جامعة السعيد

دار السعيد للطباعة والنشر SPPH

كيمياء المواد

Materials Chemistry

نيازي عبد المولى سلام العريقي

سامح عبد الجليل شاهر العريقي

Niyazi A. S. Al-Areqi

Sameh A. S. Alariqi

الطبعة الأولى

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

كيمياء المواد

Materials Chemistry

نيازي عبد المولى سلام العريقي
سامح عبد الجليل شاهر العريقي

تعز (2026)

بكل سرور وشعور بالمسؤولية العميقة، أقدم لكم هذا العمل الشامل **"كيمياء المواد"**. يُمثل هذا الكتاب تتويجًا لجهود دؤوبة لتلخيص المبادئ الأساسية والتطورات المتقدمة في هذا المجال الحيوي متعدد التخصصات. تُمثل كيمياء المواد عصب الفيزياء والكيمياء والهندسة، حيث تُوفر فهمًا أساسيًا وابتكارًا تكنولوجيًا في المواد التي تُعدّ محورًا 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 **التراكيب البلورية المعدنية** و**التراكيب 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 أيضًا التوصيلية الإلكترونية والسلوك الحراري، مما يُسهم في ربط البنية المجهرية والأداء على المستوى الكبير. لطالما شكّلت المواد السيراميكية، التي غالبًا ما تتميز بدرجات انصهارها العالية وخمولها الكيميائي الفائق، تحديًا تاريخيًا 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 فهمًا دقيقًا للعيوب والنقائص، والتي تمت معالجتها ببراعة في الفصل الخاص **بالعيوب البلورات**. تلعب العيوب، سواءً كانت فراغات أو خلعًا أو ذرات بينية، دورًا محوريًا 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 الحديديك.

تُعد استدامة المواد وطول عمرها أمرًا بالغ الأهمية؛ وبالتالي، يقدم كتاب **"تآكل وتدهور المواد"** خطابًا أساسيًا 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، وبنياتها البلورية الأساسية، أهمية التحكم في مورفولوجيا المواد والواجهات في تحسين كفاءة الأجهزة. وبالمثل، يُساعد فهم البنية الدقيقة والالتواء في المواد المسامية على تصميم المكونات المغناطيسية والإلكترونية بتباين وأداء مُصممين خصيصًا.

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 آفاقًا 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 تحلل البوليمر إلى تفاعلات المواد الصلبة والغازية، مما يُبرز دورها الأساسي في أبحاث المواد.

أ.د/ نيازي العريقي
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 أُعدّ هذا الكتاب، **"كيمياء المواد"**، بهدف تقديم نظرة شاملة على الجوانب الكيميائية والبنيوية التي تُنظّم 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، مُسلّطًا الضوء على التدابير الوقائية والحمائية.

يُخصص الكتاب أقسامًا إضافية **للخصائص الكهربائية والبصرية والمغناطيسية للمواد**، والتي تُوضح مجتمعةً 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 يُمكّن القراء من فهم تطبيقاتها في أبحاث وتطوير المواد الحديثة.

يُعَدّ 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.

يُؤمَل 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 العريقي

المؤلف، كيمياء صناعية

الفهرس

المقدمة Introduction 1

الفصل الأول Chapter One 5

1. التراكيب البلورية للمعادن Metallic Crystal Structures 5

1.1. البنية البلورية المكعبية مركزية الوجه Face-Centered Cubic Crystal Structure 5

1.2. البنية البلورية المكعبية مركزية الجسم Body-Centered Cubic Crystal Structure 5

1.3. هيكل بلوري سداسي مغلق Hexagonal Close- Packed Crystal Structure 7

1.4.عامل التعبئة والكثافة البلورية Packing Factor & Crystallographic Density 7

1.5. تسمية المستويات في البلورات: مؤشرات ميلر Designation of Planes in Crystals: Miller Indices 11

الفصل الثاني Chapter Two 16

2. التراكيب البلورية للخزفيات (المواد السيراميكية) Ceramic Crystal Structures 16

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 19

2.3. تحليل أطياف حيود الأشعة السينية للمواد Analysis of X-ray diffraction (XRD) patterns 23

2.3.1. تنقيح أطياف أو أنماط حيود الأشعة السينية Refinement of X-ray Diffraction (XRD) Patterns 23

الخطوات والمفاهيم الرئيسية: 23

المعاملات المكررة أو المنقحة عادة هي: 23

البرامج شائعة الاستخدام: 24

2.3.2. رؤى مهمة فيما يتعلق بالمواد الوظيفية المستمدة من تنقيح طيف الحيود Significant Insights Regarding Functional Materials Derived from XRD Refinement 24

الرؤى الحاسمة المستخرجة: 24

الفصل الثالث Chapter Three 25

3. تراكيب البوليمرات Structures of Polymeric Materials 25

3.1. كيمياء المواد البوليمرية Chemistry of Polymeric Materials 25

3.2. الوزن الجزيئي للبوليمرات Molecular Weight of Polymers 27

أ)متوسط الوزن الجزيئي العددي The number- average molecular weight (M_n) 29

ب) متوسط الوزن الجزيئي الوزني The weight-average molecular weight (M_w) 30

3.3. الشكل الجزيئي للبوليمرات Molecular Configuration of Polymers 32

3.4. التركيب الجزيئي للبوليمرات Molecular Structures of Polymers 33

أ) بوليمرات خطية Linear Polymers 33

ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers 34

ج) البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers 35

د) بوليمرات الشبكة Network Polymers 35

3.5. التكوينات الجزيئية للبوليمرات Molecular Structures of Polymers 36

أ) الأيزوميرية الفراغية Stereoisomerism = ... 36

ب) الأيزوميرية الهندسية Geometrical Isomerism = ... 37

3.6. البوليمرات المشتركة Copolymers 37

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}) = ... 39

ب) المسافة الطرفية للسلسة ذو الملف عشوائي Random- coil end-to-end distance (L_{coil}) 40

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

6.1.2. أشكال التآكل المعدني Forms of Metal Corrosions 81
6.1.2.1. مساهمة معاملات المعالجة Contribution of Processing Parameters 82
6.1.2.2. مساهمة البيئة الميكانيكية Contribution of Mechanical Environment 84
6.2. تحلل السيراميك Ceramic Degradation 86
6.3. تحلل البوليمرات Degradation of Polymers 87
6.2.1. الانتفاخ والذوبان Swelling and Dissolution 87
6.3.1. انقسام السلسلة Chain Scission 89
الفصل السابع Chapter Seven 91
7. الخصائص الكهربية للمواد Electrical Properties of Materials 91
7.1. التوصيل الكهربي Electrical Conduction 91
7.2. التوصيلية الكهربية Electrical Conductivity (σ) 91
7.3. التوصيل الإلكتروني والأيوني Electronic & Ionic Conduction 92
7.3.1. تراكيب حزم الطاقة في المواد الصلبة Energy Band Structures of Solids 93
7.3.2. التوصيل من حيث الحزم ونماذج الترابط الذري Conduction in Terms of Bands & Atomic Models 93
7.4 شبه التوصيل Semiconduction 96
7.4.1. شبه موصل أصيل (داخلي) Intrinsic Semiconduction 96
7.4.2. شبه الموصل غير الأصيل (الخارجي) من النوع *n* *n*-Type Extrinsic Semiconduction 96
7.4.3. شبه الموصل غير الأصيل (الخارجي) من النوع *p* ***p-Type Extrinsic Semiconduction*** 96
7.5. الناقلية الإلكترونية Electron mobility 97
7.6. المقاومة الكهربائية للمعادن Electrical Resistivity of Metals 98
7.6.1. تأثير درجة الحرارة Influence of Temperature 99
7.6.2. التوصيلية الأصيلة (الجوهرية) Intrinsic Conductivity 99
7.6.3. التوصيلية غير الأصيلة (الخارجية) Extrinsic Conductivity 101
7.7. التوصيل في المواد الأيونية Conduction in Ionic Materials 102
7.8. تطبيقات الخصائص الكهربية Applications of Electrical Properties 103
7.8.1. الترانزستورات Transistors 103
الفصل الثامن Chapter Eight 106
8. الخصائص البصرية للمواد Optical Properties of materials 106
8.1. الخصائص البصرية للمعادن Optical Properties of Metals 106
8.2. الخصائص البصرية للافلزات Optical Properties of Nonmetals 107
8.2.1. الانكسار Refraction 107
8.2.2. الانعكاس Reflection 108
8.2.3. الامتصاص Absorption 108
8.2.4. النفاذية Transmission 110
8.2.5. اللون Colour 111
8.3. تطبيقات الظواهر البصرية Applications of Optical Phenomena 112
8.3.1. الصمامات الثنائية الباعثة للضوء Light-Emitting Diodes (LEDs) 112
8.4.2. الليزرات LASERS 113
(أ) ليزر الياقوت Ruby Laser 113
(ب) ليزر زرنيخيد الغاليوم GaAs Laser 116
الفصل التاسع Chapter Nine 118
9. الخصائص المغناطيسية للمواد Magnetic Properties of Materials 118

9.1. المفاهيم الأساسية Basic Concept 118
9.2. أصول العزوم المغناطيسية Origins of Magnetic Moments 120
9.3. الديامغناطيسية والبارامغناطيسية Diamagnetism & Parammagnetism 122
9.4. الفيرومغناطيسية Ferromanetism 124
9.5. الفيرومغناطيسية المضادة و الفيريمغناطيسية Antiferromagnetism & Ferrimagnetism 126
9.5.1. الفيرومغناطيسية المضادة Antiferromagnetism 126
9.5.2. الفيريمغناطيسية Ferrimagnetism 126
الفصل العاشر Chapter Ten 131
10. تصنيع المواد ومعالجتها Fabrication & Processing of Materials 131
10.1. تصنيع المعادن ومعالجتها Fabrication & Processing of Metals 131
10.1.1عمليات التشكيل Forming Operations 131
10.1.2 الصب Casting 132
10.2. تصنيع ومعالجة السيراميك Fabrication & Processing of Ceramics 133
10.2.1. تشكيل الزجاج Glass Forming 135
10.2.2. المواد الزجاجية المعالجة الحرارية Heat Treating Glasses 137
10.2.3. تصنيع وتجهيز المنتجات الطينية Fabrication and processing of clay products 138
10.3.1. القولبة Molding 140
10.3.2. الصبCasting 142
10.3.3. تصنيع الأفلام Fabrication of Films 142
المراجع References 143

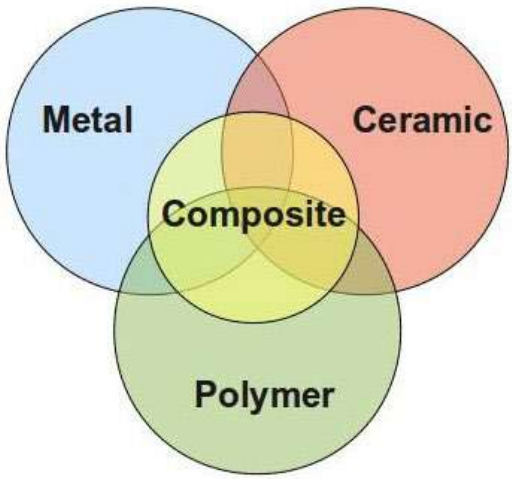
المقدمة Introduction

تشكل **كيمياء المواد (Materials Chemistry)** مجالًا متخصصًا 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 (General Features)

- 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) Ceramics (General Features)

- 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 (ضعيفة وتتطلب حمولة صغيرة).

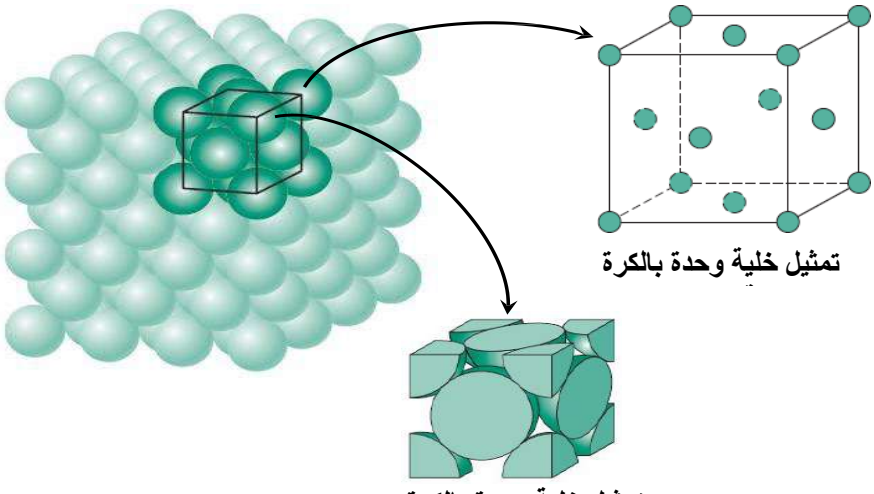
البوليمرات (السمات العامة) Polymers (General Features)

- مواد عضوية ذات سلسلة طويلة تقريبًا 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،

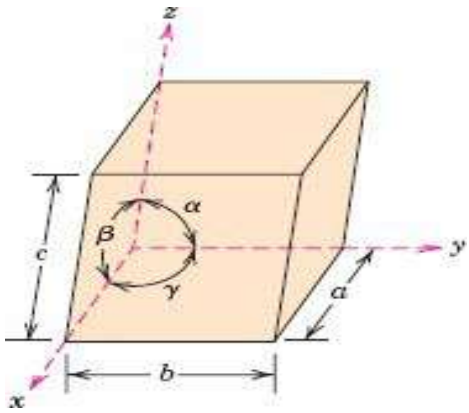


شكل (1.1): تمثيل خلية الوحدة في التركيب البلوري المكعب ذات الذرات المتمركزة في الوجه (Face-Centred Cubic).

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

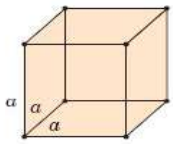
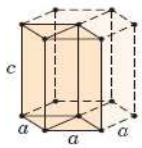
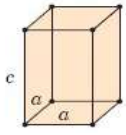
مراكز الكرة Sphere). و**خلية الوحدة (Unit cell)** هي الوحدة الهيكلية الأساسية أو لبنة البناء للهيكل البلوري وتحدد البنية البلورية بحكم هندستها ومواقع الذرة داخلها. خلايا الوحدة لمعظم الهياكل البلورية هي متوازية أو مناشير لها ثلاث مجموعات من الوجوه المتوازية؛ يتم رسم واحد داخل مجموعة من المجالات. الشكل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

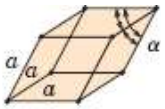
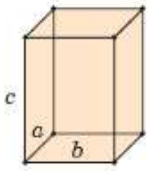
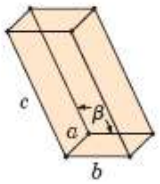
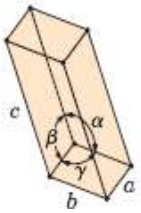
يتم تعريف هندسة خلية الوحدة بالكامل من حيث ست معلمات: أطوال الحواف الثلاثة a وb وc، والزوايا البينية الثلاث α وβ و γ. يشار إليها في الشكل (1.2) أدناه، وتسمى أحيانًا **معاملات الشبكية البلورية (lattice parameters)**. على هذا الأساس، هناك سبع مجموعات ممكنة مختلفة من a وb وc وα وβ وγ وكل منها يمثل نظامًا بلوريًا متميزًا. 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 وy وz، تُظهر أطوالًا محورية (a وb وc) وزوايا بينية α وβ و γ. حيث α هي الزاوية المعروضة على طول المحور a (أي الزاوية بين المحورين b وc).

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	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	

Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

الفصل الأول Chapter One

1. التراكيب البلورية للمعادن Metallic Crystal Structures

الترابط 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 نسبيًا من أقرب الجيران وحزم ذرية كثيفة لمعظم الهياكل البلورية المعدنية. أيضًا، بالنسبة للمعادن، باستخدام نموذج الكرة الصلبة للبنية البلورية، تمثل كل كرة قلبًا أيونيًا. يعرض الجدول أدناه أنصاف الأقطار الذرية لعدد من المعادن. تم العثور على ثلاثة هياكل بلورية بسيطة نسبيًا لمعظم المعادن الشائعة، كما هو مدون في الجدول (1.2) وهي: (1) مكعب مركزه الوجه)2(،(FCC) مكعب مركزه الجسم (BCC)، و (3) سداسي معبأ بإحكام (HCP).

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

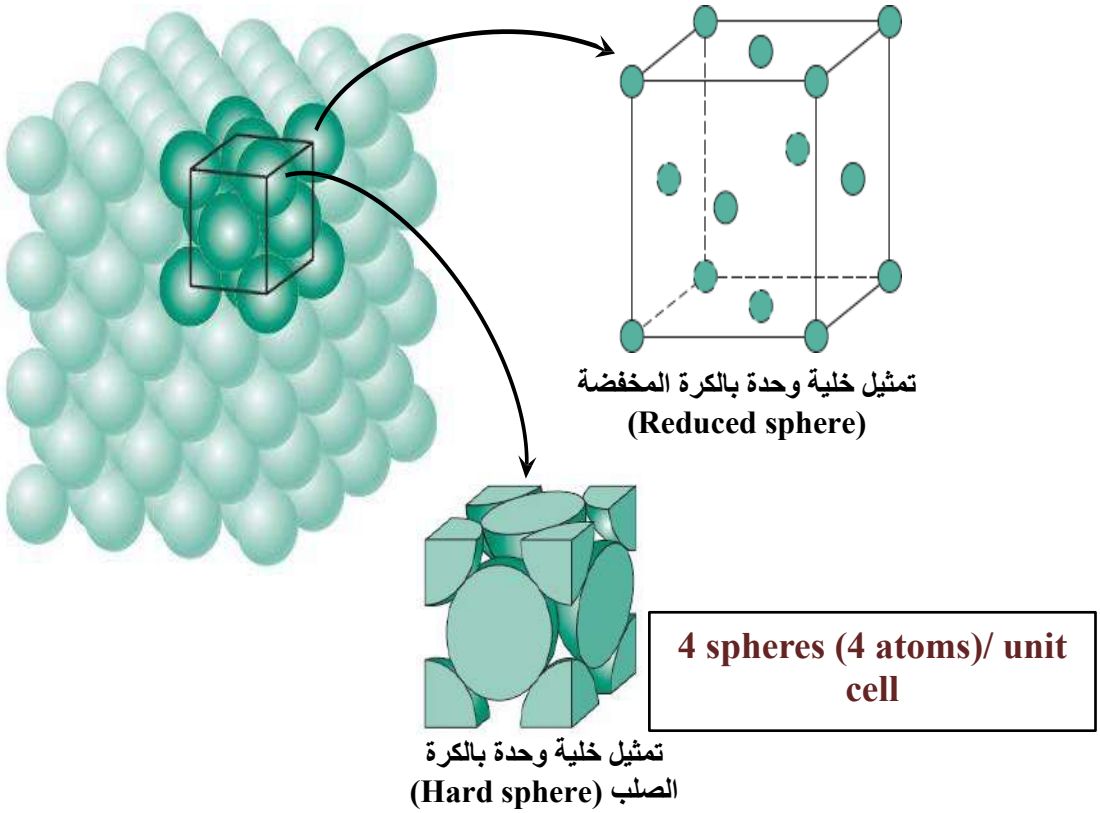
Metal	*Crystal Structure*[a]	*Atomic Radius*[b] *(nm)*	*Metal*	*Crystal Structure*	*Atomic Radius (nm)*
Aluminum	FCC	0.1431	Molybdenum	BCC	0.1363
Cadmium	HCP	0.1490	Nickel	FCC	0.1246
Chromium	BCC	0.1249	Platinum	FCC	0.1387
Cobalt	HCP	0.1253	Silver	FCC	0.1445
Copper	FCC	0.1278	Tantalum	BCC	0.1430
Gold	FCC	0.1442	Titanium (α)	HCP	0.1445
Iron (α)	BCC	0.1241	Tungsten	BCC	0.1371
Lead	FCC	0.1750	Zinc	HCP	0.1332

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

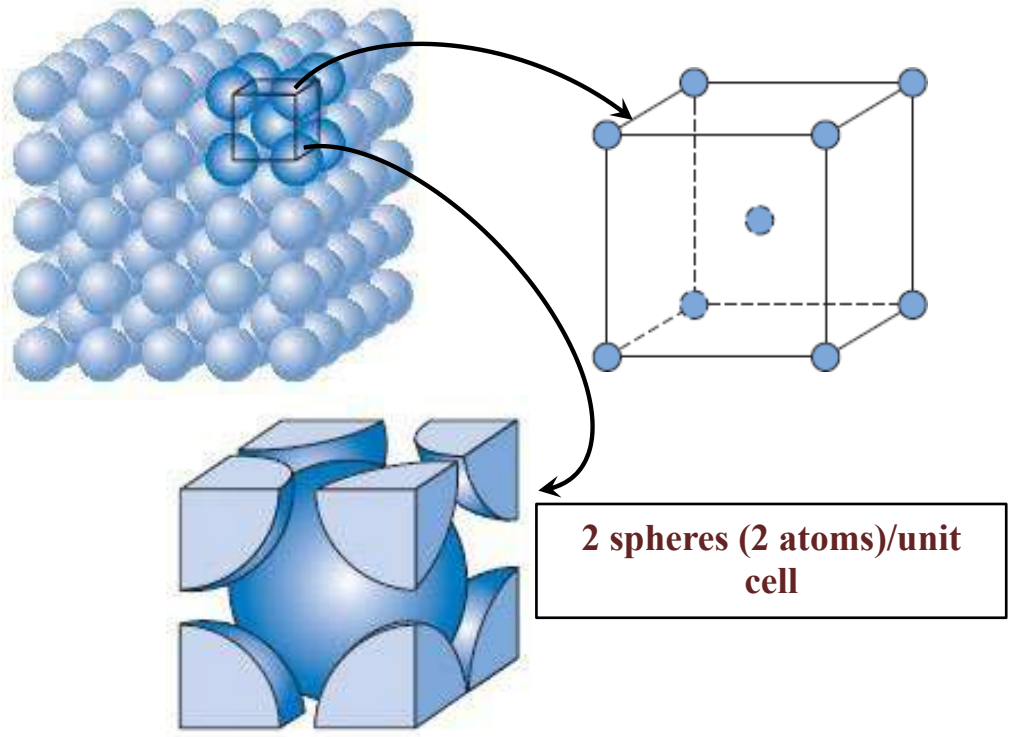
يحتوي الهيكل البلوري الموجود للعديد من المعادن على خلية وحدة من الهندسة المكعبة، مع وجود ذرات في كل من الزوايا ومراكز جميع وجوه المكعب. يُطلق عليه بشكل مناسب البنية البلورية المكعبة المتمحورة حول الوجه (FCC)، كما هو موضح في الشكل (1.3)، وتساهم كل خلية وحدة بأربع ذرات أو كرات.

1.2. البنية البلورية المكعبية 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 بنية 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



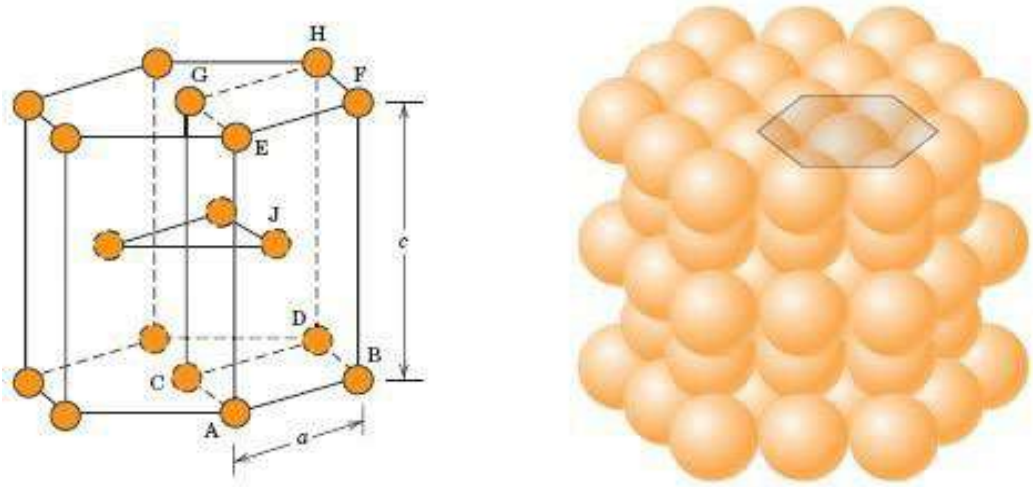
شكل (1.4): البنية البلورية المكعبية مركزية الجسم.

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 العديد من الذرات في البنية البلورية لـ HCP (على اليمين)، **وخلية وحدة الكرة المختزلة (a و c تمثل طوال الحواف القصيرة والطويلة على التوالي** (على اليسار).

1.4.عامل التعبئة والكثافة البلورية Packing Factor & Crystallographic Density

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

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

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

(ب) الكثافة النظرية Theoretical Density (ρ)

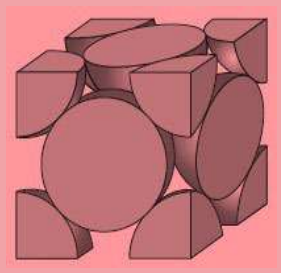
إن معرفة البنية البلورية للصلب المعدني تسمح بحساب الكثافة النظرية من خلال العلاقة:

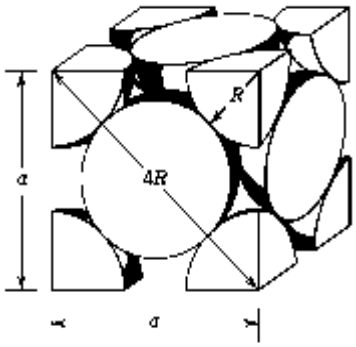
$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

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

مسألة 1.1

احسب حجم خلية الو حدة لـ FCC بدلالة نصف القطر الذري، R.





تلمس الذرات بعضها البعض عبر وجه قطري طوله 4R.

نظرًا لأن خلية الوحدة هي مكعب، فإن حجمها هو a^3، حيث تكون a طول حافة الخلية.

من المثلث الأيمن على الوجه،

$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

أو $2a^2 = 16R^2$

أو، حل من أجل a،

$$a = R\sqrt{8} = R\sqrt{(2\times4)} = R\sqrt{2}\times\sqrt{4}$$

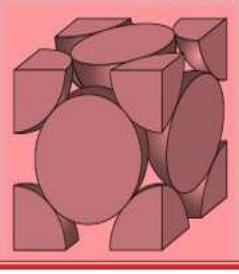
لذلك، $a = R2\sqrt{2}$

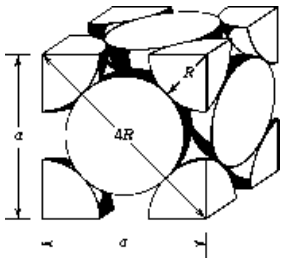
يمكن حساب حجم خلية وحدة FCC من

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

مسألة 2.1

أثبت أن عامل التعبئة الذرية للهيكل 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 3/4 πR^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

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

مسألة 1.3

يحتوي النحاس على نصف قطر ذري قدره 0.128 نانومتر، وهيكل بلوري FCC، ووزن ذري قدره 63.5 جم مول$^{-1}$. احسب كثافتها النظرية.

بالنسبة لـ FCC، يكون إجمالي حجم خلية الوحدة ه

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

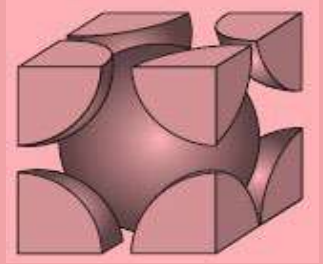
$$\rho = \frac{nA_{Cu}}{V_C N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16R^3\sqrt{2})N_A}$$

$$= \frac{(4\ \text{atoms/unit cell})(63.5\ \text{g/mol})}{[16\sqrt{2}(1.28 \times 10^{-8}\text{cm})^3/\text{unit cell}](6.023 \times 10^{23}\ \text{atoms/mol})}$$

$$= 8.89\ \text{g/cm}^3$$

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$^{-1}$. احسب كثافتها النظرية.

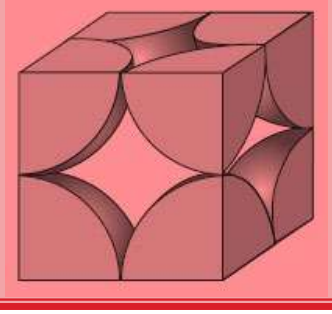
تمارين 1.2

1- يحتوي الموليبدينوم على بنية بلورية BCC، ونصف قطر ذري قدره 0.1363 نانومتر، ووزن ذري قدره 95.94 جم مول$^{-1}$. حساب ومقارنة كثافتها النظرية بالقيمة التجريبية (10.22 جم سم$^{-3}$).

2- احسب نصف قطر ذرة البلاديوم، بالنظر إلى أن Pd لديه بلورة FCC التركيب، كثافة 12.0 جم سم$^{-3}$، ووزن ذري 106.4 جم مول$^{-1}$.

3- احسب نصف قطر ذرة التنتالوم، بالنظر إلى أن Ta لها بنية بلورية BCC، وكثافة 16.6 جم سم$^{-3}$، ووزن ذري 180.9 جم مول$^{-1}$.

4- تحتوي بعض المعادن الافتراضية على البنية البلورية المكعبة البدائية الموضحة في الشكل أدناه. إذا كان وزنه الذري 74.5 جم مول$^{-1}$ 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 Å، احسب كثافة البولونيوم. كتلته الذرية 209 جم مول-1.

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

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

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

تمارين 1.2

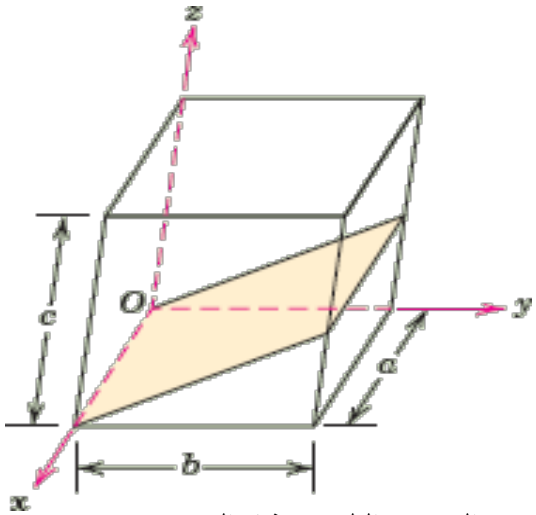
1- يحتوي العنصر المعدني على شبكة مكعبة. كل حافة لخلية الوحدة هي 2.88 بوصة. كثافة المعدن 7.20 جم سم$^{-3}$. كم عدد خلايا الوحدة الموجودة في 100 غرام من المعدن؟

2- في درجة حرارة الغرفة، يتبلور الصوديوم في شبكة BCC مع a= 4.24 °. احسب الكثافة النظرية للصوديوم (الكتلة الذرية للصوديوم = 23.0 جم مول$^{-1}$).

3- يتبلور الحديد (α - Fe) في نظام BCC مع a= 4.24 Å. الكتلة الذرية للحديد هو 55.85 جرام مول$^{-1}$. احسب كثافة الحديد.

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

يتم تمثيل اتجاهات المستويات للهيكل 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 (معبرًا عنها بمضاعف a و b و c).

(3) أعكس جميع الأرقام بأخذها مقوبا للواحد.

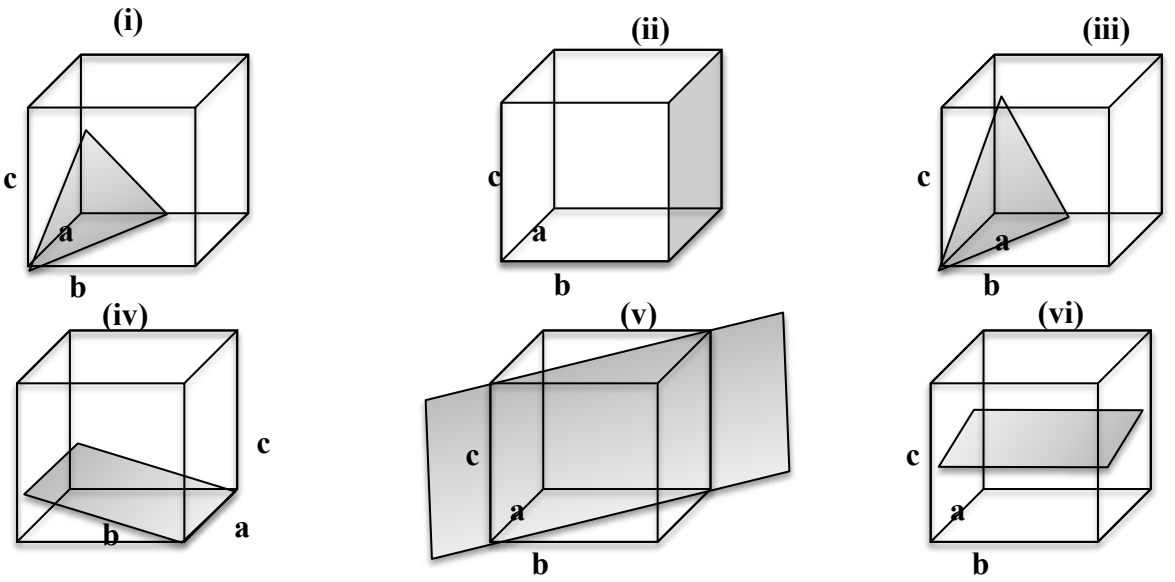
(4) امسح الكسور للحصول على h و k و l.

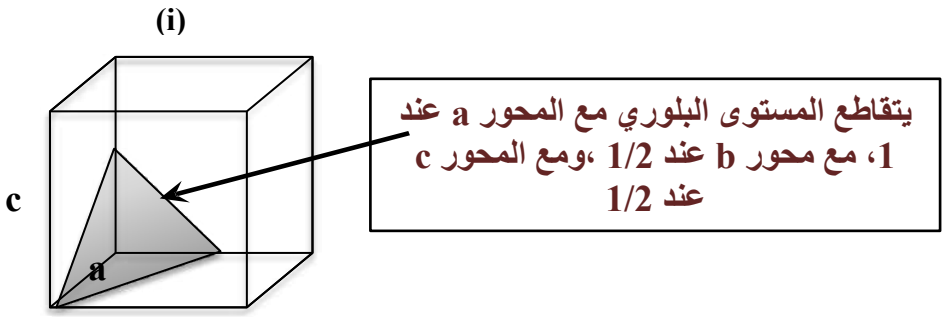
	a	*b*	*c*
التقاطعات	∞	1	1/2
المقلوب	**1/** ∞	1/1	½
ازالة الكسور	0	1	2
مؤشرات ميلر	***h***	***k***	***L***

(h k l) =)012(

مسألة 1.5

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

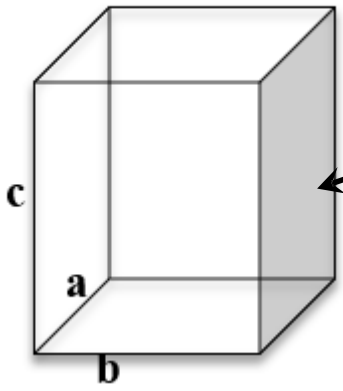




	a	*b*	*c*
التقاطعات	1	½	½
المقلوب	1/1	2/1	2/1
ازالة الكسور	1	2	2
مؤشرات ميلر	***h***	***k***	***l***

(h k l)= (122)

(ii)

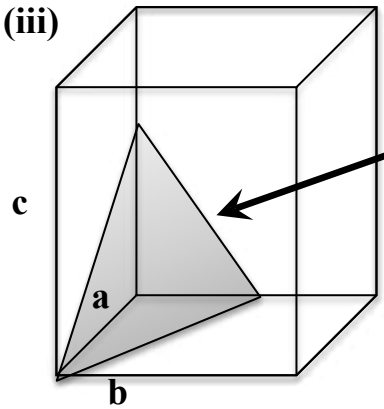


يتقاطع المستوى البلوري مع المحور a عند ∞، ومع محور b عند 1 ،ومع المحور c عند ∞

	a	*b*	*c*
التقاطعات	∞	1	∞
المقلوب	1/∞	1/1	1
ازالة الكسور	0	1	0
مؤشرات ميلر	***h***	***k***	***l***

(h k l)= (010)

(iii)



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

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

(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)

	a	*b*	*c*
التقاطعات	2	3	1
المقلوب	1/2	1/3	1/1
ازالة الكسور (× 2)	3=6 ×1/2	2=6 × 1/3	6=6 × 1
مؤشرات ميلر	***h***	***k***	***l***

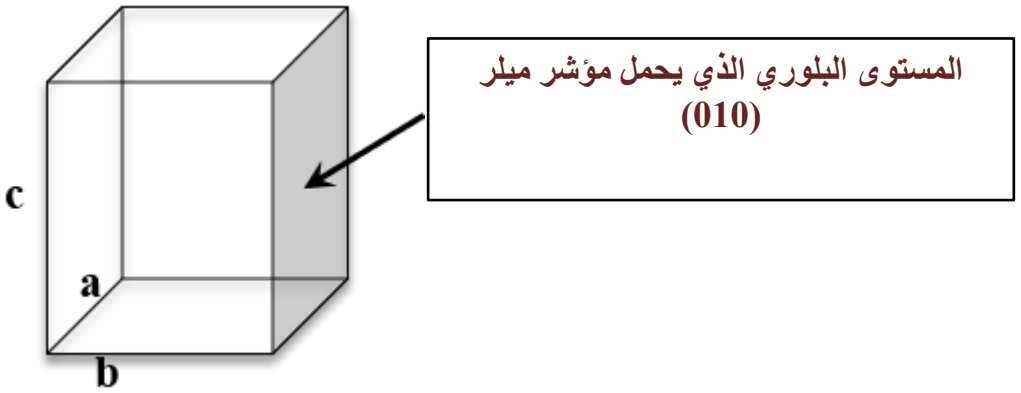
(h k l)= (326)

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	∞	1	∞
مستوى مع محاور خلية الوحدة	موازية للمحور a	يقطع المحور b عند 1	متوازي مع المحور c



الفصل الثاني Chapter Two

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

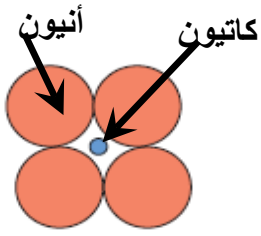
السيراميك عبارة عن مركبات بين العناصر المعدنية وغير المعدنية؛ وهي في الغالب أكاسيد ونيتريدات وكربيدات. على سبيل المثال، تشمل بعض المواد الخزفية الشائعة أكسيد الألومنيوم (أو الألومينا، Al_2O_3)، ثاني أكسيد السيليكون (أو السيليكا، SiO_2)، كربيد السيليكون (SiC)، نيتريد السيليكون (Si_3N_4).

