

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/10/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: حمزاوي بايزيد

تحت عنوان

تحضير و دراسة الكورديريت $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ إنطلاقا من أكاسيد نانومترية

تمت المناقشة يوم: 2020/10/08 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. عامر والي
مشرفا و مقرا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. فوزيل سحنون
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. جمال علالي
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. مناد حرايز

السنة الجامعية: 2020/2019

الإهداء

بسم الله وبسم الرحمان، بسم الكريم المنان، بسم الذي خلق وأكرم الانسان بسم

الذي أنعم علينا بالعلم و الايمان

أخلص نيّتي وأهدي عملي.

الى من تسعد عيني برؤيتهما وتشتاق أذني لسماع صوتهما ويفرح قلبي بقربهما

اليك أمي، يا من رضاك سر توفيتي.

إلى من أحمل إسمه بكل إفتخار إلى من كلت أنامله ليقدم لنا لحظة سعادة أرجو من

الله أن يطيل في عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها بعد طول إنتظارأبي..

أسأل الله أن يرفع بهذا العمل مكاتكما في الدنيا و درجتكما في الجنة

كما أهدي هذا البحث والعمل إلى كل من ساندني من بعيد أو قريب لأكمل هذا

البحث أهده إلى

الى جميع اساتذة و طلبة فيزياء المواد بجامعة المسيلة

و الى كل من وسعهم قلبيو لم تسعهم هذه الورقةاهدي ثمرة جهدي

تشكرات

الحمد لله باسمه ابدأ والصلاة والسلام على اشرف الخلق سيدنا مُحَمَّد وسلم وعلى
اله وصحبه اجمعين اما بعد يشرفني ان اتقدم بخالص الذكر والعرفان الى:الاستاذ
سحنون فوضيل على جميل نصحه وكرم علمه و على اقتراحه و قبوله الاشراف
على مذكرتي

أتوجه بشكري أيضا إلى أساتذتي الموقرين أعضاء لجنة المناقشة، بداية بالأستاذ
والي عامر الذي أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة، و إلى كل من
الأستاذ حرايز مناد وجمال علالي على تفضلها بقبول مناقشة هذه الرسالة فهما
أهل لسد خللها، سائلا الله الكريم أن يثيبهم عني خيرا.

و أتقدم بشكري الجزيل إلى الأخ الكريم إسماعيل لعماره على مساعدته المستمرة
لإنجاز هذا البحث و الذي لم يبخل عليا بنصائحه القيمة و خدماته الجليلة، فلكم
مني جزيل الشكر و التقدير.

والي كل أساتذة قسم الفيزياء بجامعة مُحَمَّد بوضياف بالمسيلة.

قال احمد شوقي

"قم للمعلم وفه التبجيلا كاد المعلم ان يكون رسولا"

الفهرس

الإهداء

تشكرات

1	مقدمة عامة
3	الفصل الأول دراسة مرجعية
4	1.1.I مقدمة
4	2.1.I لمحة عن النانو تكنولوجي
4	3.1.I معنى و مقياس النانو
5	4.1.I تقنية النانو
7	5.1.I مراحل تقنية عالم الإلكترونيات
7	6.1.I أهمية تقنية النانو
8	7.1.I بعض تطبيقات تكنولوجيا النانو
9	8.1.I طرق الوصول الى بعد النانو
9	1.8.1.I طريقة التزايد من اسفل الى اعلى (Bottom-up Approach)
9	2.8.1.I طريقة التناقص من اعلى الى اسفل (Top-down Approach)
10	1.2.I الكورديريت
10	2.2.I تعريف
10	3.2.I البنية البلورية
11	4.2.I مخطط الاتزان الثلاثي Al_2O_3 - SiO_2 - MgO
12	5.2.I خصائص الكورديريت
12	6.2.I طرق تحضير الكورديريت
12	7.2.I طريقة التحضير إنطلاقا من التفاعل للمواد الأولية في الحالة الصلبة
13	1.7.2.I طريقة المحاليل الغروية (sol-gel)
13	2.7.2.I طريقة الخزفيات الزجاجية

13	8.2.I. إستعمالات الكورديريت.....
14	الفصل الثاني الطرق التجريبية المتبعة والنتائج والمناقشة.....
15	1.II. الطرق التجريبية المتبعة.....
16	2. II. طرق الحساب.....
18	3. II. النتائج و المناقشة.....
18	1.3.II. التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية.....
	2.3.II. التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت.....
19	3.3.II. دراسة حركية و تحديد المعاملات الترموديناميكية للتحويلات الطورية في الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت.....
21	1.3.3.II. دراسة حركية تشكل طور الأنستاتيت.....
21	1.1.3.3.II. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة.....
25	2.1.3.3.II. حالة ثبوت درجة الحرارة.....
28	3.1.3.3.II. المعاملات الترموديناميكية لتشكيل طور الأنستاتيت.....
29	2.3.3.II. دراسة حركية تشكل طور الكورديريت α
29	1.2.3.3.II. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة.....
33	2.2.3.3.II. حالة ثبوت درجة الحرارة.....
36	3.2.3.3.II. المعاملات الترموديناميكية لتشكيل طور الكورديريت α
38	الخاتمة.....
39	المراجع.....

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تعتبر الخزفيات لدى الإنسان منذ القدم مثل الطين والصلصال من الأساسيات التي استعملها الإنسان منذ القدم في تشكيل بعض اللوازم والأغراض المنزلية من أواني ومواد للبناء التي كان يحتاجها في حياته اليومية، وقد دام استخدام المواد الخزفية في المجال التقليدي حقبة طويلة من الزمن إلى حد القرن العشرين حيث شهدت الخزفيات تطورا سريعا مما جعل مراكز البحث والمخابر المختصة في دراسة المواد توجه اهتمامها ومحاور أبحاثها اتجاه الخزفيات، وقد أدى هذا الاهتمام المتزايد إلى توسيع مجالات استعمال الخزفيات في التكنولوجيا الحديثة، حيث اقتحمت منتجاتها مختلف الميادين ونذكر منها: المنتجات الكهربائية، المنتجات البيو خزفية (ترميم العظام والأسنان)، منتجات بيئية تخص تصفية المياه، كما استعملت في إنتاج المواد العازلة والمواد الكاشطة والبلاط

و لقد حظيت تقنية النانو في وقتنا الحاضر بإهتمام واسع النطاق من قبل المتخصصين والعلماء في مختلف المجالات والتخصصات العلمية، فهي لم تعد تدخل ضمن باب الخيال العلمي، بل أصبحت حقيقة واقعية تحظى بإهتمام كبير في كل أنحاء العالم، وخاصة دول العالم المتقدم والتي تسعى وبشكل جدي في توسيع نطاق التطبيقات والتوظيفات لهذه التقنية، حيث نجد أن هذه التقنية أصبحت تحتل المرتبة الأولى ضمن أولويات البحث العلمي في هذه الدول، حيث تسعى الجامعات والمراكز المختصة و المؤسسات البحثية إلى توظيف تقنية النانو في المنتجات والصناعات العصرية، و هذا يؤكد نظرة العلماء إلى هذه التقنية باعتبارها العامل المكون لعالم المستقبل، ذلك العامل الذي قاد و سيقود إلى ثورة صناعية جديدة.

يعتبر الكورديريت ذو الصيغة الكيميائية $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ من بين أهم المركبات المستقرة في مخطط الاتزان الثلاثي $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ ، و هو من الخزفيات ذات الاستعمالات التقنية و الحرارية

لامتلاكه خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة، ومن اهم هذه الخصائص معامل التمدد الحراري المنخفض و مقاومة التاكل العالية و ارتفاع ثابت العزل الكهربائي و مقاومة الممتازة للصدمات الحرارية و كذا الصلادة العالية و ارتفاع في ثابت العزل الحراري كما يمتاز ببريقه الزجاجي.

وفي بحثنا هذا قمنا بتحضير عينات مخبرية من مساحيق الخلائط المكافئة لتحضير مركب الكورديريت إنطلاقا من أكسيد المغنيزيوم و أكسيد السيلسيوم و أكسيد الألمنيوم ذات الابعاد النانومترية، قسم هذا البحث المتواضع الى فصلين اساسين و هما الفصل الأول و هو عبارة عن دراسة مرجعية و فيها تم التطرق إلى خصائص و إستعمالات و طرق تحضير مركب الكورديريت أما في الفصل الثاني فتناولنا فيه ماهية المواد الأولية المستعملة و الطرق التجريبية المتبعة و طرق الحساب النظرية المتبعة في إنجاز هذا البحث و كذا الأجهزة المخبرية المستعملة في التحضير و التحليل و مناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها ثم دراسة و تحديد كل التحولات الطورية بدلالة درجة الحرارة باستعمال جهاز التحليل الحراري و جهاز الأشعة السينية، بعدها قمنا و باستعمال طريقتين مختلفتين سواء بثبوت درجة الحرارة او بتغيرها و باستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري بحساب كل من طاقة التنشيط اللازمة لتبلور الأنستاتيت و طور الكورديريت α و حساب كل من معامل افرمي الدال على آلية و ميكانيزم التبلور و المعامل العددي الدال على هندسة النمو للطور المتشكل ومناقشة ذلك، كما تم حساب كل من الطاقة الحرة ΔG و الانتالبي ΔH و الانتروبي ΔS . 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 الاخير.

الفصل الأول

دراسة مرجعية

يمثل هذا الفصل دراسة مرجعية حول تقنية النانوتكنولوجي و مركب الكورديريت بحيث تم التطرق في هذا الفصل إلى : لمحة عن النانو تكنولوجي و تقنية النانو و أهمية تقنية النانو و بعض تطبيقات تكنولوجيا النانو و طرق الوصول الى بعد النانو و تعريف الكورديريت و مخطط الاتزان الثلاثي $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ و خصائص الكورديريت و طرق تحضير الكورديريت و بعض إستعمالاته التقنية.

1.1.1. مقدمة

لقد جذبت تقنية النانو انتباهها كبيرا حيث تعد هذه التقنية من التقنيات الحديثة و التي مازالت تحتاج إلى الكثير من الأبحاث و الدراسات حيث أصبحت تشكل اهتماما كبيرا وذلك لخواصها الفريدة من نوعها و اتساع مجال تطبيقاتها، و تقنية النانو كما ذكر الكثير من مراكز أبحاث النانو هي تقنية العصر القادم أي يمكن أن نطلق على عصرنا القادم ب "عصر النانو" سيكون لهذه التقنية التأثير الكبير في الكثير من مجالات الحياة الصناعية و الطبية و الزراعية و في مجال النقل و الطيران وفي أبحاث الفضاء و تقنية تصفية المياه و في الكثير من المجالات الحيوية الهامة [1-2]

2.1.1. لمحة عن النانو تكنولوجي

النانو تكنولوجي هو مصطلح جديد برز إلى الأضواء مؤخرا، و أصبح محط أنظار واهتمام الكثير من مراكز البحث العلمي بشكل كبير. و تستخدم بعض المصطلحات الأخرى مثل "تقنية الصغائر" و يعتبرها العلماء أعظم ثورة صناعية تكنولوجية حدثت في تاريخ الإنسانية، متوقعين انه في المستقبل القريب سيحدث فيها تغيرات اكبر مما حدث في الأربع مائة عاما الماضية، و تكنولوجيا النانو تهتم بتصميم اجهزة متناهية في الصغر لعدد من الاستخدامات و تعتمد تكنولوجيا النانو بطريقة مبسطة على مسألتين

- الأولى بناء المواد بدقة من حبيبات صغيرة و الحرص على مرحلة الصغر يؤدي إلى مادة خالية من الشوائب و مستوى عالي جدا من الجودة و التشغيل.
- الثانية أن خصائص المواد قد تتغير بصورة مدهشة عندما تتجزأ إلى قطع اصغر و اصغر، و خصوصا عند الوصول إلى مقياس النانو أو اقل، عندها قد تبدأ الحبيبات النانومترية بإظهار خصائص غير متوقعة و غير معروفة من قبل، أي غير موجودة في خصائص المادة الأم [2-6].

3.1.1. معنى و مقياس النانو

يقصد بالنانو الشيء الصغير جدا أو الدقيق بحجمه (الأشياء المتناهية في الصغر)، ظهرت كلمة نانو (Nano) في بداية العصر اليوناني، حيث إنها مشتقة من كلمة "نانوس Nanos" باللغة اليونانية القديمة وتعني بالإنجليزية Midget أي القزم. و بما ان المواد تتكون من ذرات، فهو يهتم بمقاساتها الذرية و بالأحرى بمقاسات مكوناتها الذرية ويجري اعتماد قياس النانو في علم الرياضيات للإشارة الى الجزء الواحد من المليار جزء من المتر والمعنى المقصود بالنانو هو المتناهي الصغر و كوحدة قياس فيزيائية فإن النانو متر يبلغ واحدا من المليار من المتر أي جزءا من المليون جزء من المتر، أي جزءا من المليون جزء من المليمتر، و يبلغ ذلك واحدا على ثمانين

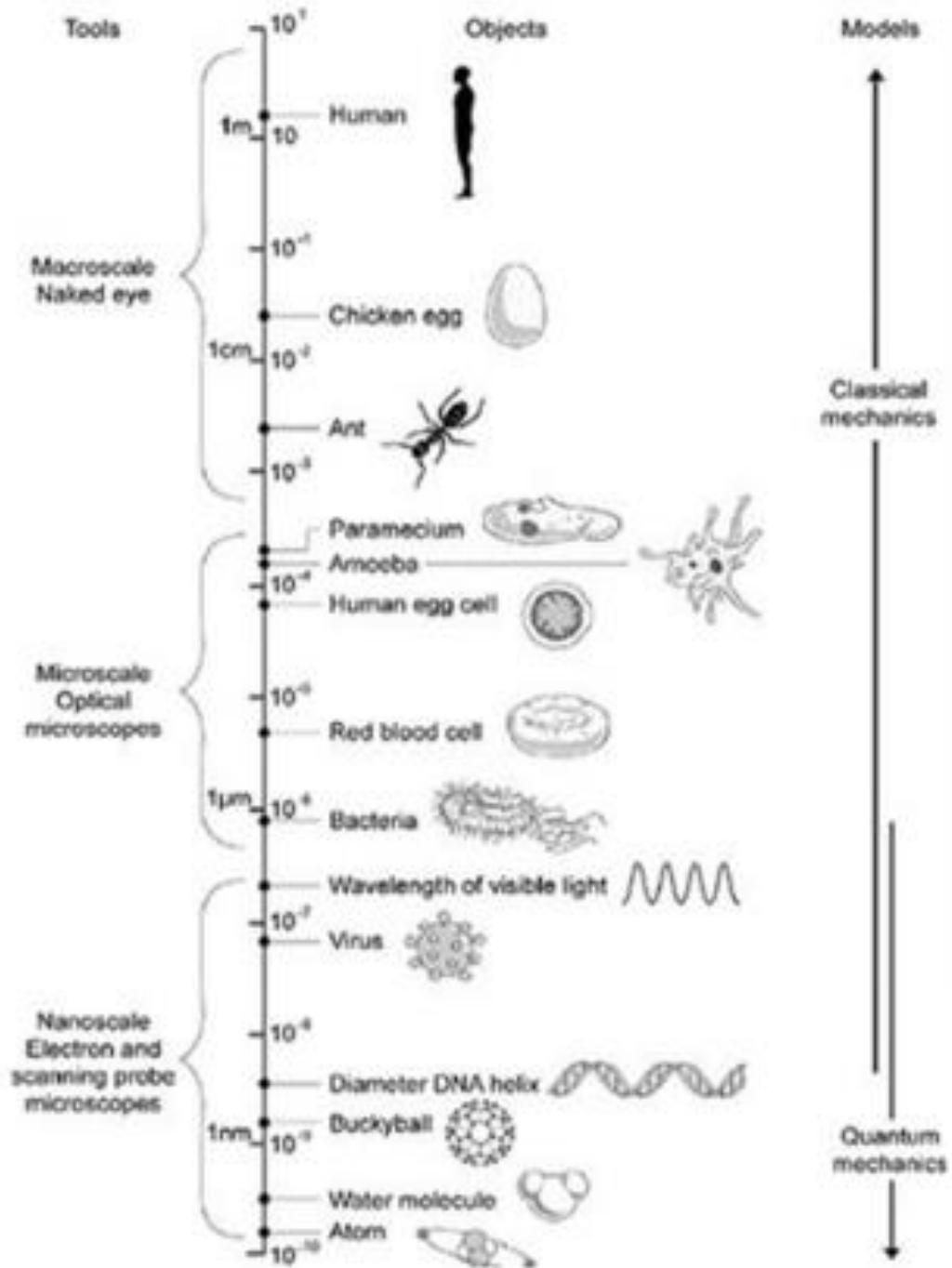
الفا من قطر شعرة الراس، و هي اصغر وحدة قياس مترية تعرفها البشرية حتى الان و هذا الطول هو طول الفيروسات وبعض الحوامض النووية الشكل (1-1) [2].

