

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/02/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر الأكاديمي

إعداد الطالبة: جيلط خولة

تحت عنوان:

تأثير إضافة MgO على المركب $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$

المحضر انطلاقا من مواد نانومترية

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

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. بوسندل عبد المجيد
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. فوضيل سحنون
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. والي عامر
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. حرايز مناد

الهدوء

رسالة القلم الرقيق

تعالت في أذني همسات و غصت في بحر من الكلمات ... ماذا اختار من العبارات

فتحرك قلبي قبل قلبي ليكتب اليكم ارقى التحيات

إليك يا نورا انت في عيني ... يا شمعة انارت دربي ... يا من تعبتي ... و كم من ليالي لأجلي سهرتي... يا من افنيتي
عمرك في تعليمي و تربيتي ... يا من دعائك سر توفيقتي ... يا من عطائك بلا حدود ... يا أغلى ما املك في الوجود

إليك يا أماه

إلى الذي لم يفارق حبه قلبي ... و ذكراه في ذهني ... إلى من عاش دوما في مخيلتي ... و لم يغيب يوما عن فكري ...
إلى من أحمل اسمه بكل فخر

إليك ياأبي الغالي

إلى من كانوا سندي و قوتي ... إلى ينابيع الصدق الصافي ... و العطاء الكافي ... إلى من كانوا معي في أصعب
أوقاتي ... و صححوا لي كل اخطائي

اليكم اخواتي و اخواني

إلى من أهواهم... و لن يمل لساني من ذكراهم ... إلى من إذا غابوا لن أنساهم ... و إذا حضروا فبالنفس فديناهم

إلى التوأم المتميز سامي و وسيم

إلى الأختان ... التي لم تلدهم أمي ... بل ولدتهم الأيام ... إلى من تحلو بالإخاء... و تميزوا بالوفاء و العطاء

إلى من عرفت كيف اجدهم ... و تعلمت ألا أخسرهم

إلى أختي عائشة موحادي ... إلى صديقتي و توأم روحي زينب ديلمي

إلى كل الأهل و الأقارب

إلى جميع أساتذة و طلبة فيزياء المواد بجامعة المسيلة

إلى من وسعهم قلبي و لم يسعهم لساني

إلى كل من ذكرتهم اهديكم ثمرة جهدي ... و أغلي ما عندي

أهديكم مذكرة تخرجي

التشكرات

اللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، سبحانك لا نحصي ثناء عليك، أنت كما أثنيت على نفسك خلقت فأبدعت، و أعطيت فأفضت فلا حصر لنعمك و لا حدود لفضلك، وصلى الله و سلم على أشرف عبادك و أكمل خلقك خاتم المرسلين نبينا و رسولنا محمد (صلى الله عليه و سلم) أما بعد:

أتوجه بالشكر و العرفان بكل ما تحمله هاتين الكلمتين من معاني التقدير و الاحترام إلى الاستاذ الكريم **سحنون فوضيل** على اقتراحه و قبوله الاشراف على مذكرتي و على تتبعه المستمر لي طيلة فترة انجاز هذا البحث و كذا نصائحه و ارشاداته القيمة التي بفضلها استطعنا اكمال هذا البحث

كما اتوجه بالشكر الجزيل أيضا إلى أساتذتي الموقرين أعضاء لجنة المناقشة، بداية بالأستاذ **بوصندل عبد المجيد** الذي أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة، و إلى كل من الأستاذ **والي عامر** و الأستاذ **حرايز مناد** على تفضلهم لقبول مناقشة هذه الرسالة فهم أهل لسد خللها، سائلة الله الكريم أن يشيهم عني خيرا كما لا أنسى أن أتقدم بالشكر إلى الأخ الكريم **إسماعيل لعامرة** على مساعدته و تتبعته المستمر لإنجاز هذا البحث و الذي لم يبخل علينا بنصائحه و إرشاداته القيمة و خدماته الجليلة

ولا يفوتني ان أشكر كل أستاذ علمني حرفا أو قدم لي علما أو درسا في هذه الحياة من بداية تعليمي حتى الآن فلکم مني كل التقدير و الاحترام و الامتنان

و في الأخير أشكر كل من ساعدني لإتمام هذا البحث من أساتذة أو طلبة دكتوراه أو زملاء و أصدقاء و أخص بالذكر من برفتهم في دروب العلم سرت و متاعب العمل في المخبر تقاسمت و هم الطلبة

زينب ديلمي و خديجة شودار و بلحوت سعيدة و كزیز لحسن و جعلاب وليد

الفهرس

1	منهجية البحث
2	الاشكالية و الأهداف
3	المقدمة
7	1 الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة و طرق حساب حركية و الية التبلور
7	1.1. المواد الأولية المستعملة
7	1.2. تحضير المساحيق
9	1.3. التحليل الحراري المسعري الموضوعي
9	1.4. تشكيل و تلييد العينات
10	1.5. معامل التمدد الطولي
10	1.6. الصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و البنية المجهرية
12	1.7. طرق حساب آلية و حركية التبلور و المعاملات الترموديناميكية
14	1.7.1. طرق حساب طاقة التنشيط
15	1.7.2. كيفية تحديد آلية التحولات الطورية
16	1.7.3. المعاملات الترموديناميكية
17	2.1. التحليل الحراري المسعري الموضوعي (DSC) للمسحوقين MAS8M و MAS0M
20	2.2. تأثير اضافة أكسيد المغنيزيوم (MgO) على التحولات الطورية
23	2.3. تاثير سرعة التسخين على التحولات الطورية
25	2.4. تأثير درجة الحرارة على تلييد العينات المحضرة
28	2.5. تأثير درجة حرارة التلييد و إضافة أكسيد المغنيزيوم على الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة
28	2.5.1. تأثير درجة حرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة
28	2.5.2. تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية الظاهرية
30	2.6. تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم على الصلادة المجهرية
31	2.7. معامل التمدد الطولي الحراري
33	2.8. آلية و حركية تبلور الانستاتيت و الكوردريت و حساب العوامل الترموديناميكية
33	2.8.1. حركية تبلور الانستاتيت
33	2.8.1.1. تحديد نموذج التفاعل و الثوابت الحركية
45	2.8.1.2. حساب العوامل الترموديناميكية
45	2.8.2. حركية تبلور الكوردريت
46	2.8.2.1. تحديد نموذج التفاعل و الثوابت الترموديناميكية
57	2.8.2.2. حساب العوامل الترموديناميكية
58	الخاتمة

منهجية البحث

في هذا البحث المتواضع الذي تم انجازه بفضل من الله تعالى تحت عنوان تأثير اضافة أكسيد المغنيزيوم على تحضير و خصائص مركب الكوردريت المحضر انطلاقا من مواد نانومترية قمنا بتقسيم خطوات هذا البحث الى ثلاثة أقسام أساسية وهي

اولا المقدمة و التي تم فيها التعرف بالتفصيل إلى تعريف الكوردريت و ذكر اهم خصائصه الفيزيائية و الكيميائية اضافة الى وصف مختلف الطرق التجريبية المتبعة في تحضيره و المعتمدة من طرف معظم العلماء و الباحثين و كذا مختلف مجالات استعمالاته.

ثانيا فصل الطرق التجريبية و الأجهزة المستخدمة و طرق حساب و استنتاج آلية و حركية التبلور حيث قمنا فيه بتعريف طبيعة المواد الاولية المستخدمة و الطريقة المتبعة في تحضير الكوردريت مع حساب الكميات الوزنية الواجب أخذها من المواد الأولية سواء بدون إضافة او بإضافة MgO ثم ذكرنا طرق التحليل و الأجهزة المستخدمة في ذلك، و وضحنا طريقة صناعة العينات و تليدها و كذلك شرحنا طريقة قياس الكتلة الحجمية و الصلادة المجهرية و معامل التمدد الطولي، و ذكرنا اهم الطرق لحساب طاقة التنشيط التي يعتمدها معظم الباحثين ثم شرحنا منهجية الباحث (Malek) لتحديد النموذج الحركي المناسب الذي يصف دالة آلية و ميكانيزم التبلور و الذي بواسطته استطعنا حساب معامل التذبذب الذري و في الاخير ذكرنا المعادلات التي تمكننا من حساب العوامل التارموديناميكية الطاقة الحرة و الانتالبي و كذا الانتروبي.

ثالثا فصل النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها ومناقشتها حيث ناقشنا نتائج التحاليل الحرارية الموضوعية التي تحصلنا عليها تجريبيا من جهاز التحليل الحراري المسعري و جهاز انعراج الأشعة السينية كما ذكرنا تأثير اضافة MgO على آلية التبلور و على الصلادة المجهرية و معامل التمدد الطولي و كذلك ناقشنا تأثير درجة الحرارة على تليد العينات وعلى الكتلة الحجمية، ثم درسنا آلية و حركية تبلور كل من طوري الانستاتيت و الكوردريت و شرحنا الخطوات المتبعة في معرفة النموذج المناسب الذي يصف آلية و ميكانيزم التبلور لكل منهما و ذكرنا طريقة حساب طاقة التنشيط التي اعتمدنا عليها في هذا البحث و معامل التذبذب الذري كما ناقشنا قيم العوامل التارموديناميكية المحسوبة من النتائج التجريبية.

و في الأخير لخصنا أهم النتائج التي تحصلنا عليها من خلال هذا البحث في الخاتمة.

الإشكالية و الأهداف

يملك الكورديريت خصائص ميكانيكية و حرارية جيدة و تبقى هذه الخصائص محافظة على جودتها و قيمتها بارتفاع درجة الحرارة. هذه الخصائص جعلت من الكورديريت متعدد الاستعمالات و في مختلف الميادين. و من اهم عوامل تحسين الخصائص الحجم الحبيبي و كذا كثافة العينات.

و منه فان الإشكالية المطروحة هي كيف نحصل على ناتج ذو حبيبات نانومترية. و كيف نصل الى نسبة تلييد عالية. و كيف نحافظ على اهم خاصية للكورديريت و هي معامل التمدد الطولي.

و في خلال فك هذه الإشكالية تم التطرق الى كيف يمكننا معرفة الية و ميكانيزم تبلور اهم طورين يتشكلان من المساحيق الأولية النانومترية و هما الانستاتيت و الكورديريت من خلال دراسة المعالجات الحرارية. كما توصلنا الى معرفة تأثير الإضافة على كل من طاقة التنشيط و دالة آلية التبلور للطورين السابقين

ان الهدف الأساسي الذي سطر من البداية هو استنتاج بطاقة تعريف لكيفية صناعة عينات مخبرية من الكورديريت و كذا الكورديريت المضاف له أوكسيد المغنيزيوم بنسب وزنية ضعيفة وهذا انطلاقا من مساحيق نانومترية. و من خلال هذا تم استنتاج معامل التمدد الطولي و الصلادة و الكتلة الحجمية و علاقتهم بالإضافات. و من خلال المعالجات الحرارية بجهاز التحليل الحراري المسعري استنتاج الدالة التي تصف حركية التبلور لطورى التشكل و هما الانستاتيت و الكورديريت.

و لأن لأوكسيد المغنيزيوم دور واضح في الخواص الفيزيائية فلقد تم تحديد علاقة الإضافات بدالة حركية تبلور الاطوار الناتجة من المعالجة الحرارية. كما تم دراسة تأثير ذلك على طاقة التنشيط و المعاملات الترموديناميكية لكلا طورى التشكل الأساسيين.

المقدمة

أكتشف الكوردريت أول مرة سنة 1813 و سمي باسم مكتشفه العالم الفرنسي Pierre Louis Cordier وهو عبارة عن مركب ألومينوسيلكات المغنيزيوم ذو التركيب الكيميائي $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ [1-3] و الصيغة الكيميائية $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ [4]، و قد عرف الكوردريت كنوع من الاحجار الكريمة و الذي يتميز بألوانه المتعددة (يتواجد باللون الأزرق و الأزرق الرمادي او الرمادي، الأصفر، البني، الأخضر ... إلخ) و ذلك حسب الشوائب الموجودة فيه كما يتميز بقدرته على تغيير لونه بتغيير اتجاه الضوء الساقط عليه [5].

يتبلور خزف الكوردريت في بنيتين اساسيتين إما في بنية معينة مستقيمة و هو ما يطلق عليه اسم الكوردريت μ أو في بنية سداسية (indialite) و الذي يطلق عليه اسم الكوردريت α وهو الأكثر استقرار في درجات الحرارة المرتفعة [6, 7].

يهتم معظم الباحثين بدراسة الكوردريت و ذلك لخصائصه الجذابة حيث يتميز بخصائص ميكانيكية و كهربائية و حرارية جيدة و ذلك في آن واحد و من اهم الخصائص التي يتميز بها عن باقي الخزفيات الأخرى هو امتلاكه لمعامل تمدد حراري منخفض جدا إضافة الى ثابتي توصيل حراري و نقل كهربائي منخفضين، و ثابت عزل منخفض و كثافة حجمية منخفضة كذلك و مقاومة عالية للصدمات الحرارية (التغير المفاجئ في درجة الحرارة) وللتآكل و يمتلك درجة انصهار عالية [7-9]، إضافة الى انه يتميز باستقرار كيميائي عالي و يتفاعل مع الأحماض المركزة ببطئ و لكنه يذوب في حمض الفلور HF [5] و الجدول (1) يبين قيم أهم الثوابت الفيزيائية الخاصة به.

الجدول (1): بعض الثوابت الفيزيائية للكوردريت [10-12]

معامل التمدد الطولي 25 to 1000 °C (K ⁻¹)	ثابت العزل الكهربائي عند 1 MHz	اجهاد الانحناء عند درجة حرارة الغرفة (GPa)	معامل يونغ (GPa)	الكثلة الحجمية (g.cm ⁻³)	درجة النوبان (°C)
$1.4-2.6 \times 10^{-6}$	5.0	120-245	139-150	2.0-2.53	1470

نظرا لهذه الخصائص المذكورة أعلاه و الفريدة من نوعها فهو يستخدم على نطاق واسع و في مختلف المجالات و ذلك وفق خصائصه الكيميائية و الفيزيائية فهو يستخدم كطوب للأفران و كعوازل كهربائية و حرارية و يستخدم كمادة لتصنيع مكونات الميكروويف و لعل أحدث تطبيقات الكوردريت هو استخدامه في صناعة الرقائق الدقيقة [5].

و يعتبر الكوردريت مركب نادر الوجود في الطبيعة، الشيء الذي أدى بالباحثين الى البحث عن الطرق الممكنة لتحضيره و بأقل التكاليف حيث توجد عدة طرق لتحضير الكوردريت و تختلف باختلاف مجالات استعماله ففي المجالات التي يستخدم فيها في أماكن حساسة وتحتاج لمادة نقية نستعمل طرق عالية التقنية أما في المجالات التي يستعمل فيها الكوردريت كطوب للأفران مثلا فنستعمل الطرق التقليدية لتحضيره و ذلك بخلط المواد الأولية مثل الطلك $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ و الصلصال $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ حتى التجانس ثم تليدها، و أهم الطرق المستخدمة في تحضير الكوردريتوت هي:

اولا التحضير بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة: و تعتبر من الطرق التقليدية المعروفة منذ القدم حيث تعتمد على مبدأ تنشيط المواد الأولية الخام مثل الطلك و الصلصال و خلطها حتى التجانس ثم تليدها، و اعتمد الباحثين على هذه الطريقة كونها سهلة التحضير و غير مكلفة حيث قام الباحث P. Grosjean [13] بدراسة التفاعل بين الطلك و الصلصال الموجود في عدة مصادر و استخلص أن استعمال كتلة % 30 من الصلصال و % 70 من الطلك هي التركيبة المثالية للحصول على اقل قيمة لمعامل التمدد الحراري عند $1000\text{ }^\circ\text{C}$ و ذلك لكل العينات الملبدة عند $1330\text{ }^\circ\text{C}$ ، كما قام الباحث Khabas و زملائه [14] بتحضير الكوردريت انطلاقا من الطلك و المغنيزيوم و توصلوا الى أنه يمكن جعل التفاعل يكتمل في درجات حرارة اقل تحت شروط محددة للتشيط الميكانيكي للمواد الأولية.

كما قام الباحث لعمارة اسماعيل بتحضير الكوردريت انطلاقا من اوكسيد المغنيزيوم و الصلصال المعدني الطبيعي المحلي حيث تمكن من حساب قيم عدة خواص فيزيائية و وجد أن صلادة عينات الكوردريت الملبدة عند $1300\text{ }^\circ\text{C}$ أعلى من تلك الملبدة عند $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [4]، اضافة الى الباحثة رداوي الجيدة [15] التي قامت بتحضير الكوردريت بتكلفة منخفضة انطلاقا من مواد محلية أولية (كاولان جبال دباغ بقالمة و كاولان تمازرت بجيجل) مضافا لها أكسيد المغنيزيوم حيث تمكنت من تحديد التحولات الطورية و معاملات النمو الحبيبي، و بالرغم من كون هذه الطريقة غير مكلفة و سهلة التحضير إلا أنه من الصعب الحصول على نسبة تليد عالية مع المحافظة على الخواص الميكانيكية الجيدة [16] و كذلك ظهور طور زجاجي يؤدي لانخفاض كثافة الكوردريت.

و للتغلب على هذه الصعوبات وجد أنه يجب كلسنة الكوردريت (الصلصال و أكسيد الالمنيوم) ثم خلطهم بالطلق الشيء الذي يمكننا من الحصول على كوردريت أكثر كثافة [17]، كما قام بعض الباحثين باستخدام مساحيق نانومترية (Al_2O_3, MgO, SiO_2) كمواد أولية لتحضير الكوردريت من بينهم فريق البحث المذكور في المرجع [18]، كما قام الباحث Hao Wang و فريق بحثه بدراسة تأثير تراكيب المواد الأولية و درجة حرارة التليد على آلية التفاعلات التي تحدث أثناء تشكيل الكوردريت المحضر انطلاقا من أكاسيد أحادية نقية حيث توصل الى أنه في درجات الحرارة المنخفضة تظهر اولا المركبات الثنائية وهي الفورستيريت (Mg_2SiO_4) و سبينال مغنيزيوم الالومينا $(MgAl_2O_4)$ خلال عملية تشكيل الكوردريت ثم تتفاعل هذه المركبات مع Al_2O_3 و SiO_2

على التوالي لتشكيل الكوردريت و هذا عند درجات حرارة أعلى لكن بإضافة CaO و TiO₂ انخفضت درجة حرارة تشكل الكوردريت [19]

ثانياً التحضير بطريقة المحاليل التقنية: و تعتبر هذه الطريقة إحدى الطرق الكيميائية الحديثة و التي تمكننا من تحضير الكوردريت بدرجة نقاوة عالية، حيث قام الباحث Han and Park [20] بتحضير الكوردريت من مركبات لا عضوية ككترات المغنيزيوم Mg(NO₃)₂·6H₂O و نترات الالمنيوم Al(NO₃)₃·9H₂O و السيليكا الغروية بطريقة الترسيب (المحاليل فوق المشبعة) و في عمل آخر له [21, 22] قام بتحضير و تليد الكوردريت انطلاقاً من الأكاسيد الكحولية باستعمال Si(OC₂H₅)₄ و Al(OC₃H₇)₃ و Mg(OC₂H₅)₂ بطريقة سائل-هلام (sol-gel) و تم تطوير هذه الطريقة التي تم فيها استعمال الأكاسيد الكحولية من طرف Tsai [23] لتحضير ألياف الكوردريت حيث أظهرت نتائج التحليل بانعراج الأشعة السينية ان المواد الليفية الهلامية تبقى في الطور اللابلوري عند درجة الحرارة 800 °C و يبدأ تبلور الكوردريت α عند درجة الحرارة 1050 °C و يتم الحصول على طور وحيد لألياف الكوردريت α عند درجة الحرارة 1300 °C، و ينتج عن تسخين الألياف غير المسنة (لم تستعمل لمدة طويلة عند درجات الحرارة المرتفعة) بنى مجهرية أكثر كثافة و بأحجام حبيبات دقيقة بينما ينتج عن الألياف المسنة عند معالجتها بمعدلات تسخين عالية زيادة في الفراغات المفتوحة.

كما قام الباحث Petrovic و زملائه [24] بتحضير الكوردريت بطريقة سائل-هلام (sol-gel) و وجد أنه في البداية يتبلور الكوردريت μ في ثلاث اتجاهات و هذا من درجة الحرارة 950 °C الى 1000 °C مع وجود كمية ضئيلة من السبينال و يبدأ التحول الطوري من الكوردريت μ الى الكوردريت α عند درجة الحرارة 1100°C و لقد قام الباحثان Lee و Kriven [25] بتحضير الكوردريت من النوع اللابلوري المستقر و المتجانس عن طريق بلورة المحاليل باستعمال محلول بولي فينيل الكحول (PVA) كناقل للبوليميرات، و تتحول هذه السلاسل البوليميرية الطويلة الى مسحوق ناعم و مسامي بعد الكلسنة عند درجة الحرارة 800 °C لمدة 1h، ثم يتم طحن هذا المسحوق المكلسن و ذلك للحصول على مسحوق الكوردريت غير المتبلور بحجم حبيبي 30 nm و مساحة سطح فعالة عالية و خلال هذه الدراسة أيضاً وجد ان مسحوق الكوردريت يتكثف بنسبة 99 % بالإضافة لمعامل تمدد حراري منخفض قيمته حوالي $2.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{-1}$.

ثالثاً طريقة الخزفيات الزجاجية: و تتميز المواد التي تحضر بهذه الطريقة بخصائص زجاجية و فراغات شبه معدومة وبنية مجهرية ذات حبيبات متبلورة و موزعة بشكل ملائم و يتم تحضير الكوردريت بهذه الطريقة انطلاقاً من اذابة الأكاسيد الداخلة في تركيبه (Al₂O₃. MgO. SiO₂) حتى درجة حرارة أعلى من درجات حرارة انصهارها ثم تبريدها في درجات حرارة منخفضة [26] ، بين الباحث Geiss و زملائه [27] من خلال بحثهم انه يمكن الحصول و الاحتفاظ بالطور الزجاجي للكوردريت عن طريق السقاية (التبريد السريع لدرجات حرارة منخفضة) للمواد المذابة ثم بعدها يمكن الحصول على مسحوق ناعم عن طريق تجميع حبيبات الطور الزجاجي الذي تحصلنا عليها بالسقاية و تكثيفها بآلية تليد التدفق اللزج بين درجة حرارة التحول الزجاجي (810 °C) و

درجة حرارة التليين (860 °C) بينما يمكن الحصول على الكوردريت البلوري عن طريق التلدين، قام Diaz و زملائه [28] بوصف طريقة جديدة و مبتكرة لتحضير الكوردريت من المخلفات الجوفية التي تخلفها محطات الطاقة الحرارية الارضية من مواد متنوعة و التي يمكن تنقيتها و استخدامها كمصدر غير تقليدي للمواد الخام لصنع السيراميك الزجاجي و استعمال TiO_2 و ZrO_2 و ZnO و SrO كإضافات، Boccaccini و زملائه [29] قاموا بصنع الكوردريت الزجاجي و ذلك لتحسين خواصها الميكانيكية.

و نظرا لأهمية الكوردريت و اتساع مجالات استخدامه و تعدد الطرق و المواد المستعملة في تحضيره أصبح موضوعا يجذب اهتمام العلماء و الباحثين فأى اختلاف سواء في طرق التحضير او المواد المستعملة يؤدي لاختلاف خصائصه و بالتالي ميادين استخدامه كما أن للإضافات تأثير على آلية و حركية تشكل الكوردريت.

الفصل الأول

الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة

و طرق حساب حركية و الية التبلور

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

1.1 المواد الأولية المستعملة

استعملنا لإنجاز هذا البحث المتواضع ثلاثة أنواع من المساحيق التجارية من رتبة النانومتر كمواو اولىة لتحضير الكوردريت، أولها مسحوق أكسيد الالمنيوم ذو الصيغة الكيميائية Al_2O_3 بدرجة نقاوة % 99 و متوسط بعد حبيبي 80 nm ومسحوق أكسيد المغنيزيوم (MgO) بمتوسط بعد حبيبي قدره 40 nm والذي تصل درجة نقاوته إلى % 99 بالإضافة الى مسحوق أكسيد السليسيوم (SiO_2) والذي يتراوح متوسط بعده الحبيبي ما بين 60 nm و 70 nm أما درجة نقاوته فهي % 98.

