

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/13/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): جعلاب وليد

تحت عنوان

تأثير إضافة TiO_2 على تحضير و دراسة السبينال
 $MgAl_2O_4$ المحضر إنطلاقا من مساحيق نانومترية

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

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

السنة الجامعية: 2021/2020

تشكرات

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم

{ من لا يشكر الله لا يشكر الناس }

صدق رسول الله صلى الله عليه وسلم

أولا نحمد الله عزل وجل ونشكره الذي ألهمنا الصبر والثبات وأمدنا

بالقوة والعزم على مواصلة مشوارنا الدراسي وتوفيقه لنا في إنجاز

هذا العمل المتواضع.

كما يسرني أن أتقدم بأسمى عبارات الشكر و التقدير إلى الأستاذ الفاضل "والي عامر"

على كل ما منحه من جهد ووقت في إنجاز هذا العمل.... وفقه الله.

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ الفاضل "علاي جمال" رئيسا و أعضاء لجنة المناقشة

على رأسهم الأستاذ "سحنون فوضيل" والأستاذ "حرايز مناد" على قبولهم

مناقشة وتقييم عملي أدام الله تألقهم.

كما أتقدم بالشكر الجزيل لكل من أسهم في تقديم يد العون لإنجاز هذا العمل.

ونختص بالذكر الزملاء الكرام "كزيز لحسن" و"لعمارة اسماعيل

" وكل أساتذة قسم الفيزياء"

على كل ما بذلوه من جهد في مشوارنا الجامعي

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

{ قل اعملوا فسيرى الله أعمالكم ورسوله والمؤمنون }

صدق الله العظيم

أهدي ثمرة هذا العمل المتواضع إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة...

ونصح الأمة إلى نبي الرحمة ونور العالمين .سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم ومن ثم:

إلى مثلي الأعلى ومن علموني معنى الحياة إلى الوالدين الكريمين

حفظهما الله وأدامهما نورا لدربي

إلى أخواتي وإخواني الأعزاء

إهداء خاص إلى زملائي وزميلاتي

وإلى كافة طلاب فيزياء المواد دفعة 2021

و الله ولي التوفيق

جغلاب وليد

	تشكرات.....
	إهداء.....
1	مقدمة.....
4	الفصل الأول دراسة مرجعية.....
5	1.I. مركبات المواد السبينية.....
5	2.I. المواد السبينية الأوكسيدية ($MgAl_2O_4$).....
5	3.I. البنية البلورية.....
6	4.I. تصنيف بنية المواد السبينية.....
7	4.I. المخططات البيانية لإتزان الأطوار.....
7	1.4.I. النظام الثنائي Al_2O_3 - MgO
8	5.I. خصائص مركب السبينال ($MgAl_2O_4$).....
8	6.I. إستعمالات مركب السبينال ($MgAl_2O_4$).....
8	1.6.I. تعريف مركب أكسيد التيتانيوم TiO_2
8	2.6.I. خصائص مركب أكسيد الكالسيوم.....
8	1.2.6.I. خصائصه الفيزيائية.....
10	7.I. النظام الثلاثي Al_2O_3 - MgO - TiO_2
10	8.I. نموذج التحول الحراري وكيفية حساب طاقة التنشيط والعوامل الحركية.....
11	1.8.I. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة.....
11	2.8.I. حالة ثبوت درجة الحرارة.....
12	9.I. تحديد طاقة التنشيط.....
13	10.I. تحديد نموذج التفاعل.....
15	11.I. المعاملات الترموديناميكية.....
16	الفصل الثاني الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة.....
17	II. المواد الأولية المستعملة.....
17	1.II. الطرق التجريبية.....
17	1.1.II. تحضير المساحيق.....
19	2.1.II. تشكيل العينات.....

20 3.1. II تلييد العينات
20 4.1. II التحليل الكيفي بواسطة الاشعة السينية
21 5.1. II قياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة
22 6.1. II صقل العينات
23 2.6.1. II قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة
24 7.1. II التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي النسبي
25 الفصل الثالث تحليل النتائج و مناقشتها
26 1. III النتائج و المناقشة
26 1. III التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي <i>DIL</i>
26 1.1. III التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي <i>DIL</i>
 2.1. III التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي بإضافة نسب مختلفة من
27 أكسيد التيتانيوم
29 2. III تحليل المساحيق المحضرة بواسطة انعراج الأشعة السينية
 3. III دراسة تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية لعينات مختلفة التراكيز من أكسيد
31 التيتانيوم
 1.3. III تأثير درجة حرارة التلييد $MgAl_2O_4$ المضاف له CaO على نسبة الفراغات
35 المفتوحة
36 2.3. III تأثير درجة حرارة التلييد على الصلادة المجهرية
38 III آلية وميكانيزم تبلور السبينال المضاف له أكسيد الكالسيوم
38 1.4. III تأثير سرعة التسخين على درجة حرارة التحولات الطورية
39 2.4. III تحديد العوامل الحركية الخاصة بتبلور طور السبينال المضاف له أكسيد اتيتانيوم...
39 1.2.4. III حالة تغير درجة الحرارة
40 2.2.4. III حالة ثبوت درجة الحرارة
42 5. III ايجاد نموذج التفاعل والثوابت الحركية
46 6. III العوامل الترموديناميكية
47 الخاتمة
48 المراجع

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تعتبر المواد الحرارية ذات أهمية كبيرة خصوصا في التطبيقات التكنولوجية، فهي تمتاز بدرجات حرارة انصهار عالية، بالإضافة إلى نفاقيتها الضعيفة للحرارة، مما يؤهلها للإستعمال كمواد مبطنة للأفران، و من بين هذه المواد الشائعة الإستعمال، أكسيد المغنيزيوم (MgO) و أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) و أكسيد التيتانيوم (TiO_2) و أكسيد الكالسيوم (CaO).

ومن أهم المواد التي أعطت بعدا آخر للتطور التكنولوجي هي المواد السبينية ذات الصيغة الكيميائية AB_2O_4 التي جذبت الباحثين لامتلاكها بنية كيميائية وخصائص فيزيائية تميزها عن المعادن و السبائك، حيث احتلت مكانة كبيرة نظرا لتطبيقاتها في عديد من المجالات التكنولوجية المختلفة، هذا ما أدى إلى ظهور الكثير 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 الكهروكيميائية و فائقة الناقلية و التحفيز و البيئة. و إستنادا لهذا المفهوم في التصنيع فإحدى أهم و أبسط تصنيفات المواد السبينية هي المواد السبينية الأوكسيدية مثل سبينال ألومينات المغنيزيوم $MgAl_2O_4$.

و يعتبر السبينال (أكسيد الألمنيوم المغنيزيوم) ذو الصيغة الكيميائية ($MgAl_2O_4$) و إحدى أهم المركبات المستقرة في مخطط الاتزان للأكاسيد MgO مع Al_2O_3 و الذي يمكن تحضيره من أكسيد الألومنيوم و أكسيد المغنيزيوم و من أهم المواد الجذابة للتطبيقات الوظيفية و الصناعية و هذا لتميزه بخصائص فيزيائية و كيميائية ممتازة مثل مقاومته الجيدة للصددمات الحرارية، معامل تمدده الحراري المنخفض، مقاومته العالية للتآكل الكيميائي و يمتاز بخواص ميكانيكية عالية [1، 2].

و في بحثنا هذا قمنا بتحضير عينات مخبرية لمركب السبينال انطلاقا من أكسيد المغنيزيوم (MgO) و أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3)، بعدها قمنا بدراسة تأثير إضافة تراكيز مختلفة من أكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية للخليط المكافئ و تشكل السبينال و كذا طاقة التنشيط، قسم هذا البحث إلى ثلاث فصول رئيسية إلى جانب المقدمة و التي تناولنا فيها أهمية الموضوع و الخاتمة التي كانت ملخص لأهم النتائج التي تحصلنا عليها.

الفصل الأول هو عبارة عن دراسة مرجعية حول مركب السبينال، اين تطرقنا الى أهم خصائصه واستعمالاته وطرق تحضيره، إضافة الى ذلك قمنا بدراسة مرجعية حول أكسيد التيتانيوم المضاف لمركب السبينال حيث تطرقنا الى أهم خصائصه واستعمالاته وطرق تحضيره، كما قمنا بدراسة آلية وحركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة، ثم تطرقنا الى كيفية حساب طاقة التنشيط والمعاملات الحركية

(معامل افرامي n ومعامل التذبذب الذري k_0) الدالة على آلية النمو والتنوي في حالة ثبوت درجة احرارة المعالجة الحرارية ثم تطرقنا الى حالة عدم ثبوت درجة الحرارة حيث استعملنا في دراستنا طاقة التنشيط لKissinger وتعرفنا على نموذج التفاعل حسب نظرية Malek وفريقه ثم قمنا بحساب المعاملات التارموديناميكية.

أما الفصل الثاني وفيه تطرقنا الى الطرق التجريبية المتبعة لتحضير السبينال المضاف له اكسيد التيتانيوم بطريقة المساحيق النانومترية بالإضافة الى اهم الاجهزة المخبرية المستعملة في التحضير و التحليل لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية كالصلادة المجهرية و الكتلة الحجمية و كذا التحولات الطورية.

الفصل الثالث خصصناه لعرض و مناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها و فيه قمنا بدراسة تحليلية للتحولات الطورية بواسطة أجهزة حيود الاشعة السينية و جهاز قياس التمدد الطولي و كذا الخصائص الميكانيكية بواسطة اختبار الصلادة المجهرية. بعدها قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على كل من الكتلة الحجمية و الفراغات المفتوحة للعينات المحضرة، و في الأخير قمنا بحساب كل من طاقة التنشيط E_a اللازمة لتبلور السبينال المضاف له أكسيد التيتانيوم وكذا معرفة نموذج التفاعل باستخدام نظرية Malek وحساب كل من معامل افرامي n الدال على آلية التبلور و المعامل الذري k_0 ، كما تم حساب المعاملات التارموديناميكية الطاقة الحرة ΔG و الانتالبي ΔH و الانتروبي ΔS .

الفصل الأول

دراسة مرجعية

يمثل هذا الفصل دراسة مرجعية شاملة حول المواد السبينية عامة و لمركب سبيناأل أومينات المغنيزيوم ($MgAl_2O_4$) خاصة بحيث تطرقنا فيه الى خصائص مركب السبيناأل Mg-Al وبعض استعمالاته إضافة الى ذلك دراسة مرجعية حول اوكسيد التيتانيوم TiO_2 المضاف لمركب السبيناأل تطرقنا فيه ايضا الى خصائصه وطريقة الحصول عليه وبعض استعمالاته وفي الاخير قمنا بعرض الدراسة النظرية الآلية وحركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة سواء في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة او تغييرها .

1.I. مركبات المواد السبينية

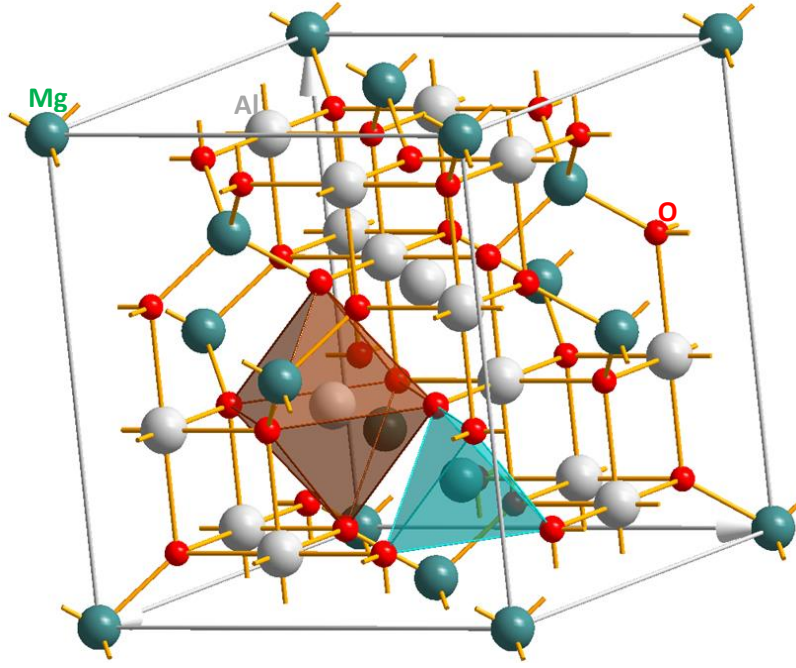
المواد السبينية (*spinels*) هي مواد صلبة بلورية معروفة منذ زمن طويل لدى علماء المعادن و علماء الكيمياء والفيزياء و قد أخذت عائلة المواد السبينية اسمها من اسم المركب $MgAl_2O_4$ المعروف جيدا ضمن عائلة المواد السبينية. إن كلمة "السبينال" مشتقة من الكلمة اللاتينية "سبينيا" التي تعني الشوكة و ذلك لاحتواء 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 $A^{II} = Mg, Zn, Cd \dots$ و $B^{III} = Al, Ga, In$ يكون عادة أوكسجين أو أحد الشالكوجينات (chalcogen; X = O, S, Se, Te) [3].

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 [4،5]. لقد تركزت هذه الدراسات أساسا على دراسة الخواص البنيوية [6]، الإلكترونية [7]، الميكانيكية [8] و الضوئية [9]، التي رشحت هذه المركبات لبعض التطبيقات التكنولوجية في الالكترونات 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) [10].

3.I. البنية البلورية

تم تحديد بنية المواد السبينية لأول مرة من طرف براغ (Bragg) في سنة 1915 [11] و نيشيكاوى (Nishikawa) في سنة 1915 [12]؛ و يمكن إيجاد وصف هذه البنية بالتفصيل في المراجع [13، 14]. 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 الجداول 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 $(A_8B_{16}X_{32})$ ؛ 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 السطوح، في حين الكاتيونات B تشغل نصف (1/2) الـ 32 فجوة ثمانية السطوح؛ توجد هناك 96 فجوة بين الأنيونات في المواد السبينية العادية المكعبة [15]. تتعلق إحداثيات الذرات داخل البلورة الأولية للسبينية المكعبة



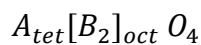
الشكل (1.I): البنية البلورية لخلية أولية للمركب $MgAl_2O_4$

بالموقع المختار لمبدأ الخلية. هناك إكمانيتان 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 $3m$ و تكون في موقع فجوة رباعية السطوح. في حالة اختيار مبدأ الخلية الأولية في النقطة ذات التناظر النقطي $3m$ ، تكون إحداثيات الذرات كما يلي: الكاتيونات A تشغل موقع فيكوف (Wyckoff position) $8a (1/8, 1/8, 1/8)$ و الكاتيون B يشغل الموقع $16d (1/2, 1/2, 1/2)$ و الأنيونات O تتموقع في الموقع $32e (u, u, u)$ ، حيث u يدعى الإحداثية الداخلية للأيون X و تكون قيمتها المثالية مساوية $u_{ideal} = 0.25$ [15]. عندما تتزايد قيمة u يقترب الأنيون X من الكاتيون A في الاتجاه $[111]$ مما يؤدي إلى ازدياد حجم فجوة رباعية السطوح A و نقصان حجم فجوة ثمانية السطوح B . أما في حالة اختيار المبدأ $4\bar{3}m$ ، تكون الإحداثيات كما يلي: $A(0,0,0)$ ، $B(5/8,5/8,5/8)$ ، $O(u, u, u)$ ، و القيمة المثالية لـ u تكون مساوية $u_{ideal} = 0.374$.

