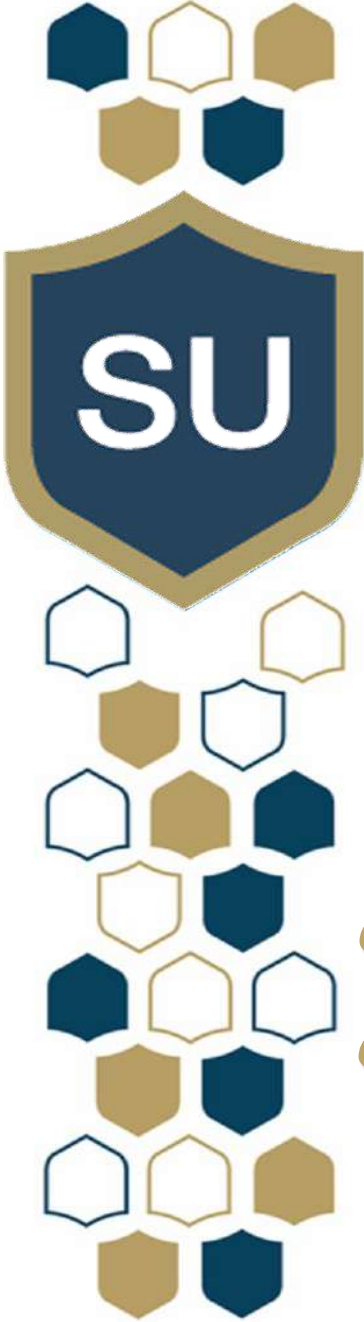




# كيمياء المواد

نيازي عبد المولى سلام العريقي  
سامح عبد الجليل شاهر العريقي

الطبعة الأولى

حقوق الطبع محفوظة لدى دار السعيد للطباعة والنشر  
جامعة السعيد، تعز (2026)

# كيمياء المواد

# Materials Chemistry

الأستاذ الدكتور / نيازي العريقي  
الأستاذ الدكتور / سامح العريقي

تعز (2026)

بكل سرور وشعور بالمسؤولية العميقة، أقدم لكم هذا العمل الشامل **"كيمياء المواد"**. يُمثل هذا الكتاب تنويعاً لجهود دؤوبة لتلخيص المبادئ الأساسية والتطورات المتقدمة في هذا المجال الحيوي متعدد التخصصات. تُمثل كيمياء المواد عصب الفيزياء والكيمياء والهندسة، حيث تُوفر فهماً أساسياً وابتكاراً تكنولوجياً في المواد التي تُعدّ محوراً للعلم والصناعة الحديثين. يعكس التنظيم المدروس للكتاب الدراسي في عشرة فصول مُفصلة، والمعالجة المُركزة لتقنيات التوصيف الرئيسية، النطاق والعمق اللازمين لتزويد القراء بأساس متين.

يتناول الفصلان الأولى والثاني **التركييب البلورية المعدنية والتركييب البلورية السيراميكية**، مُمهدةً الطريق من خلال توضيح البنى البلورية على المستوى الذري التي تُحكم خصائص المواد. تُحدد الترتيبات البلورية للمعادن ليس فقط المرونة الميكانيكية، بل أيضاً التوصيلية الإلكترونية والسلوك الحراري، مما يُساهم في ربط البنية المجهرية والأداء على المستوى الكبير. لطالما شكّلت المواد السيراميكية، التي غالباً ما تتميز بدرجات انصهارها العالية وخمولها الكيميائي الفائق، تحدياً تاريخياً في التصنيع، إلا أنها كانت بالغة الأهمية في البيئات عالية الحرارة والتآكل؛ وتُجسّد تقنيات التصنيع الناشئة، مثل التصنيع رباعي الأبعاد بالطرح الإضافي، أحدث التوجهات في هذا المجال.

بعد ذلك، يظهر استكشاف **المواد البوليمرية وبلورية البوليمرات** عن التأثير العميق للتصميم الجزيئي ومورفولوجيا المواد على مرونة المواد وقوتها ووظائفها. يعكس تطور هذا المجال نحو الدقة النانوية في طي البوليمرات - بما في ذلك إنشاء جسيمات نانوية أحادية السلسلة - تطورات ذات آثار جوهرية على التحفيز والاستشعار والتطبيقات الطبية الحيوية. يتطلب هذا التعقيد الجزيئي فهماً دقيقاً للعيوب والنقائص، والتي تمت معالجتها ببراعة في الفصل الخاص **بالعيوب البلورية**. تلعب العيوب، سواء كانت فراغات أو خللاً أو ذرات بينية، دوراً محورياً في تحديد القوة الميكانيكية ومسارات التوصيل الكهربائي والسلوك البصري. لقد تم تعزيز القدرة على توصيف هذه العيوب ومعالجتها بشكل كبير من خلال تقنيات مثل المجهر الإلكتروني النافذ الماسح، مما يتيح التصور المباشر للخصائص على المستوى الذري وارتباطها بخصائص الحديدك.

تُعد استدامة المواد وطول عمرها أمراً بالغ الأهمية؛ وبالتالي، يقدم كتاب **"تآكل وتدهور المواد"** خطاباً أساسياً يجمع بين المنظورين الديناميكي الحراري والحركي للتفاعل بين أسطح المواد وبيئاتها، مع التركيز على أهمية التخفيف من التحلل في المواد الهيكلية والوظيفية. واستكمالاً لذلك، توسع الفصول الخاصة **بالخصائص الكهربائية والبصرية والمغناطيسية** المناقشة لتشمل السمات الوظيفية المهمة للجيل القادم من الإلكترونيات والأجهزة الكهروضوئية وتقنيات الدوران الإلكتروني. تتقاطع كيمياء المواد في هذه المجالات مع أبحاث الطاقة، حيث يجمع تصميم المحفزات الكهربائية لخلايا الوقود والبطاريات وتحويل ثاني أكسيد الكربون مفاهيم من الكيمياء الأساسية مع تقنية قابلة للتطوير. تُبرز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة، وتطبيقاتها في الخلايا الكهروضوئية، وبنيتها البلورية الأساسية، أهمية التحكم في مورفولوجيا المواد والواجهات في تحسين كفاءة الأجهزة. وبالمثل، يُساعد فهم البنية الدقيقة والانتواء في المواد المسامية على تصميم المكونات المغناطيسية والإلكترونية بتباين وأداء مُصممين خصيصاً.

يُدمج الفصل الختامي حول **تصنيع ومعالجة المواد** المبادئ العلمية مع المنهجيات العملية، ويشمل تقنيات علم المعادن والسيراميك والبوليمرات التقليدية والأساليب الرائدة مثل التصنيع الإضافي، والتي فتحت آفاقاً جديدة في إنشاء أشكال

مُعقدة ذات خصائص ميكانيكية مُذهلة. يُجسد هذا الدمج بين الأساسيات والهندسة التطبيقية استمرارية المواد والأجهزة.

يتمحور متن هذا الكتاب بأكمله حول التركيز العميق على ثلاث تقنيات أساسية للتمييز وتشخيص المواد: **حيود الأشعة السينية (XRD)**، **والمجهر الإلكتروني (SEM، TEM، EDXA)**، **والتحليل الحراري (TG-TGA، DSC، DTA)**. لا تزال تقنية الـ XRD تقنيةً فريدةً من نوعها لتوضيح الترتيب الذري والجزيئي في المواد البلورية والنانوية، ويتجلى ذلك في فائدتها في تحديد الأطر المتماثلة البنية، مثل الأطر المعدنية العضوية (MOFs). وقد حققت التطورات في مجال المجهر الإلكتروني دقةً وحساسيةً تحويليتين، مما أتاح التصوير المباشر للترتيبات الذرية والتراكيب الكيميائية، وهو أمرٌ بالغ الأهمية لفهم المواد غير المتجانسة والظواهر الحديدية. توفر تقنيات التحليل الحراري رؤىً بالغة الأهمية في استقرار المواد، والتحولات الطورية، وحركية التفاعلات، مع تطبيقات تمتد من تحليل البوليمر إلى تفاعلات المواد الصلبة والغازية، مما يُبرز دورها الأساسي في أبحاث المواد.

أ.د/ نيازي العريفي

المؤلف، كيمياء وعلم المواد

يُمثل مجال كيمياء المواد تقاطعًا حيويًا بين الكيمياء والفيزياء وعلوم المواد، إذ يُوفر الأسس النظرية والعملية لفهم بنية المواد وخصائصها ومعالجتها وأدائها. وقد أعدّ هذا الكتاب، "كيمياء المواد"، بهدف تقديم نظرة شاملة على الجوانب الكيميائية والبنوية التي تُنظم سلوك المواد وتطبيقاتها التكنولوجية.

ينقسم محتوى الكتاب إلى عشرة فصول، يتناول كل منها فئات رئيسية من المواد والظواهر المرتبطة بها. تُرسي الفصول الافتتاحية - تراكيب البلورات المعدنية، وتراكيب البلورات السيراميكية، وتراكيب المواد البوليمرية - المبادئ الأساسية للترتيب الذري والترابط الذي يُحدد خصائص المواد. وتناقش الفصول اللاحقة، المُخصصة لعيوب البلورات وبلورية البوليمر، تأثير العيوب والتنظيم الجزيئي على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية. أما الفصل المُخصص لتآكل وتدهور المواد، فيتناول العمليات الكيميائية والكهروكيميائية المسؤولة عن تدهور المواد، مُسلطًا الضوء على التدابير الوقائية والحماية.

يُخصص الكتاب أقسامًا إضافية للخصائص الكهربائية والبصرية والمغناطيسية للمواد، والتي تُوضح مجتمعة العلاقة بين البنية الذرية والتكوين الإلكتروني والأداء الوظيفي في المواد المتقدمة. أما الفصل الأخير، بعنوان "تصنيع ومعالجة المواد"، فيتناول طرق تشكيل وتنقية وتحسين خصائص الأنظمة المعدنية والسيراميكية والبوليمرية للتطبيقات الصناعية.

واستكمالاً لهذه المواضيع، يُقدم الكتاب ويناقش ثلاث تقنيات أساسية لتوصيف المواد تُعدّ أساسية لدراسة وتحليلها:

- حيود مسحوق الأشعة السينية (XRD)، لتحديد البنية البلورية، وتحديد الطور، ومعاملات الشبكة؛
  - المجهر الإلكتروني (SEM، TEM، وEDXA)، لرصد البنية الدقيقة وتحليل العناصر بدقة مكانية عالية؛
  - التحليل الحراري (TG/TGA، DSC، وDTA)، لفحص الاستقرار الحراري، والتحولات، وحركية التفاعلات.
- قدم كل تقنية بخلفية نظرية وأهمية عملية، مما يُمكن القراء من فهم تطبيقاتها في أبحاث وتطوير المواد الحديثة.

يُعدّ هذا الكتاب مرجعًا أكاديميًا لطلاب البكالوريوس والدراسات العليا، وكذلك للباحثين والمتخصصين في علوم المواد والكيمياء والتخصصات ذات الصلة. ويهدف إلى توفير إطار عمل متماسك يربط المفاهيم الكيميائية الأساسية بسلوك المواد وتطبيقاتها التكنولوجية.

يُؤمل من خلال هذا العمل أن يكتسب القراء فهمًا أعمق لكيفية تحكم البنية الذرية والجزيئية في الخصائص العيانية للمواد، وكيف يُمكن للفهم العلمي أن يُثري تصميم المواد وتركيبها وتحسينها لتقنيات المستقبل.

أ.د/ سامح العريفي

المؤلف، كيمياء صناعية

## الفهرس

|         |                                                                                                          |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.....  | Introduction المقدمة                                                                                     |
| 5.....  | Chapter One الفصل الأول                                                                                  |
| 5.....  | 1. التراكيب البلورية للمعادن Metallic Crystal Structures                                                 |
| 5.....  | 1.1. البنية البلورية المكعبة مركزية الوجه Face-Centered Cubic Crystal Structure                          |
| 5.....  | 1.2. البنية البلورية المكعبة مركزية الجسم Body-Centered Cubic Crystal Structure                          |
| 7.....  | 1.3. هيكل بلوري سداسي مغلق Hexagonal Close- Packed Crystal Structure                                     |
| 7.....  | 1.4. عامل التعبئة والكثافة البلورية Packing Factor & Crystallographic Density                            |
| 11..... | 1.5. تسمية المستويات في البلورات: مؤشرات ميلر Designation of Planes in Crystals: Miller Indices          |
| 16..... | Chapter Two الفصل الثاني                                                                                 |
| 16..... | 2. التراكيب البلورية للخزفيات (المواد السيراميكية) Ceramic Crystal Structures                            |
| 19..... | 2.2. حيود الأشعة السينية: تحديد التركيب البلورية X-ray Diffraction: Determination of Crystal             |
| 19..... | 2.2.1. ظاهرة الحيود The Diffraction Phenomenon                                                           |
| 19..... | 2.2.2. حيود الأشعة السينية وقانون براج X-Ray Diffraction and Bragg's Law                                 |
| 23..... | 2.3. تحليل أطراف حيود الأشعة السينية للمواد Analysis of X-ray diffraction (XRD) patterns                 |
| 23..... | 2.3.1. تنقيح أطراف أو أنماط حيود الأشعة السينية Refinement of X-ray Diffraction (XRD) Patterns           |
| 23..... | الخطوات والمفاهيم الرئيسية:                                                                              |
| 23..... | المعاملات المكررة أو المنقحة عادة هي:                                                                    |
| 24..... | البرامج شائعة الاستخدام:                                                                                 |
| 24..... | 2.3.2. رؤية مهمة فيما يتعلق بالمواد الوظيفية المستمدة من تنقيح طيف الحيود Significant Insights Regarding |
| 24..... | Functional Materials Derived from XRD Refinement                                                         |
| 24..... | الرؤى الحاسمة المستخرجة:                                                                                 |
| 25..... | Chapter Three الفصل الثالث                                                                               |
| 25..... | 3. تراكيب البوليمرات Structures of Polymeric Materials                                                   |
| 25..... | 3.1. كيمياء المواد البوليمرية Chemistry of Polymeric Materials                                           |
| 27..... | 3.2. الوزن الجزيئي للبوليمرات Molecular Weight of Polymers                                               |
| 29..... | (أ) متوسط الوزن الجزيئي العددي $(M_n)$ The number- average molecular weight                              |
| 30..... | (ب) متوسط الوزن الجزيئي الوزني $(M_w)$ The weight-average molecular weight                               |
| 32..... | 3.3. الشكل الجزيئي للبوليمرات Molecular Configuration of Polymers                                        |
| 33..... | 3.4. التركيب الجزيئي للبوليمرات Molecular Structures of Polymers                                         |
| 33..... | (أ) بوليمرات خطية Linear Polymers                                                                        |
| 34..... | (ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers                                                                |
| 35..... | (ج) البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers                                                            |
| 35..... | (د) بوليمرات الشبكة Network Polymers                                                                     |
| 36..... | 3.5. التكوينات الجزيئية للبوليمرات Molecular Structures of Polymers                                      |
| 36..... | (أ) الأيزوميرية الفراغية Stereoisomerism                                                                 |
| 37..... | (ب) الأيزوميرية الهندسية Geometrical Isomerism                                                           |
| 37..... | 3.6. البوليمرات المشتركة Copolymers                                                                      |
| 39..... | 3.7. المسافة من النهاية إلى النهاية لسلسلة البوليمر End- to- end distance of polymer chain               |
| 39..... | (أ) سلسلة ممتدة من طرف إلى طرف Chain- stretched end-to-end distance ( $L_{Str}$ )                        |
| 40..... | (ب) المسافة الطرفية للسلسلة ذو الملف عشوائي Random- coil end-to-end distance ( $L_{coil}$ )              |

|         |                                                                                                                  |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 44..... | Chapter Four الفصل الرابع                                                                                        |
| 44..... | 4. Crystal Defects العيوب البلورية                                                                               |
| 44..... | 4.1 Classification of Crystal Defects تصنيف العيوب البلورية                                                      |
| 45..... | 4.2 Point Defects العيوب النقطية                                                                                 |
| 45..... | 4.2.1 Vacancies & Self- interstitials الفراغات والمواقع البينية الذاتية                                          |
| 47..... | 4.3 Linear Defects العيوب الخطية                                                                                 |
| 47..... | 4.3.1 Edge Dislocation الانخلاع الحافي                                                                           |
| 48..... | 4.3.2 Screw Dislocation الانخلاع البرغي                                                                          |
| 49..... | 4.3.3 Mixed Dislocation الانخلاع المختلط                                                                         |
| 49..... | 4.3.4 Deformations التشوهات                                                                                      |
| 51..... | 4.4 Planar Defects العيوب السطحية                                                                                |
| 51..... | 4.4.1 Grain Boundaries حدود الحبيبات                                                                             |
| 52..... | 4.4.1.1 Small- Angle Grain Boundaries حدود الحبيبات ذات الزاوية الصغيرة                                          |
| 53..... | 4.5 Volume Defects العيوب الحجمية                                                                                |
| 54..... | 4.6 Electron Microscopy المجهر الإلكتروني                                                                        |
| 55..... | 4.6.1 (SEM) Scanning Electron Microscopy المجهر الإلكتروني الماسح                                                |
| 55..... | 4.6.2 (TEM) Transmission Electron Microscopy المجهر الإلكتروني النافذ                                            |
| 56..... | 4.6.3 SEM/TEM Grain Size Determination Using SEM & TEM تحديد حجم الحبيبات باستخدام SEM & TEM                     |
| 58..... | 4.6.4 Energy Dispersive X- ray Analysis (EDXA) تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة                               |
| 59..... | Chapter Five الفصل الخامس                                                                                        |
| 59..... | 5. Polymer Crystallinity بلورية البوليمرات                                                                       |
| 59..... | 5.1 Factors Affecting Percent Crystallinity العوامل التي تؤثر على نسبة التبلور المئوية                           |
| 60..... | 5.2 Calculation of Percent Crystallinity حساب النسبة المئوية للتبلور                                             |
| 62..... | 5.3 Polymer Crystals بلورات البوليمر                                                                             |
| 63..... | 5.4 Defects in Polymers العيوب في البوليمرات                                                                     |
| 65..... | 5.5 Fracture of Polymers تمزق أو تكسر البوليمرات                                                                 |
| 66..... | 5.5 Deformation of Semi-crystalline Polymers تشوه البوليمرات شبه البلورية                                        |
| 67..... | 5.6 Crystallization, Melting, and Glass Transition ظواهر التبلور والذوبان والانتقال الزجاجي في المواد البوليمرية |
| 67..... | 5.6 Phenomena in Polymeric Materials                                                                             |
| 68..... | 5.6.1 Crystallization التبلور                                                                                    |
| 68..... | 5.6.2 Melting point ( $T_m$ ) & Glass Transition Temperature ( $T_g$ ) درجة حرارة الانصهار والانتقال الزجاجي     |
| 70..... | 5.7 Thermal Analysis التحليل الحراري                                                                             |
| 70..... | 5.7.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) التحليل الوزني الحراري                                                    |
| 71..... | 5.7.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) كالموريتر المسح التفاضلي                                           |
| 71..... | 5.7.3 Differential Thermal Analysis (DTA) تحليل حراري التفاضلي                                                   |
| 72..... | 5.7.4 Thermal Analysis (TA) Instrumentation أجهزة التحليل الحراري                                                |
| 74..... | 5.7.4 تطبيقات التحليل الحراري                                                                                    |
| 77..... | Chapter Six الفصل السادس                                                                                         |
| 77..... | 6. Corrosion & Degradation of Materials تآكل وتحلل المواد                                                        |
| 78..... | 6.1 Corrosion of Metals تآكل المعادن                                                                             |
| 79..... | 6.1.1 Determination of Electrochemical Cell Characteristics تحديد خصائص الخلايا الكهروكيميائية                   |

|          |                                                                                               |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 82.....  | 6.1.2. أشكال التآكل المعدني Forms of Metal Corrosions                                         |
| 82.....  | 6.1.2.1. مساهمة معاملات المعالجة Contribution of Processing Parameters                        |
| 85.....  | 6.1.2.2. مساهمة البيئة الميكانيكية Contribution of Mechanical Environment                     |
| 87.....  | 6.2. تحلل السيراميك Ceramic Degradation                                                       |
| 88.....  | 6.3. تحلل البوليمرات Degradation of Polymers                                                  |
| 88.....  | 6.2.1. الانتفاخ والذوبان Swelling and Dissolution                                             |
| 90.....  | 6.3.1. انقسام السلسلة Chain Scission                                                          |
| 92.....  | Chapter Seven الفصل السابع                                                                    |
| 92.....  | 7. الخصائص الكهربائية للمواد Electrical Properties of Materials                               |
| 92.....  | 7.1. التوصيل الكهربى Electrical Conduction                                                    |
| 92.....  | 7.2. التوصيلية الكهربائية Electrical Conductivity ( $\sigma$ )                                |
| 93.....  | 7.3. التوصيل الإلكتروني والأيوني Electronic & Ionic Conduction                                |
| 94.....  | 7.3.1. تراكيب حزم الطاقة في المواد الصلبة Energy Band Structures of Solids                    |
| 94.....  | 7.3.2. التوصيل من حيث الحزم ونماذج الترابط الذري Conduction in Terms of Bands & Atomic Models |
| 97.....  | 7.4. شبه التوصيل Semiconduction                                                               |
| 97.....  | 7.4.1. شبه موصل أصيل (داخلي) Intrinsic Semiconduction                                         |
| 97.....  | 7.4.2. شبه الموصل غير الأصيل (الخارجي) من النوع $n$ $n$ -Type Extrinsic Semiconduction        |
| 97.....  | 7.4.3. شبه الموصل غير الأصيل (الخارجي) من النوع $p$ $p$ -Type Extrinsic Semiconduction        |
| 98.....  | 7.5. الناقلية الإلكترونية Electron mobility                                                   |
| 99.....  | 7.6. المقاومة الكهربائية للمعادن Electrical Resistivity of Metals                             |
| 100..... | 7.6.1. تأثير درجة الحرارة Influence of Temperature                                            |
| 100..... | 7.6.2. التوصيلية الأصلية (الجوهرية) Intrinsic Conductivity                                    |
| 102..... | 7.6.3. التوصيلية غير الأصلية (الخارجية) Extrinsic Conductivity                                |
| 103..... | 7.7. التوصيل في المواد الأيونية Conduction in Ionic Materials                                 |
| 104..... | 7.8. تطبيقات الخصائص الكهربائية Applications of Electrical Properties                         |
| 104..... | 7.8.1. الترانزستورات Transistors                                                              |
| 107..... | Chapter Eight الفصل الثامن                                                                    |
| 107..... | 8. الخصائص البصرية للمواد Optical Properties of materials                                     |
| 107..... | 8.1. الخصائص البصرية للمعادن Optical Properties of Metals                                     |
| 108..... | 8.2. الخصائص البصرية للفلزات Optical Properties of Nonmetals                                  |
| 108..... | 8.2.1. الانكسار Refraction                                                                    |
| 109..... | 8.2.2. الانعكاس Reflection                                                                    |
| 109..... | 8.2.3. الامتصاص Absorption                                                                    |
| 111..... | 8.2.4. النفاذية Transmission                                                                  |
| 112..... | 8.2.5. اللون Colour                                                                           |
| 113..... | 8.3. تطبيقات الظواهر البصرية Applications of Optical Phenomena                                |
| 113..... | 8.3.1. الصمامات الثنائية الباعثة للضوء Light-Emitting Diodes (LEDs)                           |
| 114..... | 8.4. الليزرز LASERS                                                                           |
| 114..... | (أ) ليزر الياقوت Ruby Laser                                                                   |
| 117..... | (ب) ليزر زرنيخيد الغاليوم GaAs Laser                                                          |
| 119..... | Chapter Nine الفصل التاسع                                                                     |
| 119..... | 9. الخصائص المغناطيسية للمواد Magnetic Properties of Materials                                |

|          |                                                                                    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 119..... | 9.1. المفاهيم الأساسية Basic Concept                                               |
| 121..... | 9.2. أصول العزوم المغناطيسية Origins of Magnetic Moments                           |
| 123..... | 9.3. الديامغناطيسية والبارامغناطيسية Diamagnetism & Paramagnetism                  |
| 125..... | 9.4. الفيرومغناطيسية Ferromagnetism                                                |
| 127..... | 9.5. الفيرومغناطيسية المضادة و الفيرومغناطيسية Antiferromagnetism & Ferrimagnetism |
| 127..... | 9.5.1. الفيرومغناطيسية المضادة Antiferromagnetism                                  |
| 127..... | 9.5.2. الفيرومغناطيسية Ferrimagnetism                                              |
| 132..... | Chapter Ten الفصل العاشر                                                           |
| 132..... | 10. تصنيع المواد ومعالجتها Fabrication & Processing of Materials                   |
| 132..... | 10.1. تصنيع المعادن ومعالجتها Fabrication & Processing of Metals                   |
| 132..... | 10.1.1. عمليات التشكيل Forming Operations                                          |
| 133..... | 10.1.2. الصب Casting                                                               |
| 134..... | 10.2. تصنيع ومعالجة السيراميك Fabrication & Processing of Ceramics                 |
| 136..... | 10.2.1. تشكيل الزجاج Glass Forming                                                 |
| 138..... | 10.2.2. المواد الزجاجية المعالجة الحرارية Heat Treating Glasses                    |
| 139..... | 10.2.3. تصنيع وتجهيز المنتجات الطينية Fabrication and processing of clay products  |
| 141..... | 10.3.1. القوالب Molding                                                            |
| 143..... | 10.3.2. الصب Casting                                                               |
| 143..... | 10.3.3. تصنيع الأفلام Fabrication of Films                                         |
| 144..... | References المراجع                                                                 |



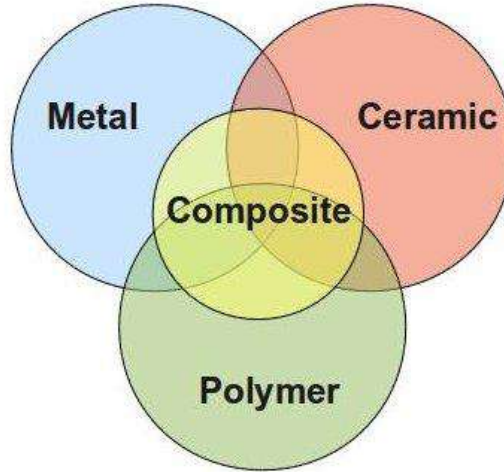
## المقدمة Introduction

تشكل **كيمياء المواد (Materials Chemistry)** مجالاً متخصصاً في مجال الكيمياء الأوسع المكرس لدراسة العلاقة المعقدة بين البنية الكيميائية والبنية المجهرية والخصائص الفيزيائية والكيميائية الناتجة عن المواد المختلفة، مع التركيز بشكل خاص على تصميم وتركيب المواد الجديدة التي تعرض خصائص محددة مصممة لتلبية متطلبات التطبيق المتنوعة. يشمل هذا التخصص فحص الآليات الكامنة وراء تكوين المواد، وتوضيح التفاعلات التي تحدث بين مكوناتها على المستويين الذري والجزيئي، وتطبيق هذه المعرفة المكتسبة على هندسة المواد التي تُظهر الأداء المحسن عبر قطاعات متعددة، بما في ذلك على سبيل المثال لا الحصر الطاقة والإلكترونيات والطب والعلوم البيئية والهندسة. تشمل الموضوعات الرئيسية التي يتم تناولها في مجال كيمياء المواد ما يلي:

- **تصميم المواد (Materials Design)** = ابتكار وتركيب مواد جديدة بما في ذلك على سبيل المثال لا الحصر البوليمرات والسيراميك والسبائك والمواد النانوية.
- **الهيكل والترتيب (Structures)** = فحص التنظيم المكاني للذرات والجزيئات داخل أشكال مختلفة من المادة.
- **الخصائص (Properties)** = التقييم الدقيق للخصائص الكهربائية والمغناطيسية والبصرية والحرارية المتأصلة في المواد.
- **الوظائف والتطبيقات (Functions and Applications)** = ارتباط خصائص المواد باستخداماتها العملية، ويتجلى ذلك في التطبيقات في البطاريات والخلايا الشمسية والأجهزة الطبية.

### أصناف المواد Classes of Materials

تقع المواد بشكل أساسي في ثلاث فئات رئيسية من المواد؛ المعدنية والسيراميك والبوليمرية. بالإضافة إلى ذلك، هناك فئات ثانوية من المواد، مثل المواد المركبة وأشباه الموصلات، إلخ.



### المعادن والسبائك (السمات العامة) Metals and Alloys

- المواد غير العضوية التي لها روابط معدنية.
- لها أشكال بلورية محددة.
- المعادن الانتقالية هي موصلات جيدة للحرارة والكهرباء.
- أكثر ليونة (قوية وسهلة التكوين في أشكال معقدة)

## المواد الخزفية أو السيراميكية (السمات العامة) =General Features=Ceramics

- المواد غير العضوية التي لها روابط أيونية.
- بعض المعادن مثل لها أشكال بلورية محددة وبعضها الآخر غير بلوري (غير متبلور) كأكواب.
- الموصلات الجيدة للحرارة وأشباه الموصلات للكهرباء.
- أكثر هشاشة وتتطلب حمولة صغيرة).

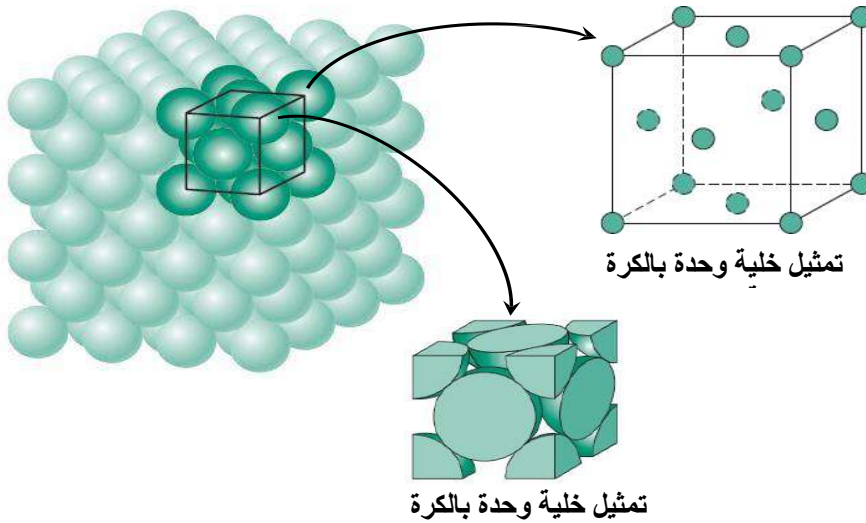
## البوليمرات (السمات العامة) =Polymers (General Features)

- مواد عضوية ذات سلسلة طويلة تقريباً لها روابط تساهمية.
- قد يكون لها نسب بلورية متباينة (هياكل مختلطة غير متبلورة).
- عوازل الكهرباء وتنصهر بسلاسة عند تسخينها.
- بعضها مرن للغاية (الحفاظ على التشوه عند إجهاد منخفض) وبعضها الآخر يتصرف مثل الهلام المائي (تورم في الماء).

أما المتركبات (Composites) فتعتبر تراكيب متداخلة تتألف من نوعين أو أكثر من أصناف المواد.

## التركيب الكيميائي للمواد Chemical Structure of Materials

المادة البلورية (Crystalline Materials) هي المادة التي توجد فيها الذرات في مصفوفة متكررة أو دورية على مسافات ذرية كبيرة؛ أي يوجد ترتيب طويل المدى، بحيث عند التصلب، ستضع الذرات نفسها في نمط ثلاثي الأبعاد متكرر، حيث ترتبط كل ذرة بأقرب ذراتها المجاورة. تشكل جميع المعادن والعديد من المواد الخزفية وبعض البوليمرات هياكل بلورية في ظل ظروف التصلب العادية. إذا لم يكن هناك ترتيب هيكلي طويل المدى في جميع أنحاء المادة الصلبة، فمن الأفضل وصف المادة بأنها غير متبلورة (Amorphous). التركيب البلوري (Crystal Structure) للمادة،



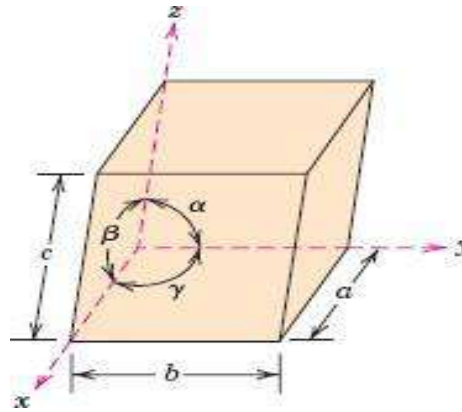
شكل (1.1): تمثيل خلية الوحدة في التركيب البلوري المكعب ذات الذرات المتمركزة في الوجه (Face-Centred Cubic).

## (Centred Cubic).

هي الطريقة التي يتم بها ترتيب الذرات أو الأيونات أو الجزيئات مكانياً. ويستخدم مصطلح الشبكة (Lattice) في سياق الهياكل البلورية؛ وبهذا المعنى، تعني "الشبكة" مجموعة ثلاثية الأبعاد من النقاط تتزامن مع مواضع الذرة (أو

مراكز الكرة (Sphere) = وحدة الوحدة (Unit cell) هي الوحدة الهيكلية الأساسية أو لبنة البناء للهيكل البلوري وتحدد البنية البلورية بحكم هندستها ومواقع الذرة داخلها. خلايا الوحدة لمعظم الهياكل البلورية هي متوازية أو مناشير لها ثلاث مجموعات من الوجوه المتوازية؛ يتم رسم واحد داخل مجموعة من المجالات. الشكل (1.1) يظهر ترتيب الذرات في الشبكة البلورية ووحدة الوحدة

يتم تعريف هندسة خلية الوحدة بالكامل من حيث ست معلمات: أطوال الحواف الثلاثة  $a$  و  $b$  و  $c$  والزوايا البينية الثلاث  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  يشار إليها في الشكل (1.2) أذناه، وتسمى أحياناً معاملات الشبكية البلورية (lattice parameters) على هذا الأساس، هناك سبع مجموعات ممكنة مختلفة من  $a$  و  $b$  و  $c$  و  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  وكل منها يمثل نظاماً بلورياً متميزاً. هذه الأنظمة البلورية السبعة هي مكعب، رباعي الزوايا، سداسي، معيني، معيني، أحادي الميل، وثلاثي الميل. الجدول (1.1) يبين علاقات المعاملات الشبكية وهندسة خلية الوحدة.



شكل (1.2): خلية وحدة ذات محاور إحداثيات  $x$  و  $y$  و  $z$ ، تظهر أطوالاً محورية ( $a$  و  $b$  و  $c$ ) وزوايا بينية  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$ . حيث  $\alpha$  هي الزاوية المعروضة على طول المحور  $a$  (أي الزاوية بين المحورين  $b$  و  $c$ )

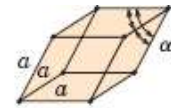
جدول (1.1): علاقات المعاملات الشبكية والأرقام التي توضح هندستها الخلوية للوحدة سبعة أنظمة بلورية.

| Crystal System | Axial Relationships | Interaxial Angles                               | Unit Cell Geometry |
|----------------|---------------------|-------------------------------------------------|--------------------|
| Cubic          | $a = b = c$         | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$            |                    |
| Hexagonal      | $a = b \neq c$      | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |                    |
| Tetragonal     | $a = b \neq c$      | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$            |                    |

Rhombohedral  
(Trigonal)

$$a = b = c$$

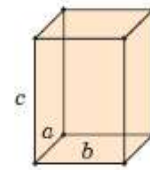
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



Orthorhombic

$$a \neq b \neq c$$

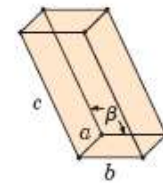
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

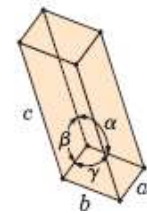
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



Triclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



## Chapter One الفصل الأول

### 1. التراكيب البلورية للمعادن Metallic Crystal Structures

الترباط الذري في هذه المجموعة من المواد معدني وبالتالي غير اتجاهي بطبيعته. وبالتالي، هناك قيود ضئيلة فيما يتعلق بعدد وموقع الذرات المجاورة الأقرب؛ وهذا يؤدي إلى أعداد كبيرة نسبياً من أقرب الجيران وحزم ذرية كثيفة لمعظم الهياكل البلورية المعدنية. أيضاً، بالنسبة للمعادن، باستخدام نموذج الكرة الصلبة للبنية البلورية، تمثل كل كرة قلباً أيونياً. يعرض الجدول أدناه أنصاف الأقطار الذرية لعدد من المعادن. تم العثور على ثلاثة هياكل بلورية بسيطة نسبياً لمعظم المعادن الشائعة، كما هو مذكور في الجدول (1.2) وهي: (1) مكعب مركزه الوجه (FCC)، (2) مكعب مركزه الجسم (BCC)، و (3) سداسي معبأ بإحكام (HCP).

جدول (1.2) نصف القطر الذري والهياكل البلورية لـ 16 معدناً

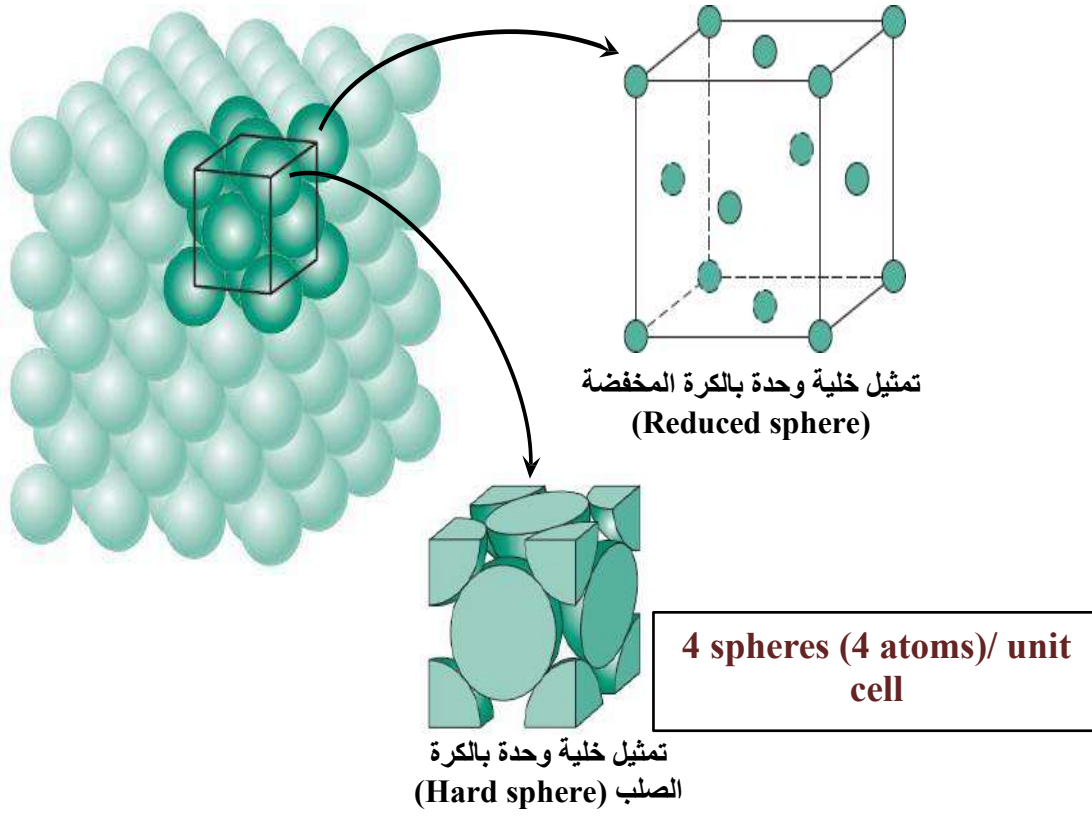
| <i>Metal</i>      | <i>Crystal Structure<sup>a</sup></i> | <i>Atomic Radius<sup>b</sup> (nm)</i> | <i>Metal</i>          | <i>Crystal Structure</i> | <i>Atomic Radius (nm)</i> |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|
| Aluminum          | FCC                                  | 0.1431                                | Molybdenum            | BCC                      | 0.1363                    |
| Cadmium           | HCP                                  | 0.1490                                | Nickel                | FCC                      | 0.1246                    |
| Chromium          | BCC                                  | 0.1249                                | Platinum              | FCC                      | 0.1387                    |
| Cobalt            | HCP                                  | 0.1253                                | Silver                | FCC                      | 0.1445                    |
| Copper            | FCC                                  | 0.1278                                | Tantalum              | BCC                      | 0.1430                    |
| Gold              | FCC                                  | 0.1442                                | Titanium ( $\alpha$ ) | HCP                      | 0.1445                    |
| Iron ( $\alpha$ ) | BCC                                  | 0.1241                                | Tungsten              | BCC                      | 0.1371                    |
| Lead              | FCC                                  | 0.1750                                | Zinc                  | HCP                      | 0.1332                    |

#### 1.1. البنية البلورية المكعبة مركزية الوجه Face-Centered Cubic Crystal Structure

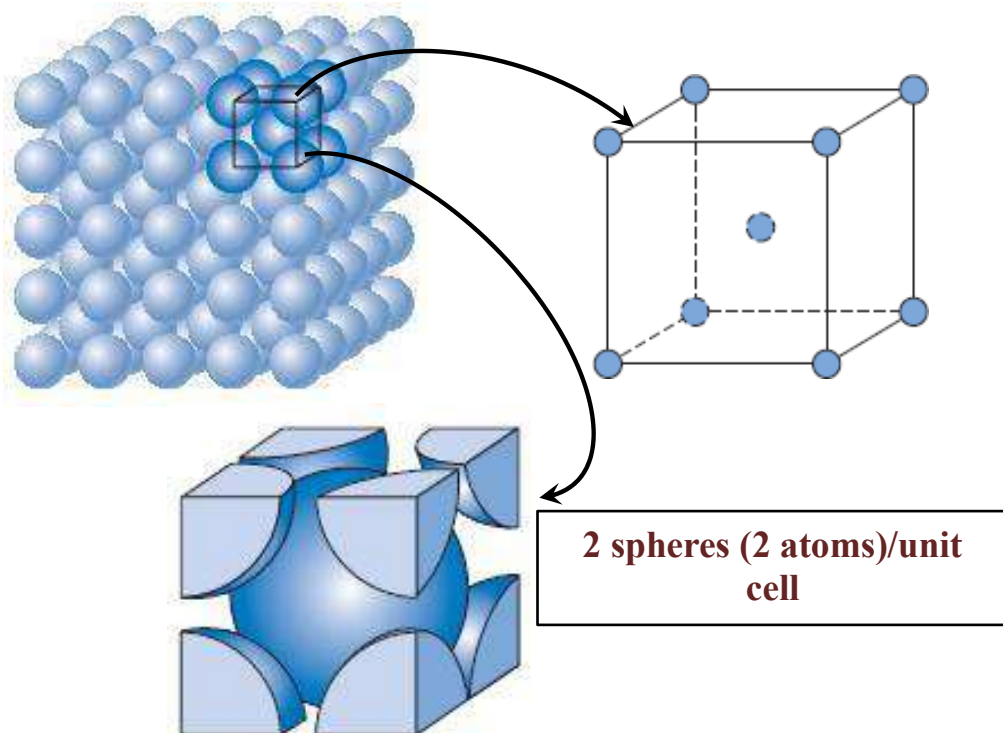
يحتوي الهيكل البلوري الموجود للعديد من المعادن على خلية وحدة من الهندسة المكعبة، مع وجود ذرات في كل من الزوايا ومراكز جميع وجوه المكعب. يُطلق عليه بشكل مناسب البنية البلورية المكعبة المتمحورة حول الوجه (FCC)، كما هو موضح في الشكل (1.3)، وتساهم كل خلية وحدة بأربع ذرات أو كرات.

#### 1.2. البنية البلورية المكعبة مركزية الجسم Body-Centered Cubic Crystal Structure

يحتوي هذا الهيكل البلوري على خلية وحدة مكعبة مع ذرات تقع في جميع الزوايا الثمانية وذرة واحدة في مركز المكعب. وهذا ما يسمى ببنية بلورية مكعبة تتمحور حول الجسم (BCC)، وتساهم كل خلية وحدة هنا بذرتين أو كرتين (شكل (1.4)).



شكل (1.3) تمثيل خلية الوحدة في التركيب البلوري المكعب ذات الذرات المتمركزة في الوجه (Face-Centered Cubic)

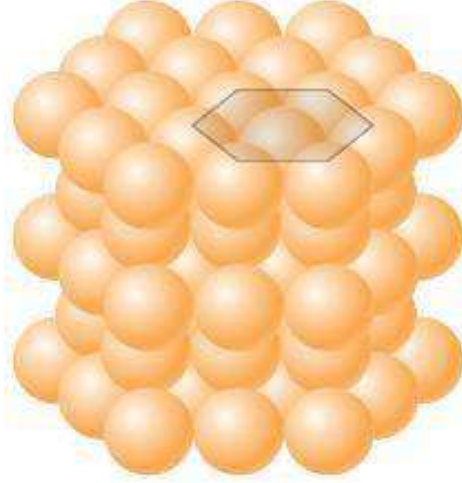
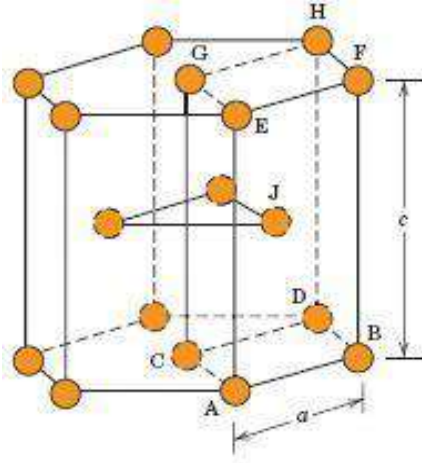


شكل (1.4): البنية البلورية المكعبية مركزية الجسم.

### 1.3. هيكل بلوري سداسي مغلق Hexagonal Close- Packed Crystal Structure

تُظهر العبوة المغلقة سداسية الأضلاع (HCP) مجموعة من العديد من خلايا وحدة HCP تتكون الأوجه العلوية والسفلية لخلية الوحدة من ست ذرات تشكل سداسيات منتظمة وتحيط بذرة واحدة في المركز، كما هو مبين في الشكل (1.5). يوجد مستوى آخر يوفر ثلاث ذرات إضافية لخلية الوحدة بين المستويين العلوي والسفلي، وتساهم كل خلية وحدة بذرة ونصف.

**3/2 spheres (3/2 atoms) / unit cell**



شكل (1.5): مجموعة من الذرات في البنية البلورية لـ HCP (على اليمين)، وخلية وحدة الكرة المختزلة (a و c تمثل طول الحواف القصيرة والطويلة على التوالي (على اليسار)).

### 1.4. عامل التعبئة والكثافة البلورية Packing Factor & Crystallographic Density

(أ) عامل التعبئة الذرية (APF) Atomic Packing Factor

إن عامل التعبئة الذرية هو مجموع أحجام الكرة لجميع الذرات داخل خلية الوحدة (بافتراض نموذج الكرة الصلبة الذرية) مقسوماً على حجم خلية الوحدة – أي

$$APF = \frac{\text{حجم الذرات لكل خلية وحدة}}{\text{الحجم الكلي لخلية الوحدة}}$$

(ب) الكثافة النظرية (ρ) Theoretical Density

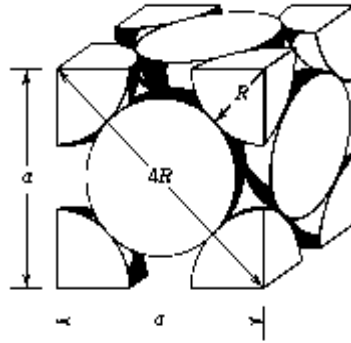
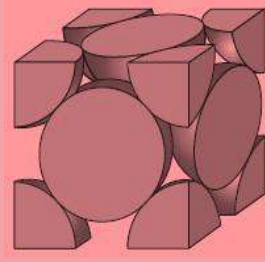
إن معرفة البنية البلورية للصلب المعدني تسمح بحساب الكثافة النظرية من خلال العلاقة:

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

حيث  $N_A$  = عدد أفوجادرو  $1.602 \times 10^{23}$  ذرة/مول،  $V_C$  = حجم خلية الوحدة،  $A$  = الوزن الذري،  $n$  = عدد الذرات المرتبطة بكل خلية وحدة.

## مسألة 1.1

احسب حجم خلية الوحدة لـ FCC بدلالة نصف القطر الذري،  $R$ .



تلمس الذرات بعضها البعض عبر وجه قطري طوله  $4R$ .  
نظراً لأن خلية الوحدة هي مكعب، فإن حجمها هو  $a^3$ ، حيث تكون  $a$  طول حافة الخلية.

من المثلث الأيمن على الوجه،

$$a^2 + a^2 = (4R)^2 \quad \text{أو} \quad 2a^2 = 16R^2$$

أو، حل من أجل  $a$

$$a = R\sqrt{8} = R\sqrt{2 \times 4} = R\sqrt{2} \times \sqrt{4}$$

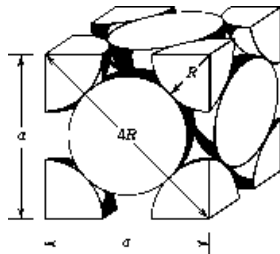
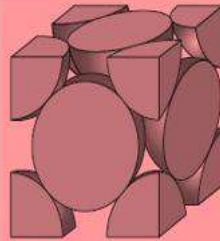
$$\text{لذلك، } a = R2\sqrt{2}$$

يمكن حساب حجم خلية وحدة FCC من

$$V_C = a^3 = (R2\sqrt{2})^3 = R^3 16\sqrt{2}$$

## مسألة 2.1

أثبت أن عامل التعبئة الذرية للهيكल البلوري FCC هو 0.74.



يتم تعريف APF على أنه جزء من حجم الكرة الصلبة في خلية الوحدة بالعلاقة التالية:

$$APF = \frac{\text{حجم الذرات لكل خلية وحدة}}{\text{الحجم الكلي لخلية الوحدة}}$$

يمكن حساب كل من إجمالي أحجام الذرة ووحدة الخلية من حيث نصف القطر الذري R=حجم الكرة هو  $\frac{3}{4}\pi R^3$

$\pi R^3$  وبما أن هناك أربع ذرات لكل خلية وحدة FCC، فإن إجمالي حجم ذرة (أو كرة) FCC هو

$$V_s = (4) \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{16}{3} \pi R^3$$

من المسألة السابقة 1.1، إجمالي حجم خلية الوحدة هو

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = R^3 16\sqrt{2}$$

لذلك، فإن عامل التعبئة الذرية هو

$$APF = \frac{V_s}{V_C} = \frac{(\frac{16}{3}) \pi R^3}{16R^3 \sqrt{2}} = 0.74$$

### مسألة 1.3

يحتوي النحاس على نصف قطر ذري قدره 0.128 نانومتر، وهيكل بلوري FCC=ووزن ذري قدره 63.5 جم مول<sup>-1</sup>. احسب كثافتها النظرية.<sup>1</sup>

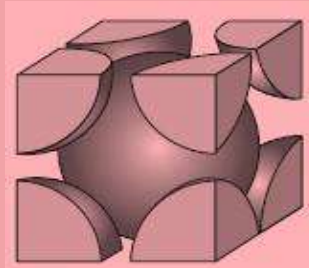
بالنسبة لـ FCC، يكون إجمالي حجم خلية الوحدة هـ

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = R^3 16\sqrt{2}$$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{nA_{Cu}}{V_C N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16R^3 \sqrt{2}) N_A} \\ &= \frac{(4 \text{ atoms/unit cell})(63.5 \text{ g/mol})}{[16\sqrt{2}(1.28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3/\text{unit cell}](6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})} \\ &= 8.89 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

### تمرين 1.1

(أ) احسب حجم خلية وحدة BCC من بدلالة نصف القطر الذري، R.



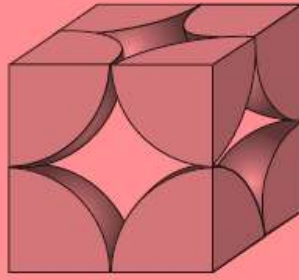
$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

(ب) اكتشف عامل التعبئة الذرية للهيكل البلوري BCC.

(ج) الكروم له نصف قطر ذري 0.1249 نانومتر، وهيكل بلوري BCC، ووزن ذري 52.01 جم مول<sup>-1</sup>. احسب كثافتها النظرية.

## تمارين 1.2

- 1- يحتوي الموليبدنوم على بنية بلورية BCC، ونصف قطر ذري قدره 0.1363 نانومتر، ووزن ذري قدره 95.94 جم مول<sup>-1</sup>. احسب ومقارنة كثافتها النظرية بالقيمة التجريبية (10.22 جم سم<sup>-3</sup>).
- 2- احسب نصف قطر ذرة البلاديوم، بالنظر إلى أن Pd لديه بلورة FCC التركيب، كثافة 12.0 جم سم<sup>-3</sup>، ووزن ذري 106.4 جم مول<sup>-1</sup>.
- 3- احسب نصف قطر ذرة التنتالوم، بالنظر إلى أن Ta لها بنية بلورية BCC، وكثافة 16.6 جم سم<sup>-3</sup>، ووزن ذري 180.9 جم مول<sup>-1</sup>.
- 4- تحتوي بعض المعادن الافتراضية على البنية البلورية المكعبة البدائية الموضحة في الشكل أدناه. إذا كان وزنه الذري 74.5 جم مول<sup>-1</sup> ونصف القطر الذري 0.145 نانومتر، فاحسب كثافته.



## مسألة 1.4

عند درجة حرارة الغرفة، يتبلور البولونيوم في خلية وحدة مكعبة بدائية. إذا كان  $a = 3.36 \text{ \AA}$ ، احسب كثافة البولونيوم. كتلته الذرية 209 جم مول<sup>-1</sup>.

في خلية الوحدة المكعبة البدائية، هناك ذرة واحدة لكل خلية وحدة ( $n=1$ )، وحجم الخلية الوحدة،

$$V_C = a^3 = (3.36 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 37.93 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\rho = \frac{nA_{Po}}{N_A V_C}$$

$$\rho = \frac{(1)(209 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(37.93 \times 10^{-24} \text{ cm}^3)} = 9.15 \text{ g cm}^{-3}$$

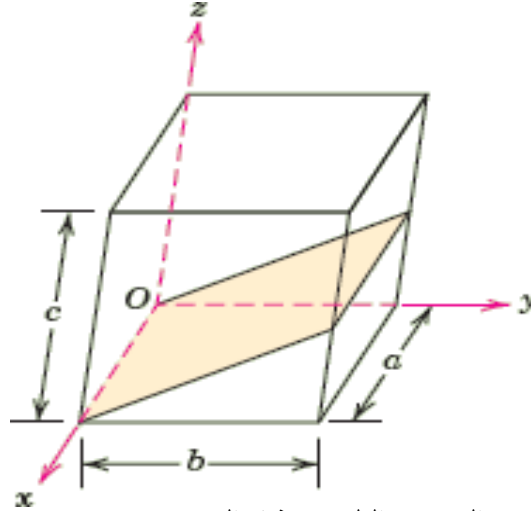
## تمارين 1.2

- 1- يحتوي العنصر المعدني على شبكة مكعبة. كل حافة لخلية الوحدة هي 2.88 بوصة. كثافة المعدن 7.20 جم سم<sup>-3</sup>. كم عدد خلايا الوحدة الموجودة في 100 غرام من المعدن؟
- 2- في درجة حرارة الغرفة، يتبلور الصوديوم في شبكة BCC مع  $a = 4.24 \text{ \AA}$ . احسب الكثافة النظرية للصوديوم (الكتلة الذرية للصوديوم = 23.0 جم مول<sup>-1</sup>).
- 3- يتبلور الحديد ( $\alpha$  - Fe) في نظام BCC مع  $a = 4.24 \text{ \AA}$ . الكتلة الذرية للحديد هو 55.85 جرام مول<sup>-1</sup>. احسب كثافة الحديد.

## 1.5. تسمية المستويات في البلورات: مؤشرات ميلر Designation of Planes in Crystals: Miller Indices

### Indices

يتم تمثيل اتجاهات المستويات للهيكال البلوري بطريقة مماثلة. مرة أخرى، خلية الوحدة هي الأساس، مع نظام الإحداثيات ثلاثي المحاور كما هو موضح في الشكل (1.6) أدناه.



شكل (1.6): المستوى البلوري يشار إليه (012):  $h=0, k=1, l=2$

يعرف مؤشرات ميلر على أنها مجموعة من ثلاثة أعداد صحيحة (hkl) تعين المستويات البلورية على النحو المحدد من مقلوب الاعتراضات المحورية الجزئية. الإجراء المستخدم في تحديد أرقام مؤشر (hkl) هو كما يلي:

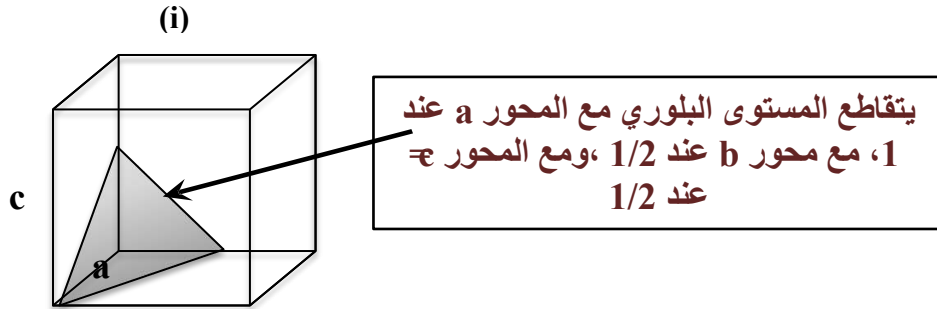
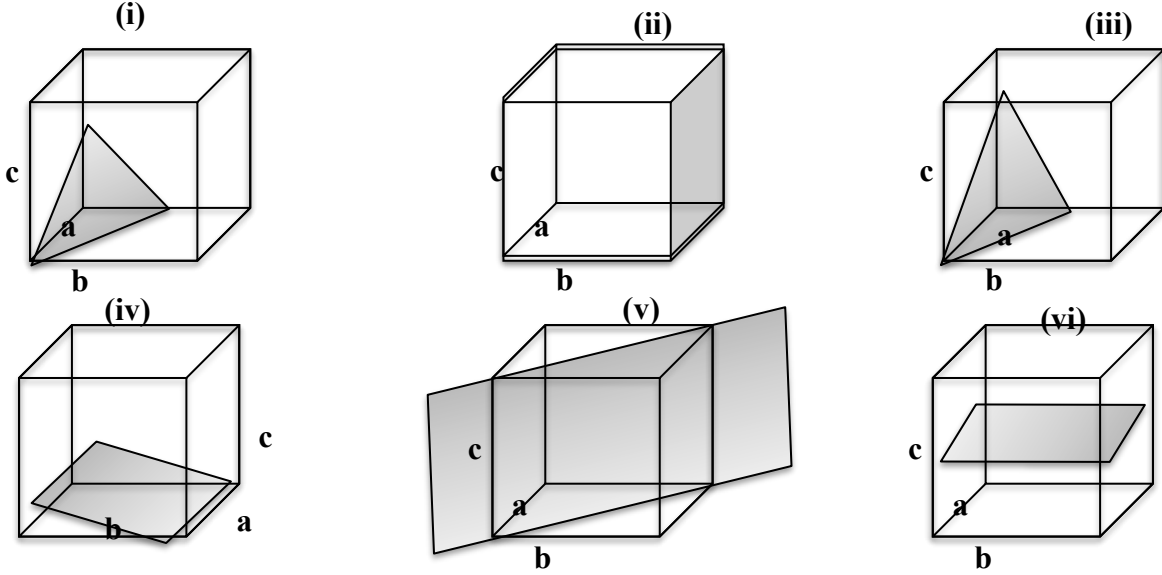
- (1) قم بإعداد جدول من ثلاثة أعمدة مع أبعاد خلية الوحدة في أعلى عمود
- (2) أدخل في كل عمود في تقاطع المستوى مع محاور خلية الوحدة (معبّرًا عنها بمضاعف a و b و c).
- (3) أعكس جميع الأرقام بأخذها مقلوبًا للواحد.
- (4) امسح الكسور للحصول على h و k و l.

| $c$           | $b$ | $a$        |              |
|---------------|-----|------------|--------------|
| 1/2           | 1   | $\infty$   | التقاطعات    |
| $\frac{1}{2}$ | 1/1 | $1/\infty$ | المقلوب      |
| 2             | 1   | 0          | إزالة الكسور |
| $L$           | $k$ | $h$        | مؤشرات ميلر  |

$$(h \ k \ l) = (012)$$

## مسألة 1.5

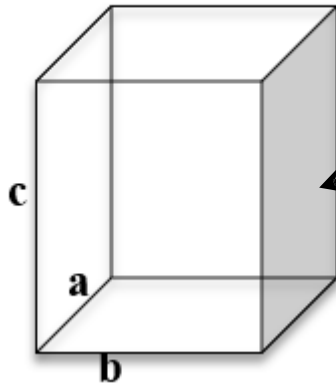
احسب معاملات ميلر لكل مستوى بلوري معروض فيما يلي من خلايا الوحدة.



| $c$           | $b$           | $a$ |              |
|---------------|---------------|-----|--------------|
| $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1   | التقاطعات    |
| 2/1           | 2/1           | 1/1 | المقلوب      |
| 2             | 2             | 1   | إزالة الكسور |
| $l$           | $k$           | $h$ | مؤشرات ميلر  |

$$(h \ k \ l) = (122)$$

(ii)

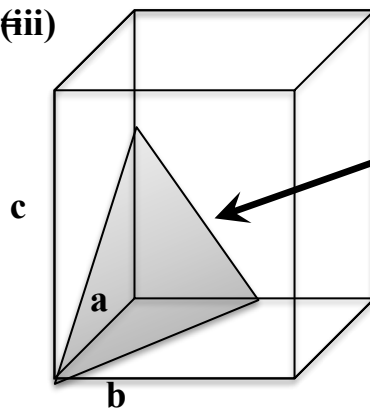


يتقاطع المستوى البلوري مع المحور  $a$  عند  $\infty$ ، ومع محور  $b$  عند  $1$ ، ومع المحور  $c$  عند  $\infty$

| $c$      | $b$   | $a$        |              |
|----------|-------|------------|--------------|
| $\infty$ | $1$   | $\infty$   | التقاطعات    |
| $1$      | $1/2$ | $1/\infty$ | المقلوب      |
| $0$      | $1$   | $0$        | إزالة الكسور |
| $l$      | $k$   | $h$        | مؤشرات ميلر  |

$$(h \ k \ l) = (010)$$

(iii)



يتقاطع المستوى البلوري مع المحور  $a$  عند  $\infty$ ، ومع محور  $b$  عند  $2/1$ ، ومع المحور  $c$  عند  $3/2$

| $c$ | $b$ | $a$ |                    |
|-----|-----|-----|--------------------|
| 2/3 | 1/2 | 1   | التقاطعات          |
| 3/2 | 2/1 | 1/1 | المقلوب            |
| 3   | 4   | 2   | ازالة الكسور (2 ×) |
| $l$ | $k$ | $h$ | مؤشرات ميلر        |

$$(h \ k \ l) = (342)$$

### مسألة 1.6

احسب مؤشرات ميلر للمستويات البلورية التي تخترق محاور خلية الوحدة عند:  
(i) (2a, 3b , and 1c) ; (ii) (1a, 1/2b , and 1c) ; (iii) (6a, 3b , and 3c)

(i) (2a, 3b , and 1c)

| $c$            | $b$              | $a$              |                    |
|----------------|------------------|------------------|--------------------|
| 1              | 3                | 2                | التقاطعات          |
| 1/1            | 1/3              | 1/2              | المقلوب            |
| $6=6 \times 1$ | $2=6 \times 1/3$ | $3=6 \times 1/2$ | ازالة الكسور (2 ×) |
| $l$            | $k$              | $h$              | مؤشرات ميلر        |

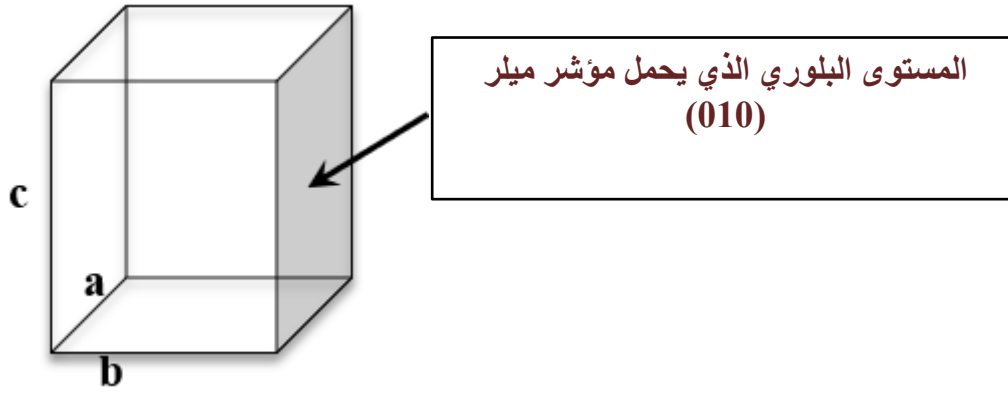
$$(h \ k \ l) = (326)$$

### مسألة 1.7

ارسم المستويات البلورية في خلية وحدة بمؤشرات ميلر التالية:  
(i) (010) ; (ii) (112) ; (iii) (321) ; (iv) (111)

(i) (010)

|                            | $h$             | $k$                 | $l$                |
|----------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| مؤشر ميلر                  | 0               | 1                   | 0                  |
| المقوب                     | 0/1             | 1/1                 | 0/1                |
| التقاطعات                  | $\infty$        | 1                   | $\infty$           |
| مستوى مع محاور خلية الوحدة | موازية للمحور a | يقطع المحور b عند 1 | متوازي مع المحور c |



## Chapter Two الفصل الثاني

### 2. التراكيب البلورية للخزفيات (المواد السيراميكية) Ceramic Crystal Structures

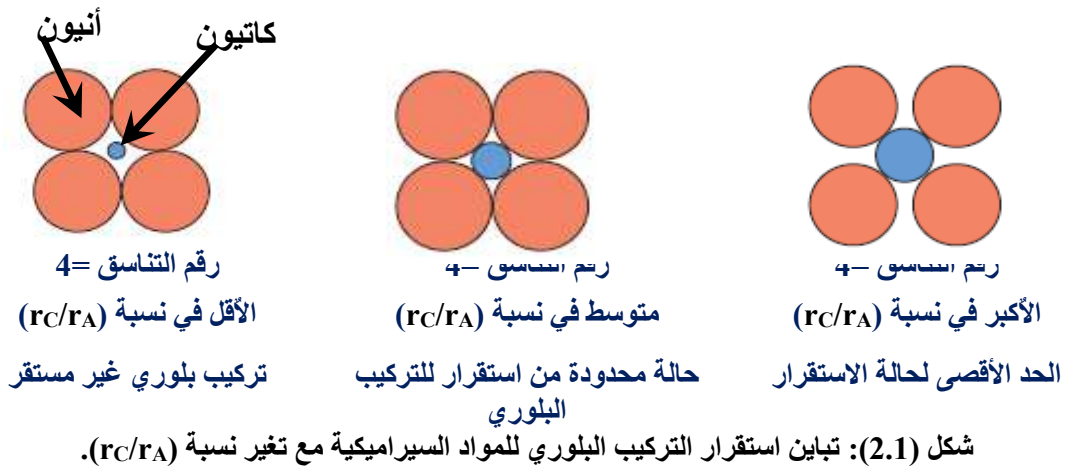
السيراميك عبارة عن مركبات بين العناصر المعدنية وغير المعدنية؛ وهي في الغالب أكاسيد ونيتريدات وكربيدات. على سبيل المثال، تشمل بعض المواد الخزفية الشائعة أكسيد الألومنيوم (أو الألومينا،  $Al_2O_3$ )، ثاني أكسيد السيليكون (أو السيليكا،  $SiO_2$ )، كربيد السيليكون ( $SiC$ )، نيتريد السيليكون ( $Si_3N_4$ ).