1.2 تحضير المساحيق

من أجل تحضير مركب الكوردريت ($2Al_2O_3.2MgO.5SiO_2$) انطلاقا من المساحيق النانومترية للأكاسيد الداخلة في تكوينه و بالاعتماد على الحسابات النظرية و من اجل تحضير 100 g من المسحوق المتجانس للخليط المكافئ لتحضير الكوردريت قمنا بخلط كميات وزنية تقدر ب 34.8 g من مسحوق أكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) و 13.8 g من مسحوق أكسيد المغنيزيوم (MgO) و 51.4 g من مسحوق أكسيد السليسيوم (SiO_2) بواسطة جهاز الساحق الآلي الكوكبي و بما أن الشروط المثالية لاستعمال هذا الجهاز هي استعمال كتلة من المسحوق تساوي العشر من الكتلة الإجمالية لكريات السحق المصنوعة من أكسيد الزركونيوم و قطرها 10 mm و كتلتها الكلية تساوي 219 g و لذلك كنا في كل مرة نقوم بتحضير 21.9 g من الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت و كانت العملية تعاد في نفس الشروط عدة مرات حتى نحصل على الكمية الكافية لإنجاز التجارب المطلوبة.

ومن اجل تحضير 21,9 g من الخليط المكافئ لتحضير الكوردريت قمنا بخلط كميات وزنية من مساحيق المواد الأولية والتي تقدر ب 7,62 g من مسحوق أكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) و 3,02 g من مسحوق أكسيد المغنيزيوم (MgO) و 11,26 g من مسحوق أكسيد السليسيوم (SiO_2) بواسطة جهاز السحق لمدة 3 h

بسرعة دوران 180 t/min مع 60 ml من الماء المقطر و1% من محلول PVA (بولي فينيل الكحول) الذي يساعد على تجانس تركيز توزع الحبيبات المختلفة للمسحوق، و بعد الانتهاء من عملية السحق قمنا بتجفيف الخليط المتحصل عليه في فرن التجفيف عند درجة الحرارة 120 °C لمدة 24 h (مع تغطية الخليط اثناء التجفيف بورق الالمنيوم لمنع تطاير وخروج حبيبات الخليط اثناء عملية التجفيف لأنها من رتبة النانو) وبعد تجفيف الخليط نقوم بسحقه يدويا.

وبنفس طريقة التحضير المشروحة سابقا قمنا بتحضير عدة مساحيق مختلفة لدراسة تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم و استعمالنا التأشير MASxM بحيث يعني MSA أكسيد المغنيزيوم و السليسيوم و الألومنيوم المكافئ لتشكل الكوردريت أي ان MAS تعني 2MgO و 2Al₂O₃ و 5SiO₂ اما xM فتعني نسبة الإضافة الكتالية من أكسيد المغنيزيوم المضاف و لقد استعمالنا النسب الوزنية 2 و 4 و 6 و 8 و طبعا النسبة صفر أي بدون اضافة

والجدول (1-1) يبين الكميات الوزنية المستعملة من الاكاسيد المختلفة في تحضير 100 g من المسحوق و كذا كمية أكسيد المغنيزيوم المضافة اما الجدول (2-1) فيوضح الكميات الوزنية للمواد الاولية من اجل تحضير 21,9 g , من الكوردريت لمختلف التراكيز و هي الكمية التي نستعملها في كل مرة و تكافئ عشر كتلة كريات السحق و هي النسبة المناسبة للحصول على احسن شروط السحق.

الجدول (1-1): الكميات الوزنية للمواد الاولية من اجل تحضير 100 g من الكوردريت لمختلف التراكيز

Samples	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	MgO المضاف	الكتلة الاجمالية
MAS0M	34,86	13,78	51,36	0,00	100g
MAS2M	34,17	13,50	50,33	2,00	100g
MAS4M	33,47	13,23	49,30	4,00	100g
MAS6M	32,77	12,95	48,28	6,00	100g
MAS8M	32,07	12,68	47,25	8,00	100g

الجدول (1-2): الكميات الوزنية للمواد الأولية من اجل تحضير 21,9 g من الكورديت لمختلف التراكيز

Samples	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	MgO المضاف	الكتلة الاجمالية
MAS0M	7,64	3,02	11,25	0,00	21,9
MAS2M	7,48	2,96	11,02	0,44	21,9
MAS4M	7,33	2,90	10,80	0,88	21,9
MAS6M	7,18	2,84	10,57	1,31	21,9
MAS8M	7,02	2,78	10,35	1,75	21,9

1. 3. التحليل الحراري المسعري الموضوعي

بعد تحضير الخليط المكافئ لتشكل الكورديت MASxM سواء بدون إضافة او بإضافة أكسيد المغنيزيوم قمنا بمعالجته حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري التفاضلي (DSC) من نوع LABSYS DTA/DSC-TG SETARAM EVO وذلك لهدفين، الهدف الاول هو معرفة التحولات الطورية التي تحدث اثناء المعالجة الحرارية للخليط خاصة (التحولات الماصة او الناشئة للحرارة) حيث قمنا بمعالجة المسحوق بداية من درجة حرارة الغرفة الى غاية 1350 °C بسرعة تسخين قدرها 30 °C/min للمسحوقين MAS8M و MAS0M، و الهدف الثاني هو معرفة نوعية هذه التحولات الطورية وماهيتها وهذا باجراء التحليل الحراري الموضوعي للمساحيق السابقة و يتم هذا بالتتابع الموضوعي لكل التحولات المقصود دراستها و هذا بإجراء تجربة التحليل المسعري قبل التحول الطوري و التوقف ثم اجراءها لبعده التحول و بإجراء التحليل البنوي لنتائج التجربة قبل و بعد التحول نتعرف على الطور المتشكل. و لقد تم هذا للمسحوقين السابقين.

1. 4. تشكيل و تليد العينات

من اجل دراسة بعض الخصائص الفيزيائية كقياس تغير الكتلة الحجمية العيانية بدلالة التركيز و درجة الحرارة و تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم على كل من الصلادة المجهرية و معامل التمدد الطولي و كذا من اجل بعض التحاليل المهمة كالبنية المجهرية و تأثير المتغيرات الفيزيائية عليها قمنا بصناعة عينات انطلاقا من المساحيق المحضرة سابقا بطريقة الضغط الأحادي الاتجاه شكلها اسطواني بقطر 13 mm و كتلة 500 mg حيث قمنا بكبس العينات بواسطة جهاز الضغط الهيدروستاتيكي اليدوي تحت ضغط 75 MPa لمدة زمنية كافية

لانتشار الضغط في كل أنحاء العينة (5 min) و استعمال مضخة تفريغ الهواء من المسحوق لتسهيل تجانس توزع الضغط في المسحوق. و بعد الانتهاء من عملية تشكيل العينات قمنا بتليدها بواسطة فرن كهربائي في درجات الحرارة $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسرعة $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (لتجنب حدوث تشققات للعينة اثناء خروج الماء) لمدة 2h.

1.5. معامل التمدد الطولي

من اجل معرفة معامل التمدد الطولي و دراسة تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم و كذا التحولات الطورية المصاحبة لتمدد أو تقلص في طول العينة إستعملنا جهاز التمدد الطولي الحراري التفاضلي من نوع NETZSCH dilatometer model Dil 402 C تصل درجة حرارته القصوى الى $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ و ذلك بمعالجة العينات المحضرة بعد تشكيلها حراريا بداية من $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ الى $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسرعة $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ لمدة 15 min و ذلك بوضعها في حامل خاص يحتوي على مزدوج حراري يعمل على قياس درجة حرارة العينة داخل الفرن الكهربائي و هذه الاخيرة تتغير ابعادها استجابة الى عملية التسخين و يتم الكشف عن هذه التغيرات بواسطة جهاز حساس جدا موضوع في تماس مع العينة متصل بملقط يعمل على تحويل هذه التغيرات في الابعاد الى اشارات يتم تسجيلها في جهاز الحاسوب وفق برنامج خاص يعطي منحنيات التغير في الطول بدلالة درجة الحرارة.

1.6. الصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و البنية المجهرية

بعد انتهائنا من عملية تليد العينات نقوم بصقلها بواسطة أوراق الصقل من نوع كربيد السيلكون (SiC) ذات الرقم 600، 800، 1200، 1800، 2000، 2400، 4000، 5000 باستعمال سرعة دوران ثابتة لجهاز الصقل و لضغط مناسب على العينة واثناء عملية الصقل نتأكد من عدم وجود الخدوش والخطوط على السطح المصقول للعينة بواسطة المجهر الضوئي وعند الانتهاء من عملية الصقل نقوم بالمعالجة الحرارية للعينات التي تم صقلها في فرن كهربائي عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة التليد ب $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ربع ساعة.

بعد الانتهاء من عملية الصقل نقوم بقياس الصلادة المجهرية بطريقة فيكرس باستعمال الجهاز Zwick micro hardness tester (Zwick 3210) حيث يقوم الجهاز بتطبيق كتلة قدرها 200 g على العينة لمدة 10 ثواني، بعدها يتم قراءة قيمة الصلادة المجهرية مباشرة من الجهاز بوحدة Hv التي تحول فيما بعد الى وحدة GPa.

ولقياس الكتلة الحجمية استخدمنا 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 وهي 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 تفرغ الهواء و تعويضه بالسائل (الماء المقطر) الذي غمرت فيه العينات بعدها نعيد وزن العينات داخل هذا السائل عدة مرات و نأخذ كتلتها المتوسطة وهي m_2 ، و أخيرا نقوم بوزن العينات مباشرة في الهواء عدة مرات بعد إخراجها من السائل (الماء المقطر) مع المسح الخفيف لها و نأخذ كتلتها المتوسطة وهي m_3 بعدها نقوم بحساب الكتلة الحجمية العيانية و الظاهرية و كذا نسبة الفراغات المفتوحة للعينات للعينة حسب المعادلات التالية:

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{H_2O} \quad (1)$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_{H_2O} \quad (2)$$

$$\frac{V_{po}}{V_T} \times 100 = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (3)$$

حيث : ρ_{app} و ρ_{bulk} و ρ_{H_2O} هي الكتلة الحجمية الظاهرية و العيانية و نسبة الفراغات المفتوحة على الترتيب.

بعد الانتهاء من عملية صقل العينات ومعالجتها حراريا عند درجة حرارة اقل من درجة حرارة التليد بـ 150 درجة مئوية لمدة ربع ساعة نقوم بتغطيتها بطبقة رقيقة من الذهب ثم نقوم بتصويرها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح.

ملاحظة قياس الصلادة المجهرية و التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح يكون للعينات الكورديريت الملبدة عند درجات الحرارة الأكبر من 1200 °C والاقبل من 1400 °C أي عند درجات الحرارة الموافقة لتشكل طور الكورديريت كطور وحيد فقط.

1. 7. طرق حساب آلية وحركية التبلور والمعاملات التارموديناميكية

تعد تقنية التحليل الحراري من التقنيات الأكثر شيوعا و إستخداما و ذلك لأهميتها في معرفة آلية التحولات الطورية و وصف ودراسة سلوكها الفيزيائي و الكيميائي في الحالة الصلبة و قد تكون بثبوت أو تغير في درجة حرارة المعالجة و التي هي بدورها تمثل صور لدوال المقادير الفيزيائية و الكيميائية في الحالة الصلبة و ذلك بالاعتماد على أجهزة التحليل الحراري والتي 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 [30]، و قد مكنت تقنية التحليل الحراري من وصف حركية التحولات الطورية و الحصول على معلومات حركية التفاعل مع كمية صغيرة من كمية المادة الصلبة بالإضافة إلى استنتاج كل القيم والثوابت التارموديناميكية الخاصة بالتحولات و ذلك انطلاقا من القانون العام الذي يصف التحولات الطورية إنطلاقا من العلاقة التالية [30-39]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (4)$$

حيث:

✓ α : يمثل كسر التفكك أو كسر التبلور و تختلف تسميته باختلاف تقنية و نوع التحليل الحراري المستعمل ففي تقنية التحليل 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 الطاقة بالنسبة إلى الطاقة الكلية حسب العلاقة التالية [38]:

$$\alpha = \frac{\int_0^t Q dt}{\int_0^{t_f} Q dt} \quad (5)$$

$K(T)$: ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة و يعطى حسب علاقة اريونيس (Arrhenius) [32, 37]:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

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 الآلية و الميكانيزم الذي يحدث به التحول و يمكن تعريف دالة أخرى تصف هي أيضا آلية و ميكانيزم التحولات و هذا بعد تعويض المعادلة (6) في المعادلة (4) وفق العلاقة التالية [30, 37]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

وبهذا تصبح $g(\alpha)$ هي أيضا دالة تصف آلية و ميكانيزم التحول الطوري الذي يحدث مع أخذ سرعة التسخين $dT/dt = \theta$ و لتبسيط المعادلة (7) أكثر نستعمل طريقة تبديل المتغير بوضع $x = \frac{E_a}{RT}$ فتصبح المعادلة (7) تكتب بالشكل التالي [32, 35, 37]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE_a}{\theta R} \int_0^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (8)$$

ومن 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 والمبينة في الجدول (3-1) أدناه [31].

الجدول (3-1): العبارات التقريبية للتكامل $p(x)$ [31].

درجة التقريب	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	$\frac{\exp(-x)}{x} \frac{x^3+18x^2+88x+96}{x^4+20x^3+120x^2+240x+120}$

ويعتبر الباحثان Samm and Yong [32, 33] بأن التقريب الرابع (الجدول (3-1)) هو الأكثر دقة في وصف آلية التفاعل الحقيقية وبهذا نكون قد اقتربنا من تحديد عبارة $g(\alpha)$ بعد حساب طاقة التنشيط E_a ومعامل التذبذب A و تعويضهما في عبارة $g(\alpha)$.

1.7.1 طرق حساب طاقة التنشيط

تعرف طاقة التنشيط بأنها الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد من أي طور وتختلف طرق حسابها باختلاف الظروف التارموديناميكية للمعالجة الحرارية سواءا كانت بثبوت أو بتغير درجة حرارة المعالجة.

حالة ثبوت درجة الحرارة

و هذه الحالة نادرا ما يتم إستعمالها رغم دقتها و ذلك لصعوبة تحقيق الشروط الإيزوترمية خاصة في المرحلة الأولى (الحضانة) من بداية التحولات و كذلك لكونها تستغرق وقتا أطول و يمكن 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 وذلك إنطلاقا من العلاقة التالية [32]:

$$\ln t_f = \frac{E}{RT_i} + C_1 \quad (9)$$

t_f : الزمن اللازم للوصول إلى نقطة التحول

T_i : درجة حرارة نقطة التحول

C_1 : ثابت يعتمد على النموذج الحركي للتفاعل

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 للنتائج في درجة حرارة ثابتة لذا سنقوم بعرض مختلف النماذج المعتمدة في تحديد E و قد صنفت هذه النماذج إلى صنفين كآلاتي [32]:

الصنف الأول طريقة سرعة التحول الايزوترمي rate-isoconversion methods: أو كما يسمى بطريقة Fridman و هي طريقة لا تستند على أي إفتراضات أو تقريبات و هي تعتمد على تعويض المعادلة (6) في المعادلة (4) و إدخال عليها اللوغاريتم لنحصل على المعادلة الأتية [32, 40, 41]:

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

و يتم حساب طاقة التنشيط في هذه الحالة إنطلاقا من المعادلة (6) 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 طريقة التحول الايزوترمي الدالة $p(x)$ $p(x)$ -isoconversion methods : و يعتمد على إجراء تقريبات على الدالة $g(\alpha)$ المذكورة في المعادلة (8) وذلك بإجراء بعض تقريبات على التكامل $P(x)$ المذكور سابقا و بإختلاف القيم التقريبية للتكامل $P(x)$ فقد تم إستنتاج عدة طرق لحساب طاقة التنشيط وأهمها هي طريقة Kissinger-Akahira-Soumuse وتعرف أيضا بطريقة Kissinger المعممة وهي تعتبر من أفضل الطرق المعتمدة في حساب طاقة التنشيط [32, 40, 41].

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

$$P(x_f) = \frac{\exp(-x_f)}{x_f^2} \quad (11)$$

لأنه في معظم التحولات في الحالة الصلبة يكون لدينا عمليا.

$$15 < x_f < 60$$

و بتعويض قيمة $P(x_p)$ بعبارته في المعادلة (8) و إدخال اللوغريتم نحصل على معادلة Kissinger [32] التالية:

$$\ln\left(\frac{\theta}{T_f^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_f}\right) + C \quad (12)$$

و يتم حساب طاقة التنشيط في هذه الحالة إنطلاقا من المعادلة (12) بتمثيل تغيرات $\ln\left(\frac{\theta}{T_f^2}\right)$ بدلالة $\left(\frac{1}{T_f}\right)$ والتي هي عبارة عن خط مستقيمة من ميله يمكن حساب طاقة التنشيط.

1. 7. 2. 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 الأسهل نسبيا و أفضلهم [36-39]. حيث تعتمد هذه الأخيرة حسب الإفتراضات الفيزيائية و الهندسية على تحويل البسيط للنتائج التجريبية إلى منحنيات بيانية مع الزامية التحديد المسبق لطاقة التنشيط ليتم تعويضها مباشرة في منهجية Malek عبر المعادلات الأتية [35-38]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (13)$$

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp(x) = A \cdot f(\alpha) \quad (14)$$

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{T}{\beta} \pi(x) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad (15)$$

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (16)$$

حيث: $x = \frac{E}{RT}$ و $f(\alpha)$ و $g(\alpha)$ دوال تصف آلية التفاعل و ϕ 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 [35-38]، وفي الاخير وبعد 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 (4-1) [39]، و بعد إستنتاج الدالة التي تصف آلية التحولات الطورية يمكننا معرفة معامل التذبذب A و هذا بعد تعويض عبارة الدالة $f(\alpha)$ في المعادلة (12).

الجدول (4-1): بعض النماذج الحركية وقيم α_p^∞ و α_m النظرية لها حسب نموذج Malek [39].

Reaction model	Notation	$f(\alpha)$	α_p^∞	α_m
Reaction order	RO (n)	$(1 - \alpha)^n$	$(1 - n)^{\frac{1}{1-n}}$	0
Jhonson Mehl Avrami general equation	JMA (m>1)	$m(1 - \alpha) \{-\ln(1 - \alpha)\}^{1-\frac{1}{m}}$	0.633	$1 - \exp(\frac{1}{n} - 1)$
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
<i>Šesták Berggren</i>	SB (m,n)	$\alpha^m(1 - \alpha)^n$	$(0, \alpha_p)$	$m/(m + n)$

1. 7. 3. المعاملات الترموديناميكية

بعد تحديد قيمة كل من طاقة التنشيط ومعامل التذبذب يمكننا حساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة ΔG ، الأنتالبي ΔH و الأنتروبي ΔS) باستعمال المعادلات التالية [42-44]:

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = v \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (17)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (18)$$

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

الفصل الثاني

النتائج و المناقشة

2. 1. التحليل الحراري المسعري الموضوعي (DSC) للمسحوقين MAS0M و MAS8M

من أجل معرفة و تحديد درجة حرارة التحولات الطورية التي تحدث للمسحوق المكافئ لتشكيل الكورديريت اثناء المعالجة الحرارية ومعرفة تأثير اضافة اكسيد المغنيزيوم على ذلك. أخذنا كميات وزنية من هذين المسحوقين و قمنا بتحليلهما بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري و الذي مكنا من رسم عدة منحنيات حيث:

يمثل الشكل (1-2) منحني التحليل الحراري المسعري (DSC) للمسحوقين MAS0M و MAS8M من درجة حرارة الغرفة الى غاية 1400 C° بسرعة تسخين $30\text{ C}^\circ/\text{min}$ و ان ما يمكن استنتاجه هو:

- المنحنى (a) يبين وجود تحولين ماصين للحرارة و ذلك عند درجة الحرارة 150 C° و هو ناتج عن خروج ماء الرطوبة و الثاني عند درجة الحرارة 1210 C° اضافة الى وجود ثلاثة تحولات ناشرة للحرارة و هذا عند درجات الحرارة 866 C° و 1231 C° و 1343 C° .