4.I تصنيف بنية المواد السبينالية

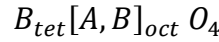
يصنف السبينال استنادا الى توزيع الايونات الى ثلاث انواع [16-18]:

1. السبينال العادي: تتواجد ايونات ثنائية التكافؤ في المواقع الرباعية وايونات ثلاثية التكافؤ في



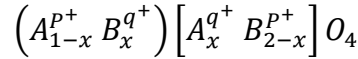
المواقع الثمانية، ويكتب بالصيغة التالية

2. السبينال المعكوس: في هذا النوع تتوزع ايونات ثلاثية التكافؤ بالتساوي بين المواقع الثمانية والرابعة، بينما ايونات ثنائية التكافؤ تتوزع في المواقع الثمانية فقط ويكتب بالصيغة التالية



3. السبينال المختلط :

وفي هذا النوع تتوزع الايونات بشكل عشوائي بين المواقع الرباعية والثمانية وتكتب الصيغة العامة بشكل التالي:



X= 0 → Normal Spinal

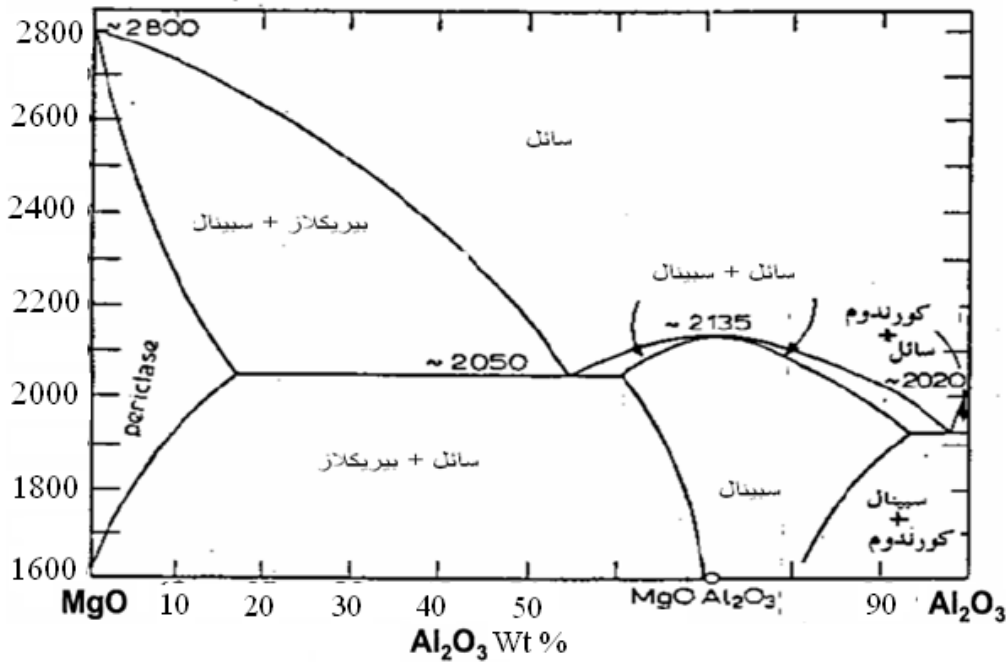
X= 1 → Inverse Spinal

تناسب المواقع الرباعية الايونات التي نصف قطرها يقع في المجال من 0.58 إلى 0.67Å بينما تشغل المواقع الثمانية الايونات التي نصف قطرها يقع في المجال 0.70 إلى 0.75Å .

5.I المخططات البيانية لإتزان الأطوار

1.5.I النظام الثنائي Al₂O₃-MgO

يتفاعل MgO مع Al₂O₃ و يشكل معه مركبا واحدا هو السبينال (MgAl₂O₄) و درجة حرارة انصهار هذا المركب عالية 2135°C، 2050°C هي درجة حرارة التفاعل اليوتكتي للنظام (Al₂O₃-MgO) [19]، حيث أن تشكل المحاليل الصلبة الإحلالية ذات الذوبانية المحدودة للسبينال و أكسيد المغنيزيوم تبدأ تقريبا عند 1500°C الشكل (2.I) [20].



الشكل (2.I): مخطط التوازن للنظام Al₂O₃-MgO [20].

6.I. خصائص مركب السبيناك $MgAl_2O_4$

يعتبر مركب السبيناك من أكثر المواد الخزفية الفريدة من نوعها لإملاكه خصائص ميكانيكية وحرارية وكهربائية جيدة وهي موضحة في الجدول (1.I)، ومن بين أهم خصائصه الفيزيائية درجة حرارة انصهاره العالية نسبياً ($2135^{\circ}C$)، مقاومته الجيدة للصدمات الحرارية، قوته الميكانيكية العالية، معامل تمدده الحراري الضعيف ومقاومته الممتازة للأحماض والأسس [26-21].

الجدول (1.I): بعض الثوابت الفيزيائية لسبيناك [26-21]

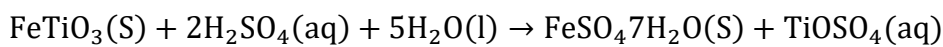
الرمز	القيمة	الخاصية
Hv	من 7 إلى 8	الصلادة (GPa)
ρ	من 3.58 إلى 3.64	الكثافة الحجمية (g/cm^3)
M	142.304	الكثافة المولية (g/mol)
T_f	2135	درجة حرارة الانصهار ($^{\circ}C$)
α	7.75	معامل التمدد الحراري ($10^{-6}K^{-1}$)
FCC	مكعبة مركزية الوجوه	البنية البلورية

7.I. إستعمالات مركب السبيناك $MgAl_2O_4$

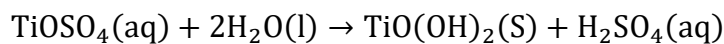
لمركب السبيناك تطبيقات صناعية مختلفة واسعة وخاصة في مجال صناعة الأجهزة الالكترونية (مثل الشاشات المسطحة (*flat - panel displays*) والخلايا الشمسية)، الكهروكيميائية، الصناعات الكيميائية والتقنية الإشعاعية [27].

8.I. تعريف التيتانيوم TiO_2

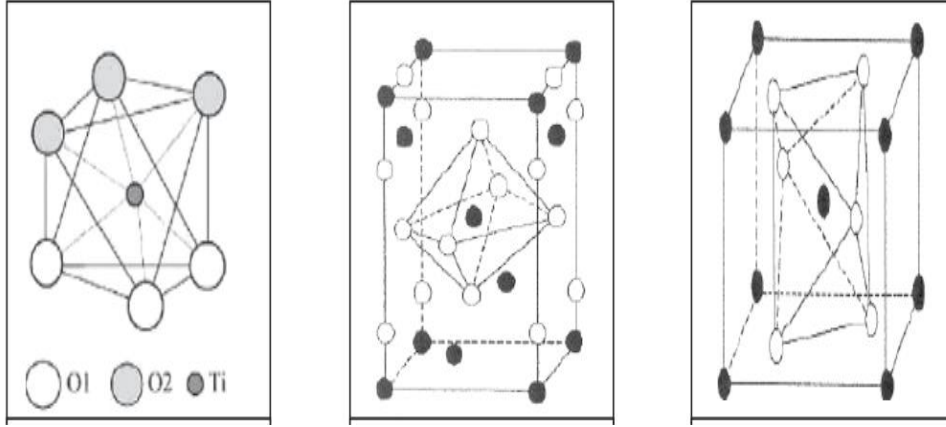
ثاني أكسيد التيتانيوم هو عبارة عن مسحوق أبيض رفيع جداً وصيغته الكيميائية TiO_2 ، يوجد في الطبيعة في شكل خام مرتبط في الغالب بالحديد ينقب وينقى إلى أن يصبح على شكله الصافي صالح للاستعمال، يتم استخدامه في مجموعة واسعة من التطبيقات التكنولوجية، حيث شهد اهتماماً كبيراً في مخابر البحوث العالمية نظراً لامتيازاته بخصائص عديدة منها أنه غير مكلف، مستقر كيميائياً، له خصائص ميكانيكية قوية، شبه موصل مثالي، وغير سام يتم إنتاج أكسيد التيتانيوم بواسطة تفاعل $FeTiO_3$ مع حمض الكبريتيك في درجة الحرارة ما بين $150^{\circ}C$ و $180^{\circ}C$ من أجل تشكيل كبريتات تيتانيل $TiOSO_2$.



كبريتات تيتانيل قابلة للذوبان في الماء.



يكلس هيدروكسيد التيتانيوم في درجة حرارة 1000°C وينتج أكسيد التيتانيوم TiO_2 [28]، أكسيد التيتانيوم TiO_2 له العديد من الأشكال (الجدول (1. I)) المتبلورة في الشروط النظامية (درجة الحرارة و الضغط): انتاس، روتيل و بروكيت وهي الأكثر شيوعا و البروكيت نادر جدا [29]، كما يتميز أيضا أكسيد التيتانيوم بمؤشر الانكسار عالي، لا يمتص الأشعة المرئية، خصائصه الضوئية الجيدة تجعله صباغ أبيض للمواد البلاستيكية أو طلاء [29]. و(الشكل (3. I)) يوضح البنية البلورية لأطوار أكسيد التيتانيوم.



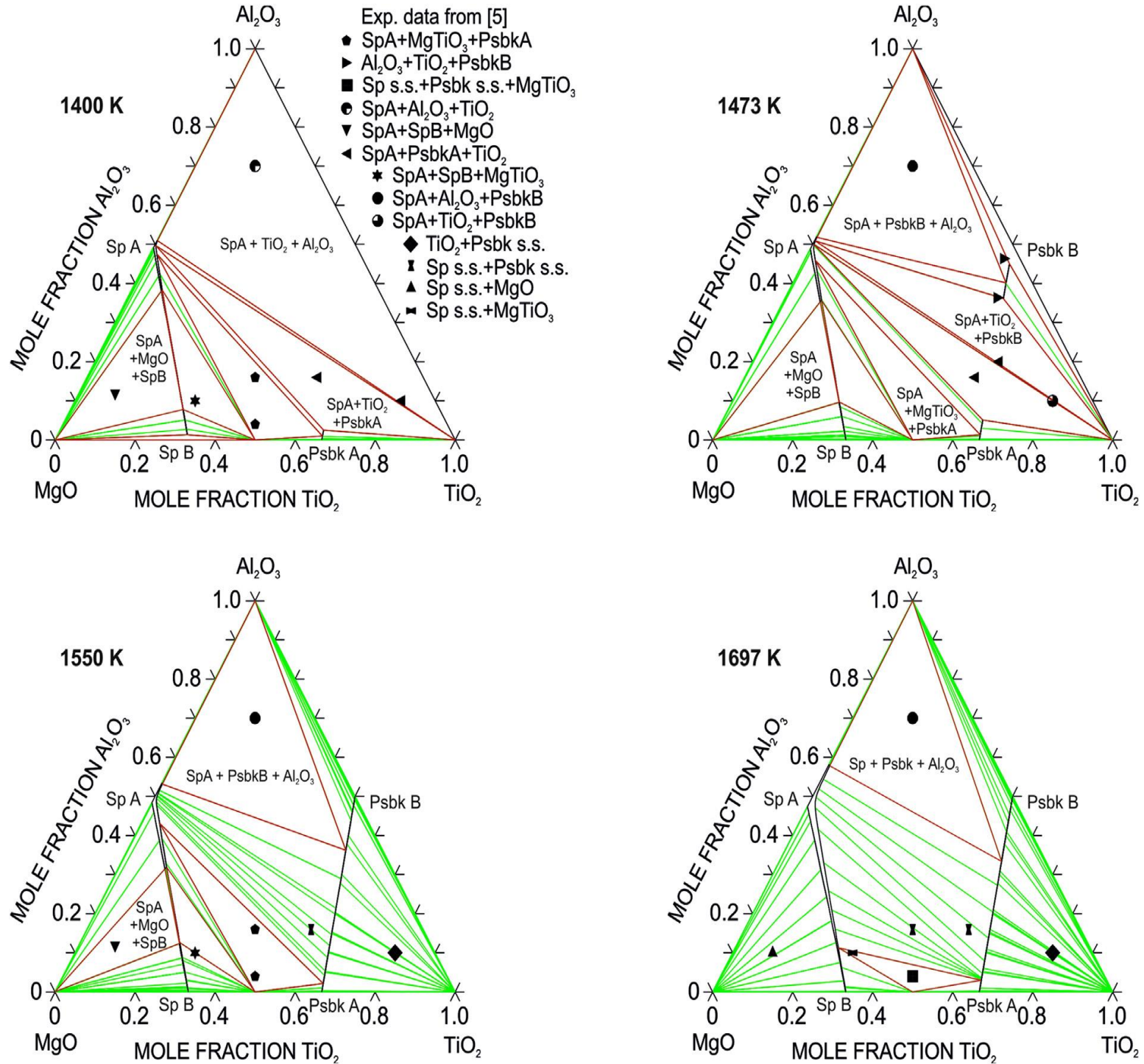
البنية البلورية لروتيل [30] البنية البلورية لانتاسي [31] البنية البلورية للبروكيت [32]

الشكل (1. I) مختلف بنيات اوكسيد التيتانيوم [30-32].

الجدول (2.I): يوضح الاختلاف في البنيات البلورية لأكسيد التيتانيوم [32].

النظام البلوري			الخاصية
بروكيت	الانتاس	روتيل	البنية
Orthorhombique	Quadratique	Quadratique	
$a = 9.184\text{\AA}, b = 5.447\text{\AA}$ $c = 5.145\text{\AA}$	$a = b = 3.784\text{\AA}$ $c = 9.514\text{\AA}$	$a = b = 4.549\text{\AA}$ $c = 2.959\text{\AA}$	معاملات الشبكة (\AA)
4.17	3.84	4.26	الكتلة الحجمية (g/cm^3)

9.I النظام الثلاثي Al_2O_3 - MgO - TiO_2



الشكل (3.I): مخطط التوازن للنظام Al_2O_3 - MgO - TiO_2 [33]

10.I. نموذج التحول الحراري وكيفية حساب طاقة التنشيط والعوامل الحركية

توجد طريقتين للتحليل الحراري من أجل تتبع آلية تشكل مركب السبينال المضاف له تراكيز مختلفة من أكسيد التيتانيوم و دراسة التحولات الطورية (النمو و التنوي) التي تحدث أثناء المعالجة الحرارية فقد أجريت عدة دراسات نظرية و تجريبية في شروط مختلفة (ثبوت وعدم ثبوت درجة

الحرارة) و باستعمال تقنيات جهاز قياس التمدد الطولي (DIL) للحصول على المعلومات الحركية ومعامل أفرامي n و معامل التذبذب الذري k_0 و كذلك ايجاد المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ و الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) التي يمكن دراسة هذه التحولات الطورية التي تطرأ على المادة و ذلك انطلاقاً من نتائج المنحنيات الناتجة عن التحليل الحراري و أهمها جهاز قياس التمدد الطولي النسبي و تفاضله (DIL) الذي يعتمد على سرعة التسخين .

1.10.I. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

قمنا بتسخن العينة بسرعة تسخين تبدأ من درجة حرارة الغرفة الى غاية درجة حرارة الدراسة المطلوبة، يتم حساب طاقة التنشيط لطور السبينال المتشكل 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) [38-34]، *Ozawa* المعادلة (2) [40-39] و *Boswell* المعادلة (3) [41].

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

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

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

حيث E_a : طاقة التنشيط، R : ثابت الغازات المثالية، T_p : درجة حرارة التحول الأعظمية بالكلفن. K عند تمثيل تغيرات الدوال $\ln(\varphi/T_p^2)$ ، $\ln(\varphi)$ و $\ln(\varphi/T_p)$ بدلالة $1/T_p$ نجدها عبارة عن خطوط مستقيمة ميلها يمكننا حساب منه طاقة التنشيط انطلاقاً من المعادلات (1)، (2) و (3).

2.10.I. حالة ثبوت درجة الحرارة

قمنا بتسخين العينة بسرعة ثابتة، أثناء عملية التسخين تتبعها مجموعة من التغيرات سواء في الطول أو الكتلة أو الحجم كدالة بدلالة الزمن t ودرجة الحرارة T وهذه الطريقة أكثر استعمالاً من الأخرى بسبب سرعتها في أداء التجارب ودقتها في استخراج النتائج ويمكن التعبير عنها لتفاعلات الحالة

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k(T)f(\alpha) \dots\dots\dots(4) \quad \text{الصلبة بالمعادلة التالية (4):}$$

حيث: t الزمن و T درجة الحرارة و $k(T)$ ثابت لدرجة الحرارة $f(\alpha)$ تمثل دالة نموذج التفاعل وهي تعبير رياضي ويمكن تلخيص نماذج التفاعل الحركية المتكررة في معظم المنشورات العلمية في الجدول (3.I).

الجدول (3.1): يبين ملخص للآليات الحركية [42].