بالنسبة لتلك المواد الخزفية التي يكون الترابط الذري لها أيونيًا في الغالب، قد يُنظر إلى الهياكل البلورية على أنها تتكون من أيونات مشحونة كهربائيًا بدلاً من الذرات. الأيونات المعدنية، أو الكاتيونات، مشحونة بشكل إيجابي، لأنها تخلت عن إلكترونات التكافؤ الخاصة بها للأيونات غير المعدنية، أو الأنيونات، التي تكون سالبة الشحنة.

تؤثر خاصيتان للأيونات المكونة في مواد السيراميك البلورية على البنية البلورية:

(أ) مقدار الشحنة الكهربائية على كل من الأيونات المكونة. على سبيل المثال، في فلوريد الكالسيوم، كل أيون كالسيوم له شحنة  $+2$  ( $Ca^{2+}$ ) ويرتبط بكل أيون فلور شحنة سالبة واحدة ( $F^-$ ). وبالتالي، يجب أن يكون هناك ضعف عدد الأيونات، وهو ما ينعكس في الصيغة الكيميائية،  $CaF_2$ .

(ب) الأحجام النسبية للكاتيونات والأيونات. الأحجام أو أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات والأيونات،  $r_C$  و  $r_A$  على التوالي. نظرًا لأن العناصر المعدنية تتخلّى عن الإلكترونات عند التأين، فإن الكاتيونات عادة ما تكون أصغر من الأنيونات، وبالتالي فإن النسبة  $(r_C/r_A)$  أقل من الوحدة. يفضل كل كاتيون أن يكون لديه العديد من الأنيونات المجاورة الأقرب قدر الممكن. وتفضل الأنيونات أيضًا في الحصول على أقصى عدد من الكاتيونات المجاورة القريبة، أنظر الشكل (2.1).



الجدول (2.1) أدناه يعرض أرقام التنسيق والشكل الهندسي الأقرب تبعاً لنسبة  $r_C/r_A$  المختلفة. بالنسبة لنسب  $r_C/r_A$  أقل من 0.155، يتم ربط الكاتيون الصغير جداً باثنين من الأنيونات بطريقة خطية (Linear). إذا كانت قيمة  $r_C/r_A$  تتراوح بين 0.155 و 0.225، فإن رقم التنسيق للكاتيون هو 3. وهذا يعني أن كل كاتيون محاط بثلاثة أنونات على شكل مثلث مستوي متساوي الأضلاع (Tringle planar)، مع وجود الكاتيون في المركز.

جدول (2.1): التغير في أرقام التناسق والشكل الهندسي التناسقي عند قيم مختلفة من النسبة  $r_C/r_A$ .

| Coordination Number | Cation–Anion Radius Ratio | Coordination Geometry         |
|---------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 2                   | $<0.155$                  | خطي<br>Linear                 |
| 3                   | $0.155-0.225$             | مثلث مستوي<br>Triangle planar |
| 4                   | $0.225-0.414$             | رباعي الأوجه<br>Tetrahedral   |
| 6                   | $0.414-0.732$             | ثماني الأوجه<br>Octahedral    |
| 8                   | $0.732-1.0$               | مكعب<br>Cubic                 |

## مسألة 2.1

ما هي البنية البلورية التي تتوقعها لـ FeO ؟ بالنظر إلى أن أنصاف الأقطار الأيونية لـ  $O^{2-}$  و  $Fe^{2+}$  هي 0.77 و 1.40 Å على التوالي.

يجب علينا أولاً حساب نسبة نصف قطر الكاتيون إلى الأنيون ( $r_C/r_A$ )

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{r_{Fe^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0.77 \text{ Å}}{1.40 \text{ Å}} = 0.55$$

تقع هذه القيمة بين 0.414 و 0.732، وبالتالي، فإن رقم التنسيق للأنيون هو 6 مع هندسة هيكلية ثماني الأوجه (Octahedral).

## تمرين 2.1

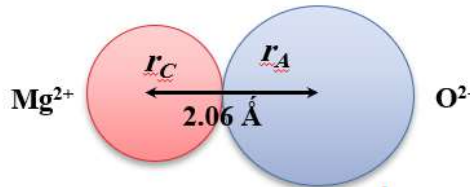
أنصاف الأقطار الأيونية لأيونات  $Cu^+$  و  $Au^+$  و  $O^{2-}$  هي 0.96 و 1.37 و 1.40 Å على التوالي. توقع الشكل الهندسي الأكثر احتمالاً التي تظهرها بلورات هذه المواد السيراميكية  $Au_2O$  و  $Cu_2O$ .

## تمرين 2.2

أنصاف الأقطار الأيونية لأيونات  $Zn^{2+}$  و  $O^{2-}$  و  $S^{2-}$  هي 0.74 و 1.40 و 1.84 Å على التوالي. توقع النوع الأكثر احتمالاً من لهندسة التي تظهرها بلورات مواد السيراميك  $ZnS$  و  $ZnO$ .

## مسألة 2.2

احسب أنصاف الأقطار الأيونية  $Mg^{2+}$  و  $O^{2-}$  ، بالنظر إلى أن المسافة بين الذرات في بلورة  $MgO$  هي 2.02 Å ونسبة نصف القطر المحددة هي 0.472.



$$r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}} = 2.02 \text{ Å} \quad (1)$$

$$\frac{r_{Mg^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = 0.472 \quad (2)$$

بقسمة المعادلة (1) على نصف القطر الأيوني للأكسجين،

$$\frac{r_{Mg^{2+}}}{r_{O^{2-}}} + \frac{r_{O^{2-}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{2.02 \text{ Å}}{r_{O^{2-}}} \quad (18)$$

(3)

الآن، بتعويض المعادلة (2) في المعادلة (3)،

$$0.472 \text{ \AA} + 1 = \frac{2.02 \text{ \AA}}{r_{O^{2-}}} \quad (4)$$

وبحل العلاقة (4)، نحصل على نصف القطر الأيوني للأوكسجين.

$$1.472 \text{ \AA} = \frac{2.02 \text{ \AA}}{r_{O^{2-}}} \quad (5)$$

$$r_{O^{2-}} = \frac{2.02 \text{ \AA}}{1.472 \text{ \AA}} = 1.3723 \text{ \AA}$$

وبتعويض المعادلة (5) في المعادلة (1)، نحصل على نصف القطر الأيوني للمغنسيوم.

$$r_{Mg^{2+}} + 1.3723 \text{ \AA} = 2.02 \text{ \AA}$$

$$\therefore r_{Mg^{2+}} = 2.02 \text{ \AA} - 1.3723 \text{ \AA} = 0.0477 \text{ \AA} \quad (6)$$

### تمرين 2.3

احسب أنصاف الأقطار الأيونية  $O^{2-}$  و  $Fe^{2+}$  ، بالنظر إلى أن المسافة بين الذرات في بلورة FeO هي 2.170 Å ونسبة نصف القطر المحددة هي 0.550.

## 2.2. حيود الأشعة السينية: تحديد التركيب البلورية X-ray Diffraction: Determination of Crystal

تاريخياً، فإن الكثير من فهمنا فيما يتعلق الترتيبات الذرية والجزيئية في المواد الصلبة نتجت عن تحقيقات حيود الأشعة السينية.

### 2.2.1. ظاهرة الحيود The Diffraction Phenomenon

يحدث الحيود عندما تواجه الموجة سلسلة من العقبات المتباعدة بانتظام (1) قادرون على تشتيت الموجة، و (2) لديهم مسافات مماثلة في الحجم للطول الموجي. علاوة على ذلك، فإن الانحراف هو نتيجة لعلاقات الطور المحددة التي تم إنشاؤها بين موجتين أو أكثر والتي انتشرت بسبب العقبات.

### 2.2.2. حيود الأشعة السينية وقانون براج X-Ray Diffraction and Bragg's Law

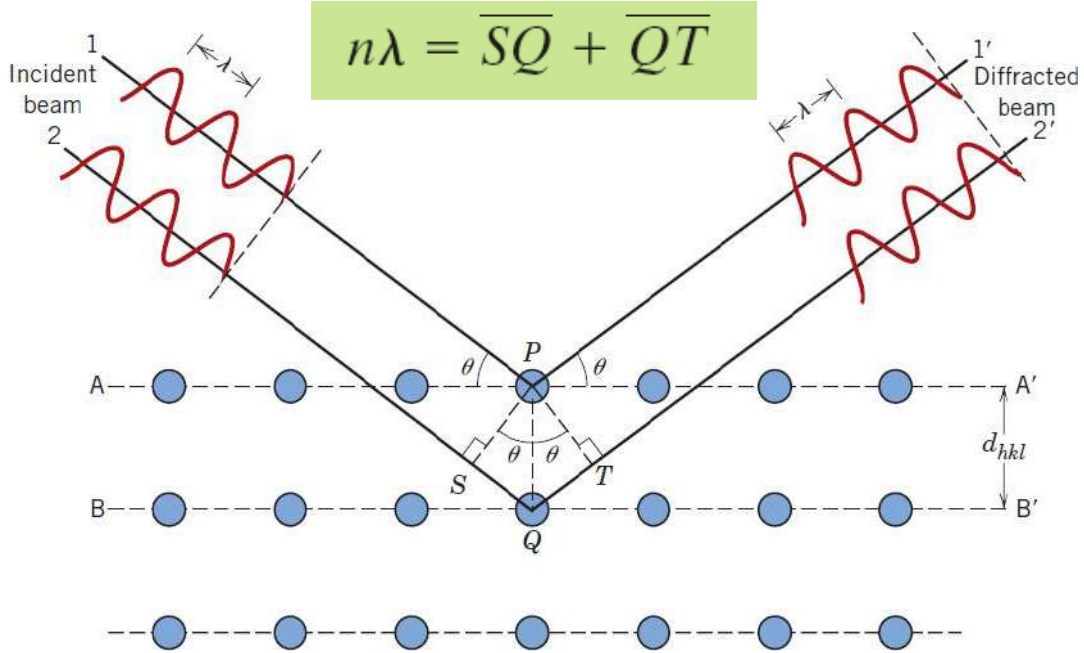
الأشعة السينية هي شكل من أشكال الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي له طاقات عالية وأطوال موجية قصيرة حسب ترتيب المسافات الذرية للمواد الصلبة. عندما تصطدم حزمة من الأشعة السينية بمادة صلبة، سينتشر جزء من هذه الحزمة في جميع الاتجاهات بواسطة الإلكترونات المرتبطة بكل ذرة أو أيون يقع داخل مسار الحزمة. دعونا الآن نفحص الشروط اللازمة لانحراف الأشعة السينية بترتيب دوري للذرات.

كما هو ممثل في الشكل (2.2) ضع في اعتبارك المستويين المتوازيين للذرات A - A و B - B اللذان لهما نفس

مؤشرات h و k و l ويفصل بينهما التباعد بين المستويين  $d_{hkl}$ . شرط الحيود هو

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

حيث n هو رتبة الحيود.



شكل (2.2): حيود الأشعة السينية حسب مستويات الذرات (A - A' و B - B').

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

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

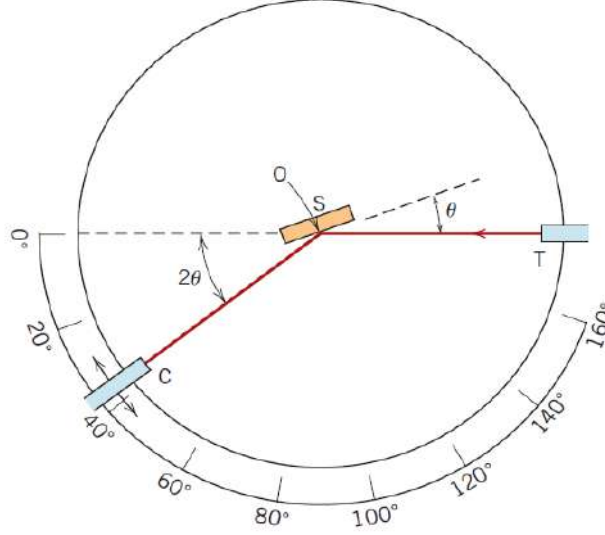
تُعرف هذه المعادلة باسم قانون براج (Bragg's law) - العلاقة بين الطول الموجي للأشعة السينية والتباعد بين الذرات وزاوية الحيود للتداخل البناء. مقدار المسافة بين مستويين متجاورين ومتوازيين من الذرات (أي التباعد بين المستويين  $d_{hkl}$ ) هو دالة لمؤشرات ميلر (h و k و l) بالإضافة إلى معاملات (متغيرات) الشبكة البلورية (Lattice parameters). على سبيل المثال، بالنسبة للهياكل البلورية ذات التماثل المكعب،

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

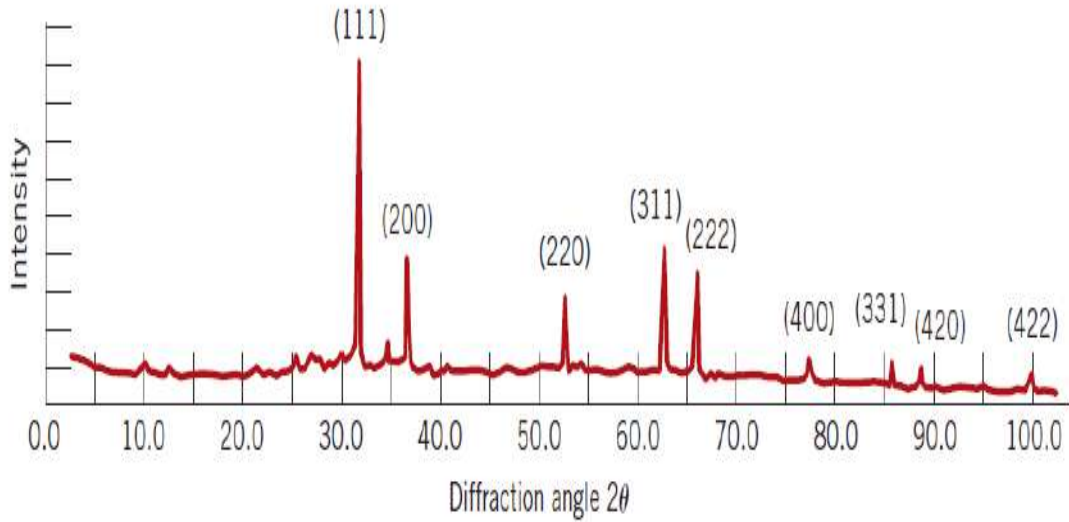
جهاز قياس الحيود (Diffraction) هو جهاز يستخدم لتحديد الزوايا التي يحدث فيها الحيود للعينات المسحوقة (الشكل (2.3)). يتم دعم العينة S في شكل لوحة مسطحة بحيث تكون الدورات حول المحور المسمى O ممكنة؛ هذا المحور عمودي على مستوى الصفحة. يتم إنشاء شعاع الأشعة السينية أحادي اللون عند النقطة T ويتم الكشف عن شدة الحزم المنحرفة باستخدام عداد يحمل علامة C.

يتم تركيب العداد على عربة متحركة يمكن أيضاً تدويرها حول المحور O؛ يتم وضع علامة على موضعها الزاوي من حيث  $2\theta$  على مقياس مندرج. يتم إقران النقل والعينة ميكانيكياً بحيث يكون دوران العينة من خلال  $\theta$  مصحوباً بدوران  $2\theta$  للعداد؛ هذا يضمن الحفاظ على زوايا السقوط والانعكاس متساوية مع بعضها البعض.

عندما يتحرك العداد بسرعة زاوية ثابتة، يقوم المسجل تلقائياً برسم شدة الحزمة المنحرفة (التي تتم مراقبتها بواسطة العداد) كدالة لـ  $2\theta$ ؛ يُطلق على  $2\theta$  زاوية الحيود، والتي يتم قياسها تجريبياً كما هو موضح في نمط الحيود لعينة مسحوق الرصاص، الموضح في الشكل (2.4).



شكل (2.3): رسم تخطيطي لمقياس الانحراف بالأشعة السينية؛ T = مصدر الأشعة السينية، S = العينة، C = الكاشف، و O = المحور الذي تدور حوله العينة والكاشف.



شكل (2.4): نمط أو طيف الحيود لمسحوق من الرصاص.

### مسألة 2.3

بالنسبة للحديد BCC، احسب (أ) التباعد بين المستويات، و (ب) زاوية الحيود لمجموعة (220) من المستويات. معامل الشبكية لـ Fe هي 0.2866 نانومتر. أيضاً، افترض أنه يتم استخدام إشعاع أحادي اللون بطول موجي قدره 0.1790 نانومتر، وترتيب الانعكاس هو 1.

(أ) يتم تحديد قيمة التباعد بين المستويات باستخدام المعادلة

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{0.2866 \text{ nm}}{\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (0)^2}} = 0.1013 \text{ nm}$$

(ب) يمكن الآن حساب قيمة باستخدام المعادلة أدناه، مع  $n=1$  لأن هذا انعكاس من الدرجة الأولى:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)(0.1790 \text{ nm})}{(2)(0.1013 \text{ nm})} = 0.884$$

$$\theta = \sin^{-1}(0.884) = 62.13^\circ$$

زاوية الحيود كما تقاس على الجهاز هي

$$2\theta = (2)(62.13^\circ) = 124.26^\circ$$

## تمارين 2.4

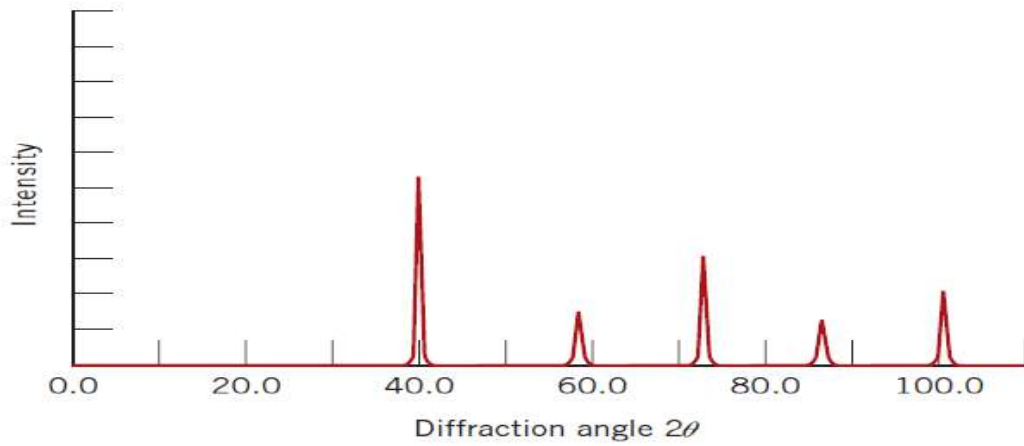
- 1- باستخدام بيانات الألمنيوم في الجدول (2.2)، احسب التباعد بين المستويات لمجموعة (110) من المستويات.
- 2- تحديد زاوية الحيود المتوقعة للانعكاس من الدرجة الأولى من مجموعة (310) مستويات للكروم BCC عند استخدام إشعاع أحادي اللون بطول موجي 0.0711 نانومتر.
- 3- باستخدام بيانات الحديد في الجدول (أ)، احسب المسافات بين المستويات لمجموعتي (111) و (211) من المستويات.
- 4- يوضح الشكل (2.5) القيم الخمس الأولى لنمط حيود الأشعة السينية للنتغستن، والذي يحتوي عينة بلورية BCC ؛ تم استخدام إشعاع X أحادي اللون بطول موجة 0.1542 نانومتر.

جدول (2.2) أنصاف الأقطار الذرية والهياكل البلورية لعدد 16 معدن.

| Metal             | Crystal Structure <sup>a</sup> | Atomic Radius <sup>b</sup> (nm) | Metal                 | Crystal Structure | Atomic Radius (nm) |
|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|
| Aluminum          | FCC                            | 0.1431                          | Molybdenum            | BCC               | 0.1363             |
| Cadmium           | HCP                            | 0.1490                          | Nickel                | FCC               | 0.1246             |
| Chromium          | BCC                            | 0.1249                          | Platinum              | FCC               | 0.1387             |
| Cobalt            | HCP                            | 0.1253                          | Silver                | FCC               | 0.1445             |
| Copper            | FCC                            | 0.1278                          | Tantalum              | BCC               | 0.1430             |
| Gold              | FCC                            | 0.1442                          | Titanium ( $\alpha$ ) | HCP               | 0.1445             |
| Iron ( $\alpha$ ) | BCC                            | 0.1241                          | Tungsten              | BCC               | 0.1371             |
| Lead              | FCC                            | 0.1750                          | Zinc                  | HCP               | 0.1332             |

<sup>a</sup> FCC = face-centered cubic; HCP = hexagonal close-packed; BCC = body-centered cubic.

<sup>b</sup> A nanometer (nm) equals  $10^{-9}$  m; to convert from nanometers to angstrom units ( $\text{\AA}$ ), multiply the nanometer value by 10.



شكل (2.5): طيف الحيود لعينة من مسحوق التنغستن

## 2.3. تحليل أطراف حيود الأشعة السينية للمواد Analysis of X-ray diffraction (XRD) patterns

### 2.3.1. تنقيح أطراف أو أنماط حيود الأشعة السينية Refinement of X-ray Diffraction (XRD) Patterns

يشمل التنقيح العملية المنهجية للتفسير الكمي لبيانات XRD لاستخلاص رؤى هيكلية دقيقة فيما يتعلق بمادة معينة. بعد الحصول على نمط الحيود، الذي يحدد الطريقة التي تنتشر بها الأشعة السينية بواسطة الشبكة البلورية، يستخدم الباحثون نماذج رياضية لتحسين البيانات التجريبية وتعزيز المعاملات الهيكلية.

#### الخطوات والمفاهيم الرئيسية:

**تحديد المرحلة:** تتضمن المرحلة الأولية ربط قمم الحيود مع الهياكل البلورية القائمة، باستخدام قواعد البيانات مثل ICDD PDF.

**تركيب الملف الشخصي (Rietveld Refinement):** تمثل طريقة Rietveld نهجاً صقلاً سائداً. تتطلب هذه التقنية تعديل معلمات النموذج، بما في ذلك ثوابت الشبكة والإحداثيات الذرية والاهتزازات الحرارية والاتجاه المفضل، حتى يتوافق نمط الحيود المحسوب بشكل وثيق مع البيانات التجريبية.

#### المعاملات المكررة أو المنقحة عادة هي:

- معاملات الشبكة ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )
- الإحداثيات الذرية (س، ص، ع)
- أبعاد البلورات والإجهاد الدقيق
- إشغال الموقع (قياس الكيمياء المتكافئة)
- الملمس والاتجاه المفضل
- التأثيرات الآلية والخلفية

## البرامج شائعة الاستخدام:

FullProf و GSAS/EXPGUI و TOPAS و MAUD و Jana2006 وغيرها.

هدف الصقل: الهدف الشامل هو الحصول على توصيف كمي ودقيق للهيكل البلوري، بما يتجاوز مجرد تحديد المرحلة النوعية.

### 2.3.2. رؤية مهمة فيما يتعلق بالمواد الوظيفية المستمدة من تنقيح طيف الحيود Significant Insights Regarding Functional Materials Derived from XRD Refinement

من خلال تحليل بيانات حيود الأشعة السينية المكررة (XRD)، يمكن للعلماء استخراج المعلومات الهيكلية المحورية التي لها تأثير مباشر على الخصائص الوظيفية للمواد، والتي تشمل السلوكيات الكهربائية أو المغناطيسية أو البصرية أو التحفيزية.

#### الرؤى الحاسمة المستخرجة:

(أ) نوع البنية البلورية Crystal Structure Type: يحدد هذا الجانب التماثل والتكوين الذري (على

سبيل المثال، البيروفسكايت، الإسبنيل، الطبقات، إلخ)، والذي يحكم بشكل أساسي السلوك الوظيفي للمادة.

(ب) معاملات الشبكة والانفعال Lattice Parameters and Strain: قد تشير الاختلافات الطفيفة في

ثوابت الشبكة إلى ظواهر مثل المنشطات أو التحولات الطورية أو العيوب، والتي يؤثر كل منها بشكل

كبير على الموصلية والمغناطيسية والخصائص البصرية.

(ج) حجم البلورات والإجهاد الدقيق Crystallite Size and Microstrain: هذه المعلمات هي

محددات حاسمة للقوة الميكانيكية ونقل الشحنة والتفاعل السطحي — وكلها ضرورية لأغلبية المحفزات

وأجهزة الاستشعار ومواد البطارية.

(د) تكوين الطور Phase Composition: يؤكد هذا التحليل ما إذا كانت العينة أحادية الطور (نقية) أو

متعددة الأطوار — وهو عامل حاسم في فهم استقرار أدائها.

(هـ) إشغال الموقع الذري والاضطراب Atomic Site Occupancy and Disorder: يوضح هذا البعد

توزيع الذرات عبر المواقع الشبكية — وهو عامل ذو أهمية قصوى في الأكاسيد الوظيفية والموصلات

الفائقة والمواد الكهربائية الحرارية، حيث يمكن أن تؤدي الانحرافات الدقيقة إلى تغييرات كبيرة في

الأداء.

(و) تحولات الطور التركيبية Structural Phase Transitions: تسهل تقنيات التنقية تحديد التحولات

الناجمة عن درجة الحرارة أو الضغط والتي تكون مفيدة في التحكم في الوظيفة (على سبيل المثال،

الانتقالات الفيروكهربية ferroelectric ↔ الباراكهربية paraelectric).

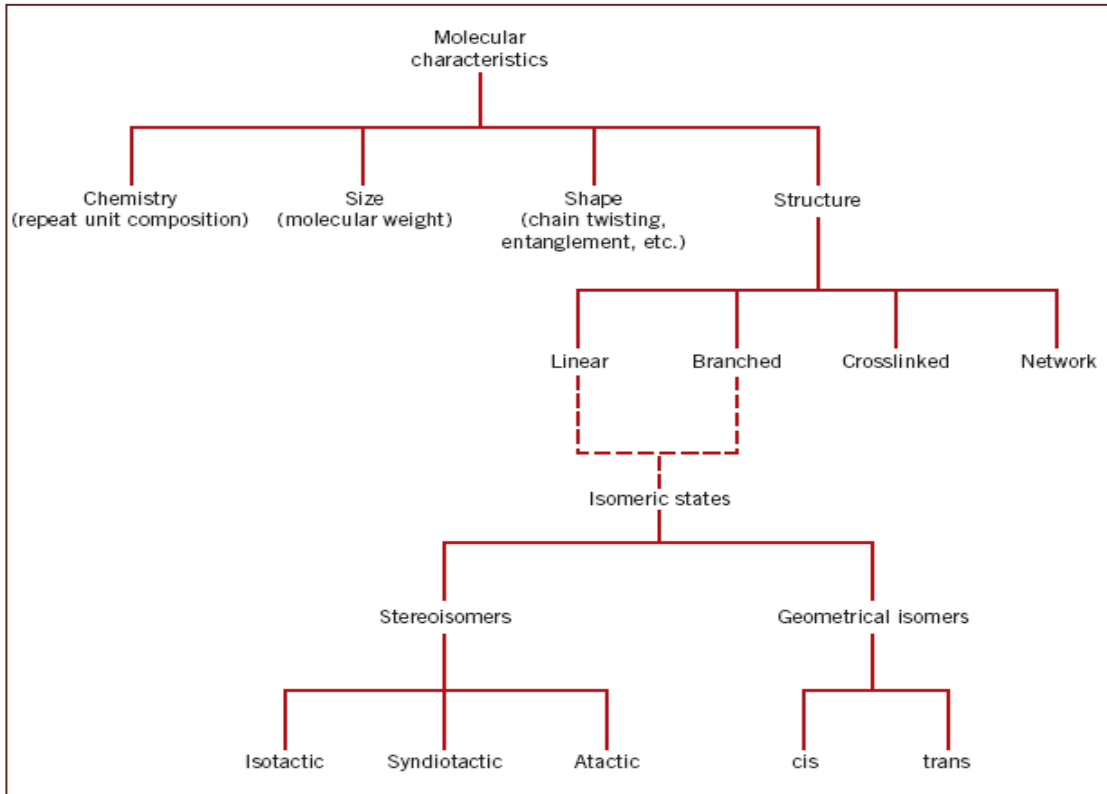
## Chapter Three الفصل الثالث

### 3. تراكيب البوليمرات Structures of Polymeric Materials

كما هو الحال مع المعادن والسيراميك، ترتبط خصائص البوليمرات ارتباطًا وثيقًا بالعناصر الهيكلية للمادة. يستكشف هذا الفصل البنى الجزيئية والبلورية للبوليمرات. يمكن تصنيف جزيئات البوليمر بناءً على أربع خصائص جزيئية رئيسية:

- (أ) الوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي
- (ب) التركيب الكيميائي وبنية وحدة التكرار
- (ج) الهندسة الجزيئية أو بنية السلسلة
- (د) لتكوين الجزيئي

المخطط (شكل (3.1)) التالي يوضح الخصائص الجزيئية المختلفة التي يتم تصنيف المواد البوليمرية على أساسها.

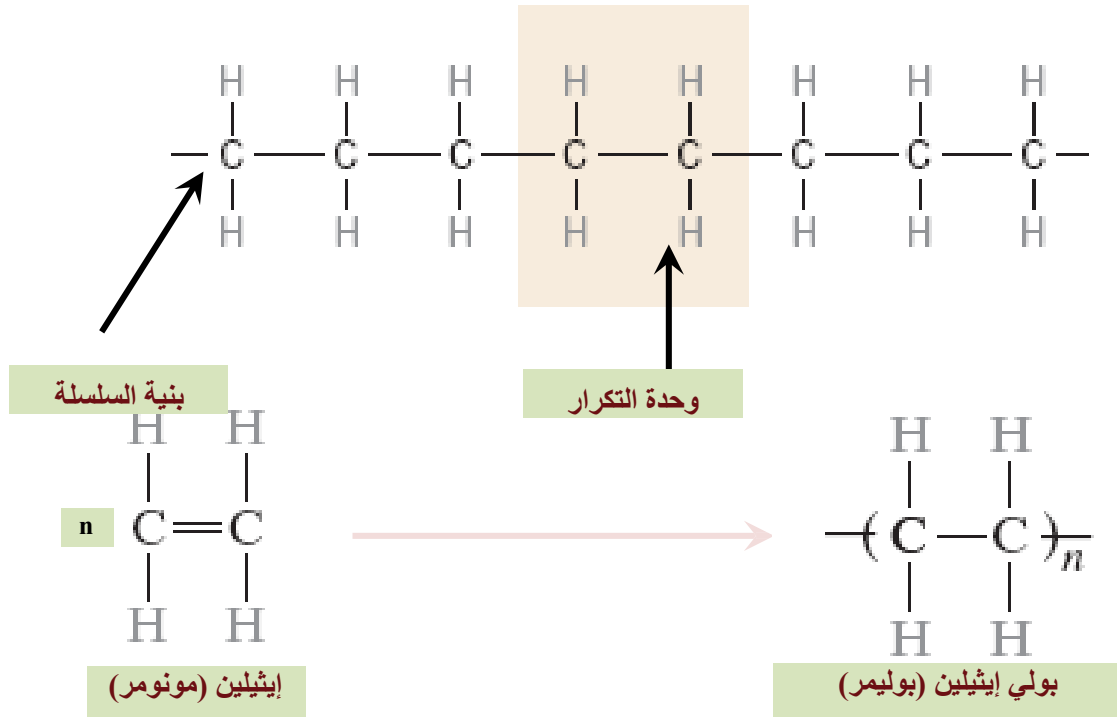


شكل (3.1): مخطط تصنيف الخصائص الجزيئية المختلفة للمواد البوليمرية.

### 3.1. كيمياء المواد البوليمرية Chemistry of Polymeric Materials

البوليمرات هي جزيئات طويلة، تتكون من كيانات هيكلية تسمى وحدات التكرار، والتي تتكرر على التوالي على طول السلسلة. يشير المصطلح مونومر إلى الجزيء الصغير الذي يتم تصنيع البوليمر منه. وبالتالي، فإن المونومر ووحدة التكرار تعنيان أشياء مختلفة، ولكن في بعض الأحيان يتم استخدام مصطلح المونومر أو وحدة المونومر بدلاً من مصطلح وحدة التكرار الأكثر ملاءمة. وهنا يمكن توضيح تمثيل تخطيطي لوحدة التكرار وهيكل السلسلة

لبوليمر البولي إيثيلين:



الجدول (3.1) يوضح قائمة بوحدات التكرار أو المونومرات لأشهر البوليمرات شائعة الاستخدام في حياتنا اليومية.

جدول (3.1): قائمة بالوحدات المتكررة لـ 10 من المواد البوليمرية الأكثر شيوعاً

| أسم البوليمر                   | تركيب المونومر                                                                                                                                 |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Polyethylene (PE)              | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$             |
| Poly(vinyl chloride) (PVC)     | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$            |
| Polytetrafluoroethylene (PTFE) | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$             |
| Polypropylene (PP)             | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$          |
| Polystyrene (PS)               | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ |

| أسم البوليمر                                    | تركيب المونومر |
|-------------------------------------------------|----------------|
| Poly(methyl methacrylate) (PMMA)                |                |
| Phenol-formaldehyde (Bakelite)                  |                |
| Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)       |                |
| Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester) |                |
| Polycarbonate (PC)                              |                |

### 3.2. الوزن الجزيئي للبوليمرات Molecular Weight of Polymers

لوحظت أوزان جزيئية كبيرة للغاية في البوليمرات ذات السلاسل الطويلة جدًا. إذا كان طول البوليمر محددًا جيدًا، فيمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر من مجموع الأوزان الذرية لجميع الذرات التي تشكل البنية الكاملة للبوليمر باستخدام الصيغة العامة.

$$\text{M W of polymer} = [n \times (\text{MW of repeat unit})] + 2$$

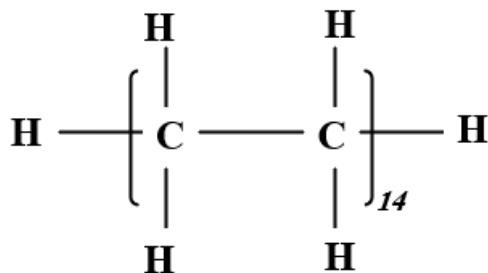
(for two H atoms at terminals)

### مسألة 3.1

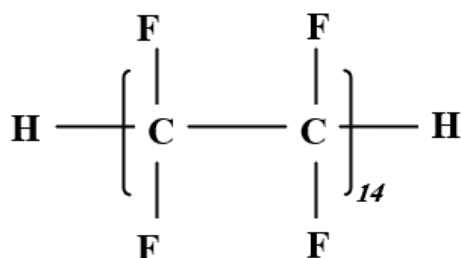
حدد الوزن الجزيئي للبوليمرات التالية

(Atomic wts: H=1, C=12, F=19, O=16, N= 14)

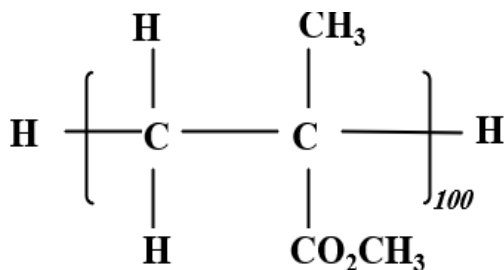
أ) البولي إيثيلين (PE)، وهي مادة تستخدم عادة في ارتداء سطح مكون الكأس الحقي من مفصل الورك الاصطناعي.



(ب) بولى تترافلورو إيثيلين (PTFE)، وهى مادة شائعة الاستخدام فى تصنيع ترقيع الأوعية الدموية.

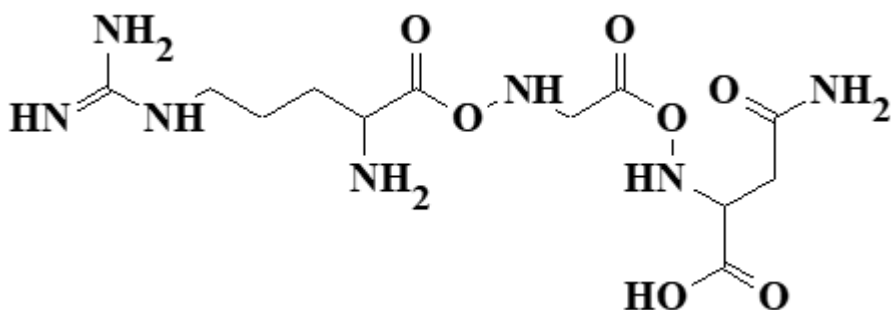


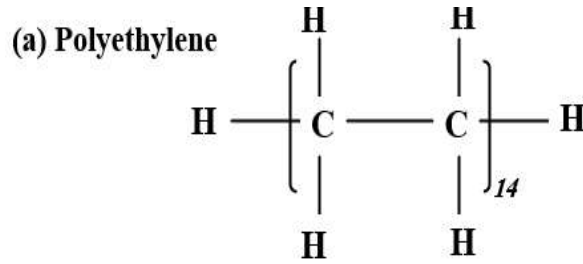
ج) بولي ميثاكريلات (PMMA) وهي مادة شائعة الاستخدام كأسمنت عظمي في عيادة طب وجراحة العظام.



(د) تسلسل الببتيد هذا

شائع الاستخدام في تعديل المواد لزيادة التصاق الخلايا بالمواد.



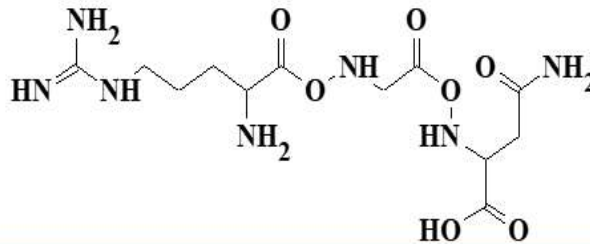


$$\text{M W of polymer} = [n \times (\text{MW of repeat unit})] + 2 \text{ (for two H atoms at terminals)}$$

$$\text{M W of polyethylene} = [14 \times (2\text{C} + 4\text{H})] + 2 = [14 \times (2\{12\} + 4\{1\})] + 2 = [14 \times (28)] + 2$$

$$\text{M W of polyethylene} = 392 + 2 = \mathbf{394 \text{ g mol}^{-1}}$$

(d) (Arg- Gly- Asp) peptide



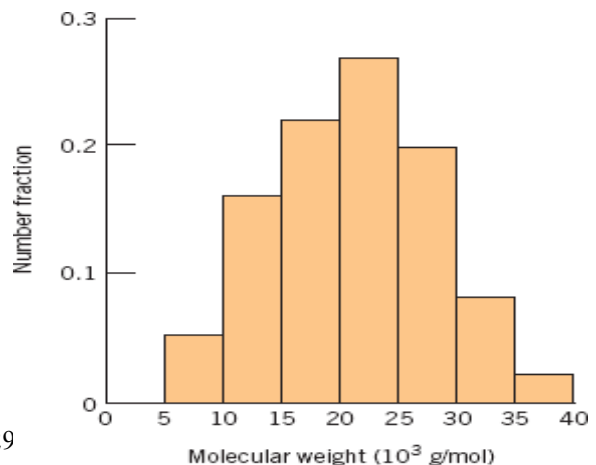
$$\text{M W of peptide} = 12(\text{C}) + 23(\text{H}) + 7(\text{O}) + 7(\text{N})$$

$$\text{M W of peptide} = (12 \times 12) + (23 \times 1) + (7 \times 16) + (7 \times 14) = \mathbf{377 \text{ g mol}^{-1}}$$

#### متوسط الوزن الجزيئي للبوليمرات Average Molecular Weight of Polymers

أثناء عملية البلمرة، لن تنمو جميع سلاسل البوليمر بنفس الطول؛ وهذا يؤدي إلى توزيع أطوال السلسلة أو الأوزان الجزيئية. عادة، يتم تحديد متوسط الوزن الجزيئي، والذي يمكن تحديده من خلال قياس الخصائص الفيزيائية المختلفة مثل اللزوجة والضغط الاسموزي. هناك عدة طرق لتحديد متوسط الوزن الجزيئي.

(أ) متوسط الوزن الجزيئي العددي  $(M_n)$ ، ويمكن الحصول على قيمة هذا المتوسط عن طريق تقسيم السلاسل إلى سلسلة من نطاقات الحجم ثم تحديد عدد السلاسل داخل كل نطاق حجم (انظر الشكل (3.2)).



شكل (3.2): توزيعات حجم جزيئات البوليمر الافتراضية على أساس عدد كسور الجزيئات.

يتم التعبير عن متوسط الوزن الجزيئي العددي على النحو التالي:

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i$$

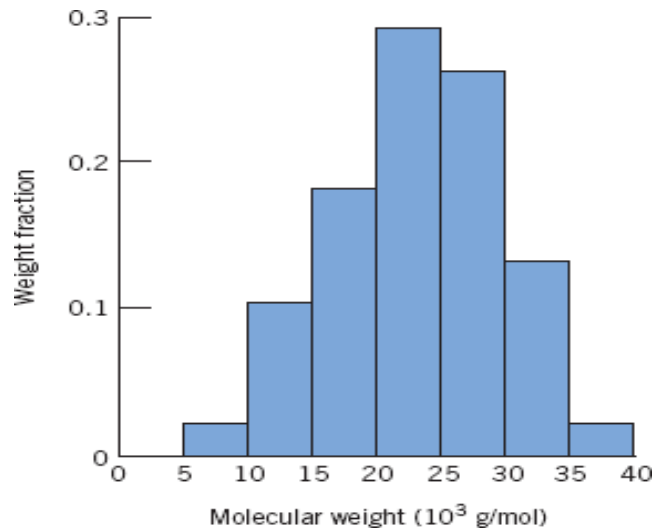
حيث يمثل  $\overline{M}_i$  متوسط الوزن الجزيئي (المتوسط) لنطاق الحجم، و  $x_i$  وهو كسر أو جزء من العدد الإجمالي للسلاسل داخل نطاق الحجم المقابل.

(ب) متوسط الوزن الجزيئي الوزني ( $M_w$ ) The weight-average molecular weight

يعتمد متوسط الوزن الجزيئي،  $\overline{M}_w$  على جزء الوزن من الجزيئات ضمن نطاقات الأحجام المختلفة (كما هو موضح في الشكل (3.3) أدناه). يتم احتسابه وفقًا لـ

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i$$

حيث، مرة أخرى،  $\overline{M}_i$  هو متوسط الوزن الجزيئي ضمن نطاق الحجم، في حين يشير  $w_i$  إلى جزء الوزن للجزيئات ضمن نفس مدى الحجم.



شكل (3.3): توزيعات حجم جزيئات البوليمر الافتراضية على أساس وزن كسور الجزيئات.

طريقة بديلة للتعبير عن متوسط حجم سلسلة البوليمر هي درجة البلمرة **Degree of Polymerization**،  $DP$  والتي تمثل متوسط عدد وحدات التكرار في السلسلة. يرتبط  $DP$  بالمتوسط الوزن الجزيئي  $\overline{M}_n$  بالمعادلة:

$$DP = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

حيث  $m$  هو تكرار وحدة الوزن الجزيئي.

وتسمى معامل الحجم الأخرى للبوليمرات مؤشر أو معامل التشتت المتعدد **PI** (Polydispersity Index, PI). هو مقياس لعدم تجانس أحجام جزيئات البوليمر في الخليط. يتم الحصول عليها من نسبة  $M_w$  إلى  $\overline{M}_n$ .

$$PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

### مسألة 3.2

ضع في اعتبارك أجزاء حجم البوليمر التالية لعينة البولي إيثيلين، احسب (أ) متوسط الوزن الجزيئي العددي، (ب) درجة البلمرة، (ج) متوسط الوزن الجزيئي الوزني و (د) مؤشر التشتت المتعدد.

| <i>Molecular Weight Range (g/mol)</i> | <i>x<sub>i</sub></i> | <i>w<sub>i</sub></i> |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| 5,000–10,000                          | 0.05                 | 0.02                 |
| 10,000–15,000                         | 0.16                 | 0.10                 |
| 15,000–20,000                         | 0.22                 | 0.18                 |
| 20,000–25,000                         | 0.27                 | 0.29                 |
| 25,000–30,000                         | 0.20                 | 0.26                 |
| 30,000–35,000                         | 0.08                 | 0.13                 |
| 35,000–40,000                         | 0.02                 | 0.02                 |

(أ) حساب متوسط الوزن الجزيئي العددي:

| <i>Molecular Weight Range (g/mol)</i> | <i>Mean M<sub>i</sub> (g/mol)</i> | <i>x<sub>i</sub></i> | <i>x<sub>i</sub>M<sub>i</sub></i> |
|---------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 5,000–10,000                          | 7,500                             | 0.05                 | 375                               |
| 10,000–15,000                         | 12,500                            | 0.16                 | 2000                              |
| 15,000–20,000                         | 17,500                            | 0.22                 | 3850                              |
| 20,000–25,000                         | 22,500                            | 0.27                 | 6075                              |
| 25,000–30,000                         | 27,500                            | 0.20                 | 5500                              |
| 30,000–35,000                         | 32,500                            | 0.08                 | 2600                              |
| 35,000–40,000                         | 37,500                            | 0.02                 | 750                               |
|                                       |                                   |                      | $\bar{M}_n = 21,150$              |

(ب) حساب درجة البلمرة (DP)

يحتوي البولي إيثيلين على الصيغة العامة (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

لذلك،

$$m = 2(C) + 4(H) = (2 \times 12) + (4 \times 1) = 28 \text{ g/mol}$$

$$DP = \frac{\bar{M}_n}{m} = 21150/28 = 755.36 \text{ g/mol}$$

(ج) حساب متوسط الوزن الجزيئي الوزني:

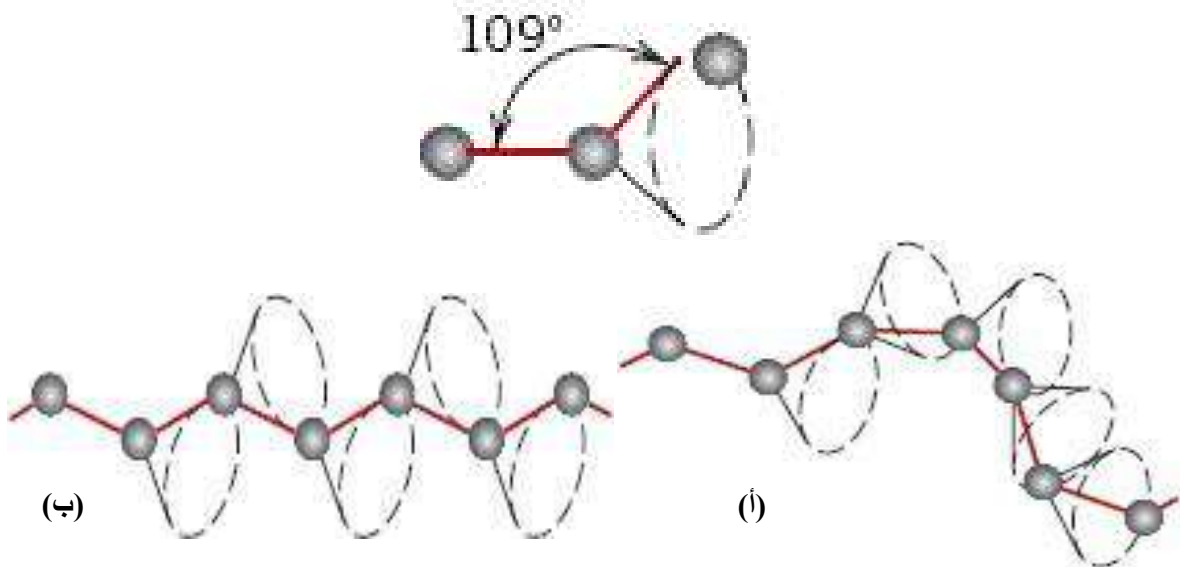
| Molecular Weight Range (g/mol) | Mean $M_i$ (g/mol) | $w_i$ | $w_i M_i$            |
|--------------------------------|--------------------|-------|----------------------|
| 5,000–10,000                   | 7,500              | 0.02  | 150                  |
| 10,000–15,000                  | 12,500             | 0.10  | 1250                 |
| 15,000–20,000                  | 17,500             | 0.18  | 3150                 |
| 20,000–25,000                  | 22,500             | 0.29  | 6525                 |
| 25,000–30,000                  | 27,500             | 0.26  | 7150                 |
| 30,000–35,000                  | 32,500             | 0.13  | 4225                 |
| 35,000–40,000                  | 37,500             | 0.02  | 750                  |
|                                |                    |       | $\bar{M}_w = 23,200$ |

(د) حساب مؤشر التشتت المتعدد (PI):

$$PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 23200/21150 = 1.0969$$

### 3.3. الشكل الجزيئي للبوليمرات Molecular Configuration of Polymers

في جزيئات البوليمر، تكون الروابط أحادية السلسلة قادرة على الدوران والانحناء في ثلاثة أبعاد. ضع في اعتبارك ذرات السلسلة في الشكل (3.4) أدناه؛ قد تقع ذرة كربون ثالثة في أي نقطة على مخروط الثورة ولا تزال تخضع لزاوية  $109^\circ$  مع الرابطة بين الذرتين الأخرتين.



شكل (3.4): زاوية الربط والدوران بين ذرات الكربون ذات التهجين  $sp^3$

يتأثر شكل سلسلة البوليمر بوضع ذرات الكربون الأساسية كما هو موضح في الشكل (3.4 أ و ب):

قطعة سلسلة ملتوية Twisted chain segment (الشكل (3.4أ)) بسبب احتمال انحناء السلسلة والتواءها عندما يكون هناك دوران لذرات السلسلة في مواضع أخرى. وقطعة سلسلة مستقيمة Straight chain segment (الشكل (3.4ب)) تنتج عندما يتم تثبيت ذرات السلسلة المتتالية بدون دوران حر.

وبالتالي، قد يتخذ جزيء بوليمر أحادي السلسلة يتكون من العديد من ذرات السلسلة شكلاً له العديد من الملفات والالتواءات العشوائية Random coils and kinks، كما هو موضح في الشكل (3.5). يشار أيضاً في هذا الشكل إلى المسافة من النهاية إلى النهاية لسلسلة البوليمر  $r$ ؛ هذه المسافة أصغر بكثير من إجمالي طول السلسلة.



شكل (3.5): الملفات والالتواءات العشوائية في سلسلة البوليمر.

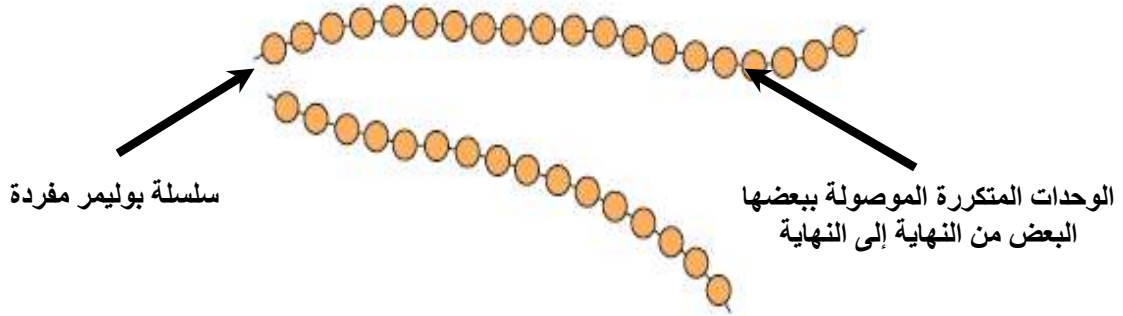
### 3.4. التركيب الجزيئي للبوليمرات Molecular Structures of Polymers

قد تظهر البوليمرات العديد من الهياكل الجزيئية بما في ذلك الخطية والمتفرعة والمتشابكة والشبكة.

#### أ) بوليمرات خطية Linear Polymers

البوليمرات الخطية هي تلك التي يتم فيها ربط الوحدات المتكررة معاً من النهاية إلى النهاية في سلاسل مفردة (شكل (3.6)). هذه السلاسل الطويلة مرنة ويمكن اعتبارها كتلة من السباغيتي. بالنسبة للبوليمرات الخطية، قد يكون هناك فان دير فالس واسع النطاق وتربط هيدروجيني بين السلاسل. بعض البوليمرات الشائعة التي تتشكل مع الهياكل الخطية

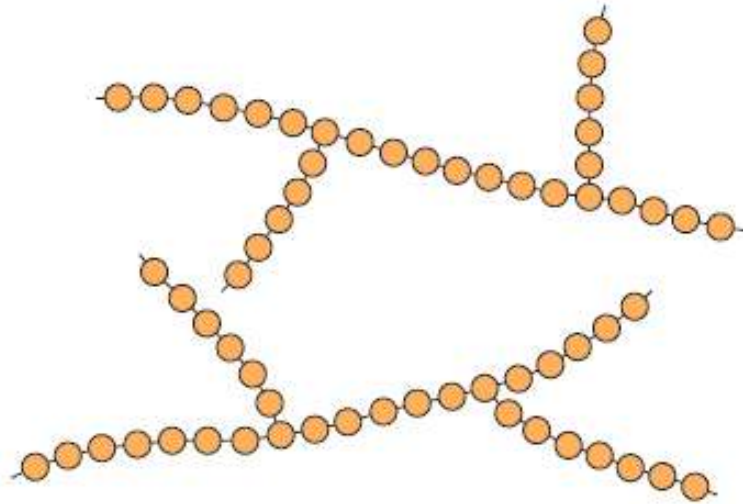
هي البولي إيثيلين والبولي (كلوريد الفينيل) والبوليسترين والبولي (ميثيل ميثاكريلات) والنايلون والفلوروكربونات.



شكل (3.6): الشكل الجزيئي للبوليمرات الخطية.

#### ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

يمكن تصنيع البوليمرات التي يتم فيها توصيل سلاسل الفروع الجانبية بالسلاسل الرئيسية ، الموضحة في الشكل (3.7). وتسمى هذه البوليمرات المتفرعة بشكل مناسب. قد تنتج الفروع، التي تعتبر جزءاً من جزيء السلسلة الرئيسية، عن التفاعلات الجانبية التي تحدث أثناء تخليق البوليمر.

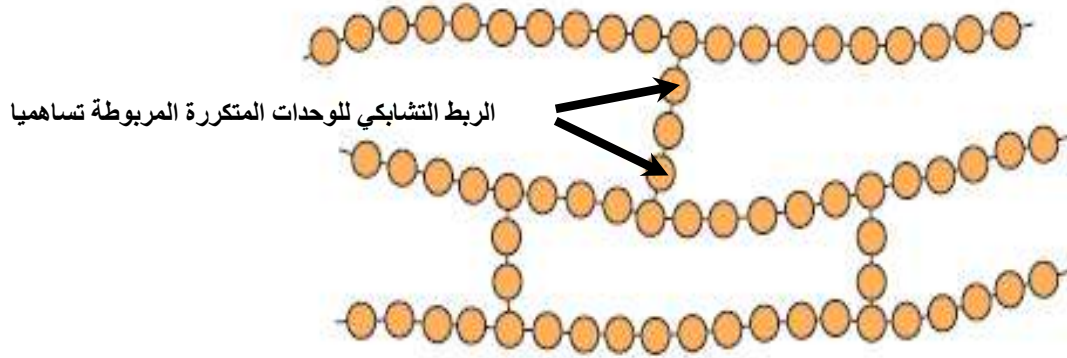


شكل (3.7): الشكل الجزيئي للبوليمرات المتفرعة.

يمكن أيضاً تشعب تلك البوليمرات التي تشكل هياكل خطية. على سبيل المثال، البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) هو في المقام الأول بوليمر خطي، في حين أن البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) يحتوي على فروع قصيرة السلسلة.

### ج) البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers

في البوليمرات المتشابكة، ترتبط السلاسل الخطية المتجاورة ببعضها البعض في مواضع مختلفة بواسطة روابط تساهمية (الشكل (3.8)). يتم تحقيق عملية الربط التشابكي إما أثناء التوليف أو عن طريق تفاعل كيميائي غير قابل للعكس. في كثير من الأحيان، يتم تحقيق هذا الربط التشابكي بواسطة ذرات أو جزيئات مضافة مرتبطة تساهمياً بالسلاسل.

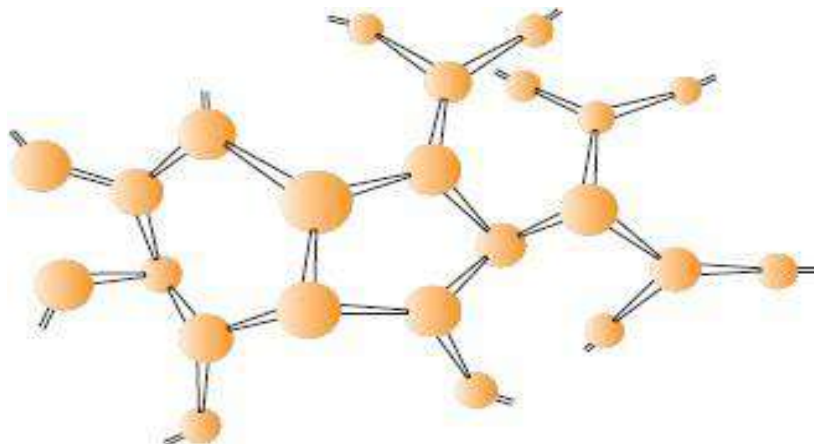


شكل (3.8): الشكل الجزيئي للبوليمرات المتشابكة.

يتم ربط العديد من المواد المطاطية المرنة عن طريق إضافة مسحوق الكبريت. هذا تسمى الفلكنة (vulcanization).

### د) بوليمرات الشبكة Network Polymers

تشكل المونومرات متعددة الوظائف ثلاثة روابط تساهمية نشطة أو أكثر، وتشكل شبكات ثلاثية ال



شكل (3.9): الشكل الجزيئي للبوليمرات الشبكية.

أبعاد وتسمى بوليمرات الشبكة (شكل (3.9)). في الواقع، يمكن أيضاً تصنيف البوليمر المرتبط تشابكياً بشكل كبير على أنه بوليمر شبكي. هذه المواد لها خصائص ميكانيكية وحرارية مميزة ؛ تنتمي الإيبوكسيات والبولي

يوريثان وفورمالديهايد الفينول إلى هذه المجموعة.

### 3.5. التكوينات الجزيئية للبوليمرات Molecular Structures of Polymers

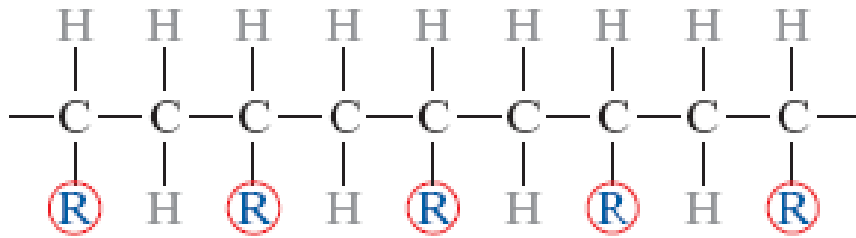
بالنسبة للبوليمرات التي تحتوي على أكثر من ذرة جانبية أو مجموعة من الذرات (R) مرتبطة بالسلسلة الرئيسية، يمكن أن يؤثر انتظام وتمائل ترتيب المجموعة الجانبية بشكل كبير على الخواص. تم العثور على الأيزومرية أيضًا في جزيئات البوليمر، حيث تكون التكوينات الذرية المختلفة ممكنة لنفس التركيبة. فئتان فرعيتان من الأيزومرات، بما في ذلك الأيزومرية الفراغية والأيزومرية الهندسية.

#### أ) الأيزوميرية الفراغية Stereoisomerism

تشير الأيزومرية المجسمة إلى الموقف الذي ترتبط فيه الذرات ببعضها البعض بنفس الترتيب (من الرأس إلى الذيل) ولكنها تختلف في ترتيبها المكاني. هناك ثلاثة أنواع من التكوين بناءً على ترتيب مجموعات السلسلة الجانبية (على سبيل المثال، R=حلقة البنزين في البوليسترين) أو الذرات (على سبيل المثال، R=ذرة الكلور في البولي فينيل كلوريد، PVC):

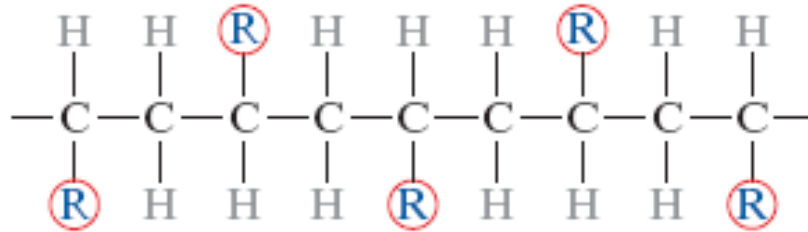
#### • التكوين النظيري Isotactic configuration

يتم ترتيب جميع مجموعات R على نفس الجانب من السلسلة.



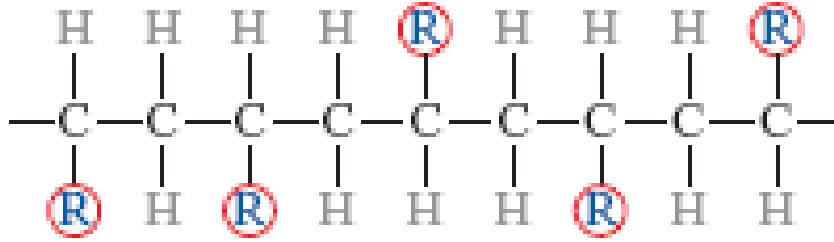
#### • التكوين الارتباطي Syndiotactic configuration

تتبادل جميع مجموعات R المواضع على جانبي السلسلة.



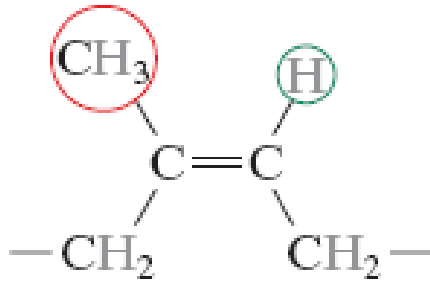
### • التكوين التآبي Atactic configuration

تقع جميع مجموعات R بشكل عشوائي على جانبي السلسلة.



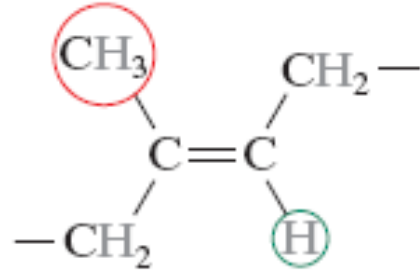
### (ب) الأيزوميرية الهندسية Geometrical Isomerism

تكون تكوينات السلسلة المهمة الأخرى، أو الأيزومرات الهندسية، ممكنة ضمن وحدات التكرار التي لها رابطة مزدوجة  $(C=C)$  بين ذرات الكربون المتسلسلة. ترتبط كل ذرة من ذرات الكربون المشاركة في الرابطة المزدوجة بمجموعة جانبية، والتي قد تكون موجودة على جانب واحد من السلسلة أو عكسها. ضع في اعتبارك وحدة تكرار الأيزوبرين التي لها الهيكل:



*cis*- polyisoprene

يتم وضع مجموعة  $CH_3$  وذرة H على نفس الجانب من الرابطة المزدوجة.



*trans*- polyisoprene

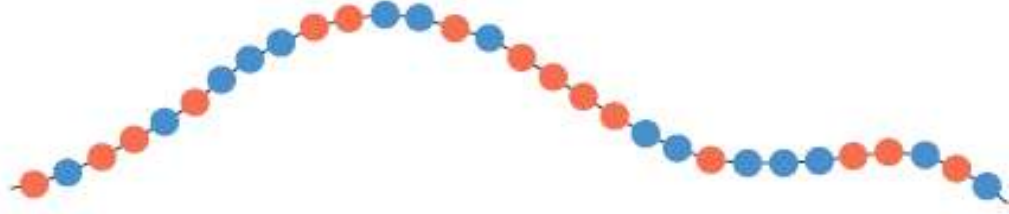
يتم وضع مجموعة  $CH_3$  وذرة H على الجانب الآخر من الرابطة المزدوجة.

