ISSN: 1994-7801
المجلة العراقية لدراسات الصحراء
العدد الخاص للمؤتمر العلمي الثاني
المجلد-5، العدد-1، 2013

تحضير معدن الكورديرايت من مواد اولية محلية

قاسم محمد العبيدي* مجاهد محمد نجم**
*الشركة العامة لصناعة الزجاج والسيراميك
**الجامعة التكنولوجية – قسم العلوم التطبيقية – فرع علوم المواد
*E-mail: glass 19612002@yahoo.com
** E-mail: Uot_vicepresident @yahoo.com

الكلمات المفتاحية : اطيان الكاؤولين ، قشور الرز ، كورديرايت ، مولايت ، ممعدنات.
تأريخ الاستلام : 9 / 11 / 2012 تأريخ القبول: 15 / 5 / 2013

المستخلص:

استخدم في الدراسة الحالية مواد اولية محلية فقط وهي : اطيان الكاؤولينايت (دويخلة) ، و الرمل السيلكي (ارضمة)، والطين الفلنتي، والبورسيلينايت واستخدمت مواد محلية اخرى مضافات السليكا النقية (ناتج عرضي من العمليات التصنيعية للفوسفات/القائم)، وسليكا غير متبلورة (رماد قشور الرز) و (Mg(OH)2 ; MgCO3) حيث تم سحق وطحن المواد الاولية اعلاه الى احجام اصغر من 45 مايكرون. باستثناء جزء من الطين الكاؤوليني والرمل السليكي فانهما طحنا الى حجمين حبيبيين هما 45 و 20مايكرون . تم تهيئة 50 خلطة تتكون من نسب مختلفة من المواد الاولية اعلاه، وتم تشكيل 250 عينة قرصية الشكل بطريقة الكبس شبه الجاف (رطوبة 8%) وباستخدام ضغط تشكيل مقداره 1000كغم/سم2 98 MPa، جففت ثم حرقت بدرجات حرارة 1100 و 1200 و 1300 مْ على وفق برنامج حرق 50 مْ/ساعة، وبزمن انضاجي قدره ساعتين. بينت فحوصات الاشعة السينية الحائدة للعينات اختلافا في تركيبها المعدني مع اختلاف درجات حرارة الحرق والتركيب الكيميائي للخلطات، واظهرت عينات الخلطة التي تتكون من 70 % كاؤولين و5% سليكا نقية و25% MgCO3 والمحروقة بدرجة حرارة 1300مْ بانها تتكون كليا من الكورديرايت.

PREPARATION OF CORDIERITE MINERAL FROM LOCAL RAW MATERIAL

Qasim mohammad AI-Obedi* Mojahad .M.Najem**
*The state Company for Glass & Ceramic
**University of Technology – Dept : of production Engineering and metallurgy
*E-mail: glass 19612002@yahoo.com
** E-mail: Uot_vicepresident @yahoo.com

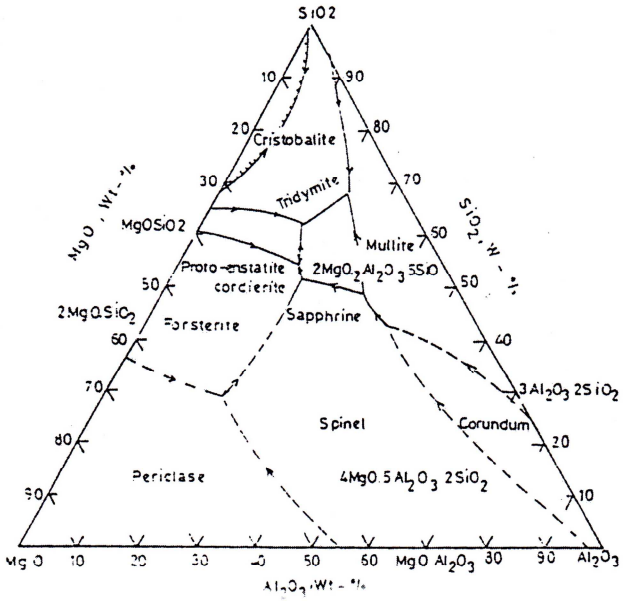
Keywords: Kaolinitiec Clayston , Rice husk , Cordierite , Mullite , Mineralizers.
Received: 9 / 11 / 2012 accepted: 15 / 5 / 2013

Abstract:

This study deals with the assessment of local raw materials were collected from Iraqi Western Desert : Duekhla Kaolinitic clayston , Urdhuma silica sand , flint clay, karst bauxite and porcelnite . Another local materials were used (pure silica , silica from rice husk ash , MgCO3 , Mg(OH)2) .The raw material were crushed and ground to less than **45** µ .except the kaolin and silica sand were ground to less than 45 and 20 µ . Chemical and mineralogical analyses were carried out on the raw materials . **Fifty** mixture , were prepared from the above raw materials by mixing proportions having bulk composition near to that of stochiometric cordierite .**250** discoidal test tiles were formed by semi-dry pressing of 98 MPa (1000 kg/cm2) and 8% moisture content and then fired at 1100 , 1200 and 1300 Cº with 50 Cº temperature rise per hour and soaking time tow hours . XRD of the test tiles showed that cordierite was formed at 1200 Cº and its crystallization increaser at higher temperatures , tiles which fired at 1300Cº containing 70% kaolin 5% pure silica and 25% MgCO3 consist mainly of cordierite , so this mixture is recommended in this study .

