

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/11/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر الأكاديمي

إعداد الطالبان:

عيسو سماح

تومي سميحة

تحت عنوان:

تحضير و دراسة آلية تشكل الأنورثيت  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$   
باستعمال التحليل الحراري التفاضلي

تمت المناقشة يوم 2020/ 09/20 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة: محمد بوضياف - المسيلة	د. مناد حرايز
مشرفا و مقررا	جامعة: محمد بوضياف - المسيلة	د. فوضيل سحنون
مساعدة مشرف	جامعة: محمد بوضياف - المسيلة	د. الجيدة رداوي
مناقشا	جامعة: محمد بوضياف - المسيلة	د. جمال علالي

السنة الجامعية: 2020/2019

## تشكرات

عملاً بقول الرسول الله صلى الله عليه وسلم ( لا يشكر الله من لا يشكر الناس)، فإننا نتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير و الاحترام لكل من ساعدنا في انجاز هذا العمل المتواضع المنجز بمنبر فيزياء و كيمياء المواد و كذا المخابر البيداغوجية بقسم الفيزياء و اخص بالذكر:

الأستاذ سمون فوخيل (استاذ التعليم العالي) على إشرافه و تتبعه المستمر لنا طيلة إنجاز هذا البحث و كذا نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه.

كما نتقدم بشكرنا الجزيل إلى كل من الأستاذة رداوي الجيدة (مشرفة مساعدة) و الاستاذ لعمارة اسماعيل (عضو فريق البحث) على معونتهما المطلقة لنا و مساعدتهما اللامحدودة و نصائحنهما القيمة جزاهما الله عنا خيراً.

كما نتقدم بالشكر الجزيل لأعضاء لجنة المناقشة و على رأسهم الأستاذ حوايز مناد (استاذ التعليم العالي) على اهتمامه بالموضوع، و كذا على قبوله و تفضله برئاسة لجنة المناقشة. و نتقدم بشكرنا الجزيل كذلك إلى الاستاذ علائي جمال (استاذ محاضراً) عضو ممتحن، و نشكره جزيل الشكر على إرشاداته و نصائحه القيمة، و اهتمامه بالموضوع و كذا موافقته المشاركة في لجنة المناقشة.

كما لا يفوتنا ان نتقدم بالشكر الجزيل لكل اعضاء ادارة قسم الفيزياء و على رأسهم رئيس القسم على التسهيلات المقدمة لنا رغم الظروف الصعبة التي نمر بها فجزاهم الله عنا خيراً. و اخيراً لا يفوتني أن اشكر كل الأساتذة الذين تعلمت منهم و لو حرفاً واحداً طوال مشواري الدراسي.

# اهداء

الى من بسمتها غايتي وما تحت قدميها جنتي امي الحبيبة

الى من هو في الحياة حياة اليك ينحني الحرف حبا وامتنان ابي الغالي

الى اعز الناس واقربهم الى قلبي اخوتي واخواتي

الى الوجوه النيرة وبراعم الامل في بيتنا ابناء اختي واخي

الى رفيق دربي و سندي في الحياة زوجي الحبيب

الى زهرتي وفلذة كبدي التي حرمت مني طيلة فترة اعداد البحث ابنتي

الى الذين ودعتهم مبكرا لكن ارواحهم لازالت ترافقني اينما كنت اختي عائشة رحمها الله

الى من جمعتني معهم اسمى المشاعر واوثق الروابط اهل زوجي

الى الاخوات اللواتي لم تلدهم امي سميحة، اميرة، خضرة، لطيفة ، اسماء

الى اساتذتي واهل الفضل علي الذين غمروني بالحب والتقدير والنصيحة والتوجيه والارشاد.

اهدي لكم هذا العمل المتواضع راجية من المولى عز وجل أن يجد القبول و النجاح.

سماح

# اهداء

الى نبض الحياة ونعمة ربي امي الحبيبة

الى سراج الضياء في دربي ابي الغالي

الى ذخري وسندي في الحياة عمتي الغالية

الى الوجوه النيرة وفرحة عمري اخوتي واخواتي

الى الذين ودعتهم مبكرا لكن ارواحهم لازالت ترافقني اينما كنت جدتي رحمها الله

الى الاخوات اللواتي لم تلهن امي سماح، اميرة، خضرة، اسماء، ريمة، سامية، وربيعة

الى كل الاهل والاقارب، الجيران، الاساتذة والزملاء، والى كل من يعرفني، ساعدني ودعا لي.

اهدي لكم هذا العمل

سميحة

## الفهرس

01	.....	مقدمة
03	.....	الفصل الأول
	.....	دراسة مرجعية
04	.....	I. الانورثيت
04	.....	1.1.I. تعريف
04	.....	2.I. البنية البلورية
05	.....	3.I. مخطط الاتزان الثلاثي $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$
06	.....	4.I. خصائص الانورثيت
06	.....	5.I. استعمالات الانورثيت
06	.....	6.I. طرق تحضير الانورثيت
07	.....	1.6.I. طريقة سائل - هلام أو الصول - جال
08	.....	7.I. آلية وحركية تشكل الأنورثيت
08	.....	1.7.I. الدراسة النظرية للتحويلات الطورية في حالة ثبوت درجة الحرارة
10	.....	2.7.I. الدراسة النظرية للتحويلات الطورية في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة
12	.....	8.I. المعاملات التارموديناميكية $\Delta G, \Delta H, \Delta S$
13	.....	الفصل الثاني
	.....	الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة
14	.....	1.II. المواد الأولية المستعملة
14	.....	1.1.II. نترات الالمنيوم
14	.....	2.1.II. نترات الكالسيوم
15	.....	3.1.II. محلول رباعي الايثيل الأورثوسيليكات
15	.....	4.1.II. محلول الايثانول
15	.....	2.II. الطرق التجريبية المتبعة والاجهزة المستعملة في التحضير والتحليل
15	.....	1.2.II. تحضير المساحيق
15	.....	1.1.2.II. الإماهة

15	..... التكتيف	.2.1.2.II
15	..... التجفيف	.3.1.2.II
16	.....الأجهزة المستعملة	.2.2.II
16	.....وزن المساحيق	.1.2.2.II
17	.....تلييد المساحيق	.2.2.2.II
18	..... التحليل الحراري للمساحيق المحضرة	.4.2.II
19	..... التحليل الكيفي للمساحيق المحضرة بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية	.5.2.II
20	..... النتائج التجريبية و مناقشتها	<b>الفصل الثالث</b>
21	.....مقدمة	.1.III
21	..... التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي للمسحوق المحضر	.2.III
23	..... التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية للمسحوق المكافئ للانورثيت	.3.III
24	..... دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للانورثيت	.4 .III
24	..... دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للانورثيت في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة	.1.4.III
27	..... دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للانورثيت في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة	.2.4.III
33	..... حساب المعاملات التارموديناميكية	.5 .III
34	.....	<b>خاتمة</b>
35	.....	<b>المراجع</b>

## مقدمة

قال الله تعالى: (فاستفتحهم أهم أشد خلقاً أم من خلقنا إنا خلقناهم من طين لازب) (سورة الصافات: الآية ١١)

تشير الآية الكريمة ان الخالق تبارك وتعالى اختار الطين لخلق الانسان لما له من اهمية وخصوصية في مكوناته الفيزيائية والكيميائية، كما بينت الدراسات التاريخية أن الإنسان القديم قد استعمل الطين و الصلصال في تشكيل بعض اللوازم المنزلية التي كان يحتاجها خلال حياته اليومية (أواني أدوات للبناء) و يعود ذلك لتوفر المادة الأولية وسهولة تشكيلها. ودام استخدام المواد الخزفية في المجال التقليدي حقبة من الزمن إلى غاية القرن العشرين أين تبين أن للخزفيات خصائص فيزيائية و كيميائية لا يمكن للمعادن ولا المواد العضوية أن تمتلكها، مما جعل الكثير من مراكز البحث و المخابر المختصة في دراسة المواد توجه محاور أبحاثها باتجاه الخزفيات بمختلف أنواعها خلال السنين الأخيرة . هذا الاهتمام المتزايد أدى لتوسيع مجالات استعمال الخزفيات في التكنولوجيات الحديثة، حيث اقتحمت منتجاتها مختلف الميادين الصناعية والتي نذكر من بينها على سبيل المثال: المنتجات الكهربائية، المنتجات الخزفية الحيوية لترميم العظام والأسنان، المنتجات البيئية لتصفية المياه...إلخ. و منها قسمت الخزفيات إلى خزفيات تقليدية و خزفيات تقنية حديثة و من الخزفيات التقنية الحديثة مثل الألومين و الكوردريت و الميليت و الأنورثيت و ....

و يعتبر هذا الأخير الأنورثيت (Anorthite) ذو الصيغة الكيميائية  $(CaAl_2Si_2O_8)$  أحد المركبات الخزفية التقنية لما يمتاز به من خصائص فيزيائية جيدة مثل مقاومته للإجهاد الحراري و درجة حرارة انصهاره العالية نسبياً و معامل تمدده الحراري و ثابت عزله الكهربائي الضعيفين مما يؤهله لاستعماله في عدة ميادين كالإلكترونيات و الحرارية وغيرهما. ونظراً لأهمية هذا المركب انجزت خلال السنوات الأخيرة عدة منشورات إهتمت بدراسة و تحضير الأنورثيت وفق طرق وتقنيات حديثة كتقنية سائل- الهلام، بغرض تحسين خصائصه الفيزيائية و الكيميائية.

مما سبق ونظراً للخصائص التي يتميز بها هذا المركب فان الهدف من هذا البحث هو محاولة تحضير مركب الأنورثيت باستعمال تقنية سائل- الهلام و بدرجة نقاوة عالية انطلاقاً من مواد أولية مخبرية و دراسة التحولات الطورية الحرارية بواسطة التحليل الحراري المسعري و التحليل الكيفي بواسطة الاشعة السينية كمرحلة

ثانية و كمرحلة اخيرة قمنا بدراسة آلية تشكل الأنورثيت وحساب كل من طاقة التنشيط و المعاملات الحركية في حالتها ثبوت وعدم ثبوت درجة حرارة المعالجة وحساب المعاملات التارموديناميكية. و على ضوء هذه قسمت المذكورة الى ثلاث فصول أساسية مع مقدمة عامة و خاتمة.

**الفصل الاول** عبارة عن دراسة مرجعية حول مركب الانورثيت، أين تطرقنا الى اهم خصائصه واستعمالاته وطرق تحضيره كما تطرقنا أيضا إلى دراسة آلية و حركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة، حيث تم التطرق الى كيفية حساب طاقة التنشيط و المعاملات الحركية ( $m$  و  $n$ ) الدالة على آلية النمو و التنوي سواء في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة الحرارية بدلالة الزمن أو تغييرها وحساب المعاملات التارموديناميكية .

**الفصل الثاني** وفيه تطرقنا الى الطرق التجريبية المتبعة في تحضير الانورثيت بطريقة سائل-هلام بالإضافة الى اهم الاجهزة المخبرية المستعملة وكذا طرق التحليل الحراري و الكيفي و القياس.

**الفصل الثالث** و يشمل النتائج التجريبية المتحصل عليها في تحضير المسحوق الاولي المستعمل في الدراسة و كذا دراسة التحولات الطورية بتغير درجة الحرارة (باستعمال جهازي التحليل الحراري و الاشعة السينية) و بتغير الزمن و درجة الحرارة (باستعمال الفرن و الاشعة السينية). كما تم دراسة الية تشكل طور الانورثيت باستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري و حساب كل من طاقة التنشيط اللازمة لتبلور الانورثيت و حساب كل من معامل افرمي الدال على آلية و ميكانيزم التبلور و المعامل العددي الدال على هندسة النمو للطور المتشكل ومناقشته ذلك، كما تم حساب كل من الطاقة الحرة  $\Delta G$  و الانتالبي  $\Delta H$  و الانتروبي  $\Delta S$ . بالإضافة الى ذلك تضمن بحثنا هذا مقدمة تناولنا فيها اهمية الموضوع و عرض الاشكالية و بنية المذكرة و الطرق المقترحة لحل الاشكالية، كما ختمنا المذكرة بخاتمة كانت ملخصة لأهم النتائج المتحصل عليها في الفصل الثالث.