### 3.6. البوليمرات المشتركة Copolymers

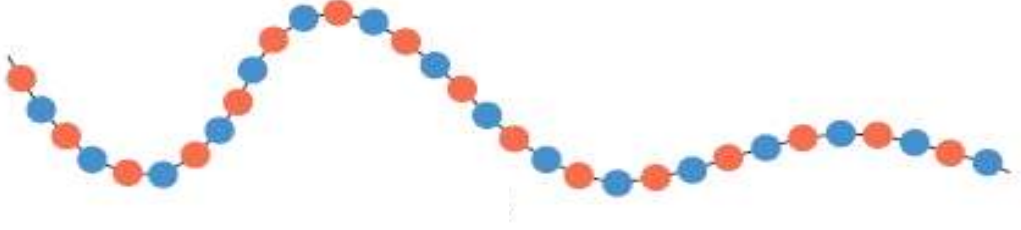
يتم تصنيع البوليمرات المتجانسة من خلال تفاعل نوع واحد من المونومرات، مما يؤدي إلى تكوين بوليمرات من نفس النوع من وحدة التكرار. ومع ذلك، فإن البوليمرات المشتركة هي تلك البوليمرات التي تتضمن نوعين أو أكثر من وحدات التكرار وغالبًا ما يتم إنتاجها لإنشاء مواد ذات خصائص محسنة.

### أنواع البوليمرات المشتركة Types of Copolymers

(أ) البوليمرات المشتركة العشوائية Random Copolymers: يتم توزيع نوعي الوحدات المتكررة على طول السلسلة بدون نمط مميز.



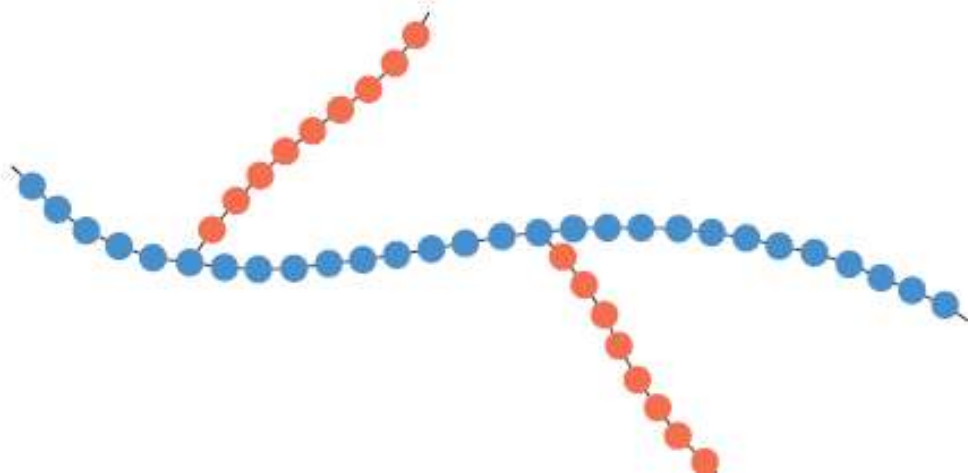
ب) البوليمرات المشتركة المتناوبة **Alternating Copolymers** يتناوب نوعان من الوحدات المتكررة على طول السلسلة.



ج) البوليمرات المشتركة المتكتلة **Block Copolymers** يتم تجميع كل نوع من وحدات التكرار في كتل على طول السلسلة.



د) البوليمرات المشتركة المطعمة **Graft Copolymers** ترتبط سلاسل البوليمر المتجانس بسلسلة متوسطة من بوليمر متجانس آخر من نوع وحدة تكرار مختلفة.



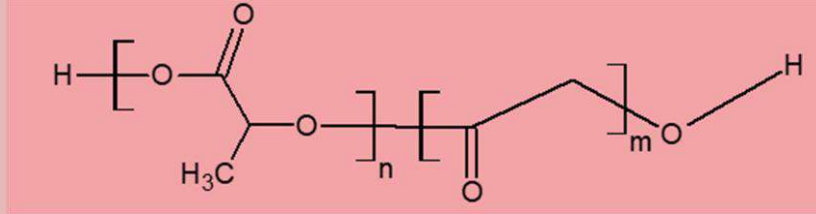
### مسألة 3.3

بالنظر إلى التركيب الجزيئي للبولىمر المشترك التالي، فإن حمض بولى لكتيك-كو- جليكوليك- polylactic-co-glycolic acid (PLGA) شائع الاستخدام في الخيوط القابلة للتحلل الحيوي، وأجهزة توصيل الأدوية، وسقالات هندسة الأنسجة. حدد الأوزان الجزيئية لـ:

(أ) لكل وحدة تكرار في البولىمر المشترك.

(ب) البولىمر المشترك عندما  $n=5$  و  $m=7$

(ج) البولىمر المشترك عندما  $n=7$  و  $m=5$



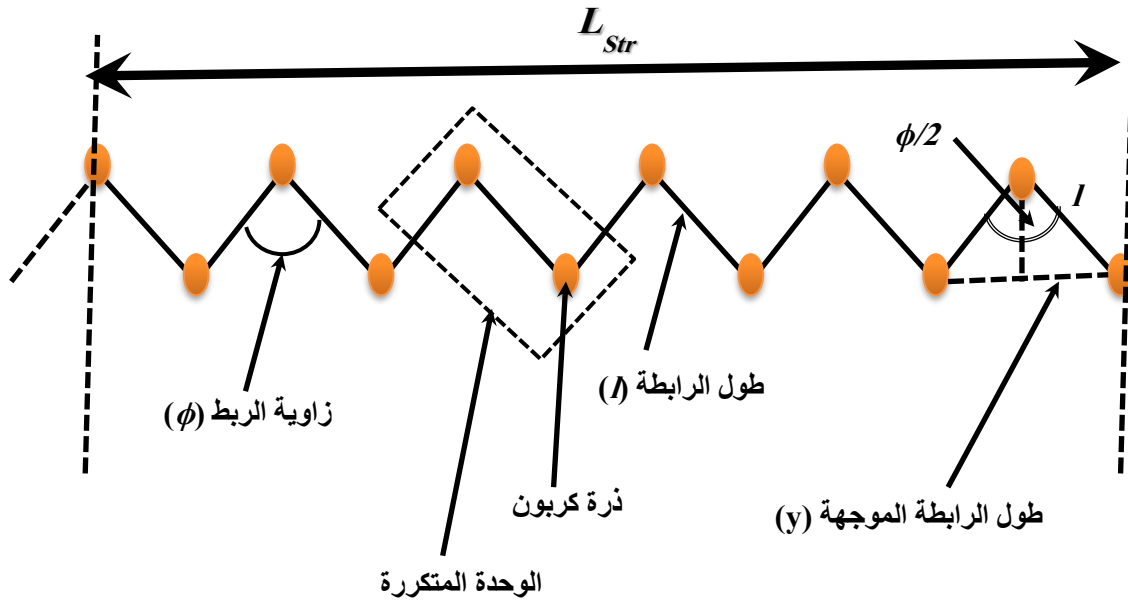
(Atomic weights: H=1, C=12, O=16)

### 3.7. المسافة من النهاية إلى النهاية لسلسلة البولىمر End- to- end distance of polymer chain

يمكننا النظر في نموذجين لحساب طول سلسلة بولىمر معينة:

(أ) سلسلة ممتدة من طرف إلى طرف ( $L_{Str}$ ) Chain- stretched end-to-end distance

وفقاً لهذا النموذج، تعتبر سلسلة البولىمر ممتدة من أجل تقدير المسافة من النهاية إلى النهاية من قيم زاوية الرابطة  $\phi$  وطول الرابطة ( $l$ )=ضع في اعتبارك أن سلسلة البولىمر الممتدة لها طول،  $L_{Str}$  مع وحدات تكرار  $n$  وتتكون كل وحدة تكرارية من ذرتي كربون مرتبطتين برابطة تساهمية طولها  $l$ .



من المخطط نستنتج أن،

$$\sin(\phi/2) = y/l \quad \text{or} \quad y = l \sin(\phi/2) \quad (1)$$

يمكن تقدير  $L_{Str}$  من خلال العلاقة:

$$L_{Str} = (2) \quad (\text{عدد الروابط C - C}) \times (\text{طول الرابطة C - C الموجهة}) \quad (2)$$

حيث أن هنالك ذرتين كربون لكل وحدة تكرار فان

$$\text{عدد روابط C - C} = (2 \times \text{عدد الوحدات المتكررة}) - 1$$

$$\text{No. of C-C bonds} = 2n-1 \quad (3)$$

باستبدال المعادلتين (1) و (3) في المعادلة (2)، نحصل على،

$$L_{Str} = (2n-1) l \sin(\phi/2) \quad (4)$$

تستخدم المعادلة (4) لحساب طول السلسلة الممتدة من النهاية إلى النهاية للبوليمرات يتألف من الروابط C - C.

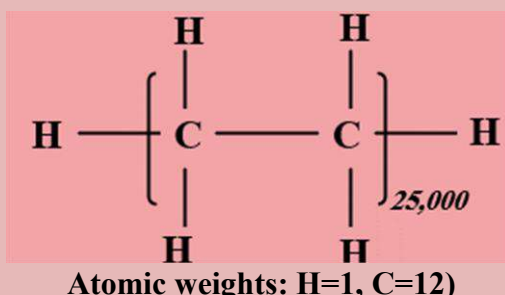
**(ب) المسافة الطرفية للسلسلة ذو الملف عشوائي (Random-coil end-to-end distance ( $L_{coil}$ ))**

وفقاً لهذا النموذج، تعتبر سلسلة البوليمر ملفوفة بشكل عشوائي. يمكن حساب متوسط مسافة نهاية إلى نهاية الملف العشوائي لسلسلة البوليمر من المعادلة التجريبية التالية:

$$L_{coil} = l \sqrt{(2n-1)} \quad (5)$$

### مسألة 3.4

البولي إيثيلين هو بوليمر يستخدم في عدد من التطبيقات الطبية الحيوية، أحد التطبيقات الشائعة هو تصنيع أسطح التآكل لزراعة العظام. تحتوي سلسلة من هذا البوليمر على 25000 وحدة تكرار. تم العثور على طول الرابطة وزاوية الرابطة في البولي إيثيلين 1.54 nm و 109.5 درجة، على التوالي. قم بتقدير طول سلسلة البوليمر باستخدام (أ) نموذج السلسلة الممتدة و (ب) نموذج الملف العشوائي، وقارن بين النموذجين في تقدير المسافة من النهاية إلى النهاية:



(أ) نموذج السلسلة الممتدة:

$$L_{Str} = 2000 \text{ nm} = 20000 \text{ \AA}$$

$$L_{Str} = (2n-1) l \sin(\phi/2)$$

$$2n - 1 = \frac{L_{Str}}{l \sin(\phi/2)}$$

$$2n = 1 + \frac{L_{Str}}{l \sin(\phi/2)}$$

$$n = \frac{1}{2} + \frac{L_{Str}}{2l \sin(\phi/2)} = \frac{1}{2} + \frac{20000 \text{ Å}}{2(1.54 \text{ Å}) \sin(109.5^\circ/2)}$$

$$n = \frac{1}{2} + 7952 = 7951.5$$

متوسط الوزن الجزيئي العددي ( $M_n$ ):

$$M_n = [n \times (\text{MW of repeat unit})] + 2 \text{ (for two H atoms at terminals)}$$

$$M_n = 7952 \times [(2(12) + 4(19))] + 2 = 795202 \text{ g mol}^{-1}$$

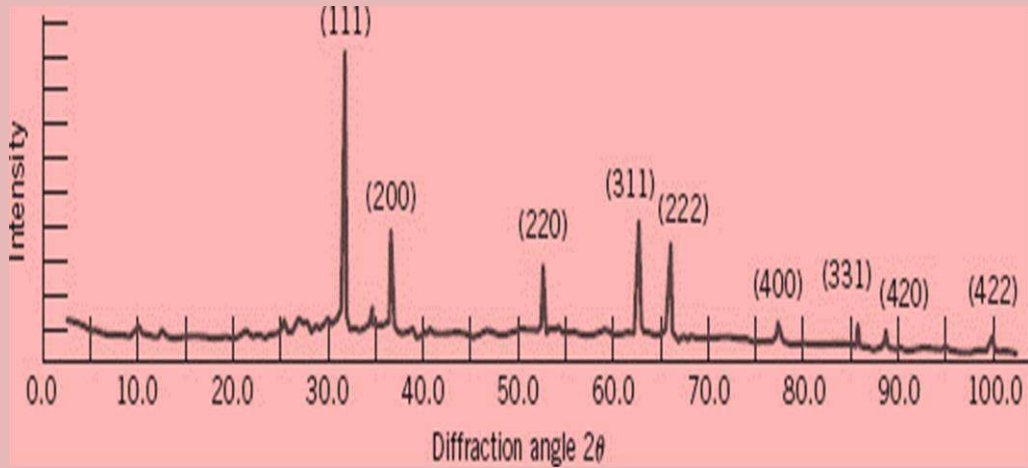
وبالمثل، يمكن تطبيق ما سبق على نموذج الملف العشوائي، والمقارنة بين النموذجين.

### تمارين 3.1

- 1- بالنسبة للحديد BCC، احسب (أ) التباعد بين المستويات، و (ب) زاوية الحيود لمجموعة (220) من المستويات. المعلمة الشبكية لـ Fe هي 0.2866 نانومتر. أيضًا، افترض أنه يتم استخدام إشعاع أحادي اللون بطول موجي قدره 0.1790 نانومتر، وترتيب الانعكاس هو 1.
- 2- تحديد زاوية الحيود المتوقعة للانعكاس من الدرجة الأولى من (310) مجموعة من المستويات لكروم BCC لها بعد خلية وحدة 2.54 عند استخدام إشعاع أحادي اللون بطول موجي 0.0711 نانومتر.
- 3- احسب المسافات بين المستويين للمجموعتين (111) و (211) من المستويات لـ BCC  $\alpha$  - iron. بالنظر إلى أن نصف القطر الذري للحديد هو 1.241 درجة مئوية.
- 4- يحتوي الروديوم المعدني على بنية بلورية FCC. إذا كانت زاوية الحيود لـ (311) تحدث مجموعة من المستويات عند  $36.12^\circ$  (انعكاس من الدرجة الأولى) عند استخدام إشعاع X أحادي اللون بطول موجة 0.0711 نانومتر، وحساب (أ) التباعد بين المستويات لهذه المجموعة من المستويات، و (ب) نصف القطر الذري لذرة الروديوم.

### تمارين 3.1

- 5- يحتوي النيوبيوم المعدني على بنية بلورية BCC. إذا كانت زاوية الحيود لـ (211) تحدث مجموعة من المستويات عند  $75.99^\circ$  (انعكاس من الدرجة الأولى) عند استخدام إشعاع X أحادي اللون بطول موجي 0.1659 نانومتر، وحساب (أ) التباعد بين المستويات لهذه المجموعة من المستويات، و (ب) نصف القطر الذري لذرة النيوبيوم.
- 6- لأي مجموعة من المستويات البلورية ستحدث ذروة حيود من الدرجة الأولى عند زاوية حيود  $44.53^\circ$  لنيكل FCC عند استخدام إشعاع أحادي اللون بطول موجي 0.1542 نانومتر ؟ بالنظر إلى أن نصف القطر الذري لـ Ni يساوي 0.1246 نانومتر.
- 7- يوضح الشكل أدناه نمط حيود الأشعة السينية للرصاص FCC المأخوذ باستخدام مقياس حيود وإشعاع X أحادي اللون بطول موجي 0.1542 نانومتر ؛ تم فهرسة كل ذروة حيود على النمط. احسب التباعد بين المستويات لكل مجموعة من المستويات المفهرسة ؛ حدد أيضًا المعلمة الشبكية للرصاص لكل قمة من القمم.



X-ray diffraction pattern for FCC lead

حل التمرين رقم (7):

أولاً، حساب التباعد بين المستويات لكل مجموعة من المستويات المعلمة بمؤشرات ميلر،

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{or} \quad d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$n=1 \quad \lambda = 0.1542 \text{ nm}$$

| hkl peak | 2θ    | θ      | $d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$           |
|----------|-------|--------|------------------------------------------------------|
| 111      | 32°   | 16°    | $d_{111} = 0.1542 / 2 \sin 16 = 0.705 \text{ nm}$    |
| 200      | 37°   | 18.5°  | $d_{200} = 0.1542 / 2 \sin 18.5 = 0.789 \text{ nm}$  |
| 220      | 53°   | 26.5°  | $d_{220} = 0.1542 / 2 \sin 26.5 = 1.047 \text{ nm}$  |
| 311      | 63°   | 31.5°  | $d_{311} = 0.1542 / 2 \sin 31.5 = 1.199 \text{ nm}$  |
| 222      | 66°   | 33°    | $d_{222} = 0.1542 / 2 \sin 33 = 1.243 \text{ nm}$    |
| 400      | 77°   | 38.5°  | $d_{400} = 0.1542 / 2 \sin 38.5 = 1.400 \text{ nm}$  |
| 331      | 86°   | 43°    | $d_{331} = 0.1542 / 2 \sin 43 = 1.518 \text{ nm}$    |
| 420      | 88.5° | 44.25° | $d_{420} = 0.1542 / 2 \sin 44.25 = 1.550 \text{ nm}$ |
| 422      | 99.8° | 49.9°  | $d_{422} = 0.1542 / 2 \sin 49.9 = 1.685 \text{ nm}$  |

ثانياً، تحديد معامل الشبكية (a) للرصاص لكل قمة من القمم.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{or} \quad a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

| hkl peak | $d_{hkl}$                    | $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$               | $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$    |
|----------|------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 111      | $d_{111} = 0.705 \text{ nm}$ | $\sqrt{(1)^2 + (1)^2 + (1)^2} = 1.732$ | $0.705 \times 1.732 = 1.221 \text{ nm}$ |
| 200      | $d_{200} = 0.789 \text{ nm}$ | $\sqrt{(2)^2 + (0)^2 + (0)^2} = 2$     | $0.789 \times 2 = 1.578 \text{ nm}$     |
| 220      | $d_{220} = 1.047 \text{ nm}$ | $\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (0)^2} = 2.828$ | $1.047 \times 2.828 = 2.961 \text{ nm}$ |
| 311      | $d_{311} = 1.199 \text{ nm}$ | $\sqrt{(3)^2 + (1)^2 + (1)^2} = 3.317$ | $1.199 \times 3.317 = 3.977 \text{ nm}$ |
| 222      | $d_{222} = 1.243 \text{ nm}$ | $\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (2)^2} = 3.454$ | $1.243 \times 3.454 = 4.293 \text{ nm}$ |
| 400      | $d_{400} = 1.400 \text{ nm}$ | $\sqrt{(4)^2 + (0)^2 + (0)^2} = 4$     | $1.400 \times 4 = 5.600 \text{ nm}$     |
| 331      | $d_{331} = 1.518 \text{ nm}$ | $\sqrt{(3)^2 + (3)^2 + (1)^2} = 4.369$ | $1.518 \times 4.369 = 6.632 \text{ nm}$ |
| 420      | $d_{420} = 1.550 \text{ nm}$ | $\sqrt{(4)^2 + (2)^2 + (0)^2} = 4.472$ | $1.550 \times 4.472 = 6.932 \text{ nm}$ |
| 422      | $d_{422} = 1.685 \text{ nm}$ | $\sqrt{(4)^2 + (2)^2 + (2)^2} = 4.899$ | $1.685 \times 4.899 = 8.255 \text{ nm}$ |

## Chapter Four الفصل الرابع

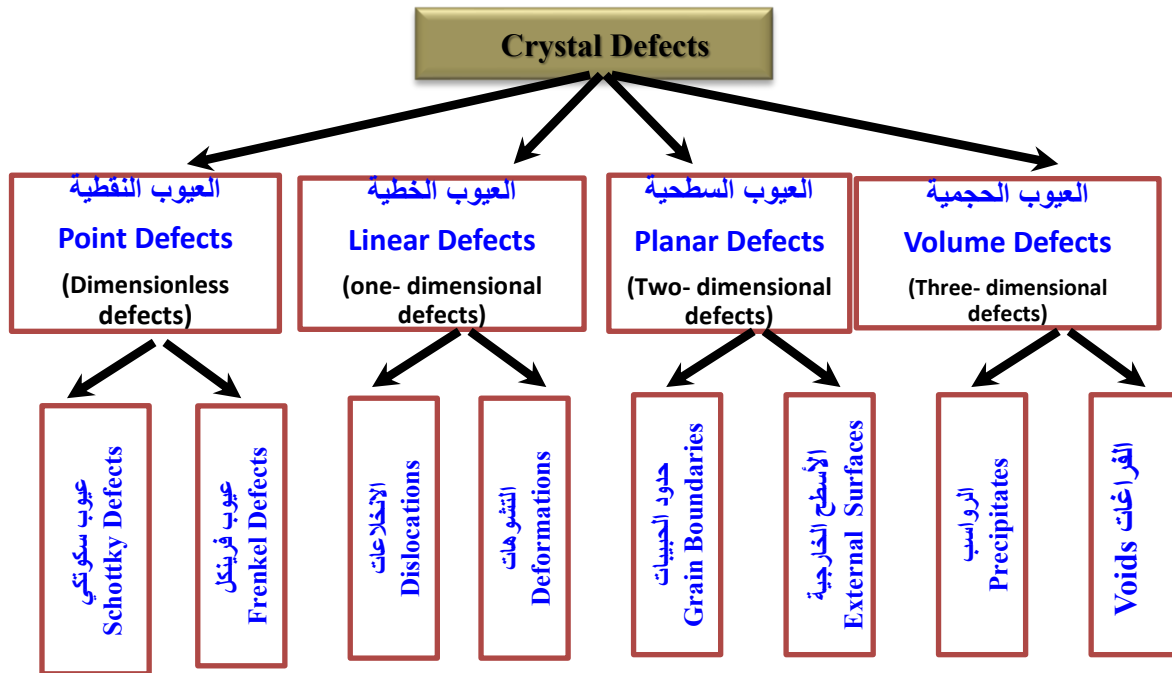
### 4. العيوب البلورية Crystal Defects

افترض ضمناً وجود نظام مثالي في جميع المواد البلورية على المستوى الذري. ومع ذلك، لا وجود لمثل هذا النظام الصلب المثالي؛ فجميعها تحتوي على أعداد كبيرة من العيوب أو النواقص المتنوعة. في الواقع، تتأثر العديد من خصائص المواد بشدة بالانحرافات عن الكمال البلوري؛ ولا يكون هذا التأثير ضاراً دائماً، وغالباً ما تُصاغ خصائص محددة عمداً من خلال إدخال كميات أو أعداد مُتحكم بها من عيوب معينة.

تتأثر خصائص بعض المواد بشكل كبير بوجود الشوائب. لذلك، من المهم معرفة أنواع الشوائب الموجودة ودورها في التأثير على سلوك المواد. على سبيل المثال، تشهد الخصائص الميكانيكية للمعادن النقية تغيرات كبيرة عند خلطها (أي عند إضافة ذرات شوائب) - على سبيل المثال، يُعد النحاس الأصفر (70% نحاس - 30% زنك) أكثر صلابة وقوة من النحاس النقي. كما تعمل أجهزة الإلكترونيات الدقيقة ذات الدوائر المتكاملة الموجودة في أجهزة الكمبيوتر والآلات الحاسبة والأجهزة المنزلية بفضل تركيزات دقيقة للغاية من الشوائب المُدمجة في مناطق صغيرة وموضعية من المواد شبه الموصلة.

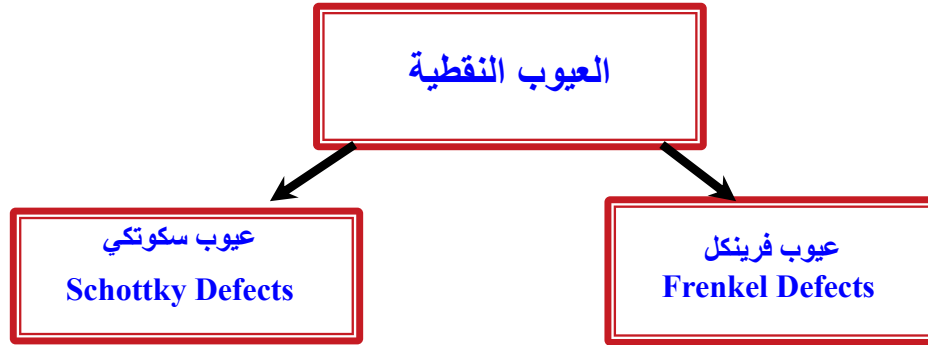
#### 4.1. تصنيف العيوب البلورية Classification of Crystal Defects

يُقصد بـ "العيوب البلورية" عدم انتظام في الشبكة البلورية، بحيث يكون أحد أبعادها أو أكثر مساوياً لقطر الذرة. يُصنف العيوب البلورية عادةً وفقاً لهندسة العيب أو أبعاده. الشكل (4.1) يوضح مخطط لتصنيف العيوب البلورية، بما في ذلك العيوب النقطية **Point defects** (تلك المرتبطة بموضع ذري واحد أو اثنين)، والعيوب الخطية **Linear defects**، والعيوب السطحية **Planar defects**، والعيوب الحجمية **Volume defects** (أو أحادية البعد)، بالإضافة إلى العيوب السطحية، أو الحدودية **Interfacial defects (Boundaries)**، وهي ثنائية الأبعاد وكذلك العيوب الحجمية **Volume defects** (ثلاثية الأبعاد).



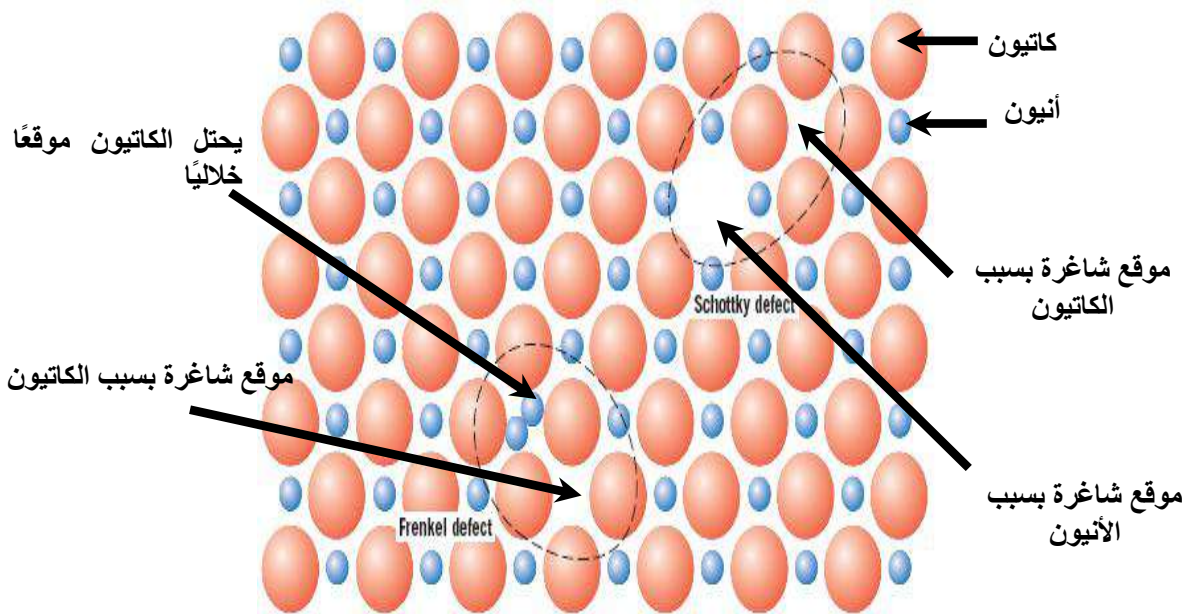
شكل (4.1): مخطط تصنيف العيوب البلورية.

4.2. العيوب النقطية Point Defects: هي عيوب بلورية عديمة البعد، وهناك نوعين من العيوب النقطية تبعا لميكانيكية حدوثها، ميكانيكية سكوتكي وميكانيكية فرينكل، كما هما موضحتين في الشكل (4.2):



قد يُنظر إلى هذا النوع من العيوب على أنه ناتج عن إزالة كاتيون واحد وأنيون واحد من داخل البلورة وترك فراغ كاتينيون وفراغ أنيوني (يمين الشكل (1.4))، لتصبح بذلك البلورة متعادلة كهربيا.

قد يُنظر إليها على أنها تتكون من كاتيون يترك موضعه الطبيعي وينتقل إلى موقع بيني (خلالي) Interstitial site (يسار الشكل (1.4)). لا يوجد تغيير في الشحنة لأن الكاتيون يحافظ على نفس الشحنة الموجبة مثل الشحنة كما في الموقع البيني، وبالتالي تصبح البلورة متعادلة كهربيا.



شكل (4.2): العيوب البلورية النقطية – عيوب سكوتكي (على اليمين)، و عيوب فرينكل (على اليسار).

#### 4.2.1. الفراغات والمواقع البينية الذاتية Vacancies & Self- interstitials

أبسط العيوب النقطية هو موقع بلوري فارغ (شاغر)، أو موقع بلوري شاغر، وهو عادة ما تكون الذرة مفقودة منه. تحتوي جميع المواد الصلبة البلورية على شواغر، وفي الواقع، لا يمكن إنشاء مثل هذه المواد الخالية من هذه العيوب.

يعتمد عدد الفراغات عند الاتزان  $N_v$  لكمية معينة من المواد على الزيادة في درجة الحرارة وفقاً للعلاقة التالية:

$$N_v = N \exp \left( - \frac{E_v}{kT} \right)$$

في هذا التعبير،  $N$  هو العدد الإجمالي للمواقع الذرية في البلورة.

$$N = \rho \times \left( \frac{N_A}{A} \right)$$

حيث  $N_A$  = عدد أفوجادرو (Avogadro's No) و  $A$  = الوزن الذري أو الوزن الجزيئي MW.

$E_v$  هي الطاقة المطلوبة لتشكيل فراغ أو موقع شاغر،  $T$  هي درجة الحرارة المطلقة بالكلفن، و  $k$  هي ثابت الغاز أو بولتزمان. قيمة  $k$  هي  $1.38 \times 10^{-23}$  J/atom-K، أو  $8.62 \times 10^{-5}$  eV/atom-K، اعتماداً على وحدات  $E_v$ .

بالنسبة لمعظم المعادن، يكون جزء الشواغر الذي يقل قليلاً عن درجة حرارة الانصهار في حدود  $10^{-4}$ ؛ أي أن موقعاً شبيكياً واحداً من أصل 10000 سيكون فارغاً.

الموقع البيني الذاتي هو ذرة من البلورة مزدحمة في الموقع البيني. في المعادن، يؤدي دخول الموقع الذاتي تشوهات كبيرة نسبياً في الشبكة المحيطة لأن الذرة أكبر بكثير من الموقع البيني الذي تقع فيه. وبالتالي، فإن تكوين هذا العيب ليس محتملاً للغاية، وهو موجود بتركيزات صغيرة جداً، وهي أقل بكثير من الفراغات.

#### مسألة 4.1

احسب عدد الفراغات لكل متر مكعب عند الاتزان للنحاس عند  $1000^\circ\text{C}$ . طاقة تكوين الفراغات هي 0.9 إلكترون فولت/ذرة؛ الوزن الذري والكثافة (عند 1000 درجة مئوية) للنحاس هي 63.5 جم/مول و 8.4 جم/سم<sup>3</sup>، على التوالي.

أولاً حساب إجمالي عدد المواقع الذرية لكل متر مكعب

$$N = \rho \times \left( \frac{N_A}{A_{Cu}} \right) = 8.4 \text{ g/cm}^3 \times \left( \frac{\text{cm}^3}{10^{-6} \text{ m}^3} \right) \times \frac{6.03 \times 10^{23} / \text{mol}}{63.5 \text{ g/mol}}$$

$$= 8. \times 10^{28} \text{ vacancies/m}^3$$

ثانياً: حساب توازن عدد الشواغر لكل متر مكعب.

$$N_v = N \exp \left( - \frac{E_v}{kT} \right) = (8 \times 10^{28}) \exp \left( - \frac{\frac{0.9 \text{ eV}}{\text{atom}}}{1273 \text{ K} \times 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/atom-K}} \right)$$

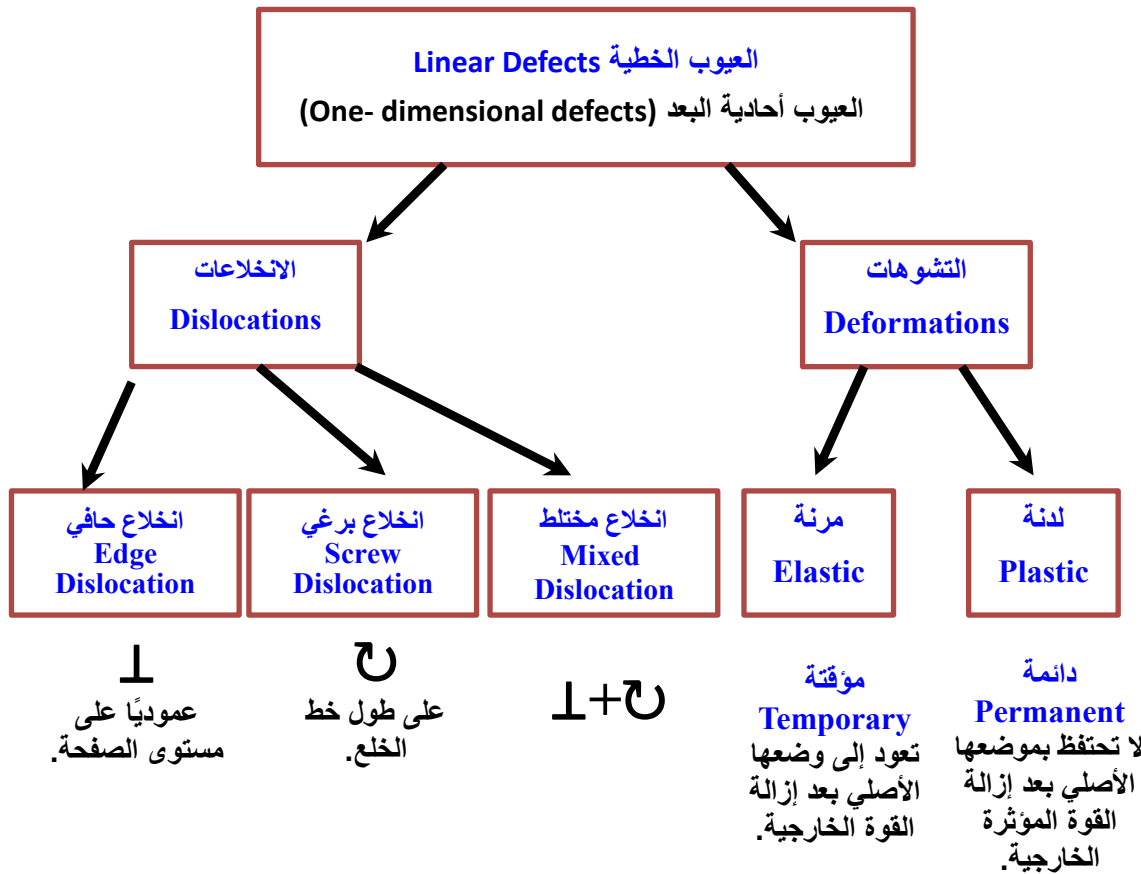
$$= 2.2 \times 10^{25} \text{ vacancies / m}^3$$

## تمرين 4.1

احسب عدد الفراغات البلورية لكل متر مكعب من الذهب عند 900 °C. طاقة تشكيل الفراغات هو 0.98 فولت/ذرة. علاوة على ذلك، تبلغ الكثافة والوزن الذري للذهب 18.63 جم/سم<sup>3</sup> (عند 900 درجة مئوية) و 196.9 جم/مول، على التوالي.

## 4.3. العيوب الخطية Linear Defects

المخطط التالي الموضح في الشكل (4.3) يعطي تصنيفا عاما للعيوب الخطية أو العيوب أحادية البعد.

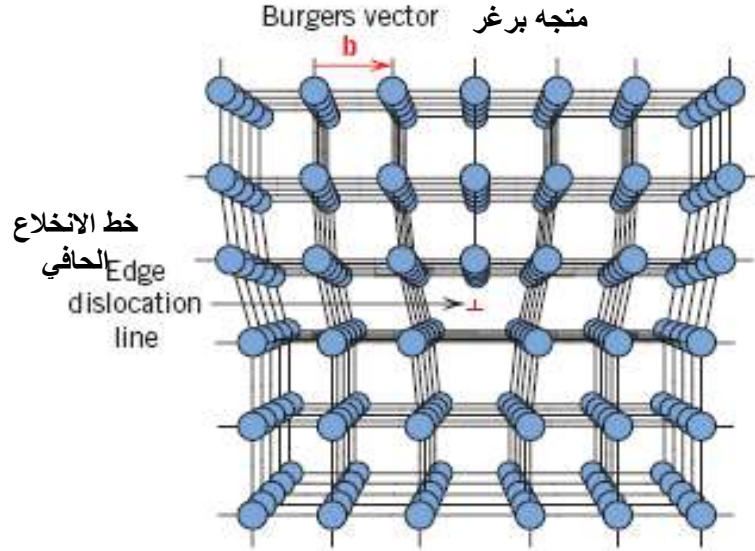


شكل (4.3): تصنيف العيوب الخطية.

### 4.3.1. الانخلع الحافي Edge Dislocation

الخلع الحافي هو عيب خطي أو أحادي البعد تكون بعض الذرات غير محاذية حوله. عندما ينتهي جزء إضافي من مستوى من الذرات، أو نصف مستوى، تنتهي حافته داخل البلورة. يُطلق على هذا خلع الحافة؛ إنه عيب خطي يتمركز حول الخط المحدد على طول نهاية نصف المستوى الإضافي للذرات، كما هو موضح في الشكل (4.4). يُطلق على هذا

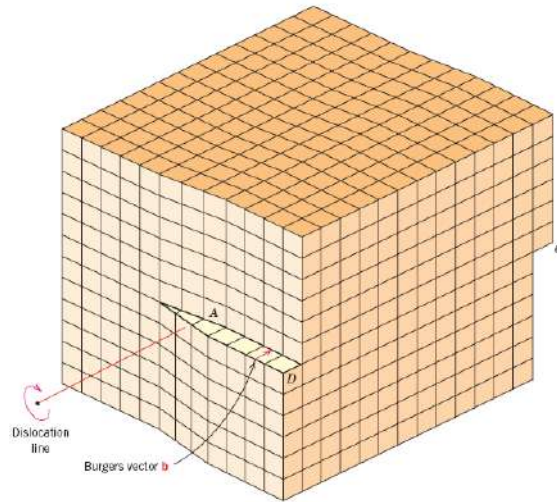
أحياناً خط الخلع **dislocation line** يتم التعبير عن حجم واتجاه التشوه الشبكي المرتبط بالخلع من حيث متجه برغر **Burgers vector**، المشار إليه بحرف **b**.



شكل (4.4): الانخلاع الحافي.

#### 4.3.2. الانخلاع البرغي Screw Dislocation

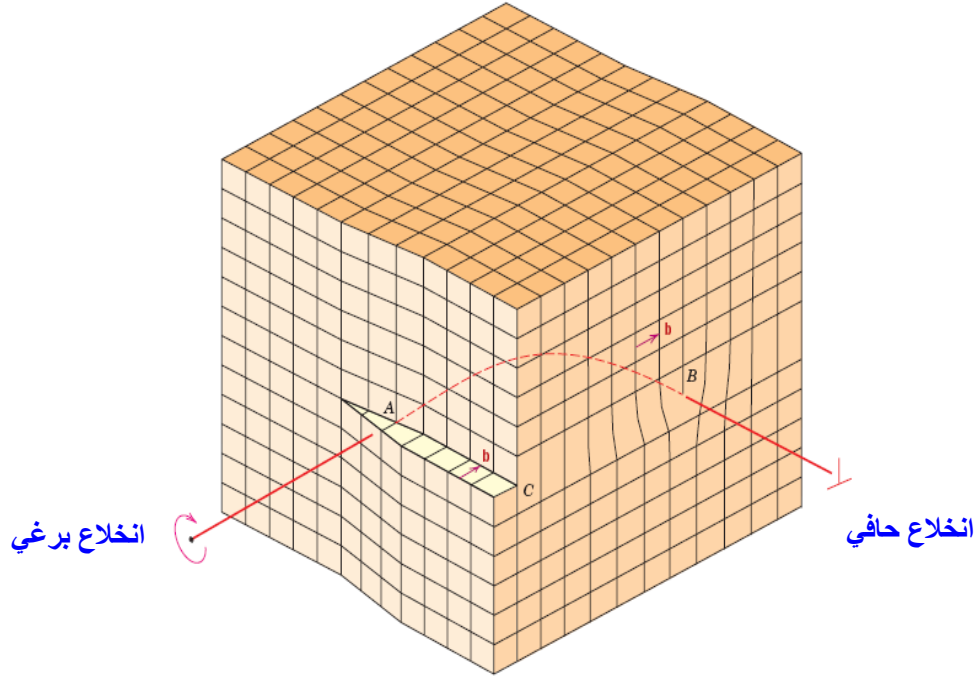
يوجد نوع آخر من الخلع، يسمى الانخلاع البرغي (اللولب)، والذي يمكن اعتباره متشكلاً من إجهاد القص الذي يتم تطبيقه لإنتاج التشوه. يتم إزاحة المنطقة الأمامية العلوية من البلورة مسافة ذرية واحدة إلى اليمين بالنسبة للجزء السفلي (الشكل (4.5)). التشوه الذري المرتبط بخلع المسمار هو أيضاً خطي وعلى طول خط الخلع، الخط  $AB$  في الانخلاع البرغي يستمد اسمه من المسار الحلزوني أو اللولبي أو المنحدر الذي يتم تتبعه حول خط الانخلاع بواسطة المستويات الذرية في البلورة.



شكل (4.5): الانخلاع الحافي.

### 4.3.3. الانخلال المخلط Mixed Dislocation

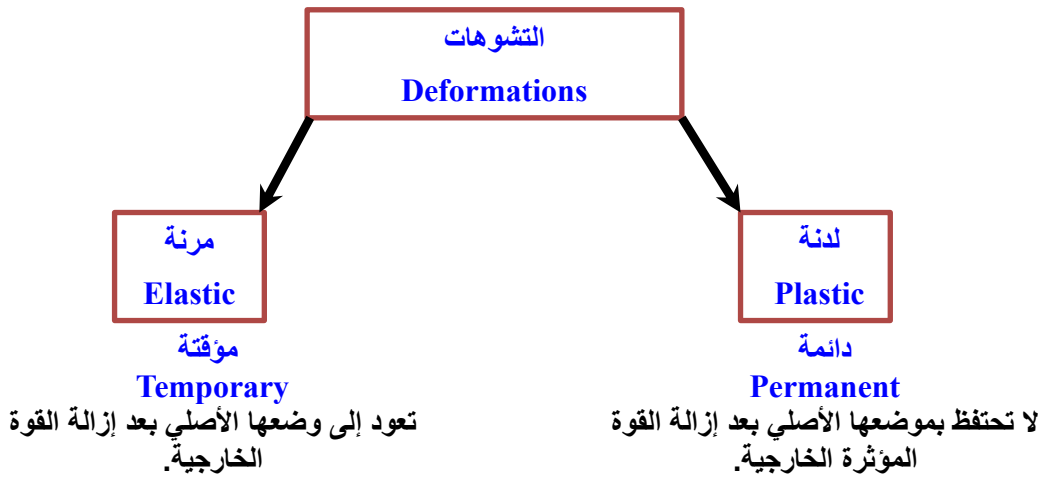
ربما لا تكون معظم الانخلال الموجودة في المواد البلورية عبارة عن حافي نقي أو برغي نقي، ولكنها تظهر مكونات من كلا النوعين ؛ وتسمى هذه بالانخلال المخلط، والذي يمكن تمثيله كما في الشكل (4.6).



شكل (4.6): الانخلال المخلط.

### 4.3.4. التشوهات Deformations

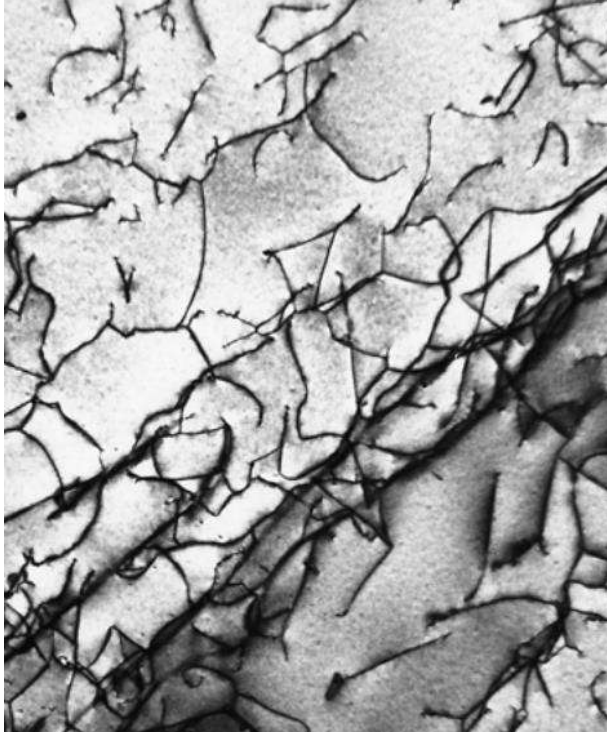
تبعاً للقوة المؤثر الخارجية التي تتعرض لها المواد الصلبة يمكن تصنيف التشوهات إلى نوعين: تشوهات مرنة (عند قيم اجهد صغيرة)، وتشوهات لدنة (عن تسليط قوى اجهد كبيرة). والمخطط التالي يوضح تصنيف التشوهات (شكل (4.7)).



شكل (4.7): أنواع التشوهات البلورية.

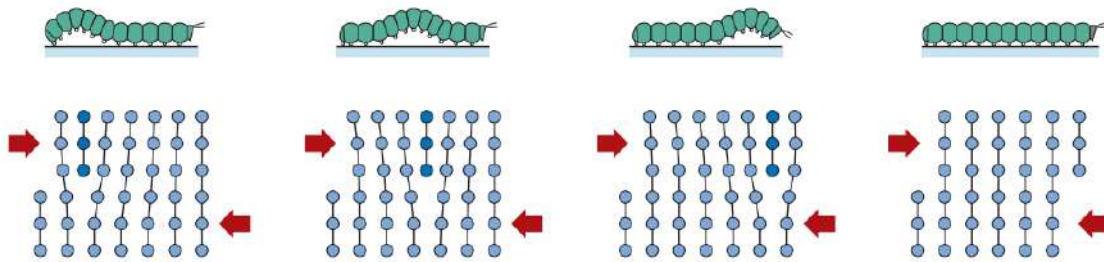
يحدث التشوه الدائم لمعظم المواد البلورية نتيجة حركة الانخلاع. بالإضافة إلى ذلك، يُعد متجه برجر عنصرًا من عناصر النظرية التي طُوِّرت لتفسير هذا النوع من التشوه.

يمكن ملاحظة الانخلاع في المواد البلورية باستخدام تقنيات المجهر الإلكتروني **Electron Microscopy**، في الشكل (4.8) صورة المجهر الإلكترونية النافذ (Transmission Electrone Microscope) عالية التكبير، تُمثل الخطوط الداكنة مناطق الانخلاع.



شكل (4.8): صورة مجهرية إلكترونية نافذه لسبائك التيتانيوم، حيث تكون الخطوط الداكنة عبارة عن مناطق الانخلاع.

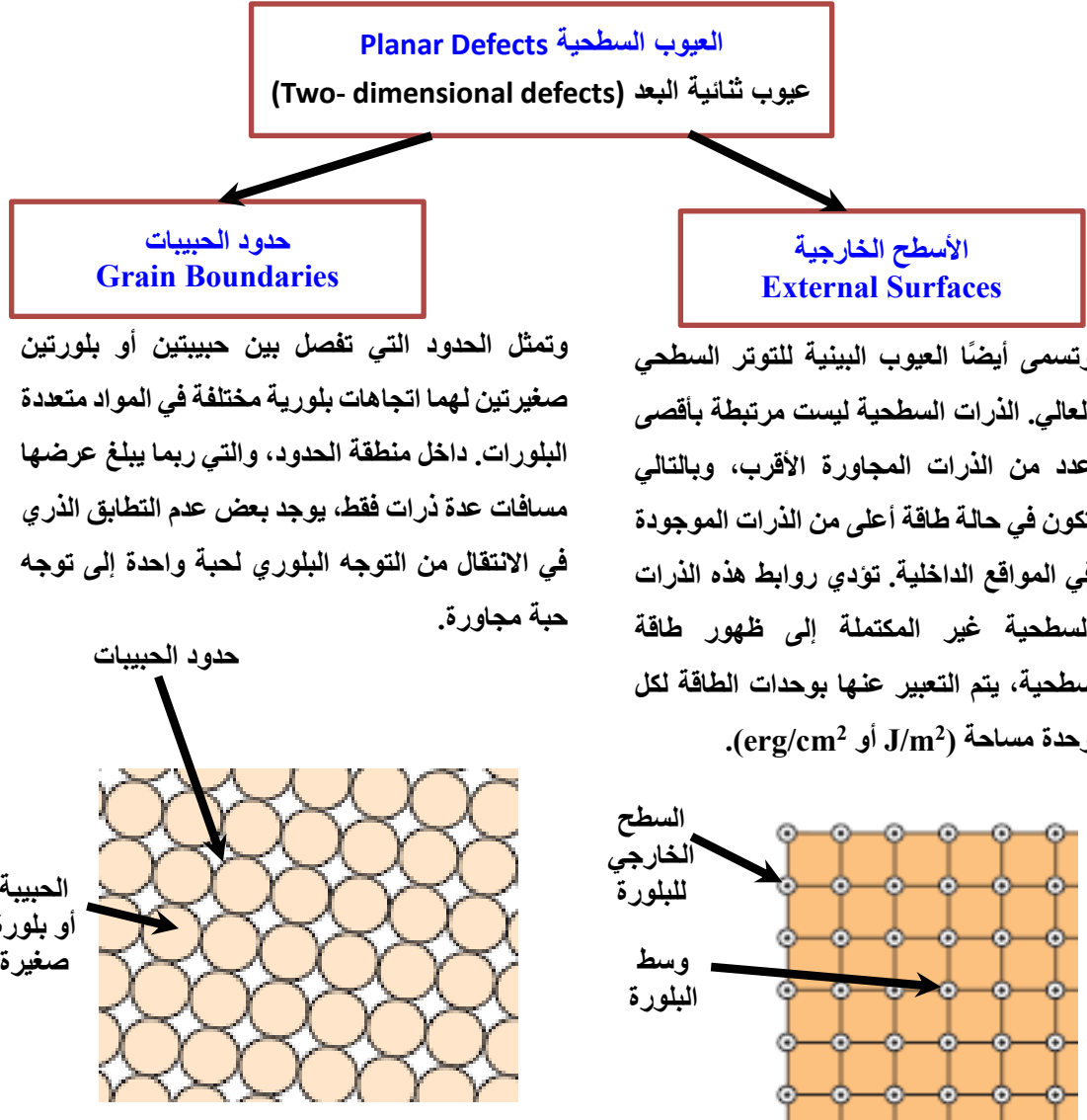
تحتوي جميع المواد البلورية تقريبًا على بعض الانخلاع التي حدثت أثناء التصلب، وأثناء التشوه اللدن، ونتيجة للإجهادات الحرارية الناتجة عن التبريد السريع. يشارك الانخلاع في التشوه اللدن للمواد البلورية، سواء المعادن أو السيراميك. الشكل (4.9) يمثل رسم تخطيطي لحركة انزلاق الانخلاع (Dislocation glide) في المادة البلورية (حركة دودة القز (Caterpillar Movement) والتي من خلالها يمكن تفسير، لماذا المواد السيراميكية أكثر هشاشة من المعادن.



شكل (4.9): حركة انزلاق الانخلاع في المادة البلورية (حركة دودة القز (Caterpillar Movement) =

#### 4.4. العيوب السطحية Planar Defects

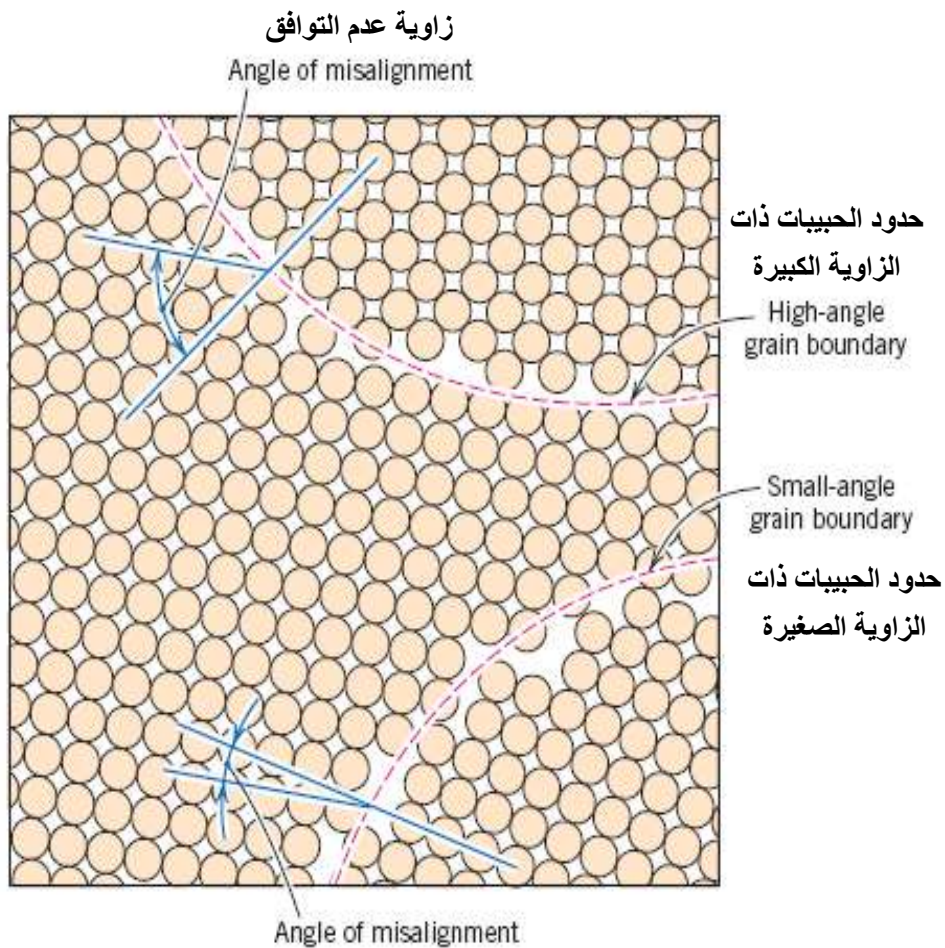
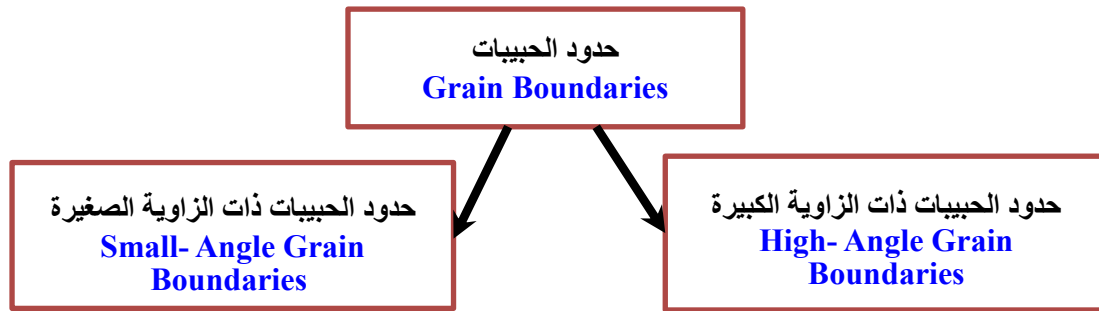
عيوب السطحية هي عيوب حدودية ذات بُعدين، وعادةً ما تكون مناطق منفصلة من المواد ذات هياكل بلورية و/أو اتجاهات بلورية مختلفة. تشمل هذه العيوب الأسطح الخارجية، وحدود الحبيبات، والحدود المزدوجة، وأخطاء التكديس، وحدود الطور. والشكل (4.10) يعطي تصنيفاً عاماً للعيوب السطحية.



شكل (4.10): تصنيف عام للعيوب السطحية.

##### 4.4.1. حدود الحبيبات Grain Boundaries

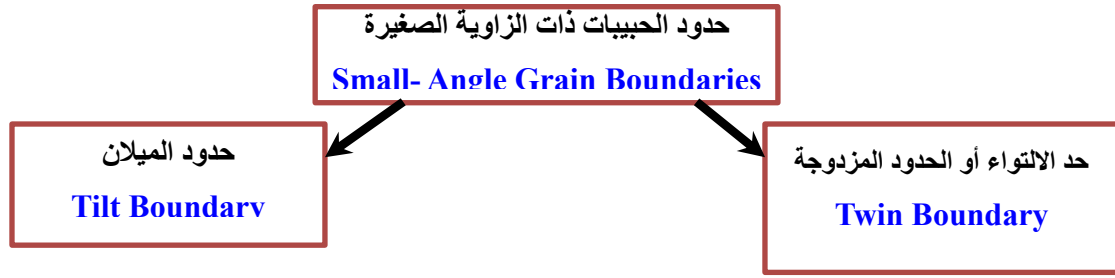
من الممكن وجود درجات متفاوتة من عدم التوافق البلوري بين الحبيبات المتجاورة (الشكل 4.11). عندما يكون هذا التباين في الاتجاه طفيفاً، بحدود بضع درجات، يُستخدم مصطلح حدود الحبيبات صغيرة الزاوية (أو منخفضة الزاوية). يمكن وصف هذه الحدود من حيث صفوف الانخلاع.



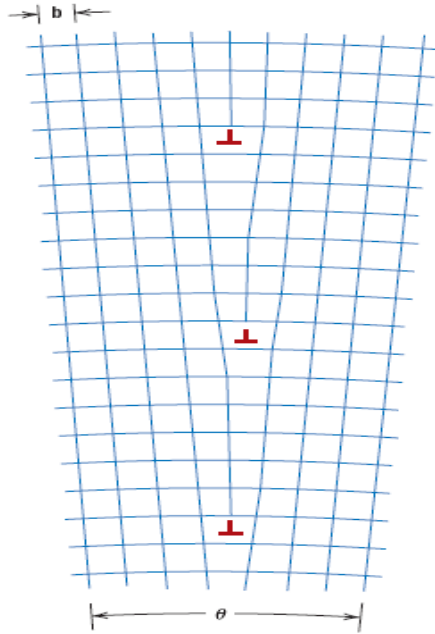
شكل (4.11): رسم تخطيطي يوضح حدود الحبيبات ذات الزوايا الصغيرة والعالية ومواقع الذرات المجاورة.

#### 4.4.1.1 حدود الحبيبات ذات الزاوية الصغيرة Small- Angle Grain Boundaries

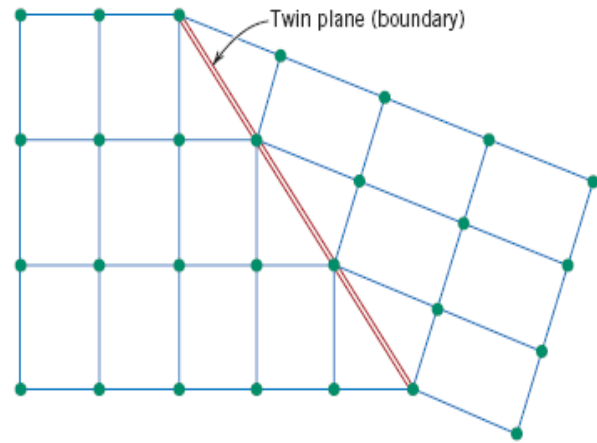
تتشكل حدود حبيبات زاوية صغيرة بسيطة عند محاذاة الانخلاع الحافي، كما هو موضح في الشكل (12.4). يُسمى هذا النوع **حدود الميلان Tilt Boundary**؛ كما يُشار إلى زاوية سوء التوجيه  $\theta$  **angle of misorientation**، أيضاً في الشكل. عندما تكون زاوية سوء التوجيه موازية للحدود، ينتج **حد الالتواء Twin Boundary** والذي يمكن وصفه بمصفوفة من الانخلاع اللولبي. الشكل (4.12) يوضح كيف تنشأ حدود الميل بزاوية انحراف من محاذاة الانخلاع الحافي، و المستوى أو الحدود المزدوجة ومواقع الذرات المجاورة.



نتائج من محاكاة الانخلاع الحافي (L).



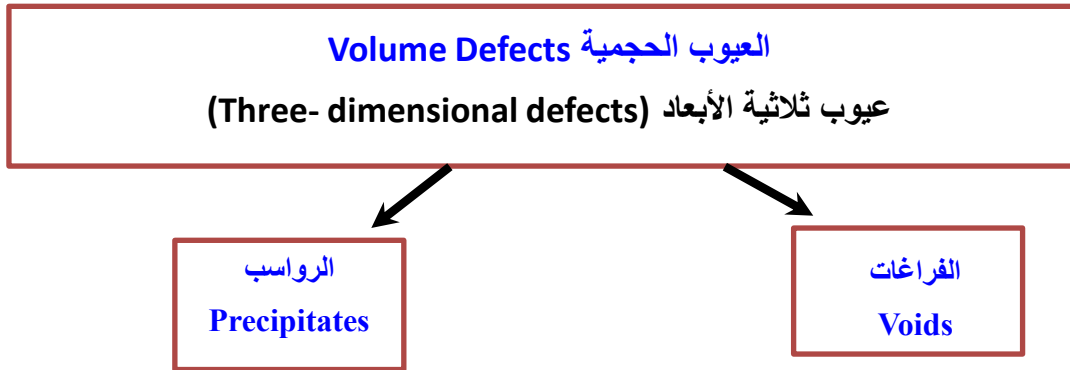
نتائج من محاكاة الانخلاع البرغي (C)، والذي يشكل حدود مزدوجة أو مستوي التواء.



الشكل (4.12) يوضح كيف تنشأ حدود الميل بزاوية انحراف من محاكاة الانخلاع الحافي (يسار)، ومخطط يوضح المستوى أو الحدود المزدوجة ومواقع الذرات المجاورة (يمين).

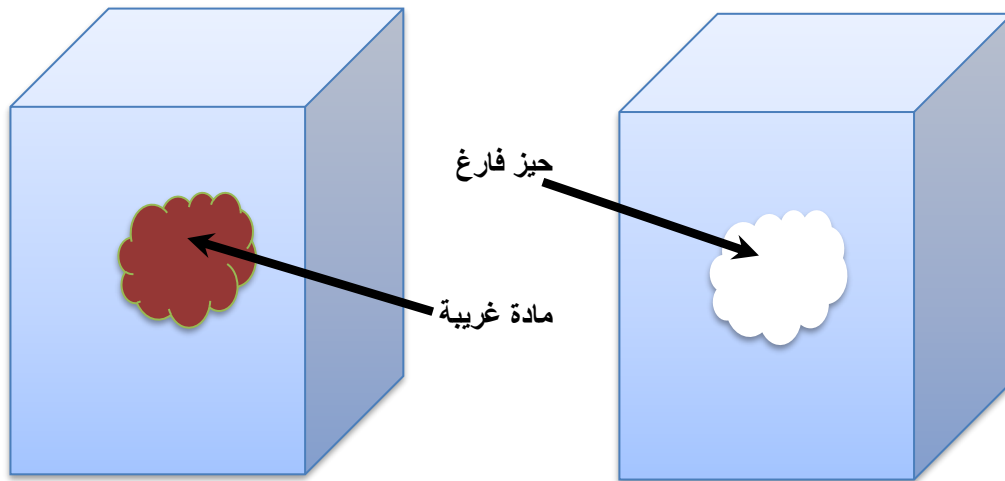
#### 4.5. العيوب الحجمية Volume Defects

توجد عيوب أخرى في جميع المواد الصلبة أكبر بكثير من تلك التي نوقشت سابقاً. وتشمل هذه العيوب المسام، والشقوق، والشوائب الغريبة، ومراحل أخرى. وتظهر هذه العيوب عادةً أثناء مراحل المعالجة والتصنيع. وسنناقش بعض هذه العيوب وتأثيراتها على خصائص المواد في الفصول اللاحقة. والمخطط التالي (شكل (4.13)) يوضح أهم العيوب الحجمية ثلاثية الأبعاد، والتي ترافق دائماً عملية تحضير ومعالجة المواد الصلبة، والتي عادة ما تتخذ شكل فراغات # في جسم البلورة، أو مواد قد تترسب داخل البلورة، كما هو الحال أثناء عملية الترسيب المشترك في التحليل الوزني على سبيل المثال، أو حدوث تلوث للمواد أثناء عملية التحضير أو التبلور أو عمليات المعالجة المختلفة للمواد.



وتشمل هذه العيوب الشوائب الأجنبية، والمراحل الأخرى كترسبات، والتي يتم إدخالها أثناء خطوات المعالجة والتصنيع.

وتشمل هذه المسام والشقوق، والتي توجد في الجزء الداخلي من بلورة المادة.



شكل (4.13): صور العيوب الحجمية ثلاثية الأبعاد.

#### 4.6. المجهر الإلكتروني Electron Microscopy

هنا، يمكن مناقشة نوعين من تقنية المجهر الإلكتروني؛ المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopy والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) Transmission Electron Microscopy. واللدان يستخدمان بشكل شائع في التشخيص التركيبي للمواد الصلبة، حيث سنوضح الفرق بين التقنيتين ومزايا وعيوب كلا منها.

