

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

رقم طلب تسجيل

سلسلة
.....

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة

الماجستير في الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

شعبة: الخزفيات

العنوان :

تحضير ودراسة البورسلان التقني

انطلاقاً من مواد أولية محلية.

من طرف :

قصراني سعاد

ترايخ على الشرت: 2010/ 7/4

سليمان عاشور	أستاذ	رئيساً	جامعة منتوري
عبد الحميد حرابي	أستاذ	مقرراً	جامعة منتوري
صلاح الدين برامة	أستاذ	ممتحناً	جامعة منتوري
زين الدين ويلي	أستاذ	ممتحناً	جامعة منتوري

شكر و عرفان

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام للأستاذ عبد الحميد حرايبي - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتو ري - على إشرافه على هذا البحث و تتبعه المستمر لنا و نضائه القيمة لنا في سبيل إنجاز هذا البحث، و أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ سليمان عاشور - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتو ري - على نضائه وتوجيهاته القيمة لنا و مساهمته في رفع معنوياتنا، و تقبله ترأس لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ صلاح الدين برامة - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتو ري - على مساعدته ونضائه القيم من أجل إنجاز هذا البحث وكذلك على موافقته المشاركة كأستاذ ممتحن في لجنة المناقشة ، كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ زين الدين ويلي أستاذ بقسم على موافقته المشاركة كأستاذ ممتحن في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بشكر خاص وخالص إلى الزميلة العزيزة " فيطوني سعيدة" على مساعدتها الدائمة والمطلقة في هذا البحث وكذلك الزميلة والصديقة " ج. و داد" .

وأخيرا أتقدم بالشكر والعرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث سواء من قريب أو من بعيد وإلى كل الزملاء والزميلات بوحدة بحث فيزياء المواد بجامعة قسنطينة م. محلة، م. فاطمة الزهراء، ز. فهمية، ق. فتية، ص. خديجة، ج. أسماء، ج. مريم، ج. سهام، ج. ليلى، ق. سليمة، ه. سارة، ج. و داد، ج. ميساء، ج. بوخميس ، ط. عادل، ب. طارق.

وإلى الزميل ج. حمزة - قسم الكيمياء - على مساعدته في هذا البحث.

إلى صديقاتي: ص. نجاح ، م. سميرة، م. فطيمة، س. شافية، ج. ربيعة، ص. أميرة ، ج. حفاف.

إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى " روح أمي الطاهرة" التي كانت ينبوع المحبة والعنان
في حياتي وكل عمل جميل وطيب في حياتي كما أتمنى أن أكون من أعمالها الطيبة التي
لم تنقطع بعد وفاتها متمنية من الله عز وجل أن يسكنها في أعلى درجات جناته.
إلى قرة عيني، وروح فؤادي، إلى من يعجز اللسان والقلم عن وصف حيي له إلى أبي
العزیز: مولود.

كما أهدي هذا العمل إلى إخوتي الذين هونوا لي كل صعب ويسروا لي كل عسر إخوتي
الكرام: عمار، بوخميس، نجيب.

كما أهدي هذا العمل إلى من هونا علي مصيبي في أمي وكانا دعما لي إلى زهرتا حياتي
أختي: الزهراء وغنية، و إلى وردة العائلة ابنة أخي الصغيرة : يارا آلاء.
وأخيرا إلى زوجات إخوتي : أمال، حسينة، سهام.

و إلى كل من ساهم في هذا البحث من قريب أو من بعيد.

الفهرس

13	مدخل عام
	الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات
15	1.1. مقدمة
15	2.1. تعريف الخزفيات
16	3.1. خصائص الخزفيات
16	1.3.1. خصائص الروابط الكيميائية
16	2.3.1. خصائص ميكانيكية
17	3.3.1. خصائص كهربائية
17	4.3.1. خصائص الناقلية الكهربائية والحرارية
17	5.3.1. خصائص حرارية
18	6.3.1. خصائص ضوئية
18	4.1. أنواع المواد الخزفية
18	1.4.1. الخزفيات البنيوية
18	2.4.1. الخزفيات الوظيفية

19أ.5.أهم مراحل تحضير قطعة خزفية.
19أ.1.5.تهيئة المسحوق
20أ.2.5.التشكيل
20أ.3.5.الإضافات العضوية
21أ.4.5.التلييد
21أ)التلييد الطبيعي.
21ب)التلييد بوجود تفاعلات.
21ج)التلييد تحت تأثير ضغط خارجي.
22أ.5.5.الإتقان و التحسين
23أ.6.التلييد
23أ.1.6.مفهوم التلييد
24أ.2.6.مراحل التلييد
25أ.3.6.تقلص الخزفيات عند التلييد.
27أ.6.4.تنشيط التلييد
27أ.7.مجالات إستعمال الخزفيات.
28منتجات كهربائية.
28منتجات مغناطسية.
28منتجات نووية.

28	منتجات بصرية.....
28	منتجات ميكانيكية.....
28	منتجات حرارية.....
29	منتجات كيميائية.....
29	منتجات بيولوجية.....
29	منتجات بيئية.....
الفصل الثاني: عموميـات حول البورسلان	
30	1. مقدمة.....
30	2. مكونات البورسلان.....
30	1.2. الكاولان.....
31	أ) تعريف.....
32	ب) بنيتها.....
33	ج) خصائص الكاولان.....
33	الخصائص الكيميائية.....
34	الخصائص الفيزيائية.....
36	الخصائص الحرارية.....
38	1.1.2. مميزات الكاولان الجيد.....

382.1.2.11. دمج الكاولان في صناعة الخزفيات
393.1.2.11. أماكن تواجد الكاولان
392.2.11. الفلدسبات
40أ) خصائص الفلدسبات
40الخصائص الفيزيائية
40الخصائص البلورية
41ب) استعمال الفلدسبات
413.2.11. الكوارتز
42أ) الخصائص البلورية للكوارتز
44ب) التحولات الطورية للسيليس
44• تحولات شبه بلورية
45• تحولات بلورية
46ج) مجالات الاستعمال
463.11. خصائص البورسلان
461.3.11. الخصائص الحرارية
47أ) الناقلية الحرارية
47ب) معامل التمدد الحراري
48ج) مقاومة الإجهاد الحراري
482.3.11. الخصائص الميكانيكية

49	أ) مقاومة الشد.....
50	ب) مقاومة التصدع.....
50	ج) الصلادة.....
51	3.3. II. الخصائص العزلية.....
52	أ) ثابت العازلية.....
53	ب) زوايا فقدان العازلية.....
54	ج) المقاومة.....
55	تأثير الحرارة.....
55	تأثير الرطوبة.....
55	تأثير الحقل الكهربائي المطبق.....
56	تأثير طبيعة الأقطاب.....
56	د) القوة العزلية.....
57	الثقب التفريغي.....
57	الثقب الحراري.....
59	II. 5. أنواع البورسلان.....
59	II. 1.5. البورسلان السيلييسي.....
59	أ) البورسلان الصلب.....
59	ب) البورسلان اللدن.....

59البورسلان الكريستوباليتي.....2.5.ii
60البورسلان الألميني.....3.5. ii
60(أ)البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية.....
60(ب)البورسلان الألوميني الميكانيكية العالية و فقدان الضعيف للعازلية.....
61أنواع البورسلان المختلفة.....4.5. ii
الفصل الثالث: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة	
62مقدمة.....1.iii
62المواد الأولية.....2.iii
62الفلدسبات.....1.2.iii
63الكوارتز.....2.2.iii
64الكاولان.....3.2.iii
65الإضافات.....3.iii
65أكسيد الزنك.....1.3.iii
66أكسيد التيتانيوم.....2.3.iii
664.iii القياسات.....
66حساب الكتلة الحجمية للعينات.....
67قياس مقاومة الشد.....

67	قياس ثابت العازلية.....
68	قياس معامل فقدان العازلية.....
68	5.III.الأجهزة المستعملة.....
68	1.5.III.السحق.....
68	2.5.III.جهاز التجفيف.....
69	III. 3.5.الفرن.....
69	III.4.5.الميزان الحساس.....
69	III.5.5.جهاز حيود الأشعة السينية.....
70	III.6.5.جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء.....
70	III.7.5.البالمر.....
70	III.8.5.جهاز قياس مقاومة الشد.....
70	III.9.5.جهاز قياس السعة.....
71	III.6.بعض تقنيات دراسة و تحليل المواد.....
71	III.1.6.التحليل بواسطة أشعة X.....
72	III.2.6.التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه.....
73	III.7.تحضير المادة المدروسة.....
الفصل الرابع: النتائج ومناقشتها	
77	IV.1. مقدمة.....
77	IV.2. دراسة تأثير درجة حرارة التلييد في الكتلة الحجمية للبورسلان.....
79	IV.3. التحولات الطورية.....

79	أ – التحليل بإستعمال الأشعة السينية.....
82	ب – التحليل بإستعمال الأشعة ما تحت الحمراء.....
84	3.IV تأثير درجة حرارة التلييد في مقاومة الشد.....
88	5.IV الخصائص العزلية.....
88	أ– ثابت العازلية النسبي.....
89	ب – زاوية فقدان العازلية.....
90	ج – معامل فقدان العازلية.....
93	6.IV تأثير الإضافات في الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان
93	1.6.IV تأثير أكسيد الزنك.....
93	أ– تأثير أكسيد الزنك في الكتلة الحجمية.....
95	ب– التحولات الهلورية.....
95	• التحليل بإستعمال الأشعة السينية.....
97	• التحليل بإستعمال الأشعة تحت الحمراء.....
98	ج – تأثير أكسيد الزنك في مقاومة الشد للبورسلان
100	د – تأثير أكسيد الزنك في الخصائص العزلية للبورسلان
101	• ثابت العازلية النسبي.....
103	• زاوية فقدان العازلية.....
105	• معامل فقدان العازلية.....

108 2.6. IV تأثير أكسيد التيتانيوم
108 أ- تأثير أكسيد التيتانيوم في الكتلة الحجمية للبورسلان
110 ب - الأطوار البلورية
110 • التحليل باستعمال الأشعة السينية
112 • التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء
113 ج - تأثير أكسيد التيتانيوم في مقاومة الشد للبورسلان
116 • ثابت العازلية النسبي
120 • زاوية فقدان العازلية
122 • معامل فقدان العازلية
126 الخلاصة
128 المراجع

مدخل عام

لقد اقتصر مفهوم البورسلان على الأغراض التقليدية في الاستخدام مثل: الأواني الفخيرية إلا أنه في العشرية الأخيرة عرفت المواد الخزفية وفي مقدمتها البورسلان تطورا سريعا فأصبحت تستخدم في إنتاج المواد العازلة والمواد الكاشطة والبلاط وكذلك أصبح لها استعمالات عدة في مجال الطب... الخ.

والهدف الأساسي من هذا البحث هو إبراز الاستعمالات المختلفة للبورسلان وعلى هذا الأساس قمنا بتحضيرها انطلاقا من مواد أولية محلية والمتمثلة في :

- الكوارتز المتمثل في رمل بن عزوز.
 - الفلدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربر.
 - الكاولان DD_2 المستخرجة من جبل دباغ بقالمة.
 - الكاولان T_2 المستخرجة من منجم تمازرت بجيجل.
- وقد تم التحضير وفقا للتركيبة: 45% وزنا فلدسبات ، 25 وزنا % كوارتز، 20 وزنا % كاولان DD_2 ، 10 وزنا % كاولان T_2 .

وبعد التحضير تعرضنا لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية .

فالببحث ينقسم إلى أربع فصول:

— الفصل الأول: يحتوي على دراسة نظرية حول الخزفيات، فتطرقنا إلى مختلف خصائص الخزفيات وإلى مجالات استخدامها، كما تطرقنا إلى آلية التلييد .

— الفصل الثاني: يتمثل في دراسة نظرية عن البورسلان حيث تعرضنا إلى المكونات الأساسية المستعملة وهي : الكاولان، الفلدسبات والكوارتز مع ذكر بعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية ثم تطرقنا إلى أنواع البورسلان المعروفة وبعض خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

— الفصل الثالث: لقد تم في هذا الفصل تناول المواد الأولية المستعملة والمتمثلة في الكاولان والفلدسبات والكوارتز والإضافات المستعملة المتمثلة في : أكسيد الزنك ، أكسيد التيتانيوم والطرق التجريبية المتبعة والقياسات المنجزة في هذه الدراسة.

— الفصل الرابع: قمنا في هذا الفصل بتدوين النتائج التالية:

- الكتلة الحجمية ومقاومة الشد بالنسبة للعينات المكلسنة وغير المكلسنة.
- تغيرات ثابت العازلية و زاوية فقدان العازلية مع تغير درجات الحرارة بالنسبة للعينات المرجعية
- تأثير الإضافات المتمثلة في أكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان.

وبعد تدوين النتائج، قمنا بمناقشة كل منها على حدة.

1.1. مقدمة

لقد كان المفهوم الشائع لدى الناس أن الخزف لا يتعدى الأغراض التقليدية في الاستخدام مثل: أواني الطهي، وكذلك الخزف الصحي إلا أنه في العشرية الأخيرة عرفت المواد الخزفية تطورا سريعا مقارنة بتطور المواد الصلبة الأخرى فأصبح مفهومها أكثر تطورا حيث تعد فرع من فروع التكنولوجيا والعلم الذي يتعامل مع الخامات الفلزية غير معدنية ولا عضوية.

كما أثبتت الأبحاث الحديثة على أن الخزفيات تملك خصائص جيدة مثل : درجة حرارة انصهارها العالية، وكونها عازلة كهربائيا ومقاومة للإجهاد الحراري.

2.1. تعريف الخزفيات

إن كلمة خزفيات (Céramique) هي كلمة ذات أصل يوناني مشتقة من كلمة (Keramos)

والتي تعني " فخار " [1].

أما من الناحية التقليدية فالخزفيات تعرف على أنها فن صناعة الفخار، وتعتمد أساسا على خاصية تحويل

الغضار أو الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل. بعد ذلك يتم تسخينها عند

درجات حرارة عالية نسبيا، لنحصل في النهاية على مادة صلبة وصلدة [2].

لقد تم توسيع هذا التعريف، فحسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979)، فإن الخزفيات تعرف على

أما عبارة عن مادة صلبة لا هي معدنية ولا عضوية، فهي اصطناعية يمكن الحصول عليها غالبا بالمعالجة الحرارية.

3.1. خصائص الخزفيات

1.3.1. خصائص الروابط الكيميائية

إن أهم ما يمتاز به الخزفيات عن باقي المواد الصلبة هو امتلاكها لرابطة كيميائية جد قوية بين الذرات أو العناصر المكونة للشبكة البلورية [2]. فالروابط الكيميائية هي المسئولة عن تماسك المواد وتلعب دورا مهما في تحديد بعض خصائصها وكذا تصنيفها.

الجدول 1.1. طاقة الربط لبعض المركبات [3].

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

2.3.1. الخصائص الميكانيكية

تملك الخزفيات قيما عالية من معاملات المرونة مقارنة مع المعادن وذلك بسبب قوة رابقتها الكيميائية، إذ أن قوة الرابطة هذه لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، وبالتالي تكون بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [4].

3.3.1. الخصائص الكهربائية

تعتبر الخزفيات نوافل كهربائية رديئة و ذلك نتيجة للطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية – تساهمية) ذلك أن جميع إلكترونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة، لكن بالرغم من ذلك فإنه توجد مجموعة من الخزفيات نصف ناقلة و ناقلة و حتى فائقة الناقلية و ذلك ضمن شروط محددة [5].

4.3.1. خصائص الناقلية الكهربائية و الحرارية

نظرا لطبيعة الرابطة، إذ أن جميع إلكترونات التكافؤ تكون مقيدة فإن الطريق الوحيد لنقل الحرارة هو اهتزاز الشبكة البلورية. أما الناقلية الكهربائية فتتم عن طريق الانتشار الأيوني أو الفجوي، ذلك أن الخزفيات تكون عموما نواقل رديئة للحرارة و الكهرباء و مع ذلك توجد خزفيات نصف ناقلة و ناقلة و فائقة الناقلية [5].

5.3.1. الخصائص الحرارية

نظرا لما تملكه الخزفيات من قوة استقرار للرابطة الكيميائية، فإن هذه الأخيرة تكون مقاومة لدرجات حرارة عالية جدا قد تصل إلى أكثر من 2000°C. وبالتالي يمكن استخدام هذه المواد كعوازل حرارية بالرغم من أنها لا تتحمل الصدمات الحرارية [1]. يبين (الجدول 1-2) درجة انصهار بعض الخزفيات [6].

الجدول 1-2: يمثل درجة انصهار بعض الخزفيات.

المركب	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	SiO ₂
درجة الانصهار (°C)	2030	2800	2600	1840	1720

6.3.1. الخصائص الضوئية

أيونات المعادن الانتقالية لها دور كبير في إعطاء الألوان للخرزفيات، فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة وعدم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من أكسيد الكروم (Cr_2O_3) [6].

1.4. أنواع المواد الخزفية

يمكن تصنيف الخزفيات حسب مجالات تطبيقها إلى قسمين رئيسيين [1]:

1.4.1. الخزفيات البنيوية

تبين لنا معظم الخصائص المذكورة سابقا مجالات تطبيق مفضلة كمركبات تستخدم عند درجات حرارة عالية وأدوات القص وقطع التآكل ومصنوفات ووعاء المعادن الذائبة... إلخ. ما نلاحظه في هذه التطبيقات هو اعتمادها خاصة على بنية هذه الخزفيات وبالتالي يمكن اعتبارها خزفيات بنيوية. كما يمكننا القول بأنها خزفيات بنيوية. ما يميز هذا النوع كذلك من الخزفيات هو اعتمادها على الخصائص الميكانيكية و الحرارية عكس تلك التي تعرف بالخرزفيات الوظيفية.

2.4.1. الخزفيات الوظيفية

يمكن تمييز هذه الخزفيات عن سابقتها وذلك حسب وظيفتها كالخرزفيات الناقلة للأيونات والفائقة الناقلية وأنصاف النواقل والمغناطيسية... إلخ.

5.1. أهم مراحل تحضير قطعة خزفية

يجب معرفة أهم الخصائص التي تميز المواد الخزفية لنتمكن من تهيئتها وتشكيلها. قد نجد لها صلدة غير قابلة للتشكيل أو هشنة سريعة الانكسار أو حرارية لا تنصهر إلا عند درجات حرارة عالية. بالأخذ بعين الاعتبار كل هذه الخصائص فإن التعامل مع الخزفيات يتم بشروط وعبر 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 [6.5].

ونميز طريقتين لتحضير المسحوق [1]:

- **التحضير الجاف:** الكلسنة والانحلال الحراري والسحق الميكانيكي.
- **التحضير الرطب:** الترسيب انطلاقا من محلول وذوبان أملاح وطريقة sol-gel.

ونبين فيما يلي أهم مراحل تحضير الخزفيات بصفة عامة:

1.5.1. تهيئة المسحوق

تعتبر تهيئة المسحوق من أهم مراحل تنشيط التلييد، وهذا نظرا لاعتبارها أول مرحلة يتحدد فيها حجم وشكل الحبيبات (المسحوق) حيث أن صغر حجم الحبيبات يخلق لنا مساحات كبيرة للتلامس فيما بينها مما يؤدي إلى رفع فعالية التلييد وانخفاض درجة حرارته [5].

2.5.1. التشكيل

ويقصد به إعطاء المادة الأولية التي هي على شكل مسحوق شكلا خاصا بها يتناسب والأهداف منه. فمن أهم تقنيات التشكيل نجد الكبس المحوري والكبس المركزي (الشكل 2-1)، حيث يتم التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة أين يتم تطبيق ضغط مناسب على المسحوق الموجود داخل القالب. يؤدي الاحتكاك بين الحبيبات الناتج عن الضغط المطبق إلى ارتفاع محلي لدرجات الحرارة وبالتالي يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات لتمكن في النهاية من الحصول على عينة متماسكة بشكل كاف يسمح بمعالجتها داخل الفرن [5].

3.5.1. الإضافات العضوية

يكون من الضروري في بعض الأحيان إضافة مواد عضوية، ذلك أن هناك مواد تساعد على ربط الجزيئات ببعضها وتسمى بالمواد الرابطة. كما أن هناك مواد ملدنة تعمل على حماية العينات من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [7]. فهذه الإضافات يجب التخلص منها خلال عملية التلييد وذلك قبل انغلاق الفراغات لتجنب زيادة ضغط الغازات داخل الفجوات والتي تؤدي إلى حدوث بعض العيوب، كما أن لهذه الإضافات نسب محددة لا يمكن تجاوزها هذا كما أشار إليه هارف [8]. من بين هذه المواد يمكن أن نجد بوليفينيل ألكول. ((Poly vinyl alcohol (PVA) ويعتبر كمادة رابطة، أما بالنسبة للملدن نذكر بوليشيلين غليكول ((Polyéthylène glycol (PEG) وهي عبارة عن إضافات تستعمل مع الألومين وكذا مواد خزفية أخرى [9].

4.5.1. التلييد

يمكن تمييز عدة تقنيات مختلفة للتلييد، تتحول العينة المشكلة خلال عملية التلييد من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة وصلدة، وفيما يلي بعض التقنيات المختلفة للتلييد [5]:

أ- التلييد الطبيعي

تعتبر هذه التقنية الأكثر استعمالاً، حيث تتمثل في تسخين عادي للقطع الخزفية المشكلة وهذا عند درجات حرارة مرتفعة، تتطلب هذه التقنية نسبة إضافات كبيرة بهدف تنشيط التلييد. كما تعتبر هذه التقنية اقتصادية لكن العينات المتحصل عليها تكون نسبة الفجوات فيها في الغالب معتبرة وبالتالي فهي تتطلب درجات حرارة عالية [10].

ب- التلييد بوجود تفاعلات

تسهم التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية في تحسين التلييد. حيث يحدث التفاعل بين مكونات الخليط أو نتيجة تفاعل الغازات أو السوائل الموجودة في الفراغات مع الطور الصلب المكون للعينة [5].

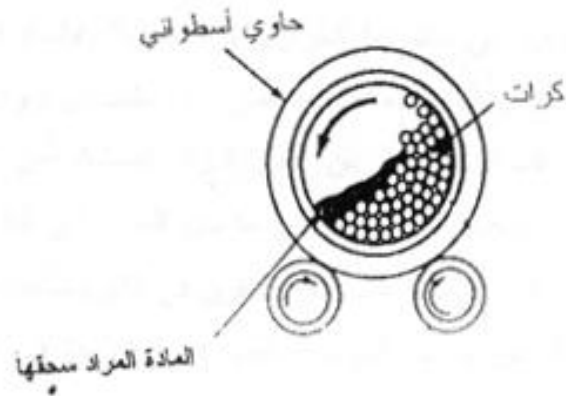
ج- التلييد تحت تأثير ضغط خارجي

لا يمكن الحصول دوماً على نسبة تلييد عالية لمادة تم تشكيلها وضغطها عند درجات حرارة منخفضة، لذا نلجأ إلى تطبيق ضغط خارجي على العينة أثناء المعالجة الحرارية وبالتالي يمكن الحصول على نسبة تلييد عالية، غير أن هذه الطريقة محدودة كونها تتطلب كلفة عالية وتستعمل في تحضير مواد خاصة بالتكنولوجيات المتقدمة [10].

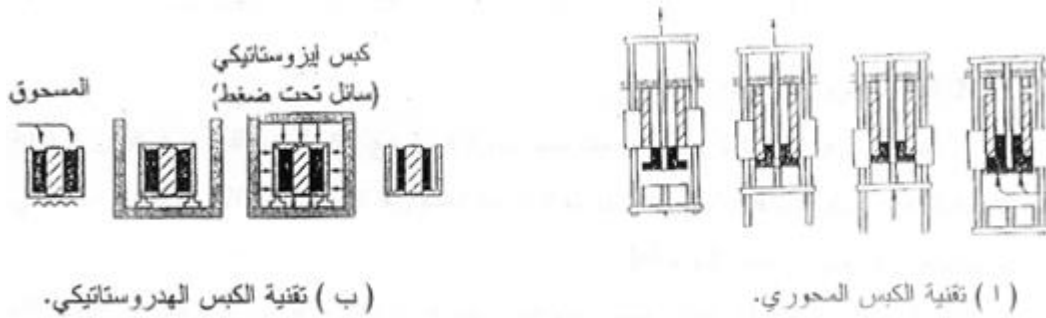
5.5.1. الإتقان والتحسين

تكسب القطعة الخرفية بعد عملية التليد ميزاتها النهائية وليس بإمكانها التغير في شكلها، بينما يمكن

التحسين في سطحها وهذا باستعمال أدوات للثقب أو الصقل [5].



الشكل 1.1: تقنية السحق بالكريات



الشكل 2.1 : تقنيات التشكيل عن طريق الكبس [5].

6.1. التلييد

1.6.1. مفهوم التلييد

إن التلييد هو آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية ، كما أنه ظاهرة معقدة يصعب إيجاد تعريف دقيق لها، و لكن يمكن القول بأن التلييد عبارة عن عملية معالجة حرارية تعمل أساسا على إزالة الفراغات بين حبيبات المادة الأولية و تطوير نظام الحبيبات الفردية إلى حالة تكثيف مثالية . تكون هذه العملية مصحوبة بالظواهر التالية [12،11]:

- نقص في الأبعاد الأولية للعينة و زيادة في الكتلة الحجمية.

- نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة و ذلك نتيجة نمو الحبيبات .

- زيادة في عدد روابط الحبيبات و شدة التماسك بينها.

- تحسن في الخصائص الميكانيكية و الحرارية.

وتختار غالبا الفراغات كعامل لوصف طرق التلييد للمواد الحرارية، و ذلك لإمكانية شرح تغيرات الأبعاد الهندسية للمادة بواسطة التغيرات التي تطرأ على أبعاد الفراغات و أشكالها (مغلقة أو مفتوحة).

كما يتعلق كذلك تغير أبعاد المادة أثناء عملية التلييد بعوامل أخرى ، منها ما هو متعلق بطبيعة المادة في

حد ذاتها و أبعادها و شكل حبيباتها، و كذا تواجد الطور السائل ، و منها ما هو متعلق بشروط التلييد من ضغط و درجة الحرارة و زمن المعالجة..... الخ .

2.6.1. مراحل التلييد

تقسم عملية التلييد عادة إلى ثلاثة مراحل وهي [10]:

• المرحلة الابتدائية

خلال هذه المرحلة يتم التحام جزئي للحبيبات المتلاصقة، حيث يبدأ تشكل الأعناق ونموها أما الحبيبات غير المتلامسة فتتشكل بينها الحدود الحبيبية ، كما أنه خلال هذه المرحلة لا يحدث أي نمو للحبيبات، حيث تنتهي هذه المرحلة عندما تتناول الأعناق وتنتشر فوق بعضها البعض وهذا يوافق تقلصا ب5% من الحجم الكلي.

