

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/14/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): نشنش الطيب

تحت عنوان

تحضير و دراسة آلية تشكل المركب $MgAl_2O_4$ إنطلاقا من
مساحيق نانومترية

تمت المناقشة يوم 05 / 10 / 2020 أمام اللجنة المكونة من:

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

السنة الجامعية: 2020/2019

إهداء

بسم الله وحده و الصلاة و السلام على من لا نبي بعده محمد صلى الله عليه و سلم احد الله لعونه و توفيقه لاجتياز كل العقبات و بلوغ الهدف المرجو .

اهدي هذا العمل المتواضع إلى من قال فيهم الله تعالى:

(و قضى ربك الا تعبدوا الا اياه و بالوالدين احسانا)

إلى التي وضعت الجنة تحت أقدامها إلى نبع الحنان إلى من أفنت عمرها من اجلي الى التي نورت دربي لكي أصل إلى هذا المستوى إلى الغالية أمي حفصها الله و رعاها.

إلى من ضاق مر الحياة وحلوها من اجل تحقيق أمالي و أحلامي الى الغالي الذي استمد قوتي منه الى الذي بوجوده يفرح القلب الى حبيبي و شمس حياتي أبي حفصه الله و أدامه فخرا لنا.

إلى من لا أنساهم ولا يمل لساني من ذكراهم فان غابوا عن العين نرعاهم وان حضروا بالنفس فديناهم اخواتي كل بإسمه .

إلى الإخوة اللذين لم تلدهم أمي .. إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء و العطاء إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت ،وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت إلى من كانوا معي علي طريق النجاح و الخير إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا أضيعهم

إلى كل زملاء في شعبة.....إلى كل أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة وكل

العاملين به إلى فريق العمل في المخبر

إلى كل من وسعهم قلبيولم تسعهم هذه الورقةأهدي ثمرة جهدي .

تشكرات

عملا بقول الرسول الله وسلم صلى الله عليه (لا يشكر الله من لا يشكر الناس)

أتقدم بجزيل الشكر إلى من كان المساعد في إنجاز هذا البحث وتقويمه الأستاذ **علالي جمال** الذي تكرم بقبول الإشراف على هذا البحث، و كان يمدني بالنصائح القيمة، و أنا على قناعة تامة بأنه لن يكفيني توظيف عبارات الشكر و العرفان نظرا لكل ما أبداه من صبر و تسامح، لذلك فإني أسأل الله أن يثيبه خيرا الثواب.

كما أتقدم بالشكر الجزيل الى الأستاذ **سحنون فوضيل** والاساذ **حرايز مناد** على مساعدتهم ورعايتهم لي لإنجاز هذا العمل، وإن كان هذا الشكر لا يكفي لخدماتهم الجليلة ، ومراقبتهم البناءة و الأكثر تقنية ، فلکم مني جزيل الشكر والتقدير على ما قدمتموه لي من عطاء ، ولوأنني أوتيت كل بلاغة وافنيت بحر النطق في النظم والنثر لما كنت بعد القول الا مقصرا ومعترفا بالعجز عن واجب الشكر... و لا يفوتني في هذا المقام أن اشكر الاستاذ و الأخ **لعمارة إسماعيل** على مرافقته الدائمة لإنجاز هذه المذكرة راجيا من الله أن يجازيه كل خير ويبارك له في علمه .

كما أتقدم بشكري الجزيل و الجزيل جدا لأعضاء لجنة المناقشة و على رؤسهم الأستاذ **حرايز مناد** على اهتمامه بالموضوع، و كذا على قبوله وتفضله برئاسة لجنة المناقشة. و أتقدم بشكري الجزيل كذلك إلى كل من الأساتذة **سحنون فوضيل و والي عامر** الأعضاء الممتحنين ، و أشكرهم جزيل الشكر على إرشاداتهم و نصائحهم القيمة، واهتمامهم بالموضوع، وكذا موافقتهم المشاركة في لجنة المناقشة ، و أتقدم بالشكر إلى الذين كانوا عوننا لنا في بحثنا هذا ونورا يضيئ الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا الى من زرعو التفاؤل في دربنا و قدموا لنا المساعدات و التسهيلات ،إلى من تحلوا بالإخاء و تميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينابيع الصدق الصافي الى من رسموا البسمة في وجوهنا إلى من تقاسمت معهم متاعب العمل .

كزیز لحسن، حمزاوي بايزيد، جعيج لطيفة، عيسو سماح، تومي سميحة، لعزيري خديجة، دباب عدالة

	تشكرات
	إهداء
01	مقدمة
03	الفصل الأول دراسة مرجعية
04	1.I. مركبات المواد السبينية
04	2.I. المواد السبينية الأوكسيدية ($MgAl_2O_4$)
04	3.I. البنية البلورية
05	4.I. المخططات البيانية لإتزان الأطوار
05	1.4.I. النظام الثنائي Al_2O_3 - MgO
07	5.I. خصائص مركب السبينال ($MgAl_2O_4$)
07	6.I. إستعمالات مركب السبينال ($MgAl_2O_4$)
07	7.I. آلية و حركية تشكل مركب السبينال
08	1.7.I. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة
09	2.7.I. حالة ثبوت درجة الحرارة
10	8.I. المعاملات الترموديناميكية
11	الفصل الثاني الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة
12	II. المواد الأولية المستعملة
12	1.II. الطرق التجريبية
12	1.1.II. تحضير المساحيق
13	2.1. II. المعالجة الحرارية للمساحيق بواسطة الفرن الكهربائي
13	3.1. II. المعالجة الحرارية للمساحيق بواسطة جهاز TG و DTA
14	4.1. II. تشكيل العينات
15	5.1. II. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي النسبي
15	6.1. II. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية

17	الفصل الثالث تحليل النتائج و مناقشتها
18	1.1.III. النتائج و المناقشة
18	1.1.1.III. التحليل الحراري الكتلي (TG) و تفاضله (DTG)
19	2.1.1.III. التحليل الحراري التفاضلي (DTA)
20	3.1.1.III. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL)
21	4.1.1.III. التحليل بواسطة الأشعة السينية (XRD)
25	5.1.1.III. تأثير سرعة التسخين على درجة حرارة التحولات الطورية
27	6.1.1.III. تحديد العوامل الحركية الخاصة بتبلور طور السبينال.
27	1.6.1.III. حالة تغير درجة الحرارة
30	2.6.1.III. حالة ثبوت درجة الحرارة
34	7.1.1.III. العوامل الترموديناميكية
35	الخاتمة
36	المراجع

مقدمة

تلعب فيزياء المادة المكثفة و علوم المواد في وقتنا الحاضر دورا مهما و أساسيا في التطور التكنولوجي، لذا فهما يشكلان مجالا واسعا و متجددا حيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين و النظريين. فالدراسات التاريخية تبين أن الإنسان قديما إستعمل المواد السبينية كمادة أساسية في تصنيع الأحجار الكريمة (المجوهرات) و الياقوتات الحمراء السبينية (Rubis Spinel) المتواجدة في رمال سيرلانكا و مدغشقر. و قد دام إستخدام السبينية كأحجار كريمة حقبة طويلة من الزمن إلى غاية العشرينات الأخيرة أين تبين أن عائلة المواد السبينية تمتلك خواص فيزيائية و كيميائية تميزها عن المعادن و سبائكها، و هذا ما أدى إلى ظهور العديد من الدراسات و الأبحاث التجريبية و النظرية التي توجهت نحو دراسة و تطوير المواد السبينية. هذا الاهتمام المتزايد أدى إلى توسع مجالات إستعمالاتها خاصة في التكنولوجيات الحديثة، حيث إقتحمت منتجاتها مختلف الميادين الصناعية التي لا تغطيها المعادن و سبائكها مثل إستعمالها لعدة تطبيقات تكنولوجية محتملة في مجال الجيوفيزياء و المغناطيسية و الكهروحديدية و فائقة الناقلية والتحفيز والبيئة. و إستنادا لهذا المفهوم في التصنيع فأحدى أهم و أبسط تصنيفات المواد السبينية هي المواد السبينية الأوكسيدية مثل سبينيال ألومينات المغنيزيوم $(MgAl_2O_4)$.

و يعتبر السبينيال ذو الصيغة الكيميائية $MgAl_2O_4$ أحد أهم المركبات المستقرة في مخطط الإتزان للأكاسيد Al_2O_3 و MgO الذي يمكن تحضيره من أكسيد الألومنيوم و أكسيد المغنيزيوم، و هو أحد أشهر أنواع المواد الخزفية لأكاسيد المعادن لما يمتاز به من خصائص فيزيائية و كيميائية جيدة مثل درجة حرارة انصهاره العالية نسبيا ($2135^{\circ}C$) و مقاومته الجيدة للصدمات الحرارية و قوته الميكانيكية العالية و معامل تمدده الحراري المنخفض بالنسبة للمعادن و سبائكها و مقاومته الممتازة للأحماض و الأوسس [1-6]، و نظرا لأهمية هذه الخصائص فلقد أهلته للإستعمال في عدة ميادين في علم المعادن، الكهروكيميائية، الصناعات الكيميائية و التقنية الإشعاعية [7]. و مما سبق و نظرا للخصائص المتميزة لهذا المركب فإن الهدف الرئيسي من هذا البحث هو محاولة تحضير مركب سبينيالي بإستعمال تقنية المساحيق النانو مترية إنطلاقا من Al_2O_3 و MgO من رتبة

النانومتر و قسم البحث إلى ثلاث فصول إلى جانب المقدمة و خاتمة الموضوع التي كانت ملخص لأهم النتائج التي تحصلنا عليها.

الفصل الأول عبارة عن دراسة مرجعية حول مركب السبينال، أين تطرقنا إلى أهم خصائصه و استعملاته و طرق تحضيره كما تطرقنا أيضا إلى دراسة آلية و حركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة، حيث تم التطرق إلى كيفية حساب طاقة التنشيط و المعاملات الحركية (m و n) الدالة على آلية النمو و التنوي سواء في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة الحرارية أو تغييرها و حساب المعاملات الترموديناميكية.

الفصل الثاني و فيه تطرقنا إلى الطرق التجريبية المتبعة في تحضير مركب السبينال بطريقة المساحيق النانو متزية بالإضافة إلى أهم الأجهزة المخبرية المستعملة و كذلك طرق التحليل الحراري و الكيفي و القياس.

الفصل الثالث و يشمل النتائج التجريبية المتحصل عليها في تحضير المركب السبينالي المستعمل في الدراسة و كذلك دراسة التحولات الطورية بتغير درجة الحرارة (باستعمال جهازي التحليل الحراري و الاشعة السينية) و بتغير الزمن و درجة الحرارة (باستعمال الفرن و الاشعة السينية). كما تم دراسة آلية تشكل طور السبينال باستعمال نتائج التحليل الحراري و حساب كل من طاقة التنشيط اللازمة لتبلور السبينال و حساب كل من معامل أفرامي الدال على آلية التبلور و المعامل العددي الدال على هندسة النمو للطور المتشكل، كما تم حساب كل من الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ و الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$.

الفصل الأول

دراسة مرجعية

يمثل هذا الفصل دراسة مرجعية شاملة حول المواد السبينية عامة ولمركب سبيناأل أومينات المغنيزيوم ($MgAl_2O_4$) خاصة بحيث تطرقنا فيه إلى خصائص مركب السبيناأل Mg-Al وبعض إستعمالاته و في الأخير قمنا بعرض الدراسة النظرية لألية وحركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة سواء في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة أو تغييرها.

1.I. مركبات المواد السبينية

المواد السبينية (*spinel*) هي مواد صلبة بلورية معروفة منذ زمن طويل لدى علماء المعادن و علماء الكيمياء والفيزياء و قد أخذت عائلة المواد السبينية اسمها من اسم المركب $MgAl_2O_4$ المعروف جيدا ضمن عائلة المواد السبينية. إن كلمة "السبينال" مشتقة من الكلمة اللاتينية "سبيننا" التي تعني الشوكة و ذلك لاحتواء بلورة $MgAl_2O_4$ على حواف حادة. إن أكثر المواد السبينية إنتشارا هي السبينية ذات الصيغة الكيميائية $A^{IV} B_2^{III} X_4$ و $A^{II} B_2^{III} X_4$ ، حيث $A^{IV} = Si, Ge, Sn \dots$ و $B^{III} = Al, Ga, In \dots$ و $B^{II} = A^{II} = Mg, Zn, Cd \dots$ أما X فهو يرمز لأيون سالب ثنائي التكافؤ و الذي يكون عادة أوكسجين أو أحد الشالكوجينات (chalcogen; $X = O, S, Se, Te$) [8].

