

دراسات توازنات الأطوار في الجملة الثنائية لميتافانادات الصوديوم مع موليبدات الكالسيوم $\text{NaVO}_3\text{-CaMoO}_4$

الدكتور محمد ديب*

وجدي صالح**

(تاريخ الإيداع 22 / 12 / 2016. قُبل للنشر في 23 / 3 / 2017)

□ ملخص □

تم في هذا البحث دراسة توازنات الأطوار في الجملة الثنائية ($\text{NaVO}_3\text{-CaMoO}_4$) مخبرياً (في مخابر كلية العلوم) حيث يعتبر مفهوم التحولات الطورية، الأساس للعديد من العلوم الطبيعية، كالكيمياء والفيزياء وعلم الأحياء، ومنها يعد المنطلق للعلوم الهندسية كالهندسة الميكانيكية والكهربائية وهندسة المواد. تعتبر 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، المعادن الزجاجية) والتي يمكن من خلالها ان يحل العديد من المشاكل التقنية التي كانت تواجه التكنولوجيا، ومازال هذا الباب مفتوحاً مادامت إرادة تحسين الحياة على أساس التقدم العلمي موجودة.

وعند دراسة تحولات أي مادة ضمن أطوارها، يدرس بما يسمى بمخطط التوازن او مخطط الأطوار، كون توازن المادة موافق للطاقة الأصغرية عند تغيير المتحولات التيرموديناميكية. عملياً من المستحيل الوصول لحالة التوازن، و تكمن أهمية البحث في الحصول على مركبات بلورية في الجمل الثنائية لميتافانادات الصوديوم مع موليبدات الكالسيوم 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 بنى بلورية مختلفة وبالتالي يمكن التنبؤ بأن نواتج الدراسة ستكون هامة وجيدة. وتبين هذه الدراسة تشكل محلول صلب على اساس موليبدات الكالسيوم حيث تتحل ميتافانادات الصوديوم في موليبدات الكالسيوم حتى 40% من ميتافانادات الصوديوم.

الكلمات المفتاحية: ميتافانادات الصوديوم، موليبدات الكالسيوم، مخطط أطوار، محلول صلب.

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

**طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Phase equilibria studies in bilateral wholesale Mataffanadat sodium with calcium molybdate $\text{NaVO}_3\text{-CaMoO}_4$

Dr. Mohamd Deep*
Wajdesaleh**

(Received 22 / 12 / 2016. Accepted 23 / 3 / 2017)

□ ABSTRACT □

In this research study Toisat phase in bilateral Wholesale ($\text{NaVO}_3\text{-CaMoO}_4$) in vitro (in the laboratories of the Faculty of Science), where is the concept of phase transitions, the basis for many of the natural sciences chemistry, physics and biology, which is the premise of science engineering, mechanical and electrical such as engineering and materials engineering. Transitions are considered the metaphase common in nature, it has benefited rights in the development and improvement of old materials, which was able to elaborate the phase transitions unfamiliar (Fluid high, conductivity high, glass metals) and in which they can solve many of the technical problems that were facing the technology, and this is still the door open as long as the will to improve life on the basis of scientific progress exist.

When examining any material changes within the stages, studying the so-called scheme of balance or eccentric scheme, since the material balance energy Minimal when changing variables Altermdinamekih. Practically impossible to reach a state of equilibrium, lies the importance of research to obtain crystalline compounds in the binary strings of dead sodium vanadate with calcium molybdate what these salts from the properties of the quality in the areas of technology, so it was important to study the possibility of obtaining new phases at different Molar ratios and fee balances schemes her eccentric. Especially since the salts derived for the study have different crystalline structures and can therefore predict that the outputs of the study will be important and good.

This study shows form the core of a solution on the basis of calcium molybdate where dissolved sodium molybdate Mataffanadat in calcium up to 40% of sodium Mataffanadat.

Keywords: Mataffanadat sodium, calcium molybdate, phase diagram, solid solution.

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

**Postgraduate Student- Department of Chemistry, Faculty of Science - Tishreen University - Lattakia - Syria demanded

مقدمة:

اهتمت الدراسات التقنية الحديثة منذ مطلع القرن العشرين بإنتاج مركبات صلبة بلورية لما لها من تطبيقات واسعة وأهمية كبيرة في المجالات التقنية المختلفة كتحضير الخزفيات والمواد المقاومة للانصهار وفي إنتاج مركبات بلورية تتمتع بصفات كهربائية نوعية كمكثفات كهربائية أو لها خواص كهربائية أخرى مثل بيزو الكترينك وسكنيتو الكترينك أو تحضير مواد ذات ناقلية فائقة أو إنتاج مركبات في مجالات التعدين المختلفة كتحضير الخلائط ذات مواصفات ميكانيكية وفيزيائية وكيميائية نوعية [1,2,3,4].

ولهذا اتجهت الدراسات الحديثة لتحضير هذه المركبات سواء من تفاعلات العناصر البلورية الصلبة مع بعضها البعض [5,6] أو تحضير منتجات من أكاسيدها [7,8,9] أو من أملاحها [10,11,12]، لذا اعتمادا على هذه الدراسات المرجعية ستناول ما يخص بحثنا المتضمن دراسة توازنات الأطوار في الجملة البلورية لموليدات الكالسيوم مع مينا فانادات الصوديوم وذلك بالاعتماد على قاعدة توازن الأطوار في الجمل الثنائية . التي تعطى بالعلاقة الآتية:

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

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 المأخوذة لها خصائص نوعية ومتنوعة 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) [13,14,15,16].

يعد مفهوم التحولات الطورية ، الأساس للعديد من العلوم الطبيعية ، كالكيمياء والفيزياء وعلم الأحياء ، ومنها يعد المنطلق للعلوم الهندسية كالهندسة الميكانيكية والكهربائية وهندسة المواد . تعتبر التحولات الطورية شائعة في الطبيعة ، فقد استفاد منها الإنسان في تطوير وتحسين مواد قديمة ، ومنها استطاع التوسع في التحولات الطورية غير المألوفة (الموائع الفائقة، الناقلية الفائقة، المعادن الزجاجية) والتي يمكن من خلالها ان يحل العديد من المشاكل التقنية التي كانت تواجه التكنولوجيا ، ومازال هذا الباب مفتوحا مادامت إرادة تحسين الحياة على أساس التقدم العلمي موجودة. وعند دراسة تحولات أي مادة ضمن أطوارها ، يدرس ما يسمى بمخطط التوازن او مخطط الأطوار ، كون توازن المادة موافق للطاقة الأصغرية عند تغيير المتحولات الترموديناميكية . عمليا من المستحيل الوصول لحالة التوازن ، كون الزمن اللازم لبلوغ التوازن كبير جدا (الزمن متحول ليس تيرموديناميكي) أي أنه من المتوقع أن تتوضع الذرات على أماكن استقرارها وإعطائها الزمن الكاف لذلك، وذلك غير ممكن بشكل تام، لكن عمليا من الممكن بلوغ أقرب نقطة للتوازن .

تعد المخططات الطورية لجمال ثنائية المكون متنوعة جدا، وتتعلق بطبيعة العناصر المتفاعلة ، والتي غالبا ماتكون فلزية، إذ تدرس هذه المخططات بدراسة تابعة الانحلالية في الحالة السائلة والصلبة لدرجة الحرارة والتركيز، بدءا من العناصر التي تتحلل مع بعضها بشكل تام حتى العناصر التي تتحلل جزئيا ضمن الأطوار السائلة والصلبة، وبما أن العناصر التي تتحلل مع بعضها بشكل تام محدودة، فتدرس بشكل عام التحولات المرافقة للانحلال الجزئي ، التي أهمها تحول اليوتكتيك.

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث

تتم أهمية البحث في الحصول على مركبات بلورية في الجملة الثنائية لميتافانادات الصوديوم مع موليبيدات الكالسيوم 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 بنى بلورية مختلفة وبالتالي يمكن التنبؤ بأن نواتج الدراسة ستكون هامة وجيدة.

هدف البحث

دراسة تشكل المركبات المختلفة في الجملة الثنائية عند نسب مولية مختلفة .

طرائق البحث ومواده

1-المواد المستخدمة:

-ميتافانادات الصوديوم $\text{NaVO}_3(\text{s})$.

-موليبيدات الكالسيوم $\text{CaMoO}_4(\text{s})$.

