

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الاخوة منتوري قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم التسجيل

السلسلة

رسالة

مقدمة لنيل شهادة دكتوراه في العلوم

تخصص: فيزياء المواد

فرع: الخزفيات

العنوان

دراسة الخصائص الميكانيكية للبورسلان المحضر انطلاقا من مواد أولية محلية

من طرف :

سراج اسمهان

تاريخ المناقشة : 2019/01 /23

أمام لجنة المناقشة

جامعة قسنطينة 1	رئيسا	أستاذ	زين الدين ويلي
جامعة قسنطينة 1	مقررا	أستاذ	عبد الحميد حرابي
جامعة جيجل	ممتحنا	أستاذ	فرحات بوزرارة
جامعة جيجل	ممتحنا	أستاذ محاضر	بودغدغ كمال

إهداء

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

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

إلى زوجي العزيز والكريم نصر الدين الذي كان لي ذخرا لي وعونا وسندا في مسيرتي الدراسية. كما أهدي هذا العمل إلى أولادي الأعزاء هاني وجمال الذين.

أهدي هذا العمل إلى إخوتي الذين هونوا لي كل صعب ويسروا لي كل عسر إخوتي الكرام: مصطفى، جلال، أسامة.

كما أهدي هذا العمل إلى أختاي العزيزتان فاطمة الزهراء ونبیهة وإلى أزواجهما موسى وفاتح، وإلى ورود العائلة أبناء أختاي: محمد وأيوب وأنس وصهيب وبلقيس.

وأخيرا إلى إخواني عبد الرحمان، نجيب، محمد وفريدة، فوزية والأطفال الرائعين أنيس وساجد.

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

شكر وعرفان

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام للأستاذ **عبد الحميد حرابي** -

أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري - على إشرافه على هذا البحث وتتبعه المستمر لنا

ونصائحه القيمة لنا في سبيل إنجاز هذا البحث، وأتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ **زين الدين ويلي**

الدين -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري1- على نصائحه وتوجيهاته القيمة لنا ومساهمته

في رفع معنوياتي، وتقبله ترأس لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى **الأستاذ بوزرارة فرحات** -أستاذة بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة جيجل

- على مساعدته ونصائحه القيمة من أجل إنجاز هذا البحث وكذلك على موافقته المشاركة كأستاذ

ممتحن في لجنة المناقشة، كما أتقدم بالشكر إلى **الأستاذ بودغدغ كمال** - أستاذ محاضر بقسم هندسة

الطرائق بجامعة جيجل- على موافقته المشاركة كأستاذ ممتحن في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بشكر خاص وخالص إلى الزميلة العزيزة " قصراني سعاد" على مساعدتها الدائمة والمطلقة

في هذا البحث والإشراف الدائم على هذه الرسالة والزميلة الأستاذة بن حميداش أستاذة بقسم الكيمياء

على المساعدة المستمرة.

وأخيرا أتقدم بالشكر والعرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث سواء من قريب أو من بعيد وإلى

كل الزملاء والزميلات بوحدة بحث فيزياء المواد بجامعة قسنطينة: ه. سارة، و إلى الزميل عصام -قسم

الكيمياء-(مخبر. بوعود) على مساعدته القيمة والمطلقة في إنجاز هذا البحث.

الأفقرس

الفهرس

مدخل عام.....08

الفصل الاول: عموميات حول البورسلان.

11 1. الخزفيات
11 2. أهم مراحل تحضير قطعة خزفية:
12 3. دراسة بعض المواد الخزفية
12 1.3.1. السيليس
12 أ- الأشكال البلورية للسيليس
14 ب- التحولات الطورية للسيليس
16 - التحولات شبه بلورية (تحولات انتقالية)
15 ج- مجالات الاستعمال
16 2.4.1. الفلدسبات
17 أ- خصائص الفلدسبات
17 ب- استعمالات الفلدسبات
18 3.4.1. الكاولان
18 أ- التركيب الكيميائي
18 ب- البنية البلورية
20 ج- تحولات الكاولينايت أثناء المعالجة الحرارية
21 د- الخصائص الحرارية
22 ه- مميزات الكاولان الجيد
23 و- دمج الكاولان في صناعة الخزفيات
23 ي- أماكن تواجد الكاولان

244.I البورسلان
241.4.I تحضير البورسلان
242.4.I المعالجة الحرارية
24أ-التجفيف
24ب-التليد
265.I خصائص البورسلان
261.5.I الخصائص الحرارية
26أ- الناقلية الحرارية
26ب- معامل التمدد الحراري
27ج- مقاومة الاجهاد الحراري
272.5.I الخصائص الميكانيكية
27أ- مقاومة الشد
28ب-مقاومة التصدع
29ج- الصلادة
29د- المسامية
326.I أنواع البورسلان
321.6.I البورسلان السيليسي
32أ- البورسلان الصلب
32ب- البورسلان اللدن
322.6.I البورسلان الكريستوباليتي
323.6.I البورسلان الألميني
32أ- البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية
33ب - البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية والفقدان الضعيف للعازلية
334.6.I أنواع البورسلان المختلفة

الفصل الثاني: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

34المواد الأولية.....1.II
34الفلدسبات.(Felespar).1.1. II
36الكوارتز.....2.1. II
36الكاولان (kaolain). 3.1. II
37أ- كاولان KDD ₂
38ت- كاولان تامازرت KT ₂
41الإضافات 2.II
41أكسيد الالومين (Al ₂ O ₃) 1.2.II
42أكسيد الحديد الثلاثي (Fe ₂ O ₃) 1.2.II
42أكسيد الزركونيوم (ZrO ₂) 1.2.II
43القياسات 3.II
43حساب الكتلة الحجمية للعينات 1.3.II
44قياس نسبة الفراغات المفتوحة 2.3.II
44قياس مقاومة الشد و مقاومة الشد 3.3.II
44قياس الصلادة المجهرية لفيكرس 4. 3.II
45الأجهزة المستعملة 4. II
45جهاز التجفيف 2.4.II
45الفرن 3.4.II
45الميزان الحساس 4.4.II
45البالمر 5.4.II
45جهاز قياس مقاومة الشد 6.4.II
46جهاز حيود الأشعة السينية (X) 7.4. II

46II.4.7. جهاز التحليل بواسطة مطيافية رامون
468.4. جهاز التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح
46II.4.9. التركيبية المستعملة لقياس نسبة الفراغات المفتوحة
47II.5. بعض تقنيات دراسة وتحليل المواد
47II.1.5. التحليل بواسطة أشعة X
48II.2.5. التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman)
49II.3.5. المجهر الالكتروني الماسح (MEB)
50II.6. التركيبية و الطرق التجريبية
50II.1.6. التركيبية
52II.2.6. طريقة التحضير

الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها

55III.1. دراسة البورسلان المحضر بدون إضافة
55III.1.1. الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان
57III.2.1. التحولات الطورية
57أ. التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)
60ب. التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman)
61ج. البنية المجهرية
63ه. مطيافية تشتت الطاقة للبورسلان (EDS)
63III.1.3 نسبة الفراغات المفتوحة
64III.1.4 دراسة الخصائص الميكانيكية للبورسلان
64أ. مقاومة لشد و الثني
67ب. الصلادة المجهرية
68III.2. تأثير الإضافات في بعض خصائص عينات البورسلان المحضرة
68III.1.2. تأثير أكسيد الزركون في الخصائص الميكانيكية للبورسلان

- 68أ.تأثير أكسيد الزركون في الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان.....
- 71ب- تأثير أكسيد الزركون في التحولات الطورية للبورسلان.....
- 71● - التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX).....
- 72● التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman).....
- 74● البنية المجهرية.....
- 75● مطيافية التشتت (EDS).....
- 76ج- تأثير أكسيد التيتانيوم في نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان.....
- 77د- تأثير أكسيد الزركون ZrO_2 في الخصائص الميكانيكية للبورسلان.....
- 78-مقاومة الشد و مقاومة الثني.....
- 80- الصلادة المجهرية لفيكرس.....
- 82III.2.2. تأثير أكسيد الحديد في الخصائص الميكانيكية للبورسلان.....
- 82أ.تأثير أكسيد الحديد في الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان.....
- 83ب- تأثير أكسيد الحديد في التحولات الطورية للبورسلان.....
- 84● التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman).....
86.● البنية المجهرية.....
- 87● مطيافية التشتت (EDS).....
- 88ج- تأثير أكسيد الحديد في نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان.....
- 89د- تأثير أكسيد الحديد في الخصائص الميكانيكية للبورسلان.....
- 89-مقاومة الشد و مقاومة الثني.....
- 92- الصلادة المجهرية لفيكرس.....
93.III.3.2.- تأثير أكسيد الألومين Al_2O_3 في الخصائص الميكانيكية للبورسلان.
94.أ.تأثير أكسيد الألومين في الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان.....
- 95ب- تأثير أكسيد الألومين في التحولات الطورية للبورسلان.....
95.● - التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX).....
96.● التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman).....

97البنية المجهرية	•
98(EDS) مطيافية التشتت	•
100ج- تأثير أكسيد الألومين في نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان	
100د- تأثير أكسيد الألومين في الخصائص الميكانيكية للبورسلان	
100مقاومة الشد و مقاومة الثني	
103الصلادة المجهرية لفيكرس	-
107الخلاصة	
110.المراجع	

المُدخل العام

مدخل عام

اقتصرت عمل الإنسان قديماً على استعمال الطين و الصلصال في تشكيل مستلزماته اليومية مثل الأواني و أدوات البناء و غيرها من الأشياء ، بعد اكتشاف الخزف في العشرة الأخيرة و معرفة خصائصه الفيزيائية و الكيميائية التي لا تتوفر لذا المعادن و المواد العضوية .

كما عرفت المواد الخزفية في هذه الفترة الأخيرة تطورا سريعا لما حضرت من تركيز البحث حولها و من أهمها البورسلان بأنواعه المختلفة و الذي يعد من أهم الخزفيات تصنيعا في العالم لما يميزه من خصائص و تعدد مجالات استعماله حيث أصبح يستخدم في إنتاج المواد العازلة و الكاشطة والبلاط وكذلك في مجال الطب الخ.

على إثر هذا التطور قمنا بهذا البحث الذي يبرز الاستعمالات المختلفة للبورسلان والذي تم تحضيره انطلاقا من مواد أولية محلية و المتمثلة في:

- الكوارتز المستخرج من جبل العوانة، الفلدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربر و الفلدسبات الصودي المستخرج من تركيا و الكاولان DD_2 المستخرجة من جبل دباغ بقالمة إضافة إلى الكاولان T_2 المستخرجة من منجم تمازرت بجيجل.

تم تحضير البورسلان وفقا للتركيبية 25 % وزنا فلدسبات (12.5% وزنا فلدسبات بوتاسي، 12.5% وزنا فلدسبات صودي)، 25% وزنا كوارتز (رمل العوانة)، 50% وزنا كاولان (25% وزنا KDD_2 ، 25% وزنا KT_2).

و بعد تحضيره قمنا بدراسة بعض الخصائص الفيزيائية من بينها الخصائص الميكانيكية و بعد ذلك درست تأثير الإضافات المتمثلة في أكسيد الألومين و أكسيد الحديد إضافة إلى أكسيد الزركونيوم في هذه الخصائص.

فيما يتعلق بهذه الرسالة فهي مقسمة إلى ثلاث فصول:

-الفصل الأول: تعرضنا فيه للدراسة النظرية حول البورسلان بدءا بالتعرض إلى مفهوم الخزفيات ثم إلى المكونات الأساسية المستعملة وهي: الكاولان، الفلدسبات والكوارتز مع ذكر بعض خصائصها الفيزيائية والكيميائية، ثم تطرقنا إلى أنواع البورسلان المعروفة وبعض خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

-الفصل الثاني: في هذا الفصل تناولنا دراسة شاملة حول المواد الأولية المستعملة والمتمثلة في الكاولان والفلدسبات والكوارتز والإضافات المستعملة المتمثلة في أكسيد الألومين (الألومينا)، أكسيد الحديد وأكسيد الزركونيوم إضافة إلى الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة.

الفصل الثالث: قمنا بعرض النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

الجزء الأول

الدراسة المرعبة

الفصل الأول

عمومات حول البورسلان

1.1. الخزفيات

من الصعب إعطاؤها تعريفا دقيقا ومختصرا لأنها عبارة عن مواد حرارية لا هي عضوية ولا معدنية، نستطيع تمييز تعريفين أساسيين يحددان الصناعة التقليدية والصناعة التقنية للخزف.

تعرف الخزفيات التقليدية على أنها فن صناعة الرخام، وهي مادة صلبة وصلدة نتحصل عليها بالاعتماد على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال وهي مادة أولية الى عجينة بلاستيكية سهلة التشكيل وذلك بعد مزجها بكمية من الماء، بعد ذلك يتم تسخينها في درجات حرارة عالية نسبيا [1].

أما الخزفيات الحديثة فحسب الجمعية البريطانية (1979) هي عبارة عن مادة صلبة ومصنعة لا هي عضوية ولا هي معدنية، في أغلب الأحيان نتحصل عليها من معالجة المادة حراريا. توجد عدة أشكال للخزفيات مركبة أو بسيطة، أكاسيد و نتريدات و كربيدات و بوريدات [2].

تمتاز الخزفيات بعدة خصائص من بينها مقاومتها الحرارية والكيميائية الجيدة الناتجة عن قوة الروابط الكيميائية التي تصل بين الذرات المكونة لها [3-6] ، كما أن استقرار و قوة هذه الروابط تعطي للخزفيات كفاءة عالية في مقاومة الحرارة [4-7].

أهم الخصائص التي تميزها أيضا الصلادة فهي مواد صلبة وهشة سريعة الانكسار أو هي حرارية ولا تنصهر إلا عند درجة حرارة عالية.

بأخذ كل هذه الخصائص بعين الاعتبار فإن التعامل مع الخزفيات يكون وفق مراحل منظمة و معينة.

2.1. أهم مراحل تحضير قطعة خزفية:

تهيئة المسحوق: السحق يكون بإتباع التقنية المدروسة والمقدمة في البحث المنجز من طرف الأستاذ حرابي وآخرون [8] والتي تعتمد على السحق بواسطة الكريات، حيث يتم وضع كريات الألومين والماء المقطر داخل علبة ذات شكل أسطواني قابلة للدوران حول محور ثابت أو متحرك مع الاهتزاز [6]، بعدها تضاف لها المادة المراد سحقها، هذه التقنية الأكثر استعمالا في مجال الصناعة في العالم.

التشكيل: يقصد به إعطاء المادة الأولية شكل خاص بها والتي كانت في الأصل على شكل مسحوق، والتشكيل بواسطة الكبس المحوري والكبس المركزي هي أهم التقنيات المعمول بها [6].

3.I. دراسة بعض المواد الخزفية

أساس تكوين البورسلان هي المواد الطبيعية مثل: الكاولان، الكوارتز و الفلدسبات، وهي مواد غير نقية لاحتوائها على الشوائب و خاصة أكاسيد المعادن التي تعد عملية إزالتها أمرا صعبا و مكلفا، إن تركيز و طبيعة هذه الشوائب يلعب دورا هاما في التأثير على خصائص البورسلان خاصة منها الحرارية [9].

1.3.I. السيليس

يعد السيليس (أو أكسيد السيليسيوم SiO_2) من بين الأمثلة الأشد تعقيدا والأكثر أهمية نظرا لتعدد بنياته البلورية. ويوجد السيليس على حالتين أساسيتين:

• حالة جافة SiO_2 وتكون على حالتين:

أ- متبلورة: ويوجد ثلاثة أنواع بلورية (كوارتز وتريديميت وكريستوباليت).

ب - لا بلورية: زجاج السيليس

• حالة مميهة $SiO_2 \cdot n H_2O$: n متغيرة وغالبا ما تساوي 3 أو 4.

وفي حالة وجود الماء يمكن للسيليس أن يتحول إلى عجين الشيء الذي له أهمية كبيرة في تكوين الصخور.

أ- الأشكال البلورية للسيليس

• الكوارتز

يعد الكوارتز من أكثر الخامات تواجدا حيث يشكل 12% من تركيبة الطبقة السطحية للأرض وهو مكون أساسي في الصخور البركانية والرسوبية، 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 [11،10]. 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 (الكوارتز المتحصل عليه عند درجة الحرارة المنخفضة) على ثلاثة جزيئات من SiO_2 ويمتلك شبكة سداسية ثلاثية التناظر ذات الأبعاد البلورية التالية:

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

وعند تسخينه يحدث له تحول انتقائي مباشر (شبه بلوري) إلى كوارتز β (الكوارتز المتحصل عليه عند درجة الحرارة المرتفعة) عند درجة حرارة 573°C [13،12]:

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

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

$$a = 4.996 \text{ \AA} \quad C = 5.456 \text{ \AA} \quad [15،14]$$

• التريديميت

يعد التريديميت نادرا وقليل الأهمية حيث يوجد في بعض الصخور البركانية وخاصة الحمم كما يوجد بنسبة معتبرة في النيازك. ويمتلك شكلين بلوريين هما التريديميت α وتريديميت β (تريديميت المحصل عليه عند درجة الحرارة المنخفضة). ويمتد مجال استقرار التريديميت تحت الضغط العادي من 870°C إلى 1470°C و هو يتشكل عند درجات الحرارة العالية فيلاحظ التريديميت β في البلورات الطبيعية [16،17]. يمتلك التريديميت β شبكة سداسية ولخليته 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 [18، 19].

أما التريديميت α فيمتلك شبكة معينه مستقيمة أبعادها البلورية هي:

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

وهذا يعني أن الشبكة تقريبا سداسية و أبعادها تقريبا ضعف لأبعاد خلية التريديميت β . وتبلغ

كثافة التريديميت 2.26 g/cm^3 .

ج- الكريستوباليت

يوجد طبيعياً في الصخور البركانية وهو الشكل المستقر للسيليس عند درجات الحرارة أعلى من $1470\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى غاية $1713\text{ }^{\circ}\text{C}$ (درجة الانصهار). يتواجد الكريستوباليت β في حالة مستقرة إلى غاية $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ حيث يتحول شكل كريستوباليت α [20،21].

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

من SiO_2

ويمكن تمثيل البنية ابتداءً من خلية متمركزة الوجوه حيث تحتل ذرات Si مواقع ذرات الفحم في بنية الماس والروابط Si-O-Si خطية، تحتل ذرات الأوكسجين منتصفاتها [20،21].

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

$$a = 4.97\text{ \AA} \quad C = 4.97\text{ \AA} \quad [14،15]$$

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 وسريعة، وهي تدخل تغيرات ضئيلة في ترتيب الذرات وبالتالي في جملة الخصائص وخاصة الكثافة [20،21].

- يتحول الكوارتز الطبيعي (الكوارتز α) إلى الكوارتز β عند درجة حرارة $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ وهذا الأخير يبقى مستقراً إلى غاية $870\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- يتواجد التريديميت عند درجة الحرارة العادية في حالة شبه مستقرة والذي يدعى بالتريديميت α وبارتفاع درجة الحرارة أكبر من $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى التريديميت β والذي يحافظ على بنيته إلى غاية درجات الحرارة العالية.

- يكون الكريستوباليت α شبه مستقر عند درجة حرارة أقل من $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ فيتحول إلى كريستوباليت β ويكون مستقراً إلى غاية درجة الانصهار $1713.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

تكون هذه التحولات بطيئة وتستلزم في كثير من الأحيان أجسام شائبة تدعى معدنات (minéralisateur) لأنها تحدث تغييرا عميقا في الخصائص، ولذلك توجد الأشكال الثلاثة (كوارتز و تريديميت وكريستوباليت) في الطبيعة عند درجة حرارة و ضغط عاديين [21،20].

■ تحول الكوارتز إلى تريديميت

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

■ تحول الكوارتز إلى كريستوباليت

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

■ تحول الكريستوباليت إلى تريديميت

إذا سخن الكريستوباليت عند درجة حرارة محصورة بين 870°C و 1470°C يتحول إلى تريديميت مستقر. في هذا المجال من درجة الحرارة، تكون سرعة التحول دوما صغيرة جدا مقارنة مع سرعة تحول الكوارتز إلى كريستوباليت. يبدأ التحول من سطوح حبيبات الكريستوباليت، أما عند درجة الحرارة 1470°C يتحول التريديميت إلى كريستوباليت ويتم التحول بسرعة و ذلك لوجود معدنات [21،05].

ج - مجالات استعمال السيليس

يوجد العديد من منتجات السيليس بمميزات تفيد في مختلف الاستعمالات منها [21]:

- التعدين: صناعة قنب أفران مارتا والأفران الكهربائية وتغليف محولات الأحماض.
- صناعة الزجاج.
- صناعة أفران الفحم الحجري وأفران الخزفيات وخاصة أفران بشكل نفق لتسخين الحراريات.

2.3.1. 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 نوبان الكوارتز، كما تحسن زيادة نسبة الفلدسبات إلى حد معين المقاومة الكهربائية للبورسلان [20].

يوجد حوالي عشرون نوعا من الفلدسبات في الطبيعة تعرف منها تسعة فقط، وهي عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم الكلسية والقلوية [14، 21-23].

أهم أنواع الفلدسبات هي [23]:

- الفلدسبات البوتاسي (الأورثوز)

يوجد نوعان من الفلدسبات البوتاسي و هما:



1- الأورثوكلاز و الميكرولين:



2- الفلدسبات الصودي (الألبيت)



3- الفلدسبات الكلسي (الأنورثيت)



4- الفلدسبات الليثي



5- الفلدسبات البيرتي (السلزيان)

■ البلاجيوكلاز

وهو مزيج من الألبيت و الأنورثيت و يعتبر نوع من أنواع الفلدسبات الصودية الكلسية.

يتواجد بكثرة في الفلدسبات الممزوجة أو ذات أغلبية صودية.

■ البقمايت

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

أ. خصائص الفلدسبات

● الخصائص الفيزيائية

- تتراوح كتلتها الحجمية ما بين 2.5 g/cm^3 إلى 2.8 g/cm^3 .
- تتراوح صلابتها ما بين 6 إلى 6.5.
- تتراوح درجة ذوبانها ما بين 1260°C - 1285°C .

● الخصائص البلورية

بالرغم من إختلاف بنيتها البلورية " أحادية الميل أو ثلاثية الميل" تتشابه طريقة تشكيل الفلدسبات للتراص البلوري، "حيث تراص البلورات من نوع واحد وباتجاهات مختلفة"، وسطوح الانفلاق المائلة الواحد بالنسبة للآخر بزواوية قياسها تقريبا 90° . ويتميز الفلدسبات ببريقها الزجاجي واختلاف لونها من الأبيض أو عديم اللون إلى الوردي والأصفر والأخضر والأحمر [14].

ب- استعمالات الفلدسبات

■ الأورثوز

يذيب الأورثوز الخزفيات الزجاجية بطريقة حسنة لكن بطيئة وتدرجية ويتميز بكبر سطح التزجيج [14].

■ الألبيت

يذيب الخزفيات الزجاجية بطريقة أحسن من الأورثوز ويتميز بسطح تزجيج أقل من سطح الأورثوز [14].

■ الأنورثيت

لا يمكن استعماله وحده. ويتميز بصغر سطح التزجيج ودرجة حرارة ذوبانه المرتفعة

نسبيا [14].

3.3.I الكاولان

تعتبر الكاولان أكثر المواد الأولية الطبيعية انتشارا في العالم، وتعتبر من أهم المعادن الطينية المستعملة في صناعة الخزفيات التقليدية والحديثة كما تعتبر المصدر الرئيسي لصناعة و تحضير الكثير من المواد و المركبات الحرارية،و نظرا لدرجة حرارتها العالية تستعمل في تبطين الأفران تأخذ عدة أشكال في الطبيعة سداسية و معينة الشكل كما نجدها في هيئة كتل طينية متماسكة أو هشة [16].

تأخذ اللون الأبيض أو الرمادي وذلك حسب احتوائها على شوائب أو مواد عضوية [17].

أ-التركيب الكيميائي

الصيغة الكيميائية للكاولينيت النقي هي $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ وهذا بنسب وزنية تقدر بحوالي: 39.53% وزنا Al_2O_3 و 46.6% وزنا SiO_2 و 13.95% وزنا H_2O . تختلف هذه النسب باختلاف نوع وطبيعة الكاولان، حيث نجد أن الكاولان الجيدة تحتوي على نسبة تقدر بحوالي 45.50% وزنا 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 [24].

ب-البنية البلورية

الكاولينيت هو الجزء المتبلور من الكاولان، و هو يملك بنية بلورية ثلاثية الميل و التي أبعاد خليتها الأولية تأخذ الأبعاد الممثلة في الجدول I. 1.

كما تتميز الكاولينيت ببنيتها الرقائقية المشكلة من تتابع طبقات رباعية و ثلاثية [25] و الذي يبينه الشكل I. 1. أما عن خصائصها فنجدها ملخصة في الجدول I. 2.

الجدول 1. I. أبعاد خلية لبنية بلورية ثلاثية الميل

a//5.119

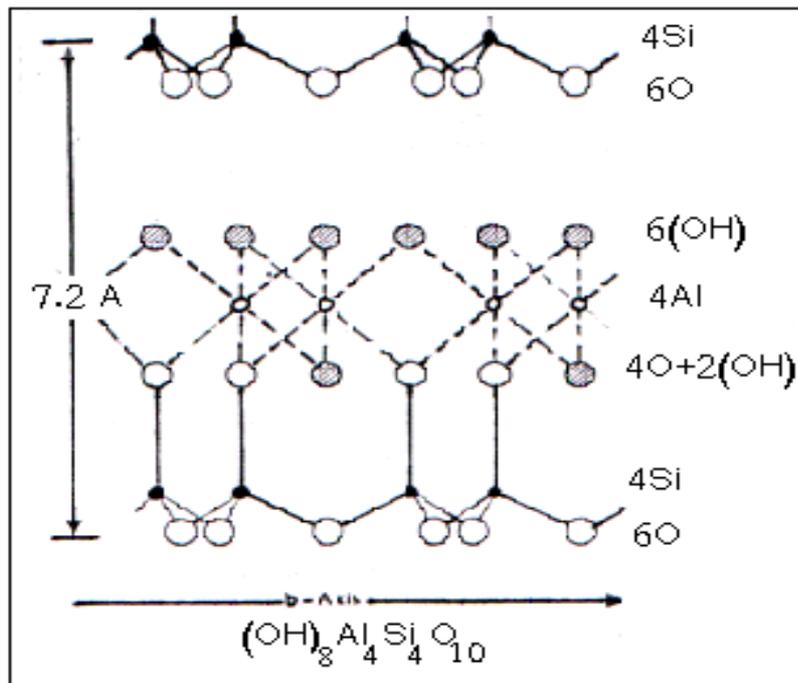
b// 8.932

c // 7.391

$\alpha=91,6^\circ$

$\beta= 104,8^\circ$

$\gamma=89,9^\circ$



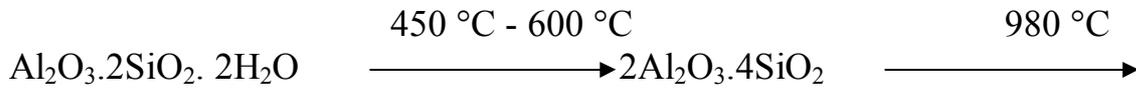
الشكل 1. I: البنية البلورية للكاولينيت [25].

الجدول I. 2. أهم خصائص الكاولينيت

المرجع	القيمة	الخاصية
19-25	2.63 - 2.6	الكتلة الحجمية (g/cm ³)
26	2.5 - 2.0	الصلادة (GPa)
26	10 ⁻⁶ . (7-5)	معامل التمدد الحراري (20 °C- 700 °C)
26	10 ⁻³ . (5 - 4)	الناقلية الحرارية (cal/cm.s. °C)
26	210 – 50	مقاومة الشد (MPa)
26	1400	درجات حرارة الاستعمال (°C)

ج- تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية

على عكس المعادن الطينية التي تتكون معظمها من الكاولينيت والتي يمكن أن تحتوي على نسبة معتبرة من الشوائب (كوارتز وإليت وجبس وميكا....) يتكون الكاولان أساسا من الكاولينيت المتبلور بصفة جيدة. يصاحب المعالجة الحرارية للكاولينيت عدة تحولات طورية يمكن أن نلخصها في المراحل الأساسية التالية:



كاولنيت

ميتاكاولان



سيليكات + سبينال

ميليت

كريستوباليت

د. الخصائص الحرارية

خلال المعالجة الحرارية، تطراً على الكاولان تغيرات في البنية واللون، 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.



بين 380 و 800 °C مع انبعاث غاز CO₂.

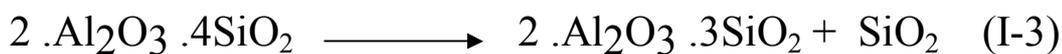
- التحلل

يبدأ تحلل الكاولان (فقدان الماء الكيميائي و الذي يدخل في التركيب الكيميائي للكاولان) ما بين 480 و 700 °C معطياً الميتما كاولان حسب التفاعل التالي :



عند 980°C تحلل الميتما كاولان إلى γ Al₂O₃ (السبينال) و السيليس حسب

التفاعل التالي:



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



- الهيدرات

تتحلل الهيدرات ما بين 100 و 600 °C معطية H₂O.

- 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

يطراً على السيليس تغيرات متعددة الأشكال، وذلك عند تسخينه [26]:

- 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.

هـ. مميزات الكاولان الجيد

- من أجل الاستعمالات في الأدوات الصحية كالمغاسل والحمامات، نختار كاولان جيد ذو معايير نموذجية [25]، والمميزات التقنية هي:
- نسبة الكاولينيت أكبر من 75%.
- نسبة المواد الطينية (الإليت، المونتموريلونيت) أقل من 1%.
- لا تتجاوز نسبة الكوارتز 4%.
- المحتوى من الأكاسيد الملونة (Fe_2O_3 و TiO_2) أقل من 1%.
- المقاومة الميكانيكية أكبر أو تساوي 8 kg/cm^2 .
- من أجل تركيز ما بين 65 % و 70 % وزنا من الكاولان الجاف، تقدر اللزوجة الظاهرية بـ: 0.5 Pas (500 Cp) مع إضافة ما بين 0.5 و 0.55 % وزنا من سيليكات الصوديوم.

و. دمج الكاولان في صناعة الخزفيات

عموماً، يتم دمج جزئياً كل من الكاولان، الفلدسبات والكوارتز في صناعة الخزفيات، ولا تصنع القطع الخزفية من الكاولان وحده ولكن بدمجه مع مواد أخرى مثل الطين والفلدسبات والكوارتز. وتسمح الخصائص الفيزيائية، الكيميائية والحبيبية للكاولان باستعمالات عديدة ومختلفة حيث يضاف كمادة أولية في الصلصال الصيني للمواد الصحية بنسبة تتراوح ما بين 20% - 25% وكمادة ثانوية في دهان الخزف والبورسلان العازلة للكهرباء للخطوط المنخفضة والمتوسطة والعالية التوتر [25].

ي. أماكن تواجد الكاولان

يتوفر الكاولان بكثرة في جميع أنحاء العالم فإذا تعمنا 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) و السيليكون (Si) والمعروف عن هذه العناصر أنها تشكل أربعة أخماس (5/4) من القشرة الأرضية تقريباً [27] ، لهذا مادة الكاولان منتشرة بكثرة.

4.I. البورسلان

ظهر البورسلان لأول مرة خلال القرن السادس والسابع في شمال الصين وفي القرن العاشر في جنوبه. أغلب الدراسات التي تمت في عدة مناطق مختلفة من الصين اعتمدت على أنواع مختلفة من الطين، حيث تميز البورسلان من نوع Ding و Xing بأن الكاولان المستعملة فيه تحوي كمية عالية من الألومين، أما البورسلان الجنوبي فقد تميز بقلة لدونته، بدأ تصدير البورسلان الصيني إلى أوروبا خلال القرن الخامس عشر و الذي تم تحضيره انطلاقاً من خليط مكون من 60% من الكوارتز، 25% من الكاولان البيضاء و 15% من الرمل والقلويات [28].

ظهر الخزف الأوروبي عام 1708 حيث تم استعمال الكاولان والكلس الملبد عند $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ لتحضيره، بعد عدة أعوام من تحضيره تم استبدال الكلس بالفلدسبات مما أدى الى التخفيض في درجات حرارة التلييد.

في القرن الثامن عشر و في انجلترا تم صناعة البورسلان اللين، كما أنتج البورسلان النقي فيها في عام 1768 انطلاقا من خليط مكون من الكوارتز و الصلصال الصيني و الطين و هذان الأخيران يحتويان على الكاولينايت و الفلدسبات [29].

1.4.I. تحضير البورسلان

بعد تحضير المسحوق و تشكيل العينات المراد دراستها نقوم بإخضاعها للمعالجة الحرارية من أجل دراسة خصائصها الفيزيائية.

2.4.I. المعالجة الحرارية

تتميز هذه العملية بعدة مراحل:

أ. التجفيف: التجفيف هو مرحلة انتقالية يستخرج فيها الماء من العينات، تصاحب خلال هذه العملية نواجه مشكلة متمثلة في الانكماش الذي تمر به العينات و الذي قد يسبب لها تشوها أو انكسارا، لذا يجب أن يتم هذا التجفيف بوجود الهواء الرطب وفي درجة حرارة منخفضة.

ب. التلييد: هو عملية تتحول فيها العينات المشكولة من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة وصلدة [6،30]. تميز عملية التلييد ثلاث مراحل أساسية [30] تعتمد على التحولات الهندسية التي تحدث أثناء تطور البنية المجهرية و البلورية [31].

انطلاقا من النظام الثلاثي الكوارتز SiO_2 ، الألومين Al_2O_3 و الفلدسبات البوتاسي يتم تحضير البورسلان [32] وفق المراحل التالية:
عند $450\text{ }^{\circ}\text{C}$



الميتاكاولان

5.I خصائص البورسلان

1.5.I. الخصائص الحرارية

تتميز الخزفيات بمقاومتها الجيدة لدرجات الحرارة العالية ويعتبر معامل التمدد الخطي والناقلية الحرارية ومقاومة الإجهاد الحراري من أهم الخصائص الحرارية. وفيما يلي نلخص الخصائص الحرارية للبورسلان:

أ - الناقلية الحرارية

تعرف الناقلية الحرارية لمادة بقدرتها على نقل التدفق الحراري في وحدة مساحة ووحدتها $W/(km)$. 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 [11].

