

دراسات توازنات الأطوار في الجملة الثنائية (BaCl₂-Na₂CO₃)

د. محمد ديب*

وجدي صالح**

(تاريخ الإيداع 9 / 5 / 2021. قَبْلَ للنشر في 11 / 7 / 2021)

□ ملخص □

يتم في هذا البحث دراسة توازنات الأطوار في الجملة الثنائية (BaCl₂-Na₂CO₃) مخبرياً (في مخابر كلية العلوم) إذ يعتبر مفهوم التحولات الطورية، الأساس للعديد من العلوم الطبيعية، كالكيمياء والفيزياء، ومنها يعد المنطلق للعلوم الهندسية كالهندسة الميكانيكية والكهربائية وهندسة المواد. تعد التحولات الطورية شائعة في الطبيعة، فقد استفاد منها الإنسان في تطوير وتحسين مواد قديمة، ومنها استطاع التبحر في التحولات الطورية غير المألوفة (الموائع الفائقة، الناقلية الفائقة) والتي يمكن من خلالها أن يحل العديد من المشاكل التقنية التي كانت تواجه التكنولوجيا، ومازال هذا الباب مفتوحاً مادامت إرادة تحسين الحياة على أساس التقدم العلمي موجودة.

تكمن أهمية البحث في الحصول على مركبات بلورية في الجملة الثنائية (BaCl₂-Na₂CO₃) لما لهذه الأملاح من خواص نوعية في مجالات التكنولوجيا لذا كان من المهم دراسة إمكانية الحصول على أطوار جديدة عند نسب مولية مختلفة ورسم مخططات توازنات الأطوار لها. لاسيما أن الأملاح المأخوذة للدراسة تملك أنظمة بلورية مختلفة وبالتالي يمكن التنبؤ بأن نواتج الدراسة ستكون هامة وجيدة، في هذه البحث تم تحضير تسع عينات بنسب مولية مختلفة من المركبين الأساسيين كبريتات النحاس وكربونات الصوديوم وتم طحن وخط وثم تحضيرها على شكل أقراص ثم أجريت مرحلة حرق لهذه الأقراص في مرمدة عند درجة حرارة مناسبة وبعدها تم إجراء تحاليل لهذه العينات باستخدام الأجهزة التالية (XRD, DTA, MP, EDX, SEM)، وتبين هذه الدراسة تشكل مركب بلوري له الصيغة الكيميائية (Ba₆Na₈Cl₁₂C₄O₁₂) ينصهر دون أن يتفكك وأيضاً تشكل محلول صلب على أساس المركب المتشكل (Ba₆Na₈Cl₁₂C₄O₁₂) حيث تتحلل كربونات الصوديوم في المركب.

الكلمات المفتاحية: مخطط أطوار، توازنات الأطوار، مركبات بلورية.

* استاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** طالب دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Study the Phased Equilibrium in the Binary Sentence (BaCl₂-Na₂CO₃)

Dr. Mohamed Deeb*
Wajde Saleh**

(Received 9 / 5 / 2021. Accepted 11 / 7 / 2021)

□ ABSTRACT □

In this research, phase equilibrium is studied in the binary sentence (BaCl₂-Na₂CO₃)(transformations are common in nature, they have benefited from human in the development and improvement of old materials, from which he was able to navigate in the unfamiliar phase transformations (superfluids, superconductivity), which can solve many of the technical problems facing technology, and still this section Open as long as the will to improve life based on scientific progress exists. The importance of research is to obtain crystalline compounds in the binary sentences (BaCl₂ -Na₂CO₃) because of these qualities of these salts in the fields of technology, so it was important to study the possibility of obtaining new phases at different molar ratios and draw schemes Its eccentric balances .In this study we prepare nine samples according to different molar ratios from tow compounds Soduim Carbonate and Baruim Chloride and then mix the two materials with each other well, then the samples are prepared in the form of tablets after that we analysis this samples using the devices (XRD,DTA ,MP,EDX,SEM). This study shows the formation of a crystalline compound with the chemical formula)Ba₆Na₈Cl₁₂C₄O₁₂ (, and it also shows the formation of a solid solution on the basis of this compound, as Soduim Carbonate dissolves in the formed compound(Ba₆Na₈Cl₁₂C₄O₁₂).

Keywords: Phase diagram, phases balances, crystalline compounds.

* Professor- Department of Chemistry- Faculty of Sciences- Tishreen University- Lattakia- Syria.

** Postgraduate Student (Ph.D.) - Department of Chemistry- Faculty of Sciences- Tishreen University- Lattakia- Syria.

مقدمة:

اهتمت الدراسات التقنية الحديثة منذ مطلع القرن العشرين بإنتاج مركبات صلبة بلورية لها من تطبيقات واسعة وأهمية كبيرة في المجالات التقنية المختلفة كتحضير الخزفيات والمواد المقاومة للانصهار وفي إنتاج مركبات بلورية تتمتع بخواص كهربائية نوعية كمكثفات كهربائية أو لها خواص كهربائية أخرى مثل بيرو الكترينك (مواد لها خاصية إنتاج تيار كهربائي عند تطبيق إجهاد ميكانيكي عليها مثل البلورات وبعض أنواع السيراميك) وسكنيتو إلكترونيك (مواد لها خاصية عند تطبيق تيار كهربائي عليها ينتج عنها رد فعل ميكانيكي تطول أو تقصر) أو تحضير مواد ذات ناقلية فائقة أو إنتاج مركبات في مجال التعدين كتحضير الخلائط ذات المواصفات الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية النوعية. [1-4]

ولهذا اتجهت الدراسات الحديثة لتحضير هذه المركبات سواء من تفاعلات العناصر البلورية الصلبة مع بعضها البعض [6,5] أو تحضير منتجات من أكاسيدها [7] أو من أملاحها، لذا اعتمادا على هذه الدراسات المرجعية سنتناول ما يخص بحثنا المتضمن دراسة توازنات الأطوار في الجملّة البلورية لكلوريد الباريوم مع كربونات الصوديوم وذلك بالاعتماد على قاعدة توازن الأطوار في الجملّة الثنائية . التي تعطى بالعلاقة الآتية: (تستخدم في الدراسة النظرية للبحث)

$$F + \Phi = K + n$$

حيث:

F : عدد درجات الحرية

Φ : عدد الأطوار البلورية

K : عدد المركبات

n : الشروط الخارجية من ضغط ودرجة حرارة (T,P) .

يمكن أن نحصل على تراكيب بلورية جديدة عند نسب مولية مختلفة ودرجات حرارة متباينة لاسيما أن الأملاح المستخدمة لها خصائص نوعية ومنتوعة إذ يحضر منها مغناط دائمة أو تستخدم كمؤكسدات قوية أو كمدخرات كهربائية أو يمكن استخدامها في مجالات تكنولوجية تقنية في مجالات الطب أو في مجالات أخرى في الصناعة (أصبغة ، دهانات).

في دراسة مرجعية بعنوان قام بها كل من :

O.V.MerkulovA.A.MorkoveM.V.PatrakeevI.A.LenidovE.V.ShalaevaA.P.Tytyunnik and V.L.Kozhevnikov(2017)

في هذه الدراسة تم دراسة توازنات الأطوار في الجملّة الثلاثية

(99%) MoO₃ , (99%) Fe₂O₃ , (98%) SrCO₃ ثم تم إجراء عملية المزج بالسحق في الهاون لتحقيق التجانس العالي للأكاسيد السابقة: وتبين هذه الدراسة تشكل مركب بلوري δ-SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O₃ من خلال الخطوات الآتية:

ثم تم عملية معالجة العينة في فرن خاص تصل درجة حرارته حتى 3000C⁰ عند درجات حرارية

0C(1200-800) تم كلسنة المسحوق عند درجة حرارة 1000C⁰ ثم تم تحليل العينة باستخدام جهاز XRD نوع PROTO AXRD حيث يتم إسقاط أشعة سينية خاصة بالنحاس CuKa أحادي طول الموجة λ=1.5418Å على المسحوق لتتعرض من خلاله يتم الحصول على مخطط يسجل قيم الزوايا (θ) في المجال (20-80)° بدلالة شدة انعراج الأشعة السينية. ثم تم استخدام برنامج محاكاة تعتمد على المقارنة بين النتائج التجريبية والنتائج التي تم التوصل إليها بحسابات نظرية باستخدام برنامج REX POWDER DIFRCTION [8-9].

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث

تتمثل أهمية البحث في الحصول على مركبات بلورية في الجمل الثنائية لكلوريد الباريوم مع كربونات الصوديوم الثنائية لما لهذه الأملاح من خواص نوعية في مجالات التكنولوجيا لذا كان من المهم دراسة إمكانية الحصول على أطوار جديدة عند نسب مولية مختلفة ورسم مخططات توازنات الأطوار لها . لاسيما أن الأملاح المأخوذة للدراسة تملك أنظمة بلورية مختلفة وبالتالي يمكن التنبؤ بنتائج تكنولوجية هامة

هدف البحث

دراسة تشكل المركبات المختلفة في الجملة الثنائية ($BaCl_2-Na_2CO_3$) عند نسب مولية مختلفة .

