



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

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: MAT/P/15/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): شودار خديجة

تحت عنوان

تحضير و دراسة مركب الفورستريت بطريقة المحاليل الغروية

تمت المناقشة يوم 23 / 06 / 2021 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا
مشرفا و مقرا
مناقشا
مناقشا

جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة

سحنون فوضيل
حرايز مناد
علالي جمال
والي عامر

الإهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد:

الهي لا يطيب النهار إلا بشركك، ولا يطيب الليل إلا بطاعتك، ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك، ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك، ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا وشفيعنا محمد صلى الله عليه وسلم
إلى التي بحنائها ارتويت، ويدفئها احتमित، وبنورها اهتديت ولحقها ما وفيت، أهديك تفاعلاً لم أدرك حقيقته إلا من عينيك، أم
أملا وليس في الأرض أمل كالذي أقرأه في عينيك، أم أهديك نجاحاً ونجاحي الحقيقي تحت قدميك

أمي الحبيبة

إلى درعي الذي به احتमित، وفي الحياة به اقتديت، إلى من احترقت شموعه ليضيء لنا درب النجاح، ركيزة عمري، وصدر أمانتي
وكبريائي وكرامتي، أبي أطل الله في عمره

إلى اللذان تشاق العين لرؤيتهم ويحن القلب للقائهم إلى اللذان ربياني، أقول بعدتم ولم يبعد القلب عن حبكم، وانتم في الفؤاد
حضور، جمعني الله بكم في جنة الخلد إن شاء الله جدي وجدتي رحمهم الله

إلى من يذكرهم القلب قبل أن يكتب القلم إلى من تحييني بسمتهم وتميتني دمعهم، إلى من قاسموني حلو الحياة ومرها تحت السقف
الواحد، إخوتي وأخواتي وزوجات أخوتي وإلى أزواج أخواتي

إلى ككاكيت البيت: مؤيد، دعاء، تاقى، ساجدة، أمير، رؤيا، أمامة

إلى كل من يحمل لقب شудар وقارة وشيخي وعلى رأسهم جدي وجدتي والأخوال والأعمام وأولادهم

إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة، إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة، إلى أساتذتنا الكرام طيلة مشوارنا الدراسي وعلى
رأسهم الأستاذ مناد حرايز

إلى الذين في أفلاكهم تدور فرحتي، وعلى عتبات نبلهم يقف وفائي، إلى أحسن من عرفني بهم القدر، الأصدقاء القدامى
وأصدقاء الدراسة إلى أحلام، ملك، هدى، شيماء، زينب، خولة، زينب، مروة، فاطمة، امينة، سعيدة، حياة

إلى كل من في القلب ولم يدركهم قلبي، وكل من يعرف شудар خديجة من قريب أو بعيد

إلى وطني الحبيب الجزائر وشعب فلسطين الثائر

تشكرات

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا ملء السماوات والأرض على ما أكرمني به ووفقني لثمين هذه الخطوة في مسيرتي
الدراسية

أتوجه بخالص الشكر والتقدير والاحترام لأستاذي الفاضل مناد حرايز الذي كان بعد الله عز وجل المعين الأول لي على
إتمام هذه المذكرة والذي لم يخل علي بكل ما لديه من معلومات ونصائح وتوجيهات وأنا على قناعة تامة أنني مهما وظفت
من عبارات شكر وامتنان لن تكفيني لأوفيه حقه على ما أبداه معي من صبر وتسامح راجية من المولى أن يجيره خير
ثواب

كما أتقدم بالشكر الجزيل لكل من الأستاذ سخون فوزيل والأستاذ علالي جمال على مساعدتهم لنا ونصائحهم القيمة
كما أتقدم بالشكر والتقدير لأعضاء لجنة المناقشة مجددا الأستاذ سخون فوزيل والى الأستاذ علالي جمال والأستاذ والي
عامر على مشاركتهم في لجنة المناقشة واهتمامهم بالموضوع

كما لا يفوتني أن أتقدم بخالص الشكر إلى جميع أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة وكذا جميع الزملاء وطلبة الدكتوراه في
مخبر فيزياء وكيمياء المواد وخص بالذكر الأخ كزيز لحسن على ما كل قدمه لي من مساعدات ونصائح والأستاذ لعمارة
إسماعيل ومن تحلو بالإيحاء وشاركت معهم متاعب العمل: جيلط خولة، ديلبي زينب، بلحوت سعيدة، جعلاب وليد
ولعزيري خديجة

ولن أنسى من في الفؤاد مسكنهم من كانوا وسيبقوا لي عوناً وسنداً مدى الحياة عائلي الكريمة
وفي الأخير اشكر كل من ساهم من بعيد أو قريب في إتمام هذا العمل والشكر موصول لكل معلم أفادنا بعلمه من أولى
المراحل الدراسية إلى غاية هذه اللحظة

الفهرس

01.....	مقدمة
---------	-------

الطرق التجريبية المتبعة والمواد الأولية المستعملة

03	المواد الأولية المستعملة.....	1.II
03	نترات المغنيزيوم المميهة.....	1.1.II
03	رباعي ايثيل أورثوسيليكات (TEOS)	2.1.II
03	نترات الكالسيوم المميهة.....	3.1.II
03	تحضير المساحيق.....	2. II
05	تشكيل و تلييد العينات.....	3. II
06	قياس الكتلة الحجمية.....	4. II
07	دراسة حركية وآلية التبلور.....	5. II
07	مقدمة.....	1. 5. II
07	نماذج التحول الحراري والقوانين الحركية.....	2. 5. II
09	تحديد طاقة التنشيط.....	1. 2. 5. II
10	طرق خالية من النماذج.....	1. 1. 2. 5. II
11	طرق تكاممية متساوية (Integral Isoconversional Methods).....	2. 1. 2. 5. II
11	تحديد نموذج التفاعل.....	2. 2. 5. II

النتائج و المناقشة

13	دراسة تحليلية بواسطة التحليل الحراري الكتلي والتحليل الحراري المسعري و الأشعة السينية	1. III
13	لمسحوق الفورستيريت المحضر بطريقة المحاليل الغروية.....	
13	التحليل الحراري الكتلي (TG/DTG) و التحليل الحراري المسعري (DSC).....	1. 1. III
13	دراسة تحليلية بواسطة الأشعة السينية.....	2. 1. III
15	تتبع التحولات الطورية الموضوعية بواسطة التحليل الحراري المسعري (DSC) والأشعة السينية	2. III
16	للمسحوق المكافئ للفورستيريت.....	
20	دراسة تحليلية بواسطة جهاز مقياس التمدد الحراري و الأشعة السينية...	3. III
20	تليد الفورستيريت.....	4. III
23	التليد بالإضافات.....	1. 4. III
24	دراسة تأثير درجة الحرارة على التليد.....	1. 1. 4. III
24	تأثير أكسيد الكالسيوم على الكتلة الحجمية.....	2. 1. 4. III
29	حساب معدل حجم الحبيبات ونموها باستخدام معطيات الأشعة السينية.....	5. III
31	دراسة تأثير أكسيد الكالسيوم على معامل التمدد الحراري النسبي للفورستيريت.....	6. III
32	دراسة حركية التحولات الطورية و آليات التبلور.....	7. III
35	حالة عدم ثبوت درجة الحرارة.....	1. 7. III
35	حساب طاقة التنشيط للفورستيريت المحضر بالطريقتين المذكورتين سابقا.....	1. 1. 7. III
35	حالة ثبوت درجة الحرارة.....	2. 7. III
38	حساب طاقة التنشيط الظاهرية.....	1. 2. 7. III
39	تحديد نموذج التفاعل.....	2. 2. 7. III
42	حساب طاقة التنشيط الظاهرية.....	3. 2. 7. III
52	تحديد نموذج التفاعل.....	4. 2. 7. III
57	العوامل الترموديناميكية.....	8. III
59	الخلاصة العامة.....	
60	المراجع.....	

I- مقدمة

المواد السبينالية هي مواد صلبة بلورية، أخذت اسمها من المركب $MgAl_2O_4$ لكونه المركب الأكثر شيوعاً ضمن عائلة المواد السبينالية [1]، وقد اشتقت كلمة "السبينال" من الكلمة اللاتينية "سبينال" والتي تعني الشوكة وذلك لاحتواء بلورة $MgAl_2O_4$ على حواف حادة [2]. من بين المواد السبينالية الأكثر استعمالاً هي فئة المواد السبينالية الأوكسيدية ذات الصيغة الكيميائية العامة AB_2X_4 ، أين تكون A و B كاتيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ $A^2B_2^3X_4$ (حيث $A^2=Cd. Mg. Mn. Zn....$ و $B^3=Al. Ga. In....$) أو تكون رباعية وثلاثية التكافؤ $A^4B_2^2X_4$ (حيث $A^4=Si. Ge. Sn.$ و $B^2=Cd. Mg. Mn. Zn$)، أما X فهو يرمز لأيون سالب ثنائي التكافؤ والذي يكون عادة أوكسجين أو إحدى الشالكوجينات أو نسميها عناصر عمود الأكسجين (Calcogen ;X=O. S. Se.Te..) [2,3]

تشكل المواد السبينالية الأوكسيدية مجموعة كبيرة من المركبات الخزفية (ما يقارب 120 مركب) ولقد كانت موضوع للعديد من الأعمال النظرية والتجريبية [4] فهي تمتاز بخواص فيزيائية وكيميائية عديدة مما يجعلها مرشحة مهما للعديد من التطبيقات التكنولوجية، ومن بين أهم هذه المركبات و التي نحن بصدد دراستها هي مركب الفورستيريت ذو الصيغة الكيميائية $MgSi_2O_4$.

1-I الفورستيريت

الفورستيريت مادة خزفية مكونة من سيليكات المغنيزيوم ذات الصيغة الكيميائية $MgSi_2O_4$ [5]، وهو مركب مهم جداً لمجموعة الزبرجد الزيتوني (olivine) [6]، وهو أحد المعادن الموجودة في القشرة الأرضية، كما يوجد في كثير من النيازك والشهب الساقطة على الأرض، وفي القمر وفي المذنبات، سمي بهذا الاسم على اسم العالم الألماني Johann Forster، وهو يتكون بشكل أساسي من الايون SiO_4^{4-} والكاتيون Mg^{+2} [6]، و يتبلور في بنية معينة مستقيمة Orthorhombic ذات الوسائط الشبكية التالية: $a=0.47540\text{ nm}$ و $b=0.101971\text{ nm}$ و $c=0.59806\text{ nm}$ و المجموعة الفضائية (pbnm) [7]. و يعرف الفورستيريت بشكل خاص بنقطة انصهاره العالية و التي تصل إلى 1890°C لذا يستخدم كمادة مقاومة للحرارة في تطبيقات درجات الحرارة العالية بشرط أن يكون خالياً من مركب الأونستاتيت [5,6]، كما يمتاز بالاستقرار الكيميائي الجيد و خصائصه الكهربائية (عزل كهربائي جيد مع قيمة للمقاومة الكهربائية عالية تقدر بحوالي 10^{13} – 10^{15} اوم سم)، والحرارية الرائعة (تمدد حراري منخفض)، بالإضافة إلى خصائصه

الميكانيكية الممتازة فضلا عن النشاط الحيوي الجيد والتوافق الحيوي الممتاز [5، 8] بالإضافة إلى ذلك، يحتوي الفورستريت على ثابت عزل كهربائي منخفض ($\epsilon_r=6.8$) ، و هو عازل بطبيعته حتى في درجات الحرارة المرتفعة [6]، كل هذه الخصائص جعلت من الفوريستريت مادة مرشحة من طرف العلماء والباحثين لاستخدامها في العديد من التطبيقات التكنولوجية مثل الأجهزة البصرية والالكترونيات وتكنولوجيا الإنارة والأصباغ وخلايا وقود الأوكسيد الصلب (SOFC) والمواد الحيوية، كما يتم استخدام الفوريستريت على نطاق واسع كمادة مقاومة للصهر في مصاهر المعادن غير الحديدية وما إلى ذلك وكذا في الصناعات الحرارية لامتلاكه نقطة انصهار عالية وتمدد حراري منخفض، فضلا على استخداماته الواسعة في مجال الطب الحيوي. [5]

استخدم الباحثون طرق متنوعة لتحضير الفوريستريت العالي النقاء مثل تفاعلات الحالة الصلبة (Solid- State)، و التبخر الحراري و التليد في درجات الحرارة العالية وطريقة المحاليل الهلامية (sol-gel)، و تعد هذه الطريقة من أهم الطرق الكيميائية التي تم تطويرها من طرف الباحثين الكيميائيين و الفيزيائيين من اجل تفادي الصعوبات الموجودة في طريقة تحضير المواد انطلاقا من تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة [10] وهي إحدى الطرق المنبثقة عن تقنيات الكيمياء الرطبة و يتمحور مبدؤها حول مجموعة من تفاعلات إمالة-تكتيف عند درجات حرارة ثابتة [11]، و تبدأ هذه الطريقة بإذابة مساحيق المواد الأولية في محاليل غالبا ما تكون أكاسيد كحولية ليتشكل لنا محلول مركز يعرف بالصلول (المحلول)، ثم نقوم بإزالة الماء أو الكحول منه بالتسخين ليتشكل لنا الهلام (gel) و الذي بدوره يجفف ويكتف بواسطة معالجة حرارية لنتحصل على المسحوق المراد [12].

في السنوات العشرين الماضية خضع علم sol-gel إلى تطور مذهل لما تحمله هذه الطريقة من مميزات على غرار الطرق الأخرى حيث تتمثل المزايا الواضحة لعمليات المحاليل الهلامية في درجات حرارة معالجة منخفضة وطريقة فعالة لزيادة التجانس الكيميائي للمنتج ونقاء عالي للمواد الناتجة بالإضافة إلى حجم حبيباته النانوية [8].

II. الطرق التجريبية المتبعة والمواد الأولية المستعملة

II 1. المواد الأولية المستعملة

II 1. 1. نترات المغنيزيوم المميّهة

استعملنا في دراستنا نترات المغنيزيوم المميّهة المخبرية المحضر من طرف شركة (PROLABO Sàrl)، و هي مادة صلبة ذات لون ابيض ، صيغتها الكيميائية $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، و وزنها الجزيئي يساوي 256.41 g/mol، وهي شديدة الذوبان في الماء كما أنها مسترطبة للغاية، حيث يؤدي ملامستها للهواء بسرعة إلى تكوين سداسي هيدرات. لذلك فإنه قابل للذوبان بشكل معتدل في الإيثانول كما يعتبر أكثر استقرار و الأقل امتصاصا للماء من البيّنة، و يعتبر كمصدر غني لأوكسيد المغنيزيوم (MgO) .

II 2. 1. رباعي ايثيل أورثوسيليكات (TEOS)

كما استعملنا أيضا رباعي إيثيل أورثوسيليكات، اسمه رسميا تترايثيوكسيسيلاني ويكتب اختصارا TEOS ، وهو سائل عديم اللون يتحلل في الماء و تحلله في الإيثانول أقوى صيغته الكيميائية هي $(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4)$ ، و يعتبر كمصدر غني للسيليكا. (SiO_2) .

II 3. 1. نترات الكالسيوم المميّهة

وهو عبارة عن ملح أبيض ينتج من اتحاد حمض النتريك مع الحجر الجيري للكالسيوم حسب التفاعل الكيميائي التالي:



وبعد بلورة هذا المحلول المائي تترسب نترات الكالسيوم على صورة رباعي هيدرات ذو الصيغة الكيميائية التالية: $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، وتتميز نترات الكالسيوم بخاصيتها القلوية، وذوبانها في الماء، كما أنها تتحلل في الماء بمقدار 0.271 Kg/l عند حرارة 40°C ؛ لذلك فهو يمتص الرطوبة من الهواء بنسبة كبيرة جداً، ويمكن أن يذوب في محاليل الإيثانول، والميثانول، و يعتبر مصدر لأوكسيد الكالسيوم.

II 2. تحضير المساحيق

قمنا في دراستنا بتحضير مسحوق الفورستريت باستعمال طريقة المحاليل الهلامية (Sol gel) أين استعملنا في تحضير الفورستريت طريقتين إحداهما بإذابة كل من نترات المغنيزيوم و محلول TEOS في الإيثانول، و الأخرى هي إذابة نترات المغنيزيوم في الماء المقطر وفقا للخطوات التالية:

❖ قياس كتلة كل من نترات المغنيزيوم المميّهة و TEOS واختيار حجم الإيثانول و حمض النيتريك حسب النسب المختارة (الجدول (1.II)).

❖ ففي الطريقة الأولى: قمنا بإذابة كل من نترات المغنيزيوم المميّهة و TEOS في الإيثانول، ثم خلطهم بواسطة محرض مغناطيسي (magnetic agitator) لمدة 2 ساعة حتى الحصول على محلول متجانس شفاف اللون، ثم نضع المحلول المتحصل عليه في فرن التجفيف في درجة حرارة 65°C لمدة 6 ساعات و كانت مدة كافية لتشكيل الهلام (gel) ثم نقوم بتجفيفه في درجة حرارة 120°C لمدة 24 ساعة، لنحصل في الأخير على مسحوق ذو لون زيتي مصفر.

❖ أما في الطريقة الثانية: فنقوم بإذابة نترات المغنيزيوم المميّهة في الماء و TEOS في الإيثانول ثم خلطهم مع بعضهم باستعمال عملية التقطير مع الخلط أو التحريك بواسطة المحرض المغناطيسي، ثم إضافة حمض النيتريك المخفف للخليط لمدة ساعتين حتى الحصول على محلول متجانس شفاف اللون، ثم نضع المحلول المتحصل عليه في فرن التجفيف في درجة حرارة 65°C لمدة 32 ساعة وهي المدة الكافية لتشكيل الهلام (gel) ثم نقوم بتجفيفه في درجة حرارة 120°C لمدة 24 ساعة، لنحصل في الأخير على مسحوق ذو لون زيتي مصفر كما هو موضح بالشكل (1.II).



الشكل (1.II): مسحوق الفورستيريت المحضر بطريقة المحلول الغروي (Sol-gel)

و بعد الانتهاء من التحضير بكلتا الطريقتين و الحصول على المسحوق، نقوم بسحقه يدويا و الاحتفاظ بجزء منه للدراسة الحرارية، و الباقي كلسنته في درجة الحرارة 500°C لمدة ساعة واحدة، ثم سحقه وغربلته بمنخل قطر فتوحاته اقل من $100\ \mu\text{m}$.

ومن أجل دراسة تأثير إضافة أكسيد الكالسيوم على تليد الفورستيريت وخصائصه الفيزيائية قمنا بإضافة نسب من نترات الكالسيوم للخليط المحضر بالطريقة الأولى سابقا والجدول أدناه يبين لنا النسب المستعملة في تحضير FS00%CaO (فورستيريت دون إضافة) و FSX%CaO (فورستيريت بإضافة نسب مختلفة من CaO)

الجدول (1.II): نسب كل من نترات المغنيزيوم المميهة و TEOS و حجم الإيثانول و حمض النيتريك

تحضير الفورستيريت بإضافة حمض الأزوت						
المركب	M(NCaO) (g)	M(NMg) (g)	V(TEOS) (ml)	V _{H2O}	V _{Eth}	V _{NHO3}
FS _{AN} 00%CaO	/	512.806	225.545	V _{eau} =3,1223 V _{TEOS}	V _{Eth} =1,576 V _{TEOS}	V _{NHO3} =0,636 V _{TEOS}
تحضير الفورستيريت بدون إضافة حمض الأزوت						
المركب	M(NMg) (g)	V(TEOS) (ml)	M(NCaO) (g)	CaO % Wt	SiO ₂ % Wt	MgO% wt
FS _{ETH} 00%CaO	512,806	225,545	00	0,00	42,7056	57,2944
FS _{ETH} 02% CaO	502,54988	221,0341	12,091132	2,00	41,8558	56,1442
FS _{ETH} 04% CaO	492,29376	216,5232	24,68606	4,00	41,0016	54,9984
FS _{ETH} 06% CaO	482,03764	212,0123	37,816945	6,00	40,1474	53,8526
FS _{ETH} 08% CaO	471,78152	207,5014	51,518737	8,00	39,2932	52,7068

II. 3. تشكيل وتليد العينات

بعد الانتهاء من عملية تحضير المساحيق قمنا بصناعة عينات اسطوانية الشكل (ذات قطر 13 ملم وارتفاع في حدود 4 ملم) انطلاقا من المساحيق المحضرة سابقا بواسطة قالب من الفولاذ المقسى بحيث تم كبس العينات داخل هذا القالب تحت ضغط أحادي المحور قدره 150 MPa بواسطة جهاز هيدروستاتيكي، وخلال عملية الكبس يجب ترك العينة تحت الضغط لمدة زمنية، و هذا لضمان انتشار الضغط على جميع أنحاء العينة، كما تم استخدام مضخة هوائية لإخراج الهواء أثناء عملية الضغط، و بعد الانتهاء من عملية تشكيل العينات نقوم بتليد هذه الأخيرة عند درجات حرارة مختلفة °C 1400 و °C 1450 و °C 1500 باستعمال فرن كهربائي ذو برنامج آلي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة و أزمنتها وفقا لسرعات محددة، حيث استعملنا في تجاربنا سرعة °C/min 5 حتى الوصول إلى

درجة الحرارة المطلوبة والبقاء فيها مدة زمنية قدرها 2 ساعة بعدها يتم تبريدها بنفس السرعة حتى الوصول إلى درجة حرارة الغرفة ونزاعها.

II. 4. قياس الكتلة الحجمية.

من أجل معرفة نسبة التليد قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات المحضرة ومقارنتها مع الكتلة الحجمية النظرية، حيث اعتمدنا في قياسنا على مبدأ أرخميدس، وقمنا بحساب الكتلة الحجمية بإتباع الطريقة التالية:

➤ قياس كتلة العينة في الهواء (m_0).

➤ قياس كتلة العينة بعد وضعها داخل حوجة وغمرها في الماء مع استخدام مضخة هوائية لإخراج الهواء منها وتعويضه بالماء (m_e).

➤ قياس كتلة العينة بعد إخراجها من الماء بمسح خفيف لها (m_1).

أين قمنا بحساب الكتلة الحجمية الظاهرية و العيانية وكذا نسبة الفراغات المفتوحة انطلاقاً من المعادلات التالية:

$$\rho_{bulk} = \frac{m}{V_T} = \frac{m_0}{m_1 - m_e} \times \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (I)$$

$$\rho_{App} = \frac{m_0}{m_0 - m_e} \times \rho_{H_2O} \dots \dots \dots (II)$$

$$V_{PO} = \frac{m_1 - m_0}{\rho_{H_2O}} \dots \dots \dots (III)$$

$$x_{Vpo} \% = \frac{V_{PO}}{V_T} \times 100 = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_e} \times 100 \dots \dots \dots (IV)$$

حيث:

ρ_{bulk} : الكتلة الحجمية العيانية

ρ_{App} : الكتلة الحجمية الظاهرية

V_{PO} : حجم الفراغات المفتوحة

$x_{Vpo} \%$: نسبة الفراغات المفتوحة

وقمنا بحساب نسبة التليد وفق العلاقة التالية:

$$\frac{\rho_{exp}}{\rho_{The}} * 100\% = \text{نسبة التليد المئوية} \dots \dots \dots (V)$$

II. 5. دراسة حركية وآلية التبلور

II. 5. 1. مقدمة

من أهم التقنيات التي من خلالها نستطيع معرفة الآلية التي تحدث بها التحولات الطورية في الحالة الصلبة سواء في حالة ثبوت درجة الحرارة أو تغييرها هي تقنية التحليل الحراري، و تعتمد هذه التقنية على قياس التغيرات في المقادير الفيزيائية للمواد الصلبة كدالة لدرجة الحرارة، ومن أهم أجهزة التحليل الحراري الأكثر شيوعاً واستعمالاً هي: جهاز التحليل الحراري الكتلي (TG) و جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و جهاز المسح المسعري (DSC) و جهاز التمدد الطولي الحراري التفاضلي (DL) و من التجارب المنجزة بهذه الأجهزة يمكننا معرفة حركية وآلية التحولات الطورية و التبلور، وكذا استنتاج العوامل الحركية و الترموديناميكية.

II. 5. 2. نماذج التحول الحراري والقوانين الحركية

توجد طريقتان للتحليل الحراري إحداهما بثبوت درجة الحرارة (Isothermal) و الأخرى بتغير درجة الحرارة (Non-Isothermal)، أين تسخن العينة بسرعة كبيرة في حالة ثبوت درجة الحرارة إلى غاية درجة حرارة الدراسة المطلوبة ثم تثبت لمدة زمنية تكون كافية لإنهاء عملية التبلور، أما في حالة تغير درجة الحرارة فإن العينة تسخن بسرعة ثابتة إلى غاية درجة الحرارة المطلوبة، وفي كلتا الحالتين يتم خلال عملية التسخين تسجيل التغير في الطول أو الكتلة أو كمية الحرارة كدالة للزمن ودرجة الحرارة، وغالباً ما تكون طريقة تغير درجة الحرارة أكثر استعمالاً من سابقتها نظراً لسرعتها في أداء التجربة و سهولة التحكم فيها، ويمكننا التعبير عن المعادلة الغالبة للتحليل الحركي لتفاعلات الحالة الصلبة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \dots\dots\dots [13] 01$$

حيث t هو الزمن و $k(T)$ الثابت المعدل المعتمد على درجة الحرارة و $f(x)$ يمثل دالة التحويل التفاضلي (نموذج التفاعل)، و هي تعبير رياضي للنموذج الحركي الظاهري، و يمكننا تلخيص النماذج الحركية التي يتم الاستشهاد بها بشكل متكرر في التقارير العلمية [13-17] في الجدول (II. 2).

إن نموذج كل من Sestak-Berggren ذو الوسيطين [18]، والذي يُسمى أيضاً نموذج التحفيز الذاتي [19] و نموذج ترتيب التفاعل (reaction order)، هي نماذج يتم تطبيقها غالباً في المعالجات ذات التفاعل الكيميائي (مثل البلمرة) أو التفاعل الفيزيائي (مثل التبخر) مما يؤدي إلى ارتباط أقوى أو أكثر استقراراً أو المواد المتفاعلة (مثل الخرسانة) ..

إن الهدف من الدراسة الحركية لبيانات التحليل الحراري الكظوم DSC هو إيجاد النموذج الحركي الذي يعطي أفضل وصف للعملية المدروسة ويسمح بالتنبؤ بسلوك النظام في ظل ظروف حرارية مختارة.