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.

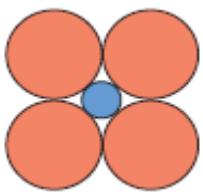
تؤثر خاصيتان للأيونات المكونة في مواد السيراميك البلورية على البنية البلورية:

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.

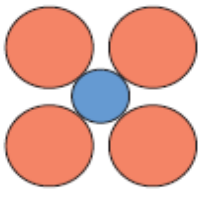
ب) **الأحجام النسبية للكاتيونات والأنيونات.** الأحجام أو أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات والأنيونات، r_C وr_A على التوالي. نظرًا لأن العناصر المعدنية تتخلى عن الإلكترونات عند التأين، فإن الكاتيونات عادة ما تكون أصغر من الأنيونات، وبالتالي فإن النسبة (r_C/r_A) أقل من الوحدة. يفضل كل كاتيون أن يكون لديه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



رقم التناسق =4
الأقل في نسبة (r_C/r_A)
تركيب بلوري غير مستقر



رقم التناسق =4
متوسط في نسبة (r_C/r_A)
حالة محدودة من استقرار للتركيب البلوري

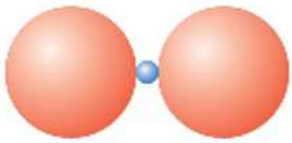
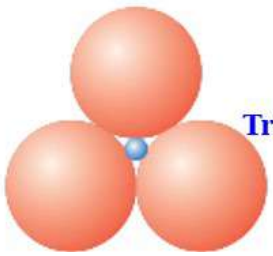
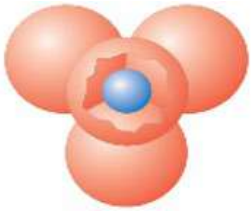
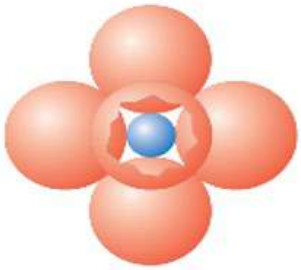
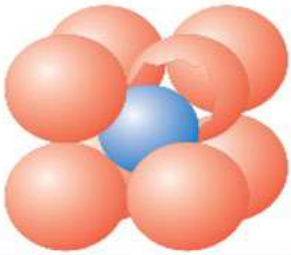


رقم التناسق =4
الأكبر في نسبة (r_C/r_A)
الحد الأقصى لحالة الاستقرار

شكل (2.1): تباين استقرار التركيب البلوري للمواد السيراميكية مع تغير نسبة (r_C/r_A).

الجدول (2.1) أدناه يعرض أرقام التنسيق والشكل الهندسي الأقرب تبعا لنسبة r_C/r_A المختلفة. بالنسبة لنسب r_C/r_A أقل من 0.155، يتم ربط الكاتيون الصغير جدًا باثنين من الأنيونات بطريقة خطية (Linear). إذا كانت قيمة r_C/r_A تتراوح بين 0.155 و0.225، فإن رقم التنسيق للكاتيون هو 3. وهذا يعني أن كل كاتيون محاط بثلاثة أنونات على شكل مثلث مستوٍ 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 Linear
3	0.155–0.225		مثلث مستوي Triangle planar
4	0.225–0.414		رباعي الأوجه Tetrahedral
6	0.414–0.732		ثماني الأوجه Octahedral
8	0.732–1.0		مكعب Cubic

مسألة 2.1

ما هي البنية البلورية التي تتوقعها لـ FeO ؟ بالنظر إلى أن أنصاف الأقطار الأيونية لـ Fe^{2+}وO^{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 و0.732، وبالتالي، فإن رقم التنسيق للأيون هو 6 مع هندسة هيكلية ثماني الأوجه (Octahedral).

تمرين 2.1

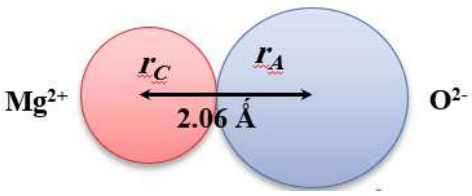
أنصاف الأقطار الأيونية لأيونات Cu^+ و Au^+ و O^{2-} هي 0.96 و 1.37 و 1.40 Å على التوالي. توقع الشكل الهندسي الأكثر احتمالا التي تظهرها بلورات هذه المواد السيراميكية Cu_2O و Au_2O.

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 احتمالا من لهندسة التي تظهرها بلورات مواد السيراميك ZnO و ZnS.

مسألة 2.2

احسب أنصاف الأقطار الأيونية Mg^{2+} وO^{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،

$$\frac{r_{Mg^{2+}}}{r_{O^{2-}}} + \frac{r_{O^{2-}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{2.02\,\text{Å}}{r_{O^{2-}}}$$

(3)

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

$$0.472\,\text{Å} + 1 = \frac{2.02\,\text{Å}}{r_{O^{2-}}} \qquad \textbf{(4)}$$

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

$$1.472\,\text{Å} = \frac{2.02\,\text{Å}}{r_{O^{2-}}}$$

$$r_{O^{2-}} = \frac{2.02\,\text{Å}}{1.472\,\text{Å}} = 1.3723\,\text{Å} \qquad \textbf{(5)}$$

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

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

$$\therefore\ r_{Mg^{2+}} = 2.02\,\text{Å} - 1.3723\,\text{Å} = 0.0477\,\text{Å} \qquad \textbf{(6)}$$

تمرين 2.3

احسب أنصاف الأقطار الأيونية Fe^{2+} وO^{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

تاريخيا، 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

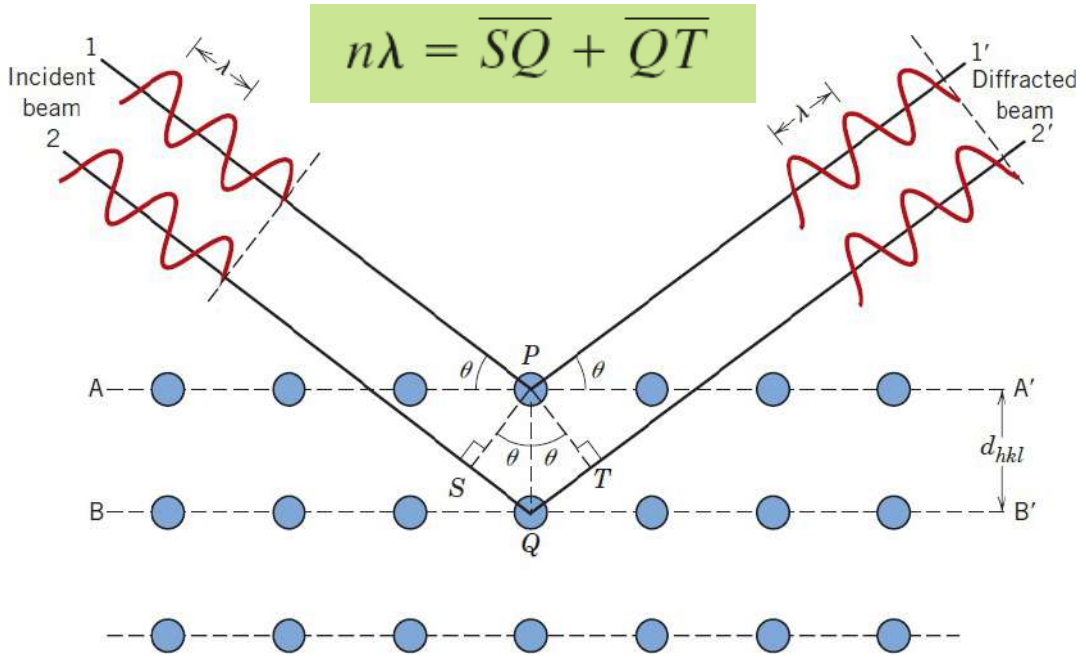
الأشعة السينية هي شكل من أشكال الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي له طاقات عالية وأطوال موجية قصيرة حسب ترتيب المسافات الذرية للمواد الصلبة. عندما تصطدم حزمة من الأشعة السينية بمادة صلبة، سينتشر جزء من هذه الحزمة في جميع الاتجاهات بواسطة الإلكترونات المرتبطة بكل ذرة أو أيون يقع داخل مسار الحزمة. دعونا الآن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

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

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

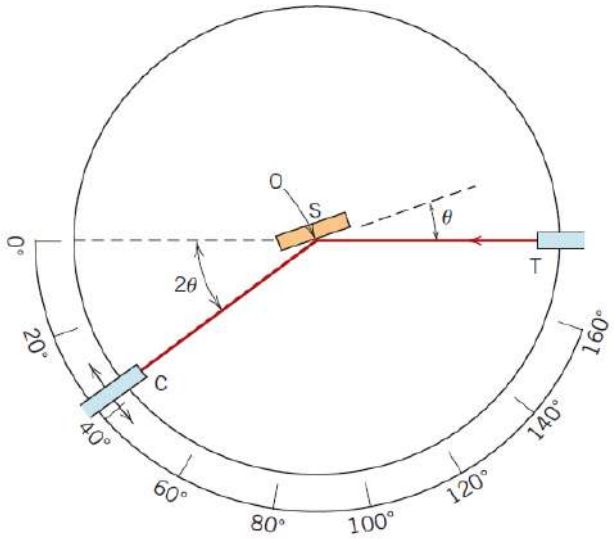
تُعرف هذه المعادلة باسم **قانون براج** (**Bragg's law**)- العلاقة بين الطول الموجي للأشعة السينية والتباعد بين الذرات وزاوية الحيود للتداخل البناء. مقدار المسافة بين مستويين متجاورين ومتوازيين من الذرات (أي التباعد بين المستويين d_{hkl}) هو دالة لمؤشرات ميلر (h وk وl) بالإضافة إلى معاملات (متغيرات) الشبكة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

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

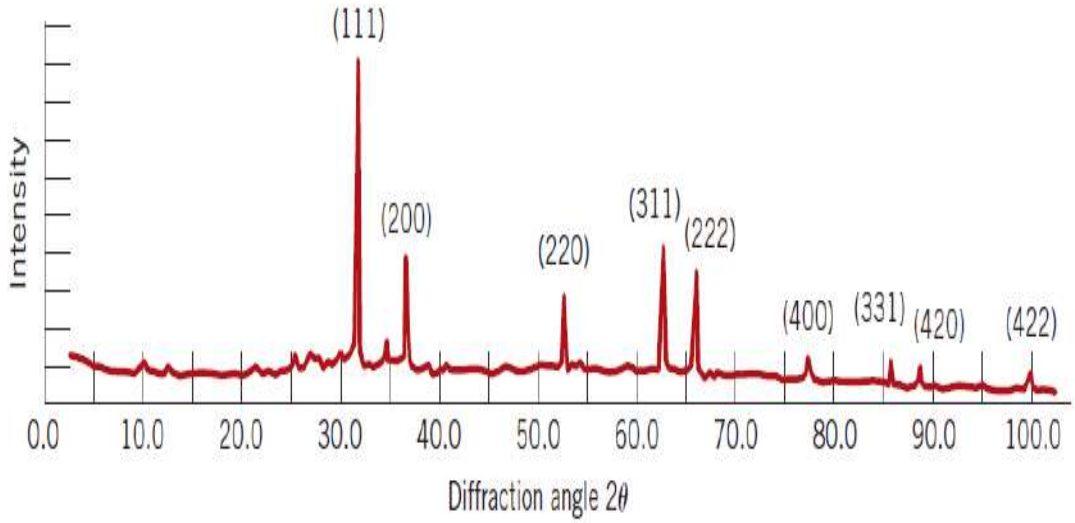
جهاز قياس الحيود (Diffractometer) هو جهاز يستخدم لتحديد الزوايا التي يحدث فيها الحيود للعينات المسحوقة (الشكل (2.3)). يتم دعم العينة S في شكل لوحة مسطحة بحيث تكون الدورات حول المحور المسمى O ممكنة؛ هذا المحور عمودي على مستوى الصفحة. يتم إنشاء شعاع الأشعة السينية أحادي اللون عند النقطة T، ويتم الكشف عن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

يتم تركيب العداد على عربة متحركة يمكن أيضًا تدويرها حول المحور O؛ يتم وضع علامة على موضعها الزاوي من حيث 2θ على مقياس متدرج. يتم إقران النقل والعينة ميكانيكيًا بحيث يكون دوران العينة من خلال θ مصحوبًا بدوران 2θ للعداد؛ هذا يضمن الحفاظ على زوايا السقوط والانعكاس متساوية مع بعضها البعض.

عندما يتحرك العداد بسرعة زاوية ثابتة، يقوم المسجل تلقائيًا برسم شدة الحزمة المنحرفة (التي تتم مراقبتها بواسطة العداد) كدالة لـ 2θ؛ يُطلق على 2θ زاوية الحيود، والتي يتم قياسها تجريبيًا 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، وO = 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. أيضًا، 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.

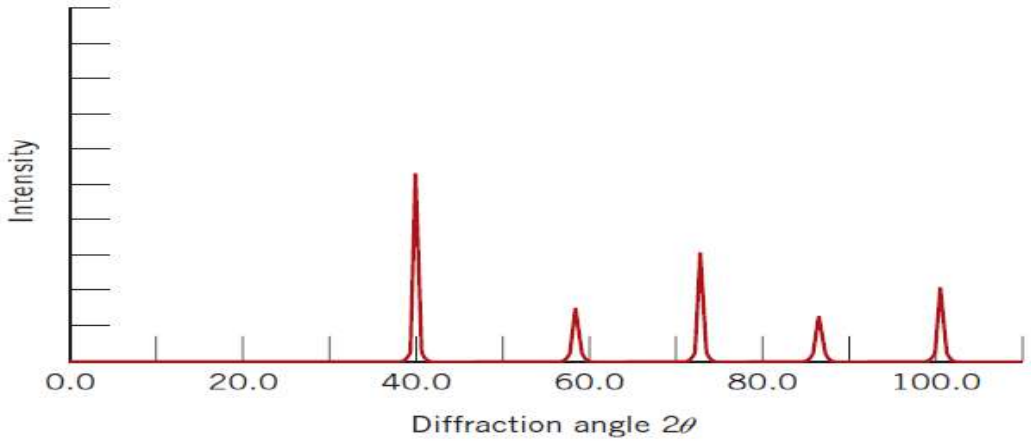
4- يوضح الشكل (2.5) القمم الخمس الأولى لنمط حيود الأشعة السينية للتنغستن، والذي يحتوي عينة بلورية BCC ؛ تم استخدام إشعاع X أحادي اللون بطول موجة 0.1542 نانومتر.

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

Metal	*Crystal Structure*[a]	*Atomic Radius*[b] *(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 (α)	HCP	0.1445
Iron (α)	BCC	0.1241	Tungsten	BCC	0.1371
Lead	FCC	0.1750	Zinc	HCP	0.1332

[a] FCC = face-centered cubic; HCP = hexagonal close-packed; BCC = body-centered cubic.

[b] A nanometer (nm) equals 10^{-9} m; to convert from nanometers to angstrom units (Å), multiply the nanometer value by 10.



شكل (2.5): طيف الحيود لعينةمن مسحوق التنغستن

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

2.3.1. تنقيح أطياف 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 نهجًا صقلًا سائدًا. 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، α، β، γ)
- الإحداثيات الذرية (س، ص، ع)
- أبعاد البلورات والإجهاد الدقيق
- إشغال الموقع (قياس الكيمياء المتكافئة)
- الملمس والاتجاه المفضل
- التأثيرات الآلية والخلفية

البرامج شائعة الاستخدام:

FullProf وGSAS/EXPGUI وTOPAS وMAUD وJana2006 وغيرها.

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

2.3.2. رؤى 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 لفعالية 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.

ه) **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:

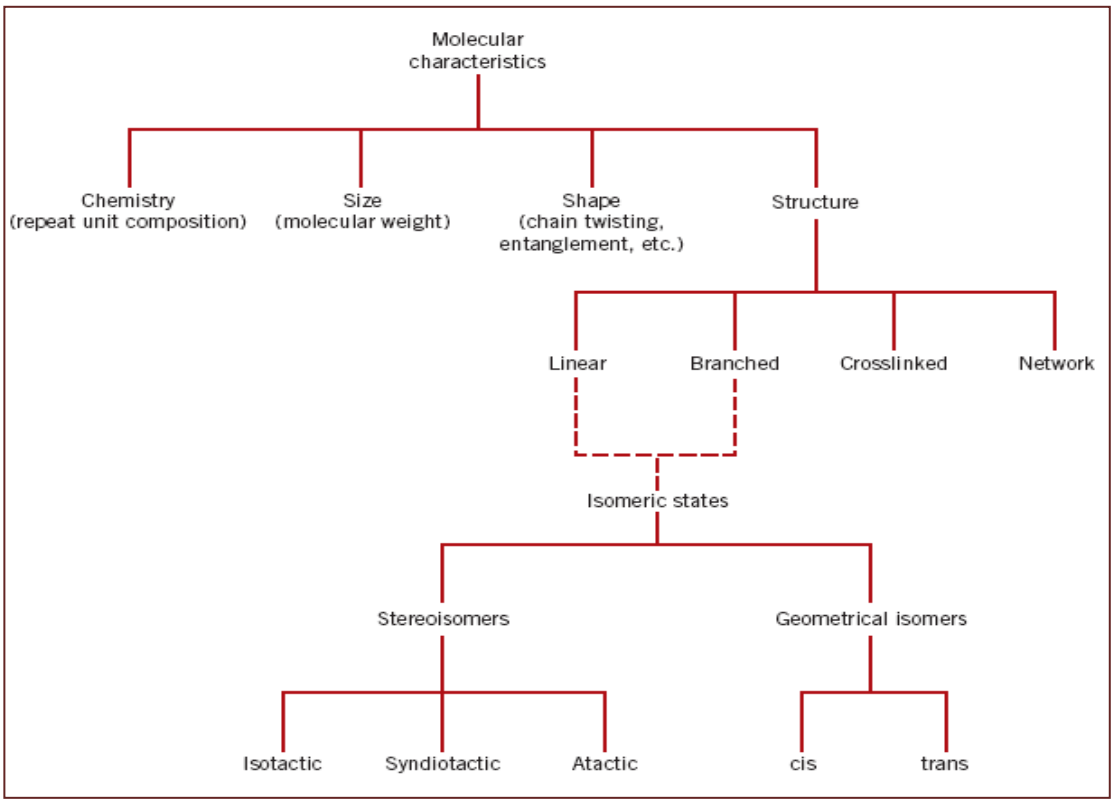
أ) الوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي

ب) التركيب الكيميائي وبنية وحدة التكرار

ج) الهندسة الجزيئية أو بنية السلسلة

د) لتركيب والتكوين الجزيئي

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

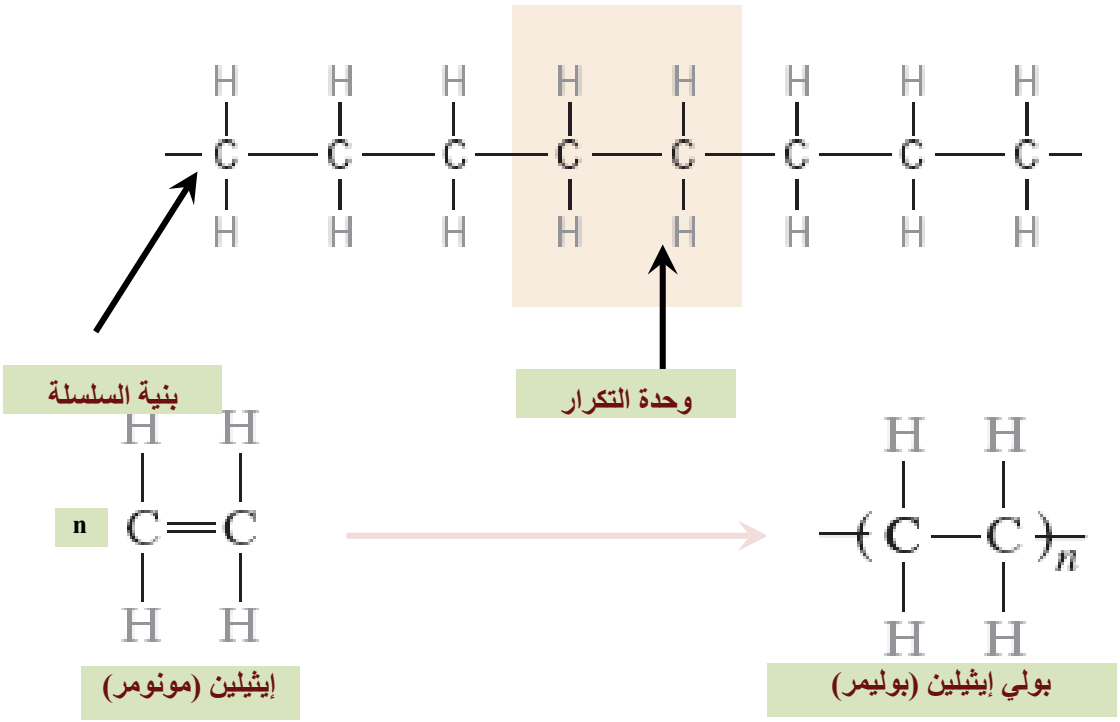


شكل (3.1): مخطط تصنيف الخصائص الجزيئية المختلفة للمواد البوليمرية.

3.1. كيمياء المواد البوليمرية Chemistry of Polymeric Materials

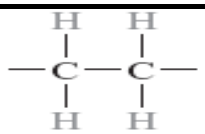
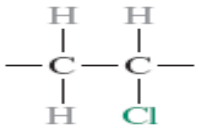
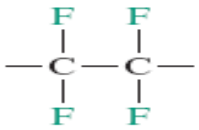
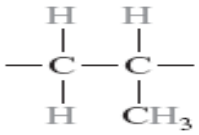
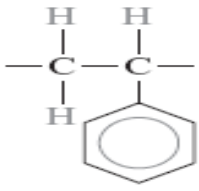
البوليمرات هي جزيئات طويلة، تتكون من كيانات هيكلية تسمى وحدات التكرار، والتي تتكرر على التوالي على طول السلسلة. يشير المصطلح مونومر إلى الجزيء الصغير الذي يتم تصنيع البوليمر منه. وبالتالي، فإن المونومر ووحدة التكرار تعنيان أشياء مختلفة، ولكن في بعض الأحيان يتم استخدام مصطلح المونومر أو وحدة المونومر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

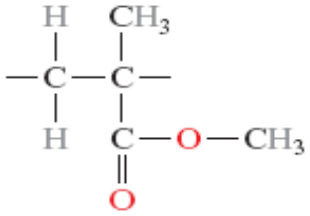
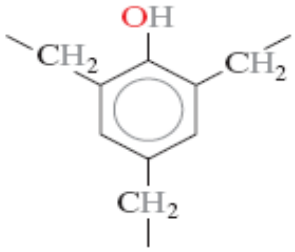
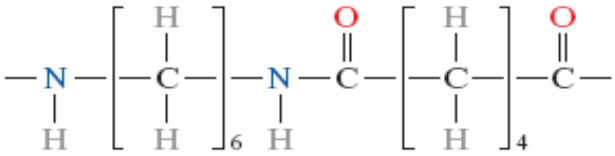
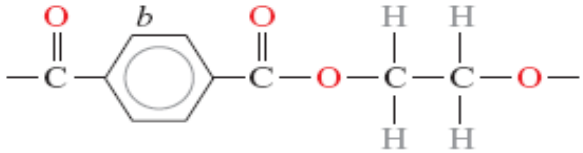
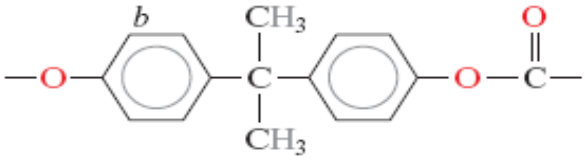
لبوليمر البولي إيثيلين:



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 شيوعًا

أسم البوليمر	تركيب المونومر
Polyethylene (PE)	
Poly(vinyl chloride) (PVC)	
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	
Polypropylene (PP)	
Polystyrene (PS)	

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

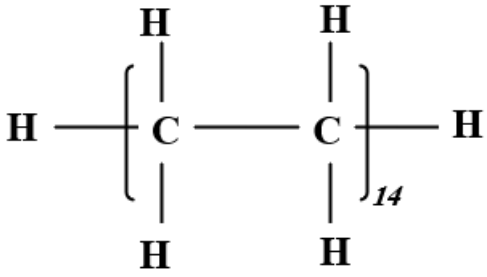
لوحظت أوزان جزيئية كبيرة للغاية في البوليمرات ذات السلاسل الطويلة جدًا. إذا كان طول البوليمر محددًا جيدًا، فيمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر من مجموع الأوزان الذرية لجميع الذرات التي تشكل البنية الكاملة للبوليمر باستخدام الصيغة العامة.

M W of polymer = [n × (MW of repeat unit)] +2
(for two H atoms at terminals)

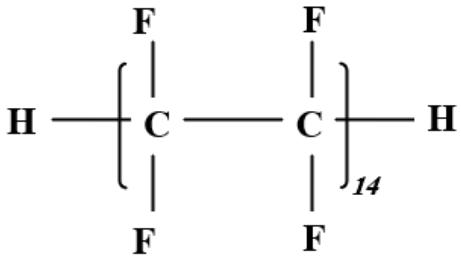
مسألة 3.1

حدد الوزن الجزيئي للبوليمرات التالية
(Atomic wts: H=1, C=12, F=19, O=16, N= 14)

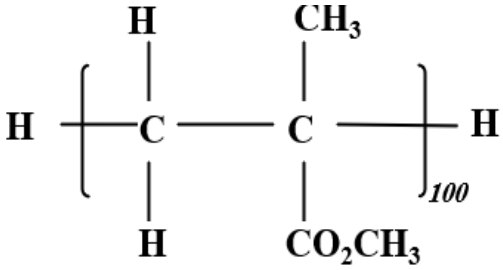
أ) البولي إيثيلين (PE)، وهي مادة تستخدم عادة في ارتداء سطح مكون الكأس الحُقّي من مفصل الورك الاصطناعي.



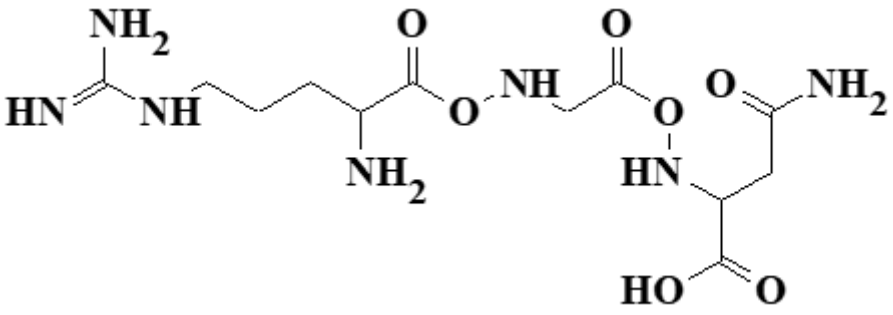
ب) بولي تترا فلورو إيثيلين (PTFE)، وهي مادة شائعة الاستخدام في تصنيع ترقيع الأوعية الدموية.



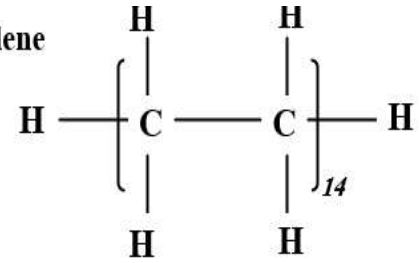
ج) بولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA)، وهي مادة شائعة الاستخدام كأسمنت عظمي في عيادة طب وجراحة العظام.



د) تسلسل الببتيد هذا (Arg - Gly - Asp)، شائع الاستخدام في تعديل المواد لزيادة التصاق الخلايا بالمواد.



(a) Polyethylene

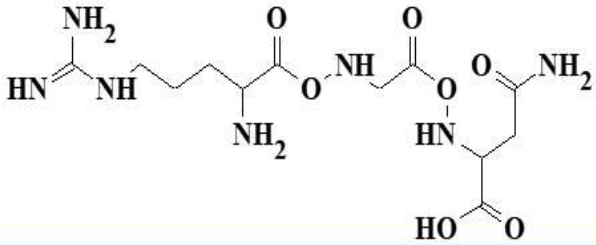


M W of polymer = [*n* × (MW of repeat unit)] + 2 (for two H atoms at terminals)

M W of polyethylene = [*14* × (2C+4H)] + 2 = [*14* × (2{12}+4{1})] + 2= [*14* × (28)] + 2

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

(d) (Arg- Gly- Asp) peptide



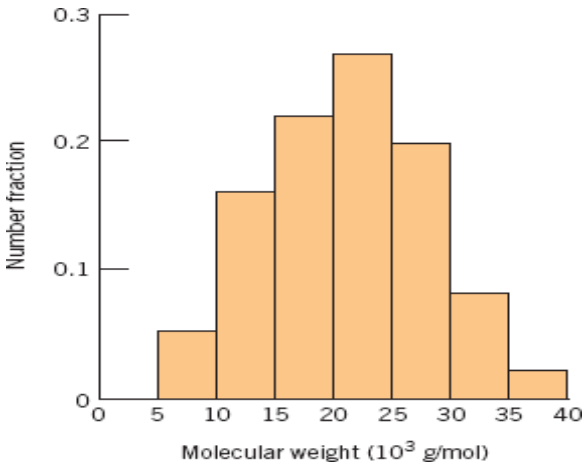
M W of peptide = 12(C) + 23 (H) + 7 (O) + 7 (N)

M W of peptide = (12 × 12) + (23 × 1) + (7 × 16) + (7 ×14) = 377 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 The number- average molecular weight** (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:

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

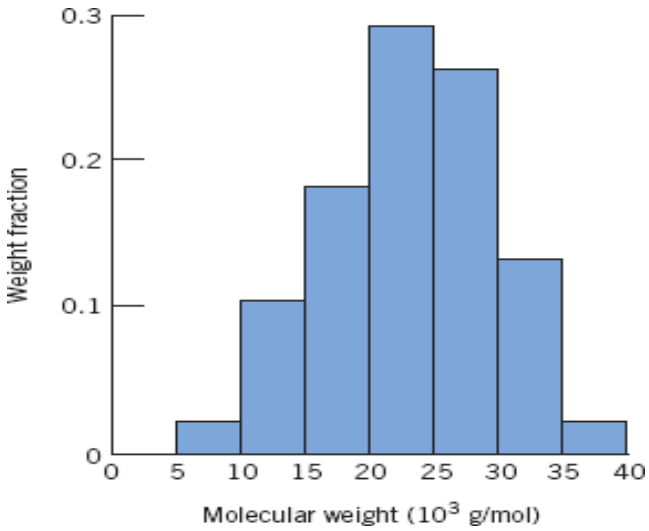
حيث يمثل M_i متوسط الوزن الجزيئي (المتوسط) لنطاق الحجم، و x_i وهو كسر أو جزء من العدد الإجمالي للسلاسل داخل نطاق الحجم المقابل.

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

يعتمد متوسط الوزن الجزيئي، M_w على جزء الوزن من الجزيئات ضمن نطاقات الأحجام المختلفة (كما هو موضح في الشكل (3.3) أدناه). يتم احتسابه وفقًا لـ

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

حيث، مرة أخرى ، 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 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 (Polydispersity Index, PI). PI** هو مقياس لعدم تجانس أحجام جزيئات البوليمر في الخليط. يتم الحصول عليها من نسبة M_w إلى 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.

Molecular Weight Range (g/mol)	x_i	w_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:

Molecular Weight Range (g/mol)	*Mean M_i (g/mol)*	x_i	$x_i M_i$
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 $(CH_2\text{-}CH_2)_n$

لذلك،

$$m = 2(C) + 4(H) = (2\times12) + (4\times1) = 28 \text{ g/mol}$$

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

(ج) حساب متوسط الوزن الجزيئي الوزني:

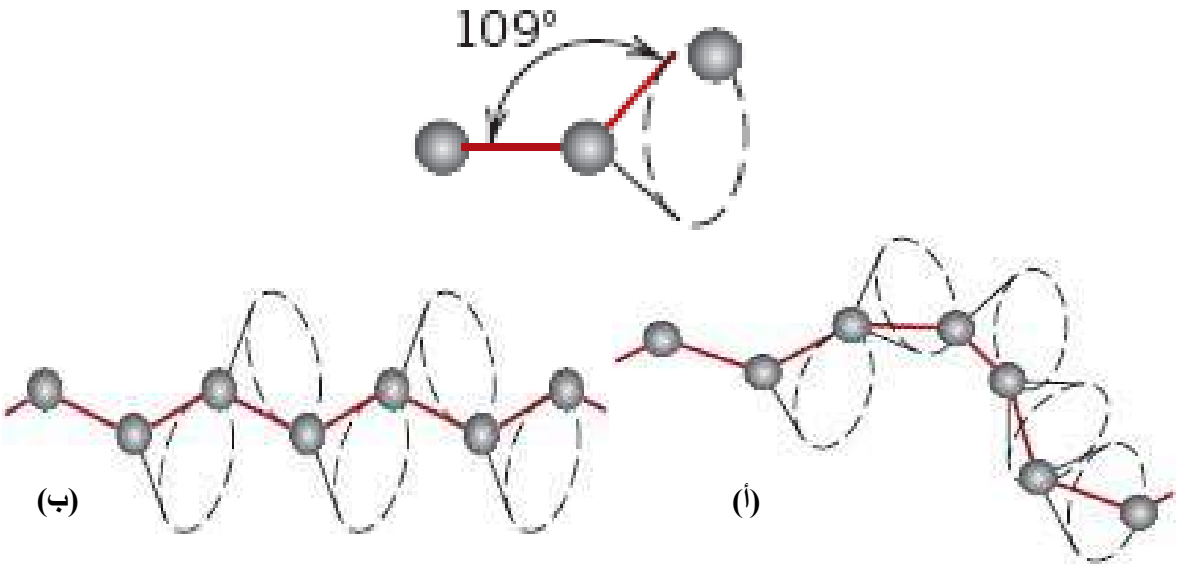
Molecular Weight Range (g/mol)	Mean M_i (g/mol)	w_i	$w_i M_i$
5,000–10,000	7,500	0.02	150
10,000–15,000	12,500	0.10	1250
15,000–20,000	17,500	0.18	3150
20,000–25,000	22,500	0.29	6525
25,000–30,000	27,500	0.26	7150
30,000–35,000	32,500	0.13	4225
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\overline{M}_w = 23{,}200$

(د) حساب مؤشر التشتت المتعدد (PI):

$$PI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$ = 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° مع الرابطة بين الذرتين الأخريين.

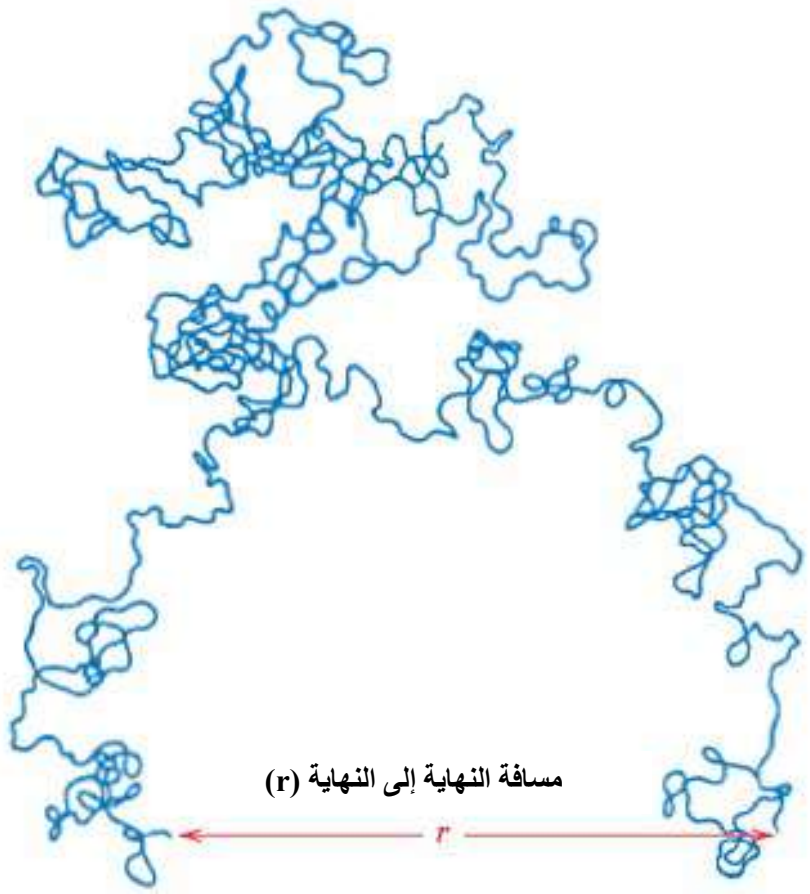


شكل (3.4): زاوية الربط والدوران بين ذرات الكربون ذات التهجين sp^3.