ونورد فيما يلي بعض قيم الناقلية الحرارية لبعض المواد:

- SiC $1.1 W / (k cm)$ ناقل جيد.
- الألومين $0.25 W / (kcm)$ ناقل ضعيف.
- الزجاج $10^{-2} W / (k cm)$ ناقل ضعيف.
- البوليمير $10^{-3} W / (k mc)$ 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 ووحدته K^{-1} .

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

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

ويتزايد معامل التمدد الحراري الخطي مع ارتفاع الحرارة [36]. ويتعلق التمدد الحراري بصفة قوية بالبنية الداخلية للخزفيات، فتعتبر البنية المتراسة للخزفيات الأيونية كالأكاسيد (MgO, ZrO_2, Al_2O_3) المسؤولة عن تمددها الحراري القوي وبالتالي مقاومتها

الضعيفة 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 [37].

وفيما يلي بعض قيم معامل التمدد الحراري:

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

▪ Sic : $4.40 \times 10^{-6} K^{-1}$

ج- مقاومة الإجهاد الحراري

يحدث الإجهاد الحراري نتيجة للاجهادات الحرارية الناتجة عن تغير في درجة الحرارة بين سطح المادة وداخلها. وكلما كان معامل التمدد ضعيفا كلما كانت مقاومة الإجهاد الحراري قوية [37]. فيما يلي نورد لبعض الخزفيات قيم الشدة العظمى للإجهاد الحراري والمعرفة بالتغير الحرج لدرجات الحرارة ووحدتها °C.

▪ الألومين $220^{\circ} C$.

▪ SiC $340^{\circ} C$.

2.5.I . الخصائص الميكانيكية

تحت تأثير الإجهاد الميكانيكي، تتجاوب المواد بطرق معقدة ومختلفة فمثلا يتقلص أو يتمدد المعدن دون أن ينكسر وينكسر الزجاج والبورسلان دون أن تحدث لهما تشوهات مسبقة ولهذا السبب يتوجب معرفة دقيقة للخصائص الميكانيكية للخزفيات.

أ- مقاومة الشد

نخضع مادة اختيار معينة لاختبار ميكانيكي مستعملين آلة ضاغطة هيدروليكية، وتتعلق القوة المطبقة و التمدد الناتج بأبعاد المادة و سلوكها الذاتي.

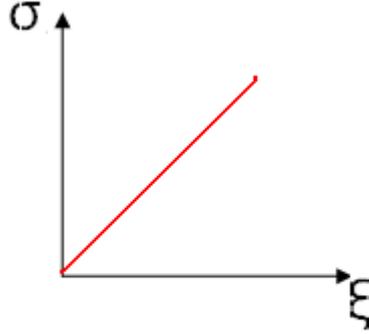
من أجل التخلص من تأثير الأبعاد، نرجع القوة المطبقة "F" إلى السطح الابتدائي

فنعرف الإجهاد: $\sigma = F/S$

ووحده Pa و يعرف التشوه على النسبة بين التمدد " Δl " والطول الابتدائي " l_0 ":

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 \text{ وليس له وحدة.}$$

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



شكل I.5. تغير σ بدلالة ε

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

▪ زجاج الوقاية: $E = 3.1 \text{ GPa}$

▪ الزجاج: $E = 700 \text{ GPa}$

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

- الزجاج $\sigma = 70 \text{ M Pa}$

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

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

ب - مقاومة التصدع

تمتاز الخزفيات بضعف في الصلابة لأن ليس لديها قابلية لانتشار العيوب كالفراغات والتشققات المجهرية عند تطبيق إجهاد معين، حيث تتراوح صلابة الخزفيات ما بين $1 \text{ MPam}^{1/2}$ بالنسبة للزجاج و $10 \text{ MPam}^{1/2}$ بالنسبة للزركون [37].

ج - الصلادة

يتم الحصول على قيم الصلادة عن طريق قراءات مباشرة لقطر الأثر الناتج عن تطبيق ثقل معين، وعموما تعتبر الخزفيات مواد صلدة جيدة ولكنها جد قصفة [38].

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

- الألومين الملبد: 1530 MP a.

- الزجاج: (96% وزنا سيليس) 47 MPa.

د. المسامية

يتم الحصول على قيم نسبة المسامية بطريقة غير مباشرة وذلك باتباع طريقة ارشמיד (ARCHIMED).

المسامية الكلية للعينات تعرف بالنسبة بين حجم الفراغ والحجم الكلي للعينات كما هو موضح في العلاقة التالية:

$$N=100 \cdot (V_{tot}-V_{solid})/V_{total} \dots \dots \dots (I.6)$$

N_t : النسبة الكلية للمسامات.

V_t : الحجم الكلي.

V_v : حجم الفراغ.

V_s : حجم المادة الصلبة حيث $(V_v = V_t - V_s)$.

كما يمكننا حساب هذه النسبة بدلالة الكثافة الحجمية حيث تظهر الكتلة بالنسبة للحجم الكلي للعيينة و كثافة الهيكل الصلب ρ و الكتلة الصلبة بالنسبة للحجم الكلي للعينات كما هو موضح في العلاقة التالية:

$$N=100 \cdot (1-\rho_a)/\rho_s \dots \dots \dots (I.7)$$

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

قبل البدء في العملية يجب أن تكون العينة جافة تماما من أي مواد سائلة يمكن أن تكون محوية في فراغاتها البينية، نضع العينة في وضعية ملائمة وثابتة مربوطة بمضخة تحمل الهواء إلى الخارج ليتحقق لنا الفراغ الأولي، هذه العملية تحقق لمدة 30 دقيقة. بالموازاة هناك ربط ثاني بالماء المقطر حيث يغمر العينة وهذا لمدة ساعة. بعد هذه العملية نقوم بوزن العينة و هي مشبعة بالماء موضوعة في حوض مائي لنحصل على (M_{hyd}) بعدها مباشرة نخرج العينة للهواء و نمسح مسح خفيف باستعمال ماسح غير ماص للماء لنحصل على (M_{sat}) ، مع كثافة الماء هي 1. المسامية الكلية تحسب حسب العلاقة التالية:

$$\rho_a = M_s \cdot (M_s - M_{hyd}) / \rho_{eau} \dots \dots \dots (I.8)$$

$$\rho_s = M_s \cdot (M_{sat} - M_{hyd}) / \rho_{eau} \dots \dots \dots (I.9)$$

$$N_{tot} = (M_{sat} - M_s) / (M_{sat} - M_{hyd}) \dots \dots \dots (I.10)$$

يوضح الجدول 3.II بعض الخصائص الميكانيكية للبورسلان. [38].

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

6.I. أنواع البورسلان

1.6.I. البورسلان السيلييسي

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

وينقسم هذا النوع إلى بورسلان صلب وبورسلان لدن [14،22،35].

أ- البورسلان الصلب

يمتاز بفترة التجفيف القصيرة عند درجات حرارة تتراوح ما بين 950 و 1400 °C، كما يمكن ظهور تشوهات عند درجات الحرارة المرتفعة. كما يعتبر التمدد في هذه الفترة باهظ الثمن .

ب - البورسلان اللدن

يحتوي على كميات كبيرة من الفلدسبات (25- 35 % وزنا) . ويجفف تجفيفا مؤكسدا عند درجة حرارة تتراوح ما بين 1170 و 1270 °C لكن دون حدوث تشوهات ويمتاز بسطح التجفيف الصغير ومعامل تمدد أكبر مقارنة بالبورسلان الصلب.

2.6.I البورسلان الكريستوباليتي

وهو ذو أصل ياباني حيث يمتزج الكريستوباليت " طور بلوري للكوارتز مستقر عند درجات الحرارة العالية" ذو الحبيبات الدقيقة بالمواد الأولية " الكاولان والفلدسبات "معطيا بورسلان ذا مقاومة ميكانيكية جيدة و هو باهظ الثمن.

3.6.I. البورسلان الألوميني

يوجد نوعان وهما:

أ- البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية

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

ويعتبر هذا النوع من البورسلان باهظ الثمن " من ناحية المواد الأولية ومن الناحية التكنولوجية " مقارنة بالبورسلان السيليسي الذي يصعب تشكيله بعد التجفيف بسبب صلابته [11].

ب - البورسلان الألوميني ذو المقاومة الميكانيكية العالية والفقدان الضعيف للعازلية في هذا النوع من البورسلان يتم تعويض الفلدسبات القلوية بمذيبات من نوع الكربونات والسيليكات من أجل خفض معامل فقدان العازلية. ويمتاز بصغر سطح التجفيف الشيء الذي يجعل تصنيعها دقيقا وأحيانا صعبا بالنسبة للقطع الثقيلة [11].

4.6.I أنواع البورسلان المختلفة

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

الجزء الثاني

الدراسة التحريية

الفصل الثاني

الطرق التحريضية و المواد المستعملة

الطرق التجريبية و المواد المستعملة

نتعرف في هذا الفصل على مختلف المواد الأولية المستعملة والمتمثلة في الكاولان والفلدسبات والكوارتز بالإضافة إلى طريقة تحضير العينات؛ كما تمت دراسة تأثير إضافات مختلفة على الخصائص الميكانيكية لها. و في الأخير تم تعريف ووصف مختلف الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.

1.II. المواد الأولية

تم تحضير البورسلان المدروس في هذا البحث انطلاقا من مواد أولية والمتمثلة الكوارتز، الفلدسبات والكاولان.

1.1.II. الفلدسبات (Felspar)

تم استعمال مادة الفلدسبات البوتاسي الذي صيغته الكيميائية $\text{Na}_{0.61}\text{Si}_3\text{O}_8\text{K}_{0.49}$ وكتلته الحجمية 2.53g/cm^3 وهي مادة محلية مستخرجة من عين بربر. و الفلدسبات الصودي ذو الصيغة الكيميائية $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (تركيا).

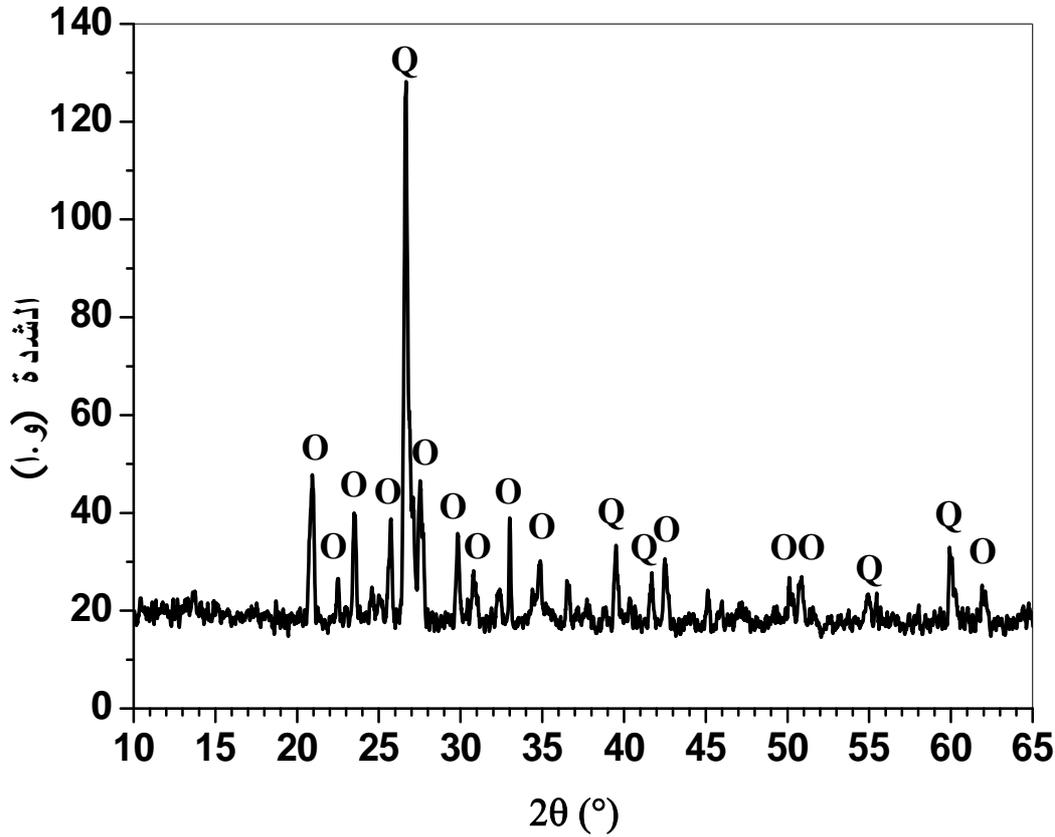
أما التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية فقد أعطى التركيب المئوي الكتلي لمختلف مكونات فلدسبات عين بربر، حيث وجد أن نسبة أكسيد البوتاسيوم K_2O (10.42%) و هي النسبة الأكبر مقارنة مع نسبة أكسيد الكالسيوم (0.22%) وأكسيد الصوديوم (0.82%) لهذا يصنف كفلدسبار بوتاسي، ووجوده يؤدي إلى تشكل طور الاورثوكلاز (orthoclase) كطور أساسي مع ظهور طور الكوارتز.

يوضح الجدول II 1. التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية لفلدسبار عين بربر.

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

PAF	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	المكونات
0.034	0.82	0.05	-	10.42	0.01	0.22	0.64	13.93	73.41	% وزنا

كما بينت نتائج حيود الأشعة السينية الأطوار الموجودة عادة في فلدسبات عين بربر وهي:
الكوارتز والأورثوز والألبيت والنتائج موضحة في الشكل II. 1.

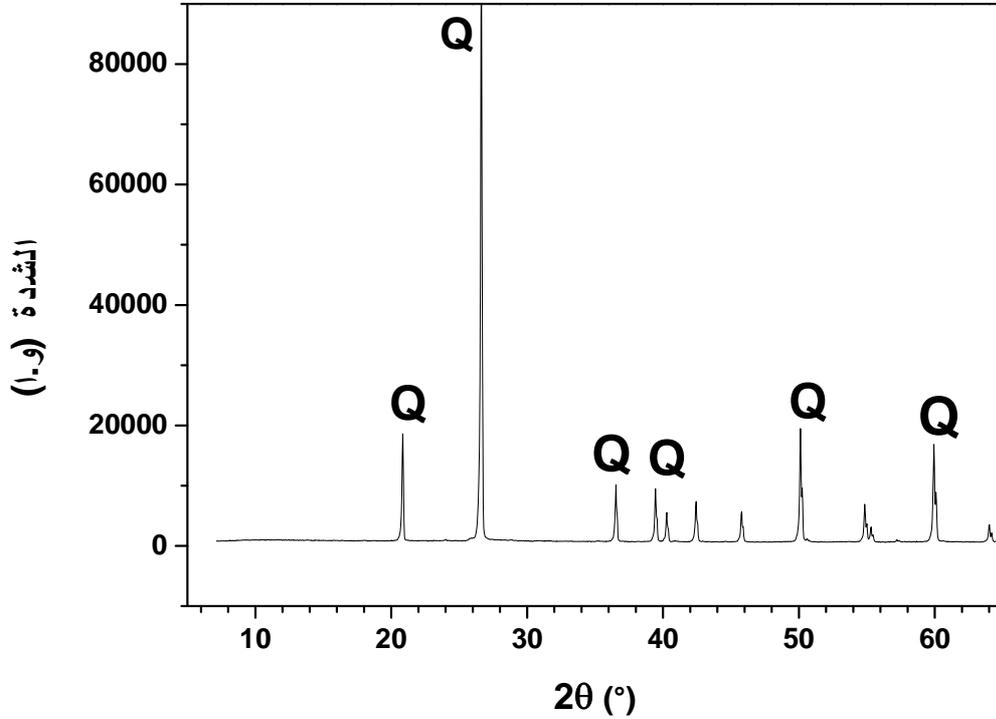


الشكل II. 1. طيف إنعراج الأشعة السينية لفلدسبات عين بربر.

II. 2.1. الكوارتز

تم استعمال مادة محلية متمثلة في رمل العوانة (جيجل), بينت نتائج حيود الأشعة السينية

أنها متكونة أساسا من السيليس بشكل الكوارتز ، كون القمم الظاهرة كلها تنتمي إلى الكوارتز. والشكل II. 2. يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لرمل العوانة.



الشكل II. 2. طيف انعراج الأشعة السينية لرمل العوانة.

الجدول II. 2. التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة لرمل العوانة.

المكونات	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	MnO ₂	TiO ₂
% وزنا	96.73	0.4	0.02	-	-	-	-	0.18

II. 3.1. الكاولان (kaolin)

لقد استعمالنا في هذا البحث نوعين من الكاولان و هي مادة محلية، الصنف الأول يرمز ب: KT2 و الثاني يرمز له بالرمز KDD₂. وفيما يلي نتعرض لدراسة النوعين:

أ- كاوان KDD_2

مادة محلية مستخرجة من جبل دباغ بقالمة، تمتاز بلونها الأبيض، يرمز لها بالرمز KDD_2 كتلتها الحجمية تقدر ب $2.53g.cm^{-3}$ [39]. التصوير بالمجهر الالكتروني الماسح لحبيبات المادة الخام يبين أنها عبارة عن عصي و هذا ما يوضحه الشكل II.3.

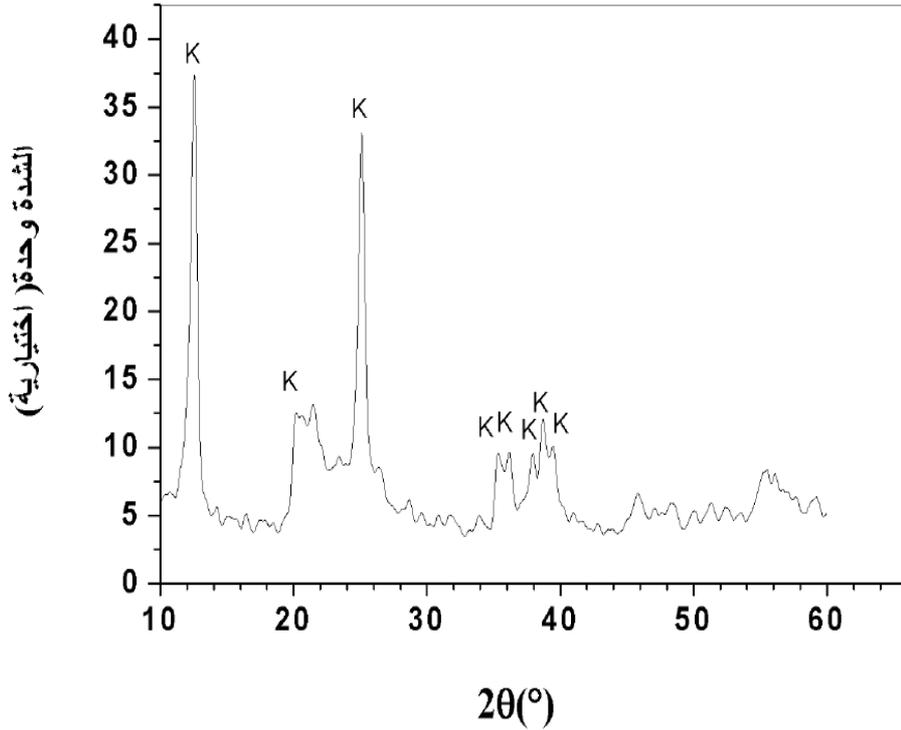


الشكل II.3. صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام للكاوان KDD_2 .

- انعراج الأشعة السينية

يبين الشكل II.4 مخطط انعراج الأشعة السينية لمادة الكاوان ، عملية الفحص بينت خطوط

الانعراج تابعة لمادة الكاوان KDD_2 .



الشكل II. 4. طيف انعراج الأشعة السينية لكاولان KDD_2 .

- التحليل الكيميائي للكاولان KDD_2

التحليل الكيميائي للكاولان KDD_2 أعطى النتائج المبينة في الجدول 3.II. والتي تبين لنا أن هذا النوع من الكاولان يتكون أساسا من الألومين Al_2O_3 والسيليس SiO_2 .

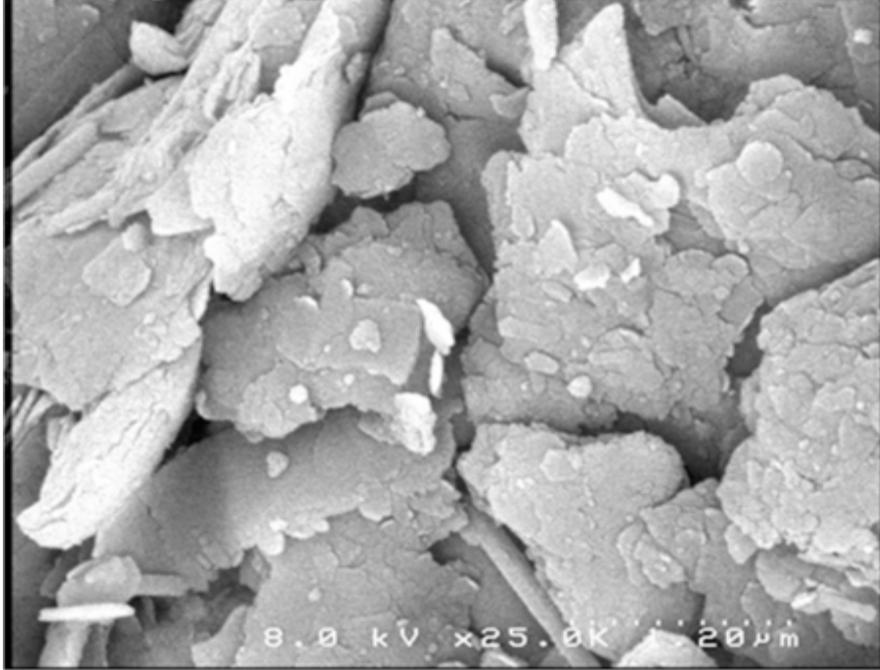
الجدول 3.II التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية للكاولان KDD_2 .

المكونات	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	MnO	TiO_2	Na_2O	PAF
% وزنا	45.29	38.26	0.09	0.23	0.03	0.33	0.19	0.39	0.07	15.2

ب- كاولان تامازرت KT_2

هي مادة طبيعية مستخرجة من منجم تامازرت بجيجل (الجزائر) وتمتاز بلونها الأصفر،

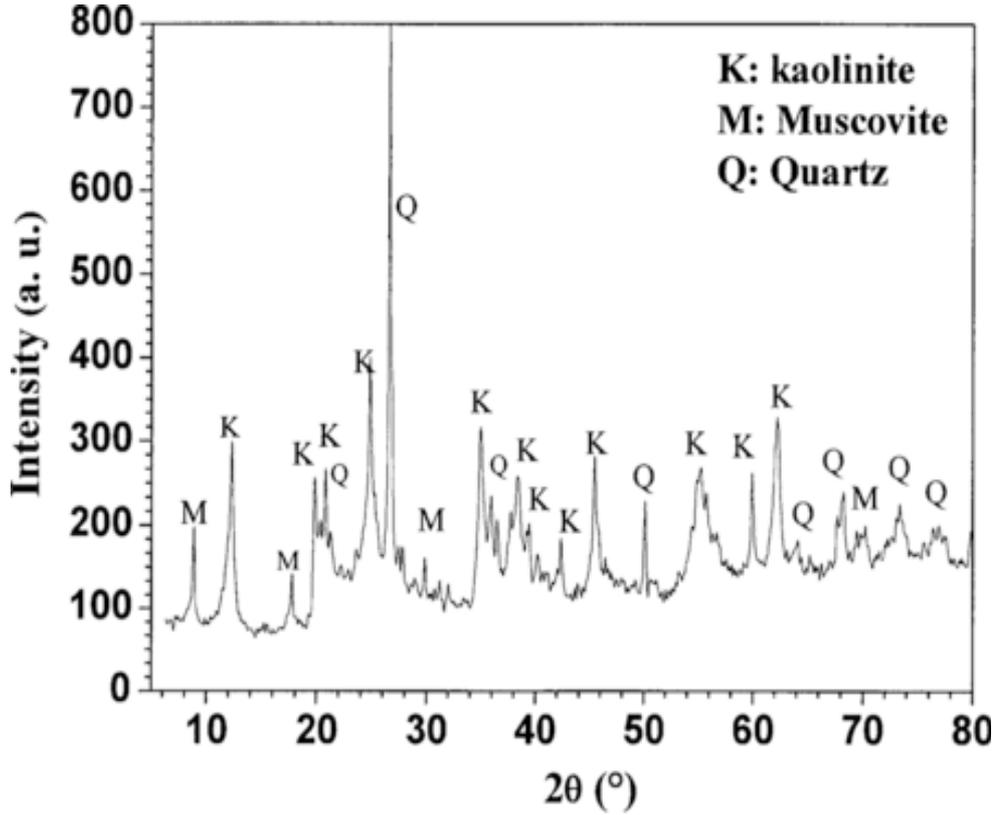
غنية جدا بالكوارتز كتلتها الحجمية تقدر 2.6g/cm^3 [40]. صورة المجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام بينت أنها على شكل صفائح وهذا ما يوضحه الشكل 5.II.



الشكل 5.II. صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام للكاولان KT_2 .

- انعراج الأشعة السينية

بينت نتائج حيود الأشعة السينية ل KT_2 أن كل من الأطوار المتمثلة في الكاولينيت و الكوارتز و الميسكوفيت هي الأطوار الأساسية التي تكون الكاولان من صنف KT_2 كما هو موضح في الشكل 6.II.



الشكل II.6. طيف انعراج الأشعة السينية لكاولان KT_2 .

- التحليل الكيميائي للكاولان KT_2

التحليل الكيميائي للكاولان KT_2 أعطى النتائج المبينة في الجدول II.4. و التي تبين لنا أن هذا النوع من الكاولان يتكون أساسا من الألومين Al_2O_3 و السيليس SiO_2 إضافة إلى الشوائب التي يتصدرها ثاني أكسيد البوتاسيوم K_2O بنسبة % 3.15 كما هي موضحة في الجدول II.4.

الجدول II.4. التحليل الكيميائي بواسطة الفلورة السينية للكاولان KT_2 .

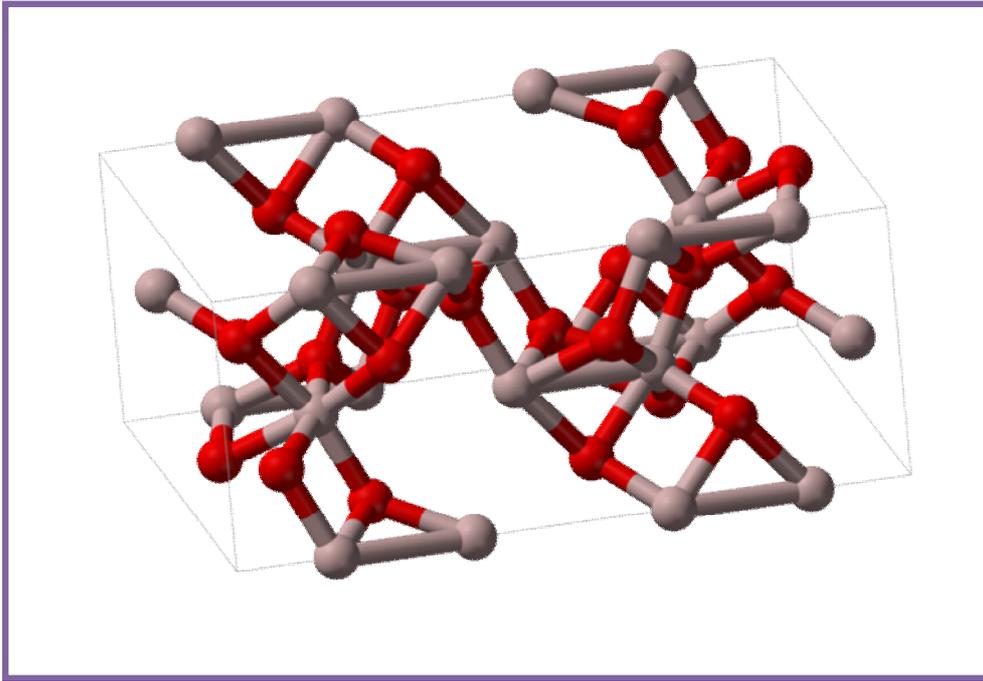
المكونات	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	MnO	TiO_2	Na_2O	PAF
% وزنا	71.51	18.48	0.58	0.22	0.26	3.15	-	0.15	0.10	5.55

II.2. الإضافات

لتحسين الخصائص الميكانيكية لمادة البورسلان تمت إضافة: أكسيد الألمين Al_2O_3 , أكسيد الحديد Fe_2O_3 وأكسيد الزركون ZrO_2 .

II.2.1. أكسيد الألومين (Al_2O_3)

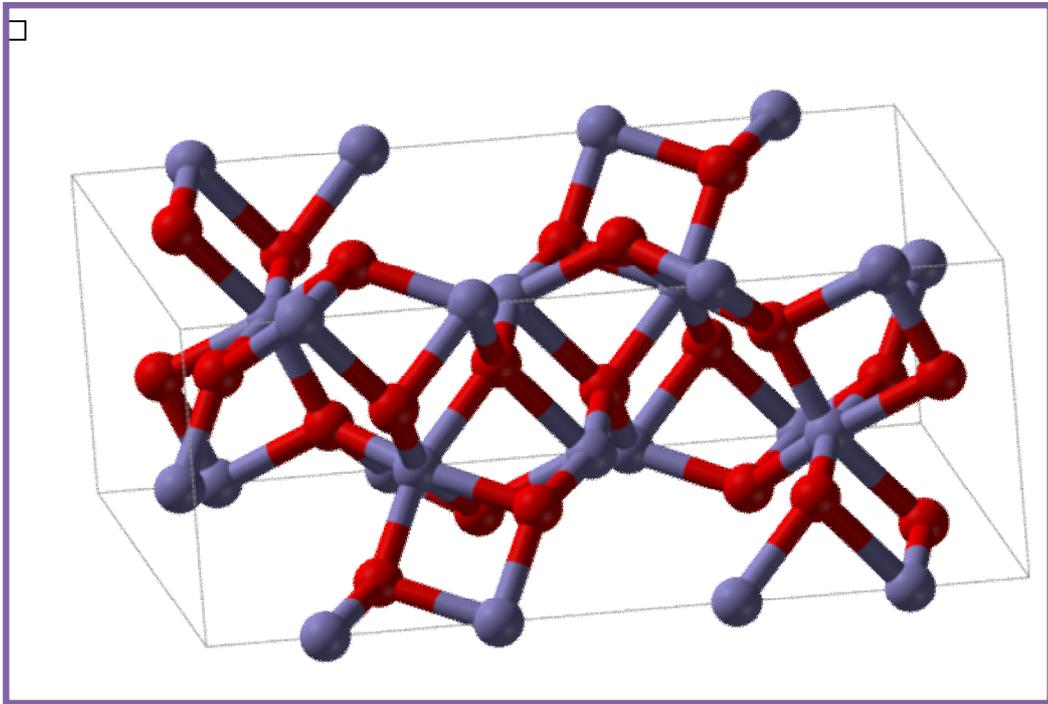
أكسيد الألمنيوم هو مركب كيميائي له الصيغة Al_2O_3 ، ويطلق عليه أيضاً اسم ألومينا، يوجد على شكل نمطين يختلفان عن بعضهما في البنية البلورية، وبالتالي يختلفان أيضاً في الخصائص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى التطبيقات، وهما النمط ألفا α والنمط غاما γ . هو عبارة عن مسحوق أبيض كثلته الحجمية تقدر ب: 4.05 g/cm^3 وهو غير قابل للذوبان في الماء ودرجة إنصهاره تقدر ب: $2054 \text{ }^\circ\text{C}$ [41].



الشكل II.7. البنية البلورية لأكسيد الألومين

1.2II. أكسيد الحديد الثلاثي (Fe₂O₃)

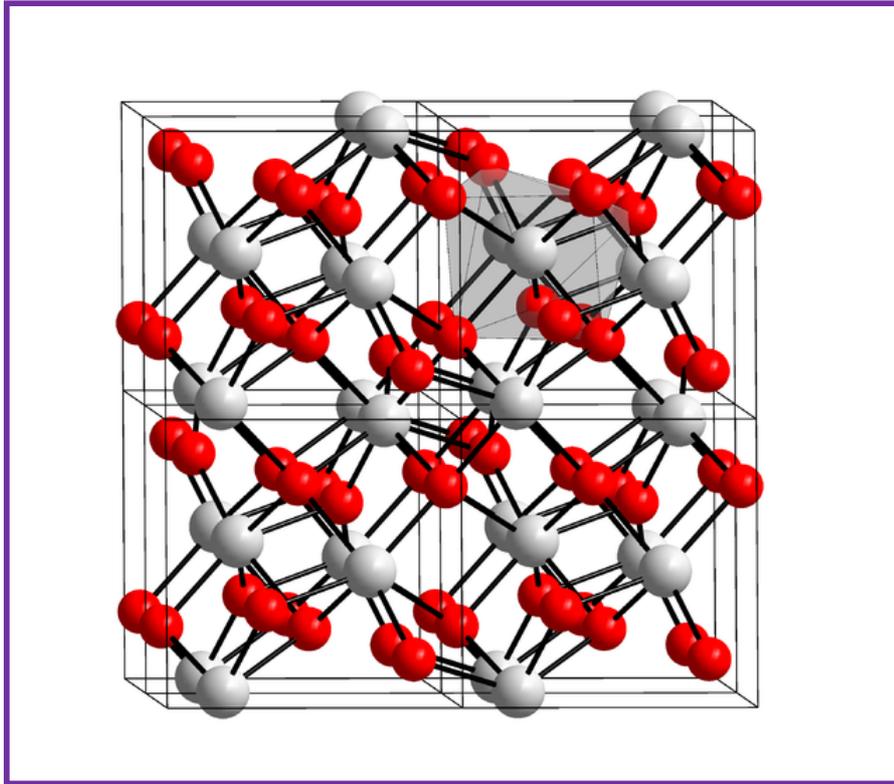
أكسيد الحديد مركب كيميائي له الصيغة Fe₂O₃ يتواجد طبيعياً في معدن الهيماتيت والذي يمثل خامة الحديد الرئيسية (الشكل II. 8) على شكل مسحوق بلوري محمر، من خلال التحليل الكيميائي لمادة الكاولان نجد أن Fe₂O₃ متواجد فيها كمادة شائبة، وسعيًا منا لإثبات إمكانية استعمال الكاولان دون عائق Fe₂O₃ تم استعماله كإضافة، كما نهدف أيضاً لدراسة تأثير أكسيد الحديد على الخصائص الميكانيكية للبورسلان [42].



