

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/01/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: ديلمي زينب

تحت عنوان

تحضير و دراسة المركب الحيوي الخزفي Mg_2SiO_4 إنطلاقا من مساحيق نانومترية

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

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. مناد حرايز
مشرفا و مقرا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. فوزيل سحنون
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. بوسندل عبد المجيد
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. جمال علالي

السنة الجامعية: 2021/2020

الإهداء

بسم الله وبسم الرحمان بسم الكريم المنان بسم الذي خلق و أكرم الانسان
بسم الله أنعم علينا بالعلم والإيمان

لحظة طالما إنتظرتها سهرت، تعبت، أجتهدت ل أصل لها أخلص نيتيو
أهدي عملي

إلى من بسمتها غايتي و ما تحت أقدامها جنتي...إلى من أسكنتني قلبها
فغمرتني بحبها ... إلى أكثر قيمة من ملكها فؤادي

أمي الغالية

إلى من علمني أن الدنيا كفاح و سلاحها العلم و المعرفة ...إلى الذي لم
يبخل عليا بأي شئ ...إلى من سعى لأجلي راحتي و نجاحي...إلى أعظم
رجل في الكون

أبي العزيز

إلى الذي ظفرت بهم هدية من الأقدار بحسن المعرفة و التدبير

إخوتي و أخواتي

إلى كافة زملاء الدراسة و أخص بالذكر رفيقت دربي و توأمة هدفي

جيلط خولة

كما أهدي هذا البحث إلى كل طالب علم يسعى لكسب المعرفة و تزويد
رصيده العلمي

وإلى جميع أساتذة و طلبة فيزياء المواد بجامعة المسيلة و أخص بالذكر
فريق البحث بمخبر فيزياء و كيمياء المواد

وإلى كل من وسعهم قلبي ... و لم تسعهم هذه الورقة ...أهدي ثمرة جهدي

ديلمي زينب

تشكرات

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه سبحانه لا نحصي ثناء عليك أنت كما أثنيت على نفسك خلقت فأبدعت و أعطيت فأفظت فلا حصر لنعمك و لا حدود لفضلك و صلى الله وسلم على أشرف عبادك و أكمل خلقك خاتم المرسلين و معلم المعلمين نبينا و رسولنا محمد بن عبد الله الأمين خير من علم و أفضل من نصح . و كما قال سبحانه و تعالى {رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي و على و الذي وأن أعمل صالحا ترضاه}
إعترافا بالجميل...

فإني أشكر الله وافر الشكر أن وقتني و أعانني على إتمام هذه الرسالة . ثم أوجه كلمات الشكر و العرفان بالجميل إلى الأستاذ سمحون فوضيل الذي يقف التكريم حائرا عاجزا عن شكرك فإن قلت شكرا فشكري لن يوفيك ...حقا سعيت فكان السعي مشكورا فشكرا على قبولك الإشراف على مذكري

كما لا يفوتني أن أتقدم بجزيل الشكر إلى أساتذتي الموقرين أعضاء لجنة المناقشة بداية بالأستاذ مناد حرايز الذي أشكره على تفضله رئاسة لجنة المناقشة و إلى كل من الأستاذ جمال علالي و بوصندل عبد المجيد على تفضلهم بقبول مناقشة و أتقدم بشكري إلى الأخ الكريم إسماعيل لعارة على مساعدته المستمرة لإنجاز هذا البحث و الذي لم يبخل عليا بنصائحه القيمة و خدماته الجليلة و كما أتقدم بخالص الشكر و العرفان إلى كل من كان خير عون في إنجاز هذا البحث و أخص بالذكر مهندسة مخبر فيزياء المواد محادي عائشة على دعمها المادي و المعنوي

ديلمي زينب

الفهرس

الإهداء

تشكرات

1	مقدمة عامة
4	الفصل الأول الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة وطرق حساب آلية وحركية التبلور
5	1.1.I المواد الأولية المستعملة
5	2.1.I الطرق التجريبية
5	1.2.I تحضير المساحيق
7	2.2.I التتبع الموضوعي للتحويلات الطورية في المساحيق المحضرة
7	3.2.I تلييد العينات
7	4.2.I الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة
8	5.2.I معامل التمدد الطولي
8	6.2.I البنية المجهرية
8	7.2.I طرق حساب آلية وحركية تحولات التبلور والمعاملات التارموديناميكية
10	1.7.2.I طرق حساب طاقة التنشيط
10	1.1.7.2.I حالة ثبوت درجة الحرارة
11	2.1.7.2.I حالة عدم ثبوت درجة الحرارة
12	2.7.2.I كيفية تحديد آلية التحويلات الطورية
13	3.7.2.I المعاملات التارموديناميكية
14	الفصل الثاني النتائج التجريبية ومناقشتها
15	1.II التحليل الحراري الكتلي (TG) و المسعري (DSC)
17	2.II التتبع الحراري المسعري الموضوعي
18	3.II دراسة تأثير إضافة أكسيد السليسيوم على التحويلات الطورية بواسطة التحليل الحراري المسعري
21	4.II التتبع الحراري الموضوعي المعتمد على التمدد الطولي النسبي
25	5.II دراسة تأثير إضافة أكسيد السليسيوم على التحويلات الطورية بواسطة التمدد الطولي التفاضلي
26	6.II دراسة تأثير درجة الحرارة على تلييد العينات المحضرة
26	1.6.II تأثير درجة حرارة التلييد على الأطوار البلورية المتشكلة
27	2.6.II تأثير درجة الحرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة و الكتلة الحجمية الظاهرية
27	1.2.6.II تأثير درجة الحرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة
28	2.2.6.II تأثير درجة الحرارة التلييد على الكتلة الحجمية الظاهرية
31	7.II دراسة البنية المجهرية للعيينة 100F-00MS
32	8.II دراسة معامل التمدد الطولي للعينات المحضرة
34	9.II آلية وحركية تبلور الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم وعواملها التارموديناميكية
45	الخاتمة
47	المراجع

مقدمة عامة

مقدمة عامة

إن الإهتمام بتصنيع المواد السيراميكية إنطلاقاً من المساحيق النانومترية يلقي إهتماماً واسعاً، وذلك لإمتلاكها خصائص فيزيائية و كيميائية جيدة، بما في ذلك الصلابة العالية و سرعة الإنتشار المرتفعة مما يساهم في التقليل من زمن التليد مقارنة بالمواد ذات البعد الحبيبي الكبير، إلا أنها تعاني من صعوبة التحكم في المسامات و الذي يؤثر بشكل مباشر على الأداء الكهربائي [1،2]، لذلك فإن التصميم الصحيح و حسن إختيار المواد الأولية بالإضافة إلى التحكم في عملية التصنيع ضروري للحصول على سيراميك عالي الأداء [1]، و يعتبر الفورستيريت (Forsterite) من أبرز المواد السيراميكية الذي يلقي إهتماماً من طرف البحوث العالمية [3]، و قد تم إكتشافه سنة 1824 في جبل سوما فيزوف (Somma Vesuvius) بإيطاليا و تسميته من قبل أرماند ليفي على إسم عالم الطبيعة و جامع المعادن الإنجليزي جاكوب فورستر (Jacob Forster) [4]. و يعرف الفورستيريت بصيغته الكيميائية Mg_2SiO_4 ، وتركيبته الوزنية ($42,7\%SiO_2$ و $57,3\%MgO$)، و كثافته الحجمية ($\rho=3,2g/cm^3$)، و لونه الأبيض لكنه غالباً ما يكون مصفراً أو أخضراً أو رمادياً حسب كميات الشوائب الضئيلة المتواجدة فيه، و يتبلور في بنية معينة مستقيمة في مجموعة pbnm ذو ثابت الشبكة البلورية ($a=47,540\text{ nm}, b=10,1971\text{ nm}, c=59,806\text{ nm}$) [4-6]، و نادراً ما نجد الفورستيريت وحده في الطبيعة بل في مجموعات متجانسة مع الفياليت ($2FeO-SiO_2$) و تعرف الخلائط التي يكون فيها الأساس فورستيريت بالزبرجد الزيتوني (Olivine) عموماً، و الكريسوليت (Chrysolite) خصوصاً لإحتوائها على أكسيد المغنيزيوم كمكون ثانوي [3] و قد أثبت الفورستيريت فعاليته في عدة مجالات خاصة منها الطبية حيث تشير دراسات بيولوجية مخبرية (invitro biological) توافق حيوي جيد (biocompatibility) و نشاط حيوي جيد (bioactive) عن طريق إختبار MTT و SBF اللذان أفصحا على إرتفاع معدل تكاثر بانيات العظم (Osteoblast)، و ترسب الأباتيت (HYDROXYAPATITE) ذو الصيغة الكيميائية $(Me)_{10}(XO_4)_6Y_{12}$ على سطح العينات [7-9]، كما أثبتته كذلك دراسات التمدن الإحيائي [10]، مما جعل الفورستيريت مادة حيوية تساعد على التصاق العظم من جهة و المساهمة في زراعة العظام من جهة أخرى، كما إستطاعوا في هذا المجال من صنع ألياف نانومترية من الفورستيريت [6،11] و كذا في مجال الحرارية والصناعات الإلكترونية حيث ساهم كمكون أساسي في الركائز العازلة للكهرباء و إمكانية إستعماله في تطبيقات المواد الإلكترونية LTCC [12-14]، و طلاء خزفي و طلاء حراري للحماية من التآكل الحراري [15،16]، و خلايا وقود الأكاسيد الصلب (SOFC) و ذلك لإستقرار الفورستيريت في خلايا الوقود و التمدد الطولي الذي يتطابق مع مكونات خلايا الوقود [17]، والأجهزة البصرية [18]، و مواد المقاومة للحرارة حيث يوجد أكثر من 40 منجم سربنتين (Serpentin) في تايوان جنوب شرق آسيا لتطوير نفايات الصخور بإضافة مركبات أساسها المغنيزيوم إلى السربنتين عن طريق تقنية التليد للحصول على فورستيريت كمادة مقاومة للحرارة [19،20]، و أجهزة

الميكروويف لقدرة الفورستيريت على العزل الموجي [21]، طوب للأفران [1]، كما يستعمل كوسيط نشط لأشعة الليزر الإنضغاطية [22،14]، و هذا التنوع من الإستعمالات راجع لخصائص الفورستيريت التي نذكر منها درجة إنصهاره العالية 1890°C [23،7] الصلادة العالية ($\text{HV}=7,68 \text{ GP}$ عند درجة تليد 1500°C) [24]، معامل التمدد الحراري المنخفض والإستقرار الكيميائي الجيد [12]، مادة عازلة للأمواج المغناطيسية في الترددات العالية و للكهرباء في درجة الحرارة العالية [26،25،12،6،5] و توجد العديد من الطرق لتحضير الفورستيريت نذكر منها طريقة المحاليل الغروية (sol-gel method) التي إكتشفها الصيدلي السكتلندي توماس جراهام عام 1860، و التي تعتمد على تشكيل محلول غرواني (sol) بخلط المواد الأولية مع سائل لتكوين نظام ثنائي الطور يشبه الهلام يحتوي على كل من الطور السائل و الصلب معا بعدها نقوم بعملية التجفيف لإزالة كمية كبيرة من السوائل لأن جزء حجم الجسيمات (أو كثافة الجسيمات) منخفضًا جدًا مقارنة بحجم المذيب، بحيث قد يلزم إزالة كمية كبيرة من السوائل في البداية بسبب تشبع الهلام بالسائل الذي تم التحضير به. و يمكن التخلص منه إذا تم إتاحة الوقت الكافي لحدوث الترسبات، ثم سكب الهلام المتبقي في إناء زجاجي، كما يمكن أيضًا إستخدام الطرد المركزي لتسريع عملية فصل الطور بعدها نقوم بعملية المعالجة الحرارية (التليد) للحصول على الأطوار النهائية، و قد تم إعتادها من طرف الباحث M.T. Tsai لصناعة ألياف من الفورستيريت، و الباحث S.M. Mirhadi لصناعة مسحوق الفورستيريت النانوي أحادي الطور. [27،8]، تقنية الجيوبوليمير (geopolymer technique) و قد إعتادها الباحث AKIRA MIKUNI لتشكيل سلائف الفورستيريت حيث إستطاع الوصول إلى تركيبة الفورستيريت عند الرقم الهيدروجيني 9,3 [28]، طريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية (chemical vapor deposition) حيث تشير نتائج الباحث R.Y.S. Zampiva إلى أن طريقة ترسيب البخار الكيميائي الخالية من المحفزات هي تقنية قوية لإنتاج فورستيريت نقي ذو بنية نانوية. [22]، تقنية الملح المنصهر (molten salt technique) التي إعتادها الباحث Hong-Tao Sun في تشكيل مركب فورستيريت قابل للإستعمال في مجال البصريات. [29]، طريقة كيمياء ميكانيكية وإجراء التنشيط الميكانيكي مع المعالجة الحرارية اللاحقة (mechano chemistry and mechanical activation) أو كما تعرف بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة حيث تم إستعملها من قبل الكثير من الباحثين لتشكيل الفورستيريت، بإعتبارها من أسهل الطرق. حيث تعتمد على مبدأ تنشيط المواد الأولية و يمكن وصف مراحلها كالتالي أولاً السحق الجيد للمواد الأولية سواء سحقا جافا أو رطبا و ذلك بإستخدام أجهزة السحق كجهاز الساحق الألي الكوكبي أو غيره للحصول على أكبر قدر من التجانس في التركيز بين المواد الأولية، بعد ذلك يخضع المسحوق الناتج للمعالجة الحرارية (التليد)، بعد تجفيفه إذا كان قد تعرض للسحق على الرطب. و قد إستعملها الكثير من الباحثين لتشكيل الفورستيريت من بينهم الباحث J. Temuujin كما توصل إلى أن التفاعلات الكيميائية الميكانيكية في مخاليط الأكاسيد المائية أسرع من تلك الموجودة في مخاليط الأكسيد اللامائية [30]، كما وجد الباحث RAYMONED.E أن الأنستاتيت (سليكات

المغنيزيوم) الذي ينتمي إلى نفس عائلة الفورستيريت (الزبرجد الزيتوني) المعروف بصيغته الكيميائية $MgSiO_3$ ، وتركيبته الوزنية (59,8% من SiO_2 و 40,2% من MgO)، وكثافته الحجمية ($\rho=3,18g/cm^3$)، المتبلور في بنية معينة مستقيمة غير مستقر فوق درجة الحرارة $1140^\circ C$ ليتحول تأصليا إلى كلينوانستاتيت (cilino enstatite) ذو بنية أحادية الميل عند هذه الدرجة ثم يبدأ هذا الطور بالتناقص تدريجيا ليتشكل الفورستيريت بنسب صغيرة (5,5%) و طور لابلوري لأكسيد السيليسيوم (94,5%) عند درجة الحرارة $1552^\circ C$ ، في الحرارية و حتى في المواد النقية يبقى الأنستاتيت أقل شئنا من الفورستيريت على الرغم من أن الأنستاتيت معدن شائع في تشكيل الصخور إلا أن الصخور النقية نادرة الوجود، و ربما لن تصبح متاحة لأغراض صناعية [3]، كما و جد بأن وجود الأنستاتيت في حراريات الفورستيريت يمكن أن يكون ضارًا خاصة في درجات الحرارة المرتفعة لأن الأنستاتيت يتفكك إلى الفورستيريت و طور لابلوري لأكسيد السيليسيوم عند $1557^\circ C$ [31]، في حين وجد Dubois و آخرون أن الأنستاتيت يظهر توافقا حيويًا جيدًا [7] و بهذا يمكن لمركب الفورستيريت أن يستعمل في عدة ميادين مختلفة، منها إستعماله كمادة خزفية حرارية إلكترونية أو إستعماله كمادة حيوية لجبر أو زراعة عظام الإنسان و ذلك حسب ميدان الإستعمال الذي يفرض علينا كيف يجب أن تكون هذه المادة، و أي طريق نسلها في التصنيع.

و أهم إشكالية التي تصادفنا في هذا البحث هي كيف يمكننا تصنيع عينات من الفورستيريت بأقل تكلفة و ذات كتلة حجمية عالية و خصائص ميكانيكية جيدة و حرارية مقبولة؟ هذا من جهة و من جهة أخرى كيف يمكننا و صف و إستنتاج الآلية التي يتبلور بها هذا الفورستيريت المحضر؟.

و في بحثنا هذا قمنا بتحضير عينات مخبرية من مساحيق الخلائط المكافئة لتحضير مركب فورستيريت- سليكات المغنيزيوم إنطلاقًا من أكسيد المغنيزيوم و أكسيد السيليسيوم ذات الأبعاد النانومترية و قد قسم هذا البحث المتواضع إلى فصلين أساسيين و هما الفصل الأول الذي خصص للطرق التجريبية المتبعة و طرق الحساب و فيه تم التطرق إلى 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، أما الفصل الثاني فقد خصص للنتائج التجريبية و مناقشتها و قد تم في هذا الفصل دراسة و تحديد كل الحولات الطورية بإستعمال جهاز التحليل الحراري المسعري و جهاز إنعراج الأشعة السينية ، بعدها قمنا بقياس نسبة الفراغات المفتوحة والكتلة الحجمية و معامل التمدد الطولي للعينات المحضرة و بإستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري تم حساب كل المعاملات الحركية و التارموديناميكية لتبلور طور الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم بالإضافة إلى ذلك تضمن بحثنا هذا مقدمة تناولنا فيها أهمية الموضوع و عرض الاشكالية و بنية المذكرة و الطرق المقترحة لحل الإشكالية، كما ختمنا المذكرة بخاتمة كانت ملخصة لأهم النتائج المتحصل عليها في الفصل الأخير.

الفصل الأول

الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة
وطرق حساب حركة و آلية التبلور

الفصل الأول

الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة و طرق حساب حركية و آلية التبلور

في هذا الفصل والذي خص للطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة وطرق حساب حركية وآلية التبلور تم التطرق إلى المواد الأولية المستعملة و إلى أهم طرق القياس المتبعة وأجهزتها المستعملة كما تم التطرق كذلك إلى طرق حساب آلية وحركية تحولات التبلور ومعاملاتها التارموديناميكية.

1.1. المواد الأولية المستعملة

في دراستنا هذه و التي تهدف إلى دراسة تأثير إضافة سليكات المغنيزيوم ($MgSiO_3$) على آلية و عوامل تبلور الفورستيريت (Mg_2SiO_4) قمنا بإستعمال نوعين من المساحيق النانومترية كمواد أولية تجارية، حيث تم الحصول عليهما من شركة US Research Nanomaterials، Inc. المتواجدة في مدينة هيوستن (Houston) بالولايات المتحدة الأمريكية و هي مؤسسة عالية التقنية تعمل على البحث و التطوير في مجال تكنولوجيا النانو والتي تعرف بتعاونها بشكل وثيق وثابت مع المؤسسات البحثية المعروفة و الجامعات والمختبرات الوطنية والشركات العملاقة المبتكرة في مجال البحث والتطوير المواد النانوية، و يتمثل هذان المسحوقان النانومترين في مسحوق أكسيد المغنيزيوم (MgO) المتبلور في طور Periclase بدرجة نقاوة 99% و متوسط بعد حبيبي يقدر بحوالي 40 nm و مسحوق أكسيد السليسيوم (SiO_2) الغير بلوري و الذي تصل درجة نقاوته إلى 98% أما متوسط بعد حبيباته فهو يتراوح ما بين 60 nm و 70 nm.

2.1. الطرق التجريبية

1.2.1. تحضير المساحيق

من أجل دراسة تأثير إضافة سليكات المغنيزيوم ($MgSiO_3$) على آلية و عوامل تبلور الفورستيريت (Mg_2SiO_4) و كذا بعض خصائصه فقد قمنا بتحضير عدة مساحيق مكافئة لتحضير عدة مركبات من الفورستيريت - سلكات المغنيزيوم و التي سيرمز لها في هذه الدراسة بالرمز $xF-(100-x)MS$ بحيث: $x=100,95,90,85,80$ يمثل النسبة الوزنية للفورستيريت المتشكل عند نهاية التفاعل أي عند نهاية المعالجة الحرارية و $100-x$: يمثل النسبة الوزنية لسليكات المغنيزيوم المتشكل عند نهاية التفاعل) و F و MS يرمزان لطور الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم على الترتيب، ولتحضير مساحيق المركبات $xF100-xMS$ إنطلاقاً من مساحيق الأكاسيد الداخلة في تركيبها و جد بعد الحسابات النظرية بأنه من أجل تحضير كتلة قدرها 100g من مساحيق المركبات السابقة بصيغتها الستوكيومترية و جب مزج كميات و زنية من الأكاسيد الداخلة في تكوينها كما هو مبين في الجدول (1.1)، و لأن عملية تحضير المساحيق تتطلب منا الخلط الجيد لمساحيق الأكاسيد المستعملة لذا فقد إستعملنا جهاز الساق الألي الكوكبي للحصول على أكبر قدر من التجانس بين المساحيق المراد خلطها و كون الظروف المثلى لستعمال هذا الجهاز تطلب منا خلط كتلة قدرها 21.9g أي عشر الكتلة الإجمالية لكريات السحق المصنوعة من الزركونيوم و المقدر ب g 219 لذا في كل مرة كنا نقوم بخلط كتلة قدرها g 21.9 من مساحيق المواد الأولية أي تحضير كتلة قدرها g 21.9 من مسحوق الخليط المكافئ لتحضير كل مركب من المركبات $xF-(100-x)MS$ حتى الحصول على الكمية المطلوبة لإنجاز التجارب اللازمة، و من أجل الحصول على كتلة قدرها g 21.9 من المساحيق المكافئة لتحضير المركبات $xF-(100-x)MS$ أخذنا كميات و زنية من مساحيق المواد الأولية (مسحوق أكسيد المغنيزيوم (MgO) و مسحوق أكسيد السليسيوم

الفصل الأول : الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة وطرق حساب حركية وآلية التبلور

(SiO₂) النانومتريين) كما هو مبين في الجدول (2.I) ثم قمنا بخلطها بواسطة الساحق الألي الكوكبي و هذا لمدة ثلاثة ساعات بسرعة دوران 180tr/min و قد تمت عملية الخلط هذه في وجود 80 ml من الماء المقطر مع إضافة 0.219 g (1% من كتلة المسحوق) من محلول PVA (Polyvinyl alcohol) و هي مادة تساعد على الإنتشار الجيد للمسحوق و تباعد الحبيبات من نفس النوع و تقارب المختلفة منها داخل المحلول، وبعد الإنتهاء من عملية الخلط قمنا بتجفيف الخليط عند درجة الحرارة 120°C لمدة 24 ساعة (مع تغطية الخليط أثناء عملية التجفيف بورق الألمنيوم لمنع تطاير و خروج حبيبات الخليط أثناء عملية التجفيف) و بعد تجفيف الخليط قمنا بسحقه يدويا.