• المرحلة الوسطى

خلال هذه المرحلة تبدأ الحبيبات في النمو وتتميز أيضا بظهور بنية جديدة مكونة من حبيبات وفراغات مفتوحة تميل لأخذ أشكال أسطوانية. إن هذه المرحلة ذات أهمية كبرى في مراقبة تطور البنى الدقيقة للخزفيات، حيث أن أعلى نسبة من التكتيف تكون خلال هذه المرحلة.

• المرحلة النهائية

تشكل فراغات مغلقة ذات أشكال كروية تقريبا، حيث أن هذه الفراغات تبقى معزولة داخل الحبيبات وذلك نتيجة للنمو الحبيبي ، كما أن التكتيف يتم ببطء ، وهنا يمكن القول بأن التلييد قد وصل إلى نهايته.

3.6.1. تقلص الخزفيات عند التلييد

إن تغير حجم العينة الذي يظهر على شكل تقلص في أبعادها هو ناتج عن عدة عوامل، نذكر منها إعادة الترتيب البلوري وزيادة مساحات التلامس بين الحبيبات وانخفاض أبعاد الفراغات وكذا زوالها. إن هذه الظواهر يمكن توضيحها في الشكل 3.1. يمكن تلخيصها في النقاط التالية:

● المنطقة 1

بعد التقلص الأولي هناك تمدد يمثل مجموعة التمددات الحاصلة لمجموعة الحبيبات، خلال المئات الأولى لدرجات الحرارة يحدث احتراق للمواد العضوية وتبخر للماء الممتص وكذلك الداخلة في التركيب ويكون هذا في حدود $400^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ بعدها لن تبقى إلا حبيبات المادة الأولية.

● المنطقة 2

تخضع مجموعة الحبيبات خلال عمليات التحضير والتشكيل إلى تشوهات لدنة. ففي هذه المنطقة تسعى الحبيبات لإعادة ترتيبها الداخلي وتعرف هذه العملية أحيانا بإعادة التبلور الأولي كما تحدث كذلك عملية تبلور للمناطق الابلورية.

● المنطقة 3

ترداد مساحات التلامس بين الحبيبات في هذه المنطقة، هذه الزيادة تكون مرفوقة باقتراب مراكز الحبيبات المتلامسة من بعضها البعض مما يؤدي إلى إهمال التمدد الحاصل سابقا. تمثل هذه المنطقة بداية التقلص وزوال الفراغات .

• المنطقة 4

تستمر مساحات التلامس بين الحبيبات في الزيادة، فالفراغات ذات الشكل العشوائي تحاول اكتساب شكل كروي، أما الفجوات ذات الحجم الصغير فتزول بهجرتها إلى السطح عبر الحدود الحبيبية. تعرف هذه المنطقة بمنطقة زوال الفراغات.

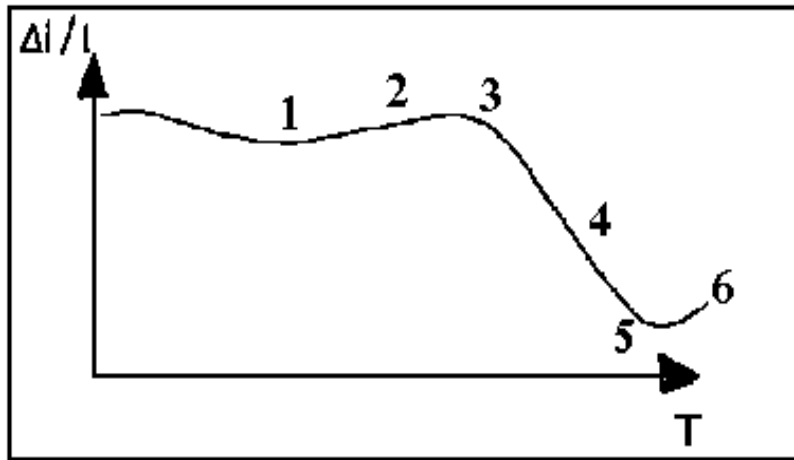
• المنطقة 5

تصل الكثافة في هذه المنطقة إلى أعظم قيمة لها.

• المنطقة 6

هنا تبرز ظاهرة جديدة، وهي إعادة التبلور ما بين الحبيبات المتجاورة والتي لها توجهات مختلفة، فالحبيبات الكبيرة تنمو على حساب الصغيرة منها، ويستمر هذا الوضع إلى حين التقاء الحدود الحبيبية لتشكيل فيما بينها فراغات كبيرة وهنا يزداد الحجم.

عمليا هذه المنطقة غير المرغوب فيها لذا يمكن إيقاف عملية التبليد في المنطقة 5.



الشكل 3.1: التقلص النسبي بدلالة درجة الحرارة لمادة خزفية [13].

4.6.1. تنشيط التلييد

نقصد بتنشيط التلييد تسريع وزيادة تكثيف المادة الملبدة، وذلك إما بخفض مدته عند درجة حرارة ثابتة أو بخفض درجة حرارته نفسها ، ويمكن تحقيق ذلك بطرق عديدة من أهمها [14]:

— زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات وذلك بواسطة السحق الجيد للمادة، وكذا استعمال ضغط كافي مما يسمح بالالتصاق الجيد للعينات.

— استعمال الإضافات وذلك لتشكيل طور سائل في درجة حرارة منخفضة لأن وجود هذا الطور يسهل عملية تكثيف المادة.

— زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات وذلك عن طريق تطبيق ضغط خارجي عند درجات الحرارة المرتفعة.

— استعمال مسحوق ذو توزيع حبيبي، أين تقوم الحبيبات الصغيرة بملأ الفراغات الموجودة بين الحبيبات الكبيرة والزيادة من مساحة سطوح التلامس.

ويعتبر الشكل الكروي للحبيبات هو الشكل الذي يوافق فعالية أكثر للتلييد، فهي تشكل عند بداية

التلييد مناطق بين الحبيبات شديدة التقعر إضافة إلى انتظام توزيع الفراغات على كامل العينة.

7.1. مجالات إستعمال الخزفيات

أصبحت مجالات الاستفادة من الخزف عديدة ومتسعة جدا، ومن هنا تم تقسيم المنتجات الخزفيات

تبع لخصائصها الفيزيائية والكيميائية إلى [14]:

● منتجات كهربائية

مثل أجزاء الذرات الكهربائية و المرشحات وأجهزة تعمل بالموجات فوق الصوتية وأجهزة ضبط نسبة الوقود في محركات السيارات وأجهزة مراقبة تسرب الغازات.

● منتجات مغناطيسية

مكونات خاصة بذاكرة الحاسوب و الشرائط المغنطة والرؤوس المغناطيسية لأجهزة تسجيل الصوت.

● منتجات نووية

الجدران الواقية للمفاعلات النووية.

● منتجات بصرية

لإنتاج أجزاء شفافة تقاوم الحرارة العالية والتآكل.

● منتجات ميكانيكية

أجزاء آلة الاحتراق الداخلي للسيارات وأدوات القطع.

● منتجات حرارية

عوازل حرارية ومبطنات الأفران.

- **منتجات كيميائية**

وسائط التبادل الإلكتروني ومساعدات الحفز.

- **منتجات بيولوجية**

بيوسيراميك: أجزاء صناعية للعظام و مفاصل صناعية وأسنان صناعية ومشارط للعمليات

الجراحية.

- **منتجات بيئية**

شرائح رقيقة خاصة بترشيح الماء أو تنقية الهواء.

1.11. مقدمة

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

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

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

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

2.11. مكونات البورسلان

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

1.2.11. الكاولان

تعتبر المعادن الطينية ومن بينها الكاولان الطينية (التي تمتاز بخصائصها الكيميائية و الفيزيائية المميزة)

من أهم المواد المستعملة في صناعة الخزفيات التقليدية والحديثة نظرا لتطبيقاتها الكثيرة في صناعة الخزفيات وصناعة الورق... الخ.

ففي البوررسلان تتراوح نسبة الكاولان ما بين 40% و 60% وتمثل دور المملدن (زيادة لدونة البورسلان)

، كما تعمل زيادة نسبة الكاولان إلى تحسين مقاومة الصدم الحراري للبورسلان [16,15].

ويخلص الجدول 1.1 التطبيقات الشائعة للكاولان [17].

جدول 1.1 التطبيقات الشائعة للكاولان [17].

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

أ- تعريف

إن أصل كلمة كاولان هو اسم مدينة صينية، أين كان استغلال هذه المادة لأول مرة، وهي أساس

الخزف الصيني "البورسلان" [18]. وتعتبر أكثر المواد الأولية انتشارا في العالم، تأخذ اللون الأبيض أو الرمادي

وذلك حسب احتوائها على شوائب أو مواد عضوية.

الصيغة الكيميائية للكاولان هي كما يلي: $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ [18:9]. وهذا بنسب وزنية تقدر

بحوالي: 39.53% من Al_2O_3 و 46.50% من SiO_2 و 13.95% من H_2O ، ووزن مولي يقدر بحوالي 258 g، كما

تقدر نسبتها الحجمية النظرية بحوالي 2.6 g/m^3 .

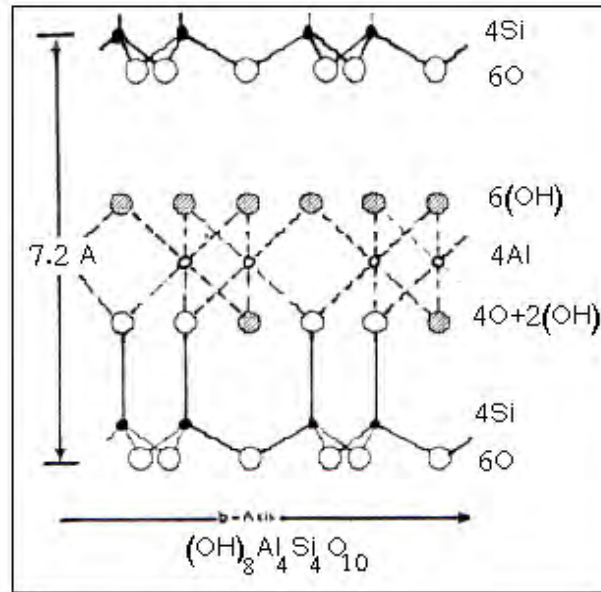
تختلف هذه النسب باختلاف درجة نقاوة الكاولان حيث نجد أن الكاولان الجيدة تحتوي على نسبة

تقدر بحوالي 45.50% من Al_2O_3 لكنها نادرة الوجود في الطبيعة وذلك لاحتوائها على شوائب مثل: MnO و

K_2O و Na_2O و MgO و Fe_2O_3 بالإضافة إلى المواد العضوية. ومن أهم العناصر التي تنتمي إلى عائلة الكاولان

أو تشابهها هي الديكيت والناكرت والميتاهالوزايت والتي لها نفس الصيغة الكيميائية

$(Al_2Si_3O_5(OH)_4)$ والهالوزايت صيغته الكيميائية هي $Al_2Si_3O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$ [6].



الشكل 1.1: البنية البلورية للكاولينيت [19].

ب — بنيتها

تتكون الكاولان بصفة عامة من صفائح عنصرية للمواد المشكلة لها، حيث تتوضع فوق بعضها البعض،

أبعادها تتغير ما بين 0.3 و $10 \mu\text{m}$ بالنسبة للقطر ومن 0.05 إلى $2 \mu\text{m}$ بالنسبة للسماك [18:6]. تتكون

الصفائح عن طريق تجمع الطبقات ثمانية الوجوه لعنصر AI الواقعة تحت الطبقة السداسية لرباعي السيليكون [20]، حيث تحتل رؤوس الثمانيات غير المرتبطة برباعي وجوه السيليكون بأيونات الهيدروكسيد (OH^-)، كما يمكن أن تبلور الكاولان بصفة عامة في نظام ثلاثي الميل.

ج – خصائص الكاولان

• الخصائص الكيميائية

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

– الشوائب الكاشطة

بالنسبة للكاولينيت الرسوبي، تتمثل هذه الشوائب أساسا في الكوارتز حيث يعمل على زيادة

كشط الكاولان [21].

– الشوائب الطينية

وهي من نوع المونتموريلونيت والإليت والميكا . وتؤثر هذه الشوائب بصفة سلبية على

الخصائص الريولوجية للمزيج المائي المعلق ذي التركيز العالي من الكاولان [21].

– الشوائب الملونة

وتتمثل أساسا في :

أ – أكسيد الحديد

في العموم ، يوجد على الشكل Fe_2O_3 ويلون الكاولان بالأصفر المائل للحمرة. ويتم التخلص منه بطرق مختلفة، طرق كيميائية، طرق الفصل بالطفو [22،6] أو بطرق فيزيائية (العزل المغناطيسي الرطب). وهذه الطريقة الأخيرة صالحة عندما يوجد أكسيد الحديد في الكاولان على شكل جزيئات بارا مغناطيسية معزولة، الأمر الذي يتطلب حقلا مغناطيسيا عالي الشدة يصل إلى حدود 20000 Gauss [22].

وعندما يشغل مواقع حاملة للحديد في شبكة الكاولان لا يمكن فصله بطرق مغناطيسية ويتم استعمال الطرق الكيميائية (عوامل البياض الكيميائي). ومن بين هذه الطرق هناك طريقة تعتمد على إرجاع أكسيد الحديد بهيدروسيلفات الصوديوم و الحمض الكبريتي و تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق فعالية [22].

ب – أكاسيد التيتان

وهي عبارة عن مواد حاملة للتيتان (الأناتاز، الروتيل ،الكوكسين ،الإلمينيت) تلون الكاولان بالرمادي المائل للاصفرار. تكون هذه المواد حرة في الكاولان الشيء الذي يسهل التخلص منها بطرق فيزيائية و كيميائية [22].

يوجد أنواع متعددة من الروابط في الكاولان، تساهمية ، فان دير والز ، مما يميزه بخاصية العزل ونتمكن من استعماله في المواد الصلبة العازلة [23،22].

● الخصائص الفيزيائية

يوضح الجدول II. 2 الخصائص الفيزيائية للكاولان .

جدول II. 2 الخصائص الفيزيائية للكاولان [24].

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

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

● الخصائص الحرارية

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

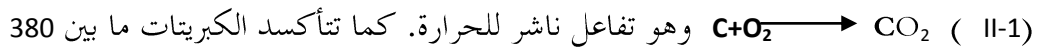
– فقدان الماء

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 معطياً ثاني أكسيد الكربون

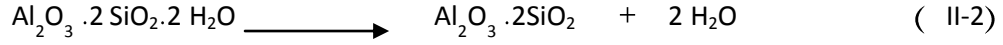


و 800 °C مع انبعاث غاز CO₂.

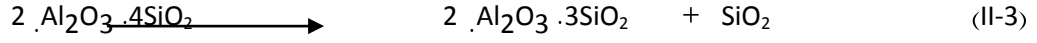
– التحلل

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

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



عند 980°C تحلل الميتما كاولان إلى $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ (السينال) و السيليس حسب التفاعل التالي:



ما بين 1100 و 1200°C يتحول الكوارتز إلى كريستوباليت و يتفاعل السيليس مع $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ معطياً

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

— الهيدرات

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

— الكربونات

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

— الكبريتات

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

— تحول الكوارتز

عند التسخين ، يطرأ على السيليس تغيرات متعددة الأشكال [25] :

— تحت 572°C يوجد الطور α

— بين 573 و 867°C يوجد الطور β

— بين 867 و 1470°C يوجد التريديميت

— بين 1470 و 1710°C يوجد الكريستوباليت.

— فوق 1710°C يوجد الطور السائل.

5.2.11. مميزات الكاولان الجيد

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

على معايير نموذجية [21] ، و المميزات التقنية هي :

— نسبة الكاولينيت أكبر من 75%.

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

— لا تتجاوز نسبة الكوارتز 4%.

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

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

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

بـ: (500 Cp) 0.5 Pas مع إضافة ما بين 0.5 و 0.55 % وزنا من سيليكات الصوديوم.

6.2.11. 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% – 25 % وكمادة ثانوية في دهان

الخزف و البورسلان العازلة للكهرباء للخطوط المنخفضة و المتوسطة و العالية التوتر [21].

7.2.11. أماكن تواجد الكاولان

يتوفر الكاولان بكثرة في جميع أنحاء العالم فإذا تمعنا في التركيبة الكيميائية الأساسية لهذه المادة

[$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$] نلاحظ أن العناصر المشكلة لها هي الأكسجين (O) و الألمنيوم (Al) والسيليكون

(Si) والمعروف عن هذه العناصر أنها تشكل أربعة أخماس (5/4) من القشرة الأرضية تقريبا [6]، لهذا مادة الكاولان

منتشرة بكثرة.

2.7.1. الفلدسبات

الفلدسبات هو عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم الكلسية والقلوية، وتتراوح نسبة

الفلدسبات في البورسلان ما بين 15% و 25% حيث يعمل على خفض درجة ذوبان الكوارتز، كما تحسن زيادة

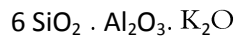
نسبة الفلدسبات إلى حد معين المقاومة الكهربائية للبورسلان [15،16].

يوجد الفلدسبات في الطبيعة حوالي عشرون نوعا تعرف منها تسعة فقط ، وهي عبارة عن صخور

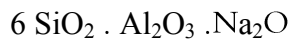
متكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم الكلسية و القلوية [15،16،27،28].

أهم أنواع الفلدسبات هي [27] :

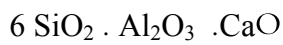
— الفلدسبات البوتاسي (الأورثوز)



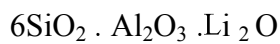
يوجد نوعان : الأورثوكلاز و الميكرولين:



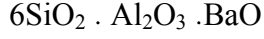
— الفلدسبات الصودي (الأليت)



— 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.

— الـقـمـاتـيت

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

الحر. الشيء الذي يقلل من قابليتها للإذابة.

أ — خصائص الفلدسبات

● الخصائص الفيزيائية

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

— تتراوح صلابتها ما بين 6 إلى 6.5.

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

● الخصائص البلورية

بالرغم من اختلاف 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 بزواوية قيسها تقريبا 90° .

وتتميز الفلدسبات ببريقها الزجاجي واختلاف لونها من الأبيض أو عديم اللون إلى الوردي و الأصفر

و الأخضر و الأحمر [27].

ب – استعمالات الفلدسبات

– الأورثوز

يذيب الأورثوز الخزفيات الزجاجية بطريقة حسنة لكن بطيئة و تدريجية و يتميز بكون سطح التزجيج [27].

– الألبيت

يذيب الخزفيات الزجاجية بطريقة أحسن من الأورثوز و يتميز بسطح التزجيج أقل من سطح الأورثوز

[27].

– الأنورثيت

لا يمكن استعماله وحده. و يتميز بصغر سطح التزجيج و درجة حرارة ذوبانه المرتفعة نسبيا [27].

3.7.1 الكوارتز

يعد السيليس (أو أكسيد السيليسيوم SiO_2) من بين الأمثلة الأشد تعقيدا و الأكثر أهمية نظرا لتعدد

بنياته البلورية. و يوجد السيليس على حالتين أساسيتين:

● حالة جافة SiO_2 وتكون على حالتين:

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

ب – لا بلورية: زجاج السيليس

● حالة مميهة $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 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 المقاومة الميكانيكية للبورسلان [16،15].
وتبلغ كثافته 2.651 g/cm^3 عند 0°C و 2.649 g/cm^3 عند 20°C .

وهو على شكلين : الكوارتز α والكوارتز β .

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

سداسية ثلاثية التناظر ذات الأبعاد البلورية التالية:

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

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

وعند تسخينه يحدث له تحول انتقائي مباشر (شبه بلوري) إلى كوارتز β (كوارتز درجة الحرارة المرتفعة) عند

درجة حرارة 573°C [30،29]:

$$a = 4.996 \text{ \AA}$$

$$c = 5.456 \text{ \AA}$$

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

$$a = 4.996 \text{ \AA}$$

$$c = 5.456 \text{ \AA}$$

[30،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 درجة الحرارة المنخفضة). و يمتد مجال استقرار التريديميت تحت الضغط العادي من 870°C إلى 1470°C و هو يتشكل عند درجات الحرارة العالية فيلاحظ التريديميت β في البلورات الطبيعية [29,30]. يمتلك التريديميت β شبكة سداسية و لخليته الأبعاد البلورية التالية:

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

وتحتوي على أربع جزيئات من SiO_2 . تتشكل البنية من تجمع رباعيات وجوه SiO_2 مرتبطة فيما بينها بالذرات الأربع للأوكسجين [29,30].

أما التريديميت α فيمتلك شبكة معينه مستقيمة أبعادها البلورية هي :

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

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

— الكريستوباليت

يوجد طبيعيا في الصخور البركانية وهو الشكل المستقر للسيليس عند درجات الحرارة أعلى من

1470°C إلى غاية 1713°C (درجة الانصهار). يتواجد الكريستوباليت β في حالة مستقرة إلى غاية 220°C

حيث يتحول شكل كريستوباليت α [29,30].

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

ويمكن تمثيل البنية إبتداءً من خلية متمركزة الوجوه حيث تحتل ذرات Si مواقع ذرات الفحم في بنية الماس و

الروابط Si-O-Si خطية، تحتل ذرات الأوكسجين منتصفاتها [30،29].

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

$$a = 4.97 \text{ \AA} \quad C = 4.97 \text{ \AA} \quad [30،29]$$

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 [30،29].

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

مستقراً 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 بطنية 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 [29،30].

- تحول الكوارتز إلى تريديميت

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

- تحول الكوارتز إلى كريستوباليت

إن تحول الكوارتز النقي تحت تأثير درجة الحرارة فقط يتم دوما إلى كريستوباليت ، ونظريا يجب أن تتفاوت درجة الحرارة 870°C أما عمليا لا بد من الوصول إلى 1000°C حتى يتحقق التحول بشكل واضح إلى كريستوباليت. يبدأ التحول من داخل حبيبات الكوارتز و تزايد سرعة التحول مع درجة الحرارة كلما كانت الحبيبات أدق . ابتداء من 1470°C يسجل بداية مجال الاستقرار الترموديناميكي للكريستوباليت.

– تحول الكريستوباليت إلى تريديميت

إذا سخن الكريستوباليت عند درجة حرارة محصورة بين 870°C و 1470°C يتحول إلى تريديميت

مستقر. في هذا المجال من درجة الحرارة، تكون سرعة التحول دوماً صغيرة جداً مقارنة مع سرعة تحول

الكوارتز إلى كريستوباليت. يبدأ التحول من سطوح حبيبات الكريستوباليت، أما عند درجة الحرارة

1470°C يتحول التريديميت إلى كريستوباليت ويتم التحول بسرعة بوجود معدنات [30،29].

ج – مجالات الاستعمال

يوجد العديد من منتجات السيليس بـمميزات تفيد في مختلف الاستعمالات منها [30]:

- 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.

3.11. خصائص البورسلان

1.3.11. 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 ووحدها $W/(m \cdot k)$. في الخزفيات تسجل الناقلية الحرارية العالية في المواد المكونة من عناصر بسيطة مثل الغرافيت أو من ذرات بأوزان متقاربة مثل SiC و BeO و B_4C على عكس المواد المكونة من عناصر مركبة مثل Al_2O_3 والتي تمتاز بناقليتها الحرارية الضعيفة [31].

ونورد فيما يلي بعض قيم الناقلية الحرارية لبعض المواد:

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

ب – معامل التمدد الحراري

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

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

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

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

و يتزايد معامل التمدد الحراري الخطي مع إرتفاع الحرارة [34]. ويتعلق التمدد الحراري بصفة قوية

بالبنية الداخلية للخزفيات، فتعتبر البنية المترابطة للخزفيات الأيونية كالأكاسيد (MgO, ZrO_2, Al_2O_3) المسؤولة عن

تمدها الحراري القوي وبالتالي مقاومتها الضعيفة للإجهاد الحراري على عكس الخزفيات ذات البنية التساهمية

(باستثناء الأكاسيد) التي تمتاز بتمدد حراري ضعيف. وتظهر خزفيات مثل: الميليت و الكورديريت معاملات تمدد حرارية أضعف [32].

و فيما يلي بعض قيم معامل التمدد الحراري:

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

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

ج — مقاومة الإجهاد الحراري

يحدث الإجهاد الحراري نتيجة للاجهادات الحرارية الناتجة عن تغير في درجة الحرارة بين سطح المادة

و داخلها . وكلما كان معامل التمدد ضعيفا كلما كانت مقاومة الإجهاد الحراري قوية [32].

فيما يلي نورد لبعض الخزفيات قيم الشدة العظمى للإجهاد الحراري و المعرفة بالتغير الحرج لدرجات الحرارة و وحدتها °C.

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

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

2.3. II 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

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

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

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

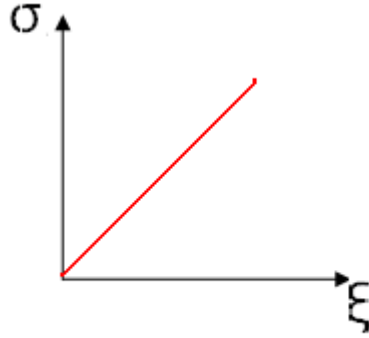
$\zeta = F/S$ و وحدته Pa و يعرف التشوه على النسبة بين التمدد " Δl " و الطول الابتدائي " l_0 ":

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

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

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

التصدع.



شكل II. 2. تغير σ بدلالة ϵ

ونورد فيما يلي بعض القيم لمعامل المرونة لبعض الخزفيات [32]:

- زجاج الوقاية: $E = 3.1 \text{ GPa}$

- الزجاج: E = 700 GPa

ونورد فيما يلي بعض القيم لمقاومة الشد لبعض الخزفيات [32]:

- الزجاج $\zeta = 70 \text{ M Pa}$

- الألومين $\zeta = 350 \text{ M Pa}$

- SCi $\zeta = 500 \text{ M Pa}$

ب — مقاومة التصدع

تمتاز الخزفيات بصلابتها الضعيفة أي بقابليتها لانتشار عيوب كالفراغات و التشققات المجهرية عند تطبيق إجهاد معين، حيث تتراوح صلابة الخزفيات ما بين $1\text{MPam}^{\frac{1}{2}}$ بالنسبة للزجاج و $10 \text{ MPam}^{\frac{1}{2}}$ بالنسبة للزركون [32].

ج — الصلادة

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

وعموما تعتبر الخزفيات موادا صلبة جيدة و لكنها جد قصفة [31].