الشكل II. 8. البنية البلورية لأكسيد الحديد

1.2II. أكسيد الزركونيوم (ZrO₂)

أكسيد الزركونيوم الرباعي والذي يعرف أيضاً باسم زركونيا عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة ZrO₂، ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض. تكون حالة أكسدة الزركونيوم في هذا المركب +4. إن الشكل البلوري المكعب من المركب يعرف باسم الزركون ويستخدم في مجال الأحجار الكريمة كبديل رخيص للثمن للألماس تقدر كتلته الحجمية 6 g/cm⁻¹ [42].



الشكل II.9. البنية البلورية لأوكسيد الزركونيوم

3.II. القياسات

1.3.II. حساب الكتلة الحجمية للعينات

لحساب الكتلة الحجمية للعينات المكبوسة والمليدة قمنا بقياس أبعادها المتمثلة في القطر والسلك بواسطة جهاز البالمير وقمنا بقياس كتلتها بواسطة ميزان حساس. تحسب الكثافة الحجمية حسب العلاقة التالية:

$$\rho = m / V \quad (\text{g/cm}^3) \dots\dots\dots(1.II)$$

يحسب الارتياح على الكتلة الحجمية حسب العلاقة التالية:

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

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

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

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

2.3.II. قياس نسبة الفراغات المفتوحة

يتم حساب نسبة الفراغات المفتوحة بإتباع طريقة أرخميدس وفق العلاقة التالية:

$$P_A = 100 * (M_U - M_S) / (M_U - M_i) \dots\dots\dots (2.II)$$

M_u : كتلة العينة المدروسة المبللة.

M_s : كتلة العينة المدروسة قبل غمرها في الماء.

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

3.3.II. قياس مقاومة الشد و مقاومة الثني

يتم حساب مقاومة الشد من العلاقة التالية:

$$\sigma_t = 2p / \pi t d \dots\dots\dots (3.II)$$

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

وتم حساب مقاومة الثني وفق العلاقة التالية:

$$\sigma_F = 2.7 \sigma_t \dots\dots\dots (4.II)$$

3.II. 4. قياس الصلادة المجهرية لفيكرس

يتم حساب الصلادة المجهرية لفيكرس بتطبيق العلاقة التالية:

$$H_V \text{ (GPa)} = 1.8544 P/d^2 \dots\dots\dots (5.II)$$

II. 4. الأجهزة المستعملة

II. 1.4. جهاز السحق

من أجل السحق والتنعيم استعملنا السحق باستعمال كريات الالومين الذي يعتمد على مبدء التصادم

فيما بينها نتيجة الحركة الدورانية للجهاز وهذه العملية تتم بوجود الماء المقطر لكي يسهل عملية السحق، هذا الجهاز مصنوع بمخبر الخزفيات وأثبت كفاءته من خلال النتائج التي حققها [44].

II.2.4. جهاز التجفيف

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

II.3.4. الفرن

استخدمنا في دراستنا فرنين كهربائيين إحداهما يستعمل للكلسنة، تصل درجة حرارته القصوى إلى 1100°C وهو من نوع FIMANFEREDI. أما الفرن الثاني يستعمل للتليد في درجات حرارة عالية، قابل للبرمجة وهو فرن NABERTHERM من نوع KANTHALAPM، تصل درجة حرارته القصوى إلى 1400°C .

II.4.4. الميزان الحساس

لقياس كتلة المساحيق تم استخدام ميزان حساس من نوع (SRANREK220-4). والذي تصل كل من قيمته القصوى إلى 220 g و دقته إلى 0.0001.

II.5.4. بالمر

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

II.6.4. جهاز قياس مقاومة الشد

تم استعمال ضاغطة هيدروليكية من نوع (Form-Testseidner) دقة قياسه تصل حوالي 0.04 KN

II.7.4. جهاز حيود الأشعة السينية (أشعة X)

استعمل هذا الجهاز لمعرفة الأطوار البلورية للمواد المراد دراستها والأطوار الناتجة عن عملية التليد.

7.4.II. جهاز التحليل بواسطة مطيافية رامون Raman

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

8.4.II. جهاز التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح

المجهر الالكتروني الماسح المستعمل من نوع (Tescan vega ts 5130mm) .

9.4.II. التركيبة المستعملة لقياس نسبة الفراغات المفتوحة

نحسب نسبة الفراغات المفتوحة الكلية بطريقة (la pesse hydrostatique) معتمدا على أساس قاعدة (Archimède) .

التركيبة المستعملة موضحة في الشكل.10.II.



الشكل.10.II. المخطط التركيبي المستعمل لقياس نسبة الفراغات المفتوحة.

5.II. بعض تقنيات دراسة وتحليل المواد**1.5.II. 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 ديبياي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي. أما الطريقة الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الانعراج (كمية الإشعاع (شدة الخط) بدلالة زاوية براغ (2θ) . تسمح هذه التقنية بتأشير خطوط الانعراج حيث نرفق بكل خط قيمتين محسوبيتين وهما 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 ووضعها على شكل كتب وفي نظام بطاقات تعرف ببطاقات A.S.T. M و هي مرتبة تبعا لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور. وهي كافية لتحديد ماهية مادة معينة.
- جهاز حيود الأشعة المستعمل من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة Beuker-Siemant و للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة يكفي تأشير خطوط الانعراج و ترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.



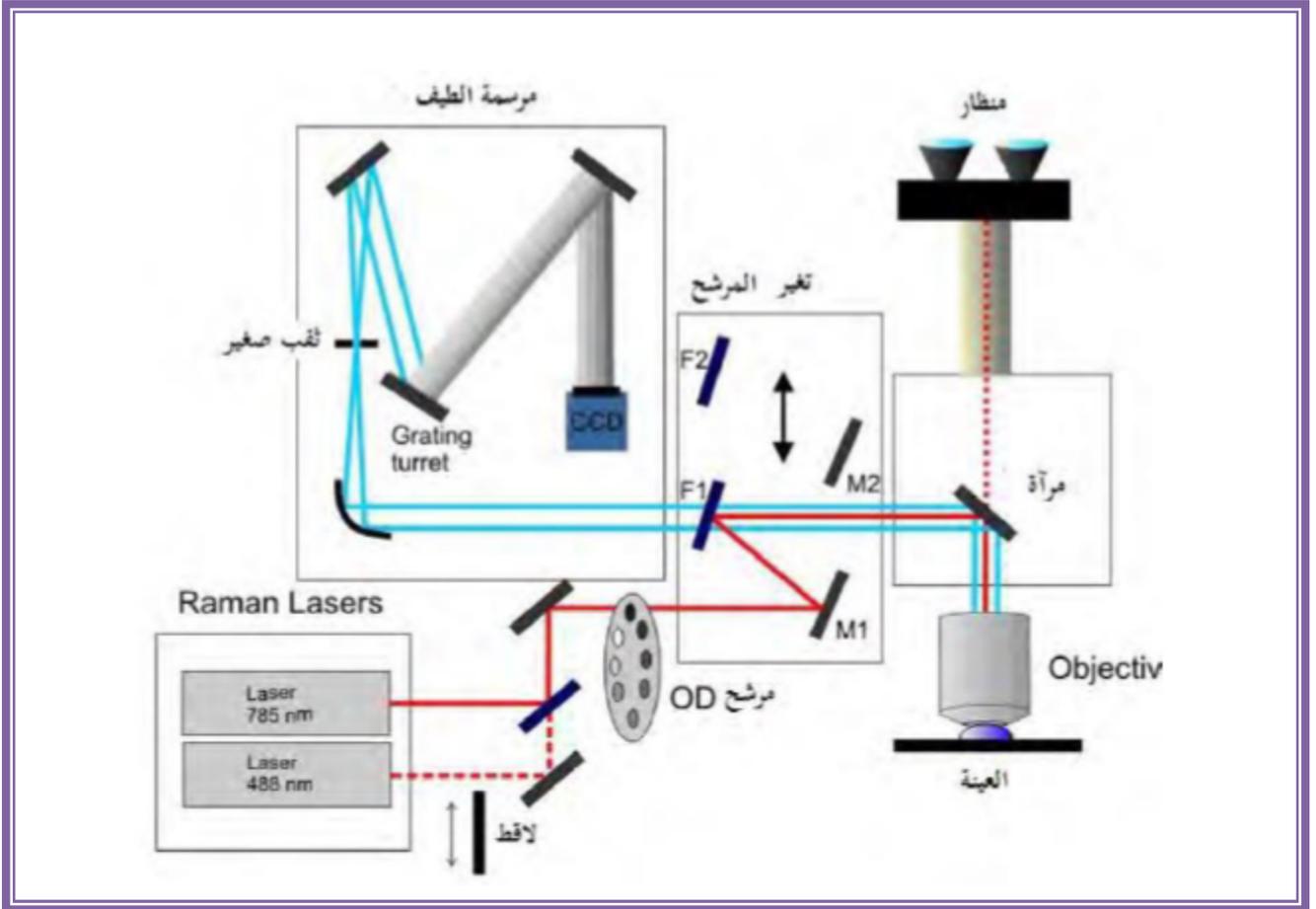
الشكل 11. 13. جهاز انعراج الأشعة السينية نوع D8- Advanced.

2.5.II التحليل باستعمال مطيافية رامون Raman

مطيافية Raman تستخدم عادة في الكيمياء، لأن الترددات مربوطة بالروابط الكيميائية وتماتل الجزيئات، هذه الأخيرة تحدد خصائص التركيب الجزيئي وبنية المواد. هذه الطريقة مكتملة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء، مما ينتج لنا فرصة دراسة أوضاع الترددات للمادة المدروسة.

مبدأ عمل هذه المطيافية هو تركيز حزمة من الضوء (عبر عدسة) أحادي اللون (حزمة ليزر)

على العينة لدراسة و تحليل الضوء المنتشر، هذا الضوء يتم جمعه باستخدام عدسة مختلفة و ارسالها من خلال monochromator و تقاس الشدة بواسطة الكاشف (monocanal tupe photomultiplicateur ou CPM.multicanal tupe CCP) كما هو موضح في الشكل.11.II.



الشكل.11.II. التحليل باستخدام مطيافية رامون (Raman)

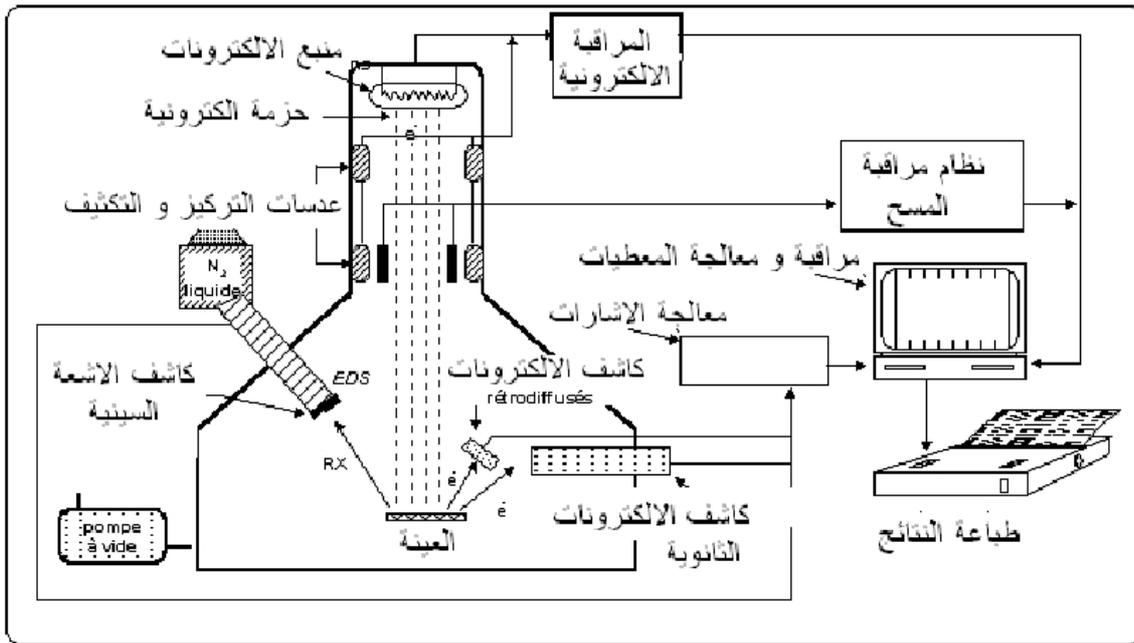
الشروط المستعملة أثناء تحليل العينات هي:

- طول الموجة التحريضي 532 ناو نومتر.
- مجال المسح أو التحليل من 50 إلى 2000 cm^{-1} .
- استطاعة تقدر ب20 ميلي واط.

II 3.5. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

ترتكز هذه التقنية على مبدأ التفاعل إلكترون- مادة وهي قادرة على إنتاج صور بتحليل عالي لسطح العينة. عند قذف سطح العينة بحزمة الكترونات أولية يسمح بتكوين صورة ثلاثية الأبعاد للسطح، من خصوصيات العينات المدروسة أنها عازلة كهربائيا يتم تغطيتها بطبقة رقيقة من الذهب لإكسابها ناقلية تسمح لنا بالحصول على الصور المطلوبة.

أخذت الصورة باستعمال جهاز من نوع (JSM-6301F;HITACHI;) باستعمال توتر قدره أما التحليلات شبه الكمية لمختلف الاطوار فقد تم الحصول عليها عن طريق تشتت طاقة الأشعة السينية الطيفي (EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) باستخدام جهاز الكشف عن الارتباط EXL المقدمة من طرف البريليوم (Be) النافذة.



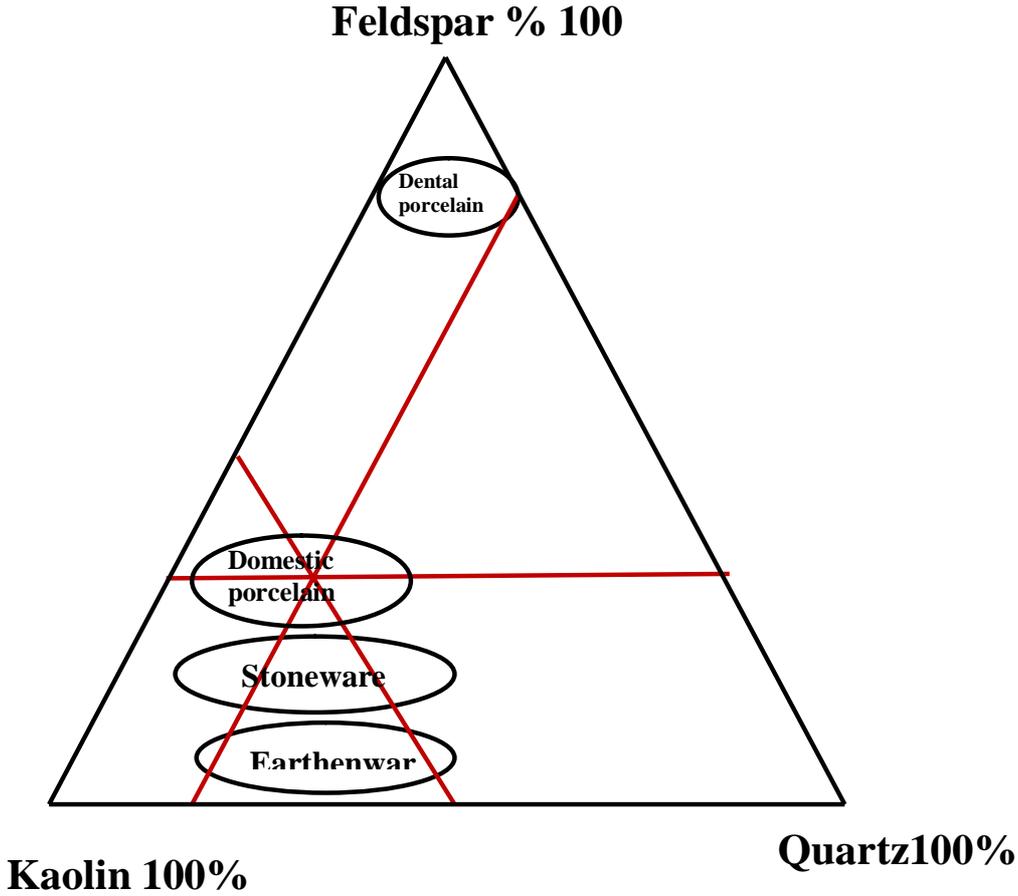
الشكل II . 12. شكل توضيحي مبسط يبين الأقسام الرئيسية للمجهر الإلكتروني الماسح MEB

II.6. التركيبية و الطرق التجريبية

II.6.1. التركيبية

حضرت العينات المدروسة في هذا البحث وفقا للتركيب التالي:

25% وزنا فلدسبات (12.5% وزنا فلدسبات بوتاسي، 12.5% وزنا فلدسبات صودي
50% وزنا كاولان (25% وزنا كاولان T_2 ، 25% وزنا كاولان DD_2)، 25% وزنا كوارتز العوانة.
تم استنتاج هذه التركيبة انطلاقاً من مخطط التوازن الثلاثي فلدسبات- كوارتز-كاولان كما هو مبين
في الشكل II. 13.



الشكل II. 13 . مخطط التكوين النسبي للسيراميك انطلاقاً من الفلدسبات - كاولان - كوارتز [45] .

II. 2.6. طريقة التحضير

لتحضير المادة المراد دراستها تم استعمال المواد الأولية المحلية التالية:

- كاولان T_2 المستخرجة من منجم تمازرت.

- كاولان DD_2 المستخرجة من جبل دباغ بقالمة.

- كوارتز العوانة (جيجل).

- فلدسبات صودي (تركيا).

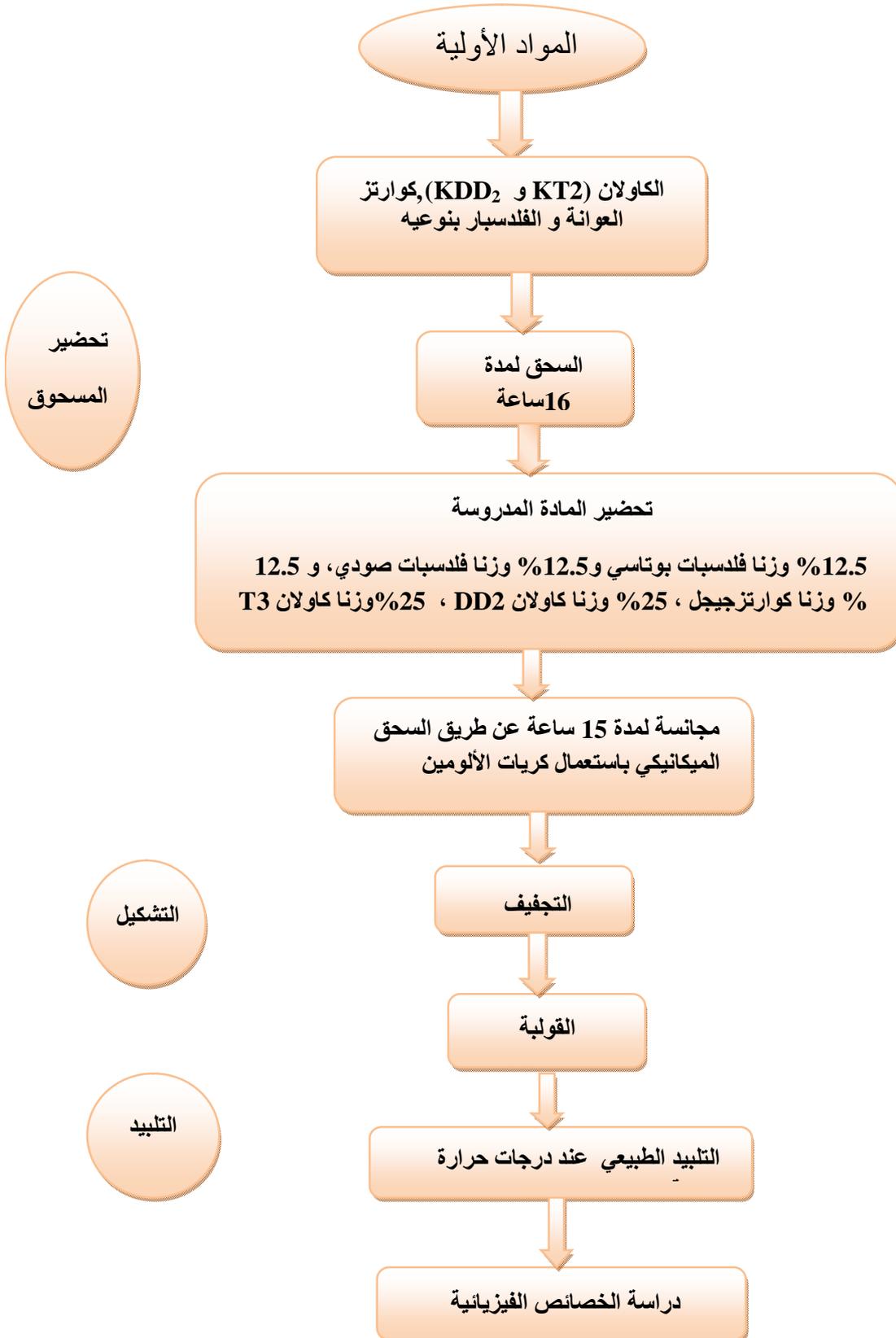
- فلدسبات بوتاسي من جبل عين بربار (الجزائر).

بالنسبة لسحق المواد الأولية (الفلدسبات والكوارتز والكاولان) تم استعمال جهاز السحق الميكانيكي من نوع (RETSCH) حيث قمنا بسحق رطب لمدة 16 ساعة بالنسبة لكل هذه المواد [الفلدسبات(الصودي و البوتاسي),الكاولان(DD_2 , T_2) و الكوارتز(العوانة)].
و من أجل مجانسة و مزج مكونات المادة المدروسة بتركيبتها 12.5% وزنا فلدسبات بوتاسي، 12.5% وزنا فلدسبات صودي، 25 % وزناكاولان T_2 ، 25% وزنا كاولان DD_2 ، و 25% وزنا كوارتز العوانة .

تم استعمال جهاز السحق الميكانيكي حيث كان السحق رطبا, وتمثل المادة الصلبة فيه عشر كمية الماء مع إضافة كريات الألمين كوسيط مساعد للسحق وقد تم سحق المزيج لمدة 15 ساعات. بعد الانتهاء من السحق، يتم تجفيف المادة المسحوقة عند درجة حرارة $200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين, و باستعمال ضاغطة ميكانيكية و بتطبيق الضغط المقدر ب 150 MP و هي القيمة التي تم تطبيقها دون حدوث أي تشققات, تشكل العينات في الحالة الصلبة بواسطة قالب معدني قطر العينات فيه هو 13mm و سمكها يتراوح ما بين 1 و 2 mm.

وأخيرا يتم تلييد العينات عند درجات حرارة مختلفة بسرعة تسخين $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

و قد تم إتباع المخطط التالي لتحضير المادة المدروسة (الشكل II.14).



الشكل 14.II. طريقة تحضير البورسولان

الفصل الثالث

النتائج التجريبية ومناقشتها

النتائج التجريبية ومناقشتها

من خلال هذا البحث حاولنا تحضير البورسلان من مواد أولية متوفرة في كل أنحاء العالم عامة و في الجزائر على الخصوص و المتمثلة في الفلدسبات بنوعيه البوتاسي و الصودي والكوارتز و الكاولان.

يحتوي هذا الفصل أهم النتائج التجريبية المحصل عليها و مناقشتها بالاستناد إلى الدراسة المرجعية، كما أنه ينقسم إلى جزأين اشتمل الأول على دراسة الكتلة الحجمية بدلالة درجات الحرارة و الخصائص الميكانيكية، إضافة إلى الأطوار البلورية المتشكلة أثناء التلييد.

أما الجزء الثاني فقد خصص لدراسة تأثير الإضافات و المتمثلة في أكسيد الألومين Al_2O_3 و أكسيد الحديد Fe_2O_3 إضافة إلى أكسيد الزركونيوم ZrO_2 على عملية التلييد و الخصائص الميكانيكية للبورسلان المحضر.

1.III. دراسة البورسلان المحضر بدون إضافة

1.1.III. الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان

يعتبر التلييد من أهم المراحل الأساسية التي تدخل في تحضير العينات الخزفية حيث يتناسب تأثير هذه المعالجة الحرارية مع درجات الحرارة، لهذا السبب تم تلييد العينات في درجات حرارة مختلفة تتغير من $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى غاية $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

في هذه المرحلة نتطرق لدراسة تأثير المعالجة الحرارية على الكتلة الحجمية مع تغيير درجة الحرارة و النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 1.III و ممثلة في الشكل 1.III.

نلاحظ على منحنى تغير الكتلة الحجمية بدلالة درجات الحرارة أنه ينقسم إلى مجالين أساسيين:

- المجال الأول (من $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$): يلاحظ في هذا المجال أن الكتلة الحجمية

تتزايد زيادة معتبرة و سريعة مع زيادة درجة حرارة التلييد، حيث تتزايد من حوالي

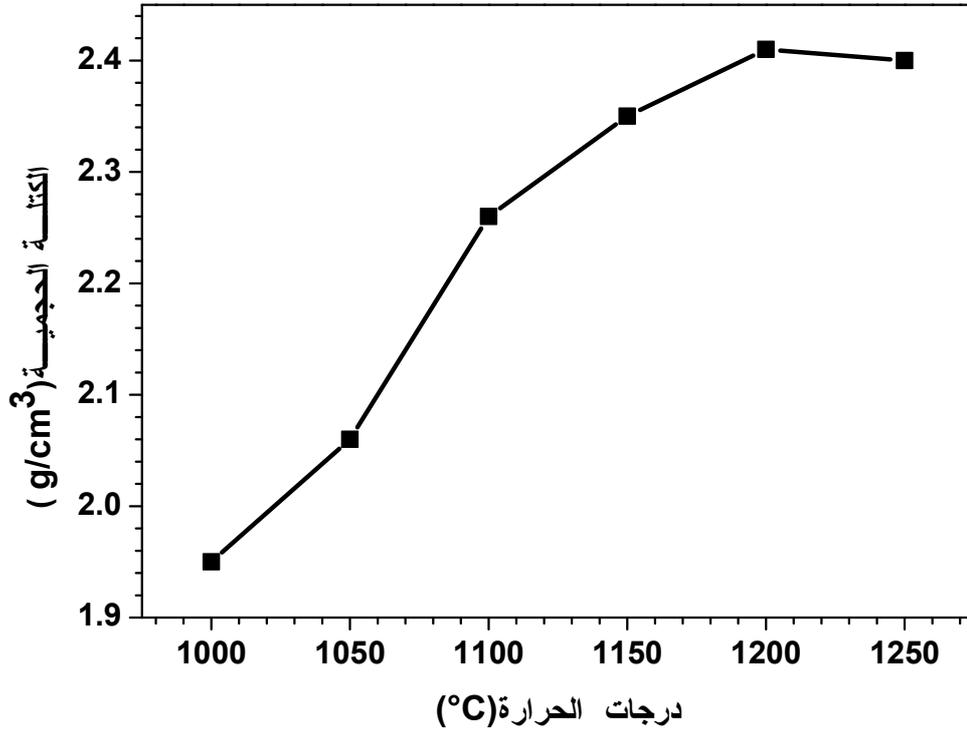
1.95g.cm^{-3} عند $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى 2.41g.cm^{-3} عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

يمكن إرجاع سبب هذه الزيادة إلى آلية التلبيد فهي المسؤولة بالدرجة الأولى عن تزايد الكتلة الحجمية حيث تلتحم الحبيبات و تتناقص الفراغات ، و يبلغ ذروته عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسبب التفاعل الحراري بين الكاولان و الفلدسبار الذي ينتج عنه تشكيل الميليت و هو الأمر الذي يرتبط به تلبيد البورسلان. إن القيمة القصوى المحصل عليها (2.41 g.cm^{-3}) هي قيمة مقارنة لقيمة الكتلة الحجمية المتعارف عليها للبورسلان و المقدرة ب: 2.45 g.cm^{-3} [46].

- المجال الثاني (من $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$): في هذا المجال نلاحظ ثبات في قيمة الكتلة الحجمية موافقة للزيادة في درجات الحرارة ، يرجع انخفاضها في هذه الحالة إلى الزيادة في تشكيل الطور الزجاجي مع زيادة درجات حرارة التلبيد و الذي بدوره يلعب دور مهم في تشكيل الميليت الثانوي [47].

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

درجات الحرارة ($^{\circ}\text{C}$)	1000	1050	1100	1150	1200	1250
الكتلة الحجمية (g.cm^{-3})	0.03 ± 1.95	0.03 ± 2.06	0.02 ± 2.26	0.02 ± 2.35	0.02 ± 2.41	0.02 ± 2.40



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

2.1.III. التحولات الطورية

تتكون لنا أطوار بلورية أثناء عملية التلييد، و للتعرف عليها نلجئ إلى استعمال الأشعة السينية (DRX) و تقنية رامون (Raman).

• التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

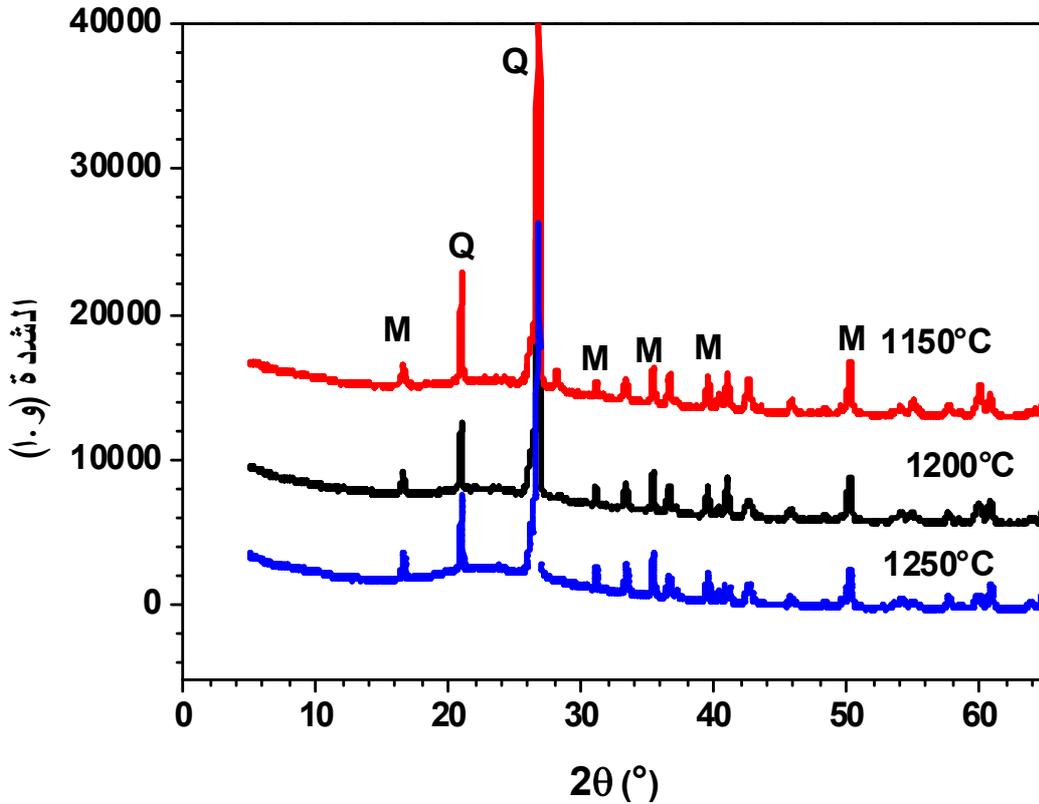
يوضح شكل 2.III نتائج (DRX) لعينات البورسلان الملبدة عند درجات حرارة مختلفة : 1100، 1200، 1250 °C لمدة ساعتين.

نلاحظ من خلال الشكل III. 2. أن أهم الأطوار البلورية المتكونة هي : الكوارتز، الميليت و الطور الزجاجي.

نلاحظ من خلال التحليل بالأشعة السينية أن خطوط الانعراج الخاصة بطور الميليت (mullite) تتزايد ما بين 1150 °C و 1200 °C، إلا أنه يلاحظ انخفاض محسوس في خطوط الانعراج

الخاصة بطور الميليت عند $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

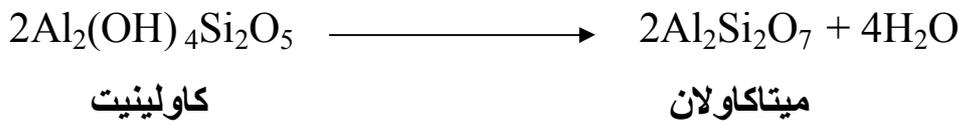
نلاحظ في نفس الوقت أن خطوط الانعراج الخاصة بطور الكوارتز تبقى ثابتة و لا تتغير مع تغير درجات الحرارة. بالنسبة للطور الزجاجي فان زيادته واضحة مع زيادة درجات الحرارة، لان ظهوره ناتج عن ذوبان الفلدسبات و الذي يوجد بكمية معتبرة في هذا العمل و المقدرة ب (25 % وزنا) .



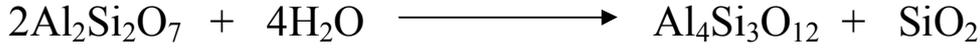
الشكل III. 2. طيف انعراج الأشعة السينية لعينات البورسلان الملبدة عند $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين.