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. و**قطعة 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 شكلًا له العديد من **الملفات والالتواءات العشوائية Random coils and kinks**، كما هو موضح في الشكل (3.5). يشار أيضًا 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.

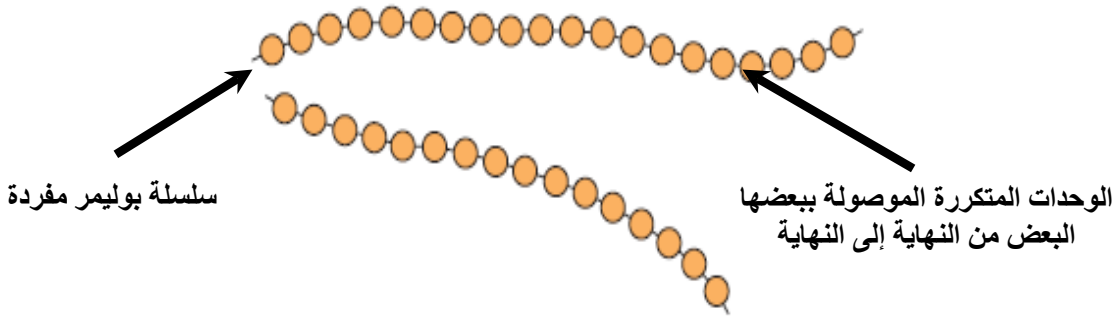
3.4. التركيب الجزيئي للبوليمرات Molecular Structures of Polymers

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 معًا 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 وترابط هيدروجيني بين السلاسل. بعض البوليمرات الشائعة التي تتشكل مع الهياكل الخطية

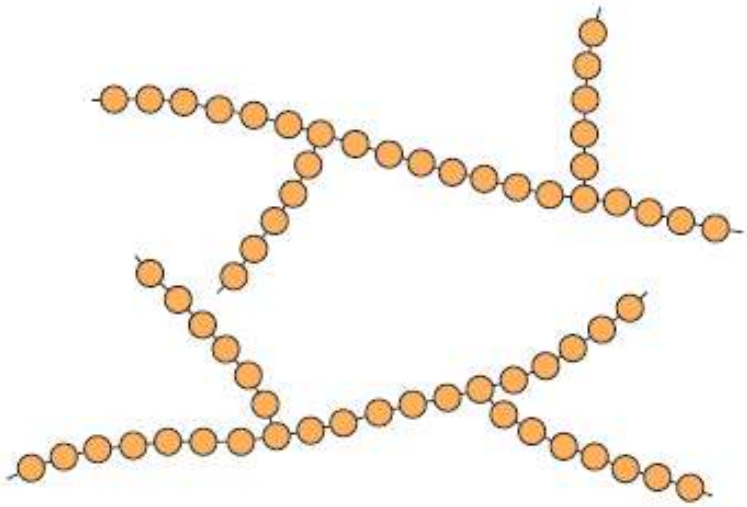
هي البولي إيثيلين والبولي(كلوريد الفينيل) والبوليسترين والبولي(ميثيل ميثاكريلات) والنايلون والفلوروكربونات.



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 جزءًا من جزيء السلسلة الرئيسية، عن التفاعلات الجانبية التي تحدث أثناء تخليق البوليمر.

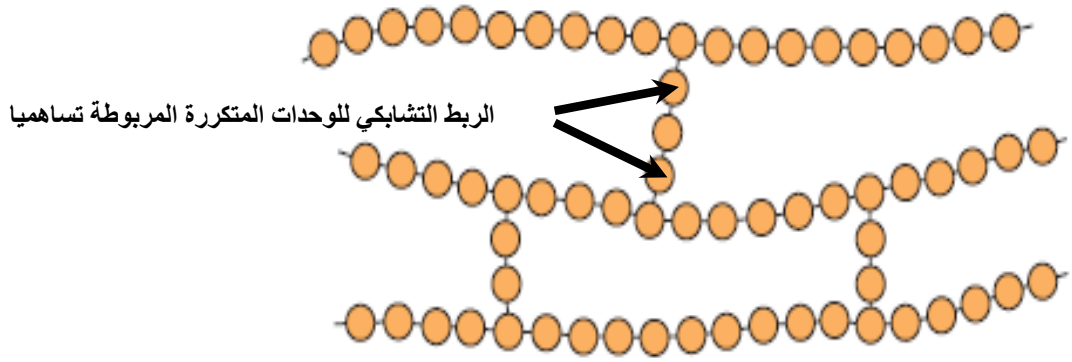


شكل (3.7): الشكل الجزيئي للبوليمرات المتفرعة.

يمكن أيضًا 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 تساهميًا بالسلاسل.

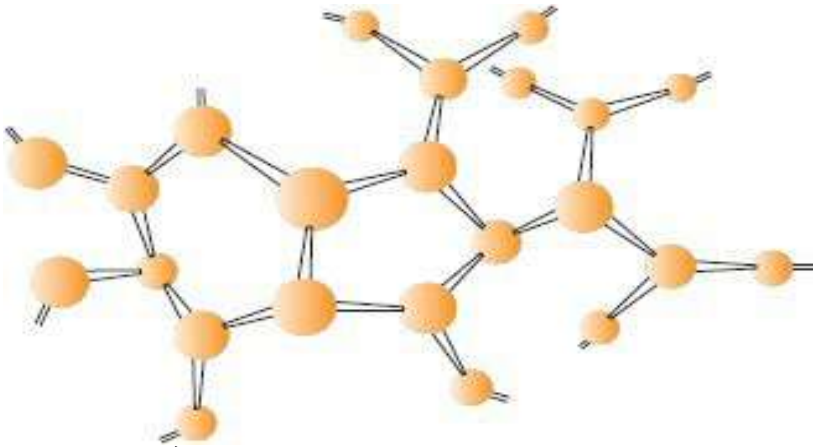


شكل (3.8): الشكل الجزيئي للبوليمرات المتشابكة.

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 أيضًا تصنيف البوليمر المرتبط تشابكيًا 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

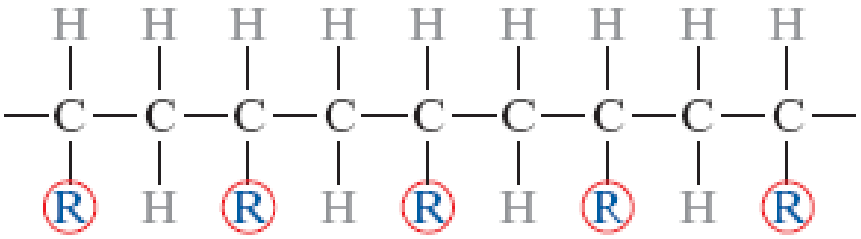
بالنسبة للبوليمرات التي تحتوي على أكثر من ذرة جانبية أو مجموعة من الذرات (R) مرتبطة بالسلسلة الرئيسية، يمكن أن يؤثر انتظام وتماثل ترتيب المجموعة الجانبية بشكل كبير على الخواص. تم العثور على الأيزومرية أيضًا في جزيئات البوليمر، حيث تكون التكوينات الذرية المختلفة ممكنة لنفس التركيبة. فئتان فرعيتان من الأيزومرات،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

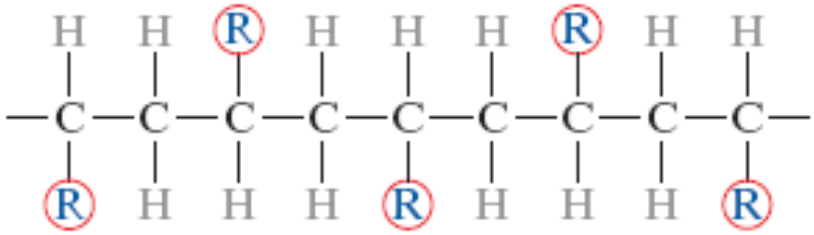
- **التكوين النظيري Isotactic configuration**

يتم ترتيب جميع مجموعات R على نفس الجانب من السلسلة.



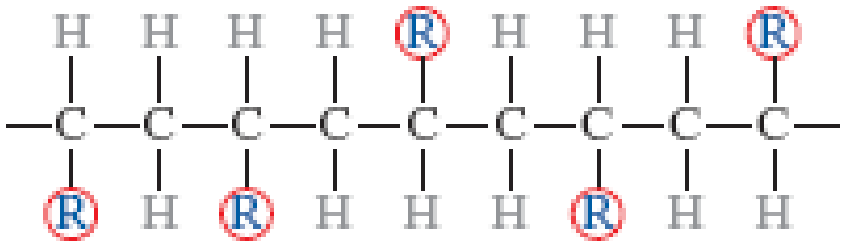
- **التكوين الارتباطي Syndiotactic configuration**

تتبادل جميع مجموعات R المواضع على جانبي السلسلة.



- **التكوين التأتبي 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:

***trans*- polyisoprene**

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

***cis*- polyisoprene**

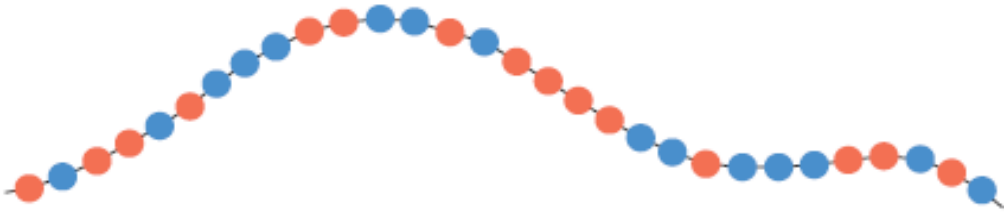
يتم وضع مجموعة CH_3 وذرة H على نفس الجانب من الرابطة المزدوجة.

3.6. البوليمرات المشتركة Copolymers

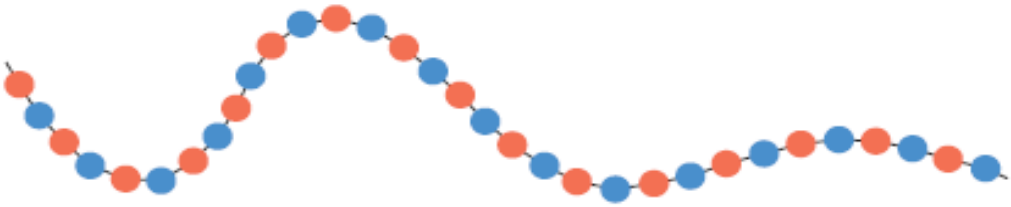
يتم تصنيع البوليمرات المتجانسة من خلال تفاعل نوع واحد من المونومرات، مما يؤدي إلى تكوين بوليمرات من نفس النوع من وحدة التكرار. ومع ذلك، فإن البوليمرات المشتركة هي تلك البوليمرات التي تتضمن نوعين أو أكثر من وحدات التكرار وغالبًا ما يتم إنتاجها لإنشاء مواد ذات خصائص محسنة.

أنواع البوليمرات المشتركة Types of Copolymers

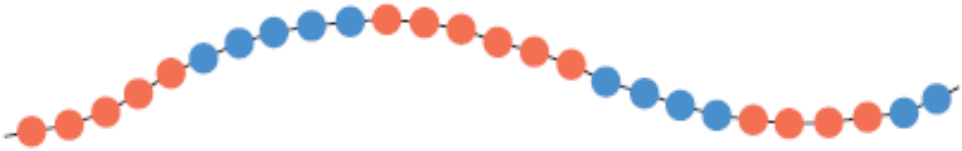
أ) **البوليمرات المشتركة العشوائية Random Copolymers**: يتم توزيع نوعي الوحدات المتكررة على طول السلسلة بدون نمط مميز.



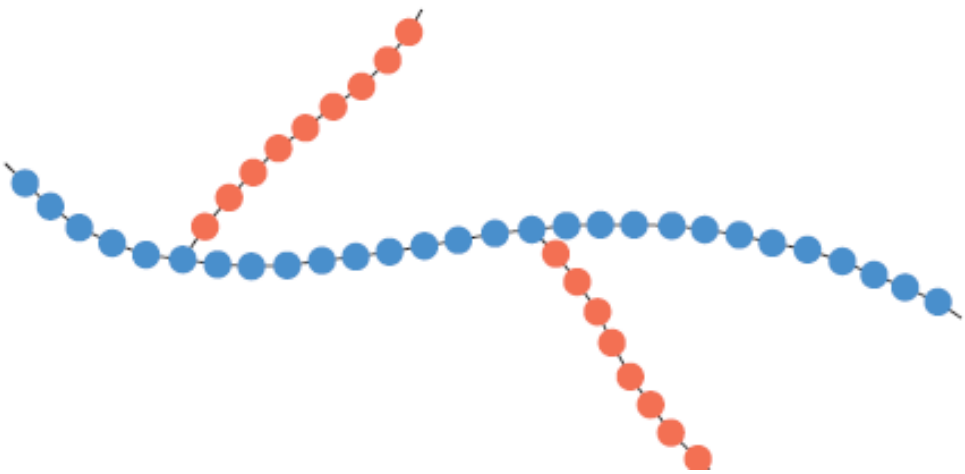
ب) **البوليمرات المشتركة المتناوبة Alternating Copolymers**: يتناوب نوعان من الوحدات المتكررة على طول السلسلة.



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.



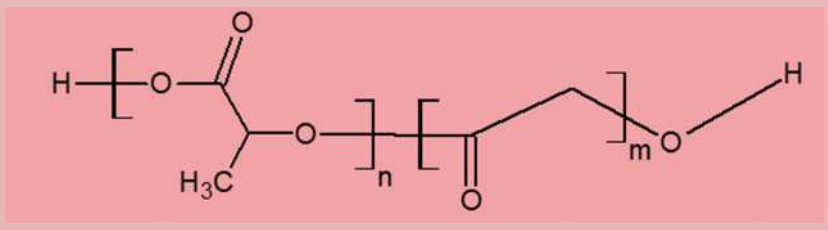
مسألة 3.3

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

أ) لكل وحدة تكرار في البوليمر المشترك.

ب) البوليمر المشترك عندما n=5 و m=7

ج) البوليمر المشترك عندما n=7 و m=5



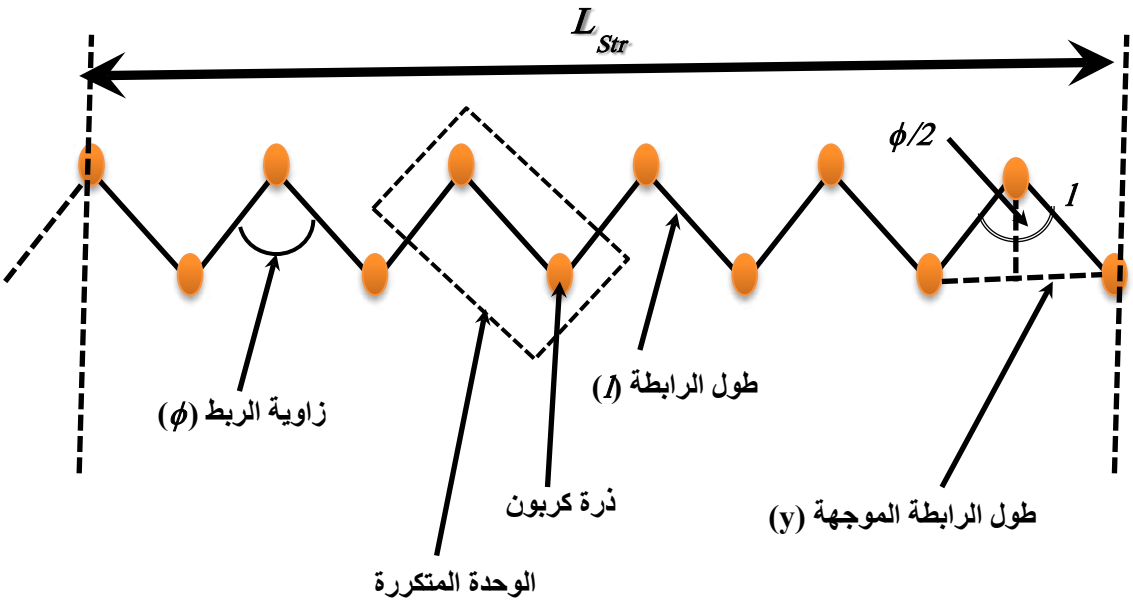
(Atomic weights: H=1, C=12, O=16)

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

يمكننا النظر في نموذجين لحساب طول سلسلة بوليمر معينة:

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

وفقًا لهذا النموذج، تعتبر سلسلة البوليمر ممتدة من أجل تقدير المسافة من النهاية إلى النهاية من قيم زاوية الرابطة (ϕ) وطول الرابطة (l). ضع في اعتبارك أن سلسلة البوليمر 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،

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

يمكن تقدير L_{Str} من خلال العلاقة:

L_{Str} = (عدد الروابط C - C) ×(طول الرابطة C - C المموجهة) (2)

حيث أن هنالك ذرتين كربون لكل وحدة تكرار فان

عدد روابط C - C = (2 × عدد الوحدات المتكررة) – 1

No. of C-C bonds = 2n-1)3(

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

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

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

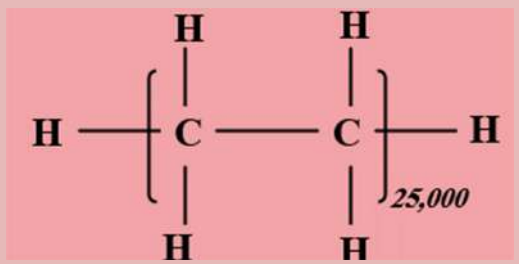
ب) المسافة الطرفية للسلسة ذو الملف عشوائي (L_{coil}) Random- coil end-to-end distance

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

$$L_{coil} = l\sqrt{(2n-1)}$$ **(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 و109.5 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:



Atomic weights: H=1, C=12)

(أ) نموذج السلسلة الممتدة:

L_{Str} = 2000 nm = 20000 Å

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

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

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

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

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

متوسط الوزن الجزيئي العددي (M_n):

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

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

وبالمثل، يمكن تطبق 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 α - iron. بالنظر إلى أن نصف القطر الذري للحديد هو 1.241 درجة.

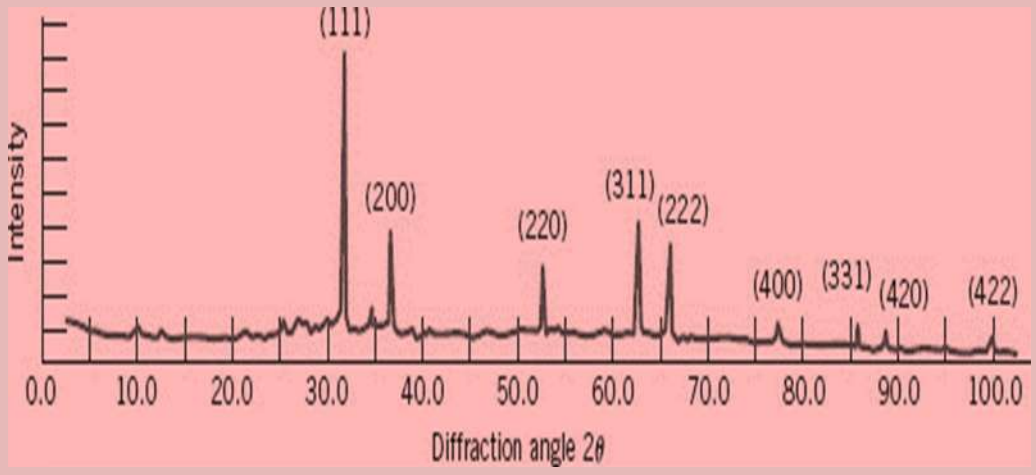
4- يحتوي الروديوم المعدني على بنية بلورية FCC. إذا كانت زاوية الحيود لـ (311) تحدث مجموعة من المستويات عند 36.12^{o} (انعكاس من الدرجة الأولى) عند استخدام إشعاع X أحادي اللون بطول موجة 0.0711 نانومتر، وحساب (أ) التباعد بين المستويات لهذه المجموعة من المستويات، و (ب) نصف القطر الذري لذرة الروديوم.

تمارين 3.1

-5 يحتوي النيوبيوم المعدني على بنية بلورية BCC. إذا كانت زاوية الحيود لـ (211) تحدث مجموعة من المستويات عند 75.99° (انعكاس من الدرجة الأولى) عند استخدام إشعاع X أحادي اللون بطول موجي 0.1659 نانومتر، أحساب (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^{o} 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،

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

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

hkl peak	2θ	θ	$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\ sin\theta}$
111	32°	16°	$d_{111} = 0.1542/2\sin16 = 0.705$ nm
200	37°	18.5°	$d_{200} = 0.1542/2\sin18.5 = 0.789$ nm
220	53°	26.5°	$d_{220} = 0.1542/2\sin26.5 = 1.047$ nm
311	63°	31.5°	$d_{311} = 0.1542/2\sin31.5 = 1.199$ nm
222	66°	33°	$d_{222} = 0.1542/2\sin33 = 1.243$ nm
400	77°	38.5°	$d_{400} = 0.1542/2\sin38.5 = 1.400$ nm
331	86°	43°	$d_{331} = 0.1542/2\sin43 = 1.518$ nm
420	88.5°	44.25°	$d_{420} = 0.1542/2\sin44.25 = 1.550$ nm
422	99.8°	49.9°	$d_{422} = 0.1542/2\sin49.9 = 1.685$ nm

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

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

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

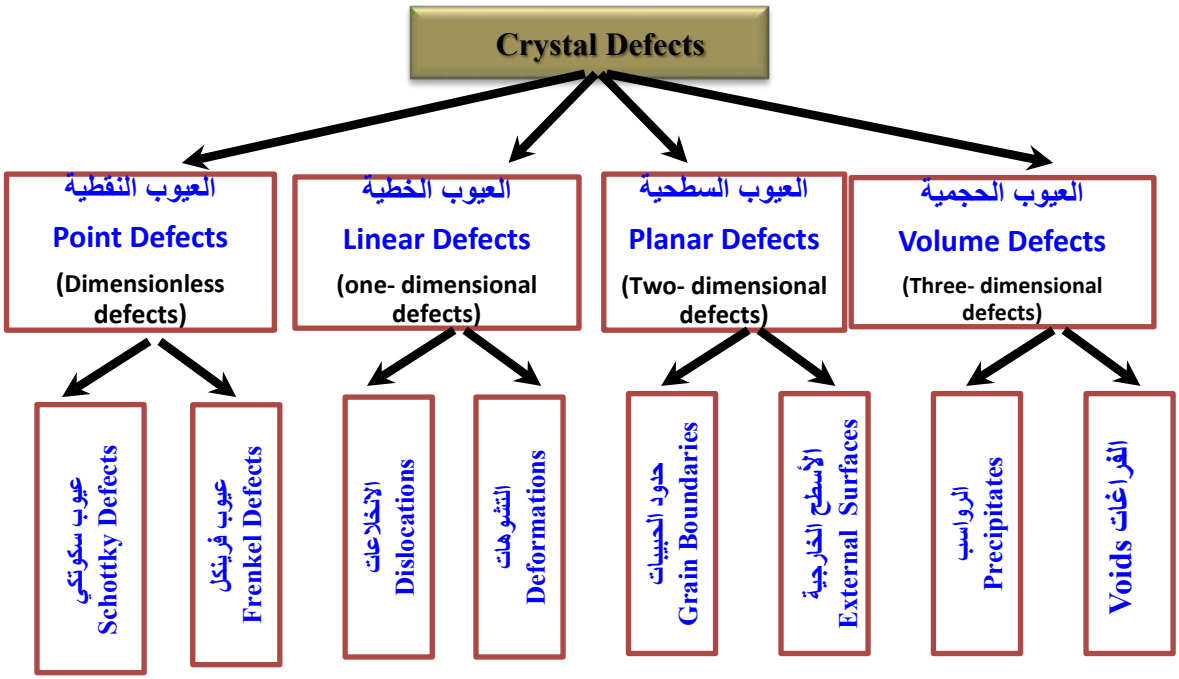
4. العيوب البلورية Crystal Defects

افتُرض ضمنيًا 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 ضارًا دائمًا، وغالبًا ما تُصاغ خصائص محددة عمدًا 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.

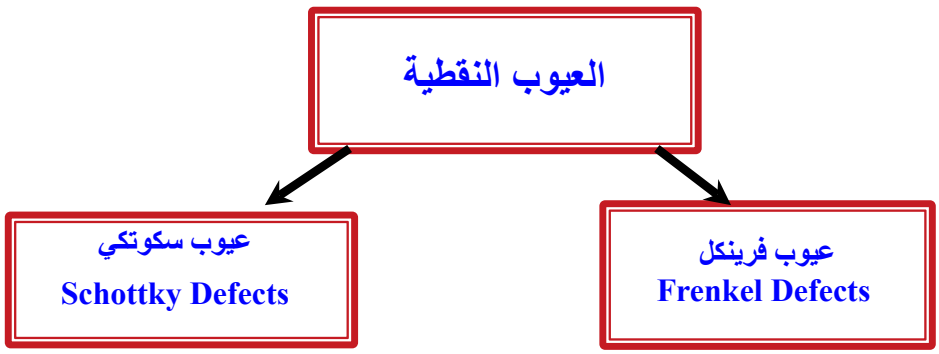
4.1. تصنيف العيوب البلورية Classification of Crystal Defects

يُقصد بـ "العيب البلوري" عدم انتظام في الشبكة البلورية، بحيث يكون أحد أبعادها أو أكثر مساويًا لقطر الذرة. يُصنف العيوب البلورية عادةً وفقًا 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**(أو أحادية البعد)، بالإضافة إلى **العيوب السطحية، أو الحدودية Interfacial defects (Boundaries)**، وهي ثنائية الأبعاد وكذلك **العيوب الحجمية Volume defects** (ثلاثية الأبعاد).



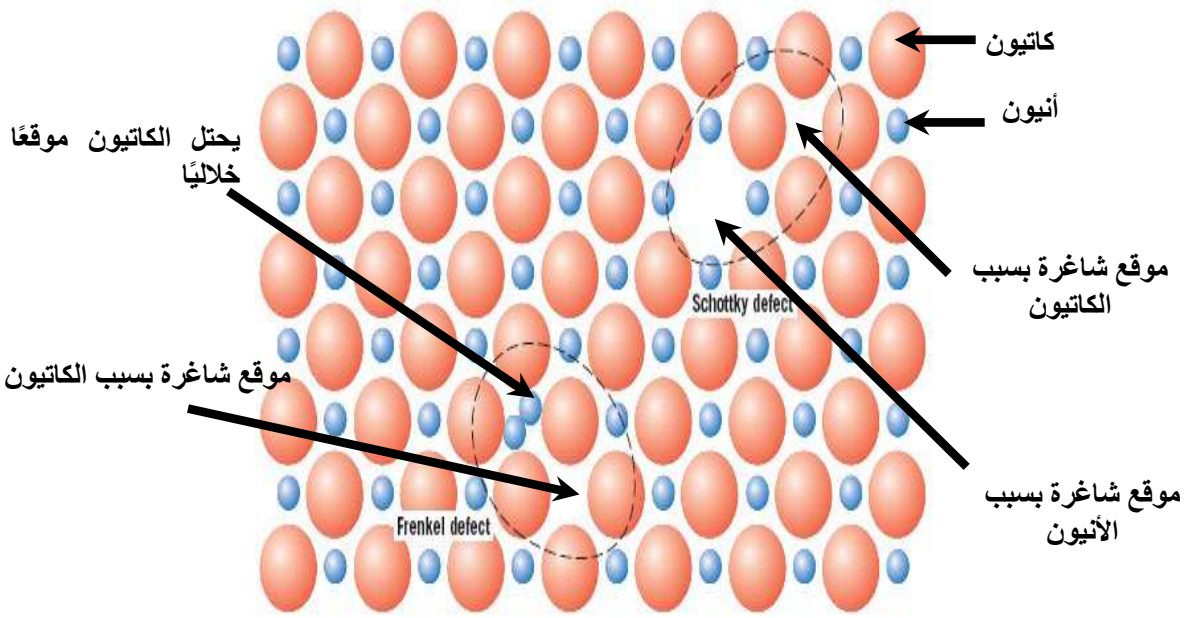
شكل (4.1): مخطط تصنيف العيوب البلورية.

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



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، وبالتاي تصبح البلورة متعادلة كهربيا.

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



شكل (4.2): العيوب البلورية النقطية – عيوب سكوتكي (على اليمين)، وعيوب 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 وفقا للعلاقة التالية:

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

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

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

حيثN_A=عدد أفوجادرو (AvogadrosNo) 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 1.38×10^{-23} J/atom-K ، أو 8.62×10^{-5} eV/atom - K ، اعتمادًا على وحدات E_v.

بالنسبة لمعظم المعادن، يكون جزء الشواغر الذي يقل قليلاً عن درجة حرارة الانصهار في حدود 10^{-4} ؛ أي أن موقعًا شبكيًا واحدًا من أصل 10000 سيكون فارغًا.

الموقع البيني الذاتي هو ذرة من البلورة مزدحمة في الموقع البيني. في المعادن، يؤدي دخول الموقع الذاتي تشوهات كبيرة نسبيًا 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 جدًا، وهي أقل بكثير من الفراغات.

مسألة 4.1

احسب عدد الفراغات لكل متر مكعب عند الاتزان للنحاس عند 1000 °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/سم3، على التوالي

اولا حساب اجمالي عدد المواقع الذرية لكل متر مكعب

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

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

ثانياً: حساب توازن عدد الشواغر لكل متر مكعب.

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

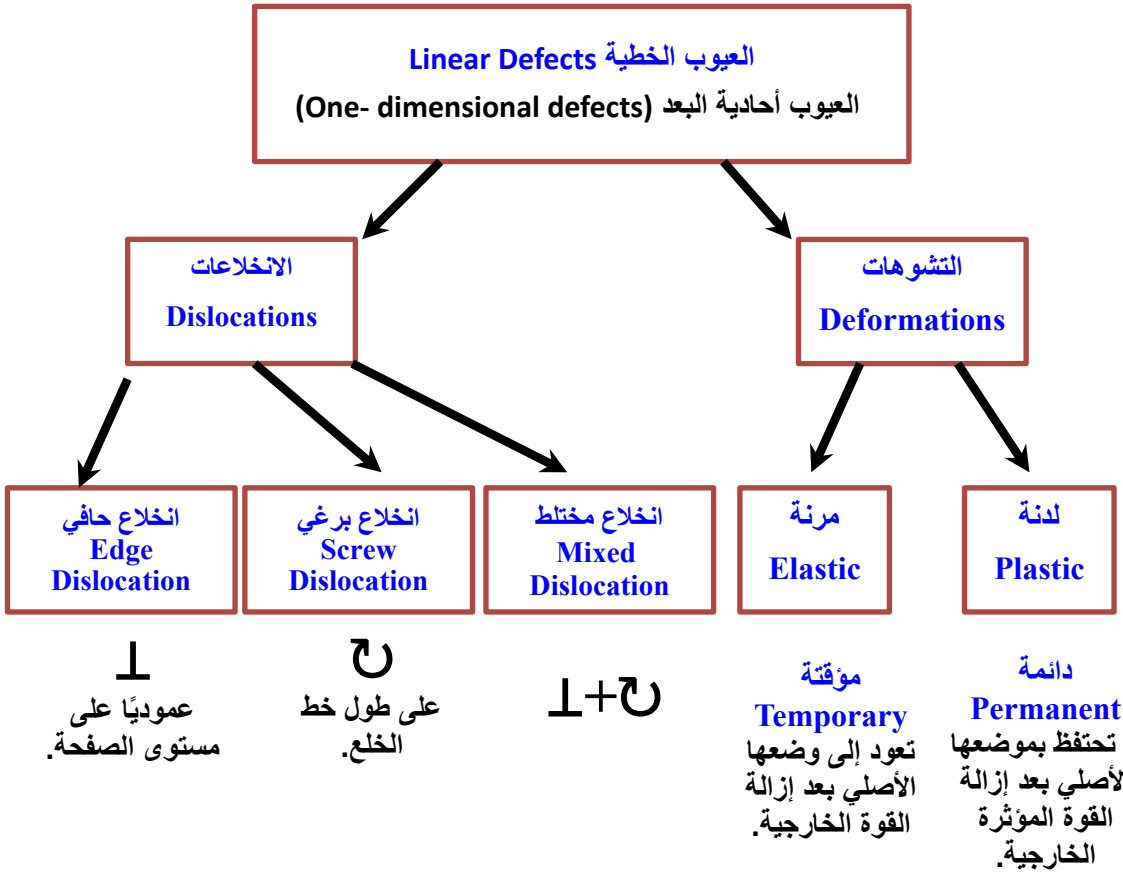
$$= 2.2 \times 10^{25}\ vacancies / m^3$$

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^3 (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.

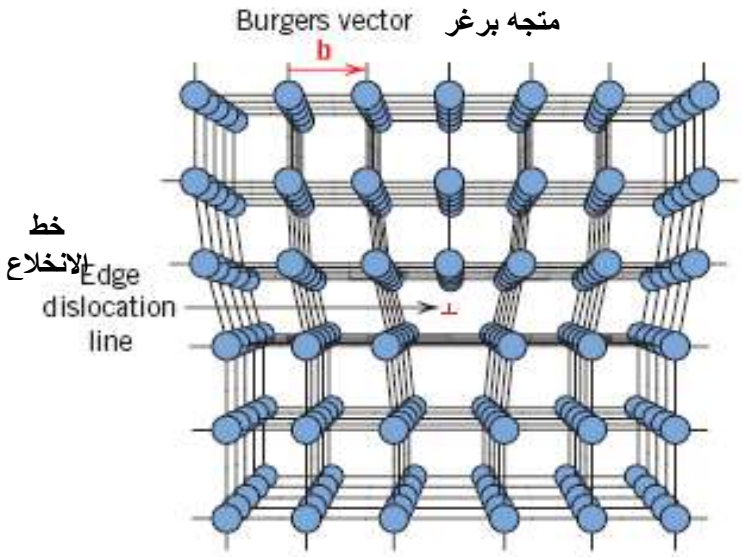


شكل (4.3): تصنيف العيوب الخطية.

4.3.1. الانخلاع 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

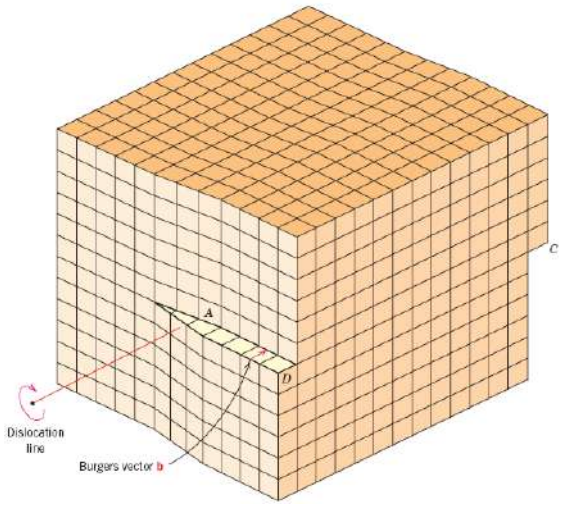
أحيانًا **خط الخلع dislocation line**. يتم التعبير عن حجم واتجاه التشوه الشبكي المرتبط بالخلع من حيث **متجه برغر Burgers vector**، المشار إليه بـحرف الـ **b**.



شكل (4.4): الانخلاع الحافي.