# الفصل الأول

## دراسة مرجعية

يمثل هذا الفصل دراسة مرجعية شاملة حول مركب الأنورثيت، تناولنا فيه اولا تعريفه و تسميته و ثم مميزاته وخصائصه الفيزيائية و كذا استعمالاته، بالإضافة الى بعض طرق تحضيره وشرح مبسط للطريقة المتبعة في هذا البحث وهي طريقة سائل-الهلام sol-gel. كما تطرقنا لدراسة آلية و حركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة، بحساب طاقة التنشيط و المعاملات الحركية سواء في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة الحرارية أو تغييرها.

## I. الأنورثيت

### 1.I. تعريف

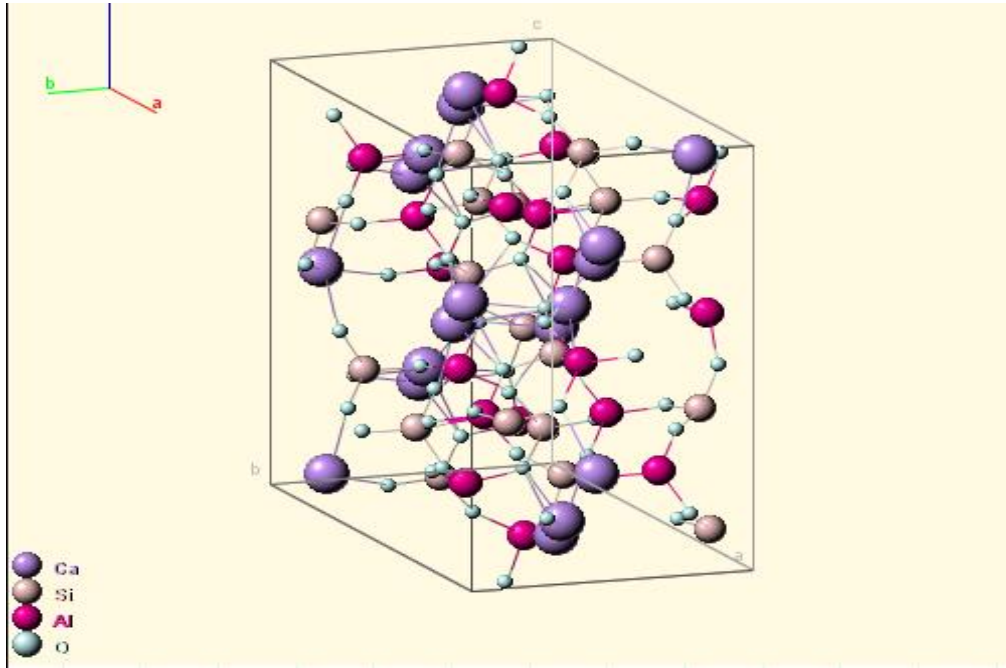
أكتشف الأنورثيت سنة 1823م من طرف عالم المعادن Gustav Rose في إيطاليا و بالتحديد في ضواحي مدينتي Monte Somma و Valle di Fassa، يعتبر الأنورثيت مركب نادر الوجود في الطبيعة اشتق اسمه من الكلمة اليونانية Anorthos بمعنى مائل (Oblique) إشارة إلى نظامه البلوري الثلاثي الميل، مكون من سيليكات أوكسيد الألومنيوم و الكالسيوم، صيغته الكيميائية من الشكل  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ، قد يكون الأنورثيت عديم اللون أو أبيض أو رمادي و نادراً ما يكون لونه مائلاً للزرقة أو للإصفرار أو للاحمرار و ذا حسب ماهية الشوائب المتواجدة به (أكاسيد معدنية) [1-4].

### 2.I. البنية البلورية

يملك الأنورثيت ذو الصيغة الكيميائية  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  بنية بلورية ثلاثية الميل (الشكل 1.I)، ثابته شبكته البلورية هي [1-4]:

$$a = 8.177 \text{ \AA}, b = 12.87 \text{ \AA}, c = 14.169 \text{ \AA}$$

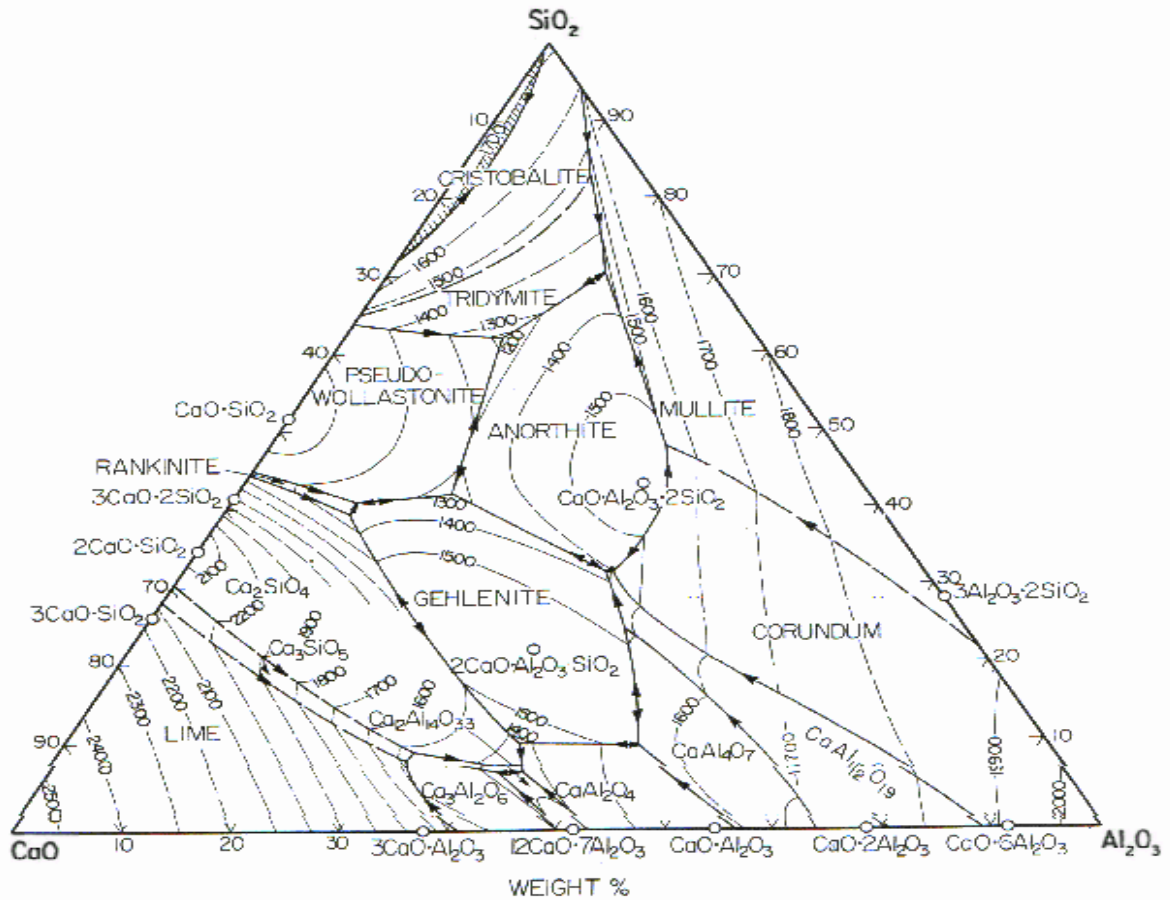
$$\alpha = 93,166^\circ, \beta = 115,85^\circ, \gamma = 91,216^\circ$$



الشكل (1.I): البنية البلورية للأنورثيت [1]

### 3.I. النظام الثلاثي $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$

يعتبر مخطط الإيزان للنظام الثلاثي  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  الموضح في الشكل (2.I) من بين المخططات المهمة لفهم سلوك المواد الخزفية بصفة عامة و الألوثرثيت بصفة خاصة. يحتوي مخطط النظام الثلاثي على خمسة عشر مركبا كيميائيا من بينها ثلاث مركبات كيميائية ثنائية و هي الميليت ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) Mullite والواستونيت ( $CaO \cdot SiO_2$ ) Wollastonite و القروسيت ( $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ) Grossite و مركبين ثلاثيين ويتمثلان في Gehlenite ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) و Anorthite ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). يقع الألوثرثيت في مركز مخطط النظام الثلاثي و يحيط به كل من و tridymite و alumina و gehlenite و calcium silicate. يحتوي الألوثرثيت ذو الصيغة الستوكيومترية ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) على أكاسيد ( $CaO$ ،  $Al_2O_3$ ،  $SiO_2$ ) بنسب وزنية مكافئة للتركيب الكيميائي تقدر ب  $20.16 \text{ wt\% CaO}$  و  $36.66 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$  و  $43.19 \text{ wt\% SiO}_2$  يملك مركب الألوثرثيت درجة حرارة إنصهار عالية تقدر قيمتها ب  $1553 \text{ }^\circ\text{C}$  [1، 2]:



الشكل (2.I): مخطط الإيزان للنظام الثلاثي  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$

#### 4.I. خصائص الأنورثيت

يعتبر الأنورثيت من أكثر المواد و المركبات الخزفية الفريدة من نوعها لإملاكه خصائص فيزيائية جيدة مثل درجة الانصهار العالية نسبيا و الصلادة العالية و معامل تمدده الحراري الضعيف و ثابت عزله الكهربائي الضعيف، و خصائص أخرى ملخصة في الجدول (1.1) التالي [2، 3]:

الجدول (1.1): بعض خصائص الأنورثيت [2، 3]

الصلادة	معامل التمدد الحراري من 25 إلى 1000 °C ( $10^{-6} K^{-1}$ )	الكتلة الحجمية (g/cm <sup>3</sup> )	درجة حرارة الانصهار (°C)
6-6.5	4.5	2.76	1553
المقاومية الكهربائية (Ω cm)	ثابت العزل الكهربائي عند 1 MHz	الكتلة المولية (g/mol)	البنية البلورية
$2.8 \times 10^{15} - 1.9 \times 10^{15}$	6.2	278.20	ثلاثية الميل <b>Triclinique</b>

#### 5.I. إستعمالات الأنورثيت

لمركب الأنورثيت تطبيقات صناعية مختلفة و واسعة وخاصة في مجال الصناعات الكهربائية والالكترونية حيث يستعمل كعوازل أو كمساند للدارات التكاملية. ومن التطبيقات الممكنة للأنورثيت هي استعماله كمادة طبية في المجال الطبي فيما يخص العظم الاصطناعي وكذلك كل ما يتعلق بصناعة الاسنان (الزراعة والترميم) وذلك لان العديد من الزجاجيات والخزفيات الزجاجية بالإضافة الى الخزفيات التي تحتوي على  $CaO-SiO_2$  اظهرت انسجاما حيويا جيدا مع جسم الإنسان [4].

#### 6.I. طرق تحضير الأنورثيت

يعتبر الأنورثيت من المواد الخزفية التقنية الحديثة والنادرة طبيعيا و هذا لما يمتاز به من خصائص فيزيائية جيدة. و الأنورثيت في الطبيعة مركب نادر الوجود، الشيء الذي أدى بالباحثين في السنوات الاخيرة إلى البحث عن الطرق الممكنة لتحضيره مخبريا وذلك باقل تكلفة ممكنة وبكميات كافية مع الحفاظ على أهم خصائصه الفيزيائية

و بنسبة تليد عالية ومن خلال الدراسات النظرية [4-6] في هذا الموضوع تم استخلاص طريقتين ممكنتين و واسعة الإنتشار لتحضير الأنورثيت والمتمثلتين في [4]:

❖ طريقة التحضير انطلاقاً من التفاعل للمواد الأولية في الحالة الصلبة [7، 8]

❖ طريقة سائل-هلام أو الصول-جال [9].