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

- الألومين الملبد : 1530 MP a.

- الزجاج : (96% سيليس) 47 MPa.

يوضح الجدول II 3. بعض الخصائص الميكانيكية للبورسلان

يوضح الجدول II 3. بعض الخصائص الميكانيكية للبورسلان [31].

البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية	البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية النموذجية	البورسلان الكريستوباليتي	البورسلان السيليسي المضغوط	البورسلان السيليسي	أنواع البورسلان		
					الخصائص	الرمز	الوحدة
0.0	0.0	0.0	3	0.0	الفرغات الظاهرية	ρ_a	حجم %
2.5	2.3	2.3	2.2	2.2	الكتلة الحجمية الظاهرية	δ_a	g/Cm ³
140	90	80	40	50	مقاومة الانحناء	R_F	غير مزخرف
160	110	100		60			مزخرف

3.4.II. الخصائص العزلية

ترتبط الميزات الكهربائية للخزفيات بوحدة من الخصائص التالية:

أ – ثابت العازلية

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

ثابت العازلية للمادة أكبر كلما كانت قدرة هذه المواد على تخزين الشحنات أكبر [33].

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

$$C_0 = \epsilon_0 (e / S) \quad (6-II)$$

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

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

$$C = \epsilon (S / e) \quad (7-II)$$

مع ϵ : ثابت العازلية المطلق ووحدته pF/m.

يعرف ثابت العازلية ϵ بالعلاقة:

$$\epsilon = \epsilon_{rx} \epsilon_0 \quad (8-II)$$

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

نورد فيما يلي بعض قيم ثابت العازلية النسبي [32]:

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

$$\epsilon_r = 4.8 \quad \text{:- الميكا}$$

$$\epsilon_r = 9.0 \quad \text{:- الألومين}$$

ب — زاوية فقدان العازلية :

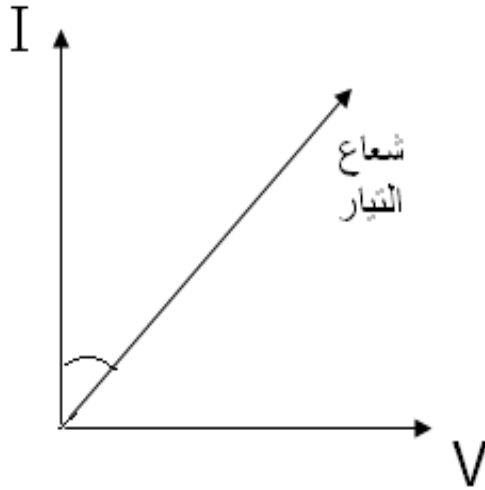
أي مادة عازلة معرضة في الحقيقة، إلى فقدان العازلية وهذا الفقدان يمثل الحد من عمل المكثفات في

تخزين الشحنات الكهربائية [33].

تعرف زاوية فقدان العازلية δ بالعلاقة التالية :

$$\tan \delta = \epsilon_{r2} / \epsilon_{r1} \quad (9-II)$$

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



شكل II.3. 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 [34].
نورد فيما يلي زاوية فقدان العازلية لبعض الخزفيات :

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

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

ج — المقاومة:

في حالة مكثفة مستوية ذات لبوسين متوازيين بينهما وسط عازل المقاومة تعطى بالعلاقة [33]:

$$R = \rho \times e / s \quad (10-II)$$

S: مساحة اللبوس ، **e** : سمك العينة .

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

u: التوتر المطبق و **I**: شدة التيار.

تتعلق المقاومة بالحرارة والحقل الكهربائي، وهي تمثل الميزة الكهربائية للمادة الناقلة، و وحدتها "Ωm" [31].

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:

$$\rho = \rho_0 (\exp E_A / Tk) \quad (11-II)$$

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 Vk/mm [17,15] المجال المحصور ما بين منطقة الحقل

الكهربائي الضعيف و منطقة الحقل الكهربائي العالي [35]. 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 . ومن أجل التصاق جيد للأقطاب مع السطح يتم استعمال عصارة الفضة أو البلاتين وعند إجراء قياسات عند درجات حرارة عالية يتم استعمال مزيج شبه غروي من الغرافيت.

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 الأهييار حيث عند هذه القيمة يزداد التيار إلى قيمته القصوى الناتجة من ذارة التغذية ، وهذا في وقت قصير من رتبة 10 ثانية. هذا الظهور المفاجئ للتيار الكهربائي القوي يؤدي إلى انقطاع التيار بين طرفي القطبين حيث تحدث شرارة كهربائية تؤدي إلى ثقب المادة الخزفية.

تسمى نسبة توتر الأهييار(توتر الثقب) بين القطبين و سمك المادة الخزفية بالصلابة العزلية و حدتها: V/m .

وتتمثل قدرة المادة الخزفية في الاحتفاظ بالإلكترونات عند تطبيق توترات عالية أو القيمة العظمى للحقل

الكهربائي التي يمكن تطبيقها دون حدوث انهيار أو ثقب عزلي.

تتعلق الصلابة العزلية بعوامل عديدة منها : الفراغات و بعد الحبيبات و تجانسها و ظهور العيوب المجهرية. وعموما يتناسب توتر الثقب عكسيا مع الحرارة . كما تتناسب القوة العزلية عكسيا مع سمك المادة الخزفية [31].

يوجد نوعان من الثقب : الثقب التفريغي و الثقب الحراري [31]:

● 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 [31].

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

– البورسلان $E_d = 20 \text{ vk/mm}$

– الزجاج $E_d = 118 \text{ vk/mm}$

و الجدول II 4. يوضح بعض الخصائص العزلية للبورسلان.

يوضح الجدول II. 4. بعض الخصائص العزلية للبورسلان [31].

البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية	البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية النموذجية	البورسلان الكرميترياليني	البورسلان السيليني المضغوط	البورسلان السيليني	أنواع البورسلان			
					الوحدة	الرمز	الخصائص	
20	20	20		20	mm/vk	E _d	القوة العزلية	
30	30	30		30	vk	u	توتر الضغط	
6-7.75	6-7	5-6		6-7		ε _r	العازلية النسبية 48-62 Hz	
600 إلى 500	600 إلى 500	600 إلى 500		600 إلى 500	10 ⁻⁶ K ⁻¹	T _{vk}	معامل الحرارة	
30	25	25		25	10 ⁻³	tgδ	-62 Hz	معامل الفقدان 20°C
							1 k Hz	
							1M Hz	
10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	cm.Ω	ρ _v	20°C	المقاومة المستعرضة بدلالة الحرارة
10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	cm.Ω	ρ _v	200°C	
10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	cm.Ω	ρ _v	600°C	
					cm.Ω	ρ _v	1000°C	

5.11. أنواع البورسلان

1.5.11. البورسلان السيلييسي

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

و ينقسم هذا النوع إلى بورسلان صلب و بورسلان لدن [6،15،16].

أ — البورسلان الصلب

يمتاز بفترة التحفيف القصيرة عند درجات حرارة تتراوح ما بين 950 و 1400°C. و يعتبر التمدد في فترة

التحفيف باهظ الثمن و يمكن أن يؤدي إلى ظهور تشوهات عند درجات حرارة مرتفعة.

ب — البورسلان اللدن

يحتوي على كميات كبيرة من الفلدسبات (25-35 % وزنا) . و يُجفف تجفيف مؤكسد عند درجة

حرارة تتراوح ما بين 1170 و 1270°C لكن دون حدوث تشوهات و يمتاز بسطح التحفيف الصغير و معامل

التمدد أكبر مقارنة بالبورسلان الصلب.

2.5.11. 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.

3.5.11. البورسلان الألميني

يوجد نوعان وهما :

أ — البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية

وهو مشتق من البورسلان السيليسي بتعويض الكوارتز بالألومين من أجل زيادة المقاومة الميكانيكية و ترتبط هذه الزيادة ارتباطا مباشرا بالكميات المضافة من الألومين. و الملاحظ أن البورسلان الحاوية على 40% وزنا من الألومين تمتاز بمقاومة ميكانيكية أكبر مرتين من المقاومة الميكانيكية للبورسلان الصلب. ويعتبر هذا النوع من البورسلان باهظ الثمن " من ناحية المواد الأولية ومن الناحية التكنولوجية " مقارنة بالبورسلان السيليسي الذي يصعب تشكيله بعد التحفيف بسبب صلابته [16].

ب — البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية والفقدان الضعيف للعازلية

في هذا النوع من البورسلان يتم تعويض الفلدسبات القلوية بمذبيات من نوع الكربونات و السيليكات من أجل خفض معامل فقدان العازلية . ويمتاز بصغر سطح التحفيف الشيء الذي يجعل تصنيعها دقيقا و أحيانا صعبا بالنسبة للقطع الثقيلة [16].

4.5.11. 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 "ZrO₂.SiO₂" الذي يؤدي إلى مشاكل في التحفيف.

1.111. مقدمة

تم التطرق في هذا الفصل إلى المواد الأولية المستعملة و المتمثلة في الكاولان و الفلدسبات و الكوارتز، وكذا الأساليب المختلفة لتحضير العينات. كما تمت دراسة تأثير الإضافات المختلفة في الخصائص الميكانيكية والعزلية لهذه العينات. وفي الأخير تم التعرف على مختلف الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.

2.111. المواد الأولية

المواد الأولية المستعملة في هذا البحث هي :

1.2.111. الفلدسبات

تم استعمال مادة محلية وهي فلدسبات عين بربر صيغتها $\text{Na}_{0.61}\text{Si}_3\text{O}_8\text{K}_{0.49}$ وكتلتها الحجمية

2.53g/cm^3 .

وأعطى التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية التركيب المثوي الكتلي لمختلف مكونات فلدسبات

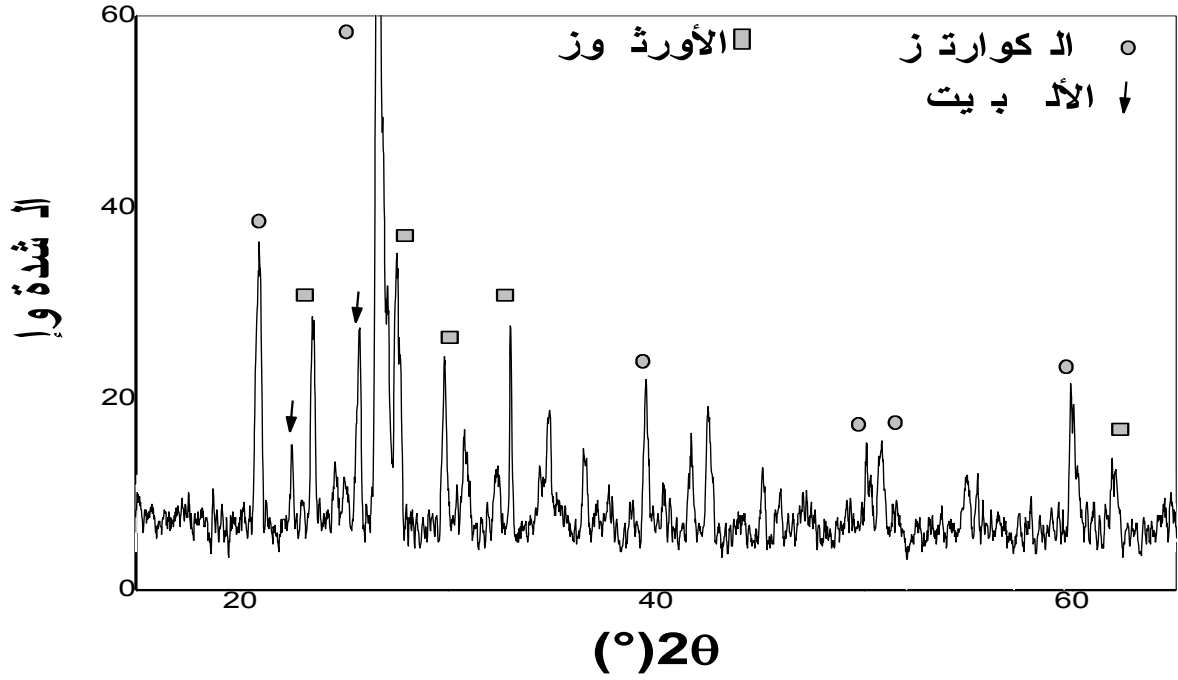
عين بربر. ويوضح الجدول 1.111 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفلدسبات عين بربر.

الجدول 1.111 التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفلدسبات عين بربر.

المكونات	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	MnO	TiO_2	Na_2O	C
وزن %	60.68	10.80	0.66	0.17	آثار	<10.0	آثار	0.11	0.48	0.034

ولقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية الأطوار الموجودة عادة في فلديسبات عين بربر وهي: الكوارتز

والأورثوز والألبيت والنتائج موضحة في الشكل 1.111.



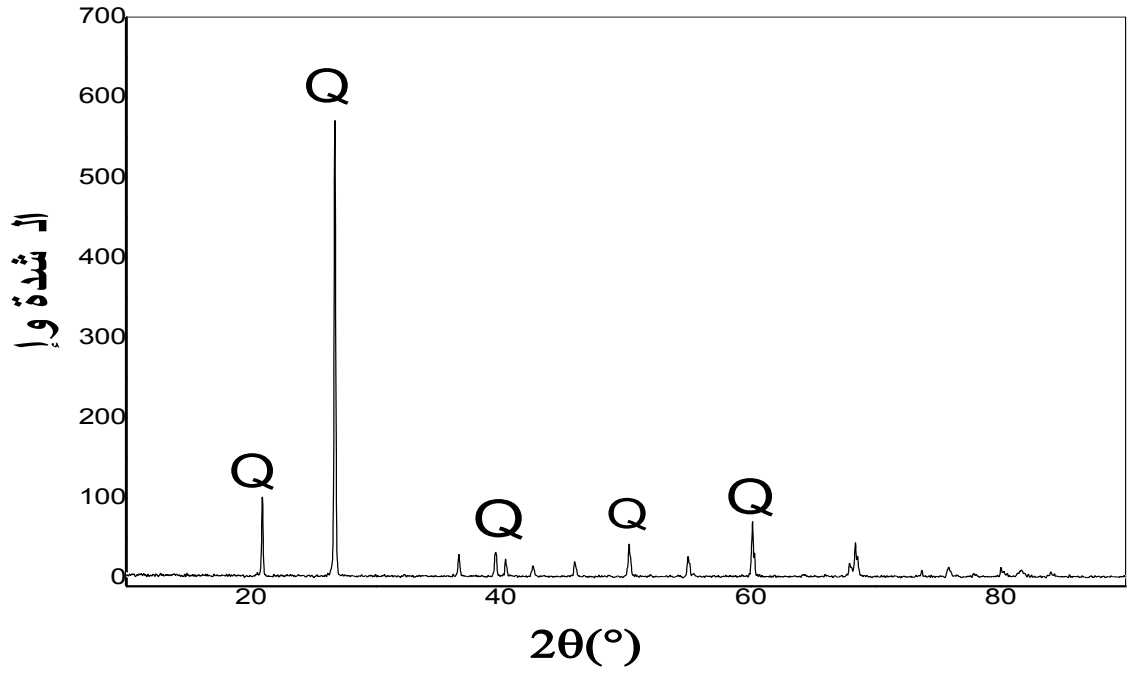
الشكل 1.111. طيف إنعراج الأشعة السينية لفلديسبات عين بربر.

2.2.111. الكوارتز

تم استعمال مادة محلية متمثلة في رمل بن عزوز (سكيكدة) و لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية أنها

متكونة أساسا من السيليس بشكل الكوارتز ، حيث كل القمم تنتمي إلى الكوارتز.

والشكل 2.111 يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لرمل بن عزوز.



الشكل 2.111. طيف انعراج الأشعة السينية لرمل بن عزوز.

3.2.111. الكاولان

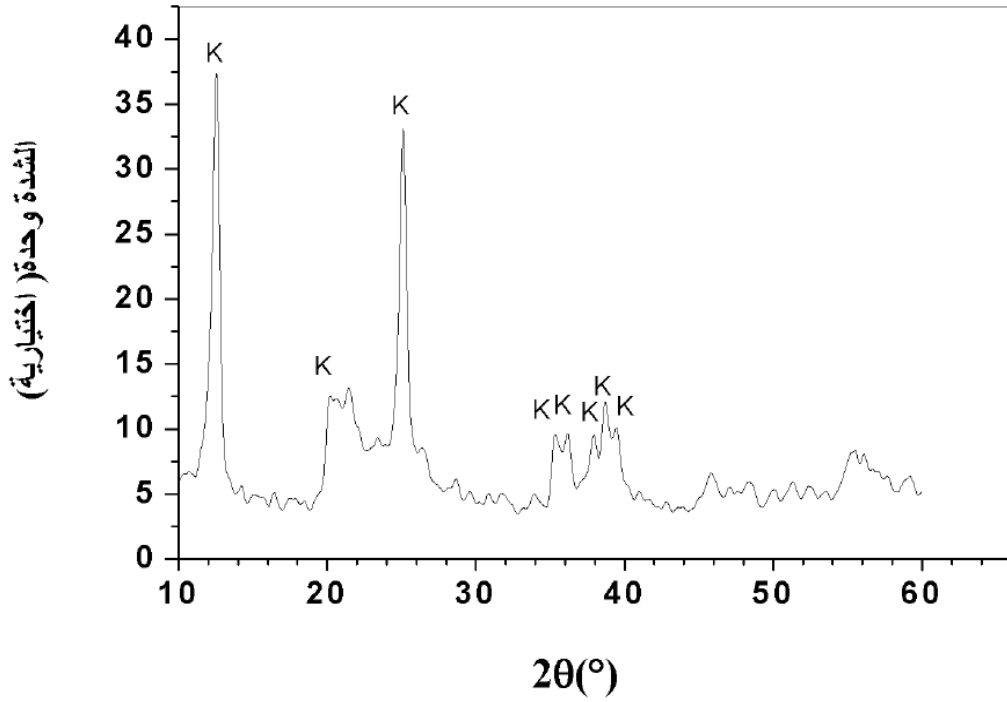
لقد تم استعمال مادة محلية متوفرة متمثلة في الكاولان من الصنف T₂ المستخرجة من منجم تمارزت

بجيجل وتمتاز بلونها الأصفر و كذلك DDK₂ التي تم الحصول عليها من جبل دباغ بقالة التي تمتاز بلونها

الرمادي.

يبين الشكل 3.111 مخطط انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان ، عملية الفحص بينت خطوط الانعراج

التابعة لمادة الكاولان DD₂ .



الشكل 3.iii. طيف انعراج الأشعة السينية لكاولان DD₂.

3.iii. الإضافات

لتحسين الخصائص العزلية و الميكانيكية لمادة البورسلان تمت إضافة : أكسيد الزنك ZnO ، و أكسيد

التيتانيوم TiO₂.

1.3.iii. أكسيد الزنك "ZnO"

هو عبارة عن مسحوق أبيض كتلته الحجمية تقدر ب: 5.6g/cm³ وهو غير قابل للذوبان في الماء

ودرجة إنصهاره تقدر ب: 1975°C.

ولقد تم استعمال أكسيد الزنك المصنع من طرف الشركة "cheminova".

2.3.III. أكسيد التيتانيوم "TiO₂"

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 بـ:

3.83g/cm³، 4.240 g/cm³ ، 4.170 g/cm³ لكل طور على التوالي.

وهو غير قابل للذوبان في الماء وقابل للذوبان في HCl ، HNO₃ ودرجة انصهاره تقدر بـ : 1870°C

بالنسبة للروتيل.

ولقد تم استعمال أكسيد التيتانيوم المصنع من طرف الشركة "fluka"، 53450 .

4.III. القياسات

—حساب الكتلة الحجمية للعينات

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

بواسطة جهاز البالمر وقمنا بقياس كتلتها بواسطة ميزان حساس.

فتحسب الكثافة الحجمية حسب العلاقة التالية:

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

يحسب الارتياح المطلق للكتلة الحجمية حسب العلاقة التالية:

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

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

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

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

– قياس مقاومة الشد

يتم حساب مقاومة الشد من العلاقة التالية :

$$\zeta_t = 2p/\pi d t$$

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

– قياس ثابت العازلية

يتم حساب ثابت العازلية من العلاقة التالية:

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

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

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

— قياس معامل فقدان العازلية

يتم حساب معامل فقدان العازلية بالعلاقة التالية:

$$K = \text{tg}\delta \varepsilon_r$$

$\text{tg}\delta$: زاوية فقدان العازلية.

ε_r : ثابت العازلية

III. 5. الأجهزة المستعملة

III. 1.5. السحق

تم استعمال نوعين من أجهزة السحق وهي:

— جهاز السحق MK 100.

— جهاز السحق الميكانيكي من نوع (RETSCH).

III. 2.5. جهاز التجفيف

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

III.3.5. الفرن

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

1100°C وهو من نوع **FIMANFEREDI**.

أما الفرن الثاني إستعمل للتلييد في درجات حرارة عالية ،قابل للبرمجة وهو فرن **NABERTHERM** من نوع

KANTHALAPM، تصل درجة حرارته القصوى إلى 1400°C.

III.4.5. الميزان الحساس

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

قيمته القصوى إلى 220 g ودقته إلى 0.0001.

III.5.5. جهاز حيود الأشعة السينية

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

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

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

A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.

III.5.6. جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء

جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء المستعمل من نوع RI300 والمصنع من طرف

Nicolet Thermo-

III.5.7. البالمر

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

III.5.8. جهاز قياس مقاومة الشد

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

. 0.04

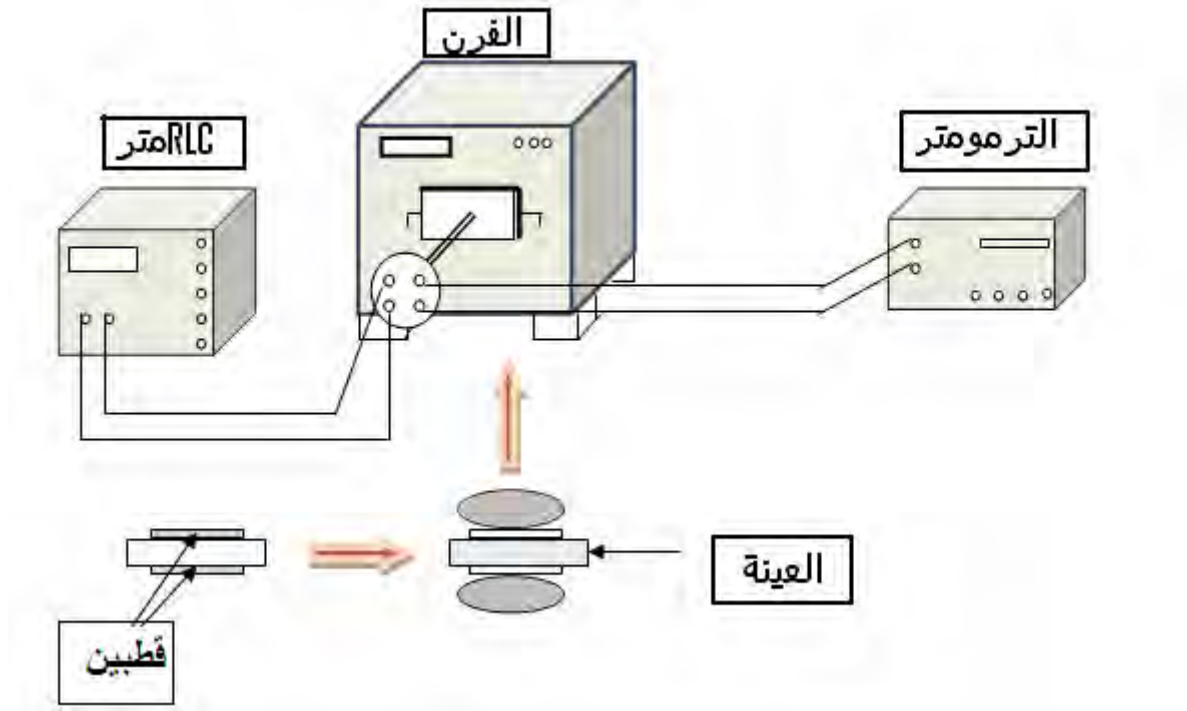
III.5.9. جهاز قياس السعة

لقياس زاوية فقدان العازلية و السعة وبالتالي ثابت العزلية النسبي ، تم استعمال جهاز قياس السعة METER

RLC عند تردد قدره 1.KHz. ولقياس ثابت العزل النسبي و زاوية فقدان العازلية في المجال الحراري 25°C – 205°C

فقد تم استعمال فرن تصل درجة حرارته القصوى إلى 300°C وملحقا بمبرمج لتشغيله للتحكم بسرعة تسخينه

التي تتراوح ما بين 5°C و 20°C .



شكل 4.111. المخطط التركيبي المستعمل لقياس العازلية و زاوية فقدان العازلية.

6.1. بعض تقنيات دراسة وتحليل المواد

1.6.1. التحليل بواسطة أشعة X

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

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

- يستعمل في طريقة المسحوق إشعاع سيني وحيد اللون.
- توجد طريقتان أساسيتان باستعمال طيف الانعراج ، الأولى تعرف بطريقة ديبيي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبيي. أما الطريقة

الثانية فهي دقيقة في معلومتها 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 $2d \sin \theta = \lambda$.

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

III.2.6. التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخبر، 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.

ترتكز 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 اهتزاز 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 انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال).

للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الامتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة.

7.iii. تحضير المادة المدروسة

لتحضير المادة المراد دراستها اتبعنا طريقتين:

• الطريقة الأولى

لتحضير المادة المراد دراستها تم استعمال المواد الأولية المحلية التالية:

- كاوان T_2 المستخرجة من تما زرت .

- كاوان DD_2 المستخرجة من جبل دباغ بقالمة.

- كوارتز بن عزوز .

- فلدسبات بوتاسي من جبل عين بربر.

من أجل سحق سحق الفلدسبات والكوارتز والكاولان ، تم استعمال جهاز سحق KM 100 حيث قمنا بسحق رطب لمدة 4 ساعات بالنسبة للفلدسبات والكاولان T₂ . كما تم سحق كاولان DD₂ لمدة ساعتين ، والكوارتز تم سحقه لمدة 6 ساعات.

و يسمح استعمال هذا الجهاز بالحصول على مساحيق أبعاد جزئيا 20 µm [36].

