

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الإخوة منتوري - قسنطينة -

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم التسجيل.....  
الأسئلة.....

أطروح-ة  
مق دم ظهول شهادة  
للدكتوراه في العلوم  
في الفيزياء  
تخصص في المواد

العنوان

تحضير و دراسة خريجات ذات أساس من السيليس

من طرف

فوغليل-زهير

تاريخ المناقشة / / 2015

أمام أعضاء لجنة المناقشة:

قسنطينة	جامعة الإخوة منتوري	أستاذ	أستاذ	البلدي نبرام
قسنطينة	جامعة الإخوة منتوري	مقرر	مقرر	بعد الحد حربي
بسنكرة	جامعة محمد نجور	متحنا	أستاذ	مدينقي قسلي طلي
المسيلة	جامعة محمدي بوضياف	متحنا	أستاذ محضر أ	فوزيل سحنون
جيجل	جامعة محمدي بوضياف	متحنا	مقرر أ	فحات بوزرارة

## كلمة شكر

الحمد لله وحده وبعد

من لا يشكر الناس لا يشكر الله

تأقدهم على التقيير و الإضرام لكل من ساهب في إنجاز هذا العمل التواضع، أخص بالذكر الأستاذ سعيد الحبيد حريه في فضل فقيراح موضوع البحث وإشرفه على العمل بلوغن هيته.

كذلك نوجب الشكر لاجل لالأستاذ صالح الين برامة على إقامه توفض ليقبول ترؤس لجهة المقاشه.

كطأق نسا الشكر لخالص ألسنة محمدي قلسطاني من جام عتس كرقووضي لسخون من جامعه لمسيلة وفرحات بوزرارة من جامعه جيل على الإقامه بال موضوع ونقول هم لمشارك في لجهة المقاشه.

وقد دمت جيتي إبتناني لأستاذة John Pierre Bonnet, Julien Soro et David Smith من المدرس فل اعلي اللخوي اتال صناعية جامعه ليموجن سا ENSCI Limoge France لقي من إلتقال والتعاون و الإقامه بال موضوع وأعتناء مكوثي و إنجاز فاعمل بال مدرس فل اعلي.

في الأخير نوجب الشكر والتحية ألسوية لزملائي من خبر لالخويات جام عقسن طينة و زالي من جامعه أم اللوق على مساعتهم المايه وللمعوية فليس كرا والشكر لجزيل لكل من ساهب في إنجاز هذا العمل من قريب أبعد.

## الفهرس

4	مق-دمة
5	فصل الأول
5	1-1 فتاعري فال مخزيات
5	2-1 خ صرطص عام ؤل خويات
5	1-2-1 ال رب طفل ابي مو طية
6	2-2-1 ال لت بنات
7	2-1-1 خ صرطص ل حرارية
7	4-2-1 خ صرطص ال عيك الخية
7	2-1-1 خ صرطص ال ك مو طية
7	2-1-1 خ صرطص ال صرطص وية
7	3-1 ال ميل يس
7	1-3-1 ات ميد
8	2-3-1 باع ي ال و جوه $SiO_4$
8	3-3-1 ال ك براتز
10	4-3-1 ال تي ي يات
12	5-3-1 ال ك ريبوت و يات
12	6-3-1 زج ال ميل يس
14	7-3-1 ال ال
14	4-1 ال ح و لات ال طورية
14	4-1 ات ح و لات شيمبل و رية
16	4-1-2 ح و لا بل و رية
16	5-1 دور لام عنات
16	5-1-1 عي ر في ل ا ح ال لل سرية
19	5-1-2 عي ر في ل ح ال ل ل بة
19	6-1 ال بن اتل ساي يس
19	1-6-1 خ صرطص بلن اتل ساي يس
20	2-6-1 م ج الات اليت عمال
20	7-1 و سفات ثلث ال ك ال سريوم
20	1-7-1 عم و يات
22	2-7-1 أطواف و سفات ثلث ال ك ال سريوم
24	فصل الثاني
24	2-1 ال تي يد
24	1-1-2 ف ه ل و م ال تي يد
24	2-1-2 م ر ال ال تي يد
25	1-2 ال ثق ل ص ل خويات ال تي يد
27	4-1-2 ال ق و ي ال م ح ر ك قالي تي يد
28	1-2-1 ال تي ال تي يد
32	6-1-2 تشري ال تي يد
32	7-1-2 ق و ي ال تي يد

33	2-2 مخططات الأطوار
33	1-2-2 النظام $SiO_2-CaO$
34	2-2-2 النظام $CaO.SiO_2-3CaO.P_2O_5$
35	3-2-2 النظام $2CaO.SiO_2-3CaO.P_2O_5$
37	4-2-2 النظام $SiO_2-3CaO.P_2O_5$
37	5-2-2 النظام $SiO_2-CaO-P_2O_5$
41	فصل الثالث
41	1-3 الطرق التجريبية والمواد المستخدمة
41	1-1-3 المواد الأولية المستخدمة
41	1-3-1 تحضير الخيط
42	2-3 الطرق التجريبية وتقنيات التلقيح
42	2-3-1 عمل الخيط
42	3-2-1 كسر الخيط
42	3-2-3 عمل الخيط
42	3-2-4 عمل الخيط
43	3-2-3 التلويح في سبائك الفولاذ
44	3-2-3 مجوهرات الخيط
45	3-2-3 لمحة عن التلويح في سبائك
45	3-2-3 التلويح في سبائك الحديد والصلب
46	3-2-3 التلويح في سبائك النحاس
47	فصل الرابع
47	4-1 التلويح في سبائك الحديد
49	4-2 التلويح في سبائك الحديد والصلب
49	4-2-1 التلويح في سبائك الحديد
49	4-2-2 التلويح في سبائك الحديد والصلب
51	4-2-3 التلويح في سبائك الحديد والصلب
54	4-2-4 التلويح في سبائك الحديد والصلب
56	4-3 التلويح في سبائك الحديد والصلب
56	4-3-1 التلويح في سبائك الحديد والصلب
56	4-3-2 التلويح في سبائك الحديد والصلب
56	4-3-3 التلويح في سبائك الحديد والصلب
57	4-3-4 التلويح في سبائك الحديد والصلب
59	4-3-5 التلويح في سبائك الحديد والصلب
59	4-3-6 التلويح في سبائك الحديد والصلب
61	4-4 التلويح في سبائك الحديد والصلب
61	4-4-1 التلويح في سبائك الحديد والصلب
64	4-4-2 التلويح في سبائك الحديد والصلب
66	4-4-3 التلويح في سبائك الحديد والصلب
71	4-4-4 التلويح في سبائك الحديد والصلب
71	4-5-1 التلويح في سبائك الحديد والصلب
75	4-5-2 التلويح في سبائك الحديد والصلب
76	4-5-3 التلويح في سبائك الحديد والصلب

78	6-4 التمددال حراري
78	6-4 ال سرييس -فوفيا ثالثيليكالسيوم
81	6-4 ال سرييس + وكتايكالسيوم
81	6-4 ال سرييس -فوفيا ثالثيليكالسيوم- الالسيون
85	7-4 نقاشة
85	7-4 الالك تال حجيه ال ظهري قزوس بلق فراغات
85	2-7-4 الت حولاتال طورية
86	3-7-4 البيي تال م جهريه
86	4-7-4 الت حلي لال حراري يفلتض ليليك تلي
87	5-7-4 التمددال حراري
89	8-4 تطيق
89	1-8-4 ال مواد لم ست عملة
90	2-8-4 التئج
90	- الت حولاتال طورية
91	- البيي ل م جويه
93	- التمددال حراري
94	الت حلي لال حراري يفلتض ليليك واليكلي
95	-نس بلق فراغات
97	ال عملة
98	لمراجع

## مقدمة

تعتبر الخزفيات ولاحرايات من بين الامواد الالسيية و للضروري في جميع الهي ايين للصناعة هي تتم اذ درجات حرارة لاصهار الهية وقلية كالهئية و حرارية ضيقة وامتقرار الهية في هدي عبر السليسي لمكون السري في هذه الخزفيات كهيستعمل بمفرده لظن ان حرارية التي زهبتات جي دعد لتغيرات لوري لدرجات لحرارتيين 600 °C و 1500 °C وقساوة هتا زهي درجات حرارة مفعلة قربة من درجات حرارة الهية كم هيستعمل في حلتها لالخام (رلم) في صناعة لزجاج و مواد للبناء.

يندرج هذا الحثفي محاولت حزي خزفيات لمينة أساسا من السليسي لعدة عدد درجات حرارة مفعلة بظن قوس فانتثالي للثاسري ومبنيب مفعلة ودراس قتيير درجة لحرارة وبنبة الضفلة و زمن إلتقاع على أهم لخرطاص، في ه اللتلة لجمية وبنبة لفراغات و لحوالات لظوية و لتمد لحراري.

ينقسم هذا العمل إلى أربعة فصول:

لفصل الأول يخيوي على دراس قتيية عن السليسي، بم في تلك الأطوار للظوية لمفعلة و لحوالات لظوية و لعوامل لامعدة ل هذه لحوالات و إلت مالت لينات لسليسي. و يعرض فيه أيضا لمحة عن مراب فس فانتثالي للثاسري وم.

لفصل الثاني يخيوي دراسة نظرية و حيزة حول الهية للتييد و هي لالهية الالسي في حزيير لخفيات. كهاحتوي لفصل كلك على مخططات وازن الأطوار للظوية لأنظمة ثنائية يفتش للسليسي لم عرف قتيير ربع الضال لظوية.

لفصل الثالث يتي اول الامواد الالسيية و تصريفها و الإضافات لامستعملية و عرف فيه لظوية للتيبي تم لك بع في حزيير لحنات و لقياسات ل حيزة و أل حيزة لامستعملية في دراسة لخرطاص.

لفصل الرابع، يعرض في لفصل مفعلة للتييل لال حصل على ها و قياشتها و تشمل اللتلة لجمية وبنبة لفراغات و لحوالات لظوية و للهية لالهية و لك لجيل لحراري كلك لي و لفظل لي و لتمد لحراري في الخلفصل لي قدهم طبيقل هذال بل حثبيستعمل مواد خام طيبة طبة في رمل الكواتز و لظلمواسفات.

## الفصل الأول

### 1-1- تعريف الخفيات:

تعرف الخفيات بأنها مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تصنيعها بعد درجات حرارة عالية، وهذا التعريف ينطبق على نطون، مع عدم احتوائها على أي فلزي، فمجموعة نونوف هي فئة من المواد التي لا تفسد أو تتغير ولا تحترق.

توجد الخفيات عند تشكيل التغليف مثل المكابح والتهريجات ولالكريجات واللدورات [2].  
تحتضن الخفيات عدة طرق تصنيع، منها إدخال ليفتي زيلية معينة من ذلك من:

- لكحضري ع طري الفساع الليريئي لين عطم مع عن نوسيط.

- لاق ع طريم طورب خاري.

- الرش الفساع .

- صول جي .

- أليات ليد.

إذ هذه الألية الصبيرة مين هم ل عرق ونكثرها اوعن الاتحزير ل خفيات ويتل عن ل نراج التلية:

- و حمل نواد اولية ومجملتها.

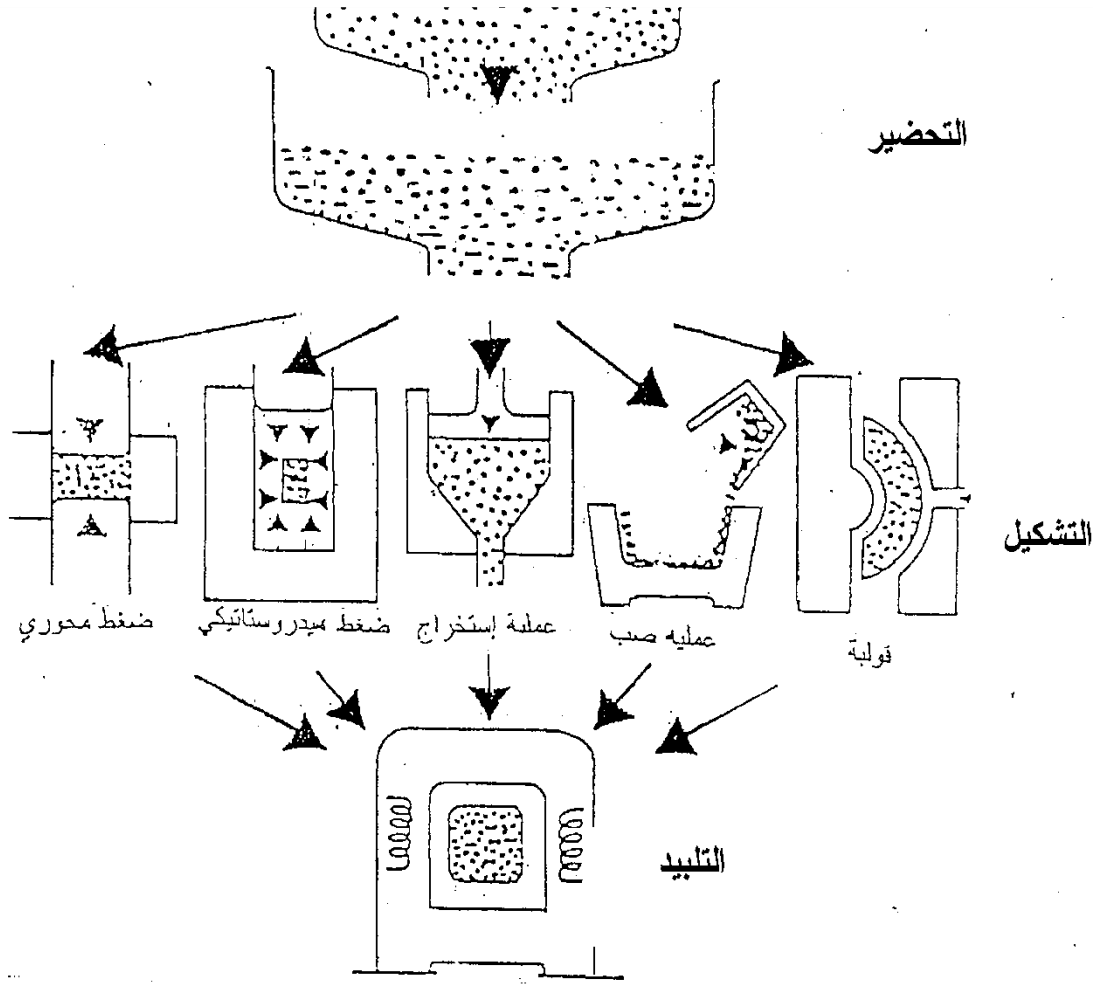
- تالشكي (إععا شك معي ل دن واد لمولية).

- ثنائي بال ن ع ل ح راري قن ظر ل شك (1-1).

### 2-1 ضائص عامة للخفيات:

#### 2-1-1 الراب طق كمي اوية:

الربط على الخفياتية هي لن مسؤولية عت اوكل ن ولت دع ب دوران و ايفيت حي دفع صرمان فها وتون في هاتون ذلك الخفيات رب ع قوية ذات طي ع م كلف لوي قن و ريفوية يلي ل ج دول 1-1 اقيم طقة البواعفة ل ع النركليات.



الشك 1-1 إن هم مراحل تحضير قوالب خزفية [2]

لرابعة	Si-C	Si-O	B-N	C-C
العلقة (e v)	3.38	4.60	4.55	3.60

الجدول 1-1 اقيم طاقة الربط لكل الرابطة في الجدول الثاني [2].

### 2-2-1 للتوييدات:

إطم عظم لاخوفيات ببوليتن اال ارفلي فثب، فيارة مع مرللاتن صرفي طنرللات فبوا لثوق بدوري قنولجية) ني نملك وطم درك لعن ني بتخفي عدخ اق (. تنق دلج عف. النرللق ات لال خويقة تراكيل لقا ليريليق لثبقت ووافق قه صري لقة. فيتولكي مبنية بسري عفة هب  $BaO.TiO_2$  و  $Al_2O_3$  فمي القيتفع رفال لالت وبيدات [3]، بقم اطلل ع امصرف ينك صرية محدة م  $Cu_{2-8}O$ .



### 1-2-3 خصائص الصل حرارية:

ن) درجة الإنصهار: هي الفرق وة الرطب عة كل لحي رطبي في ال خوي انتك و ط در فح فرارة الان فهار م طيرة  
 فبيع امح اطع الية ج د ا ل ن ف و ق  $2000^{\circ}\text{C}$ .  
 يلي ال جدول 1-2 ن ف ا ب ع فقيم درجة حرارة ان ه ا ب ع ال نواد.

التركيبات	$\text{SiO}_2$	TiN	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$
درجة حرارة الانهارة ( $^{\circ}\text{C}$ )	1713	2950	2625	2640	2054

ب) (النقايية ل حراري ق ب س ل ب ال ف ا ب ق ل ه ا ل ف س ل م ل ك ت ر ف ا ت ال ف ح ر ق ل خ و ف ي ا ت ع ز ل ف ا ح ر ي ا ف ا ب ق ف ا ع ا م ا ف ا ع ا م ا ب ت ل ل ن ر ف ا م ق ا ر ف ق م ع ل ن ف ا ع ا ط ا ،  
 عامة.

### 1-2-4 خصائص الصل لحي لحي:

ت ن د ك ل خ و ف ي ا ت ب س ل ب ق و ا ر ب ع ف م ا ل ا ل ر ي ر ي ط ب ف ا ع ا ل ف ي ق ن ف ا م ب ت ل ل ن ر ف ا م ق ا ر ف ق م ع ل ن ف ا ع ا ط ا ،  
 ح ي ث ن ل ا س ن ح و ق و ا ر ا ب ع ق ن ز ال ق ل ن س ت ي ا ن ل ل و ر ي ن ف ا ل ل ل ع ا ل ع ك ن ف ي ل ن ع ا ط ا ، ل ذ ل ك ف ه ي  
 ب ق ف ا ع ا م ا ف ا ع ا م ا ب ت ل ل ن ر ف ا م ق ا ر ف ق م ع ل ن ف ا ع ا ط ا ، ل ذ ل ك ف ه ي  
 ل ل د و ن ا ع ا م ا ف ا ع ا م ا ب ت ل ل ن ر ف ا م ق ا ر ف ق م ع ل ن ف ا ع ا ط ا ، ل ذ ل ك ف ه ي

### 1-4-5 خصائص الصل لوب اوية:

ت غ ل ر ل خ و ف ي ا ت ف ي م ع ظ ن ه ا ع ا ز ل ا ك ه ر ق ي ا و ر ق ل ي ن ف م ل ي ف ع ي ا ف ن ج د ا م ق ا ر ف ق م ع ل ن ف ا ع ا ط ا ل ف ت و ن ج د  
 ن ص ر ف ه ا ص ا ص ر ق و ط ن ن ي ن ف ا ن و ن ف ا ع ا ط ا .

### 1-4-6 خصائص الصل لاضووية:

ت ك س ب ر ي و ن ا ن ل ن ع ا ط ا ل ل ا ق ال ي ق ل و ل م ن ي ز ل د خ و ف ي ا ت ن ت ب و ج و ن س ل ف ي د ا م ن و ك ف ي ل ك ف ر ا ل  
 ف ي ا م ل و ي ن ح ا د ي ال د و ر ق ي ت د و ط ه ا ا م ص ر ي ر ب ل ا د و ط ا م ح ر .

### التي لي س:

#### 1-3-1 تمديد:

ي ال ف ي س ي ن و ك ف ي ي ا ل ي ف ي و م  $\text{SiO}_2$  (فم في) لم ب ث ف ا ل ف ت و ع ق ي د ا و ا م ا ق ن و ي ف ق ن ف ط ر ل ف ع د د  
 ب ي ا ت ه ا ل د و ر ي ا ي و ج ل ي ي ر ي س ع د خ ح ا ل ي ن و ا ه ي :

1- حالة جلة  $\text{SiO}_2$ :

- تلمدورة:  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  كواتزوتريبيرو وكريستوبالي .)

- لبدورية: زجالدهيديس.

2- حالة منيهة  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  متغيرة وغالبا ما كلساوي  $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

في حالة وجود النانين كدهيديس نطيت حول إلخ عجيلشي الذي لهفنية لظهيرفيتكوي النخور.

### 1-3-2 رباعي الوجوه $\text{SiO}_4^{4-}$ )

ينك هيوط  $\text{Si}^{+4}$  يتول طبأب عي قتا نوكفجي  $\text{O}^{2-}$  ببواعفة زيفنش فاردية ونف يتالغولفة هيفيت حجانا فدوا رباعي وجوه يتظلم لشك 1-2).

السل قبوت لغلؤ هيوط  $\text{Si}^{+4}$  وعالروابط  $1=4/4$  وعدخ نواس هينك نفع ادل الكهفوع يقوط كف هيوط نوكس هجي كوطم شتوك لبي رباعي وجوه. وهكذلك سوط نيفال هيديس وكفشل لظفسري هيكات، فم رباعيات وجو قفظة م ع بعض هالاع بالرووس ولا يمك لهذه ال رباعي نطت ح د بام حرف نوالوجوه [4].  
تكوط ال ربعة Si-O اقو في ك رنوا لظفسري هيكات و طولها هيفاوي  $1.62 \text{ \AA}$  فمي هف فم م جنوع ن نفيق عري Si ( $0.391 \text{ \AA}$ ) و O ( $1.32 \text{ \AA}$ ) [5].

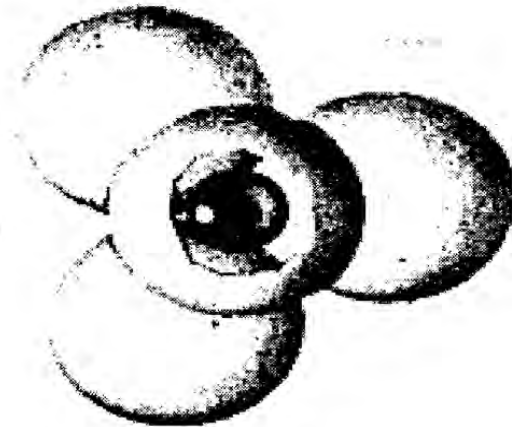
لندغ طقة ال ربعة قك ر م  $100 \text{ kcal/mol}$  من ليس ه تكوطة وسدة منقورة م Si-O-Si-O.

### 1-3-3 ل كوراتز:

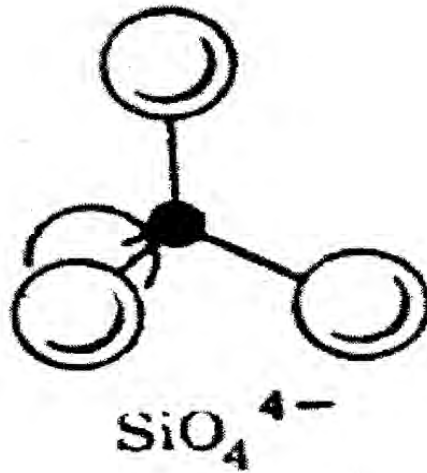
ي ل كوارتيز كثرال خلم اتت و لحد ا هيفيش فك %12 م تركيافة ال كوارتيز ف ع جي ه فم و هيوط نواويفي الن خوال لركابية ولربوي.

- خط بلوية:

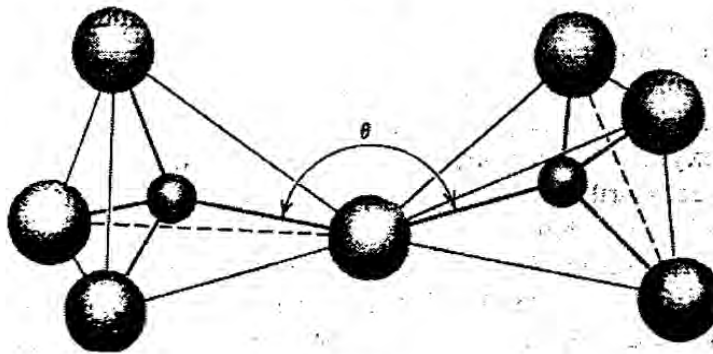
يتبدل كوارتز  $\alpha$  كواتز درجال حرارة ل نفضضة (شلكة وهيوة ثبتية لظناظر) trapezoedrique (trigonal) (دخددي لفسداوية  $a=4.913 \text{ \AA}$  و  $c=5.405 \text{ \AA}$  وتخوي عدخ ثبثة جزئية م  $\text{SiO}_2$  كنانا في الشك 1-3 [5].



(ا)



(ب)



(ج)

لشك 2-1 ن (الذئو دوال تتر اصل رباعى الوجوده، ب (الن و دوال تدا اع دل رباعى الوجوده، و) لتول اطباعى ات الوجوده مبع عضه الالع

هيبتسخي الكواتز  $\alpha$  يحدث لمتحولت القوي (إلخ كواتز  $\beta$ ) كواتز درجة لاجرارة التوفعة بي درجة حرارة  $573^\circ\text{C}$ .

### - الخواصل البلورية لقل كواتز $\beta$

ينتمى لكل فصوات زقنل كة ( trapezoedrique hexagonale ) ولخفة ودقوة لقمه ال ففولط  
 $a=4.996+\text{A}^\circ$  و  $c=5.456\text{A}^\circ$  و تخوي عدخ 3 جزويات  $\text{SiO}_2$  كنفي الشك [4-1] 5].

### - كثافة الكواتز:

تلدغ كة الفلئة كواتز  $2.651\text{g/cm}^3$  عد درجة لحرارة  $0^\circ\text{C}$  و  $2.649\text{g/cm}^3$  عد درجة  $20^\circ\text{C}$ .

### 1-3- التوي بي هت:

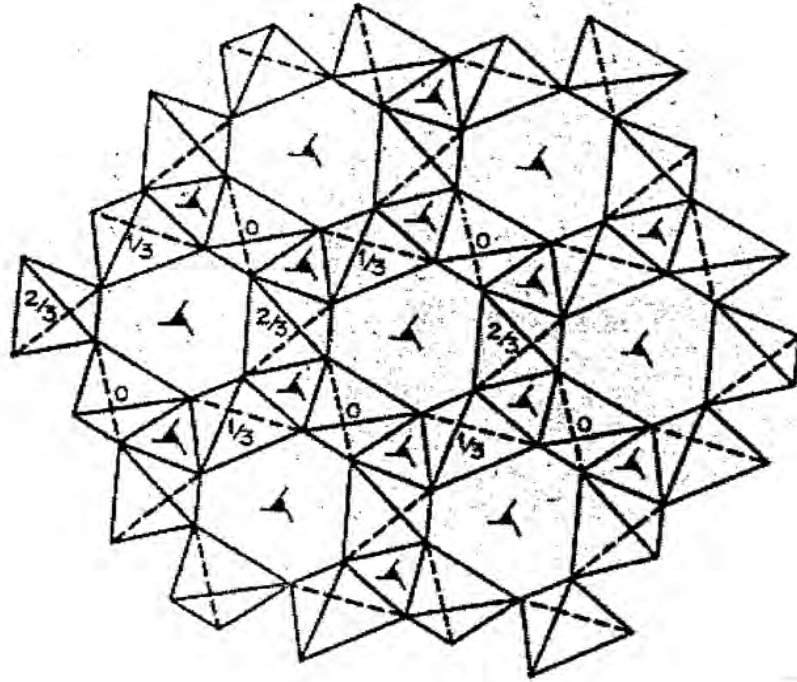
يعلت توي بي قدي امنية من ادرا جي شيوج فيبيع الن خوال لرئائي قصاص لحن مك نلي وجد بن قيلة م على رقي الرقا ز . قيون تقك كة في بقدي فغلت توي بي  $\alpha$  توي بي درفخ لحرارة الخفضة وتوي بي  $\beta$  توي بي درجة لحرارة التوفعة.)  
 يتد مجال بلوقر ال توي بي تح ال صف اطل فعادي ف  $70^\circ\text{C}$  ل ف  $1470^\circ\text{C}$  و قشوفك عد درجات لحرارة ال عاي في ح طي توي بي ل ل دورات ال عية.

### - توي بي هت $\beta$ :

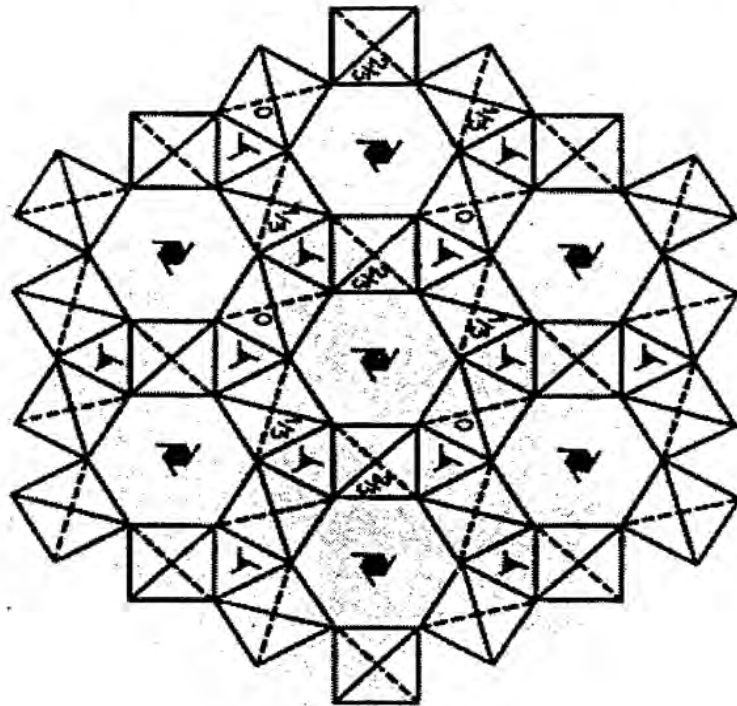
يتد كة وداوية لي خهت الواي ط  $a=5.04\text{A}^\circ$  و  $c=8.24\text{A}^\circ$  و تخوي عدخ نج ع جزويات  $\text{SiO}_2$  لني م تجع با عيات وجوه  $\text{SiO}_4$  لمرعة في ن ليين بلال ذرات امب على كس جي بكوط قواعد با عيات ال وجوه موجود في ن ستيات (0001) ولرؤوس النقا و بقم جوفنض فر لقمذه ل ن ستيات سبب تلتط لطق اطم ال هت اطننا هو موي خي الشك [5-1] 5].

### توي بي $\alpha$ :

ينتمى لكل كة م عينية مسقينة ( orthorhombique ) وواي ط  $a=9.90\text{A}^\circ$  و  $b=17.1\text{A}^\circ$  و  $c=16.3\text{A}^\circ$  س او ي  $a\sqrt{3}$  مني عي لظش ل كة قوليها وواية ب خفة ذات ولوط ي فع عي فواي ط ص ياقشك ل دغ كة الفلئة توي بي  $2.26\text{g/cm}^3$ .



لشك 1-3 بيبي فل كواتز  $\alpha$  اوقاط عدخ (001).



لشك 1-4 بيبي فل كواتز  $\beta$  اوقاط عدخ (001).

### 1-3-5 الـ فيس توالييت:

يواحد كبريتي سواليي طبيعيا النخول لركائمية وهو الشك كل من في ديس ييس عدد درجات حرارة نعد م  $1470^{\circ}\text{C}$  إلخ غلبة  $1713^{\circ}\text{C}$  درجة الإنهار (بما وجد الشك كل كبريتي سواليي في حالة شله منقورة إلخ غلبة  $220^{\circ}\text{C}$  حيث حول إلخ كبريتي سواليي  $\alpha$ ).

### - فيس توالييت $\beta$ :

يتدفق مكال قيوويط  $a=7.13 \text{ \AA}$  وتضوي عدخ فيل جزيئات  $\text{SiO}_2$  ينلفت في الطبيعة بكتدام صديقة نركزة لوجوه حيث يتبع ذرات Si موقع ذرات في نصف فيل قفاس فولس وابط Si-O-Si هي عتت ذرات لموكس جي مت فيك هال تلك 1-6 ( ) 7,6].

### - فيس توالييت $\alpha$ :

ينتدفق فية ريعية (quadratique) (بفوايط  $a=4.97 \text{ \AA}$  و  $c=6.93 \text{ \AA}$  وتبع ويعدخ فيع جزيئات  $\text{SiO}_2$  لدغ لثقال كبريتي سواليي  $2.33 \text{ g/cm}^3$ ).

### 1-3-6 زجاج ييليس:

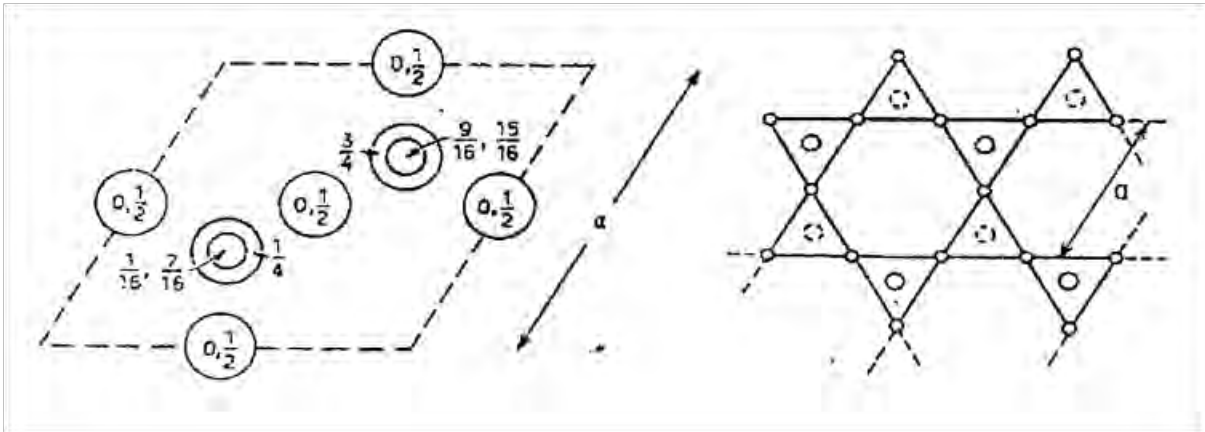
يتفم الفسي في سال فيذاب، فوا ليعرفا في الفوارتزن و تلك كبريتي سواليي ، في ذلك في ذجاج او شفافة غير مدوطي تاز بخرنطس مينة يجمعه لثقي النوع الف في الزناعة.

### - بلنية الذري فيل زجاج:

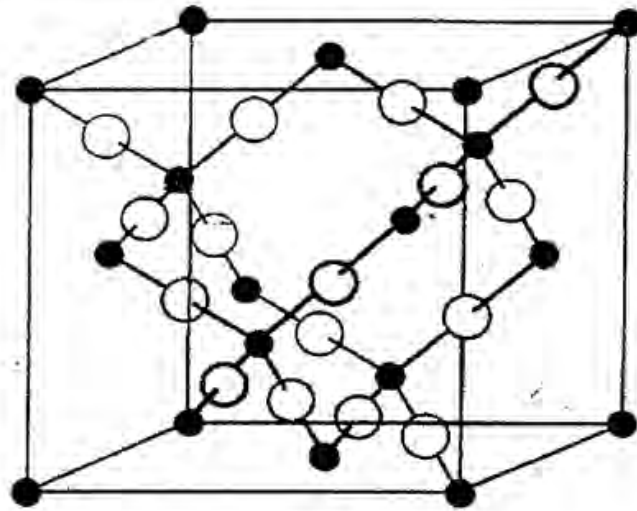
فيك و ل زجاج و فم لثقة تثبتية المفع ادمقوه ومفتن رقي غير دويرف فم باحيات ونجوه  $\text{SiO}_4$  مة عة برو ووه المربعة كنا هوال حالي امشك اللالوري 5 [ ] 7-1 ( ) 8].

### 1-3-7 أوبال:

اموال هوشك لمسي في سلان ري الم سطح في ضوي كرفية متغيرة في الفيا فعادة في الفخ 10% وزن اي تص هذا ناب اخص في عرية (capillarite) ويتبع بغيرهولة في الف في الفوا الفخاف لوقح كنية في في سلك و ط مة عة عدخك OH - يتحول اموال فيتس فين إلخ درجة حرارة فين عفة إلخ كبريتي سواليي نلخ توييري نولخ كواتز.



لشك 5-1 الليثيوم فلزي (إقاط عدخ) 0001 ( ) [5]



لشك 6-1 الليثيوم فلزي (ستولي) حسب ويكوف ( ) [7]

#### 1-4-1 حوالت لطور بلوي س:

نؤخذ ح التيفي الحوالات ل عورلي قس يي س:

#### 1-4-1 ح التثويه بلوي حوالت ل ية):

تكو ط هذه الحوالات عك ووقوري عة، و هيقص تظيرات في فيقي ترقب بل ذرتك بلوالي في جندة ال خن لصال لوري عة صاص ل لثقله.

- يتحو ل ل كواتز الل عي عي الكواتز (ال ل غل كواتز  $\beta$  في درجة حرارة  $573^{\circ}\text{C}$  فوا ام صيرير يلق خ متقو ر ال خ عية  $870^{\circ}\text{C}$ .

- يتو ل ل ت في يري في در لة ح فراي ل ع ل في ح ا ل ثقيل م متقو ر ل و ف ذ ي في د ع خ ت في يري  $\alpha$ ، بوز ي فاع درجة ل ح رارق ل ل ر ف  $163^{\circ}\text{C}$  يتف و ل بل خ ت في يري  $\beta$  ل و ف ذ ي في ف ل خ ي ف ال ف خ عية درجات ل ح ر ال ع ال ية.

- ي ك و ل ك ر ي س ي و ال ي  $\alpha$  ش ل م متقو ر في درجة حرارت ق م  $220^{\circ}\text{C}$  فوا في د ه ب خ ح رارق ل ل ر م  $220^{\circ}\text{C}$  في ح ل ل خ ك ر ي س ي و ال ي  $\beta$ ، ي ك و ط م متقو ر ال خ عية درجة الإ ن هار  $1713.1^{\circ}\text{C}$ .

#### 1-4-2 حوالت بلوي حوالت بن اءة):

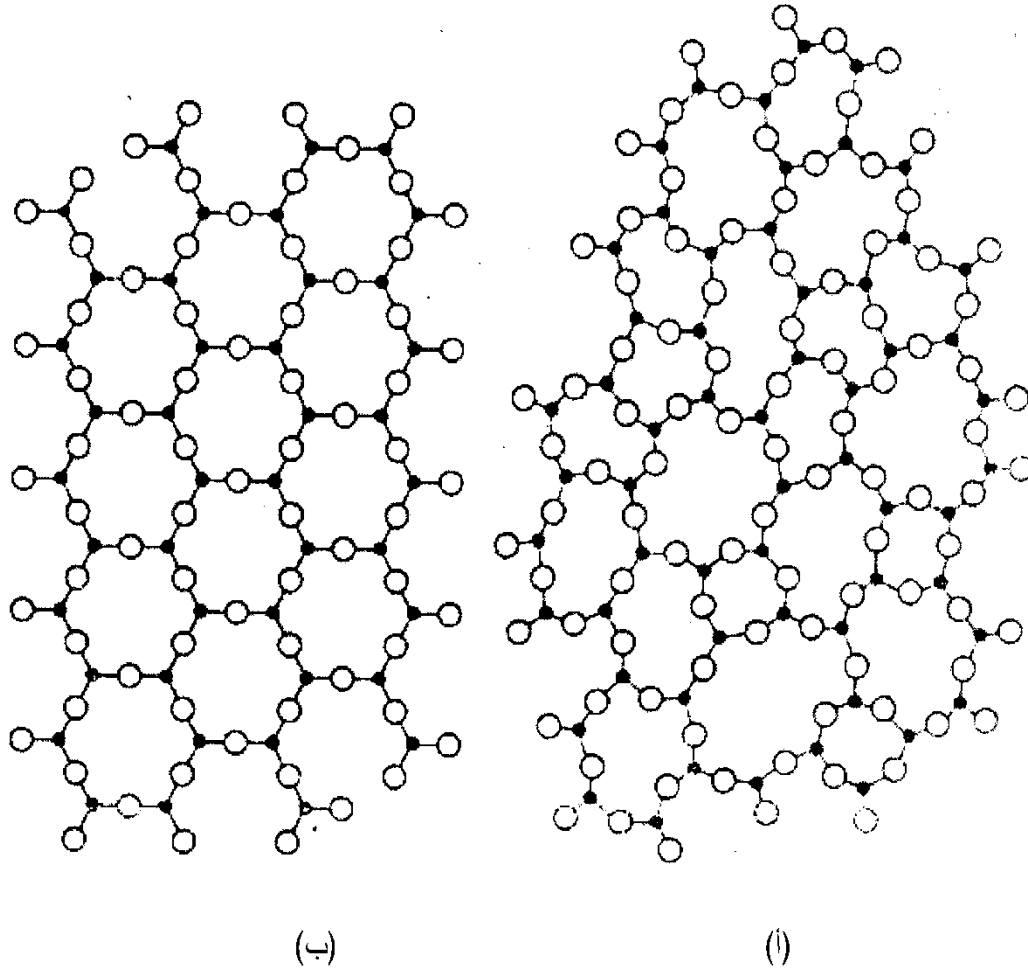
تلق و ط ه م ذ ه ال تق و ل ا ت ب ع ي و ت م د ز ال ق ي ك ع ي ر ق م ف ا م ق ي ا ط ج ق ي ا م ق ي و ال ق ي د ع خ م ع ي ن ا ت (mineralisateurs) من ه ل ف خ د ت ي ي ق ل ع ر ي ف ي ال خ ن ل ص، و ل ذ ل ك ت و ف ج م ش ل ف ك ال ل ن ت ه ب ة (كواتز و ت ر ي ي ر ي و ك ر ي س ي و ال ي (ي الل ع ي ع ي درجة حرارة و ي ا ط ع ا يي .

- ت ف خ و ل ل ك و ا ت و ل ل خ ت ي ي ن : ال ف ي ت م م ذ ال ت ف خ و ل ال ب و ف ج و م ع ف د ط (mineralisateur) م ن ف ا ن ط درجة حرارة ال ف خ و ل ع د ف م ي ف ع ر ل و ل ن ع ف د ط (mineralisateur) (ت ك و ط ف و ر ع ال ف خ و ل ي ع ي ع ب ج و ا ر  $870^{\circ}\text{C}$  ب د ي ة م ج ال ل ن و ق ا ر ت ر ي ي ر ي ( و ت ن ز ي د م ع ا ف فاع در لة ح رارة، ف ي ت ي ك و ط ا ي ر ي ن ع ا د ال ل و ل ا ت ي ي ع ا .

- ت ح و ل ل ك و ا ت ل ل خ ك ر ي س ي و ال ي : ا ط ح و ل ل ك و ا ت ز ال ق ي ت ح فاع در لة ف خ و ل ق ف ط ق ي ت م و م ف ا إ ل خ ك ر ي س ي و ال ي ، و ن ظ ر ي ل ي ج ن ط ن ف ا و ت ر ج ف ال ف خ و ر ا رة  $870^{\circ}\text{C}$  ف ل ع ن ي ا ال ف د ف الو ص ف و ل إ ل خ  $1000^{\circ}\text{C}$  م خ ي ت ح ق م ا ل و ل ب ش ك و ا ل ل خ ك ر ي س ي و ال ي ي ل ن ال ف خ و ل ف د ا ص ف ل و ل ا ت ال ك و ا ت ز و ت ن ز ي د و ر ع ال ح و ل م ع در لة ل ح رة و ك د ن ا ك ل ال ل و ل ا ت ن د ق ب ق ت د ا ف  $1470^{\circ}\text{C}$  ي س ج ب د ي ة م ج ال ل ن و ق ر ال ت ر م و ل ي م ي ل ي ك ر ي س ي و ال ي .