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

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



- يبدأ الفلدسبات في الذوبان عند 920°C : [23]
- تتحول الميتاكاولان إلى سبينال عند 980°C حسب المعادلة التالية:



ميتاكاولان

سبينال

- الميتاكاولان تتحول إلى سبينال مع ظهور السيليكا عند درجة حرارة $920^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$.
- يتحول السبينال إلى الميليت الأولي عند 1100°C حسب المعادلة التالية:



سبينال

ميليت

كريستوباليت

يتكون لدينا الميليت الثانوي نتيجة للتفاعل بين الكاولان و الفلدسبار المتبقيان عند 1200°C [45، 48، 49] و هو يحسن من صلادة المادة [50] و يتميز بجزئياته ذات الشكل المنتظم أحادي المحور. أما الميليت الأولي فهو ينتج عن تحول الكاولان و يتميز بشكله المفصلي، أثناء عملية التبلور حيث يتحول الميليت الأولي إلى ميليت ثانوي [51].

تحدث عدة تحولات طورية أثناء تلييد العينات عند درجات حرارة مختلفة تؤدي إلى :

- أ - تحلل الكاولان مع ذوبان جزئي للفلدسبات والكوارتز ليكونا الطور السائل.
- ب - تكون وترسب الميليت مع تواصل الكوارتز في التحلل إلى الطور السائل و هذا في غياب الفلدسبات.

يؤدي تحلل الكاولان عند درجة الحرارة 1000°C تقريبا إلى ظهور الطور اللامتبلور (الميتاكاولان) ليتحول إلى ميليت و كوارتز وهو الناتج عن الميتاكاولان أو ميليت وسائل غني بالعنصر K (البوتاسيوم) .

أكد Schuller [52] في دراسته لبنية البورسلان 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

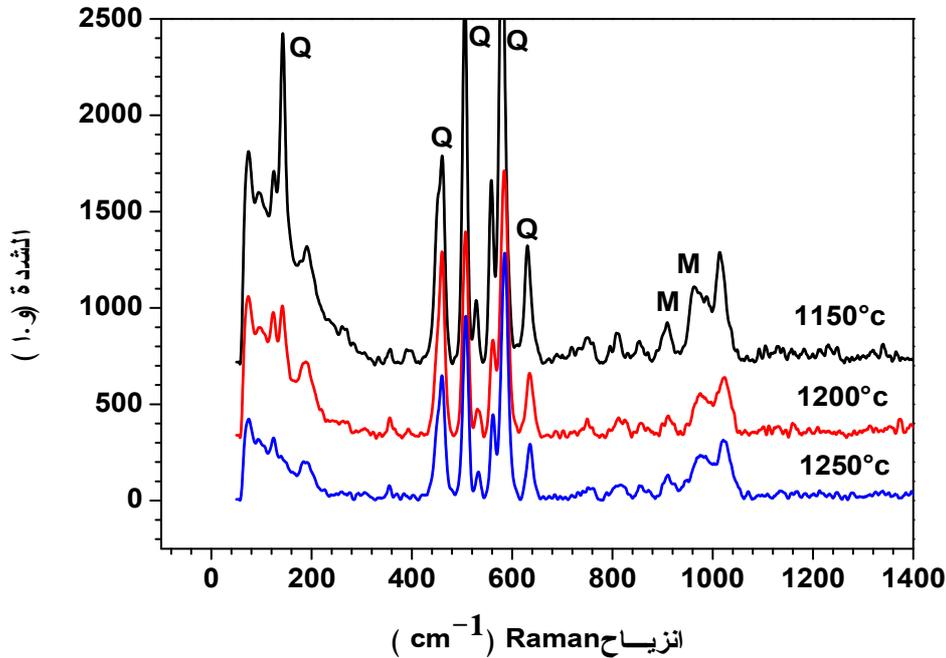
بالكوارتز ليتحول وبصورة تدريجية إلى ميليت ثانوي، وفي بعض الحالات يعرقل هذا التحول [52]. وهو الأمر الذي يمكننا من تفسير ظهور الكوارتز كطور أساسي.

• التحليل باستخدام مطيافية رامون (Raman)

يمثل الشكل III.3. مطيافية رامون (Raman) لعينات البورسلان الملبدة عند 1150°C ، 1200°C ، 1250°C ، والذي يؤكد وجود الطورين البلوريين المتمثلان في الكوارتز و الميليت للعينات الملبدة عند 1200°C .

اعتمادا على النتائج المتحصل عليها في أبحاث سابقة نلاحظ أن خطوط طيف الميليت واضحة في الروابط 125، 908، و 965cm^{-1} [53].

كما يلاحظ أيضا ظهور خطوط طيف تمثل طور الكوارتز و الممثلة في الروابط: 357، 456، 506، و 583cm^{-1} ، كما نلاحظ رابطة اهتزازية عند 633cm^{-1} و هي ممثلة له أيضا [54]. يمكننا القول من خلال هذه النتائج أن التحليل اعتمادا على مطيافية رامون (Raman) تؤكد النتائج المحصل عليها من التحليل بالأشعة السينية (DRX).



الشكل III.3. طيف أشعة رامون لعينات البورسلان الملبدة عند 1150°C ، 1200°C و 1250°C .

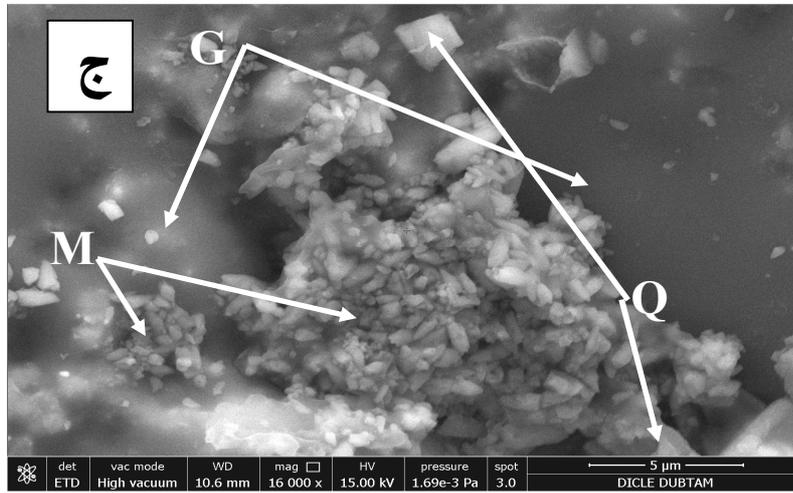
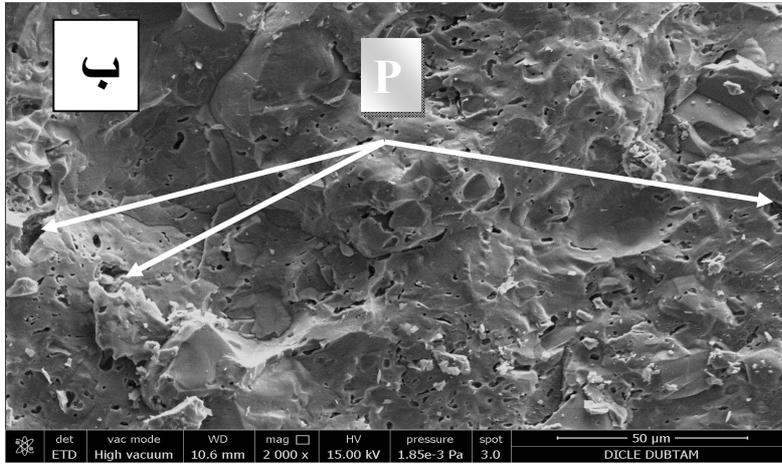
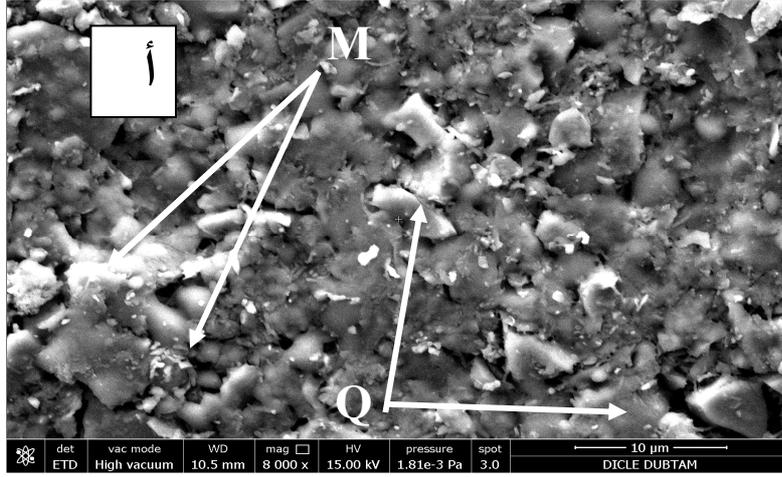
ج. البنية المجهرية

بعد تحليل عينات البورسلان الملبدة عند 1100°C ، 1200°C و 1250°C بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح تحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل III.4.

تظهر لنا هذه الصور البنية المجهرية للعينات الشكل III.4 (أ) و الشكل III.4 (ب) يبين لنا الطورين المتشككين و هما الكوارتز و الميليت إضافة إلى المسامية الناتجة و التي تظهر بوضوح ، أما بالنسبة للعينات الملبدة عند 1200°C (الشكل III.4 (ج)) فنلاحظ تشكل جزيئات الكوارتز الزاوي (Q) التي تظهر داخل الطور السائل (G) ، إضافة إلى جزيئات الميليت الأولي (M) المقترنة مع جزيئات الميليت الثانوي الأبري، أما الفراغات فتظهر بصورة واضحة حيث نلاحظ أنها تأخذ الشكل الكروي و بعيدة عن بعضها البعض موزعة بشكل عشوائي.

نلاحظ من خلال هذا التحليل أنه كلما زادت درجة حرارة التليد كلما كان تواجد الطورين الكوارتز و الميليت إضافة إلى المسامية بشكلها الكروي بنسبة عالية.

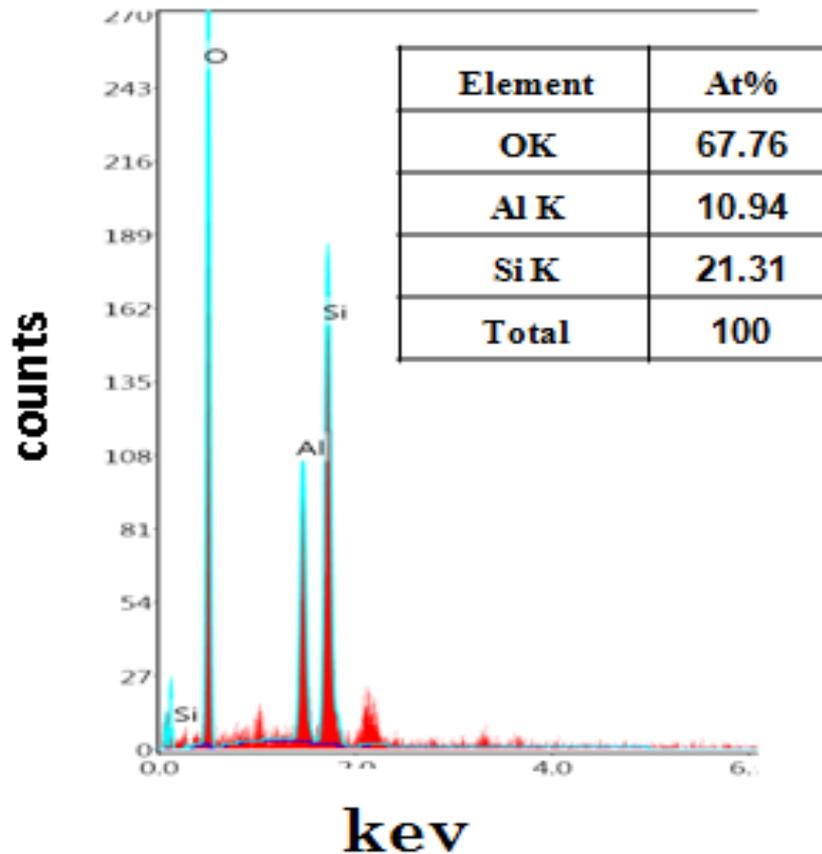
يلاحظ أيضا زيادة في الطور السائل على حساب الأطوار البلورية المتشكلة (الكوارتز و الميليت).



الشكل III.4. صورة بالمجهر الالكتروني الماسح لعينات اللبوسلان المنبذة عند (أ) عند 1150°C و (ب) عند 1250°C و (ج) عند 1200°C .
 Q : كوارتز ، M: ميليت ، G : الطور الزجاجي ، P : الفراغات.

ه. مطيافية تشتت الطاقة للبورسلان (EDS)

نلاحظ من خلال الشكل III.5. و الذي يمثل مخطط مطيافية تشتت الطاقة لعينات البورسلان الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ و لمدة ساعتين الذي يؤكد وجود كلا من الكوارتز ومراحل موليت وذلك من خلال ظهور القمم Si و Al وعلاوة على ذلك يؤكد الشكل III.5 وجود عناصر K و Na داخل البنية المجهرية للخرزف. هذه العناصر ممثلة بأكسيد البوتاسيوم (K_2O) في البنية المجهرية، حيث قدرت نسبة تواجد كل منها في العينات المدروسة على التوالي نسبة Si (21.87 at %) و نسبة Al (9.70at %) و نسبة O (68.43at %). من خلال هذه النتائج نتأكد من وجود طور الكوارتز SiO_2 و طور الميليت بنسب كبيرة في هذه العينات .

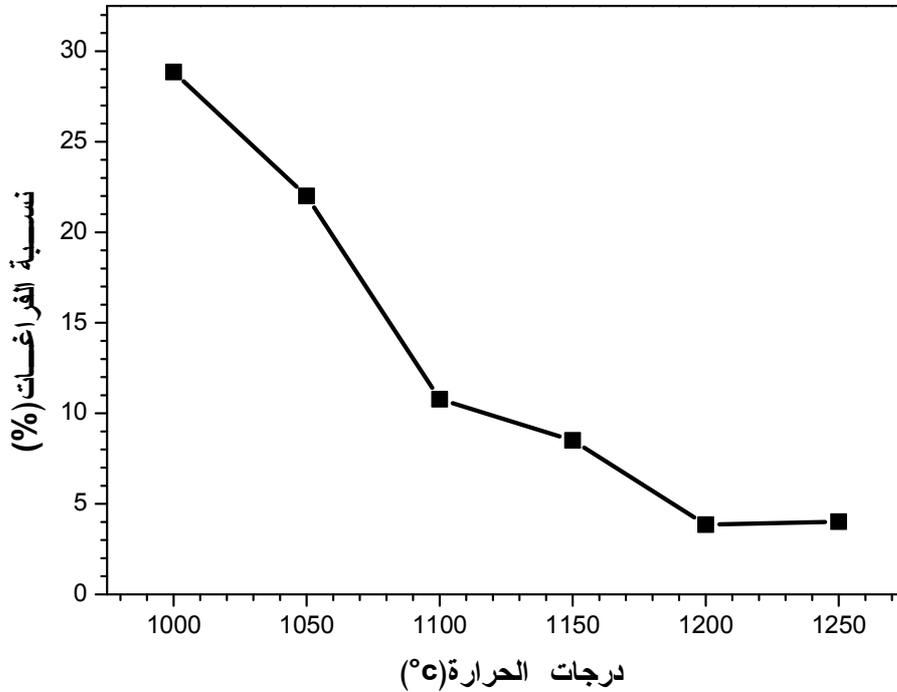


الشكل III.5 مخطط مطيافية تشتت الطاقة لعينات البورسلان الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ و لمدة ساعتين.

3.1.III نسبة الفراغات المفتوحة

استعملت طريقة أرخميدس لدراسة هذه الخاصية، من خلال المنحنى الممثل في الشكل III.6 و الذي يمثل تغيير نسبة الفراغات بدلالة درجات الحرارة نلاحظ أنه ينقسم إلى مجالين - المجال الأول (من 1000°C إلى 1200°C): نلاحظ في هذا المجال أن نسبة المسامية تتناقص بشكل واضح مع ارتفاع درجات الحرارة حيث تنخفض من 25.41% عند 1000°C إلى حوالي 3.85% عند 1200°C . انخفاض نسبة الفراغات مع ارتفاع درجة الحرارة يرجع إلى آلية تكثيف المادة، حيث تبدأ مراكز الحبيبات في الاقتراب مع بعضها البعض بارتفاع درجة الحرارة لتزداد بذلك مساحة التلامس فيما بينها و تصبح العينة أكثر كثافة و تتناقص بذلك نسبة الفراغات [55]

- المجال الثاني (1200°C إلى 1250°C): نلاحظ تناقص ضئيل في نسبة الفراغات الخارجية في هذا المجال و هذا لان المادة تبدأ في الاستقرار .



الشكل III.6. تغيير نسبة المسامية بدلالة درجة الحرارة عند 1200°C .

III.1.4 دراسة الخصائص الميكانيكية للبورسلان

أ. مقاومة الشد و الثني

نقوم بتطبيق ضغط قطري بواسطة ضاغطة هيدروليكية على العينات المدروسة لقياس مقاومة الشد و الثني .

من أجل أخذ القيمة الدقيقة نقوم بحساب مقاومة الشد لخمس عينات معالجة عند نفس درجة حرارة بعدها نأخذ القيمة الوسطى. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول III. 2. و الذي يعطي قيم مقاومة الشد و الثني.

الجدول III. 2. قيم مقاومة الشد و مقاومة الثني بدلالة درجة الحرارة

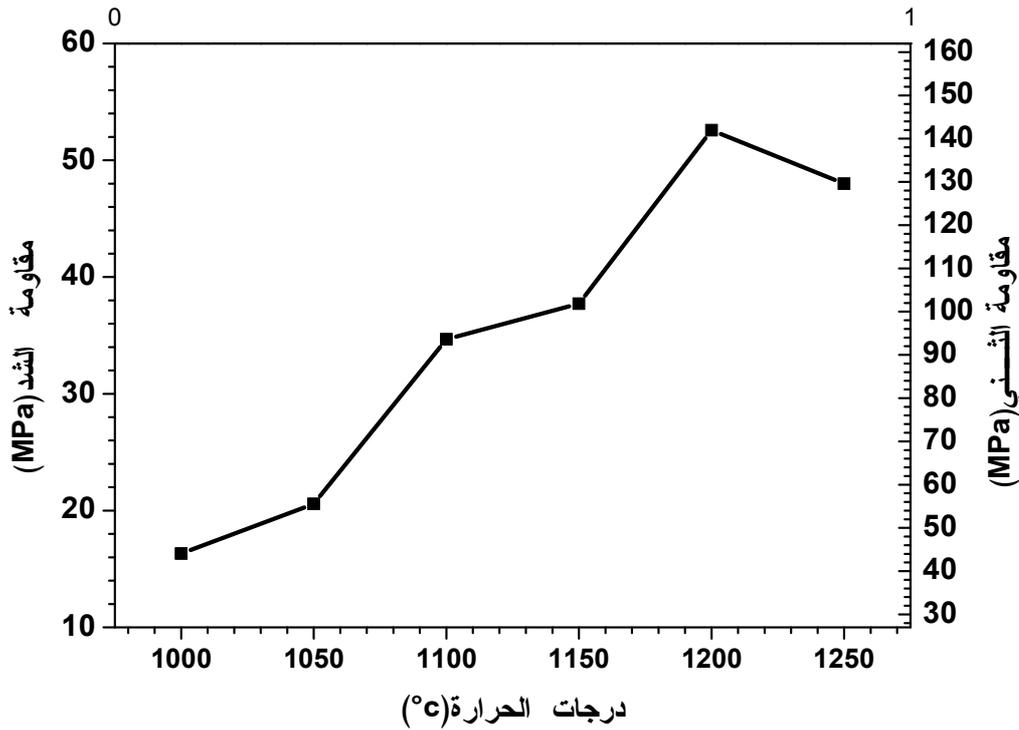
درجات الحرارة (°C)	مقاومة الشد (MPa)	مقاومة الثني (MPa)
1000	3 ± 16.32	6 ± 44.07
1050	2 ± 20.57	6 ± 55.54
1100	2 ± 34.67	5 ± 93.61
1150	2 ± 37.72	4 ± 101.85
1200	2 ± 52.57	4 ± 142
1250	1 ± 48	2 ± 130

الشكل III. 7. يمثل تغير مقاومة الثني و الشد لعينات البورسلان المعالجة في درجات حرارة مختلفة.

يلاحظ على هذا الشكل تشابهه الكبير بمنحنى تغيرات الكتلة الحجمية لنفس العينات (الشكل III. 1) و عليه يمكن تقسيمه إلى مرحلتين:

- المرحلة الأولى (من 1000 °C إلى 1200 °C) تتميز هذه المرحلة بزيادة حادة في مقاومة الشد

و مقاومة الثني مع الزيادة في درجة حرارة التليد، حيث قدرت القيمة القصوى لمقاومة الثني ب (142 ± 5) MPa بالنسبة للعينات الملبدة عند 1200°C لمدة ساعتين.
- المرحلة الثانية (من 1200°C إلى 1250°C): يلاحظ انخفاض في قيمة مقاومة الشد و مقاومة الثني لعينات البورسلان مع زيادة درجة الحرارة.



الشكل 7.III. تغيير مقاومتي الشد و الثني لعينات البورسلان بدلالة درجات حرارة التليد.

قدرت القيمة العظمى لمقاومة الثني ب: (142 ± 5) MPa، هذه القيمة تجاوزت قيمة مقاومة الثني المتعارف عليها لبورسلان الكوارتز و المقدرة ب: 130 MPa [56].
تواجد الكوارتز بكميات معتبرة في التركيبة الأساسية يلعب دورا مهما في الرفع من نسبة تواجد حبيباته في الطور الزجاجي كونه يلعب دورا هاما في الرفع من قيمة مقاومة الثني (و مقاومة الشد المكافئة لها)، كما يمكن اعتبار نقص التشققات و العيوب في العينات المدروسة سببا في الرفع من قيمة مقاومة الشد و الثني [57].

تبين بعض النتائج الصادرة عن دراسات قدمها (Chaudhuri و Sarkar) [58] أن

تشكيل بلورات الميليت الثانوي يرفع من قيمة مقاومة الثني لأن تشكيله يكون في شكل حزم ابريه ،حيث أكدت هذه الملاحظة في عمل آخر الذي ركز فيه على التغيير المجهرى للبورسلان أثناء عملية التلييد [59].

كما أن حجم الحبيبات و تكثيفها من أهم العوامل المؤثرة في مقاومة الثني حيث نلاحظ أن الزيادة في الكتلة الحجمية الذي يصاحبه نقص في نسبة الفراغات والزيادة في مقاومة الثني [60] .

ب.الصلادة المجهرية

من خلال الجدول III.3. و الشكل III.8. اللذان يمثلان تغير الصلادة المجهرية لفيكرس بدلالة تغير درجات الحرارة لعينات البورسلان نلاحظ وجود مجالين مختلفين مطابقين لمجالي تغير الكتلة الحجمية و مقاومة الشد والثني لنفس الشروط.

الجدول III.3. الصلادة المجهرية لفيكرس بدلالة تغير درجات الحرارة

درجات الحرارة (°C)	1000	1050	1100	1150	1200	1250
الصلادة المجهرية (GPa)	5	5.8	6.4	7.33	7.56	6.93

يبين الشكل III.8. تغير الصلادة المجهرية لفيكرس بدلالة درجات حرارة التلييد.

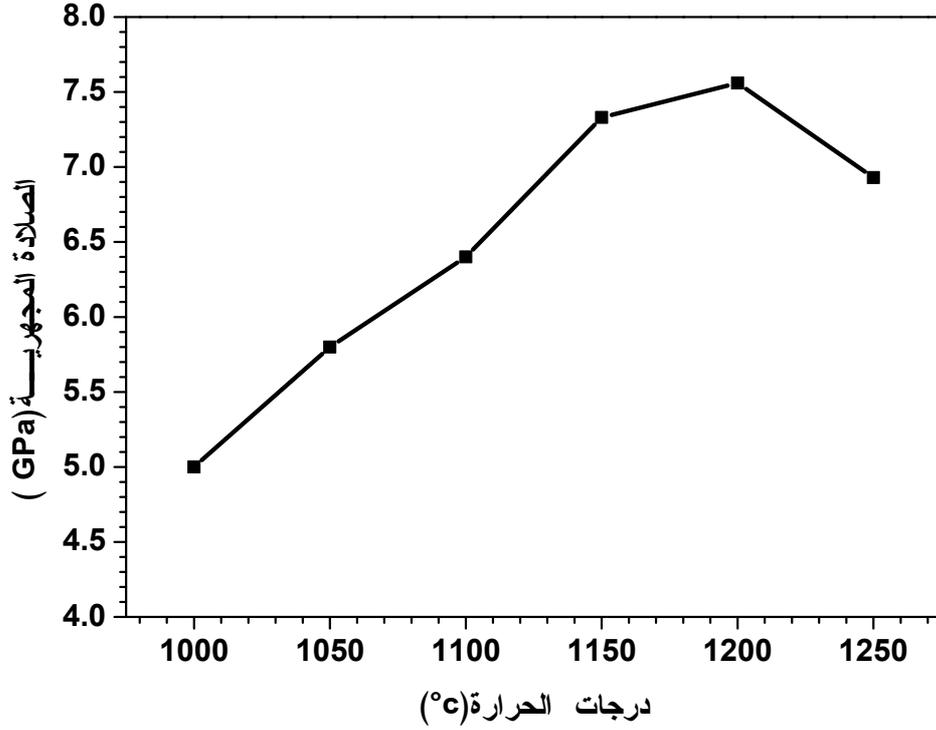
يمكن تقسيم هذا المنحنى إلى مرحلتين أساسيتين :

- المرحلة الأولى (من 1000 °C إلى 1200 °C) :تميزت هذه المرحلة بزيادة مطلقة للصلادة المجهرية لفيكرس ،حيث قدرت القيمة القصوى لها بحوالي 7.56 GPa من أجل عينات البورسلان الملبدة عند 1200 °C لمدة ساعتين.

- المرحلة الثانية (من 1200 °C إلى 1250 °C):تميزت هذه المرحلة بانخفاض في قيمة الصلادة المجهرية لفيكرس مع ارتفاع درجة حرارة التلييد.

تقدر القيمة القصوى المحصل عليها للصلادة المجهرية ب 7.56 GPa و هي قيمة أحسن من

قيمة الصلادة المجهرية المقدره للكوارتز حسب سلم Moh s و المقدره ب 7 GPa و هي قيمة قريبة من قيمة الصلادة المجهرية للألومين و المقدر قيمتها ب 9 GPa [61،62]



الشكل III. 8. تغير الصلادة المجهرية لفيكس لعينات البورسلان بدلالة درجات حرارة التليد.

III.2. تأثير الإضافات في بعض خصائص عينات البورسلان المحضرة

للتحسين من الخصائص الميكانيكية للبورسلان المحضر قمنا بإضافة كلا من أكسيد الزركون و أكسيد الحديد اضافة الى أكسيد الألومين بنسب مختلفة، فحصلنا على النتائج التالية:

III.1.2. تأثير أكسيد الزركونيوم

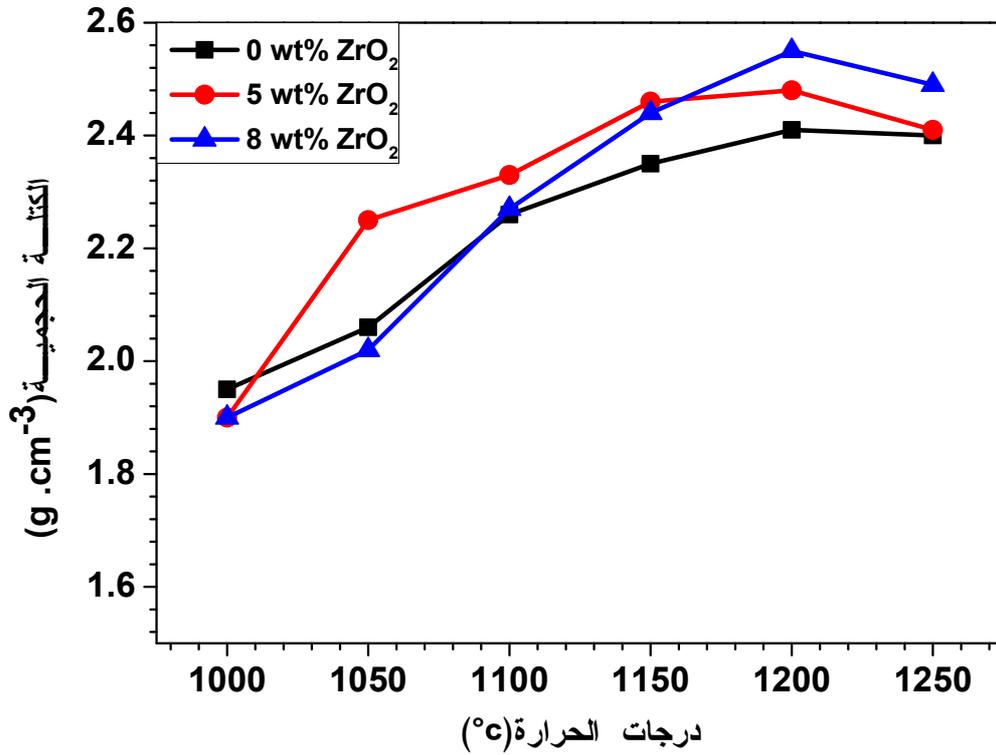
في محاولة منا لتحسين الخصائص الميكانيكية لمادة البورسلان، قمنا بإضافة أكسيد الزركون ZrO_2 للمادة المحضرة بالنسب التالية: 5 و 8 % وزنا ZrO_2 .

أ.تأثير أكسيد الزركون في الكتلة الحجمية الظاهرية للبورسلان

بعد تحضير العينات المضاف لها 5 و 8 % وزنا من أكسيد الزركون ZrO_2 تم حساب الكتلة الحجمية الظاهرية لها، فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول 4.III. و الممثلة في الشكل III.09.

الجدول 4.III. تغير الكتلة الحجمية للعينات المضاف لها 5 و 8 % وزنا ZrO_2 بدلالة درجات حرارة التلييد.

1250	1200	1150	1100	1050	1000	درجات الحرارة (°c) النسبة (% وزنا)
0.02±2.41	0.02±2.48	0.02±2.47	0.02±2.33	0.02±2.25	0.02±1.99	5% وزنا ZrO_2
0.02±2.27	0.02±2.55	0.02±2.49	0.02±2.44	0.02±2.02	0.02±1.90	8% وزنا ZrO_2



الشكل III . 9. تغيير الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات المضاف لها 5 و 8 % وزنا ZrO₂ بدلالة درجات حرارة التلبيد.

نميز بوضوح وجود مرحلتين رئيسيتين متميزتين من خلال النتائج المدونة في الجدول و الممثلة في الشكل III . 9.

- المرحلة الأولى (من 1000 °C إلى 1200 °C): تتميز بزيادة حادة في الكثافة الظاهرية، ربما يرجع سبب هذه الزيادة إلى زيادة التكتيف في درجات حرارة تليبد أعلى، كون التكتيف يحدث عند 1200 °C حيث الحد الأقصى للكثافة كان حوالي 2.55 g.cm⁻³ بالنسبة للعينات المضاف لها 8 % وزنا ZrO₂ و الملبدة عند 1200 °C.

- المرحلة الثانية (من 1200 °C إلى 1250 °C): تتميز هذه المرحلة بانخفاض كبير في الكثافة الظاهرية عند درجة حرارة تليبد أعلى من 1200 °C بالنسبة للعينات المضاف لها 5 و 8 % وزنا ZrO₂ و الملبدة عند 1250 °C.

من خلال هذه الملاحظات نستنتج بأن درجة الحرارة لها دورا هاما في التأثير على الكتلة الحجمية ، يمكن وصف التليبد بأنه عملية تكتيف الجسيمات في درجات حرارة تحت نقطة الانصهار

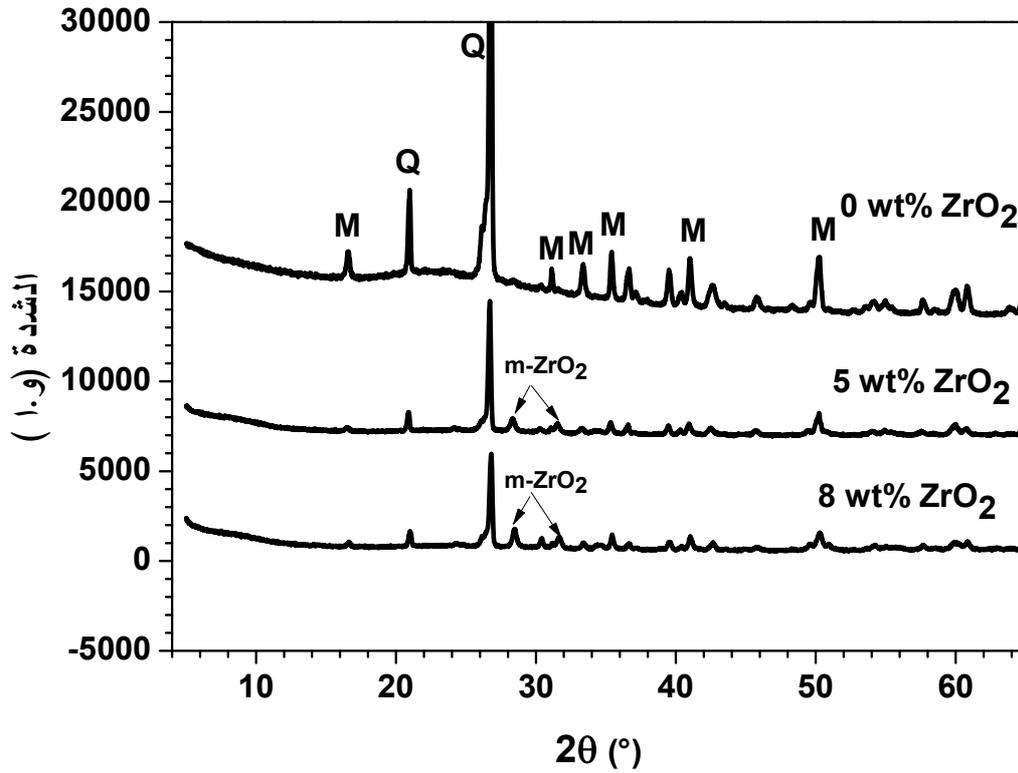
(1200 °C-1000°C).