الجدول (II. 2): ملخص للآليات الحركية المحددة [15]

Reaction model	symbol	$f(x)$	$y(x)$	$z(x)$
Reaction nth order model (Nucleation/Decay)	F_n/R_0	$(1 - x)^n$	$n < 1$: Convex $n > 1$: Concave	x_p^∞ depending on exponents
Phase boundary controlled reaction (contracting area, i.e., bidimensional shape or one-half order kinetics)	R_2	$2(1 - x)^{\frac{1}{2}}$	Convex	0.750
Phase boundary controlled reaction (contracting area, i.e., tridimensional shape or two-thirds order kinetics)	R_3	$3(1 - x)^{\frac{2}{3}}$	Convex	0.704
Johnson MehlAvrami general equation (Growth of nuclei)	JMA	$n(1 - x)[- \ln(1 - x)]^{1 - \frac{1}{n}}$	$n < 1$: Concave $n = 1$: Linear $n > 1: 0 < x_m < x_p$	0.632
One-dimensional diffusion	$D1$	$\frac{1}{2x}$	-	-
Two-dimensional diffusion	$D2$	$-\frac{1}{\ln(1 - x)}$	Concave	0.834
Three-dimensional diffusion (Jander's equation)	$D3$	$\frac{3(1 - x)^{\frac{1}{2}}}{2 \left[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \right]}$	Concave	0.704
Three-dimensional diffusion (Ginstling equation)	$D4$	$\frac{3}{2 \left[(1 - x)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right]}$	Concave	0.776
Šesták–Berggren (Autocatalytic model)	$SB(m, n)$	$x^m(1 - x)^n$	$0 < x_m < x_p$	x_p^∞ depending on exponents

و يمكننا إصلاح المعادلة رقم 01 لتصبح معتمدة صراحة على درجة الحرارة باستبدال $k(T)$ بمعادلة Arrhenius، (و التي تصف العلاقة بين معدل التفاعل ودرجة الحرارة للعديد من التفاعلات الفيزيائية والكيميائية) بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} f(x) \dots\dots\dots 02$$

حيث k_0 هو عامل ما قبل الأس (معامل الاهتزاز)، E_a هي طاقة التنشيط الظاهرة و R ثابت الغازات، و في حالة التفاعل غير متساوي الحرارة (عدم ثبوت درجة الحرارة)، تكون معدلات (سرع) التسخين المطبقة ثابتة حيث يمكن التعبير عن درجة الحرارة بالشكل التالي:

$$T = T_0 + \varphi t \dots\dots\dots 03$$

حيث أن: T_0 هي درجة الحرارة الابتدائية،

$$\frac{dT}{dt} = \varphi$$

و φ هي معدل التسخين الثابت و الموصوف بالمعادلة التالية:

و باستخدام هذا التحول يمكننا تحويل المعادلة (02) إلى مايلي:

$$\varphi \frac{dx}{dT} = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} f(x) \dots\dots\dots 04$$

في المعادلة (4) يفترض أن الثلاثي الحركي (k_0 و E_a و $f(x)$) يصف التطور الزمني لتغير فيزيائي أو كيميائي، و عند مكاملة المعادلة 04 نحصل على مايلي:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{k_0}{\varphi} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dT \approx \frac{k_0}{\varphi} \int_0^T e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dT = \frac{E_a k_0}{R\varphi} \int_0^\alpha \frac{e^{(-\alpha)}}{\alpha^2} d\alpha = \frac{E_a k_0}{R\varphi} P(\alpha) \dots\dots 05$$

حيث $g(x)$ هي الشكل المتكامل لنموذج التفاعل و $P(\alpha)$ هي ناتج التكامل للحد التالي: $\int_0^\alpha \frac{e^{(-\alpha)}}{\alpha^2} d\alpha$ ، أين $\alpha = E_a/RT$ ، والتي لا تحتوي على حل تحليلي للتغلب على هذه الصعوبة، و يمكننا حل التكامل السابق المتعلق بدرجة الحرارة باستخدام طرق التقريب المتسلسلة، وطرق التحليل العددي [13، 20]، فإذا كانت T_0 صغيرة، فيُفترض بشكل معقول أن T_0 تؤول إلى الصفر.

1. 2. 2. II تحديد طاقة التنشيط

تعرف طاقة التنشيط على أنها الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد لأي طور، ومن أجل حسابها اقترح الباحثون عدة طرق تقريبية تختلف باختلاف شروط التجربة وطبيعتها ومن أهم هذه الشروط درجة حرارة المعالجة و التي تكون ثابتة أو متغيرة كما ذكرنا سابقا و كذلك التقنيات المستعملة.

1. 1. 2. 5. II طرق خالية من النماذج

أ- طريقة Kissinger

طور كيسنجر [21] طريقة غير متساوية الحرارة خالية من النماذج حيث لا توجد حاجة لحساب E_a لكل قيمة تحويل من أجل تقييم الوسائط الحركية. و تسمح هذه الطريقة بالحصول على قيمة طاقة التنشيط من رسم الدالة $\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_m}$ لسلسلة من التجارب بسرعات تسخين مختلفة (φ) ، حيث T_m هي ذروة درجة الحرارة لمنحنى DTG، حيث تكتب المعادلة كالتالي:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{Rk_0}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \dots\dots\dots 06$$

ب- طريقة Ozawa

تعتمد هذه الطريقة على اخذ $\ln(p(\alpha)) = -5.3305 - 1.052\alpha$ وبعد تعويض قيمة $p(\alpha)$ في المعادلة (05) واخذ اللوغاريتم نحصل على معادلة Ozawa [22] المبينة في المعادلة 07

$$\ln(\varphi) = \ln\left(\frac{Ek_0}{Rg(x)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{RT_m} \dots\dots\dots 07$$

عند درجة حرارة النبض T_m تاخذ المعادلة 07 الشكل التالي:

$$\ln(\varphi) = -1.052 \frac{E}{RT_m} + C \dots\dots\dots 08$$

ج- طريقة Boswell

اقترح الباحث Boswell طريقة تعتمد على المقارنة بين طريقة Kissinger و Ozawa [22,23] وفقاً للعلاقة التالية:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m^s}\right) = -\frac{AE}{RT_m} + C \dots\dots\dots 09$$

مع A و s ثابت، حيث في طريقة Kissinger $s=2$ و $A=1$ ، أما في طريقة Ozawa فإن $s=0$ و $A=1.052$ على هذا الأساس وضع Boswell طريقته التي تكون فيها $s=1$ و $A=1$ والتي توصف بالمعادلة التالية:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C \dots\dots\dots 10$$

ومن اجل معرفة طاقة التنشيط بطريقة **Kissinger** و **Ozawa** و **Boswell** يتم رسم بيان تغيرات الدوال الخطية $\ln(\varphi) \cdot \ln\left(\frac{\varphi}{T_m^2}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة وحساب الميل لهذه الدوال ومطابقته مع المعادلات: 06 و 09 و 10 ، لاستنتاج قيمة طاقة التنشيط E_a .

II. 2. 1. 2. 5. طرق تكاملية متساوية (Integral Isoconversional Methods).

أ- طريقة فلاين و ول و أزاوا (Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

تسمح طريقة [FWO] [24] بالحصول على طاقة التنشيط الظاهرية (E_a) من مخطط اللوغاريتم الطبيعي لسرع التسخين $\ln(\varphi_i)$ بدلالة $\frac{1}{T_{xi}}$ و الذي يمثل علاقة خطية بقيمة معينة للتحويل بسرع تسخين مختلفة.

$$\ln(\varphi_i) = \ln\left(\frac{k_{0x}E_x}{Rg(x)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_x}{RT_{xi}} \dots\dots\dots 11$$

حيث $g(x)$ ثابت عند قيمة تحويل معينة. كما يشير الحرفان x و i إلى القيمة المعطاة لمعدل التسخين وقيمة التحويل المعطاة، على التوالي. ومن ميل الدالة يتم حساب طاقة التنشيط E_a .

ب- طريقة كيسنجر - أكاهيرا - سونوز (Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)

تعتمد طريقة [KAS] [25] على المعادلة التالية:

$$\ln\left(\frac{\varphi_i}{T_{xi}^2}\right) = \ln\left(\frac{Rk_{0x}}{E_xg(x)}\right) - \frac{E_x}{RT_{xi}} \dots\dots\dots 12$$

ومن ميل الدالة يتم حساب طاقة التنشيط الظاهرية E_x .

II. 2. 2. 5. تحديد نموذج التفاعل

نموذج التفاعل هو دالة رياضية لدرجة التحويل ، مكونة من وسيط واحد أو أكثر، و هناك العديد من منهجيات تحديد نموذج التفاعل المتاح في مجال التحليل الحراري ومع ذلك ، تم العثور على منهجية **Malek** وهي منهجية نسبياً أسهل وأكثر دقة ، وبالتالي تم استخدامها في العديد من الدراسات [16,26]. يتم تقييم أو حساب متوسط قيمة طاقة التنشيط من طريقة عدم ثبوت درجة الحرارة ، ومن ثم يتم إنشاء الدالتين $y(x)$ و $z(x)$ باستخدام البيانات التجريبية للوصول إلى نموذج التفاعل وبالتالي وسائطه كما هو موضح في المعادلات 13 و 14 على التوالي:

$$\begin{cases} y(x) = \left(\frac{dx}{dt}\right) e^{\alpha} \dots\dots\dots 13 \\ z(x) = p(\alpha) \left(\frac{dx}{dt}\right) \frac{T}{\phi} \dots\dots\dots 14 \end{cases}$$

في المعادلة رقم 14 الحد $p(\alpha)$ هو دالة متكاملة لدرجة الحرارة مع $\alpha = E / RT$ ، و تصحيح فلين (Flynn) لتقريب سينوم ويانغ (Senum and Yang) من الدرجة الرابعة للحد التكاملي $p(\alpha)$ [20:27] موضحا في المعادلة رقم 15 ، والتي يمكن أن تعطي نتائج أكثر دقة نسبياً في حالة تحديد الدالة $z(x)$:

$$p(\alpha) = \frac{\alpha^3 + 18\alpha^2 + 88\alpha + 96}{\alpha^4 + 20\alpha^3 + 120\alpha^2 + 240\alpha + 120} \dots\dots\dots 15.$$

ومن معرفة الحد الأقصى (x_p^∞ و x_m) للدوال $y(x)$ و $z(x)$ ، على التوالي ، و كذلك القيمة القصوى للحد " x_p " نستطيع معرفة نموذج التفاعل المناسب، وفقاً للشروط التي حددها الباحث Malek [16] كما هو موضح في الجدول (3. II).

الجدول (3. II): ملخص للآليات الحركية المحددة وفقاً للشروط التي حددها Malek [16]

Rection model	Notation	$f(x)$	x_p^∞	x_m
Reactionorder	RO(n)	$(1 - x)^n$	$1 - n^{\frac{1}{1-n}}$	0
Johnson MehlAvrami general equation	JMA(n>1)	$n(1 - x)[- \ln(1 - x)]^{1-\frac{1}{n}}$	0.632	$1 - e^{\left(\frac{1}{n-1}\right)}$
Two-dimensional diffusion	D2	$-\frac{1}{\ln(1 - x)}$	0.834	0
Three-dimensional diffusion (Jander's equation)	D3	$\frac{3(1 - x)^{\frac{2}{3}}}{2 \left[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}\right]}$	0.704	0
Three-dimensional diffusion (Ginstling equation)	D4	$\frac{3}{2 \left[(1 - x)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]}$	0.776	0
Šesták–Berggren	SB(m, n)	$x^m(1 - x)^n$	(0, x_p)	$\frac{m}{m + n}$

III النتائج و المناقشة

III. 1. دراسة تحليلية بواسطة التحليل الحراري الكتلّي والتحليل الحراري المسعري و الأشعة السينية لمسحوق الفورستيريت المحضر بطريقة المحاليل الغروية.

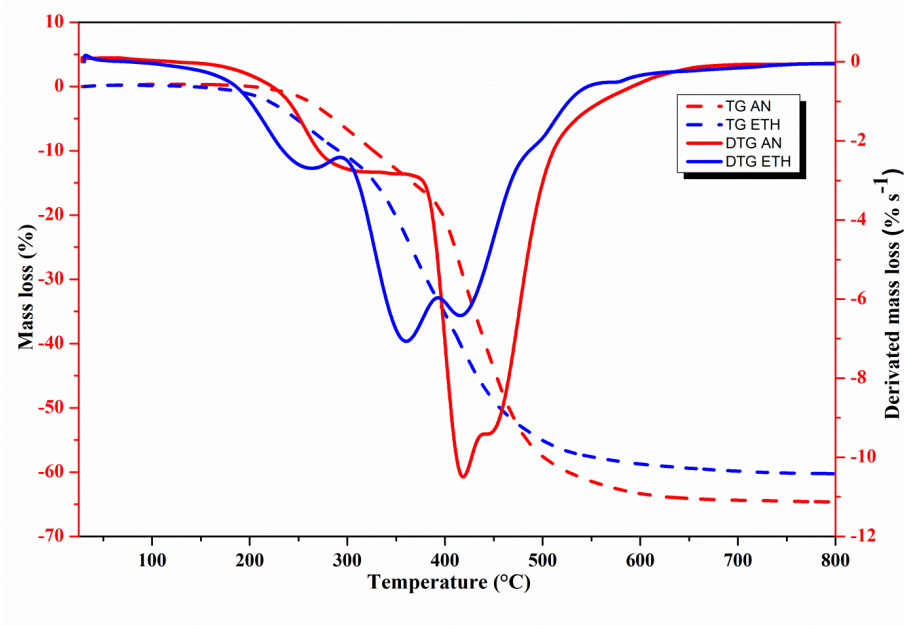
III. 1. 1 التحليل الحراري الكتلّي (TG/DTG) و التحليل الحراري المسعري (DSC)

من أجل التعرف على مختلف التحولات التي تحدث للمسحوق أثناء المعالجة الحرارية لمسحوق الفورستيريت أخذنا كمية من المسحوق المحضر وقمنا بوزنه لتحليله حرارياً بجهاز التحليل الحراري التفاضلي من نوع (LABSYS evo DSC Setaram) تصل درجة حرارته القصوى إلى 1600°C ، حيث قمنا بمعالجة المسحوق إلى غاية درجة الحرارة 1100°C و بسرعة تسخين 20°C/min ، و النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكلين (1.III) و (2.III)، أين يمثل الشكل (1.III)، التغير النسبي المئوي للكتلة بدلالة درجة الحرارة وتفاضله (TG/DTG) للمسحوق المحضر بكلتا الطريقتين الأولى والثانية، و الشكل (2.III) يمثل التحليل الحراري المسعري (DSC) ومن خلالهما نلاحظ ما يلي:

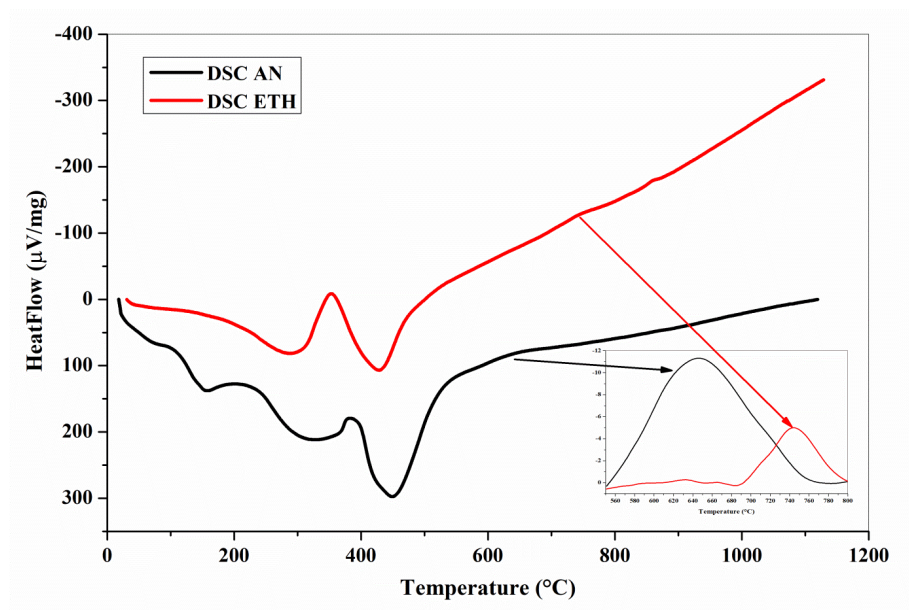
- بالنسبة لمنحنى التغير النسبي المئوي للكتلة وتفاضله (TG/DTG) نلاحظ أن هناك تناقص في الكتلة قدره % 15 وزناً بالنسبة للطريقة الأولى وتقدر درجة حرارته العظمى ب 260°C أما بالنسبة للطريقة الثانية يقدر ب % 17 وزناً و درجة حرارته العظمى تكون عند 290°C وهذا التناقص يعود أساساً لخروج الماء الداخل في تركيب النترات، كما نلاحظ تناقص في الكتلة قدره % 40 في المجال الحراري من 330°C إلى 570°C بالنسبة للطريقة الأولى وتناقص في الكتلة قدره % 47 في المجال الحراري من 400°C إلى 600°C بالنسبة للطريقة الثانية وهذا التناقص راجع أساساً إلى تفكك النترات و الذي يتم على مرحلتين، في المرحلة الأولى تقدر درجة حرارته العظمى ب 360°C للطريقة الأولى و 418°C للطريقة الثانية في هذه المرحلة يحدث تفكك جزئي للنترات، وفي المرحلة الثانية تقدر درجة حرارته العظمى ب 415°C للطريقة الأولى و 446°C للطريقة الثانية وفي هذه المرحلة تتفكك النترات بشكل نهائي.

أما بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري المسعري (DSC) نلاحظ عدة تحولات ماصة وأخرى ناشرة للحرارة يمكن تلخيصها في مايلي:

- بالنسبة للطريقة الأولى: نلاحظ وجود تحول ماص للحرارة في المجال الحراري من 166°C إلى 350°C درجة حرارته العظمى تقدر ب 290°C ناتج عن خروج الماء الداخل في تكوين النترات والتفكك الجزئي لهذه الأخيرة، وتحول آخر ماص أيضا للحرارة في المجال الحراري من 350°C إلى 517°C درجة حرارته العظمى 430°C ناتج عن التفكك النهائي للنترات، وهناك تحولان ناشران للحرارة عند درجة الحرارة العظمى 750°C و 860°C ناتجان عن تشكل طور الفورستيريت.
- أما بالنسبة للطريقة الثانية: فنلاحظ وجود تحول ماص للحرارة في المجال الحراري من 100°C إلى 200°C درجة حرارته العظمى تقدر ب 155°C ناتج عن خروج الماء الداخل في التكوين، وتحول ثاني ماص للحرارة في المجال الحراري من 220°C إلى 377°C درجة حرارته العظمى 330°C ناتج عن التفكك الجزئي للنترات أما التحول الأخير الماص للحرارة في المجال الحراري من 384°C إلى 545°C درجة حرارته العظمى 450°C ناتج عن التفكك الكلي للنترات وبداية تشكل طور الفورستيريت.



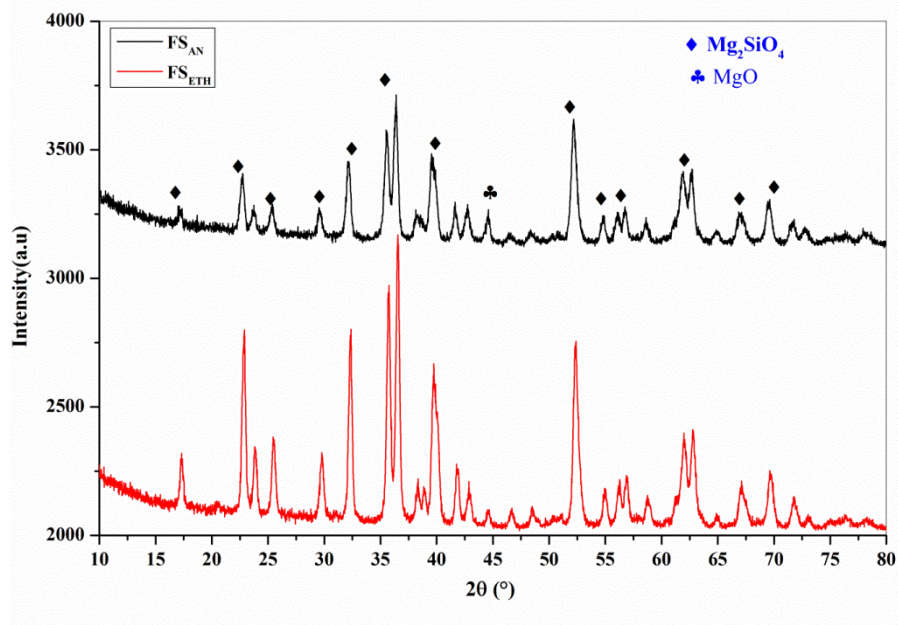
الشكل (1.III): التغير النسبي المئوي للكتلة وتفاضله بدلالة درجة الحرارة (TG/DTG) للمسحوق المكافئ للفورستيريت



الشكل (III.2): التحليل الحراري المسعري (DSC) للمسحوق المكافئ للفورستيريت المعالج عند درجة الحرارة 1100 °C بسرعة تسخين 20°C/min

III. 2.1. دراسة تحليلية بواسطة الأشعة السينية

أخذنا كمية من المسحوق المحضر بكلتا الطريقتين والذي تمت معالجته حرارياً إلى غاية 1100 °C و قمنا بتحليله بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع (X'Pert pro Panalytical) و الطيف الناتج مبين في الشكل (III.3)، حيث نلاحظ من خلاله تطابق منحنى كل من الطريقة الأولى والثانية ونلاحظ أنه عند درجة الحرارة 1100 °C وجود قمم انعراج خاصة بطور الفورستيريت فقط مع وجود قمة واحدة خاصة بأوكسيد المغنزيوم MgO مما يدل على أن التفاعل لم يكتمل عند درجة الحرارة 1100 °C.



الشكل (III.3): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الفورستيريت

III. 2. تتبع التحولات الطورية الموضعية بواسطة التحليل الحراري المسعري (DSC) والأشعة السينية للمسحوق المكافئ للفورستيريت.

من أجل تتبع ومعرفة أهم التحولات التي تحدث لمسحوق المكافئ للفورستيريت أثناء المعالجة الحرارية أخذنا كمية من المسحوق المكافئ للفورستيريت وقمنا بمعالجته حرارياً عند درجات الحرارة 600°C و 680°C و 830°C و 900°C و 1100°C بالنسبة للطريقة الأولى و 295°C و 385°C و 450°C و 550°C و 900°C و 1100°C للطريقة الثانية باستعمال جهاز المسح المسعري و الشكّلين (III.4) و (III.5) يوضحان لنا منحنيات التحليل الحراري المسعري الموضعي عند كل درجة حرارة معالجة للطريقة الأولى والثانية على التوالي وبعد ذلك قمنا بتحليلها بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية، و النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكّلين (III.6) و (III.7) و اللذان يبينان طيف انعراج الأشعة السينية للمسحوق بعد معالجته حرارياً عند درجات الحرارة السابقة لكل من الطريقة الأولى والثانية ومن خلال المنحنيات نستطيع تلخيص مايلي:

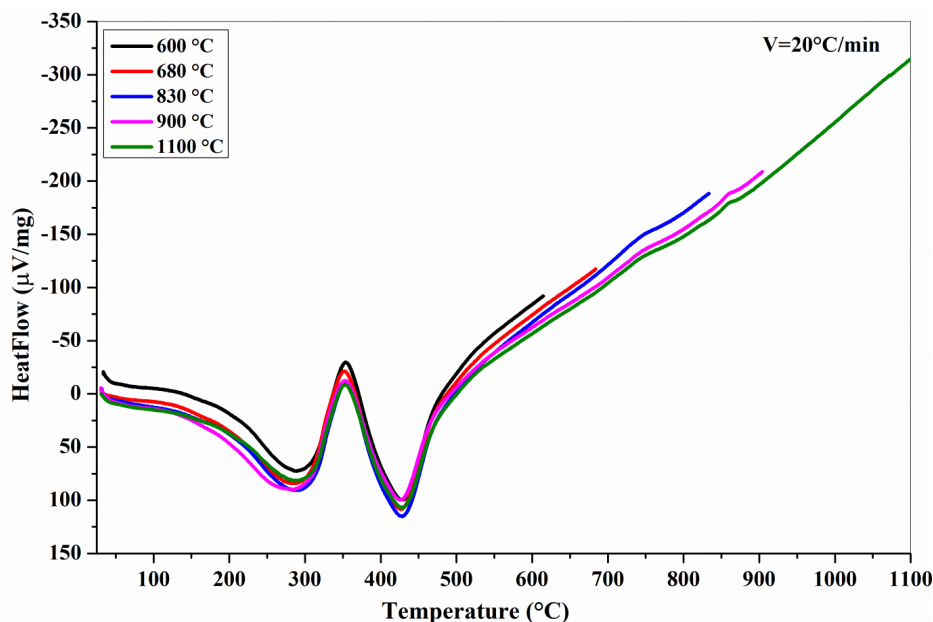
بالنسبة للمسحوق المحضر بالطريقة الأولى:

نرى أن طيف الانعراج للمادة عند درجة حرارة الغرفة لا يوجد فيه أي قمة مما يبين أن المادة في حالة غير متبلورة، أما ابتداء من درجة الحرارة 600°C ، فنلاحظ بداية ظهور قمم للانعراج وهي تابعة لطور الفورستيريت و تزداد شدة القمم كلما زادت درجة الحرارة إل غاية 1100°C أين تصبح قمم الانعراج أكثر وضوح وهي فعلا تابعة للطور الوحيد في هذا الطيف و هو الفورستيريت ذو الصيغة الكيميائية $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ والذي يملك بنية معينة مستقيمة (Orthorhombic) حسب ملف تعريف العناصر و الذي رقم بطاقته هو (00-004-0769)، بالإضافة إلى ذلك وجود نبض ذو شدة ضعيفة يعود إلى أوكسيد المغنيزيوم (Periclase) ذو الصيغة الكيميائية (MgO) و رقم بطاقته (96-900-6751)، و حسب مخطط الانعراج و منحني التحليل الحراري المسعري ، نرى أن التحولات المبينة في هذا الأخير و المتواجدة في المجال الحراري من 220°C الى 517°C راجع أساسا للتفكك الكلي لنترات المغنيزيوم.