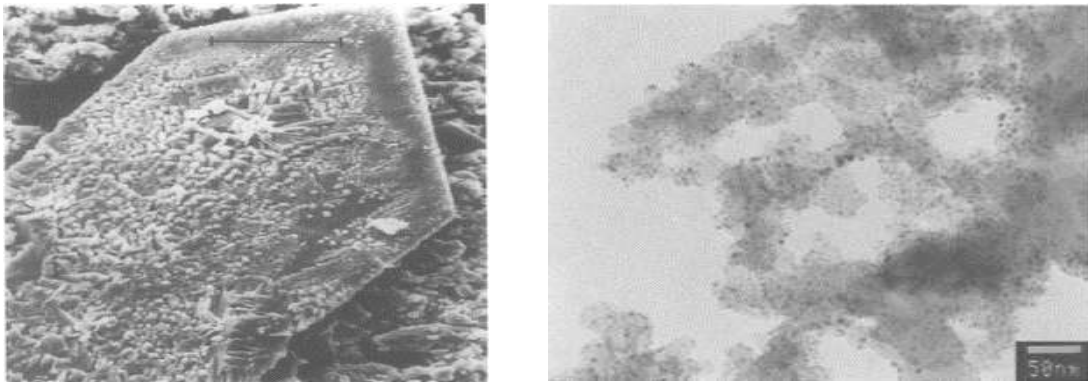
#### 4.6.1. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopy

في هذه التقنية، يتم قذف الإلكترونات من شعاع مركز بدقة على سطح العينة. ويتم الكشف عن الإلكترونات المنعكسة من سطح العينة والإلكترونات الثانوية المنبعثة لإعطاء خريطة لتضاريس سطح العينات مثل المحفزات والمعادن والبوليمرات. وهو مفيد للنظر في حجم الجسيمات، ومورفولوجيا البلورات، والمجالات المغناطيسية، والعيوب السطحية. يمكن استخدام مجموعة واسعة من التكبير، وأفضل ما يمكن تحقيقه هو حوالي 2 نانومتر. قد تحتاج العينات إلى أن تكون مغلفة بالذهب أو الجرافيت لوقف تراكم الشحنة على السطح.

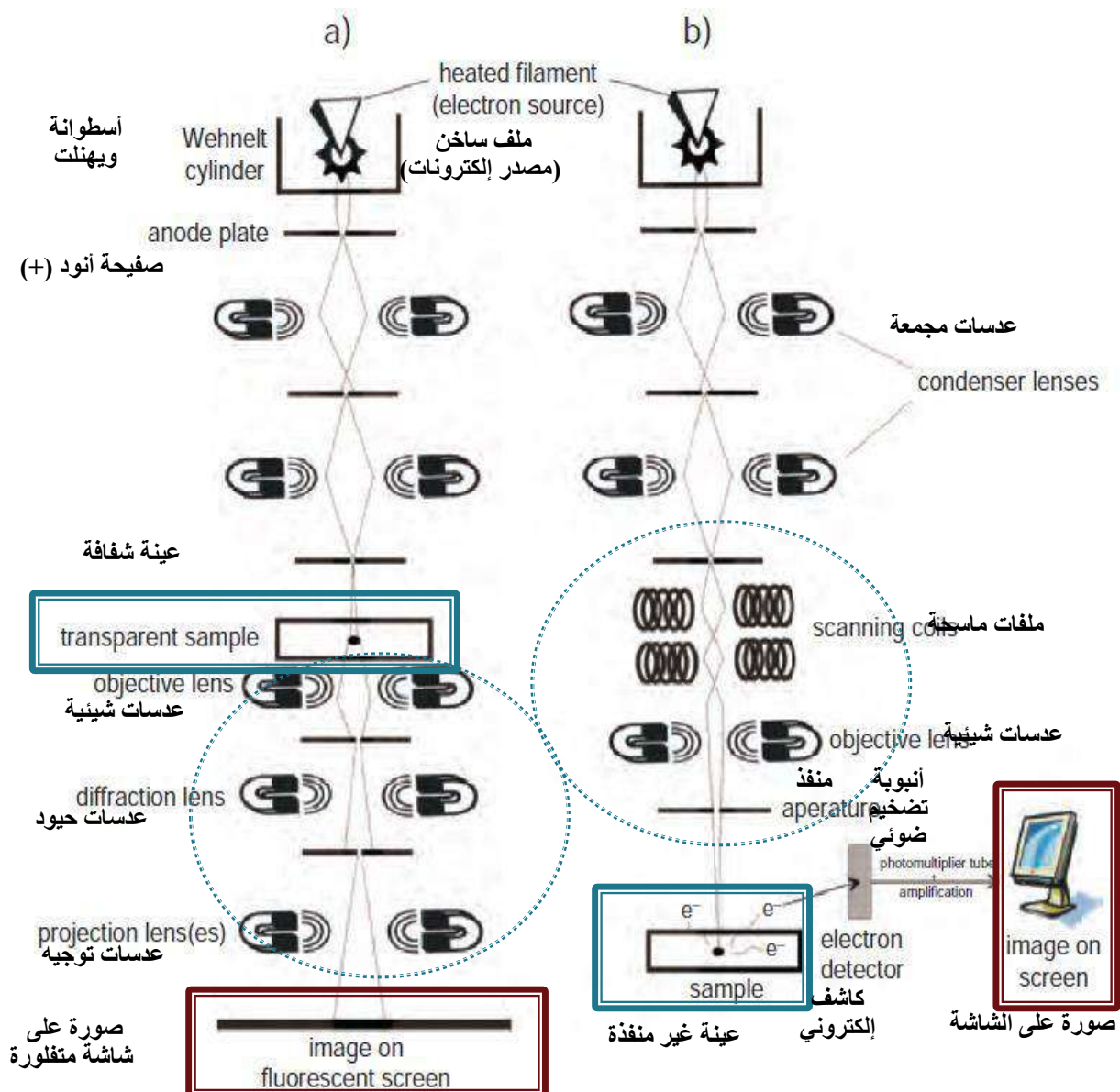
#### 4.6.2. المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) Transmission Electron Microscopy

في الـ TEM، يتم استخدام عينة رقيقة (200 نانومتر) وتخضع لحزمة عالية الطاقة وعالية الكثافة من الإلكترونات؛ يتم الكشف عن تلك التي تمر عبر العينة لتشكيل إسقاط ثنائي الأبعاد للعينة. قد تكون الإلكترونات مبعثرة بشكل مرن أو غير مرن. يمكن تشغيل الجهاز لتحديد إما الحزمة المباشرة (صورة المجال الساطع) أو الحزمة المنحرفة (صورة المجال المظلم). في الأدوات عالية الدقة (التي تسمى أحياناً المجهر الإلكتروني عالي الدقة [HRTEM])، يعمل مجال الجهد العالي جداً (حتى  $10^6$  فولت) على تسريع الإلكترونات، مما يزيد من زخمها لإعطاء أطوال موجية قصيرة جداً. نظراً لأن الإلكترونات تمر عبر العينة، فإن المجهر الإلكتروني النافذ عالي الفة TEM/HRTEM تصور البنية السائبة، وبالتالي يمكنها اكتشاف عيوب البلورة مثل حدود الطور ومستويات القص وما إلى ذلك. اعتماداً على الأداة، يمكن تحقيق دقة 0.5 نانومتر.

الشكل (4.14) يوضح رسم تخطيطي للمكونات الرئيسية لـ (a) المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) و (b) المجهر الإلكتروني المسح (SEM). لاحظ أن ملفات الاستجمات (stigmator coils) ترتبط أيضاً بالعدسة (العدسات) التي تقلل من الاستجماتية (astigmatism) لحزمة الشعاع، وبالتالي تحسين تشوه الصورة ودقتها. بالنسبة لـ TEM، يتم عرض الصورة على شاشة عرض. هذه الشاشة مغلفة بجزيئات متفسفرة، مثل ZnS و CdS، التي تنبعث منها الضوء المرئي عند اصطدامها بالإلكترونات (يمكن أيضاً نقل النسخ المطبوعة من الصورة إلى مستحلبات الهاليد الفضي للألواح الفوتوغرافية). ومع ذلك، لا تتطلب أدوات الـ TEM الحديثة اظهار الصور الفوتوغرافية، حيث تتم ملاحظة الصور الرقمية مباشرة على شاشات الكمبيوتر، في الوقت الفعلي (الشكل (4.15) (أ) و (ب)).



الشكل (4.15): (أ) صورة SEM توضح بلورات VSbO<sub>4</sub> التي تنمو من Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - β بعد التفاعل مع V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و (ب) صورة TEM لحفاز ثنائي المعدن Pt/Cr المدعومة على C



شكل (4.14): رسم تخطيطي للمكونات الرئيسية لـ (a) المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) و (b) المجهر الإلكتروني المسح (SEM).

#### 4.6.3. تحديد حجم الحبيبات باستخدام SEM/TEM

#### TEM

غالبًا ما يتم تحديد حجم الحبيبات عندما يتم النظر في خصائص مادة متعددة البلورات. في هذا الصدد، هناك عدد من التقنيات التي يتم من خلالها تحديد الحجم من حيث متوسط حجم الحبوب أو قطرها أو مساحتها. ومع ذلك، ربما تكون الطريقة الأكثر شيوعًا المستخدمة هي تلك التي ابتكرتها الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM) - يتم إعطاء العلاقة بين رقم حجم حبيبات،  $n$  وعدد الحبيبات لكل بوصة مربعة،  $N$  (عند تكبير  $\times 100$ ) من خلال العلاقة،

$$N = 2^{n-1}$$

## مسألة 4.2

- (أ) حدد رقم حجم الحبيبات الجمعية الأمريكية لاختبار المواد لعينة معدنية إذا كان يتم قياس 45 حبة لكل البوصة المربعة عند تكبير X100  
(ب) بالنسبة لنفس العينة، كم عدد الحبيبات في البوصة المربعة عند تكبير X 85.

(أ) تحدد رقم حجم الحبيبات: بأخذ لوغاريتمات المعادلة أعلاه،

$$\log N = (n - 1) \log 2$$

حل المعادلة من أجل  $n$

$$n = \frac{\log N}{\log 2} + 1$$

من بيان المسألة،  $N=45$ ، وبالتالي

$$n = \frac{\log 45}{\log 2} + 1 = 6.5$$

(ب) عند التكبير بخلاف X 100، يكون استخدام النموذج المعدل التالي من المعادلة:

$$N_M \left( \frac{M}{100} \right)^2 = 2^{n-1}$$

في هذا التعبير  $N_M$  هو عدد الحبوب لكل بوصة مربعة عند التكبير  $M$  بالإضافة إلى ذلك، فإن تضمين المصطلح  $(M/100)^2$  يستخدم حقيقة أنه في حين أن التكبير هو معامل طول، يتم التعبير عن المساحة من حيث وحدات الطول مربع ونتيجة لذلك، يزداد عدد الحبوب لكل وحدة مساحة مع مربع الزيادة في التكبير.

حل المعادلة أعلاه لإدراك أن  $M=85$  و  $n=6.5$  يؤدي إلى

$$N_M = 2^{n-1} \left( \frac{100}{M} \right)^2$$

$$= 2^{(6.5-1)} \left( \frac{100}{85} \right)^2 = 62.6 \text{ grains/in.}^2$$

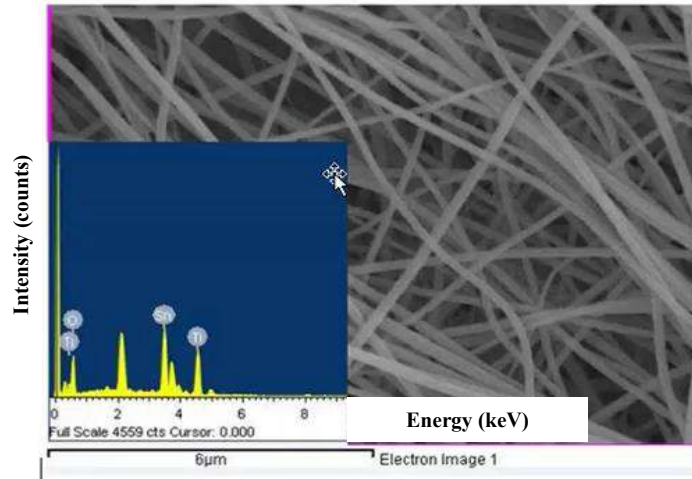
## تمارين 4.2

- (أ) بالنسبة لحجم الحبيبات بحسب الـ ASTM البالغ 6، كم عدد الحبيبات تقريباً لكل بوصة مربعة في  
I. تكبير 100، و  
II. دون أي تكبير ؟  
(ب) حدد رقم حجم الحبيبات بحسب الجمعية الأمريكية لاختبار المواد إذا تم قياس 30 حبة لكل بوصة مربعة عند تكبير 250.  
(ج) حدد رقم حجم الحبيبات تبعاً للجمعية الأمريكية لاختبار المواد إذا تم قياس 25 حبة لكل بوصة مربعة عند تكبير 75.

### 4.6.4. تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXA) Energy Dispersive X- ray Analysis

يمكن استخدام الأشعة السينية المنبعثة من سطح العينة في كل من SEM و TEM تشخيصياً لتحديد تقسيم الأنواع، لأنها مميزة للعناصر الموجودة في العينة. تُعرف هذه العملية باسم EDAX (تحليل مشتت للطاقة للأشعة السينية) ويمكن إجراؤها ليس فقط على مناطق العينة ولكن أيضاً على البلورات الفردية، على الرغم من أنه لا يمكن تقييم العناصر الخفيفة (بأعداد ذرية أقل من الصوديوم) لأن الأشعة السينية المنتجة ناعمة جداً ويمكن امتصاصها بسهولة. في الفحص المجهر الإلكتروني، تصدر العناصر الموجودة في العينة أيضاً أشعة سينية مميزة. يتم فصلها بواسطة كاشف سيليكون-ليثيوم، ويتم جمع كل إشارة وتضخيمها وتصحيحها للامتصاص والتأثيرات الأخرى، لإعطاء تحليل نوعي وكمي للعناصر الموجودة (لعناصر العدد الذري أكبر من 11) في الجسم المشع. الشكل (4.16) يظهر صورة الـ SEM وطيف EDXA لمتراكب من  $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ . صورة الـ SEM تكشف أن هذا المتراكب يتخذ شكل ألياف نانوية في قطرها أثناء تحضيره بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك. وطيف الـ EDXA (يمثل علاقة بين شدة أشعة X المتولدة بفعل الإلكترونات الثانوية كدالة في الطاقة الإلكترونية معبراً عنها بـ keV) يعطينا معلومات عن التركيب الكيميائي (النسبة المئوية) للعناصر الموجودة على سطح هذه الألياف الدقيقة.

شكل (4.16): صورة الـ SEM وطيف الـ EDXA لمتراكب من  $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$

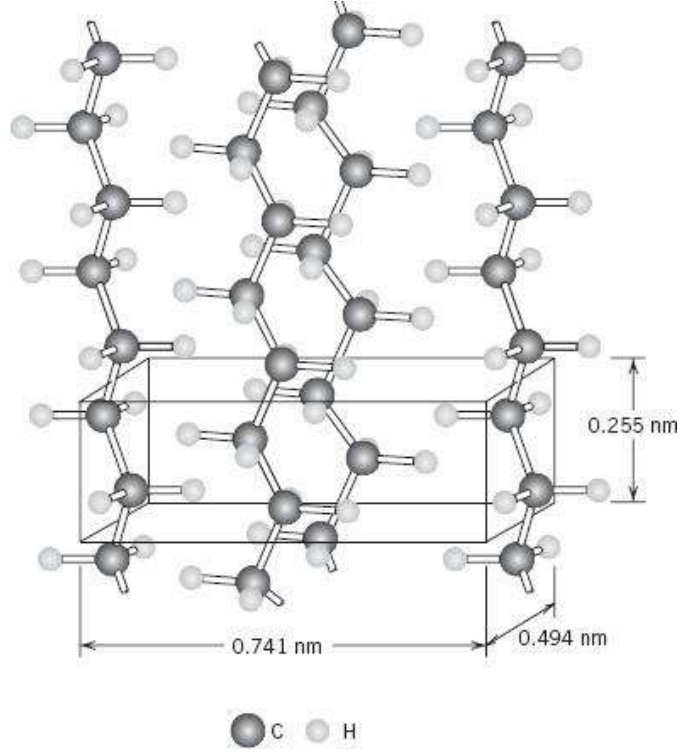


## Chapter Five الفصل الخامس

### 5. بلورية البوليمرات Polymer Crystallinity

نعتقد أن بلورية البوليمر هي تعبئة السلاسل الجزيئية لإنتاج مصفوفة ذرية مرتبة. يمكن تحديد الهيكل البلورية من حيث خلايا الوحدة، والتي غالبًا ما تكون معقدة للغاية. على سبيل المثال، يوضح الشكل (5.1) خلية الوحدة للبولي إيثيلين وعلاقتها ببنية السلسلة الجزيئية ؛ تحتوي خلية الوحدة هذه على هندسة معينة.

شكل (5.1): تمثيل خلية الوحدة لبوليمر البولي إيثيلين.



#### 5.1 العوامل التي تؤثر على نسبة التبلور المنوية Factors Affecting Percent Crystallinity

نتيجة لحجمها وتعقيدها في كثير من الأحيان، غالبًا ما تكون جزيئات البوليمر بلورية جزئيًا فقط (أو شبه بلورية)، ولها مناطق بلورية منتشرة داخل المادة غير المتبلورة المتبقية. سيؤدي أي اضطراب في السلسلة أو اختلال المحاذاة إلى منطقة غير متبلورة، وهي حالة شائعة إلى حد ما، لأن التواء السلاسل ولفها يمنع الترتيب الصارم لكل جزء من كل سلسلة. تؤثر التأثيرات الهيكلية الأخرى أيضًا في تحديد مدى التبلور، كما هو موضح أدناه.

(أ) المجموعات الجانبية أو المير MER = المجموعات الجانبية الكبيرة في البوليمرات تخفض نسبة التبلور.

(ب) السلسلة المتفرعة: تُظهر البوليمرات المتفرعة نسبة أقل من التبلور مقارنة بالبوليمرات الخطية.

(ج) التكتيكية: تتبلور البوليمرات النظرية بسهولة أكبر من البوليمرات الارتباطية. ومع ذلك، من الصعب جدًا وجود البوليمرات التآنية في أشكال بلورية.

(د) انتظام وضع المير في البوليمرات المشتركة: إذا تم ترتيب اثنين من ميرس مختلفة في البوليمر

المشترك بشكل أكثر انتظاماً، مثل لتناوب وكتلة البوليمرات المشتركة، وهناك احتمال أكبر لتشكيل مناطق تبلورية.

## تمرين 5.1

لكل زوج من أزواج البوليمرات التالية، قم بما يلي: (1) حدد ما إذا كان من الممكن تحديد ما إذا كان من المرجح أن يتبلور بوليمر واحد أكثر من الآخر ؛ (2) إذا كان ذلك ممكناً، فقم بتدوين ما هو الأكثر احتمالاً ثم اذكر سبب(أسباب) اختيارك ؛ و (3) إذا لم يكن من الممكن اتخاذ قرار، فذكر السبب.

أ) البولي (كلوريد الفينيل) الخطي واللاتكتيكي ؛ البولي بروبيلين الخطي والنظيري.

**Linear and atactic poly(vinyl chloride); linear and isotactic polypropylene**

ب) بولي بروبيلين خطي ومرتبطة ؛ سيس-أيزوبرين مرتبط تشابكياً.

**Linear and syndiotactic polypropylene; crosslinked cis-isoprene**

ج) الفينول فورمالديهايد شبكي ؛ البوليسترين الخطي والإيزوتاكتيكي.

**Network phenol-formaldehyde; linear and isotactic polystyrene**

د) بولي (أكريلونيتريل أيزوبرين) بوليمر مشترك متكتل؛ بولي (كلوروبرين أيزوبيوتيلين) بوليمر مشترك مطعم.

**Block poly(acrylonitrile-isoprene) copolymer; graft poly(chloroprene-isobutylene) copolymer**

## 5.2. حساب النسبة المئوية للبلورة Calculation of Percent Crystallinity

ستكون كثافة البوليمر البلوري أكبر من كثافة غير متبلورة من نفس المادة والوزن الجزيئي، حيث يتم تجميع السلاسل بشكل أوثق معاً للبنية البلورية. يمكن تحديد درجة التبلور بالوزن من قياسات الكثافة الدقيقة، وفقاً

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

حيث

$\rho_s$  هي كثافة العينة التي سيتم تحديد النسبة المئوية لبلورتها.

$\rho_a$  هي كثافة البوليمر غير المتبلور تماماً.

$\rho_c$  هي كثافة البوليمر البلوري تماماً.

يجب قياس قيم  $\rho_a$  و  $\rho_c$  بوسائل تجريبية أخرى.

## مسألة 5.1

(أ) احسب كثافة البولّي إيثيلين البلوري تمامًا. تحتوي خلية الوحدة المعينية التقويمية للبولّي إيثيلين على بُعد  $a = 0.741$  نانومتر، و  $b = 0.494$  نانومتر، و  $c = 0.255$  نانومتر ؛ أيضًا، يوجد ما يعادل وحدتي تكرار الإيثيلين داخل كل خلية وحدة.

(ب) باستخدام الإجابة على الجزء (أ)، احسب النسبة المئوية لبلمرة البولّي إيثيلين المتفرع الذي تبلغ كثافته  $0.925$  جم/سم<sup>3</sup>. كثافة المادة غير المتبلورة تمامًا هي  $0.870$  جم/سم<sup>3</sup>.

حيث  $n$  تمثل عدد وحدات التكرار داخل خلية الوحدة (للبولّي إيثيلين)،  $n=2$

و  $A$  هو الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة، والتي للبولّي إيثيلين هو  $A = 2C + 4H = (2 \times 12) + (4 \times 1) = 28 \text{ g/mol}$

أيضًا،  $V_C$  هو حجم خلية الوحدة، وهو حاصل ضرب أطوال الخلايا الثلاثة لخلية الوحدة:

$$V_C = (7.41 \times 10^{-8} \text{ سم}) (4.94 \times 10^{-8} \text{ سم}) (2.55 \times 10^{-8} \text{ سم}) = 9.33 \times 10^{-23} \text{ سم}^3 / \text{خلية الوحدة}$$

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

$$\rho = [(2)(28)] / [(9.33 \times 10^{-23} \text{ cm}^3) (6.023 \times 10^{23})] = 0.998 \text{ g/cm}^3 = \rho_c$$

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

$$= \frac{0.998 \text{ g/cm}^3 (0.925 \text{ g/cm}^3 - 0.870 \text{ g/cm}^3)}{0.925 \text{ g/cm}^3 (0.998 \text{ g/cm}^3 - 0.870 \text{ g/cm}^3)} \times 100$$

$$= 46.4\%$$

## تمرين 5.2

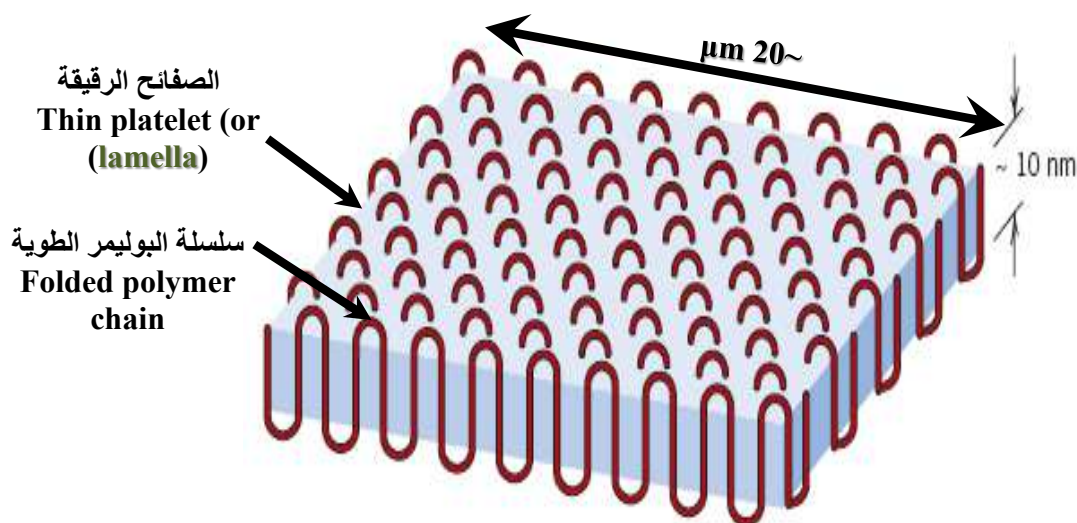
الكثافة والنسبة المئوية المرتبطة بالتبلور لاثنتين من البولي (إيثيلين تيريفثالات) كالتالي:

| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | Crystallinity (%) |
|-----------------------------|-------------------|
| 1.408                       | 74.3              |
| 1.343                       | 31.2              |

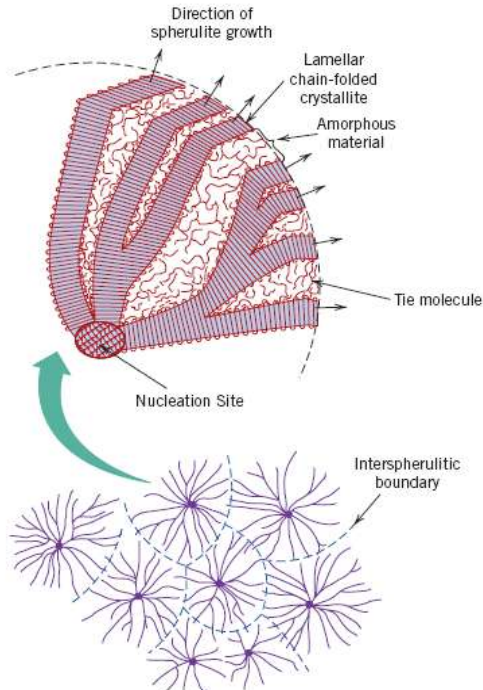
- (أ) حساب كثافات البولي البلوري وغير المتبلور تمامًا (إيثيلين تيريفثالات).  
 (ب) حدد النسبة المئوية لبلورة العينة التي تبلغ كثافتها 1.382 جم/سم<sup>3</sup>.

## 5.3. بلورات البوليمر Polymer Crystals

تم اقتراح أن البوليمر شبه البلوري يتكون من مناطق بلورية صغيرة (بلورات)، لكل منها محاذاة دقيقة، تتخللها مناطق غير متبلورة تتكون من جزيئات موجهة عشوائيًا. هذه البلورات هي صفائح رقيقة على شكل منتظم (أو صفائح)، بسماكة 10 إلى 20 نانومتر تقريبًا، وبطول 10 ميكرومتر. في كثير من الأحيان، تتشكل هذه الصفائح بنية متعددة الطبقات. تطوى السلاسل الجزيئية داخل كل صفيحة ذهابًا وإيابًا على نفسها، مع طيات تحدث على الوجوه؛ هذه البنية، التي تسمى على نحو مناسب النموذج المطوي بالسلسلة Chain- folded model. (الشكل (5.2)).



شكل (5.2): الهيكل المطوي بالسلسلة لبلورات البوليمر على شكل لوحة.

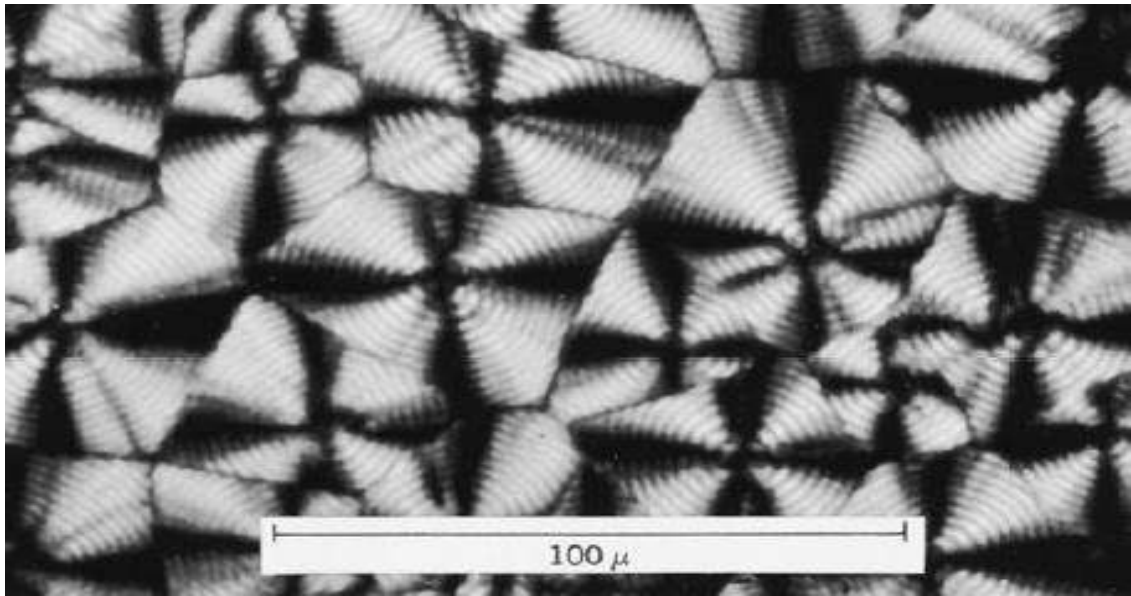


الشكل (5.3): تمثيل تخطيطي للهيكل التفصيلي للتركيب الكروي الشامل spherulite.

العديد من البوليمرات السائبة التي تتبلور من الصهر تكون شبه بلورية وتشكل بنية كروية. كما يوحي الاسم، قد ينمو كل تركيب كروي صغير ليكون الشكل الكروي الشامل الشكل تقريباً spherulite structure؛ واحد منهم، كما هو موجود في المطاط الطبيعي. الشكل (5.3) يعطي تمثيل تخطيطي للهيكل التفصيلي للتركيب الكروي الشامل spherulite.

يتكون التركيب الكروي من ركام من البلورات الشبيهة بالسلسلة الشريطية (الصفائح) بسماكة 10 نانومتر تقريباً والتي تشع للخارج من موقع نواة واحد في المركز.

صورة المجهر الإلكتروني النافذ (الشكل (5.4)) توضح أن البنية الكروية للبولي إيثيلين. تتشكل الحدود الخطية بين الكرويات المتجاورة،

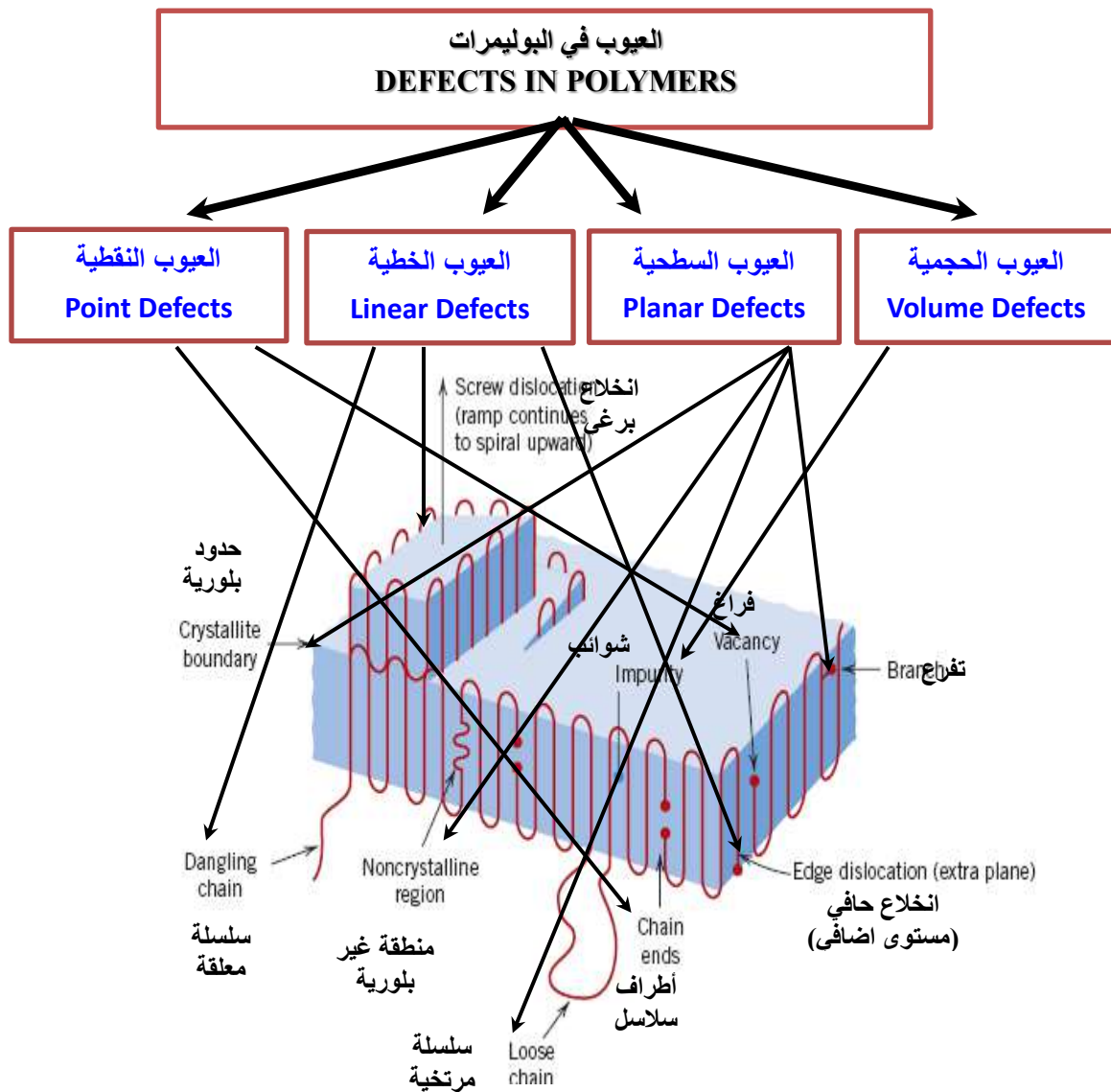


شكل (5.4): صورة المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) توضح البنية الكروية للبولي إيثيلين. تتشكل الحدود الخطية بين الكرويات المتجاورة.

#### 5.4. العيوب في البوليمرات Defects in Polymers

يختلف مفهوم العيب النقطي في البوليمرات عنه في المعادن والسيراميك نتيجة للجزيئات الكبيرة الشبيهة بالسلسلة وطبيعة الحالة البلورية للبوليمرات. لوحظت عيوب نقطية مشابهة لتلك الموجودة في المعادن في المناطق البلورية للمواد البوليمرية؛ وتشمل هذه العيوب الفراغات والذرات والأيونات البينية (الخلالية). تُعتبر نهايات السلسلة عيوباً لأنها تختلف

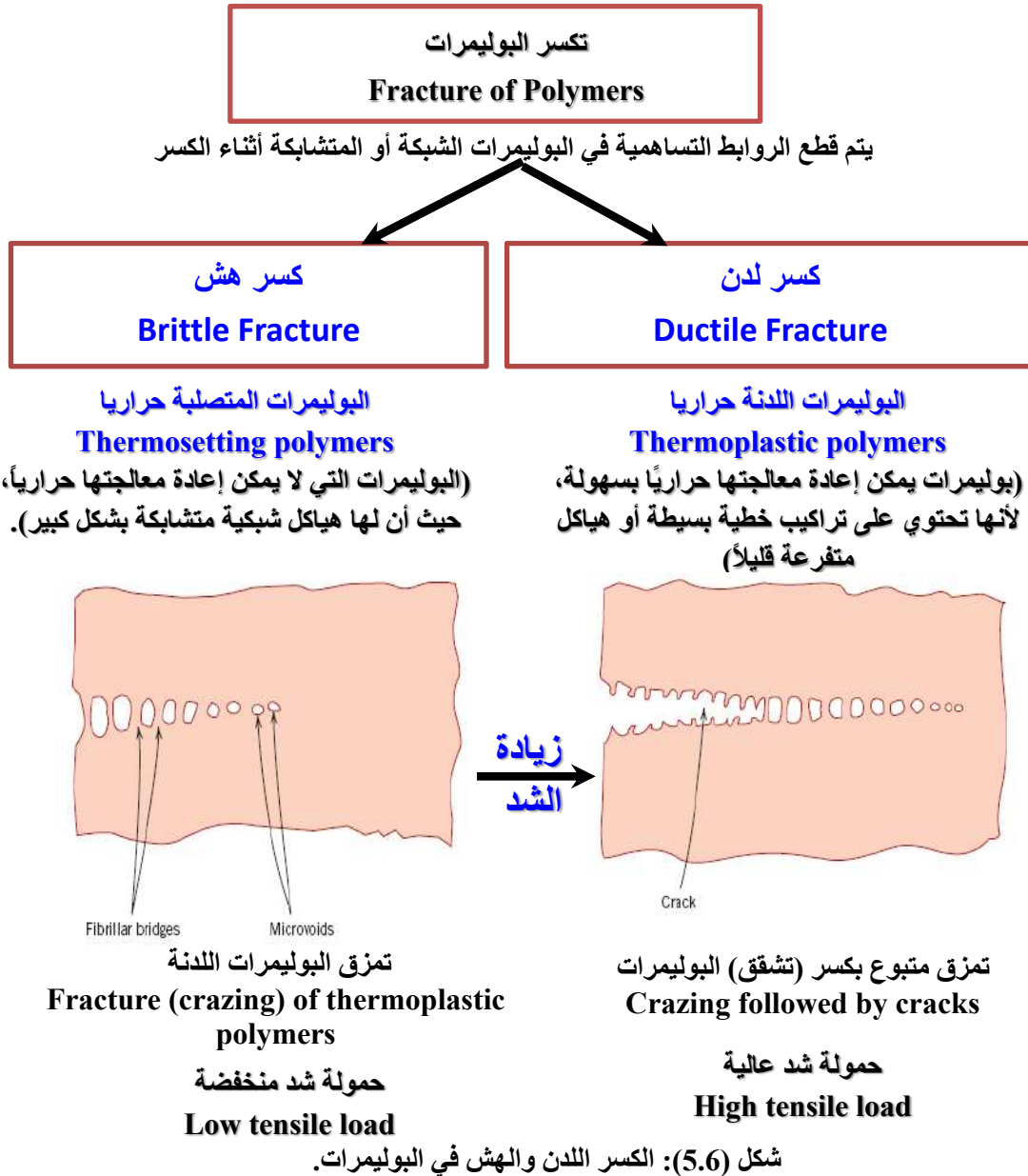
كيميائيًا عن وحدات السلسلة العادية. كما ترتبط الفراغات بنهايات السلسلة (الشكل (5.5)). ومع ذلك، يمكن أن تنشأ عيوب إضافية من فروع في سلسلة البوليمر أو أجزاء السلسلة التي تخرج من البلورة. يمكن لمقطع من السلسلة أن يغادر بلورة البوليمر ويعود إليها عند نقطة أخرى مكونًا حلقة، أو يمكن أن يدخل بلورة ثانية ليعمل كجزء ربط. تحدث أيضًا خلعات لولبية في بلورات البوليمر. يمكن دمج ذرات/أيونات الشوائب أو مجموعات الذرات/الأيونات في البنية الجزيئية على شكل جزيئات بينية؛ كما يمكن أن ترتبط بسلاسل رئيسية أو فروع جانبية قصيرة.



شكل (5.5): تمثيل تخطيطي للعيوب في بلورات البوليمر

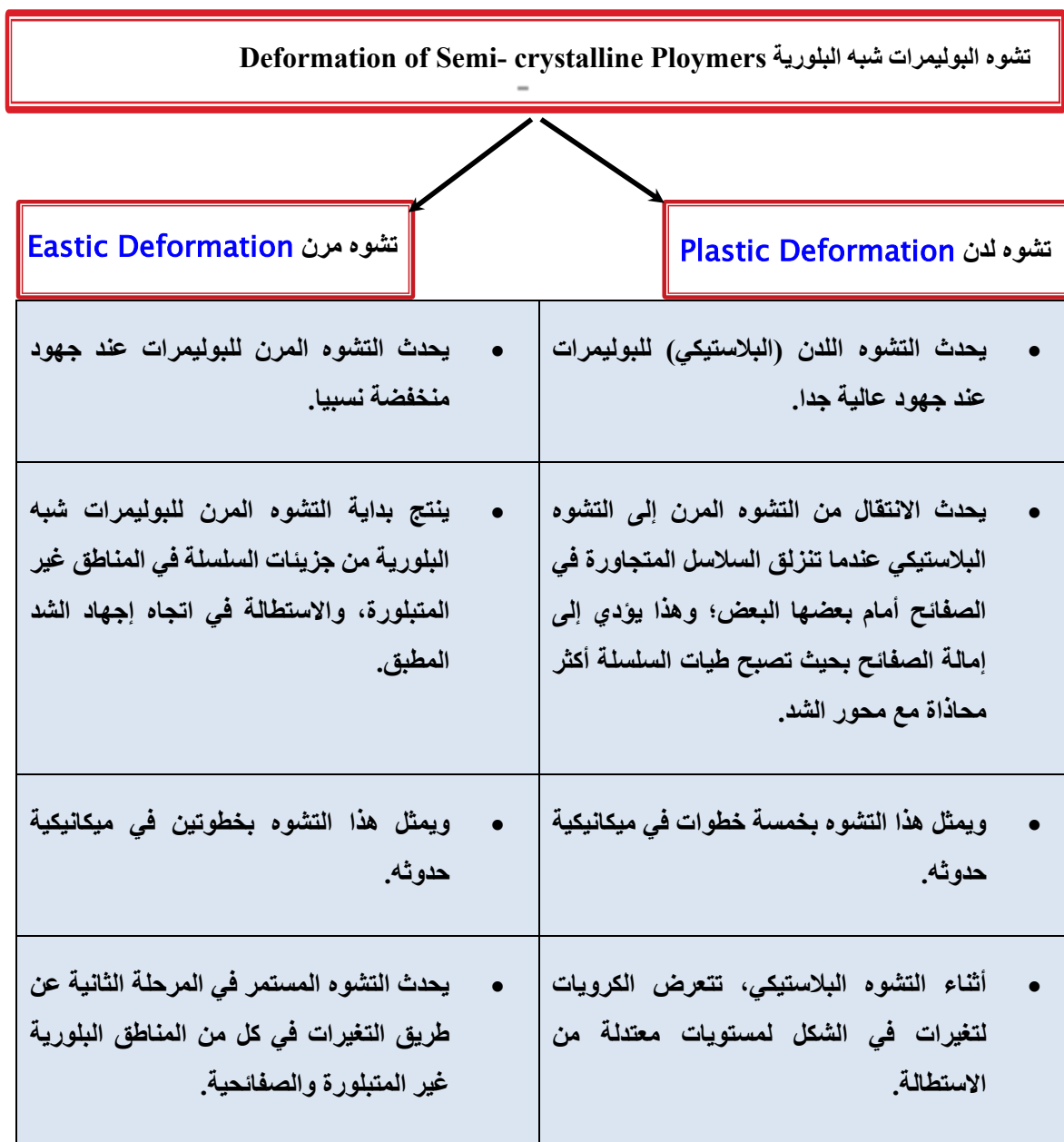
## 5.5. تمزق أو تكسر البوليمرات Fracture of Polymers

فيما يتعلق بسلوكها عند درجات الحرارة المرتفعة، تُصنف البوليمرات إما إلى لدنة بالحرارة **Thermoplastic polymers** أو متصلبة بالحرارة **Thermosetting polymers**. تتميز الأولى بهياكل خطية ومتفرعة؛ فهي تلين بالتسخين وتتصلب بالتبريد. على النقيض من ذلك، فإن المواد الصلبة بالحرارة، بمجرد تصلبها، لا تلين بالتسخين؛ فهياكلها متشابكة ومتشابكة. وبالتالي يختلف تجاوبها للتوتر الخارجي مثل الشد، والذي قد يؤدي إلى كسر وتمزق البوليمر، كما هو موضح في الشكل (5.6).



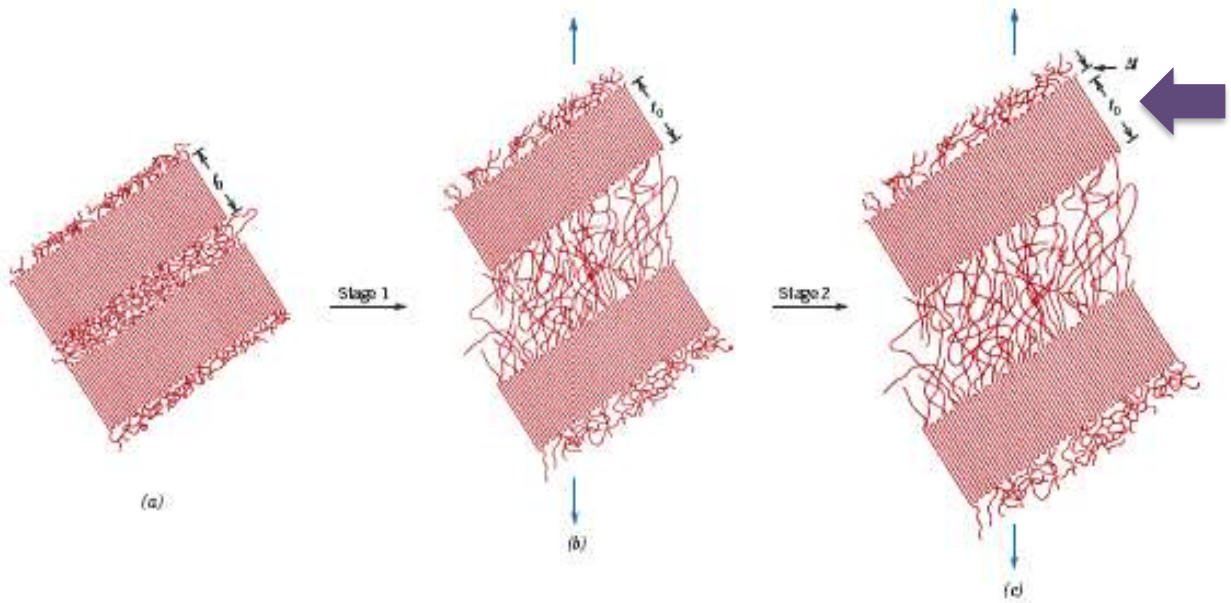
## 5.5. تشوه البوليمرات شبه البلورية Deformation of Semi-crystalline Polymers

يمكن أن نقدم مقارنة بين التشوه المرن واللدن في البوليمرات شبه البلورية في المخطط التالي (شكل (5.7)):

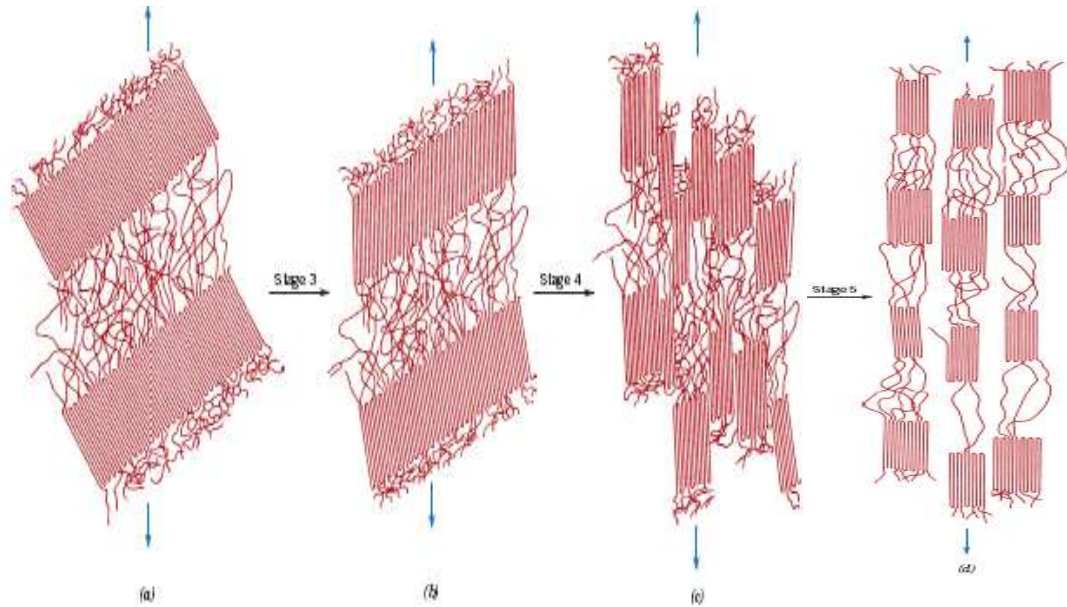


شكل (5.7): مقارنة بين التشوه المرن والتشوه اللدن في البوليمرات شبه البلورية.

ويمكن توضيح ميكانيكياتي التشوه المرن والتشوه اللدن بالمخططين (شكل (5.8))، و(شكل (5.9))، على التوالي:



- a. صفحتان متجاورتان مطويتان بالسلسلة ومادة غير متبلورة بين الصفائح قبل التشوه.  
b. استطالة سلاسل الربط غير المتبلورة خلال المرحلة الأولى من التشوه.  
c. زيادة في سماكة البلورات الصفائحية (القابلة للعكس) بسبب انحناء وتمدد السلاسل في المناطق البلورية.
- شكل (5.8): ميكانيكية التشوه المرن (تشوه بخطوتين).



- a. بعد المرونة تشويه, مسخ, شكل معدل.  
b. إمالة طيات السلسلة الصفائحية.  
c. فصل قطع الكتلة البلورية.  
d. اتجاه مقاطع الكتل وسلاسل الربط مع محور الشد.
- 5.6. ظواهر التبلور والذوبان والانتقال الزجاجي في المواد البوليمرية  
Crystallization, Melting, and Glass Transition Phenomena in Polymeric Materials

هناك ثلاث ظواهر مهمة فيما يتعلق بتصميم ومعالجة المواد البوليمرية وهي التبلور والذوبان والانتقال الزجاجي.

**التبلور Crystallization** هو العملية التي يتم من خلالها، عند التبريد، إنتاج طور صلب مرتب (أي بلوري) من ذوبان سائل له بنية جزيئية عشوائية للغاية؛ ( $T_c$  هي درجة حرارة التبلور). تحول الانصهار **Melting** هو العملية العكسية التي تحدث عندما يكون البوليمر ساخن؛ ( $T_m$  هي درجة حرارة الانصهار). تحدث ظاهرة **الانتقال الزجاجي Glass Transition** مع البوليمرات غير المتبلورة أو غير القابلة للتبلور التي، عند تبريدها من ذوبان سائل، تصبح مواد صلبة صعبة ولكنها تحتفظ بالبنية الجزيئية المضطربة التي تتميز بها الحالة السائلة؛ ( $T_g$  هي درجة حرارة الانتقال الزجاجي). بالنسبة للبوليمرات شبه البلورية، ستعرض المناطق البلورية للذوبان (والتبلور)، بينما تمر المناطق غير البلورية عبر الانتقال الزجاجي.

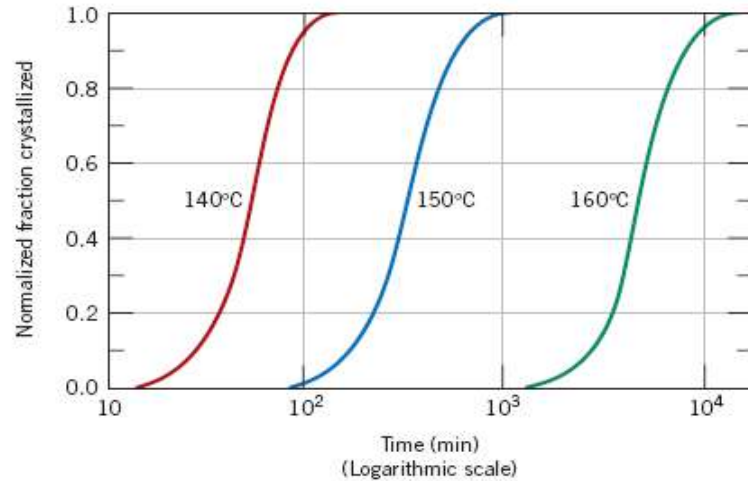
### 5.6.1. التبلور Crystallization

معدل تبلور البوليمر يساوي مقلوب الوقت اللازم للتبلور للمضي قدمًا حتى اكتمال 50 %. يعتمد هذا المعدل على درجة حرارة التبلور وأيضًا على الوزن الجزيئي للبوليمر؛ ينخفض المعدل مع زيادة الوزن الجزيئي. **الكسر المتبلور y هو دالة للوقت t وفقًا لمعادلة أفرامي (Avrami equation)،**

$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

حيث k و n ثوابت مستقلة عن الزمن، وتعتمد قيمها على نظام التبلور.

مخطط الكسر الطبيعي للتبلور مقابل لوغاريتم الوقت للبولي بروبيلين عند درجات حرارة ثابتة تبلغ  $140^\circ\text{C}$ ، و  $150^\circ\text{C}$  و  $160^\circ\text{C}$  ممثل في الشكل (5.10):



شكل (5.10): الكسر الطبيعي للتبلور مقابل لوغاريتم الوقت للبولي بروبيلين عند درجات حرارة مختلفة

### 5.6.2. درجة حرارة الانصهار والانتقال الزجاجي Melting point ( $T_m$ ) & Glass Transition

Temperature ( $T_g$ )

يتوافق ذوبان بلورة البوليمر مع تحول مادة صلبة، لها بنية مرتبة من السلاسل الجزيئية المتحاكية، إلى سائل

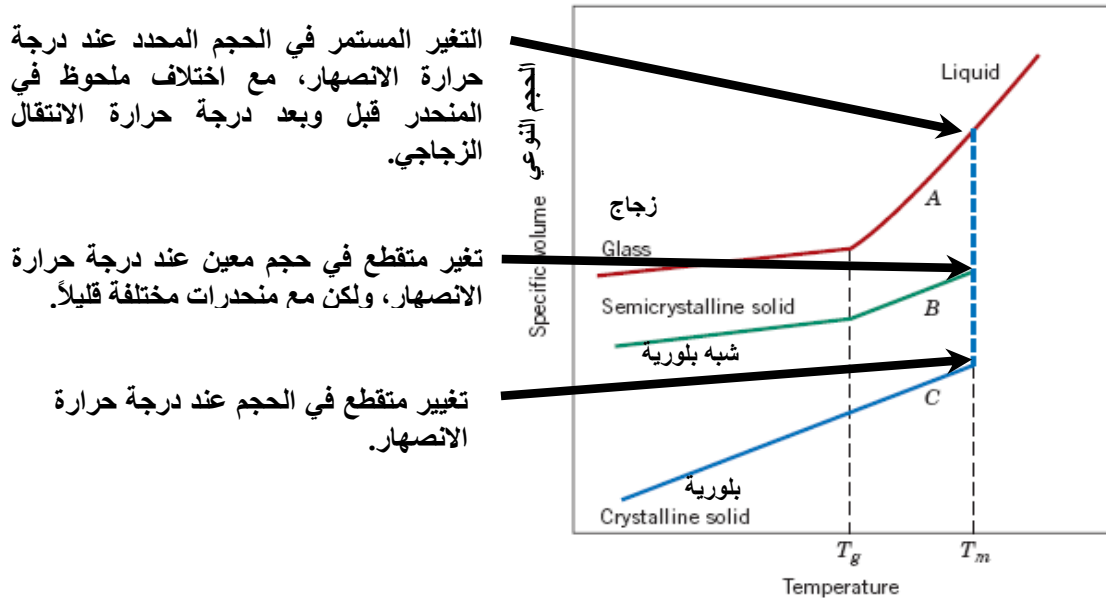
لزج تكون فيه البنية عشوائية للغاية. تحدث هذه الظاهرة، عند التسخين، عند درجة حرارة الانصهار،  $T_m$ .

تسمى درجة الحرارة التي يمر فيها البوليمر بالانتقال من الحالة المطاطية إلى الحالة الصلبة درجة حرارة الانتقال الزجاجي،  $T_g$ .

تعد درجات حرارة الذوبان والانتقال الزجاجي من المعلومات المهمة بالنسبة لتطبيقات البوليمرات أثناء الخدمة. وهي تحدد، على التوالي، حدود درجة الحرارة العليا والدنيا للعديد من التطبيقات، خاصة بالنسبة للبوليمرات شبه البلورية. قد تحدد درجة حرارة انتقال الزجاج أيضاً درجة حرارة الاستخدام العليا للمواد الزجاجية غير المتبلورة. علاوة على ذلك، تؤثر  $T_m$  و  $T_g$  أيضاً على التصنيع وإجراءات معالجة البوليمرات ومركبات مصفوفة البوليمر.

$$T_m > T_c > T_g$$

الشكل (5.11) يوضح منحنيات التغير في الحجم النوعي (مقلوب الكثافة) مقابل درجة الحرارة للمواد البلورية وشبه البلورية وغير البلورية. عند التبريد من الذوبان السائل، للبوليمرات غير المتبلورة تماماً (المنحنى A)، وشبه البلورية (المنحنى B)، والبلورية تماماً (المنحنى C).



شكل (5.11): منحنيات التغير في الحجم النوعي (مقلوب الكثافة) مقابل درجة الحرارة.

الجدول (5.1) يلخص قيم درجات الحرارة للانصهار والانتقال الزجاجي لبعض من أهم البوليمرات الشهيرة. يمكن ملاحظة أن درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمرات البسيطة في تركيبها، كما في حالة البولي إيثيلين والبولي بروبيلين تكون سالبة، بعكس البوليمرات المعقدة في تركيبها، مثل PVC و البولي ستيرين. وهذا ينطبق أيضاً على نقطة الانصهار التي تزداد ولكن بالقيم الموجبة لها مع زيادة التعقيد الجزيئي للبوليمر.

جدول (5.1): درجات حرارة الانصهار والانتقال الزجاجي لبعض من المواد البوليمرية.

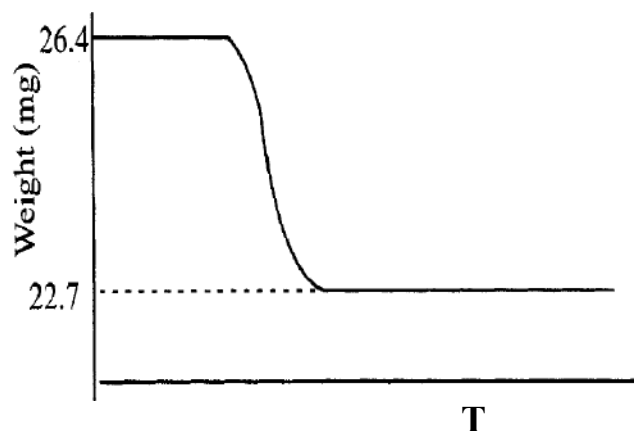
| <i>Material</i>             | <i>Glass Transition Temperature</i><br>$T_g$ [ $^{\circ}\text{C}$ ( $^{\circ}\text{F}$ )] | <i>Melting Temperature</i><br>$T_m$ [ $^{\circ}\text{C}$ ( $^{\circ}\text{F}$ )] |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Polyethylene (low density)  | -110 (-165)                                                                               | 115 (240)                                                                        |
| Polytetrafluoroethylene     | -97 (-140)                                                                                | 327 (620)                                                                        |
| Polyethylene (high density) | -90 (-130)                                                                                | 137 (279)                                                                        |
| Polypropylene               | -18 (0)                                                                                   | 175 (347)                                                                        |
| Nylon 6,6                   | 57 (135)                                                                                  | 265 (510)                                                                        |
| Polyester (PET)             | 69 (155)                                                                                  | 265 (510)                                                                        |
| Poly(vinyl chloride)        | 87 (190)                                                                                  | 212 (415)                                                                        |
| Polystyrene                 | 100 (212)                                                                                 | 240 (465)                                                                        |
| Polycarbonate               | 150 (300)                                                                                 | 265 (510)                                                                        |

## 5.7. التحليل الحراري Thermal Analysis

تُستخدم الطرق الحرارية في العديد من مجالات الكيمياء لتحديد كل من تغيرات الطور كدالة لدرجة الحرارة ولتحديد كميات غير معروفة، مثل مستويات الترتيب أو محتوى الأكسجين. على الرغم من أنه يمكن النظر إلى التحليل الحراري على أنه أي تقنية تقيس خاصية المادة كدالة لدرجة الحرارة، إلا أنه سيتم مناقشة العديد من تقنيات التحليل الحراري الرئيسية فقط.

### 5.7.1 التحليل الوزني الحراري (TGA) Thermogravimetric Analysis

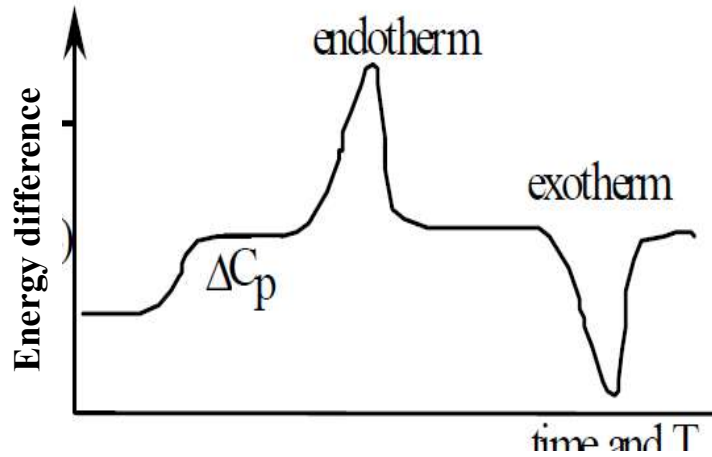
التحليل الوزني الحراري هو تقنية يتم فيها قياس كتلة المادة كدالة لدرجة الحرارة أثناء إخضاع المادة لبرنامج تغير في درجة الحرارة مضبوط. البيانات يتم تسجيلها على هيئة منحنى الوزن الحراري أو TG=كما يظهر في الشكل (5.12). حيث يلاحظ انخفاض خاد احادي الخطوة في وزن المادة عند درجة حرارة معينة. واعتمادا على هذا الفقد في الوزن وعدد مراحل الفقد في وزن المادة ودرجة الحرارة المقابلة لهذا الفقد يمكن اجراء العديد من الحسابات المتصلة بالتشخيص الكيميائي للمادة.



شكل (5.12): منحنى التحليل الحراري (TG/TGA).

### 5.7.2. كالوريمتر المسح التفاضلي (DSC)

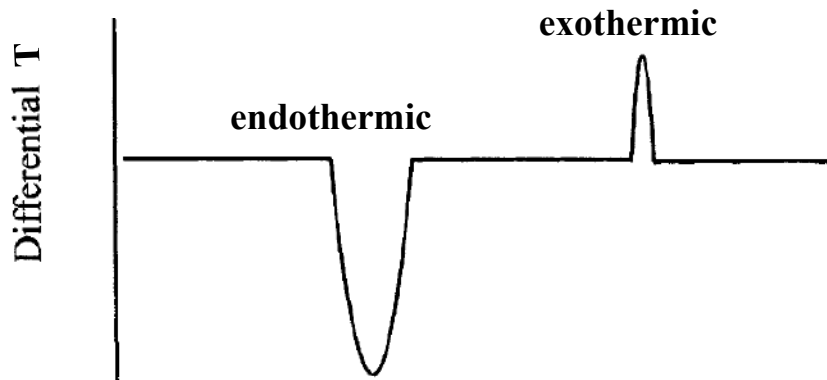
في هذه التقنية يسجل الفرق في مدخلات الطاقة بين العينة والمادة المرجعية كدالة في درجة الحرارة أثناء خضوع المادة والمواد المرجعية لتغير في درجة الحرارة مبرمج و مضبوط. يمكن تمييز وضعين في هذه التقنية؛ المسح الحراري بتعويض الطاقة Power-compensation DSC و المسح الحراري بتدفق الحرارة Heat-flux DSC، اعتمادًا على طريقة القياس المستخدمة. عادة، بالنسبة لمنحنى الـ DSC بتعويض الطاقة، يجب رسم معدل تدفق الحرارة على الإحداثي مع تفاعلات ماصة للحرارة نحو الأعلى، وبالنسبة لمنحنى الـ DSC لتدفق الحرارة مع تفاعلات ماصة للحرارة نحو الأسفل، والعكس مع الـ DSC لتدفق الحرارة. الشكل (5.13) يوضح نموذج لمنحنيات كالوريمتر المسح التفاضلي بطريقة التدفق الحراري.



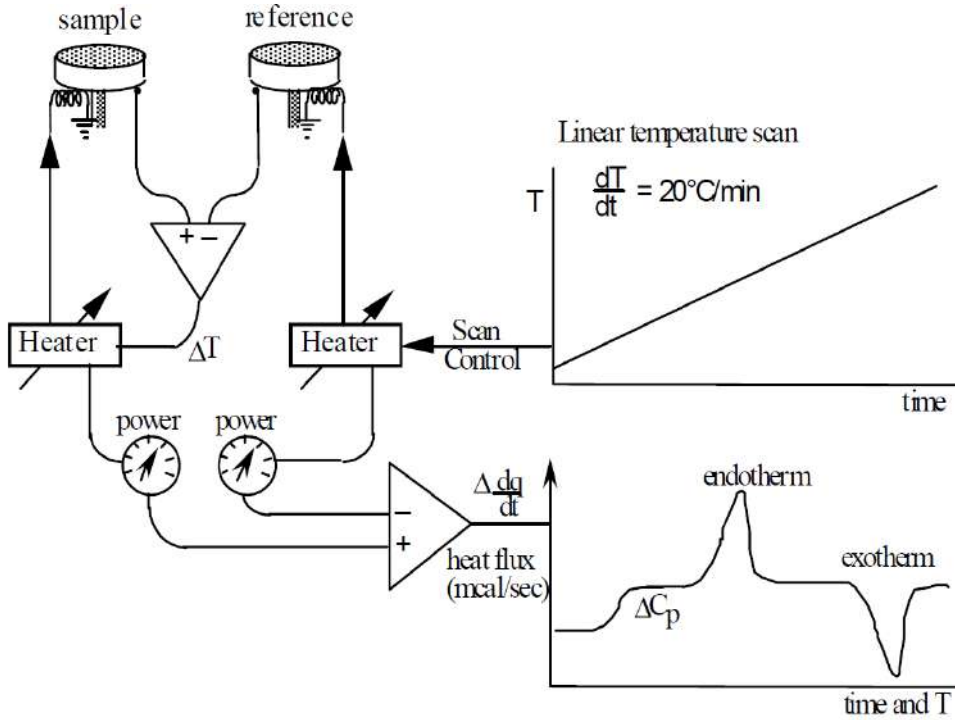
شكل (5.13): منحنى كالوريمتر المسح التفاضلي بطريقة التدفق الحراري.

### 5.7.3. تحليل الحراري التفاضلي (DTA)

في هذه التقنية يتم قياس فرق درجة الحرارة بين المادة (العينة) ومادة مرجعية كدالة لدرجة الحرارة، بينما تخضع العينة والمادة المرجعية لتغير مبرمج من درجة الحرارة مضبوط. بالنسبة لمنحنى الـ DTA، يجب رسم فرق درجة الحرارة ( $\Delta T$ ) على الإحداثي كدالة في التغير في درجة الحرارة، كما هو موضح في الشكل (5.14).