انخفاض قيمة الكتلة الحجمية عند درجات حرارة عالية مع الزيادة في نسبة ZrO_2 المضافة ربما يرجع إلى تناقص نسبة الميليت المتشكل. كما أن هذا الانخفاض غير متوقع لأنها تحتوي على نسبة عالية من الميليت البلوري [63]، ولكن قد يكون ذلك بسبب ميزات محددة في بلورات الميليت الثانوي وضعت لهذا الغرض، كما يرجع سبب الانخفاض البسيط في درجة حرارة تلييد عالية لاسترخاء الرابطة المرنة إضافة إلى التغيير في تكوين المرحلة الزجاجية [77].

ب- تأثير أكسيد الزركونيوم على التحولات الطورية للبورسلان

• التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX) لعينات البورسلان المضاف لها 5 و 8 % وزنا ZrO_2 و الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين موضحة في الشكل III. 10. الكوارتز، الميليت و الزركونيا (monoclinique zirconia) هي الأطوار البلورية الوحيدة التي تم الحصول عليها بعد التحليل بواسطة الأشعة السينية إضافة إلى الطور الزجاجي بالنسبة لعينات البورسلان المضاف لها 5 و 8 % وزنا من ZrO_2 . من خلال الشكل III. 10. نلاحظ أن هناك زيادة في شدة قمم طور الزركونيا مع زيادة محتوى ZrO_2 و هذا واضح من أجل العينات المضاف لها 8 % وزنا ZrO_2 ، و في نفس الوقت نلاحظ انخفاض في شدة قمم الميليت و الكوارتز . من خلال هذه الملاحظة نستنتج أن طور الميليت يتناقص مع زيادة نسبة ZrO_2 المضافة.



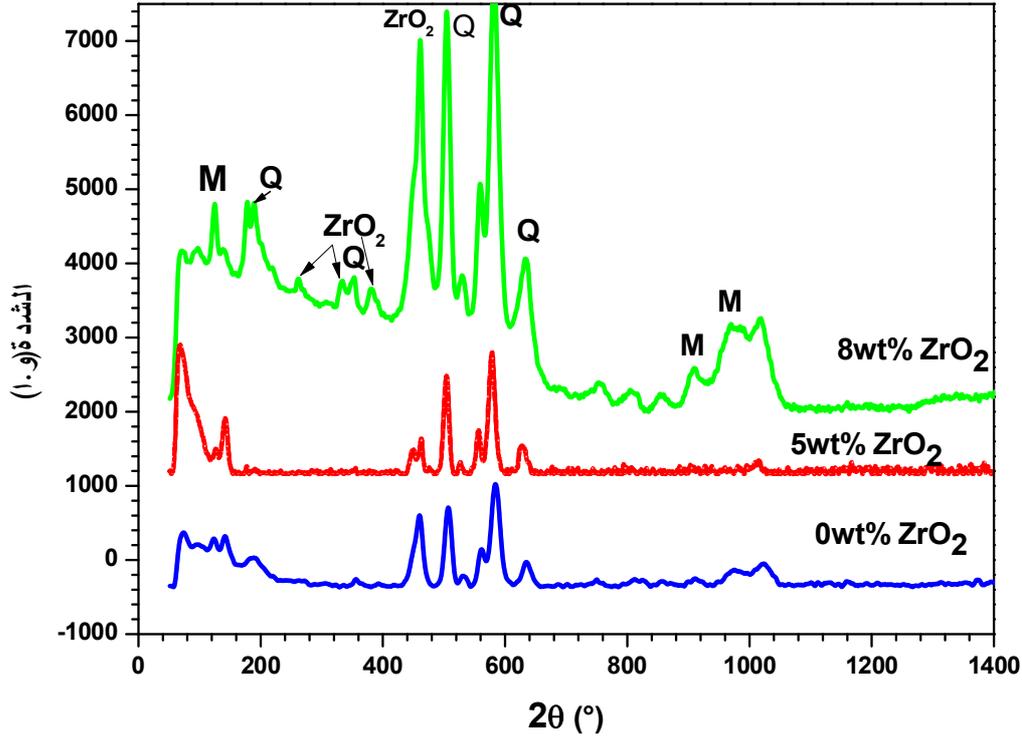
الشكل III.10. طيف انعراج الأشعة السينية لعينات البورسلان الملبدة عند 1200°C لمدة ساعتين و المضاف لها 0 ، 5 ، و 8 % وزنا من ZrO_2 .

● التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman)

يؤكد الشكل III.11 الذي يمثل التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman) لعينات البورسلان الملبدة عند 1200°C لمدة ساعتين و المضاف لها 0 ، 5 ، و 8 % وزنا من ZrO_2 وجود الأطوار البلورية المتمثلة في الكوارتز، الزركونيا و الميليت ، النتائج المحصل عليها في التحليل بمطيافية رامون تؤكد النتائج المحصل عليها في التحليل بالأشعة السينية (DRX)، حيث تم العثور على قمم بارزة ممتثلة للكوارتز شدتها 357 ، 456 ، 506، و 583 cm^{-1} [54]. كما تم العثور على قمم بارزة تمثل طور الزركونيا متمثلة في القمم ذات الشدة 530 cm^{-1} و 560 [63].

يظهر أيضا التحليل الطيفي لرامان قمم ميليت أكثر شدة في العينات بدون إضافة حيث كانت شدة القمة الأعلى نسبيا حوالي 408 cm^{-1} ، بينما كانت شدة القمة الدنيا عند 125 cm^{-1} لطور الميليت

بالنسبة للعينات المضاف لها 8% وزنا ZrO_2 [64]. من خلال هذا التحليل نستطيع القول أنه يزيد طور الميليت بنقصان نسبة ZrO_2 المضافة .
لذا فإن نتائج التحليل بمطيافية رامون (Raman) تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها من قبل التحليل باستعمال الأشعة السينية (XRD).

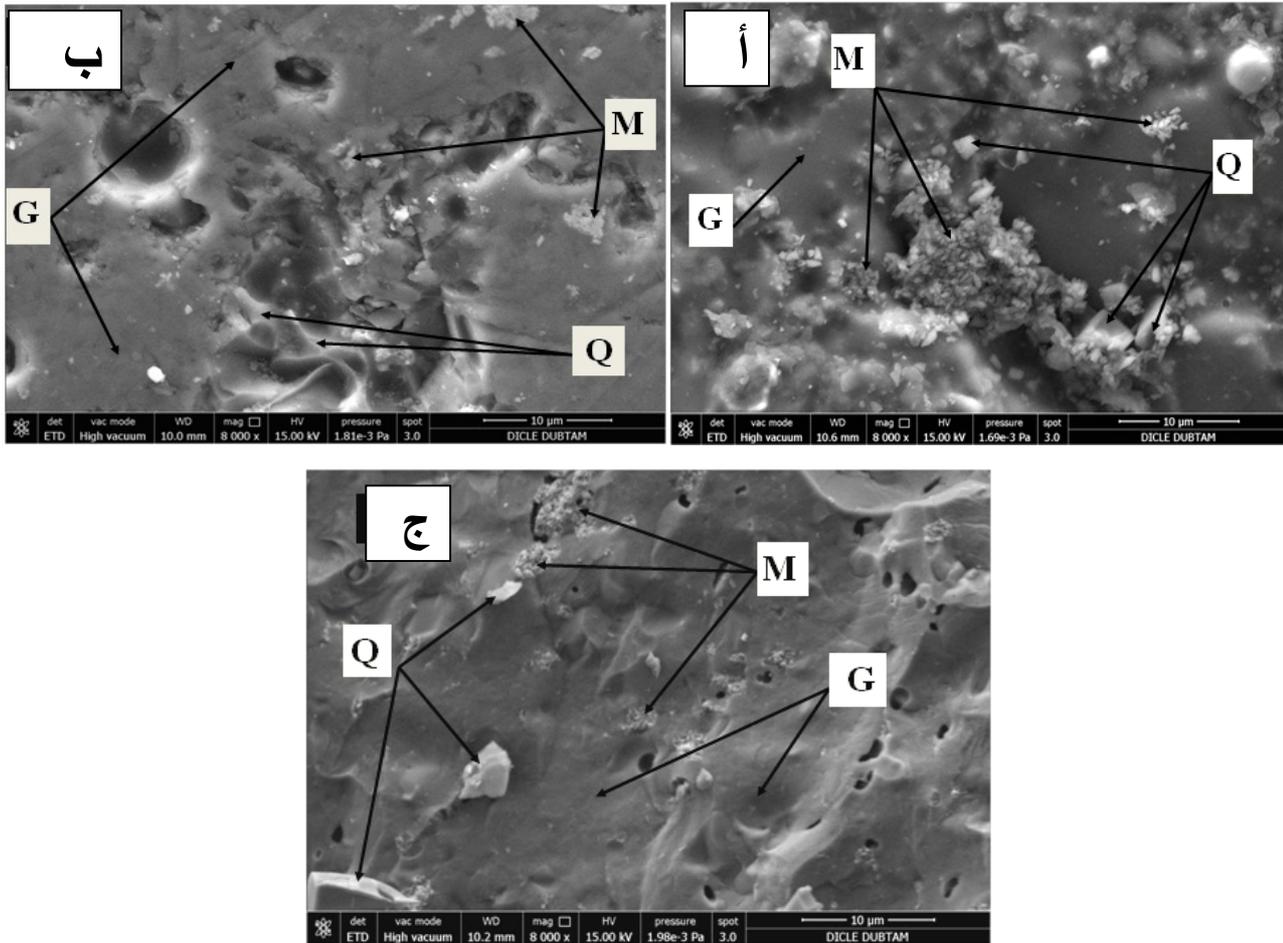


الشكل III.11. التحليل باستعمال مطيافية رامون لعينات البورسلان الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين و المضاف لها 0 ، 5 ، و 8% وزنا من ZrO_2 .

● البنية المجهرية (MEB)

يوضح الشكل III.12. البنية المجهرية لعينات البورسلان الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين و المضاف لها 0 ، 5 ، و 8% وزنا ZrO_2 ، من خلال هذا الشكل نلاحظ تشكل طور الكوارتز الزاوي إضافة إلى طور الميليت التي تظهر على شكل إبر في جميع الاتجاهات، إلا أن نسبة تشكيل الميليت الأولي و الثانوي تنخفض مع زيادة نسبة ZrO_2 المضافة للعينات الملبدة في درجة حرارة مثلى

كما هو موضح في الشكل 12 (أ ، ب)، هذا يعني أنه لم يكن هناك المزيد من الميليت عندما كان هناك المزيد من ZrO_2 المضافة ، كما يظهر تشكيل الطور الزجاجي (G) ، في حين أن الشكل 12 (ج) يؤكد بوضوح تشكيل الميليت الأولي و الثانوي (المتميز بشكله الابري) الذي يتشكل من التفاعل بين الكاولان و الفلدسبار ، عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ يذوب الفلدسبار ليزيد من الطور الزجاجي(G).



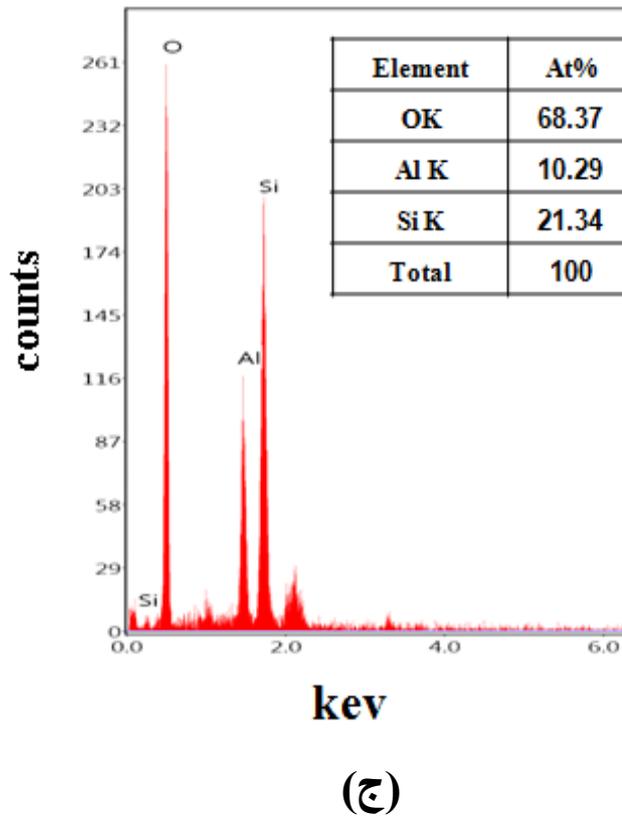
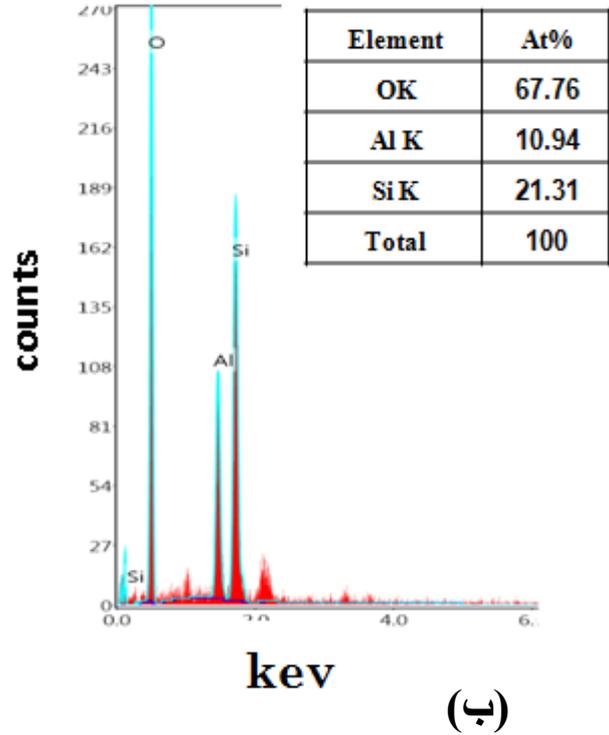
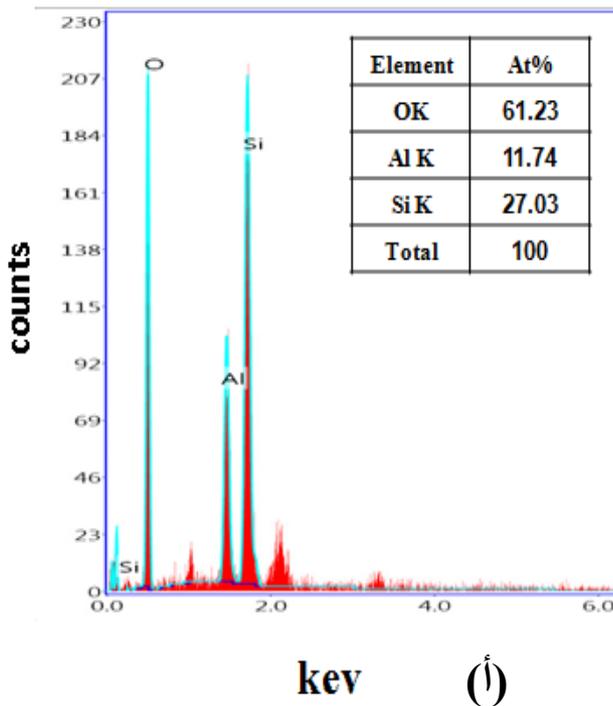
الشكل 12.III. البنية المجهرية لعينات البورسلان المضاف لها (أ) 0 % وزنا ZrO_2 ، (ب) 5% وزنا ZrO_2 و (ج) 8 % وزنا ZrO_2 الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين (حيث الطور الزجاجي: G ، الكوارتز: Q ، الميليت: M).

● مطيافية التشتت (EDS)

يبين الشكل 13.III. مطيافية التشتت لعينات البورسلان المضاف لها 5،0 و 8 % وزنا ZrO_2 الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين الذي يؤكد وجود الأطوار البلورية المتمثلة في طور الكوارتز و طور الموليت، كما يؤكد الشكل.III. 13. وجود عناصر K و Na داخل البنية المجهرية للخزف. هذه العناصر ممثلة بأكسيد البوتاسيوم (K_2O) في البنية المجهرية.

نلاحظ من خلال هذا الشكل ارتفاع نسبة Si و Al بارتفاع نسبة ZrO_2 حيث قدرت قيمة Al ب: 11.74 at% من أجل العينات المضاف لها 5% وزنا ZrO_2 و كذلك قدرت نسبة Si ب: 27.03 at% من أجل نفس العينات.

نلاحظ أيضا انه عند الزيادة أكثر في نسبة ZrO_2 المضافة تنخفض نسبة Al و كذلك نسبة Si، حيث قدرت نسبتيهما على التوالي ب: 10.29 at % و 21.34 at %، من أجل العينات المضاف لها و8% وزنا ZrO_2 . إذن هذه النتائج تؤكد النتائج المحصل عليها في التحليل: (بالأشعة السينية و مطيافية رامون و البنية المجهرية) أي بزيادة نسبة ZrO_2 المضافة تتناقص نسبة الميليت المشكل.



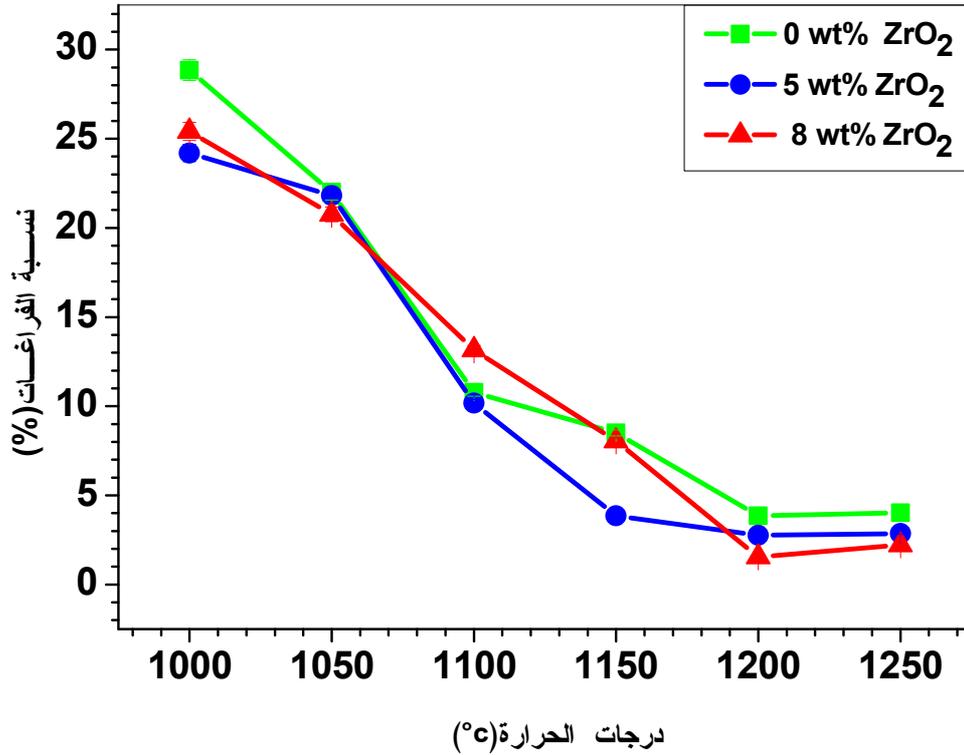
الشكل III.13. مخطط مطيافية تشتت الطاقة لعينات البورسلان المضاف لها 0 % وزنا ZrO_2 ، (ب) 5% وزنا ZrO_2 و (ج) 8 % وزنا ZrO_2 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين.

ج- تأثير أكسيد الزركونيوم على نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان

يبين الشكل III.14 تأثير درجة الحرارة في نسبة الفراغات المفتوحة بالنسبة للعينات المضاف لها 5،0 و 8% وزنا ZrO_2 .

نلاحظ انخفاض نسبة الفراغات المفتوحة مع زيادة درجة حرارة التليد و زيادة نسبة ZrO_2 المضافة، فتتغير من 3.85% بالنسبة للعينات بدون إضافة إلى 2.76 % بالنسبة لعينات البورسلان المضاف لها 5% وزنا ZrO_2 لتأخذ أدنى قيمة لها و المقدرة ب: 1.55 % بالنسبة لعينات البورسلان المضاف لها 8% وزنا ZrO_2 .

يرجع سبب تناقص نسبة الفراغات المفتوحة مع زيادة درجة حرارة التليد إلى الزيادة في تكوين الطور الزركونيا الذي يساعد على خفض المسامية و زيادة التكتيف ، وربما يرجع السبب إلى وجود شوائب عالية في الطين. العديد من الدراسات تطرقت إلى دور هذه الشوائب (Fe_2O_3 و TiO_2) و هي مهمة جدا في تعزيز عملية التليد للسيراميك لأن هذه الشوائب Fe^{+3} و Ti^{+4} تلعب دورا هاما إما عن طريق استبدال Al^{+3} أو من خلال دمجها في الفجوات الهيكلية للمصفوف ، كما يدخل في تشكيل طور الميليت [65، 66]. و من المعروف جيدا أن كمية الكوارتز المستخدمة في تكوين البورسلان يؤثر تأثيرا مباشرا على رفع كمية الطور الزجاجي [65، 66].



الشكل III. 14. تغير نسبة الفراغات المفتوحة للعينات المضاف لها 0، 5 و 8 % وزنا ZrO_2 بدلالة درجات حرارة التليد.

د- تأثير أكسيد الزركونيوم ZrO_2 في الخصائص الميكانيكية للبورسلان - مقاومة الشد و مقاومة الثني

يبين الشكل III. 15. تغيير مقاومة الشد و الثني لعينات البورسلان المضاف لها 0، 5 و 8 % وزنا ZrO_2 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين. تم حساب قيمة مقاومة الشد لخمس عينات و هذا من أجل كل درجة حرارة، القيمة المقاسة هي القيمة الوسطى، النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول III. 5. الخاصة بعينات البورسلان المضاف لها 5 و 8 % وزنا ZrO_2 الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين. من خلال الشكل III. 15 نلاحظ أنه يمكن تقسيمه الى مرحلتين أساسيتين :

- المرحلة الأولى : (من $1000\text{ }^\circ\text{C}$ إلى $1200\text{ }^\circ\text{C}$) : يلاحظ على هذه المرحلة أن قيمة مقاومتي الشد و الثني تعرف ارتفاعا حاد مع ارتفاع درجات الحرارة لجميع العينات، كما

نلاحظ أن كلا من مقاومة الشد و الثني تعرف انخفاض واضح و ذلك كلما زادت نسبة ZrO_2 المضافة.

- المرحلة الثانية: (من $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$): تتخفف قيمة مقاومتي الشد و الثني لجميع العينات مع ارتفاع درجة الحرارة.

القيمة القصوى المحصل عليها في هذه المرحلة هي 142 ± 5 MPa من أجل عينات البورسلان بدون إضافة بعد ذلك تتخفف لتأخذ القيمة 132 ± 5 MPa من أجل العينات المضاف لها 8% وزنا ZrO_2 و الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ بعدها تواصل الانخفاض لتأخذ القيمة 123 ± 5 MPa من أجل نفس درجة حرارة التليد بالنسبة للعينات المضاف لها 5% وزنا ZrO_2 . من خلال هذه النتائج نلاحظ أن هناك انخفاض طفيف في قيمة مقاومة الثني مع زيادة نسبة ZrO_2 في البورسلان، هذا الانخفاض مرتبط بتكوين نسبة منخفضة من الميليت إضافة إلى الزيادة في تكوين طور الزركونيا الذي يعد سبب في نقص محتوى السيليكا الذي يؤدي إلى انخفاض في نسبة الطور الزجاجي [67].

انخفاض مقاومة الثني لجميع العينات في درجات حرارة عالية قد يكون راجعا إلى الزيادة في حجم المسام و نسبتها ، الشكل الكروي للفراغات الناتج عن ذوبان الكوارتز يساهم في خفض قيمة مقاومة الثني [68].

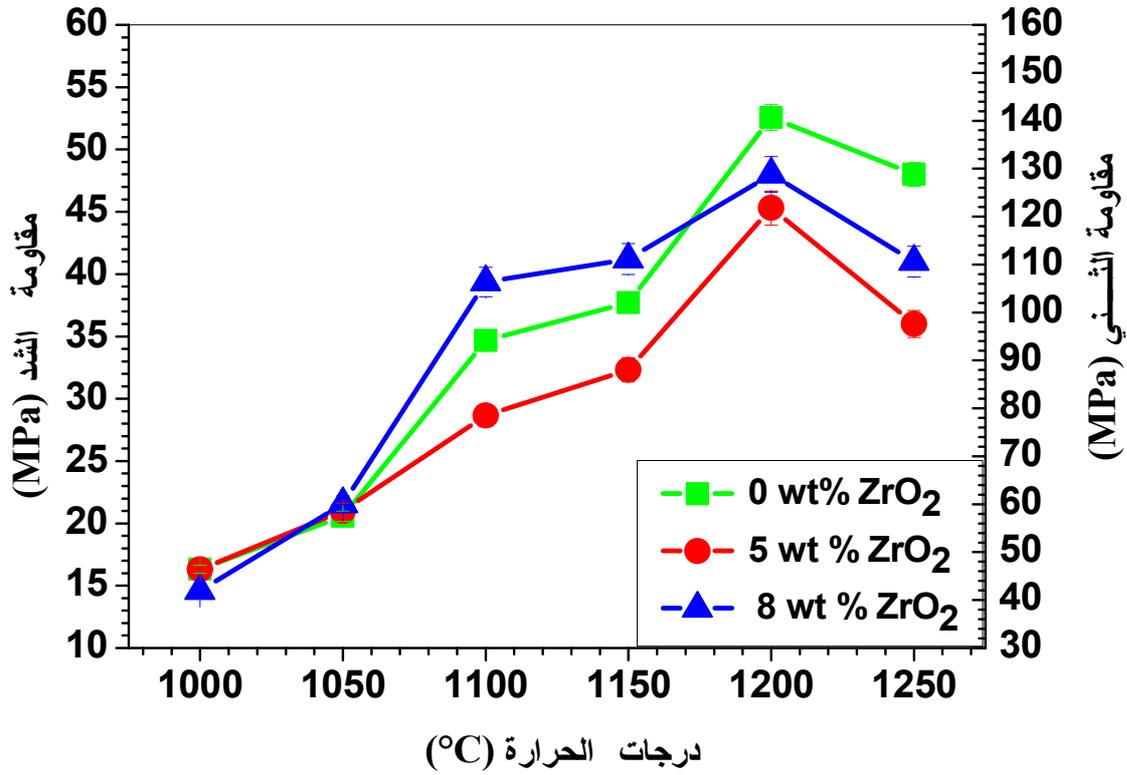
من خلال هذه الدراسة نلاحظ أن القيمة القصوى لمقاومة الثني و المقدره ب 132 ± 5 MPa هي أعلى من تلك القيمة المذكورة من طرف حرابي و آخرون [69]، و القيم المذكورة من طرف Pan و آخرون [70] في مركب $CaSiO_3$ للبيوسيراميك و كذلك النتائج المحصل عنها من طرف Montoya و آخرون [71] و المقدره ب 125 MPa من أجل عينات البورسلان الألوميني. بالإضافة الى كل هذا فان القيمة القصوى المتحصل عليها لمقاومة الثني أحسن بكثير من مجموعة من الأعمال و نذكر منها:

Bhattacharyya و آخرون [72] تقدر القيمة القصوى لمقاومة الثني لعينات البورسلان المضاف لها 6% وزنا TiO_2 ب 60 MPa ، هذه القيمة تؤكد أن قيمة مقاومة الثني المتحصل عليها في هذا البحث جد عالية.

قيمة مقاومة الثني المقدره ب 84 MPa بالنسبة لعينات البورسلان المضاف لها 2 % وزنا من

TiO₂ و الملبدة عند 1300 °C و المحضرة من طرف Mondal و آخرون [73]، كما أن القيمة المتحصل عليها أكثر بكثير من القيمة التي تحصل عليها Turkmen و آخرون [74] و المقدرة ب 30.6 MPa لعينات البورسلان الملبدة عند (1300 °C - 1250 °C). إن هذه النتائج جيدة بالمقارنة مع نتائج أخرى و هذا راجع إلى طبيعة الكاولان المستعملة، و هي موجودة على شكل بلورات الهالوزيت [75] التي كانت من بين العوامل التي مكنتنا من الحصول على القيمة الجيدة لمقاومة الثني (132 ± 5) MPa عند درجة حرارة 1200 °C. الجدول 15.III. يمثل تغيير مقاومة الشد والثني للعينات المضاف لها 5،0 و 8 % وزنا ZrO₂ بدلالة درجات الحرارة.

العينات المضاف لها 8% وزنا ZrO ₂		العينات المضاف لها 5% وزنا ZrO ₂		العينة درجة الحرارة (°C)
مقاومة الثني MPa	مقاومة الشد MPa	مقاومة الثني MPa	مقاومة الشد MPa	
2.1 ± 39.40	1 ± 14.59	3 ± 44.02	0.8 ± 16.30	1000
2.3 ± 58.56	0.9 ± 21.56	2 ± 56.50	0.77 ± 20.92	1050
2.5 ± 107.18	1 ± 39.67	2.8 ± 77.35	0.6 ± 28.65	1100
2.5 ± 111.25	2.5 ± 41.21	2.5 ± 87.27	0.6 ± 32.32	1150
2.1 ± 113.91	5 ± 48.85	5 ± 123	0.5 ± 45.31	1200
1.8 ± 83.57	0.8 ± 30.95	2 ± 97.21	0.3 ± 36	1250



الشكل III. 15. يمثل تغيير مقاومة الشد و الثني للعينات المضاف لها 0، 5 و 8% وزنا ZrO_2 بدلالة درجات حرارة التلييد.

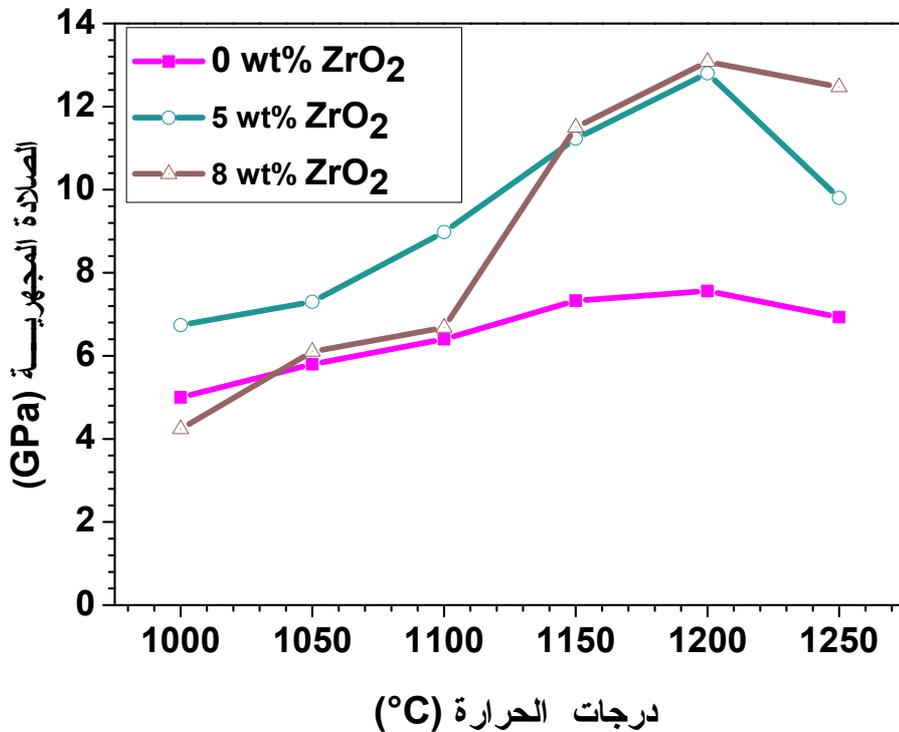
● الصلادة المجهرية لفيكرس

يمثل الشكل III. 16. تغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان المضاف لها 0، 5 و 8% وزنا ZrO_2 بدلالة درجة الحرارة حيث يلاحظ أن هذا الشكل مماثل للشكل III. 15. الخاص بتغيير مقاومة الشد و الثني لنفس العينات ، و عليه فانه يمكن تقسيمه الى مرحلتين أساسيتين :

- المرحلة الأولى (من 1000 °C إلى 1200 °C) : تتميز هذه المرحلة بزيادة الصلادة المجهرية لجميع العينات بارتفاع درجات الحرارة لتأخذ أعلى قيمة لها 13.08 GPa للعينات المضاف لها 8 % وزنا ZrO_2 و الملبدة عند 1200 °C .
- المرحلة الثانية (من 1200 °C إلى 1250 °C) : تميزت هذه المرحلة بانخفاض في قيمة

الصلادة المجهرية مع ارتفاع درجة حرارة التليد لتأخذ القيمة 11.62 GPa من أجل نفس العينات و نفس شروط التليد.

أقصى قيمة حصلنا عليها هي 13.08 GPa للعينات المضاف لها 8% وزنا ZrO_2 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ، وفقاً لسلم Moh s فان هذه القيمة القصوى المحصل عليها أعلى بكثير من القيمة المحصل عليها في الكوارتز و التي قدرت ب 7 GPa و قريبة من قيمة الصلادة المجهرية للميليت و المقدرة ب 15 GPa [77،76]. و أحسن من القيمة التي تحصل عليها Santos و آخرون و التي قدرت ب 6.5 GPa [78]، و أعلى من القيمة التي تحصل عليها كلا من قيطوني و حرابي و التي قدرت قيمتها ب 9.5 GPa [79] و كذلك أحسن من الأعمال المنجزة من طرف Kimura و آخرون [80] و أحسن من القيمة المقدرة ب 7.3 GPa بالنسبة للبورسلان المضاف له 30% وزنا Al_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [81]. إن ضعف قيمة الصلادة المجهرية مرتبط عموماً بوجود عيوب أو شقوق في البنية المجهرية للعينات المدروسة [76].