المقدمة:

يمتاز معدن الكورديرايت باستعمالات صناعية واسعة ، لما يتمتع به من خواص ، مثل مقاومة عالية للصدمة الحرارية (High thermal shock resistance)، و معامل تمدد حراري واطئ (Low thermal expansion)، واستقرارية حرارية وكيميائية عاليتين مما ادى الى استعماله في تطبيقات متعددة مثل: العوازل الكهربائية والحرارية، والطلاء المتعدد الطبقات للمعادن، وتصنيع المتسعات وتصنيع الجزء الخزفي من شمعات القدح، اما 1993, Grosjean فقد لخص اهم استعمالاته كالاتي:
المنتجات الحرارية (Refractory products) مثل: ادوات الافران (Kiln furnitures) والمشاعل الغازية (Gas Burners) و السيراميك الالكتروني (Electro-ceramic) مثل المقاومات (Resistors) واقيات اللهب (Flame guards) لكونه يمتاز بمعامل تمدد حراري واطىء، ومقاومة عالية لصدمة الحرارية ،فضلا عن استخدامات في تزجيج البلاطات اذ يعطيها صفات كيميائية وميكانيكية جيدة مما يمنحها زيادة في مقاومة للقشط (Enhanceabrasion) ومقاومة للحوامض. معدن الكورديرايت 2Mg O.2AL2O 3.5SIO2 يعود الى نظام (MgO-SiO2-AL2O3) ويتكون من سليكات المغنيسيوم والالمنيوم (MgO=13.8% و AL2O3= 34.8% و =51.4% SiO2) (شكل-1)، وصلادته 7.5-7، ووزنه النوعي 3.2. يوجد معدن الكورديرايت بثلاث هيئات مختلفة، ففي درجات الحرارة الواطئة يتبلور بهيئة (β- Cordierite) او الكورديرايت الواطئ الحرارة ذو نظام بلوري قائم (Orthorhombic)، وعند ارتفاع درجة الحرارة يتحول الى نظام سدادي (Hexagonal) يسمى بالكورديرايت العالي الحرارة او (α - Cordierite) كذلك يسمى (Indialite)، وهنالك طور اخر مستقر يسمى (μ - Cordierite) يتبلور اما من الصهير ، او يحضر من مواد ناعمة (Naga، 1991)، يكون معدن الكورديرايت مستقرا الى درجة حرارة (1460مْ) وعندها يبدأ بالانصهار بصورة غير منسجمة (Incongruently) مكونا معدن المولايت والزجاج (Grosjean ، 1993) .



شكل -1: نظام سليكا – الومينا – مغنيسيا يوضح موقع معدن الكورديرايت (Chester ,1973)

استطاع الباحثون تحضير معدن الكورديرايت من دراسة خمسة عينات تتكون من نسب مختلفة من التالك والطين والالومينا والبنتونايت وضمن نظام (MgO-AL2O3-SiO2)، حيث حرقت نماذج بدرجات حرارة ما بين (1200-1320 مْ) وبزمن نضوج مقداره ساعة واحدة وجد ان 50-90% من معدن الكورديرايت يتكون في درجة حرارة ما بين 1280-1300مْ، وان مقدار المسامية للعينات تقل مع زيادة درجة حرارة الحرق، وان قوة العزل الكهربائي للعينات تعتمد على نسبة (SiO2/AL2O3) المستخدمة في الخلطة مع ثبات نسبة MgO وعلى مقدار درجة حرارة الحرق.
(Novakovice،1994) وفسرت ميكانيكية تشكيل الكورديرايت نظريا بالمعادلة الاتية:

3MgO .4SiO2.H2O+2 [AL2O3.2SiO2.2H2O]+ 3AL2O3→ Talc Clay 2MgO.2AL2O3.5SiO2+MgO.SiO2+3AL2O3.2SiO2+5H2O
Cordierite Steatite Mullite

كما ويهدف يهدف البحث الى انتاج معدن الكورديرايت النقي مختبريا من مواد اولية محلية وايجاد الظروف المثلى لتحضيره وبتقنيات اقتصادية ومعرفة امكانية تحسين اجسام الكورديرايت باضافة ممعدنات (Mineralizers) وفق نسب معينة، وتاثير فترة الطحن على معدل وشدة تبلور الكورديرايت.

طرائق تحضيرالكورديرايت:

طريقة الحرق لمرة واحدة:

هي من اسهل طرائق التحضير، حيث تخلط الاكاسيد الثلاثة الاساسية المكونة لمعدن الكورديرايت (AL2O3 , MgO , SiO2) التي تكون اما بشكل اكاسيد بسيطة او كاربونات او هيدروكسيدات التي قد توجد في مادة اولية واحدة مثل الكلورايت او الباليغورسكايت (Palygroskite). او في مادتين اوليتين (كاؤولين + تالك) (Singer and Singer، 1970). ان استعمال اكاسيد السليكا والمغنيسيا والالمنيوم تحتاج الى عملية تنشيط (Activation) لضمان تفاعلها بعضها مع بعض وتكوين معدن الكورديرايت 1999) (Ni0kolic, 1998) (Atanasovska,

طريقة الحرق لمرتين:

تستخدم هذه الطريقة لانتاج الكورديرايت غير المسامي الكثيف (Dense). يتم تحضير سيراميك زجاجي من الكورديرايت، بخلط المواد الاولية اللازمة سواء كانت اكاسيد حرة او معقدة، ثم تصهر بدرجة حرارة عالية وتبرد فجأة (Quenched) بامرار تيار ماء بارد فيتحول الصهير الى زجاج. يسحق الزجاج الناتج الى احجام ناعمة جدا ويوضع في فرن بدرجة حرارة (850مْ) ليتبلور الكورديرايت بدرجة حرارة ما بين (900-1000مْ) (Dupon، 1990).