طرائق البحث ومواده:

1-المواد المستخدمة:

- كلوريد الباريوم ($BaCl_2$ (MERCK 99.9%)

- كربونات الصوديوم (Na_2CO_3 (MERCK 99.9%)

2- الأجهزة المستخدمة في البحث:

- جهاز XRD . (هيئة الطاقة الذرية - دمشق)

- جهاز الحرارة التفاضلي DTA (PT1600 جامعة حلب - كلية العلوم - قسم الكيمياء)

- جهاز تحديد نقطة الانصهار. (MP.CWF1200) المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - دقة القياس (0.5-0.8 درجة مئوية).

- جهاز EDX. (هيئة الطاقة الذرية - دمشق)

- المجهر الالكتروني SEM. (هيئة الطاقة الذرية - دمشق)

3- تحضير العينات :

3-1- تم تحضير تسع عينات وفق الطريقة السيراميكية وفق الخطوات الآتية (وزن كل عينة /3غرام/) . نأخذ الوزن المطلوب من كل مادة حسب نسبتها في كل عينة.

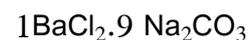
تحسب الأوزان الغرامية لكل مركب في كل عينة حسب النسب المولية وفق الآتي:

الوزن الجزيئي لكلوريد الباريوم (208.23g/mol)

الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم (106 g/mol)

العينة الأولى : نسبة كلوريد الباريوم فيها 10%

نسبة كربونات الصوديوم فيها 90%، فيكون تركيب العينة وفق الصيغة التالية :



$$208.23 \times 1 + 106 \times 9 = 1162.23 \text{ gr}$$

$$208.23 \div 1162.23 = 0.179 \text{ gr}$$

$$106 \times 9 \div 1162.23 = 0.820 \text{ gr}$$

وزن كلوريد الباريوم في العينة الأولى 0.179gr
وزن كبريتات النحاس الثنائية في العينة الأولى 0.820gr.
وهكذا تحسب وزن كلوريد الباريوم وكربونات الصوديوم في العينات التسع وفق النسب المولية المأخوذة كما هو موضح بالجدول (1).

الجدول (1) يوضح وزن كلوريد الباريوم وكربونات الصوديوم في العينات التسع وفق النسب المولية المأخوذة.

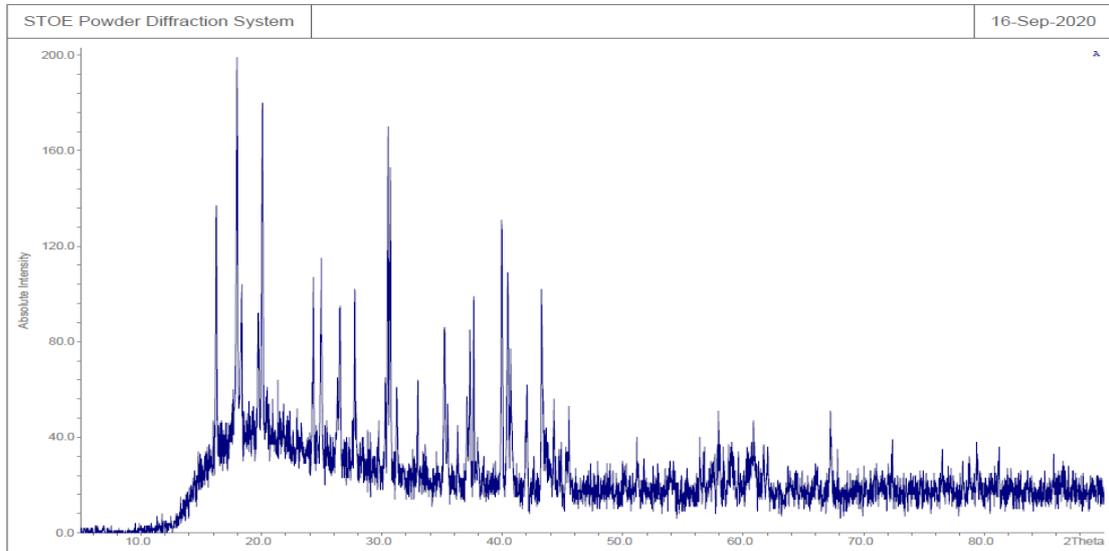
رقم العينة	نسبة BaCl ₂ في العينة %	وزن BaCl ₂ في العينة gr	نسبة Na ₂ CO ₃ في العينة %	وزن Na ₂ CO ₃ في العينة gr
1	10	0.180	90	0.820
2	20	0.330	80	0.670
3	30	0.458	70	0.542
4	40	0.568	60	0.432
5	50	0.662	50	0.338
6	60	0.746	40	0.254
7	70	0.820	30	0.180
8	80	0.888	20	0.112
9	90	0.946	10	0.054

الجدول (1): يبين أوزان كلوريد الباريوم وكربونات الصوديوم في العينات المدروسة.
* وتم استخدام ثلاثة اضعاف اوزان المواد في كل عينة ليكون وزن كل (عينة 3 غرام).
تخلط العينات وتطحن باستخدام مدق وجفنة من العقيق لتحقيق أكبر قدر من التجانس ثم تحضر على شكل أقراص باستخدام ضاغط هيدروليكي يدوي (3 طن) ومن ثم كلست العينات المحضرة جميعها عند الدرجة (700 C⁰) لمدة (8) ساعة (تم اعتماد هذه الدرجة لان درجة انصهار كلوريد الباريوم 963 C⁰ ودرجة انصهار كربونات الصوديوم 851 C⁰ وفي هذه الدراسة نريد الوصول لحالة التليد للعينات) ، واستخدم جهاز DTA لمعرفة التحولات الطورية للعينات المحضرة ومن ثم حددت درجات انصهار للعينات المحضرة باستخدام جهاز قياس نقطة الانصهار mp.cwf1200 .
كما أجريت دراسة طيفية لجميع العينات باستخدام تقانة الأشعة السينية XRD [11-12].
ثم استخدم المجهر الإلكتروني SEM وجهاز EDX للمساعدة في تحديد هوية المركب المتشكل.

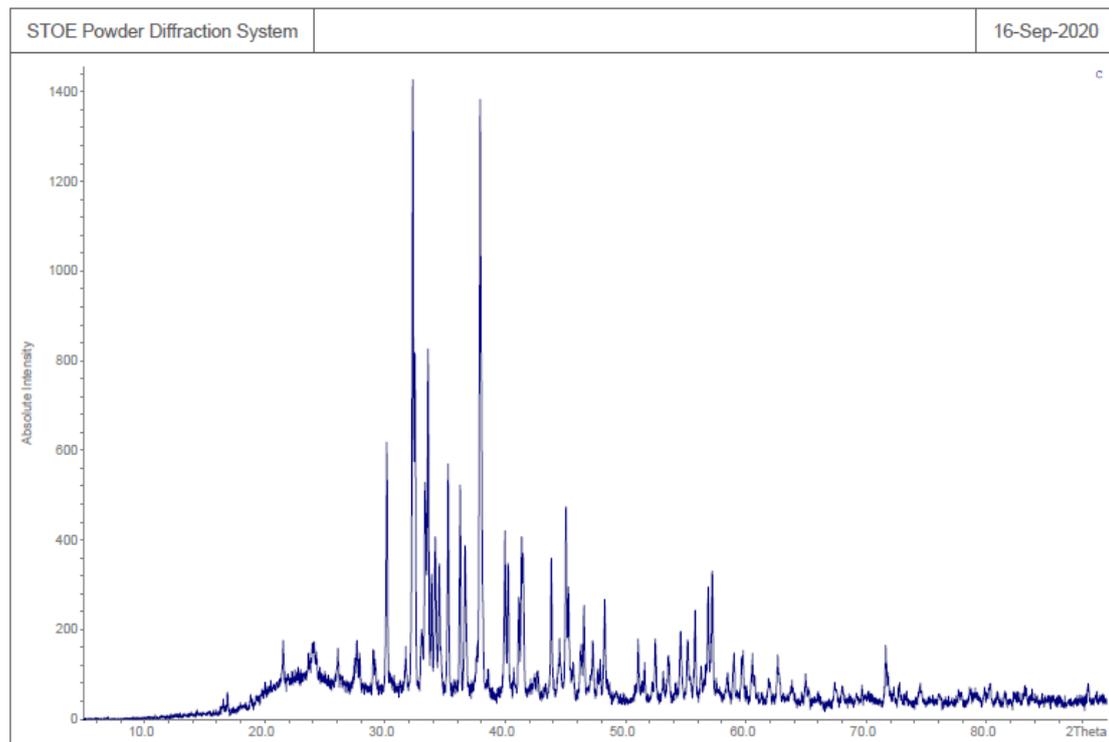
النتائج والمناقشة:

1- دراسة مطيافية الأشعة السينية XRD [13-14]
تمت دراسة العينات التسع المدروسة بالإضافة لطيفي كلوريد الباريوم مع كربونات الصوديوم باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية XRD وكانت النتائج وفق الآتي:

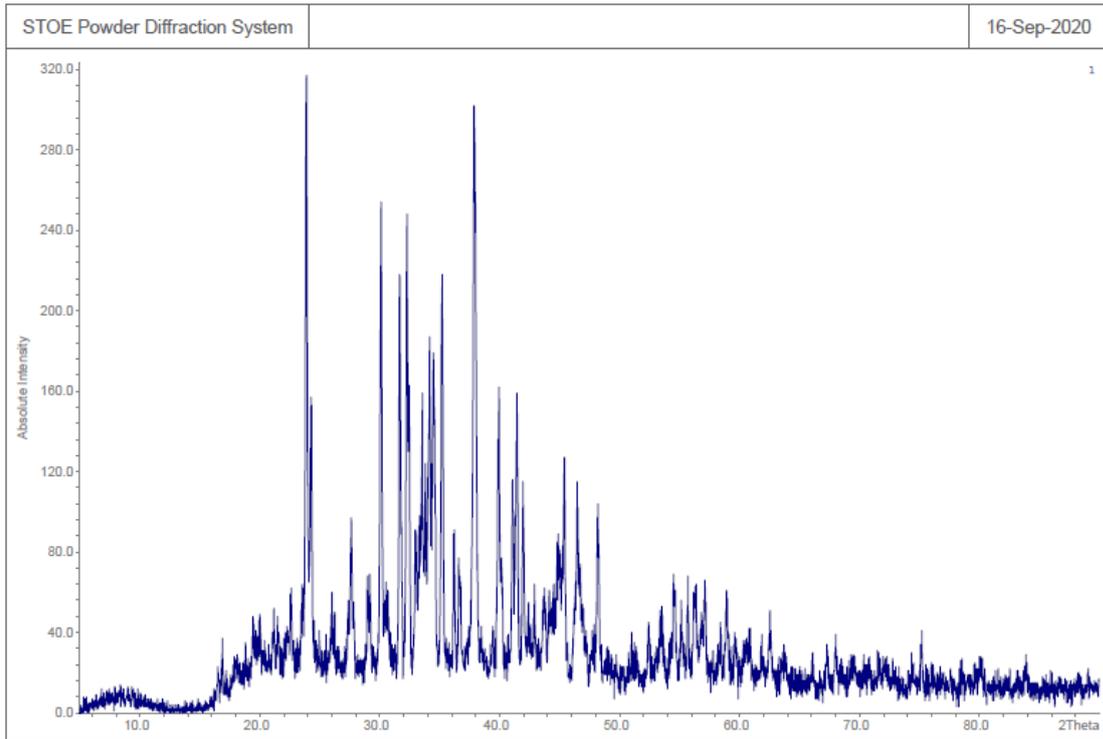
تتضمن الأشكال من (1) وحتى (11) طيوف انعراج الأشعة السينية XRD للعينات التسع المدروسة بالإضافة لطيوف كلوريد الباريوم و كربونات الصوديوم النقية للمقارنة.



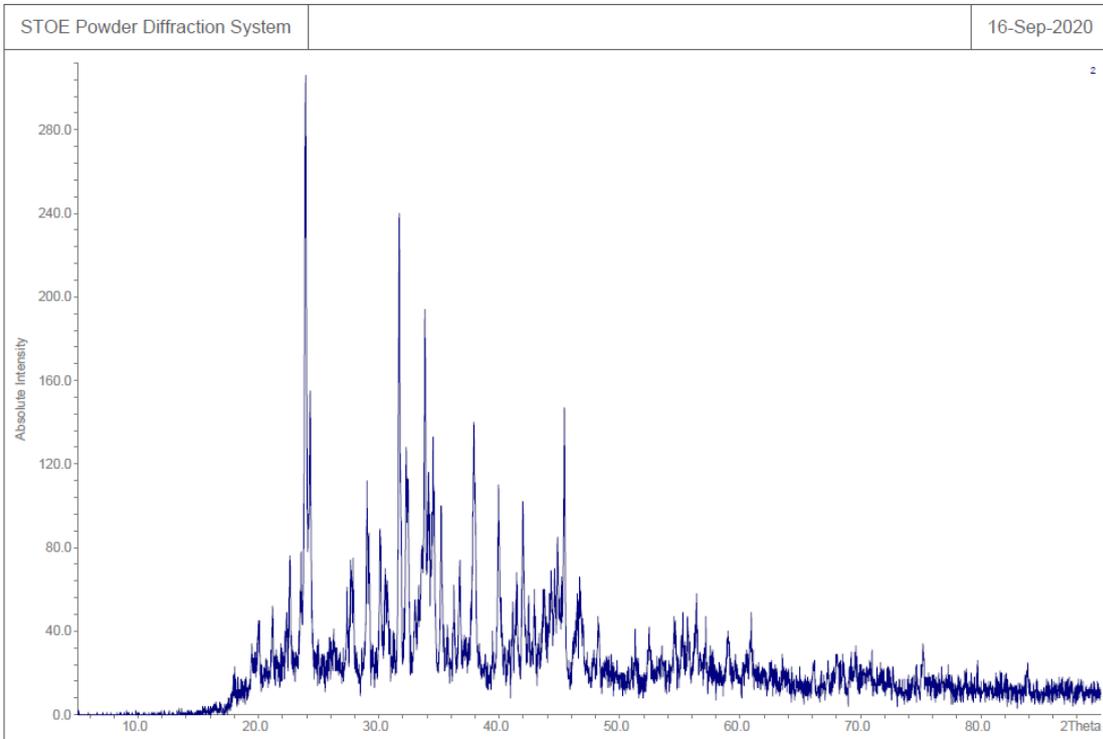
الشكل (1) : يوضح طيف عينة كلوريد الباريوم النقية .



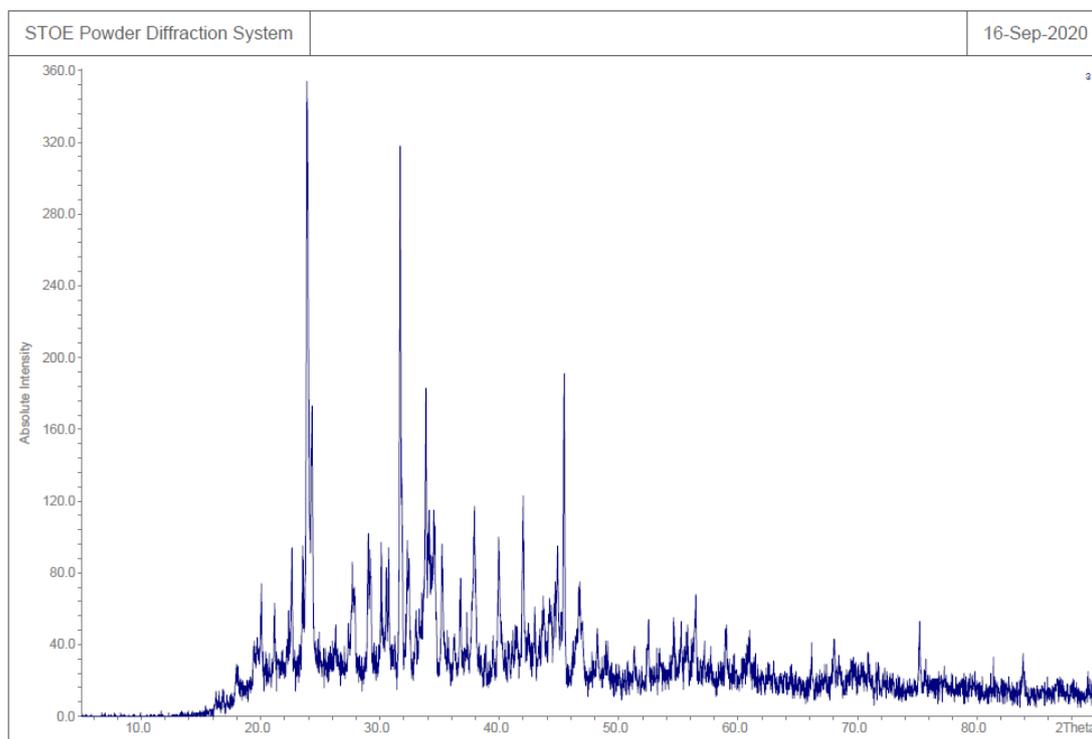
الشكل (2) : يمثل طيف عينة كربونات الصوديوم النقية.