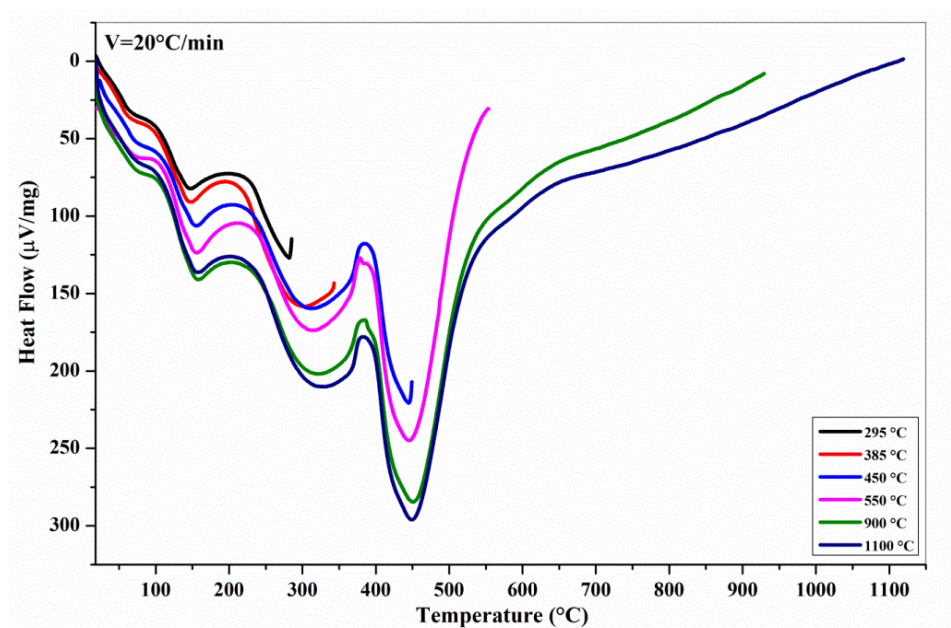
أما بالنسبة للمسحوق المحضر بالطريقة الثانية:

فنرى أنه عند درجة حرارة الغرفة يوجد هناك قمم للانعراج ذات شدات ضعيفة ومن التحليل تبين لنا أن هذه القمم تعود إلى طور بلوري لنترات المغنيزيوم المميهة ذات الصيغة الكيميائية التالية: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و لا وجود لقمم انعراج TEOS، مما يوحي أنها في حالة لا بلورية. أما عند درجة الحرارة 295°C نلاحظ أن قمم الانعراج الثلاث الأولى تعود إلى نترات المغنيزيوم وباقي القمم عبارة عن خليط بين نترات المغنيزيوم و نترات المغنيزيوم المميهة مع ظهور قمة صغيرة ل MgO مما يبين لنا أن التحول المبين في منحني التحليل الحراري المسعري في المجال الحراري من 220°C الى 370°C راجع لخروج الماء الداخل في تركيبة النترات، و عند درجة الحرارة 385°C نلاحظ شدات بارزة جدا تابعة لنترات المغنيزيوم و شدات ضعيفة أخرى تابعة لنترات المغنيزيوم المميهة مع ظهور نبض ضعيف ل أوكسيد المغنيزيوم من نوع (Periclase) ذو الصيغة الكيميائية (MgO) والذي يملك بنية مكعبة (cubic) حسب ملف تعريف العناصر رقم بطاقته (96-900-6751)، و نرى أيضا عند درجة الحرارة 450°C اختفاء كلي لقمم الانعراج التابعة لنترات المغنيزيوم ، مما يبين أن التحول المبين في منحني التحليل الحراري المسعري في المجال الحراري من 384°C إلى 545°C راجع أساسا لتفكك نترات المغنيزيوم كليا ، كما نلاحظ ظهور نبضات ضعيفة جدا ومن التحليل تبين لنا انها تابعة لطور الفورستيريت، وكذا أوكسيد المغنيزيوم ، وهذا يبين لنا أن تشكل الفورستيريت قد بدأ في درجة حرارة منخفضة، أما عند درجة الحرارة 550°C نلاحظ نفس الحالة الظاهرة في درجة الحرارة 450°C ، وعند درجة الحرارة 900°C

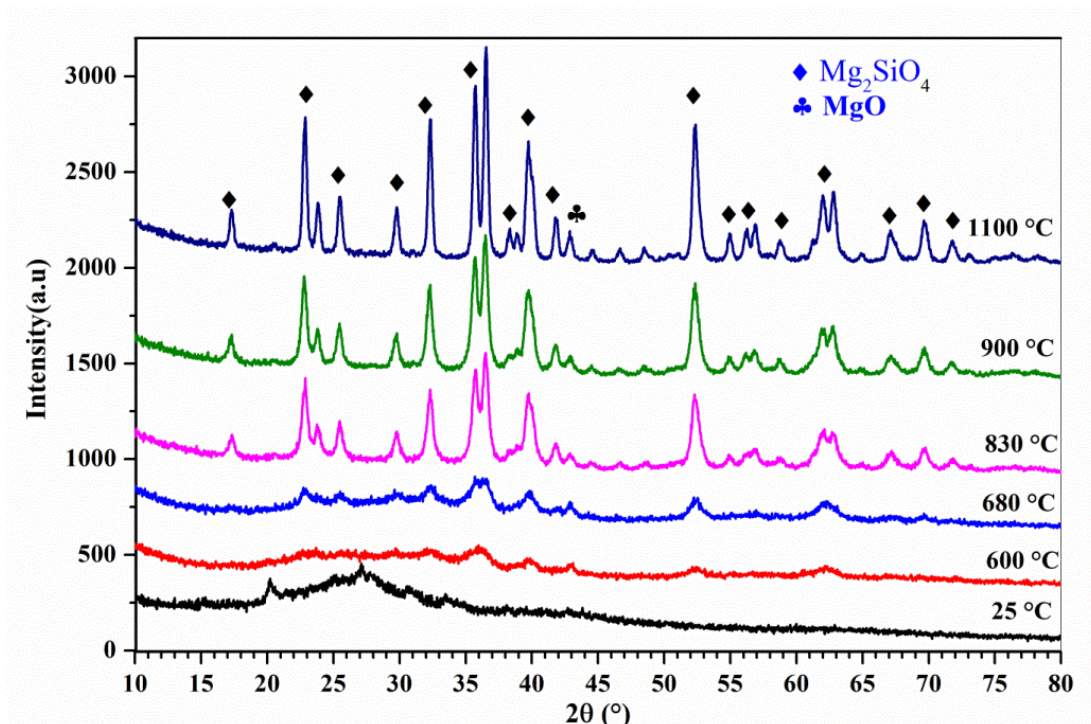
نلاحظ ظهور واضح جدا لنبضات الفورستيريت مع ظهور نبض أوكسيد المغنيزيوم MgO ونفس الحالة عند درجة الحرارة $1100^{\circ}C$ مع تبلور عالي للفورستيريت ومنه نستنتج أن التفاعل لم يكتمل و درجة الحرارة $1100^{\circ}C$ غير كافية لإنهاء التفاعل و تشكل كلي لطور الفورستيريت.



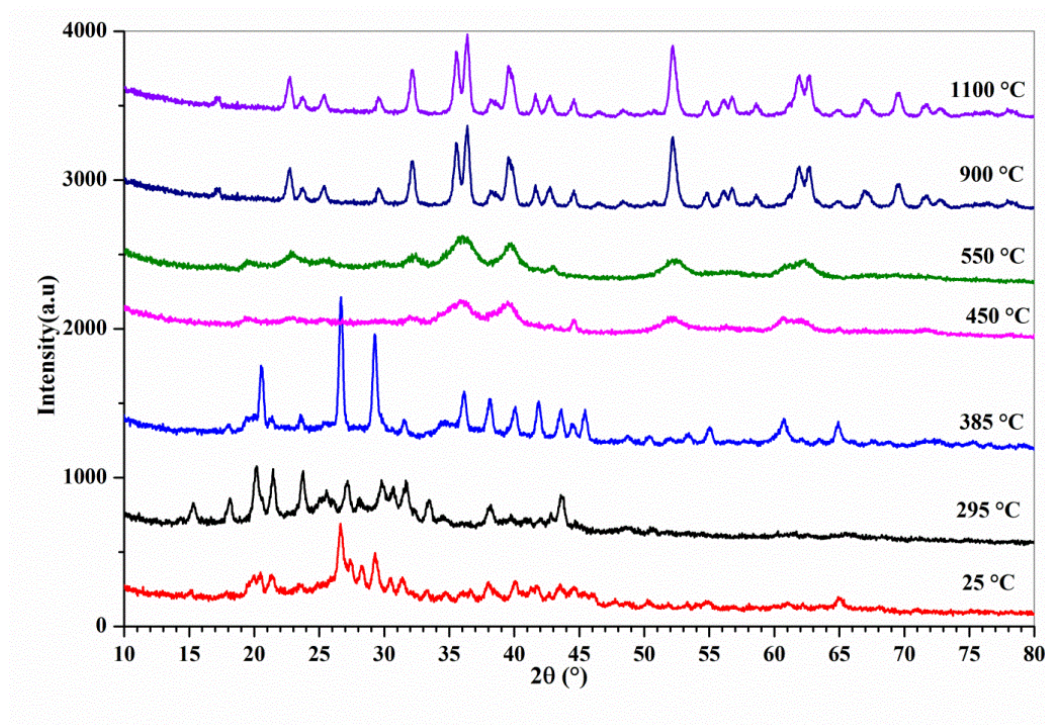
الشكل (III.4): التحليل الحراري المسعري الموضعي للمسحوق المكافئ للفورستيريت المحضر بالطريقة الأولى



الشكل (III.5): التحليل الحراري المسعري الموضعي للمسحوق المكافئ للفورستيريت المحضر بالطريقة الثانية



الشكل (III.6): طيف انعراج الأشعة السينية للتحليل الحراري الموضعي لمسحوق الفورستيريت المحضر بالطريقة الأولى



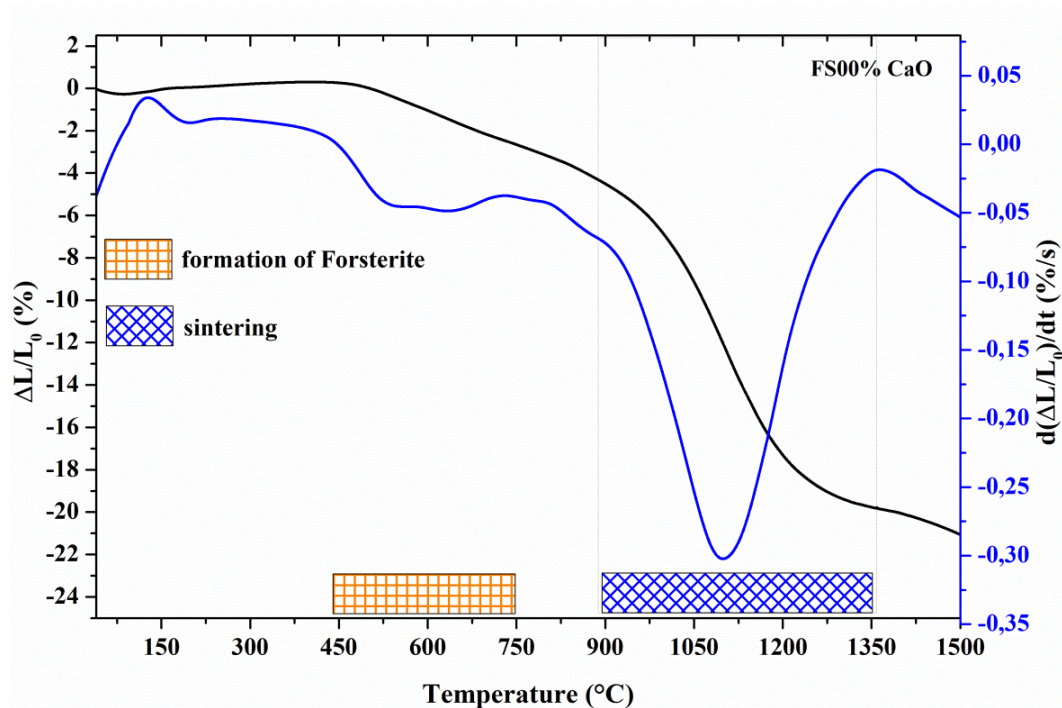
الشكل (III.7): طيف انعراج الاشعة السينية للتحليل الحراري الموضعي لمسحوق الفورستيريت المحضر بالطريقة الثانية

III.3 دراسة تحليلية بواسطة جهاز مقياس التمدد الحراري و الأشعة السينية

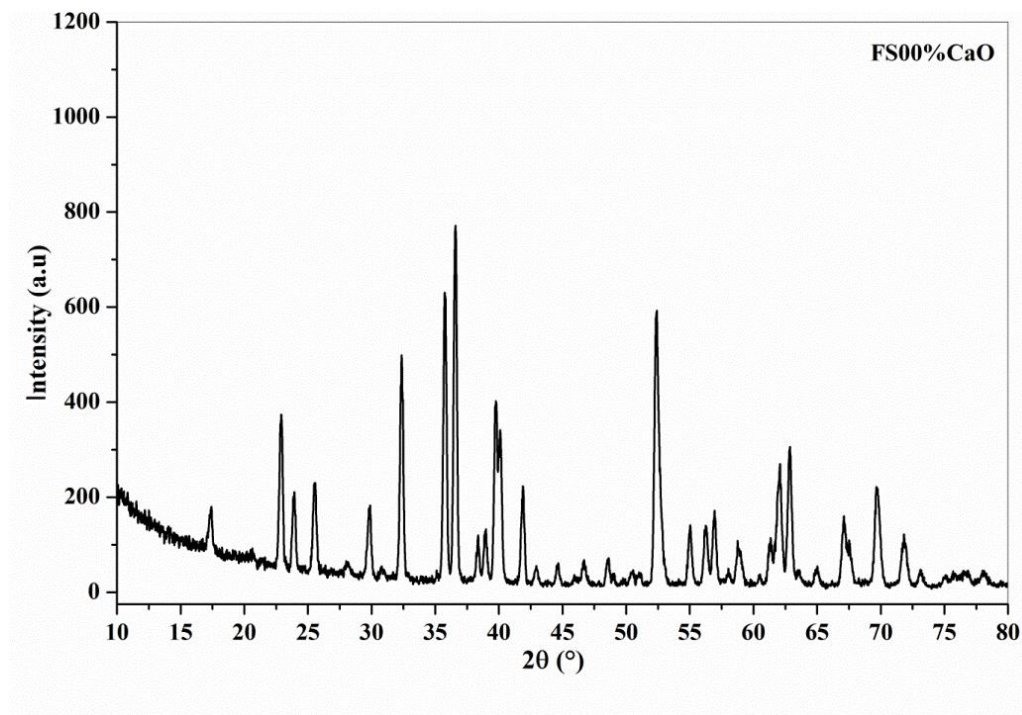
بعدما حضرنا المسحوق الذي هو عبارة عن الفورستيريت المضاف إليه أكسيد الكالسيوم، قمنا بكلسنة هذه المساحيق في درجة الحرارة 500°C لمدة ساعة واحدة و هذا للتخلص من الماء الداخل في التركيب و كذا النيترات، ثم قمنا بصناعة عينات على شكل اسطواني في قالب فولاذي بتطبيق عليها قوة أحادية المحور قدرها 2 طن، و معالجتها حرارياً ابتداءً من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1500°C بسرعة تسخين 05°C/min ، و النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (III.8)، و الذي من تحليله نستطيع استنتاج ما يلي:

أول تحول نلاحظه في المجال الحراري بين 450°C و 750°C ، و يعود أساساً لتشكيل مركب الفورستيريت ذو الصيغة الكيميائية التالية: Mg_2SiO_4 ، أما التحول الثاني و الذي نلاحظه في المجال الحراري من 900°C إلى 1350°C ما هو إلا مرحلة التليد أو عملية التكاثف للمسحوق، و بالنظر إلى مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة السابقة ($\text{FS00\%CaO}$) الموضح في الشكل (III.9) نرى أن جميع الخطوط أو النبضات هي لطور واحد وهو الفورستيريت و رقم بطاقته هو : 00-004-0769.

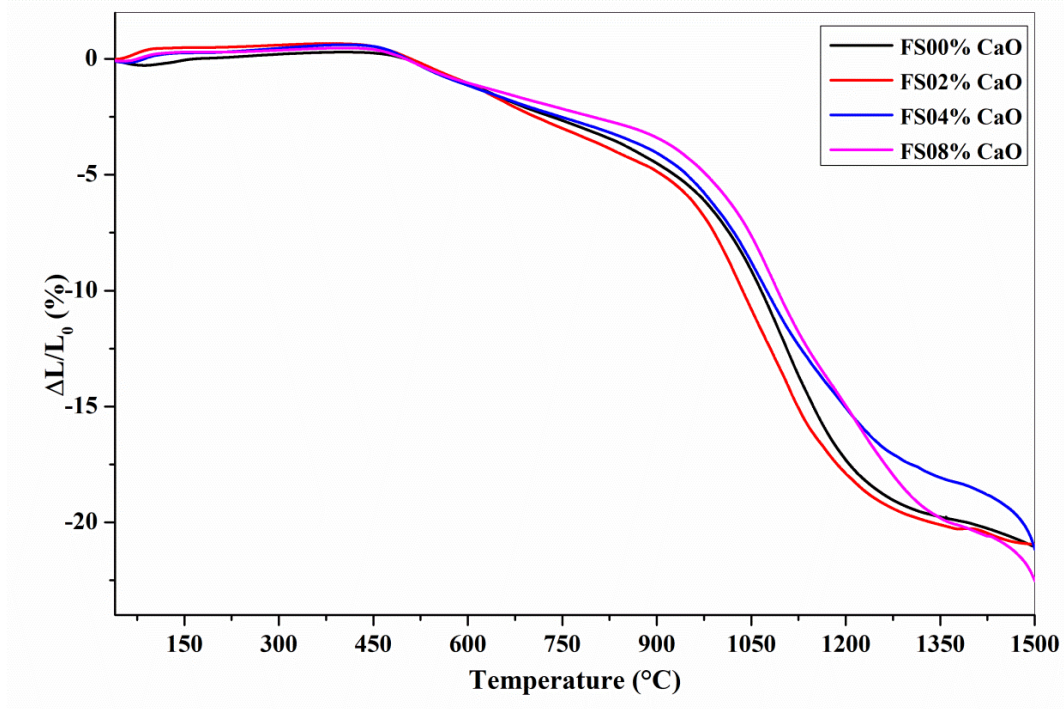
أما بالنسبة للعينات المحتوية على نسب وزنية من أكسيد الكالسيوم و الموضحة في الشكلين (III.10) و (III.11)، فنلاحظ أنه في جميع العينات هناك تقلص يبدأ من درجة الحرارة 450°C إلى غاية 750°C ، و يقل مجاله الحراري في العينات التي تحتوي نسباً وزنية من أكسيد الكالسيوم أكثر من 2 % ، و هذا التقلص يعود أساساً إلى تشكيل الفورستيريت، و أما التقلص الثاني و الذي يبدأ من درجة الحرارة 800°C إلى غاية 1350°C و الذي يرجع بالأساس إلى عملية تكاثف المسحوق، و هذا واضح جداً في العينات التي تحتوي على نسباً وزنية من أكسيد الكالسيوم تساوي أو أقل من 2 % مع تقدم في بداية عملية التكاثف، لكن في العينات المحتوية على نسب 4% و 8% فنلاحظ ظهور تقلص آخر يكون في المجال الحراري من 1180°C إلى غاية 1350°C ، و يعود أساساً إلى تشكيل طور آخر بين كل من CaO و SiO_2 و MgO و هو طور Monticellite ذو الصيغة الكيميائية التالية: CaMgSiO_4 ، و هذا ما توافق مع نتائج الأشعة السينية المدونة في الشكل (III.12) ، حيث نلاحظ أن جميع القمم الموجودة على الطيف في العينات ذات النسب الوزنية من أكسيد الكالسيوم 0 % و 2 % تابعة لطور وحيد هو الفورستيريت، أما العينات المحتوية على النسب 4% و 8% فتحتوي بالإضافة إلى طور الفورستيريت ذو النسبة الغالبة على طور آخر و هو Monticellite (CaMgSiO_4) و جزء من أكسيد المعنيزيوم.



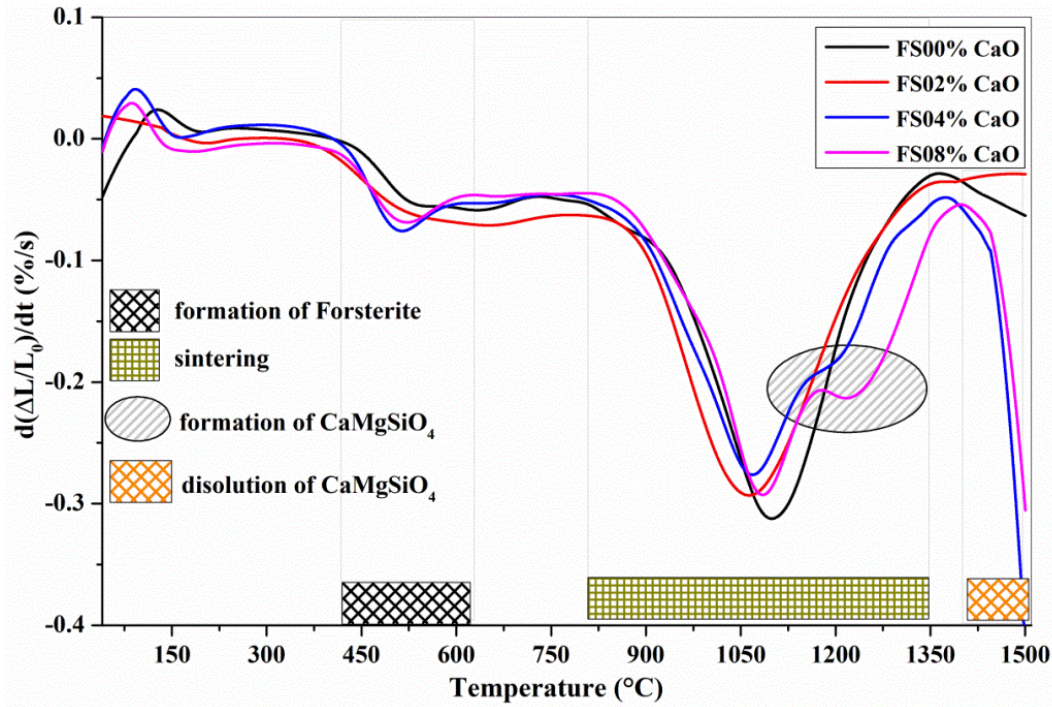
الشكل (8.III): منحنى التمدد الطولي الحراري و مشتقه للمسحوق المكلسن.



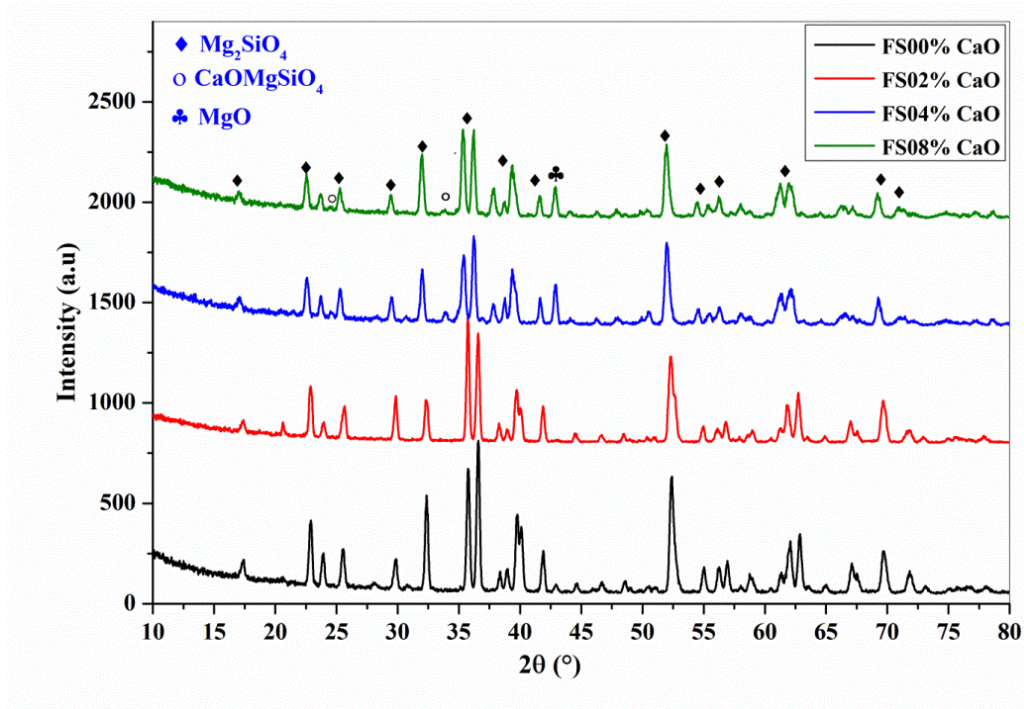
الشكل (9.III): مخطط طيف الانعراج للعينه المعالجة حراريا بواسطة جهاز مقياس التمدد الحراري عند درجة الحرارة 1500°C بسرعة تسخين 05°C/min .



الشكل (III. 10): منحني التمدد الطولي الحراري للمسحوق المحتوي على نسب وزنية من CaO.



الشكل (III. 11): المشتق الأول لمنحني التمدد الطولي الحراري للمسحوق المحتوي على نسب وزنية من CaO.



الشكل (III. 12): مخطط طيف الانعراج للعينات المعالجة حرارياً بواسطة جهاز مقياس التمدد الحراري عند درجة الحرارة 1500°C و بسرعة تسخين 05°C/min .

III . 4 تبليد الفورستيريت

أخذنا كميات متساوية تقريباً من مسحوق الفورستيريت، وكذا الفورستيريت مضافاً إليه نسب وزنية من أكسيد الكالسيوم و كبسناها تحت ضغط مقداره $P=150\text{MPa}$ لنستخرج بعد ذلك عينات على شكل اسطواني قطرها $2R=13\text{mm}$ ، وذات كتل متقاربة، حيث قمنا بتلبيد العينات في درجات محصورة بين 1400°C و 1550°C ، لزمن تبليد قدره ساعتين، ثم قمنا بحساب الكتلة الحجمية للعينات ومقارنتها بالكتلة الحجمية النظرية لمعرفة نسبة التلبيد وكذا حساب نسبة الفراغات الحجمية المفتوحة، والكتلة الحجمية النظرية للمساحيق تم حسابها بالشكل التالي:

$$\rho = \frac{\rho_A \times \rho_B \times \rho_C \dots \dots}{\rho_A \rho_B X_C + \rho_A \rho_C X_B + \rho_B \rho_C X_A \dots \dots \dots}$$

الجدول رقم (III.1): يبين الكتلة الحجمية النظرية للعينة FSXX%CaO

الكتلة الحجمية النظرية (g/cm ³)	CaO % وزناً	الفورستيريت % وزناً
3.21	00	100
3.2121	02	98
3.2142	04	96
3.2165	06	92

III. 4. 1 التلبيد بالإضافة

تضاف للمواد الحرارية التي يصعب تلبيدها عند درجات الحرارة العالية مواد مساعدة بنسب قليلة للتخفيض من الطاقة اللازمة للتلبيد، بحيث تكون درجة حرارة ذوبانها أو ذوبان الأطوار المتشكلة بينها وبين المادة الأساسية أقل من درجة الحرارة الدنيا اللازمة للتلبيد في الحالة النقية. أما للحصول على مادة ذات فراغات كثيرة فتضاف مواد أخرى مساعدة تشكل مع المادة الأم أطواراً بتفككها تاركة وراءها أماكن فارغة، و نحن قمنا بإضافة أكسيد الكالسيوم و الذي يشكل طوراً آخر مع كل من أكسيد السيليسيوم و أكسيد المغنيزيوم.