طريقة الـ (Sol –Gel):

يحضر معدن الكورديدرايت بهذه الطريقة وذلك باستعمال املاح فلزية مثل (Aluminums– butoxid, Silicon eihoxid, Magnesium acetate) (Barnier، 1986) وبواسطة عملية الحلمأة (dehydrating) لتلك الاملاح باستخدام الكحول تتحول الى جل (gel) الذي يزال منه الماء ، ليتبلور معدن الكورديرايت في درجة حرارة (900 الى 1000 مْ) (Imer: 1990, Ismail ، 1990) وتعمل هذه الطريقة على خفض درجة حرارة التفاعل ولكنها مكلفة قياسا بالطرائق الاخرى (Nakahara، 1999) .

الفحص المختبري:

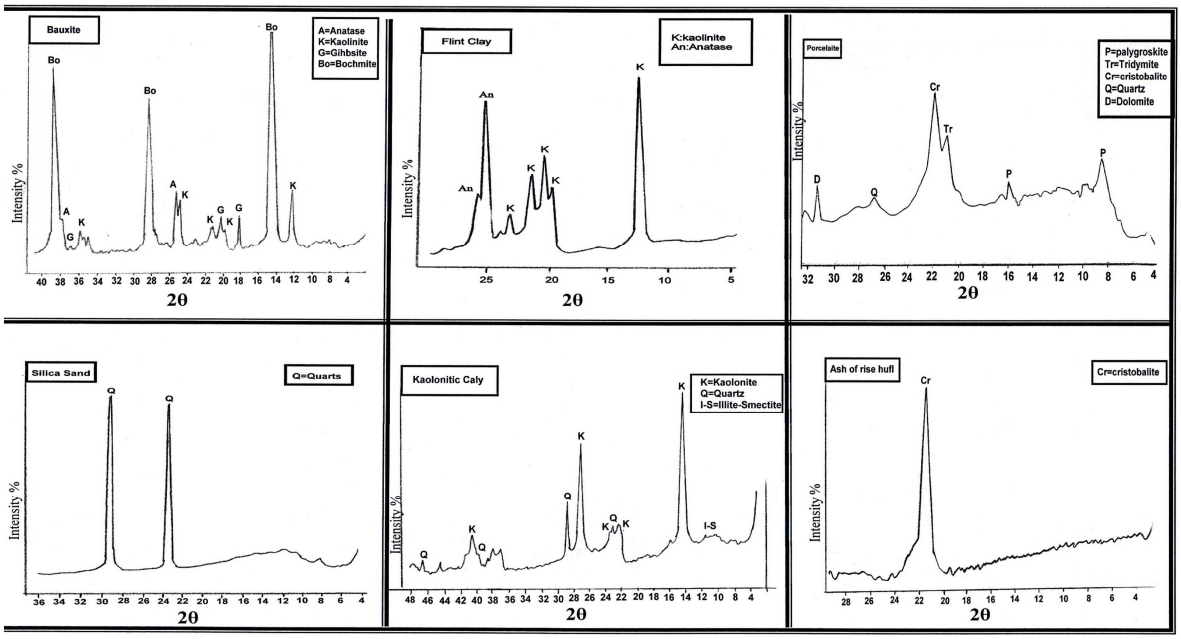
فحوصات المواد الاولية:

اجري فحص التدرج الحجمي للحاصل المطحون لكل من: (اطيان كاؤولين دويخلة / الرمل السليكي (ارضمة) و البوكسايت و البورسلينايت) باستخدام طريقة الغربلة (Sieving)، اذ مرر المسحوق المطحون جميعه لكل مادة اولية على حدة من غربال فتحاته ذات الحجم (45 مايكرونا). ومرر المسحوق المطحون بطريقة العصف جميعه لمادتي الرمل السليكي واطيان الكاؤولين من غربال قياس (200 فتحة) أي اقل من (20 مايكرون). تم تحليل نماذج من المواد الاولية و المعدني المستخدمة في الدراسة كيميائيا (باستثناء السليكا النقية (ناتج عرضي من العمليات التصنيعية للفوسفات / القائم) لتحديد النسب المؤية للاكاسيد الرئيسية باستعمال الطريقة الوزنية والتسحيح في هيأة المسح الجيولوجي العراقية، وفي الوقت نفسه تم تحليل تلك المواد في الشركة العامة لصناعات الزجاج والسيراميك وبطريقة التحليل نفسها وتم مقارنة النتائج لمعرفة مدى صحة التحاليل الكيميائية . ويوضح (الجدول-1) نتائج التحليل الكيميائي للمواد الاولية المستخدمة في الدراسة الحالية .