4.3.2. الانخلاع البرغي Screw Dislocation

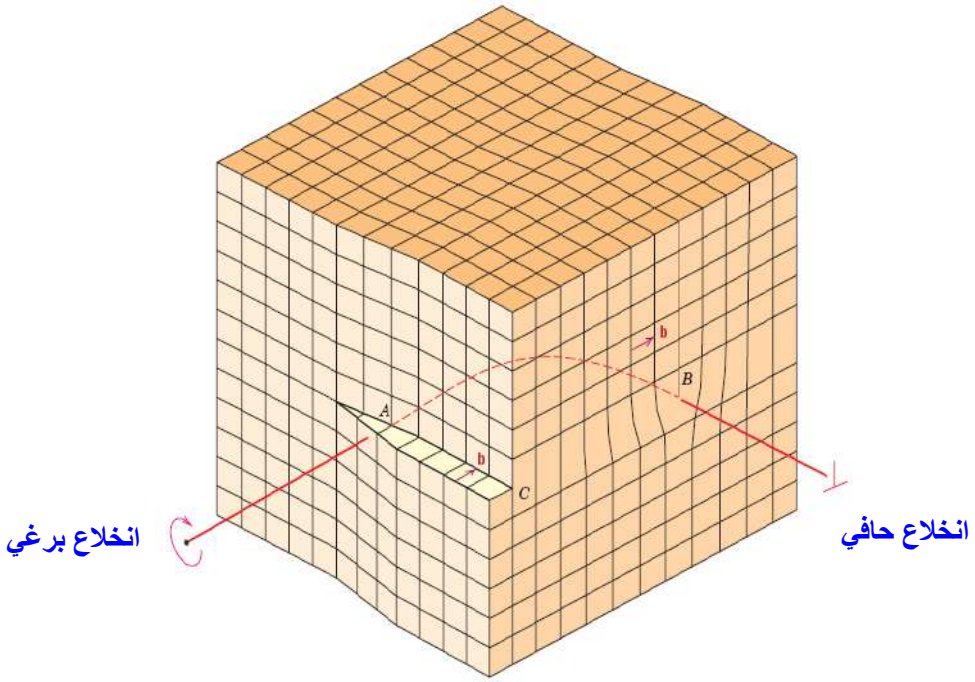
يوجد نوع آخر من الخلع، يسمى الانخلاع البرغي (اللولب)، والذي يمكن اعتباره متشكلًا من إجهاد القص الذي يتم تطبيقه لإنتاج التشوه. يتم إزاحة المنطقة الأمامية العلوية من البلورة مسافة ذرية واحدة إلى اليمين بالنسبة للجزء السفلي (الشكل (4.5)). التشوه الذري المرتبط بخلع المسمار هو أيضًا خطي وعلى طول خط الخلع، 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. الانخلاع المختلط Mixed Dislocation

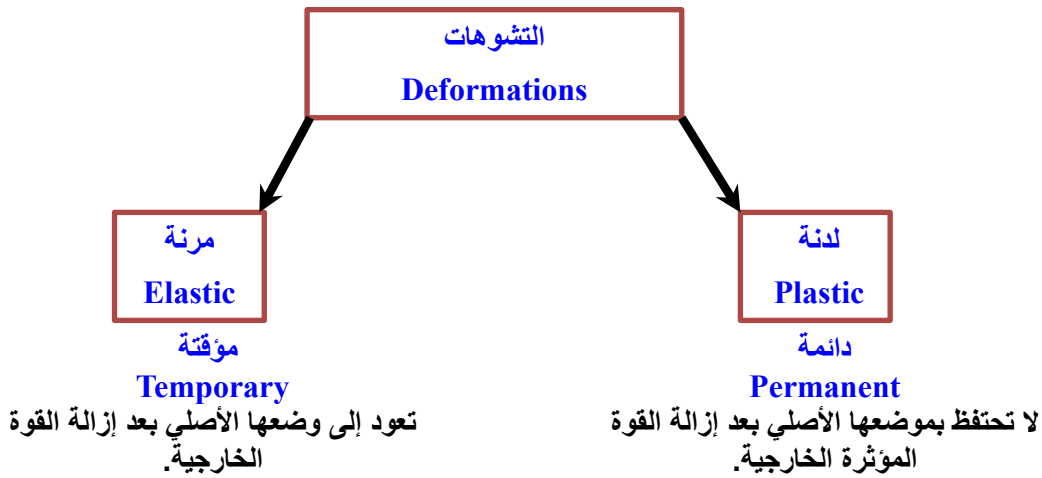
ربما لا تكون معظم الانخلاع الموجودة في المواد البلورية عبارة عن حافي نقي أو برغي نقي، ولكنها تظهر مكونات من كلا النوعين ؛ وتسمى هذه بالانخلاع المختلط، والذ يمكن تمثيله كما في الشكل (4.6).



شكل (4.6): الانخلاع المختلط.

4.3.4. التشوهات Deformations

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



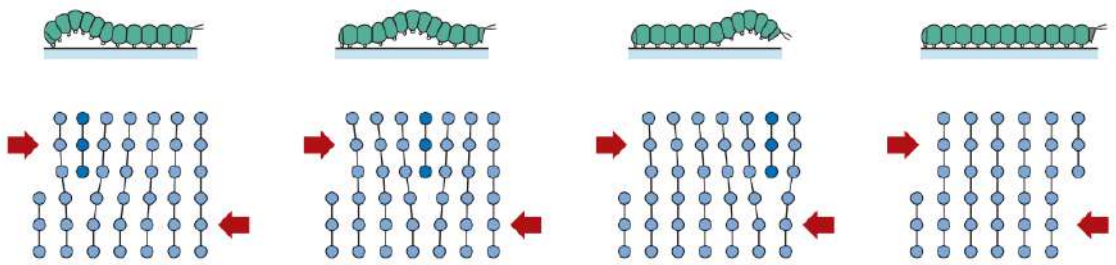
شكل (4.7): أنواع التشوهات البلورية.

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

يمكن ملاحظة الانخلاع في المواد البلورية باستخدام تقنيات **المجهر الإلكتروني Electron Microscopy**، في الشكل (4.8) صورة **المجهر إلكترونية 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.

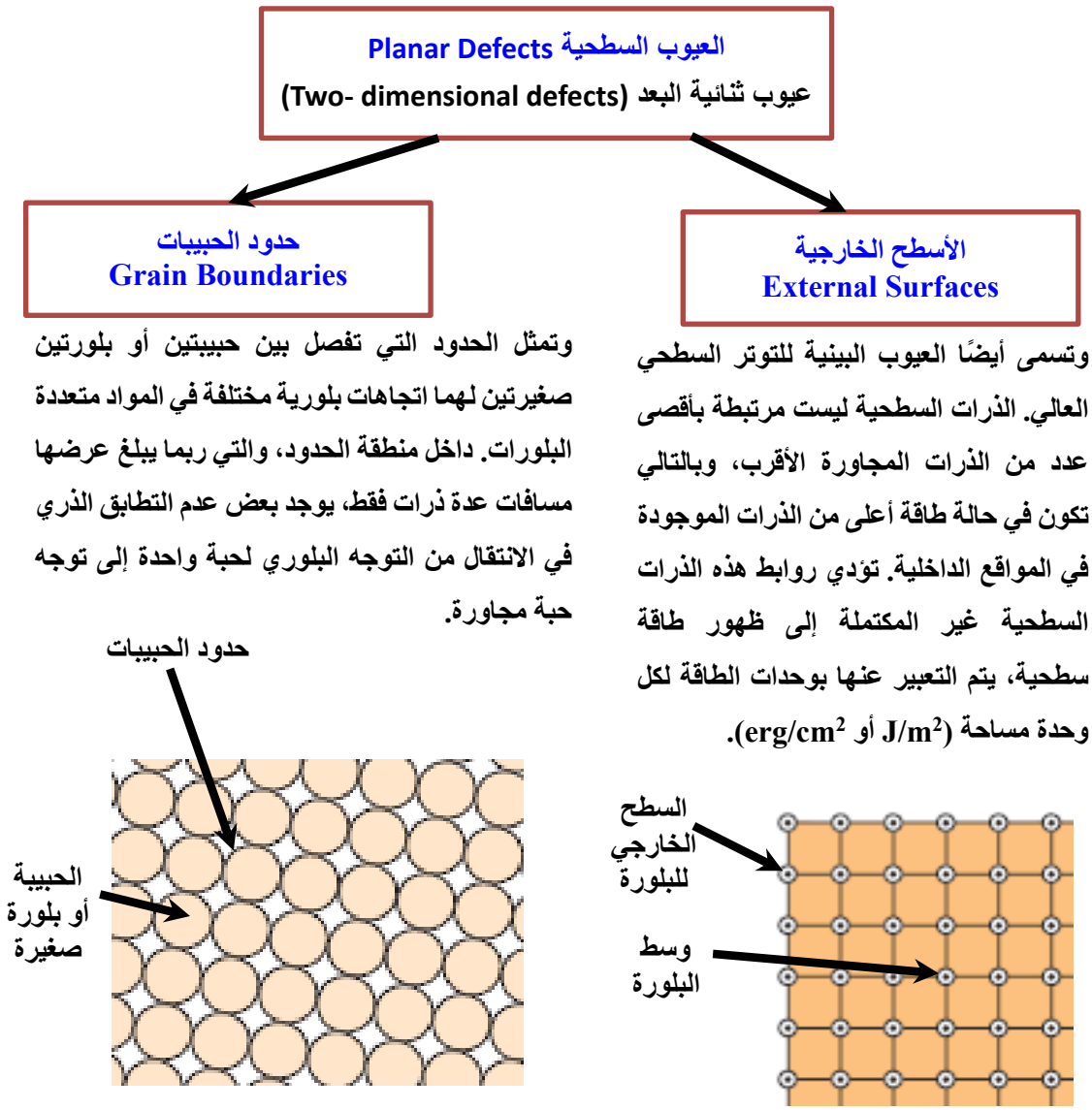
تحتوي جميع المواد البلورية تقريبًا على بعض الانخلاع التي حدثت أثناء التصلب، وأثناء التشوه اللدن، ونتيجة للإجهادات الحرارية الناتجة عن التبريد السريع. يشارك الانخلاع في التشوه اللدن للمواد البلورية، سواءً المعادن أو السيراميك. الشكل (4.9) يمثل رسم تخطيطي لحركة **انزلاق الانخلاع (Dislocation glide)** في 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

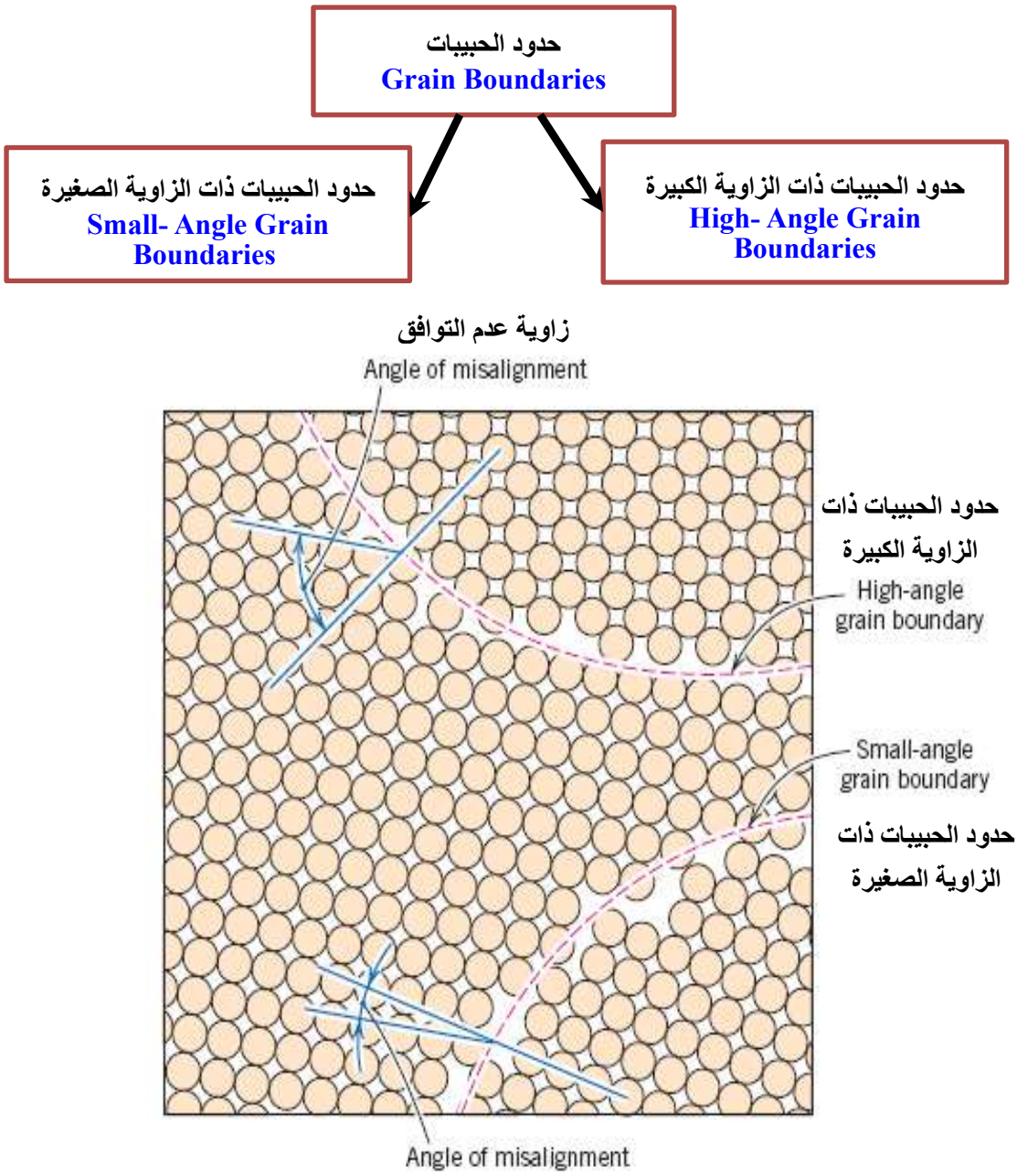
عيوب السطحية هي عيوب حدودية ذات بُعدين، وعادةً ما تكون مناطق منفصلة من المواد ذات هياكل بلورية و/أو اتجاهات بلورية مختلفة. تشمل هذه العيوب الأسطح الخارجية، وحدود الحبيبات، والحدود المزدوجة، وأخطاء التكديس، وحدود الطور. والشكل (4.10) يعطي تصنيفا عاما للعيوب السطحية.



شكل (4.10): تصنيف عام للعيوب السطحية.

4.4.1. حدود الحبيبات Grain Boundaries

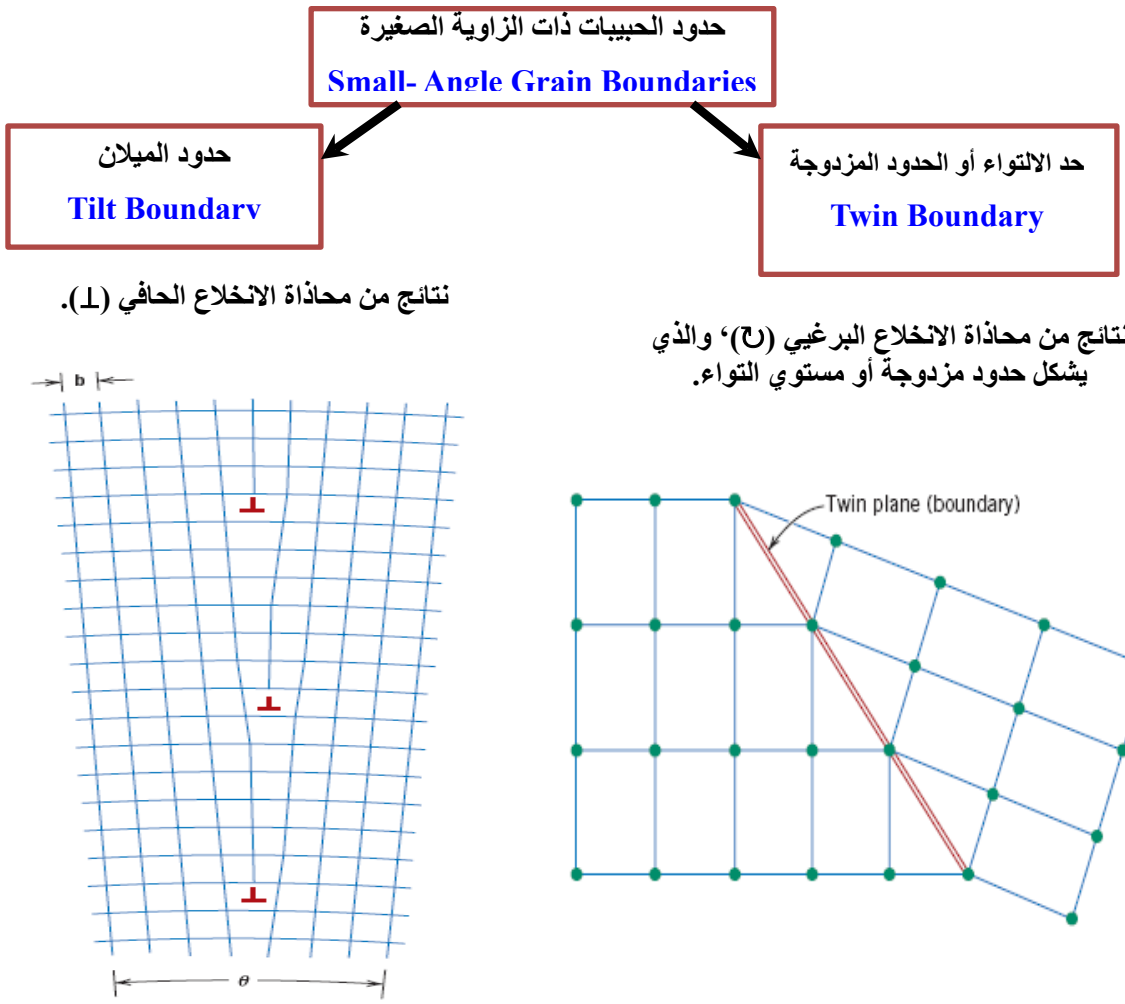
من الممكن وجود درجات متفاوتة من عدم التوافق البلوري بين الحبيبات المتجاورة (الشكل 4.11). عندما يكون هذا التباين في الاتجاه طفيفًا، بحدود بضع درجات، يُستخدم مصطلح حدود الحبيبات صغيرة الزاوية (أو منخفضة الزاوية). يمكن وصف هذه الحدود من حيث صفوف الانخلاع.



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

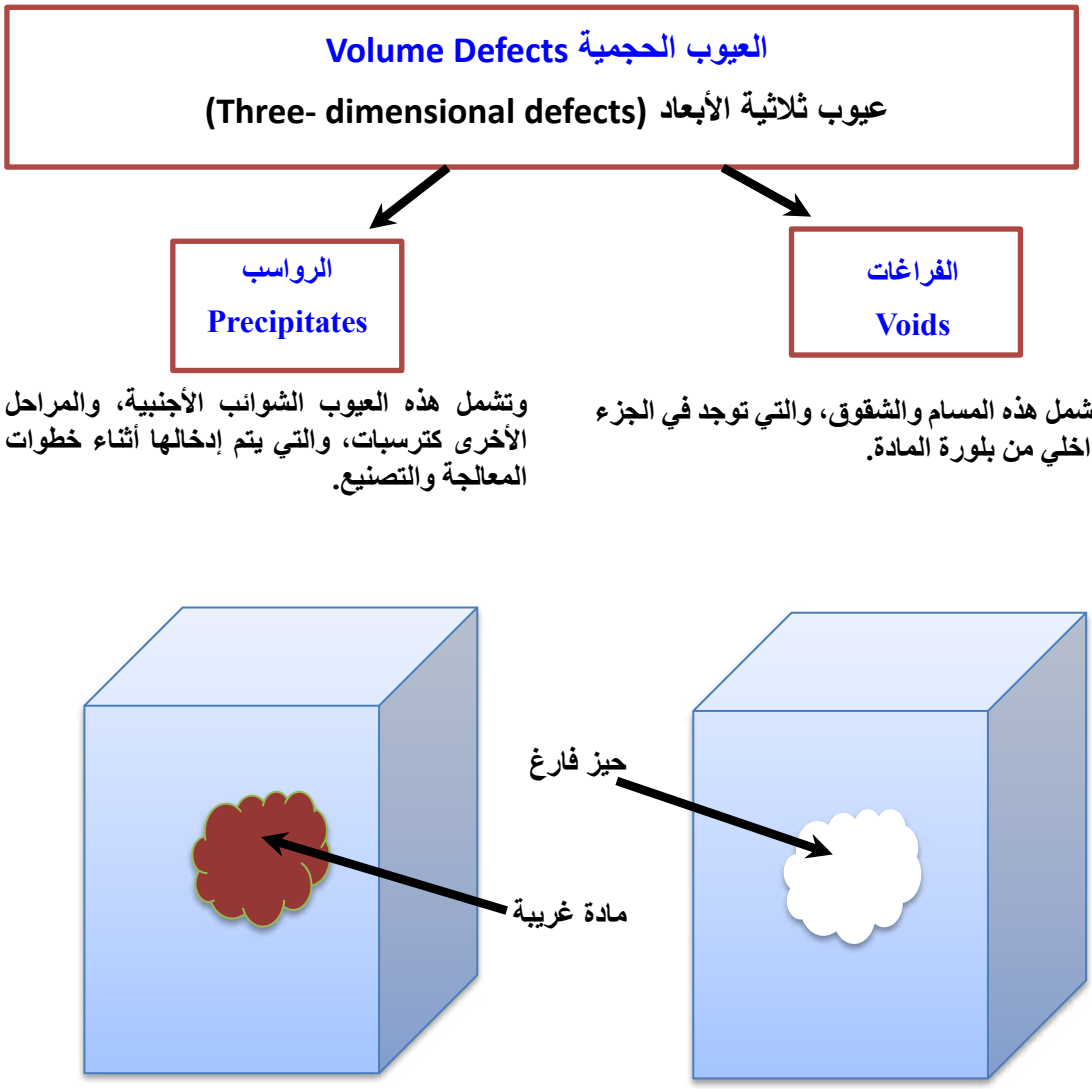
تتشكل حدود حبيبات زاوية صغيرة بسيطة عند محاذاة الانخلاع الحافي، كما هو موضح في الشكل (12.4). يُسمى هذا النوع **حدود الميلان Tilt Boundary**؛ كما يُشار إلى **زاوية سوء التوجيه angle of misorientation, θ** أيضا في الشكل. عندما تكون زاوية سوء التوجيه موازية للحدود، ينتج **حد الالتواء Twin Boundary**، والذي 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.



الشكل (4.12) يوضح كيف تنشأ حدود الميل بزاوية انحراف من محاذاة 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 سابقًا. وتشمل هذه العيوب المسام، والشقوق، والشوائب الغريبة، ومراحل أخرى. وتظهر هذه العيوب عادةً أثناء مراحل المعالجة والتصنيع. وستُناقش بعض هذه العيوب وتأثيراتها على خصائص المواد في الفصول اللاحقة. والمخطط التالي (شكل (4.13)) يوضح أهم العيوب الحجمية ثلاثية الأبعاد، والتي ترافق دائما 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.



شكل (4.13): صور العيوب الحجمية ثلاثية الأبعاد.

4.6. المجهري الإلكتروني Electron Microscopy

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

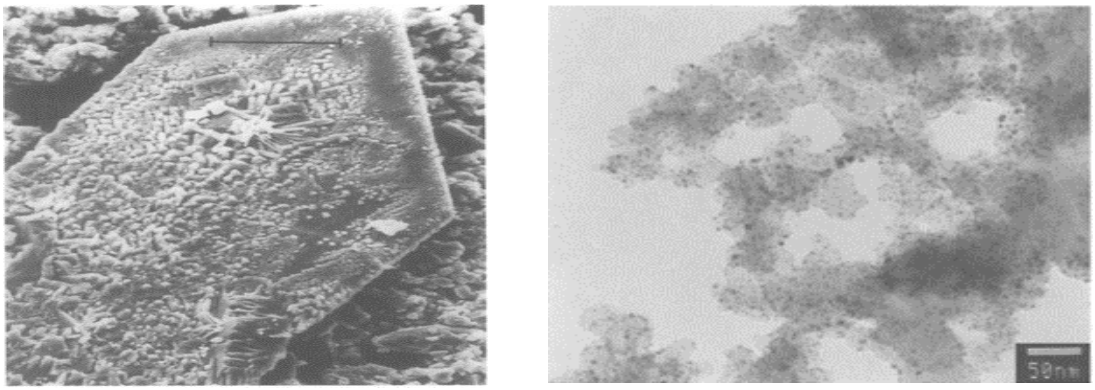
4.6.1. المجهري الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM)

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.

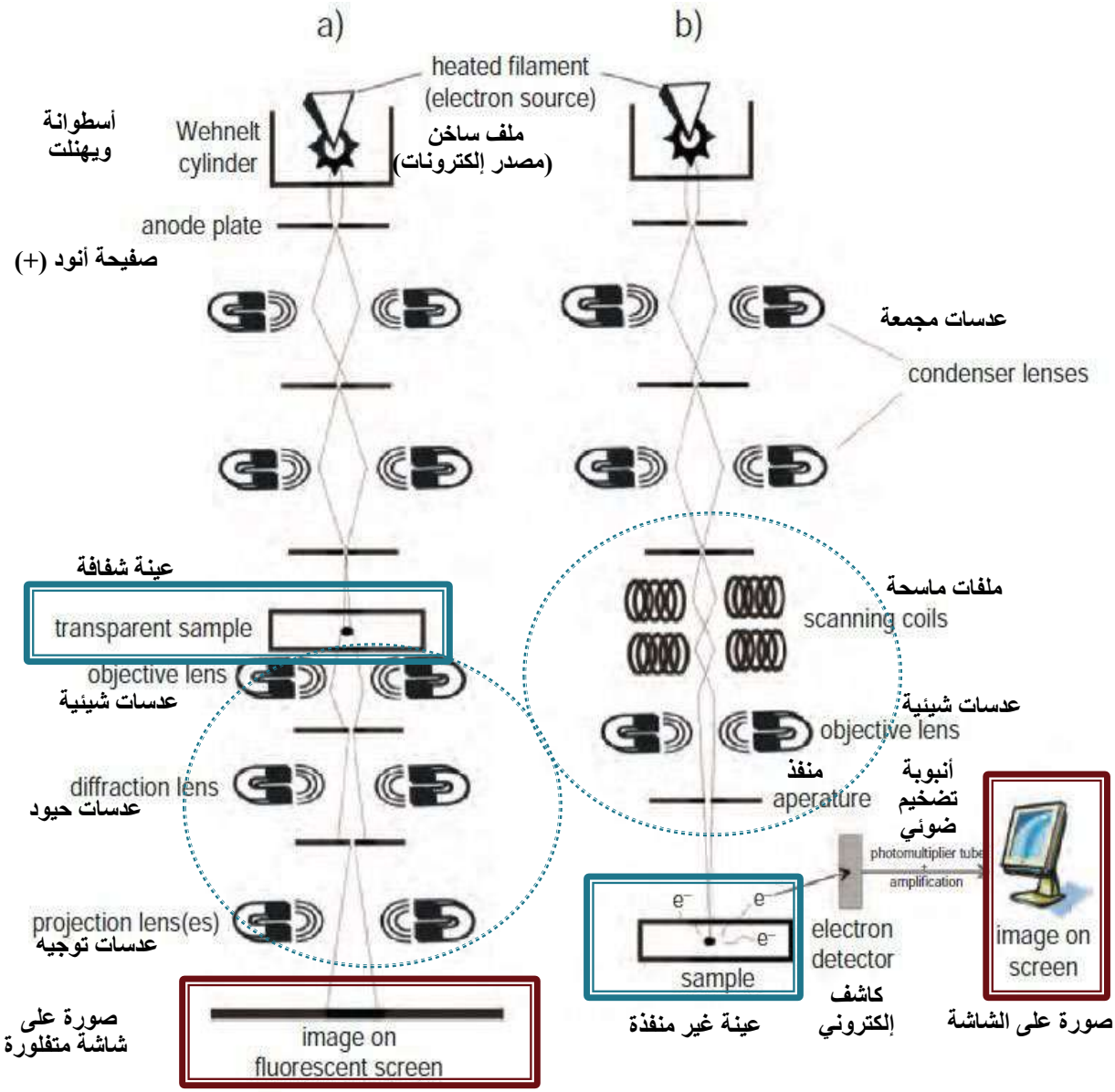
4.6.2. المجهري الإلكتروني النافذ Transmission Electron Microscopy (TEM)

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 أحيانًا المجهر الإلكتروني عالي الدقة [HRTEM])، يعمل مجال الجهد العالي جدًا (حتى 10^6 فولت) على تسريع الإلكترونات، مما يزيد من زخمها لإعطاء أطوال موجية قصيرة جدًا. نظرًا لأن الإلكترونات تمر عبر العينة، فإن المجهر الإلكتروني النافذ عالي القة TEM/HRTEM تصور البنية السائبة، وبالتالي يمكنها اكتشاف عيوب البلورة مثل حدود الطور ومستويات القص وما إلى ذلك. اعتمادًا 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 الإلكترون المسح (SEM). لاحظ أن **ملفات الاستجمات (stigmator coils)** ترتبط أيضًا 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 أيضًا 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 $VSbO_4$ التي تنمو من β - $Sb2O_4$ بعد التفاعل مع V_2O_5، 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 Grain Size Determination Using SEM & 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 X 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 مربَّع 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

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

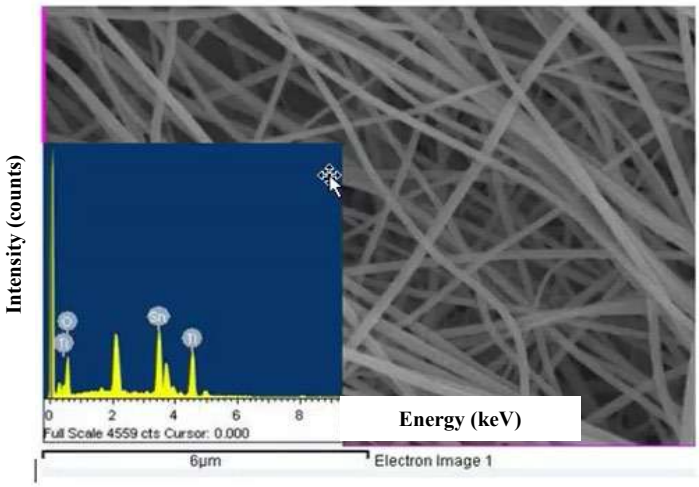
$$= 2^{(6.5-1)} \left(\frac{100}{85}\right)^2 = 62.6 \text{ grains/in.}^2$$

تمارين 4.2

أ) بالنسبة لحجم الحبيبات بحسب الـ ASTM البالغ 6، كم عدد الحبيبات تقريبًا 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 تبعا للجمعية الأمريكية لاختبار المواد إذا تم قياس 25 حبة لكل بوصة مربعة عند تكبير 75.

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

يمكن استخدام الأشعة السينية المنبعثة من سطح العينة في كل من SEM و TEM تشخيصيًا 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 أيضًا على البلورات الفردية، على الرغم من أنه لا يمكن تقييم العناصر الخفيفة (بأعداد ذرية أقل من الصوديوم) لأن الأشعة السينية المنتجة ناعمة جدًا ويمكن امتصاصها بسهولة. في الفحص المجهري الإلكتروني، تصدر العناصر الموجودة في العينة أيضًا 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 الجسيم المشع. الشكل (4.16) يظهر صورة الـ SEM وطيف EDXA لمتراكب من TiO_2 –SnO_2. صورة الـ SEM تكشف أن هذا المتراكب يتخذ شكل ألياف نانونية 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 معبرا عنها بـ keV) يعطينا معلومات عن التركيب الكيميائي (النسبة المئوية) للعناصر الموجودة على سطح هذه الألياف الدقيقة.

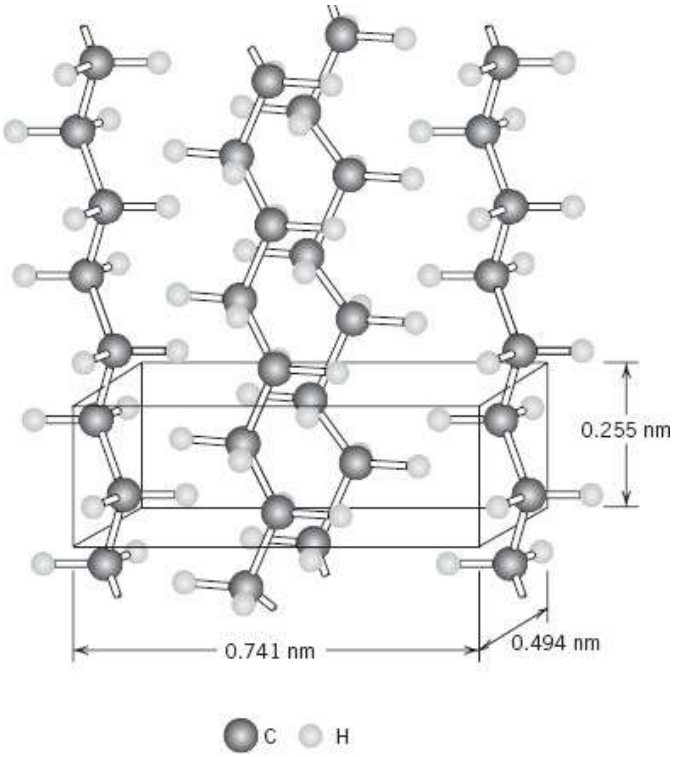


شكل (4.16): صورة الـ SEM وطيف الـ EDXA لمتراكب من TiO_2 –SnO_2.

الفصل الخامس Chapter Five

5. بلورية البوليمرات Polymer Crystallinity

نعتقد أن بلوريةة البوليمر هي تعبئة السلاسل الجزيئية لإنتاج مصفوفة ذرية مرتبة. يمكن تحديد الهياكل 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 معينية.



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

5.1. العوامل التي تؤثر على نسبة التبلور المئوية 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 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 النظيرية بسهولة أكبر من البوليمرات الارتباطية. ومع ذلك، من الصعب جدًا وجود البوليمرات التأتبية في أشكال بلورية.

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

المشترك بشكل أكثر انتظاما، 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 ممكنًا، فقم بتدوين ما هو الأكثر احتمالًا 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 ومرتبط ؛ سيس-أيزوبرين مرتبط تشابكيًا.

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 معًا للبنية البلورية. يمكن تحديد درجة التبلور بالوزن من قياسات الكثافة الدقيقة، وفقًا

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

حيث

ρ_s هي كثافة العينة التي سيتم تحديد النسبة المئوية لبلورتها.

ρ_a هي كثافة البوليمر غير المتبلور تمامًا.

ρ_c هي كثافة البوليمر البلوري تمامًا.

يجب قياس قيم ρ_a وρ_c بوسائل تجريبية أخرى.

مسألة 5.1

أ) احسب كثافة البولي إيثيلين البلوري تمامًا. تحتوي خلية الوحدة المعينية التقويمية للبولي 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 لبلورة البولي إيثيلين المتفرع الذي تبلغ كثافته 0.925 جم/سم^3. كثافة المادة غير المتبلورة تمامًا هي 0.870 جم/سم^3.

حيث **n** تمثل عدد وحدات التكرار داخل خلية الوحدة (للبولي إيثيلين)، n=2

و A هو الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة، والتي للبولي ايثيلين هو A= 2C + 4H= (2×12) +(4×1)= 28 g/mol

أيضًا، $\mathbf{V_C}$ 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 لاثنين من البولي (إيثيلين تيريفثالات) كالتالي:

ρ (g/cm^3)	Crystallinity (%)
1.408	74.3
1.343	31.2

أ) **حساب كثافات البولي البلوري وغير المتبلور تمامًا (إيثيلين تيريفثالات).**

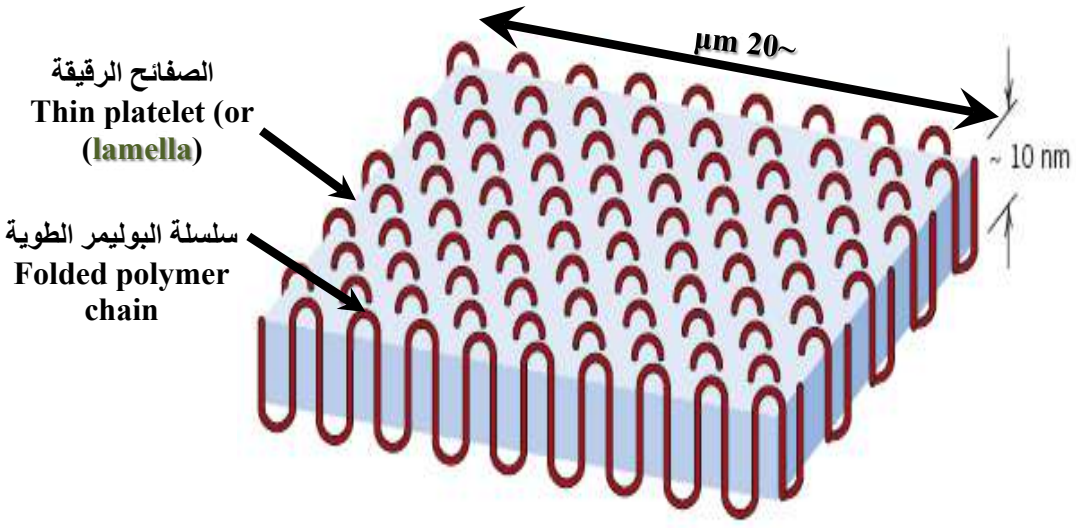
ب) **حدد النسبة المئوية لبلورة العينة التي تبلغ كثافتها 1.382 جم/سم^3.**

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، ستشكل 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))

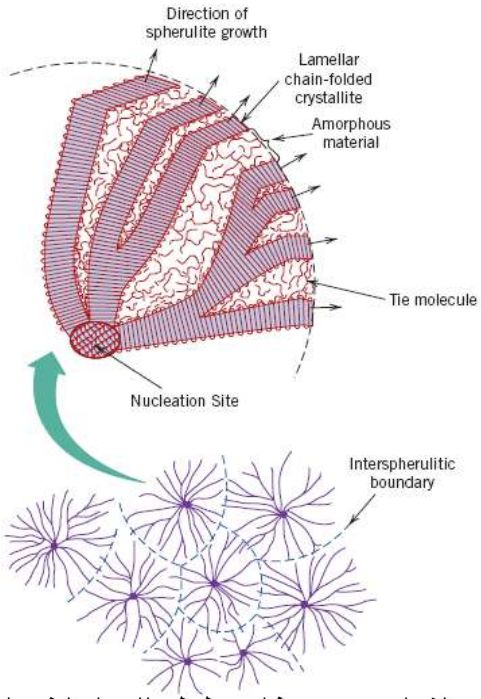


شكل (5.2): الهيكل المطوي بالسلسلة لبلورات البوليمر على شكل لوحة.