2.I. المواد السبينية الأوكسيدية ($MgAl_2O_4$)

تشكل المواد السبينية الأوكسيدية مجموعة كبيرة من المركبات الخزفية (120 مركب)، و لقد كانت موضوع العديد من الأعمال النظرية و التجريبية و بالأخص منذ أن أصبح المركب $MgAl_2O_4$ ذو أهمية تكنولوجية [9، 10]. لقد تركزت هذه الدراسات أساسا على دراسة الخواص البنيوية [11]، الإلكترونية [12]، الميكانيكية [13] و الضوئية [14]، التي رشت هذه المركبات لبعض التطبيقات التكنولوجية في الالكترونيات الضوئية و الجيوفيزياء و المغناطيسية. لقد تم تحضير هذه المواد باستعمال العديد من طرق التحضير مثل طريقة التبخر الحراري، التليد في درجة الحرارة العالية، محلول-هلام (sol-gel)، السحق (ball-milling) والنثر المغناطيسي (rf magnetron sputtering) [15].

3.I. البنية البلورية

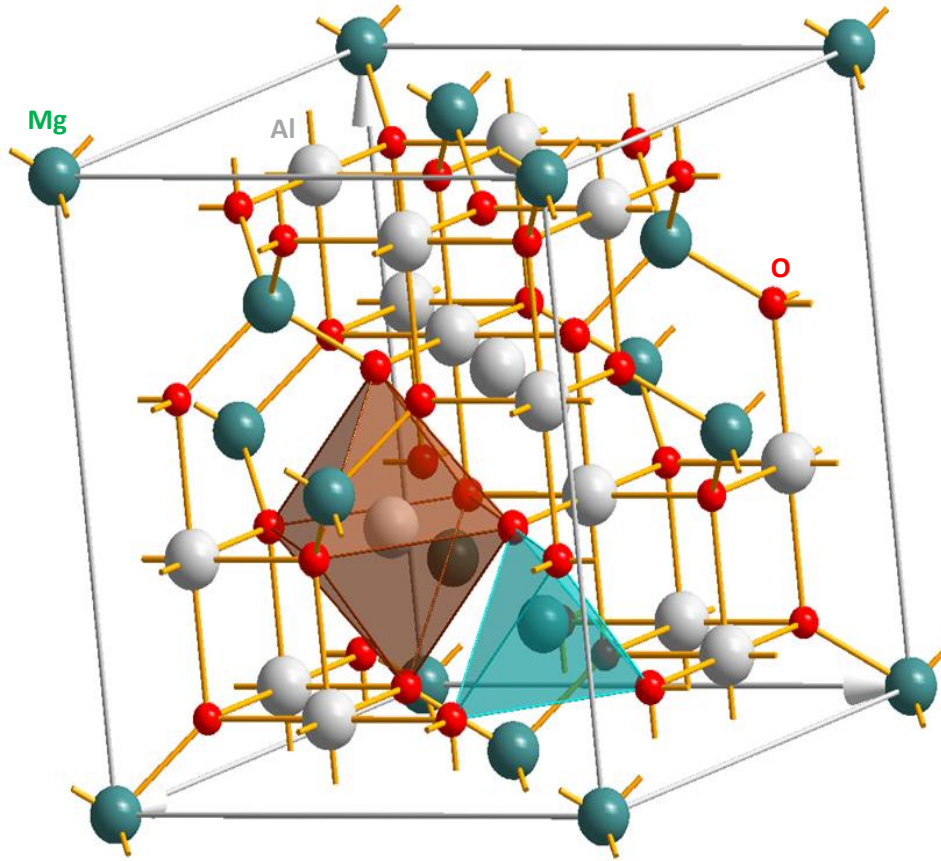
تم تحديد بنية المواد السبينية لأول مرة من طرف براغ (Bragg) في سنة 1915 [16] و نيشيكاوى (Nishikawa) في سنة 1915 [17]؛ و يمكن إيجاد وصف هذه البنية بالتفصيل في المراجع [18، 19]. تكون للمواد السبينية العادية المكعبة ذات الصيغة الكيميائية AB_2X_4 تعبئة متراسة و بنية بلورية مكعبة ممرزة الوجوه (FCC) ثوابت شبكته البلورية ($a = b = c$ و $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)، الزمرة الفضائية $Fd\bar{3}m$ (رقم 227 في

الجدول البلورية). يمثل الشكل (1.I) البنية البلورية لخلية أولية للمركب $MgAl_2O_4$ كنموذج للبنية البلورية للمواد السبينية العادية المكعبة. تحتوي الخلية الأولية للمواد السبينية المكعبة العادية على 8 جزيئات AB_2X_4 ($A_8B_{16}X_{32}$)؛ 32 أنيون X و 8 كاتيونات A و 16 كاتيون B . في المواد السبينية المكعبة المثالية، تشغل الكاتيونات A ثمن $(1/8)$ الـ 64 فجوة رباعية السطح، في حين الكاتيونات B تشغل نصف $(1/2)$ الـ 32 فجوة ثمانية السطح؛ توجد هناك 96 فجوة بين الأنيونات في المواد السبينية العادية المكعبة [20]. تتعلق إحداثيات الذرات داخل البلورة الأولية للسبينية المكعبة بالموقع المختار لمبدأ الخلية. هناك إمكانتان لاختيار مبدأ الخلية الأولية و هما نقطتان متكافئتان، الأولى ذات تناظر نقطي $4\bar{3}m$ و تكون في موقع الكاتيون A أما الثانية ذات تناظر نقطي $3\bar{m}$ و تكون في موقع فجوة رباعية السطح. في حالة اختيار مبدأ الخلية الأولية في النقطة ذات التناظر النقطي $3\bar{m}$ ، تكون إحداثيات الذرات كما يلي: الكاتيونات A تشغل موقع فيكوف (Wyckoff position) $(1/8, 1/8, 1/8)$ و الكاتيون B يشغل الموقع $(1/2, 1/2, 1/2)$ و الأنيونات O تتموقع في الموقع (u, u, u) حيث u يدعى الإحداثية الداخلية للأنيون X و تكون قيمتها المثالية مساوية $u_{ideal} = 0.25$ [20]. عندما تتزايد قيمة u يقترب الأنيون X من الكاتيون A في الاتجاه $[111]$ مما يؤدي إلى ازدياد حجم فجوة رباعية السطح A و نقصان حجم فجوة ثمانية السطح B . أما في حالة اختيار المبدأ $4\bar{3}m$ ، تكون الإحداثيات كما يلي: $A(0,0,0)$ ، $B(5/8,5/8,5/8)$ ، و القيمة المثالية لـ u تكون مساوية $u_{ideal} = 0.374$.

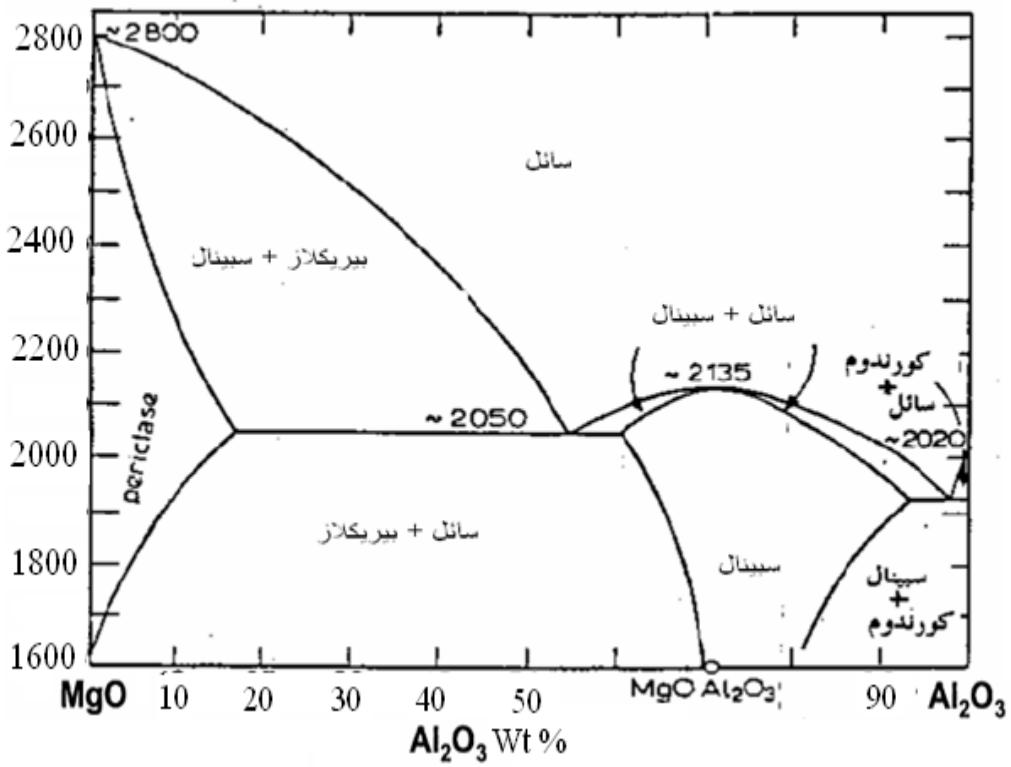
4.I المخططات البيانية لإتزان الأطوار

1.4.I النظام الثنائي Al_2O_3 - MgO

يتفاعل MgO مع Al_2O_3 و يشكل معه مركبا واحدا هو السبينال ($MgAl_2O_4$) و درجة حرارة انصهار هذا المركب عالية $2135^\circ C$ ، $2050^\circ C$ هي درجة حرارة التفاعل اليونكتي للنظام (Al_2O_3 - MgO) [21]، حيث أن تشكل المحاليل الصلبة الإحلالية ذات الذوبانية المحدودة للسبينال و أكسيد المغنيزيوم تبدأ تقريبا عند $1500^\circ C$ الشكل (2.I) [22].



الشكل (1.I) البنية البلورية لخلية أولية للمركب $MgAl_2O_4$



الشكل (2.I) مخطط التوازن للنظام Al_2O_3 -MgO [22].

5.I. خصائص مركب السبينال ($MgAl_2O_4$)

يعتبر مركب السبينال من أكثر المواد الخزفية الفريدة من نوعها لإملاكه خصائص ميكانيكية و حرارية و كهربائية جيدة و هي موضحة في الجدول (1.I)، و من بين أهم خصائصه الفيزيائية درجة حرارة انصهاره العالية نسبيا ($2135^{\circ}C$)، مقاومته الجيدة للصدمات الحرارية، قوته الميكانيكية العالية، معامل تمدده الحراري الضعيف و مقاومته الممتازة للأحماض و الأسس [6-1].

الجدول (1.I) بعض الثوابت الفيزيائية لسبينال [6-1]

الرمز	القيمة	الخاصية
Hv	من 7 إلى 8	الصلادة (GPa)
ρ	من 3.58 إلى 3.64	الكتلة الحجمية (g/cm^3)
m	142.304	الكتلة المولية (g/mol)
T_f	2135	درجة حرارة الإنصهار ($^{\circ}C$)
α	7.75	معامل التمدد الحراري ($10^{-6}K^{-1}$)
FCC	مكعبة مركزة الوجوه	البنية البلورية

6.I. إستعمالات مركب السبينال ($MgAl_2O_4$)

لمركب السبينال تطبيقات صناعية مختلفة و واسعة و خاصة في مجال صناعة الأجهزة الالكتروصوتية (مثل الشاشات المسطحة (*flat - panel displays*) و الخلايا الشمسية)، الكهروكيميائية، الصناعات الكيميائية و التقنية الإشعاعية [7].