البروفسور توماس كيني Thomas Kenny المحاضر في جامعة ستانفورد الأمريكية شرح عن حجم النانو بأمتلة كثيرة فقال انه بعرض الحمض النووي (DNA) منقوص الاوكسجين نفسه أو بحجم عشرة ذرات هيدروجين مجموعة معا، أو انه يوازي معدل نمو ظفر الانسان في ثانية واحدة، أو أن سماكته تبلغ إرتفاع قطرة ماء واحدة بعد بسطها كلياً على سطح مساحته متر مربع واحد، أو انها تبلغ واحد على عشرة من سماكة الطبقة الملونة على النظارات الشمسية [2-4].

4.1.1. تقنية النانو

هي التقنية التي تعطينا القدرة على التحكم المباشر في المواد، ويعتمد مفهومها أيضا على الجسيمات التي يقل حجمها عن مائة نانومتر التي تعطي للمادة خصائص وسلوكيات جديدة، وهذا بسبب أن هذه الجسيمات هي أصغر من الأطوال المميزة المصاحبة لبعض الظواهر، وذلك بتصنيعها ومراقبتها وقياسها ودراسة خصائصها، وتتعامل مع تجمعات ذرية تتراوح بين خمس ذرات إلى ألف ذرة، حيث إن تقنية النانو هي أبعاد أقل كثيرا من أبعاد البكتيريا والخلايا الحية [1-8].

تقنية النانو أو النانو تكنولوجي أو التقنيات المتناهية الصغر أو تكنولوجيا المنمنمات (المجهرية الدقيقة) التي تتعامل مع الذرات والجزيئات المنفردة والمكونة للمواد وذلك باستخدام أدوات دقيقة لبناء وتشغيل مجموعة أصغر من المواد مع تكرار عملية البناء والتشغيل لمجموعات أصغر من المواد أكثر من مرة وصولاً إلى الحجم المطلوب أو هي التقنية التي تهتم بتصميم وتصنيع مواد وآلات عند مقياس النانومتر، وبشكل عام تهدف هذه التقنية إلى تطبيق علم النانو بغرض ابتكار وإنتاج وسائل وتقنيات ومخترعات ومنتجات مفيدة تمتاز بحجمها المتناهي في الصغر، فضلا عن تكلفتها الاقتصادية التي لا تتعدى المادة الخام والطاقة المستخدمة في عملية تصنيع هذه الوسائل و المنتجات [2].



الشكل (1-I): الوسائل و الأدوات و المواد و القوانين الفيزيائية المطبقة في الأبعاد المختلفة [2].

5.1.I. مراحل تقنية عالم الإلكترونيات

يعتبر النانو تكنولوجي المرحلة الخامسة التي ظهرت في عالم الإلكترونيات و التي يمكن تصنيف ثوراتها التكنولوجية على أساس أنها مرت بعدة مراحل و هي:

- ❖ المرحلة الأولى و تتمثل في استخدام المصباح الالكتروني بما فيها التلفزيون.
- ❖ المرحلة الثانية و تتمثل في اكتشاف الترانزستور، و انتشار تطبيقاتها الواسعة.
- ❖ المرحلة الثالثة من الالكترونيات و تتمثل في استخدام الدارات التكاملية (IC Integrate Circuit) و هي عبارة عن قطعة صغيرة جدا شكلت في فترات ماضية قفزة هامة في تطور و تقليل حجم الدارات الإلكترونية فقد قامت باختزال حجم العديد من الأجهزة و رفعت من كفاءتها و عدت من وظائفها.
- ❖ المرحلة الرابعة و تتمثل في استخدام المعالجات الصغيرة (Microprocessor) التي احدثت ثورة هائلة في مجال الالكترونيات بإنتاج الحاسبات الشخصية و الرقائق الحاسوبية الكومبيوترية السيليكونية التي أحدثت تقدما في العديد من المجالات العلمية و الصناعية.
- ❖ المرحلة الخامسة و تتمثل فيما اصبح يعرف باسم النانوتكنولوجي.

6.1.I. أهمية تقنية النانو

حيث يمكن أن تستخدم تكنولوجيا النانو في مجال الصناعة بصورة كبيرة، و هو ما يمكن أن يحقق مكاسب اقتصادية كبيرة للدول التي تستخدمها. و العديد من الدول بدأت تنتج منتجات صناعية باستخدام تقنية النانو، فهناك أحذية و حقائب و ملابس تم إنتاجها بالنانو تتميز بسهولة تنظيفها و طول عمرها، و يستخدم النانو أيضا في صناعة الزجاج الطارد للغبار و غيرها من الصناعات العديدة، بل إن الولايات المتحدة تستخدم تكنولوجيا النانو في طلاء الطائرات العسكرية حتى لا ترصدها الرادارات و قياسا على ذلك تبشر تقنية النانو الواعدة قفزة هائلة في جميع فروع العلوم و الهندسة، و يرى المتقائلون أنها ستلقي بظلالها على كافة مجالات الطب الحديث و الاقتصاد العالمي و العلاقات الدولية و حتى الحياة اليومية للفرد العادي فهي و بكل بساطة ستمكنا من صنع أي شيء نتخيله عن طريق وصف جزيئات المادة إلى جانب بعضها البعض بأقل كلفة ممكنة، و يشير المتخصصون إلى إمكانية استخدام هذه التكنولوجيا في صنع حواسيب خارقة الأداء يمكن وضعها على رؤوس الأقلام و الدبابيس، و أيضا روبوتات نانومترية طبية يمكن حقنها في الدم أو ابتلاعها لتعالج الجلطات الدموية و الأورام و الأمراض المستعصية، و تفسير ذلك في أن معظم الخصائص الأساسية للمواد و الآلات كالتوصيل و الصلابة و درجة الانصهار تعتمد على الحجم الحبيبي بشكل طردي و مباشر.

7.1.I. بعض تطبيقات تكنولوجيا النانو

- ❖ في عالم الميكانيكا الهندسية حقق الباحثون نتائج مذهلة في مجال السيطرة على عمليات الاهتزاز و الصداً و التآكل [2] ، وكذلك في مجالات التغلب على الاحتكاك الميكانيكي حيث انه سيتم الاستغناء عن مواد التزييت و التشحيم، وهذا ما يساعد على إطالة عمر الآلة و زيادة كفاءتها.
- ❖ في مجال صناعة السيارات تم استخدام مواد نانومترية جديدة في مجال الطلاء و التغليف و العزل و المساهمة في تخفيف وزن السيارات و زيادة صلابتها و بالتالي تخفيض استهلاكها من الوقود. و هناك العديد من الأبحاث في مجال تطوير و تصنيع عجلات السيارات و التي ستكون لها خاصية التلاوم الأوتوماتيكي مع ظروف الطقس و طبيعة الأرض و العوامل الخارجية الأخرى.
- ❖ تمكن الباحثون الألمان من تخزين المعلومات في ذرات قليلة و قراءتها، و إذا ما استمر النجاح في هذا الاتجاه فانه سيصبح من الممكن تخزين كل ما تم إنتاجه من الأدب العالمي على رقاقة بحجم الطابع البريدي، كما تمكن علماء ألمان أيضا من اكتشاف وسيلة جديدة عن طريق النانو بغية حفظ المخطوطات القديمة و حمايتها من التلف و تأثير العوامل الخارجية.
- ❖ تستخدم تقنية النانو بصورة مكثفة في المجال الطبي و العلمي و تعد التطبيقات الطبية لهذه التكنولوجيا من أهم التطبيقات الواعدة على الإطلاق، فعلى سبيل المثال هناك الكثير من الأدوات المستخدمة في تقنية النانو في المجال الطبي و منها:
 - الاجهزة المجهرية الدقيقة و المطورة مثل المجهر الالكتروني الماسح.
 - المعدات المستخدمة في تطوير الخلايا و البكتيريا و الفيروسات و الوحدات الجزئية.
 - جزيئات الكربون حيث يتم تشكيلها لإنتاج مواد أقوى 100 مرة من الفولاذ على الرغم من أن وزنها سدس وزن الفولاذ و أكثر من النحاس من ناحية التوصيل، و يمكن أن يستخدم بأمان في بعض التطبيقات الطبية مثل أنظمة إيصال الأدوية و تعتبر من اشهر الأمثلة في استخدام تقنية النانو في الطب مثل الأنابيب النانومترية.
 - الاجهزة الدقيقة التي تظم النظم الكهربائية الصغيرة و التي تحتوي على أجزاء متحركة مصغرة للعمليات الجراحية و الأجهزة المنظمة لضربات القلب.
 - ميكروفلويديك (Microfluidics) لإجراء اختبارات الحمض النووي.

- ميكرو ارايس (Microarrays) و التي تستخدم للكشف عن الكميات القليلة للبكتيريا المرضية.

8.1.I. طرق الوصول الى بعد النانو

اشهر طرق النانو تكنولوجي طريقة التزايد من اسفل الى اعلى و طريقة التناقص من اعلى الى اسفل.

1.8.1.I. طريقة التزايد من اسفل الى اعلى (Bottom-up Approach)

حيث تبدأ هذه الطريقة بجزئيات منفردة كأصغر وحدة وتجمع في تركيب اكبر، وغالبا ما يستخدم في ذلك الطرق الكيميائية، وتتميز تلك الطريقة بصغر حجم المادة الناتجة (نانو واحد)، بالإضافة الى قلة الهدر للمادة الاصلية، و الحصول على قوة ترابط بين الجسيمات النانومترية الناتجة الجدول (1-1) .

2.8.1.I. طريقة التناقص من اعلى الى اسفل (Top-down Approach)

حيث تبدأ هذه الطريقة بحجم محسوس من المادة محل الدراسة ويصغر الى الوصول الى المقياس النانوي، ومن التقنيات المستخدمة في ذلك الحفر الضوئي والقطع والطحن وقد استخدمت هذه التقنيات للحصول على مركبات الكترونية مجهرية كشرائح الكومبيوتر وغيرها، والجدير بالذكر ان اصغر حجم امكن الوصول اليه في حدود (100) نانو متر و لايزال البحث مستمرا للحصول على احجام اصغر .

الجدول (1-I) يوضح أوجه الاختلاف بين كلا الطريقتين

طريقة التناقص من اعلى الى اسفل	طريقة التزايد من اسفل الى اعلى
تبدأ من جسم محسوس من المواد	تبدأ بذرة او جزيء من المادة
تستخدم تقنيات كالحفر الضوئي الطاحن الاستئصال اللايزري	تستخدم طرق كيميائية كطريقة السائل هلام
يتم تقسيمها الى أجزاء اصغر فاصغر	يتم تجميعها في تركيب اكبر فاكبر
تصل الى حجم 100 نانومتر تقريبا	تصل الى حجم 1 نانومتر

1.2.I الكورديريت

2.2.I تعريف

أكتشف الكورديريت في سنة 1813 و سمي باسم مكتشفه و هو العالم الجيولوجي الفرنسي Pierre Louis Cordier (1777-1861)، و قد كان موضوع بحث واسع النطاق منذ ذلك الوقت، وهو عبارة عن مركب ألومينوسيلكات المغنيزيوم تركيبه الكيميائي $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ [9-10]، يتميز الكورديريت بألوانه المتعددة (حسب الشوائب الموجودة فيه) من بينها اللون الأزرق البنفسجي، و قد كان يسمى في الماضي بالياقوت الأزرق بسبب تشابهه مع الياقوت في اللون، كما يمكنه أيضا أن يتواجد باللون الأزرق و الأزرق الرمادي أو الرمادي، الأصفر، البني، الأخضر، . إلخ، و من أهم ما يميز الكورديريت قدرته على تغيير لونه بتغيير الإضاءة و إتجاه الضوء [10].

3.2.I البنية البلورية

تم إجراء أول دراسة حول البنية البلورية للكورديريت من قبل الباحثين Gossner و Mussgnug و لقد أثبتا أن الكورديريت يملك بنية معينة مستقيمة ثوابت شبكتها البلورية هي [11-13]:

$$a = 1.710 \text{ nm}, b = 0.978 \text{ nm}, c = 0.933 \text{ nm}$$

يصنف الكورديريت في ثلاثة أشكال و هي كالتالي:

الكوردريت α : مستقر في درجات الحرارة المرتفعة و له بنية سداسية يتميز بثوابت الشبكة التالية:

$$c=9.3540^\circ\text{A}, \gamma=120^\circ \quad a= b= 9.7820^\circ\text{A}, \quad \alpha =\beta=90^\circ$$

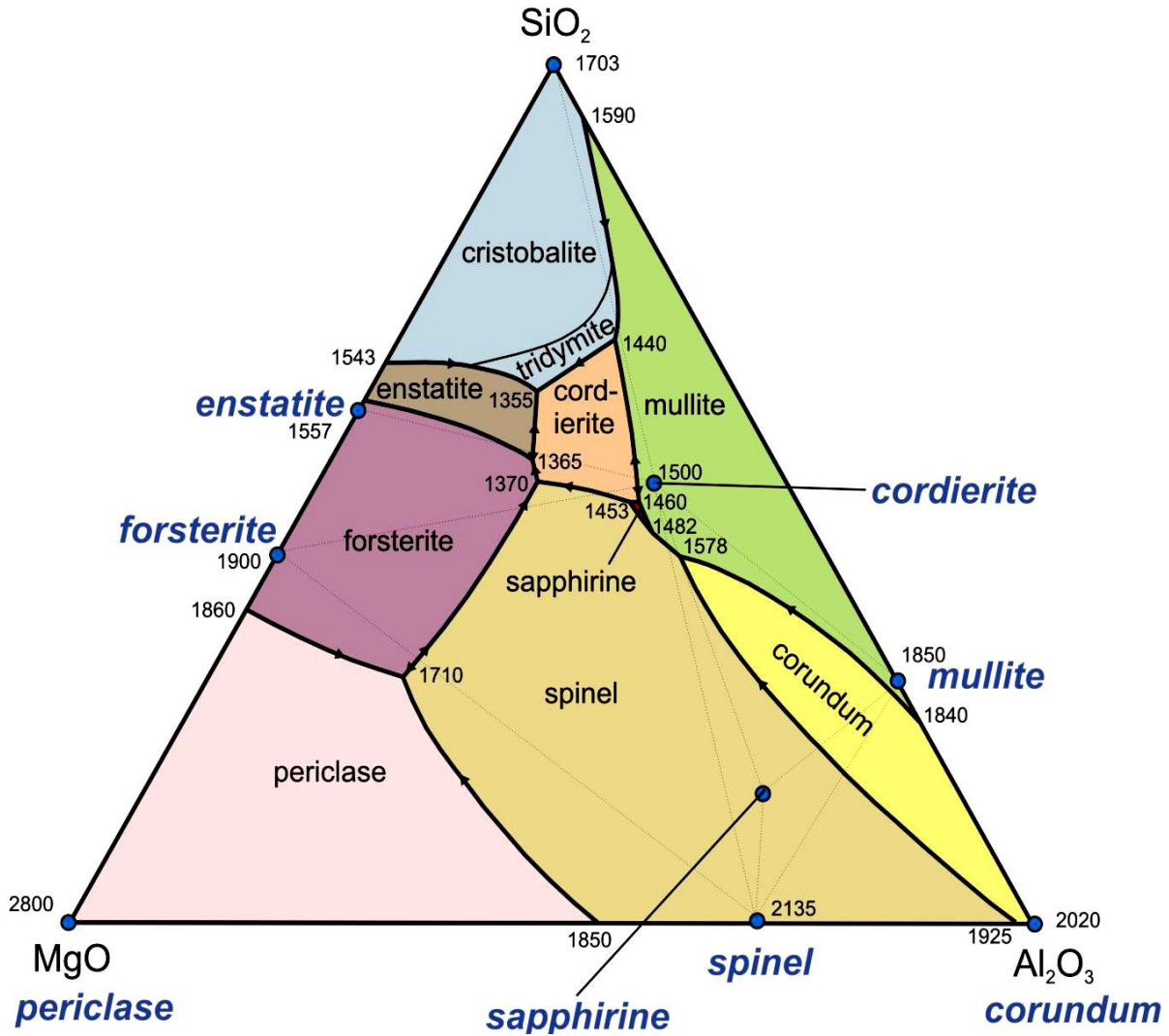
الكوردريت β : مستقر في درجات الحرارة المنخفضة و يتحول إلى الشكل α عن طريق عملية التسخين الى درجة حرارة تقارب 830°C . الشكل .