2- الأجهزة المستخدمة في البحث:

-جهاز XRD .

-جهاز الحرارة التفاضلي (Labsys)DTA.

3- تحضير العينات :

1-3-1- تم تحضير تسع عينات وفق نسب مولية مختلفة وفق الخطوات الآتية(وزن كل عينة 3/غرام/) .

نأخذ الوزن المطلوب من كل مادة حسب نسبتها في كل عينة ونقوم بعملية طحن للمادة باستخدام مدق وجفنة بورسلانية ثم نضع المادة في مجفف من اجل حفظها بعيدا عن الرطوبة وبعد ذلك نخلط المادتين مع بعضهما البعض بشكل جيد، ثم تحضر العينات على شكل أقراص باستخدام مكبس يدوي.

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

الوزن الجزيئي لموليبيدات الكالسيوم 200.01

الوزن الجزيئي لميتافانادات الصوديوم 121.93 .

العينة الاولى : نسبة موليبيدات الكالسيوم فيها 10%

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



$$200.01 \times 1 + 121.93 \times 9 = 1297.38 \text{ gr}$$

$$200.01 \div 1297.38 = 0.154 \text{ gr}$$

$$121.93 \times 9 \div 1297.38 = 0.845 \text{ gr}$$

وزن موليبdates الكالسيوم في العينة الأولى 0.154 gr.

وزن ميتافانادات الصوديوم في العينة الأولى 0.845gr.

وهكذا تحسب وزن موليبdates الكالسيوم وميتافانادات الصوديوم في العينات التسع وفق النسب المولية المأخوذة

كما هو موضح بالجدول (1).

الجدول (1): يبين أوزان موليبdates الكالسيوم وميتافانادات الصوديوم في العينات المدروسة.

رقم العينة	نسبة CaMoO_4 في العينة %	وزن CaMoO_4 في العينة gr	نسبة NaVO_3 في العينة %	وزن NaVO_3 في العينة gr
1	10	0.154	90	0.845
2	20	0.29	80	0.709
3	30	0.412	70	0.587
4	40	0.522	60	0.477
5	50	0.62	50	0.378
6	60	0.711	40	0.288
7	70	0.792	30	0.207
8	80	0.867	20	0.132
9	90	0.936	10	0.063

وتم استخدام ثلاثة اضعاف اوزان المواد في كل عينة ليكون وزن كل (عينة 3غرام).

1-3-2- تم خلط العينات وطحنها يدويا بشكل جيد.

1-3-3- تحضر العينات بشكل أقراص باستخدام ضاغط هيدروليكي يدوي.

1-3-4- تسخن العينات في مرمدة عند درجات حرارة مختلفة على النحو الآتي:

تسخن العينات من (1 إلى 4) في المرمدة عند الدرجة 450C^0 لمدة 8 ساعات،

تسخن العينات من (5 إلى 9) في المرمدة عند الدرجة 625C^0 لمدة 8 ساعات.

واعتمدت درجة حرارة التسخين في العينات من (1 إلى 4) كون نسبة ميتافانادات الصوديوم في هذه العينات أكبر

من نسبة موليبdates الكالسيوم ودرجة حرارة انصهار ميتافانادات الصوديوم 630C^0 بينما درجة حرارة انصهار موليبdates

الكالسيوم 965C^0 وكذلك اعتمدت درجة حرارة التسخين في العينات من (5 إلى 9).

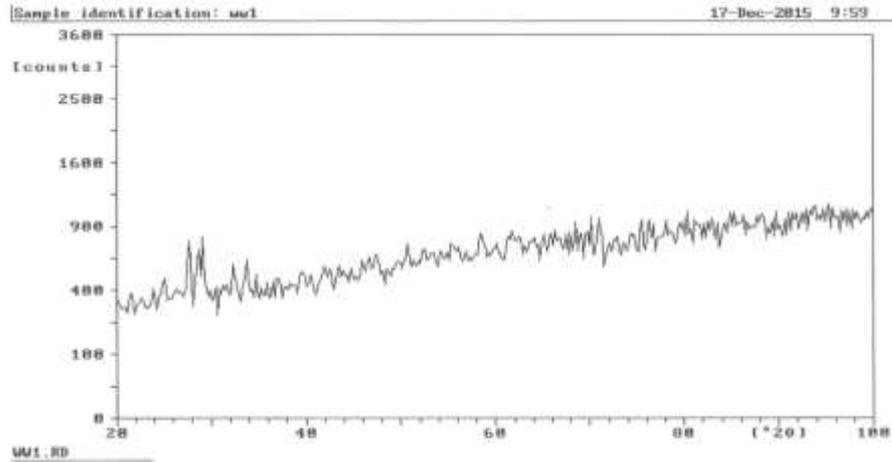
1-3-5- حللت العينات باستخدام XRD .

1-3-6- استخدم جهاز DTA لمعرفة التحولات الطورية للمركبات المدروسة.

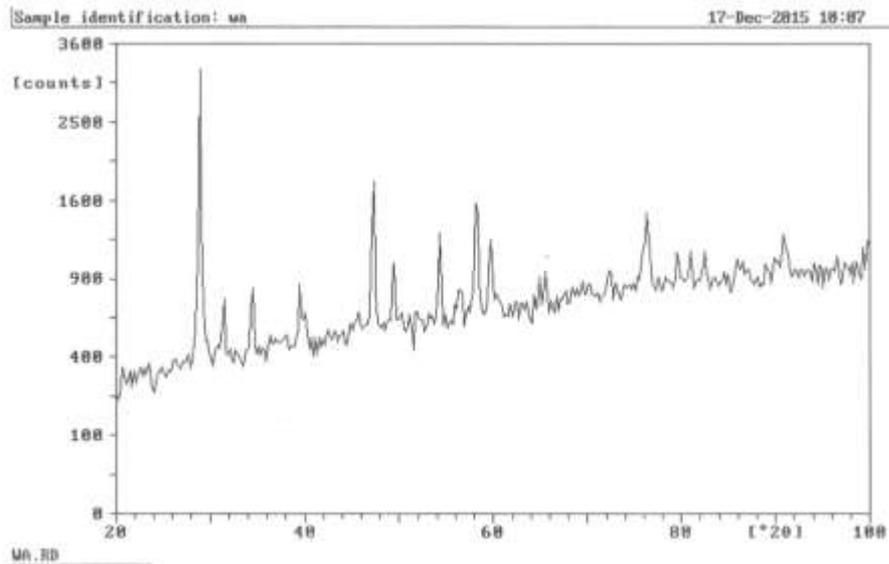
النتائج والمناقشة

1- دراسة مطيافية الأشعة السينية XRD

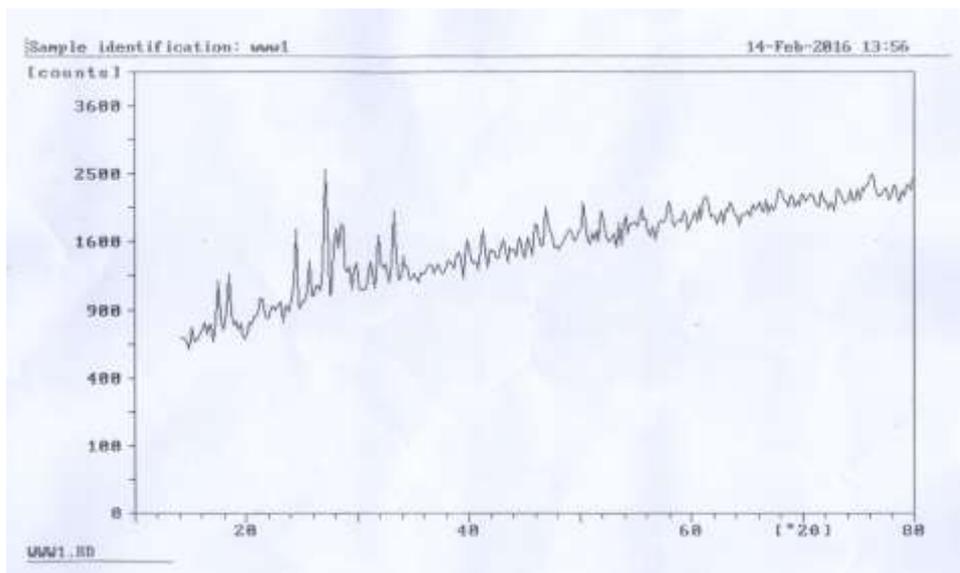
تمت دراسة العينات التسع المدروسة بالإضافة لطيفي ميتافانات الصوديوم وموليبدات الكالسيوم باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية XRD وكانت النتائج وفق الآتي:
تتضمن الأشكال من (1) وحتى (11) طيوف انعراج الأشعة السينية XRD للعينات التسع المدروسة بالإضافة لطيوف ميتافانات الصوديوم وموليبدات الكالسيوم للمقارنة.



