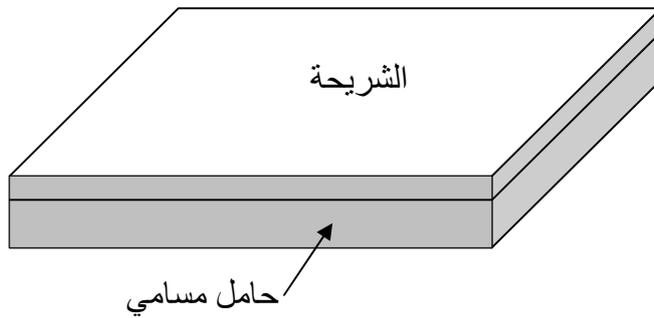
### 3.4.V. تصنيفها حسب شكلها

يمكن تصنيف الأغشية حسب الشكل الذي صنعت عليه إلى:

- أغشية مستوية.
- أغشية أنبوبية الشكل.

#### أ. الأغشية المستوية

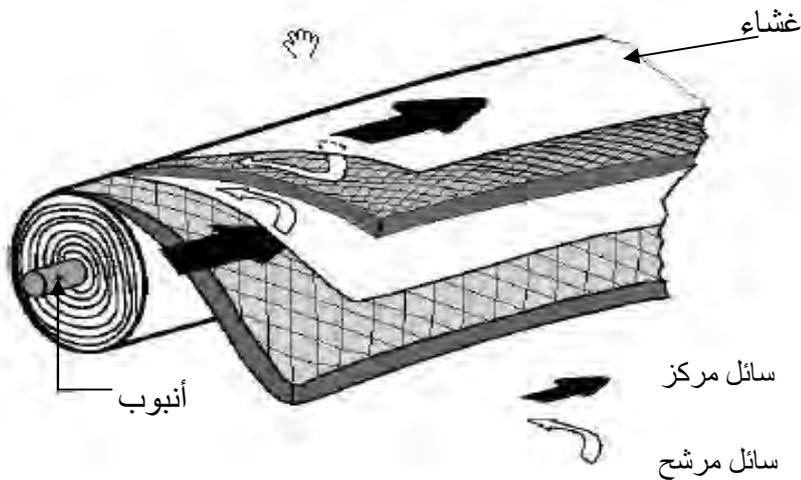
يعد هذا النوع من الطبقات (الشكل 5.V) أبسط الأشكال وأقدمها، حيث نجده على شكل صفائح أحادية أو على شكل علبة مكونة من عدة صفائح [76].



الشكل 5.V: شكل توضيحي لطبقة مستوية.

#### ب. الشكل الحلزوني

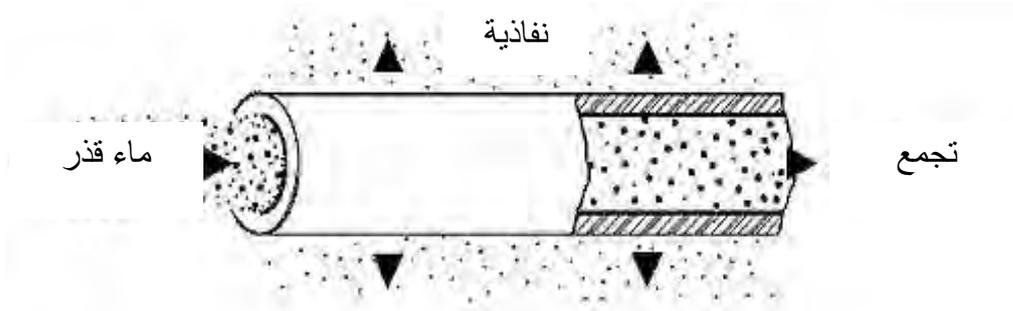
في حقيقة الأمر هذا الشكل هو عبارة عن مجموعة من الطبقات الرقيقة المستوية تم لفها حول أنبوب يحتوي على فتحات تنفذ من خلالها المادة المرشحة (الشكل 6.V) [80]. حيث توضع بين كل طبقتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطرابات في جريان السائل [76].



الشكل 6.V: شكل توضيحي للأغشية الحلزونية [80].

**ج). الشكل الأنبوبي**

يتكون هذا النوع من أنبوب (الحامل) له مسامية ونفاذية عاليتين، حيث توضع عليه طبقة أو عدة طبقات نصف نفوذة. كما يتم اختيار أبعاد هذا الأنبوب حسب الحاجة والكلفة حيث أنه كلما كان نصف قطره صغيرا كلما قلت الطاقة المستهلكة وكذا كلفته الإنتاجية. ويمكن تمييز نوعين من هذه الأنابيب، أنابيب أحادية القناة (الشكل 7.V) وأنابيب متعددة القنوات [76].



الشكل 7.V شكل توضيحي للأغشية الأنبوبية.

**د). نموذج الألياف المجوفة**

هذه الأغشية عبارة عن أنابيب يتراوح قطرها ما بين 0.5 و 2 mm أين يمكن وضع الطبقة المرشحة داخل الليف وبالتالي فإن عملية الترشيح تكون من داخل الليف نحو الخارج وفي بعض الأحيان نجد عكس ذلك تماما أي وضع الطبقة المرشحة على السطح الخارجي لليف وبالتالي فإن عملية الترشيح تكون من خارج الليف نحو الداخل [83].

**4.4.V. تصنيف الأغشية حسب الطبيعة الكيميائية**

تصنع الأغشية انطلاقا من مواد عضوية أو غير عضوية أو كليهما معا وأغلبية الأغشية الضرورية التجارية تحضر انطلاقا من مادة البوليمار أو مواد غير عضوية. وتحضر الأغشية غير العضوية أساسا من المواد الخزفية (مثل الألومين  $(Al_2O_3)$ ، أو أكسيد الزركونيوم  $(ZrO_2)$ ، أو أكسيد التيتان  $(TiO_2)$ ... إلخ). تمتاز هذه الأغشية باستقرار كيميائي وميكانيكي وكذا استقرار حراري عال. و بالمقابل نجدها قصفة وأكبر كلفة من تلك المحضرة من مواد عضوية [72].

### 5.V. شكل الحوامل (المساند)

بما أن الأغشية عبارة عن طبقات ذات سمك رقيق جدا فهي لا تتحمل الإجهادات الخارجية و بالتالي فهي بحاجة إلى دعائم تدعى الحوامل أو المساند. يمكن تصنيف هذه الحوامل إلى أربعة أنواع رئيسية متداولة في الأسواق [78]، وتتمثل في كل من الحوامل المستوية، الحوامل الحلزونية، الحوامل الأنبوبية، الحوامل ذات الألياف المجوفة.

#### 1.5.V الحوامل المستوية

إن الحوامل ذات الشكل المستوي هي أقدم وأبسط الحوامل، حيث توضع الأغشية على شكل وريقات وتفصل عن بعضها بواسطة إطارات وسيطية تضمن جريان السائل المراد ترشيحه [78].

#### 2.5.V الحوامل الحلزونية

الحوامل ذات الشكل الحلزوني عبارة عن أغشية مستوية ملفوفة على نفسها حول أنبوب مسامي، هذا الأخير الذي يقوم بجمع المادة المرشحة. كما يمكن إيجاده أيضا على شكل أسطوانة متعددة الطبقات أين يكون مجرى المادة النافذة فيها حسب مسلك حلزوني نحو الأنبوب المسامي أين يكون مجرى السائل محوريا في القنوات [78].

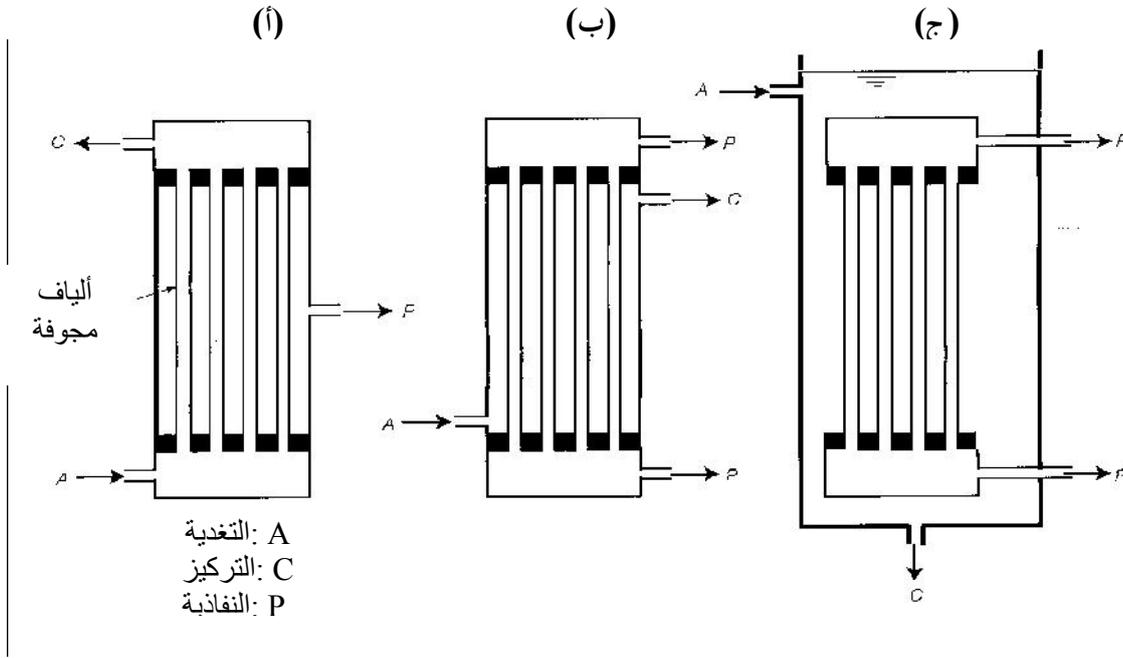
#### 3.5.V الحوامل الأنبوبية

الحوامل ذات الشكل الأنبوبي هي أبسط الأشكال حيث يتم وضع الأغشية داخل تجويف الأنبوب المسامي عن طريق عملية الصب. هذه الأنابيب لها قطر يتراوح ما بين 6 و 40 mm [69]. ويوجد هذا النوع من الحوامل على شكل أنبوب وحيد القناة أو متعدد القنوات.

#### 4.5.V الحوامل ذات الألياف المجوفة

يمكن تجميع الحوامل ذات الألياف المجوفة على التوازي حسب شكلين اثنين:

- شكل داخلي خارجي (الشكل 8.V أ): وهو يشبه حالة الحوامل الأنبوبية الشكل، أين يجري الماء المراد معالجته داخل الألياف أما النافذ فيمكن استرجاعه خارج الألياف.
- شكل خارجي داخلي (الشكل 8.V ب وج): فالماء المراد معالجته يجري خارج الألياف أما النافذ فيمكن استرجاعه داخل الألياف. ففي كلا الحالتين تكون الأغشية مجمعة على شكل حزم حيث يتم وضع أطرافها داخل أغشية غير نفوذة. يتكون الحامل الصناعي الواحد من عشرات الآلاف من الألياف [78].



الشكل V. 8 : مخطط لحوامل ذات الألياف المجوفة.

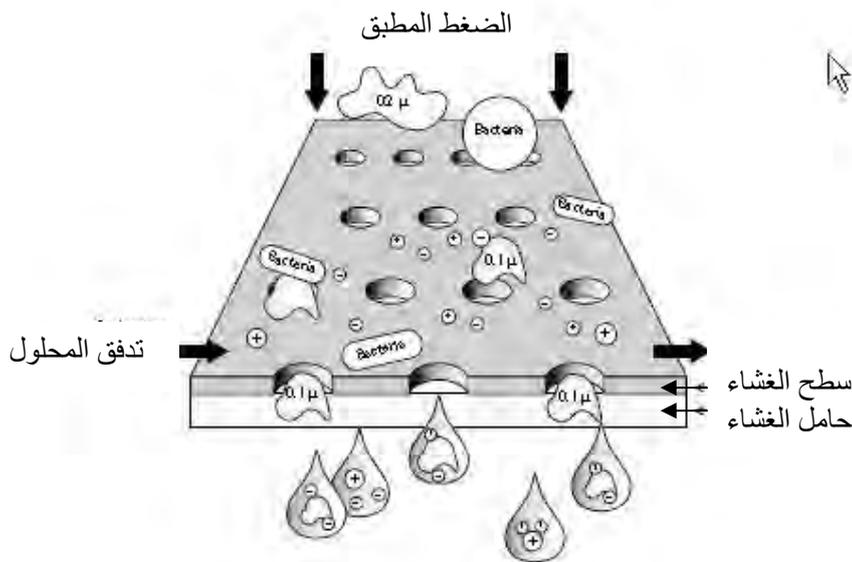
### 6.V. استخدام الأغشية في معالجة المياه

تتزايد التطبيقات الصناعية للأغشية في معالجة المياه بسرعة مع تطور الأغشية التركيبية من قبل لوآب و سوريرجان ( Loeb et Sourirajan ) سنة 1960. بعدها أصبح الاهتمام مركزا على استخدام هذه الأغشية في معالجة المياه السطحية وكذا الباطنية لإنتاج المياه الصالحة للشرب. إن السبب الرئيسي لاستخدام الأغشية بشكل واسع في معالجة المياه الصالحة للشرب هو تلبية حاجيات السكان في المناطق الجافة أين يتوزع السكان على شكل تجمعات صغيرة والتي تطرح إشكالات كبيرة في توصيل المياه الصالحة للشرب في هذه المناطق. ولحل هذا الإشكال فإن الكثير من الباحثين توصلوا إلى استخدام تركيبات صغيرة من التنقية الميكرونية والتنقية الميكرونية الدقيقة و التنقية النانومترية [75].

#### 1.6.V استخدام أغشية التنقية الميكرونية (MF)

إن وحدة معالجة المياه الصالحة للشرب بواسطة التنقية الميكرونية قد تم اختبارها وهذا لمقارنة نوعية الماء الناتج مع ذلك الذي تم معالجته بواسطة الطرق التقليدية الأخرى. فالنتائج بينت أن الوحدة تعمل على إزالة البكتيريا وكذا الفيروسات بشكل منتظم كما تعمل على التقليل من عكر الماء إلى أقل من 0.3NTU وكذا المواد الصلبة العالقة إلى 99% و بالتالي فقد استخلص أن التنقية الميكرونية لها نتائج قياسية مقارنة بالطرق التقليدية الأخرى [75].

تستخدم في هذه التقنية أغشية يتراوح قطر المسام فيها ما بين 0.1 و 10  $\mu\text{m}$  ( الشكل 9.V). فهي تسمح بتوقيف الجسيمات العالقة وكذا البكتيريا بالإضافة إلى الجسيمات الغروية وكذا بعض الأيونات التي يتم تحديدها بطريقة الترسيب. فالتنقية الميكرونية هي إذن الطريقة الأكثر استعمالاً في معالجة المياه في أغلب الحالات ويتم استخدامها كمعالجة أولية لبعض التقنيات الأخرى. حيث توجد العديد من وحدات معالجة المياه بواسطة التنقية الميكرونية فقط .



الشكل 9.V: نموذج لمرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية (MF) [84].

### 2.6.V. استخدام أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)

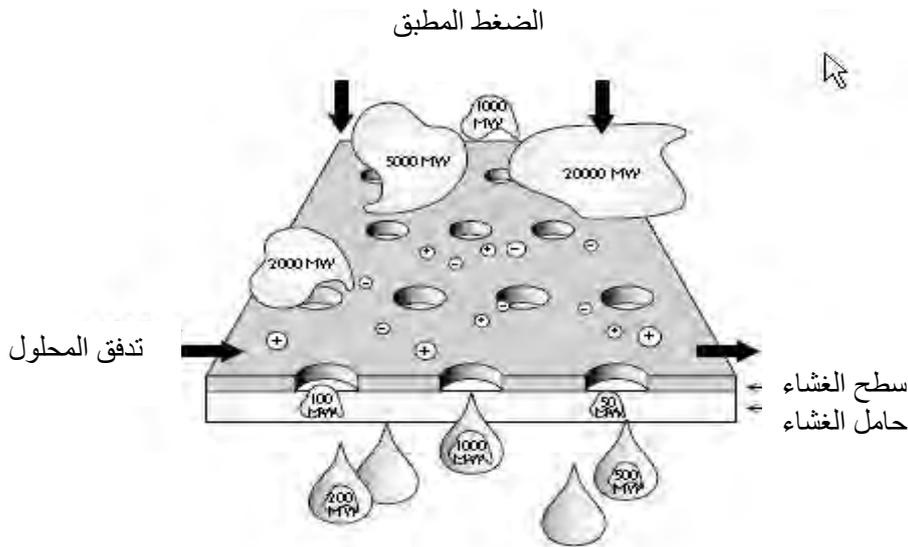
لقد اختبر كل من كنوب و فرانكلان (Knops et Franklin) نظام أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة لشركة إنجليزية (Yorkshire Water Services)، حيث أن هذه الوحدة قادرة على إنتاج 90 مليون لتر في اليوم من الماء الصالح للشرب كما يستعمل قسم من الماء المعالج لعملية الغسيل. كما بين الاختبار أنه يمكن التخلص من 99.999% من الجراثيم.

أما في ميدان تصفية المياه فقد استعمل كل من فيال ورفقاؤه (Vial et al.) طريقة لمعالجة تدفق السوائل المنزلية، فنتائج أعمالهم أدت إلى إيجاد وحدة إنتاج قادرة على إنتاج 480  $\text{m}^3$  في اليوم، كما بينت النتائج أن كمية المواد الصلبة العالقة يمكن أن تصل إلى 1  $\text{mg/l}$  والطلب الكيميائي للأوكسجين DOC يتناقص من 60 إلى 30  $\text{mg/l}$ . كما توصل الباحثون إلى أن استعمال الحوامل المستوية ليس اقتصادياً وبالتالي فاستعمال الحوامل ذات الألياف المجوفة يكون أفضل [75].

في الجزائر فان هناك نشر جديد لكل من درويش ورفقاؤه (Derouiche et Coll) [85]. والذي يبين فيها أن هناك منفعة اقتصادية عند استعمال تركيبات صغيرة في التنقية الميكرونية الدقيقة (20  $\text{m}^3/\text{h}$ ) لتزويد القرى

المعزولة في المناطق القبائلية. أجريت في عملهم هذا دراسة على عينات أخذت من مياه سد قدارة تحت شروط تجريبية مختلفة، وقد بينت النتائج أن هناك انخفاض جيد للمواد الصلبة العالقة وكذا المواد العضوية الطبيعية كما بينت أن هذا المحلول يكون أكثر استعمالاً في كل مناطق شمال إفريقيا.

