

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم التسجيل:

السلطة:

رسالة

مقدمة لنيل شهادة دكتوراه في العلوم

تخصص: علوم المواد

فرع: خزفيات

العنوان

دراسة الخصائص الفيزيائية للبورسلان
المحضر إنطلاقاً من مواد أولية محلية

من طرف:

قصراني سعاد

تاريخ المناقشة: 2017../...../.....

أمام لجنة المناقشة:

زين الدين ويلي

أستاذ

رئيساً

جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1

عبد الحميد حرابي

أستاذ

مقرر

جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1

محمد توفيق سلطاني

أستاذ

ممتحناً

جامعة بسكرة

فرحات بوزرارة

أستاذ محاضراً

ممتحناً

جامعة جيجل

الإهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى " **روح أمي الطاهرة** " التي كانت ينبوع المحبة والحنان

في حياتي وكل عمل جميل وطيب في حياتي كما أتمنى أن أكون من أعمالها الطيبة

التي لم تنقطع بعد وفاتها متمنية من الله عزوجل أن يسكنها في أعلى درجات جناته.

إلى قرة عيني، وروح فؤادي، إلى من يعجز اللسان والقلم عن وصفه حبي له إلى **أبي**

العزير.

كما أهدي هذا العمل إلى إخوتي: الزهراء وحنينة وإخواني: عمار، بوخميس ونجيب

الذين هونوا لي كل صعب ويسروا لي كل عسر وكانوا سندي في كل الظروف.

وإلى ابنتي أخي يارا الأء و لين هبة الرحمان وإلى الصغيرين محمد أمين وعبد الرحمان

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

شكر و عرفان

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام للأستاذ **عبد الحميد حرابي** - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري قسنطينة 1- على إشرافه على هذا البحث و تتبعه المستمر و نصائحه القيمة لنا في سبيل الوصول إلى أحسن النتائج، عذرا أستاذي فلم أجد في كل القواميس و المعاجم الكلمات التي تعطيك حقك لأنك مدرسة كاملة تعلمنا فيها الأخلاق و التحدي و المثابرة و العلم... الخ.

كما أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ **زين الدين ويلي**- أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري قسنطينة 1- على تقبله ترأس لجنة المناقشة. كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من الأساتذة: **فرحات بوزرارة** -أستاذ محاضر بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة جيجل، الأستاذ **محمد توفيق سلطاني** - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة محمد خيضر بسكرة- على موافقتهم المشاركة كأساتذة متحنيين في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر الكبير إلى صبتي نجاح ، قيطوني سعيدة و قرفة فتيحة ولكل الزملاء والزميلات بوحدة البحث - فيزياء المواد بجامعة قسنطينة 1 و خاصة مخبر الخزفيات.

الفهرس

1 مدخل عام

الفصل الأول: عموميات حول البورسلان

3 I.1. تعريف الخزفيات

4 I.2. البورسلان

5 I.3. المعالجة الحرارية للبورسلان

5 أ-التجفيف

5 ب- التلييد

7 I.4. المواد الأولية

7 I.1.4. الكاولان

8 أ-التركيب الكيميائي

8 ب-البنية البلورية

9 ج- تحولات الكاولنيت أثناء المعالجة الحرارية

10 د-الخصائص الحرارية

12 ه-مميزات الكاولان الجيد

12 و - دمج الكاولان في صناعة الخزفيات

13 ي- أماكن تواجد الكاولان

13 I.2. الكوارتز

14 أ- الخصائص البلورية للكوارتز

15 ب - التحولات الطورية للسيليس

17 ج - مجالات الاستعمال

17 I.3.4. الفلدسبات

18 أ - خصائص الفلدسبات

19 ب- استعمال الفلدسبات

19I.5. خصائص البورسلان
19I.5.1. الخصائص الحرارية
20 أ - الناقلية الحرارية
20 ب - معامل التمدد الحراري
21 ج - مقاومة الإجهاد الحراري
21I.2.5. الخصائص الميكانيكية
21 أ - مقاومة الشد
22 ب - مقاومة التصدع
23 ج - الصلادة
25I.3..5I. المواد العازلة
25 أ- تعريف المواد العازلة
25 ب- تعريف الاستقطاب
27 ج- تصنيف المواد العازلة
28I.4..5I. الخصائص العزلية للبورسلان
28 أ - ثابت العازلية
29 ب - زاوية فقدان العازلية
30 ج - المقاومة
32 د - القوة العزلية
35I.6. أنواع البورسلان
35 أ- البورسلان الصلب
35 ب - البورسلان اللدن

352.6.I.البورسلان الكريستوباليتي
353.6.I.البورسلان الألوميني
36أ- البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية
36ب - البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية والفقدان الضعيف للعازلية
364.6.I.أنواع البورسلان المختلفة
الفصل الثاني: الطرق التجريبية و الأجهزة المستخدمة	
371.II.دراسة المواد الأولية
371.1.II. الكاولان (Kaolin)
37أ- كاولان تامازرت KT2
39ب- كاولان KDD2
412.1.II.الفلدسبات (Feldspar)
423.1.II. الكوارتز (Quartz)
432.II.الإضافات
431.2.II. أكسيد التيتانيوم TiO_2
44أ- طور الروتيل (rutile)
44ب- طور الأناتاز (anatase)
45ج- طور البروكيت (brookite)
462.2.II. أكسيد الزنك ZnO
473.II. التركيبة و الطرق التجريبية المتبعة
471.3.II. التركيبة
482.3.II. طريقة التحضير
514.II. طرق التحليل والقياس
511.4.II. التحليل باستعمال أشعة X
522.4.II. التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR
533.4.II. مطيافية رامون Raman

54II. 4. 4. المجهر الالكتروني الماسح (MEB)
55II. 4. 5. جهاز السحق
55II. 4. 6. جهاز التجفيف
55II. 4. 7. الميزان الحساس
55II. 4. 8. الفرن
56II. 4. 9. البالمر
56II. 4. 10. جهاز قياس مقاومة الشد
56II. 4. 11. جهاز قياس السعة
57II. 4. 12. حساب الكتلة الحجمية للعينات
57II. 4. 13. قياس نسبة الفراغات المفتوحة
57II. 4. 14. قياس مقاومة الشد ومقاومة الثني
58II. 4. 15. قياس الصلادة المجهرية لفيكرس
58II. 4. 16. قياس ثابت العزلية النسبي
58II. 4. 17. قياس معامل فقدان العزلية
58II. 4. 18. قياس الناقلية
59II. 4. 19. قياس المقاومة

الفصل الثالث : النتائج التجريبية ومناقشتها

60III. 1. دراسة البورسلان المحضربدون إضافات
60III. 1.1. الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان
62III. 1.2. التحولات الطورية
62أ - التحليل بإستعمال الأشعة السينية (DRX)

65	ب - التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء.(IR).....
65	ج - التحليل باستعمال مطيافية رامون.(Raman).....
66	د- البنية المجهرية (MEB).....
69	هـ- مطيافية تشتت الطاقة للبورسلان (EDS).....
70	III.1.3. نسبة الفراغات المفتوحة.....
71	III.1.4.دراسة الخصائص الميكانيكية للبورسلان.....
71	أ-مقاومة الشد و الثني.....
74	ب-الصلادة المجهرية.....
76	III.1.5. الخصائص العزلية.....
76	أ - ثابت العزل النسبي (dielectric constant).....
77	ب - زاوية فقدان العازلية(dielectric loss tangent).....
78	ج - معامل فقدان العازلية.....
79	د- الناقلية (conductivity).....
80	هـ- المقاومة.(resistivity).....
82	III.2.تأثير الإضافات على عينات البورسلان المحضرة.....
83	III.1.2. تأثير أكسيد التيتان TiO_2 على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان.....
83	أ - تأثير أكسيد التيتان TiO_2 على الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان.....
85	ب - تأثير أكسيد التيتان على التحولات الطورية للبورسلان.....
85	- التحليل باستعمال الأشعة السينية DRX.....
86	- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR.....
87	- التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman).....

88	- البنية المجهرية.....
89	- مطيافية التشتت EDS.....
92	ب - تأثير أكسيد التيتان TiO_2 على نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان.....
93	ج- تأثير أكسيد التيتان TiO_2 على الخصائص الميكانيكية للبورسلان.....
93	- مقاومتي الشد والثنى.....
97	- الصلادة المجهرية لفيكرس.....
99	د - تأثير TiO_2 على الخصائص العازلية.....
99	- ثابت العازلية النسبي.....
100	- زاوية فقدان العازلية.....
101	- تأثير TiO_2 على معامل فقدان العازلية.....
102	- الناقلية.....
104	- المقاومة.....
105	III. 2.3. تأثير أكسيد الزنك على الخصائص الميكانيكية و العازلية للبورسلان.....
105	أ - تأثير أكسيد الزنك على الكتلة الحجمية للبورسلان.....
108	ب - تأثير أكسيد الزنك على التحولات الطورية للبورسلان.....
108	- التحليل باستعمال الأشعة السينية DRX.....
109	- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR.....
110	- التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman).....
111	- البنية المجهرية.....
112	- مطيافية التشتت EDS.....
114	ج- تأثير أكسيد الزنك على نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان.....
115	د-تأثير أكسيد الزنك على الخصائص الميكانيكية للبورسلان.....

115	- مقاومة الشد ومقاومة التثني
119	- الصلادة المجهرية
120	و - تأثير أكسيد الزنك الخصائص العزلية للبورسلان
120	- ثابت العزلية النسبي
122	- زاوية فقدان العازلية
123	- معامل فقدان العازلية
124	- الناقلية
125	- المقاومة
128	- الخلاصة
130	- المراجع

مدخل عام

مدخل عام

الانسان القديم ولفترة طويلة من الزمن اقتصر على استعمال الطين والصلصال في تشكيل بعض اللوازم المنزلية التي كان يحتاجها خلال حياته اليومية (أواني، أدوات للبناء..الخ)، لكن خلال القرن العشرين وبعد ما تبين للخزفيات من خصائص فيزيائية وكيميائية لا يمكن للمعادن والمواد العضوية أن تمتلكها ، عملت مراكز بحث ومخابر مختصة مختلفة ومتعددة على توجيه اهتمامها لدراسة الخزفيات بمختلف أنواعها وتطبيقاتها.

يعد البورسلان بأنواعه المختلفة من أهم الخزفيات تصنيعا في العالم وذلك نتيجة لتباين خصائصه واختلاف مجالات تطبيقه، حيث أن اختلاف نسبة المواد الأولية الداخلة في تصنيع البورسلان (أهمها: الكاولان والفلدسبات والكوارتز) وطبيعتها الكيميائية يعطي تغيرا كبيرا في خصائصه الفيزيائية، الكيميائية والميكانيكية وبالتالي تباين كبير في مجالات استعمالها، فأصبحت تستعمل البورسلان في إنتاج المواد العازلة والمواد الكاشطة والبلاط وكذلك أصبح لها استعمالات عدة في مجال الطب...الخ.

والهدف الأساسي من هذا البحث هو محاولة تحضير البورسلان إنطلاقا من مواد أولية محلية زهيدة الثمن والمتمثلة في:

- الكوارتز المتمثل في رمل بن عزوز (مدينة سكيكدة).
- الفلدسبات المتمثل في الفلدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربار.
- الكاولان DD₂ المستخرجة من جبل دباغ بقالمة.
- الكاولان T₂ المستخرجة من منجم تمازرت بجيجل.

وقد تم التحضير وفقا للتركيبية: 45% وزنا فلديسبات، 25% وزنا كوارتز، 30% وزنا كاوان (20% وزنا كاوان DD2، 10% وزنا كاوان T2) بالاضافة إلى دراسة الخصائص الميكانيكية والعزلية له ومحاولة تحسينها بإضافة كل من أكسيد التيتانيوم TiO_2 وأكسيد الزنك ZnO.

وعلى ضوء هذه الأهداف تم تقسيم الرسالة إلى ثلاثة فصول، حيث خصص الفصل الأول للدراسة المرجعية أما الفصلين الثاني والثالث فقد خصصا للدراسة التجريبية وذلك كما يلي:

- الفصل الأول: يتمثل في دراسة نظرية عن البورسلان حيث تعرضنا أولا إلى ملخص عن مفهوم الخزفيات بعدها تطرقنا إلى المكونات الأساسية المستعملة وهي: الكاوان، الفلديسبات والكوارتز مع ذكر بعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية ثم ذكرنا أهم أنواع البورسلان المعروفة وبعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

- الفصل الثاني: تعرضنا في هذا الفصل إلى دراسة المواد الأولية المستعملة و الإضافات المستعملة المتمثلة في : أكسيد الزنك، أكسيد التيتانيوم كما تم من خلاله عرض مختلف الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة في هذه الدراسة وكذلك طرق القياس المستعملة.

- الفصل الثالث: تم من خلاله عرض مختلف النتائج المحصل عليها ومناقشتها.

الجزء الأول

الدراسة المرجعية

الفصل الأول

عموميات حول البورسلان

I. 1. تعريف الخزفيات و خصائصها

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

فمن الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار، وتعتمد أساساً على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال كمادة أولية عند مزجها بكمية من الماء إلى عجينة بلاستيكية سهلة التشكيل يتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبياً، لتتحصل في النهاية على مادة صلبة و صلدة [1].

بينما من الناحية الحديثة و حسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979) تعرف الخزفيات على أنها مادة صلبة ومصنعة لا هي معدنية ولا هي عضوية، يتحصل عليها غالباً بالمعالجة الحرارية. توجد الخزفيات على أشكال مختلفة مركبة أو بسيطة، أكاسيد و نتريدات و كربيدات و بوريدات [2]. من الناحية الصناعية يمكن أن نقسم الخزفيات إلى قسمين، خزفيات تقليدية وخزفيات تقنية (حديثة) [3].

من أهم خصائص المواد الخزفية هي مقاومتها الحرارية و الكيميائية الناتجة عن متانة الروابط الكيميائية التي تصل بين الذرات المكونة لها [4-7]، كما تمتاز الخزفيات أيضاً بكفاءة عالية في مقاومتها للحرارة و يرجع ذلك أساساً لقوة و استقرار الرابطة الكيميائية [5،8]. تعتبر الخزفيات بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها [9،6]، إذا فمجال اللدونة غائب عند درجات الحرارة العالية لهذه المواد . ومعرفة أهم الخصائص التي تميز المواد الخزفية للتمكن من تهيئتها وتشكيلها فقد نجدها صلدة غير قابلة للتشكيل أو هشة سريعة الانكسار أو حرارية لا تنصهر إلا عند درجات حرارة عالية بالأخذ بعين الاعتبار كل هذه الخصائص فإن التعامل مع الخزفيات يتم بشروط و عبر مراحل جد

خاصة تستعمل معظم الخزفيات على شكل مساحيق، وذلك لصعوبة أو حتى استحالة التعامل معها عند درجات حرارة انصهارها العالية، مما يعني استبعاد طريقة الصب والتشكيل [4،7]. ومن أهم مراحل تحضير قطعة خزفية:

- **تهينة المسحوق:** إن أكثر تقنيات السحق استعمالا في الصناعة هي السحق بواسطة الكريات، حيث يتم وضع المادة المراد سحقها داخل علبة ذات شكل أسطواني قابلة للدوران حول محور ثابت أو متحرك مع الاهتزاز، كما يتم تزويدها بكرات من الألمين والماء المقطر وتعرف بعمليات السحق الرطب [7]، وقد درست هذه التقنية بالتفصيل في البحث المقدم من طرف الأستاذ حرابي وآخرون [8].

- **التشكيل:** ويقصد به إعطاء المادة الأولية شكل خاصا بها، فمن أهم تقنيات التشكيل نجد الكبس المحوري والكبس المركزي [7].

- **التلييد:** يمكن تمييز عدة تقنيات مختلفة للتلييد، حيث تتحول العينة المشكلة خلال عملية التلييد من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة وصلدة [9،7].
تمر عملية التلييد بثلاث مراحل أساسية [9] و ذلك اعتمادا على التحولات الهندسية التي تحدث أثناء تطور البنية المجهرية من تجمع حبيبي إلى بنية متعددة البلورات ذات كثافة عالية وجميع مراحل عملية التلييد وكيفية تنشيطه وقد تم توضيحه بالتفصيل في دراسة سابقة لقصراني [10].

2.1. البورسلان

بدأ إنتاج البورسلان في شمال الصين وفي جنوب الصين خلال القرن العاشر. تمت هذه الدراسة باستعمال أنواع مختلفة من الطين، لذلك فإن البورسلان الجنوبي أقل لدونة وأقل حرارية، أما في بورسلان Xing و Ding فقد تم استعمال الكاولان التي تحتوي على كمية عالية من الألمين، انطلاقا من القرن 15 بدأ تصدير البورسلان الصيني إلى أوروبا وتم

تحضير البورسلان انطلاقاً من خليط مكون من 60% من الكوارتز، 25% من الكاولان البيضاء و15% من خليط متكون من الرمل والقلويات [12].
في عام 1708 ظهر الخزف الأوروبي و لتحضير هذا الأخير تم استعمال الكاولان والكلس الملبد عند 1400 °C، وبعد عدة أعوام حوالي 1719 تم استبدال الكلس بكمية قليلة من الفلدسبات والذي استعمل كمذيب مما أدى إلى انخفاض درجات حرارة التلييد.
في إنجلترا تم إنتاج أنواع من البورسلان اللينة في منتصف القرن الثامن العاشر، وتم إنتاج البورسلان النقي أول مرة في إنجلترا في 1768 انطلاقاً من خليط مكون من الكوارتز و الصلصال الصيني و الطين وهما يحتويان على الكاولينيت والفلدسبات [13].

3.1 . المعالجة الحرارية للبورسلان

أ- التجفيف

التجفيف هو مرحلة انتقالية حساسة جداً لاستخراج الماء والصعوبة التي نواجهها أثناء التجفيف هو الانكماش الذي تمر بها العينات، والذي قد يسبب تشوه أو تكسر للعينات، لذلك يجب أن يتم التجفيف مع الهواء الرطب ودرجة الحرارة المنخفضة.

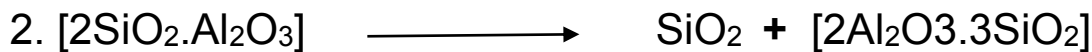
ب- التلييد

انطلاقاً من النظام الثلاثي الكوارتز SiO_2 ، الألومين Al_2O_3 والفلدسبات البوتاسي يتم تحضير البورسلان [14] وفق المراحل التالية:
- عند 450 °C:



الميتاكاولان

- عند 900 °C تتحلل الميتاكاولان إلى السبينال و السليس حسب التفاعل التالي:



ميتاكاولان

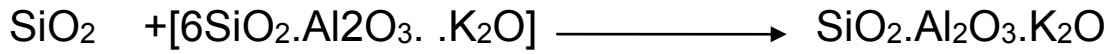
السليس

سبينال

عند 1000°C يتحلل الفلدسبات البوتاسي عن طريق التفاعل بين الطورين الصليين وهما السيليس والكاولان وهو ما يساعد على بداية ظهور الطور الزجاجي.

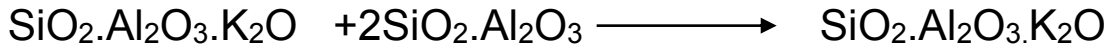
- عند 1170°C الفلدسبات يواصل ذوبانه مما يؤدي إلى الزيادة في الطور الزجاجي.

عند 1200°C الطور السائل يبدأ في مهاجمة بلورات الكوارتز.



الطور الزجاجي الفلدسبات البوتاسي الكوارتز

- عند $1250 - 1280^{\circ}\text{C}$ الفلدسبات البوتاسي يصبح في هذه الحالة أكثر حامضية وبالتالي يصبح قادرا على تحليل الميتاكاولان.



الطور الزجاجي الميتاكاولان الطور الزجاجي

ما بين 1300°C و 1400°C الكوارتز يستمر في الانحلال إلا أن يوشك على الانتهاء والطور الزجاجي يزداد على حساب الكوارتز [15، 16].

4.1. المواد الأولية

يتكون البورسلان أساسا من مواد تستخرج عادة من الطبيعة مثل: الكاولان والكوارتز والفلدسبات، إلا أنه من الملاحظ احتوائها على عدة إضافات خاصة أكاسيد المعادن والتي تعتبر عبارة عن شوائب، فتركيز وطبيعة هذه الشوائب تلعب دورا هاما في التأثير على خصائص البورسلان خاصة الخصائص الحرارية، فإزالة هذه الشوائب يعتبر صعبا و مكلف جدا [17].

1.4.1. الكاولان

هي مادة طبيعية موجودة بكثرة في جميع أنحاء العالم [18] تستخدم كمادة أولية في صناعة الخزفيات المنزلية، كما تعتبر المصدر الرئيسي لصناعة وتحضير الكثير من المواد والمركبات الحرارية، والتي تستعمل عادة في تبطين الأفران نظرا لدرجة إنصهارها العالية، تتواجد

الكاولان في الطبيعة في شكل قشور رقيقة وصغيرة جدا معينة وسداسية الشكل، كما تتواجد في هيئة كتل طينية متماسكة أو هشة [19]. يتغير لون الكاولان من نوع إلى آخر وهذا بسبب تواجد المواد العضوية وبعض الشوائب كالكوارتز و الميكا [18،20]، كما أن الخاصية الحرارية للكاولان ترتبط ارتباطا وثيقا بنوعية ونسب هذه الشوائب (أي بتركيبها الكيميائي) والتي تؤدي في غالب الأحيان إلى مشاكل صناعية عديدة [21].

أ- التركيب الكيميائي

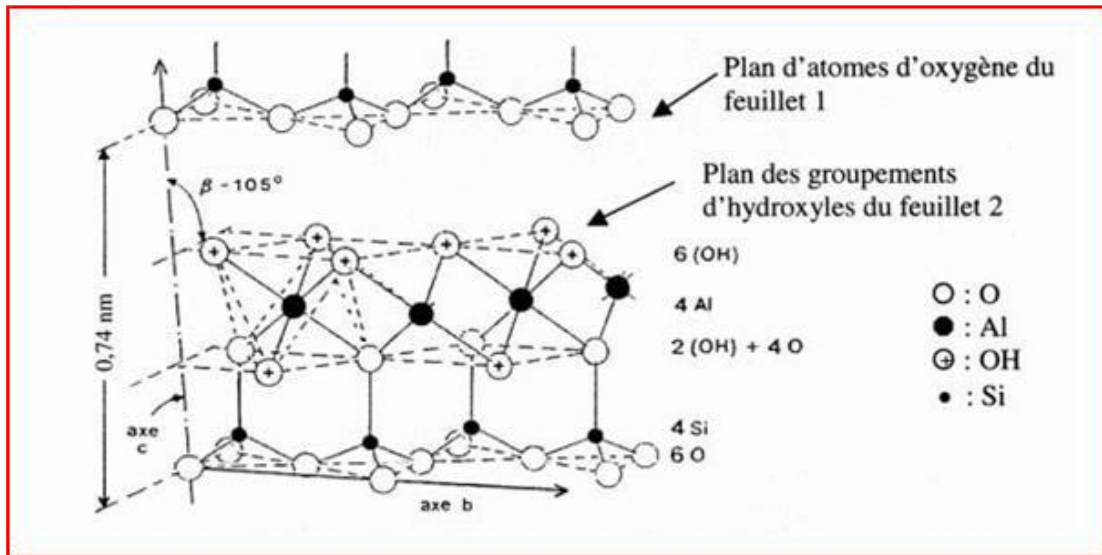
الصيغة الكيميائية للكاولان النقي هي $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ وهذا يوافق النسب الوزنية التالية: 39.5% وزنا Al_2O_3 و 46.6% وزنا من SiO_2 و 13.9% وزنا H_2O . وبما أن الكاولان ليست نقية في الحالة الطبيعية فان هذه النسب تتغير حسب نوع وطبيعة الشوائب المتواجدة بها [22].

ب - البنية البلورية

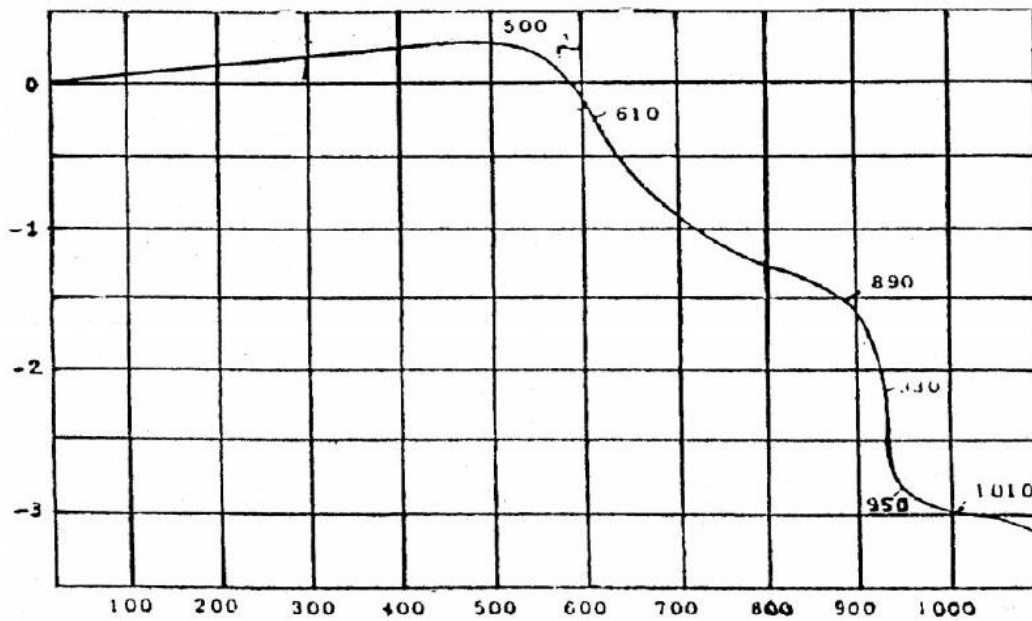
يسمى الجزء المتبلور من الكاولان بالكاولنيت، والذي يملك بنية بلورية ثلاثية الميل ورباعية أبعاد خليتها الأولية هي ممثلة في الجدول 1.1.

الجدول 1.1. أبعاد خلية لبنية بلورية ثلاثية الميل.

a//5.119	b//8.932	c
// //7.391		
$\alpha = 91.6^\circ$	$\beta = 104.8^\circ$	$\gamma = 89.9^\circ$



الشكل 3.1. البنية البلورية للكاولينيت [23].



الشكل 4.1. التمدد الطولي التفاضلي للكاولان [21].

د- الخصائص الحرارية

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

- فقدان الماء

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

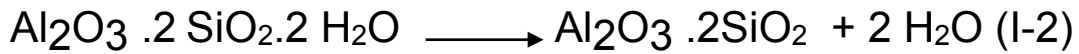
- الأكسدة

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

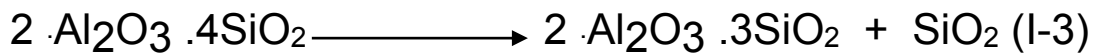
$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (I-1) وهو تفاعل ناشر للحرارة، كما تتأكسد الكبريتات ما بين 380 و 800 °C مع انبعاث غاز CO₂.

- التحلل

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



عند 980 °C تحلل الميتما كالولان إلى γ Al₂O₃ (السبينال) و السيليس حسب التفاعل التالي:



ما بين 1100 و 1200 °C يتحول الكوارتز إلى كريستوباليت و يتفاعل السيليس مع γ Al₂O₃ معطيا الميليت $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ [27،20،18].

- الهيدرات

تتحلل الهيدرات ما بين 100 و 1000 °C معطية H₂O.

- الكربونات

تتحلل الكربونات ما بين 400 و 1000 °C مع انبعاث CO₂.

- الكبريتات

تتحلل الكبريتات ما بين 1000 و 1200 °C مع انبعاث غاز SO₂.

- تحول الكوارتز

- عند التسخين ، يطرأ على السيليس تغيرات متعددة الأشكال [28]:
- تحت 572°C يوجد الطور α .
- بين 573°C و 867°C يوجد الطور β .
- بين 867°C و 1470°C يوجد التريديميت.
- بين 1470°C و 1710°C يوجد الكريستوباليت.
- فوق 1710°C يوجد الطور السائل.

ه- مميزات الكاولان الجيد

- من أجل الاستعمالات في الأدوات الصحية كالمغاسل و الحمامات، يعتمد في اختيار كاولان جيد على معايير نموذجية [23] ، و المميزات التقنية هي :
- نسبة الكاولينيت أكبر من 75%.
- نسبة المواد الطينية (الإليت ، المونتموريلونيت) أقل من 1%.
- لا تتجاوز نسبة الكوارتز 4%.
- المحتوى من الأكاسيد الملونة (Fe_2O_3 و TiO_2) أقل من 1%.
- المقاومة الميكانيكية أكبر أو تساوي 8 kg/cm^2 .
- من أجل تركيز ما بين 65% و 70% وزنا من الكاولان الجاف، تقدر اللزوجة الظاهرية بـ: (500 Cp) 0.5 Pas مع إضافة ما بين 0.5 و 0.55% وزنا من سيليكات الصوديوم.

و - دمج الكاولان في صناعة الخزفيات

- عموما، يتم دمج جزئيا كل من الكاولان، الفلدسبات و الكوارتز في صناعة الخزفيات، و لا تصنع القطع الخزفية من الكاولان وحده و لكن بدمجه مع مواد أخرى مثل الطين و الفلدسبات و الكوارتز.

و تسمح الخصائص الفيزيائية ، الكيميائية و الحبيبية للكاولان باستعمالات عديدة و مختلفة حيث يضاف كمادة أولية في الصلصال الصيني للمواد الصحية بنسبة تتراوح ما بين 20% و 25% وكمادة ثانوية في دهان الخزف و البورسلان العازلة للكهرباء للخطوط المنخفضة و المتوسطة و العالية التوتر [23].

ي- أماكن تواجد الكاولان

يتوفر الكاولان بكثرة في جميع أنحاء العالم فإذا تمعنا في التركيبة الكيميائية الأساسية لهذه المادة $[Al_2O_3.2 SiO_2.2 H_2O]$ نلاحظ أن العناصر المشكلة لها هي الأكسجين (O) و الألمنيوم (Al) و السيليكون (Si) والمعروف عن هذه العناصر أنها تشكل أربعة أخماس (5/4) من القشرة الأرضية تقريبا [29]، لهذا مادة الكاولان منتشرة بكثرة.

4.2.. الكوارتز

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

- حالة جافة SiO_2 وتكون على حالتين:
 - أ - متبلورة: و يوجد ثلاثة أنواع بلورية (كوارتز و تريديميت و كريستوباليت).
 - ب - لا بلورية: زجاج السيليس.
 - حالة مميهة SiO_2Hn_2O : n متغيرة و غالبا ما تساوي 3 أو 4.
- و في حالة وجود الماء يمكن للسيليس أن يتحول إلى عجين الشيء الذي له أهمية كبيرة في تكوين الصخور.

أ - الخصائص البلورية للكوارتز

- الكوارتز

يعد الكوارتز من أكثر الخامات تواجدا حيث يشكل 12% من تركيبة الطبقة السطحية للأرض وهو مكون أساسي في الصخور البركانية و الرسوبية، كما يمثل الكوارتز مع الألومين البنية الأساسية للبورسلان حيث تتراوح نسبة الكوارتز ما بين 30 و 40% وتعمل زيادة نسبة الكوارتز إلى حد معين إلى زيادة المقاومة الميكانيكية للبورسلان [31،30]، وتبلغ كثافته 2.651 g/cm^3 عند 0°C و 2.649 g/cm^3 عند 20°C وهو على شكلين: الكوارتز α والكوارتز β .

يملك الكوارتز α (الكوارتز المتحصل عليه عند درجة الحرارة المنخفضة) شبكة سداسية ثلاثية التناظر ذات الأبعاد البلورية التالية:

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

وعند تسخينه يحدث له تحول انتقائي مباشر (شبه بلوري) إلى كوارتز β (الكوارتز المتحصل عليه عند درجة الحرارة المرتفعة) عند 573°C [33،32]:

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

ويملك كوارتز β شبكة (hexagonale) ذات الأبعاد البلورية التالية:

$$a = 4.996 \text{ \AA} \quad C = 5.456 \text{ \AA} \quad [34،29]$$

- التريديميت

يعد التريديميت نادرا و قليل الأهمية حيث يوجد في بعض الصخور البركانية و خاصة الحمم كما يوجد بنسبة معتبرة في النيازك. ويمتلك شكلين بلوريين هما التريديميت α و تريديميت β (تريديميت المحصل عليه عند درجة الحرارة المنخفضة) . ويمتد مجال استقرار التريديميت تحت الضغط العادي من 870°C إلى 1470°C و هو يتشكل عند

درجات الحرارة العالية فيلاحظ التريديميت β في البلورات الطبيعية [32، 33]، يمتلك التريديميت β شبكة سداسية و لخليته الأبعاد البلورية التالية:

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

و تحتوي على أربع جزيئات من SiO_2 حيث تتشكل البنية من تجمع رباعيات وجوه SiO_2 مرتبطة فيما بينها بالذرات الأربع للأوكسجين [26، 27].

أما التريديميت α فيمتلك شبكة معينة مستقيمة أبعادها البلورية هي :

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

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

- الكريستوباليت

يوجد طبيعيا في الصخور البركانية وهو الشكل المستقر للسيليس عند درجات الحرارة أعلى من $1470 \text{ }^\circ\text{C}$ إلى غاية $1713 \text{ }^\circ\text{C}$ (درجة الانصهار). يتواجد الكريستوباليت β في حالة مستقرة إلى غاية $220 \text{ }^\circ\text{C}$ حيث يتحول شكل كريستوباليت α [32، 33].

يمتلك الكريستوباليت β خلية مكعبة بعدها $a = 7.13 \text{ \AA}$ تحتوي على ثماني جزيئات من SiO_2 ويمكن تمثيل البنية إبتداء من خلية متمركزة الوجوه حيث تحتل ذرات Si مواقع ذرات الفحم في بنية الماس و الروابط Si-O-Si خطية، تحتل ذرات الأوكسجين منتصفاتها [32، 33].

أما الكريستوباليت α فيمتلك خلية رباعية (quadratique) أبعادها هي:

$$a = 4.97 \text{ \AA} \quad C = 4.97 \text{ \AA} \quad [34، 29]$$

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

ب - التحولات الطورية للسيليس

نميز حالتين في التحولات الطورية للسيليس

• تحولات شبه بلورية (تحولات انتقالية)

تكون هذه التحولات عكوسة و سريعة، وهي تدخل تغيرات ضئيلة في ترتيب الذرات و بالتالي في جملة الخصائص و خاصة الكثافة [32،33].

- يتحول الكوارتز الطبيعي (α) إلى الكوارتز β عند درجة حرارة 573°C وهذا الأخير يبقى مستقرا إلى غاية 870°C .

- يتواجد التريديميت عند درجة الحرارة العادية في حالة شبه مستقرة و الذي يدعى بالتريديميت α و بإرتفاع درجة الحرارة أكبر من 163°C إلى التريديميت β والذي يحافظ على بنيته إلى غاية درجات الحرارة العالية.

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

• تحولات بلورية (تحولات بناءة)

تكون هذه التحولات بطئية وتستلزم في كثير من الأحيان أجسام شائبة تدعى معدنات (minéralisateur) لأنها تحدث تغييرا عميقا في الخصائص، ولذلك توجد الأشكال الثلاثة (كوارتز و تريديميت و كريستوباليت) في الطبيعة عند درجة حرارة و ضغط عاديين [32،33].

- تحول الكوارتز إلى تريديميت

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

- تحول الكوارتز إلى كريستوباليت

إن تحول الكوارتز النقي تحت تأثير درجة الحرارة فقط يتحول دوما إلى كريستوباليت ، ونظريا يجب أن تتفاوت درجة الحرارة 870°C أما عمليا لا بد من الوصول إلى

1000 °C حتى يتحقق التحول بشكل واضح إلى كريستوباليت، يبدأ التحول من داخل حبيبات الكوارتز و تتزايد سرعة التحول مع درجة الحرارة كلما كانت الحبيبات أدق ابتداء من 1470 °C حيث يسجل بداية مجال الإستقرار الترموديناميكي للكريستوباليت.

- تحول الكريستوباليت إلى تريديميت

إذا سخن الكريستوباليت عند درجة حرارة محصورة بين 870 °C و 1470 °C يتحول إلى تريديميت مستقر، في هذا المجال من درجة الحرارة تكون سرعة التحول دوما صغيرة جدا مقارنة مع سرعة تحول الكوارتز إلى كريستوباليت، حيث يبدأ التحول من سطوح حبيبات الكريستوباليت، أما عند درجة الحرارة 1470 °C يتحول التريديميت إلى كريستوباليت ويتم التحول بسرعة بوجود المعونات [32،33].

ج - مجالات الاستعمال

يوجد العديد من منتجات السيليس بميزات تفيد في مختلف الاستعمالات منها [33]:

- التعدين: قبة أفران مارتا و الأفران الكهربائية و تغليف محولات الأحماض.
- صناعة الزجاج و قبة و قوائم الأفران.

أفران الفحم الحجري و أفران الخزفيات و خاصة أفران بشكل نفق لتسخين الحراريات.

3.4.1. الفلدسبات

الفلدسبات هو عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألومنيوم الكلسية والقلوية، وتتراوح نسبة الفلدسبات في البورسلان ما بين 15% و 25% حيث يعمل على خفض درجة ذوبان الكوارتز، كما تحسن زيادة نسبة الفلدسبات إلى حد معين المقاومة الكهربائية للبورسلان [32].

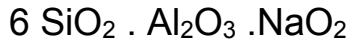
يوجد في الطبيعة حوالي عشرون نوعا من الفلدسبات تعرف منها تسعة فقط، وهي عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألومنيوم الكلسية و القلوية [29،33، 35،36].

أهم أنواع الفلدسبات هي [36]:

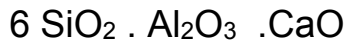
- الفلدسبات البوتاسي (الأورثوز)



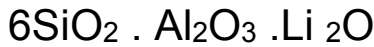
يوجد نوعان : الأورثوكلاز و الميكرولين:



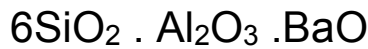
- الفلدسبات الصودي (الألبيت)



- الفلدسبات الكلسي (الأنورثيت)



- الفلدسبات الليثي



- الفلدسبات البيرتي(السلزيان)

- البلاجيوكلاز

وهو مزيج من الألبيت و الأنورثيت و يعتبر نوع الفلدسبات الصودية الكلسية و يتواجد بكثرة في الفلدسبات الممزوجة أو ذات أغلبية صودية.

- البقماتيت

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

أ - خصائص الفلدسبات

• الخصائص الفيزيائية

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

- تتراوح صلابتها ما بين 6 إلى 6.5.

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

• الخصائص البلورية

بالرغم من إخلاف بنيتها البلورية " أحادية الميل أو ثلاثية الميل" تتشابه الفلدسبات في بنيتها البلورية، طريقة تشكيل الفلدسبات للتراص البلوري " تراص بلورات من نوع واحد و باتجاهات مختلفة"، سطوح الانفلاق المائلة الواحد بالنسبة للآخر بزاوية قياسها تقريبا 90° . وتتميز الفلدسبات ببريقها الزجاجي واختلاف لونها من الأبيض أو عديم اللون إلى الوردى و الأصفر و الأخضر و الأحمر [29].