### 1.6.I. طريقة سائل - هلام أو الصول-جال

على الرغم من اكتشاف هذه الطريقة منذ حوالي 200 سنة، فقد أخذت هذه الطريقة موضعها في الصناعة منذ ستينيات القرن الماضي، وقد تزايد استخدامها في السنوات الأخيرة لما تقدمه من ميزات لا تملكها طرق التحضير التقليدية و خصوصاً الحرارية منها. تعتبر هذه الطريقة موجهة لتشكيل الأكاسيد اللاعضوية، ذات البنى الهلامية، و التي يتم تحويلها لبنى زجاجية (لا بلورية) صلبة عند درجات حرارة منخفضة، و يمكن تعريفها من وجهة النظر الترموديناميكية على أنها تشكيل طور صلب مستقر نسبياً عند درجة حرارة معينة، بدءاً من الطور السائل (المحلول). إذا بإختصار هي تفاعلات اماهة وتكثيف (تحول طوري من السائل الى الصلب) تحت درجات حرارة ثابتة [5، 6]، و تتم هذه الطريقة عبر ثلاث مراحل اساسية و هي [6]:

**1- مرحلة الإماهة Hydrolysis:** تستخدم الأحماض والقلويات القوية كمحفزات في هذه المرحلة، كونها تعتمد على حموضة الوسط، إذ تؤثر الأحماض والقلويات القوية على سرعة التفاعل بشكل كبير، مثل استخدام الأحماض المعدنية (حمض كلور الماء) أو القلويات الترابية (هيدروكسيد البوتاسيوم)، وكلما زاد تركيز المحفز زادت سرعة الاماهة.

**2 - مرحلة التكاثف Condensation:** يحدث في هذه المرحلة تكاثف (ارتباط) الجزيئات الناتجة عن الاماهة مع بعضها لتشكيل جسيمات، من ثم تتكثف الجسيمات مع بعضها و ترتبط لتشكيل جسيمات لتشكيل شبكات مستمرة، بحيث تمتد الشبكات لتشكيل بنية هلامية كما تعتمد هذه المرحلة على بلمرة الجزيئات بالتكاثف مع بعضها لتشكيل الشبكة الأوكسيدية. وعلى عدة عوامل مثل:

- طبيعة المادة الابتدائية
- نسبة الألكوسيد والماء.
- طبيعة المحفز المستخدم.
- درجة الحرارة.
- حموضة الوسط.
- التراكيز النسبية والمطلقة للمتفاعلات.

3 -التجفيف: تعتمد هذه المرحلة على إزالة المذيب عن الناتج، و من هذه المرحلة يمكن تحديد بنية الناتج المراد، فيمكن أن يكون على شكل مادة مسامية منخفضة الكثافة، أو فيلم رقيق على سطح معين، أو ليف يتم سحبه من بعد التجفيف كما هو الحال عند الغزل التقليدي للألياف او مسحوق كما هو الحال في دراستنا هذه.

### 7.I. آلية وحركية تشكل الأنورثيت

من اجل تتبع آلية تشكل الأنورثيت و دراسة التحولات الطورية (النمو والتنوي) التي تحدث اثناء المعالجة الحرارية فقد اجريت عدة دراسات نظرية وتجريبية في شروط مختلفة (ثبوت وعدم ثبوت درجة الحرارة) و باستعمال تقنيات (DTA وTG و DIL) للحصول على المعلومات الحركية مثل طاقة التنشيط والتي هي الطاقة اللازمة لتشكيل واحد مول لأي طور و معاملات افرامي وكذا استنتاج القيم و الثابت الترموديناميكية التي منها يمكن دراسة هذه التحولات الطورية التي تطرا على المادة وذلك انطلاقا من نتائج المنحنيات الناتجة عن هذا التحليل الحراري اهمها جهاز التحليل الحراري الكتلي و الحراري التفاضلي و الذي يعتمد على اجهزة سهلة التحكم في سرعة التسخين و التبريد.

### 1.7.I. الدراسة النظرية للتحولات الطورية في حالة ثبوت درجة الحرارة

استنادا لنتائج التحليل الحراري ونظرية جونسون ميهل افرامي بخصوص تغيرات كسر التبلور النسبي للطور المتشكل بدلالة الزمن وفي درجة حرارة ثابتة تعطى العلاقة التالية:

$$X = \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

X كسر التفكك أو جزء التفكك و تختلف تسميته باختلاف تقنية ونوع التحليل الحراري المستعمل حيث أن:

- في تقنية (TG) كسر التفكك هو تغير الكتلة بالنسبة للكتلة الكلية.
  - في تقنية (DL) كسر التفكك هو تغير الطول بالنسبة للطول الابتدائي.
  - في تقنية (DTA) كسر التفكك هو تغير درجة الحرارة بالنسبة لدرجة العينة القياسية.
  - في تقنية (DSC) كسر التفكك هو تغير الطاقة بالنسبة للعينة القياسية.
- n هو الثابت الاسي او معامل افرامي.

k ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة و هو يعطى حسب علاقة أرينوس [10].

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

بعد أخذ لوغاريتم المعادلة (2) نجد:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

و بإشتقاق المعادلة (1) نجد:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = nk^n t^{(n-1)}(1-x) \quad (4)$$

بعد إدخال اللوغاريتم مرتين على المعادلة (1) نجد:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (5)$$

من المعادلة (5) و بعد رسم تغيرات  $\ln[-\ln(1-x)]$  بدلالة  $\ln(t)$  يمكن تعيين  $k$  وحساب  $n$  كما يمكن

حساب طاقة التنشيط ومعامل التذبذب الذي  $k_0$  إنطلاقاً من المعادلة (3) و ذلك برسم بيان  $\ln(k)$  بدلالة  $\left(\frac{1}{T}\right)$

ومن المعادلتين (1) و(2) نجد عبارة سرعة التبلور  $\left(\frac{dx}{dt}\right)$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = kf(x) = k_0 \exp\left(\frac{E}{RTb}\right) f(x) \quad (6)$$

بحيث الدالة  $f(x)$  تصف آلية و حركية التحولات في طريقة جونسون-ميهل-أفرامي وهي [11].

$$f(x) = n[-\ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}} (1-x) \quad (7)$$

بعد تعويض المعادلة (6) والمعادلة (1) في المعادلة (5) وإدخال اللوغاريتم نجد [12]:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

إسناداً إلى نتائج التجارب المتحصل عليها والعلاقة السابقة (8)، إقترح لوغيرو وجماعته [13، 14] طريقة

رياضية، تعتمد على إختيار مجموعة من قيم  $x$  في كل تجربة و هذا بإختلاف سرع التسخين، و منه يمكن حساب

طاقة التنشيط من ميل بيان الدالة الموضحة في المعادلة (8) و برسم بيان تغيرات  $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$  بدلالة  $\frac{1}{T}$ ، و بمعرفة

قيم طاقة التنشيط عند قيم مختلفة لنسبة التبلور يمكن حساب معامل أفرامي  $n$  الدال على آلية التبلور و ذلك بأخذ

أزواج من نسبة التبلور التي تحقق الشرط التالي:

$$\ln(k_0 f(x_1)) = \ln(k_0 f(x_2)) \quad (9)$$

عند تعويض المعادلة (7) في المعادلة (9) نجد:

$$\ln(1 - x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - x_1)] = \ln(1 - x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - x_2)] \quad (10)$$

بعد تبسيط المعادلة (10) يمكننا حساب المعامل  $n$  من العلاقة :

$$n = \frac{\ln[\ln(1 - x_2)/\ln(1 - x_1)]}{\ln[(1 - x_2) \ln(1 - x_2)/(1 - x_1) \ln(1 - x_1)]} \quad (11)$$

بعد تعيين معامل التبلور  $n$  يمكن تحديد معامل التذبذب الذي  $k_0$  وذلك باستعمال المعادلة:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln(k_0 n) + \ln(1 - x) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - x)] \quad (12)$$

### 2.7.I. الدراسة النظرية للتحويلات الطورية في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

يمكن حساب طاقة التنشيط وكذا عوامل التشكل استنادا إلى نتائج التحليل الحراري التفاضلي حيث تتغير

درجة حرارة المعالجة بدلالة الزمن وتكون كالتالي:

$$T = T_0 + \int \varphi dt \quad (13)$$

$T$ : درجة الحرارة في اللحظة  $t$ .

$T_0$ : درجة الحرارة الابتدائية.

$\left(\frac{dT}{dt}\right) = \varphi$  سرعة التسخين. و بالتالي فإن  $K$  يتغير بتغير الزمن، بتعويض المعادلة (13) في (1) نجد:

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[ \frac{k(T - T_0)}{\varphi} \right]^n \right\} \quad (14)$$

و بتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن تكون سرعة التبلور من الشكل:

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (15)$$

تكون نسبة تغير بدلالة درجة الحرارة و بثبوت الزمن معدومة و ذلك لأن ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد ومواقع الجزيئات التي يشملها النظام، تصبح عبارة سرعة التبلور كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = K_0(1-x)e^{\frac{-E}{RT}} \quad (16)$$

تكون سرعة التبلور أعظمية في درجة حرارة النبض  $T_m$  كذلك المشتق بالنسبة للزمن يكون معدوماً.

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{E}{RT_m^2} \frac{dT}{dt} = k_0 e^{-E/RT_m} \quad (18)$$

بعد تبسيط وتعديل المعادلة (18)، توصل الباحث كيسنجر لحساب طاقة التنشيط:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + (\text{con}) \quad (19)$$

يمكن حساب طاقة التنشيط و ذلك بتمثيل الدالة الخطية  $\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right)$  بدلالة  $\frac{1}{T_m}$  و حساب ميلها، وقد قام ماتيسنا

[15] و فريقه بإجراء تحويل في معادلة كيسنجر على النحو التالي:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right) = -\frac{mE}{RT_m} + (\text{con}) \quad (20)$$

بحيث  $n$  هو معامل أفرمي،  $m$  هو المعامل العددي الذي يحدد آلية نمو الحبيبات، بتمثيل  $\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right)$  بدلالة

$\frac{1}{T_m}$  نحصل على خط مستقيم ميله ثابت يمكن أن نحسب منه  $m$ .

بالإضافة الى طريقة كيسنجر المعتمدة لحساب طاقة التنشيط توجد أيضا طريقتان أخريتاين وهما طريقة كل من بوزوال [11] و اوزاوا [16] و الميبنتين في المعادلتين (21) و (22) على التوالي:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C_2 \quad (21)$$

$$\ln(\varphi) = -1,0518 \frac{E_a}{RT_m} + C_3 \quad (22)$$

حيث  $E_a$ : طاقة التنشيط،  $R$ : ثابت الغازات المثالية،  $T_m$ : درجة حرارة التحول الأعظمية بالكلفن  
كما قمنا بحساب معامل التتوي و الذي يدعى أيضا بمعامل أفرامي أو معامل النمو المورفولوجي  $n$  [17-20]،  
وذلك بإستخدام المعادلة (23):

$$n = \frac{2.5T_m^2 R}{\Delta T_m E_a} \quad (23)$$

### 8.I. المعاملات التارموديناميكية $\Delta G$ و $\Delta H$ و $\Delta S$

بعد معرفة كيفية حساب طاقة التنشيط و المعاملات الحركية يمكن أيضا حساب المعاملات التارموديناميكية بواسطة  
المعادلات التالية [21]:

$$k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = v \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (24)$$

$$\Delta H = E_a - RT \quad (25)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (26)$$

حيث  $\Delta G$ ،  $\Delta H$  و  $\Delta S$  هي الطاقة الحرة Gibbs، الانتالبي، والأنتروبي، على التوالي.  $v = K_B T/h$   
حيث  $K_B$  هو ثابت بولتزمان و  $h$  ثابت بلانك.

## الفصل الثاني

### الطرق التجريبية والاجهزة المستعملة

تتاولنا في هذا الفصل المواد الأولية المستعملة والطرق التجريبية المتبعة، كما تم التطرق كذلك إلى بعض طرق التحليل والقياس وأهم الأجهزة المستعملة في ذلك.

## 1.II. المواد الأولية المستعملة

إستعملنا في دراستنا نوعين من المواد الكيميائية المخبرية و المتمثلة في نترات الألمنيوم ونترات الكالسيوم المميهة بالاضافة الى محلولي الايتانول و رباعي إيثيل الاورثوسيليكات و هذا بهدف تحضير و دراسة التحولات الطورية و آلية حدوثها لأهم مركب مستقر من بين المركبات الثلاثية المستقرة بين الأكاسيد الثلاثة  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  و  $CaO$  و هو مركب الأنورثيت ذو الصيغة الكيميائية  $(2SiO_2.Al_2O_3.CaO)$ .