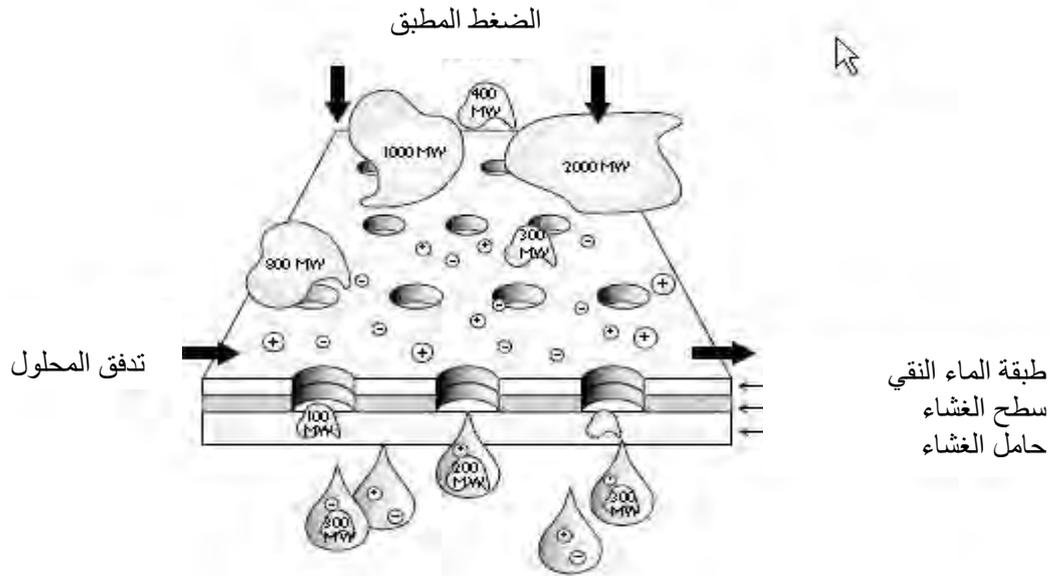
تستخدم في هذا النوع من التقنية الأغشية التي يتراوح أبعاد مساماتها بين 1 و 100 nm (الشكل 10.V). فهي تسمح بمرور الجسيمات الصغيرة مثل الماء والأملاح وتعمل على توقيف الجسيمات التي لها كتلة مولية عالية مثل البوليمار، البروتينات، الغرويات... الخ. فمن بين استخداماتها الرفع من تركيز المحاليل ذات الجسيمات الماكرونية، تحضير المياه عالية النقاوة للاستخدامات الطبية وكذا الصناعات الالكترونية، فصل وزيادة تركيز البروتينات، معالجة مياه المجاري، إزالة الصبغيات، التخلص من الفيروسات [80،72].



الشكل 10.V: نموذج لمرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة (UF) [84].

### 3.6.V. استخدام أغشية التنقية النانومترية (NF)

تستخدم أغشية التنقية النانومترية (الشكل 11.V) لمعالجة المياه الصالحة للشرب وهذا لفعاليتها الكبيرة في إزالة المواد العضوية الطبيعية وكذا التقليل من نوعية الأيونات الأحادية التكافؤ وكذا إزالة كل الأيونات متعددة التكافؤ تقريبا. فعلى سبيل المثال فإن غشاء التنقية النانومترية التي تكون عتبة القص فيها من رتبة 200 Dalton، فنسبة التوقيف تقدر بـ 60% من NaCl، 80% من بكاربونات الكالسيوم و 98% من كبريتات المغنيزيوم. فالملاحظ أنه لا يوجد أي نوع من الأغشية يمكن أن تصل نسبة توقيفها إلى هذه النسبة [50]. كما أن هناك تطبيقات أخرى نذكر منها إزالة العناصر المعدنية من الماء، الرفع من تركيز المركبات العضوية ذات الكتلة المولية الضعيفة مثل المضادات الحيوية، إزالة اللون من الماء... الخ [80،72].



الشكل 11.V نموذج لمرشحات خاصة بالتقنية النانومترية (NF) [79].

#### 4.6.V. استخدام أغشية التناضح العكسي (OI)

إن التناضح العكسي هو ناتج من التناضح الطبيعي وهذا في الاتجاه المعاكس [61]. يستخدم في التناضح العكسي (OI) أغشية كثيفة تسمح بمرور الماء فقط عبرها وتعمل على إيقاف كل الأملاح [78]. وتستخدم هذه التقنية فيما يلي:

- إزالة الأملاح من مياه البحر.
- إزالة الأملاح من المياه المرة التي لا يطاق شربها.
- إنتاج ماء عالي النقاوة.

#### • التناضح المباشر:

عند وضع نفس الكمية من ماء نقي (B) ومحلول يحتوي على أملاح (A) في وسطين مفصولين بغشاء نصف نفوذ فإن الماء النقي ينتقل من الوسط (B) نحو الوسط (A) إلى أن يعيق هذا الانتقال الضغط الناتج من السائل المتواجد في (A)، فرق المستوى بين الوسطين يمثل الضغط الأسموزي  $P_0$  (الشكل 12.V) [79]. باستعمال التقريب الأول فإنه يمكن حساب الضغط الأسموزي بتطبيق قانون فانت هوف (Van't Hoff) حيث يبين أن الضغط الأسموزي  $P_0$  المطبق من طرف المذاب يساوي إلى الضغط المطبق من قبل الجسم في حالة الغاز المثالي و ذلك من أجل نفس الحجم و نفس درجة الحرارة [61].

$$P_0 \cdot V = N_j \cdot R \cdot T \dots\dots\dots(10-V)$$

$N_j$  : عدد مولات المذاب  $j$  ،  $R$  : ثابت الغازات المثالية،  $T$  : درجة الحرارة المطلقة.

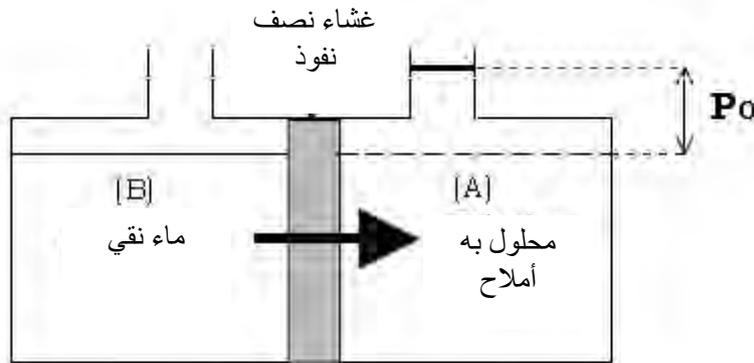
إذا تفكك المذاب إلى  $i$  أيون فان الضغط يكون أكبر ب  $i$  مرة. وبالتالي يمكن كتابة:

$$C_j = N_j / V \dots\dots\dots(11-V)$$

إذن

$$P_0 = i.C_j.RT \dots\dots\dots(12-V)$$

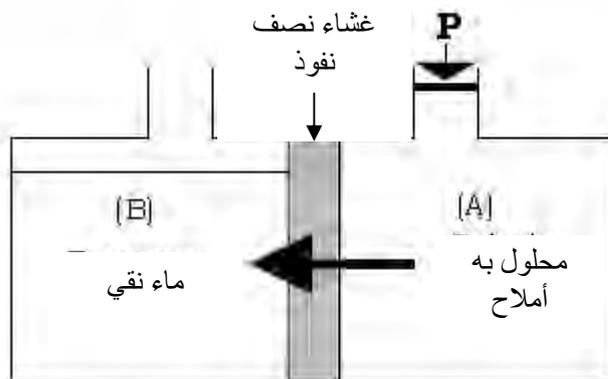
حيث أن هذا القانون غير صالح إلا في المحاليل المذابة أين يكون الضغط الأسموزي ضعيفا  
[حوالي 60-70bar] [79].



الشكل 12.V: التناضح المباشر [79].

• التناضح العكسي:

إذا طبق على المحلول (A) ضغط  $P_0 < P$  فان الماء النقي ينتقل في الاتجاه المعاكس من (A) نحو (B) عبر الغشاء نصف النفوذ (يسمح بمرور الماء فقط) يعرف هذا بالتناضح العكسي [79] (الشكل 13.V).



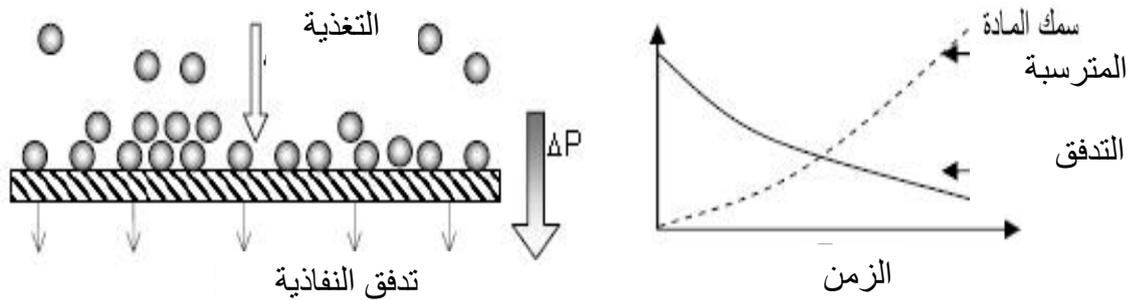
الشكل 13.V: التناضح العكسي [79]

## 7.V. أنماط الترشيح

يمكن أن تستخدم الأغشية في عملية الترشيح حسب طريقتين رئيسيتين للاستغلال. الترشيح الجبهي أو الترشيح المماسي [86].

### 1.7.V الترشيح الجبهي

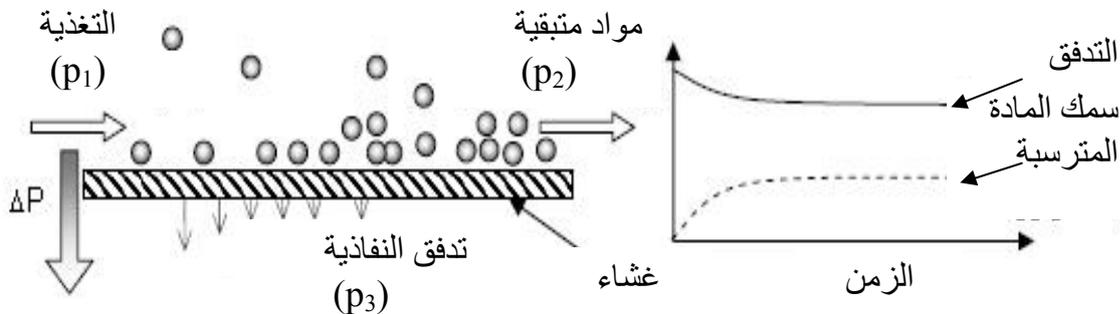
إن الترشيح الجبهي هو الأكثر سهولة في الاستخدام والأقل تكلفة، ففي هذه التقنية يرد السائل بشكل عمودي على سطح الغشاء (الشكل 14.IV)، حيث أن بقايا الترشيح كلها تتكدس فوق سطح الغشاء. هذا النوع من الترشيح لا يمكنه أبدا الوصول إلى الحالة المستقرة. فالترشيح الجبهي هو عبارة عن تقنية تتطلب رعاية وكلفة طاغوية للاستغلال ضعيفتين بالمقارنة مع الترشيح المماسي [86].



الشكل 14.V: تمثيل عمل الترشيح الجبهي [86].

### 2.7.V الترشيح المماسي

يكون جريان السائل في الترشيح المماسي موازيا لسطح الغشاء، فتدرج الضغط المطبق على سطح الغشاء من شأنه الحد من تكدس المادة المراد ترشيحها. عند تغير الضغط فإن أصناف الترسبات التي تصل إلى سطح الغشاء تستغرق وقتا لتكوينها وبالتالي فإن التدفق يبدأ في التناقص إلى أن يصل إلى حالته المستقرة (الشكل 15-IV). إن الترشيح المماسي غالبا ما يستخدم في الصناعة ذلك أنه يعمل تحت نظام ذو تدفق ثابت للنفاذية [62].



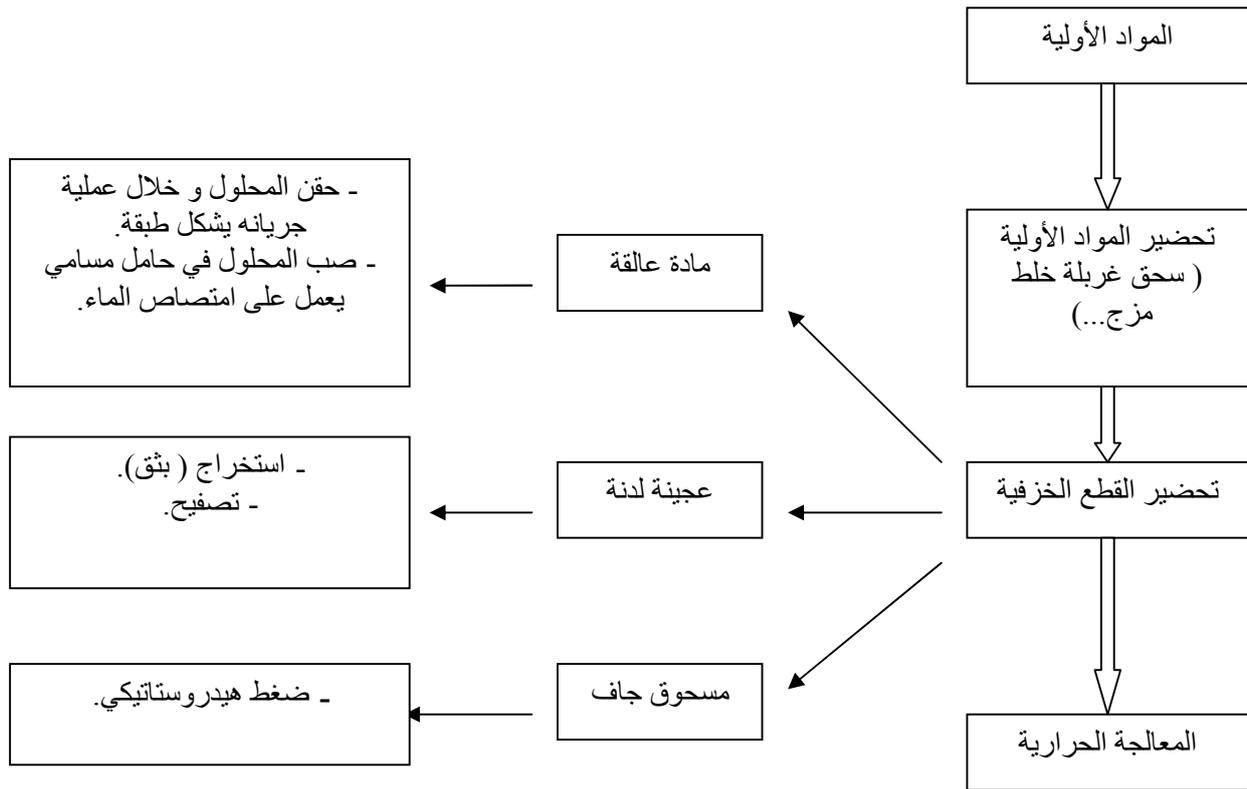
الشكل 15.V: تمثيل عمل الترشيح المماسي [86].

## 8.V. بعض طرق تحضير الأغشية الخزفية وحواملها

## 1.8.V. مقدمة

لقد عرفت الأغشية الخزفية التجارية تطورا سريعا خلال العشرينين الأخيرتين، حيث أنها صبحت تستخدم بكثرة في ميادين شتى خاصة منها معالجة المياه [87]. فاستخدام الأغشية الخزفية لها فوائد كثيرة منها الاستقرار الحراري والكيميائي ومقاومة الضغط ومدة حياة طويلة وكذا خصائصها المتغيرة ذاتيا [77]. كما أن هذه الأغشية والتي هي عبارة عن طبقات رقيقة لا يمكنها تحمل فرق الضغط المطبق عليها خلال عملية الترشيح فهي توضع على حامل يوفر لها الحماية الكاملة [88].

تتكون المرشحات الخزفية أساسا من حامل مسامي وشريحة أو حامل ومجموعة من الشرائح، يمكن تحضير هذه المرشحات بعدة طرق [76]. يلخص الشكل 16.V أهم مراحل وتقنيات تحضير المرشحات.



الشكل 16.V: أهم مراحل وتقنيات تحضير قطعة خزفية [89].

## V.8.2 تحضير الحوامل المسامية

## أ. الحوامل المستوية

توجد طريقتان رئيسيتان لتحضير الحوامل المستوية:

- الضغط الهيدروستاتيكي: في هذه الطريقة يتم تحضير مسحوق المادة الأولية ثم يكبس مباشرة تحت ضغط معين [90،88].
- التصفيح: هي طريقة عملية تستخدم كثيرا لتحضير حوامل مستوية الشكل. في هذه التقنية تحضر العجينة الخزفية ليتم بعد ذلك تخفيض سمكها بالتدرج حتى الحصول على السمك المطلوب وهذا باستخدام جهاز خاص لهذا الغرض [92،91].

## ب. الحوامل الأنبوبية

الطريقة الأكثر استعمالا لتحضير حوامل أنبوبية الشكل هي طريقة الاستخراج (البثق) [93، 94] لكن هناك طريقة أخرى وتتمثل في طريقة الطرد المركزي [95، 96].

## ● طريقة الاستخراج (البثق)

تستخدم هذه التقنية بشكل واسع و في عدة ميادين صناعية وهذا راجع لبعض ميزاتها والتي نذكر منها ما يلي:

- إمكانية الحصول على قطع خزفية ذات كثافة منتظمة وعالية.
- إمكانية الحصول على قطع خزفية ذات مقطع منتظم ولها شكل هندسي معقد.
- قدرة إنتاجية كبيرة وكلفة منخفضة [76].

## ● طريقة الطرد المركزي

في طريقة الطرد المركزي يتم التعامل مع مسحوق المادة الأولية الذي تم تشتيته في الماء و تحت فعل قوة الطرد المركزي يتم فصل المادة الصلبة عن السائل وترسيبها على جدار الأسطوانة مكونة بذلك شكلا أنبوبيا [76].

تمتاز هذه الطريقة عن سابقتها في نوعية العينات المحضرة حيث نجد:

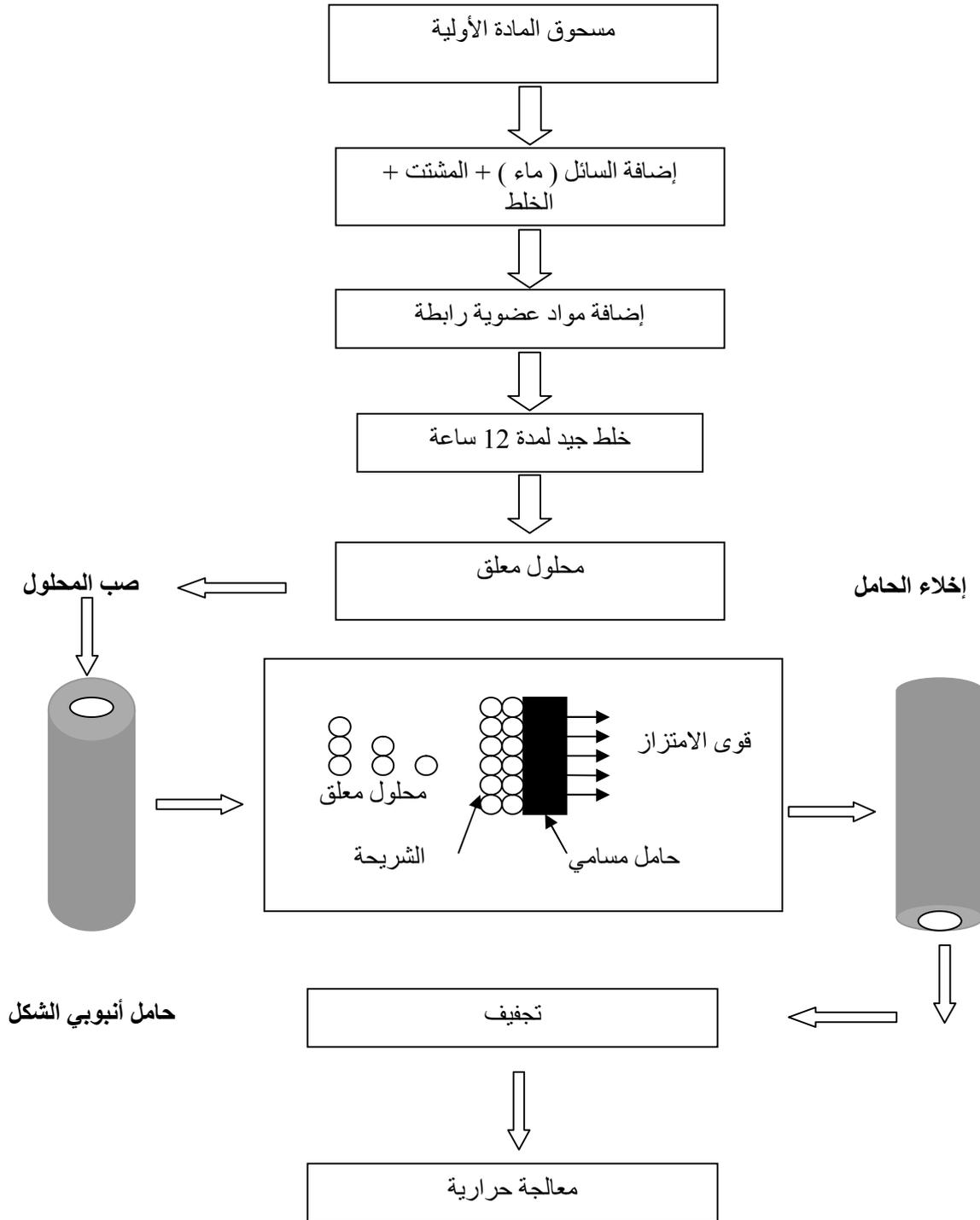
- سطح الحامل يكون أملسا وناعما جدا [96].
- مجال توزيع الفراغات ضيق جدا [96].