ب - استعمالات الفلدسبات

- الأورثوز

يذوب الأورثوز الخزفيات الزجاجية بطريقة حسنة و لكن ببطء و بالتدرج و يتميز بكبر سطح التزجيج [29].

- الألبيت

يذوب الخزفيات الزجاجية بطريقة أحسن من الأورثوز و يتميز بسطح التزجيج أقل من سطح الأورثوز [29].

- الأنورثيت

لا يمكن استعماله وحده و يتميز بصغر سطح التزجيج و درجة حرارة ذوبانه المرتفعة نسبيا [29].

5.1. خصائص البورسلان

1.5.1. الخصائص الحرارية

تتميز الخزفيات بمقاومتها الجيدة لدرجات الحرارة العالية و يعتبر معامل التمدد الخطي و الناقلية الحرارية و مقاومة الإجهاد الحراري من أهم الخصائص الحرارية، وفيما يلي نلخص الخصائص الحرارية للبورسلان:

أ - الناقلية الحرارية

تعرف الناقلية الحرارية لمادة بقدرتها على نقل التدفق الحراري في وحدة مساحة ووحدتها $W/(k.m)$ في الخزفيات تسجل الناقلية الحرارية العالية في المواد المكونة من عناصر بسيطة مثل الغرافيت أو من ذرات بأوزان متقاربة مثل SiC و BeO و B_4C على عكس المواد المكونة من عناصر مركبة مثل: Al_2O_3 والتي تمتاز بناقليتها الحرارية الضعيفة [36].

ونورد فيما يلي بعض قيم الناقلية الحرارية لبعض المواد:

- SiC $W 1.1 / (k.cm)$ ناقل جيد.
- الألومين $W 0.25 / (k.cm)$ ناقل ضعيف.
- الزجاج $W 2-10 / (k.cm)$ ناقل ضعيف.
- البوليمير $W 3-10 / (k.cm)$ ناقل ضعيف.

ب - معامل التمدد الحراري

يعرف معامل التمدد الحراري الخطي بالتمدد النسبي $\Delta I / I_0$ تحت تأثير ارتفاع درجة الحرارة الناتج عن زيادة سعة اهتزازات الذرات تحت تأثير الحرارة ووحدته K^{-1}

$$\alpha = \Delta I / I_0 * \Delta \theta \quad (5-1)$$

I_0 : الطول الابتدائي و ΔI : التمدد الطولي و $\Delta \theta$: التغير الحراري.

و يتزايد معامل التمدد الحراري الخطي مع ارتفاع الحرارة [46] ويتعلق التمدد الحراري بصفة قوية بالبنية الداخلية للخزفيات، فتعتبر البنية المتراسة للخزفيات الأيونية كالأكاسيد ($MgO.ZrO_2.Al_2O_3$) المسؤولة عن تمددها الحراري القوي وبالتالي مقاومتها الضعيفة للاجهاد الحراري على عكس الخزفيات ذات البنية التساهمية (باستثناء الأكاسيد) التي تمتاز بتمدد حراري ضعيف، وتظهر الخزفيات مثل: الميليت و الكورديريت معاملات تمدد حرارية أضعف [37].

و فيما يلي بعض قيم معامل التمدد الحراري:

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

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

ج - مقاومة الإجهاد الحراري

يحدث الإجهاد الحراري عن التغير في درجة الحرارة بين سطح المادة و داخلها، وكلما كان معامل التمدد ضعيفا كلما كانت مقاومة الإجهاد الحراري قوية [37]، فيما يلي نورد لبعض الخزفيات قيم الشدة العظمى للإجهاد الحراري و المعرفة بالتغير الحرج لدرجات الحرارة ووحدتها °C.

$$\blacksquare \text{ الألومين } 220 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

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

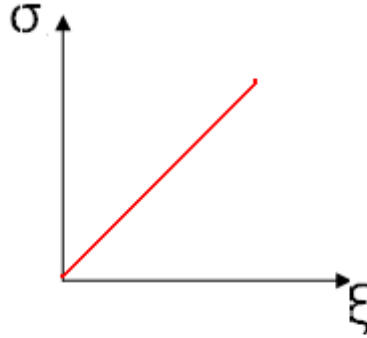
2.5.1. الخصائص الميكانيكية

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

أ - مقاومة الشد

نضع مادة اختيار معينة لاختبار ميكانيكي مستعملين آلة شد تمتاز مثلا بسرعة تشوه $d(l \Delta) / dt$ ثابتة، وتتعلق القوة المطبقة و التمدد الناتج بأبعاد المادة و سلوكها الذاتي. ومن أجل التخلص من تأثير الأبعاد، نرجع القوة المطبقة "F" إلى السطح الابتدائي فنعرف الإجهاد : $\sigma = S / F$ وحدته Pa ويعرف التشوه على النسبة بين التمدد " Δl " و الطول الابتدائي " l_0 " : $\epsilon = \Delta l / l_0$ ليس له وحدة.

وعند درجة حرارة الغرفة، تظهر الخزفيات سلوكا خطيا مرنا و تمتاز بمعامل مرونة "E" عالي جدا وتشوهات مرنة صغيرة جدا، وباستعمال تقريب جيد، نستطيع القول أن للخزفيات سلوك مرن إلى غاية التصدع.



شكل 5. تغير σ بدلالة ϵ .

ونورد فيما يلي بعض القيم لمعامل المرونة لبعض الخزفيات [37]:

- زجاج الوقاية: $E = 3.1 \text{ GPa}$

- الزجاج: $E = 700 \text{ GPa}$

ونورد فيما يلي بعض القيم لمقاومة الشد لبعض الخزفيات [37]:

- الزجاج $\sigma = 70 \text{ M Pa}$

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

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

ب - مقاومة التصدع

تمتاز الخزفيات بقابليتها لانتشار عيوب كالفراغات و التشققات المجهرية عند تطبيق إجهاد معين، حيث تتراوح صلابة الخزفيات ما بين $1 \text{ MPam}^{1/2}$ بالنسبة للزجاج و 10 $\text{MPam}^{1/2}$ بالنسبة للزركون [37].

ج - الصلادة

يتم الحصول على قيم الصلادة عن طريق قراءات مباشرة لقطر الأثر الناتج عن تطبيق ثقل معين وعموما تعتبر الخزفيات موادا صلدة جيدة و لكنها جد قصفة [38].
نورد قيم الصلادة لبعض الخزفيات طبق عليها ثقل مساو لـ 500 g.

- الألومين الملبد : 1530 MPa.

- الزجاج : (96% سيليس) 47 MPa.

يوضح الجدول II 3. بعض الخصائص الميكانيكية للبورسلان [48].

البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية	البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية التمونجية	البورسلان الكريستوباليتي	البورسلان السيليسي المضغوط	البورسلان السيليسي	أنواع البورسلان		
					الوحدة	الرمز	الخصائص
0.0	0.0	0.0	3	0.0	% حجم	δ_a	الفراغات الظاهرية
2.5	2.3	2.3	2.2	2.2	g/ cm ³	ρ_a	الكتلة الحجمية الظاهرية
140	90	80	40	50	N ² mm	FR	مقاومة الانحناء غير مزخرف
160	110	100		60	N ² mm	FR	مزخرف (قيم صغرى)
100	70	70		60	10 ³ N mm ²	E	معامل المرونة (قيم صغرى)

3.51. المواد العازلة

أ- تعريف المواد العازلة

تختلف المواد العازلة عن المواد الموصلة في كونها لا تمتلك إلكترونات حرة الحركة تناسب داخل المادة تحت تأثير المجال الخارجي ومن الأمثلة على هذه المواد الزجاج والسيراميك والورق والشمع والبوليمير..... الخ.

المجال الكهربائي يؤثر في أيونات المواد العازلة التي هي عبارة عن شحنات سالبة وموجبة فتتزاوح الشحنات الموجبة باتجاه المجال الكهربائي بينما تتزاوح الشحنات السالبة بالاتجاه المعاكس مكونة ثنائي قطب كهربائي وهذه الإزاحة هي إزاحة صغيرة جدا قياسا إلى الأبعاد الذرية للمادة حيث أنها لا تزيد عن (10^{-5} \AA) ويقال للمادة العازلة في هذه الحالة أنها استقطبت، وهناك مواد عازلة تحتوي على ثنائي قطب دائم بوضعها الاعتيادي ويكون اتجاهها عشوائي بحيث أن محصلة عزوم ثنائي القطب تكون فيها مساوية للصفر وفي حالة تعرض هذه المواد إلى المجال الكهربائي فإن المجال الكهربائي يؤثر بعزم معين على ثنائيات القطب هذه ويحاول تدويرها باتجاه المجال، وفي كلا الحالتين فإن عملية الاستقطاب تؤدي إلى ظهور مجال كهربائي يكون اتجاهه معاكس إلى اتجاه المجال الخارجي ولقد وجد أن استقطاب المادة العازلة يعتمد على محصلة المجال الكهربائي التي تعتمد على المجال الكهربائي لثنائي القطب التي تعتمد بدورها على طبيعة المادة [40].

ب- تعريف الاستقطاب

تسمى العوازل التي لا تمتلك شحنات طليقة بالعوازل المثالية (identical dielectric) ولكن جميع الأوساط المادية تتألف من جسيمات مشحونة (أنوية الذرات أو الإلكترونات) والجسيمات تتأثر بالمجال الكهربائي لأنه يسلط قوة على هذه الجسيمات المشحونة مما يؤدي إلى إزاحة كل الشحنات الموجبة والسالبة عن موضع الاتزان، من وجهة النظر العينية (Microscopic) يقال عن العازل أنه مستقطب. إن هذا الفصل ما بين الشحنات يولد ما

يسمى بثنائي القطب وبالتالي يتولد عزم ثنائي القطب الذي يمثل حاصل ضرب الشحنة الكلية المتولدة على سطح العازل في المسافة بين سطحي العازل.

هناك قوى تحاول إعادة الشحنات المزاحة نتيجة تأثير المجال الكهربائي وهي قوى الربط الداخلي للجزيئات مع بعضها، على الرغم من منشئها الكهربائي يمكن تصورها مرنة تسحب الشحنات المزاحة إلى بعضها وكأنها مربوطة مع بعضها بنابض وإذا كانت لدينا مجموعة من الجزيئات في المادة فإن القوى الرابطة تختلف بالقيمة من جزيء إلى آخر لذلك يصحبها اختلاف في عزوم ثنائيات القطب المتولدة نتيجة لوجود مجال كهربائي وبالتالي سيتكون فيض من الشحنات في الطبقتين السطحيين الرقيقين وهي تمثل الشحنات السطحية المحتثة السالبة التي تتضمنها الطبقة الأخرى. وهذه الشحنات غير حرة، ولكن كل منها مرتبط بذرة تقع داخل أو قرب السطح.

نتيجة للفصل الذي يحدث بين مركزي ثقل الشحنات السالبة والموجبة عند تكوين الجزيئة ينشأ عنها ثنائيات أقطاب دائمة و الإستقطابية التي تنشأ نتيجة هذا الفصل سواء كانت ثنائيات الأقطاب الناشئة دائمة أو مؤقتة تسمى: بالاستقطابية الذرية أو الأيونية وهي تصف الاستقطاب في جميع الجزيئات تسمى في بعض الأحيان الاستقطابية الجزيئية وتبرز أهميتها في المجالات الكهربائية عندما يكون ترددها تحت الحمراء، ويرافق الاستقطاب الأيوني نوع آخر من الاستقطاب نتيجة دوران ثنائي القطب حول محور التناظر حيث تترتب ثنائيات الأقطاب باتجاه المجال المسلط، يسمى هذا النوع بالاستقطاب الاتجاهي أو الدوراني. إن هذه الحركة أو التآرجح للمواد التي تتميز بثنائيات الأقطاب الدائمة تكون مستمرة ومتنقلة من مكان إلى آخر وتزداد هذه الحركة بازدياد درجة الحرارة، ويلاحظ أن الانخفاض يؤدي إلى سكون ثنائيات الأقطاب حيث أن فقدان ثنائيات الأقطاب يجب أخذه بعين الاعتبار خصوصا في الخزفيات العازلة كهربائيا و هي الاستقطابية البيئية وتظهر نتيجة الفراغات[40].

ج- تصنيف المواد العازلة

من العلاقة الوظيفية بين الاستقطاب والمجال الكهربائي $\vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ يمكن تصنيف المواد العازلة إلى [38]:

- مواد دائمة الاستقطاب

- العوازل الخطية

- العوازل اللاخطية: وهي تتضمن خواص متعددة منها:

الخاصية الفيروكهربائية والبزوكهربائية والجدول 4.1 يوضح مختلف أصناف المواد العازلة وخصائصها.

الجدول 4.1 مختلف أصناف المواد العازلة وخصائصها.

الصف	ثابت العازلية النسبي	الخاصية	المميزات
I	< 300	Paraélectrique باراكهربائية	مستقرة مع درجة الحرارة والتردد
II	> 300	فيروكهربائية Ferroélectrique	غير مستقرة مع درجة الحرارة والتردد
III	> 10000	مختلط عازل/ موصل	غير مستقرة مع درجة الحرارة والتردد

4.51. الخصائص العزلية للبورسلان

ترتبط الميزات الكهربائية للخزفيات بوحدة من الخصائص التالية:

أ. ثابت العزلية

يعرف ثابت العزلية للمواد على أنه قدرة هذه المواد على تخزين الشحنات الكهربائية، فكلما كان ثابت العزلية للمادة أكبر كلما كانت قدرة هذه المواد على تخزين الشحنات أكبر [38].

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

$$(5-1) \quad C_0 = \epsilon_0 \left(\frac{e}{S} \right)$$

ϵ_0 : ثابت العازلية للفراغ ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

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

$$(6-1) \quad C = \epsilon \left(\frac{e}{S} \right)$$

مع ϵ : ثابت العازلية المطلق ووحدته pF/ m.

يعرف ثابت العازلية ϵ بالعلاقة:

$$(7-1) \quad \epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$$

حيث ϵ_r ثابت العزلية النسبي الذي يصف خاصية المادة الخزفية وله أهمية كبيرة في تطبيقات المواد الخزفية [27].

نورد فيما يلي بعض قيم ثابت العازلية النسبي لبعض المواد موضحة في الجدول التالي [39].

الجدول 5. ثابت العزلية النسبي لبعض المواد عند درجة الحرارة 20°C.

المواد العازلة	ثابت العزلية النسبي (r _ε)
الفراغ	1
الهواء	1.00059
تفلن (téflon)	2.1
بولتلان (polytélène)	2.25
بولستيران (Polysterene)	2.4
برافين	2.5-2.1
الورق	3.5
البورسلان	8-6
الألومين	9
SiO ₂	9-3
Si ₃ Ni ₄	9
MgO	9
الماء	80
سيراميك نوع 1	15 إلى 400
سيراميك نوع 2	1000 إلى 25000
سيراميك نوع 3	20000 إلى 100000

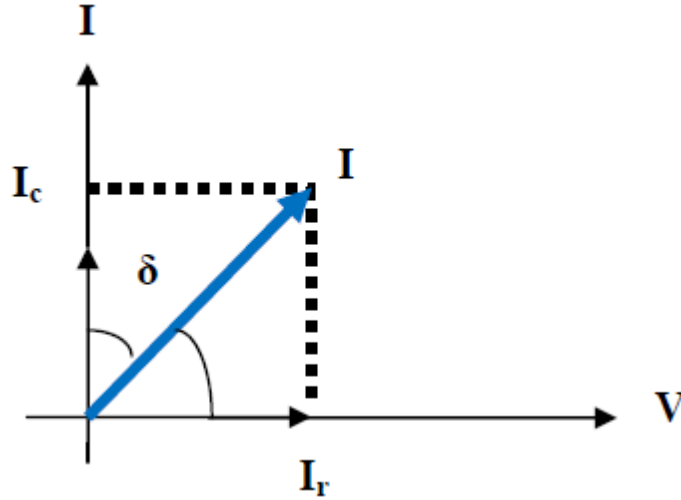
ب - زاوية فقدان العازلية

أي مادة عازلة معرضة في الحقيقة، إلى فقدان العازلية وهذا الفقدان يمثل الحد من عمل المكثفات في تخزين الشحنات الكهربائية [39].

تعرف زاوية فقدان العازلية $\tan \delta$ بالعلاقة التالية :

$$\tan \delta = I_r / I_c \quad (8-1)$$

ويبين انحراف الطور بالنسبة للحالة المثالية لشعاع التيار في بيان التيار بدلالة التوتر (شكل 6) - (6).



شكل 6. تغير التيار بدلالة التوتر

تتعلق زاوية فقدان العازلية بالحرارة و التواتر.

و يستحسن أن يكون ثابت العازلية منخفضا و زاوية فقدان العازلية صغيرة في بعض التطبيقات كما في خطوط نقل الطاقة الكهربائية على عكس استعمالات أخرى كالمكثفات أين يرغب في الحصول على سعة عالية بأبعاد صغيرة للمادة. ويستحسن أن يكون ثابت العازلية مرتفعا و زاوية فقدان العازلية منخفضة [27].

نورد فيما يلي زاوية فقدان العازلية لبعض الخزفيات :

من أجل تواتر 10^6 Hz	$\tan \delta < 0.0005$	- الألومين
من أجل تواتر 10^6 Hz	$\tan \delta = 0.001$	- الزركون

ج - المقاومة

في حالة مكثفة مستوية ذات لبوسين متوازيين بينهما وسط عازل، المقاومة تعطى

بالعلاقة [27]:

$$\rho = R \quad e / s \quad (9-1)$$

S: مساحة اللبوس ، e : سمك العينة .

R: مقاومة مادة ذات شكل أسطواني و متجانس و تحسب انطلاقا من العلاقة :

$$R = l / u$$

u: التوتر المطبق و l: شدة التيار.

تتعلق المقاومة بالحرارة والحقل الكهربائي، وهي تمثل الميزة الكهربائية للمادة الناقلة، و وحدتها "mΩ" [36]. في العموم ، يعبر عن التيار العابر للعازل بالنانو أمبير أو البيكو أمبير، الشيء الذي يتطلب تقنيات قياس و أجهزة جد دقيقة. تتأثر المقاومة ببعض العوامل، نذكر منها:

• تأثير الحرارة

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

$$\rho = \rho_0 \exp (T_k / A E) \quad (10-1)$$

T: درجة الحرارة المطلقة (K°).

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

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

• تأثير الرطوبة

للرطوبة تأثير كبير في مقاومة وبالتالي مقاومة المادة العازلة، ويتعلق تأثير الرطوبة بالعامل الاسترطابي للمادة العازلة.

• تأثير الحقل الكهربائي المطبق

عند تطبيق الحقول الضعيفة، تتبع المواد العازلة قانون أوم بمعنى أن المقاومة لا تتعلق بالحقل المطبق . أما عند تطبيق حقول كهربائية عالية نسبيا فيلاحظ تناقص المقاومة بازدياد الحقل الكهربائي الشيء الذي يفسر بزيادة الإلكترونات عند القطبين و تواجد شوائب أو عيوب في المادة العازلة.

عند درجة حرارة الغرفة، يعطى المجال kv/mm [35-36] المجال المحصور ما بين منطقة الحقل الكهربائي الضعيف و منطقة الحقل الكهربائي العالي [41] و عمليا، يستحسن قياس المقاومة عند الحقول الضعيفة ليتسنى لنا البقاء في مجال تطبيق قانون أوم. ويمكن الحصول على دقة قياس عالية عند الحقول العالية. كما يمكن مقارنة مقاومة مادة معينة بسمك مختلفة بتطبيق حقل كهربائي ثابت.

• تأثير طبيعة الأقطاب

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

د - القوة العزلية

القوة العزلية للمادة هي مدى مقاومة المادة العازلة للتوترات المطبقة عليها. فعند تسليط توتر مستمر بين طرفي قطبين يفصلان طرفي المادة العازلة وذلك انطلاقا من الصفر، فإن تيارا ضعيفا يبدأ في الانتقال ويثبت عند قيمة معينة. وبزيادة التوتر يبقى هذا التيار ثابتا إلى بلوغ التوتر قيمة معينة والتي تسمى بتوتر الانهيار حيث عند هذه القيمة يزداد التيار إلى قيمته القصوى الناتجة من دائرة التغذية ، وهذا في وقت قصير من رتبة 10 ثانية [42]، هذا الظهور المفاجئ للتيار الكهربائي القوي يؤدي إلى انقطاع التيار بين طرفي القطبين حيث تحدث شرارة كهربائية تؤدي إلى ثقب المادة الخزفية. تسمى نسبة توتر الانهيار(توتر الثقب) بين القطبين و سمك المادة الخزفية بالصلابة العزلية ووحدتها: m/V .

و تتمثل قدرة المادة الخزفية في الاحتفاظ بالإلكترونات عند تطبيق توترات عالية أو القيمة العظمى للحقل الكهربائي التي يمكن تطبيقها دون حدوث انهيار أو ثقب عزلي.

تتعلق الصلابة العزلية بعوامل عديدة منها: الفراغات و بعد الحبيبات و تجانسها و ظهور العيوب المجهرية وعموما يتناسب توتر الثقب عكسيا مع الحرارة، كما تتناسب القوة العزلية عكسيا مع سمك المادة الخزفية [37].

يوجد نوعان من الثقب : الثقب التفريغي و الثقب الحراري [37]:

• الثقب التفريغي

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

• الثقب الحراري

تضعف المميزات العزلية نتيجة للتسخين الناتج عن تطبيق مستمر للتوتر أو تحرير غير كاف لطاقة تأين العازل الكهربائي. وفي العموم ، يمكن أن يحدث هذان النوعان من الثقب سويا.

في الخزفيات، تنحصر القوة العزلية ما بين 4 و 5 /V m بالنسبة لسمك مساو بضع أعشار الملم و تزداد بصغره و نورد فيما يلي قيم الصلابة العزلية لبعض الخزفيات [37].

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

- البورسلان $E = 20 \text{ kv/mm}$

- الزجاج $E = 118 \text{ kv/mm}$

و الجدول 6. يوضح بعض الخصائص العزلية للبورسلان.

يوضح الجدول 6. بعض الخصائص العزلية للبورسلان

البورسلان الألميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية	البورسلان الألميني ذو المقاومة الميكانيكية التموجية	البورسلان الكريستوباليتي	البورسلان السيليسي المصنوط	البورسلان السيليسي	أنواع البورسلان		
					الخصائص	الرمز	الوحدة
20	20	20	20	20	القوة العزلية	dE	mm/vk
30	30	30	30	30	توتر الضغط	u	vk
6-7.75	6-7	5-6		6-7	العازلية النسبية 48-62 Hz	ϵ_r	
600	600	600	600	$10^{-6}K^{-1}$	معامل الحرارة		vkT
إلى 500	إلى 500	إلى 500	إلى 500				
30	25	25	25	10^{-3}	معامل الفقدان 20°C		tgδ
				10^{-3}		48-62 Hz	
15	12	12	12	10^{-3}		k 1 Hz	tgδ
10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{-3}		M1 Hz	tgδ
10^7	10^7	10^7	10^7	cm.Ω	المقاومة المستعرضة بدلالة الحرارة	20 ° C	ρ_v
10^4	10^4	10^4	10^4	cm.Ω		200 ° C	ρ_v
				cm.Ω		600 ° C	ρ_v
				cm.Ω		C° 1000	ρ_v
180	180	200	180	180	درجة الحرارة الموافقة للمقاومة المستعرضة	100 MΩcm	$_{100k}T$
330	330	350	330	330		M1Ωcm	$_{1k}T$

1.6. أنواع البورسلان:

1.6.1. البورسلان السيلييسي

تمثل العوازل المستعملة كدعامات للأسلاك الناقلة للطاقة الكهربائية مثالا جيدا للبورسلان السيلييسي .

و ينقسم هذا النوع إلى بورسلان صلب و بورسلان لدن [29، 35، 36].

أ- البورسلان الصلب

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

ب - البورسلان اللدن

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

2.6.1. البورسلان الكريستوباليتي

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

3.6.1. البورسلان الألوميني

يوجد نوعان وهما :

أ. البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية

وهو مشتق من البورسلان السيلييسي بتعويض الكوارتز بالألومين من أجل زيادة المقاومة الميكانيكية و ترتبط هذه الزيادة ارتباطا مباشرا بالكميات المضافة من الألومين. و الملاحظ أن البورسلان الحاوية على 40% وزنا من الألومين تمتاز بمقاومة ميكانيكية أكبر مرتين من المقاومة الميكانيكية للبورسلان الصلب.

ويعتبر هذا النوع من البورسلان باهظ الثمن " من ناحية المواد الأولية ومن الناحية التكنولوجية " مقارنة بالبورسلان السيلييسي الذي يصعب تشكيله بعد التجفيف بسبب صلابته [31].

ب - البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية والفقدان الضعيف للعازلية

في هذا النوع من البورسلان يتم تعويض الفلدسبات القلوية بمذيبات من نوع الكربونات و السيليكات من أجل خفض معامل فقدان العازلية. ويمتاز بصغر سطح التجفيف الشيء الذي يجعل تصنيعها دقيقا و أحيانا صعبا بالنسبة للقطع الثقيلة [31].

5.6.1. أنواع البورسلان المختلفة

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

الجزء الثاني الدراسة التجريبية

الفصل الثاني

الطرق التجريبية و المواد المستعملة

الطرق التجريبية و المواد المستعملة

نتناول في هذا الفصل مختلف الطرق التجريبية المنتهجة لتحضير البورسلان، و المواد الأولية المستعملة خلال هذه الدراسة، كما تمت دراسة تأثير إضافات مختلفة على الخصائص الميكانيكية والعزلية لعينات البورسلان المحضرة و نتطرق أيضا بالإضافة إلى الطرق التجريبية إلى الوصف والتعريف بأهم الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.

1.1. دراسة المواد الأولية

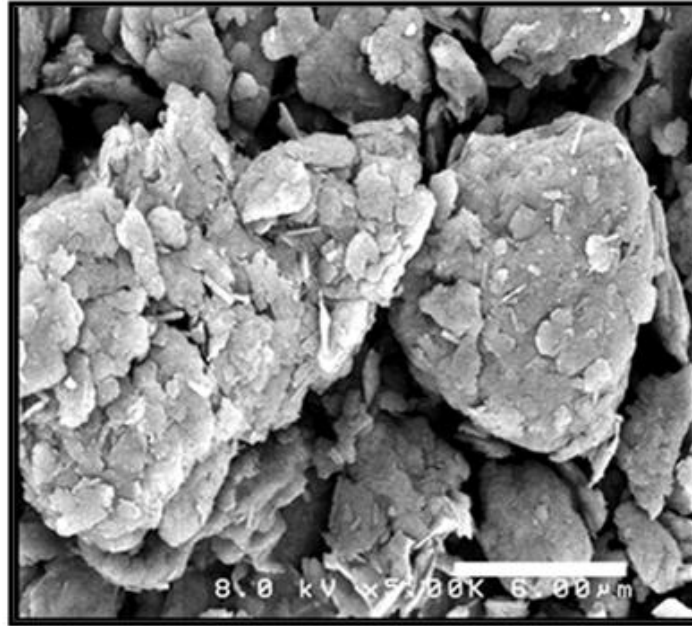
في بحثنا هذا حضر البورسلان انطلاقا من مواد أولية تم التحصل عليها من مناطق مختلفة في الجزائر وهي : الكاولان، الكوارتز والفلدسبات .

1.1.1. الكاولان (Kaolin)

تم استعمال نوعين من الكاولان الأولى تم جلبها من منجم تامازرت في الميليلة ولاية جيجل (الجزائر) ويرمز لها بالرمز (KT2) وتمتاز بلونها الأصفر والثانية تم جلبها من جبل دباغ بقالمة (والتي يرمز لها بـKDD2) و تمتاز بلونها الرمادي.

أ- كاولان تامازرت KT2

هذا النوع من الكاولان تم استخراجه من منجم في الميليلة ولاية جيجل (الجزائر) ، وتتميز هذه الكاولان بلونها الأصفر وهي غنية جدا بالكوارتز كتلتها الحجمية تقدر بحوالي: g/cm^3 [43]. 2.6. ويوضح لنا الشكل 1.11. صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام. و يلاحظ من الشكل 1.11. أن الحبيبات ظهرت على شكل صفائح.



الشكل II 1. صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام للكاولان KT2 .

- التحليل الكيميائي للكاولان KT2

أعطى التحليل الكيميائي لهذه الكاولان النتائج المبينة في الجدول 1.11 وكما يظهر من هذه النتائج فالكاولان KT2 مكونة أساسا من الألومين Al_2O_3 والسيليس SiO_2 مع وجود بعض الشوائب يتصدرها ثاني أكسيد البوتاسيوم K_2O بنسبة 3.15% و النتائج موضحة في (الجدول 1.11).

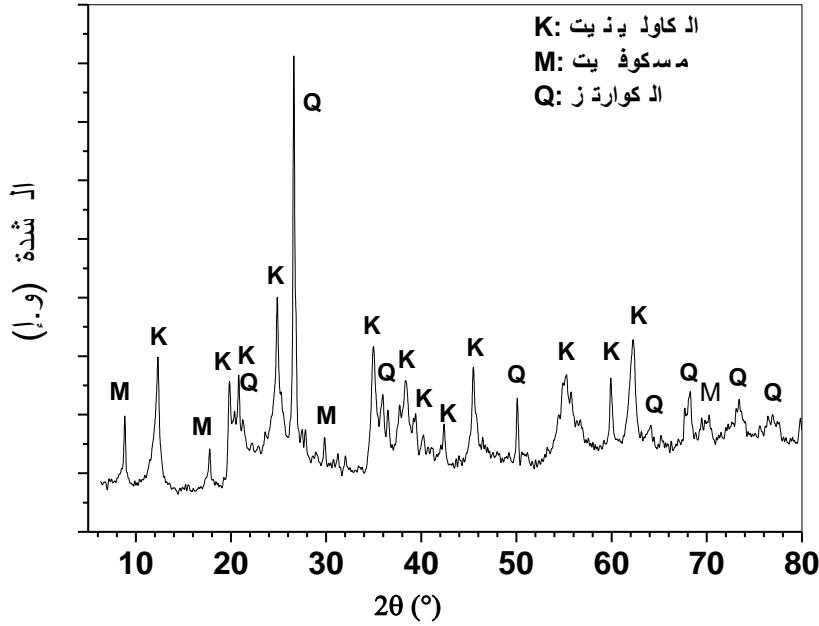
الجدول 1.11 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية للكاولان KT2

IL(TGA) ⁺	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	O ₂ K	MgO	CaO	Fe ₂₃ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	الكاولان
5.55	0.10	0.15	-	3.15	0.26	0.22	0.58	18.48	71.51	KT2

- انعراج الأشعة السينية

أما نتائج حيود الأشعة السينية فقد بينت أن KT2 تتكون أساسا من الأطوار التالية: الكاولينيت والكوارتز (Quartz) والميسكوفيت (muscovite) كما هو موضح في

الشكل 2.11



الشكل 2.11. طيف انعراج الأشعة السينية للكاولان KT2

ب- كاولان KDD2

تم الحصول عليها من جبل دباغ ضواحي مدينة قالمة، وتمتاز بلونها البني وكتلتها الحجمية التي تقدر 2.53 g.cm^{-3} [44]. ويوضح الشكل 3.11 صورة بالمجهر الإلكتروني لحبيبات المادة الخام ويوضح لنا الشكل 3.11 أن حبيبات المسحوق تظهر على شكل عصي.



الشكل 3.ii. صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام للكاولان KDD2 .

-التحليل الكيميائي للكاولان DD2

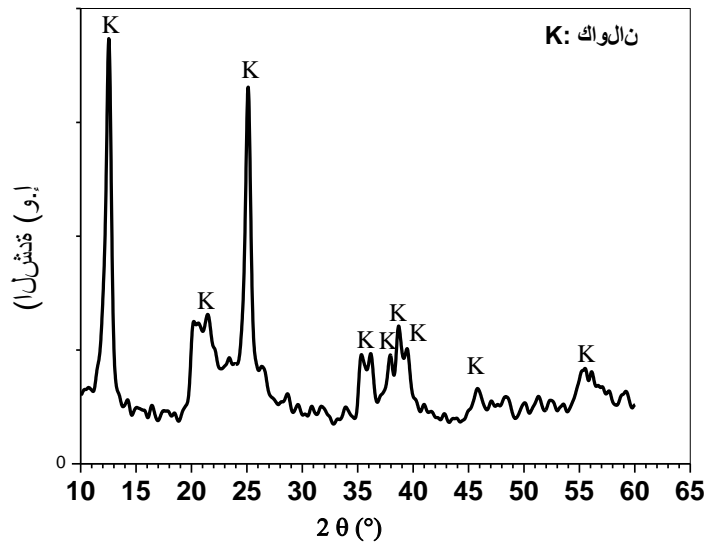
لقد استخدمت الأشعة السينية لمعرفة التركيب الكيميائي وكذلك النسب الوزنية لمختلف العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية المستعملة في هذا البحث وقد أعطى التحليل الكيميائي للكاولان DD2 النتائج المبينة في الجدول 2.ii وكما يظهر من هذه النتائج فالكاولان DD2 مكونة أساسا من الألومين Al_2O_3 والسيليس SiO_2 .

الجدول 2.ii. التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية للكاولان DD2

IL(TGA)+	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	O ₂ K	MgO	CaO	Fe ₂₃ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	الكاولان
15.12	0.07	0.39	0.19	0.33	0.03	0.23	0.09	38.26	45.29	DDK2

-انعراج الأشعة السينية

يبين الشكل 4.ii. مخطط حيود الأشعة السينية للكاولان DD2، عملية فحص هذا المخطط أظهرت أن كل خطوط الانعراج تابعة للكاولان DD2.



الشكل 4.11. طيف إنعراج الأشعة السينية للكاولان KDD2.

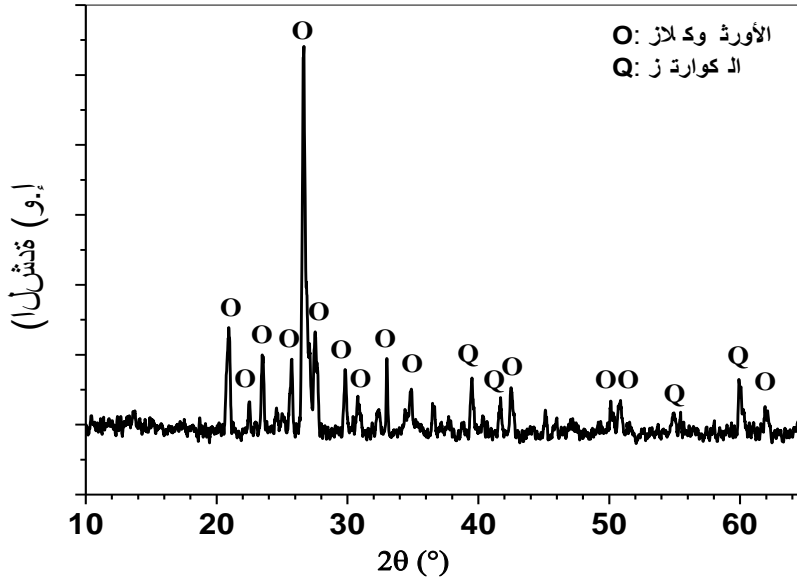
2.1.11 الفلدسبات (Feldspar)

تم استعمال مادة محلية وهي فلدسبات عين بربار وكتلته الحجمية 2.53g/cm^3 وأعطى التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية التركيب المئوي الكتلي لمختلف مكونات فلدسبات عين بربار. يبين الجدول 3.11 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفلدسبات عين بربار فوجود النسبة الكبيرة لأكسيد البوتاسيوم O_2K (10.42%) مقارنة مع أكسيد الكالسيوم (0.22%) وأكسيد الصوديوم (0.82%) يؤدي إلى تصنيف فلدسبات عين بربار كفلدسبات بوتاسي فوجوده يؤدي إلى تشكل طور الأورثوكلاز (orthoclase) كطور أساسي بالإضافة إلى وجود طور الكوارتز وهذا ما يوضحه الشكل 4.11.

الشكل 4.11 يمثل طيف إنعراج الأشعة السينية لفلدسبات عين بربار ويوضح الجدول 3.11 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفلدسبات عين بربار.

الجدول 3.11 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفلدسبات عين بربار.

IL(TGA) ⁺	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	O ₂ K	MgO	CaO	Fe ₂₃ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكونات
0.50	0.82	0.05	-	10.42	0.01	0.22	0.64	13.93	73.41	% وزنا



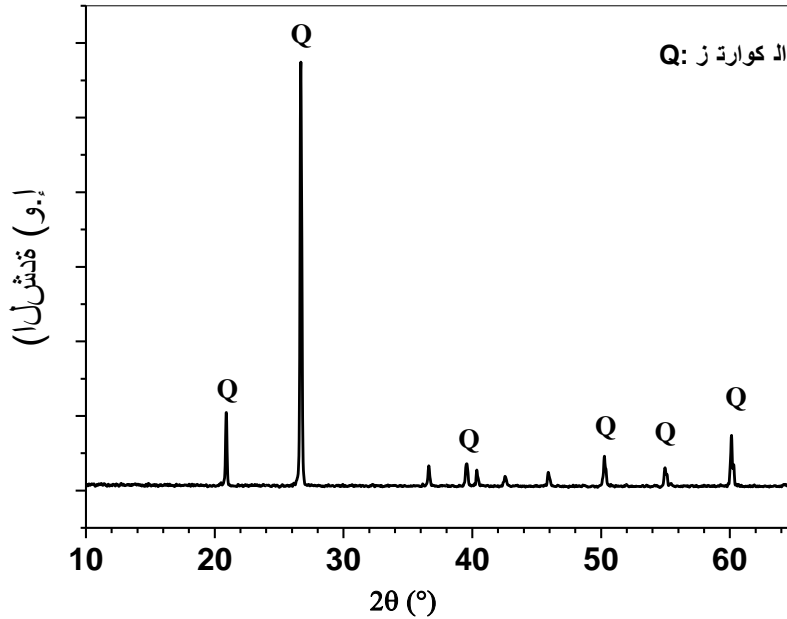
الشكل 5.11 طيف إنعراج الأشعة السينية لفلدسبات عين بربار.

3.1.11 الكوارتز (Quartz)

تم استعمال مادة محلية متمثلة في رمل بن عزوز (ولاية سكيكدة) و لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية أنها متكونة أساسا من السيليس بشكل الكوارتز، حيث كل القمم تنتمي إلى الكوارتز كما هو موضح في الشكل 5.11 الذي يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لرمل بن عزوز. وأعطى التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية التركيب المئوي الكتلي لمختلف مكونات الكوارتز والذي يوضح احتوائه على 93.57% من السيليس SiO₂ ويوضح الجدول 4.11 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لكوارتز بن عزوز.

الجدول 4.11. التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لرمل بن عزوز.