رقم ق ي در لة ف خ و ر ا رة ن ع خ ف م  $1470^{\circ}\text{C}$  ي ف خ و ل ل ت في ي ر ي ف ال ك ر ي س ي و ال ي في ت م ل ل ن ل ب ق ر عة ب و ج و د م ع ن ك ك ف ل ي ا م ش ك ال 8-1-11-5].





لشك 7-1 تشوي تخ ع فيس يم ست ليش يك ال دورية [8]

ب(شك عغير متظن ل دزج او

ب(شك ب دورية متظنة

### 5-1 دور المعادنات (mineralisateurs)

لبن عنقناتن هري قبال افي صرنا عة ل حراريات لمس يبيس جي ثن نه فب ام ح سفس في ع الت فصول فب الكواتوز لبل الخت في بيدي الوكري فيتوالي ل نفا واد امول فية ل فننا عة ل فننا اتل فسي بي س يف ا في لان ثقا كدة تظير ال حجوم، وهذي نك خ في فبمز دم افس لة هوية هي حدة م نكا والي قديوات.

#### 5-1-1 عدي نفي ل حل قل ائلة:

نولن نظرية، والتي وي عه الوشت اولية [9] تكص حالة وئدقي ذوب فيك ش فاك ثقل لن ل متقرب ا في فة نكلر م الشكل ل متقرفي درجة حرارة م ع ن بوع فده ل بل دن ففا ام صفي وبل لل دور. ع خ فم ذال نفي وافي سفير لوثق ل بل ي متفح و لائل في بيدي س قفي الفين اعقب ز فيك فة صفي ر قفم ل افس ن طلف في بي س ل افس يع عي اط طور ل يوتال في ا ع د  $1430^{\circ}\text{C}$  فين ح في ل لك وات ز بقل دولخ ك ري س توالي الذي هت حول ف دوره الخ توي بيدي .

ينك ل بن عنقناتدوم ن طقت طور ل يوتال في كا وطب هيد درجات الفخراة الفنا عية  $1400^{\circ}\text{C}$  -  $1500^{\circ}\text{C}$ ).

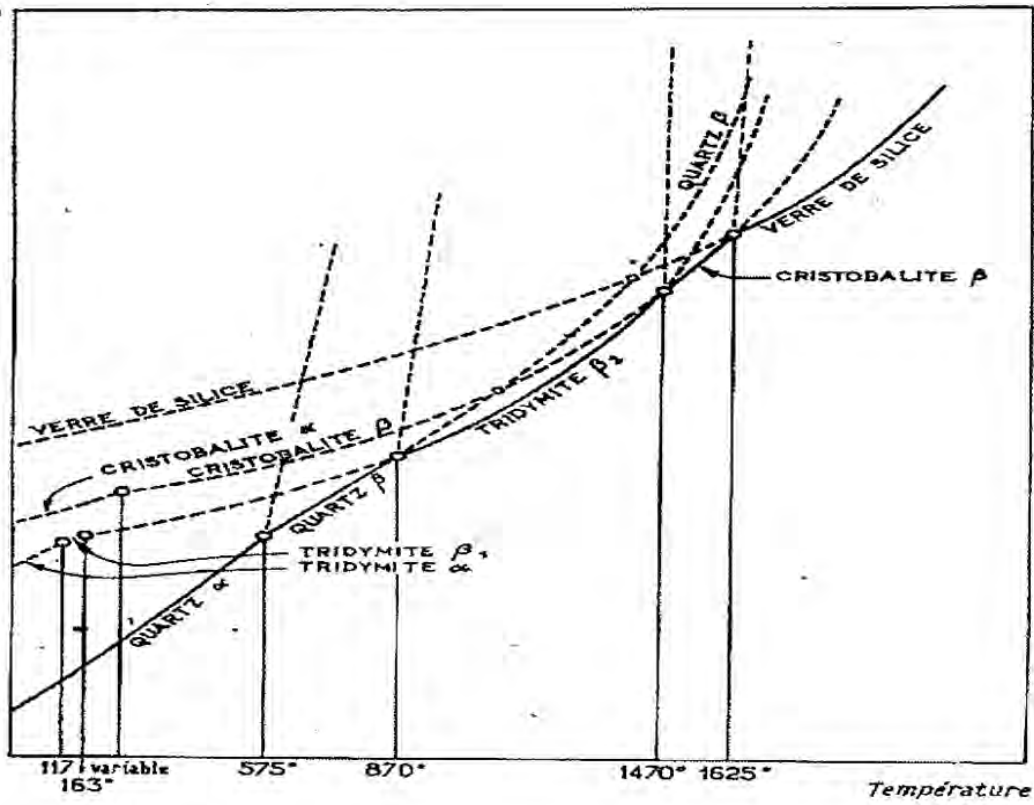
ي لبي ال جدول 1-3 ع قيم درجات حرارة الانه ارا ل يوتال في ك ل م ك اويد م الخ هيدي س.

FeO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	لوكس يد
1205	1543	1436	745	784	1024	درجة تقار ا ل ن صة هار ) $^{\circ}\text{C}$ (

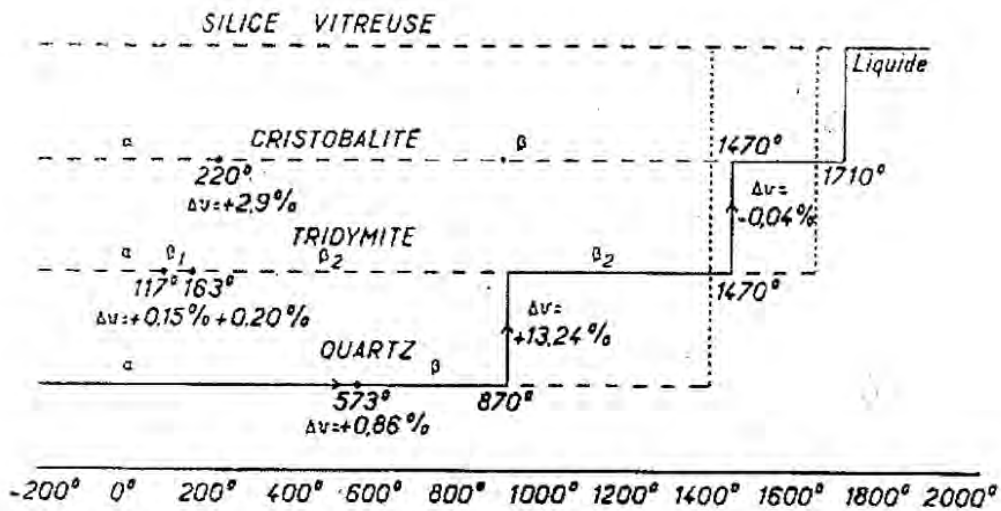
تك و ط ل ل ح ب طال ي يتص في ال رنا ع ق ك شق ع قيدا و غ اللها م ت خوي ع دخ ام لومي .

ي ظمر ال جدول 1-4 ب ع نقاط الانه ارا ل يوتال في ك م ن ظنة ثبتيه.

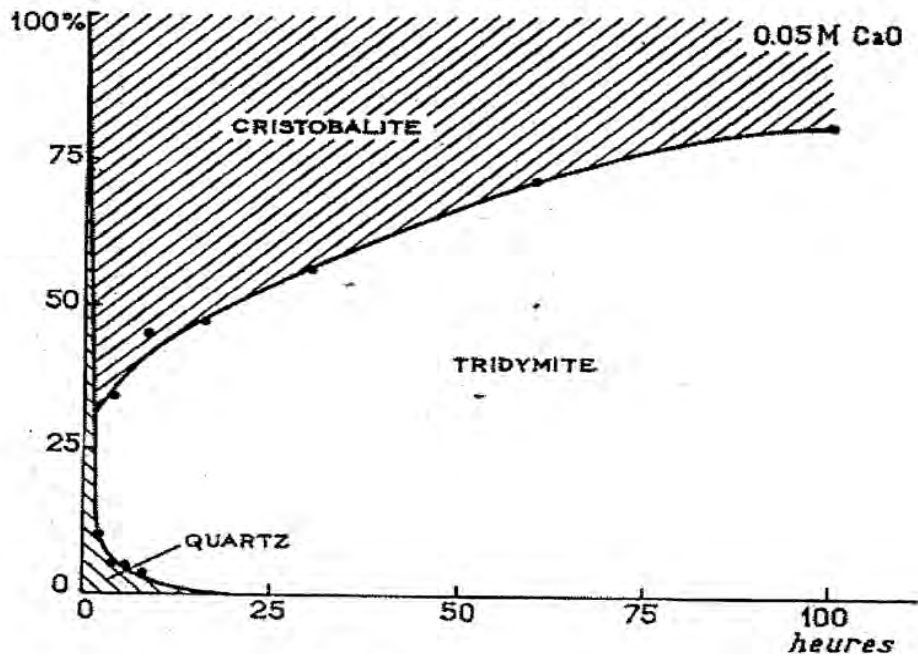
Na <sub>2</sub> O-	FeO-	CaO-	K <sub>2</sub> O-	Na <sub>2</sub> O-	Li <sub>2</sub> O-	لنظام
CaO-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	
740	1073	1170	725	732	1355	درجات تقار ا ل ن صة هار ل يوتال في ك ي ) $^{\circ}\text{C}$ (



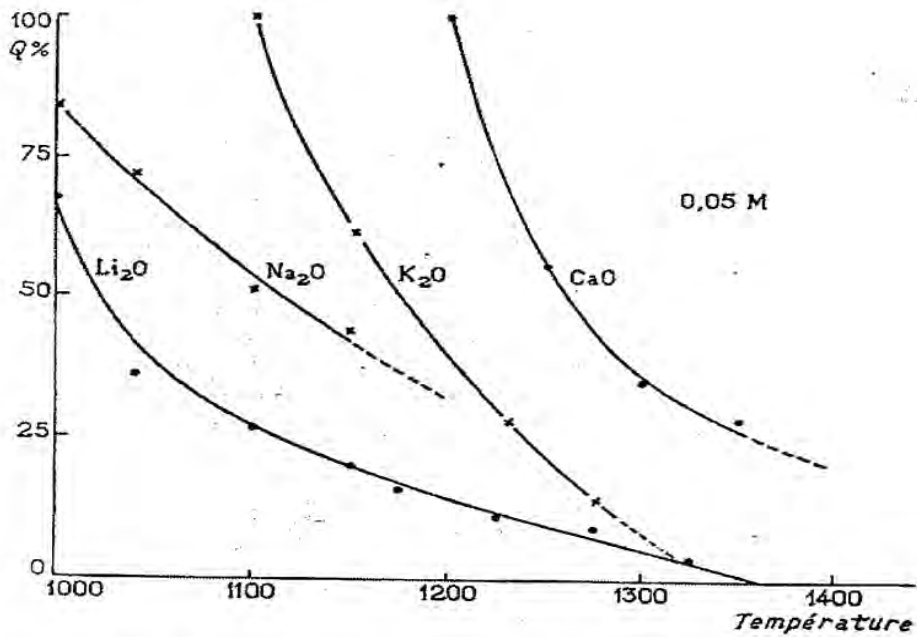
الشك 8-1 مخ عطن نظري فيون زولي مجالات بلوقرار مع قدي امطور اللوري فيون فيس



الشك 9-1 مجالات بلوقرار ال فيون فيس سرتح الض اطل عادي والت فير ات في ال ح جهن بل الك حولات اللدوية



الشك 1-1 تحول كواتز في درجة حرارة 1250 °C حسب كيزر و أولراس ( )



الشك 1-1 الأنسلة لربوكة دكواتز القوي في درجات حول بعد 10 دقائق لم تسخي في مختدي درجات لحرارة وبتأير م عبط



95	SiO <sub>2</sub>	تحتي لثريطائي (%) :
2.3	CaO	
0.7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1 ≤		نسب لثكواتزال وثقي %
1.75g/cm <sup>3</sup>		الثدة حجريّة ظاهريّة
24		فراغ الثن فتوحة %
2.32g/cm <sup>3</sup>		الثدة حجريّة حقيقيّة
45	N/mm <sup>2</sup> (écrasement)	مق اوم لثس حفي درجّة حرارة عاديّة
1610°C		تديت ح جمد 0.2 N/mm <sup>2</sup>
1.3		معام الثن ددال حراري 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

تتوج انثلهيديس النزنو عة م لرم نسلّة 5 إلى 10% وويلها تركيب لثريطائي قري ب لث تركيب اليبوتليكي ( 1595°C (لنظال الثنعي SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) وتثريب خاصويّة حرقيقي في عة وثبات فوي mauvaise tenue) تح ال ج هفي درجّة حرارة بتوف عة لك تشك زج اولزو ج ثفي ال ج فالل فاصل م ناجية وودوك مال مجد عد درجات ل حرارة لث ففغ ن فلي اي هبة زن اص فر ، يك فبل لث ففنا م لث ففي بع ام حزة ال خاي عة إل خ دورات حرارية) pises ou briques pour poche à acier .

### 1-6-2 م الالبلس ت عمال:

توج لث عي د م تتوج ال ثس يسي بن ريثو ام خت دفتت في هفي م ختد ال الثوعن الات هنا:

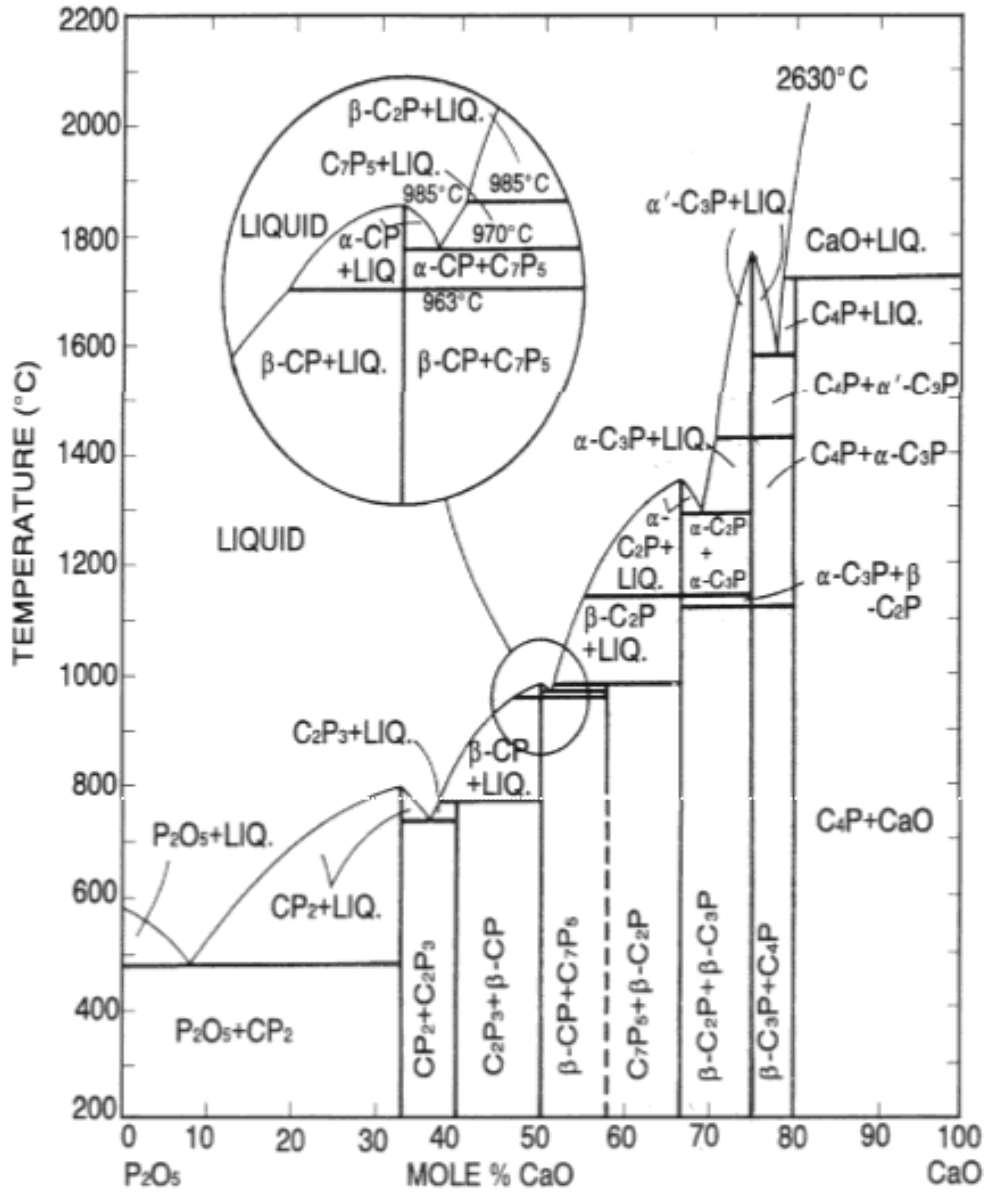
- لث عي : قل ب قراط ماتا وافمراطا لك مرعا يوت اديي م حولات ام حنا .
- صن الثو ثرج او وقل ب وقو طم افمراط.
- قير اللثف ح لث ج جري وفراطا ل خوي اتوص اص ققط لث شرن لثقم لث سخي لث حراريات.

### 1 فتوس فت ثالثي لث لثاسي وم

#### 1-7-1 عمويات

يتالث ش فك 1-12 م خف طقف وازط امطوارلن ظال P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO ولث لذي ننج زف فظ طرفك في دلار و هوم ال في ونة 1967. يعلرن ورتقف و فف ال ثك ال فوي وم فف م فب ح فف الف و ففور (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ثقف عدة مر لثبات لثريطايّة و ب فف خج دورية ثقفية. ي فف ع ل فف دول 1-6 م خ ففدي ن ورتقف و فف ال ثك ال فوي إل ثافي

يتم فيه النقال  $H_3PO_4-Ca(OH)_2$  مع عتق اللان قبل نال ذوقية Ca/P ذلك هو يوم والف وفوفورب وقلف مقمده  
النرلك نطوار بدوية صاصقون طورامور فية.



لشك 12-1 مخ عت وازط ا مطوارل بنظام خيل نو كسري دالف وفوفور نو كسري لك ال سري وم [12]

Orthophosphates de calcium	Formule chimique	abréviation	Rapport Ca/P
Phosphate monocalcique anhydre <sup>1</sup>	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	MCPA	<b>0.50</b>
Phosphate monocalcique monohydraté <sup>1</sup>	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	MPCM	<b>0.50</b>
Phosphate dicalcique anhydre <sup>1</sup>	CaHPO <sub>4</sub>	DCPA	<b>1.00</b>
Phosphate dicalcique dihydraté <sup>1</sup>	CaHPO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	DCPD	<b>1.00</b>
Pyrophosphate de calcium α, β ou γ <sup>2</sup>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		<b>1.00</b>
Phosphate octocalcique triclinique <sup>1</sup>	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 5H <sub>2</sub> O	OCPt	<b>1.33</b>
Phosphate octocalcique apatitique <sup>1</sup>	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3,5</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2,5</sub> (OH) <sub>0,5</sub>	OCPa	<b>1.33</b>
Phosphate octocalcique amorphe <sup>1</sup>	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , nH <sub>2</sub> O	OCPam	<b>1.33</b>
Phosphate tricalcique α ou β <sup>2</sup>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PTC (α ou β)	<b>1.50</b>
Phosphate tricalcique apatitique <sup>1</sup>	Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (HPO <sub>4</sub> )(OH)	TCPa	<b>1.50</b>
Phosphate tricalcique amorphe <sup>1</sup>	Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> , nH <sub>2</sub> O	TCPam	<b>1.50</b>
Hydroxyapatite phosphocalcique <sup>1,2</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	HA	<b>1.67</b>
Hydroxyapatite phosphocalcique amorphe <sup>1</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> , nH <sub>2</sub> O	HAa	<b>1.67</b>
Oxyapatite <sup>2</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	OXA	<b>1.67</b>
Phosphate tétracalcique <sup>2</sup>	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	TTCP	<b>2.00</b>

الجدول 1-6 ختدي نوروفوف التكال سري إل [13]

### 2-7-1 أطفلوبوس فت ثاثيري للتاسري وم

ي ع عيفوفنته ثبثلي كالت سري وم نسل تذرية Ca/P كس اوي 1.5 ويتواجب أطلو م ختفة: اموفي ودوري β و α.

ن-(فوفنته ثبثلي كالت سري إل اموفي



ينذكفوف انتثبث ليكثال سريوم امموفي صياة ليري طية  $Ca_9(PO_4)_6nH_2O$  ينلف ال خنول بفرق  
مختدة.

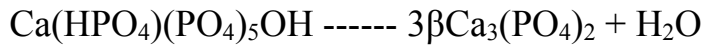
ب- (فوفنت ثبث ليكثال سريوم امموفي ك TCPa

ينث فوف انتثبث ليكثال سريوم امموفي ك الشك ال دوري عدد درجات ل حرارة ل زفض ل فوف انتثبث في  
لكثال سريوم امموفي يمين تلك صياة ليري طية مختدة حيث  $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$ .

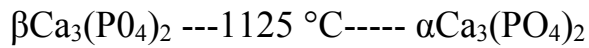
و- (فوفنت ثبث ليكثال سريوم  $\alpha$  و  $\beta$ .

فوف انتثبث ليكثال سريوم  $\alpha$  و  $\beta$  هي مرثات لامي تيم ال خنول عهدف لجن فلف دفر ل فوفنت ثبث في  
لكثال سريوم امموفي ك. ول دفعوري  $\alpha$  و  $\beta$  يتي بدوري تخففي حيث لقراره نل عدف بدرجة حرارة  
ال تسخي .

يسن عن فوف انتثبث ليكثال سريوم  $\beta$  لقاوص فوق ابدية ل عظام وفيتم ال خنول عفال تسخي  
درجة حرارة  $900^\circ C$  فوفنت ثبث ليكثال سريوم امموفي كيون تك بقب بدورة م عفة ذات فوفنت  
(JCPDS n° 9-169)  $a=10,429^\circ A$ ,  $c=37,380^\circ A$ .



يسن عن فوف انتثبث ليكثال سريوم  $\alpha$  ك عن فرم ك و لاسن عظني (جراف ل عظال) ينلف ال خنول  
عديال تسخي عدد  $1125^\circ C$  فوفنت ثبث ليكثال سريوم  $\beta$  نل عوب سق في في امزوتل ففائي وقي فوفني  
يني بدوري قادي لري ذات لوط بورية  $a=15,22^\circ A$ ;  $b=20,71^\circ A$ ;  $c=9,11^\circ A$ .



## الفصل في الثلثي

### التلبيد و مخططه إتزان ألتوار

#### II. التلبيد

##### II. 1. 1. ف ه و ل تلبيد

التلبيد هو آخر مرحلة من مراحل تصير قطعة خوية، كما أنه ظاهر ثم عقد في صعب لي جات عريف فيق له اول كن يمكن لوقول بال تلبيد عبارة عن عملية معالجة حرارية عمل أسهل في لالاقفراغ اتسبين صيحات المادة الأولية وتطوي رن ظا طل يجب انك فريه لى حال قتل فيف بثاليه بتكون هذه العملية مصحوبة بالظواهر التالية [15، 144] :

نق صرفي البعاد الأولية عينة مملي ودي لى زي دقتلقت ال ح جي ه ظ امريه .

نق صرفي لطاقش طحيه ال جم الي قل مادة النبتج و لى كتي جة ن موال صيحات .

- تحس رفي ال خ ص لى ص الميكانيكية و لى حرارية .

- زي ادة مس اح ات ال تلامس بين ال صيحات و شدة تلك ماس كسبين ها .

عتب ل ف ر اغ ات أح د أه م ل ع و ام ل ل و ص ف ظ ام رة و ط ر اق ت ل ي ل ل م و ا د ال ح ر ا ر ية ، ل أن ي م ك ن ش ر ح ت غ ي ر ت ه ا ال ق س ر ي ق و ا س طة ت ال غ ي ر ات ال ي ط ر ا ع ل ي ب ع ا د ش ك ل ف ر اغ ات ل ي ت ي ت و ب ط ظ ا م رة ال ن ل و ب ل و ر ي ، إ ن ح و ن ث ت غ ي ر ات ق س ر ي ق ي ال م و ا د خ ل ال ع م ل ي ل ق ت ل ي د ن م ع ل ق ب ع دة ع و ا م ل م ن ب ي ن ه ا ط ي عة ال م ا دة و ش ر و ط ت ل ي د ه ا .

##### II. 1. 2. مراح اللتلبيد

تمر عملية التلبيد ثلاث مراحل أساسية [17، 16] وتؤسس على التحولات القسرية التي تحدث أثناء تطور البنية المجهرية من تجمع صيبي إلى بنية يتم دلكة بلورات ذات كثافة عالية، ويمكن أن يميز مراحل تلبيد التحولات التي تطو على شكل أوبيق ل ف ر اغ ات .

##### ل م ر ح ل ق ب ال ت ا و ية

يحدث في هذه المرحلة التحلل الجزئي لى لى يجب انك تم ال ص ر قة ، ح ي ث ي ن ك ش ك ل الأ ع ر اق و ن م و ه ا أ م ال ص ي ح ات ال غ ي ر ن م ل م س ق ن ت ش ك ل ب ي ن ه ا ال ح و د و د ال ص ي ب ية ، ك م ا ن ه خ ل ال ه ذ ه ال م ر ح ل ي ح د ث ن م ل ل ص ي ح ات ب ت ق ه ي ه ذ ه

المرحلة ٤: عدم لتطاول الأعراق وتنتشر فوق عضه الكلى عض و هذا يقلق لصاحبه لحوالي 5% من الاحكام كلى.

### لمرحلة القوس طية

خلال هذه المرحلة تبدل الحبيبات النوية وتتميز بظهور بنية جديدة مكونة من حبيبات وفراغات مفتوحة قتيلا خشك الكلى لس طولية .

إن هذه المرحلة ذات أهمية كبرى في مرهبتطور الكلى الحقيقية للخوفيات، حيث أن أعلى نسبة من الكلى فتكون خلال هذه المرحلة .

### لمرحلة لنقايه

تتشكل فراغات غلقة ذات أشكال كروية يمتدحها، حيث أن هالفراغات تتقوى معزولة داخل الحبيبات وتكون نتي جلقن موالحبيبي، كما أن الكلى فيت هبطه، و في الكلى قو لهب أن الكلى قو وصل إلى نطيه.

### 1. 3. تقو لصالحخويات عن لنقايه

إن تغير حجم الكلى عن الذي ظهر على شك كلى قو لصاحبه موندج عن عدة عوامل، نذكر من هإعاطت تريالبل وري وريادة مس الخلة مس بي نالحبيبات فوق صلبع الفراغات والنوب عضه. يمكن ملاحظة مجموعة من الظواهر في شكل (II.2) [8] أولتخيه صهيا القاطالاليه :

#### • لنقطة 1

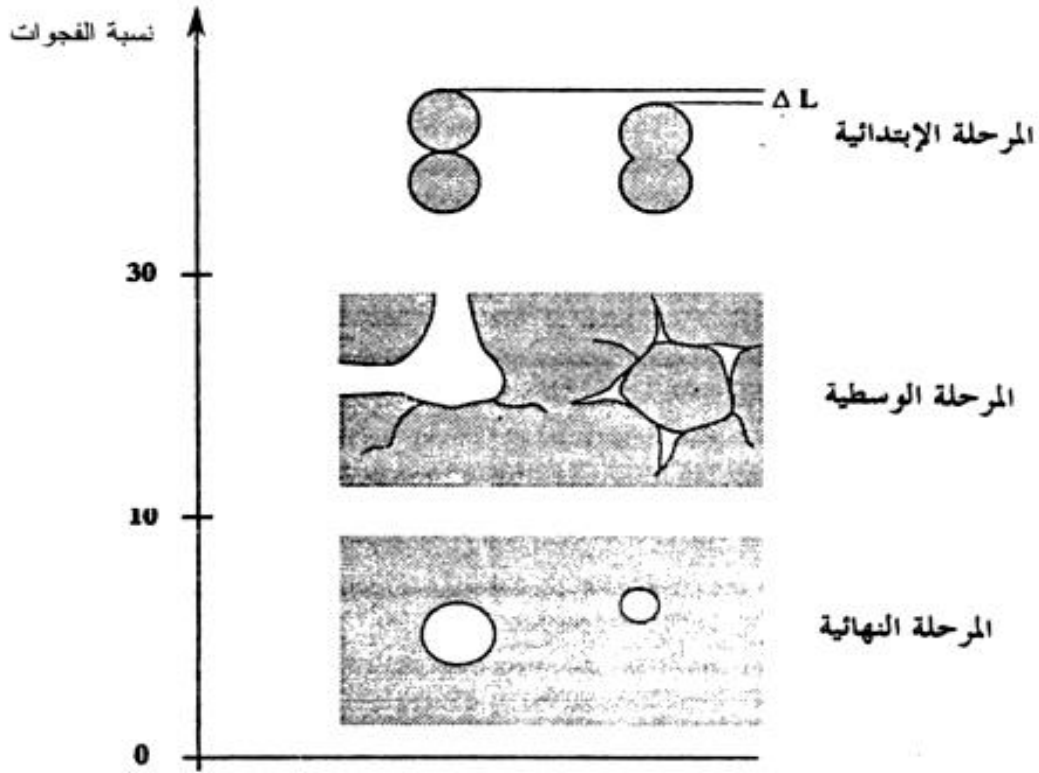
بعتلق لص الأولى من الكلى مبدى مثل مجموعة الكلى مبدى اصله لمجموعة الحبيبات، خلال الهيات الأولى لدرجات لحراري حدث انضراقل موالل عضويه وتبخر للماء لمخص أو داخل الفاي تريال ب ويحدث هالأخفي حدود  $400^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$  عد هالنقوى إل الحبيبات المادة الأوية .

#### • لنقطة 2

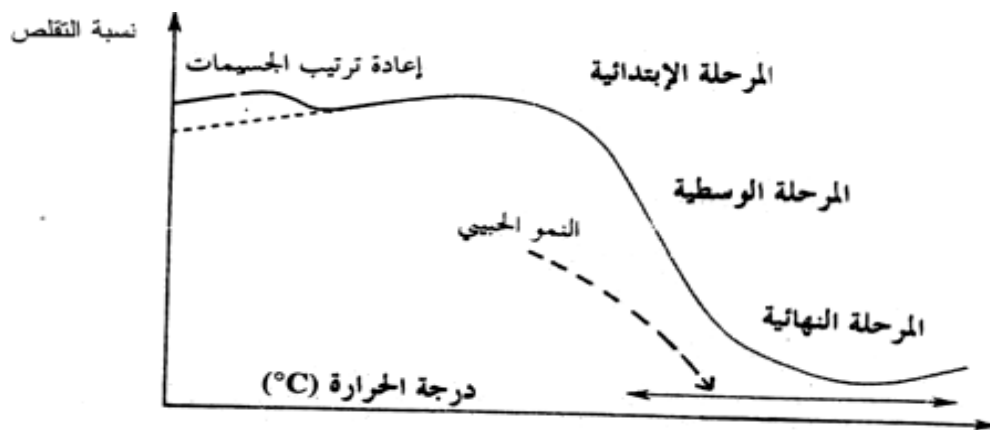
تخضع مجموعة الحبيبات خلال عمليات الخضرير بتوالل كلى إل تشوهات دنه فصي هذه لنقطة سعى الحبيبات لإعادته ونجبه الأخلي وتعرف هذه العملية أبحي إن إب إعادة التلور الأولى كمك حدث كلى عمليه تبلور لمن اطلاق بل وري .

• لبطقة 3

تزداد مساحات التلامس بين الـ صبيبات في هذه الـ بطقة، هذه الـ بطقة فوق تبق تراب مراكز الـ صبيبات الـ التلامسة منه عرض الـ عرض مما يؤدي إلى إهمال الـ تم دمل ح اصل س ر ي ق ب ت م ث ل ه ذ و الـ طقة ب د ا ي ي ط ل ق ل ص و ز و الـ ف ر ا غ ا ت .



لش كل 1.II-أ: الـ مراحل خ ت ا ف ت ع م ل ي ل ت ل ي د [16]



لش كل 1.II-ب: الـ مراحل خ ت ا ف ت ع م ل ي ل ت ل ي د [17].

## II المنطقة 4

تستمر مساحات التماس بين السطحين اللذين يفصلهما الفراغات ذات التناهي كإلى عشوائياً ويتحاول لكسب أشكال كروي، أم الفجوات ذات الحجم المخصص غيرت زوالب جرت إلى السطح عبر الحدود اللصيق يعرف هذه المنطقة بـ "منطقة زوال الفراغات".

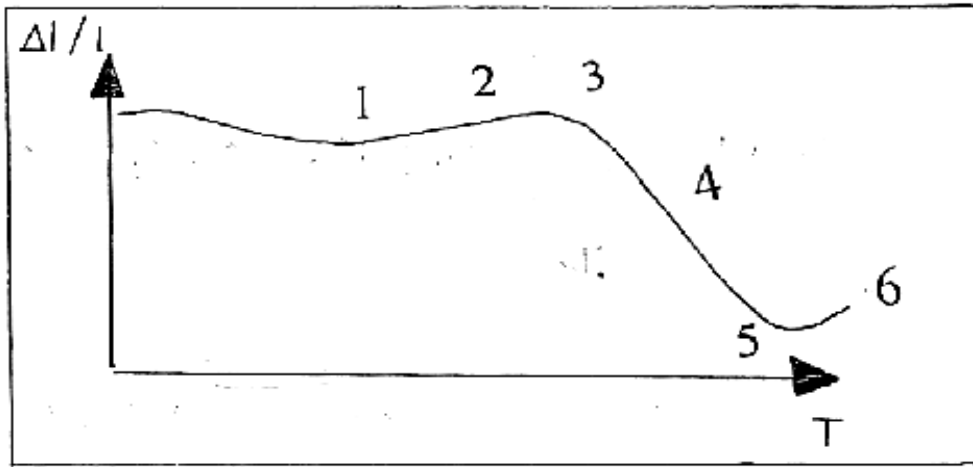
### • لمنطقة 5

تصل إلى نقطة في هذه المنطقة إلى أعظم قيمة لها.

### • لمنطقة 6

في انتباز ظاهرة جيدة، وهي إعادة التلور ما بين اللصقات المتجاورة ولتكن لهاتوجهات مختلفة، فاللصقات اللصقة تتقوى على حساب اللص غير منها، ويؤسس تدرجاً في ذلك إلى حين التقاء الحدود اللصقة لتشكل في ملين طرافت اللصقة وتزداد حجم.

عملية هذه المنطقة غير مرغوب فيها الذي يمكن إيقاف عملها في المنطقة 5.



لشكل II.2: بتعلق صل اللص بيني بدالة درجة الحرارة لمادة خفية [18].

### II.1. اللقوى لمحرك في اللصق:

شأن اللصق من مادة ذات اللصقات فيقمة حدث لها مجموعة من التحولات ومن بينها اللص ذات أهميتها في هي: (في اللصق حجم اللصقة كموال اللصقة) متوغى في شكل اللص اللصقي، وكذلك في حجم الفراغات ونسبتها، لإعطاء الفراغات أقل لتكثيف اللص، ومن اللقوى عي دقتقص من مساحات السطح الحر، وهذا التقلص يمكن أن يحدث لتقلص اللص الفراغات، وعمومها تكون مشتركة معاً، كما يمكن أن تحدث بين مو

الفرغ انتزاعاً من مواد حبيوة تشكّل لا يحرق مع أن الكفاءة تبقى مثبتة [19]. إنزال قوى ألكتري أمه في عملية التليد هي قوى التوتربلس طحي، والتي ترتبط ارتباطاً غير مباشر بالطاقة سطحية وقت واجد هذه القوى في المواد اللدورية فطرية تم أمثلة مفيد لسوائل أو الزجاجات. وتؤدي هذه القوى إلى زيادة نص فطر الإحناغ في فراغ غير منتظم ضي ال حصول على هيأة التوازن، وكما يجب أن أخفي لاسبان التوتربلس طحي لسطوح لحررة قوى التوتربلس طحي عند حدود الواجهة وبين الواجهات ذات الإحناغ التي تم ختلفة، والتي تسبب زياد في مساحات الحرق والتوتربلس طحي في فراغ انتزاعاً ليصله انقائفة، وتتعبق قوى التوتربلس طحي ذات أمه لكبرى، ال أنفاي ست الوحيية التي تسببت في ريفي ونسة ال فرغ انتزاعاً لتليد، في ثمين Lenel [20] تجريباً أن قوى ال جاذبية أيضاً تسببت في غيرات الإحناغ شأن التليد، ومن القوى أخرى مهملة تلك حوليات التوتربلس طحي في فراغ انتزاعاً وهي إل ج هادات التوتربلس طحي التي تدخل إلى لاس حرق لتليد عملياً في غط، فينتشارك لتوتربلس طحي في فراغ انتزاعاً، كما في التوتربلس طحي ال ليدل في فرق في لسطح وتحويلات طاقة لحررة عبر مساحه في هيأة وهذه التحويلات تؤدي إلى فروق محلي في طاقات لسطح [21].

## II. 1. كأي التليد

من الواضح أنه ضي حدث التليد لا بد أن يحصل لنقل للمادة، ويؤدي بذلك وبصفة نهائية إلى زوال ال فرغ، وقد ثبت أن لجل لك عدة آليات تكون لاس مؤولة عن هذا لنقل للمادة . وفي جليل سرتطرق إلى أهم الآليات و تلك التي تسببت في نقل الأسيين : (1) تليد الطوارال صلبة ، (2) التليد في وجود الطوارال سائل .

### 1- تليد الطوارال صلبة

في تريب أن الواجهات كروية تشكّل في معالجاتها وله أفسر ال قطر ومنتظمة التوتربلس طحي مع كمال عينة. إن تسخين المادة مع إغناء الواجهات طاقة حرارية مهيأة لعل لتبحث عن حال التوتربلس طحي قرار. أي الوصل إلى حال التوتربلس طحي هذه الال طقة لتدخل في لظاهي أن يقى مة لها.

وتتعلق هذه الأخرى بعدة عوامل أهمها ال طاقات لسطح ال ج الوتربلس طحي والبلورية وعل لسطح أو الخطية أو القطية [22، 23، 24]

توجد عدة آليات لتليد في لال لال صلبة أهمها:

أ) آلي قتل بخار في تكتيف

تبدل آل حبيبات في تلاقرب والتلاصق في ملبينها وتكثان انكس مخن الماداة إلى درجة حرارة معين قبحيث تتق في ح التلاصق لبة [22، 23].

لنأخذن نموذج لكريولم المتسوين حبيبات في ترض عدم تقال مراكز لكرات أي عدمت داخل الماداة ح درق اط التلامس كما هو بعين في التلكل (3.II)، حبيباتيكون المظهر الخارج حبي قرب ال في طول قمش تترك تمق عرا وم حبيبات في اقي ال في اطق ألخرى. و حبيبات في لشر وطل ضروري قبح خ الماداة الذرات (تتقل هذه الأخيرة على هيئة غاز من ال في اطق الم ج اور قبح ج ا ه س ط ح ال حرق ال في طقة ل م ش ت ر كة) بتق ف ال عم لية عن د ه ل ص ال ف ر ق في ل ض غ ط ي ن ال في ا ط ق م ش ت ر كة و ي ن ال ح ب ب ا ت و م ج اور ه ا ق ل م ن ال ط ا قة ال ل ا ز مة ل ج ل ب ذ رة م .

ب) آلية التشنار لسطح حبي

تعدم مدها آلية على فرضية أن هجوار س ط ح ال حرق ي و ج د ت ز ي ف ت ي ر ك ي ال ف ج و ا ت بعين م ا ي ت ن ق ل ص هذا لتكريز بلقرب من سطح الكرة م ما يؤدي إلى هجرة الفجوات من سطح حرق بلت ج ا ه س ط ح ل ك رة . و هنا تبدل ذرات الماداة في التشنار عكس تك ج ا ل ف ج و ا ت ، أي في تك ج ا ل حرق ك م ا ي و ض ح ه التلكل (4.II) [22، 23].

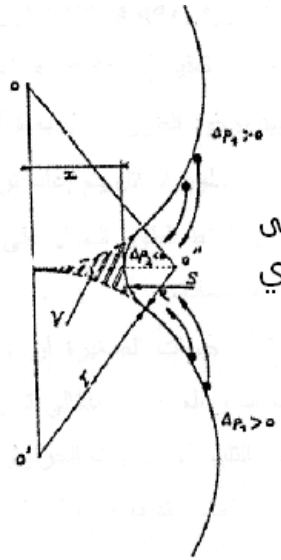
ج) آلية التشنار ل حجم حبي

تعدم مدها آلية على تشنار الفجوات عبر حجم الحبيبات كما هو بعين في التلكل (5.II) ف في الكتدر حبي ت ر ك ي ال ف ج و ا ت ال ذ ي ي ز د ا ن ك ل م ل ق ت ر ي ن ا م ر ال ع ن ق . و ل ي خ ص ل ا ج د و ل (1) م ع ظ م ل ي ال ت ل ي ف ي ال ح ا لة ل ط ل ل ية .

ل جدول 1.II على ان تقال الماداة حبيباتيها وال طرق لتعب عن في ذلك [13، 20].

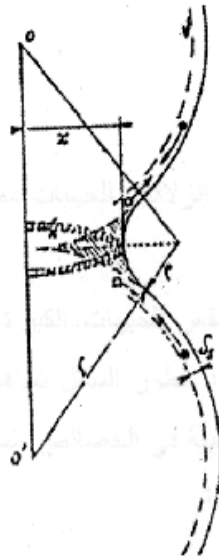
رقم الآلية	الطيفية لتقال للمادة	منوع للمادة
1	التشنار لسطح حبي	لسطح
2	التشنار لشبك حبي (ل حجم حبي)	لسطح
3	التقالب لخبخ	لسطح

4	الانتقال عبر الحدودال حبيبيّة	الحدودال حبيبيّة
5	الانتشارال شبيكي	الحدودال حبيبيّة
6	الانتشارال شبيكي	الانتشارال حبيبيّة



انتقال المادة على شكل طور غازي

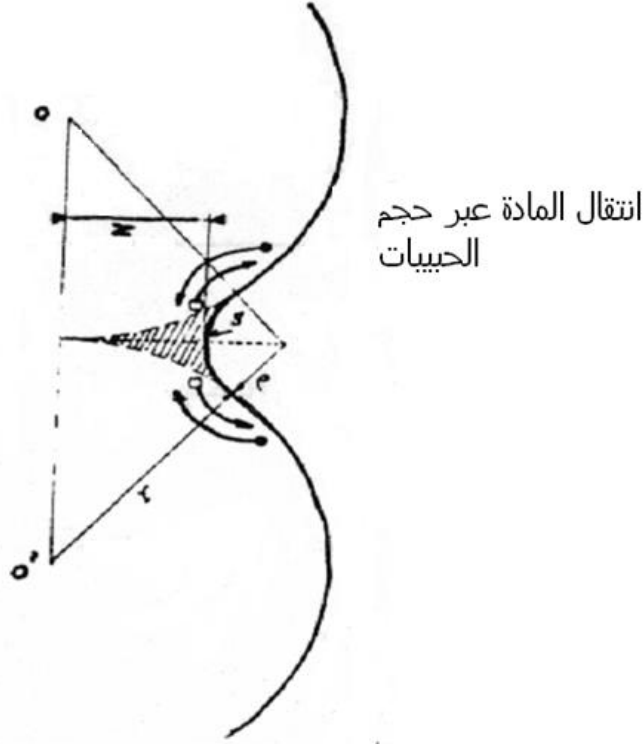
لشكل 3. II بلّية البخار وتلك انشف [25].