هاتان الخاصيتان مهمتان جدا، فنوعية سطح الحامل هي التي تتحكم في سمك الشريحة. والسمك كما هو معروف له علاقة مباشرة بالنفاذية فكلما قل السمك ازدادت النفاذية وبالتالي زاد مردود المرشح . أما مجال توزيع الفراغات فكلما كان ضيقا سمح بتحديد الجسيمات التي يمكن فصلها [76].

### V. 8. 3. تحضير الأغشية باستخدام طريقة الصب

تستخدم تقنية الصب لتحضير قطع خزفية معقدة الشكل، فهي معروفة منذ القدم في مجال الصناعة الخزفية [77]. أما في ميدان صناعة الأغشية فقد تم استخدام هذه التقنية لوضع طبقة أو عدة طبقات رقيقة (بضع ميكرونات) على سطح حامل مسامي [97،89]. يبين لنا الشكل 17.V أهم مراحل هذه التقنية والتي نلخصها فيما يلي:

- ✓ تحضير محلول معلق. في هذه العملية يتم تشتيت المادة الأولية في الماء ثم اضافة مواد عضوية (مادة رابطة، مادة ملدنة).
- ✓ صب المحلول في حامل مسامي هذا الأخير يعمل على امتصاص الماء بفعل القوى الشعرية وهذا يؤدي إلى توضع المادة الصلبة على سطح الحامل وتشكيل الغشاء.
- ✓ عند الحصول على السمك المناسب للغشاء الذي يزداد مع الزمن يتم إخلاء الحامل من المحلول.
- ✓ يوضع المرشح (الحامل + الشريحة). في درجة حرارة عادية ليُجف ببطء ثم يعالج حراريا [77].



الشكل V. 17 أهم مراحل تحضير شريحة خزفية [77].

## الفصل السادس

### تحضير و دراسة المساند المكونة من الأنورثيت

نتطرق خلال هذا الفصل إلى تحضير مساند خزفية مكونة أساسا من مركب الأنورثيت الذي تمت دراسته خلال الجزء الأول من الرسالة. هذه المساند يجب أن تحقق جملة من الخصائص حتى يمكن استعمالها كمساند في ما بعد لأغشية الترشيح بمختلف أنواعها (NF، UF، MF). كما نقوم بدراسة وتحليل هذه المساند بواسطة الأشعة السينية (DRX)، اختبار نسبة المسامات ونمط توزيعها، بالإضافة إلى بنيتها المجهرية و مقاومتها الميكانيكية.

## تحضير و دراسة المساند المكونة من الأنورثيت

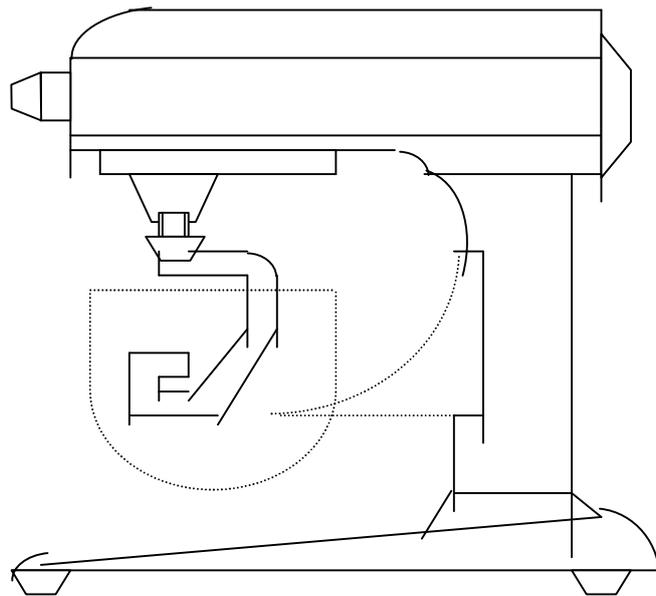
إن الهدف خلال هذه المرحلة يركز على تحضير مساند خزفية مشكلة أساسا من مركب الأنورثيت الذي تمت دراسته خلال الجزء الأول من الرسالة. هذه المساند يجب أن تحقق جملة من الخصائص حتى يمكن استعمالها كمساند في ما بعد لأغشية الترشيح بمختلف أنواعها ( NF ، UF ، MF ).

### VI . 1 الطرق التجريبية المتبعة

نشير في البداية أن المواد الأولية التي سيعتمد عليها لتحضير المساند المشكلة من الأنورثيت هي الكولان DD3 و أكسيد الكالسيوم (CaO) التي تم التطرق إلى ماهيتهما بالتفصيل خلال الفصل الثالث من الجزء الأول. يلخص لنا المخطط 1-VI أهم الخطوات المتبعة خلال عملية التحضير.

#### • تحضير العجينة

في البداية، يتم سحق مادة الكاولان (DD3) سحقا جيدا، بعد ذلك نقوم بعملية الكلسنا عند  $540^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة، تليها عملية الغرلة على مستوى  $200\ \mu\text{m}$ . بعد ذلك، تضاف إليها نسبة % 20 وزنا من أكسيد الكالسيوم. ومن أجل ضمان المرونة اللازمة للعجينة إاد الحصول عليها لتسهيل عملية التشكيل. قمنا بإضافة بعض المواد العضوية المتمثلة في كل من Améjel و Méthocel بنسبة %4 وزنا لكل منها. بعدها نقوم بمزج الخليط جيدا بوجود كمية من الماء بواسطة مخلط ( الشكل VI. 1 ) حتى يتم الحصول على عجينة قابلة للتشكيل. توضع هذه الأخيرة داخل كيس بلاستيكي وتغلق جيدا وتترك لمدة 12 ساعة أو أكثر حتى ينتشر الماء بشكل جيد.

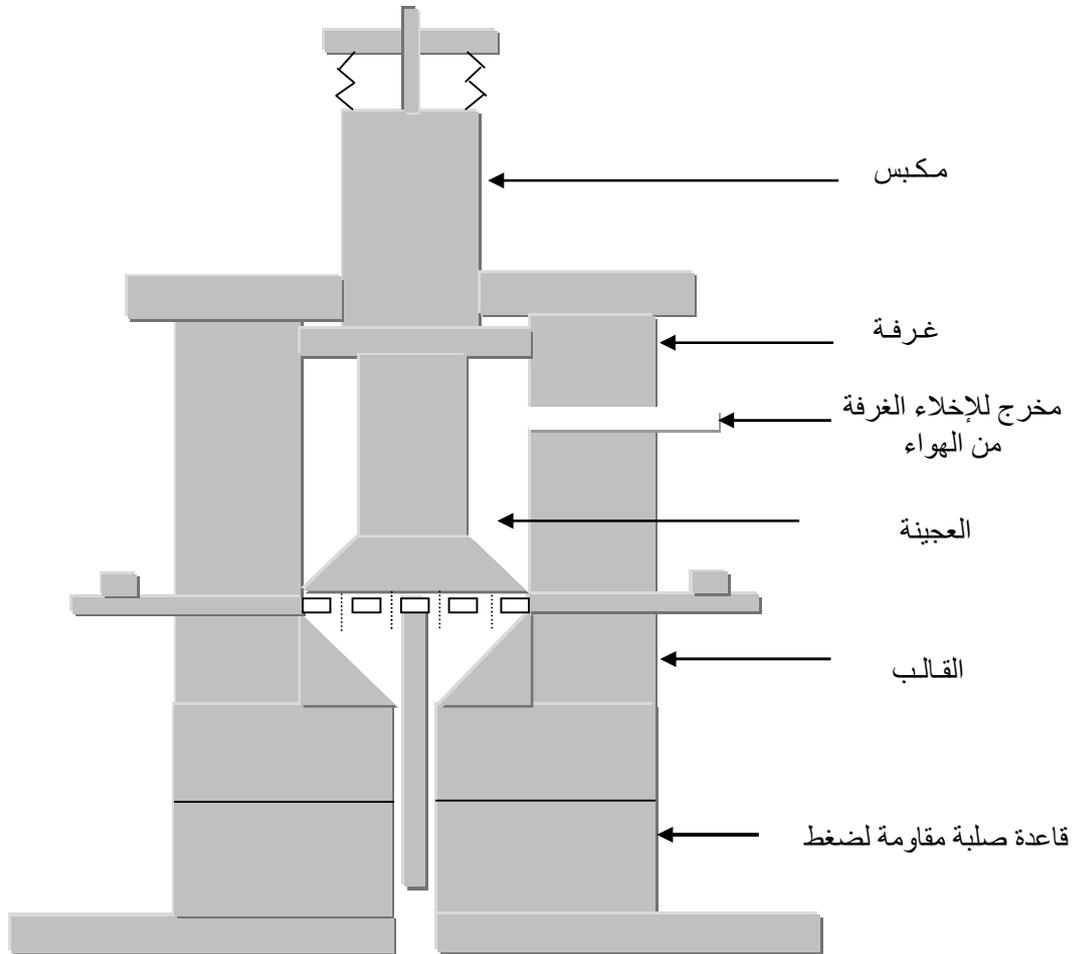


الشكل VI. 1 رسم تخطيطي للمخلط ( Malaxeur ).

### • تشكيل الأنابيب و الصفائح

بعد تحضير العجينة الخزفية تتم عملية الاستخراج (البثق) [79،78،53] لتحضير عينات على شكل أنابيب وهذا باستخدام جهاز خاص لهذا الغرض ( Extrudeuse الشكل.2.VI). لضمان تجفيف متجانس و تفادي التشققات، توضع العينات المحضرة مباشرة على أسطوانات من الألمنيوم ذات حركة دائرية عند درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة.

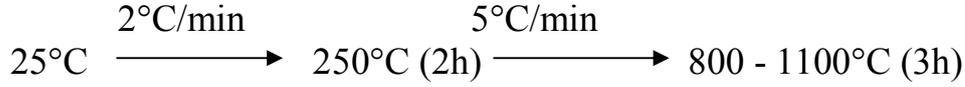
أما لصفائح فيتم استخدام تقنية التصفيح للحصول على عينات مستوية الشكل انطلاقاً من نفس العجينة المحصل عليها. العينات المستوية استخدمت لدراسة الخصائص الميكانيكية و الاختبارات الأولية للمسامات.



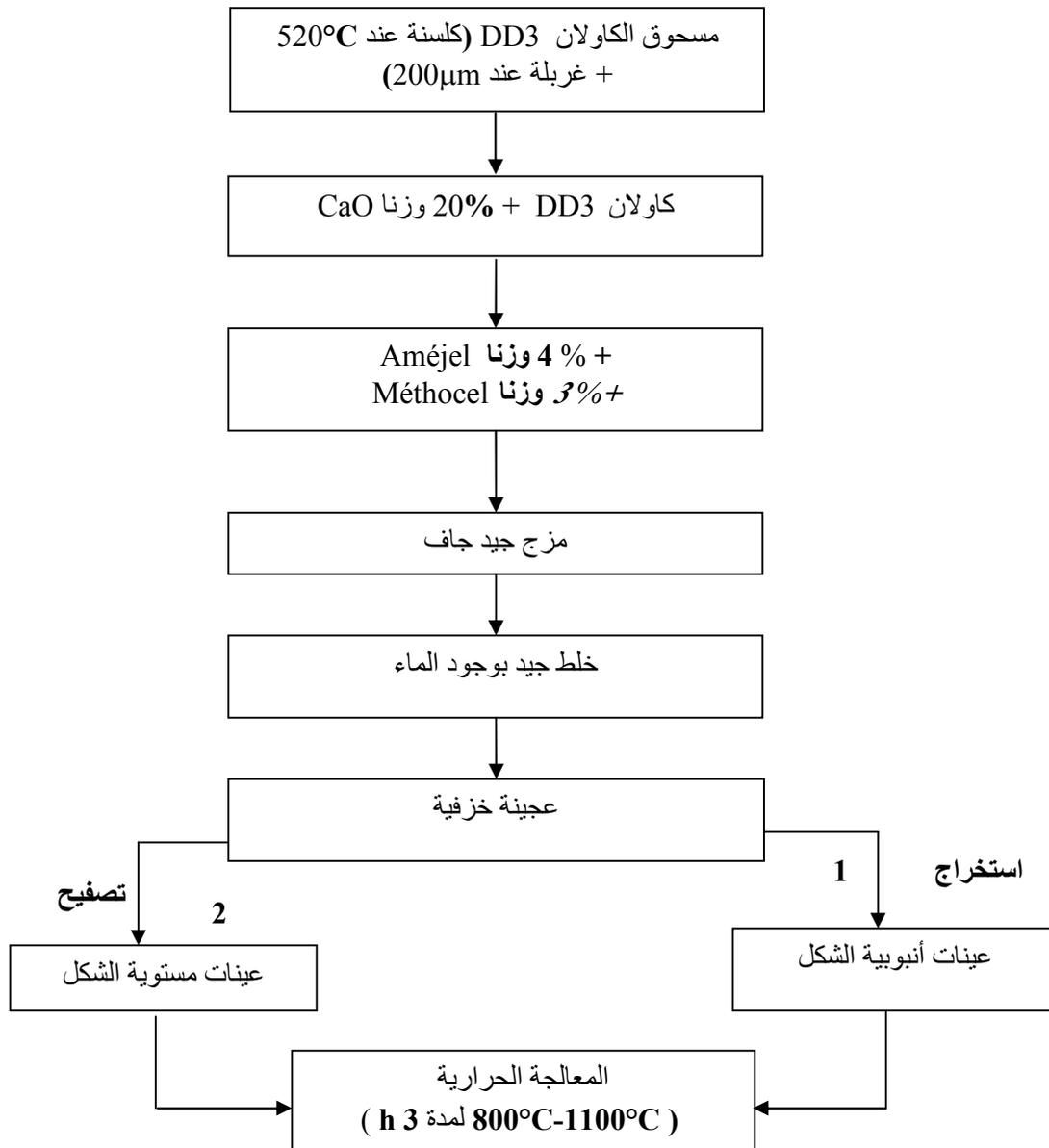
الشكل.2.VI رسم تخطيطي لجهاز البثق ذو مكبس عمودي ( Extrudeuse à piston ).

• المعالجة الحرارية

العينات المجففة عند درجة حرارة الغرفة ( الأنبوبية أو المستوية ) تمت معالجتها الحرارية عند درجات الحرارة ما بين 800 و 1100°C وفق برنامج التسخين التالي:



لقد تم اختيار سرعة التسخين الأولى 2°C/ min، بطيئة نسبياً، حتى نسمح لمواد العضوية المضافة أن تحترق ببطء وتخرج من العينة دون إحداث تشققات و عيوب في العينة.



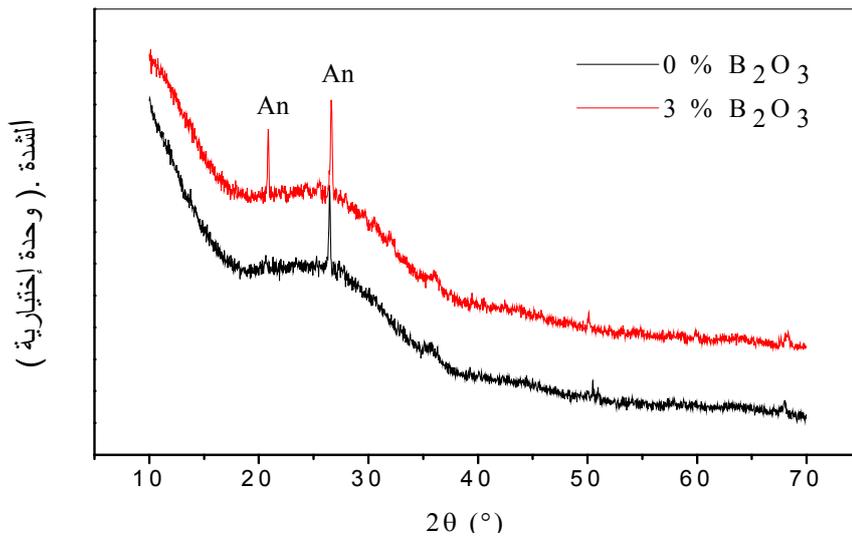
المخطط 1-VI: أهم الخطوات المتبعة في تحضير المساند.

## 2.VI. دراسة و تحليل المساند المحضرة

نشير أنه في البداية و قبل الحصول علي المساند الأنوبوية النهائية لوضع شرائح الترشيح، تم دراسة و تحليل مساند مستوية محضرة وفق المخطط 1-VI و ذلك للقيام بدراسة أولية حول مدى تأثير درجة الحرارة و إضافة نسب 3% وزنا من  $B_2O_3$  على المقاومة الميكانيكية، التوزيع الحجمي للفراغات ونسبتها، و كذا متوسط قطر الفراغات للمساند المحضرة .

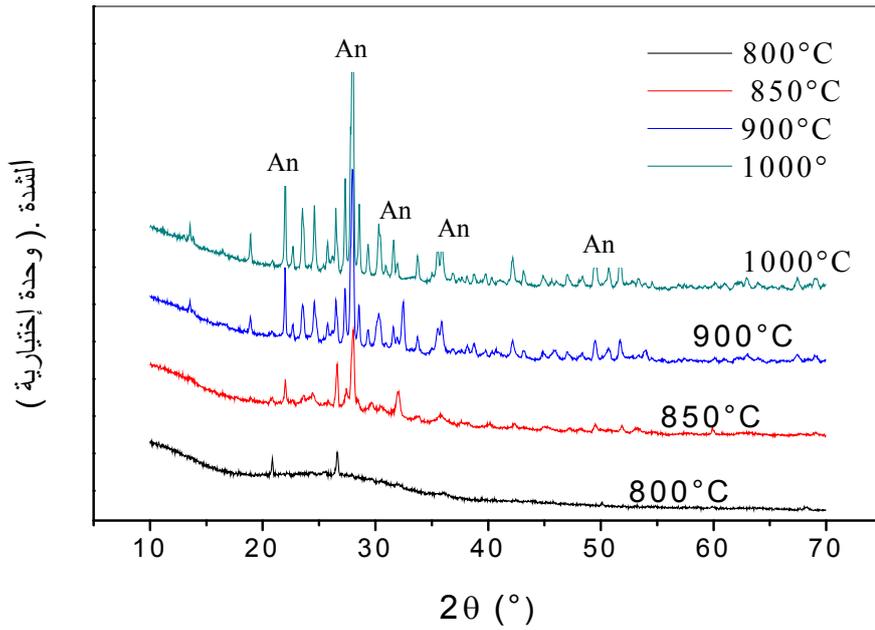
### 2.VI. 1 التحليل بواسطة الأشعة السينية ( DRX )

لمعرفة تأثير إضافة نسب 3% وزنا من  $B_2O_3$  على تبلور المساند المحضر؛ عند  $800^\circ C$ ، تم تعريض العينات المضاف إليها  $B_2O_3$  و العينات بدون إضافة إلى أشعة X الشكل 3.VI. يبين أن بداية ظهور خط الانعراج الأول و التابع لمركب الأنورثيت بالنسبة للعينات بدون إضافة، بينما نلاحظ بداية ظهور خطي الانعراج التابعين لمركب الأنورثيت بالنسبة للعينات المضاف إليها  $B_2O_3$ . مما يفسر مدى تأثير  $B_2O_3$  في تشييط عملية التبلور.