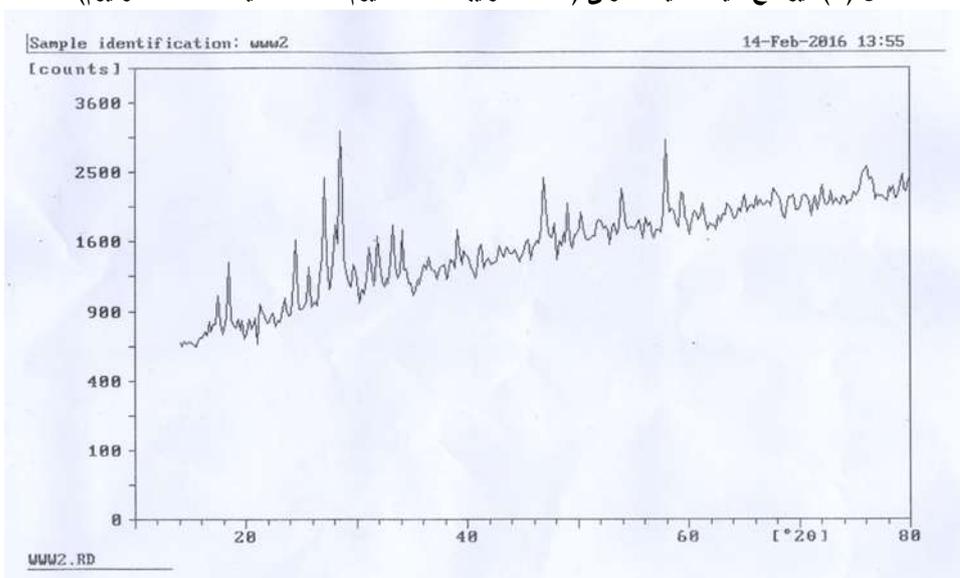
الشكل (1) : يوضح طيف عينة ميتافانات الصوديوم النقية.



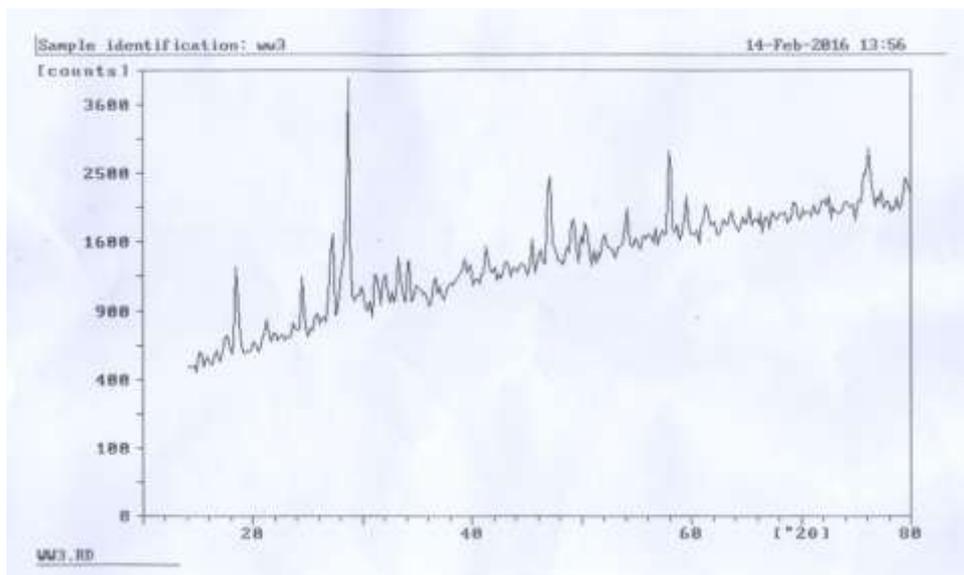
الشكل (2) : يمثل طيف عينة موليبدات الكالسيوم النقية.



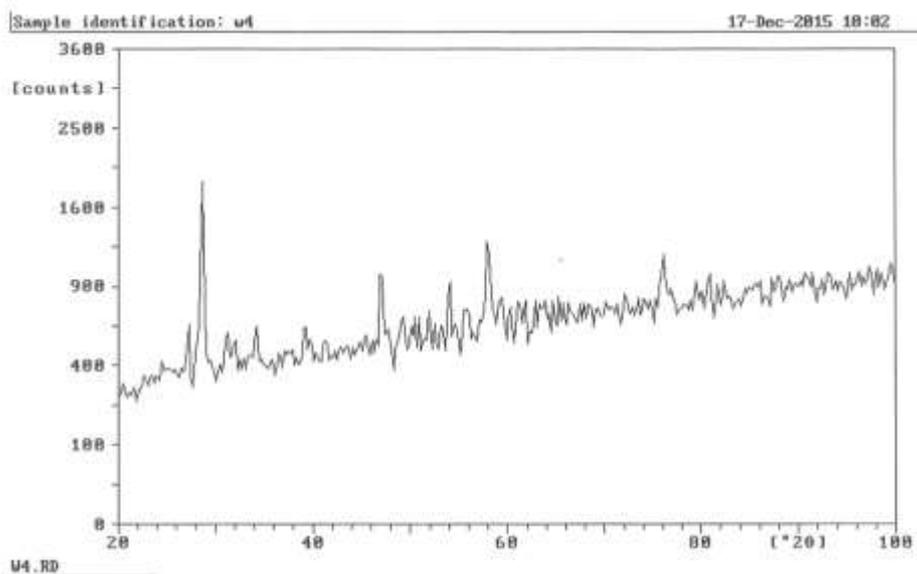
الشكل (3): يوضح طيف العينة الأولى (10% موليبدات الكالسيوم - 90% ميتافانات الصوديوم).



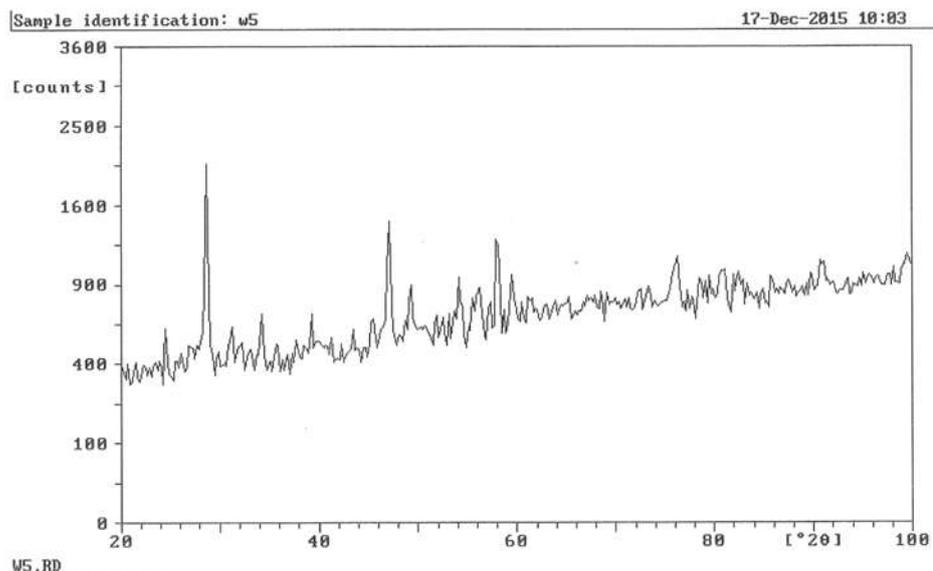
الشكل (4): يوضح طيف العينة الثانية (20% موليبدات الكالسيوم - 80% ميتافانات الصوديوم).