انتقال المادة عبر سطح الحبيبات

لشكل 4. II بلّية انتشارال سطح [25].





شكل 5. II: آلية التشقار الحجمي [25].

## 2. للتبلي بوجود طويين ائل

إن تبلي بوجود طويين ائل لازم الازمة حصول عمل كمنفعة عالية للمادة هو ال هدف الأساسي لم تبلي بوجود طويين ائل سائل ب عض المواد ل حراري قتلون درجة حراري قتلويدها غليية جدا و مذاي ضااا إلى طاق قكيرة، و تلخ فيض من هذل طاق قتلويدها مواد أخر تشق كل طورا أو عدة أطوار سائل في درجة حرارة أقل من درجة حرارة قتلويدها. إن وجود طويين ائل ليس له غليية قتلويدها للمادة، و تبلي بوجود طويين ائل هذل التبلي بوجود طويين ائل ما يلي [25، 26]:

- ✓ و جوهلية كافيية من طويين ائل.
- ✓ التشقار الحجمي ل طويين ائل ح دو بلجيية .
- ✓ ل حلاية طويين ائل ب في طويين ائل.

إن آليية التبلي بوجود طويين ائل هذل حالة نكجة عزال قو و الضا غطة التي يولد هال طويين ائل عن توزعه على ال حدودال جيية [25] ب طويين ائل عن إحاطة بال جيية ل جعل لظنتت سب طقة لغليية قتلويدها ل س ولة مم ا يف هال إلى البحث عن حلة ال متقرار .

نمير عدة آليية يساهم من خلال ال طويين ائل في عمل التبلي بوجود طويين ائل، نذكر من هال يلي [27، 28]:

✓ بوجود طور السائل المتميزة تنوي بالذرات مما يؤدي إلى تسوية أكثر .  
 ✓ في سائل طور السائل في عملية التفتيح للمادة ، تنوي لمختش و هاتل لنة وانزلاق ال صيحات تنوي جة  
 ض غطال طور السائل لعى س طوح ال صيحات .  
 ✓ في وجود ال طور السائل لمكن لعل صيحات الصغيرة الانتقال عبره إلى مناطق ال قعر ل صيحات  
 ال لصغيرة وذلك إل حدث ال نمو ال صيحاتي وال تلاي تنوي ف الكبر للمادة .

إن تلي بوجود طور سائل رغم تلي صيحاته القصاصية من حيث تنوي ف المادة وخفض درجة حرارة  
 ال لبيد، إلا أن مويثرس لبيد خصل ص ال صيحاتي في ال مادة مما يحد من استعماله لحرارية خاصة عند  
 درجات لحرارة عالية .

## 1. II. بحث في ال بيدي :

في صيحتن شي الطل بيدي سريعه و نوال لثقله ال مادة، في حرق قك لباخ فض مد ظم ال جة لحرارية عند  
 درجة حرارة ثابتة، أوبخض درجة حرارة ال عمل بخفض ه او يتم نك ب طرق عبيدة من أ [32،29]:

✓ زيادة مساحات ال مسيبي ن ال صيحات و ليل و اس طة ال س ح ال صيحات و كذا است عم ال ض غط  
 لظلي من س ل ال ل ن ال ل ص ا ل ال ل ع ن ا ت .

✓ است عم ال ل ال افات و ليل ك ال طور السائل في درجة حرارة لخفضة لأن وجود مزال طور  
 ي سهل عملي تنوي ف ال مادة .

✓ زيادة مساحة التلامس بين ال صيحات و ليل عن طريقت طي ق ض غط خارجي عند درجات  
 لحرارة ال موفعة .

✓ است عم ال مس حوق ذوب و ف ع ي بي ، ليل ن ق و م ال صيحات الصغيرة ال فر اغات ال موجود و ق بين  
 ال صيحات لصغيرة و لزيادة من مساح ق س طوح ال تلامس .

عني بر ال ل ك ل و ل ل صيحات موائل كل ال ذي و ل ق ع ال ك ل ل ل ل ي د ف ه ي ش ك ل ع ر ب د ل ق ل ب ي د  
 في اطقي ن صيحات ش ي د ق ل ق ع ر ا ض ا ف ة لى ق تظا م ن و ي ال فر اغات على ك ام ل ال ع ي نة .

## 1. II. بحث في ال بيدي [30] :

### ال تبليل لظلي عي

عتبر هذه التقرينة للأثر اس عم ال ، حيث تتم ل ف ي س ن ح ن ع ا د ل ل ق ط ع ال خ ف ية الش ك لة و هذا عند درجات  
 حرارة لخفضة لطلب هذه التقرينة نرب لاض افات لصغيرة به دف تن شي لل تبليل ي د . كم نعتبر هذه التقرينة

يقص اي في كمال عينات التحصيل علي هككون نسبة الفجوات في هككون غالب متعبرة وبتلك اليفهيت طلب درجات حرارية الية [24].

### بلاتلي بوج ووتفاعلات

تس هككون عال تال لفي يطيعة داخل لقطع ل خوي هككون حرين التليد. هككون حدي هككون عال ليين مكينات لاليط أو تي هككون عال لغازات أو ال سوائل ال موج ووتف لفرغات مع ال طول طلب لام كورل عينة [30].

### جالتليد ت حتض غط خارجي

للي مكوال حصول نوم على نسبة تليد علي لمدتتش ليلها وض غطها عدد درجات حرارية خفضة، لذا يتل لجل جوء ال ت لفي ق ض غط خارجي على ال عينة لئ ان الم عمل لحرارية وبتلك اليفهيت حصول على نسبة تليد الية، غير أن هذه ال طريقة محدودة ككون ملتطل للفة الية وبتت عمل في حضي موط خاصة بالتل لوجيات التحق دمة [24].

### 2.II مخططات ال طوار :

تتطرق من خلال هذه ال دراسة ال مرجعي لمدتتش ليلها أو الأطوار التي يمكن أن تتشكل لطلاقا من المر ليين  $CaO$  و  $SiO_2$ .

### 2.II. النظام $CaO - SiO_2$

يشكل أكسريد ليل لكون م عكس ليل لكال سريوم أبعة أطوار و سري طية، نيز من بين هككون أطوار مستقرة ضى عدد درجات لحرارية الية لئ كل [31] 6.II].

#### 1- ال ولا سطري ت (المتسلكات)

صيغ هككون لفي يطيعة  $CaO-SiO_2$  [32]، يشكل هذا ال طويبت جمد ال طول ال سائل اليمكون من نسبة 50% مولا كل ال المر ليين  $CaO$  و  $SiO_2$  عدد درجة لحرارة  $1544^\circ C$  هككون ورفي بيبة الثياني م ي ل.

#### 2- لوني كريت

صيغ هككون لفي يطيعة  $3CaO-2SiO_2$  [32] ، هذا ال طوري هككون من ت حولي رت لفي ك ي عدد درجة لحرارة  $1464^\circ C$  ال ل تري بية) سائل +  $2CaO.SiO_2$  (اليمكون من نسبة موليعة لئ ليل ليل سريوم تس او ي 40% [32].

### 3- آل ثنائي كات (ثنائي أكسيد السيليكات )

صيغته الكيميائية  $2CaO.SiO_2$  [32]، يشكّل هذا الطوبت جمدال طورالسرطال عند درجة لحرارة  $30^\circ C$  ليتبلور ألوشيشي ليك انصفي أبعثل كالكال نيز من بينها طور واحدمتقرر عند درجاتالحرارةعادية .

#### ▪ $2CaO.SiO_2$ (γ)

موالطورالوجي دلمتقرر عند درجات لحرارةالعاية، لثقلتهنقوبحوالي 2.97  $g/Cm^3$  بأعدخلهته الأولى :

$$a=5.06A^\circ, b=11.28A^\circ, C=6.68A^\circ$$

#### ▪ $2CaO.SiO_2$ (β) (أوليت )

مذاالثنكلكغيرمتقرر عند درجات لحرارةالعايةلكني يمكن أن يكون متقرا جزئيا بإضافة ثقبث مثل  $Ba_2O_3$  بحيثه أحديةالهل، لثقلته  $3.28g/Cm^3$  .

#### ▪ $2CaO.SiO_2$ (α) (برديت)

مذاالثنكلكمتقرر عند درجات لحرارةالعايةببنيته بللورية سداسية، لثقلته  $3.04g/Cm^3$ ، كما يمكن أن يوجد هذاالثنكلك عند درجات حرارة منخفضة في حالة ش بسوبت قرقبوج ونش ولب.

### 4- ال ثنائي أكسيد السيليكات

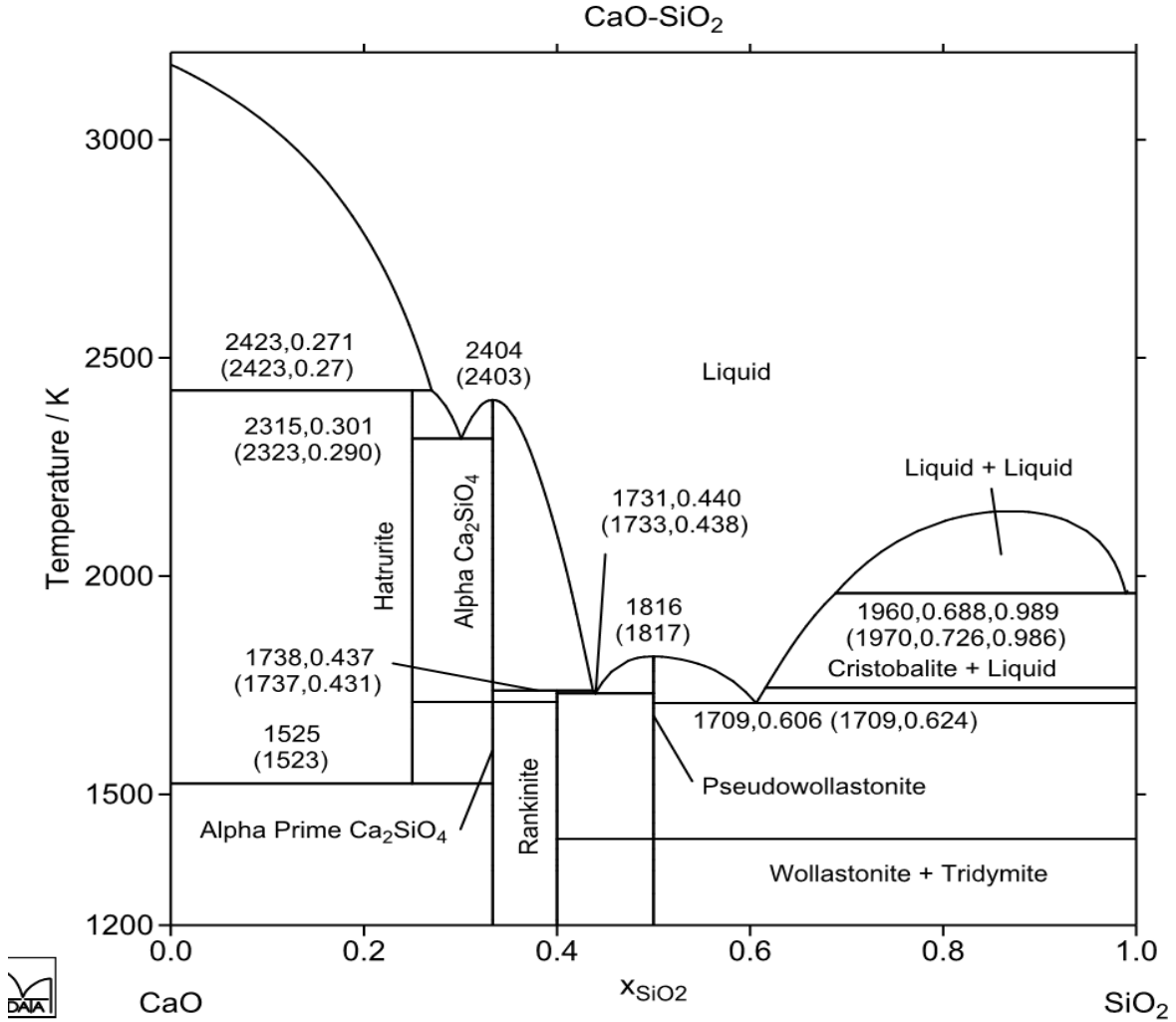
صيغته الكيميائية  $3CaO-2SiO_2$  [33] يشكّل هذاالطورتي جت حولبي رتلتيك لي لترايية (سرطالصلب بيبوكيزيقوبحوالي 25% من  $SiO_2$  عند درجة حرارة  $2070^\circ C$  [34] ، يقي هذاالطورمتقرا حتى درجة لحرارة  $1250^\circ$  ليتحولتحو لا أوتلتيك ليتجأكسريد لكالسيوم وثنائي أكسيد السيليكات.

## II.2.2 نظام $CaO.SiO_2-3CaO.P_2O_5$ [35]

يظمرعلى ألمخطالخاصب هذاالنظاممتقرار أطوالولس طلييت β وفوسفات ال ثنائي أكسيد السيليكات  $\alpha$  عند درجات لحرارة الأقل من  $1150^\circ C$  أو أعلى من هذاالدرجهت حول اللوس طلييت β إلى الولس طلييت α. عند درجة حرارة أقل من  $1000^\circ C$  يتحول فوسفات ثنائي أكسيد السيليكات  $\alpha$  إلى β. كما يتي زملخط بنق طلييت ثنائي أكسيد السيليكات عند  $1450^\circ C$  من أجل تركيز يقارب 17% من فوسفات ثنائي أكسيد السيليكات و 73% لولس طلييت. أنظرالثنكلك : 7.II

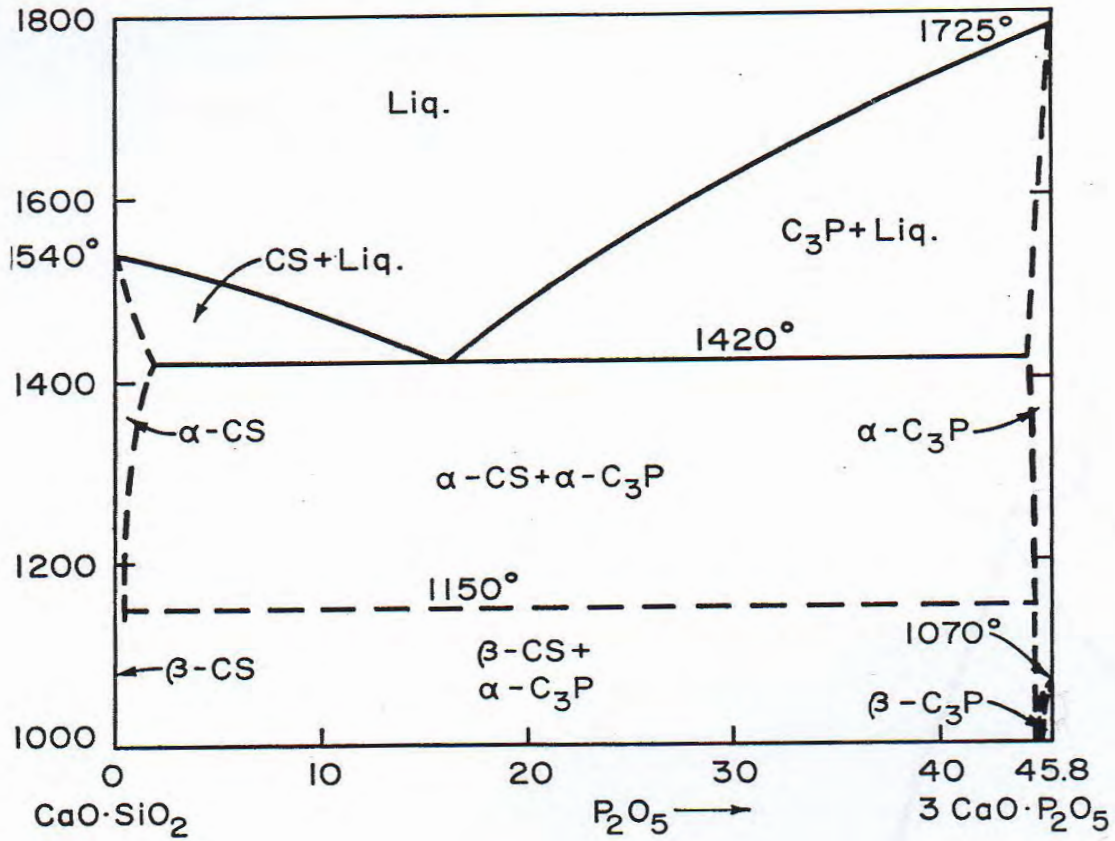
8.II. نظام  $2CaO.SiO_2-3CaO.P_2O_5$  [36]

يبرزن شكل : 8.II مخطط هذا للنظام والذي يظهر الأنتقاع قديدا حيث توجد أطوار بي ليك انتقائي الكالكالسيوم و أطوار فيسفا ثالثي الكالسيوم كما تظهر أطوار وسيطية دلالة على حدوث فاعليين المرئيين يتيزال مخطط ختسيولة عند درجات حرارة تقفوة.



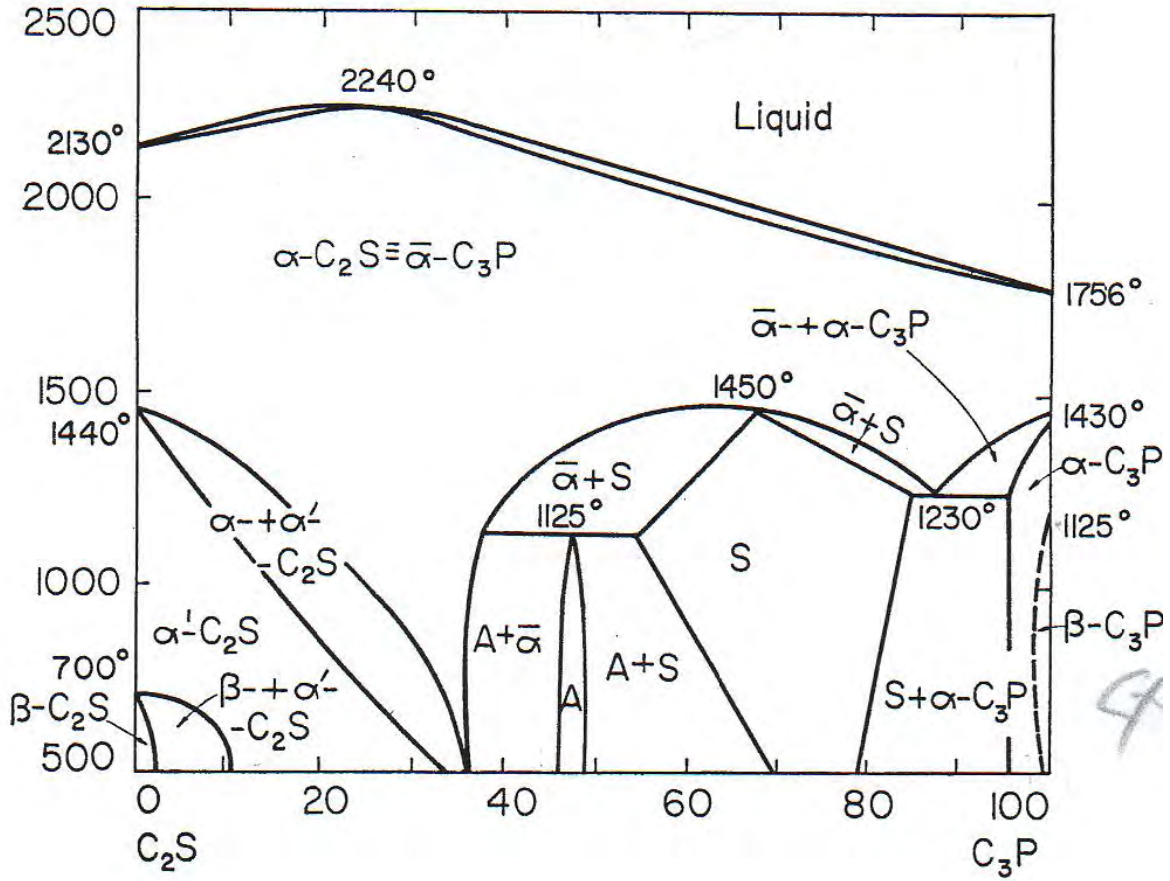
6.II. نظام  $CaO-SiO_2$  [33].

CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cont.)



شكل 7.11: مخطط وزن الأتوار لنظام CaO·SiO<sub>2</sub>-3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> حيث CaO = C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = P,

SiO<sub>2</sub> = S [35]



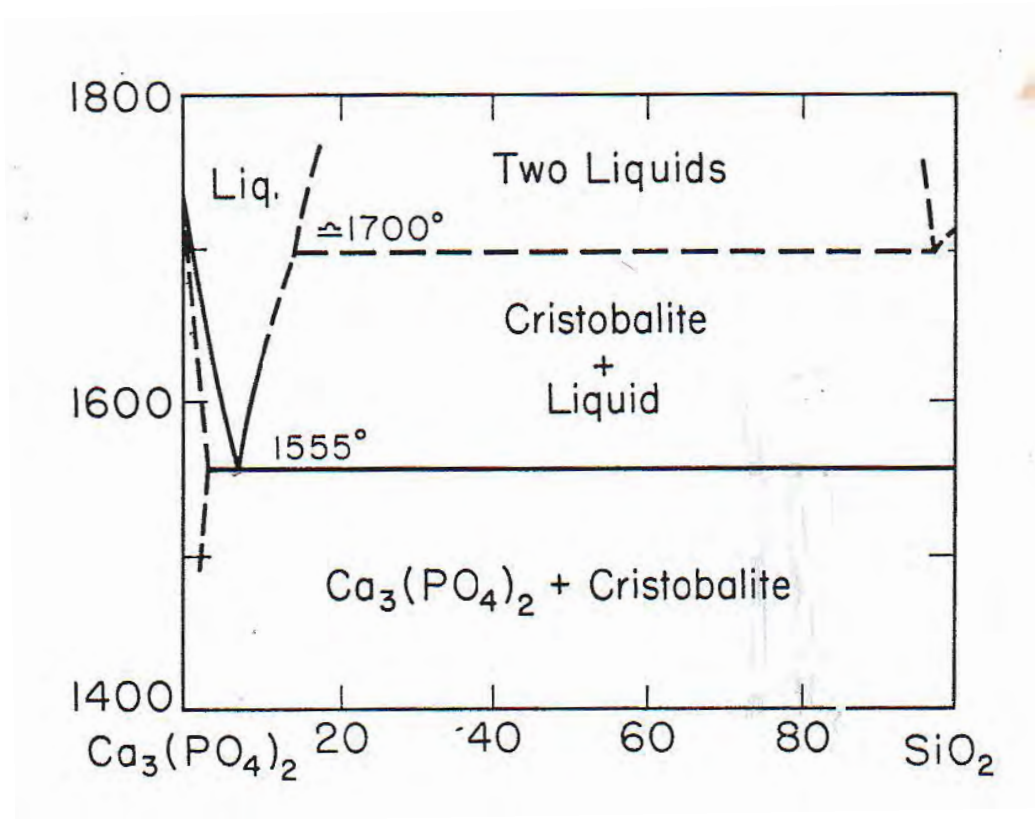
الشكل 8.II : مخطط توازن الأطوار لنظام  $2CaO.SiO_2-3CaO.P_2O_5$  حيث  $CaO = C, P_2O_5 = P$ , طور جيد و  $SiO_2 = S$  في كوك انويت [36].

### II. 4.2 النظام $SiO_2-3CaO.P_2O_5$ [36]

الخط  $SiO_2-3CaO.P_2O_5$  مخطط هذا لنظام  $SiO_2-3CaO.P_2O_5$  في الشكل 8.II خط انجماد عند  $1555^\circ C$  حيث  $SiO_2 = S$  في كوك انويت. طوران صلبان  $SiO_2$  و  $3CaO.P_2O_5$  انحلوا في سائل.

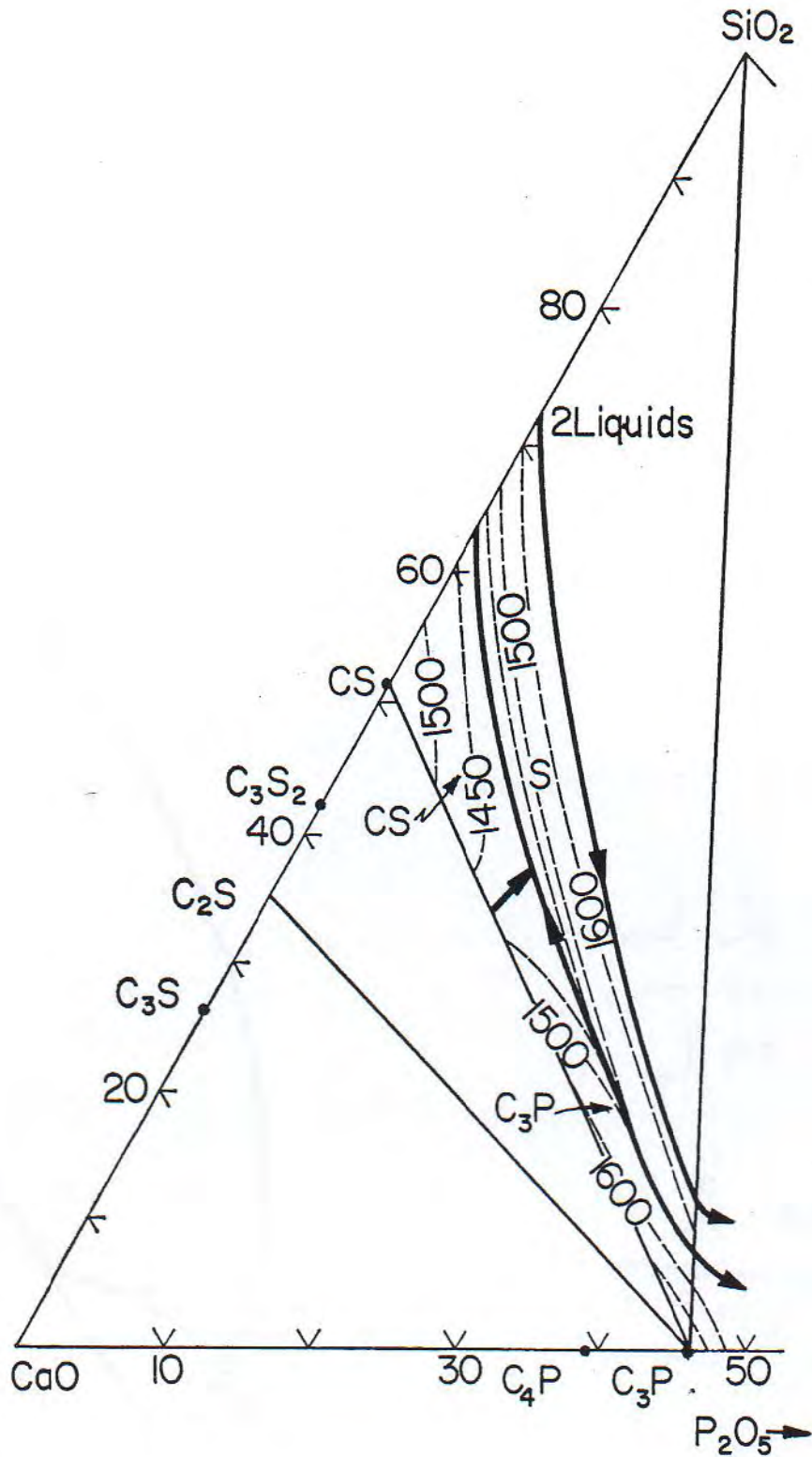
### II. 5.2 النظام $SiO_2-CaO-P_2O_5$ [38]

يتمثل الشكلان 9.II و 10.II مخططات توازن الأطوار لنظام  $SiO_2-CaO-P_2O_5$  في ظهري الشكلين. الشكل الثلثي يتقرر طور الكوك انويت و  $SiO_2$  عن دمك في نسب  $SiO_2-CaO-P_2O_5$  و  $SiO_2$  في كوك انويت و  $SiO_2$  في كوك انويت.



شكل 9.11: مخطط توازن الأطوار لنظام  $\text{SiO}_2$ - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  [37].



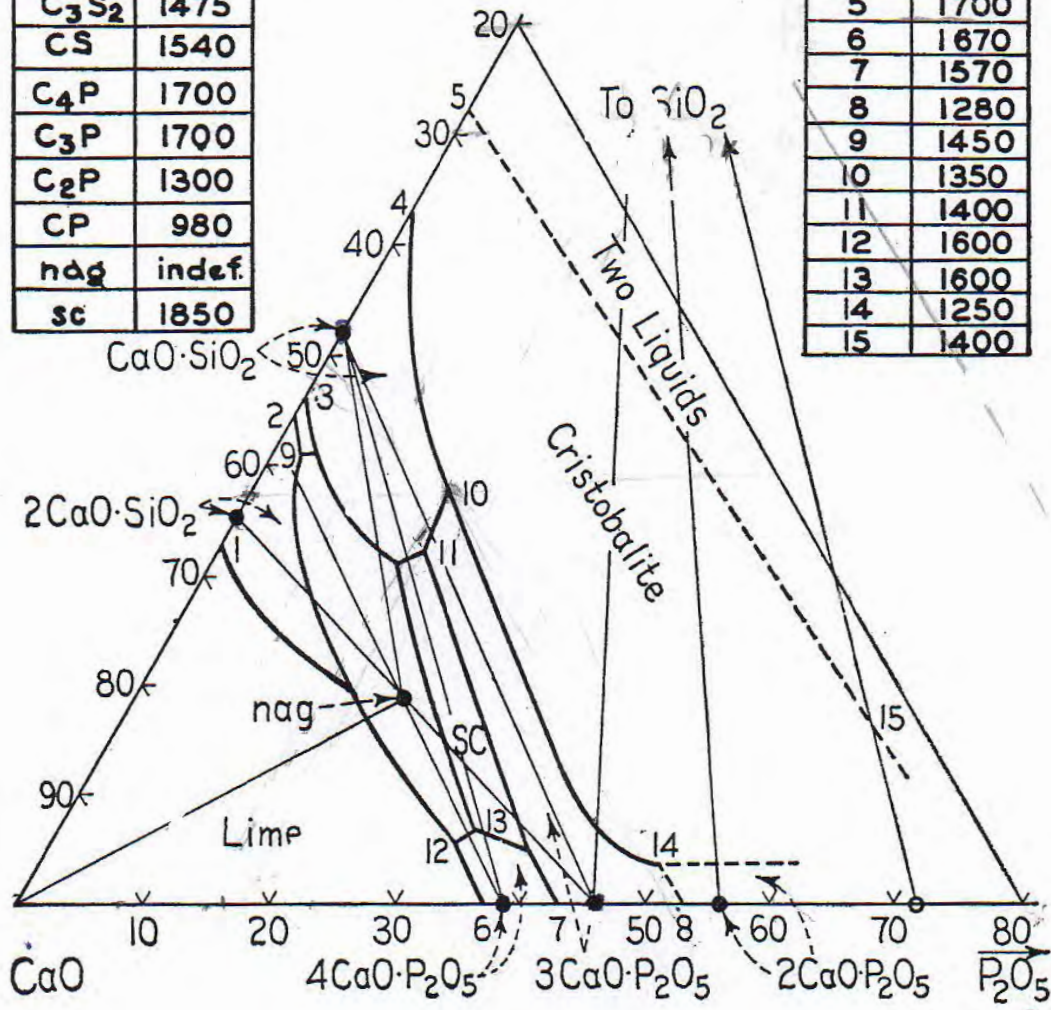


شكل 10.11 : مخططات زان الأ طولار لنظام  $\text{CaO-SiO}_2\text{-3CaO.P}_2\text{O}_5$  حيث  $\text{CaO}=\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=\text{P}$ ,  $\text{SiO}_2=\text{S}$  [38].

### CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

PHASE	TEMP.
SiO <sub>2</sub>	1710
CaO	2570
C <sub>2</sub> S	2130
C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	1475
CS	1540
C <sub>4</sub> P	1700
C <sub>3</sub> P	1700
C <sub>2</sub> P	1300
CP	980
nag	indef.
sc	1850

POINT	TEMP.
1	2065
2	1475
3	1455
4	1436
5	1700
6	1670
7	1570
8	1280
9	1450
10	1350
11	1400
12	1600
13	1600
14	1250
15	1400



شكل 11-II : مخطط توازن الأطوار لنظام SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [39].

## الفصل الثالث

### الطرائق جريبيّة و المواد المستعملّة

1-3 لمواصفات عمليّة وتحضيريّة للبعثات

1-1-3 لمواد الأوليّة لمصنعيّة

استعملت المواد التاليّة:

- رمل غني بالبورازن ذو تركيبيّ طين مطبوع بنسب التاليّة هيئي:  $SiO_2=99.1$ ,  $Al_2O_3=0.45$ ,  $K_2O=0.30$ .

- فوسفات الثنائي كالمسويوم  $Ca_3(PO_4)_2$ .

- هيدروكسيده كالمسويوم  $Ca(OH)_2$ .

1-3-2 حضيّر لالئيّط:

تم تحضيريّ لسيّتين من الالئيّط:

- الأوّل يتشكّل من الظروف بنسب تقريبيّة من الثنائي كالمسويوم  $Ca_3(PO_4)_2$ .

- الثاني يتشكّل من الظروف بنسب تقريبيّة من هيدروكسيده كالمسويوم  $Ca(OH)_2$ .

يتمّ لالجدول التاليّ 1-3-1 تركيبيّ بخمّتل ف الالئيّط:

السيّلة الثانيّة			السيّلة الأولى			تركيبيّ
85	90	95	70	80	90	رمل
-	-	-	30	20	10	$Ca_3(PO_4)_2$
15	10	5	-	-	-	$Ca(OH)_2$

### 3-2-2 الطرق التجريبية وبنية التخليق

#### 3-2-2-1 عملية التخليق

تسحق الخبث والمواد الحبيبية (broyeur planétaire) بتدخل كيميائيان نظمتان من العينات داخل قنينتين معكيات من الألومنيوم ذات نصف 1 cm وتضاقس الكمية من الماء المتوضوع القليلات في جهاز التخليق.

يبدأ عمل جهاز التخليق على دوران حامل قنينتين في اتجاهين متدوالين قنينتين في اتجاه معاكس بحيث يثقب حصر التخليق حويين الكريات والجران الدخاليين في عديس العين من التخليق في العلق بمصفاة 100 µm في جفف بعد درجة حرارة 100 °C.

#### 3-2-2-2 التخليق في القوالب

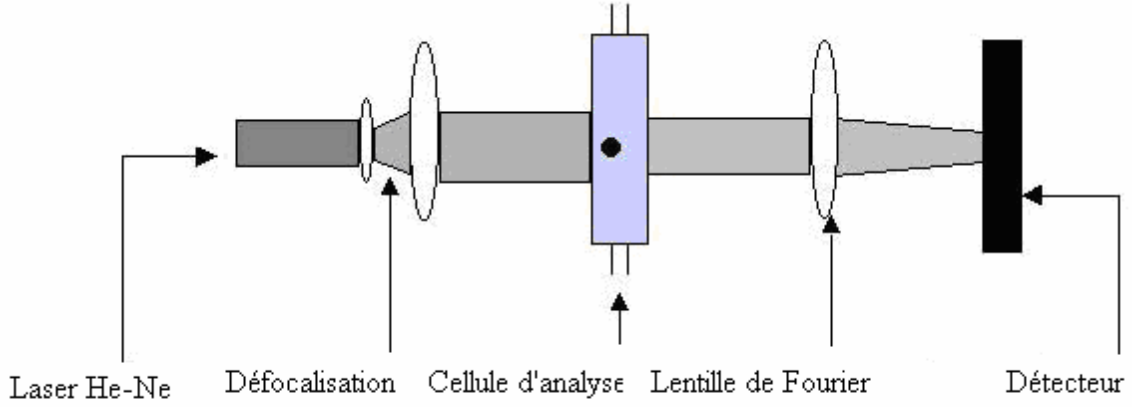
بعد التصفية والتفخي تستعمل المساحيق المصنوعة من التخليق في قوالب ذات قطر 13 mm أو 25 mm و بس مك 6 و 7 mm ويتم في كبوضع كمية معينة من المسحوق في قالب للسطوي بقض غطحت ض غط 60 Mpa لمدة فيقبة بتحمل القوالب التخليق لفن من أجل التخليق (التليد).

#### 3-2-2-3 عملية التليد:

تمت عملي التليد في قنينتين في مجال درجات الحرارة من 1150 و 1500 °C بتكون الدورة لحراري التليد من تسخين بدرجة 5 °C/min ابتداء من درجة حرارة لاغفة إلى غيية درجة حرارة التليد مع توازن حراري بعد هذه الأخيرة لمدة ساعة في بدرجة 10 °C/min إلى درجة حرارة لاغفة.

#### 3-2-2-4 التحليل ل حجم الجسيمات

قيس التوزيع ل حجم الجسيمات الخبث بالمسحوق باستخدام حصر رقب وسطة التحليل الجسيمات من نوع COULTER في عمدهمبدأ التوزيع على التخليق التخليق حويين الكريات والجران الدخاليين في عديس العين من التخليق في العلق بمصفاة 100 µm في جفف بعد درجة حرارة 100 °C. التليد 1-3)



الشكل 1-3 مخطط لعمل جهاز تحليل الحجم الجزيئات

### 3-2-5 كتلة لجمية لظاهرة ريسبة فراغات

استعملت طيقة الوزن اليهدروستاتيكي لتعيين كتلة الجزيئات في هذه الطريقة فتكون أوليقياس كتلة العين في الماء و المجمفة  $M_1$  ثم توضع العين في وعاء فراغ وفيه يتم غليها في وعاء من الماء (بعد ذلك تغمر العين في الماء لمدة 30 min من أجل إزالة الفراغات بقية الكتلة العين  $M_2$  و هي مغمورة في الماء وأخيراً توضع العين في قماش رقيق لإخراجها من الماء مع مسخ خفيف لها  $M_3$  تحسب بالكتلة الجزيئية ونسبة الفراغات فيقال علاقاتها بالية:

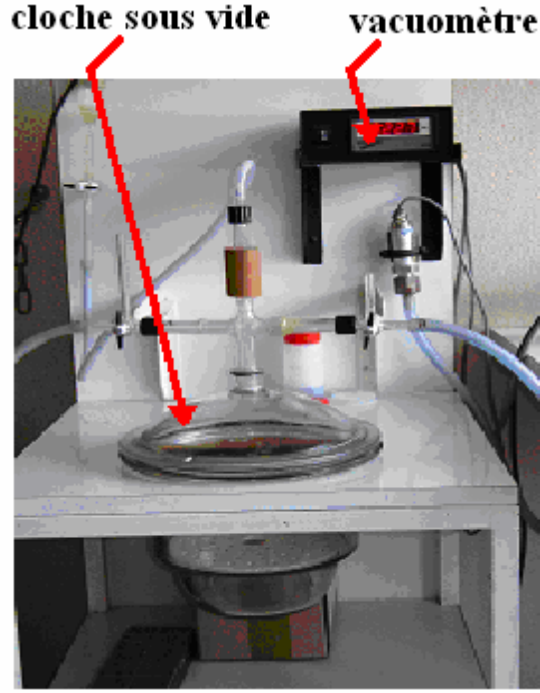
$$\rho = \frac{M_1}{M_3 - M_2} * L$$

$$\varepsilon = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} * L$$

حيث  $\rho$  الكتلة الجزيئية الظاهرة

$\varepsilon$  نسبة الفراغ (الفراغ المفتوحة)

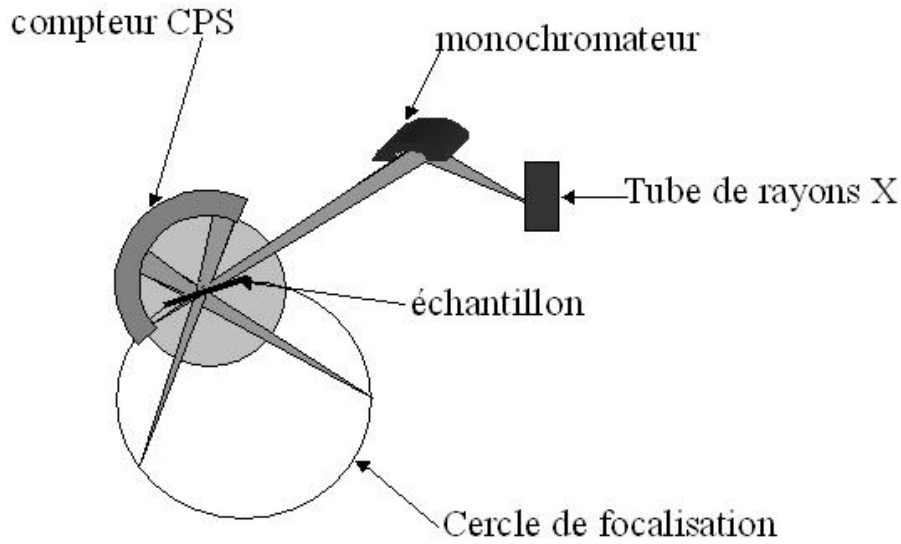
الكتلة الجزيئية للماء محددة بعد درجة حرارة الغوة



لش كل 2-3 لتر لي الخاص بقي اسال لثقة ال ح جي ال ظ ارية و نيقال فراغات

### 6-2-3 جي ودأل شعع لاسيري ة DRX .

لل حصول على مخططات جي ودأل شعع لاسيري ة لثقة عمل جهاز ثقتق من بعداً هياي شي رر. هذا الجهاز مزود بكشف في جي ثقتق من نوع INEL CPS120 Cuved Positon Sensitive detector بتوضع المادة المتاح لي لافتي مركز الإجراء وتكون يشوكل مس حوق نتجة عن طحن العين الكمل بدة أو غير للمادة، وتعرض لمدة 30 قة إشعاع وجيللون ذي طول موجة  $1.542^{\circ}A$  نتج من هيطان حاس تحت توتور لثقتق 40 KV وشقتق 30 mA .



الشكل 3-3 مخطط جهاز هولشعة السينية فوق بعداً هياي شيرر.

### 3-2-7 المجهر الإلكتروني للمسح

تمت معالجة المقياس وحيما والبيئية ال مجهرية قبل مواد المقياس واسطة مجهر الإلكتروني ماسح مزود بنظام  
تأخذ الليزر الإلكتروني (بمساعدات تشتت أشعة السينية STEREO SCAN 260 (Leica- EDS  
(Cambridge Instruments) ويمكن الحصول على نتائج يصل إلى 30000 مرة و هياي شيرر عمال  
تتوفر كجباي ماصوريين 10 و 30 KV .

أضحت الصوابية عمال كترين التلخيصي لم عين قوم فول و حيا سطح عينات أوباست عمال الإلكترونيات  
المنعكسة والتخسر لم عين مخ تلف الأطول و تحدي دلح اصرال ليم يظفي كل طور .

