

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH/MAT/20/2025

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطلبة:

طاجين فايزة

زروال هاجر

لعمش شروق

تحت عنوان

تحضير ودراسة مركب الفورستيريت (Mg_2SiO_4)

باستخدام تقنية السائل-هلام

تمت المناقشة يوم 23 / 06 / 2025 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. خريفي جلال
مشرفا و مقررا	جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا - الجزائر	د. جملي عمر
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. رغدي امينة

السنة الجامعية: 2025/2024

تشكرات

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

نتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى جميع من ساهم في إنجاز هذا العمل العلمي، والذي لم يكن ليرى النور لولا مساعدة ودعم العديد من الأشخاص الذين أدين لهم بالفضل والعرفان.

نتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير إلى الأستاذ المؤطر **جملي عمر**، الذي شرفني بقبول الإشراف على هذا العمل، وأولانا ثقته وصبره طوال فترة إعداد هذه المذكرة. كما أشكره على توجيهاته القيمة ونصائحه العلمية التي أضاءت طريق البحث، وعلى الوقت الثمين الذي منحنا إياه .

كما أتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذ **خريفي جلال**، رئيس لجنة المناقشة، لتفضله بقبول رئاسة اللجنة وتقييم هذا العمل.

ونعبر عن امتناننا العميق للأستاذة **رغدي أمينة**، عضو لجنة المناقشة والممتحنة، لقبولها مناقشة هذا العمل وتقييمه.

كما نتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى الأستاذ **سحنون فوضيل** على دعمه المستمر وتوفيره للإمكانيات اللازمة لإنجاز هذا البحث، وعلى مساعداته العملية والتقنية التي كانت لها الأثر الكبير في

إتمام التجارب والتحليل المخبرية.

وأخيراً، نتوجه بأعمق عبارات الشكر والامتنان إلى العائلة الكريمة والاصدقاء الأعزاء الذين قدموا لنا الدعم المعنوي والتشجيع المستمر طوال المسار الأكاديمي، والذين كانوا سنداً لنا في جميع مراحل إعداد هذا العمل.

فلكم جميعاً منا أطيب التحيات وأجمل عبارات الشكر والتقدير.

الفهرس

المقدمة

- 3..... الفصل الأول: الدراسة المرجعية
- 4..... الوحدة الأولى: عموميات حول الخزفيات
- 3..... 1.1.I مفهوم الخزفيات
- 3..... 2.1.I انواع الخزفيات
- 3..... 1.2.1.I الخزفيات التقليدية
- 3..... 2.2.1.I الخزفيات الحديثة
- 3..... 3.1.I خصائص الخزفيات
- 3..... 1.3.1.I الخصائص الكهربائية
- 4..... 2.3.1.I الخصائص الكيميائية
- 4..... 3.3.1.I الخصائص الميكانيكية
- 5..... 4.3.1.I الخصائص الحرارية
- 5..... 4.1.I تحضير الخزفيات
- 5..... 1.4.1.I تحضير ومعالجة المساحيق
- 6..... 2.4.1.I عمليات السحق:
- 6..... 3.4.1.I مرحلة التشكيل
- 6..... 4.4.1.I التلييد
- 7..... 5.4.1.I مراحل عملية التلييد:
- 9..... الوحدة الثانية: دراسة مرجعية حول مركب الفورستيريت
- 10..... 1.2.I تعريف مركب الفورستيريت
- 11..... 2.2.I التركيب البلوري
- 11..... 3.2.I مخطط الاتزان للنظام الثنائي $MgO-SiO_2$
- 12..... 4.2.I الخصائص الفيزيائية الكيميائية لمركب الفورستيريت
- 12..... 1.4.2.I الخصائص الحرارية
- 13..... 2.4.2.I الخصائص الميكانيكية
- 14..... 5.2.I طرق تحضير مركب الفورستيريت
- 15..... 1.5.2.I تفاعل الصلب-الصلب بالمساحيق النانوية

15.....	2.5.2.I (التحضير بتقنية السائل - هلام (sol-gel))
17.....	الوحدة الثالثة: دراسة الية وحركية التبلور
18.....	1.3.I مقدمة
18.....	2.3.I المعالجة متساوية الحرارة (Isothermal treatment)
20.....	3.3.I المعالجة غير متساوية الحرارة (Non-isothermal treatment)
22.....	الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة
23.....	1.II المواد الأولية المستعملة
23.....	1.1.II نترات المغنيزيوم المميّهة
23.....	2.1.II رباعي إيثيل أورثوسيليكات (TEOS)
23.....	2.II تحضير المساحيق
23.....	3.II الأجهزة المستعملة في التحليل
24.....	1.3.II تحليل بواسطة الأشعة السينية (XRD)
24.....	2.3.II التحليل بواسطة التحليل الحراري التفاضلي والكتلي (DSC/DTA-TG)
26.....	الفصل الثالث: النتائج والمناقشة
27.....	1.III التحليل الحراري الكتلي (TG/dTG) و التحليل الحراري المسعري (DSC)
29.....	2.III دراسة تحليلية بواسطة الأشعة السينية
29.....	3.III دراسة آليات التحول وحساب طاقة التنشيط للفورستيريت
37.....	المراجع

الملخص

المقدمة العامة

تُعدّ المواد الخزفية من أهم عائلات المواد الهندسية التي حظيت باهتمام علمي واسع في العقود الأخيرة، نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المتنوعة التي تشمل العزل الكهربائي، المقاومة الحرارية العالية، الخمول الكيميائي، والخصائص الميكانيكية المميزة. وضمن هذه العائلة الواسعة، يبرز مركب الفورستيريت (Mg_2SiO_4) كأحد أهم سيليكات المغنيسيوم التي تنتمي إلى مجموعة الأوليفين، والذي يتميز بخصائص حرارية وميكانيكية استثنائية تجعله مرشحاً قوياً للتطبيقات التكنولوجية المتقدمة. في هذا السياق، يكتسب مركب الفورستيريت أهمية خاصة كونه يجمع بين المقاومة العالية للحرارة (درجة انصهار 1890 °C ومعامل التمدد الحراري المنخفض $(10^{-6}/^{\circ}C) \times (10-14)$) ، مما ينتج عنه بنية بلورية فريدة تنتمي إلى النظام المعيني القائم مع مجموعة فراغية. هذه البنية الخاصة تتيح خصائص عزل حراري وكهربائي متميزة، مما يؤدي إلى تطبيقات واسعة في الصناعات الحرارية والإلكترونية.

رغم الأهمية العلمية والتطبيقية لهذه المادة، فإن تحضيرها بطرق تقليدية مثل تفاعل الحالة-الصلبة يواجه تحديات عديدة تتعلق بصعوبة التحكم في البنية المجهرية، تجانس التوزيع العنصري، ودرجات الحرارة العالية المطلوبة للتفاعل ($1400-1500^{\circ}C$) من هنا تبرز الحاجة الملحة لتطوير طرق تحضير بديلة تتيح إنتاج هذه المادة بخصائص محسنة وبظروف معتدلة نسبياً. تهدف هذه المذكرة إلى تحضير ودراسة مركب الفورستيريت باستخدام تقنية السائل-هلام (Sol-Gel) ، وهي طريقة حديثة تتميز ببساطتها، انخفاض درجة حرارة التفاعل، وقدرتها على إنتاج مساحيق دقيقة ومتجانسة على المستوى النانومتري مع إمكانية التحكم الدقيق في التركيب الكيميائي والبنية المجهرية.

فُسمت هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول إضافة إلى المقدمة والخاتمة والملخص.

يستهل الفصل الأول بمراجعة شاملة متعلقة بالخزفيات والفورستيريت، حيث يقدم القسم الأول عموميات حول الخزفيات، بدءاً من مفهوم الخزفيات وأنواعها (التقليدية والحديثة)، مروراً بخصائصها المختلفة (الكهربائية، الكيميائية، الميكانيكية، والحرارية)، ووصولاً إلى طرق تحضيرها بما في ذلك معالجة المساحيق، عمليات السحق، التشكيل، والتلييد. أما القسم الثاني فيغطي دراسة مرجعية حول مركب الفورستيريت، بدءاً من تعريفه وتركيبه البلوري، مروراً بمخطط الاتزان للنظام الثنائي $MgO-SiO_2$ ، والخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب. يتناول هذا القسم بتفصيل طرق تحضير الفورستيريت المختلفة، بما في ذلك تفاعل الحالة-الصلبة بالمساحيق النانوية وتقنية السائل-هلام. يختتم الفصل بالقسم الثالث الذي يقدم شرحاً مفصلاً لدراسة آلية وحركية التبلور، متضمناً المعالجة متساوية الحرارة وغير متساوية الحرارة.

يقدم الفصل الثاني وصفاً تفصيلياً للمنهجية التجريبية المعتمدة، حيث يبدأ بتحديد المواد الأولية المستخدمة في التحضير وهي نترات المغنيسيوم المميّهة ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ورباعي إيثيل أورثوسيليكات (TEOS).

يصف الفصل بروتوكول التحضير المتبع باستخدام تقنية السائل-هلام، بدءاً من حساب الكميات الوزنية المكافئة لتحضير المركب، مروراً بمراحل الإذابة والخلط والتحريك، ووصولاً إلى تكوين الهلام والمعالجة الحرارية. يخصص الجزء الثاني من هذا الفصل لوصف الأجهزة والتقنيات التحليلية المستخدمة، والتي تشمل حيود الأشعة السينية (XRD) لتحليل البنية البلورية وتحديد الأطوار المتشكلة، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للدراسة المورفولوجية، والتحليل الحراري التفاضلي والكتلي (DSC/DTA-TG) لدراسة السلوك الحراري والتحويلات الطورية، وجهاز التمدد الطولي لقياس الخصائص الحرارية.

يقدم الفصل الثالث تحليلاً شاملاً للنتائج المحصل عليها، ويتضمن التحليل الحراري الكتلي (TG/dTG) والتحليل الحراري المسعري (DSC) الذي أظهر تحولاً ناشراً للحرارة عند 836.59°C مشيراً إلى تشكل طور الفورستيريت. كما يشمل دراسة تحليلية بواسطة الأشعة السينية التي أكدت تكوين طور الفورستيريت النقي بعد المعالجة الحرارية عند 1400°C . يمثل تحليل آليات التحول وحساب طاقة التنشيط الجانب الأكثر تفصيلاً في هذا الفصل، حيث تم حساب طاقة التنشيط باستخدام عدة طرق رياضية منها *Ozawa* ، *Kissinger* ، *Boswell* ، *KAS* ، و *FWO* ، أفرامي (n) والمعامل العددي (m) ، لمعرفة آليات نمو البلورات.

الفصل الأول: الدراسة المرجعية

الوحدة الأولى: عموميات حول الخزفيات

1.1.I مفهوم الخزفيات

الخزف مادة عرفها الإنسان منذ أكثر من 9000 سنة. أصل الكلمة يوناني ("Kéramos") وتعني المواد المحترقة. الخزفيات مواد طبيعية طينية أو معدنية، تُشكّل بسهولة عند إضافة الماء ثم تُصلب بالمعالجة الحرارية (التليد)، فتصبح قوية ومقاومة للظروف المختلفة. بشكل عام، الخزف هو مادة صلبة، غير عضوية، تُحضّر بالتسخين وتتميز بخصائص ميكانيكية وكيميائية مميز [1][2].

2.1.I انواع الخزفيات

تُقسم المواد الخزفية حسب مجال استخدامها إلى نوعين رئيسيين خزفيات تقليدية و خزفيات تقنية (حديثة)

1.2.1.I الخزفيات التقليدية

تشمل المواد الخزفية التقليدية جميع الخزفيات التي تُحضّر انطلاقاً من مواد طبيعية وفيرة، مثل الطين، الكاولين، الرمال، وغيرها من المواد الطبيعية. وتندرج تحت هذا النوع كل من البورسلان، الفخار، والحجر الطبيعي، وهي مواد استخدمها الإنسان منذ القدم في البناء والصناعة [3][4].

2.2.1.I الخزفيات الحديثة

على عكس الخزفيات التقليدية التي تعتمد أساساً على الكاولين، تُصنع الخزفيات التقنية من مساحيق نقية، سواءً كانت أكسيدية مثل أكسيد الزركونيوم (ZrO_2)، أو غير أكسيدية مثل كربيد السيليكون (SiC). يُتحكم في المواد الأولية والمعالجة الحرارية بدقة للحصول على بنية مجهرية دقيقة، مما يمنحها خصائص مميزة مثل: مقاومة عالية للحرارة، صلادة ميكانيكية كبيرة ومعامل تمدد حراري منخفض. تُستخدم هذه الخزفيات في تطبيقات متطورة مثل محركات الديزل، التوربينات الغازية، وقوالب تشكيل المعادن [3], [4].

3.1.I خصائص الخزفيات

1.3.1.I الخصائص الكهربائية

تتميز معظم الخزفيات بخصائص عزل كهربائي ممتازة، مما يجعلها مثالية للاستخدام كعوازل ومكثفات كهربائية. على عكس المواد البلاستيكية التي تسهل صناعتها لكنها تتشوه عند درجات حرارة منخفضة ($80-250^{\circ}C$)، تحافظ الخزفيات على خصائصها حتى درجات حرارة عالية جداً ($1500-1500$ –

1700°C)، مما يجعلها مفضلة في التطبيقات الكهربائية المتقدمة. يوضح الجدول 1.1.I معامل العزل الكهربائي لبعض الخزفيات المعروفة .