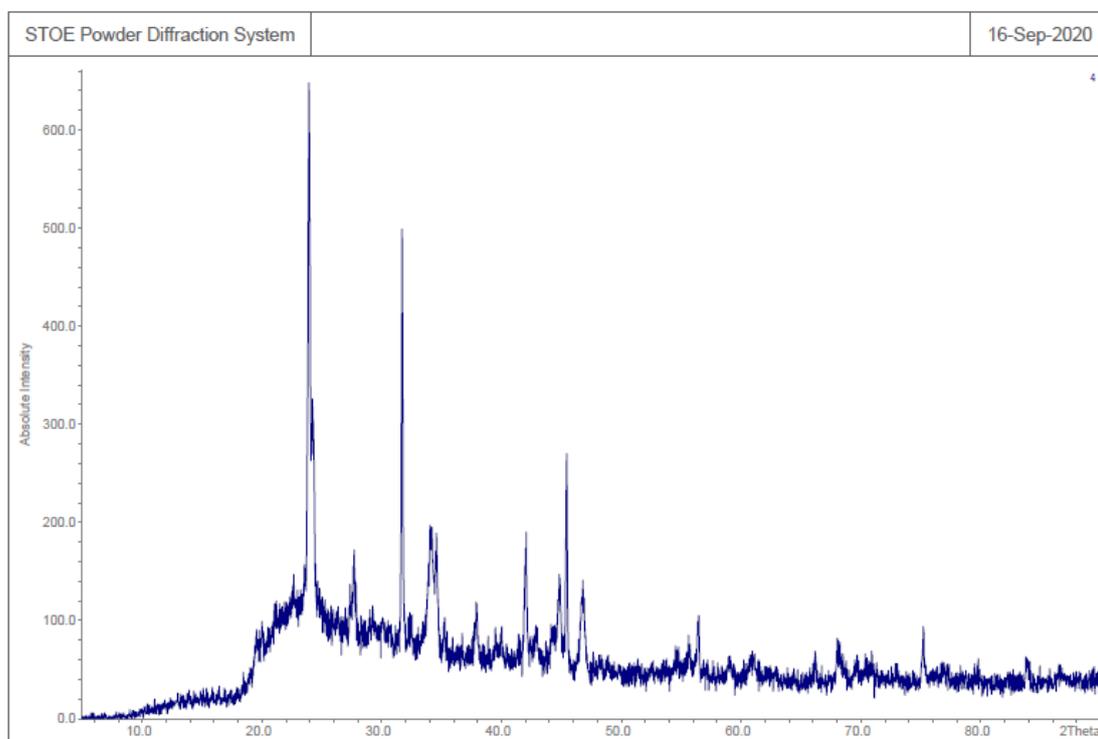
الشكل (3): يوضح طيف العينة الأولى (10% كلوريد الباريوم - 90% كربونات الصوديوم).



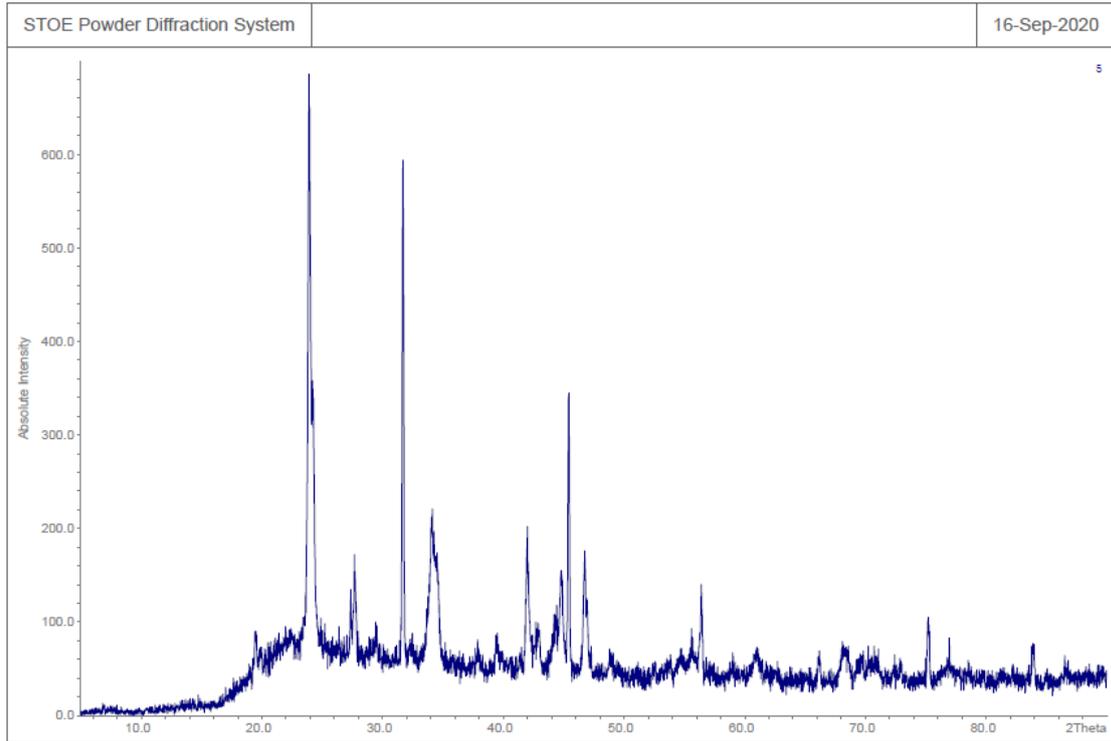
الشكل (4): يوضح طيف العينة الثانية (20% كلوريد الباريوم - 80% كربونات الصوديوم).



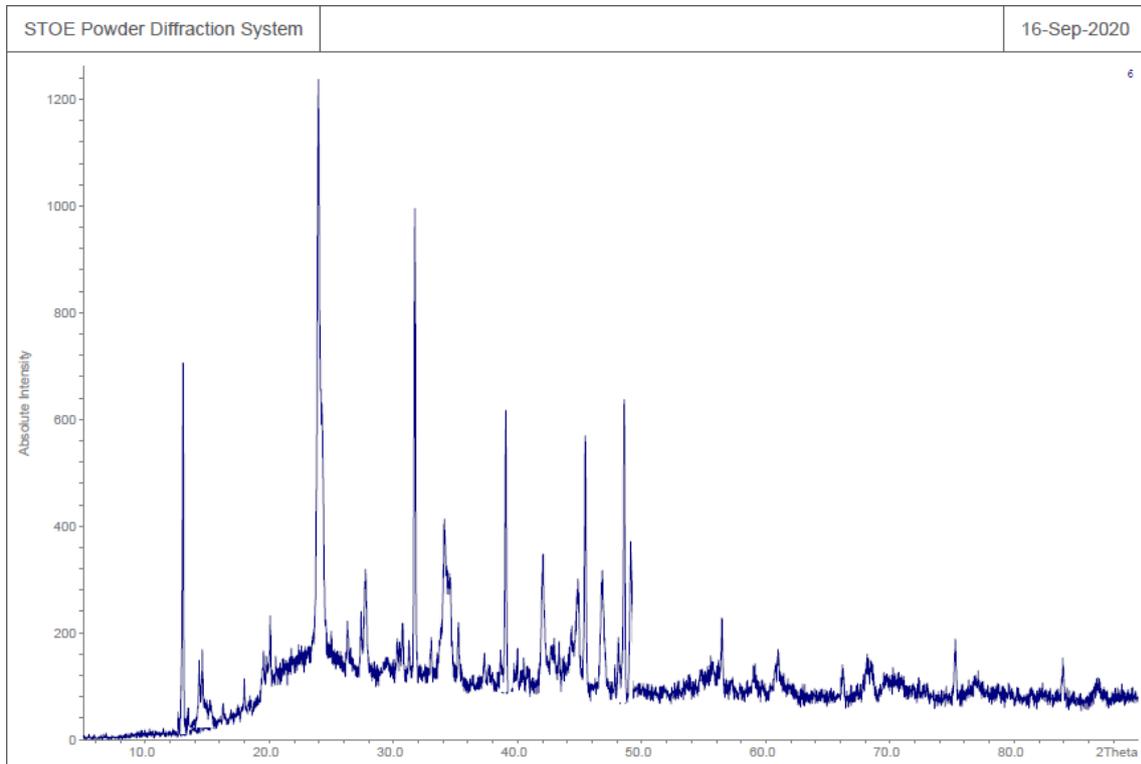
الشكل (5): يوضح طيف العينة الثالثة (30% كلوريد الباريوم - 70% كربونات الصوديوم).



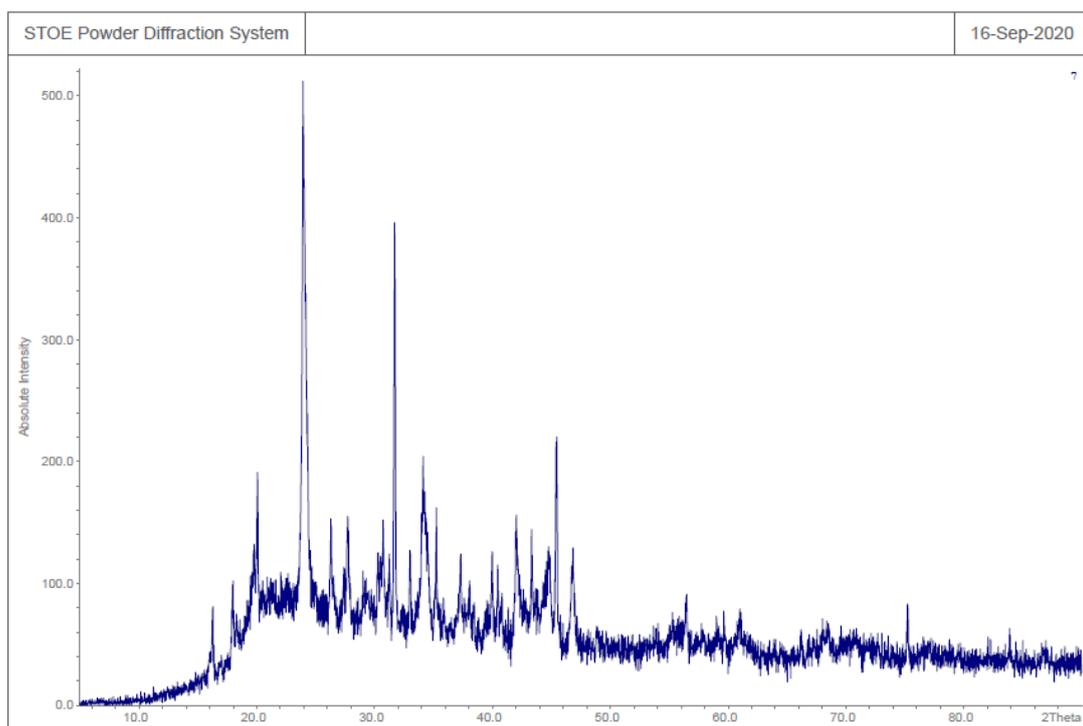
الشكل (6): يوضح طيف العينة الرابعة (40% كلوريد الباريوم - 60% كربونات الصوديوم).