### 3-2-8 تحليل حراري تفاضلي للكتلي

أستعملت تحليل حراري تفاضلي مع التحليل الحراري للكتلي جهاز من نوع Evolution  
scientific and industrial equipment serie Set Sys . كل التحليل أجريت على مساحيق  
العينات ذات كتلة 90 mg مع سرعة تسخين 5 °C/min إلى 1400 °C و كتلت المادة المرجعية  
هي الألومين .

يعتمد التحليل الحراري التفاضلي على كمية الحرارة الممتصة أو المنقولة أثناء التحولات  
فلكي يظفي أوال ليم يظفي التيت حدث لها . يسي سج خلال دورة حراري فرق درجتي لحرارة ل عين و المادة  
المرجعية التيت عبر غطلة ليم يظفي .

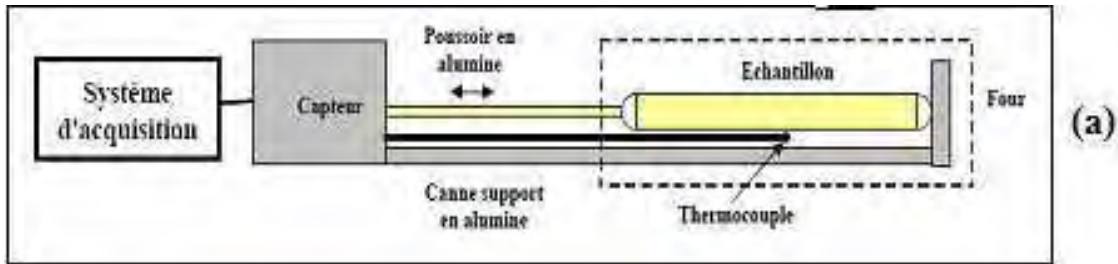
ويتمثل التحليل الحراري للكليفيتس حيث تغيرات الكتلة خلال الدورة الحرارية و لم يتسقطف عالت  
التي هي طيئة أو نطالق مركبات متمصة أو مدمج في المادة المدروس وقت عطي درجات الحرارة هي شي حدث  
الضري اعم عمل ومات لعمل قلم عمل وماتلم حصل في هذا لمن تحت ليول لحرار لوتيفلاضرا للبيت عري فبالظ و امر  
فلي في طيئة و التي هي طيئة ال بحصلة.

### 2-3-2-3-9-9 حليل لتمدد لطوي

تسمح هذه التغيرات بتبع خلال دورة حرارية التغير في عديمي ال عينة دالة درجة الحرارة، هي حدثت في رفي بلعاد  
ال عينة التي جفت غير درجة الحرارة أو حدوثت حولات طورية ألتروبية عند درجات حرارة معينة.

أجري في اس لتتم الطويل و اس طة جهازي تم مدد طول في قيين، الأول من نوع ADAMEL DI4 يت عمل  
إلى غلية  $1500^{\circ}\text{C}$  والثاني من نوع NETEZ يت عمل إلى غلية  $1300^{\circ}\text{C}$ .

تستعمل عمل عني في جملتح ليل التممدال طول ييش كل تقوازي لاس طوح بطول 10 إلى 12 mm فزوعة من  
الأر اصل لم بعدة أو استعملت دورة حرارية مكنة من تسغي بسرعة  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بدءا من درجة حرارة  
لا غنة إلى غلية درجة الحرارة المقصودة تقبوع قتبتي بسرعة  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  إلى درجة حرارة لا غنة.



لش كل 4-3 (a) مخطط لبعاد في اس لتمدد لطوي، (b) جهازي اس التممدال طول ي ADAMEL DI4

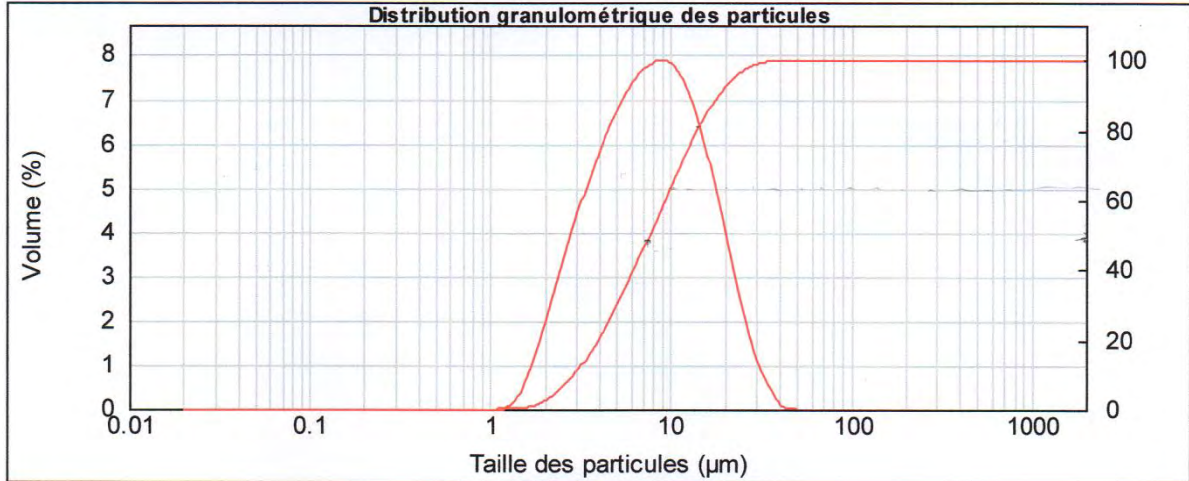


## الفصل الرابع

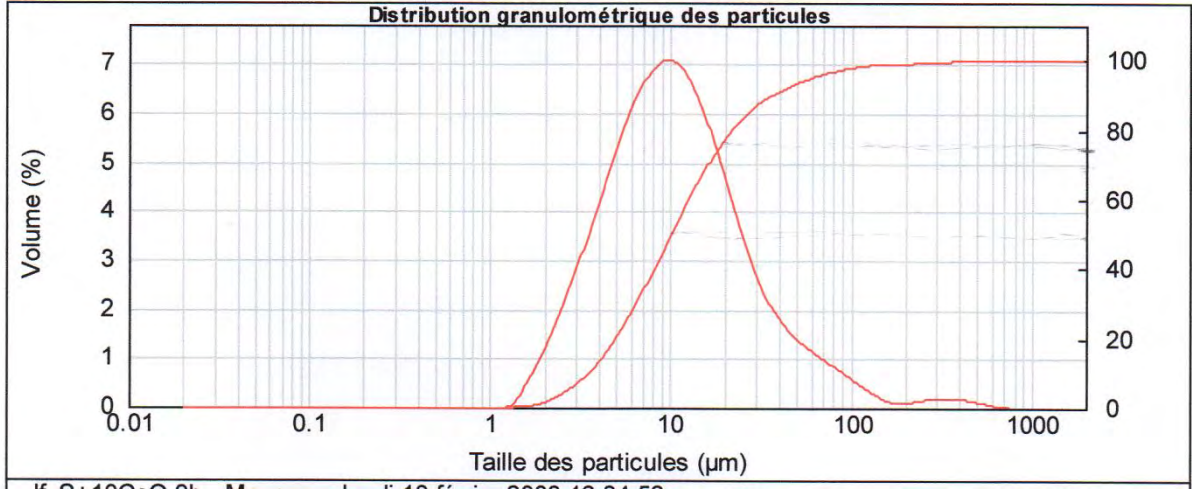
### النتائج ومناقشتها

#### 1-4 التوزيع الحجمي للحبيبات

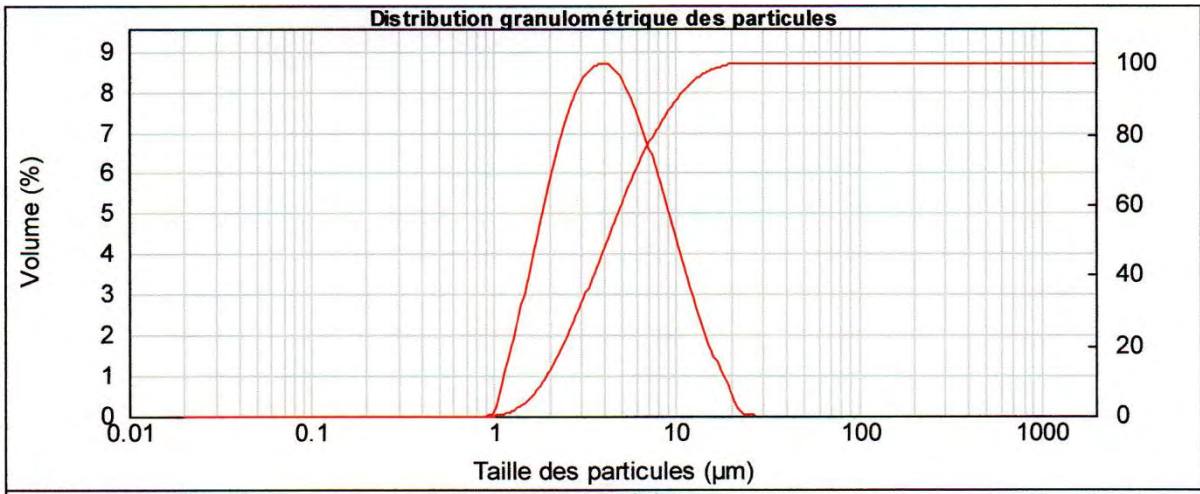
خضعت جميع الخلائط لنفس الشروط في عملية السحق من نسبة الماء إلى المسحوق و سرعة دوران الساق. يبين الشكلان 1-4 و 2-4 التوزيع الحجمي للحبيبات و النسبة المئوية للتوزيع التراكمي لعينتين من المجموعتين، حيث يظهر أن التوزيع الحجمي عريض محصور بين 1 و 40 ميكرومتر و أن أكثر من 60% من الحبيبات ذات أبعاد أقل من 10 ميكرومتر. هذا التنوع الحجمي مفيد في عمليتي الكبس و التلييد بحيث تحتل الحبيبات ذات الحجم الصغير الفراغات الموجودة بين الحبيبات ذات الحجم الكبير [40]. بزيادة زمن السحق تتناقص حجم الحبيبات ويبقى مجال التوزيع الحجمي عريضا نسبيا محصورا بين 1 و 10 ميكرومتر و أن أكثر من 90% من الحبيبات ذات أبعاد أقل من 10 ميكرومتر و لم يلاحظ حبيبات ذات أبعاد أقل من 1 ميكرومتر (الشكل 3-4)



الشكل 1-4 التوزيع الحجمي للحبيبات لعينة سيليس + 20% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم، مدة السحق ساعتان



الشكل 4-2 التوزيع الحجمي للحبيبات لعينة سيليس + 10% وزنا أوكسيد الكالسيوم، مدة السحق ساعتان.



الشكل 4-3 التوزيع الحجمي للحبيبات لعينة سيليس + 20% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم، مدة السحق 12 ساعة.

## 2-4 الكتلة الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات:

استعملت طريقة الوزن الهيدروستاتيكي أو ما يعرف بطريقة دافعة أرخميدس لدراسة هذه الخاصية.

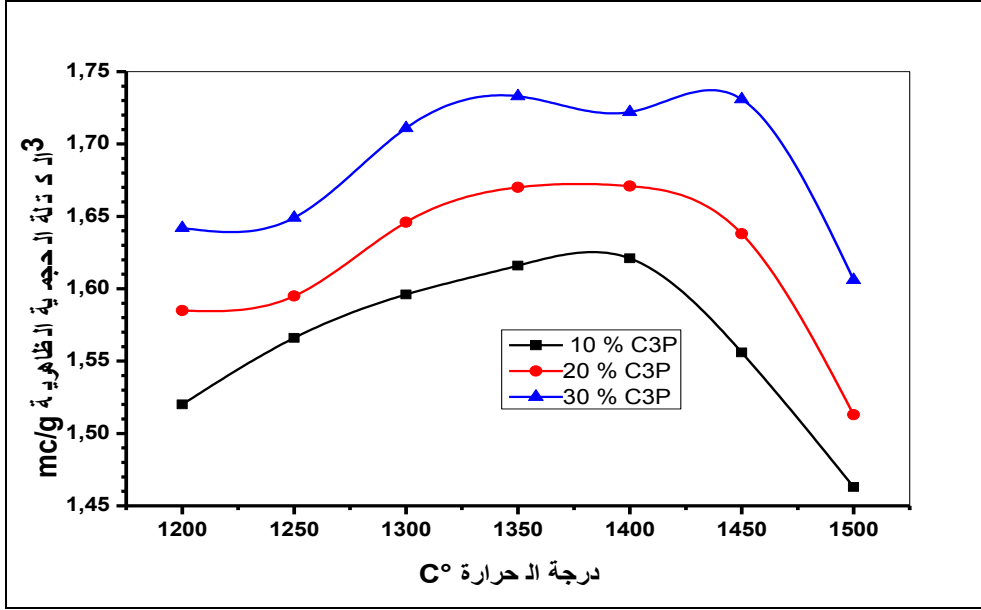
### 1-2-4 السيليس + فوسفات ثلاثي الكالسيوم

يمثل الشكلان (4-4) و (4-5) تغيرات الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات بدلالة درجة الحرارة لعينات السيليس المضاف لها نسب مختلفة من فوسفات ثلاثي الكالسيوم (كثافة  $(Ca_3(PO_4)_2 = 3.14 \text{ g/cm}^3$ ) والمليدة لمدة ساعتين. نلاحظ على هذه المنحنيات ما يلي: في الشكل (4-1) تتزايد الكتلة الحجمية في حالتها 10% و 20% بشكل طفيف إلى غاية  $1400^\circ\text{C}$  ثم تتناقص بشكل أسرع إلى غاية  $1500^\circ\text{C}$ . بينما في حالة 30% زيادة الكتلة الحجمية تستمر إلى غاية  $1450^\circ\text{C}$  بمعدل صغير ثم تتناقص بمعدل أكبر إلى غاية  $1500^\circ\text{C}$ .

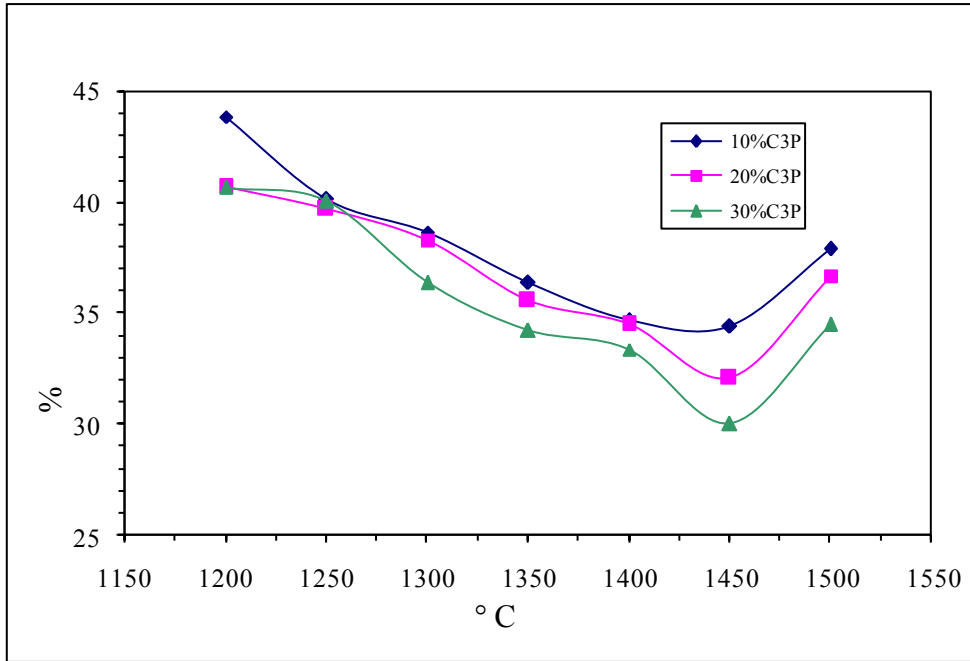
يبين الشكل (4-5) تناقص واضح في نسبة الفراغات للعينات في الحالات الثلاث بين  $1200^\circ\text{C}$  و  $1400^\circ\text{C}$  وهو ما يوافق تزايد الكتلة الحجمية في هذا المجال (الشكل (4-4)). ما بين  $1400^\circ\text{C}$  و  $1450^\circ\text{C}$  يوجد انخفاض في نسبة الفراغات وفي نفس الوقت انخفاض في الكتلة الحجمية ويتضح أكثر في حالتها 20% و 30%. ربما يعود عدم التناقص هذا إلى تشكل فراغات مغلقة داخل الحبيبات مما يؤثر على الكتلة الحجمية. من درجة حرارة  $1450^\circ\text{C}$  إلى  $1500^\circ\text{C}$  يلاحظ تزايد في نسبة الفراغات مع تناقص في الكتلة الحجمية ويمكن إرجاع التناقص في الكتلة الحجمية إلى تحول الكوارتز إلى طور الكريستوباليت من جهة والتزايد في نسبة الفراغات إلى تطاير كمية من خامس أكسيد الفوسفور  $P_2O_5$  من جهة أخرى (مخطط توازن الأطوار) [41]. إن زيادة إضافة فوسفات ثلاثي الكالسيوم يسمح بزيادة الكتلة الحجمية ونقص نسبة الفراغات في كامل مجال درجات الحرارة المدروس.

### 2-2-4 السيليس + أكسيد الكالسيوم

يمثل الشكلان (4-6) و (4-7) تغيرات الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات بدلالة درجات الحرارة لعينات السيليس المضاف إليها نسب من أكسيد الكالسيوم والمليدة لمدة ساعتين. يلاحظ في الشكل (4-6) على منحنى 5 و 10% زيادة طفيفة في الكتلة الحجمية ما بين  $1200^\circ\text{C}$  و  $1300^\circ\text{C}$  متبوعة بنقصان طفيف كذلك من  $1300^\circ\text{C}$  إلى  $1400^\circ\text{C}$  يليها زيادة صغيرة من جديد إلى غاية  $1500^\circ\text{C}$ . أما في حالة 15% فيلاحظ تأرجح ضعيف في الكتلة الحجمية ما بين 1.4 و  $1.43 \text{ g/cm}^3$  من  $1200^\circ\text{C}$  إلى  $1400^\circ\text{C}$  وبعد زيادة صغيرة إلى غاية  $1500^\circ\text{C}$  حيث تصل الكتلة الحجمية إلى  $1.65 \text{ g/cm}^3$ .



الشكل 4\_4: تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السيليس + %X وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة لمدة ساعتين



الشكل 5\_4: تغير نسبة الفراغات بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السيليس + %X وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة لمدة ساعتين

في الشكل (4-7) يلاحظ انخفاض ضعيف في نسبة الفراغات في الحالتين 5 و10% من 40 إلى 36% ومن 44 إلى 38% على الترتيب، بينما يكون التغير في نسبة الفراغات في حالة 15% معتبرا وتتناقص من 45 إلى 32%، هذه التغيرات متناسقة مع تغيرات الكتلة الحجمية.

إن ارتفاع الكتلة الحجمية يقابله انخفاض في نسبة الفراغات والعكس بالعكس، فارتفاع الكتلة الحجمية يعود إلى عملية التلييد (تماسك الحبيبات)، بينما التحولات الطورية للكوارتز إلى الكريستوباليت أو التريديميت تؤثر على الكتلة الحجمية بنقصان صغير نظرا للاختلاف في الكتلة الحجمية النظرية لكل منها(الكوارتز:  $2.65\text{g/cm}^3$ ، الكريستوباليت:  $2.26\text{g/cm}^3$ ، التريديميت:  $2.34\text{g/cm}^3$ ).

في حالة CaO 15% يعود التغير الهام في الكتلة الحجمية إلى تكون طور الولسطانيت الذي يتحول إلى طور زجاجي جزئيا نظرا للإضافة المرتفعة من أوكسيد الكالسيوم وحينها ينتج انخفاض في نسبة الفراغات.

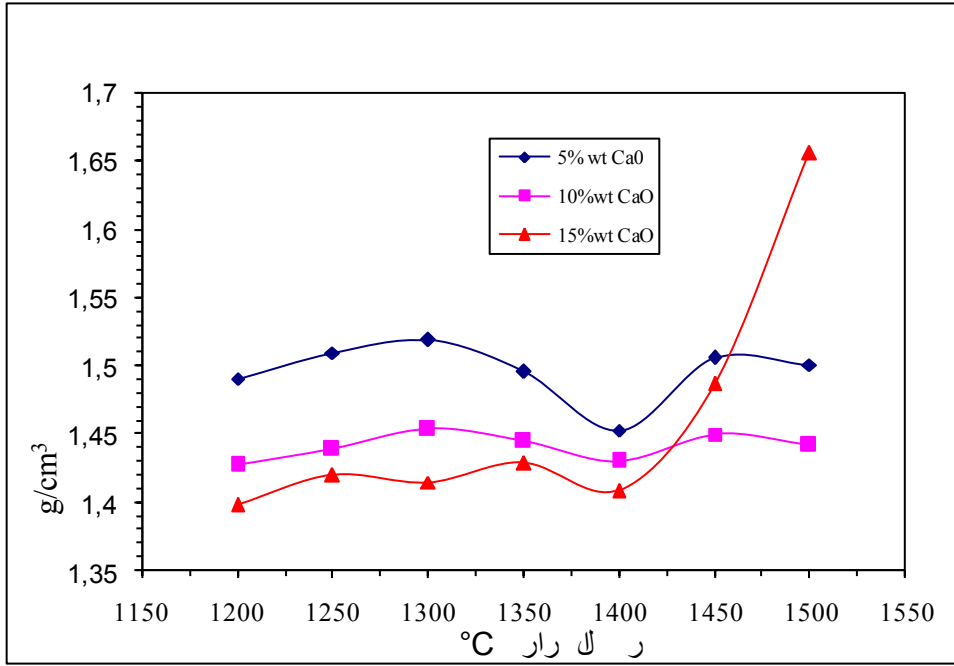
#### 3-1-4 تأثير زمن الاستبقاء على الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات

لمعرفة تأثير زمن التسخين عند درجة حرارة التلييد في حالة إضافة فوسفات ثلاثي الكالسيوم تم اختيار التركيبة:  $\text{SiO}_2 + 20\%\text{C}_3\text{P}$  كحالة وسطية.

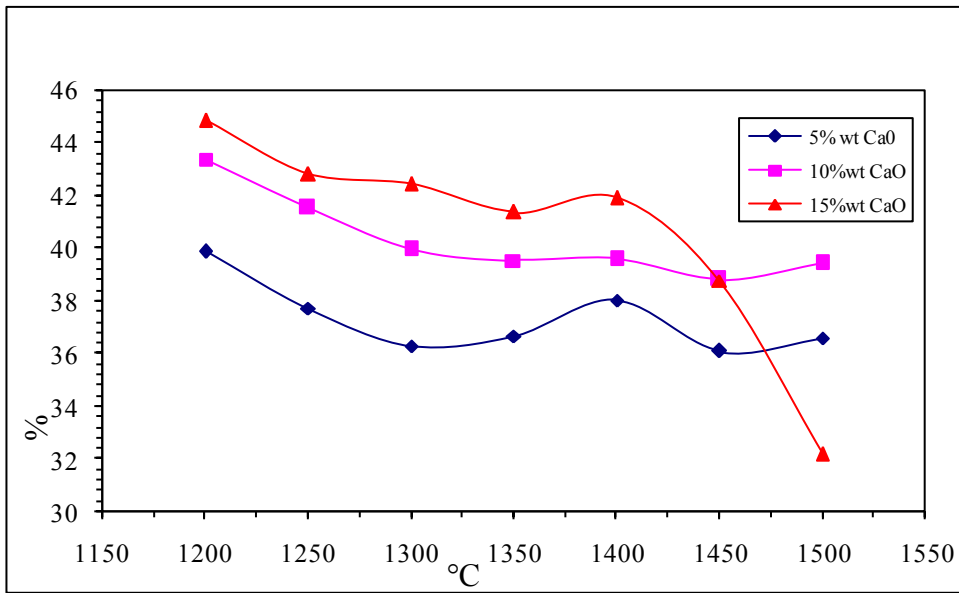
يوضح الشكل (4-8) تأثير زمن الاستبقاء (التسخين) عند مختلف درجات حرارة التلييد لعينات  $\text{SiO}_2 + 20\%\text{C}_3\text{P}$ . وعليه يلاحظ أن الكتلة الحجمية تتزايد في المجال (1200-1400°C) ثم تتناقص عند 1500°C وهذا من أجل زمن قدره ساعتين وست ساعات. وتكون نسبة التلييد أحسن في حالة 6 ساعات من 2 ساعة. أما في حالة زمن التلييد 12 ساعة، فإن الكتلة الحجمية تتزايد في المجال (1200-1300°C) ثم تتناقص في المجال (1300-1500°C)، كما يلاحظ أن نسبة التلييد متقاربة في حالتي زمن الاستبقاء 6 ساعات و 12 ساعة يمكن تفسيرها كما يلي:

إن زمن الاستبقاء يؤثر على الكتلة الحجمية بالزيادة في بداية الأمر لكن عند ما يبدأ التحول الطوري للكوارتز إلى الكريستوباليت تنخفض الكتلة الحجمية ويكون التحول متقدما كلما كان زمن الاستبقاء أطول. بعد اكتمال التحول الطوري تستمر عملية التلييد في درجات الحرارة العالية وتزيد الكتلة الحجمية مع زيادة زمن الاستبقاء.

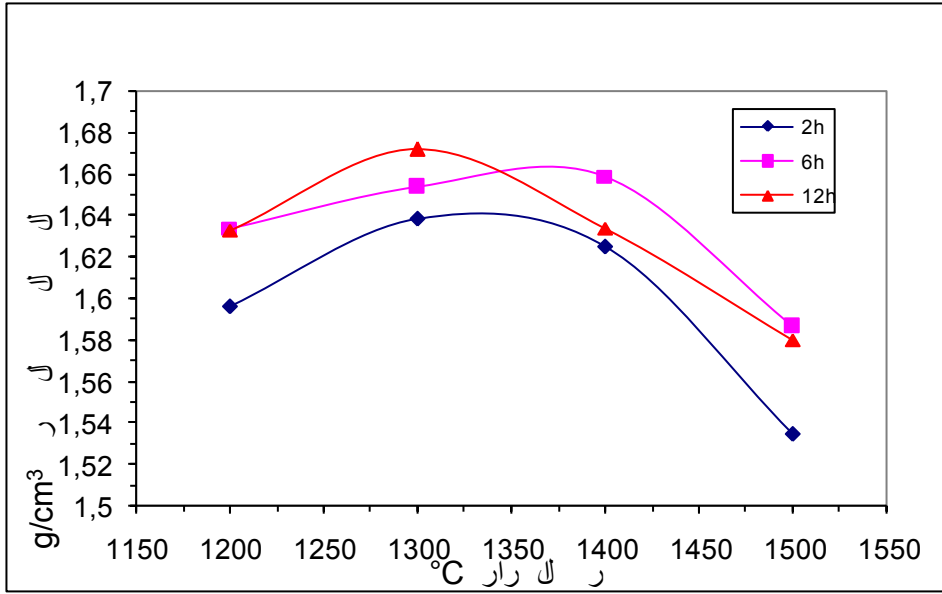
يبين الشكل (4-9) بوضوح تأثير زمن الاستبقاء على نسبة الفراغات، حيث كلما امتد زمن الاستبقاء عند درجة حرارة معينة نقصت نسبة الفراغات وهذا ما يوافق زيادة نسبة التلييد مع زيادة زمن التسخين، وعند درجات الحرارة العالية تصل نسبة الفراغات إلى قيمة معينة لا تتغير بعدها مع زيادة زمن الاستبقاء ويمكن تفسير هذا بوصول نسبة التلييد إلى الحد الأقصى.



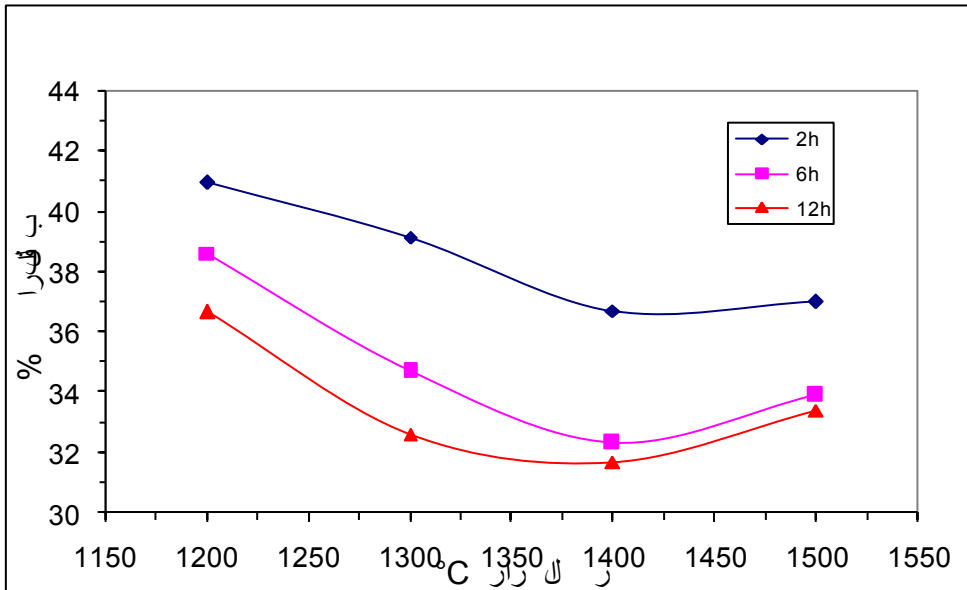
الشكل 4\_6: تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السيليس + %X وزنا أوكسيد الكالسيوم ملبدة لمدة ساعتين



الشكل 4\_7: تغير نسبة الفراغات بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السيليس + %X وزنا أوكسيد الكالسيوم ملبدة لمدة ساعتين



الشكل 4\_8: تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السيليس + 20% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة لمدات زمنية مختلفة



الشكل 4\_9: تغير نسبة الفراغات بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السيليس + 20% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة لمدات زمنية مختلفة

#### 4-1-4 تأثير إضافة الألومين على الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات

لتحسين التليبد تم إضافة الألومين بنسب مختلفة ومكاملة للعينات التي تحتوي على 20% من فوسفات ثلاثي الكالسيوم، وكانت نسبة الألومين 5% و10% و15% و20% كتليا.

يبين الشكل (4-10) تغيرات الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات بدلالة تركيز الألومين عند درجتي حرارة تليبد 1200 و1300°C لمدة ساعتين، حيث نلاحظ أن الكتلة الحجمية تبقى تقريبا ثابتة رغم تزايد نسبة الألومين عند درجة حرارة تليبد 1200°C، بينما تخضع نسبة الفراغات لزيادة طفيفة مرورا من 35% إلى 40%. وعلى العكس من ذلك، عند درجة حرارة تليبد 1300°C فإن الكتلة الحجمية تتزايد بشكل معتبر مع زيادة نسبة الألومين، وتبلغ قيمة عظمى تقدر ب  $2.22\text{g/cm}^3$ . وفي نفس الوقت تتناقص نسبة الفراغات بشكل سريع وتصل إلى الحد الأدنى الموافق لحالة الاستقرار (تشكل فراغات كروية الشكل). إن هذا التكاثر الحسن في الحالة الأخيرة عند 1300°C ومع زيادة نسبة الألومين ناتج عن تشكل طور زجاجي يمكن ملاحظته بالعين المجردة على العينات، ما يدل على أن درجة حرارة الانصهار لهذه الخلائط منخفضة. من أجل الحصول على مواد ذات خصائص حرارية معتبرة و ملبدة بتخفيض نسبة الطور الزجاجي؛ تم اختيار الخلائط التالية والتي تحتوي على نسب صغيرة وزنا من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{C}_3\text{P}$ :

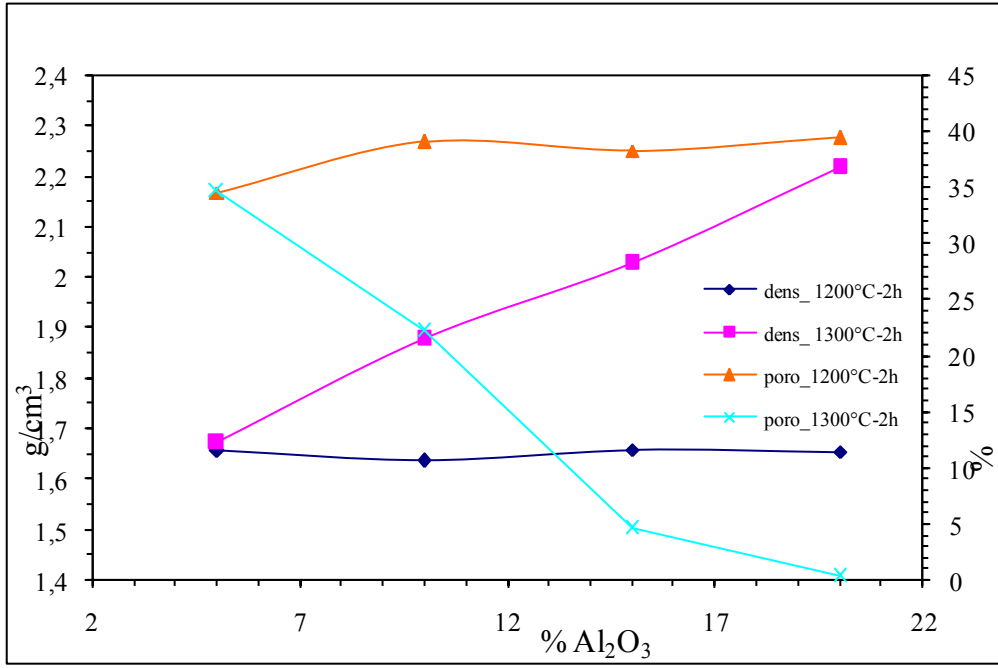
$\text{SiO}_2 + 10\%\text{C}_3\text{P} + 10\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{SiO}_2 + 10\%\text{C}_3\text{P} + 5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ، حيث تكون نقطة الانصهار عالية نوعا ما.

يمثل الشكل (4-11) تغيرات الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات لهذين التركيبين بدلالة درجة الحرارة. في حالة 5% ألومين تتزايد الكتلة الحجمية بشكل طفيف من 1250 إلى 1350°C ثم تتناقص قليلا مع الإقتراب من الثبوت، وتتناقص نسبة الفراغات في المجال [1350°C-1250] ثم تتزايد بشكل طفيف إلى غاية 1500°C.

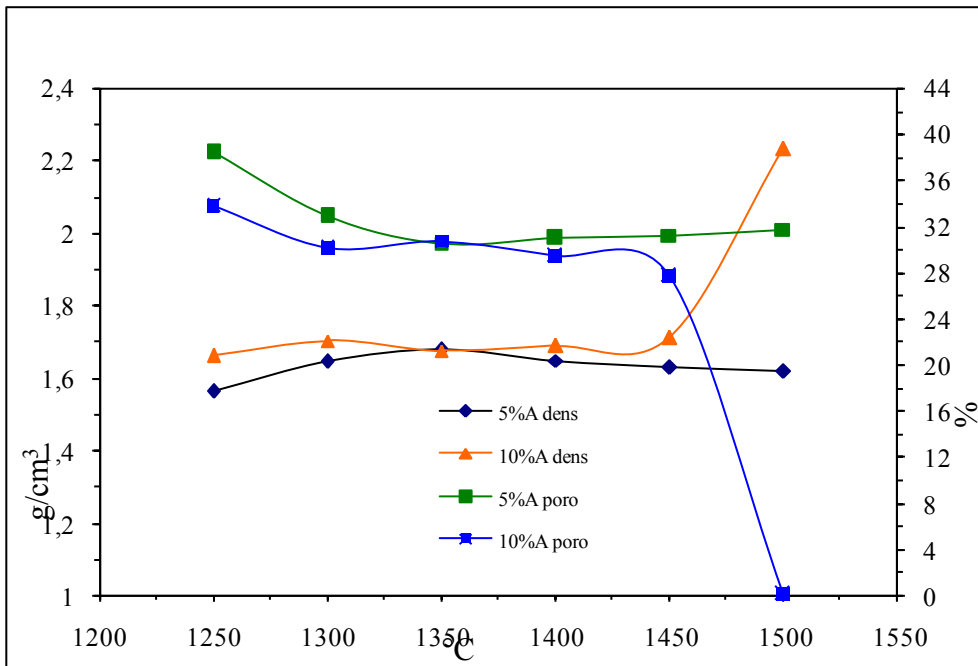
في حالة 10% ألومين، تخضع الكتلة الحجمية إلى تأرجحات ضعيفة إلى غاية 1450°C ثم تليها زيادة كبيرة تدل على تشكل طور زجاجي وتكون في هذه الحالة تغيرات نسبة الفراغات موافقة لتغيرات الكتلة الحجمية، حيث نسجل نقصان ضئيل في نسبة الفراغات إلى غاية 1450°C. وعند 1500°C تبلغ نسبة الفراغات تقريبا قيمة منعدمة تدل على ظهور طور زجاجي.

أما الشكل (4-12) يبين تأثير زمن الاستبقاء عند درجة حرارة التليبد (1450°C) على الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات. في حالة التركيب الأول ( $5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ) تتزايد الكتلة الحجمية بصفة طفيفة مرورا من 2 سا إلى 4 سا (زمن التليبد) ثم تتناقص قليلا، وتتبع نسبة الفراغات هذه التغيرات بالعكس، حيث تتناقص بشكل ضئيل ثم تتزايد بنفس الشكل. وفي حالة التركيب الثاني ( $10\%\text{Al}_2\text{O}_3$ )، تتناقص الكتلة الحجمية مع زيادة زمن الاستبقاء بوتيرة ضعيفة وتبقى أكبر من تلك في حالة  $5\%\text{Al}_2\text{O}_3$  في كل المجال الزمني، ويقابل هذا النقصان في الكتلة الحجمية زيادة في نسبة الفراغات.

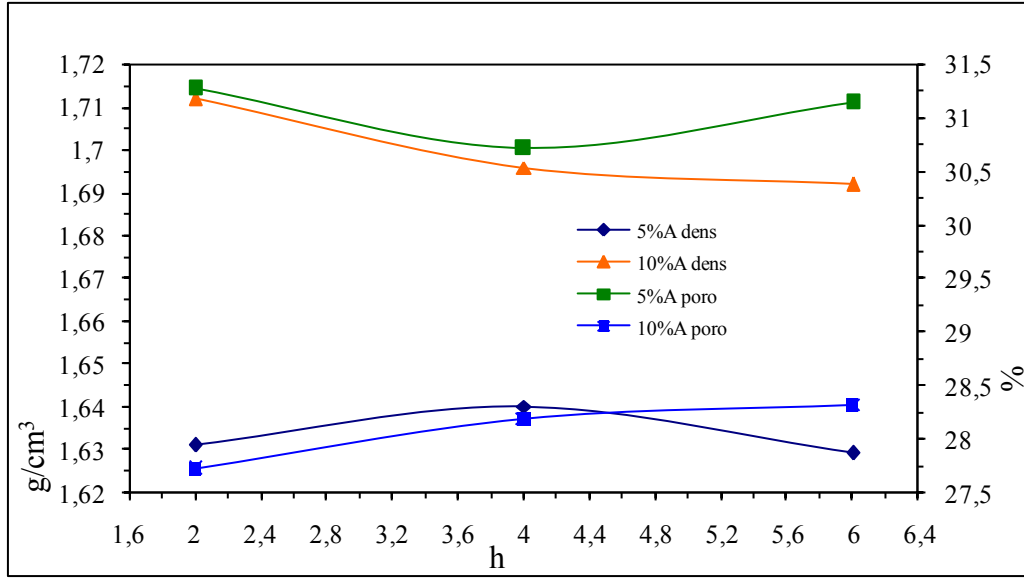




الشكل 4\_10: تغير الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات بدلالة نسبة إضافة Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وزنا لعينات السيليس + 20% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند 1200 و 1300 °C لمدة ساعتين.



الشكل 4-11: تغير الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات بدلالة درجة حرارة التلبيد لعينات السيليس + 10% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم + X% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وزنا ملبدة لمدة ساعتين.



الشكل 4\_12: تغير الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات بدلالة زمن الإستبقاء لعينات السيليس + 10% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم + %X  $Al_2O_3$  وزنا ملبدة عند  $1450^\circ C$ .

### 3-4 التحولات الطورية

من أجل معرفة تأثير الإضافة ودرجة الحرارة وزمن الاستبقاء على التحولات الطورية، تمت عملية التحليل بانعراج الأشعة السينية على عدة عينات.

#### 4-3-1 تأثير درجة حرارة التليد

- السيليس + فوسفات ثلاثي الكالسيوم

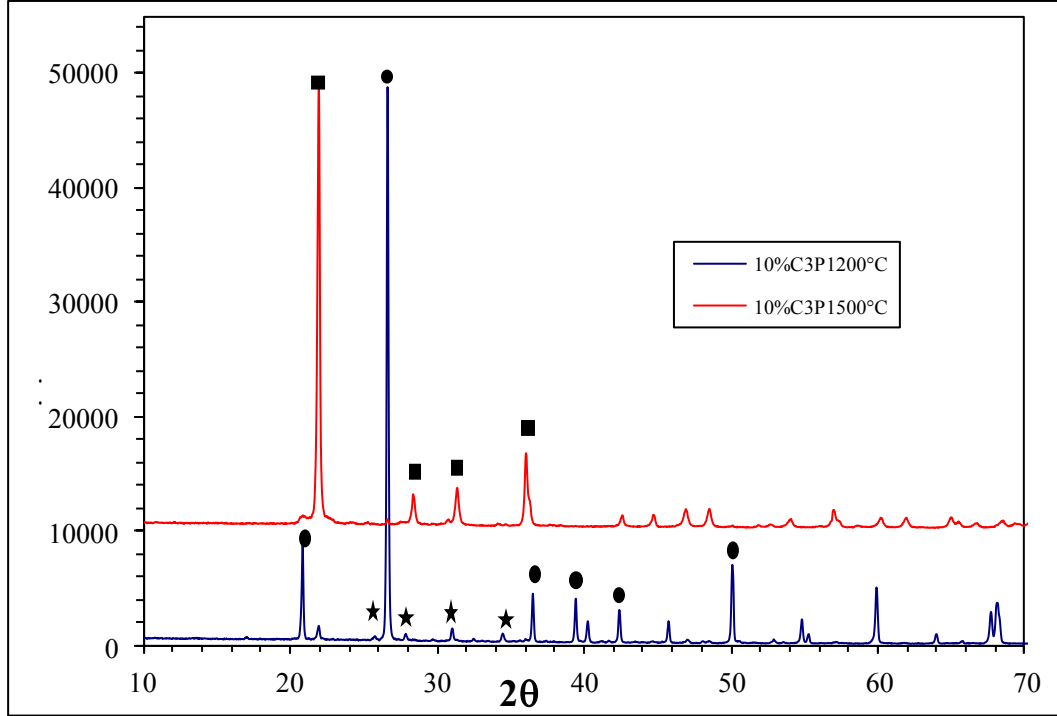
يمثل الشكل (4-13) مخططات إنعراج الأشعة السينية لعينات تحتوي على 10% من فوسفات ثلاثي الكالسيوم تم تليدها عند درجات حرارة مختلفة.