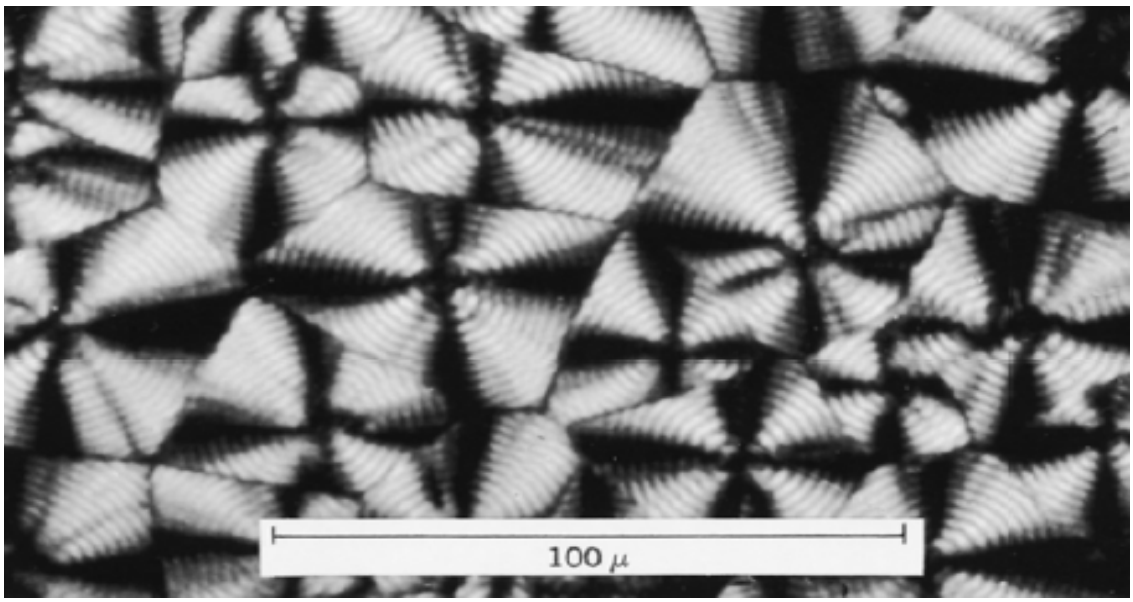
العديد من البوليمرات السائبة التي تتبلور من الصهر تكون شبه بلورية وتشكل بنية كروية. كما يوحي الاسم، قد ينمو كل تركيب كرويي صغير **ليكون الشكل الكروى الشامل الشكل تقريبًا spherulite structure**؛ واحد منهم، كما هو موجود في المطاط الطبيعي. الشكل (5.3) يعطي تمثيل تخطيطي للهيكل التفصيلي للتركيب الكروي الشامل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

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

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



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

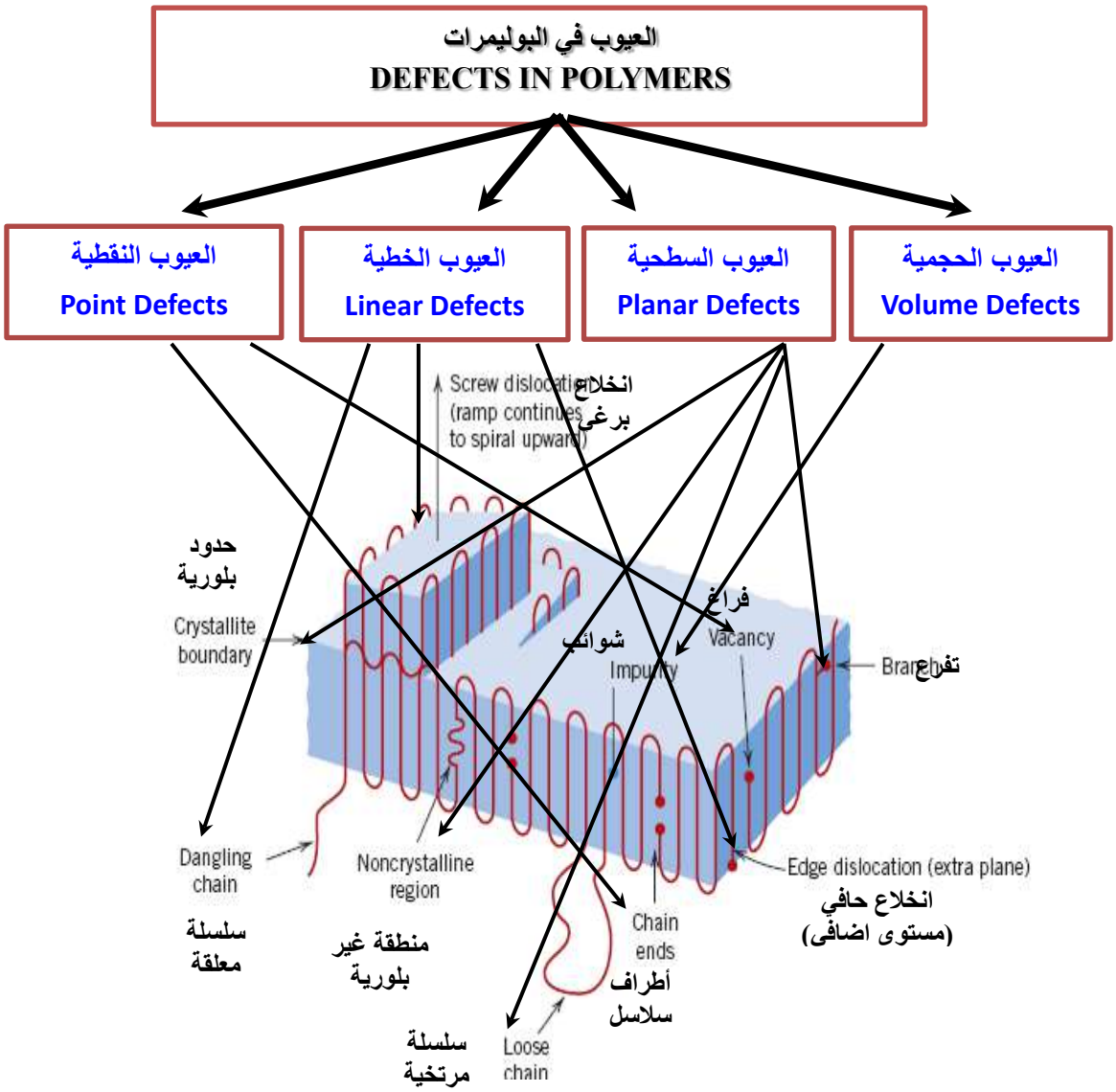


شكل (5.4): صورة المجهرالإلكروني النافذ (TEM) توضح البنية الكروية للبولي إيثيلين. تتشكل الحدود الخطية بين الكرويات المتجاورة.

5.4. العيوب في البوليمرات Defects in Polymers

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

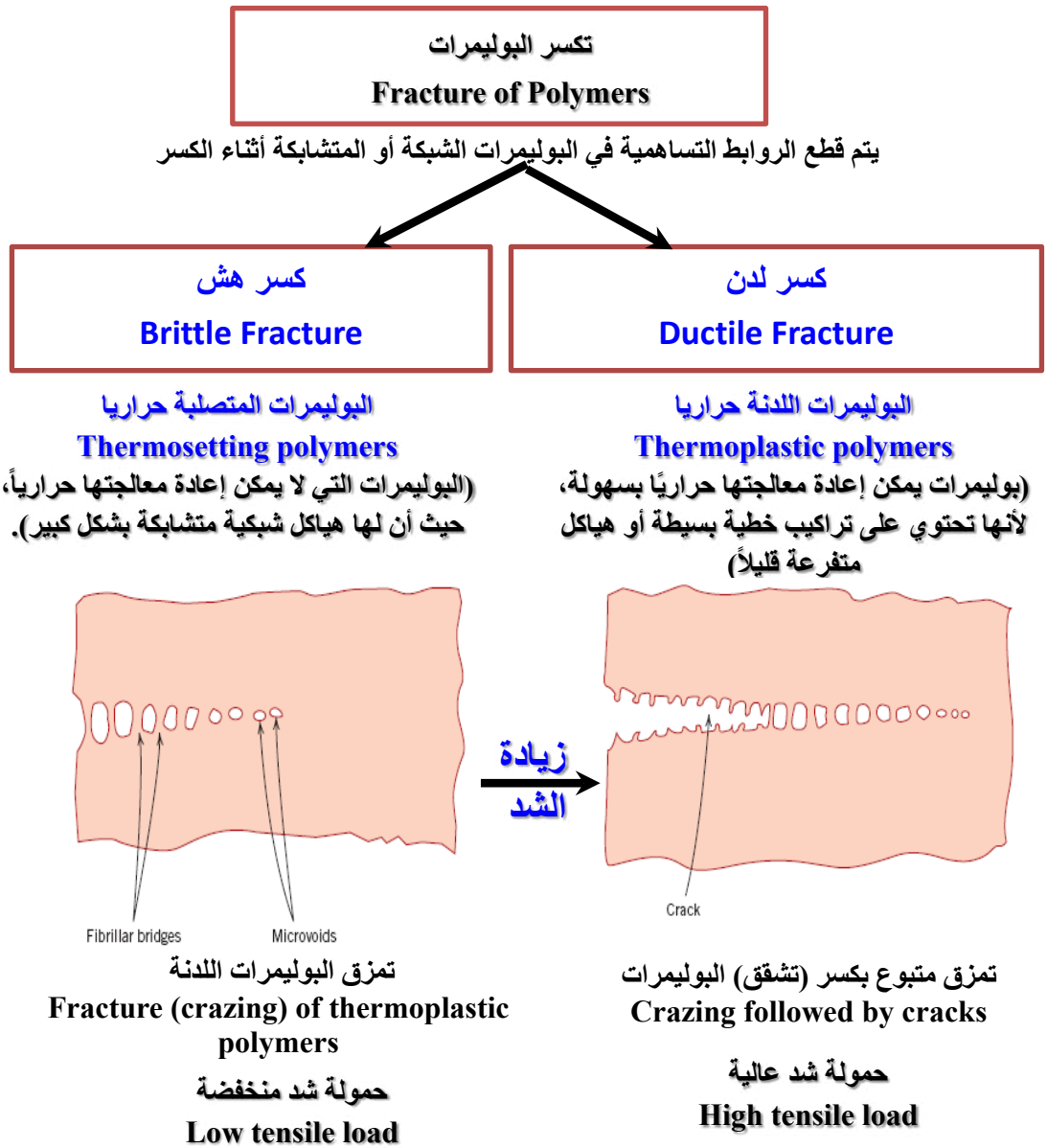
كيميائيًا عن وحدات السلسلة العادية. كما ترتبط الفراغات بنهايات السلسلة (الشكل (5.5)). ومع ذلك، يمكن أن تنشأ عيوب إضافية من فروع في سلسلة البوليمر أو أجزاء السلسلة التي تخرج من البلورة. يمكن لمقطع من السلسلة أن يغادر بلورة البوليمر ويعود إليها عند نقطة أخرى مكونًا حلقة، أو يمكن أن يدخل بلورة ثانية ليعمل كجزيء 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 تجوابها للتوتر الخارجي مثل الشد، والذي قد يؤدي إلى كسر وتمزق البوليمر، كما هو موضح في الشكل (5.6).



شكل (5.6): الكسر اللدن والهش في البوليمرات.

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

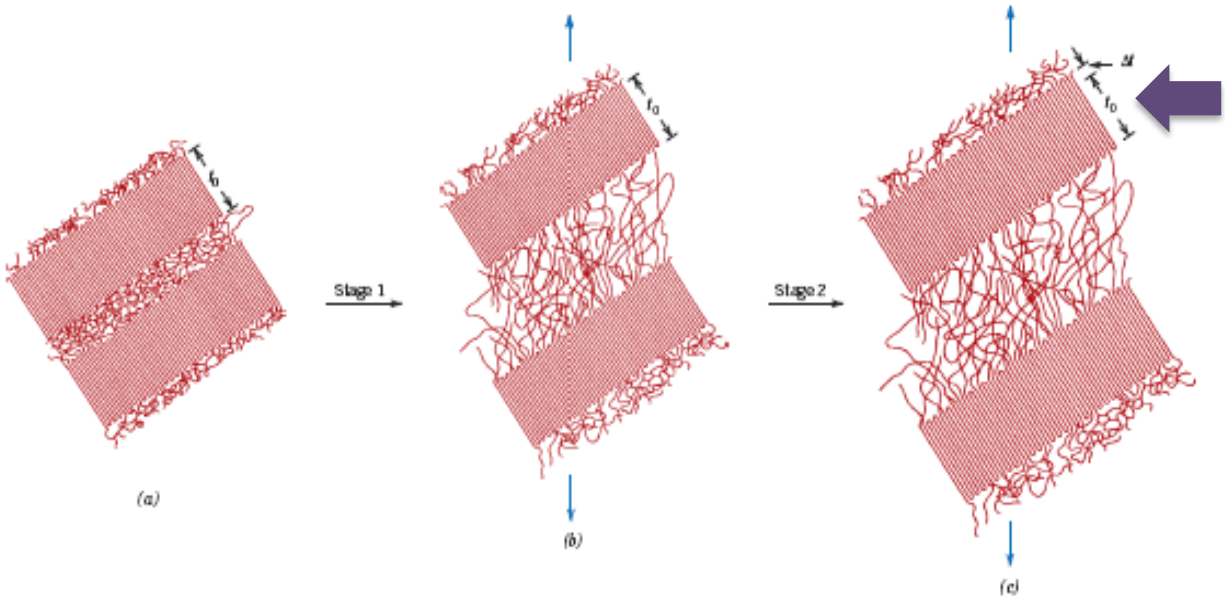
يمكن أن نقدم مقارنة بين التشوه المرن واللدن في البوليمرات شبه البلورية في المخطط التالي (شكل (5.7)):

تشوه البوليمرات شبه البلورية Deformation of Semi- crystalline Ploymers

تشوه لدن Plastic Deformation	تشوه مرن Eastic Deformation
• يحدث التشوه اللدن (البلاستيكي) للبوليمرات عند جهود عالية جدا.	• يحدث التشوه المرن للبوليمرات عند جهود منخفضة نسبيا.
• يحدث الانتقال من التشوه المرن إلى التشوه البلاستيكي عندما تنزلق السلاسل المتجاورة في الصفائح أمام بعضها البعض؛ وهذا يؤدي إلى إمالة الصفائح بحيث تصبح طيات السلسلة أكثر محاذاة مع محور الشد.	• ينتج بداية التشوه المرن للبوليمرات شبه البلورية من جزيئات السلسلة في المناطق غير المتبلورة، والاستطالة في اتجاه إجهاد الشد المطبق.
• ويمثل هذا التشوه بخمسة خطوات في ميكانيكية حدوثه.	• ويمثل هذا التشوه بخطوتين في ميكانيكية حدوثه.
• أثناء التشوه البلاستيكي، تتعرض الكرويات لتغيرات في الشكل لمستويات معتدلة من الاستطالة.	• يحدث التشوه المستمر في المرحلة الثانية عن طريق التغيرات في كل من المناطق البلورية غير المتبلورة والصفائحية.

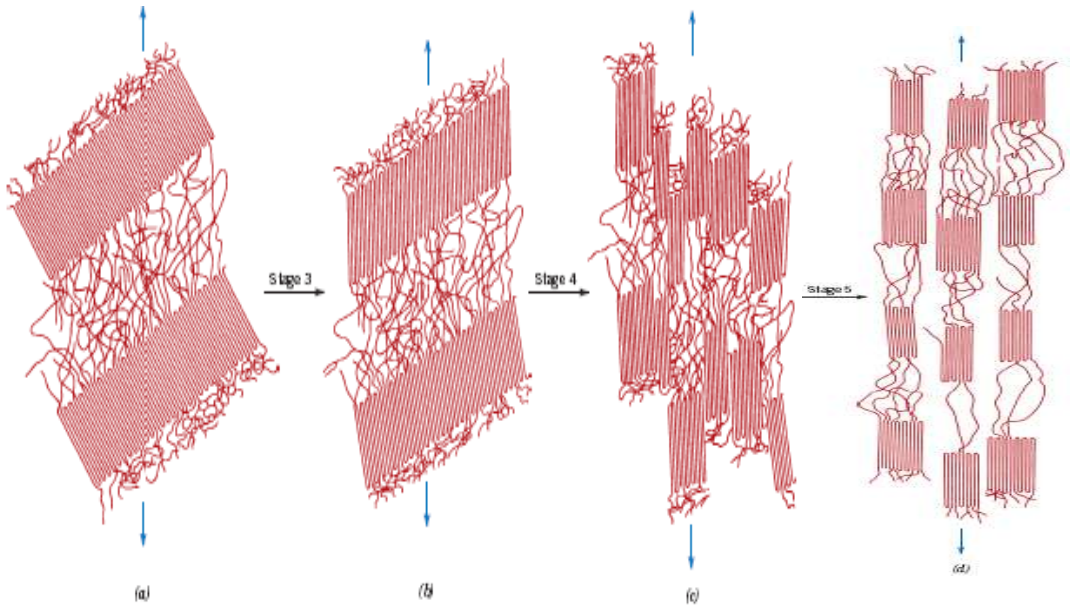
شكل (5.7): مقارنة بين التشوه المرن والتشوه اللدن في البوليمرات شبه البلورية.

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



a. صفيحتان 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.

شكل (5.9): ميكانيكية التشوه اللدن (تشوه بخمس خطوات).

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 والصهر 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 للبلورة 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، ستتعرض المناطق البلورية للذوبان (والتبلور)، بينما تمر المناطق غير البلورية عبر الانتقال الزجاجي.

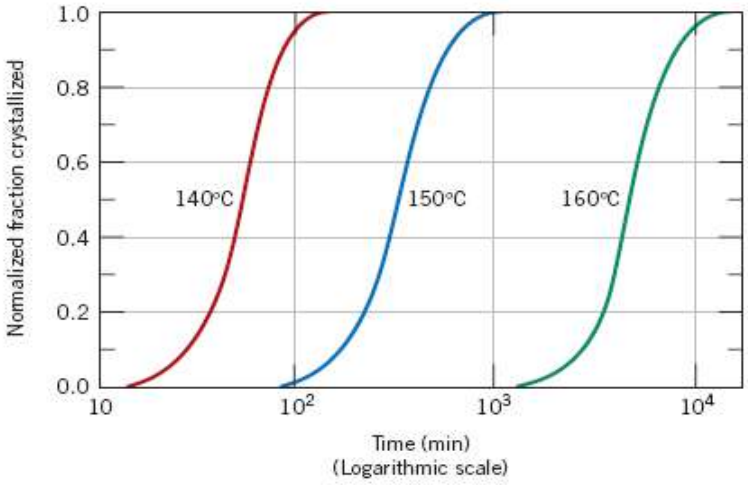
5.6.1. التبلور Crystallization

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 لـمعادلة 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 140ºC، و 150ºC، و 160ºC 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)

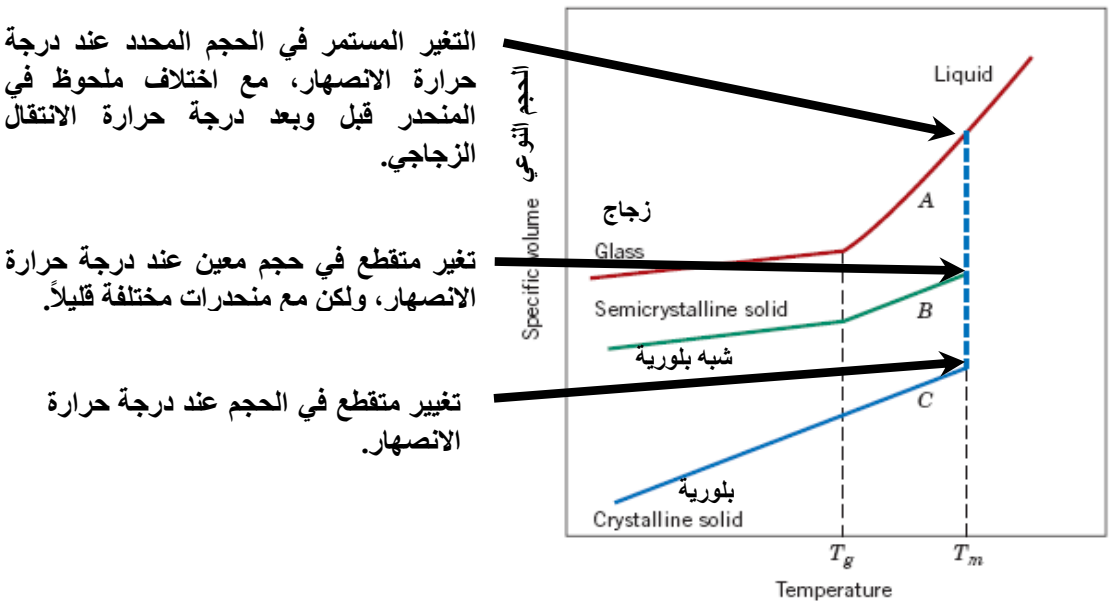
يتوافق ذوبان بلورة البوليمر مع تحول مادة صلبة، لها بنية مرتبة من السلاسل الجزيئية المتحاذية، إلى سائل لزج تكون فيه البنية عشوائية للغاية. تحدث هذه الظاهرة، عند التسخين، عند درجة حرارة الانصهار، T_m .

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 المعلمات 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 أيضًا درجة حرارة الاستخدام العليا للمواد الزجاجية غير المتبلورة. علاوة على ذلك، تؤثر T_m و T_g أيضًا 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 تمامًا (المنحنى A)، وشبه البلورية (المنحنى B)، والبلورية تمامًا (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 ايثيلين والبولي بروبلين تكون سالبة، بعكس البوليمرات المعقدة في تركيبها، مثل PVC و البولي ستيرين. وهذا ينطبق أيضا 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.

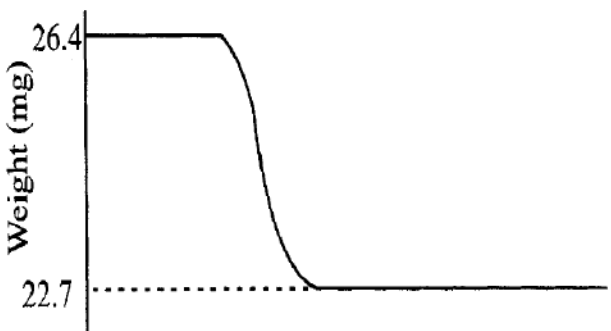
Material	*Glass Transition Temperature* T_g [°C (°F)]	*Melting Temperature* T_m [°C (°F)]
Polyethylene (low density)	−110 (−165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	−97 (−140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	−90 (−130)	137 (279)
Polypropylene	−18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Polyester (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 الترطيب 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 Thermogravimetric Analysis (TGA)

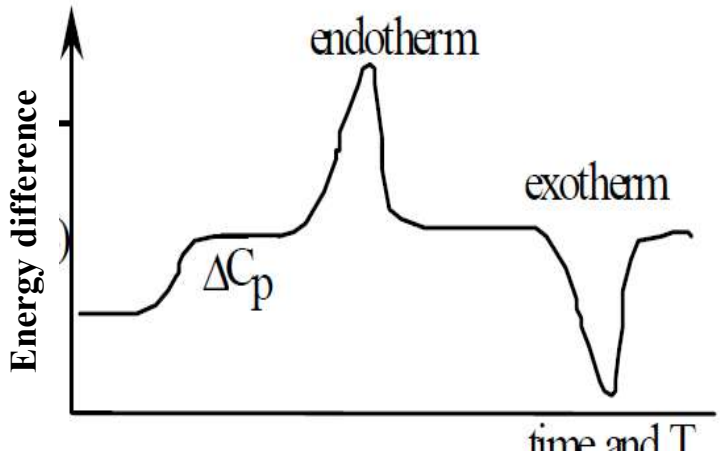
التحليل الوزني الحراري هو تقنية يتم فيها قياس كتلة المادة كدالة لدرجة الحرارة أثناء إخضاع المادة لبرنامج تغير في درجة الحرارة مضبوط. البيانات يتم تسجيلها على هيئة منحنى الوزن الحراري أو TG، كما يظهر في الشكل (5.12). حيث يلاحظ انخفاض خاد احادي الخطوة في وزن المادة عند درجة حرارة معينة. واعتمادا على هذا 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 الحراري (TG/TGA).

5.7.2. كالوريمتر المسح التفاضلي Differential Scanning Calorimetry (DSC)

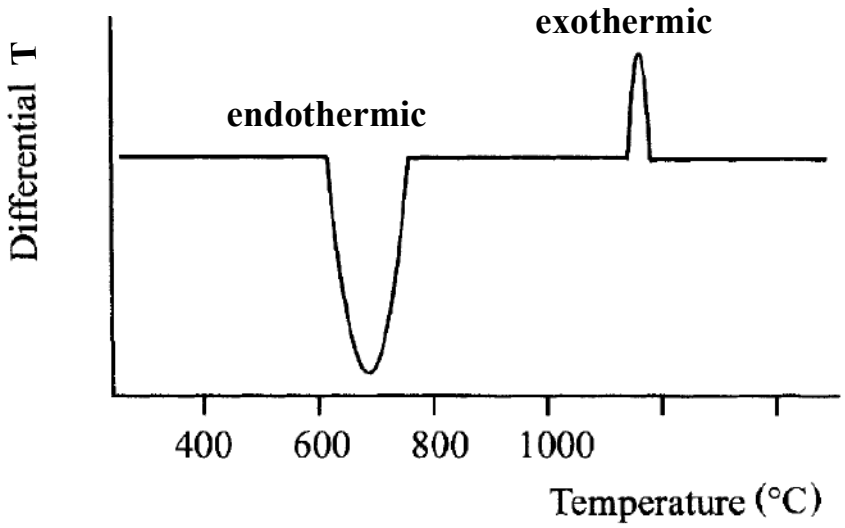
في هذه التقنية يسجل الفرق في مدخلات الطاقة بين العينة والمادة المرجعية كدالة في درجة الحرارة أثناء خضوع المادة والمواد المرجعية لتغيرجمربم ةرارحلا ةجرد يف و مضبوط. يمكن تمييز وضعين في هذه التقنية؛ **المسح الحراري بتعويض الطاقة Power-compensation DSC** و **المسح الحراري بتدفق الحرارة Heat-flux DSC**، 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 DSC لتدفق الحرارة مع تفاعلات ماصة للحرارة نحو الأسفل، والعكس مع DSC التدفق الحرارة. الشكل (5.13) يوضح نموذج لمنحنيات كالوريمتر المسح التفاضلي بطريقة التدفق الحراري.



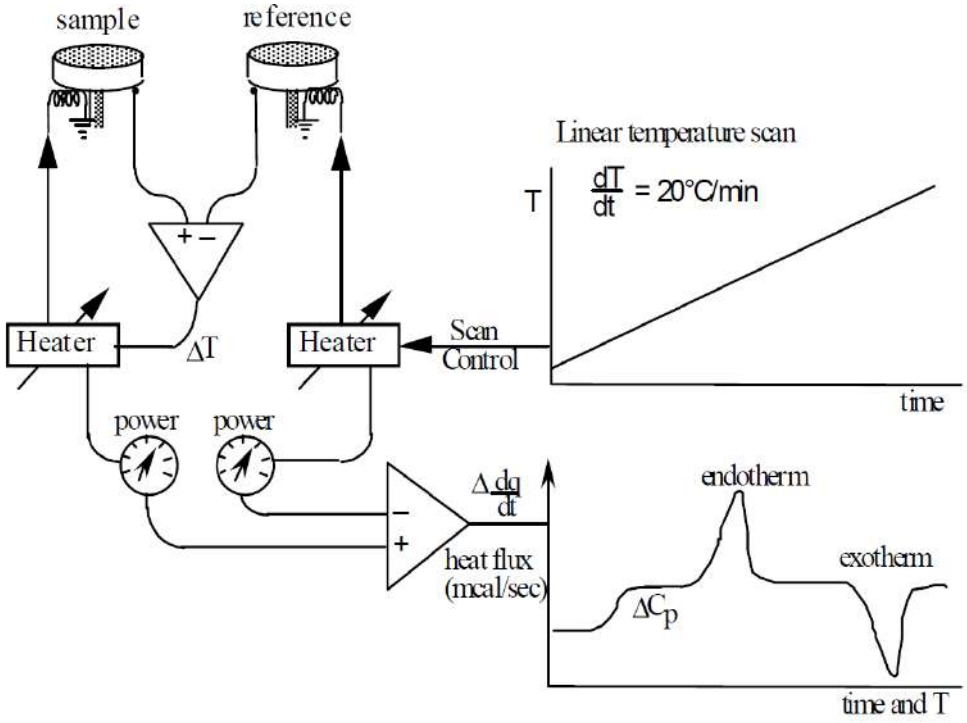
شكل (5.13): منحنى كالوريمتر المسح التفاضلي بطريقة التدفق الحراري.

5.7.3. تحليل الحراري التفضيلي Differential Thermal Analysis (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 (ΔT) على الإحداثي كدالة في التغير في درجة الحرارة، كما هو موضح في الشكل (5.14).



لكشـ (5.14): منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA.



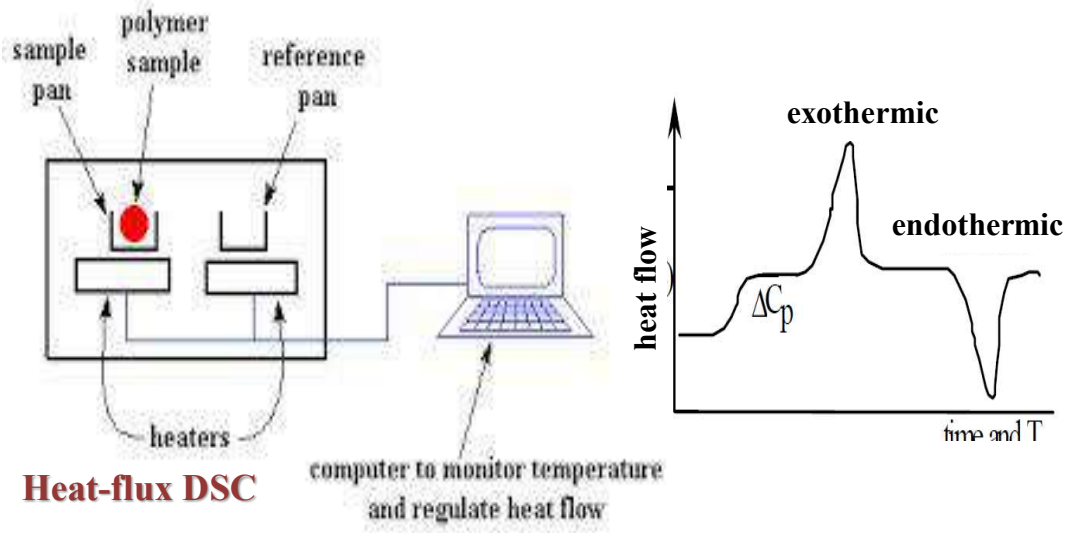
شكل (5.15): تمثيل تخطيطي مبسط لأجهزة التحليل الحراري (TA).

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

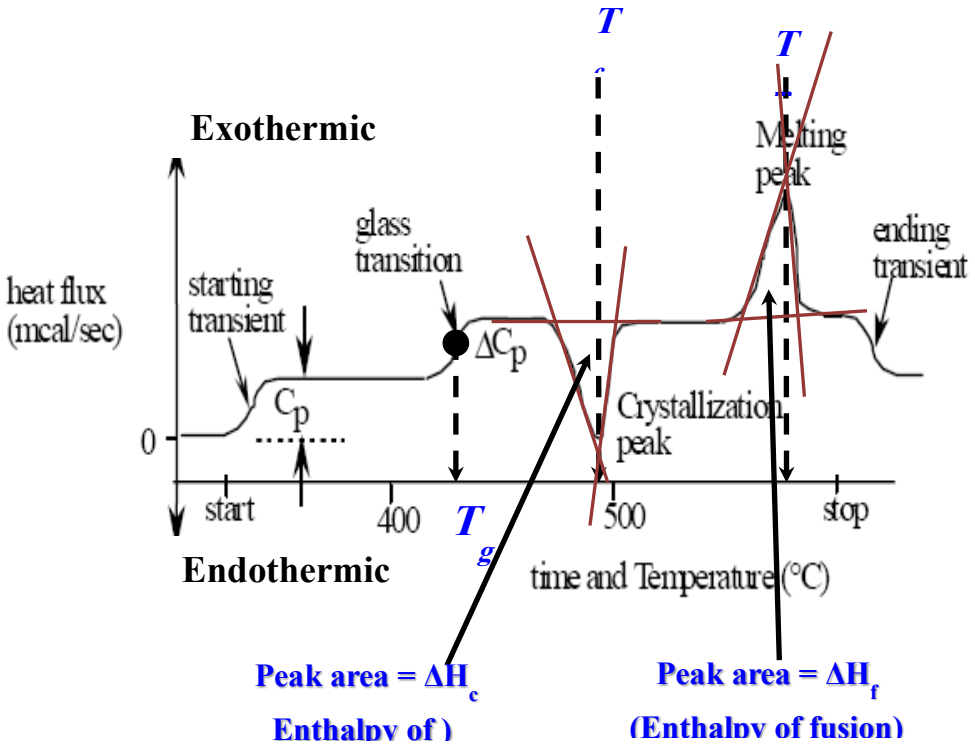
تتكون الجهاز عمومًا من حامل عينة وحامل مرجع، كلاهما مصنوع من البلاتين/ الألومينا للسماح بتشغيل درجة حرارة عالية. يوجد تحت كل حامل سخان مقاومة ومستشعر درجة حرارة (الشكل (5.15)). يتم تطبيق التيارات على السخانين لزيادة درجة الحرارة بالمعدل المحدد. يتم استخدام الفرق في القدرة إلى الحاملين، الضروري للحفاظ على الحاملين في نفس درجة الحرارة، لحساب ΔdH/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، وT_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.



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

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 درجةالحرارة تقريبًا طوال التجربة. بشكل عام، تم تصميم برنامج درجة الحرارة لتحليل DSC بحيث تزيد درجة حرارة حامل العينة خطيًا كدالة للوقت. يجب أن يكون للعينة المرجعية سعة حرارية محددة جيدًا على نطاق درجات الحرارة المراد مسحها حراريًا. الشكل (5.17) يعطي منحنى مثالي للمسح الحراري التفاضلي لعينة من بوليمر والتي تظهر بوضوح قيم درجات الحرارة؛ T_g، وT_C،و T_m. كما أن المساحة المتمثلة بالقمم المقابلة لعملية التبلور والانصهار تعطي قيم الحرارة الكامنة أو إنثالبي التبلور والانصهار معبر عنه بـ J/mol، والجهاز مزود ببرنامج حاسوبي لتقديرها.

