

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/11/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): بلحوت سعيدة

تحت عنوان

تأثير إضافة  $\text{CaO}$  على تحضير و دراسة السبينال  
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  المحضر إنطلاقا من مساحيق نانومترية

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

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

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 "علالي جمال"

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

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ الفاضل " حرايز مناد " رئيسا و أعضاء لجنة المناقشة

على رأسهم الأستاذ " سحنون فوضيل " والأستاذ "والي عامر " 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

إلى خالي وكل خالاتي وإلى جدتي العزيزة أطال الله في عمرها

إهداء خاص إلى صديقاتي:

خديجة ، خولة ، زينب ، سلوى ، وداد، إيمان

وإلى كل الزميلات وكافة طلاب فيزياء المواد دفعة 2021

و الله ولي التوفيق

بلحوت سعيدة

## الفهرس

.....	تشكرات
.....	إهداء
I	قائمة الاشكال
III	قائمة الجداول
1	مقدمة
4	الفصل الأول دراسة مرجعية
5	1.1. مركبات المواد السبينية
5	2.1. المواد السبينية الأوكسيدية ( $MgAl_2O_4$ )
5	3.1. البنية البلورية
6	4.1. المخططات البيانية لإتزان الأطوار
6	1.4.1. النظام الثنائي $Al_2O_3$ - $MgO$
7	5.1. خصائص مركب السبينال ( $MgAl_2O_4$ )
8	6.1. إستعمالات مركب السبينال ( $MgAl_2O_4$ )
8	1.6.1. تعريف مركب أكسيد الكالسيوم $CaO$
8	2.6.1. خصائص مركب أكسيد الكالسيوم
8	1.2.6.1. خصائصه الفيزيائية
9	2.2.6.1. خصائصه الميكانيكية
9	3.2.6.1. خصائصه الكيميائية
9	3.1.6. استعمالات مركب أكسيد الكالسيوم
10	7.1. النظام الثلاثي $Al_2O_3$ - $MgO$ - $CaO$
10	8.1. نموذج التحول الحراري وكيفية حساب طاقة التنشيط والعوامل الحركية
10	1.8.1. حالة عدم ثبوت درجة الحرارة
11	2.8.1. حالة ثبوت درجة الحرارة
12	9.1. تحديد طاقة التنشيط
12	10.1. تحديد نموذج التفاعل
15	11.1. المعاملات الترموديناميكية

16	.....الفصل الثاني الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة
17	.....II.المواد الأولية المستعملة
17	.....II.1. الطرق التجريبية
17	.....II.1.1. تحضير المساحيق
18	.....II.2.1. تشكيل العينات
19	.....II.3.1. تلييد العينات
19	.....II.4.1. التحليل الكيفي بواسطة الاشعة السينية
20	.....II.5.1. قياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة
21	.....II.6.1. قياس الصلادة المجهرية للعينات $H_v$
21	.....II.6.1.1. صقل العينات
22	.....II.2.6.1. قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة
23	.....II.7.1. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي النسبي
24	.....الفصل الثالث تحليل النتائج و مناقشتها
25	.....III.1. النتائج و المناقشة
25	.....III.1. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي $DIL$
25	.....III.1.1. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي $DIL$
	.....III.2.1. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي بإضافة نسب مختلفة من
26	.....أكسيد الكالسيوم
27	.....III.2. تحليل المساحيق المحضرة بواسطة انعراج الأشعة السينية
	.....III.3. دراسة تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية لعينات مختلفة التراكيز من أكسيد
30	.....الكالسيوم
	.....III.1.3. تأثير درجة حرارة التلييد $MgAl_2O_4$ المضاف له $CaO$ على نسبة الفراغات
34	.....المفتوحة
36	.....III.2.3. تأثير درجة حرارة التلييد على الصلادة المجهرية
37	.....III. آلية وميكانيزم تبلور السبينال المضاف له أكسيد الكالسيوم
37	.....III.1.4. تأثير سرعة التسخين على درجة حرارة التحولات الطورية
39	.....III.2.4. تحديد العوامل الحركية الخاصة بتبلور طور السبينال المضاف له أكسيد الكالسيوم...
39	.....III.1.2.4. حالة تغير درجة الحرارة

40	..... III 2.2.4. حالة ثبوت درجة الحرارة.
42	..... III 5. ايجاد نموذج التفاعل والثوابت الحركية.
46	..... III 6. العوامل الترموديناميكية.
47	..... الخاتمة.
48	..... المراجع.

## قائمة الأشكال

الصفحة	الأشكال
6	الشكل (1.I): البنية البلورية لخلية أولية للمركب $MgAl_2O_4$
7	الشكل (2.I): مخطط التوازن للنظام $Al_2O_3-MgO$
10	الشكل (3.I): النظام الثلاثي $Al_2O_3-MgO-CaO$
17	الشكل (1.II): يبين الساق الآلي الكوكبي
18	الشكل (2.II): يبين أدوات السحق التقليدية
18	الشكل (3.II): جهاز الضغط الهيدروستاتيكي في اتجاه واحد
19	الشكل (4.II): الفرن الكهربائي المستعمل
20	الشكل (5.II): يبين جهاز حيود الأشعة السينية
21	الشكل (6.II): الوسائل المستعملة لقياس الكتلة الحجمية
22	الشكل (7.II): جهاز الصقل الميكانيكي
22	الشكل (8.II): جهاز قياس الصلادة المجهرية فيكرز
23	الشكل (9.II): جهاز التمدد الطولي التفاضلي النسبي
	الشكل (1.III): منحى التمدد الطولي التفاضلي النسبي وتفاضله في المجال الحراري من درجة حرارة
26	الغرفة إلى غاية $T_f = 1400^\circ C$ .
	الشكل (2.III): منحى التمدد الطولي النسبي بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة لعينة السبينال $MgAl_2O_4$
27	مع إضافة نسب مختلفة من $CaO$
	الشكل (3.III): منحى تفاضل التمدد الطولي النسبي بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة لعينة السبينال
27	$MgAl_2O_4$ مع إضافة نسب مختلفة من $CaO$
	الشكل (4.III): يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لمركب السبينال $MgAl_2O_4$ المضاف له تراكيز مختلفة
29	من $CaO$ في درجات حرارة مختلفة
	الشكل (5.III-a): تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التليد لتراكيز مختلفة لأكسيد
31	الكالسيوم ملبدة لمدة ساعة.
	الشكل (5.III-b): تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة التركيز الكتلي لأكسيد الكالسيوم عند مختلف
32	درجات حرارة التليد ملبدة لمدة ساعة.

- 33 الشكل (6.III-a-): يبين تغير نسبة التلييد مع درجة الحرارة للعينات المضاف إليها أكسيد الكالسيوم والملبدة لمدة ساعة
- 34 الشكل (6.III-b-): يبين تغير نسبة التلييد مع تغير تركيز أكسيد الكالسيوم CaO لكل درجات الحرارة والملبدة لمدة ساعة.
- 35 الشكل (7.III): التغير في النسبة المئوية للفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السبينال  $MgAl_2O_4$  المضاف له نسب وزنية من أكسيد الكالسيوم CaO لمدة ساعة.
- 36 الشكل (8.III) : التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد الكالسيوم CaO لدرجة حرارة  $1600^{\circ}C$  لمدة تلييد ساعة
- 37 الشكل (9.III) : منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي بسرعات تسخين مختلفة
- 38 الشكل (10.III) : تفاضل منحنى التمدد الطولي التفاضلي النسبي بسرعات تسخين مختلفة
- 38 الشكل (11.III) : تفاضل منحنى التمدد الطولي التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة في المجال الحراري لتشكيل طور السبينال.
- 40 الشكل (12.III):تغيرات الدوال  $\ln(\phi)$  ،  $\ln(\phi/T_p^2)$  و  $\ln(\phi/T_p)$  بدلالة  $1/T_p$  لتشكيل السبينال المضاف له 4% من CaO.
- 41 الشكل (13.III) : تغير نسبة السبينال المتبلور  $\alpha$  بدلالة درجة الحرارة  $T$
- 41 الشكل (14.III) : تغير نسبة السبينال المتبلور  $\frac{d\alpha}{dt}$  بدلالة  $\alpha$  عند سرعات التسخين المختلفة
- 43 الشكل (15.III) :  $Y(\alpha)$  : يمثل Normalized عند سرعات تسخين مختلفة
- 43 الشكل (16.III) :  $Z(\alpha)$  : يمثل Normalized عند سرعات تسخين مختلفة
- 45 الشكل (17.III) : يمثل تغيرات الدالة  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \left(\frac{E_a}{RT}\right)$  بدلالة  $\ln(1-\alpha)$
- 46 الشكل (18.III): المقارنة بين القيمة التجريبية والقيمة المحسوبة للدالة  $\frac{d\alpha}{dt}$  بدلالة درجة الحرارة عند مختلف سرعات التسخين

## الجدول

- 8 الجدول (1.I) : بعض الثوابت الفيزيائية لسبينال
- 9 الجدول (2.I) : الخصائص الكيميائية لمركب اكسيد الكالسيوم CaO
- 12 الجدول (3.I) : يبين ملخص للآليات الحركية
- 4 الجدول (4.I) : الشروط التجريبية المختارة لمعرفة نموذج التفاعل
- 30 الجدول (1.III) : نتائج تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية بإضافة أكسيد الكالسيوم
- 32 الجدول (2.III) : نتائج تلييد  $MgAl_2O_4$  المضاف له أكسيد الكالسيوم.
- 34 الجدول (3.III) : يوضح نسبة الفراغات المفتوحة الناتجة عن تلييد السبينال المضاف اليه تراكيز من CaO
- 36 الجدول (4.III) : يمثل قيم الصلادة المجهرية بدلالة تركيز CaO
- 39 الجدول (5.III) : قيم طاقة التنشيط  $E_a$  و معامل التصحيح  $R^2$  لتشكل طور السبينال
- 42 الجدول (6.III) : يوضح النتائج التي تحصلنا عليها من حساب  $\alpha_p$  و  $\alpha_m$  و  $\alpha_p^\infty$
- 45 الجدول (7.III) : يوضح قيم العوامل الحركية
- 47 الشكل (8.III) : قيم المعاملات التارموديناميكية لتشكل طور السبينال  $MgAl_2O_4$  المضاف له 4% من اكسيد الكالسيوم عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد في وقتنا الحاضر دورا رئيسيا في التطبيقات التكنولوجية، لذا فهي تشكل مجالا واسعا بحيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين و النظريين. فمعظم الدراسات التاريخية تبين أن الإنسان قديما استعمل المواد السبينية كمادة أساسية في تصنيع الأحجار الكريمة (المجوهرات) و الياقوتات الحمراء السبينية المتواجدة في رمال سيرلانكا و مدغشقر. 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 إقتحت 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 فأحدى 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 للصدمات الحرارية، معامل تمدده الحراري المنخفض، مقاومته العالية للتآكل الكيميائي و يمتاز بخواص ميكانيكية عالية [1، 2].

لتحضير مركب السبينال نحتاج إلى تفاعل الحالة الصلبة التقليدية باستخدام  $MgO$  و  $Al_2O_3$  كمواد أولية بحيث تكون درجة حرارة التفاعل مرتفعة نسبيا  $> 1400^\circ C$  [3] بالإضافة إلى ذلك نظرا للتوسع الكبير في الحجم بأكثر من 5% أثناء تكوين السبينال فإنه من الصعب صنع جسم سبينال كثيف منكس بخطوة تليد واحدة [4]. أما فيما يتعلق بتكثيف الطور الأحادي المغنيزيوم للسبينال فمن المعروف أن سلوكيات التكثيف تختلف كدالة لدرجة عدم التماثل و من المعروف أيضا أن تركيبات  $MgO$  يتم تليدها بسرعة أكبر و تحقق كثافة أعلى مقارنة بتركيبات  $Al_2O_3$  الزائدة لذلك يقترح آلية التحكم في معدل تليد تركيبات السبينال غير المتجانسة [5].

بعد تحضير هذا المركب نضيف له أكسيد الكالسيوم هو عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة  $CaO$  يكون على شكل مسحوق أبيض عديم اللون وهو ليس من رتبة النانومتر، يتفاعل عند تماسه مع

الماء معطيا هيدروكسيد الكالسيوم  $Ca(OH)_2$  يصبح من رتبة النانومتر ثم ندرس تأثير هذا الأخير على مركب السبينال، مما سبق نظرا للخصائص المتميزة لمركب السبينال فإن الهدف الرئيسي من بحثنا هذا هو محاولة تحضير ودراسة مركب سبينالي انطلاقا من مساحيق نانومتريه ثم ندرس تأثير إضافة أكسيد الكالسيوم على هذا المركب حيث قسمنا هذا البحث الى ثلاث فصول الى جانب المقدمة وخاتمة الموضوع التي احتوت على ملخص لأهم النتائج التي تحصلنا عليها.

الفصل الاول هو عبارة عن دراسة مرجعية حول مركب السبينال، اين تطرقنا الى أهم خصائصه واستعمالاته وطرق تحضيره، اضافة الى ذلك قمنا بدراسة مرجعية حول أكسيد الكالسيوم 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 والتتوي 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 أكسيد الكالسيوم 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  $CaO$  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  $\Delta G$  و الانتالبي  $\Delta H$  و الانتروبي  $\Delta S$ .

# 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 أوكسيد الكالسيوم CaO المضاف لمركب السبيناأل تطرقنا فيه أيضا الى خصائصه وطريقة الحصول عليه وبعض استعمالاته وفي الأخير قمنا بعرض الدراسة النظرية الآلية وحركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة سواء في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة أو تغييرها .