الشكل III.16. تغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان المضاف لها 0، 5 و 8% وزنا ZrO_2 بدلالة درجات حرارة التليد.

III. 2.2. دراسة تأثير أكسيد الحديد في بعض خصائص البورسلان

لدراسة تأثير أكسيد الحديد في بعض خصائص البورسلان المدروس أضفنا له نسب مختلفة متمثلة في 3 و 5% وزنا Fe_2O_3 . ثم حضرنا العينات و قمنا بدراسة مجموعة من الخصائص

أ- تأثير أكسيد الحديد على الكتلة الحجمية للبورسلان

يوضح الشكل III. 17. تغير الكتلة الحجمية مع تغير درجة الحرارة، حيث نلاحظ عليه انه يمكن تقسيمه الى مرحلتين متميزتين .

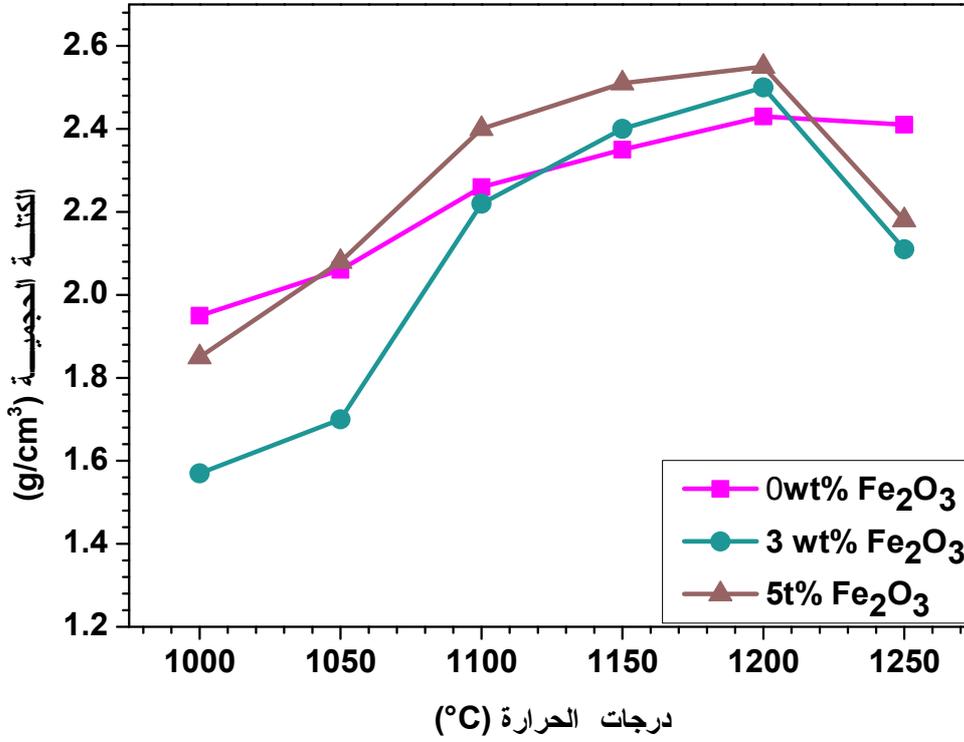
- المرحلة الأولى (من $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$): يلاحظ على هذه المرحلة زيادة في قيمة الكتلة الحجمية مع الزيادة في نسبة أكسيد الحديد المضافة و درجات حرارة التلييد، لتأخذ أقصى قيمة لها والمقدرة بحوالي 2.55 g.cm^{-3} .

- المرحلة الثانية (من $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$): تميزت هذه المرحلة بانخفاض طفيف في قيمة الكتلة الحجمية لجميع العينات .

ارتفاع قيمة الكتلة الحجمية مع زيادة نسبة Fe_2O_3 يرجع إلى الارتباط بألية التلييد لان طور الهيماتيت يساعد في تنشيط عملية التلييد. أما عن انخفاض الكتلة الحجمية في درجات الحرارة المرتفعة عند ارتفاع نسبة Fe_2O_3 المضافة فيرجع إلى الزيادة في الطور الزجاجي المتشكل [82].

الجدول III.6. تغير الكتلة الحجمية لعينات البورسلان المضاف لها 3 و 5% وزنا Fe_2O_3 بدلالة درجات الحرارة.

1250	1200	1150	1100	1050	1000	درجات الحرارة ($^{\circ}\text{C}$) النسبة (% وزنا)
0.02 ± 2.11	0.02 ± 2.5	0.02 ± 2.4	0.02 ± 2.22	0.02 ± 1.70	0.02 ± 1.35	3% وزنا Fe_2O_3
0.02 ± 2.18	0.02 ± 2.55	0.02 ± 2.51	0.02 ± 2.40	0.02 ± 2.08	0.02 ± 1.85	5% وزنا Fe_2O_3



الشكل III.17. تغير الكتلة الحجمية الظاهرية لعينات البورسلان المضاف لها 3 و 5 % وزنا Fe_2O_3 بدلالة درجات حرارة التليد.

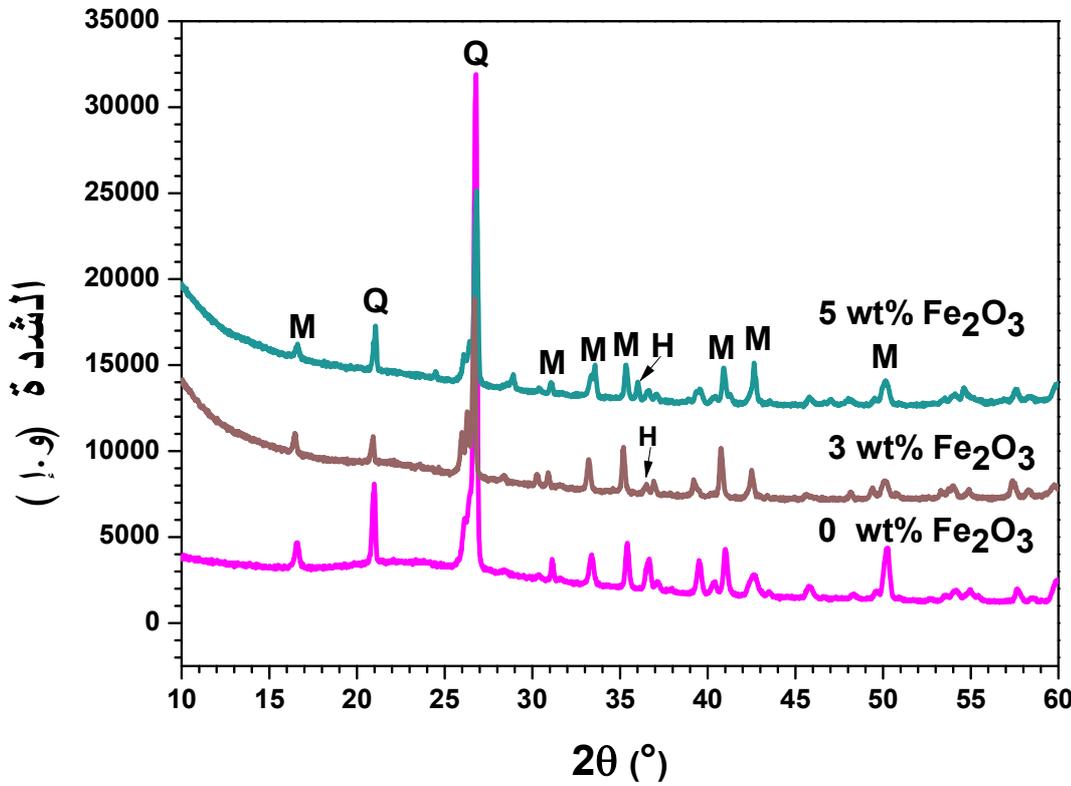
ب- تأثير أكسيد الحديد على التحولات الطورية للبورسلان

● التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX) لعينات البورسلان المضاف لها 3 و 5 % وزنا Fe_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين موضحة في الشكل III.18. من خلال هذا الشكل نلاحظ تشكل الأطوار البلورية المتمثلة في: الكوارتز، الميليت، الطور الزجاجي إضافة إلى طور الهيماتيت .

يوضح لنا الشكل III.18. زيادة في شدة قمم الهيماتيت مع زيادة نسبة Fe_2O_3 المضافة، كما

نلاحظ أن هناك زيادة في قمم الميليت مع زيادة Fe_2O_3 . بالنسبة لطور الهيماتيت فإن بلوراته تبدأ في الظهور عند $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ، و يمكن أن يبقى موجود في البورسلان المضاف له Fe_2O_3 في درجة حرارة تليد عالية قد تصل إلى $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ، أو قد يعاد تبلوره أثناء التبريد من الطور السائل عندما يتم تشبع هذا الأخير من أيونات الحديد [83]. كما نلاحظ عدم ظهور قمم أخرى ممثلة لطور الهيماتيت ، ربما لأن جميع جزيئات Fe_2O_3 قد ذابت أثناء عملية التليد و شكلت حالة صلابة مع الأطوار البلورية الأخرى [83].



الشكل 18.III. طيف انعراج الأشعة السينية لعينات البورسلان المضاف لها 3 و 5 % وزنا Fe_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين (H: الهيماتيت ، M: الميليت ، Q: الكوارتز).

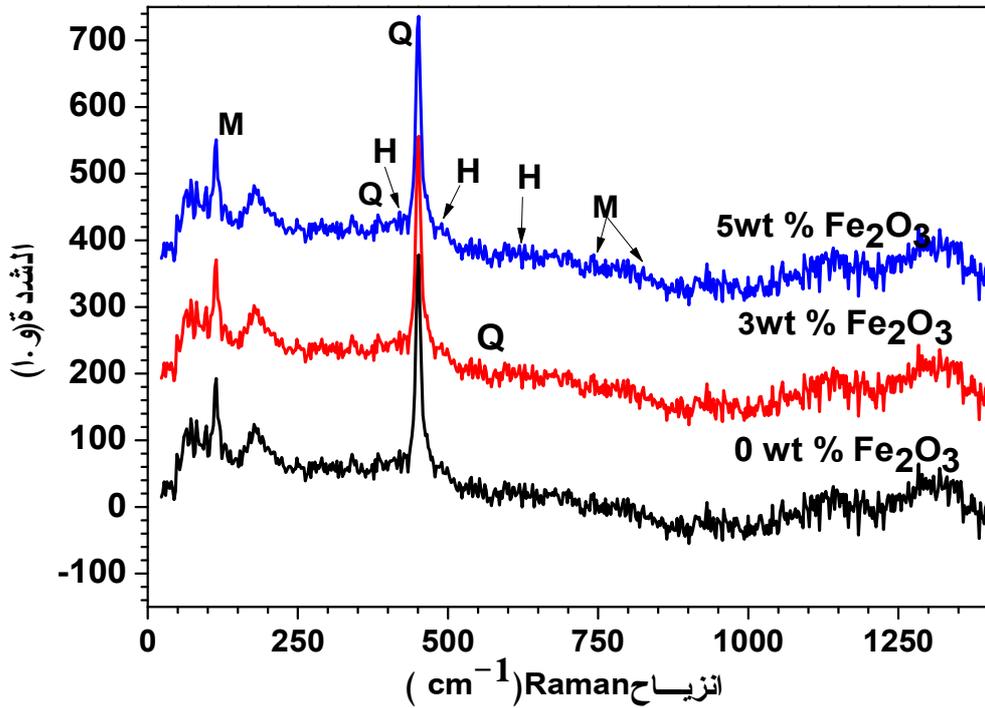
• التحليل باستعمال مطيافية رامون (Raman)

يؤكد الشكل 19.III. على وجود الأطوار البلورية المتمثلة في الكوارتز و الميليت و الهيماتيت و ذلك باستعمال التحليل بمطيافية رامون (Raman) لعينات البورسلان الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$

لمدة ساعتين و المضاف لها 0، 3 و 5% وزنا من Fe_2O_3 و هي تؤكد النتائج المحصل عليها في التحليل بالأشعة السينية حيث تم العثور على قمم بارزة للكوارتز شدتها 357، 456، 506 و 583cm^{-1} . كما ظهرت لنا قمم بارزة ممثلة لطور الهيماتيث ذات الشدة 417.7، 499.1، 510 و 611cm^{-1} [84].

يظهر أيضا التحليل الطيفي لرامون لرامون قمم ميليت أكثر كثافة بالنسبة للعينات 5% بالوزن Fe_2O_3 حيث كانت القمة الأعلى نسبيا حوالي 408cm^{-1} ، بينما كانت القمة الدنيا عند 125cm^{-1} لطور الميليت بالنسبة للعينات المضاف لها 5% وزنا Fe_2O_3 . من خلال هذا التحليل نستطيع القول أن نسبة طور الميليت تزداد بزيادة نسبة Fe_2O_3 المضافة.

لذا فإن نتائج التحليل بمطيافية رامان تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها باستعمال الأشعة السينية (XRD).



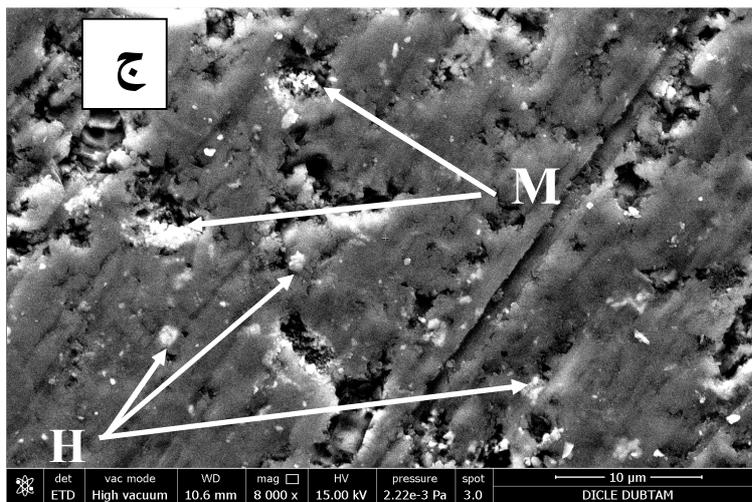
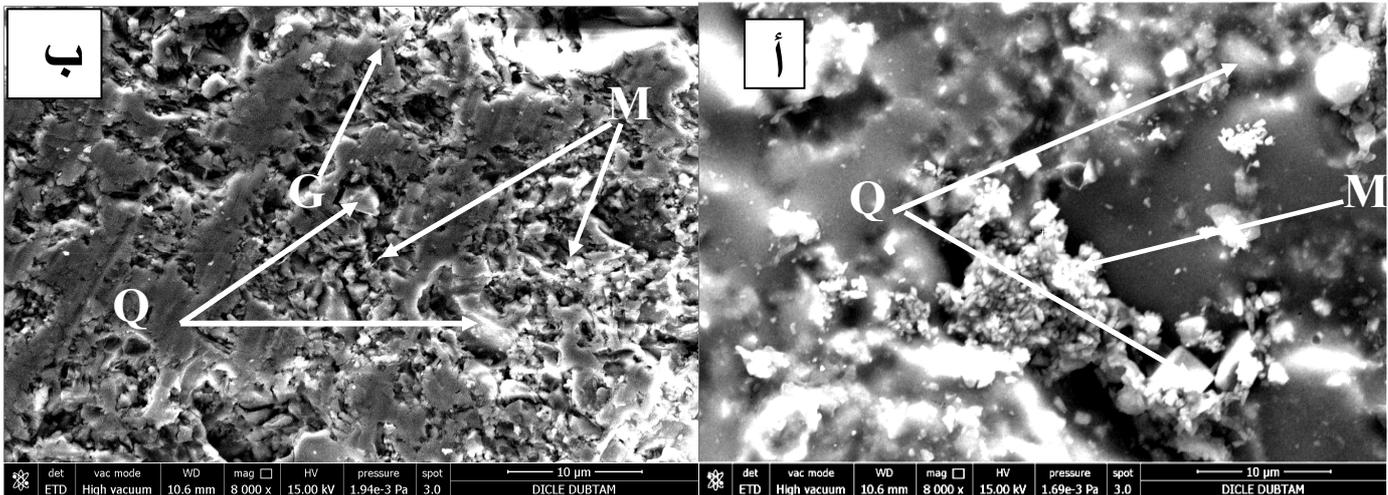
الشكل III.19. التحليل باستعمال مطيافية رامون لعينات البورسلان الملبدة عند $^{\circ}C$

1200 لمدة ساعتين و المضاف لها 0، 5، و 8% وزنا من Fe_2O_3 .

• البنية المجهرية

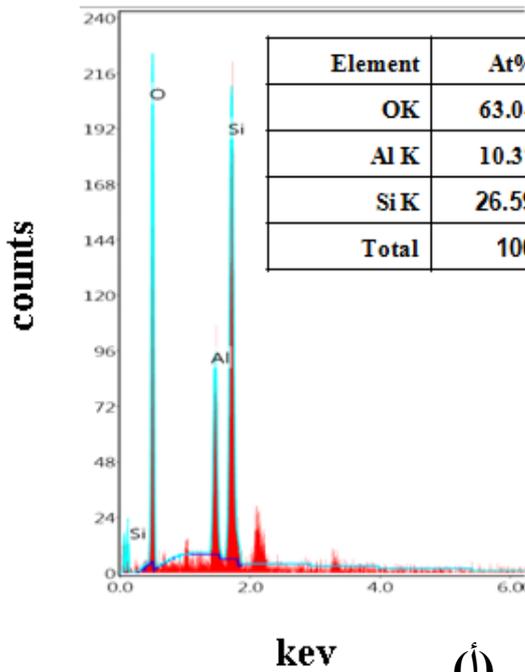
يوضح الشكل III.20. صور عن البنية المجهرية لعينات البورسلان المضاف لها 3 و 5 % وزنا Fe_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين حيث نلاحظ من خلاله أن عينات البورسلان تحوي جزيئات الكوارتز الزاوي (Q) مع الميليت الأولي (M) مقترن مع الميليت الثانوي الابري الذي يبينه الشكل III. 20 . (أ) .

كما يؤكد الشكلين III.20. (ب، ج) وجود طور الكوارتز إضافة إلى طور الهيماتيت . نلاحظ أن طور الهيماتيت (H) يظهر في العينات المضاف لها 3 % وزنا Fe_2O_3 على شكل بقعة بيضاء ، و تعرف زيادة واضحة في هذا الطور للعينات المضاف لها 5 % وزنا Fe_2O_3 الشكل III.20. (ج) ، و نلاحظ أيضا من خلال هذا الشكل ظهور الطور الزجاجي (G).

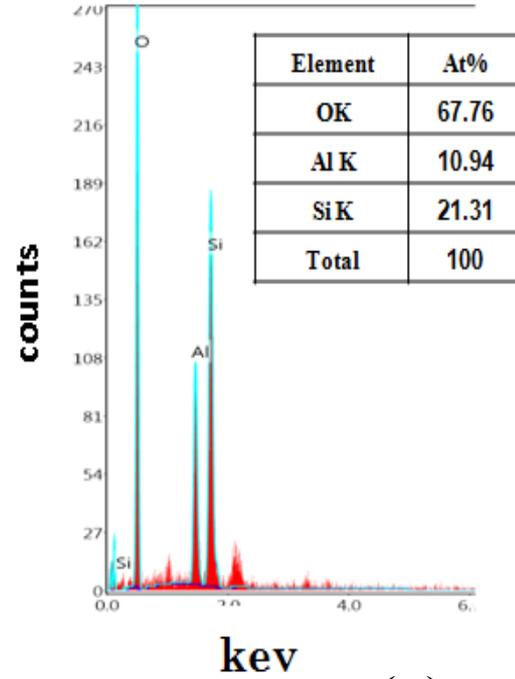


الشكل III.20. البنية المجهرية لعينات البورسلان المضاف لها (أ) 0 % وزنا Fe_2O_3 ، (ب) 3 % وزنا Fe_2O_3 و (ج) 5 % وزنا Fe_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين

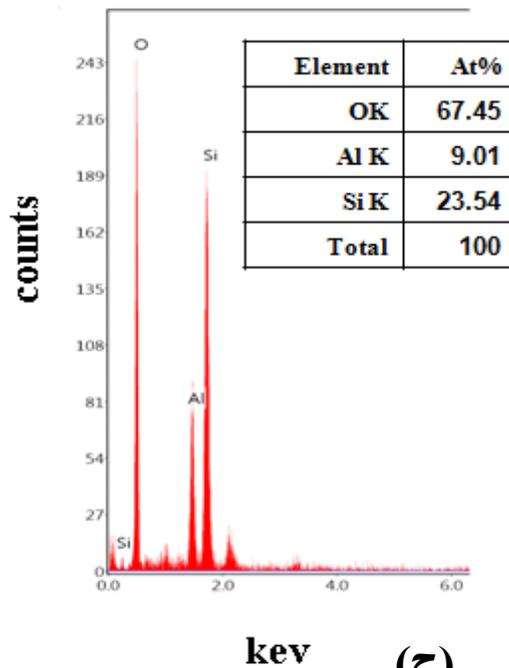
• مطيافية التشتت



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل.21.III . مطيافية التشتت لعينات البورسلان المضاف لها (أ) 0% وزنا Fe_2O_3 و (ب) 3% وزنا Fe_2O_3 و (ج) 5% وزنا Fe_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين.

يؤكد وجود القمم Si و Al ، وجود طور الكوارتز و طور الميليت ، كما يؤكد الشكل III.21 . وجود عناصر K و Na داخل البنية المجهرية للخزف . هذه العناصر ممثلة بأكسيد البوتاسيوم (K_2O) وأكسيد الصوديوم (Na_2O) في البنية المجهرية.

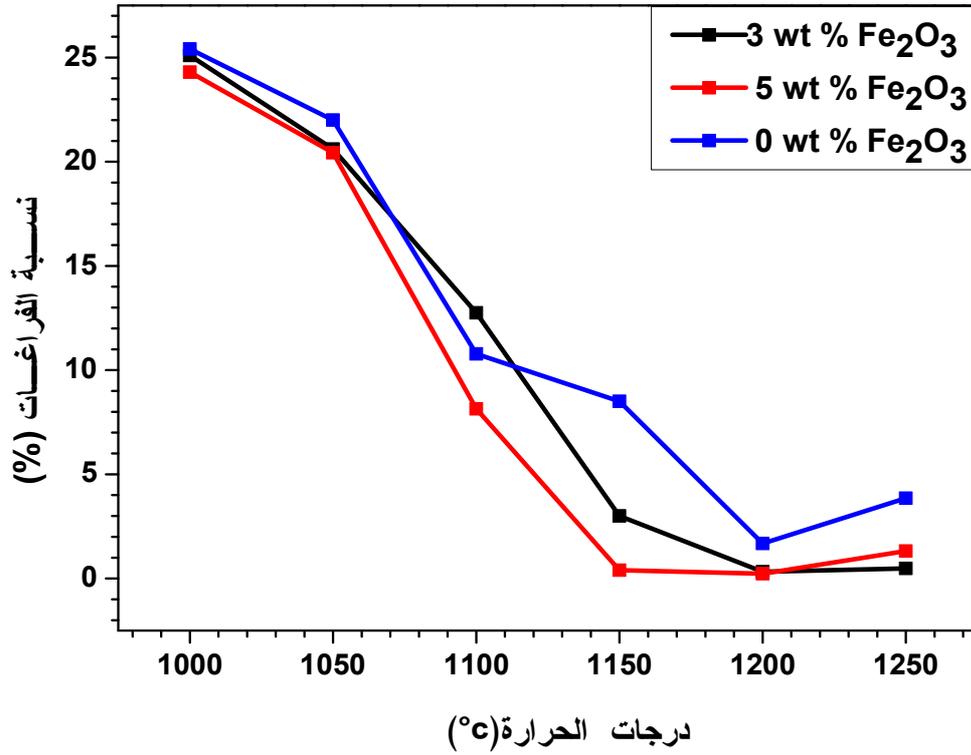
يبين لنا هذا الشكل انخفاض في نسبة Al مع ارتفاع نسبة Fe_2O_3 حيث بلغت قيمته 9.01 at % وتنخفض نسبة Si لتأخذ القيمة 23.54 at % و هذا راجع لتكوين طور الهيماتيت الذي يساعد على تحلل جزء من الكوارتز إلى الطور الزجاجي. من خلال هذه الملاحظات نؤكد انه كلما زادت نسبة Fe_2O_3 في البورسلان زاد طور الميليت المتشكل.

ج- تأثير اكسيد الحديد على نسبة الفراغات المفتوحة

نلاحظ من خلال الشكل III.22. الذي يمثل تغير نسبة الفراغات لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 3 و 5 % وزنا Fe_2O_3 بدلالة درجات حرارة التلييد انخفاض في نسبة الفراغات المفتوحة مع ارتفاع درجة حرارة التلييد و نسبة Fe_2O_3 المضافة حيث تناقصت قيمة نسبة الفراغات من 1.68 % بالنسبة للعينات بدون إضافة إلى أدنى قيمة و المقدرة ب 0.23 % بالنسبة للعينات المضاف لها 5 % وزنا Fe_2O_3 .

وسبب انخفاض نسبة الفراغات مع زيادة درجة حرارة التلييد و نسبة أكسيد الحديد المضافة هي الزيادة في الطور الزجاجي الذي يزداد بزيادة نسبة Fe_2O_3 المضافة لأنه يذوب ليختلط بالطور السائل ويهاجر إلى الفراغات ليملاها [85].

بالإضافة إلى طور الكوارتز الذي يدخل في تركيب البورسلان و يلعب دورا مهما في الرفع من كمية الطور الزجاجي المتشكل [65،66].



الشكل III.22. تغير نسبة الفراغات لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 3 و 5 % وزنا Fe₂O₃ بدلالة درجات الحرارة.

د- تأثير أكسيد الحديد على الخصائص الميكانيكية للبورسلان

• مقاومة الشد و مقاومة الثني

من أجل كل درجة حرارة تم حساب القيمة الوسطى لمقاومة الشد لخمس عينات. النتائج المحصل عليها من أجل العينات المضاف لها 0 ، 3 و 5 % وزنا Fe₂O₃ مدونة في الجدول

III.7.

من خلال الشكل III.23. نلاحظ أنه يمكن تقسيم المنحنى إلى مرحلتين أساسيتين:

- المرحلة الأولى (من 1000 °C إلى 1200 °C): يلاحظ على هذه المرحلة زيادة حادة في

قيمتي مقاومة الشد و مقاومة الثني مع الزيادة في درجة حرارة التلبيد و نسبة Fe₂O₃ المضافة.

- المرحلة الثانية (من 1200°C الى 1250°C): تتميز هذه المرحلة بانخفاض معتبر في قيمتي مقاومة الشد و الثني مع ارتفاع درجة حرارة التليد لنفس النسب المضافة.

القيمة القصوى المحصل عليها من اجل العينات المضاف لها 5 % وزنا Fe_2O_3 والمليدة عند 1200°C مقدرة ب (5 ± 170) MPa وهي قيمة أحسن بكثير من قيمة مقاومة الثني بالنسبة للعينات المرجعية (بدون إضافة) و التي قدرت قيمتها ب: (5 ± 142) MPa .

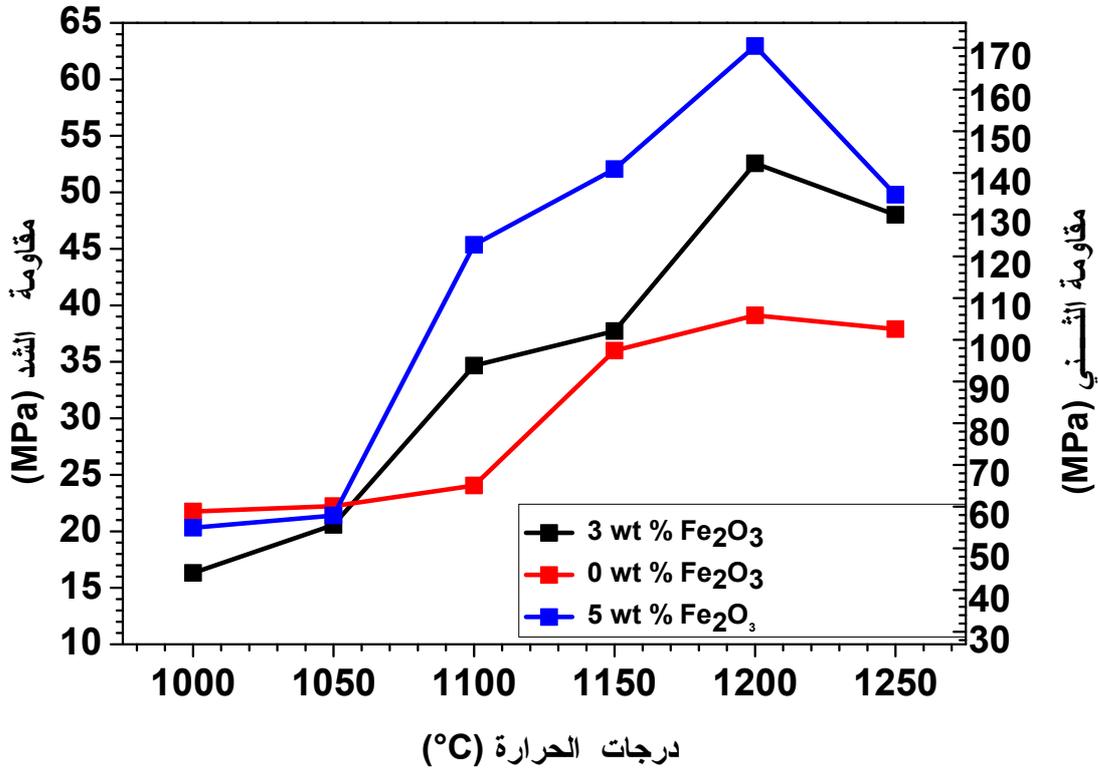
يمكن إرجاع هذه الزيادة الجيدة في قيمة مقاومة الثني إلى زيادة محتوى البورسلان من Fe_2O_3 الذي يؤدي إلى زيادة طور الهيماتيث المتشكل [86]. إذن يمكن إرجاع سبب هذه النتائج الجيدة المحصل عليها إلى ظهور هذا الطور. أما انخفاض قيمة المقاومة بالنسبة للعينات التي تحوي نسبة قليلة من Fe_2O_3 فيمكن إرجاع السبب إلى ارتفاع نسبة الطور الزجاجي وانخفاض نسبة طور الهيماتيث لان النسبة الأكبر من Fe_2O_3 تذوب و تمتزج مع الطور السائل ليزداد هذا الأخير و يذهب إلى الفراغات ليملئها [85].

بمقارنة هذه القيمة القصوى المحصل عليها مع قيمة مقاومة الثني المقدرة ب 105 MPa من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5 % وزنا ZnO و المليدة عند 1300°C المحضرة من طرف Lee و اخرون [87]، يمكن القول أن قيمة مقاومة الثني المحصل عليها هي قيمة عالية جدا و أحسن مثال هو مقارنة هذه القيمة المحصل عليها لعينات البورسلان المضاف لها 5% TiO_2 والتي قدرت قيمتها ب 125 MPa [88] و بمقارنتها بالقيمة المحصل عليها من البورسلان السني و الذي قدرت قيمته ب (149 ± 5) MPa [89].

من خلال القيمة القصوى المحصل عليها و المقدرة ب (170 ± 5) MPa يمكننا القول أننا تحصلنا على نتائج جيدة بالمقارنة مع النتائج المحصل عليها في دراسات عديدة.

الجدول 7.III. يمثل تغيير مقاومة الشد و الثني للعينات المضاف لها 3،0 و 5% وزنا Fe_2O_3 بدلالة درجات الحرارة.

العينات المضاف لها 5% وزنا Fe_2O_3		العينات المضاف لها 3% وزنا Fe_2O_3		العينه درجة الحرارة(°C)
مقاومة الثني MPa	مقاومة الشد MPa	مقاومة الثني MPa	مقاومة الشد MPa	
2.5 ± 54.84	1.6 ± 20.31	6 ± 56.02	2.3 ± 20.75	1000
2.5 ± 57.78	1 ± 21.4	6 ± 60.05	2.2 ± 22.24	1050
2.6 ± 122.45	1 ± 45.35	5.6 ± 64.96	2.2 ± 24.06	1100
2.5 ± 140.54	1 ± 52.05	5.2 ± 97.2	1.5 ± 36	1150
5 ± 170	1 ± 62.94	5 ± 105.6	1 ± 39.11	1200
2.3 ± 134.4	1 ± 49.78	4.3 ± 102.33	1.2 ± 37.89	1250



الشكل III.23. تغيير مقاومة الشد والثني لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 3 و 5 % وزنا Fe₂O₃ بدلالة درجات حرارة التلييد.