عند درجة حرارة  $1200^\circ C$  ولمدة ساعتين من التسخين فإن الأطوار الموجودة في هذه العينة هي الكوارتز ونسبة صغيرة من الكريستوباليت (دلالة على بداية التحول) و طور متبلور لفوسفات ثلاثي الكالسيوم هو وايت لوكايت. عند  $1500^\circ C$  و لنفس المدة يلاحظ في هذه العينة وجود طور الكريستوباليت الناتج عن تحول تام للكوارتز واختفاء طور وايت لوكايت.

- السيليس + أكسيد الكالسيوم

يظهر الشكل (4-14) مخططات إنعراج الأشعة السينية لعينات تحتوي على 5% من أكسيد الكالسيوم الملبدة عند درجات الحرارة مختلفة. عند  $1200^\circ C$  مع مسطح تسخين لمدة ساعتين، يتحول طور الكوارتز

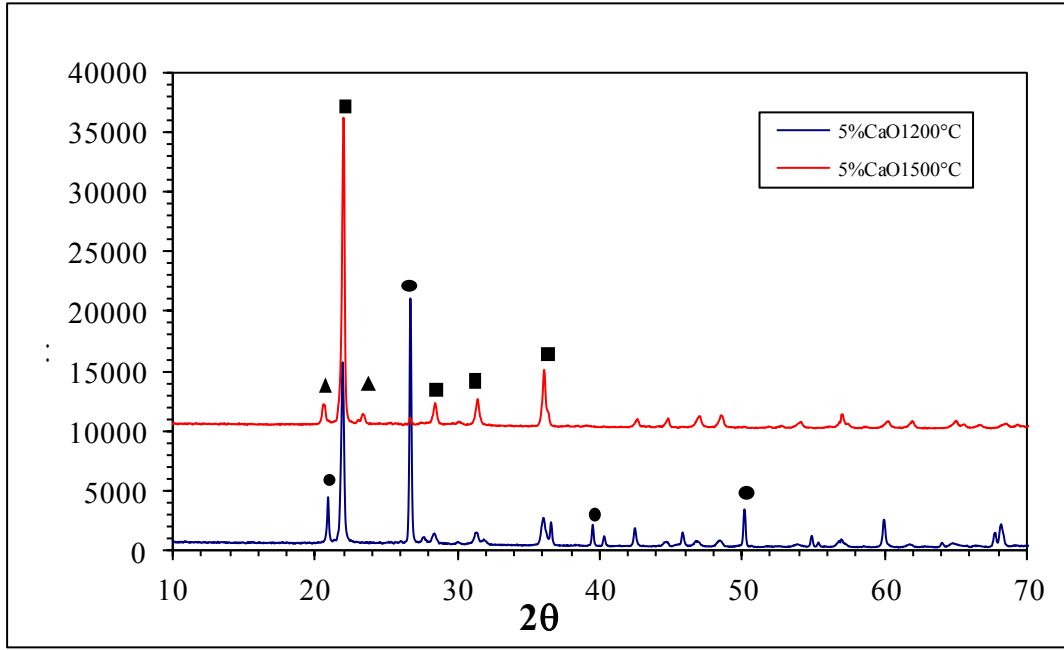
الابتدائي جزئيا إلى الكريستوباليت. وعند  $1500^{\circ}\text{C}$  ومع نفس المسطح، يظهر طور الكريستوباليت بصفة غالبية مع طور التريديميت.



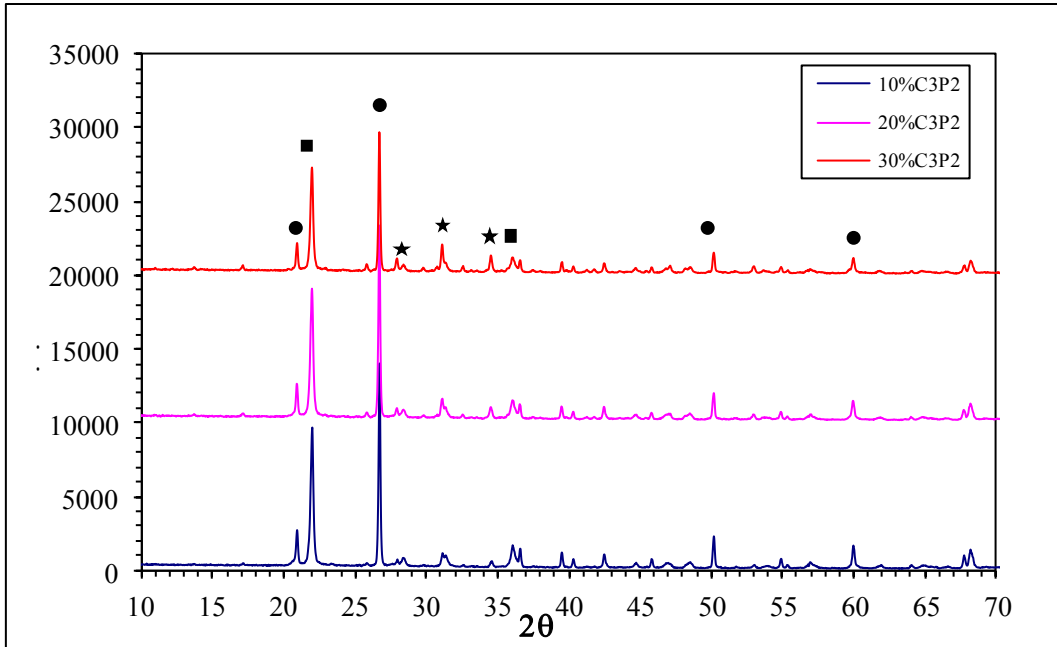
الشكل 4\_13 مخطط حيود الأشعة السينية لعينة سيليس + 10% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة لمدة ساعتين عند درجات حرارة مختلفة، كوارتز، كريستوباليت، وايت لوكايت.

#### 4-3-2 تأثير إضافة فوسفات ثلاثي الكالسيوم

يبين الشكل (4-15) تأثير نسبة إضافة فوسفات ثلاثي الكالسيوم على التحولات الطورية عند  $1400^{\circ}\text{C}$ . يظهر على مخططات الانعراج طوران هما الكوارتز والكريستوباليت. وحسب شدة الخطوط الرئيسية للانعراج لكلا الطورين لا يلاحظ فرق واضح وهذا ما يحمل الظن على أن زيادة نسبة فوسفات ثلاثي الكالسيوم لا تلعب دورا أساسيا في التحولات الطورية و يظهر طور وايت لوكايت أكثر بروزا كلما ارتفعت نسبة فوسفات ثلاثي الكالسيوم في العينة. تسمح مجمل هذه النتائج بتوقع أن فوسفات ثلاثي الكالسيوم يساهم في التحولات الطورية للكوارتز إلى الكريستوباليت فقط ولكن هذا التحول يكون بطيئا ويكون محفزا أكثر بارتفاع درجة الحرارة أكثر من زيادة نسبة فوسفات ثلاثي الكالسيوم.



الشكل 4\_14 مخطط الحيود لعينة سيليس + 5% وزنا اوكسيد الكالسيوم ملبدة لمدة ساعتين عند درجات حرارة مختلفة، ● كوارتز، ■ كريستوباليت، ▲ ترديميت.

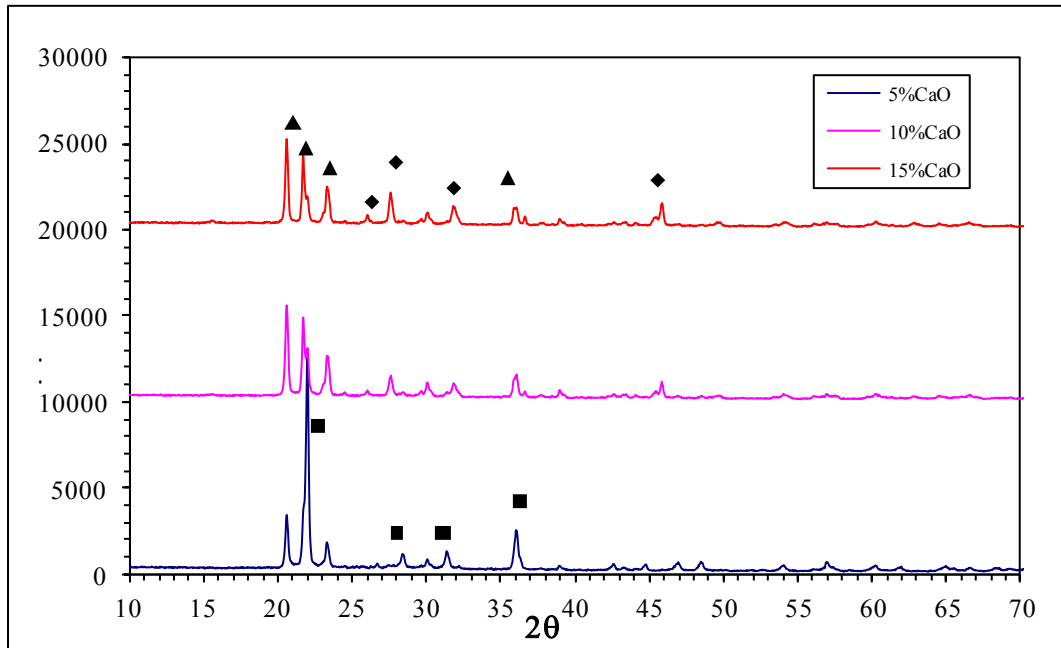


الشكل 4\_15 مخطط الحيود لعينات سيليس + X% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند 1400 °C لمدة ساعتين، ● كوارتز، ■ كريستوباليت، ★ وايت لوكايت.

### 3-3-4 تأثير إضافة أكسيد الكالسيوم

يبين الشكل 4-16 بكل وضوح تطور التحولات الطورية تحت تأثير إضافة أكسيد الكالسيوم.

في حالة إضافة 5% من أكسيد الكالسيوم تظهر كمية أكبر من التريديميت عند  $1400^{\circ}\text{C}$  مما هو عليه الحال عند  $1200^{\circ}\text{C}$  و يبقى طور الكريستوباليت هو الغالب. مع زيادة نسبة أكسيد الكالسيوم يكون تحول الكريستوباليت إلى التريديميت أسرع. و في نفس الوقت يظهر طور من سيليكات الكالسيوم هو الولسطانيت و يكون أكثر بروزا في حالة 10% و 15%.



الشكل 4\_16 مخطط الحيود لعينات سيليس + X% وزنا أكسيد الكالسيوم ملبدة عند  $1400^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين، ■ كريستوباليت، ▲ تريديميت، ◆ ولاسطانيت.

### 4-3-4 تأثير إضافة الألومين

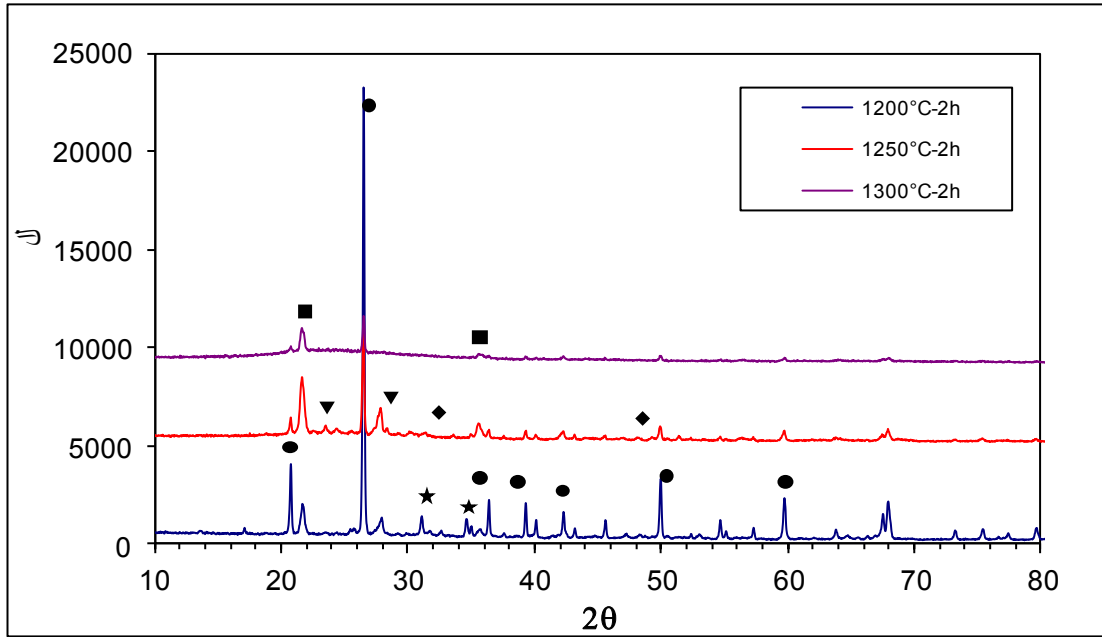
لقد لوحظ تحسن في عملية التلبيد بفضل إضافة الألومين. و يمثل الشكل 4-17 مختلف الأطوار المشكلة في العينات  $\text{SiO}_2+20\%\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2+20\%\text{Al}_2\text{O}_3$  الملبدة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

عند  $1200^{\circ}\text{C}$  يوجد طور الكوارتز بصفة غالبية مع بداية تحوله إلى طور الكريستوباليت، كما يتشكل طور الأنورتيت و طور وايت لوكايت. عند  $1250^{\circ}\text{C}$  يتحول الكوارتز إلى الكريستوباليت بشكل أكبر و تزيد كمية الأنورتيت المتشكل و كما يظهر طور لفوسات الكالسيوم و الألمنيوم على حساب إختفاء طور الوايت لوكايت. عند  $1300^{\circ}\text{C}$  يتواجد طورا الكوارتز و الكريستوباليت و يظهر طور زجاجي ناتج عن ذوبان

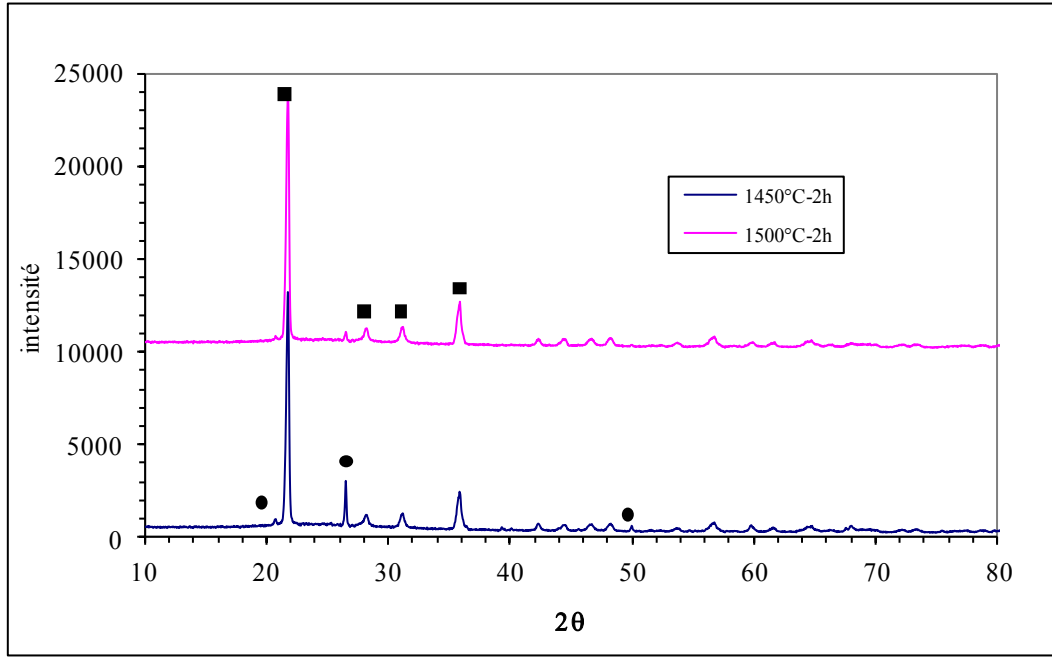
طوري الأنورثيت و فوسفات الكالسيوم و الألمنيوم، و يستدل على وجود هذا الطور الزجاجي بارتفاع مستوى الخلفية (background) في مخطط الإنعراج عند  $1300^{\circ}\text{C}$ .

إذا خفضت نسبة الألومين و فوسفات ثلاثي الكالسيوم تتحسن الخاصية الحرارية للمادة و يمكن تليبيدها عند درجات حرارة أكبر. حيث يكون تحول الكوارتز إلى الكريستوباليت أكثر أهمية و كذلك نقصان كمية الطور الزجاجي.

يظهر على الشكل 4-18 مخططات الإنعراج للعينات  $\text{SiO}_2+10\%\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2+10\%\text{Al}_2\text{O}_3$  و الملبدة عند  $1450^{\circ}\text{C}$  و  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين. عند هذه الدرجات يكون تحول الكوارتز إلى الكريستوباليت أكثر تقدماً حيث يتضح عند  $1500^{\circ}\text{C}$  باختفاء طور الكوارتز.



الشكل 4\_17 مخطط الحيود لعينة سيليس + 20% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم + 20% وزنا ألومين ملبدة لمدة ساعتين عند درجات حرارة مختلفة، كوارتز، كريستوباليت، وايت لوكايت، أنورثيت، فوسفات الألمنيوم و الكالسيوم.



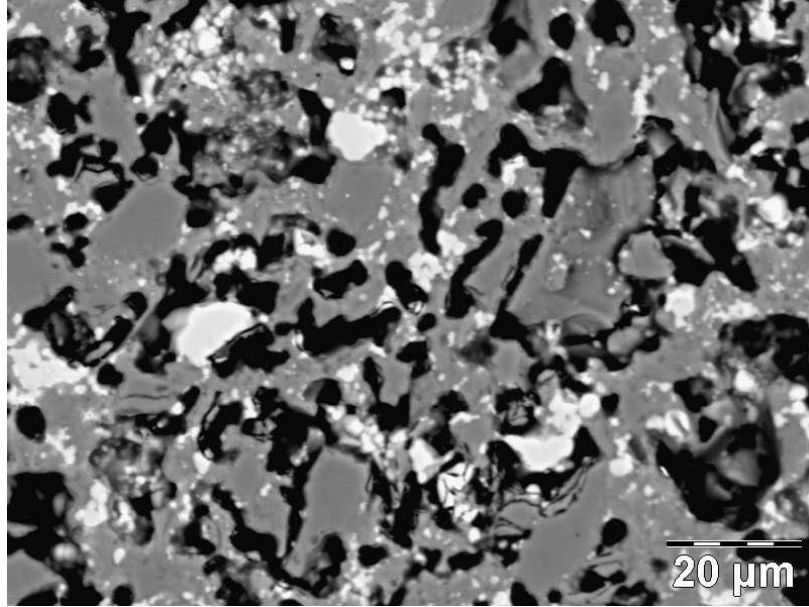
الشكل 4\_18 مخطط الحيود لعينة سيليس 10% وزنا فوسفات ثلاثي الكالسيوم + 10% وزنا ألومين ملبدة لمدة ساعتين عند درجات حرارة مختلفة، ● كوارتز، ■ كريستوباليت.

#### 4-4 البنية المجهرية

أستعمل المجهر الإلكتروني الماسح لمعاينة البنية المجهرية للعينات الملبدة. وتم أخذ الصور باستخدام الإلكترونات الثانوية و الإلكترونات المنتشرة من أجل تمييز مختلف الأطوار و في نفس الوقت إجراء تحليل كيميائي بتشتت الأشعة السينية (EDX) لمعرفة العناصر الكيميائية المتواجدة في كل طور.

#### 4-4-1 السيليس + فوسفات ثلاثي الكالسيوم

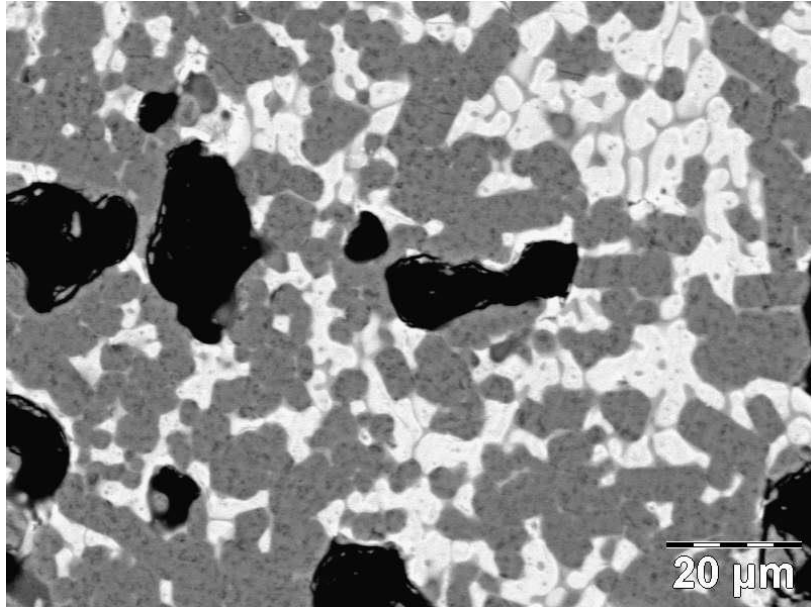
تبين الصورة في الشكل 4-19 البنية المجهرية لعينة مكونة من السيليس و 20% فوسفات الكالسيوم ملبدة عند 1300 °C لمدة 6 ساعات. حيث يلاحظ نسبة فراغات معتبرة و موزعة بشكل عشوائي و هذه الفراغات متصلة مع بعضها و لها أشكال عشوائية، كما أن نمو الحبيبات ضعيفا بالنظر إلى حجم و توزيع الفراغات و مقارنتها مع مثيلاتها في الشكل 4-20.



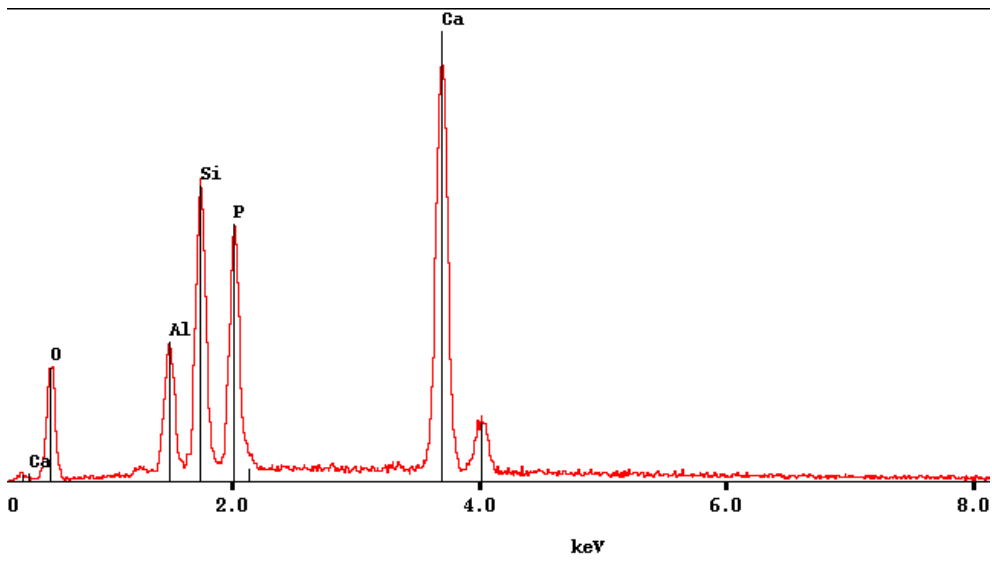
الشكل 4\_19: البنية المجهرية لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند 1300 °C لمدة 6 ساعات.

يوضح الشكل 4-20 بنية عينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند 1500 °C لمدة 6 ساعات. نلاحظ على هذه الصورة نمو الحبيبات و الفراغات المرتبط بعملية التليد، كما نميز ثلاث أطوار، و التحليل الكيميائي بتشتت الأشعة السينية يؤكد ذلك. فالحبيبات ذات اللون الرمادي تتكون من السيليس في طور الكريستوباليت (الشكل 4-22). والحبيبات ذات اللون الرمادي الفاتح تتكون من السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم و الألومين الناتج عن التشويب بالطحن (الشكل 4-21)، كما يمكن أن تكون هذه الحبيبات في طور زجاجي. و تتشكل الحبيبات ذات اللون الأبيض من فوسفات ثلاثي الكالسيوم (الشكل 4-23) في طور وايت لوكايت و التي تظهر في مخطط الإنعراج في الشكل 4-15.

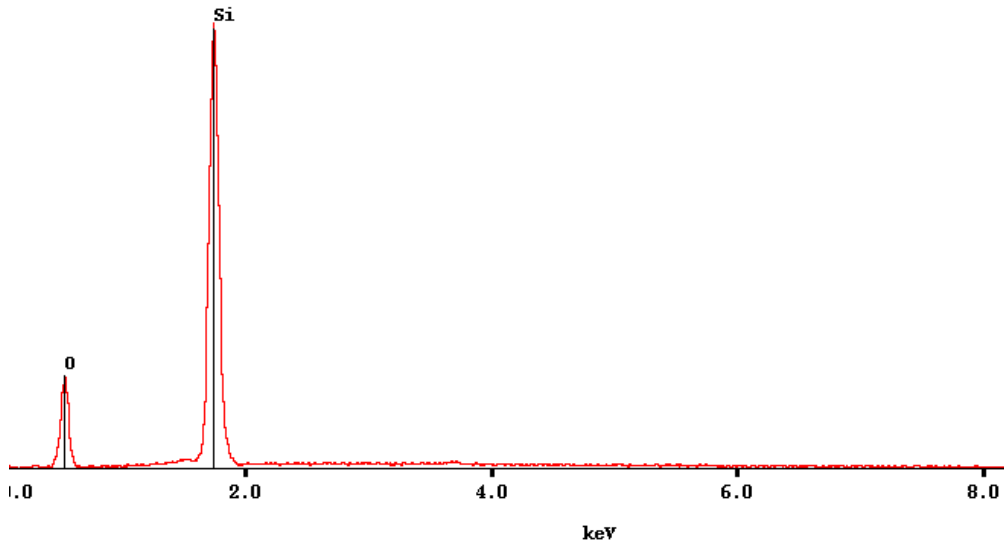




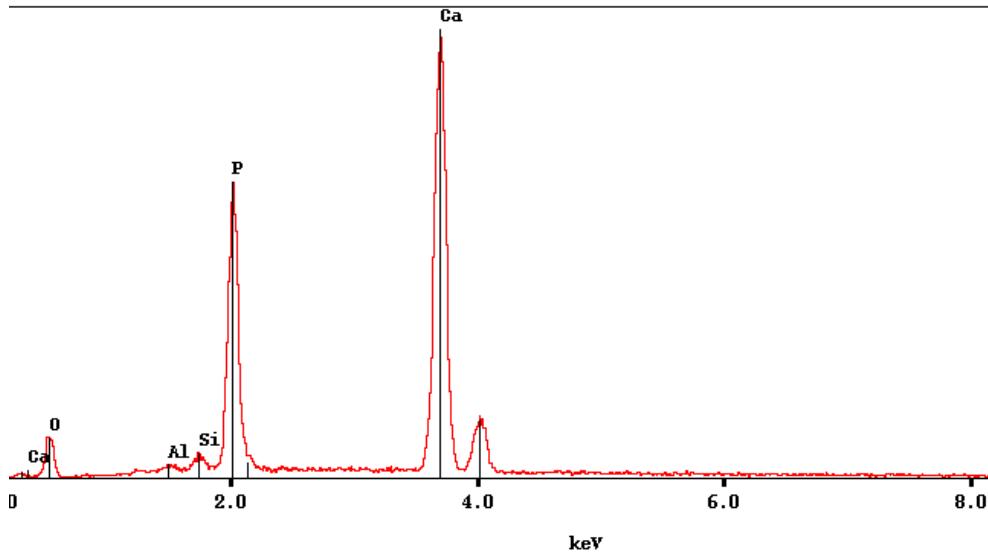
الشكل 20\_4: البنية المجهرية لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند 1500 °C لمدة 6 ساعات.



الشكل 21\_4: التحليل الكيميائي بنتشتت الأشعة السينية، حبيبة ذات لون رمادي فاتح في الشكل 17-4



الشكل 4\_22: التحليل الكيميائي بتشتت الأشعة السينية، حبيبة ذات لون رمادي في الشكل 4-17

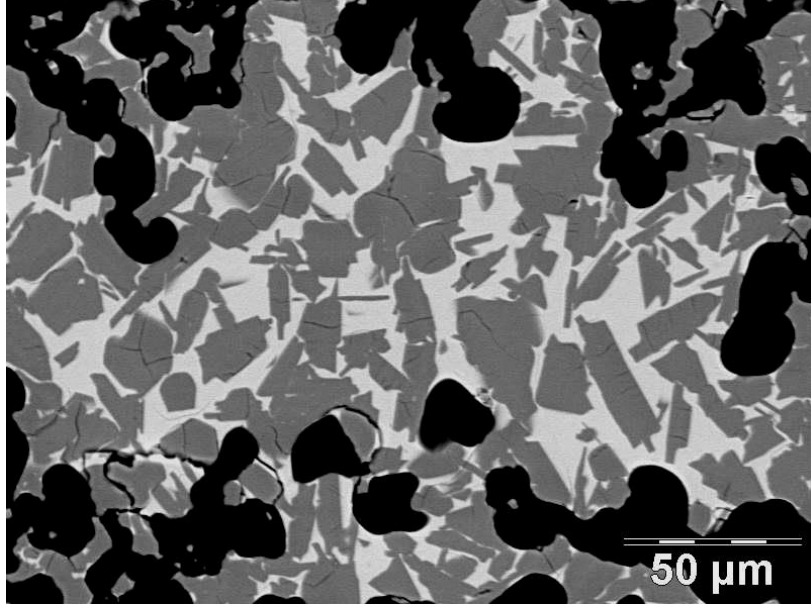


الشكل 4\_23: التحليل الكيميائي بتشتت الأشعة السينية، حبيبة ذات لون أبيض في الشكل 4-17

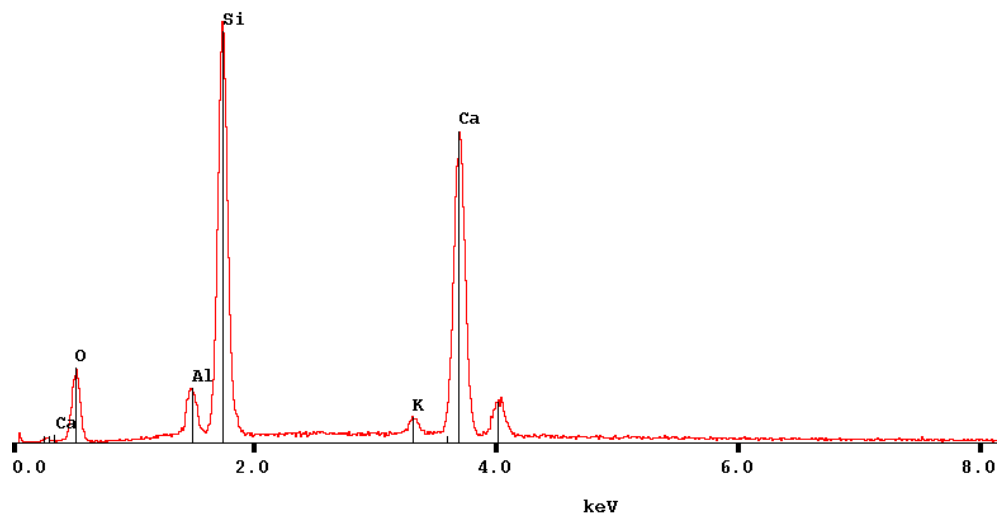
#### 2-4-4 السيليس + أكسيد الكالسيوم

يظهر على الشكل 4-24 صورة لبنية عينة مكونة من السيليس + 10% أكسيد الكالسيوم ملبدة عند  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات حيث يلاحظ أن نسبة الفراغات أكبر من حالة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات. وهذا ما يؤكد قياس نسبة الفراغات في الشكلين 4-7 و 4-5. (نسبة الفراغات في حالة  $\text{CaO} + 10\% \text{SiO}_2$  تبلغ % 40 و في حالة  $\text{SiO}_2 + 20\%$   $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  تبلغ % 37).

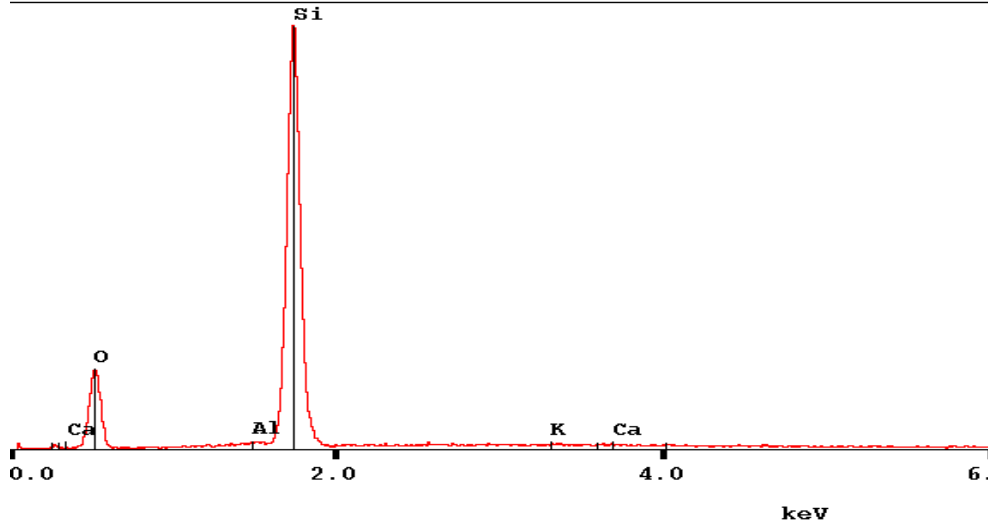
كما يتضح وجود نوعين من الحبيبات التي تنتمي لطورين مختلفين. حبيبات ذات لون رمادي في الصورة تتكون من السيليس في طور الكريستوباليت أو التريديميت و حبيبات ذات لون أبيض في الصورة تتكون من السيليس و أكسيد الكالسيوم و اللذان يشكلان طور الوالسطانيت، و يدل على ذلك التحليل الكيميائي في الشكلين 4-25 و 4-26 كما يؤكد مخطط إنعراج الأشعة السينية في الشكل 4-16.



الشكل 4\_24: البنية المجهرية لعينة سيليس + 10% أكسيد الكالسيوم ملبدة عند 1500 °C لمدة 6 ساعات.



الشكل 4\_25: التحليل الكيميائي بنشتت الأشعة السينية، حبيبة ذات لون أبيض في الشكل 4-24



الشكل 4\_26: التحليل الكيميائي بنشتت الأشعة السينية، حبيبة ذات لون رمادي في الشكل 4-24

#### 3-4-4 تأثير إضافة الألومين على البنية

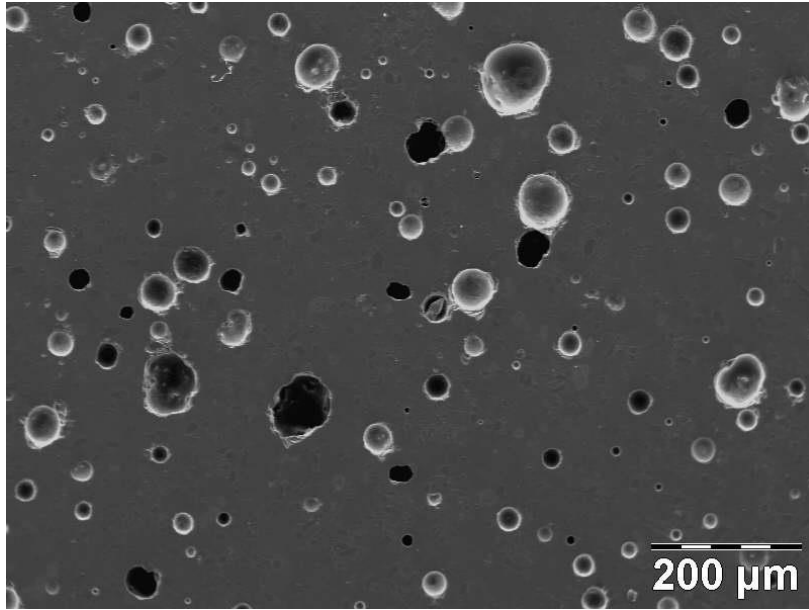
إن إضافة الألومين يحسن عملية التليد كما بين قياس الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات للعينات التي تحتوي على الألومين. وتوضح الصورة في الشكل 4-27 مورفولوجيا العينة المكونة من  $\text{SiO}_2 + 20\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$  مسخنة عند  $1300^\circ \text{C}$  لمدة ساعتين؛ أن نسبة الفراغات نقصت مقارنة مع تلك في الأشكال السابقة كما أن شكل الفراغات أصبح كرويا و بأحجام مختلفة مما يدل على وصول عملية التليد إلى نهايتها.

لكشف البنية المجهرية لهذه العينة؛ تعالج هذه الأخيرة بمحلول حمضي (HF). تبين الصورة في الشكلين 4-28 و 4-29 أن العينة مشكلة من طور زجاجي مكون من العناصر O, Si, Ca, P, Al. يحتوي هذا الطور الزجاجي على تجمعات من الكريستوباليت و يؤكد ما سبق التحليل الكيميائي في الشكلين 4-30 و 4-31.

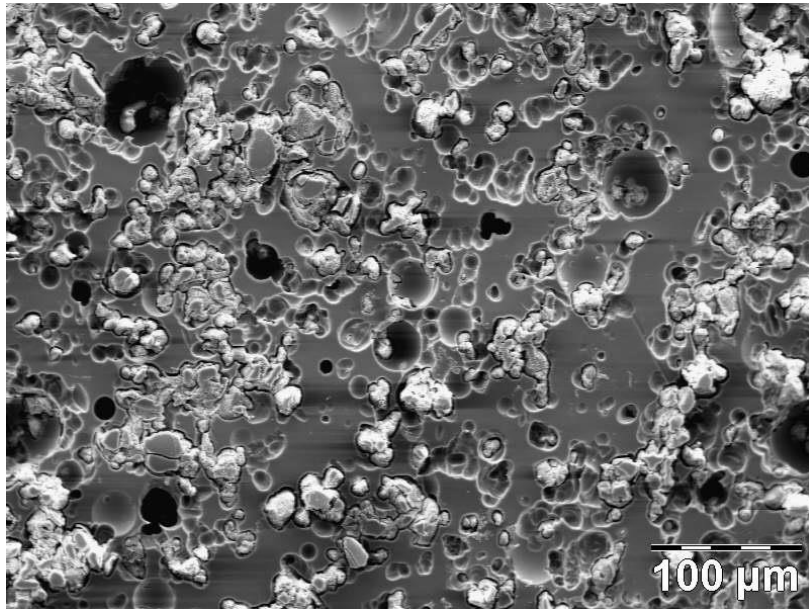
إن خفض نسبة الألومين و نسبة فوسفات ثلاثي الكالسيوم ترفع من الخاصية الحرارية للعينة (réfractarité) أي رفع نقطة الإنصهار. و عليه يمكن رفع درجة حرارة التليد أكثر كلما انخفضت نسبة الإضافات.

أظهرت معاينة البنية المجهرية لعينة تتكون من  $\text{SiO}_2 + 10\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ملبدة عند  $1450^\circ \text{C}$  لمدة ساعتين (الشكل 4-32)؛ توزيع عشوائي للفراغات ذات أشكال مختلفة و بأحجام أكبر من تلك الموجودة في الشكل 4-29. بإستعمال تكبير أعلى يظهر طوران كما في الحالة السابقة (الشكل 4-33)،

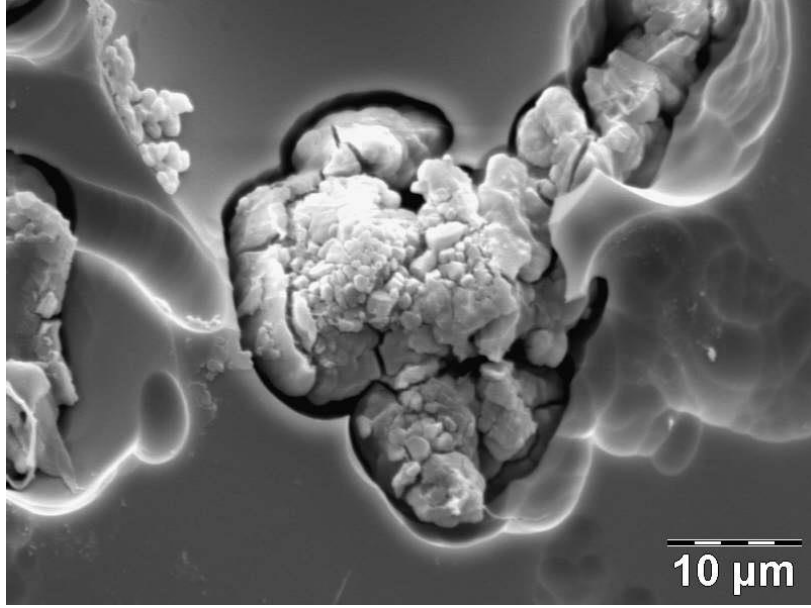
طور زجاجي و طور متبلور للسيليس (الكريستوباليت). يوضح الشكلان 34-4 و 35-4 التحليل الكيميائي لهذين الطورين.



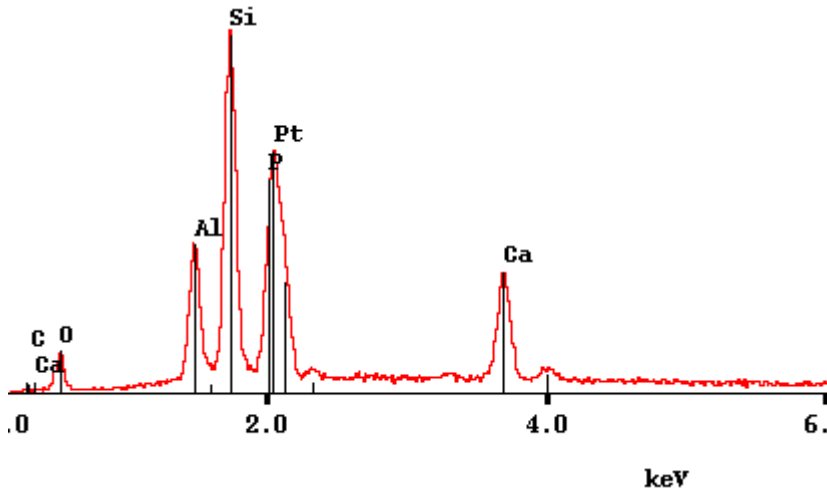
الشكل 27-4: مورفولوجيا عينة  $\text{SiO}_2 + 20\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ملبدة عند  $1300^\circ \text{C}$  لمدة ساعتين



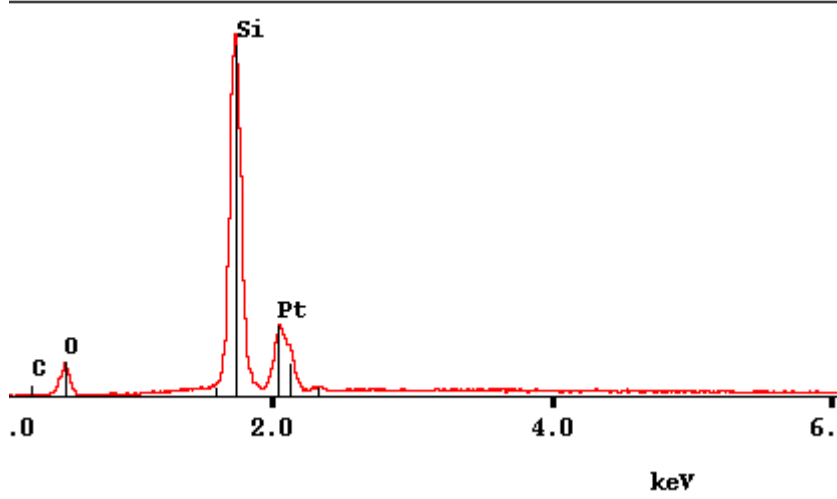
الشكل 28-4: البنية المجهرية لعينة  $\text{SiO}_2 + 20\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ملبدة عند  $1300^\circ \text{C}$  لمدة ساعتين مع معالجة كيميائية.