**1.I. مركبات المواد السبينية**

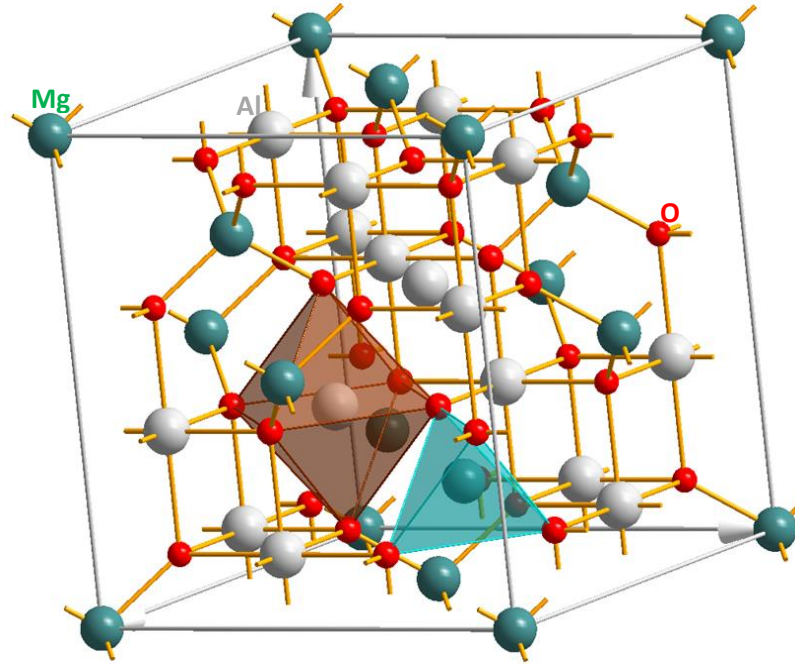
المواد السبينية (*spinels*) هي مواد صلبة بلورية معروفة منذ زمن طويل لدى علماء المعادن و علماء الكيمياء والفيزياء و قد أخذت عائلة المواد السبينية اسمها من اسم المركب  $MgAl_2O_4$  المعروف جيدا ضمن عائلة المواد السبينية. إن كلمة "السبينال" مشتقة من الكلمة اللاتينية "سبينا" التي تعني الشوكة و ذلك لاحتواء 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) [6].

**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 [7، 8]. لقد تركزت هذه الدراسات أساسا على دراسة الخواص البنيوية [9]، الإلكترونية [10]، الميكانيكية [11] و الضوئية [12]، التي رشتت هذه المركبات لبعض التطبيقات التكنولوجية في الالكترونيكا 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) [13].

**3.I. البنية البلورية**

تم تحديد بنية المواد السبينية لأول مرة من طرف براغ (Bragg) في سنة 1915 [14] و نيشيكاوى (Nishikawa) في سنة 1915 [15]؛ و يمكن إيجاد وصف هذه البنية بالتفصيل في المراجع [16، 17]. 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 [18]. تتعلق إحدائيات الذرات داخل البلورة الأولية للسبينية المكعبة



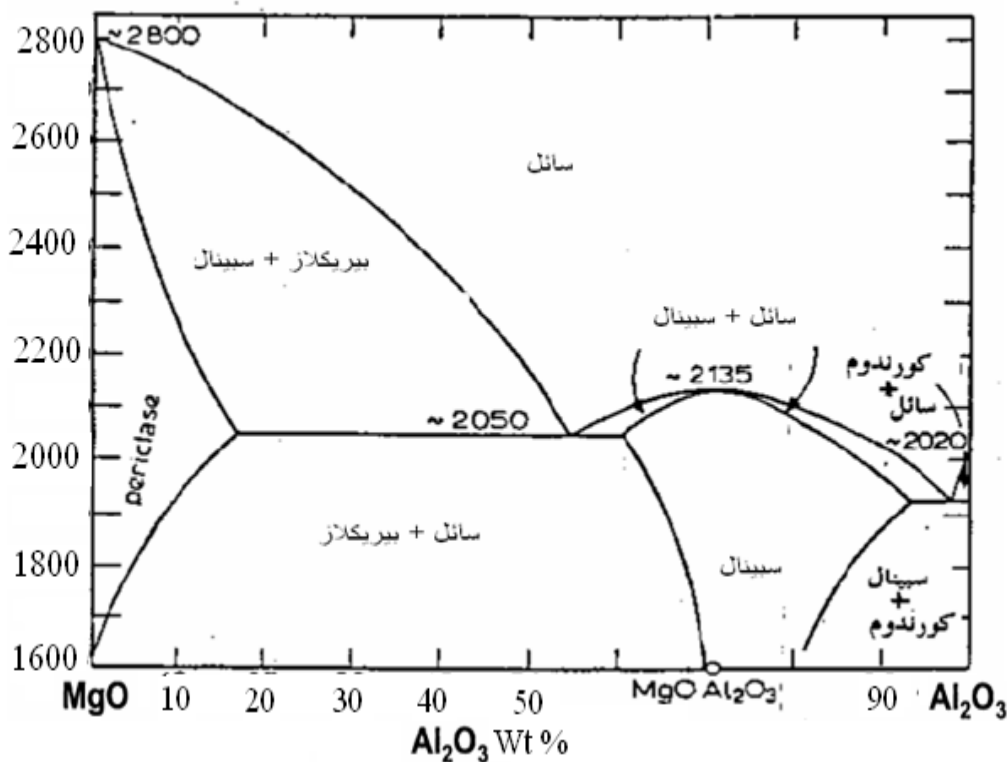
الشكل (1.I): البنية البلورية لخلية أولية للمركب  $MgAl_2O_4$

بالموقع المختار لمبدأ الخلية. هناك إكثانين 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  $u_{ideal} = 0.25$  [18]. عندما تتزايد قيمة  $u$  يقترب الأيون  $X$  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:  $A(0,0,0)$ ،  $B(5/8,5/8,5/8)$  و  $O(u,u,u)$ ، 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 اليوتكتي للنظام ( $Al_2O_3$ - $MgO$ ) [19]، حيث أن تشكل المحاليل الصلبة الإحلالية ذات الذوبانية المحدودة للسبينال و أكسيد المغنيزيوم تبدأ تقريبا عند  $1500^\circ C$  الشكل (2.I) [20].



الشكل (2.1): مخطط التوازن للنظام Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO [20].

#### 5.1. خصائص مركب السبينال MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

يعتبر مركب السبينال من أكثر المواد الخزفية الفريدة من نوعها لإمتلاكه خصائص ميكانيكية وحرارية و كهربائية جيدة و هي موضحة في الجدول (1.1)، و من بين أهم خصائصه الفيزيائية درجة حرارة انصهاره العالية نسبيا (2135°C) ، مقاومته الجيدة للصدمات الحرارية، قوته الميكانيكية العالية، معامل تمدده الحراري الضعيف و مقاومته الممتازة للأحماض و الأوسس [21-26].

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

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

6.I. إستعمالات مركب السببنا  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 

لمركب السببنا تطبيقات صناعية مختلفة و واسعة و خاصة في مجال صناعة الأجهزة الالكتروضوئية (مثل الشاشات المسطحة (*flat - panel displays*) و الخلايا الشمسية)، الكهروكيميائية، الصناعات الكيميائية و التقنية الإشعاعية [27].

## 1.7.I. تعريف مركب أكسيد الكالسيوم CaO

عبارة عن مسحوق أبيض اللون يستخلص بواسطة عملية تسخين كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  وفق المعادلة الكيميائية التالية :



الكلس مادة غير مستقرة كيميائياً حيث يتفاعل مع الماء بسهولة ليعطي هيدروكسيد الكالسيوم، هذا الأخير أشد بياضاً من الكلس [28].

## 2.7.I. خصائص مركب أكسيد الكالسيوم

## 1.2.7.I. خصائصه الفيزيائية

يملك بنية بلورية عبارة عن شبكتين مكعبتين ممرزتين الوجوه متداخلتين، إحدهما للكالسيوم و الأخرى للأوكسجين، يضم كل ذرة أوكسجين إلى ذرة الكالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة بسيطة (SC)، البعد بين كل ذرتين من نفس النوع يساوي  $d=4.81 \text{ \AA}$  [28].

### 2.2.7.I. خصائصه الميكانيكية

الجدول (2.I): الخصائص الميكانيكية لمركب أكسيد الكالسيوم CaO [29].

الرمز	القيمة	الخاصية
موهس	تتراوح بين 2 و 3 على سلم موهس	الصلادة
$\alpha$	$1.38 \times 10^{-7} (1/^\circ C)$	معامل التمدد ضئيل
$T_f$	$T_f = 2625^\circ C$	درجة الذوبانية عالية جدا

### 3.2.7.I. خصائصه الكيميائية

أهم خاصية تميزه هي تفاعله مع الماء، بحيث عند إضافة الماء له يعطي هيدروكسيد الكالسيوم وحرارة شديدة منتشرة وفق المعادلة:



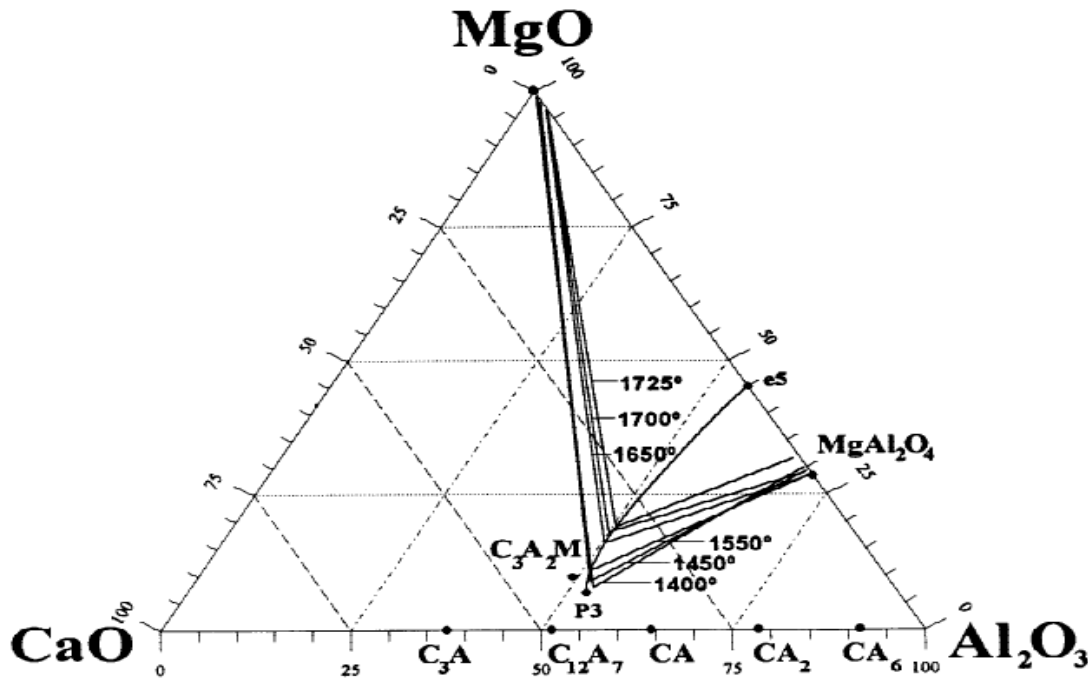
$$\Delta E = 16 \text{ cal/mol}$$

ويكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا من رتبة النانومتر.

### 3.7.I. استعمالات مركب أكسيد الكالسيوم

يدخل في صناعة الإسمنت كمادة رئيسية [28،30] وكذا في صناعة الزجاج بمختلف أنواعه [31-33]، والنحاس والذهب [34] ويستعمل أيضا في تصفية الحديد حيث يضاف إلى خام الحديد المصهور ليتفاعل مع أكسيد السليسيوم ثم يطفو [35]، إضافة إلى أنه مادة حرارية مهمة جدا في كثير من التطبيقات الصناعية [28،34،36].

8.I. النظام الثلاثي Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO



الشكل (3.I): مخطط التوازن للنظام الثلاثي Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO [37].

9.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 الكالسيوم و دراسة التحولات الطورية (النمو و التئوي) 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 .

1.9.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) [38-42]، *Ozawa* المعادلة (2) [43-44] و *Boswell* المعادلة (3)

[45].

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

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

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

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).

### 2.9.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 الصلبة بالمعادلة التالية (4):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k(T)f(\alpha) \dots\dots\dots(4)$$

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 [46].

<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>	$\alpha_p^\infty$ 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> )	$SB(m, n)$	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$0 < \alpha_m < \alpha_p$	$\alpha_p^\infty$ 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 .

### 10.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.

### 11.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 [47]، يتم فيها حساب قيمة طاقة التنشيط من طريقة عدم ثبوت درجة الحرارة (طريقة *Kissinger*)، بعدها يتم تمثيل الدوال  $\alpha$  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:

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

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

حيث :

$E_a$  هي طاقة التنشيط و  $R$  هو ثابت الغازات المثالية و  $T$  هي درجة حرارة التفاعل وحدتها الكلفن و  $\varphi$  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  $\alpha_m$  و  $\alpha_p^\infty$  للدوال  $Y(\alpha)$  و  $Z(\alpha)$  على الترتيب، وكذلك القيمة العظمى

لـ  $\alpha_p$  ومنه نستطيع ايجاد نموذج التفاعل المناسب، وفقا للشروط التي حددها الباحث *Malek* كما هو

مويين في الجدول (4.I)

**الجدول (4.I):** الشروط التجريبية المختارة لمعرفة نموذج التفاعل [48]

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

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

### 11.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 [49-51]:

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

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

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

## الفصل الثاني

### الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

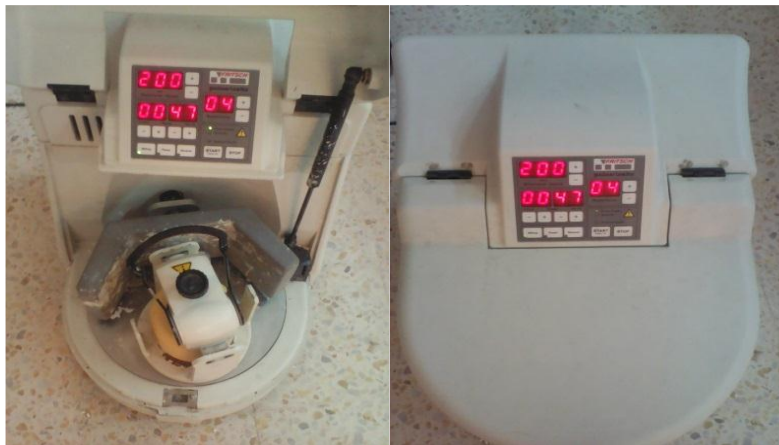
تناولنا في هذا الفصل المواد الأولية المستعملة والطرق  
التجريبية المتبعة، كما تم التطرق كذلك الى بعض  
طرق التحليل والقياس وأهم الأجهزة المستعملة في  
ذلك

## II. المواد الأولية المستعملة

## 1.II. الطرق التجريبية

## 1.1.II. تحضير المساحيق

استعملنا في دراستنا نوعين من المساحيق التجارية من رتبة النانومتر كمواضع أساسية في التحضير وهما مسحوق أكسيد الألمنيوم  $Al_2O_3$  المتبلور في طور الكرونديوم وأكسيد المغنيزيوم  $MgO$  المتبلور في طور البيريكلاز هاذين المسحوقين عبارة عن تجمعات صغيرة من رتبة النانومتر، انطلاقاً من هذه المساحيق الأولية قمنا بتحضير مسحوق متجانس من الخليط المكافئ لتحضير مركب سبينال  $MgAl_2O_4$ . الهدف من هذه الدراسة هو تأثير إضافة أكسيد الكالسيوم على تحضير ودراسة مركب السبينال، حيث قمنا بخلط كميات وزنية تقدر بـ 71.671% من أكسيد الألمنيوم و 28.329% من أكسيد المغنيزيوم ثم أضفنا له نسب وزنية مختلفة ( 00% و 01% و 02% و 03% و 04% و 08%) من أكسيد الكالسيوم (CaO) بواسطة الساحق الآلي الكوكبي من أجل عملية الخلط 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 نقوم بسحقه يدوياً وتمريه في غربال ذو الوحدة  $100nm$  كل هذا موضح في الشكل (2.II)، في الأخير نتحصل على خليط متجانس من وحدة النانومتر.