الجدول 1.1.I: ثابت العزل لبعض الخزفيات المعروفة [3].

المركب	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	الميليت	البورسلان	الفورستريت
ثابت العزل	5.9	9	10.6-8.6	7-6	7-5	6.2

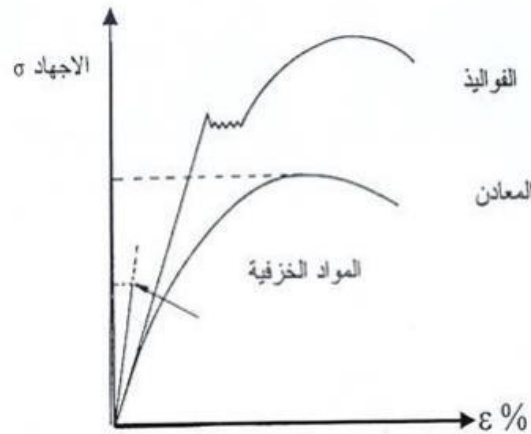
2.3.1.I الخصائص الكيميائية

تمتاز الخزفيات بخصائص كيميائية عالية، أي بقدرتها على مقاومة التفاعل مع الأحماض والقواعد مما يحميها من التلف. كما أنها مقاومة للتغيرات المناخية، ولا تمثل خطراً على صحة الإنسان، لذا تُستخدم كثيراً في المجالين الطبي والصحي. بفضل الروابط القوية (الأيونية، التساهمية، أو خليط منهما)، تتميز الخزفيات بمقاومة عالية للتآكل مقارنةً بالمعادن [3], [4], [5].

3.3.1.I الخصائص الميكانيكية

الخزفيات مواد صلبة لكنها هشة، بسبب قوة روابطها الكيميائية التي تمنع الانزلاق بين المستويات البلورية عند تعرضها للإجهاد. تتميز الخزفيات بارتفاع معامل المرونة (E)، حيث أن:

$$E_{\text{الخزف}} < E_{\text{المعادن}} < E_{\text{البوليمرات}}. [6]$$



الشكل 1.1.I: منحنى التشوه للخزفيات والمعادن و الفولاذ [6]

4.3.1.I الخصائص الحرارية

الخرفيات تتميز بقدرتها على تحمل درجات حرارة عالية، حيث تتجاوز درجة انصهارها 1400°C ، وذلك بفضل الروابط القوية بين الذرات. كما أنها تُعتبر من المواد العازلة حراريًا بفضل بنيتها البلورية، ولها معامل تمدد حراري منخفض، مما يجعلها مثالية للاستخدام في تطبيقات تتطلب مقاومة عالية للحرارة (الجدول 2.1.I) [7], [8].

الجدول 2.1.I: الخصائص الحرارية لبعض الخرفيات

المركب	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiC	WC	الفورستيريت
درجة حرارة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$)	2700	2070	3160	3422	1890
معامل التمدد ($10^{-6}/\text{k}$)	9-7	8.9-8	7.4-6.6	7.1-4.5	4.5-2.8

4.1.I تحضير الخرفيات

يتم استخدام الخرفيات في العديد من المجالات مثل البناء، المواد الهندسية، الأجهزة الكهربائية، والتطبيقات العسكرية والنووية، وذلك بفضل خصائصها الميكانيكية والكيميائية الممتازة، مثل مقاومة الحرارة العالية. العزل الكهربائي الجيد مقاومة التآكل والتمدد الحراري المنخفض. يتم تحضير الخرفيات باستخدام مواد أولية معينة ومعالجة حرارية دقيقة، مما يؤثر بشكل كبير على خصائص المنتج النهائي، وفي مايلي اهم مراحل تحضير مساحيق الخزفية :

1.4.1.I تحضير ومعالجة المساحيق

تحضير المساحيق هو خطوة أساسية في صناعة المواد الخزفية، حيث يؤثر بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمنتج النهائي. يتم تحضير المساحيق باستخدام طريقتين رئيسيتين:

- التحضير الجاف: تُستخدم المواد الأولية الجافة (مثل الأسمدة) وتُخلط جيدًا وتُسحق للحصول على خليط متجانس. هذه الطريقة منخفضة التكلفة وتستخدم عادة في تحضير المواد التي لا تتطلب تعقيدات.
- التحضير الرطب: في هذه الطريقة، يتم تحضير المساحيق باستخدام محلولات مائية أو محاليل تحتوي على مواد كيميائية لتفاعل المواد. تعتبر هذه الطريقة واحدة من الأساليب المتقدمة في تحضير

المواد الخزفية، وهي تعتمد على تحقيق تجانس عالٍ في الحجم والنقاوة، مما يؤدي إلى الحصول على مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية ممتازة [10], [9].

2.4.1.I عمليات السحق:

عملية السحق تعد من المراحل الأساسية في تحضير المواد الخزفية، حيث لها دور مهم في تحقيق تجانس المواد الأولية للحصول على مسحوق ذو حجم دقيق ومتجانس. هذا يساعد في تحسين الخصائص الفيزيائية للمواد الخزفية بشكل عام [12], [11] 20-21، مثل:

- السحق الكوكبي : حيث يتم وضع المواد الأولية في علبة أسطوانية مع كرات من الزركونيوم لزيادة الفعالية.
- السحق الاهتزازي: يعتمد على اهتزاز المواد داخل علبة أسطوانية لضمان السحق المتساوي.
- السحق التاكلي: يتم في علبة أسطوانية تدور حول محور ثابت، مما يولد الاحتكاك الذي يساهم في السحق.

3.4.1.I مرحلة التشكيل

في تحضير المواد الخزفية تُعد من المراحل الأساسية التي تُعنى بتحويل المادة المسحوقة إلى شكل هندسي أو الشكل النهائي للمادة الخزفية. هذه المرحلة تتطلب عناية خاصة في ضبط الأبعاد والسطوح والاتساق لتفادي أي تشوه أثناء عملية التلييد. ومن أهم أنواع التشكيل:

- الكبس المحوري
- الكبس الهيدرواستاتيكي
- طريقة الصب

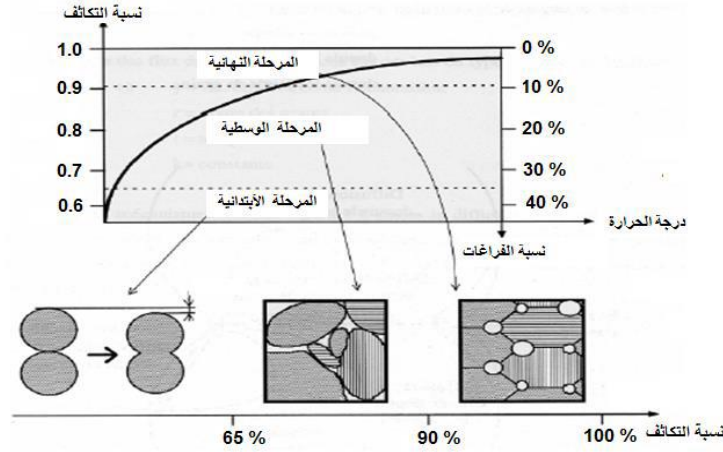
4.4.1.I التلييد

هو المرحلة الأخيرة في تحضير المواد الخزفية ويعتمد على المعالجة الحرارية لتحقيق تماسك وتكاثف المادة، مما يجعلها تأخذ الشكل النهائي المطلوب. هذه العملية تهدف إلى تحسين الخصائص الميكانيكية والكيميائية للمادة الخزفية من خلال تأثير الحرارة [13], وتكون عملية التلييد مرفقة بمايلي :

- التغير في الأبعاد: أثناء التلييد، يحدث انكماش في الأبعاد الأولية للمنتج بسبب التفاعل الحراري، مما يؤدي إلى تقليل الحجم الكلي للمادة.
- زيادة عدد الروابط: أثناء التلييد، يحدث نمو للذرات في المادة مما يؤدي إلى زيادة عدد الروابط بين جزيئات المسحوق، وبالتالي يصبح المنتج أكثر تماسكًا وشدة.
- تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية: التلييد يعزز الخواص الميكانيكية للمادة مثل الصلابة والقوة، كما يُحسن خصائصها الحرارية، مما يجعلها أكثر مقاومة للحرارة.
- زيادة التماسك بين الجزيئات: تتشكل روابط قوية بين جزيئات المادة أثناء التلييد، مما يساهم في تقليل الطاقة السطحية وزيادة التماسك بين الحبيبات

5.4.1.I مراحل عملية التلييد:

- **مرحلة تشكل الأعناق:** في هذه المرحلة الأولى، تبدأ جزيئات المادة في الالتصاق ببعضها البعض، مما يؤدي إلى تكوين روابط أولية بين الحبيبات. لا تنمو الحبيبات بشكل ملحوظ في هذه المرحلة، وتبقى هناك فراغات كبيرة بين الجزيئات. مع نهاية هذه المرحلة، تبدأ الفراغات في الاختفاء تدريجيًا وتزداد الكتلة الحجمية الظاهرة للمادة.
- **مرحلة التكتيف والنمو الحبيبي:** في هذه المرحلة، يستمر التحام الحبيبات وتبدأ الحبيبات في النمو بشكل أكبر. يتحقق تكتيف المادة وتصبح أكثر كثافة وصلابة. يتم تقليص الفجوات والفراغات بين الجزيئات، مما يعزز التماسك بين الحبيبات.
- **مرحلة تشكل الفراغات المغلقة:** في المرحلة الأخيرة، تصبح الفراغات بين الحبيبات مغلقة تمامًا. تزداد كثافة المادة ويزداد تماسكها، وتتحول المادة إلى شكل أكثر صلابة. مع الانتهاء من هذه المرحلة، تتوقف الحبيبات عن الحركة، مما يدل على اكتمال عملية التلييد (الشكل 2.1.I).



الشكل 2.1.I: رسم توضيحي لمراحل عملية التليبد

- التليبد الطبيعي (التقليدي): هو الأكثر شيوعاً في الاستخدام. يتم تسخين العينة أو المساحيق إلى درجة حرارة عالية لكنها أقل من درجة انصهار المادة، دون تطبيق أي ضغط خارجي. غالباً ما تتم إضافة مواد مساعدة للحد من النمو المفرط للحبيبات وتعزيز عملية التليبد.
- التليبد تحت تأثير ضغط خارجي: في هذه الطريقة، يتم تطبيق ضغط خارجي أثناء التسخين. رغم كونها أكثر تكلفة نسبياً، إلا أنها تحقق تليبداً بكثافة أعلى، مع تقليل كبير لنسبة الفراغات داخل المادة.
- لتليبد التفاعلي: يعتمد على حدوث تفاعلات كيميائية أثناء التسخين. يتميز هذا النوع بوجود نسبة معينة من الفراغات، بسبب التغيرات التي تطرأ نتيجة التفاعل بين مكونات المادة.

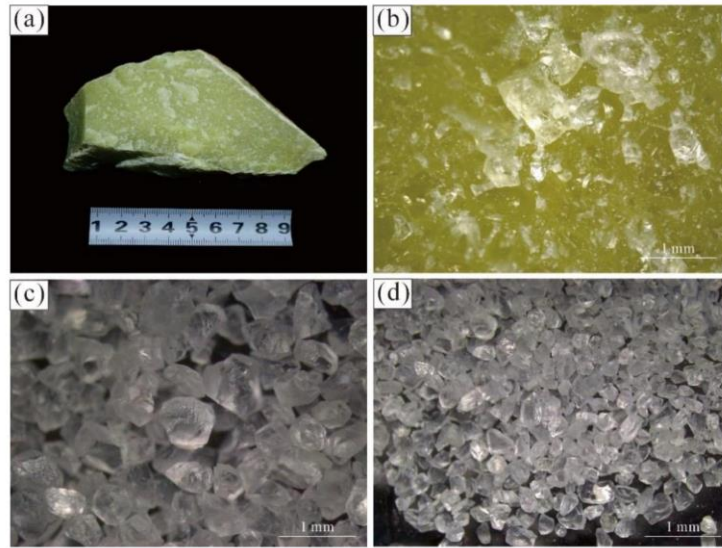
الوحدة الثانية: دراسة

مرجعية حول مركب

الفوريستيريت

1.2.I تعريف مركب الفورستيريت

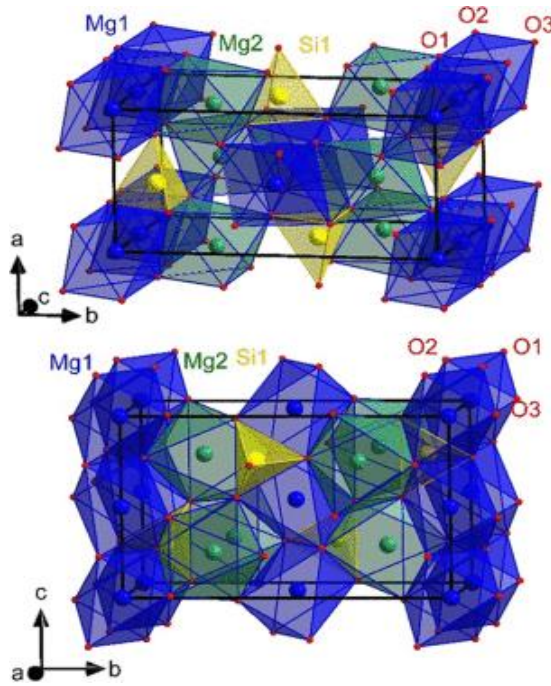
الفورستيريت هو مركب بلوري من سيليكات المغنيسيوم، يُرمز له كيميائياً بـ Mg_2SiO_4 ، وينتمي إلى مجموعة الصخور الأوليفين (الشكل 1.2.I). يتميز ببنية بلورية قائمة على رباعيات أوجه السيليكات (SiO_4)، مع وجود روابط تساهمية تُشكّل نحو 55% من تركيبه. يمتاز بخصائص فيزيائية مميزة، مثل: صلابة الجيدة، كثافة منخفضة، وموصلية حرارية ضعيفة، ما يجعله مادة مهمة في تطبيقات السيراميك والجيولوجيا [14]. سُمّي معدن الفورستيريت تكريماً لجاكوب فورستر (1739–1806) حيث كان تاجراً ومُجمّعاً لصخور الجيولوجية في لندن، له دوره في تطوير علم المعادن. ساهم بتزويد خام البلاتين الذي أدى لاكتشاف عناصر كالبالاديوم والروديوم والإيريديوم والأوزميوم. ارتبط بعلاقات دولية مع روسيا (حيث باع مجموعته الضخمة) وإسبانيا، وشكّل إرثه أساس مجموعات علمية شهيرة. يُعتبر حلقة وصل محورية في تاريخ الكيمياء وعلم المعادن [15].