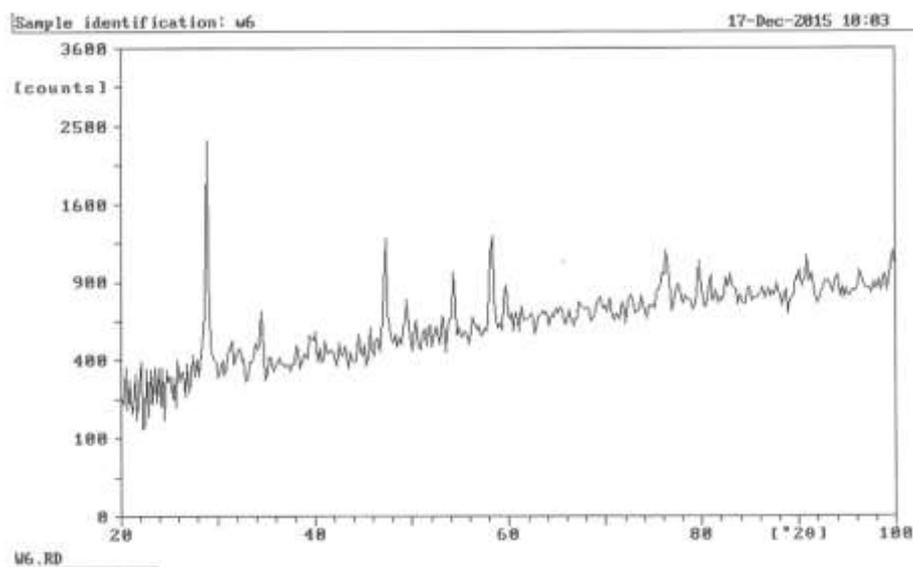
الشكل (5): يوضح طيف العينة الثالثة (30% موليبيدات الكالسيوم - 70% ميتافانادات الصوديوم).



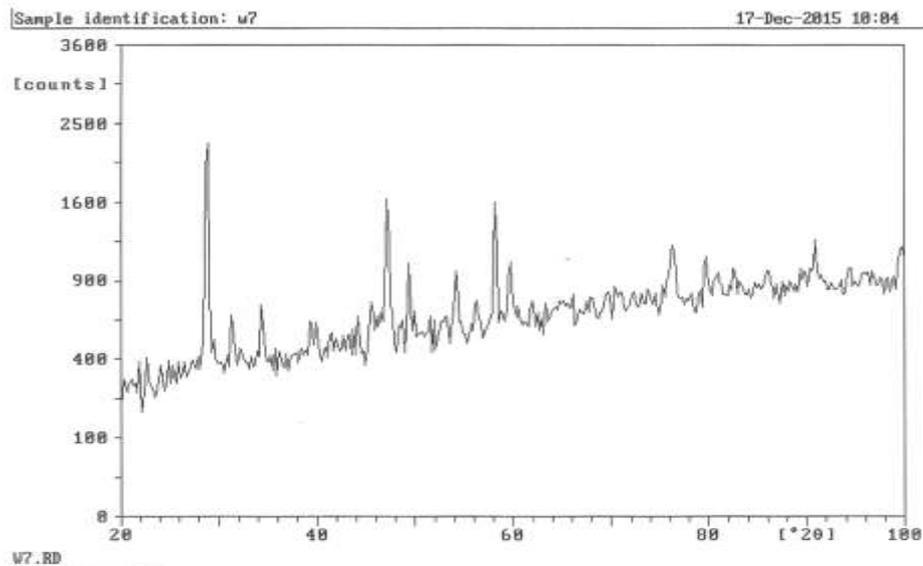
الشكل (6): يوضح طيف العينة الرابعة (40% موليبيدات الكالسيوم - 60% ميتافانادات الصوديوم).



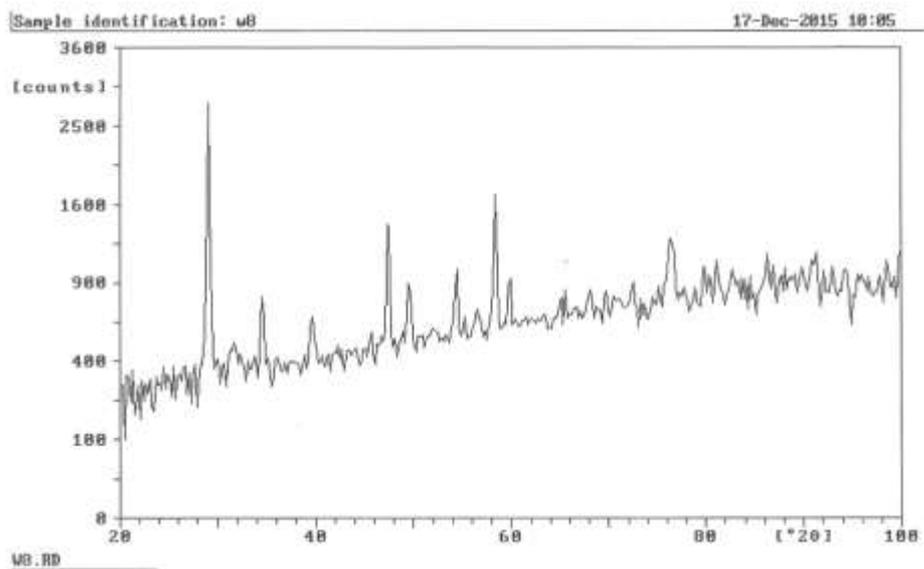
الشكل (7): يوضح طيف العينة الخامسة (50% موليبيدات الكالسيوم - 50% ميتافانادات الصوديوم).



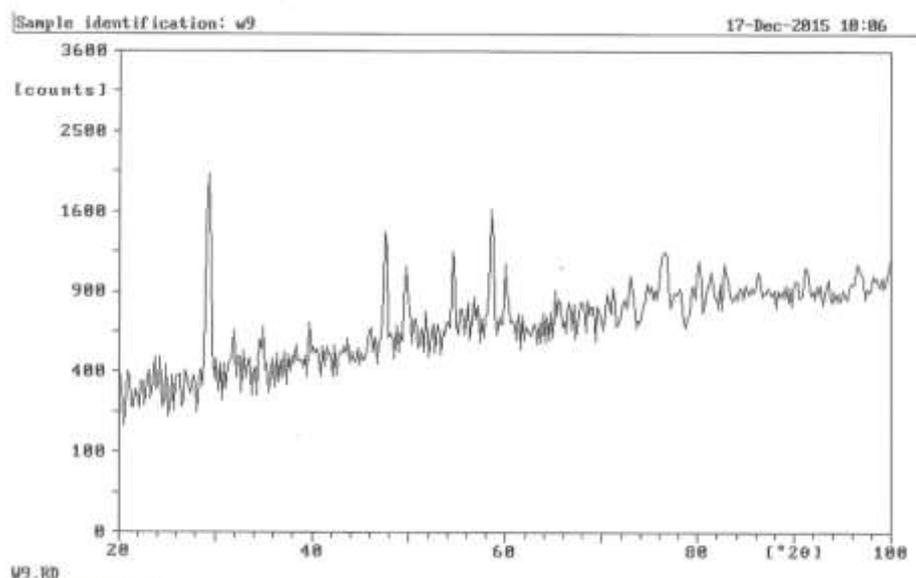
الشكل (8): يوضح طيف العينة السادسة (60% موليبيدات الكالسيوم - 40% ميتافانادات الصوديوم).



الشكل(9): يوضح طيف العينة السابعة (70% موليبيدات الكالسيوم -30% ميتافانادات الصوديوم).



الشكل(10): يوضح طيف العينة الثامنة (80% موليبيدات الكالسيوم -20% ميتافانادات الصوديوم).