الشكل (1.II): يبين الساحق الآلي الكوكبي



الشكل (2.II) : يبين أدوات السحق التقليدية

### II 2.1. تشكيل العينات

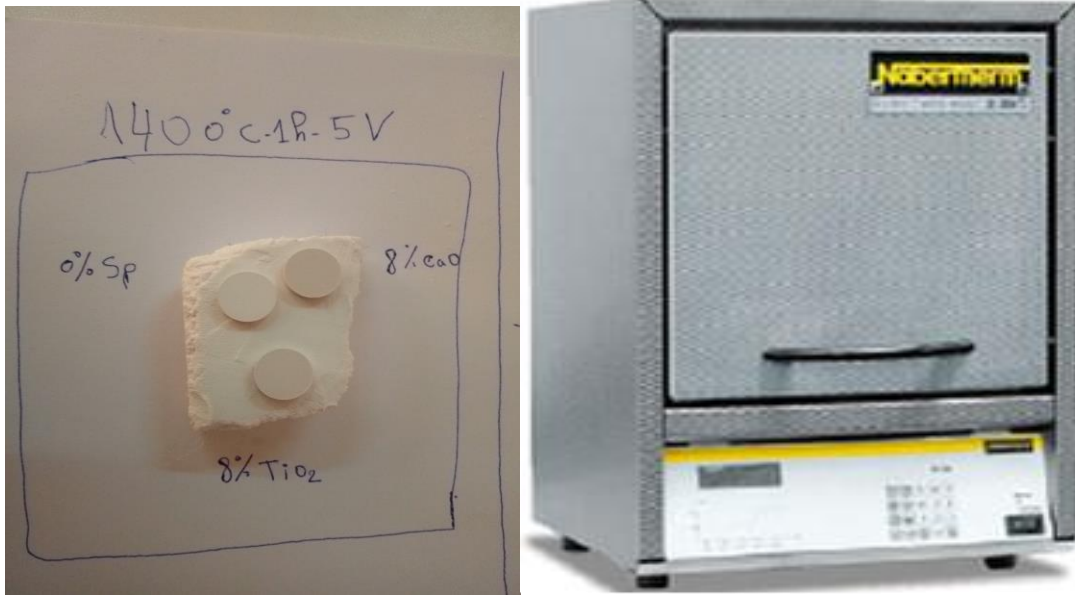
بعد تحضير المسحوق المكافئ لتحضير مركب السببيل المضاف له نسب مختلفة من أكسيد الكالسيوم قمنا بصناعة عينات أسطوانية الشكل (ذات القطر 13mm وارتفاع لا يتجاوز 2.7mm) من المساحيق المحضرة (والتي تم تجفيفها وسحقها يدويا) بواسطة قالب من الفولاذ المعالج بحيث نقوم بكبس العينات داخل هذا القالب تحت ضغط قدره 2طن بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي في اتجاه واحد المبين في الشكل (3.II) ، أثناء عملية الكبس يجب ترك العينة داخل الجهاز مدة 5min هذه المدة كافية لانتشار الضغط على جميع انحاء العينة.



الشكل (3.II) : جهاز الضغط الهيدروستاتيكي في اتجاه واحد

### II.3.1.3.1. تلييد العينات

تم تلييد عينات السبينال والسبينال المضاف له أكسيد الكالسيوم عند درجات حرارة مختلفة بواسطة فرن كهربائي من نوع *Nabertherm* تصل درجة حرارته القصوى  $1750^{\circ}\text{C}$  ذو برنامج آلي يسمح بالتحكم في درجات الحرارة وأزمنتها وفقا لسرعات محددة ومن أجل تجنب حدوث تشققات للعينات تم استعمال سرعة تسخين  $V = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة المطلوبة والبقاء فيها مدة ساعة يتم بعد ذلك تبريد العينات بنفس شروط التسخين ونزعها عند درجة حرارة الغرفة.



الشكل(II.4): الفرن الكهربائي المستعمل *Nabertherm*

### II.4.1.1. التحليل الكيفي بواسطة الأشعة السينية

من أجل معرفة الأطوار البلورية المتشكلة أثناء المعالجة الحرارية للمساحيق المحضرة قمنا بالتحليل الكيفي للمساحيق المعالجة حراريا عند درجات الحرارة المختلفة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية من نوع *X pert pro panalytical* المبين في الشكل (II.5) تحت فرق في الجهد قدره  $40\text{kV}$ ، وشدة التيار  $30\text{mA}$  تبدأ هذه العملية عن طريق قذف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية لمهبط النحاس ( $\text{Cu}(K_{\alpha})$ ) أحادي اللون ذات طول موجي وحيد  $\lambda = 1.5418\text{Å}$  وتتعرض عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ:

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

حيث:

$n$ : رتبة الانعراج

$\theta$ : زاوية الانعراج

$\lambda$ : طول موجة الأشعة السينية

$dhkl$ : البعد بين المستويات البلورية



الشكل (5.II): يبين جهاز حيود الأشعة السينية *X pert pro panalytical*

## II 5.1. قياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة

بعد معالجة العينات في الفرن الكهربائي قمنا بقياس الكتلة الحجمية واتبعنا في ذلك الخطوات

التالية:

أولاً:

قياس كتلة العينات في الهواء بواسطة ميزان كهروميكانيكي حساس بحيث تحتوي هذه الأخيرة على الحجم الكلي (أي حجم العينة + حجم الفراغات المغلقة + حجم الفراغات المفتوحة) ورمزنا لها ب  $m_1$ .

ثانياً:

قياس كتلة العينة بعد إخراج الهواء منها بواسطة مضخة هواء موصولة بحجولة تحتوي على عينات السببيلال المضاف له نسب مختلفة من أكسيد الكالسيوم مع القليل من الماء المقطر، الشكل (6.II) يوضح الوسائل المستعملة لذلك، معناه أصبح الحجم الكلي عبارة عن ( حجم العينة + حجم الفراغات

المغلقة ) وبالتالي اصبحت الفراغات المفتوحة مملوءة بالماء المقطر ورمزنا لها بالرمز  $m_2$  (هي كتلة العينة + كتلة الماء المضاف).

ثالثاً:

قياس كتلة العينة وهي في الماء ورمزنا لها بالرمز  $m_3$

بعد الانتهاء من القياس قمنا بحساب الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة حسب العلاقة:

$$\rho_{bulk} = \left( \frac{m_1}{m_1 - m_3} \right) * \rho_{H_2O_2} \dots\dots\dots (1)$$

ايضا قمنا بحساب الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة حسب العلاقة:

$$\rho_{app} = \left( \frac{m_1}{m_2 - m_3} \right) * \rho_{H_2O} \dots\dots\dots (2)$$

اخيرا قمنا بحساب نسبة الفراغات المفتوحة حسب العلاقة:

$$X \% (V_{op}) = \left( \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \right) * 100\% \dots\dots\dots (3)$$

بحيث:

$$\rho_{H_2O} = 1$$



الشكل (6.II): الوسائل المستعملة لقياس الكتلة الحجمية

6.1.II. قياس الصلادة المجهرية للعينات  $H_v$ 

## 1.6.1.II. صقل العينات

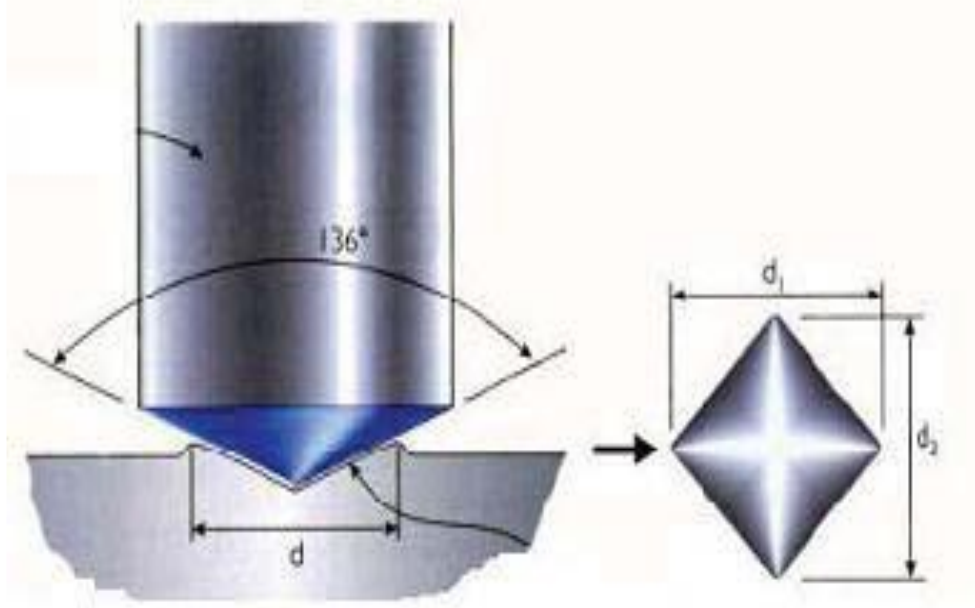
من أجل قياس الصلادة المجهرية والرؤية الجيدة للشكل المورفولوجي للحبيبات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح قمنا بصقلها بواسطة أوراق الصقل من نوع كربيد السيلكون الشكل (7.II) بيبين جهاز الصقل الميكانيكي، وفي عملية الصقل تم استعمال سرعة دوران ثابتة لجهاز الصقل وضغط مناسب على العينة وكنا نتأكد من عدم وجود الخدوش على السطح المصقول بالمجهر الضوئي.

## 2.6.1.II. قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة

لمعرفة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة قمنا بضغط هرم رباعي ماسي زاوية قمته  $\theta = 136^\circ$  في المادة المختبرة (العينات) ويجرى الضغط بواسطة كتلة قدرها  $m = 300g$  لمدة 10 ثواني ثم تقدر مساحة الأثر الناتج بقياس قطره بواسطة ميكروسكوب مثبت على الجهاز حيث يمكن قياس قطر الأثر بدقة بيبين الشكل (8.II) جهاز فيكرس المستعمل من نوع *Indentec Roll Zwick*، نقوم بتطبيق الكتلة عدة مرات على العينة ونقيس الصلادة في كل مرة ثم نحسب المتوسط هذه العملية طبقناها على جميع العينات في درجة الحرارة  $T = 1600^\circ C$ .



الشكل (7.II): جهاز الصقل الميكانيكي



الشكل (8.II): جهاز قياس الصلادة المجهرية *Indentec Roll Zwick*

### 7.1.II التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي النسبي

قمنا في هذه المرحلة بتشكيل عينات اسطوانية الشكل من مركب السينال ثم أضفنا له نسب وزنية مختلفة ( 00% و 01% و 02% و 03% و 04% و 08%) من أكسيد الكالسيوم ( $\text{CaO}$ ) ثم قمنا بقياس ارتفاع كل عينة ثم وضعناهم واحدة تلو الأخرى عند سرعة  $V=5^\circ/\text{min}$  لمدة ساعة عند درجة الحرارة  $T=1400^\circ\text{C}$  وذلك من أجل معرفة كل التحولات الطورية التي تصحب بتقلص طولي نسبي أو تمدد بحيث استعملنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي  $DIL$  المبين في الشكل (9.II).



الشكل (9.II): جهاز التمدد الطولي التفاضلي النسبي

## الفصل الثالث

### النتائج التجريبية و مناقشتها

في هذا الفصل قمنا بعرض كل النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها ومناقشتها بحيث قمنا بمناقشة وتفسير كل من التحليل بواسطة الأشعة السينية  $XRD$  وجهاز التمدد الطولي التفاضلي  $DIL$  وذلك لمسحوق السبينال  $MgAl_2O_4$  المضاف له نسب مختلفة من اكسيد الكالسيوم  $CaO$  كما قمنا بحساب ومناقشة طاقة التنشيط  $E_a$  بطريقة ثبوت درجة الحرارة وتغيرها، أخيراً قمنا بمعرفة نموذج التفاعل حسب نظرية مالك  $Malek$  وفريقه وكذا حساب المعاملات الحركية (معامل أفرامي  $n$  ومعامل التذبذب الذري  $k_0$ ) وأخيراً قمنا بحساب المعاملات التارموديناميكية (الطاقة الحرة  $\Delta G^*$  و الأونتالبي  $\Delta H^*$  و الأنتروبي  $\Delta S^*$ ).

## III. النتائج و المناقشة

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

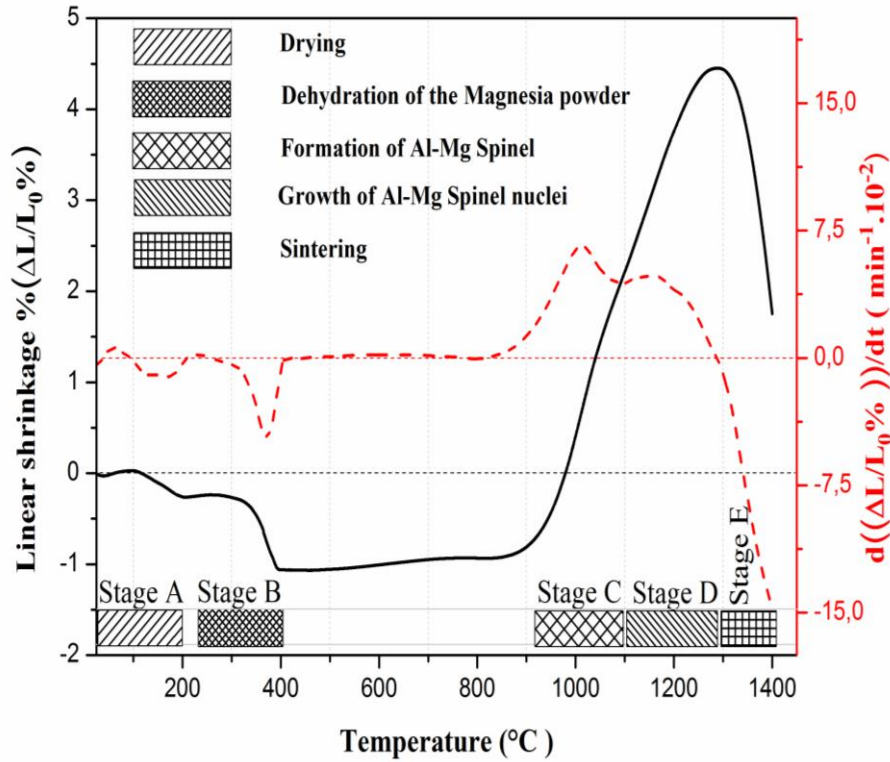
## III.1.1. التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي DIL

من أجل معرفة و التأكد من جميع التحولات الطورية للمركب المحضر، قمنا بصناعة عينات أسطوانية الشكل من المسحوق  $Sp100CaO00$ ، 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 نسبين 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 [52] 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 السبينال 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 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  $1120^\circ C$  إلى  $1400^\circ C$  يعودان الى نمو نويات طور السبينال 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 الكالسيوم.