7.I. آلية و حركية تشكل مركب السبينال

من أجل تتبع آلية تشكل مركب السبينال و دراسة التحولات الطورية (النمو و التئوي) التي تحدث أثناء المعالجة الحرارية فقد أجريت عدة دراسات نظرية و تجريبية في شروط مختلفة (ثبوت و عدم ثبوت درجة الحرارة)

و باستعمال تقنيات (DIL) للحصول على المعلومات الحركية مثل طاقة التنشيط و التي هي الطاقة اللازمة لتشكيل واحد مول لأي طور و معاملات افرامي و كذلك استنتاج القيم و الثوابت الترموديناميكية التي منها يمكن دراسة هذه التحولات الطورية التي تطرأ على المادة و ذلك انطلاقاً من نتائج المنحنيات الناتجة عن هذا التحليل الحراري و أهمها جهاز التحليل الحراري الكثلي و الحراري التفاضلي و الذي يعتمد على أجهزة سهلة التحكم في سرعة التسخين و التبريد.

1.7.I. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

يتم حساب طاقة التنشيط لطور السبينال استناداً إلى نتائج المعالجة الحرارية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) غير الكظومة أي حالة تغير درجة الحرارة وفقاً لطريقة كل من **Kissinger** الموضحة في المعادلة (1) [27-23]، **Ozawa** المعادلة (2) [28، 29] و **Boswell** المعادلة (3) [30].

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

$$\ln(\varphi) = -1,0518 \frac{E_a}{RT_p} + C_2 \quad (2)$$

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

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

عند تمثيل تغيرات الدوال $\ln(\varphi)$ ، $\ln(\varphi/T_p)$ و $\ln(\varphi/T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ نجدها عبارة عن خطوط مستقيمة

ميلها يمكننا حساب منه طاقة التنشيط بعد ومقارنته مع المعادلات (1)، (2) و (3).

كما قمنا بحساب معامل التتوي و الذي يدعى أيضاً معامل أفرامي أو معامل النمو المورفولوجي n ، و ذلك

باستخدام المعادلة (4) [31].

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

حيث ΔT_p عرض النبض عند منتصف الارتفاع.

من أجل حساب المعامل العددي m الذي يحدد آلية نمو الحبيبات فإن **Matusita** وفريقه [32] قاموا بإجراء تعديلات على المعادلة (1) على النحو التالي :

$$\ln\left(\frac{\varphi^n}{T_p^2}\right) = C_4 - \frac{mE_a}{RT_p} \quad (5)$$

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

2.7.1. حالة ثبوت درجة الحرارة

تعتمد حركية التحولات الطورية على دراسة علاقة كسر التبلور x (نسبة التبلور) بالزمن t وفقا لنظرية

جونسون - ميهل - أفرامي (Johnson-Mehl-Avrami (JMA)) [27] التالية:

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

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

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

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

[27]:

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

حيث E_a طاقة التنشيط، R ثابت الغازات، T درجة الحرارة و k_0 هو معامل التذبذب الذري، انطلاقا من

المعادلة (6) و (8) يمكننا كتابة العلاقة التالية [28]:

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

اقترح **legero** وفريقه [33] استنادا إلى نتائج التجارب اللاكظومة طريقة رياضية تعتمد على اختيار مجموعة من قيم كسر التبلور في كل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين و لقيم محدد من كسر التبلور x نقوم برسم الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ وبالاعتماد على العلاقة السابقة فإن طاقة التنشيط تحسب من ميل الدالة المبينة في المعادلة (9).

المعامل n أو الثابت الأسّي لأفرامي يمكننا حسابه بعد أخذ أزواج من قيم كسر التبلور x_1 أو x_2 التي تحقق الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ وباستعمال المعادلة (9) يمكننا إستنتاج قيمة n وفقا للعلاقة [27]:

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

بعد تحديد طاقة التنشيط و المعامل n يمكننا حساب معامل التذبذب الذري k_0 من المعادلة التالية [27]:

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

8.I المعاملات الترموديناميكية

بعد معرفة كيفية حساب طاقة التنشيط و المعاملات الحركية يمكن أيضا حساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ و الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) للسبينال باستعمال المعادلات التالية [36-34]:

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

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

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

الفصل الثاني

الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

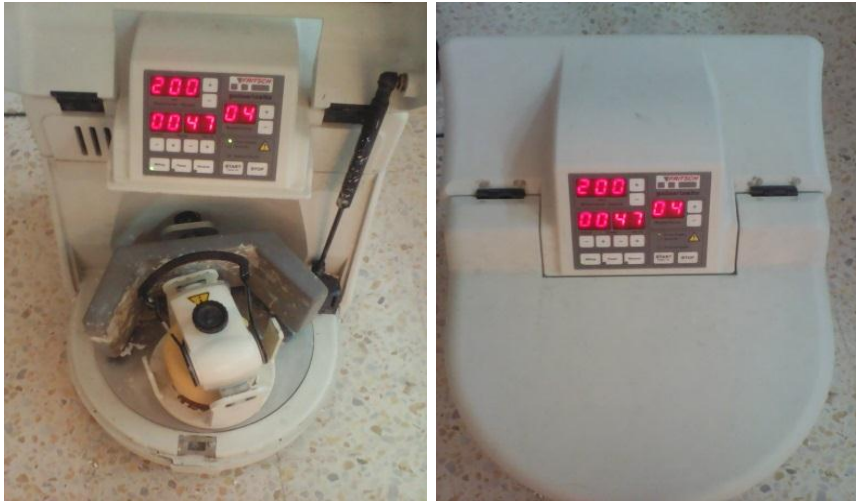
تناولنا في هذا الفصل المواد الأولية المستعملة والطرق التجريبية المتبعة، كما تم التطرق كذلك إلى بعض طرق التحليل والقياس وأهم الأجهزة المستعملة في ذلك.

II. المواد الأولية المستعملة

1.II. الطرق التجريبية

1.1.II. تحضير المساحيق

إستعمنا في دراستنا نوعين من المساحيق التجارية من رتبة النانومتر كمواد أساسية في التحضير وهما مسحوق أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) و أكسيد المغنيزيوم (MgO)، هاذين المسحوقين عبارة عن تجمعات صغيرة من رتبة 60nm، إنطلاقا من هذه المساحيق الأولية وبالاعتماد على الحسابات النظرية قمنا بتحضير عدة مساحيق بنفس الشروط ولإن الهدف هو تحضير مسحوق متجانس من الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال ذو الصيغة الكيميائية $MgAl_2O_4$ فقد قمنا بخلط كميات وزنية تقدر ب 71.67% من Al_2O_3 مع 28.33% من MgO بواسطة الساحق الألي الكوكبي المبين في الشكل (1.II) و هذا لمدة ثلاث ساعات بسرعة دوران 180 دورة في الدقيقة وقد تمت عملية الخلط هذه في وجود الماء المقطر مع إضافة 1% وزنا من مادة PVA و هي مادة تساعد على الإنتشار الجيد للمسحوق داخل المحلول وكانت نسبة كتلة المسحوق بالنسبة لكتلة كريات السحق المصنوعة من أكسيد الزيركونيوم هي العشر وبعد الإنتهاء من عملية الخلط قمنا بتجفيف الخليط عند درجة الحرارة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة.



الشكل (1.II) الساحق الألي الكوكبي

II 2.1. المعالجة الحرارية للمساحيق بواسطة الفرن الكهربائي

بعد تجفيف المسحوق وسحقه يدويا نأخذ كميات كافية ونقوم بمعالجتها حراريا في الفرن الكهربائي عند درجات حرارة مختلفة (1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 and 1350°C) لمدة ساعتين بسرعة التسخين 5 و 10 درجات في دقيقة وعند الانتهاء من المعالجة الحرارية للمساحيق نقوم بتحليلها بجهاز حيود الاشعة السينية بهدف معرف الاطوار البلورية المتشكلة عند كل درجة حرارة. و الشكل (2.II) يبين الفرن الكهربائي المستعمل.



الشكل (2.II) الفرن الكهربائي المستعمل

II 3.1. المعالجة الحرارية للمساحيق بواسطة جهاز TG و DTA

بهدف معرفة طبيعة التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق المحضرة اثناء المعالجة الحرارية خاصة التحولات الناشئة او الماصة للحرارة و كذا التحولات التي تصحب بنقصان او زيادة في الكتلة نقوم بأخذ كمية صغيرة من كل مسحوق محضر والمجفف عند درجة حرارة 120 درجة مئوية ثم نقوم بمعالجته حراريا عند درجات حرارة اقل من 1400°C في جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي من نوع LABSYS EVO المبين في الشكل (3.II).



الشكل (3.II) جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي

II 4.1. تشكيل العينات

بعد تحضير المسحوق المكافئ لتحضير السبينال قمنا بصناعة عينات أسطوانية الشكل (ذات القطر 13mm و إرتفاع لايتجاوز 4mm) من المساحيق المحضرة (والتي تم تجفيفها وسحقها يدويا) بواسطة قالب من الفولاذ المعالج بحيث نقوم بكبس العينات داخل هذا القالب تحت ضغط قدره (75MPa) بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي المبين في الشكل (4.II) و اثناء عملية الكبس يجب ترك العينة داخل القالب و تحت ضغط 75Mpa لمدة زمنية كافية لإنتشار الضغط على جميع انحاء العينة.



الشكل (4.II) جهاز ضغط الهيدروستاتيكي

II 5.1. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي النسبي

من أجل معرفة التحولات الطورية التي تصحب بتقلص طولي نسبي أو تمدد إستعملنا جهاز التمدد

الطولي التفاضلي من نوع NETZSCH dilatometer model Dil 402 C المبين في الشكل (5.II)

مستعملين في ذلك سرع تسخين مختلفة بغرض حساب طاقة التنشيط والمعاملات الحركية



الشكل (5.II) جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي

II 6.1. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية

من أجل معرفة الأطوار البلورية المتشكلة أثناء المعالجة الحرارية للمساحيق المحضرة قمنا بالتحليل

الكيفي للمساحيق المعالجة حراريا عند مختلف درجات الحرارة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية من نوع

(Xpert pro panalytical) المبين في الشكل (6.II) تحت فرق في الجهد قدره 40kv وشدة التيار 30mA

تقذف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية لمهبط النحاس $Cu(K\alpha)$ أحادية اللون ذات طول موجي وحيد

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ و تتعرج عند إصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ.

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

حيث:

n : رتبة الانعراج.

θ : زاوية الانعراج.

λ : طول موجة الأشعة السينية.

d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية.



الشكل (6.II) جهاز حيود الأشعة السينية.

الفصل الثالث

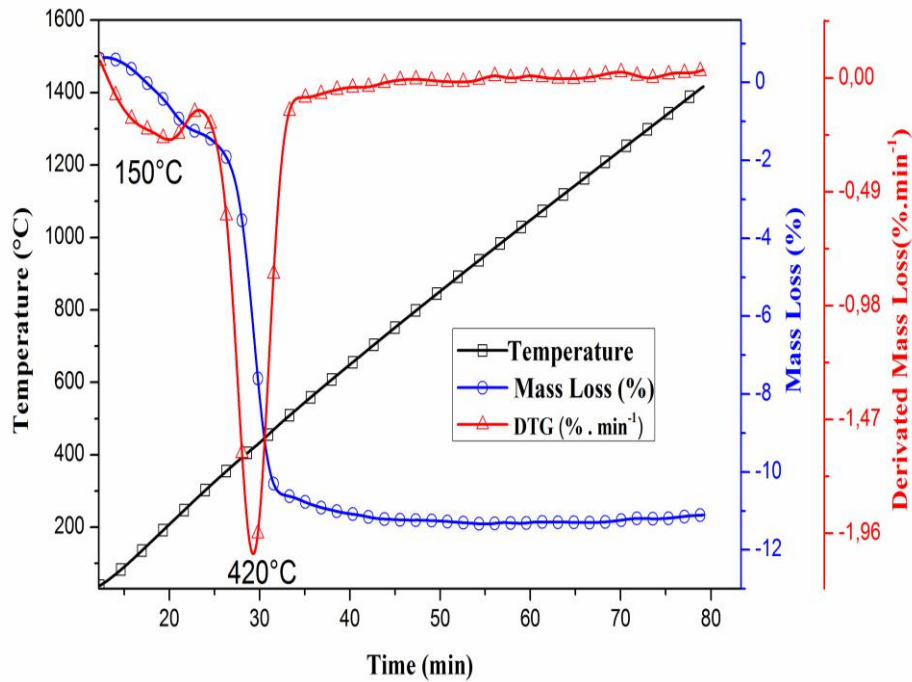
النتائج التجريبية و مناقشتها

في هذا الفصل قمنا بعرض النتائج التجريبية المتحصل عليها ومناقشتها بحيث قمنا بمناقشة كل من التحليل الحراري التفاضلي والكتلي و التحليل بواسطة الاشعة السينية وجهاز التمديد الطولي التفاضلي للمسحوق المكافئ لتحضير مركب السبينال. كما قمنا بمناقشة و حساب كل من طاقة التنشيط E_a و المعاملات الحركية n و m و القيم معاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ و الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$)

1.III. النتائج و المناقشة

1.1.III. التحليل الحراري الكتلتي (TG) و تفاضله (DTG)

يمثل الشكل (1.III) منحنى التحليل الحراري الكتلتي (TG) و تفاضله (DTG) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال و هذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة الى غاية 1500°C بسرعة معالجة تقدر ب $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، ما يمكن تلخيصه و ملاحظته من هذا الشكل هو وجود تحولان طوريان يصحبان بنقصان في الكتلة، التحول الأول يصحب بنقصان في الكتلة قدره 2% وزنا و هو يقع في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة الى 200°C و تكون سرعته الأعظمية في منحنى (DTG) عند درجة الحرارة 150°C و يعود هذا التحول إلى خروج ماء الرطوبة، أما التحول الثاني فهو يقع في المجال الحراري من 200°C الى غاية 600°C و تكون سرعته الأعظمية في منحنى (DTG) عند درجة الحرارة 420°C و يصحب هذا التحول بنقصان في الكتلة قدره 9% وزنا و يعود هذا التحول إلى تكسر روابط (OH).