### 1.1.II. نترات الألمنيوم

هو مركب كيميائي ذو الصيغة الكيميائية  $Al(NO_3)_3$  و يرتبط عادة مع تسع جزيئات من الماء فيصبح بالصيغة الكيميائية التالية  $Al(NO_3)_3.9H_2O$  و يكون على شكل بلورات عديمة اللون، قابلة للانحلال في الماء أو الايتانول. و الجدول التالي يبين بعض خصائص مركب نترات الألمنيوم.

الجدول 1.II: بعض خصائص مركب نترات الألمنيوم

الصيغة الجزيئية	الكتلة المولية	المظهر	الكثافة	درجة حرارة الانصهار	قابلية الذوبان في الماء
$Al(NO_3)_3$	375.13 g/mol	مسحوق بلوري ابيض	1.72 g/cm <sup>3</sup>	73 °C	137 g/100ml عند 20°C.

### 2.1.II. نترات الكالسيوم

هو مركب كيميائي ذو الصيغة الكيميائية  $Ca(NO_3)_2$  و يرتبط عادة مع أربع جزيئات من الماء فيصبح بالصيغة الكيميائية التالية  $Ca(NO_3)_2.4H_2O$  و يكون على شكل بلورات عديمة اللون، قابلة للانحلال في الماء بصفة كبيرة كما يمكن له الإنحلال في الايتانول أو الميثانول أو الاسيتون. و الجدول التالي يبين بعض خصائص مركب نترات الكالسيوم.

الجدول 2.II: بعض خصائص مركب نترات الكالسيوم.

الصيغة الجزيئية	الكتلة المولية	المظهر	الكثافة	درجة حرارة الانصهار	قابلية الذوبان في الماء
$Ca(NO_3)_2$	236.14 g/mol	بلورات بيضاء	1.82 g/cm <sup>3</sup>	56°C	121.2 g/ 100ml

### 3.1.1.II. محلول رباعي إيثيل الاورثوسيليكات

محلول رباعي إيثيل الاورثوسيليكات (Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)) هو مركب كيميائي ذو الصيغة الكيميائية  $C_8H_{20}O_4Si$  و هو سائل عديم اللون له قابلية الإحلال في الماء لكن إنحلاله في الإيثانول أحسن يتميز بنقاوة عالية تصل إلى 99% كتلته المولية 208.33 g/mol.

### 4.1.1.II. محلول الإيثانول

الإيثانول مركب كيميائي عضوي ينتمي إلى فصيلة الكحوليات له الصيغة الكيميائية  $C_2H_5OH$  و هو سائل عديم اللون له القابلية للإحلال في الماء.

## II. 2. الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة في التحضير و التحليل

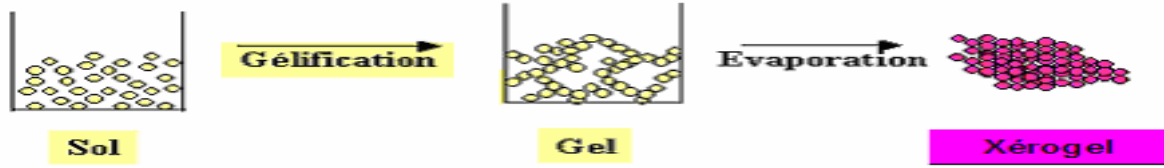
### II. 2. 1. تحضير المساحيق

من أجل تحضير المسحوق المكافىء لتشكل الأثورثيت بطريقة سائل-الهلام اتبعنا المخطط ادناه المبين في الشكل (2.II) بحيث يمر بثلاث مراحل اساسية و هي:

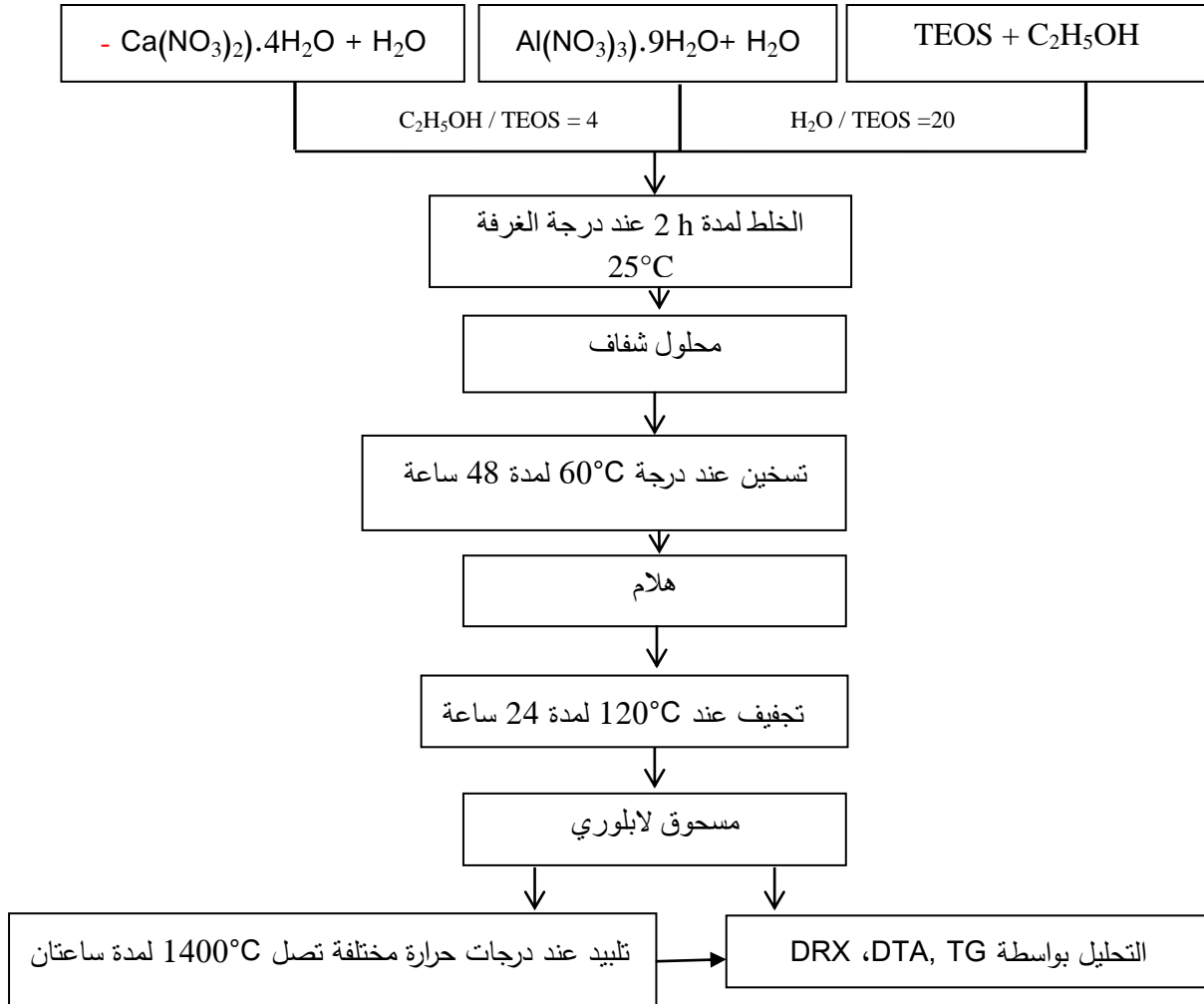
**II. 1.1.2. الاماهة:** بعد اخذ الكميات الوزنية المناسبة من المواد الاولية (نترات الالمنيوم ونترات الكالسيوم ومحلولي TEOS و الإيثانول) بواسطة ميزان كهروميكانيكي، التي تمثل النسب الوزنية المكافئة لتحضير الصيغة الستيكوميترية للأثورثيت. قمنا بخلط نترات الالمنيوم في حجم من الماء في بيشر و ذلك باستعمال مخلاط كهرومغناطيسي من جهة، و في بيشر ثان قمنا بخلط نترات الكالسيوم في حجم من الماء ثم خلط المحلولين معاً، بعد مدة قمنا بإضافة كمية من محلول رباعي إيثيل الاورثوسيليكات الذي بدوره هو الآخر تم خلطه في حجم من الإيثانول وبعدها تمت عملية الخلط الكلي للمحلول لمدة ساعتين تحت درجة حرارة الغرفة حتى الحصول على محلول شفاف، بعد الإنتهاء من عملية الخلط قمنا بقياس درجتي الحرارة والحموضة مباشرة بعد إيقاف الخلط ( $PH=1.8$  و  $T = 19.8^{\circ}C$ ).

**II. 2.1.2. التكتيف :** و تسمى أيضا بالبلمرة نسبة لتشكل السلاسل البوليمارية في هذه المرحلة التي قمنا فيها بأخذ المحلول المتحصل عليه في مرحلة الإماهة مباشرة ووضعه في الفرن عند درجة حرارة  $60^{\circ}C$  لمدة 48 ساعة بغية الحصول على هلام شفاف.

**II. 3.1.2. التجفيف:** بعد الحصول على الهلام قمنا بتجفيفه في الفرن تحت درجة حرارة  $120^{\circ}C$  لمدة 24 ساعة بعدها قمنا بسحقه يدويا وبذلك نكون قد حصلنا على المسحوق المكافىء لتشكل الأثورثيت و الشكل (1.II) يبين أهم مراحل المتبعة السابقة في عملية تحضير المسحوق بطريقة سائل - الهلام .



الشكل (1.II): رسم توضيحي يبين مراحل تشكيل المسحوق النهائي باستعمال تقنية سائل-الهلام



الشكل (2.II): المخطط المتبع في تحضير و تحليل المسحوق المكافئ لتشكل الأنورثيت باستعمال طريقة

سائل-الهلام

## II 2.2. الأجهزة المستعملة

### II 1.2.2. وزن المساحيق: من اجل وزن مساحيق المواد الأولية استعملنا ميزان كهر ميكانيكي المبين في

الشكل (3.II).



الشكل (3.II) : ميزان كهرو ميكانيكي من نوع ERN ARS 220-4

### II 2.2.2. تلييد المساحيق

تم تلييد المساحيق عند درجات حرارة مختلفة بواسطة فرن كهربائي من نوع (Nabertherm) تصل درجة حرارته القصوى  $1700^{\circ}\text{C}$  ذو برنامج آلي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة وأزمنتها وفقا لسرعات محددة ومن أجل تجنب حدوث تشققات للعينات تم إستعمال سرعة تسخين  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة  $500^{\circ}\text{C}$  ثم سرعة  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حتى الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة والبقاء فيها مدة ساعتان ليتم بعد ذلك تبريد العينات بنفس شروط التسخين ونزعها عند درجة حرارة الغرفة والشكل (4.II) يوضح الفرن الكهربائي المستعمل.



الشكل (4.II): يوضح الفرن الكهربائي المستعمل

II. 2. 4. التحليل الحراري للمساحيق المحضرة

من أجل تحديد درجة الحرارة التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق المحضرة أثناء المعالجة الحرارية خاصة تلك التحولات التي لم يتم الكشف عنها بواسطة الأشعة السينية في حالة تشكل الأطوار اللابلورية قمنا بالتحليل الحراري للمساحيق المحضرة بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلتي التفاضلي من نوع (LABSYS evo DSC (Setaram) الموضح في الشكل (5.II) والذي يعمل على القيام بكل من التحليل الحراري الكتلتي (TG) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA).

**التحليل الحراري الكتلتي (TG) :** تعتمد تقنيته على قياس كتلة النموذج باستمرار كلما إرتفعت درجة الحرارة حيث يتم تسجيل التغير في الكتلة من طرف الحاسوب الموصول بالجهاز ليتم إخراجها بعد ذلك على شكل منحنى يمثل التغير في الكتلة كدالة لدرجة الحرارة.

**التحليل الحراري التفاضلي (DTA) :** تقنيته مشابهة لتقنية (TG) إلا أنه يعمل على قياس الفرق في درجة الحرارة بين النموذج (العينة) ومادة المرجع ثم يسجل هذا الفرق كدالة لدرجة الحرارة.



الشكل (5.II): جهاز التحليل الحراري الكتلتي التفاضلي.

II. 2. 5. التحليل الكيفي للمساحيق المحضرة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية

من أجل معرفة الأطوار البلورية المتشكلة أثناء المعالجة الحرارية للمساحيق المحضرة قمنا بالتحليل الكيفي للمساحيق المعالجة حراريا عند مختلف درجات الحرارة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية من نوع (Xpert pro panalytical) المبين في الشكل (II-6) تحت فرق في الجهد قدره 40kv وشدة التيار 30mA تقذف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية لمهبط النحاس ( $Cu(K\alpha)$ ) أحادية اللون ذات طول موجي وحيد  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$  و تنعرج عند إصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

حيث:

n : رتبة الانعراج.