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 01% و 02% و 03% و 04% و 08%) من أكسيد الكالسيوم (CaO) 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:

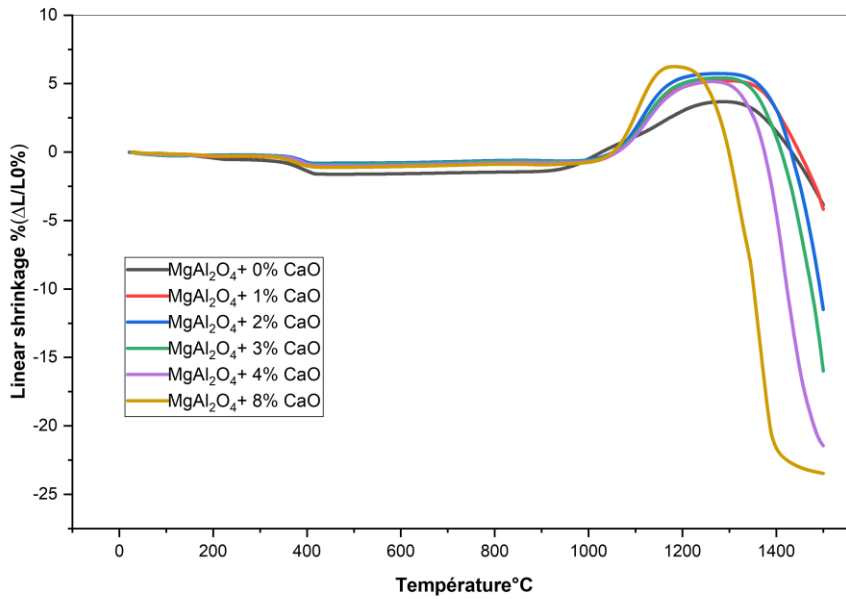
✓ القوة المطبقة على العينات هي 02 طن تقابل ضغط قدره 150MPa.

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

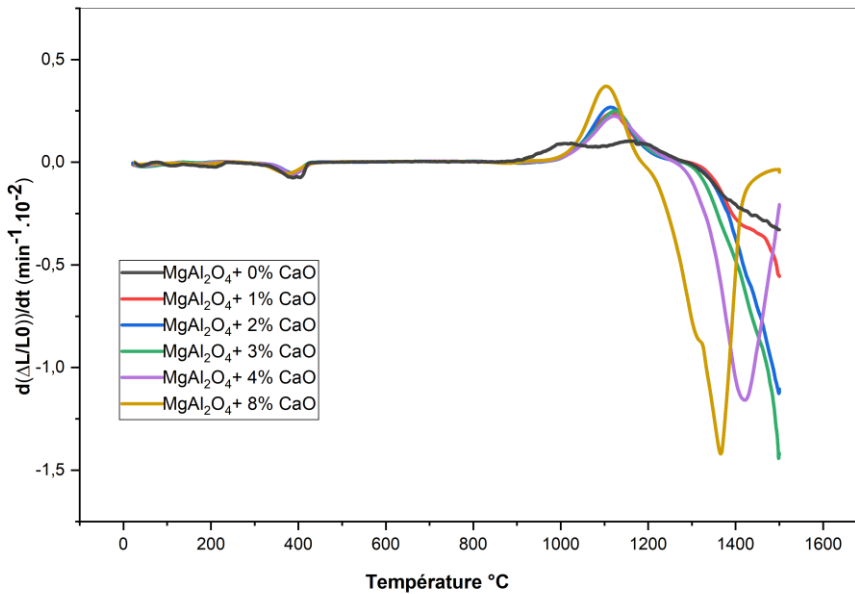
✓ درجة الحرارة المستعملة هي  $1450^\circ\text{C}$  مع سرعة التسخين  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

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 مايمكن استنتاجه من هذا المنحنيين انه كلما زادت نسبة إضافة أكسيد الكالسيوم نقصت درجة حرارة التليد و زادت نسبة التقلص حيث قدر عند درجة الحرارة  $1450^\circ\text{C}$  ب 4.165% و 4.165% و 11.364% و 16.033% و 21.430% و 23.559%

للعينات Sp92CaO08 و Sp96CaO04 و Sp97CaO03 و Sp98CaO02 و Sp99CaO01 و Sp100CaO00 على التوالي.



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

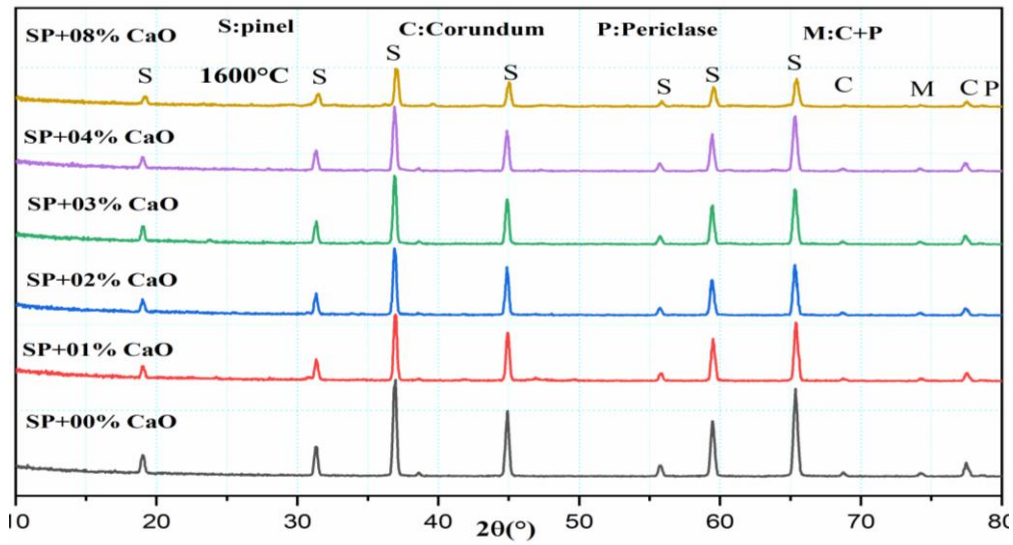
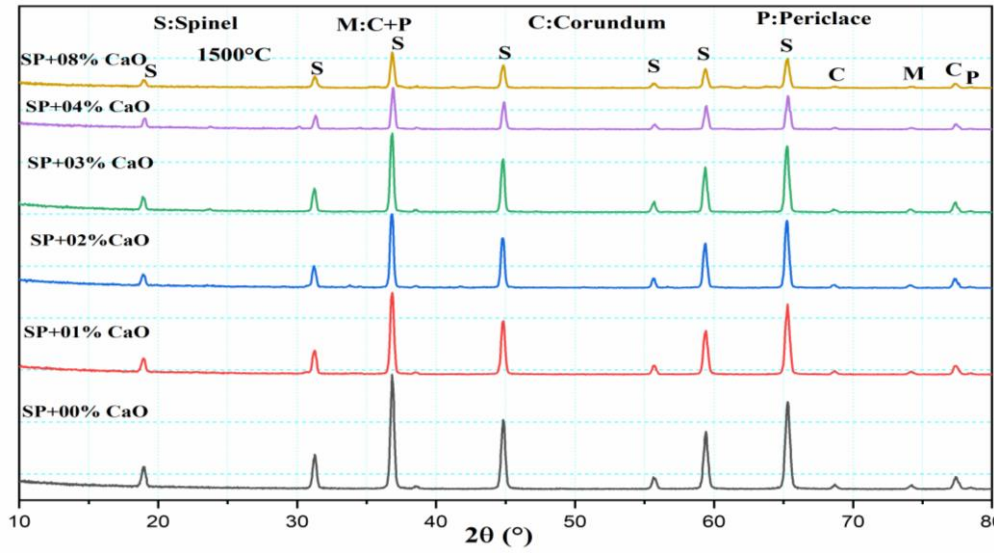
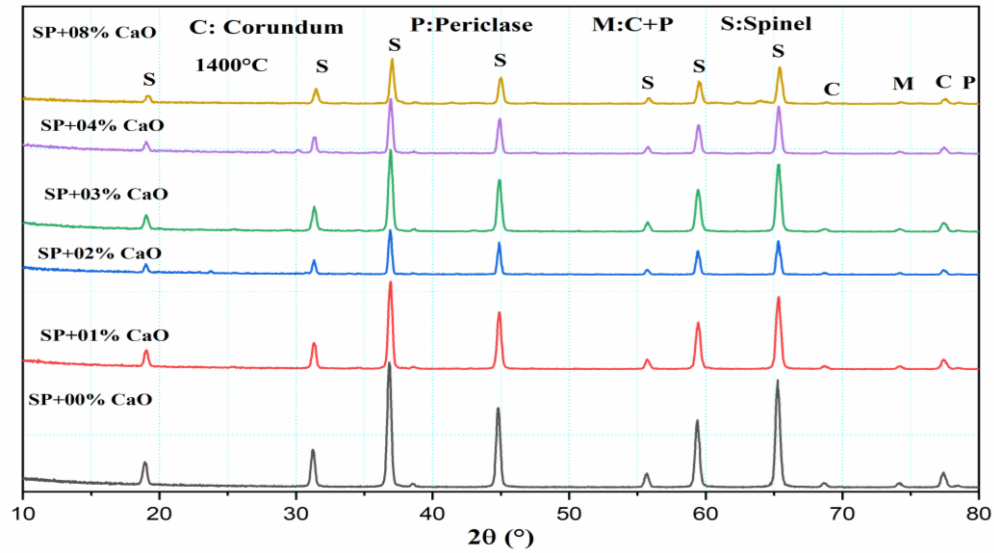


الشكل (3.III): منحى تفاضل التمدد الطولي النسبي بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة لمركب السبينال مع إضافة نسب مختلفة من أكسيد الكالسيوم

## 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 01% و 02% و 03% و 04% و 08%) من أكسيد الكالسيوم (CaO) حيث قمنا بخلطهم بجهاز السحق الآلي وذلك لمجانستهم و سحقهم، و بعدها قمنا بصناعة عينات ذات أشكال أسطوانية (من أجل قياس الكتلة الحجمية)، ثم قمنا بمعالجة الخليط المتحصل عليه حرارياً في فرن كهربائي لمدة ساعة بسرعة معالجة تقدر ب 5 °C/min و هذا عند درجات حرارة مختلفة 1400 و 1500 و 1600°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°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°C لمسحوق الخليط المكافئ لتحضير مركب السبينال كانت كافية للحصول على طور السبينال كطور بلوري وحيد. أما إضافة أكسيد الكالسيوم بنسب مختلفة لم يظهر أي طور جديد بل حسن في الخواص الحرارية و الميكانيكية لمركب السبينال.



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

3.III. دراسة تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية لعينات مختلفة التراكيز من أكسيد الكالسيوم 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 الكالسيوم على كل من الكتلة الحجمية (العيانية) و نسبة الفراغات المفتوحة قمنا بصناعة عينات من الخليط المكافئ لتحضير مركب سينيالي ثم أضفنا له نسب وزنية مختلفة ( 00% و 01% و 02% و 03% و 04% و 08%) من أكسيد الكالسيوم (CaO) 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)

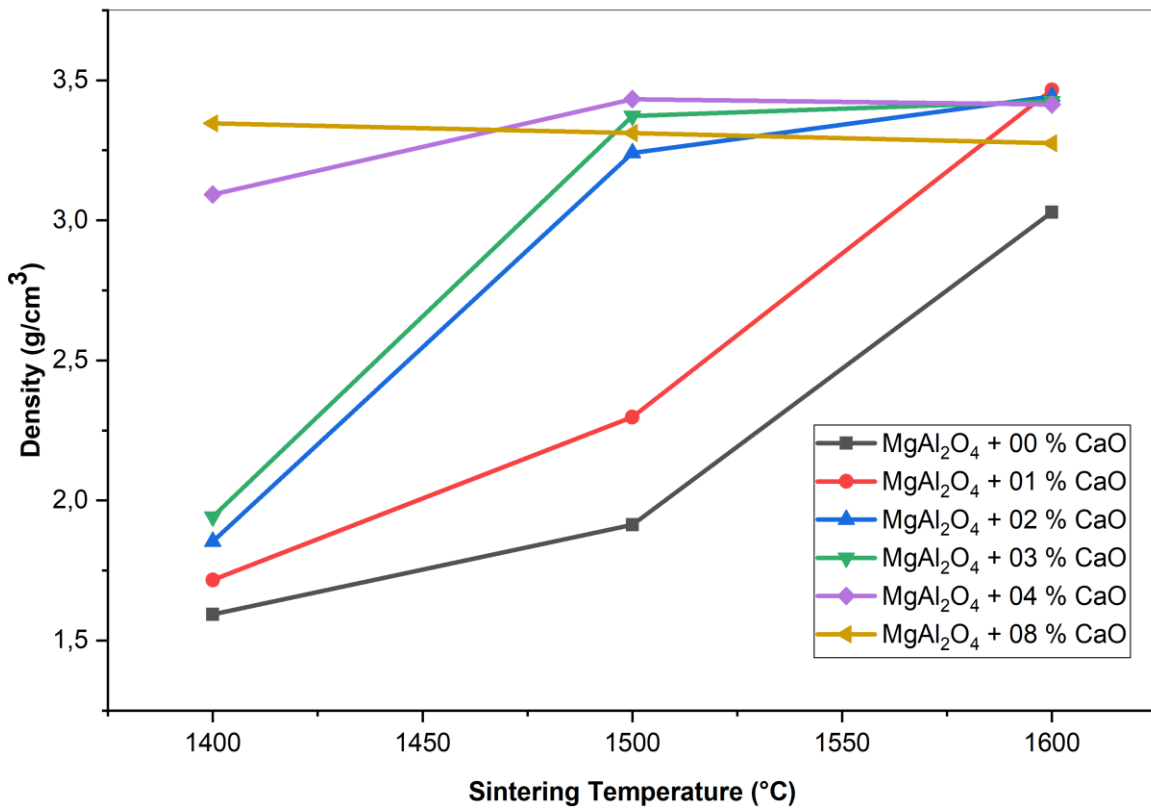
**الجدول (1.III):** نتائج تأثير درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية بإضافة أكسيد الكالسيوم