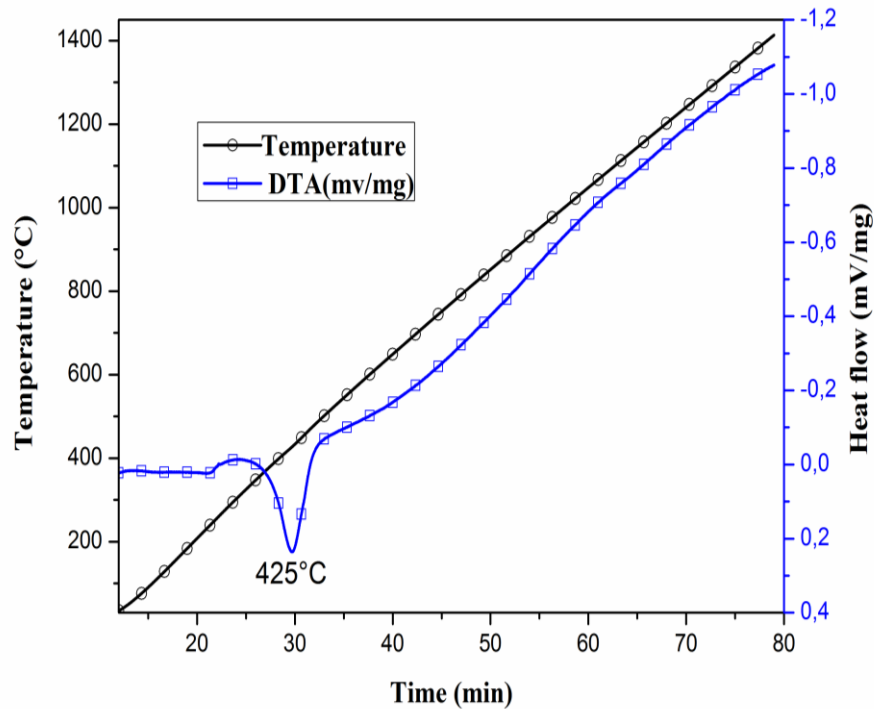
الشكل (1.III) منحنى التحليل الحراري الكتلتي (TG) و تفاضله (DTG) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير

مركب السبينال بدلالة الزمن في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1400°C بسرعة

تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.1.III. التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

يبين الشكل (2.III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال وهذا من درجة حرارة الغرفة الى غاية 1400°C بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، إن ما يمكن إستنتاجه من هذا المنحنى هو وجود تحول ماص للحرارة عند درجة الحرارة 425°C و يعود هذا إلى تكسر روابط (OH)، إن النتائج المتحصل عليها بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (DTA) تتوافق مع نتائج التحليل الحراري الكتلتي (TG) و تفاضله (DTG) إلا ان الاختلاف الجوهرى الواضح يتمثل في عدم ظهور التحول الماص للحرارة الخاص بخروج ماء الرطوبة في منحنى (DTA) و ظهوره في منحنى (TG) و تفاضله (DTG) و يعود هذا الاختلاف لأننا في تجارب (DTA) تم إستعمال المسحوق المكافئ لتحضير السبينال مباشرة بعد نزعها من فرن التجفيف، أما في تجارب (TG) فقد تم إستعمال المسحوق بعد مرور عدة أيام من تجفيفه.



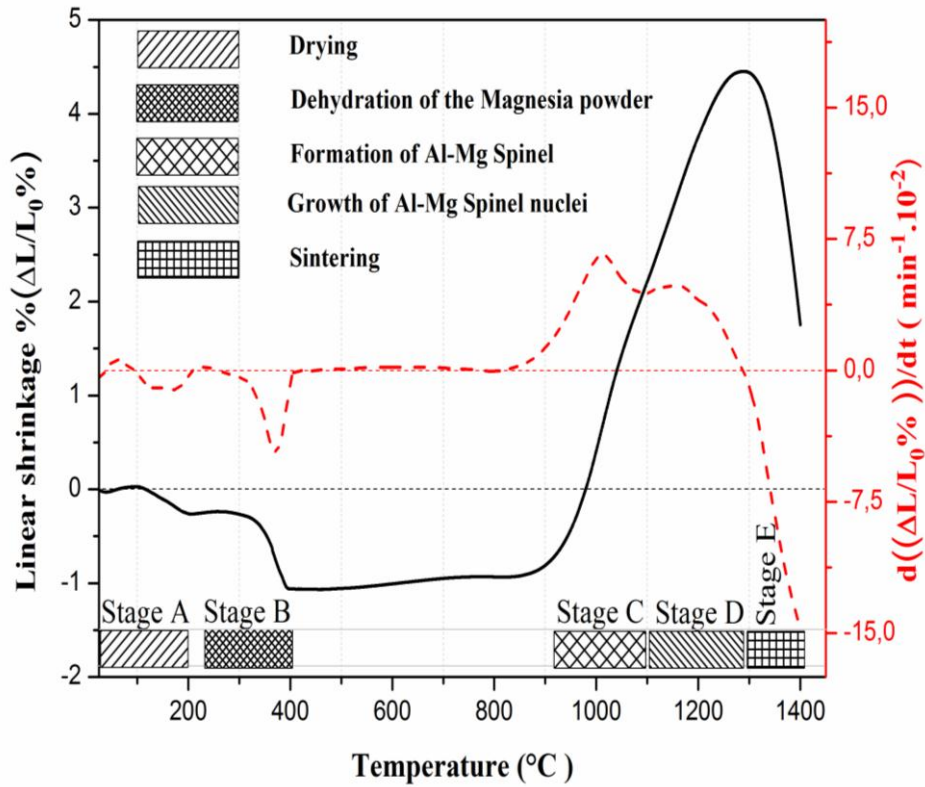
الشكل (2.III) منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال بدلالة الزمن في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1400°C بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.1.III. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL)

من أجل التأكد من التحولات الطورية التي تمت معرفتها بواسطة التحليل الحراري الكتلّي و التحليل الحراري التفاضلي، أخذنا كمية كافية من المسحوق الخليط المكافئ لتحضير السبينال و قمنا بصناعة عينة أسطوانية الشكل، بعدها قمنا بتحليلها حرارياً بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي بسرعة تسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ لغاية درجة الحرارة 1400°C .

يمثل الشكل (3.III) منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي وتفاضله بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة للعينة المدروسة، إن ما يمكن استنتاجه من هذا المنحنى هو وجود عدة تحولات طورية يمكن توضيحها في خمسة مراحل مبيّنة كما يلي:

- في المرحلة (A) و فيها يحدث تمدد طولي نسبي يبدأ عند درجة الحرارة 25°C و ينتهي عند درجة الحرارة 200°C و هو ناتج عن حدوث عملية التجفيف (خروج ماء الرطوبة) إن هذا التمدد يوافق التحول الأول الذي سحب بنقصان في الكتلة في منحنى التحليل الحراري الكتلّي (TG).
- المرحلة (B) توافق تقلص طولي نسبي يبدأ عند درجة الحرارة 250°C و ينتهي عند درجة الحرارة 400°C هذا التقلص يعود إلى تكسر روابط (OH) و هو يوافق التحول الطوري الثاني الذي سحب بنقصان في الكتلة في منحنى التحليل الحراري الكتلّي (TG)، كما يوافق كذلك التحول الماص للحرارة في منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA).
- المرحلتين (C) و (D) و فيهما نلاحظ وجود تمددين طويلين نسبين الأول يبدأ عند درجة الحرارة 900°C و ينتهي عند درجة الحرارة 1100°C اما الثاني فهو يبدأ عند درجة الحرارة 1100°C و ينتهي عند درجة الحرارة 1300°C .
- المرحلة (E) توافق تقلص طولي نسبي يبدأ عند درجة الحرارة 1300°C و ينتهي عند درجة الحرارة 1400°C هذا التقلص يعود إلى حدوث عملية التليد

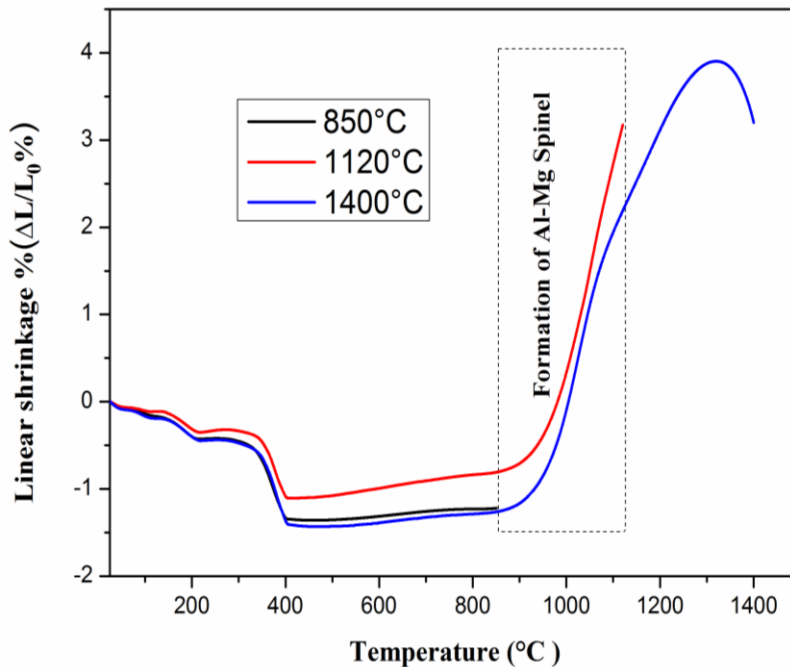


الشكل (3.III) منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي وتفاضله في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1400°C بسرعة تسخين 5°C/min.