$\theta$  : زاوية الانعراج.

$\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية.

$d_{hkl}$  : البعد بين المستويات البلورية.



الشكل (II.6): جهاز حيود الاشعة السينية

## الفصل الثالث

### النتائج التجريبية ومناقشتها

في هذا الفصل قمنا بعرض النتائج التجريبية المتحصل عليها ومناقشتها بحيث قمنا بمناقشة كل من التحليل الحراري التفاضلي والكتلي و التحليل بواسطة الاشعة السينية للمسحوق المحضر و المكافئ لمركب الانورثيت. كما قمنا بمناقشة و حساب كل من طاقة التنشيط  $E_a$  و المعاملات الحركية  $n$  و  $m$  و القيم التارموديناميكية  $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$ .

## 1.III. مقدمة

بعد تحضير المسحوق المكافئ لمركب الانورثيت ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) قمنا بمعالجته حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلتي TG والتفاضلي DTA في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة الى غاية  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  ويسرع معالجة مختلفة وهذا بهدف معرفة التحولات الطورية التي تطرا على المسحوق المكافئ لتحضير مركب الانورثيت و كذا من اجل حساب طاقة التنشيط والمعاملات الحركية الدالة على آلية نمو وتشكل مركب الانورثيت في حالتها ثبوت وعدم ثبوت درجة حرارة المعالجة. و كما قمنا بحساب المعاملات التارموديناميكية (الطاقة الحرة، الانتروبي، الانتالبي). استنادا الى النتائج المتحصل بواسطة التحليل الحراري ومن أجل تأكيداً للتحولات الطورية ومعرفة ماهيتها قمنا باخذ عينات معالجة في درجات حرارة مختلفة و قمنا بدراستها بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية DRX.

## 2.III. التحليل الحراري الكتلتي و التفاضلي للمسحوق المحضر

من أجل معرفة وتحديد درجات حرارة التحولات الطورية التي تطرا على المسحوق المكافئ للانورثيت اثناء معالجته حراريا، قمنا بأخذ كميات وزنية كافية من هذا المسحوق ثم قمنا بتحليله حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلتي و فقا للشروط التجريبية التالية:

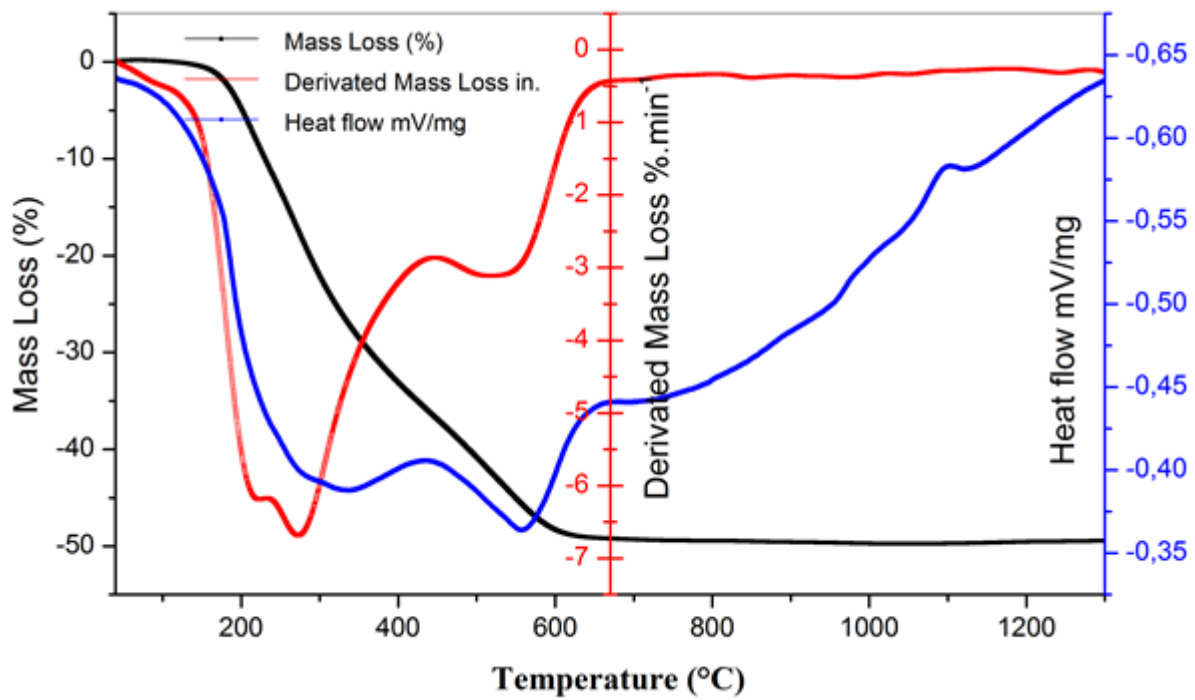
- الكتلة المستعملة تقارب 50 mg

- سرعة معالجة مختلفة (سرعة التسخين والتبريد)

- تدفق غاز الأرجون هو 40 ml/min

يمثل الشكل (1-III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و منحنى التحليل الحراري الكتلتي و تفاضله (DTG) للمسحوق المكافئ لتحضير الانورثيت في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة الى غاية  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  ويسرعة معالجة تقدر ب  $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . إن مايمكن ملاحظته من الشكل السابق هو وجود ثلاث تحولات ماصة للحرارة في منحنى DTA مصحوبة بنقصان في الكتلة يقدر ب 50% في منحنى TG وتحول آخر ناشر للحرارة لا يصحب بتغير في الكتلة. أول التحولات الماصة للحرارة ناتج عن خروج ماء الرطوبة عند درجة الحرارة  $100\text{ }^\circ\text{C}$

، و التحول الثاني الماص للحرارة هو عبارة عن تداخل لتحويلين ماصين للحرارة عند درجتي الحرارة 221 و 269°C ناتج عن خروج نترات الكالسيوم ونترات الالمنيوم على التوالي. أما التحول الاخير الماص للحرارة عند درجة الحرارة 550 °C ناتج عن خروج المواد العضوية. اما بالنسبة للتحول الناشر للحرارة في المجال الحراري من 1000 إلى 1150 °C فهو ناتج عن تشكل مركب الانورثيت مع عدم تسجيل اي نقصان في الكتلة في منحنى(TG)



الشكل (III-1): التغير النسبي المئوي للضياح في الكتلة و تفاضله TG/DTG و التحليل الحراري التفاضلي

DTA بدلالة درجة الحرارة بسرعة معالجة 30 °C /min.

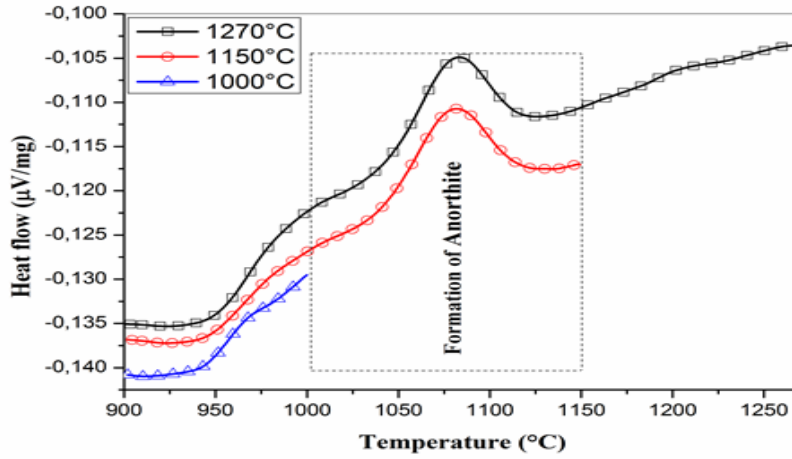
يمثل الشكل(III-2) منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة للمسحوق المكافئ

للانورثيت في المجال الحراري من 900 إلى غاية درجة الحرارة 1250 °C بسرعة معالجة 30° C/min، ما

يمكن ملاحظته من الشكل عدم تشكل أي طور بلوري قبل درجة الحرارة 1000 °C وبعد درجة الحرارة 1270

°C ، إن ما يمكن إستنتاجه هو أن درجة الحرارة اللازمة لتبلور مركب الانورثيت هي 1150°C و هذه النتيجة

تتوافق مع الأبحاث السابقة [7] و التي تشير الى إمكانية تشكل الانورثيت عند درجة حرارة 1000 °C.

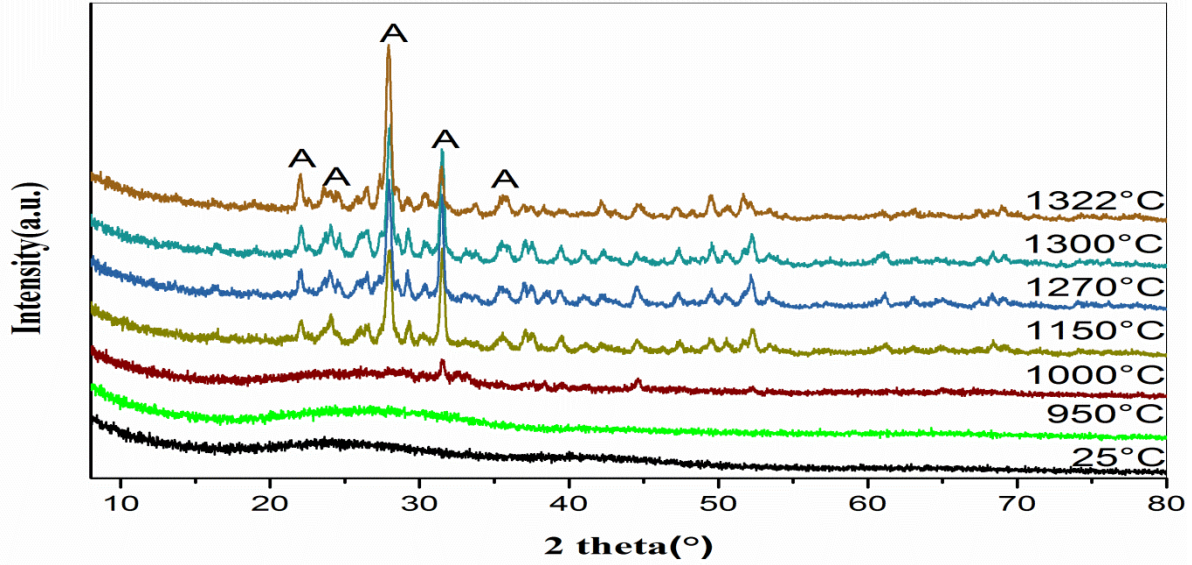


الشكل (III-2): منحنى التحليل الحراري التفاضلي النسبي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لتشكيل الانورثيت عند درجات الحرارة للعينات 270، 1150 و 1000 في مجال درجة الحرارة من 900 إلى 1300 °C.