الجدول (1.I): الكميات الوزنية من المواد الأولية المستعملة في تحضير 100 g

من مساحيق المركبات xF-(100-x)MS

المركبات xF-(100-x)MS	MgO (g)	SiO ₂ (g)	الكتلة الإجمالية (g)
100F-00MS	57.2931	42.7069	100
95F-05MS	56.4359	43.5641	
90F-10MS	55.5786	44.4214	
85F-15MS	54.7213	45.2787	
80F-20MS	53.8640	46.1360	
00F-100MS	40.1474	59.8526	

الجدول (2.I): الكميات الوزنية من المواد الأولية المستعملة في تحضير 21,9g

من مساحيق المركبات xF-(100-x)MS

المركبات xF-(100-x)MS	MgO (g)	SiO ₂ (g)	الكتلة الإجمالي (g)
100F-00MS	12,5472	9,3528	21,9
95F-05MS	12,3595	9,5405	
90F-10MS	12,1717	9,7283	
85F-15MS	11,9840	9,9160	
80F-20MS	11,7962	10,1038	
00F-100MS	8,7923	13,1077	

2.2.I. التتبع الموضعي للتحويلات الطورية في المساحيق

بهدف معرفة طبيعة التحويلات الطورية للمساحيق المحضرة أثناء المعالجة الحرارية نقوم بأخذ كمية صغيرة من كل مسحوق محضر والمجفف عند درجة حرارة 120°C ثم نقوم بمعالجته حرارياً بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي (TG) و المسح المسعري التفاضلي (DSC) من نوع LABSYS EVO DTA/DSC- و هذا من أجل الكشف عن التحويلات الناشئة أو الماصة للحرارة و كذا التحويلات التي تصحب بنقصان أو زيادة في الكتلة هذا من جهة ومن جهة أخرى من أجل التتبع الموضعي للتحويلات الناشئة للحرارة و التي تعود غالباً لتحويلات التبلور و حساب معاملات الحركية وإستنتاج آلية حدوثها وتأكد منها بواسطة التحليل الكيفي بجهاز حيود الأشعة السينية.

3.2.I. تلييد العينات

بعد تجفيف المساحيق المحضرة و سحقها يدوياً نقوم بمعالجتها حرارياً في الفرن الكهربائي لمدة ساعة بسرعة التسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ عند درجة حرارة 500°C من أجل نزع الماء الداخل في التركيب و هذا لتفادي حصول تشققات أثناء صناعة العينات، بعدها نقوم بتشكيل عينات أسطوانية الشكل (ذات القطر 13mm و إرتفاع لا يتجاوز 4mm عن طريق كبسها في قالب من الفولاذ المعالج و ذلك بوضع المسحوق داخل القالب مع تطبيق ضغط قدره 75MPa بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي لمدة عشرة دقائق و هي مدة كانت كافية من أجل تجانس الضغط داخل العينة بعد ذلك نقوم بإدخالهم مباشرة في الفرن الكهربائي ومعالجتها حرارياً بسرعة التسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ عند مختلف درجات الحرارة لمدة ساعتين بعدها نقوم بنزع هذه العينات عند درجة حرارة الغرفة ونقوم بعدها بتحليلها كيمياً بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية من نوع diffractometer MRD, و هذا من أجل معرف ماهية الأطوار البلورية المتشكلة في العينات عند كل درجة حرارة المعالجة.

4.2.I. الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة

بعد إنتهائنا من عملية تلييد العينات عند مختلف درجات الحرارة إستخدمنا طريقة أرخميدس لتعيين الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة لهذه العينات بحيث كنا نقوم بوزن العينات في الهواء بواسطة الميزان الإلكتروني عدة مرات و نأخذ كتلتها المتوسطة و هي m_1 ثم بعدها نقوم بوضع العينات في حوجلة تحتوي على كمية من سائل معروف الكتلة الحجمية (في قياسنا هذا تم إستعمال الماء المقطر) بحيث يتم سحب الهواء من العينات بواسطة مضخة تفريغ الهواء و تعويضه بالسائل (الماء المقطر) الذي غمرت فيه العينات بعدها نعيد وزن العينات داخل هذا السائل عدة مرات و نأخذ كتلتها المتوسطة و هي m_2 ، و أخيراً نقوم بوزن العينات مباشرة في الهواء عدة مرات بعد إخراجها من السائل (الماء المقطر) مع المسح الخفيف لها و نأخذ كتلتها المتوسطة و هي

m_3 بعدها نقوم بحساب الكتلة الحجمية العيانية والظاهرية و كذا نسبة الفراغات المفتوحة للعينات حسب المعادلات التالية:

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{H_2O}$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_{H_2O}$$

$$\frac{V_{PO}}{V_T} \times 100 = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100$$

حيث : ρ_{app} و ρ_{bulk} و ρ_{H_2O} و V_{po}/V_T هي الكتلة الحجمية الظاهرية والعيانية ونسبة الفراغات المفتوحة على الترتيب.

5.2.I. معامل التمدد الطولي

من أجل التأكد من التحولات التي تحدث للمساحيق المحضرة أثناء معالجتها حراريا بواسطة جهاز التحليلي الحراري الكتلي و المسح المسعري التفاضلي قمنا بأخذ كميات كافية من المساحيق المحضرة وكلسنتها عند درجة الحرارة 500°C لمدة ساعة واحدة و بعدها قمنا بصناعة عينات من هذه المساحيق المكلسنة بهدف معالجتها حراريا بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع NETZSCH dilatometer model Dil 402 C و هذا من أجل معرفة التحولات التي تحدث لهذه العينات و التي تصحب بتغير في طول هذه العينات سواء بتقلص أو تمدد، أما من أجل معرفة و تحديد معامل التمدد الطولي للعينات $x\text{F}-(100-x)\text{MS}$ قمنا بأخذ العينات التي تمت معالجتها في الفرن عند درجة الحرارة 1500°C لمدة ساعتين ثم قمنا بصقلها بجهاز الصقل الميكانيكي وبعدها قمنا بمعالجتها حراريا بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي بسرعة التسخين $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و هذا من درجة حرارة الغرفة حتى درجة الحرارة 1200°C .

6.2.I. البنية المجهرية

بعد الإنتهاء من عملية قياس الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة للعينات الملبدة عند درجات الحرارة لمدة ساعتين في الفرن الكهربائي قمنا بصقل هذه العينات و معالجتها حراريا عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة التليد ب 150°C درجة مئوية لمدة نصف ساعة، و بعدها قمنا بتغطيتها بطبقة رقيقة من الذهب ثم نقوم بتصويرها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح.

7.2.I. طرق حساب آلية وحركة تحولات التبلور والمعاملات التارموديناميكية

تعد تقنية التحليل الحراري من التقنيات الأكثر شيوعا و إستخداما و ذلك لأهميتها في معرفة آلية التحولات الطورية و صف و دراسة سلوكها الفيزيائي و الكيميائي في الحالة الصلبة سواء بثبوت أو تغير في

درجة حرارة المعالجة و التي هي بدورها تمثل صور لدوال المقادير الفيزيائية و الكيميائية في الحالة الصلبة و ذلك بالإعتماد على أجهزة التحليل الحراري و التي من بينها جهاز التحليل الحراري الكتلي والذي يعرف التحولات التي تصحب بنقصان أو زيادة في الكتلة كدالة لدرجة الحرارة و الزمن كالأكسدة أو الإحتراق و غيرها و جهاز المسح المسعري الذي يكشف عن التحولات الناشئة أو الماصة للحرارة كدالة لدرجة الحرارة و الزمن كتحويلات التفكك أو التبلور.... الخ [32]، و قد مكنت تقنية التحليل الحراري من و صف حركية التحولات الطورية و الحصول على معلومات حركية التفاعل بإستخدام كمية صغيرة من كمية المادة الصلبة بالإضافة إلى إستنتاج كل القيم و الثوابت التارموديناميكية الخاصة بالتحولات وذلك إنطلاقا من القانون العام الذي يصف التحولات الطورية إنطلاقا العلاقة التالية [32-39]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (1)$$

حيث:

✓ α : يمثل كسر التفكك أو كسر التبلور و تختلف تسميته باختلاف تقنية و نوع التحليل الحراري المستعمل ففي تقنية تحليل الحراري الكتلي نجده يعبر عن التغير في الكتلة بالنسبة للكتلة الكلية، أما في تقنية التحليل الحراري المعتمدة على التغير في الطول نجده يعبر عن التغير في الطول بالنسبة للطول الإبتدائي، أما في تقنية المسح المسعري التفاضلي فإن كسر التبلور أو التفكك هو التغير في طاقة بالنسبة إلى الطاقة الكلية حسب العلاقة التالية [39]:

$$\alpha = \frac{\int_0^t Q dt}{\int_0^{t_f} Q dt} \quad (2)$$

✓ $K(T)$: ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة و يعطى حسب علاقة Arrhenius [32,33,35,38]:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

A معامل التذبذب الذري أو معامل التردد و T درجة الحرارة و R ثابت الغازات المثالية و E_a طاقة التنشيط.

✓ $f(\alpha)$: دالة تصف آلية و ميكانيزم الذي يحدث به التحول و يمكن تعريف دالة أخرى تصف هي أيضا آلية و ميكانيزم التحولات وهذا بعد تعويض المعادلة (3) في المعادلة (1) وفق العلاقة التالية [32,38]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (4)$$

وبهذا تصبح $g(\alpha)$ هي أيضا دالة تصف آلية و ميكانيزم الذي يحدث به التحول مع أخذ سرعة التسخين $\beta = \frac{dT}{dt}$ و لتبسيط المعادلة (4) أكثر نستعمل طريقة تبديل المتغير بوضع $x = \frac{E_a}{RT}$ فتصبح المعادلة (4) تكتب بالشكل التالي [33,38]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE_a}{\beta R} \int_0^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (5)$$

و من أجل تحديد عبارة $g(\alpha)$ يجب تحديد عبارة التكامل $p(x) = \int_0^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx$ و لأن هذا الأخير لا يملك شكل تحليلي ثابت بل له عدة تقريبات فإن عبارة الدالة $g(\alpha)$ هي أيضا تكون مرتبطة بالتقريبات المقترحة للتكامل السابق و المبينة في الجدول (3.I) أدناه [40].

الجدول (3.I): العبارات التقريبية للتكامل $p(x)$ [40].

Degree	P(x)
1	$\frac{\exp(-x)}{x} \frac{1}{x+2}$
2	$\frac{\exp(-x)}{x} \frac{x+4}{x^2+6x+6}$
3	$\frac{\exp(-x)}{x} \frac{x^2+10x+18}{x^3+12x^2+36x+24}$
4	$\frac{\exp(-x)}{x} \frac{x^3+18x^2+88x+96}{x^4+20x^3+120x^2+240x+120}$

و يعتبر الباحثان Yang و Senum [34,33] بأن التقريب الرابع هو الأكثر دقة في وصف آلية التفاعل الحقيقية و بهذا نكون قد إقترنا من تحديد عبارة $g(\alpha)$ بعد حساب طاقة التنشيط E_a ومعامل التذبذب A تعويضهما في عبارة $g(\alpha)$.

1.7.2.I. طرق حساب طاقة التنشيط

تعرف طاقة التنشيط بأنها الطاقة اللازمة لتشكل مول واحد من أي طور و تختلف طرق حسابها باختلاف الظروف التارمودينامكية للمعالجة الحرارية سواء بثبوت أو تغير في درجة حرارة المعالجة.

1.1.7.2.I. حالة ثبوت درجة الحرارة

و هذه الحالة نادرا ما يتم إستعمالها رغم دقتها و ذلك لصعوبة تحقيق الشروط الإيزوتارمية خاصة في المرحلة الأولى (الحضانة) من بداية التحولات و كذلك لكونها تستغرق وقتا أطول ويمكن الحصول على قيمة طاقة التنشيط E من خلال إجراء تجربتين أو أكثر مختلفة درجة الحرارة لأن طاقة التنشيط لا ترتبط إرتباطا مباشرا بالدالة التي تصف آلية التحول $f(\alpha)$ و كون K(T) ثابت و ذلك إنطلاقا من العلاقة التالية [33]:

$$\ln t_f = \frac{E}{RT_i} + C_1 \quad (6)$$

t_f : الزمن اللازم للوصول إلى نقطة التحول.

T_i : درجة حرارة نقطة التحول.

C_1 : ثابت يعتمد على النموذج الحركي للتفاعل.

2.1.7.2.I. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

تعتبر حالة عدم ثبوت درجة الحرارة الطريقة الأكثر إستعمالا و ذلك بإجراء التحليل الحراري بتغير درجة الحرارة بمعدل تسخين ثابت مع العلم بأن أي تغير في إحدى المقادير الفيزيائية $E, A, f(\alpha)$ (الثلاثي الحركي) يؤدي مباشرة إلى تغير العاملين الأخران، لذلك يجب تحديد E بدقة إستنادا إلى التقريب المناسب لحسابها سعيا للحصول على نتائج مقارنة أكثر لنتائج في درجة حرارة ثابتة لذا سنقوم بعرض مختلف النماذج المعتمدة في تحديد E و قد صنفت هذه النماذج إلى صنفين كمايلي [33]:

❖ الصنف الأول rate-isoconversion methods : أو كما يسما بطريقة Fridman و هي طريقة لا تستند على أي إفتراضات أو تقريبات و هي تعتمد على تعويض المعادلة (3) في المعادلة (1) و إدخال عليها اللوغاريتم لنحصل على المعادلة الآتية [41,33,35]:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{E}{RT} + \ln f(\alpha)A \quad (7)$$

و يتم حساب طاقة التنشيط في هذه الحالة إنطلاقا من المعادلة (7) بتمثيل تغيرات $\ln \frac{d\alpha}{dT}$ بدلالة $\frac{1}{T}$ والتي هي عبارة عن خطوط مستقيمة من ميلها يمكن حساب طاقة التنشيط.

❖ الصنف الثاني p(x)-isoconversion methods : و يعتمد على إجراء تقريبات على الدالة $g(\alpha)$ المذكورة في المعادلة (5) و ذلك بإجراء بعض تقريبات على التكامل $P(x)$ المذكور سابقا و بإختلاف القيم التقريبية للتكامل $P(x)$ فقد تم إستنتاج عدة طرق لحساب طاقة التنشيط و أهمها هي طريقة Kissinger-Akahira-Soumuse و هي تعرف أيضا بطريقة Kissinger المعممة و هي تعتبر من أفضل الطرق المعتمدة في حساب طاقة التنشيط [41,33].

يمكننا عند درجة حرارة النبض T_f (سرعة التحول في أقصى قيمة لها) أخذ التقريب التالي:

$$P(x_f) = \frac{\exp(-x_f)}{x_f^2} \quad (8)$$

لأنه في معظم التحولات في الحالة الصلبة يكون لدينا عمليا [33]:

$$15 < x_f < 60$$

و بتعويض قيمة $P(x_f)$ بعبارته في المعادلة (5) و إدخال اللوغاريتم نحصل على معادلة Kissinger

[33] التالية:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_f^2} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_f} \right) + C \quad (9)$$

و يتم حساب طاقة التنشيط في هذه الحالة إنطلاقا من المعادلة (9) بتمثيل تغيرات $\ln \left(\frac{\beta}{T_f^2} \right)$ بدلالة $\left(\frac{1}{T_f} \right)$ و التي هي عبارة عن خط مستقيم من ميله يمكن حساب طاقة التنشيط.

2.7.2.I. كيفية تحديد آلية التحولات الطورية

توجد العديد من الطرق لتحديد النموذج الحركي الذي يصف دالة آلية و ميكانيزم التفاعل $f(\alpha)$ ، و تعتبر منهجية Malek's الأسهل نسبيا و أفضلهم [42,37]. حيث تعتمد هذه الأخيرة حسب الإفتراضات الفيزيائية و الهندسية على التحويل البسيط للنتائج التجريبية إلى منحنيات بيانية مع إلزامية التحديد المسبق لطاقة التنشيط ليتم تعويضها مباشرة في منهجية Malek's عبر المعادلات الآتية [39-35]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp(x) = A \cdot f(\alpha) \quad (11)$$

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{T}{\beta} \pi(x) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad (12)$$

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (13)$$

حيث: $x = \frac{E}{RT}$ و $f(\alpha)$ و $g(\alpha)$ دوال تصف آلية التفاعل و β هي سرعة التسخين و A هو معامل التذبذب و بعد رسم المنحنيات البيانية لكل من $\frac{d\alpha}{dt}$ و $y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ بدلالة كسر التحول α نقوم بتحديد سوابق الصور العظمى لهذه البيانات و هي α_p و α_p^∞ و α_m على الترتيب [39-35]، و في الأخير و بعد تحديد كل من α_p و α_p^∞ و α_m نكون قادرين على معرفة وتحديد النموذج الحركي الذي يحدد الدالة التي تصف آلية و ميكانيزم التفاعل و هذا من خلال مقارنة هذه القيم التجريبية بتلك القيم النظرية المبينة في الجدول (4.I) [35,42]، و بعد إستنتاج الدالة التي تصف آلية التحولات الطورية يمكننا معرفة معامل التذبذب A و هذا بعد تعويض عبارة الدالة $f(\alpha)$ في المعادلة (10).

الجدول (4.I): بعض النماذج الحركية و قيم α_m و α_p^∞ النظرية لها حسب نموذج Malek's [35,42].

Reaction model	Notation	$f(\alpha)$	α_p^∞	α_m
Reaction order	RO (n)	$(1 - \alpha)^n$	$1 - n^{1/(1-n)}$	0
Jhonson Mehl Avrami general equation	JMA (m>1)	$m(1 - \alpha) \{-\ln(1 - \alpha)\}^{1-\frac{1}{m}}$	0.633	$1 - \exp\left(\frac{1}{m} - 1\right)$
2D diffusion	D2	$-1/\ln(1 - \alpha)$	0.834	0
3D diffusion (jander's equation)	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}}$	0.704	0
3D diffusion (jander's equation)	D4	$\frac{3}{2\{(1-\alpha)^{-1/3}-1\}}$	0.776	0
Šesták Berggren	SB (m,n)	$\alpha^m(1 - \alpha)^n$	$(0, \alpha_p)$	$m/(m + n)$

3.7.2.I. المعاملات الترموديناميكية

بعد تحديد قيمة كل من طاقة التنشيط و معامل التذبذب يمكننا حساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) باستعمال المعادلات التالية [43]:

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = v \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (14)$$

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad (15)$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (16)$$

حيث: $v = K_B T / h$ ، ثابت بلانك، K_B : ثابت بولتزمان.