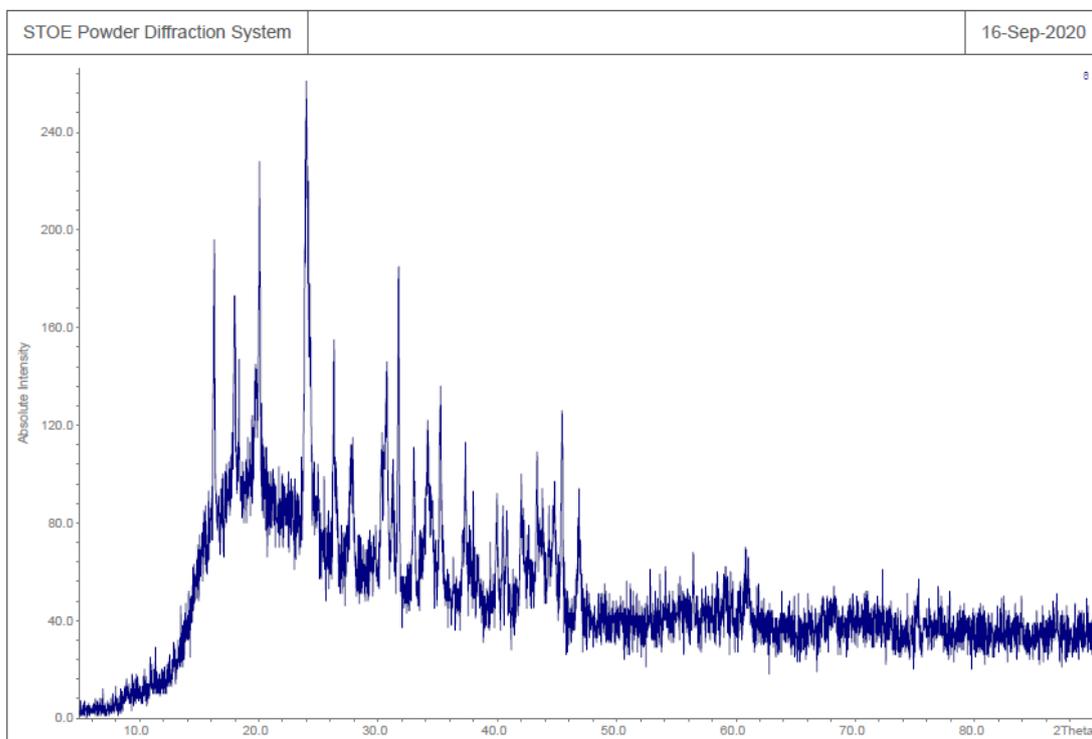
الشكل (7): يوضح طيف العينة الخامسة (50% كلوريد الباريوم - 50% كربونات الصوديوم).



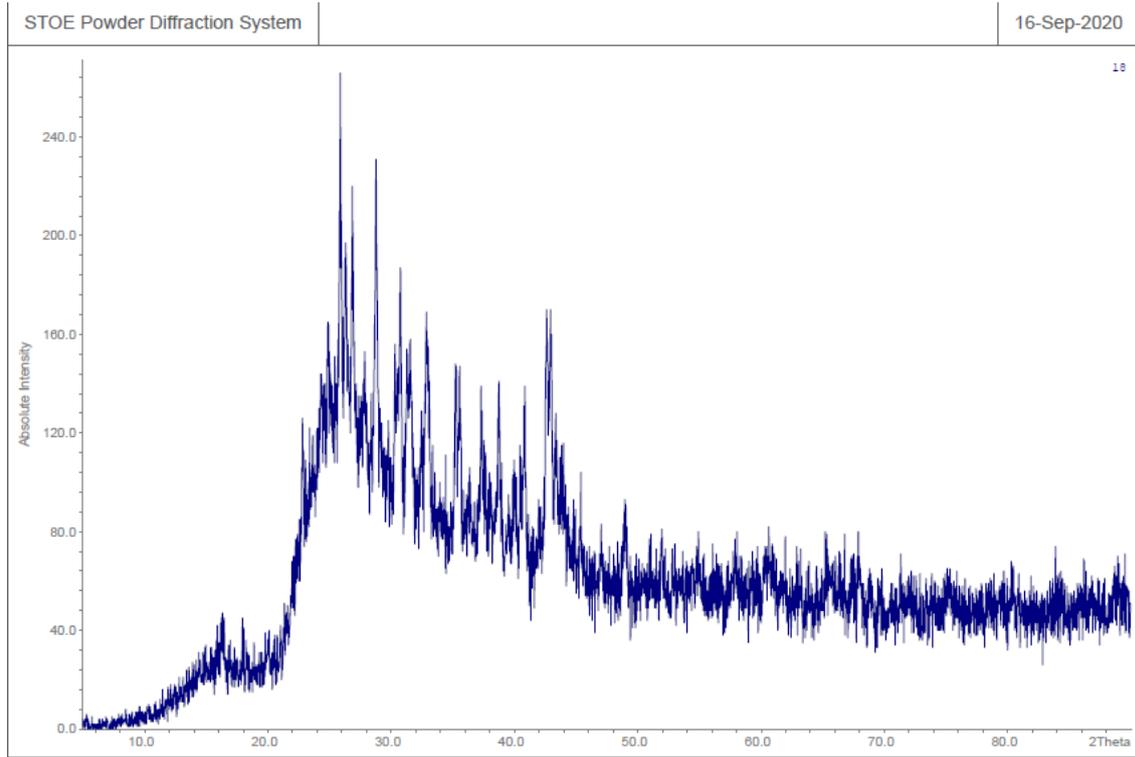
الشكل (8): يوضح طيف العينة السادسة (60% كلوريد الباريوم - 40% كربونات الصوديوم).



الشكل(9): يوضح طيف العينة السابعة (70% كلوريد الباريوم - 30% كربونات الصوديوم).



الشكل(10): يوضح طيف العينة الثامنة (80% كلوريد الباريوم - 20% كربونات الصوديوم).

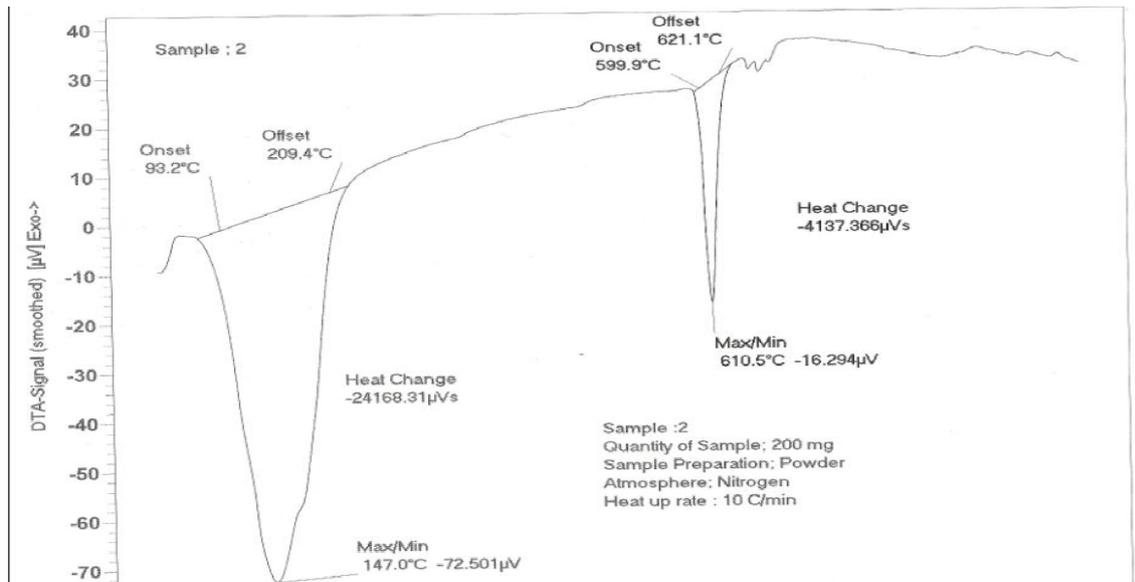


الشكل (11): يوضح طيف العينة التاسعة (90% كلوريد الباريوم - 10% كربونات الصوديوم).