5.7.4. تطبيقات التحليل الحراري Applications of Thermal Analysis

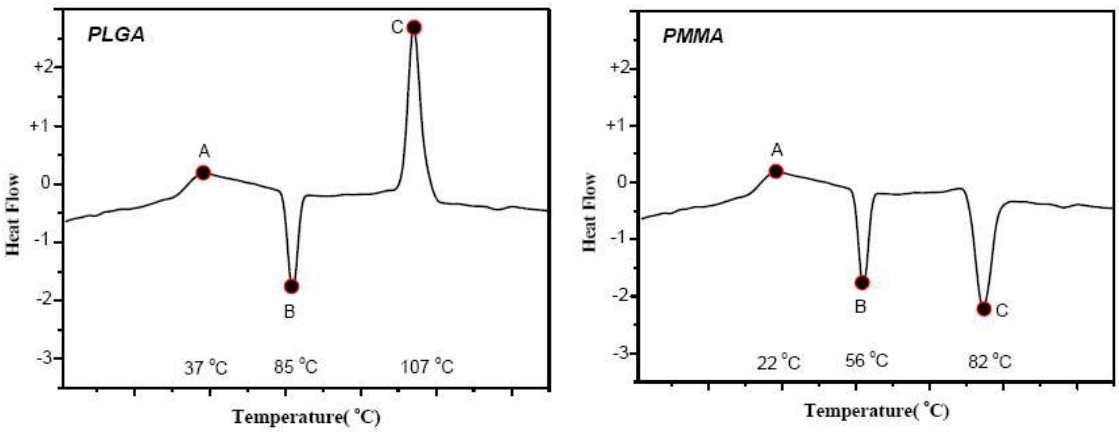
تمرين 5.1

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

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

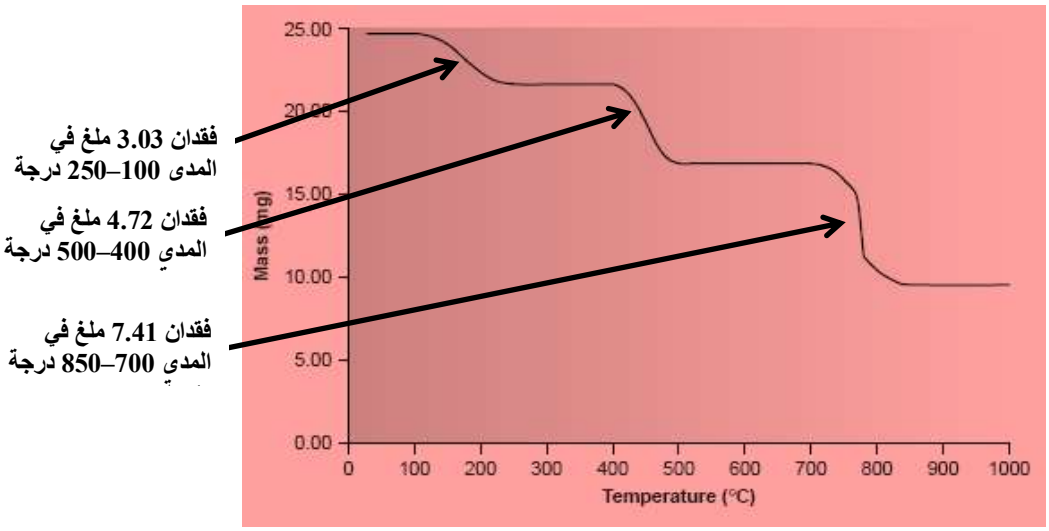
ب) استنتج قيم T_c و T_g و T_m للبوليمرين (PLGA و PMMA)، مع الاشارة إلى ما إذا كانت العملية ماصة للحرارة أو طاردة للحرارة، وأذكر السبب.

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، $CaC_2O_4 . H_2O$. 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 التحليل الوزني الحراري لعينة نقية من مونوهيدرات أكسالات الكالسيوم، $CaC_2O_4 . H_2O$.

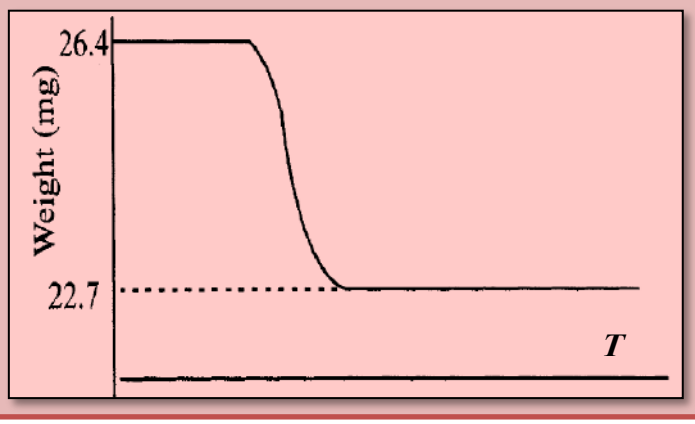
MW of $CaC_2O_4 . H_2O$ = 146 g/mol

Loss No	Wt loss (mg)	$\text{Wt loss \%} = \frac{Wt_{loss}}{Wt_{sample}} \times 100$	$\frac{MW\ CaC_2O_4.H_2O \times \text{Wt loss \%}}{100}$	Suspected species lost	MW of lost species
1	3.03 mg	$\frac{3.03\ mg}{24.60\ mg} \times 100$ =12.32 %	146 × 12.32/100 = 18	H_2O	18
2	4.72 mg	$\frac{4.72\ mg}{24.60\ mg} \times 100$ = 19.19 %	146 × 19.19/100 = 28	CO	28
3	7.41 mg	$\frac{7.41\ mg}{24.60\ mg} \times 100$ =30.12 %	146 × 30.12/100 = 44	CO_2	44
The final residue is obtained as follows $CaC_2O_4 . H_2O - H_2O - CO - CO_2 = CaO$ 146 − 18 − 28 − 44 = 56				CaO	56

Total = 146

مسألة 5.3

يوضح الشكل أدناه منحنى التحليل الوزني الحراري (TGA) لتحلل $Al_2Si_2O_7.xH_2O$ في الهواء. إذا كان المنتج النهائي بعد التسخين هو $Al_2Si_2O_7$، فأوجد قيمة



$$\text{MW of } Al_2Si_2O_7 = A = 2(26.98) + 2(28.09) + 7(16) = 222.14 = 112 + 56.18 + 53.96$$

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

$$\text{MW of } Al_2Si_2O_7.xH_2O = A + 18x = 222.14 + 18x$$

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

$$\text{or } 26.4A = 22.7(A + 418x)$$

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

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

$$3.7A = 408.6x$$

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

Chapter Six الفصل السادس

6. تأكل وتحلل المواد Corrosion & Degradation of Materials

إلى حد ما، تشهد معظم المواد نوعًا 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 يثير استياء مهندس التصميم، يتم تجاهل سلوك تدهور مادة ما لبعض التطبيقات، مع عواقب سلبية.

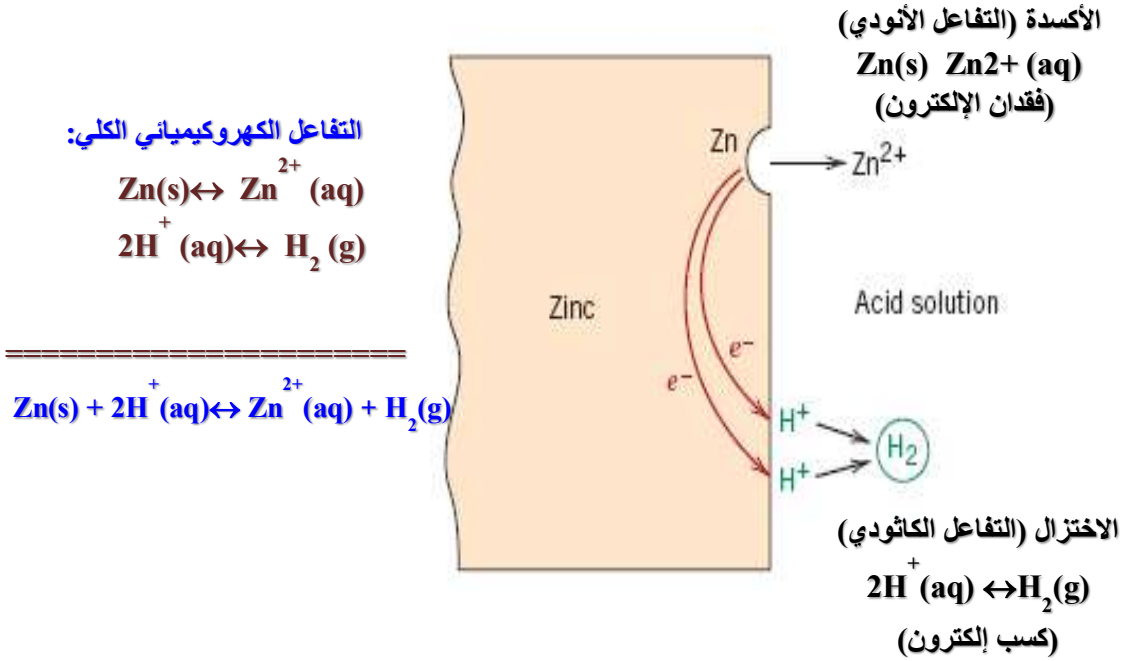
في المعادن، هناك فقدان فعلي للمادة إما عن طريق الذوبان (التآكل) أو عن طريق تكوين طبقة أو شريط غير معدني (أكسدة).

المواد السيراميكية مقاومة نسبيا للتأكل والانحلال، والتي تحدث عادة في درجات حرارة مرتفعة أو في بيئات متطرفة إلى حد ما؛ وغالبا ما تسمى هذه العملية أيضا 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.

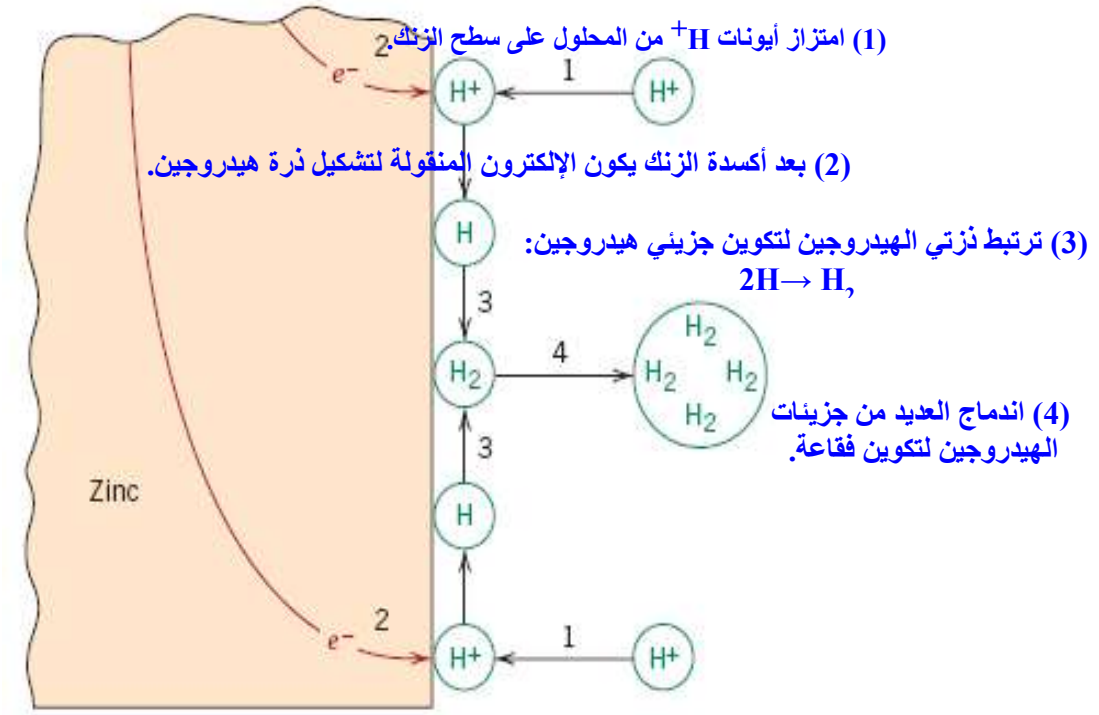
6.1 تأكل المعادن Corrosion of Metals

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): تأكل الزنك في وسط حامضي.

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



شكل (6.2): أربع خطوات ممكنه في تفاعل اختزال الهيدروجين اثناء تاكل 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 الكهربي، معبرا 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^o. 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 للتأكل أكثر بكثير من المعادن التي تعلو الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية.

(ب) جهود الخلية ΔV^o Cell Potentials

ضع في اعتبارك التفاعلات المعممة التي تتضمن أكسدة المعدن M_1 واختزال المعدن M_2 كالتالي:

$$M_1 \longrightarrow M_1^{n+} + ne^- \qquad -V_1^0 \qquad \text{Standard Anode Potential}$$

$$M_2^{n+} + ne^- \longrightarrow M_2 \qquad +V_2^0 \qquad \text{Standard Cathode Potential}$$

جهد الخلية الكهروكيميائية لنصف خلية قياسية مقترنة كهربائيًا. لذلك يتم إعطاء ΔV^o بواسطة،

Overall Cell Reaction $$M_1 + M_2^{n+} \longrightarrow M_1^{n+} + M_2$$

Overall Cell Potential $$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0$$

(جـ) 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 ($R=8.314\ Jmol^{-1}K^{-1}$)، و n هو عدد الإلكترونات المشاركة في أي من التفاعلات نصف الخلوية، و F هو ثابت فاراداي ($F=96{,}500\ C\ mol^{-1}$). 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(V)*
↑ Increasingly inert (cathodic)	$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.420
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.229
	$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	~+1.2
	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.800
	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4(OH^-)$	+0.401
	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.340
	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.000
	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	−0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	−0.136
	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	−0.250
	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	−0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	−0.403
	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.440
Increasingly active (anodic) ↓	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0.744
	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.763
	$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.363
	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2.714
	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	−2.924

(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 التأكل هو،

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

حيث W هو فقدان الوزن بعد وقت التعرض t، وρ،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 الملليمترات 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 A، ρ، W، و t 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) مقبولًا.

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 سم2 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/سم3.

-2 صفيحة فولاذية سميكة من منطقة 100 في2. 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/سم3.

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

حل المسألة (1)

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

$$\square = \frac{\square\square}{\square\square \times \square\square\square}$$

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

$$\text{t} = \frac{87.6 \times 7.6 \times 106\ \text{mg}}{4.5\ \text{g/cm}^3 \times 124\ \text{in}^2 \times 4\ \text{mm/y}} = 298277.4\ y$$

حل المسألة (2)

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

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

$$\text{CPR}(mm/y) = \frac{KW}{\rho At} = \frac{87.6 \times 4.85 \times 105\ \text{mg}}{4.5\ \text{g/cm}^3 \times 645.16\ \text{cm}^2 \times 1\ y} = 14664.3\ mm/y$$

Repeat calculation for CPR expressed in mpy

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

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 المعلمات 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): تأكل الشقوق فيما بين البرغي وصفيحة أجهزة تثبيت العظام.

آلية تآكل الشقوق Mechanism of Crevice Corrosion

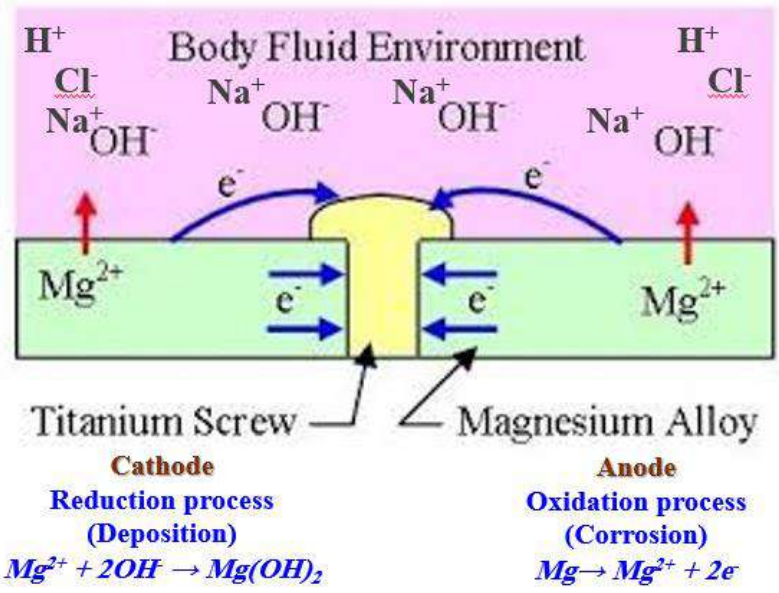
في وجود كلوريد الصوديوم في سائل الجسم، يتم تسريع تآكل الشق عن طريق نشر أيونات الكلوريد في الشق لموازنة شحنة أيونات المغنيسيوم (2+) المتكونة. هذه الميكانيكية تظهر جليا في الشكل (6.4).

ب) تآكل الحفر Pitting Corrosion

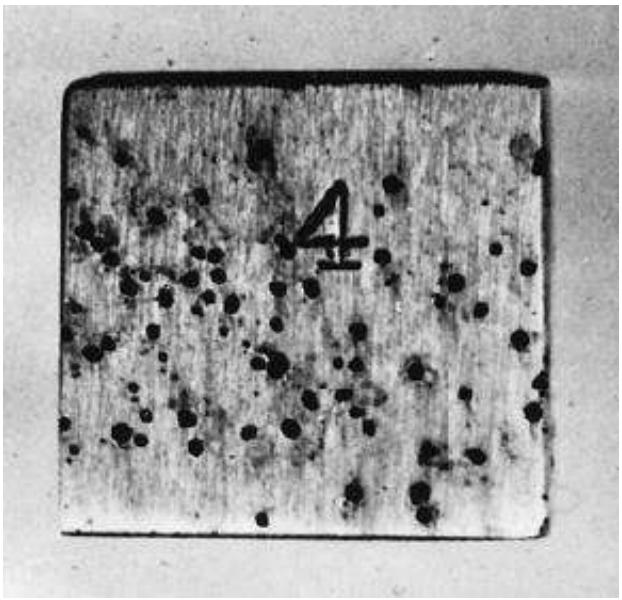
لتآكل الناتج عن الحفر هو شكل آخر من أشكال هجوم التآكل الموضعي للغاية الذي تتشكل فيه حفر أو ثقوب صغيرة . تخترق عادة من أعلى سطح أفقي إلى أسفل في اتجاه عمودي تقريبًا. يحدث بنفس آلية تآكل الشقوق. الشكل (6.5) يوضح حدوث تنقر صفيحة من الفولاذ المقاوم للصدأ بواسطة محلول كلوريد الحمض.

$$Na^+Cl^- + H_2O \rightarrow Na^+ OH^- + H^+Cl^-$$

$$O_2 + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow 2\,OH^-$$



شكل (6.4): ميكانيكية تأكل الشقوق.



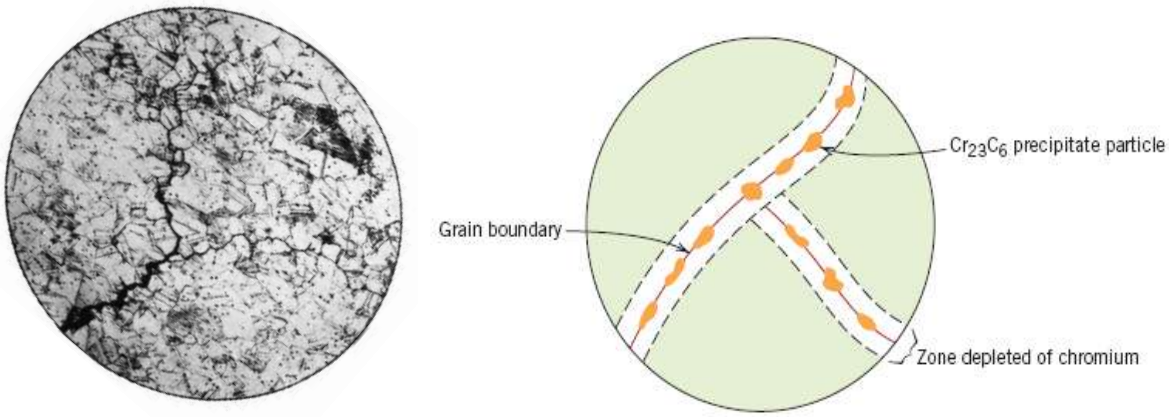
شكل (6.5): تنقر صفيحة من الفولاذ المقاوم للصدأ بواسطة محلول كلوريد الحمض.

جـ) 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))

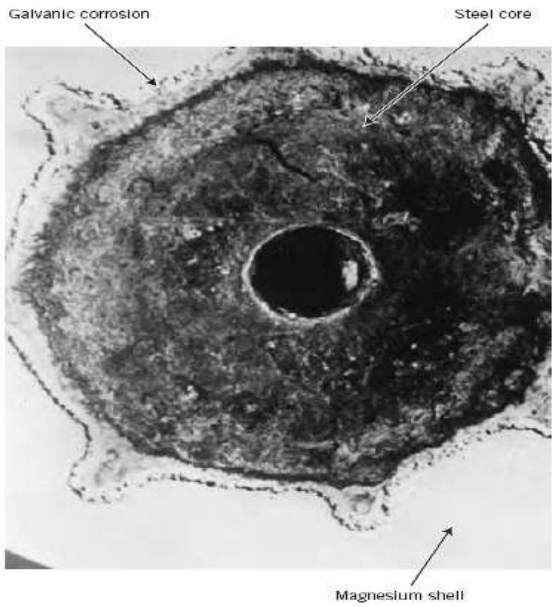


شكل (6.6): رسم تخطيطي لجزيئات كربيد الكروم التي ترسبت على طول حدود الحبوب في الفولاذ المقاوم للصدأ.

6.1.2.2. مساهمة البيئة الميكانيكية Contribution of Mechanical Environment

أ) تآكل جلفاني Galvanic Corrosion

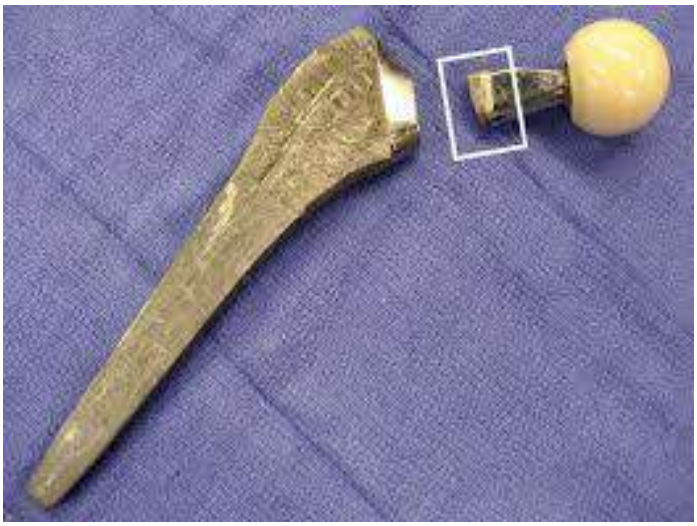
يحدث التآكل الجلفاني عندما يتم إقران معدنين أو سبائك لها تركيبات مختلفة كهربائيًا أثناء تعرضها للإلكتروليتات. حيث سيتعرض المعدن الأكثر تفاعلاً في بيئة معينة للتآكل (الأنود). وكلما كان المعدن أكثر خمولا كلما كان محميا من التآكل (الكاثود). والشكل (6.7) يعطي مثالا عن شدة التأكل الجلفاني في أنابيب الصرف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



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

ب) تشققات تآكل بسبب الإجهاد Stress Corrosion Cracking

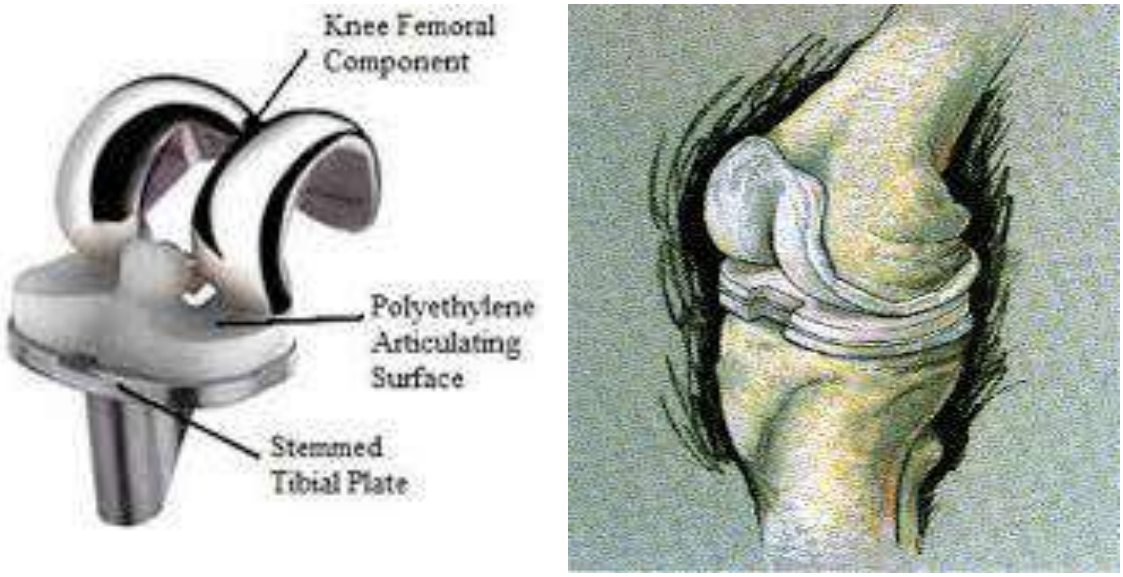
يحدث تكسير التآكل الناتج عن الإجهاد لمعدن في حالة توتر ويخضع لبيئة أكالة. ينتج عن هذا المزيج تشققات صغيرة تتشكل بشكل عمودي على اتجاه الإجهاد. إن انتشار هذه التشققات الصغيرة يجعل المعادن هشة بخلاف كونها مرنة. الشكل (6.8) يوضح كيف يؤدي تآكل الإجهاد في الفولاذ المقاوم للصدأ إلى كسر هش في مستبدلات مفصل الورك.



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

جـ) تآكل التعب Fatigue Corrosion

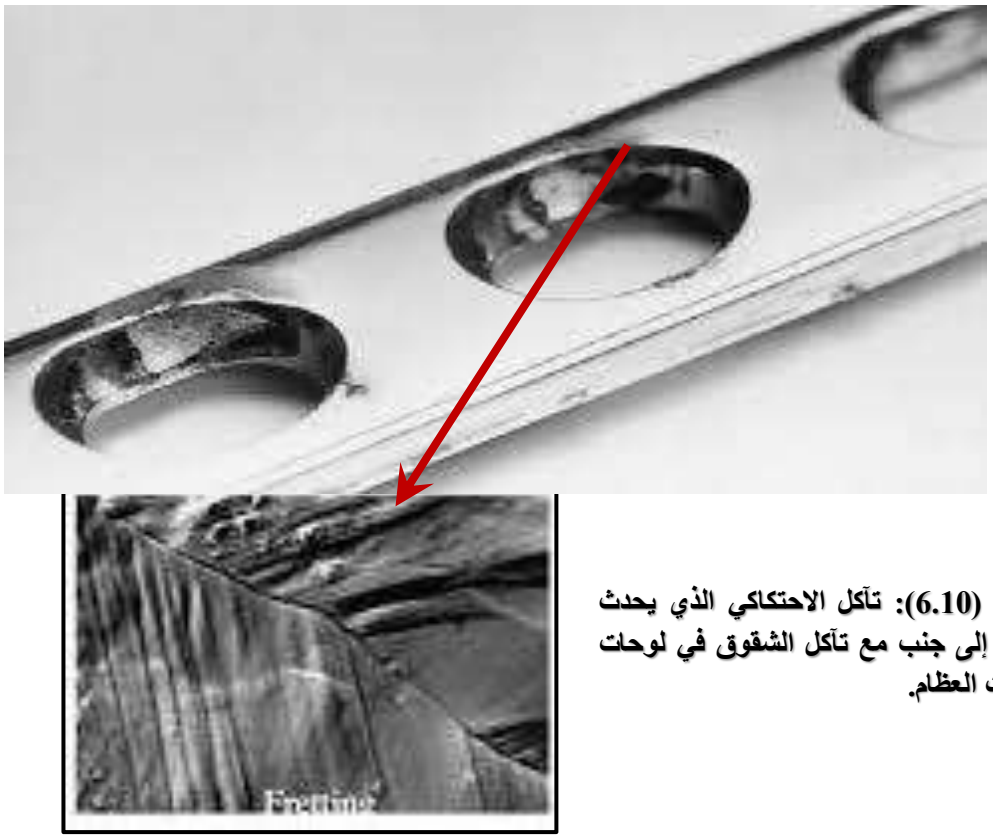
يحدث تآكل التعب على السطح الكامن وراء غشاء التخميل للزرع بعد تعطله نتيجة لاستمرار الانحناء أو التحميل أو الحركة حول نسيج حر مزدرع. تآكل التعب عادة ما يحدث في زرع الفخذ في الركبة، كما في الشكل (6.9).



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

د) تأكل بالحك أو بالاحتكاك Fretting Corrosion

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



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

6.2. تحلل 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 تقريبًا، خاصة في درجة حرارة الغرفة. يتضمن تآكل المواد لسيراميكية عمومًا ذوبانًا كيميائيًا بسيطًا، على النقيض من العمليات الكهروكيميائية الموجودة في المعادن.

يتم استخدام مواد السيراميك بشكل متكرر بسبب مقاومتها للتآكل. غالبًا ما يستخدم الزجاج لاحتواء السوائل لهذا السبب. يجب ألا يتحمل السيراميك المقاوم للحرارة درجات الحرارة العالية ويوفر العزل الحراري فحسب، بل يجب أن يقاوم أيضًا، 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 نسبيًا وأجواء أكالة

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

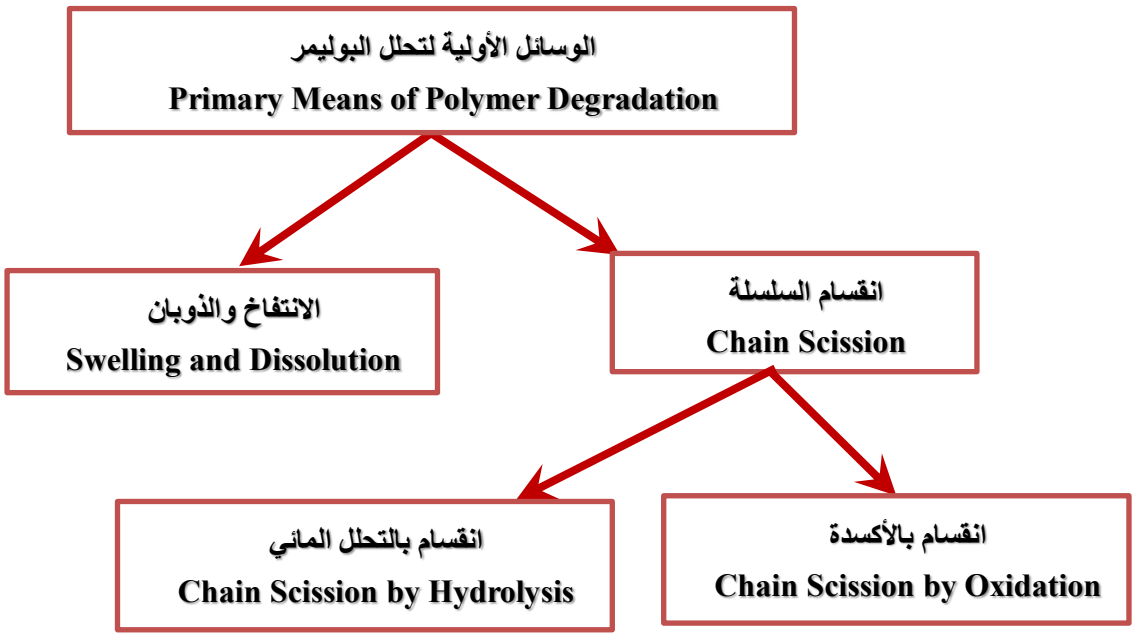
6.3.تحلل البوليمرات Degradation of Polymers

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.

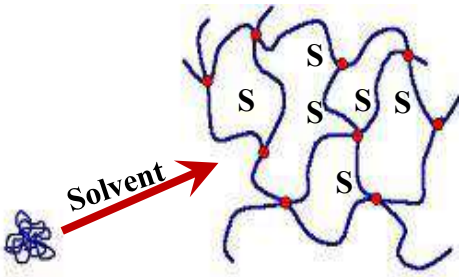
6.2.1. الانتفاخ والذوبان Swelling and Dissolution

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

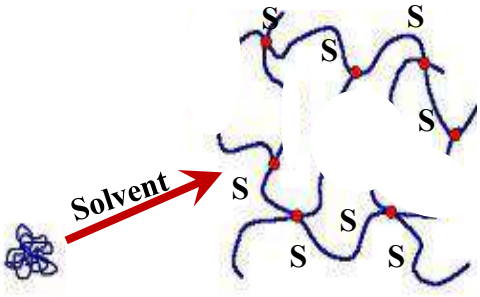
(أ) انتفاخ البوليمر
Swelling of polymers

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) يوضحا 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 Acids (20% H_2SO_4)*	*Oxidizing Acids (10% HNO_3)*	*Aqueous Salt Solutions (NaCl)*	*Aqueous Alkalis (NaOH)*	*Polar Solvents (C_2H_5OH)*	*Nonpolar Solvents (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

" 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 التأكل وإذابة الزجاج، لذلك يتم تخزينه في زجاجات بلاستيكية.

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

Material	*Weather Sunlight Aging*	*Oxidation*	*Ozone Cracking*	*Alkali Dilute/ Concentrated*	*Acid Dilute/ Concentrated*	*Chlorinated Hydrocarbons, Degreasers*	*Aliphatic Hydrocarbons, Kerosene, Etc.*	*Animal, Vegetable Oils*
Polyisoprene (natural)	D	B	NR	A/C-B	A/C-B	NR	NR	D-B
Polyisoprene (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-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 (polysiloxane)	A	A	A	A/A	B/C	NR	D-C	A

[a] A = excellent, B = good, C = fair, D = use with caution, NR = not recommended.

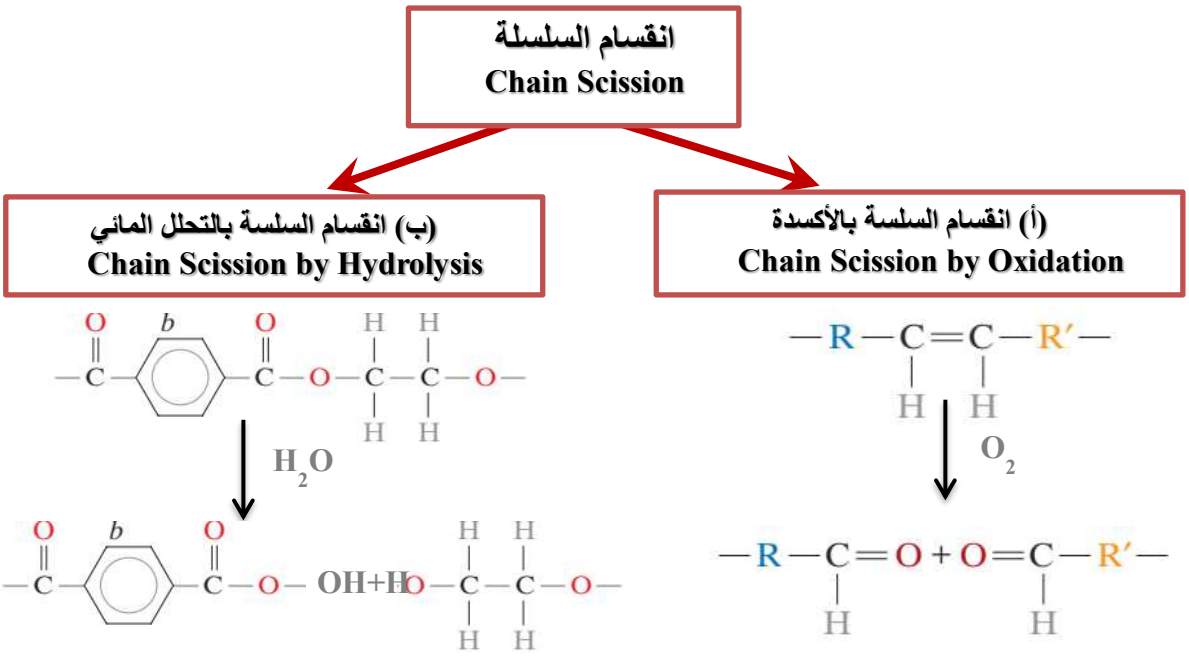
تمرين 6.1

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 أيضًا 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 سلبًا بهذا الشكل من التحلل. قد ينتج تمزق الرابطة عن التعرض للإشعاع أو الحرارة، ومن التفاعل الكيميائي. وكيميائيا قد تتعرض السلاسل البوليمرات الى الانقسام أو الانشقاق اما 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

1. 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؛ $V^oCu= +0.340$ V و $V^oCd= -403$ V).
2. بالنسبة للأزواج التالية من السبائك المقترنة بمياه البحر، توقع إمكانية التآكل ؛ إذا كان التآكل محتملًا، فلاحظ المعدن/السبائك التي ستتآكل.
   أ(الألومنيوم والحديد الزهر
   ب(إنكونيل ونيكل
   ج(الكادميوم والزنك
   د(النحاس والتيتانيوم
   ه(فولاذ منخفض الكربون
3. اشرح أن الثابت K في المعادلة أدناه سيكون له قيم 534 و 87.6 لمعدل اختراق التآكل بوحدات mpy و mm/yr، على التوالي.

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

4. تم العثور على قطعة من سبيكة معدنية متآكلة في سفينة مغمورة في المحيط. تشير التقديرات إلى أن المساحة الأصلية للوجه كانت 50 سم^2 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^3.

Chapter Seven الفصل السابع

7. الخصائص الكهربية للمواد Electrical Properties of Materials

7.1. التوصيل الكهربي Electrical Conduction

قانون أوم OHM'S LAW

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

$$V = IR$$

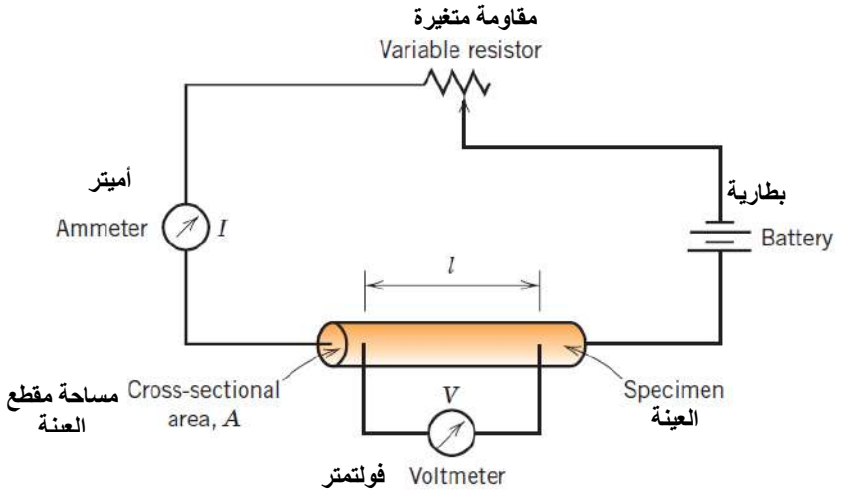
حيث R هي مقاومة المادة التي يمر التيار من خلالها. الوحدات بالنسبة لـ V و I و R، على التوالي، فولت (J/C) وأمبير (C/s) وأوم ($V/A = \Omega$).