IL(TGA) ⁺	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	O ₂ K	MgO	CaO	Fe ₂₃ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكونات % وزنا
0.323	0.48	0.027	-	0.59	0.28	1.87	0.74	2.12	93.57	



الشكل 6.11. طيف إنعراج الأشعة السينية لرمل بن عزوز.

2.11. الإضافات

لتحسين الخصائص العزلية والميكانيكية لمادة البورسلان تمت إضافة: أكسيد الزنك ZnO، و أكسيد التيتانيوم TiO₂.

1.2.11. أكسيد التيتانيوم TiO₂

يستخدم أكسيد التيتانيوم TiO₂ في مجموعة واسعة من التطبيقات التكنولوجية، وهي مادة غير سامة ومستقرة كيميائياً لذلك استخدم أكسيد التيتانيوم في أشكاله المختلفة في عدة أبحاث مثل: البلورات، السيراميك والأغشية الرقيقة وهو عبارة عن مسحوق أبيض ويتواجد على شكل ثلاث أطوار: الأناتاز "anatase"، الروتيل "rutile"، والبروكيت

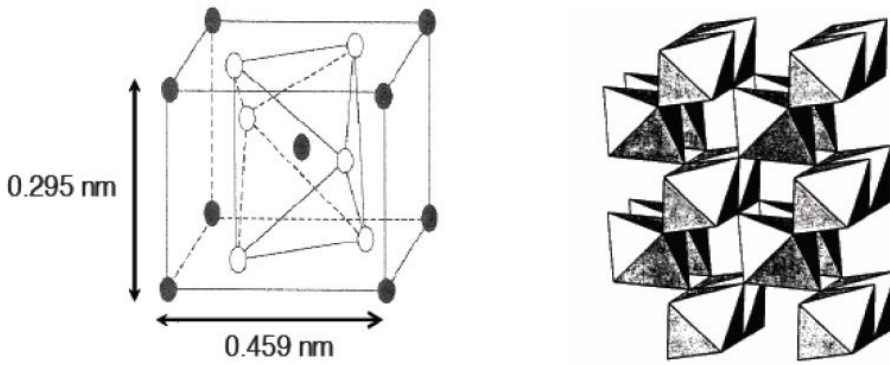
"brookite" ولذلك فالكتلة الحجمية تختلف باختلاف هذه الأطوار فهي تقدر ب:

$$3.83 \text{ g/cm}^3, 4.240 \text{ g/cm}^3, 4.170 \text{ g/cm}^3 \text{ لكل طور على التوالي.}$$

وهو غير قابل للذوبان في الماء وقابل للذوبان في HCl، HNO₃ ودرجة انصهاره تقدر ب: °C 1870 بالنسبة للروتيل.

أ- طور الروتيل (rutile)

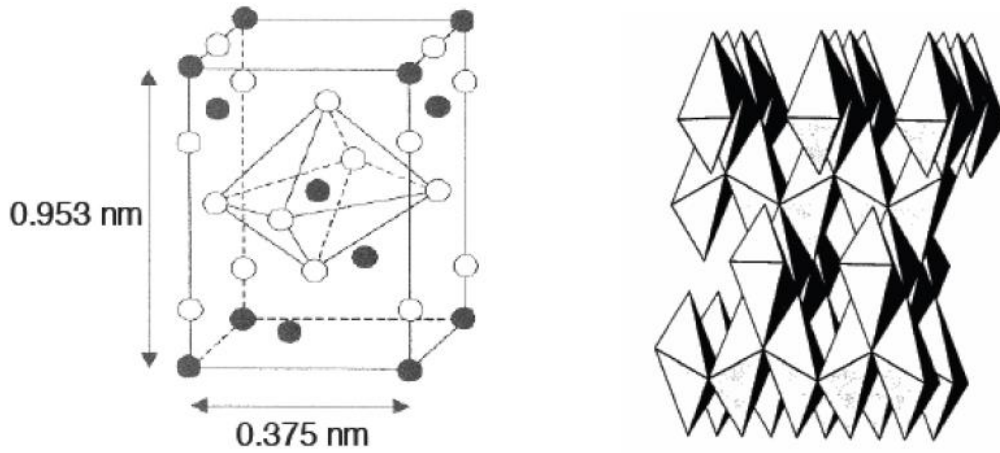
يعد تركيب أكسيد التيتانيوم من نوع الروتيل أكثر التراكيب تواجدا واستقرارا حيث يمكن الحصول عليه في جميع درجات الحرارة الأقل من 1870 °C والتي تعتبر درجة ذوبان أكسيد التيتانيوم، يتميز طور الروتيل ببنية رباعية الأضلاع (أنظر الشكل 7.ii).



الشكل 7.ii. البنية البلورية لطور الروتيل [45].

ب- طور الأناتاز (anatase)

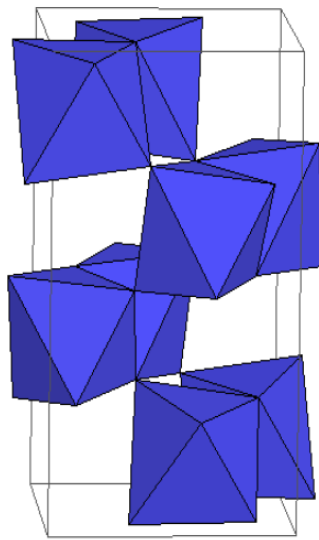
يعد الأناتاز التركيب الأكثر شيوعا من الناحية التجارية بالرغم من النادر أن نجده في شكل خام يتميز طور الأناتاز ببنية رباعية الأضلاع طويلة في المحور C (كما هو موضح في الشكل 8.ii).



الشكل 8. II . البنية البلورية لطور الأناز [46].

ج- طور البروكيت (brookite)

هو طور نادر الظهور خصائصه الميكانيكية مشابهة جدا لخصائص الروتيل لذلك فهو يتحول أنيا إلى الروتيل عند درجة حرارة 750°C ، يتميز طور البروكيت ببنية على شكل معين مستقيم (orthorhombique) كما هو موضح في الشكل 9. II يوضح البنية الثمانية للبروكيت و الجدول 5. III يوضح أهم خصائص أكسيد التيتانيوم TiO_2 .



الشكل 9. II . بنية البروكيت الثمانية الوجوه [47].

الجدول 5.11 الخصائص الفيزيائية لأكسيد التيتانيوم TiO₂

البروكيت	الأناتاز	الروتيل	البنية
معين مستقيم	رباعية الأضلاع	رباعية الأضلاع	مميزات الخلية (A°)
a=9.18	a=b= 3.75	a=b= 4.59	
b=5.44	c=9.53	c=2.95	
c=5.14			
1.9	1.917	1.959	الرابطة Ti-O (A°)
/	/	2.96	
4.12	3.89	4.25	الكتلة الحجمية (g/cm ³)
78	⊥ axe C: 31	⊥ axe C:89	ثابت العازلية النسبي
	// axe C: 48	// axe C :173	[50-48]
3.14	⊥ axe C: 3.04	⊥ axe C: 3.04	نطاق الطاقة (ev)
	// Axe C غير مباشر: 3.05	// Axe C غير مباشر: 3.05	[52،51]

2.2.11. أكسيد الزنك ZnO

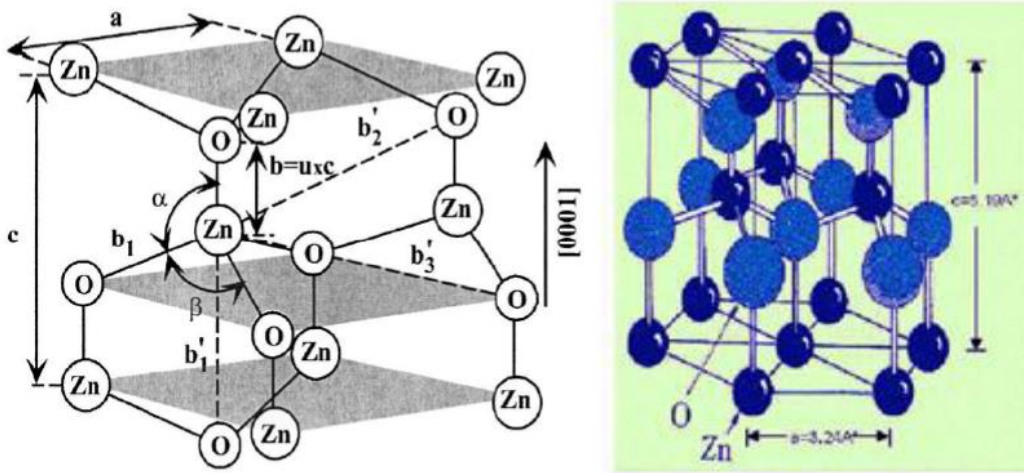
هو مركب غير عضوي صيغته ZnO، وهو عبارة عن مسحوق أبيض كتلته الحجمية تقدر ب: 5.6g/cm³ وهو غير قابل للذوبان في الماء ودرجة إنصهاره تقدر ب: 1975 °C. أكسيد الزنك والمعروف بالزنك الأبيض أو الزنيسيت zincite، يوجد في الطبيعة على شكل مادة خام حمراء وله عدة استخدامات فيستخدم في الطب كمضاد للالتهابات [53].

- البنية البلورية لأكسيد الزنك ZnO

أكسيد الزنك هو عبارة عن نصف موصل له بنية سداسية (hexagonale) [54،55،56]

لأكسيد الزنك بنية سداسية منتظمة ذات طول a و محور رئيسي وطول c . يطلق على البنية البلورية لأكسيد الزنك السداسية ب: اورتزيت (wurtzite) [57] (الشكل II .10). تتكون الخلية من أربع ذرات بحيث كل ذرة من الزنك تحيط بها أربع ذرات من الأكسجين والعكس صحيح.

يبين II .10. توزيع ذرات الزنك Zn والأكسجين O لتشكل بنية الأورتزيت wurtzite



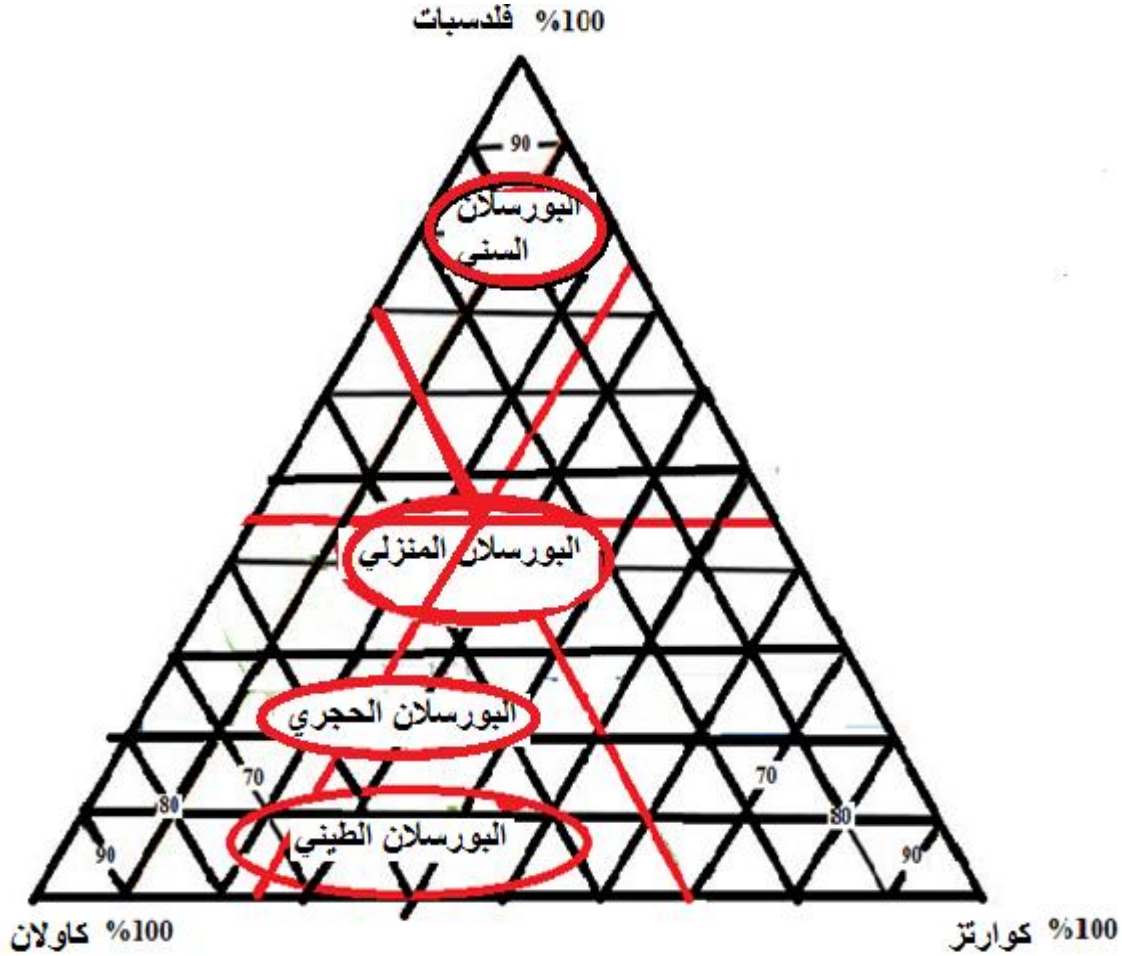
الشكل 10. II البنية البلورية لأكسيد الزنك ZnO (wurtzite).

3. II. التركيبة و الطرق التجريبية المتبعة

3. II. 1. التركيبة

حضرت العينات المراد دراستها وفق التركيبة التالية :

45% وزنا فلديسات بوتاسي، 30% وزنا كالولان (20% وزنا كالولان 2DD و 10% وزنا كالولان KT2) و 25% وزنا كوارتز إنطلاقاً من مخطط التوازن الثلاثي فلديسات- كوارتز – كالولان والمبين في الشكل II.11.



الشكل 11. مخطط التكوين النسبي للسيراميك انطلاقاً من الفلدسبات- كوارتز - كولان [58].

3.2. طريقة التحضير

لتحضير المادة المراد دراستها تم استعمال المواد الأولية المحلية التالية:

- كاولان **KT2** المستخرجة من منجم تمازرت.

- كاولان **K2DD** المستخرجة من جبل دباغ بقالمة.

- كوارتز بن عزوز مدينة سكيكدة.

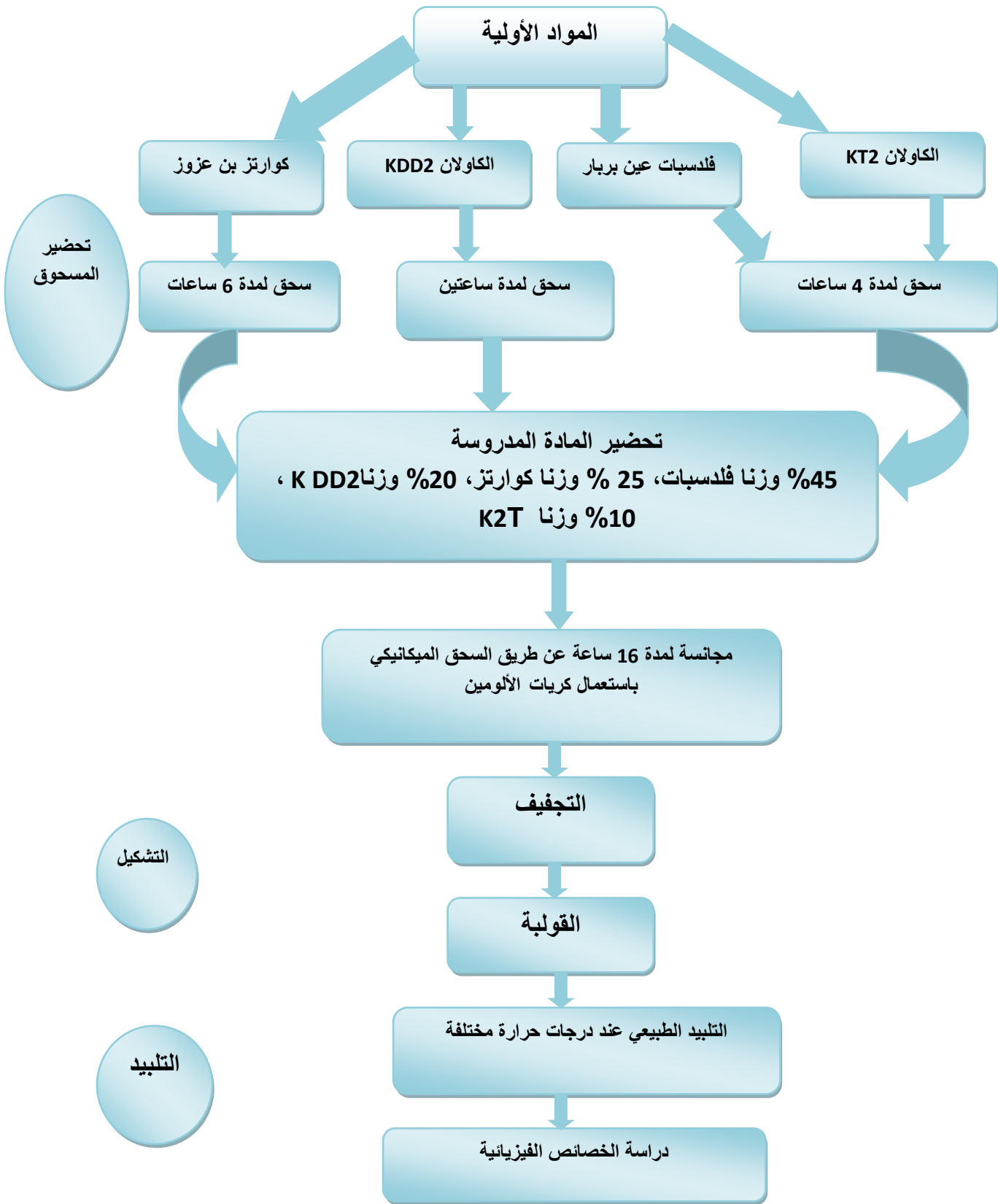
- فلديسبات بوتاسي من جبل عين بربار.

من أجل سحق الفلدسبات والكوارتز والكاولان، تم إستعمال جهاز السحق **KM 100** حيث

قمنا بسحق رطب لمدة 4 ساعات بالنسبة للفلديسبات والكاولان **KT2** .

كما تم سحق الكاولان **2DD** لمدة ساعتين ، والكوارتز تم سحقه لمدة 6 ساعات.

من أجل مجانسة المادة المدروسة بتركيبها 45% وزنا فلدسبات بوتاسي، 10% وزنا كاوان KT2، 20% وزنا كاوان DD2، 25% وزنا كوارتز تم استعمال جهاز سحق ميكانيكي. حيث كان السحق رطبا حيث تمثل المادة الصلبة عشر كمية الماء مع إضافة كريات الألومين كوسيط مساعد للسحق وقد تم سحق المزيج لمدة 16 ساعة. بعد الانتهاء من السحق، يتم تجفيف المادة المسحوقة عند درجة الحرارة 200°C لمدة ساعتين ثم باستعمال ضاغطة ميكانيكية و بتطبيق الضغط المقدر بـ 75 MPa وهي القيمة التي أمكن تطبيقها دون حدوث أي تشققات ، قمنا بتشكيل العينات في الحالة الصلبة بواسطة قالب متكون من قسم متحرك يتم رفعه من أجل إخراج عينة مقولبة قطرها 13mm و سمكها يتراوح ما بين 1 إلى 2 mm. في الأخير تم تلييد العينات عند درجات الحرارة مختلفة بسرعة تسخين تقدر بـ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. وقد تم إتباع المخطط التالي لتحضير المادة المدروسة (شكل II.12).



الشكل 12. طريقة تحضير البورسلان.

4. طرق التحليل والقياس

لدراسة المواد نستعمل طرق التحليل الفيزيائية و التي تعتبر من أهم المراحل التجريبية، حيث تعتمد هذه الأخيرة على دراسة نتائج استجابة المواد و ذلك بعد إثارتها بواسطة منابع محددة، وبصفة عامة تكون منابع الإثارة هذه عبارة عن حزم من الجسيمات المشحونة مثل الالكترونات، الأيونات، الأشعة الكهرومغناطيسية، الأشعة تحت الحمراء وأشعة X. مما يعطي معلومات هامة ودقيقة حول بنية المواد، مما جعل مجال استعمالها واسعا في تحليل المواد ودراساتها.

4.1. التحليل باستعمال أشعة X

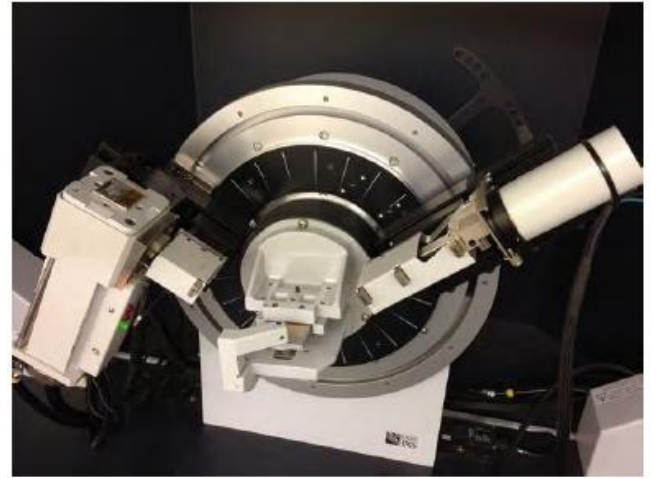
تقنية أشعة X تعد إحدى التقنيات الأساسية والضرورية لدراسة المواد وتحديد ماهيتها بصفة عامة وكذلك تركيبها ومن أهم طرق التحليل باستعمال أشعة X : طريقة المسحوق .

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

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

جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة

Beuker -Siemant وللقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة يكفي تأشير خطوط الإنعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.



الشكل 13. جهاز انعراج الأشعة السينية نوع D8- Advanced.

4.2. التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء IR

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيائي- الكيميائي للمواد. حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة مماثلة بعض أشرطة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط الاهتزاز لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين. تركز تقنية FTIR على امتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، التي يمتد عدد الموجة (التردد) لها في المجال من 4000 إلى 400 cm^{-1} (أي أنها ذات طول موجة من 2.5 إلى $25\mu\text{m}$) الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة، بالتالي عندما تسقط

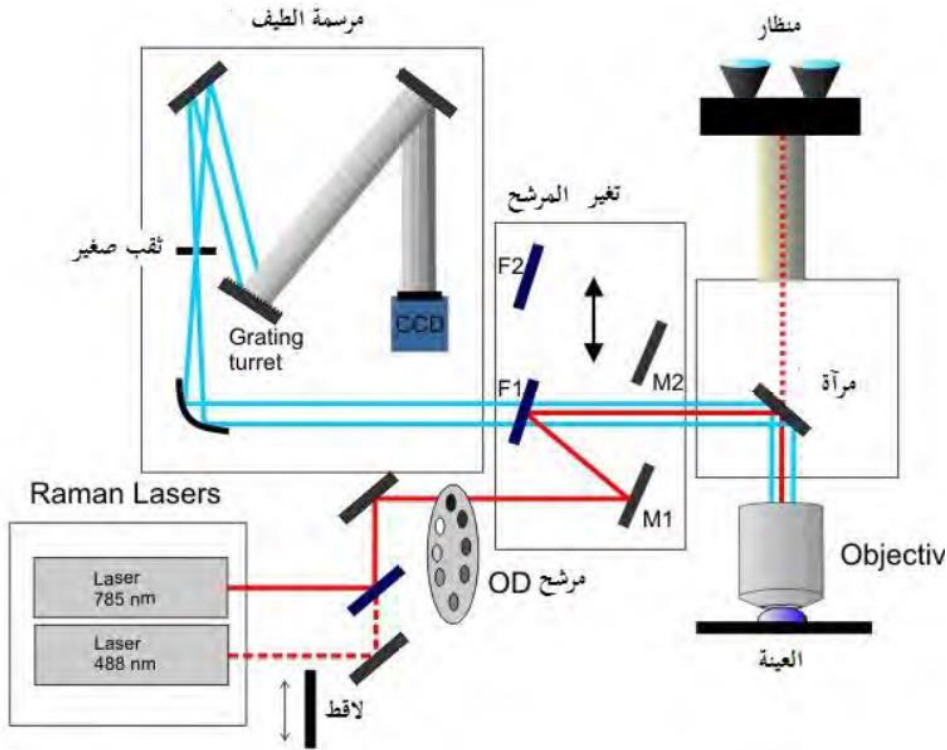
حزمة أشعة ذات أطوال موجة (طاقة) مجاورة لطاقة إهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الإشعاع الوارد (المناسب).

نستخدم لهذا الغرض مطياف بتحويل فورييه، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة، لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية، وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال). للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الممتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة. يتم تحضير المواد المعدة للتحليل على شكل عينات رقيقة تحتوي على خليط من المادة المدروسة و 98% وزنا من مادة KBr الجاف. لتحليل المساحيق استعملنا جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء المستعمل من نوع 300RI والمصنع من طرف - Nicolet Thermo-

II. 3.4. مطيافية رامون Raman

مطيافية Raman تستخدم عادة في الكيمياء، هذه الأخيرة تحدد خصائص التركيب الجزيئي وبنية المواد هذه الطريقة هي مكمل لمطيافية الأشعة تحت الحمراء، مما ينتج لنا فرصة لدراسة الترددات المادة المدروسة.

مبدأ عمل هذه المطيافية هو تركيز حزمة من الضوء (عبر عدسة) أحادي اللون (حزمة ليزر) على العينة لدراسة وتحليل الضوء المنتشر، هذا الضوء يتم جمعه باستخدام عدسة مختلفة و إرسالها من خلال monochromator وتقاس بواسطة الكاشف (monocanal type photomulticateur ou CPM, multicanal type CCD)، نوع الجهاز المستعمل هو Senttra -Bruker (الشكل II. 14) الموجود في مخبر الخزفيات بجامعة قسنطينة 1.



الشكل II. 14. مبدأ عمل مطيافية رامون Raman.

الشروط المستعملة أثناء تحليل العينات هي:

- طول الموجة التحريضي 532 نانومتر.
- مجال المسح أو التحليل من 50 إلى 2000 cm^{-1} .
- استطاعة تقدر بـ 20 ميلي واط.

II. 4. 4. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

ترتكز هذه التقنية على مبدأ التفاعل إلكترون - مادة وهي قادرة على إنتاج صور بتحليل عالي لسطح العينة. عند قذف سطح العينة بحزمة الكترونات أولية، ينتج عن ذلك انبعاث العديد من الأشعة التي يتم تحليلها بواسطة كواشف مختلفة، وهذا ما يسمح بتكوين صورة ثلاثية الأبعاد للسطح، بما أن العينات المدروسة عازلة كهربائياً يتم تغطيتها بطبقة رقيقة من الذهب لإكسابها ناقلية تسمح لنا بالحصول على الصور المطلوبة.

أخذت الصور باستعمال جهاز من نوع (JSM-6301 F, HITACHI, Tokyo, Japan) وذلك باستعمال توتر كهربائي 7 Kv.

أما التحليلات شبه الكمية لمختلف الأطوار فقد تم الحصول عليها عن طريق تشتت طاقة الأشعة السينية الطيفي (EDS :Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) باستخدام جهاز الكشف عن الارتباط EXL المقدمة من طرف البريليوم (Be) النافذة.

II.4.5. جهاز السحق

تم استعمال نوعين من أجهزة السحق و هي:

- جهاز السحق MK 100.

- جهاز السحق باستعمال الكريات ومبدأ عمله يعتمد على التصادم بين كريات الألومين نتيجة الحركة الدورانية للجهاز وذلك بوجود كمية من الماء المقطر وذلك لتسهيل عملية السحق وهو مصنوع بمخبر الخزفيات و أثبت كفاءته من خلال النتائج التي حققها [8].

II.4.6. جهاز التجفيف

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

II.4.7. الميزان الحساس

لقياس كتلة المساحيق تم استخدام ميزان حساس من نوع (SRANREK 220 -4) والذي تصل كل من قيمته القصوى إلى 220 g و دقته إلى 0.0001.

II.4.8. الفرن

استعملنا للتلييد عند درجات الحرارة العالية فرنا NABERTHERM من نوع KANTHALAPM قابلا للبرمجة تصل درجة حرارته القصوى إلى 1400 °C.

9.4.11. البالمر

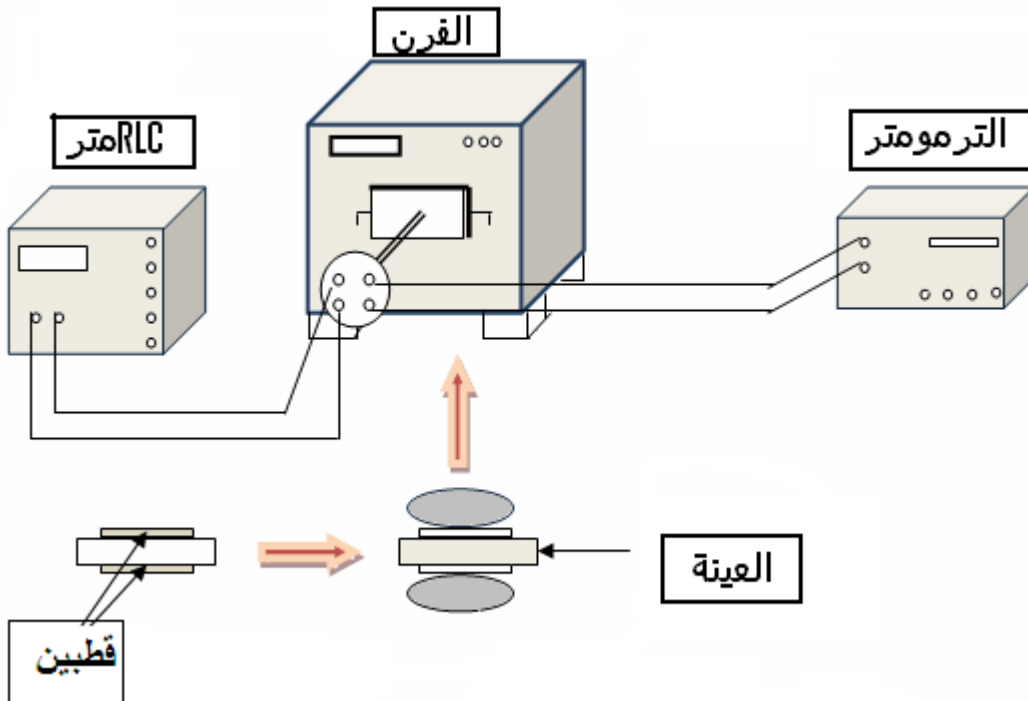
استعمل البالمر لقياس أبعاد العينات الملبدة و تصل دقة قياسه إلى $10 \mu\text{m}$.

10.4.11. جهاز قياس مقاومة الشد

تم استعمال ضاغطة هيدروستاتيكية من نوع SEIDNER D7940 RIEDINGEN تصل دقة قياسه إلى 0.04 kN .

11.4.11. جهاز قياس السعة

لقياس زاوية فقدان العازلية و السعة وبالتالي ثابت العزلية النسبي، تم استعمال جهاز قياس السعة RLC METER عند تردد قدره 1 KHz و لقياس ثابت العزل النسبي و زاوية فقدان العازلية في المجال الحراري $25^\circ\text{C} - 205^\circ\text{C}$ فقد تم استعمال فرن تصل درجة حرارته القصوى إلى 300°C و ملحقا بمبرمج لتشغيله للتحكم بسرعة تسخينه التي تتراوح ما بين 20°C و 5°C .



شكل 11. المخطط التركيبي المستعمل لقياس ثابت العزلية النسبي و زاوية فقدان العازلية.

12.4.11. حساب الكتلة الحجمية للعينات

لحساب الكتلة الحجمية للعينات المكبوسة والملبدة قمنا بقياس أبعادها المتمثلة في القطر والسلك بواسطة جهاز البالمير وقمنا بقياس كتلتها بواسطة ميزان حساس.

فتحسب الكثافة الحجمية حسب العلاقة التالية:

$$\rho = m / V \text{ (g/cm}^3\text{) } \dots\dots\dots (1.11)$$

يحسب الارتياب المطلق للكتلة الحجمية حسب العلاقة التالية:

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

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

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

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

13.4.11. قياس نسبة الفراغات المفتوحة

لحساب نسبة الفراغات المفتوحة تم استعمال طريقة أرخميدس حيث نقوم بقياسات مختلفة لكتلة العينة المدروسة كما يلي:

M_s : كتلة العينة المدروسة وهي جافة (قبل غمرها).

M_i : كتلة العينة المدروسة بعد غمرها في الماء أي بعد تشبعها بالماء حيث تغمر العينات في الماء لمدة 24 ساعة.

M_u : كتلة العينة المدروسة المبللة.

وهكذا تم حساب نسبة الفراغات المفتوحة P_A % بالعلاقة التالية:

$$P_A\% = 100 \times (M_u - M_s) / (M_u - M_i) \dots\dots\dots (2.11)$$

14.4.11. قياس مقاومة الشد ومقاومة الثني

يتم حساب مقاومة الشد من العلاقة التالية :

$$t \text{ d } \Pi/p^2 = \sigma \dots\dots\dots (3.11)$$

حيث p هو ضغط التشدخ المطبق و t و d يمثلان سمك وقطر العينة على الترتيب.

أما مقاومة الثني فقد تم حسابها من العلاقة التالية :

$$\sigma_f = 2.7 \sigma_t$$

حيث: σ_f : مقاومة الثني

σ_t : مقاومة الشد

15.4.II. قياس الصلادة المجهرية لفكرس

يتم قياس الصلادة المجهرية لفكرس بتطبيق العلاقة التالية:

$$H_v \text{ (GPa)} = 1.8544 P/d^2 \dots\dots\dots (4.II)$$

حيث: P : الوزن المطبق بالكيلوغرام الثقلي.

d : قطر فيكرس ويقاس بالميلتر.

16.4.II. قياس ثابت العزلية النسبي

يتم حساب ثابت العزلية من العلاقة التالية:

$$r\epsilon = \epsilon / c t_0 A \dots\dots\dots (5.II)$$

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

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

17.4.II. قياس معامل فقدان العزلية

يتم حساب معامل فقدان العازلية بالعلاقة التالية:

$$K = r\epsilon \tan\delta \dots\dots\dots (6.II)$$

$\tan\delta$: زاوية فقدان العزلية.

$r\epsilon$: ثابت العزلية النسبي.

18.4.II. قياس الناقلية

يتم حساب الناقلية وفق العلاقة التالية:

$$\sigma = w \cdot \tan \delta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \dots \dots \dots (7.11)$$

حيث: σ : ناقلية العينات المدروسة.

W : التواتر و يتم حساب قيمته من العلاقة: $W = 2 \Pi f$.

$\tan \delta$: زاوية فقدان العزلية، ϵ_r : ثابت العزلية النسبي

19.4.11. قياس المقاومة

يتم حساب المقاومة وفق العلاقة التالية:

$$\rho = 1/\sigma = 1/(w \cdot \tan \delta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0) \dots \dots \dots (8.11)$$

حيث: ρ : المقاومة للعينات المدروسة

σ : ناقلية العينات المدروسة.

W : التواتر و يتم حساب قيمته من العلاقة: $W = 2 \Pi f$.

$\tan \delta$: زاوية فقدان العزلية،

ϵ_r : ثابت العزلية النسبي

الفصل الثالث

النتائج التجريبية ومناقشتها

النتائج التجريبية ومناقشتها

يشتمل هذا الفصل على أهم النتائج التجريبية المحصل عليها ومحاولة مناقشتها بالاستناد إلى الدراسة المرجعية، حيث يهدف هذا البحث إلى تصنيع البورسلان من مواد أولية متوفرة بكثرة في العالم و الجزائر بصفة خاصة وهي الفلدسبات البوتاسي، الكوارتز و الكاولان. اشتمل الجزء الأول على دراسة شروط تلييد البورسلان وذلك بدراسة الكتلة الحجمية بدلالة الزمن والأطوار البلورية المتشكلة أثناء عملية التلييد بالإضافة إلى دراسة الخصائص الميكانيكية والعزلية له، أما الجزء الثاني فقد خصص لدراسة تأثير إضافة أكسيد الزنك ZnO وأكسيد التيتانيوم TiO₂ على عملية التلييد وعلى الخصائص الميكانيكية و العزلية للبورسلان المحضر.

III.1. دراسة البورسلان المحضر دون إضافات

III.1.1. الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان

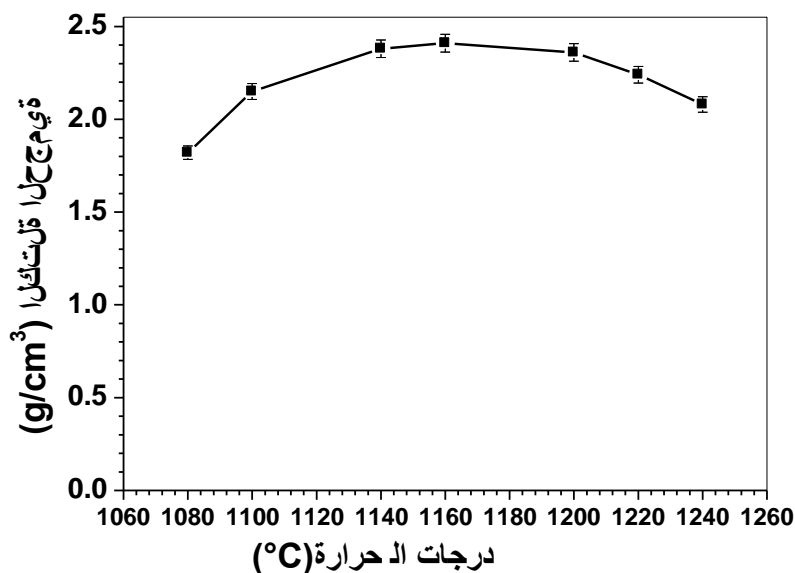
يعتبر التلييد أهم مرحلة لتحضير القطعة الخزفية حيث يتناسب تأثير هذه العملية مع درجة الحرارة، لذلك تم تلييد العينات في درجات حرارة مختلفة من 1080 °C إلى غاية 1260 °C، وفي هذا الجزء نتطرق أيضا لدراسة مختلف العوامل المؤثرة على تغير عملية التلييد مع درجة الحرارة والنتائج المحصل عليها مدونة في الجدول III.1 و ممثلة في الشكل III.1 حيث نلاحظ انه يمكن تقسيم منحنى تغير الكتلة الحجمية لعينات البورسلان بدلالة درجات الحرارة إلى مجالين أساسين:

-المجال الأول (من 1080 إلى 1160 °C): نلاحظ في هذا المجال زيادة معتبرة و سريعة في الكتلة الحجمية وذلك مع زيادة درجات حرارة التلييد، حيث تتغير من حوالي 1.15 g.cm⁻³ عند 1100 °C إلى 2.41 g.cm⁻³ عند 1160 °C، إن تزايد الكتلة الحجمية يرجع إلى آلية التلييد حيث تلتحم الحبيبات وتتناقص الفراغات وتعتبر القيمة القصوى (2.41 g.cm⁻³) المتحصل عليها مقارنة لقيمة الكتلة الحجمية المتعارف عليها للبورسلان والتي تقدر بـ:

2.45 g/cm³ [40]. يكون التلييد في ذروته عند 1160 °C وهذا راجع للتفاعل بين الكاولان المحللة والفلدسبات، فتلييد البورسلان عموما مرتبط بتشكل الميليت الثانوي. -المجال الثاني (من 1160 إلى 1260 °C): نلاحظ في هذا المجال انخفاض كبير في الكتلة الحجمية، وهذا يوافق الزيادة في درجات الحرارة، إن انخفاض الكتلة الحجمية في هذه الحالة يعود إلى زيادة تشكل الطور الزجاجي مع زيادة درجات حرارة التلييد والذي يؤثر بدوره على تشكل الميليت الثانوي [28].