الشكل 1.2.I: الصور التوضيحية للعينة: (a) حجر اليشم الفورستيريت من منطقة جيان، (b) ملاحظة للعينة (a) تحت مجهر الأحجار الكريمة بتكبير $40\times$ ، (c) و (d) عينات من الفورستيريت الغني بالبوريك تم اختيارها يدوياً [16].

2.2.I التركيب البلوري

ينتمي الفورستيريت (Mg_2SiO_4) إلى النظام البلوري المُعيني القائم (Orthorhombic) مع مجموعة فراغية تُرمز لها Pbnm . تتكون بنيته البلورية من سلاسل ثمانية الأوجه (octahedral chains) تمتد باتجاه المحور البلوري c ، حيث ترتبط هذه السلاسل عبر رباعيات أوجه السيليكا (SiO_4) في اتجاه المحور a ، مع مشاركة ذرات الأكسجين في الرباعيات مع ثلاثة كاتيونات في الثمانيات. يحتوي التركيب على موقعين غير متكافئين للمغنيسيوم Mg1: (ضمن السلاسل) الذي يتمتع بتناظر انعكاسي، و Mg2 (في مناطق الوصلات) ذي التناظر المرآتي الشكل 2.2.I. يتميز الفورستيريت أيضاً بقدرته على استبدال المغنيسيوم بعناصر أخرى (كالحديد، النيكل، الكوبالت)، مما يسمح بتشكيل محاليل صلبة مع معادن أوليفين أخرى (مثل الفايث والتيفرويت). هذه الخصائص البنيوية الدقيقة تُفسر تفاعليته الكيميائية وتنوع تطبيقاته الجيولوجية والصناعية [17].



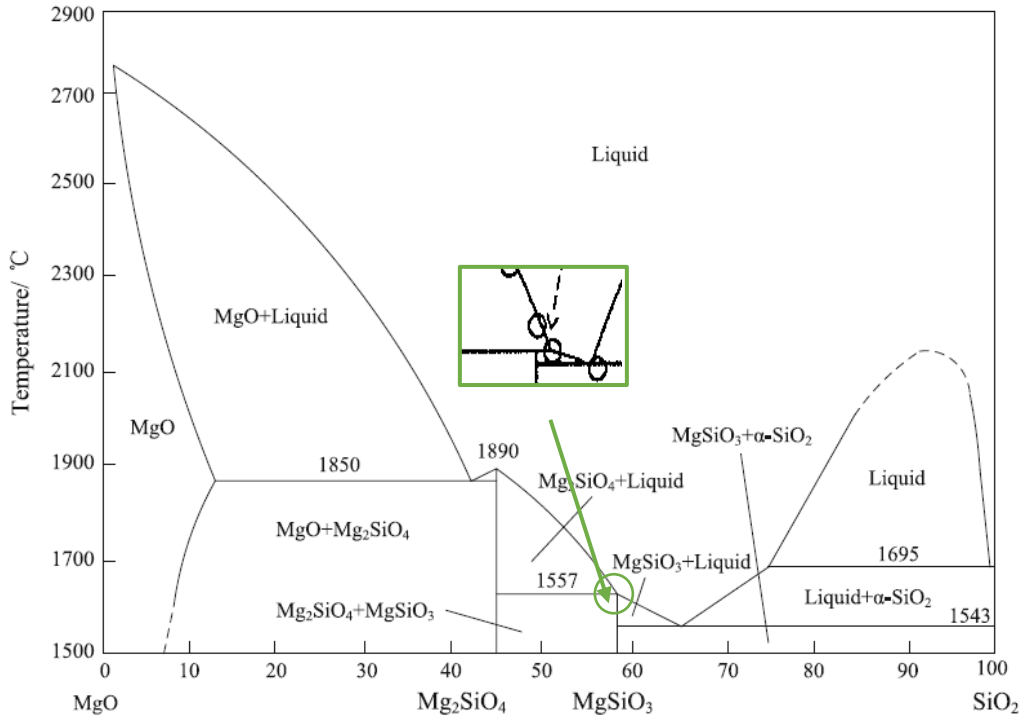
الشكل 2.2.I: البنية البلورية للفورستيريت (Mg_2SiO_4)

3.2.I مخطط الاتزان للنظام الثنائي $MgO-SiO_2$

يتميز النظام الثنائي $MgO-SiO_2$ بوجود مركبات رئيسية مثل الفورستيريت (Mg_2SiO_4) الذي ينصهر بطريقة متطابقة عند $1890\text{ }^\circ\text{C}$ [18]، والبروتوانستاتيت ($MgSiO_3$) الذي ينصهر بطريقة غير

متطابقة عند 1557°C ، منتجاً سائلاً غنياً بالسييايكا بنسبة $51\% \text{SiO}_2$. يحتوي النظام على نقطتين يوتكتيكتين: الأولى عند 1543°C بين البروتوانستاتيت والكريستوبالايت بنسبة $45.3\% \text{SiO}_2$ ، والثانية عند 1850°C بين الفورستيريت والبريكلاز [19].

كما تظهر فجوة امتزاج سائلية بين 40% و $1.5\% \text{SiO}_2$ عند درجة حرارة مونوتكتية قدرها 1695°C ، مع وجود تباين في تحديد درجة حرارة التلاقي الحرجة؛ حيث تراوحت بين 1990°C و 2200°C . أظهرت الدراسات أن ذوبانية SiO_2 في MgO منخفضة للغاية ولا تتجاوز 0.34% عند درجات حرارة مرتفعة، وذلك بسبب الاختلاف الكبير في البنية البلورية بين المركبين [20].



الشكل 3.2.I : مخطط الاتزان للنظام MgO-SiO_4 [16].

4.2.I الخصائص الفيزيائية الكيميائية لمركب الفورستيريت

يُعد مركب الفورستيريت من أبرز المركبات الخزفية (السيراميكية) المستخدمة على نطاق واسع في مختلف التطبيقات الصناعية، وذلك لما يتميز به من خصائص فيزيائية وكيميائية جيدة، لاسيما خصائصه الحرارية. فقد أكسبته هذه الخصائص مكانة مهمة ضمن المواد الحرارية، نظراً لانخفاض معامل تمدده الحراري وقدرته العالية على مقاومة الصدمات الحرارية.

1.4.2.I الخصائص الحرارية

يتميز الفورستيريت (Mg_2SiO_4) بخصائص حرارية ممتازة تجعله من المواد المثالية للاستخدام في التطبيقات الحرارية الشديدة. فهو ينصهر بطريقة متطابقة عند درجة حرارة عالية تبلغ $1890^{\circ}C$ ، مما يدل على استقراره البنيوي وعدم تحلله قبل الانصهار. يتمتع بمعامل تمدد حراري خطي يتراوح بين 10 إلى $14 \times 10^{-6} C^{\circ}$ ، وهي قيمة معتدلة تمنحه مقاومة جيدة للصدّات الحرارية. كما يتميز بناقلية حرارية تتراوح بين 5 إلى 6.5 واط/(م.ك)، وهي قابلة للانخفاض مع زيادة الحرارة، إلى جانب حرارة نوعية تبلغ نحو $1 C.g/J$. بفضل بنيته البلورية المستقرة، لا يُظهر الفورستيريت أي تحولات طورية حتى نقطة انصهاره، مما يعزز من ثباته عند الاستخدام المستمر في درجات حرارة مرتفعة. وتُسهّم هذه الخصائص في جعله مادة مفضلة في صناعة البطانات الحرارية للأفران، وكمادة عازلة حراريًا وكهربائيًا في بعض تطبيقات الموجات الميكروية والمليمترية، حيث تُعد خصائصه التمديدية والعازلية من العوامل الحاسمة في الأداء الحراري طويل الأمد [21]. في الجدول 1.2.I يبين بعض الخصائص الحرارية لبعض مركبات السيراميك مقارنة مع الفورستيريت.

الجدول 1.2.I: بعض الخصائص الحرارية لمركبات سيراميك [22][23].

المركب	معامل تمدد الخطي من 25 إلى $1000^{\circ}C$ ($10^{-6} \times C^{-1}$)	الحرارة النوعية ($j.kg^{-1} k^{-1}$)	الناقلية الحرارية ($W/m \cdot K$)
الفورستيريت	10.8	671	6.5-5
الكورديريت	1	528	3-1.5
الميليت	5.3	572	5-2
أكسيد المغنيزيوم	13.5	923	60-45
الكوارتز	14	754	1.3
الألومين	8.8	1050	30
الزيركونا	4.2	821	3-2

2.4.2.I الخصائص الميكانيكية

يُعد السلوك الميكانيكي من الخصائص الأساسية التي تُؤخذ بعين الاعتبار عند اختيار المواد لمختلف التطبيقات، خاصة في المجالات التي تتطلب مقاومة عالية للإجهاد أو الصدمات. وتتأثر الخواص الميكانيكية للمواد الخزفية بعوامل عدة، من أبرزها تقنيات التصنيع مثل الضغط والتلبيد [24]، بالإضافة إلى المسامية وطبيعة الأطوار البلورية المتشكلة أثناء المعالجة الحرارية. وفي هذا السياق، يُظهر مركب الفورستيريت

(Mg₂SiO₄) خصائص ميكانيكية جيدة مقارنة ببعض المواد الخزفية الأخرى، يُوضح الجدول 2.2.I مقارنة لأهم الخواص الميكانيكية بين الفورستيريت وبعض المركبات الخزفية الشائعة. يتميز الفورستيريت بموقع فريد بين المواد السيراميكية بسبب توازنه الاستثنائي بين العزل الحراري والمتانة الميكانيكية، مما يجعله مادةً شبيهةً مُتفردة في نطاق التطبيقات التي تتطلب مقاومةً للحرارة مع الحفاظ على خفة الوزن. على عكس بعض المواد ذات الصلادة العالية التي تُقدم أداءً ميكانيكيًا فائقًا لكنها تفتقر إلى الكفاءة الحرارية، أو تلك التي تتمتع بعزل حراري ممتاز لكنها هشة، يوفّر الفورستيريت حلاً وسطاً عملياً يلبي متطلبات بيئات العمل الصعبة دون التضحية بجوانب أساسية.