الكوردريت μ : شبه مستقر في درجات الحرارة المنخفضة و يتحول الى الكوردريت α في درجة حرارة أكبر 975°C يملك بنية بلورية أحادية الميل ذات الثوابت البلورية التالية :

$$a=9.6470^\circ\text{A}, b=16.9750^\circ\text{A}, c=9.2740^\circ\text{A},$$

4.2.I. مخطط الإتران الثلاثي Al_2O_3 - SiO_2 - MgO

ان مخطط الإتران للنظام الثلاثي Al_2O_3 - SiO_2 - MgO له أهمية كبيرة في المركبات التي يعطيها، حيث تكمن أهميته في نوعية المركبات التي يعطيها. بحيث كلها مركبات تتميز بدرجة الإنصهار العالية التي هي أساس العديد من التطبيقات الحرارية. يحتوي مخطط النظام الثلاثي السابق على 9 مجالات محددة ب 14 منحنيًا تشكل لنا تسعة مركبات كيميائية، مركبان ثلاثيان وهما الكورديريت ($2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 2MgO$) و السفارين ($5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4MgO$)، و أربع مركبات ثنائية وهي الميليت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) و الانستاتيت ($MgO \cdot SiO_2$) و الفورستيت ($2MgO \cdot SiO_2$) و السبينال ($Al_2O_3 \cdot MgO$) بالإضافة إلى المركبات الأحادية الثلاث الرئيسية [14] كما يوضحه الشكل (2-I)، كما تبين الدراسات العملية للمركبات المبينة في المخطط ادناه بأن المركبات السيليكاتية أكثر ملائمة للتطبيقات الحرارية [15].



الشكل (2-I): الرسم البياني لمخطط الإتران للنظام الثلاثي Al_2O_3 - SiO_2 - MgO [14، 16]

5.2.I. خصائص الكورديريت

يعتبر الكورديريت من أكثر المواد الخزفية المتميزة، حيث له أهمية كبيرة على المستوى الصناعي و ذلك لامتلاكه عدة خصائص جيدة في وقت واحد مثل [17].

- ثابت العزل الكهربائي المنخفض من 5 الى 6 عند التردد 1MHz
- مقاومة عالية للصدمات الحرارية.
- معامل تمدد حراري منخفض ($4 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$).
- خصائص ميكانيكية جيدة.
- توصيل حراري منخفض وكثافة متغيرة ($1.9 - 2.6 \text{ g.cm}^3$)

6.2.I. طرق تحضير الكورديريت

7.2.I. طريقة التحضير إنطلاقاً من التفاعل للمواد الأولية في الحالة الصلبة

تعتمد الطريقة التقليدية لتحضير مسحوق الكورديريت على تلييد مساحيق الأكاسيد (Al_2O_3 , MgO ، SiO_2) بنسب مكافئة للتركيب الكيميائي $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ من خلال تفاعلات المواد الأولية في الحالة الصلبة [18، 19]، وهي من أبسط الطرق وأقلها تكلفة لأنها تعتمد على مواد أولية خام غير مكلفة و متوفرة في الطبيعة مثل الألومين كمصدر لأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ، حجر كاربونات المغنيزيوم كمصدر لأكسيد المغنيزيوم MgO و الكوارتز كمصدر لأكسيد السيليسيوم SiO_2 ، و في أغلب الأحيان تستعمل الكاولان أو الصلصال كمصدر للأكاسيد الثلاثة المشكلة للكورديريت [20، 21]، و لقد قام العديد من الباحثين باستخدام الموارد المعدنية الطبيعية كمادة خام لتحضير مركب الكورديريت و تجربة العديد من الخلطات من بينها [22]:

- مركبات بسيطة مثل الأكاسيد و الهيدروكسيدات و الكربونات.
- مركبات ثنائية مثل الطين و الصلصال و السيبوليت و السبينال و الميليت و الفورستيريت.
- مركبات ثلاثية تحتوي على MgO و Al_2O_3 و SiO_2 معاً مثل الكلوريت.

و بالرغم من كون هذه الطريقة غير مكلفة إلا أنها لا تخلو من بعض الصعوبات و العيوب سواء في عملية التحضير أو التلييد. فصعوبة الحصول على نسبة تلييد عالية يؤدي إلى ضعف الخصائص الميكانيكية. و زيادة درجة حرارة التلييد للتخلص من الفراغات مما يؤدي إلى كبر الحبيبات التي تؤدي إلى ضعف الخصائص الميكانيكية كذلك [22].

1.7.2.I. طريقة المحاليل الغروية (sol-gel)

و هي إحدى أهم الطرق الكيميائية غير التقليدية التي تم تطويرها للتغلب على الصعوبات المذكورة سابقاً في طريقة التحضير المعتمد على تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة، و كذا إنتاج كورديريت بدرجة نقاوة عالية و تبلور متحكم في متوسط بعده الحبيبي [22]. قام الباحث Pal و جماعته بتحضير الكورديريت بإستعمال طريقة سائل هلام و بإستخدام الأكاسيد الكحولية و الأسيئات، و لقد تم إعداد مساحيق هلام لها نفس تركيبة الكورديريت ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) من محاليل الأكاسيد الكحولية، تيترا اثيل ارثوسيليكات (TEOS) $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ ، الألمينيوم بيتوكسيد الثلاثي (AIObt) $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ و أسيئات المغنزيوم تيترايدرات $\text{Mg}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MgAc)، و المذيب المستعمل هو $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2)$ [19].

2.7.2.I. طريقة الخزفيات الزجاجية

تصنع الخزفيات الزجاجية عادة بتشكيله على الطريقة التقليدية للزجاج ثم تسخينه في درجات حرارة معتدلة تساعده على عملية التبلور، حيث يتم تسخين أكاسيد المعادن النقية (Al_2O_3 ، MgO ، SiO_2) أعلى من درجات حرارة إنصهارها بعد ذلك يتم تبريدها، ثم نقوم بعدة معالجات حرارية. مميزات هذه الطريقة هي الحصول في النهاية على مواد ذات خصائص زجاجية بفرغات شبه منعومة و بنية مجهرية ذات حبيبات متبلورة و موزعة بشكل متناسب [23].

8.2.I. إستعمالات الكورديريت

يمتاز معدن الكورديريت باستعمالات صناعية واسعة، لما يتمتع به من خواص، مثل الاستقرار الحراري والكيميائي العالي ومعامل تمدد واطئ ومقاومة عالية للصدمة الحرارية مما ساهم الى استعماله في عدة تطبيقات ومن أهمها [24].

- ❖ التطبيقات الحرارية يمتاز الكورديريت بخصائص جيدة مثل المقاومة الجيدة للصدمات الحرارية والميكانيكية حيث تؤدي مقاومتها العالية الي استعمالات واسعة من أهمها مكونات الميكروويف طوب الافران واقيات اللهب.
- ❖ التطبيقات الالكترونية والكهربائية حيث له أهمية كبيرة في التكنولوجيا الحديثة و يستعمل كمساند للدرات الالكترونية وعوازل كهربائية و المقاومات و يستعمل أيضا كدعامات الافران الكهربائية نظرا لخصائصه الكهربائية و الكهروميكانيكية والحرارية الجيدة.
- ❖ التطبيقات البصرية و يستعمل كعاكسات للأشعة تحت الحمراء.

الفصل الثاني

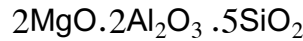
الطرق التجريبية المتبعة

و النتائج و مناقشتها

في هذا الفصل نتناول الطرق التجريبية المتبعة و النتائج و مناقشتها ففي البداية تم التطرق إلى الطريقة المتبعة في تحضير مسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت إنطلاقاً من المساحيق النانومترية و كذا طرق الحساب و أهم الأجهزة المستعملة، و بعدها تم التطرق إلى النتائج المتحصل عليها و مناقشتها حيث تم عرض نتائج التحليل الحراري والتحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت المعالج عند درجات حرارة مختلفة و في الأخير تم حساب كل من طاقة التنشيط و المعاملات التارموديناميكية و معاملات النمو و التنوي بطريقتين مختلفتين و هما ثبوت و تغير درجة حرارة المعالجة.

1.II. الطرق التجريبية المتبعة

إستعملنا في دراستنا ثلاثة أنواع من المساحيق التجارية من رتبة النانومتر كموااد أساسية في التحضير و هي مسحوق أكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) و أكسيد المغنيزيوم (MgO) و أكسيد السليسيوم (SiO_2)، هذه المساحيق عبارة عن تجمعات صغيرة من رتبة 60 nm، إنطلاقا من هذه المساحيق الأولية و بالاعتماد على الحسابات النظرية قمنا بتحضير عدة مساحيق بنفس الشروط و لأن الهدف هو تحضير مسحوق متجانس من الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت ذو التركيب الكيميائي:



فقد قمنا بخلط كميات وزنية تقدر ب % 34.8 من اوكسيد الالومنيوم Al_2O_3 مع % 13.8 من اوكسيد المغنيزيوم MgO و % 51.4 من SiO_2 بواسطة الساحق الألي الكوكبي وهذا لمدة ثلاث ساعات بسرعة دوران 180 دورة في الدقيقة و قد تمت عملية الخلط هذه في وجود الماء المقطر مع إضافة % 1 وزنا من مادة PVA و هي مادة تساعد على الانتشار الجيد للمسحوق داخل المحلول و كانت نسبة كتلة المسحوق بالنسبة لكتلة كريات السحق المصنوعة من أكسيد الزركونيوم هي العشر وبعد الإنهاء من عملية الخلط قمنا بتجفيف الخليط عند درجة الحرارة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة.

و من أجل معرفة التحولات الطورية التي تحدث أثناء المعالجة الحرارية لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت خاصة تلك التحولات التي تصحب بتغير في الكتلة و الناشرة أو الماصة للحرارة استعملنا جهاز التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي من نوع LABSYS EVO DTA/DSC-TG SETARAM و بسرعه معالجة مختلفة من اجل حساب المعاملات الحركية.

أما من أجل معرفة و تحديد ماهية الأطوار البلورية المتشكلة وكذا نسبها إستعملنا لهذا الغرض جهاز التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية من نوع diffractometer MRD, PANalytical (ISM) with $CuK\alpha$ radiation of a wavelength 0.15418 nm were used.

II. 2. طرق الحساب

تم حساب طاقة التنشيط استنادا إلى نتائج المعالجة الحرارية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) غير الكضومة أي متغيرة درجة الحرارة وفقا لطريقة كل من **Kissinger** الموضحة في المعادلة (1) [29-25] و **Ozawa** المعادلة (2) [30، 31] و **Boswell** المعادلة (3) [32].

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_3 \quad (1)$$

$$\ln(\varphi) = -1,0518\frac{E_a}{RT_p} + C_1 \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_3 \quad (3)$$

عند تمثيل تغيرات الدوال $\ln(\varphi/T_p^2)$ و $\ln(\varphi)$ و $\ln(\varphi/T_p)$ بدلالة $1/T_p$ نجدها عبارة عن خطوط مستقيمة ميلها يمكننا من حساب طاقة التنشيط بعد مقارنته مع المعادلات (1) و (2) و (3).

أما معامل أفرامي يمكننا حاسبه من العلاقة [33].

$$n = \frac{2,5T_p^2 R}{\Delta T_p E_a} \quad (4)$$

حيث ΔT_p عرض النبض عند منتصف الإرتفاع، E_a طاقة التنشيط و T_p هي درجة حرارة قمة النبض. من أجل حساب المعامل العددي m الذي يحدد آلية نمو الحبيبات فإن **Matusita** وفريقه [34] قاموا بإجراء تحويلات على معادلة **Kissinger** على النحو التالي :

$$\ln\left(\frac{\varphi^n}{T_p^2}\right) = C_3 - \frac{mE_a}{RT_p} \quad (5)$$

فبعد تمثيل بيان تغيرات $\ln(\varphi^n/T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ لسرع تسخين مختلفة نحصل على خط مستقيم من ميله يمكننا حساب المعامل m المحدد لآلية نمو الحبيبات.

تعتمد حركية التحولات الطورية على دراسة علاقة كسر التبلور x (نسبة التبلور) بالزمن t وفقا لنظرية جونسون-ميهل-أفرامي (JMA) [29] التالية:

$$x = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right] \quad (6)$$

حيث x هو كسر التبلور أو نسبة التبلور و يحسب من نتائج التحليل الحراري بقسمة مساحة المنحني المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة A_T على المساحة الكلية للمنحني A_0 (المساحة المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة نهايته) كما هو مبين في العلاقة:

$$x = \frac{A_T}{A_0} \quad (7)$$

n هو الثابت الأسّي لأفرامي و k ثابت سرعة التفاعل يعطى حسب علاقة Arrhenian-type equation:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

حيث E_a طاقة التنشيط و R ثابت الغازات و T درجة الحرارة و k_0 هو معامل التذبذب الذري، إنطلاقا من المعادلة (6) و (8) يمكننا كتابة العلاقة التالية [29]:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

إقترح ليجيرو وجماعته [35] إستنادا إلى نتائج التجارب اللاكظومة طريقة رياضية تعتمد على إختيار مجموعة من قيم كسر التبلور في كل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين و لقيم محددة من كسر التبلور x نقوم برسم الدالة $\ln(dx/dT)$ بدلالة $1/T$ وبالإعتماد على العلاقة السابقة فإن طاقة التنشيط تحسب من ميل الدالة المبينة في المعادلة (9).