جدول -1: نتائج التحليل الكيميائي للمواد الاولية المستخدمة في الدراسة

Sample type	SIO2 %	AL2O3 %	FE2O 3%	MGO %	CAO %	NA2O %	K2O %	P2O5 %	L.O.I %
Kaolin	49.46	33.40	1.15	0.53	0.37	0.41	0.48	-	12.24
Flint clay	43.86	38.01	0.54	0.04	0.60	0.18	0.10	-	13.9
Silica sand	98.35	0.03	0.14	0.23	0.32	0.42	0.06	0.09	0.37
Bauxite	21.00	58.08	1.15	0.75	0.80	-	-	-	13.76
Porcelanite	67.36	2.55	1.05	5.4	5.46	0.73	0.14	1.1	10.54
Pure silica (Qaim)	96.4	-	-	-	-	-	-	-	3.4
Mgco3	-	-	-	43.5	-	-	-	-	56.5
Mg(oH)2	-	-	-	68.1	-	-	-	-	31.9
*amorphous silica	87.89	0.39	0.14	0.34	1.40	1.10	3.80	-	1.98

لغرض معرفة التركيب المعدني للمواد الاولية تم دراستها باستخدام طريقة الفحص بالاشعة السينية الحائدة (X-ray diffraction) اذ تم تحليل بعض منها في جامعة بغداد قسم علوم الارض بواسطة جهاز (XRD) من نوع (Philips PW .1130) والبعض الاخر في هيأة المسح الجيولوجي العراقية باستخدام جهاز (XRD) من نوع (Philips PM, 8203) .وتوضح اشكال مخططات الاشعة السينية الحائدة (بشكل-2) المعادن الاساسية المكونة لنماذج المواد الاولية المستخدمة في الدراسة .



شكل (2) مخططات الأشعة السينية للمواد الأولية المستخدمة في الدراسة الحالية

شكل-2:مخططات الاشعة السينية للمواد المستخدمة في الدراسة الحالية

تحضير معدن الكورديرايت:

اعتمادا على النسب المئوية لمكونات معدن الكورديرايت (%13.8 = MgO , % 34.8 =AL2O3 %51.4 = SiO2) (3MgO.2AL2O3.5SiO2) تم تهيئة 37 خلطة بنسب وزنية مختلفة من مادة اولية او اكثر من المواد (اطيان الكاؤولين البيضاء (دويخلة)، والطين الفلنتي، والرمل السيلكي، البوكسايت، وبورسيلينايت وسيلكا نقية (قائم) وسيلكا ناتجة من حرق قشور الرز) بعد اضافة مادة هيدروكسيد المغنيسيوم Mg (OH)2 كمصدر للـ MgO بوصفها مادة مصهرة، ومادة فلوريد الليثيوم (LiF) بوصفها مادة ممعدنة (Mineralizer) ولجميع الخلطات، اذ كان تركيب الخلطة الكيميائي مقارب الى تركيب الكيميائي لمعدن الكورديرايت (جدول-2). استخدمت كل من اطيان الكاؤولين و الرمل السليكي بحجمين حبيبيين هما 45و20 مايكرون، اما بقيت المواد الاولية فاستخدمت بحجم 45 مايكرون، بعد اتمام عملية الوزن لمكونات كل خلطة من المواد الاولية المطحونة سابقا، تم خلطها بصورة جيدة، ثم طحنت كل خلطة على حدة بوساطة طاحونة الكرات البورسيلينية ولمدة 5ساعات. اضيف لكل خلطة مادة فلوريد الليثيوم (LiF) بنسبة 2% ورطبت كل خلطة على حدة باضافة الماء اليها بنسبة 8% واعيد الطحن مرة اخرى ولمدة 5 ساعات. تم مجانسة كل خلطة بامرار الحاصل المطحون لها من خلال غربال ذي فتحات قياس 2 ملم ثم غربال 1ملم وحفظت في اكياس نايلون بصورة محكمة لمدة 24 ساعة لغرض اتمام مجانسة الرطوبة. تم تشكيل 150 عينة وبواقع 4 عينة لكل خلطة، على شكل اقراص اسطوانية الشكل بقطر 4 سم وارتفاع 0.5 سم وبطريقة الكبس شبه الجاف (Semi-dry pressing)، باستخدام مكبس هيدروليكي احادي المحورين من نوع (HERZOG) وبضغط 1000كغم/سم^2 (98 MPa)، ولتميز العينات من بعضها من حيث نسبة المواد الاولية ودرجة حرارة الحرق، تم ترقيمها بعد عملية الكبس. تم تجفيف العينات بدرجة حرارة 105مْ ولمدة 24 ساعة للتخلص من الماء المضاف بصورة بطيئة، ولكي لا تحدث التشققات نتيجة هروب الابخرة و الغازات بصورة سريعة خلال عملية الحرق، وكذلك لاعطاء قوة للعينات المكبوسة مما يسهل عملية نقلها (النعيمي، 1996). بعد اكمال عملية الحرق للعينات الخاصة بخلطات تحضير معدن الكورديرايت، تم اجراء فحص الاشعة السينية الحائدة لعينة واحدة من كل خلطة من الخلطات الـ (37) المحروقة بدرجات حرارة (1100و1200و1300مْ) بينت نتائج الفحص تغايرا في تركيبها المعدني مع اختلاف درجات الحرق والتركيب الكيميائي للخلطات. ولعدم حصولنا على عينات ذات تركيب معدني يتكون من 90% او اكثر من معدن الكورديرايت من الخلطات السابقة.