الفصل الثاني

النتائج التجريبية ومناقشتها

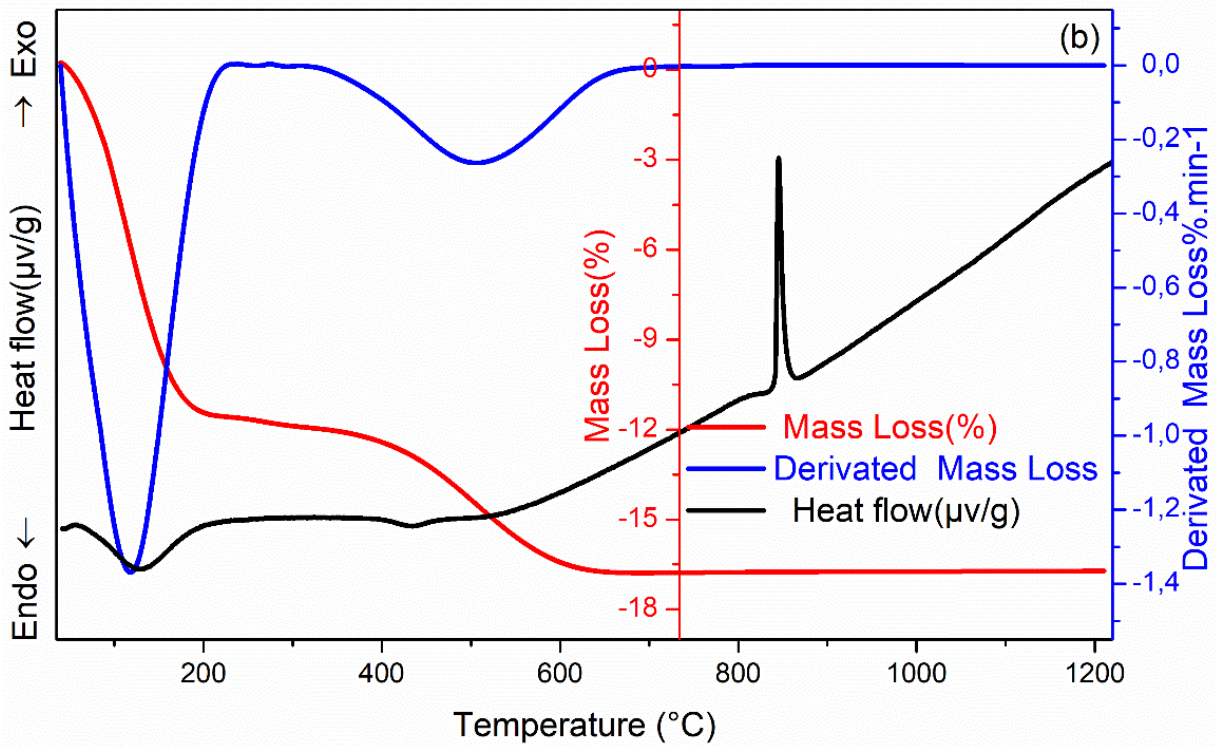
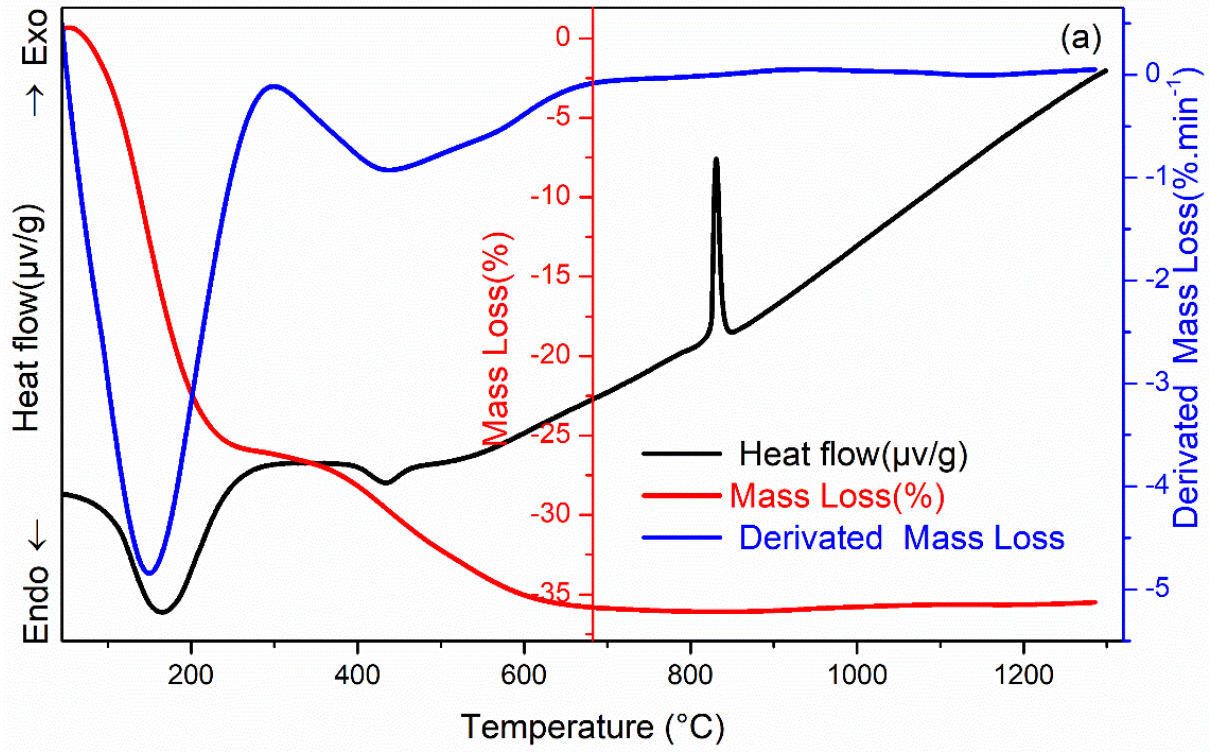
الفصل الثاني

النتائج التجريبية ومناقشتها

تم التطرق في هذا الفصل و الذي خصص للنتائج التجريبية و مناقشتها إلى عرض مختلف النتائج المتحصل عنها ففي البداية تم عرض نتائج التحليل الموضوعي الحراري المسعري التفاضلي و نتائج التحليل الموضوعي الكيفي بالأشعة السينية للمساحيق المحضرة و بعدها تم عرض نتائج التمدد الطولي النسبي و نتائج الخاصة بتلييد العينات (التحليل الكيفي بواسطة إنعراج الأشعة السينية و الكتلة الحجمية والنسبة المئوية للفراغات المفتوحة) وفي الأخير تم عرض النتائج الخاصة بحركية و آلية تحولات التبلور و التي لها قننا بحساب كل من طاقة التنشيط و الدالة التي تصف آلية حدوثها و معامل التذبذب الذري لها و معاملاتها التارموديناميكية.

1.II. التحليل الحراري الكتلي (TG) و المسعري (DSC)

من أجل معرفة و تحديد درجة حرارة التحولات الطورية المصاحبة سواء للزيادة أو النقصان في الكتلة و الناشرة أو الماصة للحرارة في المسحوقين 100F-00MS و 00F-100MS، قمنا بأخذ كميات وزنية منهما تسمح لنا بمعالجتها حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و المسعري، تحت الشروط التجريبية المختارة (تدفق غاز الأرجون 40 ml /min، سرعة التسخين 20°C/min)، و الشكل (a-1.II) يبين منحنى التحليل الحراري المسعري (DSC) و الكتلي النسبي المئوي (TG) و تفاضله (DTG) بدلالة درجة الحرارة، للمسحوق 100F-00MS، و هذا من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1300°C، إن ما يمكننا ملاحظته من هذا الشكل هو وجود تحولان ماصان للحرارة في منحنى DSC مصحوبان بالنقصان في الكتلة في منحنى TG، بالنسبة للتحول الأول الماص للحرارة فإن نسبة نقصانه في الكتلة هي 26,04% و هذا المجال الحراري من 58°C إلى 291,5°C و تكون سرعته أعظمية عند درجة الحرارة 148°C في منحنى DTG، أما بالنسبة للتحول الماص للحرارة الثاني فقد قدر نقصان النسبي في الكتلة له ب 36,01% من الكتلة الإجمالية في المجال الحراري من 300°C إلى 676,82°C تكون سرعته أعظمية عند درجة الحرارة 447,23 °C و هذا النقصان النسبي الكتلي الكبير يعود لخروج ماء الرطوبة بسبب و جود أكسيد المغنيزيوم MgO المعروف بإمتصاصه الكبير للماء بالنسبة للتحول الأول أما الثاني فهو نتيجة تكسر روابط OH في المركب MgO(OH)₂ المتشكلة أثناء عملية السحق، كما نلاحظ كذلك و جود تحول آخر ناشر للحرارة في منحنى DSC لا يصحب في التغير في الكتلة في منحنى TG عند درجة الحرارة 830,33°C. أما الشكل (b-1.II) الذي يبين منحنى التحليل الحراري المسعري (DSC) والكتلي النسبي المئوي (TG) و تفاضله (DTG) بدلالة درجة الحرارة للمسحوق 00F-100MS، وهذا من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1220°C بسرعة تسخين 20 °C/min، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو و جود تحولان ماصان للحرارة في منحنى DSC مصحوبان بالنقصان في الكتلة في منحنى TG و تكون نسبة النقصان في الكتلة بالنسبة للتحول الأول تقدر ب 11,75% و هذا في المجال الحراري من 58°C إلى 277°C و تكون سرعته أعظمية عند درجة الحرارة 115,64°C و هذا التحول يوافق أول التحولات الماصة للحرارة وهو يعود إلى خروج ماء الرطوبة، أما التحول الثاني فقد قدر نقصانه النسبي في الكتلة ب 16,76% من الكتلة الإجمالية و هذا في المجال الحراري من 339°C إلى 660°C و تكون سرعة تحوله أعظمية في المنحني DTG عند درجة الحرارة 507,05°C و هذا التحول يوافق ثاني التحولات الماصة للحرارة و هو راجع بالأساس إلى تكسر روابط OH كما ذكرنا سابقا، إن نسبة النقصان في الكتلة تكون كبيرة في المسحوق 100F-00MS مقارنة بالمسحوق 00F-100MS و هذا بسبب الإختلاف في نسبة أكسيد المغنيزيوم MgO بين المسحوقين، كما نلاحظ كذلك و جود تحول آخر ناشر للحرارة في منحنى DSC عند درجة الحرارة 845,33°C و هو لا يصحب بتغير في الكتلة في منحنى TG.



الشكل (1.II): منحني التحليل الحراري المسعري و التغير الكتلي النسبي المئوي و تفاضله بسرعة $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للمسحوقين (a) 100F-00MS و (b) 00F-100MS.

2.II. التتبع الحراري المسعري الموضعي

من أجل معرفة ماهية التحول الطوري السابق الناشر للحرارة المبين في التحليل الحراري المسعري للمسحوقين 100F-00MS و 00F-100MS والذي لم يسجل أي تغير في الكتلة من خلال التحليل الحراري الكتلتي المبين سابقاً، قمنا بالمعالجة الحرارية الموضعية بجهاز التحليل الحراري المسعري (DSC) بسرعة تسخين 20 °C/min بدلالة درجة الحرارة بحيث كنا نتوقف قبل و بعد كل تحول طوري ناشر للحرارة و هذا لكلا المسحوقين 100F-00MS و 00F-100MS، و الشكل (a-2.II) يبين منحنى التتبع الحراري المسعري الموضعي للنضب الناشر للحرارة في المسحوق 100F-00MS عند درجات الحرارة 800°C و 860°C و 1300°C، أما الشكل (b-2.II) فهو يبين منحنى التتبع الحراري المسعري الموضعي للنضب الناشر للحرارة في المسحوق 00F-100MS عند درجات الحرارة 820°C و 880°C و 1200°C، و بعد الإنتهاء من التتبع الحراري المسعري للمسحوقين قمنا بالتحليل الكيفي لهما عند درجات الحرارة السابقة بواسطة إنعراج الأشعة السينية و الشكل (b-a-3.II) يبين طيف إنعراج الأشعة السينية للمسحوقين، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو:

✓ بالنسبة للمسحوق 100F-00MS عند درجة الحرارة 800°C نلاحظ و جود قمم إنعراج بالتحليل بواسطة برنامج HighScore Plus تبين لنا أنها تابعة لطور أكسيد المغنيزيوم (MgO) المتبلور في طور periclase و الذي بدوره يمثل أحد المواد الأولية، في حين أن أكسيد السيليسيوم (SiO₂) و الذي يمثل بدوره كذلك أحد المواد الأولية الداخلة في تحضير المسحوق 100F-00MS لم يظهر و هذا راجع لكونه مازال طور لابلوري و بهذا نكون قد إستنتجنا أن درجة الحرارة 800°C غير كافية لحدوث أي تحول بلوري بين المواد الأولية في المسحوق .
100F-00MS

✓ أما عند درجة الحرارة 860°C فإننا نلاحظ ظهور قمم إنعراج جديدة تابعة لمركب الفورستيريت (Mg₂SiO₄) مع بقاء القمم التابعة لأكسيد المغنيزيوم (MgO) المتبلور في طور periclase لكن مع نقصان في شدة قمم إنعراجها، و بهذا نستنتج أن التحول الطوري السابق الناشرة للحرارة الذي بينه التحليل الحراري المسعري في المسحوق 100 F-00MS هو بداية تبلور طور الفورستيريت.

✓ و في درجة الحرارة 1300°C نلاحظ بقاء لقمم الإنعراج الخاصة بالأطوار البلورية المتشكلة عند درجة الحرارة 860°C مع زيادة في شدة إنعراج القمم التابعة لمركب الفورستيريت و نقصان قريب إلى الزوال في شدة إنعراج القمم التابعة لأكسيد المغنيزيوم (MgO) و هذا دليل على عدم و جود أي تحول طوري يعود لتشكل طور بلوري آخر في المسحوق 100F-00MS بعد درجة الحرارة 860°C.

✓ بالنسبة للمسحوق 00 F-100MS و عند درجة الحرارة 820°C نلاحظ وجود قمم إنعراج تابعة لأكسيد المغنيزيوم (MgO) المتبلور في طور periclase و الذي بدوره يمثل أحد المواد الأولية، في حين أن أكسيد

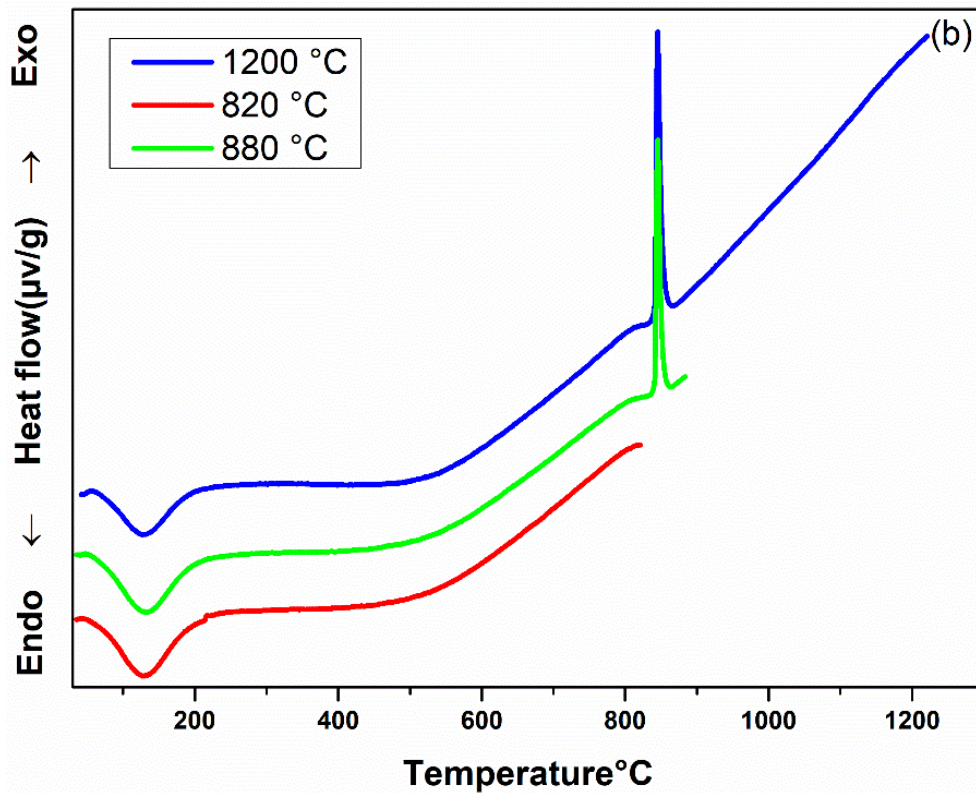
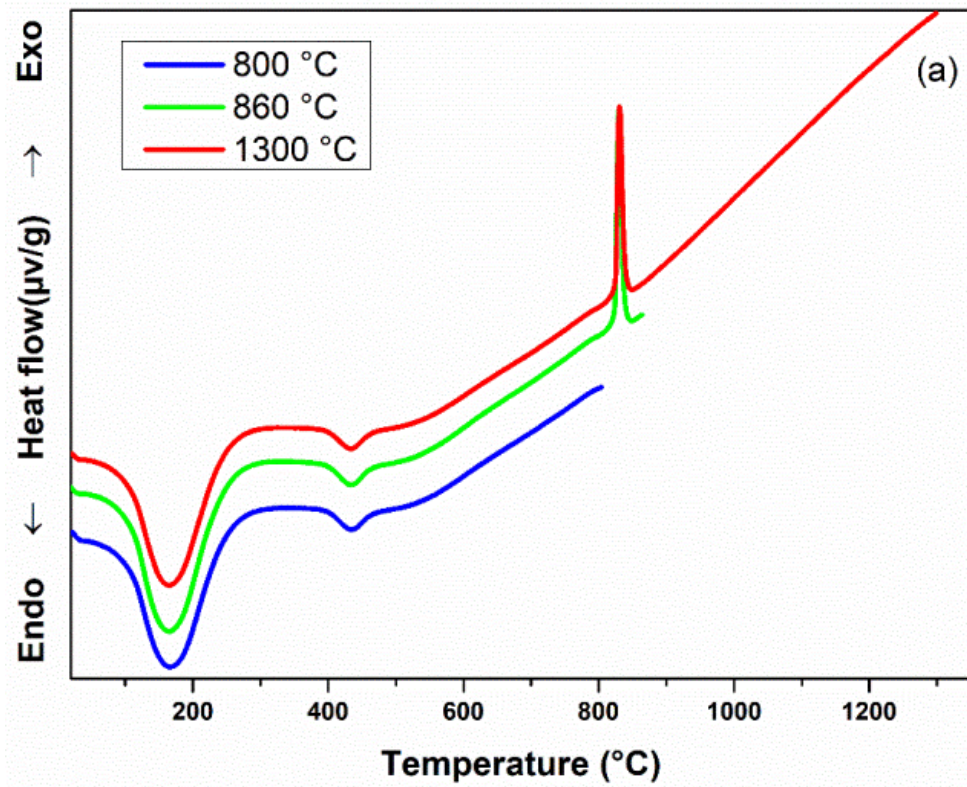
السليسيوم (SiO_2) لم يظهر و هذا راجع لكونه مازال طور لابلوري و بهذا نكون قد إستنتجنا أن عند درجة الحرارة 820°C أي تحول بلوري بين المواد الأولية في المسحوق 00F-100MS .

✓ و عند درجة الحرارة 880°C نلاحظ ظهور قمم إنعراج جديدة بالتحليل تبين بأنها تابعة لطور لمركب سليكات المغنيزيوم (MgSiO_3) المتبلور في طور البلوري المعروف بطور Enstatite، مع بقاء قمم الإنعراج التابعة لأكسيد المغنيزيوم (MgO) المتبلور في طور periclase لكن مع نقصان في شدة قمم إنعراجه، و بهذا يمكننا القول أن التحول الطوري السابق الناشئة للحرارة في المسحوق 00F-100MS هو يعود لبداية تبلور طور سليكات المغنيزيوم .

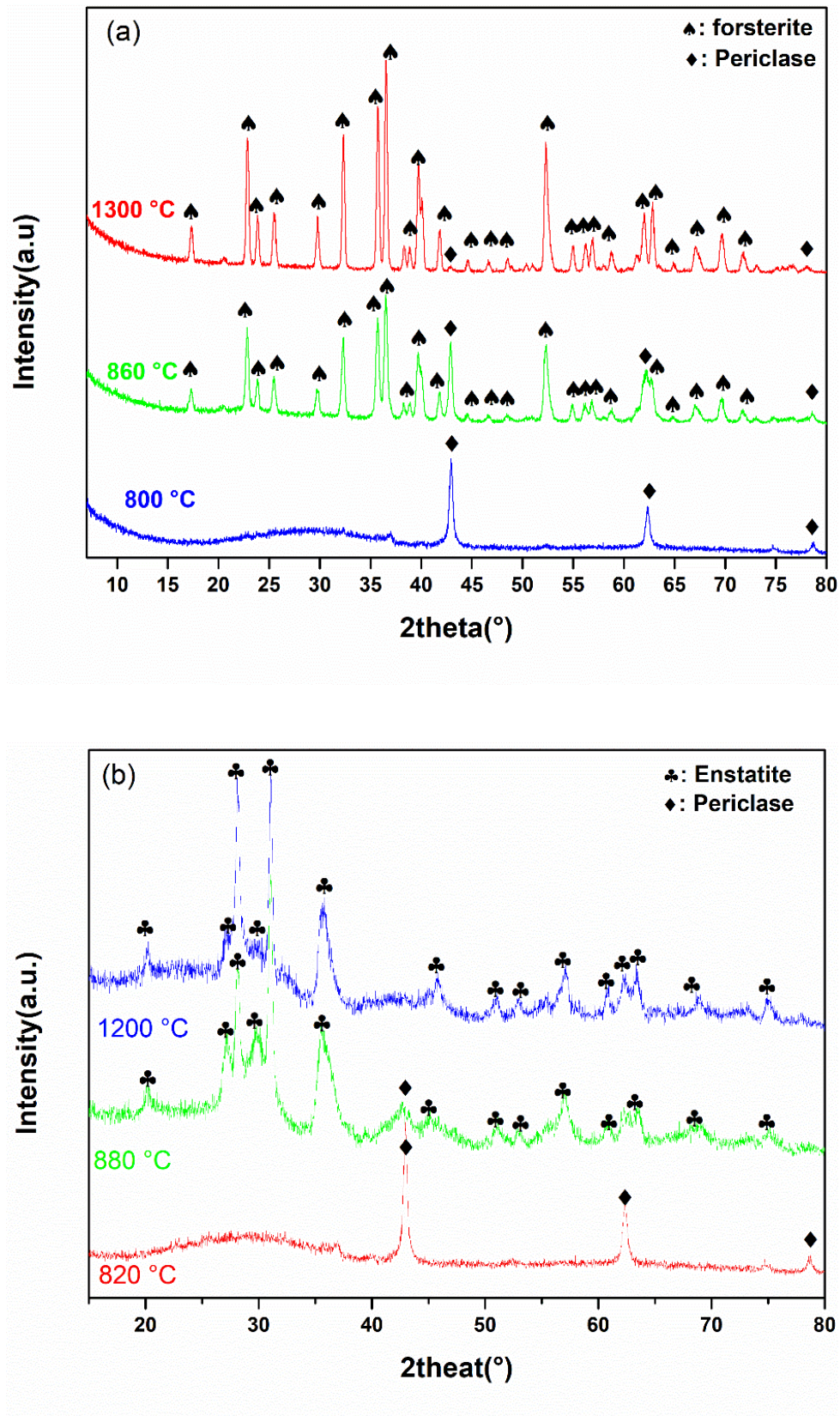
✓ أما عند درجة الحرارة 1200°C نلاحظ زيادة في شدة إنعراج القمم التابعة لمركب سليكات المغنيزيوم (MgSiO_3)، مع إختفاء قمم الإنعراج التابعة لأكسيد المغنيزيوم (MgO) وهذا دليل على أن درجة الحرارة 1200°C كافية لإنهاء التفاعل بين المواد الأولية في المسحوق 00F-100MS.