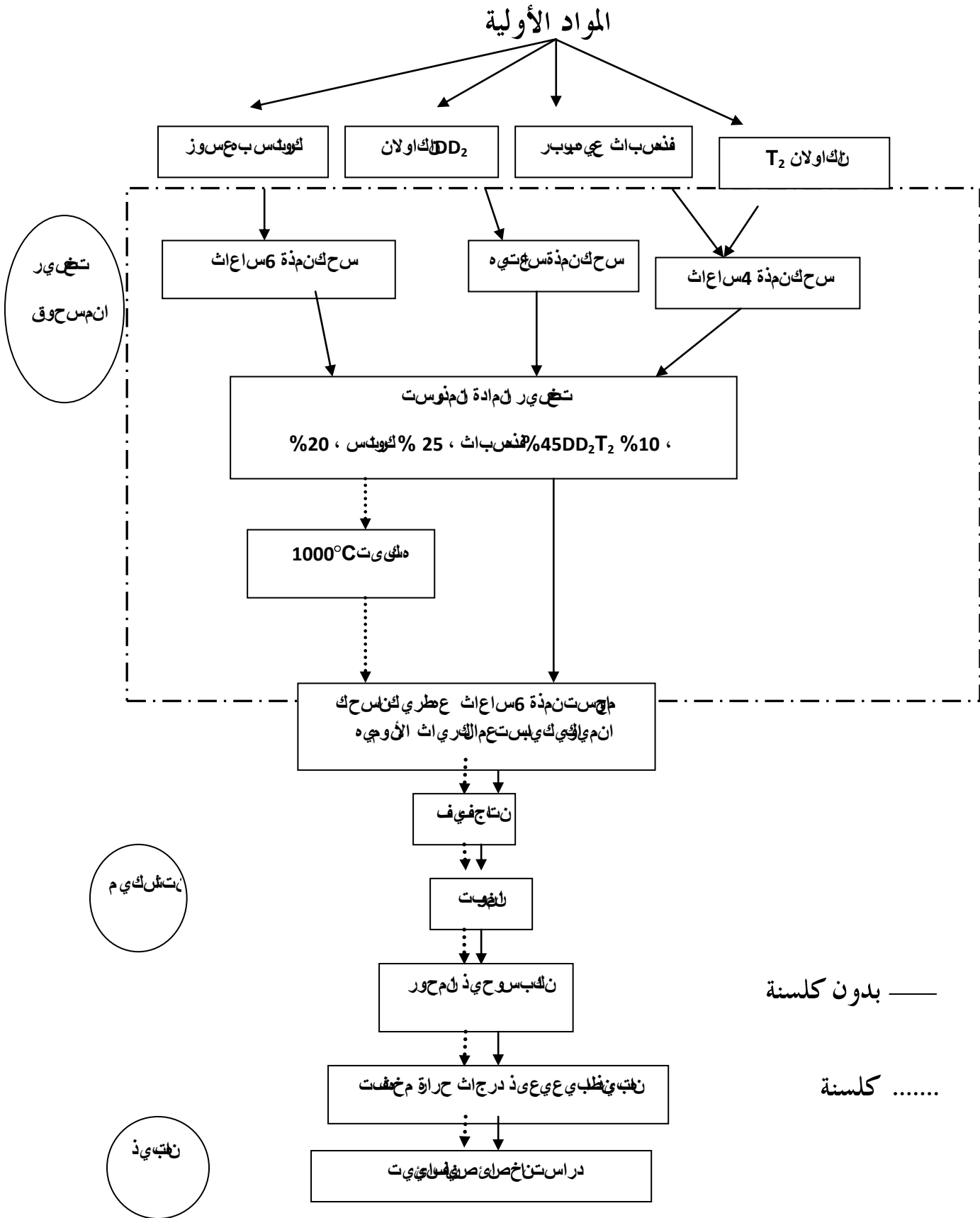
من أجل مجانسة المادة المدروسة بتركيبتها 45% وزنا فلدسبات بوتاسي ، 10% وزنا كاولان T₂ ، 20% وزنا كاولان DD₂ ، 25% وزنا كوارتز تم استعمال جهاز سحق ميكانيكي.

حيث كان السحق رطبا حيث تمثل المادة الصلبة عشر كمية الماء مع إضافة كريات الألمين كوسيط مساعد للسحق وقد تم سحق المزيج لمدة 6 ساعات.

بعد الانتهاء من السحق، يتم تخفيف 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 مقولية 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°C/min.



الشكل III. 5. طريقة تحضير المادة المدروسة

● الطريقة الثانية

تم إتباع نفس خطوات الطريقة الأولى و قبل القيام بالسحق لجأنا إلى كلسنة المادة المحضرة عند درجة حرارة

1000°C لمدة 6 ساعات ثم قمنا بالمجانسة لمدة 6 ساعات [15].

وقد تم اتباع المخطط السابق لتحضير المادة المدروسة (شكل III-5)

1.IV. مقدمة

خلال هذا البحث حاولنا تحضير البورسلان انطلاقاً من مواد أولية محلية، فلجأنا إلى دراسة الخصائص

العزلية و الميكانيكية له، و في محاولة منا لتحسين خصائصه قمنا بإضافة كل من أكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم، وفيما يلي عرض للنتائج التي تم الحصول عليها خلال الدراسة التجريبية مع مناقشة لهذه النتائج.

2.IV. دراسة تأثير درجة حرارة التلييد في الكتلة الحجمية للبورسلان

من أجل دراسة تكثيف العينات المكلسنة وغير المكلسنة، تم تلييد هذه العينات من 1080°C إلى غاية 1260°C ثم حساب الكتلة الحجمية الظاهرية. و يوضح الجدول 1.IV. تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجات الحرارة.

وحسب الشكل 1. IV نلاحظ تزايد الكتلة الحجمية الظاهرية حتى تبلغ قيمة عظمى و التي تقدر بـ : 2.41g/cm^3 عند 1160°C بالنسبة للعينات غير المكلسنة ، و 2.34g/cm^3 من أجل العينات المكلسنة عند نفس درجة الحرارة.

إن تزايد الكتلة الحجمية يرجع إلى آلية التلييد حيث تلتحم الحبيبات وتتناقص الفراغات. وبارتفاع

درجات الحرارة تبدأ الكتلة الحجمية في التناقص وهو التصرف الاعتيادي لأنواع كثيرة من البورسلان.

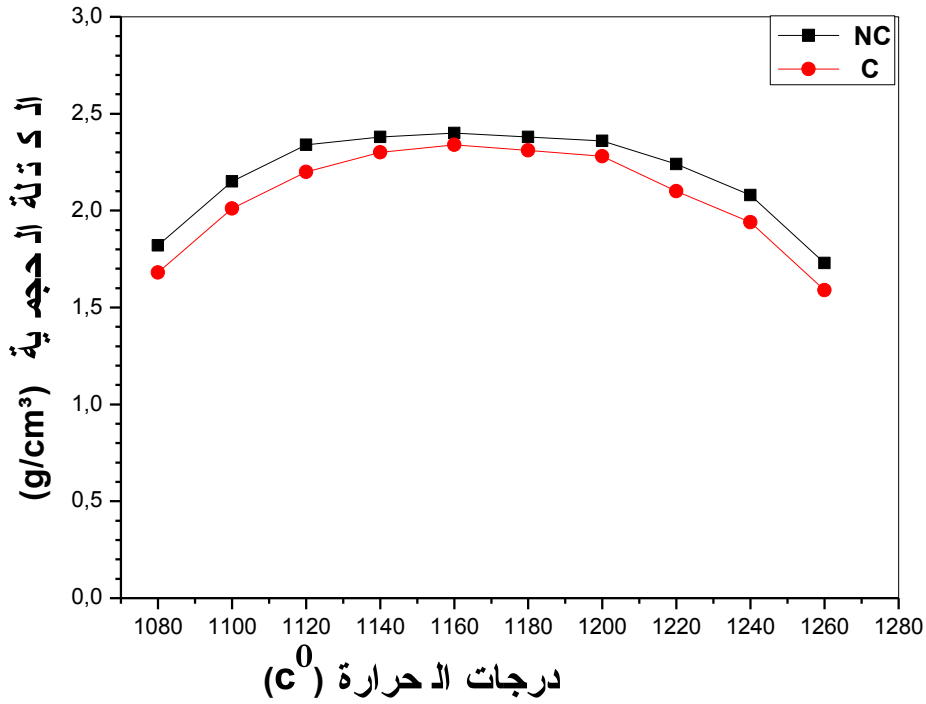
وتعتبر القيمة القصوى الحاصل عليها مقارنة لقيمة الكتلة الحجمية المتعارف عليها للبورسلان والتي تقدر

بـ: 2.45 g/cm^3 [37].

الجدول IV.1. الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجات الحرارة.

الكتلة الحجمية (g/cm ³)		درجات الحرارة (C°)
عينات مكلسنة	عينات غير مكلسنة	
2.01 ± 0.02	2.15 ± 0.02	1100
2.20 ± 0.02	2.38 ± 0.02	1140
2.30 ± 0.02	2.41 ± 0.02	1160
2.34 ± 0.02	2.38 ± 0.02	1180
2.31 ± 0.02	2.36 ± 0.02	1200
2.10 ± 0.02	2.24 ± 0.02	1220
1.94 ± 0.02	2.08 ± 0.02	1240
1.60 ± 0.02	1.73 ± 0.02	1260

في العادة يساعد تواجد الفلدسبات على تكون غازات تتبخر أثناء الكلسنة تاركة وراءها فراغات وتلعب هذه الفراغات دورا رئيسيا في تخفيض الكتلة الحجمية إضافة إلى إمكانية عدم ذوبان كل جزيئات الكوارتز الكبيرة [24]، وفي اعتقادنا أن هذا الأمر جعل للكلسنة أثرا سلبيا في الكتلة الحجمية.



الشكل 1. IV. الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة.

حيث NC عينات غير مكلسنة و C عينات مكلسنة.

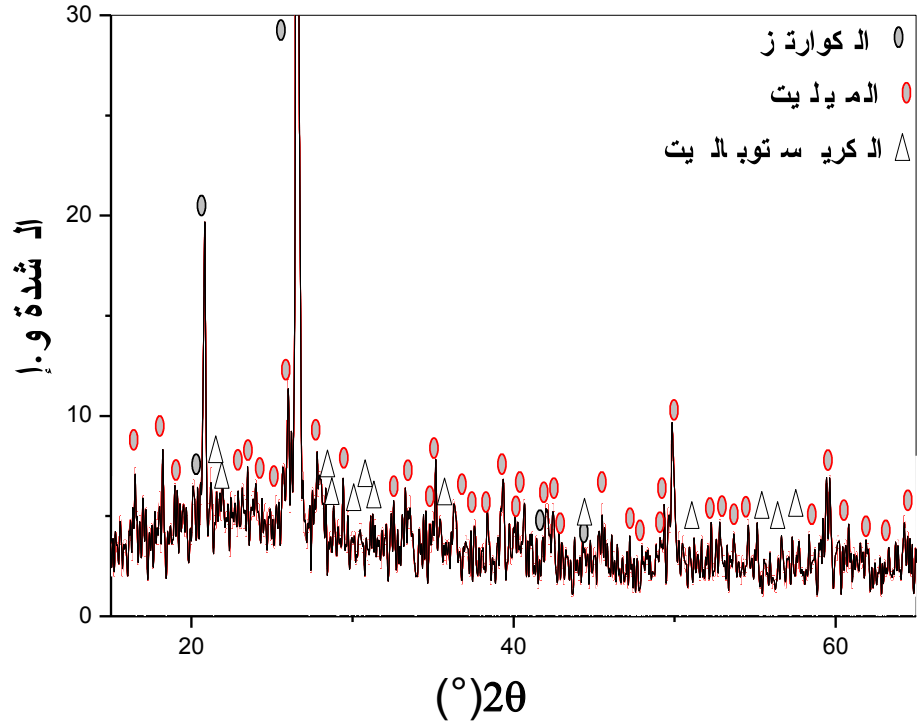
IV. 2. التحولات الطورية

من أجل التعرف على الأطوار البلورية المتكونة أثناء التليد، تم استعمال تقنيتي انعراج الأشعة السينية و التحليل بالأشعة تحت الحمراء.

أ — التحليل باستعمال الأشعة السينية

يوضح شكل 2. IV طيف انعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند درجة الحرارة 1160°C.

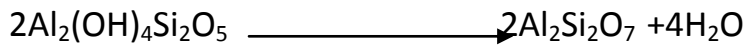
يلاحظ أن أهم الأطوار البلورية المتكونة هي: الكوارتز، الميليت، الكريستوباليت، والطور الزجاجي.



الشكل 2.1V. طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المبلدة عند 1160°C.

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

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

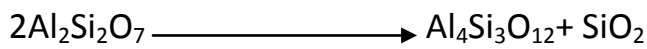


كاولينيت

ميتاكاولان

■ عند 920°C: يبدأ الفلدسبات في الذوبان [38].

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



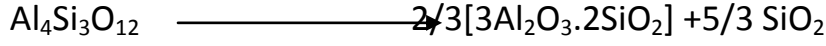
ميتاكاولان

سبينال

سيلكا

■ $920^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$: تتحول الميتاكاولان إلى سبينال مع ظهور السيليكا.

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



سبينال

ميليت

كريستوباليت

■ عند 1160°C : يتكون الميليت الثانوي نتيجة لتفاعل ما بين الكاولان المتبقي والفلدسبات المتبقي

[44,43,42] الذي يحسن صلادة المادة [45]. فالميليت الأولى بجزئياته ذات الشكل المفصلي ناتج عن

تحولات الكاولان أما الميليت الثانوي بجزئياته ذات الشكل المنتظم وأحادي المحور فينتج عن

الفلدسبات و الكاولان المتبقين [39].

وبالتدرج يتحول الميليت الأولى إلى ثانوي عن طريق التبلور. إذن الأطوار البلورية المتكونة هي:

الكوارتز ، الكريستوباليت، الميليت، والطور الزجاجي.

ويمكن تلخيص ما سبق كما يلي :

➤ خلال تليد عينات البورسلان ، تحدث تحولات طورية كثيرة تؤدي إلى :

أ — تحلل الكاولان.

ب — ذوبان جزئي للفلدسبات والكوارتز.

ج — تكون وترسيب الميليت.

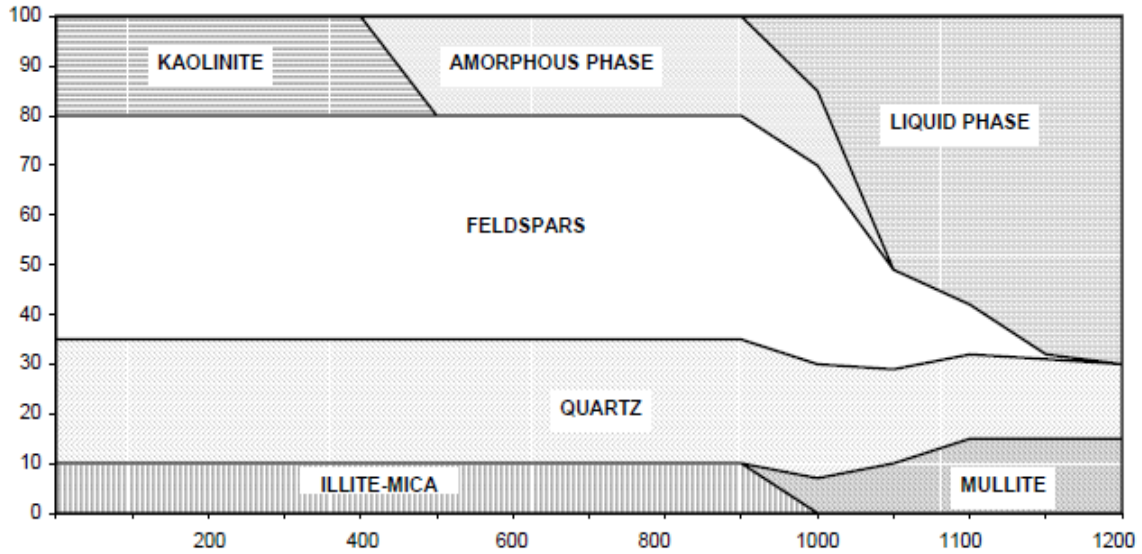
د — تواصل تحلل الكوارتز في الطور السائل في غياب الفلدسبات.

◀ يؤدي تحلل الكاولان عند درجة الحرارة 1100°C تقريبا إلى ظهور الطور اللامتبلور (الميتاكاولان)

ليتحول إلى ميليت و كريستوباليت الناتج عن الميتاكاولان.

والشكل 3.IV هو مخطط للتحويلات الطورية الحادثة أثناء تلييد البورسلان.

في دراسته لبنية البورسلان أكد Schuller [40] على تواجد نوعين من الميليت: الميليت الأولي والميليت الناتج عن تبلور الطور الزجاجي، وينتج الميليت الأولي عن تحلل الكاولان وقد أكد أيضا "Schuller" أنه يمكن للميليت الأولي الذوبان في الطور الزجاجي السائل الغني بالكوارتز ليتحول وبصورة تدريجية إلى ميليت ثانوي وفي بعض الحالات يعرقل هذا التحول [40]. وهو الأمر الذي يمكننا من تفسير ظهور الكوارتز كطور أساسي. وفيما يلي مخطط يمثل التحويلات الطورية الحادثة أثناء تلييد البورسلان.



الشكل 3.IV مخطط للتحويلات الطورية الحادثة أثناء تلييد البورسلان [41].

ب — التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يمثل الشكل 4.IV التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء للعينة الملبدة عند 1160°C .

حيث نميز خط طيف عند 459.89 وهي توافق Si-O [44،43،42]، ونميز خط طيف عند 798.37،778.97 وهي

توافق Si-O وهي مرتبطة بالأيون K^+ [44] ، وهذه الرابطة توافق وجود أكسيد البوتاسيوم K_2O .

كما نميز خط طيف عند 1020، 700، 1081.73، 1169.90Cm^{-1} وهي توافق Si-O- Si [44،43،42].

و خط طيف عند 544Cm^{-1} وهي توافق Si-O-Al [50].

ولوحظ أيضا خط طيف عند 3454 و 1630Cm^{-1} تمثل رابطة جزئيء الماء [45] ، كما وجدت خط

طيف Al-O عند 2351Cm^{-1} [52]. كما لوحظ وجود خط طيف عند 2850 و 2911Cm^{-1} وهي ناجمة عن

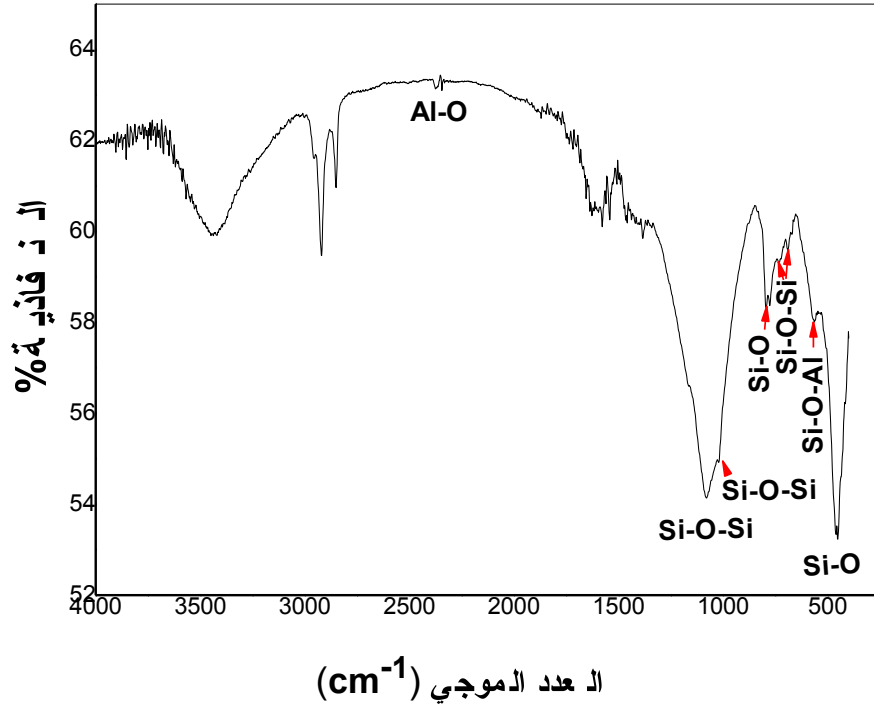
الشوائب أثناء عملية تحضير العينات [46] ، والبعض الأخر ينسبها إلى تواجد غاز ثاني أكسيد الكربون في

غرفة ال FTIR [47].

فالروابط Si-O و Si-O- Si توافق طور الكوارتز ، و Si-O-Al، Al-O توافق طور الميليت .

ولقد بين التحليل بالأشعة تحت الحمراء ظهور أكسيد البوتاسيوم K_2O الذي لم يتم الكشف عنه

بالتحليل بالأشعة السينية.



الشكل 4.IV. التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء للعينات الملبدة عند 1160°C.

IV. 3. تأثير درجة حرارة التليد في مقاومة الشد

لقياس مقاومة الشد، نقوم بالضغط قطريا على العينات المدروسة بواسطة ضاغطة هيدروستاتيكية حيث

يحدث تشدخ في العينة .

وقد تم حساب مقاومة الشد لثلاث عينات من أجل كل درجة حرارة ثم حساب القيمة الوسطى

و النتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات المدروسة مدونة في الجدول IV. 2.

كما تم قياس مقاومة الشد وفقا للعلاقة التالية:

$$\zeta_f = 2.7 \zeta_t$$

و النتائج مدونة في الجدول 2. IV الذي يمثل قيم مقاومتي الشد والثني بدلالة درجات الحرارة.

الجدول 2. IV قيم مقاومة الشد ومقاومة الثني بدلالة درجات الحرارة.

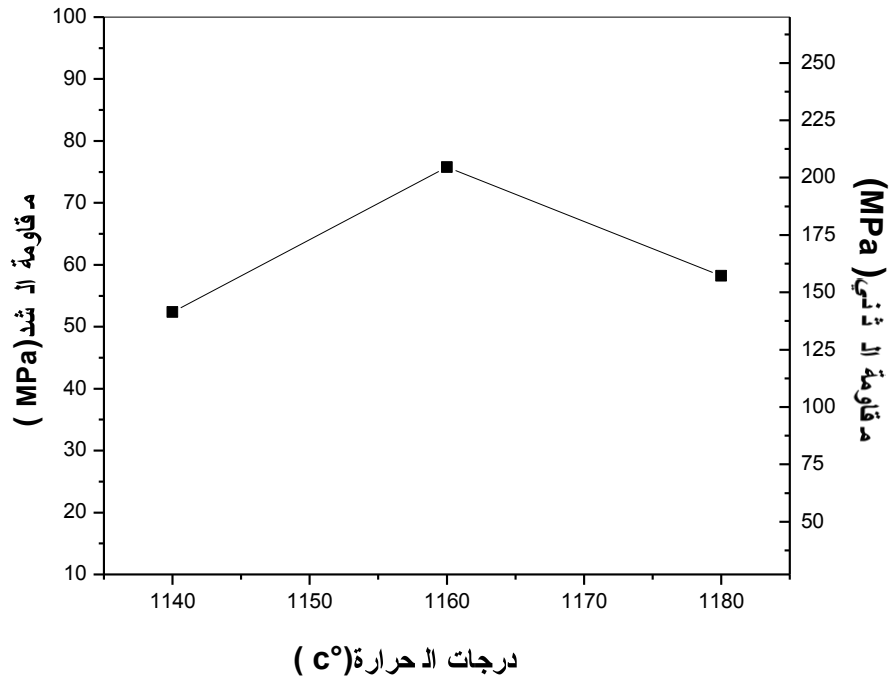
مقاومة الشد (MPa)		مقاومة الثني (MPa)		درجات الحرارة (C°)
عينات غير مكلسنة	عينات مكلسنة	عينات غير مكلسنة	عينات مكلسنة	
52 ±3	35±4	141±8	96±8	1140
76± 3	58±3	205±4	157 ±6	1160
58±5	35±6	157±8	96±7	1180

يبين الشكل 5.IV أن مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الثني) للعينات غير المكلسنة تتزايد بتزايد درجات الحرارة وتبلغ قيمتها العظمى عند 1160°C نتيجة لزيادة الكتلة الحجمية وبالتالي نسبة التليد ثم تتناقص إلى أن تصل إلى أصغر قيمة لها وهذا يوافق تناقص الكتلة الحجمية .

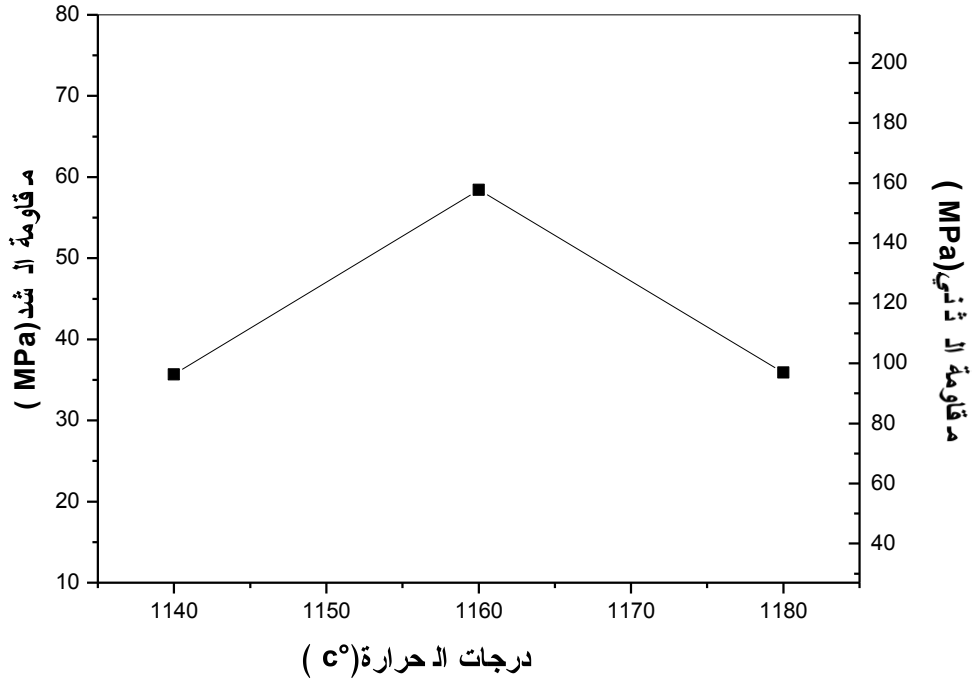
ويلاحظ أن تغيرات مقاومة الشد للعينات غير المكلسنة (وبالتالي مقاومة الثني) (الشكل 5.IV)

تشابه تغيرات الكتلة الحجمية لنفس العينات (الشكل 1.IV) فكلما كانت نسبة التليد مرتفعة، كانت

مقاومة الشد عالية، إذن مقاومة (وبالتالي مقاومة الثني) تتعلق تعلقا وثيقا بالكتلة الحجمية الظاهرية. الشد



الشكل 5.IV. تغير مقاومتي الشد والثني للعينات غير المكلسنة بدلالة درجات الحرارة.