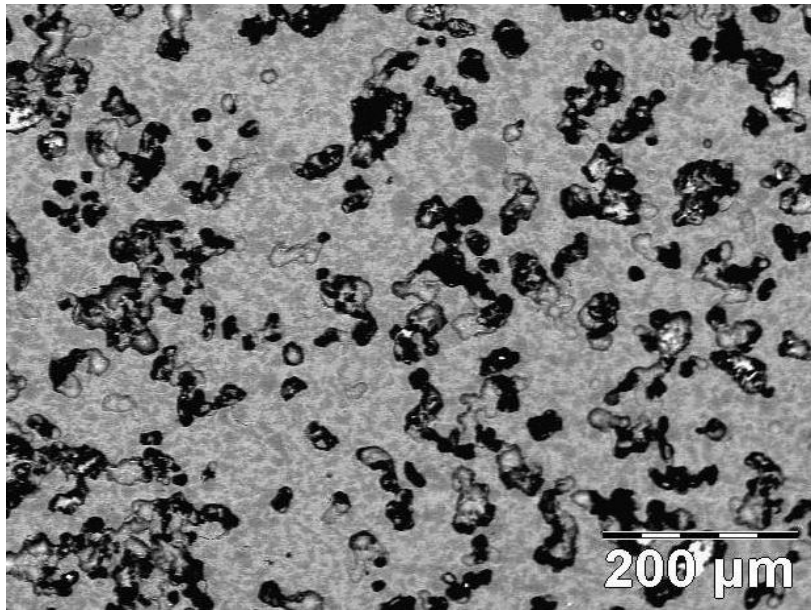
الشكل 29-4: البنية المجهرية لعينة  $\text{SiO}_2 + 20\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ملبدة عند 1300 °C لمدة ساعتين مع معالجة كيميائية.



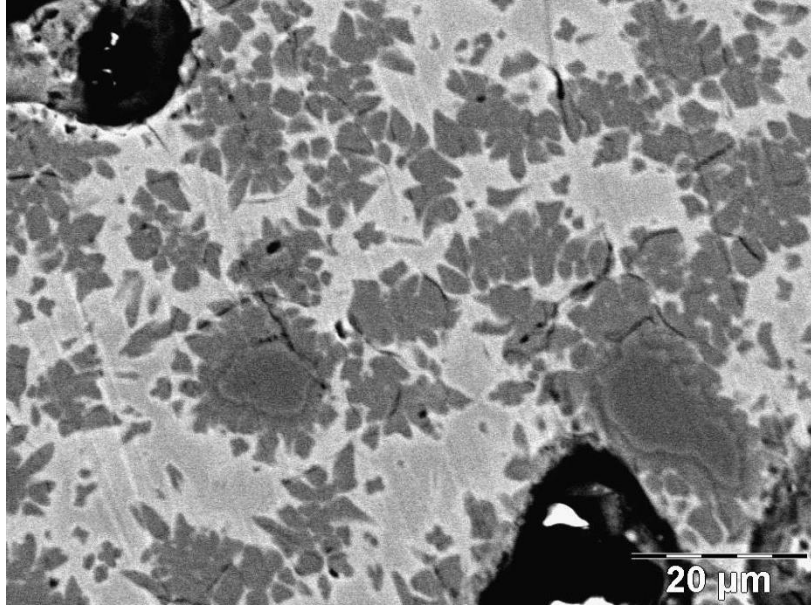
الشكل 30\_4: التحليل الكيميائي بنتشتت الأشعة السينية، طورزجاجي في الشكل 29-4



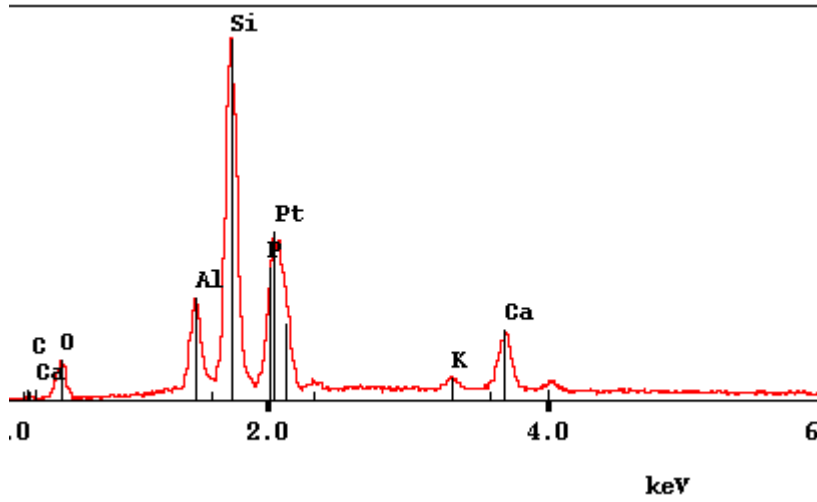
الشكل 4\_31: التحليل الكيميائي بنشتت الأشعة السينية، حبيبة ذات لون أبيض في الشكل 4-29



الشكل 4\_32 البنية المجهرية لعينة  $\text{SiO}_2 + 10\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ملبدة عند 1450 °C لمدة ساعتين

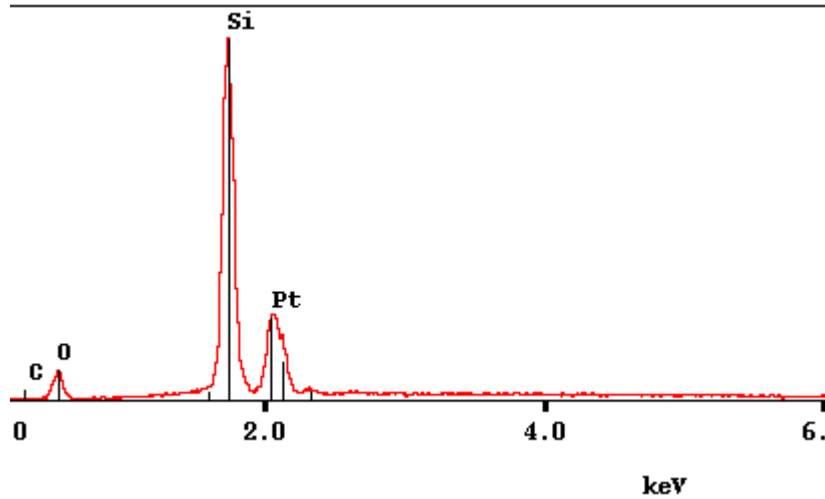


الشكل 33\_4 البنية المجهرية لعينة  $\text{SiO}_2 + 10\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ملبدة عند 1450 °C لمدة ساعتين.



الشكل 34\_4: التحليل الكيميائي بنتشتت الأشعة السينية، طور زجاجي ذو لون فاتح في الشكل 33-4





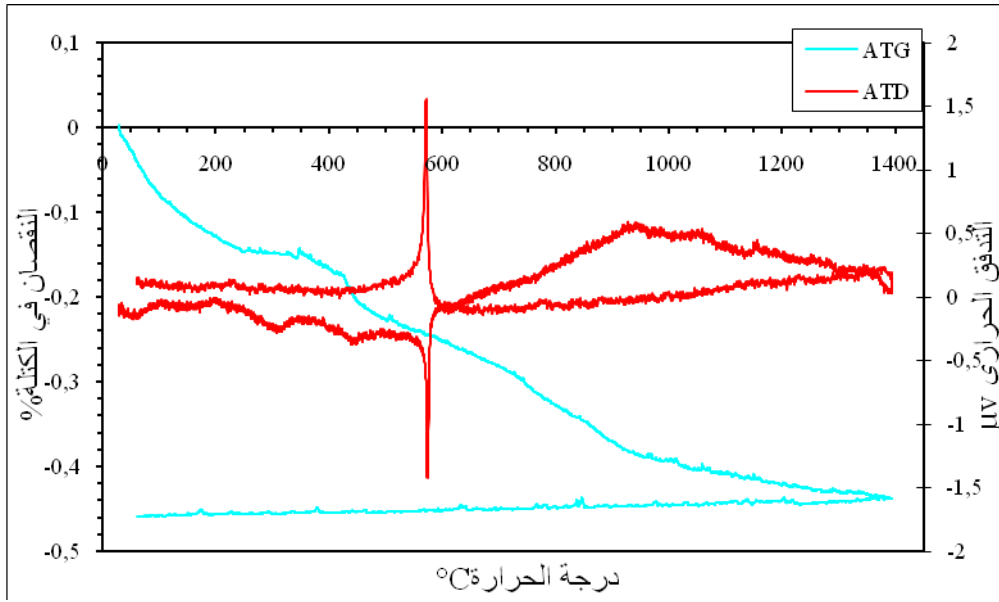
الشكل 4\_35: التحليل الكيميائي بنشتت الأشعة السينية، حبيبة ذات لون داكن في الشكل 4-33

#### 5-4 التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي ATD, ATG

من أجل الكشف بشكل أفضل عن تغيرات الأطوار و إن حدثت تفاعلات كيميائية بين مكونات الخلائط، استخدم التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي بدورة حرارية مكونة من تسخين بسرعة  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  إلى غاية  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  و تبريد بنفس السرعة. يلاحظ على مخططات التحليل الحراري التفاضلي خطوط موافقة لفقدان الكتلة و أخرى موافقة لتحولات طورية.

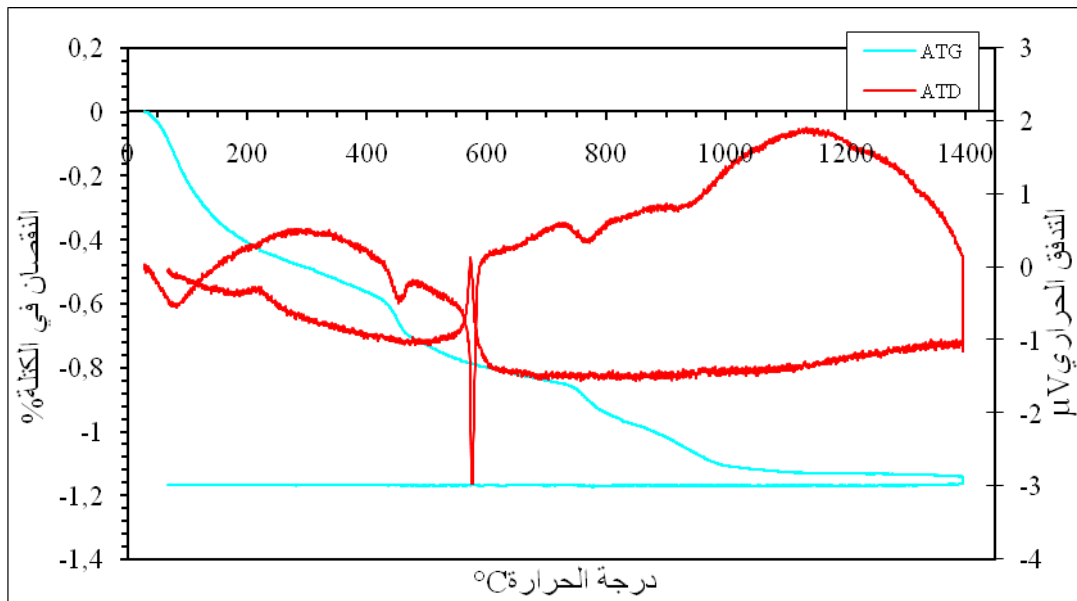
#### 1-5-4 التحليل الحراري لعينات السيليس + فوسفات ثلاثي الكالسيوم

يمثل مخطط التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي لعينة تحتوي على السيليس و 10% فوسفات ثلاثي الكالسيوم على الشكل 4-36. يلاحظ على مخطط التحليل التفاضلي؛ خط عند  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  و يصادف بداية فقدان الماء المسترطب (الناتج عن رطوبة المحيط hygroskopique) و خط عند  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  يرافق فقدان كتلة الماء المشكلة من كلسنة هيدروكسيد الكالسيوم الموجود في المادة المخبرية لفوسفات ثلاثي الكالسيوم [42]. عند  $575\text{ }^{\circ}\text{C}$  يظهر خط عالي الشدة و ماص للحرارة يترجم التحول الطوري للكوارتز  $\alpha$  إلى الطور  $\beta$ . عند التبريد يظهر الخط المعاكس للسابق أي ناشر للحرارة يدل على التحول العكسي للكوارتز  $\beta$  إلى الكوارتز  $\alpha$



الشكل 4\_36: التحليل الحراري الكتلتي و التفاضلي لعينة سيليس + 10% فوسفات ثلاثي الكالسيوم

على الشكل 4\_37 تظهر نفس الخطوط الموجودة في الشكل 4\_36، بالإضافة يظهر خط عند  $770^{\circ}\text{C}$  و الذي يوفق نقصان في الكتلة قد يكون ناتج عن تحرر الماء المتبلور في فوسفات ثلاثي الكالسيوم [43]. كما يوجد خط عند  $220^{\circ}\text{C}$  يعبر عن وجود كمية من الكريستوباليت الناتج من تحول الكوارتز أثناء التسخين و الذي يتحول من الطور  $\beta$  إلى الطور  $\alpha$ .

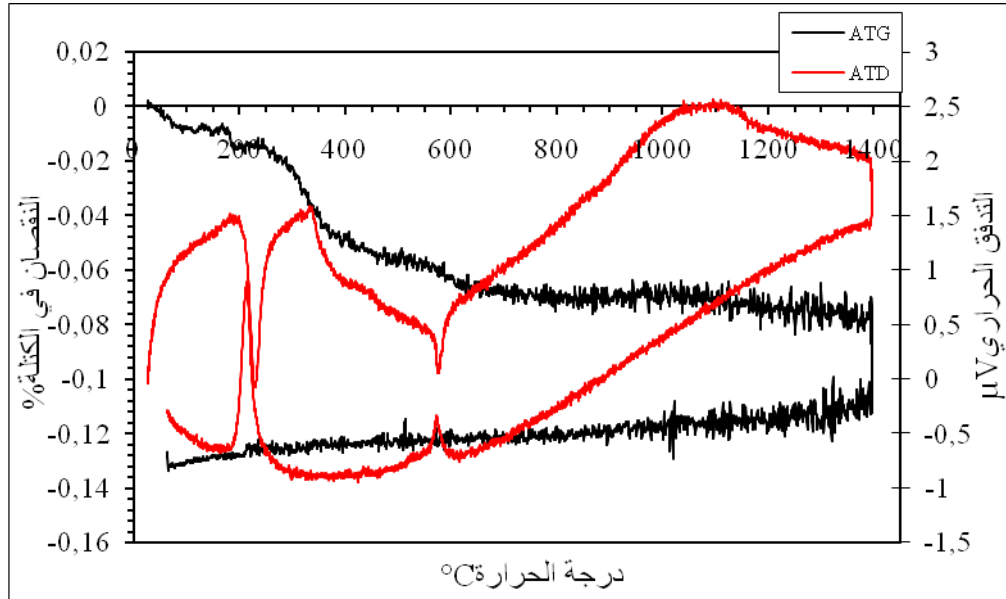


الشكل 4\_37 التحليل الحراري الكتلتي و التفاضلي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم

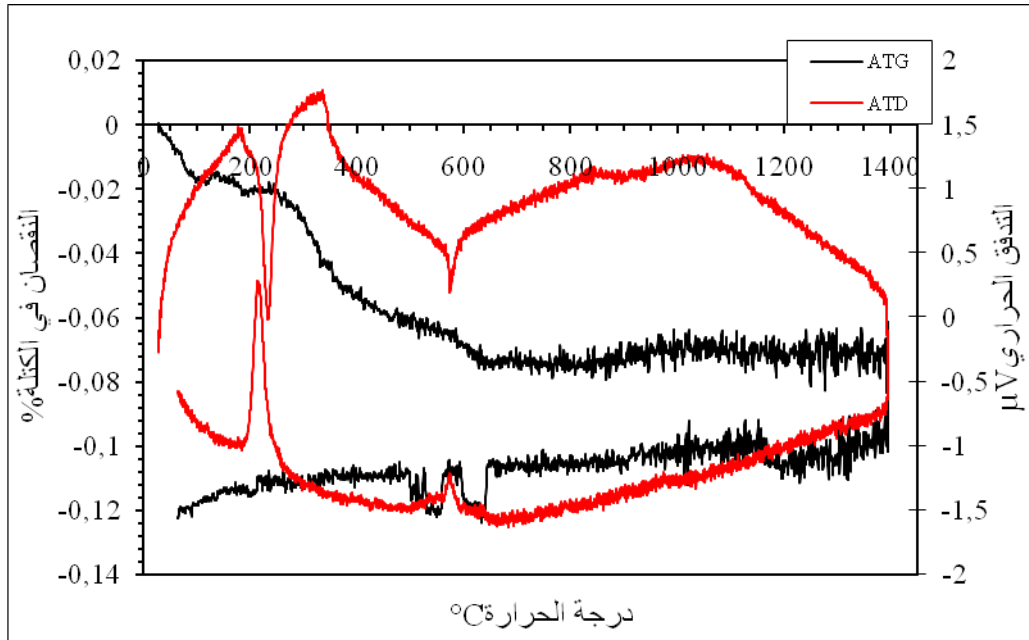
لمعرفة السلوك الحراري لعينات ملبدة تم عرض عينتين  $\text{SiO}_2+10\%\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$  و  $\text{SiO}_2+20\%\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$  ملبدين عند  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين على التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي و النتيجة مبينة في الشكلين 38-4 و 39-4.

يبرز في هذه المخططات، الخطوط المميزة للتحويلات الطورية للكريستوباليت من  $\alpha$  إلى  $\beta$  عند  $220\text{ }^\circ\text{C}$  و تحولات الكوارتز المتبقي من  $\alpha$  إلى  $\beta$  عند  $570\text{ }^\circ\text{C}$  أثناء التسخين و كذلك الخطوط المميزة للتحويلات العكسية أثناء التبريد.

من أجل توضيح سلوك فوسفات ثلاثي الكالسيوم في الخليط أثناء عملية التليد، أنجز تحليل حراري تفاضلي و كتلي على عينة منه. يبين الشكل 4-40 نتيجة التحليل حيث يلاحظ على مخطط التحليل الحراري التفاضلي تنافلي تحالي خطوط عند  $100$  و  $450$  و  $770\text{ }^\circ\text{C}$  و التي توافق فقدان (تناقص) في الكتلة ناتج عن تحرر الماء الإسترطابي و كلسنة هيدروكسيد الكالسيوم الموجود مع فوسفات ثلاثي الكالسيوم و تتشكل الطور  $\beta$  لفوسفات ثلاثي الكالسيوم الجاف بفقدان الماء الداخل في تركيب الفوسفات الإبتدائي.



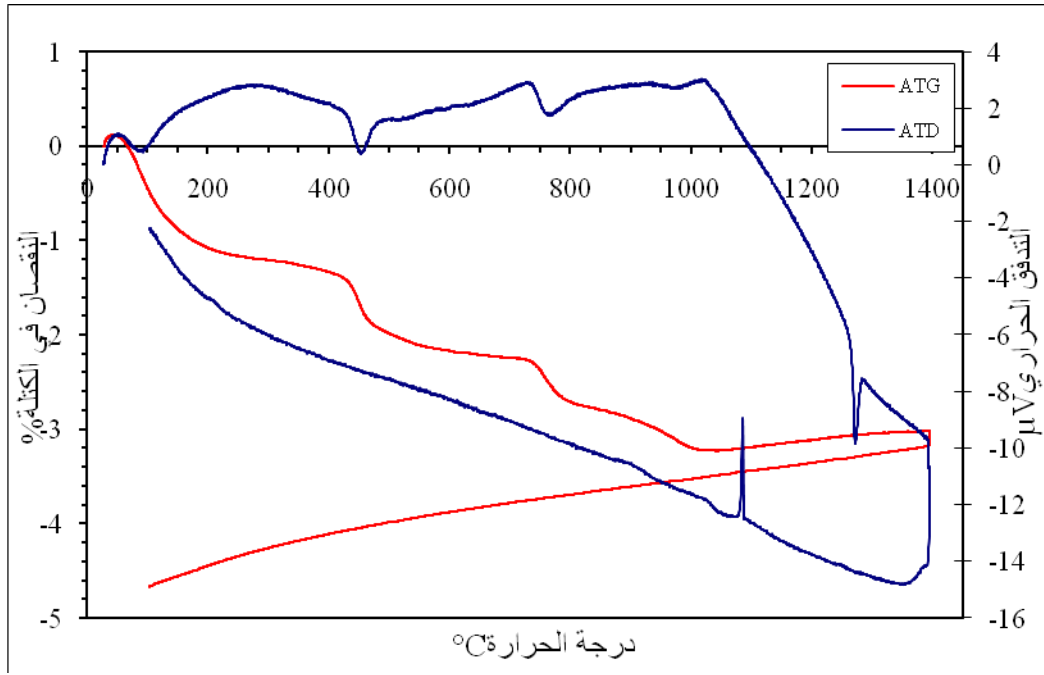
الشكل 38\_4 التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي لعينة سيليس + 10% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين



الشكل 39\_4 التحليل الحراري الكتلتي و التفاضلي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند 1400 °C لمدة ساعتين.

أما الخط الماص للحرارة عند 1250 °C أثناء التسخين و الخط الناشر للحرارة عند 1100 °C أثناء التبريد لا يرافقان فقدان في الكتلة. و يمكن ربطهما بالتحول الطوري لفوسفات ثلاثي الكالسيوم من  $\beta$  إلى  $\alpha$  أثناء التسخين و التحول العكسي أثناء التبريد. إختلاف درجتي الحرارة الموافقتين للتحويلين قد يعود إلى إختلاف الظروف المحيطة بالعينة أثناء التسخين و التبريد. كما لوحظ إختلاف في درجات حرارة التحول في عدة أعمال منها:

- عند 1285 °C تحول  $\beta$  إلى  $\alpha$  في عمل فؤاد بن عياد[44].
- عند 1150 °C تحول  $\beta$  إلى  $\alpha$  في عمل ديستانيفل و أخرين[45].
- عند درجات حرارة أكبر من 1200 °C تحول  $\beta$  إلى  $\alpha$  في عمل شميت و أخرين[46].
- عند درجات حرارة أعلى من 1300 °C تحول  $\beta$  إلى  $\alpha$  في عمل لايرول و أخرين[47].

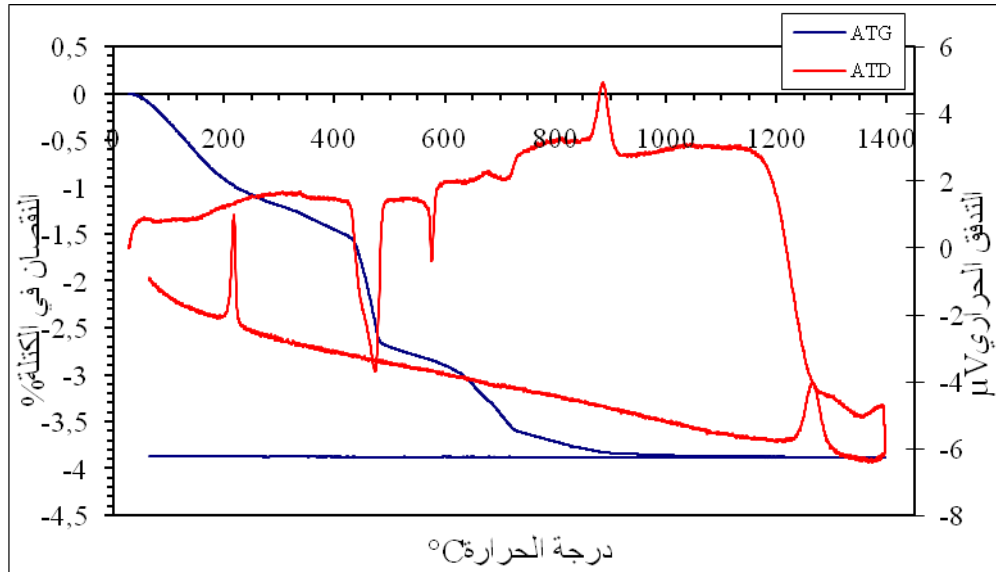


الشكل 4\_40: التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي لفوسفات ثلاثي الكالسيوم.

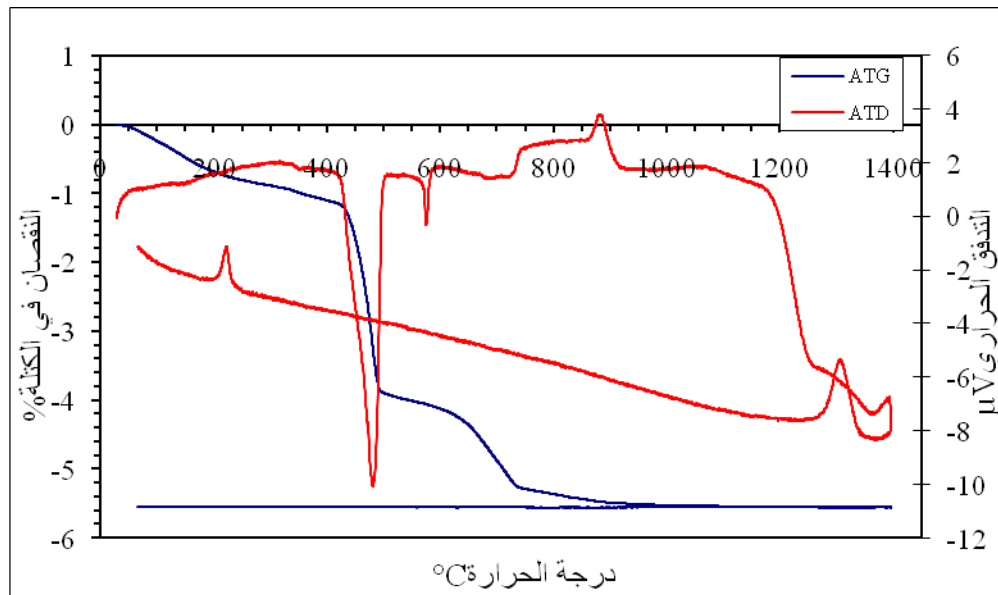
#### 2-5-4 التحليل الحراري لعينات السيلس + أكسيد الكالسيوم

أنجز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلّي على عينات مكونة من  $\text{SiO}_2+10\%\text{CaO}$  و  $\text{SiO}_2+15\%\text{CaO}$  وقد أضيف اوكسيد الكالسيوم بشكل هيدروكسيد. يمثل الشكلان 4-41 و 4-42 منحنيات التحليل الموفقة و هما متشابهان.

يلاحظ الخط الأول الماص للحرارة و الممتد بين 440 و  $470^\circ\text{C}$  و يوافق نقصان معتبر في الكتلة و الذي ينتج عن تحرر الماء من هيدروكسيد الكالسيوم (كلسنة). الخط الثاني عند  $570^\circ\text{C}$  و الماص للحرارة يدل على التحول الطوري للكوارتز  $\alpha$  إلى الكوارتز  $\beta$ . الخط الثالث الناشر للحرارة عند  $880^\circ\text{C}$  يدل على تشكل طور جديد و هو الولسطانيت. هذا الطور يظهر في مخططات إنعراج الأشعة السينية للعينات المماثلة (الشكل 4-16). كما لوحظ تشكل هذا الطور ابتداء من درجة حرارة  $850^\circ\text{C}$  في عمل ويبي زهانق و هيبي لبيو [48]. أما الخط الرابع الناشر للحرارة و الذي يظهر في مرحلة التبريد ربما يعود إلى تحول الكوارتز  $\beta$  إلى الكريستوباليت  $\beta$  أو يعود لتحول طور الولسطانيت  $\alpha$  إلى الولسطانيت  $\beta$ .



الشكل 41\_4: التحليل الحراري الكتلتي و التفاضلي لعينة سيليس + 10% اوكسيد الكالسيوم



الشكل 42\_4: التحليل الحراري الكتلتي و التفاضلي لعينة سيليس + 15% اوكسيد الكالسيوم

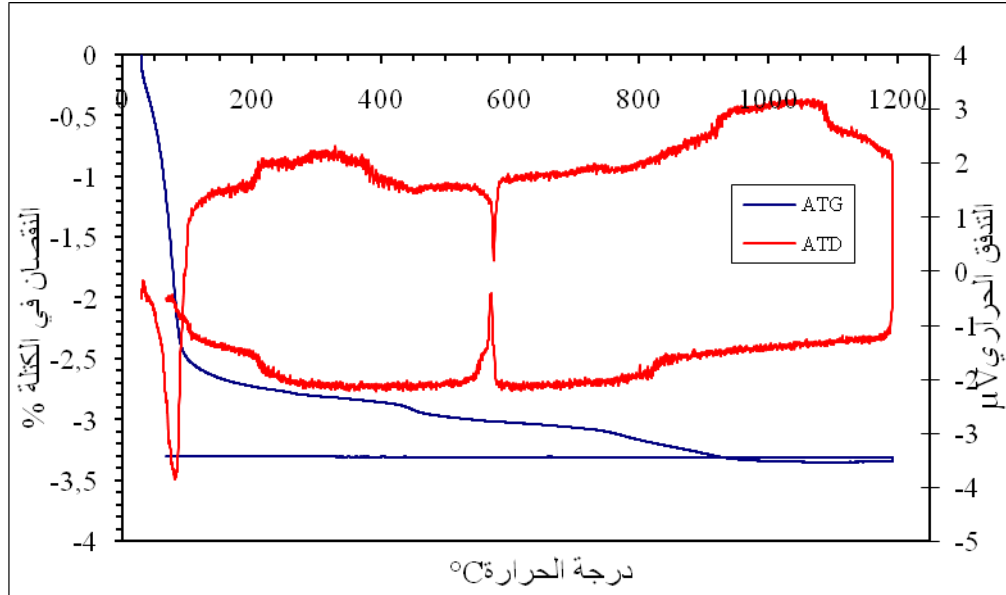
#### 3-5-4 التحليل الحراري لعينات السيليس + فوسفات ثلاثي الكالسيوم + الألومين

يبين الشكل 43-4 التحليل الحراري التفاضلي و الكتلتي لعينة تتكون من 65% من السيليس و 20% من فوسفات ثلاثي الكالسيوم و 15% من الألومين كتليا. ويظهر على هذا الشكل خط ذو شدة عالية بين 50 و 100 °C و مرفوق بنقصان معتبر في الكتلة و الذي يوافق إنتزاع الماء الإسترطابي المرتبط بالألومين.

عند  $570^{\circ}\text{C}$  يظهر خطان متعاكسان، أحدهما عند التسخين و الآخر عند التبريد وهما دليلان على التحول و التحول العكسي للكوارتز  $\alpha$  إلى الكوارتز  $\beta$ .

لم يلاحظ على منحنيات التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي أو منحنيات إنعراج الأشعة السينية للخلائط التي تحتوي على فوسفات ثلاثي الكالسيوم أي خط مميز لتفاعل مشكلا مركبا أو طوراً بلورياً يحتوي على Si و Ca و P. بينما في عمل لدينش و آخرين لوحظ تشكل مركبات مثل  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$  و  $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_7$  في نظام  $[\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{P}_2\text{O}_5]$ [49].

يمكننا أن نستنتج في حالتنا هذه أن فوسفات ثلاثي الكالسيوم لم يتفاعل مباشرة مع السيليس من أجل إعطاء طور جديد أو مركب بل يمتزج مع السيليس لتشكيل خليط (composite).



الشكل 4\_43: التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم + 15% ألومين.

#### 6-4 التمدد الحراري

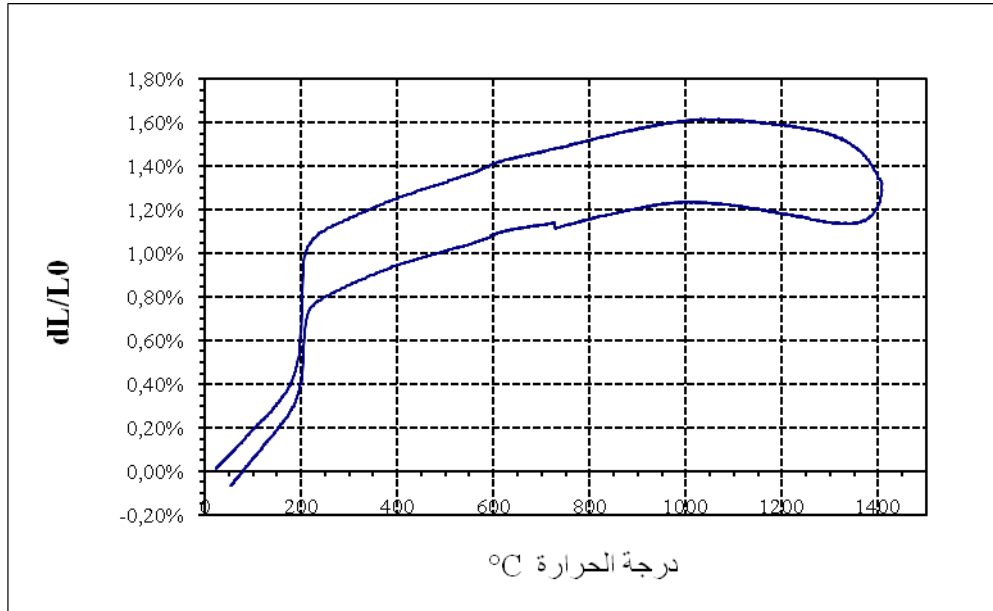
تمت دراسة هذه الخاصية على مواد ملبدة من أجل تحديد سلوكها مع تغيرات درجات الحرارة و معرفة تأثير التركيب على التمدد.

#### 1-6-4 السيليس + فوسفات ثلاثي الكالسيوم

تمثل الأشكال من 4-4 إلى 4-48 التمدد الحراري الطولي للعينات المشكلة من السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم و الملبدة عند درجات حرارة مختلفة و لمئات زمنية مختلفة.

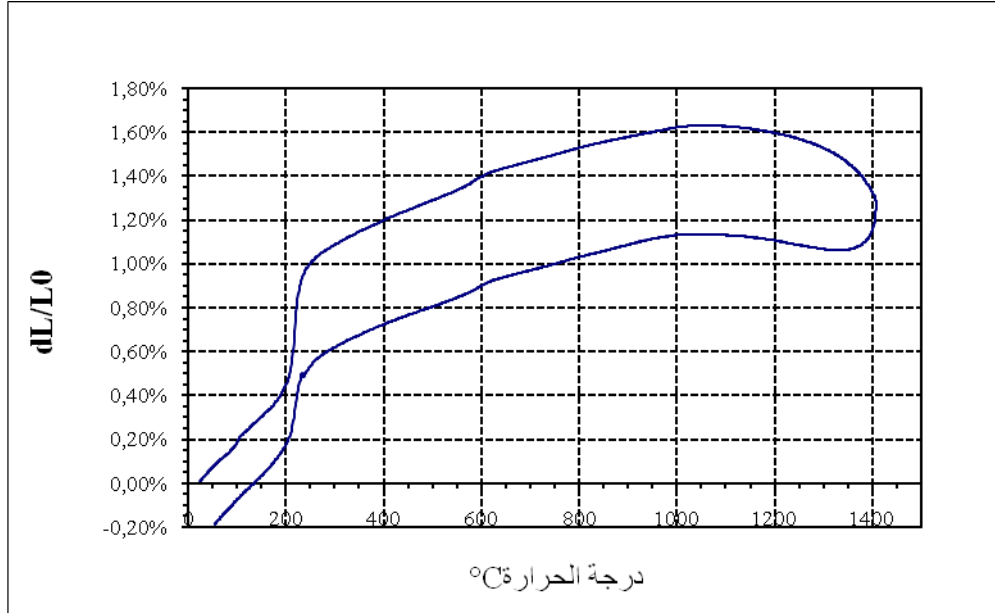
يلاحظ على هذه المنحنيات أثناء التسخين تمدد كبير و مفاجيء عند درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  أو أكثر بقليل. ينتج هذا التمدد من التحول الطوري للكريستوباليت  $\alpha$  إلى الكريستوباليت  $\beta$ . يستمر التمدد الحراري من  $200^{\circ}\text{C}$  إلى غاية  $1000^{\circ}\text{C}$  بمعدل متوسط و بشكل خطي تقريبا. ابتداء من  $1000^{\circ}\text{C}$  تعاني العينات تقلص أقل أو أكبر أهمية حسب كمية المضاف و درجة حرارة التليد و زمن الإستبقاء. هذا التغير الأخير يمكن أن يعود إلى إستمرار ظاهرة التليد أو إعادة ترتيب بنيوي للحبيبات بوجود طور زجاجي [50].

نتيجة هذا التقلص و أثناء التبريد لا ينطبق المنحني على نفسه و لكن يكون بشكل مماثل لمرحلة التسخين. و يجدر التنبيه إلى أن المسافة بين جزء المنحني الموافق لمرحلة التسخين وبين الجزء الموافق لمرحلة التبريد عند  $1200^{\circ}\text{C}$  مثلا تكون معتبرة أكثر كلما زادت درجة حرارة التليد أو نسبة المضاف.

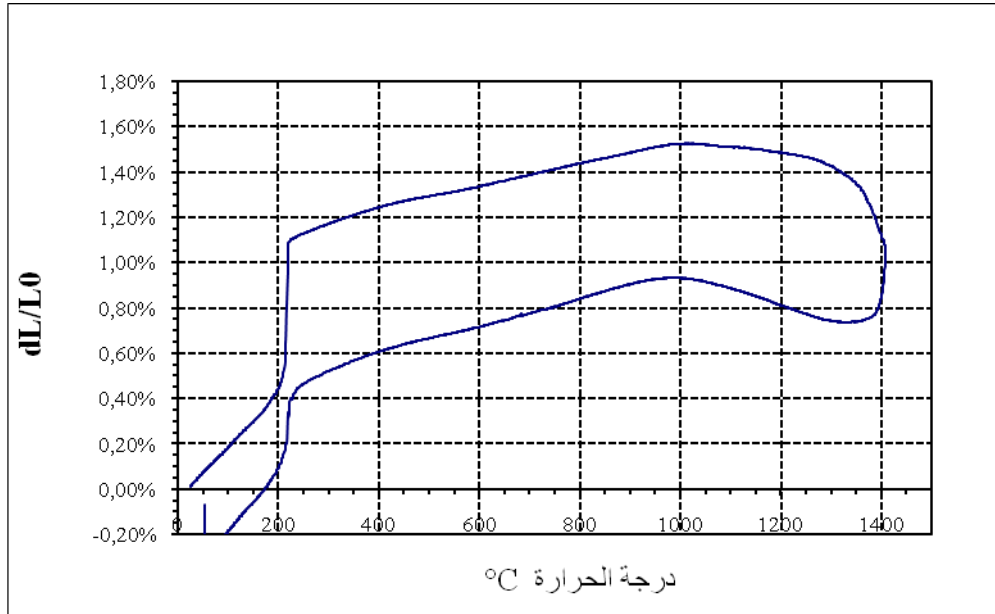


الشكل 4\_44: التمدد الطولي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند  $1400^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات.



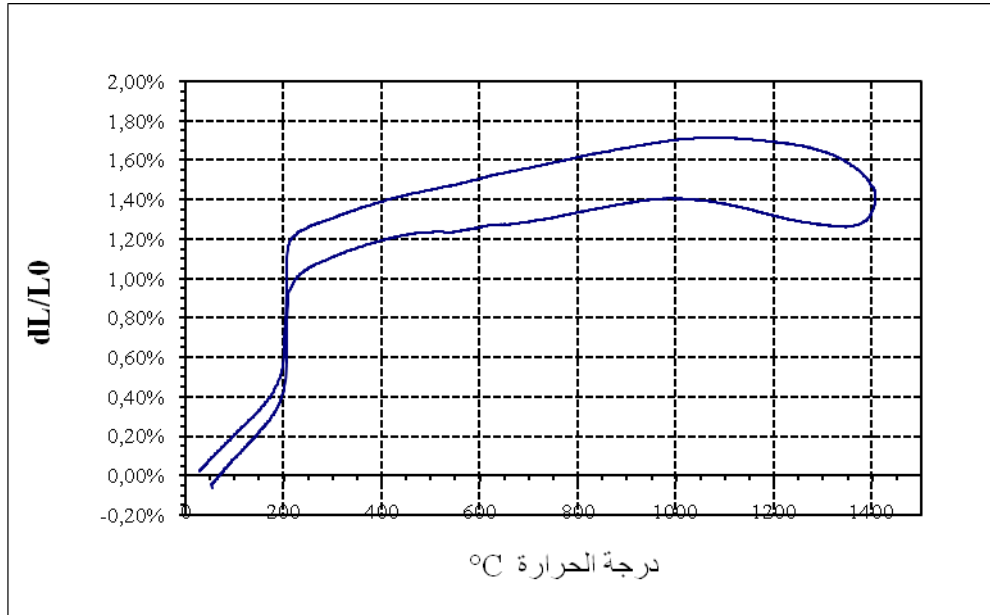


الشكل 4\_45: التمدد الطولي لعينة سيليس + 30% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند  $1400^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات.

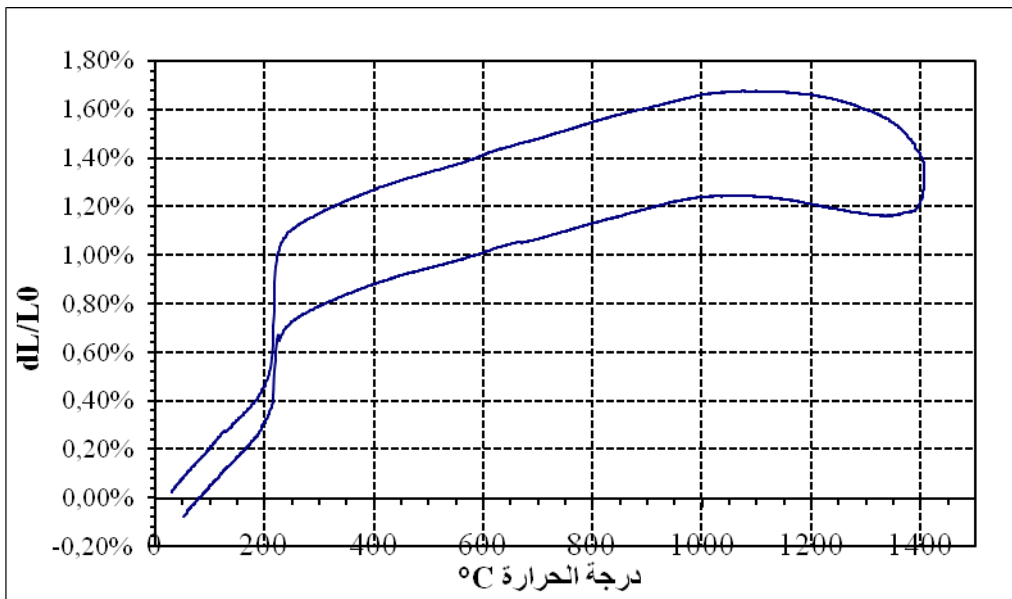


الشكل 4\_46: التمدد الطولي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات.