استخدمت الطريقة الميكانوكيميائية لتهيئة10 خلطات جديدة (a , b , c , d , e , f , g , h , I , j) وكما في (الجدول-3) ، تتكون وبصورة اساسية من الطين

جدول -2: النسب المئوية للمواد الاولية في الخلطات المستخدمة في الدراسة لتحضير معدن الكورديرايت

Sample no.	Kaolin (45)µ%	Kaolin (20)µ%	Flint clay%	Bauxite%	Silica and(45)µ %	Silica sand(20)µ %	Pure silica (akashat)%	Porcelanite %	Ash Of Rise Husk	Mg(oH)2	LIF
1	84									16	2
2		84								16	2
3		80			4					16	2
4		79				5				16	2
5		80					4			16	2
6		78						6		16	2
7		79							5	16	2
8	76	-		4	4					16	2
9	76	-		4		4				16	2
10	76	-		4			4			16	2
11	75	-		4				5		16	2
12	76	-		4					4	16	2
13	69	-		4	6					16	2
14	69	-		9		6				16	2
15	69	-		9			6			16	2
16	68	-		9				8		16	2
17	69	-		9					6	16	2
18	63			8	12					17	2
19	62			8			13			17	2
20	63			8				12		17	2
21	60			8				17		15	2
22	62			8					13	17	2
23	51			18	15					16	2
24	50			17		17				16	2
25	50			18			16			16	2
26	49			17				21		16	2
27	50			17					17	16	2
28	10		66		8					16	2
29	10		66			8				16	2
30	10		66				8			16	2
31	10		64					12		14	2
32	10		65						9	16	2
33	10			44	29					17	2
34	10			43		31				16	2
35	10			44			29			17	2
36	10			39				39		12	2
37	10			43					31	16	2

الكاؤوليني ذي حجم الحبيبي الناعم اقل من (20 مايكرون) مع اضافة نسب قليلة من المواد الاولية الاخرى واستخدمت مادة كاربونات المغنيسيوم ($MgCO_3$) بدلا من هيدروكسيد المغنيسيوم ($Mg(OH)_2$) ولكل الخلطات اذ ان نسبة (MgO) كانت اما اقل او اكثر مما هي في التركيب الكيميائي لمعدن الكورديرايت ، واضيفت مادة فلوريد الليثيوم (LiF) لاغلب الخلطات كمادة ممعدنة وكما في (الجدول-3)، وزمن طحن مقداره (10) ساعات. وضغط تشكيل مقداره (1000كغم/سم2) ورطوبة مقدارها (8%)، تم تشكيل (30) عينة وبواقع (3) عينة لكل خلطة، على شكل اقراص اسطوانية الشكل بقطر 4 سم وارتفاع 0.5سم. جففت ثم حرقت بدرجة حرارة (1300مْ) فقط، وباستخدام نفس فرن وبرنامج حرق العينات الخلطات السابقة نفسها، وزمن انضاجي قدره ساعتين. ولمعرفة تاثير الحجم الحبيبي ونوع المادة الممعدنة في تبلور معدن الكورديرايت تم تهيئة (3) خلطات هي: (d1،d2،d3) كما في (الجدول-4) حيث تم اضافة 2% من (NaF) و (LiF) بوصفهما ممعدنين للخلطتين (d1،d2) على التوالي اما الخلطة (d3) فتم اضافة مزيج من (LiF-NaF) اليها كممعدنين للخلطة، وباتباع اسلوب العمل المختبري نفسه في الدراسة، تم تشكيل (6) عينات وبواقع (2) عينة لكل خلطة من الخلطات (d1،d2،d3)، جففت وحرقت بدرجة حرارة (1300مْ) تم اجراء فحص الاشعة السينية الحائدة (XRD) للعينات الثلاثة .

جدول -3: النسب المئوية للمواد الاولية لخلطات تحضير الكورديرايت

Sample no.	Kaolin (20)µ %	Bauxite %	Silica sand(20)µ %	Silica sand(45)µ %	Pure silica (qaim)%	Porcelanite %	Ash Of Rise Husk%	$MgCo_3$ %	LIF %
a.	70	-	-	5	-	-	-	25	-
b.	70	-	-	10	-	-	-	20	-
c.	70	-	-	-	-	-	-	30	-
d.	70	-	-	-	5	-	-	25	-
e.	70	-	-	-	10	-	-	20	-
f.	70	-	10	-	-	-	-	20	-
g.	80	-	-	-	-	-	-	20	2
h.	70	10	-	-	-	-	-	20	2
i.	74	-	4	-	-	-	-	22	2
j.	57	-	-	-	-	16	-	20	2

جدول -4: تاثير الحجم الحبيبي للمواد الاولية ونوع الممعدن في تحضير معدن الكورديرايت.

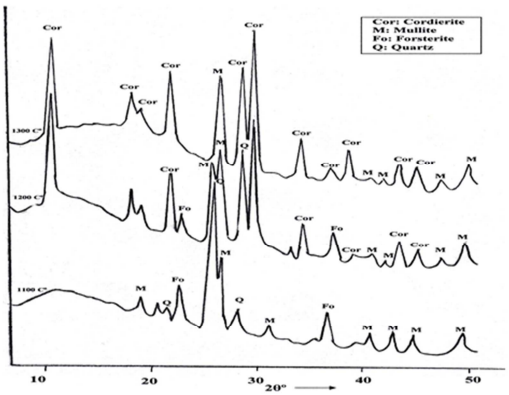
Sample no.	Kaolin (20)µ%	Pure silica (qaim)%	$MgCo_3$%	NaF%	LIF%	LIF+NaF%
d1	70	5	25	2	-	-
d2	70	5	25	-	2	-
d3	70	5	25	-	-	1+1

النتائج والمناقشة:

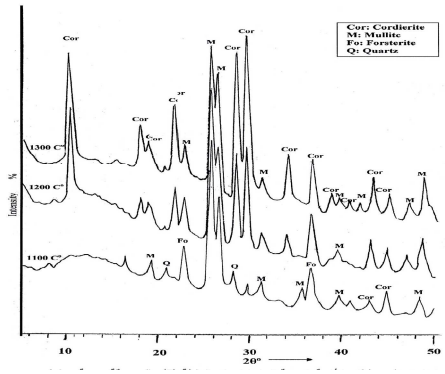
التحليل المعدني لخلطات معدن الكورديرايت :