المقاومة ρ 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 ρ هي أوم متر (Ω - 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 الكهربية (ρ).

7.2. التوصيلية الكهربية Electrical Conductivity (σ)

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

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

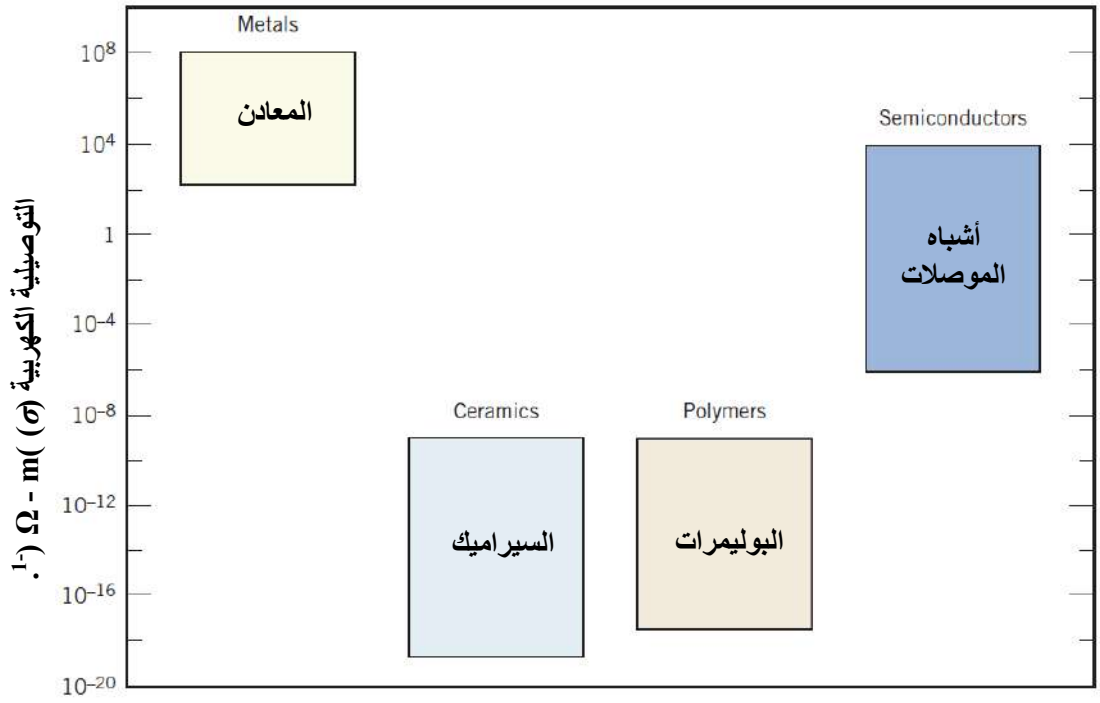
وحدات هي مقلوب أوم متر [Ω - m] ($^{-1}$ أو mho/m]. بالإضافة إلى ذلك، يمكن التعبير عن قانون أوم على النحو

التالي:

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

حيث تكون J هي كثافة التيار، والتيار لكل وحدة من مساحة العينة I/A، و ع هي شدة المجال الكهربائي، أو فرق الجهد بين نقطتين مقسومًا على المسافة الفاصلة بينهما ؛ أي،

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



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 ترتيبًا من حيث الحجم ؛ ربما لا تواجه أي خاصية فيزيائية أخرى هذا الاتساع من التباين. في الواقع، إحدى طرق تصنيف المواد الصلبة هي وفقًا 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} m(Ω^{-1} - على الطرف الآخر توجد مواد ذات موصلات منخفضة للغاية، تتراوح بين 10^{-10} و 10^{-20})m- Ω^{-1} هذه هي العوازل الكهربائية. تسمى المواد ذات الموصلات المتوسطة، بشكل عام من 10^{-6} الى 10^{4})m- Ω^{-1} أشباه الموصلات. تتم مقارنة نطاقات التوصيل الكهربائي لأنواع المواد المختلفة في المخطط الشريطي للشكل (7.2).

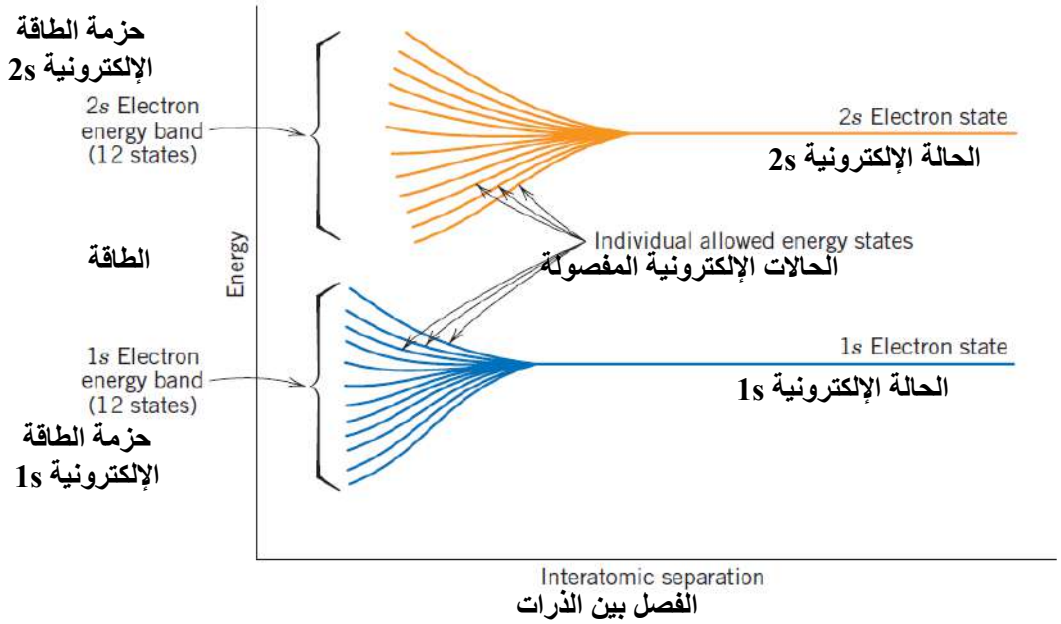
7.3. التوصيل الإلكتروني والأيوني Electronic & Ionic Conduction

ينتج التيار الكهربائي عن حركة الجسيمات المشحونة كهربائيًا استجابة للقوى التي تؤثر عليها من مجال كهربائي مطبق خارجيًا. 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 إزعاجها 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).



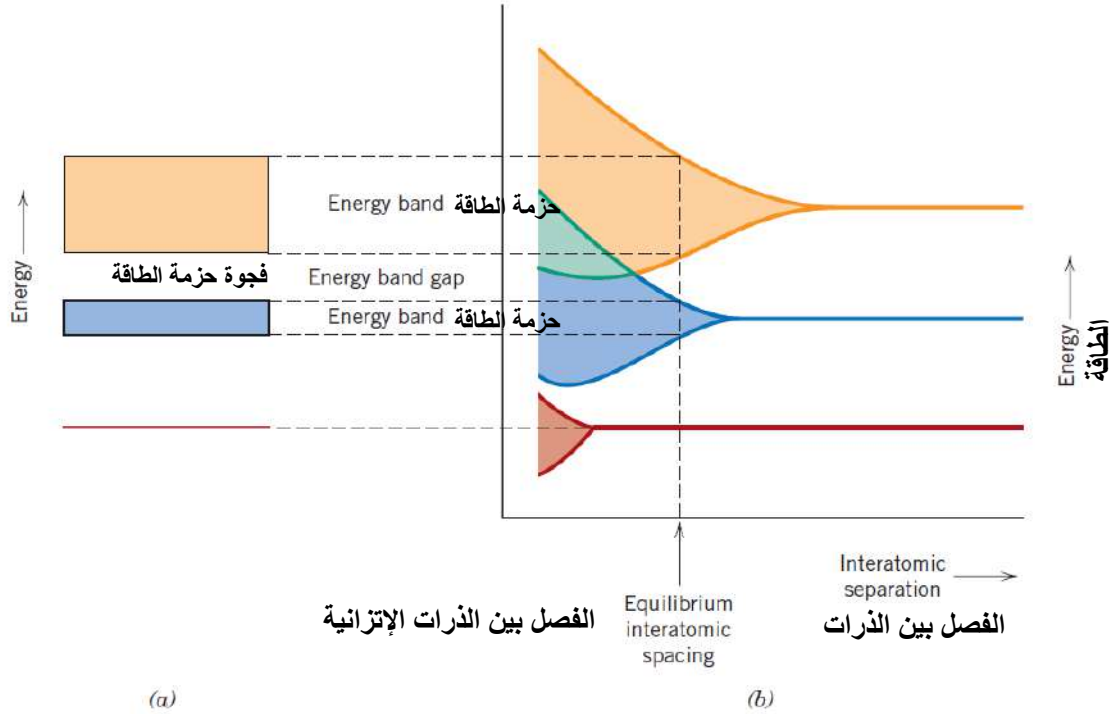
الشكل (7.3): مخطط تخطيطي لطاقة الإلكترون مقابل الفصل بين الذرات لمجموع 12 ذرة (N=12).

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 أيضًا في الشكل (7.4)؛ عادة، لا تتوفر الطاقات الموجودة داخل هذه الفجوات النطاقية لإشغال الإلكترون.

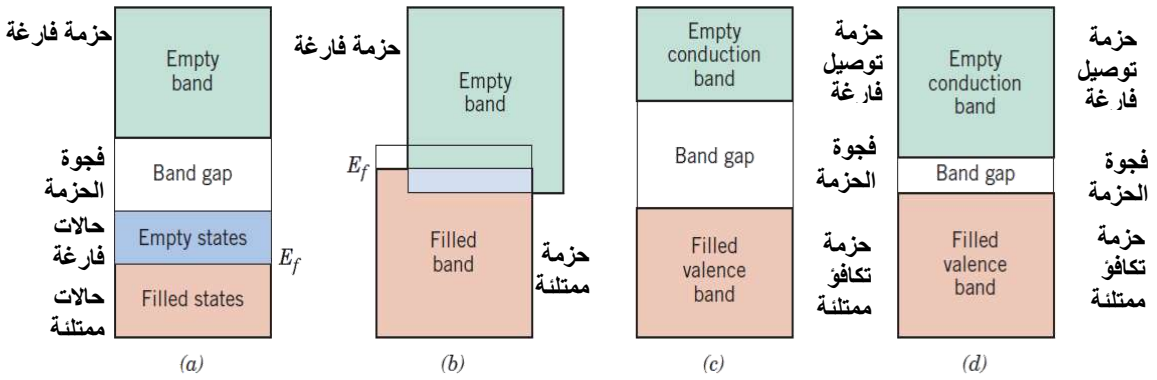
الخواص الكهربائية للمادة الصلبة هي نتيجة لبنية حزمها الإلكترونية - أي ترتيب نطاقات الإلكترون الخارجية والطريقة التي تمتلئ بها بالإلكترونات. تسمى الطاقة المقابلة لأعلى حالة ممتلئة عند 0 كلفن **طاقة فيرمي**، **Fermi energy**، $\mathbf{E_f}$. شكل (7.5) يوضح تراكيب الحزم الإلكترونية المحتملة المختلفة في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

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

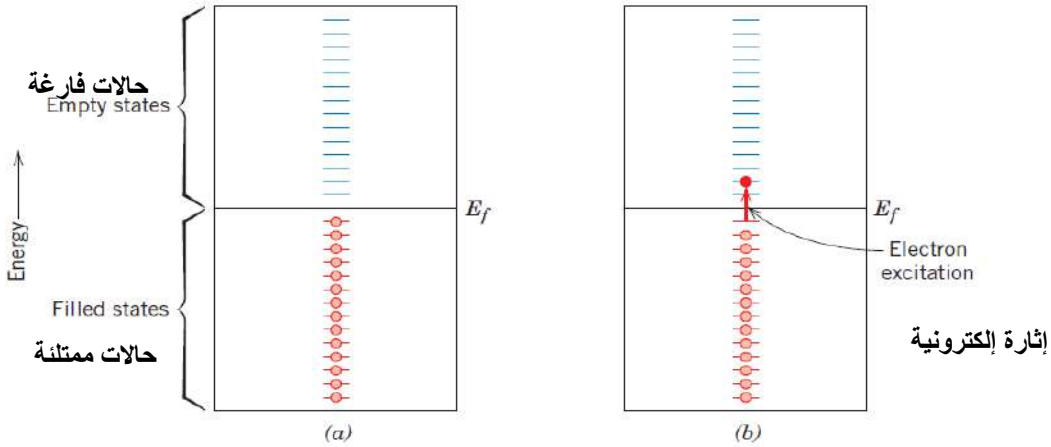
هناك إلكترونات تشارك في عملية التوصيل، والتي تسمى **الإلكترونات الحرة free electrons**. يوجد كيان إلكتروني مشحون آخر يسمى **الثقب Hole** في أشباه الموصلات والعوازل. تحتوي الثقوب على طاقات أقل من E_f وتشارك أيضًا في التوصيل الإلكتروني، كما هو موضح في الشكل (7.6) للمعادن، والشكل (7.7) بالنسبة للعوازل وأشباه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



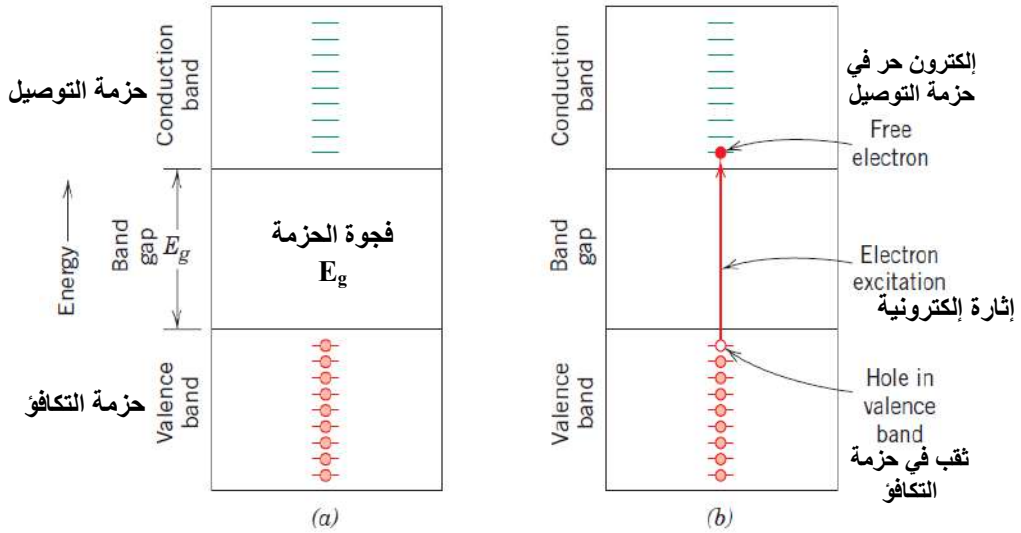
شكل (7.4): (a) التمثيل التقليدي لهيكل حزمة طاقة الإلكترون لمادة صلبة عند الفصل بين الذرات الإتزانية، و(b) طاقة الإلكترون مقابل الفصل بين الذرات لمجموع الذرات.



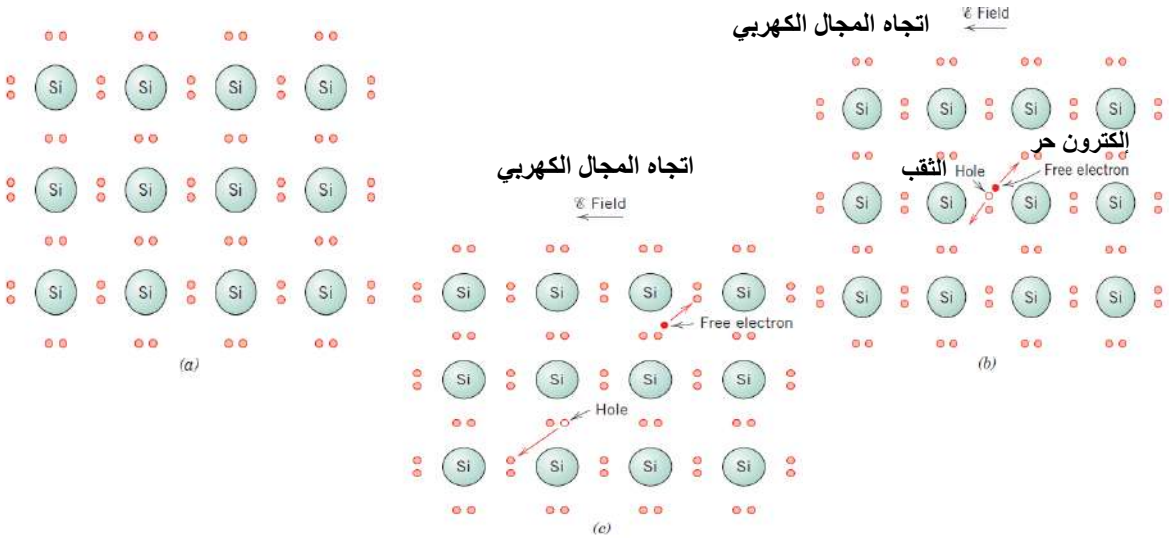
شكل (7.5): تراكيب الحزم الإلكترونية المحتملة المختلفة في المواد الصلبة عند 0 كلفن. (a) هيكل حزمة الإلكترون الموجود في المعادن مثل النحاس، حيث توجد حالات إلكترون متاحة أعلى ومجاورة للحالات الممتلئة، في نفس الحزمة. (b) هيكل حزمة الإلكترون للمعادن مثل المغنيسيوم، حيث يوجد تداخل بين الحزم الخارجية الممتلئة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



شكل (7.6): تركيب الجزم 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 الأصيل: (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

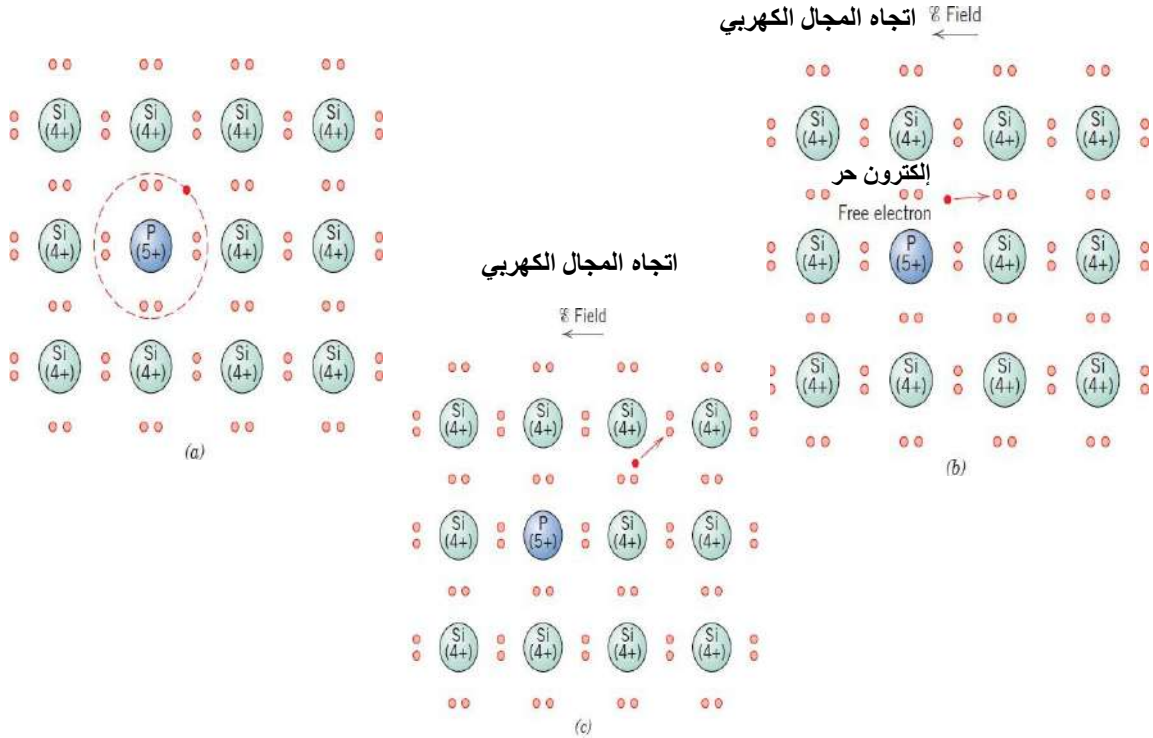
هناك مثالان أساسيان نموذجيان لأشباه الموصلات الأصيلة هما السيليكون (Si) والجرمانيوم (Ge)، اللذان يتمتعان بطاقات فجوة نطاق تبلغ حوالي 1.1 و 0.7 إلكترون فولت، على التوالي. كلاهما موجود في المجموعة الرابعة أ من الجدول الدوري وهما مرتبطان بشكل تساهمي. الشكل (7.8) يظهر نموذج الربط الإلكتروني للتوصيل الكهربائي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

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

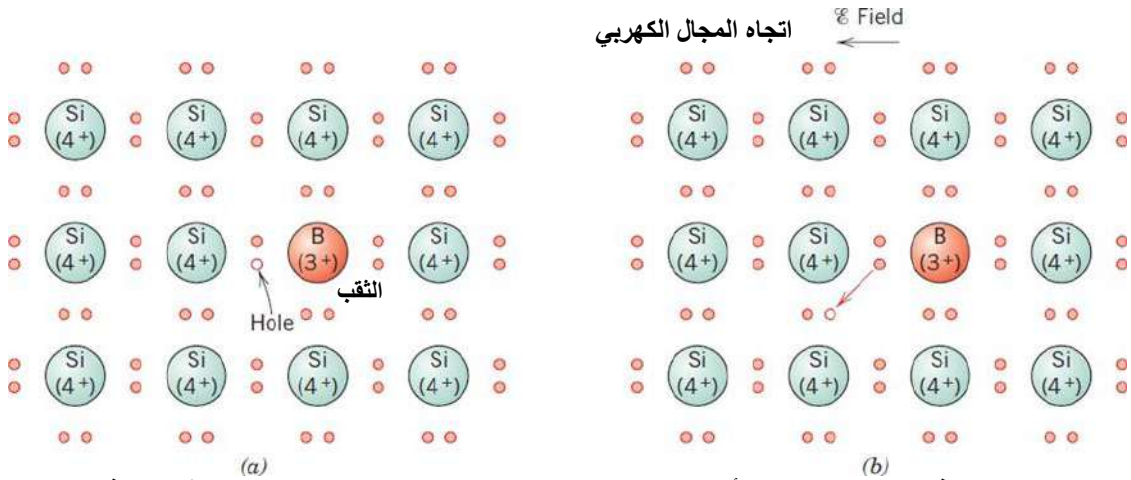
الآن، لنفترض أن ذرة الشوائب ذات التكافؤ 5 تضاف كشوائب بديلة للسيليكون، كما هو موضح في الشكل (7.9)؛ ستشمل الاحتمالات ذرات من عمود VA للمجموعة في الجدول الدوري (على سبيل المثال، P و As و Sb). على سبيل المثال، قد تحل ذرة الشوائب مثل الفوسفور، التي تحتوي على خمسة إلكترونات تكافؤ، محل ذرة السيليكون. وينتج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

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

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 كهربائي المطبق.

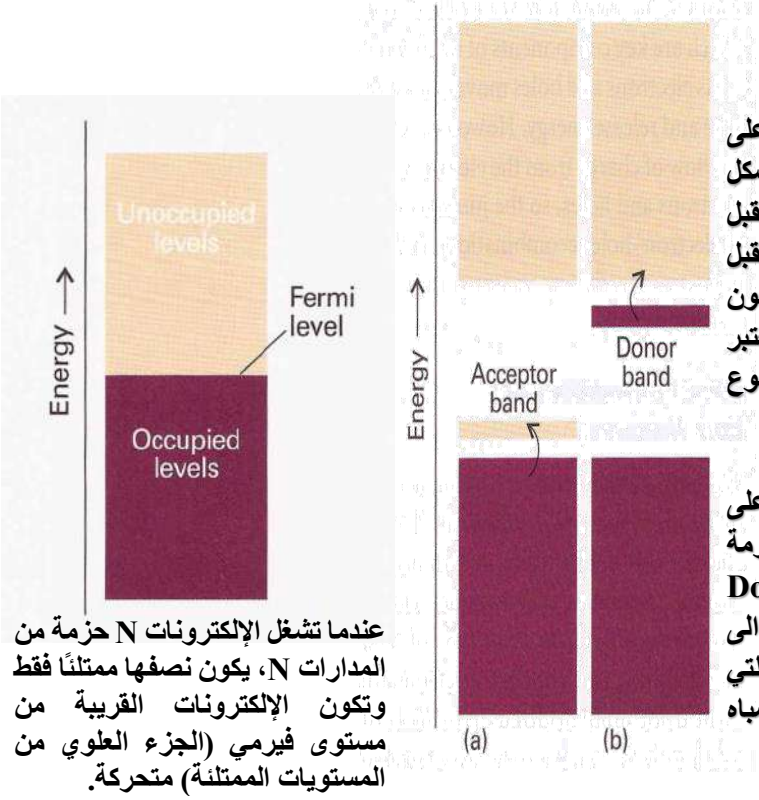


شكل (7.9): نموذج شبه موصل غير أصيل (خارجي) من النوع n (الربط الإلكتروني). (a) قد تحل ذرة الشوائب مثل الفوسفور، التي تحتوي على خمسة إلكترونات تكافؤ، محل ذرة السيليكون. وينتج عن ذلك إلكترون ربط إضافي، مرتبط بذرة الشوائب ويدور حولها. (b) الإثارة لتشكيل إلكترون حر. (c) حركة هذا الإلكترون الحر استجابة للمجال الكهربي 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 الوصلات غير الأصيلة من النوعين ***n*** و***p***، حيث يلاحظ اختلاف موقع حزمة المستقبل **Acceptor level**، وحزمة المانح **Donor level** بالنسبة لمستوى فيرمي.



عندما تشغل الإلكترونات N حزمة من المدارات N، يكون نصفها ممتلئًا فقط وتكون الإلكترونات القريبة من مستوى فيرمي (الجزء العلوي من المستويات الممتلئة) متحركة.

(a) يمكن للشائبة التي تحتوي على إلكترونات أقل من مضيفها أن تشكل حزمة ضيقة تعرف بحزمة المستقبل (Acceptor band) تقبل الإلكترونات من حزمة التكافؤ. وتكون الثقوب في الحزمة متحركة وتعتبر المادة من أشباه الموصلات من النوع *p*.

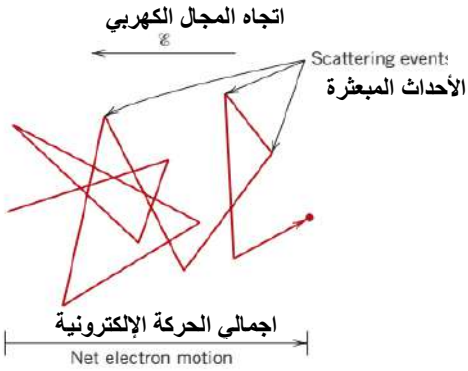
(b) تشكل الشائبة التي تحتوي على إلكترونات أكثر من مضيفها حزمة ضيقة تسمى حزمة المانح (Donor band) يمكنها تزويد الإلكترونات الى حزمة التوصيل. تكون الإلكترونات التي تزودها متحركة وتكون المادة من أشباه الموصلات من النوع *n*.

الشكل (7.11): تركيب الحزم المقترح لأشبه الوصلات غير الأصيلة 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 تسارعًا في اتجاه معاكس لاتجاه المجال، بحكم شحنتها 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.



شكل (7.12): رسم تخطيطي يوضح مسار الإلكترون الذي ينحرف عن الأحداث المبعثرة.

تتجلى ظاهرة التشتت كمقاومة لمرور التيار الكهربائي. يتم استخدام العديد من المعلمات 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:

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

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

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 ($\mathbf{C \times 1.6\ 10^{-19}}$). وبالتالي، فإن الموصلية الكهربائية تتناسب مع كل من عدد الإلكترونات الحرة وحركة الإلكترون.

7.6. المقاومة الكهربائية للمعادن Electrical Resistivity of Metals

وفقًا **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 ρ_t و ρ_i و ρ_d 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 ρ_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.

Metal	*Electrical Conductivity* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$
Silver	6.8×10^7
Copper	6.0×10^7
Gold	4.3×10^7
Aluminum	3.8×10^7
Brass (70Cu–30Zn)	1.6×10^7
Iron	1.0×10^7
Platinum	0.94×10^7
Plain carbon steel	0.6×10^7
Stainless steel	0.2×10^7

7.6.2. التوصيلية الأصيلة (الجوهرية) Intrinsic Conductivity

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

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

حيث p هو عدد الثقوب لكل متر مكعب وμ_h هو حركة الثقب.

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،

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

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

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

Material	*Band Gap (eV)*	*Electrical Conductivity [(Ω-m)$^{-1}$]*	*Electron Mobility (m^2/V-s)*	*Hole Mobility (m^2/V-s)*
		Elemental		
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
		III–V Compounds		
GaP	2.25	—	0.03	0.015
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.04
InSb	0.17	2×10^{4}	7.7	0.07
		II–VI Compounds		
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} (Ω-m)$^{-1}$، وناقلية الإلكترون والثقب هي، على التوالي، 0.85 و 0.04 m^2/V-s. احسب تركيز الناقل الجوهري عند درجة حرارة الغرفة.

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

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

7.6.3. التوصيلية غير الأصيلة (الخارجية) Extrinsic Conductivity

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

عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل يتجاوز بكثير عدد الثقوب في حزمة التكافؤ (أو n>>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>>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)K423(150 درجة مئوية. إذا علمت أن n_i و μ_e و μ_h هي 4×10^{19} m^{-3} و 0.06 m^2/V-s و 0.04 m^2/V-s عند 150 °C، على التوالي.

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

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

تمرين 7.1

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

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

(ب) أحسب التوصيلية الكهربية لها عند درجة حرارة الغرفة

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

بالنسبة لـ Si، فإن قيم μ_e هي0.07 m^2/V.s ، و0.04 m^2/V.s عند25 °C ، و100 °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. μ_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 لانتاج شبه موصل من النوع p.

$$N_a = p = \frac{\sigma}{|e|\mu_h} = \frac{50\ (\Omega.m)^{-1}}{(1.6\times10^{-19}C)(0.04\frac{m^2}{V.s})} = 7.81\times10^{20}\ m^{-3}$$

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

$$N_{Si} = \frac{N_A\,\rho_{Si}}{A_{Si}} = \frac{(6.02\times10^{23}\ atoms/mol)\ (2.33\ g/cm^3)(10^{-6})}{28.09\ g/mol} = 5\times10^{28}\ m^{-3}$$

تحديد النسبة المئوية الذرية للشوائب في السيليكون I٪،

$$I\ at.\% = \frac{N_a}{N_a+N_{Si}}\times100 = \frac{(7.81\times10^{20}\ m^{-3})}{(7.81\times10^{20}\ m^{-3})+(5\times10^{28}\ m^{-3})}\times100 = 1.6\times10^{-5}\ at.\%$$

لذلك، يجب تطعيم مول واحد من السيليكون بـ 1.6×10^{-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 (σ_{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 μ_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 الكهربية Applications of Electrical Properties

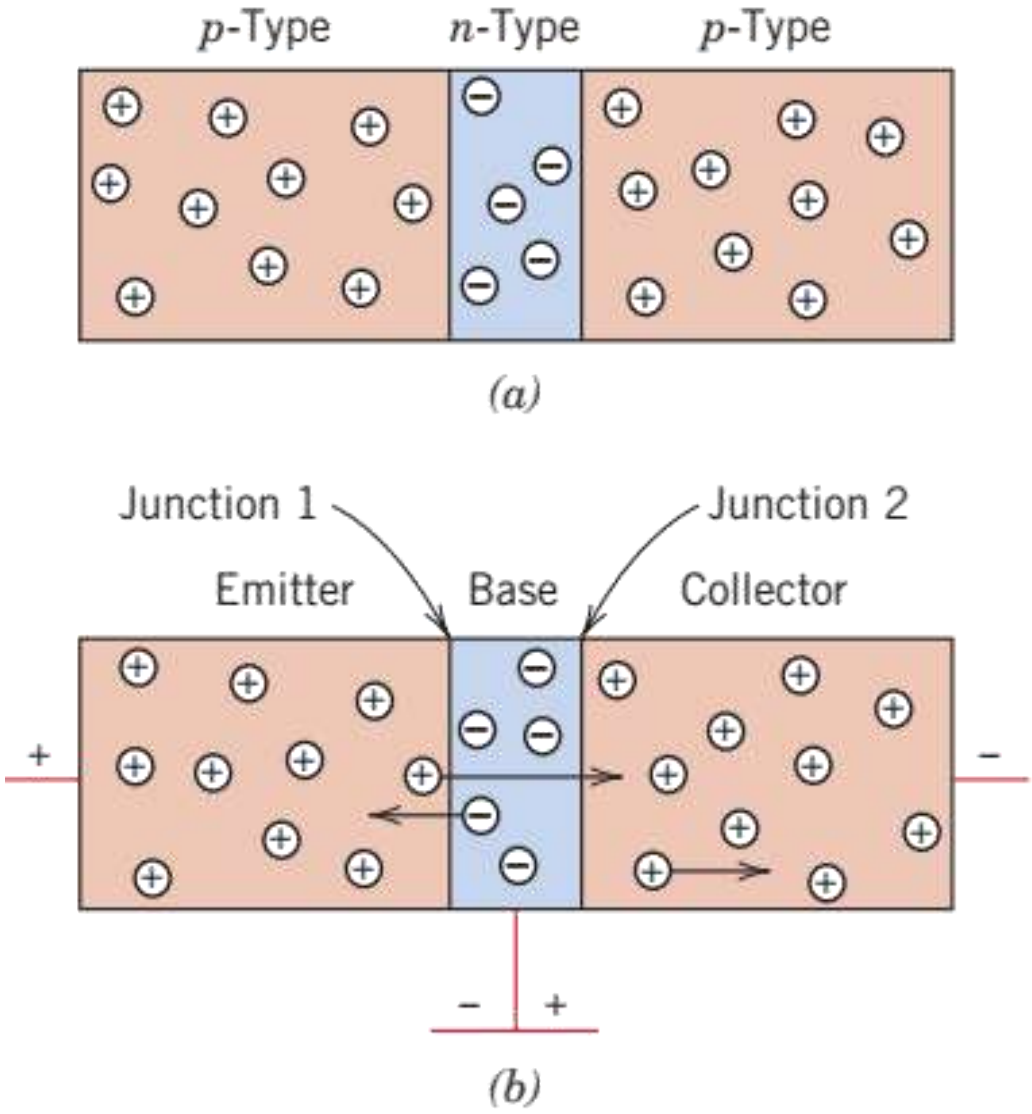
7.8.1. الترانزستورات Transistors

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

هنالك نوعين من الترانزستورات:

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

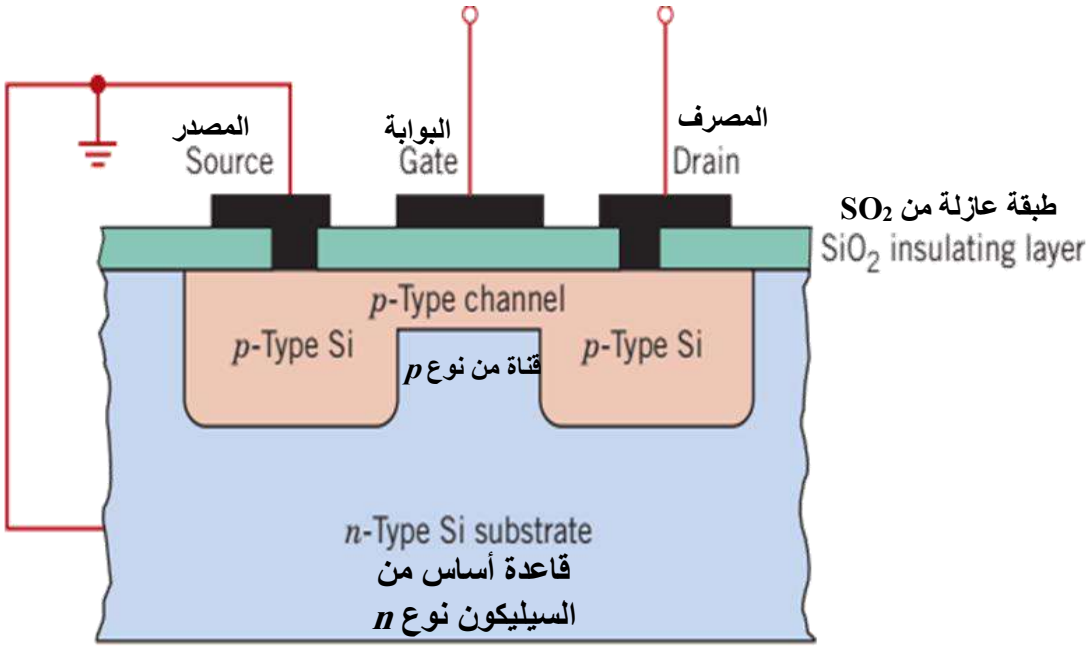
يتكون ترانزستور الوصلات من وصلتين p-n، متقابلتين إما في وضعية n-p-n أو p-n-p. في وضعية p-n-p، كما في الشكل (7.13)، تتضمن الدائرة وصلة الباعث-القاعدة (الوصلة 1) ذات انحياز أمامي، بينما يُطبق جهد انحياز عكسي عبر وصلة القاعدة-المجمع (الوصلة 2). والعكس صحيح في ترانزستور n-p-n.