III.1.1.4 دراسة تأثير درجة الحرارة على التلبيد

قمنا بتحضير عينات من الفورستيريت مضافاً إليه تراكيز مختلفة من أكسيد الكالسيوم من 0 إلى 8% وزناً، وتمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة من 1400 °C إلى غاية 1550 °C لزمن قدره 2 ساعة فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول رقم (III.2).

ولكل تركيز رسمنا تغير كل من الكتلة الحجمية و نسبة التلبيد بدلالة درجة الحرارة كما هو موضح بالشكلين (III.13) و (III.14) ومن قراءتنا لنتائج الشكل السابق نجد مايلي:

* تثبت الكتلة الحجمية للعينة ذات التركيز 0 % بزيادة درجة الحرارة إلى غاية 1450 °C، لتصل إلى القيمة 2.4935 g/cm³ ، ثم تتناقص في المجال الحراري بين 1450 °C و 1500 °C، لتصل إلى القيمة

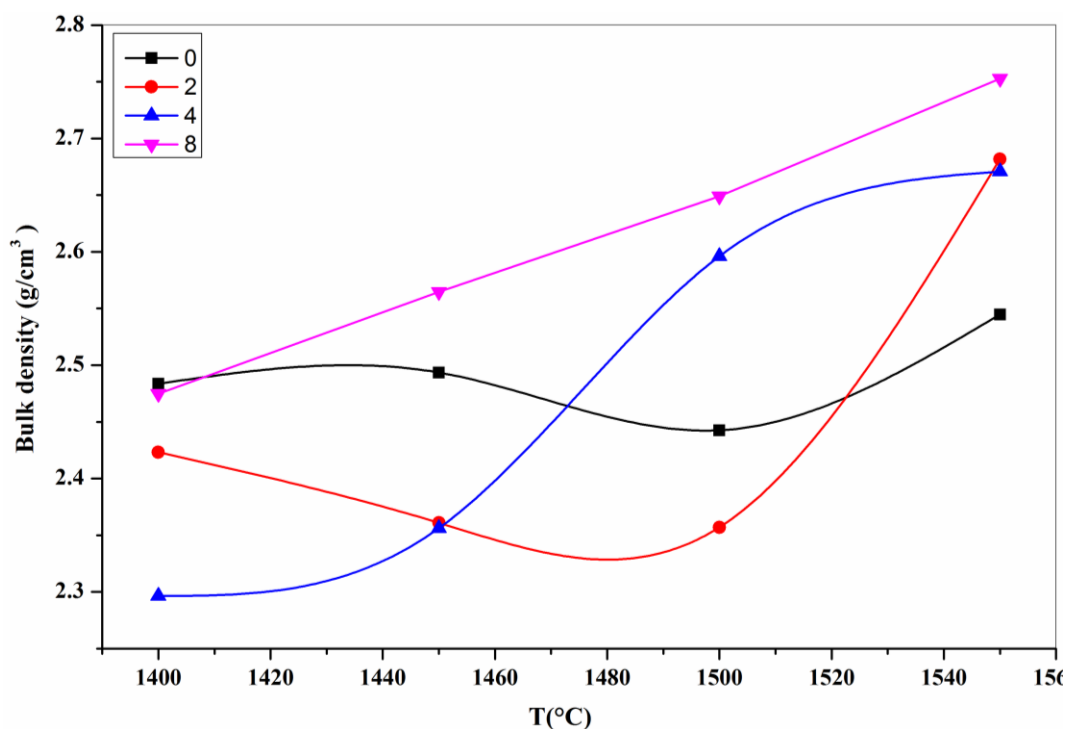
2.4425 g/cm^3 ، لترتفع قيمتها في المجال الحراري بين 1500°C و 1550°C ، لتصل إلى القيمة 2.5447 g/cm^3 ، و هي أكبر قيمة استطعنا الوصول إليها و التي توافق نسبة التلبيد التالية: 79.2768%، أما بالنسبة للعينة ذات التركيز % 2 فنلاحظ أن الكتلة الحجمية تتناقص بارتفاع درجة الحرارة من 1400°C إلى غاية 1500°C ، حيث تصل إلى أعلى قيمة للكتلة الحجمية عند درجة الحرارة 1500°C لمدة ساعتين إلى القيمة 2.3569 g/cm^3 ، ثم تزداد الكتلة الحجمية في المجال الحراري من 1500°C إلى 1550°C ، لتصل إلى أعلى قيمة و هي: 2.6818 g/cm^3 ، اي بنسبة تلبيد تقدر بـ % 83.4908.

* أما بالنسبة للعينات ذات التركيز % 4 و % 8 وزنا من أكسيد الكالسيوم فنلاحظ أن الكتلة الحجمية لهم تتزايد بزيادة درجة الحرارة إلى غاية 1550°C لتصل إلى القيم التالية: 2.6708 g/cm^3 و 2.7528 g/cm^3 على الترتيب، و التي توافق نسب التلبيد التالية: 83.0948% و 85.5323%

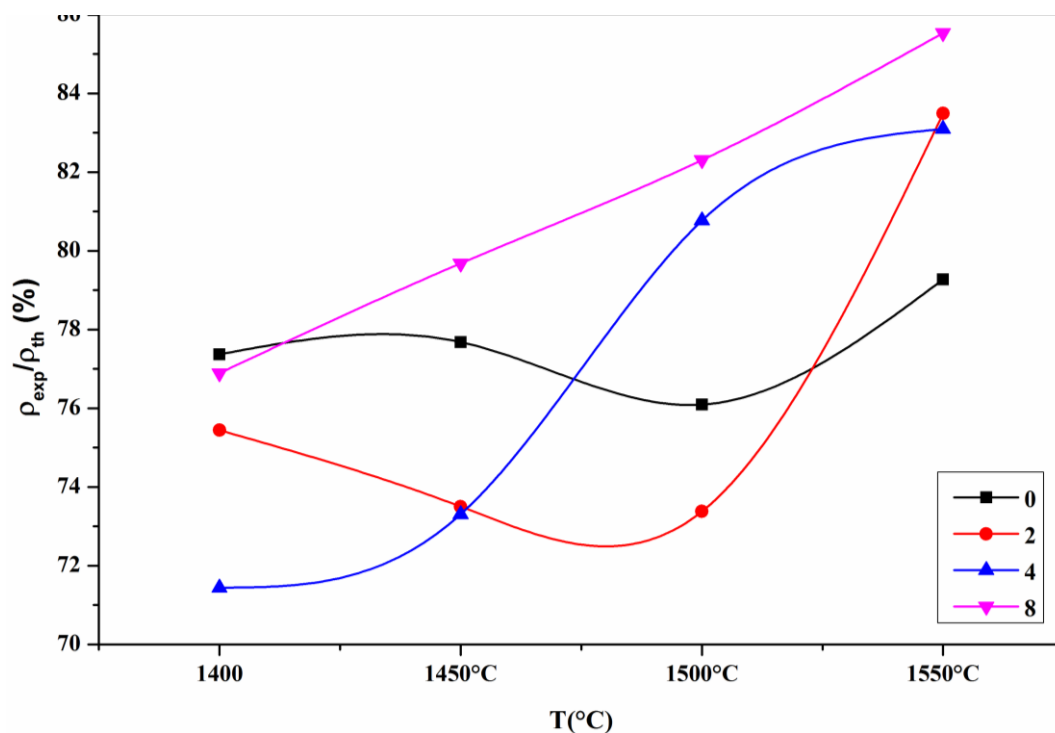
إن التناقص المسجل في الكتلة الحجمية للعينات ذات التراكيز 0 و % 2 في المجال الحراري من 1400°C إلى غاية 1500°C أرجعناه الى ما يلي:

التفاعل لتشكل الفورستيريت لم ينتهي، أين نرى من مخطط الأشعة السينية الموضح في الأشكال، (15.III) و (16.III) و (17.III). أنه لدينا طورين و هما الفورستيريت و أكسيد المغنيزيوم، مما يوضح أن التفاعل لم ينتهي و التناقص في الكتلة الحجمية يعود إلى أن الكتلة الحجمية للفورستيريت أقل من الكتلة الحجمية للخليط الذي لم ينتهي تفاعله ،أما فوق درجة الحرارة 1500°C فنرى من مخططات الأشعة السينية الشكل (18.III) أن هناك طور واحد و هو الفورستيريت و اختفاء كلي لقمم أكسيد المغنيزيوم مما يوحي أن تفاعل تشكل الفورستيريت قد اكتمل فوق هذه الدرجة، وبالتالي يؤول المسحوق للتكاثف مما أدى إلى زيادة الكتلة الحجمية.

* أما الزيادة في الكتلة الحجمية المسجلة بالنسبة للعينات ذات التركيز % 4 و % 8 وزنا من أكسيد الكالسيوم فأرجعناه إلى طبيعة الطور المشكل بين الأكاسيد الثلاثة ألا و هو طور Monticellit و الذي بزيادة درجة الحرارة يشكل طوراً سائلاً مما يساعد نوعاً ما على التلبيد.



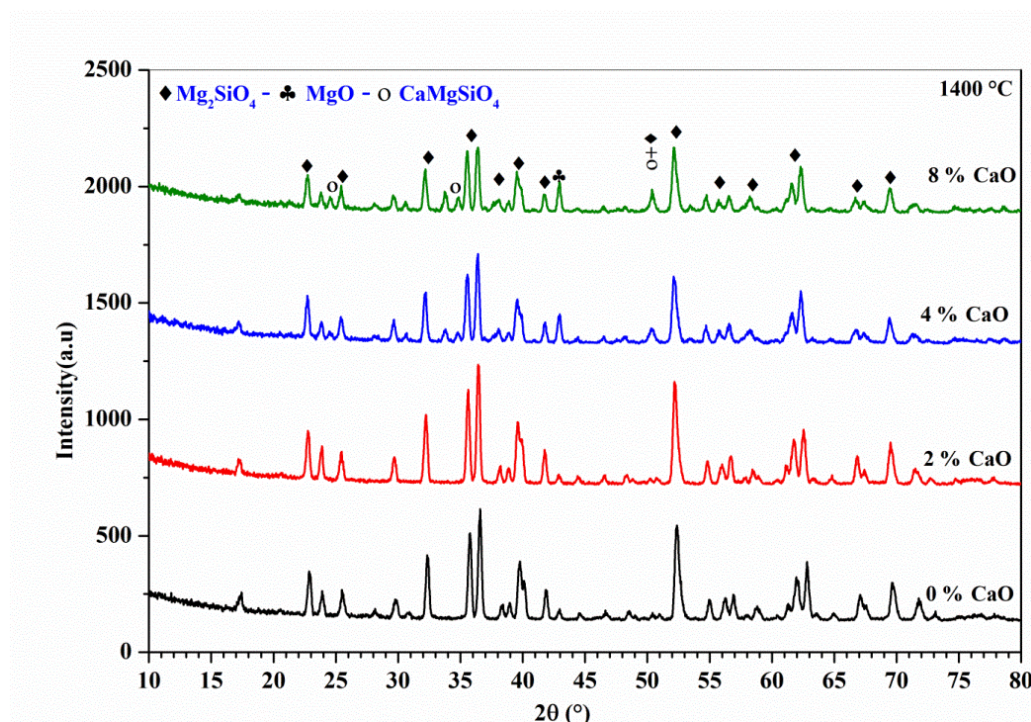
الشكل (13.III): تغيرات الكتلة الحجمية بدلالة درجة الحرارة للعينات المحضرة بمختلف التراكيز



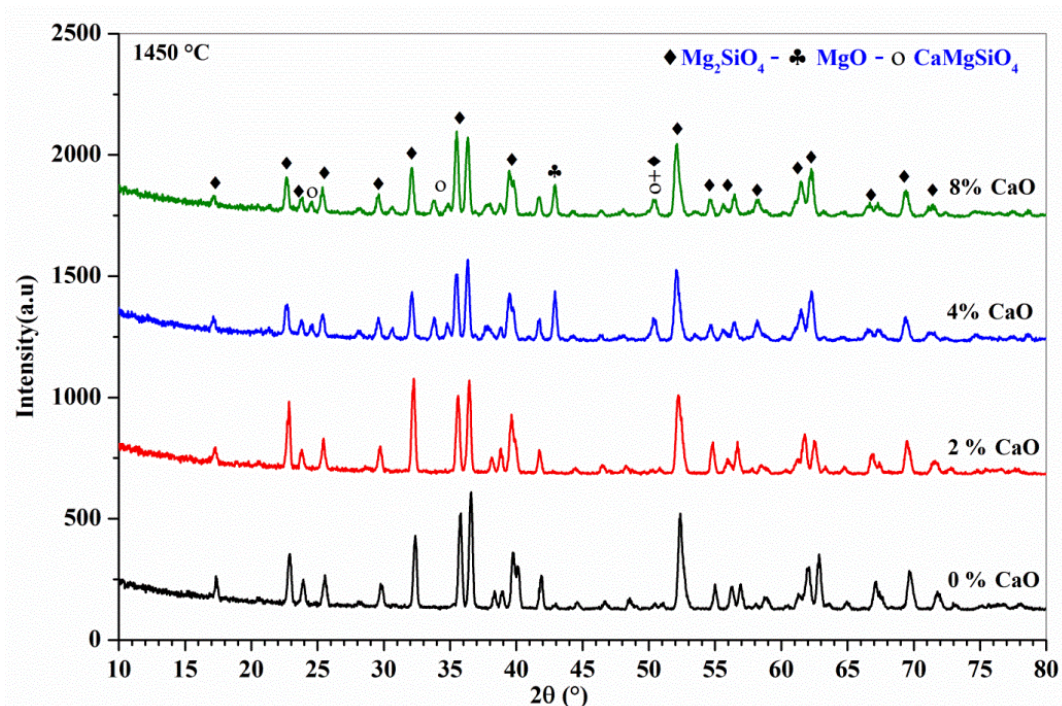
الشكل (14.III): تغيرات نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة للعينات المحضرة بمختلف التراكيز

الجدول (2.III): بين الكتلة الحجمية ونسبة التليد للعينات ذات التراكيز المختلفة من أكسيد الكالسيوم والمليدة عند مختلف درجات الحرارة.

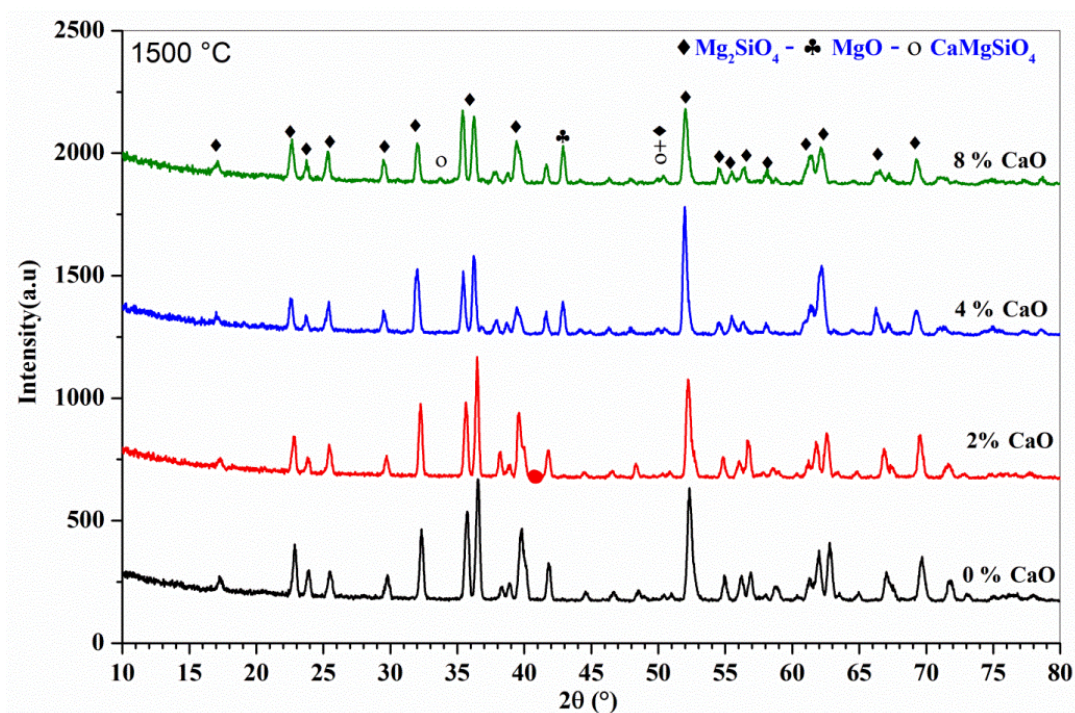
FSxx%CaO	1400	1450	1500	1550	T (°C)
0	2.4836	2.4935	2.4425	2.5447	$\rho(\text{g/cm}^3)$
2	2.4232	2.3609	2.3569	2.6818	
4	2.2963	2.3563	2.5960	2.6708	
8	2.4747	2.5646	2.6490	2.7528	
0	77.3721	77.6804	76.0929	79.2768	$\rho(\%)$
2	75.4413	73.5005	70.5788	83.4908	
4	71.4435	73.3086	74.7687	83.0948	
8	76.8916	79.6824	70.7172	85.5323	



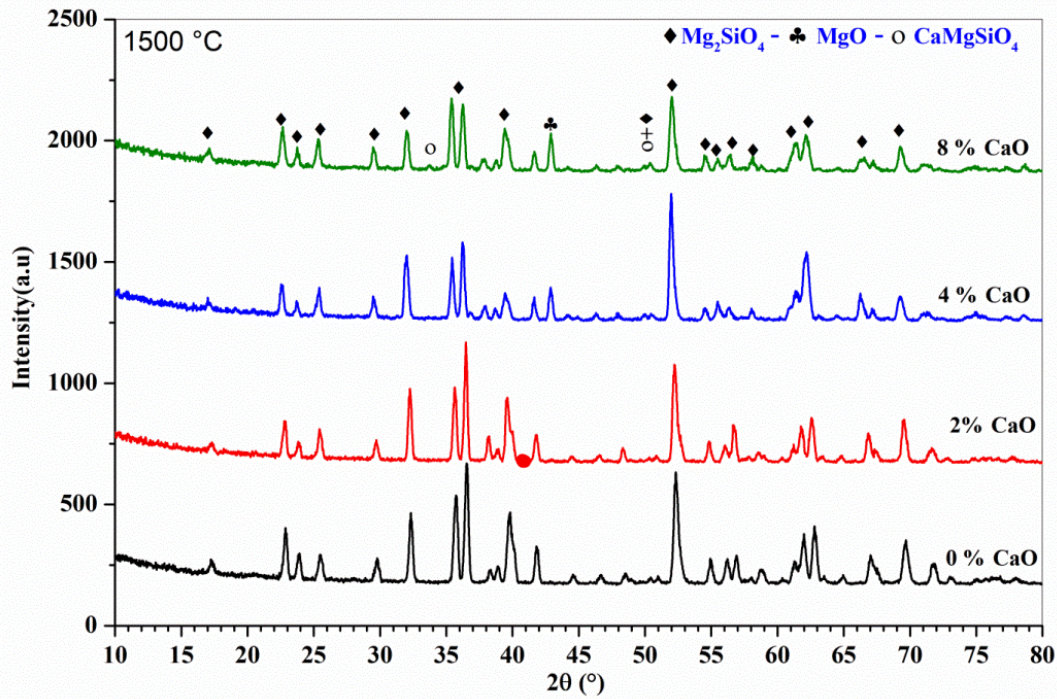
الشكل (III.15): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند درجة الحرارة 1400 °C



الشكل (III. 16): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند درجة الحرارة 1450 °C



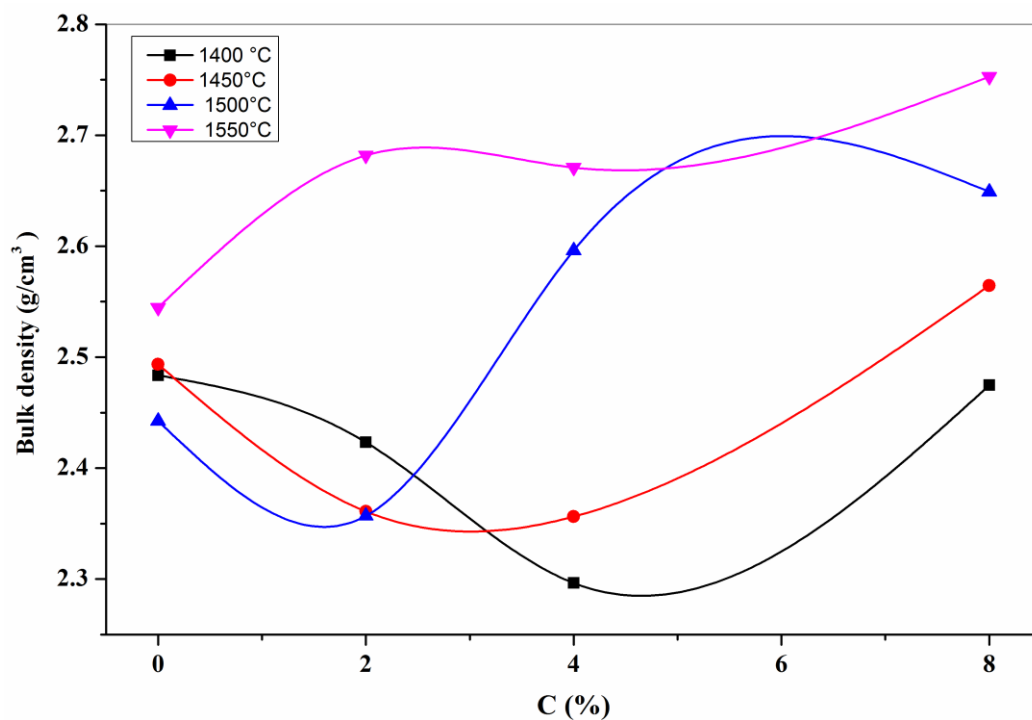
الشكل (III. 17): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند درجة الحرارة 1500 °C



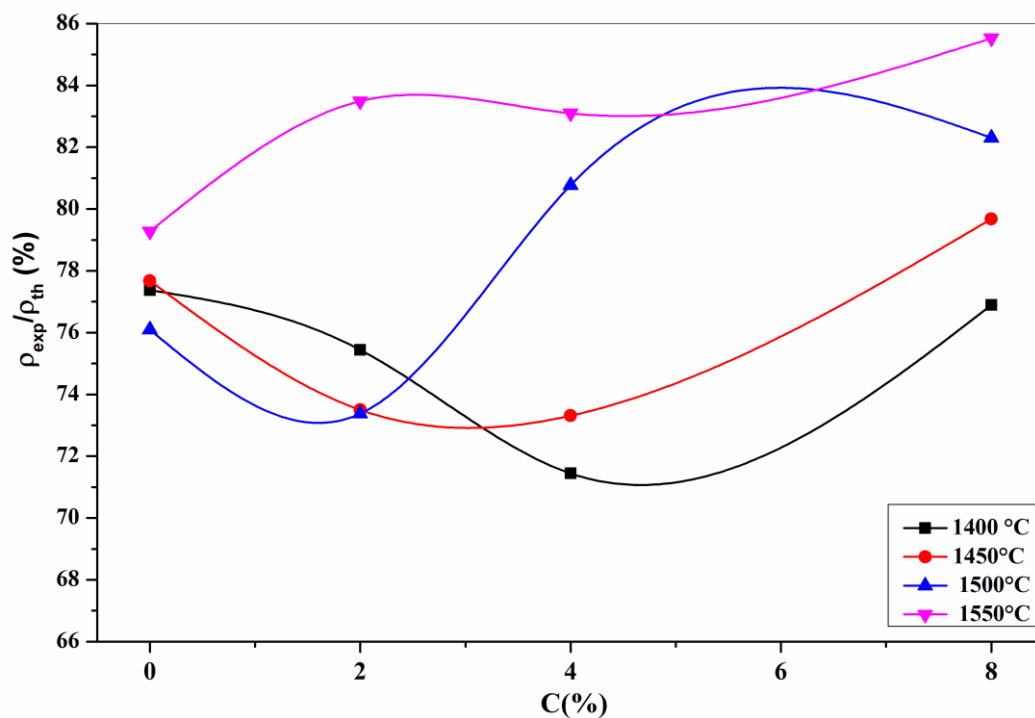
الشكل (18.III): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند درجة الحرارة 1550 °C

2.1.4.III تأثير أكسيد الكالسيوم على الكتلة الحجمية

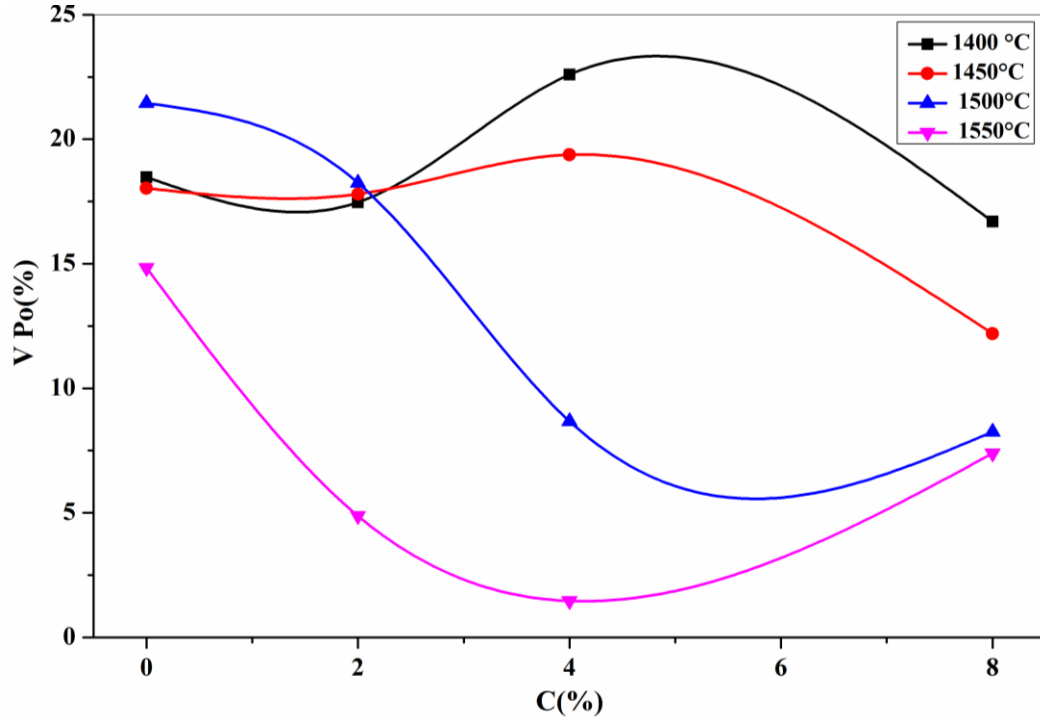
إنَّ الهدف من هذه الدراسة هو دراسة تأثير تركيز أكسيد الكالسيوم على عملية التليبد، حيث رسمنا تغير الكتلة الحجمية و نسبة التليبد بدلالة التركيز لمختلف درجات الحرارة كما هو موضح في الشكلين (19.III) و (20.III) و تغيرات النسبة المئوية للفراغات الحجمية المفتوحة بدلالة تراكيز مختلفة من (CaO) و مختلف درجات الحرارة (الشكل (21.III))، حيث نرى أن الكتلة الحجمية و نسبة التليبد تتناقصان في المجال (من 0 إلى 4 % وزناً) لكل من العينات الملبدة تحت درجة الحرارة 1400 °C و 1450 °C و تزايد في نسبة الفراغات المفتوحة اما عند نسبة 8 % وزناً فنلاحظ تزايد في كل من الكتلة الحجمية و نسبة التليبد و تناقص في نسبة الفراغات، كما نلاحظ ايضاً تناقص في الكتلة الحجمية و نسبة التليبد في المجال (من 0 إلى 2 % وزناً) و تزايد في المجال (من 4 إلى 8 % وزناً) والعكس بالنسبة للفراغات المفتوحة وهذا للعينات الملبدة تحت درجة الحرارة 1500 °C، اما بالنسبة للعينات الملبدة تحت درجة الحرارة 1550 °C فنلاحظ تزايد لكل من الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات في المجال (من 0 إلى 8 % وزناً) و تناقص بالنسبة للفراغات المفتوحة في المجال (من 0 إلى 4 % وزناً) و تزايدها عند نسبة 8 % وزناً.