الجدول III. 1. الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان بدلالة درجات الحرارة.

درجات الحرارة (°C)	1080	1100	1140	1160	1180	1200	1220	1240
الكتلة الحجمية (g. cm ⁻³)	1.82±0.03	2.15±0.04	2.38±0.04	2.41±0.02	2.36±0.02	2.24 ±0.02	2.22±0.02	1.73±0.02



الشكل III. 1. الكتلة الحجمية الظاهرية لعينات البورسلان بدلالة درجات حرارة التلييد.

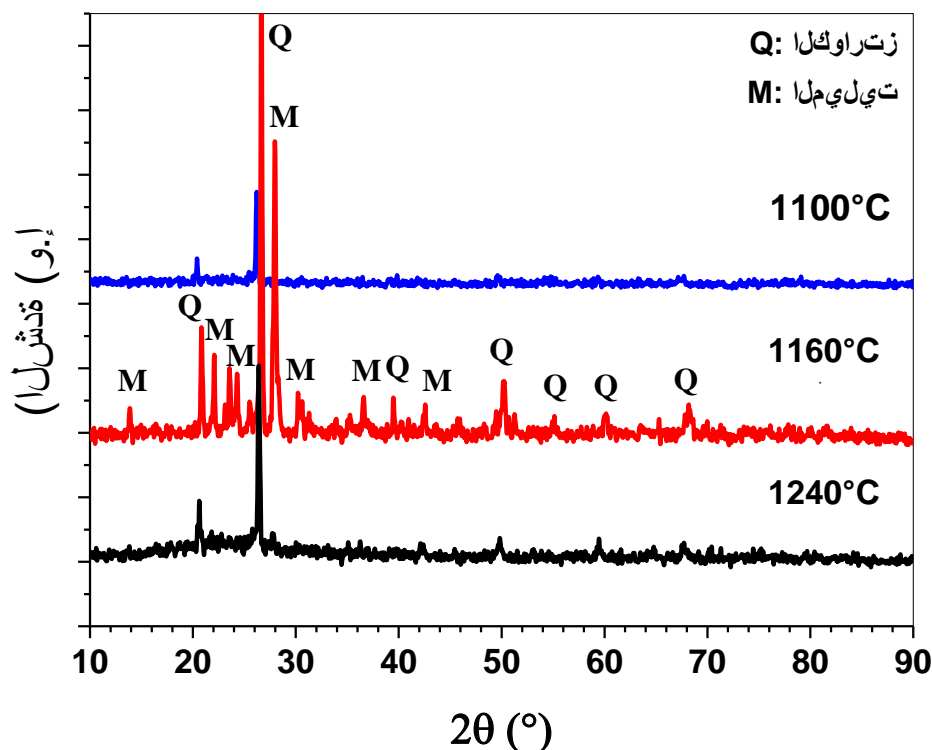
2.1.1.1. التحولات الطورية

من أجل التعرف على الأطوار البلورية المتكونة أثناء التلييد، تم استعمال انعراج الأشعة السينية (DRX) و تقنية التحليل بالأشعة تحت الحمراء (IR) وتقنية رامون (Raman).

أ - التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

إن تأثير درجة الحرارة في تلييد البورسلان تبدو جلية وواضحة عند تحليل نتائج DRX (شكل III. 2) لعينات البورسلان الملبدة عند درجات حرارة التالية: 1100، 1160 و 1240 °C لمدة ساعتين.

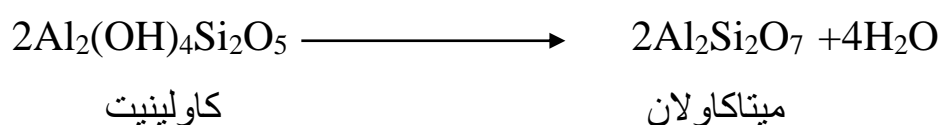
حيث يوضح الشكل III. 2 طيف انعراج الأشعة السينية لعينات البورسلان الملبدة عند درجات حرارة 1100، 1160 و 1240 °C لمدة ساعتين. يلاحظ من الشكل III. 2 أن أهم الأطوار البلورية المتكونة هي: الكوارتز، الميليت، والطور الزجاجي. كما يلاحظ زيادة في خطوط الانعراج الخاصة بطور الميليت (mullite) بالمقارنة بين 1100 و 1160 °C، إلا أنه يلاحظ انخفاض واضح في خطوط الانعراج الخاصة بطور الميليت عند 1240 °C في نفس الوقت تبقى خطوط الانعراج لطور الكوارتز (quartz) ثابتة لا تتغير مع تغير درجات الحرارة، إلا أن زيادة الطور الزجاجي واضحة مع زيادة درجات الحرارة، وظهور الطور الزجاجي يعود إلى ذوبان الفلدسبات والذي يتواجد بكمية كبيرة في هذه التركيبة (45 % وزناً).



الشكل III.2. طيف انعراج الأشعة السينية لعينات البورسلان الملبدة عند 1100، 1160، 1240 °C لمدة ساعتين .

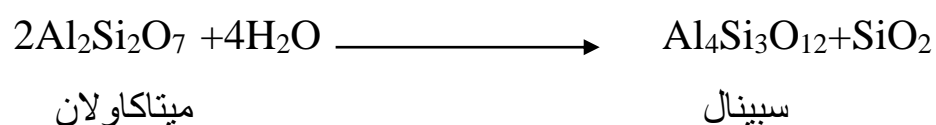
و حسب الدراسات التي أجريت من طرف الكثير من الباحثين، تتمثل التحولات الطورية للبورسلان فيما يلي:

عند 550-600 °C: تتحول الكاولينيت إلى ميتاكاولان حسب المعادلة التالية:



عند 920 °C: يبدأ الفلدسبات في الذوبان [47].

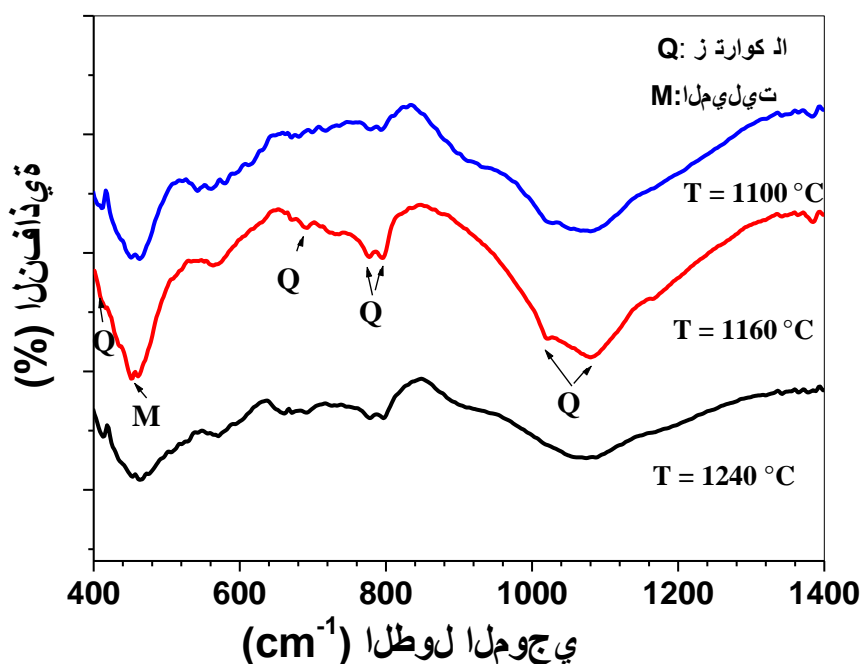
عند 980 °C: تتحول الميتاكاولان إلى سبينال حسب المعادلة التالية:



عند 920 °C - 1000 °C: تتحول الميتاكاولان إلى سبينال مع ظهور السيليكا.

ب - التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء (IR)

يمثل الشكل 3.III التحليل باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء (IR) للعينات الملبدة عند درجات الحرارة 1100، 1160، و 1240 °C لمدة ساعتين. حيث يلاحظ أن أنماط الاهتزاز المسجلة وهي: 1169، 798، 773، 1081 توافق طور الكوارتز. كما يلاحظ أيضا نمط الاهتزاز عند 500 cm^{-1} وهو يوافق طور الميليت [65] وهذه النتائج تؤكد النتائج المحصل عليها بالتحليل بالأشعة السينية.

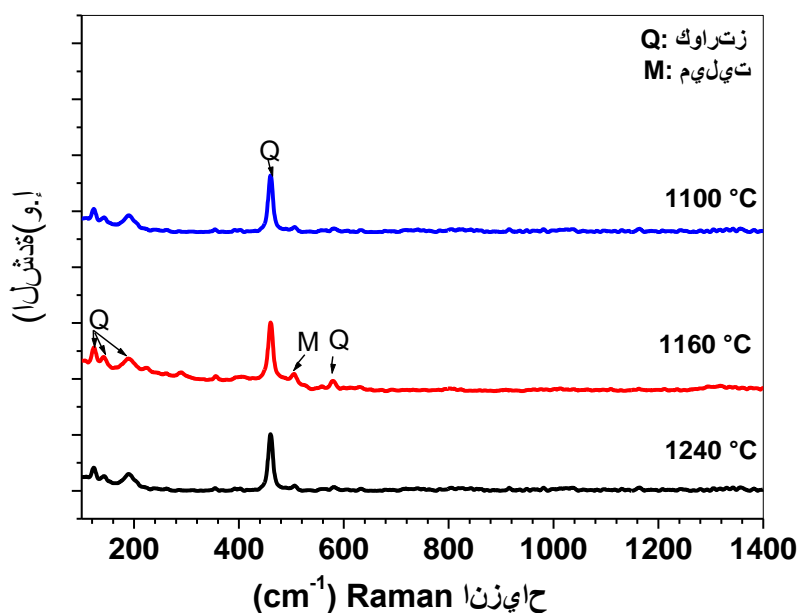


الشكل 3.III التحليل باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء لعينات البورسلان الملبدة عند 1100 °C، 1160، 1240 °C لمدة ساعتين.

ج - التحليل باستخدام مطيافية رامون (Raman)

الشكل 4.III يمثل مطيافية رامون (Raman) لعينات البورسلان الملبدة عند 1100 °C، 1160، 1240 °C. حيث يؤكد وجود الطورين البلوريين الميليت والكوارتز للعينات الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين.

اعتمادا على النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن خطوط الطيف للكوارتز واضحة عند $129,464$ و 600cm^{-1} كما يلاحظ أيضا خط طيف خاص بالميليت عند: 484cm^{-1} [67 66]. ونتيجة لذلك، يمكن القول أن التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman) يؤكد النتائج المحصل عليها سابقا في التحليل باستعمال الأشعة السينية DRX و التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء (IR).

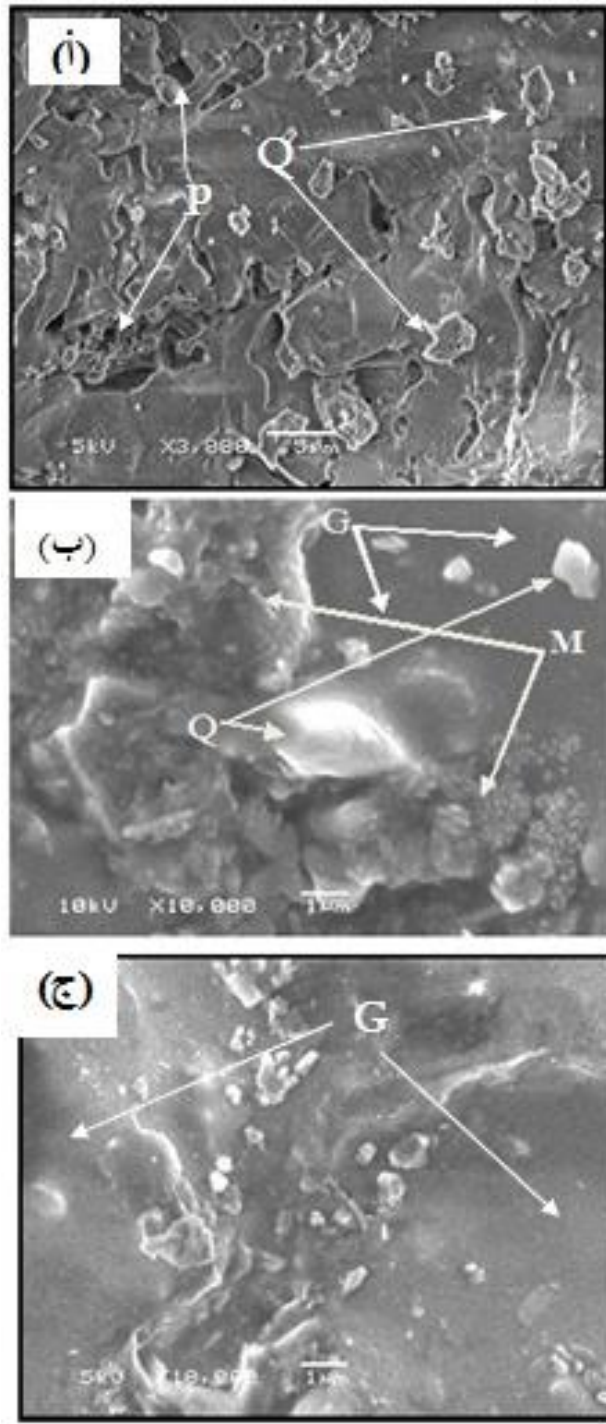


4.III. طيف أشعة Raman لعينات البورسلان الملبدة عند 1100 °C ، 1160 ، 1240 °C لمدة ساعتين

د- البنية المجهرية

يوضح الشكل 5.III لمحة عن البنية المجهرية لعينات البورسلان الملبدة عند 1100C° ، 1160 و 1240C° حيث تظهر الصورة بشكل جيد البنية المجهرية لعينات البورسلان الملبدة عند 1100C° (الشكل 5.III أ)) حيث يلاحظ مسامية واضحة في هاته العينات بالإضافة إلى العينات الملبدة عند 1240C° (5.III أ)) ، أما بالنسبة للعينات الملبدة عند 1160C° (الشكل 5.III ب)) فيلاحظ ظهور جزيئات الكوارتز الزاوي (Q) والتي تظهر داخل الطور الزجاجي (G) الذي يتخللها مع جزيئات بلورات الميليت الاولي (M) مقترنة مع الميليت

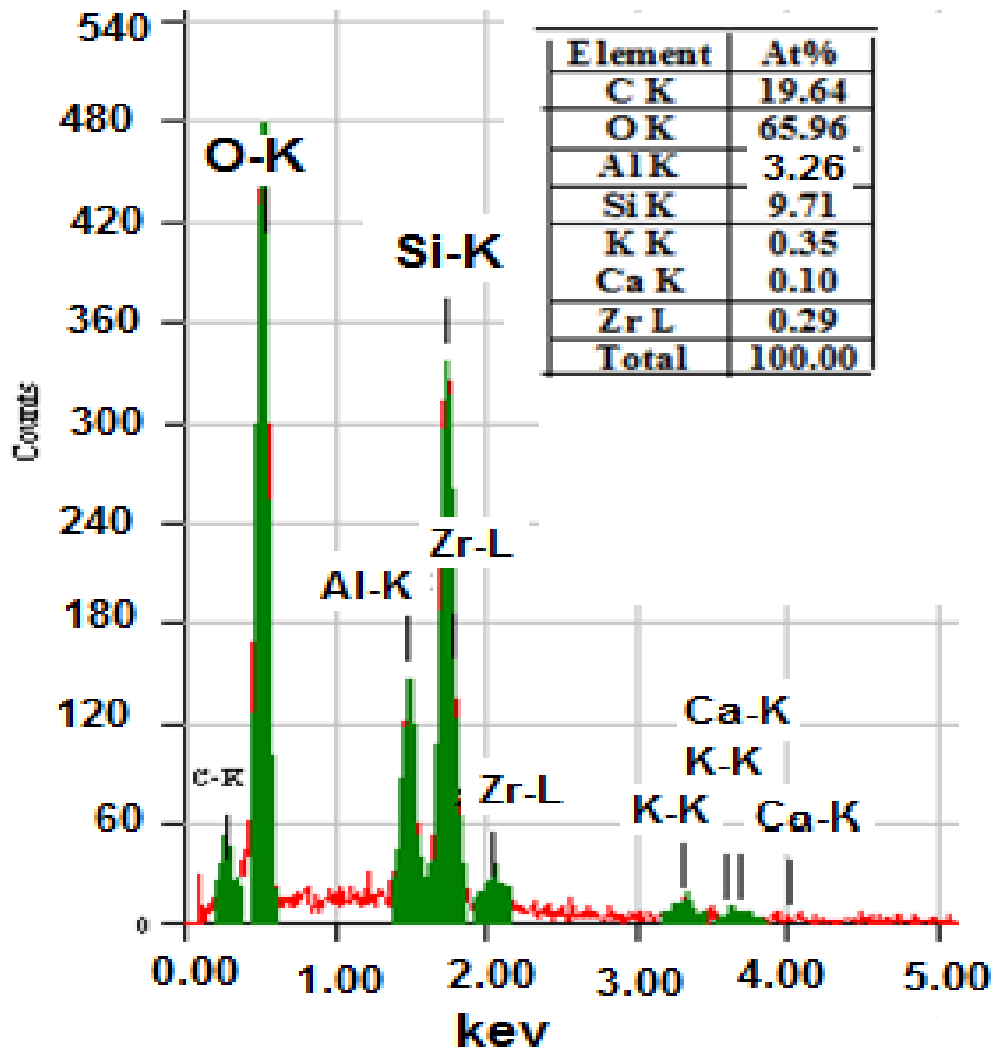
الثانوي الأبري، أما الفراغات فهي كروية معزولة عن بعضها البعض و متوزعة بشكل عشوائي. أما في درجات الحرارة المرتفعة، أين يتم ذوبان حبوب الفلدسبات تماما فيزداد ظهور الشكل الكروي والمسامية المغلقة بشكل واضح (الشكل III.5. (ج)). اذن يمكن القول مما سبق أن شكل الفراغات وتواجد طور الكوارتز والميليت تشكل نقاط ايجابية في عملية التلييد، والتي بدت واضحة من أجل العينات الملبدة عند 1160°C (الشكل III.5. (ب)). فيمكن القول أن هذه العينات أكثر تلييد من العينات الأخرى (الشكل III.5. (أ، ج)). كما يلاحظ في الشكل III. 5. (ج) زيادة في الطور الزجاجي على حساب الأطوار البلورية (الميليت والكوارتز).



الشكل 5.111 صور بالمجهر الالكتروني الماسح لسطح عينات البورسولان الملبدة لمدة ساعتين ((أ) عند 1100 °C، (ب) عند 1160 °C ، (ج) عند 1240 °C حيث : Q:كوارتز، M: ميليت، G: الطور الزجاجي، P:الفراغات).

هـ- مطيافية تشتت الطاقة للبورسلان (EDS)

حسب الشكل 5. III والذي يمثل مخطط مطيافية تشتت الطاقة لعينات البورسلان الملبدة عند $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين نلاحظ أن نسبة Si (9.71at%) ونسبة Al (3.95 at%) ونسبة O (65.96 %at) .



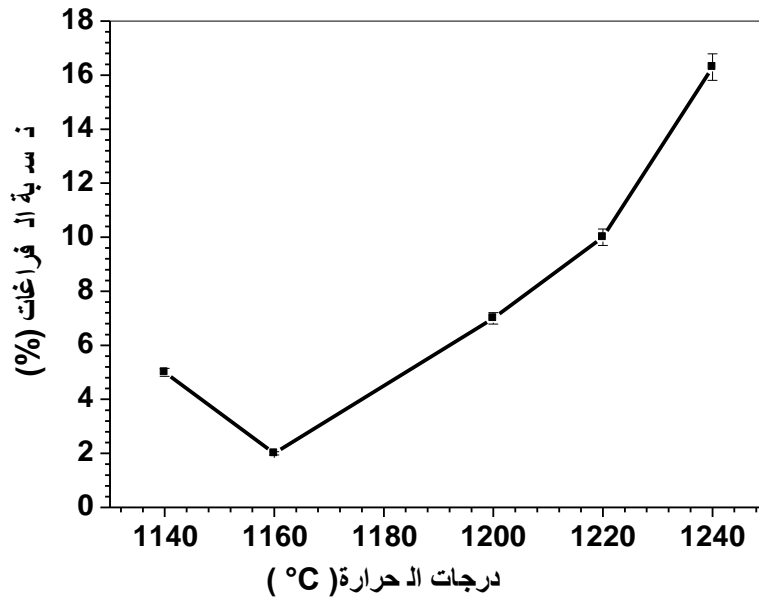
الشكل 6. III. مخطط مطيافية تشتت الطاقة لعينات البورسلان الملبدة عند $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين.

3.1.1.1. نسبة الفراغات المفتوحة

استعملت طريقة الوزن الهيدروستاتيكي أو ما يعرف بطريقة دافعة ارخميدس لدراسة هذه الخاصية، حيث نلاحظ انه يمكن تقسيم منحنى 7.1.1.1 الذي يمثل تغير نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة درجات الحرارة إلى مجالين أساسيين:

- المجال الأول (من 1140 إلى 1160 °C): نلاحظ في هذا المجال تناقص واضح في نسبة الفراغات مع ارتفاع درجات حرارة التلييد وهو ما يوافق تزايد الكتلة الحجمية في هذا المجال (الشكل 1.1.1.1) ، من حوالي 5% عند 1140 °C إلى 2% عند 1160 °C، إن تناقص نسبة الفراغات يرجع إلى آلية التلييد حيث تلتحم الحبيبات وتتناقص الفراغات. وهذا أمر طبيعي إذ أن هذه العينات في الحالة الابتدائية تحوي فراغات مفتوحة كثيرة و كبيرة نسبيا فيتسبب رفع درجة حرارة التلييد في إكساب الحبيبات طاقة زائدة تجعلها تبحث عن حالة الاستقرار، الأمر الذي يؤدي إلى إعادة الانتشار و التوزيع و بالتالي ملاً الفراغات و إعادة ترتيبها و تكثيف المادة. بالإضافة إلى ذلك وجود الفلدسبات يؤدي إلى تكون الطور الزجاجي عند رفع درجة حرارة التلييد [7،68].

-المجال الثاني (من 1160 إلى 1260 °C): نلاحظ ثبات في نسبة الفراغات إلا أن الكتلة الحجمية تتناقص مع زيادة درجات حرارة التلييد وهذا نتيجة زيادة عدد أو حجم الفراغات المغلقة في البورسولان بعد خروج بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستخدمة، إذ يصعب ملاً هذه الفراغات من جديد في هذه المرحلة المتقدمة من التلييد.



الشكل 7.III. نسبة الفراغات المفتوحة لعينات البورسلان بدلالة درجات حرارة التليد.

III.1.4. دراسة الخصائص الميكانيكية للبورسلان

أ- مقاومة الشد والثني

لقياس مقاومة الشد، نقوم بالضغط قطريا على العينات المدروسة بواسطة ضاغطة هيدروستاتيكية يحدث تشدخ في العينة.

وقد تم حساب مقاومة الشد لخمس عينات من أجل كل درجة حرارة ثم حساب القيمة الوسطى و النتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات المدروسة مدونة في الجدول 2.III. الذي يمثل قيم مقاومتي الشد والثني بدلالة درجات الحرارة.

يمثل الشكل 8.III مقاومة الشد ومقاومة الثني لعينات البورسلان في درجات حرارة مختلفة. ويلاحظ تشابه بين هذا الشكل وشكل تغيرات الكتلة الحجمية لنفس العينات (الشكل 1.III) و منه يمكن تقسيم المنحنى المحصل عليه إلى مرحلتين أساسيتين:

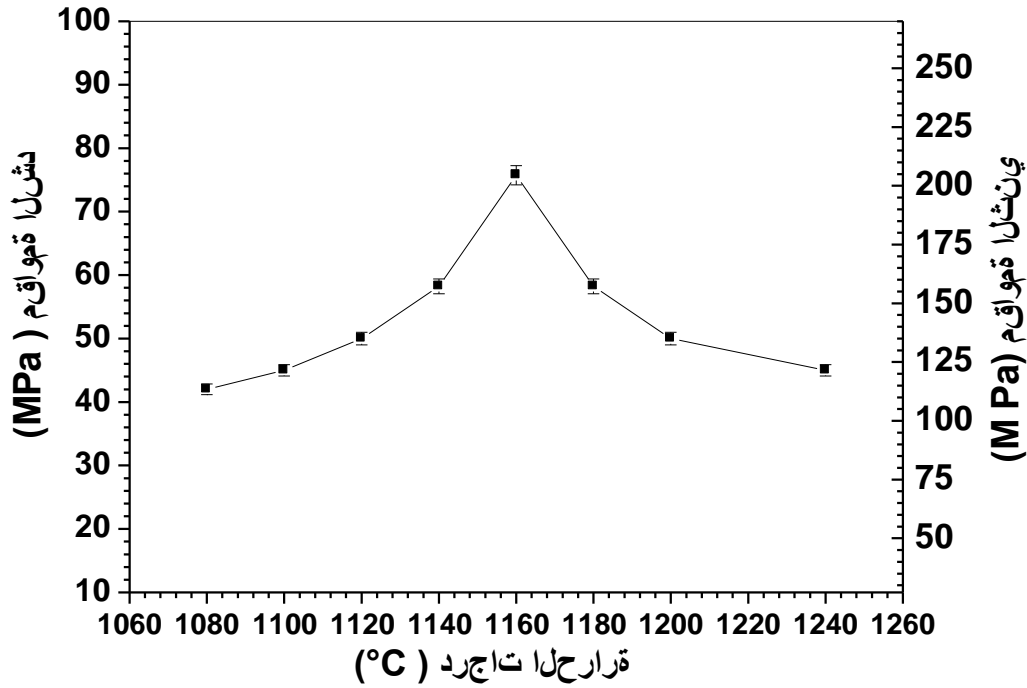
-المرحلة الأولى (من 1080 إلى 1160 °C): وتميزت هذه المرحلة في زيادة حادة لمقاومة الشد وبالتالي زيادة في مقاومة الثني مع الزيادة في درجة حرارة التليد فعلى سبيل المثال، تم

الحصول على القيمة القصوى لمقاومة الثني 205 ± 5 MPa لعينات البورسلان الملبدة عند 1160°C لمدة 2 ساعة.

-المرحلة الثانية (من 1160°C إلى 1240°C): يلاحظ انخفاض سريع لمقاومتي الشد والثني للبورسلان مع ارتفاع درجات حرارة التليد.

الجدول III. 2. قيم مقاومة الشد ومقاومة الثني بدلالة درجات حرارة التليد.

مقاومة الثني (MPa)	مقاومة الشد (MPa)	درجات الحرارة ($^\circ\text{C}$)
122 ± 8	45 ± 3	1080
140 ± 8	52 ± 3	1100
156 ± 8	58 ± 3	1120
159 ± 5	59 ± 2	1140
205 ± 5	76 ± 2	1160
156 ± 5	58 ± 2	1180
135 ± 2	50 ± 1	1200
122 ± 2	45 ± 1	1240



الشكل 8.III. تغير مقاومتي الشد والثني لعينات البورسلان بدلالة درجات حرارة التلييد.

إن القيمة القصوى لمقاومة الثني والمقدرة بـ: $5 \pm 205 \text{ MPa}$ تتجاوز بقدر كبير قيمة مقاومة الثني المتعارف عليها بالنسبة لبورسلان الكوارتز والمقدرة بـ: 130 MPa [67]، وتقارب قيمة بورسلان الألومين والمقدرة بـ: 215 MPa [69]. تلعب حبيبات الكوارتز دوراً أساسياً في رفع مقاومة الثني (مصحوبة بقيم مقاومة الشد المكافئة لها) حيث توأجدها بكميات معتبرة في المواد الأولية المستعملة يعمل على زيادة الكوارتز في الطور الزجاجي كما يمكن إرجاع ارتفاع مقاومة الثني (مصحوبة بقيم مقاومة الشد المكافئة لها) إلى نقص التشققات المحتمل توأجدها في المادة المدروسة [70].

إذن مما سبق، العلاقة بين مقاومة الثني والكتلة الحجمية أصبحت واضحة [71] فعلى العموم هناك علاقة وطيدة بين التكتيف و التغيرات المجهرية (توزيع حجم الحبيبات، متوسط حجم الحبيبات، والمسامية) ومقاومة الثني وهي:

- زيادة مقاومة الثني مرتبطة بالزيادة في الكتلة الحجمية و حجم الحبيبات، وهذا يعني أن التكتيف يعزز الزيادة في مقاومة الثني في حين الفراغات تعمل عكس ذلك في وجود الطور الزجاجي.

في دراسة حديثة لـ De Noni وآخرين [72] وجدوا أن الكوارتز لديه مساهمة كبيرة في زيادة كسر الطاقة في البورسلان .

وهذا ما يتوافق مع النتائج التي قدمها (Sarkar و Chaudhuri) [73]، والتي تظهر أن جزيئات الكوارتز يكون لها تأثير سلبي على مقاومة الثني للبورسلان، حيث تبين هذه الدراسة علاقة بين زيادة قوة الثني مع تشكل بلورات الميليت الثانوي وهذا راجع لتشكيل حزم من الإبر وقد أكدت هذه الملاحظة في عمل آخر أين ركزت على التغير المجهرى للبورسلان أثناء عملية التلييد [74].

ب- الصلادة المجهرية

نلاحظ من خلال الشكل III. 9 تغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان دون إضافة بدلالة درجات الحرارة الموضحة في الجدول III. 3 و الشكل III. 9 وجود مجالين متمايزين لتغير الصلادة المجهرية لفيكرس يشبه إلى حد كبير مجالي تغير الكتلة الحجمية ومقاومة الثني لنفس العينات.

الجدول III. 3. قيم الصلادة المجهرية لفيكرس بدلالة درجات حرارة التليد.

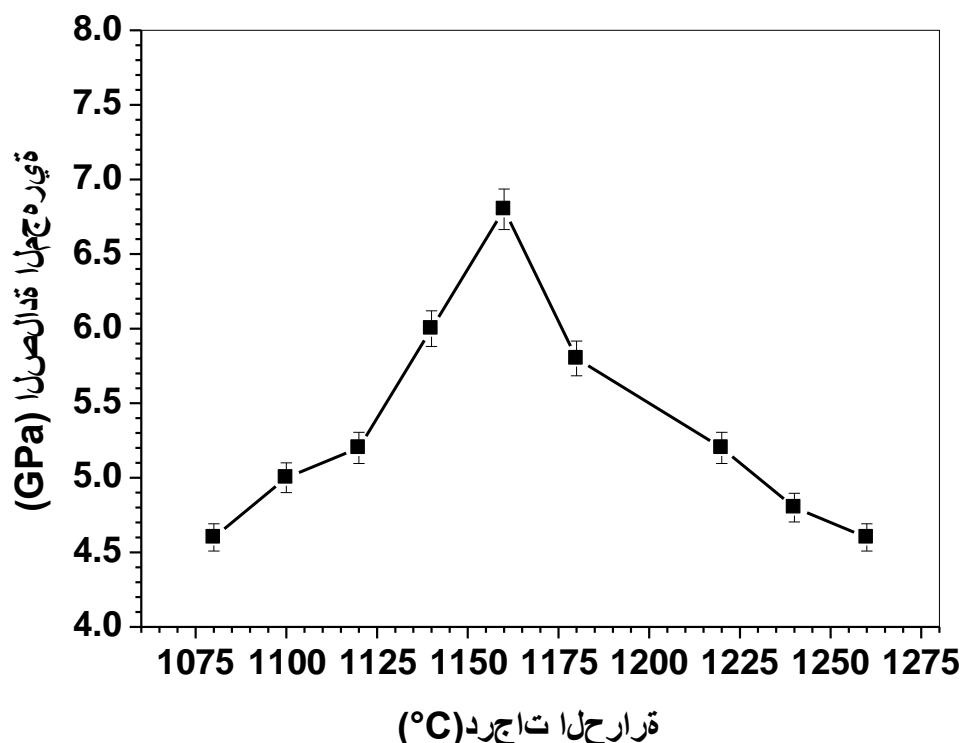
1260	1240	1220	1200	1180	1160	1140	1100	1080	درجات الحرارة (°C)
									العينة
0.01 ±4.6	±4.8 0.01	±5.2 0.1	0.1 ±5.8	0.1 ±6	0.1 ±6.8	0.1±5.2	0.1 ±5	0.01±4.6	الصلادة المجهرية لفيكرس (GPa)

يبين الشكل III. 9 تغير الصلادة المجهرية لفيكرس بدلالة درجات حرارة التليد ويمكن تقسيم هذا المنحنى إلى مرحلتين أساسيتين :

المرحلة الأولى (من 1080 إلى 1160 °C): تميزت هذه المرحلة بزيادة حادة في الصلادة المجهرية لفيكرس، حيث قدرت القيمة القصوى لها حوالي 6.8 GPa من أجل عينات البورسلان الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين.

أما في المرحلة الثانية (من 1160 إلى 1240 °C): فقد تميزت بانخفاض كبير في الصلادة المجهرية لفيكرس مع ارتفاع درجات حرارة التليد.

تعتبر القيمة القصوى المتحصل عليها للصلادة المجهرية لفيكرس (حوالي 6.8 GPa) جد قريبة من قيمة الصلادة المجهرية للكوارتز حسب سلم Moh's والتي تقدر بـ 7 وليست ببعيدة عن قيمة الصلادة المجهرية للألومين والتي تقدر بـ 9 [75،76].



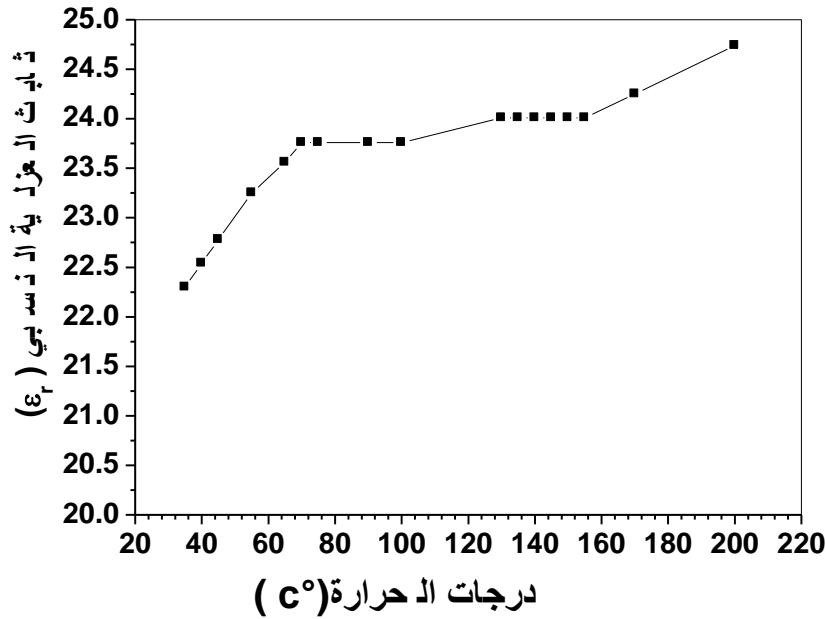
الشكل III.9. تغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسولان بدلالة درجات حرارة التلبيد.

III.5.1. الخصائص العزلية

أ - ثابت العزلية النسبي (dielectric constant)

قمنا بقياس ثابت العزلية النسبي (ϵ_r) لعينات البورسلان الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين مع درجات الحرارة عند تردد قدره 1KHZ مبينة و موضحة في الشكل III.10. يلاحظ من الشكل III.10 ارتفاع في ثابت العزل النسبي (ϵ_r) مع ارتفاع درجات الحرارة في المجال من درجة حرارة المحيط إلى درجة 70°C ، ولا تتغير قيمته حتى 160°C وتعود قيمته إلى الصعود مرة أخرى إلى أن تصل إلى أقصى قيمة والتي قدرت بـ: 25.

ويرجح أن القيمة القصوى لثابت العزلية النسبي (ϵ_r) مرتبطة بوجود طوري الكوارتز والميليت والطور الزجاجي الناتج عن الفلدسبات [72]. فمن المعروف أن الخصائص العزلية للبورسلان مرتبطة بخصائص الأطوار المكونة له والشوائب المتكونة في درجة حرارة الغرفة أو مع ارتفاع درجات الحرارة [72].

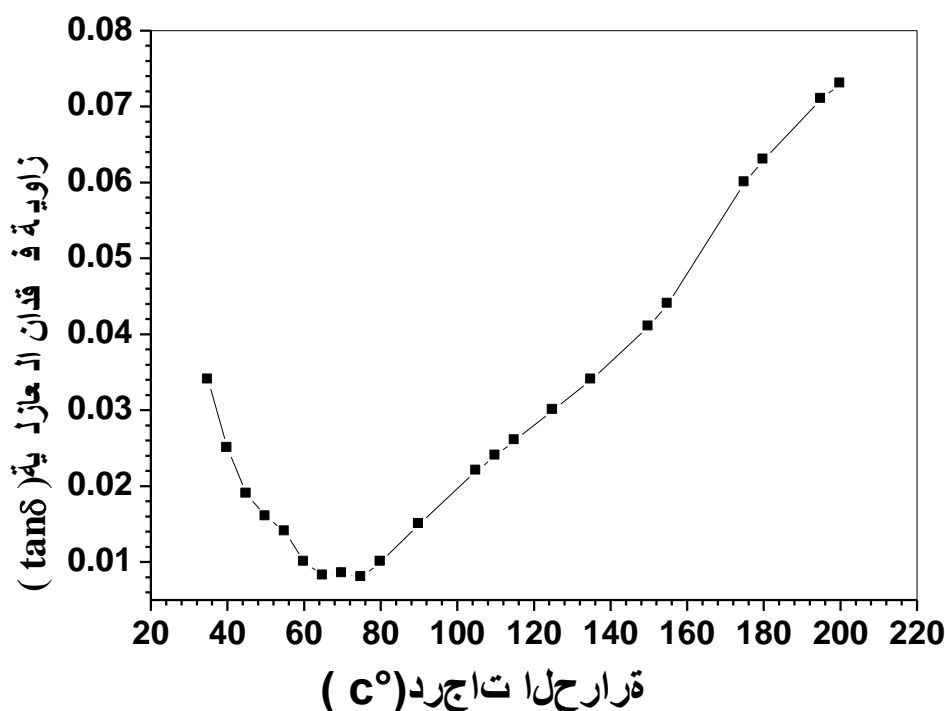


الشكل 10.III. ثابت العزلية النسبي لعينات البورسلان الملبدة عند 1160 ولمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

ب - زاوية فقدان العازلية (dielectric loss tangent)

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لزاوية فقدان العازلية ($\tan\delta$) مع درجة الحرارة لعينات البورسلان الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz موضحة في الشكل 11.III الذي يمثل تغير زاوية فقدان العازلية بدلالة درجات الحرارة. حيث يلاحظ من الشكل 11.III إنخفاض قيمة زاوية فقدان العازلية بزيادة درجات الحرارة من درجة حرارة المحيط إلى الدرجة 70°C فتصل إلى أدنى قيمة لها والمقدرة بـ: 0.008 ثم تعود قيمة زاوية فقدان العازلية في الزيادة مع ارتفاع درجات الحرارة.