<i>Réaction model</i>	<i>Symbol</i>	$f(\alpha)$	$Y(\alpha)$	$Z(\alpha)$
model <i>Réaction nth order</i> (<i>Nucleation/ Decay</i>)	$\frac{F_n}{R_0}$	$(1-\alpha)^n$	$n < 1$: <i>Convex</i> $n > 1$: <i>Concave</i>	α_p^∞ depending on exponents o
<i>Phase boundary</i> <i>Controlled réaction</i> (<i>Contracting area, i.e</i> <i>, bi dimensional shape</i> <i>kinetics</i>) or <i>one-half order</i>	R_2	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	<i>Convex</i>	0.750
<i>Phase boundary</i> <i>Controlled réaction</i> (<i>Contracting area, i.e</i> <i>, bi dimensional shape</i> <i>kinetics</i>) or <i>two-half order</i>	R_3	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	<i>Convex</i>	0.705
<i>Johnso Mehl equation</i> <i>Avrani general</i>	<i>JMA</i>	$n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{n}}$	<i>Convex</i> $n < 1$; $n = 1$: <i>Linear</i> $n > 1$: $0 < \alpha_m < \alpha_p$	0.633
<i>diffusion One-dimensional</i>	D_1	$\frac{1}{2\alpha}$	-	-
<i>diffusion Two-dimensional</i>	D_2	$-\frac{1}{\ln(1-\alpha)}$	<i>Concave</i>	0.834
<i>Three-dimensional diffusion</i> (<i>Janders equation</i>)	D_3	$\frac{3(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}}{2(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})}$	<i>Concave</i>	0.704
<i>Three-dimensional diffusion</i> (<i>Ginstling equation</i>)	D_4	$\frac{3}{2(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1)}$	<i>Concave</i>	0.776
<i>Sestak-Berggren</i> (<i>Autocatalytic model</i>)	$SB(m, n)$	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$0 < \alpha_m < \alpha_p$	α_p^∞ depending on exponents

إن نموذج كل من *Sestak–Berggren* ذو الوسيطين ويسمى أيضا نموذج التحفيز الذاتي ونموذج ترتيب التفاعل *Reaction order*، هي نماذج يتم تطبيقها في معظم المعالجات الحرارية ذات التفاعل الكيميائي أو التفاعل الفيزيائي مثل التبخر مما يؤدي الى ارتباط أقوى للمواد المتفاعلة. إن الهدف الرئيسي من التحليل الحركي لبيانات التحليل الحراري لجهاز قياس التمدد الطولي اللاكظوم هو ايجاد نموذج التفاعل الحركي الذي يعطي وصف دقيق للظواهر المدروسة وذلك عند مجالات حرارية وسرع تسخين مختارة. ويمكن تغيير المعادلة رقم (4) بحيث تصبح معتمدة من طرف الباحثين وذلك باستبدالها بمعادلة رقم (5) حيث:

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \dots\dots\dots(5)$$

وبالتالي تصبح المعادلة رقم (4) على الشكل التالي:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \dots\dots\dots(6)$$

حيث k_0 هو معامل التذبذب الذري و E_a هي طاقة التنشيط و R هو ثابت الغازات المثالية و T هي درجة الحرارة مقاسة بالكلفن .

11.I تحديد طاقة التنشيط

تعرف طاقة التنشيط على أنها الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد لأي طو، ومن أجل حسابها اقترح الباحثون عدة طرق تقريبية وتختلف هذه الطرق باختلاف شروط التجربة وطبيعتها ومن أهم هذه الشروط درجة حرارة المعالجة والتي تكون ثابتة أو متغيرة كما ذكرنا سالفًا.

12.I تحديد نموذج التفاعل

نموذج التفاعل هو دالة رياضية لدرجة التحويل، مكونة من وسيط واحد أو أكثر، بحيث هناك العديد من الطرق لتحديد نموذج التفاعل في مجال التحليل الحراري، من بين الطرق طريقة *Malek* وهي منهجية سهلة و دقيقة وبالتالي تم استخدامها في العديد من الدراسات [43]، يتم فيها حساب قيمة طاقة

التنشيط من طريقة عدم ثبوت درجة الحرارة (طريقة *Kissinger*)، بعدها يتم تمثيل الدوال α و $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$

و $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ بدلالة درجة الحرارة وذلك باستخدام البيانات التجريبية للحصول على نموذج التفاعل كل هذا موضح في المعادلات التالية:

$$Y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) e^{\frac{-E_a}{RT}} \dots\dots\dots(7)$$

$$Z(\alpha) = \pi(\alpha) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{T}{\phi} \dots\dots\dots(8)$$

حيث :

E_a هي طاقة التنشيط و R هو ثابت الغازات المثالية و T هي درجة حرارة التفاعل وحدتها الكلفن و ϕ هي سرعة التسخين اما $\pi(\alpha)$ هي دالة درجة الحرارة المتكاملة قيمتها مبينة في المعادلة (9):

$$\pi(\alpha) = \frac{\alpha^3 + 18\alpha^2 + 88\alpha + 96}{\alpha^4 + 20\alpha^3 + 120\alpha^2 + 240\alpha + 120} \dots\dots\dots(9)$$

ومن معرفة القيمة العظمى α_m و α_p^∞ للدوال $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ على الترتيب، وكذلك القيمة العظمى α_p ومنه نستطيع ايجاد نموذج التفاعل المناسب، وفقا للشروط التي حددها الباحث *Malek* كما هو موبين في الجدول (4.I)

الجدول (4.I): الشروط التجريبية المختارة لمعرفة نموذج التفاعل [44]

<i>Réaction model</i>	<i>Notation</i>	$f(\alpha)$	α_p^∞	α_m
<i>Réaction order</i>	$RO(n)$	$(1-\alpha)^n$	$n(1-\alpha)$	0
<i>Jhonson Mehl Avrami general equation</i>	$JMA(m > 1)$	$n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1-\frac{1}{n}}$	0.633	$1 - \exp\left(\frac{1}{n-1}\right)$
<i>2D Diffusion</i>	D_2	$-\frac{1}{\ln(1-\alpha)}$	0.834	0
<i>3D Diffusion (Janders equation)</i>	D_3	$\frac{3(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}}{2(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})}$	0.704	0
<i>3D Diffusion (Ginstling equation)</i>	D_4	$\frac{3}{2(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1)}$	0.776	0
<i>Sestak Berggren</i>	$SB(m,n)$	$\alpha^m (1-\alpha)^n$	$(0, \alpha_p)$	$\frac{m}{(m+n)}$

في الأخير يتم مقارنة $\frac{d\alpha}{dt}$ التجريبية مع $\frac{d\alpha}{dt}$ الموجودة باستعمال طريقة المحاكاة وتمثيلها بيانيا.

13.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 $\Delta S^\#$) للسببيل المضاف له أكسيد الكالسيوم باستعمال المعادلات التالية [47-45]:

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (10)$$

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (11)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (12)$$

الفصل الثاني

الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

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

II. المواد الأولية المستعملة

1.II. الطرق التجريبية

1.1.III. تحضير المساحيق

استعملنا في دراستنا نوعين من المساحيق من رتبة النانومتر كمواضع أساسية في تحضير مركب السببيلال ($MgAl_2O_4$) هما مسحوق أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) ومسحوق أكسيد المغنيزيوم (MgO)، هاذين المسحوقين عبارة عن تجمعات صغيرة من رتبة 60nm، انطلاقاً من المساحيق الأولية وبالاعتماد على الحسابات النظرية قمنا بتحضير عدة مساحيق بنفس الشروط و الهدف هو تحضير مسحوق متجانس من الخليط المكافئ لتحضير مركب السببيلال ذو الصيغة الكيميائية ($MgAl_2O_4$) فقد قمنا بخلط كميات وزنية تقدر ب 71.669% من Al_2O_3 مع 28.33% من MgO لتتصل على مركب سببيلالي ثم أضفنا له نسب وزنية مختلفة (00% و 02% و 04% و 08%) من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) لمعرفة تأثير أكسيد التيتانيوم على تحضير و دراسة مركب السببيلال .

ولحساب كتلة التيتانيوم اللازم إضافتها في كل مرة وكتل كل من Al_2O_3 و MgO نستعمل العلاقات

التالية :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{TiO_2} = \frac{m_{sp} \times x\%}{(100 - x)\%} \\ m_{MgO} = \frac{m_{sp}}{100\%} \times 28.33\% \\ m_{Al_2O_3} = \frac{m_{sp}}{100\%} \times 71.669\% \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (II.1) \\ (II.2) \\ (II.3) \end{array}$$

حيث : m_{TiO_2} : كتلة وزنية من أكسيد التيتانيوم، $m_{(sp)}$: كتلة وزنية من مركب السببيلال، $x\%$: نسبة التيتانيوم المضافة، $m_{Al_2O_3}$: كتلة وزنية من أكسيد الألومنيوم، m_{MgO} : كتلة وزنية من أكسيد المغنيزيوم

ثم تمت عملية الخلط بواسطة الساحق الآلي الكوكبي المبين في الشكل (1.II) وهذا لمدة ثلاث ساعات بسرعة دوران 180 دورة في الدقيقة وقد تمت عملية الخلط في وجود الماء المقطر مع إضافة 1% من مادة PVA التي تساعد على الانتشار الجيد للمسحوق داخل المحلول وحتى تكون عملية الخلط متجانسة يجب أن تكون كتلة المسحوق المحضر تساوي عشر كتلة الكريات وبعد الانتهاء من عملية الخلط قمنا بتجفيف الخليط عند درجة الحرارة $120^\circ C$ لمدة 24 ساعة بعد تجفيف المسحوق قمنا بسحقه يدوياً وتمريه في غربال ذو الوحدة $100nm$ كل هذا موضح في الشكل (2.II)، في الأخير نتحصل على خليط متجانس من وحدة النانومتر.

الجدول 1.II. يمثل الكتل الوزنية للأكاسيد المكونة للخليط المكافئ لما تكون $m_{sp}=100$ g

الأكسيد	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
0Wt%	28.33 g	71.67 g	0 g
2Wt%	28.33 g	71.67 g	2.04 g
4Wt%	28.33 g	71.67 g	4.16 g
8Wt%	28.33 g	71.67 g	8.69 g

الجدول 2.II. يمثل الكتل الوزنية للأكاسيد المكونة للخليط المكافئ لما تكون $m_{sp}=21.9$ g

الأكسيد	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
0Wt%	6.204 g	15.696 g	0 g
2Wt%	6.204 g	15.696 g	0.447 g
4Wt%	6.204 g	15.696 g	0.912 g
8Wt%	6.204 g	15.696 g	1.904 g



الشكل (1.II): جهاز الساق الآلي الكوكبي



الشكل (2.11) : يبين أدوات السحق التقليدية

2.1.11. تشكيل العينات

بعد الانتهاء من عملية تحضير المساحيق لمركب السببيل المضاف اليه نسب وزنية مختلفة من اكسيد التيتانيوم قمنا بصناعة العينات بواسطة قالب من الفولاذ المعالج كبست العينات داخل هذا القالب تحت ضغط قدره 2 طن (150MPa) بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي يدوي احادي الاتجاه كما هو موضح في الشكل (3.11) تصل قيمة الثقل التي يمكن ان يطبقها الى 75 طن.



الشكل (3.11): يمثل جهاز الضغط الهيدروستاتيكي أحادي الاتجاه

3.1.II. تلييد العينات

تم تلييد عينات السبينال والسبينال المضاف له اوكسيد التيتانيوم عند درجات حرارة مختلفة بواسطة فرن كهربائي، من نوع Naberthern كما يوضح الشكل (4.II) تصل درجة حرارته القصوى 1750°C ذو برنامج آلي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة وازمنتها وفقا لسرعات محددة ومن اجل تجنب حدوث تشققات للعينات تم إستعمال سرعة التسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة الى درجة الحرارة المطلوبة والبقاء فيها مدة ساعة يتم بعد ذلك تبريد العينات بنفس شروط التسخين ونزعاها عند درجة حرارة الغرفة.



الشكل(4.II): فرن كهربائي من نوع (Naberthern)

4.1.II. 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 analytical) المبين في الشكل (5.II) تحت فرق في اجهد قدره 40kV وشدة التيار 30mA تقذف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية لمهبط النحاس $\text{Cu}(k_{\alpha})$ أحادية اللون ذات طول موجي وحيد $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ وتتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.4})$$

حيث:

n : رتبة الانعراج.

θ : زاوية الانعراج.

λ : طول موجة الأشعة السينية.

d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية.



الشكل (5.II) جهاز حيود الأشعة السينية من نوع (Xpert pro panalytical)

5.1.II. قياس الكتلة الحجمية للعينات بعد التليد

من أجل معرفة الكتلة الحجمية للعينات وكذا نسبة الفراغات المفتوحة عند مختلف درجات الحرارة استعملنا مبدأ أرخميدس حيث قمنا بقياس كتلة العينة في الهواء (m_1) باستعمال ميزان كهرو ميكانيكي بعدها قمنا بتفريغ العينة من الهواء وتعويضه بالماء المقطر بواسطة مضخة تفريغ الهواء ليتم بعدها قياس العينة في الماء (m_3) ثم في الهواء (m_2) وهكذا مع جميع العينات لمختلف درجات الحرارة ونسب TiO_2 ، ومن المعادلات التالية تم حساب كل من الكتلة الحجمية الظاهرية والعيانية وكذا حجم ونسبة الفراغات المفتوحة، الشكل (6.II) يمثل الاجهزة المستعملة في قياس الكتلة الحجمية .

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_T} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \times \rho_{H_2O} \quad (II.5)$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_1}{m_1 - m_3} \times \rho_{H_2O} \quad (II.6)$$

$$X_{V_{po}} \% = \frac{V_{po}}{V_T} \times 100 = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \times 100 \quad (II.7)$$

$$V_{po} = (m_2 - m_1) \times \rho_{H_2O} \quad (II.8)$$

حيث أن:

ρ_{app} : الكتلة الحجمية مع الفراغات المفتوحة.

ρ_{bulk} : الكتلة الحجمية بدون الفراغات المفتوحة.

m : كتلة العينة .

V_{po} : حجم الفراغات المفتوحة .

V_T : الحجم الكلي .

$X_{V_{po}} \%$: نسبة الفراغات المفتوحة.



الشكل (6.II): يمثل الاجهزة المستعملة في قياس الكتلة الحجمية

6.1.II. صقل العينات الملبدة

من اجل قياس الصلادة المجهرية والرؤية الجيدة للشكل المورفولوجي للحبيبات بواسطة المجهر الالكتروني الماسح قمنا بصقلها بواسطة اوراق الصقل من نوع كربيد السليكون، وفي عملية الصقل تم استعمال سرعة دوران ثابتة لجهاز الصقل الموضح في الشكل (7.II) وضغط مناسب على العينة وكنا نتأكد من عدم وجود خدوش على السطح المصقول بالمجهر الضوئي .



الشكل (7.11): يمثل جهاز الصقل الميكانيكي

7.1.11. قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة

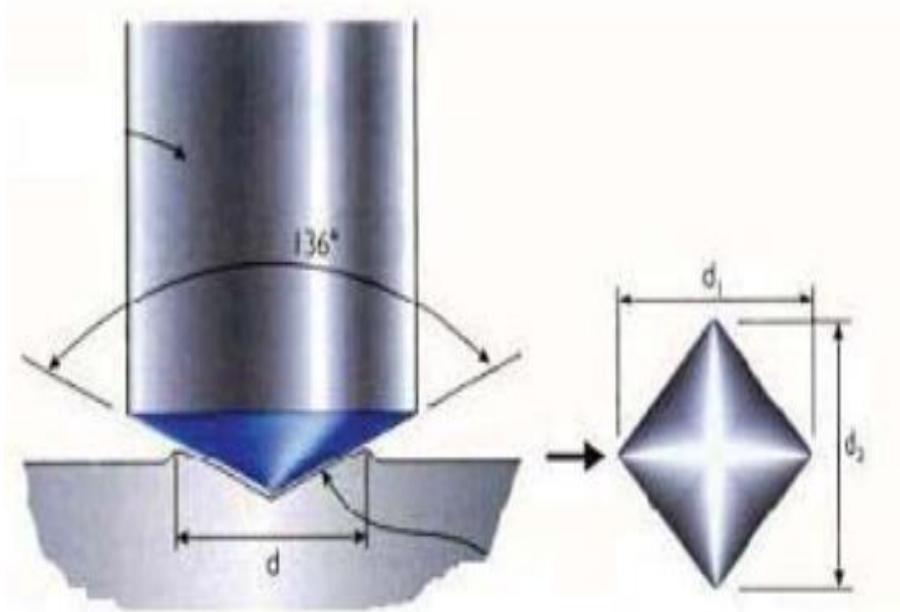
لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة استعملنا طريقة فيكرس باستعمال الجهاز Indentec Roell Zwick كما يوضح الشكل (8.11) حيث قمنا بتطبيق كتلة قدرها 300g لمدة عشرة ثواني وبعدها تمت قراءة قيمة الصلادة المجهرية مباشرة من جهاز الحاسوب بواسطة برنامج خاص يعمل على حساب قيمة الصلادة المجهرية من العلاقة :

$$H_V(Gpa) = 1.8544 \times \frac{P}{d^2} \quad (11.9)$$

حيث:

P : هي الحمولة المطبقة بالغرام.