الشكل 3.VI. طيف إنعراج أشعة X للمساند الملبدة عند  $800^\circ C$ . حيث: An : أنورثيت

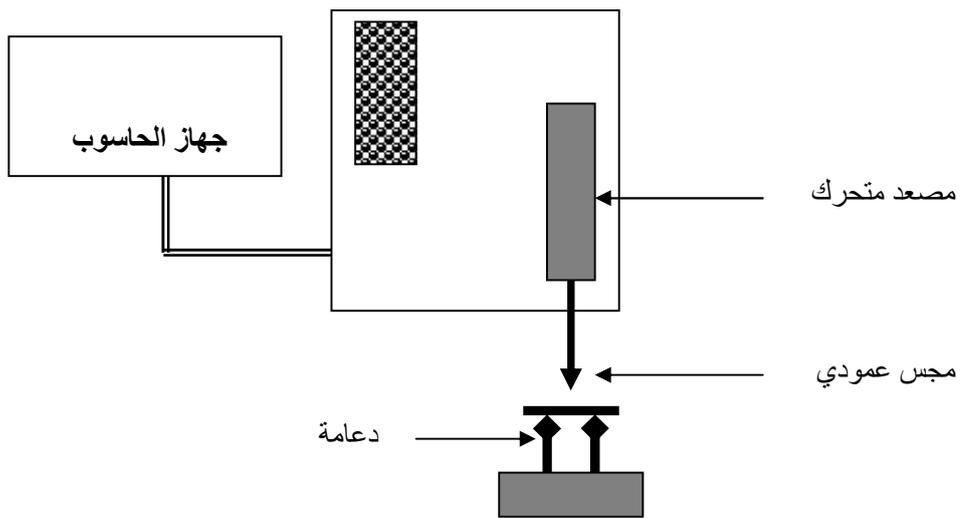
كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور العينات المضاف إليه  $B_2O_3$  و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة بتحليل العينات بواسطة أشعة X (الشكل IV. 4). تبين أطياف الإنعراج للمختلف العينات أن كل خطوط الإنعراج تابعة لمركب الأنورثيت. كما نلاحظ تطور شدة خطوط الإنعراج و عددها مع ارتفاع درجة الحرارة، مما يفسر دور درجة الحرارة في تبلور و تلييد الأنورثيت ومن ثم تلييد المساند المحضرة. نستخلص من التحليل بواسطة أشعة X أن المساند المحضرة مشكلة أساسا من مركب الأنورثيت.



الشكل VI. 4 طيف انعراج أشعة X للمساند الملبدة عند درجات حرارة مختلفة و المضاف لها  $B_2O_3$ .

## 2.2.VI اختبار المقاومة الميكانيكية

من أجل الوقوف على المقاومة الميكانيكية للمساند المحضرة عند درجات الحرارة المختلفة، تم اختبار 10 عينات معالجة عند نفس درجة الحرارة و على شكل متوازي المستطيلات ذات نفس الأبعاد ( مساند مستوية). الشكل VI. 4 يمثل مخطط توضحي لجهاز الثني ذو ثلاث نقاط المستعمل في اختبار المساند من النوع (LLOYD Instruments « LRX »).



الشكل VI. 5 رسم تخطيطي لجهاز اختبار الثني ذو الثلاث نقاط.

إن مبدأ إجهاد الثني ذي ثلاث نقاط يركز على قياس الثنائية تشوه/ قوة مطبقة، و ذلك خلال تشوه العينة المتوازية المستطيلات المرتكزة على الدعامتين و هذا بواسطة تدخل المجس الشاقولي المطبق على بعد نفس المسافة من الدعامتين والمتحرك بسرعة ثابتة. المجس ( الكاشف ) المثبت عند المصعد المتحرك يسمح بتسجيل القوة المطبقة بدلالة الانتقال. إجهاد الثني في لحظة معينة من الاختبار هو إجهاد المادة على مستوى الشعيرات الخارجية في مقطع العينة عند تطبيق الحمولة.

مجموعة المعلومات ( أبعاد العينة، القوة المطبقة، التشوه الحاصل في العينة ) تسمح باستخراج بعض المقادير الميكانيكية المميزة للعينة، باستعمال برنامج مثبت على الحاسوب الموصول بالجهاز، نذكر منها:

- إجهاد الثني عند حد الانكسار  $\sigma$  (MPa).

- معامل يونغ  $E$  (MPa).

- التشوه النسبي الأعضي  $K$ (%).

الإجهاد يعرف على أنه القوة على السطح المطبقة عليه و يعطى بالعلاقة التالية [89]:

$$\sigma = \frac{3 D F}{2 b h^2} \quad \text{حيث:}$$

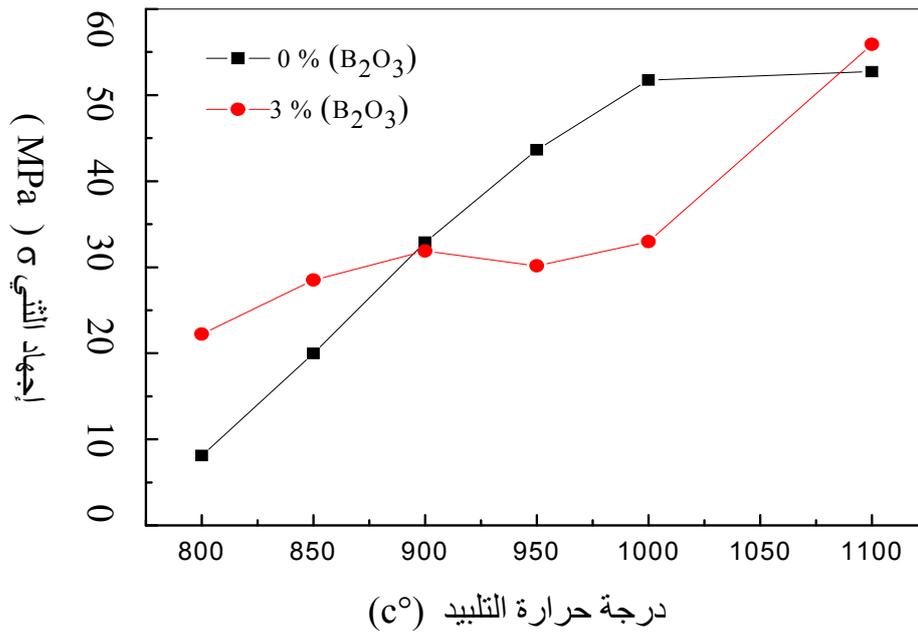
-  $F$ (N) : القوة المطبقة.

-  $D$  : المسافة الفاصلة بين الدعامتين ( يتناسب مع طول العينة).

-  $b$  : عرض العينة.

-  $h$  : سمك العينة.

لقد تمت متابعة تطور إجهاد الثني  $\sigma$  (MPa) عند حد الانكسار بدلالة تغير درجة الحرارة و إضافة  $B_2 O_3$  للمساند المحضرة بطريقة التصفيح ( مستوية) و كانت النتائج المدونة في الجدول VI. 1. و المبينة في الشكل IV. 6. نشير أن قيم إجهاد الثني المستعملة في رسم هذا البيان تمثل القيم المتوسطة للإجهاد الثني بعد اختبار عشرة عينات متشابهة ( معالجة عند نفس درجة الحرارة).



الشكل 6.VI. تطور إجهاد التني  $\sigma$  بدلالة تغير درجة الحرارة وإضافة B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> للمساند.

نلاحظ من خلال البيان (الشكل 6.VI) زيادة إجهاد التني مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة (المقاومة الميكانيكية) وذلك بالنسبة لكل العينات سواء المضاف لها B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> أو لا. هذا ما يفسر دور زيادة درجة الحرارة في تكثيف و تلبيد المساند مما يسمح بتحسين مقاومتها الميكانيكية بينما إذا ما قرنا بين منحنى المساند بدون إضافة وبوجود إضافة نلاحظ أن إضافة B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ترفع من قيمة المقاومة الميكانيكية عند درجات الحرارة المنخفضة في حين بعد الدرجة 900 حتى 1000°C تصبح مقاومة العينات بدون إضافة أكبر ليعودا وتساويان عند 1100.

الجدول 1.VI. يلخص تطور أهم خصائص المساند المحضرة مع تغير درجة الحرارة وإضافة B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1100		1000		950		900		850		800		درجة الحرارة (°C)
3%	0%	3%	0%	3%	0%	3%	0%	3%	0%	3%	0%	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
47	57	36	51	41	54	41	53	36	29	32	21	التقلص الحجمي (%)
1.57	1.85	1.33	1.70	1.32	1.63	1.39	1.66	1.25	1.09	1.15	0.98	الكثافة الحجمية / g/cm <sup>3</sup>
37	22	37	18	41	23	41	31	43	44	48	51	نسبة الفراغات / V <sub>p</sub> %
8.53	2.60	8.07	1.61	5.12	1.31	5.02	2.27	1.13	0.03	0.12	0.04	قطر الفراغات / μm
56	53	33	52	30	44	32	33	28	20	22	8	إجهاد التني σ / MPa

### 3.VI. التحليل باستعمال جهاز اختبار الثقوب (porosimètre à mercure)

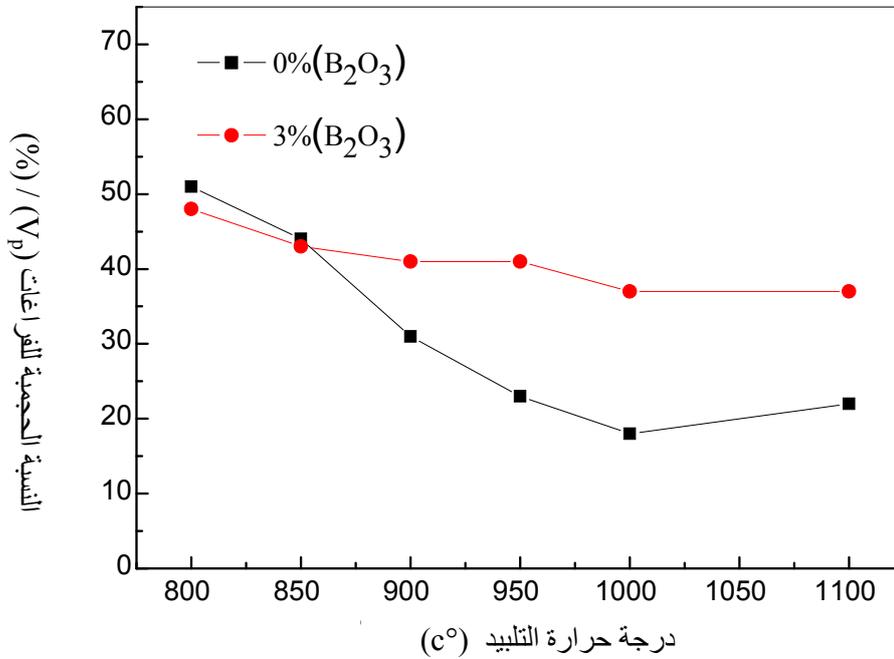
#### • نسب وأبعاد الفراغات

لمعرفة تطور النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) ومتوسط قطر الفراغات (D) مع تغير درجة حرارة التلييد وإضافة  $B_2O_3$  ، تم اختبار العينات المحضرة بواسطة جهاز قياس الثقوب الزئبقي وكانت النتائج المدونة في الجدول 1.VI. و الممثلة في البيانيين الموضحين في الشكلين 7.VI و 8.VI على التوالي.

جهاز قياس الفراغات الزئبقي المستعمل هو من نوع:

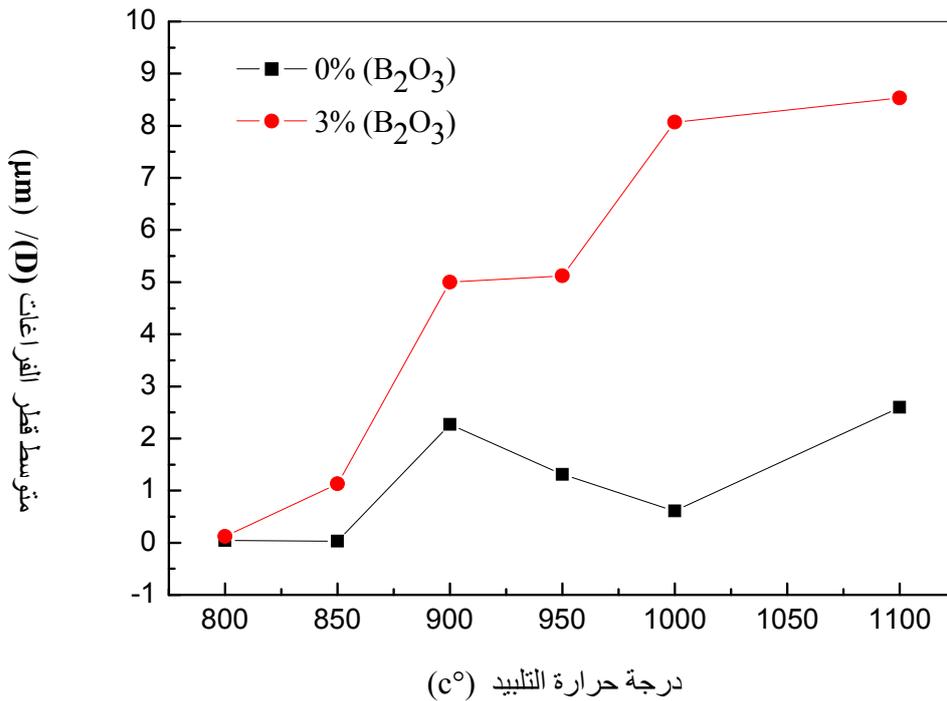
(porosimètre à mercure (Micromeretics Autopore II 9220))

ما يمكن ملاحظته هو أن النسبة الحجمية للفراغات تكون في حدود 50 % درجات الحرارة المنخفضة وذلك من  $800^{\circ}C$  حتى  $900^{\circ}C$ ، بينما تنخفض مع إرتفاع درجة الحرارة خاصة بالنسبة للعينات بدون إضافة إلى أن تصل حدود 20% و 40% بوجود  $B_2O_3$ . ويعود ذلك إلى أن العينات تكون غير مكثف عند درجات الحرارة المنخفضة ومع إرتفاع درجات الحرارة تبدأ المادة الخزفية في التكتيف وهو يقلص من نسبة الفراغات.



الشكل 7.VI. تطور النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) بدلالة تغير درجة الحرارة وإضافة  $B_2O_3$ .

كما سجلنا كذلك، زيادة في متوسط قطر الفراغات مع ارتفاع درجة الحرارة خاصة بالنسبة للعينات المضاف لها  $B_2O_3$ . ويرجع هذا دور درجة الحرارة في نمو الحبيبات الكبيرة على حساب الحبيبات الكبيرة مما ينتج عنه زيادة في حجم الفراغات البينية المفتوحة. (هجرة الفراغات صغيرة الحجم لتتجمع مشكلة فراغات ذات حجم أكبر. هذه الزيادة في أبعاد الفراغات تبينه لنا بوضوح صور المجهر الإلكتروني الموضحة في الشكلين 10.VI و 11.VI

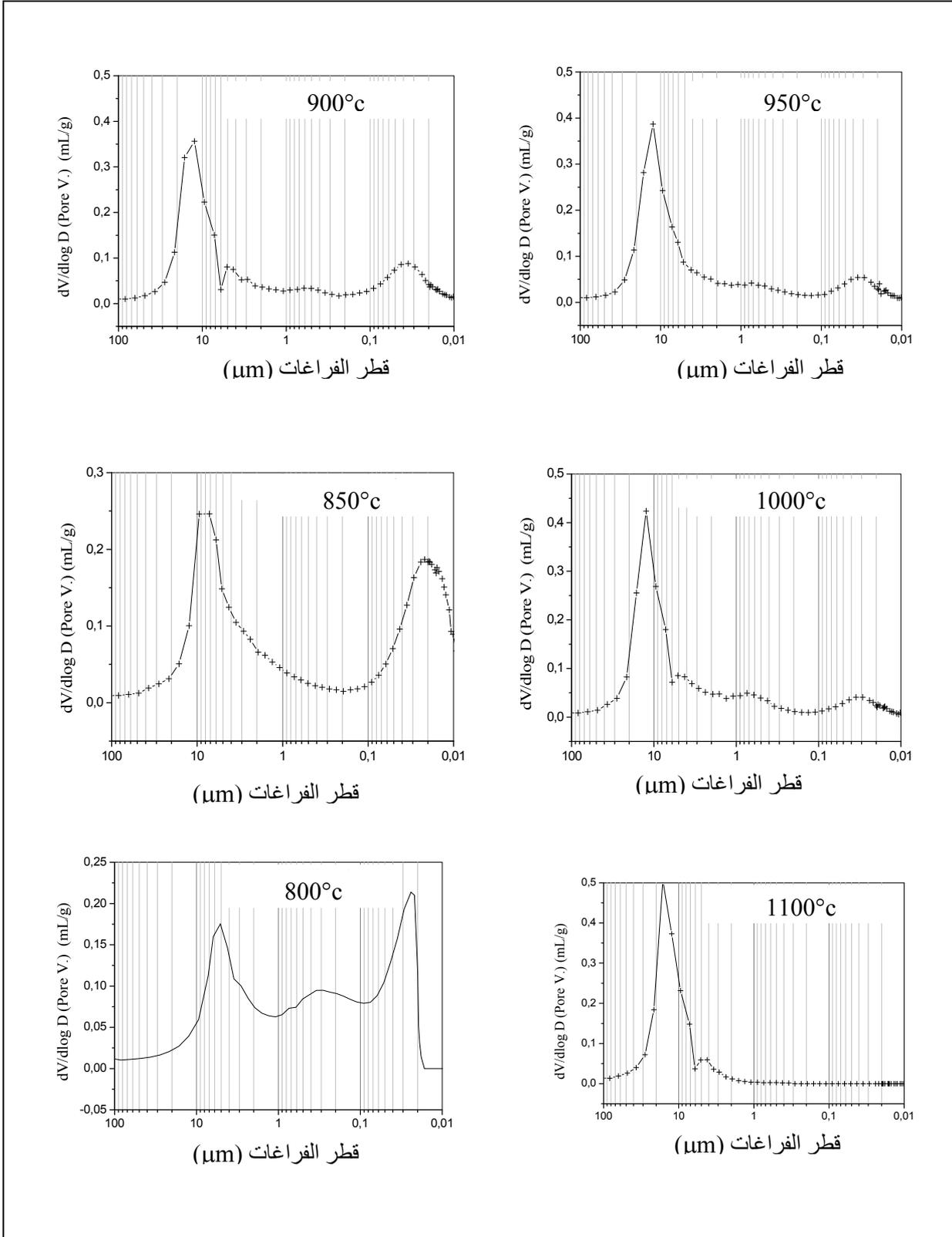


الشكل 8.VI. تطور متوسط قطر الفراغات (D) بدلالة تغير درجة الحرارة وإضافة  $B_2O_3$ .