الجدول 2.2.I: بعض الخواص الميكانيكية لمركب الفورستيريت وبعض المركبات الخزفية الشائعة

المركب	الصلادة (GPa)	معامل يونغ (GPa)	معامل بواسون	قوة الشد (MPa)
الفورستيريت [25]	7.7	89-81	0.25	100-50
الكورديريت [26]	7-6	140-120	0.25	100-70
الميليت [27]	15	220	0.25	200-150
أكسيد المغنيزيوم [28]	6	300-200	0.18	150-100
الكوارتز [29]	12	80-70	0.17	70-50

5.2.I طرق تحضير مركب الفورستيريت

تُشكّل تقنية التليد الحراري أحد الركائز الأساسية في تحسين الخصائص البنيوية للمواد السيراميكية، حيث تعتمد على دمج الأساليب الفيزيائية والكيميائية لرفع جودتها. ويبرز مركب الفورستيريت (Mg₂SiO₄) كأحد المواد الواعدة في هذا المجال؛ نظراً لما يتمتع به من خصائص ميكانيكية جيدة (كالصلادة ومقاومة التآكل) وحيوية مُلائمة للتطبيقات الطبية، مما حفّز الباحثين على ابتكار طرق تحضيرية تُوازن بين الكفاءة والتكلفة. وتتنوع هذه الطرق وفقاً لطبيعة الاستخدام: ففي التطبيقات الصناعية العامة (كالعوازل الحرارية أو المواد الإنشائية)، تُستخدم تقنيات تقليدية قائمة على معالجة المواد الأولية بدرجات حرارة مُعتدلة، بينما تتطلب التطبيقات الدقيقة (كالغرسات العظمية أو الإلكترونيات الدقيقة) اعتماد منهجيات متطورة مثل تقنية السائل-هلام (Sol-Gel) لضمان نقاء المُنتج، أو التليد متعدد المراحل للتحكم الدقيق في البنية المجهرية. يُتيح هذا

التباين في الأساليب مرونةً في توظيف الفورستيريت، مع الحفاظ على جودة أدائه في سياقات متنوعة ومن أهم هذا الطرق :

1.5.2.I تفاعل الصلب-الصلب بالمساحيق النانوية

تُعد تقنية التفاعل الصلب-الصلب باستخدام المساحيق النانوية (SiO_2 و MgO) أحد الأساليب المتقدمة لتحضير الفورستيريت (Mg_2SiO_4) بخصائص ميكانيكية وحرارية فائقة، كما ورد في دراسة Laziri et al. [30]. تعتمد هذه الطريقة على خلط مساحيق نانوية عالية النقاوة (MgO 99% و SiO_2 98%) عبر طحن رطب لمدة 4 ساعات باستخدام مطحنة كروية، يليها تجفيف وكبس الخليط، ثم تليده عند درجات حرارة تتراوح بين 1200–1500 م° لمدة ساعتين. تسهم المساحيق النانوية في تسريع التفاعل بسبب مساحة سطحها الكبيرة. يتضمن التفاعل مرحلتين رئيسيتين:

تكوين الإينستاتيت (MgSiO_3) عند $\sim 860 \text{ C}^\circ$ عبر تفاعل MgO مع SiO_2 .

تحويل الإينستاتيت إلى فورستيريت عند $1000\text{--}1200 \text{ C}^\circ$ مع MgO المتبقي، وفق المعادلة:



تمكنت هذه الطريقة من إنتاج فورستيريت بنقاوة عالية (لا توجد شوائب حسب تحليل XRD و SEM-EDS) وكثافة نسبية تصل إلى 94.35% عند 1500 M° ، مع صلادة فيكرز 7.64 GPa ومعامل تمدد حراري منخفض ($10.24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) كما ذكر في الدراسة. بالمقارنة مع الطرق التقليدية التي تتطلب درجات حرارة أعلى ($1400\text{--}1500 \text{ M}^\circ$) ومدد تليد أطول، تُقلل هذه التقنية من استهلاك الطاقة وتحسن كفاءة الإنتاج.

2.5.2.I التحضير بتقنية السائل-هلام (sol-gel)

تُعدّ التقنية الكيميائية القائمة على السائل-هلام (Sol-Gel) من أهم الأساليب عالية الدقة لتحضير الفورستيريت (Mg_2SiO_4) بنقاوة وخصائص متفوقة. تعتمد هذه الطريقة على استخدام أملاح مغنيسيوم مثل نترات المغنيسيوم المميّهة [31] أو أسيتات المغنيسيوم [32]، ومركبات السيليكا [31] (مثل Tetraethyl orthosilicate) مذابة في مذيبات عضوية أو مائية، مع إضافة عوامل معقدة (citric acid أو سكروز) ومنظّات pH (حمض النيتريك). في بعض الدراسات يتم إضافة مواد مُثبتة مثل البولي فينيل الكحول (PVA) لتحسين تجانس الخليط ومنع تكتل الجسيمات [33]. يُترك المزيج ليجمّد عند $110\text{--}120 \text{ C}^\circ$ لمدة

20-40 ساعة، ثم يُسخَّن المسحوق الناتج عند 900-1250 °C لإتمام التحويل إلى فورستيريت. تسفر هذه المعالجة الحرارية عن جسيمات نانوية ، مع نقاوة تقارب 96% ونسبة ضئيلة ($\geq 4\%$) من أكسيد المغنيسيوم غير المتفاعل. تتيح هذه الطريقة تحكماً دقيقاً في حجم الجسيمات وبنية المادة النهائية، كما تتميز بدرجات حرارة معالجة منخفضة نسبياً مقارنةً بالطرق التقليدية مثل التفاعل الصلب-الصلب، بالإضافة إلى نقاوة عالية تصلح للتطبيقات الدقيقة كالألكترونيات والغرسات الطبية. بيد أن هذه المنهجية تواجه تحديات تتمثل في تعدد وتعقيد خطواتها، لا سيما خلال مرحلة التجفيف الطويلة وبعدها عملية الطحن الدقيقة.

بناءً على بعض الدراسات حول تركيب وتوصيف الفورستيريت، تم تقديم ملخص في الجدول 3.2.I

الجدول 3.2.I: جدول يلخص تحضير وتوصيف الفورستيريت لبعض الأبحاث.

الحجم البلوري nm	درجة حرارة التليد °C	المواد الأولية	المرجع
500-100	1000	أسيئات المغنيسيوم, حمض السيليسيك	[34]
60-10	900-700	نترات المغنيسيوم, رباعي إيثيل أورثوسيليكات (TEOS)	[31]
90-5	800	نترات المغنيسيوم, رباعي إيثيل أورثوسيليكات (TEOS)	[35]
80-20	800	كلوريد المغنيسيوم, رباعي كلوريد السيليكون	[36]
30-20	1300-800	ميثوكسيد المغنيسيوم, رباعي إيثيل أورثوسيليكات	[37]
50-5	1450-1200	نترات المغنيسيوم, السيليكا الغروانية, بولي فينيل الكحول	[38]
60<	1000-800	كربونات المغنيسيوم, رباعي إيثيل أورثوسيليكات, بولي فينيل الكحول	[39]

الوحدة الثالثة: دراسة الية وحركية التبلور

1.3.I مقدمة

تُعتبر دراسة آلية وحركية التحولات الظاهرية والتبلور في الحالة الصلبة أمرًا ضروريًا لفهم السيناريو الكامل الذي يحدد منحى وسلوك التفاعلات. يُعد التحليل الحراري التفاضلي (DTA) من بين أهم التقنيات المستخدمة في تحليل ودراسة آلية وحركية تفاعلات التبلور، إذ تُمكن الباحث من تحديد واستنتاج خصائص التفاعل من خلال معطياته التجريبية، مما يسمح بوصف دقيق للحركية وآلية التحولات الظاهرية والتبلور.

2.3.I المعالجة متساوية الحرارة (Isothermal treatment)

يعتمد الأساس النظري لتفسير نتائج التحليل الحراري التفاضلي (DTA) على نظرية جونسون-ميل-أفرامي (J-M-A)، التي تصف تطور جزء التبلور، x ، مع الزمن، t ، أثناء حدوث تحول طوري تحت شرط متساوي الحرارة.

$$x = \exp[-(kt)^n] \quad (1.3.I)$$

حيث إن x تمثل الكسر الحجمي المتبلور بعد زمن t ، و n هو أس أفرامي (Avrami exponent)، و k هو ثابت معدل التفاعل، والذي تعتمد قيمته على درجة الحرارة ويتم التعبير عنها عادةً من خلال معادلة من نوع أرهينيوس (Arrhenian-type equation).

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2.3.I)$$

حيث إن k_0 هو معامل التواتر (عامل التكرار)، و E هي طاقة التنشيط الظاهرة، و R هو ثابت الغازات المثالية، و T هي درجة الحرارة المتساوية (بالكلفن). بأخذ اللوغاريتم للمعادلة (1.3.I) وإعادة ترتيبها نحصل على:

$$-\ln(1 - x) = \ln(kt)^n \quad (3.3.I)$$

بعد أخذ اللوغاريتم مرتين، نحصل على:

$$\ln(-\ln(1 - x)) = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (4.3.I)$$

عند درجة حرارة معينة، يتم الحصول على قيم n و k من منحنى DTA متساوي الحرارة باستخدام المعادلة (4.3.I) من خلال تطبيق طريقة المربعات الصغرى (least-squares fitting) على العلاقة بين

$\ln(t)$ و $\ln[-\ln(1-x)]$. تُقيّم قيم k عند درجات حرارة مختلفة من خلال تكرار نفس الإجراء. بعد ذلك، يتم حساب طاقة التنشيط E ومعامل التواتر k_0 من الشكل اللوغاريتمي للمعادلة (2.3.I) باستخدام ملاءمة المربعات الصغرى بين $\ln k$ و $1/T$.

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = kf(x) = k_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (5.3.I)$$

يمكن التعبير عن معدل التبلور من خلال:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left(k_0 n \left(-\ln(1-n)^{\frac{n-1}{n}}\right)\right) (1-n) - \frac{E}{RT} = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E}{RT} \quad (6.3.I)$$

تم اشتقاق هذه المعادلات لعملية التبلور تحت ظروف متساوية الحرارة، لكن ثبت أنه يمكن، ضمن قيود معينة [40]، تطبيقها على التجارب غير متساوية الحرارة مع الحصول على نتائج مرضية.

اقترح ليغيرو وآخرون [41] طريقة رياضية من خلال تقنيات غير متساوية الحرارة. يختلف جزء التبلور x عند درجة حرارة T وفقاً لمعدلات التسخين المختلفة، وبالتالي تكون المنحنيات الخاصة بـ dx/dt مقابل درجة الحرارة مختلفة أيضاً. إذا اخترنا نفس قيمة x في كل تجربة عند معدلات تسخين مختلفة، يجب أن يكون هناك علاقة خطية بين dx/dt المقابلة و $1/T$ ، حيث يعطي الميل E (طاقة التنشيط).

بعد ذلك، يمكن حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ من خلال المعادلة (6.3.I) لكل جزء متبلور عند كل معدل تسخين. من خلال رسم $\ln[k_0 f(x)]$ مقابل x ، يمكننا اختيار العديد من الأزواج x_1 و x_2 التي تحقق الشرط:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)] \quad (7.3.I)$$

وبالتالي

$$\ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \quad (8.3.I)$$

من المعادلة (8.3.I)، يمكن حساب معامل أفرامي n باستخدام:

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_1)/\ln(1-x_2)]}{\ln[(1-x_1)\ln(1-x_1)/(1-x_2)(1-x_2)]} \quad (9.3.I)$$

ومع تحديد معامل أفرامي n ، يمكن أيضاً حساب معامل التواتر k_0 باستخدام المعادلة التالية:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln(k_0 n) + \ln(1 - x) + \frac{n - 1}{n} \ln[-\ln(1 - x)] \quad (10.3.I)$$

3.3.I المعالجة غير متساوية الحرارة (Non-isothermal treatment)

في تجربة التحليل الحراري التفاضلي غير المتساوي الحرارة، يتم تغيير درجة الحرارة بشكل خطي مع الزمن بمعدل مسح معروف $\phi (=dT/dt)$.

$$T = T_0 + \phi t \quad (11.3.I)$$

حيث إن T_0 هي درجة الحرارة الابتدائية، و T هي درجة الحرارة بعد الزمن t . نظرًا لأن درجة الحرارة تتغير باستمرار مع الزمن، فإن k لم يعد ثابتًا، بل يتغير مع الزمن بشكل أكثر تعقيدًا، وتصبح المعادلة (1.3.I) كما يلي:

$$x = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{k(T - T_0)}{\phi}\right]^n\right\} \quad (12.3.I)$$

إذا كان معدل التحول هو الأعلى عند قمة منحنى DTA، فإن $T = T_p$ و

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (13.3.I)$$

بعد استنتاج وإعادة ترتيب المعادلة (12.3.I)، طور بانسال وآخرون طريقة للتحليل غير المتساوي الحرارة [42]. وكانت العلاقة النهائية على النحو التالي:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(k) + \frac{E}{RT_p} \quad (14.3.I)$$

إن رسم العلاقة بين $\ln(T_p^2 / \phi)$ و $1/T_p$ يجب أن يُنتج خطًا مستقيمًا، حيث يمكن استخدام ميل الخط لحساب طاقة التنشيط E ، واعتراض الخط لحساب k .

تُحدد قيمة أس أفرامي n من شكل ذروة التبلور الطاردة للحرارة، وترتبط بـ T_p حسب العلاقة التالية [44][43]:

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \frac{T_p^2}{E/R} \quad (15.3.I)$$

حيث إن ΔT تمثل عرض قمة التبلور عند نصف الحد الأقصى (FWHM).

نهج حركي آخر يُستخدم بشكل شائع لتحليل بيانات DTA هو طريقة كيسنجر (Kissinger) ، والتي تُكتب على النحو التالي:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + (constant) \quad (16.3.I)$$

حيث إن T_p هي درجة الحرارة عند أقصى قمة لذروة التبلور، و φ هو معدل التسخين في تجربة DTA.

يؤدي رسم العلاقة بين $\ln(\varphi / T_p^2)$ و $1/T_p$ إلى خط مستقيم، حيث يمكن استخلاص طاقة التنشيط للتبلور E من ميل هذا الخط.