$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$: قطر أثر فيكرس.



الشكل(8.II): اختبار فيكارس

8.1.II. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي النسبي

من أجل معرفة التحولات الطورية التي تصحب بتقلص طولي نسبي أو تمدد استعملنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع NETZSCH dilatomètre model Dil402 C المبين في الشكل(9.II)، مستعملين في ذلك سرع تسخين مختلفة بغرض حساب طاقة التنشيط والمعاملات الحركية.



الشكل(9.II): جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع NETZSCH dilatomètre model Dil402 C

الفصل الثالث

النتائج التجريبية و مناقشتها

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

III. النتائج و المناقشة

1.III. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي DIL

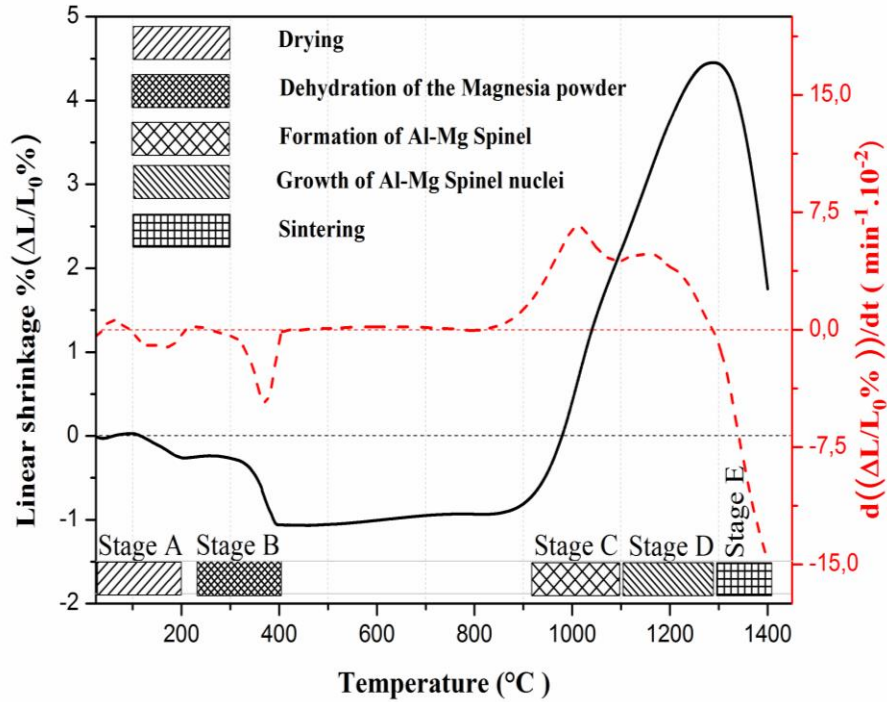
III.1.1. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي DIL

من أجل معرفة و التأكد من جميع التحولات الطورية للمركب المحضر، قمنا بصناعة عينات أسطوانية الشكل من المسحوق $Sp100TiO_200$ ، وفق الشروط المذكورة في الفصل الثاني و تحليلها حرارياً بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي، قمنا برسم منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي و تفاضله بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية $T_f = 1400^\circ C$ بسرعة تسخين $V = 5^\circ C/min$. كما هو مبين في الشكل (1.III). إن ما يمكن استنتاجه من هذا المنحنى هو وجود عدة تحولات طورية يمكن توضيحها في خمسة مراحل مبينة كما يلي:

- في المرحلة (A) و فيها يحدث تمدد طولي نسبي يبدأ عند درجة الحرارة $25^\circ C$ و ينتهي عند درجة الحرارة $200^\circ C$ و هو ناتج عن حدوث عملية التجفيف (خروج ماء الرطوبة).
- المرحلة (B) توافق تقلص طولي نسبي يبدأ عند درجة الحرارة $250^\circ C$ و ينتهي عند درجة الحرارة $400^\circ C$ هذا التقلص يعود إلى تكسر روابط (OH).
- المرحلتين (C) و (D) و فيهما نلاحظ وجود تمددين طويلين نسبياً الأول يبدأ عند درجة الحرارة $900^\circ C$ و ينتهي عند درجة الحرارة $1100^\circ C$ اما الثاني فهو يبدأ عند درجة الحرارة $1100^\circ C$ و ينتهي عند درجة $1300^\circ C$.
- المرحلة (E) توافق تقلص طولي نسبي يبدأ عند درجة الحرارة، $1300^\circ C$ و ينتهي عند درجة الحرارة $1400^\circ C$ هذا التقلص يعود إلى حدوث عملية التليد.

لقد تمكن الطالب نشنش الطيب [48] من معرفة التحولات الطورية التي بينها التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي، حيث قام بتتبع هاته التحولات الطورية بحيث كان يسخن عينة مصنوعة من مسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السببيل بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي قبل و بعد كل درجة حرارة تحول طوري و بعدها قام بنزع العينة عند درجة حرارة الغرفة ثم حللها بواسطة جهاز الأشعة السينية لمختلف درجات الحرارة $850^\circ C$ و $1120^\circ C$ و $1400^\circ C$. و أهم ما توصل إليه ملخص في مايلي:

- في درجة الحرارة $1400^\circ C$ لاحظ إختفاء لبعض قمم الإنعراج التابعة للمواد الأولية وزيادة في شدة قمم الإنعراج التابعة لطور السببيل إن الزيادة في شدة قمم الإنعراج التابعة لطور السببيل هي دليل واضح على ان التحولين المبيينين في منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي وتفاضله (DIL) في المجال الحراري من $1120^\circ C$ إلى $1400^\circ C$ يعودان الى نمو نويات طور السببيل و حدوث عملية التليد.



الشكل (1.III) منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي وتفاضله في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية $T_f = 1400^\circ\text{C}$ بسرعة تسخين $V = 5^\circ\text{C}/\text{min}$

III 2.1. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي بإضافة نسب مختلفة من أكسيد التيتانيوم.

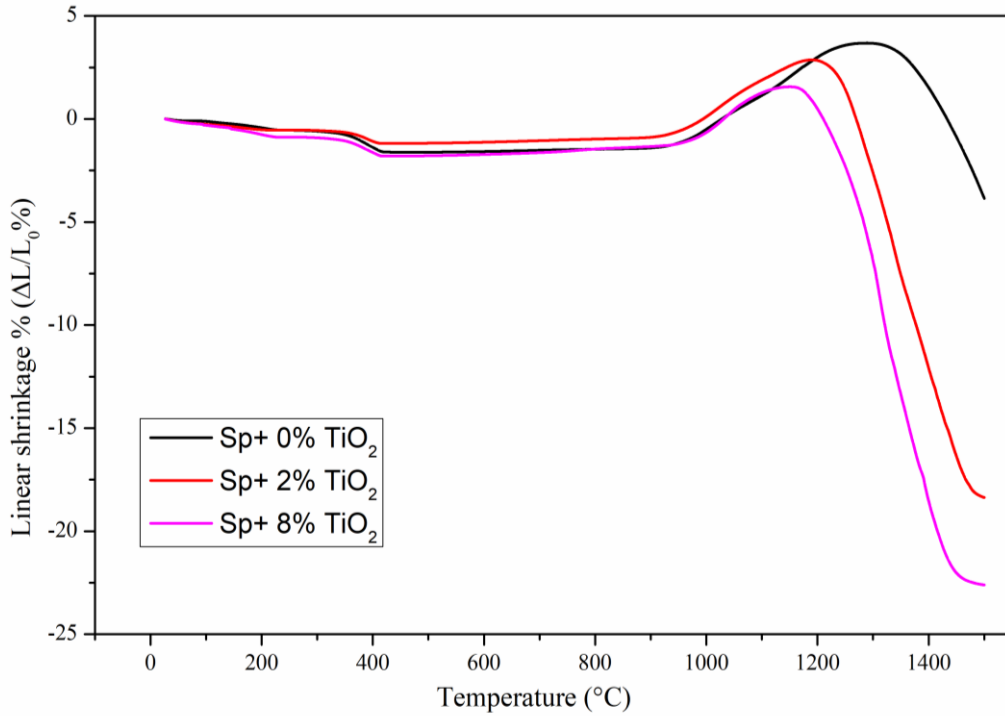
من أجل التأكد من التحولات الطورية التي لم يتم معرفتها بواسطة التحليل الحراري الكتلّي و التحليل الحراري التفاضلي، أخذنا كمية كافية من المسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال ثم أضفنا له نسب وزنية مختلفة (00% و 02% و 04% و 08%) من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) حيث قمنا بخلطهم بجهاز السحق الآلي و ذلك لمجانستهم و سحقهم، و بعدها قمنا بصناعة عينات ذات أشكال أسطوانية من أجل استعمالها في جهاز قياس التمدد الطولي التفاضلي، حيث استخدمنا الشروط التجريبية التالية:

✓ القوة المطبقة على العينات هي 02 طن تقابل ضغط قدره 150MPa.

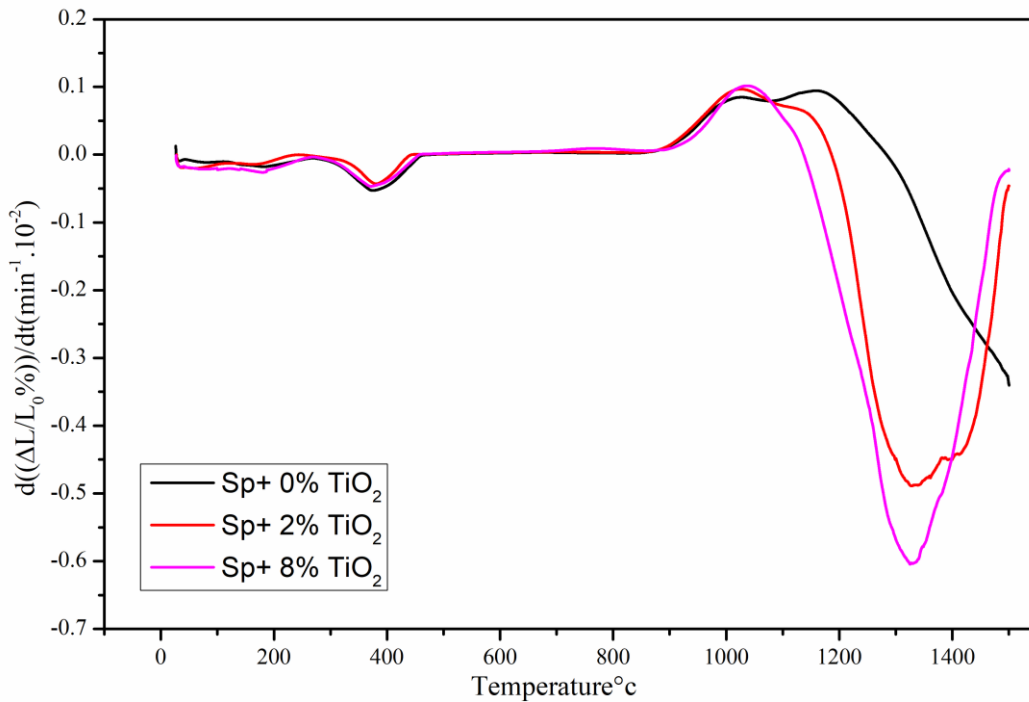
✓ قطر العينات هو 13mm و ارتفاعها يتراوح بين 2.0 و 2.7mm .

✓ درجة الحرارة المستعملة هي 1450°C مع سرعة التسخين $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

يمثل الشكل (2.III) منحنى التمدد الطولي النسبي بدلالة درجة الحرارة و الشكل (3.III) يبين تفاضل التمدد الطولي النسبي بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة للعينات المدروسة، إن ما يمكن استنتاجه من هذين المنحنيين انه كلما زادت نسبة إضافة أكسيد التيتانيوم نقصت درجة حرارة التليد و زادت نسبة التقلص حيث قدر عند درجة الحرارة 1450°C ب 3.78% و 18.32% و 22.53% للعينات $\text{Sp}100\text{TiO}_200$ و $\text{Sp}98\text{TiO}_202$ و $\text{Sp}92\text{TiO}_208$ على الترتيب .



الشكل (2.III): منحنى التمدد الطولي النسبي بدلالة درجة الحرارة لمركب السبينال مع إضافة نسب مختلفة أكسيد التيتانيوم

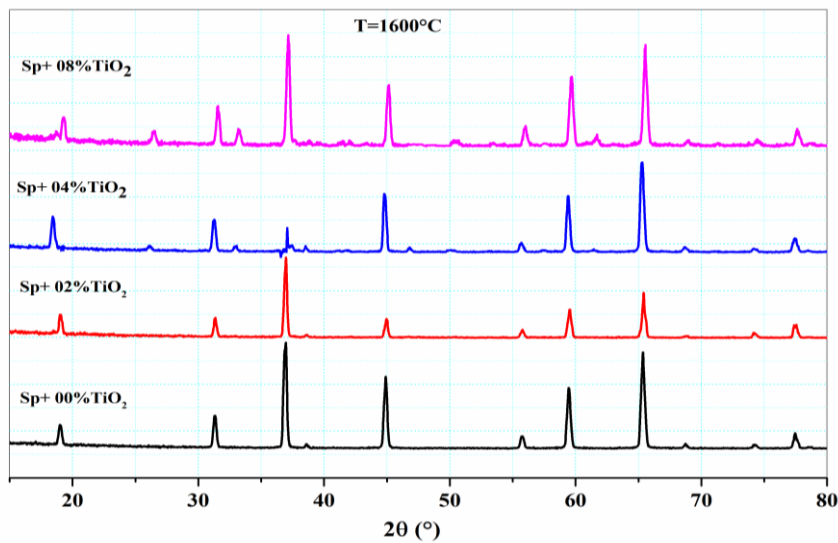
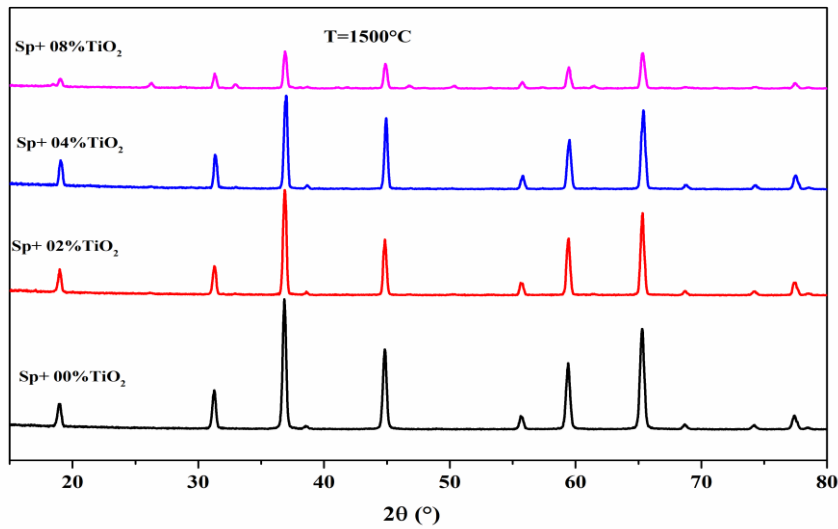
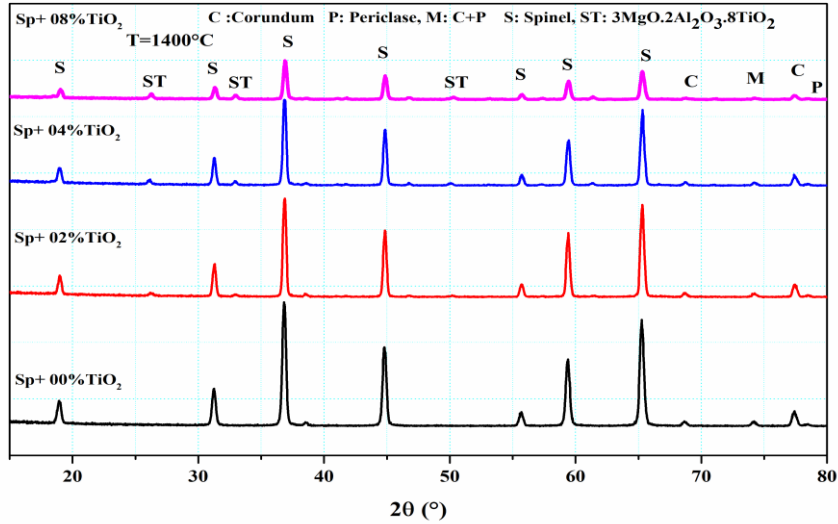


الشكل (3.III): منحنى تفاضل التمدد الطولي النسبي بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة لمركب السبينال مع إضافة نسب مختلفة من أكسيد التيتانيوم

2.III. تحليل المساحيق المحضرة بواسطة إنعراج الأشعة السينية

أخذنا كمية كافية من المسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال ثم أضفنا له نسب وزنية مختلفة (00% و 02% و 04% و 08%) من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) حيث قمنا بخلطهم بجهاز السحق الآلي و ذلك لمجانستهم و سحقهم، و بعدها قمنا بصناعة عينات ذات أشكال أسطوانية (من أجل قياس الكتلة الحجمية)، ثم قمنا بمعالجة الخليط المتحصل عليه حراريا في فرن كهربائي لمدة ساعة بسرعة معالجة تقدر ب $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و هذا عند درجات حرارة مختلفة 1400 و 1500 و $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ثم قمنا بتحليله بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية و الشكل(4.III) يبين طيف إنعراج الأشعة السينية للمساحيق المعالجة عند درجات الحرارة السابقة بحيث نلاحظ مايلي:

✓ عند درجات الحرارة 1400 و 1500 و $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ نلاحظ تناقص في النسبة المئوية للأطوار البلورية التابعة للمواد الأولية بإرتفاع درجة الحرارة وكنتيجة يمكننا القول بأن المعالجة الحرارية لمدة ساعة عند درجة الحرارة $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال كانت كافية للحصول على طور السبينال كطور بلوري وحيد. أما إضافة أكسيد التيتانيوم بنسب مختلفة يتفاعل مع مركب السبينال بحيث يظهر طور جديد هو ($3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 8TiO_2$)، إضافة الى ذلك حسن في الخواص الحرارية و الميكانيكية لمركب السبينال.