- المنحنى (b) يبين وجود ثلاثة تحولات ماصة للحرارة وهذا عند درجة الحرارة 150 C° و هو ناتج عن خروج ماء الرطوبة و كذلك عند درجتى الحرارة 1220 C° و 1355 C° اضافة الى وجود ثلاثة تحولات ناشرة للحرارة و هذا عند درجات الحرارة 864 C° و 1240 C° و 1282 C°

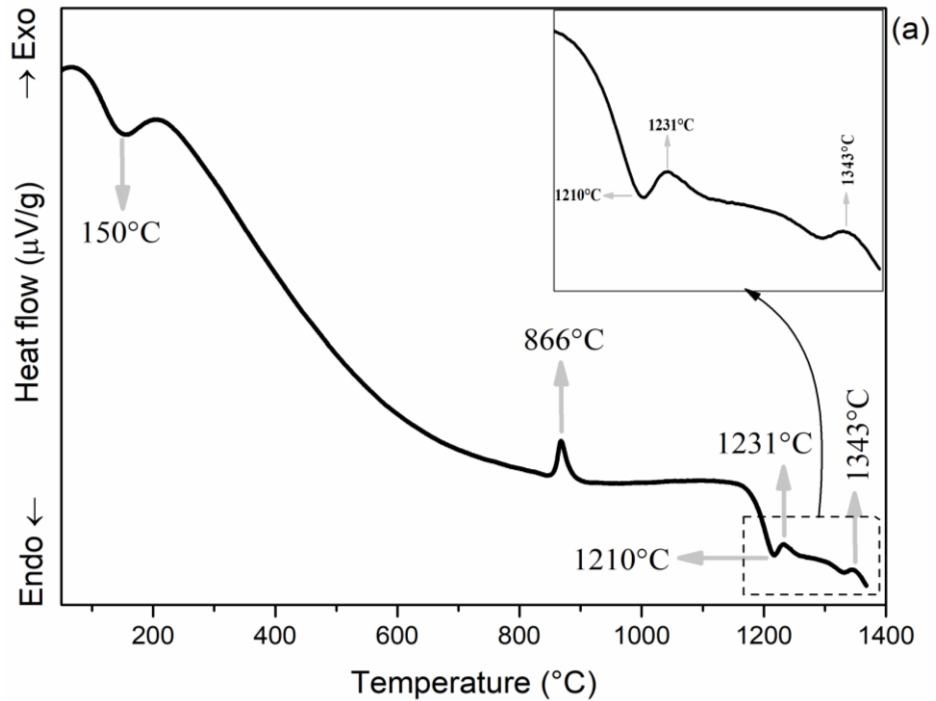
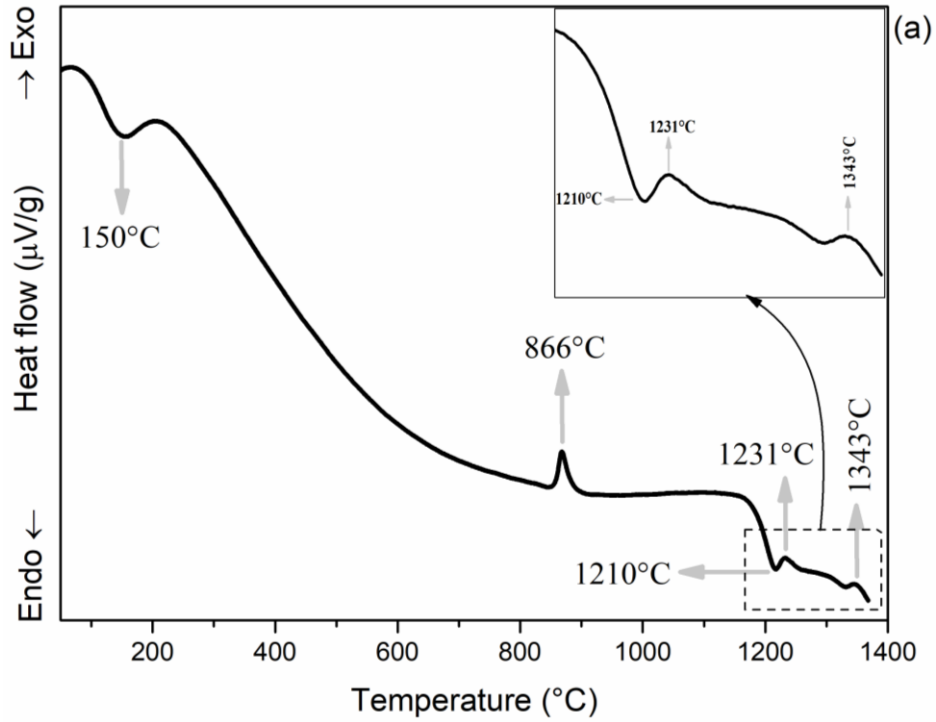
الشكل (2-2) يمثل منحني التحليل الحراري المسعري الموضوعي قبل و بعد كل تحول طوري (نبض) ل MAS0M و MAS8M و الغاية من هذا المنحنى هو معرفة ماهية التحولات الطورية التي يبينها التحليل الحراري المسعري و الموضحة في الشكل (1-2) و تتبعا، و ذلك بتسخين كمية من المساحيق بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري قبل و بعد كل تحول طوري ثم نزع العينة عند درجة حرارة الغرفة و نقوم بتحليلها بواسطة جهاز الاشعة السينية

بعد التحليل الحراري المسعري للمسحوق المكافئ لتشكيل كل من الكورديريت و الكورديريت مضاف له 8 بالمئة أوكسيد المغنيزيوم قبل و بعد كل تحول طوري قمنا بتحليل هذه المساحيق بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية حيث :

الشكل (2-3) و الشكل (2-4) يبينان طيف انعراج الاشعة السينية الناتج عن التحاليل الحرارية الموضوعية عند درجات الحرارة 845 C° ، 900 C° ، 1160 C° ، 1210 C° ، 1250 C° ، 1300 C° ، 1400 C° للمسحوق MAS0M و عند درجات الحرارة 845 C° ، 900 C° ، 1160 C° ، 1200 C° ، 1256 C° ، 1315 C° للمسحوق MAS8M حيث اظهرت نتائج التحليل انه

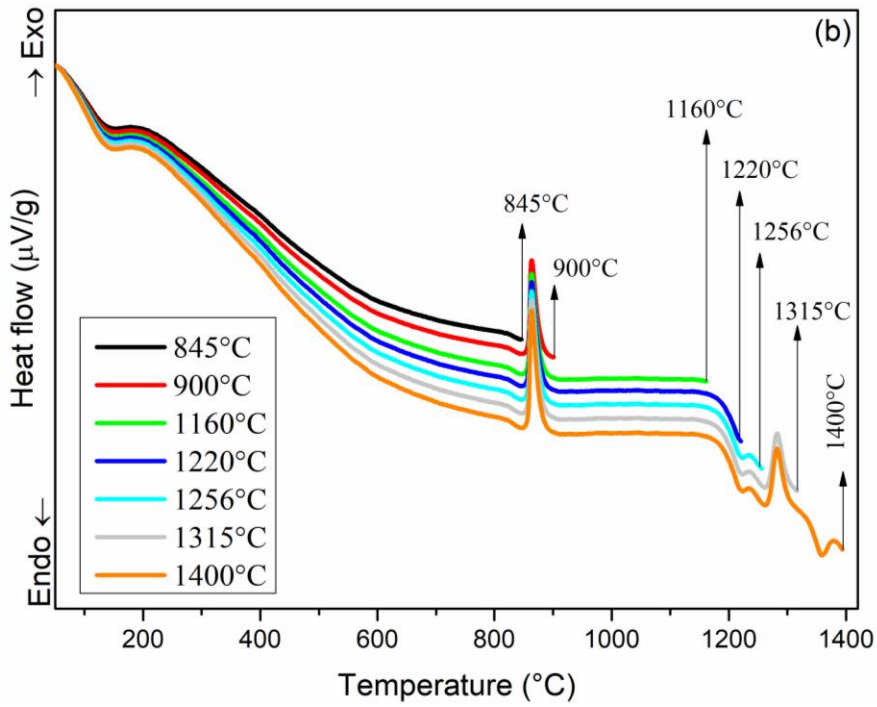
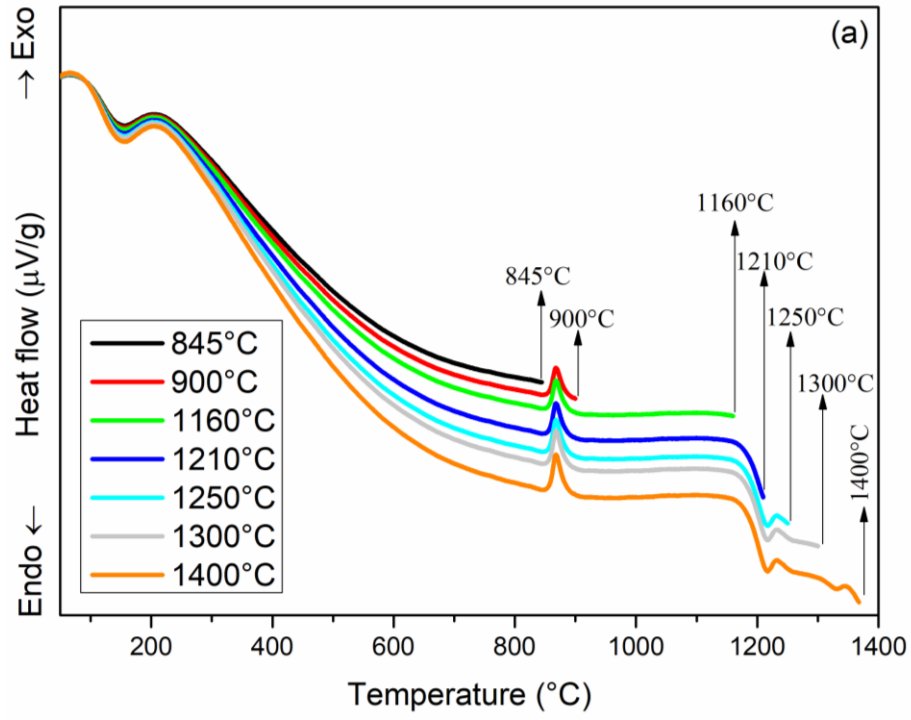
- عند درجة الحرارة 845°C وجود قمم انعراج واضحة عند تحليلها بواسطة برنامج HighScore Plus تبين بأنها تابعة لأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 المتبلور في طور Corundum و ذلك لكل من MAS8M و MAS0M
- عند درجة الحرارة 900°C و 1160°C نلاحظ ظهور قمم انعراج جديدة بالتحليل اتضح بانها تابعة لطور الأنستاتيت و الذي سنرمز له بالرمز MS وهذا دليل على أن التحول المبين في منحنى التحليل الحراري التفاضلي في المجال الحراري من 845°C إلى 900°C (أول التحولات الناشئة للحرارة) يعود إلى تبلور طور الأنستاتيت وذلك لكل من MAS8M و MAS0M
- عند درجة الحرارة 1210°C ل MAS0M و 1220°C ل MAS8M نلاحظ وجود قمم انعراج جديدة تابعة لطور أكسيد السليسيوم SiO_2 المتبلور في طور Cristobalite بالإضافة الى ظهور قمم انعراج جديدة اخرى تعود الى تشكل طور السفارين ل MAS8M
- عند درجة الحرارة 1250°C ل MAS0M و 1256°C ل MAS8M نلاحظ ظهور قمم انعراج جديدة تابعة لتشكيل طور الكورديريت μ و هذا ما يظهره التحول الطوري (ثاني التحولات الناشئة) في منحنى التحليل الحراري المسعري الموضعي في المجال الحراري من 1210°C الى 1250°C ل MAS0M و من 1220°C الى 1256°C ل MAS8M، اما بالنسبة للمجال الحراري من 1160°C إلى 1210°C ل MAS0M و من 1160°C إلى 1220°C ل MAS8M (ثاني التحولات الماصة للحرارة) يعود إلى تنوي حبيبات طور الكورديريت μ
- عند درجة الحرارة 1300°C للعينة MAS0M نسجل اختفاء شبه تام لقمم الانعراج لأكسيد الألمنيوم
- عند درجة الحرارة 1400°C للعينة MAS0M و 1315°C للعينة MAS8M نلاحظ اختفاء قمم الانعراج التابعة للأطوار السابقة و ظهور قمم انعراج جديدة تابعة لتبلور طور الكورديريت α المستقر و هذا ما يبينه التحول الطوري في منحنى التحليل الحراري المسعري الموضعي في المجال الحراري من 1300°C إلى 1400°C للعينة MAS0M و من 1256°C إلى 1315°C للعينة MAS8M (ثالث التحولات الناشئة للحرارة)

- عند درجة الحرارة $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ لـ MAS8M تختفي كل قمم الانعراج التابعة للكورديريت α و هذا ما يدل على ان التحول الطوري المبين في التحليل الحراري المسعري الموضعي من $1315\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ و هو ثالث التحولات الناشئة للحرارة راجع لتفكك طور الكورديريت α



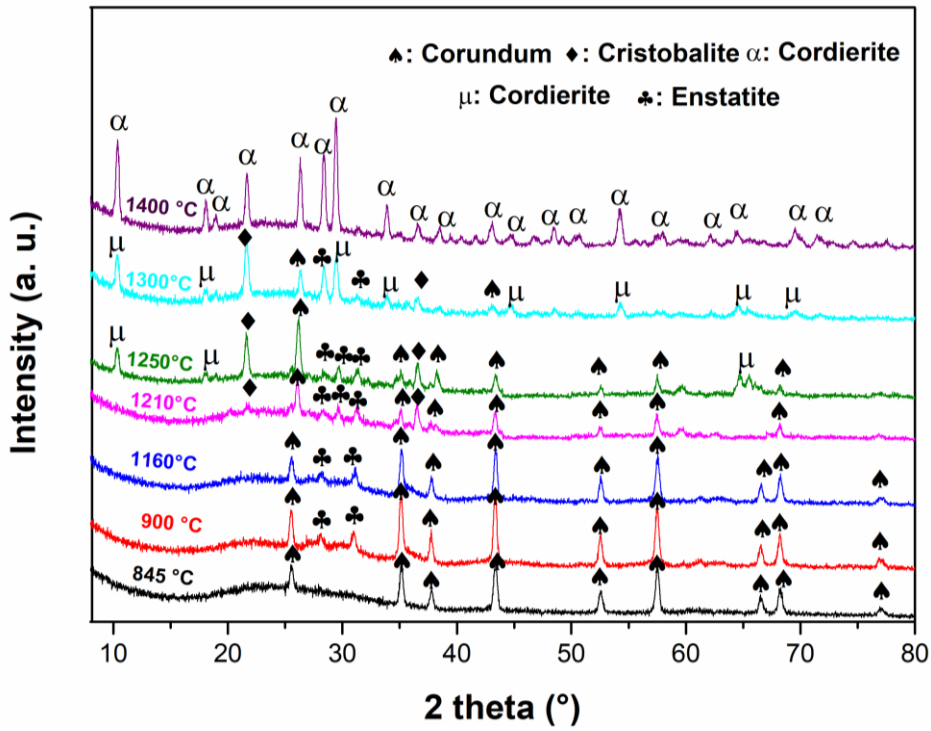
الشكل (1-2): التحليل الحراري المسعري بسرعة تسخين $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ لغاية $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

للمسحوقين (a) MASOM و (b) MAS8M

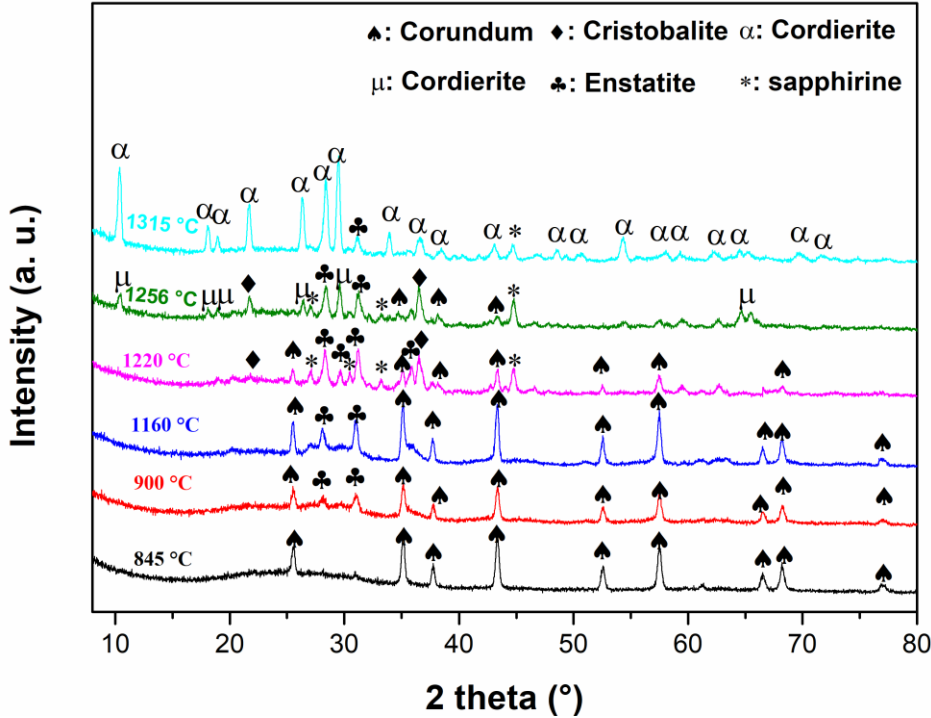


الشكل (2-2): التحليل الحراري المسعري الموضعي قبل و بعد كل نبض بسرعة تسخين 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ لغاية

1400 $^{\circ}\text{C}$ للمسحوقين MAS0M (a) و MAS8M (b)



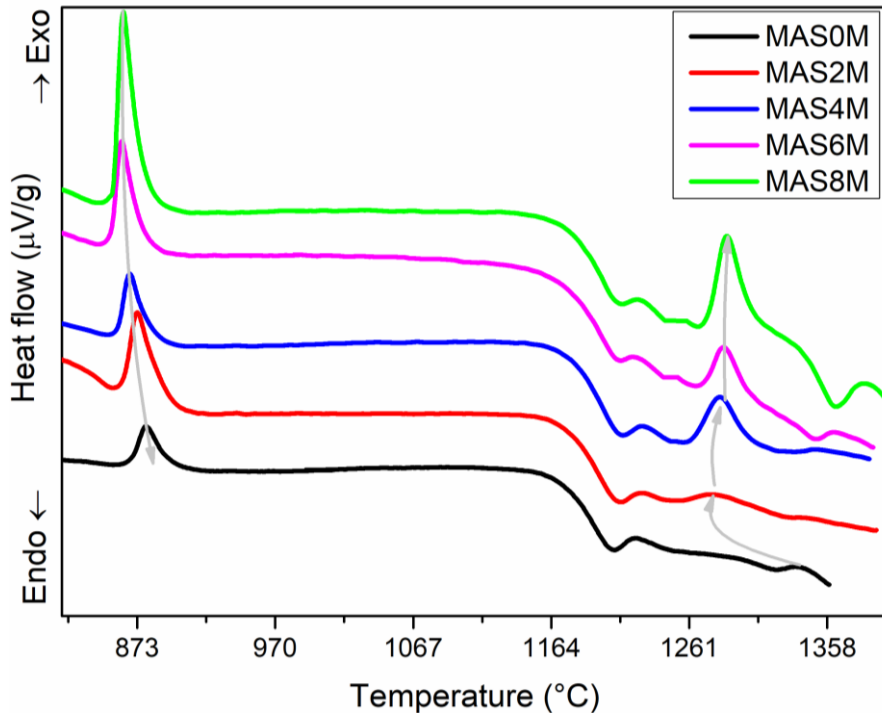
الشكل (2-3): طيف انعراج الاشعة السينية لنتائج التحاليل الحرارية الموضعية للمسحوق MASOM



الشكل (2-4): طيف انعراج الاشعة السينية لنتائج التحاليل الحرارية الموضعية للمسحوق MAS8M

2.2. تأثير اضافة اكسيد المغنيزيوم (MgO) على التحولات الطورية

بهدف دراسة تأثير اضافة اكسيد المغنيزيوم (MgO) على درجة حرارة التحولات الطورية التي تحدث اثناء تبلور كل من الانستاتيت و الكورديريت قمنا بالمعالجة الحرارية للكورديريت المضاف له نسب وزنية مختلفة من أكسيد المغنيزيوم (MAS0M، MAS2M، MAS4M، MAS6M، MAS8M) و ذلك بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري ابتداء من درجة حرارة الغرفة لغاية $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسرعة تسخين ثابتة و هي $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ كما هو موضح في الشكل (2-5) و الذي نستنتج منه، انه كلما زاد تركيز اكسيد المغنيزيوم في الخليط المكافئ لتشكل الكورديريت انخفضت درجة حرارة تشكل كل من الانستاتيت و طور الكورديريت المستقر α .

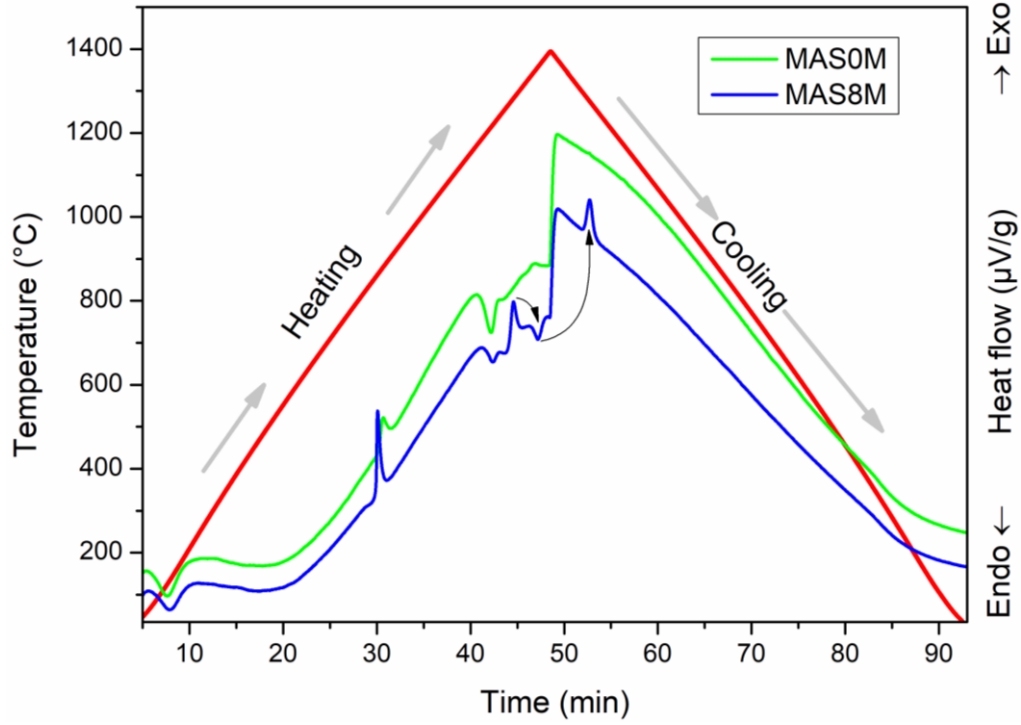


الشكل (2-5): التحليل الحراري المسعري في المجال الحراري لتبلور كل من الانستاتيت و الكورديريت المستقر

α . بسرعة معالجة $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للمساحيق MASxM ($x=0, 2, 4, 6, 8$)

يمثل الشكل (2-6) منحنى التحليل الحراري المسعري اثناء عمليتي التسخين و التبريد لكل من MAS0M و MAS8M وذلك بسرعة $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بدلالة الزمن حيث نلاحظ خلال مرحلة التسخين وجود سلسلة من التحولات الطورية أولها تحول طوري ماص للحرارة ناتج عن خروج ماء الرطوبة و ثاني هذه التحولات هو تحول طوري ناشر للحرارة راجع لتشكل طور الأنستاتيت اما التحول الثالث فهو تحول ماص للحرارة ناتج عن تنوي الكورديريت μ أما بالنسبة للتحول الرابع فهو تحول ناشر للحرارة نتج عن تشكل طور الكورديريت المستقر α ، و كل

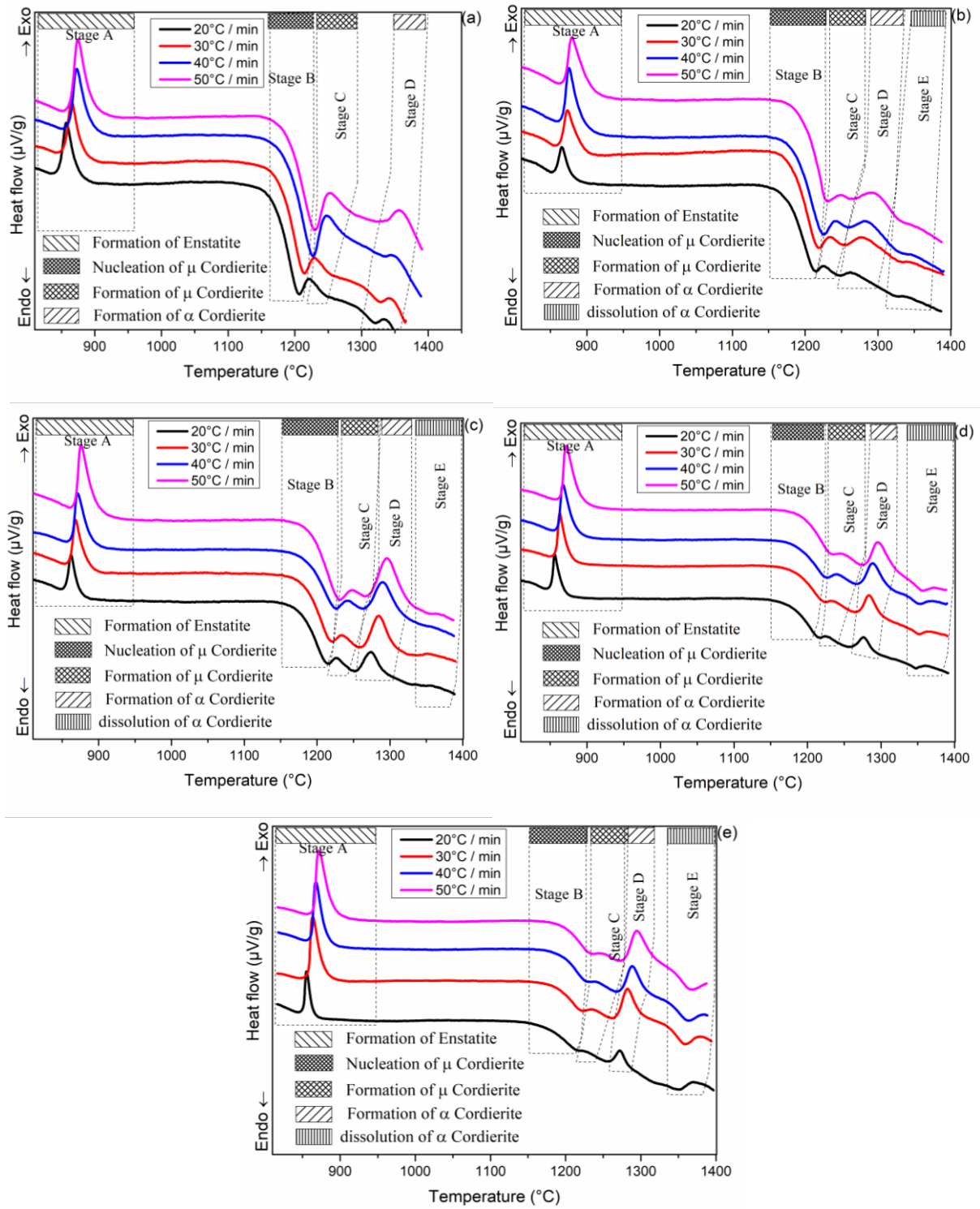
هذه التحولات المذكورة اعلاه حدثت لكل من ل MAS0M و MAS8M و يكمن الاختلاف بينهما في درجة حرارة التحول الطوري و كذلك في وجود تحول طوري آخر ماص للحرارة ل MAS8M وهو ناتج عن انحلال طور الكوردريت المستقر α و اعادة تبلوره مرة أخرى خلال مرحلة التبريد و عند نفس درجة حرارة التشكل تقريبا.