3.II. دراسة تأثير إضافة أكسيد السليسيوم على التحولات الطورية بواسطة التحليل الحراري المسعري

بهدف معرفة التأثير الناتج عن الزيادة في نسبة أكسيد السليسيوم (SiO_2) أي تأثير إضافة سليكات المغنيزيوم على التحولات التي بينها التحليل الحراري المسعري خاصة تحولات التبلور التي كشف عنها بواسطة التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية لمساحيق الناتجة عن التتبع الحراري المسعري الموضعي قمنا بالمعالجة الحرارية للمساحيق xF-(100-x)MS بحيث x=100, 95, 90, 85, 80, 00 بجهاز التحليل الحراري المسعري بسرعة تسخين $20^\circ\text{C}/\text{min}$ كما هو مبين في الشكل (4.II) الذي من خلاله تبين لنا أنه كلما زاد التركيز أكسيد السليسيوم (SiO_2) المضاف (زيادة سليكات المغنيزيوم) زادت درجة حرارة تشكل طور الفورستيريت، و نقصت درجة حرارة تشكل طور سليكات المغنيزيوم، و هنا تجدر بنا الإشارة بأن النبض الناشر للحرارة المبين في المساحيق ذات القيم 80, 85, 90, 95, x= هو عبارة عن تداخل لنبضين ناشرين للحرارة بحيث النبض الأول يعود لتبلور طوري الفورستيريت أما الثاني فهو يعود لتبلور طور سليكات المغنيزيوم.

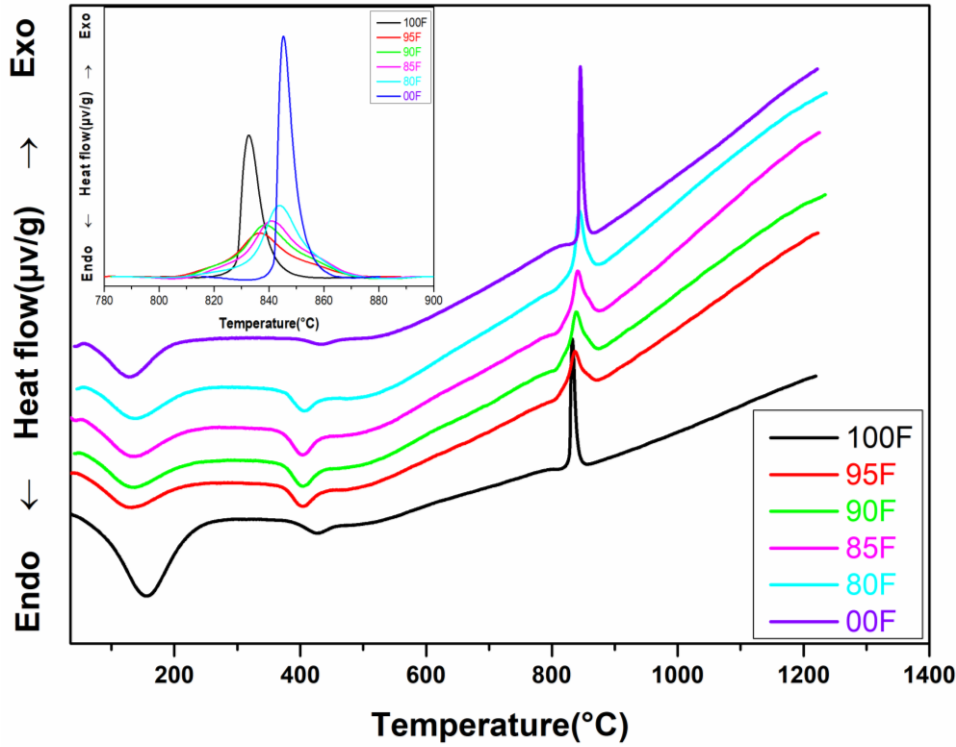


الشكل (2.II): منحنى التتبع الحراري المسعري الموضعي بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للمسحوقين
 (a) 100F- 00MS و (b) 00F-100MS.



الشكل (3.II): منحنى طيف إنعراج الأشعة السينية عند درجات حرارة مختلفة للمسحوق الناتج عن التتبع

الحراري المسعري للمسحوقين 100F-00MS (a) و 00F-100MS (b).

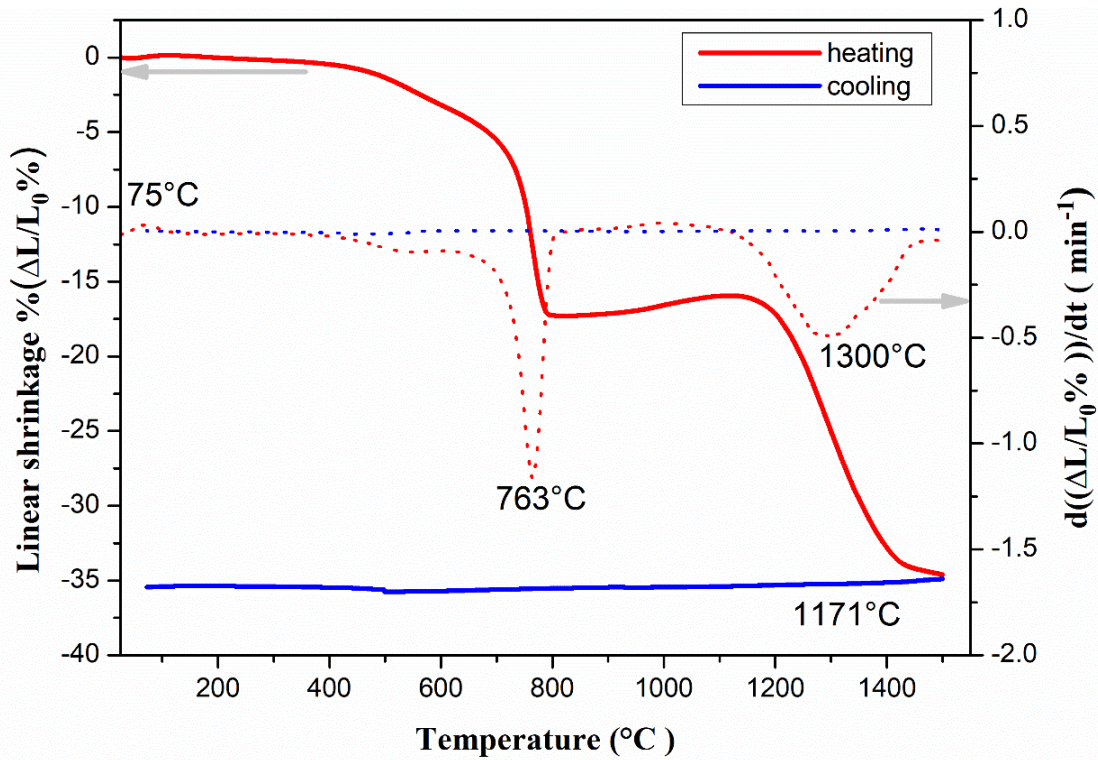


الشكل (4.II): منحنى التحليل الحراري المسعري للمسحوق xF-(100-x)MS بسرعة تسخين 20°C/min

4.II. التتبع الحراري الموضعي المعتمد على التمدد الطولي النسبي

من أجل معرفة و التأكد من جميع التحولات الطورية التي بينها التتبع الحراري المسعري الموضعي، قمنا بصنع عينات أسطوانية الشكل من المسحوق 100F-00MS و ذلك بعد كل سنتها عند درجة الحرارة 500°C لمدة ساعة واحدة و بعدها قمنا بتحليلها حراريا بواسطة جهاز التمدد الطولي في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1500°C بسرعة 5°C/min و من نتائج هذا التحليل تم رسم المنحنى التمدد الطولي النسبي المئوي و تفاضله بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة في الحالة التسخين و التبريد الموضح في الشكل (5.II) إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل في حالة التسخين هو و جود تحول طوري في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 200°C يصحب بتمدد ضعيف نوعا ما و هذا التمدد هو ناتج عن خروج ماء الرطوبة و هو يوافق أول التحولات الطورية الماصة للحرارة في منحنى التحليل الحراري المسعري الذي صحب بنقصان في الكتلة في منحنى التحليل الحراري الكتلي، أما في المجال الحراري من درجة الحرارة 300°C إلى غاية 600°C فإن المنحنى يبين و جود تحول طوري يصحب بتقلص ضعيف لايتجاوز 3% و هو يعود أساسا إلى تكسر روابط OH في المركب MgO(OH)₂ الذي تشكلت نسبة صغيرة منه أثناء نزع المسحوق مباشرة من الفرن بعد المعالجة الحرارية عند درجة الحرارة 500°C و هذا التقلص الناتج يتوافق مع ثاني التحولات الطورية الماصة للحرارة في منحنى التحليل الحراري المسعري و الذي صحب كذلك بنقصان في الكتلة في منحنى التحليل الحراري الكتلي، و

إلى جانب هذان التحولان فإننا نلاحظ وجود تحولين آخرين أولهما يصحب بتقلص قدره حوالي 17,43% يبدأ عند درجة الحرارة 623°C وينتهي عند درجة الحرارة 823°C وتكون سرعة تحوله أعظمية في منحنى التفاضل عند درجة الحرارة 763°C ، وثانيهما يصحب كذلك بتقلص قدره حوالي 28,69% يبدأ عند درجة الحرارة 1105°C وينتهي عند درجة الحرارة 1500°C وتكون سرعة تحوله أعظمية في منحنى التفاضل عند درجة الحرارة 825°C ، أما في حالة التبريد فإننا لا نلاحظ وجود أي تحول طوري يصحب بتمدد أو تقلص وهذا دليل واضح على أن آخر التحول الطورية المبين في مرحلة التسخين هو راجع إلى تشكل طور مستقر.



الشكل (5. II): منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي وتفاضله بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة للعينة

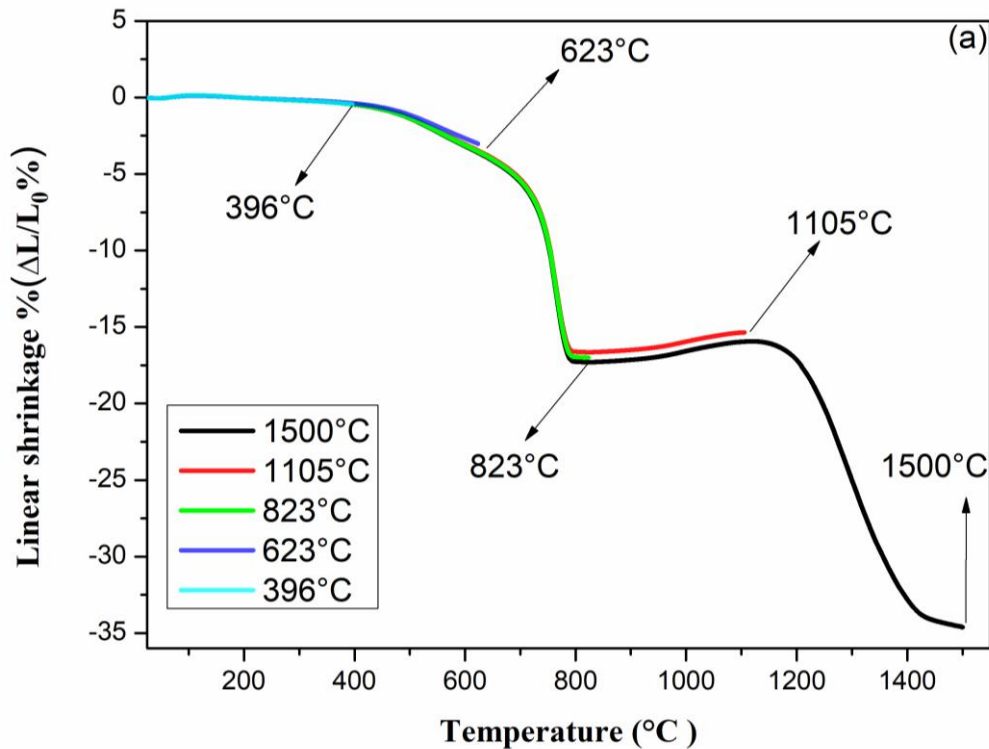
100F-00MS في حالتي التسخين والتبريد بسرعة $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

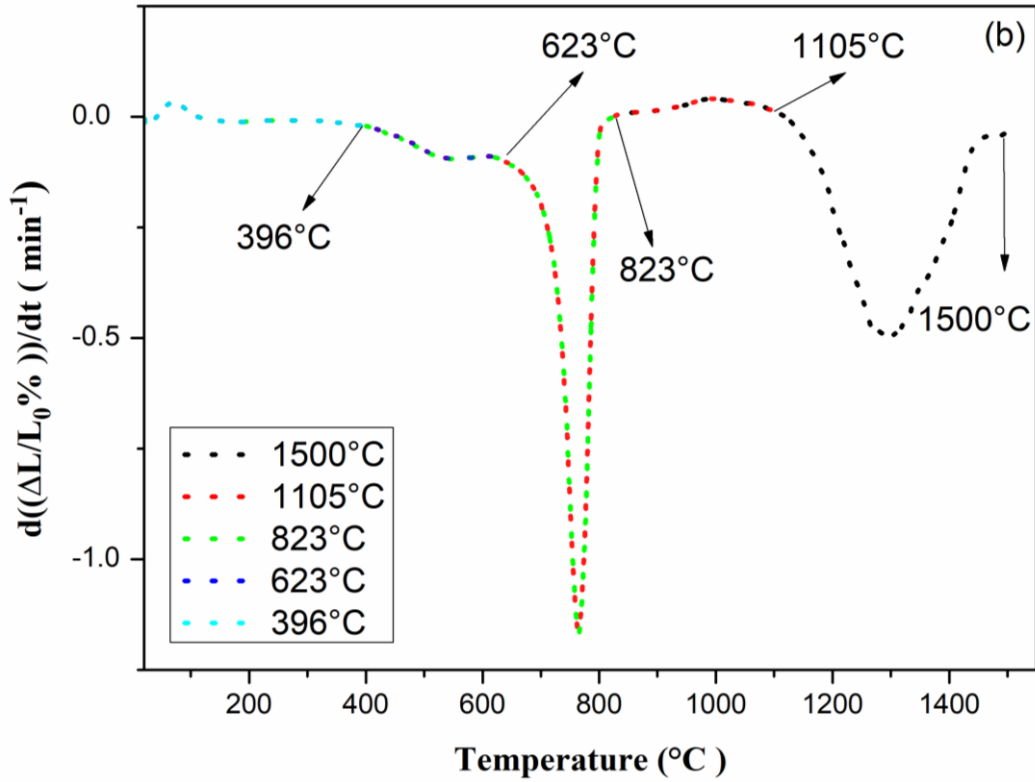
و بهدف معرفة ماهية التحولان الطوريان الأخيران اللذان يصحبان بتقلص طولي نسبي في منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي، قمنا بتتبعها حرارياً بحيث كنا نقوم بتسخين عينة مصنوعة من مسحوق 100F-00MS بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي قبل وبعد كل درجة حرارة تحول طوري كما هو مبين في الشكل (6. II) و بعدها نقوم بنزع العينة عند درجة حرارة الغرفة ثم نقوم بتحليلها بواسطة جهاز الأشعة السينية و الشكل (7. II) يبين طيف إنعراج الأشعة السينية للعينات التي تم تتبعها حرارياً عند مختلف درجات الحرارة، و بالإعتماد على برنامج HighScore Plus في تحليل هذه النتائج تبين لنا ما يلي:

✓ عند درجة الحرارة 396°C و 623°C نلاحظ وجود قمم إنعراج تابعة لأكسيد المغنيزيوم (MgO) المتبلور في طور periclase و الذي بدوره يمثل أحد المواد الأولية، في حين أن أكسيد السليسيوم (SiO_2) لم يظهر و هذا راجع لكونه مازال طور لابلوري. و بهذا نكون قد إستنتجنا أن في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى 623°C لم يبدأ أي تفاعل بين المواد الأولية و هذا يتوافق مع النتائج التي بينها التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية الخاصة بالتتابع الحراري المسعري.

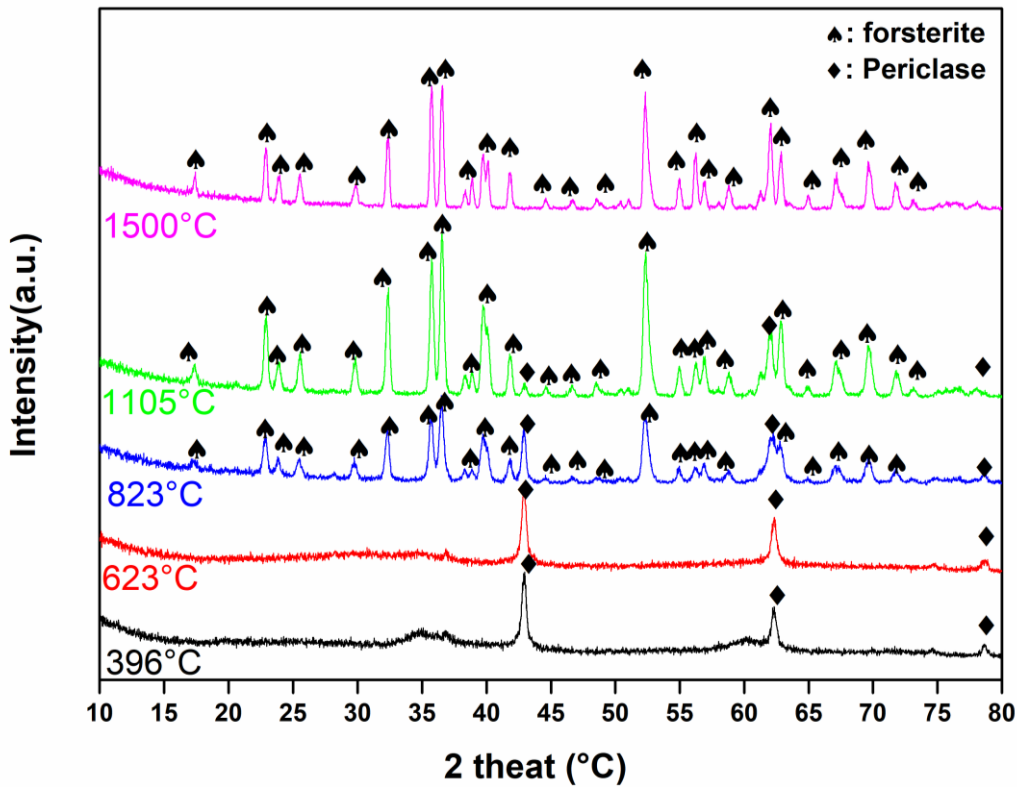
✓ أما عند درجتَي الحرارة 823°C و 1105°C نلاحظ ظهور قمم إنعراج جديدة تابعة لمركب الفورستيريت (Mg_2SiO_4)، مع بقاء قمم الإنعراج التابعة لأكسيد المغنيزيوم (MgO) لكن مع نقصان في شدة قمم إنعراجها، و هذا دليل واضح على أن التحول الطوري الواقع بين درجتَي الحرارة 623°C و 823°C و الذي صحب بتقلص يعود إلى تبلور طور الفورستيريت.

✓ و عند درجة الحرارة 1500°C نلاحظ زيادة في شدة قمم إنعراج الفورستيريت مع إختفاء قمم الإنعراج التابعة لأكسيد المغنيزيوم و عدم ظهور قمم إنعراج تعود لأطوار بلورية جديدة متشكلة ومن هنا نستنتج أن التقلص الطولي النسبي الأخير المبين في الشكل (5.II) سببه هو حدوث عملية التليد.





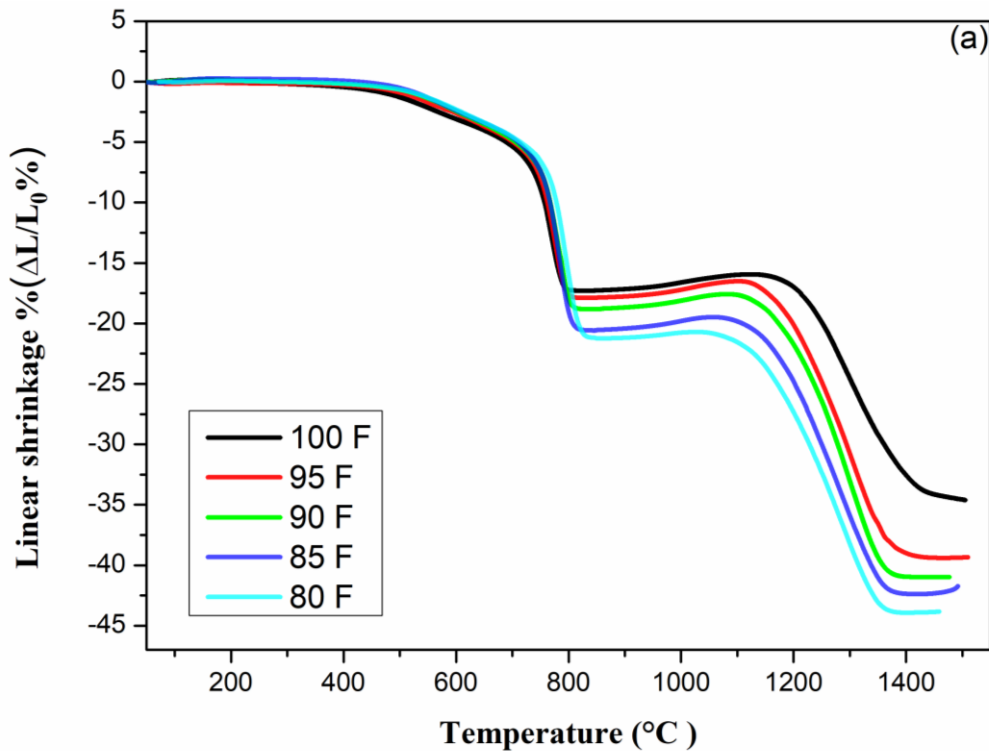
الشكل (6.II): منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي (a) و تقاضله (b) للعينة 100F-00MS بسرعة تسخين 5°C/min عند مختلف درجات الحرارة.