شكل (5.14): منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA



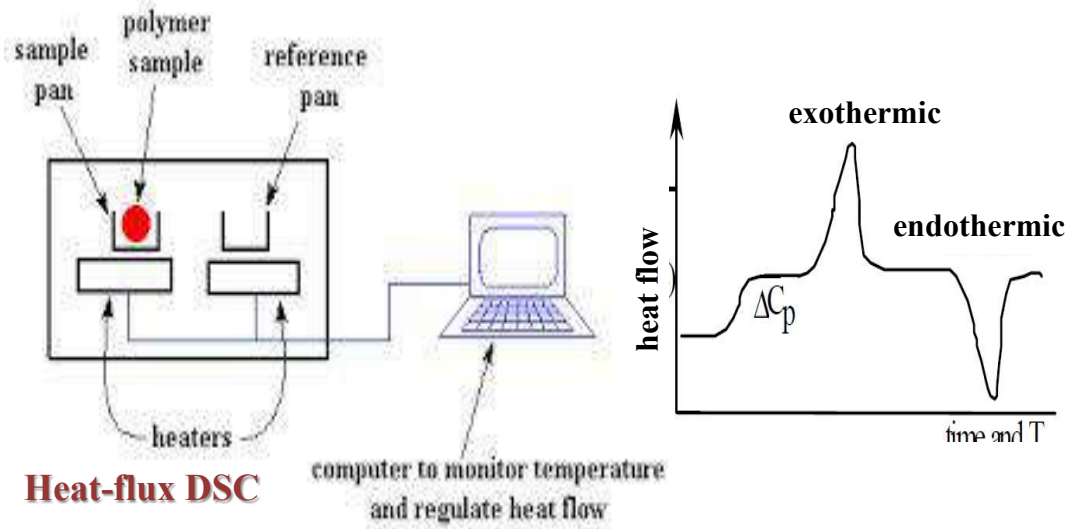
شكل (5.15): تمثيل تخطيطي مبسط لأجهزة التحليل الحراري (TA).

#### 5.7.4. أجهزة التحليل الحراري (TA) Instrumentation Thermal Analysis (TA)

تتكون الجهاز عموماً من حامل عينة وحامل مرجع، كلاهما مصنوع من البلاتين/ الألومينا للسماح بتشغيل درجة حرارة عالية. يوجد تحت كل حامل سخان مقاومة ومستشعر درجة حرارة (الشكل (5.15)). يتم تطبيق التيارات على السخانين لزيادة درجة الحرارة بالمعدل المحدد. يتم استخدام الفرق في القدرة إلى الحاملين، الضروري للحفاظ على الحاملين في نفس درجة الحرارة، لحساب  $\Delta dH/dt$  يتم الحفاظ على تدفق غاز النيتروجين على العينات لخلق جو قابل مناسب وجاف. كما يمنع غاز للنيتروجين المتدفق من أكسدة الهواء للعينات عند درجات حرارة عالية. يتم إغلاق العينة في وعاء صغير من الألومنيوم. عادة ما يكون المرجع عبارة عن مقلاة وغطاء فارغين. تحتوي المقالي على حوالي 10 ملغ من المادة.

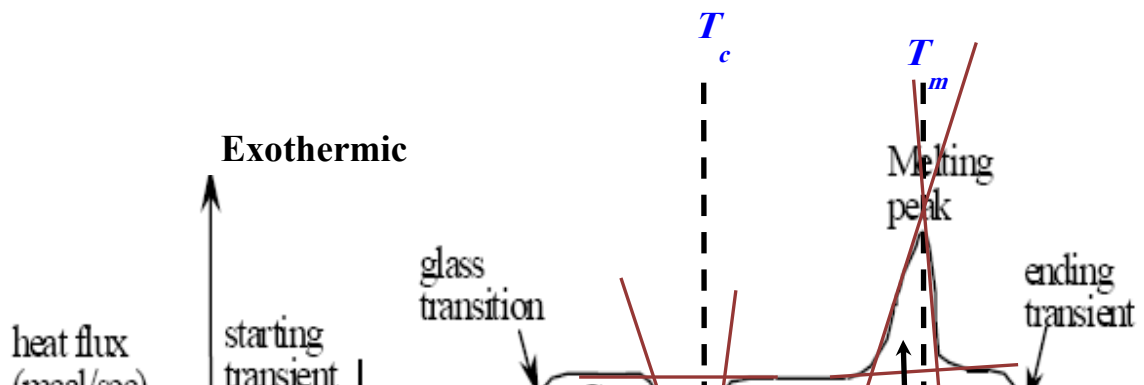
كالوريمتر المسح التفاضلي لقياس وقياس  $T_g$ ،  $T_c$ ، و  $T_m$ . Differential Scanning Calorimetry (DSC) and

Measurement of  $T_g$ ,  $T_c$ , and  $T_m$



الشكل (5.16) يوضح تركيب مبسط لكالوريمتر المسح التفاضلي ذو التدفق الحراري وشكل منحنى المسح الحراري.

كالوريمتر المسح التفاضلي أو الـ DSC هو تقنية تحليلية حرارية يتم فيها قياس الفرق في كمية الحرارة المطلوبة لزيادة درجة حرارة العينة والمرجع كدالة لدرجة الحرارة. الشكل (5.16) يوضح تركيب مبسط لكالوريمتر المسح التفاضلي ذو التدفق الحراري وشكل منحنى المسح الحراري للعينة. يتم الحفاظ على كل من العينة والمرجع عند نفس درجة الحرارة تقريباً طوال التجربة. بشكل عام، تم تصميم برنامج درجة الحرارة لتحليل DSC بحيث تزيد درجة حرارة حامل العينة خطياً كدالة للوقت. يجب أن يكون للعينة المرجعية سعة حرارية محددة جيداً على نطاق درجات الحرارة المراد مسحها حرارياً. الشكل (5.17) يعطي منحنى مثالي للمسح الحراري التفاضلي لعينة من بوليمر والتي تظهر بوضوح قيم درجات الحرارة؛  $T_g$ ،  $T_c$ ، و  $T_m$ . كما أن المساحة المتمثلة بالقمم المقابلة لعملية التبلور والانصهار تعطي قيم الحرارة الكامنة أو إنتالبي التبلور والانصهار معبر عنه بـ J/mol، والجهاز مزود ببرنامج حاسوبي لتقديرها.



الشكل (5.17): منحنى نموذجي للمسح الحراري التفاضلي لعينة من بوليمر.

#### 5.7.4. تطبيقات التحليل الحراري Applications of Thermal Analysis

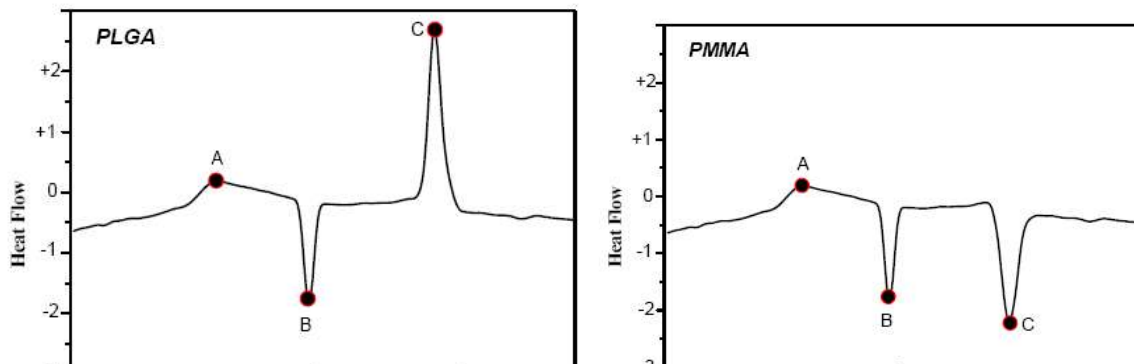
### تمرين 5.1

بالنظر إلى صور المسح الحرارية التالية لـ DSC لاثنتين من البوليمرات الاصطناعية المختلفة المراد استخدامها كأسمنت عظمي.

(أ) ما الذي تفهمه من خلال  $T_c$  و  $T_g$  و  $T_m$  ؟

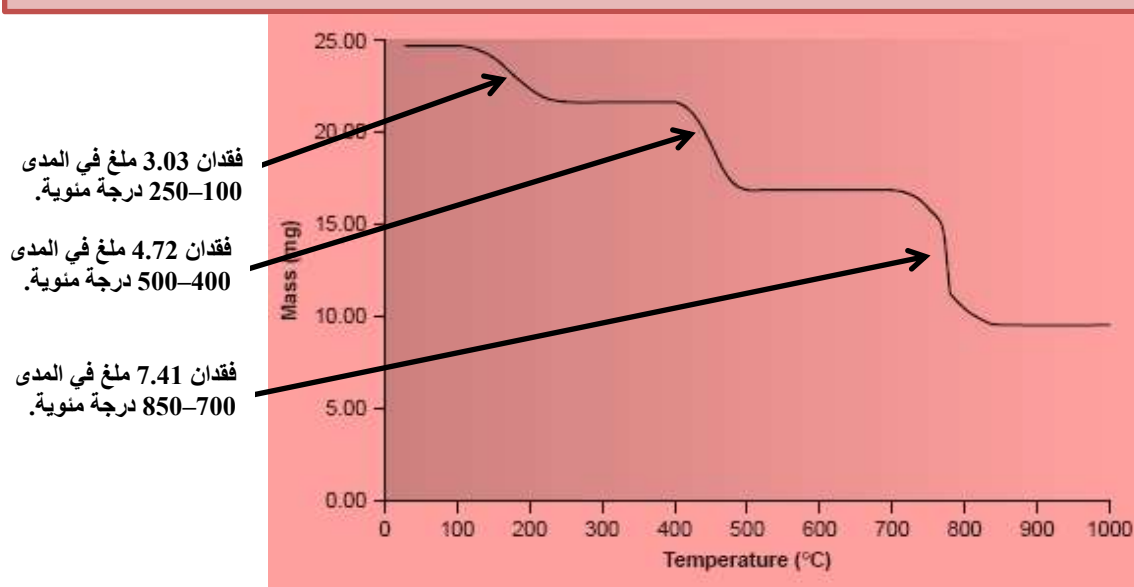
(ب) استنتج قيم  $T_c$  و  $T_g$  و  $T_m$  للبوليمرين (PLGA و PMMA)، مع الإشارة إلى ما إذا كانت العملية ماصة للحرارة أو طاردة للحرارة، وأذكر السبب.

(ج) أي من هذه المواد البوليمرية تتوقع أن تكون مناسبة لهذا التطبيق الطبي؟ ولماذا؟



## مسألة 5.2

يوضح التحليل الوزني الحراري في الشكل (5.18) أدناه التغير في الكتلة لعينة من مونوهيدرات أكسالات الكالسيوم،  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . تزن العينة الأصلية 24.60 ملغ وتم تسخينها من درجة حرارة الغرفة إلى 1000 درجة مئوية بمعدل 5 درجات مئوية/دقيقة. ولوحظت التغيرات التالية في الكتلة ونطاقات درجات الحرارة المقابلة.



شكل (5.18): منحنى التجلييل الوزني الحراري لعينة نقية من مونوهيدرات أكسالات الكالسيوم،  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

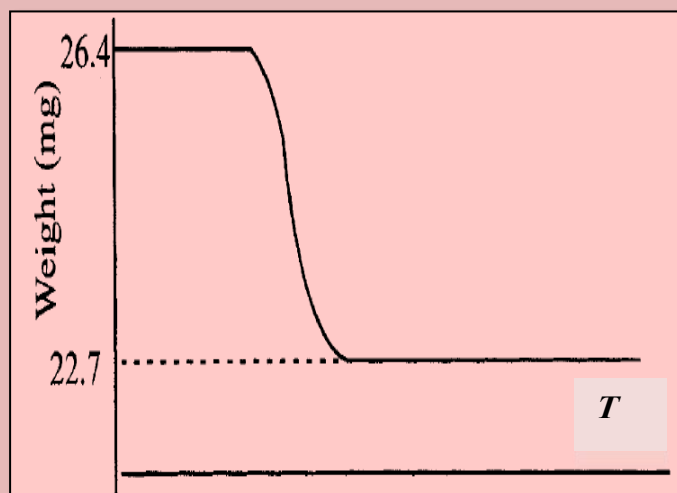
$$\text{MW of } \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 146 \text{ g/mol}$$

| Loss No                                                                                                                                                                                | Wt loss (mg) | $\frac{\text{Wt loss \%} = \frac{\text{Wt}_{\text{loss}}}{\text{Wt}_{\text{sample}}} \times 100}{}$ | $\frac{MW \text{ CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \times \text{Wt loss \%}}{100}$ | Suspected species lost | MW of lost species |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------|
| 1                                                                                                                                                                                      | 3.03 mg      | $\frac{3.03 \text{ mg}}{24.60 \text{ mg}} \times 100 = 12.32 \%$                                    | $146 \times 12.32/100 = 18$                                                                | H <sub>2</sub> O       | 18                 |
| 2                                                                                                                                                                                      | 4.72 mg      | $\frac{4.72 \text{ mg}}{24.60 \text{ mg}} \times 100 = 19.19 \%$                                    | $146 \times 19.19/100 = 28$                                                                | CO                     | 28                 |
| 3                                                                                                                                                                                      | 7.41 mg      | $\frac{7.41 \text{ mg}}{24.60 \text{ mg}} \times 100 = 30.12 \%$                                    | $146 \times 30.12/100 = 44$                                                                | CO <sub>2</sub>        | 44                 |
| The final residue is obtained as follows<br>$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2 = \text{CaO}$<br>$146 - 18 - 28 - 44 = 56$ |              |                                                                                                     |                                                                                            | CaO                    | 56                 |

**Total = 146**

### مسألة 5.3

يوضح الشكل أدناه منحنى التحليل الوزني الحراري (TGA) لتحلل  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  في الهواء. إذا كان المنتج النهائي بعد التسخين هو  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ، فأوجد قيمة  $x$ .



حساب الأوزان الجزيئية لصيغتين،

$$\text{MW of Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 = A = 2(26.98) + 2(28.09) + 7(16) = 53.96 + 56.18 + 112 = 222.14$$

(76)

$$\text{MW of Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O} = A + 18x = 222.14 + 18x$$

بما أن نسبة اثنين من الوزن الجزيئي يقابل نسبة فقدان في الوزن في التحلل الحراري،

$$\frac{A+18x}{A} = \frac{26.4 \text{ mg}}{22.7 \text{ mg}}$$

$$\text{or } 26.4A = 22.7(A + 18x)$$

$$\text{or } 26.4A = 22.7A + 408.6x$$

$$\text{or } 26.4A - 22.7A = 408.6x$$

$$3.7A = 408.6x$$

$$\therefore x = \frac{3.7A}{408.6} = \frac{3.7(222.14)}{408.6} = \frac{821.918}{408.6} = 2$$

## Chapter Six الفصل السادس

### 6. تآكل وتحلل المواد Corrosion & Degradation of Materials

إلى حد ما، تشهد معظم المواد نوعاً من التفاعل مع البيئات المحيطة. في كثير من الأحيان، تضعف هذه التفاعلات فائدة المادة نتيجة لتدهور خصائصها الميكانيكية (على سبيل المثال، ليونة وقوة)، أو الخصائص الفيزيائية الأخرى، أو المظهر. في بعض الأحيان، مما يؤثر استياء مهندس التصميم، يتم تجاهل سلوك تدهور مادة ما لبعض التطبيقات، مع عواقب سلبية.

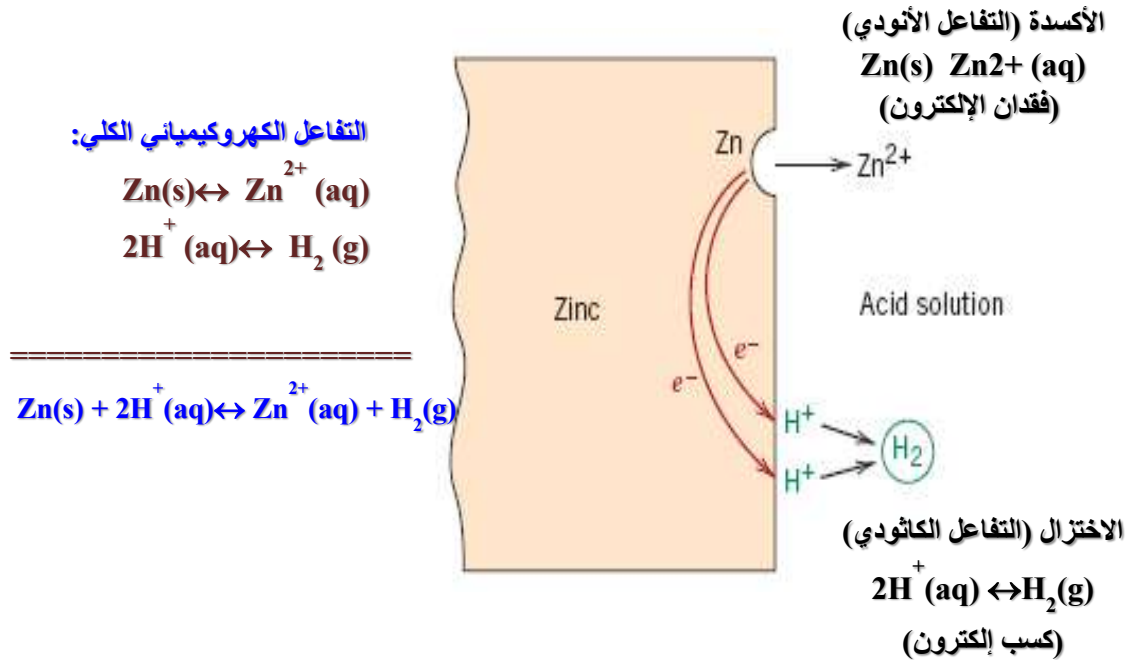
في المعادن، هناك فقدان فعلي للمادة إما عن طريق الذوبان (التآكل) أو عن طريق تكوين طبقة أو شريط غير معدني (أكسدة).

المواد السيراميكية مقاومة نسبياً للتآكل والانحلال، والتي تحدث عادة في درجات حرارة مرتفعة أو في بيئات متطرفة إلى حد ما؛ وغالباً ما تسمى هذه العملية أيضاً التآكل.

النسبة للبوليمرات، تختلف الآليات والعواقب عن تلك الخاصة بالمعادن والسيراميك، ويتم استخدام مصطلح **التحلل (Degradation)** بشكل متكرر. قد تذوب البوليمرات عند تعرضها للماء، أو قد تمتص الماء وتنتفخ.

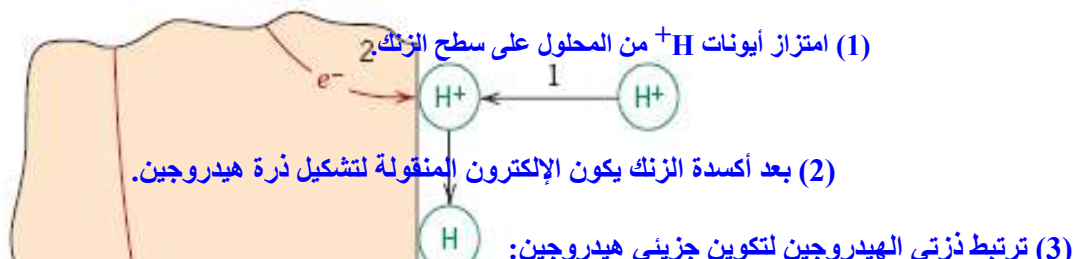
## 6.1 تآكل المعادن Corrosion of Metals

يتم تعريف التآكل على أنه الهجوم المدمر وغير المقصود للمعدن؛ إنه هجوم كهروكيميائي ويبدأ عادة على السطح. على سبيل المثال، التفاعلات الكهروكيميائية المرتبطة بتآكل الزنك في محلول حمضي، كما في الشكل (6.1).



شكل (6.1): تآكل الزنك في وسط حامضي.

والتمثيل التخطيطي التالي (شكل (6.2)) يوضح الخطوات الممكنة في تفاعل اختزال الهيدروجين أثناء تآكل الزنك في وسط حامضي.



شكل (6.2): أربع خطوات ممكنة في تفاعل اختزال الهيدروجين أثناء تآكل الزنك في وسط حامضي.

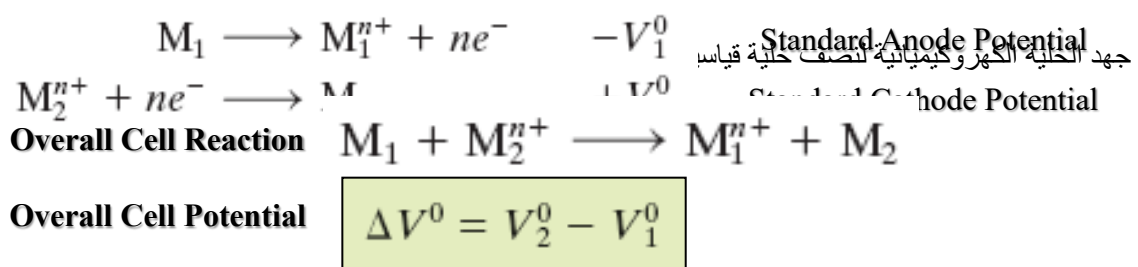
### 6.1.1. تحديد خصائص الخلايا الكهروكيميائية Determination of Electrochemical Cell Characteristics

#### (أ) جهود الأقطاب الكهربائية Electrode Potentials

لا تتأكسد جميع المواد المعدنية لتشكيل الأيونات بنفس درجة السهولة. الجهد الكهربائي، معبراً عنه بالفولتات التي تتأكسد أو تختزل عندها هذه المعادن عند درجة حرارة وضغط ثابتين، تسمى **بجهود الأقطاب**. وعند 25 درجة مئوية وضغط 1 atm، يشار إلى هذه الجهود باسم **جهود الأقطاب القياسية Standard Electrode Potentials**، ويرمز لها بـ  $V^0$ . الجدول (6.1) يلخص قائمة بقيمة جهود الأقطاب القياسية لبعض المعادن. فالمعادن التي تقع أسفل الهيدروجين، تمتلك جهود قياسية سالبة حيث تميل للأكسدة، لذا فهي تلعب دور الأنود في الخلية الكهروكيميائية، أما المعادن التي تقع أعلى قطب الهيدروجين، فلها قيم جهد قياسي موجب وتميل للاختزال، وبذلك تلعب دور الكاثود. أي أن المعادن التي تقع أسفل الهيدروجين تميل للتآكل أكثر بكثير من المعادن التي تعلو الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية.

#### (ب) جهود الخلية $\Delta V^0$ Cell Potentials

ضع في اعتبارك التفاعلات المعقدة التي تتضمن أكسدة المعدن  $M_1$  واختزال المعدن  $M_2$  كالآتي:



### (ج) اعتماد جهد الخلية على درجة الحرارة والتركيز Dependence of Cell Potential on Temperature and Concentration

يمكن توضيح تأثير التركيز ودرجة الحرارة على جهد الخلية من خلال معادلة نيرنست Nernst eqn بوضوح في، على سبيل المثال، يمكن كتابة معادلة نرنست للتفاعل الكهروكيميائي الشامل المذكورة أعلاه بالعلاقة التالية:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

حيث  $R$  هو ثابت الغاز ( $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )، و  $n$  هو عدد الإلكترونات المشاركة في أي من التفاعلات نصف الخلية، و  $F$  هو ثابت فاراداي ( $F=96,500 \text{ C mol}^{-1}$ ) الحدود العلوية والسفلية في الأقواس هي التركيزات المولية للأيونات عند الأنود والكاثود، على التوالي.

جدول (6.1): قيم جهود الأقطاب القياسية لبعض المعادن.

|  | Electrode Reaction                                                       | Standard Electrode Potential, $V^0(\text{V})$ |
|--|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|  | $\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$                        | +1.420                                        |
|  | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$    | +1.229                                        |
|  | $\text{Pt}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}$                        | $\sim +1.2$                                   |
|  | $\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$                            | +0.800                                        |
|  | $\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$                    | +0.771                                        |
|  | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4(\text{OH}^-)$ | +0.401                                        |
|  | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$                        | +0.340                                        |
|  | $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$                          | 0.000                                         |
|  | $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$                        | -0.126                                        |
|  | $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$                        | -0.136                                        |
|  | $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$                        | -0.250                                        |
|  | $\text{Co}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Co}$                        | -0.277                                        |
|  | $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$                        | -0.403                                        |
|  | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$                        | -0.440                                        |
|  | $\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$                        | -0.744                                        |
|  | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$                        | -0.763                                        |
|  | $\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$                        | -1.662                                        |
|  | $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$                        | -2.363                                        |
|  | $\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$                            | -2.714                                        |
|  | $\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$                              | -2.924                                        |

Increasingly inert  
(cathodic)

Increasingly active  
(anodic)

### (د) معدل اختراق التآكل Corrosion Penetration Rate (CPR)

معدل التآكل، أو معدل إزالة المواد نتيجة لعمل كيميائي ما، هو أهم معامل للتآكل. يمكن التعبير عن ذلك على أنه معدل اختراق التآكل (CPR)، أو فقدان سمك المادة لكل وحدة زمنية. الصيغة المستخدمة لحساب معدل اختراق التآكل هو،

$$CPR = \frac{KW}{\rho A t}$$

حيث  $W$  هو فقدان الوزن بعد وقت التعرض  $t$ ،  $\rho$ ،  $A$  تمثل الكثافة ومساحة العينة المكشوفة، على التوالي، و  $K$  هو ثابت، وقيمته تعتمد على نظام الوحدات المستخدمة. يتم التعبير عن الـ  $CPR$  بشكل ملائم من حيث إما الأميال في السنة (mpy) أو المليمترات في السنة (mm/yr) في الحالة الأولى، يتم تحديد  $K=534$  لإجراء الـ  $CPR$  بوحدة mpy (حيث 1 ميل = 0.001 بوصة و 1 بوصة = 2.54 سم)، و  $\rho$ ،  $A$ ، و  $W$  بـ بوحدات ملليغرام، غرام لكل سنتيمتر مكعب، بوصة مربعة، وساعات، على التوالي. في الحالة الثانية،  $K=87.6$  للمليمتر/السنة، ووحدات المعاملات الأخرى هي نفسها بالنسبة للأميال في السنة، باستثناء أن  $A$  معطاة بالسنتيمتر المربع. بالنسبة لمعظم التطبيقات، يكون معدل اختراق التآكل أقل من حوالي 20 ميل في الدقيقة (0.50 مم/سنة) مقبولاً.

## مسائل 6.1

- 1- تم العثور على قطعة من سبيكة معدنية متآكلة في سفينة مغمورة في المحيط. وتشير التقديرات إلى أن المساحة الأصلية للوحة كانت 800 سم<sup>2</sup> وأن ما يقرب من 7.6 كجم قد تآكلت أثناء الغمر. بافتراض معدل اختراق للتآكل يبلغ 4 مم/سنة لهذه السبيكة في مياه البحر، قم بتقدير وقت الغمر بالسنوات. كثافة السبيكة 4.5 جم/سم<sup>3</sup>.
- 2- صفيحة فولاذية سميكة من منطقة 100 في<sup>2</sup> معرضة للهواء بالقرب من المحيط. بعد فترة سنة واحدة وجد أن فقدان الوزن من 485 غرام بسبب التآكل. إلى أي معدل من التآكل، في كل من mpy و mm/yr، هل يتوافق هذا؟ بالنظر إلى أن كثافة الصفيحة الفولاذية 4.5 جم/سم<sup>3</sup>.

حيث،  $K=534$  و  $K=87.6$  لإجراء الإنعاش القلبي الرئوي بالمليون في السنة والشهر/السنة.

حل المسألة (1)

$$t = \frac{KW}{\rho A \times CPR}$$

$$A = 800 \text{ cm}^2 / (2.54)^2 = 124 \text{ in}^2$$

$$CPR = 4 \text{ mm/y} \quad K=87.6 \quad W = 7.6 \text{ kg} = 7.6 \times 10^6 \text{ mg} \quad \rho = 4.5 \text{ g/cm}^3$$

$$t = \frac{87.6 \times 7.6 \times 10^6 \text{ mg}}{4.5 \text{ g/cm}^3 \times 124 \text{ in}^2 \times 4 \text{ mm/y}} = 298277.4 \text{ y}$$

حل المسألة (2)

$$CPR = \frac{KW}{\rho At} \quad A = 100 \text{ in}^2 = 100 \times (2.54)^2 = 645.16 \text{ cm}^2$$

$$W = 485 \text{ g} = 4.85 \times 10^5 \text{ mg} \quad K = 87.6 \quad \rho = 4.5 \text{ g/cm}^3 \quad t = 1 \text{ y}$$

$$CPR(mm/y) = \frac{KW}{\rho At} = \frac{87.6 \times 4.85 \times 10^5 \text{ mg}}{4.5 \text{ g/cm}^3 \times 645.16 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ y}} = 14664.3 \text{ mm/y}$$

Repeat calculation for CPR expressed in mpy

$$CPR(mpy) = \frac{KW}{\rho At} = ??? \text{ mile/y}$$

### 6.1.2. أشكال التآكل المعدني Forms of Metal Corrosions

هناك ثلاثة أنواع من التآكل المعدني، بناءً على المعاملات / البيئات التي تساهم في هذه التآكل:

#### أ) مساهمة معاملات المعالجة Contribution of Processing Parameters

وتشمل هذه التقنيات معالجة المعادن ومناولتها التي تسبب تغييرات مدمرة في المعادن وبالتالي تؤثر على معدل التآكل.

#### ب) مساهمة البيئة الميكانيكية Contribution of Mechanical Environment

هناك العديد من المعاملات الميكانيكية التي تؤثر على معدلات التآكل، مثل:

❖ شكل المعدن.

❖ البنية المجهرية للمعدن (التشكل السطحي).

❖ الإجهاد الميكانيكي الذي تفرضه المواد.

#### ج) مساهمة بيئة التطبيق Contribution of Application Environment

هناك أيضًا العديد من عوامل العمل التي تؤثر على معدلات التآكل، مثل:

❖ الموقع الذي يتم فيه وضع مادة معدنية.

❖ الغرض الذي تستخدم من أجله مادة معدنية.

❖ حركة مادة معدنية في المكان ومناولة الإنسان لها.

### 6.1.2.1 مساهمة معاملات المعالجة Contribution of Processing Parameters

## أ) تآكل الشقوق\_Crevice Corrosion

يحدث تآكل الشقوق نتيجة لاختلافات تركيز الأيونات أو الغازات الذائبة في محلول الإلكتروليت، وبين منطقتين من نفس القطعة المعدنية. يحدث تآكل الشقوق عادة في المناطق ذات الشقوق الضيقة والعميقة - على سبيل المثال، في بين البرغي وصفيحة أجهزة تثبيت العظام، كما في الشكل (6.3).



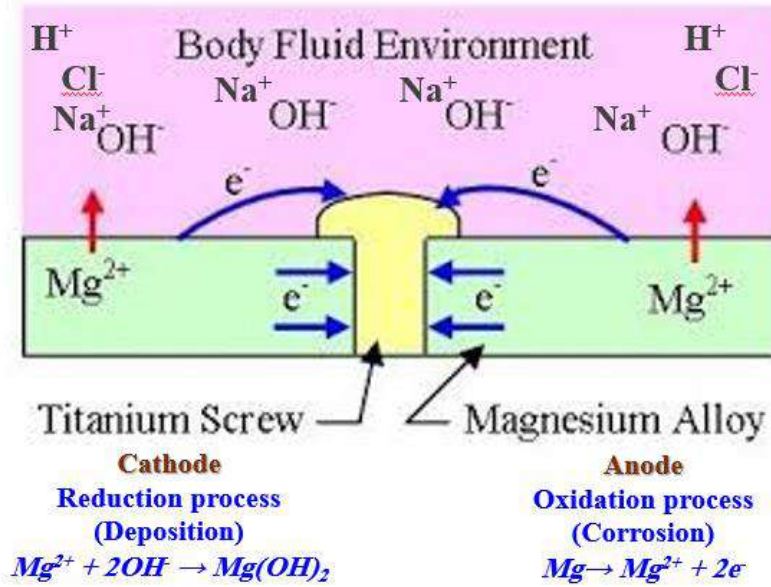
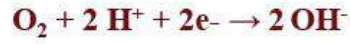
شكل (6.3): تآكل الشقوق فيما بين البرغي وصفيحة أجهزة تثبيت العظام.

## آلية تآكل الشقوق Mechanism of Crevice Corrosion

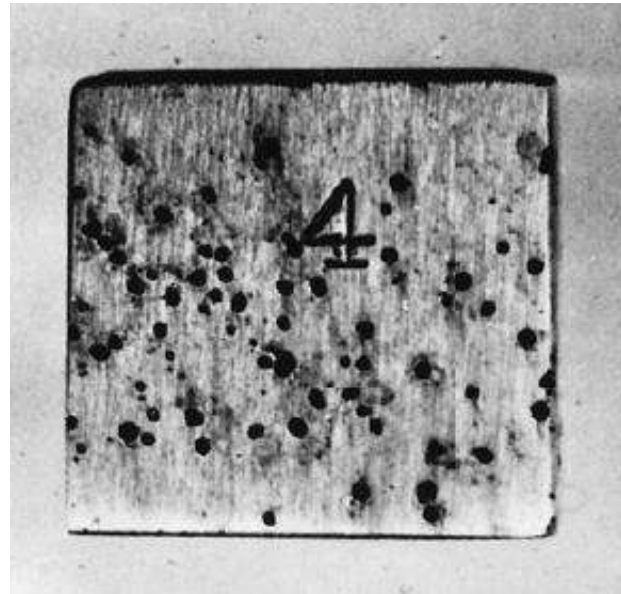
في وجود كلوريد الصوديوم في سائل الجسم، يتم تسريع تآكل الشق عن طريق نشر أيونات الكلوريد في الشق لموازنة شحنة أيونات المغنيسيوم ( $+2$ ) المتكونة. هذه الميكانيكية تظهر جليا في الشكل (6.4).

## ب) تآكل الحفر Pitting Corrosion

لتآكل الناتج عن الحفر هو شكل آخر من أشكال هجوم التآكل الموضعي للغاية الذي تتشكل فيه حفر أو ثقوب صغيرة. تخترق عادة من أعلى سطح أفقي إلى أسفل في اتجاه عمودي تقريبًا. يحدث بنفس آلية تآكل الشقوق. الشكل (6.5) يوضح حدوث تنقر صفيحة من الفولاذ المقاوم للصدأ بواسطة محلول كلوريد الحمض.



شكل (6.4): ميكانيكية تأكل الشقوق.



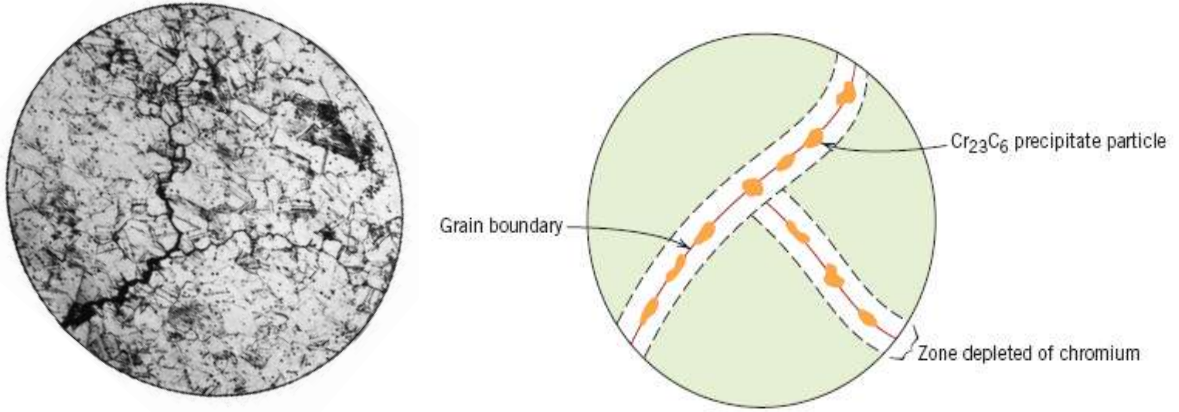
شكل (6.5): تنقر صفيحة من الفولاذ المقاوم للصدأ بواسطة محلول كلوريد الحمض.

#### ج) التآكل بين الحبيبات Intergranular Corrosion

كما يوحي الاسم، يحدث التآكل بين الحبيبات بشكل تفضيلي على طول حدود الحبوب لبعض السبائك وفي بيئات محددة. والنتيجة الصافية هي أن العينة العيانية تتفكك على طول حدود الحبوب. ينتشر هذا النوع من التآكل بشكل خاص في بعض أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ.

عند تسخينها إلى درجات حرارة تتراوح بين 500 و 800 درجة مئوية لفترات زمنية طويلة بما فيه الكفاية، تصبح هذه

السبائك حساسة للهجوم بين الحبيبات. ويعتقد أن هذه المعالجة الحرارية تسمح بتكوين جزيئات راسبة صغيرة من كربيد الكروم ( $Cr_{23}C_6$ ) عن طريق التفاعل بين الكروم والكربون في الفولاذ المقاوم للصدأ (الشكل (6.6))

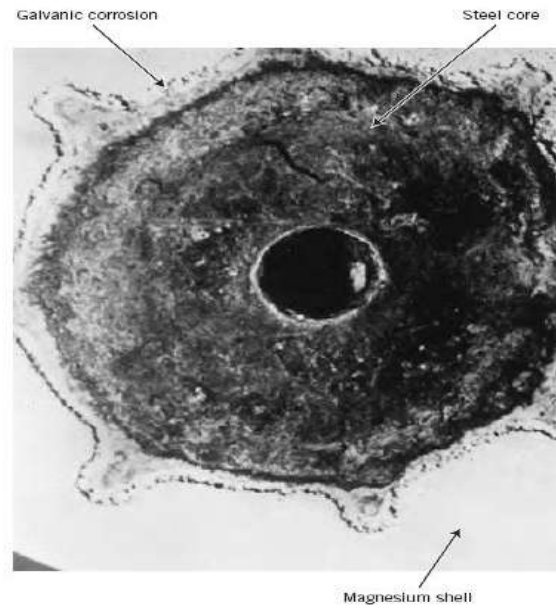


شكل (6.6): رسم تخطيطي لجزيئات كربيد الكروم التي ترسبت على طول حدود الحبوب في الفولاذ المقاوم للصدأ.

## 6. 1. 2. 2. مساهمة البيئة الميكانيكية Contribution of Mechanical Environment

### (أ) تآكل جلفاني Galvanic Corrosion

يحدث التآكل الجلفاني عندما يتم إقران معدنين أو سبائك لها تركيبات مختلفة كهربائياً أثناء تعرضها للإلكترونات. حيث سيتعرض المعدن الأكثر تفاعلاً في بيئة معينة للتآكل (الأنود). وكلما كان المعدن أكثر خمولاً كلما كان محمياً من التآكل (الكاثود). والشكل (6.7) يعطي مثالا عن شدة التآكل الجلفاني في أنابيب الصرف الصحي.



شكل (6.7): التآكل الجلفاني في أنابيب الصرف الصحي.

### Stress Corrosion Cracking (ب) تشققات تآكل بسبب الإجهاد

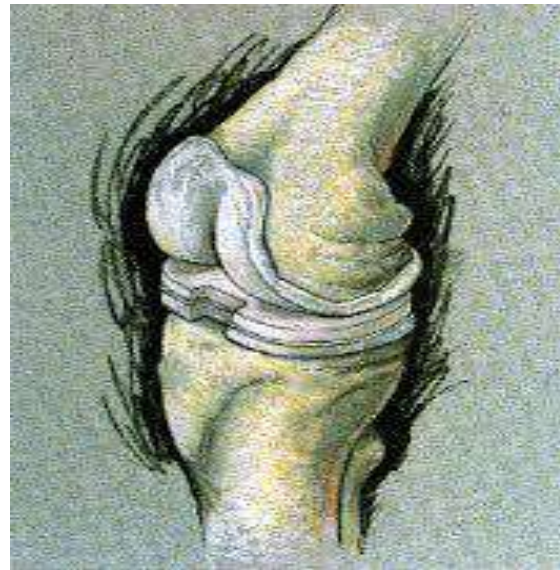
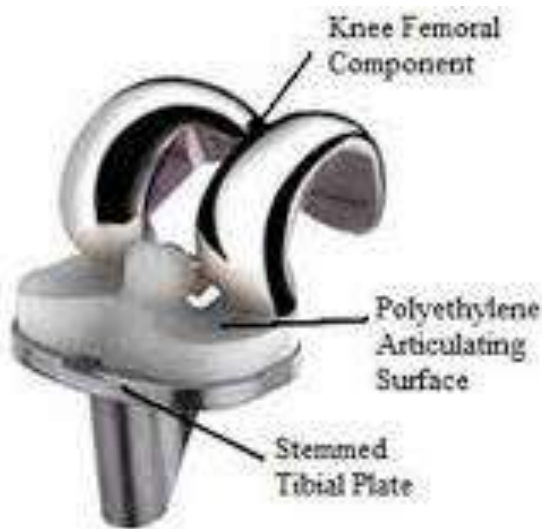
يحدث تكسير التآكل الناتج عن الإجهاد لمعدن في حالة توتر ويخضع لبيئة أكالة. ينتج عن هذا المزيج تشققات صغيرة تتشكل بشكل عمودي على اتجاه الإجهاد. إن انتشار هذه التشققات الصغيرة يجعل المعادن هشة بخلاف كونها مرنة. الشكل (6.8) يوضح كيف يؤدي تآكل الإجهاد في الفولاذ المقاوم للصدأ إلى كسر هش في مستبدلات مفصل الورك.



شكل (6.8): تشققات تآكل الإجهاد في الفولاذ المقاوم للصدأ وتلف مستبدل مفصل الورك.

### Fatigue Corrosion (ج) تآكل التعب

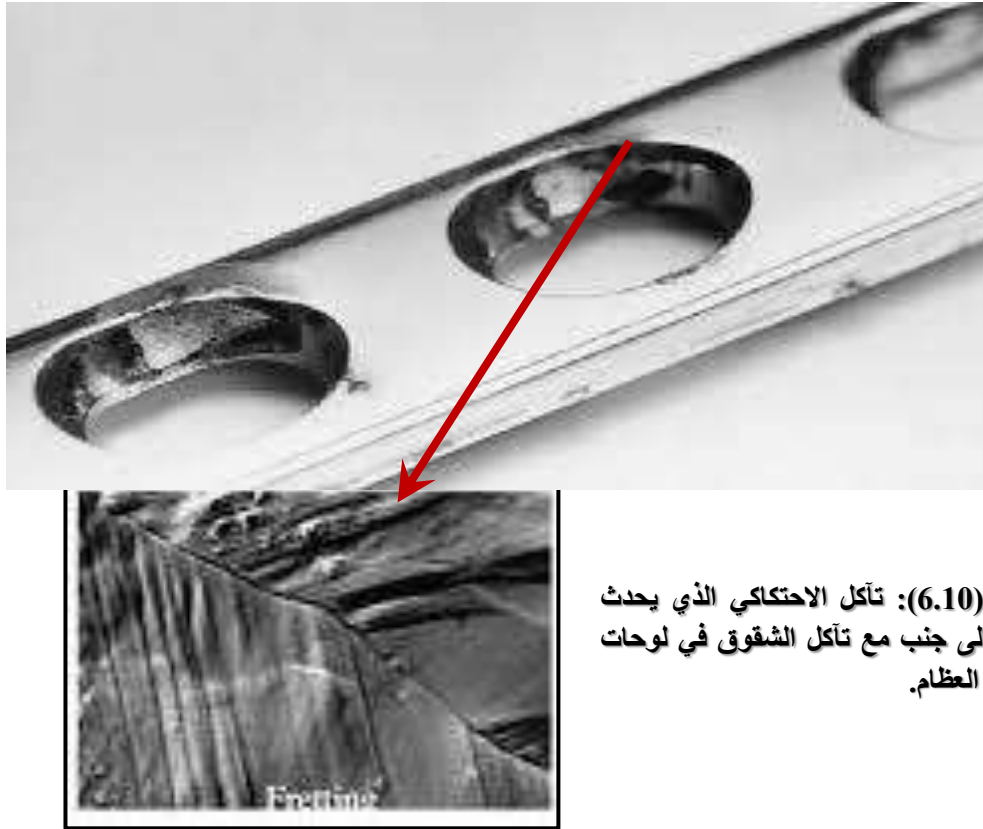
يحدث تآكل التعب على السطح الكامن وراء غشاء التخميل للزرع بعد تعطله نتيجة لاستمرار الانحناء أو التحميل أو الحركة حول نسيج حر مزدرع. تآكل التعب عادة ما يحدث في زرع الفخذ في الركبة، كما في الشكل (6.9).



شكل (6.9): تآكل التعب في زرع الفخذ في الركبة

## د) تآكل بالحك أو بالاحتكاك Fretting Corrosion

على عكس الأنواع الأخرى من التآكل، يعتمد التآكل المزعج على الحركة بالقرب من الغرسة. وهو ينطوي على إزالة طبقة تجميل المعدن بالوسائل الميكانيكية. تم العثور على السبب وراء التحلل حول الوصلات في لوحات تثبيت والمسامير العظمية. الشكل (6.10) يوضح حدوث تآكل الاحتكاكي جنباً إلى جنب مع تآكل الشقوق في لوحات تثبيت العظام.



شكل (6.10): تآكل الاحتكاكي الذي يحدث جنباً إلى جنب مع تآكل الشقوق في لوحات تثبيت العظام.

## 6.2. تحليل السيراميك Ceramic Degradation

قد يُعتقد أن المواد السيراميكية، وهي مركبات بين العناصر المعدنية وغير المعدنية، قد تآكلت بالفعل. وبالتالي، فهي محصنة للغاية ضد التآكل من قبل جميع البيئات تقريباً، خاصة في درجة حرارة الغرفة. يتضمن تآكل المواد لسيراميكية عموماً ذوباناً كيميائياً بسيطاً، على النقيض من العمليات الكهروكيميائية الموجودة في المعادن.

يتم استخدام مواد السيراميك بشكل متكرر بسبب مقاومتها للتآكل. غالباً ما يستخدم الزجاج لاحتواء السوائل لهذا السبب. يجب ألا يتحمل السيراميك المقاوم للحرارة درجات الحرارة العالية ويوفر العزل الحراري فحسب، بل يجب أن يقاوم أيضاً، في كثير من الحالات، هجوم المعادن المنصهرة والأملاح والخبث والزجاج بدرجة حرارة عالية. تتطلب بعض مخططات التكنولوجيا الجديدة لتحويل الطاقة من شكل إلى آخر أكثر فائدة درجات حرارة عالية نسبياً وأجواء أكالة

وضغوط فوق المدى الاعتيادي. تعتبر مواد السيراميك أكثر ملاءمة لتحمل معظم هذه البيئات لفترات زمنية معقولة من المعادن.

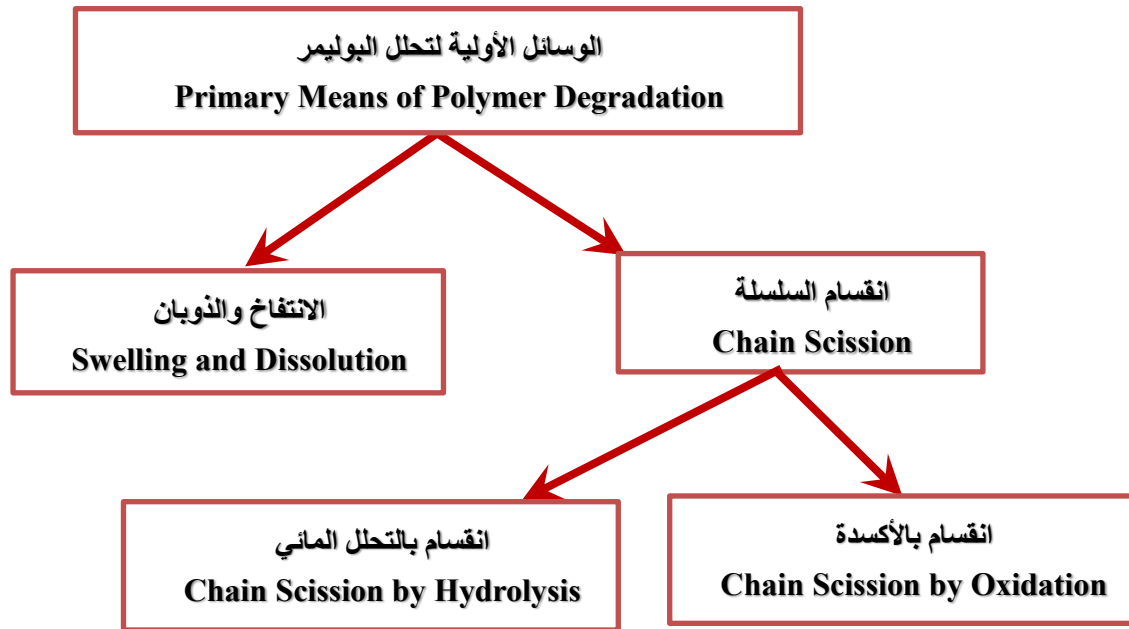
### 3. 6. تحليل البوليمرات Degradation of Polymers

مثل المعادن، قد تخضع المواد البوليمرية لتدهور غير مرغوب فيه بسبب تفاعلاتها مع البيئات المحيطة.

الأدلة على حدوث التحلل البوليمري بعد الاستخدام طويل المدى هي:

- ❖ حدوث تغيرات في اللون
- ❖ ظهور التحيزات
- ❖ التغيرات في الخواص الميكانيكية

والمخطط التالي (شكل (6.11)) يقدم تصنيفا للوسائل الأولية لتحلل البوليمرات، حيث تتم عملية التحلل البوليمري، وفقا لميكانيكيتان رئيسيتان واضحتان هما؛ الانتفاخ أو الذوبان وانقسام السلسلة.



شكل (6.11): الميكانيكيات المختلفة لتحلل البوليمر.

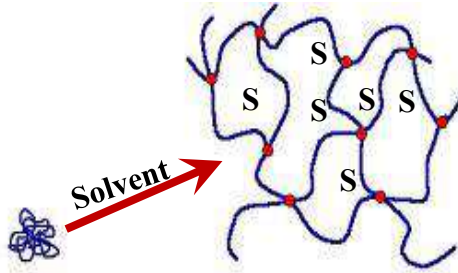
#### 6.2.1. الانتفاخ والذوبان Swelling and Dissolution

عندما تتعرض البوليمرات للسوائل، فإن الأشكال الرئيسية للتحلل هي الانتفاخ والذوبان. والشكل (6.12) يوضح الفرق والعلاقة بين عمليتي الانتفاخ والذوبان للبوليمرات عند تعرضها للمذيبات المختلفة.

## الانتفاخ والذوبان Swelling and Dissolution

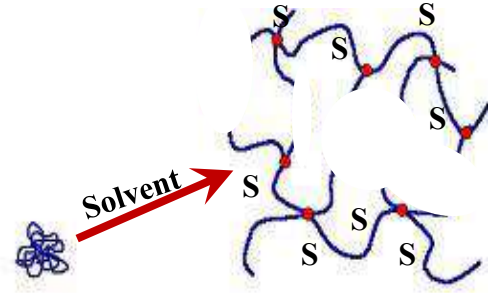
### (أ) انتفاخ البوليمر Swelling of polymers

يحدث الانتفاخ أو التورم عندما ينتشر المذيب في البوليمر ويتم امتصاصه داخله ؛ تتناسب جزيئات المذاب الصغيرة وتشغل مواضع بين جزيئات البوليمر.



### (ب) ذوبان البوليمر Dissolution of polymers

يحدث الذوبان عندما يكون البوليمر قابل للذوبان تمامًا في المذيب. قد يُنظر إليه على أنه مجرد استمرار للانتفاخ.



وكقاعدة عامة، كلما زاد تشابه التركيب الكيميائي بين المذيب والبوليمر، زاد احتمال الانتفاخ و الذوبان. على سبيل المثال، العديد من المطاط الهيدروكربوني يمتص بسهولة السوائل الهيدروكربونية مثل البنزين. الجدول (6.2) و جدول (6.3) يوضحاً مدر استجابة بعض البوليمرات المختارة للمذيبات العضوية.

شكل (6.12): انتفاخ وذوبان المواد البوليمرية.

جدول (6.2): مقاومة بعض المواد البلاستيكية المختارة للتحلل مقابل بيئات مختلفة.

| Material                     | Nonoxidizing<br>Acids<br>(20% $H_2SO_4$ ) | Oxidizing<br>Acids<br>(10% $HNO_3$ ) | Aqueous<br>Salt<br>Solutions<br>(NaCl) | Aqueous<br>Alkalis<br>(NaOH) | Polar<br>Solvents<br>( $C_2H_5OH$ ) | Nonpolar<br>Solvents<br>( $C_6H_6$ ) | Water |
|------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| Polytetrafluoro-ethylene     | S                                         | S                                    | S                                      | S                            | S                                   | S                                    | S     |
| Nylon 6,6                    | U                                         | U                                    | S                                      | S                            | Q                                   | S                                    | S     |
| Polycarbonate                | Q                                         | U                                    | S                                      | U                            | S                                   | U                                    | S     |
| Polyester                    | Q                                         | Q                                    | S                                      | Q                            | Q                                   | U                                    | S     |
| Polyetherether-ketone        | S                                         | S                                    | S                                      | S                            | S                                   | S                                    | S     |
| Low-density polyethylene     | S                                         | Q                                    | S                                      | —                            | S                                   | Q                                    | S     |
| High-density polyethylene    | S                                         | Q                                    | S                                      | —                            | S                                   | Q                                    | S     |
| Poly(ethylene terephthalate) | S                                         | Q                                    | S                                      | S                            | S                                   | S                                    | S     |
| Poly(phenylene oxide)        | S                                         | Q                                    | S                                      | S                            | S                                   | U                                    | S     |
| Polypropylene                | S                                         | Q                                    | S                                      | S                            | S                                   | Q                                    | S     |
| Polystyrene                  | S                                         | Q                                    | S                                      | S                            | S                                   | U                                    | S     |
| Polyurethane                 | Q                                         | U                                    | S                                      | Q                            | U                                   | Q                                    | S     |
| Epoxy                        | S                                         | U                                    | S                                      | S                            | S                                   | S                                    | S     |
| Silicone                     | Q                                         | U                                    | S                                      | S                            | S                                   | Q                                    | S     |

<sup>a</sup> S = satisfactory; Q = questionable; U = unsatisfactory.

بشكل عام، تكون البوليمرات أكثر مقاومة للهجوم بواسطة المحاليل الحمضية والقلوية من المعادن. على سبيل المثال، سيؤدي حمض الهيدروفلوريك (HF) إلى تآكل العديد من المعادن بالإضافة إلى التآكل وإذابة الزجاج، لذلك يتم تخزينه في زجاجات بلاستيكية.

شكل (6.3): مقاومة بعض المواد اللدائنية المرنة المختارة للتحلل مقابل بيئات مختلفة.

| <i>Material</i>             | <i>Weather<br/>Sunlight<br/>Aging</i> | <i>Oxidation</i> | <i>Ozone<br/>Cracking</i> | <i>Alkali<br/>Dilute/<br/>Concentrated</i> | <i>Acid<br/>Dilute/<br/>Concentrated</i> | <i>Chlorinated<br/>Hydrocarbons,<br/>Degreasers</i> | <i>Aliphatic<br/>Hydrocarbons,<br/>Kerosene, Etc.</i> | <i>Animal,<br/>Vegetable<br/>Oils</i> |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Polyisoprene<br>(natural)   | D                                     | B                | NR                        | A/C-B                                      | A/C-B                                    | NR                                                  | NR                                                    | D-B                                   |
| Polyisoprene<br>(synthetic) | NR                                    | B                | NR                        | C-B/C-B                                    | C-B/C-B                                  | NR                                                  | NR                                                    | D-B                                   |
| Butadiene                   | D                                     | B                | NR                        | C-B/C-B                                    | C-B/C-B                                  | NR                                                  | NR                                                    | D-B                                   |
| Styrene-<br>butadiene       | D                                     | C                | NR                        | C-B/C-B                                    | C-B/C-B                                  | NR                                                  | NR                                                    | D-B                                   |
| Neoprene                    | B                                     | A                | A                         | A/A                                        | A/A                                      | D                                                   | C                                                     | B                                     |
| Nitrile (high)              | D                                     | B                | C                         | B/B                                        | B/B                                      | C-B                                                 | A                                                     | B                                     |
| Silicone<br>(polysiloxane)  | A                                     | A                | A                         | A/A                                        | B/C                                      | NR                                                  | D-C                                                   | A                                     |

<sup>a</sup> A = excellent, B = good, C = fair, D = use with caution, NR = not recommended.

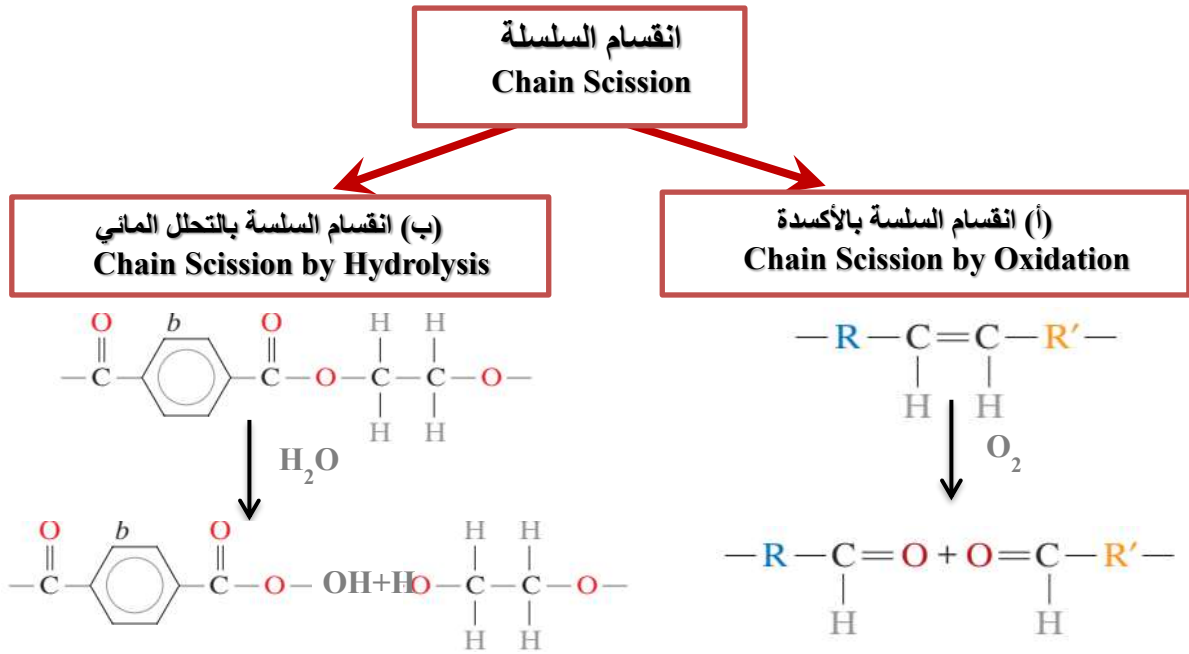
## تمرين 6.1

من منظور جزيئي، اشرح لماذا ستعزز زيادة الربط التشابكي والتبلور لمادة بوليمرية مقاومتها للانتفاخ والانحلال. هل تتوقع أن يكون للربط التشابكي أو التبلور تأثير أكبر؟ ولماذا؟

تلميح: قد يتطلب منك مراجعة الفصول السابقة.

### 6. 3. 1. انقسام السلسلة Chain Scission

قد تعاني البوليمرات أيضاً من التدهور من خلال عملية تسمى الانشطار - تشقق أو تمزق روابط السلسلة الجزيئية. ويؤدي ذلك إلى فصل أجزاء السلسلة عند نقطة الانشطار وتقليل الوزن الجزيئي. تعتمد العديد من خصائص المواد البوليمرية، بما في ذلك القوة الميكانيكية ومقاومة الهجوم الكيميائي، على الوزن الجزيئي. وبالتالي، قد تتأثر بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليمرات سلباً بهذا الشكل من التحلل. قد ينتج تمزق الرابطة عن التعرض للإشعاع أو الحرارة، ومن التفاعل الكيميائي. وكيميائياً قد تتعرض السلاسل البوليمرات إلى الانقسام أو الانشقاق إما بفعل الأكسدة على الروابط المزدوجة، أو التحلل المائي على مجاميع الاستر والأميد والايثر الموجودة على سلسلة البوليمر، والشكل (6.13) يوضح هذه الميكانيكية.



شكل (6.13): انقسام سلاسل البوليمرات بالأكسدة والتحلل المائي.

## تمارين 6.2

- تتكون الخلية الكهروكيميائية من النحاس النقي وأقطاب الكادميوم النقية المغمورة في محاليل الأيونات ثنائية التكافؤ الخاصة بها. لتركيز قطب الكادميوم يتأكسد مما ينتج عنه جهد خلوي قدره 0.775 فولت. احسب تركيز الأيونات إذا كانت درجة الحرارة 25 درجة مئوية. (الجهود الكهروكيميائية القياسية؛  $V^{\circ}\text{Cd} = -403 \text{ V}$  و  $V^{\circ}\text{Cu} = +0.340 \text{ V}$ ).
- بالنسبة للأزواج التالية من السبائك المقترنة بمياه البحر، توقع إمكانية التآكل؛ إذا كان التآكل محتملاً، فلاحظ المعدن/السبائك التي ستتآكل.
  - الألومنيوم والحديد الزهر
  - إنكونيل ونيكل
  - الكاديوم والزنك
  - النحاس والتيتانيوم
  - فولاذ منخفض الكربون
- اشرح أن الثابت K في المعادلة أدناه سيكون له قيم 534 و 87.6 لمعدل اختراق التآكل بوحدة mpy و mm/yr، على التوالي.

$$\text{CPR} = \frac{KW}{\rho At}$$

- تم العثور على قطعة من سبيكة معدنية متآكلة في سفينة مغمورة في المحيط. تشير التقديرات إلى أن المساحة الأصلية للوجه كانت 50 سم<sup>2</sup> وأن ما يقرب من 7.6 كجم قد تآكلت أثناء الغمر. بافتراض معدل اختراق للتآكل يبلغ 4 مم/سنة لهذه السبيكة في مياه البحر، قم بتقدير وقت الغمر بالسنوات. كثافة السبيكة 4.5 جم/سم<sup>3</sup>.

## Chapter Seven الفصل السابع

### 7. Electrical Properties of Materials الخصائص الكهربائية للمواد 7.1. Electrical Conduction التوصيل الكهربائي

#### OHM'S LAW قانون أوم

واحدة من أهم الخصائص الكهربائية للمادة الصلبة هي السهولة التي تنتقل بها التيار الكهربائي. يربط قانون أوم التيار  $I$  أو معدل الوقت الحالي لمرور الشحن بالجهد المطبق  $V$  على النحو التالي:

$$V = IR$$

حيث  $R$  هي مقاومة المادة التي يمر التيار من خلالها. الوحدات بالنسبة لـ  $V = I R$  و  $R = V/I$  على التوالي، فولت (J/C) وأمبير (C/s) وأوم ( $V/A = \Omega$ ).

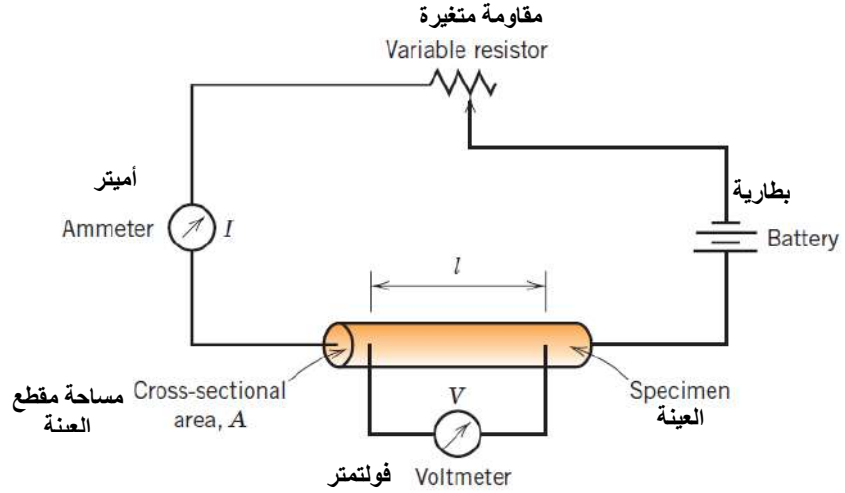
المقاومة  $\rho$  مستقلة عن هندسة العينة ولكنها مرتبطة بـ  $R$  من خلال التعبير،

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

حيث  $l$  هي المسافة بين النقطتين اللتين يقاس عندهما الجهد، و  $A$  هي مساحة المقطع العرضي العمودية على اتجاه التيار. وحدات  $\rho$  هي أوم متر ( $\Omega \cdot m$ ) كما هو موضح في الشكل (7.1). من تعبير قانون أوم والمعادلات السابقة أعلاه،

$$\rho = \frac{VA}{Il}$$

شكل (7.1): تمثيل تخطيطي  
للدائرة الكهربائية المستخدمة في  
قياس المقاومة الكهربائية ( $\rho$ ).