4.1.III. التحليل بواسطة الأشعة السينية (XRD)

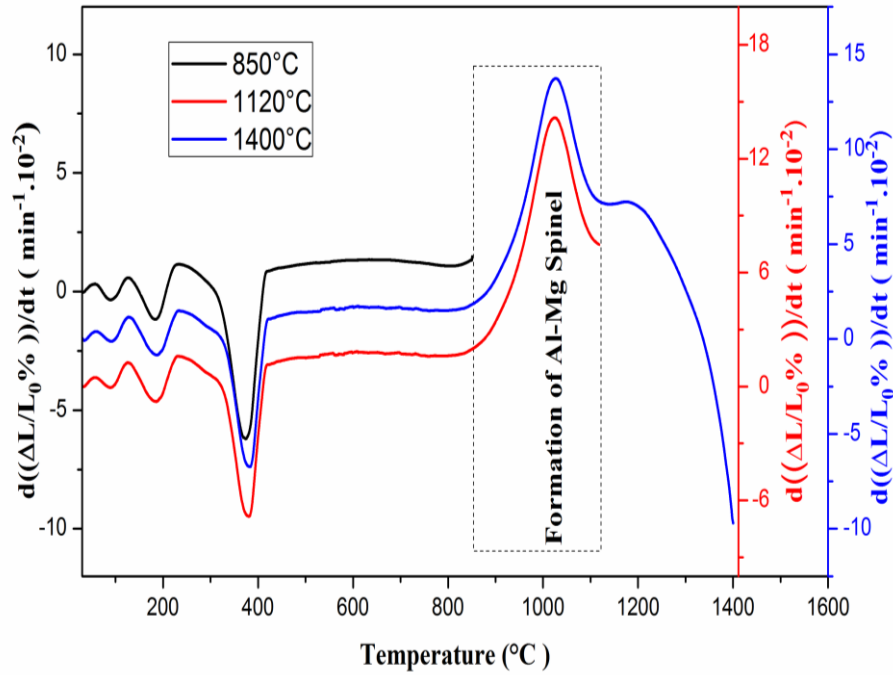
من أجل تتبع ومعرفة التحولات الطورية التي يبينها التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) والموضحة في الشكل (3.III) خاصة تلك التحولات الطورية التي صحبت بتمدد طولي نسبي والتي لم تظهر في منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) والتي تعود غالبا إلى تفاعلات التبلور، قمنا بتتبع هاتاه التحولات الطورية بحيث كنا نقوم بتسخين عينة مصنوعة من مسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي قبل وبعد كل درجة حرارة تحول طوري كما هو مبين في الشكلين (4.III) و (5.III) و بعدها نقوم بنزع العينة عند درجة حرارة الغرفة ثم نقوم بتحليلها بواسطة جهاز الأشعة السينية و الشكل (6.III) يبين طيف انعراج الاشعة السينية للعينات التي تم معالجتها حراريا عند درجات الحرارة 850، 1120 و 1400°C بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) حيث اظهرت نتائج التحليل ما يلي:

- عند درجة الحرارة 850°C نلاحظ وجود قمم إنعراج واضحة عند تحليلها بواسطة برنامج التحليل هيسكور بليس (HighScore Plus) تبين بأنها تابعة للمواد الأولية (مركب أكسيد الالمنيوم المتبلور في طور Corundum ومركب أكسيد المغنيزيوم المتبلور في طور Periclase).
- أما عند درجة الحرارة 1120°C فإننا نلاحظ ظهور قمم إنعراج جديدة بالتحليل إتضح بانها تابعة لطور السبينال وهذا دليل على أن التحول المبين في منحنى التحليل بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) في المجال الحراري من 850°C إلى 1120°C يعود إلى ظهور نويات طور السبينال.
- أما بالنسبة لدرجة الحرارة 1400°C نلاحظ إختفاء لبعض قمم الإنعراج التابعة للمواد الأولية وزيادة في شدة قمم الانعراج التابعة لطور السبينال إن الزيادة في شدة قمم الانعراج التابعة لطور السبينال هي دليل واضح على ان التحولين المبيينين في منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي وتفاضله (DIL) في المجال الحراري من 1120°C إلى 1400°C يعودان الى نمو نويات طور السبينال وحدثت عملية التلييد.

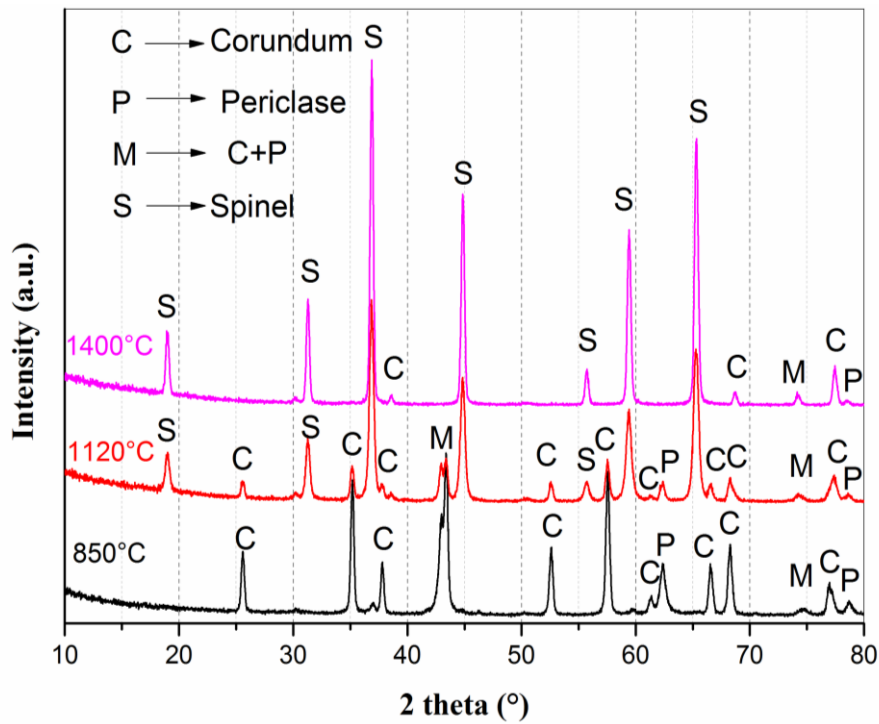


الشكل (4.III) منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية

درجات الحرارة 850°C ، 1120°C و 1400°C .



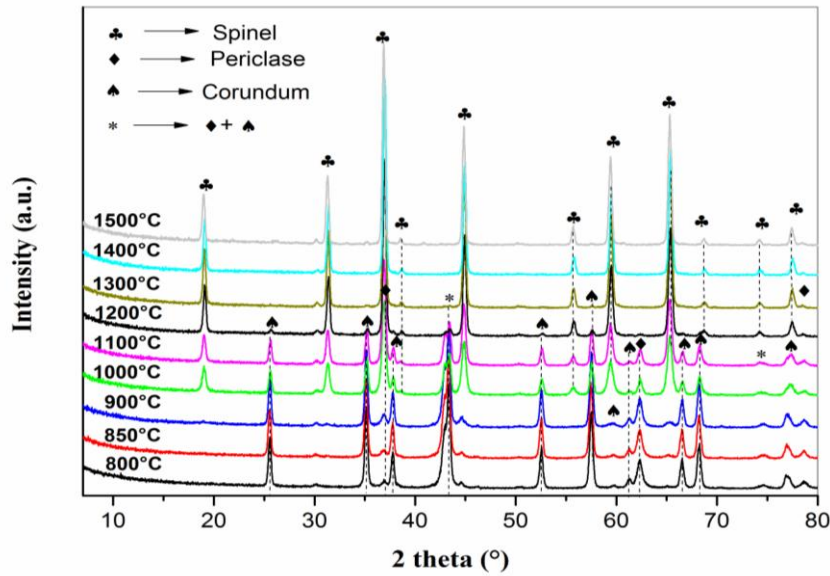
الشكل (5.III) تفاضل منحني التمدد الطولي التفاضلي النسبي في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية درجات الحرارة 850، 1120 و 1400°C.



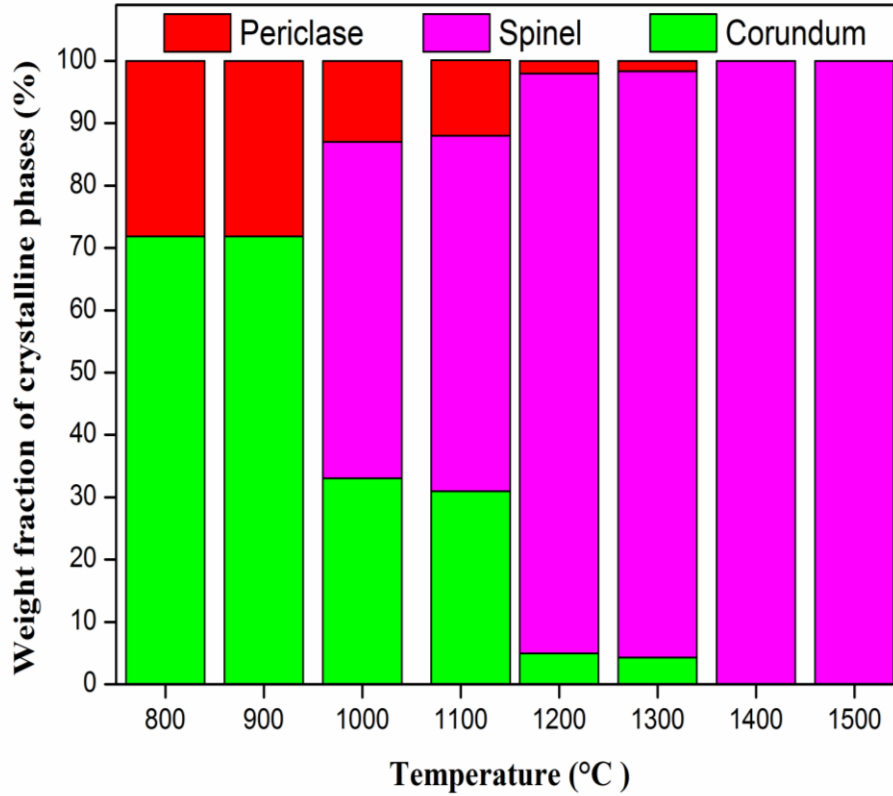
الشكل (6.III) طيف إنعراج الأشعة السينية للعينات التي تم معالجتها حرارياً عند درجات الحرارة 850، 1120 و 1400°C.

من أجل معرفة تأثير درجة الحرارة على الأطوار البلورية المتشكلة في مسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال وكذا نسبها قمنا بالمعالجة الحرارية لهذا المسحوق لمدة ساعتين عند درجات حرارة مختلفة و الشكلين (7.III) و (8.III) يمثلان كل من طيف إنعراج الأشعة السينية ونسبة الاطوار البلورية المتشكلة على الترتيب إن ما يمكن ملاحظته من هذين الشكلين ما يلي:

- عند درجات الحرارة الأقل من 1000°C نلاحظ وجود ما عدا قمم الانعراج التابعة للمواد الأولية (مركب أكسيد الالمنيوم المتبلور في طور Corundum و مركب أكسيد المغنيزيوم المتبلور في طور Periclase).
- أما عند درجة الحرارة 1200°C نلاحظ ظهور قمم انعراج جديدة تابعة لطور السبينال وبارتفاع درجة الحرارة نلاحظ زيادة في نسبة السبينال المتشكل لتصل إلى أكبر نسبة لها و هي 100% .
- عند درجتى الحرارة 1400°C و 1500°C نلاحظ تناقص في النسبة المئوية للأطوار البلورية التابعة للمواد الأولية وبارتفاع درجة الحرارة وكنتيجة يمكننا القول بأن المعالجة الحرارية لمدة ساعتين عند درجة الحرارة 1400°C لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال كانت كافية للحصول على طور السبينال كطور بلوري وحيد.