### • نمط توزيع الفراغات

يمكن تصنيف نمط توزيع الفراغات في الحالة العامة إلى ثلاث أصناف، توزيع أحادي (ت.أ) أو توزيع ثنائي (ت.ب) أو توزيع متعدد (ت.م) [53]. في التوزيع الأحادي يكون التمثيل البياني عبارة عن منحنى غوسي واحد.

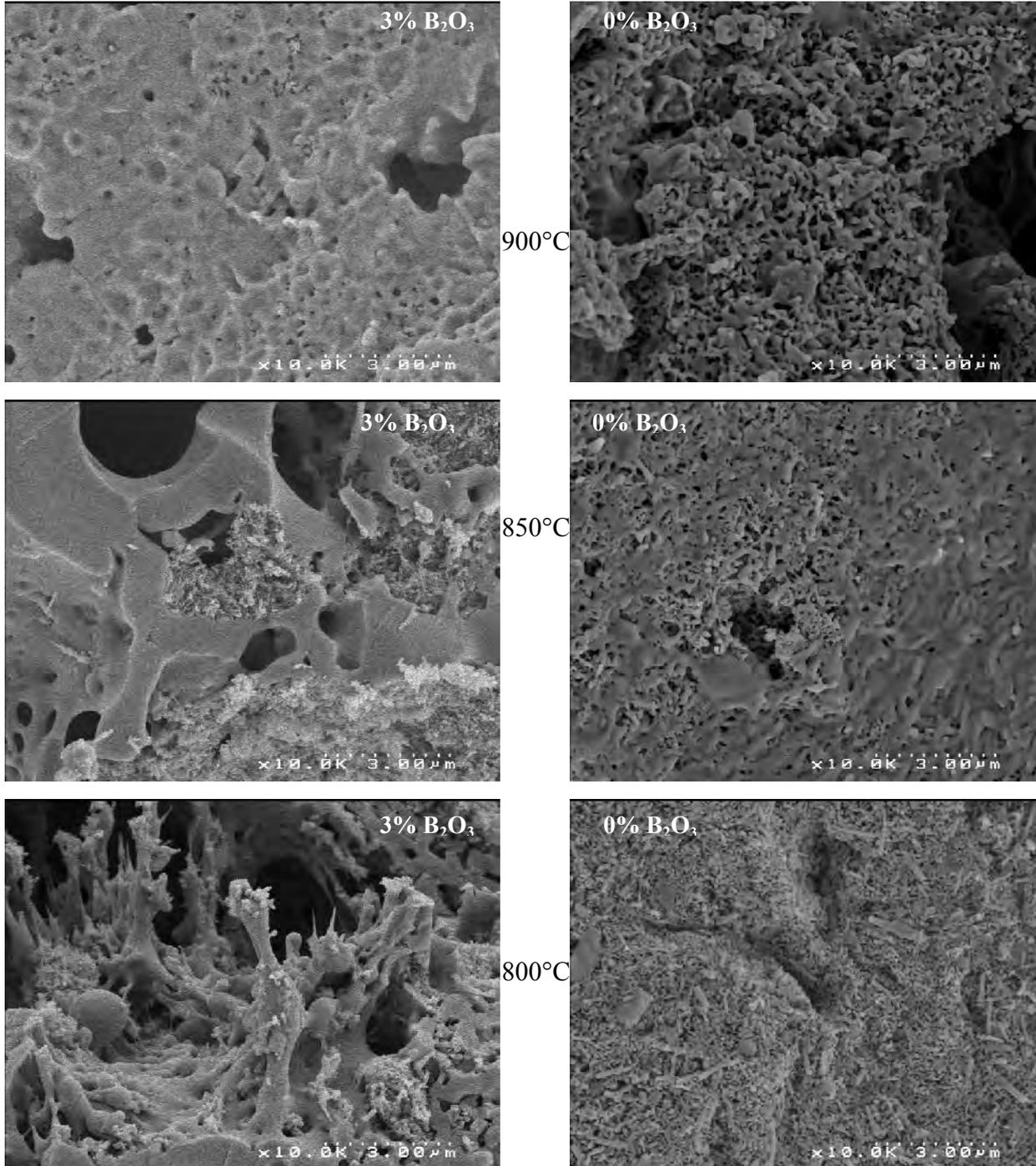
إن الشكل 9-VI يبين لنا بدقة تطور نمط توزيع الفراغات للمساند مع تغير درجة حرارة التلييد وإضافة  $B_2O_3$ . نلاحظ أن نمط التوزيع يبدأ ثنائي عند درجات الحرارة المنخفضة، حيث نسجل وجود تجمعين للفراغات، تجمع ما بين (0.01 و 0.1 μm) وتجمع في حدود 10 μm. ليتطور هذين التجمعين مع درجة الحرارة لتتحصل على توزيع أحادي بداية من الدرجة 1000°C.



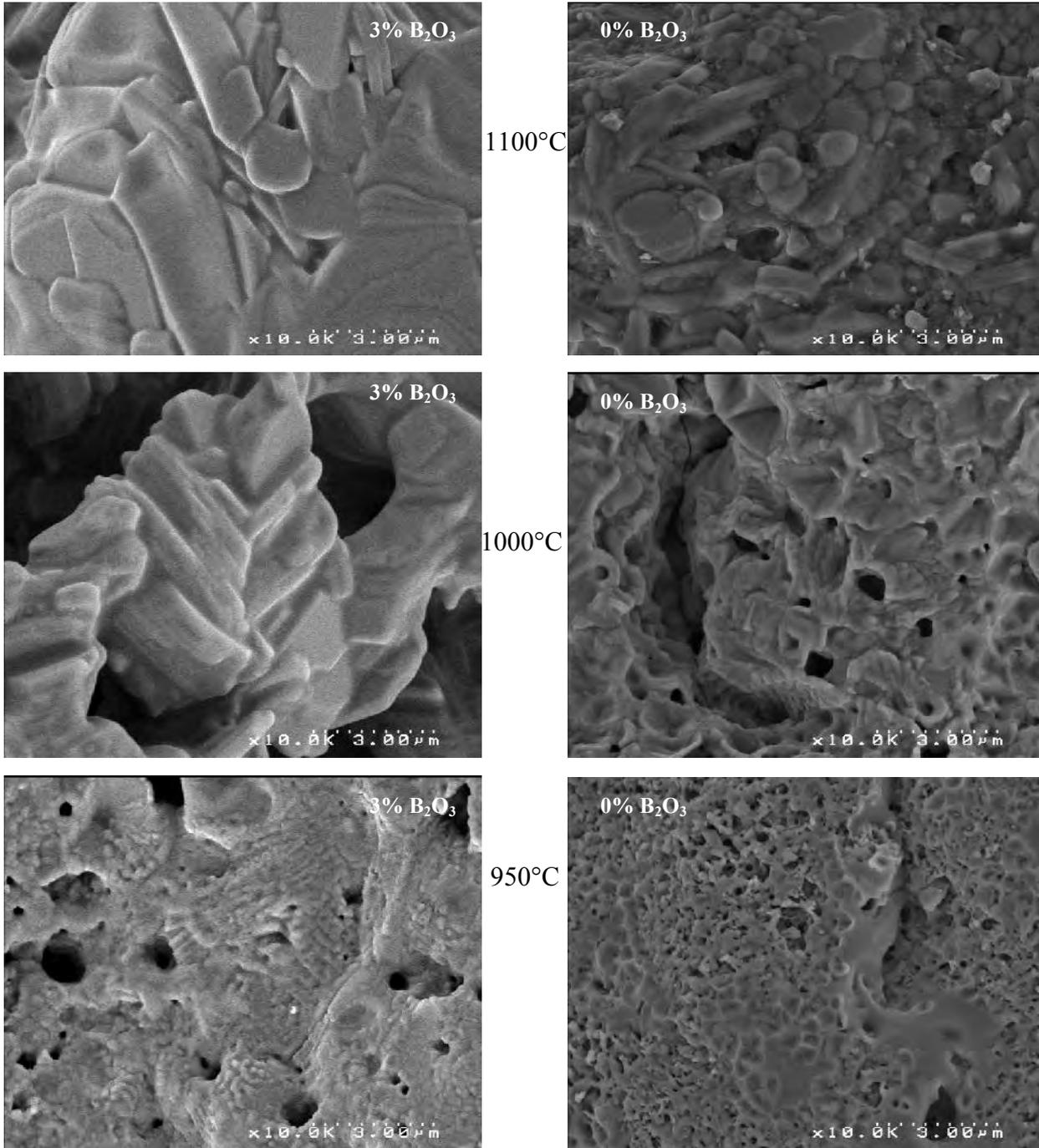
الشكل 9. VI تغير نمط توزيع الفراغات بدلالة تغير درجة الحرارة وإضافة  $B_2O_3$  للمساند.

## 4.2.VI البنية المجهرية للمساند المحضرة

عينات المساند المحضرة تمت دراسة تطور بنيتها المجهرية مع تغير درجة حرارة التلييد وإضافة  $B_2O_3$  باستعمال جهاز الميكروسكوب الإلكتروني الماسح من النوع: (HITACHI-S-4500, FEG «à émission de chant» et LEICA-S-260 classique «thermoélectronique»). و جاءت النتائج المحصل عليها مبينة في الشكلين 10.VI و 11.VI.



الشكل 10.VI. تطور البنية المجهرية بدلالة تغير درجة الحرارة وإضافة  $B_2O_3$  للمساند .



الشكل VI. 11. تطور البنية المجهرية بدلالة تغير درجة الحرارة وإضافة  $B_2O_3$  للمساند.

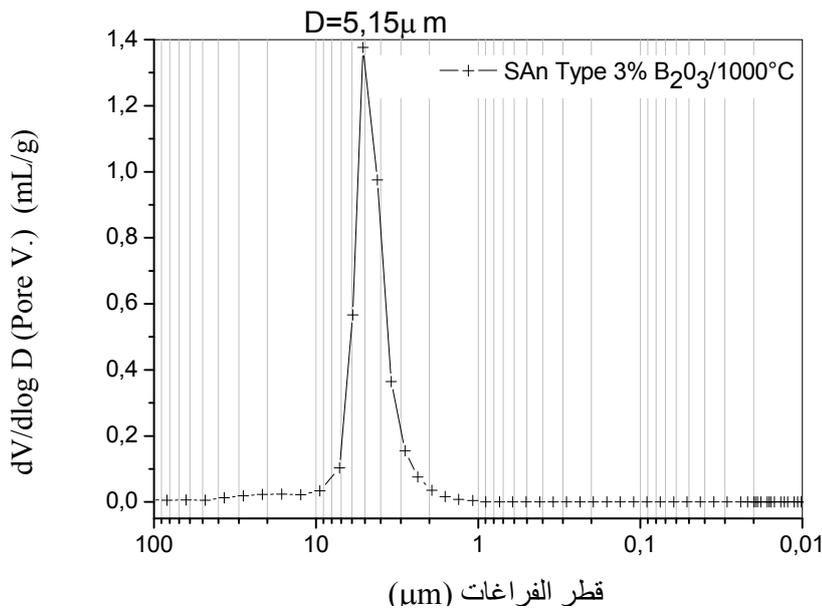
حيث نلاحظ أن هذه النتائج جاءت متوافقة بقية التحاليل، من DRX و اختبار المسامات وكذا اختبار المقاومة الميكانيكية. حيث تبين صور جهاز الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (MEB) أن العينات المعالجة عند درجات حرارة منخفضة نسبياً 800 و  $850^\circ C$  غير مكثفة وغياب تبلور الأنورثيت وخاصة بالنسبة للعينات بدون إضافة. أما صور الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (MEB) للعينات المعالجة عند  $900^\circ C$  فما

فوق و خاصة بالنسبة للعينات المضاف لها  $B_2O_3$ ، تبين بداية التكتيف و التبلور لمركب الأنورثيت بزيادة حجم حبيبات البلورات وكذا زيادة نمو الفراغات الكبيرة على حساب الصغيرة مع زيادة ارتفاع درجة حرارة التلييد و هو يتوافق مع نتائج اختبار المسامية بواسطة جهاز (porosimètre à mercure)، حيث ترتفع نسبة الفراغات و متوسط قطر الفراغات مع إرتفاع درجة الحرارة و إضافة  $B_2O_3$ .

### • ملخص

من خلال الدراسة والتحليل للمساند الأولية (المستوية) من حيث نسبة الفراغات و متوسط قطر الفراغات وكذا الخصائص الميكانيكية، يمكن القول أنه يمكن إختيار المساند الملبدة عند  $1000^\circ C$  أو  $1100^\circ C$  و المضاف لها  $B_2O_3$  3% كمساند للأغشية المراد تحضيرها في ما بعد نظرا لما تمتاز به من خصائص ملائمة وتلبي شروط استعمالها في ميدان المرشحات، بنسبة فراغات تقريبا 40% و متوسط قطر للفراغات في حدود  $8\mu m$ ، بالإضافة إلى المقاومة الميكانيكية الجيدة حوالي 33 MPa.

على ضوء هذه النتائج الأولية تم تحضير مساند انبوبية الشكل بنفس الطريقة وتمت معالجتها عند الدرجة  $1000^\circ C$  وفق نفس برنامج التسخين و الشكل VI. 12 يمثل تغير نمط توزيع الفراغات الحجمي مع قطر الفراغات. حيث نلاحظ توزيع قوسي أحادي ضيق ما بين  $2\mu m$  و  $8\mu m$  و هو ما يفسر التجانس التام في قطر الفراغات، وهو ما يبدو أحسن بكثير من المساند المستوية و الذي قد يعود إلى اختلاف طريقة التشكيل، حيث أن طريقة البثق توفر ضغط أكبر مما يسمح بتراص و تجانس في ما بين الحبيبات الأولية و هو ما يؤدي إلى تكتيف و تلييد متجانس ومنه حجم متجانس للفراغات.



الشكل VI. 12. تغير التوزيع الحجمي للفراغات بدلالة قطر الفراغات للمساند الأنبوبية.

## الفصل السابع

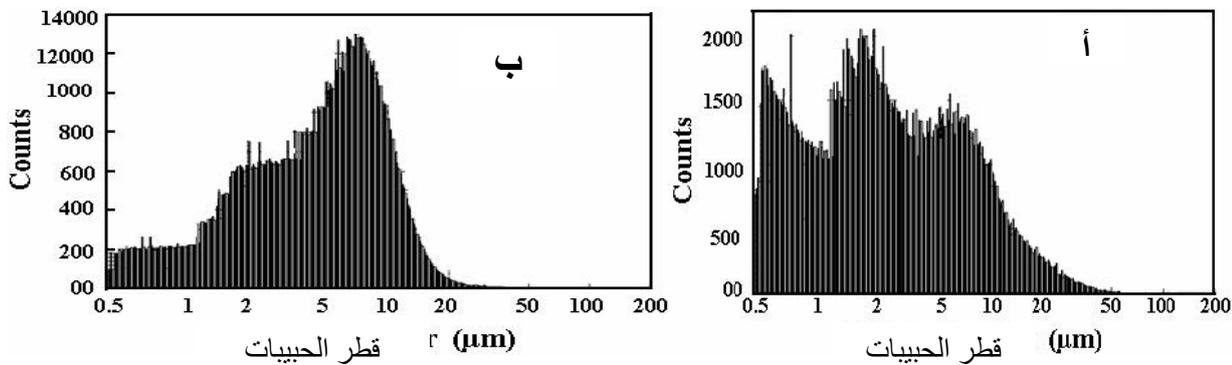
### تحضير ودراسة أغشية الترشيح

بعد ما تم تحضير المساند خلال الفصل السابق، فإن هذا الفصل خاص بتحضير ودراسة أغشية الترشيح الخاصة بالتقنية المكرونية (MF) المكونة من الأنورثيت، ثم أغشية الترشيح الخاصة بالتقنية المكرونية الدقيقة (UF) المشكلة من الكولان DD3.

## تحضير ودراسة أغشية الترشيح

### 1.VII الطرق المتبعة في تحضير الأغشية

عادة ما تستعمل بعض الأكاسيد النقية مثل ( $ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3$ ) لتحضير أغشية الترشيح [92,91] وهذا راجع لخصائصها الحرارية والكيميائية الجيدة، حيث أنها تقاوم الأوساط الحمضية والقاعدية. لكن للحفاظ على هدف استغلال المواد المحلية البسيطة سنحاول تحضير الغشاء الخاص بالتقنية الميكرونية (MF) المشكلة أساسا من الأنورثيت و هذا بالإعتماد على السحق الجيد للمواد الأولية المتمثلة في DD3 و أكسيد الكالسيوم CaO. الشكل IV. 11. يمثل التوزيع القطري لحبيبات المواد الأولية المستعملة المتحصل عليها باستعمال جهاز من نوع: ( NICOMP. Particle sizing systems, -CW770. Version 1.31 )



الشكل VII. 11. يمثل التوزيع القطري لحبيبات المواد الأولية المستعملة، (أ)الكولان، (ب)  $CaCO_3$

#### • اختيار الحامل

لا يتحمل الغشاء لوحده فرق الضغط المطبق عليه خلال عملية الترشيح وهذا راجع لسمكه الضعيف الذي هو من رتبة الميكرونات لذا يجب وضعه على دعامة توفر له القوة الميكانيكية اللازمة هذه الدعامة هي الحامل. تتوقف عملية اختيار الحامل على خواصه المتمثلة في كل من نسبة وأبعاد الفراغات وخواصه الميكانيكية. وعلى هذا الأساس فقد وقع اختيارنا على الحامل المعالج عند  $1000^{\circ}C$  ذو الخواص المدونة في الجدول 3-IV.