المعامل n أو الثابت الأسّي لأفرامي يمكننا حسابه بعد أخذ أزواج من قيم كسر التبلور x_1 أو x_2 التي تحقق الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ وباستعمال المعادلة (9) يمكننا إستنتاج قيمة n وفقا للعلاقة [29]:

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

بعد تحديد طاقة التنشيط والمعامل n يمكننا حساب معامل التذبذب الذري k_0 من المعادلة التالية [29]:

$$\ln[k_0 f(x)] = \ln(k_0) + \ln(n) + \frac{n-1}{n} [\ln(-\ln(1-x))] + \ln(1-x) \quad (11)$$

أما المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) فقد تم حسابهم باستعمال المعادلات التالية [36-38]:

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = v \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (12)$$

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad (13)$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (14)$$

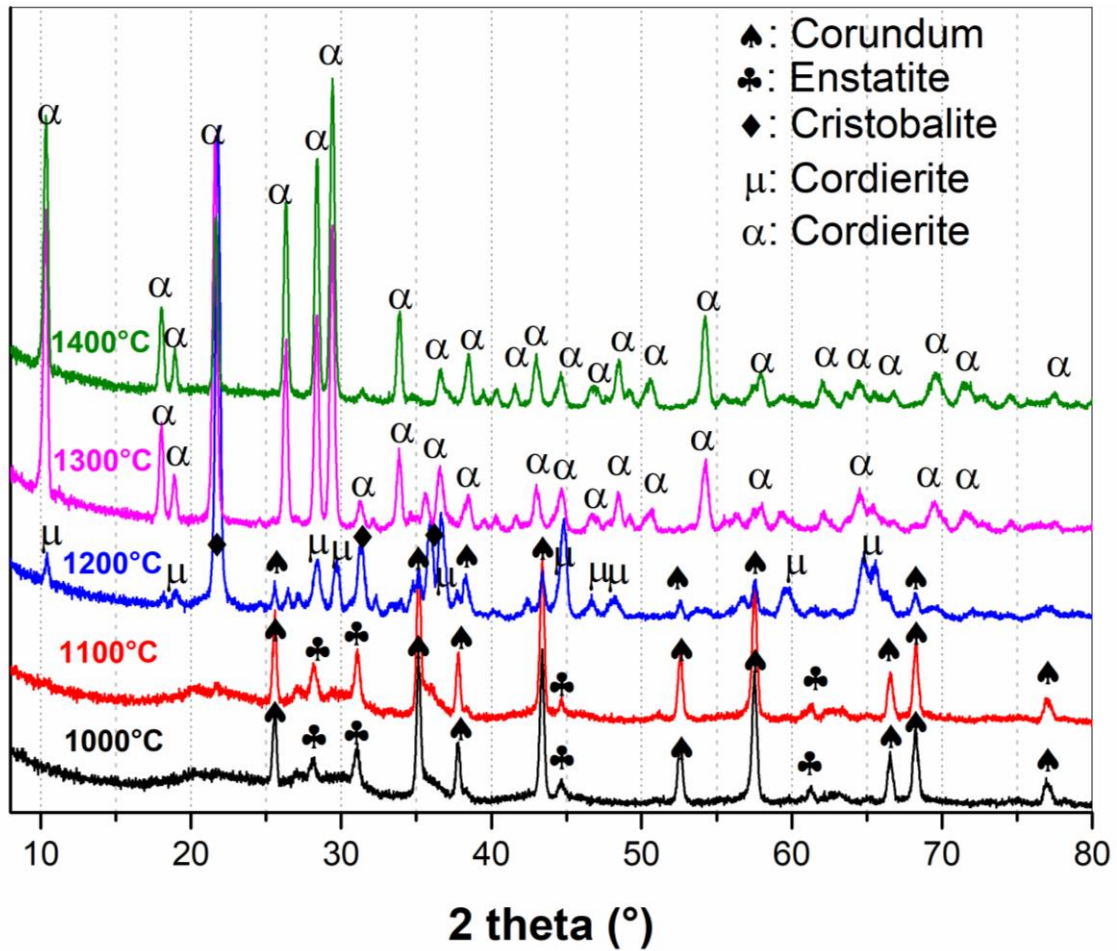
II.3. النتائج و المناقشة

II.3.1. التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية

أخذنا كميات من مسحوق الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت ثم قمنا بمعالجتها حرارياً عند درجات حرارة مختلفة 1000°C و 1100°C و 1200°C و 1300°C و 1400°C لمدة ساعتين و بعدها قمنا بتحليل هذه المساحيق المعالجة حرارياً بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية و الشكل (II-1) يبين طيف إنعراج الأشعة السينية للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت المعالج عند درجات الحرارة السابقة إن مايمكن ملاحظته من هذا شكل هو أنه عند درجة الحرارة 1000°C و 1100°C نلاحظ وجود قمم إنعراج عند تحليلها بواسطة برنامج HighScorePlus تبين بأنها تابعة لكل من طور أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 المتبلور في طور Corundum و طور الأنستاتيت SiMgO_3 ، أما عند درجة الحرارة 1200°C فإننا نلاحظ وجود قمم إنعراج تعود لكل من طور الكريستوباليت SiO_2 الناتج عن تبلور أكسيد السليسيوم غير البلوري و طور الكورديريت μ مع بقاء لقمم الإنعراج التابعة لأكسيد الألمنيوم التي ظهرت عند درجات الحرارة السابقة، أما عند درجة الحرارة 1300°C و 1400°C فإننا نلاحظ إختفاء قمم الإنعراج التابعة للأطوار السابقة و ظهور قمم إنعراج تابعة للطور الوحيد و المستقر و هو طور الكورديريت α .

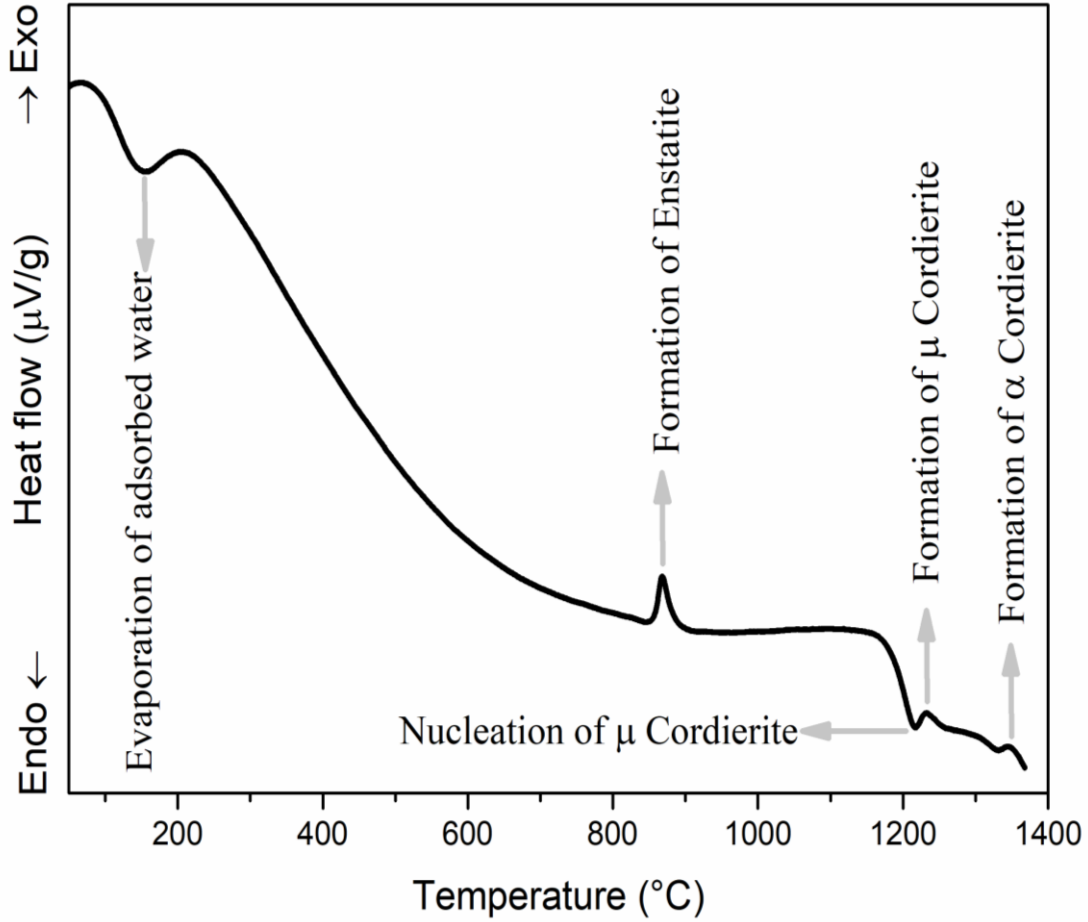
2.3.II. التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت

الشكل (2-II) يبين منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت وهذا من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1400°C بسرعة تسخين $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، إن ما يمكن إستنتاجه من هذا المنحنى هو وجود سلسلة من التحولات الطورية أول هذه التحولات الطورية هو تحول ماص للحرارة عند درجة الحرارة 150°C و هو يعود هذا إلى خروج ماء الرطوبة، ثاني هذه التحولات هو تحول ناشر للحرارة عند درجة الحرارة 866°C و هو ناتج عن تشكل طور الأنستيت، أما ثالث هذه التحولات هو تحول ماص للحرارة عند درجة الحرارة 1215°C و هو يعود إلى تنوي طور الكورديريت μ ، أما رابع التحولات هو تحول ناشر للحرارة عند درجة الحرارة 1230°C و هو ناتج عن تشكل طور الكورديريت μ ، أما آخر هذه التحولات هو تحول ناشر للحرارة عند درجة الحرارة 1343°C و هو يعود إلى تشكل طور الكورديريت α المستقر.



الشكل (2-II): طيف إنعراج الأشعة السينية للمسحوق المكافئ لتحضير الكورديريت المعالج

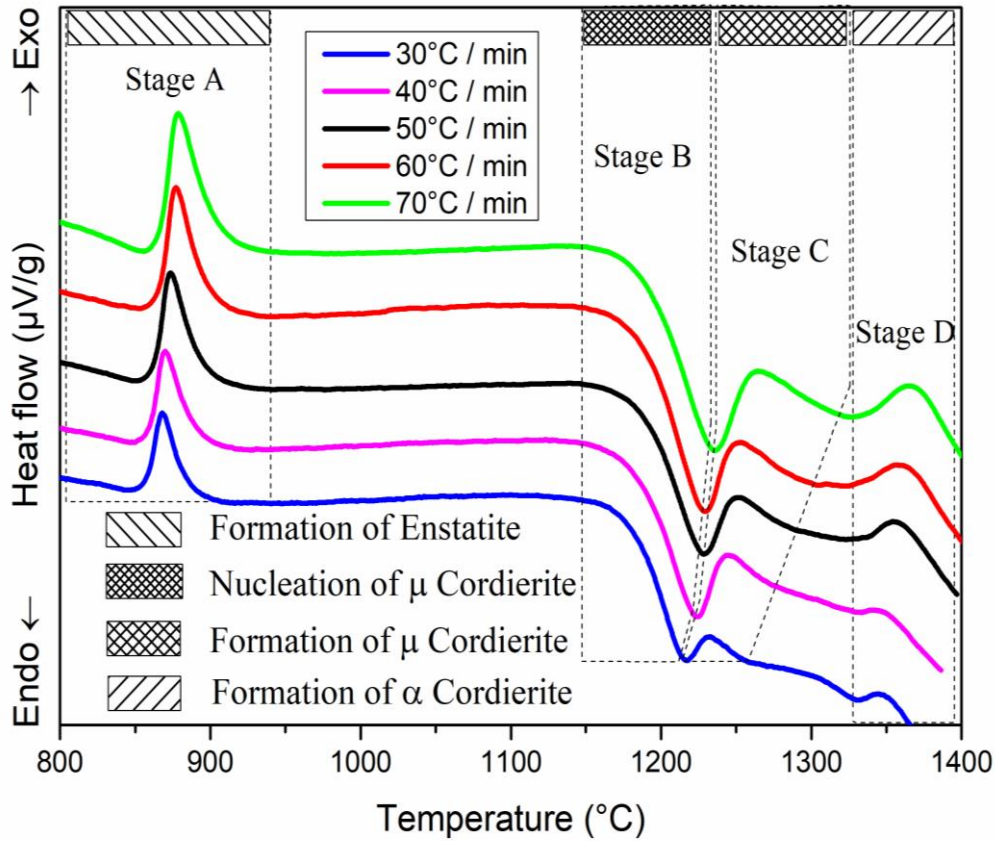
عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين



الشكل (2-II): منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت

في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1400°C بسرعة تسخين $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

و من أجل معرفة تأثير سرعة المعالجة الحرارية على التحولات الطورية المبينة سابقا قمنا بتحليل كميات من المسحوق المكافئ لتحضير مركب الكورديريت بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي و هذا في المجال الحراري من درجة الحرارة 800°C إلى 1400°C باستعمال سرع تسخين مختلفة كما هو مبين في الشكل (3-II)، إن ما يمكن إستنتاجه من هذا المنحنى هو أنه بزيادة سرعة التسخين تزداد درجة حرارة التحولات الطورية الموضحة في مراحل A، B، C و D .



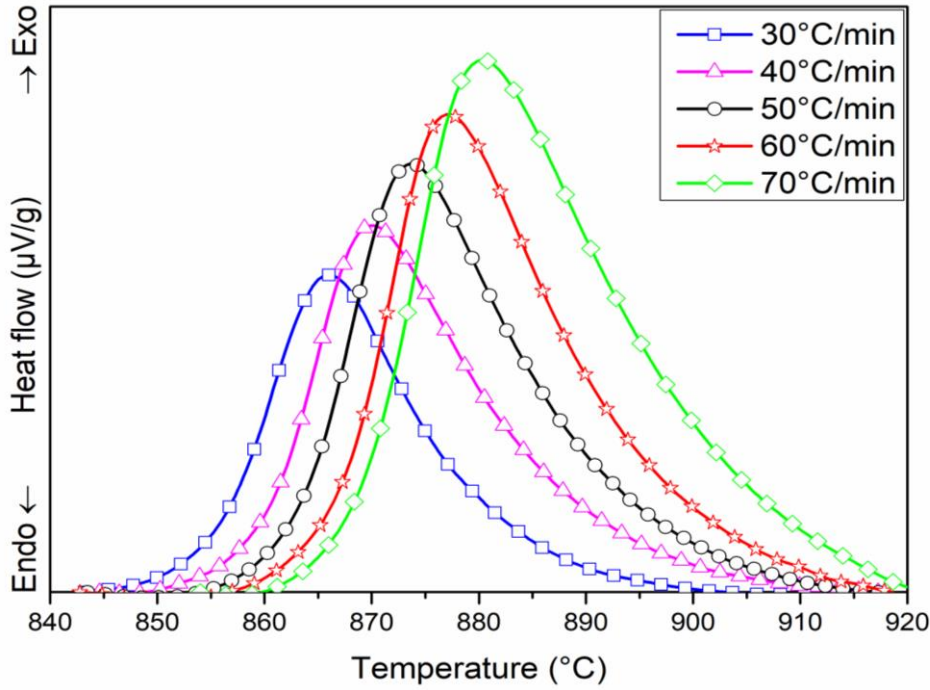
الشكل (II-3): منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بسرعات تسخين مختلفة في المجال الحراري من 800°C إلى 1400°C لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت

3.3.II. دراسة حركية و تحديد المعاملات الترموديناميكية للتحويلات الطورية في الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت

1.3.3.II. دراسة حركية تشكل طور الأنستاتيت

1.1.3.3.II. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

الشكل (II-4) يبين منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب الكورديريت بسرعات تسخين مختلفة 30 و 40 و 50 و 60 و 70°C/min وهذا في المجال الحراري من 840°C إلى 920°C و هو مجال درجة حرارة تشكل طور الأنستاتيت، إن ما يمكن إستنتاجه هو أن الزيادة في درجة حرارة من 866°C إلى 880°C تتوافق مع زيادة في سرعة التسخين من 30 إلى 70°C/min أي أن درجة حرارة تشكل الأنستاتيت تزداد بزيادة سرعة التسخين.