اقترح ماتوسيتا وزملاؤه [46], [45] شكلاً معدلاً من معادلة كيسنجر، كما يلي:

$$\ln\left(\frac{\varphi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE}{RT_p} + (constant) \quad (17.3.I)$$

حيث إن n هو معامل أفرامي الذي يشير إلى نمط التبلور، و m هو عامل عددي يعتمد على الأبعاد الهندسية لنمو البلورات. تم تحديد قيم n و m لمختلف آليات التبلور بواسطة ماتوسيتا وآخرين [47]، وهي موضحة في الجدول 1.3.I.

الجدول 1.3.I : قيم n و m لآليات التبلور المختلفة.

أحادية البعد (إبرية الشكل)		ثنائية الأبعاد (صفائح)		شكل متعدد الوجوه ثلاثي الأبعاد		
m	n	m	n	m	n	
						التنوي الحجمي مع عدد متغير من النوى
1	2	2	3	3	4	تفاعل الواجهة
0.5	1.5	1	2	1.5	2.5	الانتشار
						التنوي الحجمي مع عدد ثابت من النوى
1	1	2	2	3	3	تفاعل الواجهة
0.5	0.5	1	1	1.5	1.5	الانتشار
						التنوية السطحية
1	1	0.5	1	1	1	تفاعل الواجهة
0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	الانتشار

الفصل الثاني: الطرق
التجريبية المتبعة والأجهزة
المستعملة

1.II المواد الأولية المستعملة

1.1.II نترات المغنيزيوم المميّهة

استخدمنا في دراستنا نترات المغنيزيوم المميّهة ، وهي مادة صلبة ذات لون أبيض، صيغتها الكيميائية $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، ووزنها الجزيئي يساوي 256.41 غ/مول. تتميز هذه المادة بذوبانها العالي في الماء، كما أنها شديدة الاسترطاب، حيث يؤدي ملامستها للهواء بسرعة إلى تكوين الشكل المائي السداسي (سداسي الهيدرات). لذلك، فإنها تذوب بشكل معتدل في الإيثانول.

2.1.II رباعي إيثيل أورثوسيليكات (TEOS)

كما استخدمنا أيضًا رباعي إيثيل أورثوسيليكات، والذي يُعرف رسميًا باسم تترايثوكسيسيلان ويُشار إليه اختصارًا بـ TEOS. وهو سائل عديم اللون، قليل الذوبان في الماء، لكنه يذوب بشكل أفضل في الإيثانول. الصيغة الكيميائية لرباعي إيثيل أورثوسيليكات هي: $Si(OC_2H_5)_4$ ، ويُعد هذا المركب مصدرًا غنيًا للسيليكا (SiO_2) في التفاعلات الكيميائية، لا سيما في عمليات التحضير عبر طريقة السول-جيل.

2.II تحضير المساحيق

تم تصنيع مسحوق الفورستريت النانوي باستخدام طريقة السول-جيل (sol-gel). تم إذابة نترات المغنيسيوم سداسية الماء $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ورباعي إيثوكسيد السيليكون $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) بنسبة ستوكيومترية لتكوين مركب Mg_2SiO_4 . حيث تم إذابة حوالي 9.11 غرام من $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ في 80 مل من الماء المقطر. ثم أُضيف إلى هذا المحلول 3.7 غرام من TEOS المذاب في 15.8 مل من الإيثانول، وتم التحريك لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفة. بعد ذلك، وُضع المحلول المحرّك في فرن جاف وتم تعتيقه عند درجة حرارة 65 مئوية لمدة 12 ساعة لتكوين جل عالي اللزوجة.

3.II الأجهزة المستعملة في التحليل

من أجل دراسة الخصائص الحرارية والبنوية للمركب المحضّر، تم استخدام مجموعة من الأجهزة التحليلية المتقدمة، نذكر منها:

1.3.II تحليل بواسطة الأشعة السينية (XRD)

أستعمل هذا الجهاز في التحليل المعدني للمواد الأولية، وكذلك لمعرفة المركبات الناتجة عن تفاعل هذه المواد في الحالة الصلبة.

الجهاز المستعمل هو من نوع Panalytical X'pert pro

ويستعمل بأشعة السينية الصادرة عن أنبوب نحاس $Cu(K\alpha)$.

يرتكز مبدأ عمله على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي، والتي تنعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية للعينّة، وذلك وفق علاقة براغ (Bragg).

$$\sin(\theta) 2d_{hkl} = n\lambda \quad (1. II)$$

حيث ان :

θ : زاوية انحراف الأشعة السينية, n: رتبة الانعراج, d_{hkl} : المسافة بين المستويات البلورية, λ : طول موجة الأشعة السينية.

وقد تم استخدام برنامج متخصص (HighScore Plus) يحتوي على قواعد البيانات (COD, PDF2)، وذلك من أجل التعرف على الأطوار البلورية المتشكلة في العينات.

2.3.II التحليل بواسطة التحليل الحراري التفاضلي والكتلي (μ (DSC/DTA-TG)

تم استخدام جهاز LABSYS evo من شركة Setaram لإجراء التحليل الحراري للعينات، والذي يوفر مجموعة متكاملة من التقنيات الحرارية تشمل:

- **التحليل الحراري الوزني (TG (Thermogravimetric Analysis)** ، والذي يسمح بتحديد التغير في الكتلة مع درجة الحرارة أو الزمن. تُستخدم هذه التقنية للكشف عن التحلل الحراري، فقدان المواد المتطايرة، أو التغيرات في التركيب الكيميائي.
- **التحليل الحراري التفاضلي (DTA (Differential Thermal Analysis)** ، الذي يسمح بقياس الفرق في درجة الحرارة بين العينة ومرجع خامل أثناء التسخين. تُستخدم هذه التقنية للكشف عن التحولات الطورية، مثل الانصهار، التبلور، أو التفاعلات الكيميائية.

• التحليل المسعري التفاضلي (DSC (Differential Scanning Calorimetry ، الذي يقيس

كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة أثناء التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية للعينة. يُستخدم هذا النوع من التحليل لتحديد درجات الانصهار، الانتقال الزجاجي، التبلور، وسعة الحرارة النوعية.

تُجرى هذه التحاليل في ظروف مدروسة من حيث معدل التسخين، وسط الغاز (خامل أو مؤكسد)، وكتلة العينة، وذلك بهدف فهم السلوك الحراري للمواد ودراسة الاستقرار الحراري والتفاعلات الكيميائية المصاحبة للتسخين.

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

1.III التحليل الحراري الكتلتي (TG/dTG) و التحليل الحراري المسعري (DSC)

بهدف دراسة التحولات الفيزيائية والكيميائية التي تطرأ على مسحوق الفورستيريت أثناء المعالجة الحرارية، تم إجراء تحليل حراري تفاضلي باستخدام جهاز LABSYS evo DSC Setaram، الذي تبلغ درجة حرارته القصوى 1600°C .

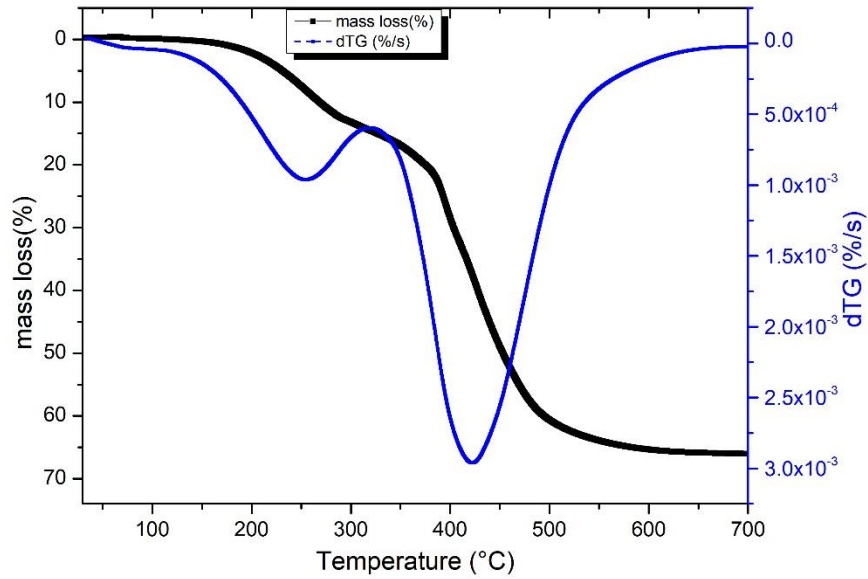
تم أخذ كمية محددة من المسحوق المحضّر، ووزنها بدقة، ثم إخضاعها للتحليل الحراري إلى غاية 1000°C ، بسرعة تسخين ثابتة قدرها $2^{\circ}\text{C}/\text{دقيقة}$. وقد تم تسجيل النتائج في الشكلين (1.III) و(2.III):

الشكل (1.III): منحني التغير النسبي المئوي في الكتلة وتفاضله (TG/DTG) بدلالة درجة الحرارة.

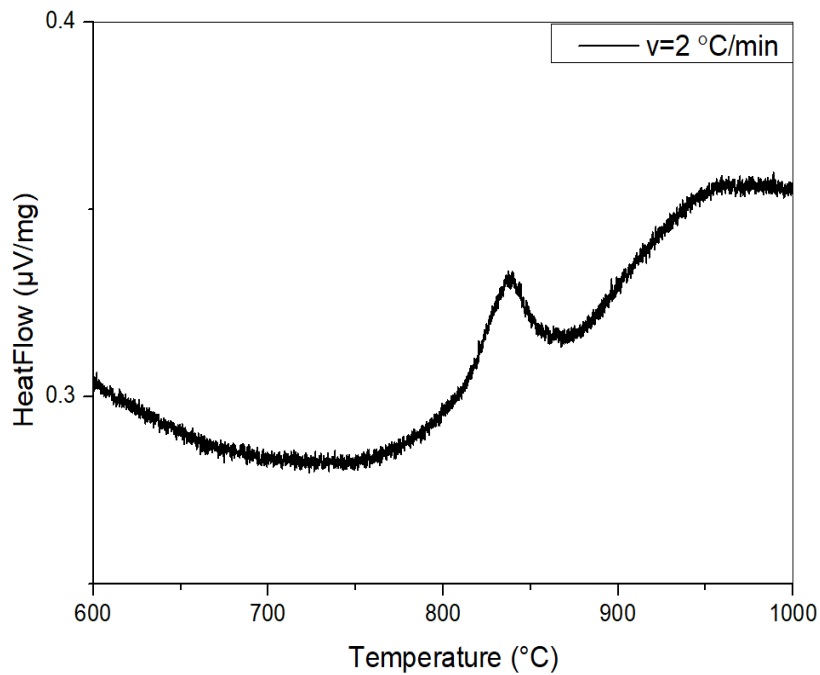
الشكل (2.III): منحني التحليل الحراري المسعري (DSC).

من خلال الشكل (1.III)، يُلاحظ فقدان في الكتلة بنسبة تُقدّر بحوالي 15% عند درجة حرارة عظمى تبلغ 252°C ، ويُعزى هذا التناقص إلى خروج الماء المرتبط بأملاح النترات المتبقية في العينة. كما يُسجّل نقصان إضافي في الكتلة بنسبة تقارب 50% ضمن المجال الحراري الممتد من 300 إلى 700°C ، نتيجة لتحلل أملاح النترات.

قبل إجراء تحليل DSC، تم إخضاع العينة لعملية كلسنة مسبقة عند 500°C لمدة ساعتين، بهدف إزالة أي بقايا عضوية قد تكون ناتجة عن تفاعلات تحضير مركب الفورستيريت. وكما هو موضح في الشكل (2.III)، يُلاحظ حدوث تحول ناشر للحرارة في المجال الحراري الممتد من 800 إلى 900°C ، تبلغ ذروته عند 836.59°C ، وهو ما يشير إلى تشكّل طور الفورستيريت.