الشكل (2-6): منحنى التحليل الحراري المسعري (MAS0M و MAS8M , $V=30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) للتبريد و التسخين بدلالة درجة الحرارة

2.3. تأثير سرعة التسخين على التحولات الطورية

من أجل معرفة تأثير سرعة المعالجة الحرارية على التحولات الطورية ل (MAS2M ، MAS0M ، MAS4M ، MAS6M ، MAS8M) قمنا بإجراء التحليل لهذه المساحيق بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري و بسرعات تسخين مختلفة ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) وذلك بداية من درجة حرارة الغرفة الى غاية $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ كما هو موضح في الشكل (2-7)، و ان ما يمكن استخلاصه من هذه المنحنيات هو انه بزيادة سرعة التسخين تزداد درجة حرارة التحولات الطورية.



الشكل (2-7): التحليل الحراري المسعري بسرعات تسخين مختلفة للمساحيق MAS0M (a) MAS0M (b) MAS0M (c) MAS0M (d) MAS0M (e) MAS0M

2. 4. تأثير درجة الحرارة على تلييد العينات المحضرة

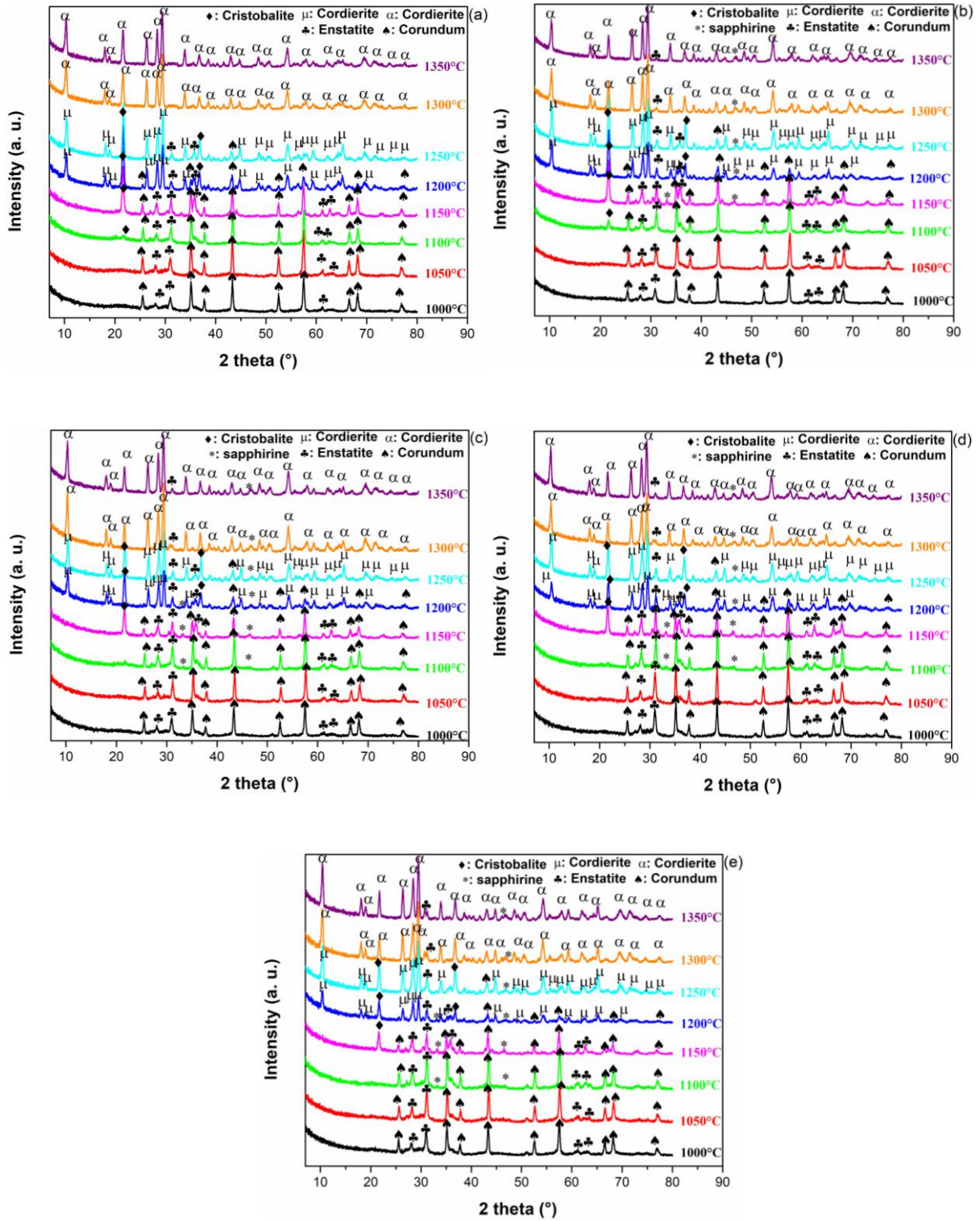
من أجل دراسة تأثير درجة الحرارة على التلييد قمنا بصناعة عينات من المسحوق المكافئ لتشكيل الكوردريت مضافا إليه نسب وزنية من اكسيد المغنيزيوم (MAS8M، MAS6M، MAS4M، MAS2M، MAS0M) و تلييدها عند درجات الحرارة 1000°C ، 1050°C ، 1100°C ، 1150°C ، 1200°C ، 1250°C ، 1300°C ، 1350°C بواسطة فرن كهربائي لمدة 2h بسرعة تسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و لمعرفة الأطوار البلورية المتشكلة عند كل درجة حرارة تلييد قمنا بتحليل هذه العينات بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية ثم معالجة نتائج التحليل بواسطة برنامج HighScore Plus و الشكل (2-8) يوضح طيف انعراج الاشعة السينية لهذه العينات حيث:

- عند درجة الحرارة 1000°C و لكل العينات نلاحظ وجود قمم انعراج تعود لطور الانستاتيت و هو ما يؤكد نتائج التحليل الحراري و قمم انعراج اخرى تابعة لطور Corundum و هو احدى أطوار تبلور أكسيد الألمنيوم كما نلاحظ عدم ظهور أي قمم انعراج لأكسيد السيليسيوم و أكسيد المغنيزيوم
- عند درجة الحرارة 1050°C نلاحظ بقاء نفس قمم الانعراج السابقة و هو ما يعني انه لا تحولات بلورية لما هو موجود عند 1000°C
- عند درجة الحرارة 1100°C تظهر قمم انعراج جديدة تابعة لأكسيد السيليسيوم المتبلور في طور Cristobalite مما يدل على انه طور لا بلوري في درجات الحرارة الأقل وهذا ما يفسر عدم ظهور اي قمم انعراج تابعة له قبل 1100°C وهذا للعينتين MAS0M، MAS2M فقط أما للعينات MAS4M، MAS6M، MAS8M فتظهر قمم انعراج جديدة تابعة لطور السافارين
- عند درجة الحرارة 1150°C نلاحظ بقاء نفس قمم الانعراج السابقة مع الزيادة في شدة قمة انعراج طور Cristobalite للعينة MAS0M و ظهور طور السافارين للعينة MAS2M أما باقي العينات فنسجل بقاء نفس قمم الانعراج السابقة مع ظهور قمم إنعراج جديدة خاصة بطور Cristobalite
- عند درجة الحرارة 1200°C نلاحظ اختفاء بعض قمم الانعراج التابعة لطور Corundum و MS و ظهور قمم جديدة عند تحليلها تبين انها تابعة لطور الكوردريت μ المستقر وهذا بالنسبة لكل العينات، مع بقاء قمم الانعراج التابعة لطور السافارين في العينات التي تشكل فيها هذا الاخير

• عند درجة الحرارة 1250°C تختفي معظم قمم الانعراج التابعة لطور Corundum و للطور MS و في المقابل ظهور قمم إنعراج جديدة و بالتحليل تبين انها تابعة للكوردرت μ و ذلك لكل العينات مع بقاء طور السافارين في العينات التي ظهرت فيها قمم الانعراج التابعة له

عند درجة الحرارة 1300°C و 1350°C نلاحظ اختفاء كل قمم الانعراج للاطوار المبينة سابقا و ظهور قمم انعراج جديدة بالتحليل تبين انها تابعة لطور الكوردرت α المستقر وهذا للعينة MASOM مما يدل على ان درجة الحرارة 1300°C ينتهي فيها التفاعل و هي كافية لتشكيل الكوردرت α اما باقي العينات فنلاحظ بقاء قمة انعراج تابعة لطور MS و قمة اخرى تابعة ل طور السافارين.

و ما يمكن استخلاصه هو ان درجة الحرارة و 1200°C و 1300°C كافية لتشكيل الكوردرت μ و α على التوالي وهذا يتوافق مع ما توصلت اليه الابحاث السابقة على ان درجة الحرارة 1250°C كافية لتشكيل الكوردرت المحضر انطلاقا من الكاولان و أكسيد المغنيزيوم [45]، مع العلم ان الكوردرت μ يتشكل في درجة حرارة منخفضة ثم يتحول الى الكوردرت α وذلك بزيادة درجة الحرارة [46].



الشكل (2-8): طيف انعراج الاشعة السينية للعينات MASOM (a) MASOM (b) MASOM (c) MASOM (d) و MASOM (e)

و الملبدة عند مختلف درجات الحرارة لمدة 2h

2. 5. تأثير درجة حرارة التلييد و إضافة أكسيد المغنيزيوم على الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة

من أجل دراسة تأثير درجة حرارة التلييد و زيادة تركيز أكسيد المغنيزيوم على كل من نسبة الفراغات المفتوحة و الكتلة الحجمية الظاهرية صنعنا عينات من المساحيق (MAS0M، MAS2M، MAS4M، MAS6M، MAS8M) و قمنا بتلييدها عند مختلف درجات الحرارة (1000°C ، 1050°C ، 1100°C ، 1150°C ، 1200°C ، 1250°C ، 1300°C ، 1350°C) في فرن كهربائي لمدة 2h ثم قمنا بقياس نسبة الفراغات المفتوحة والكتلة الحجمية و هذا استنادا لمبدأ أرخميدس كما هو موضح في الشكل (2-9).

2. 5. 1. تأثير درجة حرارة التلييد على نسبة الفراغات المفتوحة

التغير في النسبة المئوية للفراغات المفتوحة عند مختلف درجات حرارة التلييد للعينات MAS2M، MAS0M، MAS4M، MAS6M، MAS8M موضحة في الشكل (2-9 (a)) حيث نلاحظ من خلاله:

- في المجال الحراري من 1000°C الى 1050°C نلاحظ أن نسبة الفراغات المفتوحة تزداد بزيادة درجة حرارة التلييد و تركيز أكسيد المغنيزيوم و ذلك ناتج عن تحول بعض الفراغات المغلقة الى فراغات مفتوحة لان الكتلة الحجمية تزداد.
- في المجال الحراري من 1050°C الى 1250°C نلاحظ نقصان واضح و كبير في نسبة الفراغات المفتوحة و ذلك من أكبر قيمة لها و هي 35% لتصل الى قيمة تؤول الى 0% وذلك بسبب التلييد الجيد وهذا يحدث لكل العينات
- أما في المجال الحراري من 1250°C الى 1300°C نلاحظ زيادة طفيفة في نسبة الفراغات و يعود ذلك الى تشكل الكورديت لأن عملية الانتشار تحدث زيادة في نسبة الفراغات
- و في المجال الحراري من 1300°C الى 1350°C نلاحظ استمرار في زيادة نسبة الفراغات للعينتين MAS6M و MAS8M و ذلك لتشكيل طور زجاجي في هذين العينتين الذي يساعد على تشكل الفقاعات.

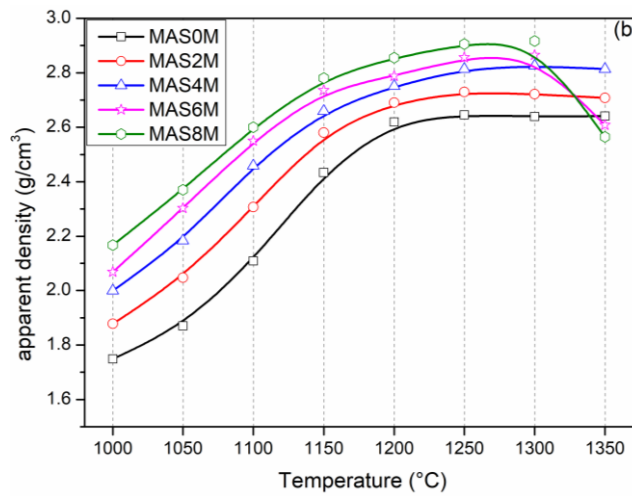
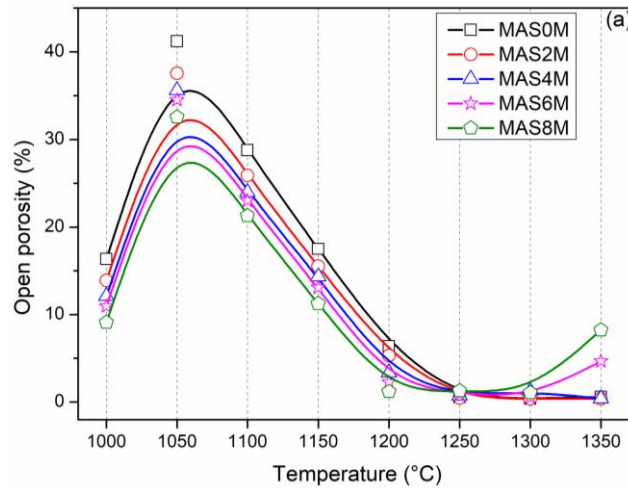
2. 5. 2. تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية الظاهرية

يمثل الشكل (2-9 (b)) التغير في الكتلة الحجمية الظاهرية عند مختلف درجات حرارة التلييد للعينات MAS0M، MAS2M، MAS4M، MAS6M، MAS8M حيث نلاحظ ما يلي:

- في المجال الحراري من 1000°C الى 1050°C نلاحظ زيادة في الكتلة الحجمية الظاهرية بزيادة درجة حرارة التلبيد و لان الفراغات المفتوحة تزداد فهذا يؤكد على النقصان الكبير في الفراغات المغلقة.

- في المجال الحراري من 1050°C الى 1250°C تستمر الكتلة الحجمية الظاهرية في الزيادة ويعود سبب هذه الزيادة الى حدوث عملية التلبيد والتي تصحب بنقصان في الحجم الكلي أي حجم الفراغات المغلقة و المفتوحة وهذا ما يظهره الشكل ((a) 9-2)

أما في المجال الحراري من 1250°C الى 1350°C بالنسبة للعينات MAS4M ، MAS2M ، MAS0M نلاحظ ثبات في الكتلة الحجمية . و هذا راجع الى حدوث عملية التلبيد بشكل جيد اما العينتين MAS6M ، MAS8M فنلاحظ نقصان في الكتلة الحجمية و ذلك لتضخم العينات بسبب تشكل طور زجاجي .



الشكل (9-2): (a) التغير في نسبة الفراغات المفتوحة (b) الكتلة الحجمية الظاهرية و ذلك للعينات

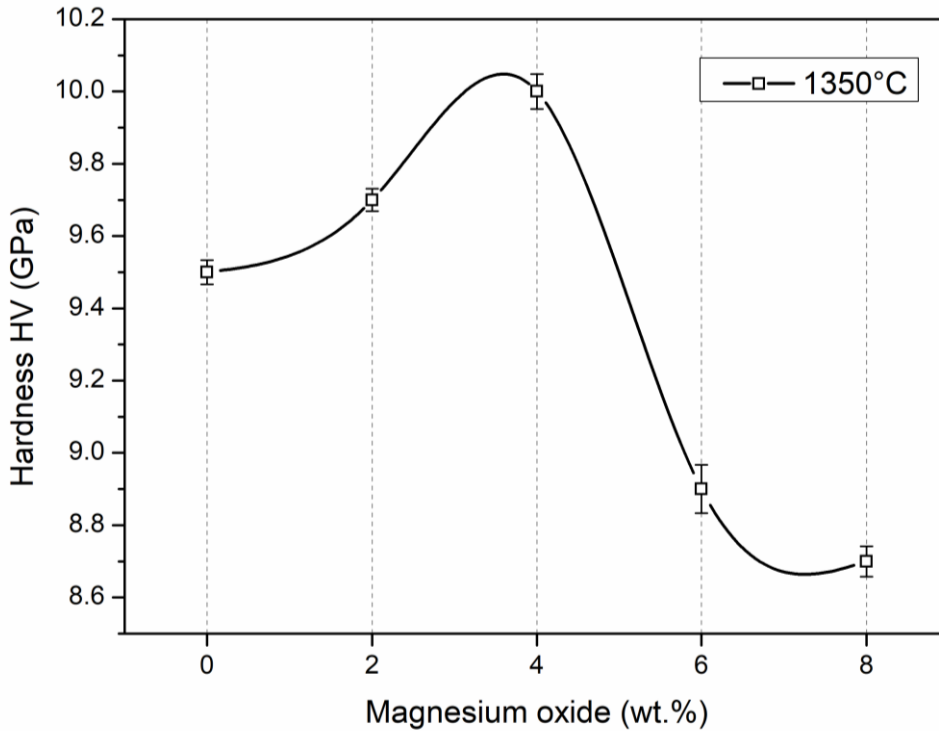
MAS_xM (x=0, 2, 4, 6, 8) عند مختلف درجات حرارة التلبيد

2.6. تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم على الصلادة المجهرية

لمعرفة تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم على الصلادة المجهرية قمنا بصناعة عينات من الخليط المكافئ لتشكل الكورديت مضافا له نسب وزنية من أكسيد المغنيزيوم (MAS0M، MAS2M، MAS4M، MAS6M، MAS8M) و قمنا بتليدها عند درجة الحرارة 1350°C لمدة 2h ثم أخضعنا هذه العينات لاختبار فيكرس و الجدول (1-2) يوضح القيم المتحصل عليها، وبعدها قمنا برسم منحنى تغير الصلادة بدلالة تركيز أكسيد المغنيزيوم كما هو موضح في الشكل (2-10) و ما يمكن ملاحظته من هذا المنحنى هو ان الصلادة المجهرية تزداد بزيادة تركيز أكسيد المغنيزيوم حتى تصل لأقصى قيمة لها و هي 10,08 GPa عند التركيز 4 ثم تتخفض بنسبة كبيرة حتى تصل الى 8,7 GPa وذلك عند التركيز 8 و تفسير ذلك الانخفاض هو بسبب تشكل طور زجاجي في العينات التي تحتوي على تركيز أكبر من أكسيد المغنيزيوم.

الجدول (1-2): قيم الصلادة المجهرية

Samples	0	2	4	6	8
HV(GPa)	9,5	9,697	10	8,901	8,697



الشكل (2-10): الصلادة المجهرية للعينات MAS8M، MAS6M، MAS4M، MAS2M، MAS0M

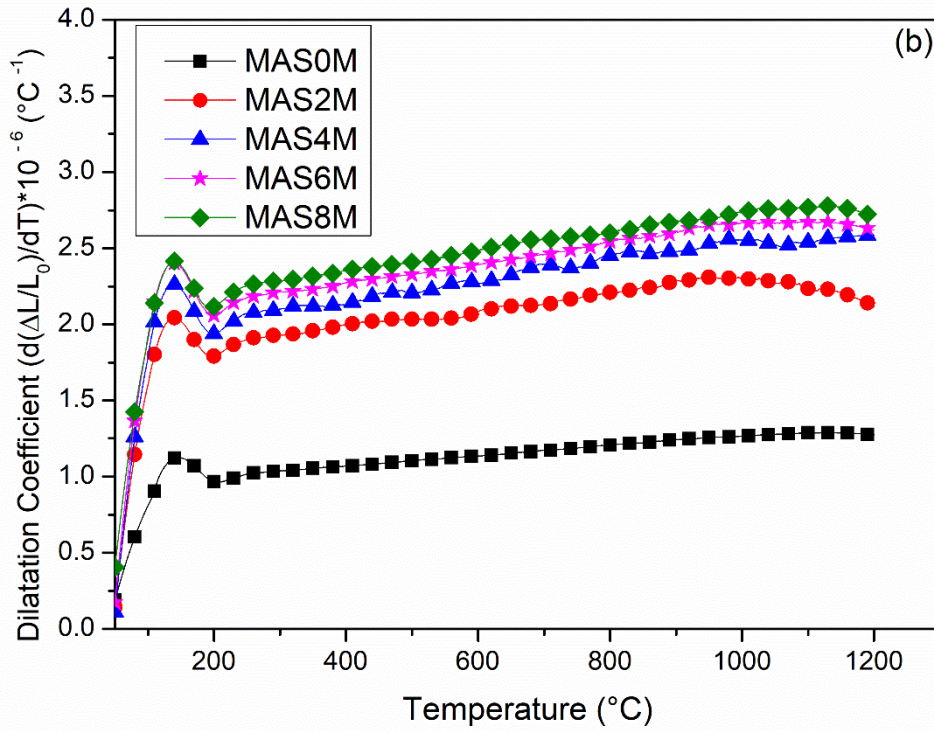
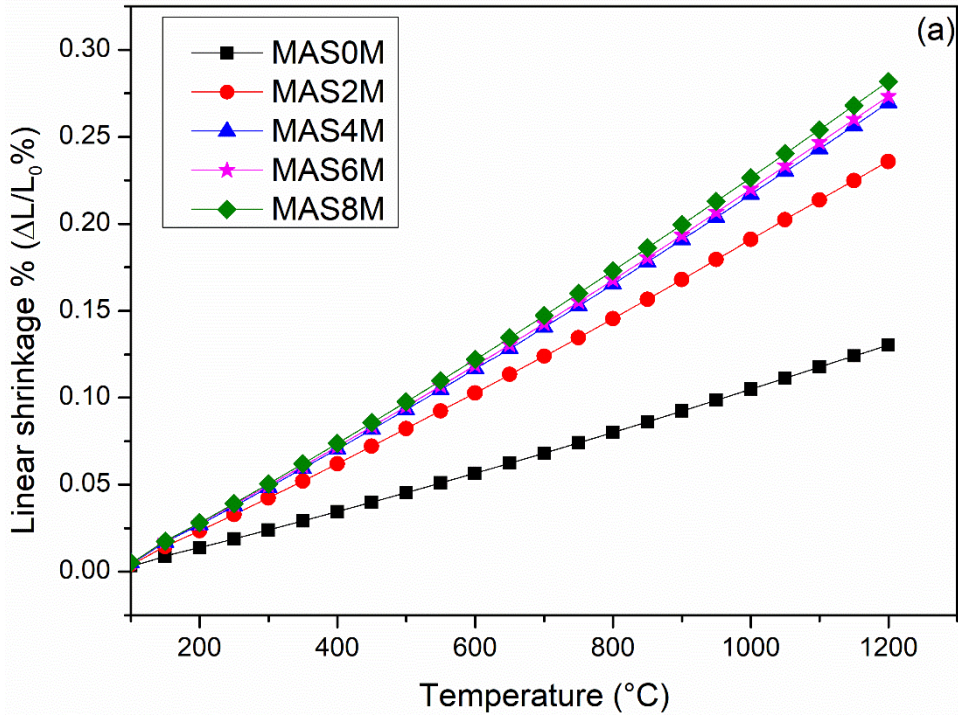
والمليدة عند درجة حرارة 1350°C لمدة 2h

2.7. معامل التمدد الطولي الحراري

من أجل معرفة معامل التمدد الطولي قمنا بصناعة عينات من المساحيق MAS2M، MAS0M، MAS4M، MAS6M، MAS8M و معالجتها حراريا عند درجة الحرارة 1350 °C لمدة 2h و هذا بهدف الحصول على طور الكوردريت المستقر α كطور وحيد في هذه العينات ثم بعدها قمنا بتبريدها وإعادة معالجتها حراريا بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي وهذا من درجة حرارة الغرفة لغاية درجة الحرارة 1350 °C بسرعة تسخين 5 °C/min لمدة 15 min و الشكل (2-11) يبين كل من (a) منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي و (b) معامل التمدد الطولي في المجال الحراري من 200 °C إلى 1200 °C والجدول (2-2) يبين قيم معامل التمدد الطولي حيث نلاحظ أن معامل التمدد الطولي يزداد بزيادة نسبة أكسيد المغنيزيوم من $1,165 \times 10^{-6} K^{-1}$ إلى $2,531 \times 10^{-6} K^{-1}$ و وهذا يتوافق مع المرجع [47] الذي استخلص ان قيمة معامل التمدد الطولي تساوي $2,5 \times 10^{-6} K^{-1}$.