#### 7.2. التوصيلية الكهربائية Electrical Conductivity ( $\sigma$ )

في بعض الأحيان، يتم استخدام الموصلية الكهربائية لتحديد الطابع الكهربائي للمادة. إنه ببساطة مقلوب المقاومة، أو

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

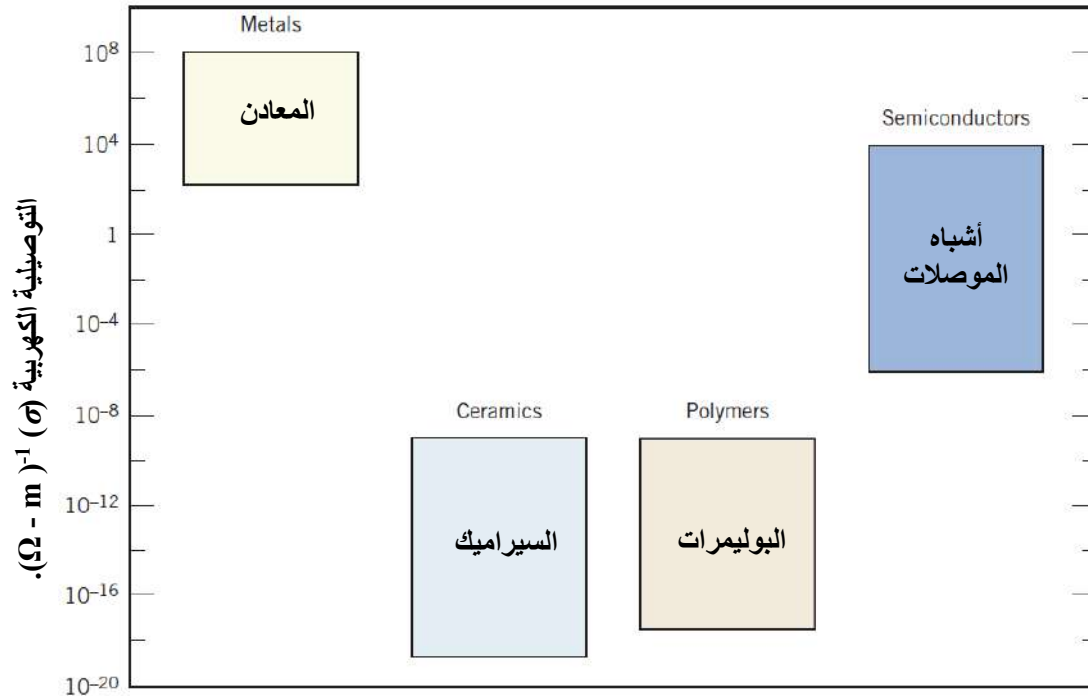
وحدات هي مقلوب أوم متر [ $(\Omega \cdot m)^{-1}$  أو  $\text{mho/m}$ ] بالإضافة إلى ذلك، يمكن التعبير عن قانون أوم على النحو

التالي:

$$J = \sigma \mathcal{E}$$

حيث تكون  $J$  هي كثافة التيار، والتيار لكل وحدة من مساحة العينة  $I/A$  و  $\mathcal{E}$  هي شدة المجال الكهربائي، أو فرق الجهد بين نقطتين مقسوماً على المسافة الفاصلة بينهما ؛ أي،

$$\mathcal{E} = \frac{V}{l}$$



شكل (7.2): مخطط شريطي لنطاقات التوصيل الكهربائي لدرجة حرارة الغرفة للمعادن والسيراميك، البوليمرات والمواد شبه الموصلة.

تُظهر المواد الصلبة مجموعة مذهلة من الموصلات الكهربائية، والتي تمتد لأكثر من 27 ترتيباً من حيث الحجم ؛ ربما لا تواجه أي خاصية فيزيائية أخرى هذا الاتساع من التباين. في الواقع، إحدى طرق تصنيف المواد الصلبة هي وفقاً للسهولة التي تجري بها التيار الكهربائي ؛ ضمن مخطط التصنيف هذا، هناك ثلاث مجموعات: الموصلات وأشباه الموصلات والعوازل. المعادن هي موصلات جيدة، وعادة ما يكون لها موصلات بترتيب  $10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$  على الطرف الآخر توجد مواد ذات موصلات منخفضة للغاية، تتراوح بين  $10^{-10}$  و  $10^{-20} (\Omega \cdot m)^{-1}$  هذه هي العوازل الكهربائية. تسمى المواد ذات الموصلات المتوسطة، بشكل عام من  $10^{-6}$  إلى  $10^4 (\Omega \cdot m)^{-1}$  أشباه الموصلات. تتم مقارنة نطاقات التوصيل الكهربائي لأنواع المواد المختلفة في المخطط الشريطي للشكل (7.2).

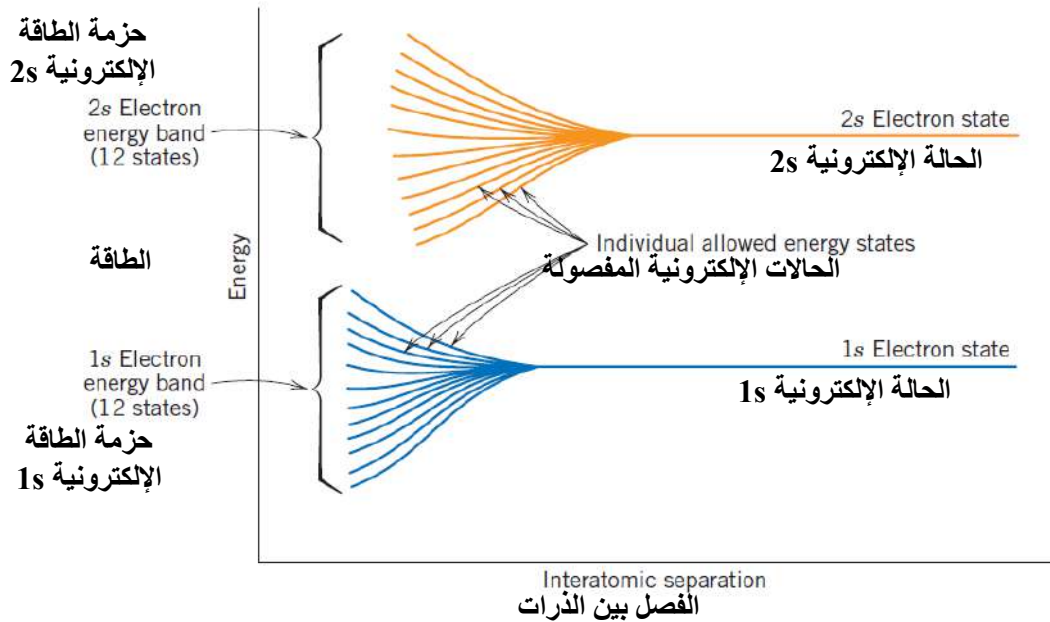
### 7.3. التوصيل الإلكتروني والأيوني Electronic & Ionic Conduction

ينتج التيار الكهربائي عن حركة الجسيمات المشحونة كهربائياً استجابة للقوى التي تؤثر عليها من مجال كهربائي مطبق خارجياً. ينشأ تيار داخل معظم المواد الصلبة من تدفق الإلكترونات، وهو ما يسمى بالتوصيل الإلكتروني. بالإضافة إلى

ذلك، بالنسبة للمواد الأيونية، من الممكن أن تكون الحركة الصافية للأيونات المشحونة، ويسمى في هذه الحالة بالتوصيل الأيوني.

### 7.3.1. تراكيب حزم الطاقة في المواد الصلبة Energy Band Structures of Solids

عندما تقترب الذرات من بعضها البعض، يتم التأثير على الإلكترونات أو إزعاها بواسطة الإلكترونات ونوى الذرات المجاورة. هذا التأثير هو أن كل حالة ذرية متميزة قد تنقسم إلى سلسلة من حالات الإلكترون المتقاربة في المادة الصلبة، لتشكيل ما يسمى **حزمة طاقة الإلكترون electron energy band** الشكل (7.3) يوضح مخطط تخطيطي لطاقة الإلكترون مقابل الفصل بين الذرات لمجموع 12 ذرة ( $N=12$ )



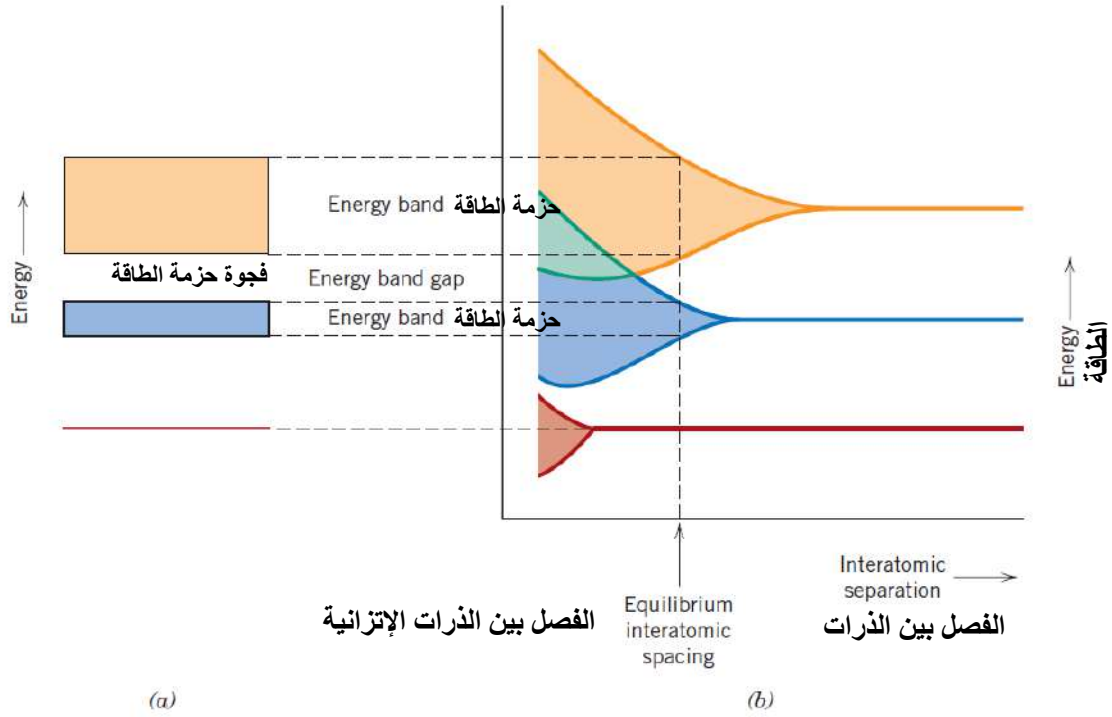
الشكل (7.3): مخطط تخطيطي لطاقة الإلكترون مقابل الفصل بين الذرات لمجموع 12 ذرة ( $N=12$ ).

عند تباعد الاتزان، قد لا يحدث تكوين حزم للأغلفة الفرعية للإلكترون الأقرب إلى النواة. علاوة على ذلك، قد توجد فجوات بين النطاقات المتجاورة، كما هو موضح أيضاً في الشكل (7.4)؛ عادة، لا تتوفر الطاقات الموجودة داخل هذه الفجوات النطاقية لإشغال الإلكترون.

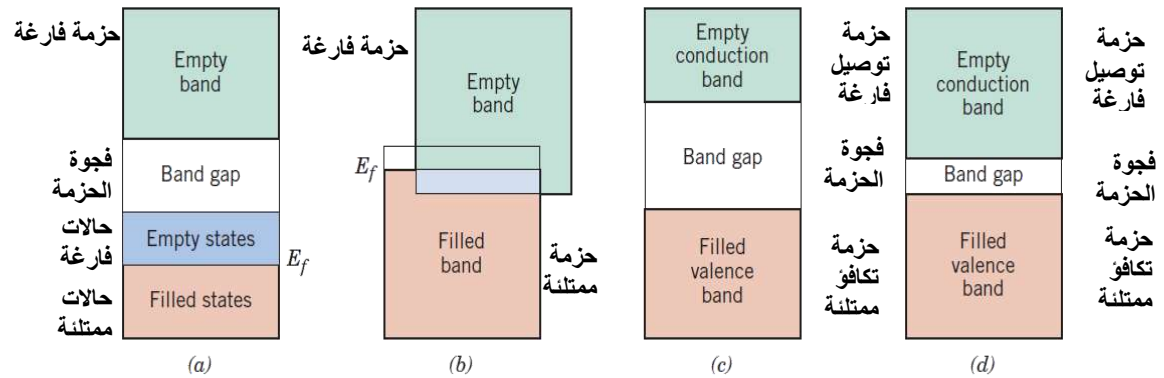
الخواص الكهربائية للمادة الصلبة هي نتيجة لبنية حزمها الإلكترونية - أي ترتيب نطاقات الإلكترون الخارجية والطريقة التي تمتلئ بها بالإلكترونات. تسمى الطاقة المقابلة لأعلى حالة ممتلئة عند 0 كلفن **طاقة فيرمي Fermi energy**. شكل (7.5) يوضح تراكيب الحزم الإلكترونية المحتملة المختلفة في المواد الصلبة عند 0 كلفن.

### 7.3.2. التوصيل من حيث الحزم ونماذج الترابط الذري Conduction in Terms of Bands & Atomic Models

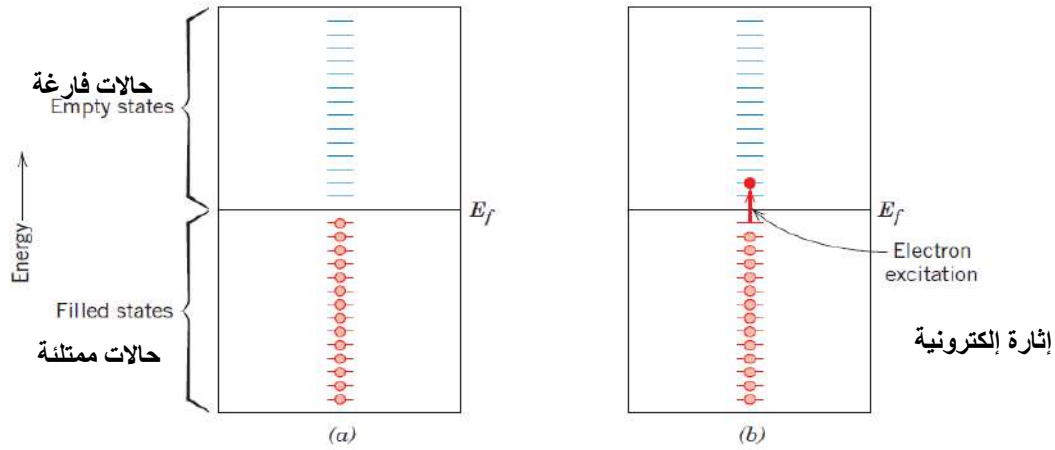
هناك إلكترونات تشارك في عملية التوصيل، والتي تسمى **الإلكترونات الحرة free electrons**. يوجد كيان إلكتروني مشحون آخر يسمى **الثقب Hole** في أشباه الموصلات والعوازل. تحتوي الثقوب على طاقات أقل من  $E_F$  وتشارك أيضاً في التوصيل الإلكتروني، كما هو موضح في الشكل (7.6) للمعادن، والشكل (7.7) بالنسبة للعوازل وأشباه الموصلات.



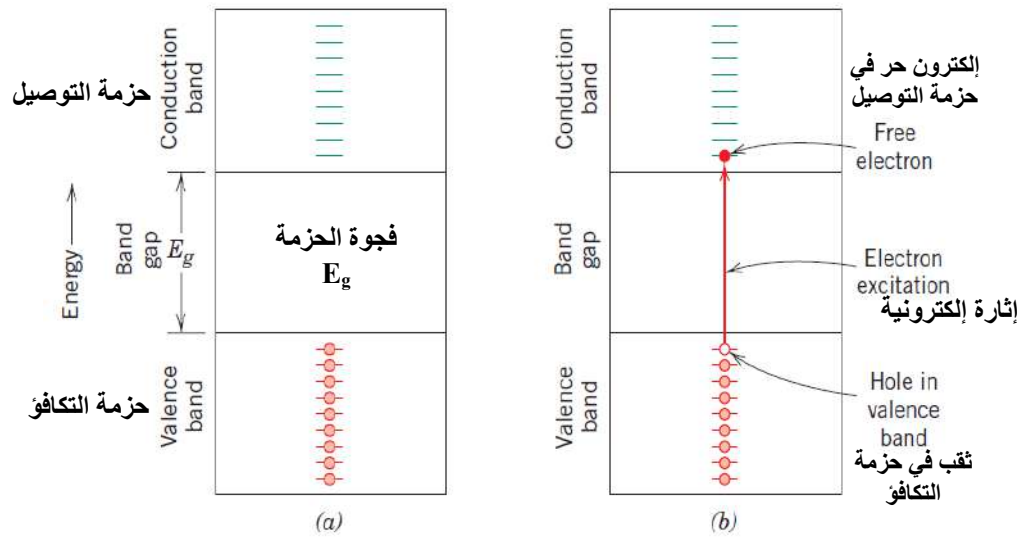
شكل (7.4): (a) التمثيل التقليدي لهيكل حزمة طاقة الإلكترون لمادة صلبة عند الفصل بين الذرات الإترانية، و (b) طاقة الإلكترون مقابل الفصل بين الذرات لمجموع الذرات.



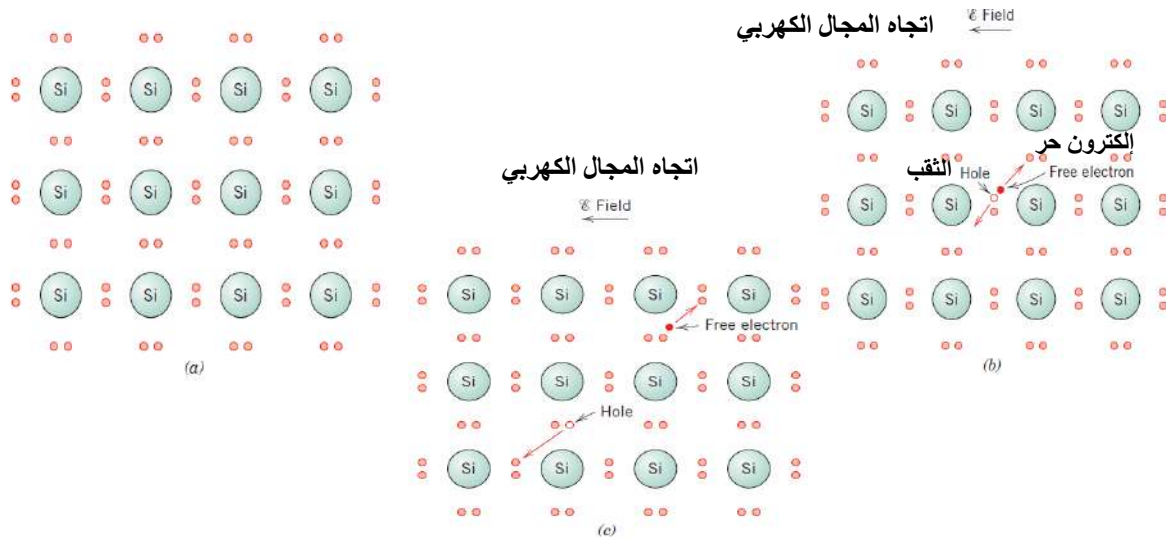
شكل (7.5): تراكييب الحزم الإلكترونية المحتملة المختلفة في المواد الصلبة عند 0 كلفن. (a) هيكل حزمة الإلكترون الموجود في المعادن مثل النحاس، حيث توجد حالات إلكترون متاحة أعلى ومجاورة للحالات الممتلئة، في نفس الحزمة. (b) هيكل حزمة الإلكترون للمعادن مثل المغنيسيوم، حيث يوجد تداخل بين الحزم الخارجية الممتلئة والفارغة. (c) خصائص هيكل حزمة الإلكترون للعوازل؛ يتم فصل حزمة التكافؤ الممتلئة عن نحزمة التوصيل الفارغ بواسطة فجوة حزمة كبيرة نسبياً ( $> 2$  إلكترون فولت). (d) هيكل حزمة الإلكترون الموجود في أشباه الموصلات، وهو نفسه كما هو الحال بالنسبة للعوازل باستثناء أن فجوة الحزمة ضيقة نسبياً ( $< 2$  إلكترون فولت).



شكل (7.6): تركيب الحزم للمعدن، إشغال حالات الإلكترون (a) قبل و (b) بعد الإثارة الإلكترونية.



شكل (7.7): تركيب الحزم للعازل أو أشباه الموصلات، فإن إشغال حالات الإلكترون (a) قبل و (b) بعد استثارة الإلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، حيث يتم توليد كل من الإلكترون الحر والثقب.



شكل (7.8): نموذج الربط الإلكتروني للتوصيل الكهربائي في السيليكون شبه الموصل الأصلي: (a) قبل الإثارة، و (b) و (c) بعد الإثارة (حركات الإلكترون الحر والثقب اللاحقة استجابة لمجال كهربائي خارجي).

## 7.4 شبه التوصيل Semiconduction

### 7.4.1 شبه موصل أصيل (داخلي) Intrinsic Semiconduction

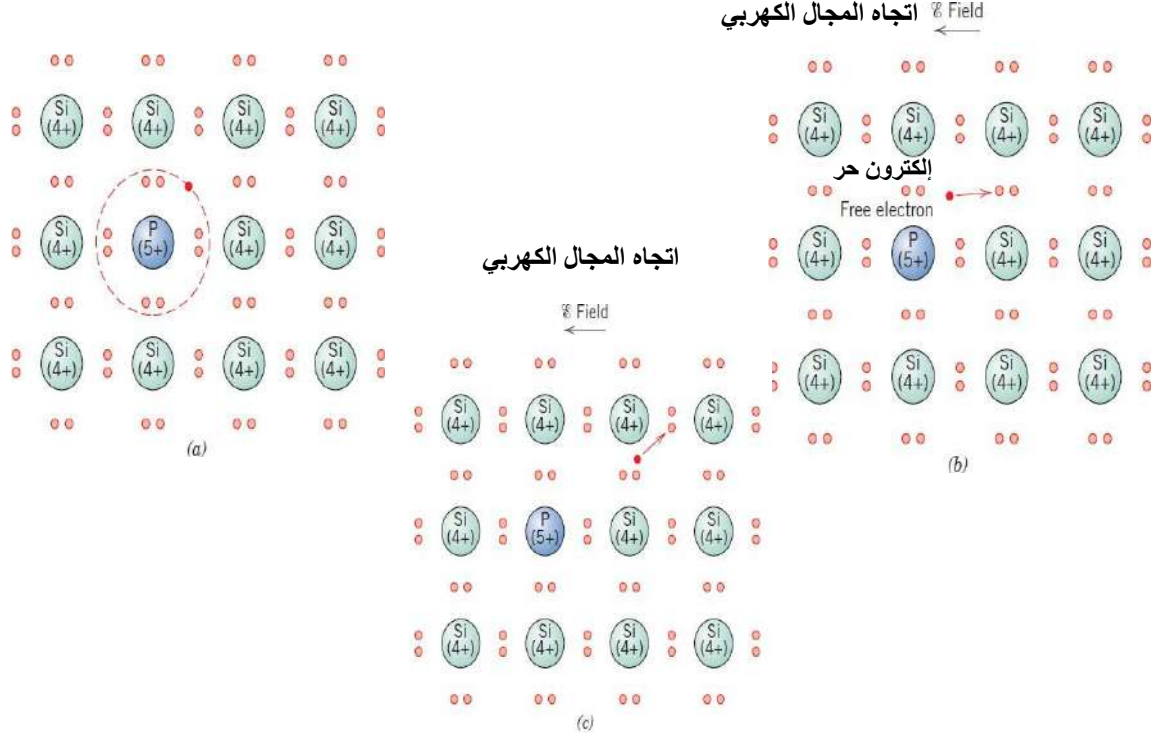
هناك مثالان أساسيان نموذجيان لأشباه الموصلات الأصلية هما السيليكون (Si) والجرمانيوم (Ge) اللذان يتمتعان بطاقات فجوة نطاق تبلغ حوالي 1.1 و 0.7 إلكترون فولت، على التوالي. كلاهما موجود في المجموعة الرابعة أ من الجدول الدوري وهما مرتبطان بشكل متساوي. الشكل (7.8) يظهر نموذج الربط الإلكتروني للتوصيل الكهربائي في شبه الموصل الأصيل السيليكون قبل وبعد الإثارة بتطبيق مجال كهربائي.

### 7.4.2 شبه الموصل غير الأصيل (الخارجي) من النوع n n-Type Extrinsic Semiconduction

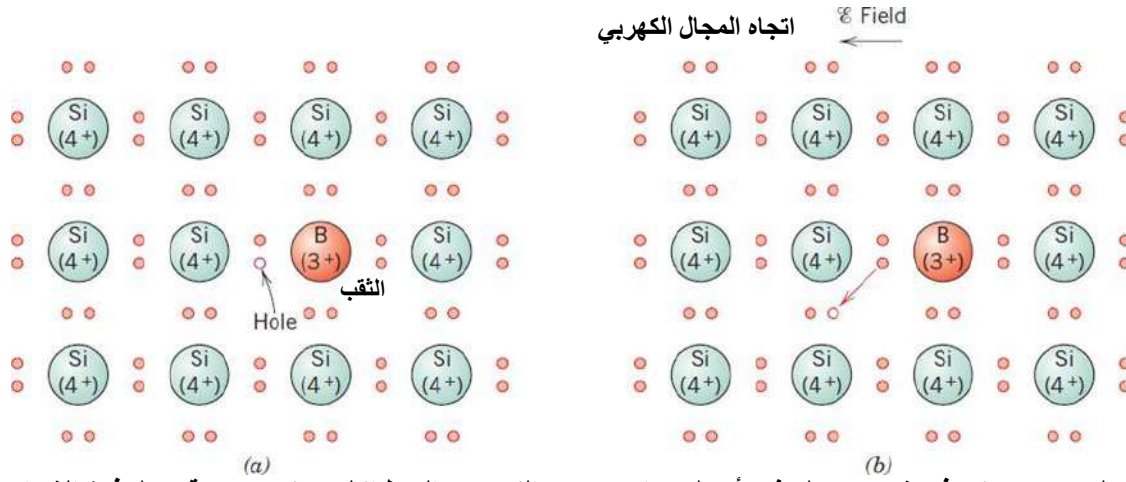
الآن، لنفترض أن ذرة الشوائب ذات التكافؤ 5 تضاف كشوائب بديلة للسيليكون، كما هو موضح في الشكل (7.9)؛ ستشمل الاحتمالات ذرات من عمود VA للمجموعة في الجدول الدوري (على سبيل المثال، P و As و Sb) على سبيل المثال، قد تحل ذرة الشوائب مثل الفوسفور، التي تحتوي على خمسة إلكترونات تكافؤ، محل ذرة السيليكون. وينتج عن ذلك إلكترون ربط إضافي، مرتبط بذرة الشوائب ويدور حولها، ويتحرك هذا الإلكترون الحر استجابة للمجال الكهربائي المطبق بالاتجاه المعاكس.

### 7.4.3 شبه الموصل غير الأصيل (الخارجي) من النوع p p-Type Extrinsic Semiconduction

ينتج تأثير معاكس عن إضافة شوائب بديلة ثلاثية التكافؤ إلى السيليكون أو الجرمانيوم مثل الألمنيوم والبورون والغاليوم من المجموعة IIIA من الجدول الدوري، كما في شكل (7.10). قد تحل ذرة الشوائب مثل البورون، التي تحتوي على ثلاثة إلكترونات تكافؤ، محل ذرة السيليكون. وينتج عن ذلك نقص في إلكترون تكافؤ واحد، أو ثقب مرتبط بذرة الشوائب. حيث يتحرك هذا الثقب في نفس اتجاه المجال الكهربائي المطبق.

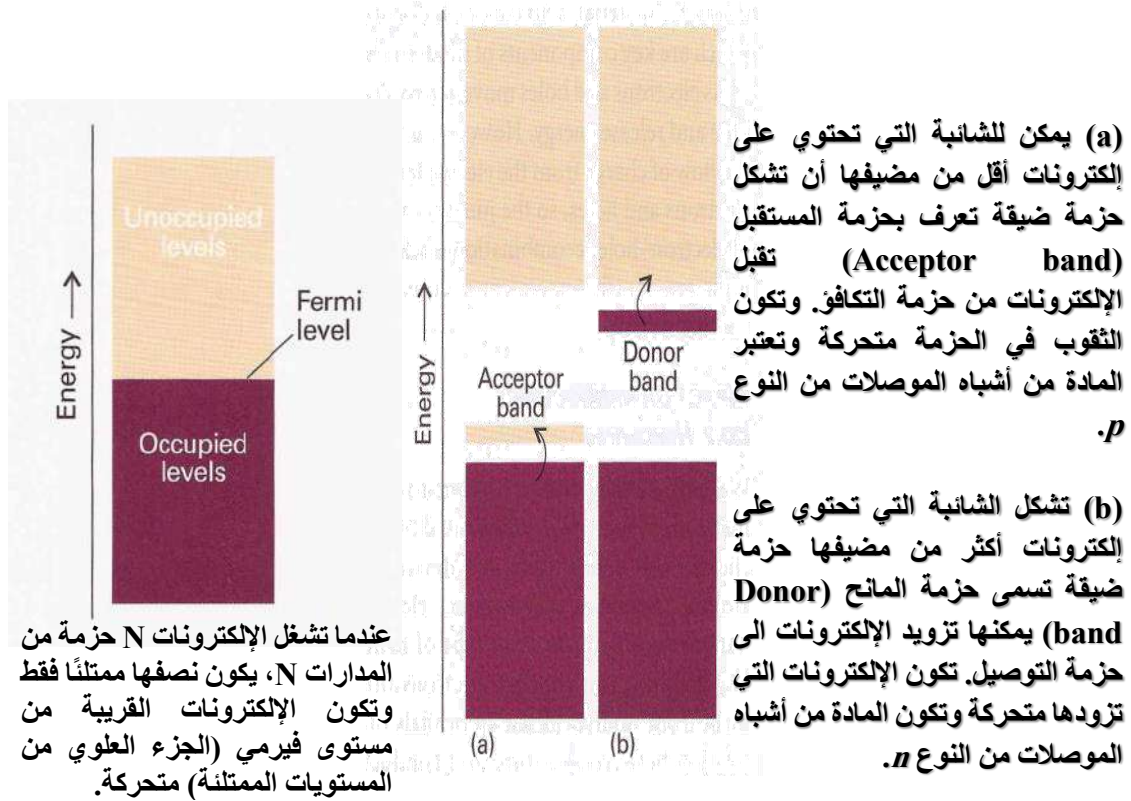


شكل (7.9): نموذج شبه موصل غير أصيل (خارجي) من النوع n (الربط الإلكتروني). (a) قد تحل ذرة الشوائب مثل الفوسفور، التي تحتوي على خمسة إلكترونات تكافؤ، محل ذرة السيليكون. وينتج عن ذلك إلكترون ربط إضافي، مرتبط بذرة الشوائب ويدور حولها. (b) الإثارة لتشكيل إلكترون حر. (c) حركة هذا الإلكترون الحر استجابة للمجال الكهربائي المطبق.



شكل (7.10): نموذج شبه موصل غير أصيل (خارجي) من النوع  $p$  (الربط الإلكتروني). (a) قد تحل ذرة الشوائب مثل البورون، التي تحتوي على ثلاثة إلكترونات تكافؤ، محل ذرة السيليكون. وينتج عن ذلك نقص في إلكترون تكافؤ واحد، أو ثقب مرتبط بذرة الشوائب. (b) حركة هذا الثقب استجابة لمجال كهربائي.

الشكل (7.11) يظهر تركيب الحزم المقترح لأشبه الموصلات غير الأصلية من النوعين  $n$  و  $p$ ، حيث يلاحظ اختلاف موقع حزمة المستقبل **Acceptor level**، وحزمة المانح **Donor level** بالنسبة لمستوى فيرمي.

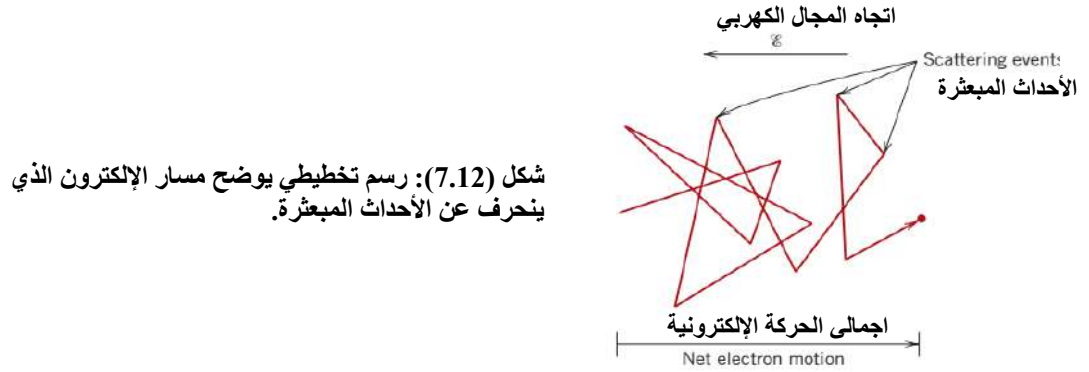


الشكل (7.11): تركيب الحزم المقترح لأشبه الموصلات غير الأصلية من النوعين  $n$  و  $p$

## 7.5. الناقلية الإلكترونية Electron mobility

عندما يتم تطبيق مجال كهربائي، يتم تطبيق قوة على الإلكترونات الحرة؛ ونتيجة لذلك، تواجه جميعها تسارعاً في اتجاه معاكس لاتجاه المجال، بحكم شحناتها السالبة (الشكل (7.12)). يعاني الإلكترون المتسارع من التشتت بسبب العيوب في الشبكة البلورية، بما في ذلك ذرات الشوائب، والشواغر، والذرات البينية (الخلالية)، والانخلاع، وحتى الاهتزازات

الحرارية للذرات نفسها. يتسبب كل حدث تشتت في فقدان الإلكترون للطاقة الحركية وتغيير اتجاه حركته.



تتجلى ظاهرة التشتت كمقاومة لمرور التيار الكهربائي. يتم استخدام العديد من المعلومات لوصف مدى هذا التشتت؛ وتشمل هذه سرعة الانجراف وحركة الإلكترون. تمثل سرعة الانجراف  $v_d$  متوسط سرعة الإلكترون في الاتجاه للقوة التي يفرضها المجال المطبق، وتتناسب بشكل مباشر مع المجال الكهربائي على النحو التالي:

$$v_d = \mu_e \mathcal{E}$$

يسمى ثابت التناسب  $\mu_e$  بالناقلية الإلكترونية، وهو مؤشر على تواتر أحداث التشتت؛ وحداته هي متر مربع لكل فولت في الثانية ( $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ).

يمكن التعبير عن توصيلية معظم المواد على النحو التالي:

$$\sigma = n|e|\mu_e$$

حيث  $n$  هو عدد الإلكترونات الحرة أو الموصلة لكل وحدة حجم (على سبيل المثال، لكل متر مكعب)، و  $|e|$  هو المقدار المطلق للشحنة الكهربائية على الإلكترون ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ). وبالتالي، فإن الموصلية الكهربائية تتناسب مع كل من عدد الإلكترونات الحرة وحركة الإلكترون.

## 7.6. المقاومة الكهربائية للمعادن Electrical Resistivity of Metals

وفقاً لقاعدة ماتثيسن (Matthiessen's rule) = بالنسبة للمعدن، فإن المقاومة الكهربائية الإجمالية تساوي مجموع المساهمات الحرارية والشوائب والتشوهات ويمكن تمثيل ذلك في شكل رياضي على النحو التالي:

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d$$

حيث تمثل  $\rho_t$  و  $\rho_i$  مساهمات المقاومة الحرارية والشوائب والتشوه، على التوالي.

### 7.6.1. تأثير درجة الحرارة Influence of Temperature

للمعادن النقية وجميع سبائك النحاس والنيكل عند 200 °C

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

حيث تكون  $\rho_0$  و  $a$  ثوابت لكل معدن معين.

الجدول (7.1) يعطي قيم التوصيلية الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة لبعض المعادن والسبائك الشائعة.

الجدول (7.1): التوصيلية الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة لبعض المعادن والسبائك الشائعة.

| <i>Metal</i>       | <i>Electrical Conductivity</i><br>[( $\Omega$ -m) <sup>-1</sup> ] |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Silver             | $6.8 \times 10^7$                                                 |
| Copper             | $6.0 \times 10^7$                                                 |
| Gold               | $4.3 \times 10^7$                                                 |
| Aluminum           | $3.8 \times 10^7$                                                 |
| Brass (70Cu-30Zn)  | $1.6 \times 10^7$                                                 |
| Iron               | $1.0 \times 10^7$                                                 |
| Platinum           | $0.94 \times 10^7$                                                |
| Plain carbon steel | $0.6 \times 10^7$                                                 |
| Stainless steel    | $0.2 \times 10^7$                                                 |

### 7.6.2. التوصيلية الأصلية (الجوهرية) Intrinsic Conductivity

نظرًا لوجود نوعين من حاملات الشحنة (الإلكترونات الحرة والثقوب) في أشباه الموصلات الذاتية (الأصلية)، فإن التعبير عن التوصيل الكهربائي،

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h$$

حيث  $p$  هو عدد الثقوب لكل متر مكعب و  $\mu_h$  هو حركة الثقوب.

بالنسبة لأشباه الموصلات الجوهرية، فإن كل إلكترون يتم الترويج له عبر فجوة الحزمة يترك وراءه ثقبًا في حزمة التكافؤ؛ وبالتالي،

$$n = p = n_i$$

حيث يُعرف باسم تركيز الناقل الداخلي. وبالإضافة إلى ذلك،

$$\begin{aligned}\sigma &= n|e|(\mu_e + \mu_h) = p|e|(\mu_e + \mu_h) \\ &= n_i|e|(\mu_e + \mu_h)\end{aligned}$$

طاقات فجوة الحزمة، والناقلية للإلكترون والثقوب، والتوصيلية الكهربائية الجوهرية عند درجة حرارة الغرفة للمواد شبه الموصلة مدونة في الجدول (7.2).

جدول (7.2): طاقات فجوة الحزمة، والناقلية للإلكترون والثقوب، والتوصيلية الكهربائية الجوهرية عند درجة حرارة الغرفة لبعض أشباه الموصلات.

| Material               | Band Gap (eV) | Electrical Conductivity $[(\Omega\text{-m})^{-1}]$ | Electron Mobility $(\text{m}^2/\text{V-s})$ | Hole Mobility $(\text{m}^2/\text{V-s})$ |
|------------------------|---------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Elemental</b>       |               |                                                    |                                             |                                         |
| Si                     | 1.11          | $4 \times 10^{-4}$                                 | 0.14                                        | 0.05                                    |
| Ge                     | 0.67          | 2.2                                                | 0.38                                        | 0.18                                    |
| <b>III-V Compounds</b> |               |                                                    |                                             |                                         |
| GaP                    | 2.25          | —                                                  | 0.03                                        | 0.015                                   |
| GaAs                   | 1.42          | $10^{-6}$                                          | 0.85                                        | 0.04                                    |
| InSb                   | 0.17          | $2 \times 10^4$                                    | 7.7                                         | 0.07                                    |
| <b>II-VI Compounds</b> |               |                                                    |                                             |                                         |
| CdS                    | 2.40          | —                                                  | 0.03                                        | —                                       |
| ZnTe                   | 2.26          | —                                                  | 0.03                                        | 0.01                                    |

## مسألة 7.1

بالنسبة لزرنيخيد الغاليوم، شبه الموصل الجوهري، وجد أن التوصيلية الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة هي  $10^{-6} (\Omega\text{-m})^{-1}$ ، وناقلية الإلكترون والثقوب هي، على التوالي، 0.85 و 0.04  $\text{m}^2/\text{V-s}$ . احسب تركيز الناقل الجوهري عند درجة حرارة الغرفة.

$$n_i = \frac{\sigma}{|e|(\mu_e + \mu_h)}$$

$$\begin{aligned}&= \frac{10^{-6} (\Omega\text{-m})^{-1}}{(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})[(0.85 + 0.04) \text{m}^2/\text{V-s}]} \\ &= 7.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}\end{aligned}$$

### 7.6.3. التوصيلية غير الأصلية (الخارجية) Extrinsic Conductivity

(أ) أشباه الموصلات الخارجية من النوع  $n$   $n$ -type extrinsic semiconductors

عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل يتجاوز بكثير عدد الثقوب في حزمة التكافؤ (أو  $n \gg p$ ) والحد الأول على الجانب الأيمن من المعادلة يطغى على الثاني؛ أي أن،

$$\sigma \cong n|e|\mu_e$$

(ب) أشباه الموصلات الخارجية من النوع  $p$   $p$ -type extrinsic semiconductors

عدد الثقوب في حزمة التكافؤ يتجاوز بكثير عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل (أو  $p \gg n$ ) والحد الثاني على الجانب الأيمن من المعادلة يطغى على الأول؛ أي أن،

$$\sigma \cong p|e|\mu_h$$

### مسألة 7.2

احسب التوصيلية الكهربائية للسيليكون النقي عند 150 (K423) درجة مئوية. إذا علمت أن  $n_i$  و  $\mu_e$  و  $\mu_h$  هي  $4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  و  $0.06 \text{ m}^2/\text{V-s}$  و  $0.04 \text{ m}^2/\text{V-s}$  عند  $150^\circ\text{C}$ ، على التوالي.

$$\sigma = n_i|e|(\mu_e + \mu_h)$$

$$\begin{aligned} &= (4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(0.06 \text{ m}^2/\text{V-s} + 0.022 \text{ m}^2/\text{V-s}) \\ &= 0.52 (\Omega\text{-m})^{-1} \end{aligned}$$

### تمرين 7.1

يضاف إلى السيليكون عالي النقاوة  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  من ذرات الزرنيخ.

(أ) هل هذه المادة من تعتبر شبه موصل من النوع  $n$  أم من النوع  $p$ ؟

(ب) أحسب التوصيلية الكهربائية لها عند درجة حرارة الغرفة

(ج) أحسب التوصيلية الكهربائية عند 100 درجة مئوية (373 كلفن).

بالنسبة لـ Si، فإن قيم  $\mu_e$  هي  $0.07 \text{ m}^2/\text{V.s}$  و  $0.04 \text{ m}^2/\text{V.s}$  عند  $25^\circ\text{C}$  و  $100^\circ\text{C}$ ، على التوالي.

### مسألة 7.3

يفضل وجود مادة سيليكون خارجية من النوع p ذات توصيلية عند درجة حرارة الغرفة  $50 (\Omega.m)^{-1}$ ، حدد نوع شوائب المستقبل الذي يمكن استخدامه، بالإضافة إلى تركيزه معبرا عنه بالنسبة المئوية الذرية لإنتاج هذه الخصائص الكهربائية.  $\mu_h$  تساوي  $0.04 m^2/V.s$  عند 25 درجة مئوية وكثافة الـ Si هي  $2.33 g/cm^3$ .

ضع في اعتبارك أن Na يمثل عدد ذرات الشوائب لكل متر مكعب، وهو ما يساوي عدد الثقوب التي يجب إنشاؤها في بلورة Si لإنتاج شبه موصل من النوع p.

$$N_a = p = \frac{\sigma}{|e|\mu_h} = \frac{50 (\Omega.m)^{-1}}{(1.6 \times 10^{-19} C)(0.04 \frac{m^2}{V.s})} = 7.81 \times 10^{20} m^{-3}$$

تحديد عدد ذرات السيليكون لكل متر مكعب،  $N_{Si}$

$$N_{Si} = \frac{N_A \rho_{Si}}{A_{Si}} = \frac{(6.02 \times 10^{23} atoms/mol) (2.33 g/cm^3)(10^{-6})}{28.09 g/mol} = 5 \times 10^{28} m^{-3}$$

تحديد النسبة المئوية الذرية للشوائب في السيليكون I، %

$$I at. \% = \frac{N_a}{N_a + N_{Si}} \times 100 = \frac{(7.81 \times 10^{20} m^{-3})}{(7.81 \times 10^{20} m^{-3}) + (5 \times 10^{28} m^{-3})} \times 100 = 1.6 \times 10^{-5} at. \%$$

لذلك، يجب تطعيم مول واحد من السيليكون بـ  $1.6 \times 10^{-5} at. \%$  من B أو Al أو Ga أو In من أجل الحصول على موصلية درجة حرارة الغرفة  $50 (\Omega. m)^{-1}$ .

### 7.7. التوصيل في المواد الأيونية Conduction in Ionic Materials

تمتلك كل من الكاتيونات والأنيونات في المواد الأيونية شحنة كهربائية، ونتيجة لذلك، فهي قادرة على الهجرة أو الانتشار عند وجود مجال كهربائي. وبالتالي سينتج تيار كهربائي عن الحركة الصافية لهذه الأيونات المشحونة، والتي ستكون موجودة بالإضافة إلى التيار بسبب أي حركة إلكترون. بالطبع، ستكون هجرات الأنيونات والكاتيونات في اتجاهين متعاكسين. التوصيلية الكلية لمادة أيونية ( $\sigma_{total}$ ) تساوي مجموع كل من المساهمات الإلكترونية والأيونية، على النحو التالي:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{electronic}} + \sigma_{\text{ionic}}$$

قد تسود أي من المساهمات اعتمادًا على المادة ونقاوتها وبالطبع، على درجة الحرارة.

قد ترتبط الناقلية الأيونية  $\mu_i$  بكل نوع من الأنواع الأيونية على النحو التالي:

$$\mu_i = \frac{n_i e D_i}{kT}$$

حيث يمثل  $n_i$  و  $D_i$  على التوالي، التكافؤ ومعامل الانتشار لأيون معين؛ تشير  $e$  و  $k$  و  $T$  إلى نفس المعاملات كما هو موضح سابقًا. وبالتالي، تزداد المساهمة الأيونية في التوصيل الكلي مع زيادة درجة الحرارة، حيث

مكون إلكتروني ومع ذلك، على الرغم من مساهمتي الموصلية، تظل معظم المواد الأيونية عازلة، حتى في درجات الحرارة المرتفعة.

## 7.8. تطبيقات الخصائص الكهربائية Applications of Electrical Properties

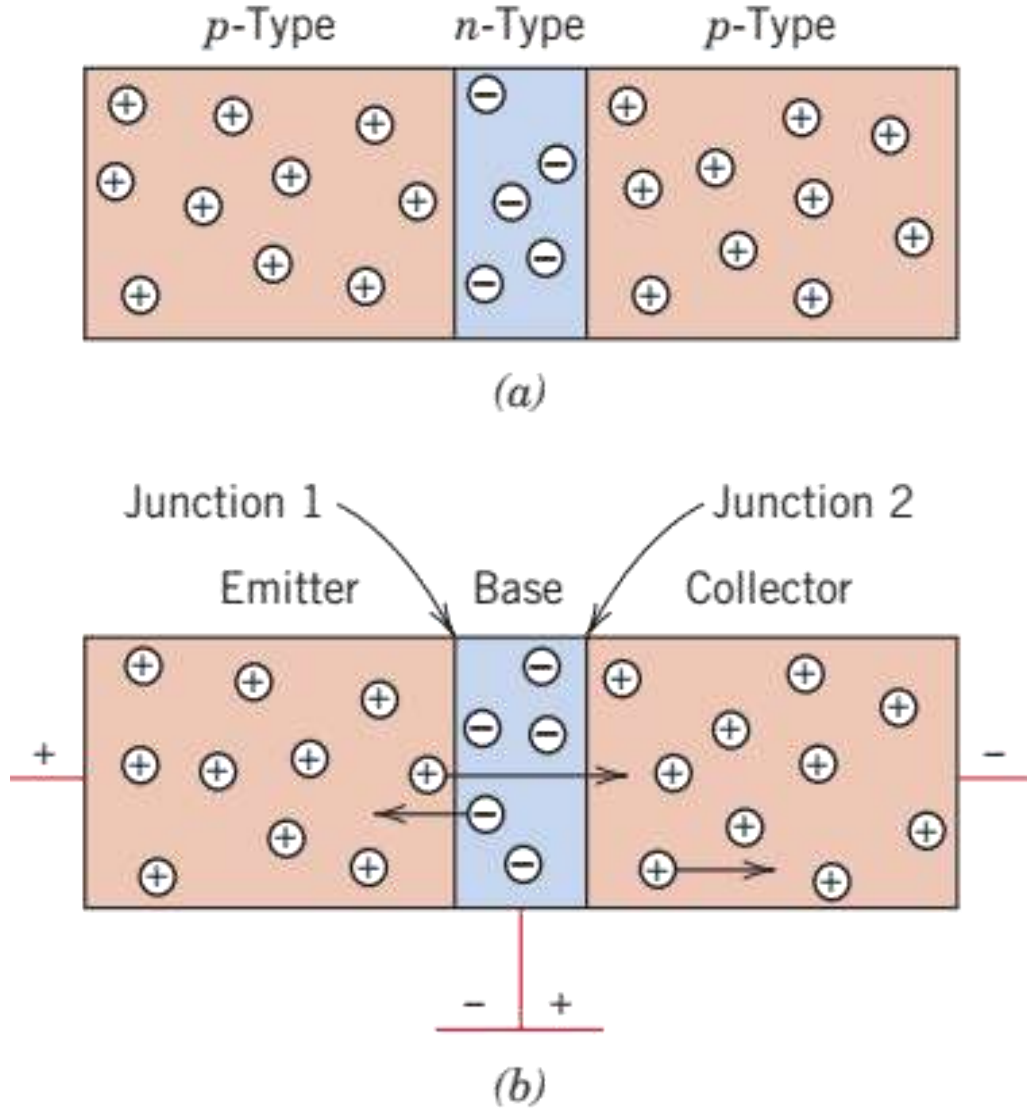
### 7.8.1. الترانزستورات Transistors

ماهي الترانزستورات؟ الترانزستورات، وهي أجهزة شبه موصلة بالغة الأهمية في دوائر الإلكترونيات الدقيقة اليوم، قادرة على أداء وظيفتين رئيسيتين. أولاً، يمكنها أداء نفس وظيفة سلفها الصمام المفرغ، الصمام الثلاثي؛ أي تضخيم الإشارة الكهربائية. بالإضافة إلى ذلك، تعمل كأجهزة تحويل في الحواسيب لمعالجة المعلومات وتخزينها.

هناك نوعين من الترانزستورات:

#### (أ) ترانزستور الوصلة (أو الترانزستور ثنائي النمط) Junction (or bimodal) transistor

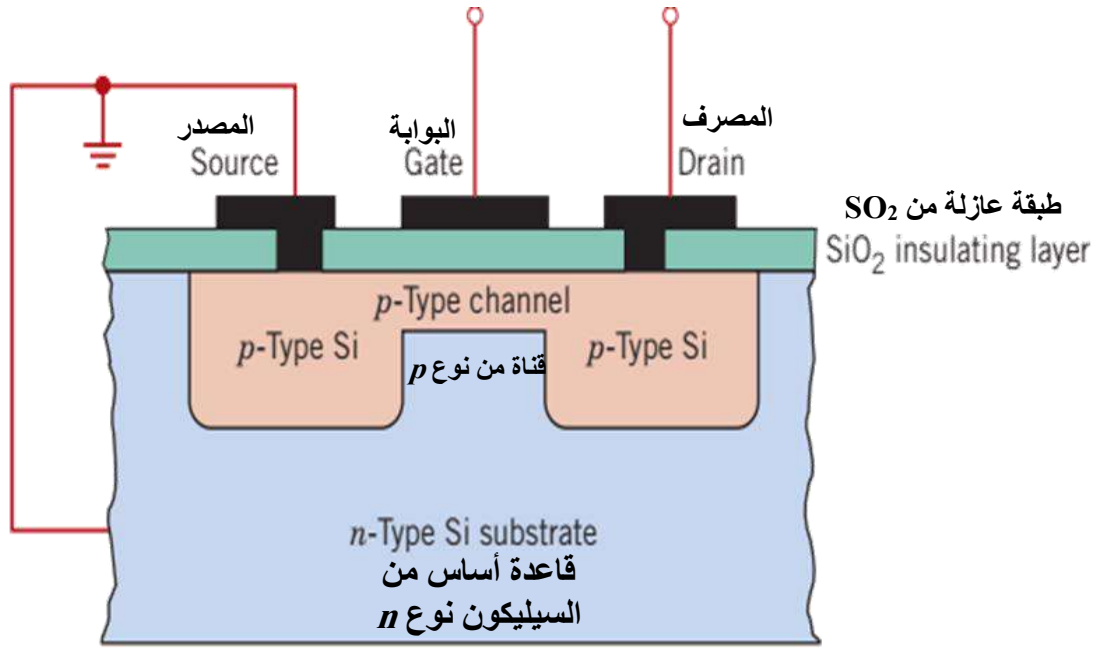
يتكون ترانزستور الوصلات من وصلتين  $p-n$  متقابلتين إما في وضعية  $n-p-n$  أو  $p-n-p$  في وضعية  $p-n-p$  كما في الشكل (7.13)، تتضمن الدائرة وصلة الباعث-القاعدة (الوصلة 1) ذات انحياز أمامي، بينما يُطبق جهد انحياز عكسي عبر وصلة القاعدة-المجمع (الوصلة 2). والعكس صحيح في ترانزستور  $n-p-n$ .



شكل (7.13): بالنسبة للترانزستور الوصلي (نوع p-n-p)، توزيعات واتجاهات حركة الإلكترونات والفجوات (a) عندما لا يتم تطبيق أي جهد و (b) مع التحيز المناسب لتضخيم الجهد.

(ب) ترانزستور تأثير مجال أشباه موصلات أكاسيد الفلزات (MOSFET) Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

يتكون أحد أنواع ترانزستورات MOSFET من جزيرتين صغيرتين من أشباه الموصلات من النوع p تُصنعان داخل ركيزة من السيليكون من النوع n تُوصَل بهاتين الجزيرتين وصلات معدنية مناسبة (مصدر Source ومصرف Drain)؛ وتتشكل طبقة عازلة من ثاني أكسيد السيليكون نتيجة أكسدة سطح السيليكون. ثم يُصنع موصل نهائي (بوابة Gate) على سطح هذه الطبقة العازلة (الشكل 7.14).



شكل (7.14): منظر مقطعي تخطيطي لترانزستور MOSFET.

## تمارين 7.2

1. (أ) أحسب التوصيلية الكهربائية لعينة سيليكون أسطوانية قطرها 7.0 مم (0.28 بوصة) بطول 57 مم (2.25 بوصة) يمر فيها تيار 0.25 أمبير في اتجاه محوري. يتم قياس جهد 24 فولت عبر مسبارين مفصولين بمقدار 45 مم (1.75 بوصة). (ب) احسب المقاومة على كامل الطول 57 مم (2.25 بوصة) من العينة.
2. عند درجة حرارة الغرفة، تكون التوصيلية الكهربائية والناقلية للإلكترونات للألمنيوم هي  $3.8 \times 10^7 \text{ (}\Omega\cdot\text{m)}^{-1}$  و  $0.0012 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  على التوالي. (أ) أحسب عدد الإلكترونات الحرة لكل متر مكعب للألمنيوم عند درجة حرارة الغرفة. (ب) ما هو عدد الإلكترونات الحرة لكل ذرة ألمنيوم؟ افترض كثافة  $2.7 \text{ g/cm}^3$ .
3. عند درجة حرارة الغرفة، تكون التوصيلية الكهربائية لـ PbS هي  $125 \text{ (}\Omega\cdot\text{m)}^{-1}$ ، في حين أن ناقلية الإلكترون والثقب هي  $0.06$  و  $0.02 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ، على التوالي. احسب تركيز الناقل الداخلي لـ PbS عند درجة حرارة الغرفة.
4. (أ) الموصلية الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة لعينة من السيليكون هي  $500 \text{ (}\Omega\cdot\text{m)}^{-1}$ . بمعرفة أن تركيز الثقوب هو  $2.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . باستخدام الناقلية للإلكترون والثقب في سيليكون من الجدول (2.7)، احسب تركيز الإلكترون. (ب) على أساس النتيجة في الجزء (أ)، هل العينة جوهريّة أم خارجية من النوع n أم خارجية من النوع p؟ لماذا؟
5. تم تحديد الخصائص الكهربائية التالية لكل من أنتيمونيد الغاليوم (GaSb) الجوهري والخارجي من النوع p عند درجة حرارة الغرفة:

|                       | $\sigma \text{ (}\Omega\cdot\text{m)}^{-1}$ | $n \text{ (m}^{-3}\text{)}$ | $p \text{ (m}^{-3}\text{)}$ |
|-----------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Intrinsic             | $8.9 \times 10^4$                           | $8.7 \times 10^{23}$        | $8.7 \times 10^{23}$        |
| Extrinsic<br>(p-type) | $2.3 \times 10^5$                           | $7.6 \times 10^{22}$        | $1.0 \times 10^{25}$        |

أحسب الناقلية للإلكترون والثقب.

## Chapter Eight الفصل الثامن

### 8. الخصائص البصرية للمواد Optical Properties of materials

عندما تتعرض المواد للإشعاع الكهرومغناطيسي، من المهم أحياناً أن تكون قادراً على التنبؤ باستجاباتها وتغييرها. هذا ممكن عندما نكون على دراية بخصائصها البصرية ونفهم الآليات المسؤولة عن سلوكياتها البصرية.

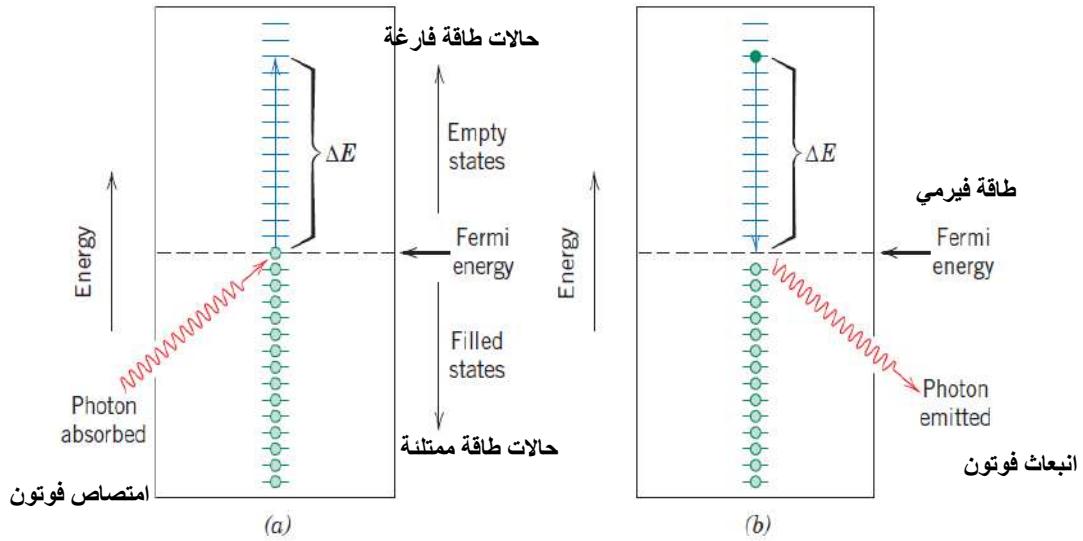
#### 8.1. الخصائص البصرية للمعادن Optical Properties of Metals

تمتص المعادن جميع ترددات الضوء المرئي بسبب حالات الإلكترون الفارغة المتاحة باستمرار، والتي تسمح بانتقال الإلكترون كما هو موضح في الشكل (8.1) أدناه.

في الواقع، المعادن غير شفافة لجميع الأشعة الكهرومغناطيسية على الطرف المنخفض من الطيف الترددي، من الموجات الراديوية، من خلال الأشعة تحت الحمراء، المرئية، وإلى حوالي منتصف الأشعة فوق البنفسجية. المعادن شفافة للأشعة عالية التردد (كأشعة  $X$  و  $\gamma$ ).

يتم إعادة انبعاث معظم الإشعاع الممتص من السطح في شكل ضوء مرئي من نفس الطول الموجي، والذي يظهر كضوء منعكس؛ يظهر انتقال الإلكترون المصاحب لإعادة الإشعاع في الشكل ب. تتراوح الانعكاسية لمعظم المعادن بين 0.90 و 0.95؛ يتبدد جزء صغير من الطاقة الناتجة عن عمليات اضمحلال الإلكترون في صورة حرارة.

نظراً لأن المعادن معتمدة وعاكسة للغاية، يتم تحديد اللون المتصور من خلال توزيع الطول الموجي للإشعاع المنعكس وغير الممتص. يشير المظهر الفضي الساطع عند التعرض للضوء الأبيض إلى أن المعدن عاكس للغاية على كامل نطاق الطيف المرئي.



شكل (8.1): (a) التمثيل التخطيطي لآلية امتصاص الفوتونات للمواد المعدنية التي يستثار فيها الإلكترون إلى حالة غير مأهولة ذات طاقة أعلى. التغير في طاقة الإلكترون  $\Delta E$  يساوي طاقة الفوتون. (b) إعادة انبعاث فوتون من الضوء عن طريق الانتقال المباشر للإلكترون من حالة طاقة عالية إلى حالة طاقة منخفضة.

## 8.2. الخصائص البصرية للفلزات Optical Properties of Nonmetals

قد تكون المواد غير المعدنية شفافة للضوء المرئي. لذلك، بالإضافة إلى الانعكاس والامتصاص، يجب أيضًا النظر في ظاهرة الانكسار والانتقال.

### 8.2.1. الانكسار Refraction

يتعرض الضوء الذي ينتقل إلى داخل المواد الشفافة لانخفاض في السرعة، ونتيجة لذلك، ينحني عند الواجهة؛ وتسمى هذه الظاهرة الانكسار. يتم تعريف معامل الانكسار  $n$  لمادة ما على أنه نسبة السرعة في الفراغ  $c$  إلى السرعة في الوسط  $v$  أو

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r}$$

حيث تكون  $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$  و  $\mu = \mu_r\mu_0$  على التوالي، سماحية ونفاذية المادة المعينة.  $\epsilon_r$  و  $\mu_r$  هما ثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) والنفاذية المغناطيسية النسبية ( $\mu/\mu_0$ )، على التوالي. نظرًا لأن معظم المواد مغناطيسية قليلًا فقط، أي أن  $\mu_r \approx 1$ ،

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r}$$

الجدول (8.1) يظهر قيم معامل الانكسار لبعض المواد السيراميكية والبوليميرية المنفذة.

الجدول (8.1): معامل الانكسار لبعض المواد السيراميكية والبوليميرية المنفذة.

| Material                                   | Average Index of Refraction |
|--------------------------------------------|-----------------------------|
| <b>Ceramics</b>                            |                             |
| Silica glass                               | 1.458                       |
| Borosilicate (Pyrex) glass                 | 1.47                        |
| Soda-lime glass                            | 1.51                        |
| Quartz (SiO <sub>2</sub> )                 | 1.55                        |
| Dense optical flint glass                  | 1.65                        |
| Spinel (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) | 1.72                        |
| Periclase (MgO)                            | 1.74                        |
| Corundum (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 1.76                        |
| <b>Polymers</b>                            |                             |
| Polytetrafluoroethylene                    | 1.35                        |
| Polymethyl methacrylate                    | 1.49                        |
| Polypropylene                              | 1.49                        |
| Polyethylene                               | 1.51                        |
| Polystyrene                                | 1.60                        |

### 8.2.2 الانعكاس Reflection

عندما يمر الإشعاع الضوئي من وسط إلى آخر له معامل انكسار مختلف، ينتشر بعض الضوء عند السطح البيني بين الوسطين حتى لو كان كلاهما شفافاً. تمثل الانعكاسية  $R$  جزء الضوء الساقط الذي ينعكس على الواجهة، أو

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

حيث  $I_R$  و  $I_0$  هما شدة الحادث والحزم المنعكسة، على التوالي. إذا كان الضوء طبيعيًا (أو عموديًا) على الواجهة،

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

حيث  $n_1$  و  $n_2$  هما معاملي انكسار الوسطين. إذا كان الضوء الساقط غير طبيعي للواجهة، فستعتمد  $R$  على زاوية السقوط. عندما ينتقل الضوء من فراغ أو هواء إلى مادة صلبة،

$$R = \left( \frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2$$

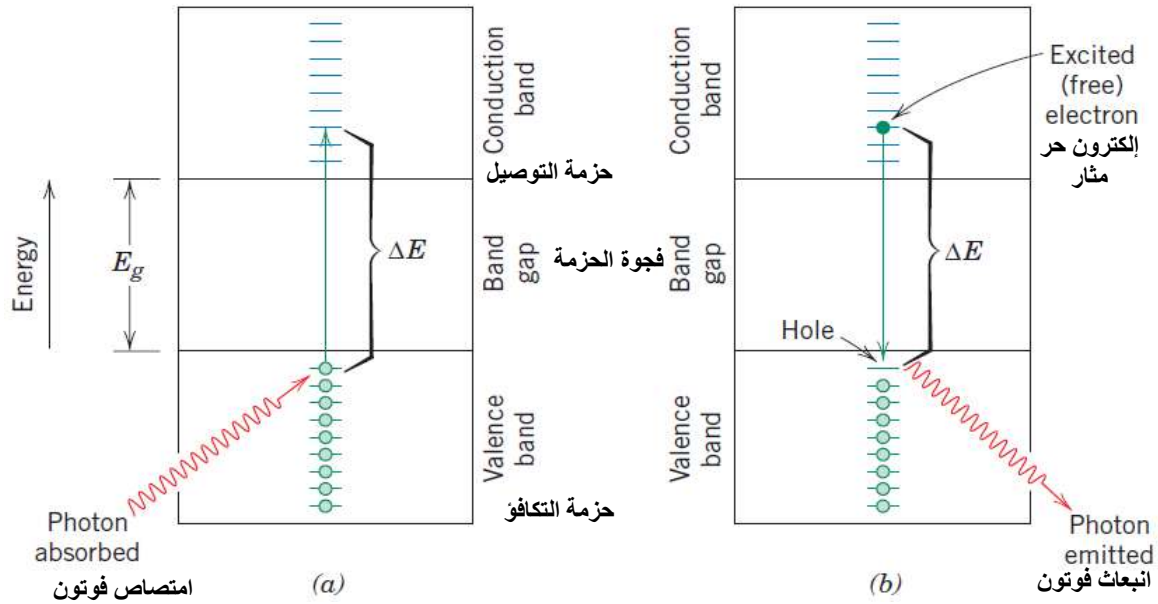
لأن معامل انكسار الهواء يكاد يكون وحدة. وبالتالي، كلما ارتفع مؤشر انكسار المادة الصلبة، زادت الانعكاسية. بالنسبة لزجاجات السيليكا النموذجية، تكون الانعكاسية حوالي 0.05.

### 8.2.3 الامتصاص Absorption

قد تكون المواد غير المعدنية معتمدة أو شفافة للضوء المرئي؛ وإذا كانت شفافة، فغالبًا ما تظهر ملونة. من حيث المبدأ، يتم امتصاص الإشعاع الضوئي في هذه المجموعة من المواد بواسطة آلية أساسية. الشكل (8.2) يوضح ميكانيكية امتصاص وإعادة انبعاث الضوء في المواد اللافلزية.