الشكل (4.III) : طيف انعراج الأشعة السينية لمركب السبينال المضاف له نسب مختلفة من أكسيد التيتانيوم المعالج لمدة ساعة عند مختلف درجات الحرارة.

3.III. دراسة تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية لعينات مختلفة التراكيز من أكسيد التيتانيوم تضاف للمواد الحرارية التي تحتاج الى درجات حرارة عالية لتكثف مواد (عموما أكاسيد) بنسب قليلة للتخفيض من الطاقة اللازمة للتلييد (درجة حرارة التلييد وزمن التلييد). بحيث تكون درجة حرارة ذوبانها أو ذوبان الأطوار المتشكلة منها مع المادة الأصلية أقل من درجة الحرارة الدنيا اللازمة للتلييد في الحالة النقية. و الطور السائل عنصر جد منشط للتلييد فهو يساعد الحبيبات على التنقل وإعادة ترتيبها ونموها وكذا خروج الفراغات.

من أحسن الأكاسيد التي تساعد على التلييد هي أكسيد الزركونيوم وأكسيد الكالسيوم وأكسيد المغنيزيوم و أكسيد التيتانيوم...إلخ.

من أجل دراسة تأثير درجة حرارة التلييد و تركيز أكسيد التيتانيوم على كل من الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات المفتوحة قمنا بصناعة عينات من الخليط المكافئ لتحضير مركب سينيالي ثم أضفنا له نسب وزنية مختلفة (00% و 02% و 04% و 08%) من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بواسطة قالب من الفولاذ المعالج بحيث كبست العينات داخل هذا القالب تحت ضغط قدره (150MPa) بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي أحادي الاتجاه، و بعد إنتهائنا من صناعة العينات قمنا بتلييدها في فرن كهربائي عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة بعدها قمنا بقياس الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة و هذا إستنادا لمبدأ أرخميدس، النتائج المتحصل عليها معطاة في الجدول 1.III.

الجدول (1.III): نتائج تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية بإضافة أكسيد التيتانيوم

درجة الحرارة (°C)	1400	1500	1600
$MgAl_2O_4+0\% TiO_2$	1,59	1,92	3.02
$MgAl_2O_4+2\% TiO_2$	3,19	3,44	3,39
$MgAl_2O_4+4\% TiO_2$	3,09	3,46	3,39
$MgAl_2O_4+8\% TiO_2$	3,48	3,48	3,40

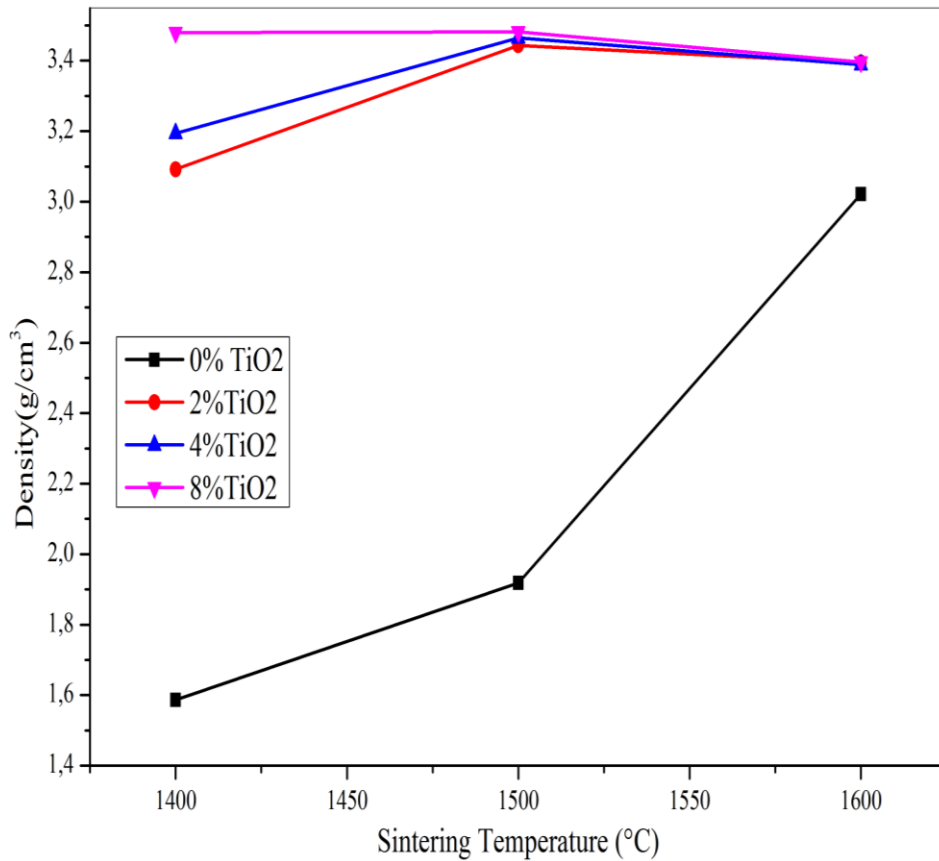
لكل تركيز رسمنا تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التلييد (الشكل 5.III-a) و لكل درجة حرارة التلييد رسمنا تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة تغير تركيز أكسيد التيتانيوم (الشكل- 5.III-b) و يمكن قراءة نتائج المنحنيين في النقاط التالية :

تزداد الكتلة الحجمية بسرعة كبيرة في مجال درجات الحرارة أقل من $T=1600^{\circ}C$ بالنسبة للعينة ذات التركيز $C_{TiO_2}=0Wt\%$ اما لباقي العينات ماعدا العينة ذات التركيز $C_{TiO_2}=8Wt\%$ ، فإنها تتزايد في المجال الأقل $T=1500^{\circ}C$ بعدها تتباطأ الى أن تثبت، فمثلا للعينات ذات التركيز $C_{TiO_2}=2Wt\%$ ترتفع الكتلة

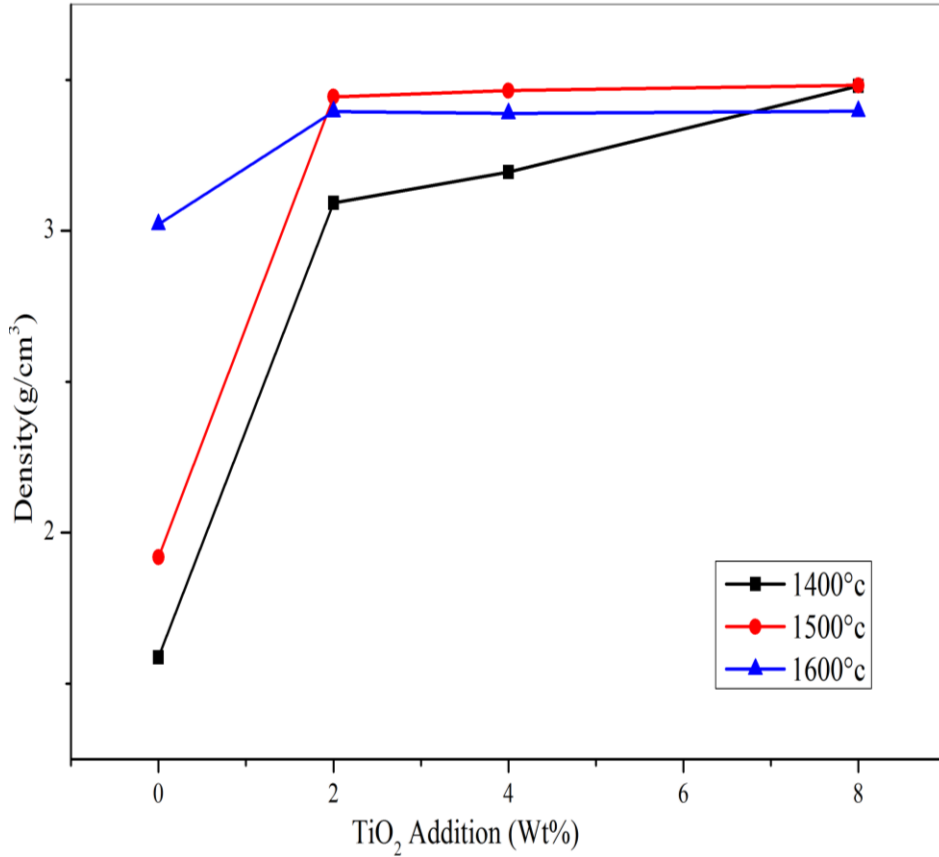
الحجمية من 3.19g/cm^3 عند درجة الحرارة $T=1400^\circ\text{C}$ إلى 3.44g/cm^3 عند درجة الحرارة $T=1500^\circ\text{C}$ أي ترتفع بـ 0.25g/cm^3 لفارق في درجة الحرارة 100°C ، ولفارق 200°C بعد ذلك أي عند $T=1600^\circ\text{C}$ بقيت الكتلة الحجمية تقريبا ثابتة

كلما ارتفع تركيز أكسيد التيتانيوم في السبينال MgAl_2O_4 فإن مجال درجات الحرارة لزيادة الكتلة الحجمية السريع ينقص فمن $T=1400^\circ\text{C}$ إلى $T=1600^\circ\text{C}$ لتركيز $0\text{Wt}\%$ أي $(\Delta T=200^\circ\text{C})$ و من $T=1400^\circ\text{C}$ إلى $T=1500^\circ\text{C}$ لتركيز $4\text{Wt}\%$ أي $(\Delta T=100^\circ\text{C})$ ، (الشكل 5.III-a).

تزداد الكتلة الحجمية بثبوت درجة حرارة التليد و زمن التليد بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم، إلى أن تثبت حسب درجة حرارة التليد (الشكل 5.III-b).



الشكل 5.III-a): تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التليد لتركيز مختلفة لأكسيد التيتانيوم ملبدة لمدة ساعة.



الشكل (5.III-b): تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة التركيز الكلي لأكسيد التيتانيوم عند مختلف درجات حرارة التلييد لمدة ساعة.

ومن أجل معرفة نسبة تلييد مركب السبينال المضاف إليه نسبة مختلفة من أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، قمنا بقسمة الكتلة الحجمية التجريبية (ρ_{exp}) على الكتلة الحجمية النظرية (ρ_{th}) لكل عينة، فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول 2.III.

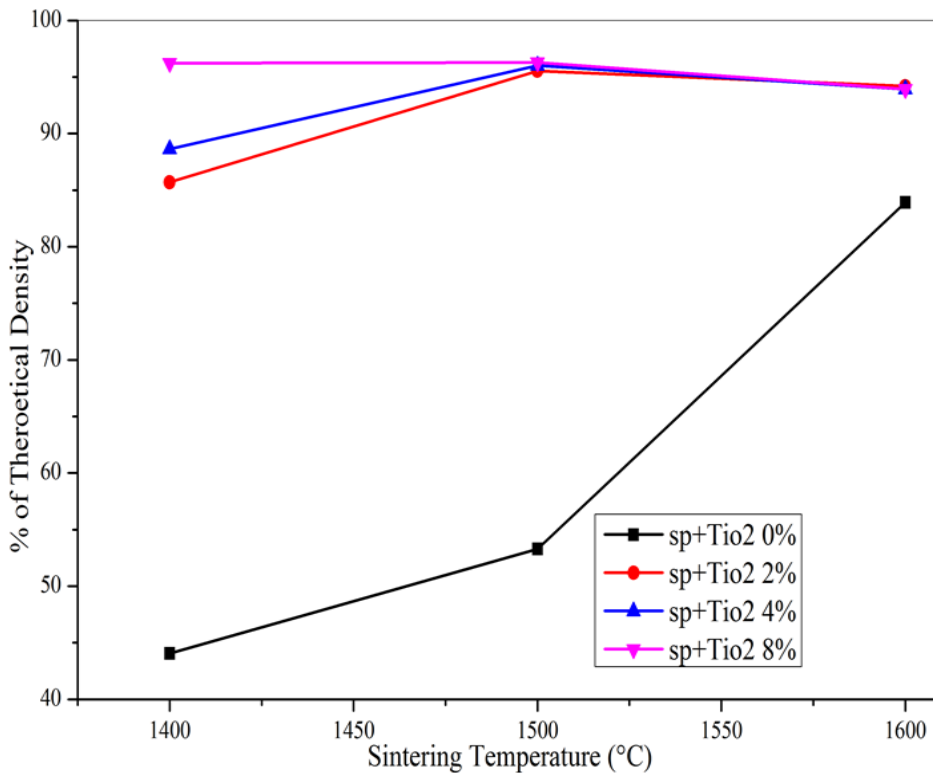
الجدول (2.III): نتائج تلييد $MgAl_2O_4$ المضاف له أكسيد التيتانيوم

درجة الحرارة (°C)	1400	1500	1600
$MgAl_2O_4+0\% TiO_2$	44,069	53,295	83,925
$MgAl_2O_4+2\% TiO_2$	85,69	95,551	94,186
$MgAl_2O_4+4\% TiO_2$	88,624	96,015	93,931
$MgAl_2O_4+8\% TiO_2$	96,222	96,287	93,919

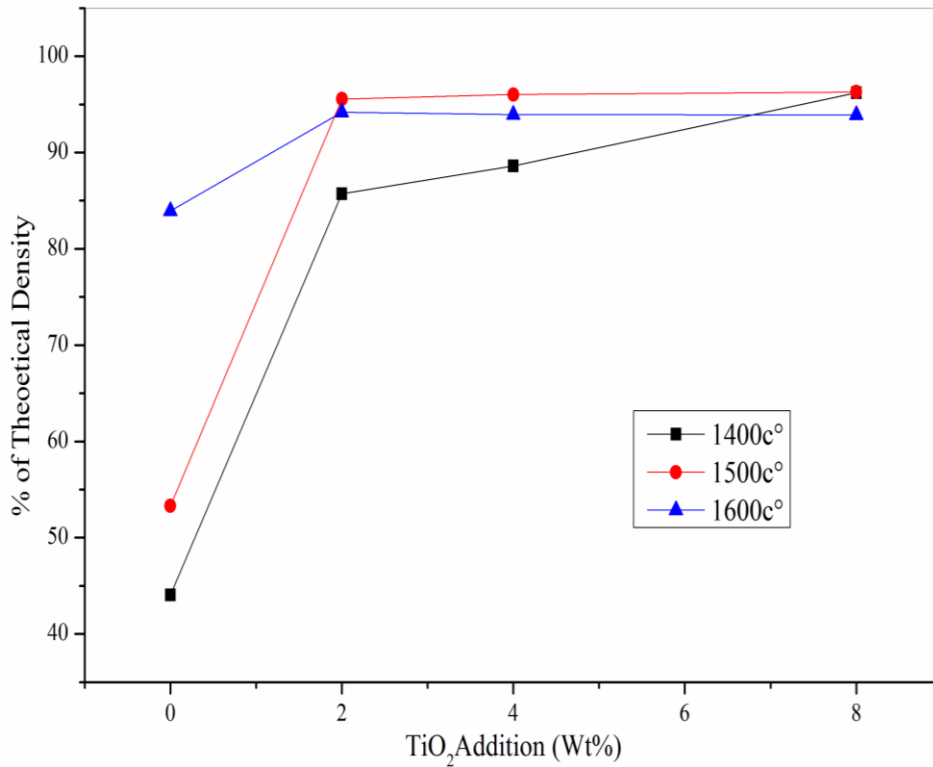
من أجل كل تركيز لأكسيد التيتانيوم TiO_2 المضاف قمنا برسم تغير نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة، ومثلناها في الشكل (6.III-a) ولكل درجة حرارة التلييد قمنا برسم تغير نسبة التلييد بدلالة تغير تركيز أكسيد التيتانيوم، ومثلناها في الشكل (6.III-b). ويمكن قراءة المنحنيين في النقاط التالية:

في الشكل (6.III-a) يمكن ملاحظة أن منحنى التلبيد يسجل ارتفاعا مستمرا لنسبة التلبيد مع زيادة درجة الحرارة لكل العينات المختلفة التراكيز (00% و 02% و 04%) من أكسيد التيتانيوم ماعدا العينة ذات التركيز 08%. حيث ارتفعت نسبة التلبيد من 88,624% عند إضافة 4% وزنا من أكسيد التيتانيوم عند درجة الحرارة 1400°C إلى 93,931% عند إضافة نفس التركيز من أكسيد التيتانيوم في درجة الحرارة 1600°C. نلاحظ أن النسب الصغيرة من أكسيد التيتانيوم هي فقط التي رفعت من نسبة التلبيد أما النسب الكبيرة من أكسيد التيتانيوم فلا ترفع من نسبة التلبيد، حيث نلاحظ أن نسبة التلبيد للعينة ذات 8% تتناقص من 96,222% في درجة الحرارة 1400°C إلى غاية 93,919% عن درجة الحرارة 1600°C وهذا راجع إلى زيادة الفراغات المغلقة في العينة ذات حجم كبير يصعب التخلص منها و الناتجة عن التحول الطوري لحبيبات أكسيد التيتانيوم، هذا يعني ان الفراغات المفتوحة معدومة سببها تشكل الطور الجديد.