بينت نتائج فحص الاشعة السينية الحائدة (XRD) لعينات الخلطات الـ (37) والمحروقة بدرجات حرارة (1100 ، 1200 ، 1300مْ) تغايرا في تركيبها المعدني مع اختلاف درجات حرارة الحرق والتركيب الكيميائي للخلطات ، اذ يلاحظ في الاشكال (3،4،5،6،7،8)، ان عينات الخلطات التي تتكون من الكاؤولين او الطين الفلنتي بصورة اساسية والمحروقة بدرجة حرارة (1100مْ) تتكون بصورة رئيسة من معدن المولايت ومعدن الكوارتز (Quartz) الناتجة من تحول معدن الكاؤولين وهذا التوافق مع ما ذكره (2000,Temuujinel 1999,Nakaharaetal) بان معدن المولايت يتكون من تحطم الكاؤولينايت ويظهر في العينات المحروقة بدرجة حرارة 1100مْ و يظهر معدن الفورستيرايت الصناعي (Mg_2SiO_4) الذي يتبلور من تفاعل السيلكا الحرة مع المغنيسيا الناتجة من تحطم هيدروكسيد المغنيسيوم ($Mg(OH)_2$). مع زيادة درجة حرارة الحرق للعينات الى (1200مْ) نلاحظ تغير التركيب المعدني اذ يتكون معدن الكورديرايت، مما يدل على بدء تفاعل مركبات الخلطات مع بعضها، حيث تفاعلت المغنيسيا مع الالومينا والسيلكا الناتجة من تحطم معادن الكاؤولينايت والبوهيمايت لتكون طور الكورديرايت من نوع (α - Cordierite)، وهذا يتوافق مع ما ذكره كل من (Atanasovak 1999 ,Nakahara، 1999) بان معدن الكورديرايت يبدأ بالتكون في درجة حرارة (1200مْ)، وتختلف نسبة معدن الكورديرايت باختلاف التركيب الكيميائي لها حيث تزادا نسبته كل ما اقترب تركيب الكيميائي للعينة من تركيب معدن الكورديرايت. و يلاحظ ان العينات التي تتكون بصورة اساسية من الطين الكاؤوليني او الطين الفلنتي مع المضافات الاخرى ، بانها تحتوي على نسب اعلى من معدن الكورديرايت من الخلطات الحاوية على البوكسايت و المضاف اليه الرمل السليكي و السليكا النقية ، اما الخلطات رقم (36 ، 37) الحاوية على البوكسايت والبورسيلينايت او البوكسايت وقشور الرز المحروقة، فانها انصهرت عند هذه الدرجة