### 3.III. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية للمسحوق المكافئ للأنورثيت

من اجل تأكيد النتائج المتحصل عليها بواسطة التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي قمنا بمعالجة المسحوق المتحصل عليه حرارياً في فرن كهربائي لمدة ساعتين بسرعة معالجة تقدر بـ 20° C/min وهذا عند درجات حرارة مختلفة 25، 950، 1000، 1150، 1270، 1300، و 1322 °C تم اختيار هذه الدرجات الحرارية انطلاقاً من منحنى DTA التي توافق نقاط التحول من طور لآخر، ثم قمنا بتحليله بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية و الشكل (III-3) يبين طيف إنعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة عند درجات الحرارة السابقة بحيث نلاحظ انقسام المنحنى الى قسمين كما يلي:

- القسم الاول في المجال الحراري (25-950 °C) يبين عدم ظهور أي قمم إنعراج أي وجود طور لابلوري.
- القسم الثاني في المجال الحراري (1000-1322 °C) يبين ظهور قمم انعراج تدل على تشكل طور الانورثي ما يمكن استنتاجه من هذا المنحنى هو أن الانورثيت هو الطور الوحيد المتشكل وتبلوره يكون ابتداءً من درجة الحرارة 1000 °C. [7، 22]



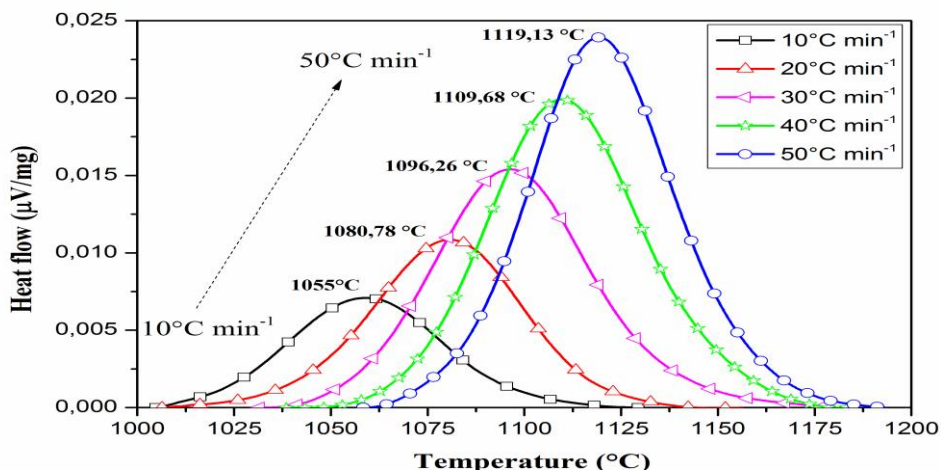
الشكل (3-III): طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الأنورثيت المعالج لمدة نصف ساعة عند مختلف درجات الحرارة حيث A: الأنورثيت.

#### 4.III. دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للأنورثيت

استنادا الى نتائج كل من التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي قمنا بحساب طاقة التنشيط و كذا معاملات النمو المورفولوجي وآليات التبلور للأنورثيت وهذا في حالي ثبوت درجة حرارة المعالجة و تغييرها

##### 1. 4.III. دراسة حركية التحولات الطورية و آليات التبلور للأنورثيت في حالة تغير درجة الحرارة

يمثل الشكل (4-III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لتشكل الأنورثيت لسرع معالجة مختلفة (10 إلى 50 °C/min)، و ما يمكن استنتاجه من هذا المنحى هو أن درجة حرارة تشكل الأنورثيت تزداد بزيادة سرعة درجة حرارة المعالجة من 1055 إلى 1119,13 °C وذلك بتزايد سرعة التسخين من 10 إلى 50°C/min.



الشكل (4-III): منحني التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لمختلف لسرع المعالجة في مجال درجة الحرارة من 1000 °C - 1200 °C لتشكيل الانورثيت

إنطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري الكتلي و التحليل الحراري التفاضلي للانورثيت ، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى الموافقة لتشكيل (T<sub>m</sub>) الموافقة لتشكيل الانورثيت و الموافقة لسرع المعالجة التالية: ( 10، 20، 30، 40 و 50 °C/min)، ثم رسمنا الدالة Y بدلالة 1/T<sub>m</sub> حيث الدالة Y توافق دوال كل من Kissinger و Boswell و Ozawa المبينة في الدوال (1) و (2) و (3) على الترتيب:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C_1 \quad (1)$$

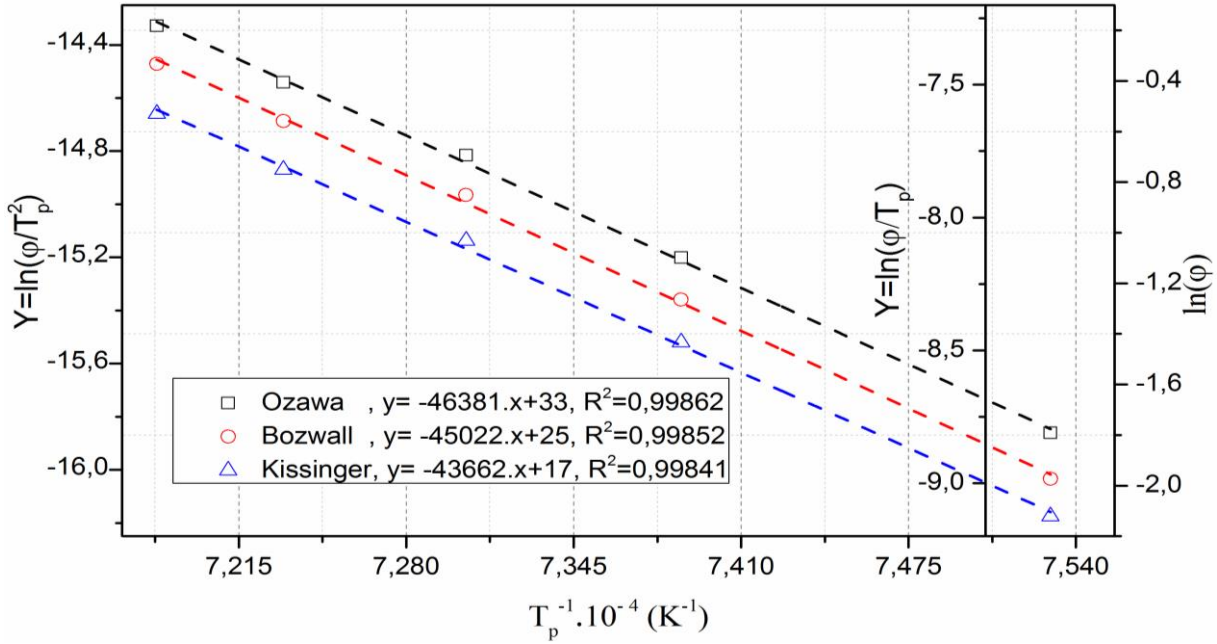
$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C_2 \quad (2)$$

$$\ln(\varphi) = -1,0518 \frac{E_a}{RT_m} + C_3 \quad (3)$$

حيث E<sub>a</sub> : طاقة التنشيط، R: ثابت الغازات المثالية ، T<sub>p</sub>=T<sub>m</sub>: درجة حرارة التحول الأعظمية بالكلفن يمثل الشكل (III-5) بيان تغيرات الدوال الخطية السابقة  $\ln\left(\frac{\varphi}{T}\right)$  ،  $\ln\left(\frac{\varphi}{T^2}\right)$  ، بدلالة مقلوب درجة الحرارة 1/T<sub>m</sub>، فبعد حساب ميل هذه الدوال الخطية السابقة ومطابقته مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط نجد قيم E<sub>a</sub> كما هو موضح في الجدول (III-1)، و جدنا متوسط قيمة طاقة التنشيط الموافقة لتشكيل الانورثيت تكون في حدود 367,66 kJ/mol ، وهي واقعة في نطاق نتائج قيم طاقة التنشيط المتحصل عليها من طرف الباحثين السابقة [23] فهي تقع في المجال (365-743 kJ/mol).

الجدول (1-III): نتائج قيم طاقة التنشيط لتشكيل الانورثيت

Method	Ozawa	Boswell	Kissinger
$E_a$ (kJ/mol)	366	374	363
$R^2$	0,99862	0,99852	0,99841



الشكل (III-5) تغيرات الدوال الخطية  $Y$  بدلالة  $1/T_m$  لتشكيل الانورثيت

بعد حساب متوسط طاقة التنشيط لتشكيل الانورثيت قمنا بحساب قيم معامل النمو المورفولوجي  $n$  الموضحة في

الجدول (2-III) إنطلاقاً من المعادلة (4)

$$n = \frac{2.5T_m^2 R}{\Delta T_m E_a} \quad (4)$$

و بعد تحديد قيمة المعامل  $n$  قمنا برسم الشكل (III-6) الذي يمثل بيان تغيرات  $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right)$  بدلالة  $1/T_m$  من أجل

سرع تسخين مختلفة و قد وجد بأنه عبارة عن خط مستقيم بعد حساب ميله و مطابقته مع علاقة **Matusita**

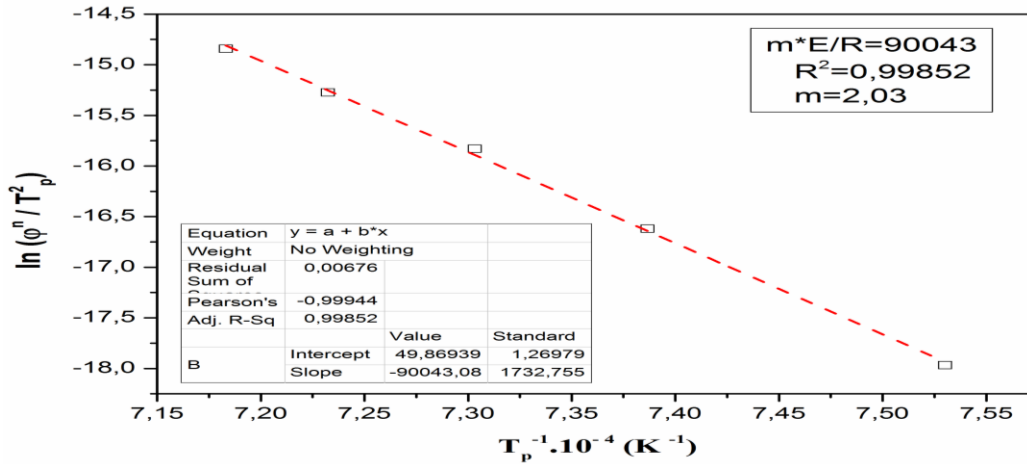
المبينة في المعادلة (5) ، تم إستنتاج المعامل  $m$  الذي يحدد آلية نمو الحبيبات.

من الجدول (2-III) و الشكل (6-III) وجدنا أن متوسط قيم  $m$  و  $n$  يؤولان الى القيمة 2 وعليه نستنتج أن آلية النمو الحبيبي المسيطرة على نمو البلورة أثناء تشكل الأنورثيت هي بالتفاعل بين السطوح (سطوح بينية) في بعدين مع بقاء نويات التفاعل ثابتة [12].

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right) = C_4 - \frac{mE_a}{RT_m} \quad (5)$$

الجدول (2-III): قيم معامل أفرامي لمختلف سرع التسخين

heating rate (°C/min)	T <sub>m</sub> peak (°C)	ΔT (°C)	n
10	1055,00	51	1,95
20	1080,78	49	2,11
30	1096,26	48	2,21
40	1109,68	52	2,08
50	1119,13	50	2,19
			2,11



الشكل (6-III): تغيرات  $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right)$  بدلالة  $1/T$  بواسطة التحليل الحراري التفاضلي

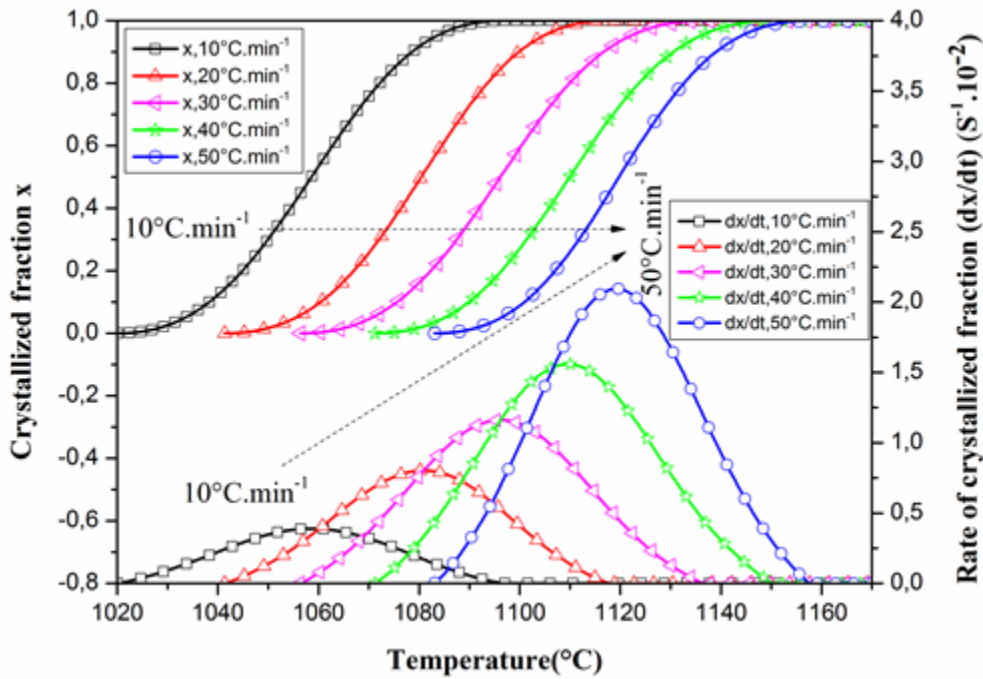
### 2. 4.III دراسة حركية التحولات الطورية وآليات التبلور للأنورثيت في حالة ثبوت درجة الحرارة