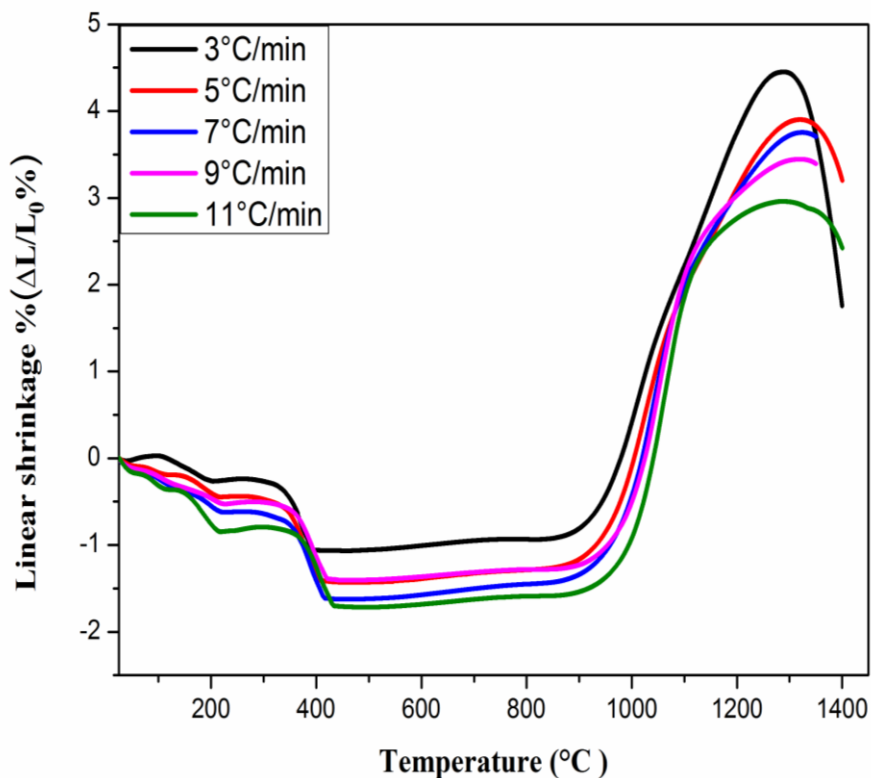
الشكل (7.III) طيف إنعراج الأشعة السينية للمسحوق المكافئ لتحضير السبينال المعالج عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.



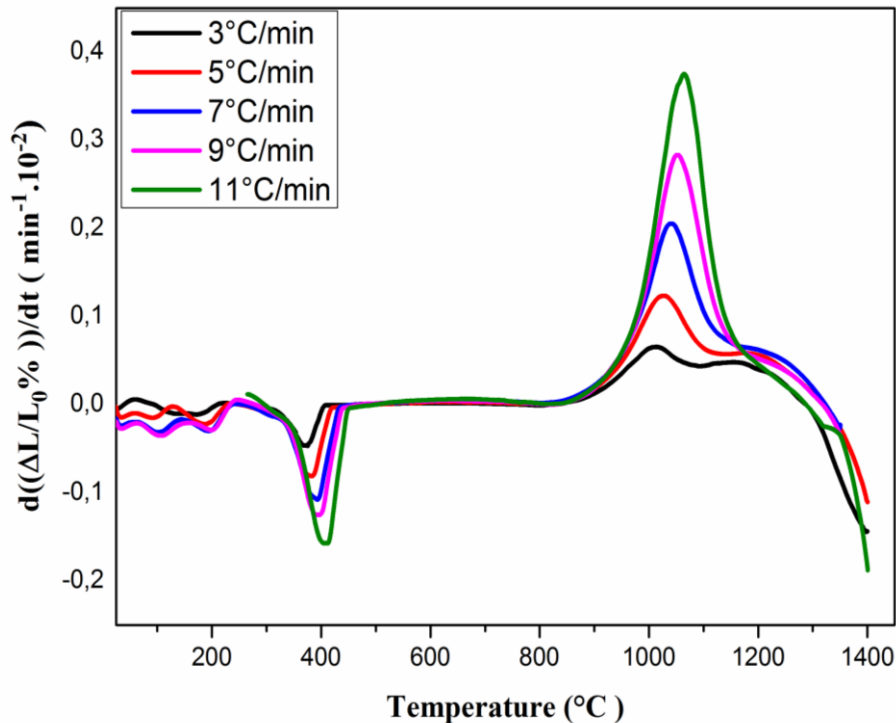
الشكل (8.III) نسبة الأطوار البلورية المتشكلة في المسحوق المكافئ لتحضير السببيل المعالج عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

5.1.III. تأثير سرعة التسخين على درجة حرارة التحولات الطورية

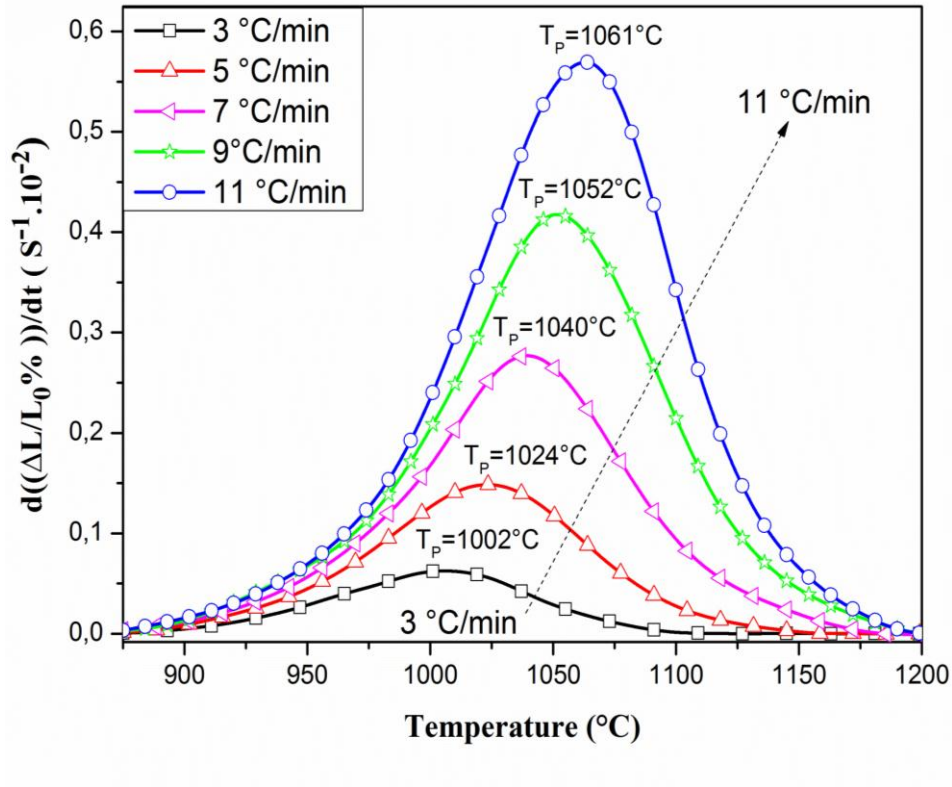
يمثل كل من الشكلين (9.III) و (10.III) منحنى التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) وتفاضله لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السببيل بسرعات تسخين مختلفة 3، 5، 7، 9 و $11^{\circ}\text{C}/\text{min}$ وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى 1400°C ، إن ما يمكن إستنتاجه هو أنه بزيادة سرعة التسخين تزداد درجة حرارة التحولات الطورية بصفة عامة خاصة درجة حرارة الطور الموافق لتشكل طور السببيل و الشكل (11.III) يمثل تفاضل منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي بسرعات تسخين مختلفة و هذا في مجال درجة حرارة تشكل السببيل و من خلال هذا الشكل نلاحظ زيادة درجة حرارة التحول الطوري للسببيل من 1002°C إلى 1061°C عند تغيير سرعة التسخين من 3 إلى $11^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



الشكل (9.III) منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي بسرعات تسخين مختلفة



الشكل (10.III) تفاضل منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي بسرعات تسخين مختلفة



الشكل (11.III) تفاضل منحنى التمدد الطولي التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة في المجال الحراري لتشكل طور السبينال.

6.1.III. تحديد العوامل الحركية الخاصة بتبلور طور السبينال.

1.6.1.III. حالة تغير درجة الحرارة

تم حساب طاقة التنشيط وكذا المعاملات الحركية المتعلقة بتبلور طور السبينال انطلاقاً من نتائج المعالجة الحرارية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) اللاكظومة أي متغيرة درجة الحرارة حيث قمنا برسم تغيرات الدوال المشار لها في المعادلات (1)، (2) و (3) المعبرة عن طريقة كل من **Kissinger**، **Ozawa** و **Boswell** على الترتيب وبعد تمثيل هذه الدوال عند مختلف سرعات التسخين كما هو مبين في الشكل (12.III) قمنا بحساب قيم طاقة التنشيط انطلاقاً من ميل منحنياته الخطية وقد أدرجت نتائج طاقة التنشيط في الجدول (1.III) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط المحسوبة بطريقة كل من **Kissinger**، **Boswell** و **Ozawa** مساوية إلى 287.54، 298.38 و 293.98 kJ/mol على الترتيب.

بعد حساب طاقة التنشيط قمنا بحساب قيم معامل أفرامي n الموضحة في الجدول (2.III) إنطلاقاً من

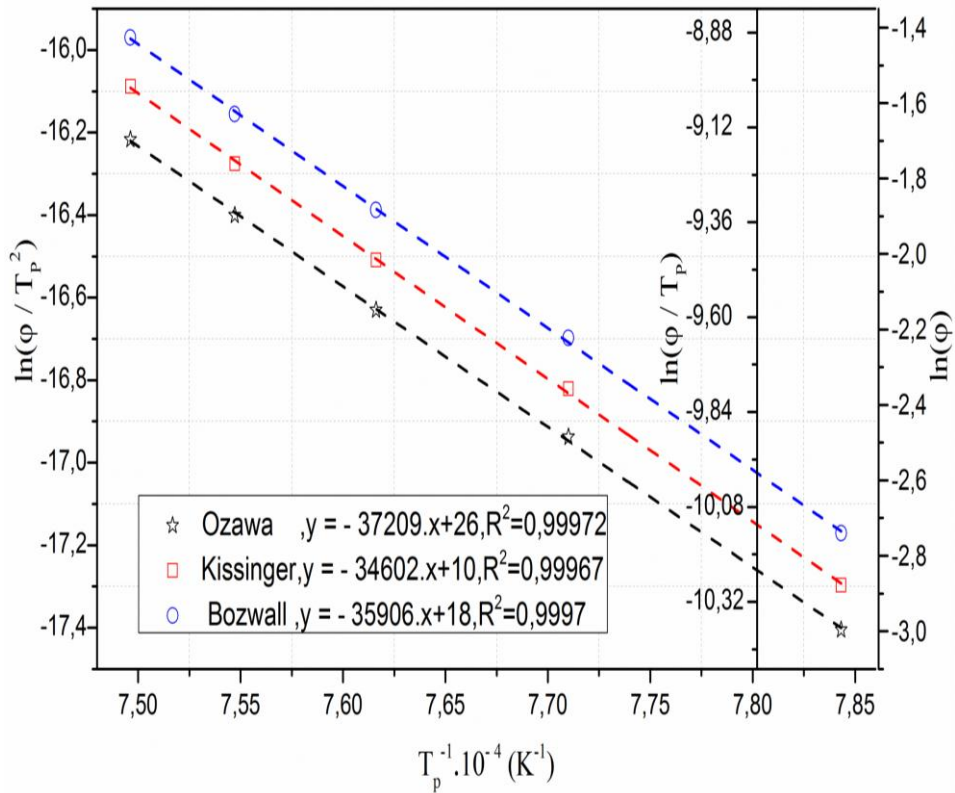
المعادلة (4) و بعد تحديد متوسط قيمة المعامل n قمنا برسم الشكل (13.III) الذي يمثل بيان تغيرات $\ln(\rho^n / T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ من أجل سرع تسخين مختلفة و قد وجد بأنه عبارة عن خط مستقيم بعد حساب ميله و مطابقته مع علاقة **Matusita** المبينة في المعادلة (5)، تم إستنتاج المعامل m الذي يحدد ميكانيزم نمو الحبيبات، من نتائج الجدول (2.III) و الشكل (12.III) وجدنا بأن قيم n و m هما 1.22 و 0.98 على الترتيب وكلاهما يؤول الى القيمة 1 و هذه النتيجة عند مقارنتها مع نتائج المشار لها في الجدول [27] يتبين بأن آلية النمو الحبيبي عند تشكل السبينال هي الانتشار أو تفاعل بين السطوح.