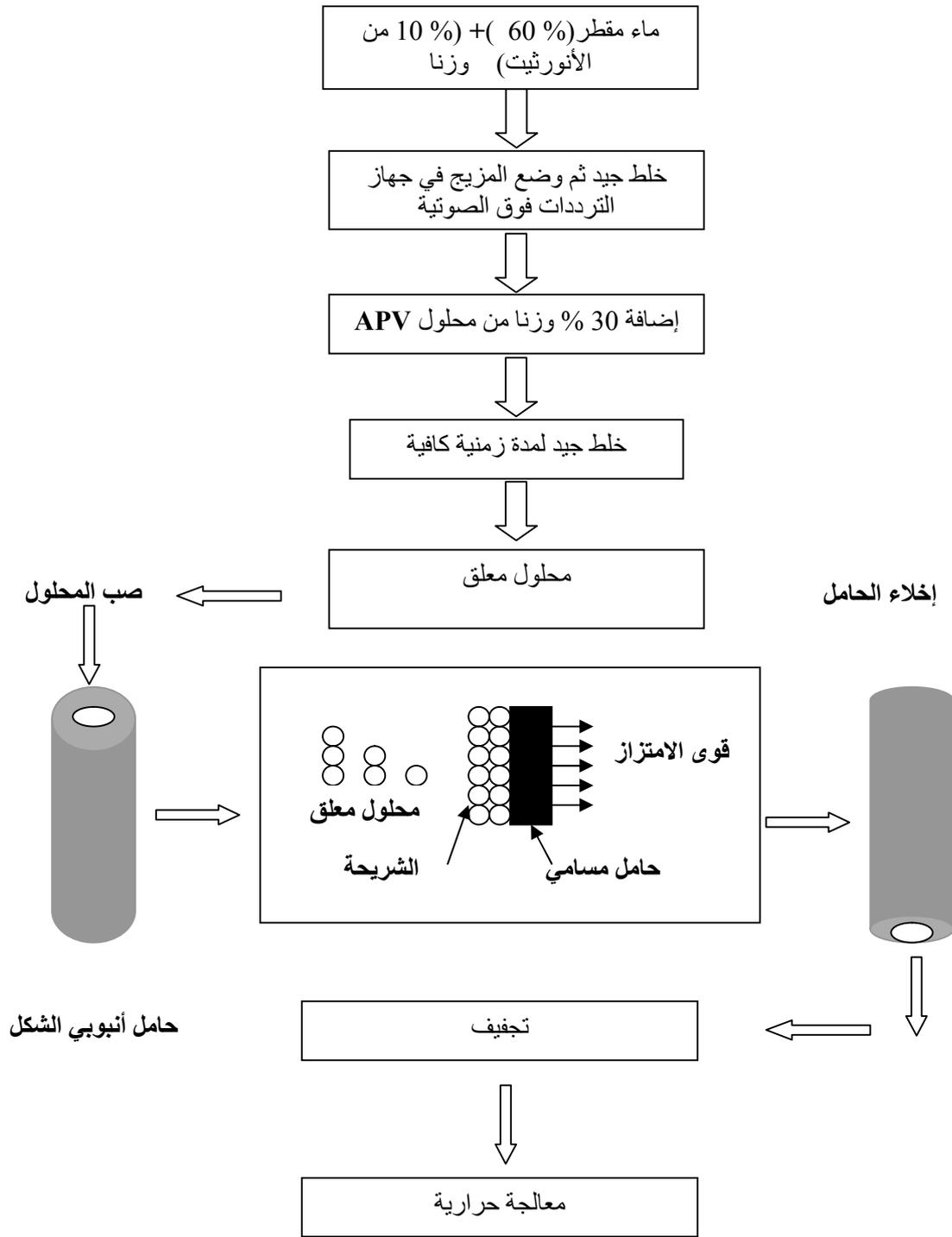
الجدول 1-VII خصائص الحامل الذي تم اختياره.

الطريقة	درجة حرارة المعالجة ( $^{\circ}C$ )	نسبة الفراغات $V_p(\%)$	متوسط قطر الفراغات $D(\mu m)$	نمط توزيع الفراغات	مقاومة الشد $\sigma_t$ (MPa)
طريقة الاستخراج	1000	48	5.15	ت.أ	33

### • تحضير الأغشية

يلخص لنا المخطط VII-1 أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الأغشية، حيث نأخذ نسبة 60 % وزنا من الماء المقطر ونضيف لها 10 % وزنا من مسحوق (CaO 20% + DD<sub>3</sub>) المحضر وفق نفس مراحل تحضير مركب الأنورثيت في الجزء الأول ( المخطط II ) بالنسبة لغشاء الخاص ب: (MF) أو الكولان DD3 بالنسبة للأغشية الخاصة بالتقنية المكرونية الدقيقة (UF) ، لنتم بعد ذلك عملية خلط المزيج بشكل جيد حتى يتم الحصول على محلول متجانس، بعدها يوضع هذا الخليط في جهاز الترددات فوق الصوتية لمدة 10 دقائق وهذا لغرض تشتيت حبيبات المادة بشكل جيد وكذا تفكيك الترسبات المتشكلة. بعدها نقوم بإضافة 30 % وزنا من محلول APV (Alcool polyvinyle) الذي تم تحضيره مسبقا (يقدر تركيزه ب 12 % وزنا)، بعدها تتم عملية الخلط لمدة 12 ساعة و ذلك للحصول على محلول معلق. هذا الأخير يتم صبه داخل الأنبوب (حامل الغشاء) ثم يترك لمدة زمنية تقدر حسب سمك الطبقة المراد الحصول عليها، بعدها يتم إخلاء هذا الأنبوب و يترك حتى يجف في درجة الغرفة، لنتم بعد ذلك المعالجة الحرارية. بعد وضع الغشاء على الحامل وتركه حتى يجف تتم المعالجة الحرارية عند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة التي تم معالجة الحامل عندها و هذا حتى لا تتأثر خواص هذا الأخير وقد تمت هذه المعالجة بإتباع البرنامج التالي:

$$25^{\circ}\text{C} \xrightarrow{1^{\circ}\text{C}/\text{min}} 250^{\circ}\text{C} (1\text{h}) \xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}} T^{\circ}\text{C} (2\text{h})$$



المخطط VII. 1: أهم مراحل تحضير و وضع طبقة ترشيح خزفية على الحامل.

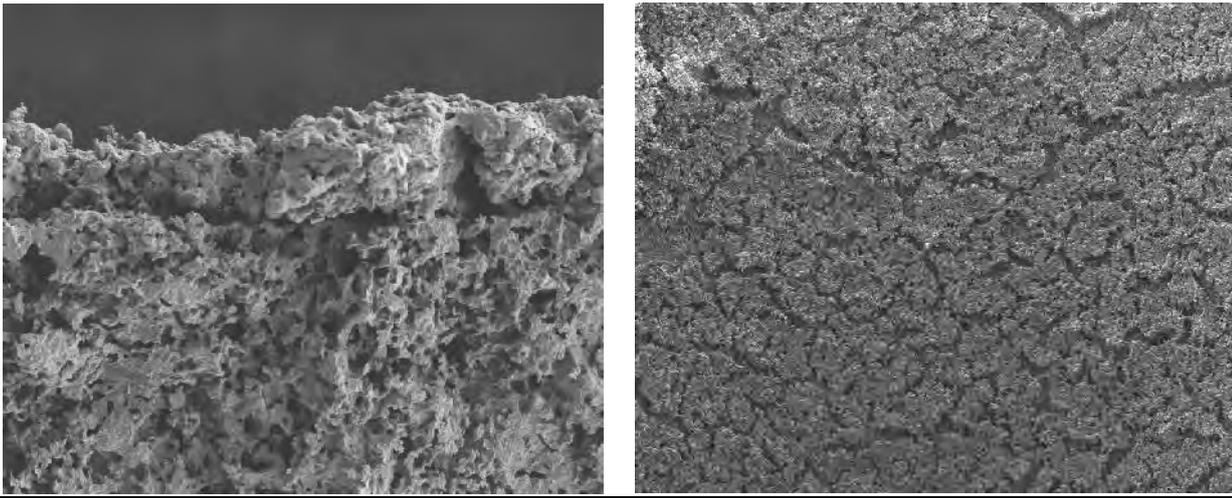
## 2.VII تحليل و دراسة الأغشية المحضرة

من أهم طرق تحليل الأغشية المتبعة هي التحليل بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (MEB) لمعرفة مدى خلوص سطح الشريحة من العيوب (التشققات) وكذا أخذ صورة لمقطع طولي لشريحة والحامل لمعرفة مدى إنسجام و التصاق الشريحة بالحامل، بالإضافة إلى إختبار الفراغات لمعرفة متوسط قطر فراغات الشريحة.

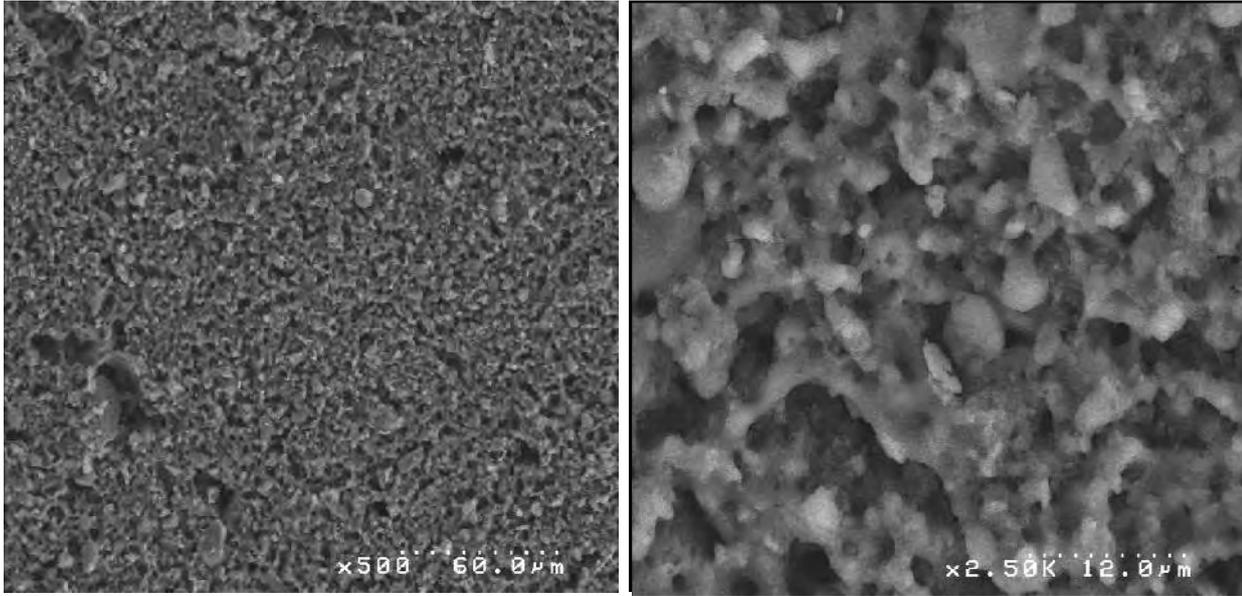
### 1.2.VII الأغشية المكرونية (MF) المكونة من الأنورثيت

#### • البنية لمجهرية

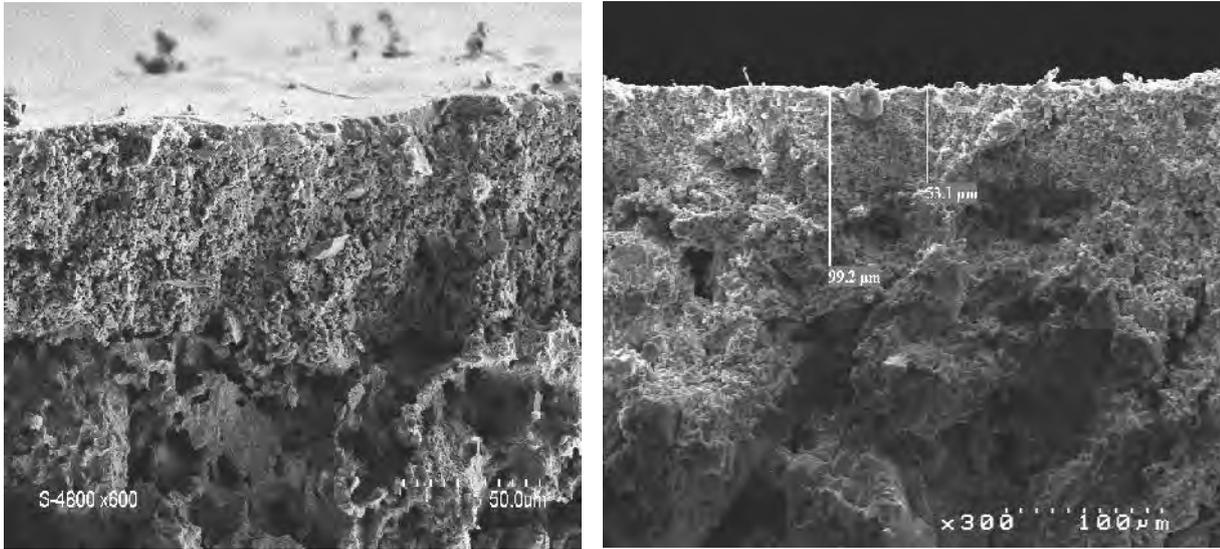
تم ملاحظة الأغشية (الشرائح) المحضرة تحت المجهر الإلكتروني الماسح . حيث تمثل الأشكال 2.VII و 3-VII و 4.VII مجموعة من الصور، بعضها عبارة عن سطح للشريحة والبعض عبارة عن مقاطع للشريحة وحاملها معا. الشكل 2.VII يوضح عدم صلاحية الشريحة المكونة من الأنورثيت والذي يعود إلى نقص نسبة APV المضافة في تحضير المحلول العلق المصبوب داخل المساند حيث استعملنا النسب % 20. بينما بعد رفع هذه النسبة إلى % 30 كانت النتائج الميينة في الشكل 3.VII و الشكل 4.VII. يبين الشكل 3.VII صورة بالمجهر الإلكتروني لسطح الشريحة والتي تبين وجود تجانس كبير في السطح وخلوه من العيوب المجهرية وكذا خلوه من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة. أما الشكل 4.VII يمثل مقطع لشريحة والحامل والتي تبين وجود تجانس وتماسك كبير بين الطبقة والمسند كما تمكننا من تقدير سمك الطبقة المحضر والذي يتراوح في حدود 50  $\mu\text{m}$ .



الشكل 2.VII سطح و مقطع لشريحة و الحامل لعينة المحضرة بنسبة APV غير ملائمة.



الشكل 3.VII صور تمثل سطح في طبقة الترشيح (MF) باستخدام تكبيرات مختلفة.

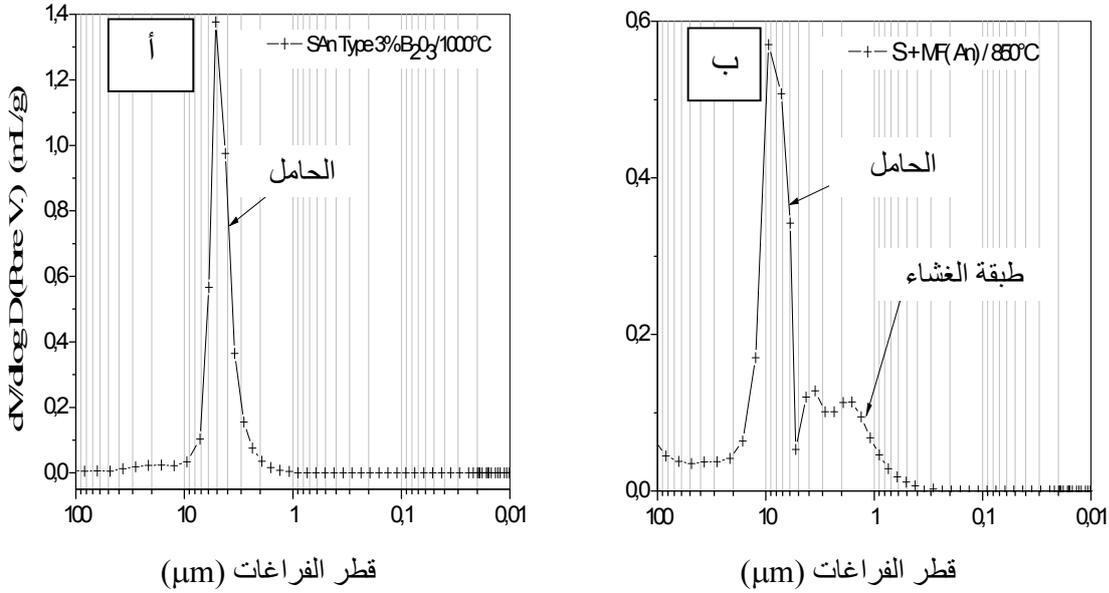


الشكل 4.VII: صورتين تمثل مقطع في طبقة (MF) والحامل مع توضيح سمك الطبقة.

• تقدير متوسط قطر الفراغ للشريحة

بعد تحضير الغشاء المكون من الأنورثيت ومعالجته حراريا عند  $850^{\circ}\text{C}$  ، تم حساب النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) ومتوسط قطرها ( $D$ ) باستخدام جهاز قياس الفراغات الزئبقي.

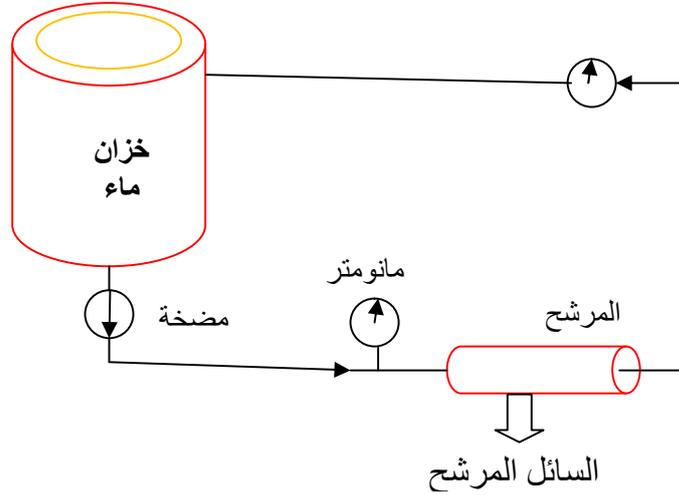
يوضح لنا الشكل 5.VII -أ منحنى توزيع الفراغات لحامل محضر بطريقة الاستخراج ومعالج عند الدرجة  $1000^{\circ}\text{C}$  ، أما الشكل 5.VII -ب يمثل منحنى توزيع الفراغات للحامل بعدما وضعت عليه الشريحة وتمت معالجتها عند الدرجة  $850^{\circ}\text{C}$ . من الشكل 5.VII يمكننا أن نقدر متوسط قطر فراغات الشريحة بحوالي  $1\ \mu\text{m}$ .



الشكل 5.VII: نمط توزيع الفراغات أ: الحامل ب: الحامل + طبقة الغشاء (MF).

### • اختبار النفاذية

قبل إجراء اختبار النفاذية يتم وضع العينات داخل الماء المقطر لمدة 24 ساعة و هذا للوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن. الماء المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر. يوضح لنا الشكل 6.VII رسم مبسط للتركيبية المستخدمة لدراسة اختبار النفاذية.



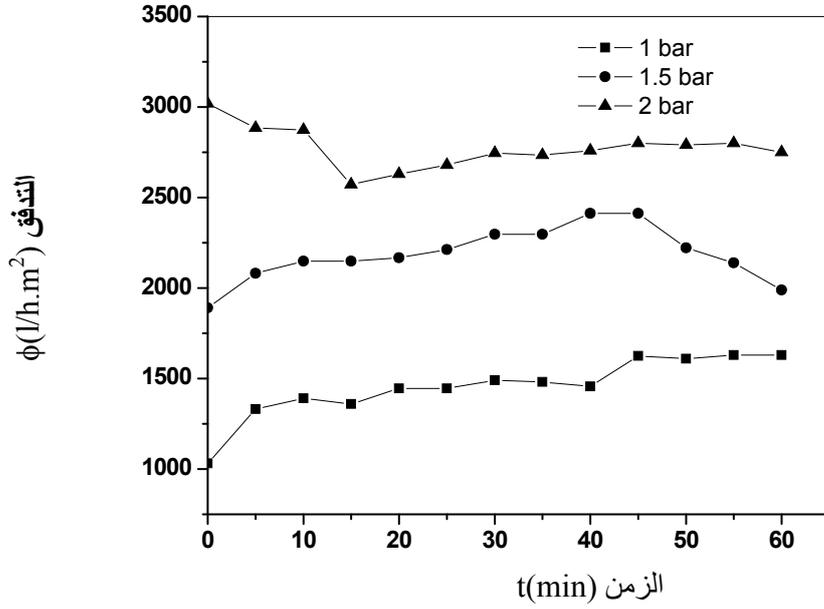
الشكل 6.VII: رسم تخطيطي مبسط للتركيبية المستخدمة في اختبار النفاذية.