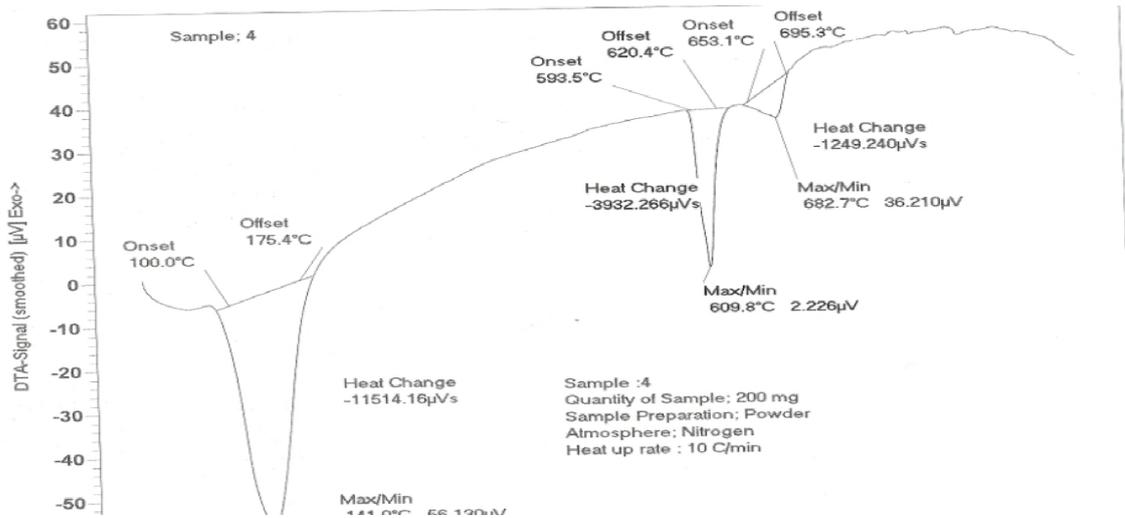
2- دراسة التغيرات الحرارية بجهاز الحرارة التفاضلي DTA.

تمت دراسة العينات (2,4,6,8) باستخدام DTA وكانت النتائج وفق الآتي:

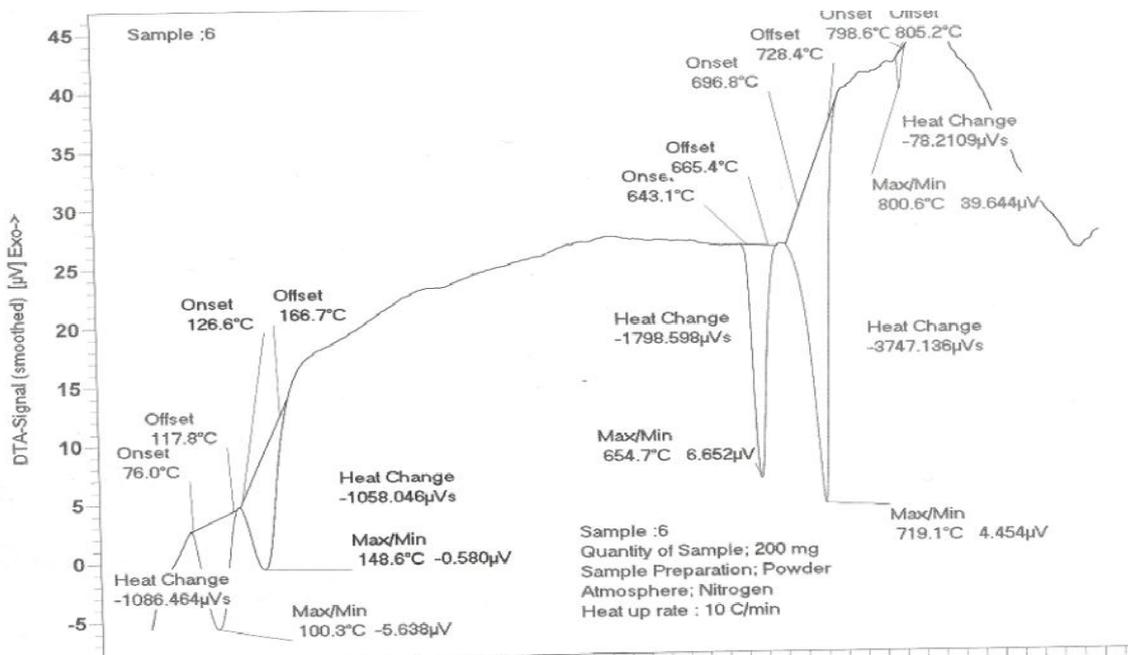
توضح الأشكال من (12-13-14-15) منحنيات التغيرات الحرارية DTA والوزنية TG للعينات المدروسة.



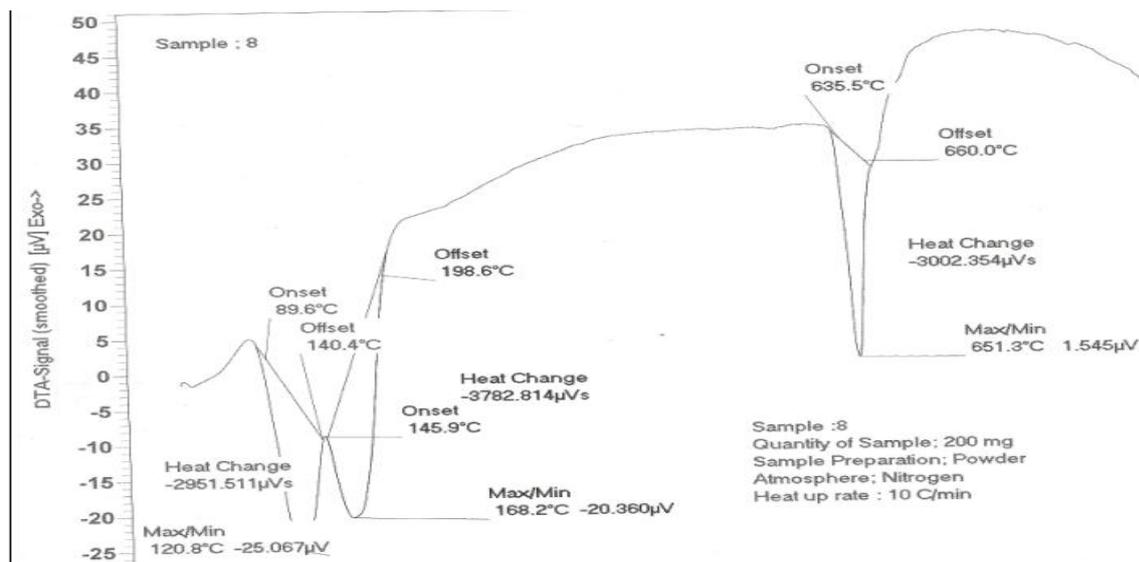
الشكل (12): يوضح منحنى DTA للعينة الثانية.



الشكل (13): يوضح منحنى DTA للعينة الرابعة.



الشكل (14): يوضح منحنى DTA للعينة السادسة.



الشكل (15): يوضح منحنى DTA للعينة الثامنة.

تبين مخططات DTA السابقة التحولات الطورية للجملية المدروسة في العينات من (الثانية - الرابعة - السادسة - الثامنة) ، وتوضح المخططات درجات الانصهار للعينات المحضرة كما هو موضح بالجدول (2) الجدول (2) يوضح قيم درجات الحرارة لخط الانصهار للعينات المدروسة باستخدام DTA.

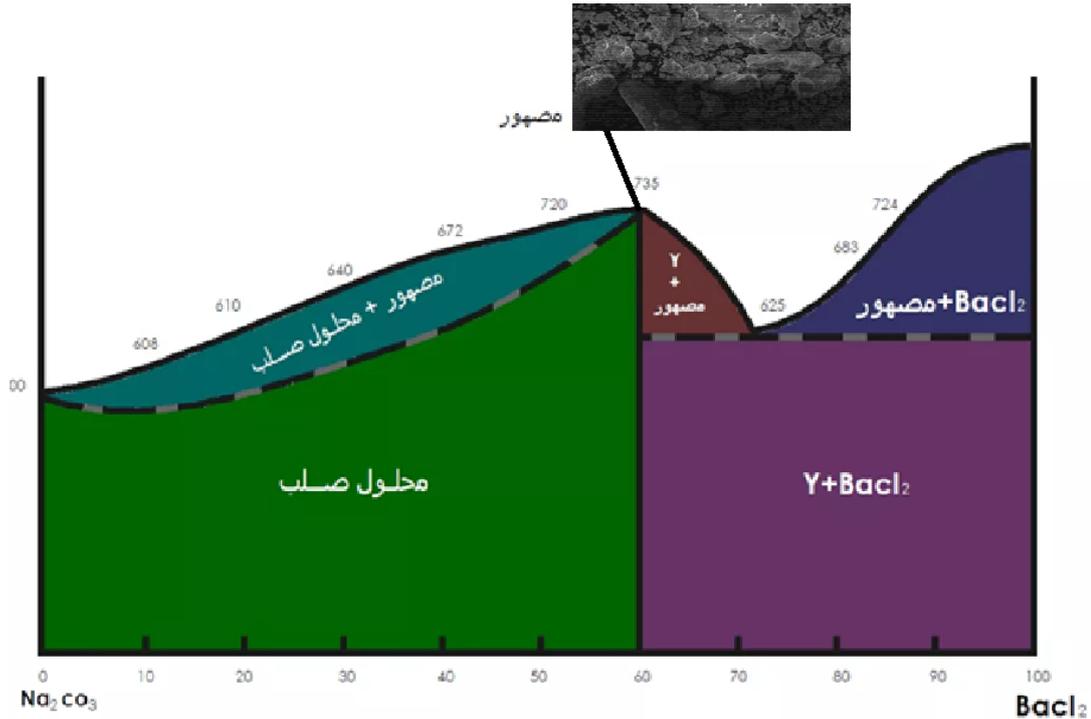
درجات الانصهار /C ⁰	رقم العينة
610	2
682	4
800	6
651	8

وتم قياس درجات انصهار العينات المدروسة في الجملية BaCl₂- Na₂CO₃ باستخدام جهاز قياس نقطة الانصهار والنتائج موضحة بالجدول (3)

الجدول(3) يوضح قيم درجات حرارة الانصهار للعينات المدروسة باستخدام MP.CWF.1200.