الشكل (4-II): منحني التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بسرعات تسخين مختلفة في المجال الحراري الحراري لتشكل طور الأنستاتيت

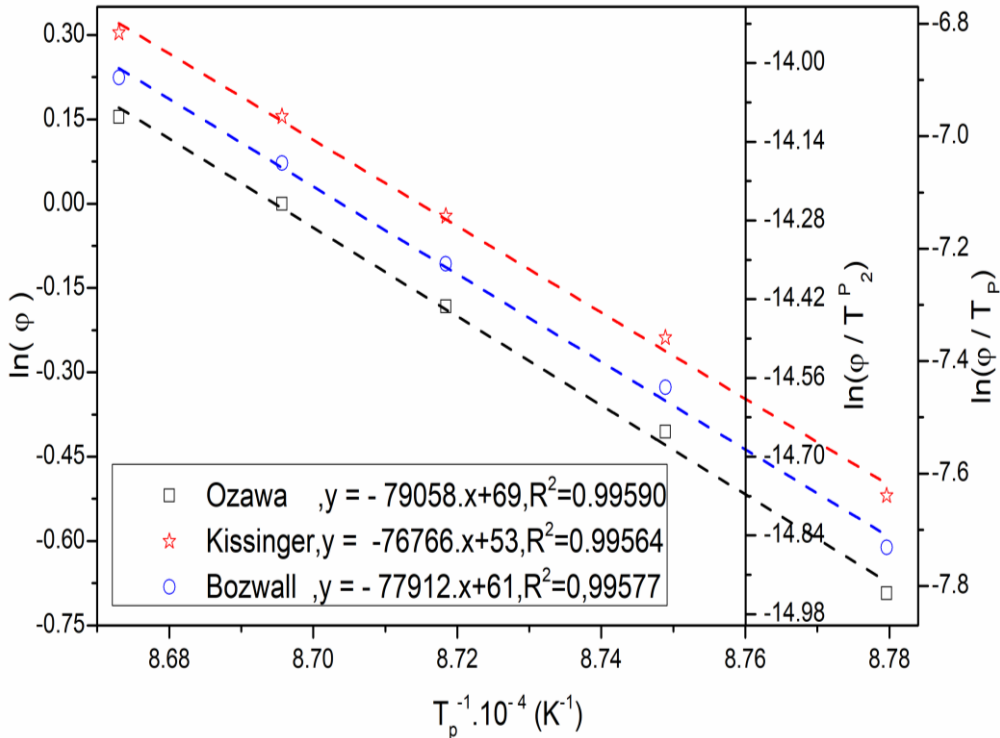
تم حساب طاقة التنشيط وكذا المعاملات الحركية المتعلقة بتبلور طور الأنستاتيت إنطلاقاً من نتائج المعالجة الحرارية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) اللاكظومة أي متغيرة درجة الحرارة حيث قمنا برسم تغيرات الدوال المشار لها في المعادلات (1)، (2) و (3) المعبرة عن طريقة كل من **Kissinger**، **Ozawa** و **Boswell** على الترتيب وبعد تمثيل هذه الدوال عند مختلف سرعات التسخين كما هو مبين في الشكل (5-II) قمنا بحساب قيم طاقة التنشيط إنطلاقاً من ميل منحنياته الخطية وقد أدرجت نتائج طاقة التنشيط في الجدول (1-II) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط المحسوبة بطريقة كل من **Boswell**، **Kissinger** و **Ozawa** مساوية إلى 638، 647 و 625 kJ/mol على الترتيب.

بعد حساب طاقة التنشيط قمنا بحساب قيم معامل أفرامي n الموضحة في الجدول (2-II) إنطلاقاً من المعادلة (4) وبعد تحديد متوسط قيمة المعامل n قمنا برسم الشكل (6-II) الذي يمثل بيان تغيرات $\ln(\varphi^n / T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ من أجل سرعات 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 ميكانيزم نمو الحبيبات، من نتائج الجدول (2-II) و الشكل(6-II) و جدنا بأن قيم n و m هما 2.36 و 2.03 على الترتيب وكلاهما يؤول الى القيمة 2 و هذه النتيجة عند مقارنتها مع نتائج المشار لها في المرجع [29] يتبين بأن الية النمو الحبيبي عند تشكل طور الأنستاتيت هي تفاعل بين السطوح. مع بقاء ثابت لعدد نويات التفاعل.

الجدول (1-II) قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لتشكيل طور الأنستاتيت

الطريقة	Ozawa	Boswell	Kissinger
طاقة التنشيط E_a (kj.mol ⁻¹)	625	647	638
معامل التصحيح R^2	0.9959	0.99577	0.99564

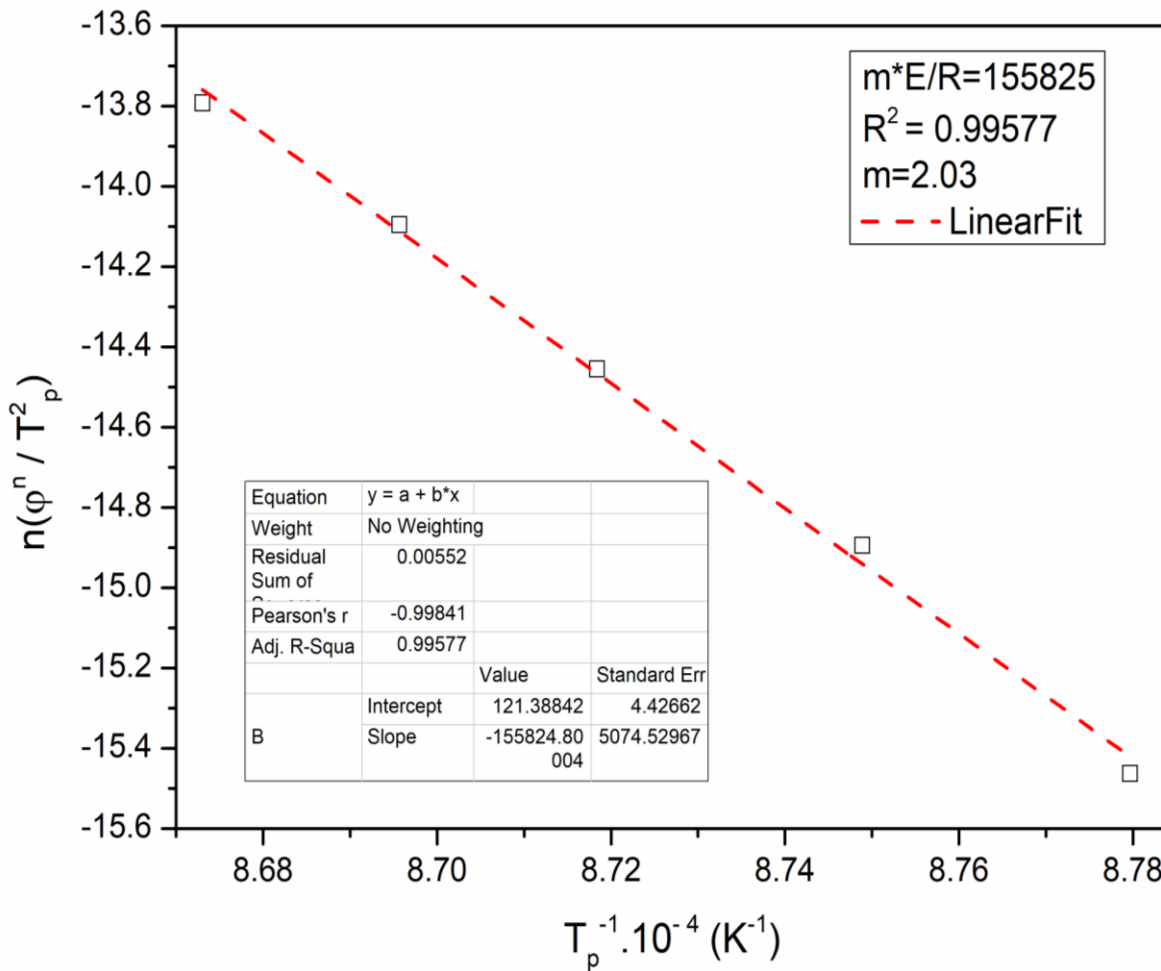


الشكل(5-II): تغيرات الدوال $\ln(\phi/T_p^2)$ ، $\ln(\phi)$ و $\ln(\phi/T_p)$ بدلالة $1/T_p$ لتشكيل الأنستاتيت

في الخليط المكافئ لتحضير الكورديريت

الجدول (2-II) قيم معامل أفرامي n لتشكل طور الأنستاتيت عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

سرع التسخين ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	T_p peak ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	معامل أفرامي n
30	866	15	2.82
40	870	17	2.51
50	874	19	2.26
60	877	20	2.16
70	880	21	2.06

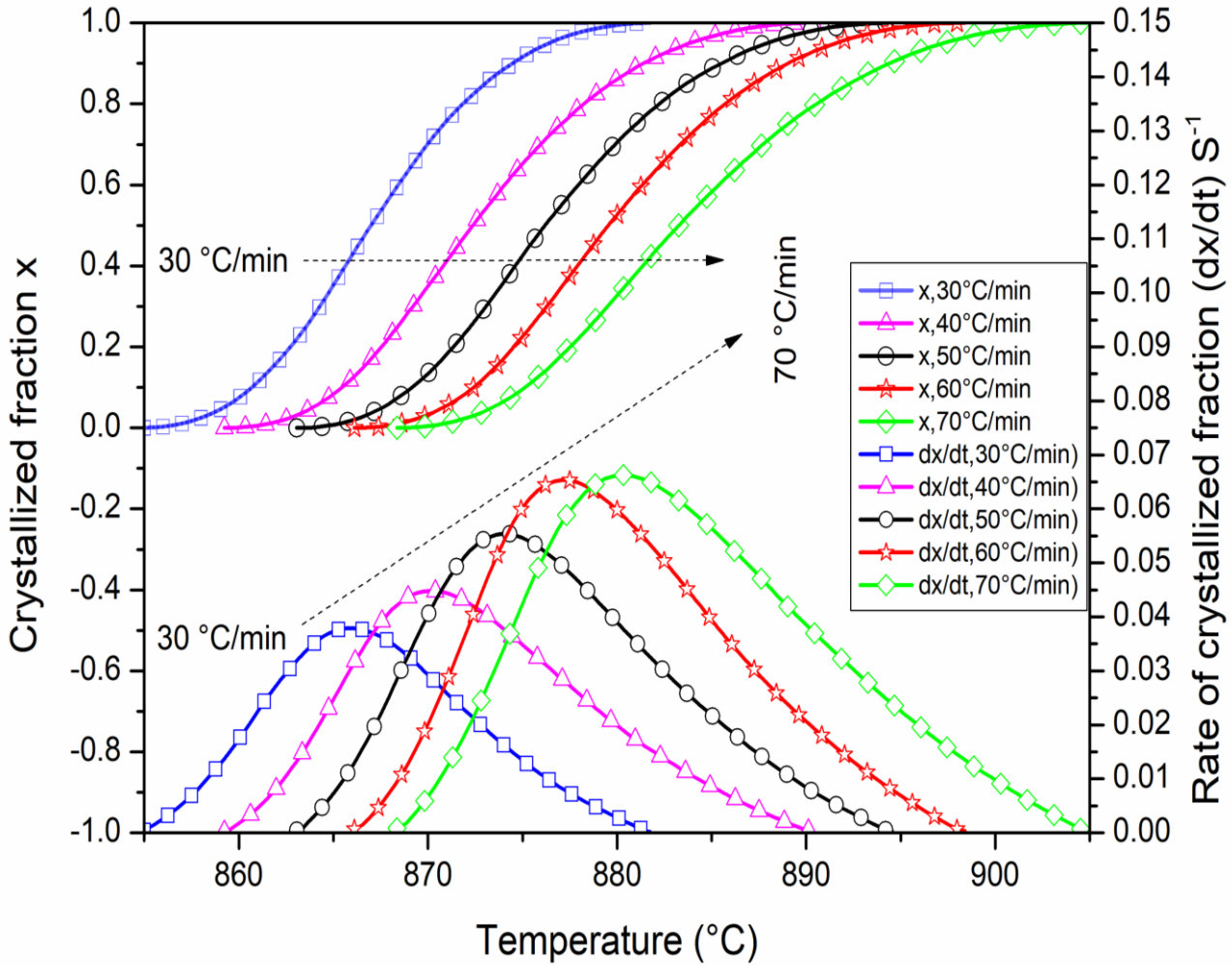


الشكل (6-II): تغيرات الدوال $\ln(\varphi^n / T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ لتشكل الأنستاتيت في الخليط

المكافئ لتحضير الكورديريت

2.1.3.3.II. حالة ثبوت درجة الحرارة

تم حساب كسر التبلور x الأنستاتيت (نسبة الأنستاتيت المتبلور) إنطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري التفاضلي (DTA) المبينة في الشكل (4-II) بقسمة مساحة المنحني المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة على المساحة الكلية للمنحني (المساحة المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة نهايته) كما هو مبين في المعادلة (7) و الشكل (7-II) يبين تغيرات نسبة الأنستاتيت المتبلور x و سرعة تبلوره dx/dT بدلالة درجة الحرارة T لمختلف سرع المعالجة على الترتيب. إن ما يمكن إستنتاجه هو أن درجة حرارة تبلور الأنستاتيت وسرعة تبلوره تزداد بزيادة سرعة التسخين و في المقابل فإن زمن تشكله يتناقص بزيادة سرعة المعالجة.