استنادا الى نتائج التحليل الحراري التفاضلي التي اجريت للمسحوق المكافئ للأنورثيت، قمنا برسم كل

من نسبة تشكل او كسر تفكك الانورثيت وسرعة نموه لمختلف سرع المعالجة، وهذا بدلالة درجة الحرارة وبدلالة

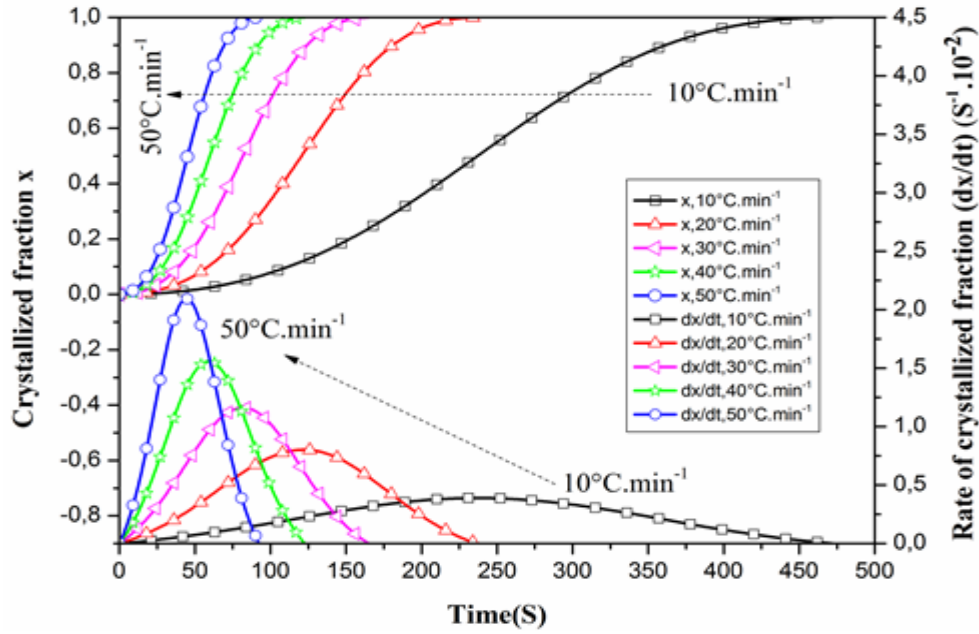
الزمن كما هو موضح في الشكلين (7-III) و (8-III).

يبين الشكل (7-III) منحنى تغير كسر التفكك  $x$  لتشكل الانورثيت و سرعة نموه  $(dx/dt)$  بدلالة درجة حرارة المعالجة لمختلف سرع المعالجة ، 10، 20، 30، 40 و  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ، باستعمال التحليل التفاضلي. ما يمكن ملاحظته من المنحنى هو أن درجة حرارة التحول العظمى الموافقة لتشكل الانورثيت تزداد بزيادة سرعة المعالجة في المجال الحراري من 1060 إلى غاية  $1120^\circ\text{C}$ ، و كما تزداد سرعة نموه من  $0.4 \cdot 10^{-2}$  إلى  $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ S}^{-1}$  و هذا بزيادة سرعة المعالجة الحرارية من 10 إلى  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ .



الشكل (7-III): تغير نسبة كسر التفكك  $x$  و سرعة نموه  $(dx/dt)$  لتشكل الانورثيت بدلالة درجة الحرارة.

بينما الشكل (8-III) يبين تغير كسر التفكك  $x$  لتشكل الانورثيت و سرعة نموه  $(dx/dt)$  بدلالة الزمن لمختلف سرع المعالجة ، 10، 20، 30، 40 و  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  باستعمال التحليل الحراري التفاضلي، نفس الشيء يمكن استنتاجه من المنحنى حيث نلاحظ أن درجة الحرارة الموافقة لتشكل الانورثيت تزداد بزيادة سرعة المعالجة من 10 إلى  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ، يقابلها نقصان في زمن التشكل من حوالي  $2.5 \cdot 10^{-2}$  إلى حوالي  $0.4 \cdot 10^{-2} \text{ S}^{-1}$ .



الشكل (III-8): تغير نسبة كسر التفكك  $x$  و سرعة نموه  $(dx/dt)$  لتشكيل الأنورثيت بدلالة الزمن.

إستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة ( عدم ثبوت درجة الحرارة) و المقترحة

من طرف **legero** و جماعته [14-13] ، قمنا بإختيار مجموعة من قيم كميات الأنورثيت المتشكلة في كل

تجربة و لسرع معالجة مختلفة و لأجل قيم محددة لنسبة كسر التفكك  $x$  في كل تجربة مثلنا الدالة  $\ln(dx/dt)$

بدلالة  $1/T_m$  و المبينة في المعادلة التالية.

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 n] + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \ln(1-x) - \frac{E_a}{RT_m} = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_a}{RT_m} \quad (6)$$

يمثل الشكلان (III-9) منحنيات تغيرات الدالة  $\ln(dx/dt)$  و تغيرات مقلوب درجة حرارة التشكل بدلالة نسبة

تشكل الأنورثيت و لمختلف سرع المعالجة الحرارية باستعمال التحليل الحراري التفاضلي. كما قمنا بتمثيل الدالة

$\ln(dx/dt)$  بدلالة  $1/T_m$  لقيم محددة لنسبة الأنورثيت المتشكلة لمختلف سرع التسخين، كما هو موضح في بيان

الشكل (III-10)، و لقد تم أخذ قيم نسبة كسر التفكك لتشكيل الأنورثيت في المجال 0.1 الى 0.9 ومنه

إستنتجنا قيم طاقة التنشيط  $E_a$  و معامل التصحيح  $R^2$  و هي مدونة في الجدول (III-3) أدناه، حيث متوسط

قيم طاقة التنشيط الموافقة لتشكيل الأنورثيت هي: 363 kJ/mol وهي موافقة لنتائج الأبحاث السابقة [23].

الجدول (3-III): قيم طاقة تشكل الأثورثيت لمختلف قيم نسب التبلور

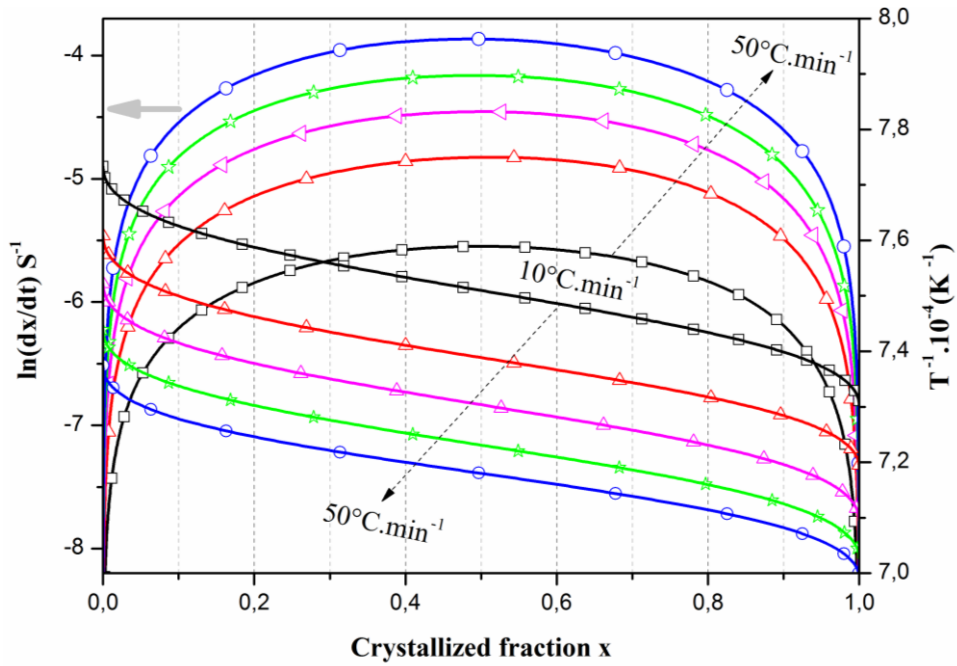
crystallized fractions x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	368	373	370	371	376	376	356	344	336
R <sup>2</sup>	0,9998	0,9982	0,9967	0,9973	0,9984	0,9966	0,9951	0,9934	0,9907

ويعرف قيمة طاقة التنشيط فإنه يمكننا حساب قيمة  $\ln[k_0 f(x)]$  لسرع المعالجة المختلفة و هذا عند قيم مختلفة لكمية الأثورثيت المتشكلة، و الشكل (III-11) يبين منحنى الدالة  $\ln[k_0 f(x)]$  بدلالة نسبة كسر التفكك لتشكيل الأثورثيت، و لمعرفة قيم معامل أفرمي n قمنا بأخذ أزواج من كمية نسب التفكك  $x_1$  و  $x_2$  والتي تحقق الشرط  $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ ، إستنادا للمعادلة (6) نحصل على المعادلة (7) التالية:

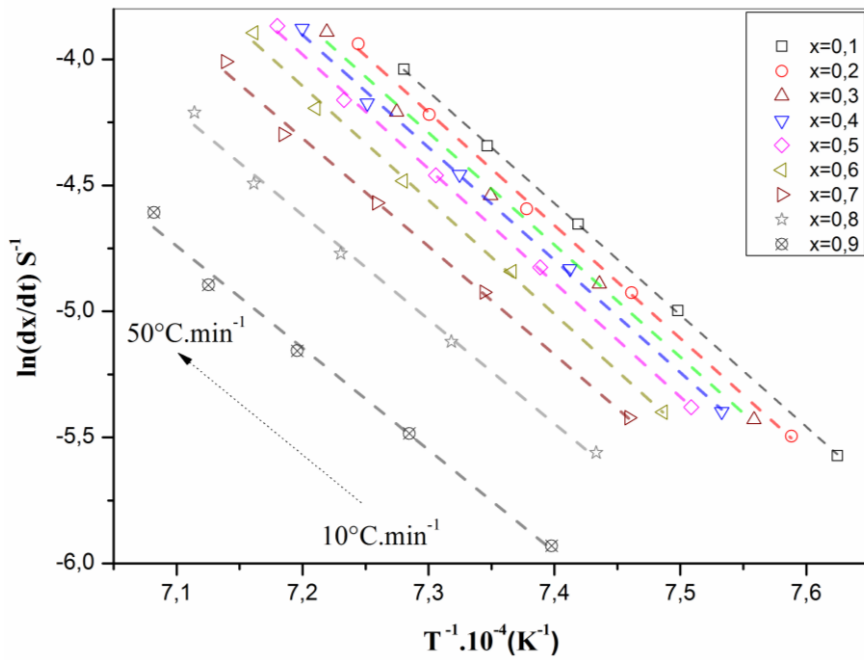
$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_1)/\ln(1-x_2)]}{\ln[(1-x_1)\ln(1-x_1)/(1-x_2)\ln(1-x_2)]} \quad (7)$$

و منه إستنتجنا قيمة معامل أفرامي وكذلك معامل التذبذب الذري  $k_0$  و التي حسب إستنادا للمعادلة (8) و لمختلف سرع المعالجة مدونة في الجدول (III-4)، و متوسط قيمة هذا العامل يقدر بحوالي 1.93 و هي قيمة تؤول إلى 2 و هي نفس النتيجة المتحصل عليها في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة، و التي تبين أن آلية تشكل الأثورثيت يتم عن طريق التفاعل ما بين السطوح (سطوح بينية) في بعدين مع بقاء نويات التفاعل ثابتة. و أما متوسط قيم معامل التذبذب فهي مساوية إلى  $1.60 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  [12].