الجدول (1.III) قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لتشكل طور السبينال

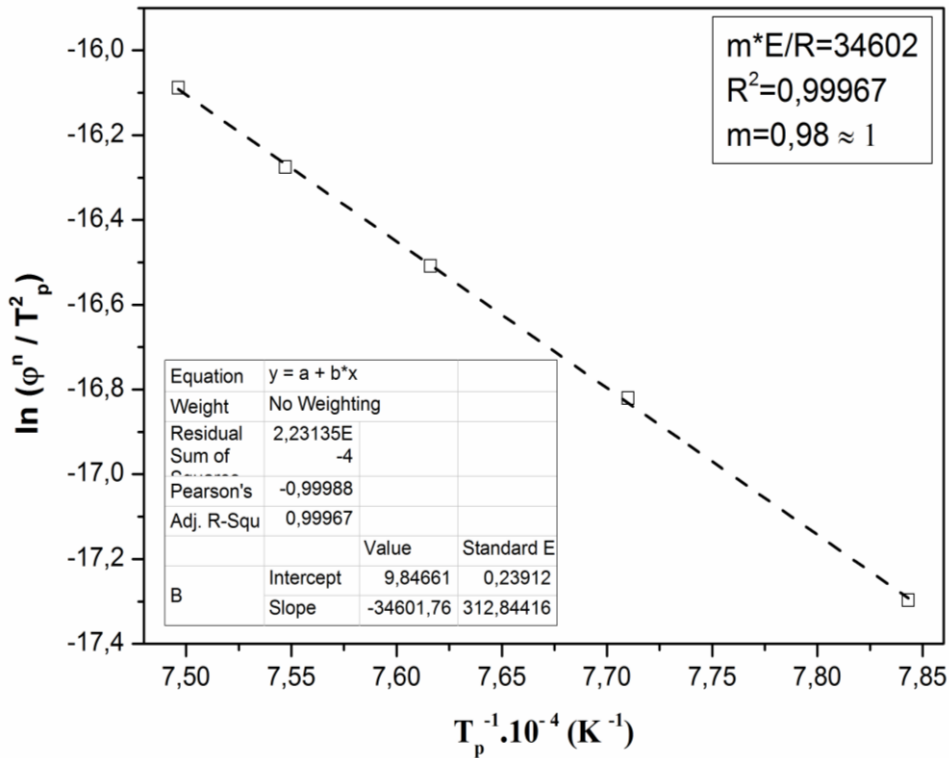
الطريقة	Ozawa	Boswell	Kissinger
طاقة التنشيط (E_a (kJ.mol ⁻¹))	293.98	298.38	287.54
معامل التصحيح R^2	0.99972	0.99967	0.9997

الجدول (2.III) قيم معامل أفرامي n لتشكل طور السبينال عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

معامل أفرامي n	ΔT (°C)	Tp peak (°C)	سرع التسخين (°C min ⁻¹)
1.23	93.73	1002	3
1.24	96.44	1024	5
1.23	99.18	1040	7
1.23	101.46	1052	9
1.19	105.50	1061	11



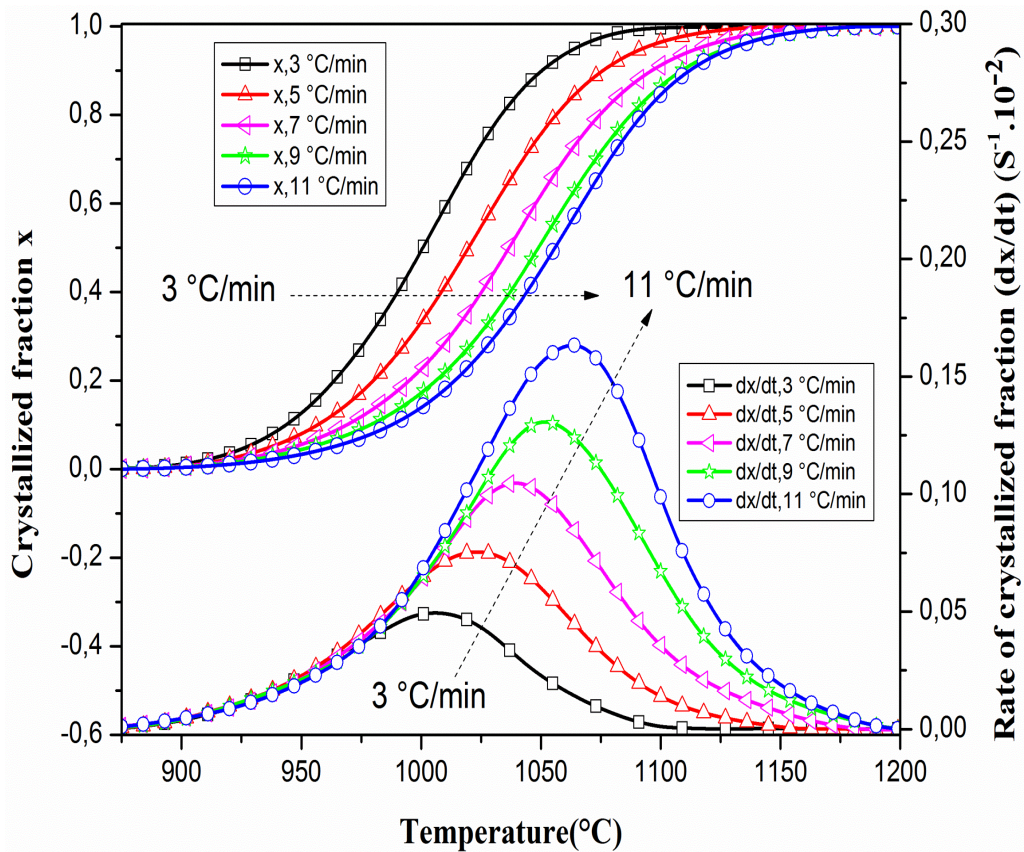
الشكل (12.III) تغيرات الدوال $\ln(\phi/T_p)$ ، $\ln(\phi)$ و $\ln(\phi/T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ لتشكل السببيل.



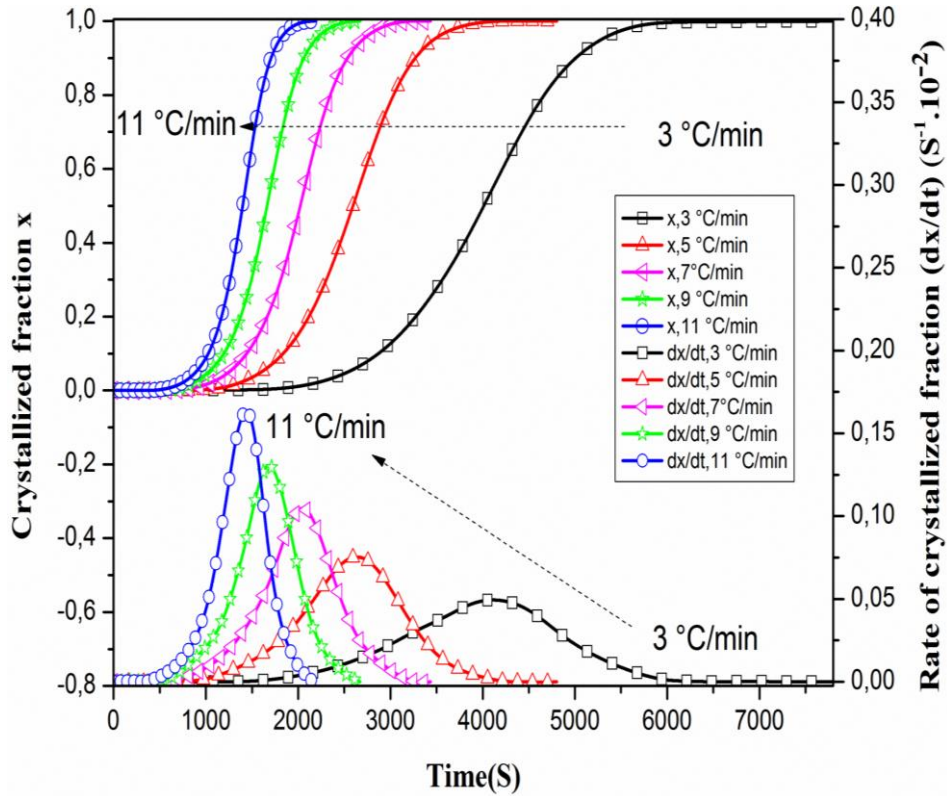
الشكل (13.III) تغيرات الدوال $\ln(\phi^n/T_p^2)$ بدلالة $1/T_p$ لتشكل السببيل.

2.6.1.III. حالة ثبوت درجة الحرارة

تم حساب كسر التبلور x للسبينال (نسبة السبينال المتبلور) إنطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) المبينة في الشكل (7.III) بقسمة مساحة المنحني المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة على المساحة الكلية للمنحني (المساحة المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة نهايته) كما هو مبين في المعادلة (7) و الشكلين (14.III) و (15.III) يبينان تغيرات نسبة السبينال المتبلور x و سرعة تبلوره dx/dT بدلالة درجة الحرارة T و الزمن t لمختلف سرع المعالجة على الترتيب، إن ما يمكن إستنتاجه هو أن درجة حرارة تبلور السبينال وسرعة تبلوره تزداد بزيادة سرعة التسخين و في المقابل فإن زمن تشكله يتناقص بزيادة سرعة المعالجة.



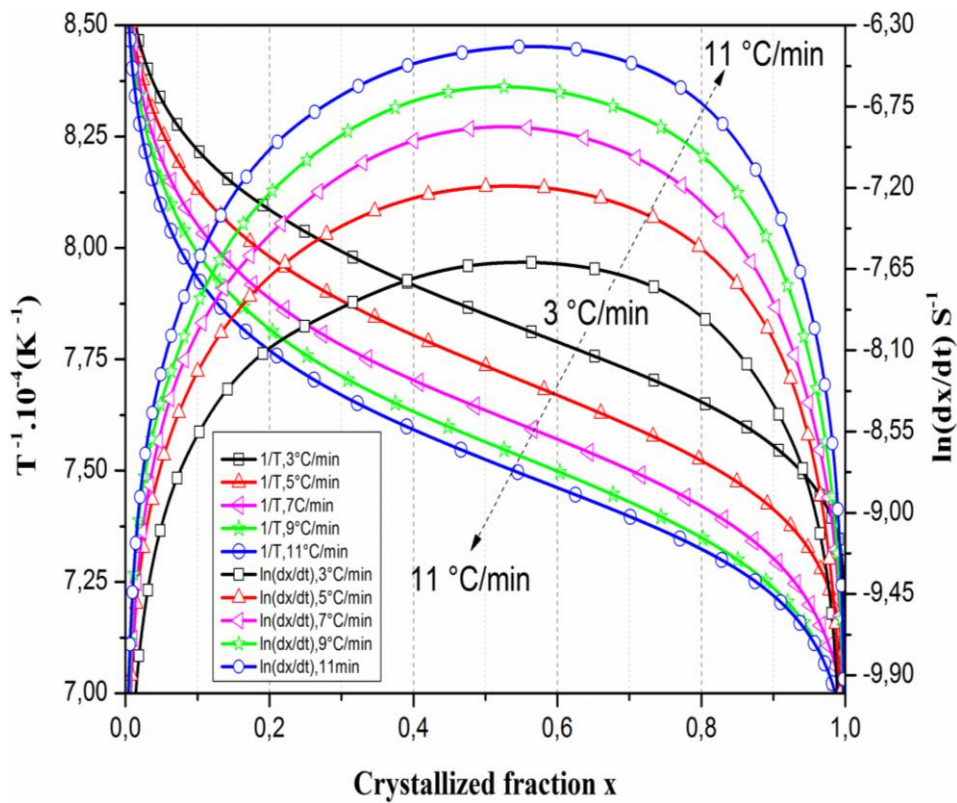
الشكل (14.III) تغير نسبة السبينال المتبلور x و سرعة تبلوره dx/dT بدلالة درجة الحرارة T