الشكل III.1: منحنى التغير النسبي في الكتلة وتفاضله (TG/DTG) بدلالة درجة الحرارة للمواد الأولية Mg_2SiO_4 المسخنة عند $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

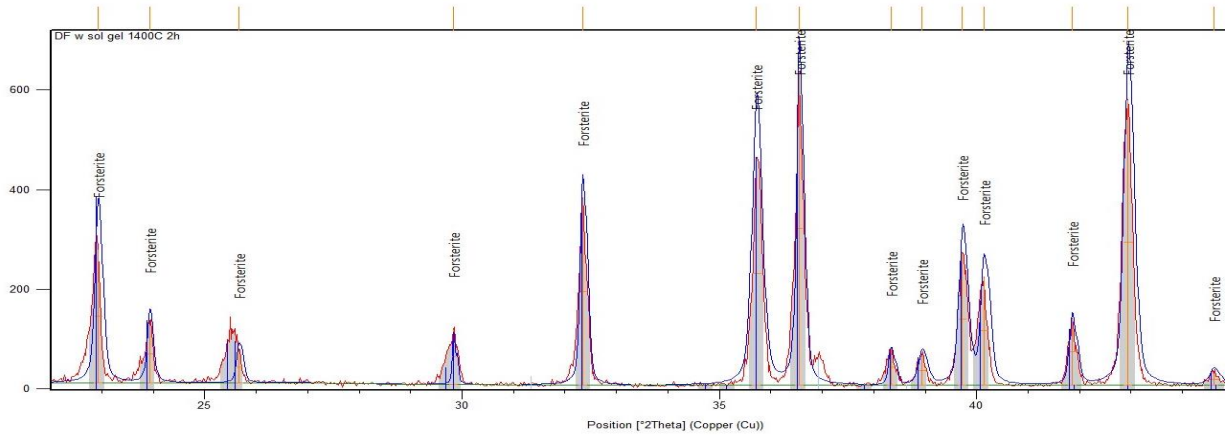


الشكل III.2: منحنى التحليل الحراري المسعري (DSC) من مسحوق الفورستريت المكلسن عند 500 درجة مئوية لمدة ساعتين، مسخنة عند $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

2.III دراسة تحليلية بواسطة الأشعة السينية

لتأكيد تشكل هذا الطور البلوري تم أخذ كمية من المسحوق المحضّر، والذي خضع مسبقًا للمعالجة الحرارية عند درجة حرارة 1400°C لمدة ساعتين، بهدف دراسة الطور البلوري المتشكل.

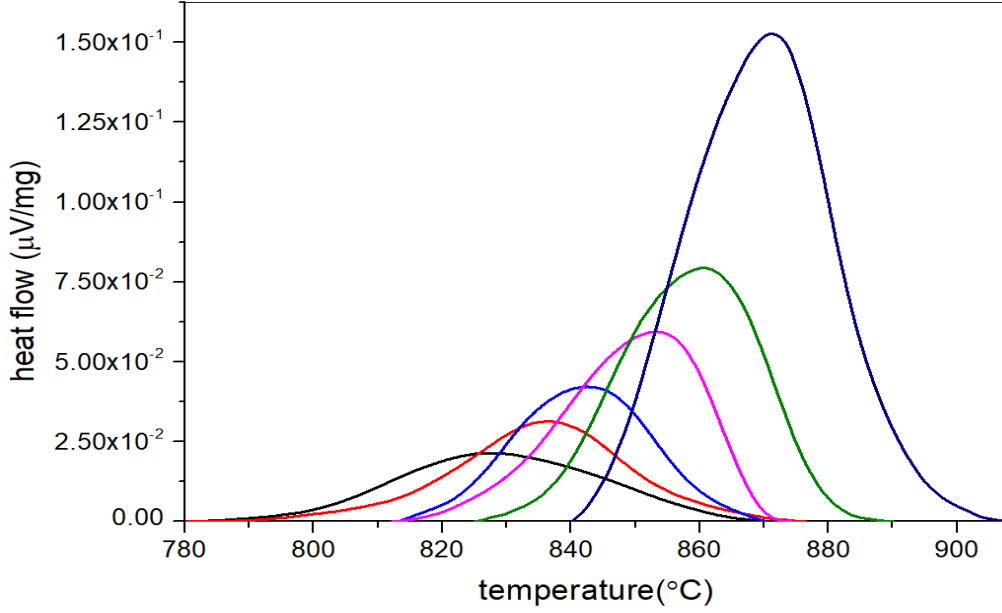
وقد تم تحليل العينة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع X'Pert Pro Panalytical. الطيف الناتج موضح في الشكل (3.III)، ويُظهر وجود قمم انعراج مميزة تُنسب إلى طور الفورستيريت، مما يؤكد تكون هذا الطور البلوري بعد المعالجة الحرارية.



الشكل 3.III: تحليل XRD لمساحيق فورستريت المعالج حرارياً عند 1400°C لمدة ساعتين.

3.III دراسة آليات التحول وحساب طاقة التنشيط للفورستيريت

انطلاقاً من منحنيات التحليل المسعري التفاضلي (DSC) لمادة الفورستيريت قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى T_p لتشكل طور الفورستيريت والموافقة لسرعة التسخين التالية: 1, 2, 4, 8, 16, 32 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ كما هو موضح في الشكل (4.III).



من خلال الشكل 4.III تم رسم الدالة Y بدلالة مقلوب درجة الحرارة $(1/T_p)$ (الشكل 5.III) و الدالة Y
الشكل 4.III: منحنيات DSC لتكوين مساحيق فورستريت النانوية المسخنة
 بسرعات تسخين مختلفة

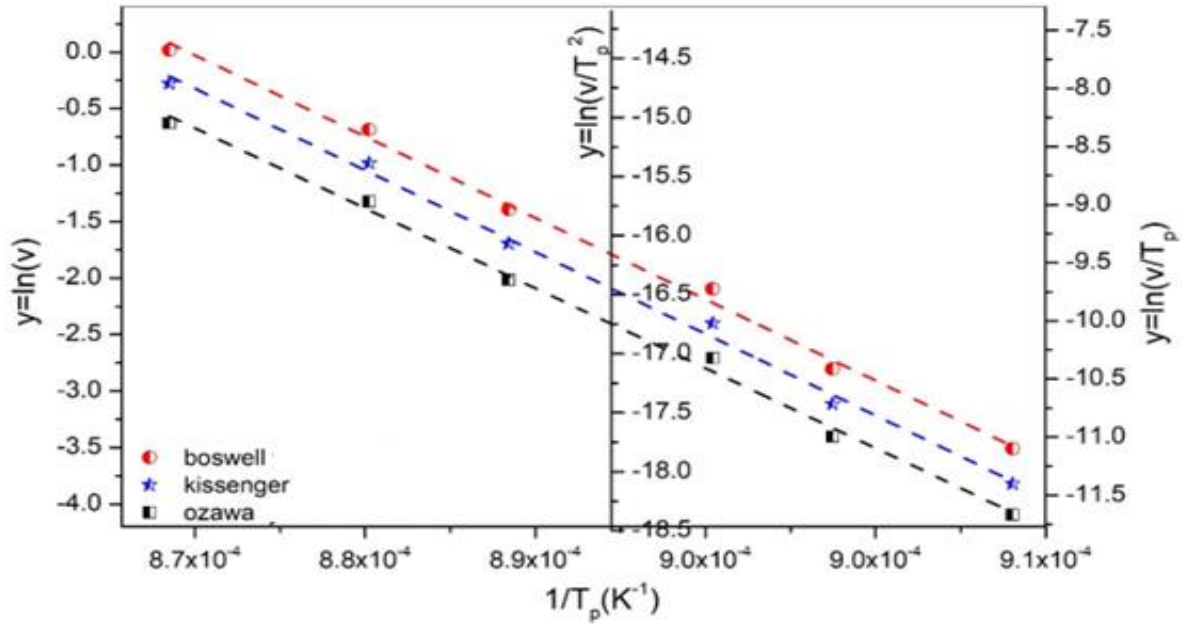
توافق معادلات كل من Kissinger و Ozawa و Boswell الموضحة كالتالي:

$$\text{Ozawa equation: } \ln(\varphi) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} + C \quad 1.III$$

$$\text{Boswell equation: } \ln\left(\frac{\varphi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad 2.III$$

$$\text{Kissinger equation: } \ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad 3.III$$

حيث E_a : طاقة التنشيط ، R : ثابت الغازات المثالية : T : درجة حرارة التحول العظمى بالكلفن.



الشكل 5.III: منحني تغيرات الدوال Y مقابل (1/T_p) لتكوين فورستريت عند سرعات تسخين مختلفة.

من خلال ميل الخط المستقيم في كل طريقة يمكن حساب طاقة التنشيط E_a كما هو موضح في جدول (1.III)

الجدول 1.III: قيم طاقة التنشيط للفورستريت بطرق مختلفة.

طاقة التنشيط (kJ/mol)	الطريقة
724.2	Ozawa
664.6	Boswell
598.5	Kissinger

القيم المتقاربة لطاقات التنشيط المحسوبة عبر الطرق الثلاث تعزز من موثوقية النتائج، وتشير إلى أن التفاعل الحراري المؤدي إلى تشكل طور الفورستريت يتطلب طاقة تنشيط تتراوح بين 598 و 724 kJ/mol. هذا يؤكد أن التفاعل يتم ضمن درجة حرارة مرتفعة نسبياً، كما يتماشى مع نتائج DSC التي أظهرت تحولاً ناشراً للحرارة عند 836.59 °C.

كما يمكننا حساب عوامل التشكل للمركب الفورستيريت استنادا إلى نتائج المعالجة الحرارية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي غير الكظوم أي بتغيير درجة الحرارة، فسرعة تغيير درجة الحرارة معلومة (dT/dt) و برابطها بطريقة كسنجر العلاقة (3.III).

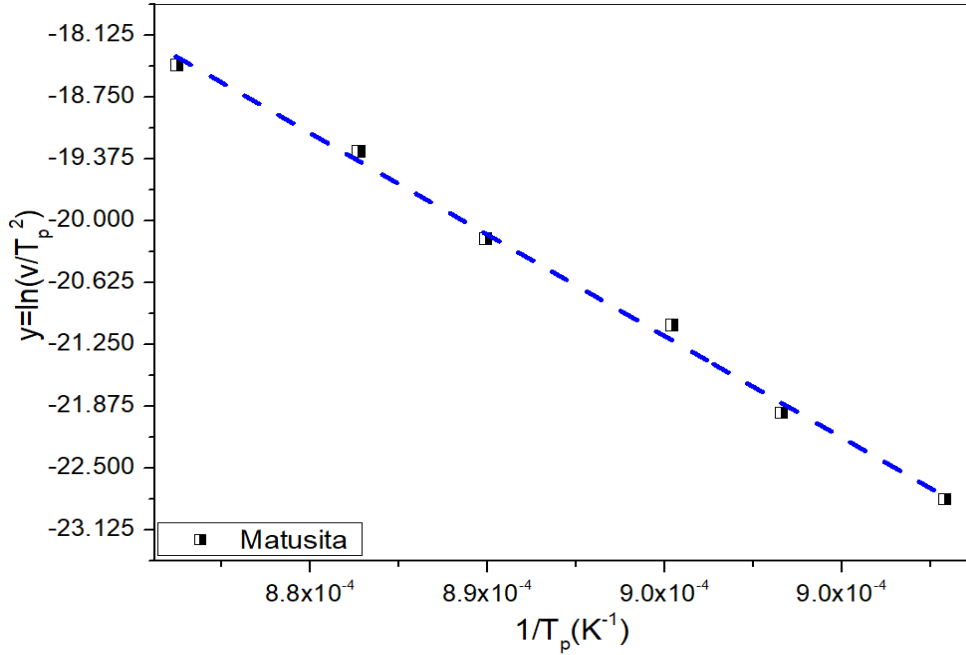
ان تمثيل $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)$ بدلالة $1/T_p$ يعطي خط مستقيم ميله يمكن أن نحسب منه طاقة التشكل، T درجة الحرارة عند قمة التشكل أو التكوين. ماتيسينا ورفقاه [47], [46], [45] قاموا بإجراء تعديل في معادلة كسنجر على النحو التالي:

$$\ln\left(\frac{\varphi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mEa}{RT_p} + C \quad 4.III$$

بحيث $n=1$ هو معامل أفرمي (تم حسابه بواسطة العلاقة (15.3.I))، و m هو المعامل العددي الذي يحدد الية نمو الحبيبات.

الشكل (6.III) يبين $\ln\left(\frac{\varphi^n}{T_p^2}\right)$ بدلالة $1/T_p$ و منه يتم حساب معامل متيسينا $m=1$ انطلاقا من العلاقة (4.III).

بالاعتماد القيم المستخرجة لكل من $n=1$ و $m=1$ ، يمكن مقارنة النتائج مع القيم النظرية المرتبطة بآليات التبلور المختلفة عند مطابقة القيم التجريبية مع الجدول المرجعي (الجدول (1.3.I)) من الوحدة الثالثة الفصل (الاول). ، تبيّن أن آلية تبلور الفورستيريت تتوافق مع نمو عن طريق النواة السطحية متبوع بتفاعل على الواجهة. (Surface nucleation – Interface reaction) يشير ذلك إلى أن تشكّل الفورستيريت يبدأ على سطح الجسيمات، حيث تُكوّن النوى، ويستمر عبر تقدم واجهة التفاعل، مما يُعزز تكون الطور البلوري للفورستيريت بطريقة منتظمة وفعالة.



الشكل 6.III: رسم بياني لـ $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right)$ مقابل $1/T_p$ وفقاً لمعادلة ماتيسيتا.