يمكن أن ينتج في المواد العازلة تيار امتصاص (current absorption) يؤدي إلى انخفاض زاوية فقدان العازلية ($\tan\delta$) [77,78]، كما أن انخفاض زاوية فقدان العازلية $\tan\delta$ مرتبط بوجود نسبة كبيرة في طور الكوارتز [41].



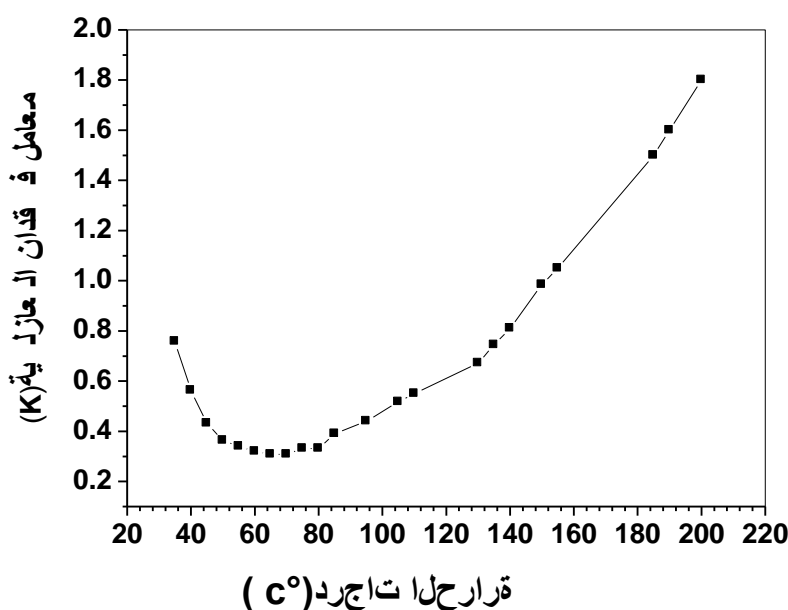
الشكل III.11. زاوية فقدان العازلية لعينات البورسلان الملبدة عند 1160 لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

ج - معامل فقدان العازلية (K)

إن النتائج المحصل عند دراستنا لتغيرات معامل فقدان العازلية مع درجة الحرارة للعينات الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz والنتائج المتحصل عليها مدونة في الشكل III.12 الذي يمثل تغير معامل فقدان العازلية بدلالة درجات الحرارة ويلاحظ تشابه بين هذا الشكل وشكل تغيرات زاوية فقدان العازلية بدلالة درجات الحرارة.

فلاحظ انخفاض في قيمة معامل فقدان العازلية (K) بزيادة درجات الحرارة من درجة حرارة المحيط إلى الدرجة 70 °C فتصل إلى أدنى قيمة لها والمقدرة ب: 0.32. ثم تعود قيمة معامل فقدان العازلية في الزيادة مع ارتفاع درجات الحرارة.

ويمكن تفسير الزيادة في معامل فقدان العازلية K مع درجات الحرارة بظاهرة الاسترخاء (relaxation) الذي ينقسم إلى ثلاثة أجزاء: فقدان التوصيل (conduction loss) ، وفقدان ثنائي القطب (dipole loss) وفقدان الاهتزاز (vibration absorption) [77].

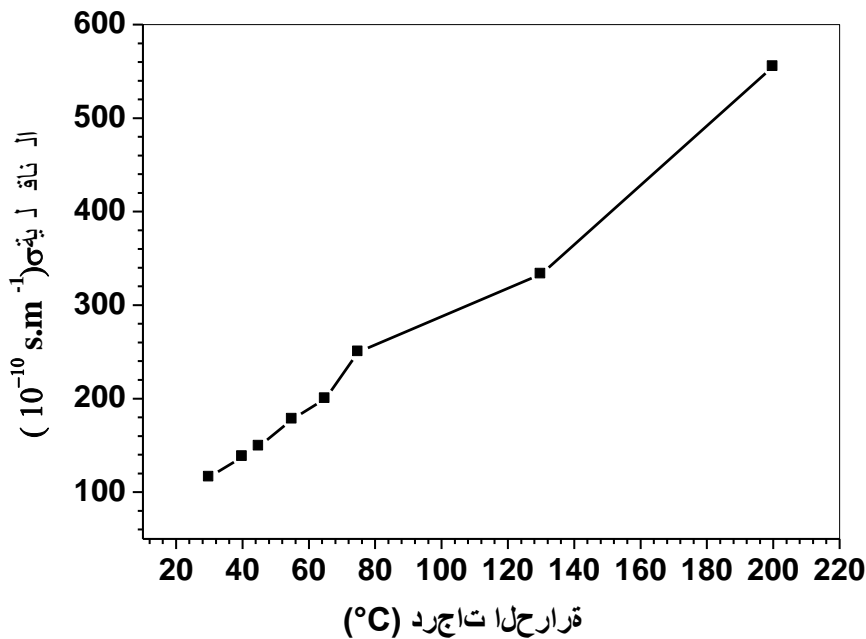


الشكل III.12. تغير معامل فقدان العازلية لعينات البورسلان المضاف لها 1160 °C لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

د- الناقلية (conductivity)

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات الناقلية (σ) مع درجات الحرارة لعينات البورسلان الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz والنتائج المتحصل عليها مبينة في الشكل III.13 الذي يمثل تغير الناقلية لعينات البورسلان بدلالة درجات الحرارة. يلاحظ من الشكل III.13 ارتفاع تدريجي في الناقلية مع ارتفاع درجات الحرارة، حيث قدرت أعلى قيمة للناقلية بـ $563.10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$ وهي تنتمي إلى مجال ناقلية المواد

العازلة والمحصور بين 10^{-10} - 10^{-12} S.m⁻¹ [79]. إن ارتفاع الناقلية مع ارتفاع درجات الحرارة يمكن إرجاعه إلى إمكانية تنقل الايونات [79]. ومن المعروف أن زيادة الناقلية مرتبط ارتباطا وثيقا بنسبة الكاولان المتواجدة في البورسلان المحضر فعندما تكون نسبة الكاولان فيه أكثر من 15% وزنا في البورسلان المحضر تسهل عملية التوصيل نتيجة التفاعل بين الكاولان والاكاسيد [41].



الشكل III. 13. تغير الناقلية لعينات البورسلان الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

هـ- المقاومة (resistivity)

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات المقاومة مع درجات الحرارة للعينات الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz والنتائج موضحة في الشكل III. 14 الذي يمثل تغير المقاومة (ρ) بدلالة درجات الحرارة.

يلاحظ من الشكل III.14 انخفاض تدريجي في المقاومة (ρ) مع ارتفاع درجات الحرارة و قدرت القيمة القصوى للمقاومة بحوالي: $9.10^{13} \Omega.cm$ ، هذه القيمة القصوى ترجع إلى ارتفاع طاقة التنشيط لايونات الكالسيوم مما يجعلها أقل انتقال من الايونات الأخرى [26] ، على سبيل المثال العناصر القلوية ذات ثنائي التكافؤ و CaO تعتبر من الإضافات الأكثر فعالية للأجسام العازلة [26]. هذه القيمة العالية للمقاومية للبورسلان المحضر تؤكد أنه عبارة عن مادة عازلة لأن قيمة مقاومته تنتمي إلى مجال المقاومة للمواد العازلة 10^{10} إلى 10^{14} [80].

في هذه الدراسة، نلاحظ ان الطور الزجاجي ناتج عن الفلدسبات البوتاسي وعنصر الكوارتز كما سبق وأن ذكرنا، فالطور الزجاجي له تأثير كبير على الخصائص العزلية للسيراميك، ويتم تحديد هذه الخصائص حسب نسبة تواجد شوارد K^+ و Na^+ في هذا الطور [81]، فوجود الطور الزجاجي بكثرة في بنية البورسلان يزيد من موصليته (ناقليته) [73].

ويعتقد أن ثابت العزل النسبي للبورسلان يزداد مع وجود شوارد K^+ و Na^+ ويتناقص بوجود شوارد Ba^{+2} ، Ca^{+2} و Mg^{+2} [82]، كما أن وجود طور الميليت يلعب دورا أساسيا في الخصائص العزلية [83, 84]. إذن مما سبق يمكن القول أن الخصائص العزلية للمواد الخزفية تعتمد اعتمادا كبيرا على البنية المجهرية للمادة وأبعاد حبيباتها والشوائب المتواجدة فيها ومدى تجانسها والفراغات المتضمنة لها والعيوب الممكن تواجدها [69, 76].

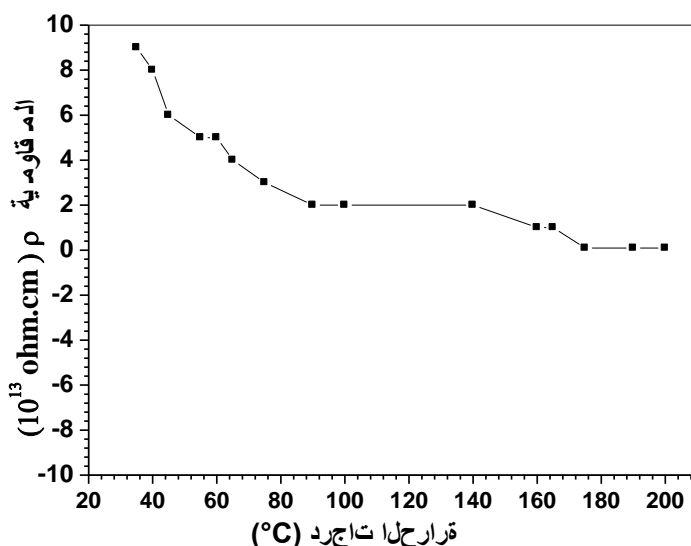
و بينت الأبحاث أيضا أن تزايد ثابت العزلية النسبي وانخفاض زاوية فقدان العازلية يرجع إلى تواجد طور الكوارتز المتواجد في المواد الأولية بكثرة [77] وهذا ما يفسر ارتفاع ثابت العزلية إلى حدود 25، أما زيادة زاوية فقدان العازلية مع زيادة درجات الحرارة فتعود إلى ظهور طور الميليت إلى جانب طور الكوارتز [79].

بمقارنة النتائج المحصل عليها من قيمة ثابت العزلية النسبي وزاوية فقدان العازلية والمقاومية والمقدرة على التوالي ب: 25، 0.008 و $9.10^{13} \Omega.cm$ بالخصائص العزلية لعازل نموذجي (الجدول III.5) نستطيع القول أننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية بالنسبة

لثابت العزلية النسبي وزاوية فقدان العازلية و المقاومة. و فيما يلي الجدول III . 5 الذي يمثل الخصائص العزلية لعازل نموذجي [69،72].

الجدول III.5. يمثل الخصائص العزلية لعازل نموذجي [69،78].

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



الشكل III.14. تغير المقاومة لعينات البورسلان الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

III.2. تأثير الإضافات على عينات البورسلان المحضرة

في محاولة منا لتحسين الخصائص الميكانيكية و العزلية لمادة البورسلان المحضرة، قمنا بإضافة كل من أكسيد الزنك ZnO و أكسيد التيتان TiO₂ للمادة المحضرة بنسب مختلفة، فحصلنا على النتائج التالية:

III. 1.2. تأثير أكسيد التيتان TiO_2 على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان

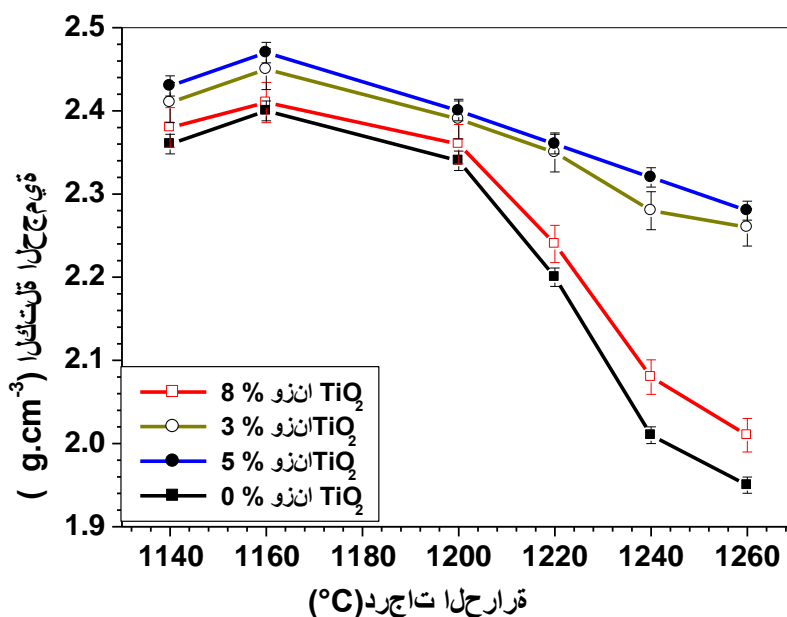
لدراسة تأثير أكسيد التيتان TiO_2 على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان، تمت إضافته بالنسب التالية: 3 و 5 و 8% وزنا.

أ - تأثير أكسيد التيتان TiO_2 على الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان

بعد تلييد العينات في درجات حرارة مختلفة، تم حساب الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا من أكسيد التيتان TiO_2 ، والنتائج المحصل عليها مدونة في الجدول III.6 الذي يمثل تغير الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات المضاف لها 3 و 5 و 8% وزنا TiO_2 بدلالة درجات حرارة التلييد.

الجدول III.6. الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO_2 بدلالة درجات حرارة التلييد.

1260	1240	1220	1200	1160	1140	درجات الحرارة (°C)
						نسبة (%وزنا)
0.02±2.26	0.02±2.28	0.02±2.35	0.02±2.39	0.02±2.45	0.02±2.41	3%وزنا TiO_2
0.01±2.28	0.01±2.32	0.01±2.36	0.01±2.40	0.01±2.47	0.01±2.43	5%وزنا TiO_2
0.01±1.95	0.01±2.01	0.01±2.20	0.01±2.34	0.01±2.40	0.01±2.36	8%وزنا TiO_2



الشكل 15.III. تغير الكتلة الحجمية لعينات الورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و 8% وزنا TiO_2 بدلالة درجات حرارة التلييد.

يمكن أن نلاحظ من الشكل 15.III أن العينات التي تحتوي على 3 و 5% وزنا TiO_2 تتصرف بالمثل وكذلك الحال بالنسبة للمنحنين المتبقين الخاصين بالعينات التي تحتوي على 0 و 8% وزنا TiO_2 .

و يلاحظ من الشكل 15.III أنه يمكن تقسيم المنحنيات إلى ثلاثة مراحل:

- المرحلة الأولى (من 1140 إلى 1160 °C): تتميز هذه المرحلة بزيادة طفيفة في الكتلة الحجمية للعينات التي تحتوي على 3،5،8 و 0% وزنا TiO_2 ، كما يلاحظ أيضا زيادة الكتلة الحجمية بزيادة محتوى TiO_2 في العينات، خلال هذه المرحلة تصل الكتلة الحجمية الأعظمية إلى حوالي 2.47 g.cm^{-3} .

-المرحلة الثانية (من 1160 إلى 1200 °C): يلاحظ خلال هذه المرحلة أن الكتلة الحجمية لجميع العينات انخفضت بعض الشيء.

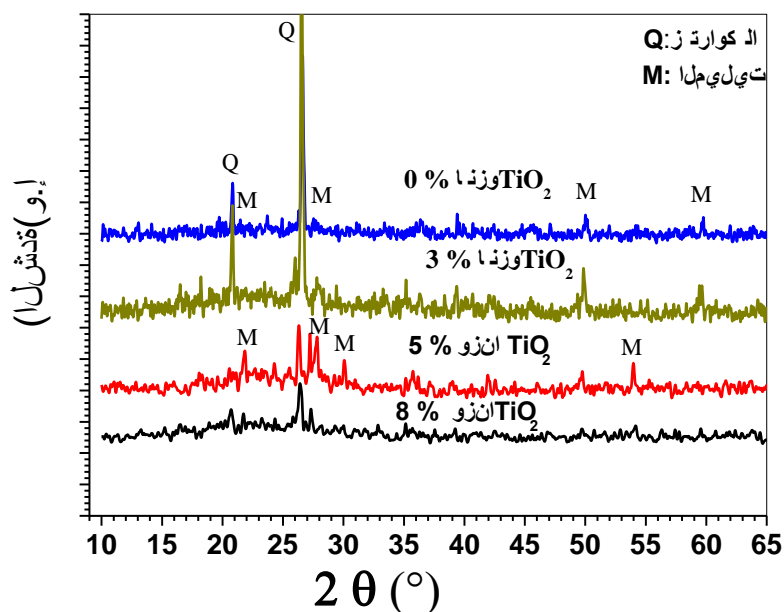
-المرحلة الثالثة (من 1200 إلى 1260 °C): في هذه المرحلة يلاحظ انخفاض طفيف للكتلة الحجمية بارتفاع درجات حرارة التلييد من أجل العينات المضاف لها 3 و 5% وزنا TiO_2 ، إلا

أنه من أجل العينات التي تحتوي على 0 و 8% وزنا TiO_2 الكتلة الحجمية تقل إلى حد كبير مع ارتفاع درجة حرارة التلييد عن $1200\text{ }^\circ\text{C}$. يرجع الانخفاض في الكتلة الحجمية إلى زيادة عدد وحجم المسامات المغلقة ويعود أيضا ذلك إلى زيادة الطور الزجاجي بزيادة درجة حرارة التلييد، أما القيمة القصوى للكتلة الحجمية والمقدرة بـ 2.47 g.cm^{-3} من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2 عند درجة حرارة تلييد $1160\text{ }^\circ\text{C}$ فترجع إلى زيادة عملية التكتيف أو التلييد [85،80]. إذن مما سبق يمكننا القول أنه بزيادة أكسيد التيتان TiO_2 تزداد الكتلة الحجمية للبورسلان.

ب - تأثير أكسيد التيتان على التحولات الطورية للبورسلان

- التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

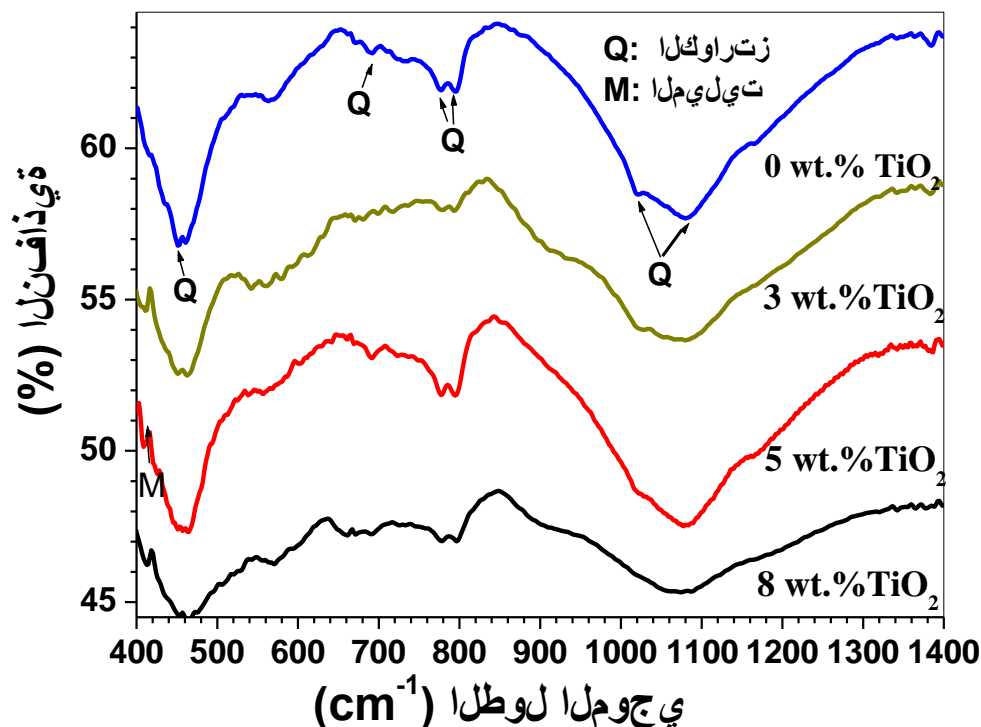
التحليل باستعمال الأشعة السينية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و 8% وزنا TiO_2 والمليدة عند $1160\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين موضحة في الشكل III.16 . حيث يلاحظ من الشكل III.16 أن الأطوار البلورية المتشكلة هي: الكوارتز، الميليت بالإضافة إلى وجود الطور الزجاجي. و نلاحظ أيضا أن هناك زيادة في قمم طور الميليت مع زيادة محتوى TiO_2 وهذا واضح من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2 .



الشكل III.16. طيف انعراج الأشعة السينية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5، و8% وزنا و الملبدة عند $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين و TiO_2 .

- التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء (IR)

يبين الشكل III.17 طيف الأشعة ما تحت الحمراء (IR) لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5، و8% وزنا TiO_2 و الملبدة عند $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين، حيث نلاحظ وجود القمم 773، 798، 1081 و 1169 cm^{-1} وهي توافق طور الكوارتز، والقمة 500 cm^{-1} فهي توافق طور الميليت [86].

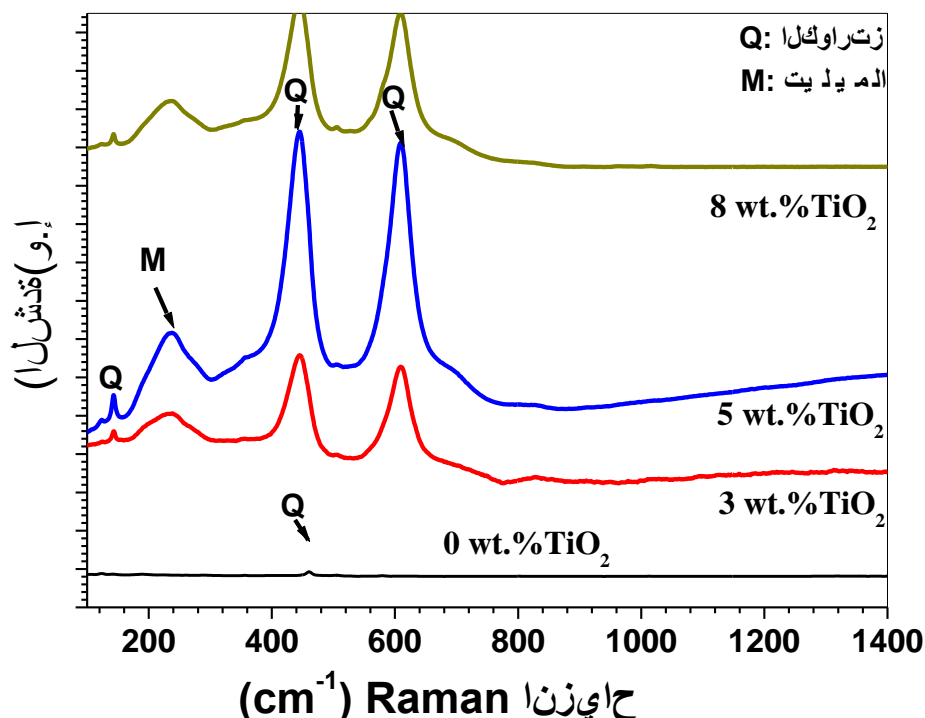


الشكل 17.III. طيف تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO₂ الملبدة عند 1160 C° لمدة ساعتين.

- التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman)

يؤكد الشكل 18.III والذي يمثل التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman) لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO₂ الملبدة في الشروط المثلى (1160 C° لمدة ساعتين) النتائج المحصل عليها في التحليل بالأشعة السينية و التحليل بالأشعة تحت الحمراء.

و يلاحظ وجود قمم بارزة للكوارتز متمثلة في: 129، 464 و 600 cm⁻¹، كما يلاحظ أنه بزيادة نسبة TiO₂ يزيد طور الميليت فيلاحظ ظهور قمة عند 225 و كذلك 400cm⁻¹ [67,66].

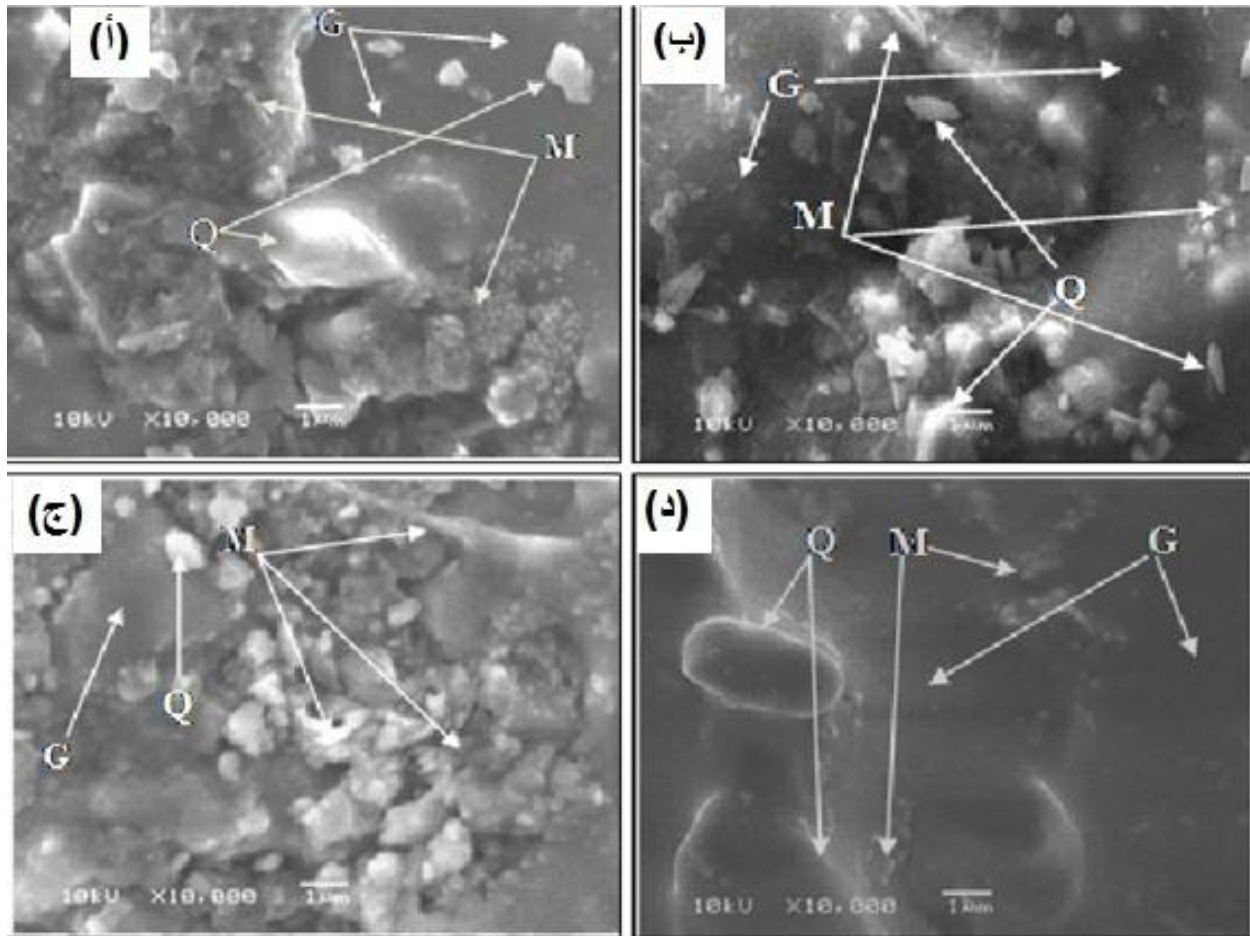


الشكل 18.III. التحليل باستعمال مطيافية رامون لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO₂ الملبدة عند 1160 C° لمدة ساعتين.

- البنية المجهرية

يوضح الشكل 19.III لمحة عن البنية المجهرية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO₂ الملبدة في الشروط المثلى. يبين الشكل أن عينات البورسلان تحتوي على جزيئات الكوارتز الزاوي (Q) وجزيئات الميليت الثانوي (M) مقترنة مع الميليت الثانوي الابري وهو جد واضح في الشكل 19.III (أ). أما الشكلين 19.III (ب، ج) تؤكد وجود طور الكوارتز بالإضافة إلى زيادة واضحة في طور الميليت (الأولي والثانوي المتميز بشكله الابري) فبمقارنة عينات البورسلان التي تحتوي 0% وزنا TiO₂ مع العينات التي تحتوي على 3% وزنا TiO₂ يلاحظ زيادة كميات أكبر من جزيئات الميليت الأولي والثانوي، وتظهر الزيادة في طور الميليت جلية من أجل العينات التي تحتوي على 5% وزنا TiO₂ (الشكل 19.III).

(ج). كما يوضح أيضا الشكل 19.III ظهور الطور الزجاجي (G) إلى جانب الطورين البلوريين : الكوارتز والميليت.

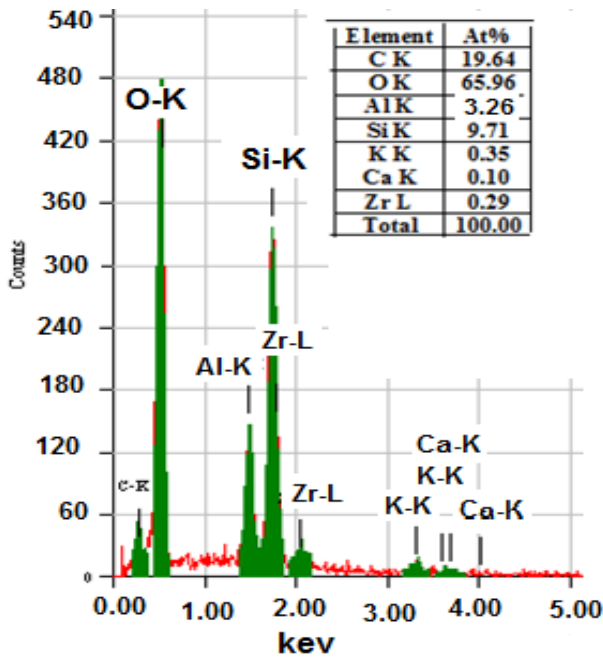


الشكل 19. III. البنية المجهرية لعينات البورسلان (أ) دون إضافة ، والمضاف لها: (ب): 3% وزنا TiO_2 ، (ج) 5% وزنا TiO_2 و (د) 8% وزنا (الملبدة عند $1160\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين) حيث G : الطور الزجاجي، الكوارتز: Q ، الميليت: M).

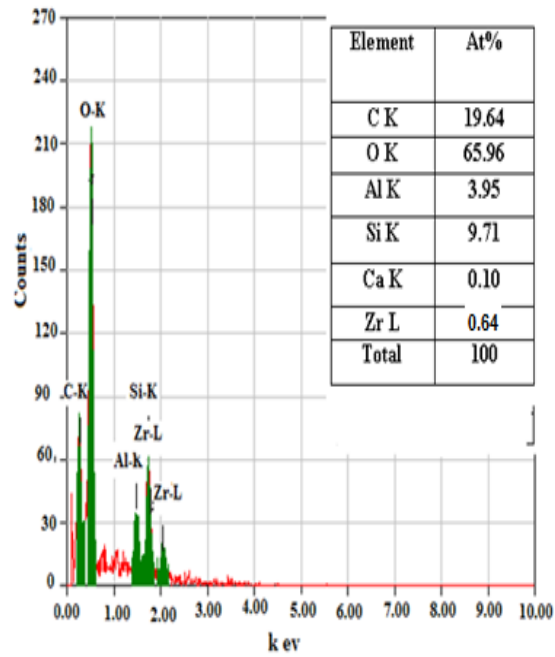
- مطيافية التشتت (EDS)

يبين الشكل 20.III مطيافية التشتت لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3.5 و 8% وزنا TiO_2 الملبدة عند $1160\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين.

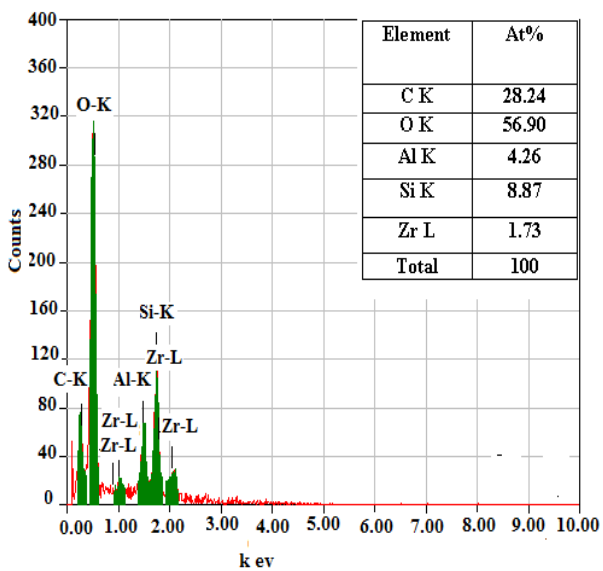
يبين الشكل ارتفاع نسبة Al بارتفاع نسبة TiO_2 حيث قدرت قيمته من أجل العينات التي تحتوي على 5% وزنا TiO_2 بـ: 4.26 at% وكذلك قدرت نسبة Si بـ 8.87at% من أجل نفس العينات، وهذا يؤكد ارتباط زيادة طور الميليت بزيادة محتوى TiO_2 في البورسلان. إلا أنه بزيادة نسبة TiO_2 إنخفضت نسبة Al وكذلك نسبة Si فقدرتا بـ: 2.28at% و 5.52 على التوالي ، من أجل عينات البورسلان المضاف لها 8% وزنا TiO_2 .



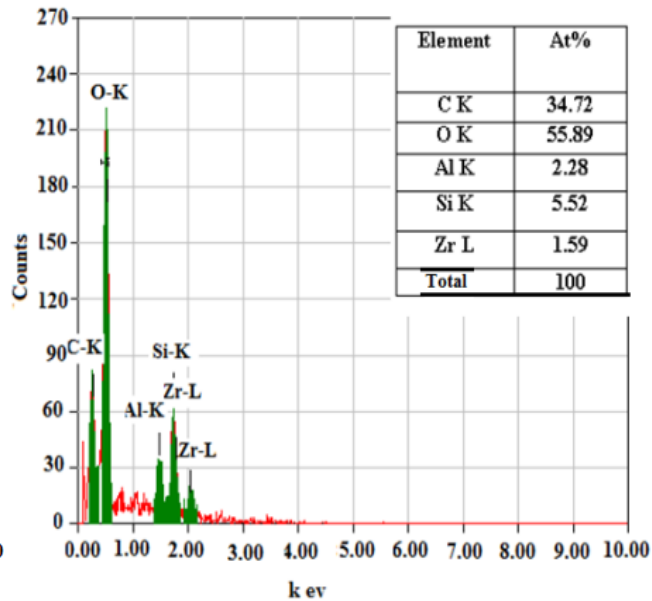
(أ)



(ب)



(ج)



(د)

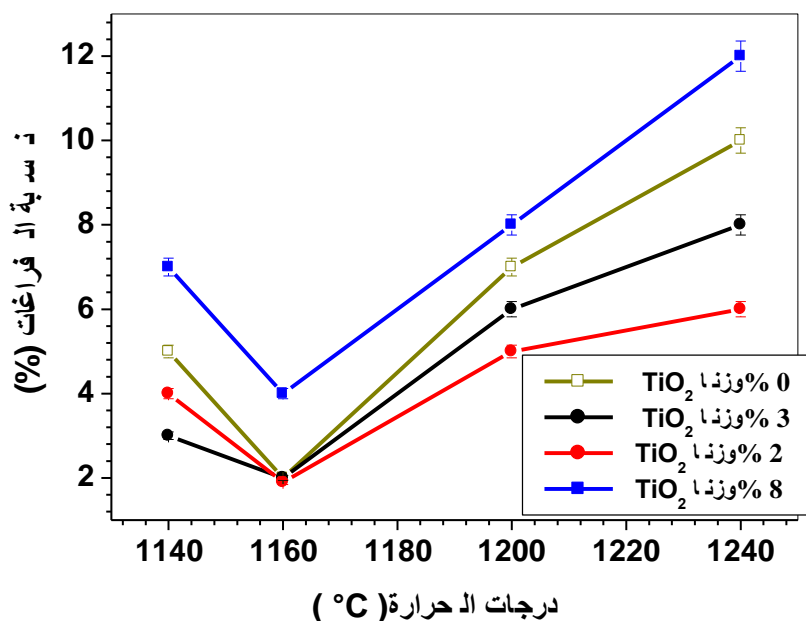
الشكل III-20 مخطط مطيافية تشتت الطاقة لعينات البورسلان ((أ) دون إضافة ، والمضاف لها: (ب) % TiO_2 ، (ج) 5% وزنا TiO_2 (د) 8% وزنا TiO_2) والمليدة عند 1160 لمدة ساعتين.

ب - تأثير أكسيد التيتان TiO_2 على نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان

يبين الشكل 21.III تغير نسبة الفراغات لعينات البورسلان دون إضافة والمضاف لها 3، 5 و8% وزنا TiO_2 بدلالة درجات حرارة التلييد. يبين الشكل 21.III انخفاض نسب الفراغات مع ارتفاع درجات حرارة التلييد، ثم ترجع وتتصاعد من جديد مع ارتفاع درجات حرارة التلييد أكثر من $1160^{\circ}C$.

و كما هو واضح من الشكل 21.III أنه بزيادة نسبة TiO_2 تنخفض نسبة الفراغات المفتوحة ويرجع هذا إلى هجرة الطور الزجاجي إلى هذه الفراغات المفتوحة فمثلا قيمة نسبة الفراغات تتغير من 2% لعينات البورسلان المرجعية (بدون إضافة) إلى حوالي 4% لعينات البورسلان المضاف لها 3% وزنا TiO_2 ، إلا أن أدنى قيمة لنسبة الفراغات قدرت ب: 2% لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 .

وقد تطرقت العديد من الأبحاث إلى دور كل من (TiO_2 و Fe_2O_3) في تعزيز عملية التلييد للسيراميك وكذلك في تشكل طور الميليت [87، 88] وكما هو معروف أن الكوارتز يدخل في تركيب البورسلان ويلعب دور أساسي في رفع كمية الطور الزجاجي [87، 88].



الشكل III.21. تغير نسبة الفراغات المفتوحة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO₂ بدلالة درجات حرارة التليد.