الشكل 6.IV. تغير مقاومتي الشد والشدني للعينات المكلسنة بدلالة درجات الحرارة.

إن القيمة الوسطى المحصل عليها لمقاومة الشد والمقدرة بـ 76 MPa بالنسبة للعينات غير مكلسنة

تقارب مقاومة شد الألومين المعالج عند درجة الحرارة 1600°C والتي لا تتعدى 80 MPa [48]. كما أن القيمة

الوسطى لمقاومة الشد والمقدرة بـ 205 MPa تتجاوز بقدر كبير قيمة مقاومة الشد المتعارف عليها بالنسبة

لبورسلان الكوارتز والمقدرة بـ 130 MPa [49]، وتقارب قيمة بورسلان الألومين والمقدرة بـ:

[49] 215 MPa.

مما سبق نستطيع القول أن النتائج المحصل عليها جيدة مقارنة مع قيم بورسلان الكوارتز ومقبولة بالنسبة لقيم بورسلان الألومين. تلعب حبيبات الكوارتز دوراً أساسياً في رفع مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) حيث تواجهها بكميات معتبرة في المواد الأولية المستعملة يعمل على زيادة الكوارتز في الطور الزجاجي كما يمكن إرجاع ارتفاع مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) إلى نقص التشققات المحتمل تواجهها في المادة

المدروسة، بصفة عامة نقص العيوب أو تشكل قوى داخلية كبيرة ناتجة عن الفرق الكبير في معامل التمدد الحراري للطور الزجاجي والكوارتز و الميليت [50].

وكما لاحظنا بالنسبة للكتلة الحجمية فإن مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الثني) للعينات غير المكلسنة أكبر من مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الثني) للعينات المكلسنة (الشكلين IV.5 و6).

IV .5. الخصائص العزلية

أ – ثابت العازلية النسبي

تم حساب ثابت العازلية النسبي للعينات من خلال العلاقة التالية:

$$\epsilon_r = dC / \epsilon_0 s$$

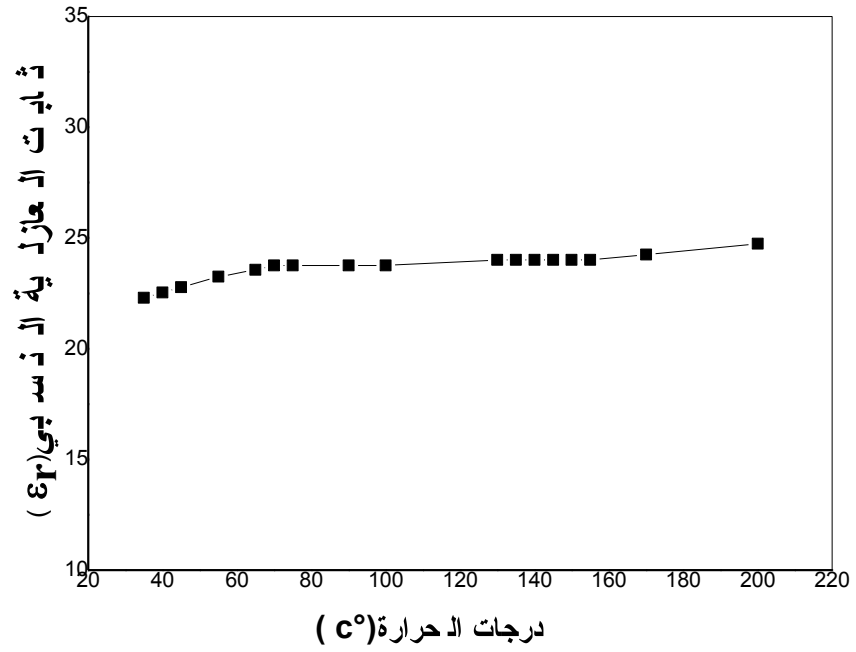
d: سمك العينة ، ووحدها (m)

S: مساحة اللبوسين، ووحدها: (m²)

$$\epsilon_0: \text{سماحي الفراغ حيث: } (\text{F/m}) \epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$$

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات ثابت العازلية النسبي مع درجة الحرارة للعينات الملبدة عند

درجة الحرارة 1160 °C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHZ مبينة و موضحة في الشكل IV.7.



الشكل 7.IV. ثابت العزل النسبي للعينات المدروسة بدلالة درجات الحرارة.

يمثل الشكل 7.IV تغير ثابت العازلية النسبي ϵ_r للعينات المدروسة بتغير درجة الحرارة. حيث قيمة ثابت

العازلية النسبي ϵ_r تنتمي إلى المجال [25،22.30] ، فيلاحظ زيادة طفيفة في ثابت العازلية النسبي مع ارتفاع

درجات الحرارة في المجال [65°C، 35] إلى أن تصل إلى حوالي 24، إلا أنه في المجال [200° C، 65] قيمة ثابت

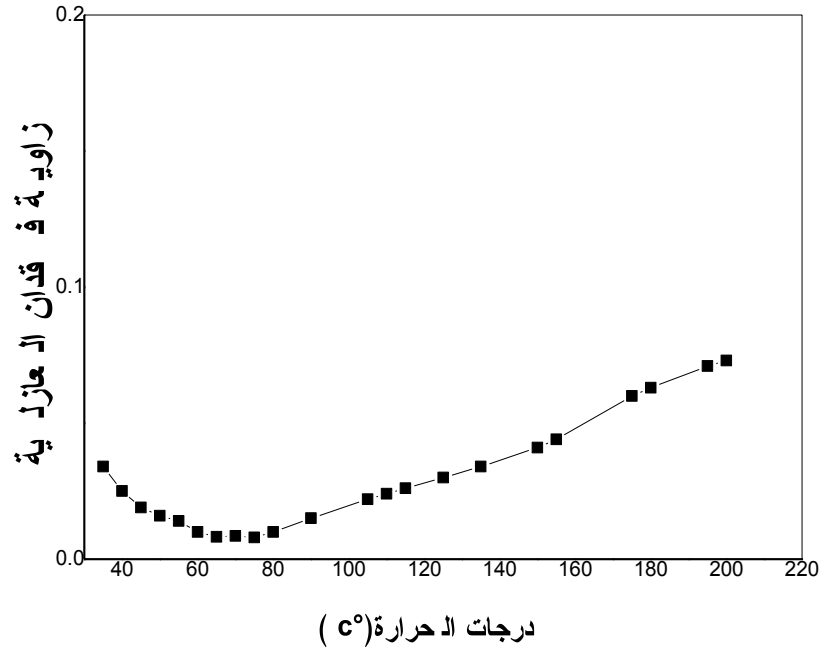
العازلية تبقى ثابتة وتقدر بحوالي 25.

ب — زاوية فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لزاوية فقدان العازلية مع درجة الحرارة للعينات الملبدة عند 1160°c

لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz والنتائج موضحة في الشكل 8.IV الذي يمثل تغير زاوية فقدان العازلية بدلالة

درجات الحرارة.



الشكل 8.IV. زاوية فقدان العازلية للمادة المحضرة بدلالة درجات الحرارة.

يمثل الشكل 8.IV تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المدروسة بتغير درجة الحرارة. حيث قيمة زاوية

فقدان العازلية تنتمي إلى المجال [0.075،0.008] و بارتفاع درجة الحرارة تبلغ أعلى قيمة لها في حدود 0.075،

و أدنى قيمة لها قدرت بـ: 0.008.

الزيادة الطفيفة في قيمة زاوية فقدان العازلية في المجال [200° C، 65] تعود إلى زيادة الناقلية في العينة مع

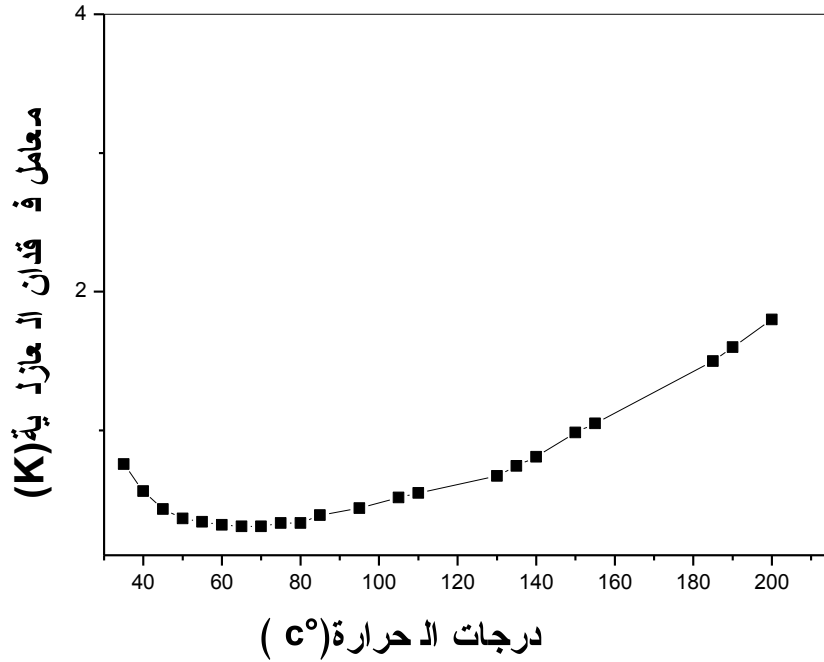
ارتفاع درجات الحرارة.

ج — معامل فقدان العازلية

تم حساب معامل فقدان العازلية بالعلاقة التالية:

$$K = tg\delta \epsilon_r$$

إن النتائج المحصل عند دراستنا لتغيرات معامل فقدان العازلية مع درجة الحرارة للعينات الملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz والنتائج مدونة في الشكل 4.IV الذي يمثل تغير معامل فقدان العازلية بدلالة درجات الحرارة.



الشكل 9.IV. تغير معامل فقدان العازلية للمادة المحضرة بدلالة درجات الحرارة.

يمثل الشكل 9.IV تغير معامل فقدان العازلية للمادة المحضرة بتغير درجة الحرارة. حيث قيمة معامل

فقدان العازلية تنتمي إلى المجال $[0.81, 1.80]$ و بارتفاع درجة الحرارة يبلغ أعلى قيمة له في حدود 1.80،

و أدنى قيمة له قدرت بـ: 0.32 .

لقد بينت الأبحاث أن الخصائص العزلية للمواد الخزفية تعتمد اعتمادا كبيرا على البنية المجهرية للمادة وأبعاد

حبيباتها والشوائب المتواجدة فيها ومدى تجانسها والفراغات المتضمنة لها والعيوب الممكن تواجدها

كما بينت الأبحاث أن تزايد ثابت العازلية وانخفاض زاوية فقدان العازلية مقارنة بالأبحاث السابقة [53،15] يرجع إلى تواجد طور الكوارتز [52]، وهذا ما يفسر قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها والمقدرة بـ: 25 وهذا يرجع إلى ظهور طور الكوارتز كطور أساسي و المتواجد في المواد الأولية المستعملة بكثرة.

وقيمة زاوية فقدان العازلية المقدرة بـ: 0.008 تعود أيضا إلى تواجد الكوارتز، كما ترجع هذه النتائج أيضا إلى تواجد الطور الزجاجي الناتج عن الفلدسبات المتواجد بنسبة عالية.

فيما يلي الجدول 3.IV الذي يمثل الخصائص العازلية لعازل نموذجي [54.49].

الجدول 3.IV الذي يمثل الخصائص العازلية لعازل نموذجي [54.49].

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

بمقارنة النتائج المحصل عليها من قيمة ثابت العازلية النسبي وزاوية فقدان العازلية والمقدرتين بـ: 25

و 0.008 على التوالي بخصائص العازلية لعازل نموذجي (الجدول 3.IV) نستطيع القول أننا حصلنا على

مادة عازلة نموذجية بالنسبة لثابت العازلية وزاوية فقدان العازلية.

إلى أنه تجدر للإشارة أن قيمة زاوية فقدان العازلية المحصل عليها (0.008) أكبر من قيمة زاوية فقدان العازلية لعازل نموذجي (الجدول 3.IV) ولهذا لجأنا إلى إضافة كل من أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك في محاولة لتحسين زاوية فقدان العازلية وبالتالي الخصائص العزلية للبورسلان للحصول على مادة عازلية جيدة.

6.IV. دراسة تأثير الإضافات في الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان

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

1.6. IV. تأثير أكسيد الزنك

لتوضيح تأثير أكسيد الزنك ZnO في الخصائص الميكانيكية و العزلية للبورسلان تمت إضافته بنسب مختلفة: 3 و 5 وزنا% وفيما يلي النتائج المحصل عليها.

أ — تأثير أكسيد الزنك في الكتلة الحجمية للبورسلان

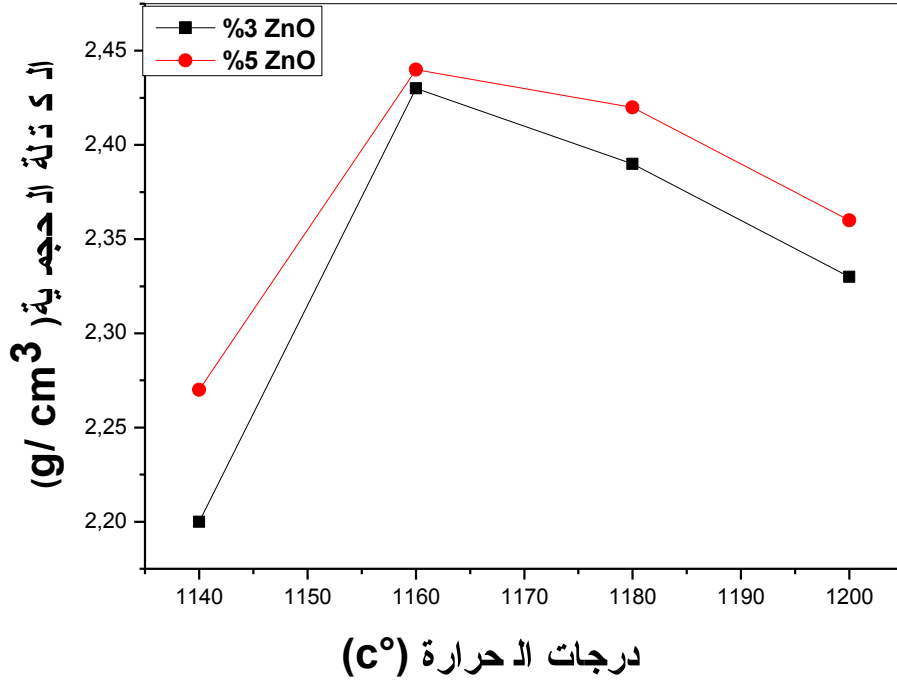
تم حساب الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 3 و 5 وزنا% من أكسيد الزنك ZnO، بعد تلييد العينات في درجات حرارة مختلفة ضمن المجال [1140-1200]. والنتائج مدونة في الجدول 4.IV الذي يمثل تغير الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 3 و 5 وزنا% ZnO بدلالة درجات الحرارة.

الجدول 4.IV. تغير الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 3 و5 وزنا% ZnO بدلالة درجات الحرارة.

الكتلة الحجمية (g/cm ³)				درجات الحرارة (C°)	نسبة ZnO (وزنا%)
1200	1800	1160	1140		
2.33±0.02	2.39±0.02	2.43±0.02	2.20±0.02		ZnO %3
2.36±0.02	2.42±0.02	2.44±0.02	2.27±0.02		ZnO% 5

من الشكل 10.IV يلاحظ أن الكتلة الحجمية تزداد بزيادة درجات الحرارة إلى أن تبلغ أعلى قيمة لها عند 1160°C والمقدرة بـ : 2.43 g/cm³ من أجل 3 وزنا% ZnO و 2.44 g/cm³ من أجل 5 وزنا% ZnO ثم تعود وتتناقص بارتفاع درجات الحرارة.

وبمقارنة هذه النتائج مع العينات المرجعية (بدون إضافة أكسيد الزنك ZnO) يلاحظ أن الكتلة الحجمية تزداد بزيادة نسبة أكسيد الزنك ZnO، وهذا راجع إلى آلية التليد، إذ أن إضافة أكسيد الزنك تساعد على تنشيط عملية التليد [55].



الشكل 10.IV. تغير الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات المضاف لها 3 و5 وزنا ZnO الملبدة عند 1160°C

بدلالة درجات الحرارة.

ب — التحولات البلورية

● التحليل باستعمال الأشعة السينية

من الشكل 11.IV يلاحظ أن الأطوار البلورية المتشكلة هي: الكوارتز، الميليت، الغرانيت،

و الكريستوباليت والطور الزجاجي.

يلاحظ من الشكل 11.IV أن إضافة أكسيد الزنك ZnO أدت إلى ظهور طور جديد هو طور الغرانيت "

" ZnAl₂O₄.

■ عند 1000°C: يبقى أكسيد الزنك ZnO موجود، ثم يبدأ في الاختفاء عندما يبدأ الفلدسبات في الذوبان

مع زيادة درجات حرارة التلييد [55].

■ عند 1130°C : تبدأ عملية تبلور الغرانيت، حيث بدأت بلورات الغرانيت تتكون في الطور الزجاجي

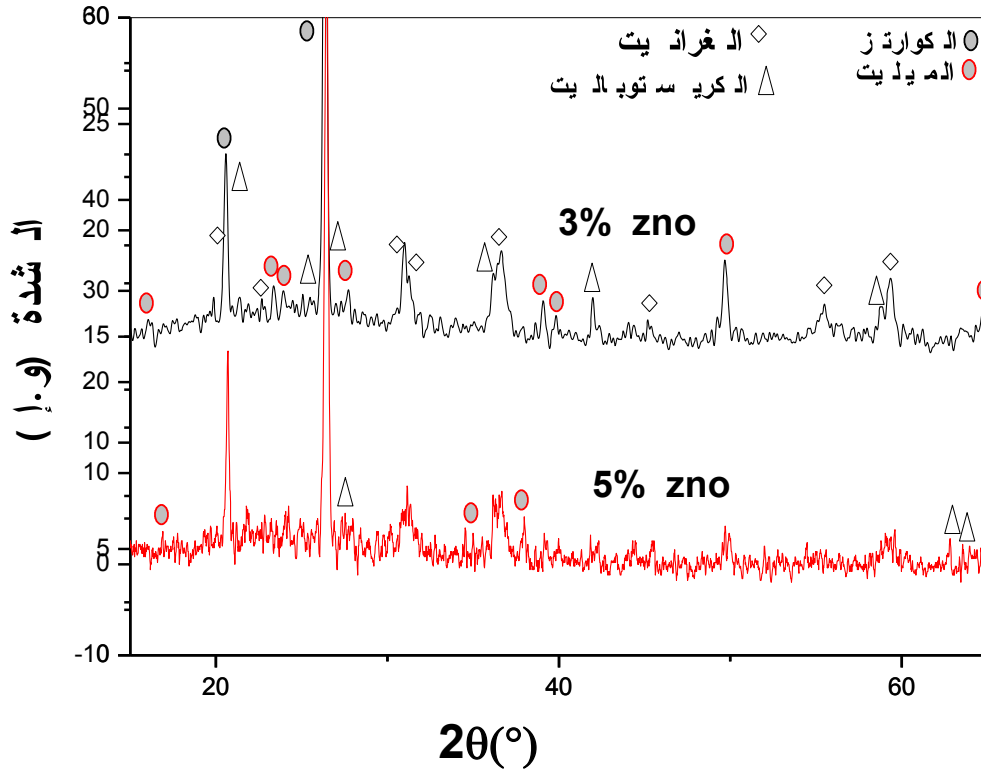
المكون نتيجة ذوبان الفلدسبات وانحلال ZnO أثناء التلييد [55].

■ عند 1160°C : الفلدسبات تقريبا ذائب، والغرانيت بدأت في التطور على حساب الكوارتز والميليت

[55].

الغرانيت هو مجمع ثنائي لـ ZnO و Al_2O_3 [56]. كما تجدر للإشارة أن إضافة ZnO يعزز تشكيل وتسريع

توزيع الطور الزجاجي [55].



الشكل 11.14. طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند 1160°C المضاف لها 3 و 5 و 8وزنا % ZnO..

• التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يمثل الشكل 12.IV طيف تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه للعينة الملبدة عند 1160°C .

حيث نميز خط طيف عند 459.89Cm^{-1} وهي توافق Si-O [44,43,42] ، ونميز خط طيف عند

$798.37, 778.97$ وهي توافق Si-O وهذه الرابطة مرتبطة بأيون K^+ [44] ، و توافق هذه الرابطة أكسيد البوتاسيوم

K_2O . ونميز خط طيف عند $1081.73, 700\text{Cm}^{-1}$ ، وهي توافق Si-O-Si [44,43,42]. ولوحظ

أيضا خط طيف عند 544Cm^{-1} وهي تمثل Si-O-Al [50] .

وهناك أيضا خط طيف عند 695 توافق Zn - O - Al [56]. وهناك أيضا خط طيف Al-O عند

2351Cm^{-1} [52]. ولوحظ أيضا خط طيف عند 1630 ، 3454Cm^{-1} يمثل رابطة جزئيء الماء ، إلا أنه

بزيادة نسبة أكسيد الزنك يظهر تغير في هذا الخط عند 3 وزنا% من أكسيد الزنك ويتضح هذا أكثر عند

إضافة 5 وزنا% ZnO و هذا راجع لظهور خط طيف رابطة الغرانيت (Zn - O - Al) والذي قيمته قريبة من قيمة

رابطة جزئيء الماء ، إذن فالخطين يمثلان تداخل خطي جزئيء الماء و الرابطة Zn - O - Al [45]. و نتائج DRX

الموضحة سابقا (الشكل 11.IV) تؤكد هذه النتيجة. كما نلاحظ كذلك وجود خط طيف عند 2911 و Cm^{-1}

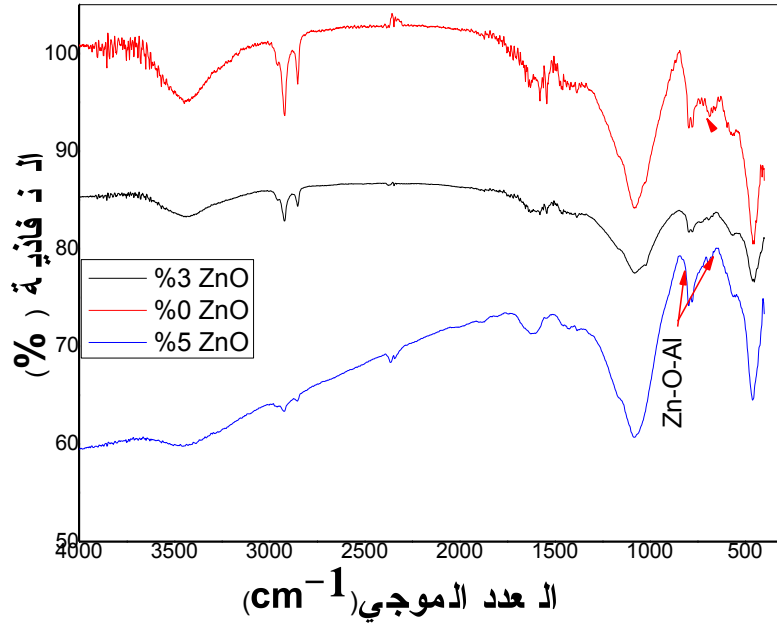
2850 وهي ناجمة عن الشوائب أثناء عملية تحضير العينات [46] ، والبعض الأخر ينسبها إلى تواجد غاز ثاني

أكسيد الكربون في غرفة ال FTIR [47].

فالروابط Si-O و Si-O- Si توافق طور الكوارتز. الروابط Si-O-Al و Al-O توافق طور الميليت ، والرابطة

Zn - O - Al توافق طور الغرانيت.

وهذه النتائج تثبت النتائج المحصل عليها بالتحليل بالأشعة السينية.



الشكل 12. IV. التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء للعينات المضاف لها 3 و5 وزنا % ZnO

المبلدة عند 1160°C .

ج — تأثير أكسيد الزنك في مقاومة الشد للبورسلان

لقد تم حساب مقاومة الشد لثلاث عينات من أجل كل درجة حرارة ثم حساب القيمة الوسطى

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

من الشكل 13. IV يلاحظ أنه بزيادة نسبة أكسيد الزنك تزداد مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) ،

حيث بلغت قيمة مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) من أجل 3 وزنا % ZnO —: 88 MPa وبالتالي

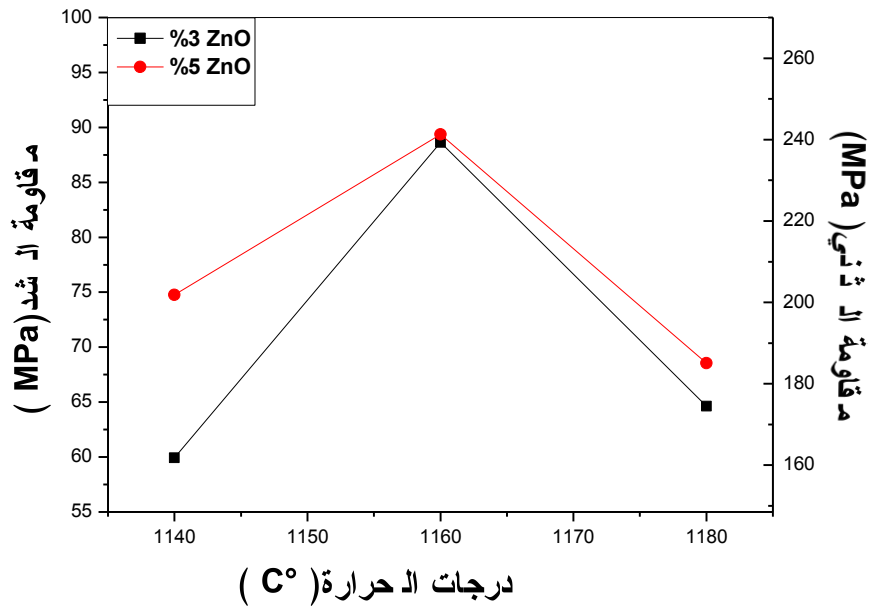
239 MPa ، ومن أجل 5 وزنا % ZnO بلغت قيمة مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) 89 MPa

(وبالتالي 241 MPa) عند نفس درجة الحرارة 1160°C ، وبمقارنة هذه النتائج مع العينات المرجعية (بدون

إضافات) نجد زيادة في قيمة مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) بزيادة نسبة أكسيد الزنك ZnO .