الجدول (2-2) : قيم معامل التمدد الطولي الحراري في المجال الحراري من 100 °C إلى 1200 °C

Samples	0	2	4	6	8
معامل التمدد $10^6(K^{-1})$	1,165	2,195	2,425	2,453	2,531



الشكل (11-2): (a) التغير النسبي المئوي الطولي (b) معامل التمدد الطولي الحراري وذلك للعينات الملبدة عند

1350 $^{\circ}\text{C}$ لمدة 2h

2. 8. ألية و حركية تبلور الانستاتيت و الكوردريت و حساب العوامل الترموديناميكية

2. 8. 1. حركية تبلور الانستاتيت

يمثل الشكل (2-12) منحنيات التحليل الحراري المسعري للمساحيق MASxM (x=0, 2, 4, 6, 8) بسرعات تسخين مختلفة و هي 20 °C/min، 30 °C/min، 40 °C/min، 50 °C/min و هذا في المجال الحراري من 845 °C الى 910 °C و هو مجال درجة حرارة تشكل طور الانستاتيت، و ما يمكن إستخلاصه من هذه المنحنيات هو ان الزيادة في درجة حرارة التحول الطوري الاعظمية من 873 °C الى 888 °C بالنسبة للعينة MAS0M و من 865 °C الى 879 °C بالنسبة للعينة MAS2M و من 862 °C الى 876 °C بالنسبة للعينة MAS4M و من 856 °C الى 871 °C بالنسبة للعينة MAS6M و من 857 °C الى 872 °C بالنسبة للعينة MAS8M تزداد بزيادة سرعة التسخين من 20 °C/min الى 50 °C/min أي أن درجة حرارة تشكل الأنستاتيت تزداد بزيادة سرعة التسخين.

يمثل الشكل (2-13) تغيرات نسبة الأنستاتيت المتبلور (كسر التبلور) α و سرعة تبلوره da/dt بدلالة درجة الحرارة T لمختلف سرع المعالجة (20 °C/min، 30 °C/min، 40 °C/min، 50 °C/min) و هذا للمساحيق MASxM (x=0, 2, 4, 6, 8) حيث تم حساب كسر التبلور للأنستاتيت α (نسبة الأنستاتيت المتبلور) إنطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري المسعري (DSC) المبينة في الشكل (2-12) و ذلك 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 (20)، 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 و هذا لكل المساحيق MASxM (x=0, 2, 4, 6, 8).

$$\alpha = \frac{A_T}{A_0} \quad (20)$$

2. 8. 1. 1. تحديد نموذج التفاعل و الثوابت الحركية

من أجل تحديد النموذج الحركي الذي يصف دالة و ميكانيزم التفاعل $f(\alpha)$ اتبعنا منهجية Malek لاعتبارها منهجية دقيقة و فعالة، و هي تشترط تحديد قيمة طاقة التنشيط التي قمنا بحسابها تحت الشروط اللاكظومة أي بتغير درجة الحرارة انطلاقاً من نتائج المعالجة الحرارية للمساحيق MAS0M و MAS2M و MAS4M و MAS6M و MAS8M بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري، حيث قمنا برسم تغير الدالة الموضحة في المعادلة (8) و المعبرة عن طريقة Kissinger التي تم شرحها من قبل و ذلك عند مختلف سرع

التسخين، ثم قمنا بحساب طاقة التنشيط التي أدرجنا قيمها في الجدول (3-2) و ذلك انطلاقا من حساب ميل المنحنيات الموضحة في الشكل (14-2)

الجدول (3-2): قيم طاقة التنشيط الخاصة بتشكيل طور الانستاتيت

Samples	MAS0M	MAS2M	MAS4M	MAS6M	MAS8M
E_a (kj.mol ⁻¹)	655	748	698	644	645

بعد تحديد طاقة التنشيط قمنا برسم تغيرات الدالة التي تعبر عن سرعة التفاعل $\frac{d\alpha}{dt}$ و الدالتان اللتان تصفان دالة آلية و ميكانيزم التفاعل $y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ المشار لهم في المعادلات (13) (14) (15) بدلالة كسر التفكك α الذي تحصلنا عليه من نتائج التحليل الحراري المسعري الموضحة في الشكل (2-12) و ذلك للمساحيق MAS0M و MAS2M و MAS4M و MAS6M و MAS8M، و بعد تمثيل هذه الدوال و الموضحة في الشكل (2-15) و (2-16) و (2-17) بسرع تسخين مختلفة قمنا بتحديد α_p و α_M و α_p^{∞} و التي أدرجت نتائجهم في الجدول (2-4) و هي القيم التي توافقت القيم العظمى للدوال $\frac{d\alpha}{dt}$ و $y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ على التوالي، و بعد مقارنة هذه القيم بالقيم النظرية المبينة في الجدول (1-4) من الفصل الاول تبين أن أنسب نموذج لوصف آلية و ميكانيزم التحولات الطورية هو نموذج Sestak-Berggren والذي يوافق الدالة المبينة في المعادلة:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (21)$$

و بعد تحديد نموذج التفاعل نستطيع إعادة صياغة القانون العام الذي يصف آلية و حركية التحولات الطورية و ذلك بتعويض العبارة (21) في المعادلة (13) فنحصل العلاقة التالية:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (22)$$

و كذلك يمكن إعادة صياغة الدوال التي مكنتنا من ايجاد النموذج الحركي بالعلاقات أسفله

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (23)$$

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp(x) = A \cdot f(\alpha) = A \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (24)$$

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{T}{\beta} \pi(x) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) = g(\alpha) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (25)$$

لدينا: $P = \frac{m}{n}$ و يمكن استبدالها حسب Malek بالعلاقة [48, 49]

$$P = \frac{\alpha_M}{1-\alpha_M} \quad (26)$$

وتحصلنا على العلاقة (21) إنطلاقاً من المعادلة (19) وذلك بالمرور بعدة خطوات والتي كانت كالآتي لدينا

$$y(\alpha) = A\alpha^m(1-\alpha)^n$$

$$\frac{dy(\alpha)}{d\alpha} = 0 \rightarrow \frac{d(\alpha^m(1-\alpha)^n)}{d\alpha} = 0$$

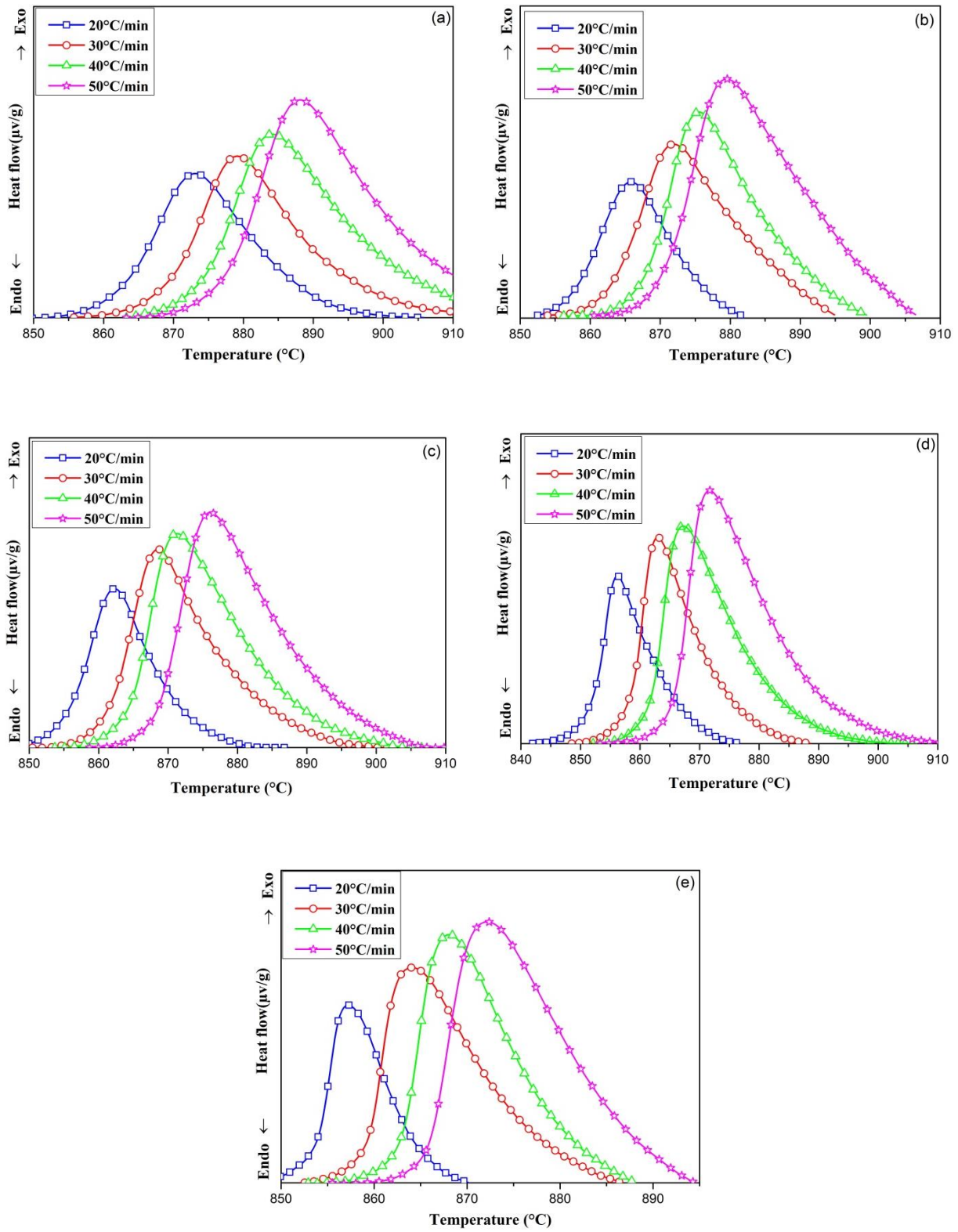
$$\rightarrow m\alpha^{m-1}(1-\alpha)^n = n\alpha^m(1-\alpha)^{n-1}$$

$$\frac{m}{n} = \frac{\alpha_M}{1-\alpha_M}$$

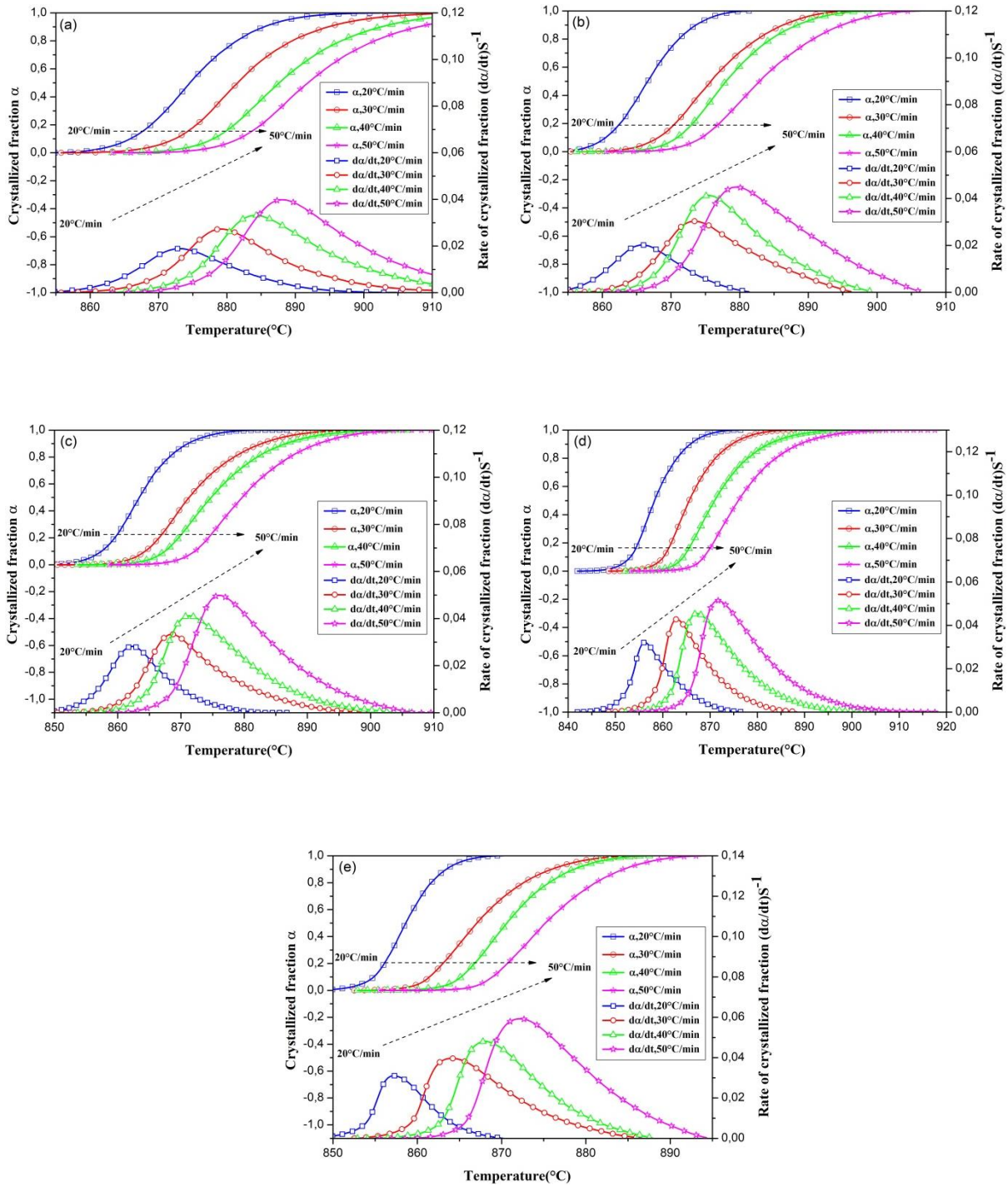
إذا وبعد تعويض العلاقة $P = \frac{m}{n}$ في المعادلة (22) و إعادة ترتيبها ثم ادخال اللوغاريتم عليها نحصل على المعادلة التالية:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] = \ln A + n \ln [\alpha^n (1-\alpha)] \quad (27)$$

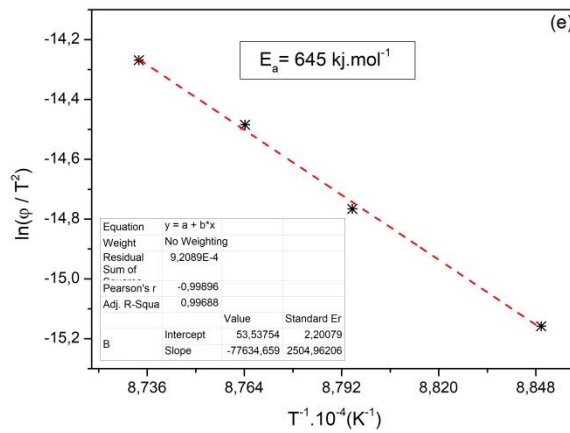
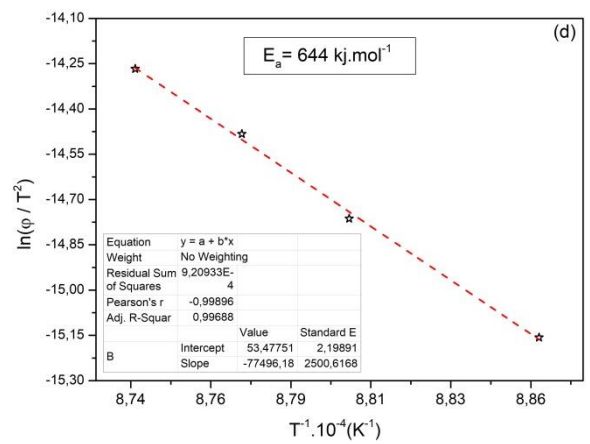
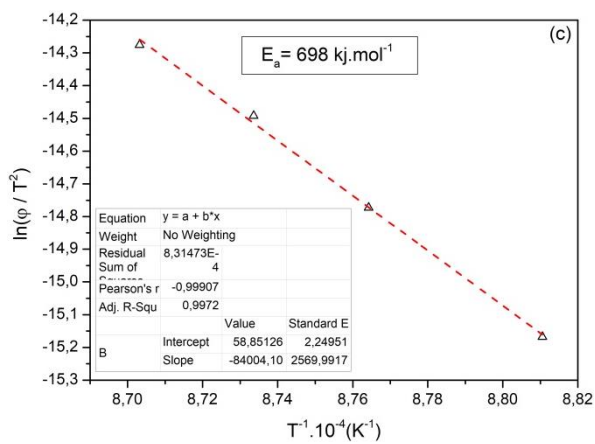
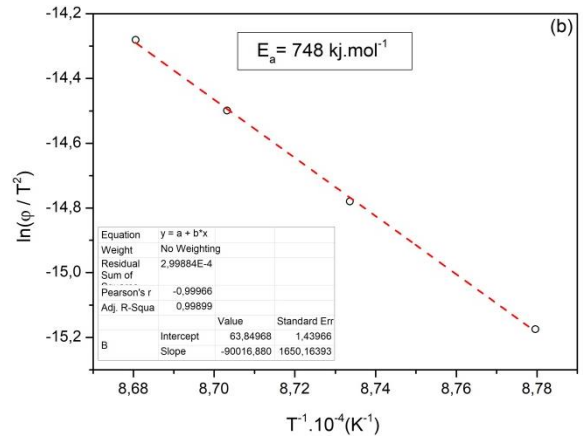
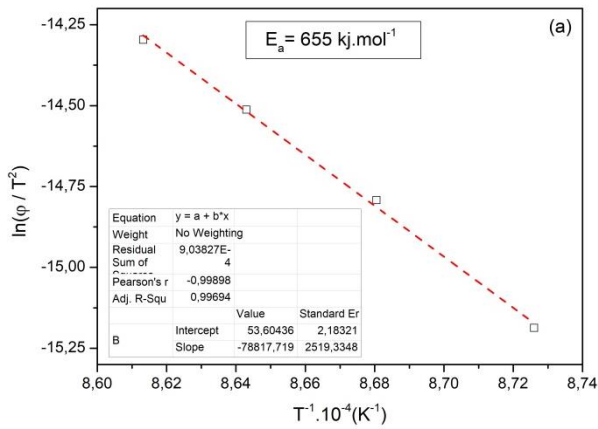
و بعد رسم منحنى تغيرات الدالة المشار لها في المعادلة (27) و بسرعه تسخين مختلفة كما هو موضح في الشكل (18-2) نستطيع حساب n (يعبر عن رتبة التفاعل) و A (معامل التجاذب الذري) انطلاقاً من ميل و تقاطعات هذه المنحنيات الخطية وقد أدرجت قيم n و A و P في الجدول (5-2)



الشكل (12-2): التحليل الحراري المسعري للمساحيق (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M بسرعات تسخين مختلفة في المجال الحراري الموافق لتشكل طور الانستاتيت

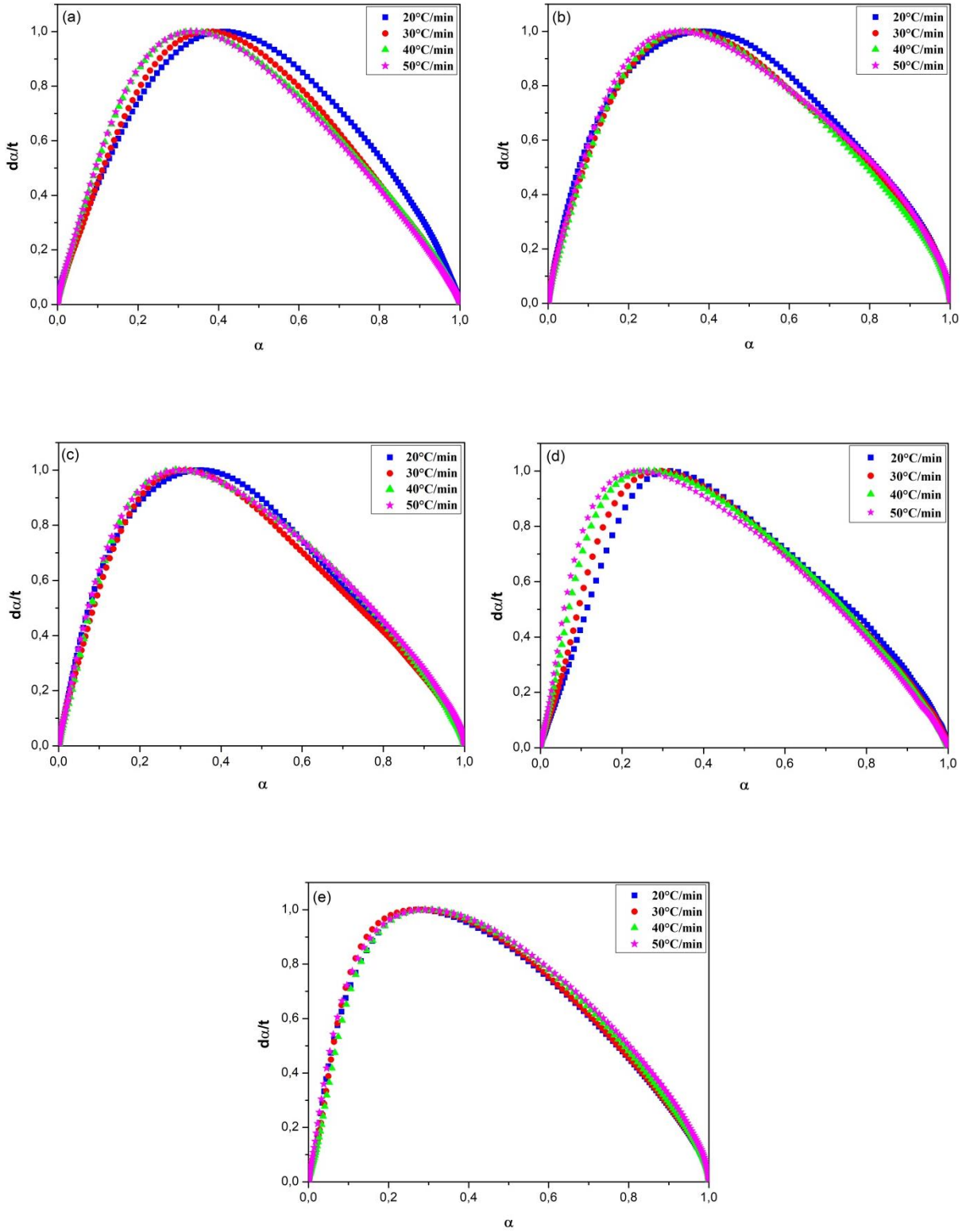


الشكل (13-2): تغير نسبة التبلور α و سرعته $\frac{d\alpha}{dt}$ بدلالة درجة الحرارة T للمساحيق (a) MASOM (b) MASOM (c) MASOM (d) MASOM (e) MASOM بإستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري



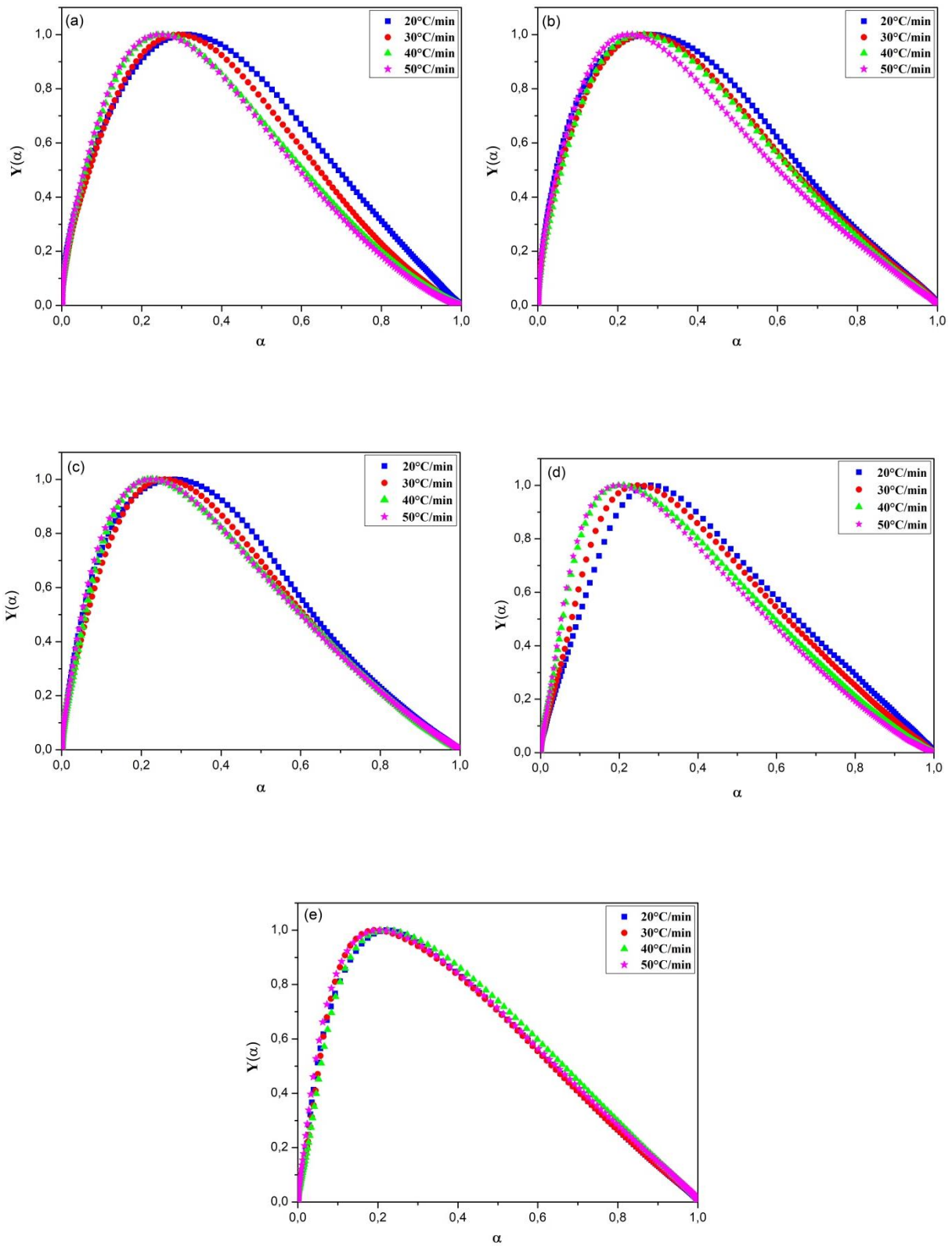
الشكل (14-2): تغير $\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للمساحيق (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M باستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري

الشكل (14-2): تغير $\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للمساحيق (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M باستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري

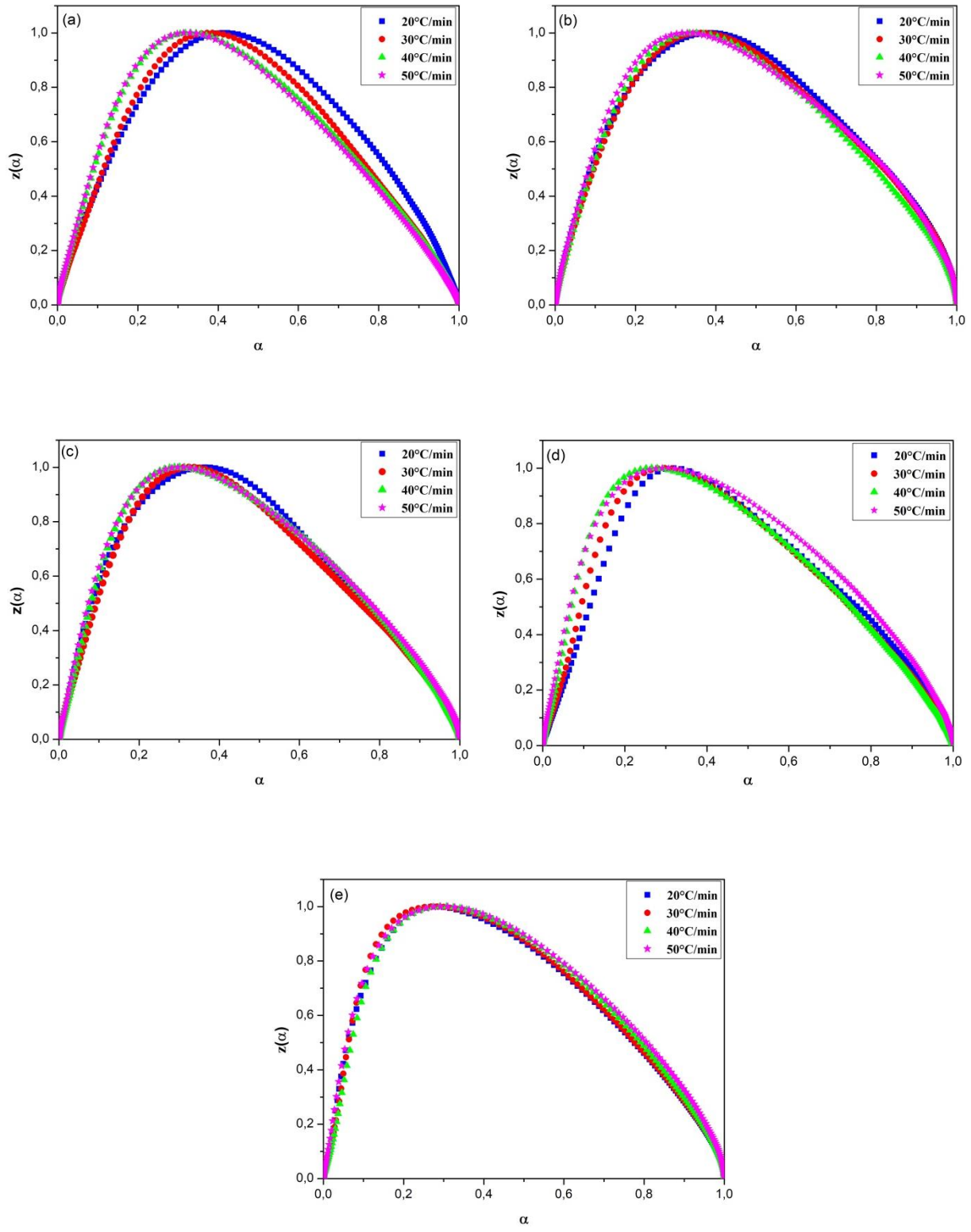


الشكل (2-15): تغيرات الدالة $\frac{d\alpha}{dt}$ بمختلف سرع التسخين التسخين للمساحيق (a) MAS0M (b)

MAS8M (e) MAS6M (d) MAS4M(c) MAS2M



الشكل (2-16): تغيرات الدالة $y(\alpha)$ بمختلف سرع التسخين للتسخين للمساحيق (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M



الشكل (17-2): تغيرات الدالة $Z(\alpha)$ بمختلف سرع التسخين للمساحيق (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M

الجدول (4-2): قيم α_p و α_M و α_p^∞ التجريبية

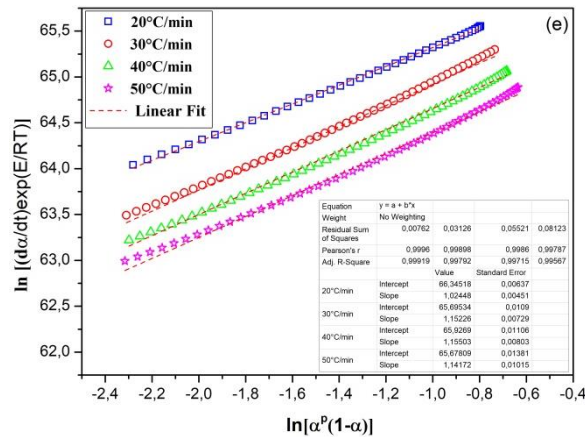
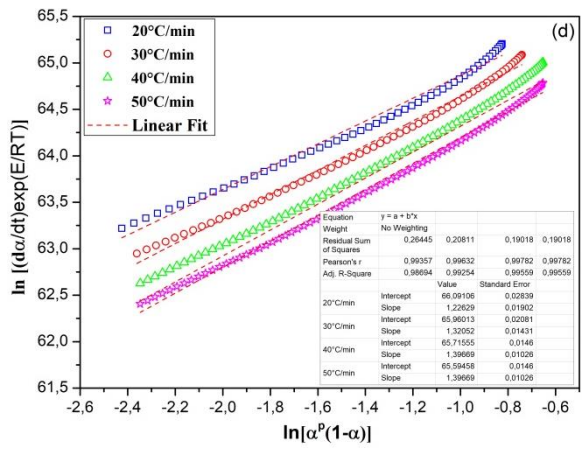
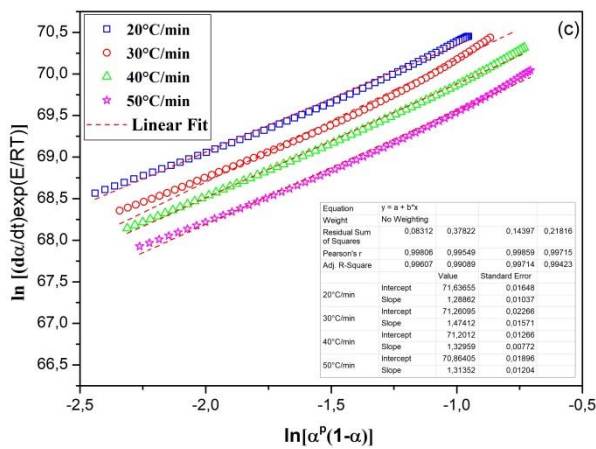
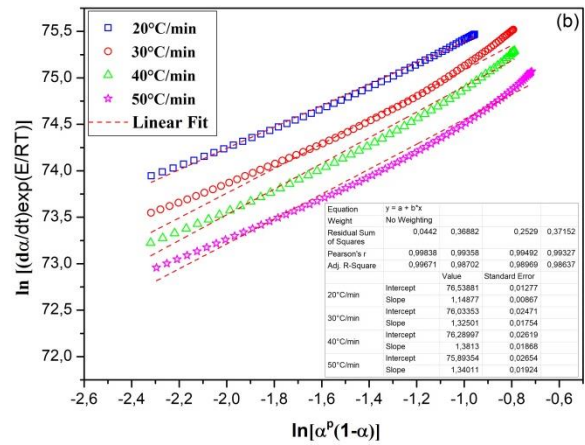
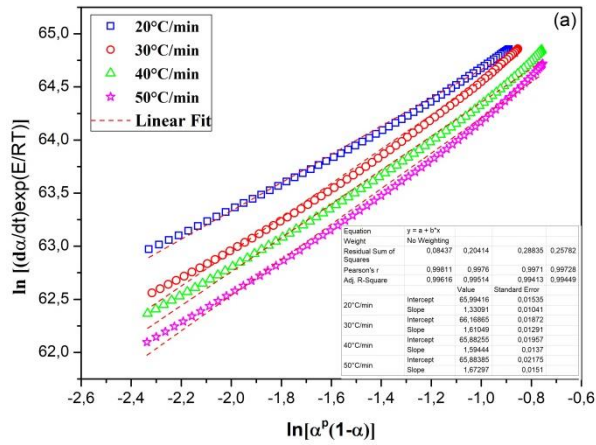
MAS0M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0,307	0,410	0,423	0,442
30	0,292	0,373	0,386	0,413
40	0,254	0,331	0,345	0,340
50	0,252	0,330	0,346	0,337
Average	0,276	0,361	0,375	0,383

MAS2M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0,279	0,375	0,387	0,387
30	0,268	0,339	0,351	0,365
40	0,266	0,335	0,352	0,362
50	0,236	0,316	0,329	0,310
Average	0,262	0,341	0,355	0,356

MAS4M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0,284	0,338	0,351	0,398
30	0,258	0,311	0,324	0,348
40	0,227	0,288	0,301	0,294
50	0,223	0,296	0,311	0,286
Average	0,248	0,308	0,322	0,332

MAS6M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0,280	0,300	0,319	0,390
30	0,246	0,280	0,298	0,327
40	0,211	0,265	0,279	0,268
50	0,199	0,265	0,279	0,249
Average	0,234	0,278	0,294	0,308

MAS8M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0,221	0,271	0,285	0,284
30	0,190	0,268	0,284	0,234
40	0,223	0,290	0,307	0,288
50	0,204	0,292	0,310	0,257
Average	0,210	0,281	0,297	0,266



الشكل (2-18): تغيرات الدالة $\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right]$ بدلالة $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ لـ MAS0M (a) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M (b)

MAS8M (e) MAS6M (d) MAS4M (c) MAS2M (b)

الجدول (5-2): قيم الثوابت الحركية (A, m, n, p) المحسوبة من نتائج التحليل الحراري المسعري لـ (a)

MAS8M (e) MAS6M (d) MAS4M(c) MAS2M (b) MAS0M

MAS0M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	$A \cdot 10^{+28} (s^{-1})$
20	0,442	1,331	0,588	4,580
30	0,413	1,610	0,665	5,454
40	0,340	1,594	0,542	4,097
50	0,337	1,673	0,563	4,102
Average	0,383	1,552	0,590	4,558

MAS2M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	$A \cdot 10^{+33} (s^{-1})$
20	0,387	1,149	0,445	1,739
30	0,365	1,325	0,484	1,049
40	0,362	1,381	0,500	1,356
50	0,310	1,340	0,415	0,912
Average	0,356	1,299	0,461	1,264

MAS4M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	$A \cdot 10^{+30} (s^{-1})$
20	0,398	1,289	0,512	12,923
30	0,348	1,474	0,514	8,876
40	0,294	1,330	0,391	8,362
50	0,286	1,314	0,376	5,968
Average	0,332	1,351	0,448	9,032

MAS6M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	$A \cdot 10^{+28} (s^{-1})$
20	0,390	1,226	0,478	5,046
30	0,327	1,321	0,432	4,427
40	0,268	1,397	0,374	3,467
50	0,249	1,397	0,347	3,072
Average	0,308	1,335	0,408	4,003

MAS8M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	$A \cdot 10^{+28} (s^{-1})$
20	0,284	1,024	0,291	6,506
30	0,234	1,152	0,270	3,397
40	0,288	1,155	0,332	4,282
50	0,257	1,142	0,293	3,339
Average	0,266	1,118	0,296	4,381

2. 8. 1. 2. حساب العوامل الترموديناميكية

قمنا بحساب العوامل الترموديناميكية وهي الطاقة الحرة ΔG ، الأنتالبي ΔH و الأنتروبي ΔS لطور الانستاتيت انطلاقا من المعادلات (17) و(18) و (19) على التوالي والجدول (2-6) يبين قيم هذه العوامل الترموديناميكية وهذا للعينات MASxM ($x=0, 2, 4, 6, 8$)

الجدول (2-6): العوامل الترموديناميكية للعينات MASxM ($x=0, 2, 4, 6, 8$)

MASxM	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
0	312.66	645.24	283.96
2	312.39	738.44	368.77
4	309.53	688.46	327.64
6	309.07	634.44	282.81
8	310.56	635.61	283.42

2. 8. 2. حركية تبلور الكوردريت

يمثل الشكل (2-19) منحنيات التحليل الحراري المسعري للمساحيق MASxM ($x=0, 2, 4, 6, 8$) بسرعات تسخين مختلفة وهي 20 °C/min، 30 °C/min، 40 °C/min، 50 °C/min و هذا في المجال الحراري من 1250 °C الى 1380 °C و هو مجال درجة حرارة تشكل طور الكوردريت. و ما يمكن إستخلاصه من هذه المنحنيات هو أن الزيادة في درجة حرارة التحول الطوري من 1331 °C الى 1359 °C بالنسبة للعيينة MAS0M و من 1270 °C الى 1290 °C بالنسبة للعيينة MAS2M و من 1273 °C الى 1293 °C بالنسبة للعيينة MAS4M و من 1276 °C الى 1296 °C بالنسبة للعيينة MAS6M و من 1278 °C الى 1298 °C بالنسبة للعيينة MAS8M تزداد بزيادة سرعة التسخين من 20 °C/min الى 50 °C/min أي أن درجة حرارة تشكل الكوردريت تزداد بزيادة سرعة التسخين.

يبين الشكل (2-20) تغيرات نسبة الكوردريت المتبلور α و سرعة تبلوره da/dt بدلالة درجة الحرارة T لمختلف سرع المعالجة (20 °C/min، 30 °C/min، 40 °C/min، 50 °C/min) و هذا للمساحيق MASxM ($x=0, 2, 4, 6, 8$) حيث تم حساب كسر التبلور للأستاتيت α (نسبة الأستاتيت المتبلور) إنطلاقا من منحنيات التحليل الحراري المسعري (DSC) المبينة في الشكل (2-19) و ذلك 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 (20)

وما ما يمكن إستنتاجه هو أن درجة حرارة تبلور الكوردريت وسرعة تبلوره تزداد بزيادة سرعة التسخين و في المقابل فإن زمن تشكله يتناقص بزيادة سرعة المعالجة و هذا للمساحيق MASxM (x=0, 2, 4, 6, 8)

2. 8. 2. 1. تحديد نموذج التفاعل و الثوابت الترموديناميكية

من أجل دراسة آلية و حركية التحولات الطورية لا بد من معرفة نموذج التفاعل الذي يستطيع وصف هذه التحولات الطورية و بدقة و لأجل هذا اتبعنا منهجية Malak باعتبارها أكثر المنهجيات استعمالا و فعالية و التي تفرض علينا اتباع عدة خطوات لمعرفة أنسب نموذج:

- تحديد طاقة التنشيط و التي قمنا بحسابها تحت الشروط اللاكظومة أي متغيرة درجة الحرارة انطلاقا من نتائج المعالجة الحراري بواسطة DSC و اتبعنا في حسابها طريقة كيسنجر المشروحة من قبل حيث قمنا برسم تغيرات الدالة المشار لها في المعادلة (12) و الموضحة في الشكل (2-21)، و انطلاقا من ميل هذه المنحنيات قمنا بحساب طاقة التنشيط و التي ادرجنا قيمها في الجدول (2-7) و هذه النتيجة مقارنة لنتائج الباحثين السابقة [50] و الواقعة في المجال $951-612 \text{ kJ.mol}^{-1}$ وهي الطاقة اللازمة لتبلور الكوردريت α المحضر انطلاقا من الكاولان و أكسيد المغنيزيوم.

الجدول (2-7): قيم طاقة التنشيط الخاصة بتشكيل طور الكوردريت

Samples	MAS0M	MAS2M	MAS4M	MAS6M	MAS8M
$E_a (\text{kJ.mol}^{-1})$	684	869	904	950	894

- بعد تحديد طاقة التنشيط نقوم برسم تغيرات الدالة التي تعبر على سرعة التفاعل $\frac{d\alpha}{dt}$ والدالتان اللتان تصفان دالة آلية و ميكانيزم التفاعل $y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ المشار لهم في المعادلات (13) و (14) و (15) بدلالة كسر التفكك α و الذي تحصلنا على قيمه من نتائج التحليل الحراري المسعري و ذلك للعينات (MASxM x=0, 2, 4, 6, 8)

- و بعد تمثيل هذه الدوال عند سرع تسخين مختلفة كما يوضحه الشكل (2-22) و (2-23) و (2-24) قمنا بتحديد α_p و α_M و α_p^∞ و هي القيم التي توافق القيمة العظمى للدوال $\frac{d\alpha}{dt}$ و $y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ على التوالي، و بعد مقارنة قيم α_p و α_M و α_p^∞ المدرجة نتائجهم في الجدول (2-8) مع القيم النظرية المبينة

في الجدول (4-1) من الفصل الأول تبين لنا أن أنسب نموذج لوصف آلية و ميكانيزم التحولات الطورية هو

نموذج Sestak-Berggren و الذي يوافق الدالة المبينة في المعادلة (16)

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (16)$$

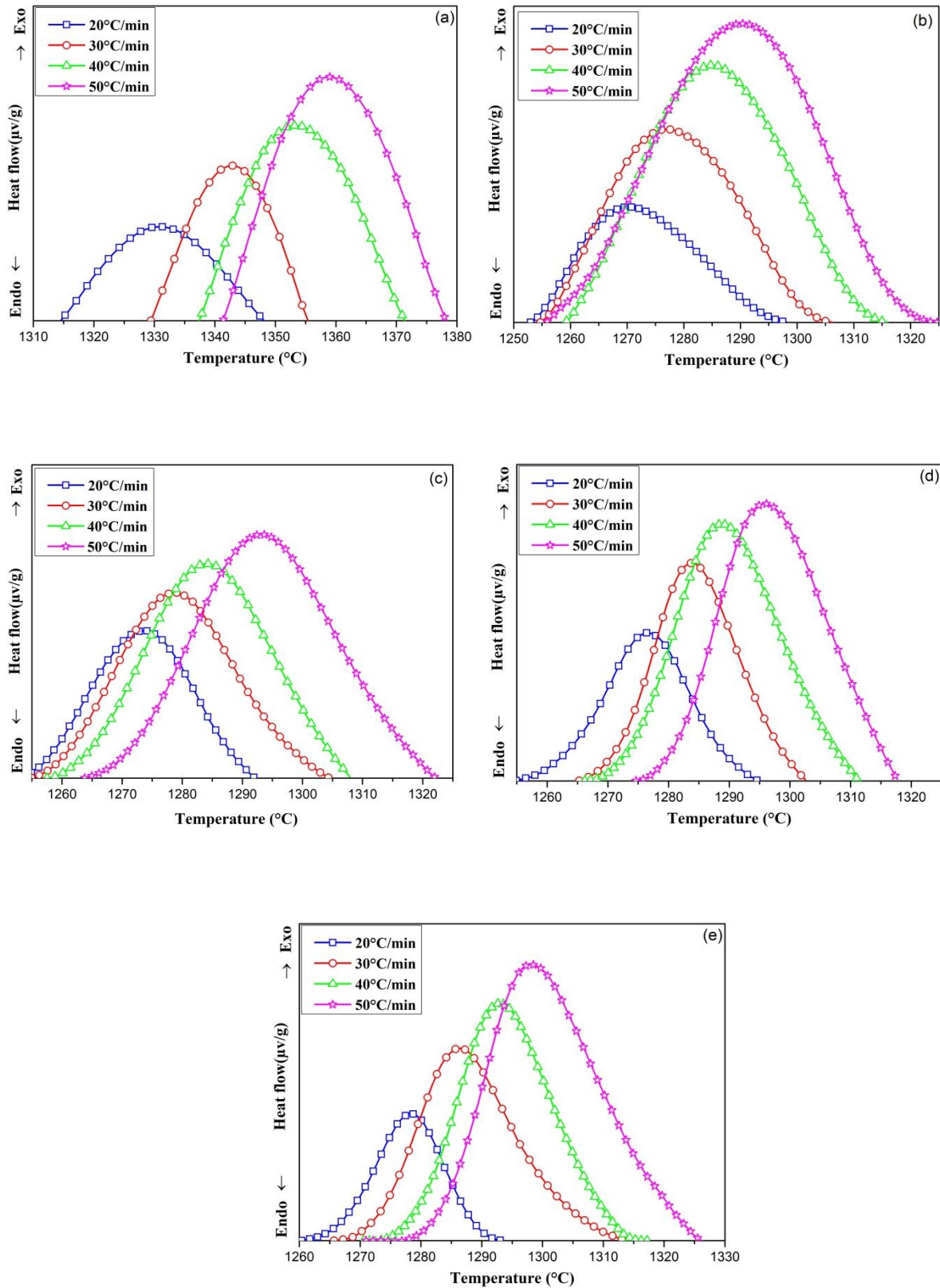
- وبعد تحديد طاقة التنشيط و النموذج المناسب لوصف الآلية الحركية للتحولات الطورية أصبح بإمكاننا حساب الثوابت الحركية انطلاقاً من عدة معادلات كما سنوضحه:

بعد تعويض المعادلة (16) في المعادلة (1) و إعادة ترتيبها آخذين بعين الاعتبار $m=p \cdot n$ ثم ادخال اللوغاريتم فنحصل على المعادلة التالية

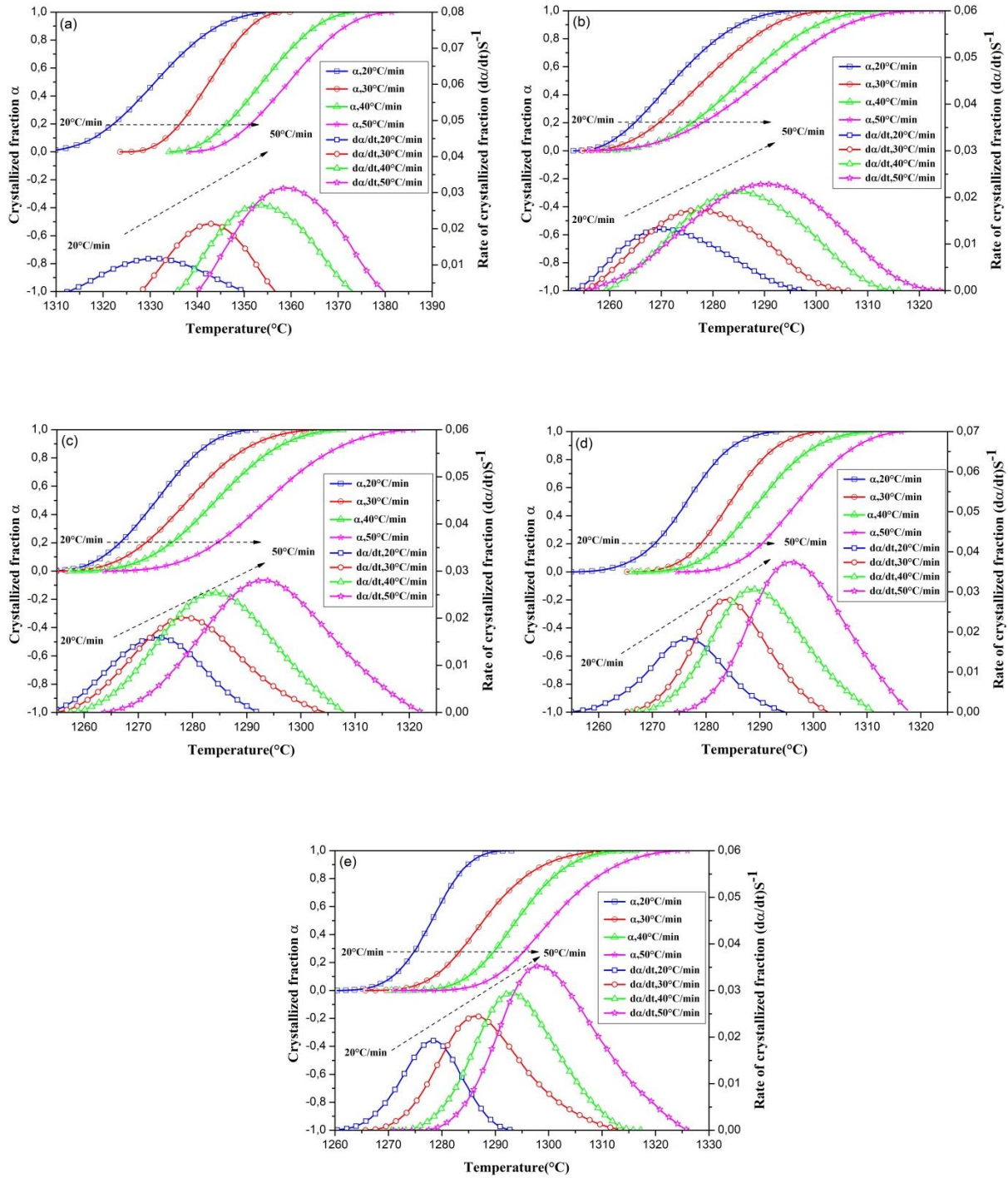
$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] = \ln A + n \ln [\alpha^p (1 - \alpha)] \quad (22)$$

و بعد رسم منحنى تغيرات الدالة المشار لها في المعادلة (27) و الموضحة في الشكل (25-2) عند مختلف سرع التسخين حيث $p = \frac{\alpha_M}{1 - \alpha_M}$ والتي برهنا عليها من قبل نستطيع حساب n و A انطلاقاً من ميل و تقاطع

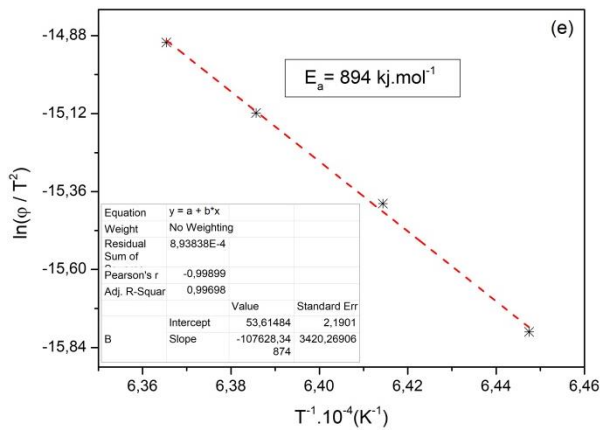
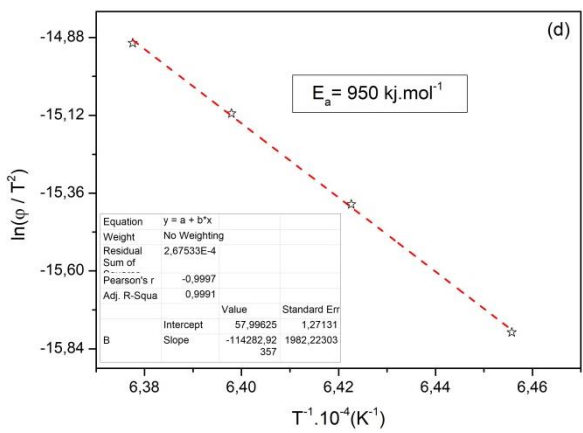
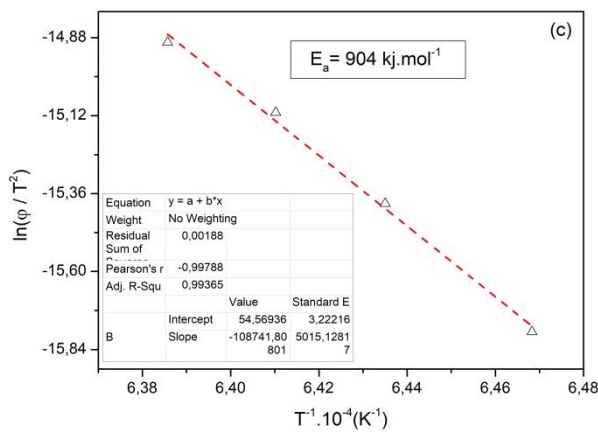
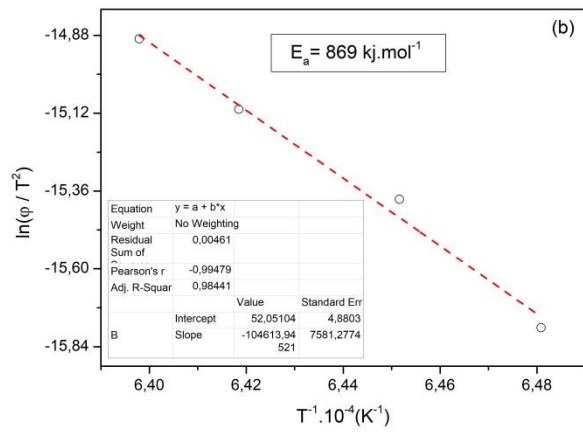
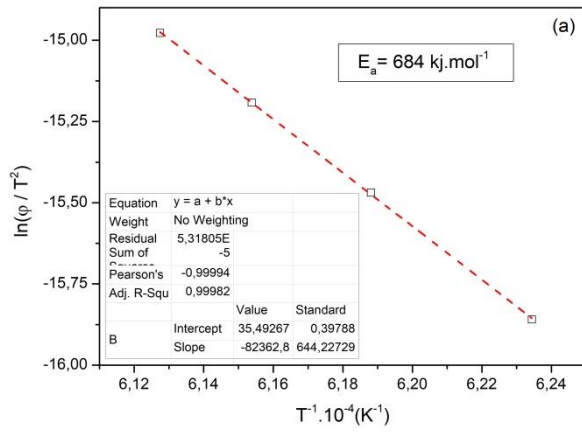
هذا المنحنى و الجدول (9-2) يبين قيم n ، A ، p و m حيث $m=p \cdot n$



الشكل (2-19): التحليل الحراري المسعري لـ MAS0M (a) MAS2M (b) MAS4M (c) MAS6M (d) MAS8M (e) بسرعات تسخين مختلفة في المجال الحراري الموافق لتشكل طور الانستاتيت

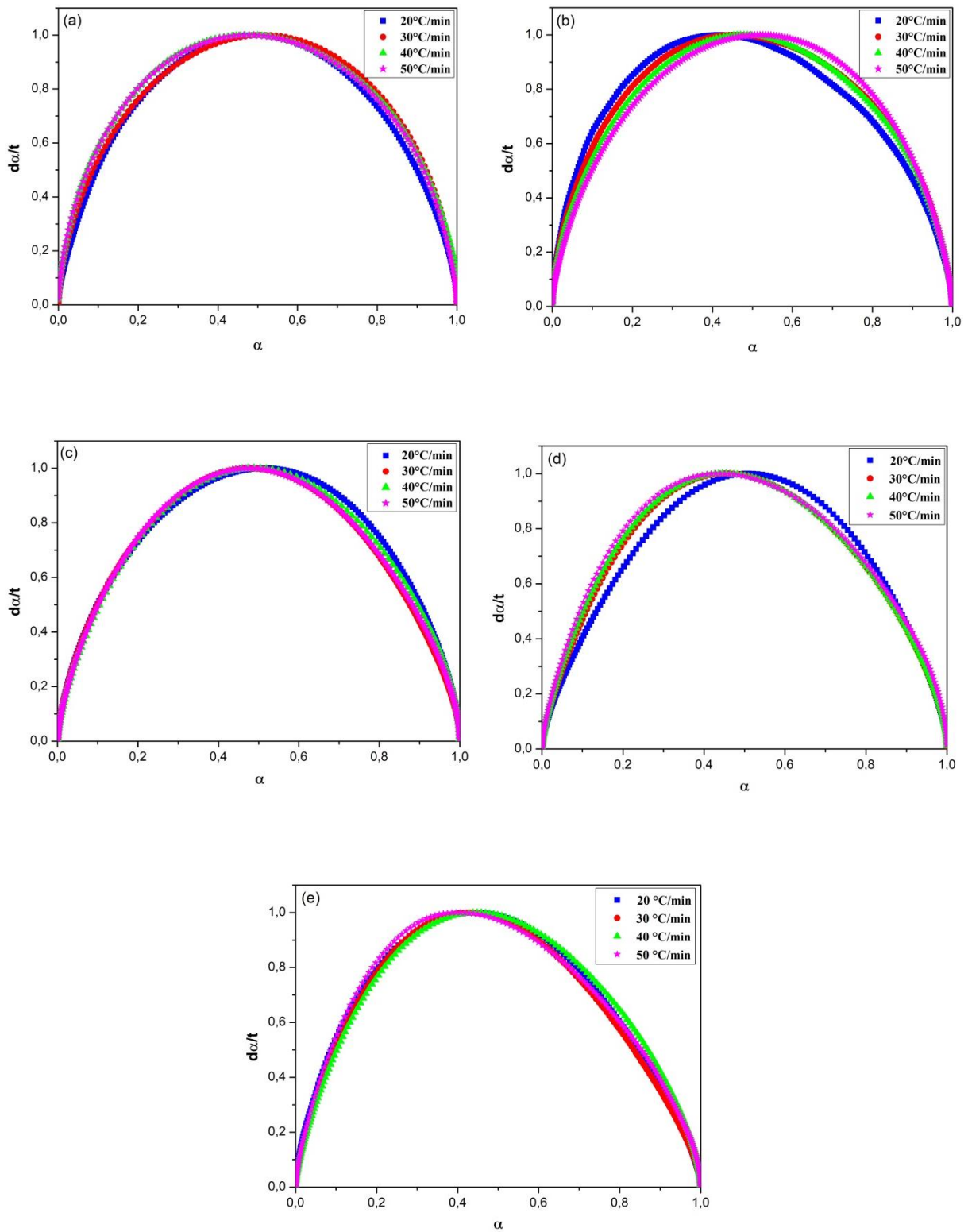


الشكل (20-2): تغير نسبة التبلور α و سرعته $\frac{d\alpha}{dt}$ بدلالة درجة الحرارة T للتراكيز (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M بإستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري

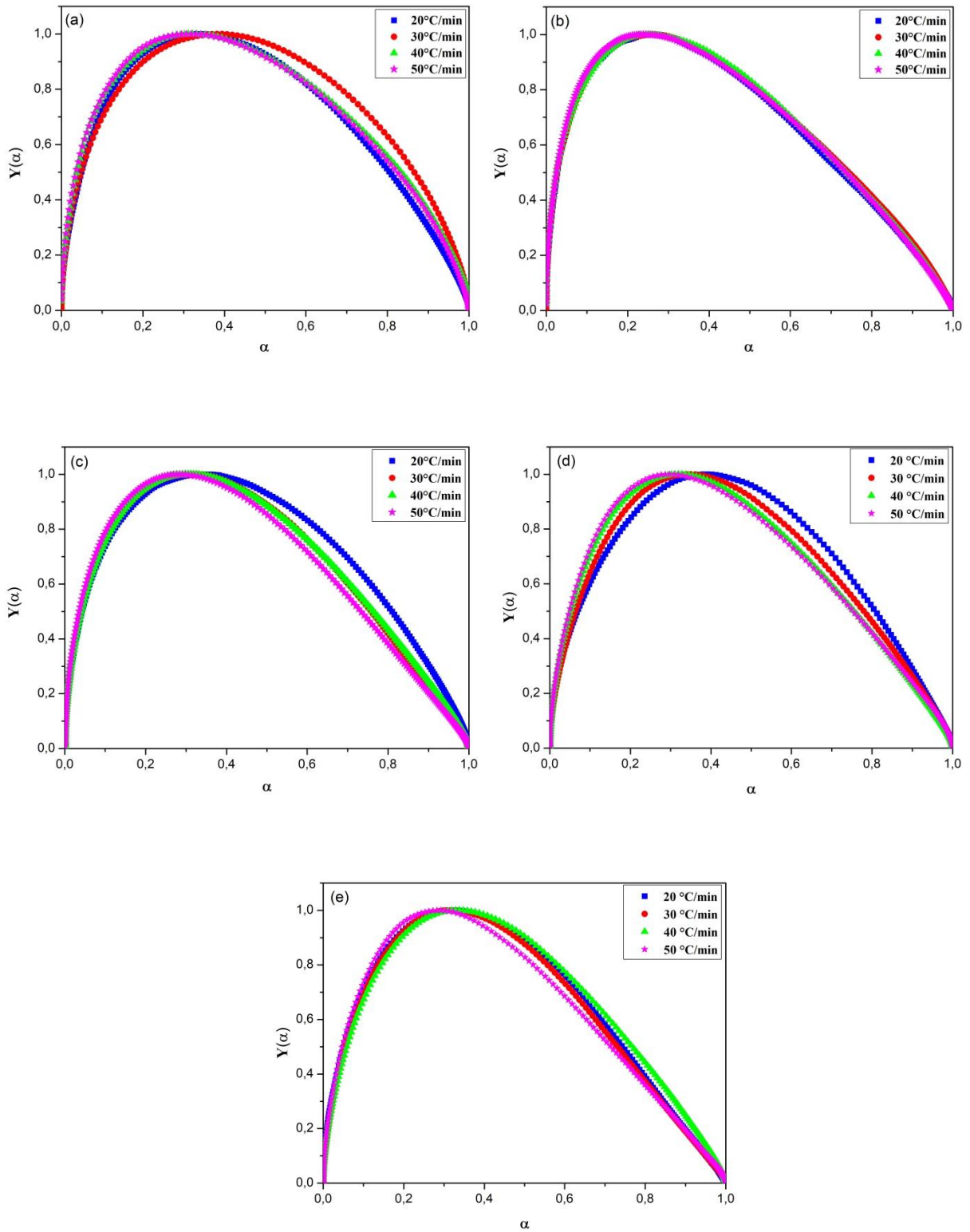


الشكل (21-2): تغير $\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للتراكيز (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M

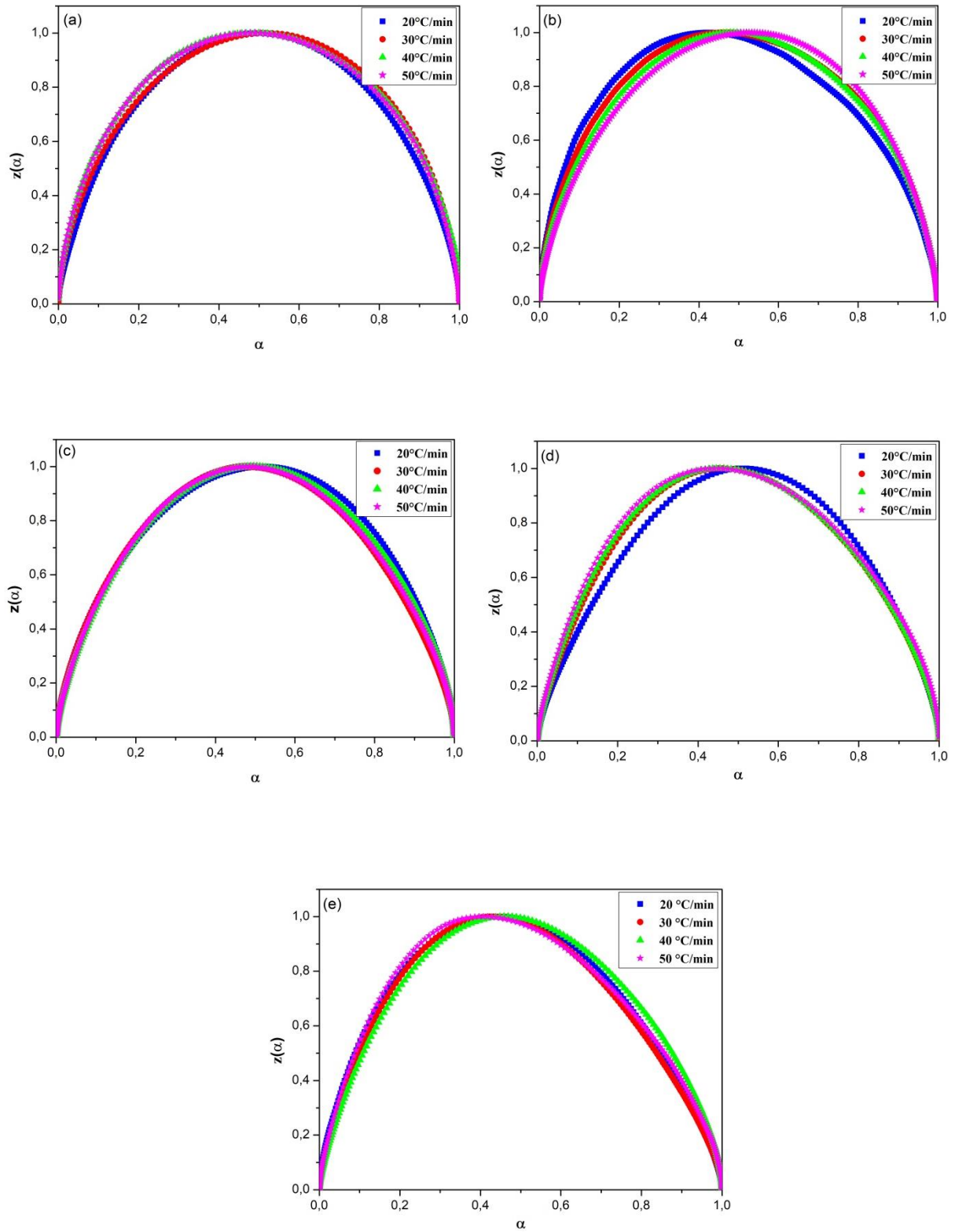
باستعمال نتائج التحليل الحراري المسعري MAS8M (e) MAS6M



الشكل (2-22): تغيرات الدالة $\frac{d\alpha}{dt}$ بمختلف سرع التسخين ل (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M



الشكل (23-2): تغيرات الدالة $y(\alpha)$ بمختلف سرع التسخين ل (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M



الشكل (24-2): تغيرات الدالة $Z(\alpha)$ بمختلف سرع التسخين ل (a) MAS0M (b) MAS2M (c) MAS4M (d) MAS6M (e) MAS8M