ج - تأثير أكسيد التيتان TiO₂ على الخصائص الميكانيكية للبورسلان

- مقاومة الشد والثني

لقد تم حساب مقاومة الشد لخمس عينات من أجل كل درجة حرارة ثم حساب القيمة الوسطى و النتائج المحصل عليها بالنسبة لعينات البورسلان المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO₂ الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين مدونة في الجدول III.6.

يبين الشكل III.22 تغير مقاومة الشد والثني لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3 و5 و8% وزنا TiO₂ الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين. ويمكن تقسيم هذه المنحنيات إلى ثلاث مراحل أساسية:

- المرحلة الأولى (1140 إلى 1160 °C): يلاحظ في هذه المرحلة ارتفاع حاد لقيم مقاومة الشد والثني مع ارتفاع درجات حرارة التليد لجميع العينات، كما يلاحظ تزايد تدريجي لقيمتي مقاومة الشد والثني بدلالة زيادة محتوى TiO₂.

-المرحلة الثانية (1160 إلى 1200 °C): على عكس المرحلة الأولى جميع العينات الملبدة ما بين 1160 °C و 1200 °C يلاحظ انخفاض حاد لقيم مقاومتي الشد والثني مع ارتفاع درجات الحرارة.

-المرحلة الثالثة (من 1200 إلى 1260 °C): انخفاض قيم مقاومتي الشد والثني لجميع العينات مع ارتفاع درجات الحرارة.

قدرت القيمة القصوى لمقاومة الثني بـ 238 ± 5 MPa من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 والملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين، كما لوحظ أن قيمة مقاومة الثني لعينات البورسلان المضاف لها 3% وزنا TiO_2 والملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين قدرت بـ: 224 ± 5 MPa بعد ذلك تنخفض هذه القيم لمقاومة الثني (مقاومة الشد) من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا TiO_2 إلى حوالي (206 ± 5 MPa) فبمقارنة هذه القيمة مع قيمة مقاومة الثني للعينات بدون إضافة (0% وزنا TiO_2) ليس هناك زيادة ملحوظة وهذه الزيادة الطفيفة مرتبطة بزيادة تشكل الطور الزجاجي مع زيادة نسبة TiO_2 في البورسلان [89].

إن الانخفاض في مقاومة الثني لجميع العينات مع ارتفاع درجات الحرارة يرجع إلى زيادة نسبة الفراغات وحجمها مع ارتفاع درجات حرارة التليد. على العكس من ذلك فإن الشكل الكروي للفراغات بعد ذوبان الكوارتز ساهم في رفع مقاومة الثني [90].

إذن مما سبق يمكن ملاحظة أن القيمة القصوى لمقاومة الثني المتحصل عليها لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 والمقدرة بـ 238 ± 5 MPa هي أعلى بكثير من أعلى قيمة لمقاومة الثني المتحصل عليها من طرف Montoya et al [91]. والمقدرة بـ (125 MPa) من أجل عينات البورسلان الألوميني، و أعلى بكثير أيضا من تلك القيمة المذكورة من طرف حرابي وآخرون [92] للبورسلان السني المضاف له نسب مختلفة من B_2O_3 ، والقيم المذكورة من طرف Pan [93] وآخرون في مركب CaSiO_3 للبيوسيراميك وكذلك النتائج المحصل عليها من طرف قيطوني وآخرون من أجل البورسلان الثلاثي [94].

بالإضافة إلى ذلك فإن القيمة القصوى المتحصل عليها لمقاومة الثني هي أعلى بكثير من مجموع من الأعمال نذكر منها:

Turkmen وآخرون [95] لعينات البورسلان الملبدة عند درجات الحرارة (1250-1300°C) وأعلى بكثير من القيمة القصوى المتحصل عليها من طرف عينات البورسلان المضاف لها 2% وزنا TiO_2 و الملبدة عند $1300^{\circ}C$ حوالي 84 MPa والمحضرة من طرف Mondal وآخرون [96].

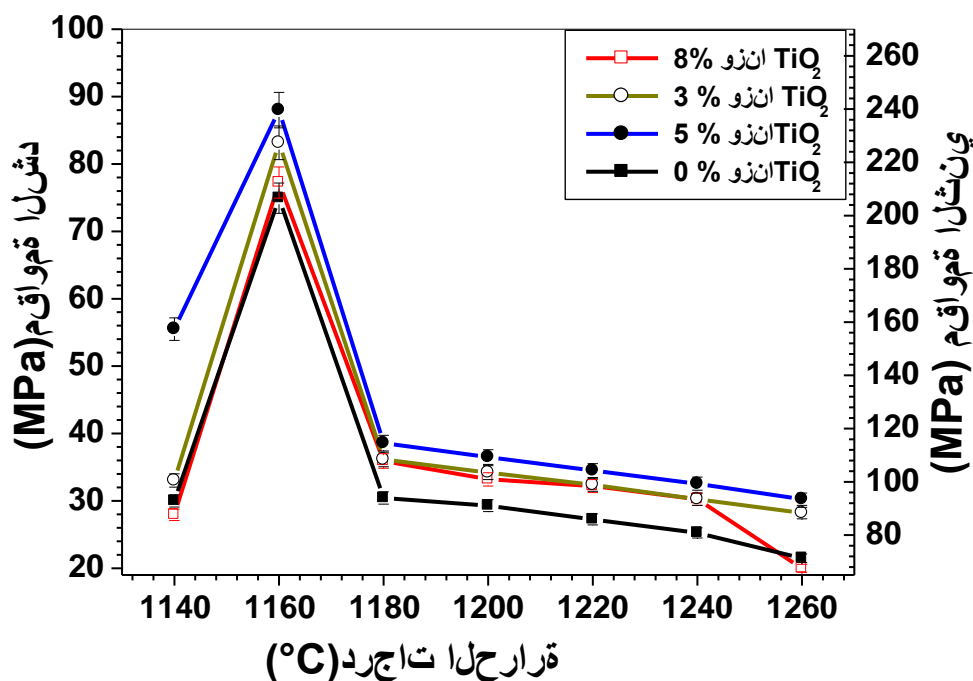
وقيمة مقاومة الثني والمقدرة ب 60 MPa من أجل عينات البورسلان المضاف لها 6% وزنا TiO_2 والمحضرة من طرف Bhattacharyya وآخرون [97] تؤكد أن قيمة مقاومة الثني المتحصل عليها في هذا العمل هي قيمة جد عالية. وأحسن مثال على ذلك هو مقارنة أعلى قيمة لمقاومة الثني والمقدرة ب (238 ± 5) MPa مع القيمة القصوى المتحصل عليها من طرف Santos وآخرون [98] لعينات البورسلان المضاف لها 30% ZrO_2 والملبدة عند $970^{\circ}C$.

في الأخير عند مقارنة هذه القيمة العظمى لمقاومة الثني مع القيمة العظمى لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 مع 30% وزنا Al_2O_3 والمحضرة من طرف Kimura وآخرون [99] (حوالي 240 MPa) فهما متقاربتين إذن يمكننا القول أننا وفرنا 30% وزنا Al_2O_3 وتحصلنا على نتائج ممتازة.

إن هذه النتائج الممتازة راجعة إلى طبيعة الكولان المستعملة والتي كانت على شكل بلورات الهالوزيت (nano-rodeshalloysite) [100] فكانت عامل أساسي في الحصول على القيمة العظمى لمقاومة الثني (238 ± 5) MPa عند درجة حرارة منخفضة قدرت ب $1160^{\circ}C$.

الجدول III.6. يمثل تغير مقاومة الشد والثني للعينات المضاف لها 3 و5 و8 % وزنا TiO_2 وزنا بدلالة درجات الحرارة.

1260	1240	1220	1200	1180	1160	1140	درجة الحرارة (°C)	
							العينة	
20 ±0.6	30 ±0.7	32.2 ±0.8	33.2 ±0.8	35.92± 0.9	77.2± 2	27.9 ± 0.9	مقاومة الشد MPa	العينات المضاف لها 3% وزنا
54 ±2	81 ±2	86.9 ±2.1	89.6± 0.2	96.9 ± 2.4	208 ±5.4	75.33 ±2.4	مقاومة الثني MPa	
28.2±0.6	30.25±0.9	32.4± 0.9	34.2 ±0.9	36.15 ± 1	88.15 ± 2.2	38.03 ± 0.8	مقاومة الشد MPa	العينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2
76.4±1.4	81.4±2.4	87.4±2.4	76.4±2.4	97.9±2.7	238±6	102±2.6	مقاومة الثني MPa	
30.5 ±0.9	32.5 ±0.9	34.5 ±0.9	36.5 ±1	38.5 ± 1	77.99 ± 2.5	55.5 ± 0.9	مقاومة الشد MPa	العينات المضاف لها 8% وزنا TiO_2
82.3 ± 2.1	87.7 ±2.4	93.15 ± 2.3	98.5 ±2.7	103.9 ± 2.7	208 ±6.9	149.8 ±2.8	مقاومة الثني MPa	



الشكل 22.III. تغير مقاومتي الشد والثني لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO₂ بدلالة درجات حرارة التلييد.

- الصلادة المجهرية فيكرس

من أجل توسيع نطاق التطبيقات للبورسلان تمت دراسة نتائج تأثير أكسيد التيتانيوم TiO₂ على الصلادة المجهرية لعينات البورسلان المحضرة.

يمثل الشكل 23.III تغير الصلادة المجهرية لفيكس لعينات البورسلان المضاف لها 3،5،0 و8% وزنا TiO₂ بدلالة درجات الحرارة حيث يلاحظ تماثل هذا الشكل والشكل 22.III الممثل لتغير مقاومتي الشد والثني لعينات البورسلان المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO₂ لذلك يمكن تقسيم الشكل 23.III إلى ثلاث مراحل أساسية.

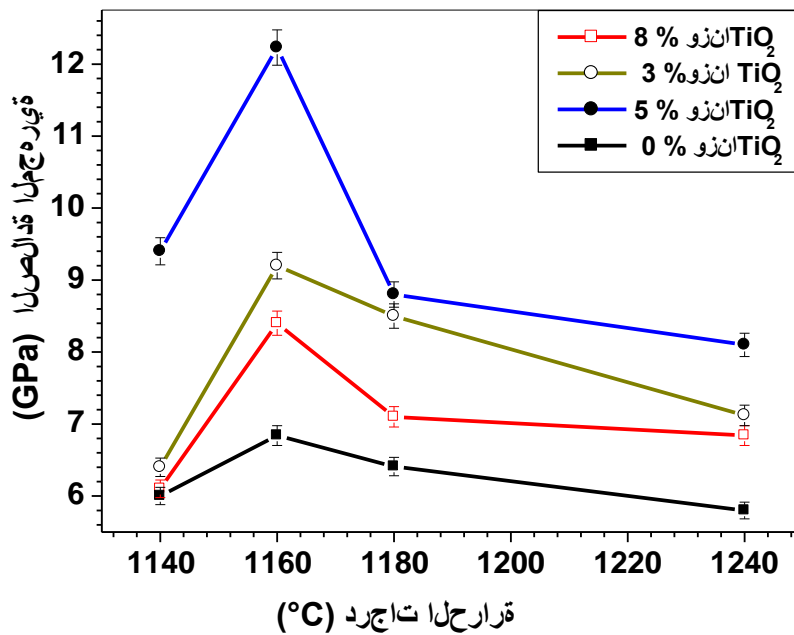
-المرحلة الأولى (من 1140 إلى 1160 °C): تتميز هذه المرحلة بزيادة الصلادة المجهرية لجميع العينات مع ارتفاع درجات الحرارة.

-المرحلة الثانية (1160 إلى 1200 °C): في هذه المرحلة قدرت القيمة العظمى للصلادة المجهرية بـ (12.3 GPa) لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO₂، وفقا لمقياس

Moh's فإن هذه القيمة العظمى المحصل عليها أعلى بكثير من القيمة المحصل عليها في الكوارتز والمقدرة بـ7 وقريبة من قيمة الصلادة المجهرية للميليت والمقدرة بـ 15 GPa [101،100].

-المرحلة الثالثة (من 1200 إلى 1240 °C): يلاحظ خلال هذه المرحلة انخفاض قيم الصلادة المجهرية بزيادة درجات حرارة التليد.

إن وجود طور الميليت وزيادة نسبته بزيادة نسبة TiO_2 أدى إلى زيادة الصلادة المجهرية مقارنة بالعينات دون إضافة [102،100]. تعتبر القيمة العظمى للصلادة المجهرية والمقدرة بـ: 12.30 GPa لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 والمليدة عند 1160 °C تضاعف تقريبا قيمة الصلادة المجهرية التي تحصل عليها Santos وآخرون [98] لعينات البورسلان المضاف لها 30% ZrO_2 والتي قدرت بـ: 6.5 GPa. أما قيم الصلادة المجهرية الضعيفة فترتبط عموما بوجود عيوب أو شقوق في البنية المجهرية للعينات المدروسة فتكون قيمتها أقل [100].



الشكل 23.III. تغير الصلادة المجهرية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و 8% وزنا TiO_2 بدلالة درجات الحرارة التليد.

د - تأثير TiO_2 على الخصائص العزلية للبورسلان

- ثابت العزلية النسبي

قمنا بقياس ثابت العزلية النسبي (ϵ_r) لعينات البورسلان دون إضافة والمضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO_2 عند تردد قدره 1KHz بدلالة درجات الحرارة والملبدة في الشروط المثلى والنتائج المحصل عليها موضحة في الشكل III.24. حيث يلاحظ أن منحنى الشكل III.24 له نفس شكل منحنى ثابت العزلية للعينات المرجعية (الشكل III.10).

فيلاحظ ارتفاع ثابت العزل النسبي (ϵ_r) لكل العينات مع ارتفاع درجات الحرارة في المجال من درجة حرارة المحيط إلى درجة $70^\circ C$ تقريبا ولا تتغير قيمته حتى $160^\circ C$ وتعود قيمته إلى الصعود مرة أخرى إلى أن تصل قيمته إلى أقصى قيمة.

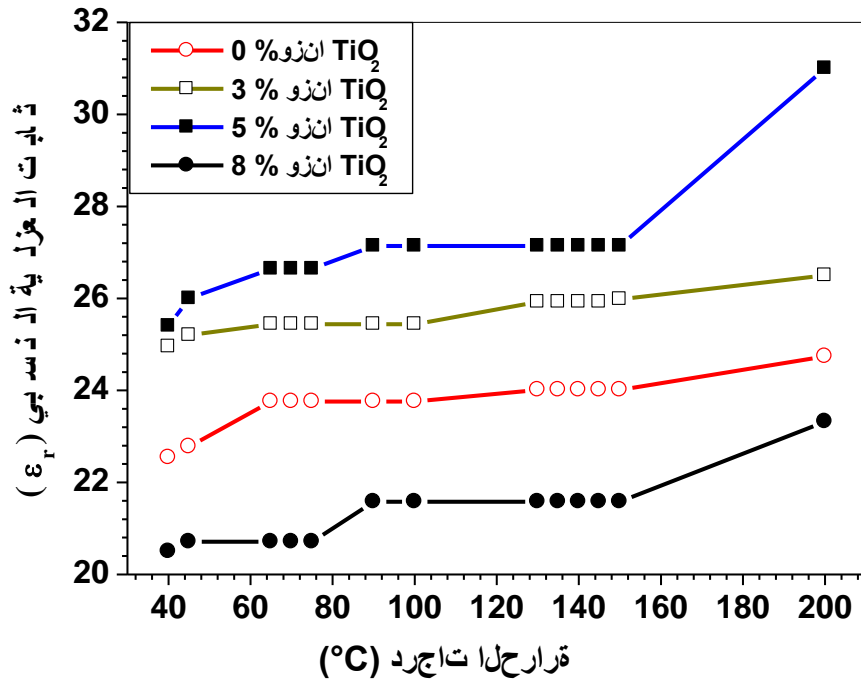
كما يلاحظ ارتفاع ثابت العزل النسبي (ϵ_r) مع ارتفاع محتوى TiO_2 إذ قدرت قيمته القصوى من أجل العينات المضاف لها 3% وزنا TiO_2 حوالي 27 بينما قيمته قدرت من أجل العينات دون إضافة (العينات المرجعية) بـ 25 وسجلت أعلى قيمة لثابت العزل النسبي بـ 31 من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 .

إلا أنه لوحظ انخفاض لقيمة ثابت العزل النسبي مع زيادة نسبة TiO_2 عن 5% وزنا TiO_2 حيث قدرت أقصى قيمة بـ: 23 من أجل عينات البورسلان المضاف لها 8% وزنا TiO_2 . وكما سبق ذكره القيمة القصوى لثابت العزل النسبي للبورسلان مرتبطة بوجود طوري الكوارتز والميليت والطور الزجاجي الناتج عن الفلدسبات [78].

ومما سبق لاحظنا أن طور الميليت يتزايد مع تزايد محتوى TiO_2 خاصة من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 لذلك حصلنا على أعظم قيمة من أجل هذه العينات بالإضافة لوجود طور الكوارتر، وقد تمكن Sarker و Chaudhuri [73] من دراسة تأثير طور الميليت على الخصائص العزلية للبورسلان.

كما لاحظنا أيضا انخفاض قيمة ثابت العزل النسبي من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا TiO_2 ونرجع ذلك إلى زيادة الطور الزجاجي مع زيادة نسبة TiO_2 عن 5% وزنا كما سبق

ذكره من قبل في تحليل الأطوار البلورية، بالإضافة إلى وجود فراغات تساعد على زيادة توصيل المادة [73].



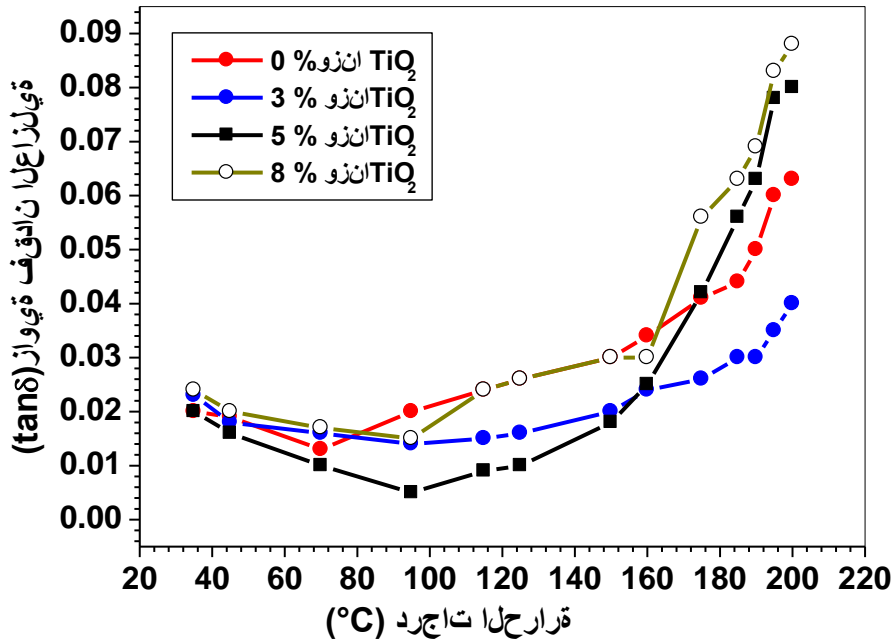
الشكل 24.III. تغير ثابت العزلية النسبي لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO_2 بدلالة درجات الحرارة والملبدة عند $1160^\circ C$ لمدة ساعتين.

- زاوية فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لزاوية فقدان العازلية ($\tan \delta$) مع درجة الحرارة لعينات البورسلان دون إضافة والمضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO_2 و الملبدة عند $1160^\circ C$ لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz موضحة في الشكل 25.III الذي يمثل تغير زاوية فقدان العازلية لهذه العينات بدلالة درجات الحرارة، يلاحظ أن منحنى الشكل 25.III له نفس شكل منحنى ثابت العازلية للعينات المرجعية (الشكل 10.III).

فيلاحظ انخفاض قيمة زاوية فقدان العازلية $\tan \delta$ بزيادة درجات الحرارة من درجة حرارة المحيط إلى الدرجة $70^\circ C$ فتصل إلى أدنى قيمة لها ثم تعود قيمة زاوية فقدان العازلية في الزيادة مع ارتفاع درجات الحرارة.

كما يلاحظ أيضا زيادة انخفاض زاوية فقدان العازلية $\tan\delta$ مع زيادة نسبة TiO_2 فقد انخفضت قيمته من حدود 0.008 من أجل العينات بدون إضافة إلى حدود 0.006 من أجل عينات البورسلان المضاف لها 3% وزنا TiO_2 . كما سجلت أدنى قيمة لزاوية فقدان العازلية من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2 حيث قدرت بـ: 0.005 إلا أن قيمته عادت وارتفعت من جديد عند ارتفاع محتوى TiO_2 عن 5% وزنا فقدرت قيمة زاوية فقدان العازلية بـ 0.02 من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا TiO_2 ويمكن إرجاع زيادة انخفاض زاوية فقدان العازلية مع ارتفاع نسبة TiO_2 إلى ارتفاع نسبة طور الميليت كما سبق و ان ذكرنا.

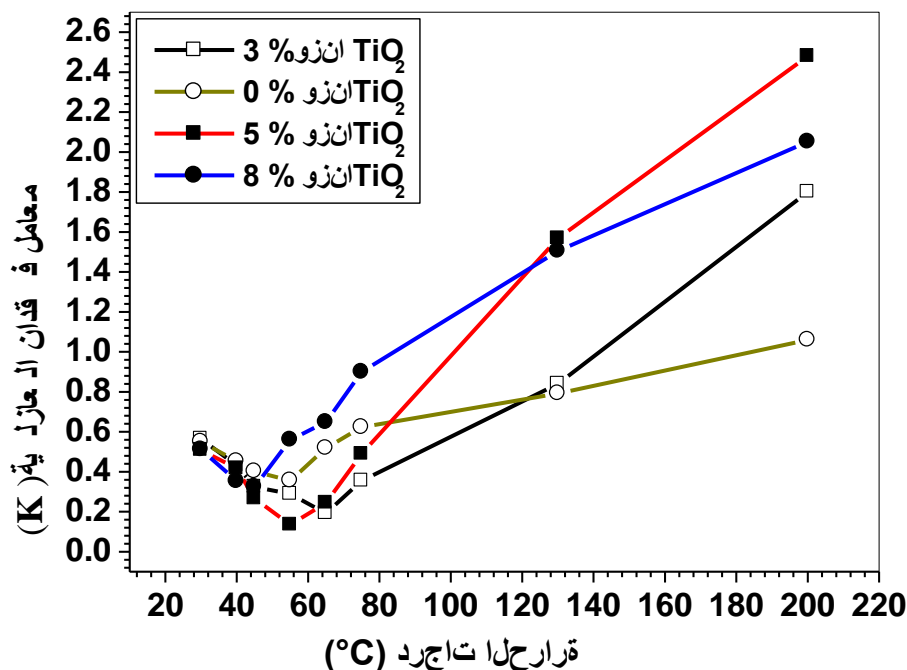


الشكل 25.III. تغير زاوية فقدان العازلية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO_2 الملبدة و عند $1160^\circ C$ لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة .

- تأثير TiO_2 على معامل فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات معامل فقدان العازلية مع درجات الحرارة للعينات دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO_2 الملبدة عند $1160^\circ C$ لمدة

ساعتين عند تردد قدره 1KHz موضحة في الشكل 26.III. يلاحظ أن منحنى الشكل 26.III له نفس شكل منحنى الشكل 25.III. فيلاحظ انخفاض قيمة معامل فقدان العازلية (K) بزيادة درجات الحرارة. ويظهر جليا أيضا زيادة انخفاض معامل فقدان العازلية (K) مع زيادة نسبة TiO_2 فقد سجلت أدنى قيمة له 0.12 من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 إلا أن قيمة معامل فقدان العازلية ارتفعت بشكل ملحوظ من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا TiO_2 حوالي 0.58. إذن انخفاض معامل فقدان العازلية مرتبط بزيادة نسبة TiO_2 [80].

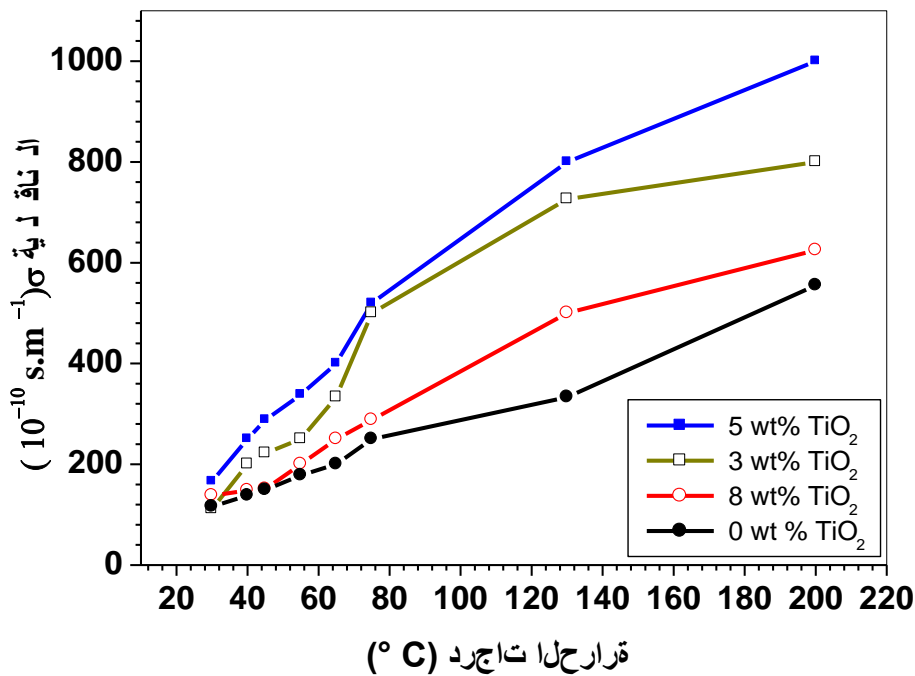


الشكل 26.III. تغير معامل فقدان العازلية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO_2 و الملبدة و عند $1160\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

- الناقلية

إن النتائج المحصل عند دراستنا لتغيرات الناقلية (ρ) مع درجات الحرارة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO_2 و الملبدة عند $1160\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين

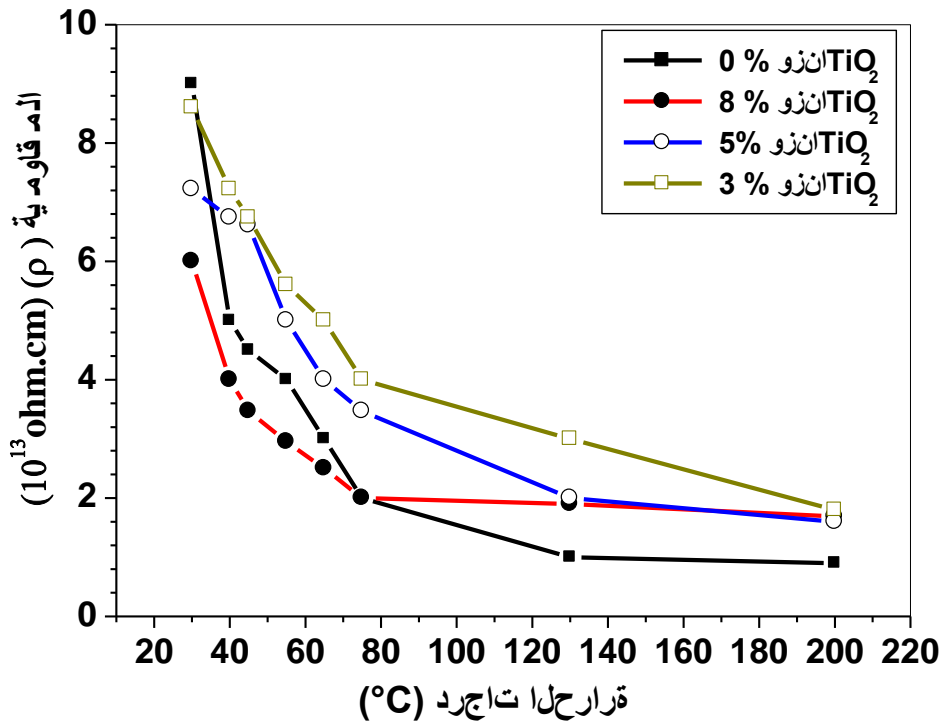
عند تردد قدره 1 KHz والنتائج مبينة في الشكل III.27 الذي يمثل تغير الناقلية المضاف لها عند تردد قدره 1 KHz و 5 و 8% وزنا TiO_2 بدلالة درجات الحرارة. يلاحظ من الشكل III.27 ارتفاع تدريجي في الناقلية مع ارتفاع درجات الحرارة ومع ارتفاع محتوى العينات من TiO_2 . حيث ارتفعت قيمة الناقلية من $563.10^{-10} S.m^{-1}$ لعينات البورسلان بدون اضافة إلى $10^{-10} S.m^{-1}$ من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2 . وكما سبق و أن ذكرنا أن زيادة الناقلية مرتبطة ارتباطا وثيقا بنسبة الكاولان المتواجدة في البورسلان المحضر فعندما تكون نسبة الكاولان فيه أكثر من 15% وزنا في البورسلان المحضر تسهل عملية التوصيل نتيجة التفاعل بين الكاولان والاكاسيد [41]. ويرجع أيضا ارتفاع الناقلية مع زيادة محتوى TiO_2 إلى زيادة طور الميليت مع زيادة نسبة TiO_2 ويرجع هذا إلى الطبيعة شبه الموصلية لبلورات الميليت ووجود شوارد معدنية في البورسلان يضيفي بعض الناقلية لهذه المواد [103،104].



الشكل III.27. تغير الناقلية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO_2 و الملبدة عند $1160^{\circ} C$ لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

- المقاومة

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات المقاومة (ρ) مع درجات الحرارة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO_2 و الملبدة عند $1160^\circ C$ لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz والنتائج مبينة في الشكل 28.III الذي يمثل تغير المقاومة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO_2 بدلالة درجات الحرارة.



الشكل 28. III. تغير المقاومة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا TiO_2 و الملبدة و عند $1160^\circ C$ لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

يلاحظ من الشكل 28.III انخفاض تدريجي في المقاومة مع ارتفاع درجات الحرارة ومع ارتفاع محتوى العينات من TiO_2 حيث انخفضت قيمة المقاومة من $9.10^{13} \Omega.cm$ لعينات البورسلان بدون إضافة إلى $7.10^{13} \Omega.cm$ من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2 . إن انخفاض المقاومة مع زيادة محتوى TiO_2 يرجع إلى زيادة طور الميليت مع زيادة نسبة

TiO₂، ويرجع هذا إلى الطبيعة شبه الموصلة (شبه الناقلية) لبلورات الميليت فجوة الطاقة للميليت (E_g) تقدر بـ 1.43 eV وهي تنتمي لمجال المواد شبه الناقلية (أو نصف الموصلة) [73].

بمقارنة النتائج المحصل عليها من قيمة ثابت العازلية وزاوية فقدان العازلية والمقدرتين بـ: 31 و0.005 على التوالي بخصائص العازلية لعازل نموذجي (الجدول III.3) نستطيع القول أننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية بالنسبة لثابت العازلية وزاوية فقدان العازلية بإضافة 5% وزنا TiO₂ كما أن خصائصها الميكانيكية العالية يمكن أن تفتح لها مجالات إضافية في تطبيقاتها.

من النتائج السابقة نستطيع القول أن إضافة أكسيد التيتانيوم TiO₂ أدى إلى الرفع من الخصائص الميكانيكية حيث بلغت أعلى قيمة لها بـ: (238 ± 5) MPa وهي قيمة عالية جدا وصلادة مجهرية عالية أيضا (12.3 GPa) هاتين القيمتين العاليتين بالإضافة إلى قيمة الكتلة الحجمية و المقدر بـ: 2.47 g.cm⁻³ تفتح لنا مجالات متنوعة للتطبيق خاصة في مجال طب الأسنان [105] ، كما لاحظنا أيضا أن إضافة أكسيد التيتانيوم TiO₂ حسنت الخصائص العزلية للبورسلان وتمكننا النتائج المحصل من ثابت العزلية وزاوية فقدان العزلية و المقاومة من القول أن البورسلان المحضر هو مادة عازلة جيدة [106].

III. 2.3. تأثير أكسيد الزنك على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان

لدراسة تأثير أكسيد الزنك ZnO على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان، تمت إضافة أكسيد الزنك بنسب مختلفة 3،5 و8% وزنا.

أ - تأثير أكسيد الزنك على الكتلة الحجمية للبورسلان

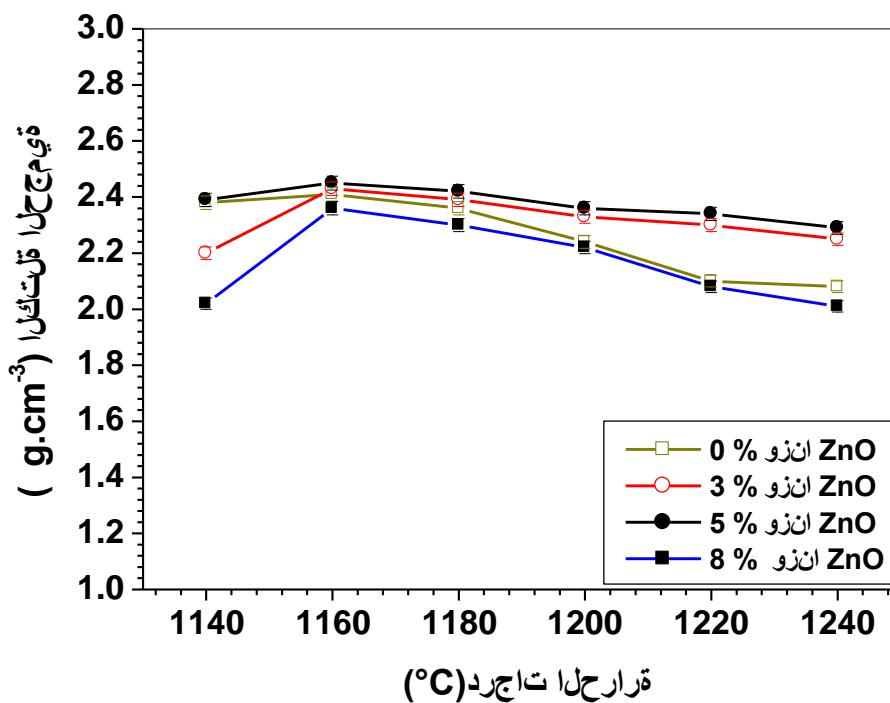
من الشكل III.29 يمكن أن نلاحظ أن منحنيات العينات التي تحتوي على 0 و 8% وزنا ZnO تتصرف بالمثل وكذلك الحال بالنسبة للمنحنين المتبقين الخاصين بالعينات التي تحتوي على 3 و 5% وزنا ZnO.

و يلاحظ من الشكل III.29 أنه يمكن تقسيم المنحنيات إلى ثلاثة مراحل:

- المرحلة الأولى (من 1140 إلى 1160 °C): تتميز هذه المرحلة بزيادة طفيفة في الكتلة الحجمية لعينات البورسلان التي تحتوي على 0، 5، 3 و 8% وزنا ZnO ، ويلاحظ أيضا خلال هذه المرحلة زيادة الكتلة الحجمية بزيادة نسبة ZnO ، خلال هذه المرحلة تصل الكتلة الحجمية الأعظمية إلى حوالي 2.44 g.cm^{-3} .
- المرحلة الثانية (من 1160 إلى 1200 °C): يلاحظ خلال هذه المرحلة أن الكتلة الحجمية لجميع العينات انخفضت بعض الشيء.
- المرحلة الثالثة (من 1200 إلى 1260 °C): في هذه المرحلة يلاحظ انخفاض طفيف للكتلة الحجمية بارتفاع درجات حرارة التلييد من أجل العينات المضاف لها 3 و 5% وزنا ZnO ، إلا أنه من أجل العينات التي تحتوي على 0 و 8% وزنا TiO_2 الكتلة الحجمية تقل إلى حد كبير مع ارتفاع درجة حرارة التلييد عن 1200 °C. ارتفاع الكتلة الحجمية مع ارتفاع محتوى ZnO يرجح أنه مرتبط بآلية التلييد إذ أن إضافة أكسيد الزنك تساعد على تنشيط التلييد و يعود أيضا ظهور طور الغرانيت والذي يمتاز بكتلة حجمية مرتفعة [107]. أما انخفاض الكتلة الحجمية مع ارتفاع درجات الحرارة ومع زيادة محتوى ZnO عن 5% وزنا فيعود إلى زيادة الطور الزجاجي مع ارتفاع درجات حرارة التلييد [107].

الجدول 7.III. تغير الكتلة الحجمية لعينات البورسلان المضاف لها 3،5 و 8 % وزنا ZnO بدلالة درجات الحرارة.

درجات الحرارة (c°)	نسبة (وزنا)	3%وزنا ZnO	5%وزنا ZnO	8%وزنا ZnO
1140		0.02±2.2	0.02±2.39	0.02±2.02
1160		0.02±2.43	0.02±2.45	0.02±2.36
1180		0.02±2.39	0.02±2.42	0.02±2.30
1200		0.02±2.33	0.02±2.36	0.02±2.22
1220		0.02±2.30	0.02±2.34	0.02±2.08
1240		0.02±2.25	0.02±2.29	0.02±2.01



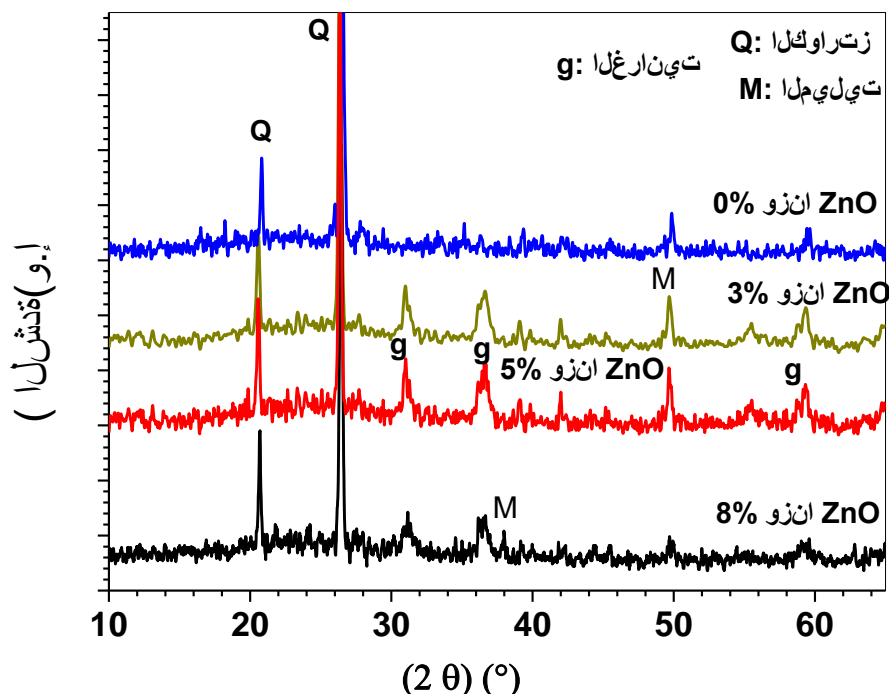
الشكل 29.III. تغير الكتلة الحجمية الظاهرية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و 8 % وزنا ZnO بدلالة درجات حرارة التليد.