يبلغ الحد الأدنى للطول الموجي للضوء المرئي،  $\lambda(\text{min}) \approx 0.4$  ميكرومتر، وبما أن  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$  و  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ، فإن الحد الأقصى لطاقة فجوة الحزمة  $E_g(\text{max})$  التي يكون فيها امتصاص الضوء المرئي ممكنًا فقط،

$$h\nu > E_g$$



شكل (8.2): (a) آلية امتصاص الفوتونات للمواد غير المعدنية التي يكون فيها الإلكترون مثاراً عبر فجوة الحزمة، تاركاً وراءه ثقباً في حزمة التكافؤ. طاقة الفوتون الممتص هي  $\Delta E$  وهي بالضرورة أكبر من طاقة فجوة الحزمة  $E_g$  على سبيل المثال. (b) انبعاث فوتون من الضوء عن طريق انتقال مباشر للإلكترون عبر فجوة الحزمة.

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g$$

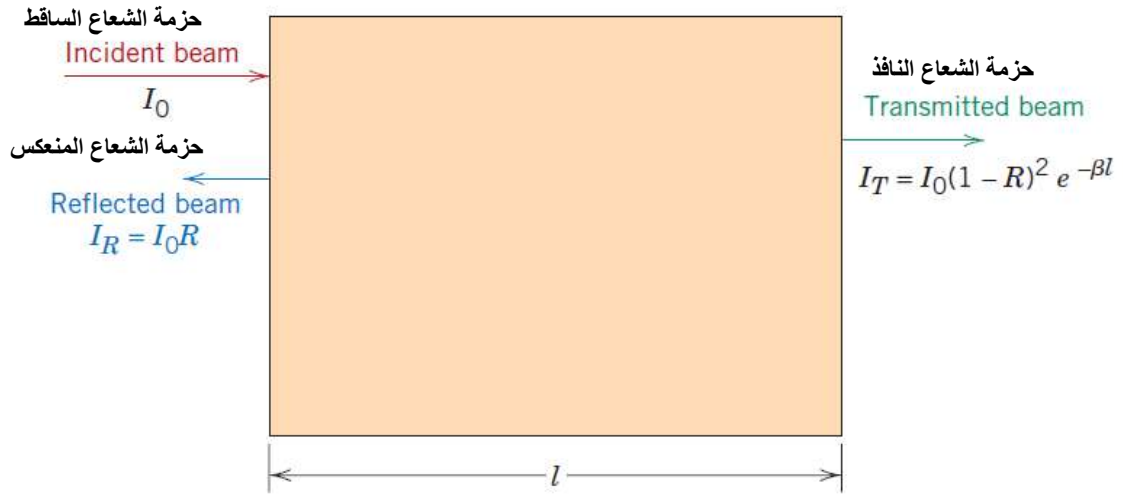
$$\begin{aligned} E_g(\text{max}) &= \frac{hc}{\lambda(\text{min})} \\ &= \frac{(4.13 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{4 \times 10^{-7} \text{ m}} \\ &= 3.1 \text{ eV} \end{aligned}$$

من ناحية أخرى، يبلغ الطول الموجي الأقصى للضوء المرئي،  $\lambda(\text{max}) \approx 0.7$  ميكرومتر؛ يتم حساب الحد الأدنى لطاقة فجوة النطاق  $E_g(\text{min})$  التي يتم فيها امتصاص الضوء المرئي وفقاً

$$\begin{aligned} E_g(\text{min}) &= \frac{hc}{\lambda(\text{max})} \\ &= \frac{(4.13 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{7 \times 10^{-7} \text{ m}} = 1.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

#### 8.2.4. النفاذية Transmission

يمكن تطبيق ظواهر الامتصاص والانعكاس والانتقال على مرور ضوء من خلال مادة صلبة شفافة، كما هو موضح في الشكل (8.3).



شكل (8.3): انتقال الضوء من خلال وسط شفاف يوجد انعكاس له في الأوجه الأمامية والخلفية، وكذلك الامتصاص داخل الوسط.

بالنسبة للحزمة الساقطة ذات الشدة  $I_0$  التي تصطدم بالسطح الأمامي لعينة من السمك  $l$  ومعامل الامتصاص  $\beta$  فإن الشدة النافذة في الوجه الخلفي  $I_T$  هي

$$I_T = I_0 (1 - R)^2 e^{-\beta l}$$

حيث  $R$  هي الانعكاسية ؛ لهذا التعبير، من المفترض أن نفس الوسيط موجود خارج كلا الوجهين الأمامي والخلفي.

#### مسألة 8.1

إذا كان كسر الضوء غير المنعكس الذي ينتقل عبر زجاج ملمسه صلب سماكه 200 مم. احسب معامل امتصاص هذه المادة.

باستخدام العلاقة التالية،

$$I'_T = I'_0 e^{-\beta x}$$

حيث،  $I_T'$  شدة الإشعاع المنقول أو غير الممتص،  $I_0'$  هي شدة الإشعاع الساقط غير المنعكس،  $\beta$  هو معامل الامتصاص  $(\text{mm}^{-1})$ ، و  $x$  هي المسافة التي يعبرها الضوء  $(\text{mm})$  عند إعادة الترتيب،

$$\frac{I_T'}{I_0'} = e^{-\beta x}$$

الآن أخذ لوغاريتمات طرفي المعادلة أعلاه يؤدي إلى

$$\ln\left(\frac{I_T'}{I_0'}\right) = -\beta x$$

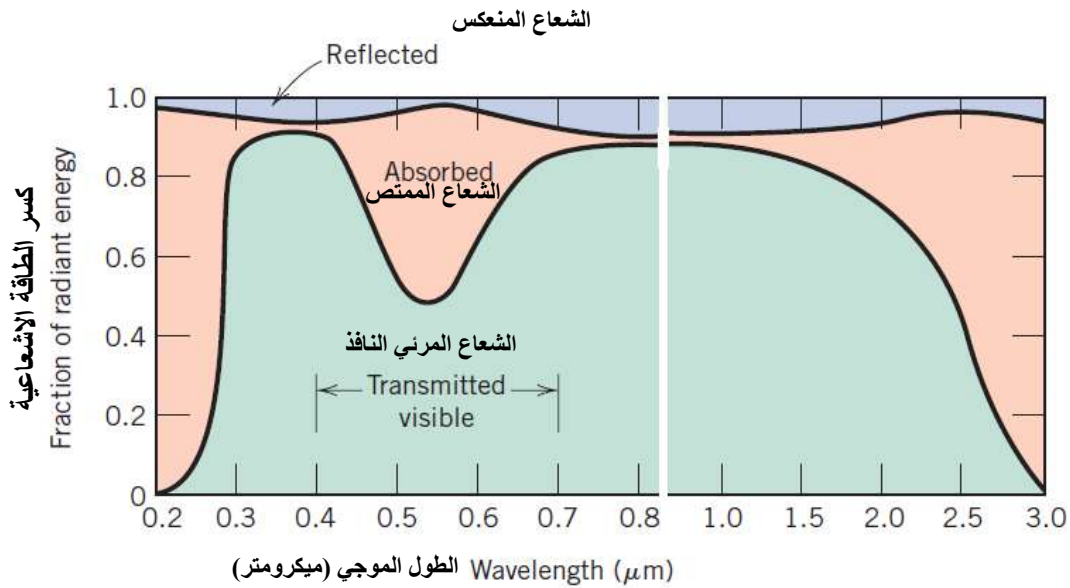
$$\beta = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_T'}{I_0'}\right)$$

$$= -\frac{1}{200 \text{ mm}} \ln(0.98) = 1.01 \times 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$$

### 8.2.5. اللون Colour

تظهر المواد الشفافة ملونة نتيجة لنطاقات الطول الموجي المحددة للضوء التي يتم امتصاصها بشكل انتقائي؛ اللون المميز هو نتيجة لمزيج من الأطوال الموجية التي يتم إرسالها. إذا كان الامتصاص منتظمًا لجميع الأطوال الموجية المرئية، تظهر المادة عديمة اللون؛ ومن الأمثلة على ذلك النظارات غير العضوية عالية النقاء والماس عالي النقاء والكريستال الأحادي والياقوت.

عادة ما يكون أي امتصاص انتقائي عن طريق استثارة الإلكترون. تتضمن إحدى هذه الحالات مواد شبه موصلة لها فجوات حزمة ضمن نطاق طاقات الفوتونات للضوء المرئي (1.8 إلى 3.1 إلكترون فولت) – الشكل (8.4).

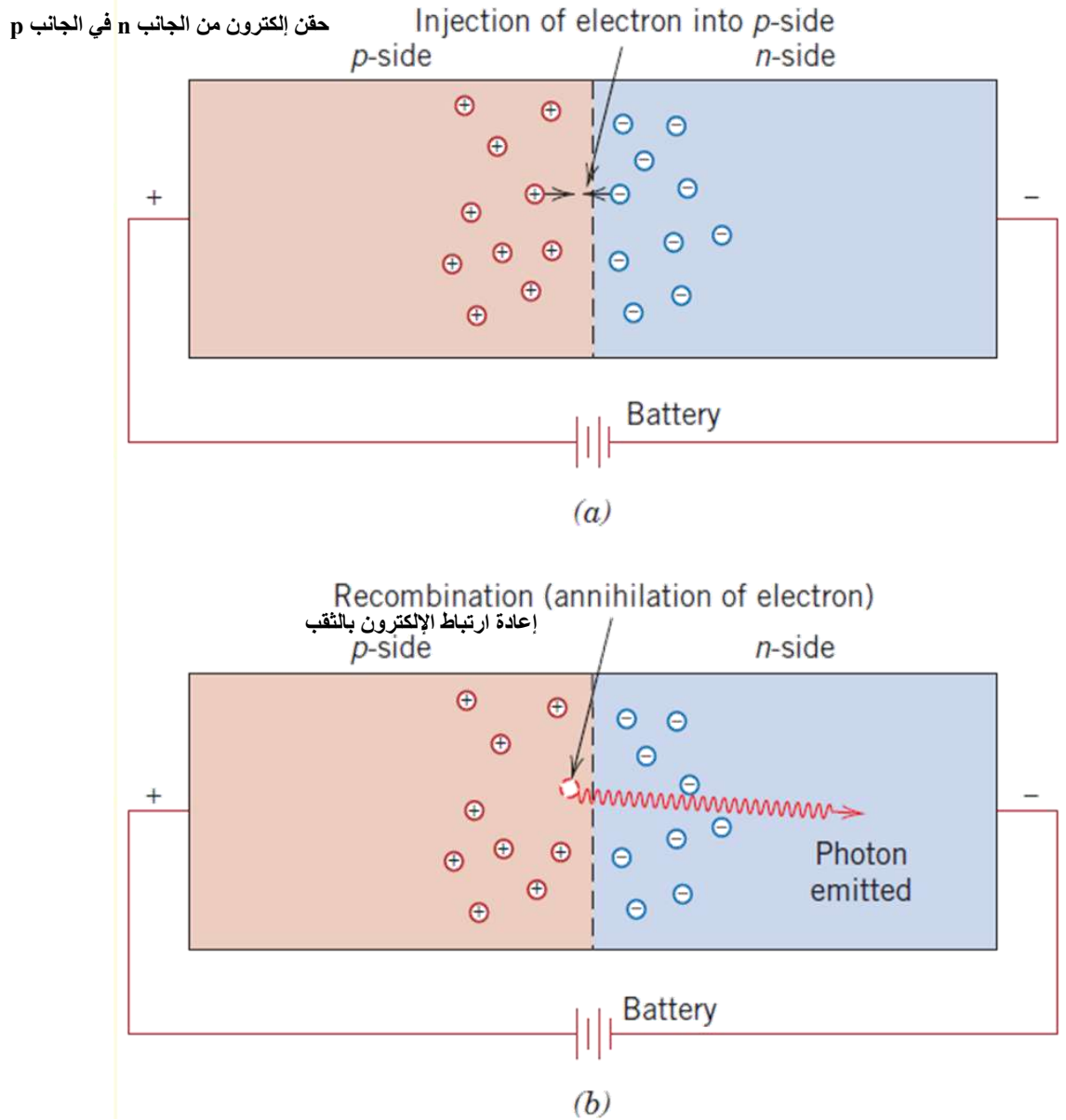


شكل (8.4): التباين مع الطول الموجي لأجزاء الضوء الساقط المنقولة والممتصة والمنعكسة من خلال الزجاج الأخضر.

### 8.3. تطبيقات الظواهر البصرية Applications of Optical Phenomena

#### 8.3.1. الصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LEDs) Light-Emitting Diodes

يُطلق على تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة ضوئية اسم التألق الكهربائي electroluminescence، ويُطلق على الجهاز الذي ينتجها اسم الصمام الثنائي الباعث للضوء (LED) = الشكل (8.5) يوضح رسم تخطيطي للوصلة الثنائية من شبه الموصل  $p-n$  بالتوصيل الأمامي مع الدائرة يوضح (a) حقن إلكترونات من الجانب  $n$  في الجانب  $p$  و (ب) انبعاث فوتون من الضوء نتيجة لارتباط هذا الإلكترون مع الثقب.



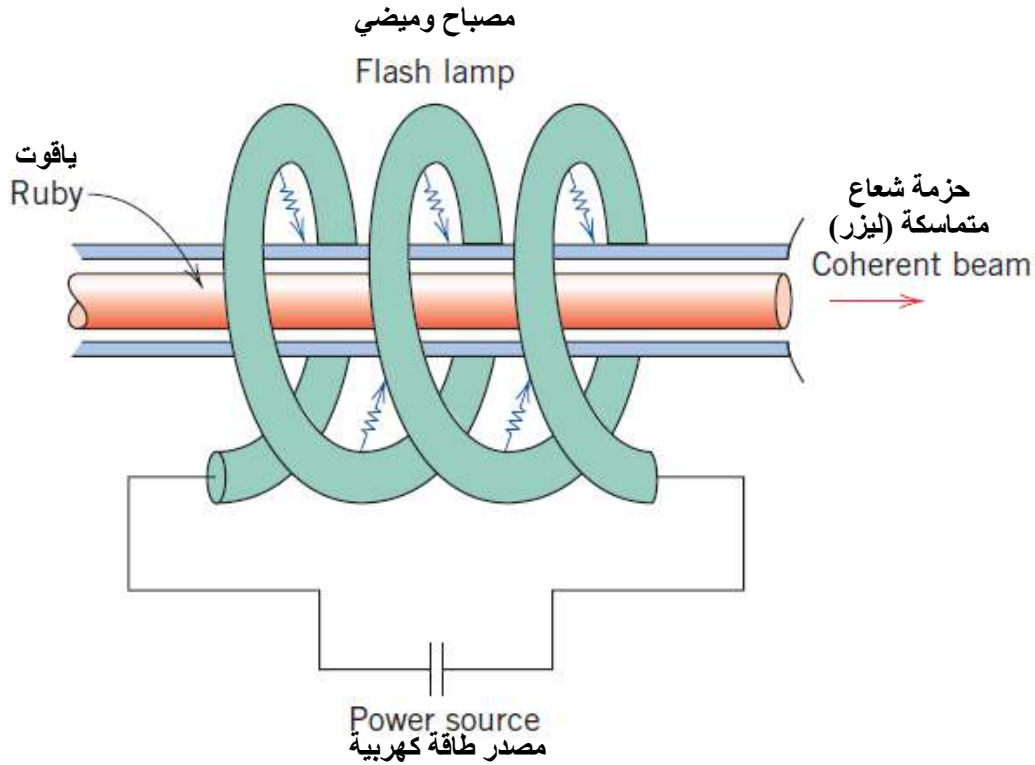
الشكل (8.5): رسم تخطيطي للصمام الثنائي الباعث للضوء (LED) - توصيل أمامي مع الدائرة.

#### 8.4.2. الليزرات LASERS

عندما يسقط إلكترون من حالة عالية الطاقة إلى حالة أقل دون أي استقزاز خارجي، يتم إنتاج إشعاع غير متماسك؛ أي أن موجات الضوء خارج الطور مع بعضها البعض. يسمى هذا الضوء عالي الطاقة الناتج عن تحولات الإلكترون "الليزر" وهو مجرد اختصار لتضخيم الضوء عن طريق الانبعاث المحفز للإشعاع (light amplification by  $\neq$ stimulated emission of radiation).

##### (أ) ليزر الياقوت Ruby Laser

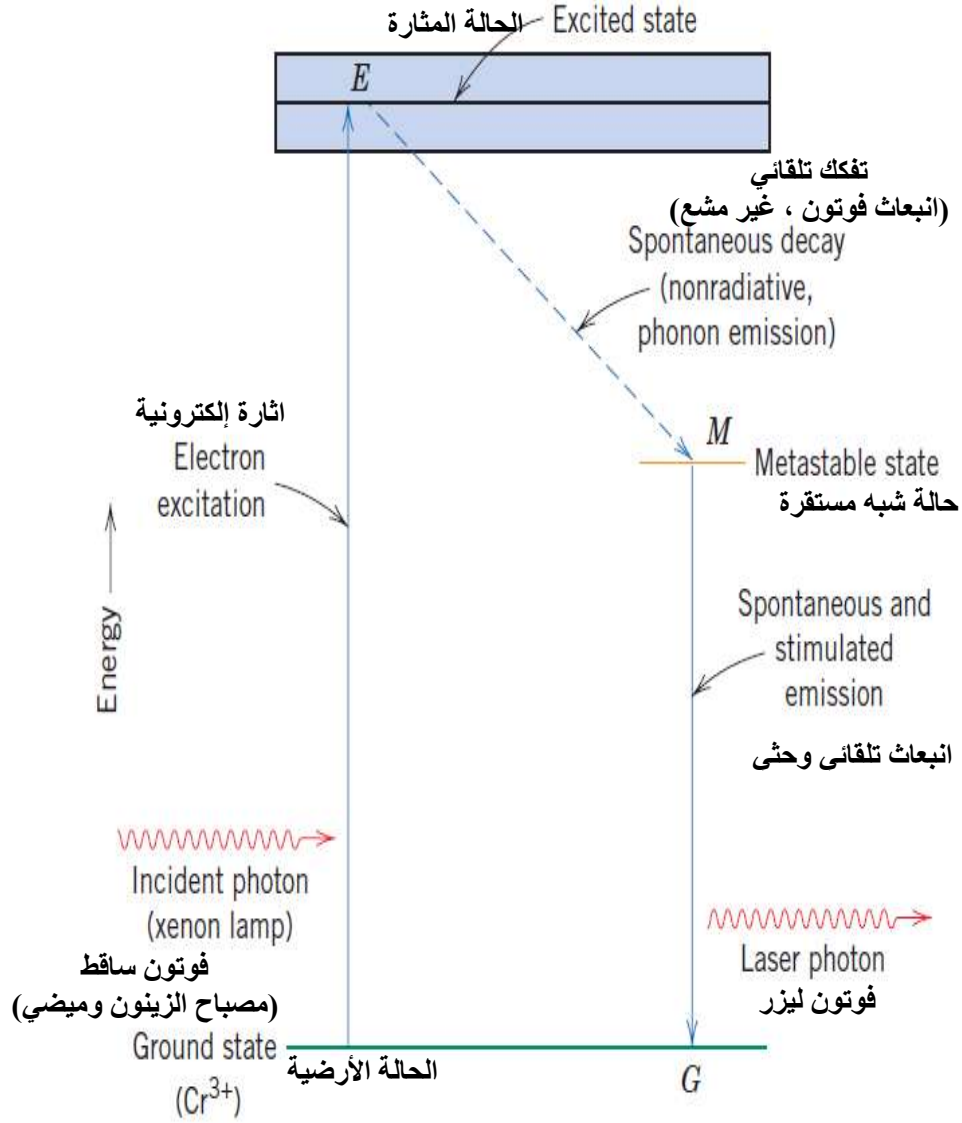
الياقوت هو ببساطة بلورة مفردة من  $Al_2O_3$  (الياقوت) التي يضاف إليها أيون  $Cr^{3+}$  بتركيز 0.05 %. يضيء الياقوت بضوء من مصباح الزينون الومضي كمصدر للإثارة، كما في الشكل (8.6).



شكل (8.6): رسم تخطيطي لليزر الياقوتي ومصابيح فلاش الزينون.

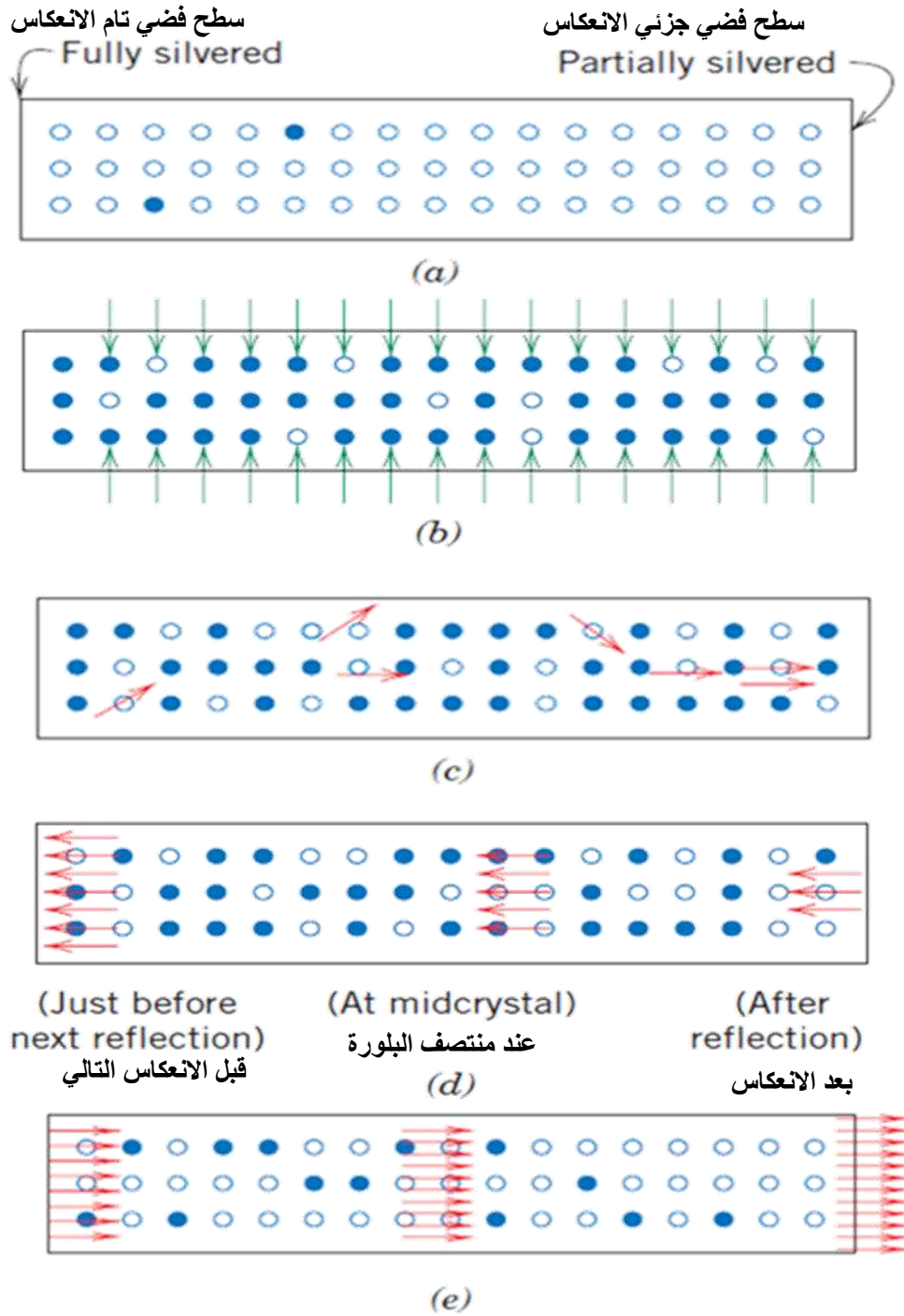
الآن، جميع أيونات  $Cr^{3+}$  في حالاتها الأرضية؛ أي أن الإلكترونات تملأ أدنى مستويات الطاقة، كما هو موضح تخطيطيًا (الشكل (8.7)). ومع ذلك، فإن الفوتونات ذات الطول الموجي 0.56 ميكرومتر من مصباح الزينون تثير الإلكترونات من أيونات  $Cr^{3+}$  إلى حالات طاقة أعلى. يمكن أن تتحلل هذه الإلكترونات مرة أخرى إلى حالتها الأساسية من خلال مسارين مختلفين. يتراجع بعضها مباشرة (المسار EG)؛ انبعاثات الفوتونات المرتبطة ليست جزءًا من شعاع الليزر. تتحلل الإلكترونات الأخرى إلى حالة متوسطة غير مستقرة (المسار EM) حيث قد تبقى لمدة تصل إلى 3 ملي ثانية

(ms) قبل الانبعاث التلقائي (المسار MG) من حيث العمليات الإلكترونية، 3 ملي ثانية هو وقت طويل نسبيًا، مما يعني أن عددًا كبيرًا من هذه الحالات غير المستقرة قد تصبح مشغولة. ويتحقق هذا الوضع من خلال التضخيم. إن انبعاث الفوتونات العفوي الأولي من قبل عدد قليل من هذه الإلكترونات هو الحافز الذي يطلق سيلاً من الانبعاثات من الإلكترونات المتبقية في الحالة غير المستقرة.



شكل (8.7): رسم تخطيطي لمستويات طاقة ليزر الياقوتي، يوضح مسارات الإثارة والتحلل الإلكتروني.

ويمكن توضيح ما يحدث في قضيب الليزر أثناء عملية الانبعاث الحثي وتضخيم الضوء في عملية إنتاج الليزر بالمخطط التالي (شكل (8.8)):

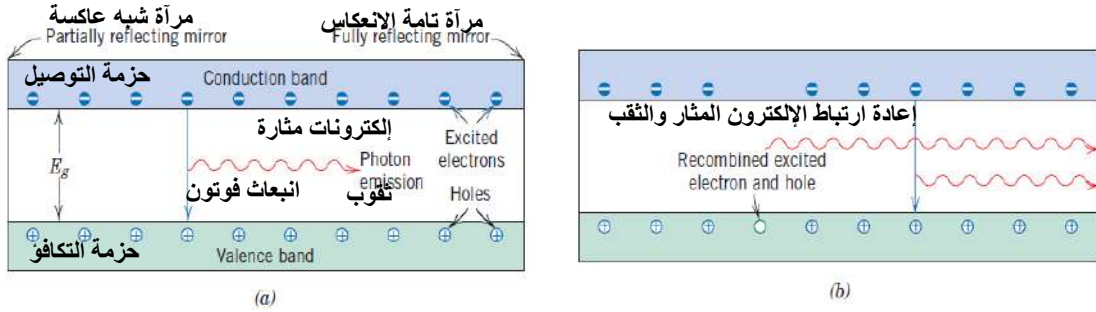


شكل (8.8): تمثيلات تخطيطية للانبعثات الحثي (المحفزة) والتضخيم لليزر الياقوت. (a) أيونات الكروم قبل الإثارة. (b) يتم تحفيز الإلكترونات في بعض أيونات الكروم إلى حالات طاقة أعلى بواسطة وميض ضوء الزينون. (c) يبدأ الانبعث من حالات الإلكترون غير المستقرة أو يتم تحفيزه بواسطة الفوتونات المنبعثة تلقائياً. (d) عند الانعكاس من الأطراف الفضية، تستمر الفوتونات في تحفيز الانبعثات أثناء اجتيازها لطول القضيب. (e) تنبعث الحزمة المتماسكة والمكثفة (أشعة الليزر) أخيراً من خلال الطرف الفضي جزئي الانعكاس.

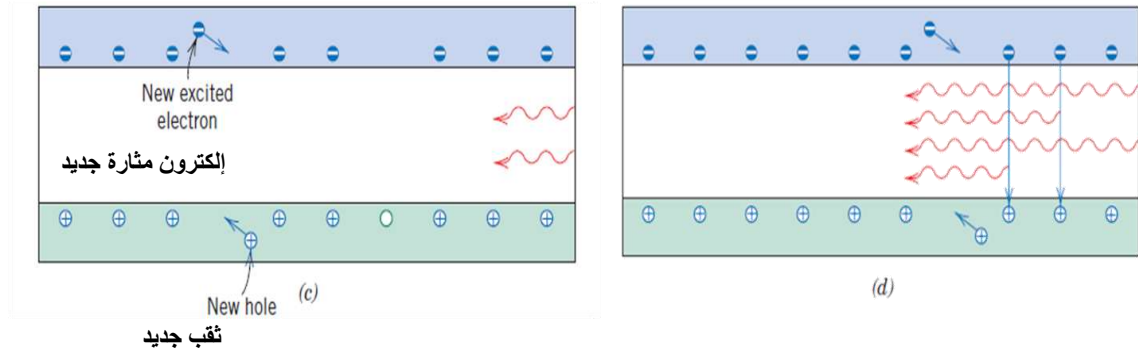
## (ب) ليزر زرنبيخيد الغاليوم GaAs Laser

يمكن أيضاً استخدام المواد شبه الموصلة مثل زرنبيخيد الغاليوم كأشعة ليزر تستخدم في مشغلات الأقراص المدمجة وفي صناعة وسائل الاتصالات الحديثة. وهنا يمكن تقديم تمثيلات تخطيطية لإعادة الارتباط الحثي (المحفزة) للإلكترونات المثارة في حزمة التوصيل مع وجود ثقب في حزمة التكافؤ الذي يؤدي إلى إنتاج شعاع الليزر.

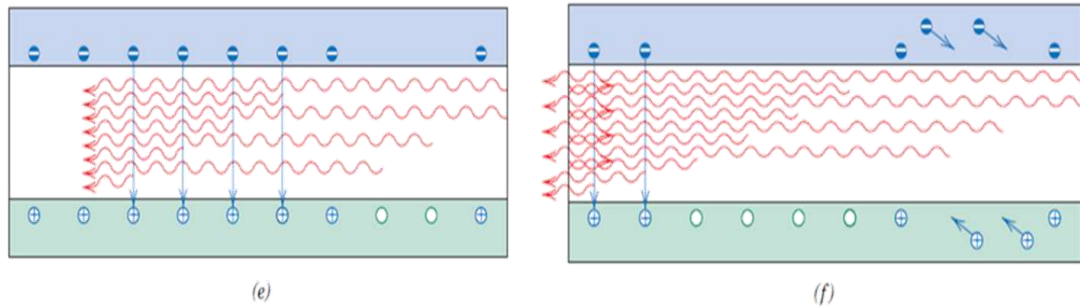
بالنسبة لليزر أشباه الموصلات، (a) يتحد إلكترون مثار واحد مع ثقب ؛ تنبعث الطاقة المرتبطة بإعادة الارتباط هذه في صورة فوتون من الضوء. (b) يحفز الفوتون المنبعث في (a) إعادة ارتباط إلكترون وثقب مثارة أخرى مما يؤدي إلى انبعاث فوتون آخر من الضوء.



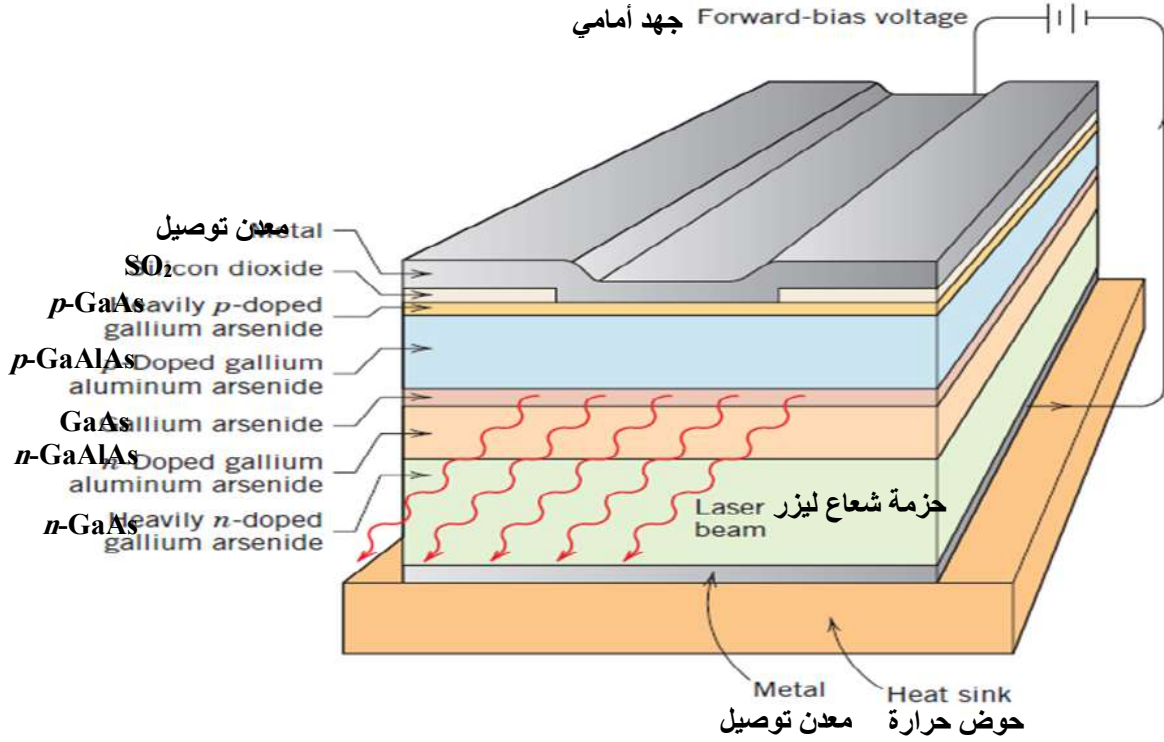
(c) الفوتونان المنبعثان في (a) و (b) لهما نفس الطول الموجي ويكونان في طور واحد مع بعضهما، تنعكس من خلال المرآة العاكسة بالكامل، وتعود مرة أخرى إلى شبه الموصل.



بالإضافة إلى ذلك، يتم توليد إلكترونات مثارة جديدة وثقوب جديدة بواسطة تيار يمر خلال شبه الموصل. (d) و (e) أثناء المضي قدماً عبر شبه الموصل، يتم تحفيز عمليات إعادة الارتباط أكثر بين الثقوب والإلكترونات المثارة، مما يؤدي إلى ظهور فوتونات إضافية من الضوء تصبح أيضاً جزءاً من شعاع الليزر أحادي اللون والمتماثل. (f) جزء من شعاع الليزر هذا من خلال المرآة العاكسة جزئياً عند أحد طرفي المادة شبه الموصلة.



الشكل (8.9) رسم تخطيطي يوضح المقطع العرضي للطبقي الليزر شبه موصل زرنيخيد الغاليوم GaAs= لاحظ أن الثقوب والإلكترونات المستثارة وشعاع الليزر تقتصر على طبقة GaAs بواسطة طبقات GaAlAs من النوعين n و p المجاورة.



الشكل (8.9) رسم تخطيطي يوضح المقطع العرضي للطبقي الليزر شبه موصل زرنيخيد الغاليوم GaAs.

## تمارين 8.1

1. احسب سرعة الضوء في الماس، الذي له ثابت عزل كهربائي قدره 5.5 (عند الترددات ضمن النطاق المرئي) وقابلية مغناطيسية تبلغ  $2.17 \times 10^5$ .
2. احسب الانعكاسية عند حدود الحبيبات، إذا كانت معاملات الانكسار للحبيبتين 1.544 و 1.553 في اتجاه انتشار الضوء.
3. يحتوي سيلينيد الزنك على فجوة نطاق تبلغ 2.58 فولت. على أي مدى من الأطوال الموجية للضوء المرئي يكون شفافاً؟
4. جزء الإشعاع غير المنعكس الذي ينتقل من خلال سمك 5 مم من مادة شفافة هو 0.95. إذا تمت زيادة السماكة إلى 12 مم، فما هو جزء الضوء الذي سينفذ؟
5. تبلغ قابلية النفاذية T لمادة شفافة بسماكة 15 مم للضوء الساقط عادة 0.80. إذا كان معامل انكسار هذه المادة 1.5، فاحسب سمك المادة التي ستنتج نفاذية قدرها 0.70. يجب الأخذ في الاعتبار جميع الفقد بالانعكاس.

## Chapter Nine الفصل التاسع

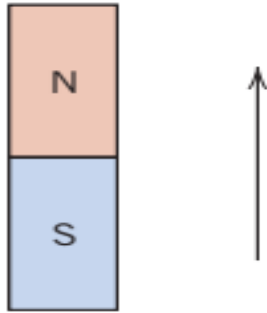
### 9. الخصائص المغناطيسية للمواد Magnetic Properties of Materials

تعتمد العديد من أجهزتنا التكنولوجية الحديثة على المغناطيسية والمواد المغناطيسية؛ وتشمل مولدات ومحولات الطاقة الكهربائية، والمحركات الكهربائية، والراديو، والتلفزيون، والهواتف، وأجهزة الكمبيوتر، ومكونات أنظمة إعادة إنتاج الصوت والفيديو.

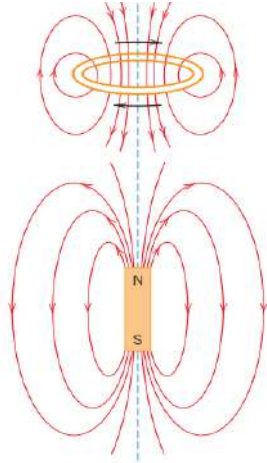
المغناطيسية، الظاهرة التي تؤكد بها المواد قوة أو تأثير جذاب أو مثير للاشمئزاز على المواد الأخرى، معروفة منذ آلاف السنين. ومع ذلك، فإن المبادئ والآليات الأساسية التي تفسر الظاهرة المغناطيسية معقدة ودقيقة، وقد استعصى فهمها على العلماء حتى الآونة الأخيرة نسبيًا.

#### 9.1. المفاهيم الأساسية Basic Concept

##### (أ) ثنائي القطب المغناطيسي Magnetic Dipoles



يتم توليد القوى المغناطيسية عن طريق تحريك الجسيمات المشحونة كهربائياً. قد يُنظر إلى ثنائي القطب المغناطيسي على أنه قضيب مغناطيس صغير يتكون من قطبين شمالي وجنوبي بدلاً من الشحنات الكهربائية الموجبة والسالبة. في المناقشة الحالية، يتم تمثيل عزم ثنائي القطب المغناطيسي بالأسهم، كما هو موضح في الشكل (9.1) الذي يظهر خطوط قوة المجال المغناطيسي حول حلقة التيار ومغناطيس القضيب. يتأثر ثنائي القطب المغناطيسي بالمجالات المغناطيسية بطريقة مماثلة للطريقة التي يتأثر بها ثنائي القطب الكهربائي بالمجالات الكهربائية.

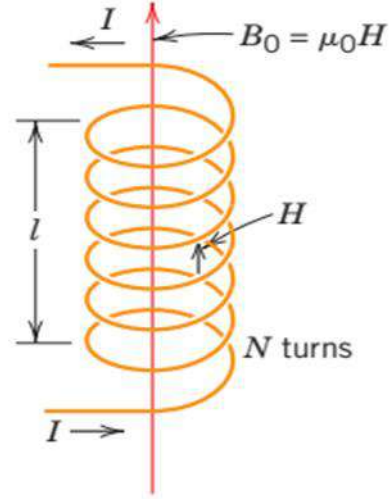
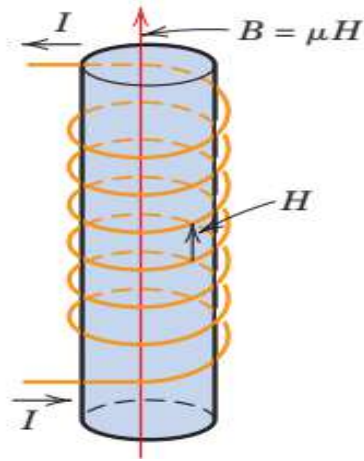


الشكل (9.1) الذي يظهر خطوط قوة المجال المغناطيسي حول حلقة التيار ومغناطيس القضيب.

##### (ب) متجهات المجال المغناطيسي Magnetic Field Vectors

قبل مناقشة أصل العزوم المغناطيسية في المواد الصلبة، سنصف السلوك المغناطيسي من حيث متجهات المجال المتعددة. يُشار إلى المجال المغناطيسي المطبق خارجياً، والذي يُسمى أحياناً شدة المجال المغناطيسي، بالرمز  $H$ . إذا كان المجال المغناطيسي مُولداً بواسطة ملف أسطواني (أو ملف لولبي)، كما موضح في الشكل (9.2) أو (9.3) يتكون من  $N$  لفة متقاربة، بطول  $l$ ، ويحمل تياراً مقداره  $I$ ، فإن

$$H = \frac{NI}{l}$$



شكل (9.3): كثافة الفيض المغناطيسي  $B$  داخل مادة صلبة تساوي حيث هي نفاذية المادة الصلبة.

شكل (9.2): يعتمد المجال المغناطيسي  $H$  الذي يولده ملف أسطواني على التيار  $I$  وعدد الدورات  $N$  وطول الملف  $l$ .

المجال المغناطيسي الناتج عن حلقة التيار والمغناطيس القضيب في الشكل أعلاه هو مجال  $H$ . ووحدات  $H$  هي أمبير لكل متر، أو ببساطة أمبير لكل متر. يمثل الحث المغناطيسي، أو كثافة التدفق المغناطيسي، والمُشار إليها بالرمز  $B$ ، مقدار شدة المجال الداخلي داخل مادة معرضة لمجال  $H$ . ووحدات  $B$  هي تسلا (أو ويبر لكل متر مربع)  $\text{tesla} = \text{webers per square meter}$ .

كلٌّ من  $B$  و  $H$  متجهان للمجال، يتميزان ليس فقط بالقدرة، بل أيضًا بالاتجاه في الفضاء. ترتبط شدة المجال المغناطيسي وكثافة التدفق وفقًا لـ

$$B = \mu H$$

يُطلق على المعامل  $\mu$  اسم النفاذية، وهي خاصية للوسط الذي يمر عبره مجال  $H$  ويُقاس فيه  $B$ . تُقاس النفاذية بوحدة ويبر/أمبير-متر (Wb/A-m) أو هنري/متر (H/m).

في الفراغ،

$$B_0 = \mu_0 H$$

حيث  $\mu_0$  هي نفاذية الفراغ، وهي ثابت عالمي، بقيمة  $4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$  ( $1.257 \times 10^{-6} \text{ H/m}$ ). تمثل المعلمة  $B_0$  كثافة التدفق داخل الفراغ.

يمكن استخدام عدة معايير لوصف الخواص المغناطيسية للمواد الصلبة. أحدها هو نسبة نفاذية المادة إلى نفاذيتها في الفراغ، أو

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

حيث تُسمى  $\mu_r$  النفاذية النسبية، وهي لا وحدة لها. النفاذية أو النفاذية النسبية للمادة هي مقياس لدرجة قابلية المادة للتمغنط.

كمية مجال أخرى،  $M$ ، تسمى مغناطيسية المادة الصلبة، يتم تعريفها بالتعبير

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

في وجود مجال  $H$ ، تميل العزوم المغناطيسية داخل المادة إلى أن تصبح متوافقة مع المجال وتعزيزه بحكم مجالاتها المغناطيسية؛ الحد  $\mu_0 M$  في المعادلة أعلاه هو مقياس لهذه المساهمة.

إن مقدار  $M$  يتناسب مع المجال المطبق على النحو التالي:

$$M = \chi_m H$$

و  $\chi_m$  تُسمى القابلية المغناطيسية، وهي لا وحدة لها. ترتبط القابلية المغناطيسية بالنفاذية النسبية كما يلي:

$$\chi_m = \mu_r - 1$$

يوجد نظير عازل لكلٍ من معلمات المجال المغناطيسي السابقة. مجالاً  $B$  و  $H$ ، على التوالي، يُناظران الإزاحة العازلة  $D$  والمجال الكهربائي  $E$ ، بينما تُوازي النفاذية  $\mu$  السماحية  $\epsilon$ . علاوةً على ذلك، فإن المغناطيسية  $M$  والاستقطاب  $P$  مُرتبطان.

الجدول (9.1) يعطي الوحدات المغناطيسية وعوامل التحويل للنظام الدولي SI و نظام سم - جم - ثانية.

## 9.2. أصول العزوم المغناطيسية =Origins of Magnetic Moments

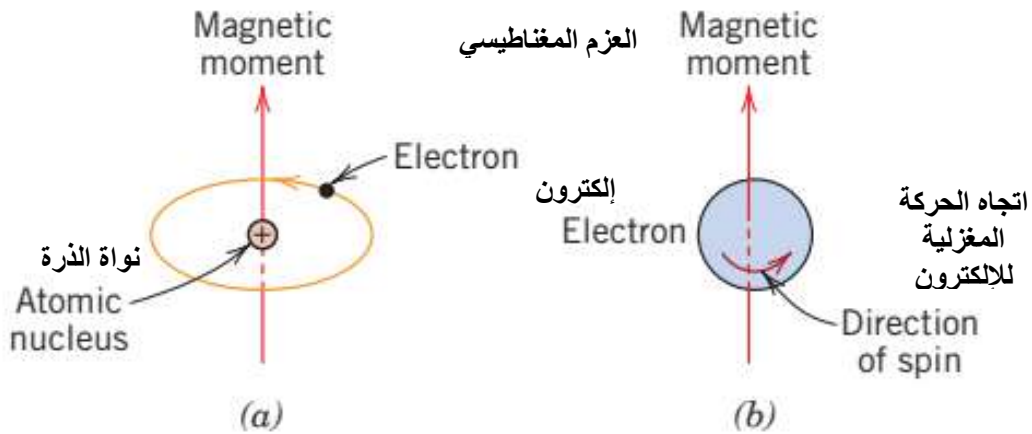
الخواص المغناطيسية العيانية للمواد هي نتيجة للعزوم المغناطيسية المرتبطة بالإلكترونات الفردية. لكل إلكترون في الذرة عزوم مغناطيسية تنبع من مصدرين. أحدهما مرتبط بحركته المدارية حول النواة (الشكل (a 9.4)). ويمكن أيضاً تصور كل إلكترون وكأنه يدور حول محور؛ أما العزم المغناطيسي الآخر فينشأ من دورانه المغزلي، الموجه على طول الدوران المغزلي (الشكل (b 9.4)).

العزم المغناطيسي الأساسي هو **مغناطيسية بور** أو يطلق عليه **مغنون بور**  $\mu_B$ ، وقيمته 9.27  $\times 10^{-24}$  أمبير-متر مربع. لكل إلكترون في الذرة، يكون العزم المغناطيسي المغزلي  $\mu_B \pm$  (زائد للدوران لأعلى، ناقص للدوران لأسفل). علاوة على ذلك، مساهمة العزم المغناطيسي المداري تساوي  $m_I \mu_B$ ؛ حيث  $m_I$  هو العدد الكمي

الجدول (9.1) يعطي الوحدات المغناطيسية وعوامل التحويل للنظام الدولي SI و نظام سم - جم - ثانية.

| Quantity                          | Symbol                               | SI Units                                |                     | cgs-emu Unit            | Conversion                                               |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------|
|                                   |                                      | Derived                                 | Primary             |                         |                                                          |
| Magnetic induction (flux density) | $B$                                  | tesla (Wb/m <sup>2</sup> ) <sup>a</sup> | kg/s-C              | gauss                   | 1 Wb/m <sup>2</sup> = 10 <sup>4</sup> gauss              |
| Magnetic field strength           | $H$                                  | amp-turn/m                              | C/m-s               | oersted                 | 1 amp-turn/m = 4 $\pi$ $\times$ 10 <sup>-3</sup> oersted |
| Magnetization                     | $M$ (SI)<br>$I$ (cgs-emu)            | amp-turn/m                              | C/m-s               | maxwell/cm <sup>2</sup> | 1 amp-turn/m = 10 <sup>-3</sup> maxwell/cm <sup>2</sup>  |
| Permeability of a vacuum          | $\mu_0$                              | henry/m <sup>b</sup>                    | kg-m/C <sup>2</sup> | Unitless (emu)          | 4 $\pi$ $\times$ 10 <sup>-7</sup> henry/m = 1 emu        |
| Relative permeability             | $\mu_r$ (SI)<br>$\mu'$ (cgs-emu)     | Unitless                                | Unitless            | Unitless                | $\mu_r = \mu'$                                           |
| Susceptibility                    | $\chi_m$ (SI)<br>$\chi'_m$ (cgs-emu) | Unitless                                | Unitless            | Unitless                | $\chi_m = 4\pi\chi'_m$                                   |

<sup>a</sup> Units of the weber (Wb) are volt-seconds.  
<sup>b</sup> Units of the henry are webers per ampere.

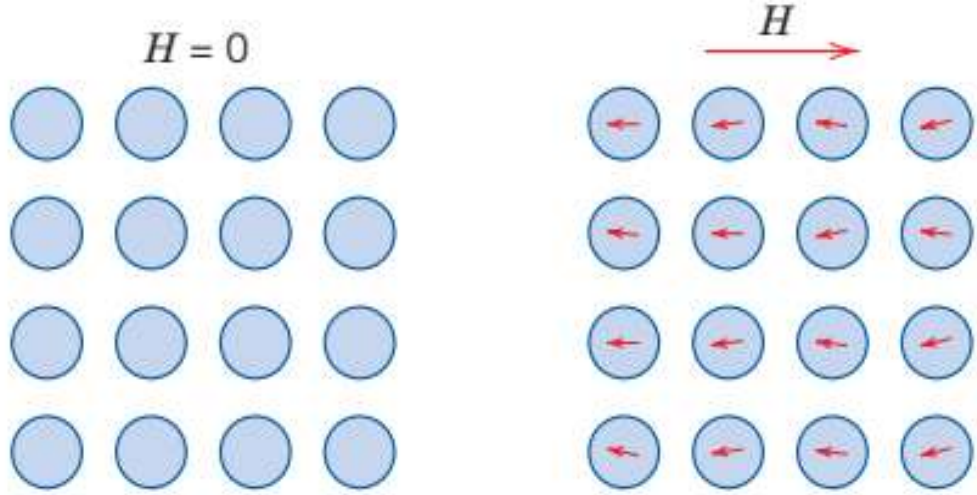


الشكل (9.1): إثبات العزم المغناطيسي المرتبط بـ (a) إلكترون مداري و (b) إلكترون مغزلي.

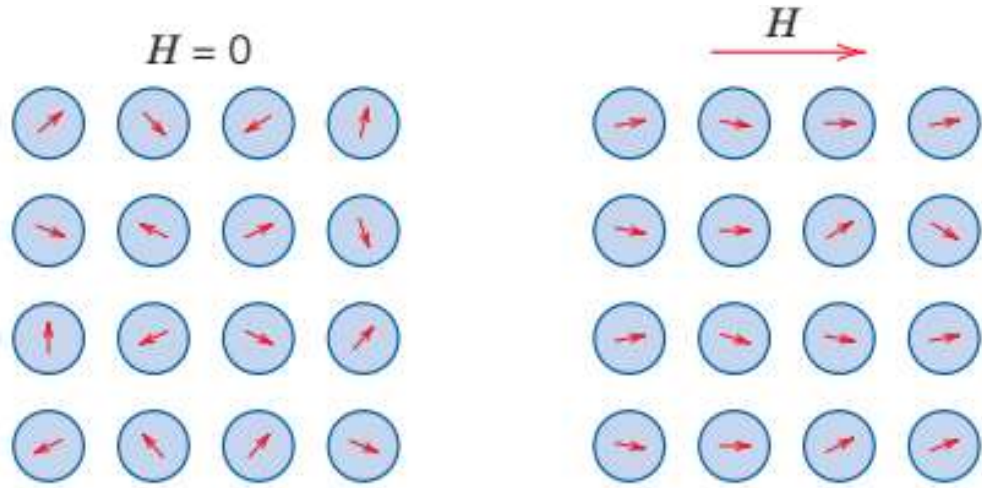
في كل ذرة على حدة، تلغي العزوم المدارية لبعض أزواج الإلكترونات بعضها البعض؛ وهذا ينطبق أيضًا على عزوم الدوران المغزلي. على سبيل المثال، ستلغي عزم الدوران المغزلي للإلكترون الذي يدور لأعلى عزم الدوران المغزلي للإلكترون الذي يدور لأسفل. إذن، فإن العزم المغناطيسي الصافي للذرة هو مجرد مجموع العزم المغناطيسي لكل إلكترون من الإلكترونات المكونة، بما في ذلك المساهمات المدارية والمغزلية، مع الأخذ في الاعتبار إلغاء العزم. بالنسبة للذرة التي تملأ أغلفة الإلكترونات أو الأغلفة الفرعية بالكامل، عند أخذ جميع الإلكترونات في الاعتبار، يكون هناك إلغاء كامل لكل من العزوم المدارية وللعزوم المغزلية. وبالتالي فإن المواد المكونة من ذرات ذات أغلفة إلكترونية مملوءة بالكامل ليست قادرة على أن تكون ممغنطة بشكل دائم.

### 9.3. الديامغناطيسية والبارامغناطيسية Diamagnetism & Paramagnetism

الديامغناطيسية Diamagnetism هو شكل ضعيف جدًا من المغناطيسية غير دائم ويستمر فقط أثناء تطبيق مجال خارجي. يحدث بسبب تغيير في الحركة المدارية للإلكترونات بسبب مجال مغناطيسي مطبق. وبالتالي، فإن النفاذية النسبية  $\mu_r$  أقل من الوحدة (ومع ذلك، بشكل طفيف جدًا فقط)، والقابلية المغناطيسية  $\chi_m$  سالبة؛ أي أن حجم المجال  $B$  داخل مادة صلبة مغناطيسية أقل من ذلك في الفراغ. تكون قابلية الحجم  $\chi_m$  للمواد الصلبة ذات المغناطيسية الديامغناطيسية في حدود  $10^{-5}$  - (الشكل 9.5a).



(a)



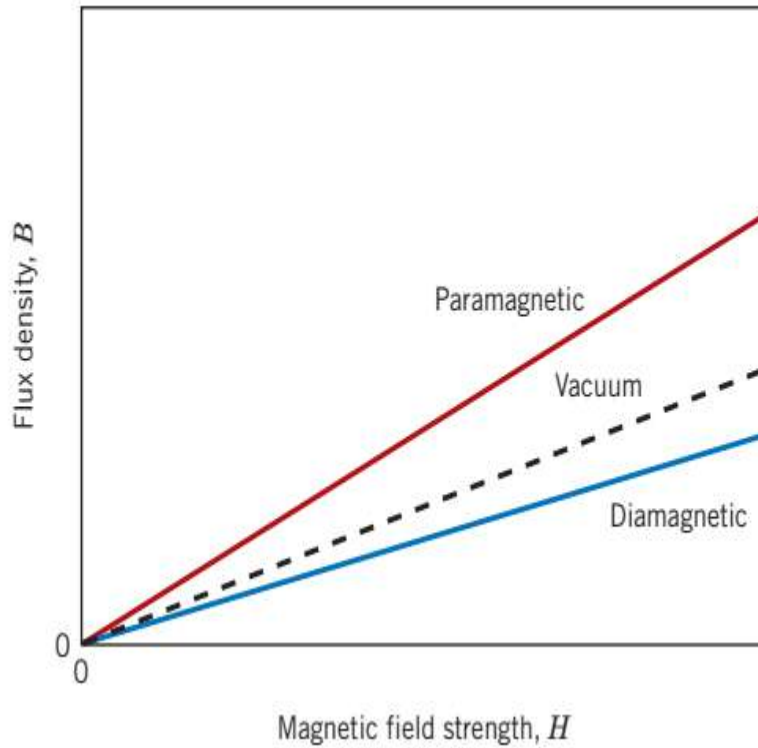
(b)

شكل (9.5): (a) تكوين ثنائي القطب الذري لمادة ديامغناطيسية مع وبدون مجال مغناطيسي. في حالة عدم وجود مجال خارجي، لا توجد أقطاب ثنائية؛ في وجود مجال، يتم حث الأقطاب الثنائية التي تتحاذى عكس اتجاه المجال. تشمل هذه الفئة الغازات الخاملة (He، Ne، Ar، إلخ) بالإضافة إلى بعض المواد الأيونية. (b) تكوين ثنائي القطب الذري مع وبدون مجال مغناطيسي خارجي لمادة بارامغناطيسية.

بالنسبة لبعض المواد الصلبة، تمتلك كل ذرة عزم ثنائي القطب دائم بسبب الإلغاء غير الكامل للدوران المغزلي للإلكترونات و/أو العزم المغناطيسي المداري. في غياب مجال مغناطيسي خارجي، تكون اتجاهات هذه العزوم المغناطيسية الذرية عشوائية، بحيث لا تمتلك قطعة من المادة مغنطة عيانية صافية. هذه الثنائيات الذرية حرة في الدوران، وتنتج المغناطيسية البارامغناطيسية Paramagnetism عندما تتم محاذاتها بشكل تفضيلي، عن طريق الدوران، مع مجال خارجي كما هو موضح في الشكل (9.5 b).

وهذا يؤدي إلى نفاذية نسبية أكبر من الوحدة، وإلى قابلية مغناطيسية صغيرة نسبياً ولكنها إيجابية. تتراوح القابلية المغناطيسية للمواد البارامغناطيسية من حوالي  $10^{-5}$  إلى  $10^{-2}$ .

تعتبر كل من المواد الدايمغناطيسية والمواد البارامغناطيسية غير مغناطيسية لأنها تظهر مغناطيسية فقط عندما تكون في وجود مجال مغناطيسي خارجي. الشكل (9.6) يظهر تمثيل تخطيطي لكثافة التدفق  $B$  مقابل قوة المجال المغناطيسي  $H$  للمواد ذات المغناطيسية الدايمغناطيسية والمغناطيسية البارامغناطيسية، مقارنة بالفراغ. حيث يقع منحنى المواد البارامغناطيسية أعلى منحنى الفراغ (أكبر قيمة ميل)، بينما منحنى المواد الدايمغناطيسية يقع أسفل منحنى الفراغ (أي يمتلك ميل منحنى أقل). قيم القابلية المغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة للمواد الدايمغناطيسية و البارامغناطيسية مدونة في الجدول (9.2).



شكل (9.6): تمثيل تخطيطي لكثافة التدفق  $B$  مقابل قوة المجال المغناطيسي  $H$  للمواد الدايمغناطيسية والمواد البارامغناطيسية مقارنة بالفراغ.

جدول (9.2): القابلية المغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة لبعض المواد الدايمغناطيسية و البارامغناطيسية.

| <i>Diamagnetics</i> |                                                          | <i>Paramagnetics</i> |                                                          |
|---------------------|----------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|
| <i>Material</i>     | <i>Susceptibility</i><br>$\chi_m$ (volume)<br>(SI units) | <i>Material</i>      | <i>Susceptibility</i><br>$\chi_m$ (volume)<br>(SI units) |
| Aluminum oxide      | $-1.81 \times 10^{-5}$                                   | Aluminum             | $2.07 \times 10^{-5}$                                    |
| Copper              | $-0.96 \times 10^{-5}$                                   | Chromium             | $3.13 \times 10^{-4}$                                    |
| Gold                | $-3.44 \times 10^{-5}$                                   | Chromium chloride    | $1.51 \times 10^{-3}$                                    |
| Mercury             | $-2.85 \times 10^{-5}$                                   | Manganese sulfate    | $3.70 \times 10^{-3}$                                    |
| Silicon             | $-0.41 \times 10^{-5}$                                   | Molybdenum           | $1.19 \times 10^{-4}$                                    |
| Silver              | $-2.38 \times 10^{-5}$                                   | Sodium               | $8.48 \times 10^{-6}$                                    |
| Sodium chloride     | $-1.41 \times 10^{-5}$                                   | Titanium             | $1.81 \times 10^{-4}$                                    |
| Zinc                | $-1.56 \times 10^{-5}$                                   | Zirconium            | $1.09 \times 10^{-4}$                                    |

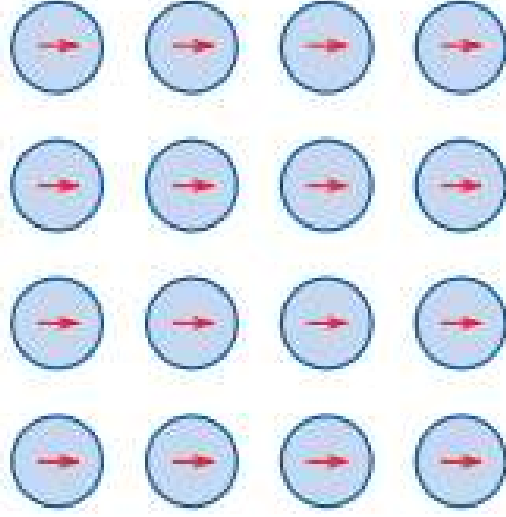
#### 9.4. الفيرومغناطيسية Ferromagnetism

تمتلك بعض المواد المعدنية عزم مغناطيسي دائم في غياب مجال خارجي، وتظهر مغناطيسية كبيرة جدًا ودائمة. هذه هي خصائص المغناطيسية الحديدية، ويتم عرضها بواسطة المعادن الانتقالية الحديد (مثل BCC  $\alpha$  ferrite) والكوبالت والنيكل وبعض المعادن الأرضية النادرة مثل الجادولينيوم (Gd). يمكن أن تصل القابلية المغناطيسية إلى  $10^6$  للمواد المغناطيسية الحديدية. وبالتالي،  $H < M$ ، ونكتب،

$$B \cong \mu_0 M$$

تنتج العزوم المغناطيسية الدائمة في المواد المغناطيسية الحديدية عن العزوم المغناطيسية الذرية بسبب دوران الإلكترون المغزلي غير الملغى نتيجة للبنية الإلكترونية. هناك أيضًا مساهمة عزم مغناطيسي مداري صغيرة مقارنة بعزم الدوران المغزلي. الشكل (9.7) يوضح رسم تخطيطي للمحاذاة المتبادلة للتنايات الذرية لمادة فيرومغناطيسية، والتي ستكون موجودة حتى في حالة عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي. توجد محاذاة الدوران المتبادلة هذه على مناطق كبيرة الحجم نسبيًا من البلورة تسمى المجالات domains.

$$H = 0$$



شكل (9.7): رسم تخطيطي للمحاذاة المتبادلة للثنائيات الذرية لمادة فيرومغناطيسية.

أقصى مغناطيسية ممكنة، أو **مغناطيسية التشبع** (saturation magnetization)  $(M_s)$  لمادة فيرومغناطيسية، تُمثل المغناطيسية الناتجة عن محاذاة جميع ثنائيات الأقطاب المغناطيسية في قطعة صلبة مع المجال الخارجي؛ كما توجد كثافة فيض التشبع مقابلة  $(B_s)$ . مغناطيسية التشبع تساوي حاصل ضرب العزم المغناطيسي الصافي لكل ذرة في عدد الذرات الموجودة. لكل من الحديد والكوبالت والنيكل، تبلغ العزوم المغناطيسية الصافية لكل ذرة 2.22 و 1.72 و 0.60 مغنطون بور Bohr magneton ، على التوالي.

### مسألة 9.1

احسب (أ) مغنطة التشبع و (ب) كثافة الفيض التشبع للنيكل، والتي لها كثافة  $8.90 \text{ g/cm}^3$ .

(أ) مغنطة التشبع هي مجرد حاصل ضرب عدد مغنطيسات أو مغنطون بور لكل ذرة (0.60 كما هو موضح أعلاه)، وحجم مغناطيسية بور وعدد  $N$  من الذرات لكل متر مكعب، أو

$$M_s = 0.60 \mu_B N$$

الآن، يرتبط عدد الذرات لكل متر مكعب،  $N$  بالكثافة،  $\rho$  والوزن الذري،  $A_{Ni}$  وعدد أفوجادرو  $N_A$  على النحو التالي:

$$N = \frac{\rho N_A}{A_{Ni}}$$

$$= \frac{(8.90 \times 10^6 \text{ g/m}^3)(6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})}{58.71 \text{ g/mol}}$$

$$= 9.13 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3$$

$$M_s = \left( \frac{0.60 \text{ Bohr magneton}}{\text{atom}} \right) \left( \frac{9.27 \times 10^{-24} \text{ A-m}^2}{\text{Bohr magneton}} \right) \left( \frac{9.13 \times 10^{28} \text{ atoms}}{\text{m}^3} \right)$$

$$= 5.1 \times 10^5 \text{ A/m}$$

(ب) كثافة فيض التشبع هي فقط

$$B_s = \mu_0 M_s$$

$$= \left( \frac{4\pi \times 10^{-7} \text{ H}}{\text{m}} \right) \left( \frac{5.1 \times 10^5 \text{ A}}{\text{m}} \right)$$

$$= 0.64 \text{ tesla}$$

## 9.5. الفيررومغناطيسية المضادة و الفيريمغناطيسية Antiferromagnetism & Ferrimagnetism

### 9.5.1. الفيررومغناطيسية المضادة Antiferromagnetism

تحدث ظاهرة اقتران العزم المغناطيسي هذه بين الذرات أو الأيونات المتجاورة في مواد أخرى غير تلك الفيررومغناطيسية. في إحدى هذه المجموعات، ينتج عن هذا الاقتران محاذاة مضادة للتوازي؛ تسمى محاذاة لعزوم الدوران المغزلي للذرات أو الأيونات المجاورة في اتجاهات متعكسة تمامًا بمضاد الفيررومغناطيسية. أكسيد المنغنيز (MnO) هو أحد المواد التي تعرض هذا السلوك. أكسيد المنغنيز هو مادة سيراميكية ذات طابع أيوني، ولها كل من أيونات المنغنيز  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{O}^{2-}$ . لا يرتبط أي عزم مغناطيسي صافية بأيونات  $\text{O}^{2-}$ ، حيث يوجد إلغاء كامل لكل من العزوم مغزلية والمدارية لأيون الأكسيد. ومع ذلك، تمتلك أيونات  $\text{Mn}^{2+}$  عزم مغناطيسي صافي تكون في الغالب من أصل مغزلي. يتم ترتيب أيونات  $\text{Mn}^{2+}$  هذه في البنية البلورية بحيث تكون عزم الأيونات المجاورة متقابلة (غير متوازية antiparallel) كما هو ملاحظ في الشكل (9.8) والذي يمثل تمثيل تخطيطي للمحاذاة المضادة للتوازي للعزم المغناطيسي المغزلي لأكسيد المنغنيز المضاد للمغناطيسية.