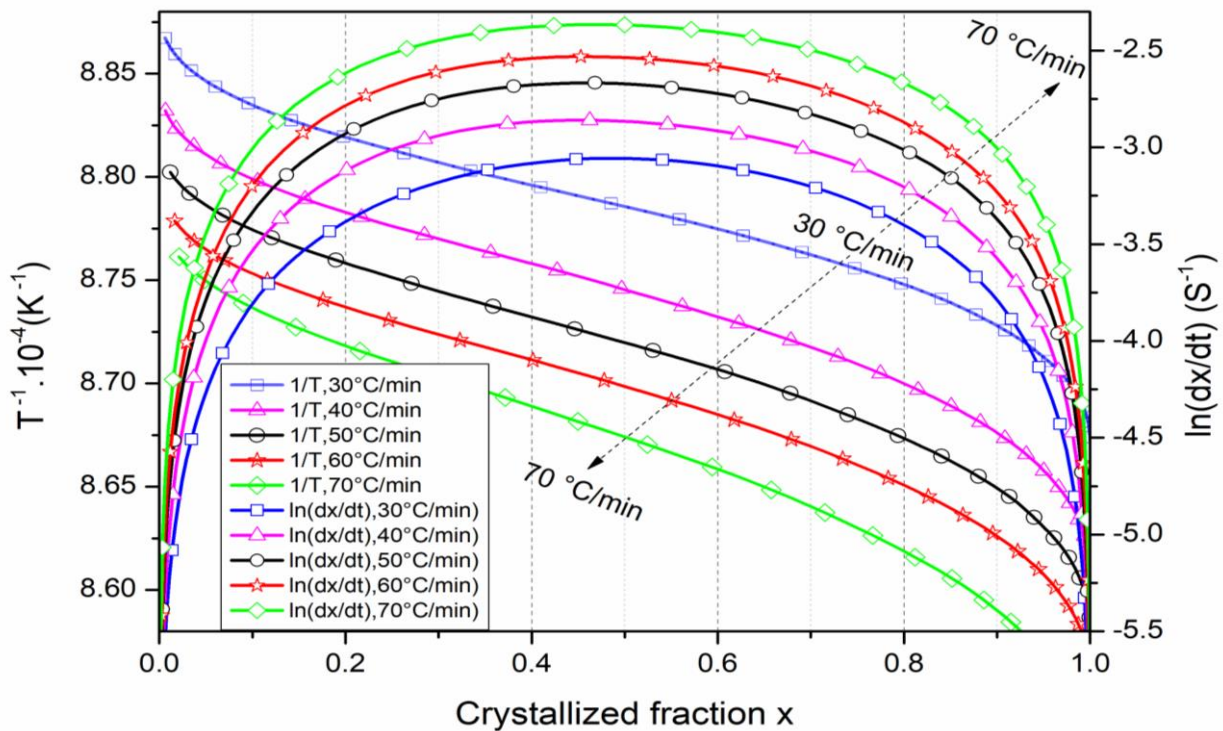
الشكل (7-II): تغير نسبة الأنستاتيت المتبلور x و سرعة تبلوره dx/dt بدلالة درجة الحرارة T

إستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاظومة (عدم ثبوت درجة الحرارة) و المقترحة من طرف **legero** و جماعته [35] ، قمنا برسم تغيرات الدالة $\ln(dx/dT)$ و تغيرات مقلوب درجة حرارة بدلالة نسبة التبلور الأنستاتيت كما هو في الشكل (8-II) و بإختيار مجموعة من قيم نسبة الأنستاتيت المتبلور في كل تجربة و لسرع معالجة مختلفة و من أجل قيم محددة لنسبة التبلور x في كل تجربة مثلنا الدالة $\ln(dx/dT)$ بدلالة $1/T$ و هذا لمختلف سرع المعالجة الحرارية كما هو موضح في الشكل (9-II) الذي هو عبارة عن منحنيات خطية بعد حساب ميلها ومطابقته مع المعادلة (9) تم إستنتاج طاقة التنشيط الأنستاتيت و قد دونت قيمها في الجدول (3-II) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط لطور الأنستاتيت المتشكل هي 547kJ/mol و بمقارنتها بما تحصلنا عليه بإستعمال طريقة كل من **Ozawa**، و **Boswell،Kissinger** فإن النتائج متقاربة جدا

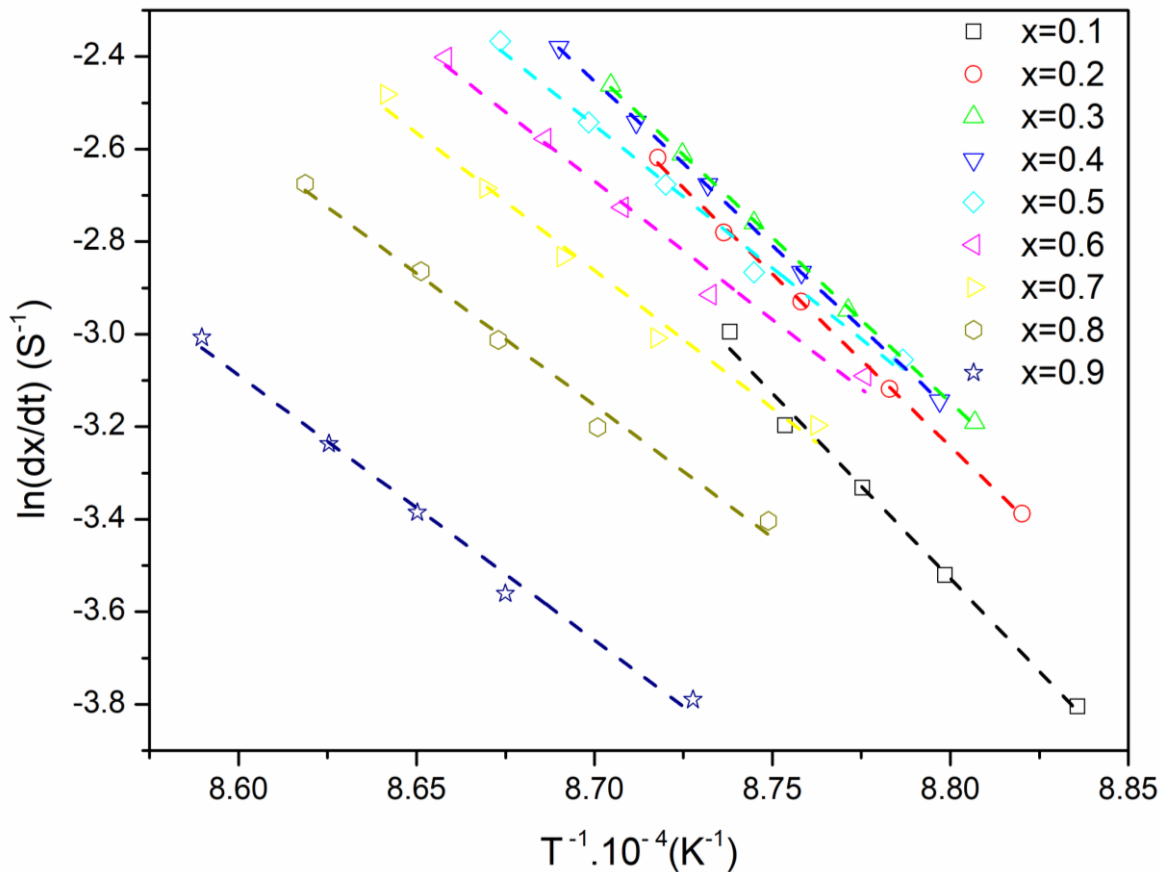
بعد حساب قيم طاقة التنشيط فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لسرع المعالجة المختلفة و هذا عند قيم مختلفة لنسبة التبلور x وبمعرفة قيم $\ln[k_0 f(x)]$ نستطيع حساب قيم معامل أفرمي n إنطلاقا من المعادلة (10) وهذا بعد أخذ أزواج من نسب التبلور x_1 و x_2 والتي تحقق الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ و الجدول (4-II) يوضح قيم معامل افرمي n المحسوبة و التي متوسط قيمتها هو 1.84 و هي قيمة تؤول إلى 2 و هي نفس النتيجة المتحصل عليها في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة و التي يتبين من خلالها ان آلية النمو الحبيبي عند تشكل الأنستاتيت تفاعل بين السطوح مع بقاء ثابت لعدد نويات التفاعل. أما معامل التذبذب الذري k_0 فقد تم حسابه بالاستعمال المعادلة (11) وقد أدرجت قيمه في الجدول (4-II) الذي من خلاله يتبين لنا أن القيمة المتوسطة لمعامل التذبذب الذري k_0 تساوي $7.98 \times 10^{23} \text{ S}^{-1}$

الجدول (3-II) قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لعدة قيم لنسبة الأنستاتيت المتبلور x

نسبة الأنستاتيت المتبلور x	طاقة التنشيط E_a (kj.mol ⁻¹)	معامل التصحيح R^2
0.1	666	0.9889
0.2	619	0.9989
0.3	593	0.9996
0.4	591	0.998
0.5	511	0.9869
0.6	497	0.9812
0.7	495	0.9796
0.8	475	0.9868
0.9	476	0.9878



الشكل (8-II): تغيرات $\ln(dx/dT)$ ومقلوب درجة الحرارة $1/T$ بدلالة نسبة الأنستاتيت المتبلور x عند قيم مختلفة لسرع التسخين



الشكل (9-II): تغير $\ln(dx/dT)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T$ لعدة قيم لنسبة الأنستاتيت المتبلور عند قيم مختلفة. لسرع تسخين

3.1.3.3.II. المعاملات الترموديناميكية لتشكل طور الأنستاتيت

بعد حساب طاقة التنشيط E ومعامل التذبذب الذري k_0 تم حساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) لطور الأنستاتيت باستعمال المعادلات (12) ، (13) و (14) و وقد أدرجت نتائج هذه المعاملات في الجدول (4-II) الذي من خلاله يتبين لنا بأن متوسط قيم الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$ لطور الأنستاتيت مساوية إلى القيم 537.44 ، $315.43 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ، $193.03 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ على الترتيب.

الجدول (4-II) قيم معامل أفرامي n و معامل التذبذب الذري k_0 و المعاملات الترموديناميكية لتشكل طور

الأنستاتيت عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

سرع التسخين ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	n	$k_0 \cdot 10^{+23} (\text{S}^{-1})$	$\Delta G^{\#}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^{\#}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^{\#}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
30	2.07	8.01	317.23	537.52	193.12
40	1.79	7.99	316.00	537.47	193.06
50	1.77	7.86	315.43	537.44	192.90
60	1.82	8	314.65	537.41	193.02
70	1.72	8.04	313.84	537.38	193.03
	1.84	7.98	315.43	537.44	193.03

2.3.3.II. دراسة حركية تشكل طور الكورديريت α

1.2.3.3.II. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

إنطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري التفاضلي للخليط المكافئ لتحضير الكورديريت المبينة في الشكل

(10-II)، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى (T_p) لتشكل الكورديريت α و الموافقة لسرع المعالجة التالية:

30 و 40 و 50 و 60 و 70 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و منها تبين لنا بأن درجة حرارة تشكل الكورديريت α تزداد بزيادة سرعة

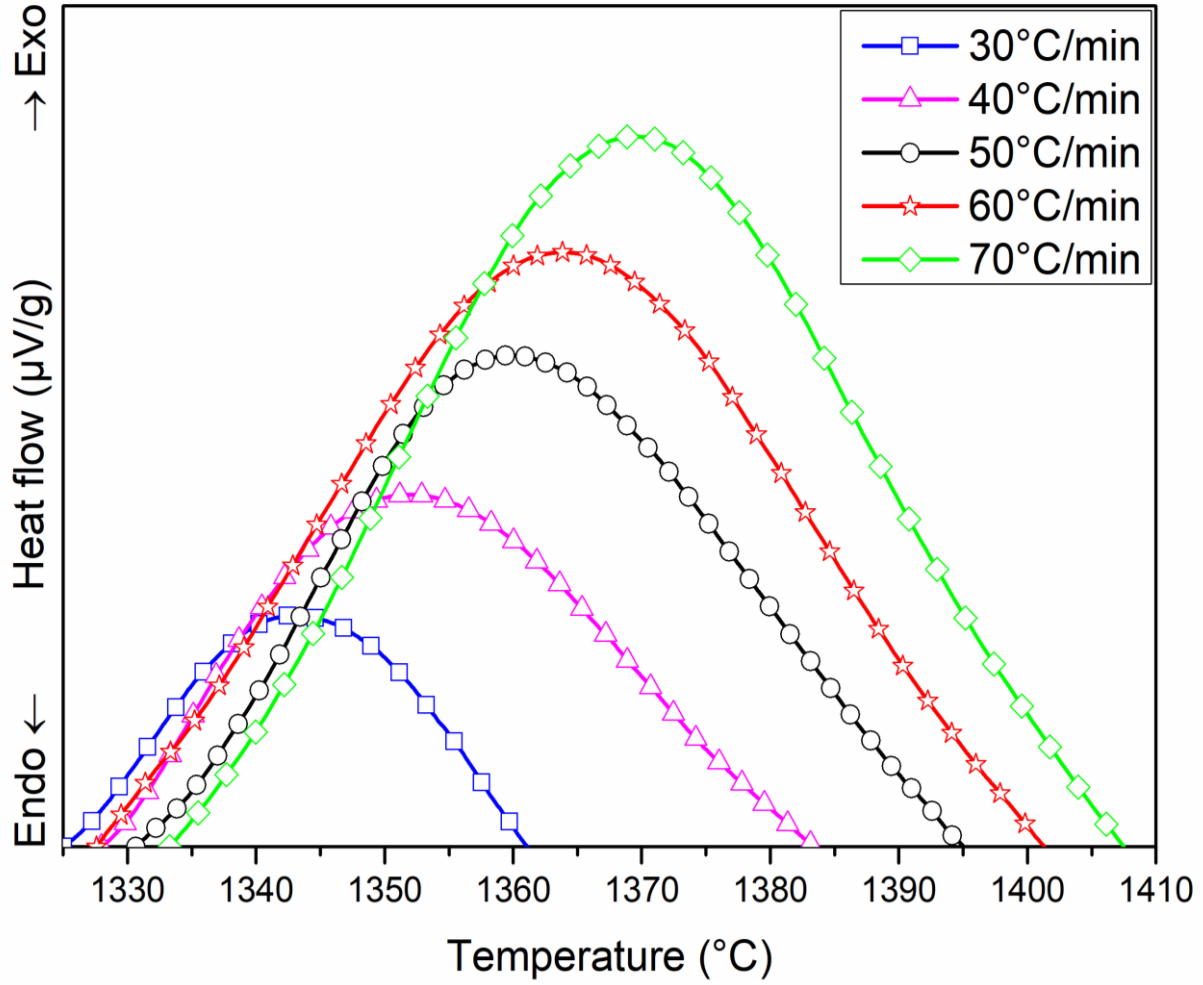
التسخين، ثم رسمنا الدوال المبينة في المعادلات (1)، (2) و (3) المعبرة عن طريقة كل من

Ozawa و **Kissinger** و **Boswell** و يمثل الشكل (11-II) بيان تغيرات الدوال $\ln(\varphi)$ ، $\ln(\varphi/T_p^2)$ و

$\ln(\varphi/T_p)$ بدلالة $1/T_p$ ، فبعد حساب ميل هذه الدوال الخطية و مطابقته مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط

وجد قيم طاقة التنشيط الموضحة في الجدول (5.3)، إن متوسط قيمة طاقة التنشيط لتشكل الكورديريت α مساوية