في الشكل (6.III-b) يمكن ملاحظة أن منحنى التلبيد يسجل ارتفاعا مستمرا لنسبة التلبيد مع زيادة تركيز أكسيد التيتانيوم من 0% إلى غاية 4% وهذا عند درجة الحرارة 1400°C، أما عند درجة الحرارة 1600°C نلاحظ أن نسبة التلبيد لكل التراكيز ثابتة تساوي 94%، ومنه نستنتج أن دور أكسيد التيتانيوم في درجة الحرارة 1600°C يكون معرقل، نستنتج أيضا أن نسبة تلبيد السبينال بدون إضافات أحسن لأن أكسيد التيتانيوم لم يتفاعل مع مركب السبينال في درجة الحرارة 1400°C أما دوره فيبدأ عند درجة الحرارة 1500°C فما فوق .



الشكل (6.III-a): يبين تغير نسبة التلبيد مع درجة الحرارة للعينات المضاف إليها أكسيد التيتانيوم والمملدة لمدة ساعة



الشكل (6.III-b): يبين تغير نسبة التلبيد مع تغير تركيز أكسيد التيتانيوم TiO₂ لكل درجات الحرارة والملبدة لمدة ساعة.

1.3.III. تأثير درجة حرارة التلبيد MgAl₂O₄ المضاف له TiO₂ على نسبة الفراغات المفتوحة

من أجل معرفة نسبة الفراغات المفتوحة الناتجة عن تلييد السبينال المضاف اليه نسبة مختلفة من أكسيد التيتانيوم، قمنا بحساب نسبة الفراغات المفتوحة وهذا عند درجات حرارة مختلفة النتائج التي حصلنا عليها مدونة في الجدول 3.III.

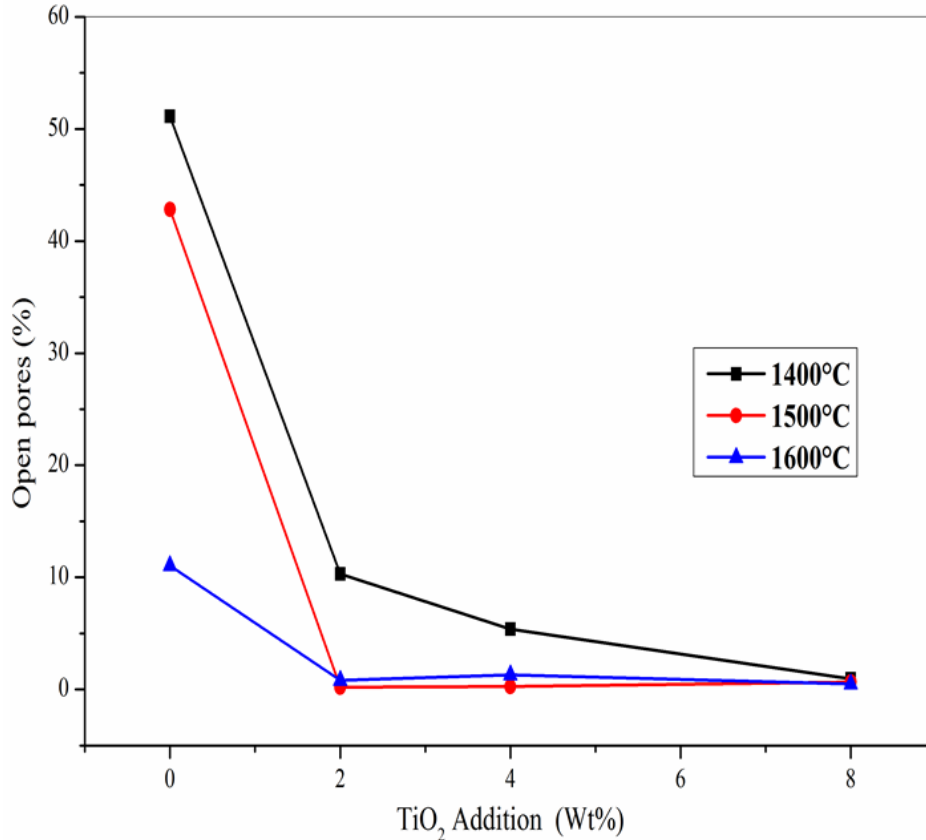
الجدول (3.III): يوضح نسبة الفراغات المفتوحة الناتجة عن تلييد السبينال المضاف اليه تراكيز من TiO₂

درجة الحرارة (°C)	1400	1500	1600
MgAl ₂ O ₄ +0% TiO ₂	51.11	42.83	11.05
MgAl ₂ O ₄ +2% TiO ₂	10.29	0.25	0.81
MgAl ₂ O ₄ +4% TiO ₂	5.40	0.20	1.31
MgAl ₂ O ₄ +8% TiO ₂	0.94	0.67	0.50

يمثل الشكل (7.III) التغير في النسبة المئوية للفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التلبيد لمدة

ساعة لعينات السبينال المضاف له نسب وزنية مختلفة من أكسيد التيتانيوم، حيث نلاحظ ما يلي:

- ✓ في مجال درجة الحرارة من 1400°C إلى 1500°C نلاحظ تناقص في نسبة الفراغات المفتوحة لكل العينات وهذا بسبب حدوث عملية التلييد.
- ✓ أما في مجال درجة الحرارة من 1500°C إلى غاية 1600°C تناقص كبير في نسبة الفراغات المفتوحة لكل العينات حتى ينعدم وهذا راجع إلى تحول بعض الفراغات المفتوحة إلى فراغات مغلقة بسبب تشكل أطوار جديدة.



الشكل (7.III): التغير في النسبة المئوية للفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السببيل

MgAl₂O₄ المضاف له نسب وزنية من أكسيد التيتانيوم TiO₂ لمدة ساعة.

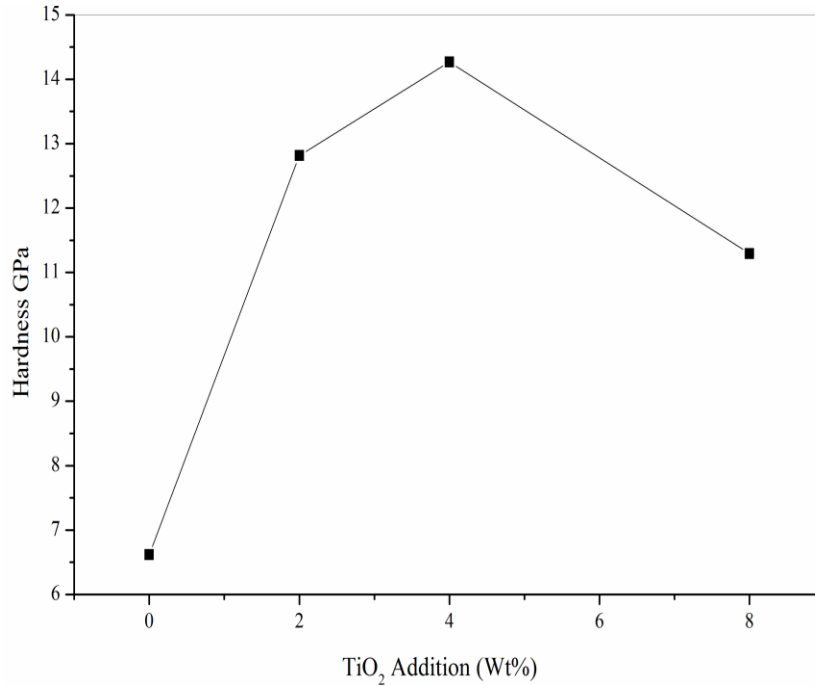
2.3.III. تأثير درجة حرارة التلييد على الصلادة المجهرية

قمنا بقياس الصلادة المجهرية لعينات مركب السببيل MgAl₂O₄ الملبد و المضاف له تراكيز مختلفة من أكسيد التيتانيوم TiO₂ عند درجة الحرارة 1600°C لمدة ساعة، وهذا باستعمال اختبار فيكارس حيث رسمنا التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد التيتانيوم وهذا بالنسبة للعينات المحضرة من السببيل MgAl₂O₄ المضاف له نسب وزنية مختلفة من أكسيد التيتانيوم الشكل (8.III) والتي قمنا بتلييدها عند درجة الحرارة 1600°C مدة ساعة، الجدول (4.III) يوضح النتائج التي تحصلنا عليها.

الجدول (4.III): يمثل قيم الصلادة المجهرية بدلالة تركيز TiO_2

1600	درجة الحرارة ($^{\circ}C$)
6.618 GPa	$MgAl_2O_4+00\% TiO_2$
12.814 GPa	$MgAl_2O_4+02\% TiO_2$
14.268 GPa	$MgAl_2O_4+04\% TiO_2$
11.294 GPa	$MgAl_2O_4+08\% TiO_2$

تزداد الصلادة المجهرية بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم المضاف حيث ترتفع من 6.618 GPa لتركيز قدره $Sp100 TiO_200$ إلى 14.268 GPa لتركيز قدره $Sp96 TiO_204$ ، ثم تبدأ بالتناقص لتصل إلى 11.294 GPa لتركيز قدره $Sp92 TiO_208$ بسبب وجود الفراغات و تشكل طور جديد.

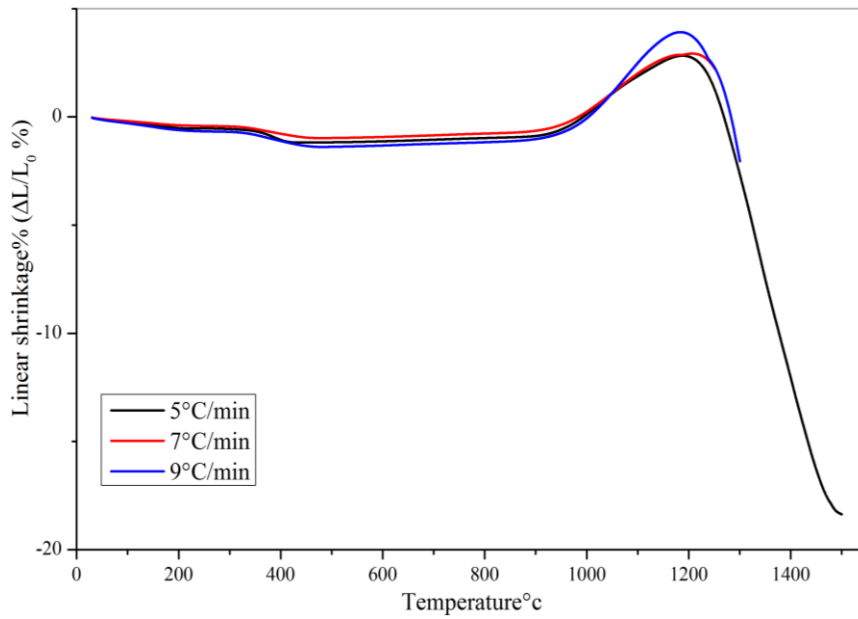


الشكل (8.III): التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد التيتانيوم TiO_2 لدرجة حرارة $1600^{\circ}C$ لمدة تلييد ساعة

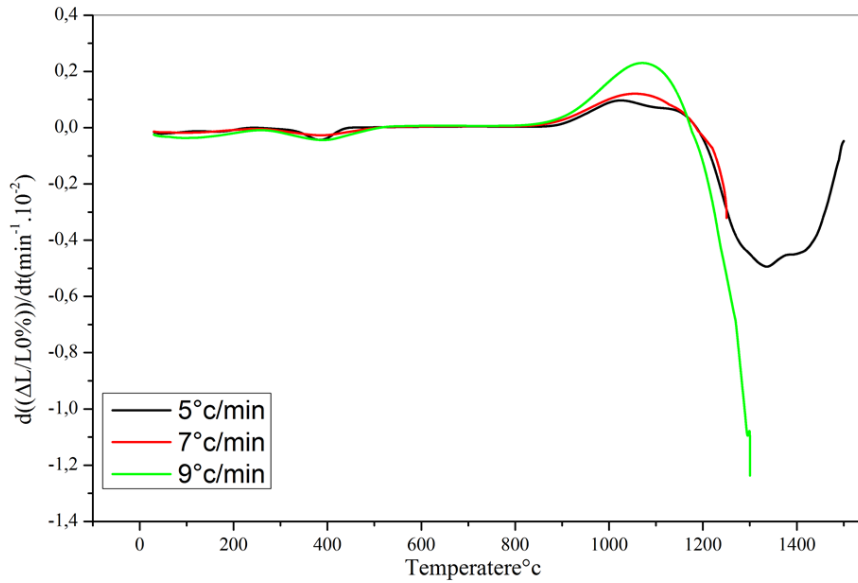
4.III. آلية وميكانيزم تبلور السببيل المضاف له أكسيد التيتانيوم

III 4. 1. تأثير سرعة التسخين على درجة حرارة التحولات الطورية

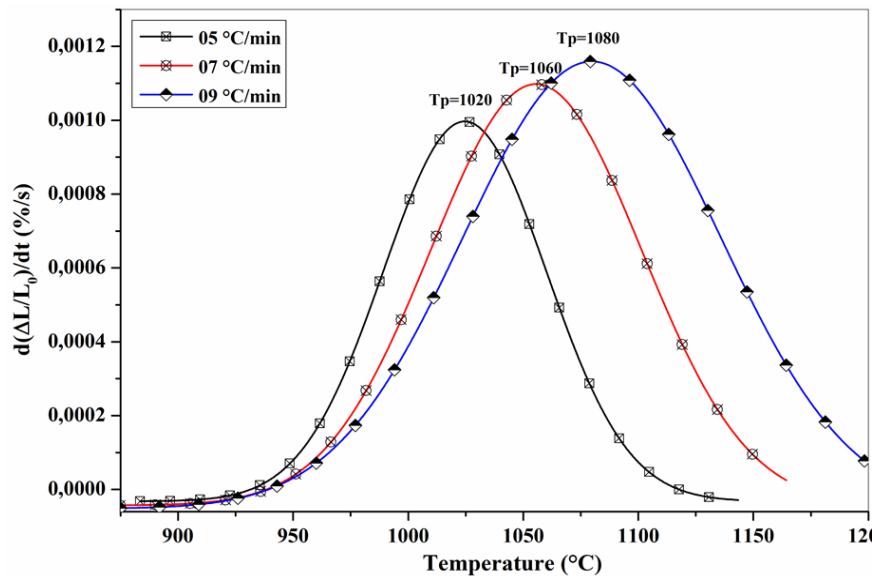
قمنا بصناعة عينة أسطوانية ذات الكتلة 0.680g من السببيل المضاف له 2% من تركيز أكسيد التيتانيوم TiO_2 ثم وضعناها في جهاز التمدد الطولي النسبي التفاضلي وطبقنا عليها سرع مختلفة $V=9^{\circ}C/min$, $V=7^{\circ}C/min$, $V=5^{\circ}C/min$ وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة $25^{\circ}C$ الى $1400^{\circ}C$ ، ثم قمنا برسم شكلين بحيث الشكل (9.III) يمثل منحنى التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي في حين الشكل (10.III) يمثل تفاضله، إن ما يمكن استنتاجه هو أنه بزيادة سرعة التسخين تزداد درجة حرارة التحولات الطورية بصفة عامة، أما الشكل (11.III) يمثل تفاضل منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي في مجال درجة حرارة تأثير سرع التسخين على مركب السببيل المضاف له أكسيد التيتانيوم ومن خلال هذا الشكل نلاحظ زيادة درجة حرارة التحول الطوري للسببيل المضاف له 2% عند تغير سرعة التسخين من $5^{\circ}C/min$ الى $9^{\circ}C/min$.