ب - تأثير أكسيد الزنك على التحولات الطورية للبورسلان

- التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

التحليل باستعمال الأشعة السينية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا ZnO والمليدة عند 1160°C لمدة ساعتين موضحة في الشكل 30.III . يلاحظ من الشكل 30.III أن الأطوار البلورية المتشكلة هي: الكوارتز، الميليت، الطور الزجاجي بالإضافة إلى ظهور طور الغرانيت. و كما هو واضح من الشكل 30.III أن هناك زيادة في قمم طور الغرانيت مع زيادة محتوى ZnO وهذا واضح من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا ZnO، وفي نفس الوقت يلاحظ انخفاض في قمم الميليت لان الغرانيت " ZnAl_2O_4 " هو مجمع ثنائي لـ ZnO و Al_2O_3 [106].

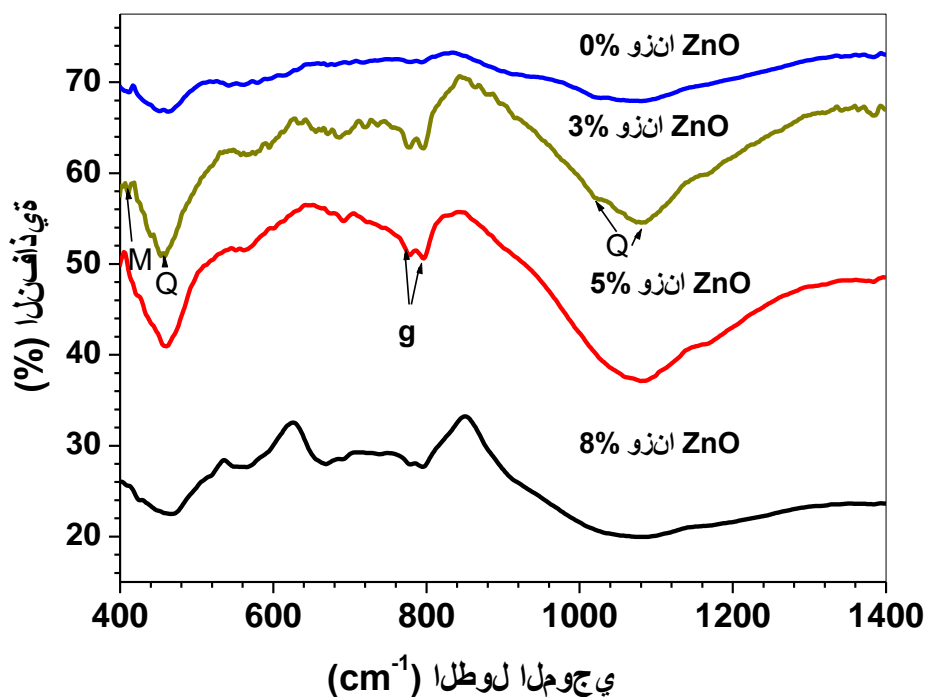
عند الدرجة 1130°C : تبدأ عملية تبلور الغرانيت، حيث بدأت بلورات الغرانيت تتكون في الطور الزجاجي المكون نتيجة ذوبان الفلدسبات وانحلال ZnO أثناء التليد [107]. عند 1160°C : الفلدسبات تقريبا ذائب، والغرانيت بدأت في التطور كما أن إضافة ZnO يعزز تشكيل وتسريع توزيع الطور الزجاجي [107].



الشكل III.30. طيف انعراج الأشعة السينية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5، و8% وزنا ZnO و الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين (الغرانيت: g، الكوارتز: Q، الميليت: M).

- التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء (IR)

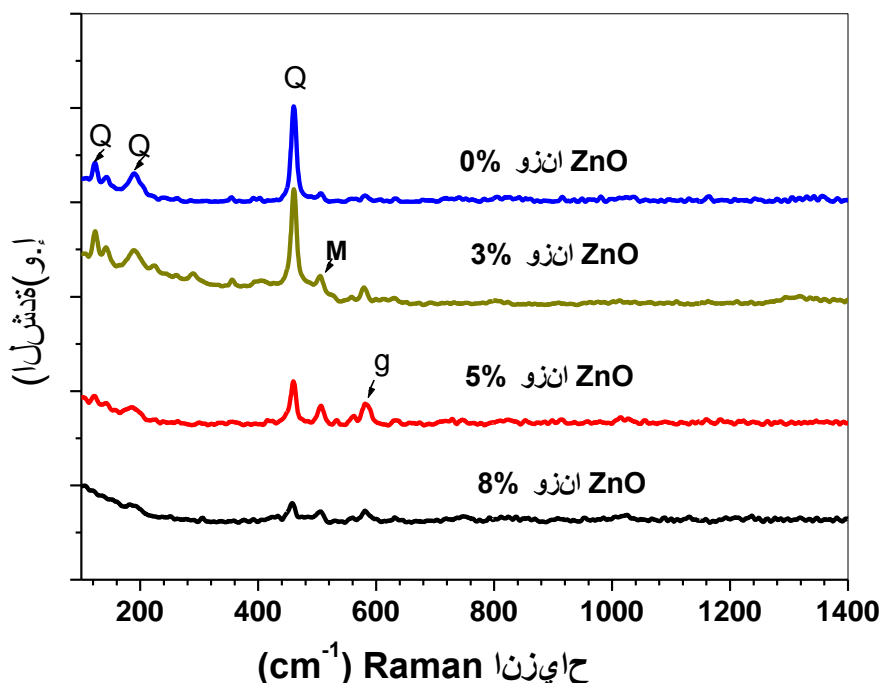
يبين الشكل III.31 طيف الأشعة ما تحت الحمراء لعينات البورسلان المضاف لها 0، 5، 3، و8% وزنا ZnO و الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين، حيث نلاحظ وجود القمم 773، 1081، 798 و 1169 cm^{-1} وهي توافق طور الكوارتز، والقمة عند 500 cm^{-1} توافق طور الميليت [84]. كما لاحظنا ظهور القمتين عند 625 و 847 cm^{-1} والتي توافق طور الغرانيت [108].



الشكل 31.III. التحليل باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3 و 5 و 8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين (الغرانيت: g ، الكوارتز: Q ، الميليت: M).

- التحليل باستخدام مطيافية رامون (Raman)

يؤكد الشكل 32.III والذي يمثل التحليل باستخدام مطيافية رامون (Raman) لعينات البورسلان المضاف لها 0،3،5 و 8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160°C النتائج المحصل عليها في التحليل بالأشعة السينية و التحليل بالأشعة تحت الحمراء. يلاحظ وجود قمم بارزة للكوارتز والممثلة في: 464 و 600cm^{-1} [67،66]، كما يلاحظ أيضا أنه بزيادة محتوى ZnO يزيد طور الغرانيت والذي يظهر عند القمة 580cm^{-1} [108].



الشكل III.32. التحليل باستعمال مطيافية رامون لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3 و 5 و 8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين (الغرانيت : g ، الكوارتز: Q ، الميليت: M).

- البنية المجهرية

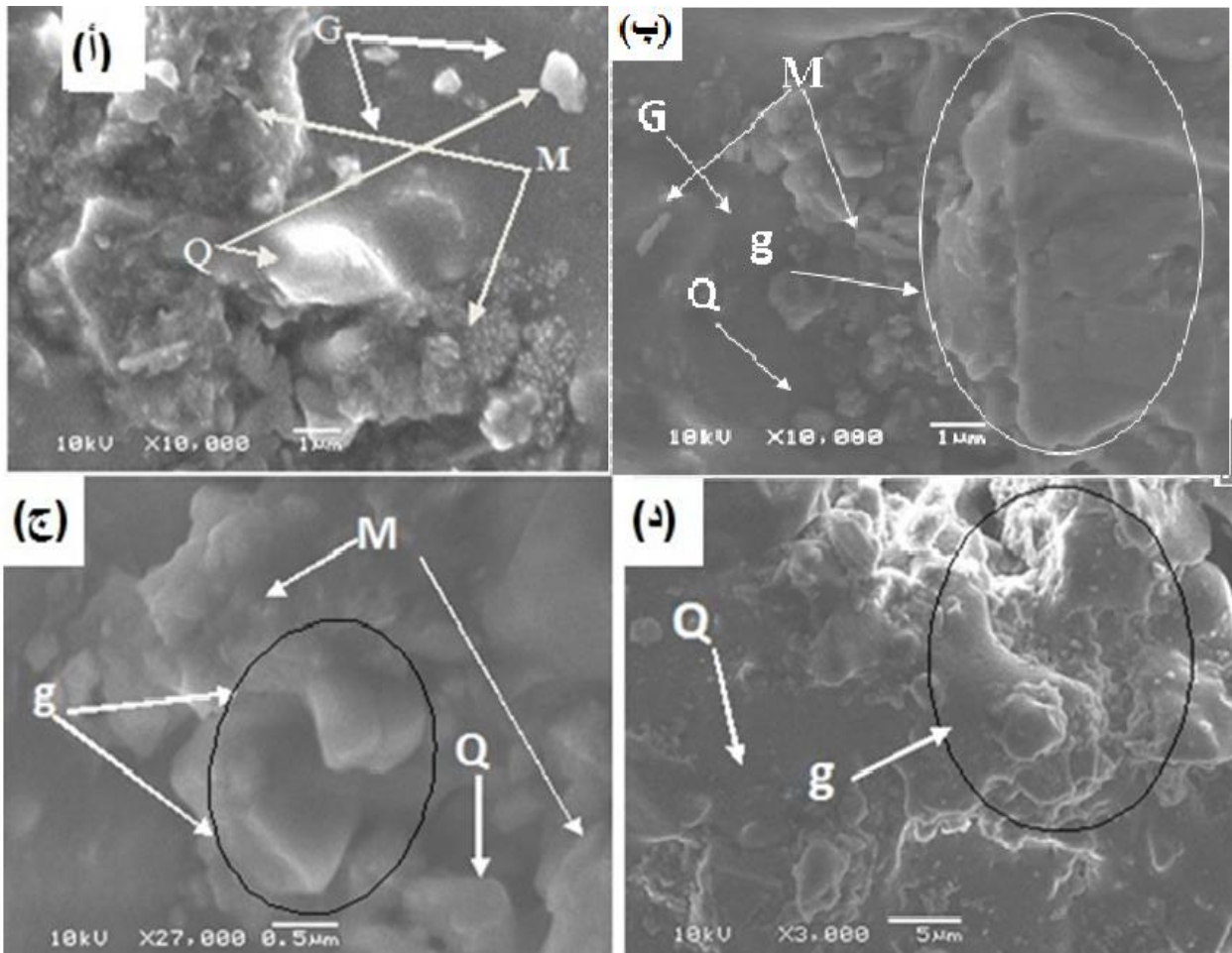
يوضح الشكل III.33 لمحة عن البنية المجهرية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3 و 5 و 8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160°C . يوضح الشكل أن عينات البورسلان تحتوي على جزيئات الكوارتز الزاوي (Q) وجزيئات الميليت الثانوي (M) مقترنة مع الميليت الثانوي الابري وهو جد واضح في الشكل III.33 (أ).

أما الأشكال III.33 (ب، ج، د) فتؤكد وجود طور الكوارتز بالإضافة إلى ظهور طور الغرانيت. فبالمقارنة بين عينات البورسلان التي تحتوي على 0% وزنا ZnO والعينات التي تحتوي على 3% وزنا ZnO يلاحظ ظهور طور الغرانيت (g)، وتبدو هذه الزيادة في طور الغرانيت واضحة من أجل العينات التي تحتوي على 5% وزنا ZnO (الشكل III.33(c)). يبين الشكل III.33 أيضاً ظهور الطور الزجاجي (G) إلى جانب الأطوار البلورية : الكوارتز والميليت والغرانيت.

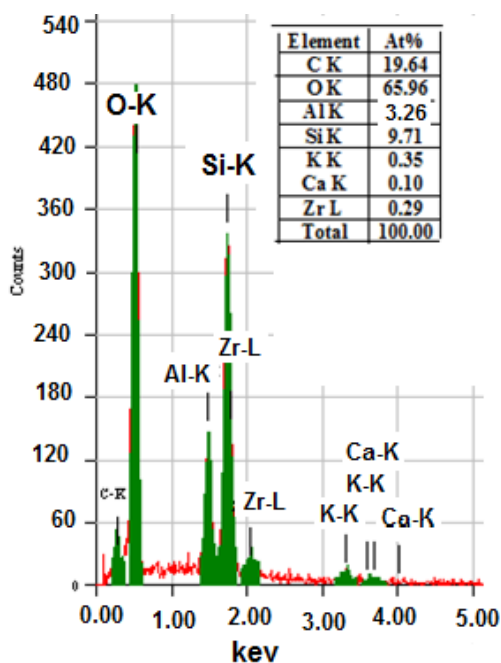
- مطيافية التشتت

يبين الشكل III.34 مطيافية التشتت لعينات البورسلان دون إضافة والمضاف لها 3،5 و8% وزنا TiO_2 الملبدة عند $1160^{\circ}C$.

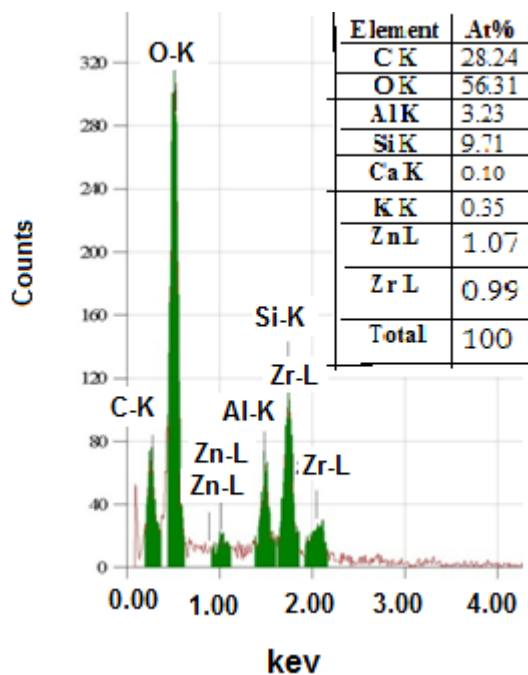
يبين الشكل انخفاض نسبة Al بارتفاع نسبة ZnO حيث قدرت قيمته من أجل العينات التي تحتوي على 5% وزنا ZnO ب: 3.12 at% وهذا راجع لتشكل طور الغرانيت كما بلغت نسبة Zn ب 4.07 at% و قدرت نسبة Si 9.32at% من أجل نفس العينات.



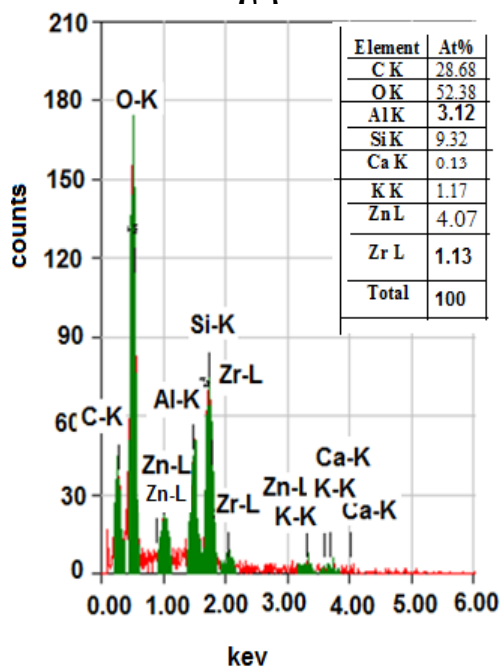
الشكل III.33. البنية المجهرية لعينات البورسلان (أ)دون إضافة ، والمضاف لها: (ب) 3 وزنا ZnO و (ج) 5% وزنا ZnO، (د) 8% وزنا ZnO) و الملبدة عند $1160^{\circ}C$ لمدة ساعتين.



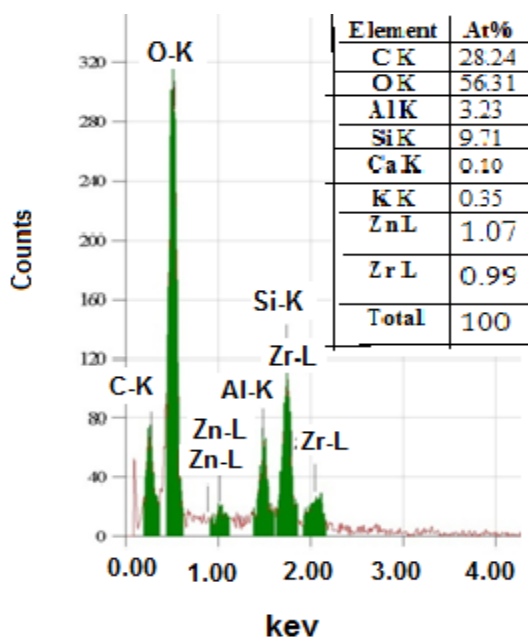
(أ)



(ب)



(ج)



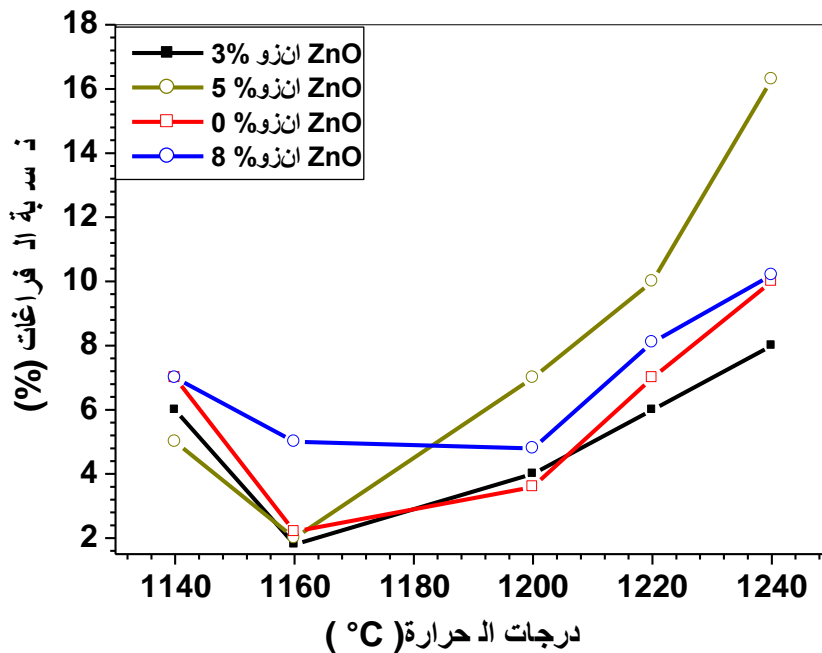
(د)

الشكل III. 34. مطيافية التشتت لعينات البورسلان (أ) دون إضافة ، والمضاف لها: (ب) 3% وزنا ZnO و (ج) 5% وزنا ZnO، (د) 8% وزنا ZnO) و الملبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين.

ج- تأثير أكسيد الزنك على نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان

يبين الشكل 35.III تغير نسبة الفراغات لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا ZnO بدلالة درجات حرارة التلييد. يبين الشكل 35.III انخفاض نسبة الفراغات مع ارتفاع درجات حرارة التلييد، ثم ترجع وتتصاعد من جديد مع ارتفاع درجات حرارة التلييد أكثر من 1160 °C.

و كما هو واضح من الشكل 35.III فإنه بزيادة نسبة ZnO تتناقص نسبة الفراغات المفتوحة. فمثلا قيمة نسبة الفراغات تتغير من 2% لعينات البورسلان المرجعية (بدون إضافة) إلى حوالي 1.8% لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا ZnO، وهي تمثل أدنى قيمة لنسبة الفراغات المفتوحة. يرجع انخفاض نسبة الفراغات المفتوحة مع زيادة محتوى ZnO إلى هجرة الطور الزجاجي إلى هذه الفراغات المفتوحة، فزيادة الطور الزجاجي مرتبطة بزيادة نسبة ZnO.



الشكل 35.III. تغير نسبة الفراغات لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و8% وزنا ZnO بدلالة درجات حرارة التلييد.

د - تأثير أكسيد الزنك على الخصائص الميكانيكية للبورسلان

- مقاومة الشد ومقاومة الثني

لقد تم حساب مقاومة الشد لخمس عينات من أجل كل درجة حرارة ثم حساب القيمة الوسطى و النتائج المحصل عليها بالنسبة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين مدونة في الجدول III. 8.

الجدول 8.III يمثل تغير مقاومتي الشد والثني للعينات المضاف لها 3 و5 و8% وزنا ZnO بدلالة درجات الحرارة.

درجة الحرارة (°C)					العيينة	
1240	1200	1180	1160	1140		
36.9 ± 1	54.22 ± 1.6	64.62 ± 2	88.62 ± 2.6	74.77 ± 2.2	مقاومة الشد MPa	العينات المضاف لها 3% وزنا
99.63 ± 2.4	146.4 ± 4.3	174.47 ± 5.4	239.2 ± 2	201.87 ± 5	مقاومة الثني MPa	
46.87 ± 1.6	58.44 ± 1.7	68.54 ± 2	89.62 ± 1.6	59.93 ± 1.7	مقاومة الشد MPa	العينات المضاف لها 5% وزنا TiO ₂
126.5 ± 3.8	157.78 ± 5	185 ± 5.4	242 ± 7	164.81 ± 4.6	مقاومة الثني MPa	
32.04 ± 1	33.85 ± 1	35 ± 1	58.44 ± 1.7	35.67 ± 1	مقاومة الشد MPa	العينات المضاف لها 8% وزنا TiO ₂
86.50 ± 2.7	91.4 ± 2.1	94.60 ± 2.4	157.78 ± 5.4	96.30 ± 2.7	مقاومة الثني MPa	

يبين الشكل III. 36 تغير مقاومتي الشد والثني لعيينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و8% وزنا ZnO بدلالة درجات حرارة التلييد. ويمكن تقسيم هذه المنحنيات إلى ثلاث مراحل أساسية:

-المرحلة الأولى (1140 إلى 1160 C°): يلاحظ في هذه المرحلة ارتفاع حاد لقيم مقاومتي الشد والثني مع ارتفاع درجات حرارة التليد لجميع العينات، كما يلاحظ تزايد تدريجي لقيمتي مقاومة الشد والثني بدلالة زيادة محتوى ZnO.

-المرحلة الثانية (1160 إلى 1200 C°): على عكس المرحلة الأولى جميع العينات الملبدة مابين 1160 C° و 1200 C° يلاحظ انخفاض حاد لقيم مقاومتي الشد والثني لها مع ارتفاع درجات الحرارة.

- المرحلة الثالثة (من 1200 إلى 1240 C°): انخفاض قيم مقاومتي الشد والثني لجميع العينات مع ارتفاع درجات الحرارة.

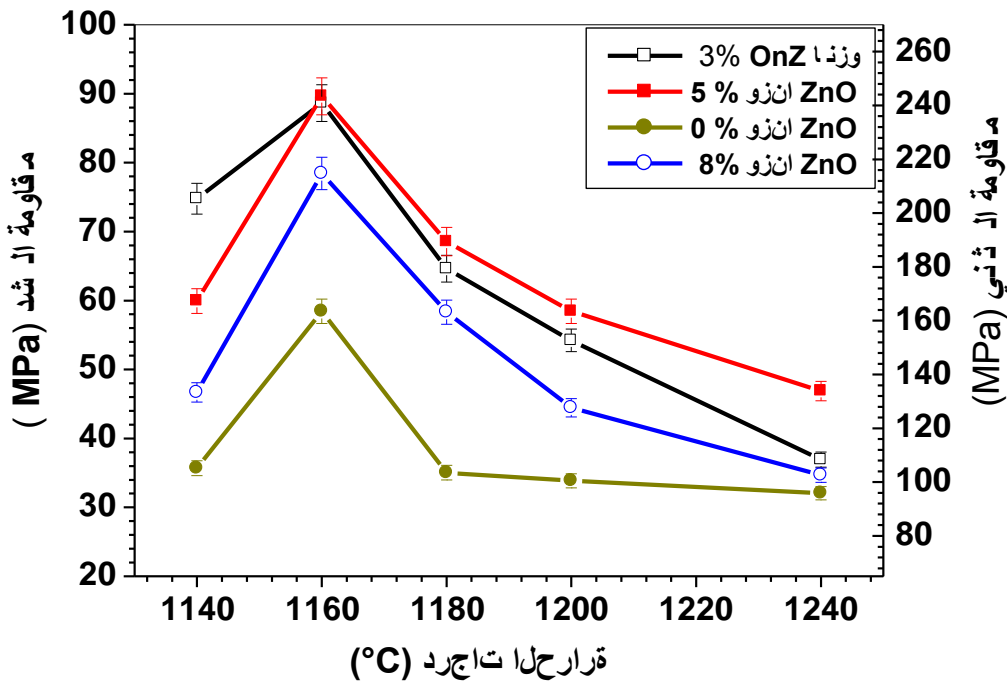
قدرت القيمة القصوى لمقاومة الثني بـ 242 ± 5 MPa من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا ZnO والملبدة عند 1160 C° لمدة ساعتين، كما لوحظ أن قيمة مقاومة الثني لعينات البورسلان المضاف لها 3% وزنا ZnO والملبدة عند 1160 C° لمدة ساعتين قدرت بـ: 239 ± 5 MPa وهذه القيمة تساوي تقريبا قيمة مقاومة الثني لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 ، بعد ذلك تنخفض هذه القيم لمقاومة الثني (مقاومة الشد) من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا ZnO إلى حوالي 206 ± 5 .

القيمة القصوى لمقاومة الثني والمقدرة بـ 242 ± 5 MPa يمكن ارجاعها إلى زيادة محتوى البورسلان من ZnO [109] وزيادة محتوى البورسلان من ZnO يؤدي إلى زيادة محتوى طور الغرانيت إذن يمكن إرجاع النتائج الممتازة المحصل عليها إلى ظهور هذا الأخير. أما انخفاض قيمة مقاومة الثني مع ارتفاع نسبة ZnO فيمكن ارجاعه إلى ارتفاع نسبة الطور الزجاجي مع ارتفاع نسبة ZnO.

بمقارنة القيمة العظمى لمقاومة الثني لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا ZnO والمقدرة بـ 242 ± 5 MPa يلاحظ أنها اكبر بكثير من قيمة مقاومة الثني المتحصل عليها في هذا العمل من اجل عينات البورسلان بدون الإضافة 205 ± 5 MPa) وأعلى أيضا من قيمة مقاومة الثني لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 في هذا العمل والمقدرة بـ 238 ± 5 MPa).

وبمقارنة القيمة العظمى مع قيمة مقاومة الثني والمقدرة بـ 105 MPa من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا ZnO الملبدة عند 1300 °C والمحضرة من طرف Lee وآخرون [107] تؤكد أن قيمة مقاومة الثني المحصل عليها في هذا العمل هي قيمة جد عالية وأحسن مثال على ذلك هو مقارنة أعلى قيمة لها والمقدرة بـ (242 ± 5) MPa مع القيمة القصوى المتحصل عليها من طرف Santos [98] و آخرون لعينات البورسلان المضاف لها 30% ZrO₂ والملبدة عند 970 °C.

في الأخير عند مقارنة هذه القيمة العظمى لمقاومة الثني مع القيمة العظمى لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO₂+30% وزنا Al₂O₃ والمحضرة من طرف Kimura وآخرون [99] (حوالي 240MPa) فهي اكبر منها إذن يمكننا القول أننا وفرنا 30% وزنا Al₂O₃ وتحصلنا على نتائج ممتازة.

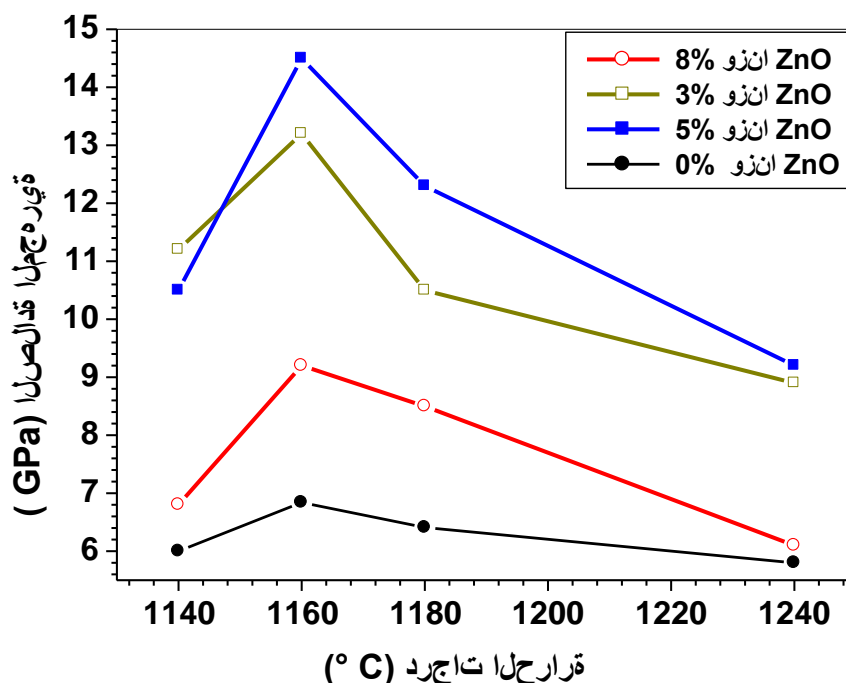


الشكل III.36. تغير مقاومتي الشد والثني لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و8% وزنا ZnO بدلالة درجات حرارة التلييد.

- الصلادة المجهرية

الشكل III.37 يمثل تغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و 8% وزنا ZnO بدلالة درجات الحرارة. يلاحظ أنه يمكن تقسيم الشكل III.37 إلى ثلاث مراحل أساسية:

- المرحلة الأولى (من 1140 إلى 1160 °C): تتميز هذه المرحلة بزيادة الصلادة المجهرية لجميع العينات مع ارتفاع درجات الحرارة.
 - المرحلة الثانية (1160 إلى 1200 °C): في هذه المرحلة قدرت القيمة العظمى للصلادة المجهرية بـ (14.5 GPa) لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا ZnO ، وفقا لمقياس Moh's فإن هذه القيمة العظمى المحصل عليها أعلى بكثير من القيمة المحصل عليها في الكوارتز والمقدرة بـ 7 وقربية جدا من قيمة الصلادة المجهرية للميلايت والمقدرة بـ 15 GPa [103،104].
 - المرحلة الثالثة (من 1200 إلى 1240 °C): يلاحظ خلال هذه المرحلة انخفاض قيم الصلادة المجهرية لفيكرس بزيادة درجات حرارة التليد.
- تعتبر القيمة العظمى للصلادة المجهرية والمقدرة بـ: 14.5 GPa لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا ZnO والمليدة عند 1160°C تضاعف قيمة الصلادة المجهرية التي تحصل عليها Santos وآخرون [99] لعينات البورسلان المضاف لها 30% ZrO₂ والتي قدرت بـ: 6.5 GPa. القيمة العظمى للصلادة المجهرية والمقدرة بـ 14.5 GPa ترتبط بتشكيل طور الغرانيت ZnAl₂O₄ الذي يزداد مع زيادة نسبة ZnO فطور الغرانيت يمتاز بصلادة كبيرة [108].



الشكل III. 37. تغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3,5 و 8% وزنا ZnO بدلالة درجات حرارة التلبيد.

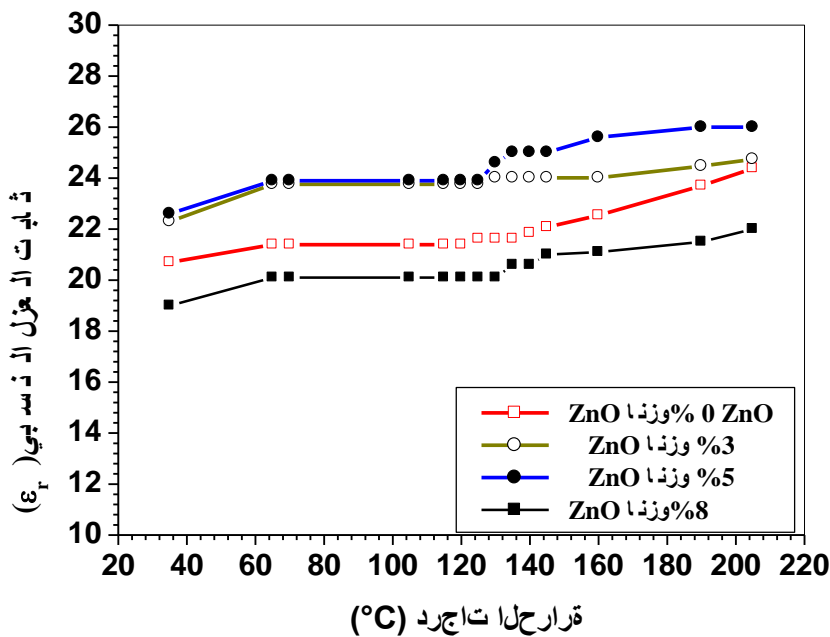
و - تأثير أكسيد الزنك على الخصائص العزلية للبورسلان

- ثابت العزلية النسبي

قمنا بقياس ثابت العزل النسبي (ϵ_r) لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3,5 و 8% وزنا ZnO عند تردد قدره 1KHz بدلالة درجات الحرارة والمطبدة عند 1160 °C لمدة ساعتين والنتائج المحصل عليها موضحة في الشكل III. 38.

يلاحظ أن منحنى الشكل III. 38 له نفس شكل منحنى ثابت العزلية للعينات المرجعية (الشكل III. 10) فيلاحظ ارتفاع ثابت العزل النسبي لكل العينات مع ارتفاع درجات الحرارة إلى أن تصل قيمته إلى أقصى قيمة.

كما يلاحظ أيضا ارتفاع جد طفيف لثابت العزل النسبي مع ارتفاع محتوى ZnO إذ قدرت قيمته القصوى من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا ZnO حوالي 26 بينما قيمته قدرت من أجل العينات المضاف لها 0% وزنا ZnO (بدون إضافة) ب : 25. إلا أنه لوحظ انخفاض لقيمة ثابت العزل النسبي مع زيادة محتوى ZnO ويرجع ذلك إلى وجود كل من الطور الزجاجي و طور الغرانيت اللذان تزيد نسبتها بزيادة نسبة ZnO فكما وسبق أن ذكرنا أن زيادة الطور الزجاجي بنسبة كبيرة تؤثر على ثابت العزلية النسبي وهذا يظهر جليا من أجل عينات البورسلان المضاف لها 8% وزنا ZnO حيث انخفضت قيمة ثابت العزلية النسبي إلى 22 مقارنة بالعينات المرجعية والعينات المضاف لها 3 و5% وزنا ZnO وانخفاضها يعود أيضا إلى انخفاض ثابت العزلية النسبي لطور الغرانيت والذي ينتمي للمجال من 7 إلى 9 [108].



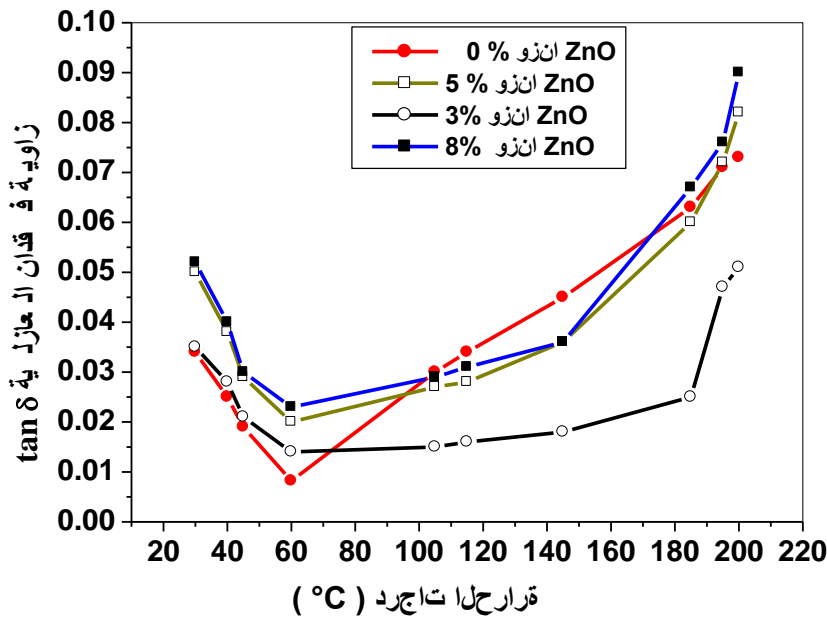
الشكل III.38. تغير ثابت العزلية النسبي لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160 لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

- زاوية فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لزاوية فقدان العازلية مع درجة الحرارة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5، و8% وزنا ZnO و الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz موضحة في الشكل 39.III الذي يمثل تغير زاوية فقدان العازلية لهذه العينات بدلالة درجات الحرارة.

يلاحظ من الشكل 39.III انخفاض قيمة زاوية فقدان العازلية بزيادة درجات الحرارة من درجة حرارة المحيط إلى الدرجة 70 C° فتصل إلى أدنى قيمة لها ثم تعود قيمة زاوية فقدان العازلية للزيادة مع ارتفاع درجات الحرارة.

ويلاحظ أيضا من الشكل 39.III ارتفاع زاوية فقدان العازلية ($\tan \delta$) مع زيادة نسبة ZnO فقد ارتفعت قيمته من حدود 0.008 من أجل العينات بدون إضافة إلى حدود 0.09 من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا ZnO، وتظهر نسبة الارتفاع بشكل واضح من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا ZnO حيث قدرت قيمة زاوية فقدان العازلية بـ 0.1.

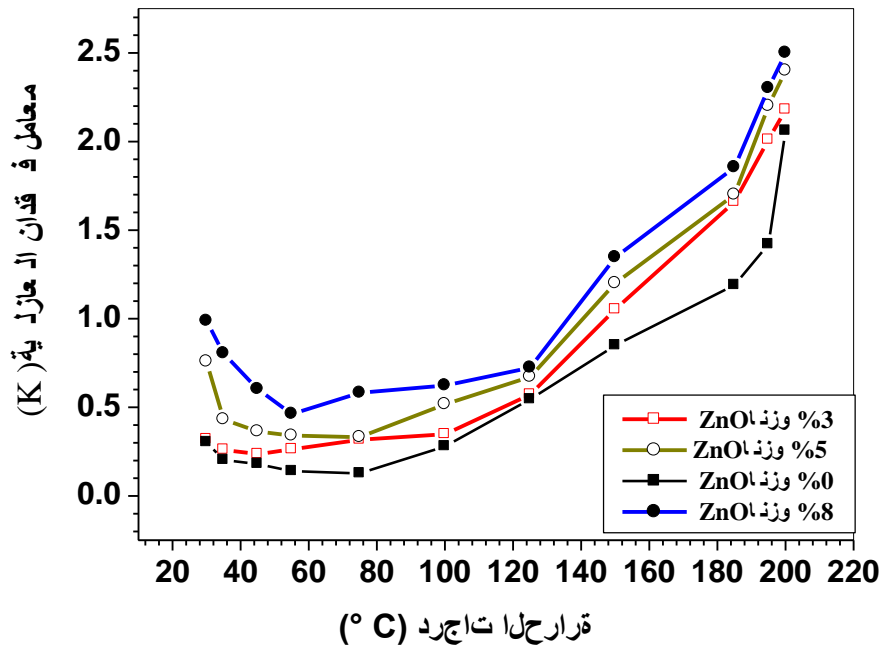


الشكل 39.III.تغير زاوية فقدان العازلية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160 لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

- معامل فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات معامل فقدان العازلية (K) مع درجات الحرارة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz موضحة في الشكل III.40 يلاحظ أن منحنى الشكل III.40 له نفس شكل منحنى الشكل III.39.