الجدول 5.IV يمثل تغير مقاومتي الشد والثني للعينات المضاف لها 3 و5وزنا % ZnO بدلالة درجات

مقاومة الشد (MPa)			مقاومة الثني (MPa)			درجات الحرارة نسبة ZnO (وزنا%)
1180	1160	1140	1180	1160	1140	
172±8	239±8	161±8	64 ± 6	88 ± 4	59±3	ZnO %3
185±6	241±6	201±4	68 ± 4	89 ± 3	74±6	ZnO %5



الشكل 13.IV. تغير مقاومتي الشد والثني للعينات المضاف لها 3 و5وزنا % ZnO بدلالة درجات الحرارة.

وهذه الزيادة في مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) تعود إلى إضافة أكسيد الزنك، فإضافة أكسيد الزنك تحسن الخصائص الميكانيكية للبورسلان [55]، وهذا ما يفسر حصولنا على قيمة جيدة لمقاومة الشد قدرت بـ: 241 MPa من أجل 5% وزنا ZnO .

د — تأثير أكسيد الزنك في الخصائص العزلية للبورسلان

بما أن الغرانيت هو الطور الجديد الذي يظهر بإضافة أكسيد الزنك وتزداد نسبته بزيادة نسبة ZnO ، فإننا ندرس تأثير طور الغرانيت على الخصائص العزلية للبورسلان.

لدراسة تأثير الغرانيت على ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 3 و5% وزنا ZnO ، نقوم بقياس قيمة ثابت العازلية النسبي النظري $\epsilon_r(\text{théorique})$ لهذه العينات ونقارنها بالنتائج المحصل عليها تجريبيا فنحصل على مايلي :

تقدر قيمة ثابت العازلية النسبي للغرانيت بـ: 5 [57].

— العينات المضاف لها 3% وزنا ZnO :

$$\epsilon_r(\text{théorique}) = 0.03 \epsilon_r(\text{granit}) + 0.97 \epsilon_r(\text{porcelaine}) = 24.40$$

حيث: $\epsilon_r(\text{porcelaine})$ هي قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها تجريبيا للعينات بدون إضافات والمقدرة بـ: 25.

— العينات المضاف لها 5% وزنا ZnO :

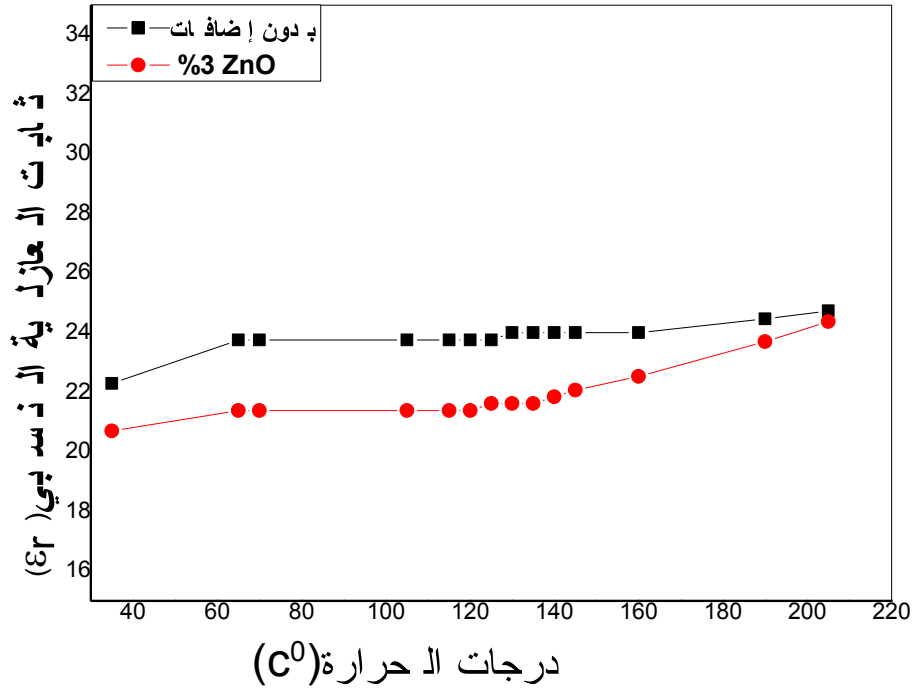
$$\epsilon_r(\text{théorique}) = 0.05 \epsilon_r(\text{granit}) + 0.95 \epsilon_r(\text{porcelaine}) = 24$$

• ثابت العازلية النسبي

النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات ثابت العازلية النسبي مع درجات الحرارة للعينات المضاف لها

3 و5وزنا% ZnO الملبدة عند درجة الحرارة 1160°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHZ موضحة في

الأشكال 14.IV و 15.IV على التوالي.



الشكل 14.IV. تغير ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 3وزنا% ZnO بدلالة درجات الحرارة

من الشكل 14.IV يلاحظ أن تغير ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 3وزنا% ZnO يشابه تغير

ثابت العازلية النسبي للعينات المرجعية (بدون إضافات) حيث قيمة ثابت العازلية النسبي ϵ_r تنتمي إلى المجال

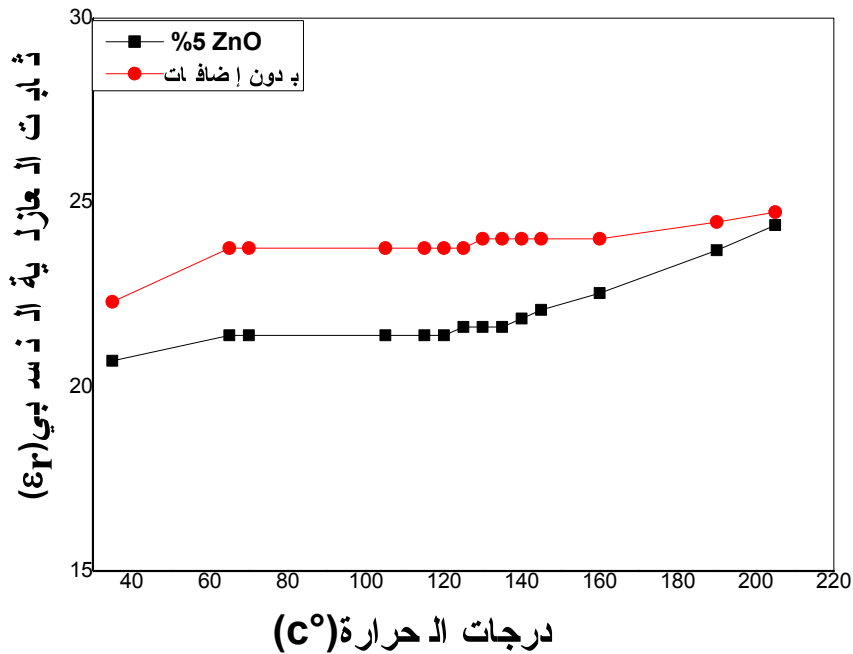
[24.50، 22.34]، فيلاحظ زيادة طفيفة في ثابت العازلية النسبي مع ارتفاع درجات الحرارة في المجال

[35، 65°C] إلى أن تصل إلى حوالي 21.40، إلا أنه في المجال [65، 200°C] قيمة ثابت العازلية تبقى

ثابتة وتقدر بحوالي 24.50.

بمقارنة قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها تجريبيا والمقدرة بـ: 24.40 بالقيمة النظرية لثابت العازلية

النسبي المضاف لها 3وزنا % ZnO المقدرة بـ: 24.50 نجد أن القيمتان متطابقتان.



الشكل 15.IV. تغير ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 5وزنا % ZnO بدلالة درجات الحرارة.

من الشكل 15.IV يلاحظ أن تغير ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 3وزنا % ZnO يشابه تغير

ثابت العازلية النسبي للعينات المرجعية (بدون إضافات) حيث قيمة ثابت العازلية النسبي ϵ_r تنتمي إلى

المجال [20.77، 24.42] ، فيلاحظ زيادة طفيفة في قيمة ϵ_r مع ارتفاع درجات الحرارة في المجال [35، 65°C]

إلى أن تصل إلى حوالي 21.41، إلى أنه في المجال [65، 200°C] قيمة ثابت العازلية تبقى ثابتة وتقدر بحوالي 24. بمقارنة قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها تجريبيا والمقدرة بـ: 24.40 بالقيمة النظرية لثابت العازلية النسبي المضاف لها 5 ووزنا % ZnO المقدرة بـ : 24.16 نجد أن القيمتان متقاربتان جدا.

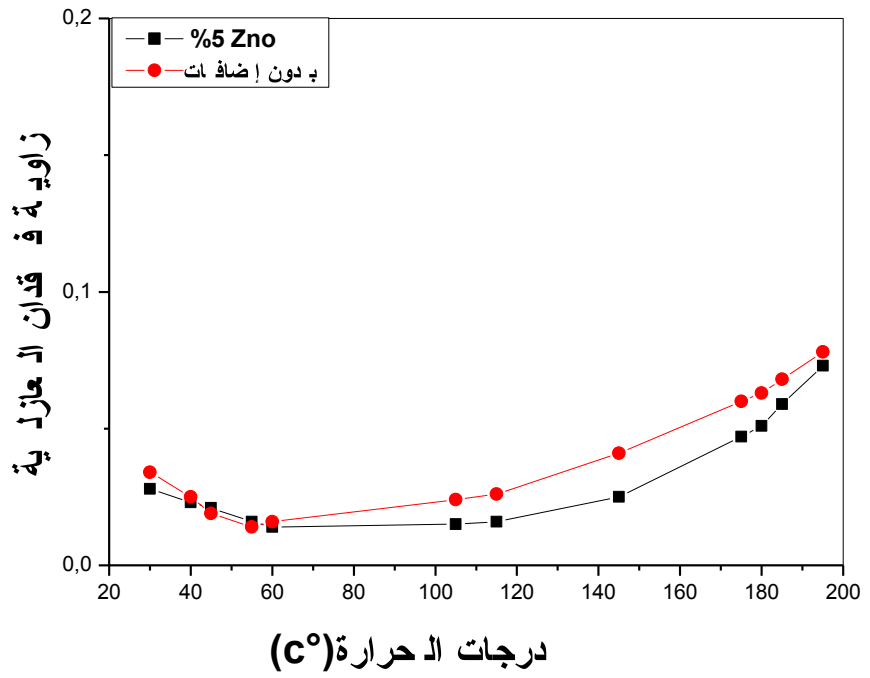
◀ مما سبق وبعد مقارنة قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها تجريبيا بالقيمة النظرية لثابت العازلية النسبي المضاف لها 3 و5 ووزنا % ZnO نجد أن القيمة المحصل عليها تجريبيا مقارنة للقيمة النظرية، وهذا التقارب في القيمتين النظرية والتجريبية يؤكد أن قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليه تجريبيا ناتجة عن تأثير طور الغرانيت.

و لكن بمقارنة قيم ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 3 و5 ووزنا % ZnO بالعينات المرجعية يلاحظ أن إضافة أكسيد الزنك لا تزيد من قيمة ثابت العازلية النسبي ϵ_r فأعلى قيمة للنسبتين قدرت بـ: 24.50 . وبالتالي طور الغرانيت لا يؤثر على ثابت العازلية النسبي للبورسلان.

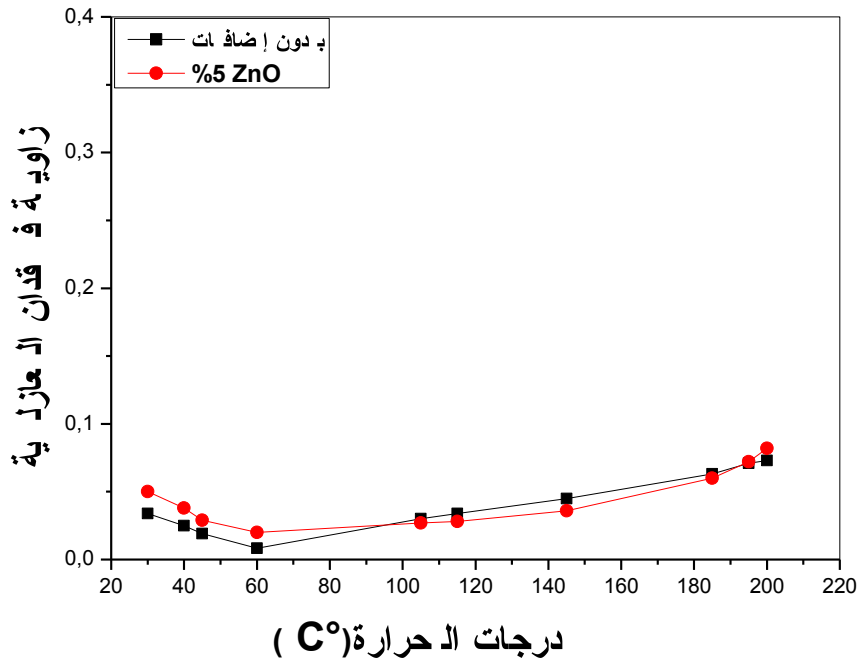
• زاوية فقدان العازلية

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات زاوية فقدان العازلية مع درجات الحرارة للعينات المضاف لها 3 و5 ووزنا % ZnO الملبدة عند درجة الحرارة 1160°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1 KHz موضحة في الأشكال 16. IV و 17. IV على التوالي.

من الشكل 16. IV يلاحظ أن زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 3 ووزنا % ZnO لها نفس تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المرجعية (بدون اضافات) إلا أنها تختلف عنها في القيمة فأدنى قيمة لها قدرت بـ: 0.014 وأعلى قيمة لها قدرت بـ: 0.08.



الشكل 16.IV. تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 3وزننا% ZnO بدلالة درجات الحرارة.



الشكل 17.IV. تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 5وزننا% ZnO بدلالة درجات الحرارة.

من الشكل 17.IV يلاحظ أن أدنى قيمة لزاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 5% ZnO قدرت بـ: 0.020 وأعلى قيمة لها قدرت بـ: 0.082، والمنحنى له نفس شكل منحنى العينات المرجعية.

إذن من الأشكال الثلاث (17. IV، 16.IV) وبمقارنة زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها

3 و5% ZnO مع زاوية فقدان العازلية للعينات المرجعية لوحظ أنه بزيادة نسبة أكسيد الزنك تزداد

زاوية فقدان العازلية فأدنى قيمة لها قدرت بـ: 0.014 من أجل 3% ZnO .

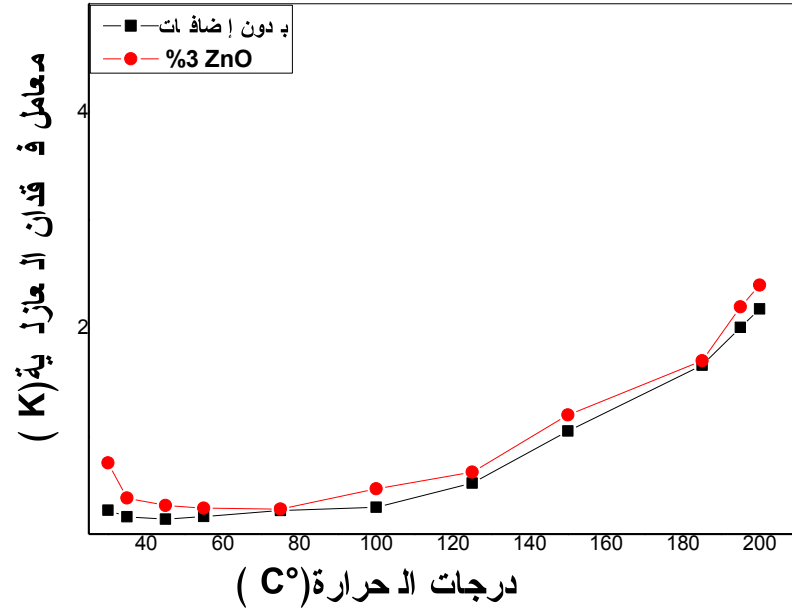
إذن بزيادة طور الغرانيت تزداد زاوية فقدان العازلية.

● معامل فقدان العازلية

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

المضاف لها 3 و5% ZnO الملبدة عند درجة الحرارة 1160°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHZ موضحة في

الأشكال 18. IV و 19.IV على التوالي.



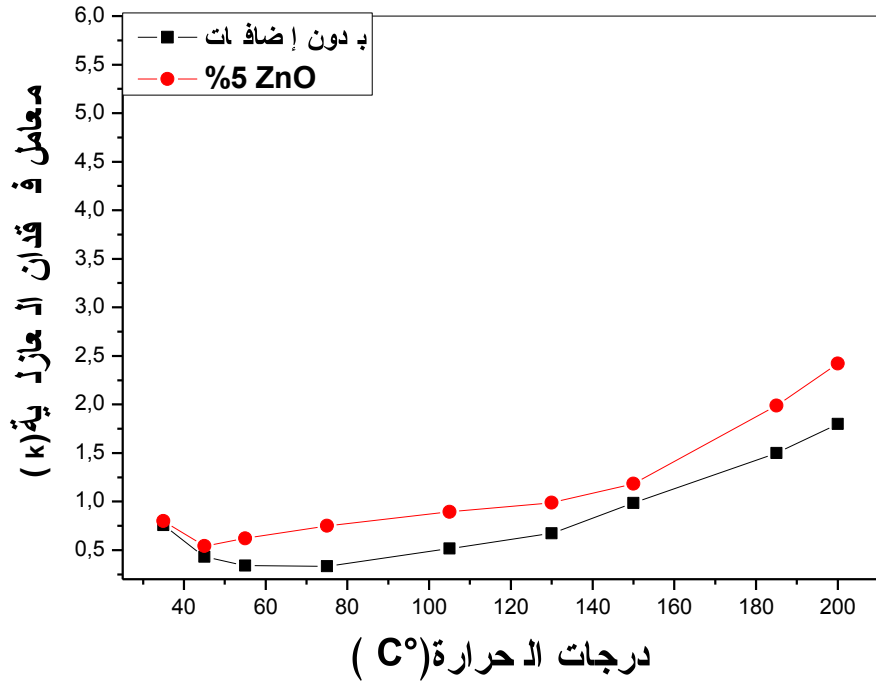
الشكل 18.IV. تغير معامل فقدان العازلية للعينات المضاف لها 3% ZnO بدلالة درجات الحرارة.

يلاحظ من الشكل 18.IV أن أدنى قيمة لمعامل فقدان العازلية للعينات المضاف لها 3% ZnO قدرت بـ:

0.33 وأعلى قيمة له هي : 2.41.

يلاحظ من الشكل 19.IV أن أدنى قيمة لمعامل فقدان العازلية للعينات المضاف لها 5% ZnO قدرت

بـ: 0.54 وأعلى قيمة قدرت بـ: 2.42.



الشكل 19.IV. تغير معامل فقدان العازلية للعينات المضاف لها 5% ZnO بدلالة درجات الحرارة.

إذن من الشكلين (19. IV، 18.IV) وبمقارنتهما مع معامل فقدان العازلية للعينات المرجعية يلاحظ أنه

بارتفاع نسبة أكسيد الزنك يرتفع معامل فقدان العازلية. حيث أدنى قيمة لمعامل فقدان العازلية بالنسبة

للإضافتين قدرت بـ: 0.33 في حين أن أدنى قيمة له بالنسبة للعينات المرجعية قدرت بـ: 0.32 ، وأعلى قيمة

لمعامل فقدان العازلية بالنسبة للإضافتين قدرت بـ: 2.52 في حين قدرت بـ: 2.38 من أجل العينات المرجعية،

من هنا نستنتج أن إضافة أكسيد الزنك لم يكن له تأثير كبير على معامل فقدان العازلية.

◀ مما سبق وبعد دراسة تأثير أكسيد الزنك ZnO على الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان،

لوحظ أن إضافة أكسيد الزنك بنسب : 3 و 5% لم يكن له التأثير الكبير في الخصائص العزلية

للبورسلان، حيث تحصلنا على أعلى قيمة لثابت العازلية النسبي للنسبتين والتي قدرت بـ: 24.50 من

أجل 3 و 5% ZnO وهي قيمة مقارنة لقيمة ثابت العازلية النسبي للعينات المرجعية التي قدرت أعلى قيمة

له بـ 25، وهذا يعود إلى طور الغرانيت الذي له ثابت عازلية منخفض .

إذن إضافة أكسيد الزنك ليس لها الأثر الكبير في الخصائص العزلية للبورسلان.

في حين أنه بإضافة أكسيد الزنك للبورسلان تحصلنا على خصائص ميكانيكية جيدة، حيث تحصلنا على

مقاومة ثني قدرت بـ: 241 MPa من أجل 5وزنا% ZnO وهي قيمة جيدة .

إذن من هذه النتائج نستطيع القول أننا تحصلنا على بورسلان ذات مقاومة ثني عالية يمكن استعمالها

كمواد كاشطة [58].

IV. 2.6. تأثير أكسيد التيتانيوم TiO_2

لدراسة تأثير أكسيد التيتانيوم TiO_2 في الخصائص الميكانيكية والعزلية للبورسلان، تمت إضافة أكسيد التيتانيوم

بنسب مختلفة 3 و5 و8وزنا%.

أ — تأثير أكسيد التيتانيوم في الكتلة الحجمية للبورسلان

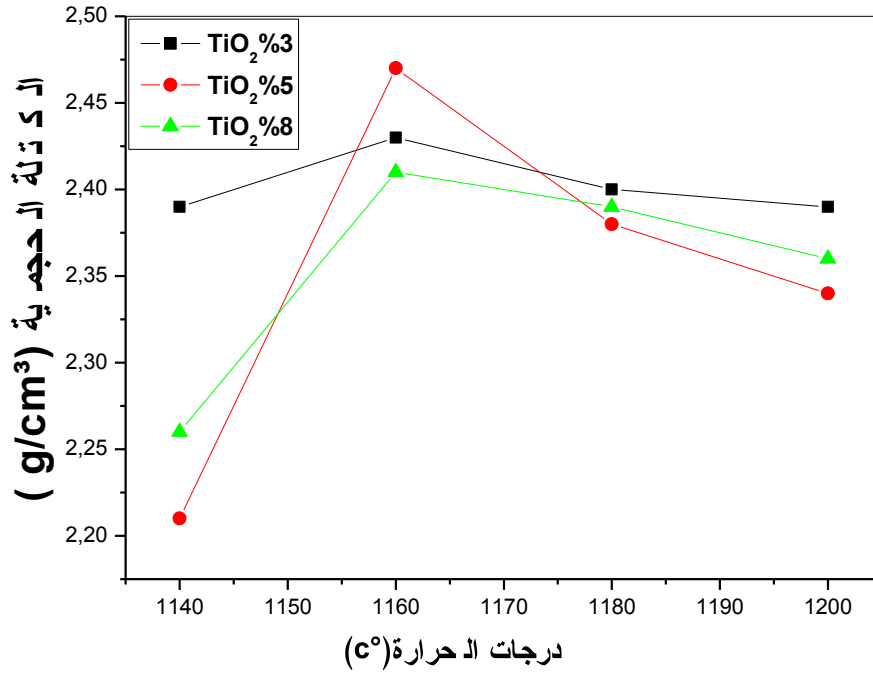
بعد تليد العينات في درجات حرارة مختلفة ضمن المجال [1140-1200]، تم حساب الكتلة

الحجمية للعينات المضاف لها 3 و5 و8وزنا% من أكسيد التيتانيوم TiO_2 . والنتائج مدونة في الجدول 6.IV الذي

يمثل تغير الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 3 و5 و8وزنا% TiO_2 بدلالة درجات الحرارة.

الجدول 6.IV. تغير الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 3 و 5 و 8 وزنا % TiO_2 بدلالة درجات الحرارة.

الكتلة الحجمية (g/cm^3)				
1200	1180	1160	1140	درجات الحرارة (C°) نسبة TiO_2 (وزنا %)
2.39 ± 0.02	2.40 ± 0.02	2.43 ± 0.02	2.39 ± 0.02	TiO_2 %3
2.34 ± 0.02	2.38 ± 0.02	2.47 ± 0.02	2.21 ± 0.02	TiO_2 %5
2.36 ± 0.02	2.39 ± 0.02	2.41 ± 0.02	2.26 ± 0.02	TiO_2 %8



الشكل 20.IV. تغير الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 3 و5 و8 وزنا %TiO₂ بدلالة درجات الحرارة.

من الشكل 20.IV و الجدول 6.IV يلاحظ أنه بزيادة نسبة أكسيد التيتانيوم تزداد الكتلة الحجمية حيث

بلغت 2.47 g/cm³ من أجل 5 وزنا % TiO₂ إلا أنه من أجل 8 وزنا % TiO₂ تنخفض الكتلة الحجمية فقدرت بـ: 2.41 g/cm³.

والزيادة في الكتلة الحجمية تعود إلى تواجد أكسيد التيتانيوم TiO₂ فهو يعمل على زيادة الكتلة الحجمية

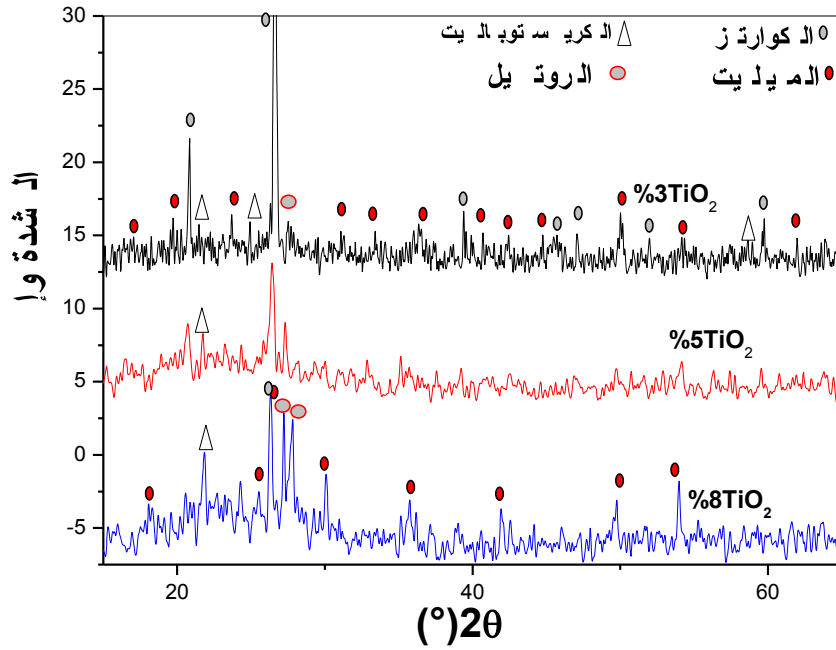
[60،59].