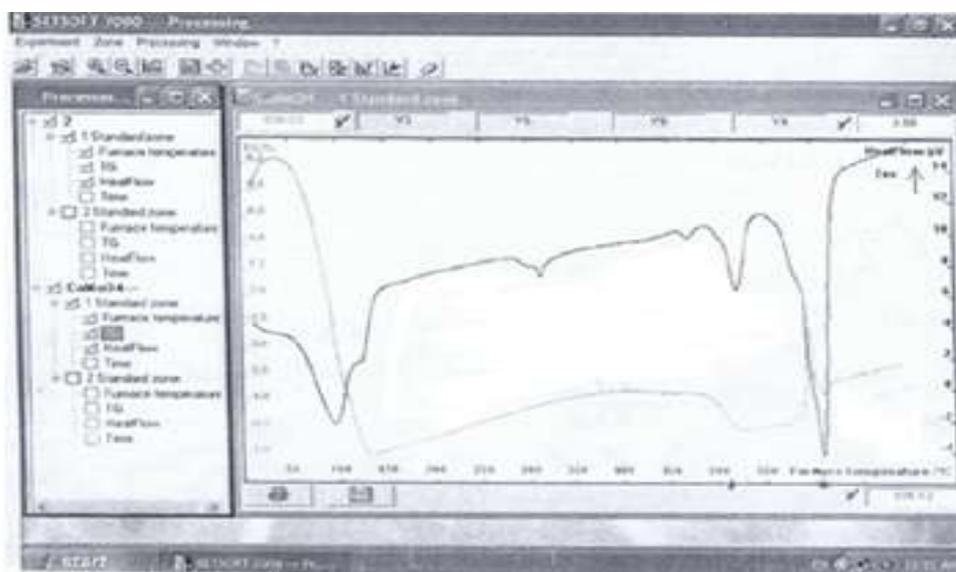


الشكل (11): يوضح طيف العينة التاسعة (90% موليبيدات الكالسيوم -10% ميتافانادات الصوديوم).

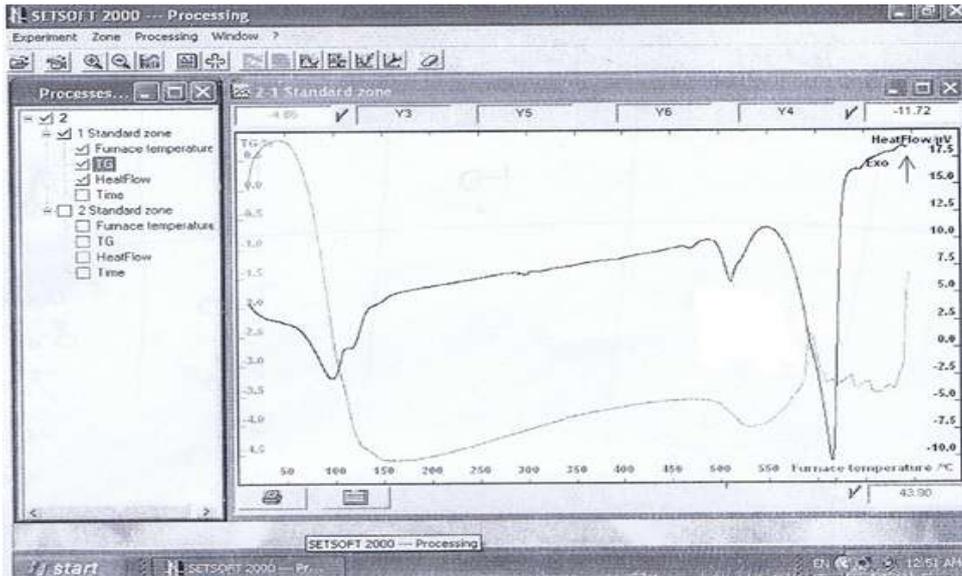
2-2- دراسة التغيرات الحرارية بجهاز الحرارة التفاضلي DTA.

تمت دراسة العينات التسع باستخدام DTA وكانت النتائج وفق الأتي:

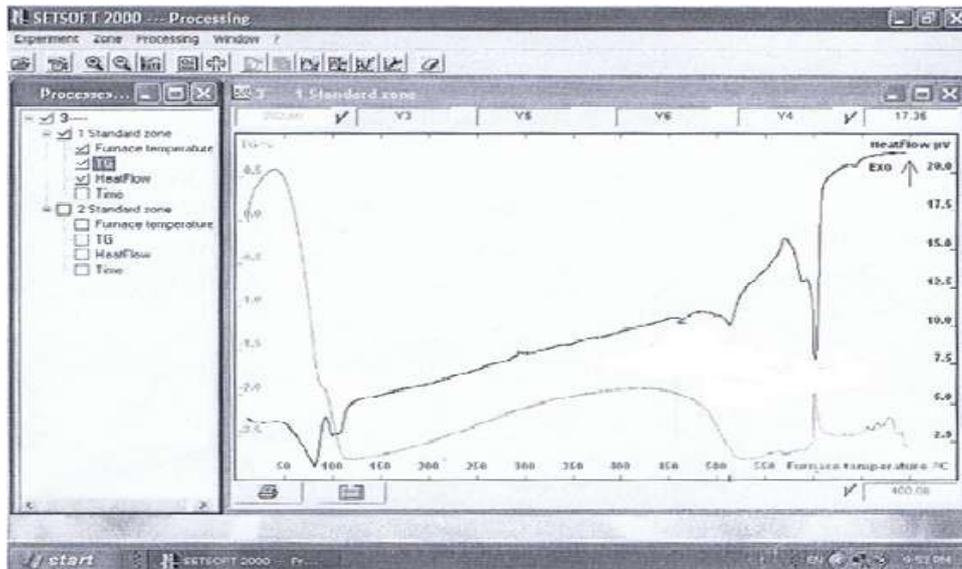
توضح الأشكال من (12) حتى (20) منحنيات التغيرات الحرارية DTA والوزنية TG للعينات المدروسة.



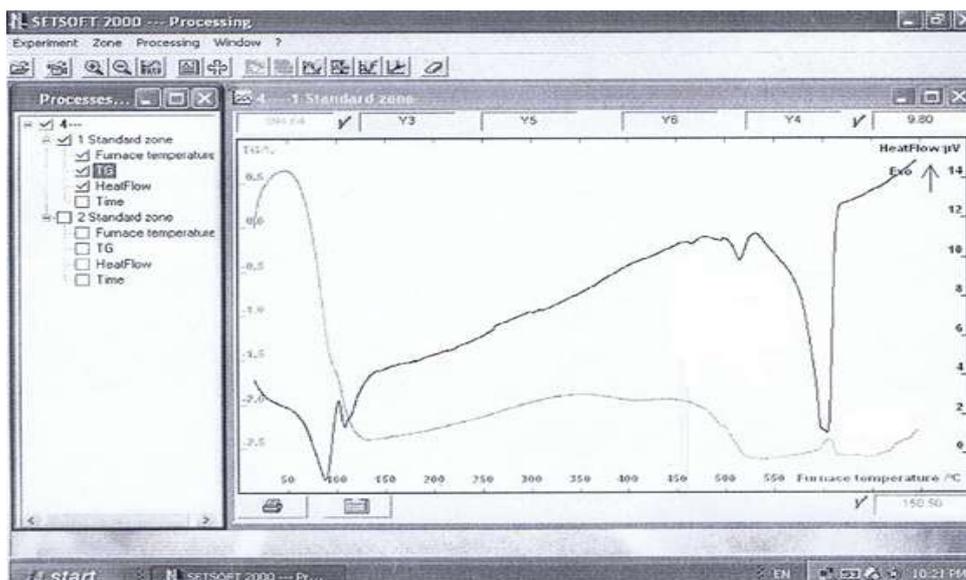
الشكل (12): يوضح منحنى DTA للعينة الأولى.



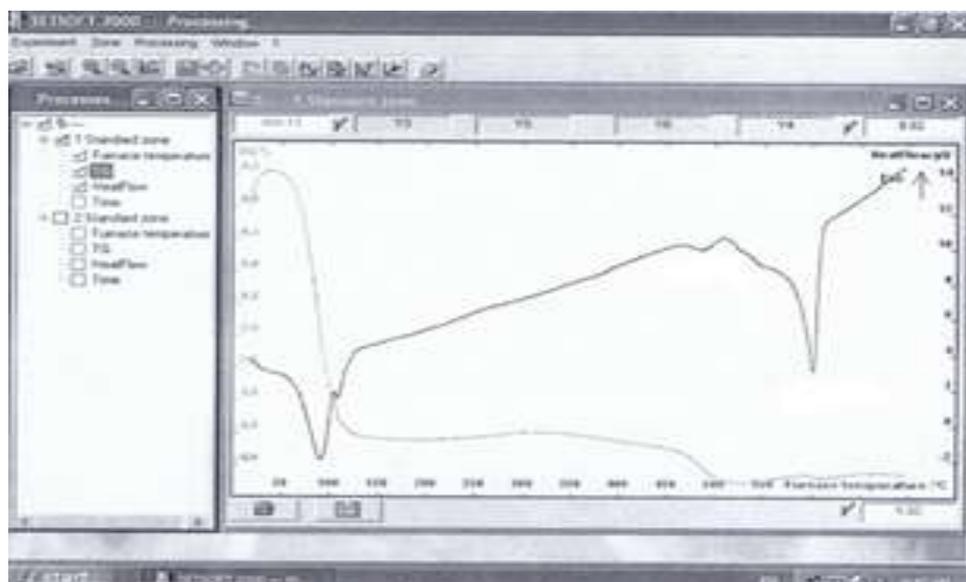
الشكل (13): يوضح منحنى DTA للعينة الثانية.