• الصلادة المجهرية

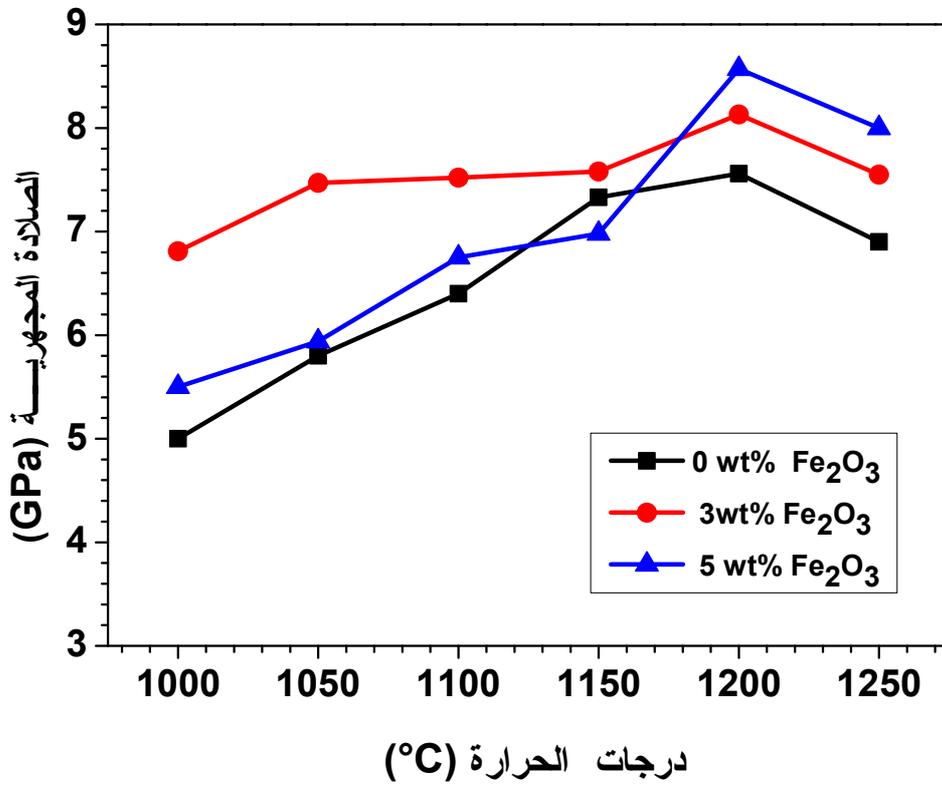
الشكل III.24. يمثل تغير الصلادة المجهرية لفيكس لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 3 و 5 % وزنا Fe₂O₃ بدلالة درجات حرارة التلييد. من خلال هذا الشكل نلاحظ أنه يمكننا تقسيمه إلى مرحلتين أساسيتين:

-المرحلة الأولى (من 1000 °C إلى 1200 °C): تميزت هذه المرحلة بزيادة الصلادة المجهرية لجميع العينات مع زيادة درجات حرارة التلييد.

-المرحلة الثانية (من 1200 °C إلى 1250 °C): نلاحظ من خلال هذه المرحلة انخفاض محسوس في قيمة الصلادة المجهرية لفيكس مع الزيادة في درجة حرارة التلييد.

قدرت القيمة القصوى للصلادة المجهرية لفيكس المحصل عليها ب 8.57GPa لعينات

البورسلان المضاف لها 5 % وزنا Fe_2O_3 ، وفقا لمقياس Mohs فان هذه القيمة المحصل عليها هي أكبر من القيمة المحصل عليها في الكوارتز و المقدره قيمتها ب7 GPa [90]. تعتبر القيمة القصوى للصلادة المجهرية و المقدره ب8.57 GPa لعينات البورسلان المضاف لها 5 % وزنا Fe_2O_3 قيمة أحسن بكثير من القيمة التي تحصل عليها Santos و آخرون لعينات البورسلان المضاف لها 30% ZrO_2 و المقدره ب6.5 GPa [91].



الشكل.III. 24 يمثل تغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 3 و 5 % وزنا Fe_2O_3 بدلالة درجات حرارة التلييد.

III.2.3- تأثير أكسيد الألومين Al_2O_3 في بعض خصائص البورسلان

لدراسة تأثير أكسيد الألومين على الخصائص الميكانيكية للبورسلان ،قمنا بإضافة أكسيد الألومين بنسب مختلفة 5 و8 % وزنا Al_2O_3 .

أ- تأثير أكسيد الألومين على الكتلة الحجمية للبورسلان

يمثل الشكل III. 25 الكتلة الحجمية لعينات البورسلان المضاف لها 0، 5 و 8 % وزنا Al_2O_3 بدلالة درجات حرارة التلييد. حيث نلاحظ أن التغيرات تشبه المنحنيات السابقة، كما يلاحظ على هذا المنحنى أنه يمكن تقسيمه إلى مرحلتين أساسيتين :

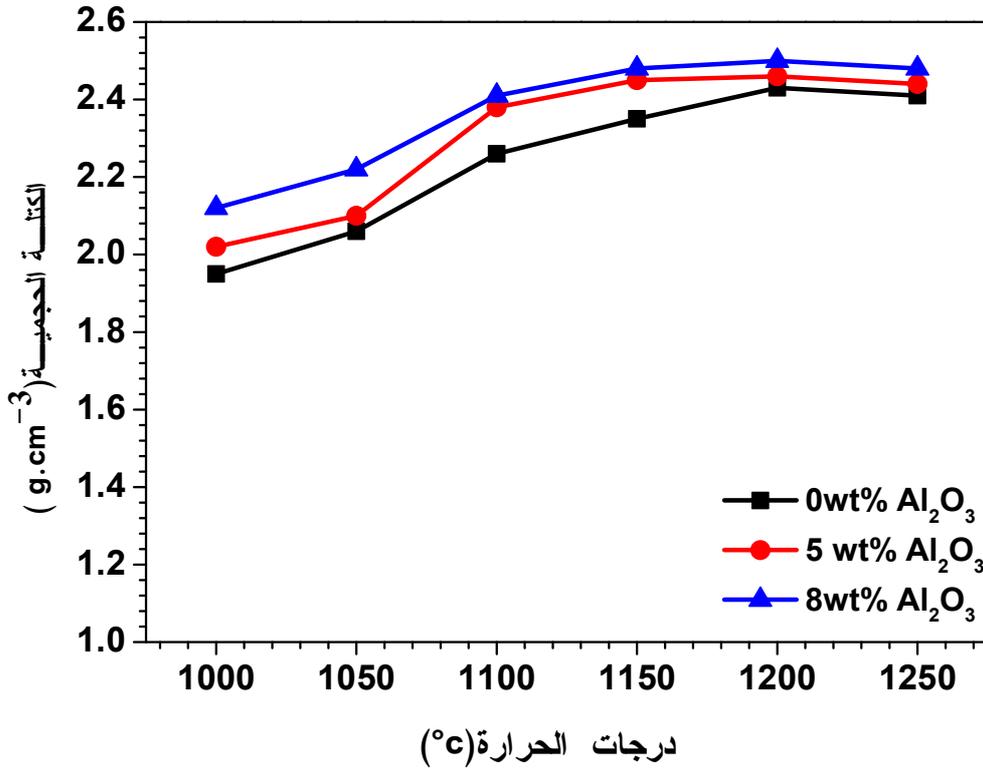
• المرحلة الأولى (من $1000\text{ }^{\circ}C$ إلى $1200\text{ }^{\circ}C$) : تتميز هذه المرحلة بزيادة حادة في الكتلة الحجمية لعينات البورسلان التي تحتوي على 0، 5 و 8% وزنا Al_2O_3 مع الزيادة في درجات حرارة التلييد و الزيادة في نسبة Al_2O_3 المضافة ، حيث قدرت القيمة القصوى للكتلة الحجمية ب 2.51 g.cm^{-3} لعينات البورسلان المضاف لها 8% وزنا Al_2O_3 .

• المرحلة الثانية (من $1200\text{ }^{\circ}C$ إلى $1250\text{ }^{\circ}C$) : يلاحظ على هذه المرحلة انخفاض طفيف في الكتلة الحجمية مع ارتفاع درجة حرارة التلييد من أجل نفس العينات .

يرجع سبب الزيادة في الكتلة الحجمية مع ارتفاع نسبة الألومين إلى كثافة αAl_2O_3 الأكبر من كثافة الأطوار الأخرى، كما يرجع ربما لنقص نسبة طور الكريستوباليت مع زيادة نسبة Al_2O_3 الذي كتلته المولية صغيرة مقارنة مع الأطوار الأخرى [92] ، كما أن ظهور طور الكورندوم αAl_2O_3 يزيد من قيمتها كون كتلته الحجمية مرتفعة حيث تقدر ب : 3.98g/cm^3 لنفس درجة الحرارة [93].

الجدول III.7. تغير الكتلة الحجمية للعينات البورسلان المضاف لها 5 و 8% وزنا Al_2O_3 بدلالة درجات حرارة التلييد.

1250	1200	1150	1100	1050	1000	درجات الحرارة ($^{\circ}C$) النسبة (% وزنا)
0.02±2.44	0.02±2.46	0.02±2.45	0.02±2.38	0.02±2.1	0.02±2.02	5% وزنا Al_2O_3
0.02±2.48	0.02±2.51	0.02±2.2.48	0.02±2.41	0.02±2.22	0.02±2.12	8% وزنا Al_2O_3



الشكل III.25. تغير الكتلة الحجمية للعينات البورسلان المضاف لها 5 و 8% وزنا Al_2O_3 بدلالة درجات حرارة التلبيد

ب - تأثير أكسيد الألومين على التحولات الطورية للبورسلان

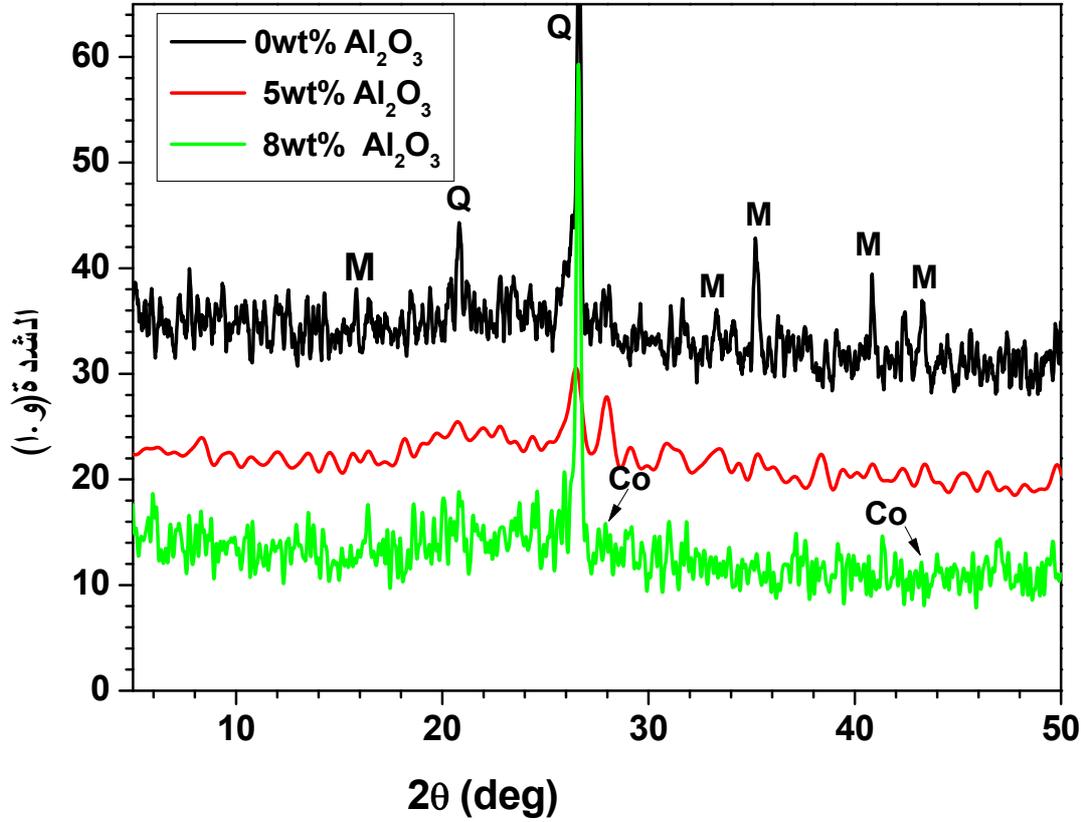
• التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

التحليل باستعمال الأشعة السينية لعينات البورسلان المضاف لها 0، 5 و 8 % وزنا Al_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ موضح في الشكل III.25.

يلاحظ من خلال الشكل III.25 أن الأطوار البلورية المتشكلة هي : الكوارتز ، الميليت ، الكريستوباليت مع الطور الزجاجي، كما نلاحظ ظهور طور جديد ناتج عن إضافة أكسيد الألمين Al_2O_3 و المتمثل في طور الكورندوم.

نلاحظ أن طور الكريستوباليت يتناقص مع زيادة نسبة أكسيد الألمين Al_2O_3 .

يلاحظ أن إضافة أكسيد الألمين أدى إلى ظهور طور جديد و هو طور الكورندوم " $\alpha\text{-}Al_2O_3$ ".



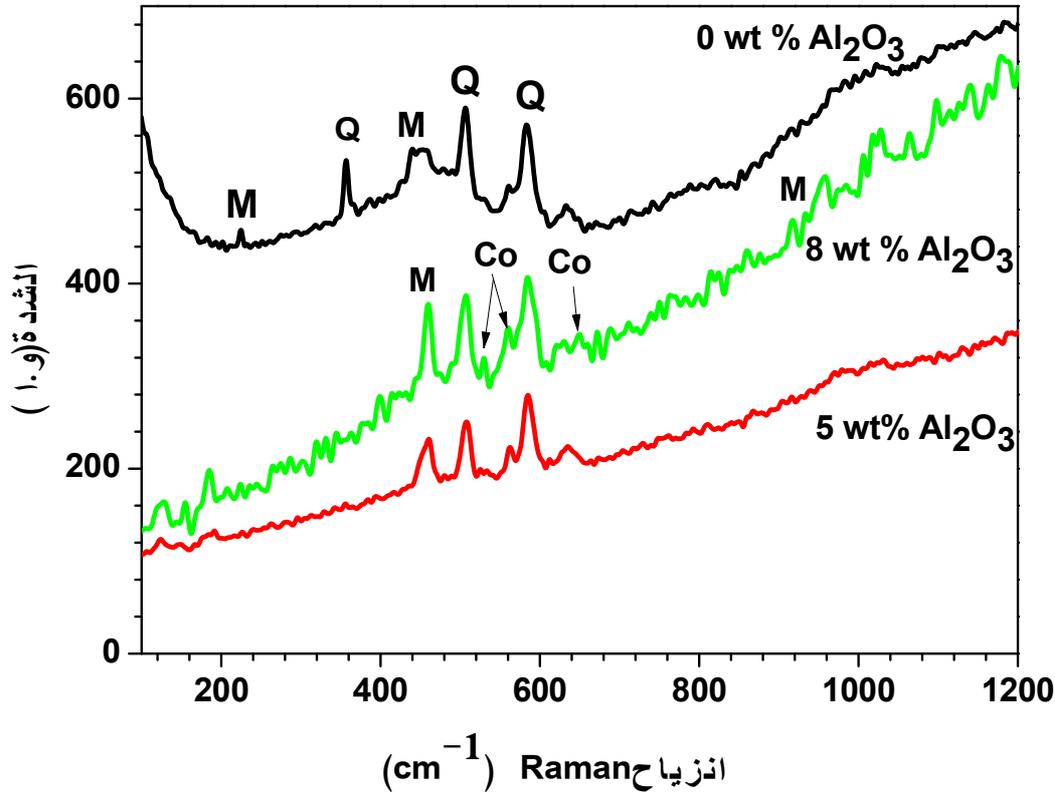
الشكل III.26. طيف انعراج الأشعة السينية لعينات البورسلان المضاف لها 5 و 8% وزنا Al_2O_3 الملبدة عند $1200^\circ C$.

● التحليل باستخدام مطيافية رامون (Raman)

يمثل الشكل III.27. نتائج التحليل باستخدام مطيافية رامون لعينات البورسلان المضاف لها 5، 0 و 8% وزنا Al_2O_3 الملبدة عند $1200^\circ C$ حيث تؤكد النتائج المحصل عليها في التحليل بالأشعة السينية .

تم العثور على قمم بارزة تمثل طور الكوارتز شدتها: 357 ، 456 ، 506، و 583cm^{-1} . [54]. كما ظهرت قمم جديدة تمثل طور الكورندوم والممثلة في الرابطة $530, 560\text{cm}^{-1}$ ، و أيضا الرابطة 648cm^{-1} [94] و الذي تزداد شدة قممه مع زيادة نسبة Al_2O_3 المضافة. يظهر أيضا التحليل الطيفي لرامان قمم ميليت أكثر كثافة في العينات ذات 8 % وزنا Al_2O_3 حيث كانت

القمة الأعلى نسبياً حوالي 965 cm^{-1} ، بينما كانت القمة الدنيا عند 125 cm^{-1} لطور الميليت بالنسبة للعينات المضاف لها 0% وزناً Al_2O_3 [53]. من خلال هذا التحليل نستطيع القول أنه يزيد طور الميليت بزيادة نسبة Al_2O_3 المضافة .
لذا فإن نتائج التحليل بمطيافية رامون تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها باستعمال الأشعة السينية (XRD).

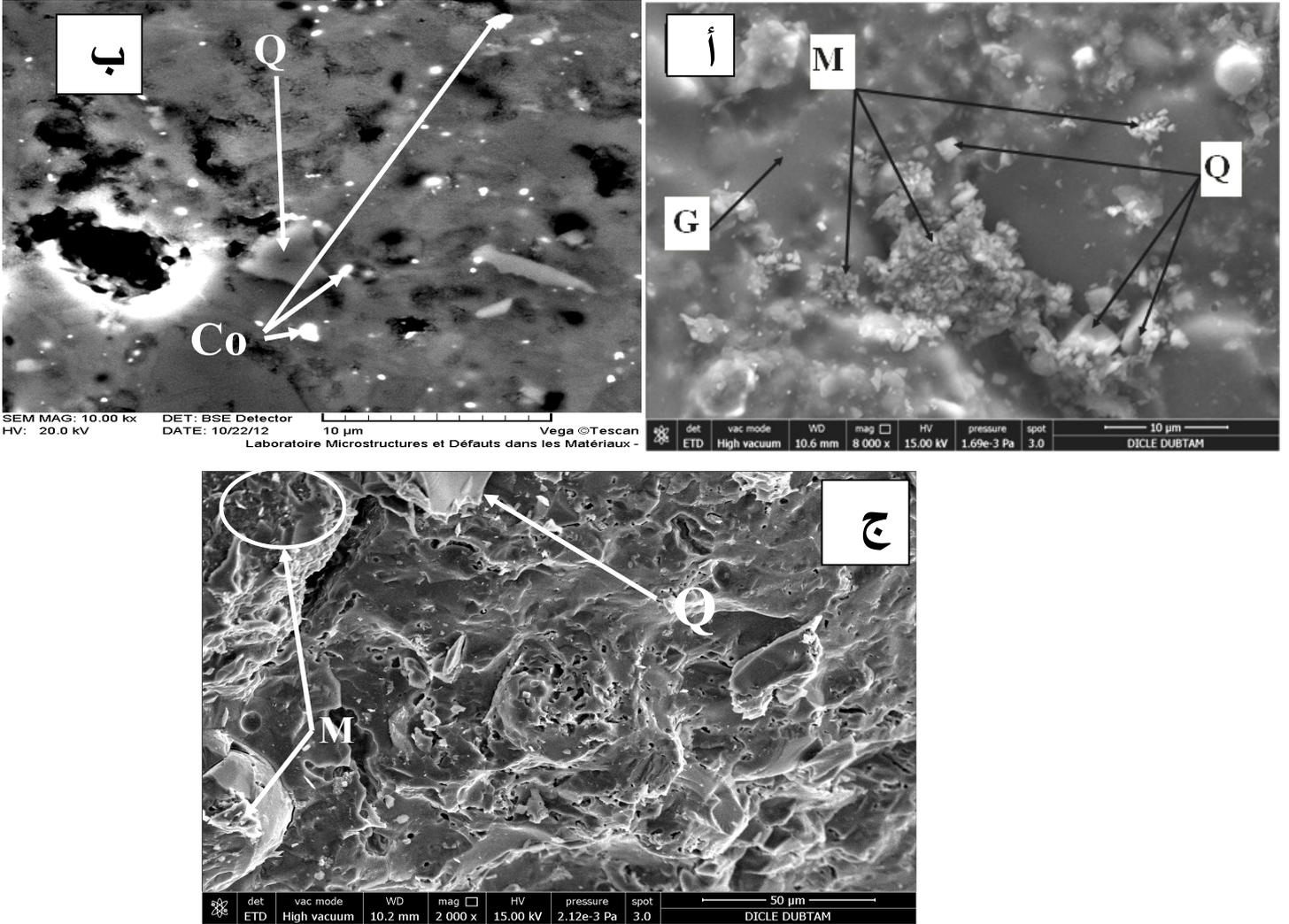


الشكل III.27. التحليل باستعمال مطيافية رامون لعينات البورسلان المضاف لها 5 و 8% وزناً Al_2O_3 الملبدة عند 1200°C

• البنية المجهرية

يوضح الشكل III.28 صور عن البنية المجهرية لعينات البورسلان المضاف لها 5 و 8% وزناً Al_2O_3 و الملبدة عند 1200°C لمدة ساعتين حيث نلاحظ من خلاله أن عينات البورسلان تحوي جزيئات الكوارتز الزاوي (Q) مع الميليت الأولي (M) مقترن مع الميليت الثانوي الأبري الذي يبينه الشكل III.28 (أ) .

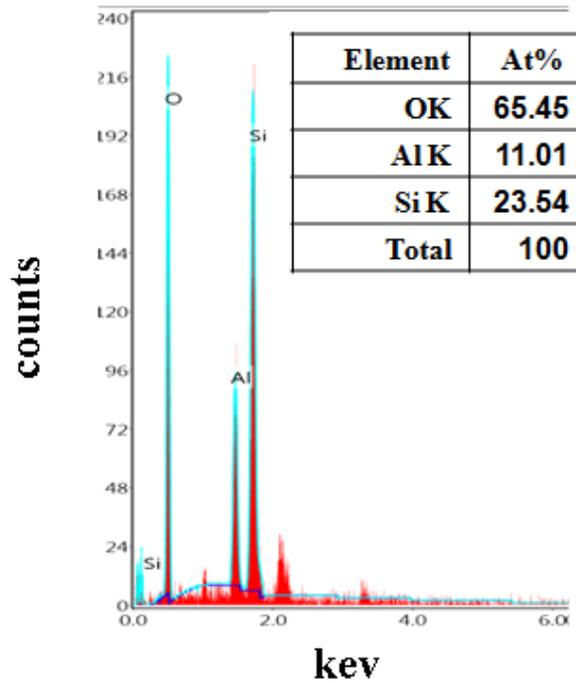
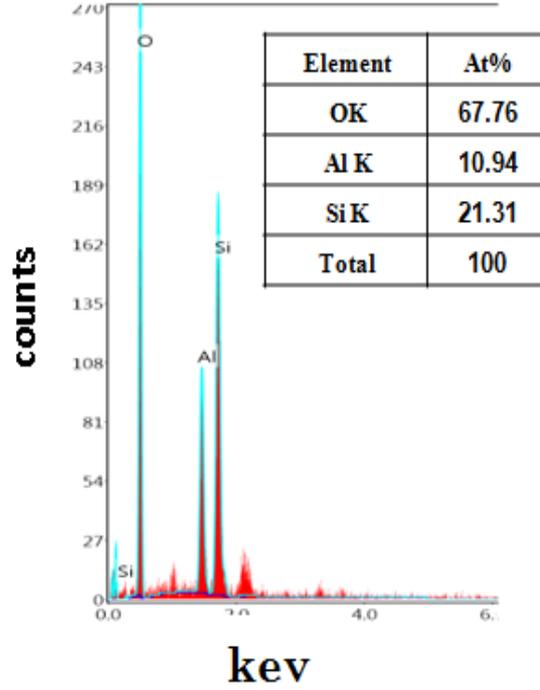
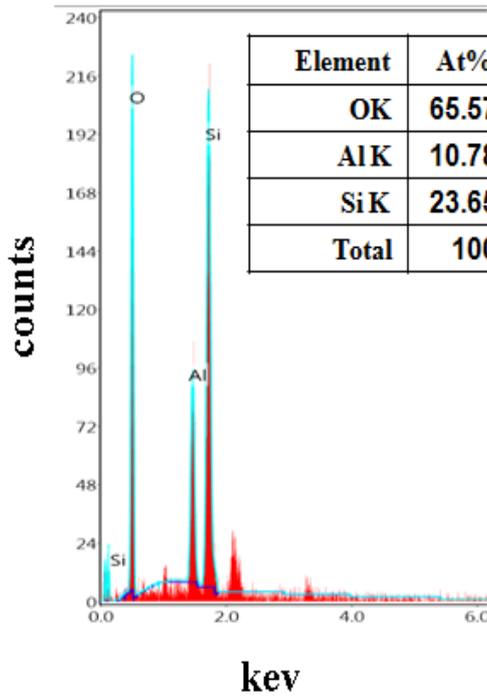
كما يؤكد الشكلين III.28 (ب،ج) وجود طور الكوارتز إضافة إلى طور الكورندوم . نلاحظ أيضا أن طور الكورندوم (Co) يظهر في العينات المضاف لها 5 % وزنا Fe_2O_3 على شكل بقعة بيضاء [95]، و تعرف زيادة واضحة لهذا الطور بالنسبة للعينات المضاف لها 8 % وزنا Al_2O_3 الشكل III.28 (ج) ، كما نلاحظ من خلال هذا الشكل ظهور الطور الزجاجي (G).



الشكل III.28. البنية المجهرية لعينات البورسلان المضاف لها (أ) 0 % وزنا Al_2O_3 (ب) 5 % وزنا Al_2O_3 و (ج) 8 % وزنا Al_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين

• مطيافية التشتت

يبين الشكل 29.III مطيافية التشتت لعينات البورسلان المضاف لها 3 و 5 % وزنا Al_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين.

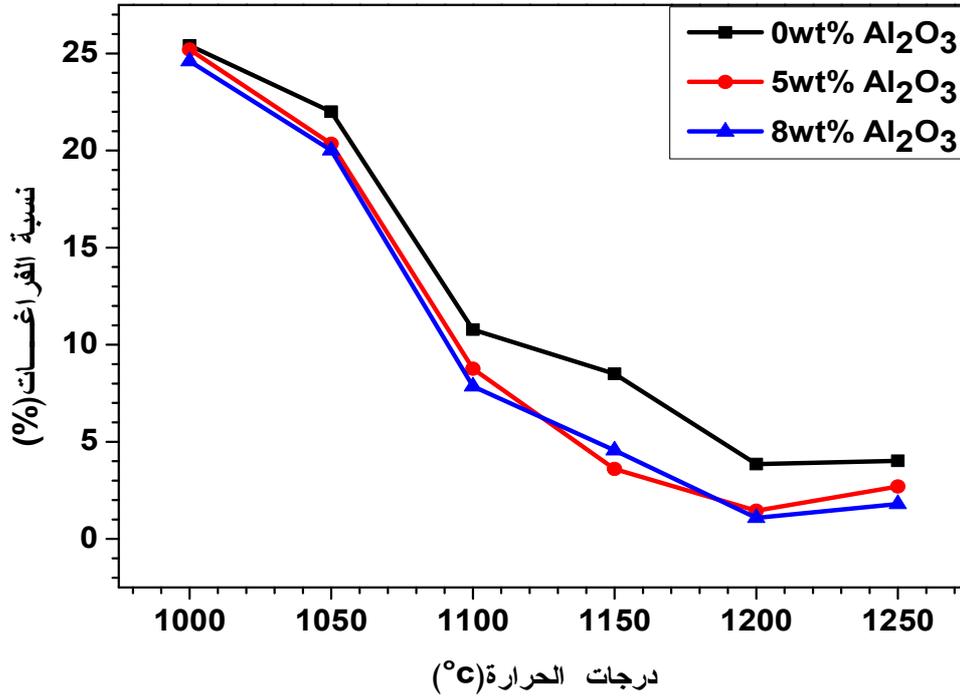


الشكل.III.29 . مطيافية التشتت لعينات البورسلان المضاف لها (ا) 0 % وزنا Al_2O_3 و (ب) 3 % وزنا Al_2O_3 و (ج) 5 % وزنا Al_2O_3 الملبدة عند $1200^{\circ}C$ لمدة ساعتين.

يبين لنا هذا الشكل ارتفاع في نسبة Al مع ارتفاع نسبة Al_2O_3 المضافة حيث بلغت قيمته 11.01 % at كما بلغت نسبة Si % 23.54at من أجل نفس العينات. من خلال هذه الملاحظات نؤكد انه كلما زادت نسبة Al_2O_3 في البورسلان زاد نسبة طور الميليت المتشكل.

ج. تأثير أكسيد الألومين في نسبة الفراغات المفتوحة للبورسلان

بعد تحضير العينات المضاف لها أكسيد الألومين Al_2O_3 و تليدها في درجات حرارة مختلفة قمنا بدراسة نسبة المسامية بدلالة درجة الحرارة والنتائج المحصل عليها ممثلة في الشكل.III. 30 . حيث نلاحظ أن المسامية تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة لتأخذ أدنى قيمة و هي 1.08% بالنسبة للعينات المضاف لها 8% وزنا من Al_2O_3 و الملبدة عند $1200^{\circ}C$ في حين كانت تأخذ القيمة 3.85% بالنسبة لعينات البورسلان بدون إضافة. من خلال هذه النتائج نلاحظ أن انخفاض نسبة الفراغات متعلق بزيادة نسبة Al_2O_3 المضافة، إضافة إلى هجرة الطور الزجاجي إلى الفراغات المفتوحة الذي يزداد بزيادة نسبة Al_2O_3 .



الشكل III.30. تغير نسبة الفراغات لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 5 و 8 % وزنا Al₂O₃ بدلالة درجات الحرارة.

د. تأثير أكسيد الألومين في بعض خصائص البورسلان

- مقاومة الشد و مقاومة الثني

لقد تم حساب مقاومة الشد لخمس عينات من أجل كل درجة حرارة ثم تم حساب القيمة الوسطى و هذا من اجل الحصول على قيمة أدق ،النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول III.8. من خلال الشكل الذي يمثل تغير مقاومتي الشد و الثني لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 5 و 8 % وزنا Al₂O₃ بدلالة درجات حرارة التلييد. نلاحظ أنه يمكن تقسيمه إلى مرحلتين أساسيتين:

- المرحلة الأولى (من 1000 ° C إلى 1200 ° C): يلاحظ على هذه المرحلة زيادة حادة

في قيمتي مقاومة الشد و مقاومة الثني مع الزيادة في درجة حرارة التلييد و نسبة Al₂O₃ المضافة.

- المرحلة الثانية (من 1200° C إلى 1250 ° C): تتميز هذه المرحلة بانخفاض معتبر في

قيمتي مقاومة الشد و الثني مع ارتفاع درجة حرارة التليد لنفس النسب المضافة. القيمة القصوى المحصل عليها من اجل العينات المضاف لها 8 % وزنا Al_2O_3 والمليدة عند $1200\text{ }^{\circ}C$ مقدرة ب (196 ± 5) MPa وهي جيدة بالمقارنة مع قيمة مقاومة الثني بالنسبة للعينات المرجعية (بدون إضافة) و التي قدرت قيمتها ب: (142 ± 5) MPa .

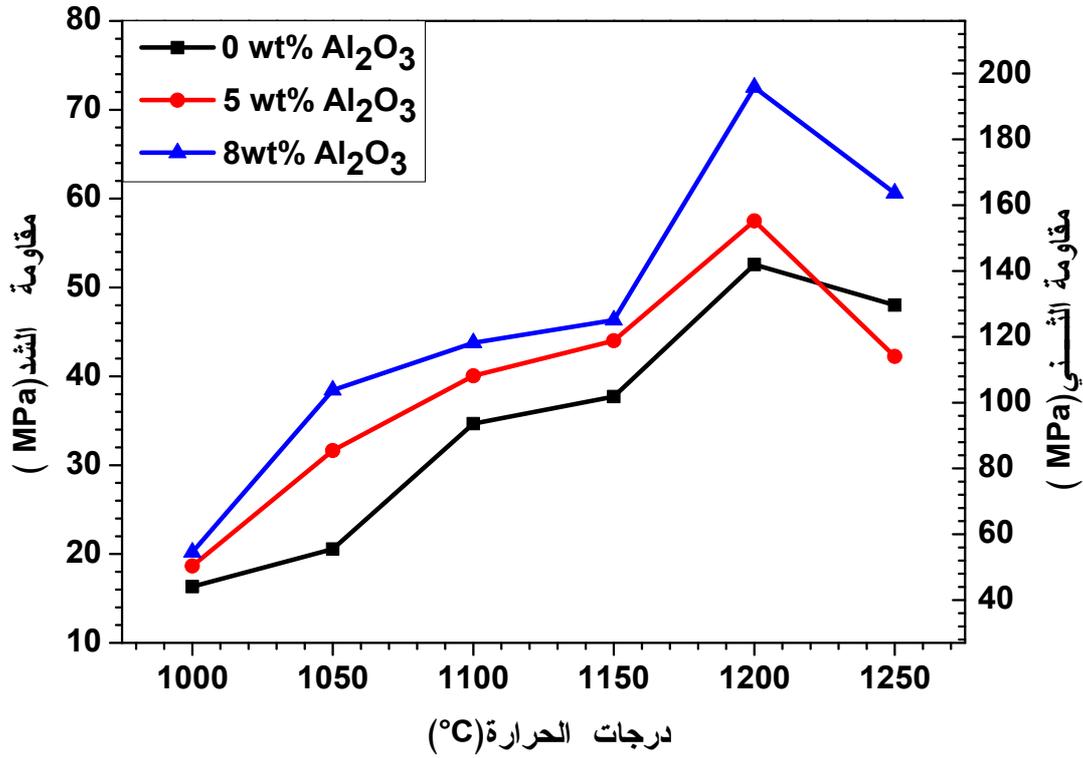
يمكن إرجاع هذه الزيادة الجيدة في قيمة مقاومة الثني إلى زيادة محتوى البورسلان من Al_2O_3 [86]، الذي يؤدي إلى زيادة طور الكورندوم المتشكل. إذن يمكن إرجاع سبب هذه النتائج الجيدة المحصل عليها إلى ظهور هذا الطور. أما انخفاض قيمة المقاومة بالنسبة للعينات التي تحوي نسبة قليلة من Al_2O_3 فيمكن إرجاع السبب إلى ارتفاع نسبة الطور الزجاجي وانخفاض نسبة طور الكورندوم لان النسبة الأكبر من Al_2O_3 تذوب و تمتزج مع الطور السائل ليزداد هذا الأخير و يذهب إلى الفراغات ليمثلها [96].