يمثل الشكل (7.III) تطبيق نموذج Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) [48] لحساب

طاقة التنشيط الحراري بدون افتراض مسبق لدالة التفاعل. يعتمد هذا النموذج على تمثيل العلاقة بين $\left(\frac{\phi_i}{T_{x,i}^2}\right)$ و $1/T_{x,i}$ عند درجات تحويل مختلفة. من ميل المستقيمات الناتجة، يتم حساب قيمة E_a . يُستخدم هذا النموذج عادةً للتحقق من تجانس التفاعل الحراري

$$\ln\left(\frac{\phi_i}{T_{x,i}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{x,i}} + C \quad 5. III$$

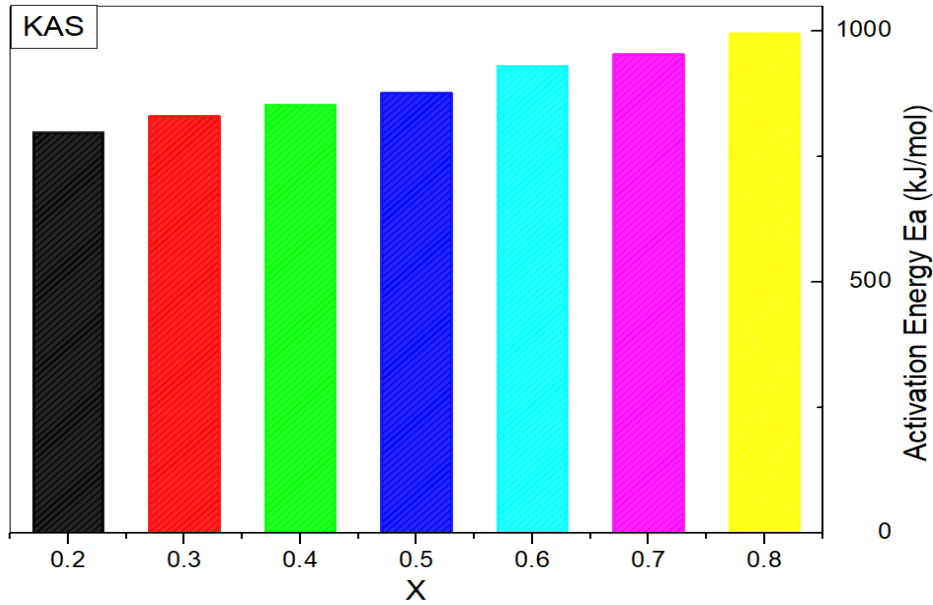
المنحني في هذا الشكل أظهر تغيراً طفيفاً في طاقة التنشيط مع ارتفاع درجة التحول، مما يعني أن آلية التفاعل تبقى مستقرة نسبياً طوال فترة التفاعل. ويُعد ذلك مؤشراً جيداً على أن تكوّن الفورستيريت يحدث بألية واحدة مسيطرة، دون تغيير في نمط النمو أو ميكانيكية الانتقال مع الزمن. تقدر القيمة المتوسطة لطاقة التنشيط بهذه

$$E_a = 890.74 \text{ kJ/mol}$$

يمثل الشكل 8.III نموذج Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [49] كطريقة بديلة لحساب طاقة التنشيط الحراري دون معرفة دالة التحول, يتم رسم العلاقة بين $\ln(v)$ و $1/T_{xi}$ عند درجات تحويل مختلفة. يُعرف هذا النموذج بأنه "نموذج متساوي التحول (isoconversional)", ويعتمد على مقارنة النتائج عند قيم تحويل ثابتة.

$$\ln(v_i) = -1.052 \left(\frac{E_\alpha}{RT_{x,i}} \right) + C \quad 6.III$$

في هذا الشكل، أظهرت المنحنيات خطية واضحة عند معظم القيم، مما يدل على سلوك تفاعل منضبط. النتائج المتقاربة لطاقة التنشيط عند مختلف درجات التحول تعزز الاستنتاج القائل بأن طور الفورستيريت يتكون

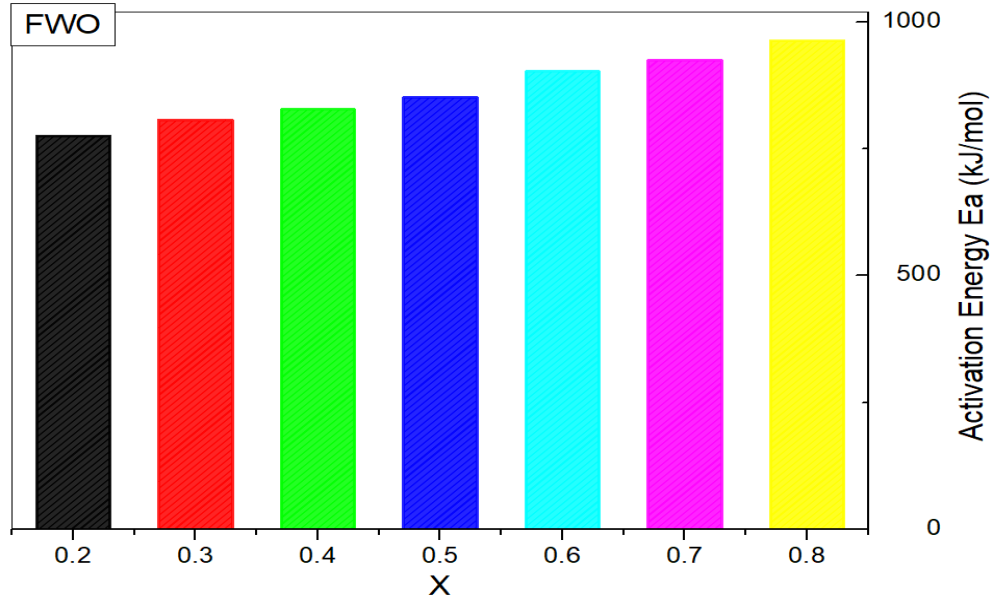


الشكل 7.III: رسم بياني لـ $\left(\frac{\phi_i}{T_{x,i}^2} \right)$ مقابل $1/T_{xi}$ واستنتاج طاقة التنشيط المقدر

لمركب الفورستيريت باستخدام KAS

بطريقة منتظمة. يعكس هذا النموذج أيضًا مصداقية القيم المستخرجة من النماذج الأخرى، ويؤكد أن التحول لا يخضع لعدة آليات متداخلة، بل يسير وفق تفاعل واحد مهيمن. تقدر القيمة المتوسطة لطاقة التنشيط بهذه

الطريقة حوالي $E_a = 864.52 \text{ kJ/mol}$



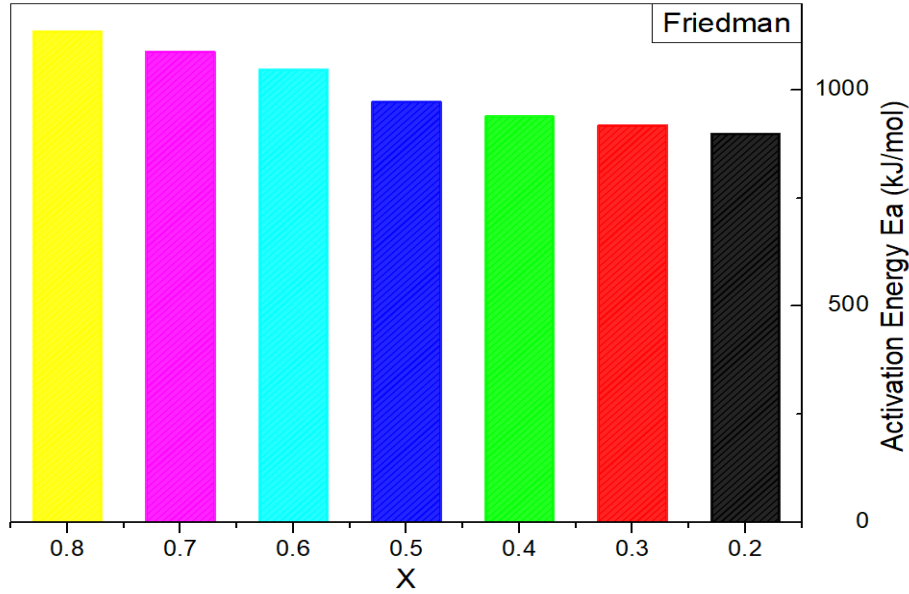
الشكل 8.III: رسم بياني لـ $\ln(v)$ مقابل $1/T_{xi}$ واستنتاج طاقة التنشيط المقدرة لـ الفورستيريت باستخدام FWO.

الشكل 9.III يوضح نموذج Friedman [50] بحيث يُعتبر من أكثر النماذج مرونةً وواقعيةً لأنه يعتمد على اشتقاق مباشر للبيانات الحرارية ولا يحتاج إلى افتراض دالة تحويل معينة. يُمثل المنحنى العلاقة بين $\ln(dx/dt^2)$ و $1/T_{xi}$ عند قيم مختلفة لـ x ، وتُستخرج منه طاقة التنشيط من ميل الخط.

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_i = -\frac{E_\alpha}{RT_{x,i}} + C \quad 7.III$$

أظهرت منحنيات Friedman نتائج متقاربة لطاقة التنشيط عبر مجال واسع من x ، مع عدم وجود تغييرات جذرية في الميل، مما يشير إلى أن التفاعل يتم بألية واحدة مستقرة. وهذا يتماشى مع نتائج النماذج السابقة، ويدعم بقوة أن نمو الفورستيريت عن طريق النواة السطحية متبوع بتفاعل على الواجهة (Surface nucleation – Interface reaction). دون تدخل مراحل انتقالية معقدة مثل الانتشار أو إعادة التبلور.

تقدر القيمة المتوسطة لطاقة التنشيط بهذه الطريقة حوالي $E_a = 999.69 \text{ kJ/mol}$



الشكل 9.III: رسم بياني لعلاقة $\ln(dx/dt^2)$ مقابل $1/T_{xi}$ واستنتاج طاقة التنشيط لـ فورستيريت باستخدام نموذج Friedman.

تم تقدير طاقة التنشيط المرتبطة بتكوين الفورستيريت حيث تراوحت القيم المتوسطة المتحصل عليها في نماذج الحساب المختلفة بين 860 الى 1000 كيلوجول/مول. مما يعزز موثوقية التحليل الحركي ويدل على انتظام سلوك التفاعل. كما أن تطابق النتائج في تفسير آلية التفاعل يوضح أن تكوّن الفورستيريت يتم بطريقة منتظمة ومنضبطة عبر آلية نواة سطحية وتفاعل على الواجهة (Surface nucleation – Interface reaction)، حيث تبدأ النوى بالتكوّن على سطح الجسيمات ثم تنمو تدريجياً عبر تقدم الواجهة البلورية. وعند مقارنة هذه النتائج مع ما هو موثق في ابحاث العلمية اخرى [30] حول استخدام المساحيق النانوية في التفاعلات في الحالة الصلبة، والتي تطلبت طاقة تنشيط حوالي 1100 كيلوجول/مول، يتضح أن التفاعل باستخدام طريقة السول-جيل (Sol-gel) التي أجريت عليها هذه الدراسة يتطلب طاقة تنشيط اقل. حيث اثبت الطريقة صول-جال فعاليتها في تحقيق تكوّن سريع وكامل للفورستيريت النقي عند درجة حرارة منخفضة نسبياً، مع تحسينات واضحة في الكثافة البنيوية ونقاوة الطور. ويُعزى هذا الأداء المحسن إلى الخصائص الفريدة لطريقة السول-جيل، خاصةً فيما يتعلق بتسريع آليات الانتشار والتليبد، مما يجعلها بديلاً واعدًا وفعالاً.

المراجع

-
- [1] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*. Springer New York, 2007. doi: 10.1007/978-1-4614-3523-5.
- [2] M. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*. CRC press .2019.
- [3] D. Lide, *handbook of chemistry and physics*. 1995.
- [4] J. Baïlon and J. Dorlot, *Des matériaux*, 2 ed., Ecole Polytechnique de Montréal 1991. 2000.
- [5] C. A. Jouenne, *Traite de ceramiques et materiaux mineraux*. Paris: Ed. Septima, 1990.
- [6] H. Nalwa, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices 1ed.*, Academic Press 2001. 2000.
- [7] Ioan D. Marinescu, *Handbook of ceramics grinding and polishing*. 2015.
- [8] D. Michel, *Aide-mémoire science des matériaux*. 2004.
- [9] N. Houta, *Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées*. 2015.
- [10] T. Ring, *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. 1996.
- [11] A. Esharghawi, “Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS,” Université de Limoges, France, 2009.
- [12] F. Gridi-Bennadji, *Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d’assemblage muscovite-kaolinite*. 2007.
- [13] K. E. Kurtis, J. K. Cochran, and T. H. Sanders, *Evaluation of metakaolins for use as supplementary cementitious materials*. 2005.
- [14] M. H. Fathi and M. Kharaziha, “Mechanically activated crystallization of phase pure nanocrystalline forsterite powders,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 27, pp. 4306–4309, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.MATLET.2008.07.015.
- [15] C. Frondel, “Jacob Forster (1739–1806) and his connections with forsterite and palladium,” *Mineral. Mag.*, vol. 38, no. 297, pp. 545–550, 1972, doi: 10.1180/minmag.1972.038.297.02.
- [16] F. Gu et al., “Preparation of Refractory Materials from Ferronickel Slag,” *Miner. Met. Mater. Ser.*, vol. Part F8, pp. 633–642, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-72484-3_67.
- [17] M. I. Jundullah Hanafi et al., “Synthesis, structural and spectroscopic