الشكل (19.III): تغيرات نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة تركيز CaO للعينات المحضرة بمختلف درجات الحرارة



الشكل (20.III): تغيرات نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة تركيز CaO للعينات المحضرة بمختلف درجات الحرارة



الشكل (21.III): تغيرات نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة تركيز CaO للعينات المحضرة بمختلف درجات الحرارة

III.5 حساب معدل حجم الحبيبات ونموها باستخدام معطيات الأشعة السينية

لحساب معدل الحجم البلوري قمنا باستخدام معادلة شرر التالية: $l = \frac{\lambda \kappa}{\beta \cos \theta}$ ، حيث أن كل من:

β : عرض النبض عند منتصف الذروة العظمى مقاسة بالراديان.

L : يمثل قطر البلورة و λ : الطول الموجي و θ : زاوية الانعراج

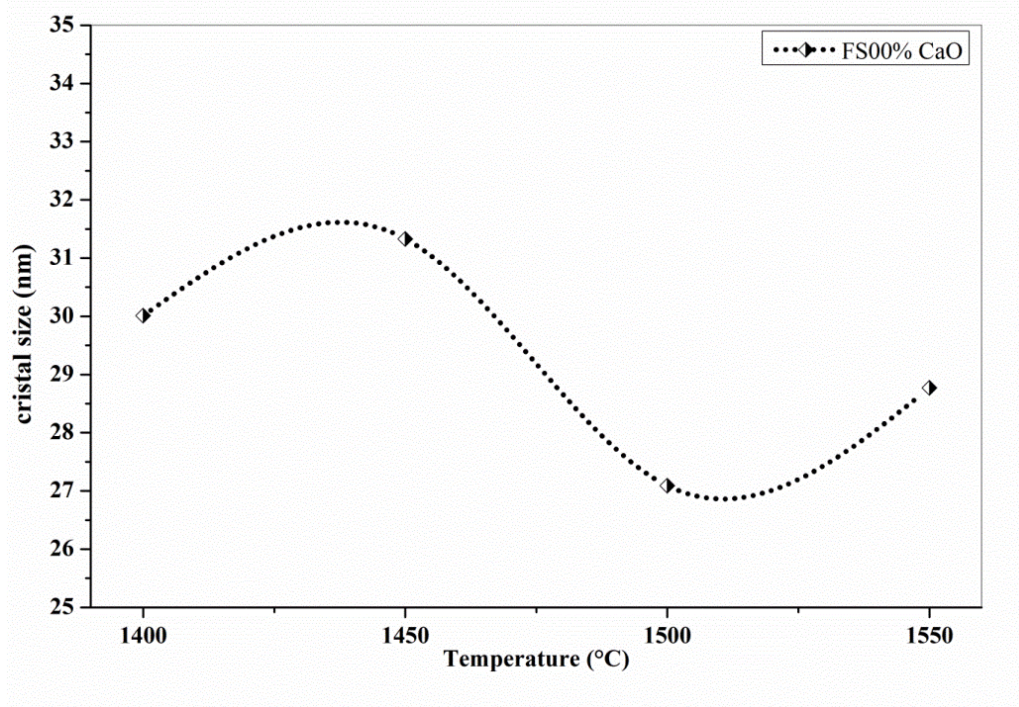
أما k : فهو عامل هندسي ذو مقدار ثابت يعتمد على البنية البلورية، و يتغير من 0.62 إلى غاية 2.08 و في أغلب الأحيان يأخذ القيمة 1.

و انطلاقاً من معطيات الأشعة السينية استطعنا حساب حجم البلورات و طورها للينة FS00%CaO، و النتائج ملخصة في الجدول (3.III):

الجدول (3.III): يبين معدل الحجم البلوري للفورستريت بدلالة درجة حرارة التلبيد.

درجة الحرارة (°C)	1400	1450	1500	1550
$L \text{ (nm)} ; K=0.94$	30.01	31.33	27.09	28.77

كما قمنا برسم معدل الحجم البلوري بدلالة درجة الحرارة، كما هو موضح في الشكل (22.III)، حيث نرى أنَّ معدل حجم البلورات مستقر بدلالة درجة حرارة التليد إلى غاية لان التغيرات الموجودة طفيفة جدا ولا تغير مما هو عليه.



الشكل (22.III): يبين معدل الحجم البلوري للفورستيريت، بدلالة درجة حرارة التليد.

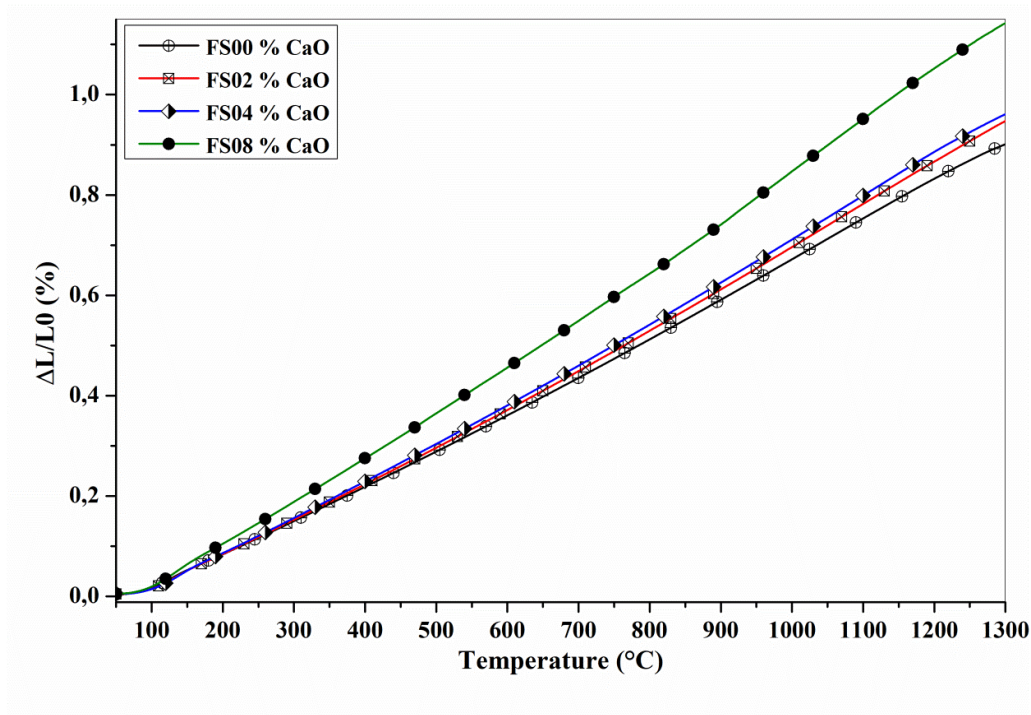
III.6 دراسة تأثير أكسيد الكالسيوم على معامل التمدد الحراري النسبي للفورستيريت

أخذنا عينات مختلفة ذات تراكيز مختلفة من أكسيد الكالسيوم وملبدة في درجة الحرارة 1550°C، وقسنا لها معامل التمدد الحراري النسبي بين درجة الحرارة 100 °C و درجة الحرارة 1300 °C، كما هو مبين في المنحنيات ((23.III) و ((24.III)، وقيم معامل التمدد الحراري المتحصل عليه لكل عينة مدونة في الجدول أدناه.

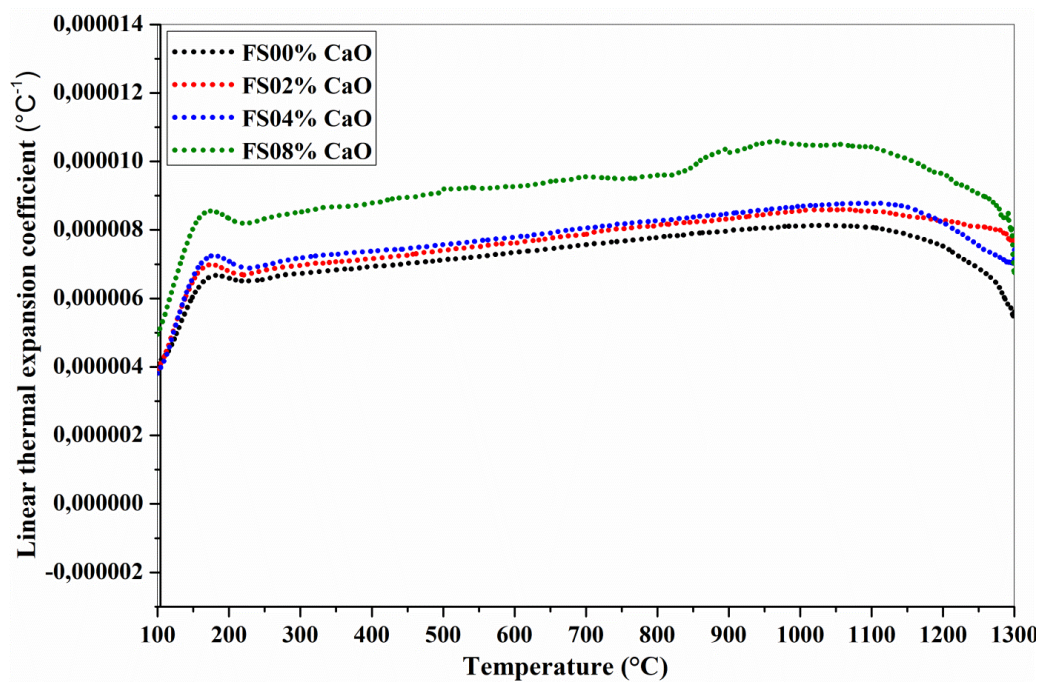
الجدول (4.III): -قيم معامل التمدد الحراري للعينات المحضرة بمختلف التراكيز

FS08%CaO	FS04%CaO	FS02%CaO	FS00%CaO	تركيز CaO
9.40476	7.91021	7.76741	7.36508	$\alpha (1/^{\circ}\text{X}) \cdot 10^{-6}$

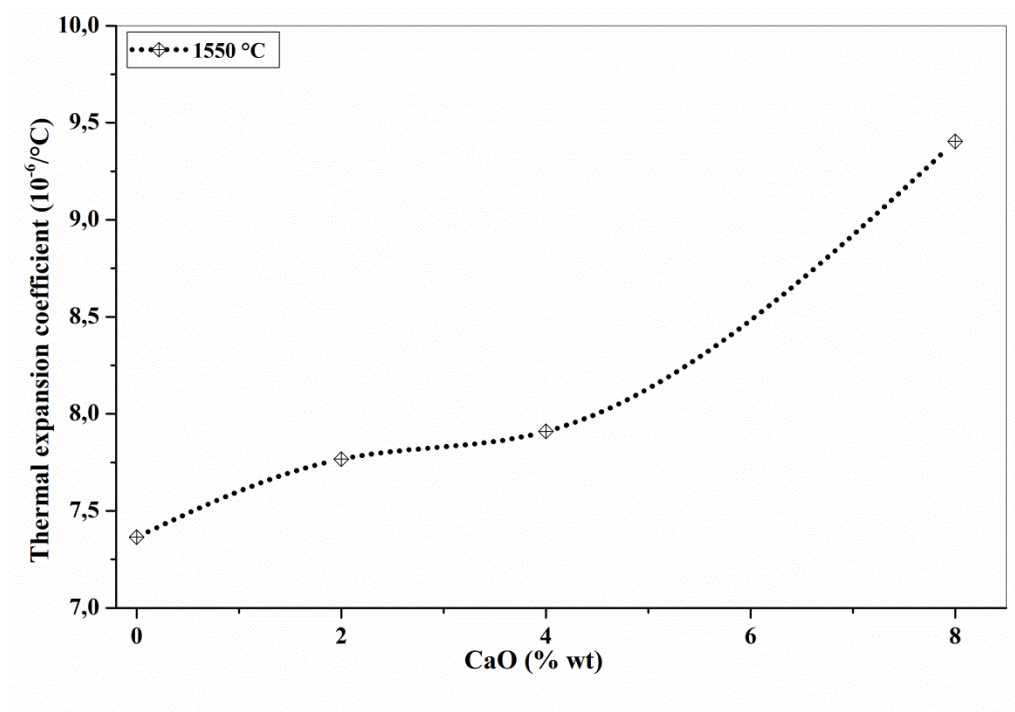
نلاحظ من منحنى تغير معامل التمدد الحراري بدلالة تركيز اكسيد الكالسيوم (الشكل (25.III))، أن معامل التمدد الحراري يتزايد في المجال من 0 % وزنا إلى غاية 8 % وزنا من CaO، أي أننا نسجل ارتفاع في معامل التمدد الحراري الخطي كلما ارتفعت نسبة أكسيد الكالسيوم في الفورستيريت إلا أن هذا الارتفاع يبقى طفيف و دائما في مجال معامل التمدد الحراري للفورستيريت، و هذا ما أكدته مجموعة من الباحثين، منهم Soga و Anderson [28] حيث وجدوا أن معامل التمدد الحراري للفورستيريت في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى 1098 °C يساوي إلى $(1/^\circ\text{C}) \cdot 11.1 \cdot 10^{-6}$ ، و نفس الشيء يؤكدته Si Chen و فريقه [29] ، أثناء دراستهم الفورستيريت المحضر بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة، حيث و جدوا أن معامل التمدد الحراري لهذا الأخير يتغير من $(1/^\circ\text{C}) \cdot 8.6 \cdot 10^{-6}$ إلى $(1/^\circ\text{C}) \cdot 11.3 \cdot 10^{-6}$ في المجال الحراري من درجة الحرارة 200 °C إلى 1350 °C، وبالتالي تكون استعملاته كمواد حرارية جيدة الاستعمال، بمقارنة ما حصلنا عليه مع باحثين آخرين [30] نجد أننا حصلنا على نتائج جد إيجابية.



الشكل (23.III): منحنى التقلص للفورستيريت المضاف إليه أكسيد الكالسيوم بدلالة درجة الحرارة



الشكل (24.III): معامل التمدد الحراري الخطي للفورستيريت المضاف إليه أكسيد الكالسيوم بدلالة درجة الحرارة



الشكل (25.III): تغير معامل التمدد الحراري الخطي للفورستيريت بدلالة التركيز الوزني لأكسيد الكالسيوم

III.7 دراسة حركية التحولات الطورية و آليات التبلور

III.7.1 حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

III.7.1.1 حساب طاقة التنشيط للفورستيريت المحضر بالطريقتين المذكورتين سابقا

أ- الطريقة الأولى

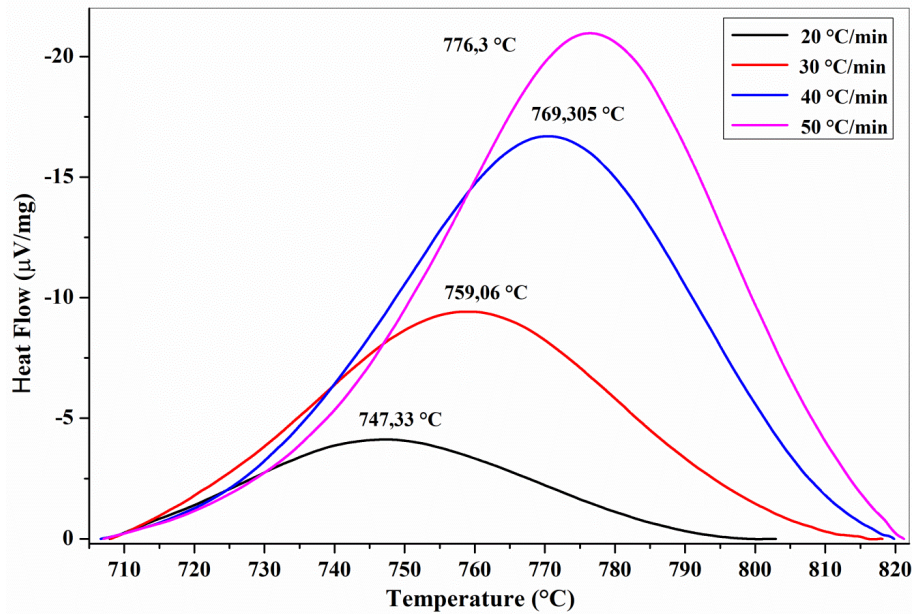
انطلاقا من منحنيات التحليل المسعري التفاضلي (DSC) لمادة الفورستيريت قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى T_p لتشكل طور الفورستيريت والموافقة لسرع التسخين التالية: $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ، كما هو موضح في الشكل (III.26)، أين رسمنا الدالة Y بدلالة مقلوب درجة الحرارة ($1/T_p$) و الدالة Y توافق معادلات كل من Kissinger و Ozawa و Boswell الموضحة كالتالي:

$$\text{Ozawa equation: } \ln(\varphi) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} + c$$

$$\text{Boswell equation: } \ln\left(\frac{\varphi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + c$$

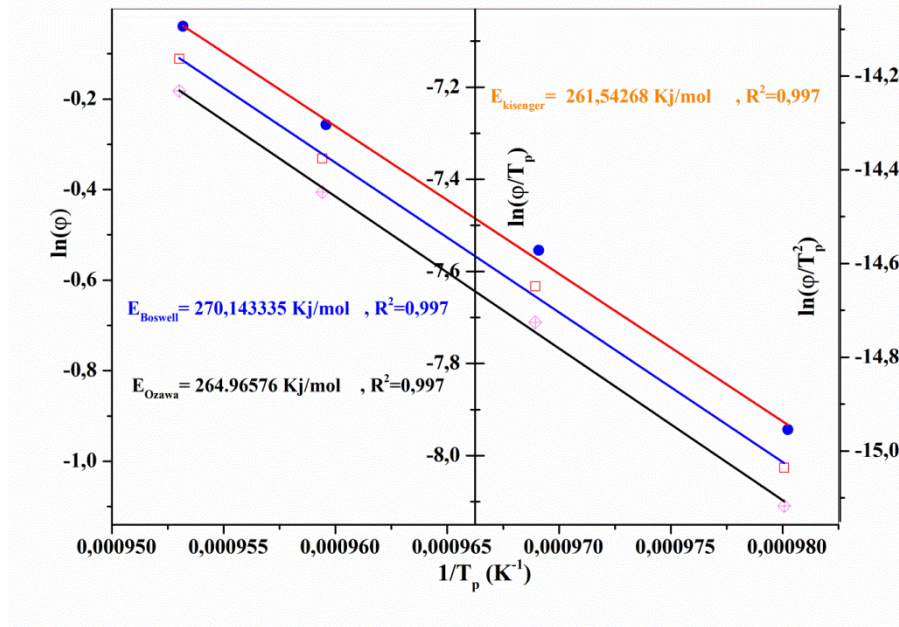
$$\text{Kissinger equation: } \ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + c$$

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



الشكل (III.26): منحنيات التحليل المسعري التفاضلي للفورستيريت لسرع تسخين مختلفة.

بعد رسم بيان تغيرات الدوال الخطية $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)$ و $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p}\right)$ و $\ln(\varphi)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة كما هو موضح بالشكل (III. 27) ، و من حساب الميل لهذه الدوال ومطابقته مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط نجد قيم E_a المملخصة في الجدول (III. 5).



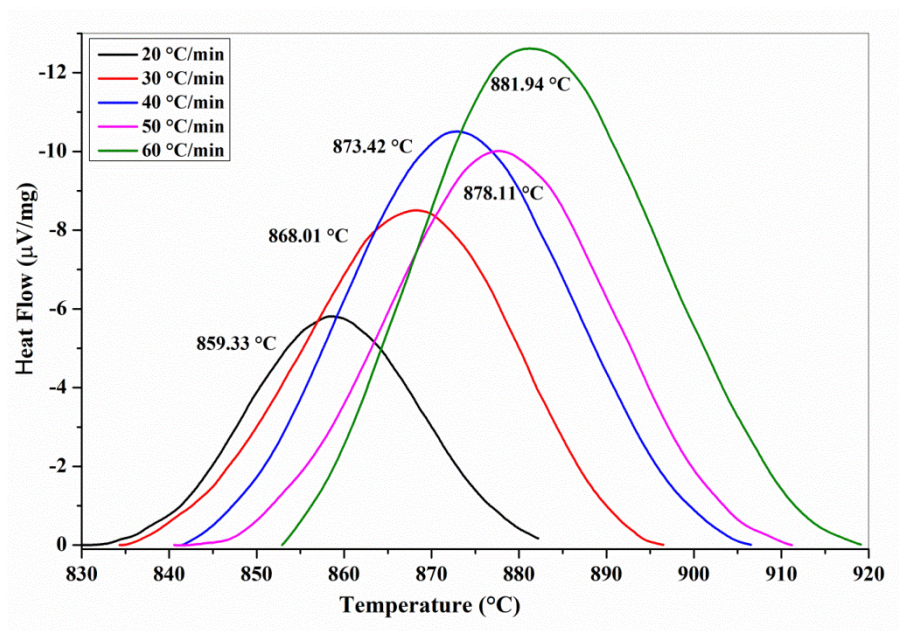
الشكل (III. 27): تغيرات الدوال الخطية Y بدلالة $(1/T_p)$ لتشكيل الفورستيريت

الجدول (III. 5): قيم كل من طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2

الطريقة	Ea (KJ/mol)	R^2
Ozawa	278.74399	0.997
Boswell	270.143335	0.997
Kissinger	261.54268	0.997

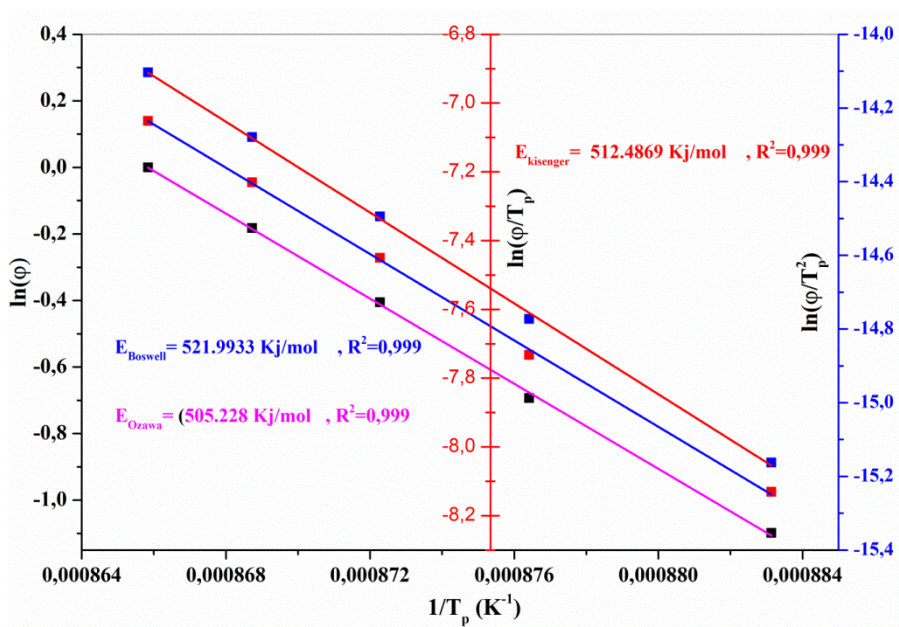
ب- الطريقة الثانية

انطلاقاً من منحنيات التحليل المسعري التفاضلي (DSC) لمادة الفورستيريت المكلس عند $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة واحدة الموضحة في الشكل (III. 28) ، حيث قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى T_p لتشكيل طور الفورستيريت والموافقة لسرع التسخين التالية: $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $60\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ، ثم رسمنا الدالة Y بدلالة مقلوب درجة الحرارة .



الشكل (III. 28): منحنيات التحليل المسعري التفاضلي للفورستيريت المكلسن لمختلف سرع التسخين

بعد رسم بيان تغيرات الدوال الخطية $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)$ و $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p}\right)$ و $\ln(\varphi)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة (الشكل (III. 29)) وحساب الميل لهذه الدوال يعطينا طاقة التنشيط E_a قيمها ملخصة في الجدول (III. 6)



الشكل (III. 29): تغيرات الدوال الخطية Y بدلالة $(1/T_p)$ لتشكل الفورستيريت المكلسن.