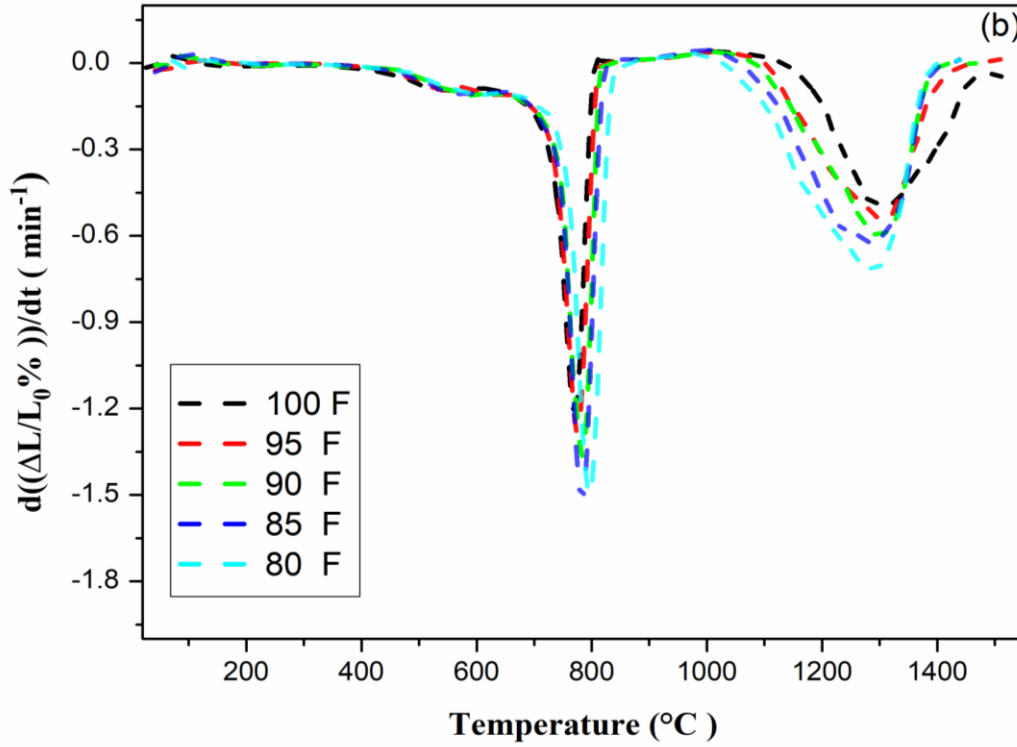


الشكل (7.II): منحنى طيف إنعراج الأشعة السينية للعينة 100F-00MS عند مختلف درجات حرارة التتبع الحراري بجهاز التمدد الطولي النسبي.

5.II. دراسة تأثير إضافة أكسيد السليسيوم على التحولات الطورية بواسطة التمدد الطولي التفاضلي

من أجل دراسة تأثير إضافة أكسيد السليسيوم أي تأثير إضافة سليكات المغنيزيوم على التحولات التي بينها التحليل الحراري المعتمد على التمدد الطولي النسبي خاصة التحول الخاص بتبلور طور الفوستيريت و تحول التلبيد اللذان بينهما التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية للعينات الناتجة عن التتبع الحراري بجهاز التمدد الطولي النسبي قمنا بالمعالجة الحرارية للعينات $x\text{F}-(100-x)\text{MS}$ بحيث $x=100, 95, 90, 85, 80, 00$ بجهاز التمدد الطولي بسرعة تسخين $5^\circ\text{C}/\text{min}$ حسب الشكل (8. II) الذي يمثل منحنى التمدد الطولي النسبي و تفاضله بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة للعينات $x\text{F}-(100-x)\text{MS}$ حيث لاحظنا من خلاله أنه كلما زاد التركيز أكسيد السليسيوم (SiO_2) (زيادة طور سليكات المغنيزيوم) المضاف زادت درجة حرارة تبلور طور الفوستيريت و هذا يتوافق مع نتائج التحليل الحراري المسعري الذي و جدنا من خلالها أنه بزيادة تركيز أكسيد السليسيوم تزداد درجة حرارة النبض الناشر للحرارة الدال على تبلور طور الفوستيريت، أما بالنسبة للتقلص الدال على حدوث عملية التلبيد فإننا نلاحظ أنه بزيادة نسبة أكسيد السليسيوم المضافة فإن درجة حرارة التلبيد تتناقص و هذا عامل إقتصادي مهم في خفض تكلفة التلبيد والتصنيع وبالإضافة إلى هذا فإن نسبة التقلص في العينات تزداد بزيادة نسبة أكسيد السليسيوم حيث قدرة نسبة التقلص عند درجة الحرارة 1500°C ب $34,67\%$ و $39,44\%$ و $41,15\%$ و $42,01\%$ و $43,80\%$ للعينات $100\text{F}-00\text{MS}$ و $\text{F}95-05\text{MS}$ و $90\text{F}-10\text{MS}$ و $85\text{F}-15\text{MS}$ و $80\text{F}-20\text{MS}$ على الترتيب.





الشكل (8.11): منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي (a) و تقاضله (b) للعينات xF-(100-x)MS بسرعة تسخين 5°C/min.

6.11. دراسة تأثير درجة الحرارة على تلييد العينات المحضرة

6.11.1. تأثير درجة حرارة التلييد على الأطوار البلورية المتشكلة

من أجل دراسة تأثير درجة الحرارة على تلييد العينات xF-(100-x)MS، المصنوعة من المسحوق المكلسن، قمنا بمعالجتها حرارياً بواسطة الفرن الكهربائي لمدة ساعتين (2h) بسرعة تسخين 5°C/min، عند درجات الحرارة 1000°C و 1100°C و 1200°C و 1300°C و 1400°C و 1500°C، بعد ذلك قمنا بتحليلها بجهاز حيود الأشعة السينية لتتم معالجة نتائج التحليل بواسطة برنامج HighScore Plus للتعرف على الأطوار البلورية المتشكلة عند كل درجة حرارة و الشكل (9.11-f-a) يوضح طيف إنعراج الأشعة السينية لهذه العينات عند درجات الحرارة السابقة و قد أظهر هذا التحليل النتائج التالية:

✓ بالنسبة للعيينة 100F-00MS و عند درجتَي الحرارة 1000°C و 1100°C نلاحظ وجود قمم إنعراج بالتحليل تبين بأنها تابعة لكل من أكسيد المغنيزيوم (MgO) المتبلور في طور periclase و طور الفوستيريت (Mg₂SiO₄)، أما عند درجات الحرارة 1200°C و 1300°C و 1400°C و 1500°C فإننا نلاحظ إختفاء كل قمم الإنعراج التابعة لطور أكسيد المغنيزيوم (MgO) وبقاء قمم إنعراج طور الفوستيريت (Mg₂SiO₄) و من هنا يتبين لنا أن المعالجة الحرارية عند درجة الحرارة 1200°C لمدة ساعتين كانت كافية للحصول على طور الفوستيريت كطور بلوري وحيد في العينة 100F-00MS.

✓ أما بالنسبة للعينات 95F-05MS و 90 F-10MS و 85F-15MS و 80F-20MS نلاحظ وجود قمم إنعراج بالتحليل تبين بأنها تابعة لكل من أكسيد المغنيزيوم (MgO) المتبلور في طور periclase و طور الفوستريت (Mg_2SiO_4)، أما عند درجات الحرارة $1200^{\circ}C$ و $1300^{\circ}C$ و $1400^{\circ}C$ و $1500^{\circ}C$ فإننا نلاحظ إختفاء كل قمم الإنعراج التابعة لطور أكسيد المغنيزيوم (MgO) وبقاء قمم إنعراج طور الفوستريت (Mg_2SiO_4) و ظهور قمم إنعراج جديدة تبين بالتحليل أنها تابعة لمركب سليكات المغنيزيوم ($MgSiO_3$) المتبلور في طور البلوري المعروف بطور Enstatite الذي تزداد شدة قمم إنعراجه هو و طور الفوستريت بزيادة نسبة أكسيد السليسيوم المضاف أي بزيادة إضافة سليكات المغنيزيوم.

✓ أما بالنسبة للعيونة 00F-100MS فنلاحظ ظهور قمم إنعراج تابعة لمركب سليكات المغنيزيوم ($MgSiO_3$) المتبلور في طور البلوري المعروف بطور Enstatite و هذا عند درجتي الحرارة $1000^{\circ}C$ و $1100^{\circ}C$ أما عند درجتي الحرارة $1200^{\circ}C$ و $1300^{\circ}C$ فإننا نلاحظ ظهور قمم إنعراج لطور جديد يدعي كلينواستاتيت Clinoenstatite (و هو عبارة عن تحول تآصلي لطور Enstatite من بنية معينة مستقيمة إلى بنية أحادية الميل) و الذي يبدأ في تفكك الجزئي عند درجة الحرارة $1400^{\circ}C$ ليعطي طور الفورستريت بنسب صغيرة و طور لابلوري لأكسيد السليسيوم و هذا ما أكده الباحث RAYMONED.E [4].

II.2.6. تأثير درجة الحرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة و الكتلة الحجمية الظاهرية

من أجل دراسة تأثير درجة حرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة والكتلة الحجمية الظاهرية قمنا بصناعة عينات من المساحيق xF-(100-x)MS المكلسنة ثم قمنا بمعالجتها حرارياً بواسطة الفرن الكهربائي لمدة ساعتين بسرعة تسخين $5^{\circ}C/min$ عند درجات الحرارة $1100^{\circ}C$ و $1200^{\circ}C$ و $1300^{\circ}C$ و $1400^{\circ}C$ و $1500^{\circ}C$. ثم قمنا بقياس نسبة الفراغات المفتوحة و الكتلة الحجمية الظاهرية و هذا إستناداً لمبدأ أرخميدس بإستعمال الماء المقطر و الشكل (II.10-a-b) يمثل تغيرات الكتلة الحجمية الظاهرية و كذا نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التلييد

II.2.6.1. تأثير درجة الحرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة

يمثل الشكل (II.10-a) تغيرات نسبة الفراغات المفتوحة للعينات xF-(100-x)MS بدلالة درجة حرارة التلييد، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو:

✓ من درجة الحرارة $1100^{\circ}C$ إلى $1400^{\circ}C$ نلاحظ نقصان في نسبة الفراغات المفتوحة حتى تصل إلى 2% بالنسبة للعيونة 100F-00MS، و هذا راجع الى حدوث عملية التلييد التي مكنت من تلاحم الحبيبات في حين تتعدم نسبة الفراغات في العينات الأخرى، و هذا راجع إلى إنتهاء عملية التلييد بها، و هو ما يؤكد منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي الذي سجل تقلص مستمر في طول العينات الذي قدر ب : 32,55% و 39,01% و 40,91% و 42,42% و 43,75% للعينات 100F-00MS و 95F-05MS و 90F-10MS و

15MS - 85F و 20MS - 80F على التوالي حيث يبدأ التقلص عند درجة الحرارة 1100°C و ينتهي عند درجة الحرارة 1400°C بالنسبة للعينات 10MS-90F و 15MS-85F و 20MS-80F، أما العينة 100F-00MS فلا يزال التقلص مستمر و هو ما يفسر نسبة الفراغات الموجودة .

✓ من درجة الحرارة 1400°C إلى 1500°C نلاحظ إنعدام نسبة الفراغات في العينة 100F-00MS بسبب إكمال عملية التلييد، أما العينات الأخرى فنلاحظ زيادة في نسبة الفراغات التي قدرت ب : 1,2% و 3,84% و 3,84% و 7,10% للعينات 05MS-95F و 10MS-90F و 15MS-85F و 20MS-80F على التوالي (أي بزيادة إضافة أكسيد السليسيوم (نسبة تواجد طور سليكات المغنيزيوم) زادت نسبة الفراغات المفتوحة) و هذا بسبب حدوث تضخم للعينات و هذا ما أكده منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي الذي سجل إنتهاء تقلص في العينة 100F-00MS و زيادة في الطول لباقي العينات.

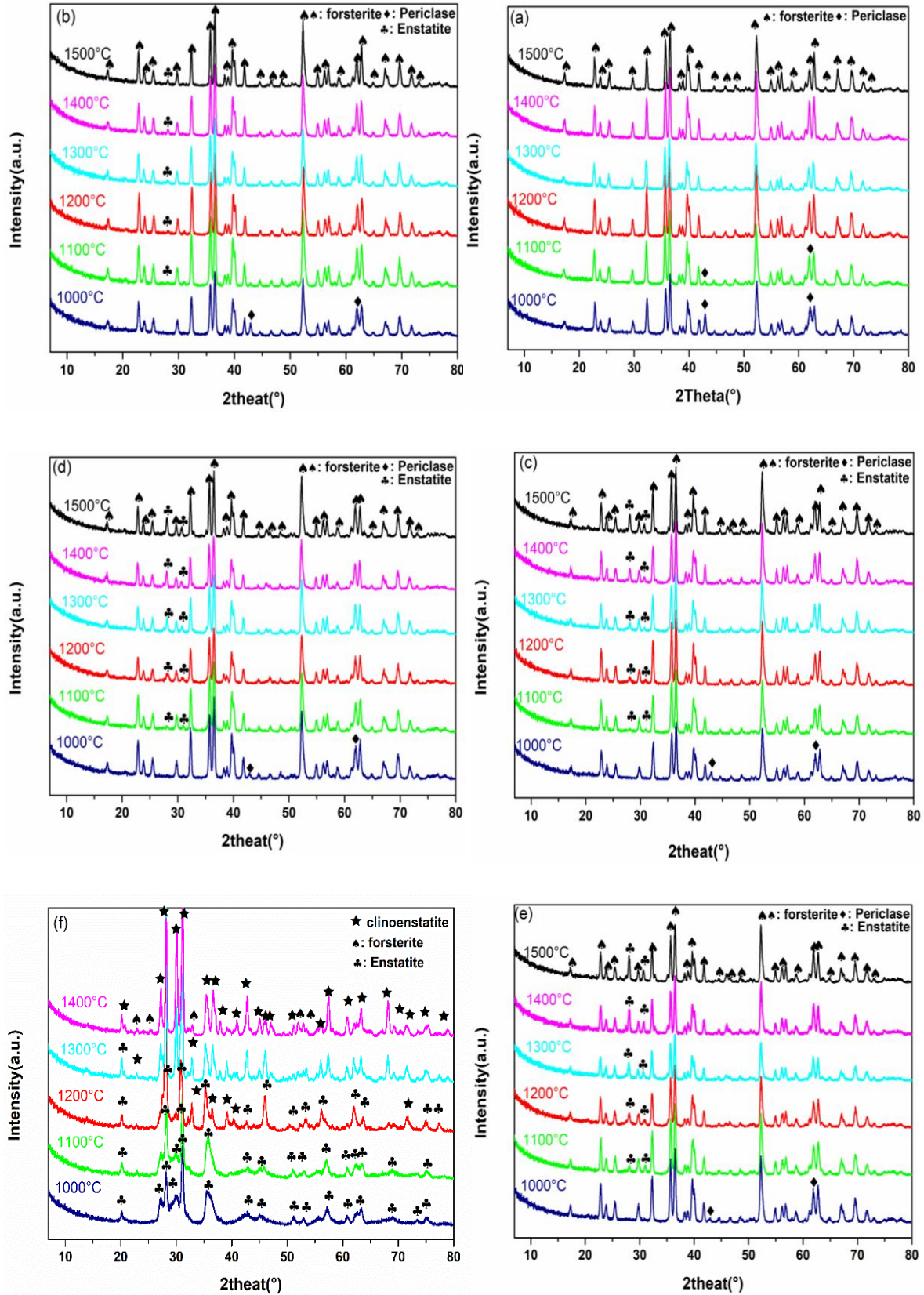
II.2.2.6. تأثير درجة الحرارة التلييد على الكتلة الحجمية الظاهرية

يمثل الشكل (II-10-b) تغيرات قيم الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات $x\text{F}-(100-x)\text{MS}$ بدلالة درجة حرارة التلييد، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو:

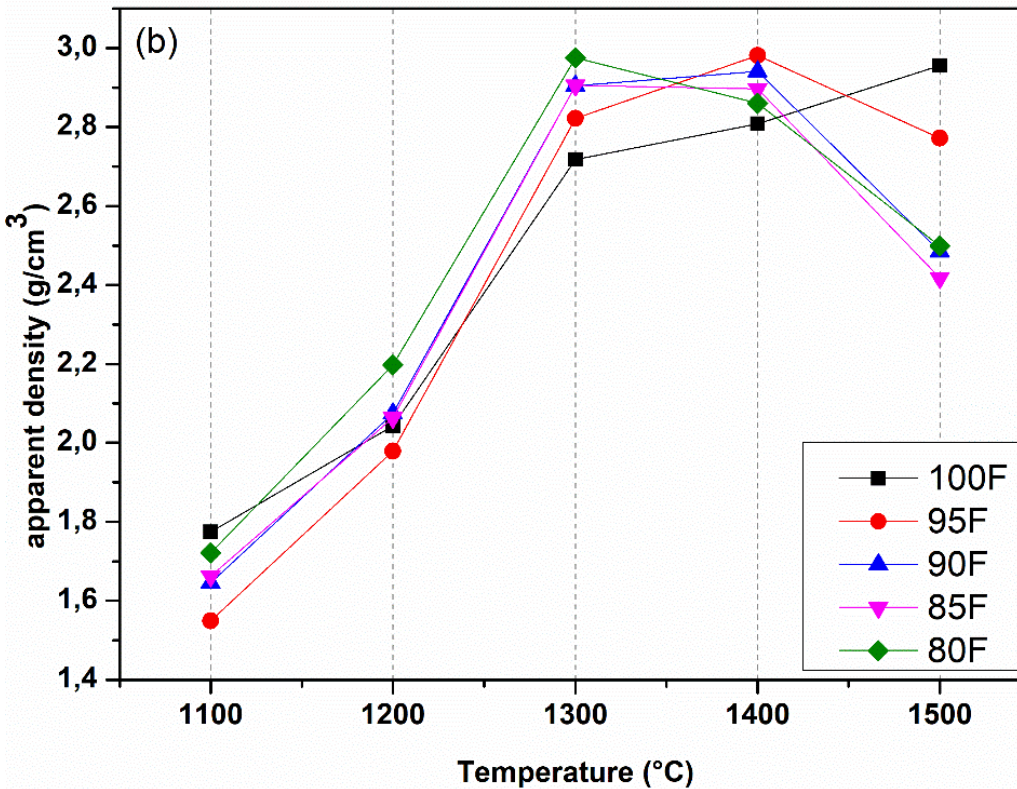
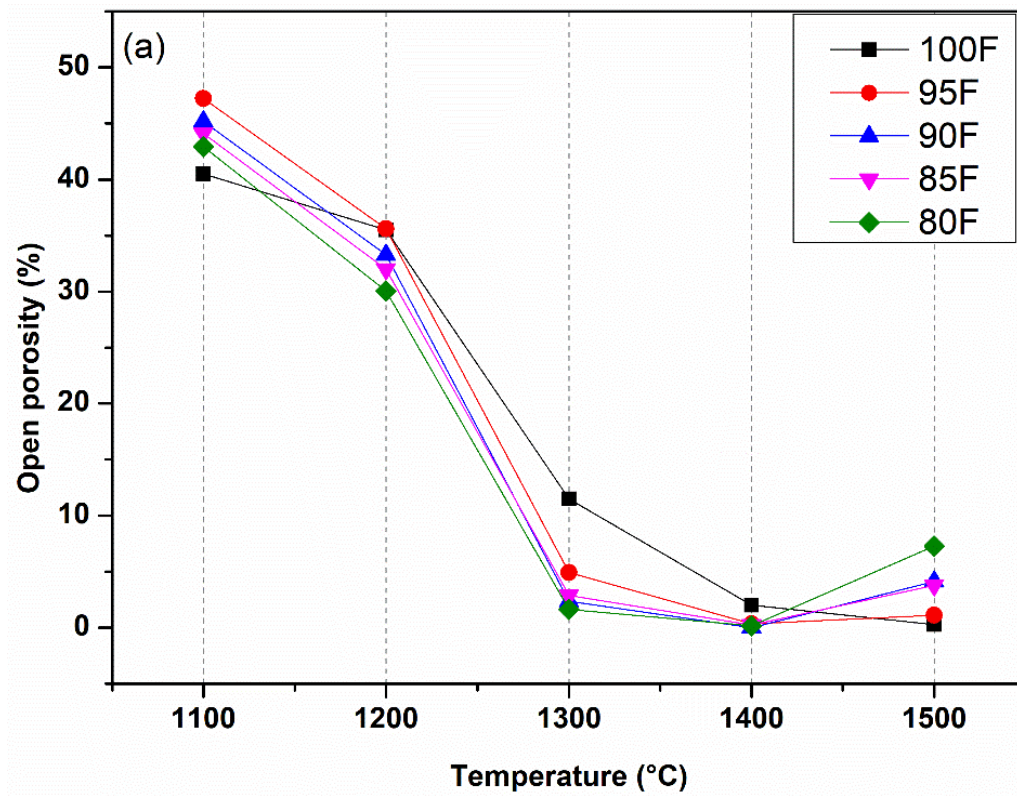
✓ في المجال الحراري من 1100°C إلى 1300°C نلاحظ زيادة مستمرة في الكتلة الحجمية الظاهرية بزيادة درجة الحرارة بسبب عملية التلييد التي مكنت من تلاحم الحبيبات و نزع الفراغات المفتوحة والمغلقة و هو ما يؤكد منحنى نسبة الفراغات المفتوحة الذي سجل نقصان مستمر في نسبة الفراغات المفتوحة و منحنى التمدد الطولي الذي سجل تقلص مستمر دون الكشف عن أي تحول بلوري بواسطة التحليل بالأشعة السينية و هذا بالنسبة لجميع العينات .