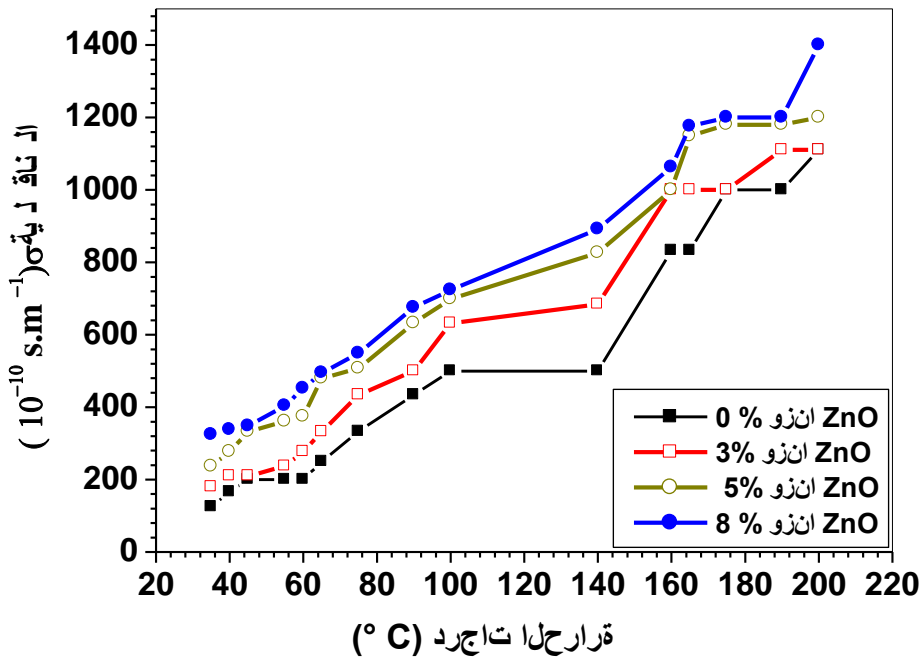
فيلاحظ انخفاض قيمة معامل فقدان العازلية (K) بزيادة درجات الحرارة وبين الشكل III.42 أيضا زيادة ارتفاع معامل فقدان العازلية مع زيادة محتوى ZnO فقد سجلت أعلى قيمة لمعامل فقدان العازلية من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا ZnO حيث قدرت بـ: 2.5. النتائج السابقة تؤكد أن إضافة أكسيد الزنك لم يكن له تأثير كبير على معامل فقدان العازلية.



الشكل III.40. تغير معامل فقدان العازلية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160°C بدلالة درجات الحرارة.

- الناقلية

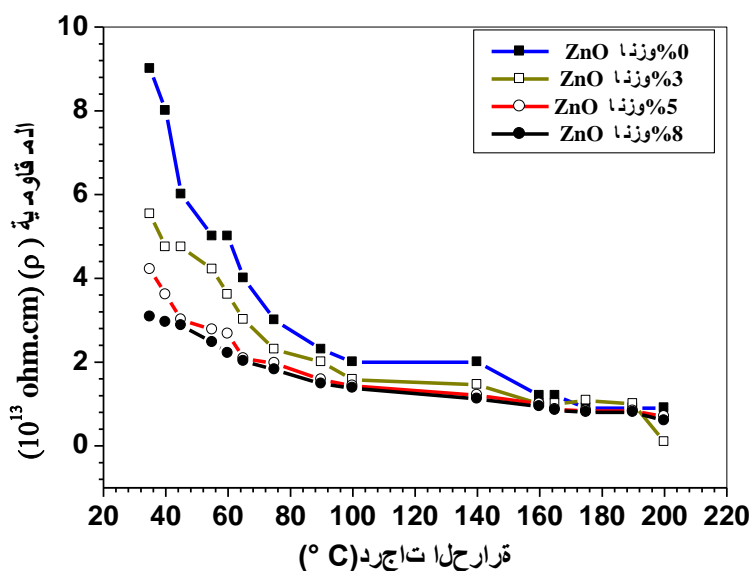
إن النتائج المحصل عند دراستنا لتغيرات الناقلية (σ) مع درجات الحرارة لعينات البورسلان المضاف لها 0،3، 5 و 8% وزنا ZnO و الملبدة في الشروط المثلى عند تردد قدره 1KHz والنتائج مدونة في الشكل 43.III الذي يمثل تغير الناقلية المضاف لها 0،3، 5 و 8% وزنا ZnO بدلالة درجات الحرارة. يلاحظ من الشكل 41.III ارتفاع تدريجي في الناقلية مع ارتفاع درجات الحرارة ومع ارتفاع محتوى العينات من ZnO. حيث ارتفعت قيمة الناقلية من $563.10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$ لعينات البورسلان بدون إضافة إلى $1400.10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$ من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا ZnO. ارتفاع الناقلية مع زيادة نسبة ZnO ربما يعود إلى زيادة الطور الزجاجي مع زيادة نسبة ZnO، فإذا كان الطور الزجاجي عالي النسبة فإن حركية شوارد K^+ تكون أكبر و بالتالي الناقلية أعلى [110].



الشكل 41.III. تغير الناقلية لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3،5 و 8% وزنا ZnO الملبدة عند 1160 لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

- المقاومة

إن النتائج المحصل عند دراستنا لتغيرات المقاومة مع درجات الحرارة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا ZnO و الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz والنتائج مدونة في الشكل 42.III الذي يمثل تغير المقاومة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا ZnO بدلالة درجات الحرارة. يلاحظ من الشكل 42.III انخفاض تدريجي في المقاومة مع ارتفاع درجات الحرارة ومع ارتفاع محتوى العينات من ZnO حيث انخفضت قيمة المقاومة من $9.10^{13} \Omega.\text{cm}$ لعينات البورسلان بدون اضافة إلى $4.10^{13} \Omega.\text{cm}$ من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا ZnO وإلى $3.10^{13} \Omega.\text{cm}$ من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا ZnO. انخفاض المقاومة مع زيادة محتوى ZnO يرجع إلى زيادة الطور الزجاجي مع زيادة نسبة ZnO، فإذا كان الطور الزجاجي عالي النسبة فإن حركية شوارد K^+ تكون أكبر و بالتالي المقاومة تتناقص [110].



الشكل 42. III. تغير المقاومة لعينات البورسلان دون إضافة و المضاف لها 3، 5 و 8% وزنا ZnO و الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين بدلالة درجات الحرارة.

مما سبق وبعد دراسة تأثير أكسيد الزنك ZnO على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان، لوحظ أن إضافة أكسيد الزنك بالنسب : 3،5 و 8% وزنا لم يكن له التأثير الكبير على الخصائص العزلية للبورسلان.

في حين أن إضافة أكسيد الزنك لعينات البورسلان حسنت بشكل ممتاز الخصائص الميكانيكية للبورسلان، حيث تحصلنا على مقاومة ثني قدرت بـ: 242 MPa من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا ZnO وهي قيمة جد عالية وصلادة مجهرية لفيكس قدرت بـ: 14.5 GPa. إذن من هذه النتائج نستطيع القول أننا تحصلنا على بورسلان ذو مقاومة ثني وصلادة مجهرية لفيكس عاليتين ومسامية معتدلة يمكن استعمالها كمواد كاشطة [111].

في الأخير بمقارنة النتائج المحصل عليها في هذا العمل مع النتائج المحصل عليها في أعمال أخرى والمدونة في الجدول 9.III نستطيع القول أننا تحصلنا على خصائص ميكانيكية ممتازة إنطلاقاً من مواد أولية محلية بسيطة، إذ أن قيمة مقاومة الثني المحصل عليها من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا TiO_2 (حوالي 238MPa) والعينات المضاف لها 5% وزنا ZnO (حوالي 242 MPa) تقارب قيمة مقاومة الثني للبورسلان المضاف لها 5% $TiO_2 + 30\%$ وزنا من الألومين (حوالي 240MPa) فيمكننا القول أننا وفرنا 30% وزنا من الألومين وحصلنا على بورسلان ذو خصائص ميكانيكية ممتازة.

الجدول 9.III. مقارنة بين الخصائص الميكانيكية للمادة المحضرة في هذا العمل مع الخصائص الميكانيكية لأعمال أخرى.

المادة	درجة الحرارة (°C)	الكتلة الحجمية (g/cm ³)	مقاومة الثني (MPa)	المجهريية لفيكرس (GPa)	المرجع الصلادة
البورسلان (P)	1160	2.41 ± 0.01	205 ± 6	6.8 ± 2	العمل الحالي
P + 5 % TiO ₂	1160	2.47 ± 0.01	238 ± 5	12.30 ± 1	العمل الحالي
P + 5 % ZnO	1160	2.45 ± 0.02	242 ± 8	14.5 ± 1	العمل الحالي
P + 6 % TiO ₂	1300	2.35	45	-	[72]
P (A)	-	-	-	7.41	[101]
P + 6 % TiO ₂	1200	2.68	125	-	[112]
P	1200	2.50	197	9.3 ± 0.2	[41]
البورسلان السني	1200	2.47 ± 0.01	149 ± 5	-	[89]
CaSiO ₃ bioceramics	1100	-	186	-	[92]
P + 30 % Al ₂ O ₃ + 5 % TiO ₂	1200	-	240	7.3	[99]

الخلاصة

إن أهم ما يمكننا أن نخلص إليه خلال هذا البحث هو تمكننا من تحضير بورسلان ذو خصائص ميكانيكية وعزلية مميزة انطلاقاً من مواد أولية محلية زهيدة الثمن (الفلدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربر و الكوارتز المتمثل في رمل بن عزوز والكاولان بنوعيه DD2 المستخرج من جبل دباغ بقالمة و T2 المستخرج من تمازرت بجيجل) دون توفير شروط مثالية عالية التكلفة، بنسب مئوية مختلفة (45 % وزنا فلدسبات بوتاسي، 25 % وزنا الكوارتز و 30% وزنا كاولان منها: 20% وزنا DD2 و 10% وزنا 2T) أين سجلنا الشروط المثلى لتلييد هذا المركب (وهي درجة الحرارة °C 1160 خلال ساعتين) وذلك من خلال تحليل النتائج بجهاز المسح الإلكتروني (MEB) و مطيافية التشتت (EDS) و مطيافية رامون (Raman) والتحليل بالأشعة تحت الحمراء (RI) والتحليل بالأشعة السينية (DRX). كما تم حساب الكتلة الحجمية والتي قدرت بـ 2.41g.cm^{-3} وهي نتيجة جيدة مقارنة بالكتلة الحجمية المعتادة للبورسلان والمقدرة بـ: 2.41g.cm^{-3} ودعمت هذه النتائج بحساب الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان المحضر، حيث قدرت مقاومة الثني والصلادة المجهرية لفيكرس بـ: 205MPa و 6.8 GPa، على التوالي. وهما قيمتان مقبولتان إلى حد بعيد، خاصة إذا علمنا أن قيمة مقاومة الثني المتعارف عليها للبورسلان لا تتعدى 60 MPa. أما بالنسبة للخصائص العزلية فقد تم الحصول على النتائج التالية: 25، 0.008 و $9.10^{10} \Omega.\text{cm}$ لكل من ثابت العزلية النسبي، زاوية فقدان العازلية و المقاومة على التوالي. و لقد بينت النتائج المحصل عليها إمكانية اعتبار المادة المحضرة مادة عازلة نموذجية وذات مقاومة ميكانيكية مقبولة إلى حد كبير.

وبهدف تحسين الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان المحضر تمت إضافة كل من أكسيد التيتان و أكسيد الزنك بالنسب التالية: 3 و 5 و 8 % وزنا. فلو حظ انه بإضافة أكسيد التيتانيوم (TiO_2) حصلنا على خصائص ميكانيكية ممتازة، فقدرت مقاومة الثني والصلادة المجهرية لفيكرس للعينات المضاف لها 5% و زنا TiO_2 بـ: 238MPa و 12.3 GPa

على التوالي، وهي نتائج ممتازة بالمقارنة مع العينات بدون إضافة أو بالمقارنة مع أعمال أخرى. أما الخصائص العزلية فقد تمثلت في: ثابت العزلية النسبي، زاوية فقدان العزلية فقدت قدرتها على التوالي بـ: 31,0.005 و انطلاقاً من هذه النتائج يمكن القول أننا حصلنا على مادة عازلة جيدة.

بعد ذلك قمنا بدراسة تأثير أكسيد الزنك (ZnO) على الخصائص العزلية والميكانيكية للبورسلان، بإضافة أكسيد الزنك بالنسب 3،5 و 8% وزناً حسنت الخصائص الميكانيكية للبورسلان فكلما زادت نسبة أكسيد الزنك زادت مقاومة الثني والصلادة المجهرية لفيكرس فقدت قيمتهما على التوالي بـ: 242 MPa و 14.5 GPa من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزناً أكسيد الزنك، إلا أنه لم يكن لها الأثر الكبير على الخصائص العزلية، وأرجعنا ذلك إلى تشكل طور الغرانيت الذي يمتاز بخصائص عزلية ضعيفة. إن النتائج المحصل عليها عند إضافة كل من أكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم من خصائص ميكانيكية وخصائص عزلية فتحت لنا مجالات متنوعة لتطبيق البورسلان المحضر منها طب الأسنان، والمواد العازلة... الخ انطلاقاً من مواد أولية زهيدة الثمن.

وفي الأخير يبقى المجال مفتوحاً من أجل دراسة تأثير الإضافات على خصائص الريولوجية للبورسلان و تفعيل دور الإضافتين المستعملتين في مجال طب الأسنان وفتح المجال أيضاً إلى إضافات أخرى وبالتالي مجالات تطبيق أخرى.

- [1] L. Lécraivain, *Technique de l'Ingénieur*, 7290 A (1987) 1-23.
- [2] L. Ecravain, *Technique de l'ingénieur*, 7290 A(1989) 20-40.
- [3] J. Philibert, *Recueil de Communication, Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine* (1985) 2-16.
- [4] C. Janot, Il. Bernhard, *Matériaux émergents, Amazon France TM 19* (2001) 7-29.
- [5] M. Barsoum, M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics, CRC Press. Amazon France* (2002) 88- 93.
- [6] A. Vatain, *Manuele et sédimentologie, Edition: Thecnip* (1967).
- [7] M. Chaupai, *Technique de l'ingénieur*, 1996 A (2010) 10-17.
- [8] A. Harabi, E. Harabi, A modified milling system, using a bimodal distribution of highly resistant ceramics. Part1. A natural hydroxyapatite study, *Mater. Sci. Eng. C 51* (2015) 206-215.
- [9] E. Dorre, H. Hubner, *Alumina: Processing, and Application, New York: Springer-Verlag*, (1984) 329 Pages.
- [10] S. Kasrani, *Thèse de Magister, Université de Constantine, Algerie* (2010).
- [12] M.S. Tite, *Ceramic production, provenance and use - A review, Archaeometry* (2008) 216–231.
- [13] R. D. Richtmyer, *Dielectric resonators, Dielectric Resonators, Journal Applied Physics* (1939) 391-398.
- [14] E. Kamseu , C. Leonelli , D.N. Boccaccini , P. Veronesi , P. Miselli , G. Pellacani , U. Chinje Melo, *Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon, Elsevier* (2007) 851–857.
- [15] A. Michot, *Thèse doctorat, université de Limoges*, (2008).
- [16] R. Gennaro, P. Cappelletti, G. Cerri, M. Gennaro, M. Dondi, G. Guarini, A. Langella and D. Naimo, *Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, J. Eur. Ceram. Soc.* 23(2003) 2237–2245.

[17] F.H. Norton, Fine ceramics, technology and applications, R.E. Krieger Editions (1978).

[18] C. Liv, G.Thomas, A. Caballero, G. S. Moya and S. Dezza, [Calcium concentration dependence of the intergranular film thickness in silicon nitride](#), J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 911-914.

[19] A. I. Jounne, Frittage d'un ensemble Phase Solide plus Phase Vitreuse cas des Faïence, des Grés et des porcelaines, L'école Nsup. De Ceram. Industrielle (1991) 57-79.

- [20] A. Jourdain, F. Benot-Cation, La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires, Paris (1993) 20-40.
- [21] A. Messif, Thèse de Magister, Université Constantine, Algérie (1996).
- [22] R. Arthar and V. Hippel, Les Diélectriques et Leurs Applications, Ed Dunod, Paris (1961).
- [23] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et Céramiques techniques, Edition septima , Paris (1979).
- [24] S. Cailler, S. Henin and M. Rautureau, Minéralogie des Argiles, Ed. Masson (1982).
- [25] J.A. Pask, A.P. Tomsia, Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, Journal American Ceramic Society (1991) 67-73.
- [26] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R.Uhlmann, Introduction to ceramics, John Wiley Sons Editions (1975).
- [27] B. Remmey, Firing Ceramics, Ed. World Scientific Publishing Co PteLtd (1996) 92-120.
- [28] B. Hidouk, Etude qualitative du kaolin Tamazart et son intégration dans la fabrication des produits céramiques entre autre, (2001) p 4, 7, 8, 17.
- [29] y. Chetat, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algerie (2003).
- [30] D. Dumora, Techniques de l'ingénieur, 274 D (1982) 1-12.
- [31] JJ. Wyaret, Le silicium dans la nature, chimie minérale tome 2, Masson-France (1968)18-70.
- [32] L. Fougalin, Thèse de magister, université constantine, Algeria (2003).
- [33] J. Lamayere, roches et minéraux, Doin Editeurs –paris, (1986) p 94-109, 125-132.
- [34] [www.accés au monde de la céramique.com/ smarts.conseil/](http://www.accés.au.monde.de.la.céramique.com/smarts.conseil/)
- [35] www.matweb.com.
- [36] Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques -A2010 et A2011 Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques Jean Denape, Paris (1996).

- [37] J.M. Haussonne, Céramiques pour composants électroniques, Techniques de l'ingénieur, (1996) 1-17.
- [38] K. Sahraoui, These de Magister, Université Constantine, Algeria, (2008).
- [39] J.C. Niepce, J.M. Haussonne, BaTiO₃: matériau de base pour les condensateurs céramiques, Septima Editions (1994).
- [40] C. Menguey, Technique de l'ingénieur, Doc. D2310-1, (1993).
- [41] S. Kitouni, These de doctorat, university Constantine, Algeria (2013).
- [42] S. Anderson, A.D.Wadsley, Dielectriques , Nature Editions (1966).
- [43] F. Bouzerara, Thèse doctorat en sciences, Université de Constantine, Algérie (2005).
- [44] B. Boudaira, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (2007).
- [45] J. Haines, J.N. Léger, X-ray diffraction study of TiO₂ up to 49 GPa, Physica B (1993) 233-239.
- [46] D.T. Cromer, K. Herrington, The structures of anatase and rutile, Journal American Ceramic Society (1955) 4708-4709.
- [47] U. diebddd, the surface science of titanium dioxide, Surface Science reports. 48 (2003) 53-229.
- [48] A.Eucken, A.Büchner, Die Dielektrizitätskonstante swatch polarer Kristalle und ihre Temperaturabhaengigkeit, Zeitschrift für physikalische Chemie B(1935) 321-325.
- [49] S. Roberts, Dielectric constants and polarizabilities of ions in simple crystals and barium titanate, Physical Review (1949) 1215-1220.
- [50] J. D'Ans, A. Eucken, G. Joos, W. A. Roth, Landolt-Börnstein 6 II/6, Springer Verlag Editions (1959).
- [51] H. Tang, Thèse de Doctorat, Lausanne Belgique, (1994).

- [52] M. Grätzel, F.P. Rotzinger, The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium (IV), *Chemical Physics Letters* (1985) 474-477.
- [53] H. Kühn, Z. White, A. Handbook of Their History and Characteristics, vol.1, National Gallery of Art, Washington (1986) 169-186.
- [54] M. Ceymann, Thèse de 3e cycle-Lyon-France, (1964).
- [55] M. Grunze, P.A. Dowben, A review of halocarbon and halogen adsorption with particular reference to iron surfaces, *10* (1982)209-239.
- [56] A. many, *Critical Reviews in Solid State science*, (1974) 515-539.
- [57] L. Beaur, Thèse de doctorat, université Montpellier II, France (2011).
- [58] R. Van Noort, *Dental Ceramics, Introduction to Dental Materials*, Edition 2, Mosby, UK (2002) 231–242.
- [59] W.M. Carty, U. Senapati, *Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution and mechanical Behaviour*, *J. Am. Ceram. Soc* (1998) 81.
- [60] Y. Iqbal, W.E. Lee, Fired porcelain microstructures revisited, *Am. Ceram. Soc.* 82(1999) 3584 – 3590.
- [61] Y. Iqbal, W.E. Lee, Microstructural evolution in triaxial porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 3121–3127.
- [62] H. Mortel, St. Krebs, K. Pham-Gia, Examining Reaction Kinetics in the Fast Firing of Porcelain in Dependence from Different Raw Materials, *cfi/Ber. DKG* 26 (2000).
- [63] S.T. Lundin, N. B. Stand, Microstructure of porcelain (in *Microstructure of Ceramics Materials*, NBS(US) Misc.Publ (1964) 257 93.
- [64] S. Thiansen ,W. Schuller, K. nerd, P. thavomyutikam, S. Phoniphad , Quality improvement of lampang clay for porcelain bodies (2003) 145-152.

- [65] S. Yobanny, R. López, J. S. Rodríguez, Microstructural characterization of sanitaryware by infrared and Raman spectroscopy, the role of vitreous matrix on properties, *J. Ceram. Processing Research* 16 (2015) 162-168.
- [66] P. Gillet, A. Le Cleach, M. Madon, *J. Geophys. Res.*, High-temperature raman spectroscopy of SiO₂ and GeO₂ Polymorphs: Anharmonicity and thermodynamic properties at high-temperatures, *J. Geophysical Research* 95 (1990) 21635.
- [67] K. Kingma, R. Hemley, Raman spectroscopic study of microcrystalline silica, *J. American Mineralogist* 79 (1994) 269-273.
- [68] P. W. Atkins, L. Jones, *Chimie générale: molécules matière metamorphoses*, De Boeck (1998) 371-372.
- [69] R. palanivel, G. Velraj, FTIR and FT-Raman spectroscopic studies of fired clay artifacts recently excavated in Tamilnadu, india (2007) 501-508 .
- [70] A. E. Lavat, M.C. Grasselli, J. E. Tasca , Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1111–1117.
- [71] M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, E. Almendra, P. Cavalcante, The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 357- 65.
- [72] A. De Noni Junior, D. Hotza, V.C. Soler, E.S. Vilches, Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010)1736 - 43.
- [73] S.P. Chaudhuri, P. Sarkar, A.K. Chakraborty, Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution, *Ceram Inter.* 25 (1999) 91–99.
- [74] R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics –Processing, Properties , and Applications* , Marcel Dekker, New York (1986) 1-71.

- [75] N. Tsutomu, Y. Fumiaki, O. Kaneto, U. Teruo, N. Nobuyoshi, Moisture absorption characteristics of porous calcium oxide powders produced by calcination of pulverized limestone with inorganic salts using a powder-particle fluidized bed, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 7 (2007) 443-446.
- [76] Y. Kobayashi, O. Ohira, Y. Ohashi, E. Kato, Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware, *J. Am. Ceram. Soc.* 7 (1992) 1801-1806.
- [77] H.M. El-Malah, N.A. Hegab, Studies on a.c. properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskites, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 332-336.
- [78] S. Kasrani, A. Harabi, S.-E. Barama, L. Foughali, M. T. Benhassine, D. M. Aldhayan, Sintering and dielectric properties of a technical porcelain prepared from economical natural raw materials, *Cerâmica* 62 (2016) 405-412.
- [79] A.S.Demirkiran, R. Artir, E. Avci, Electrical resistivity of porcelain bodies with natural zeolite addition, *Ceramics International* (2010) 917-921.
- [80] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering* (Marcel Dekker, Inc., New York) 47 (1982).
- [81] G.B. Kumar, K. Sivaiah, S. Buddhudu, Synthesis and characterization of ZnWO_4 ceramic powder, *Ceram. Inter.* 36 (2010) 199-202.
- [82] V. Tmorcova, I. Fura, F. Hanic, Influence of technological texture on electrical properties of industrial ceramics, *J. of Phys. and Chem. of Sol* (2007) 1135-1139.

- [83] V.P. Il'ina, Feldspar material from Karela for electrical engineering, *Glass and Ceram.* (2004) 195-197.
- [84] R.A. Islam, Y.C. Chana, M. F. Islam, Structure–property relationship in high-tension ceramic insulator fired at high temperature, *Mat. Sci. and Eng. B* (2004) 132-140.
- [85] H. Suzuki, H. Saito et T. Hayachi, Properties of ZrO_2 , Gels Prepared by Controlled Chemical Modification Method of Alkoxide, *Journal of the European Ceram. Soc.* (1992) 365-371.
- [86] J. Bertaux, Analyse minérologique quantitative des sols et sédiments par spectrométrie IR-IF, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 18(2014), 247-261.
- [87] K. Dana, S. Das, K.S. Das, Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin– quartz–feldspar system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3169-3175.
- [88] E. Sanchez, M.J. Orts, J. Garcia-Ten, V. Cantavella, Porcelain tile composition: effect on the phase formation and end products, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80 (2001) 43–49.
- [89] S. Bhattacharyya, S. Kumar das, N. Krishna Mitra, Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain, *Bull. Mater. Sci.* 28 (2005) 445- 452.
- [90] P.M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, *Thin Solid Films* 358 (2000) 122-130.
- [91] N. Montoya, F.J. Serrano, M. Reventós, J.M. Amigo, J. Alarcón, Effect of TiO_2 on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30(2010) 839-846.
- [92] A. Harabi, F. Guerfa, E. Harabi, M. Benhassine, L. Foughali, S. Zaiou, Preparation and characterization of new dental porcelains, using K-feldspar and quartz raw materials. Effect of B_2O_3 additions on sintering and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. C* 65 (2016) 33-42.

- [93] Y. Pan, J. Yin, D. Yaoa, K. Zuoa, Y. Xiaa, H. Liang, Y. Zeng, Effects of silica sol on the microstructure and mechanical properties of CaSiO₃ bioceramics, *Mater. Sci. Eng. C* 16 (2016) 30275-2.
- [94] S. Kitouni, A. Harabi, Sintering and Mechanical Properties of Porcelains Prepared from Algerian Raw Materials, *Cerâmica* 57 (2011) 453.
- [95] O. Turkmen, A. Kucuk, S. Akpinar, Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain, *J. Ceram Inter.* 41 (2015) 5505–5512
- [96] A. Mondal, Effect of addition of TiO₂ as dopant On the physico-mechanical properties of triaxial Porcelain, *Global Journal For Research Analysis.* 5 (2016) 2277 – 8160.
- [97] S. Bhattacharyya, S. K. Das, K. Dana, N. K. Mitra, Titania doped triaxial porcelain: Enhancement of strength by controlled heat treatment, *Bulletin of Materials Science.* 30 (2007) 231-234.
- [98] R. L.P. Santos, F.S. Silva, R.M. Nascimento, F.V. Motta, J. C.M. Souza, B. Henriques, On the mechanical properties and microstructure of zirconia-reinforced feldspar-based porcelain, *Ceram Inter.* 42 (2016) 14214–14221.
- [99] I. Kimura, N. Hotta, K. Sato, N. Saito and S. Yasukawa, Effect of alumina and titania additions on properties of porcelain bodies from murakami sericite, *J. Ceram Inter.* 14 (1988) 217-222.
- [100] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1329-1340.
- [101] L. Sidjanin, D. Rajnovica, J. Ranogajec, E. Molnar, Measurement of Vickers hardness on ceramic floor tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1767-17773.
- [102] P. Ramaswamy, S. Vynatheya, S. Seetharamu, Significance of structure - property relationship in alumina based porcelain insulators to achieve quality, *Bull. Mater. Sci.* 28(2005) 681-688.

- [103] L. XiaPang , W. Hong, X. DiZhou, Low temperature sintering and microwave dielectric properties of TiO₂ based LTCC materials, Journal of Materials Science Materials in Electronics 21 (2010) 1285-1292.
- [104] S. P. Chaudhuri, P. Sarkar, A. K. Chakraborty, Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution, Ceramics International (1999) 91-99.
- [105] A. Harabi, S. Kasrani, L. Foughali, I. Serradj, M. T. Benhassine, S. Kitouni, Effect of TiO₂ additions on densification and mechanical properties of new multifunction resistant porcelains using economic raw materials, Ceramics International 43 (2017) 5547–5556.
- [106] A. Harabi, S. Kasrani, Elaboration of new highly resistant TiO₂ doped porcelain, using kaolin, feldspath and quartz, Patent, 08 pages, INAPI, N° 150201, ALGERIA, 15 April 2015.
- [107] S. M. Lee, S.K. Kim, J.W. Yoo, H.-T. Kim: Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Zinc Oxide Added Porcelain Bodies. J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 1829-1834.
- [108] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes, J.M.F. Ferreira, The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains 27 (2007) 1665–1670.
- [109] J.J. Restrepo, D.R. Dinger: Control of Pyroplastic Deformation in Triaxial Porcelain Bodies Using Thermal Dilatometry. Inter. Ceram. 44 (1995) 391-398.
- [110] H.Zipkin, L. Israel, S. Guler, C. Guler, Dielectric properties of sodium fluoride added kaolinite at different firing temperatures, Ceramics International (2007) 663–667.
- [111] A. Harabi, Elaboration of a new highly resistant ZnO doped porcelaine using kaolin, feldspath and quartz, Patent, 08 pages, INAPI, N° 150199, ALGERIA, 15 April 2015.

[112] L. Han-xu, Q. Xiao-sheng, T. Yong-xin, Ash melting behavior by Fourier transform infrared spectroscopy, J. china univ, Mining Technology 18 (2008) 245–249.

Study of physical properties of porcelains prepared from local raw materials.

ABSTRACT

The aim of this work is to prepared porcelain with high mechanical and dielectric properties by using economical native raw materials without providing ideal high-cost conditions. The basic porcelain composition was selected consisting of 30 wt% kaolin, 45 wt% potash-feldspar and 25 wt% quartz. It was prepared by sintering the mixture at different temperatures (1140–1260 °C). The optimum sintering conditions gave a bulk higher density (2.41 g/cm³) and excellent mechanical properties. The three point flexural strength, Vickers micro-hardness of porcelains were 205 MPa and 6.8 GPa, respectively. Dielectric measurements have been carried out at 1 KHz from room temperature to 200 °C. The dielectric constant, dielectric loss tangent, and resistivity of the porcelain sample sintered at 1160 °C were 25, 0.008 and 9×10^{13} Ω.cm, respectively. So these values reveal that the porcelain is a good insulator. The mechanical and dielectric properties of porcelain are improved by addition of titanium oxide and zinc oxide. The addition of titanium oxide improved both mechanical and dielectrical properties. The optimum sintering conditions gave a higher bulk density (2.47 g.cm⁻³) and excellent mechanical properties. The three point flexural strength (3PFS), Vickers micro hardness of samples containing 5 wt% TiO₂ and sintered at 1160 °C were 238 MPa, 12.3 GPa , respectively. The dielectric constant, dielectric loss tangent of samples containing 5 wt% TiO₂ sintered at 1160 °C for 2 h were: 31,0.005, respectively. These values were permitted to confirm that this is typical insulating material. The mechanical properties of this latter may candidate it to be used in many fields and several applications. Moreover, the addition of zinc oxide improved both mechanical and dielectric properties. The optimum sintering conditions gave excellent mechanical properties: The three point flexural strength, Vickers micro hardness of samples containing 5wt% ZnO and sintered at 1160 °C were 242 MPa, 14.5 GPa, respectively. But it did not have a significant impact on the dielectric properties. Besides, the maximum value of the three point flexural strength achieved for the samples containing 5 wt % TiO₂ and 5 wt % ZnO are nearby that of the flexural strength of porcelain containing 5 wt% TiO₂ and 30 wt % alumina (about 240 MPa). In other words, the presence of 30 wt % alumina in their product well confirm the benefic effect of the used raw materials (saving 30 wt % alumina) on porcelain strengthening.

Keywords: Porcelain, Zinc oxide, Titanium oxide , Mechanical properties, dielectrical properties.

Étude des propriétés physiques de la porcelaine qui est préparés à partir des matières premières locales.

Résumé

Le but de ce travail est d'élaborer une porcelaine jouissant de propriétés mécaniques et diélectriques remarquables, à partir des matières premières locales et sans recours à des procédés souvent idéaliste mais toujours onéreux. La composition de base en porcelaine est constituée de 30% en poids de kaolin, 45% en poids de potasse-feldspath et 25% en poids de quartz. Elle a été préparée en frittant le mélange à l'intervalle de températures (1140-1260 ° C). Les conditions optimales pour un bon frittage de ce mélange, ont enregistrées à la température 1160 °C et pendant 2 heures, en atteignant ainsi à une masse volumique ($2,41 \text{ g/cm}^3$) et à des excellentes propriétés mécaniques qui reflètent des valeurs moyennes de la contrainte de flexion et de la micro-dureté de Vickers respectivement de l'ordre de 205 MPa and 6.8 GPa. L'étude des propriétés diélectriques des échantillons frittés à 1160 °C a donné respectivement les valeurs suivantes pour la constante diélectrique, l'angle de perte et résistivité : 25, 0.008 and $9 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, pour 1KHZ .D'après ces résultats, nous pouvons dire que nous avons obtenu une matière isolante typique. Pour améliorer les propriétés mécaniques et diélectriques de la porcelaine, nous avons ajouté l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. D'une part, l'ajout de l'oxyde de titane a amélioré les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés diélectriques. Les conditions de frittage optimales ont donné une masse volumique plus élevée ($2,47 \text{ g.cm}^{-3}$) et d'excellentes propriétés mécaniques: la résistance à la flexion à trois points, la micro dureté de Vickers des échantillons contenant 5% en poids TiO_2 et frittées à 1160 °C étaient de 238 MPa, 12,3 GPa, respectivement. Le constant diélectrique, l'angle de perte pour les échantillons contenant 5% en poids TiO_2 fritté à 1160°C pendant 2 heures sont : 31,0.005, respectivement. D'après ces valeurs, on peut dire que nous avons obtenu un matériau isolant typique, et l'amélioration des propriétés mécaniques nous a permis d'ouvrir des perspectives dans les applications. D'autre part l'ajout d'oxyde de zinc a amélioré les propriétés mécaniques. Les conditions de frittage optimales ont donné d'excellentes propriétés mécaniques: la résistance à la flexion à trois points, la micro dureté de Vickers des échantillons contenant 5% en poids ZnO et frittées à 1160 ° C pendant 2heures sont étaient de 242 MPa, 14.5 GPa, respectivement. Par contre l'ajout d'oxyde de zinc n'a pas d'influence significative sur les propriétés diélectriques. En outre, la valeur maximale de la résistance à la flexion à trois points, obtenue pour les échantillons contenant 5% en poids TiO_2 et 5% en poids ZnO , est proche de celle de la résistance à la flexion de la porcelaine contenant 5% en poids de TiO_2 et 30% en poids d'alumine (environ 240 MPa). Ce fait confirme l'effet bénéfique des matières premières utilisées pour élaborer la porcelaine et permet de conserver 30% en poids d'alumine.

Mots clés : Porcelaine , oxyde de zinc , oxyde de titane , propriétés mécaniques , propriétés diélectriques.

ملخص

إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو تحضير بورسلان ذو خصائص ميكانيكية وعزلية مميزة انطلاقاً من مواد أولية محلية زهيدة الثمن و دون توفير شروط مثالية عالية التكلفة. لأجل تحضير هذا المركب قمنا بمزج 45% وزناً فلديسبات، 25% وزناً كوارتز و 30% وزناً كاولان، حيث تمت المعالجة الحرارية لهذا المركب عند درجات الحرارة (1140-1260°C). أين سجلنا الشروط المثلى لتلييد هذا المركب لتصل الكتلة الحجمية في هذه الشروط إلى: 2.41 g.cm^{-3} ، وخصائص ميكانيكية ممتازة. فقدرت مقاومة الثني والصلادة المجهرية لفيكس كما يلي: 205 MPa و 6.8 GPa على الترتيب. أما الخصائص العزلية فقد تم قياسها من أجل 1 kHz فتحصلنا على النتائج التالية: 25، 0.008 و $9 \cdot 10^{13} \Omega.\text{cm}$ لثابت العزلية النسبي وزاوية فقدان العزلية و المقاومة على التوالي، من أجل عينات البورسلان الملبدة عند 1160°C. وهذه القيم مكنتنا من القول أننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية. ولتحسين الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان قمنا بإضافة كل من أكسيد التيتان وأكسيد الزنك.

فبإضافة أكسيد التيتان تحصلنا على خصائص ميكانيكية وعزلية عالية للبورسلان، ففي شروط التلييد المثلى أعطت النتائج قيمة عالية للكتلة الحجمية (2.47 g.cm^{-3}) و خصائص ميكانيكية ممتازة، فمقاومة الثني والصلادة المجهرية لفيكس لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزناً TiO_2 قدرت بـ: 238 MPa ، 12.3 GPa على التوالي.

ثابت العزلية النسبي، زاوية فقدان العزلية من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزناً TiO_2 والملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين قدرت بـ: 31 و 0.005 على التوالي. انطلاقاً من هذه النتائج يمكننا القول بأننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية، و الخصائص الميكانيكية العالية تفتح مجالات إضافية في تطبيقاته.

أما إضافة أكسيد الزنك فقد حسنت الخصائص الميكانيكية للبورسلان، فقدرت كل من مقاومة الثني والصلادة المجهرية لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزناً ZnO في الشروط المثلى للتلييد بـ: 242 MPa ، 14.5 GPa على التوالي. إلا أن إضافة أكسيد الزنك لم يكن لها الأثر الكبير على الخصائص العزلية. بمقارنة نتائج مقاومة الثني المحصل عليها من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزناً TiO_2 و 5% وزناً ZnO بمقاومة الثني المحصل عليها من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5% وزناً $\text{TiO}_2 + 30\%$ وزناً من الألومين (حوالي 240 MPa) يؤكد لنا التأثير الإيجابي للمواد الأولية المستعملة في تحضير البورسلان مع توفير 30% وزناً من الألومين.

الكلمات المفتاحية: البورسلان، أكسيد الزنك، أكسيد التيتان، خصائص ميكانيكية، خصائص عزلية.