يظهر على الشكلين 47-4 و 48-4 أن هذه المسافة قد تناقصت مع زيادة زمن التسخين (الإستبقاء) الذي ينتج عنه تحول طوري أكثر تقدماً و إعادة ترتيب أكثر إستقراراً أو تعافي (زوال) تشققات ميكرونية داخل المادة، وقد لوحظ هذا التغير في التمدد الطولي الحراري و التوصيلية الحرارية لعينات السيليس في عمل ل:ج. ب. بالدو و آخرين[51] و فسر بما تم ذكره.



الشكل 4\_47: التمدد الطولي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند 1400 °C لمدة 12 ساعة.

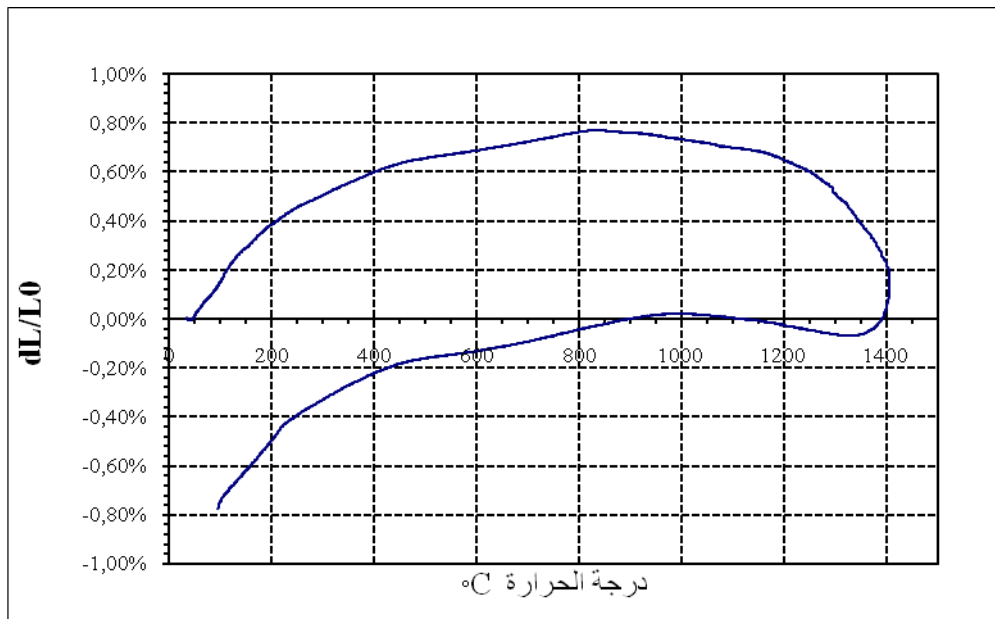


الشكل 4\_48: التمدد الطولي لعينة سيليس + 30% فوسفات ثلاثي الكالسيوم ملبدة عند 1400 °C لمدة 12 ساعة.

#### 4-6-2 السيليس + أوكسيد الكالسيوم

يبين الشكل 4-49 التمدد الحراري لعينة السيليس + 10% أوكسيد الكالسيوم ملبدة عند  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  لمدة 6 ساعات. يلاحظ على المنحني تمدد مستمر غير خطي و دون تغيرات مفاجئة كما هو في الحالات السابقة إلى غاية  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  تقريبا و بعدها يحدث تقلص مهم و دائم إلى غاية  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  بسعة مقاربة للتمدد.

يمكن إرجاع التمدد دون تغيرات مفاجئة إلى وجود التريديميت كما تبين مخططات الإنعراج (الشكل 4-16)، حيث أن طور التريديميت لا يعاني تغيرات كبيرة الحجم مع زيادة درجة الحرارة. و يعود التقلص إلى وجود طور زجاجي للولسطانيت الذي يؤدي إلى إعادة ترتيب الحبيبات عند درجات الحرارة العالية.



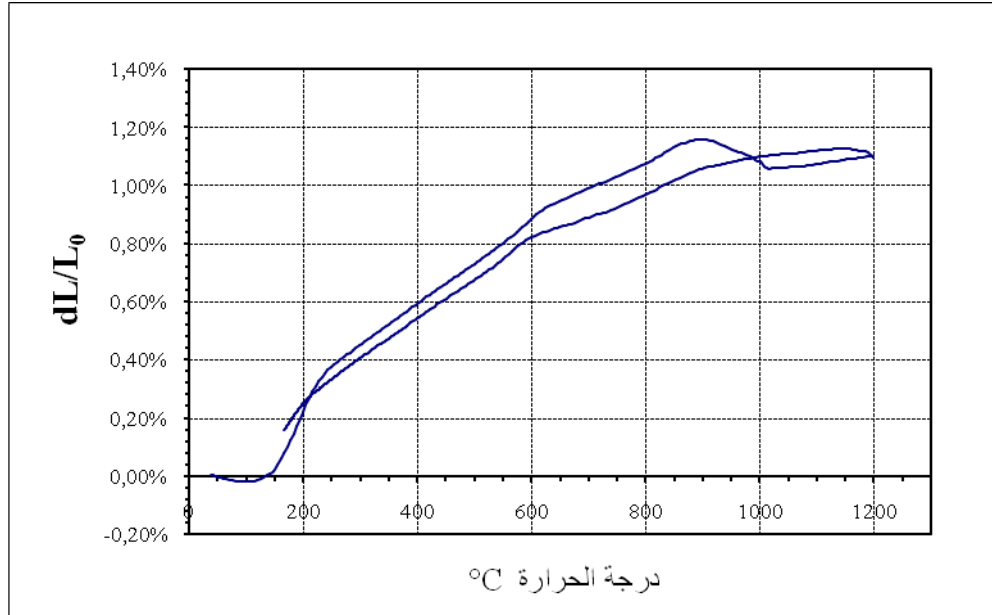
الشكل 4\_49: التمدد الطولي لعينة سيليس + 10% أوكسيد الكالسيوم ملبدة عند  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  لمدة 12 ساعة

#### 4-6-3 السيليس + فوسفات ثلاثي الكالسيوم + الألومين

إن إضافة الألومين أدت إلى تحسين عملية التليد للعينات كما تم تبيانه سابقا، و توضح الأشكال من 4-50 إلى 4-54 تأثير هذه الإضافة على التمدد الحراري.

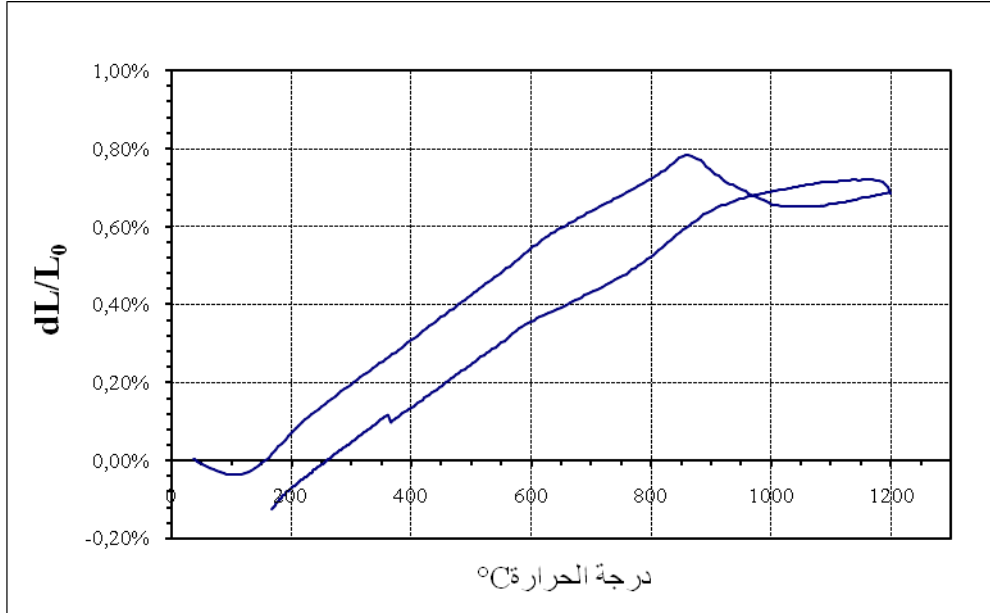
عل الشكل 4-50 نلاحظ أن المنحني يبدأ بتقلص طفيف ابتداء من  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  إلى  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . عند  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  تمدد بميل عالي إلى غاية  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  ناتج عن تحول طوري للكريستوباليت  $\alpha$  إلى  $\beta$ . ثم بعدها يستمر التمدد الحراري بوتيرة أقل من السابق و على هذا الجزء يوجد تغير مفاجئ و طفيف عند  $570\text{ }^{\circ}\text{C}$  بسبب التحول الطوري للكوارتز المتبقي من الشكل  $\alpha$  إلى الشكل  $\beta$ . بين  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  و  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  يحدث تقلص نتيجة إعادة

ترتيب الحبيبات نظرا لوجود طور زجاجي. أعلى  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  يأتي تمدد صغير و الذي يحدث ربما لتحول الكوارتز المتبقي إلى الكريستوباليت.

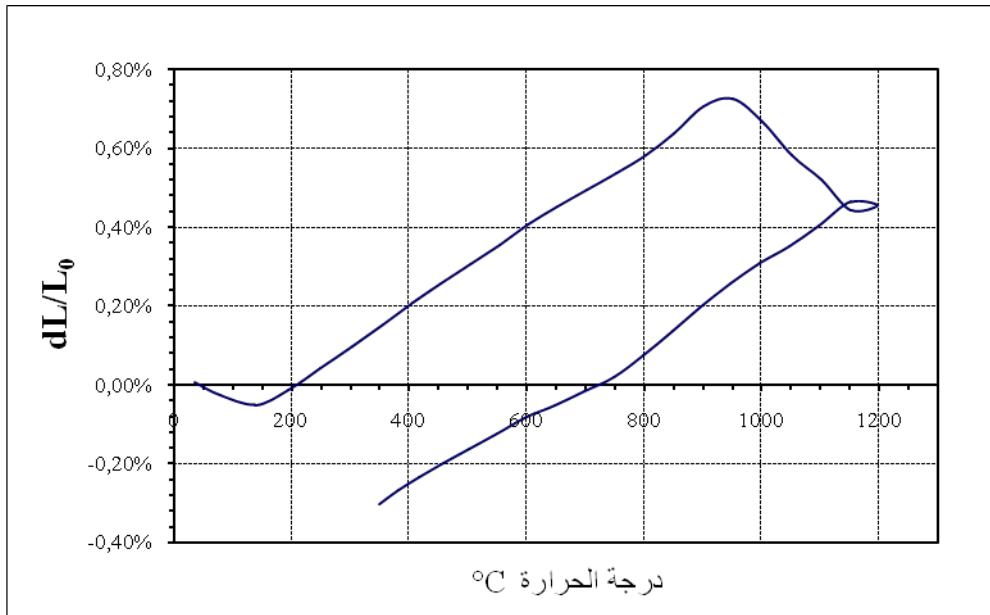


الشكل 4\_50: التمدد الطولي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم + 10% ألومين ملبدة عند  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

إن زيادة إضافة الألومين أثرت على التمدد الحراري كما بين الفرق في الشكلين 4-52 و 4-53 مقارنة مع الشكل 4-51. حيث يلاحظ زيادة في الإنكماش في المجال الحراري (50 ، 150) مع زيادة نسبة الألومين، ثم يبدأ تمدد بشكل خطي إلى غاية  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  و يصل إلى 0,8% في حالة 15% ألومين. أما في حالة 20% ألومين يستمر التمدد إلى غاية  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  و يبلغ 0,7%. بعدها يلاحظ تقلص و يكون أكبر في حالة 20% ألومين منه في حالة 15% ألومين. ويرجع هذا إلى كمية الطور الزجاجي الموجودة في الحالة 20% و التي تكون أكبر منها في الحالة 15%. كما إنه لم يلاحظ التمدد المفاجئ الناتج عن تحول الكريستوباليت  $\alpha$  إلى الشكل  $\beta$  رغم تبيان وجود طور الكريستوباليت في مخططات الإنعراج الموافقة لهذه العينات، و هذا يعني أن الكريستوباليت الناتج عن تحول الكوارتز قد إستقر في الشكل  $\beta$  عند درجات الحرارة المنخفضة. وقد بينت أعمال عديدة إمكانية إستقرار الشكل  $\beta$  لطور الكريستوباليت في درجات حرارة الغرفة منها عمل مايكل سالتزبرغ و آخرين [52].

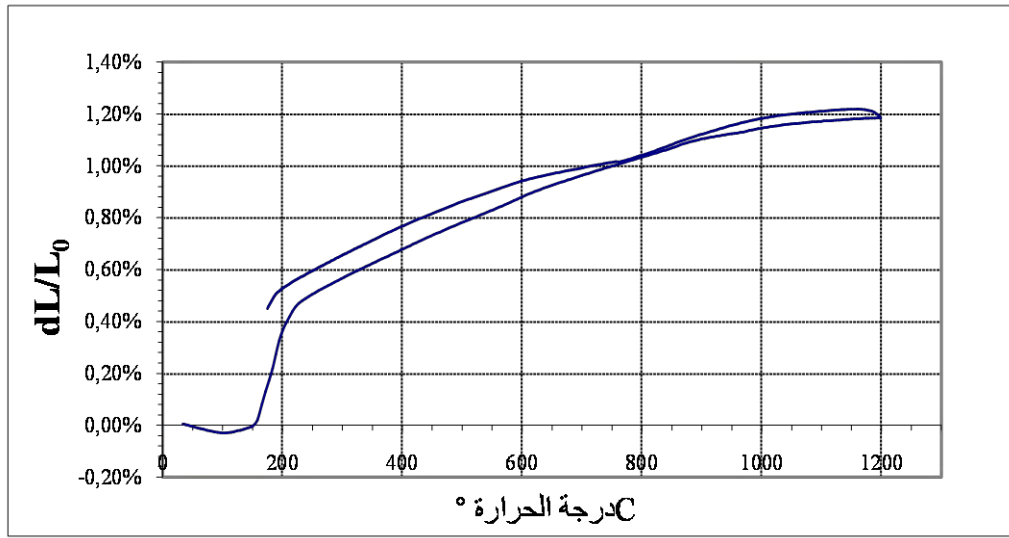


الشكل 4\_51: التمدد الطولي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم + 15% ألومين ملبدة عند 1300 °C لمدة ساعتين.



الشكل 4\_52: التمدد الطولي لعينة سيليس + 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم + 20% ألومين ملبدة عند 1300 °C لمدة ساعتين.

من أجل التقليل من كمية الطور الزجاجي دون التأثير سلبا على حالة التلييد (التكثيف)، أخذنا التركيبة الكتلية 80% سيليس و 10% فوسفات ثلاثي الكالسيوم و 10% ألومين. يمثل الشكل 4-53 التمدد الحراري لعينة منها ملبدة عند  $1450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين. نميز على المنحني تقلص طفيف ما بين  $50^{\circ}\text{C}$  و  $100^{\circ}\text{C}$  ثم تمدد بسرعة كبيرة ما بين  $150^{\circ}\text{C}$  و  $220^{\circ}\text{C}$  ناتج عن التحول للكريستوباليت  $\alpha$  إلى  $\beta$  و بعدها تمدد خطي بوتيرة أقل إلى غاية  $1200^{\circ}\text{C}$  تقريبا. عند هذه الدرجة يلاحظ تقلص صغير و الذي يكون ناتج عن إعادة ترتيب الحبيبات و قد ظهر في العينات السابقة عند  $850^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$ .



الشكل 4\_53: التمدد الطولي لعينة سيليس + 10% فوسفات ثلاثي الكالسيوم + 10% ألومين ملبدة عند  $1450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

## 7-4 مناقشة

### 1-7-4 الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات

إن فوسفات ثلاثي الكالسيوم يساعد على تماسك دون الحصول على تلييد جيد (تكثيف). ولهذا توجد نسبة فراغات مهمة و حتى مع إضافة 30% من فوسفات ثلاثي الكالسيوم لم يلاحظ تناقص معتبر لنسبة الفراغات. في حين إضافة 15% من أكسيد الكالسيوم أدت إلى إنخفاض كبير في نسبة الفراغات بسبب تشكل طور زجاجي. يؤكد هذه النتائج أنه في مخطط توازن الأطوار  $\text{SiO}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  يكون خط التصلب عند  $1555^\circ\text{C}$  (الخط اليوتكتيكي) بينما في مخطط توازن الأطوار  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  يوجد خط التصلب عند  $1436^\circ\text{C}$  (الخط اليوتكتيكي) من أجل التراكيز المنخفضة لأكسيد الكالسيوم. أي أن إمكانية تشكل الطور الزجاجي في عينات السيليس + أكسيد الكالسيوم أسهل منها في حالة عينات السيليس + فوسفات الكالسيوم.

إن إضافة الألومين تحسن التلييد لكن ينقص من الخاصية الحرارية للمادة لأنه يلعب دور مذوب (ملين fondant) و يعطي مركبات مع السيليس و أكسيد الكالسيوم قابلة للانصهار عند درجات حرارة متوسطة أو منخفضة و عليه يستحسن أن يضاف الألومين بكميات ضعيفة [53].

### 2-7-4 التحولات الطورية

إن إضافة فوسفات ثلاثي الكالسيوم يلعب دورا فعالا في التحولات الطورية للكوارتز إلى الكريستوباليت فقط و هذا ما يؤكد مخطط توازن الأطوار ولكن هذا التحول بطيء مقارنة مع التحولات التي تتم بإضافة أكاسيد مثل أكسيد الكالسيوم و أكسيد الصوديوم. وقد لوحظ تأثير الفوسفات على التحول الطوري في مركبات أخرى كما ذكر في عمل لسان مبي و اخرين [54].

تتناقص شدة خطوط إنعراج الطور  $\beta$  لفوسفات ثلاثي الكالسيوم (وايت لوكايت) مع زيادة درجة حرارة التلييد (الشكلان 4-13، 4-15) إلى حد لا يمكن إستكشافها إلا إذا كانت إضافة معتبرة من فوسفات ثلاثي الكالسيوم. هذا يجعلنا أن نعتقد أن جزء من فوسفات ثلاثي الكالسيوم يتفكك أو يمتزج مع السيليس ليشكلان طور زجاجي.

و على العكس إضافة أكسيد الكالسيوم يسهل أكثر التحولات الطورية و يسرعها. يتم التحول الطوري إتلاقا من الكوارتز إلى الكريستوباليت ثم إلى التريديميت الطور النهائي. كما يبينه مخطط إتزان الأطوار و الشكلان 4-14، 4-16.

كما أن إضافة الألومين حسنت عملية التلييد و اثرت كذلك على التحولات الطورية بتشكيل أطوار جديدة مثل الأنورتيت و فوسفات الألمنيوم و الكالسيوم، و تسريع تشكل الكريستوباليت و إستقراره في الشكل  $\beta$  (حالة 15% و 20% ألومين). يمكن أن يستقر الشكل  $\beta$  للكريستوباليت في درجات حرارة الغرفة بتغيير التركيبة الكيميائية أو فرض إجهادات ميكانيكية في العينة كما جاء في عدة أعمال، وفسر ذلك بإحلال أيونات الشوائب ..  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  في شبكة السيليس البلورية [55-57].

بتخفيض نسبة الألومين يمكن رفع درجة حرارة التلييد و تسريع أكثر التحول الطوري للكوارتز إلى الكريستوباليت و لكن هذا الطور الأخير لا يكون مستقرا بالشكل  $\beta$  في درجات حرارة الغرفة.

#### 4-7-3 البنية المجهرية

يظهر على البنية المجهرية للعينات المكونة من السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم نسبة فراغات مفتوحة كبيرة. تتميز الفراغات بأحجام عشوائية و يتزايد الحجم بارتفاع درجة حرارة التلييد. (مقارنة الشكلين 4-20 و 4-21). كما يكبر حجم الحبيبات. هذا ما يجعلنا أن نتوقع أن التلييد يستمر بالطريقة الصلبة عند درجات الحرارة العالية، مع هذا يوجد تفاعل بين السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم (ذوبان) حيث تظهر في البنية المجهرية مناطق تحتوي على العناصر  $Si, P, Ca, O$  و هي عبارة عن طور زجاجي بين حبيبات السيليس و حبيبات فوسفات ثلاثي الكالسيوم. هذه الحبيبات لها أشكال مستديرة. إن نسبة الفراغات المعتبرة تكسب الخزفيات المحضرة إمكانية إستعمالها كمرشحات أو حوامل للمرشحات لتصفية المياه خاصة من المعادن الثقيلة [58].

في العينات المكونة من السيليس و أكسيد الكالسيوم؛ تبين البنية المجهرية أن أكسيد الكالسيوم يتفاعل مع السيليس و يعطي الولسطانيت و هذا الطور يلعب دورا ملحما بين حبيبات السيليس المتبقية. شكل هذه الحبيبات عشوائي ذات أحرف و مذبذبة مختلفة تماما عما هي عليه في العينات المكونة من السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم.

تؤثر إضافة الألومين للسيليس مع فوسفات ثلاثي الكالسيوم على البنية المجهرية بتشكيل طوري الأنورتيت و فوسفات الألمنيوم و الكالسيوم. هذان المركبان يذوبان عند درجات الحرارة العالية و يعطيان طور زجاجي يحتوي حبيبات السيليس المتبقية.

#### 4-7-4 التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي

أكدت الدراسة بواسطة التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي للعينات المشكلة من السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم التحول الطوي للكوارتز إلى الكريستوباليت. يكون هذا التحول بطيئا مقارنة مع التحول الذي



يحدث في العينات المشكلة من السيليس و أكسيد الكالسيوم (الخط المميز للكريستوباليت عند  $220^{\circ}\text{C}$  في الشكلين 35-4 و 39-4). كما بينت الدراسة تشكل الطور وايت لوكايت  $\beta$  بظهور الخط عند  $780^{\circ}\text{C}$  على المخطط ATD.

في حالة العينات التي تحتوي على السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم و الألومين لم يظهر خطوط مميزة لتشكل الأنورتيت أو فوسفات الألمنيوم والكالسيوم. كما لم تظهر خطوط تبين حصول تفاعل بين فوسفات ثلاثي الكالسيوم وبين السيليس.

#### 4-7-5 التمدد الحراري

تخضع العينات المشكلة من السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم و الملبدة أثناء التسخين لتمدد مفاجئ بسعة مقدارها 0.6% عند درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  أو أكثر بقليل. هذا التمدد المفاجئ ناشئ عن التحول الطوري للكريستوباليت  $\alpha$  إلى الكريستوباليت  $\beta$ . أما بين 200 و  $1000^{\circ}\text{C}$  تخضع هذه العينات لتمدد مستمر بمقدار 0.6%. وفي المجمل لا يتعدى التمدد الكلي 1.6% أثناء التسخين من درجة حرارة الغرفة إلى  $1200^{\circ}\text{C}$ . يوافق هذا التمدد معايير التمدد الحراري للبنات السيليس الصناعية [59]. عند درجة حرارة أكبر من  $1200^{\circ}\text{C}$  يحدث تقلص و الذي ينتج عن إعادة ترتيب الحبيبات بذوبان الطور الزجاجي الرابط بينها أو تستمر عملية التليد أي تتفاعل الحبيبات فيما بينها لتكون أكثر تماسكا.

أما في العينات التي تحتوي على أكسيد الكالسيوم، يحدث تمدد بشكل مستمر و غير منتظم عند التسخين، و يبدأ التقلص عند درجات حرارة أخفض مما سبق (عند حدود  $800^{\circ}\text{C}$ )، وسعة التقلص أكبر. يمكن أن نرجع هذا التقلص المعتبر إلى أن كمية الطور الزجاجي الموجودة في هذه العينات تكون أكبر مما هو عليه في العينات التي تحتوي فوسفات ثلاثي الكالسيوم.

فيما يخص العينات التي تتكون من السيليس و فوسفات ثلاثي الكالسيوم و الألومين فنميز حالتين:

الحالة الأولى حيث تكون نسبة الألومين 15% و 20% يحدث التمدد بشكل خطي و يبلغ 0.8% عند  $900^{\circ}\text{C}$  في الشكل  $\beta$ .

الحالة الثانية حيث تكون نسبة الألومين 10% نلاحظ أن التمدد المفاجئ الناتج عن تحول الكريستوباليت له سعة 0,4% تقريبا و يبدأ عند درجة حرارة أقل من  $200^{\circ}\text{C}$  مبكرا عما يحدث في العينات التي تحتوي فوسفات ثلاثي الكالسيوم (الأشكال 44-4 و 48-4) و كما هو مذكور في الدراسة التوثيقية [5]، و بعدها يستمر التمدد و يتزايد ب 0.8% ما بين 200 و  $1200^{\circ}\text{C}$  و تبلغ السعة الإجمالية للتمدد 1.20% ما بين درجة حرارة الغرفة و  $1200^{\circ}\text{C}$ .

عند إجراء مقارنة بين العينات التي تشمل السيليس + 10% أو 20% فوسفات ثلاثي الكالسيوم وبين العينات التي تتكون من السيليس + 10% فوسفات ثلاثي الكالسيوم + 10% ألومين نستخلص أن الألومين أعطى تكثيف جيد (تحسين التلييد) مما يؤدي إلى تحسين الخواص الميكانيكية كما حسن من خاصية التمدد الحراري.

#### 8-4 تطبيق على خامات السيليس و فوسفات الكالسيوم

تكملة لموضوع البحث أجريت عملية تلييد على مواد من خامات السيليس و فوسفات الكالسيوم و دراسة بعض الخواص.

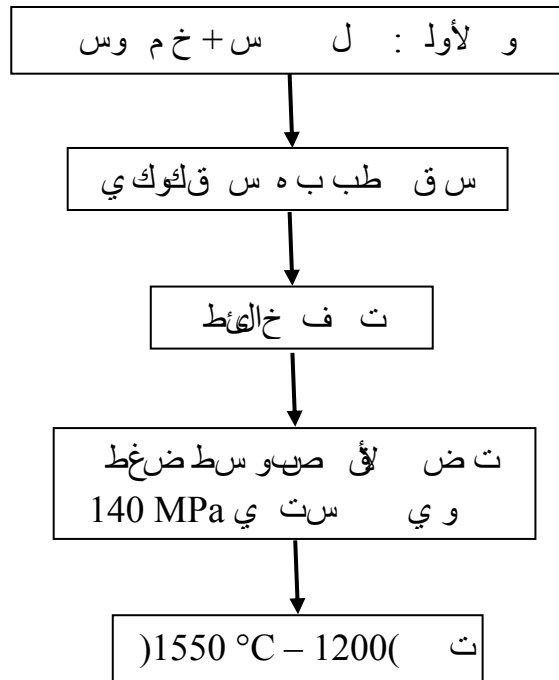
#### 1-8-4 المواد المستعملة

اختيرت الخامات التالية: رمل من منطقة واد سوف غني بالسيليس و خام فوسفات الكالسيوم من منطقة جبل العنق بئر العاتر وبيين الجدول 1-4 التركيب الكيميائي للخامين.

التركيب	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
رمل السيليس	91.24	1.74	2.74	3.15	0.26	0.09	0.63	0
خام الفوسفات	7.27	1.13	0.31	48.04	0.23	1.05	0.78	40.85

تم تحضير ثلاث سلاسل من العينات حسب تزايد نسبة خام الفوسفات 10% و 20% و 30% و تشكل أقراص ذات نصف قطر 13 mm و سمك بين 5 و 6 mm ثم تلبد عند درجات حرارة مختلفة محصورة بين 1200 و 1500 °C خلال زمن إستبقاء ساعتين و أربع ساعات.

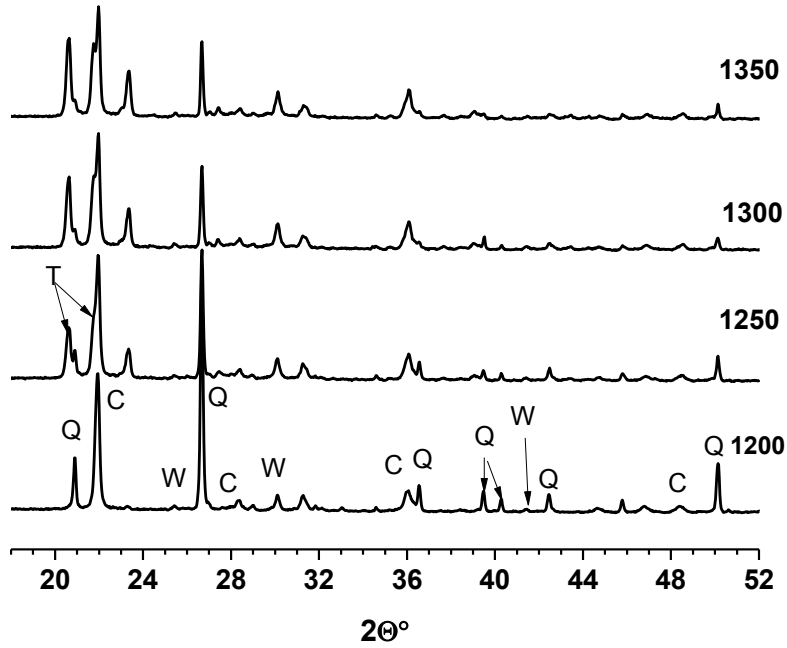
يبين الشكل 4-54 المراحل الرئيسية لتحضير العينات.



#### 4-8-2 النتائج:

#### - التحولات الطورية

يوضح الشكل 4-55 تطور التحولات الطورية في العينات التي تحتوي على 10% من خام الفوسفات بدلالة تغير درجة حرارة التلييد. وعليه يلاحظ أولاً تحول طور الكوارتز إلى طور الكريستوباليت عند  $1200^{\circ}\text{C}$  وتشكل طور الولاسطانيت. وبدءاً من  $1250^{\circ}\text{C}$  يظهر طور التريديميت و على الأرجح ناتج عن تحول طور الكريستوباليت. كما أن نسبة التحول تتزايد مع إرتفاع درجة حرارة التلييد و تستكمل عملية التحول الأخيرة مع زيادة زمن الإستبقاء عند درجة حرارة تلييد معينة. و هذه الملاحظات توافق أدبيات الموضوع (الدراسة التوثيقية). و بالفعل إن إستخدام المواد الخام قد يؤدي إلى نمو التريديميت كطور رئيسي في العينة و تكون هذه العملية من الطرائق المهمة المتبعة في تصنيع لبنات السيليس الحرارية [50].

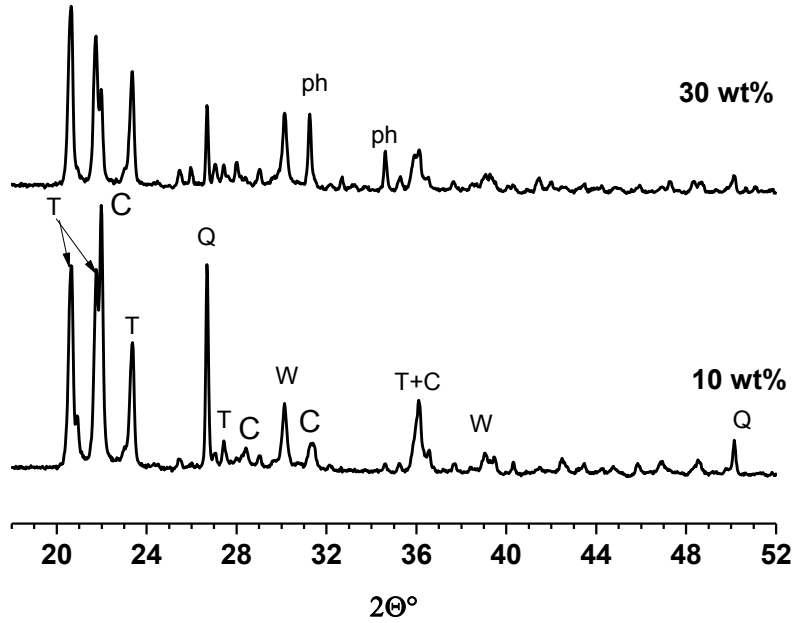


الشكل 4-55 مخطط حيود الأشعة السينية لعينة رمل + 10% خام الفوسفات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين حيث Q: كوارتز، C: كريستوباليت، T: تريديميت، W: ولاسطانيت

يعرض في الشكل 4-56 تأثير خام الفوسفات على التحولات الطورية في العينات الملبدة عند  $1300^{\circ}\text{C}$  لمدة 4 ساعات. يلاحظ أن التحول أكثر أهمية في حالة 30% وزناً حيث يظهر التريديميت بكمية أكبر. كما

أنه يتكون طور جديد  $Ca(Fe)(Al)PO_4$  من تفاعل فوسفات ثلاثي الكالسيوم مع الأكاسيد المعدنية الموجودة في الخامات حيث يكون قابل للكشف في حالة 30% نتيجة إرتفاع كمية فوسفات ثلاثي الكالسيوم.

بينت الأعمال السابقة أن إستعمال فوسفات ثلاثي الكالسيوم النقي مع الكوارتز يؤدي إلى تحول الكوارتز إلى طور الكريستوباليت فقط دون ظهور التريديميت تسمح هذه الملاحظة بإعتقاد أن فوسفات ثلاثي الكالسيوم يلعب دورا في التحول إلى الكريستوباليت أما التحول إلى التريديميت ينتج عن تأثير الشوائب الموجودة في الخامات.

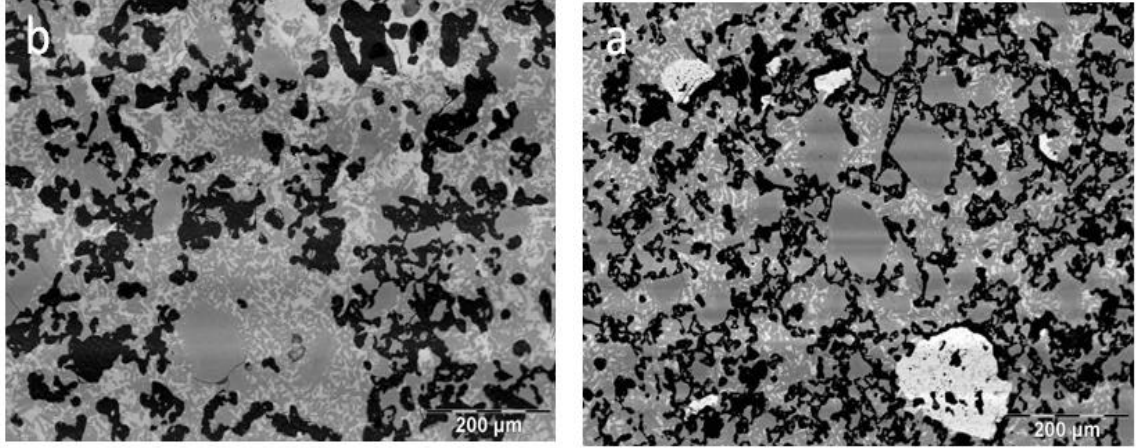


الشكل 4-56: مخطط حيود الأشعة السينية لعينات رمل + خام الفوسفات ملبدة عند  $1300^\circ C$  لمدة 4

ساعات حيث Q: كوارتز، C: كريستوباليت، T: تريديميت، W: ولاسطانيت، ph: فوسفات معدني

#### - البنية المجهرية

يوضح الشكل 4-57 لمحة عن البنية المجهرية للعينات التي تحتوي على 10% و 30% من خام الفوسفات ملبدة عند  $1300^\circ C$  لمدة 4 ساعات. تبين الصورة بشكل جيد توزيع الفراغات و أحجامها في المادة. هذه الفراغات مفتوحة متواصلة مع بعضها و منتشرة في العينات الملبدة. و يبين الفحص المدقق للبنية المجهرية في الشكل السابق وجود ثلاثة أطوار متميزة أو حبيبات: حبيبات بيضاء و حبيبات رمادية صغيرة و حبيبات رمادية.



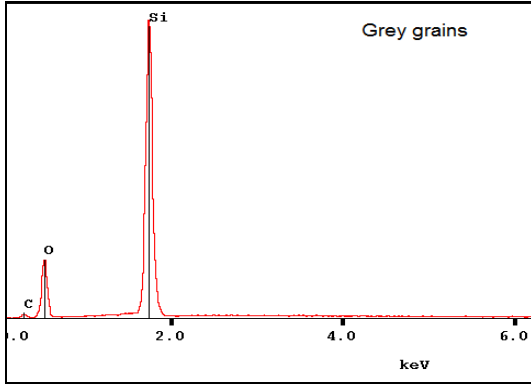
الشكل 4-57 البنية المجهرية لعينات رمل + خام الفوسفات ملبدة  $1300^{\circ}\text{C}$  لمدة 4 ساعات (a): 10% ، (b): 30% .

بإجراء تحليل كيميائي EDAX تشتت الطاقة بأشعة X لهذه الحبيبات و المبين في الشكل 4-58 يوضح:

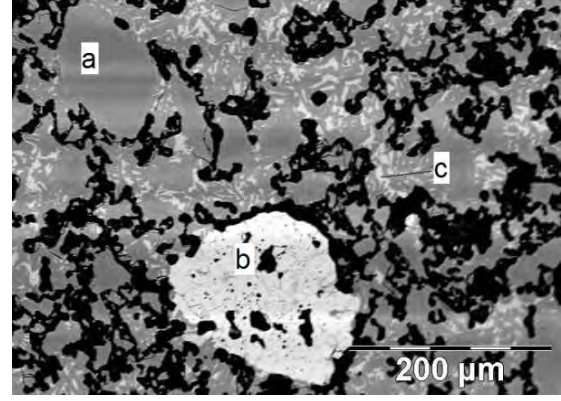
الحبيبات الرمادية تحتوي على عناصر Si و O و هذه توافق طور الكوارتز أو الكريستوباليت أو التريديميت الشكل (4-58\_ب).

الحبيبات البيضاء تحتوي على عناصر Ca و P و O و كمية صغيرة من Mg و هذه توافق فوسفات ثلاثي الكالسيوم (الشكل 4-58\_د).

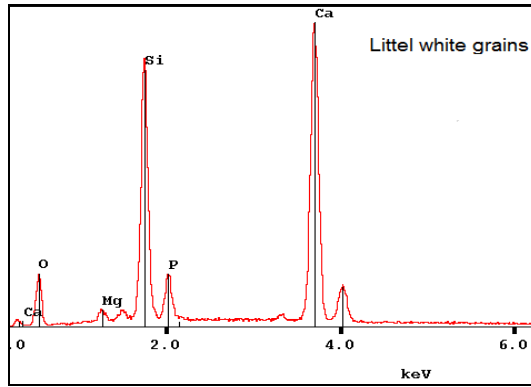
الحبيبات البيضاء الصغيرة المنتشرة على الحبيبات الرمادية تحتوي على Si و Ca و O و كمية صغيرة من P و بناء على هذا يمكن أن نفترض أنه يوجد تفكك لجزء من فوسفات ثلاثي الكالسيوم إلى CaO و  $\text{P}_2\text{O}_5$  و بالنتيجة CaO يتفاعل مع  $\text{SiO}_2$  لتشكيل الولسطانيت و يتطاير  $\text{P}_2\text{O}_5$ . يفسر هذا التوقع تناقص شدة الخط المميز للفوسفور في الشكل 4-58\_ج . بارتفاع درجة حرارة التليد تستمر هذه الظاهرة حيث أن العينات الملبدة عند  $1500^{\circ}\text{C}$  لمدة 4 ساعات لا تحتوي حبيبات فوسفات ثلاثي الكالسيوم و تكون مشكلة من نوعين من الحبيبات، الأولى تحتوي على Si و O و التي تمثل طور الكريستوباليت أو التريديميت، و الثانية تحتوي على Ca و O و Si و قليلا من P و التي توافق الولسطانيت و مركب من الفوسفات (الشكل 4-56).



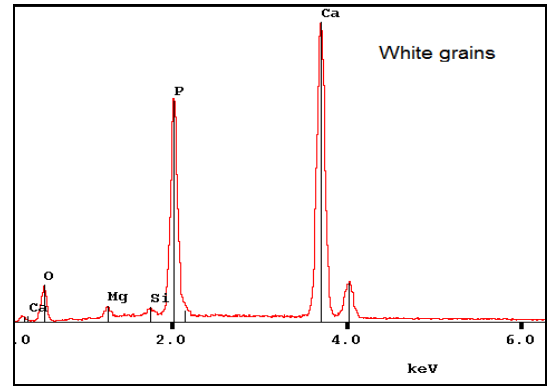
(ب)



(أ)



(د)



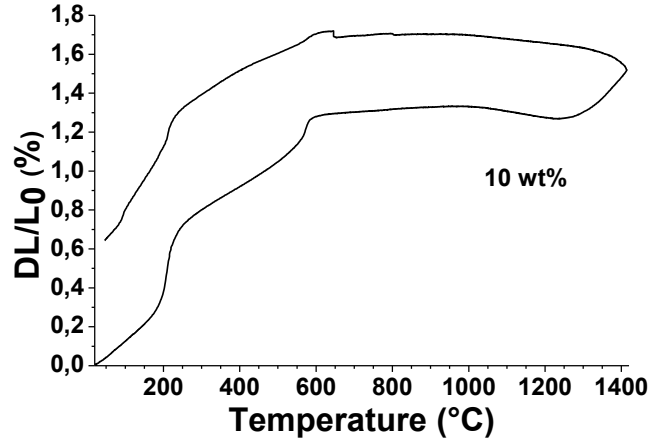
(ج)

الشكل 4-58: مخطط التحليل الكيميائي الموضعي لمختلف الأطوار الملحوظة في الشكل 4-54 (a) لعينة رمل + 10% خام الفوسفات، (أ): خليط ملبد عند  $1300^{\circ}\text{C}$  لمدة 4 ساعات، (ب): حبيبات رمادية a، (ج): حبيبات بيضاء b، (د): حبيبات بيضاء صغيرة c.

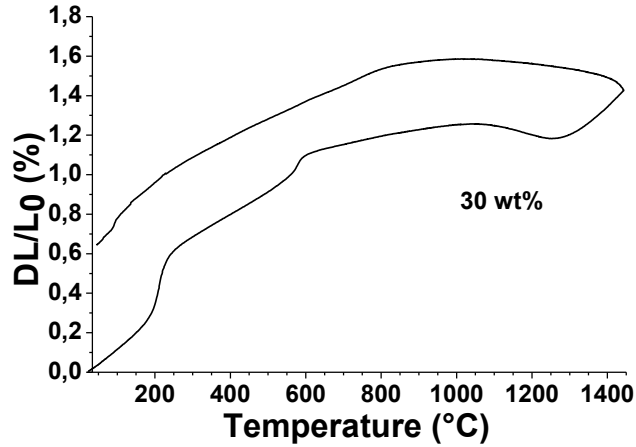
### - التمدد الحراري

يمثل الشكل 4-59 منحنى التمدد الحراري لعينات ملبدة عند  $1200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين. يلاحظ على هذا المنحنى تمدد معتبر و مفاجئ عند  $220^{\circ}\text{C}$  ناتج عن تحول كريستوباليت  $\alpha$  إلى كريستوباليت  $\beta$ ، و تمدد ضعيف مفاجئ عند  $567^{\circ}\text{C}$  و ينتج عن تحول الكوارتز  $\alpha$  المتبقي إلى الكوارتز  $\beta$ . فيما بعد يستمر التحول الطوري لبقايا الكوارتز إلى الكريستوباليت أو التريديميت بين  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  و هو ما يفسر التمدد بوتيرة أكبر في هذا المجال. أثناء التبريد يتضح أن الإنكماش (التمدد) ضعيف في المجال المحصور بين 600 و  $1400^{\circ}\text{C}$  في حالة العينات 10% وزنا من خام الفوسفات، و في حالة 30%

وزنا يكون التحول الطوري تاما و لا يوجد تحول عكوس من الشكل  $\beta$  إلى الشكل  $\alpha$  و الإنكماش ضعيف جدا في المجال [800 – 1400 °C].