- characterization of defect-rich forsterite as a representative phase of Martian regolith,” *IUCrJ*, vol. 11, no. Pt 6, pp. 977–990, Nov. 2024, doi: 10.1107/S2052252524009722/LT5071SUP3.ZIP.
- [18] N. Bowen and O. A. Science, “The binary system MgO-SiO₂,” *Am. J. Sci.*, vol. 36, 1914.
- [19] C. M. SCHLAUDT and D. M. ROY, “Crystalline Solution in the System MgO-Mg₂SiO₄-MgAl₂O₄,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, no. 5, pp. 248–251, May 1965, doi: 10.1111/J.1151-2916.1965.TB14730.X.
- [20] P. Wu, G. Eriksson, A. Pelton, M. B.-I. International, and U. 1993, “Prediction of the thermodynamic properties and phase diagrams of silicate systems—evaluation of the FeO-MgO-SiO₂ system,” *Am. J. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 26–35, 1993.
- [21] R. M. Hazen, “Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite,” *Am. Mineral.*, vol. 61, pp. 1280–1293, 1976.
- [22] I. Marinescu, *Handbook of advanced ceramics machining*. 2006.
- [23] G. Zirczy, *Kinetics of cordierite formation*. 1972.
- [24] K. Gouriet, P. Carrez, and P. Cordier, “Ultimate Mechanical Properties of Forsterite,” *Miner.* 2019, Vol. 9, Page 787, vol. 9, no. 12, p. 787, Dec. 2019, doi: 10.3390/MIN9120787.
- [25] S. Ramesh et al., “Nanocrystalline forsterite for biomedical applications: Synthesis, microstructure and mechanical properties,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 25, pp. 63–69, Sep. 2013, doi: 10.1016/J.JMBBM.2013.05.008.
- [26] N. M. El-Buaishi, I. Janković-Častvan, B. Jokić, D. Veljović, D. Janačković, and R. Petrović, “Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 1835–1841, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2011.10.008.
- [27] H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann, “Structure and properties of mullite—A review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 2, pp. 329–344, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.03.017.
- [28] A. H. Committee, “Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,” *Prop. Sel. Nonferrous Alloy. Spec. Mater.*, Jan. 1990, doi: 10.31399/ASM.HB.V02.9781627081627.

- [29] P. J. Heaney, "Chapter 1. STRUCTURE AND CHEMISTRY OF THE LOW-PRESSURE SILICA POLYMORPHS," in *Silica*, De Gruyter, 2018, pp. 1–40. doi: 10.1515/9781501509698-006/HTML.
- [30] K. Laziri et al., "Kinetics of formation, microstructure, and properties of monolithic forsterite (Mg_2SiO_4) produced through solid-state reaction of nano-powders of MgO and SiO_2 ," *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 22, pp. 45179–45188, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2024.08.357.
- [31] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, A. Bigham, and M. Rafienia, "Surfactant-assisted sol–gel synthesis of forsterite nanoparticles as a novel drug delivery system," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 737–741, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.MSEC.2015.09.020.
- [32] G. Brindley, R. H.-P. Magazine, and undefined 1965, "Kinetics and mechanism of formation of forsterite (Mg_2SiO_4) by solid state reaction of MgO and SiO_2 ," *Taylor Fr. Brindley, R Hayami Philosophical Mag.* 1965•Taylor Fr., vol. 12, no. 117, pp. 505–514, 1965, doi: 10.1080/14786436508218896.
- [33] G. A. Afonina, V. G. Leonov, and O. N. Popova, "Production of forsterite powder using sol-gel technology," *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)*, vol. 62, no. 7–8, pp. 248–252, Jul. 2005, doi: 10.1007/S10717-005-0083-4/METRICS.
- [34] M. El Hadri, H. Ahamdane, and M. A. El Idrissi Raghni, "Sol gel synthesis of forsterite, M-doped forsterite ($M = Ni, Co$) solid solutions and their use as ceramic pigments," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 765–777, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2014.09.024.
- [35] K. P. Sanosh, A. Balakrishnan, L. Francis, and T. N. Kim, "Sol–gel synthesis of forsterite nanopowders with narrow particle size distribution," *J. Alloys Compd.*, vol. 495, no. 1, pp. 113–115, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2010.01.097.
- [36] S. Rastegari et al., "Non-hydrolytic sol-gel processing of chloride precursors loaded at forsterite stoichiometry," *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 235–241, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.07.187.
- [37] M. T. Tsai, "Synthesis of nanocrystalline forsterite fiber via a chemical route," *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, no. 13, pp. 2213–2226, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0025-5408(02)00926-1.
- [38] S. Ni, L. Chou, and J. Chang, "Preparation and characterization of forsterite

- (Mg₂SiO₄) bioceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 1, pp. 83–88, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2005.07.021.
- [39] M. A. Naghiu, M. Gorea, E. Mutch, F. Kristaly, and M. Tomoaia-Cotisel, “Forsterite Nanopowder: Structural Characterization and Biocompatibility Evaluation,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 7, pp. 628–632, Jul. 2013, doi: 10.1016/J.JMST.2013.04.007.
- [40] S. Suriñach, M. D. Baro, M. T. Clavaguera-Mora, and N. Clavaguera, “Kinetic study of isothermal and continuous heating crystallization in GeSe₂ GeTe Sb₂Te₃ alloy glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 58, no. 2–3, pp. 209–217, Nov. 1983, doi: 10.1016/0022-3093(83)90025-X.
- [41] R. A. Ligeró, J. Vázquez, P. Villares, and R. Jiménez-Garay, “A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 211–215, Jan. 1991, doi: 10.1007/BF00576054/METRICS.
- [42] N. P. BANSAL, R. H. DOREMUS, A. J. BRUCE, and C. T. MOYNIHAN, “Kinetics of Crystallization of ZrF₄-Ba₂-LaF₃ Glass by Differential Scanning Calorimetry,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 4, pp. 233–238, Apr. 1983, doi: 10.1111/J.1151-2916.1983.TB15704.X.
- [43] C. S. Ray, W. Huang, and D. E. Day, “Crystallization Kinetics of a Lithia–Silica Glass: Effect of Sample Characteristics and Thermal Analysis Measurement Techniques,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 1, pp. 60–66, 1991, doi: 10.1111/J.1151-2916.1991.TB07297.X.
- [44] J. A. Augis and J. E. Bennett, “Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method,” *J. Therm. Anal.*, vol. 13, no. 2, pp. 283–292, Apr. 1978, doi: 10.1007/BF01912301/METRICS.
- [45] K. Matusita, S. Sakka, and Y. Matsui, “Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis,” *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 961–966, Jun. 1975, doi: 10.1007/BF00823212/METRICS.
- [46] K. Matusita and S. Sakka, “Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 38–39, no. PART 2, pp. 741–746, May 1980, doi: 10.1016/0022-3093(80)90525-6.
- [47] K. Matusita, K. Miura, and T. Komatsu, “Kinetics of non-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses,” *Thermochim. Acta*, vol. 88, no. 1, pp. 283–288, Jun. 1985, doi: 10.1016/0040-6031(85)85443-5.

-
- [48] J. H. Flynn and L. A. Wall, "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 323–328, May 1966, doi: 10.1002/POL.1966.110040504.
- [49] H. E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*., vol. 57, no. 4, p. 217, Oct. 1956, doi: 10.6028/JRES.057.026.
- [50] H. L. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, no. 1, pp. 183–195, Jan. 1964, doi: 10.1002/POLC.5070060121.

الخاتمة

في ختام هذه الدراسة، تم بنجاح تحضير مساحيق الفورستيريت النانوية (Mg_2SiO_4) باستخدام تقنية السول-جيل من خلال استخدام نترات المغنيزيوم المميّهة ورباعي إيثيل أورثوسيليكات كمواد أولية، حيث أكدت نتائج التحليل بانعراج الأشعة السينية (XRD) تكوين طور الفورستيريت النقي بعد المعالجة الحرارية عند $1400^{\circ}C$ ، كما أظهر التحليل الحراري التفاضلي (DSC) حدوث تحول ناشر للحرارة عند $836.59^{\circ}C$ مشيراً إلى تشكل الطور المطلوب، وكشف التحليل الحراري الكتلي (TG) عن فقدان تدريجي في الكتلة يصل إلى 65% بسبب تحلل أملاح النترات وخروج الماء المرتبط. تم حساب طاقة التنشيط لتكوين الفورستيريت باستخدام عدة نماذج رياضية متقدمة حيث تراوحت القيم بين 598-1000 كيلوجول/مول) كينسجر: 598.5، بوسويل: 664.6، أوزاوا: 724.2، KAS: 890.74، FWO: 864.52، فريدمان: 999.69 كيلوجول/مول)، مما يؤكد موثوقية النتائج ويشير إلى أن تقنية الصول-جيل تتطلب طاقة تنشيط أقل مقارنة بطريقة التفاعل الصلب-الصلب (1100 كيلوجول/مول مما يشير إلى أن التكوين النووي الشامل الذي يتبعه النمو هو أحادي البعد لبلورات فورستيريت الشبيهة بالإبر هو الآلية السائدة، والتي يتم التحكم فيها من خلال تفاعل الواجهة من عدد ثابت من النوى وذلك استناداً بمعامل أفرامي $n=1$ ومعامل ماتيسيتا $m=1$ ، مما يوضح أن التبلور يبدأ على سطح الجسيمات وينمو تدريجياً عبر تقدم الواجهة البلورية. النتائج المتحصل عليها تؤكد أن تقنية السول-جيل تمثل بديلاً متفوقاً على الطرق التقليدية من حيث إنتاج مساحيق عالية النقاوة عند درجات حرارة منخفضة نسبياً مع تحكم دقيق في البنية المجهرية، مما يفتح آفاقاً واسعة للتطبيق في المجالات الطبية الحيوية والصناعية المتقدمة، ويساهم في إثراء المعرفة العلمية في مجال علوم وهندسة المواد الخزفية النانوية.

المخلص

المخلص:

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير ودراسة مركب الفورستيريت (Mg_2SiO_4) باستخدام تقنية السائل-هلام كبديل متقدم للطرق التقليدية. تم استخدام نترات المغنيسيوم المميّهة ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ورباعي إيثيل أورثوسيليكات (TEOS) كمواد أولية، حيث تم إذابتها بالنسب الستوكيومترية المناسبة وتعتيقها عند $65^\circ C$ لمدة 12 ساعة لتكوين الهلام. أظهرت الدراسة المجهرية للهلام تشكل شبكة مترابطة متجانسة. بينت نتائج التحليل الحراري التفاضلي (DSC/DTA) حدوث تحول ناشر للحرارة عند $836.59^\circ C$ يشير إلى تشكل طور الفورستيريت. أكد تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) تكوين طور الفورستيريت النقي ذو النظام المعيني القائم ومجموعة الفراغية Pbnm عند $1400^\circ C$ دون وجود شوائب. تم حساب طاقة التنشيط لتشكل الطور باستخدام عدة طرق رياضية (Kissinger، Ozawa، Boswell، KAS، و FWO) والتي تراوحت بين 598-1000 kJ/mol. كما تم تحديد معامل أفرامي ($n=1$) والمعامل العددي ($m=1$)، مما يشير إلى أن التكوين النووي الشامل الذي يتبعه نمو أحادي البعد لبلورات فورستيريت الشبيهة بالإبر هو الآلية السائدة. تؤكد النتائج فعالية تقنية السائل-هلام في إنتاج فورستيريت عالي النقاوة بخصائص محسنة وبدرجات حرارة أقل من الطرق التقليدية، مما يفتح آفاقاً واسعة للتطبيقات في المجالات الحرارية والإلكترونية والطبية.

الكلمات المفتاحية: الفورستيريت، السائل-هلام، طاقة التنشيط، حركية التبلور، معامل أفرامي، المواد الخزفية النانوية.

Résumé

Cette étude vise à synthétiser et étudier la forstérite (Mg_2SiO_4) en utilisant la technique sol-gel comme alternative avancée aux méthodes conventionnelles. Le nitrate de magnésium hexahydraté ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et le tétraéthyl orthosilicate (TEOS) ont été utilisés comme matières premières, dissous dans des rapports stœchiométriques appropriés et vieillis à $65^\circ C$ pendant 12 heures pour former le gel. Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage (DSC/DTA) ont montré une transition exothermique à $836,59^\circ C$ indiquant la formation de la phase forstérite. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la formation d'une phase forstérite pure avec un système cristallin orthorhombique et un groupe d'espace Pbnm à $1400^\circ C$ sans impuretés. L'énergie d'activation pour la formation de phase a été calculée en utilisant plusieurs méthodes mathématiques (Kissinger, Ozawa, Boswell, KAS, et FWO) variant de 598-1000 kJ/mol. L'exposant d'Avrami ($n=1$) et le facteur numérique ($m=1$) ont été déterminés, indiquant que la nucléation volumique suivie d'une croissance unidimensionnelle de cristaux de forstérite en forme d'aiguilles est le mécanisme dominant. Les résultats confirment l'efficacité de la technique sol-gel pour produire de la forstérite de haute pureté avec des propriétés améliorées à des températures plus basses que les méthodes conventionnelles, ouvrant de larges perspectives d'applications dans les domaines thermique, électronique et médical.

Mots-clés: Forstérite, Sol-gel, Énergie d'activation, Cinétique de cristallisation, Nanocéramiques.