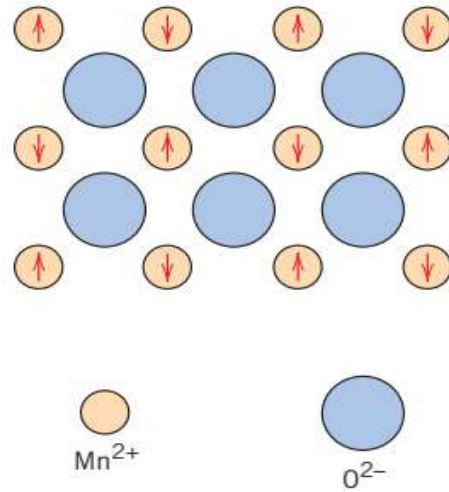
### 9.5.2. الفيريمغناطيسية Ferrimagnetism

تظهر بعض السيراميك أيضًا مغنطة دائمة، تسمى المغناطيسية الحديدية. تتشابه الخصائص المغناطيسية العيانية للفيررومغناطيسات والفيريمغناطيسات؛ يكمن التمييز في مصدر العزوم المغناطيسية الصافية. يتم توضيح مبادئ

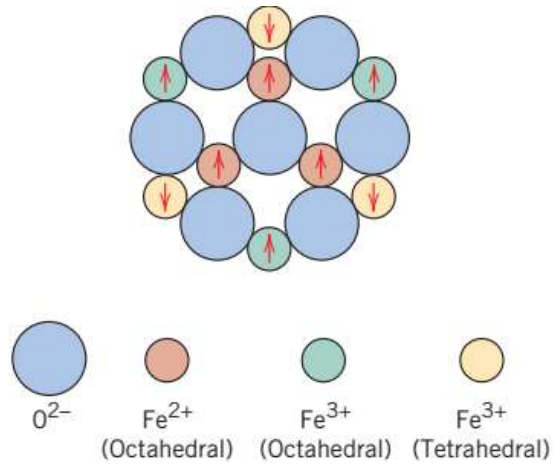
الفيريمغناطيسية الفيريت المكعب،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (cubic ferrites) يمكن كتابة الصيغة الخاصة بـ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  كـ  $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$  حيث توجد أيونات الحديد في كل من حالات التكافؤ  $2+$  و  $3+$  بنسبة 1:2. يوجد عزم مغناطيسي للدوران الصافي لكل أيون  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$ ، والذي يتوافق مع 4 و 5 بور مغنتون، على التوالي، لنوعي الأيونات. علاوة على ذلك، فإن أيونات  $\text{O}^{2-}$  محايدة مغناطيسياً.

الرسم تخطيطي (شكل (9.9)) يوضح تكوين العزم المغزلي المغناطيسي لأيونات  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  في  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  هناك تداخلات اقتران مغزلي مضادة للتوازي بين أيونات الحديد، مماثلة في طبيعتها للفيرومغناطيسية المضادة ومع ذلك، ينشأ العزم الفيريمغناطيسية الصافية من الإلغاء غير الكامل للعزوم المغزلية.

شكل (9.8): تمثيل تخطيطي للمحاذاة المضادة للتوازي للعزم المغناطيسي المغزلي لأكسيد المنغنيز المضاد للمغناطيسية.



شكل (9.9): الرسم تخطيطي لتكوين العزم المغزلي المغناطيسي لأيونات  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  في  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ينشأ العزم الفيريمغناطيسية الصافية.



الجدول (9.3) يوضح توزيع العزوم المغناطيسية المغزلية لأيونات الحديد في الفيريت المكعبي  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . يلاحظ أن العزوم المغزلية الناتجة عن أيونات  $\text{Fe}^{3+}$  تلغي بالكامل لأن أحدها سوف يلغي الآخر في الموقع رباعية الأوجه أو ثمانية الأوجه، بينما أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  تتواجد في بيئة بلورية واحدة هي في المواقع ثمانية الأوجه فقط، وبالتالي يبقى العزوم المغناطيسية المغزلية لهذه الأيونات تعطي العزم المغناطيسي الصافي للعزم الفيريميغناطيسي للمادة.

جدول (9.3): توزيع العزوم المغناطيسية المغزلية لأيونات الحديد في الفيريت المكعبي  $\text{Fe}_3\text{O}_4^a$

| <i>Cation</i>    | <i>Octahedral Lattice Site</i>           | <i>Tetrahedral Lattice Site</i>          | <i>Net Magnetic Moment</i>                                        |
|------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| $\text{Fe}^{3+}$ | ↑ ↑ ↑ ↑<br>↑ ↑ ↑ ↑<br>↑ ↑ ↑ ↑<br>↑ ↑ ↑ ↑ | ↓ ↓ ↓ ↓<br>↓ ↓ ↓ ↓<br>↓ ↓ ↓ ↓<br>↓ ↓ ↓ ↓ | إلغاء كامل للعزم<br>المغناطيسي الصافي<br>Complete<br>cancellation |
| $\text{Fe}^{2+}$ | ↑ ↑ ↑ ↑<br>↑ ↑ ↑ ↑                       | —                                        | ↑ ↑ ↑ ↑<br>↑ ↑ ↑ ↑                                                |

<sup>a</sup> Each arrow represents the magnetic moment orientation for one of the cations.  
كل سهم يمثل توجيه العزم المغناطيسي المغزلي لأحد الكاتيونات

والجدول (9.4) يعطي قيم العزم المغناطيسي الصافي (معبرا عنها بمغنتون بور) لبعض من العناصر الانتقالية التي تظهر خواص فيريميغناطيسية.

جدول (9.4): العزوم المغناطيسية الصافية لستة من العناصر الانتقالية.

| <i>Cation</i>    | <i>Net Spin Magnetic Moment (Bohr magnetons)</i> |
|------------------|--------------------------------------------------|
| $\text{Fe}^{3+}$ | 5                                                |
| $\text{Fe}^{2+}$ | 4                                                |
| $\text{Mn}^{2+}$ | 5                                                |
| $\text{Co}^{2+}$ | 3                                                |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 2                                                |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 1                                                |

## مسألة 9.2

احسب مغنطة التشبع لـ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مع العلم أن كل خلية وحدة مكعبة تحتوي على 8 أيونات من  $\text{Fe}^{2+}$  و 16 أيون من  $\text{Fe}^{3+}$  أيونات، وأن طول حافة خلية الوحدة  $0.839 \text{ nm}$ .

يتم حل هذه المسألة بطريقة مماثلة للمسألة التي تم حلها 9.1، باستثناء أن الأساس الحسابي هو لكل خلية وحدة مقابل لكل ذرة أو أيون. ستكون مغنطة التشبع مساوية لحاصل ضرب العدد  $N'$  من مغنطون بور Bohr magnetons لكل متر مكعب من  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  والعزم المغناطيسي لكل مغنطون بور  $\mu_B$  Bohr magneton.

$$M_s = N' \mu_B$$

الآن،  $N'$  هو مجرد عدد مغنطون بور Bohr magnetons لكل خلية وحدة،  $n_B$  مقسوماً على وحدة حجم الخلية،  $V_c$ .

$$N' = \frac{n_B}{V_c}$$

مرة أخرى، ينتج التمتع الصافي من الأيونات فقط. نظراً لوجود 8 أيونات من  $\text{Fe}^{2+}$  لكل خلية وحدة و 4 مغنطون بور لكل أيون  $\text{Fe}^{2+}$ ، فإن  $n_B$  يساوي 32. علاوة على ذلك، فإن خلية الوحدة هي مكعب،  $V_c = a^3$ ، وكونها طول حافة خلية الوحدة. ولذلك،

$$M_s = \frac{n_B \mu_B}{a^3}$$

$$= \frac{(32 \text{ Bohr magnetons/unit cell})(9.27 \times 10^{-24} \text{ A-m}^2/\text{Bohr magneton})}{(0.839 \times 10^{-9} \text{ m})^3/\text{unit cell}}$$

$$= 5.0 \times 10^5 \text{ A/m}$$

## تمارين 9.1

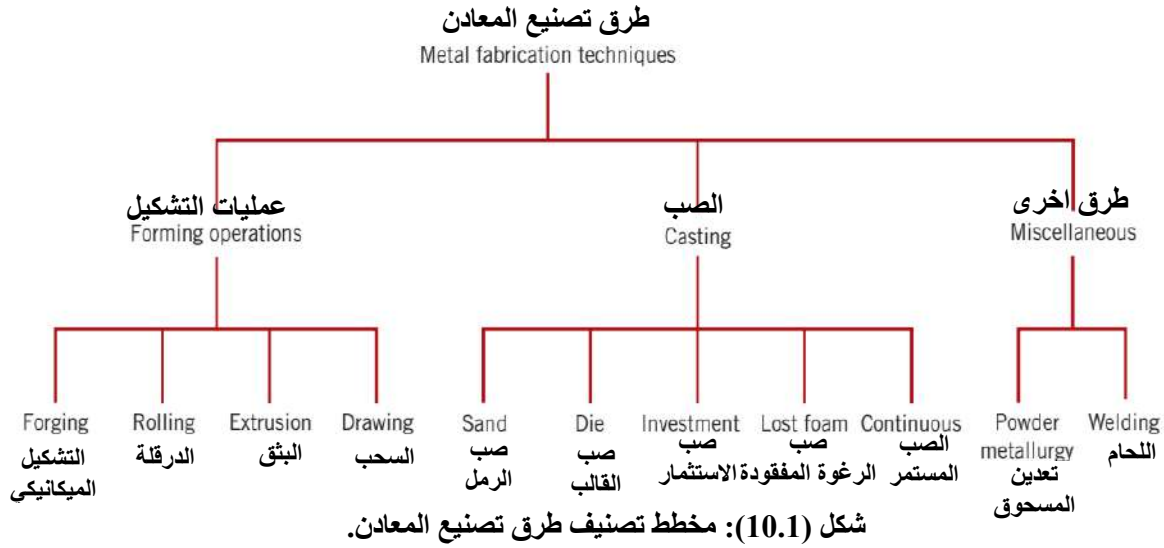
1. ملف من سلك بطول 0.25 متر وبه 400 لفة يحمل تيار 15 أمبير.
  - (أ) ما مقدار قوة المجال المغناطيسي  $H$ ؟
  - (ب) احسب كثافة الفيض المغناطيسي  $B$  إذا كان الملف في مكينة كهربائية.
  - (ج) احسب كثافة الفيض داخل قضيب من الكروم الموجود داخل الملف. القابلية المغناطيسية للكروم هي  $3.13 \times 10^{-4}$ .
  - (د) احسب قيمة المغنطة  $M$ .
2. احسب (أ) مغنطة التشبع و (ب) كثافة فيض التشبع للحديد، والتي لها عزم مغناطيسي صافٍ لكل ذرة يبلغ 2.2 مغنون بور، وكثافته هي  $7.87 \text{ g/cm}^3$ .
3. تأكد من وجود 1.72 مغنون بور مرتبطة بكل ذرة كوبالت، بالنظر إلى أن مغنطة التشبع هي 1.45  $\times 10^6 \text{ A/m}$  أن الكوبالت له بنية بلورية HCP بنصف قطر ذري 0.1253 نانومتر ونسبة  $c/a$  1.623.
4. يمكن كتابة الصيغة الكيميائية للفريت النحاسي في صورة  $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_8$  نظراً لوجود ثماني وحدات صيغة لكل خلية وحدة. إذا كانت هذه المادة لها مغنطة تشبع تبلغ  $1.35 \times 10^6 \text{ A/m}$  وكثافة 5.40  $\text{g/cm}^3$ ، فقم بتقدير عدد مغنون بور المرتبطة بكل أيون  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Chapter Ten الفصل العاشر

### 10. تصنيع المواد ومعالجتها Fabrication & Processing of Materials

#### 10.1. تصنيع المعادن ومعالجتها Fabrication & Processing of Metals

عادة ما تسبق تقنيات تصنيع المعادن عمليات التكرير والسبايك والمعالجة الحرارية في كثير من الأحيان التي تنتج سبائك ذات الخصائص المطلوبة. تشمل تصنيفات تقنيات التصنيع طرق تشكيل المعادن المختلفة، والصب، ومسحوق المعادن، واللحام، والتشغيل الآلي؛ وغالبًا ما يجب استخدام اثنين أو أكثر منها قبل الانتهاء من القطعة. تعتمد الطرق المختارة على عدة عوامل؛ أهمها خصائص المعدن، وحجم وشكل القطعة النهائية، وبالطبع التكلفة. يتم تصنيف تقنيات تصنيع المعادن التي نناقشها وفقًا للمخطط الموضح في الشكل (10.1) أدناه:

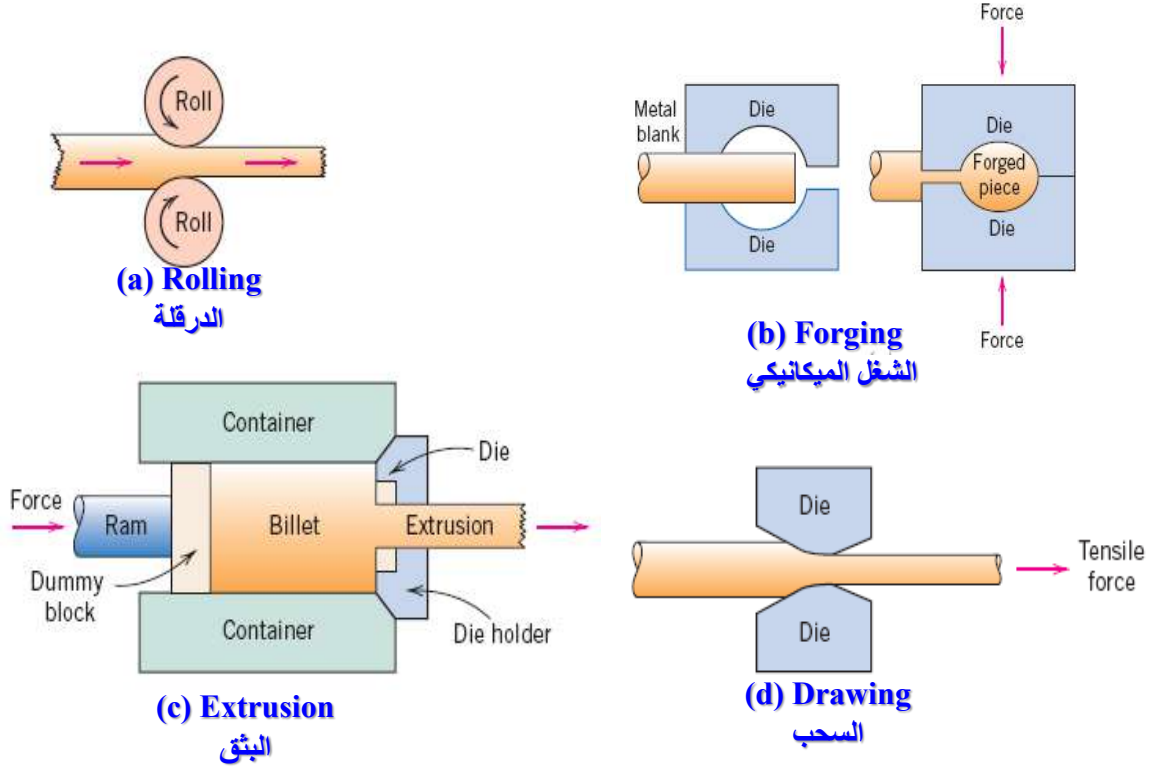


#### 10.1.1 عمليات التشكيل Forming Operations

عمليات التشكيل هي تلك التي يتم فيها تغيير شكل قطعة معدنية عن طريق التشوه البلاستيكي؛ على سبيل المثال، الحدادة والدرقلة والبثق والسحب هي تقنيات تشكيل شائعة. عندما يتم تحقيق التشوه عند درجة حرارة أعلى من تلك التي تحدث فيها إعادة التبلور، تسمى العملية العمل الساخن؛ خلاف ذلك، هو العمل البارد. بالنسبة لعمليات التشغيل الساخن، من الممكن حدوث تشوهات كبيرة، والتي قد تتكرر على التوالي لأن المعدن يظل ناعماً ومرناً. كما أن متطلبات طاقة التشوه أقل من متطلبات العمل على البارد. يتم توضيح عمليات تشكيل المعادن تخطيطيًا في الشكل (10.2) التالي:

(a) **الدرقلة Rolling**: تتكون عملية الدرقلة أو التدرج، وهي عملية التشكيل الأكثر استخدامًا، من تمرير قطعة من المعدن بين بكرتين؛ ينتج الانخفاض في السماكة عن الضغوط الضاغطة التي تمارسها اللفات. يمكن استخدام الدرقلة على البارد في إنتاج الألواح والشرائط والرقائق ذات التشطيب السطحي عالي الجودة. (b) **يعمل التشكيل ميكانيكيًا Forging** أو يشوه قطعة واحدة من معدن ساخن عادة؛ يمكن تحقيق ذلك عن طريق تطبيق ضربات متتالية أو عن طريق الضغط المستمر. يتم تصنيف المطروقات إما كقالب مغلق أو مفتوح. بالنسبة للقالب المغلق، يتم استخدام قوة للتأثير على نصفين أو أكثر من القوالب التي لها الشكل النهائي بحيث يتشوه المعدن في التجويف بينهما (كما هو موضح في الشكل). بالنسبة للقالب المفتوح، يتم استخدام قالبين لهما أشكال هندسية بسيطة (على سبيل المثال، مسطح متوازي،

نصف دائري)، عادةً على قطع عمل كبيرة. بالنسبة لـ (c) البثق Extrusion، يتم دفع قضيب من المعدن عبر فتحة القالب بواسطة قوة انضغاط يتم تطبيقها على المكبس؛ القطعة المبتوقة التي تظهر لها الشكل المطلوب ومساحة مقطع عرضي مخفضة. (d) السحب Drawing هو سحب قطعة معدنية عبر قالب له تجويف مستدق بواسطة قوة شد تطبق على جانب المخرج. انخفاض في نتائج المقطع العرضي، مع زيادة مقابلة في الطول. قد تتكون عملية الرسم الإجمالية من عدد من القوالب في تسلسل متسلسل.



شكل (10.2): تشوه المعدن أثناء (a) الـدرقة، (b) التشغل الميكانيكي، و(c) البثق، و(d) السحب.

## 10.1.2 الصب Casting

الصب هو عملية تصنيع يتم من خلالها صب معدن منصهر تمامًا في تجويف قالب له الشكل المطلوب؛ عند التصلب، يتخذ المعدن شكل القالب ولكنه يعاني من بعض الانكماش. يتم استخدام تقنيات الصب عندما (1) يكون الشكل النهائي كبيراً أو معقداً لدرجة أن أي طريقة أخرى ستكون غير عملية، (2) سبيكة معينة منخفضة جداً في لبونة أن تشكيل إما عن طريق العمل على الساخن أو البارد سيكون من الصعب، و (3) بالمقارنة مع عمليات التصنيع الأخرى، والصب هو الأكثر اقتصاداً.

(a) عادة ما يتطلب صب الرمل Sand Casting قالباً من قطعتين يتكون من حشو الرمل حول نمط له شكل الصب المقصود. علاوة على ذلك، عادة ما يتم دمج نظام التسوير في القالب لتسريع تدفق المعدن المنصهر إلى التجويف

وتقليل عيوب الصب الداخلية. تشمل الأجزاء المصبوبة بالرمل كتل أسطوانات السيارات وصنابير إطفاء الحرائق وتركيبات الأنابيب الكبيرة.

(b) **صب القالب Die Casting :** يتم دفع المعدن السائل في قالب تحت الضغط وبسرعة عالية نسبياً، ويسمح له بالتصلب مع الحفاظ على الضغط. يتم استخدام قالب أو قالب فولاذي دائم من قطعتين. هذه التقنية لا تصلح إلا لقطع صغيرة نسبياً وسبائك من الزنك والألومنيوم والمغنيسيوم، والتي لها درجات حرارة انصهار منخفضة.

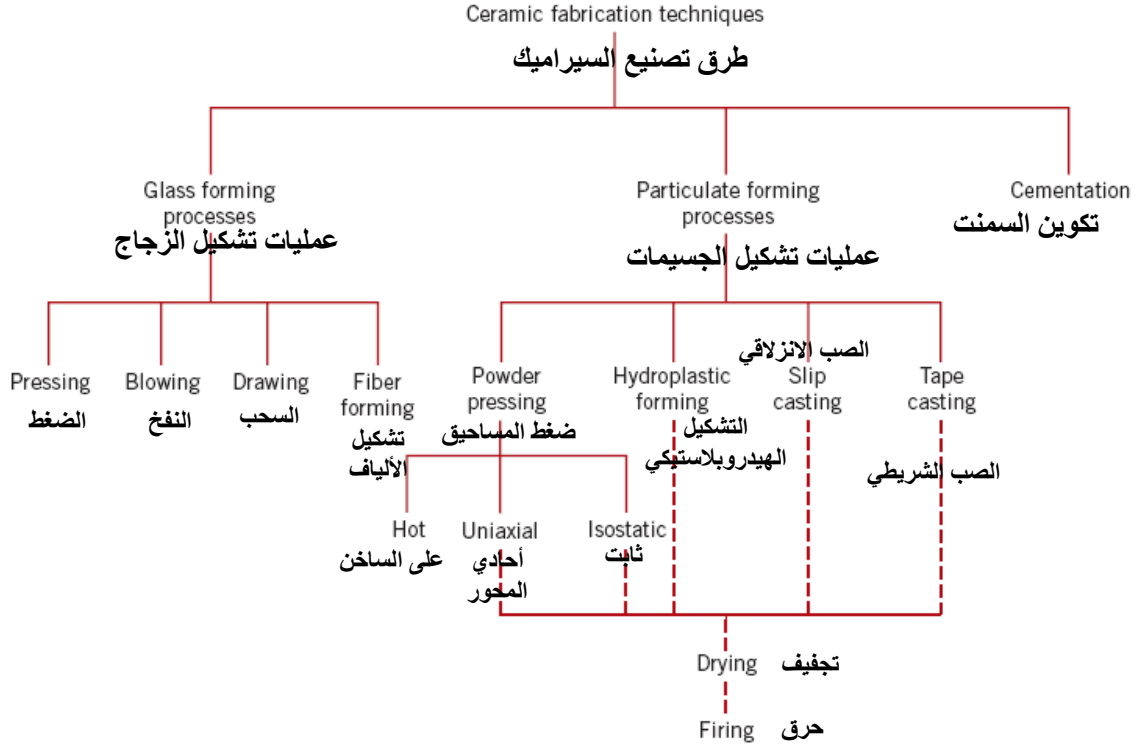
(c) **صب الاستثمار Investment Casting** (يسمى أحياناً صب الشمع المفقود)، يتكون النمط من الشمع أو البلاستيك الذي له درجة حرارة انصهار منخفضة. يتم سكب ملاط سائل حول النمط، والذي يتم إعداده لتشكيل قالب أو استثمار صلب؛ وعادة ما يستخدم الجص من PAR. ثم يتم تسخين القالب، بحيث يذوب النمط ويحترق، تاركاً وراءه تجويفاً للعفن له الشكل المطلوب. يتم استخدام هذه التقنية عند الحاجة إلى دقة عالية الأبعاد، واستنساخ التفاصيل الدقيقة، وتشطيب ممتاز - على سبيل المثال، في المجوهرات وتيجان الأسنان والتطعيمات. كما أن شفرات التوربينات الغازية ودفاعات المحركات النفاثة هي مصبوبة استثمارية.

(d) **صب الرغوة المفقودة Lost Foam Casting** هناك اختلاف في صب الرغوة المفقودة (أو النمط القابل للاستهلاك). هنا يكون النمط القابل للاستهلاك عبارة عن رغوة يمكن تشكيلها عن طريق ضغط خرزات البوليسترين في الشكل المطلوب ثم ربطها معاً عن طريق التسخين. بدلاً من ذلك، يمكن قطع أشكال الأنماط من الأوراق وتجميعها بالغراء. ثم يتم تعبئة الرمل حول النمط لتشكيل القالب. عندما يتم سكب المعدن المنصهر في القالب، فإنه يحل محل النمط الذي يتبخر. يبقى الرمل المضغوط في مكانه، وعند التصلب، يتخذ المعدن شكل القالب.

(e) **الصب المستمر Continuous Casting** يتم تقوية العديد من المعادن المنصهرة عن طريق الصب في قوالب سبائك كبيرة. عادة ما تخضع السبائك لعملية دلفنة على الساخن أولية، يكون منتجها عبارة عن لوح أو بلاطة مسطحة؛ هذه هي الأشكال الأكثر ملاءمة كنقاط انطلاق لعمليات تشكيل المعادن الثانوية اللاحقة (أي التشكيل والبنق والسحب).

## 10.2. تصنيع ومعالجة السيراميك Fabrication & Processing of Ceramics

تتكون بعض القطع الخزفية أو السيراميكية من مساحيق (أو مجموعات جسيمات) يجب تجفيفها وإطلاقها في النهاية. تتشكل الأشكال الزجاجية عند درجات حرارة مرتفعة من كتلة سائلة تصبح لزجة للغاية عند التبريد. يتم تشكيل الأسمنت عن طريق وضع عجينة سائلة في أشكال تصلب وتفترض مجموعة دائمة بفضل التفاعلات الكيميائية. ويرد في الشكل (10.3) أدناه مخطط تصنيفي لأنواع عدة من تقنيات تشكيل السيراميك.



شكل (10.3): مخطط تصنيف طرق تصنيع المواد السيراميكية.

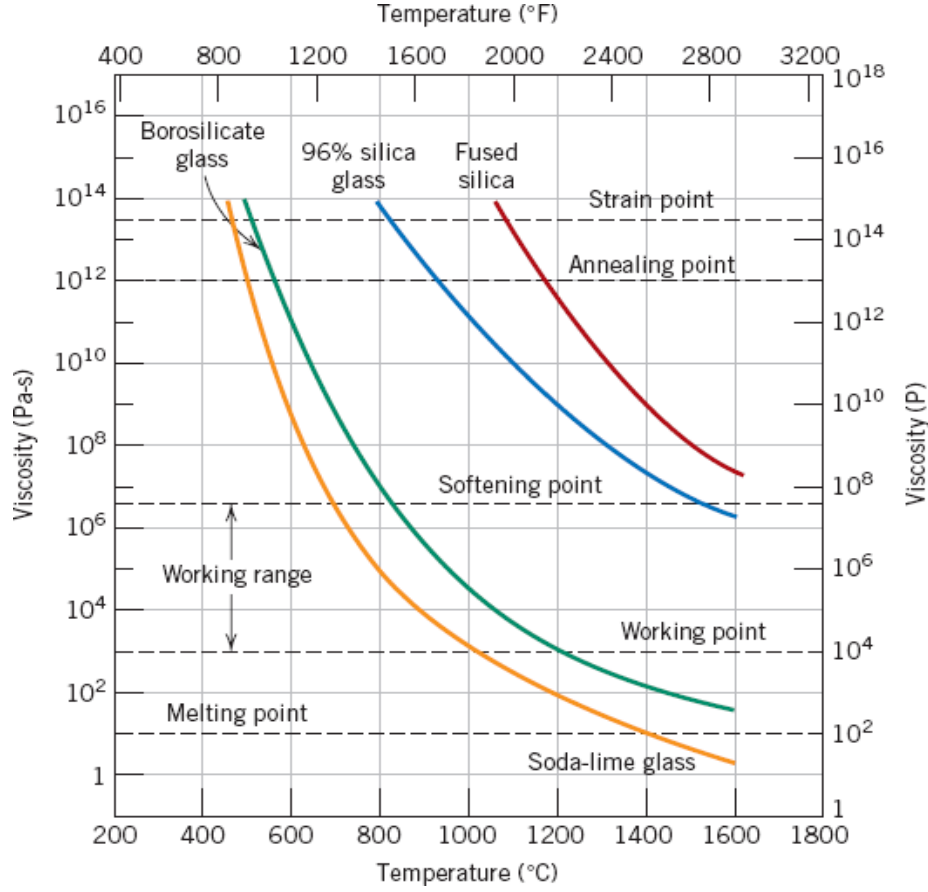
من المهم أيضًا في عمليات تشكيل الزجاج، معرفة خصائص درجة حرارة مقابل اللزوجة للزجاج. يوضح الشكل (10.4) التالي لوغاريتم اللزوجة مقابل درجة حرارة السيليكا المنصهرة والسيليكا العالية والبوروسيليكات وزجاج الصودا ليم. على مقياس اللزوجة، يتم تصنيف العديد من النقاط المحددة المهمة في تصنيع المواد الزجاجية ومعالجتها:

- (أ) تتوافق **نقطة الانصهار melting point** مع درجة الحرارة التي تكون عندها اللزوجة  $10^3$  باسكال-ثانية (100 P)؛ يكون الزجاج سائلاً بما يكفي لاعتباره سائلاً. (حيث P هي وحدة البواز Poise ؛  $1P=10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )
- (ب) تمثل **نقطة العمل working point** درجة الحرارة التي تكون عندها اللزوجة  $10^3$  باسكال-ثانية ( $10^4 P$ )؛ يتشوه الزجاج بسهولة عند هذه اللزوجة.

(ج) **نقطة التليين softening point** = درجة الحرارة التي تكون عندها اللزوجة  $4 \times 10^7$  Pa - s  $4 \times 10^6$  Pa - s هي درجة الحرارة القصوى التي يمكن عندها التعامل مع قطعة زجاجية دون التسبب في تغييرات كبيرة في الأبعاد.

(د) **نقطة التلدين annealing point** = درجة الحرارة التي تكون فيها اللزوجة  $10^{12}$  Pa - s ( $10^{13} P$ )؛ عند درجة الحرارة هذه، يكون الانتشار الذري سريعاً بما يكفي لإزالة أي ضغوط متبقية في غضون حوالي 15 دقيقة.

• تتوافق نقطة الانفعال strain point مع درجة الحرارة التي تصبح عندها اللزوجة  $10^{13}$  Pa-s. بالنسبة لدرجات الحرارة أقل من نقطة الانفعال، سيحدث الكسر قبل بداية التشوه البلاستيكي. ستكون درجة حرارة انتقال الزجاج أعلى من نقطة الانفعال.



شكل (10.4): لوغاريتم اللزوجة مقابل درجة حرارة للزجاج.

يتم تنفيذ معظم عمليات تشكيل الزجاج ضمن نطاق العمل - بين درجات حرارة العمل ودرجات التليين.

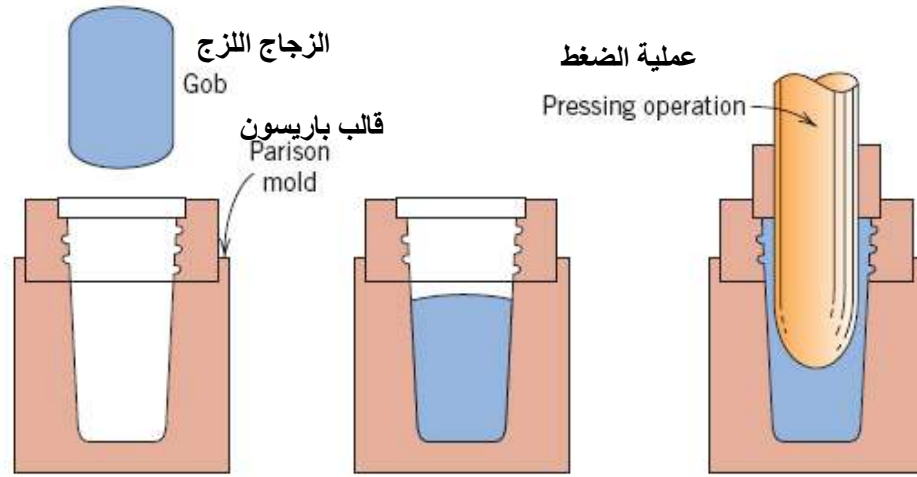
وبطبيعة الحال، فإن درجة الحرارة التي تحدث فيها كل من هذه النقاط تعتمد على تكوين الزجاج. على سبيل المثال، تبلغ نقاط التليين لزجاجات الصودا ليم و 96٪ من السيليكا من الشكل حوالي 700 و 1550 درجة مئوية، على التوالي. أي أنه يمكن إجراء عمليات التشكيل عند درجات حرارة أقل بكثير لزجاج الصودا والجير. تم تصميم قابلية تشكيل الزجاج إلى حد كبير من خلال تركيبته.

### 10.2.1. تشكيل الزجاج Glass Forming

يتم إنتاج الزجاج عن طريق تسخين المواد الخام إلى درجة حرارة مرتفعة يحدث فوقها الذوبان. معظم الكؤوس التجارية هي من صنف السيليكا والصودا ليم. عادة ما يتم توفير السيليكا كرمل الكوارتز المشترك، في حين يتم إضافة  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{CaO}$  كرماد الصودا ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) والحجر الجيري ( $\text{CaCO}_3$ ) بالنسبة لمعظم التطبيقات، خاصة عندما تكون الشفافية البصرية مهمة، من الضروري أن يكون منتج الزجاج متجانسًا وخاليًا من المسام. يتحقق التجانس من خلال

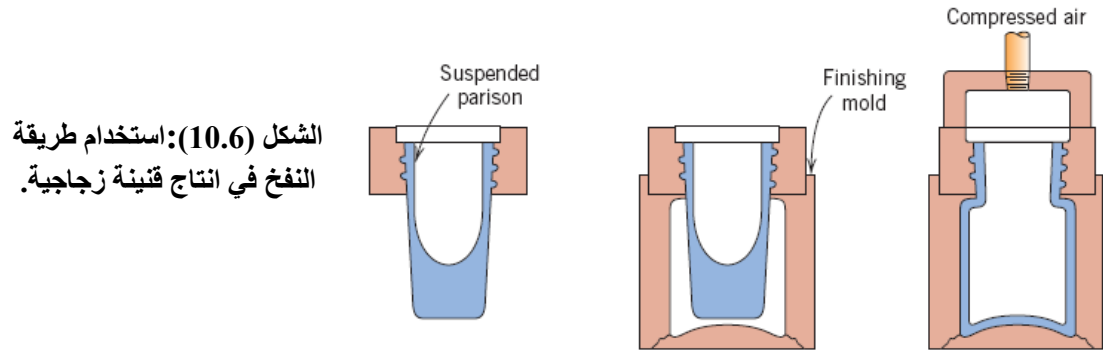
الذوبان الكامل وخلط المكونات الخام. تنتج المسامية عن فقاعات الغاز الصغيرة التي يتم إنتاجها؛ يجب امتصاصها في الذوبان أو التخلص منها بطريقة أخرى، مما يتطلب ضبطاً مناسباً للزوجة المادة المنصهرة. يتم استخدام أربع طرق تشكيل مختلفة لتصنيع منتجات الزجاج: النفخ، والسحب، وتشكيل الألياف.

يستخدم طريقة الضغط **Pressing** في تصنيع القطع ذات الجدران السميكة نسبياً مثل الأطباق والأطباق. تتكون القطعة الزجاجية عن طريق تطبيق الضغط في قالب من الحديد الزهر المطلي بالجرافيت له الشكل المطلوب ؛ يتم تسخين القالب عادة لضمان سطح مستو الشكل (10.5) يوضح استخدام طريقة الضغط في إنتاج قنينة زجاجية.



الشكل (10.5): استخدام طريقة الضغط في إنتاج قنينة زجاجية.

على الرغم من أن بعض نفخ **blowing** الزجاج يتم يدوياً، خاصة بالنسبة للأشياء الفنية، فقد تم أتمتة العملية بالكامل لإنتاج الجرار الزجاجية والزجاجات والمصابيح الكهربائية. يتم توضيح الخطوات العديدة التي تنطوي عليها إحدى هذه التقنيات في الشكل التالي من اللوح الزجاجي الخام، يتم تشكيل الباريسون، أو الشكل المؤقت، عن طريق الضغط الميكانيكي في قالب. يتم إدخال هذه القطعة في قالب تشطيب أو نفخ وإجبارها على التوافق مع خطوط القالب بسبب الضغط الناتج عن انفجار الهواء.

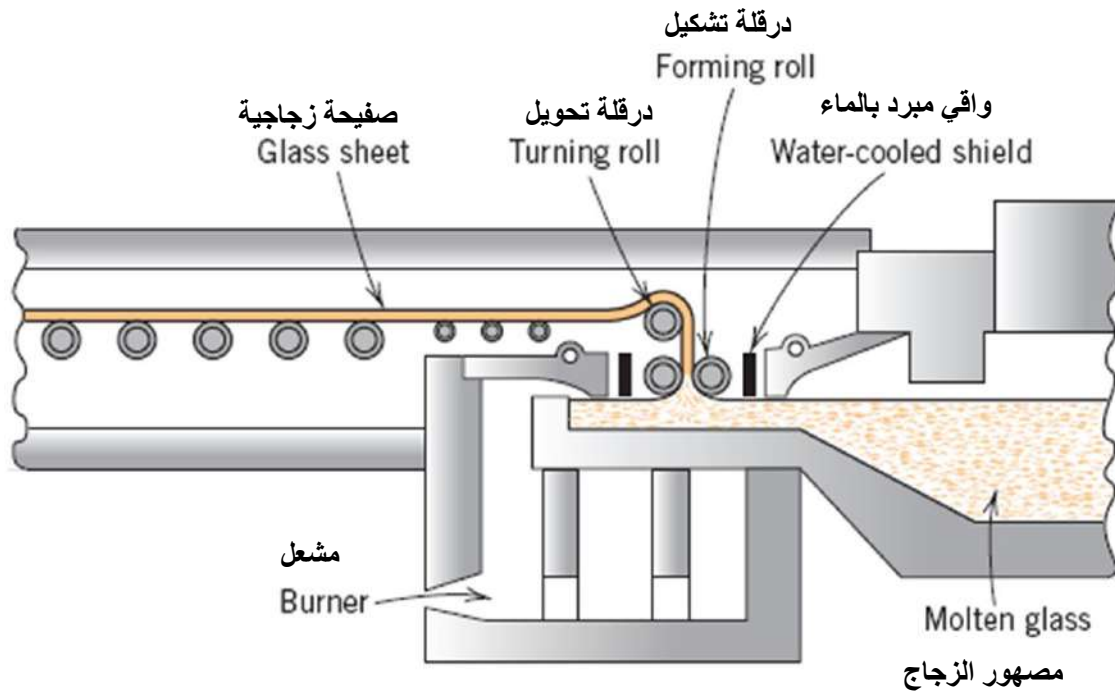


الشكل (10.6): استخدام طريقة النفخ في إنتاج قنينة زجاجية.

يستخدم لتشكيل قطع زجاجية طويلة مثل الصفائح والقضيب والأنابيب والألياف، والتي لها مقطع عرضي ثابت. يتم

توضيح إحدى العمليات التي يتم من خلالها تشكيل صفائح الزجاج في الشكل التالي (10.6)؛ يمكن أيضًا تصنيعها بواسطة الدرفلة على الساخن. يمكن تحسين التسطيط وتشطيب السطح بشكل كبير عن طريق تعويم الصفيحة على حمام من القصدير المنصهر عند درجة حرارة مرتفعة؛ يتم تبريد القطعة ببطء ثم معالجتها حراريًا عن طريق التلدين.

تتشكل الألياف الزجاجية المستمرة Continuous glass fibers في عملية رسم متطورة إلى حد ما. يوجد الزجاج المنصهر في غرفة تسخين بلاطينية. تتشكل الألياف عن طريق سحب الزجاج المنصهر من خلال العديد من الفتحات الصغيرة في قاعدة الغرفة، كما في الشكل (10.7). يتم التحكم في لزوجة الزجاج، وهو أمر بالغ الأهمية، من خلال درجات حرارة الغرفة والفوهة.



شكل (10.7): عملية للرسم المستمر للصفائح الزجاجية.

## 10.2.2 المواد الزجاجية المعالجة الحرارية Heat Treating Glasses

أ) التلدين Annealing = عندما يتم تبريد مادة سيراميكية من درجة حرارة مرتفعة، قد يتم إدخال إجهادات داخلية، تسمى الإجهادات الحرارية، نتيجة للاختلاف في معدل التبريد والانكماش الحراري بين المناطق السطحية والداخلية. هذه الضغوط الحرارية مهمة في السيراميك الهش، وخاصة النظارات، لأنها قد تضعف المادة أو، في الحالات القصوى، تؤدي إلى الكسر، وهو ما يسمى الصدمة الحرارية. عادة، يتم إجراء محاولات لتجنب الضغوط الحرارية، والتي يمكن تحقيقها عن طريق تبريد القطعة بمعدل بطيء بما فيه الكفاية. ومع ذلك، بمجرد إدخال مثل هذه الضغوط، يمكن التخلص منها، أو على الأقل تقليل حجمها، عن طريق المعالجة الحرارية للتلدين التي يتم فيها تسخين الأواني الزجاجية إلى نقطة التلدين، ثم تبريدها ببطء إلى درجة حرارة الغرفة.

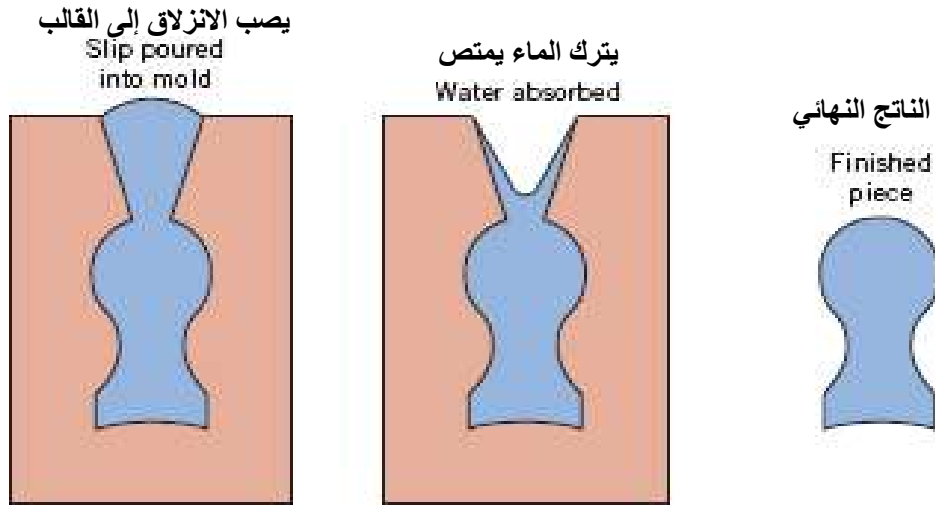
(ب) **تقسية الزجاج Glass Tempering** يمكن تعزيز قوة قطعة الزجاج عن طريق حث إجهادات السطح الضاغطة المتبقية عن قصد. يمكن تحقيق ذلك عن طريق إجراء معالجة حرارية يسمى التقسية الحرارية. باستخدام هذه التقنية، يتم تسخين الأواني الزجاجية إلى درجة حرارة أعلى من منطقة انتقال الزجاج ولكن أقل من نقطة التليين. ثم يتم تبريده إلى درجة حرارة الغرفة في نفثة هواء أو، في بعض الحالات، في حمام زيت. تنشأ الضغوط المتبقية من الاختلافات في معدلات التبريد للمناطق السطحية والداخلية. في البداية، يبرد السطح بسرعة أكبر، وبمجرد انخفاضه إلى درجة حرارة أقل من نقطة الانفعال، يصبح صلبًا. في هذا الوقت، يكون الجزء الداخلي، بعد أن يبرد بسرعة أقل، في درجة حرارة أعلى (فوق نقطة الانفعال)، وبالتالي، لا يزال بلاستيكيًا.

### 10.2.3. تصنيع وتجهيز المنتجات الطينية Fabrication and processing of clay products

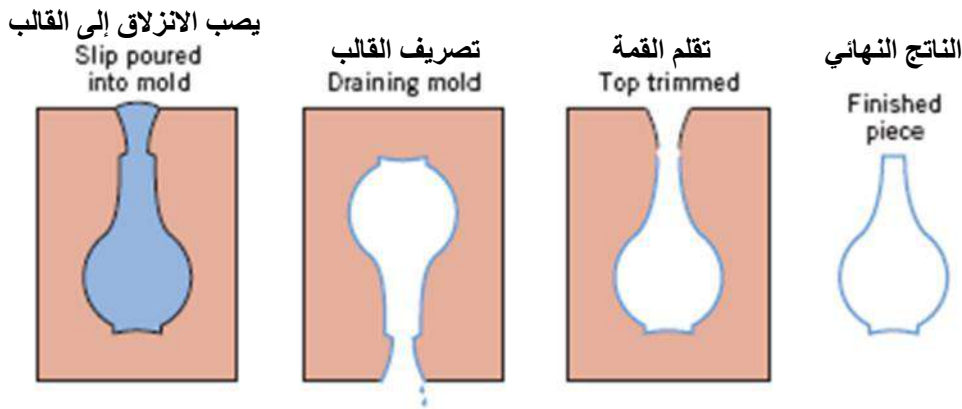
بالنسبة لمنتجات الطين، هناك تقنيتان للتصنيع تستخدمان بشكل متكرر هما **التشكيل المائي والصب الانزلاقي**. بعد التشكيل، يجب أولاً تجفيف الجسم ثم إطلاقه عند درجة حرارة مرتفعة لتقليل المسامية وتعزيز القوة. قد يؤدي الانكماش المفرط أو السريع جدًا إلى التشقق و/أو الالتواء، وقطعة لا قيمة لها. يتم تحقيق التكتيف أثناء الإطلاق عن طريق التزجيج، وتشكيل مرحلة الترابط الزجاجي.

(أ) **التشكيل بالبلاستيك المائي Hydroplastic Forming** تصبح المعادن الطينية، عند خلطها بالماء، شديدة اللدونة ومرنة ويمكن تشكيلها دون تكسير؛ ومع ذلك، فإن قوتها الإنتاجية منخفضة للغاية. يجب أن يعطي الاتساق (نسبة الطين المائي) للكتلة اللدانية المائية قوة خضوع كافية للسماح للأدوات المشكلة بالحفاظ على شكلها أثناء المناولة والتجفيف. تقنية التشكيل المائي الأكثر شيوعًا هي البثق، حيث يتم دفع كتلة خزفية بلاستيكية صلبة من خلال فتحة قالب لها هندسة المقطع العرضي المطلوبة؛ وهو مشابه لبثق المعادن. عادة ما يتم تصنيع الطوب والأنابيب والكتل الخزفية والبلاط باستخدام التشكيل المائي. عادة ما يتم دفع السيراميك البلاستيكي عبر القالب عن طريق مثقب يعمل بالمحرك، وغالبًا ما تتم إزالة الهواء في غرفة تفريغ لتعزيز الكثافة. يتم تشكيل الأعمدة الداخلية المجوفة في القطعة المبثوقة (على سبيل المثال، طوب البناء) عن طريق الإدخالات الموجودة داخل القالب.

(ب) **الصب الانزلاقي Slip Casting** عملية تشكيل أخرى تستخدم للتركيبات القائمة على الطين هي **الصب الانزلاقي**. الانزلاق هو تعليق الطين و/أو المواد غير البلاستيكية الأخرى في الماء. عند سكبها في قالب مسامي (مصنوع عادة من بلاستيك باريك)، يتم امتصاص الماء من الانزلاق في القالب، تاركًا وراءه طبقة صلبة على جدار القالب يعتمد سمكها على الوقت. يمكن أن تستمر هذه العملية حتى يصبح تجويف القالب بأكمله صلبًا (**صب صلب**)، كما هو موضح في الشكل (10.8). أو يمكن إنهاؤه عندما يصل جدار الغلاف الصلب إلى السماكة المطلوبة، عن طريق قلب القالب وسكب الانزلاق الزائد؛ وهذا ما يسمى **صب التصريف** (الشكل (10.9)). عندما تجف قطعة القالب وتتكشف، ستسحب (أو تتحرر) من جدار القالب؛ في هذا الوقت يمكن تفكيك القالب وإزالة قطعة القالب.



شكل (10.8): صب انزلاقي صلب باستخدام زريقة من قالب باريس.



شكل (10.9): صب انزلاقي تصريفي باستخدام زريقة من قالب باريس.

### 10.3. طرق تشكيل المواد البلاستيكية Forming Techniques for Plastics

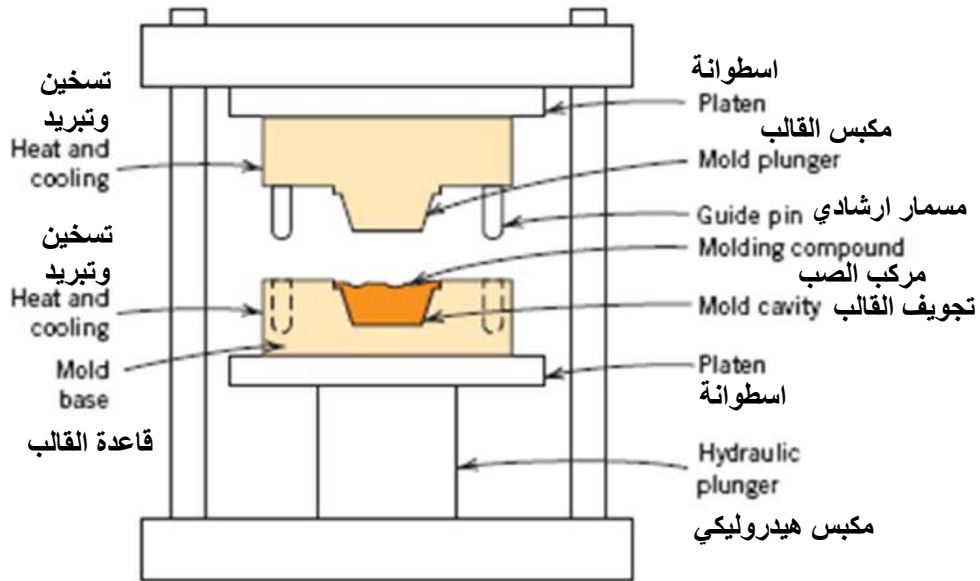
يتم استخدام مجموعة متنوعة من التقنيات المختلفة في تشكيل المواد البوليمرية. تعتمد الطريقة المستخدمة لبوليمر معين على عدة عوامل: (1) ما إذا كانت المادة ملدنة بالحرارة أو متصلدة بالحرارة ؛ (2) إذا كانت ملدنة بالحرارة، فإن درجة الحرارة التي تنعم بها ؛ (3) الاستقرار الجوي للمادة التي يتم تشكيلها ؛ و (4) هندسة وحجم المنتج النهائي. هناك العديد من أوجه التشابه بين بعض هذه التقنيات وتلك المستخدمة لتصنيع المعادن والسيراميك. يحدث تصنيع المواد البوليمرية عادة في درجات حرارة مرتفعة وغالبًا عن طريق تطبيق الضغط. تتشكل اللدائن الحرارية Thermoplastics فوق درجات الحرارة الانتقالية الزجاجية، إذا كانت غير متبلورة، أو فوق درجات حرارة ذوبانها، إذا كانت شبه بلورية. تتمثل إحدى الفوائد الاقتصادية المهمة لاستخدام اللدائن الحرارية في إمكانية إعادة تدويرها ؛ ويمكن إعادة صهر قطع اللدائن الحرارية الخردة وإعادة تشكيلها إلى أشكال جديدة. يتم تصنيع البوليمرات المتصلبة بالحرارة thermosetting polymers عادة على مرحلتين. يأتي أولاً تحضير بوليمر خطي (يسمى أحياناً البوليمر المسبق

prepolymer ) كسائل، له وزن جزيئي منخفض. يتم تحويل هذه المادة إلى المنتج النهائي الصلب والصلب خلال المرحلة الثانية، والتي يتم تنفيذها عادة في قالب له الشكل المطلوب. قد تحدث هذه المرحلة الثانية، التي تسمى "المعالجة"، أثناء التسخين و/أو عن طريق إضافة المحفزات، وغالبًا تحت الضغط. يصعب إعادة تدوير المواد الحرارية، ولا تذوب، ويمكن استخدامها في درجات حرارة أعلى من اللدائن الحرارية، وغالبًا ما تكون خاملة كيميائيًا.

### 10.3.1. القولبة Molding

#### (أ) القولبة بالضغط والنقل Compression and Transfer Molding

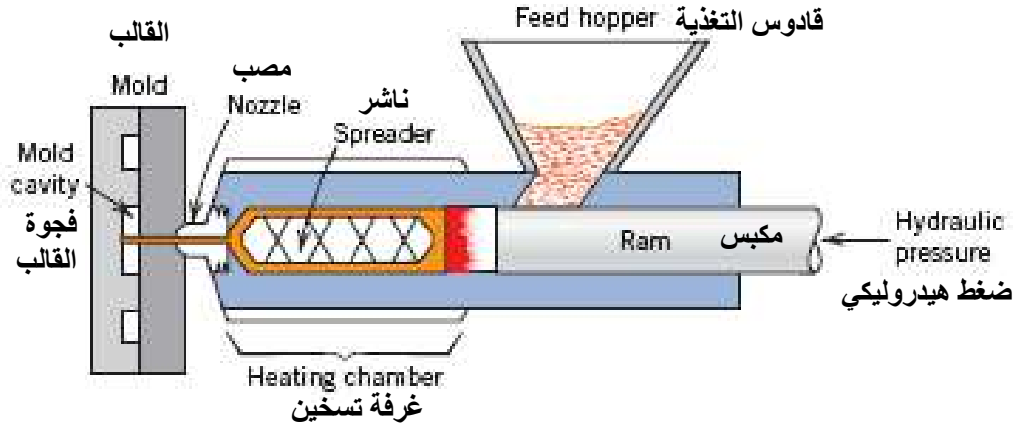
بالنسبة لقولبة الانضغاط، يتم وضع الكميات المناسبة من البوليمر المخلوط جيدًا والإضافات الضرورية بين أعضاء القالب من الذكور والإناث، كما هو موضح في الشكل (10.10). يتم تسخين كلتا قطعتي القالب؛ ومع ذلك، واحدة فقط قابلة للحركة. يتم إغلاق القالب، ويتم تطبيق الحرارة والضغط، مما يتسبب في أن يصبح البلاستيك لزجًا ويتدفق ليتوافق مع شكل القالب.



شكل (10.10): الجهاز المستخدم في القولبة الانضغاطية.

#### (ب) قولبة الحقن Injection Molding

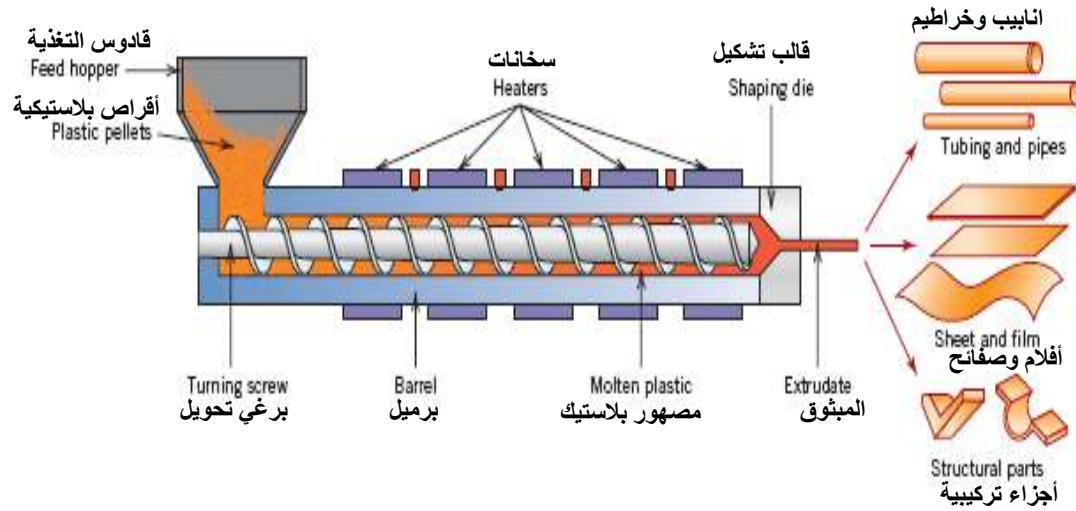
قولبة الحقن (الشكل (10.11)) هي التقنية الأكثر استخدامًا لتصنيع المواد البلاستيكية الحرارية. يتم تغذية الكمية الصحيحة من المواد الكروية من قادوس التغذية إلى الأسطوانة عن طريق حركة الكباس أو المكبس. يتم دفع هذه الشحنة إلى الأمام في غرفة التدفئة حيث يتم دفعها حول الموزعة وذلك لجعل الاتصال أفضل مع الجدار الساخن. ونتيجة لذلك، تذوب المادة اللدائنية الحرارية لتشكيل سائل لزج. بعد ذلك، يتم دفع البلاستيك المنصهر، مرة أخرى عن طريق حركة المكبس، من خلال فوهة في تجويف القالب المغلق؛ يتم الحفاظ على الضغط حتى تصلب القالب. أخيرًا، يتم فتح القالب، وإخراج القطعة، وإغلاق القالب، وتكرار الدورة بأكملها.



شكل (10.11): رسم تخطيطي لجهاز قولبة الحقن.

### ج) البثق Extrusion

عملية البثق هي قولبة لدن حراري لزج تحت الضغط من خلال قالب مفتوح، على غرار بثق المعادن. يقوم المسمار الميكانيكي أو المثقاب بدفع المادة الكرية عبر الحجرة، والتي يتم ضغطها وصهرها وتشكيلها على التوالي في شحنة مستمرة من السائل اللزج (الشكل (10.12)). يحدث البثق عندما يتم دفع هذه الكتلة المنصهرة من خلال فتحة القالب. يتم التعجيل بتصلب الطول المبثوق بواسطة المنافخ أو رذاذ الماء أو الحمام.



شكل (10.12): رسم تخطيطي لجهاز البثق (البثق).

### د) القولبة بالنفخ Blow Molding

تشبه عملية النفخ لتصنيع الحاويات البلاستيكية تلك المستخدمة في نفخ الزجاجات. أولاً، يتم بثق الباريسون، أو طول أنابيب البوليمر. بينما لا يزال في حالة شبه منصهرة، يتم وضع الباريسون في قالب من قطعتين له تكوين الحاوية المطلوب. تتكون القطعة المجوفة عن طريق نفخ الهواء أو البخار تحت الضغط في الباريسون، مما يجبر

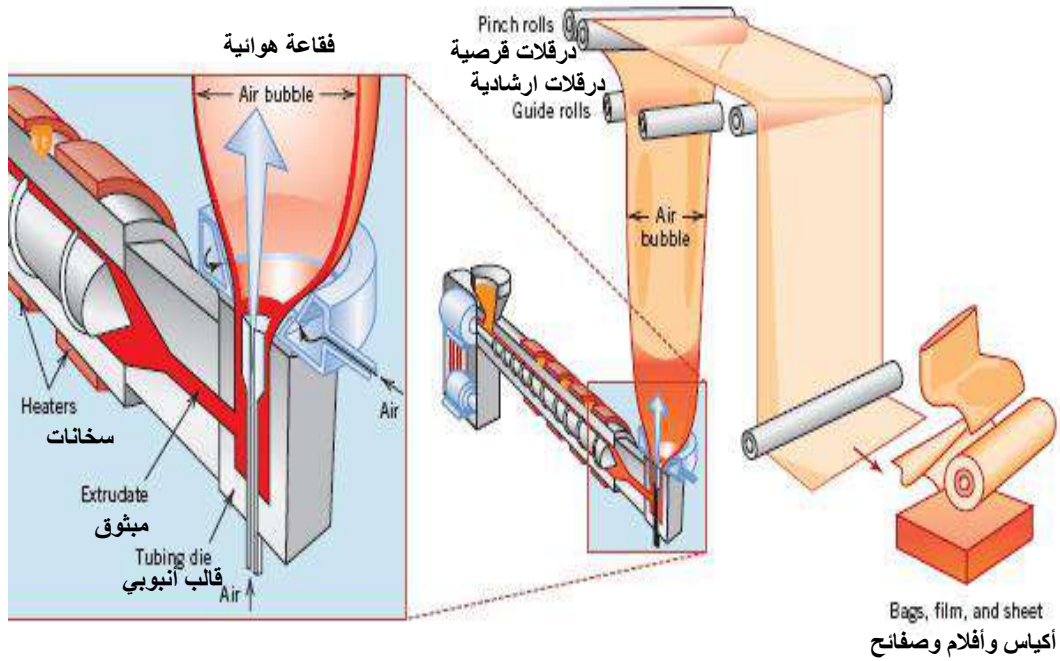
جدران الأنبوب على التوافق مع ملامح القالب. بالطبع يجب تنظيم درجة حرارة ولزوجة الباريسون بعناية.

### 10.3.2. الصب Casting

مثل المعادن، يمكن صب المواد البوليمرية، كما هو الحال عند صب مادة بلاستيكية منصهرة في قالب والسماح لها بالتصلب. يمكن صب كل من البلاستيك الملدن بالحرارة والبلاستيك المتصلب بالحرارة. بالنسبة للبلاستيك الحراري، يحدث التصلب عند التبريد من الحالة المنصهرة؛ ومع ذلك، بالنسبة للتصلب الحراري، يكون التصلب نتيجة لعملية البلمرة أو المعالجة الفعلية، والتي تتم عادةً عند درجة حرارة مرتفعة.

### 10.3.3. تصنيع الأفلام Fabrication of Films

يتم بثق العديد من الأغشية ببساطة من خلال شق قالب رفيع؛ قد يتبع ذلك عملية دحرجة (تقويم) أو سحب تعمل على تقليل السماكة وتحسين القوة. بدلاً من ذلك، يمكن نفخ الفيلم: يتم بثق الأنابيب المستمرة من خلال قالب حلقي؛ ثم، من خلال الحفاظ على ضغط غاز إيجابي يتم التحكم فيه بعناية داخل الأنبوب ومن خلال رسم الفيلم في الاتجاه المحوري أثناء خروجه من القالب، تتمدد المادة حول فقاعة الهواء المحبوسة هذه مثل البالون (الشكل (10.13)).



شكل (10.13): رسم تخطيطي للجهاز الذي يستخدم لتشكيل أفلام رقيقة من البوليمر.

## المراجع References

- [1] W. D. Callister, Jr., "Materials Science and Engineering An Introduction, 7th Ed., " John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006.
- [2] "21st Century Surface Science - a Handbook," IntechOpen, 2020.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.87891>.
- [3] Z. Bazant, G. A. Lewis, "Scaling of Structural Strength," American Society of Mechanical Engineers, 2003. <https://doi.org/10.1115/1.1584419>
- [4] S. Advani, E. Sozer, L. Mishnaevsky, "Process Modeling in Composites Manufacturing," American Society of Mechanical Engineers, 2003.  
<https://doi.org/10.1115/1.1584418>
- [5] J. D. Laeter et al., "Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report)," International Union of Pure and Applied Chemistry, 2003.  
<https://doi.org/10.1351/pac200375060683>
- [6] E. Ventsel, T. Krauthammer, E. Carrera, "Thin Plates and Shells: Theory, Analysis, and Applications," American Society of Mechanical Engineers, 2002. <https://doi.org/10.1115/1.1483356>
- [7] Z. Ajoyan et al., "A Simple Method for Teaching Braggs Law in an Undergraduate Teaching Laboratory with the use of MetalOrganic Frameworks," None, 2022. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-j2hqw>
- [8] M. J. Cabral, Z. Chen, X. Liao, "Scanning transmission electron microscopy for advanced characterization of ferroic materials," None, 2023.  
<https://doi.org/10.20517/microstructures.2023.39>
- [9] , "Book of Abstracts of the 16th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis - MEDICTA 2023," None, 2023.  
<https://doi.org/10.24840/2023/978-989-35015-3-5>
- [10] W. A. Monteiro, "Radiation Effects in Materials," None, 2016.  
<https://doi.org/10.5772/61498>
- [11] N. J. Cook et al., "Advances and Opportunities in Ore Mineralogy," Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017.  
<https://doi.org/10.3390/min7120233>
- [12] L. Guo et al., "4D AdditiveSubtractive Manufacturing of Shape Memory Ceramics," None, 2023. <https://doi.org/10.1002/adma.202302108>
- [13] L. Holzer, P. Marmet, M. Fingerle, A. Wiegmann, M. Neumann, V. Schmidt,

- "Tortuosity and Microstructure Effects in Porous Media," Springer Science+Business Media, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-30477-4>
- A. M. Hanlon, C. K. Lyon, E. B. Berda, "What Is Next in Single-Chain Nanoparticles?," American Chemical Society, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01456>
- [14] S. Guo, Q. Zhang, "Emerging Materials for Energy Catalysis," Wiley, 2020. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000484>
- A. Trovarelli, J. Llorca, "Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?," American Chemical Society, 2017. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>
- [15] N. Kosinov, C. Liu, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, "Engineering of Transition Metal Catalysts Confined in Zeolites," American Chemical Society, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01311>
- [16] T. Szatkowski et al., "Immobilization of Titanium(IV) Oxide onto 3D Spongin Scaffolds of Marine Sponge Origin According to Extreme Biomimetics Principles for Removal of C.I. Basic Blue 9," Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017. <https://doi.org/10.3390/biomimetics2020004>
- [17] S. Dawadi et al., "Current Research on Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications," Hindawi Publishing Corporation, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6687290>
- [18] J. Hwang, S. Myung, Y. Sun, "Sodium-ion batteries: present and future," Royal Society of Chemistry, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6cs00776g>
- [19] , "Thin Films Photovoltaics," IntechOpen, 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96073>
- [20] M. C. Gupta, J. T. Harrison, M. T. Islam, "Photoconductive PbSe thin films for infrared imaging," Royal Society of Chemistry, 2021. <https://doi.org/10.1039/d0ma00965b>
- [21] , "Multilayer Thin Films - Versatile Applications for Materials Engineering," IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77490>
- [22] W. Chao, P. Fischer, T. Tyliczszak, S. Rekawa, E. Anderson, P. Naulleau, "Real space soft x-ray imaging at 10 nm spatial resolution," Optica Publishing Group, 2012. <https://doi.org/10.1364/oe.20.009777>
- [23] M. B. Gawande, K. Ariga, Y. Yamauchi, "SingleAtom Catalysts," Wiley, 2021. <https://doi.org/10.1002/sml.202101584>



# Materials Chemistry

Niyazi A. S. Al-Areqi  
Sameh A. S. Alariqi

**First Edition**

**Copyrights Preserved at Al-Saeed Printing &  
Publishing House, Al-Saeed University, Taiz  
(2026)**