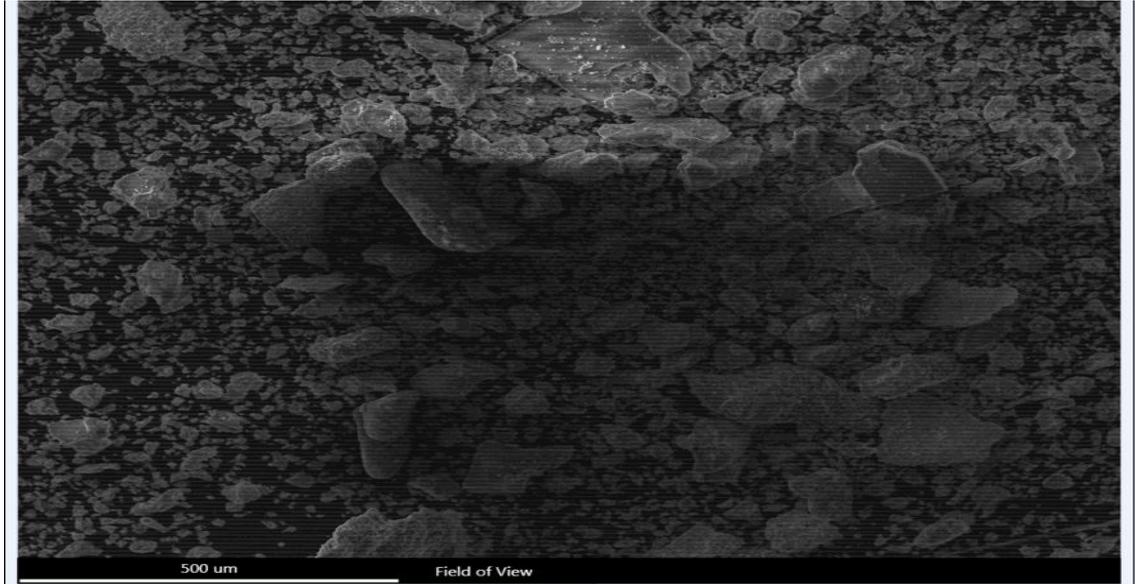
درجة حرارة الانصهار C ⁰	كلوريد الباريوم BaCl ₂	كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃	النسب المئوية للعينات
608	10	90	العينة الأولى
615	20	80	العينة الثانية
642	30	70	العينة الثالثة
678	40	60	العينة الرابعة
720	50	50	العينة الخامسة
735	60	40	العينة السادسة
625	70	30	العينة السابعة
685	80	20	العينة الثامنة
724	90	10	العينة التاسعة

الجدول (2) يوضح درجات انصهار العينات المدروسة في الجملة $BaCl_2 - Na_2CO_3$.
 * تم استخدام جهاز قياس نقطة الانصهار MP.CWF.1200 يعطي معلومات أدق عن درجات الانصهار المقاسة باستخدام جهاز DTA
 بالاعتماد على نتائج XRD، وDTA وجهاز تحديد نقطة الانصهار ثم رسم مخطط التوازن الطوري لهذه الجملة كما هو موضح بالشكل (16) والذي يبين تشكل محلول صلب إذ تتحلل كربونات الصوديوم في كلوريد الباريوم حتى النسبة 60% من كلوريد الباريوم وتشكل مركب $(Y=Ba_6Na_8Cl_{12}C_4O_{12})$ ينصهر دون أن يتفكك عند النسبة 60% من كلوريد الباريوم،



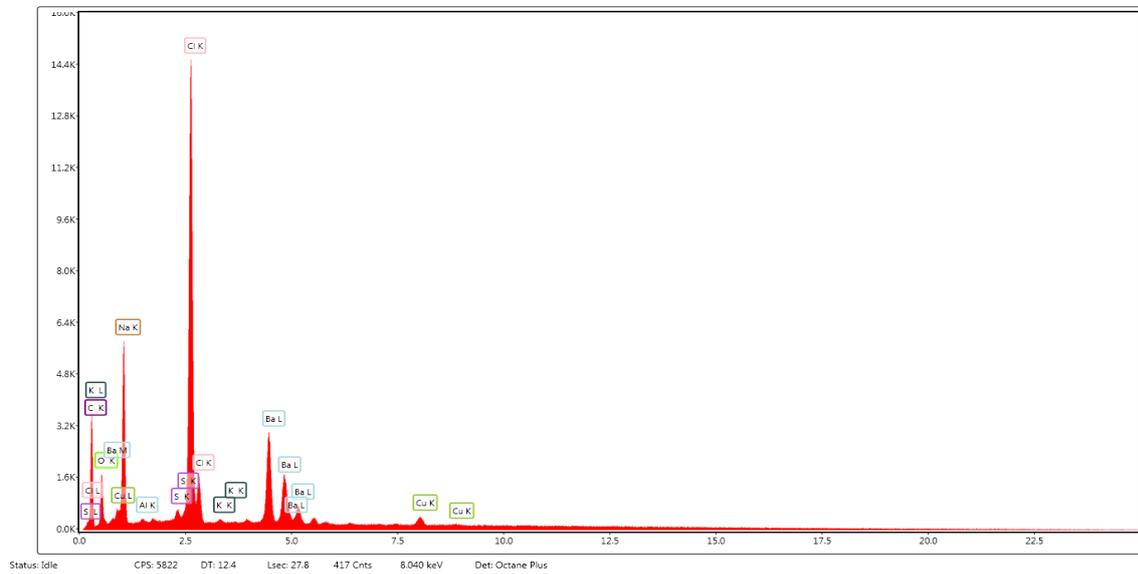
الشكل (16): يوضح مخطط التوازن الطوري للجملة المدروسة $BaCl_2 - Na_2CO_3$

3- تم تحليل العينة السادسة التي يتشكل فيها المركب باستخدام المجهر الإلكتروني SEM وتم الحصول على صورة لبلورات المركب المتشكل الموضح بالشكل (17) وكما تم تحليل العينة المذكورة تحليلًا كيميائيًا باستخدام EDX كما هو موضح بالشكل (18).



الشكل (17): صورة للمركب المتشكل باستخدام المجهر الإلكتروني SEM.

يوضح الشكل (17) صورة لبلورات المركب $(Ba_6Na_8Cl_{12}C_4O_{12})$ المتشكل في الجملية $(BaCl_2-Na_2CO_3)$ باستخدام المجهر الإلكتروني SEM: تبين هذه الصورة بأن البلورات متماثلة ومتشابهة فيما بينها مما يدل على تشكل مركب كيميائي بلوري جديد X.



الشكل (18): يوضح مكونات العينة السادسة (60% كلوريد الباريوم - 40% كربونات الصوديوم) باستخدام جهاز EDX

الجدول(4) يبين نسب العناصر المكونة للمركب ($\text{Ba}_6\text{Na}_8\text{Cl}_{12}\text{C}_4\text{O}_{12}$) X=:

Element	Weight %	Atomic %	Error %	Net Int.	K Ratio	Z	R	A	F
C K	11.7	37.97	10.58	692.1	0.0342	1.4302	0.8303	0.2044	1
O K	2.07	5.05	8.84	373.26	0.0119	1.36	0.8561	0.4232	1
Cu L	0.84	0.51	12.61	90.16	0.005	0.9799	1.0088	0.6104	0.9969
Na K	7.4	12.55	7.46	1472.09	0.0459	1.2276	0.8882	0.504	1.0021
Al K	0.09	0.13	24.5	24.1	0.0007	1.1993	0.9075	0.6604	1.0067
S K	0.5	0.61	8.01	119.94	0.0054	1.1976	0.9334	0.8784	1.0296
Cl K	25.84	28.41	3.6	5173.1	0.2741	1.1387	0.9414	0.9138	1.0193
K K	0.2	0.2	30.85	28.22	0.0022	1.1328	0.9567	0.9201	1.043
Ba L	51.36	14.57	5.03	1246.23	0.4044	0.7577	1.0833	1.0106	1.0283

تفسير النتائج:

تبين من دراسة طيف الأشعة السينية للجملة المدروسة الآتي:

1- نلاحظ من طيف العينة السادسة (60% كلوريد الباريوم - 40% كربونات الصوديوم) ظهور قمم جديدة ووجود