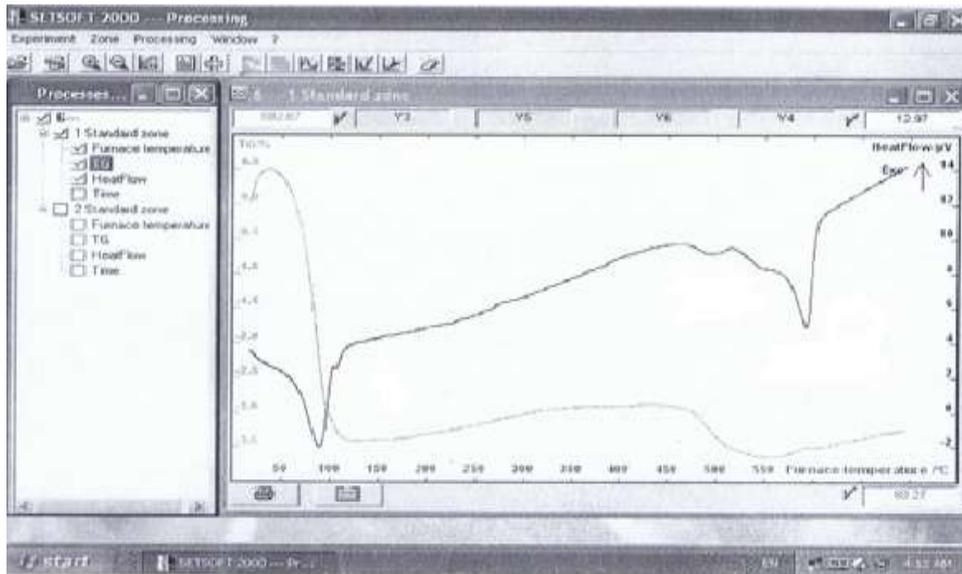
الشكل (14): يوضح منحنى DTA للعينة الثالثة.



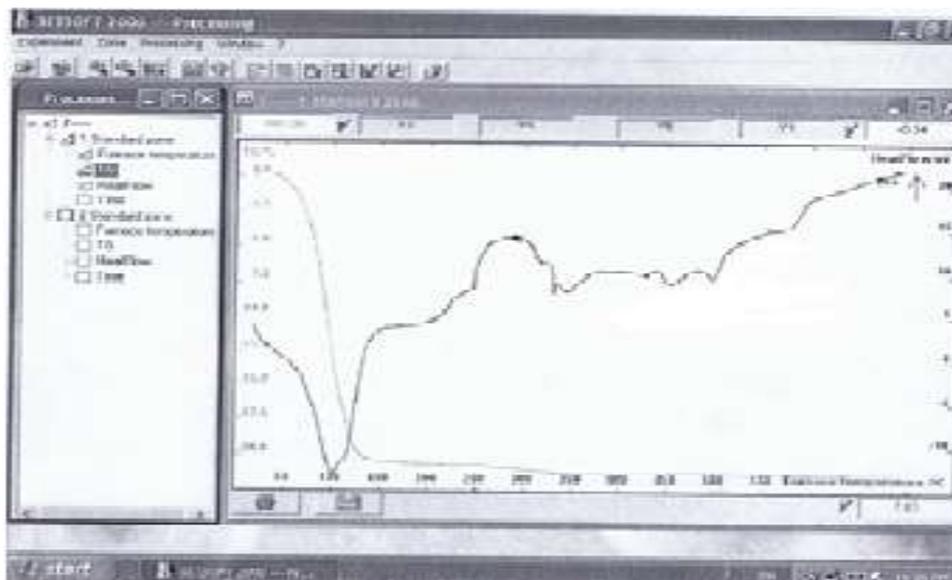
الشكل (15): يوضح منحنى DTA للعينة الرابعة.



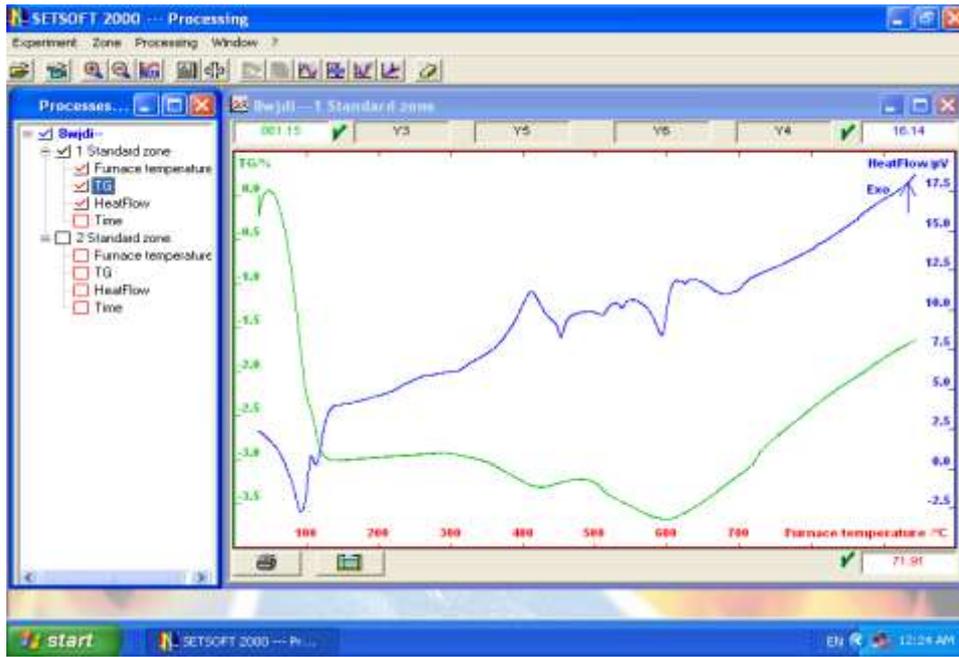
الشكل (16): يوضح منحنى DTA للعينة الخامسة.



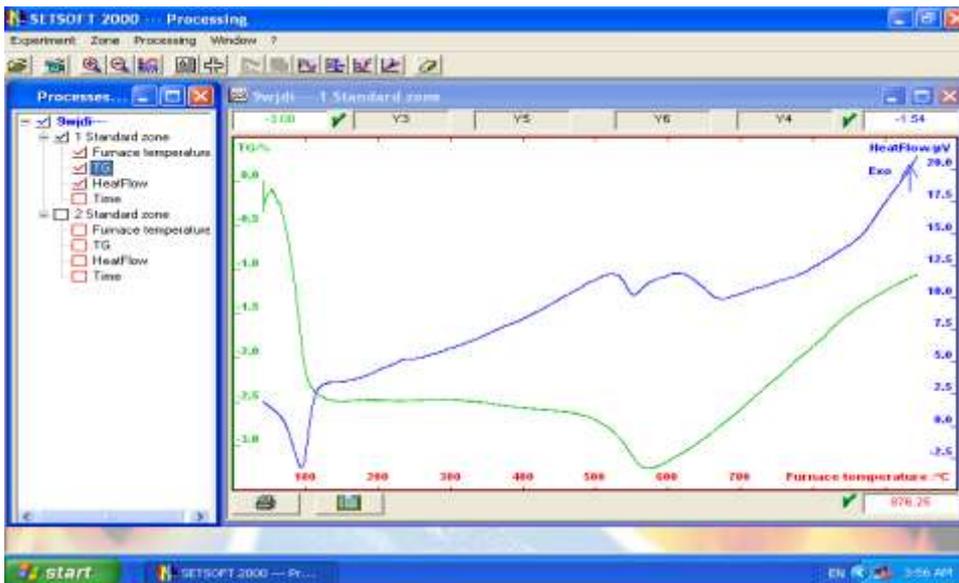
الشكل (17): يوضح منحنى DTA للعينة السادسة.