درجة الحرارة (°C)	1400	1500	1600
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +0%CaO	1.593	1.912	3.029
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +1%CaO	1.716	2.297	3.465
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +2%CaO	1.854	3.240	3.442
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +3%CaO	1.942	3.372	3.424
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +4%CaO	3.092	3.432	3.413
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +8%CaO	3.345	3.311	3.275

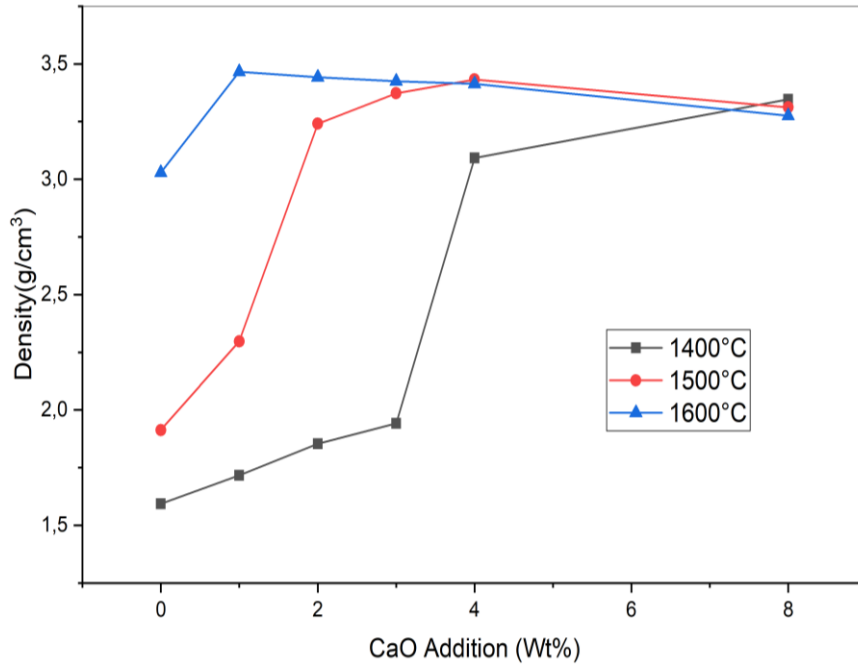
لكل تركيز رسمنا تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التلييد (الشكل 5.III-a) و لكل درجة حرارة التلييد رسمنا تغير الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة تغير تركيز أكسيد الكالسيوم (الشكل- 5.III-b) و يمكن قراءة نتائج المنحنيين في النقاط التالية :

تزداد الكتلة الحجمية بسرعة كبيرة في مجال درجات الحرارة أقل من  $T=1600^{\circ}C$  لكل العينات ماعدا العينة ذات التركيز  $c_{CaO} = 08\%$ ، بعدها تتباطأ الى أن تثبت، فمثلا للعينات ذات التركيز  $c_{CaO} = 02\%$  ترتفع الكتلة الحجمية من  $1.854g/cm^3$  عند درجة الحرارة  $T=1400^{\circ}C$  إلى  $3.240 g/cm^3$  عند درجة الحرارة  $T=1500^{\circ}C$  أي ترتفع بـ  $1.386g/cm^3$  لفارق في درجة الحرارة  $\Delta T=100^{\circ}C$ ، ولفارق  $\Delta T=200^{\circ}C$  بعد ذلك أي عند  $T=1600^{\circ}C$  ارتفعت الكتلة الحجمية بـ  $0.202g/cm^3$  فقط حيث أصبحت تساوي  $3.442 g/cm^3$  وهذا لزمان تلييد يساوي ساعة.

كلما ارتفع تركيز أكسيد الكالسيوم في السبينال  $MgAl_2O_4$  فإن مجال درجات الحرارة لزيادة الكتلة الحجمية السريع ينقص فمن  $T=1400^{\circ}C$  إلى  $T=1600^{\circ}C$  لتركيز  $c_{CaO} = 02\%$  أي  $(\Delta T=200^{\circ}C)$  و من  $T=1400^{\circ}C$  إلى  $T=1500^{\circ}C$  لتركيز  $c_{CaO} = 04\%$  أي  $(\Delta T=100^{\circ}C)$ ، (الشكل 5.III-a).  
تزداد الكتلة الحجمية بثبوت درجة حرارة التلييد و زمن التلييد بزيادة تركيز أكسيد الكالسيوم، إلى أن تثبت حسب درجة حرارة التلييد (الشكل 5.III-b).



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



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

ومن أجل معرفة نسبة تلييد مركب السبينال المضاف اليه نسبة مختلفة من أكسيد الكالسيوم CaO، قمنا بقسمة الكتلة الحجمية التجريبية ( $\rho_{exp}$ ) على الكتلة الحجمية النظرية ( $\rho_{th}$ ) لكل عينة، فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول (2.III).

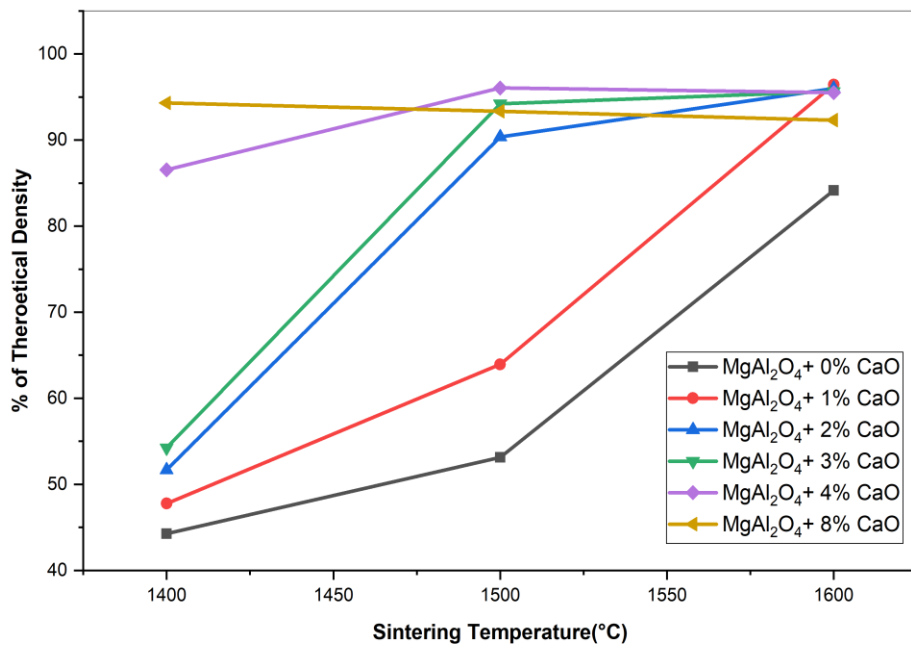
الجدول (2.III): نتائج تلييد  $MgAl_2O_4$  المضاف له أكسيد الكالسيوم.

1600	1500	1400	درجة الحرارة (°C)
84.142	53.133	44.252	$MgAl_2O_4+0\%CaO$
96.435	63.934	47.762	$MgAl_2O_4+1\%CaO$
95.979	90.348	51.693	$MgAl_2O_4+2\%CaO$
95.644	94.201	54.245	$MgAl_2O_4+3\%CaO$
95.517	96.048	86.528	$MgAl_2O_4+4\%CaO$
92.312	93.342	94.308	$MgAl_2O_4+8\%CaO$

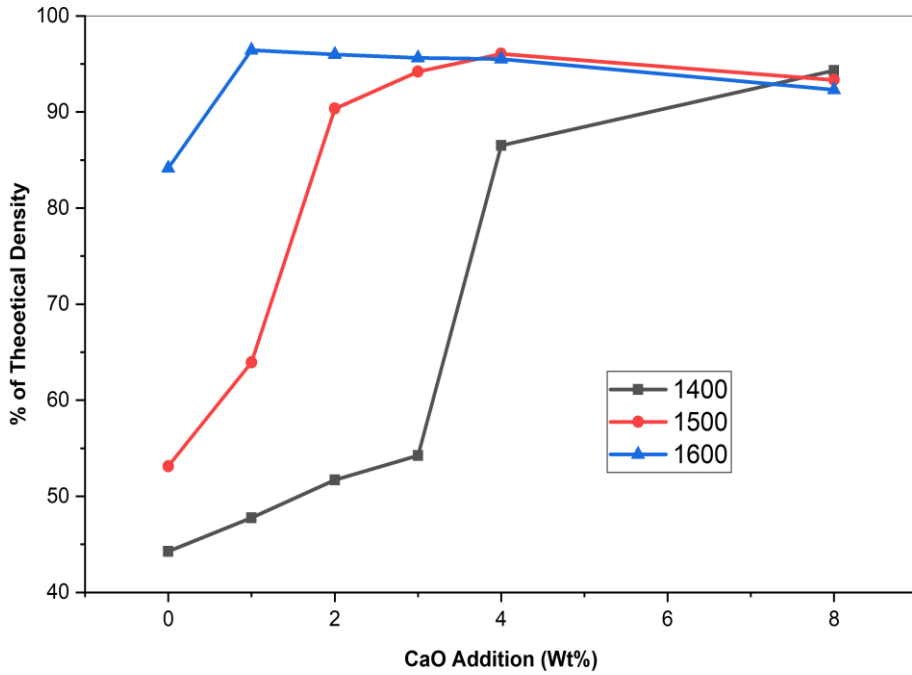
من أجل كل تركيز لأكسيد الكالسيوم CaO المضاف قمنا برسم تغير نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة، ومثلناها في الشكل (6.III-a) ولكل درجة حرارة التلييد قمنا برسم تغير نسبة التلييد بدلالة تغير تركيز أكسيد الكالسيوم، ومثلناها في الشكل (6.III-b). ويمكن قراءة المنحنيين في النقاط التالية:

في الشكل (6.III-a) يمكن ملاحظة أن منحنى التلييد يسجل ارتفاعا مستمرا لنسبة التلييد مع زيادة درجة الحرارة لكل العينات المختلفة التراكيز ( 00% و 01% و 02% و 03% و 04%) من أكسيد الكالسيوم ماعدا العينة ذات التركيز 08%. حيث ارتفعت نسبة التلييد من 86.528% عند إضافة 4% وزنا من أكسيد الكالسيوم عند درجة الحرارة 1400°C إلى 95.517% عند إضافة نفس التركيز من أكسيد الكالسيوم في درجة الحرارة 1600°C. نلاحظ أن النسب الصغيرة من أكسيد الكالسيوم هي فقط التي رفعت من نسبة التلييد أما النسب الكبيرة من أكسيد الكالسيوم فلا ترفع من نسبة التلييد، حيث نلاحظ أن نسبة التلييد للعينة ذات 8% تتناقص من 94.308% في درجة الحرارة 1400°C الى غاية 92.312% عن درجة الحرارة 1600°C وهذا راجع الى زيادة الفراغات المغلقة في العينة ذات حجم كبير يصعب التخلص منها و الناتجة عن التحول الطوري لحبيبات أكسيد الكالسيوم، هذا يعني ان الفراغات المفتوحة معدومة سببها تشكل الطور الزجاجي.

في الشكل (6.III-b) يمكن ملاحظة أن منحنى التلييد يسجل ارتفاعا مستمرا لنسبة التلييد مع زيادة تركيز أكسيد الكالسيوم من 0% الى غاية 4% وهذا عند درجة الحرارة 1500°C، أما عند درجة الحرارة 1600°C نلاحظ أن نسبة التلييد لكل التراكيز ثابتة تساوي 96%، ومنه نستنتج أن دور أكسيد الكالسيوم في درجة الحرارة 1400°C يكون معرقل، نستنتج أيضا أن نسبة تلييد السبينال بدون اضافات أحسن لأن أكسيد الكالسيوم 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 التلييد مع درجة الحرارة للعينات الضاف اليها أكسيد الكالسيوم والملبدة لمدة ساعة



الشكل 6.III-b): يبين تغير نسبة التلييد مع تغير تركيز أكسيد الكالسيوم CaO لكل درجات الحرارة والملبدة لمدة ساعة.

### 1.3.III. تأثير درجة حرارة التلييد $MgAl_2O_4$ المضاف له CaO على نسبة الفراغات المفتوحة

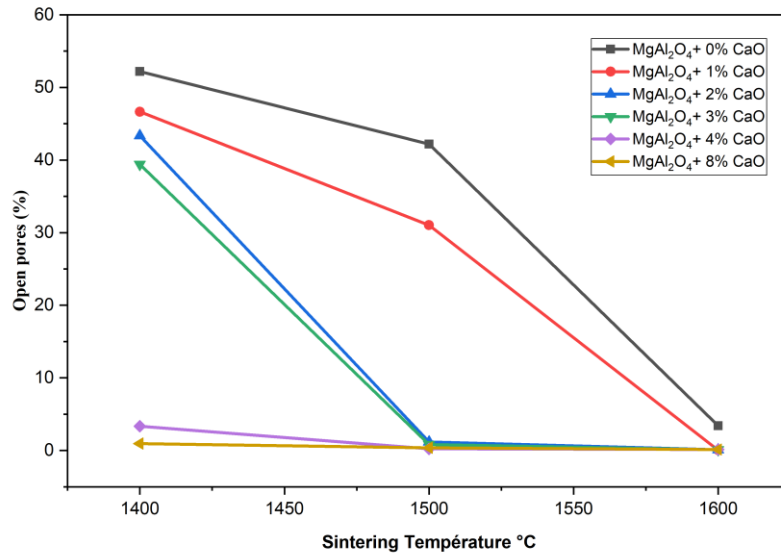
من أجل معرفة نسبة الفراغات المفتوحة الناتجة عن تلييد السبينال المضاف اليه نسبة مختلفة من أكسيد الكالسيوم، قمنا بحساب نسبة الفراغات المفتوحة وهذا عند درجات حرارة مختلفة النتائج التي حصلنا عليها مدونة في الجدول (3.III).

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

1600	1500	1400	درجة الحرارة (°C)
3.418	42.190	52.203	$MgAl_2O_4+0\%CaO$
0.044	31.030	46.639	$MgAl_2O_4+1\%CaO$
0.122	1.174	43.367	$MgAl_2O_4+2\%CaO$
0.105	0.828	39.409	$MgAl_2O_4+3\%CaO$
0.134	0.232	3.352	$MgAl_2O_4+4\%CaO$
0.127	0.381	0.948	$MgAl_2O_4+8\%CaO$

يمثل الشكل (7.III) التغير في النسبة المئوية للفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التلييد لمدة ساعة لعينات السبينال المضاف له نسب وزنية مختلفة من أكسيد الكالسيوم، 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 لا بلورية.