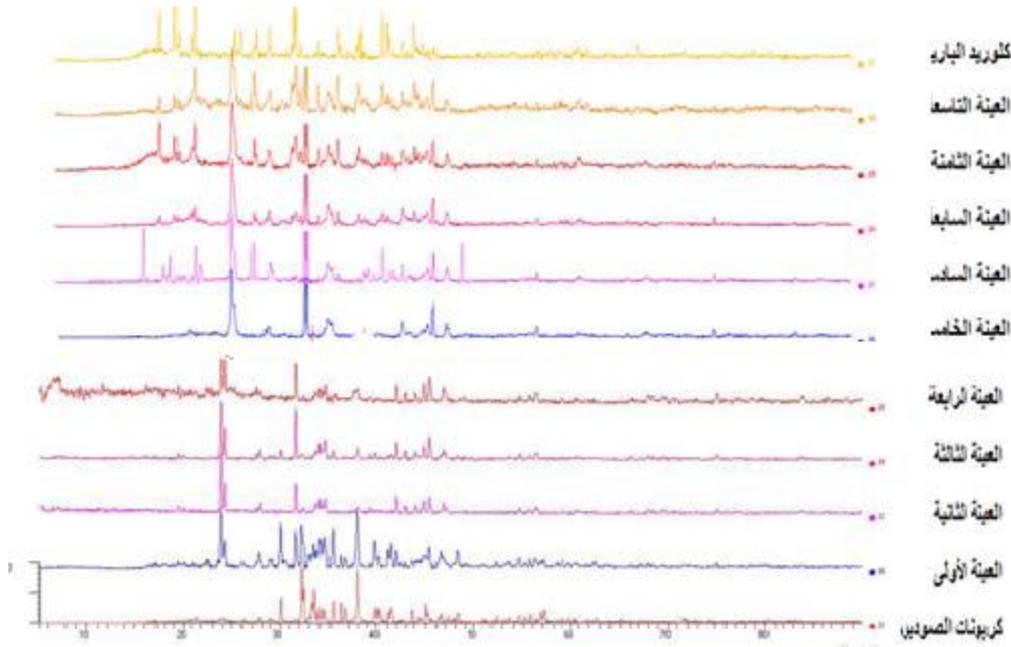
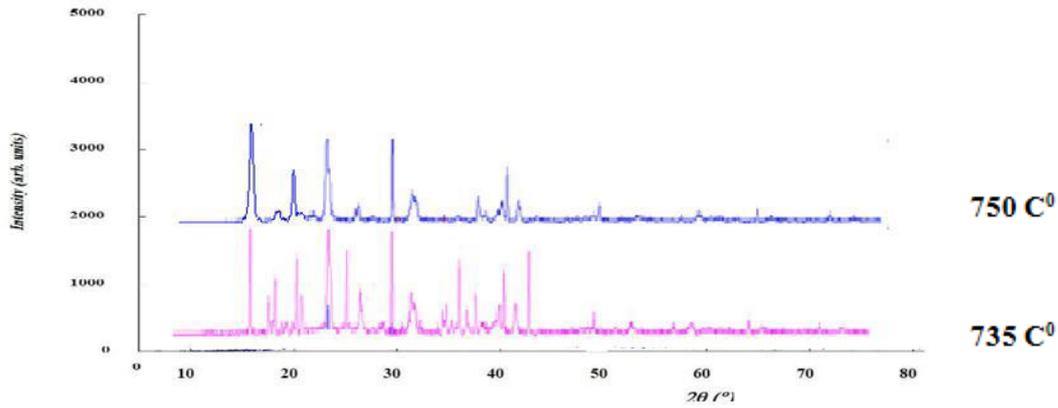
انحراف في قمم العينات الأساسية وهذا يدل على تشكل مركب جديد. [15]

2- تشكل محلول صلب على اساس المركب الجديد بحيث تحل كربونات الصوديوم في المركب

($\text{Ba}_6\text{Na}_8\text{Cl}_{12}\text{C}_4\text{O}_{12}$). [16]

3- تشكل مركب عند النسبة 60% من كلوريد الباريوم له الصيغة ($\text{Ba}_6\text{Na}_8\text{Cl}_{12}\text{C}_4\text{O}_{12}$) ينصهر دون أن يتفكك

، وتم التأكد من ذلك حيث صهر المركب المتشكل عند درجة حرارة 750 C^0 ومن طيف الأشعة السينية للمركب المدروس الموضح بالشكل (20) يتبين بأنه ينصهر دون أن يتفكك.

الشكل (19) يبين طيوف XRD للأشعة السينية في الجملة BaCl₂-Na₂CO₃

الشكل (20) يوضح XRD للمركب قبل وبعد عملية الصهر.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات

- 1 - نلاحظ من طيوف الأشعة السينية تشكل محلول صلب إذ تتحلل كربونات الصوديوم في المركب (Ba₆Na₈Cl₁₂C₄O₁₂) وتشكل المحلول الصلب في هذه الجملة يتفق مع الشروط اللازمة لتشكيل المحلول الصلب وهي :
 - يتشكل محلول صلب غير محدود إذا كان الفرق بين أنصاف الأقطار أقل من 15 % وإذا كان الفرق أكبر من هذه القيمة يتشكل محلول صلب محدود وفي هذه الدراسة الفرق بين أنصاف الأقطار هو 36 %
$$r = r_{Ba} - r_{Na} = 2.22 - 1.86 = 0.36 * 100 = 36\%$$
- تكون الانحلالية محدودة بين عنصرين إحداهما ذو وكهرسلبية عالية والآخر ذو وكهرسلبية منخفضة ، وفي هذه الدراسة وكهرسلبية الكلور (3.16) وكهرسلبية الكربون (2.5).
- يحدث الانحلال المحدود إذا كان للمركبات أنظمة بلورية مختلفة ، وفي هذه الدراسة المركبان لهما أنظمة بلورية مختلفة فكلوريد الباريوم BaCl₂ لها نظام بلوري رباعي متعامد. وكربونات الصوديوم لها نظام بلوري أحادي الميل.

2 - نلاحظ من منحنيات DTA وجود تحولات طوريه حتى 60% من كلوريد الباريوم، وهذه التحولات الطورية قد تكون ناتجة عن تشكل المحلول الصلب والمركب ($X = (\text{Ba}_6\text{Na}_8\text{Cl}_{12}\text{C}_4\text{O}_{12})$).

التوصيات:

- 1- نعم هذه التجربة على بعض المنشآت لما قد تحققه من تطور في الصناعات التكنولوجية (الخلايا الكهربية - درارات الكترونية)
- 2- يمكن دراسة الصفات الفيزيائية الكيميائية والكيميائية والكهربائية والميكانيكية للمركب والمحلول الصلب المتشكل.
- 3- تطبيق هذه الدراسة على أنواع أخرى من المركبات (معادن - أكاسيد).
- 4- قد يكون من المفيد الربط بين الأبحاث التي تتناول المواضيع نفسها .

References:

- [1] E.C. C. de Souza, R. Muccillo, " Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors ", *Materials Research*. 13(3): 385-394, (2010).
- [2] Khedidja Sahraoui, " Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ", diplôme de Magister, Université Mentouri - Constantine, Algérie, (2008).
- [3] M. Doreir BENZEBEIRI, " Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ ", thèse doctorat, Université Mentouri - Constantine, Algérie, (2012).
- [4] Loïc Le Dréau, " Phase transitions and oxygen ordering in $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ and (T, T')- La_2CuO_4 : single crystal growth and structural studies using synchrotron and neutron diffraction methods", these doctorat, Université de Rennes 1, France, 2011.
- [5] Y. Zhang, J.O. Sofu, A.A. Luo, Zikui, Ca-Sr, systems *Journal of alloys and compounds*, (2006).
- [6] M. Aljarrah, U. Aghaulor, M. Medraj, *Thermodynamic assessment of the Mg- Zn-Sr system*, *Intermetallics*, 15 (2) (2007) 93-97.
- [7] Zhang C, Cao W, Chen S-L, Zhu J, Zhang F, Luo A, et al. *Precipitation simulation of AZ91 alloy*. *Journal of Metals*. 2014;66(3):389-396.
- [8] O.V. Merkulov, A.A. Morkove, M.V. Patrakeev, I.A. Lenidov, E.V. Shalaeva, A.P. Tytyunnik and V.L. Kozhevnikov (2017).
- [9] BOUDRAA, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V ", Mémoire de magister, université mentouri, Constantine, Algérie, (2010).
- [10] P. Lemmens P. Millet, "Spin - Orbit - Topology. a Triptych", *Led. Notes Phys.* 645, 2004.
- [11] H. Schmid, "MUL TI-FERROIC MAGNETOELECTRICS", *Ferroelectrics*, 2014.
- [12] J. Rodríguez Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", 55-69.2012
- [13] L. Lutterotti S. Matthies, H. R. Wenk, "Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction", *IUCr: Newsletter of the CPD*. 2008
- [14] M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, rex: "a computer program for structural analysis using powder diffraction data", *j. appl. cryst.* (2009) .
- [15] Patti Wiginton (31 August (2016)). "Using Crystals and Gemstones.
- [16] Callister Jr., William D. (2006). *Materials Science and Engineering: An introduction* 0-471-John Wiley Sons . ISBN.35446-5.