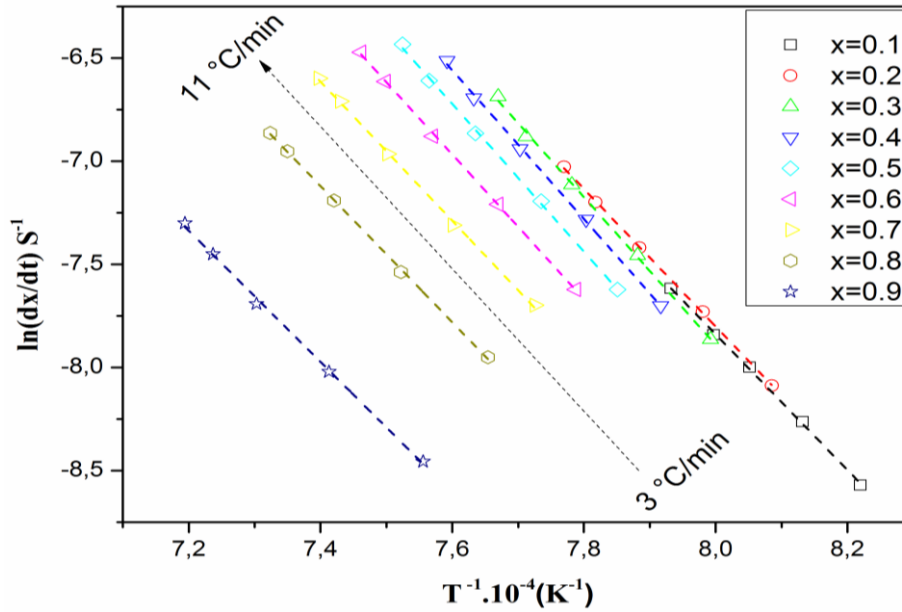
الشكل (15.III) تغير نسبة السبينال المتبلور x و سرعة تبلوره dx/dT بدلالة الزمن t

إستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة (عدم ثبوت درجة الحرارة) و المقترحة من طرف **legero** و فريقه [33]، قمنا برسم تغيرات الدالة $\ln(dx/dT)$ و تغيرات مقلوب درجة حرارة بدلالة نسبة التبلور للسبينال كما هو مبين في الشكل (16.III) و بإختيار مجموعة من قيم نسبة السبينال المتبلور في كل تجربة و لسرع معالجة مختلفة و من أجل قيم محددة لنسبة التبلور x في كل تجربة مثلنا الدالة $\ln(dx/dT)$ بدلالة $1/T$ و هذا لمختلف سرع المعالجة الحرارية كما هو موضح في الشكل (17.III) الذي هو عبارة عن منحنيات خطية بعد حساب ميلها ومطابقته مع المعادلة (9) تم إستنتاج طاقة التنشيط للسبينال وقد دونت قيمها في الجدول (3.III) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط للسبينال المتشكل هي 283.93kJ/mol و بمقارنتها بما تحصلنا عليه باستعمال طريقة كل من **Kissinger**، **Boswell** و **Ozawa** فإن النتائج متقاربة جدا.

بعد حساب قيم طاقة التنشيط فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لسرع المعالجة المختلفة و هذا عند قيم مختلفة لنسبة التبلور x وبمعرفة قيم $\ln[k_0 f(x)]$ نستطيع حساب قيم معامل أفرمي n إنطلاقاً من المعادلة (10) وهذا بعد أخذ أزواج من نسب التبلور x_1 و x_2 والتي تحقق الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ و الجدول (4.III) يوضح قيم معامل أفرمي n المحسوبة و التي متوسط قيمتها هو 1.2 و هي قيمة تؤول إلى 1 و هي نفس النتيجة المتحصل عليها في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة و التي يتبين من خلالها ان آلية النمو الحبيبي عند تشكل السبينال هي الانتشار أو تفاعل بين السطوح، أما معامل التذبذب الذي k_0 فقد تم حسابه بالاستعمال المعادلة (11) وقد أدرجت قيمه في الجدول (4.III) الذي من خلاله يتبين لنا أن القيمة المتوسطة لمعامل التذبذب الذي k_0 تساوي $4.17 \times 10^8 \text{ S}^{-1}$



الشكل (16.III) تغيرات $\ln(dx/dT)$ ومقلوب درجة الحرارة $1/T$ بدلالة نسبة السبينال المتبلور x عند قيم مختلفة لسرع التسخين.



الشكل (17.III) تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T$ لعدة قيم لنسبة السبينال المتبلور عند قيم مختلفة. لسرع تسخين.

الجدول (3.III) قيم طاقة التنشيط E_a و معامل التصحيح R^2 لعدة قيم لنسبة السبينال المتبلور x

نسبة الأنستاتيت المتبلور x	طاقة التنشيط E_a (kJ.mol ⁻¹)	معامل التصحيح R^2
0.1	273.07	0.99887
0.2	277.16	0.99974
0.3	297.70	0.99845
0.4	299.57	0.99882
0.5	297.72	0.99854
0.6	291.35	0.99947
0.7	280.22	0.99888
0.8	274.47	0.99943
0.9	264.11	0.99802

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

السبينال عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

سرع التسخين ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	n	$k_0 \cdot 10^{+8} (\text{S}^{-1})$	$\Delta G^{\#}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^{\#}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^{\#}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
3	1.24	3.98	403.34	273.20	-100.71
5	1.20	4.13	402.84	273.20	-100.40
7	1.17	4.57	402.59	273.13	-99.61
9	1.15	4.01	404.87	273.06	-100.75
11	1.23	4.14	405.22	273.00	-100.53
	1.20	4.17	403.77	273.12	-100.40

7.1.III. العوامل الترموديناميكية

بعد حساب طاقة التنشيط E ومعامل التذبذب الذري k_0 تم حساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^{\#}$ ، الأنتالبي $\Delta H^{\#}$ و الأنتروبي $\Delta S^{\#}$) للسبينال باستعمال المعادلات (12)، (13) و (14) و وقد أدرجت نتائج هذه المعاملات في الجدول (4.III) الذي من خلاله يتبين لنا بأن متوسط قيم الطاقة الحرة $\Delta G^{\#}$ ، الأنتالبي $\Delta H^{\#}$ و الأنتروبي $\Delta S^{\#}$ مساوية إلى القيم 403.77 و 273.12 و $-100.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ على الترتيب، إن القيمة السالبة لأنتروبي السبينال و الموجبة لكل من الطاقة الحرة و الأنتالبي تدل على أن تفاعل تبلور السبينال هو تفاعل غير تلقائي.

الخاتمة

في هذا البحث تمكنا من تحضير مركب السبينال ($MgAl_2O_4$) انطلاقا من نوعين من المساحيق التجارية من رتبة النانومتر كمواد أساسية في التحضير وهما مسحوق أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) و أكسيد المغنيزيوم (MgO) و دراسة تحولاته الطورية. يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

- التحكم في طريقة التحضير الجيد لمركب السبينال باستعمال طريقة مساحيق النانومترية .
- تحديد كل التحولات الطورية الممكنة عند مختلف درجات الحرارة بواسطة كل من التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي.
- التأكيد بواسطة الأشعة السينية على ان الطور المنشكل و الوحيد عند الإتزان و نهاية كل التحولات الطورية الممكنة هو مركب السبينال حيث تتعلق درجة حرارة تشكله بسرعة التسخين و زمن المعالجة الحرارية.
- حساب طاقة التنشيط لتبلور مركب سبينال بطريقتين تغير درجة حرارة المعالجة و ثبوتها بسرعة ثابتة حيث وجدناها 293.3 kJ/mol و 283.93 kJ/mol على التوالي .
- حساب العوامل الحركية المتحكممة في آلية النمو والتتوي (معامل افرامي n والمعامل العددي m) بحيث وجدنا قيمتها تؤول الى 1، مما يدل على ان آلية تشكل السبينال هي الانتشار أو تفاعل بين السطوح .
- حساب المعاملات الترموديناميكية وهي الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$.

المراجع

- [1] C. Baudin, R. Martinez, P. Pena, J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 1857–1862.
- [2] J.T. Bailey, R. Russell, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **47** (1968) 1025–1029.
- [3] M. Sindel, N.A. Travitzky, N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 2615–2618.
- [4] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, K. Rajeshwary, R. Sengupta, M.V.R. Rao, Y.R. Mahajan, Ceram. Inter., **28** (2002) 245–253.
- [5] I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Saha, Y.R. Mahajan, J. Eur. Ceram. Soc., **24** (2004) 201–207.
- [6] H. Zhang, X. Jia, Y. Yan, Z. Liu, D. Yang, Z. Li, Mater. Res. Bull., **39** (2004) 839–850.
- [7] X. Su, X. Du, S. Li, J. Li, J. Nanopart. Res., **12** (2010) 1813–1819.
- [8] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid State Chem., **52** (1984) 187.
- [9] L. Garcia, A. Beltrán, J. Andrés, R. Franco, J.M. Recio, Phys. Rev., B **66** (2002) 224114.
- [10] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, F.J. Manjón, D. Martínez-García, A. Segura, V.V. Usaki, I.M. Tiginyanu, J. App. Phys., **103** (2008).
- [11] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev., B **71** (2005) 12529.
- [12] Mo. Shang-D, W.Y. Ching, Phys. Rev., B **54** (1996) 16555.
- [13] A. Wanner, Mater. Sci. Eng., A **248** (1998) 35.
- [14] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, J. Nucl. Mater., **233** (1996) 1336.
- [15] M.V. Nikolić, T. Ivetić, D.L. Young, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zobra, V. Blagojević, P.M. Nikolić, D. Vasiljević-Radović, M.M. Ristić, Mater. Sci. Eng., B **138** (2007) 7.
- [16] W.H. Bragg, Nature, **95** (1915) 561.
- [17] S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., **8** (1915) 199.
- [18] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* (2nd Ed. The University of Utah (1992)).
- [19] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (2nd Ed. New York, Wiley, (1976)).
- [20] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, J. Am. Ceram. Soc., **82** (2004) 3279.
- [21] I. W. M. Brown, K. J. D. Mackenzie, M. E. Bowden, R. H. Meinhold, J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985) 298-301.
- [22] B. Hallstedt, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. **75**, No. **6**, (1992) 1497-1507.
- [23] K. Traoré, F. Gridi-Bennadji, P. Blanchart, Thermochem. Acta., **451** (2006) 99.

- [24] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr, Powder Technol, **243** (2013) 40.
- [25] F. Sahnoune, D. Redaoui, M. Fatmi, High Temperatures-High Pressures, **46** (2017) 497.
- [26] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, J. Eur. Ceram. Soc., **21** (2001) 2487.
- [27] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, J. Eur. Ceram. Soc., **26** (2006) 164.
- [28] T. B. Ozawa, Chem. Soc. Jpn., **38** (1965) 1881.
- [29] J. H. Flynn, L. A. Wall, J. Res. Nbs. A Phys. Ch., A **70** (1966) 487.
- [30] P. G. Boswell, J. Therm. Anal., **18** (1980) 353.
- [31] J.A. Augis, J.E. Bennett, J. Therm. Anal., **13** (1978) 283.
- [32] K. Matusita, K. Miura, T. Komatsu, Thermochim. Acta, **88** (1985) 283.
- [33] R.A. Ligeró, J. Vázquez, P. Villares, R. Jiménez-Garay, Journal of Materials Science, **26** (1991) 211.
- [34] J. Straszko, M.O. Humienik, J. Mozejko, Thermochim. Acta, **292** (1997) 14.
- [35] M.O. Humienik, J. Mozejko, Thermochim. Acta, **344** (2000) 73.
- [36] S.M. Pourmortazavi, I. Kohsari, M.B. Teimouri, S.S. Hajimirsadeghi, Materials Letters, **61** (2007) 4670.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة مركب السبينال الذي إعتمدنا فيه على نوعين من المساحيق التجارية من رتبة النانومتر كمواد أساسية ، وكذا التعرف على لأطوار المتشكلة حيث قمنا بتحضير عدة عينات عند درجات حرارة مختلفة لزمن ثابت قدره ساعتين، وهذا باستخدام انعراج الأشعة السينية .كما قمنا بدراسة أليات التحولات الطورية باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي وحساب طاقة التنشيط لتشكل السبينال باستخدام تقريب كل من كيسنجر بوزوال و ازاولا وتحديد ميكانيزم النمو الحبيبي له.

كلمات مفتاحية : تحضير ، مركب سبينال ، انعراج الأشعة السينية ، التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلي .

Abstract

The objective of this work is to prepare and study the spinel compound based on two types of nanometer grade commercial powders as starting materials , in addition to the identification of the formation phases as we prepared several samples with different temperatures for two hours using X-ray diffraction (XRD). Mechanisms of phase transitions were examined using differential thermal analysis (DTA) and mass analysis, as well as calculating the activation energies of spinel formation by applying The Ozawa, Kissinger and Boswell methods along with determining the spinel's granular growth mechanisms. The effect of additives on the sintering temperature was also evaluated.

Key words : preparation, spinel compound, X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), thermal mass analysis.