الجدول (8-2): قيم α_p و α_M و α_p^∞ التجريبية

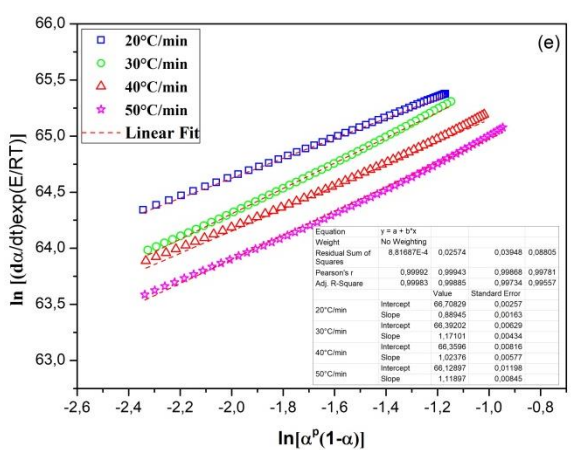
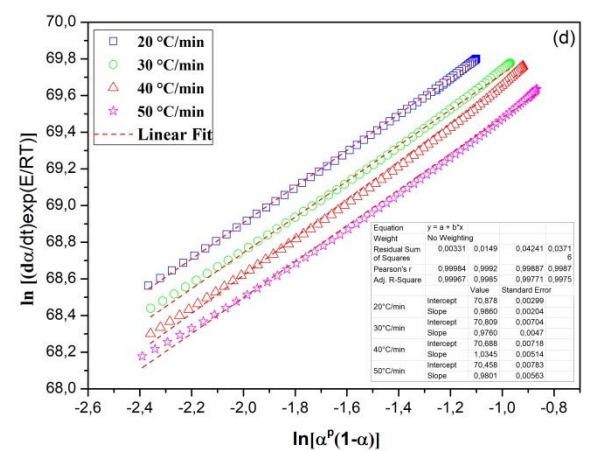
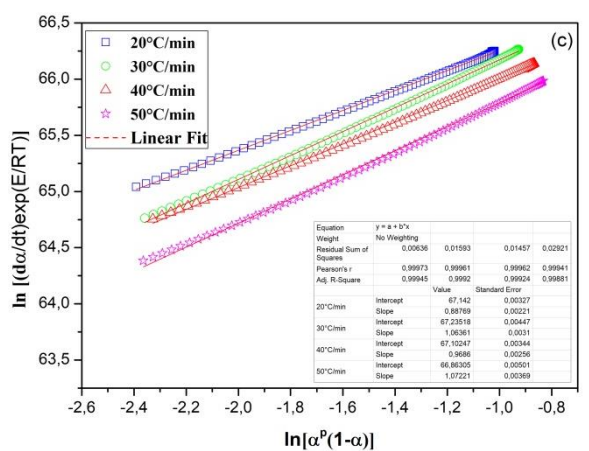
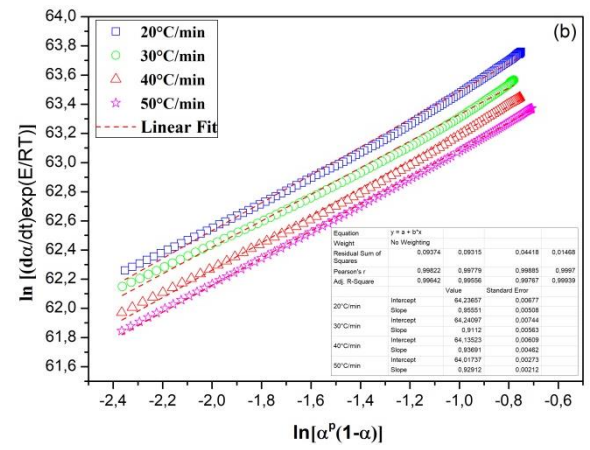
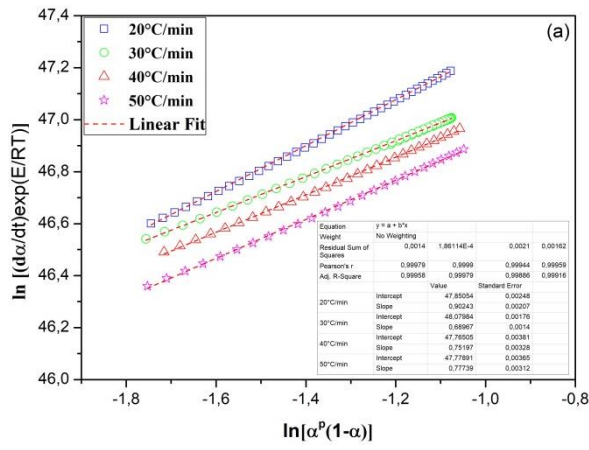
MAS0M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0.340	0.493	0.501	0.516
30	0.382	0.507	0.520	0.618
40	0.322	0.478	0.489	0.474
50	0.318	0.465	0.478	0.467
Average	0.341	0.486	0.497	0.519

MAS2M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0.250	0.417	0.874	0.334
30	0.262	0.456	0.462	0.355
40	0.252	0.479	0.487	0.337
50	0.233	0.519	0.533	0.304
	0.249	0.467	0.589	0.332

MAS4M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0.359	0.515	0.523	0.560
30	0.322	0.478	0.486	0.474
40	0.298	0.488	0.496	0.424
50	0.283	0.477	0.485	0.395
Average	0.315	0.490	0.498	0.463

MAS6M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0,392	0,511	0,511	0,644
30	0,339	0,461	0,461	0,513
40	0,319	0,445	0,455	0,469
50	0,298	0,440	0,440	0,424
Average	0,337	0,464	0,467	0,513

MAS8M				
Heating rate (°C/min)	α_M	α_p	α_p^∞	p
20	0.327	0.443	0.452	0.485
30	0.308	0.423	0.433	0.445
40	0.338	0.438	0.448	0.510
50	0.292	0.396	0.407	0.413
Average	0.316	0.425	0.435	0.463



الشكل (25-2): تغيرات الدالة $\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right]$ بدلالة $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ لـ MAS0M (a) MAS2M (b) MAS4M (c) MAS6M (d) MAS8M (e)

الجدول (9-2): قيم الثوابت الحركية (A, m, n, p) المحسوبة من نتائج التحليل الحراري المسعري ل
MAS8M (e) MAS6M (d) MAS4M(c) MAS2M (b) MAS0M(a)

MAS0M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	A.10 ⁺¹⁸ (s ⁻¹)
20	0.516	0.902	0.465	6.043
30	0.618	0.690	0.426	7.600
40	0.474	0.752	0.357	5.548
50	0.467	0.777	0.363	5.625
Average	0.519	0.780	0.403	6.204

MAS2M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	A.10 ⁺²⁷ (s ⁻¹)
20	0.334	0.956	0.319	7.899
30	0.355	0.911	0.324	7.934
40	0.337	0.937	0.316	7.138
50	0.304	0.929	0.282	6.344
Average	0.332	0.933	0.310	7.329

MAS4M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	A.10 ⁺²⁹ (s ⁻¹)
20	0.560	0.888	0.497	1.443
30	0.474	1.064	0.505	1.584
40	0.424	0.969	0.410	1.388
50	0.395	1.072	0.424	1.092
Average	0.463	0.998	0.459	1.377

MAS6M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	A.10 ⁺³⁰ (s ⁻¹)
20	0,644	0,986	0,635	6,055
30	0,513	0,976	0,501	5,654
40	0,469	1,035	0,485	5,008
50	0,424	0,980	0,416	3,979
Average	0,513	0,994	0,509	5,174

MAS8M				
Heating rate (°C/min)	P	n	m	A.10 ⁺²⁸ (s ⁻¹)
20	0.485	0.889	0.431	9.355
30	0.445	1.171	0.521	6.818
40	0.510	1.024	0.522	6.601
50	0.413	1.119	0.462	5.241
Average	0.463	1.051	0.484	7.004

2. 8. 2. حساب العوامل الترموديناميكية

قمنا بحساب العوامل الترموديناميكية وهي الطاقة الحرة ΔG ، الأنتالبي ΔH و الأنتروبي ΔS لطور الانستاتيت انطلاقا من المعادلات (17) و(18) و (18) على التوالي والجدول (2-10) يبين قيم هذه العوامل الترموديناميكية وهذا للعينات MASxM ($x=0, 2, 4, 6, 8$) وهذه القيم تتوافق نتائج الباحثين السابقة [50].

الجدول (2-10): العوامل الترموديناميكية للعينات MASxM ($x=0, 2, 4, 6, 8$)

MASxM	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
0	520.92	670.93	92.32
2	440.26	856.36	266.28
4	439.27	890.76	291.14
6	434.76	936.69	320.71
8	434.15	881.34	284.85

الخاتمة

تمكنا من خلال هذا البحث المتواضع من تحضير مركب الكوردريت $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ انطلاقا من ثلاثة أنواع من المساحيق التجارية من رتبة النانومتر كواد اساسية و هي Al_2O_3 و MgO و SiO_2 و استطعنا دراسة آلية و حركية التحولات الطورية و حساب بعض الخصائص الفيزيائية و تأثير اضافة MgO عليهم و سنلخص النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة كما يلي:

- ✓ تمكنا من تحديد درجة حرارة التحولات الطورية و التتبع الموضعي لها بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري
- ✓ تمكنا من معرفة الاطوار البلورية المتشكلة بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية
- ✓ تمكنا من معرفة تأثير درجة حرارة تليد العينات و تحديد الأطوار البلورية المتشكلة عند كل درجة حرارة تليد بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية
- ✓ استطعنا تحديد النموذج الحركي الذي يصف دالة و ميكانيزم تبلور كل من الانستاتيت و الكوردريت α و هو نموذج Sestak-Berggren باستخدام نتائج التحليل الحراري المسعري و ذلك باتباع منهجية الباحث Malek
- ✓ تمت دراسة تأثير اضافة MgO و سرعة التسخين على حركية تبلور الانستاتيت و الكوردريت α حيث وجد أنه كلما زاد تركيز MgO انخفضت درجة حرارة تبلور الانستاتيت و الكوردريت α بينما كلما زادت سرعة التسخين زادت كل من درجة حرارة و سرعة تبلورهما
- ✓ تم حساب طاقة التنشيط تحت الشروط اللاكظومة أي متغيرة درجة الحرارة باستخدام طريقة كينسجر انطلاقا من نتائج التحليل الحراري المسعري حيث وجد ان طاقة التنشيط لتبلور الانستاتيت تتراوح بين 644 kJ.mol^{-1} و 748 kJ.mol^{-1} بينما قيمة طاقة التنشيط لتبلور الكوردريت α فهي في المجال $684 - 950 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- ✓ تم قياس نسبة الفراغات المفتوحة و الكتلة الحجمية التي وجد انها تتزايد بزيادة تركيز MgO و درجة الحرارة ثم تثبت عند درجة الحرارة 1250°C بسبب حدوث عملية التليد بشكل جيد
- ✓ تم قياس الصلادة المجهرية و وجدنا أنها تبلغ اكر قيمة لها و هي 10 GPa عند العينة MAS4M و الملبدة عند درجة الحرارة 1350°C لمدة 2h
- ✓ تم قياس معامل التمدد الطولي الحراري و الذي وجد انه يزداد بزيادة تركيز MgO من $1,16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ الى $2,53 \cdot 10^{-61}$ و هذه القيم قريبة جدا من القيم النظرية ($1,4-2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
- ✓ تم حساب معامل التذبذب الذري A و العوامل التارموديناميكية وهي الطاقة الحرة ΔG ، الأنتالبي ΔH و الأنتروبي ΔS

و في الاخير نستطيع القول اننا تمكنا من تحضير خزف الكوردريت ودراسة آلية و حركية التحولات الطورية التي تحدث اثناء تبلوره و العوامل التي تؤثر عليها و كذا دراسة تأثير إضافة أكسيد المغنيزيوم على ما سبق. بالاضافة الى حساب بعض الخصائص الفيزيائية وكل هذا تم بواسطة الاجهزة الموجودة في مخبرنا.

المراجع

1. F. A. Costa Oliveira, C. J. Fernandes, Mechanical and Thermal Behaviour of Cordierite–Zirconia Composites, *Ceramics International*, 28, 79 (2002).
2. N. Aklouche, Thèse de Doctorat, Préparation et Etude des Composes Cordierite et Anorthite, Université de Constantine, Algérie (2009).
3. A. Chowdhury, S. Maitra, S. Das, A. Sen, G.K. Samanta, P. Datta, Synthesis, Properties and Applications of Cordierite Ceramics Part 1 , *Ceramics in Asia*, 56, 18 (2007).
4. S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune, and N. Saheb. Effect of Temperature and Magnesia on Phase Transformation Kinetics in Stoichiometric and Non-Stoichiometric Cordierite Ceramics Prepared from Kaolinite Precursors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137, 11-23 (2019).
5. A. Chowdhury, S. Maitra, S. Das, A. Sen, G.K. Samanta, P. Datta, Synthesis, Properties and Applications of Cordierite Ceramics, Part 2. *Ceramics in Asia*, 56, 98 (2007).
6. M. D. Karkhanavala, F. A. Hummel, The Polymorphism of Cordierite, *Journal of the American Ceramic Society*, 36, 389 (1953).
7. H. Ikawa, T. Otagiri, O. Imai,., Suzuki, M., Urabe, K., & Udagawa, S. (1986). Crystal structures and mechanism of thermal expansion of high cordierite and its solid solutions, *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 492-498 (2005).
8. EP de Almeida, IP de Brito, HC Ferreira, Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide. *Ceramics International*, 44, 1719-1725 (2018).
9. D. Njoya, A. Elimbi, D. Fouejio, & M. Hajjaji, Effects of two mixtures of kaolin-talc-bauxite and firing temperatures on the characteristics of cordierite-based ceramics. *Journal of Building Engineering*, 8, 99-106 (2016).
10. S. Soiyama, , *Advanced Technical Ceramics Academic, Press Inc.,, Tokyo*, 31–36 (1984).
11. S. Hermann, Publisher Butterworth & Co. *Ceramics: physical and chemical fundamentals*, (1961).
12. J. Hlavac, Elsevier Scientific Publishing Company, United States, *Technology of glass and ceramics*. (1983).
13. Grosjean, P. Cordierite ceramics. *Interceram*, 42(1), 11-15 (1993).
14. T.A. Khabas, V.I. Vereshchagin, T.V. Vakalova, A. A. Kirchanov, N.A. Kulikovskaya, N.G. Kozhevnikova, *Refractories and Industrial Ceramics*, 44 [3] 181–185 (2003).
15. D. Radaoui, These Doctorat, Study of the mechanism of phase transitions in refractory materials prepared from magnesium oxide and local kaolinite, Univ. Msila, Algeria 2018

16. B. Fotoohi, A study of mechanochemical activation in solid-state synthesis of advanced ceramic composites (Doctoral dissertation, University of Birmingham), (2011).
17. Bever, M. B. (1985). Encyclopedia of materials science and engineering.
18. B. Hamzaoui, These Master, Preparation and study of cordite $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ from nanometric oxides, Univ. Msila. (2020).
19. Shaohong, Wang, Lu Haoran, Hou Zhaoxia, Hu Xiaodan, Niu Changlei, Xue Zhaolu, Wang Hao, and Wang Cai. "Effect of Bi_2O_3 on Sintering and Dielectric Properties of Cordierite Ceramics Synthesized by Sol-Emulsion-Gel Technique [J]." *Rare Metal Materials and Engineering* 5 1 (2011).
20. Hao Han, M. H., & Park, K. C. Synthesis and Sintering of Cordierite by using Co precipitation Method. *J. Korean Ceram. Soc.*, 27(7), 899-906. (1990).
21. Han, M.-H., Park, K.-C. , Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides(I) - Synthesis of Cordierite from Metal Alkoxides- *J. Korean Ceram. Soc.* 27 [5] 625–630 (1990).
22. Tsai, M. T. , Alkoxide Sol-Gel-Processed Cordierite Fiber. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(6), 1637-1639 (2002).
23. Petrović, R., Janačković, D., Zec, S., Drmanić, S., & Kostić-Gvozdenović, L. Crystallization behavior of alkoxy-derived cordierite gels. *Journal of sol-gel science and technology*, 28(1), 111-118 (2003).
24. Lee, S. , J., Kriven, W.M., Crystallization and Densification of Nano-Size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution-Polymerization Route *J. Amer. Ceram. Soc.* 81 [10] 2605–2609 (1998).
25. El-Buaishi, Nozhat Moftah, Ivona Janković-Častvan, Bojan Jokić, Djordje Veljović, Djordje Janačković, and Rada Petrović. "Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol–gel route." *Ceramics International* 38, 1835-1841 (2012).
26. Didier Bernache-Assollant , *Chimie physique du frittage*. Hermes, Publisher : Hermes Science; Hermes Science Publications Edition (May 21, 1993).
27. Giess, E. A., Fletcher, J. P., & Herron, L. W. Isothermal sintering of cordierite-type glass powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(8), 549-552 (1984).
28. Diaz, C., Valle-Fuentes, F. J., Zayas, M. E., & Avalos-Borja, M., Cordierite glass-ceramic from geothermic waste. *American ceramic society bulletin*, 78(3), 62-64 (1999).

29. Boccaccini, A.R., Bucker, M., Bossert, J., Marszalek, K., Glass matrix composites from coal flyash and waste glass, *Waste Management* 17 (1) 39–45 (1997).
30. Yunqing Han, theoretical study of thermal analysis kinetics, Thèse doctorat, University of Kentucky, United States
31. G. I. Senum and R. T. Yang, Rational approximations of the integral of the arrhenius function, *J. Thermal anal.* 11, 1977
32. 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
33. J.M. Criado and A. Ortega, Non-Isothermal Transformation Kinetics: Remarks On The Kissinger Method, *Journal of Non-Crystalline Solids* 87 (1986) 302-311
34. M. Azeem Arshad, A. Maaroufi, R. Benavente, J.M. Perena, G. Pinto, Thermal Degradation Kinetics of Insulating/Conducting Epoxy/Zn Composites Under Nonisothermal Conditions, *POLYMER COMPOSITES—2013*
35. 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
36. Jiri Malek, The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochimica Acta*, 200 (1992) 257-269
37. Salvador Montserrat and Jiri Malek, A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin, *Thermochimica Acta*, 228 (1993) 47-60
38. Jintao Wan, Bo-Geng Li, Hong Fan, Zhi-Yang Bu, Cun-Jin Xu, Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamine hardener, *Thermochimica Acta* 511 (2010) 51–58
39. Jiri Malek, Kinetic analysis of solid-state processes, *J. Mater. Res.*, Vol. 16, No. 6, Jun 2001
40. E. Apaydin-Varol, S. Polat, A. Eren Putun, Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate – a TGA-FTIR study, *Thermal Science*, 2014, Vol. 18, No. 3, pp. 833-842
41. Henry L. Friedman, Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic, *Journal Of Polymer Science: Part C* NO. 6, PP. 183-195

42. Homer E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Analytical Chemistry, VOL. 29, NO. U, NOVEMBER 1957 • 1703
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, <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.03.008>
44. S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune and N. Saheb, Effect of temperature and magnesia on phase transformation kinetics in stoichiometric and non-stoichiometric cordierite ceramics prepared from kaolinite precursors, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 137, pp. 11-23, 2019, DOI: 10.1007/s10973-018-7923-2.
45. Ester Piresde Almeida, Igor Pinheirode Brito, Heber CarlosFerreiraHélio de Lucena, LiraLisiane Navarrede Lima SantanaGelmiresde Araújo Neves. (2018). Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide. Ceramics International, 44(2), 1719-1725.
46. Njoya, D., Elimbi, A., Fouejio, D., & Hajjaji, M. (2016). Effects of two mixtures of kaolin-talc-bauxite and firing temperatures on the characteristics of cordierite-based ceramics. Journal of Building Engineering, 8, 99-106.
47. Valášková, M. (2015). Clays, clay minerals and cordierite ceramics-A review.
48. Málek, J., & Criado, J. M. (1992). Empirical kinetic models in thermal analysis. Thermochemica acta, 203, 25-30.
49. Montserrat, S., & Málek, J. (1993). A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. Thermochemica acta, 228, 47-60.
50. Lamara, S., Redaoui, D., Sahnoune, F., Heraiz, M., & Saheb, N. (2020). Microstructure, thermal expansion, hardness and thermodynamic parameters of cordierite materials synthesized from Algerian natural clay minerals and magnesia. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

المخلص: يعتبر الكوردريت ($2Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 5SiO_2$) مادة خزفية تستخدم في مختلف الميادين و ذلك حسب خصائصها التي تتغير بتغير طرق التحضير، و في بحثنا المتواضع هذا تم تحضير مركب الكوردريت انطلاقا من مساحيق نانومترية و هي Al_2O_3 و MgO و SiO_2 حيث تمكنا من تحديد التحولات الطورية و تتبعها بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري و معرفة هذه الأطوار البلورية المتشكلة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية، دراسة تأثير سرعة التسخين و اضافة MgO على آلية و حركية تبلور كل من الأنستاتيت و الكوردريت، كما تمت صناعة عينات من مسحوق الكوردريت و دراسة تأثير درجة الحرارة على تلييد العينات و معرفة الاطوار البلورية المتشكلة عند كل درجة حرارة تلييد . دعت النتائج السابقة بحساب بعض الخصائص الفيزيائية كالصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و معامل التمدد الطولي الحراري و كذا تاثير اضافة MgO عليهم، تم حساب طاقة التنشيط بطريقة كينسجر انطلاقا من نتائج التحليل الحراري المسعري و تحديد الدالة التي تصف آلية و ميكانيزم هذه التحولات الطورية و حساب معامل التذبذب الذري و كذا العوامل التارموديناميكية لكل من الكوردريت α و الأنستاتيت.

كلمات مفتاحية: الكوردريت، الأنستاتيت، مواد نانومترية، التحليل الحراري المسعري، طاقة التنشيط، المعاملات التارموديناميكية.

Abstract: cordierite ($2Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 5SiO_2$) is a advanced ceramic materials widely used in several industries, Because of its attributes that change with the different processing methods. The objective of This présent Works Is explore the possibility to synthesize stoichiometric cordierite nanopowder used various starting nanomaterials. Silica, alumina and magnesia were used as oxidant. The crystallization reaction was studied by differential scanning calorimetry (DSC) analysis, and synthesised cordierite nanopowders were characterised by the X-ray powder diffraction (XRD). The influence of heating rate and magnesia additive on the formation of phases and their crystallization kinetics in stoichiometric cordierite and enstatite ceramics was investigated. The influence of temperature on the evolution of crystalline phases have been studied. Previous results were supported by study the influence of MgO content on hardness, densification, dilatometry (i.e. thermal linear expansion coefficient) results. Based on differential scanning calorimetry (DSC) results, the activation energy values according to Kissinger method, the frequency factor and thermodynamics parameters of stoichiometric cordierite and enstatite ceramics were calculated.

Keywords: Cordierite, Enstatite, nanopowder, Differential scanning calorimetry, the activation energy, thermodynamics parameters.

المخلص: يعتبر الكوردريت ($2Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 5SiO_2$) مادة خزفية تستخدم في مختلف الميادين و ذلك حسب خصائصها التي تتغير بتغير طرق التحضير، و في بحثنا المتواضع هذا تم تحضير مركب الكوردريت انطلاقا من مساحيق نانومترية و هي Al_2O_3 و MgO و SiO_2 حيث تمكنا من تحديد التحولات الطورية و تتبعها بواسطة جهاز التحليل الحراري المسعري و معرفة هذه الأطوار البلورية المتشكلة بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية، دراسة تأثير سرعة التسخين و اضافة MgO على آلية و حركية تبلور كل من الانستاتيت و الكوردريت ،كما تمت صناعة عينات من مسحوق الكوردريت و دراسة تأثير درجة الحرارة على تلييد العينات و معرفة الاطوار البلورية المتشكلة عند كل درجة حرارة تلييد . دعت النتائج السابقة بحساب بعض الخصائص الفيزيائية كالصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و معامل التمدد الطولي الحراري و كذا تاثير اضافة MgO عليهم، تم حساب طاقة التنشيط بطريقة كينسجر انطلاقا من نتائج التحليل الحراري المسعري و تحديد الدالة التي تصف آلية و ميكانيزم هذه التحولات الطورية و حساب معامل التذبذب الذري و كذا العوامل التارموديناميكية لكل من الكوردريت α و الأنستاتيت.

كلمات مفتاحية: الكوردريت، الانستاتيت، مواد نانومترية، التحليل الحراري المسعري، طاقة التنشيط، المعاملات التارموديناميكية.

Abstract: cordierite ($2Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 5SiO_2$) is a advanced ceramic materials widely used in several industries, Because of its attributes that change with the different processing methods. The objective of This présent Works Is explore the possibility to synthesize stoichiometric cordierite nanopowder used various starting nanomaterials. Silica, alumina and magnesia were used as oxidant. The crystallization reaction was studied by differential scanning calorimetry (DSC) analysis, and synthesised cordierite nanopowders were characterised by the X-ray powder diffraction (XRD). The influence of heating rate and magnesia additive on the formation of phases and their crystallization kinetics in stoichiometric cordierite and enstatite ceramics was investigated. The influence of temperature on the evolution of crystalline phases have been studied. Previous results were supported by study the influence of MgO content on hardness, densification, dilatometry (i.e. thermal linear expansion coefficient) results. Based on differential scanning calorimetry (DSC) results, the activation energy values according to Kissinger method, the frequency factor and thermodynamics parameters of stoichiometric cordierite and enstatite ceramics were calculated.

Keywords: Cordierite, Enstatite, nanopowder, Differential scanning calorimetry, the activation energy, thermodynamics parameters.