الشكل (7.III): التغير في النسبة المئوية للفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات السبينال MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> المضاف له نسب وزنية من أكسيد الكالسيوم CaO لمدة ساعة.

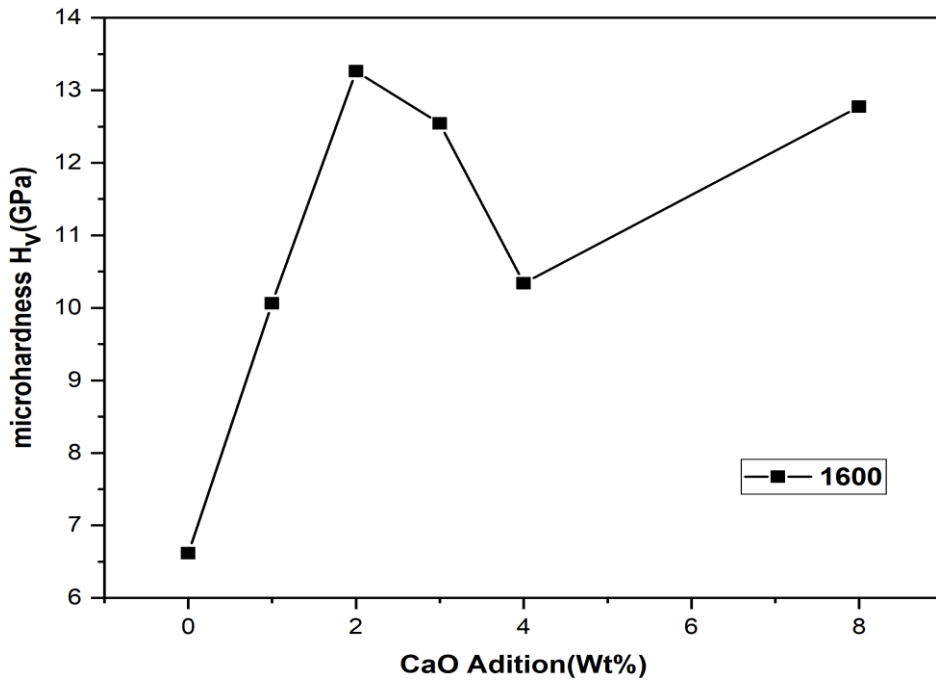
### 2.3.III. تأثير درجة حرارة التلييد على الصلادة المجهرية

قمنا بقياس الصلادة المجهرية لعينات مركب السبينال MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> الملبد و المضاف له تراكيز مختلفة من أكسيد الكالسيوم CaO عند درجة الحرارة 1600°C لمدة ساعة، وهذا باستعمال اختبار فيكارس حيث رسمنا التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد الكالسيوم وهذا بالنسبة للعينات المحضرة من السبينال MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> المضاف له نسب وزنية مختلفة من أكسيد الكالسيوم الشكل (8.III) والتي قمنا بتلييدها عند درجة الحرارة 1600°C مدة ساعة، الجدول (4.III) يوضح النتائج التي حصلنا عليها.

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

درجة الحرارة °C	1600
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +00% CaO	6.618GPa
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +01% CaO	10.064GPa
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +02% CaO	13.162GPa
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +03% CaO	12.544GPa
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +04% CaO	10.34GPa
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +08% CaO	12.774GPa

تزداد الصلادة المجهرية من تركيز قدره Sp100Ca000 إلى تركيز قدره Sp99Ca001 بسبب زيادة الكتلة الحجمية، ثم تزداد من تركيز قدره Sp99Ca001 إلى تركيز قدره Sp98Ca002 بسبب ظهور طور جديد بنسبة قليلة لم نستطع الكشف عليه بجهاز حيود الأشعة السينية وبعدها تتناقص من تركيز قدره Sp98Ca002 إلى تركيز قدره Sp97Ca003 بسبب زيادة حجم الحبيبات ثم يزداد حجم الحبيبات أكثر في تركيز قدره Sp96Ca004 مما يؤدي إلى تناقص صلابته أما بالنسبة لتركيز Sp92Ca008 بسبب تشكل طور زجاجي يساعد على زيادة الصلادة المجهرية.

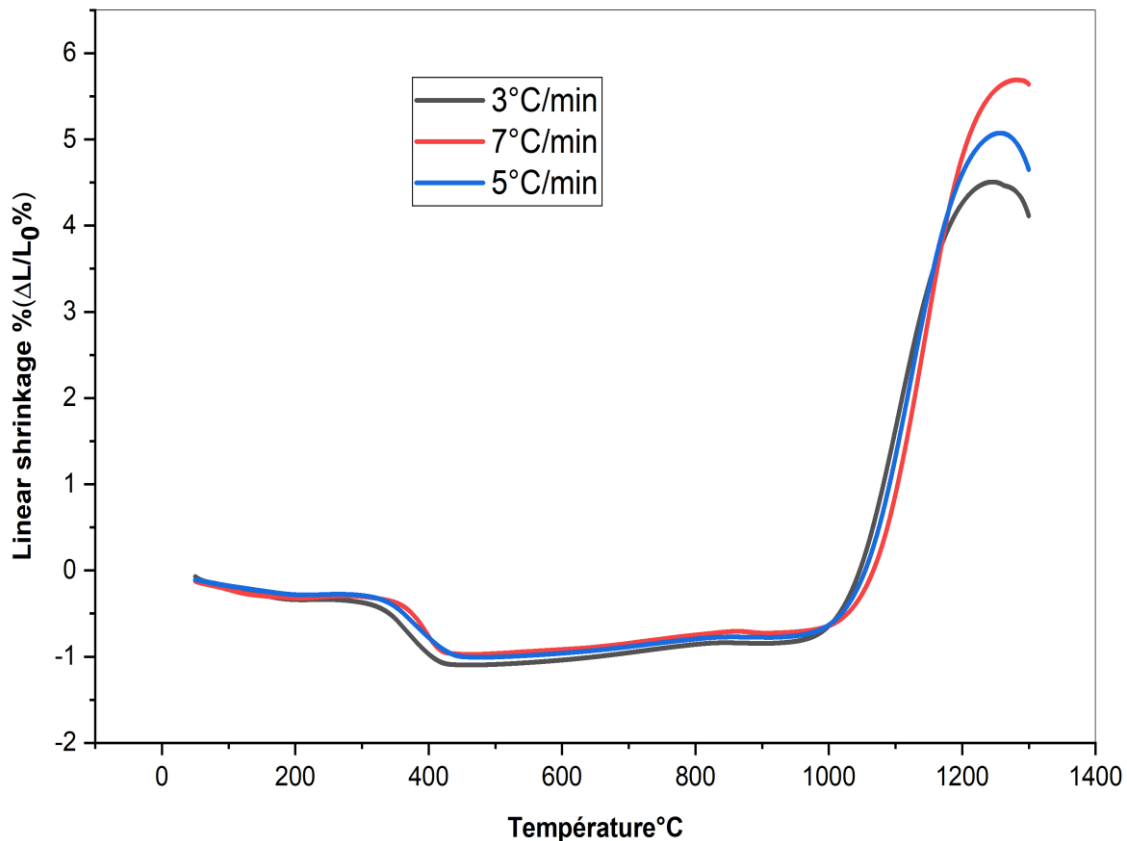


الشكل (8.III): التغير في الصلادة المجهرية بدلالة تركيز أكسيد الكالسيوم CaO لدرجة حرارة 1600°C لمدة تليبيد ساعة

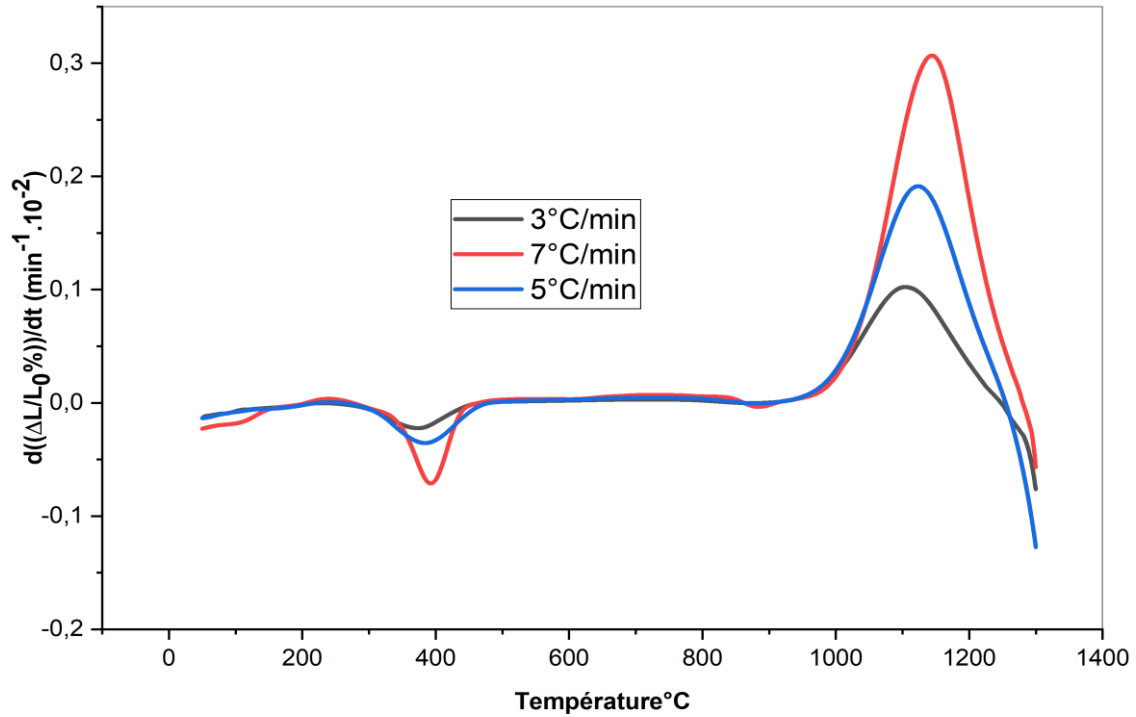
## III.4. آلية وميكانيزم تبلور السببئال المضاف له أكسيد الكالسيوم

## III.4.1 تأثير سرعة التسخين على درجة حرارة التحولات الطورية

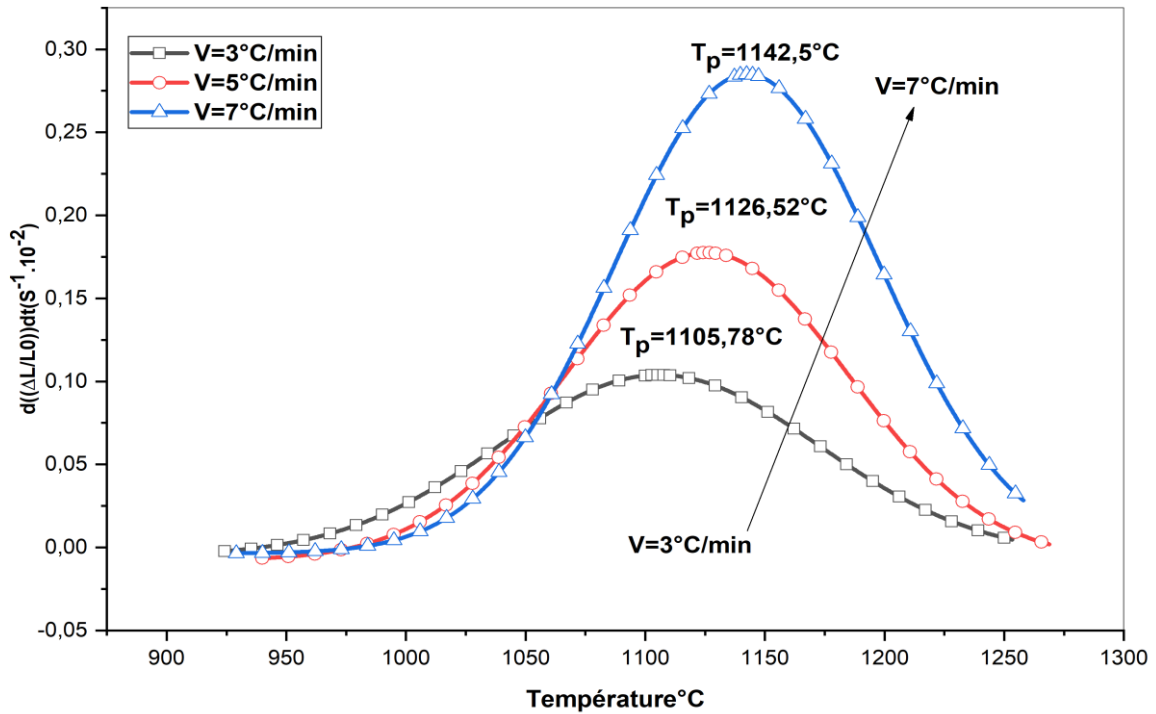
قمنا بصناعة عينات أسطوانية الشكل وكتلتها 0.680g من مركب السببئال المضاف له 4% من تركيز أكسيد الكالسيوم CaO ثم وضعناها في جهاز قياس التمدد الطولي النسبي التفاضلي وطبقنا عليها سرع مختلفة  $V=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و  $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و  $V=7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  وهذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة  $25^{\circ}\text{C}$  الى  $1400^{\circ}\text{C}$ ، 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 السببئال المضاف له أكسيد الكالسيوم ومن خلال هذا الشكل نلاحظ زيادة درجة حرارة التحول الطوري للسببئال المضاف له 4% من  $930^{\circ}\text{C}$  الى  $1260^{\circ}\text{C}$  عند تغير سرعة التسخين من  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  الى  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



الشكل (9.III): منحنى التمدد الطولي النسبي بسرع تسخين مختلفة



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



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

السبينال.

III.2.4. تحديد العوامل الحركية الخاصة بتبلور طور السبينال المضاف له أكسيد الكالسيوم

III.2.4.1. حالة تغير درجة الحرارة

تم حساب طاقة التنشيط  $E_a$  وكذا المعاملات الحركية المتعلقة بتبلور طور السبينال المضاف له أكسيد الكالسيوم 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) المعيرة عن طريقة كل من Kissinger و Ozawa و Boswell على الترتيب وبعد تمثيل هذه الدوال عند مختلف سرع التسخين كما هو مبين في الشكل (III.12) قمنا بحساب قيم طاقة التنشيط انطلاقاً من ميل منحنياته الخطية وقد أدرجت نتائج طاقة التنشيط في الجدول (III.5) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط المحسوبة بطريقة كل من Kissinger و Boswell، و Ozawa مساوية إلى: 380.122 (kJ.mol<sup>-1</sup>), 368.509 (kJ.mol<sup>-1</sup>), 356.895 (kJ.mol<sup>-1</sup>) على الترتيب.