بمقارنة هذه القيمة القصوى المحصل عليها مع قيمة مقاومة الثني المقدرة ب 105 MPa من أجل عينات البورسلان المضاف لها 5 % وزنا ZnO و المليدة عند $1300\text{ }^{\circ}C$ المحضرة من طرف Lee و آخرون [82] نجد أنها قيمة عالية جدا و أحسن كذلك من القيمة المحصل عليها لعينات البورسلان المضاف لها 5% TiO_2 و التي قدرت قيمتها ب 125 MPa [89] و أفضل من القيمة المحصل عليها في البورسلان السني و الذي قدرت قيمته ب (149 ± 5) MPa [88] .

من خلال القيمة القصوى المحصل عليها و المقدرة ب (5 ± 196) MPa يمكننا القول أننا تحصلنا على نتائج جيدة بالمقارنة مع النتائج المحصل عليها في دراسات عديدة.

الجدول 8.III. يمثل تغيير مقاومة الشد و الثني للعينات المضاف لها 0، 5 و 8% وزنا Al_2O_3 بدلالة درجات الحرارة.

العينات المضاف لها 8% وزنا Al_2O_3		العينات المضاف لها 5% وزنا Al_2O_3		العينات درجة الحرارة (°C)
مقاومة الثني MPa	مقاومة الشد MPa	مقاومة الثني MPa	مقاومة الشد MPa	
2.5 ± 54.05	1.4 ± 20.2	5.7 ± 50.33	2.1 ± 18.64	1000
2.5 ± 103.8	1.4 ± 38.44	5.5 ± 85.45	2.3 ± 31.65	1050
2.2 ± 122.45	1.1 ± 43.78	5.1 ± 108.16	2.1 ± 40.06	1100
2 ± 153.14	1 ± 56.32	5.1 ± 118.7	2 ± 44	1150
2 ± 196	1 ± 72.53	5 ± 155.25	2 ± 57.5	1200
2 ± 163.67	1 ± 60.62	3.8 ± 114.05	1 ± 42.24	1250



الشكل III.31. تغيير مقاومة الشد والثني لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 5 و 8 % وزنا Al₂O₃ بدلالة درجات حرارة التلييد.

● الصلادة المجهرية لفيكرس

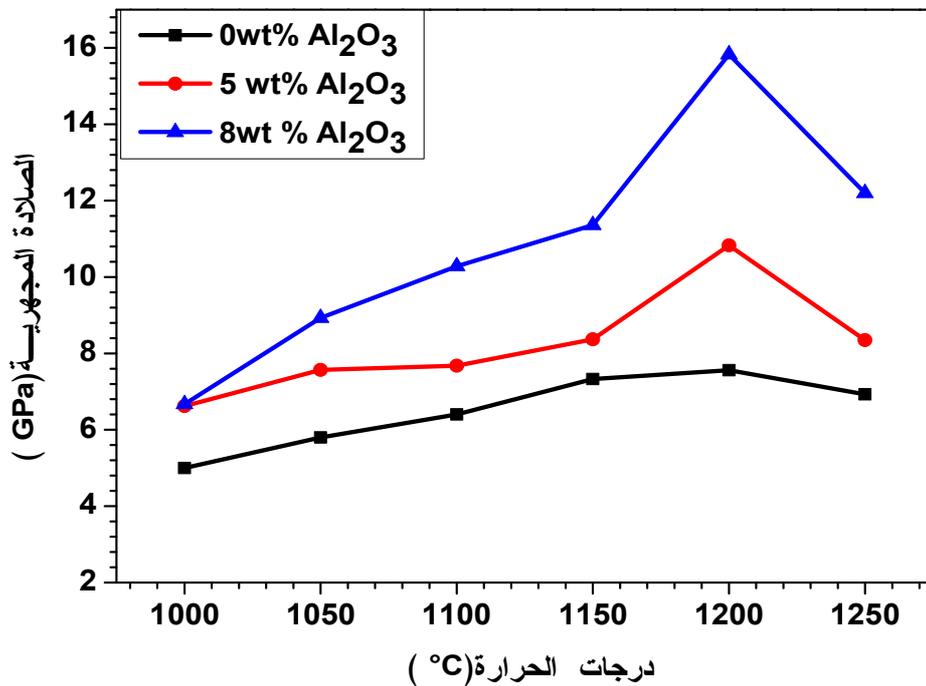
من خلال الشكل III.32. لتغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان المضاف لها 0، 5 و 8% وزنا Al₂O₃ بدلالة درجة الحرارة نلاحظ أنه مماثل للشكل III.31. الخاص بتغيير مقاومة الشد و الثني لنفس العينات ، و عليه فانه يمكن تقسيمه إلى مرحلتين أساسيتين :

- المرحلة الأولى (من 1000 °C إلى 1200°C) : تتميز هذه المرحلة بزيادة الصلادة المجهرية لجميع العينات بارتفاع درجات الحرارة لتأخذ أعلى قيمة لها 15.83 GPa للعينات المضاف لها 8% وزنا Al₂O₃ بدءاً عند 1200° C .

- المرحلة الثانية (من 1200°C إلى 1250°C) : تميزت هذه المرحلة بانخفاض في قيمة الصلادة المجهرية مع ارتفاع درجة حرارة التلييد لتأخذ القيمة 12.20 GPa من أجل نفس العينات و نفس شروط التلييد.

عند إضافة Al_2O_3 بلغت قيمة الصلادة المجهرية المتحصل عليها 15.83 GPa بالنسبة لعينات البورسلان للعينات المضاف لها 8 % وزنا Al_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ،وفقا لسلم Mohs ، هذه القيمة القصوى المحصل عليها أعلى بكثير من قيمة الكوارتز و المقدره ب7 GPa و أكبر من قيمة الصلادة المجهرية للميليت و المقدره ب15 [97،95].

القيمة القصوى للصلادة المجهرية المحصل عليها و المقدره قيمتها ب 15.83 GPa بالنسبة لعينات البورسلان للعينات المضاف لها 8% وزنا Al_2O_3 و الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ هي ضعف قيمة الصلادة المجهرية التي تحصل عليها و Santos آخرون لعينات البورسلان المضاف لها 30% وزنا ZrO_2 و التي قدرت قيمتها ب 6.5 GPa . إن هذه القيمة القصوى المحصل عليها و المقدره ب 15.83 GPa ترتبط بشكل كبير بطور الكورندوم المتشكل و الذي تزداد نسبة تشكله مع زيادة نسبة Al_2O_3 المضافة كونه يتميز بصلادة كبيرة [97].



الشكل.III. 32 يمثل تغير الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان المضاف لها 0 ، 5 و 8 % وزنا Al_2O_3 بدلالة درجات حرارة التليد.

الجدول 9.III . مقارنة النتائج المحصل عليها للخصائص الميكانيكية للبورسلان مع نتائج أعمال اخرى .

المادة	درجة الحرارة (°C)	الكثافة الحجمية (g/ cm ⁻³)	مقاومة الشني (MPa)	الصلادة المجهرية لفيكرس (GPa)	المرجع
Porcelain (P)	1150	2.35± 0.04	102 ± 6	7.3 ± 1.5	
P	1200	2.41± 0.01	142 ± 6	7.6 ± 2.0	
P	1250	2.40±0.01	123 ± 8	6.9 ± 1.5	
P + 8 wt.% ZrO ₂	1200	2.48±0.02	132±4	13.08± 1.0	
P + 5 wt.% Fe ₂ O ₃	1200	2.55±0.03	170±4	8.57 ± 1.0	
P + 8 wt.% Al ₂ O ₃	1200	2.51±0.02	196±5	15.83 ± 2.0	
P + 8 wt.% ZrO ₂	1250	2.49± 0.01	113 ± 6	12.5 ± 1.5	Present work
P + 6 wt.% TiO ₂	1300	2.35	45	-	[10]
P + 6 wt.% TiO ₂	1200	2.68	125	-	[10]
P	1200	2.50	197	9.3 ± 0.2	[14]
البورسلان السني	1200	2.47± 0.01	149 ± 5	-	[2]
CaSiO ₃ bioceramics	1100	-	186	-	[09]
Porcelain +30 wt% Al ₂ O ₃ and 5 wt% TiO ₂	1200	-	240	7.3	[15]

الخلاصة

تمكننا من خلال هذا البحث تحضير بورسلان ذو خصائص ميكانيكية مميزة معتمدين على مواد أولية محلية زهيدة الثمن و المتمثلة في الفلدسبات البوتاسي المستخرج من جبل عين بربر و الفلدسبات الصودي، الكوارتز المتمثل في رمل العوانة و الكاولان بنوعها المستخرج من تمارارت بجبل من نوع KT_2 و الكاولان المستخرجة من جبل دباغ بقالمة من نوع KDD_2 ، حيث تم تحضيرها وفقا للنسب المؤوية التالية: 25% وزنا فلدسبات (12.5% وزنا فلدسبات بوتاسي، 12.5% وزنا فلدسبات صودي) و 25% وزنا من كوارتز العوانة مع 25% وزنا كاولان KDD_2 و 25% وزنا كاولان KT_2 ، أين سجلنا الشروط المثلى لتلييد هذا المركب عند درجة حرارة $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين، تم تحليل العينات بالأشعة السينية (DRX) و مطيافية رامون (Raman) و التحليل باستعمال جهاز المسح الالكتروني (MEB) إضافة إلى مطيافية التشتت (EDS).

أوضحت دراسة بعض الخصائص الميكانيكية لعينات البورسلان المحضرة وفقا للتركيبية المختارة والمليدة عند درجة حرارة $1200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين تحسن في الكتلة الحجمية و التي قدرت قيمتها بحوالي 2.41 g/cm^3 بالنسبة للعينات بدون اضافة وهي قريبة من قيمة الكتلة الحجمية المعتادة للبورسلان و المقدرة بحوالي 2.45 g/cm^3 ، كما قدرت قيمة مقاومة الثني و الصلادة المجهرية لفيكس ب: 142 MPa و 6.9 GPa على التوالي. و هما قيمتان مقبولتان إلى حد بعيد كون قيمة مقاومة الثني المتعارف عليها للبورسلان لا تتعدى 60 MPa.

و بهدف التحسين من هذه الخصائص تمت إضافة كل من أكسيد الحديد (Fe_2O_3) و أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) إضافة إلى أكسيد الألومين، حيث لوحظ عند إضافة أكسيد الحديد تحسن في الخصائص الميكانيكية للبورسلان، حيث سجلنا تحسن ملحوظ في الكتلة الحجمية قدرت قيمتها ب 2.55 g/cm^3 ، كما يلاحظ تحسن كبير في مقاومة الثني و الصلادة المجهرية لفيكس بالنسبة للعينات المضاف لها 5% وزنا Fe_2O_3 على التوالي ب : 170 MPa

و 8.57 GPa. وهي نتائج جيدة بالمقارنة مع النتائج المتحصل عليها بالنسبة للعينات بدون إضافة كما أنها تسمح بفتح مجالات إضافية في تطبيقاته.

أما بإضافة أكسيد الزركونيوم فقد حسنت الخصائص الميكانيكية، حيث حسن في الكتلة الحجمية والتي قدرت قيمتها ب 2.55 g/cm^3 ، كذلك يلاحظ عليه أنه حافظ على مقاومة الشد وحسن من الصلادة المجهرية لفيكرس، فقدرت قيمة مقاومة الشد بالنسبة للعينات المضاف لها 8% وزنا ZrO_2 ب: 132MPa و 13.08 GPa على التوالي.

أما عن إضافة أكسيد الألومين فقد تحصلنا على تحسن واضح في الخصائص الميكانيكية حيث قدرت قيمة الكتلة الحجمية ب 2.51 g/cm^3 وهي أحسن من قيمة الكتلة الحجمية للبورسلان. أما بالنسبة لمقاومة الشد و قيمة الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان الملبدة في نفس الشروط فقد سجلنا تحسن ملحوظ حيث قدرت قيمتهما على التوالي ب: 196 MPa و 15.83 GPa، وهي نتائج ممتازة بالمقارنة مع نتائج متحصل عليها في أعمال أخرى.

إن النتائج المتحصل عليها عند إضافة كل من أكسيد الحديد وأكسيد الزركونيوم وأكسيد الألومين حسنت بصفة واضحة من الخصائص الميكانيكية للبورسلان المحضر كما فتحت لنا مجالات متنوعة لتطبيق هذا البورسلان المحضر انطلاقا من مواد أولية زهيدة الثمن.

أخيرا فإن مجال العمل يبقى مفتوح من أجل دراسة تأثير الإضافات على الخصائص العزلية والريولوجية للبورسلان وتفعيل دور هذه الإضافات المستعملة في مجالات تطبيق واسعة.

المراجع

- [01] L. Ecraivain, Technique de l'ingénieur, 7290 A(1989) 20-40.
- [02] L. Lécaivain, Technique de l'Ingénieur, 7290 A (1987) 1-23.
- [03] C. Janot, Il. Bernhard, Matériaux émergents, Amazon France TM 19 (2001) 7-29.
- [04] A. Jourdain, et F. Benot-Cation, " La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires ", Paris, (1993) pp 20-40.
- [05] M. Barsoum, M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, CRC Press. Amazon France (2002) 88- 93.
- [06] M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, 1996 A (2010) 10-17.
- [07] A. Vatain, Manuele et sédimentologie, Edition: Thecnip (1967).
- [08] Van Noort, R.: Dental ceramics, introduction to dental materials, 2nd edn, UK (2002), pp 231–242. Mosby.
- [09] F.H. Norton, Fine ceramics, technology and applications, R.E. KriegerEditions (1978).
- [10] D. Dumora, Techniques de l'ingénieur, 274 D (1982) 1-12.
- [11] Wyaret, Le silicium dans la nature, chimie minérale tome 2, Masson-
- [12] L. Fougalin, Thèse de magister, université constantine, Algeria (2003).
- [13] J. Lamayere, roches et minéraux, Doin Editeurs –paris, (1986) p 94-109, 125-132.
- [14] y. Chetat, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algerie (2003).
- [15] www.accès au monde de la céramique.com/ smarts.conseil/
- [16] A. I. Jounne, Frittage d'un ensemble Phase Solide plus Phase Vitreuse cas des Faïence, des Grés et des porcelaines, L'école Nsup. De Ceram. Industrielle(1991) 57-79.
- [17] D. Dumora, Techniques de l'ingénieur, 274 D (1982) 1-12.
- [18] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R.Uhlmann, Introduction to ceramics, John Wiley Sons Editions (1975).
- [19] B. Remmey, Firing Ceramics, Ed. World Scientific Publishing Co PteLtd (1996) 92-120.

- [20] S. Ismahan, These de Magister, Université Constantine, Algeria, (2013).
- [21] S. Kitouni, These de doctorat, university Constantine, Algeria (2013).
- [22] www.matweb.com.
- [23] Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques -A2010 et A2011
Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques Jean Denape, Paris (1996).
- [24] Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques " Matériaux isolants céramiques en électrotechnique" Paris-D274.
- [25] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et Céramiques techniques, Edition septima , Paris (1979).
- [26] Remmey B., Jr, "Firing Ceramics", Ed. World Scientific Publishing Co PteLtd. (1996),
P.92-120.
- [27] Dondi M, Raimondo M., Zanelli C., P. M. Tenorio Cavalcante, Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles , Proceedings Sintering, (2003) , p. 1495-1498 .
- [28] M.S. Tite, Ceramic production, provenance and use - A review, Archaeometry (2008) 216–231.
- [29] R. D. Richtmyer, Dielectric resonators, Dielectric Resonators, Journal Applied Physics (1939) 391-398.
- [30] E. Dorre, H. Hubner, Alumina: Processing, and Application, New York: Springer-Verlag, (1984) 329 Pages.
- [31] S. Kasrani, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algerie (2010).
- [32] E. Kamseu, C. Leonelli, D.N. Boccaccini, P. Veronesi, P. Miselli, G.Pellacani, U. ChinjeMelo, Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon, Elsevier (2007) 851–857.
- [33] A. Michot, Thèse doctorat, université de Limoges, (2008).
- [34] R. Gennaro, P. Cappelletti, G. Cerri, M. Gennaro, M. Dondi, G. Guarini, A. Langella and D. Naimo, Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 23(2003) 2237–2245.
- [35] K. Sahraoui, These de Magister, Université Constantine, Algeria, (2008).

- [36] Kingery W.D., Bowen H.K. et Uhlmann D.R., "Introduction to Ceramics", 2nd Edition John Wiley and Sons, New York, (1976).
- [37] J.M. Haussonne, Céramiques pour composants électroniques, Techniques de l'ingénieur, (1996) 1-17.
- [38] K. Sahraoui, Thèse de Magister, Université Constantine, Algérie, (2008).
- [39] B. Boudaira, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (2007).
- [40] F. Bouzerara, Thèse doctorat en sciences, Université de Constantine, Algérie (2005).
- [41] Menguey C., "Technique de l'ingénieur", Doc. D2310-1, (1993).
- [42] S. Zaiou, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2017).
- [43] www.matweb.com
- [44] A. Harabi, E. Harabi, A modified milling system, using a bimodal distribution of highly resistant ceramics. Part1. A natural hydroxyapatite study, Mater. Sci. Eng. C 51 (2015) 206-215.
- [45] R. Van Noort, Dental Ceramics, Introduction to Dental Materials, Edition 2, Mosby, UK (2002) 231–242.
- [46] C. Menguey, Technique de l'ingénieur, Doc. (1993) ,D2310-1.
- [47] B. Hidouk, Etude qualitative du kaolin Tamazart et son intégration dans la fabrication des produits céramiques entre autre, (2001) p 4, 7, 8, 17.
- [48] Y. Iqbal, W.E. Lee, Fired porcelain microstructures revisited, Am. Ceram. Soc. 82(1999) 3584 – 3590.
- [49] Y. Iqbal, W.E. Lee, Microstructural evolution in triaxial porcelain, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 3121–3127.
- [50] H. Mortel, St. Krebs, K. Pham-Gia, Examining Reaction Kinetics in the Fast Firing of Porcelain in Dependence from Different Raw Materials, cfi/Ber. DKG26 (2000).
- [51] S.T. Lundin, N. B. Stand, Microstructure of porcelain (in Microstructure of Ceramics Materials, NBS(US) Misc.Publ (1964) 257 93.
- [52] S. Thiansen, W. Schuller, K. Nerd, P. Thavomyutikam, S. Phoniphad, Quality improvement of lampang clay for porcelain bodies (2003) 145-152.
- [53] Shoal S., Boudeulle M., Panczer G., Identification of the thermal phase in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting, Optical Materials, (2011) pp. 404-409, 34.

- [54] J. Drains M., Benda L., Bour P., Ab initio modeling of fused silica, crystal quartz, and water Raman spectra, *chemical physics Letters*, (2011) pp. 54-59, 512
- [55] L. Sanchez-Munoz, S. da Cava S., Pasckocimas C. A., Cerisuelo E., Longo E., Carda J.B., Centro Multidisciplinar de Materiais Ceramicos, S. Carlos, Brazil, (2001) p.53-67.
- [56] K. Kingma, R. Hemley, Raman spectroscopic study of microcrystalline silica, *J. American Mineralogist* 79 (1994) 269-273.
- [57] A. E. Lavat, M.C. Grasselli, J. E. Tasca, Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1111–1117.
- [58] S.P. Chaudhuri, P. Sarkar, A.K. Chakraborty, Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution, *Ceram Inter.* 25 (1999) 91–99.
- [59] R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics –Processing, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, New York (1986) 1-71.
- [60] A. E. Lavat, M.C. Grasselli, J. E. Tasca, Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1111–1117.
- [61] N. Tsutomu, Y. Fumiaki, O. Kaneto, U. Teruo, N. Nobuyoshi, Moisture absorption characteristics of porous calcium oxide powders produced by calcination of pulverized limestone with inorganic salts using a powder-particle fluidized bed, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 7 (2007) 443-446.
- [62] Y. Kobayashi, O. Ohira, Y. Ohashi, E. Kato, Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware, *J. Am. Ceram. Soc.* 7 (1992) 1801-1806.
- [63] A.P. Naumenko¹, N.I. Berezovska¹, M.M. Biliy¹, O.V. Shevchenko², *Vibrational Analysis and Raman Spectra of Tetragonal Zirconia*, *Physics and chemistry of solid state V. 9, № 1* (2008)P. 121-125.
- [64] J. Bertaux, *Analyse minérologique quantitative des sols et sédiments par spectrométrie IR-IF*, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 18(2014), 247-261.
- [65] K. Dana, S. Das, K.S. Das, Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin–quartz–feldspar system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3169-3175.
- [66] E. Sanchez, M.J. Orts, J. Garcia-Ten, V. Cantavella, Porcelain tile composition: effect on the phase formation and end products, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80 (2001) 43–49.
- [67] Bhattacharyya, S., Das, S.K., Mitra, N.K.: Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain. *Bull. Mater. Sci.* (2005) 28,445–452.

- [68] P.M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, *Thin Solid Films* 358 (2000) 122-130.
- [69] A. Harabi, F. Guerfa, E. Harabi, M. Benhassine, L. Foughali, S. Zaiou, Preparation and characterization of new dental porcelains, using K-feldspar and quartz raw materials. Effect of B₂O₃ additions on sintering and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. C* 65 (2016) 33-42.
- [70] Y. Pan, J. Yin, D. Yao, K. Zuo, Y. Xia, H. Liang, Y. Zeng, Effects of silica sol on the microstructure and mechanical properties of CaSiO₃ bioceramics, *Mater. Sci. Eng. C* 16 (2016) 30275-2.
- [71] N. Montoya, F.J. Serrano, M. Reventós, J.M. Amigo, J. Alarcón, Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30(2010) 839-846.
- [72] S. Bhattacharyya, S. K. Das, K. Dana, N. K. Mitra, Titania doped triaxial porcelain: Enhancement of strength by controlled heat treatment, *Bulletin of Materials Science.* 30 (2007) 231-234.
- [73] Mondal, A.: Effect of addition of TiO₂ as dopant on the physic mechanical properties of triaxial porcelain. *Glob. J. Res. Anal.* (2016) 5, 2277–8160.
- [74] Harabi, A., Kasrani, S., Foughali, L., Serradj, I., Benhassine, M.T., Kitouni, S.: Effect of TiO₂ additions on densification and mechanical properties of new multifunction resistant porcelains using economic raw materials. *Ceram. Int.* (2017) 43, 5547–5556.
- [75] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1329-1340.
- [76] Ramaswamy, P., Vynatheya, S., Seetharamu, S.: Significance of structure – property relationship in alumina based porcelain insulators to achieve quality. *Bull. Mater. Sci.* (2005) 28, 681–688 .
- [77] I. Serradj1 , A. Harabi1 , S.Kasrani1 , L. Foughali1 , N. Karboua1, Effect of ZrO₂ additions on densification and mechanical properties of modified resistant porcelains using economic raw Materials. *Australian Ceramic Sci.* (2018)-s41779-018-0255-7.
- [78] R. L.P. Santos, F.S. Silva, R.M. Nascimento, F.V. Motta, J. C.M. Souza, B. Henriques, On the mechanical properties and microstructure of zirconia-reinforced feldspar-based porcelain, *Ceram Inter.* (2016).42 14214–14221.
- [79] Kitouni, S., Harabi, A.: Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from Algerian raw materials. *Cerâmica.* (2011) 57, 453–460.

- [80] Kimura, I., Hotta, N., Sato, K., Saito, N., Yasukawa, S.: Effect of alumina and titania additions on properties of porcelain bodies from Murakami sericite. *J. Ceram. Int.* (1988).14, 217–222 .
- [81] Kimura, I., Hotta, N., Sato, K., Saito, N., Yasukawa, S.: Effect of alumina and titania additions on properties of porcelain bodies from Murakami sericite. *J. Ceram. Int.* (1988). 14, 217–222 .
- [82] S. M. Lee, S.K. Kim, J.W. Yoo, H.-T. Kim: Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Zinc Oxide Added Porcelain Bodies. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 1829-1834, (2005).
- [83] D.H. Piva, R.H. Piva, J. Venturini, J. Ramon, V. Caldas, M.R. Morelli, C.P. Bergmann, Effect of Fe_2O_3 content on the electrical resistivity of aluminous porcelain applied to electrical insulators, *J. Ceram. Int.* (2015).S0272-8842(15)02298-1.
- [84] Xuehua Tang, Takashi Nakamura *, Hirofumi Usami, Kazumichi Wakabayashi, Hirofumi Yatani, Effects of multiple firings on the mechanical properties and microstructure of veneering ceramics for zirconia frameworks, *journal of dentistry* (2 0 1 2) 565-0871.
- [85] T.K. Mukhopadhyay *, S. Ghatak, H.S. Maiti, Effect of pyrophyllite incorporation in porcelain composition on mechanical properties and microstructure, *Ceramics Int* 2555–256235 (2009).
- [86]TP. Ramaswamy, S. Vynatheya, S. Seetharamu, Significance of structure - property relationship in alumina based porcelain insulators to achieve quality, *Bull. Mater. Sci.* 28681-688, (2005).
- [87]. S. M. Lee, S.K. Kim, J.W. Yoo, H.-T. Kim: Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Zinc Oxide Added Porcelain Bodies. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1829-1834.
- [88] Mondal, A.: Effect of addition of TiO_2 as dopant on the physic omechanical properties of triaxial porcelain. *Glob. J. Res. Anal.* (2016)5, 2277–8160 .
- [89] E. Kamseu, C. Leonelli, D.N. Boccaccini, P. Veronesi, P. Miselli, Giancarlo Pellacani, U. Chinje Melo, Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon, *Ceramics Int.* 33 (2007) 851–857.

- [90] L. XiaPang, W. Hong, X. DiZhou, Low temperature sintering and microwave dielectric properties of TiO₂ based LTCC materials, *Journal of Materials Science Materials in Electronics* (2010),21 1285-1292.
- [91] Mecif,A., Soro, J., Bonnet, J.P., A.Harabi: Preparation of mullite and zircon based ceramics using kaolinite and zirconium oxide: a sintering study. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, (2010) 1306–1312.
- [92] Liemens J. , Alumina porcelain for High-Voltage Insulators, *American Ceramic Society Bulletin*, pp. 37-42 .(2001).
- [93] Liemens J. , Alumina porcelain for High-Voltage Insulators, *American Ceramic Society Bulletin*, pp. 37-42 .(2001).
- [94] Martin Drac̣insky', Ladislav Benda, Petr Bouṛ Ab, initio modeling of fused silica, crystal quartz, and water Raman spectra , *Optical Materials* 34 (2011) 404–409.
- [95] Haixia Qu, Shigen Zhu' , Qian Li, Chenxin Ouyang, Influence of sintering temperature and holding time on the densification, phase transformation, microstructure and properties of hot pressing WC–40 vol.%Al₂O₃ composites, *Ceramics International* 38 (2012) 1371–1380.
- [96] I. Kimura, N. Hotta, K. Sato, N. Saito and S. Yasukawa, Effect of alumina and titania additions on properties of porcelain bodies from murakamisericite, *J.Ceram Inter.* 14 (1988) 217-222.
- [97] S. P. Chaudhuri, P. Sarkar, A. K. Chakraborty, Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution, *Ceramics International* 91-99, (1999).
- [98] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes, J.M.F. Ferreira, The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains 27 1665–1670 (2007).

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

ABSTRACT

The purpose of this work is to prepare the triaxial porcelain from native raw materials such as kaolin, feldspar and quartz. The basic porcelain composition of 50 wt% kaolin, 25wt% quartz and 25wt% feldspar. It was prepared by sintering the mixture at different temperatures (1000 -1250°C).The optimum sintering condition gave a bulk density 2.41 g/cm³ and good mechanical proprieties. The tree point flexural strength, Vickers micro-hardness of porcelain were 142 MPa and 6.9 GPa, respectively.

The mechanical proprieties of porcelain are improved by addition of Alumina oxide, Fer oxide and Zirconia oxide. The addition of Zirconia oxide improved both mechanical proprieties. The optimum sintering condition gave a higher bulk density 2.55 g/cm³ and good mechanical proprieties. The tree point flexural strength, Vickers micro- hardness of samples containing 8 wt% ZrO₂ and sintered at 1200°C were 132 MPa and 13.08 GPa, respectively.

These values reveal that the porcelain is a good insulator.

The addition of Fer oxide improved both mechanical proprieties. The optimum sintering condition gave a higher bulk density 2.51 g/cm³ and good mechanical proprieties. The tree point flexural strength, Vickers micro- hardness of samples containing 5 wt% Fe₂O₃ and sintered at 1200°C were 170MPa and 8.57 GPa, respectively. The addition of Alumina oxide improved both mechanical proprieties. The optimum sintering condition gave a higher bulk density 2.48g/cm³ and excellent mechanical proprieties. The tree point flexural strength, Vickers micro- hardness of samples containing 8 wt% Al₂O₃ and sintered at 1200°C were 196 MPa and 15.83 GPa, respectively.

Keywords: Porcelain; Kaolin; Feldspar; Quartz ; Alumina; zirconia, mechanical properties.

Resumé

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

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés mécaniques de la porcelaine élaborée à partir des matériaux locaux entre autres kaolin, feldspath et quartz. La composition de base en porcelain est constituée de 50% en poids de kaolin, 25% en poids de feldspath, 25% en poids de quartz. Elle a été préparée en frittant le mélange à l'intervalle de températures (1000-1250°C). Les conditions optimales pour un bon frittage de ce mélange, ont enregistré à température 1200°C et pendant 2 heures, en atteignant ainsi une masse volumique (2.41 g/cm³) et à des bonnes propriétés mécaniques qui reflètent des valeurs moyennes de la contrainte de flexion et de la micro-dureté de Vickers respectivement de l'ordre de 142 MPa et 6.9 GPa.

Pour améliorer les propriétés mécaniques de la porcelaine, nous avons ajouté d'oxyde de fer et d'oxyde de zircon et l'oxyde d'Alumine. D'une part, L'ajout d'oxyde de fer a amélioré les propriétés mécaniques. Les conditions de frittage optimales ont donné une masse volumique plus élevée (2.48 g/cm³) et de bonnes propriétés mécaniques la résistance à la flexion à trois points, la micro dureté de Vickers des échantillons contenant 5% en poids Fe₂O₃ et frittées à 1200°C étaient de 170 MPa, 8.57 GPa respectivement.

D'autre part L'ajout d'oxyde de Zircon amélioré les propriétés mécaniques. Les conditions de frittage optimales ont donné une bonne propriété mécanique la résistance à la flexion à trois points, la micro dureté de Vickers des échantillons contenant 5% en poids ZrO₂ et frittées à 1200°C étaient de 132 MPa, 13.08 GPa respectivement. Par contre L'ajout d'oxyde d'Alumine améliore les propriétés mécaniques. Les conditions de frittage optimales ont donné d'excellentes propriétés mécaniques la résistance à la flexion à trois points, la micro dureté de Vickers des échantillons contenant 8% en poids Al₂O₃ et frittées à 1200°C étaient de 196 MPa, 15.86 GPa respectivement. En outre, la valeur maximale de la résistance à la flexion à trois points, obtenue pour les échantillons contenant 8% en poids Al₂O₃, est bonne de la résistance à la flexion à trois points de 6 wt.% TiO₂ (125 MPa). **Ce fait confirme l'effet bénéfique des matières premières utilisées.**

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

المخلص

يهدف هذا البحث إلى تحضير بورسلان ذو خصائص ميكانيكية جيدة انطلاقاً من مواد أولية محلية وغير مكلفة. من أجل هذه الشروط قمنا بتحضير بورسلان انطلاقاً من مزج 25 % وزناً فلذسبات و 25% وزناً كوارتز و 50 % وزناً كاولان، تمت معالجة هذه التركيبة عند درجات حرارة (1000°C- 1250 °C).

بعد تحضير العينات و تليدها في شروط مثالية: لتصل الكتلة الحجمية في ظل هذه الشروط إلى 2.41g/cm^{-3} و خصائص ميكانيكية جيدة. أين قدرت مقاومة الثني و الصلادة المجهرية لفيكرس ب : 142 MPa و 6.9 GPa على التوالي.

ولتحسين الخصائص الميكانيكية للبورسلان قمنا بإضافة كل من أكسيد الحديد وأكسيد الزركونيوم إضافة إلى أكسيد الألومين.

تحصلنا على خصائص ميكانيكية جيدة للبورسلان بإضافة أكسيد الحديد، فعند الشروط المثالية للتليد أعطت قيمة عالية للكتلة الحجمية (2.55g/cm^{-3}) و خصائص ميكانيكية ممتازة، حيث قدرت قيمة مقاومة الثني و الصلادة المجهرية لفيكرس بالنسبة للعينات المضاف لها 5.0% وزناً Fe_2O_3 ب : 170 MPa و 8.57 GPa على التوالي.

هذه النتائج الجيدة تسمح بفتح مجالات إضافية في تطبيقاته.

أما بإضافة أكسيد الزركونيوم فقد حسنت الخصائص الميكانيكية، حيث حافظ على مقاومة الثني وحسن من الصلادة المجهرية لفيكرس، فقدرت قيمة مقاومة الثني و الصلادة بالنسبة للعينات المضاف لها 8.0% وزناً ZrO_2 ب : 132MPa و 13.08 GPa على التوالي .

أما عند إضافة أكسيد الألومين فقد تحصلنا على تحسن واضح في الخصائص الميكانيكية حيث قدرت قيمة مقاومة الثني وقيمة الصلادة المجهرية لفيكرس لعينات البورسلان الملبدة في نفس الشروط ب : 196 MPa و 15.83 GPa.

من خلال هذه النتائج المحصل عليها نستطيع القول أن أكسيد الألومين حسن من الخصائص الميكانيكية للبورسلان.

بمقارنة النتائج المحصل عليها لمقاومة الثني من أجل العينات المضاف لها 8.0% وزناً Al_2O_3 مع مقاومة الثني المحصل عليها من إضافة 6 wt.% TiO_2 و المقدر ب 125 MPa تؤكد لنا الأثر الإيجابي من المواد الأولية المستعملة في تحضير البورسلان .

الكلمات المفتاحية: البورسلان، أكسيد الحديد، أكسيد الألومين، أكسيد الزركونيوم، خصائص ميكانيكية.