الشكل (9.III) منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي بسرع 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 لتشكيل طور السبينال.

III 2.4. تحديد العوامل الحركية الخاصة بتبلور طور السبينال $MgAl_2O_4$

III 1.2.4. حالة تغير درجة الحرارة

تم حساب طاقة التنشيط E_a وكذا المعاملات الحركية المتعلقة بتبلور طور السبينال المضاف له أكسيد التيتانيوم 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 سرع التسخين كما هو مبين في الشكل (12.III) قمنا بحساب قيم طاقة التنشيط انطلاقا من ميل منحنياته الخطية وقد أدرجت نتائج طاقة التنشيط في الجدول (5.III) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط المحسوبة بطريقة كل من **Kissinger**، **Boswell** و **Ozawa** مساوية إلى : 150.43، 144.40 و 133.39 (kJ.mol⁻¹) على الترتيب.

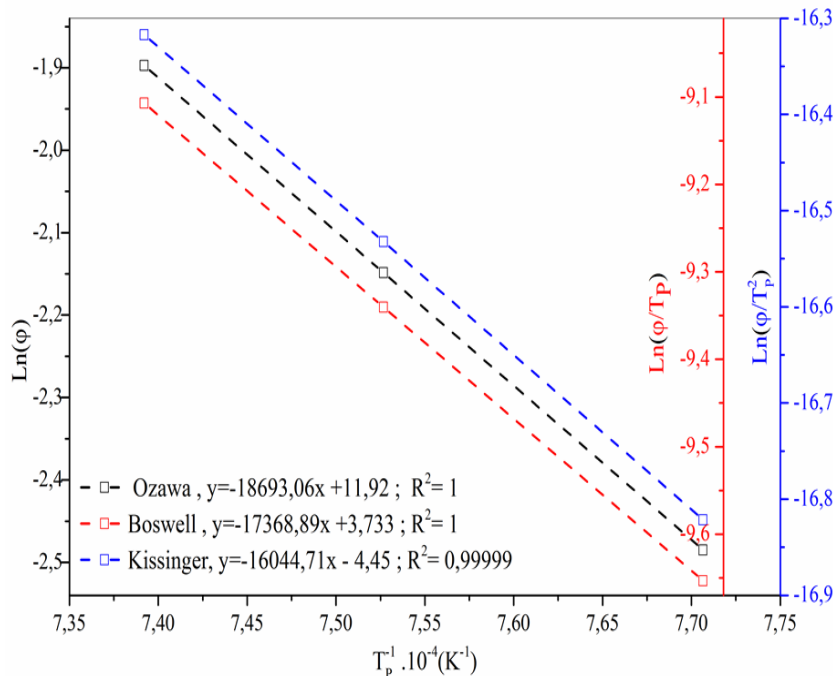
$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_1 \dots\dots\dots (1)$$

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

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

الجدول (5.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))	150.43	144.40	133.39
معامل التصحيح R^2	1	1	0.99999

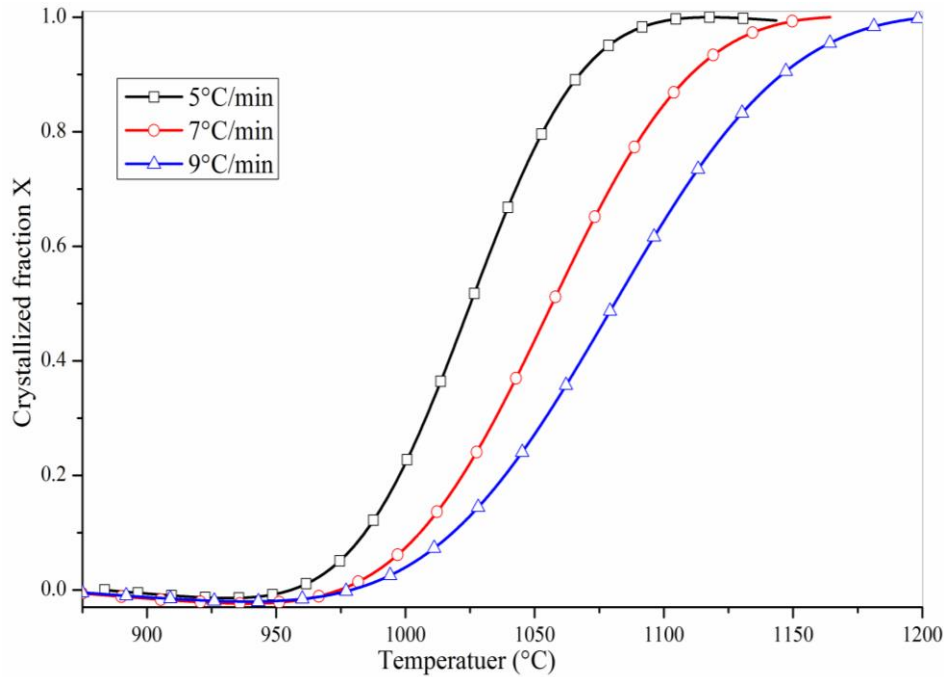


الشكل (12.III) تغيرات الدوال $\ln(\varphi/T_p^2)$ ، $\ln(\varphi)$ و $\ln(\varphi/T_p)$ بدلالة $1/T_p$ لتشكل السبينال المضاف

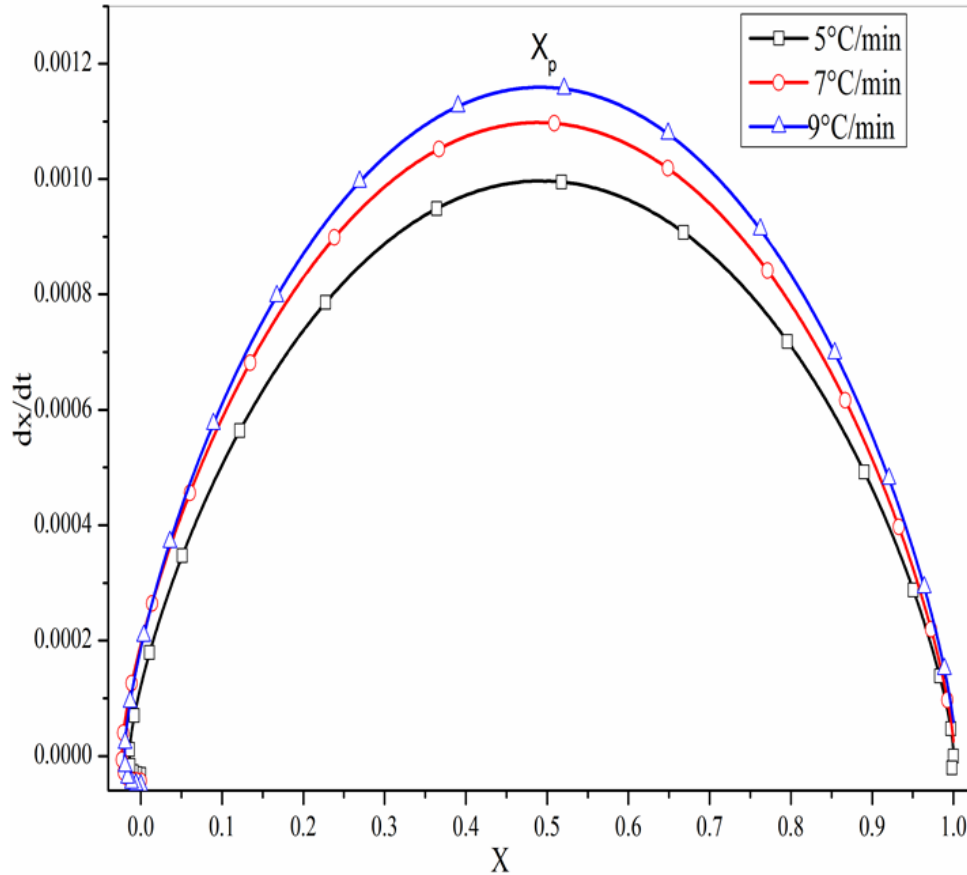
له 2% من TiO_2 .

III. 2.2.4. حالة ثبوت درجة الحرارة

تم حساب كسر التبلور x للسبينال $MgAl_2O_4$ (نسبة السبينال المتبلور) انطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) المبينة في الشكل (11.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 و الشكلين (13.III) و (14.III) يبينان تغيرات نسبة السبينال المتبلور x و سرعة تبلوره $\frac{dx}{dt}$ بدلالة درجة الحرارة T لمختلف سرع المعالجة على الترتيب، إن ما يمكن استنتاجه من الشكل (13.III) هو أن درجة حرارة تبلور السبينال المضاف له 2% من أكسيد التيتانيوم وسرعة تبلوره تزداد بزيادة سرعة التسخين.



الشكل (13.III): تغير نسبة السبينال المتبلور X بدلالة درجة الحرارة T



الشكل (14.II): تغير نسبة السبينال المتبلور $\frac{dx}{dt}$ بدلالة x عند سرعات التسخين المختلفة

III. 5. ايجاد نموذج التفاعل والثوابت الحركية

استنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة (عدم ثبوت درجة الحرارة) و المقترحة من طرف مالك و فريقه، حيث قمنا بحساب الدالتين $Y(x)$ و $Z(x)$ حسب المعادلتين (4) و (5) ومثلناهما بيانيا حسب الشكلين (16.III) و (15.III) وذلك من أجل معرفة نموذج تفاعل تبلور السبينال المضاف له 2% من أكسيد التيتانيوم بحيث:

$$Y(x) = \left(\frac{dx}{dt}\right) \exp(x) \quad (4)$$

$$Z(x) = \pi(x) \left(\frac{dx}{dt}\right) \frac{T}{\phi} \quad (5)$$

$\frac{E_a}{RT}$: تمثل طاقة التنشيط المخفضة لKissinger و هي تساوي $133.39 \text{ kJ.mol}^{-1}$ و R هو ثابت الغازات

المثالية و T هي درجة حرارة التفاعل وحدثها الكلفن و ϕ هي سرعة التسخين و $\pi(x)$ هي دالة لدرجة الحرارة

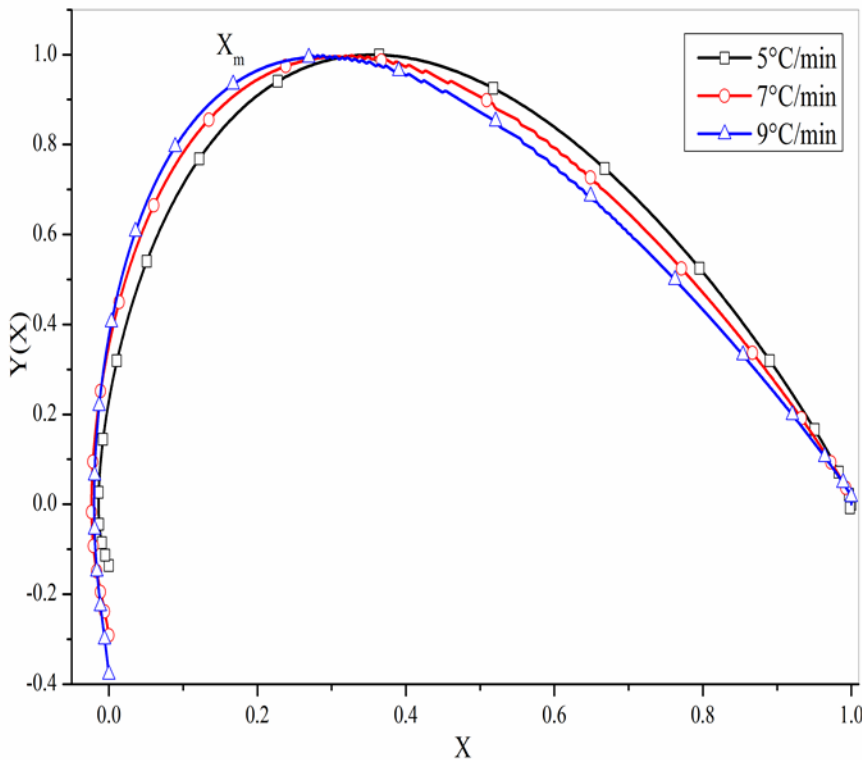
المتكاملة قيمتها مبينة في المعادلة (6):

$$\pi(x) = (x^3 + 18x^2 + 88x + 96)/(x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120) \dots\dots\dots(6)$$

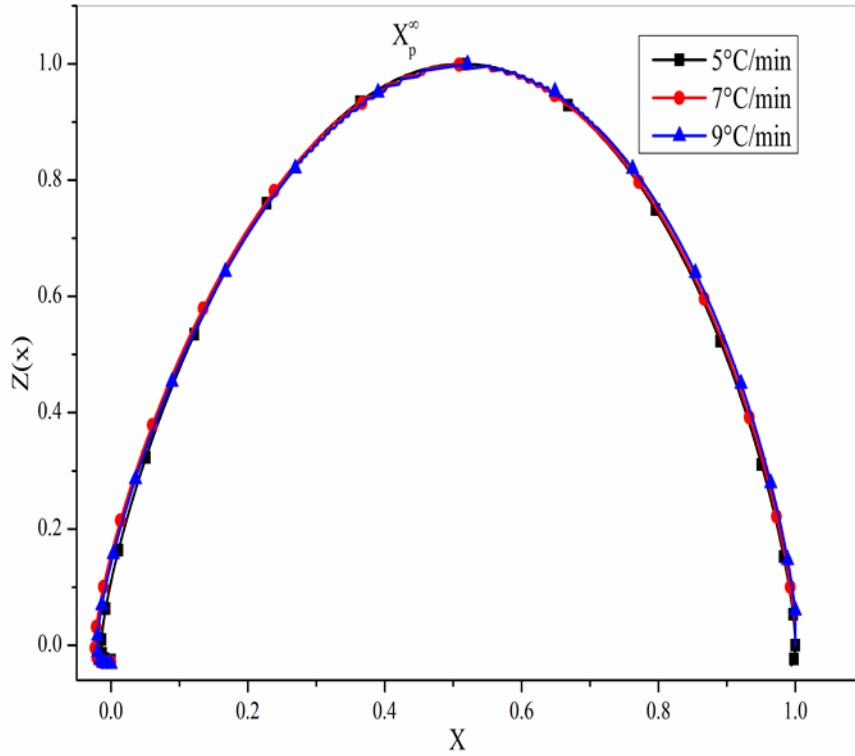
بعد تمثيل المنحنيات البيانية قمنا بحساب القيمة العليا من الشكل (14.III) الذي يمثل $\frac{dx}{dt}$ وذلك عند مختلف سرعات التسخين $V = 9^\circ\text{C}/\text{min}$ ، $V = 7^\circ\text{C}/\text{min}$ ، $V = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ثم حسبنا المتوسط وجدناه يساوي $x_p = 0.4663$ ومن الشكل (15.III) الذي يمثل $Y(x)$ قمنا بإخراج القيمة العليا عند مختلف السرعات ثم حسبنا المتوسط وجدناه $x_m = 0.3241$ أما من الشكل (16.III) الذي يمثل $Z(x)$ قمنا بإخراج القيمة العليا عند مختلف السرعات ثم حسبنا المتوسط وجدناه $x_p^\infty = 0.5154$ النتائج التي تحصلنا عليها مدونة في الجدول (6.III).