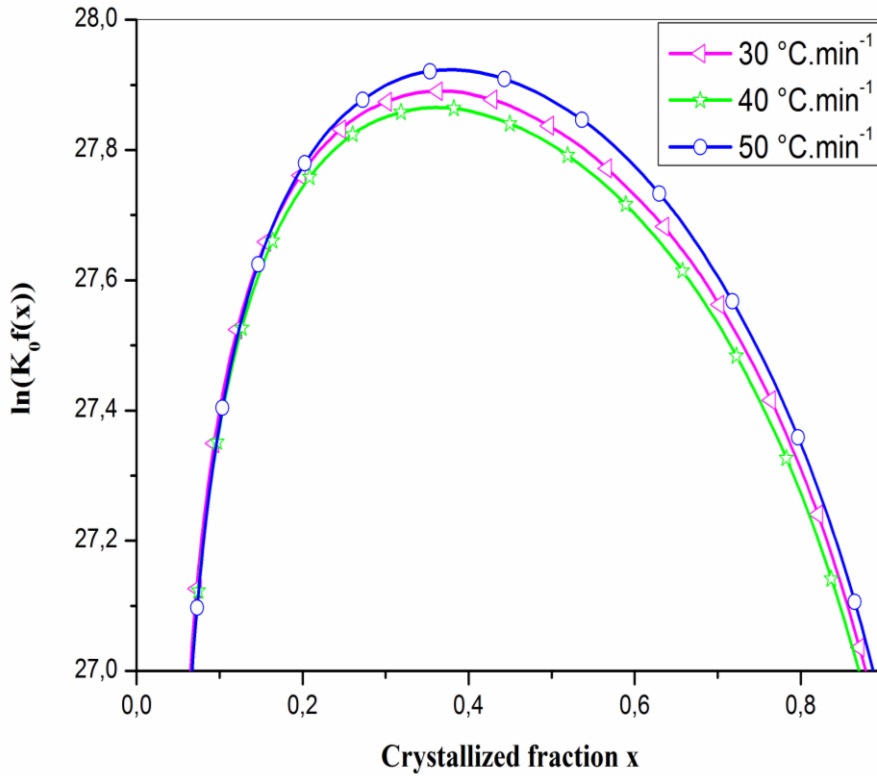
$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln(k_0) + \ln(n) + \frac{n-1}{n} [\ln(-\ln(1-x))] + \ln(1-x) \quad (8)$$



الشكل (9-III): تغيرات الدالة  $\ln(dx/dt)$  و  $1/T$  بدلالة مختلف نسب التبلور باستعمال التحليل الحراري التفاضلي DTA لسرع معالجة مختلفة.



الشكل (10-III): تغير  $\ln(dx/dt)$  بدلالة  $1/T$  لنسب كسر التفكك لتشكل الانورثيت لسرع تسخين مختلفة.



الشكل (III-11): منحنى  $\ln[k_0f(x)]$  بدلالة نسبة كمية الانورثيت المتشكلة x

معامل النمو الحبيبي يمكن الحصول عليه من حساب النسبة بين الزمنين المكافئين لتشكيل نسب محددة من الانورثيت و لقد بين بأنه باختلاف هذه النسبة يختلف ميكانيزم الانتشار للتشكل، فعند اخذ النسبة الزمنية بين الوقتين المكافئين لتشكيل 75 % و 25 % على التوالي وجد انه اذا كان [24-27]:

$$2.20 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 4.82 \text{ الانتشار في اتجاه واحد}$$

$$1.69 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 2.20 \text{ الانتشار في اتجاهين - سطحي}$$

$$1.48 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 1.69 \text{ الانتشار في ثلاث اتجاهات}$$

من الجدول (III-4) تبين ان متوسط قيمة  $t_{0.75}/t_{0.25}$  لمختلف سرع التسخين هي 1.85 وهذا ما

يدل على ان الالية المتحكممة في تشكل الانورثيت هي الانتشار في اتجاهين - سطحي .

5.III. حساب المعاملات التارموديناميكية

بعد حساب كل من طاقة التنشيط  $E_a$  و معامل التذبذب الذري  $K_0$  تم حساب المعاملات التارموديناميكية الطاقة الحرة  $\Delta G$ ، الانتالبي  $\Delta H$  و الانتروبي  $\Delta S$  باستعمال المعادلات (9) ، (10) و (11) على الترتيب لطور الانورثيت المتشكل. وقد ادرجت النتائج المتحصل عليها في الجدول (4-III) و الذي من خلاله يبين لنا بان متوسط قيم الطاقة الحرة و الانتالبي والانتروبي لطور الانورثيت مساوية الى القيم على الترتيب  $395,30 \text{ kJ/mol}$ ،  $351,70 \text{ kJ/mol}$ ،  $-32,06 \text{ J/mol.K}$ ، إن القيم الموجبة للطاقة الحرة والسالبة لكل من الأنتالبي والانتروبي تدل على ان تبلور الانورثيت هو التفاعل بطيء. [9] و غير تلقائي في جميع درجات الحرارة.

$$A \exp \frac{-E_a}{RT} = v \exp \frac{-\Delta G^\#}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad (10)$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (11)$$

الجدول (4-III): قيم معامل افرامي n، النسبة  $t_{0.75}/t_{0.25}$ ، معامل التذبذب الذري  $K_0$  والمعاملات التارموديناميكية.

heating rate ( °C/min )	n	$t_{0.75}/t_{0.25}$	$K_0 \cdot 10^{+12} (S^{-1})$	$\Delta G^\#$ ( kJ/mol )	$\Delta H^\#$ ( kJ/mol )	$\Delta S^\#$ ( J/mol K)
10	1,92	1,88	1,56	394,90	351,93	-32,25
20	1,91	1,83	1,93	394,90	351,93	-32,25
30	1,92	1,84	1,38	393,17	351,75	-30,59
40	1,89	1,86	1,37	398,11	351,49	-33,66
50	2,00	1,84	1,77	395,43	351,41	-31,56
	1,93	1,85	1,60	395,30	351,70	-32,06

## الخاتمة

في هذا البحث المتواضع تمكنا من تحضير مركب الانورثيت ( $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO}$ ) إنطلاقا من مواد مخبرية (نترات الالومنيوم و نترات الكالسيوم و محلول رباعي إيثيل الاورثوسليكات) وذلك باستعمال تقنية سائل-الهلام و يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

- تحديد كل التحولات الطورية الممكنة عند مختلف درجات الحرارة بواسطة كل من التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي و التي من خلالها وجدنا ان درجة تشكل الاطوار و قيمة الطاقة الممتصة او المنتشرة تتعلق بسرعة التسخين للمسحوق الاولي.
- التأكيد بواسطة الاشعة السينية على ان الطور المتشكل والوحيد عند الاتزان و نهاية كل التحولات الطورية الممكنة هو الانورثيت و تتعلق درجة حرارة تشكل الانورثيت بسرعة التسخين و زمن المعالجة الحرارية.
- حساب طاقة التنشيط لتبلور  $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO}$  بطريقتين ثبوت درجة الحرارة المعالجة و تغييرها بسرعة ثابتة بحيث وجدناها  $363\text{kJ}$  و  $367\text{kJ}$  على التوالي .
- حساب العوامل الحركية المتحكممة في آلية النمو والتنوي (معامل افرامي  $n$  والمعامل العددي  $m$ ) بحيث وجدنا قيمهما تؤول الى 2، مما يدل على ان آلية تشكل الانورثيت هي الانتشار السطحي او ما يعرف بالتفاعل بين السطوح البينية مع بقاء عدد النويات ثابت.
- حساب المعاملات التارموديناميكية و هي الطاقة الحرة  $\Delta G$  و الانتروبي  $\Delta S$  والانتالبي  $\Delta H$  لتبلور و تشكل للانورثيت.

## المراجع

1. N. Aklouche, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie (2009).
2. S. Kavalci, Izmir Institute of Technology, Turkey (2006).
3. Handbook of Mineralogy. <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/anorthite.pdf>
4. S. Zeyu, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie (2017).
5. Z. DAAS, Memoire de Magister, Université de Constantine, Algérie (2010).
6. M. Rahal, sol-gel-process, arabian-chemistry, (2014).
7. M. Barsoum, M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, CRC press, (2002).
8. D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Ceramics International **44** :3649 (2018).
9. P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, J. Havlica, R. Holesinský, Solid State Science, **26**: 53 (2013).
10. S. Arrhenius, Journal of Zeitschrift für Physikalische Chemie, **4**: 226(1889).
11. P.G. Boswell, Journal of Thermal Analysis, **18**: 353 (1980).
12. M. Romero, J. Marín-Marquez, J. Ma. Rincon, Journal of European Ceramic Society, **26**: 1647 (2006).
13. R.A. Ligeró, J. Vázquez, P. Villares, R. Jiménez-Garay, Journal of Materials Science, **26**: 211 (1991).
14. K. Matusita, S. Sakka, Journal of Non-Crystalline Solids, **39**: 741 (1980).
15. K. H. Schüller, Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. With Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963).
16. T.Ozawa, Journal of Thermochemica Acta, **203**: 159 (1992).
17. R.L. Blaine, H.E. Kissinger, Journal of Thermochemica Acta, **540**: 1 (2012).
18. S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Microstructure, thermal expansion, hardness and thermodynamic parameters of cordierite materials synthesized from Algerian natural clay minerals and magnesia, boletín de lasociedad española de cerámica y vidrio, <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.03.008>

19. S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Formation of Anorthite Containing Cordierite Material through Reaction Sintering Kaolin, MgO and CaO Precursors, *Science of Sintering*, 52 (2020), UDK: 549.632; 622.785; 531.3 <https://doi.org/10.2298/SOS2002135L>
20. S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune and N. Saheb, Effect of temperature and magnesia on phase transformation kinetics in stoichiometric and non-stoichiometric cordierite ceramics prepared from kaolinite precursors, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 137, pp. 11-23, 2019, DOI: 10.1007/s10973-018-7923-2.
21. S.M. Pourmortazavi, I. Kohsari, M.B. Teimouri, S.S. Hajimirsadeghi, *Materials Letters* **61**: 4670 (2007).
22. A. Gochi, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie (2012).
23. P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, *Ceramics International*, **42** : 16969 (2016).
24. F. Sahnoune, Thèse de Doctorat, Université de Setif, Algérie (2008).
25. 15. Djaida Redaoui, Foudil Sahnoune, Menad Heraiz, Nouari Saheb, Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia, *Ceramics International* 44 (2018) 3649–3657, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.119>
26. D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, H. Belhouchet, M. Fatmi, Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 27, Issue 8, August 2017, Pages 1849-1855. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60208-5.
27. D. Redaoui, Thèse de Doctorat, Université de Msila, Algérie (2018).

## الملخص

ان اهم ما نستخلصه من بحثنا هذا هو تمكنا من تحضير مركب الانورثيت ذي الصيغة الكيميائية (  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ) انطلاقا من مواد مخبرية تجارية بواسطة تقنية السائل-هلام، ودراسة آلية وتحديد التحولات الطورية للانورثيت. تمت دراسة التحولات الطورية للمساحيق المحضرة بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلّي وهذا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة ولغاية  $1322^\circ\text{C}$ . جهاز انعراج الأشعة السينية بدلالة درجة حرارة التحضير استعمل في تحديد ماهية الأطوار المتبلورة. كما قمنا بحساب طاقة التنشيط و العوامل الحركية والتارموديناميكية في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة الحرارية وتغيرها من اجل معرفة آلية الانتشار المتحكم في نمو وتنوي مركب الانورثيت.

**الكلمات المفتاحية:** الانورثيت - تقنية (السائل - هلام) - طاقة التنشيط - العوامل الحركية والتارموديناميكية - حركية.

## Abstract

The most important objective that we can extract from this present work is to synthesize anorthite compound with the chemical formula ( $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ) via sol-gel method using commercial laboratory materials as starting material, and to study and determine the mechanism and phase transformation of this compound. The phase transformations of the prepared powders were studied by Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA) experiments, between room temperature and  $1322^\circ\text{C}$ , at different heating rates. The X-ray powder diffraction (XRD) were used on the prepared powders or samples as function of temperature to characterize the crystalline phases. Also the activation energy values, the kinetic parameters and thermodynamics parameters calculated using DTA and experiments under isothermal and non-isothermal treatments.

**Keywords:** Anorthite - sol-gel method - activation energy - kinetic and thermodynamic parameters - mechanism.