### - تغير التدفق بدلالة الزمن

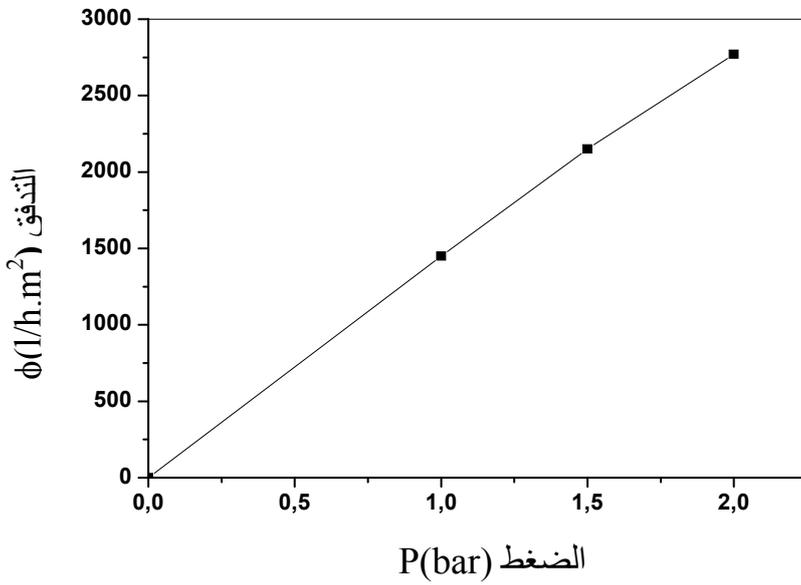
يبين الشكل 7.VII تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط و التي تقدر ب 1 و 1.5 و 2 bar، ما نسجله من خلال المنحنى التغير المألوف للتدفق مع الزمن حيث يتناقص خلال الفترات الأولى من الاختبار ثم يستقر في حدود قيم معينة كما نسجل تزايد في قيمة التدفق مع ارتفاع قيمة الضغط. من أجل قيمة ضغط تقدر ب  $P=1\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $1450\text{ l/h.m}^2$  ومن أجل قيمة ضغط تقدر ب  $P=1.5\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $2000\text{ l/h.m}^2$  ومن أجل قيمة ضغط تقدر ب  $2\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $2780\text{ l/h.m}^2$ .

### - حساب معامل النفاذية k

لحساب معامل النفاذية k تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق (الشكل 8.VII). المنحنى المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية حيث يقدر ب :  $k = 1450\text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ . قيمة النفاذية تعتبر جيدة مقارنة مع بعض المراجع وقد يعود ذلك إلى متوسط قطر فراغات طبقة الترشيح التي تعتبر كبيرة نسبياً ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ).



الشكل 7.VII: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق لشريحة (MF).



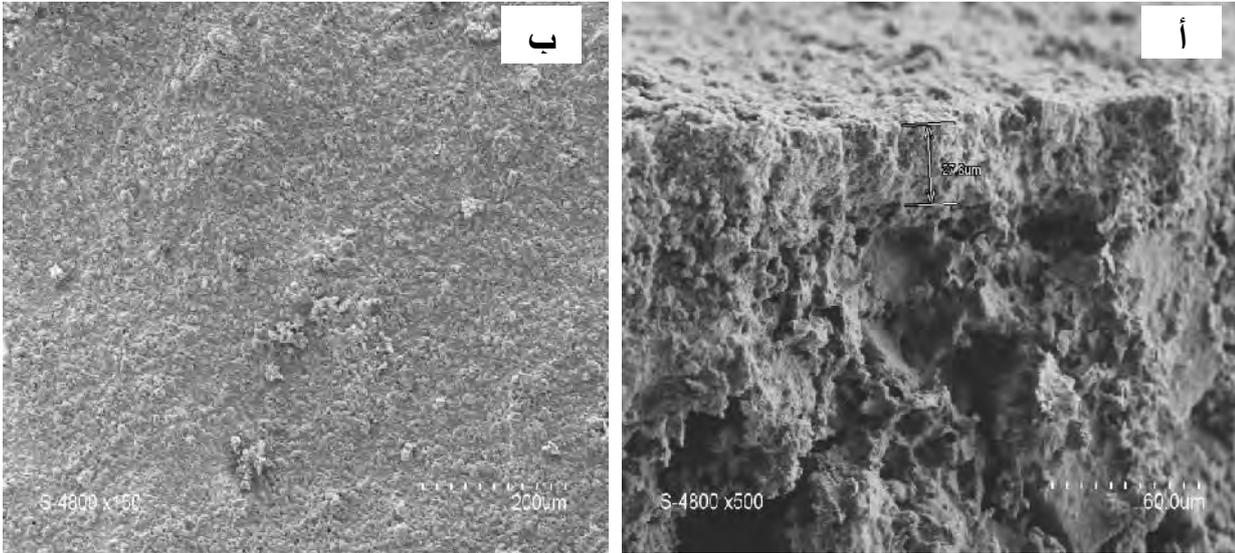
الشكل 8.VII: تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق لشريحة (MF).

## 2.2.VII الأغشية المكرونية الدقيقة المكونة من الكولان DD3

بنفس الطريقة ( المخطط VII. 1 ) تم وضع شريحة ترشيح خاصة بالتنقية المكرونية الدقيقة (UF) على نفس الحامل، حيث تم معالجتها عند  $900^{\circ}\text{C}$ . دراسة وتحليل هذه الشريحة أعطى النتائج التالية.

### • البنية المجهرية

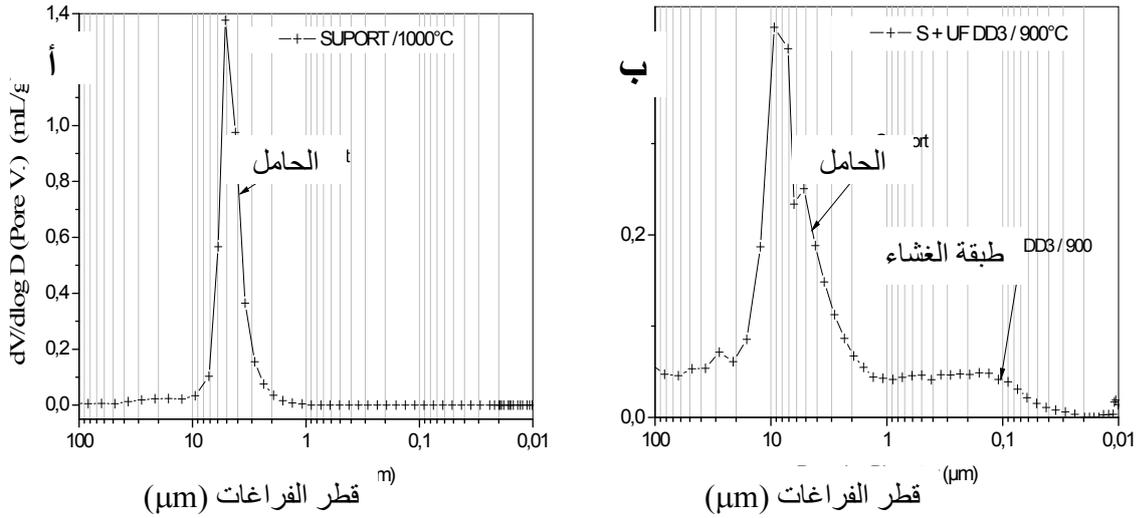
تم ملاحظة الأغشية (الشرائح) المحضرة تحت المجهر الالكتروني الماسح . حيث يمثل الشكل 9.VII (أ) و (ب)، صورتين تمثل سطح (أ) و مقطع في الطبقة والحامل (ب) معا لشريحة المكونة من DD3. الصورة (أ) تمثل سطح الشريحة والتي تبيين وجود تجانس كبير في السطح وخلوه من العيوب المجهرية وكذا خلوه من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة. أما الصورة (ب) التي تمثل مقطع للشريحة و الحامل توضح التجانس التام والترابط الموجود بين الطبقة و المسند، وكذا الفرق الواضح بين حجم مسامات الطبقة و المسند. كما يمكن تقدير سمك الطبقة المحضرة من خلال الصورة بحوالي  $27\ \mu\text{m}$ .



الشكل 9.VII: صورتين تمثل سطح (أ) و مقطع في الطبقة والحامل (ب) معا لشريحة المكونة من DD3.

### • تقدير متوسط قطر الفراغ للشريحة

بعد تحضير الغشاء ومعالجته حراريا تم حساب النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) ومتوسط قطرها (D) في كل عينة وهذا باستخدام جهاز قياس الفراغات الزئبقي (porosimètre à mercure). يوضح لنا الشكل 10.VII - (أ) منحنى توزيع الفراغات لحامل محضر بطريقة الاستخراج ومعالج عند الدرجة  $1000^{\circ}\text{C}$ ، أما الشكل 10.VII - (ب) يمثل منحنى توزيع الفراغات للحامل بعدما وضعت عليه شريحة الترشيح المكونة من DD3 و المعالجة عند  $900^{\circ}\text{C}$ . من الشكل 10.VII - (ب) يمكن أن نقدر متوسط قطر فراغات الشريحة بحوالي أقل  $0.1\ \mu\text{m}$



الشكل VII.10: نمط توزيع الفراغات (أ): الحامل (ب): الحامل + طبقة الغشاء المكونة من DD3.

### • اختبار النفاذية

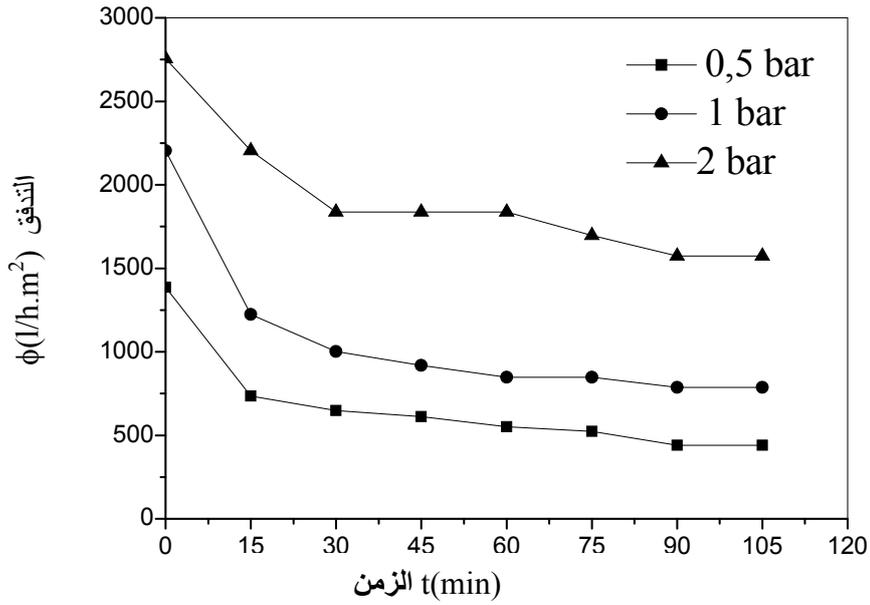
لقد تم اختبار مدى نفاذية طبقة الترشيح المكونة من كولان DD3 و كانت النتائج كما يلي :

#### - تغير التدفق بدلالة الزمن

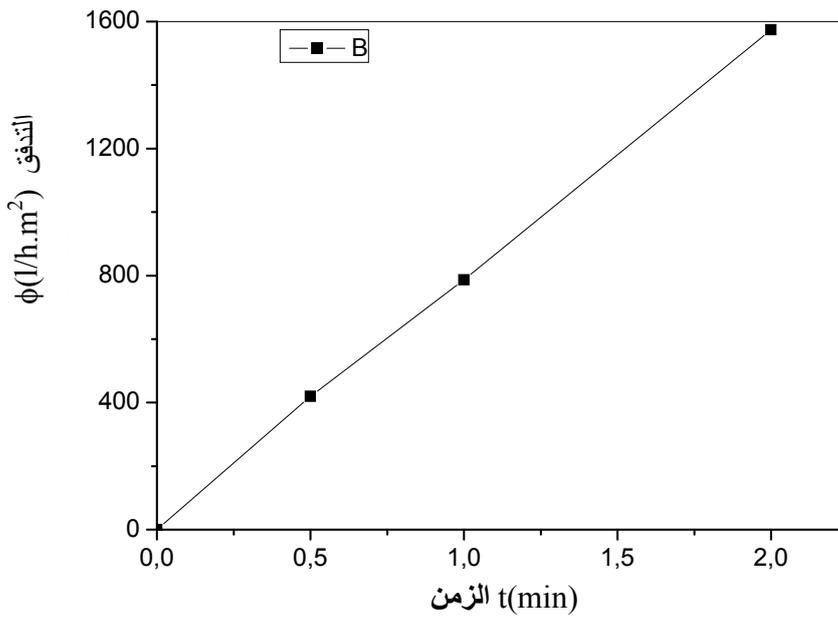
يمثل الشكل VII.11 تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط (0.5 و 1 و 2 bar). توضح المنحنيات التغير المألوف للتدفق مع الزمن، حيث يتناقص التدفق بسرعة خلال الفترات الأولى من الاختبار ليستقر بمرور الزمن عند قيم معينة وفقا لقيم الضغط المطبق، أي تزايد في قيمة التدفق مع ارتفاع قيمة الضغط. مثلا من أجل قيمة ضغط تقدر ب  $P=1\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $770\text{ l/h.m}^2$  ومن أجل قيمة ضغط تقدر ب:  $P = 2\text{ bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $1550\text{ l/h.m}^2$ .

#### - حساب معامل النفاذية k

لحساب معامل النفاذية k تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق (الشكل VII.12). المنحنى المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية حيث يقدر ب :  $k = 775\text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ . قيمة النفاذية لهذه الطبقة جاءت أقل منها بالنسبة لطبقة الترشيح MF المكونة من الأنورثيت و هو أمر طبيعي إذا ما قرنا متوسط قطر الفراغات لكل شريحة.



الشكل VII.11: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق لشريحة المكونة من DD3.



الشكل VII.12: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق لشريحة المكونة من DD3 .

## ملخص

خلال القسم الثاني هذا و الخاص بتحضير الأنورثيت المسامي للإستعماله في ميدان المرشحات، فقد تم تحضير مساند أنبوبية (حوامل) لأغشية الترشح مكونة أساسا من مركب الأنورثيت و المعالجة عند درجة حرارة منخفضة نسبيا  $1000^{\circ}\text{C}$  و ذات نسبة فراغات % 48 ومتوسط قطر للفراغات في حدود  $5\mu\text{m}$  وذات نمط توزيع أحادي للفراغات.

على هذه المساند تم وضع (Dépôt) الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونيية (MF) المكونة كذلك من مركب الأنورثيت و الذي قدر متوسط قطر مساماتها بحوالي  $1\mu\text{m}$  وثابت نفاذية K في حدود  $K = 1450\text{ l/h.m}^2.\text{bar}$  ، والشرائح الخاصة بالتقنية المكرونبيية الدقيقة (UF) المشكلة أساسا من  $\text{DD}_3$  ذات متوسط قطر للمسامات في حدود  $0.1\mu\text{m}$  وثابت نفاذية K في حوالي  $k = 775\text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ . هذه الشرائح (MF, UF) يمكن استعمالها في ميدان الترشيح بمختلف أنواعها خاصة ميدان تصفية المياه المستعملة، كما يمكن استعمالها كطبقة بينية لوضع فوقها الشريحة الخاصة بالتقنية النانومترية (NF) في مرحلة أخرى.

إن من أهم النائج المتحصل عليها خلال هذا البحث هو تمكننا من تحضير مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية (  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ) انطلاقاً من مواد محلية بسيطة والمتمثلة في الكاولان ذات الصنف  $\text{DD}_3$  وأكسيد الكالسيوم (  $\text{CaO}$  ) المستخلص من كربونات الكالسيوم. مع تحكمنا و بشكل مرن في نسبة كثافته وفق مجال استخدامه، أي أنورثيت كثيف بالنسبة للإستعمالات الحرارية و إليكتروتقنية و أنورثيت مسامي بالنسبة للإستعمالات في ميدان الترشيح كمسند أو غشاء بحد ذاته.

ففي الجزء الأول من هذا البحث ركزنا على تحضير الأنورثيت الكثيف ودراسة خصائصه الفيزيائية. قمنا في بادئ الأمر بدراسة تأثير طريقة تحضير المساحيق في تلييد وتبلور مركب الأنورثيت، حيث انتهجنا ثلاث طرق رئيسية تختلف في ما بينها في مراحل تحضير المسحوق، حيث تم في الطريقة الأولى تشكيل العينات مباشرة بعد عملية السحق الرطب لمدة 17 ساعة، بينما أضيفت عملية معالجة حرارية (كلسة) للمسحوق خلال الطريقة الثانية، أما الطريقة الثالثة فتتميز بإضافة عملية سحق ما بعد عملية الكلسنة. أعطت هذه الأخيرة ومن دون إضافات نسبة تلييد مقبولة في مرحلة أولى تقدر بحوالي 94 % من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت ( $2.75 \text{ g/cm}^3$ ). و باعتماد هذه الطريقة تمت دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة نسب ضئيلة تتراوح ما بين 0.5 % و 3 % وزناً من كربونات الصوديوم في تلييد وتبلور الأنورثيت، حيث تم رفع نسبة التلييد إلى أكثر من 97 % من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة نسبياً  $850^\circ\text{C}$  و بإضافة ما بين 0.5 % و 1 % وزناً من كربونات الصوديوم.

كما سجلنا تنشيط وتسريع عملية التبلور عند إضافة 1 % وزناً من كربونات الصوديوم، حيث تم ظهور الخط الأول لمركب الأنورثيت عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$ ، بينما تأخر حتى الدرجة  $900^\circ\text{C}$  في غياب الإضافات وهذا ما أكدته الدراسة بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (ATD). وهي نتيجة جد مشجعة إذا ما قورنت بنتائج باحثون آخرون.

بالإضافة لما سبق درسنا بعض خصائص هذا المركب، حيث تحصلنا على مقاومة شد تقدر بحوالي 70 MPa بإضافة 1 % وزناً من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وهو ما يوافق مقاومة ثني 196 MPa وصلادة مجهرية تتراوح ما بين 6.5 GPa و 7 GPa، بالإضافة إلى ثابت عزل كهربائي نسبي في حدود 30. إن مثل هذه الخصائص تؤهل هذا المركب لاستعماله في مختلف التطبيقات الحرارية و الإلكتروتقنية (كعازل كهربائي).

أما في الجزء الثاني والخاص بتحضير الأنورثيث المسامي للإستعماله في ميدان المرشحات، فقد تم تحضير مساند أنبوية (حوامل) لأغشية الترشح مكونة أساسا من مركب الأنورثيث و المعالجة عند درجة حرارة منخفضة نسبيا  $1000^{\circ}\text{C}$  و ذات نسبة فراغات 48% ومتوسط قطر للفراغات في حدود  $5\ \mu\text{m}$  وذات توزيع أحادي للفراغات.

على هذه المساند تم وضع (Dépôt) الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونيية (MF) المكونة كذلك من مركب الأنورثيث و الذي قدر متوسط قطر مساماتها بحوالي  $1\ \mu\text{m}$ ، والشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونيية الدقيقة (UF) المشكلة أساسا من  $\text{DD}_3$  ذات متوسط قطر للمسامات في حدود  $0.1\ \mu\text{m}$ . هذه الشرائح (MF, UF) يمكن استعمالها في ميدان تصفية المياه المستعملة كما يمكن استعمالها كطبقة بينية لوضع فوقها الشريحة الخاصة بالتقنية النانومترية (NF) في مرحلة أخرى.

---

## *Résumé*

La conclusion principale qu'on peut tirer de ce travail, est la préparation de la composition d'Anorthite qui a la formule chimique (**CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>**), à partir des matières première locale disponible, tel que le Kaolin de type **DD<sub>3</sub>**, et l'Oxyde de Calcium (**CaO**) extrait de Carbonate de Calcium avec un taux de frittage contrôlé et sa suivant les domaines d'utilisation .