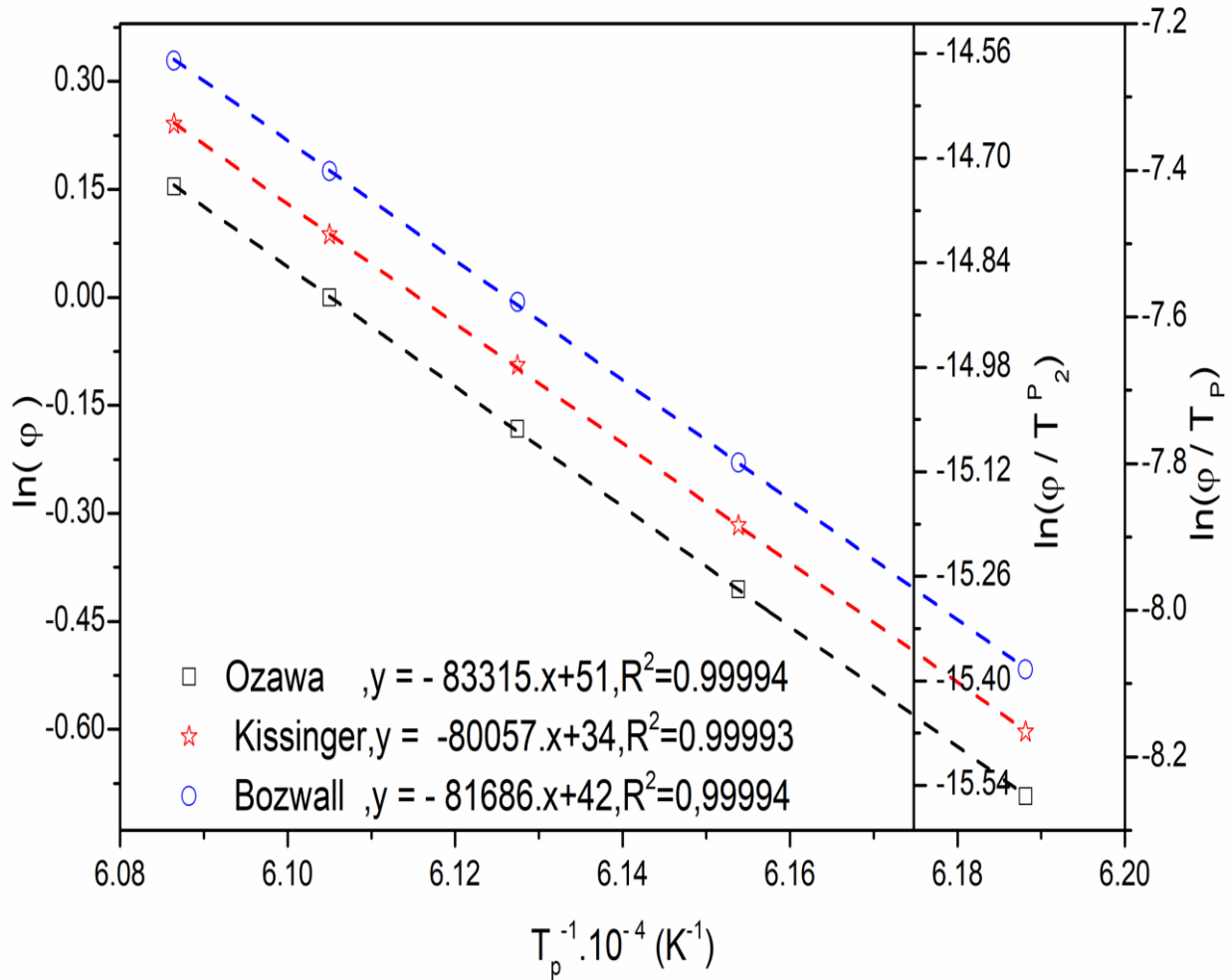
إلى 667.33 kJ/mol.



الشكل (10-II): منحني التحليل الحراري التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة في المجال لتشكيل الكورديريت α

الجدول (5-II) قيم طاقة التنشيط E_a ومعامل التصحيح R^2 لتشكيل الكورديريت α

الطريقة	Ozawa	Boswell	Kissinger
طاقة التنشيط E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	658	679	665
معامل التصحيح R^2	0.99994	0.99994	0.99993



الشكل (11-II): تغيرات الدوال $\ln(\phi/T_p^2)$ ، $\ln(\phi)$ و $\ln(\phi/T_p)$ بدلالة $1/T_p$ لتشكيل الكورديريت α

بعد حساب طاقة التنشيط قمنا بحساب قيم معامل أفرامي n الموضحة في الجدول (6-II) إنطلاقاً من المعادلة

$$(4) \text{ و بعد تحديد متوسط قيمة المعامل } n \text{ قمنا برسم الشكل (12-II) الذي يمثل بيان تغيرات } \ln(\phi^n/T_p^2)$$

بدلالة $1/T_p$ من أجل سرعة 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 ميكانيزم نمو الحبيبات، من

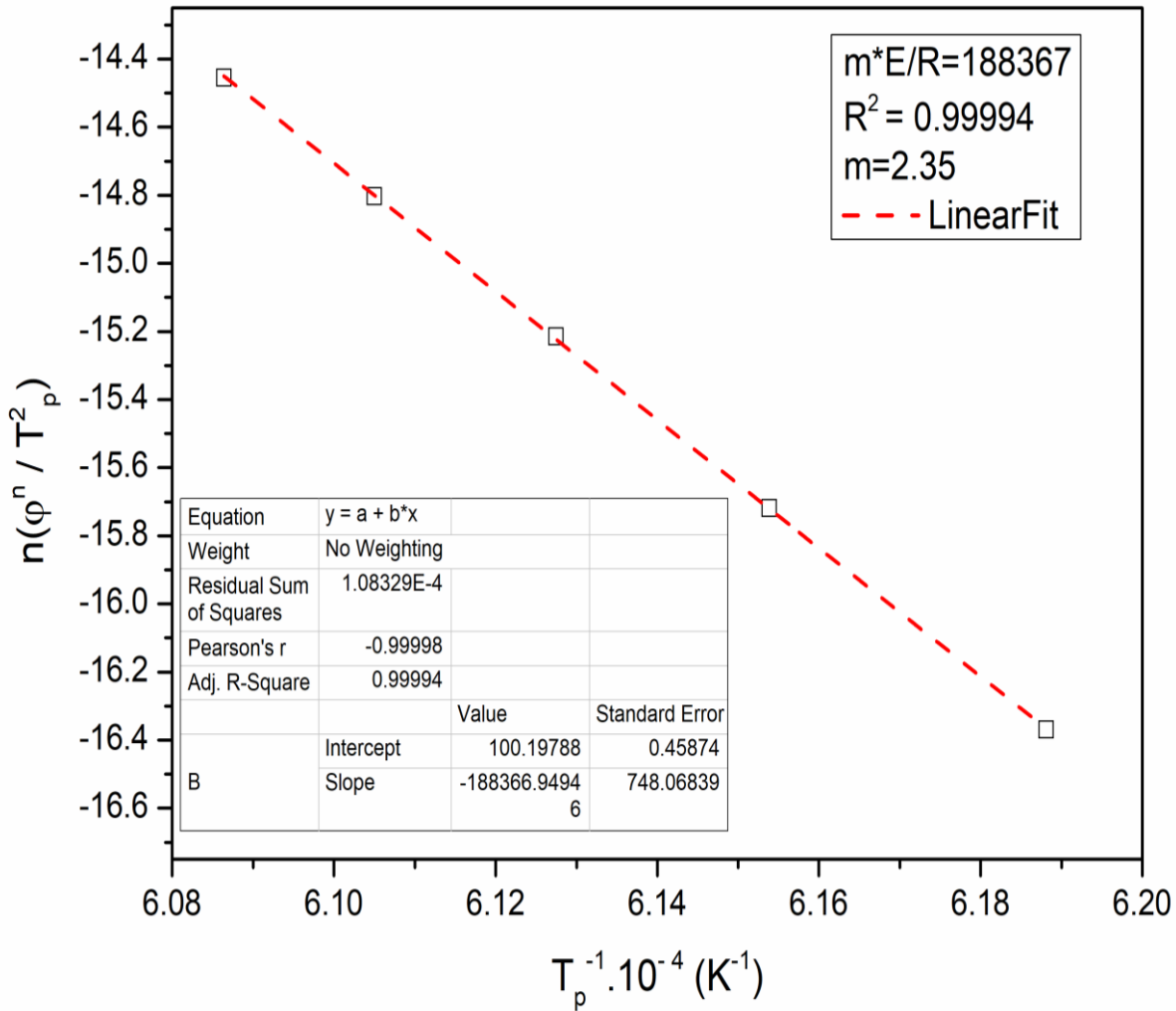
نتائج الجدول (6-II) و الشكل (12-II) و جدنا بأن قيم n و m هما 2.34 و 2.35 على الترتيب و كلاهما

يؤول الى القيمة 2 و هذه النتيجة عند مقارنتها مع نتائج المشار لها في المرجع [29] يتبين بأن الية النمو

الحبيبي عند تشكيل الكورديريت α هي تفاعل بين السطوح. مع بقاء ثابت لعدد نويات التفاعل.

الجدول (6-II) قيم معامل أفرامي n لتشكل طور الكورديريت α عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

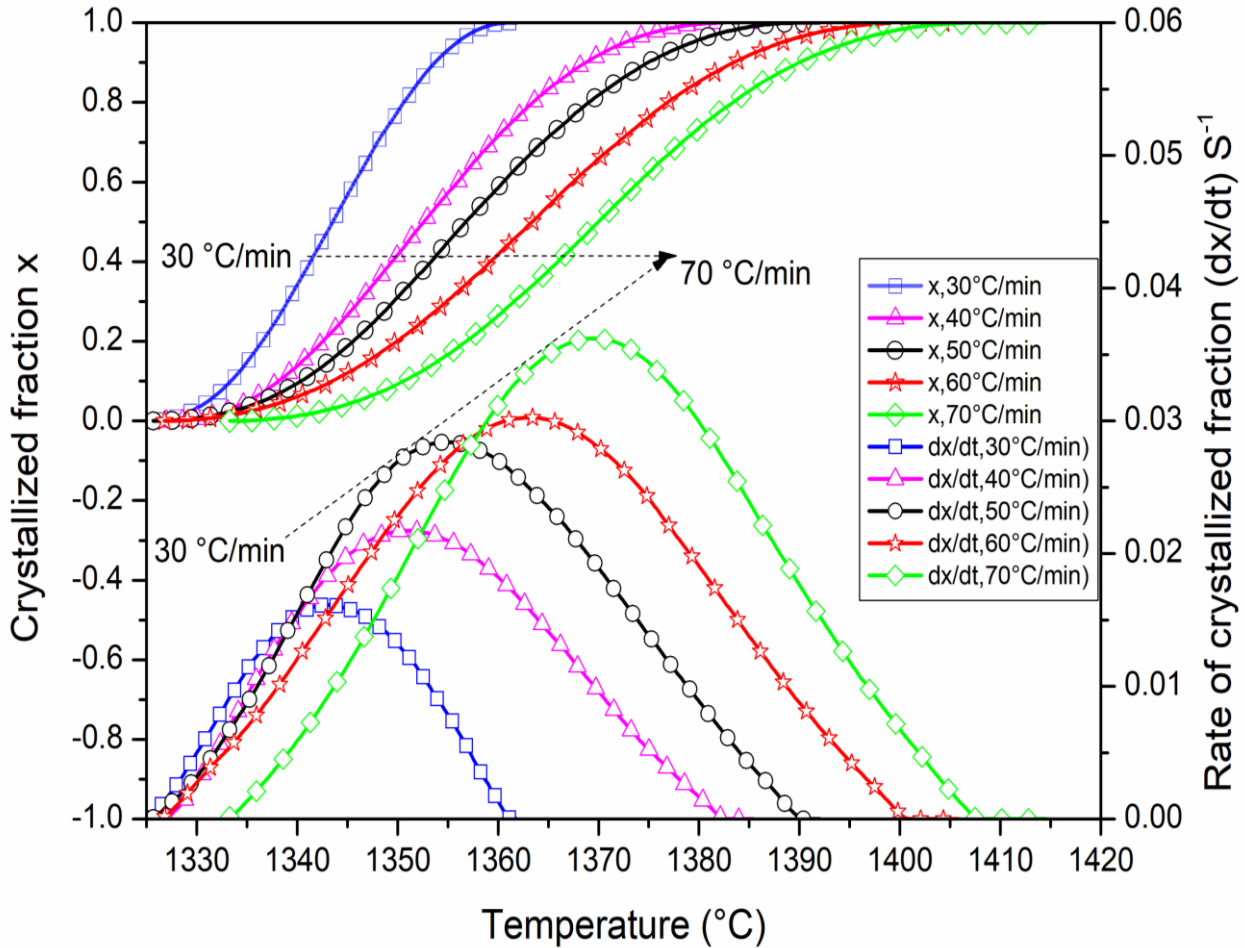
سرع التسخين ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	T_p peak ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	معامل أفرامي n
30	1343	26	3.13
40	1352	35	2.35
50	1359	37	2.24
60	1365	43	1.94
70	1370	41	2.05



الشكل (12-II): تغيرات الدوال $\ln(\phi^n / T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ لتشكل الكورديريت α

II.2.2.3.3. حالة ثبوت درجة الحرارة

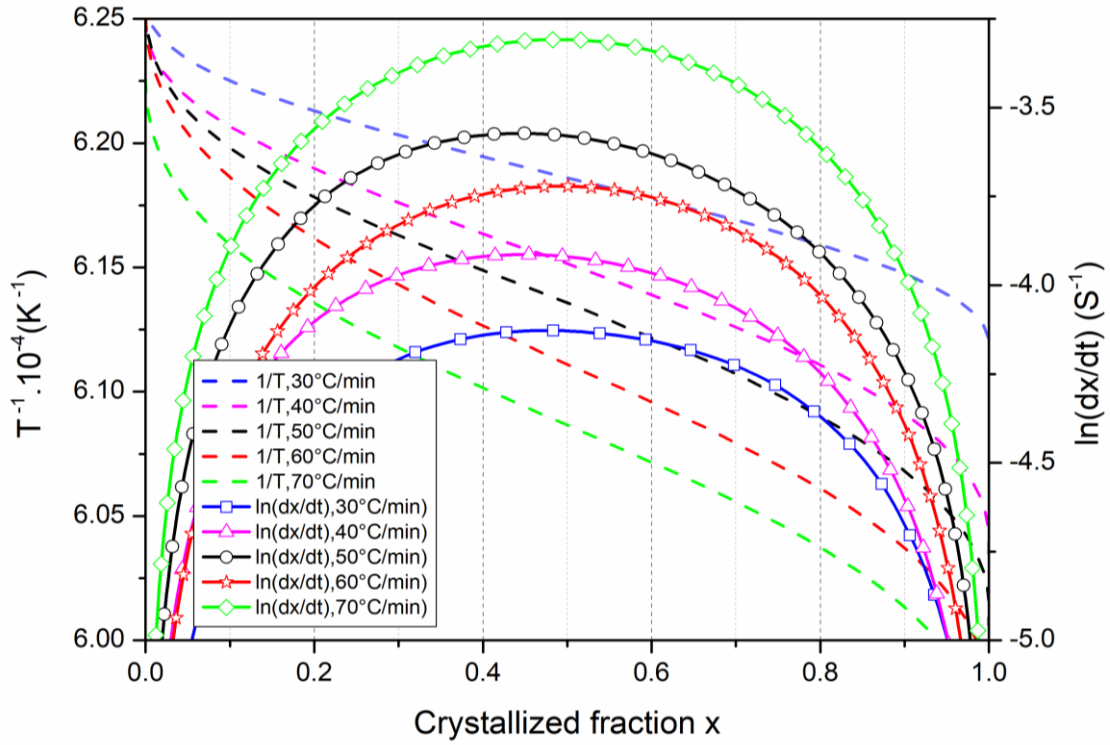
تم حساب كسر التبلور x للكورديريت α (نسبة الكورديريت α المتبلور) إنطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري التفاضلي (DTA) المبينة في الشكل (II-10) بقسمة مساحة المنحني المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة على المساحة الكلية للمنحني (المساحة المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة نهايته) كما هو مبين في المعادلة (7) و الشكل (II-13) يبين تغيرات نسبة الكورديريت α المتبلور x و سرعة تبلوره dx/dT بدلالة درجة الحرارة T لمختلف سرع المعالجة على الترتيب، إن ما يمكن إستنتاجه هو أن درجة حرارة تبلور الكورديريت α و سرعة تبلوره تزداد بزيادة سرعة التسخين و في المقابل فإن زمن تشكله يتناقص بزيادة سرعة المعالجة.