(أ)



(ب)

الشكل 4-59: التمدد الحراري لعينات رمل + خام الفوسفات ملبدة عند 1200 °C لمدة ساعتين، (أ): 10%، (ب): 30% وزنا.

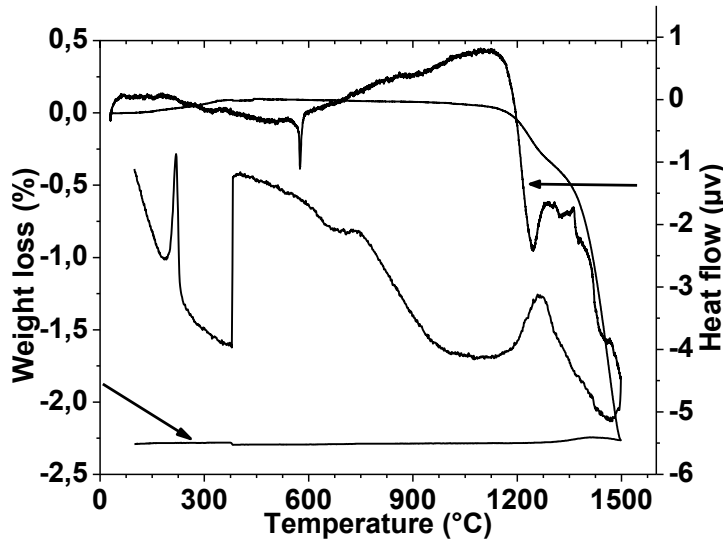
#### -التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي

يوضح الشكل 4-60 كل من التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلي لعينة مكونة من الرمل و 30% وزنا من خام الفوسفات. لا يلاحظ نقصان في الكتلة إلى غاية 1200 °C و بعدها يبدأ النقصان بكمية صغيرة ثم يستمر بوتيرة سريعة بين 1200 و 1400 °C. هذا النقصان الكبير يمكن إرجاعه



إلى تفكك نسبة من الفوسفات و تطاير  $P_2O_5$  . هذا الإستنتاج يؤكد التحليل الكيميائي بأشعة X (EDX) المبين في الشكل 4-58. بالإضافة هذا النقصان يفسر الزيادة في نسبة لافراغات في العينات الملبدة عند درجات حرارة أعلى من  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  . ملاحظات مشابهة لما سبق ذكرت في عمل ريفنت و آخرين[41].

أما منحنى التحليل الحراري التفاضلي فيظهر خط حاد ماص للحرارة عند  $570\text{ }^\circ\text{C}$  أثناء التسخين، يعزى إلى التحول  $\alpha - \beta$  للكوارتز. و خط آخر عند  $220\text{ }^\circ\text{C}$  أثناء التبريد يعود إلى التحول  $\alpha - \beta$  للكريستوباليت. يوجد خطان عند  $1240\text{ }^\circ\text{C}$  و  $1260\text{ }^\circ\text{C}$ ، الأول ماص للحرارة و الثاني ناشر للحرارة بالترتيب. ينسب الخطان إلى تحول فوسفات ثلاثي الكالسيوم من الطور  $\beta$  إلى  $\alpha$  في مرحلة التسخين و من الطور  $\alpha$  إلى  $\beta$  في مرحلة التبريد.

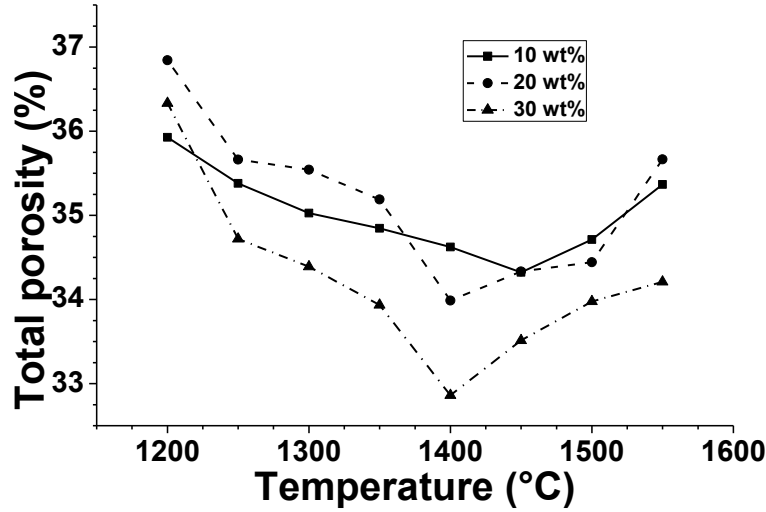


الشكل 4-60: التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي لعينة تحتوي 30% من خام الفوسفات.

#### - نسبة الفراغات

يبين الشكل 4\_61 تغير نسبة الفراغات بدلالة درجة حرارة التليد. في الحالات الثلاث 10 و 20 و 30% تتناقص نسبة الفراغات بشكل طفيف في المجال بين  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  و  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ، و بعدها تتزايد بشكل طفيف كذلك إلى غاية  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ . على سبيل المثال تنحصر نسبة الفراغات بين 37 و 33% في الحالات الثلاث. هذا النقصان مرتبط بشكل مباشر بعملية التليد، في حين الزيادة في نسبة الفراغات يمكن إيعازها إلى تفكك الفوسفات و تبخر خامس أكسيد الفسفور. فضلا على ذلك تم الحصول على نسبة فراغات مماثلة في عمل لـ سان و آخرين [60] بإستعمال الكوارتز و الزيبوليت للحصول على مرشحات تحتوي على نسبة

فراغات تقدر 38% بإتباع طريقة تحضير و تلييد مباشر للعينات عند درجة حرارة 1200 °C لمدة 7 ساعات.



الشكل 4-61: تغير نسبة الفراغات بدلالة درجات حرارة التلييد لعينات رمل + خام الفوسفات ملبدة لمدة ساعتين.

إن محاولة تطبيق البحث على مواد أولية خام بعد التعامل مع مواد أولية مخبرية أمر مهم جدا و هذا لغرض الإنتقال العملي من البحث إلى التطبيق وهذه العملية أعطت نتائج مقارنة لنتائج البحث الأولي.

يمكن أن نستنتج من نتائج حيود الأشعة السينية أن إضافة خام الفوسفات يلعب دورا مهما كمعدن حيث يعزز التحول الطوري و إستقراره كما يساعد على تماسك الحبيبات و يسمح بتحقيق تلييدا مقبولا للعينات ذات نسبة فراغات معتبرة. و إستنادا إلى التحليل الكيميائي بالأشعة السينية (EDX) يمكن القول بأنه يوجد تفاعل محدود بين خام الفوسفات و السيليس لتكوين مركب يحتوي على العناصر الكيميائية Si, Ca, P, O.

كما أن الشوائب خاصة الأكاسيد المعدنية الموجودة في الرمل أو خام الفوسفات تؤدي إلى تشكل طور التريديميت الأكثر أهمية في لبنات السيليس الحرارية لثبات سلوكه في درجات الحرارة العالية و كذلك مقاومته الكيميائية، إضافة إلى هذا الحصول على نسبة فراغات معتبرة مفيدة في العزل الحراري و مقاومة الصدمات الحرارية. و إذا تم التحكم في حجم الفراغات يمكن الإستفادة من هذا المنتج في الترشيح.

## ال-خ-ل-ت-م-ة

تناول هذا البحث حضيري و بواسطة خفيات مكونة من أساس المنسيلي سرفي طوال كوارتنياض اف وسفات التلي اكال سريوم مع قيارن قثأير هذا الأخير معثنأير و أكو سريله اكال سريوم و إن أه الق اطلت يتل خص تتعاج هذا العمل هي:

تليي بل سري سرفي طول الكوارتنياض اف وسفات اثنان لي اكال سري و في درجة حرارة ق خفضة نوي و الذي اعطي كلة حجوية ظاهرة أحسن من تلك ال خاصة إضافة أكو سريله اكال سريوم لتكتمت عمل عينات لام حضرة قبضت فراغات فنت و حجوت بمبرة ملين 30 و بين 40% حمك سربها خصائص حرارية و ميكانيكية مقولة.

نتم على الت حول طول ليس لي يس من طول الكوارتنياض لي طول الكوارتنياض لي و سفات اثنان لي لكال سريوم تزداد سرعة التحول لرفع درجة حرارته لتليد في ستم ال التحول لزيادة لوقت ليدي لي تبص ح تاما خلال بعض ساعات سحب درجة الحرارة و يمش كل طول الف وسفات اثنان لي اكال سريوم بين مطي حلة إضافة أكو سريله اكال سريوم و يكون التحول النائي لي ال ملتي لتي يتيم مع تش كل طول و لاس طلي ت.

بجيت بواسطة النوية ل م جهرية تتوزع في وطلي فراغات م فتوحة و بأعاد ملتي يتوشال عي ن اتلم حضرة أنتكون مسهل دمرشحات. و أظهرت بواسطة مكينات ال صيحات و التي تتفق عدد أال طول ال بتم شكلة، في دم بقرة على أن لتي ليت موجود طور زجاجي لتلي بال طول لهر لب.

- يؤك نتالح لي ل ل حراري فلتا تلي والهكل يتحول طول الكوارتنياض لي طول الكوارتنياض لي و سفات اثنان لي اكال سريوم و إمتقراره كم ال هي قديم مؤش رع على حدوث فاعل لي لي يبي و سفات اثنان لي ال ك ال سريوم و المنسيلي س.

- بلدت ال عينات المنسكلة المنسيلي س و سفات اثنان لي اكال سريوم و حتمدد حراري طول فاجي عنتمبر عود حدود  $210^{\circ}\text{C}$  تليي ت م دد عي ف ن م ا ل ن ن ا ل ح ر ا ر ي ل م ص ر ن و عة المنسيلي س عود غلية  $1000^{\circ}\text{C}$ .

- إراض افة أ ل و ين مفع و سفات اثنان لي اكال سريوم و لم لي س ن س ب ص غي ر ي ح س ن عمل ل ل ق ت ل ي دوي ني د من تملن كال عينه لام حضرة مع وجود سرب فراغات قبوله يعني كونت فلق بين الخصائص الميكانيكية و ل حرارية بيش كل طور الأوتوني بال الذي يتحول إلى طور زجاجي عود درجات ل حرارة ال تمفويج تتبلور ال س لي سرفي طول الكوارتنياض لي و يلاحظ أن حرارات ممدد ل حراري ال طول ليل م ف الح ل ك ر ي س ت و ل ي ت إلى درجات حرارة أوطأ من  $210^{\circ}\text{C}$  تسري ح هذه ال حظة ل م ز ي د من ال تمبلعة و القوي ق.

- [1] L. Ecraivain, "Technique de l'Ingénieur", A 7290, pp. 1-23 (1986).
- [2] J. L. Chermant, "Les Céramiques Thermomécaniques", Presse du CNRS, pp. 20-40 (1989).
- [3] J. Philibert, "Recueil de Communication", Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine, pp. 2-16 (1985).
- [4] G. Aliprandi « Matériaux réfractaires et céramiques technique » édition Septima Paris, pp. 238 (1979).
- [5] J. Wyaret « Le silicium dans la nature », chimie minérale tome 2 Éd. Masson, France pp. 18-70 (1968).
- [6] J. Zarzycki « technique de l'ingénieur », A238.
- [7] W. D. Kingery, H. K. Bowen et D. R. Uhlmann . « Introduction to ceramics » John Wiley and Son .New York (1976).
- [8] L. Alviset « Technique de l'ingénieur », pp. 4, A2010
- [9] J. H. Chesters « refractories production and properties » pub of iron and steel institut, london, p98-183, (1973).
- [10] J. Kratzert, « la céramique » chapitre 13, Chemie minérale pp. 119, (1970)
- [11] J. Ardoin, « traité pratique sur l'utilisation des produits réfractaires » édition H. Vial, Paris, pp. 174-179, (1969).
- [12] E.R. Kreidler, F.A. Hummel, "Phase relations in the system SrO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the influence of water vapor on the formation of Sr<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>", Inorganic Chemistry 6 (5) 884–891(1967)
- [13] G. Eremia-Georgescu, « Ajout d'une charge minérale et création d'une porosité dans les ciments apatitiques à usage biologique », Thèse d'état, INPT, Toulouse, France, (2004).
- [14] Y. Jorande. thèse doctorat d'état « Eterisation de composites des persoiedes teraineres ». Institut national des sciences appliqués de Lyon, France (1991).

- [15] G. Cizeron, « Le Frittage », Institut de Céramique Française, France, pp. 1-17 (1968).
- [16] J. Surugue, “techniques generals du laboratoire de physique ” edition du centre national de la recherche scientifique, 15 Quai Anatole Paris (1976).
- [17] B. Sonuparlak, M. Sarikaya and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 70 [11] 837-42 (1987).
- [18] C. A. Gouenne « Traité de céramiques et des matériaux minéraux », Ed. Septima, Paris pp. 100-220, (1990).
- [19] J. Ardon, « Trait, Pratique Sur L'Utilisation des Produits Réfractaires », Paris, pp.21-22 (1982).
- [20] F. Lenel, “ Sintering and Plastic Deformation” Vol. 1, Proceeding Edited by Bonis, L. J and Hausner, H. H., New-Yourk, Plenum, Press (1963).
- [21] W. D. Kingry, H. K Bowen, and. D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, second Edition Cambridge Massachusetts June (1975).
- [22] S. Mazumdar and B. Mukherjee, J. Am. Ceram. Soc., 69 [8] C-201 (1986).
- [23] C. S. Ross and P. F. Kerr “The Kaolin Mineral”. U.S. Geological Survey Progress Paper, Nø. 165E (1930).
- [24] R. S. Boynton, `` Chemistry and Technology of Lime and Limestone, Jhone, Wiley & Sons, pp. 287-290, (1966).
- [25] L. Gion, «Aspect Théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Purs », Extrait de L'industrie céramique, France, pp. 159-163 (1969).
- [26]M. Yves, L. Etort, « Etat actuel des connaissances sur les silicates d'aluminium », Conférence international sur les réfractaires, XIX colloque, Paris, pp39-47,(1976).
- [27] A. Vatan « Manuel de Sédimentologie », Edition Thecnip, pp. 26-29 (1967).
- [28] J. Peyssou, “Procédés d' activation et de regulation durant le frittage” , Extrait de l' industrie céramique, france, pp.18-23, (1968).

- [29] D. Bernache, M. Soustelle, C. Monty, H. Pastor and J. M. Chaix, « Chimie physique du frittage » Ed. Hermès, Paris, pp. 167-190 (1993). [30] M. A. Hilimi, « Métallurgie », Ed. Angelot, Egypte, pp. 100-300 (1977).
- [31] F. M. Lea and C. H. Desch, “The Chemistry of Cement and Concrete”, 2nd Ed., Edward Arnold & Co, London , pp. 52 (1956).
- [32] A. Ghotov, « Chimie Physique pour les Géologues», Ed. OPU, pp. 130-170, (1989).
- [33] P. R. John and A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1333 (1992).
- [34] R.C.Doman, J.B. Barr, R.N. McNally and A. M. Alper, J. Am. Ceram. Soc., 46-314 (1963).
- [35] J. Wojciechowska, J. Berak and Wlodzimierz, Roczniki Chem., 30, 750 (1956).
- [36] R. W. Nurse, J. H. Welch, and W. Gutt, J. Chem., Soc., , pp. 1080, (1959).
- [37] P. D. S. Pierre, J. Am. Ceram. Soc., 39, [4] 148 (1956)
- [38] Jadwiga Wojciechowska, Jozef Berak and Wlodzimierz, Roczniki Chem., 30, 751 (1956).
- [39] R. L. Barrett and W. J. McCaughey, Am. Mineral., 27, 687 (1942).
- [40] A. Harabi, Ph. D. Thesis, Manchester, (1990)
- [41] M. Rivent, O. Cousin, J. C. Boivin and F. Ruchaud, “ A study of the Na<sub>2</sub>O+CaO+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+SiO<sub>2</sub> system with respect to the behaviour of phosphate bonded basic refractories at high temperature”, Jour. Eurp. Ceram. Soc., 20 1169-1178, (2000).
- [42] Y. Sawada and Y. Ito, “ Thermal decomposition of calcium hydroxide deposited on the substrate”, Thermochemica Acta, 232 47-54(1994)
- [43] K. Salma-Ancane, L. Stipniece, Z. Irbe, M. Sokolova, G. Krieke and L. Berzina-Cimdina, “Effect of Mg content on thermal stability of β-tricalcium phosphateceramics”, Key Engineering Materials Vol. 604 pp 192-195(2014).
- [44] F. Ben Ayed, K. Chaari, J. Bouaziz et K. Bouzouita, “Frittage du phosphate tricalcique”, C. R. Physique 7 825–835(2006)

- [45] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assolant, E. Labore, *Matter. Chem. Phys.* 80 269–277(2003).
- [46] M. Schmitt, *Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphate de calcium*, Thèse, Université de Nantes, France, 2000.
- [47] P. Layrolle, A. Ito, T. Tateishi, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (6) (1998) 1421–1428.
- [48] W. Zhanga, H. Liua, “A low cost route for fabrication of wollastonite glass–ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization–sintering”, *Ceramics International* 39 1943–1949(2013).
- [49] K. Dinesh et al, “Evolution of the formation of inorganic polymer in the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system using metal alkoxides”, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [2] 403-434 (1990)
- [50] W. Nunes dos Santos, J. Baptista Baldoa, Roy Taylorb, “Effect of SiC on the thermal diffusivity of silica-based materials”, *Materials Research Bulletin* 35 2091–2100(2000).
- [51] J. B. Baldo, W, N. Dos Santos, “Phase transitions and their effects on the thermal diffusivity behavior of some SiO<sub>2</sub> polymorphs”, *Ceramica* 48 (307) Jul/Ago/Set (2002).
- [52] Michael A. Saltzberg et al, « synthesis of chemically satabilized cristobalite », *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [1] 89-95 (1992).
- [53] C.-H. Chao, H.-Y. Lu, « stress induced  $\beta$ , a cristobalite phase transformation in (Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)- codoped silica”, *Material science and Engineering A328*, 267-276, (2002).
- [54] S. Mei et al, « The effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive on the transformation of cordierite in sol-gel-driven powders », the sixth conference and exhibition of the European ceramic society, 20-24 june 1999 volume 2 pp 125.
- [55] S. an. Osman, C. Özgür, “Investigation of a high stable -cristobalite ceramic powder from CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system”, *Journal of the European Ceramic Society* 29 2945–2949(2009).

- [56] S. an. Osman, C. Özgür, “Preparation of a stabilized  $\beta$ -cristobalite ceramic from diatomite”, *Journal of Alloys and Compounds* 484 920–923(2009).
- [57] C.-H. Chao, H.-Y. Lu, “Stress-induced  $\beta$ -cristobalite phase transformation in (Na<sub>2</sub>O+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-codoped silica”, *Materials Science and Engineering A* 328 267–276(2002).
- [58] F. Barba, P. Callejas, « Calcium silicate ceramics for heavy metal immobilization and antibacterial activity in waste water”, *J. Mater. Sci.* 41, 5227-5230, (2006).
- [59] A. Jourdain, “les produits de la silice” publication de l’institut de céramique française, Janvier/février (1960).
- [60] O. S, ana, S. Abalia , C, Hostenb, “Fabrication of microporous ceramics from ceramic powders of quartz–natural zeolite mixtures”, *Ceramics International* 29, 927–931(2003).



## تضخيم و نواسق نخي ات ذات أس لرس ليل يس

### لمخص

لوقت ن اول هذا البحث نخصري بقلي ليل سري ليل في حالة الكورتز عدد درجات حرارة تخلف فليض اففق وسفات الثاني كالكال سريوم وال ل و ي ن ش ر وط ح ضري سري طة. كم الكنت م ح ل ق ط ي ق ال ح ث ف ي مواد خام ن ق ل لساي ل يس ) ر م ل ( ف و س ف ال ك ال س ر ي و م .

ففي ب ط ية ال ع م ل ك ن ت در ل س ق ت ي ق ي ن ل س ر ي ل يس خاص ق ي ن ي ت ل م ب ل و ر ية و ت ح و ل ه ال ط و ر ية و ك ذ ا ل ظ ر و ف ال م س ا ع دة و س ا ت ع م ال ا ت ل ي ن ال ت س ي ل ي س ف ي ال ح ي اة ال ع م ل ية . ك م ع ر ض ت ل م ح ط ط ا ت ب ن ز ا ن ال ا ط و ا ر ال ل ا ط مة ث و ط ي ق ية و ث ال ي ية ل ه ا ع ل ا قة و ط ي ال م س ي ل ي س .

ك ن ت ال م و ال م س ت ع ل م ف ي ب د ية ال ح ث ر م ل م ي ع ي س ي ل ي س ف ي ط و ر ال ك و ر ا ت ز ( ع ا ل ي الن ق ا وة ف و س ف ا ت ال ط ي ل ك ال س ر ي و م ) و ف و ج خ ب ر ي ( و ي د ر و ك س ر ي ل ه ك ال س ر ي و م ) ف و ج خ ب ر ي ( ح ي ث أ س ت ع م ل ه ذ ا ن الأ خ ي ر ا ن ك م و ا د ا ض ف ل ية م س ا ع دة ف ي ال ت ي ي د ف ي م ح لة ل ك ح ض ر ي أ ر خ ت ي ر ت ث الة خ ال ي ط ش م ك لة م ن ال ك و ا ت ز و ف و س ف ا ت ث ل ا ت ل ي ك ال س ر ي و م و ث ا لة خ ا ف ي ط أ خ ر ي م ش ك لة م ن ال ك و ا ر ت ز و ي د ر و ك س ر ي ل ه ك ال س ر ي و م م ن أ ج ل إ ج ر ا ع م ق ا ر ن ق ي ن ت ت ي ر ف و س ف ا ت ث ل ا ت ل ي ك ال س ر ي و م و ال س ر ي ل ه ك ال س ر ي و م .

ف ي ع م ل ية ال ت ي ي ن ت م ال ح ص و ل ف ي ل ح ي ت لة ح ج ي ق ت ت ر ا و ح ي ن  $1.58$  و  $1.72 \text{ g/cm}^3$  ع د  $1400^\circ \text{C}$  ل م دة س ا ع ي ن م ع و ج و ن س ب ق ر ا غ ا ت ع ن م ت ب رة م ح و ر ق ي ن  $32$  و  $36\%$  ع د ق س ال د ر جة م ن أ ج ل ال ع ي ن ا ت ال ت م ك لة م ن ل ي ل ي س ف و س ف ا ت ث ل ا ت ل ي ك ال س ر ي و م ع ت ب ر ل ت ك ت لة ل ا ح ج ية ق ا ر نة م ع ت ل ك ال خ ا ص ي ق ا ل ع ي ن ا ت ال ت م ك لة م ن ل ي ل ي س و أ ك س ر ي ل ه ك ال س ر ي و م أ ع ل ي و م ق و ل ق ب ص فة ل ي ن ا س ت ي ل ي س ح ر ا ر ية . ا ض ا فة الأ و ي ن ت ح م ن ع ل ي لة ت ل ي د و ن س بة  $5\%$  و ن ك ع ط ي ن ي ي د ح ي د ا م ع و ج و ن س ب ق ر ا غ ا ت ب ق و لة د و ن ت ش ي ل ل خ ص ل ص ال ح ر ا ر ية .

ب ي ن ت ن و ا سة ال ت ح و ل ا ت ال ط و ر ية أ ن ل ي ل ي س ال ت ي ل و ر ف ي ط و ر ال ك و ا ر ت ز ي ت ح و ل ل ي ط و ر ال ك ي س ت و ي ل ي ت ب و ج و ف و س ف ا ت ث ل ا ت ل ي ك ال س ر ي و م و ي ك و ن ال ت ح و ل ت ا م ا م ع ز ي ا دة د ر جة ل ا ح ر ا رة أ و ز م ن ال ا ت ي ق ا ي و ت ش ك ل ال ط و ر  $\beta$  ل و س ف ا ت ث ل ا ت ل ي ك ال س ر ي و م ) و ي ت ل و ك ي ل ت ( ب ي ن م ا ي ت ح و ل ال ك و ا ت ز ل ي ط و ر ال ك ي س ت و ي ل ي ت م ال ت ر ي ي ي ت ب و ج و د أ ك س ر ي ل ه ك ال س ر ي و م . أ م ا ال ت ح و ل ا ت ال ط و ر ية ب ا ض ف لة ال ل و ي ن م ع ف و س ف ا ت ث ل ا ت ي ل ك ال س ر ي و م و ن ق ت م ب ت ح و ل ط و ر ال ك و ا ت ز ال ي ط و ر ال ك ي س ت و ي ل ي ت و ي ظ م ط و ر ز ج ا ج ي ن ك ج ع ن ن و ا ن ط و ر ي الأ و ر ي ث و ف و س ف ا ت ال ل ي و م ل ي ك ال س ر ي و م ع د د ر ج ا ت ل ا ح ر ا رة ل ع ا ل ية و ال ت م ك ل ي ن ا ت ن ا و ال ت س ن ح ي ن .

أ ظ م ر ت و ا سة ال ي ية ال م ج ه ي ل ق ل ع ي ن ا ت ل م ل ي دة ن ب ق ر ا غ ا ت ن ت ع ب رة و ت و ز ل ف ر ا غ ا ت و ح ج م ه ا ال ع ش و ط ي و ال ف ه ت و حة ف ي ع م ه ا . ك م ت و ض ح ع د د ال ط و ل ال م ت ش ك ل ق ا ل ي ع ي ن ا ت و ه ي ف ي ت و ف ل ق م ع ن و ا سة ال ت ح و ل ا ت ال ط و ر ية ق ب ل ش ع ال س ر ي ية . ك م ق د ف ك رة ع ل ي أ ن ال ت ي ي د ي ت م ب و ج و د ط و ر ز ج ا ج ي و ب ال ط و ر ل ط ر ل ب ح ي ث ال ح ط و ج و د ط و ر ز ج ا ج ي ب ي ن ل ا ح ي ي ا ت و ن م و ا ل ح ي ي ا ت ع ر و ف ع د ر ج ا ت ل ا ح ر ا رة .

أ ك ن ا ل ل ي ل ل ا ح ر ا ر ية ل ل ف ل ص ل ي ل و ك ت ل ي ال ت ح و ل ا ت ل ط و ر ل ي ق س ي ل ي س م ن ال ك و ا ت ز ال ي ل ك ر ي ن ي ت و ي ل ي ت و ا ت ي ق ر ال ك ر ي س ت و ي ل ي ت ف ي ال ط و ر  $\beta$  ع د د ر ج ا ت ل ا ح ر ا رة ل ي ت و ف عة و ف ي ال ط و ر  $\alpha$  ع د ال د ر ج ا ت

التي خفضة الأقل من 200. كما لم يلاحظ دلائل أو مؤشرات على حدوث انفجار في أي من العينات و فوسفات ثلاثي كبريتوم.

كلت نتائج دراسة التمدد طولياً عن التماس جلة مفلق في التعليل سبباً حيث أظهرت التمدد الفعالي الناتج عن تحول الكبريتات الكبريتية إلى الكبريتات الكبريتية  $\beta$  عند حدود  $210^{\circ}\text{C}$  وتمدد عي في أعلى غليّة  $1000^{\circ}\text{C}$  في عينات كبريتية فوسفات ثلاثي كبريتوم. كما أظهرت نتائج التعليل في أعلى تفرقة لكل  $\beta$  في العينات كبريتية فوسفات ثلاثي كبريتوم + 20% أو 15% ألومينا. بالإضافة إلى ذلك لاحظت تدهور من التبلورة والاحتراق وهي التمدد الفعالي عند درجة حرارة أقل من 200  $^{\circ}\text{C}$  في العينات كبريتية فوسفات ثلاثي كبريتوم + 10% ألومينا.

# Elaboration et Caractérisation des Céramiques à base de Silice

## Résumé

On a étudié dans ce sujet le frittage de la silice dans son état quartz à des températures différentes avec des additions de phosphate tricalcique; en suivant des méthodes d'élaboration simples. On a essayé l'application avec le sable du quartz naturel et le minerai de phosphate.

En premier lieu, on a effectué une étude bibliographique sur la silice, ses phases polymorphiques, ses transformations de phase, les conditions favorables pour la transformation et le frittage et l'utilisation des briques de la silice. On a apis part des diagrammes d'équilibre des phases dans les systèmes binaires et ternaires en liaison étroite avec la silice.

Au début, on a utilisé un sable de quartz très pur avec des additions de phosphate tricalcique ou d'hydroxyde de calcium. On a préparé trois mélanges constitués de quartz et phosphate tricalcique et trois autres constitués de quartz et hydroxyde de calcium dans le but de faire une comparaison de l'effet de chaque addition.

Le frittage est fait à différent températures, on a obtenu une densité varie entre 1.58 et 1.72  $\text{g/cm}^3$  avec une porosité considérable comprise entre 32 et 36% à 1400 °C pendant 2 heures pour des échantillons constitués de silice et phosphate tricalcique. Cette densité est supérieure de celle des échantillons constitués de la silice et oxyde de calcium et acceptable par rapport à celle des briques de silice. L'addition de l'alumine améliore légèrement le frittage et un apport de 5% en masse donne un bon frittage avec une porosité acceptable sans altérer les propriétés thermiques.

Les diffractogrammes ont montré que la silice a été cristallisée sous forme de quartz et qui se transforme par la suite en cristobalite avec l'addition de phosphate tricalcique et la formation de la phase  $\beta$  de phosphate tricalcique. La transformation est complète en augmentant la température ou le temps de maintien. Par contre, le quartz se transforme en cristobalite puis en trydimite avec l'addition d'oxyde de calcium. En ajoutant l'alumine avec le phosphate tricalcique il apparait une phase liquide à coté de la cristobalite. Cette phase liquide résulte de la fusion de l'anorthite et le phosphate d'aluminium et calcium à hautes températures et qui se forment pendant le chauffage.

L'étude microstructurale montre une porosité considérable avec une distribution et un volume aléatoires et des pores communicants entre eux. Elle a mis aussi en évidence le nombre de phases formées et elle concorde avec l'étude des transformations de phases.

Les deux ATD et ATG techniques ont aussi confirmé les transformations du quartz en cristobalite et la stabilisation de ce dernier sous la forme  $\beta$  à hautes températures et sous la forme  $\alpha$  à basses températures (inférieure à 200 °C). Il n'est observé aucun signe ou indice d'une réaction chimique produite entre la silice et le phosphate tricalcique.

Les résultats obtenus concernant la dilatation thermique sont en concordance avec les précédents. On a constaté également une dilatation brusque due à la transformation de la

cristobalite  $\alpha$  à la forme  $\beta$  environ 210 °C et une faible dilatation jusqu'à 1000 °C dans les échantillons silice + phosphate tricalcique. La dilatation thermique des échantillons silice +20% phosphate tricalcique + 20 ou 15% alumine a montré la stabilisation de la cristobalite  $\beta$  à basses températures. En plus, une observation très nette qui nécessite plus de suivi et recherche est la dilatation brusque à une température inférieure à 200 °C dans les échantillons silice + 10% phosphate tricalcique + 10% alumine.

## Preparation and Characterization of Silica based Ceramics

### Abstract

In this work, the sintering of silica in its quartz state was studied at different temperatures using tricalcium phosphate additions by following easy preparation methods. The selected starting materials for in this application were natural quartz sand and phosphate ore.

First, a literature revue study was carried out on silica, its phases polymorphic and its transformations of phases. Additionally, the favorable conditions for the transformation, sintering, and the use of bricks of silica were presented. The equilibrium diagram phases in the binary and ternary systems concerning silica were also taken into account.

Secondly, highly pure quartz sand and additions of tricalcium phosphate or calcium hydroxide have been used. Three mixtures consisting of quartz and tricalcium phosphate were prepared. Furthermore, the other three consisting of quartz and calcium hydroxide were prepared in order to make a comparison of the effect of each addition.

Thirdly, the sintering of samples was carried out at different temperatures. Their obtained bulk densities were ranged between 1.58 and 1.72 g/cm<sup>3</sup> with a considerable porosity situated in the interval 32 - 36% at 1400 ° C for 2 hours for silica and phosphate tricalcium samples. This density is higher than that of silica and calcium oxide samples and is acceptable when compared to that of silica bricks. The addition of alumina improves the sintering and an intake of 5% by weight gives good sintering with acceptable porosity without altering the thermal properties.

The diffractograms have shown that the silica in the quartz form changes to cristobalite with the addition of tricalcium phosphate and the formation of the  $\beta$  - phase tricalcium phosphate. The transformation was completed by increasing the temperature or the holding time. On the other hand, quartz is transformed into cristobalite and then trydimite with calcium oxide addition. Adding alumina with tricalcium phosphate; a liquid phase appears with cristobalite. This liquid phase results from the melting of anorthite, aluminum phosphate and calcium oxide at high temperatures which form during heating.

The microstructural study shows considerable porosity with a random distribution and volume; and interconnecting pores between them. It also illuminates the number of phases formed and is consistent with the study of phase transformations.

The DTA and TGA confirmed the transformation of quartz to cristobalite and the stabilization of the latter in the  $\beta$  form at height temperatures and in the  $\alpha$  form, at low temperatures (lower than 210 °C). There is no evidence or indication of a chemical reaction between the silica and tricalcium phosphate phases.

The results of thermal expansion are in concordance with previous ones. A sudden expansion due to transformation of  $\alpha$  cristobalite to  $\beta$  form about 210 ° C; and a low expansion up to 1000 ° C in samples containing silica + tricalcium phosphate have been noticed. The thermal expansion of the samples containing silica + 20 wt% tricalcium phosphate + 20 or 15 wt%

alumina confirmed the stabilization of the  $\beta$ -cristobalite at low temperatures. Finally, a very attractive observation that requires more monitoring and research is the sudden expansion at a lower temperature than 200 ° C in samples containing silica + 10 wt% tricalcium phosphate + 10 wt% alumina.

## تضخير و نواسة نهائية ذات أس لرسائل ي س

### لمخص

لقتن اول هذا البحث خطري يتل في نسي ي ل ي س في حل ة الكواتز عند درجات حرارة تحت في فضل اف فسوف انتثلاثي الكالسيوم و الألومنيوم وشروط خزني ب س ي ط ة . كما كتبت مح اول ق ت طيق البحث نجي مواد خام (نخل ل ي ل ي س ) رمل ( و فسوفات الكالسيوم .

ففي بي بي ة ال عمل كتبت دراس ق ت و نجل ق س ي ل ي س خص ق ب ه ل ب ل و ي ة و ت ح و ل ه ال ط و ي ة و كذا ال ظروف الم س ا ع د ة و استعم الاتعين التسي ل ي س في ال ح ي ا ة ال ع م ل ي ة . كما تعرضت ل مح ط ط ا ت ب ز ا ن الأ ط و ا ر لأ ظ م ق ت ن ب ي ة و الن ي ة ل ه ال ق ة ي د ق ط ا ل س ي ل ي س .

كتبت ال مواد الم س ع م ل في بي بي ة ال بحث رمل ط ي ع ي س ي ل ي س في ط و ر الكواتز ( غ ل ي ال ق و ا ة و فسوفات ث ل ا ث ل ي الكالسيوم ( ف ت و ج م ض ر ي ) و ي د ر ل س ي ل ك ال س ي و م ) ف ت و ج م ض ر ي ( م ي ت أ س ت ع م ل م ا ن الأ خ ي ر ا ن ك م و ا ن ض ا ف ي ة م س ا ع د ة ع ل ي ال ت ل ي د ف ي م ح ل ة ال خ ز ي ر أ خ ي ر ت ال ة خ ال ي ط ش ك ل ة م ن الكواتز و فسوفات ث ل ا ث ل ي الكالسيوم و ال ة خ ال ي ط أ خ ر ي م ش ك ل ة م ن الكواتز و ه ي د ر ل س ي ل ك ال س ي و م م ن أ ج ل إ ج ر ا ء م ق ا ر ن ق ي ن ت ن ي ف و س و ف ا ت ث ل ا ث ل ي الكالسيوم و ل س ي ل ك ال س ي و م .

في عمل ال ة لتبليديت م ل ح ص و ل نجل ق ل ة ح ج ي ق ة ت ر ا و ح ي ن 1.58 و 1.72 g/cm<sup>3</sup> عند 1400 °C ل م د ة س ا ع ي ن م ع و ج و ن س ب ق ر ا ع ا ت م ع ب ر ة م ح و ر ق ي ن 32 و 36% ع ن د ق س ال د ر ج ة م ن أ ج ل ال ع ي ن ا ت الم ش ك ل ة ل م ن س ي ل ي س و فسوفات ث ل ا ث ل ي الكالسيوم . بتعبر م ن ظ ل ق ل ة ل ح ج ي ة م ق ا ر ن ة م ع ل ك ل ا ل خ ل ق ب ال ع ي ن ا ت الم ش ك ل ة ل م ن س ي ل ي س و ل س ي د الكالسيوم أ ن ج ي و ب ق و ل ن ق ب ه ف ل ن ا ت ي ل ي س ح ر ا ي ة ق ل ا ف ة الأ و ي ت ح س ن ع م ل ا ل ق ت ل ي د و ن س ب ة 5% و ز ن ل ع ط ي ط ي د ج ي د ا م ع و ج و ن س ب ق ر ا ع ا ت ب ق و ل ة د و ن ت ش ي ه ال خ ر ي ص ل ص ال ح ر ا ي ة .

ب ع ي ن ت د ر ا س ة ال ح و ل ا ت ال ط و ي ة ال ن س ي ل ي س ل ل م ل و ر ف ي ط و ر الكواتز ي ت ح و ل ل ي ط و ر ال ن ي س ي ت و ل ي ت ب و ج و فسوفات ث ل ا ث ل ي الكالسيوم و ي ك و ن ال ح و ل ت ا م ا م ع ز ي ا د ة د ر ج ة ال ح ر ا ر ة أ و ز م ن ال ا م ت ق ا ء و ن ي ش ر ك ل ال ط و ر β فسوفات ال ن ي الكالسيوم ) و ط ي ت ل و ك ي ت ( ب ع ي ن م ا ي ت ح و ل الكواتز ل ي ط و ر ال ن ي س ي ت و ل ي ت م ل ل ر ي ي ي ت ب و ج و ل م ن س ي ل ك ال س ي و م . أ م ال ح و ل ا ت ال ط و ي ق ب ج ر ف ل ة ال ل و ي ن م ع فسوفات ث ل ا ث ل ي الكالسيوم و ب ق س ت م ت ح و ل ط و ر الكواتز ل ي ط و ر ال ن ي س ي ت و ل ي ت و ي ظ ه ر ط و ر ز ج ا ج ي ن ر ن ج ع ن ن ه ا ن ط و ر ي الأ و ي ن ي ت و فسوفات ال ل ي و م ال و ي الكالسيوم عند درجات ل ح ر ا ر ة ال ط و ي ة و الم ش ك ل ي ن ل ن ا ع ل س ن ج ي ن .

أ ظ م ر ت د ر ا س ة ال ب ي ة ال م ح ه ي ق ل ع ي ن ا ت ال م ل د ق س ب ق ر ا ع ا ت م ع ب ر ة و ت و ز ع ا ل ق ر ا ع ا ت و ح ج م ه ال م ش و ا ي ي و ال ف ت و ح ة ن ج ي ب م ن ه ا . ك م ا ت و ض ح ع د د الأ ط و ا ر ل ل م ش ك ل ق ي ال ع ي ن ا ت و ه ي ن ج ي ت ل و ف ق م ع د ر ا س ة ال ح و ل ا ت ال ط و ي ق ب الأ ش ر ع ال س ي و ي ة . ك م ل ق د ف ل ك ر ة ع ل ي ال ت ب ل ي ي ت م ب و ج و د ط و ر ز ج ا ج ي و ب ل ط و ر ال ص ل ب م ي ت ي ل ا ح ظ و ج و د ط و ر ز ج ا ج ي ب ي ن ال م ح ب ا ت و ن م و ا ل م ح ب ا ت ع ن د ف ع د ر ج ا ت ال ح ر ا ر ة .

أ ك ت ب ت ح ل ي ل ال ح ر ا ر ي ب ل ف ط ل ي و ال ن ج ي ال ح و ل ا ت ال ط و ل ي ق س ي ل ي س م ن الكواتز ل ي ال ن ي س ي ت و ل ي ت و ا م ت ق ر ا ر ال ن ي س ي ت و ل ي ت في ال ط و ر β ع ن د د ر ج ا ت ل ح ر ا ر ة ال م ف ق ة و في ال ط و ر α ع ن د ال د ر ج ا ت ال م ق ص ة ال ق ل م ن 200 . ك م ل م ي ل ا ح ظ د ل ق ل أ و م ش ر ا ت ن ج ي ع ل ل ي ع ي ن ي ل ي ل ي ن س ي ل ي س و فسوفات ث ل ا ث ل ي الكالسيوم .

ك ت ب ت ن ج ع د ر ا س ة ال م د د ال ط و ل ي ل ع ي ن ا ت ل م س ج ل ة م ف و ق ق ل ا ت ل ج ل س ي ل ق ة م ي ت أ ظ م ر ت ال م د د ال ف ج ا ج ي ال ر ن ج ع ن ت ح و ل ال ن ي س ي ت و ل ي ت α ال ن ي س ي ت و ل ي ت β ع ن د ح و د د 210 °C و ت م د د ض ع ي ف ل ي غ ل ي ة 1000 °C في ع ي ن التسي ل ي س + فسوفات ث ل ا ث ل ي الكالسيوم . ك م ا أ ظ م ر ت م ت ا ب ا ت ال ن ي س ي ت و ل ي ت في ال ش ر ك ل β في ال ع ي ن ا ت س ي ل ي س + 20% فسوفات ث ل ا ث ي الكالسيوم + 20 أو 15% أ ل و ي ن ب ل ا ن ا ف ة ل ي ذ ل ك م ل ا ح ظ ة م ه م ق س ت ح ق ال ز ي د م ن ال م ب ل ع ة و ال ح ت و ه ي ال م د د ال ف ج ا ج ي ع ن د د ر ج ة ح ر ا ر ة أ ق ل م ن 200 °C في ال ع ي ن ا ت س ي ل ي س + 10% فسوفات ال ن ي الكالسيوم + 10% أ ل و ي ن .

الكل مات ل ي م ت ا ج ي ق ن ي ل ي س ق ت ل ي د ، فسوفات ث ل ا ث ل ي الكالسيوم ، ت ح و ل ا ت ط و ي ة ، silica, sintering, tricalcium phosphate, transformation of phases