✓ في المجال الحراري من 1300°C إلى 1400°C و لجميع نلاحظ إستمرار الزيادة المستمرة في الكتلة الحجمية الظاهرية بزيادة درجة الحرارة بسبب إستكمال لعملية التلييد و هو ما يؤكد منحنى نسبة الفراغات المفتوحة الذي سجل نقصان مستمر في نسبة الفراغات المفتوحة و منحنى التمدد الطولي الذي سجل تقلص مستمر دون الكشف عن أي تحول بلوري بواسطة التحليل بالأشعة السينية.

✓ أما في المجال الحراري من 1400°C إلى 1500°C فإن الكتلة الحجمية الظاهرية تتناقص لجميع العينات بسبب الزيادة في الحجم خاصة حجم الفراغات المفتوحة كما ذكرنا سابقا ما عدا العينة 100F-00MS فإن كتلتها الحجمية تزداد في هذا المجال و هذا بسبب النقصان في حجم فراغاتها المفتوحة التي هي شبه منعدمة عند درجة الحرارة 1500°C بسبب إكمال عملية التلييد لها.



الشكل (9.II): منحني طيف انعراج الاشعة السينية للعينات (a) 100F-00MS و (b) 95F-05MS و (c) 90F-10MS و (d) 85F-15MS و (e) 80F-20MS و (f) 00F-100MS.



الشكل (10.II): التغير في نسبة الفراغات المفتوحة (a) و الكتلة الحجمية الظاهرية (b)

للعينات xF-(100-x)MS عند مختلف درجات حرارة التلبيد

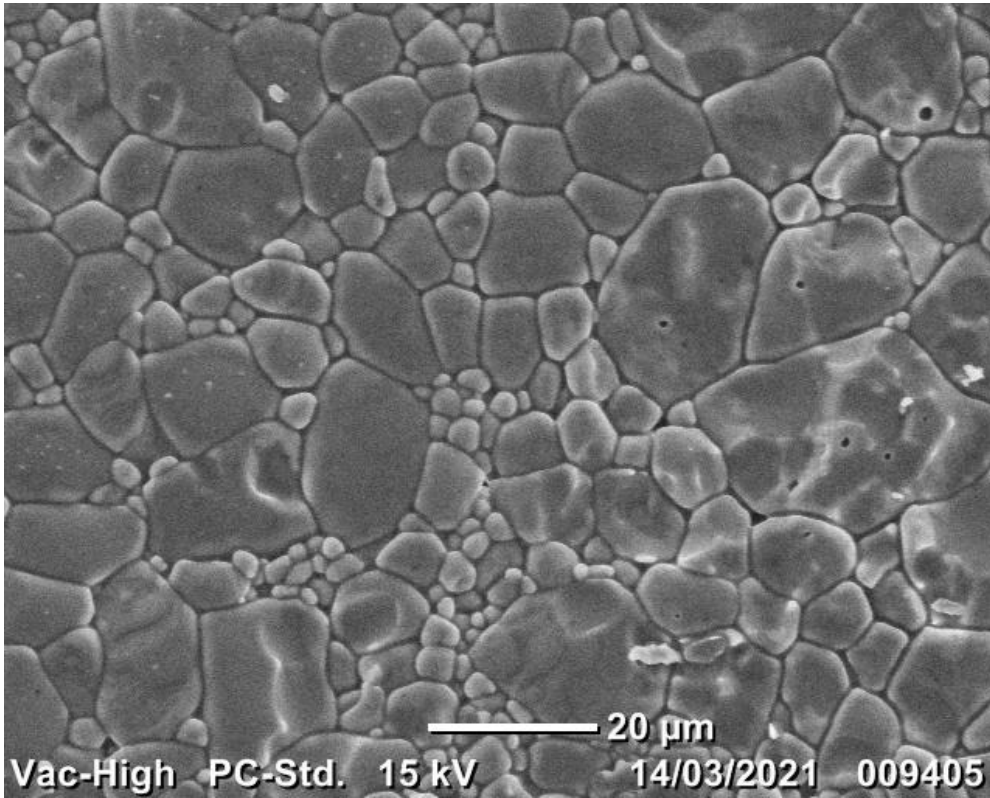
7.II. دراسة البنية المجهرية للعينة 100F-00MS

يبين الشكل (11.II) البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح للعينة 100F-00MS المعالجة حرارياً عند درجة الحرارة 1500°C بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي لمدة 30min بسرعة $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ إن ما يمكن إستنتاجه من هذا الشكل ما يلي:

✓ البنية المجهرية للعينة عبارة عن طور واحد (لا إختلاف في اللون)، و هذه النتيجة تتوافق مع نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية التي بينت و جود طور الفورستيريت كطور بلوري و حيد في هذه العينة عند درجة الحرارة 1500°C .

✓ البنية المرفولوجية لعينة الفورستيريت متجانسة تحتوي على تجمعات لحبيبات شبه كروية الشكل تنمو في ثلاثة أبعاد و هي متفاوتة البعد الحبيبي و الذي يقدر ما بين $1\ \mu\text{m}$ إلى $20\ \mu\text{m}$.

✓ نسبة الفراغات المفتوحة في هذه العينة منعدمة و هو ما تم تأكيده من خلال المنحنى البياني لنسبة الفراغات المفتوحة .



الشكل (11.II): البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح للعينة 100F-00MS المعالجة حرارياً عند درجة حرارة 1500°C لمدة 30min.

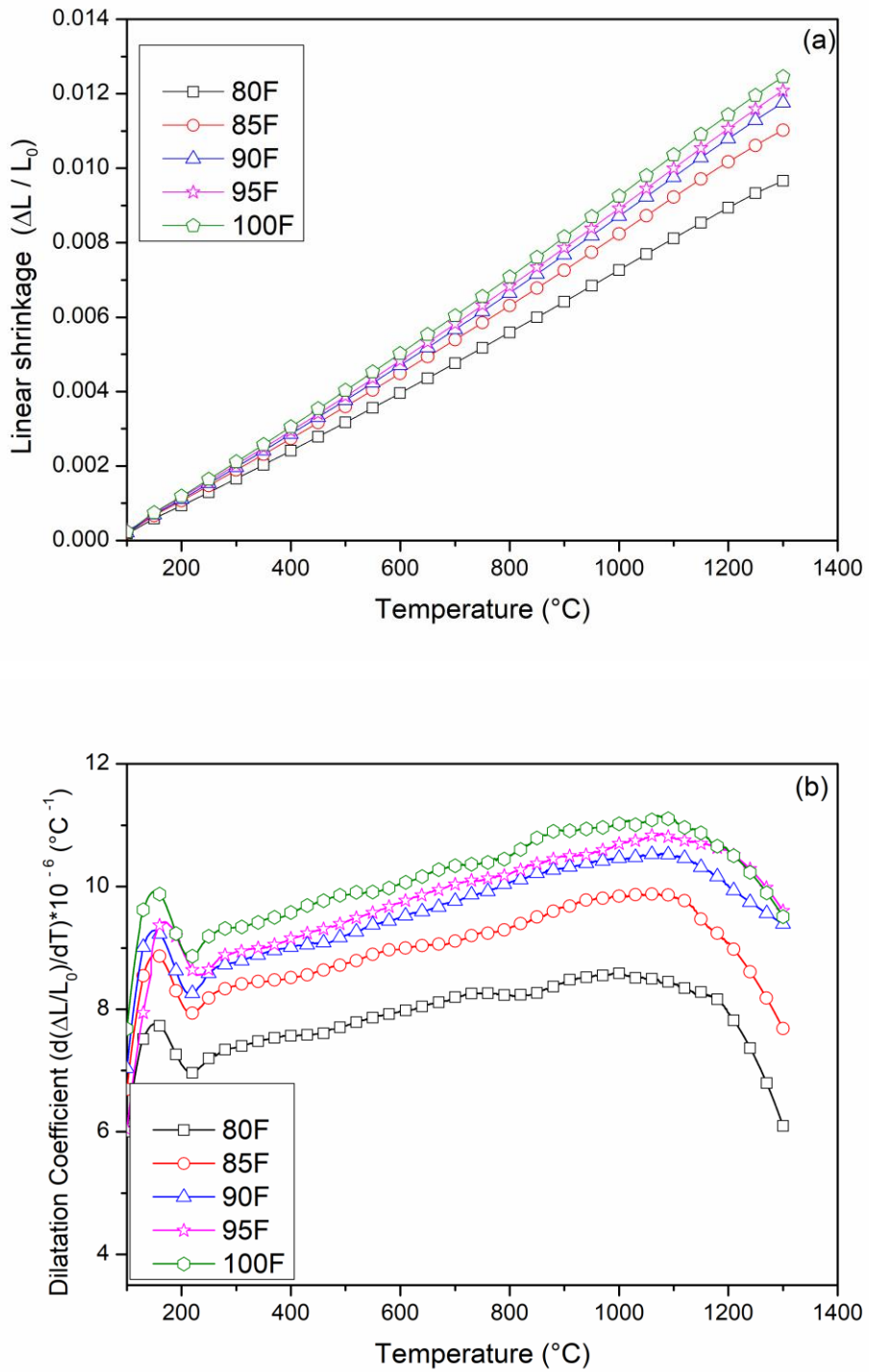
8.II. دراسة معامل التمدد الطولي للعينات المحضرة

من أجل معرفة معامل التمدد الطولي للعينات $x\text{F}-(100-x)\text{MS}$ قمنا بالمعالجة الحرارية لهذه العينات في الفرن الكهربائي عند درجة الحرارة 1400°C بسرعة $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ لمدة 2h ، و هذا بهدف الحصول على الأطوار المستقرة عند إنتهاء التفاعل بين الواد الأولية الداخلة في تركيبها ثم قمنا بتحليلها حراريا بواسطة جهاز التمدد الطولي بسرعة تسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ لمدة 15min و هذا بعد صقلها جيدا بواسطة جهاز الصقل الميكانيكي، و الشكل (b-a-12.II) يبين منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي و تغيرات معامل التمدد الطولي بدلالة درجة الحرارة للعينات $x\text{F}-(100-x)\text{MS}$ ، و قد تم حساب معامل التمدد الطولي لهذه العينات في المجال الحراري بين درجة الحرارة 200°C و 1300°C و قد دونت قيمه في الجدول (1.II) الذي يتبين لنا من خلاله بأن معامل التمدد الطولي يتناقص بزيادة إضافة أكسيد السليسيوم (زيادة طور سليكات المغنيزيوم).

الجدول (1.II): معامل التمدد الطولي (α) للعينات $x\text{F}-(100-x)\text{MS}$ في المجال

الحراري من 200°C و 1300°C

العينات	معامل التمدد الطولي ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
100F-00MS	10.24
95F-05MS	9.927
90F-10MS	9.688
85F-15MS	9.047
80F-20MS	7.929



الشكل (12.II): منحى التمدد الطولي النسبي المئوي (a) و تغيرات معامل التمدد الطولي (b) بدلالة درجة الحرارة للعينات xF-(100-x)MS

9.II. آلية وحركية تبلور الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم وعواملها التارموديناميكية

يهدف حساب طاقة التنشيط وكسر التبلور وكذا سرعة تبلور الفورستيريت و سليكات مغنيزيوم في المسحوقين 100F-00MS و 00F-100MS قمنا بالمعالجة الحرارية اللاكظومة لهاذان المسحوقان بسرعتين تسخين مختلفتين (20°C/min، 30°C/min، 40°C/min، 50°C/min) بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري في المجال الحراري لتبلور طور الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم كما هو موضح في الشكل (b-a-13.II) الذي من خلاله تم تعيين درجات الحرارة الأعظمية لتبلور كل من الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم ثم رسمنا الدالة المبينة في المعادلة (9) المعبرة عن طريقة Kissinger حسب الشكل (b-a-14.II) الذي يبين تغيرات الدالة $\ln(\rho/T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ ، ليتم حساب ميل هذه الدالة الخطية و مطابقتها مع المعادلة الخاصة بطاقة التنشيط لنجد قيم طاقة التنشيط الموضحة في الجدول (2.II).

الجدول (2.II): قيم طاقة التنشيط لتبلور الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم

العينة	طاقة التنشيط (Kj/mol)
100F-00MS	727
00F-100MS	761

كما مكن الشكل (b-a-13.II) من حساب قيم كسر التبلور α للفورستيريت وسليكات المغنيزيوم وذلك بقسمة مساحة المنحني المحصورة بين زمن بداية التبلور و زمن معين و التي تمثل الطاقة اللازمة لتبلور على المساحة الكلية للمنحني و التي تمثل الطاقة الكلية، لنتمكن من رسم كسر التبلور للفورستيريت وسليكات المغنيزيوم و سرعة تبلورهما $\frac{d\alpha}{dt}$ بدلالة درجة الحرارة T لمختلف سرع المعالجة. الموضحين في الشكل (b-a-15.II) إن ما يمكن إستنتاجه هو أن درجة حرارة تبلور كل من الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم وسرعة تبلورهما تزداد بزيادة سرعة التسخين و في المقابل فإن زمن تشكلهما يتناقص بزيادة سرعة المعالجة.

لتحديد النموذج الحركي الذي يصف الدالة $f(\alpha)$ التي تحدد آلية و ميكانيزم التبلور كل من الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم، إستعملنا منهجية Malek's لأنها الأسهل نسبياً و الأكثر دقة و التي تشترط الحساب المسبق لطاقة التنشيط E و كسر α التبلور و سرعة التبلور $\frac{d\alpha}{dt}$ و تعويضها في المعادلات (10) و (11) و (12) و (13) التي من خلالها تمكنا من رسم تغيرات الدوال $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ المقننة بدلالة كسر التبلور α بسرعتين تسخين مختلفتين كما هو مبين في الشكل (b-a-16.II) و (b-a-17.II) و (b-a-18.II) على الترتيب و هذا لتبلور كل من طور الفورستيريت و سليكات مغنيزيوم و إنطلاقاً من هذه المنحنيات قمنا بتحديد سوابق الصور العظمى α_p و α_m و α_p^∞ للدوال $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ على التوالي و قد دونت هذه القيم في الجدول (3.II).

وبعد مقارنة متوسط قيم α_m و α_p^∞ مع القيم النظرية الخاصة ببعض النماذج الحركية المبينة في الجدول (4.I) يتبين لنا بأن $\alpha_m < \alpha_p < \alpha_p^\infty$ وبالتالي يكون النموذج الحركي الأنسب لوصف تبلور كل من طور الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم هو نموذج S' esta' k Berggren المعروف بالمعادلة [35,42]:

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$$

مع m و n هما ثوابت حقيقية.

الجدول (3.II): قيم α_p و α_p^∞ و α_m الخاصة بتبلور الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم

في المسحوقين 100F-00MS و 00F-100MS

100 F- 00 MS			
Heating Rate (°C/min)	α_m	α_p	α_p^∞
20	0,203	0,263	0,283
30	0,173	0,255	0,267
40	0,157	0,254	0,267
50	0,129	0,248	0,262
ave rage	0,166	0,255	0,270
00 F-100 MS			
Heating Rate (°C/min)	α_m	α_p	α_p^∞
20	0,195	0,219	0,244
30	0,175	0,231	0,250
40	0,163	0,227	0,243
50	0,154	0,229	0,244
ave rage	0,172	0,227	0,245

بعد تحديد الدالة التي تصف تبلور الفورستيريت و مغنيزيوم سليكات يمكن كتابة المعادلة (10) من الشكل [42]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (16)$$

بتعويض عبارة $f(\alpha)$ في المعادلة (11) نستطيع كتابة $y(\alpha)$ من الشكل [37]:

$$y(\alpha) = A \cdot f(\alpha) = A\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (17)$$

عند α_m تكون الدالة $y(\alpha)$ أعظمية و يكون تفاضلها معدوم [35,37] و بالتالي نستطيع كتابة المعادلة التالية:

$$\dot{y}(\alpha_m) = A[m\alpha_m^{m-1}(1 - \alpha_m)^n - n\alpha_m^m(1 - \alpha_m)^{n-1}] = 0 \quad (18)$$

بعد تبسيط المعادلة (18) نحصل على عبارة المعامل الحركي p الذي يعبر عن النسبة بين المعاملان الحركيان m و n حسب المعادلة التالية [42,37]:

$$p = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_m}{\alpha_m - 1} \quad (19)$$

بعد تعويض قيم α_m في المعادلة (19) نحصل على قيم المعامل الحركي p و بإدخال اللوغرتم على المعادلة (16) و إعادة ترتيبها و أخذ المعادلة (19) نحصل على المعادلة التالية [42]:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] = n[\ln \alpha^p (1 - \alpha)] + \ln A \quad (20)$$

المعادلة (20) هي معادلة خط مستقيم من الشكل $y=ax+b$ حيث $x = \ln \alpha^p (1 - \alpha)$ ، $a=n$ ، $b = \ln A$ فيعد تمثيل تغيرات $\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right]$ بدلالة $\ln \alpha^p (1 - \alpha)$ لمختلف سرع التسخين في مجال كسر التبلور من 0.3 إلى 0.8 تم الحصول على الشكل (b-a-19.II) والذي من خلاله قمنا بحساب قيم معامل التذبذب الذري A الخاص بتبلور طور الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم و هذا إنطلاقاً من تقاطع منحنياته الخطية مع المحور y، أما قيم المعامل n فهي مساوية لميل هذه المنحنيات الخطية و بعد حساب قيم المعامل n قمنا بإستنتاج قيم المعامل الحركي m إنطلاقاً من المعادلة (19) و قد أدرجت هذه النتائج في الجدول (4.II)، وبعد تحديد كل المعاملات الحركية يمكننا كتابة القانون الحركي العام لتبلور كل من طور الفورستيريت و سليكات مغنيزيوم في المسحوقين 100F-00MS و 00F-100MS بعد تعويض كل قيم المعاملات الحركية الخاصة بهما في القانون الحركي العام المبين في المعادلة (16) و فقا للمعادلتين التاليتين:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{100 F-00 MS} = 5.815 \times 10^{34} \exp(-727 \times 10^3 / RT) \alpha^{0.295} (1 - \alpha)^{1.495} \quad (21)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{00 F-100 MS} = 6.298 \times 10^{32} \exp(-761 \times 10^3 / RT) \alpha^{0.295} (1 - \alpha)^{1.431} \quad (22)$$

الجدول (4.II): قيم المعاملات الحركية p ، n ، m ، A لتبلور الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم

في المسحوقين 100F-00MS و 00F-100MS

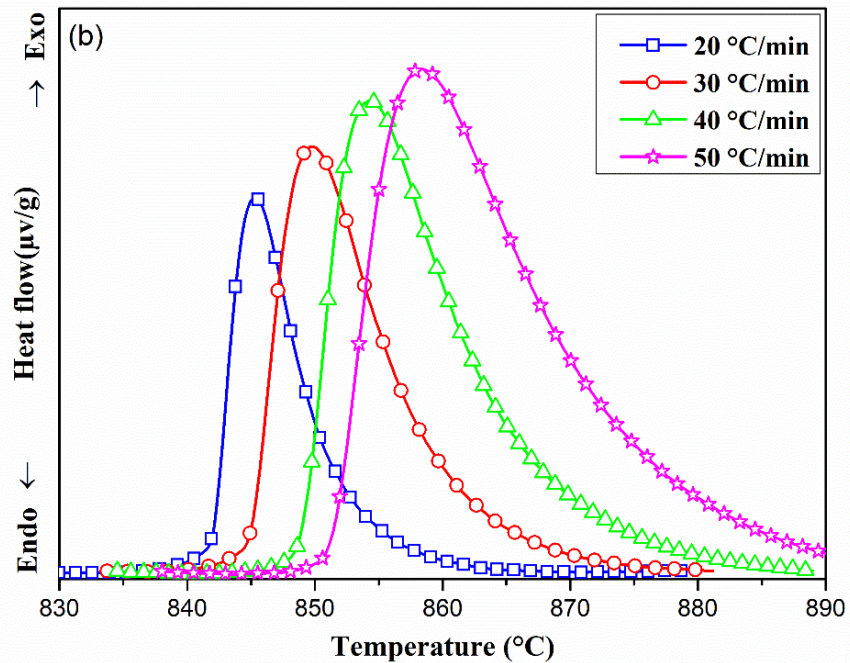
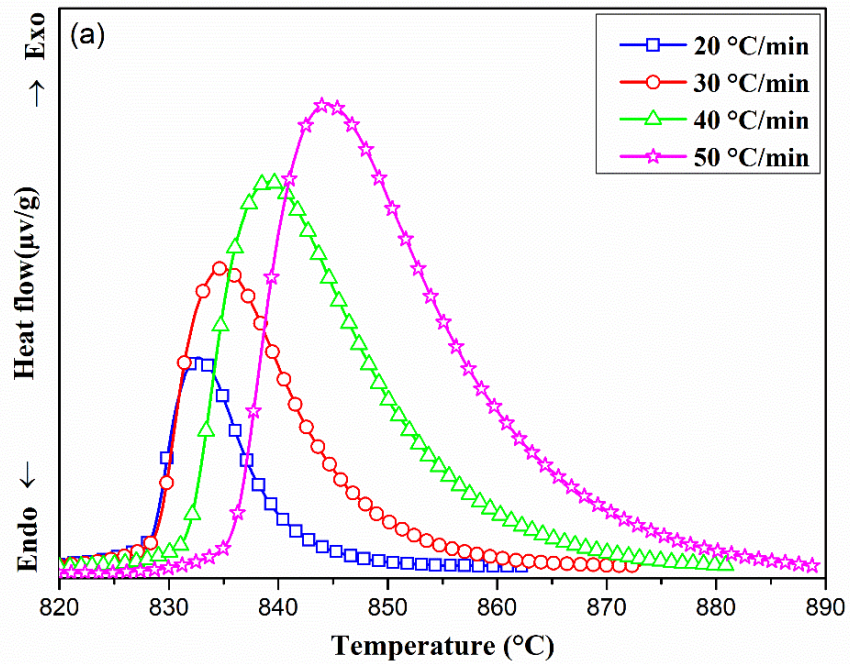
100 F- 00 MS				
Heating Rate (°C/min)	P	n	m	A .10 ⁺³⁴ s ⁻¹
20	0,255	1,320	0,337	8,116
30	0,210	1,465	0,308	6,654
40	0,187	1,577	0,295	5,027
50	0,148	1,616	0,239	3,463
ave rage	0,200	1,495	0,295	5,815
00 F-100 MS				
Heating Rate (°C/min)	P	n	m	A .10 ⁺³² s ⁻¹
20	0,242	1,308	0,317	9,162
30	0,212	1,390	0,295	6,622
40	0,194	1,492	0,290	5,520
50	0,182	1,536	0,279	3,886
ave rage	0,208	1,431	0,295	6,298