Dans la première partie, on a étudié l'effet de la température de frittage et l'addition de petites quantités de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sur le frittage et la cristallisation d'Anorthite, ou on a arrivé à un taux de frittage élevé, estimé à **97 %** de la densité théorique d'Anorthite, pour une température relativement basse (**850°C**) et une addition entre **0,5 %** et **1%** en poids de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

D'un autre côté, nous avons constaté une accélération (activation) de la cristallisation d'anorthite, et cela, par l'apparition du premier raie de l'Anorthite à la température **850°C** lors de l'addition de 1% en poids de Carbonate de Sodium. Tandis que ce dernier va tarder d'apparaître dans l'absence des additions jusqu'à la température **900°C**. En plus, nous avons étudié quelques propriétés de ce composé (Anorthite), ou on a obtenus une résistance à l'attraction évaluée à **70 MPa**, qui correspond à une résistance au flexion estimée à **196 MPa** pour les échantillons 1 % en poids de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et une micro-dureté évaluée entre **6,5 GPa** et **7 GPa**. D'autre part, nous avons obtenu une constante relative de diélectrique évaluée à 30.

Mais dans la deuxième partie de cette thèse qui était consacrer pour les membranes, nous avons mis au point sur l'élaboration et la caractérisation des supports pour membrane à base d'anorthite. Les supports élaborés sont fritté à **1000°C**. Ils ont **48 %** de porosité et de **5 µm** de diamètre moyenne de port avec une mono-distribution de porosité. Sur cet support on a déposé une couche de microfiltration à base d'anorthite de diamètre moyenne de pore estimer de **1 µm**, et d'une couche d'ultrafiltration à base de kaolin **DD<sub>3</sub>** de diamètre de pore moyenne d'en virant de **0.1 µm**. Ces membranes (MF, UF) on peut les utiliser dans la filtration des eaux usées, comme on peut aussi les utiliser en tant qu'une couche intermédiaire pour déposer une membrane de nano-filtration (NF).

---

Mots clefs : Frittage - Anorthite - Kaolin- Cristallisation-Membrane- support-filtration.

---

## *Abstract*

In this work, Anorthite have a chemical formula ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) was prepared from local kaolin and calcium oxide (CaO) extracted from  $\text{CaCO}_3$  with a controlled relative density.

In the first part, the effect of temperature ranging from  $750^\circ$  to  $1100^\circ\text{C}$  and small amounts of sodium carbonate additions (from 0.5 to 3.0 wt%) on anorthite sintering and crystallisation was studied. Under the same conditions and at a relatively lower temperature ( $850^\circ\text{C}$ ), sodium carbonate additions (0.5 wt% and 1.0 wt%) increase the density to values greater than 97 % of theoretical. Moreover, the addition of 1.0 wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  promotes anorthite crystallisation at lower temperatures; the anorthite phase appeared earlier at  $850^\circ\text{C}$ .

The prepared samples show a tensile strength of 70 MPa for 1 % of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition which corresponds to a flexion strength of about 196 MPa, a micro-hardness in the range of 6.5 GPa to 7GPa, dielectric constant in the range of 30.

In the second part, the supports were manufactured from raw kaolin and lime extracted from limestone. The effect of the relatively lower sintering temperature, ranging from  $800^\circ$  to  $1100^\circ\text{C}$ , on the porosity, average pore size, pore size distribution and strength of supports have been investigated. It has been found that the average pore size, measured by mercury porosimetry, was about  $5\mu\text{m}$ , while the pore volume was 48 % for supports sintered at  $1000^\circ\text{C}$  with a flexion strength of about 30 MPa. On these supports, a microfiltration layer of anorthite with 1  $\mu\text{m}$  of pore size distribution, and ultra-filtration layer of DD3 with 0.1  $\mu\text{m}$  pore size distribution were deposited. These layers (MF, UF) can be used in desalination of west water, and also May be used as supports for nanofiltration (NF).

---

**Key words :** Sintering - Anorthite - Kaolin - Support- Layer- Membrane- Crystallization.

## ملخص

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية (  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ) انطلاقاً من مواد أولية محلية بسيطة والمتمثلة في الكاولان ذات الصنف  $\text{DD}_3$  وأكسيد الكالسيوم (  $\text{CaO}$  ) المستخلص من كربونات الكالسيوم، مع تحكمنا و بشكل مرن في نسبة كثافته و مساميته وفق مجال استخدامه.

خلال الجزء الأول، تمت دراسة تأثير درجة الحرارة وإضافة نسب ضئيلة من كربونات الصوديوم في تلييد وتبلور الأنورثيت، حيث تم رفع نسبة التلييد إلى أكثر من 97 % من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة نسبياً  $850^\circ\text{C}$  وبإضافة ما بين 0.5 % و 1 % وزناً من كربونات الصوديوم. كما سجلنا تنشيط وتسريع عملية التبلور عند إضافة 1 % وزناً من كربونات الصوديوم، حيث تم ظهور الخط الأول لمركب الأنورثيت عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$  ، بينما تأخر حتى الدرجة  $900^\circ\text{C}$  في غياب الإضافات. بالإضافة لما سبق درسنا بعض خصائص هذا المركب، حيث تحصلنا على مقاومة شد تقدر بحوالي  $70 \text{ MPa}$  بإضافة 1 % وزناً من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وهو ما يوافق مقاومة ثني  $196 \text{ MPa}$  وصلادة مجهرية تتراوح ما بين  $6.5 \text{ GPa}$  و  $7 \text{ GPa}$  ، بالإضافة إلى ثابت عزل كهربائي نسبي في حدود 30.

أما في الجزء الثاني والخاص بالمرشحات، فقد تم تحضير مساند أنبوبية (حوامل) لأغشية الترشح مشكلة أساساً من الأنورثيت و المعالجة عند درجة حرارة منخفضة نسبياً  $1000^\circ\text{C}$  و ذات نسبة فراغات 48% ومتوسط قطر للفراغات في حدود  $5 \mu\text{m}$  و ذات توزيع أحادي للفراغات. على هذه المساند تم وضع (Dépôt) الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونيية (MF) المشكلة أساساً من الأنورثيت و الذي قدر متوسط قطر مساماتها بحوالي  $1 \mu\text{m}$  ، والشرائح الخاصة بالتقنية المكرونينية الدقيقة (UF) المشكلة أساساً من  $\text{DD}_3$  ذات متوسط قطر للمسامات في حدود  $0.1 \mu\text{m}$  . هذه الشرائح (MF, UF) يمكن استعمالها في ميدان تصفية المياه المستعملة كما يمكن استعمالها كطبقة بينية لوضع فوقها الشريحة الخاصة بالتقنية النانومترية (NF).

**الكلمات المفتاحية:** التلييد- الأنورثيت- كاولان - غشاء- المرشحات - المساند.

## المراجع

- [1] L. Ecravain, "Technique de l'Ingénieur", A 7290, p 1-23 (1956).
- [2] J. L. Chermant, "Les Céramiques Thermomécaniques", Presse du CNRS, p 20-40 (1989).
- [3] M. Chaupai, "Technique de l'Ingénieur", A. 2010, p 10-17 (1996).
- [4] W. D. Kingrey, H. K. Bowen and D. D. Ruhlman, "Introduction to Ceramics", and 2<sup>nd</sup>. Ed. John Wiley and sons, New York, p 414-560 (1975).
- [5] J. Philibert, "Recueil de Communication", Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine, p 2-16 (1985).
- [6] F. Bouzrara, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (1998).
- [7] A. Vatan. "Manuel de Sédimentologie", Ed. Thecnip, (1967).
- [8] M. A. Hilmi, "Métallurgie", Ed. Angelot, Egypte, p 100-300 (1977).
- [9] C. Liv, G. Thomas, A. Caballero, G. S. Moya and S. Dezza, J. Am. Ceram. Soc, **77** (1994).
- [10] A. Jourdain & F. Benot-Cation, "La Technologie des Produits Céramiques Réfractaire", Paris, p 20-40 (1993).
- [11] A. Messif, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (1996).
- [12] G. Aliprandi, "Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques". Ed. Septima, Paris, (1979).
- [13] J. A. Pask and A.P. Tomsia, J. Am. Ceram. Soc, **74** p 2367-73 (1991).
- [14] R. Arthar and V. Hippel, "Les Diélectriques et Leurs Applications", Ed Dunod, Paris (1961)
- [15] S. Cailler, S. Henin and M. Rautureau, "Minéralogie des Argiles", Ed. Masson, (1982).
- [16] Y. G. Shi and G. L. Messing, J. Am. Ceram. Soc., p 67-109, (1984).
- [17] D. G. Brant, J. Am. Ceram. Soc. Bull., p 62-580, (1984).
- [18] R. S. Bouynton, "Chemistry and Technology of Lime and limestone", **1** (1966).
- [19] D. Kessler and W. Sligh, U. S. Bull of Stond, Tech Paper, 497 (1927).
- [20] S. Windes, "Physical Properties of Mine Rock", U. S. Bull. Mines, p 4469 (1950).
- [21] A. P. Watkinson and J. K. Brimacombe, "Metallurgical Transaction", p 138-369 (1982).
- [22] W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, p 16 (1974).
- [23] R. S. Foster, "Research Report to the nat<sup>o</sup>r lime", (1946).
- [24] Sous la direction de Paul Pascal, Nouveau Traité e chimie Minérale, p 27 (1966).
- [25] A. Paul and A. Youssefi, J. Mater. Sci., **3**, p 7 (1978).
- [26] T. Hayashi and H. Saito, J. Mater. Sci., **15**, p1971 (1980).
- [27] T. Kokubo and S. S. Sakka, J. Mater. Sci., **21**, p 586 (1986).
- [28] K. A. Gutshisk, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **70**, p 873 (1991).
- [29] P. Williams. M. Sunderland and G. Briggs, Ironmaking and Stelmaking, **9**, p 150 (1982).
- [30] L. L. Wongand, R. C. Bradt, J. Am. Ceram. bull., **69**, p 1184 (1990).
- [31] G. Cizeron, "Le Frittage", Institut de Céramique, France, p 1-17, (1968).

- [32] L. GION, "Aspect Théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Pura", Extrait de l'industrie Céramique, France, p159-163 (1969).
- [33] A. Harabi, Ph. D. Thesis, Manchester, (1990).
- [34] A. I. Aksay and J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., **58**, p 07-12 (1975).
- [35] A. I. Jounne, "Frittage d'un Ensemble Phase Solide plus Phase Vitreuse cas des Faïence, des Grés et des Porcelaines", L'école Nsup. de ceram. Industrielle, p 57-79 (1991).
- [36] Y. Jorand, Thèse d'état, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (1991).
- [37] S. Somiya and Y. Hirata, Am. Ceram. Soc. Bull., **70** (10), (1991).
- [38] G. Cizeron, "Le Frittage", Institut de Céramique Français, France, p 25 (1968).
- [39] G. Bernache, M. Soustelle, C. Monty, H. Pastor and J. M. Chaix, Ed, Hermès, Paris, p 167-90 (1993).
- [40] J. Peysson, "Procédés d'Activation et Régulation durant le Frittage" Extrait de l'industrie Céramique, France, p 159-163, (1969).
- [41] R. W. Cann, P. Haasen, E. J. Kramen, "Material Science and Technology", **11**, VCH. Verlagsgesellschaft, (1993).
- [42] H. Schnider, K. Okada, "Mullite and Mullite Ceramics", Ed. John Wiley and Sons, p 287-290, (1966).
- [43] J. H. Chesters, "Réfractaires Production and Properties", Published by the Iron and Steel Institut, London, P 262 (1973).
- [44] A. Ibinez and J. Mgondolez, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **69**, p 238-54, (1992).
- [45] P. R. Johan and Amoan, J. Am. Ceram. Soc., **75** P. 37-1333, (1992)
- [46] C. J. Chan and W. M. Kruven, J. Am. Ceram. Soc., **75** P. 1621-27, (1992).
- [47] F. M. Lea and C.H. Desch, "The Chemistry of Cement and Concret", Ed. E. Arnold. London, ( 1956).
- [48] R. C. Weast, "Hand Book of Chemistry and Physics" Ph. D. Crc. Press. JNC, p 86 Th. P 58 (1977-78).
- [49] R. S. Boynton, "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", Thome Wiley and Sons, p 287-90 (1966).
- [50] J. Miserey, "Industrieceramique", N° 660, (1973).
- [51] Acta. Crystallografica, Volume. **15**, p1005 (1962).
- [52] R. C. West, Hand Book of Chimestry and Physics, CRC Press, p 855 (1977).
- [53] C. Prieur, Indestrie Ceramique, N° 693, (1976).
- [54] G. Balakrishnan, F. C.Reid, D.Bruhn and L. Kohlstedt J. Am. Ceram. Soc., **84**, p 2617-24 (2001).
- [55] I. Wadsworth and R. Stevens, J. Eur. Cur. Ceram. Soc., p 153-63 (1992).
- [56] R. G. Duan and R. Stevens, Materials research Bulletin., **33**, N° 8, p1143-49 (1998).
- [57] S. Kawamura and R. Kurokawa, Yogyo kayokai, **88**, p 703-12 (1980).
- [58] R. A. Gdula, Am. Ceram. Soc. Bull. **50**, p 555-57 (1971).
- [59] Y. Kobayashi and E. Kato, J. Am. Ceram. Soc., **77**, p 833-34 (1994).
- [60] Y. Kobayashi, K. Sumi and E. Kato, J. Am. Ceram. Soc. Jpn, **105**, p 723-27 (1997).
- [61] S. Achour, M. R. Boudchicha, A. H. Harabi, Polush. Ceram, Bull, p 357-60 (2000).
- [62] H. C. Park, S. H. Lee and B. K. Ryu, J. Mat. Scien., **31**, p 4249-53 (1996).
- [63] J. F. Young, J. M. Bukowski, B. P. Borglum, J. Am. Ceram. Soc., **76**, p 1354- 56 (1993).

- [64] A. Sahnoune, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (1992).
- [65] A. Harabi and T. J. Davies, Br. Ceram. Trans. J., **94**, p 97-103 (1992).
- [66] H. Sozuzi. H. Saito and T. Yachi. j. of. The European. Ceram. Soc., p 365-71(1992).
- [67] S. Loeb, S. Sourirajan, UCLA Dept. Eng. Report, N°.60.60. (1961).
- [68] J. Mllevalle, J.L. Bersillon, C. Anselme, and P. Aptel, " Membrane Filtration in Drinking Water Treatment: A Case Story" In Influence and Removal of Organics in Drinking Water, Lewis publisher, Chap 2,pp 299-310, (1992).
- [69] J. Mllevalle, , P.E. Odendall, and M.R. Wiesner, "Water treatment membrane processes", McGraw-Hill, New York. (1996).
- [70] A. I. Schafer, A.G. Fane, T.D. Waite, " Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural water", Conference on membranes in drinking and industrial water production, Paris, Farnce, Vol 1, pp411-420.(2000).
- [71] Jean Louis branlt "Mémento Technique de l'eau", Edition du Cinquanteanaire, pp 176-220, (1989).
- [72] Tamas. Adrian paul, "Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface", thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de Génie Maîtrise en génie civil, Université Laval, .France. (2004).
- [73] Simon Judd and Bruce Jefferson, "Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Reuse", Elsevier Ltd, 2003.
- [74] Alain Maurel., "Technique séparative à membranes, Considération théorique", Technique de l'ingénieur. J 2790, pp1-24.
- [75] S. Bousba, "Contribution à modélisation et la simulation du traitement des eaux en utilisant des techniques de séparations membranaires", Thèse de magister, Université de Sétif, Algérie, pp1-19. (2004).
- [76] F. Bouzerara, " Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures" Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie ,pp1-171. (2005).
- [77] F. Bouzerara, A. Hrabi, S. Achour, and A. Larbot, "Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures", J. Eur. Cer. Soc, 26,p.1663-1671. (2005).
- [78] J.M.Berland, et C. Jeury, "Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau".Document technique N°14, Fonds nationale pour le développement des adducations d'eau. FNDAE, France. (2002).
- [79] Valérie Jacquet Violleau," Demineralisation par electro dialyse en présence d'un complexant application au lactoserum ",Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, pp 17-18. (1999).
- [80] Joël Bertrand et al."Génie Des Procédés", Thèse de doctorat TEC. DOC., paris, pp137-200 (1992).
- [81] Jean-Pierre BRUN. "Procédés de séparation par membranes. (Transport Techniques membranaires Application)". MASSON, Paris Milan Barcelone Mexico, p.241. (1989).
- [82] Alain Maurel., "Osmose inverse et uitrafiltration, II Technologie et application", Technique de l'ingénieur. J2796, pp1-16.
- [83] Ika Amalia KARTIKA., " Nouveau procédé de fractionnement des graines de Tournsol: expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol ", Institut national polytechnique de Toulouse, Cedex 04, pp1-339. (2005).
-

- [84] Osmonics, " Pure water Handbook", 2nd Edition, 5951 Clearwater Drive Minnetonka, MN 55343-8995 USA, 1997, 1991, Osmonics, Inc.
- [85] M. Drouiche, H. Lounici, D.Belhocine, H.Grib, D. Piron, N.Mameri, " Economic study of the treatment of surface water by small ultrafiltration units" *Water SA*, **27**(2) pp199-204. (2001).
- [86] Benjamin Espinasse, " Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïde: Flux critique et colmatage ", Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatter, Toulouse III, pp 9-10. (2003).
- [87] S. Masmoudi, A. Larbot, H. El Feki, R. Ben Amar, " Elaboration and properties of new ceramic microfiltration membranes from natural and synthesised apatite", *Desalination* **190**.pp 89–103 (2006).
- [88] P.Maarten Biesheul, Henk Verweij., " Design of ceramic membranes supports: permeability, tensil strength,and stress", *journal of Membrane Science*, 156, pp141-152 (1999).
- [89] S. Rakib, Thèse doctorat d'état, Faculté des Sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc (2000).
- [90] S.Vercauteren, J. Luyten, R. Leysen, E.F. Vansant, "Synthesis and characterization of pillared clay membrane", *J. of Membrane Science.*, 119, pp 161-168. (1996)
- [91] S. Rakib, M. Sghiyar, M. Rafik, D. Cot, A. Larbot, and L. Cot, " Elaboration et caractérisation d'une céramique macroporeuse à base d'arène granitique ", *Ann. Chim. Sci. Mat.*,**25**, pp 567-576.(2000).
- [92] N. Elmouden, S. Elghazouali, S. Rakib, M. Sghiyar, M. Rafik, A Larbot, et al " Nouveaux supports membranaires à base de chamotte d'argile ", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26 (2), pp 5-11(2001).
- [93] K. Massmoudi, Thèse doctorat d'état, Faculté des Sciences, Univ Sidi Mohamed ben Ali, Maroc (1996).
- [94] S. H. Lee, K. C. Chung, M. C. Shin, J. I. Dong, H. S. Lee, and K. H. Auh, "Preparation of ceramic membranes and application to the cross flow microfiltration of soluble waste oil ", *Matter lett.*, **52**, pp.266-271.(2002).
- [95] Pinggen Rao, Mikio Iwasa, Takahiro Tanaka, Isao Kondoh, " Centrifugal casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15wt.%ZrO<sub>2</sub> ceramic composites", *Ceramic international.*, **29**, pp 209-212.(2003).
- [96] P. M. Biecheuvel, V. Breedvel, A. Higler, and H. Veweij, "Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension ", *Chemical Engineering Science.*, **56**, pp 3517-3525.(2001).
- [97] Y. Kando and all, " Slip casting of alumina Using Porous Alumina Mold", *J. of the Ceramic Society of Japan*, **101**. pp 905 (2003).
-