ب — الأطوار البلورية

● التحليل باستعمال الأشعة السينية

من الشكل 21.IV الأطوار البلورية المتشكلة هي: الكوارتز ، الميليت ، الروتيل ، الكريستوباليت ،

والطور الزجاجي.



الشكل IV. 21. طيف انعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة عند 1160°C المضاف لها 3 و 5 و 8وزن%

أكسيد التيتانيوم TiO_2

يعتبر الروتيل هو الشكل المستقر لأكسيد التيتانيوم TiO_2 ، فيلاحظ أنه بزيادة نسبة TiO_2 تزداد نسبة

الروتيل. كما يلاحظ زيادة نسبة طور الميليت مع زيادة نسبة أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، إذن هذه الزيادة في

الميليت تعود إلى إضافة أكسيد التيتان [60].

وتجدر للإشارة أنه يوجد نوعان من الميليت تشكلا: الميليت الأولي الناتج عن الكاولان والميليت الثانوي

يبدأ يتشكل في مجال الاتصال بين بلورات الميليت الأولي وحببات الفلدسبات الذائب [60].

كما يلاحظ انخفاض ضعيف في طور الكوارتز نتيجة لزيادة إضافة أكسيد التيتانيوم TiO_2 نظرا لزيادة

نسبة الطور الزجاجي [60]، كما يتحول جزء من الكوارتز إلى كريستوباليت.

ويزداد الطور الزجاجي بزيادة أكسيد التيتانيوم TiO_2 [60].

• التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يمثل الشكل 22.IV طيف تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه للعينة الملبدة عند 1160°C .

459.89، 778.97، 798.37 Cm^{-1} وهي توافق Si-O [44،43،42]، ونميز خط طيف عند 700 Cm^{-1} ،

1081.73، 1169.90Cm^{-1} وهي توافق Si-O-Si [44،43،42]. ولوحظ أيضا خط طيف عند 544Cm^{-1} وهي

تمثل Si-O-Al [50].

حيث نميز خط طيف عند 459.89Cm^{-1} وهي توافق Si-O [44،43،42]، ونميز خط طيف عند

798.37، 778.97 وهي توافق Si-O وهذه الرابطة بالأيون K^+ [44]، و توافق هذه الرابطة أكسيد البوتاسيوم

K_2O . كما نميز خط طيف عند 700 ، 1081.73 ، 1169.90Cm^{-1} وهي توافق Si-O-Si [44،43،42].

ولوحظ أيضا خط طيف عند 544Cm^{-1} وهي تمثل Si-O-Al [50]. خط طيف عند 630 Cm^{-1} وهي

توافق الرابطة Ti-O [61]. وهناك أيضا خط طيف Al-O عند 2351Cm^{-1} [52].

ولوحظ أيضا خط طيف عند 3454 ، 1630 Cm^{-1} تمثل رابطة جزئي الماء [45].

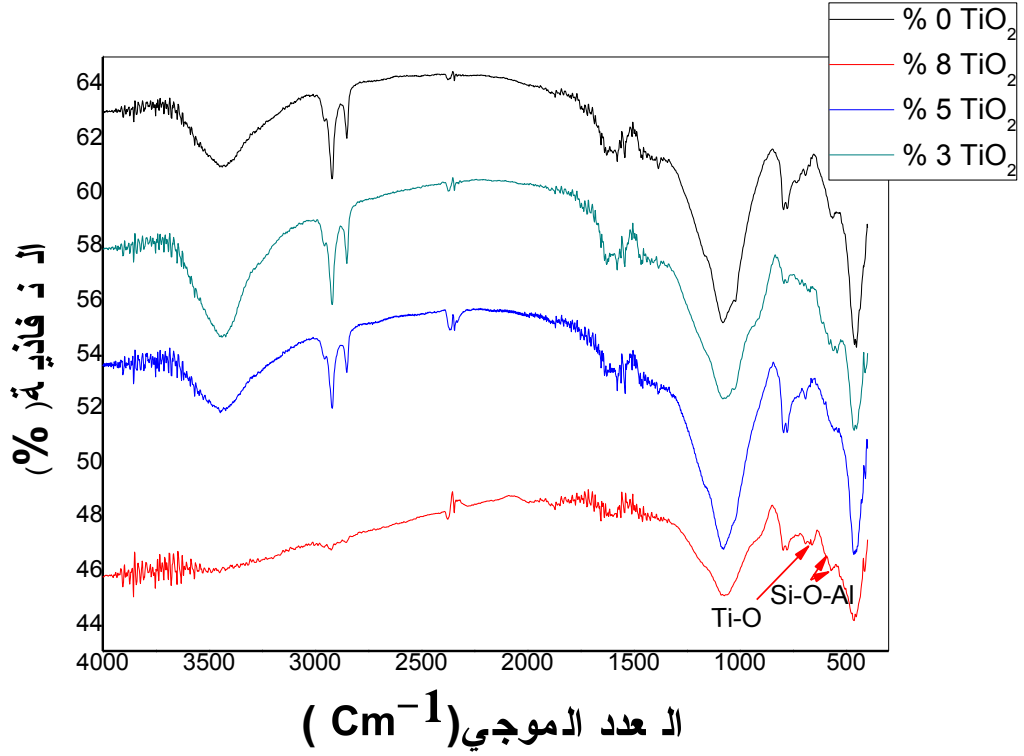
كما لوحظ كذلك وجود خط طيف عند 2850 و 2911Cm^{-1} وهي ناجمة عن الشوائب أثناء عملية تحضير

العينات [46]، والبعض الآخر ينسبها إلى تواجد غاز ثاني أكسيد الكربون في غرفة ال FTIR [47].

فالروابط Si-O-Si و Si-O توافق طور الكوارتز. و Si-O-Al و Al-O توافق طور الميليت، والرابطة Ti-O

وهي توافق طور الروتيل.

وهذه النتائج تثبت النتائج المحصل عليها بالتحليل بالأشعة السينية.



الشكل 22.IV طيف تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريي للعينات المضاف لها 3 و5 و8وزنا% TiO_2 الملبدة عند 1160°C .

ج — تأثير أكسيد التيتانيوم في مقاومة الشد للبورسلان

لقد تم حساب مقاومة الشد لثلاث عينات من أجل كل درجة حرارة ثم حساب القيمة الوسطى

و النتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات المدروسة مدونة في الجدول 7. IV.

من الشكل 23. IV يلاحظ أنه بزيادة نسبة أكسيد التيتانيوم TiO_2 تزيد مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة

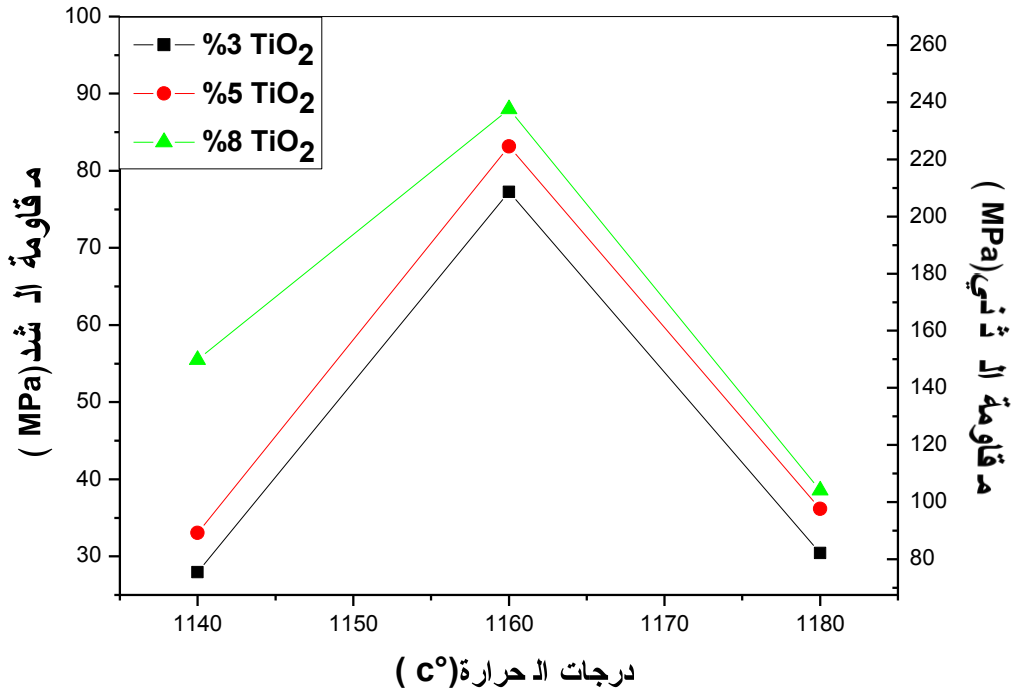
الشد) حيث قدرت مقاومة الشد بـ: 237 MPa من أجل 8وزنا% TiO_2 .

وبمقارنة هذه النتائج مع العينات المرجعية يلاحظ أنه بإضافة أكسيد التيتانيوم تزداد مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) وهذا راجع إلى تزايد طور الميليت بزيادة أكسيد التيتانيوم [59].
 إضافة أكسيد التيتانيوم TiO_2 تحسن من الخصائص الميكانيكية للبورسلان نتيجة لزيادة تشكيل الميليت بزيادة أكسيد التيتانيوم [59].

الجدول 7. IV يمثل تغير مقاومتي الشد والشد للعينات المضاف لها 3 و5 و8 وزنا بدلالة درجات

الحرارة.

مقاومة الشد (MPa)			مقاومة الشد (MPa)			درجات الحرارة (c°)
1180	1160	1140	1180	1160	1140	
81±4	208±6	75±8	30±6	77± 2	28± 4	TiO ₂ %3
97±6	224±4	89± 4	36± 3	83± 3	33±6	TiO ₂ %5
102±8	237±8	148±6	38±6	88±2	55± 3	TiO ₂ %8



الشكل 23.IV. تغير مقاومة الشد للعينات المضاف لها 3 و5 و8وزنا% TiO₂ بدلالة درجات الحرارة.

د — تأثير أكسيد التيتانيوم في الخصائص العزلية للبورسلان

لدراسة تأثير أكسيد التيتانيوم على ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 3 و5 و8وزنا% TiO₂، نقوم بقياس

قيمة ثابت العازلية النسبي النظري ($\epsilon_{I(\text{théorique})}$) لهذه العينات ونقارنها بالنتائج المحصل عليها تجريبيا فنحصل

على مايلي :

قيمة ثابت العازلية النسبي لأكسيد التيتانيوم تقدر بـ: 92.5 [62].

— حساب $\epsilon_{I(\text{théorique})}$ للعينات المضاف لها 3وزنا% TiO₂:

$$\epsilon_{I(\text{théorique})} = 0.03 \epsilon_{I(\text{TiO}_2)} + 0.97 \epsilon_{I(\text{porcelaine})} = 27.02$$

— حساب ϵ_r (théorique) للعينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2 :

$$\epsilon_r \text{ (théorique)} = 0.05 \epsilon_r (\text{TiO}_2) + 0.95 \epsilon_r (\text{porcelaine}) = 28.37 \cdot$$

— حساب ϵ_r (théorique) للعينات المضاف لها 8% وزنا TiO_2 :

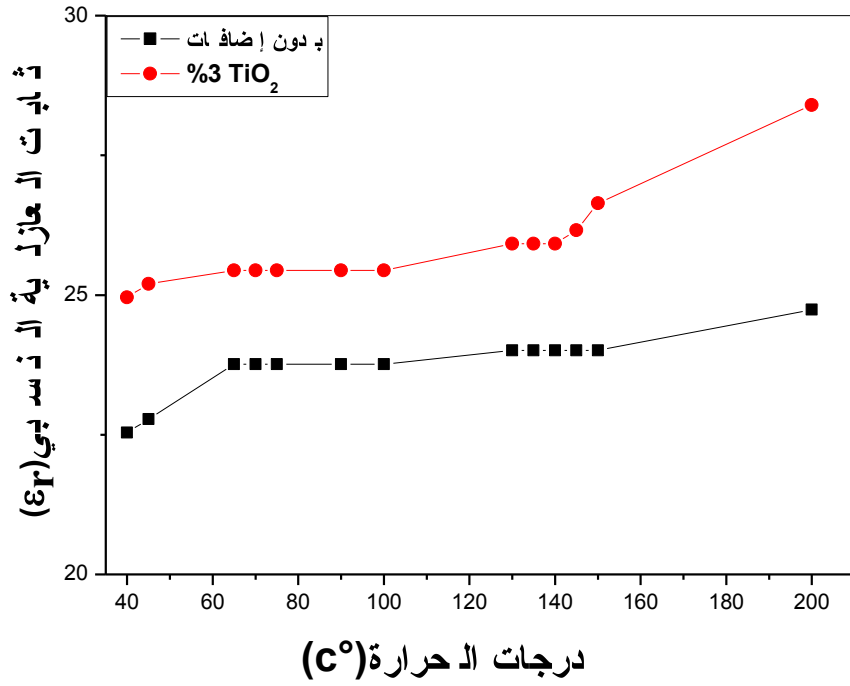
$$\epsilon_r \text{ (théorique)} = 0.08 \epsilon_r (\text{TiO}_2) + 0.92 \epsilon_r (\text{porcelaine}) = 30.4 \cdot$$

● ثابت العازلية النسبي

إن النتائج المحصل عليها عند دراستنا لتغيرات ثابت العازلية النسبي مع درجات الحرارة للعينات

المضاف لها 3 و5 و8% وزنا TiO_2 الملبدة عند درجة الحرارة 1160°C لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz موضحة

في الأشكال 24.IV و 25.IV و 26. IV على التوالي.



الشكل 24.IV. تغير ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 3وزنا% TiO₂ بدلالة درجات الحرارة.

يلاحظ من الشكل 24.IV أن ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 3وزنا% TiO₂ لها نفس شكل

تغير ثابت العازلية النسبي للعينات المرجعية .

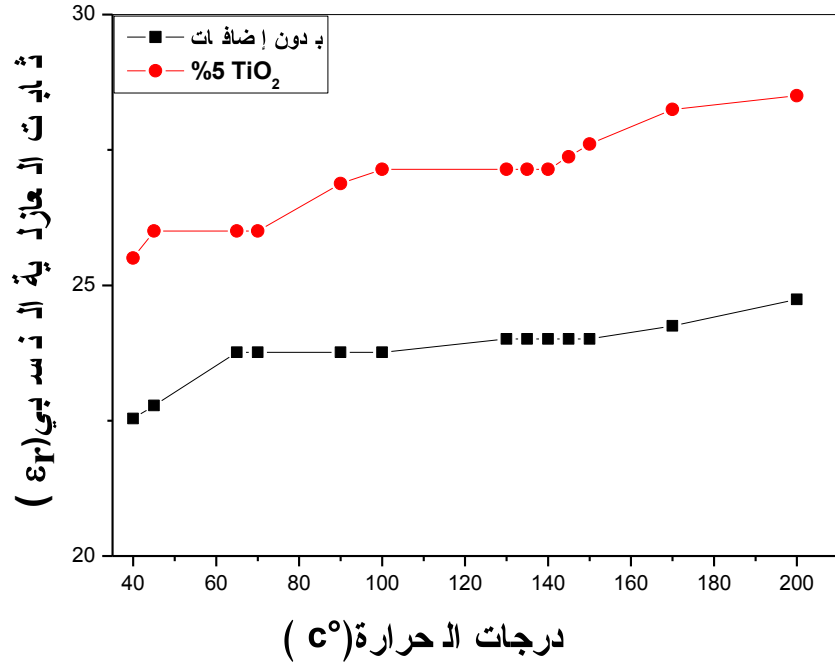
فثابت العازلية النسبي لهذه العينات ينتمي للمجال [25،28.43] وبمقارنة هذه النتائج بنتائج العينات

المرجعية يلاحظ أنه بإضافة أكسيد التيتانيوم تزداد قيمة ثابت العازلية النسبي حيث قدرت أعلى قيمة له بـ:

28.43، وهذه القيمة المحصل عليها قريبة من القيمة النظرية.

بمقارنة قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها تجريبيا والمقدرة بـ: 28.43 بالقيمة النظرية لثابت العازلية

النسبي المضاف لها 3وزنا% TiO₂ المقدرة بـ : 27.02 نجد أن القيمتان متقاربتان جدا.



الشكل 25.IV. تغير ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2 بدلالة درجات الحرارة.

من الشكل 25.IV يلاحظ أن منحن ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 5% وزنا TiO_2 له نفس

شكل منحنى ثابت العازلية للعينات المرجعية .

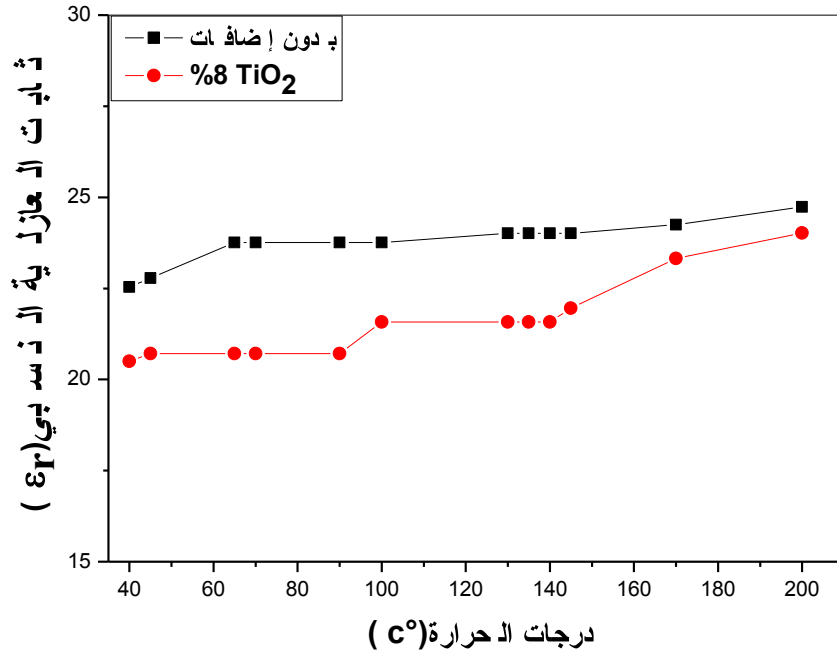
ويلاحظ ارتفاع في نسبة ثابت العازلية النسبي حيث قدرت أعلى قيمة له بـ: 28.50 ، وهذه القيمة

قريبة من القيمة النظرية.

كما يلاحظ أن المنحنيين لهما نفس الشكل.

بمقارنة قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها تجريبيا والمقدرة بـ: 28.50 بالقيمة النظرية لثابت العازلية

النسبي المضاف لها 5% وزنا TiO_2 المقدرة بـ : 28.37 نجد أن القيمتان متقاربتان جدا.



الشكل 26.IV. تغير ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 8وزنا% TiO_2 بدلالة درجات الحرارة.

الشكل 26.IV يمثل ثابت العازلية النسبي للعينات المضاف لها 8وزنا% TiO_2 ، هذا المنحنى له نفس شكل منحنى ثابت العازلية للعينات المرجعية، وهنا ثابت العازلية ينتمي للمجال [24،20] ، فأعلى قيمة قدرت بـ :

.24

بمقارنة قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها تجريبيا والمقدرة بـ: 24 بالقيمة النظرية لثابت العازلية

النسبي المضاف لها 8وزنا% TiO_2 المقدرة بـ : 30.04 نجد أن القيمتان بعيدتان.

مما سبق يلاحظ أنه بزيادة نسبة أكسيد التيتانيوم يزيد ثابت العازلية النسبي [59]، إلا أنه عند النسبة

8وزنا% TiO_2 يلاحظ انخفاض في قيمة ثابت العازلية النسبي بالمقارنة بين النسبتين 3و5وزنا% TiO_2 .

◀ مما سبق وبعد مقارنة قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليها تجريبيا بالقيمة النظرية لثابت العازلية

النسبي المضاف لها 3و5وزنا% TiO_2 نجد أن القيمة المحصل عليها تجريبيا مقاربة للقيمة النظرية،

وهذا التقارب في القيمتين النظرية والتجريبية يؤكد أن قيمة ثابت العازلية النسبي المحصل عليه

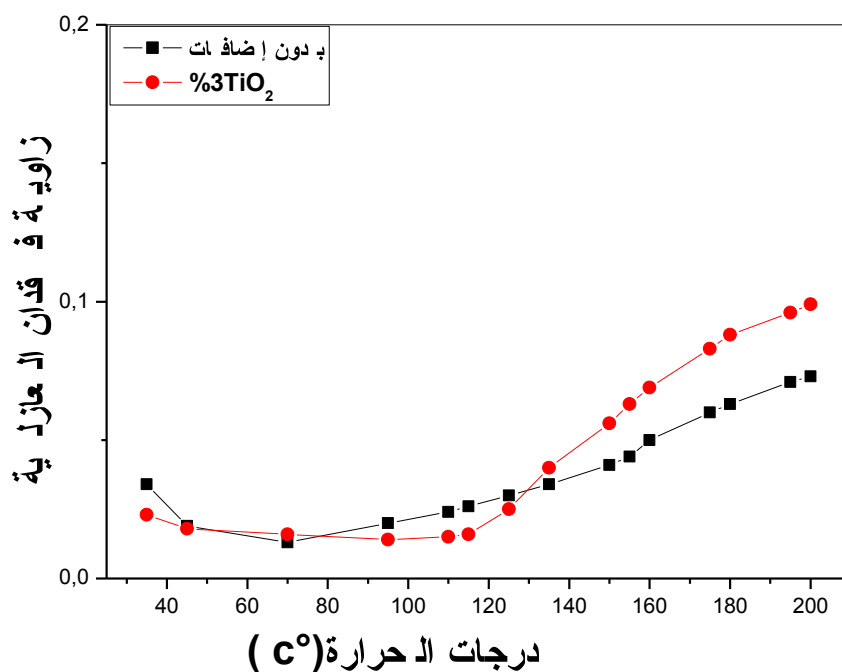
تجريبيا ناتجة عن تأثير أكسيد التيتانيوم.

• زاوية فقدان العازلية

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

لها 3 و 5 و 8 ووزنا% TiO_2 الملبدة عند درجة الحرارة $1160^{\circ}C$ لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHZ موضحة في

الأشكال 27. IV و 28. IV و 29. IV على التوالي.

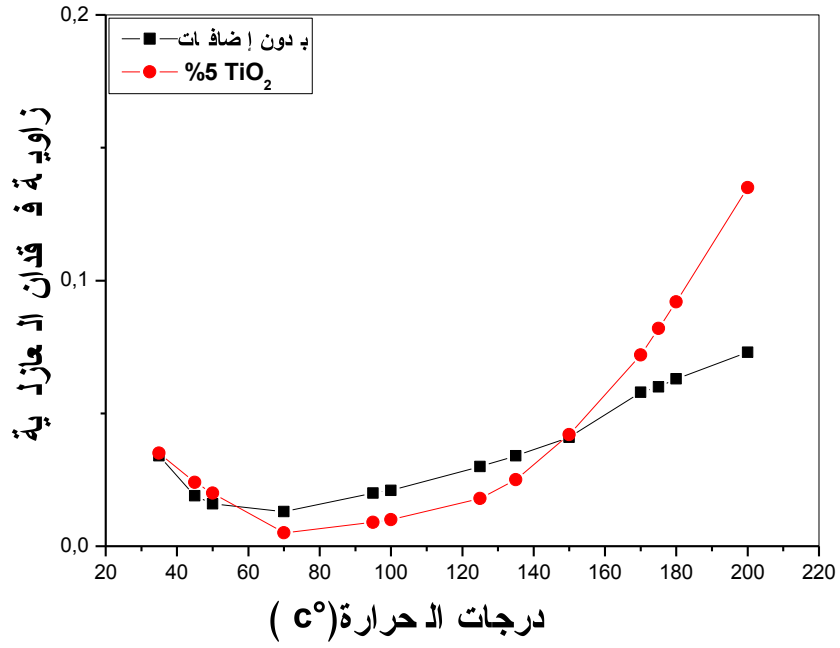


الشكل 27. IV. تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 3 ووزنا% TiO_2 بدلالة درجات الحرارة.

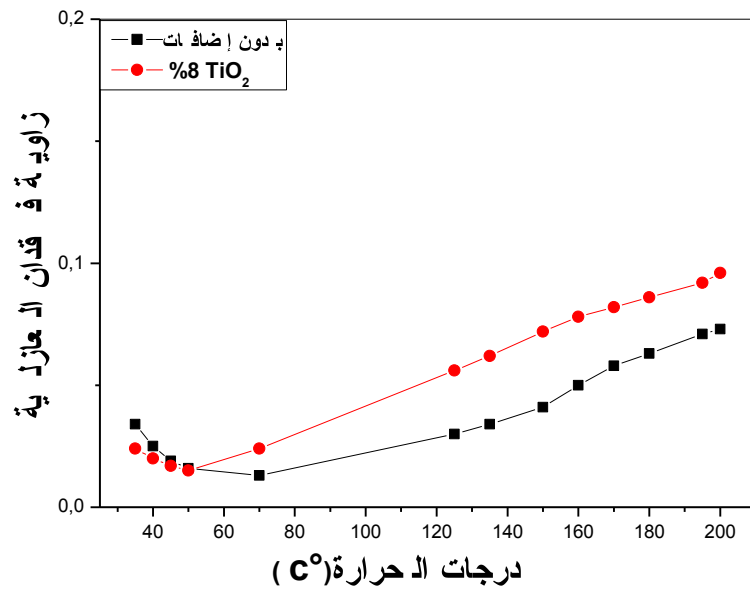
من الشكل 27. IV يلاحظ أن منحنى زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 3 ووزنا% TiO_2 له نفس

شكل منحنى العينات المرجعية . أدنى قيمة لزاوية فقدان العازلية قدرت بـ: 0.01 وأعلى قيمة قدرت بـ:

0.01.



الشكل 28.IV. تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 5% وزنا TiO₂ بدلالة درجات الحرارة.



الشكل 29.IV. تغير زاوية فقدان العازلية للعينات المضاف لها 8% وزنا TiO₂ بدلالة درجات الحرارة.

كما يلاحظ من الشكل 28.IV أن قيمة زاوية فقدان العازلية انخفضت من أجل 5% وزنا TiO_2 حيث

قدرت أدنى قيمة بـ: 0.005 .

بالمقارنة دائما مع منحني العينات المرجعية يلاحظ أنه من أجل 8 وزنا TiO_2 قدرت أدنى قيمة لزاوية

فقدان العازلية بـ: 0.014 وأعلى قيمة بـ: 0.096. إذن نستنتج مما سبق أنه بزيادة نسبة أكسيد التيتانيوم

تنقص زاوية فقدان العازلية .