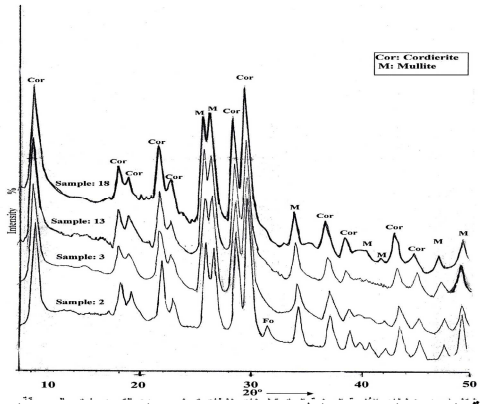
من حرارة الحرق وذلك للفاعلية العالية للبورسيليناية والسليكا الغير متبلورة الناتجة من حرق قشور الرز بوصفها مساعدات صهر. كذلك يلاحظ زيادة نسبة معدن المولايت لتحول الكاؤولينايت جميعها وتفاعله مع الالومينا اما العينات المحروقة بدرجة حرارة (1300مْ) يلاحظ زيادة نسبة التبلور معدن الكورديرايت، حيث يصبح المعدن الرئيس المكون للعينات ، ذكر (Nakahara، 1999) ان نسبة الكورديرايت تصل اقصى مايمكن عند درجة حرارة 1300مْ. اما عينات الخلطات التي تتكون من البوكسايت بصورة رئيسية او مضاف اليه البورسيليناية او رماد قشورالرز والمحروقة بدرجة حرارة 1300مْ، يلاحظ ظهور معدن الكورندم (Corundum) بنسب قليلة من تحول معادن الالومينا (البوهيمايت و الجبسايت) وذلك لاحتواء الخلطات على نسبة عالية من البوكسايت وهذا يدل على ان المعادن الاولية المكونة للخلطات تحولت من اطوار مائية الى اطوار لا مائية ، وتفاعل السليكا الحرة مع المغنيسيا. تم ملاحظة ان عينات الخلطات (1-32) التي تتكون بصورة اساسية من الطين الكاؤوليني او الطين الفلنتي مع اضافة بعض المواد الاولية الاخرى اليهما، تحتوي بالاضافة الى الكورديرايت على معدن المولايت ونسب قليلة من الفورسيترايت او الكرستوبلايت في بعض العينات وان نسبة تبلور معدن الكورديرايت ومعدن المولايت فيها ترتبط بالتركيب الكيميائي والحجم الحبيبي للمواد الاولية المستخدمة في الخلطة. اما عينات الخلطات الحاوية على الكاؤولين المضاف اليه (8%) او اكثر من الرمل السليكي او السليكا النقية (القائم) او البورسيليناية او السليكا غير متبلورة تحتوي على نسب اعلى من الكورديرايت من عينات الخلطات الحاوية على الكاؤولين فقط ، او الكاؤولين او الطين الفلنتي المضاف اليهما نسبة (6%) او اقل من تلك المواد يعزى ذلك الى المحتوى العالي من السليكا الحرة في الخلطات. اما عينات الخلطات من (33-35) والتي تتكون بصورة اساسية من البوكسايت مضاف اليه الرمل السليكي او السليكا النقية (القائم) او البورسيليناية او قشور الرز المحروق فانها تحتوي على نسب اعلى من المولايت من عينات الخلطات (1-32) ويعزى ذلك للمحتوى العالي من الالومينا في الخلطات . اما عينات الخلطات (j,I,h,g,f,e,d,c,b,a) التي استخدمت فيها الطين الكاؤوليني الناعم وحرقت بدرجة حرارة 1300مْ فقط. بينت نتائج فحوصات الاشعة السينية للعينات شكل (9 و 10) انها تتكون من معدن الكورديرايت جيد التبلور فضلا عن تبلور معدن المولايت ونسب قليلة من معدن الكرستوبلايت في بعض العينات. اما عينات الخلطة (d) تتكون بصورة كلية من الكورديرايت العالي نقاوة (High Cordierite)، ويلاحظ مما سبق اختلاف اطوار الكورديرايت المتبلور مع اختلاف درجات حرارة الحرق والمادة الممعدنة المضافة وهذا يتوافق مع ما ذكرته (Naga، 1994) ان العلاقة بين مدى تبلور الكورديرايت وزيادة درجة الحرارة لا يكون سهلا في الحالات جميعها ويختلف باختلاف المادة الممعدنة المضافة. ويعزى هذا الى استخدام حجوم حبيبية ناعمة للمواد الاولية مما يزيد من كمية التبلور معدن الكورديرايت ، فضلا عن استخدام نسب من (MgO) اقل مما هو في التركيب الكيميائي القياسي للكورديرايت والذي يؤدي الى عدم ظهور طور الفورستيرايت مما اتاح الفرصة لتفاعل كل الـ(MgO) الناتجة من تحلل كاربونات المغنيسيوم (MgCO3) مع مكونات الخلطة الاخرى وتكوين معدن الكورديرايت . اما وجود نسب من معدن المولايت و الكرستوبلايت فيعود الى بقاء فائض من معدن المولايت الناتج من تحطم الكاؤولينايت او لعدم اكتمال التفاعل. وبينت نتائج الفحوصات لعينات الخلطات (d1 ، d2 ، d3) قياسا للخلطة (d) كما في الشكل (11) ، بانها تتكون من نسب اقل من معدن الكورديرايت مما هو في الخلطة (d) وهذا يعود الى ان مادة فلوريد الليثيوم (LiF) لوحده يعمل على زيادة مستمرة في نسبة الكورديرايت الى درجة 1300مْ ثم تستقر نسبته بعد ذلك وان اضافة (NaF) لوحده او اضافة مزيج من (NaF + LiF) فانها تؤدي الى زيادة مرحلية في نسبة الكورديرايت وهذا يتوافق مع ما ذكرته (Naga ، 1994) لهذا تم اعتماد الخلطة (d) في هذه الدراسة لتحضير معدن الكورديرايت .



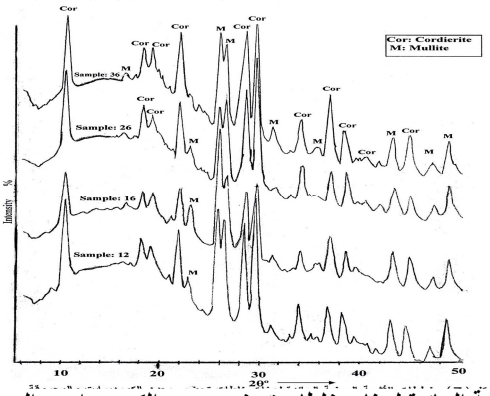
شكل -3: مخططات الاشعة السينية الحائدة لعينات الخلطة (1) والمحروقة بدرجة حرارة (1100و1200و1300 °م).



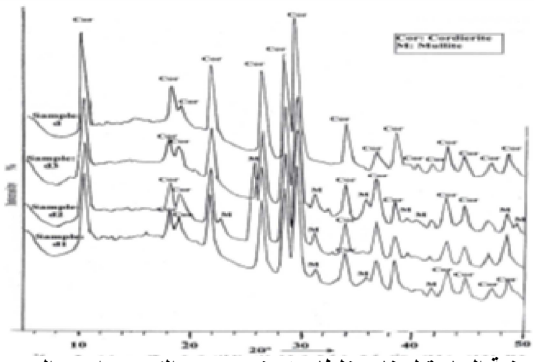
شكل -4: مخططات الاشعة السينية الحائدة لعينات الخلطة (7) والمحروقة بدرجة حرارة (1100و1200و1300 °م).



شكل -6: مخططات الاشعة السينية الحائدة لعينات خلطات تحضير معدن الكورديرايت والمحروقة بدرجة حرارة (1300 °م).



شكل -7: مخططات الاشعة السينية الحائدة لعينات خلطات تحضير معدن الكورديرايت والمحروقة بدرجة حرارة (1300 °م).



شكل -8: مخططات الاشعة السينية الحائدة لعينات خلطات تحضير معدن الكورديرايت والمحروقة بدرجة حرارة (1300 °م).