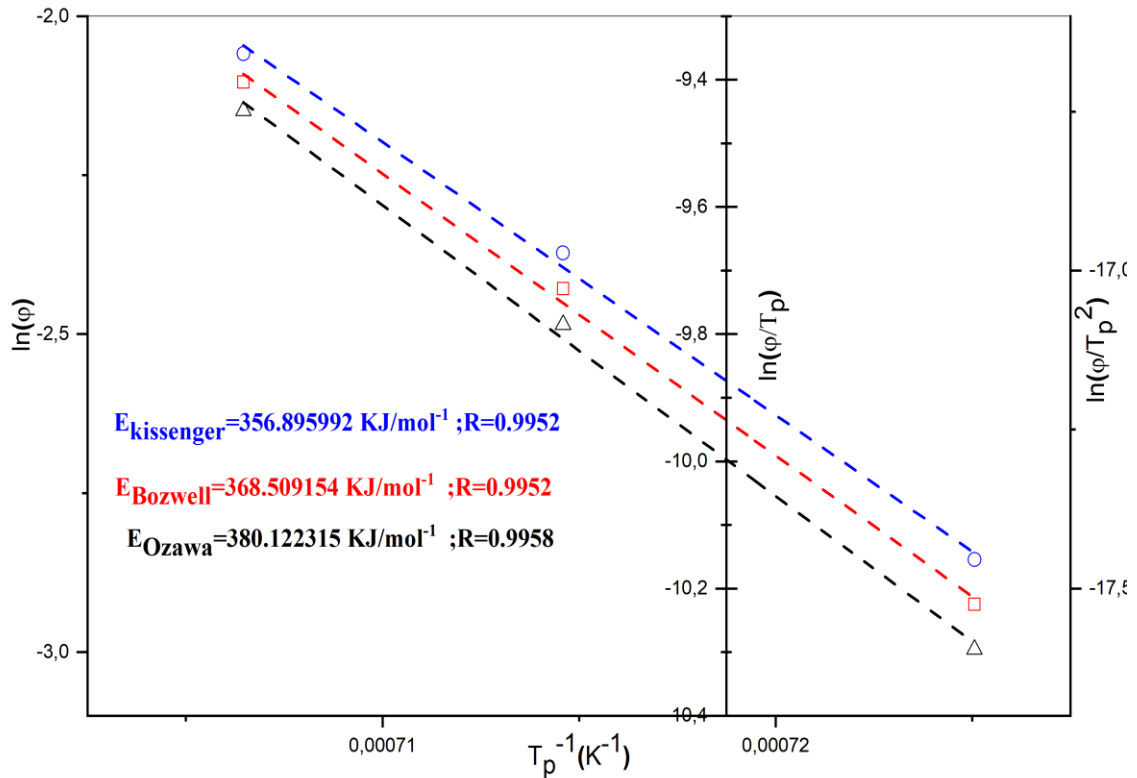
$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_1 \dots\dots\dots (1)$$

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

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

الجدول (III.5): قيم طاقة التنشيط  $E_a$  و معامل التصحيح  $R^2$  لتشكل طور السبينال

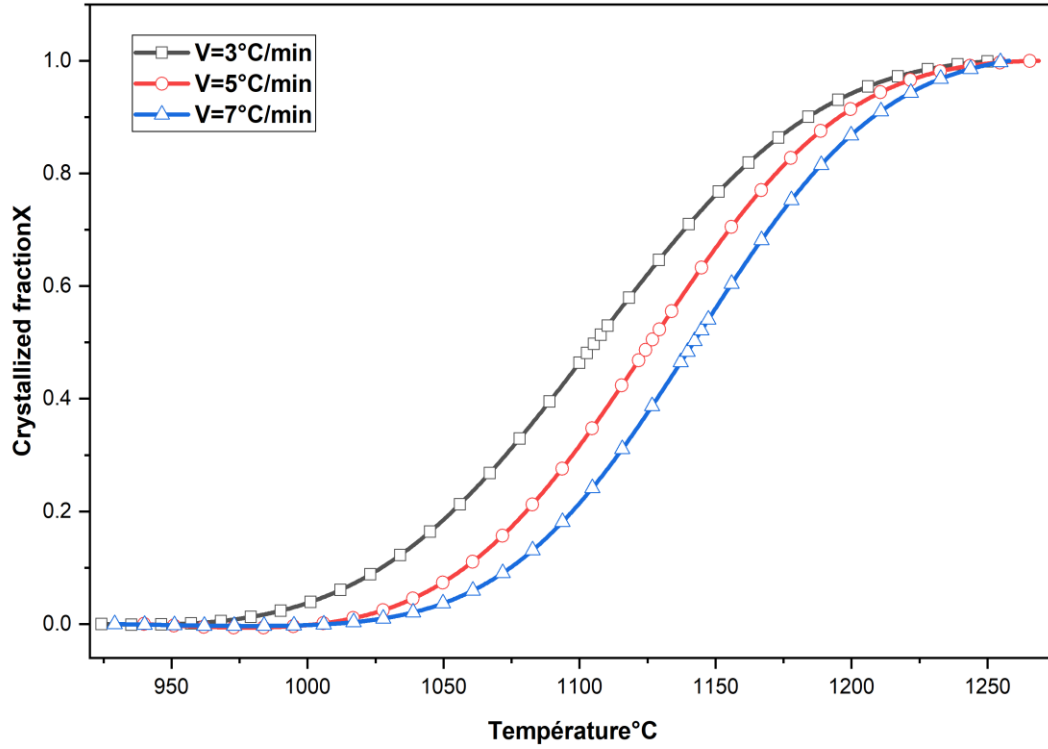
الطريقة	Ozawa	Boswell	Kissinger
طاقة التنشيط ( $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ))	380.122315	368.509154	356.895992
معامل التصحيح $R^2$	0.9958	0.9952	0.9952



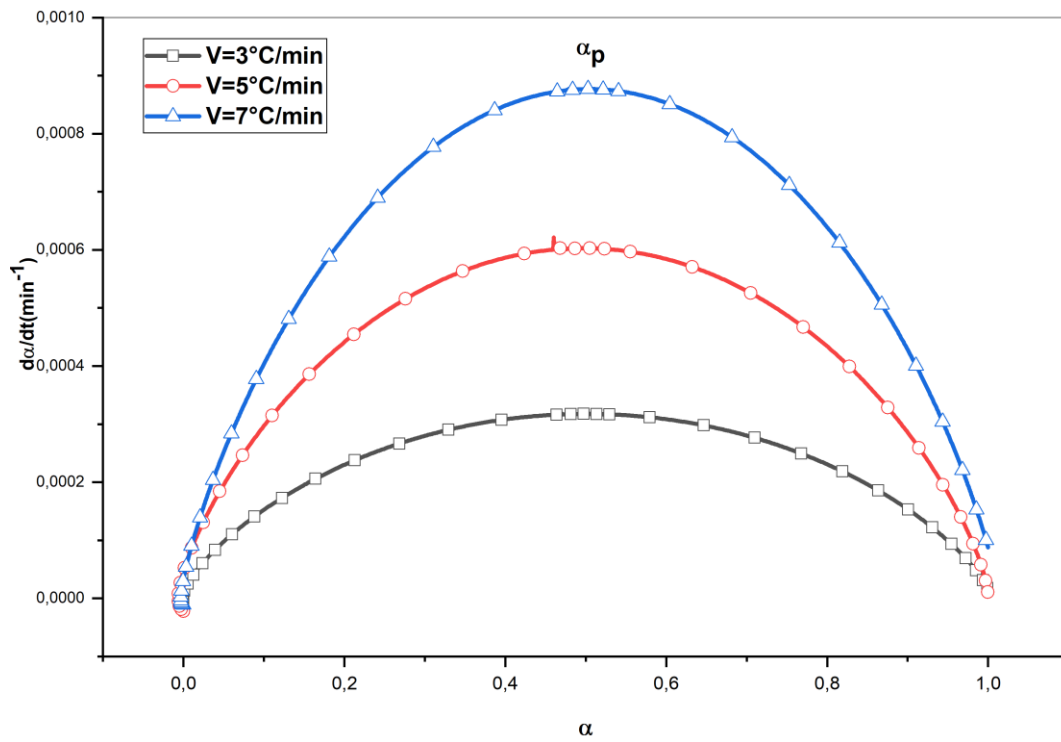
الشكل (12.III): تغيرات الدوال  $\ln(\phi/T_p)$  و  $\ln(\phi)$  و  $\ln(\phi/T_p^2)$  بدلالة  $1/T_p$  لتشكيل السبينال المضاف له 4% من CaO.

### III. 2.2.4. حالة ثبوت درجة الحرارة

تم حساب كسر التبلور  $\alpha$  للسبينال  $MgAl_2O_4$  (نسبة السبينال المتبلور) انطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي (DIL) المبينة في الشكل (11.III) نقوم 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 وسرعة تبلوره  $\frac{d\alpha}{dt}$  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 4% من أكسيد الكالسيوم وسرعة تبلوره تزداد بزيادة سرعة التسخين.



الشكل (13.III): تغير نسبة السبينال المتبلور  $\alpha$  بدلالة درجة الحرارة  $T$



الشكل (14.III): يبين تغير نسبة السبينال المتبلور  $\frac{d\alpha}{dt}$  بدلالة  $\alpha$  عند سرعات التسخين المختلفة.

III. 5. إيجاد نموذج التفاعل والثوابت الحركية

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

$$Y(\alpha) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) e^{\frac{-E_a}{RT}} \dots\dots\dots(4)$$

$$Z(\alpha) = \pi(\alpha) \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{T}{\phi} \dots\dots\dots(5)$$

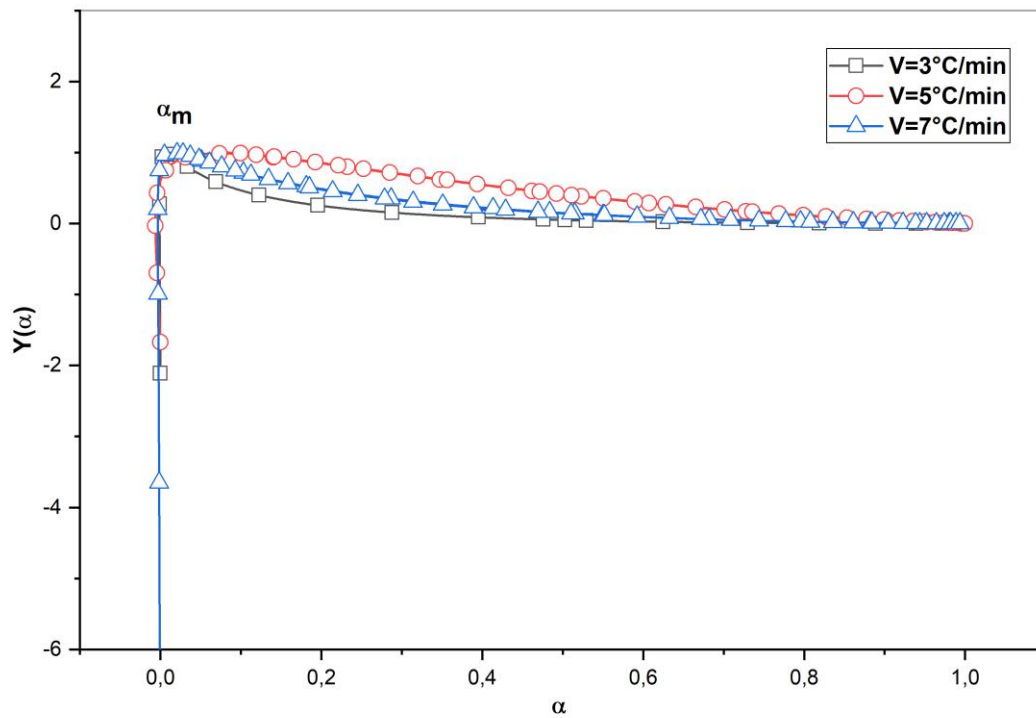
$E_a$ : تمثل طاقة التنشيط لKissinger و هي تساوي  $356.895 \text{kJ.mol}^{-1}$  و  $R$  هو ثابت الغازات المثالية و  $T$  هي درجة حرارة التفاعل وحدتها الكلفن و  $\phi$  هي سرعة التسخين و  $\pi(\alpha)$  هي دالة لدرجة الحرارة المتكاملة قيمتها مبينة في المعادلة (6):

$$\pi(\alpha) = \frac{\alpha^3 + 18\alpha^2 + 88\alpha + 96}{\alpha^4 + 20\alpha^3 + 120\alpha^2 + 240\alpha + 120} \dots\dots\dots(6)$$

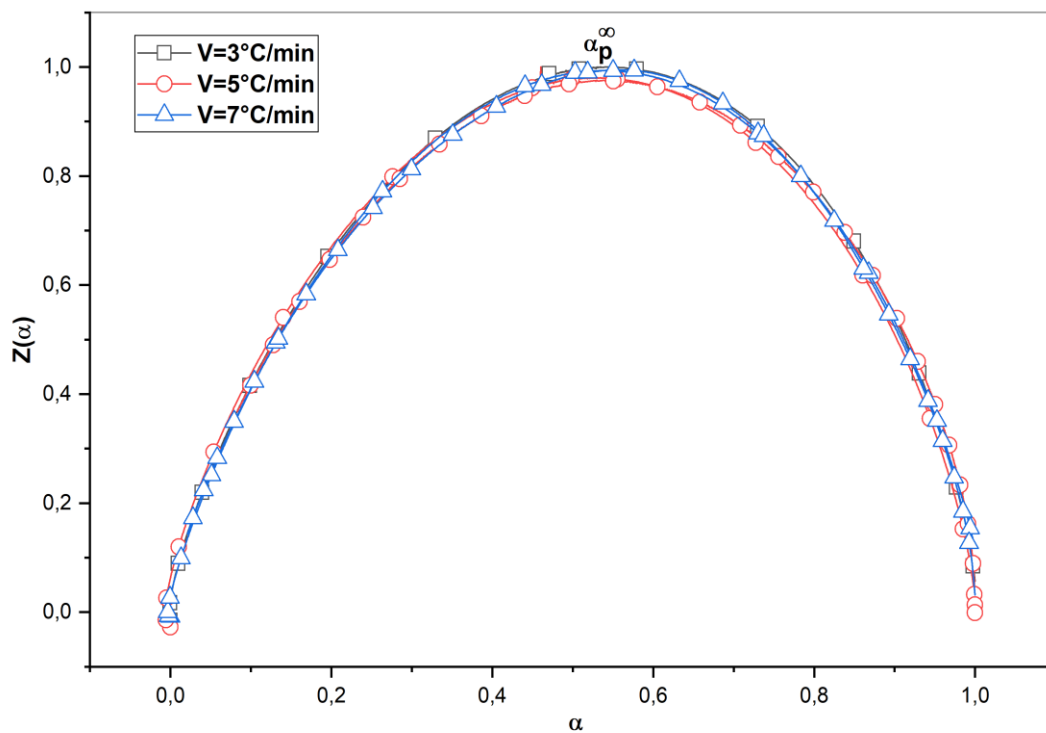
بعد تمثيل المنحنيات البيانية قمنا بحساب القيمة العليا من الشكل (14.III) الذي يمثل  $\frac{d\alpha}{dt}$  وذلك عند مختلف سرعات التسخين  $V = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ ،  $V = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ،  $V = 7^\circ\text{C}/\text{min}$  ثم حسبنا المتوسط وجدناه يساوي  $\alpha_p = 0.424$  ومن الشكل (15.III) الذي يمثل  $Y(\alpha)$  قمنا بإخراج القيمة العليا عند مختلف السرعات ثم حسبنا المتوسط وجدناه  $\alpha_m \approx 0$  أما من الشكل (16.III) الذي يمثل  $Z(\alpha)$  قمنا بإخراج القيمة العليا عند مختلف السرعات ثم حسبنا المتوسط وجدناه  $\alpha_p^\infty = 0.5$  النتائج التي تحصلنا عليها مدونة في الجدول (6.III).