بعد تحديد قيمة كل من طاقة التنشيط و معامل التذبذب يمكننا حساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) بإستعمال المعادلات (14) و (15) و(16) المذكورة في الفصل الأول و قد أدرجت نتائج هذه المعاملات في **الجدول (5.II)** الذي من خلاله يتبين لنا بأن متوسط قيم الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$ لتبلور الفورستيريت في المسحوق 100F-00MS مساوية إلى القيم $303,429 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ، $751,35675 \text{ KJ.mol}^{-1}$ و $400,7075 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ على الترتيب، أما بانسبة لتبلور طور سليكات المغنيزيوم في المسحوق 00F-100MS فإن متوسط قيم الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$ مساوية إلى القيم $306,453 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ، $717,127 \text{ KJ.mol}^{-1}$ و $363,015 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ على الترتيب، إن القيمة الموجبة للأنتروبي ($\Delta S^\#$) تدل على أن تفاعل تبلور الفورستيريت و مغنيزيوم سليكات هو تفاعل سريع

الجدول (5.II): قيم المعاملات الترموديناميكية لتبلور الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم

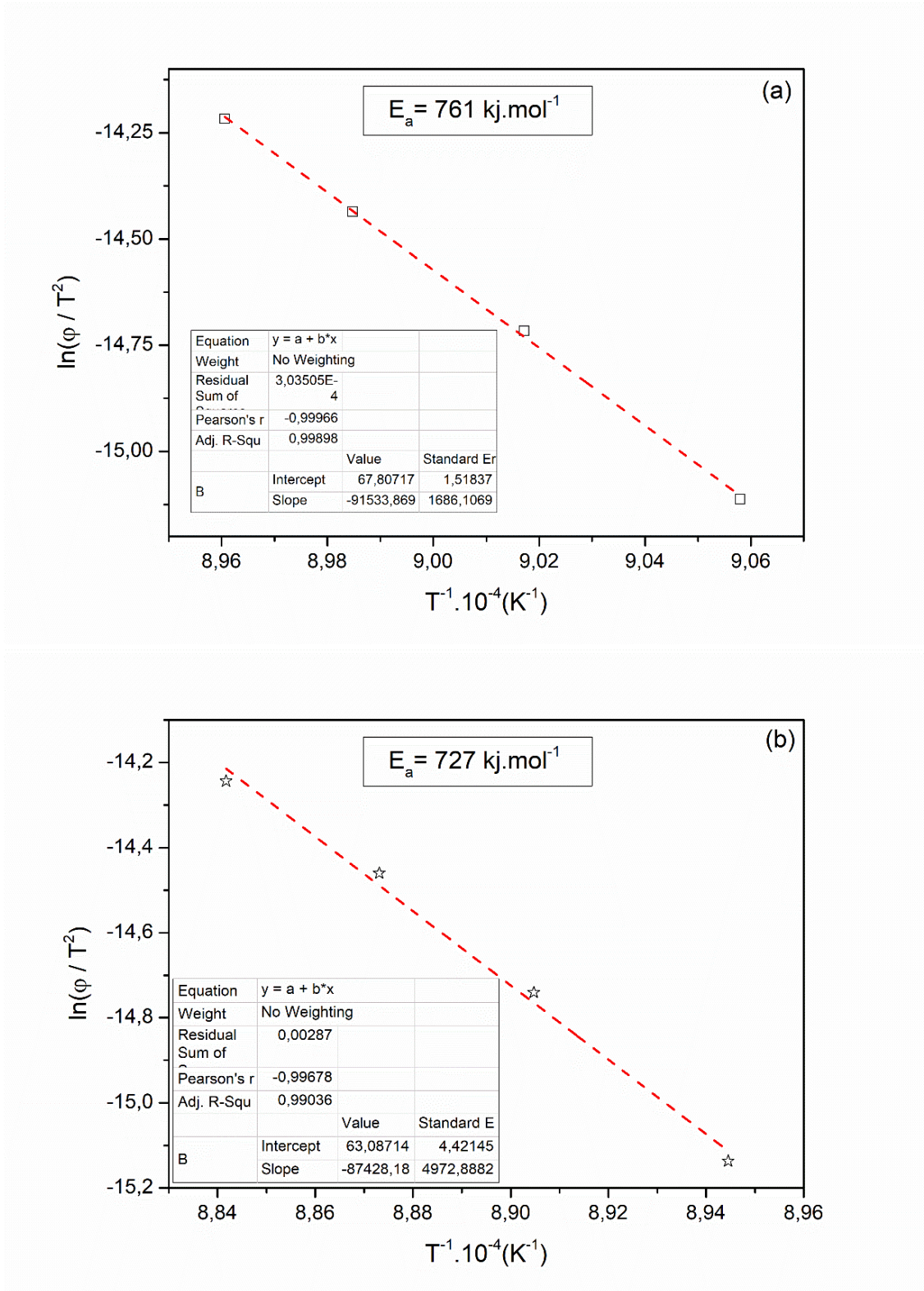
في المسحوقين 100F-00MS و 00F-100MS

100 F- 00 MS			
Heating Rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\Delta G^\#$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta H^\#$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta S^\#$ ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
20	303,197	751,426	403,946
30	303,161	751,387	402,261
40	303,28	751,335	399,885
50	304,078	751,279	396,738
ave rage	303,429	751,35675	400,7075
00 F-100 MS			
Heating Rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\Delta G^\#$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta H^\#$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta S^\#$ ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
20	305,801	717,202	366,591
30	306,559	717,151	363,847
40	306,100	717,101	362,291
50	307,351	717,053	359,331
ave rage	306,453	717,127	363,015

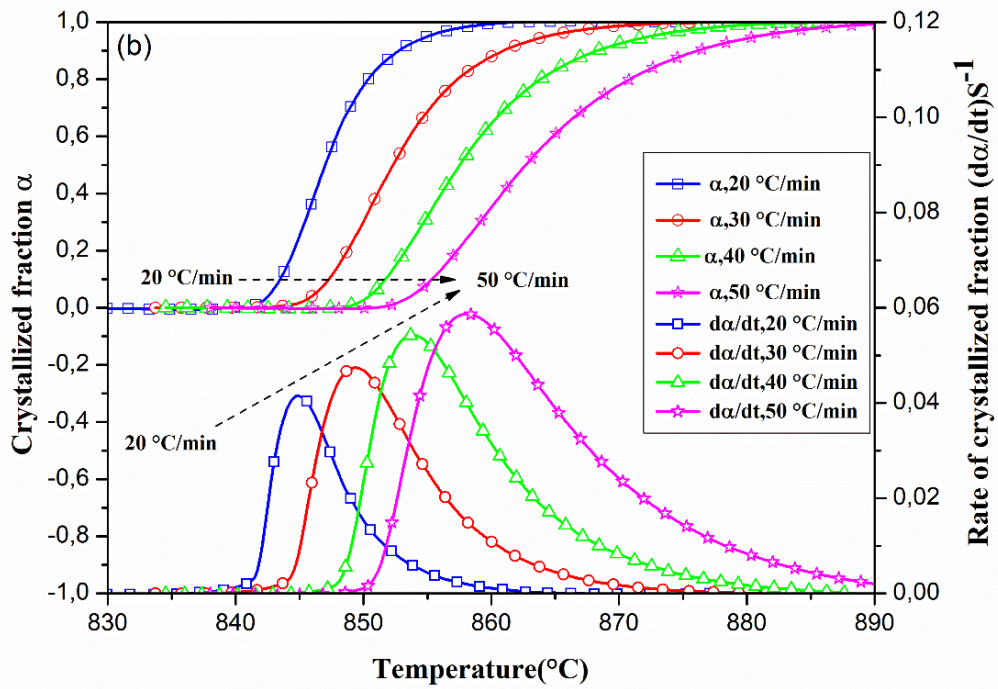
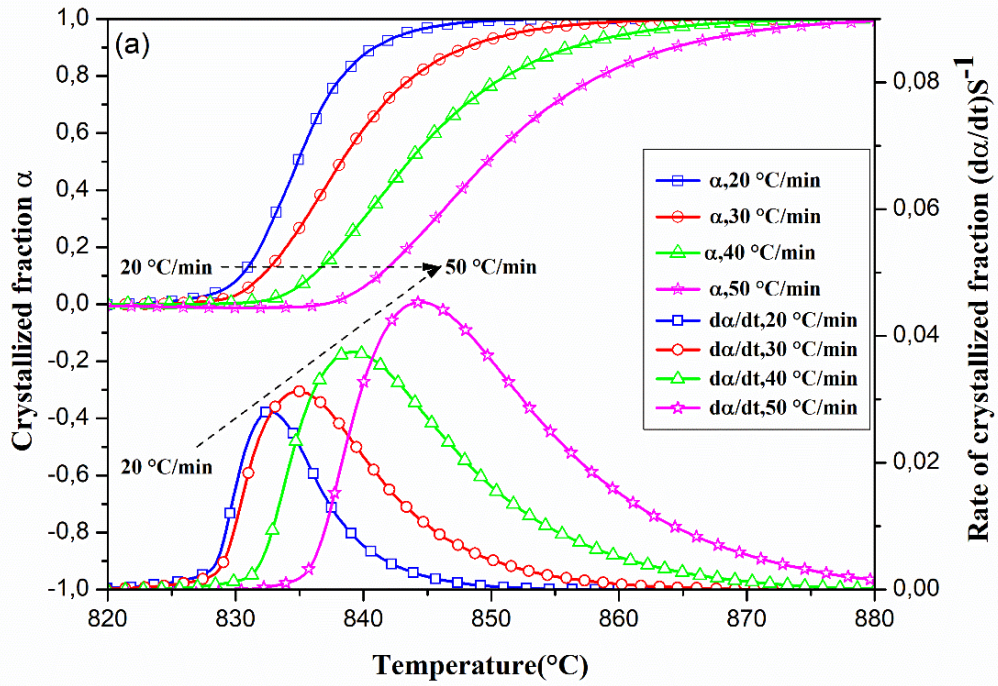


الشكل (13.II): منحني التحليل الحراري المسعري بسرعة تسخين مختلف لتبلور الفورستيريت في

المسحوق 100F-00MS (a) و سليكات المغنيزيوم في المسحوق 00F-100MS (b)

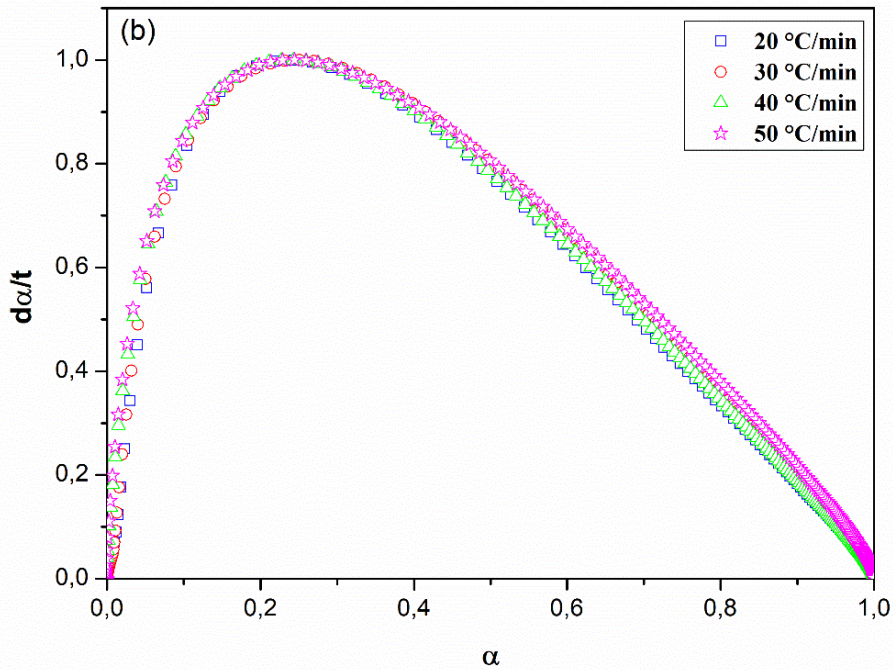
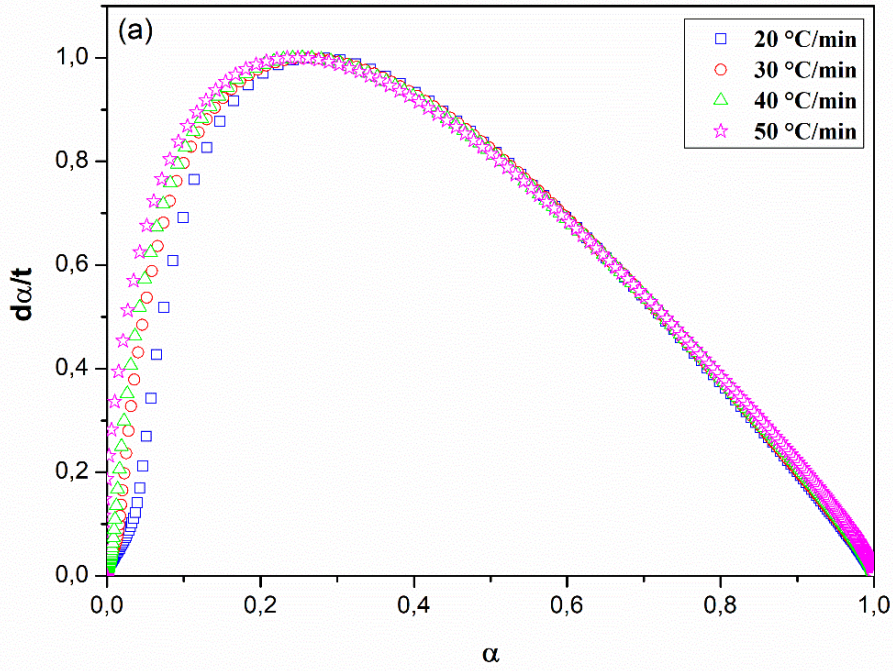


الشكل (14.II): منحني تغيرات الدالة $\ln(\phi/T_p^2)$ بدلالة $1/T$ لتبلور الفورستيريت (a) و سليكات المغنيزيوم (b)

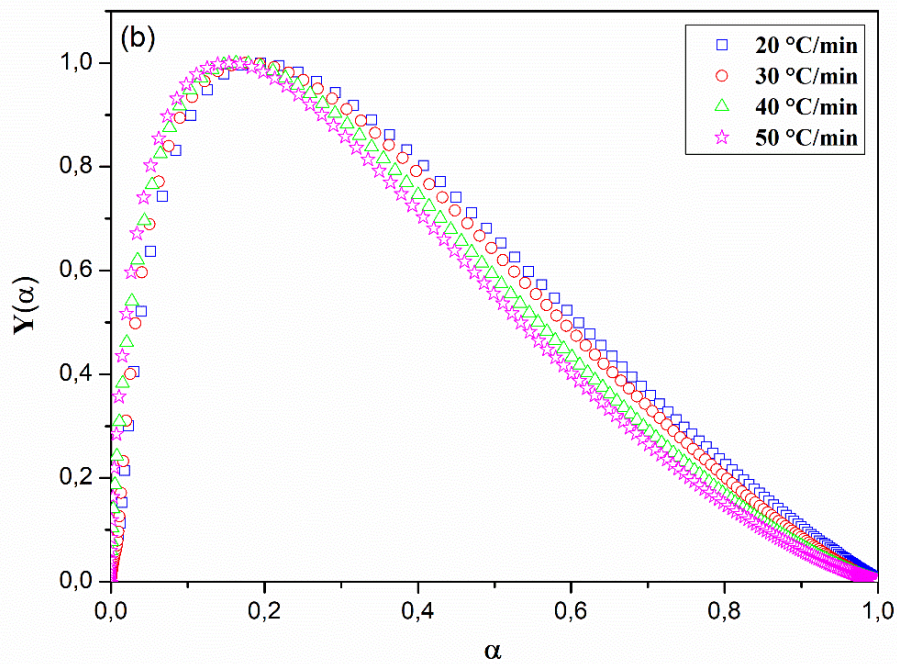
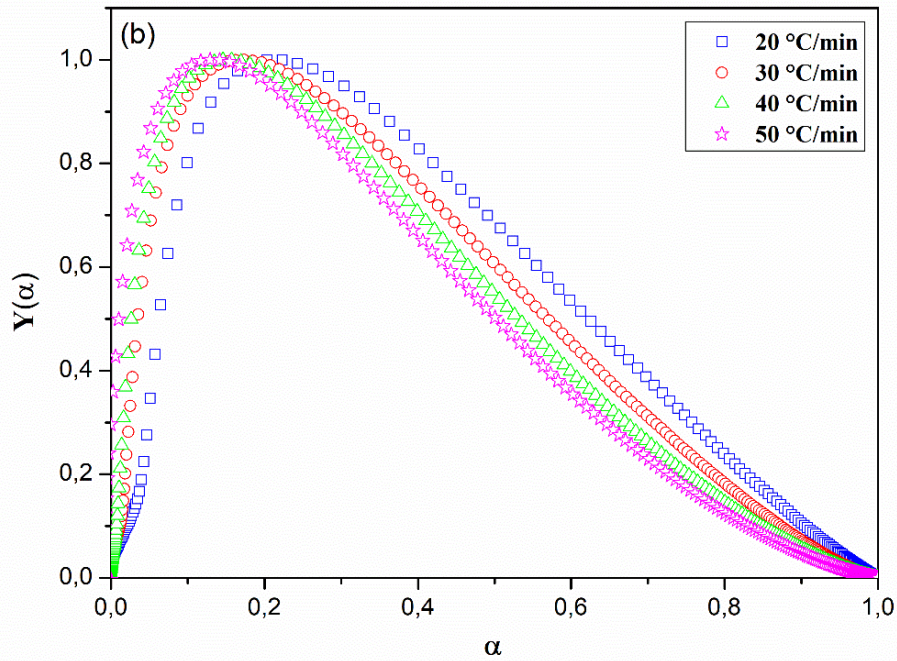


الشكل (15.II): تغيرات نسبة كسر التبلور α وكذا سرعة التبلور $\frac{d\alpha}{dt}$ للفورستيريت (a)