الشكل (18): يوضح منحنى DTA للعينة السابعة.



الشكل (19): يوضح منحنى DTA للعينة الثامنة.



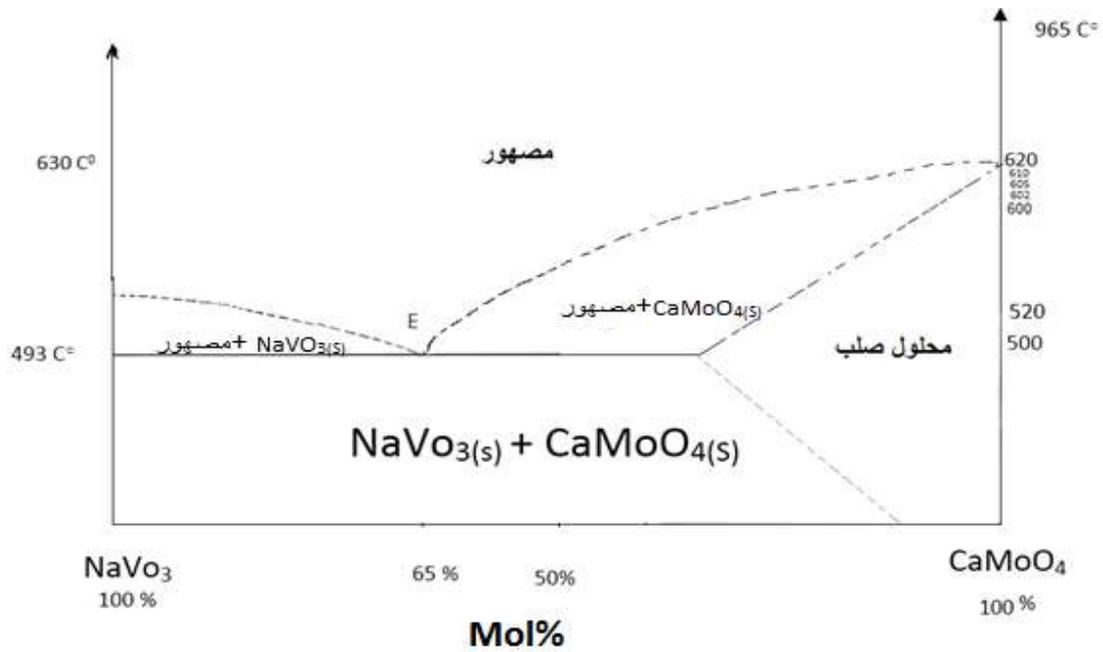
الشكل (20): يوضح منحنى DTA للعينة التاسعة.

الجدول (2) يوضح قيم درجات الحرارة لخطي الانصهار والتصلب للعينات المدروسة.

النسب المئوية للعينات	ميثافانات الصوديوم NaVO ₃	مولبيدات الكالسيوم CaMoO ₄	درجة حرارة الانصهار C ⁰	درجة حرارة التصلب C ⁰
العينة الأولى	90	10	620	520
العينة الثانية	80	20	610	520
العينة الثالثة	70	30	605	520
العينة الرابعة	60	40	602	520
العينة الخامسة	50	50	600	487

493	600	60	40	العينة السادسة
495	550	70	30	العينة السابعة
498	600	80	20	العينة الثامنة
493	610	90	10	العينة التاسعة

بالاعتماد على نتائج XRD، DTA، نرسم مخطط التوازن الطوري لهذه الجملّة كما هو موضح بالشكل (21) والذي يبين تشكل محلول صلب إذ تتحلل ميتافانات الصوديوم في موليبيدات الكالسيوم حتى النسبة 40% ميتافانات الصوديوم.



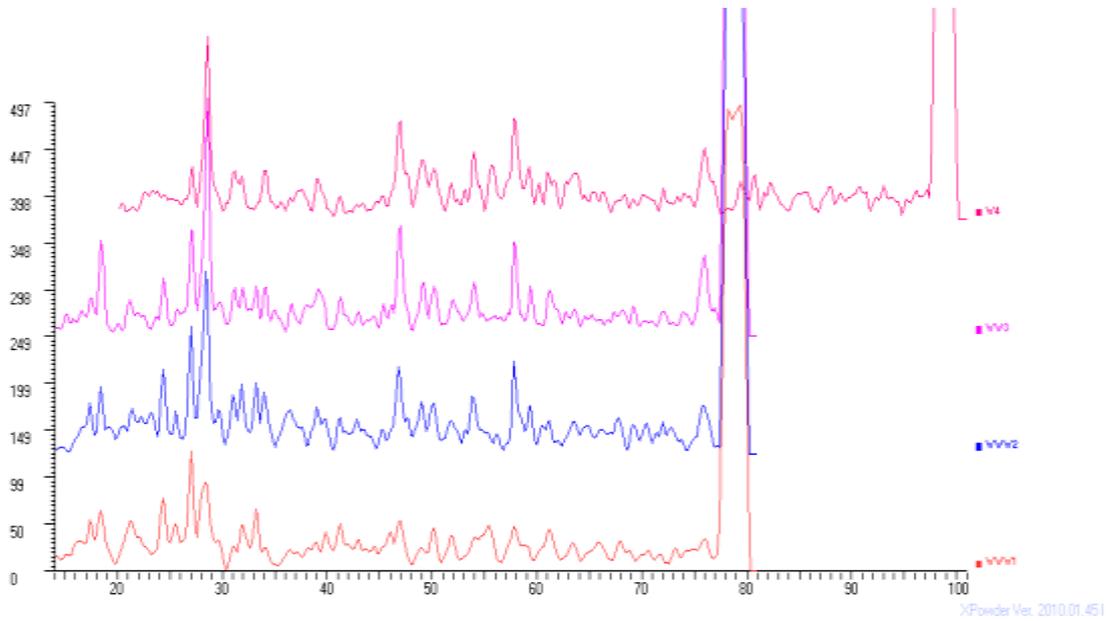
الشكل (21): يوضح مخطط التوازن الطوري للجملّة المدروسة $\text{NaVO}_3\text{-CaMoO}_4$.

تفسير النتائج:

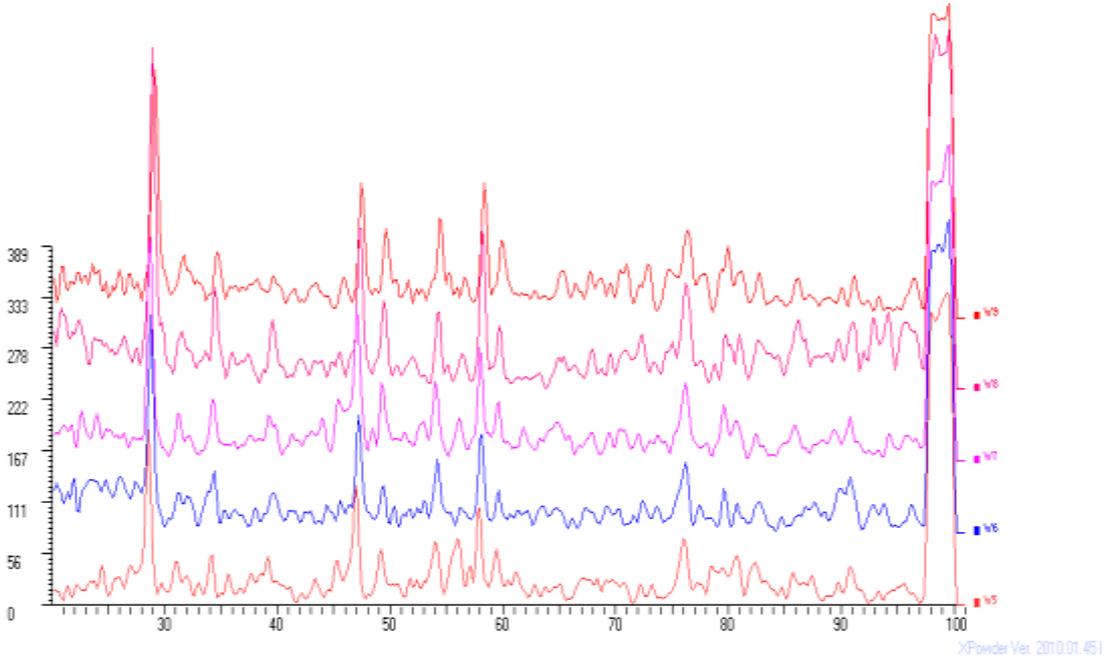
- 1- تبين من دراسة طيوف الأشعة السينية للجملّة المدروسة الآتي:
تشكل محلول صلب على أساس موليبيدات الكالسيوم إذ تتحلل ميتافانات الصوديوم في موليبيدات الكالسيوم حتى النسبة 40% من ميتافانات الصوديوم.
- 2- أما بقية الطيوف التي هي أعلى من 40% تمثل وجود طورين في حالة توازن هما ميتافانات الصوديوم وموليبيدات الكالسيوم والنتائج موضحة بالجدول (2).