الجدول (6.III): يوضح النتائج التي تحصلنا عليها من حساب  $\alpha_p$  و  $\alpha_m$  و  $\alpha_p^\infty$

Heating rate $\phi$ ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	$\alpha_p$	$\alpha_m$	$\alpha_p^\infty$
3	0.408	0.007	0.533
5	0.460	0.083	0.460
7	0.406	0.021	0.505
Mean	0.424	0.037	0.500



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



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

بعد الانتهاء من حساب المعاملات  $\alpha_m \approx 0$  و  $\alpha_p^\infty = 0.5$  تبين لنا حسب نظرية Malek أن نموذج التفاعل المتحصل عليه هو model Reaction Ordre [47]، وعليه دالة التفاعل هي:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \dots\dots\dots(7)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \dots\dots\dots(8)$$

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

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \dots\dots\dots(9)$$

من المعادلة (9) قمنا بحساب قيم معامل افرامي  $n$  ومعامل التذبذب الذري  $k_0$  وذلك عند مختلف سرعات التسخين  $V = 7^\circ C/min$  و  $V = 5^\circ C/min$  و  $V = 3^\circ C/min$ ، من المعادلة (9) قمنا بإدخال اللوغاريتم على الطرفين :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n\right) \dots\dots\dots(10)$$

توصلنا على:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{RT}\right) + n \ln(1 - \alpha) \dots\dots\dots(11)$$

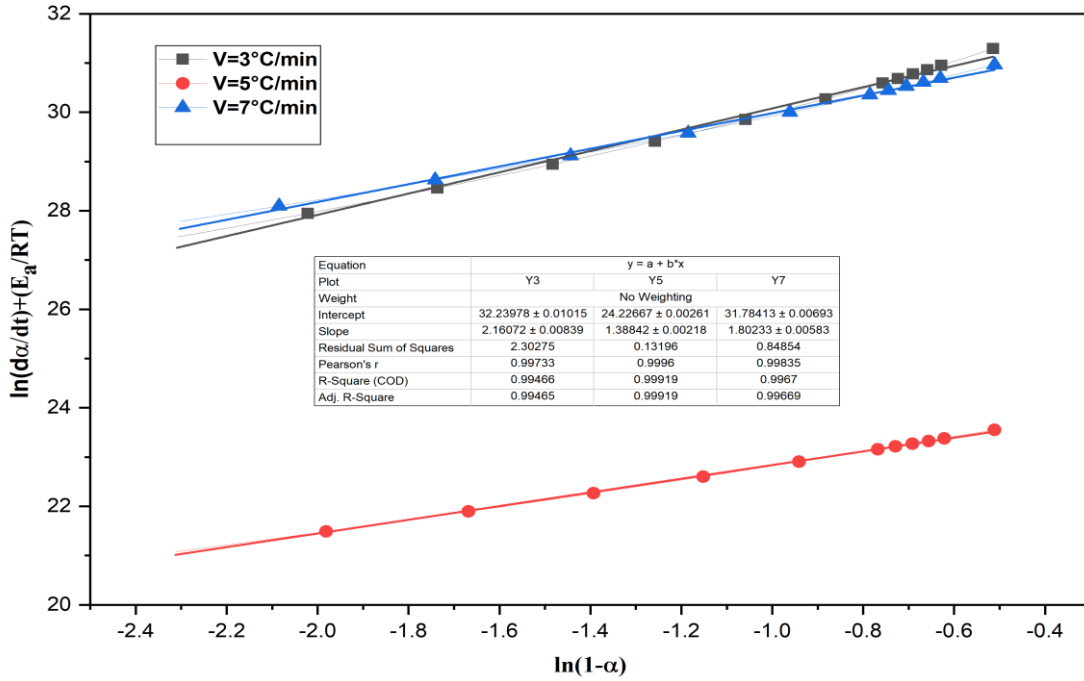
بعدها وضعنا المجاهيل في طرف والمعاليم في طرف حسب المعادلة التالية:

$$\left\{ \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \left(\frac{E_a}{RT}\right) = \ln k_0 + n \ln(1 - \alpha) \dots\dots\dots(12) \right.$$

$$\left. \ln k_0 = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \left(\frac{E_a}{RT}\right) - n \ln(1 - \alpha) \dots\dots\dots(13) \right.$$

اخيرا قنا برسم منحنى الذي يمثل تغيرات الدالة  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \left(\frac{E_a}{RT}\right)$  بدلالة  $\ln(1 - \alpha)$ ، حيث  $\alpha \in [0.4, 0.9]$

الشكل (17.III) من ميل المنحنى قمنا بإخراج قيمة معامل افرامي، ثم قمنا بتعويض قيمته في المعادلة (12) من أجل حساب معامل التذبذب الذري وذلك عند مختلف سرعات التسخين، القيم المحسوبة مدونة في الجدول (7.III) :



الشكل (17.III): يمثل تغيرات الدالة  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \left(\frac{E_a}{RT}\right)$  بدلالة  $\ln(1-\alpha)$

الجدول (7.III): يوضح قيم العوامل الحركية

Heating rate $\phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$n$	$k_0 \cdot 10^{+11} (\text{S}^{-1})$
3	2.160	0.0006682
5	1.388	1.952
7	1.802	0.002044
Mean	1.783	0.651

نعوض القيم التي حصلنا عليها في المعادلة (9):

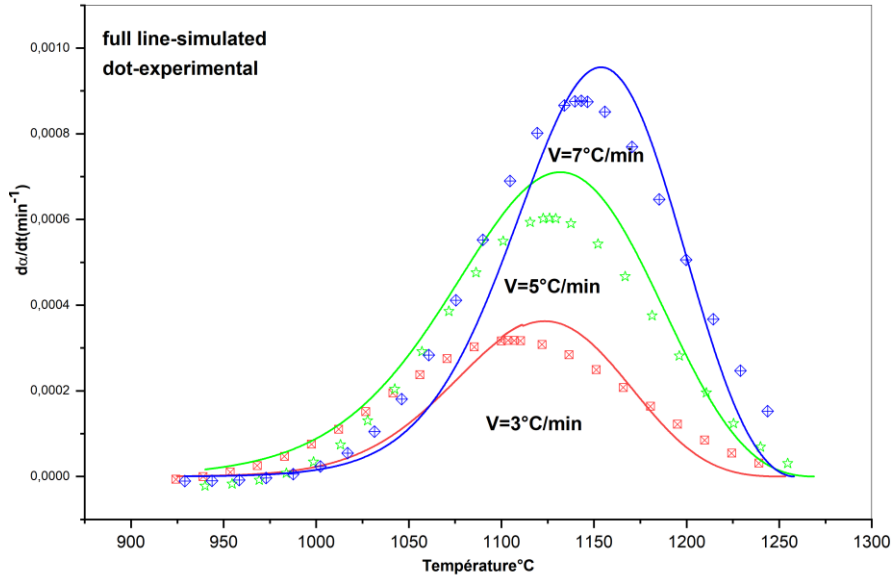
$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0.651 \cdot 10^{+11} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^{1.783} \dots\dots\dots(14)$$

ثم قمنا بمقارنة  $\frac{d\alpha}{dt}$  التجريبية مع  $\frac{d\alpha}{dt}$  الموجودة باستعمال طريقة المحاكاة، الشكل (18.III) يوضح

تغيرات كلتا القيمتين بدلالة درجة الحرارة  $T$  حسب المعادلة:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \dots\dots\dots(15)$$

من المنحنى نلاحظ تقارب ملحوظ بين القيمة التجريبية والقيمة المحسوبة.



الشكل (18.III): المقارنة بين القيم التجريبية والقيم المحسوبة للدالة  $\frac{d\alpha}{dt}$  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 4% من اكسيد الكالسيوم باستعمال المعادلات الموجودة في الفصل الاول و قد 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  $\Delta S$ .  
**الجدول (8.III):** قيم المعاملات الترموديناميكية لتشكل طور السبينال  $MgAl_2O_4$  المضاف له 4% من اكسيد الكالسيوم عند مختلف سرع المعالجة الحرارية

Heating rate $\varphi$ (°C / min)	$\Delta G^*$ (kJ .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^*$ (kJ .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^*$ (kJ .mol <sup>-1</sup> )
3	300.795	346.841	38.063
5	406.479	347	48.803
7	348.150	354.380	20.608
Mean	351.808	349.407	35.824

## الختامة

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

✓ تحديد بواسطة الاشعة السينية الاطوار المتشكلة من الخليط المكافئ لتحضير مركب السبببال المضاف إليه نسب وزنية مختلفة من أكسيد الكالسيوم والتي عولجت لمدة ساعة عند مختلف درجات الحرارة، حيث لم يظهر أي طور جديد.

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

✓ حساب طاقة التنشيط لتبلور مركب سبببال باستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي بسرر تسخين مختلفة حيث وجدنا أن طاقة التنشيط عند التركيز 4%CaO مساوية إلى  $356.895 \text{ KJ} / \text{mol}^{-1}$ .

✓ معرفة نموذج التفاعل حسب نظرية Malek وفريقه.

✓ حساب العوامل الحركية المتحكمة في آلية النمو هي معامل افرامي  $n$  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] R.E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (3) (1961) 116–120.
- [4] E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (3) (1965) 116–120.
- [5] C.J. Ting, H.Y. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (4) (1999) 841.
- [6] P. Garcia Casado, I. Rasines, *J. Solid State Chem.*, **52** (1984) 187.
- [7] L. Garcia, A. Beltrán, J. Andrés, R. Franco, J.M. Recio, *Phys. Rev.*, **B 66** (2002) 224.
- [8] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, F.J. Manjón, D. Martinez-Garcia, A. Segura, V.V. Usaki, I.M. Tiginyanu, *J. App. Phys.*, **103** (2008).
- [9] D. Segev, S.H. Wei, *Phys. Rev.*, **B 71** (2005) 12529.
- [10] Mo. Shang-D, W.Y. Ching, *Phys. Rev.*, **B 54** (1996) 16555.
- [11] A. Wanner, *Mater. Sci. Eng., A* **248** (1998) 35.
- [12] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, *J. Nucl. Mater.*, **233** (1996) 1336.
- [13] 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.
- [14] W.H. Bragg, *Nature*, **95** (1915) 561.
- [15] S. Nishikawa, *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.*, **8** (1915) 199.
- [16] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* (2nd Ed. The University of Utah (1992)).
- [17] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (2nd Ed. New York, Wiley, (1976)).
- [18] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (2004) 3279.
- [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] R. S. Bouynton, *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. 01, 1966.
- [29] L.L. Wong, R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc. bull.* **69** (1990) 1184.
- [30] Sous la direction de Paul Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, 27, (1966).
- [31] A. Paul, A. Youssefi, *J. mater. Sci.*, 13 (1978) 97.
- [32] T. Hayashi, H. Saito, *J. mater. Sci.*, 15. (1980) 1971.
- [33] T. Kokubo, S.S. Sakka, *J. mater. Sci.*, 21. (1986). 536.
- [34] K. A. Gutshick, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 70. (1991) 873.
- [35] P. Williams, M. sounder land, G. Briggs. *Ironmaking and Slelmaking*. 9. (1987) 150.
- [36] D. G. Brant, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62. (1983) 580.
- [37] A.H. De Aza, P. Pena, S. De Aza. "Ternary System  $Al_2O_3$ -MgO-CaO: I, Primary Phase Field of Crystallization of Spinel in the Subsystem  $MgAl_2O_4$ - $CaAl_4O_7$ -CaO-MgO.", *Journal of the American Ceramic Society* 82.(8) (1999) 2193-2203.
- [38] K. Traoré, F. Gridi-Bennadji, P. Blanchart, *Thermochim. Acta.*, **451** (2006) 99.
- [39] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr, *Powder Technol.*, **243** (2013) 40.
- [40] F. Sahnoune, D. Redaoui, M. Fatmi, *High Temperatures-High Pressures*, **46** (2017) 497.
- [41] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 2487.
- [42] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (2006) 164.
- [43] T. B. Ozawa, *Chem. Soc. Jpn.*, **38** (1965) 1881.
- [44] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Nbs. A Phys. Ch.*, A **70** (1966) 487.
- [45] P. G. Boswell, *J. Therm. Anal.*, **18** (1980) 353.
- [46] J.M. Criado, A. Ortega, *Journal of Non-Crystalline Solids* 87 (1986) 302-311
- [47] Mělek, j.The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochemical acta*, 200, (1992) 257-269.
- [48] Arshad, M. Azeem, "Thermal degradation kinetics of insulating/conducting epoxy/Zn composites under nonisothermal conditions." *Polymer composites* 34.12 (2013) 2049-2060.
- [49] J. Straszko, M.O. Humienik, J. Mozejko, *Thermochim. Acta*, **292** (1997) 14.
- [50] M.O. Humienik, J. Mozejko, *Thermochim. Acta*, **344** (2000) 73.
- [51] S.M. Pourmortazavi, I. Kohsari, M.B. Teimouri, S.S. Hajimirsadeghi, *Materials Letters*, **61** (2007) 4670.
- [52] الطيب نشنشن، تحضير ودراسة مركب السبينال انطلاقا من مساحيق نانومترية،مذكرة ماستر، جامعة المسيلة. 2020

## ملخص

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

## Abstract

In this study, we investigate the effect of CaO 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  $1450^{\circ}\text{C}$ , 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 spinel compound with the CaO compound was identified using the theory of the researcher Malek and his team, using Kissinger activation energy, and the kinetic and thermodynamic coefficients were calculated.