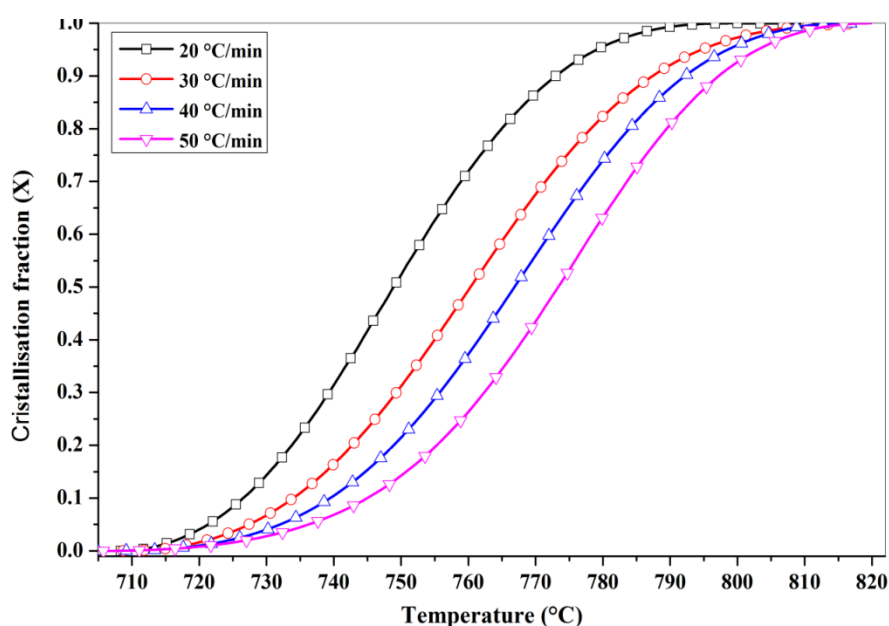
الجدول (III.6): قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2

الطريقة	E_a (KJ/mol)	R^2
Ozawa	278.74399	0.997
Boswell	270.143335	0.997
Kissinger	261.54268	0.997

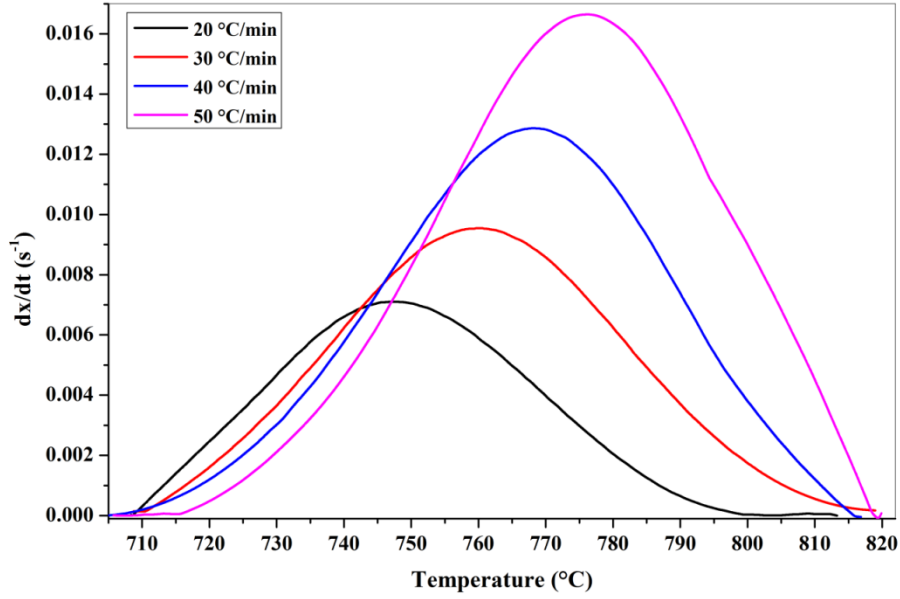
III.7.2 حالة ثبوت درجة الحرارة

أ- الطريقة الأولى

من اجل حساب نسبة التبلور أو التفكك لمادة الفورستيريت نستعين بمعطيات منحنيات طريقة عدم ثبوت درجة الحرارة، أين نقوم برسم تغير نسبة تشكل الفورستيريت x وسرعة نموه (dx/dt) بدلالة درجة الحرارة كما هو موضح في الشكلين (III.30) و (III.31) على التوالي لمختلف سرع التسخين ($20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ و $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$)، حيث نلاحظ من المنحنى أن زيادة درجة حرارة التحول العظمى وكذا سرعة نمو تشكل الفورستيريت تزداد بزيادة سرعة التسخين.



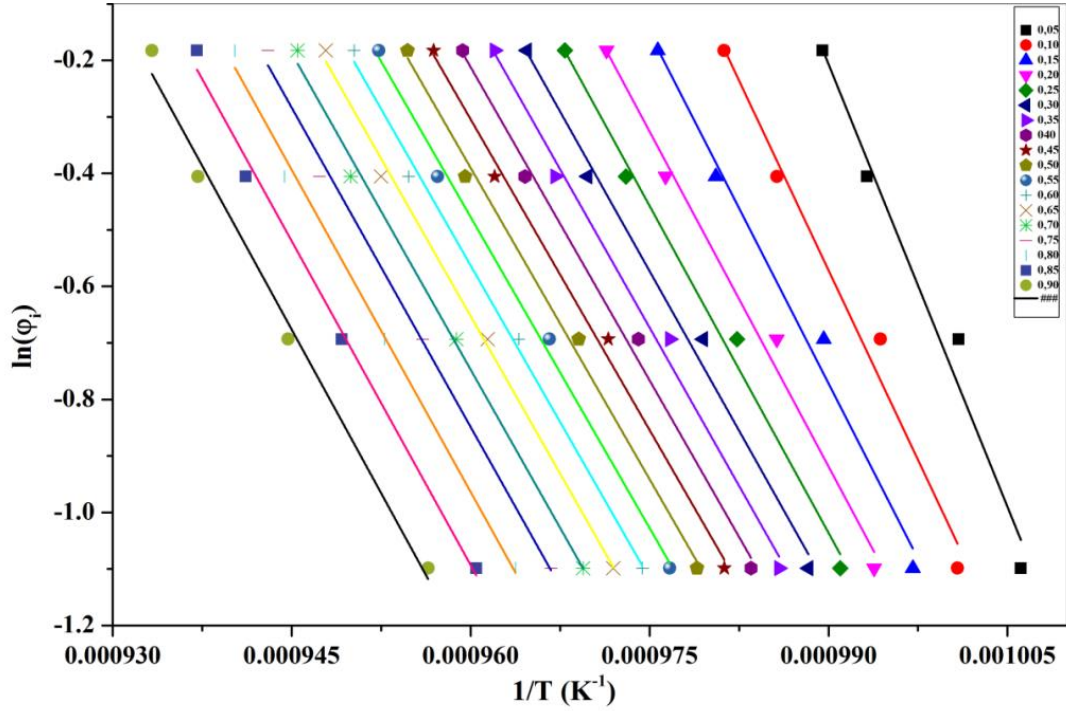
الشكل (III.30): تغير نسبة الفورستيريت المتبلور المئوية بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرع التسخين



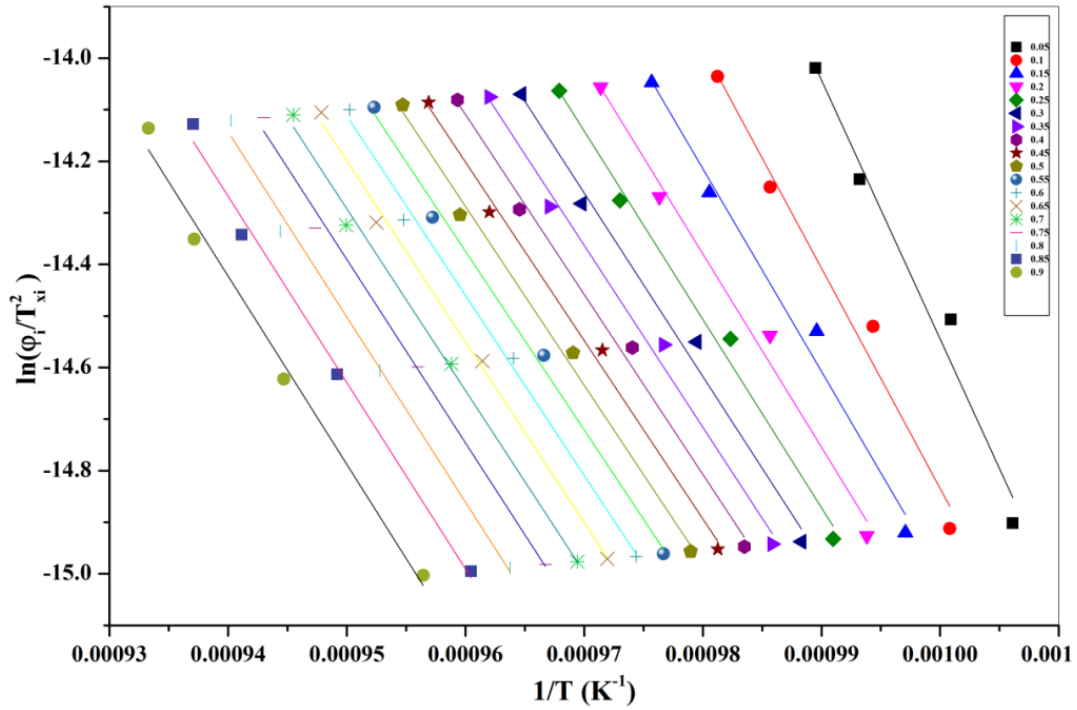
الشكل (III. 31): تغير سرعة نمو الفورستيريت بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرع التسخين

III. 2. 7. حساب طاقة التنشيط الظاهرية

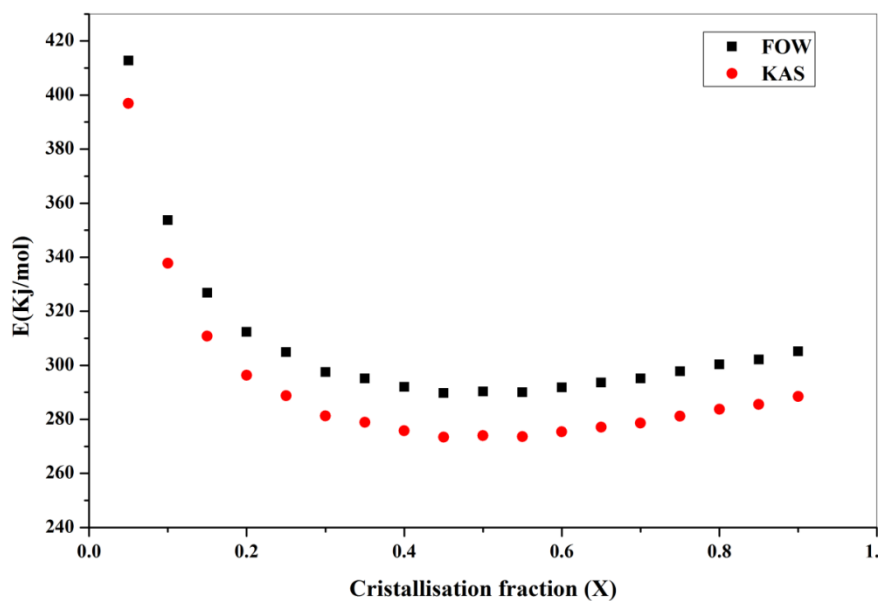
ومن اجل حساب طاقة التنشيط الظاهرية في هذه الحالة، قمنا برسم الدالة $\ln(\varphi)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T}$ عند قيم تحويل معينة والمأخوذة من المجال $x \in [0.05; 0.9]$ لنموذج كل من Flynn-Wall-Ozawa (FWO) و Kissenger-Akahira-Suno (KAS) الممثلتين بالمعادلتين (11) و (12) على التوالي، كما هو موضح في الشكلين (III. 32) و (III. 33) ومن ميل الدالة يتم حساب طاقة التنشيط E_a عند كل قيمة تحويل والنتائج ملخصة في الجدولين (III. 7) و (III. 8)، و بعدها قمنا برسم منحنى تغير طاقة التنشيط الظاهرية بدلالة نسبة التبلور x كما هو موضح في الشكل (III. 34)



الشكل (III. 32): رسم بيان تغير $\ln(\varphi_i)$ بدلالة $1/T$ بناء على نموذج FWO لدرجات تحويل نسبية مختلفة تبلغ $0.05 < X < 0.9$



الشكل (III. 33): رسم بيان تغير $\ln\left(\frac{\varphi}{T_{xi}^2}\right)$ بدلالة $1/T$ بناء على نموذج KSA لدرجات تحويل نسبية مختلفة تبلغ $0.05 < X < 0.9$



الشكل (III.34): تغير طاقة التنشيط الظاهرية E_x بدلالة كسر التبلور X

الجدول (III.7): قيم طاقة التنشيط الظاهرية بناء على نموذج (KAS)

X	SLOP	R ²	Ea(KJ/mol)	Moyenne E (KJ/mol)
0.05	-50224.308	0.96454	396.924808	292.091684
0.1	-42733.809	0.97189	337.727087	
0.15	-39329.382	0.97989	310821752	
0.2	-37493.431	0.98426	296.312158	
0.25	-36540.141	0.98772	288.778268	
0.3	-35594.835	0.98651	281.307473	
0.35	-35291.380	0.98899	278.909258	
0.4	-34895.085	0.9911	275.777321	
0.45	-34595.273	0.99212	273.407892	
0.5	-34668.367	0.99185	273.985556	
0.55	-34844.987	0.99333	273.623684	
0.6	-34844.987	0.99295	275.381392	
0.65	-35068.193	0.99458	277.145396	
0.7	-35253.646	0.99356	278.61104	
0.75	-35581.976	0.99327	281.205845	
0.8	-35903.922	0.99204	283.750197	
0.85	-36125.767	0.99071	285.503451	
0.9	-36502.114	0.9859	288.477739	

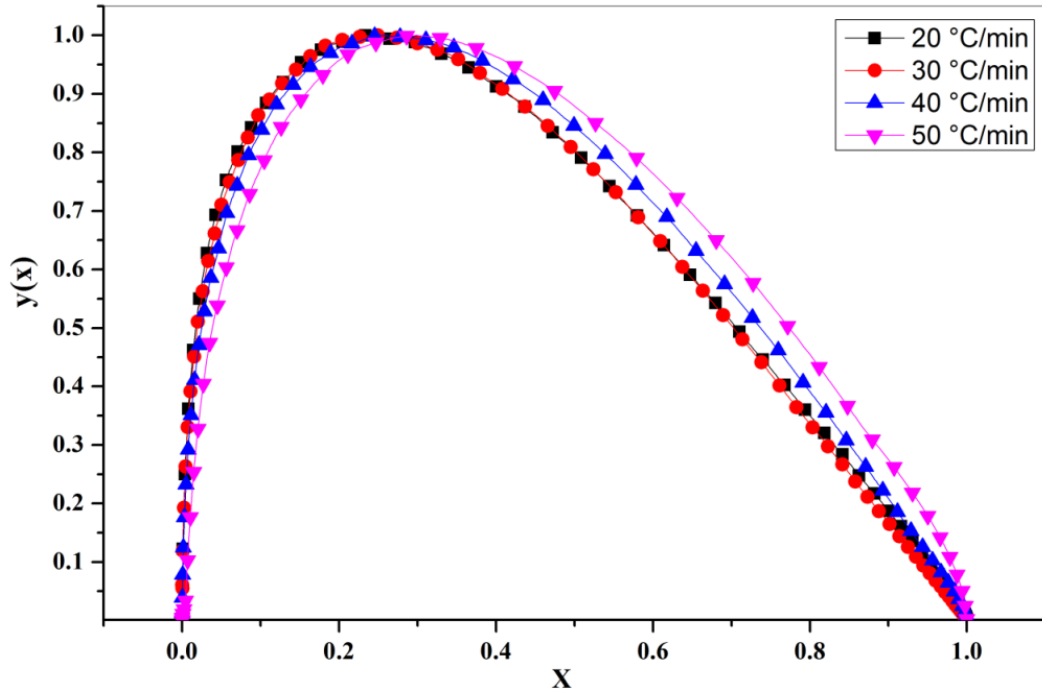
الجدول (III. 8): قيم طاقة التنشيط الظاهرية بناء على نموذج (FWO)

X	SLOP	R ²	Ea(Kj/mol)	Moyenne Ea (Kj/mol)
0.05	-52228.762	0.96717	412.766093	308.407915
0.1	-44751.960	0.97435	353.676619	
0.15	-41357.029	0.98182	326.846331	
0.2	-39528.824	0.98585	312.39795	
0.25	-38582.071	0.989	304.915724	
0.3	-37642.901	0.98795	297.493422	
0.35	-37344.845	0.99018	295.137872	
0.4	-36953.837	0.99208	292.047723	
0.45	-36658.974	0.99299	289.717408	
0.5	-36736.840	0.99274	290.332784	
0.55	-36696.044	0.99407	290.010371	
0.6	-36923.138	0.99371	291.805108	
0.65	-37151.478	0.99517	293.609685	
0.7	-37342.214	0.99425	295.11708	
0.75	-37676.208	0.99398	297.756651	
0.8	-38004.405	0.99286	300.350407	
0.85	-38233.317	0.99167	302.159508	
0.9	-38618.261	0.98735	305.201739	

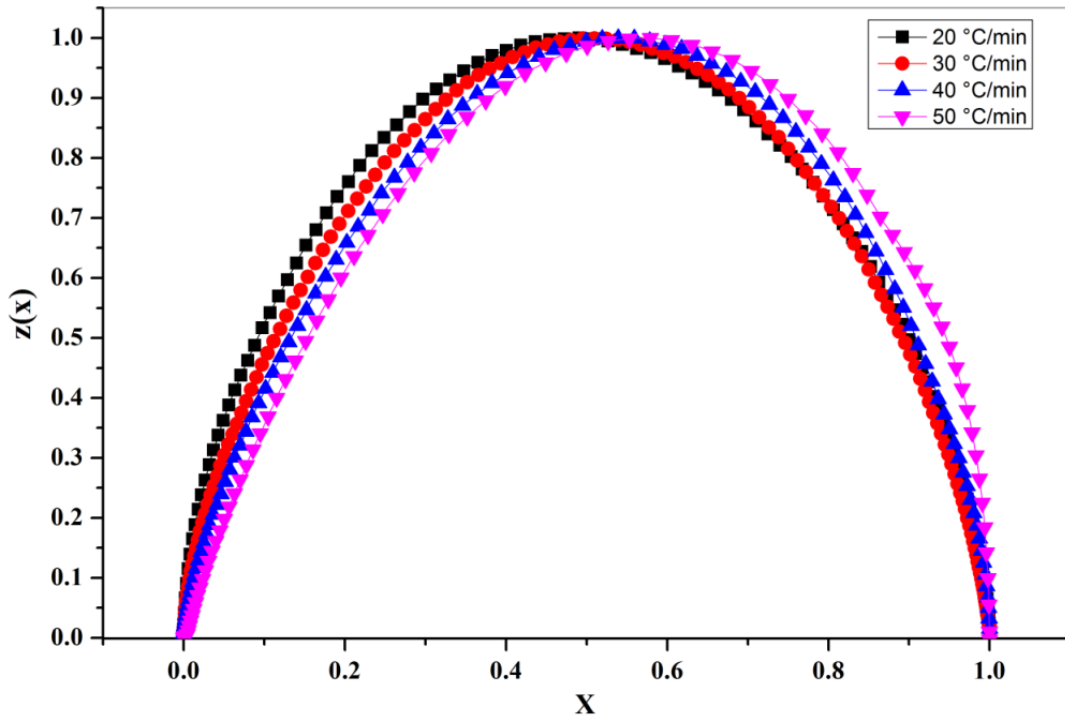
و من خلال الجداول نلاحظ أن القيمة المتوسطة لطاقة التنشيط المحسوبة بطريقة (KAS) مقارنة للقيمة 292 Kj/mol وهي قريبة لقيمة طاقة التنشيط المحسوبة سابقا بطريقة كيسنجر، و نفس الشيء بالنسبة لطاقة التنشيط الظاهرية المحسوبة بطريقة (FWO) (308 Kj/mol) وهي قريبة للقيمة المحسوبة بطريقة أوزاوا.

III. 2. 2. 7. تحديد نموذج التفاعل

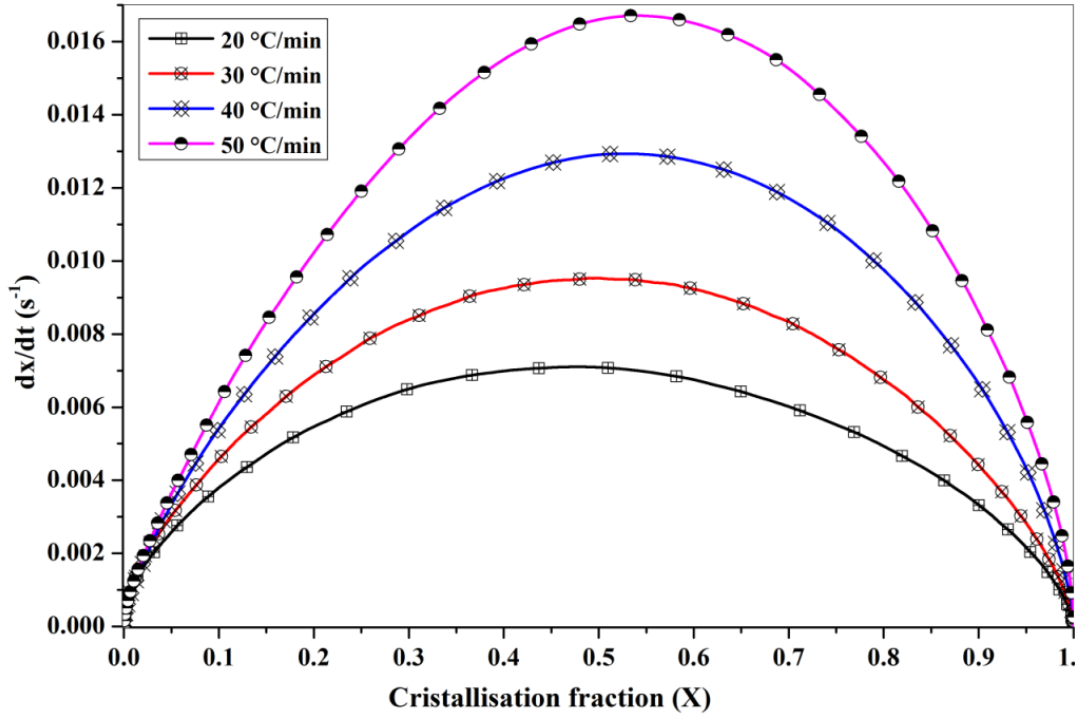
ولتحديد نموذج التفاعل لتبلور الفورستيريت نتبع منهجية Malek باعتبارها الأسهل والأكثر دقة كما ذكرنا سابقا، وهذا بعد تحديد قيمة طاقة التنشيط من طريقة حالة عدم ثبوت درجة الحرارة وبالتحديد من طريقة كيسنجر، لأنها تعتبر ملائمة أكثر لمنهجية Malek [9]، اين قمنا بإنشاء كل من الدالتين $Y(x)$ و $Z(x)$ الممثلتين في المعادلتين (13) و (14) على التوالي والدالة (dx/dt) بدلالة نسبة التبلور X لمختلف سرع التسخين كما هو موضح في الأشكال (III. 35) و (III. 36) و (III. 37).



الشكل (III. 35): تغيرات الدالة $Y(x)$ بدلالة نسبة التبلور لمختلف سرع التسخين



الشكل (III. 36): تغيرات الدالة $Z(x)$ بدلالة نسبة التبلور لمختلف سرع التسخين



الشكل (III.37): تغيرات الدالة (dx/dt) بدلالة نسبة التبلور لمختلف سرع التسخين

ثم قمنا باستنتاج الحد الأقصى X_p و X_p^∞ و X_m للدوال $Y(x)$ و $Z(x)$ و (dx/dt) على الترتيب لمختلف سرع التسخين كما هو موضح في الجدول (III.9)

الجدول (III.9): قيم X_p و X_p^∞ و X_m

V (°C/min)	X_p	X_m	X_p^∞
20	0.45	0.23	0.49
30	0.49	0.26	0.51
40	0.53	0.25	0.54
50	0.55	0.30	0.57
mean	0.50	0.26	0.53

من الجدول أعلاه نلاحظ أن $x_m = 0.26$ و $x_p^\infty = 0.53$ و $x_p = 0.5$ أي أن $x_m < x_p^\infty < x_p$ و $x_p^\infty \neq 0.623$ و بحسب المنهجية المقترحة من طرف Malek وما هو موضح في الجدول (II.3) نستطيع القول أن تفاعل تشكل الفورستيريت يكون وفق نموذج Sestak-Berggren، و منه يمكن كتابة معادلة التفاعل على النحو التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) x^m (1-x)^n \dots \dots \dots \text{III-1}$$

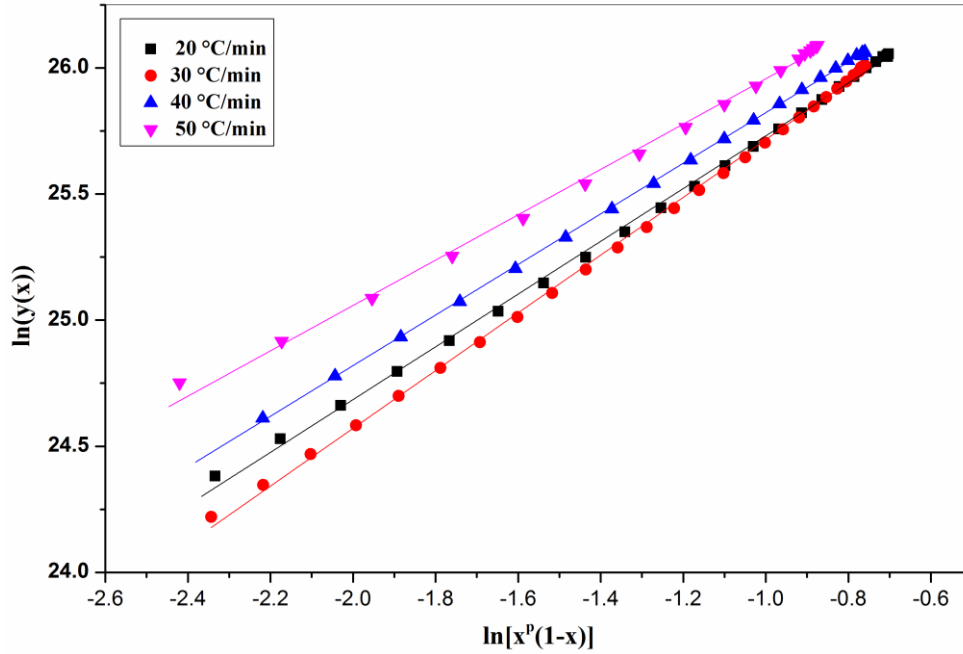
و بحسب ما أدلى به Malek يمكن كتابة العلاقة بين المعاملين m و n ب: $p=m/n$ [9] ومنه نستطيع كتابة مايلي:

$$p = \frac{x_m}{1-x_m} \dots \dots \dots \text{III-2}$$

وبتعويض المعادلة (III-2) في المعادلة (III-1) وأخذ اللوغاريتم نحصل على المعادلة التالية:

$$\ln \left(\left(\frac{dx}{dt} \right) \exp(x) \right) = \ln k_0 + n \ln [x^p (1-x)] \dots \dots \dots \text{III-3}$$

و من المعادلة الأخيرة نستطيع حساب كل من المعاملات n و k_0 بعد القيام برسم الدالة $\ln(y(x))$ بدلالة $\ln [x^p (1-x)]$ كما هو موضح في الشكل (III. 38) ومن ميل الدالة يتم حساب المعاملات n و k_0 و m والقيم المتحصل عليها مبينة في الجدول (III. 10).