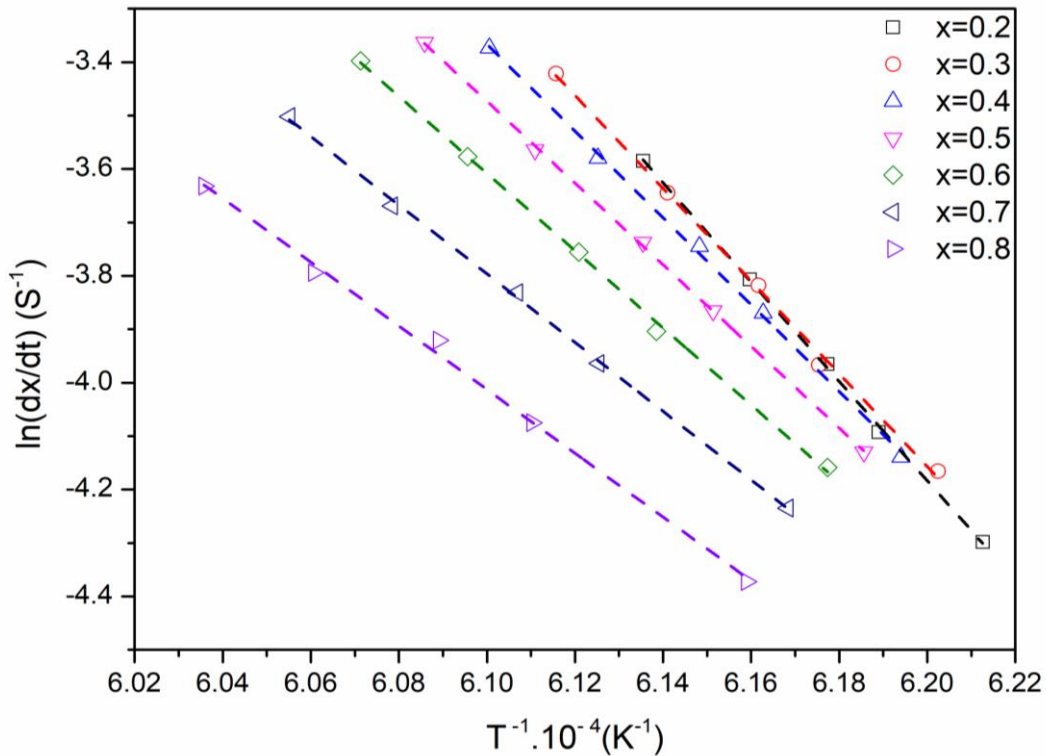
الشكل (II-13): تغير نسبة الكورديريت α المتبلور x و سرعة تبلوره dx/dT بدلالة درجة الحرارة T

إستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاظومة (عدم ثبوت درجة الحرارة) و المقترحة من طرف **legero** و جماعته [35] ، قمنا برسم تغيرات الدالة $\ln(dx/dT)$ و تغيرات مقلوب درجة حرارة بدلالة نسبة التبلور الكورديريت α كما هو في الشكل (II-14) و بإختيار مجموعة من قيم نسبة الكورديريت α المتبلور في كل تجربة و لسرع معالجة مختلفة و من أجل قيم محددة لنسبة التبلور x في كل تجربة مثلنا الدالة $\ln(dx/dT)$ بدلالة $1/T$ و هذا لمختلف سرع المعالجة الحرارية كما هو موضح في الشكل (II-15) الذي هو عبارة عن منحنيات خطية بعد حساب ميلها ومطابقتها مع المعادلة (9) تم إستنتاج طاقة التنشيط الكورديريت α و قد دونت قيمها في الجدول (II-7) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط لطور الكورديريت α المتشكل هي 633.43kJ/mol و بمقارنتها بما تحصلنا عليه بإستعمال طريقة كل من **Ozawa** و **Boswell.Kissinger** فإن النتائج متقاربة جدا.

بعد حساب قيم طاقة التنشيط فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0f(x)]$ لسرع المعالجة المختلفة و هذا عند قيم مختلفة لنسبة التبلور x وبمعرفة قيم $\ln[k_0f(x)]$ نستطيع حساب قيم معامل أفرمي n إنطلاقا من المعادلة (10) وهذا بعد أخذ أزواج من نسب التبلور x_1 و x_2 والتي تحقق الشرط $\ln[k_0f(x_1)] = \ln[k_0f(x_2)]$ و الجدول (II-8) يوضح قيم معامل افرمي n المحسوبة و التي متوسط قيمتها هو 1.96 و هي قيمة تؤول إلى 2 و هي نفس النتيجة المتحصل عليها في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة و التي يتبين من خلالها ان آلية النمو الحبيبي عند تشكل الكورديريت α تفاعل بين السطوح مع بقاء ثابت لعدد نويات التفاعل، أما معامل التذبذب الذي k_0 فقد تم حسابه بالاستعمال المعادلة (11) وقد أدرجت قيمه في الجدول (II-8) الذي من خلاله يتبين لنا أن القيمة المتوسطة لمعامل التذبذب الذي k_0 تساوي $5.83 \times 10^{23} \text{ S}^{-1}$



الشكل (14-II): تغيرات $\ln(dx/dt)$ ومقلوب درجة الحرارة $1/T$ بدلالة نسبة الكورديريت α المتبلور عند سرع تسخين مختلفة



الشكل (15-II): تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T$ لعدة قيم لنسبة الكورديريت α

المتبلور عند قيم مختلفة. لسرع تسخين

الجدول (7-II) قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لعدة قيم لنسبة تبلور الكورديريت α

نسبة الكورديريت α المتبلور	طاقة التنشيط E_a (kJ.mol ⁻¹)	معامل التصحيح R^2
0.2	773.04	0.9990
0.3	721.60	0.9969
0.4	674.70	0.9985
0.5	634.79	0.9996
0.6	599.91	0.9985
0.7	534.30	0.9988
0.8	495.72	0.9957

3.2.3.3.II المعاملات الترموديناميكية لتشكل طور الكورديريت α

بعد حساب طاقة التنشيط E ومعامل التذبذب الذري k_0 تم حساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة

$\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) للكورديريت α باستعمال المعادلات (12) ، (13) و (14) و وقد

أدرجت نتائج هذه المعاملات في الجدول (8.3) الذي من خلاله يتبين لنا بأن متوسط قيم الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ،

الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$ لطور الكورديريت α مساوية إلى القيم $469.74 \text{kJ.mol}^{-1}$ ، 619.45

kJ.mol^{-1} و $91,80 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ على الترتيب.

الجدول (8-II) قيم معامل أفرامي n و معامل التذبذب الذري k_0 و المعاملات الترموديناميكية لتشكل الكورديريت α عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

سرع التسخين ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	n	$k_0 \cdot 10^{+23} (\text{S}^{-1})$	$\Delta G^{\#}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^{\#}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^{\#}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
30	2.30	5.9	470.80	619.57	92.02
40	2.23	5.47	470.91	619.48	91.34
50	1.91	6.78	467.62	619.45	93.10
60	1.88	4.86	471.61	619.40	90.31
70	1.5	6.14	467.78	619.34	92.22
	1.96	5.83	469.74	619.45	91.80

الخاتمة

تمكنا في بحثنا المتواضع هذا انطلاقا من أكاسيد نانومترية من الوصول الى نتائج مهمة نلخصها فيما يلي:

- تحديد كل الاطوار المتشكلة بواسطة الاشعة السينية للمسحوق المحضر و المكافئ للكوردريت بعد معالجته حراريا عند درجات حرارة مختلفة و لمدة ساعتين.
- دراسة كل التحولات الطورية و تحديدها مع تعيين درجة حرارتها باستعمال جهاز التحليل الحراري التفاضلي.
- دراسة حركية و تحديد المعاملات الترموديناميكية لكل من طور الانستاتيت و طور الكورديريت α في حالة ثبوت و عدم ثبوت درجة الحرارة.

فباستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي وبسرع تسخين مختلفة تم حساب طاقة التنشيط بواسطة نماذج كل من Kissinger و Ozawa و Boswell لكلا الطورين فكانت قيمها بالنسبة لطور الانستاتيت في حدود 635 kJ/mol اما بالنسبة لطور الكورديريت α فلقد كانت في حدود 665 kJ/mol. كما قمنا بحساب معاملات افرامي n و m لكل من طور الكورديريت α و طور الانستاتيت حيث وجدنا قيمها تؤول الى القيمة 2 مما يبين ان الية النمو الحبيبي عند تشكل كلا الطورين هي تفاعل بين السطوح مع بقاء نويات التفاعل ثابتا. هذا في حالة تغير درجة حرارة المعالجة.

أما في حالة ثبوتها و باستعمال الطرق الرياضية المقترحة من قبل legero و جماعته وباختيار مجموعة من قيم نسبة الانستاتيت المتبلورة لسرع معالجة مختلفة وجدنا قيمة طاقة التنشيط بالنسبة لطور الانستاتيت حوالي 550 kJ/mol و بالنسبة لطور الكورديريت α وجدنا قيمتها 633 kJ/mol و تم حساب معامل افرامي وقيمه 1.84 بالنسبة لطور الانستاتيت اما قيمته لطور الكورديريت α فكانت 1.96 وهما تؤولان الى القيمة 2 و هي قيم مقارنة لما تحصلنا عليه في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة.

و تم حساب معامل التذبذب الذري k_0 و قيمته بالنسبة لطور الانستاتيت تساوي $7.98 \times 10^{23} \text{ S}^{-1}$ و لطور الكورديريت α $5.83 \times 10^{23} \text{ S}^{-1}$ و تم حساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ و الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) و قيمها على الترتيب 315 kJ/mol و 537 kJ/mol و 193 kJ/mol بالنسبة لطور الانستاتيت اما لطور الكورديريت α وجدنا قيمها على الترتيب 470 kJ.mol^{-1} و 620 kJ.mol^{-1} و 92 kJ.mol⁻¹.

المراجع

1. J. Teizer¹, M. Venugopal, W. Teizer and J. Felkl, Journal of Construction Engineering and Management, 138 (2012) 594.
2. S. Hallor ,thèse de Magister , Université Mentouri Constantine , Algérie , (2013).
3. S. R . Mousavi, M Rezae, .Journal of Applied Environmental and Biological Sciences , 01 (2011) 414.
4. I. Freestone, N .Meeks , M Sax and C. Higgitt, Gold bulleti, (2014) 271.
5. J. Hulla , S. Sahu and A.W. Hayes, Human and Experimental Toxicology, 34 (2015) 1318.
6. A. P. Nikalje, Medicinal chemistry, 5 (2015) 81.
7. J. K. Momin, C. Jayakumar and J. B. Prajapati, Journal of Food and Agriculture. 25 (2013) 10.
8. I. Khan , K. Saeed and I. Khan, Arabian Journal of Chemistry , 12 (2019) 908.
9. F.A. Costa Oliveira, C.J. Fernandes, Ceramics International, **28** (2002) 79.
10. N. Aklouche, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie (2009).
11. T. Armbustr. America Mineralogist. 71 (1986) 746
12. E. P. Meagher, G. V. Gibbs, Canadian Mineralogist, 15 (1977) 43.
13. M. D. Karkahanavala, Journal of the American Ceramic Society, **36** (1953) 389.
14. E. Gunay, Turkish journal of Engineering and Environmental sciences, 35 (2011) 83.
15. Y. Kobayashi ,K. Sumi and E. Kato, Ceramics International, 26 (2000) 739.
16. M, Sariguzel, E. Gunay, Andolu Universty journal of science and technology (2010).
17. P. Carlos, G. Claudia and K. Quintero, Boletin de ciencias de la tierra, **26** (2009) 39.
18. H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, Journal of the Ceramic Society of Japan, **95** (1987) 163.
19. D. Pal, A. K. Chakraborty, S. Sen and S. K. Sen, Journal of Materials Science, **31** (1996) 3995.
20. M. Nogami, S. Ogawa and K. Nagasaka, Journal of Materials Science, **24**: (1989) 4339.

21. A. Askin, I. Tatar, S. Kilinc and O. Tezel, Energy Procedia, **107** (2017) 137.
22. B. Fotoohi, thèse de master, Université de Birmingham, (2010).
23. D. Redaoui, Thèse de Doctorat, Université de M'sila, Algérie :(2018)
24. A. Chowdhury, S. Maitra, H. S. Das, A. Sen, G. K. Samanta and P. Datta, International Ceramic,56 (2007) 98.
25. K. Traoré, F. Gridi-Bennadji and P. Blanchart, Thermochim Acta **451** (2006) 99.
26. P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica and J. Brandštetr, Powder Technol **243** (2013) 40.
27. F. Sahnoune , D. Redaoui and M. Fatmi , HIGH TEMP-HIGH PRESS 46 (2017) 497.
28. T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori and K. Okada, J Eur Ceram Soc **21** (2001) 2487.
29. M. Romero, J. Martín-Márquez and J. Ma. Rincón, J Eur Ceram Soc **26** (2006) 164.
30. T. Ozawa, B Chem Soc Jpn **38** (1965) 1881.
31. H. Flynn J, A. Wall L, J Res Nbs A Phys Ch **70A** (1966) 487.
32. G.P. Boswell, J. Therm Anal **18** (1980) 353.
33. A. Augis J, E. Bennett J, J. Therm. Anal. **13** (1978) 283.
34. K. Matusita, K. Miura and T. Komatsu, Thermochim Acta **88** (1985) 283.
35. A. Ligeró R, J. Vázquez, P. Villares and R. Jiménez-Garay, Journal of Materials Science, **26** (1991) 211.
36. J. Straszko, M.O. Humienik and J. Mozejko, Thermochim. Acta **292** (1997) 14
37. M.O. Humienik, J. Mozejko, Thermochim. Acta **344** (2000) 73.
38. M.S. Pourmortazavi, I. Kohsari, B.M. Teimouri and S.S. Hajimirsadeghi, Materials Letters **61** (2007) 4670.

ملخص

إن الهدف من هذا البحث هو تحضير الكورديريت انطلاقاً من أكاسيد أولية نانومترية، حيث قمنا بتحضير عينات من المسحوق المكافئ للكورديريت، أين قمنا بمعالجتها حرارياً عند درجات حرارة مختلفة لمدة زمنية ثابتة وقدرها ساعتين، وباستخدام انعراج الأشعة السينية تعرفنا على الأطوار البلورية المتشكلة، كما تم حساب كل من طاقة التنشيط ومعاملات افرامي للنمو والتتوي وكذا معامل التذبذب الذري لطور الكورديريت وطور الانستاتيت وذلك باستخدام نتائج التحليل الحراري التفاضلي، كما تم حساب المعاملات الترموديناميكية لكلا الطورين.

كلمات مفتاحية: الكورديريت، الانستاتيت، التحليل الحراري التفاضلي، انعراج الأشعة السينية، طاقة التنشيط، معاملات افرامي، الانتالبي، الانتروبي، الطاقة الحرة.

Abstract

The aim of this research is to prepare cordierite based on nanometric primary oxides, where we prepared samples of powder equivalent to cordierite where we thermally treated them at different temperatures for a fixed time period of two hours, and by using the diffraction of dental rays we got to know the crystalline phases formed, as was calculated Each of the activation energy and the coefficients of inferential growth and nucleation, as well as the atomic oscillation coefficient of the cordierite cordierite phase and the anastatite phase, using the results of differential thermal analysis, and the thermodynamic coefficients for both phases were also calculated.

Keywords: Cordierite, anastatite, differential thermal analysis, X-ray diffraction, activation energy, frameworks, enthalpy, entropy, free energy.