و سليكات المغنيزيوم (b) بدلالة درجة الحرارة

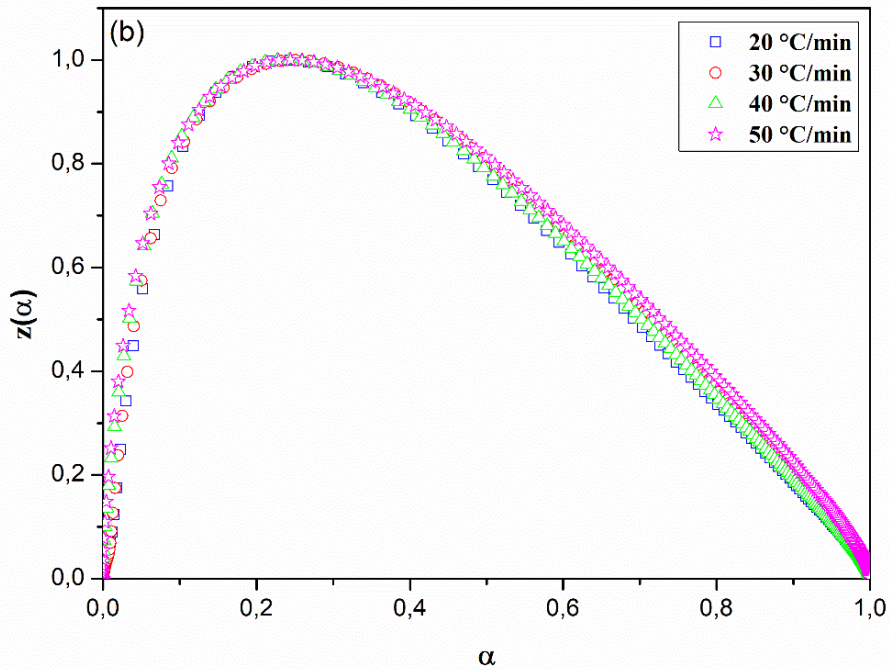
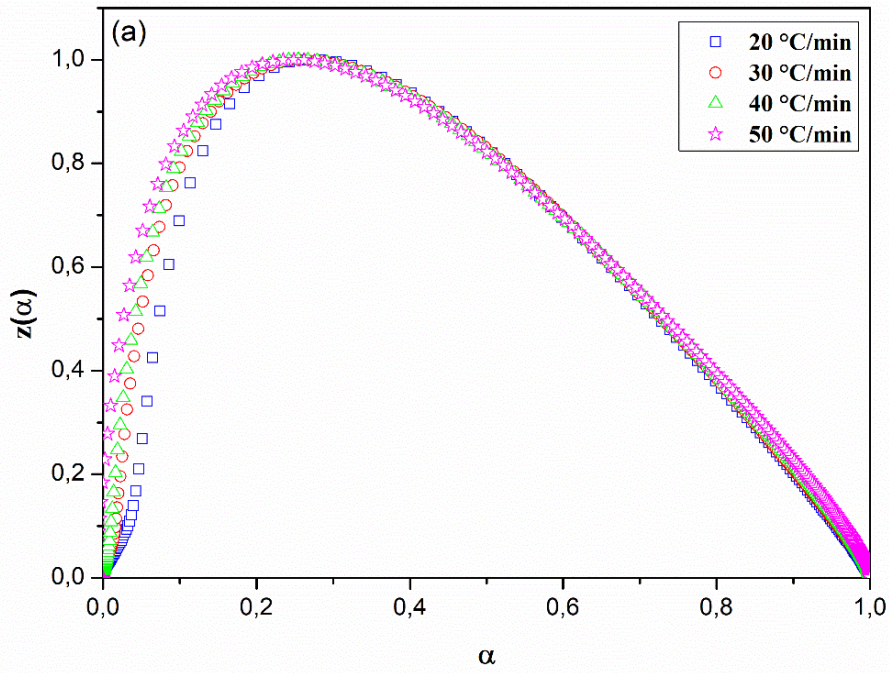


الشكل (16.II): منحنى تغيرات سرعة تبلور $d\alpha/dt$ بدلالة كسرالتبلور α لتبلور الفورستيريت (a) و سليكات المغنيزيوم (b) بمختلف سرع التسخين

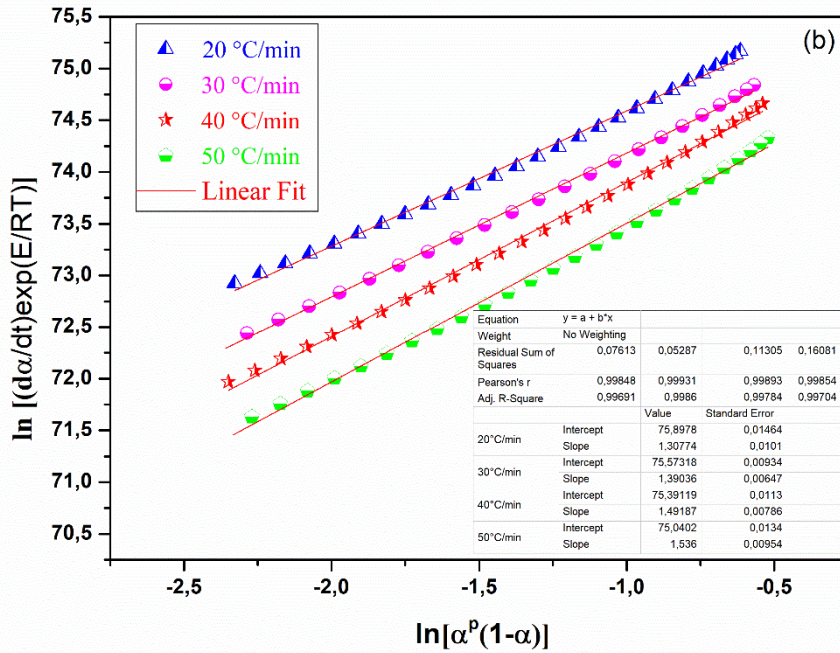
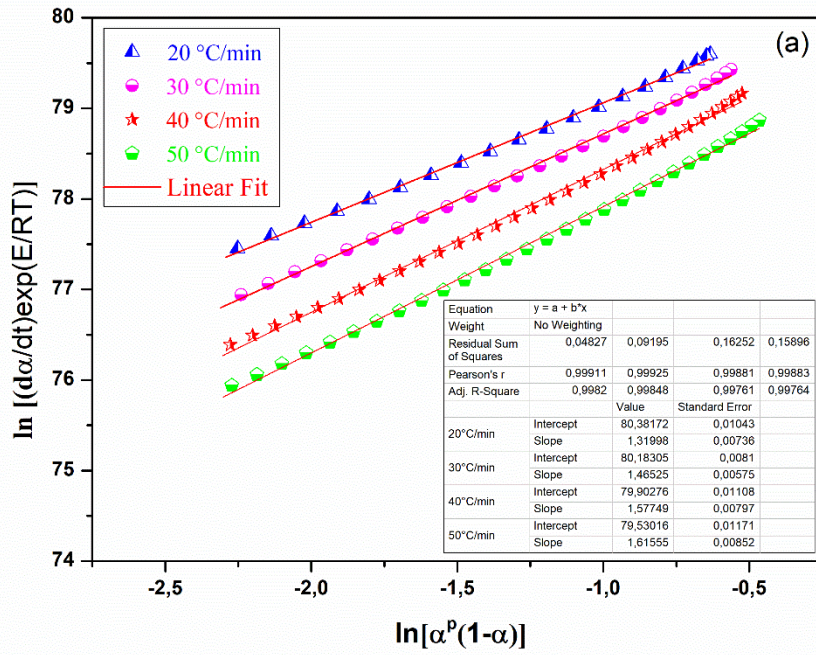


الشكل (17.II): منحنى تغيرات الدالة $Y(\alpha)$ بدلالة كسر التبلور α لتبلور الفورستيريت (a)

و سليكات المغنيزيوم (b) بمختلف سرع التسخين



الشكل (18.II): منحنى تغيرات الدالة $Z(\alpha)$ بدلالة كسر التبلور α لتبلور الفورستيريت (a) و سليكات المغنيزيوم (b) بمختلف سرع التسخين



الشكل (19.II): منحني تغيرات $\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right]$ بدلالة $\ln [\alpha^p (1 - \alpha)]$ لتبلور الفورستيريت (a)

و سليكات المغنيزيوم (b) بمختلف سرع التسخين

الخاتمة

الخاتمة

و نحن في نهاية هذا البحث و جدنا أنفسنا ملزمين إلزاما تاما على أن الطريق لا تزال طويلة و بعيدة للحصول على خلاصة شاملة و كافية لهذا البحث و هذا لا يعني أننا لم نحقق ما كنا نرغب في تحقيقه بل يعني أنا للعمل التجريبي طريق طويلة و حلقات غير منتهية ما إن تنتهي حلقة حتى تظهر فيه حلقات أخرى لا تقل شأنًا و أهمية من الحلقات المنتهية و لهذا فإننا نشعر بأننا خطونا خطوات لا يستهان بها في حل الإشكاليات العلمية التجريبية بوضعنا لبنة من لبنات البحث العلمي التجريبي في دراسة و صناعة المواد الحرارية في مخبر فيزياء و كيمياء المواد بجامعة محمد بوضياف- المسيلة، و من خلال بحثنا هذا و الذي نراه عملا متكاملًا أنجز كله بمخبرنا في مدة لم تتجاوز خمسة أشهر فقد تمكنا من الوصول إلى نتائج هامة يمكن تلخيصها فيما يلي:

أولاً: تحضير و دراسة المساحيق

- ✓ التوصل للشروط المثلى لعملية خلط مساحيق نانومترية من أجل الحصول على خليط متجانس.
- ✓ تحضير عدة مساحيق مكافئة للحصول على عدة مركبات من الفورستيريت-سليكات المغنيزيوم.
- ✓ تحديد كل التحولات الطورية في المساحيق المحضرة بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و المسعري.
- ✓ التتبع الموضعي لتفاعلات تبلور كل من الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم بواسطة التحليل الحراري. المسعري و إنعراج الأشعة السينية.

ثانياً: صناعة العينات

- ✓ صناعة عينات و التتبع الموضعي لتحولاتها الطورية خاصة تحولات التبلور والتليد بواسطة جهاز التمدد الطولي و جهاز إنعراج الأشعة السينية.
- ✓ صناعة عينات من المساحيق المحضرة و دراسة تأثير إضافة أكسيد السليسيوم (تأثير إضافة سليكات المغنيزيوم) و درجة حرارة التليد على نسبة الفراغات المفتوحة و الكتلة الحجمية الظاهرية و معامل التمدد الطولي و النتيجة كانت أنه بزيادة تركيز أكسيد السليسيوم أي بزيادة طور سليكات المغنيزيوم يتناقص معامل التمدد الطولي و كانت أقل قيمة لهذا الأخير هي $7,929.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.
- ✓ تحديد كل الأطوار البلورية في العينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة بواسطة التحليل بالأشعة السينية.

ثالثاً: دراسة آلية وحركية تبلور الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم وعواملها التارموديناميكية

- ✓ بإستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري تم حساب طاقة التنشيط لتبلور كل من الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم و كانت مساوية للقيمتين 727 KJ/mol و 761 KJ/mol على الترتيب.

✓ بإستعمال منهجية Malek's و بإستغلال نتائج التحليل الحراري المسعري تم التوصل بأن النموذج الحركي الأنسب لوصف تبلور كل من طور الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم هو نموذج S'estak Berggren الذي من خلاله تم حساب كل المعاملات الحركية الخاصة بتبلور الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم .

✓ تم تحديد العوامل التارموديناميكية الخاصة بتبلور طور الفورستيريت وسليكات المغنيزيوم بواسطة نتائج التحليل الحراري المسعري و قد و جدنا بأن متوسط قيم الطاقة الحرة و الأنتالبي و الأنتروبي لتبلور طور الفورستيريت مساوية للقيم $303,429 \text{ KJ.mol}^{-1}$ و $751,35675 \text{ KJ.mol}^{-1}$ و $400,7075 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ على الترتيب، أما بانسبة لتبلور طور سليكات مغنيزيوم فإن متوسط قيم الطاقة الحرة و الأنتالبي و الأنتروبي مساوية للقيم $306,453 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ، $717,127 \text{ KJ.mol}^{-1}$ و $363,015 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ على الترتيب ومن هنا تبين لنا أن تفاعل تبلور الفورستيريت و سليكات المغنيزيوم هو تفاعل سريع.

و في الأخير إن أهم ما يمكننا التوصل إليه كنتيجة عامة وكإجابة و حل للإشكاليات المطروحة في بحثنا هذا هو أننا إستطعنا تحضير مركب الفورستيريت و مركبات الفورستيريت - سليكات المغنيزيوم إنطلاقاً من مساحيق نانومترية بأقل تكلفة هذا من جهة و من جهة أخرى إستطعنا و فقا لمنهجية Malek's من و صف و إستنتاج الآلية التي يتبلور بها الفورستيريت و طور سليكات المغنيزيوم .

المراجع

1. S. Sano, N. Saito, S. I. Matsuda, N. Ohashi, H. Haneda, Y. Arita, M. Takemoto, synthesis of high density and transparent forsterite ceramics using nano-sized precursors and their dielectric properties, *Journal of the American Ceramic Society* 89(2006), 568-574.
2. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in materials science* 46 (2001), 1-184.
3. R. E. Birch, F. A. Harvey, Forsterite and other magnesium silicates as refractories, *Journal of the American Ceramic Society* 18(1935), 176-192.
4. C. Frondel, Jacob Forster (1739–1806) and his connections with forsterite and palladium, *Mineralogical Magazine* 38(1992), 545-550.
5. S. Sembiring, A. Riyanto, W. Simanjuntak, R. Situmeang, Effect of MgO-SiO₂ Ratio on the Forsterite (Mg₂SiO₄) Precursors Characteristics Derived from Amorphous Rice Husk Silica, *Oriental Journal of Chemistry* 33(2017), 1828-1836.
6. M.T. Tsai, Synthesis of nano crystalline forsterite bervia a chemical route, *Materials Research Bulletin* 37 (2002), 2213-2226.
7. S. Ramesh, A. Yaghoubi, K. S. Lee, K. C. Chin, J. Purbolaksono, M. Hamdi, M. A. Hassan, Nanocrystalline forsterite for biomedical applications: synthesis, microstructure and mechanical properties, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 25(2013), 63-69.
8. S. M. Mirhadi, A. Forghani, F. Tavangarian, A modified method to synthesize single-phase forsterite nanoparticles at low temperature, *Ceramics Internationa* 42(2016), 7974-7979.
9. S. Ni, L. Chou, J. Chang, Preparation and characterization of forsterite (Mg₂SiO₄) bioceramics. *Ceramics International* 33(2007), 83-88.
10. R. Kamalian, A. Yazdanpanah, F. Moztarzadeh, R. Ravarian, Z. Moztarzadeh, M. Tahmasbi, M. Mozafari, Synthesis and characterisation of bioactive glass/forsterite nanocomposites for bone and dental implants, *Ceramics-Silikáty* 56(2012), 331-340.
11. H. W. Kim, S. H. Shim, Fabrication and structural characterization of Mg₂SiO₄ nanowires, *Applied Physics A* 86(2007), 361-364.
12. L. Mathur, S. S. Hossain, M. R. Majhi, P. K. Roy, Synthesis of nano-crystalline forsterite (Mg₂SiO₄) powder from biomass rice husk silica by solid-state route, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 57(2018), 112-118.
13. T. S. Sasikala, M. N. Suma, P. Mohanan, C. Pavithran, M. T. Sebastian, Forsterite-based ceramic–glass composites for substrate applications in microwave and millimeter wave communications, *Journal of alloys and compounds* 461(2008), 555-559.
14. V. Petričević, S. K. Gayen, R. R. Alfano, K. Yamagishi, H. Anzai, Y. Yamaguchi, Laser action in chromium-doped forsterite, *Applied Physics Letters* 52(1988), 1040-1042.
15. M. El Hadri, H. Ahamdane, M. E. I. Raghni, Sol gel synthesis of forsterite, M-doped forsterite (M= Ni, Co) solid solutions and their use as ceramic pigments, *Journal of the European Ceramic Society* 35(2015), 765-777.
16. S. Chen, X. Zhou, W. Song, J. Sun, H. Zhang, J. Jiang, X. Cao, Mg₂SiO₄ as a novel thermal barrier coating material for gas turbine applications, *Journal of the European Ceramic Society* 39(2019), 2397-2408.
17. C. Kosanović, N. Stubičar, N. Tomašić, V. Bermanec, M. Stubičar, Synthesis of a forsterite powder by combined ball milling and thermal treatment, *Journal of alloys and compound* 389(2005), 306-309.

18. T. Tani, S. Saeki, T. Suzuki, Y. Ohishi, Chromium-Doped Forsterite Nanoparticle Synthesis by Flame Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society* 90(2007), 805-808.
19. S. Nemat, A. Ramezani, S. M. Emami, Recycling of waste serpentine for the production of forsterite refractories: the effects of various parameters on the sintering behavior, *Journal of the Australian Ceramic Society* 55(2019), 425-431.
20. T. W. Cheng , Y. C. Ding, J. P. Chiu, A study of synthetic forsterite refractory materials using waste serpentine cutting, *Minerals engineering* 15(2002), 271-275.
21. L.Cheng, P. Liu, X. Chen, W. Niu, G. Yao, C. Liu, H. Zhang, Fabrication of nano powders by high energy ball milling and low temperature sintering of Mg_2SiO_4 microwave dielectrics, *Journal of alloys and compounds* 513(2012), 373-377.
22. R. Y. S. Zampiva, L. Acauan, A. K. Alves, C. P. Bergmann, Novel forsterite nano structures with high aspect ratio via catalyst-free route, *Materials Research Bulletin* 60(2014), 507-509.
23. I. H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO–MgO–SiO₂ system, *Journal of the European Ceramic Society* 25(2005), 313-333.
24. K. S .Lee, K. C. Chin, S. Ramesh, J. Purbolaksonoa, M. A .Hassan, M. Hamdi, W. D. Teng, Characterization of forsterite ceramics, *Journal of Ceramic Processing Research* 14(2013), 131-133.
25. M. S. A. Maghsoudlou, T. Ebadzadeh, Z. Sharafi, M. Arabi, K. R. Zahabi, Synthesis and sintering of nano-sized forsterite prepared by short mechanochemical activation process, *Journal of Alloys and Compounds* 678(2016), 290-296.
26. W. Wang, L. Tang, W. Bai, B. Shen, J. Zhai, Microwave dielectric properties of $(1-x)(Mg_{0.4}Zn_{0.6})_2SiO_{4-x}CaTiO_3$ composite ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 25(2014), 3601-3607.
27. M. T. Tsai, Effects of hydrolysis processing on the character of forsterite gel fibers. Part I: preparation, spinnability and molecular structure, *Journal of the European Ceramic Society* 22(2002), 1073-1083.
28. R. Vallepu, Y. Nakamura, R. Komatsu, K. Ikeda, A. Mikuni, Preparation of forsterite by the geopolymer technique—Gel compositions as a function of pH and crystalline phases, *Journal of sol-gel science and technology* 35(2005), 107-114.
29. H. T. Sun, M. Fujii, N. Nitta, M. Mizuhata, H. Yasuda, S. Deki, S. Hayashi, Molten-Salt Synthesis and Characterization of Nickel-Doped Forsterite Nanocrystals, *Journal of the American Ceramic Society* 92(2009), 962-966.
30. J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. MacKenzie, Role of Water in the Mechanochemical Reactions of MgO–SiO₂ Systems, *Journal of Solid State Chemistry* 138(1998), 169-177.
31. F. Tavangarian, R. Emadi, Mechanochemical synthesis of single phase nano crystalline forsterite powder, *International Journal of Modern Physics B* 24(2010), 343-350.
32. Yunqing Han, theoretical study of thermal analysis kinetics, Thèse doctorat, University of Kentucky, United States.
33. M. J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica acta* 404(2003), 163-176.
34. J. M. Criado, A. Ortega, Non-isothermal transformation kinetics: remarks on the Kissinger method, *Journal of non-crystalline solids* 87(1986), 302-311.

35. J. Málek, T. Mitsuhashi, J. M. Criado, Kinetic analysis of solid-state processes, *Journal of Materials Research* 16(2001), 1862-1871.
36. S. Vyazovkin , A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica acta* 520(2011), 1-19.
37. J. Málek, The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochimica Acta*, 200 (1992) 257-269.
38. M. Salvador, J. Málek, A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin, *Thermochimica Acta* 228 (1993) 47-60.
39. J.Wan, B. G. Li, H. Fan, Z. Y. Bu, C. J. Xu, Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamine hardener, *Thermochimica Acta* 511(2010), 51-58.
40. G. I. Senum, R. T. Yang, Rational approximations of the integral of the Arrhenius function, *Journal of thermal analysis* 11(1977), 445-447.
41. E. Apaydin-Varol, S. Polat, A. E. Putun, Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate-a TGA-FTIR study, *Thermal Science* 18(2014), 833-842.
42. M. A. Arshad, A. Maaroufi, R. Benavente, J. M. Pereña, G. Pinto, Thermal degradation kinetics of insulating/conducting epoxy/Zn composites under nonisothermal conditions, *Polymer composites* 34(2013), 2049-2060.
43. S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Microstructure, thermal expansion, hardness and thermodynamic parameters of cordierite materials synthesized from Algerian natural clay minerals and magnesia, *boletín de lasociedad española de cerámica y vidrio* xxx(2020),xxx-xxx.

ملخص

إن الهدف من هذا البحث هو تحضير مركب الفوستريت (Mg_2SiO_4) إنطلاقاً من أكاسيد أولية نانومترية و دراسة تأثير إضافة سليكات المغنيزيوم ($MgSiO_3$) على آلية و عوامل تبلور الفوستريت و كذا بعض خصائصه و لهذا الغرض قمنا بتحضير عدة مساحيق مكافئة لتحضير عدة مركبات من الفوستريت - سليكات المغنيزيوم ($xF-(100-x)MS$)، أين قمنا بتتبع الموضعي لتحويلات التبلور بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري التفاضلي و جهاز التمدد الطولي و بإستخدام التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية تعرفنا على الأطوار البلورية المتشكلة في هذه المساحيق، و إنطلاقاً من نتائج التحليل الحراري المسعري التفاضلي تم حساب كل من طاقة التنشيط و معامل التذبذب الذري و المعاملات الترموديناميكية وكذا آلية تبلور طور الفوستريت و طور مغنيزيوم سليكات.

كلمات مفتاحية: الفوستريت، مغنيزيوم سليكات، التحليل الحراري المسعري، إنعراج الأشعة السينية، طاقة التنشيط، المعاملات التارموديناميكية.

Abstract

The main of this present work is to synthesize Forsterite (Mg_2SiO_4) compound using nanomaterials oxides as starting material, and to study the effect of adding magnesium silicate ($MgSiO_3$) on the crystallization mechanism and factors of this compound, as well as some of its properties. For this purpose, we prepared several equivalent powders to prepare several compounds of Forsterite - Magnesium silicate ($xF-(100-x)MS$), where we followed in situ crystallization transformation by Differential scanning calorimetry (DSC) analysis and dilatometry (DL) analysis. The X-ray powder diffraction (XRD) were used on the prepared powders as function of temperature to characterize the crystalline phases. Based on Differential scanning calorimetry (DSC) experiments, the activation energy values, the frequency factor and thermodynamics parameters were calculated.

Keywords: Forsterite, Magnesium silicate, Differential scanning calorimetry, X-ray powder diffraction, the activation energy, thermodynamics parameters.