الشكل (III. 38): تغيرات الدالة $\ln(y(x))$ بدلالة $\ln(x^p(1-x))$ لسرع تسخين مختلفة

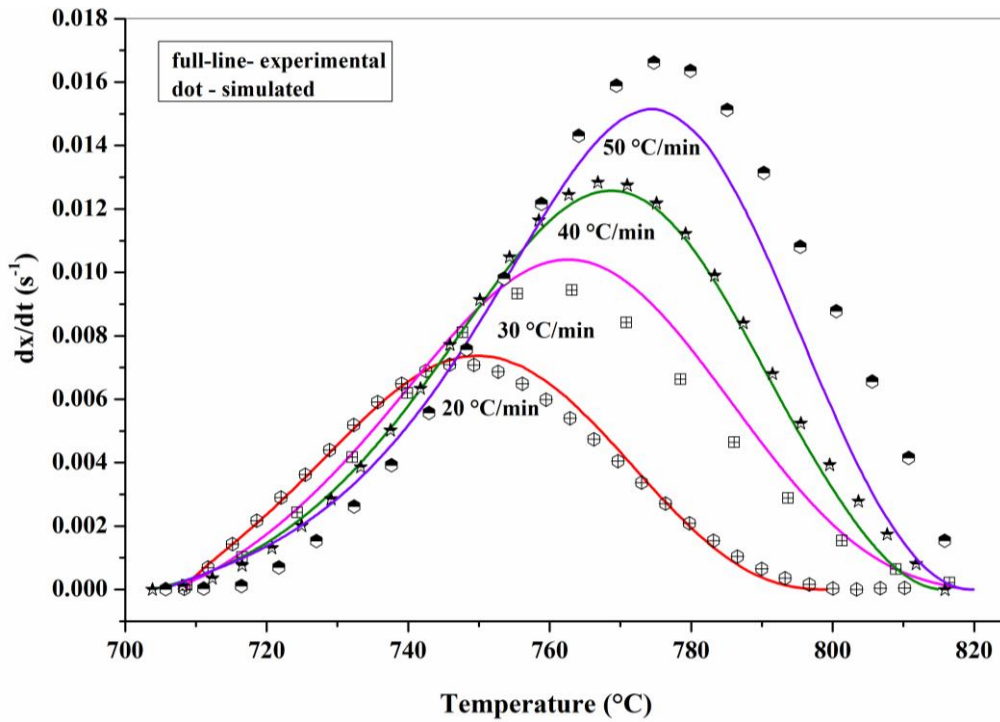
الجدول (III. 10): قيم المعاملات p و n و m و K_0

V (°C/min)	p	n	$\ln K_0$	m	K_0
20	0.30	1.05	26.78	0.31	4.25398E+11
30	0.34	1.14	26.86	0.39	4.62587E+11
40	0.34	1.00	26.83	0.34	4.46757E+11
50	0.43	0.90	26.86	0.38	4.6063E+11
Mean	0.35	1.02	26.83	0.36	4.48593E+11

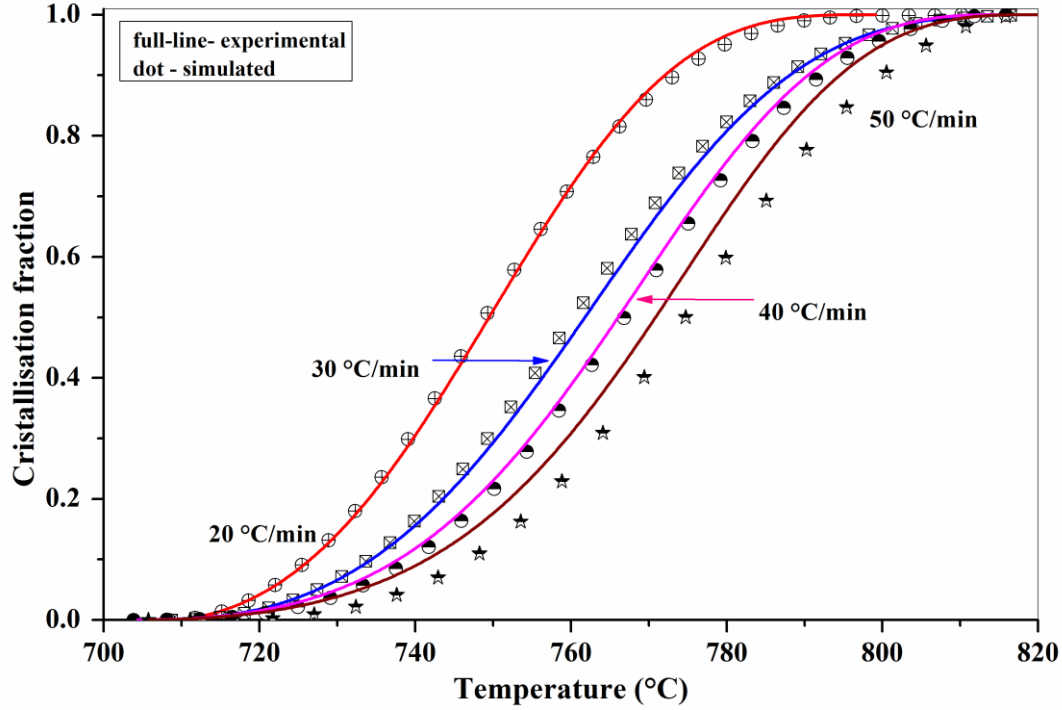
بعد حساب المعاملات السابقة يمكننا كتابة المعادلة (III-1) وتصبح على الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = 4.48593E+11 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) x^{0.36} (1-x)^{1.02} \dots\dots\dots \text{III-4}$$

نقوم برسم الدالة $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ المتحصل عليها من النتائج التجريبية بدلالة درجة الحرارة ومقارنتها مع الدالة $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ المحاكاة لكل سرعة تسخين كما هو موضح في الشكل (III. 39)، وكذلك رسم منحنى تغير نسبة التبلور للجانب التجريبي و المحاكى (الشكل (III. 40)) حيث نلاحظ توافق جيد بين المنحنى التجريبي و المحاكى في كل من الشكلين.



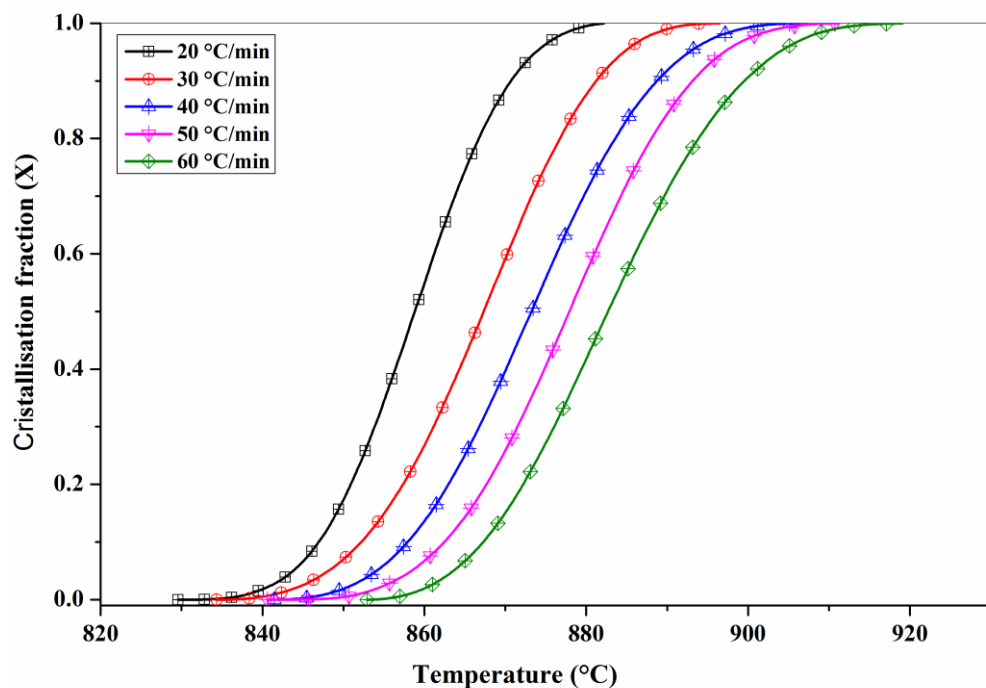
الشكل (III. 39): مقارنة بين معدل التبلور المتوقع بناء على نموذج SB(n.m) ومعدل التبلور التجريبي



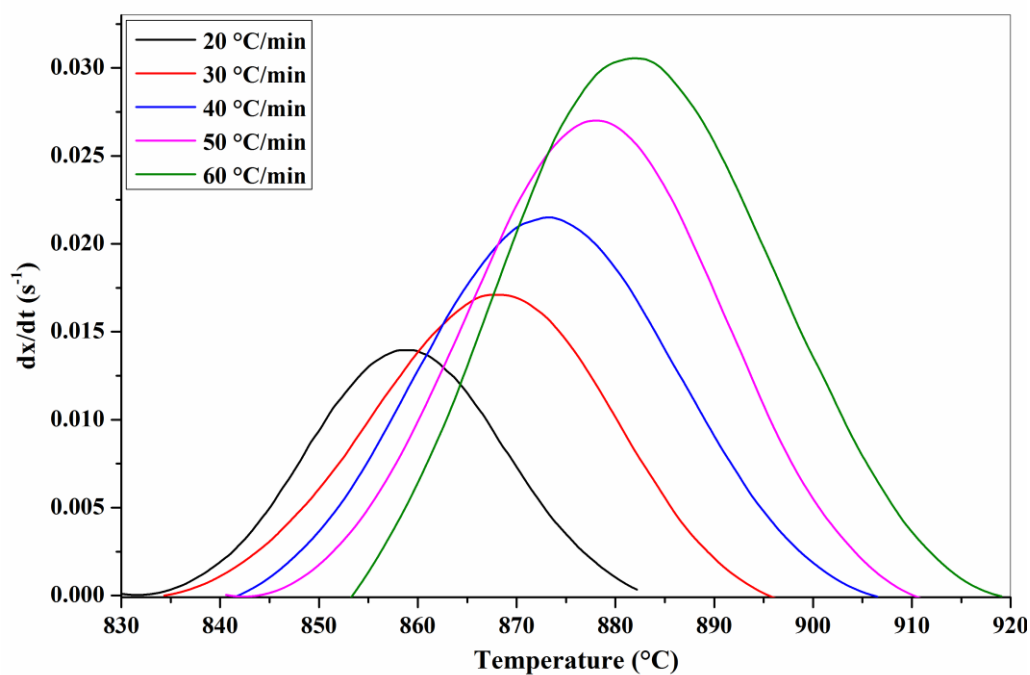
الشكل (III. 40): مقارنة بين كسر التبلور المبني على نموذج SB(n,m) وكسر التبلور التجريبي لسرع تسخين مختلفة.

ب - الطريقة الثانية

من أجل حساب نسبة التبلور أو التفكك لمادة الفورستيريت نستعين بمعطيات منحنيات طريقة عدم ثبوت درجة الحرارة حيث نقوم برسم تغير نسبة تشكل الفورستيريت X وسرعة نموها (dx/dt) بدلالة درجة الحرارة كما هو موضح في الشكلين (III. 41) و (III. 42) على التوالي لمختلف سرع التسخين (20 °C/min و 30 °C/min و 40 °C/min و 50 °C/min و 60 °C/min)، حيث نلاحظ زيادة درجة حرارة التحول العظمى وكذا سرعة نمو التشكل بزيادة سرعة التسخين.



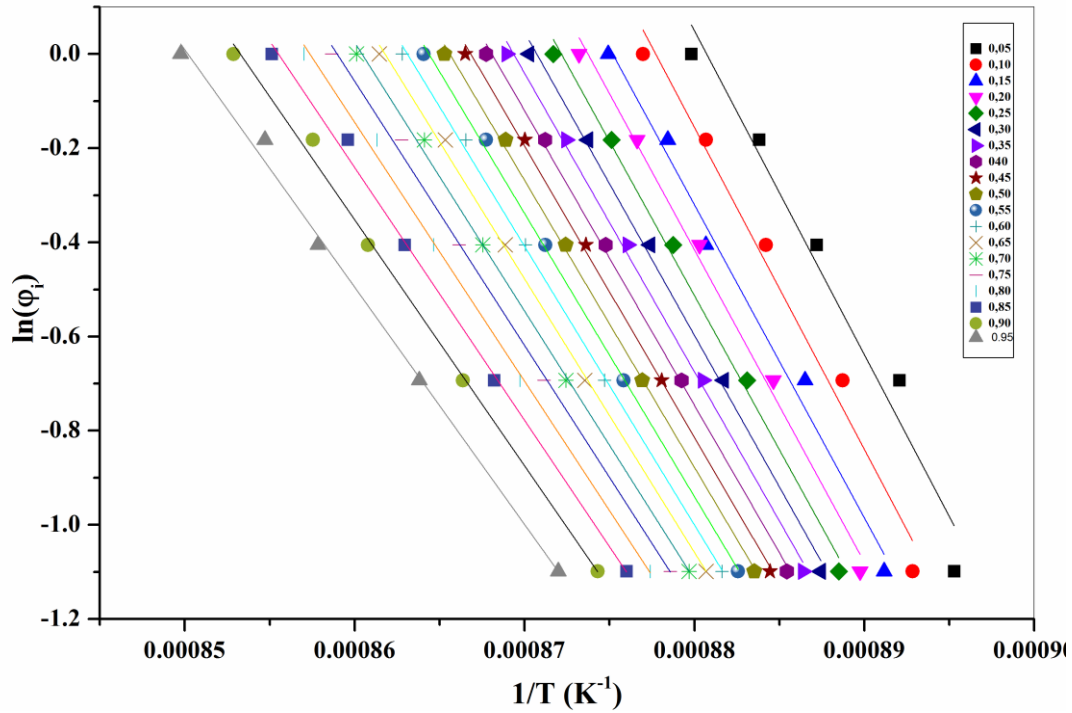
الشكل (III. 41): تغير نسبة الفورستيريت المتبلور المئوية بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرع التسخين



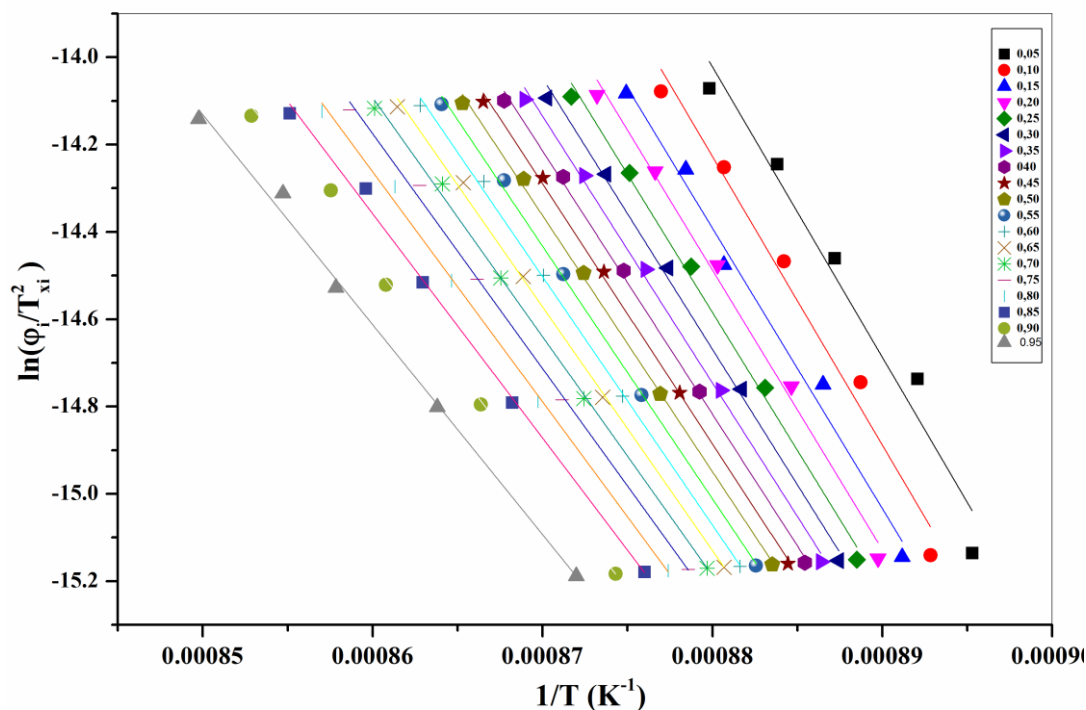
الشكل (III. 42): تغير سرعة نمو الفورستيريت بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرع التسخين

III. 3.2.7 حساب طاقة التنشيط الظاهرية

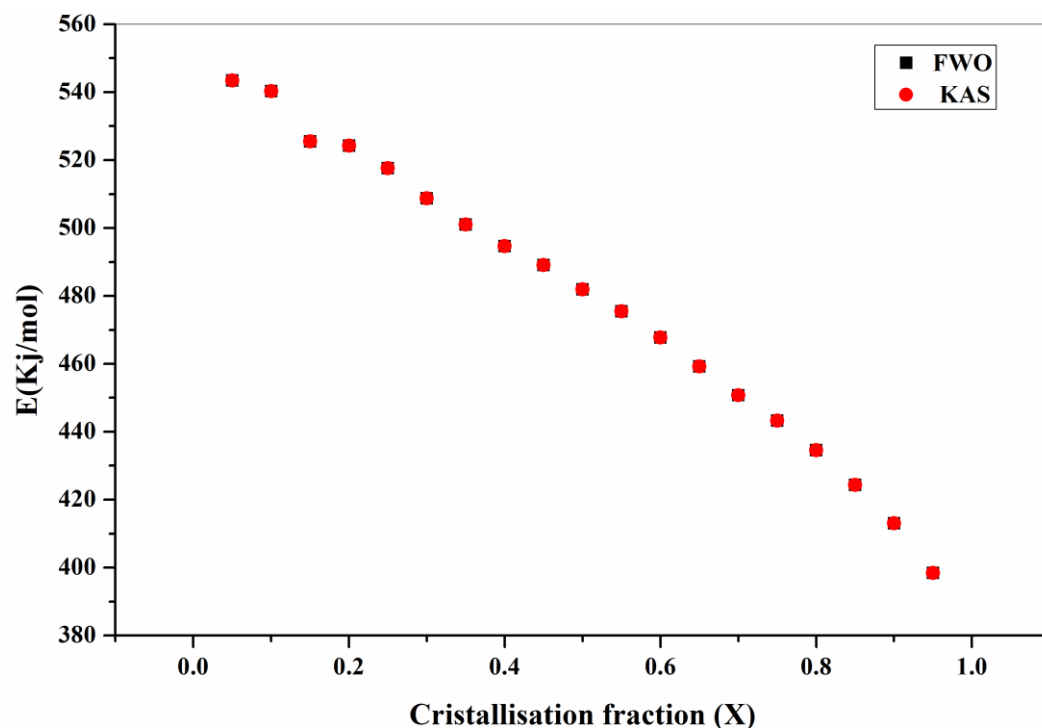
ومن اجل حساب طاقة التنشيط الظاهرية في هذه الحالة، قمنا برسم الدالة $\ln(\varphi)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة عند قيم تحويل معينة والمأخوذة من المجال $x \in [0.05; 0.9]$ لنموذج كل من Flynn-Wall-Ozawa (FWO) و Kissenger-Akahira-Suno (KAS) الممثلتين بالمعادلتين (11) و (12) على التوالي، كما هو موضح في الشكلين (III. 43) و (III. 44) ومن ميل الدالة يتم حساب طاقة التنشيط E_a عند كل قيمة تحويل والنتائج ملخصة في الجدولين (III. 11) و (III. 12)، و بعدها قمنا برسم منحنى تغير طاقة التنشيط الظاهرية بدلالة نسبة التبلور x كما هو موضح في الشكل (III. 45).



الشكل (III. 43) : رسم بيان تغير $\ln(\varphi_i)$ بدلالة $1/T$ بناء على نموذج FWO لدرجات تحويل نسبية مختلفة تبلغ $0.05 < X < 0.95$



الشكل (III. 44): رسم بيان تغير $\ln\left(\frac{\phi}{T_{xi}^2}\right)$ بدلالة $1/T$ بناء على نموذج KSA لدرجات تحويل نسبية مختلفة تبلغ $0.05 < X < 0.95$



الشكل (III. 45): تغير طاقة التنشيط الظاهرية E_X بدلالة كسر التبلور X

الجدول (III. 11): قيم طاقة التنشيط الظاهرية بناءا على نموذج (KAS)

X	SLOP	R ²	Ea (Kj/mol)	Moyenne Ea (Kj/mol)
0.05	-66510.4941	0.95571	552.968248	484.468363
0.1	-66103.7166	0.97705	549.5863	
0.15	-64228.4989	0.98485	533.995741	
0.2	-64066.8611	0.99148	532.651884	
0.25	-63226.2122	0.99404	525.662728	
0.3	-62096.827	0.9956	516.27302	
0.35	-61118.930	0.99656	508.142791	
0.4	-60310.600	0.99806	501.422332	
0.45	-59601.069	0.9983	495.523294	
0.5	-58691.050	0.99836	487.957397	
0.55	-57871.178	0.9984	481.140981	
0.6	-56900.421	0.99836	473.070106	
0.65	-55812.208	0.99792	464.022698	
0.7	-54737.433	0.9978	455.087026	
0.75	-53786.362	0.99731	447.179818	
0.8	-52676.779	0.99662	437.954742	
0.85	-51378.911	0.99614	427.164269	
0.9	-49948.273	0.99535	415.26995	
0.95	-48090.637	0.99411	399.825564	

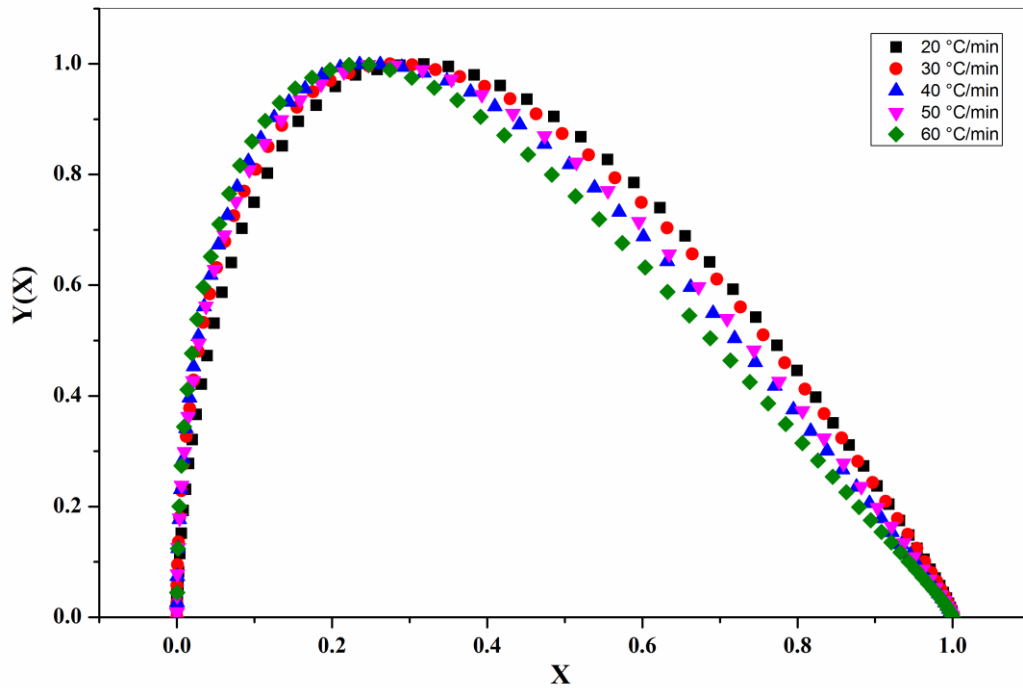
الجدول (III. 12): قيم طاقة التنشيط الظاهرية بناءا على نموذج (FWO)

X	SLOP	R ²	Ea(Kj/mol)	Moyenne E (Kj/mol)
0.05	-68763.702	0.95851	543.44241	478.59822
0.1	-68363.780	0.97855	540.28181	
0.15	-66493.053	0.98586	525.49737	
0.2	-66335.732	0.99207	524.25406	
0.25	-65498.611	0.99446	517.63826	
0.3	-64372.422	0.99592	508.73794	
0.35	-63397.586	0.99682	501.03378	
0.4	-62592.002	0.99821	494.66721	
0.45	-61885.351	0.99843	494.66721	
0.5	-60978.103	0.99848	481.91250	
0.55	-60161.046	0.99853	475.45524	
0.6	-59193.171	0.99849	467.80611	
0.65	-58107.928	0.99808	459.22938	
0.7	-57036.198	0.99798	450.75946	
0.75	-56088.504	0.99753	443.26979	
0.8	-54982.631	0.9969	434.53003	
0.85	-53689.15	0.99647	424.30732	
0.9	-52263.727	0.99575	413.04242	
0.95	-50413.316	0.99464	398.41855	

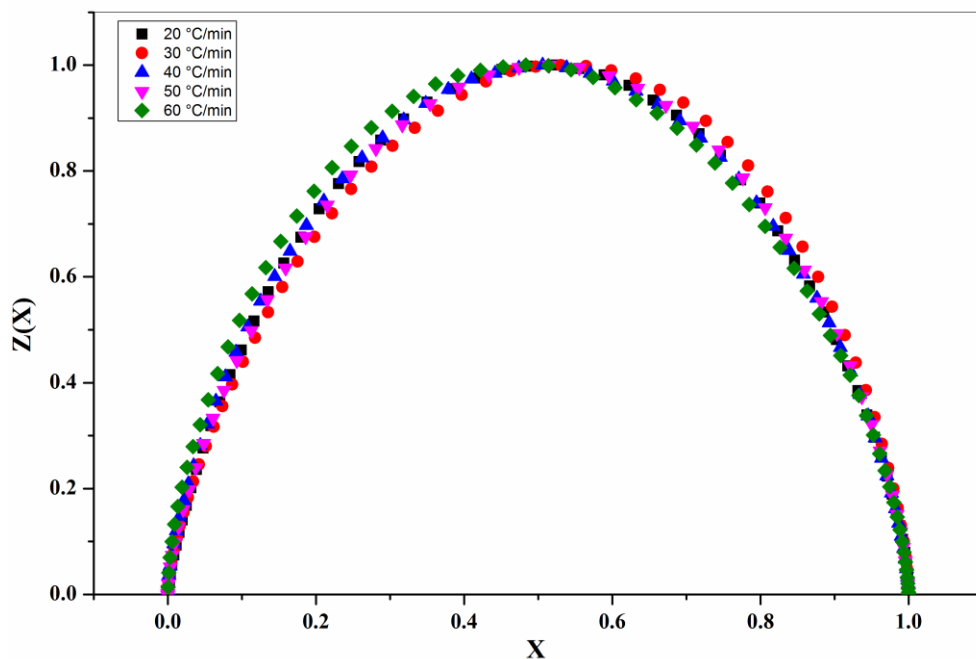
من خلال الجداول نلاحظ أن القيمة المتوسطة لطاقة التنشيط المحسوبة بطريقة (KAS) مقاربة للقيمة 484 KJ/mol وهي قريبة لقيمة طاقة التنشيط المحسوبة سابقا بطريقة كيسنجر، و نفس الشيء بالنسبة لطاقة التنشيط الظاهرية المحسوبة بطريقة (FWO) (478 KJ/mol) وهي قريبة للقيمة المحسوبة بطريقة أوزاوا.