الجدول (2): يبين المحلول الصلب المتشكل .

102030	405060708090	النسبة المئوية %
450	625	درجة الحرارة C ⁰
8	8	زمن التسخين (ساعة)
CaMoO ₄ (s) + NaVO ₃ (s)	محلول صلب	الأطوار المتشكلة
----	CaNa ₉ MoV ₉ O ₃₁ Ca ₂ Na ₈ Mo ₂ V ₈ O ₃₂ Ca ₃ Na ₇ Mo ₃ V ₇ O ₃₃ Ca ₄ Na ₆ Mo ₄ V ₆ O ₃₄	الصيغ الكيميائية للمحاليل الصلبة



الشكل (22) : يبين طيوف XRD للعينات التي يتشكل فيها محلول صلب .



الشكل (23) يوضح XRD للعينات من (5-9) .

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

- 1 - نلاحظ من طيوف الأشعة السينية تشكل محلول صلب إذ تتحلل ميتافانادات الصوديوم في موليبدات الكالسيوم حتى 40% من ميتافانادات الصوديوم وتشكل المحلول الصلب في هذه الجملة يتفق مع الشروط اللازمة لتشكل المحلول الصلب وهي :
 - يتشكل محلول صلب غير محدود اذا 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 17% .
$$r = r_{\text{Ca}} - r_{\text{Na}} = 1.97 - 1.66 = 0.31 * 100 = 31\%$$
 - تكون الانحلالية محدودة بين عنصرين إحداهما ذو كهرسلبية عالية والآخر ذو كهرسلبية منخفضة ، وفي هذه الدراسة كهرسلبية الفاناديوم الخماسي (1.9) وكهرسلبية الموليبدنيوم السداسي (2.3).
 - يحدث الانحلال المحدود إذا كان للمركبات نماذج بلورية مختلفة ، وفي هذه الدراسة المركبان لهما بنية بلورية مختلفة فموليبدات الكالسيوم CaMoO_4 لها بنية رباعية ($a=5.034 \text{ \AA}$ $b= 10.768 \text{ \AA}$ $c=5,108 \text{ \AA}$) $(\beta = 90,86^\circ)$.
 - وميتافانادات الصوديوم NaVO_3 لها بنية أحادية الميل ($a=10.494 \text{ \AA}$ $b= 9.343 \text{ \AA}$ $c= 5.863 \text{ \AA}$) $(\beta = 108^\circ)$.
- 2 - نلاحظ من منحنيات DTA وجود تحولات طورية حتى 40% من ميتافانادات الصوديوم، وهذه التحولات الطورية سببها وجود المحلول الصلب المتشكل.

التوصيات :

- 1- تعمم هذه التجربة على بعض المنشآت لما قد تحققه من تطور في الصناعات التكنولوجية.
- 2- يمكن دراسة الصفات الفيزيائية الكيمائية والكيميائية والكهربائية والميكانيكية والخواص البصرية للمحلول الصلب المتشكل.
- 3- تطبيق هذه الدراسة على أنواع أخرى من المركبات.
- 4- قد يكون من المفيد الربط بين الابحاث التي تتناول المواضيع نفسها .

المراجع:

- 1-Jans.C.J,Dampier.F.W,Lakshminarayanan.G.R,Lorpens.P.K, and Tomkins.R.T, "*MoltenSalts*": *Volume 1,Electrical Conductance,Density,and Viscosity Data*",Nat.Stand , Ref.DataSer, NBS(Oct.1968).
- 2- Arndt.K,andGessler.A.Z, "THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN OXIDESL",14,662.(1908).
- 3-Lbov.V.S and Smirnov.M.V,*Electrocgemistry ofMolten and Solid Electrolytes*(1996).
- 4-E.Baril,P.Labelle,M.O.Pekgal and J.Miner.*Molten Salts Chemistry and Technology*,257,1245,(2003).
- 5-M.W.Chase,*Heat of transition of the elements* ,Bull.Alloy Phase Diagram(1983).
- 6- Y.Zhang,J.O.Sofa,A.A.Luo,Zikui,Ca-Sr,systems*Journal of alloys and compounds*,(2006).
- 7- Matiasovsky.K ,and Malinovsky.M, *Electrochim ."*Molten Salt Chemistry",11,1035 (1966).
- 8- Matiasovsky.K , Malinovsky.M , and Danek.V ,private communication to G.J.Jans (1968).
- 9- Grjotheim.K , Matiasovsky.K , Fellner.P , and Silny.A,vol.10:chapt.2;p.79 (1971).
- 10- H.C.Gaebell and G.Meyer , Mater. Res .Bull." *ceramic materials science and engineering*",18.1353 (1983).
- 11- V.N.Derkacheva and K.V.Contar ,Zh.Prikl.Khim. ." *ceramic materials science and engineering*,50.668 (1977).
- 12- A.D.Pelton , A.Gabriel , and J .Sangster ,J.Chem . Soc . Faraday Trans,7,81,1167 (1985).
- 13- Blast Furance .*Science Aid*,27.245 (2007).
- 14- Wolfgang Laue, Michael Thiemann, Erich Scheibler, Karl Wilhelm Wiegand "Nitrates and Nitrites" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. (2006)
- 15- Roger F. Sebenik et al.*InUllmann's Encyclopedia of Chemical Technology*; Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- 16- Anger, Gerd; Halstenberg, Jost; Hochgeschwender, Klaus; Scherhag, Christoph, Korallus, Ulrich; Knopf, Herbert; Schmidt, Peter; Ohlinger, Manfred. "*Chromium Compounds*". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.Weinheim: Wiley-VCH. (2005).
- 17- Romero-Serrano A., Gomez-Yanez C., Hallen-Lopez M., Araujo-Osorio J., J. Am. Ceram. (2005).

- 18- A.I. Zaitsev and B.M. Mogutnov, "Thermodynamics of the Ca-CaO-CaF₂ system", MET MAT T B, 32(2), 2001, pp. 305-311
- 19- Zeitschrift Fur Physik D-atoms Molecules And Clusters, 1991, Vol. 19 ,Iss. 1-4 , pp. 177- 179
- 20- Rowe, J.J., G.W. Morey, and I.D. Hansen. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (1965).
- 21- Locher, F.W., 2006, *Cement—Principles of production and use*. Düsseldorf, Germany, VerlagBauTechnik GmbH(2006).
- 22- Lillebuen.B, D.Thesis , *The Technical university of Norway* , Trondheim , Norway (1969).
- 23- Bloom.H , Knaggs .I.W , Molloy.J.J, and Welch . D . *Trans Faraday Soc.*, 1953,**49**, 1458-1465 (1953).
- 24- Roger F. Sebenik et al.*In Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology*; Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- 25- Thompeon,M.Dekay,andKayo,A.I,*Trans Electrochem.Soc*,67,169 (1935).
- 26-A. J. Hegedus, T. Millner, J. Neugebauer and K, Sasvari, Z, *anorg, Chem.* 28t, 64-82, (1955).
- 26- A.S.Arabadzhan,andA.G.Bergman,Zh.Nerogan.Khim,Russ.J.Inorg.Chem(English Transal),(1963).
- 27-M. Aljarrah, U. Aghaulor, M. Medraj, *Thermodynamic assessment of the Mg- Zn-Sr system, Intermetallics*,15 (2) (2007) 93–97.
- 28-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.
- 29- L. Kjellqvist, M. Selleby, JPED 31 (2010) 113-134