الجدول (6.III): يوضح النتائج التي تحصلنا عليها من حساب x_p^∞ و x_m و x_p

Heating rate β ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	x_p^∞	x_p	x_m
5	0.51135	0.48334	0.35818
7	0.51135	0.46015	0.3264
9	0.52359	0.45528	0.28762
Mean	0.5154	0.4663	0.3241



الشكل (15.III): يمثل Normalized $Y(x)$ عند سرعات تسخين مختلفة



الشكل (16.III) : يمثل Normalized $Z(x)$ عند سرعات تسخين مختلفة

بعد الانتهاء من حساب المعاملات $x_p = 0.4663$ و $x_m = 0.3241$ و $x_p^\infty = 0.5154$ تبين لنا حسب نظرية مالك أن نموذج التفاعل المتحصل عليه هو Sestak-Berggren ، و عليه دالة التفاعل هي:

$$f(x) = x^m(1 - x)^n \quad (7)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(x) \quad (8)$$

بتعويض المعادلة (7) في المعادلة (8) نتحصل على:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) x^m(1 - x)^n \quad (9)$$

من المعادلة (9) قمنا بحساب قيم المعاملات الحركية n و m و p ومعامل التذبذب الذري k_0 وذلك عند مختلف سرعات التسخين $V = 5^\circ C/min$ و $V = 7^\circ C/min$ و $V = 9^\circ C/min$.

لدينا: $P = m/n$

من المعادلة (9) قمنا بإدخال الوغاريتم على الطرفين :

$$\ln(dx/dt) = \ln(k_0 \exp(-E_a/RT)x^m(1-x)^n) \dots\dots\dots(10)$$

تحصلنا على:

$$\ln(dx/dt) = \ln k_0 - E_a / RT + n \ln[x^p(1-x)] \dots\dots\dots(11)$$

بعدها وضعنا المجاهيل في طرف والمعاليم في طرف حسب المعادلة التالية:

$$\ln(dx/dt) + E_a / RT = \ln k_0 + n \ln[x^p(1-x)] \dots\dots\dots(12)$$

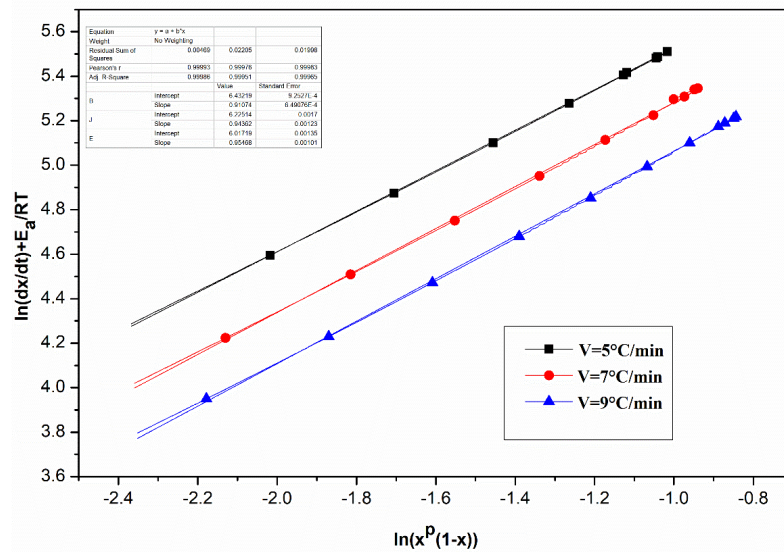
$$\ln k_0 = \ln(dx/dt) + E_a / RT - n \ln[x^p(1-x)] \dots\dots\dots(13)$$

اخيرا قمنا برسم منحنى الذي يمثل تغيرات الدالة $(\ln(dx/dt) + E_a / RT)$ بدلالة $\ln[x^p(1-x)]$ حيث

الشكل(17.III) من أجل ايجاد القيم المدونة في الجدول(7.III) :

الجدول(7.III):يوضح قيم العوامل الحركية

Heating rate β ($^{\circ}C / min$)	n	m	p	Ln(k0)	K0
5	0.91	0.507	0.5580	6.5472	791.2732
7	0.94	0.455	0.4845	6.2817	596.0425
9	0.95	0.383	0.4037	6.0991	574.9291
mean	0.93	0.448	0.482	6.3093	654.0816



الشكل(17.III) : يمثل تغيرات الدالة $(\ln(dx/dt) + E_a / RT)$ بدلالة $\ln[x^p(1-x)]$

نعوض القيم التي تحصلنا عليها في المعادلة (5):

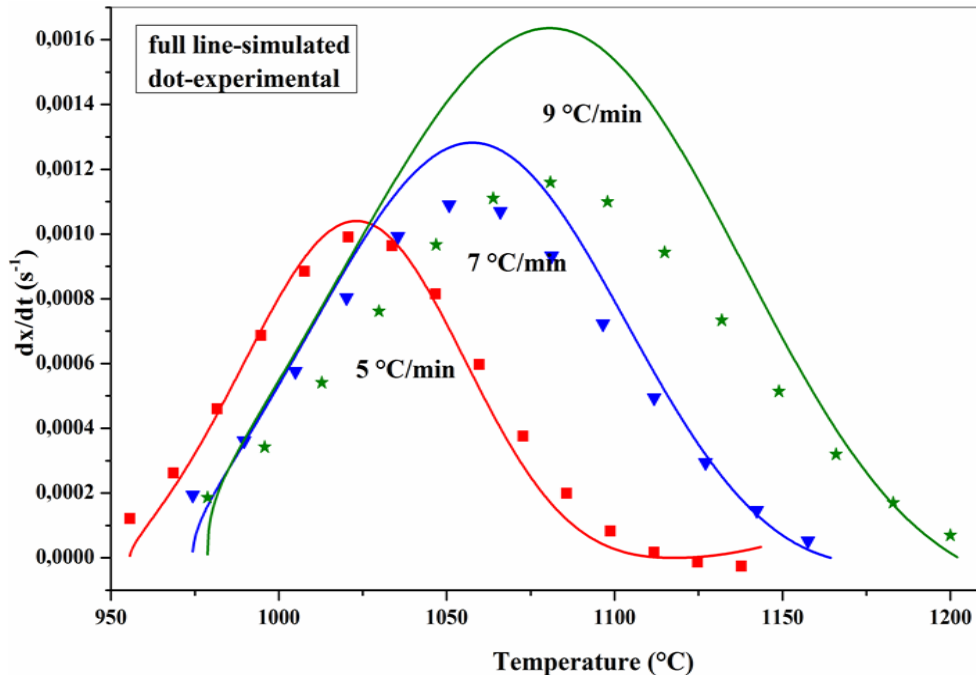
$$\frac{dx}{dt} = 654.0816 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) x^{0.448} (1-x)^{0.93} \quad (14)$$

ثم نقوم بحساب $\frac{dx}{dt}$ كقيمة نظرية ونقوم بمقارنتها مع القيمة التجريبية المحسوبة سابقا، الشكل (18.III)

يوضح تغيرات كلتا القيمتين بدلالة درجة الحرارة T حسب المعادلة:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) x^m (1-x)^n \quad (15)$$

من المنحنى نلاحظ تقارب ملحوظ بين القيمة النظرية والقيمة المحسوبة.



الشكل (18.III): المقارنة بين القيم النظرية والقيم المحسوبة للدالة $\frac{dx}{dt}$ بدلالة درجة الحرارة عند مختلف سرعات التسخين

6.III. العوامل الترموديناميكية

بعد حساب طاقة التنشيط E_a ومعامل التذبذب الذري K_0 قمنا بحساب المعاملات الترموديناميكية (الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$) للسبينال $MgAl_2O_4$ المضاف له 2% من أوكسيد الكالسيوم باستعمال المعادلات (12)، (13) و (14) و وقد أدرجت نتائج هذه المعاملات في الجدول (8.III) الذي من خلاله يتبين لنا بأن متوسط قيم الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$ مساوية إلى القيم و kJ.mol^{-1} على الترتيب، إن القيمة السالبة لأنتروبي السبينال و الموجبة لكل من الطاقة الحرة و الأنتالبي تدل على أن تفاعل تبلور السبينال مع أوكسيد الكالسيوم هو تفاعل غير تلقائي.

الجدول (8.III): قيم المعاملات الترموديناميكية لتشكل طور السبينال $MgAl_2O_4$ المضاف له 2% من

أكسيد التيتانيوم عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

Heating rate β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\Delta G^\#$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^\#$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\#$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
5	367.141	123.716	-0.209
7	365.065	123.905	-0.211
9	366.297	123.870	-0.211
Mean	366.168	123.830	-0.210

الختامة

من أهم ما يمكن أن نلخصه في بحثنا هو تمكننا من تحضير و دراسة مركب السبينال انطلاقا من أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الالومنيوم و دراسة تأثير إضافة أكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية و قد توصلنا الى النتائج التالية:

✓ تحديد بواسطة الاشعة السينية الاطوار المتشكلة من الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال المضاف إليه نسب وزنية مختلفة من أكسيد التيتانيوم والتي عولجت لمدة ساعة عند مختلف درجات الحرارة، ظهور طور جديد.

✓ معرفة تأثير درجة حرارة التلييد و تركيز أكسيد التيتانيوم المضاف على الكتلة الحجمية الظاهرية و العيانية ونسبة الفراغات المفتوحة و الصلادة المجهرية.

✓ حساب طاقة التنشيط لتبلور مركب سبينال باستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة حيث وجدنا أن طاقة التنشيط عند التركيز $2\% \text{TiO}_2$ مساوية إلى $133.39 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

✓ معرفة نموذج التفاعل حسب نظرية Malek وفريقه. حساب العوامل الحركية المتحكممة في آلية النمو هي معامل افرامي و معامل التذبذب الذري

K_0

✓ حساب المعاملات التارموديناميكية وهي الطاقة الحرة $\Delta G^\#$ ، الأنتالبي $\Delta H^\#$ و الأنتروبي $\Delta S^\#$.

المراجع

- [1] J.H. Chesters, Refractories Production and Properties, The iron and steel institute, London, 1973.
- [2] K. Shaw, Refractories and their Uses, Applied Science Publishers, London, 1972.
- [3] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid State Chem., **52** (1984) 187.
- [4] L. Garcia, A. Beltrán, J. Andrés, R. Franco, J.M. Recio, Phys. Rev., B **66** (2002) 224.
- [5] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, F.J. Manjón, D. Martinez-Garcia, A. Segura, V.V. Usaki, I.M. Tiginyanu, J. App. Phys., **103** (2008).
- [6] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev., B **71** (2005) 12529.
- [7] Mo. Shang-D, W.Y. Ching, Phys. Rev., B **54** (1996) 16555.
- [8] A. Wanner, Mater. Sci. Eng., A **248** (1998) 35.
- [9] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, J. Nucl. Mater., **233** (1996) 1336.
- [10] 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.
- [11] W.H. Bragg, Nature, **95** (1915) 561.
- [12] S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., **8** (1915) 199.
- [13] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* (2nd Ed. The University of Utah (1992)).
- [14] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (2nd Ed. New York, Wiley, (1976)).
- [15] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, J. Am. Ceram. Soc., **82** (2004) 3279.
- [16] الدكتور إبراهيم علي، الدكتور الاعرج، دراسة الخواص البنيوية و الحرارية للفرايت CoZn باستخدام طريقتي IR و TG-DTA ، مجلة جامعة تشرين للبحوث و الدراسات العلمية – سلسلة العلوم الاساسية المجلد (34) العدد (1) 2012.
- [17] J. Flahaut, in L. Eyring, Ed . Pergamon oxford , Vol. III. Chap.6, 209,(1968).
- [18] بن علي فاطنة، دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية عن طريق المحاكاة العددية للمركب AB_2O_4 ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2020.
- [19] I. W. M. Brown, K. J. D. Mackenzie, M. E. Bowden, R. H. Meinhold, J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985) 298-301.
- [20] B. Hallstedt, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. **75**, No. **6**, (1992) 1497-1507.
- [21] C. Baudin, R. Martinez, P. Pena, J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 1857–1862.
- [22] J.T. Bailey, R. Russell, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **47** (1968) 1025–1029.
- [23] M. Sindel, N.A. Travitzky, N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 2615–2618.

- [24] 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.
- [25] I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Saha, Y.R. Mahajan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 201–207.
- [26] H. Zhang, X. Jia, Y. Yan, Z. Liu, D. Yang, Z. Li, *Mater. Res. Bull.*, **39** (2004) 839–850.
- [27] X. Su, X. Du, S. Li, J. Li, *J. Nanopart. Res.*, **12** (2010) 1813–1819.
- [28] S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Wiley Editions (1995).
- [29] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson Editions (1964).
- [30] J. Haines, J. N. Léger, X-ray diffraction study of TiO₂ up to 49 *GPa*, *Physica B* (1993).
- [31] D. T. Cromer, K. Herrington, The structures of anatase and rutile, *Journal American Ceramic Society*, **55**, 4708-4709 (1955)
- [32] J. F. Suyver, *Synthesis, Spectroscopy and Simulation of doped Nanocrystals* (2003).
- [33] M. Ilatovskaia, O. Fabrichnaya, Thermodynamic assessment of the Al₂O₃-MgO-TiO₂ system., *Journal of Alloys and Compounds* **790** (2019) 1137-1148.
- [34] K. Traoré, F. Gridi-Bennadji, P. Blanchart, *Thermochim. Acta.*, **451** (2006) 99.
- [35] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr, *Powder Technol.*, **243** (2013) 40.
- [36] F. Sahnoune, D. Redaoui, M. Fatmi, *High Temperatures-High Pressures*, **46** (2017) 497.
- [37] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 2487.
- [38] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (2006) 164.
- [39] T. B. Ozawa, *Chem. Soc. Jpn.*, **38** (1965) 1881.
- [40] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Nbs. A Phys. Ch., A* **70** (1966) 487.
- [41] P. G. Boswell, *J. Therm. Anal.*, **18** (1980) 353.
- [42] J.M. Criado, A. Ortega, *Journal of Non-Crystalline Solids* **87** (1986) 302-311
- [43] Mělek, j. The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochemical acta*, **200**, (1992) 257-269.
- [44] Arshad, M. Azeem, "Thermal degradation kinetics of insulating/conducting epoxy/Zn composites under nonisothermal conditions." *Polymer composites* **34.12** (2013) 2049-2060.
- [45] J. Straszko, M.O. Humienik, J. Mozejko, *Thermochim. Acta*, **292** (1997) 14.
- [46] M.O. Humienik, J. Mozejko, *Thermochim. Acta*, **344** (2000) 73.
- [47] S.M. Pourmortazavi, I. Kohsari, M.B. Teimouri, S.S. Hajimirsadeghi, *Materials Letters*, **61** (2007) 4670.
- [48] الطيب نشنشن، تحضير ودراسة مركب السبيناال انطلاقا من مساحيق نانومترية،مذكرة ماستر، جامعة المسيلة. 2020

ملخص

في هذا البحث تم دراسة تأثير أكسيد التيتانيوم على التحولات الطورية و التليد لسبينال المحضر انطلاقا من من أكسيد الالمنيوم و أكسيد المغنيزيوم. التحليل الحراري التفاضلي استعمل على المساحيق انطلاقا من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 1450°C و لقد استعملنا سرع تسخين مختلفة في دراسة التحولات الطورية. انعراج الأشعة السينية استعمل في تحديد الاطوار و التحولات الطورية للمساحيق المحضرة. النتائج دعمت بحساب كل من الكتلة الحجمية و الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليد. وحساب طاقة التنشيط بثبوت وتغير درجة الحرارة وذلك باستخدام تقريب كل من كينسجر و بوزوال و ازوا، كما تم تعرف على نموذج تفاعل مركب السبينال مع مركب اكسيد التيتانيوم باستخدام نظرية الباحث مالك وفريقه و وذلك باستخدام طاقة التنشيط لكينسجر كما تم حساب المعاملات الحركية والمعاملات التارموديناميكية .

Abstract

In this study, we investigate the effect of TiO_2 additions on phases formation and densification behavior of spinel prepared from aluminum oxide and magnesium oxide was studied. Differential thermal analysis (DIL) were carried out on sample starting from room temperature to 1450°C , different heating rates were used to analyze Phases transformation behavior, X-ray diffraction (XRD) was used in order to determining the phases and their transformations, The results were supplemented by measured the densification and hardness with sintering temperatures. The activation energy was calculated with the stability and temperature change, using the Kissinger, Boswell and Ozawa approximations. A model of the interaction of the spinal compound with the titanium oxide compound was identified using the theory of the researcher Malik and his team, using Kissinger activation energy, and the kinetic and thermodynamic coefficients were calculated.