III. 4. 2. 7. تحديد نموذج التفاعل

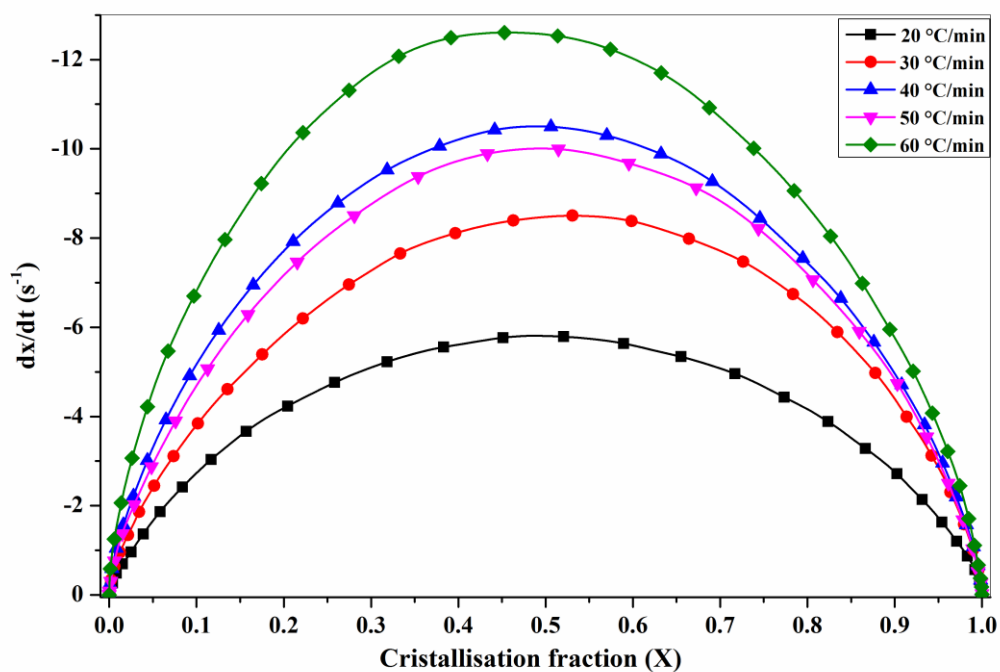
ولتحديد نموذج التفاعل لتبلور الفوريسيتريت المكلسن نتبع منهجية Malek ، وهذا بعد تحديد قيمة طاقة التنشيط من طريقة حالة عدم ثبوت درجة الحرارة وبالتحديد من طريقة كيسنجر، أين قمنا بإنشاء كل من الدالتين $Y(x)$ و $Z(x)$ الممثلتين في المعادلتين (13) و (14) على التوالي والدالة (dx/dt) بدلالة نسبة التبلور X لمختلف سرع التسخين كما هو موضح في الأشكال (III. 46) و (III. 47) و (III. 48).



الشكل (III. 46): تغيرات الدالة $Y(x)$ بدلالة نسبة التبلور لمختلف سرع التسخين



الشكل (III. 47): تغيرات الدالة $Z(x)$ بدلالة نسبة التبلور لمختلف سرع التسخين



الشكل (III. 48): تغيرات الدالة (dx/dt) بدلالة نسبة التبلور لمختلف سرع التسخين

ثم قمنا باستنتاج الحد الأقصى x_m و x_p^∞ و x_p للدوال $Y(x)$ و $Z(x)$ و (dx/dt) على الترتيب لمختلف
سرع التسخين كما هو موضح في الجدول (III.13)

الجدول (III.13) : قيم x_m و x_p^∞ و x_p

$v(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	X_p	X_m	X_p^∞
20	0.521	0.306	0.521
30	0.510	0.275	0.538
40	0.506	0.241	0.506
50	0.498	0.260	0.515
mean	0.498	0.270	0.520

من الجدول أعلاه نلاحظ أن $x_m=0.27$ و $x^\infty=0.52$ و $p=0.509$ أي أن $x_m < x_p^\infty < x_p$ و
 $x_p^\infty \neq 0.623$ و بحسب المنهجية المقترحة من طرف Malek و ماهو موضح في الجدول (III.3)
نستطيع القول أن تفاعل تبلور الفورستيريت يكون وفق نموذج Sestak-Berggren ومنه يمكن كتابة
معادلة التفاعل على النحو التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) x^m (1-x)^n \dots\dots\dots \text{III-1}$$

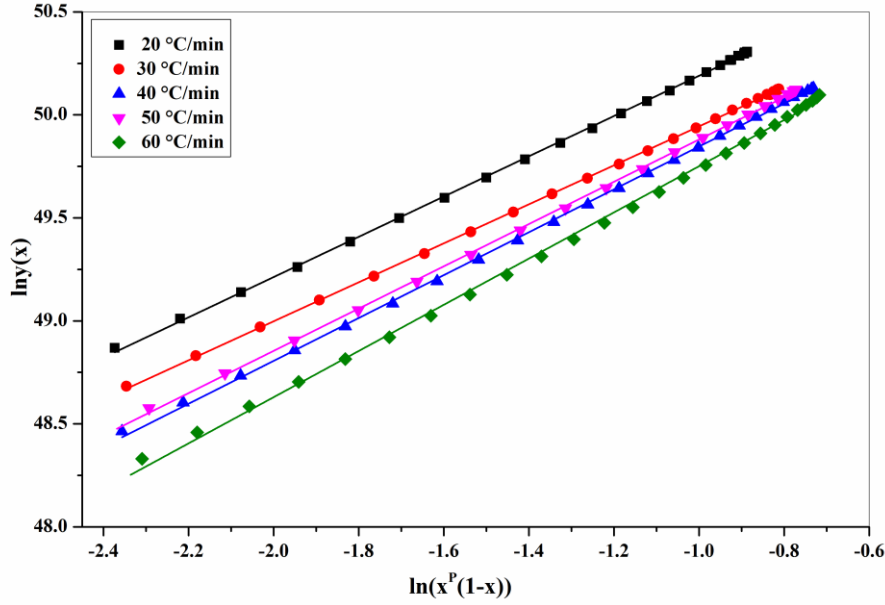
بحسب ما أدلى به Malek يمكن كتابة العلاقة بين المعاملين m و n : $p=m/n$ [9] ومنه نستطيع كتابة:

$$p = \frac{x_m}{1-x_m} \dots\dots\dots \text{III-2}$$

بعد تعويض المعادلة (III-2) في المعادلة (III-1) وأخذ اللوغاريتم نحصل على المعادلة التالية:

$$\ln\left(\left(\frac{dx}{dt}\right) \exp(x)\right) = \ln k_0 + n \ln[x^p(1-x)] \dots\dots\dots \text{III-3}$$

من المعادلة الأخيرة نستطيع حساب كل من المعاملات n و k_0 بعد القيام برسم الدالة $\ln(y(x))$ بدلالة
 $\ln[x^p(1-x)]$ وأخذ قيم x من المجال $x \in [0.2; 0.8]$ كما هو موضح في الشكل (III.49) ومن
ميل الدالة وبالمطابقة مع المعادلة (III-3) يتم حساب المعاملات n و k_0 و m والقيم المتحصل عليها مبينة
في الجدول (III.14) .



الشكل (49.III): تغيرات الدالة $\ln(y(x))$ بدلالة $\ln(x^p(1-x))$ لسرع تسخين مختلفة

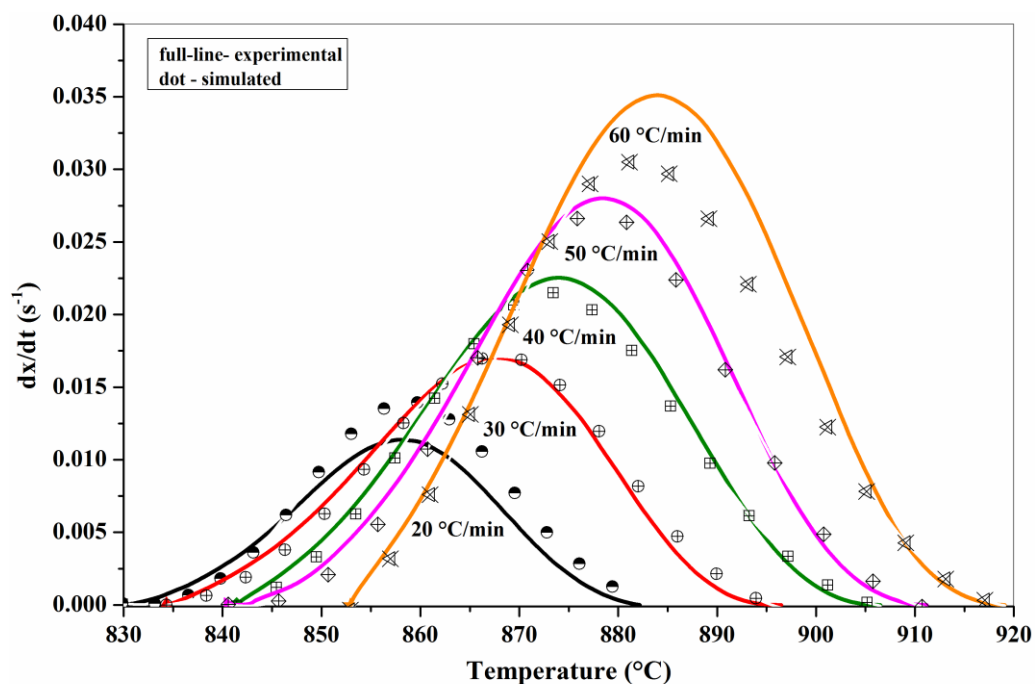
الجدول (14.III): قيم المعاملات p و n و m و K_0

$v(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	p	n	$\text{Ln}K_0$	m	K_0
20	0.441	0.977	51.167	0.431	1.6663E+22
30	0.379	0.945	50.868	0.358	1.2352E+22
40	0.317	1.038	50.862	0.329	1.2271E+22
50	0.352	1.027	50.889	0.362	1.2615E+22
mean	0.372	0.997	50.947	0.370	1.336E+22

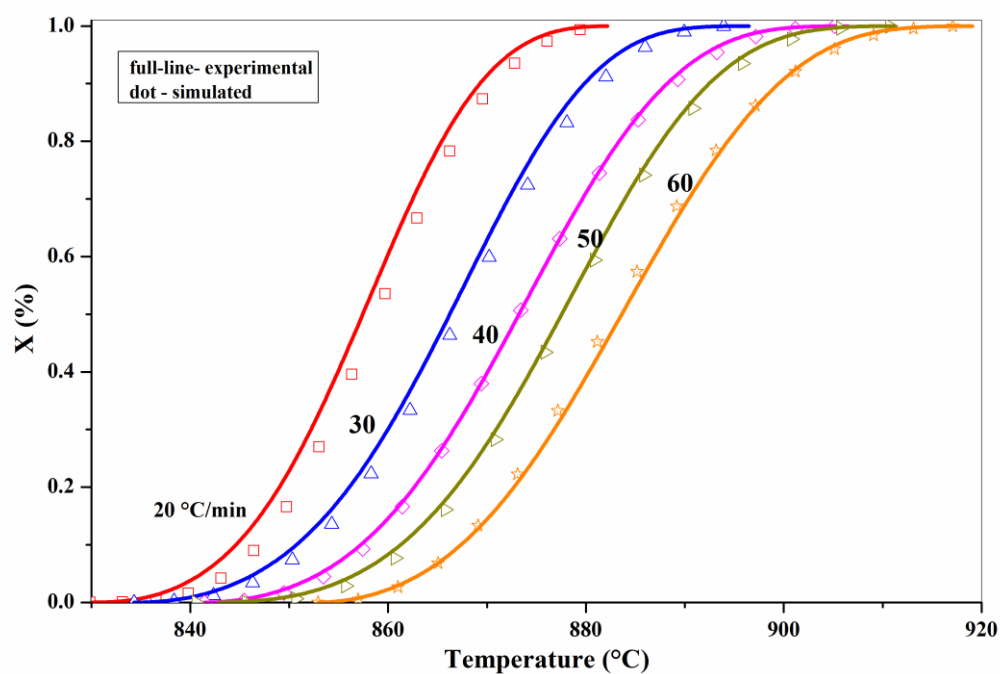
بعد حساب المعاملات السابقة يمكننا كتابة المعادلة (III-1) وتصبح على الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = 1.336\text{E}+22 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) x^{0.37} (1-x)^{0.997} \dots\dots\dots \text{III-5}$$

نقوم برسم الدالة $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ المتحصل عليها بدلالة درجة الحرارة ومقارنتها مع نظيرتها المتحصل عليها بالمحاكاة لكل سرعة تسخين كما هو موضح في الشكل (50.III)، وكذلك رسم منحنى تغير نسبة التبلور للجانب التجريبي وجانب المحاكاة (الشكل (51.III)) حيث نلاحظ توافق جيد بين المنحنيين في كل من الشكلين.



الشكل (III. 50): مقارنة بين معدل التبلور المتوقع بناء على نموذج SB(n.m) ومعدل التبلور التجريبي



الشكل (III. 51): مقارنة بين كسر التبلور المبني على نموذج SB(n.m) وكسر التبلور التجريبي لسرع تسخين مختلفة.

8.III العوامل الترموديناميكية

بعد التعرف على طرق حساب طاقة التنشيط E_a وتحديد قيمها وكذا معامل التذبذب الذري k_0 قمنا بحساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة (ΔG^*) والأنتروبي (ΔS^*) والانتالبي (ΔH^*) لكل من الطريقة الأولى والثانية باستعمال المعادلات [31]:

$$A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \dots\dots\dots \text{III-6}$$

$$\Delta H^* = E_a - RT \dots\dots\dots \text{III-7}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots\dots\dots \text{III-8}$$

$$v = \frac{KT}{h} \text{ حيث:}$$

K : ثابت بولتزمان قيمته $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.k}^{-1}$ ، h : ثابت بلانك قيمته $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

T : درجة الحرارة ، E_a : طاقة التنشيط ، A : معامل التذبذب الذري ، R : ثابت الغازات المثالية

والنتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول (III. 15) بالنسبة للطريقة الأولى والجدول (III. 16) بالنسبة للطريقة الثانية ومن خلالهما نلاحظ أن القيمة المتوسطة لكل من الطاقة الحرة (ΔG^*) و الأنتروبي (ΔS^*) و الانتالبي (ΔH^*) هي $294.871 \text{ KJ.mol}^{-1}$ و $-40.5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ و $252.938 \text{ KJ.mol}^{-1}$ على الترتيب بالنسبة للطريقة الأولى و $320.919 \text{ KJ.mol}^{-1}$ و $159.02 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ و $502.975 \text{ KJ.mol}^{-1}$ على الترتيب بالنسبة للطريقة الثانية .

الجدول (III. 15) : قيم الطاقة الحرة (ΔG^*) و الأنتروبي (ΔS^*) و الانتالبي (ΔH^*) للطريقة الأولى

V °C/min	$\Delta G^* (\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta H^* (\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta S^* (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
20	294.817	252.949	-40.5
30	294.945	252.923	-40.5
40	294.810	252.950	-40.48
50	294.912	252.930	-40.5
moyenne	294.871	252.938	-40.5

الجدول 16: قيم الطاقة الحرة (ΔG^*) و الأنتروبي (ΔS^*) و الأنتالبي (ΔH^*) للطريقة الثانية

V °C/min	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
20	323.402	503.105	159.185
30	321.878	503.026	159.115
40	320.515	502.955	159.053
50	320.202	502.938	159.039
60	318.598	502.854	158.966
moyenne	320.919	502.976	159.072

الخلاصة العامة

إنَّ أهم ما يمكن أن نلخص به بحثنا هذا هو تمكننا من تحضير مادة الفورستيريت، انطلاقاً من مواد مخبرية و هي نترات المغنيزيوم و رباعي إيثيل أورتوسيليكات (TEOS)، و لدراسة تأثير أكسيد الكالسيوم على تليبد الفورستيريت أضفنا أيضاً نترات الكالسيوم المميّه، حيث وجدنا أن الخليط المكافئ للفورستيريت يتشكل كلية فوق درجة الحرارة 1500°C لمدة ساعتين، أين قمنا بصناعة عينات مخبرية من الفورستيريت، تمتاز بمسامية عالية، و لمعرفة التحولات الطورية التي تحدث للمسحوق الفورستيريت المحضر أجهزة التحليل الحراري (TG/ DSC و Dilatométre) و للتأكيد على ذلك استخدمنا أيضاً جهاز حيود الأشعة السينية، حيث وجدنا أن تشكل الفورستيريت يبدأ في درجات منخفضة أي ابتداء من 450°C ، و أن التفاعل ينتهي كلية فوق درجة الحرارة 1500°C .

كما قمنا أيضاً بتليبد الفورستيريت عند درجات حرارة من 1400°C إلى غاية 1550°C ، حيث حصلنا على أعلى كتلة حجمية عند درجة الحرارة 1550°C لمدة ساعتين قدرت بحوالي (2.5447 g/cm^3) أي بنسبة تليبد 79.2768 % من الكتلة الحجمية النظرية).

و لتحسين تليبد المسحوق المذكور سابقاً، قمنا بإضافة مواد مساعدة بنسب وزنية من أكسيد الكالسيوم ، أين حصلنا على أعلى كتلة حجمية للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1550°C لمدة ساعتين ولتركيز 8 % وزناً من CaO، قدرت بحوالي : 2.7528 g/cm^3 ، أي بنسبة 85.5323 % ومنه نستطيع القول أنَّ أكسيد الكالسيوم يؤثر على نسبة التليبد ، فكلما زادت نسبته زادت نسبة التليبد لكن بزيادة طفيفة، وقدّر معدل حجم الحبيبات للفورستيريت المحضر و الملبد عند درجة الحرارة 1550°C ب 28.77 nm ، مما يؤكد فعلياً أن الفورستيريت الذي قمنا بتحضيره ذو حبيبات نانوية.

كما استطعنا بدراسة حركية آلية تشكل طور الفورستيريت، من معرفة نموذج التفاعل الذي تتم به عملية التئوي و النمو، و ذلك بمعرفة كل من طاقة التنشيط الظاهرية و كذا الوسائط الحركية لتشكل الفورستيريت.

و على ضوء هذه النتائج تبين لنا إمكانية تحضير الفورستيريت النانوي باستخدام طرق المحاليل الهلامية، انطلاقاً من مواد مخبرية. و في المستقبل نقترح البحث عن مواد مساعدة أخرى تعطي بإضافتها للفورستيريت بنية أكثر مسامية بدون تشكيل أية أطوار معه، و هذا لأجل استعماله كمادة حيوية في الطب.

- 1- Kammler, D. R., Mason, T. O., Young, D. L., Coutts, T. J., Ko, D., Poeppelmeier, K. R., and Williamson, D. L., Comparison of thin film and bulk forms of the transparent conducting oxide solution $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_{2x}\text{Sn}_x\text{O}_4$. *Journal of Applied Physics*, 90(12) (2001), 5979-5985.
- 2- ALLALI Djemal, Thèse de doctorat , Université de sétif (2017).
- 3- Bouhemadou, A., Allali, D., Bin-Omran, S., Al Safi, E. M. A., Khenata, R., & Al-Douri, Y., Elastic and thermodynamic properties of the SiB_2O_4 (B= Mg, Zn and Cd) cubic spinels: An ab initio FP-LAPW study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38 (2015), 192-202.
- 4- Allali, D., Bouhemadou, A., Al Safi, E. M. A., Bin-Omran, S., Chegaar, M., Khenata, R., and Reshak, A. H., Electronic and optical properties of the SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, and Cd) spinel oxides: An ab initio study with the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson density functional. *Physica B: Condensed Matter*, 443 (2014), 24-34.
- 5- Sembiring, S., Riyanto, A., Simanjuntak, W., & Situmeang, R., Effect of MgO-SiO₂ Ratio on the Forsterite (Mg_2SiO_4) Precursors Characteristics Derived from Amorphous Rice Husk Silica. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(4) (2017), 1828-1836.
- 6- Mathur, L., Hossain, S. S., Majhi, M. R., & Roy, P. K., Synthesis of nano-crystalline forsterite (Mg_2SiO_4) powder from biomass rice husk silica by solid-state route. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 57(3) (2018), 112-118.
- 7- Ghariani, F., Fezei, R., & Hamzaoui, A. H., Synthesis, characterization, and application of sol gel derived Mg_2SiO_4 powder. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 88(1) (2018), 100-104.
- 8- Douy, A., Aqueous syntheses of forsterite (Mg_2SiO_4) and enstatite (MgSiO_3). *Journal of sol-gel science and technology*, 24(3) (2002), 221-228.
- 9- Wan, J., Li, B. G., Fan, H., Bu, Z. Y., & Xu, C. J., Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamine hardener. *Thermochimica Acta*, 511(1-2) (2010), 51-58.
- 10- Redaoui Djida, Thèse de doctorat, Université de M'sila (2018).
- 11- Livage, J., Sanchez, C., Henry, M., and Doeuff, S. The chemistry of the sol-gel process. *Solid state ionics*, 32 (1989), 633-638.
- 12-Hench, L. L., and West, J. K. The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1) (1990), 33-72.

- 13- Janković, B., Mentus, S., & Janković, M. A kinetic study of the thermal decomposition process of potassium metabisulfite: estimation of distributed reactivity model. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(8) (2008), 1923-1933.
- 14- Málek, J.. A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data. *Thermochimica Acta*, 138 (2) (1989), 337-346.
- 15- Sronsri, C.. Thermal dehydration kinetic mechanism of $Mn1.8Co0.1Mg0.1P2O7 \cdot 2H2O$ using Málek's equations and thermodynamic functions determination. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(5) (2018), 1016-1026.
- 16- Málek, J. The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica acta*, 200 (1992), 257-269.
- 17- Montserrat, S., & Málek, J. A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. *Thermochimica acta*, 228 (1993), 47-60.
- 19- Turi, E. (Ed.). *Thermal characterization of polymeric materials*, (2012).
- 20- Flynn, J. H. The 'temperature integral'—its use and abuse. *Thermochimica Acta*, 300 (1-2) (1997), 83-92.
- 21- Vyazovkin, S., Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *Journal of computational chemistry*, 18(3) (1997), 393-402.
- 22- Ozawa, T., Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica acta*, 203 (1992), 159-165.
- 23- Starink, M. J., A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimica Acta*, 288(1-2) (1996), 97-104.
- 24- Kissinger, H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57(4) (1956), 217-221.
- 25- Flynn, J. H., & Wall, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5) (1966), 323-328.
- 26- Arshad, M. A., Maaroufi, A., Benavente, R., Pereña, J. M., & Pinto, G. Thermal degradation kinetics of insulating/conducting epoxy/Zn composites under nonisothermal conditions. *Polymer composites*, 34(12) (2013), 2049-2060.
- 27- Senum, G. I., & Yang, R. T., Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. *Journal of thermal analysis*, 11(3) (1977), 445-447.

- 28- Soga, N., & ANDERSON, O. L. (1967). High-temperature elasticity and expansivity of forsterite and steatite. *Journal of the American Ceramic Society*, 50 (5), 239-242.
- 29- Chen, S., Zhou, X., Song, W., Sun, J., Zhang, H., Jiang, J., ... & Cao, X. (2019). Mg_2SiO_4 as a novel thermal barrier coating material for gas turbine applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(7), 2397-2408.
- 30- Sembiring, S., Riyanto, A., Rumiyan, L., Sembiring, Z., & Situmeang, R. (2020) Effect of sintering temperature on the structural and physical properties of forsterite using amorphous rice husk silica as refractory precursors. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(2), 433-440.
- 31-Tang, K., Zhang, J., Ren, N., Zheng, J., Liu, J., & Wu, K., Crystal structures and thermal decomposition kinetics of lanthanide complexes with 3, 4, 5-trimethoxybenzoic acid and 1, 10-phenanthroline. *Science China Chemistry*, 55(7) (2012), 1283-1293.

ملخص

الهدف من هذا البحث هو تحضير مركب الفورستيريت بطريقة المحاليل الغروية ودراسة تأثير إضافة أكسيد الكالسيوم عليه، انطلاقاً من نترات المغنيزيوم المميّهة ورباعي ايثيل اورثوسيليكات (TEOS) ونترات الكالسيوم المميّهة كمواّد أولية، ولتحليل المساحيق المحضرة ومعرفة وتتبع مختلف التحولات الطورية المتشكّلة لمركب الفورستيريت استخدمنا عدة تقنيات في التحليل منها تقنية التحليل الحراري الكتلي التفاضلي (TG/DTG) وتقنية التحليل المسعري التفاضلي (DSC) والتحليل بواسطة جهاز التمدد الطولي الحراري (DL) ولتأكيد نتائج التقنيات السابقة استخدمنا تقنية التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، وتم أيضاً تتبع تغيرات الكتلة الحجمية ونسبة التلبيد وكذا معامل التمدد الطولي بدلالة تركيز أكسيد الكالسيوم للعينات الملبدة بمختلف درجات الحرارة، كما تم حساب طاقة التنشيط و تحديد نموذج التفاعل لتشكّل الفورستيريت.

كلمات مفتاحية: الفورستيريت، محاليل رغووية، طاقة التنشيط، التلبيد، مساحيق نانوية

Abstract

The aim of this thesis is to synthesize forsterite composite by Sol-Gel method and study the effect of adding calcium oxide on it, starting by hydrated magnesium nitrate, tetraethyl orthosilicate solution (TEOS) and hydrated calcium nitrate as raw materials, in order to analyze the prepared powders and to identify the various phase transformation of forsterite composite. We used several techniques, such as Thermogravimetry (TG/DTG), Differential Thermal Analysis (DSC), also Dilatometry analysis and to confirm the previous techniques results we used X-ray diffraction analysis (DRX). We tracked the volumetric mass changes, sintering ratio and thermal expansion coefficient in terms of calcium oxide consecration of sintered samples under various temperatures, also both activation energy were calculated and the kinetic model for forsterite were determined.

Keywords : Forsterite, Sol-Gel, Activation Energy, sintering , Nanopowder.