الاستنتاج:

يمكن تلخيص اهم ما توصلت اليه الدراسة الحالية :
انصهار العينات التي تحتوي خلطاتها على البورسيلينايت بنسبة (39%)، و العينات التي تحتوي على رماد قشور الرز بنسبة (31%) عند حرق العينات بدرجة حرارة 1200مْ. وانصهار العينات الحاوية على نسب اقل من البورسيلينايت ورماد قشور الرز عند ارتفاع درجة حرارة الحرق الى (1300مْ)، حيث انصهرت العينات الحاوية على (21%) بوررسيلينايت و العينات الحاوية على (17%) رماد قشور الرز. وعدم انصهار العينات الحاوية على نسبة عالية من الرمل السليكي و السليكا النقية (القائم). ومنه يستنتج انه في درجة حرارة حرق 1300مْ لا يمكن استخدام نسب تزيد على (17%) بورسيلينايت وعن (13%) رماد قشور الرز لانها تؤدي الى انصهار العينات. و اظهرت نتائج الاشعة السينية الحائدة لعينات الخلطات الـ(50) الخاصة بتحضير معدن الكورديرايت و المحروقة بدرجة حرارة 1100 ، 1200، 1300 مْ تغايرا في تركيبها المعدني مع اختلاف درجة حرارة الحرق و التركيب الكيميائي للخلطات، اذ تتكون العينات المحروقة بدرجة حرارة 1100مْ من المولايت والفورستيرايت والسليكا الحرة على شكل معدن الكوارتز (Quartz)، وعند حرقها بدرجة حرارة 1200مْ تتكون من معدن الكورديرايت (بنسب مختلفة تعتمد على التركيب الكيميائي للعينة ومدى اقترابه من تركيب معدن الكورديرايت) بالاضافة الى معدني المولايت و الفورستيرايت، اما عند حرقها بدرجة حرارة 1300مْ فيصبح الكورديرايت الطور المعدني الرئيس المكون للعينات مع نسب قليلة من معدن المولايت. وكانت أفضل خلطة لتحضير معدن الكورديرايت هي الخلطة التي تتكون من (70% طين كاؤوليني + 5% سليكا نقية + 25 % MgCO3) (دون استخدام مادة ممعدنة) وموادها الاولية ذات حجم حبيبي اقل من (20 مايكرون)، والمحروقة بدرجة حرارة 1300مْ وزمن انضاجي قدره ساعتين. حيث اظهر فحص الاشعة السينية لعينتها بانها تتكون كليا من معدن الكورديرايت.

المصادر العربية:

النعيمي، محمد احمد 1996. تاثير نوعية السليكا في الصفات الفيزياوية و الميكانيكية للاجسام السيراميكية المستخدمة كمواد بناء، رسالة ماجستير غير منشورة – جامعة بغداد.

REFERENCES:

Atanasovska, M.,Nikolic , M. V., and Radic , S.M. 1999.Evolution of the phase composition during sintering of the MgO- AL2O3-SiO2 System . Advance Sci and techn of siuterup .ed.stojauovic .B.D., pleaus press.

Barnier, J.C., Rehpringer,J.L., Vilminot,. S . and poix. p. 1986. synthesis and sintering comparison of cordierite powder Mal.Res. Soc . Symp . Proc .PP.129-134.

Budnikov, P.P., 1964.The technology of ceramics and refractories , Massachusetts institute of technology Cambridge , P 647.

Dupon, R,w., Mc Conville , R.I., Musolf , D.J., Janous ,A.C., and Thompson , M.S., 1990 . Preparation of cordierite below 1000C via bismuth oxide flax : J .Am .Ceram . Soc ., 73 , :.2, 335-339.

Ferrari , A.M., Barbiri, L., Leonlli , C . Manfrendini , T ., Silgradi , C . and Corradi , A.B., (1997). Feasibility of using cordierite Glass-Ceramics as tile Glaze . Jour .Am .Soc..80(7). 7PP.1757-1766.

Grosjean . p . 1993 . Cordierite ceramics interceram , 42, 1,.11-15.

Hochella, M.F., and brown , G.E., 1986. Structural mechanisms of anomalous thermal expansion of cordierite – beryl and other framework silicates : J .Am. ceram . Soc ,.69.1. 13-18.

Imer , K ., Yener , O.D., Cinar ,H.I.M, and Tas ,A.C., 1996 ,Synthesis of SiO2 , Enstatite and cordierite from isopropanol and ethanol solution :3 Ceramics congress , proceeding book ,.2,.48-58. Istanbul , turkey.

Ismail, M.G.M.U., Tsunato, H., and Nakai, Z., 1990 .Preparation of mullite –cordierite composite powders by Sol.gel methods and characteristic and sintering : j .Am ,ceram .Soc.,.73..537-543.

Nakahara , M,Kondo , Y .and Hamano , K . 1999 . Effect of particle size powders ground by ball milling on densification of cordierite ceramic . j . ceramic Soc . Japan.,107(4):.308-312 .

Nikolic , N ., Antanasovska , M . Nikolic . M.V. and Radic, C.M. 1998 . Synthesis of cordierite by reaction sintering of Activated starting compound . First inter . conf . on inorganic material France .

Novakovic, R ,. Atanasovska, M. Nikolic M., V . and Rishic .M.M 1994. Influence of the cordierite phase on electric properties of the MgO-AL2O3-SiO2 ceramic system , interceram ..42(6):464-465.

Singer , F .and singer .S.1971. industrial ceramics , chemical publ . COM .Inc . New York .1297P.

Temuujin .j.jadambaa ,T.S.Okada .K. abd Mackenzic , K.J.D, 1998. Preparation of aluminosilicate precursor by mechaocemical method from gibbsite-fumed silica mixture , Bull Mater .Sci .21 (3) : 185-187.