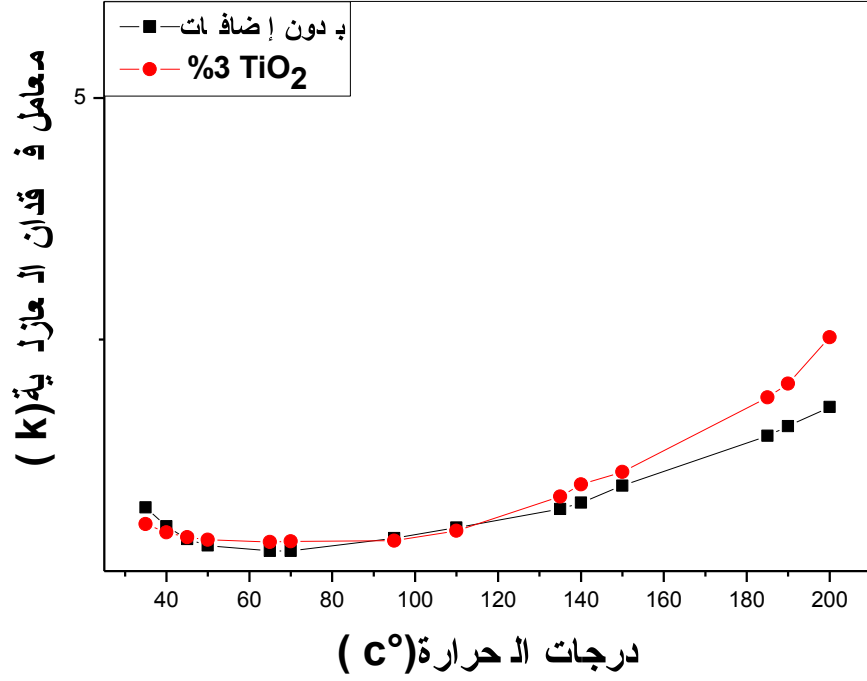
إلا أنه من أجل النسبة 8 وزنا TiO_2 ترتفع زاوية فقدان العازلية بالمقارنة مع النسبتين 3 و 5% وزنا TiO_2 .

● معامل فقدان العازلية

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

المضاف لها 3 و 5 و 8 وزنا TiO_2 الملبدة عند درجة الحرارة $1160^{\circ}C$ لمدة ساعتين عند تردد قدره 1KHz موضحة

في الأشكال 30. IV و 31.IV و 32.IV على التوالي.



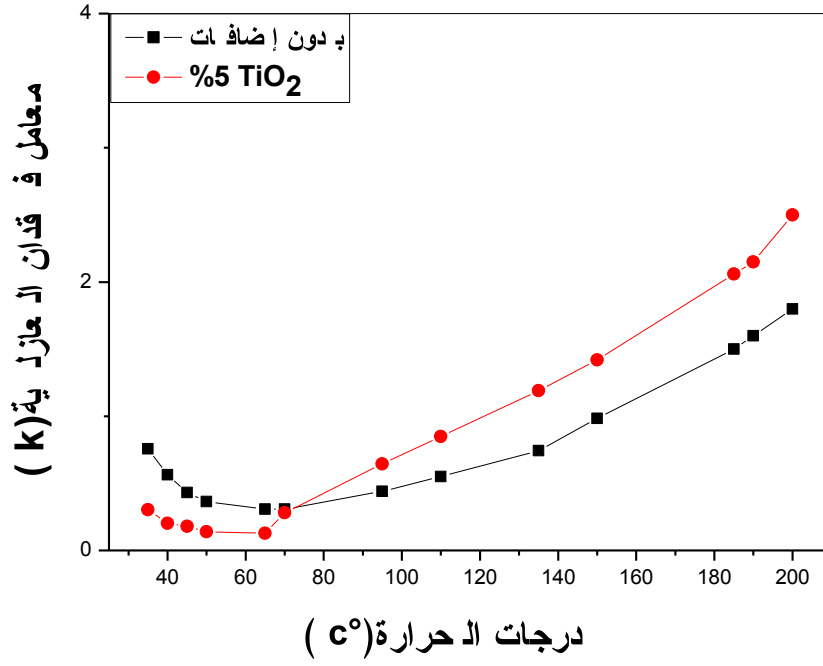
الشكل 30.IV. تغير معامل فقدان العازلية للعينات المضاف لها 3% وزنا TiO_2 بدلالة درجات الحرارة.

الشكل 30.IV يوضح أن أدنى قيمة لمعامل فقدان العازلية قدرت بـ: 0.43 وأعلى قيمة له قدرت بـ:

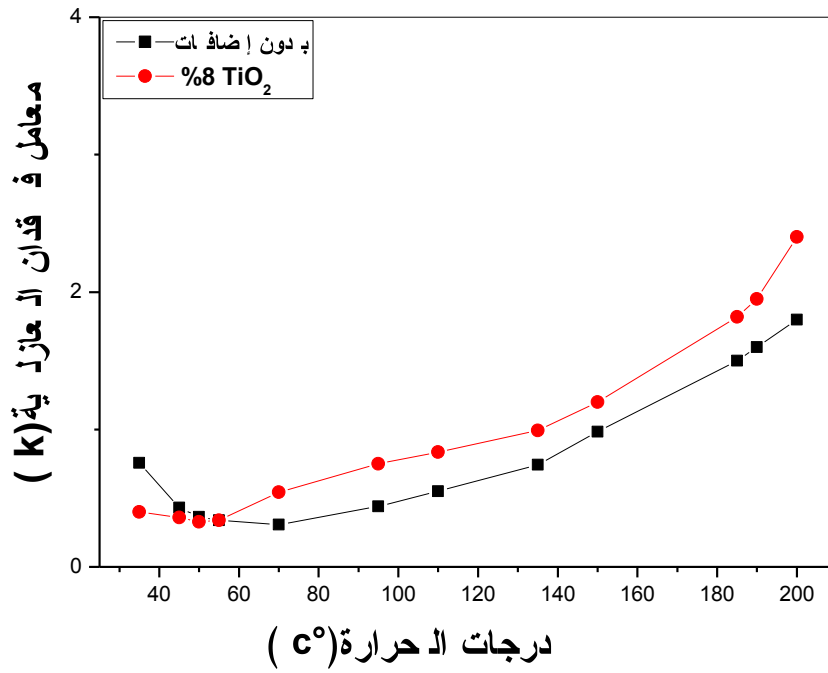
. 2.53

وبمقارنة هذه النتائج مع منحنى العينات المرجعية لوحظ أن للمنحنين نفس الشكل إلا أن قيم معامل

فقدان العازلية للعينات المضاف لها 3% وزنا TiO_2 كانت أعلى بقليل مقارنة بالعينات المرجعية.



الشكل 31.IV. تغير معامل فقدان العازلية للعينات المضاف لها 5%وزنا TiO₂ بدلالة درجات الحرارة.



الشكل 32.IV. تغير معامل فقدان العازلية للعينات المضاف لها 8%وزنا TiO₂ بدلالة درجات الحرارة.

من أجل العينات المضاف لها 5% TiO_2 لوحظ انخفاض معامل فقدان العازلية بالمقارنة مع:

3% TiO_2 حيث قدرت أدنى قيمة بـ: 0.14 وأعلى قيمة قدرت بـ: 2.51.

وبالمقارنة مع منحنى العينات المرجعية يلاحظ أنه في مجال درجات الحرارة [30°C، 65°C] معامل فقدان

العازلية بإضافة 5% TiO_2 أقل منه للعينات المرجعية.

هنا يلاحظ ارتفاع معامل فقدان العازلية بالمقارنة مع إضافة 5% TiO_2 وقيمه تقارب معامل فقدان

العازلية للعينات المرجعية. فأدنى قيمة قدرت بـ: 0.35 وأعلى قيمة قدرت بـ: 2.43.

إذن نستنتج أن إضافة أكسيد التيتانيوم تخفض معامل فقدان العازلية [59]. إلا أنه بإضافة 8% TiO_2 يلاحظ

عودة ارتفاع معامل فقدان العازلية.

◀ مما سبق نستنتج أثر أكسيد التيتانيوم على مادة البورسلان، فلو حظ أنه بإضافة أكسيد التيتانيوم

تزداد مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشني) فبلغت قيمة مقاومة الشني: 237 MPa من أجل 8% وزنا%

TiO_2 . إذن إضافة أكسيد التيتانيوم تساعد على تحسين الخصائص الميكانيكية للبورسلان [59].

ولوحظ أثر أكسيد التيتانيوم على الخصائص العزلية للبورسلان، فلاحظنا أنه بإضافة أكسيد التيتانيوم

يرتفع ثابت العازلية النسبي وبإضافته أيضا تنخفض زاوية فقدان العازلية ومعامل فقدان العازلية [59]. و بمقارنة

النتائج المحصل عليها من قيمة ثابت العازلية وزاوية فقدان العازلية والمقدرتين بـ: 0.005 و 28.50 على التوالي

بخصائص العازلية لعازل نموذجي (الجدول 3.IV) نستطيع القول أننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية جيدة

بالنسبة لثابت العازلية وزاوية فقدان العازلية بإضافة 5% TiO_2 كما أن خصائصها الميكانيكية العالية نسبيا

يمكن أن تفتح لها مجالات إضافية في تطبيقاتها.

انالصت

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

— الفلدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربر.

— الكوارتز المتمثل في رمل بن عزوز.

— الكاولان T₂ المستخرج من تمازرت بجيجل

— الكاولان DD₂ المستخرج من جبل دباغ بقالمة.

لقد تم هذا التحضير وفقا للتركيبية : 45% فلدسبات و 25% الكوارتز و 20% كاولان DD₂

و 10% كاولان T₂ متبعين طريقتين اثنتين: الطريقة الأولى تعتمد على التحضير دون اللجوء إلى الكلسنة

والطريقة الثانية تمثلت في كلسنة المادة المحضرة قبل استعمالها.

لقد أوضحت دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لعينات البورسلان المكلسرة وغير المكلسنة والمحضرة وفقا

للتركيبية المختارة والمبلدة عند درجة حرارة 1160°C لمدة ساعتين الأثر السلبي للكلسنة. هذا من جهة ومن

جهة أخرى، قاربت الكتلة الحجمية للعينات غير المكلسنة والتي قدرت بحوالي 2.41 c/gm³ الكتلة الحجمية

المعتادة للبورسلان و المقدرة بحوالي 2.45 c/gm³، كما قدرت مقاومة الشد (وبالتالي مقاومة الشد) بـ :

76MPa (205 MPa) وهما قيمتان مقبولتان إلى حد بعيد ، خاصة إذا علمنا أن قيمة مقاومة الشد المتعارف عليها

للبورسلان لا تتعدى 60 MPa.

ولقد أوضحت النتائج المحصل عليها إمكانية كون المادة المحضرة مادة عازلة نموذجية وذات مقاومة ميكانيكية

مقبولة إلى حد كبير.

كما قمنا بدراسة تأثير كل من أكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم في الخصائص العزلية والميكانيكية للبورسلان ،
فإضافة أكسيد الزنك بالنسب 3 و5 ووزنا % حسنت الخصائص الميكانيكية للبورسلان فكلما زادت نسبة أكسيد
الزنك زادت مقاومة الشد) وبالتالي مقاومة الشني (، فتحصلنا على مقاومة شد) وبالتالي مقاومة الشني ()
من أجل 5 ووزنا % أكسيد الزنك ، إلا أنه لم يكن لها الأثر الكبير) MPa241 وبالتالي 89 MPa (قدرت بـ :
. في الخصائص العزلية، فهذه الخصائص الميكانيكية العالية تسمح لنا باستعمال المادة المحضرة كمادة كاشطة
وقد حسنت إضافة أكسيد التيتانيوم بالنسب 3 و 5 و8 ووزنا% من الخصائص الميكانيكية ، وهذه الخصائص
الميكانيكية الجيدة تفتح مجالات إضافية في تطبيقاتها. و بالنظر لنتائج الخصائص العزلية الجيدة للمادة المحضرة
التمثلة في ثابت العازلية النسبي وزاوية فقدان العازلية المقدرتين بـ: 28.50 و0.005 على التوالي من أجل
5 ووزنا % أكسيد التيتانيوم يمكن القول أننا تحصلنا على مادة عازلة نموذجية .
إن تأثير إضافة أكسيد التيتانيوم في الخصائص العزلية و الميكانيكية للبورسلان أكبر مقارنة بتأثير إضافة أكسيد
الزنك.
وفي الأخير يمكننا القول أن مجال تفعيل دور الكلجنة وتأثير إضافة أكسيد الزنك في الخصائص الفيزيائية يبقى
مفتوحا بإدخال إضافات أخرى إلى جانب أكسيد الزنك .

انمراجع

- [1] Janot C. et Ilschner B., Traité des matériaux, Matériaux émergents, Edition Presses Poly techniques et Universitaires Romandes, (2001).
- [2] Ecraivain L., " Technique de l'ingénieur ", A7290, pp 20-40, (1989).
- [3] Philbert J. , "Recueil de communication", Deuxième Séminaire Des Sciences Des Matériaux, Université de Constantine, pp 2-16, (1985).
- [4] Vatain A., " Manuel et Sédimentologie ", Edi. Technip, (1967).
- [5] Chaupai M., " Technique de l'ingénieur ", A 2010, pp 10-17, (1996).
- [6] Aliprandi G., " Matériaux réfractaires et Céramiques techniques ", Edition septima, Paris (1979).
- [7] Abdizadeh H., these de école doctorale , Université de lyon, France,p220, (1997).
- [8] J.W. Harvey and D.W. Johnson, J. Am. Ceram. Soc, Bul, pp 637-639, (1990) .
- [9] Dorre E., and Hubner H., " Alumina: Processing, and Application", New York: Springer- Verlag, pp 329, (1984).
- [10] J. L. Chermant, " Les Céramiques Thermomécaniques", Presse de CRNS, pp 20-40, (1989).
- [11] Pascal P., Nouveau traité de chimie minéral, 27, (1966).
- [12] Paul A. and A. Youssefi, J. mater. Sci., 13, pp 97, (1978).
- [13] Wong L. L. and R. C. Bradt, Am. Ceram. Sos. Bull., 69, pp 1184, (1990).
- [14] Bouzerara F. , Thèse doctorat en sciences, Université de Constantine, Algérie, pp 1-171, (2005).
- [15] Chetat Y., thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2003).
- [16] Dumora D. "Techniques de l'ingénieur", D274-1-12, (1982).
- [17] Murray H., Applied clay science, 5 178-184, (2000).
- [18] Jourdain A. , et F. Benot-Cation, "La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires ", Paris, pp 20-40, (1993).

- [19] Arthar R. et Hippel V. , "Les Diélectriques et Leurs Applications", Ed. Dunot, Paris, pp 232-234, (1961).
- [20] Pask J. A. and Tomosia A. P. , J. Am. Ceram. Soc., pp 2367-73, (1991).
- [21] Hidouk B., "Etude qualitative du kaolin Tamazart et son intégration dans la fabrication des produits céramiques entre autre", Ed. Dunot, Paris, p 4, 7, 8, 17,) 2001).
- [22] Baudet G. et Morio M., J. Eur. Ceram. Soc. ,(1974).
- [23] Messif A., "Thèse de Magister", Université de Constantine, Algérie, (1996).
- [24] Jouenne C.A, "Traité de céramiques et matériaux céramique minéraux", Ed. SEPTIMA, Paris, pp 139-140, (1990) .
- [24] Jouenne C.A, "Traité de céramiques et matériaux céramique minéraux", Ed. SEPTIMA, Paris, p640, (1990).
- [25] Remmey B., Jr , "Firing Ceramics", Ed. World Scientific Publishing Co Pte Ltd. P 92-120, (1996) .
- [26] Lamayere J.,"roches et minéraux", Doin Editeurs –paris, p94-109, (1986).
- [27] www.accés au monde de la céramique .com /smarts.conseil/
- [28] www.matweb.com
- [29] Wyaret J.,"Le Silicium dans la nature" chimie minérale tome 2, Paris, p. 18-70, (1965).
- [30] Foughali L., thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, pp 36-37, (2003).
- [31] Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques-D274 " Matériaux isolants céramiques en électrotechnique" Paris.
- [32] Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques –A2010 et A 2011 "Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques" Jean Denape Paris, p 10-17, (1996).
- [33] Sahraoui K., thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, p 40-42, (2008) .
- [34] Kingery W.D., Bowen H.K. et Uhlmann D.R.," Introduction to Ceramics", 2nd

Edition John Wiley and Sons, New York, p 256-269,)1976).

[35] Menguey C., "Technique de l'ingénieur", Doc. D2310-1, (1993).

[36] WWW.laboandco.com

[37] Sukdipown Thiansen , Wolfgang Schulle , Kaew-kan nerd, p 145-152, (2003).

[38] Lundin S.T. in Trans. Of IV thint. Ceram. Cong., (Florence, Italy : Publ. Org. Comm.) p383, (1954).

[39] Metcalfe B. L. and Sant J. H. Trans. Br. Ceram . 74 193, (1975).

[40] Schuller K. H. Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 103-117, (1964).

[41] Dondi M, Raimondo M., Zanelli C., P. M. Tenorio Cavalcante, Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles , Proceedings Sintering, p 1495-1498 , (2003).

[42] palanivel. R, Velraj.G, J. Eur. Ceram. Soc., pp 501-508 , (2007).

[43] Araceli E. Lavat, Maria C. Grasselli, Julia E. Tasca , J. Eur. Ceram. Soc., pp 1111–1117, (2007).

[44] Jason A. Griggsa , John C. Watahab, Anil Kishen , J. Eur. Ceram. Soc., pp 353–358, (2003).

[45] LI Han-xu, QIU Xiao-shen, Tang Yong-xin, J. Eur. Ceram. Soc., pp 0245–0249, (2008).

[46] ARNAULT L. , GERLAND M., RIVI `ERE A. , J. Eur. Ceram. Soc., pp 2331 – 2345, (2000).

[47] Mortel H., St. Krebs, K. Pham-Gia., Examining Reaction Kinetics in the Fast Firing of Porcelain in Dependence from Different Raw Materials", cfi /Ber. DKG 77, 26, (2000).

[48] Harabi A, and Davies T. J., Br. Ceram. Trans. J., 97-103,)1995).

[49] Lsanchez-Munoz, S.da Cava S., Pasckocimas C. A., Cerisuelo E., Longo E., Carda J.B., Centro Multidisciplinar de Materiais Ceramicos, S. Carlos, Brazil, p 53-67 , (2001).

- [50] Weon-Pil Tai , Kunio Kimouno , Kakuhiko Jinnai , A new approach to anorthite porcelain bodies using non plastic raw materials, p 365-373, (2002).
- [51] Suzuki H., Saito H. et Hayachi T., J. Eur. Ceram. Soc., p 365 -371, (1992).
- [52] Chaudhuri S. P., Sarkar P., Chakraborty A. K., Ceram, Int. 25, p91-99, (1999).
- [53] Kitouni S., thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie,p84-86,(2006).
- [54] Buchanan R.C., Ceramic Materials for Electrinics – Processing, Properties , and Applications , Marcel Dekker, New York, p 1-71, (1986).
- [55] Tulyaganov D.U., Agathopoulos S., Fernandes H.R., Ferreira J.M.F., The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains, 1665–1670, (2007).
- [56] Swaminathan.D , Balasubramani.G and Thirunavukkarasu.R, J. Eur. Ceram. Soc., 147-160, (2009).
- [57] Gregory S.B.,Harry M.J., startigraphic Analyses using GPR, the geological society of America .Inc, New York, (2007).
- [58] Lee S. M., Kim S. K. , Yoo J.W., Kim H. T. , J. Eur. Ceram. Soc. , 1829–1834, (2005).
- [59] Noemí Montoya, Francisco Javier Serrano, María Mercedes Reventós, José María Amigo, Javier Alarcón, J. Eur. Ceram. Soc., 2-7, (2009).
- [60] Sunipa Bhattacharyya, Swapankumar Das and Nirendra Krishna Mitra , J. Eur. Ceram. Soc. , 445–452, 5 (2005).
- [61] Kumar P. M., Badrinarayanan S, Sastry M., J. Eur. Ceram. Soc., 122- 358, (2000).
- [62] Richerson D.W., " Modern Ceramics Engineering , Ed.Marcel Dekker Inc, New york,(1992).

انمخص

تحضير ودراسة البورسلان التقني انطلاقا من مواد أولية محلية.

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

لقد قدرت الكتلة الحجمية للعينات المحضرة والملبدة عند 1160°C لمدة ساعتين بحوالي:

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

ولدراسة التصرف الميكانيكي للمادة المحضرة والملبدة عند 1160°C ، تم قياس مقاومة الشد (بالتالي مقاومة الثني) حيث قدرت قيمتها الوسطى بحوالي 76 MPa (وبالتالي 205 MPa) وهما قيمتان مقبولتان إلى حد بعيد إذا علمنا أن قيمة مقاومة الثني المتعارف عليها للبورسلان لا تتعدى 60 MPa . وفي محاولة منا لإعطاء فكرة وجيزة عن عازلية البورسلان المحضر قمنا بدراسة تغيرات ثابت العازلية النسبي مع الحرارة للعينات الملبدة عند 1160°C من أجل 1 KHz وقاربت قيمته 25 في حين بلغت قيمة زاوية فقدان العازلية عند نفس درجة الحرارة 0.008 وهاتين القيمتين أمكنتنا من القول أننا ربما حصلنا على مادة عازلة نموذجية. ولتحسين الخصائص الميكانيكية و العازلية للبورسلان قمنا بإضافة أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك. فإضافة أكسيد الزنك تحصلنا على خصائص ميكانيكية عالية للبورسلان، فحصلنا على مقاومة شد (وبالتالي مقاومة ثني) قدرت بـ: 89 MPa (وبالتالي 241 MPa) من أجل 5% وزنا ZnO وهي قيمة جيدة بالمقارنة مع العينات المرجعية. إلا أنه لم يكن لها الأثر الكبير في الخصائص العازلية، والخصائص الميكانيكية الجيدة للبورسلان المضاف لها أكسيد الزنك تسمح لنا باستعمالها كمادة كاشطة.

أما إضافة أكسيد التيتانيوم فقد عملت على تحسين الخصائص الميكانيكية فحصلنا على خصائص ميكانيكية جيدة، كما عملت على تحسين الخصائص العازلية فحصلنا على ثابت عازلية نسبي وزاوية فقدان عازلية قدرت قيمتهما بـ: 28.50 و 0.005 على التوالي، وهاتين القيمتين سمحتنا لنا بالقول أننا حصلنا على مادة عازلة نموذجية.

الكلمات المفتاحية: البورسلان، الكاولان، الفلدسبات، الكوارتز، أكسيد الزنك، أكسيد التيتان، الخصائص الميكانيكية، الخصائص العازلية.

Resumé

Elaboration et étude de la porcelaine technique à partir des matières premières locales.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés mécaniques et diélectriques de la porcelaine élaborée à partir des matériaux locaux entre autres kaolin, feldspath et quartz. La densité volumique des échantillons frittés à 1160°C durant 2 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/mn, a été estimée à 2.41 g/cm³. Cette valeur se rapproche de la densité volumique de la porcelaine conventionnelle qui est égale à 2.45 g/cm³.

Pour étudier le comportement mécanique des échantillons qui sont élaborés et frittés à 1160°C, la mesure de la valeur moyenne de la contrainte de tension (la contrainte de flexion) a donné 76 MPa (205 MPa). Ces deux valeurs sont acceptables notamment la contrainte de flexion qui est très supérieure à la contrainte de flexion de la porcelaine égalant à 60 MPa.

L'étude des propriétés diélectriques des échantillons frittés à 1160°C a donné les valeurs suivantes pour la constante diélectrique et l'angle de perte : 25 et 0.008 respectivement, pour 1 khz. En prenant en compte ces deux valeurs, on peut être confirmer que nous avons élaboré une matière isolante modèle.

Pour améliorer les propriétés mécaniques et diélectriques de porcelaines, nous avons ajouté les deux oxydes de titane de zinc.

L'ajout d'oxyde de zinc améliore les propriétés mécaniques de la porcelaine; nous avons eu une résistance à la traction (donc la résistance à la flexion) estimation à: 89 MPa (donc 241 MPa) pour 5 % ZnO, une bonne valeur par rapport aux échantillons de références. Malgré qu'il n'y a pas un impact significatif sur les propriétés diélectriques, l'ajout d'oxyde de zinc à la porcelaine donne de bonnes propriétés mécaniques, ce qui permet son utilisation comme abrasif.

Par contre, l'addition de l'oxyde de titane a amélioré les propriétés mécaniques du porcelaine et nous sommes arrivés à des propriétés mécaniques importantes, comme il a également améliorer les caractéristiques diélectriques, nous avons obtenu un permittivité diélectrique relatif et une perte diélectrique estimé de : 28.50 et 0.008, respectivement.

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

Mots clés : Porcelaine ; Kaolin ; Feldspath ; Quartz ; oxyde de zinc ; oxyde de titane ; propriétés mécaniques ; propriétés diélectriques.

ABSTRACT

The purpose of this work is to prepare the triaxial porcelain from native materials such as kaolin, feldspar and quartz.

The densification behavior indicated that the samples sintered at 1160°C for 2 hours with a treating and cooling rates of about 5°C/min, have a bulk density of about 2.41 g/cm³. This value is in good agreement with that of the conventional porcelain (2.45 g/cm³).

The main phases are: quartz, mullite, cristobalite and amorphous phase.

Another interesting porcelain characteristic is its mechanical strength such as tensile and flexural strength. At 1160°C, the tensile and flexural strength values obtained are about 76 MPa and 205 MPa, respectively.

The flexural strength value was much higher than that of the strength conventional porcelain (about 60 MPa).

Subsequently, the dielectric constant and dielectric loss (tgδ) of porcelain samples sintered at 1160°C were about 25 and 0.008, respectively. These values mean that it is good insulator porcelain.

Additionally, zinc oxide additions improved certain mechanical properties of porcelain. For example, the tensile and flexural strength values obtained for 5 wt% ZnO were about 89 MPa and 241 MPa, respectively. But it did not have a significant impact on dielectric properties.

Because of their promising mechanical properties, the prepared porcelains may be used as abrasive tools.

In order to improve both mechanical and dielectric properties, titanium oxide has been added. The dielectric constant and tgδ values, for samples containing 5 wt% TiO₂, were 28.52 and 0.005, respectively.

Keywords: Porcelain; Kaolin; Feldspar; Quartz ; Zinc oxide; Titanium oxide ; Mechanical properties; dielectric properties.