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 Metal-oxide-semiconductor (*MOSFET*) 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. تُوصل بهاتين الجزيرتين وصلات معدنية مناسبة (مصدر Sourceومصرف 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 الإلكترونة للألمنيوم هي3.8×10^{7} $(\Omega.m)^{-1}$ و $0.0012\ m^2/V.s$ 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 $2.7\ g/cm^3$.
3. عند درجة حرارة الغرفة، تكون التوصيلية الكهربائية لـ PbS هي $25\times 10^{-1}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$ ، في حين أن ناقلية الإلكترون والثقب هي 0.06 و 0.02 $m^2/V.s$، على التوالي. احسب تركيز الناقل الداخلي لـ PbS عند درجة حرارة الغرفة.
4. (أ) الموصلية الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة لعينة من السيليكون هي$500\ (\Omega.m)^{-1}$. بمعرفة أن تركيز الثقوب هو $2.0\times 10^{22}\ m^{-3}$. باستخدام الناقلية للإلكترون والثقب في لسيليكون من الجدول (2.7)، احسب تركيز الإلكترون. (ب) على أساس النتيجة في الجزء (أ)، هل العينة جوهرية 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:

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

أحسب الناقلية للإلكترون والثقب.

Chapter Eight الفصل الثامن

8. الخصائص البصرية للمواد Optical Properties of materials

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

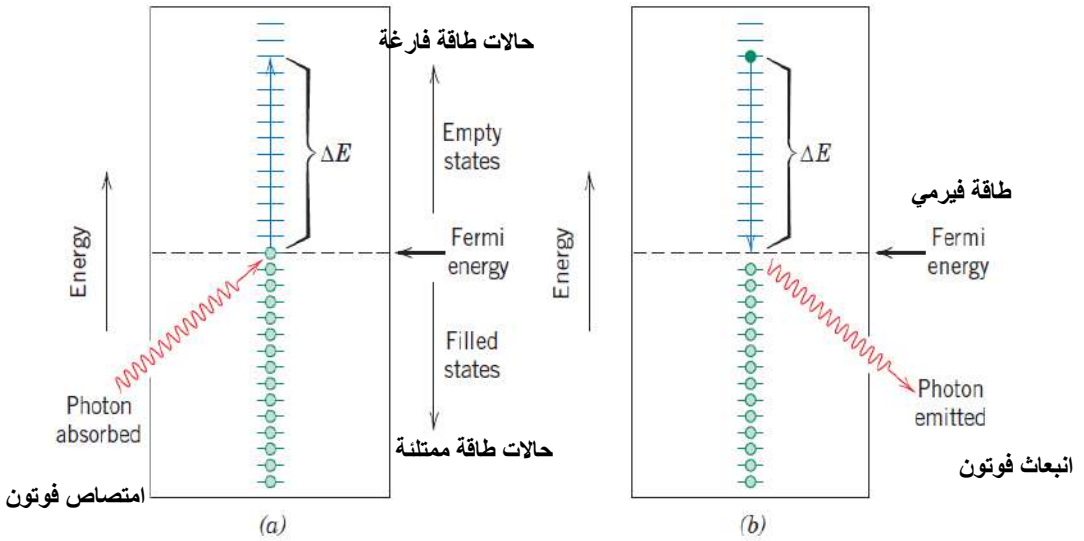
8.1. الخصائص البصرية للمعادن Optical Properties of Metals

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 γ).

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.

نظرًا لأن المعادن معتمة 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 ΔE 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 للافلزات 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 υ أو

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

حيث تكون ϵ وμ، على التوالي، سماحية ونفاذية المادة المعينة. وϵ_r و μ_r هما ثابت العزل الكهربائي (ϵ/ϵ_o) والنفاذية المغناطيسية النسبية (μ/μ_o)، على التوالي. نظرًا لأن معظم المواد مغناطيسية قليلاً فقط، أي أن $\mu_r \approx 1$،

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

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

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

Material	*Average Index of Refraction*
Ceramics	
Silica glass	1.458
Borosilicate (Pyrex) glass	1.47
Soda–lime glass	1.51
Quartz (SiO_2)	1.55
Dense optical flint glass	1.65
Spinel ($MgAl_2O_4$)	1.72
Periclase (MgO)	1.74
Corundum (Al_2O_3)	1.76
Polymers	
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 شفافًا. تمثل الانعكاسية R جزء الضوء الساقط الذي ينعكس على الواجهة، أو

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

حيث I_R و I_o 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 وn_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،

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

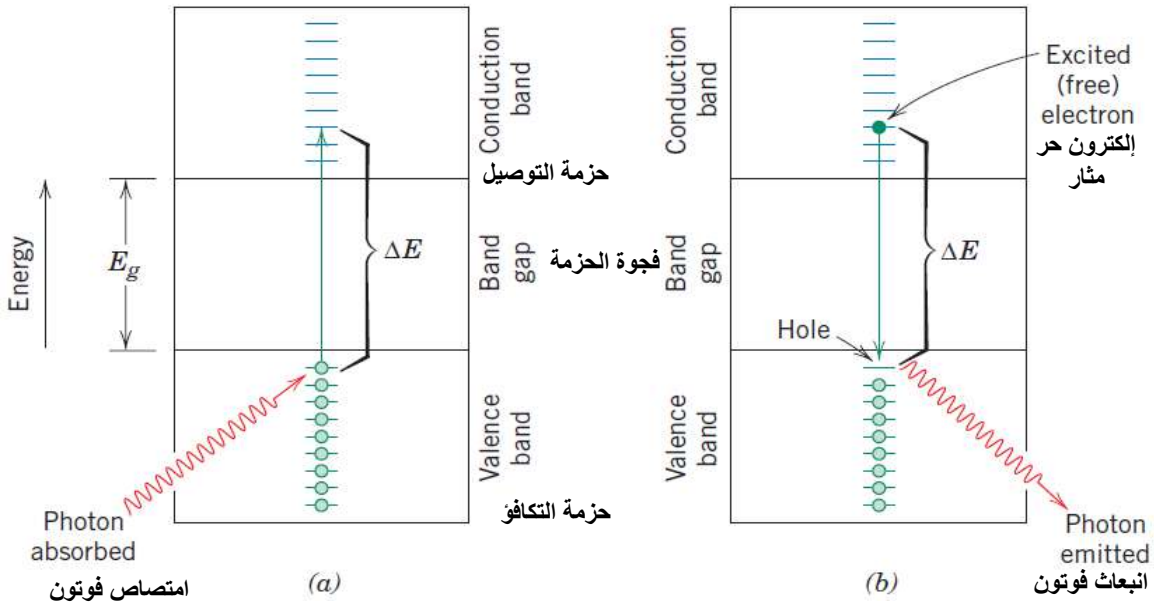
لأن معامل انكسار الهواء يكاد يكون وحدة. وبالتالي، كلما ارتفع مؤشر انكسار المادة الصلبة، زادت الانعكاسية. بالنسبة لزجاجات السيليكات النموذجية، تكون الانعكاسية حوالي 0.05.

8.2.3. الامتصاص Absorption

قد تكون المواد غير المعدنية معتمة 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، $\lambda(\min)$، حوالي 0.4 ميكرومتر، وبما أن $c = 8 \times 10^8$ m/s و h = 4.13×10^{-15} eV.s، فإن الحد الأقصى لطاقة فجوة الحزمة $E_g(\max)$ 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 مثارًا عبر فجوة الحزمة، تاركًا وراءه ثقبًا في حزمة التكافؤ. طاقة الفوتون الممتص هي ΔE 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.

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

$$E_g(\text{max}) = \frac{hc}{\lambda(\text{min})}$$

$$= \frac{(4.13 \times 10^{-15}\ \text{eV-s})(3 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{4 \times 10^{-7}\ \text{m}}$$

$$= 3.1\ \text{eV}$$

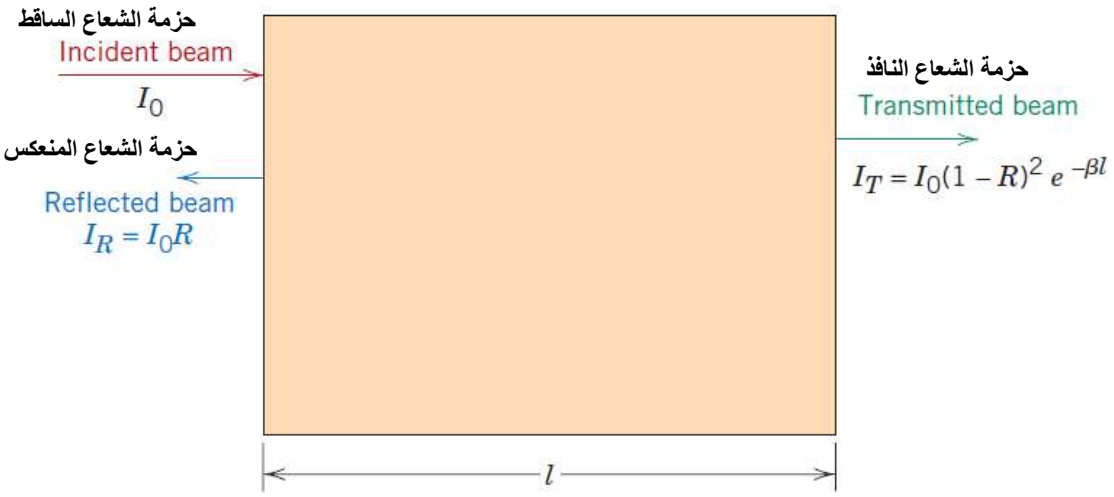
من ناحية أخرى، يبلغ الطول الموجي الأقصى للضوء المرئي، $\lambda(\text{max})$، حوالي 0.7 ميكرومتر؛ يتم حساب الحد الأدنى لطاقة فجوة النطاق $E_g(\text{min})$ التي يتم فيها امتصاص الضوء المرئي وفقًا

$$E_g(\text{min}) = \frac{hc}{\lambda(\text{max})}$$

$$= \frac{(4.13 \times 10^{-15}\ \text{eV-s})(3 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{7 \times 10^{-7}\ \text{m}} = 1.8\ \text{eV}$$

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_o التي تصطدم بالسطح الأمامي لعينة من السمك l ومعامل الامتصاص β، 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، β هو معامل الامتصاص ($\mathbf{mm^{-1}}$)، و x هي المسافة التي يعبرها الضوء ($\mathbf{mm}$).

عند إعادة الترتيب،

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

الآن أخذ لوغاريتمات طرفي المعادلة أعلاه يؤدي إلى

$$\ln\left(\frac{I'_T}{I'_0}\right) = -\beta x$$

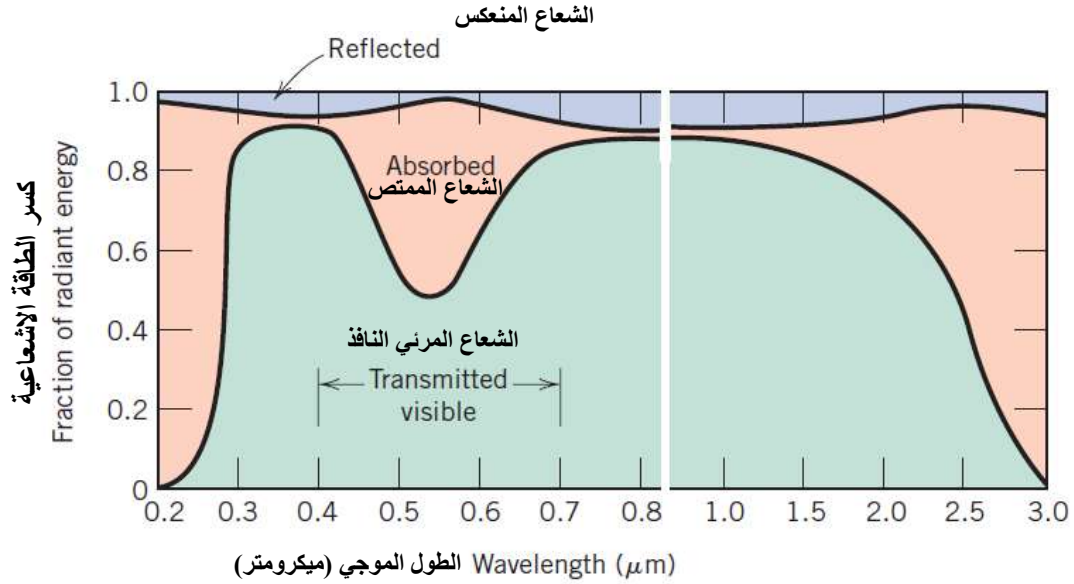
$$\beta = -\frac{1}{x}\ln\left(\frac{I'_T}{I'_0}\right)$$

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

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).

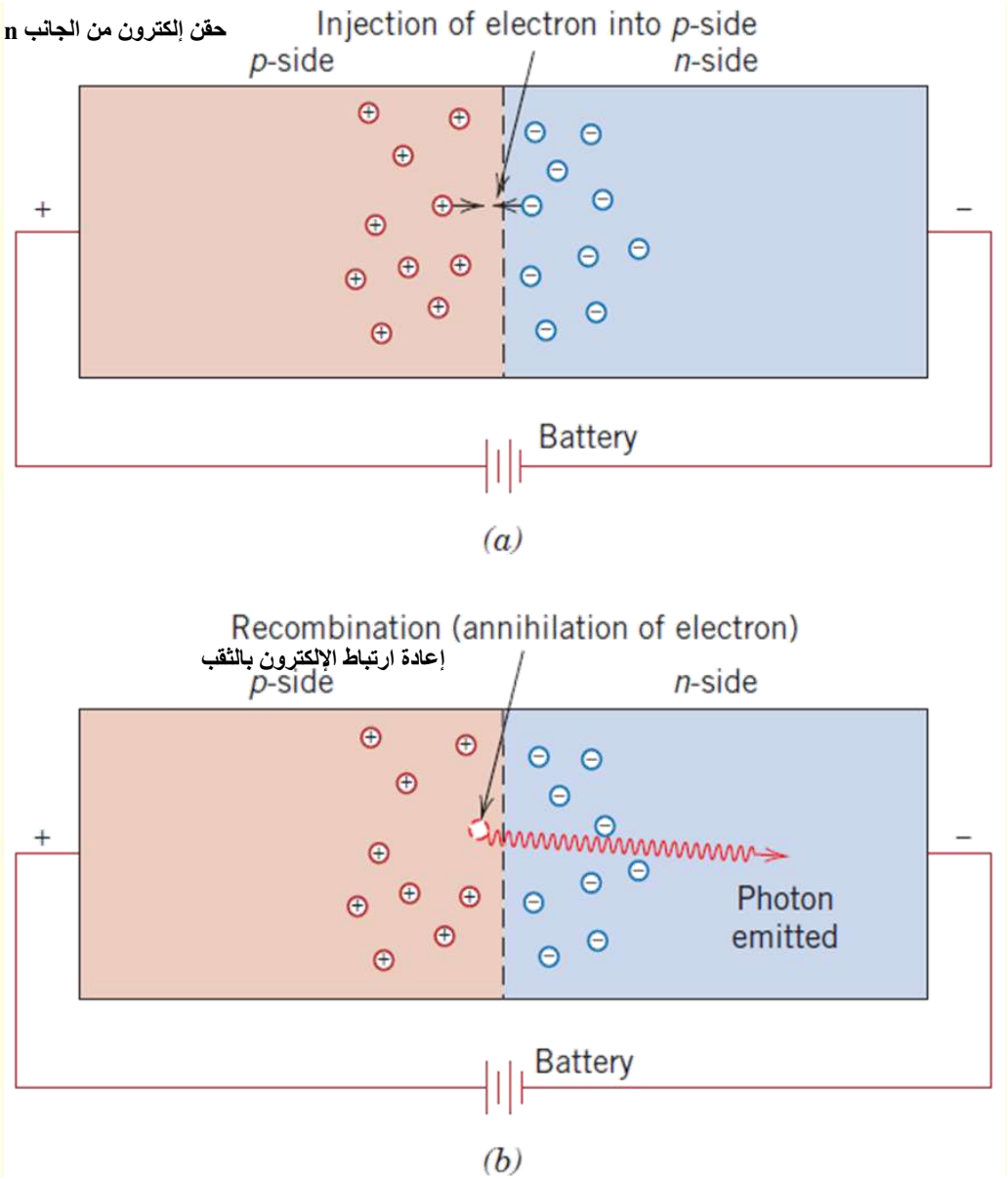


شكل (8.4): التباين مع الطول الموجي لأجزاء الضوء الساقط المنقولة والممتصة والمنعكسة من خلال الزجاج الأخضر.

8.3. تطبيقات الظواهر البصرية Applications of Optical Phenomena

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

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 إلكترون من الجانب **n** في الجانب **p**، و (ب) انبعاث فوتون من الضوء نتيجة لارتباط هذا الإلكترون مع الثقب.



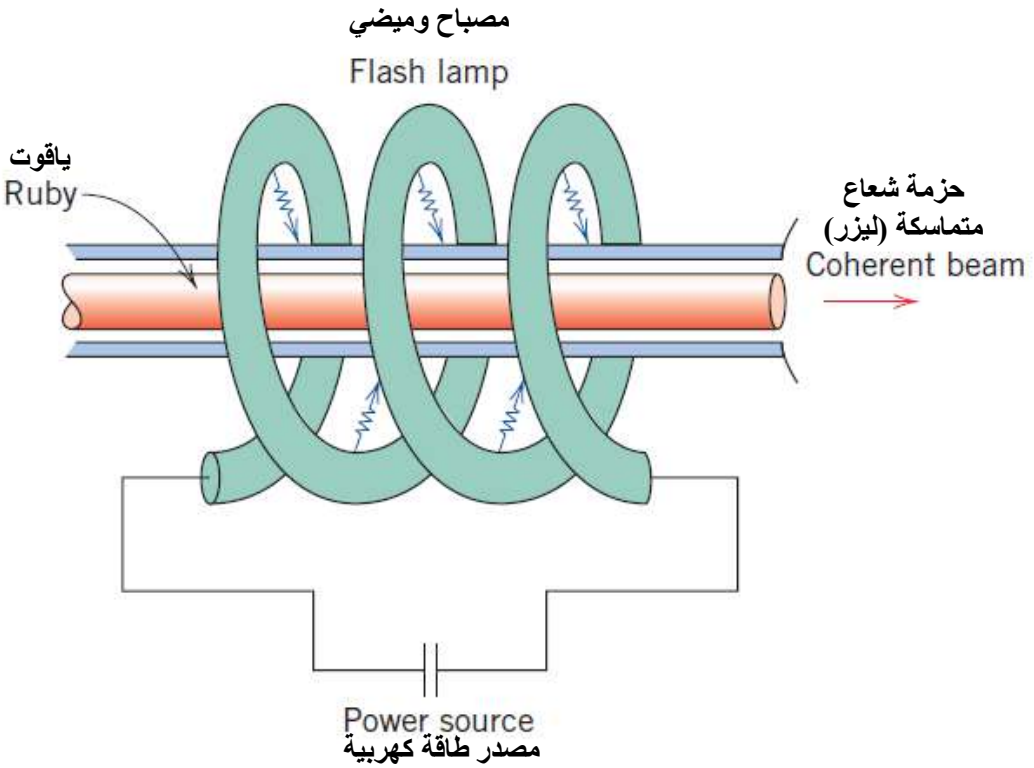
الشكل (8.5): رسم تخطيطي للصمام الثنائي الباعث للضوء (LED) - توصيل أمامي مع الدائرة.

8.4.2. الليزرات LASERS

عندما يسقط إلكترون من حالة عالية الطاقة إلى حالة أقل دون أي استفزاز 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 stimulated emission of radiation).**

(أ) ليزر الياقوت Ruby Laser

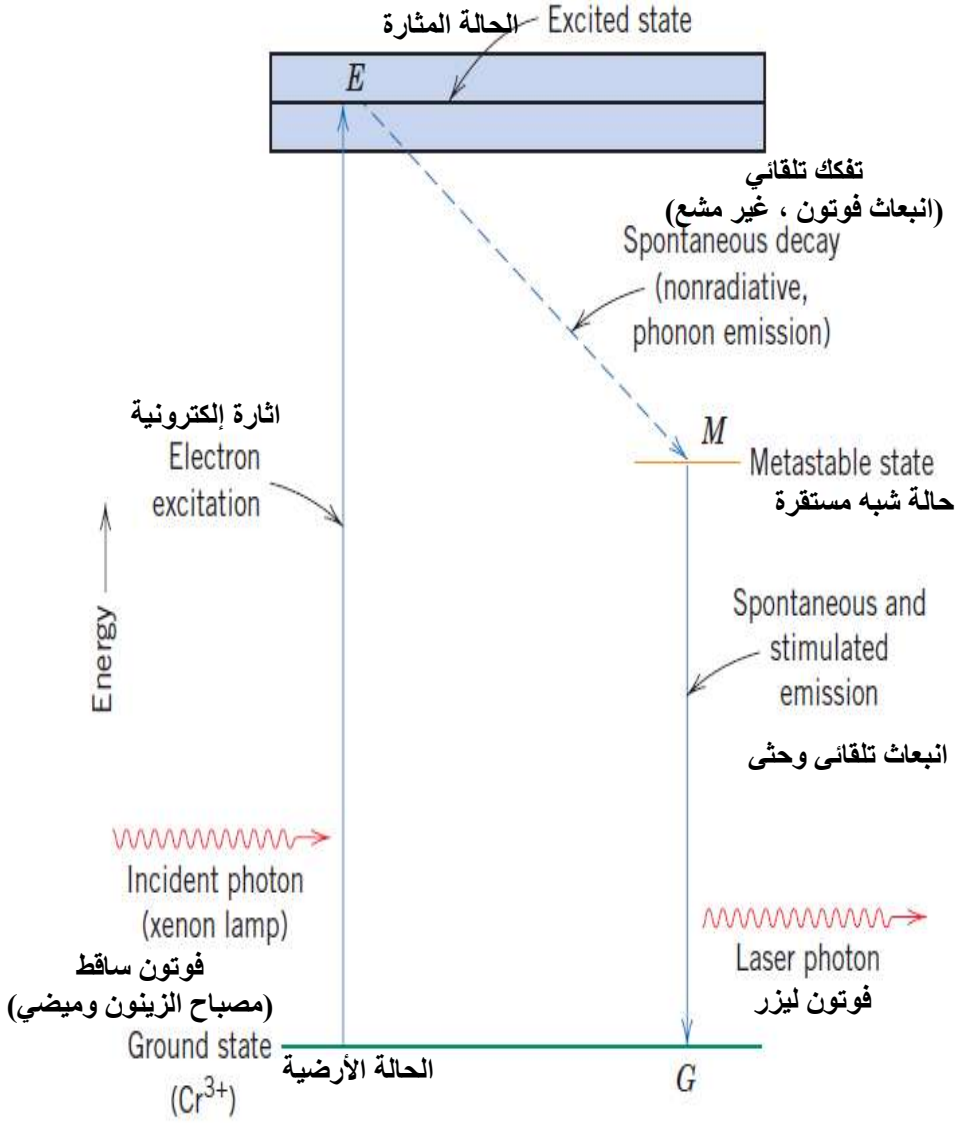
الياقوت هو ببساطة بلورة مفردة من Al_2O_3 (الياقوت) التي يضاف إليها أيون Cr^{3+} بتركيز 0.05 ٪. يضيء الياقوت بضوء من مصباح الزينون الومضي كمصدر للإثارة، كما في الشكل (8.6).



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

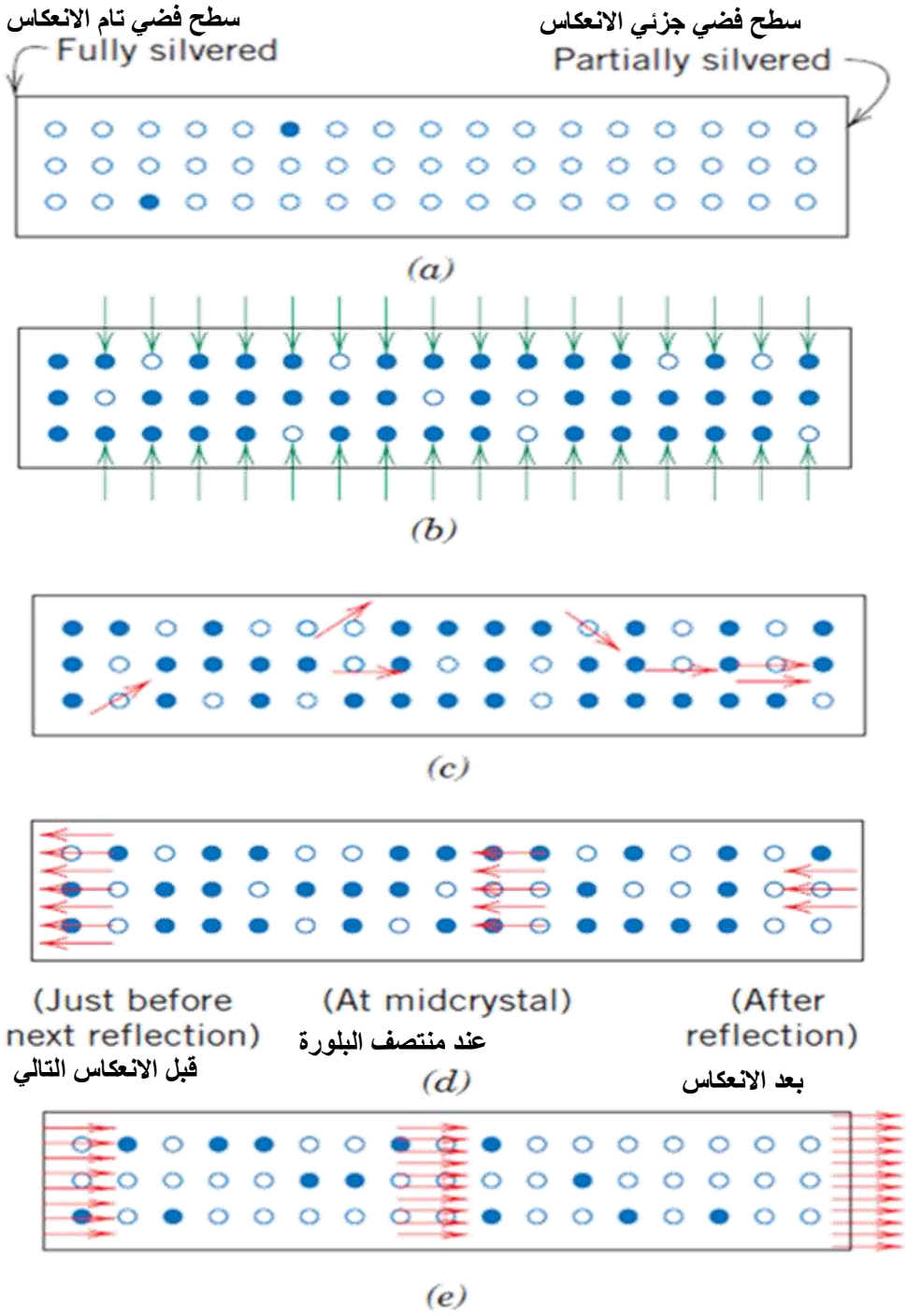
الآن، جميع أيونات Cr^{3+} في حالاتها الأرضية؛ أي أن الإلكترونات تملأ أدنى مستويات الطاقة، كما هو موضح تخطيطيًا (الشكل (8.7)). ومع ذلك، فإن الفوتونات ذات الطول الموجي 0.56 ميكرومتر من مصباح الزينون تثير الإلكترونات من أيونات Cr^{3+} إلى حالات طاقة أعلى. يمكن أن تتحلل هذه الإلكترونات مرة أخرى إلى حالتها 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 مللي ثانية

(ms) قبل الانبعاث التلقائي (المسار MG). من حيث العمليات الإلكترونية، 3 مللي 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 سيلًا 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 انتاج الليزر بالمخطط التالي (شكل (8.8)):

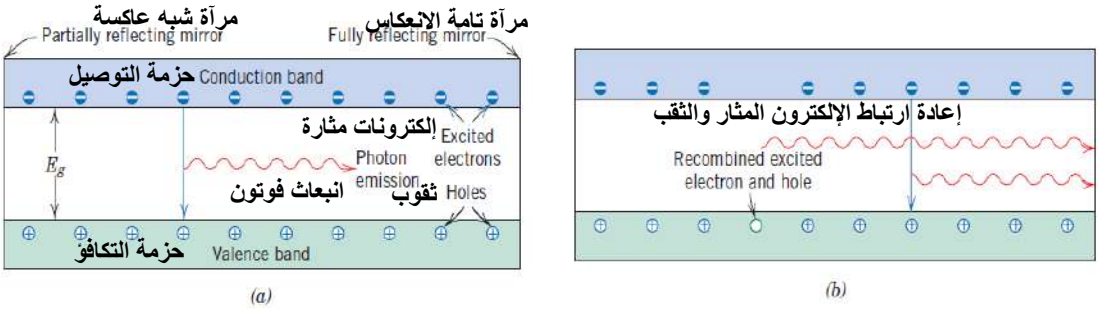


شكل (8.8): تمثيلات تخطيطية للانبعاثات الحثي (المحفزة) والتضخيم لليزر الياقوت. (a) أيونات الكروم قبل الإثارة. (b) يتم تحفيز الإلكترونات في بعض أيونات الكروم إلى حالات طاقة أعلى بواسطة وميض ضوء الزينون. (c) يبدأ الانبعاث من حالات الإلكترون غير المستقرة أو يتم تحفيزه بواسطة الفوتونات المنبعثة تلقائيًا.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

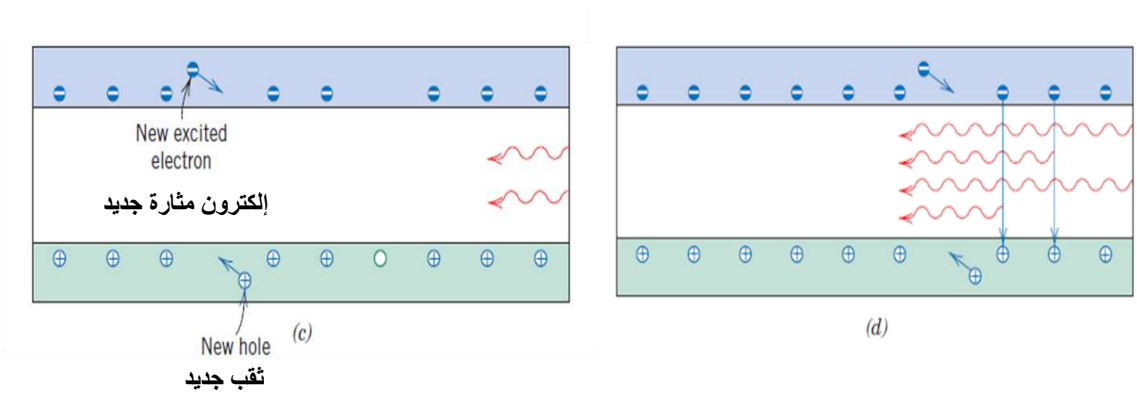
(ب) ليزر زرنيخيد الغاليوم GaAs Laser

يمكن أيضًا استخدام المواد شبه الموصلة مثل زرنيخيد 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 ثقوب في حزمة التكافؤ الذي يؤدي إلى انتاج شعاع الليزر.

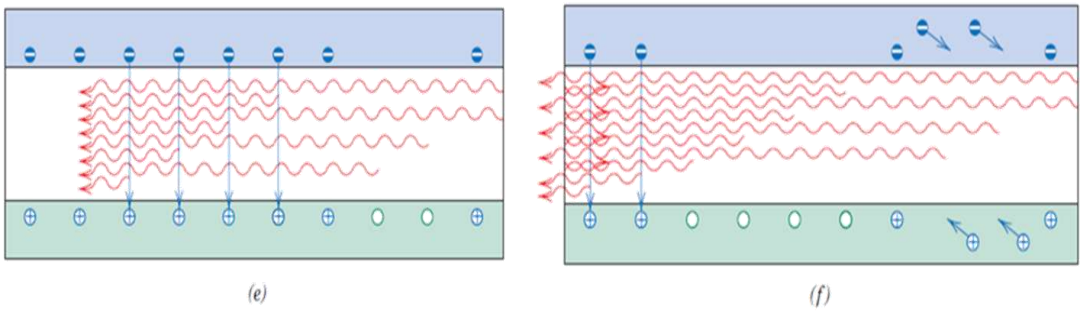
بالنسبة لليزر أشباه الموصلات، (a) يتحد إلكترون مثار واحد مع ثقب ؛ تنبعث الطاقة المرتبطة بإعادة الارتباط هذه في صورة فوتون من الضوء. (b) يحفز الفوتون المنبعث في (a) إعادة ارتباط إلكترون وثقب مثارة أخرى مما يؤدي إلى انبعاث فوتون آخر من الضوء.



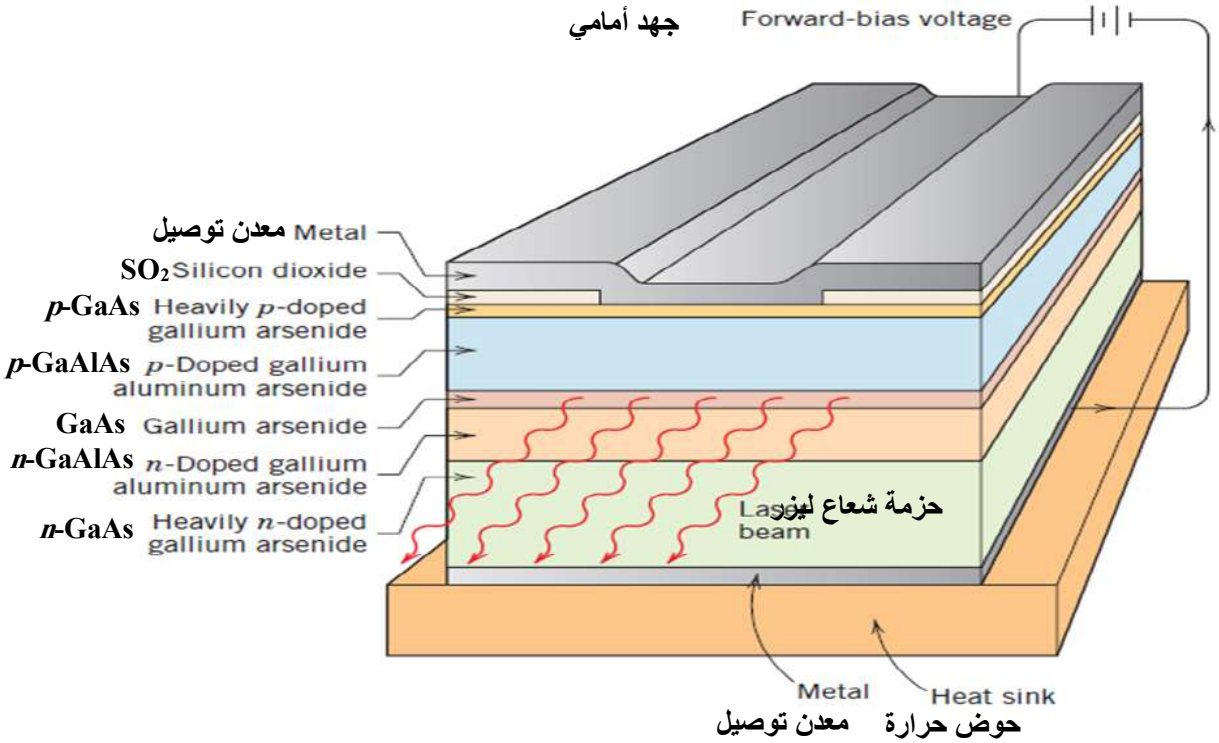
(c) الفوتونان المنبعثان في (a) و (b)، لهما نفس الطول الموجي ويكونان في طور واحد مع بعضهما، تنعكس من خلال المرآة العاكسة بالكامل، وتعود مرة أخرى إلى شبه الموصل.



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



الشكل (8.9) رسم تخطيطي يوضح المقطع العرضي الطبقي لليزر 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 الطبقي لليزر 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 105× 2.17-.
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 شفافًا؟
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 الاخذ في الاعتبار جميع الفقد بالانعكاس.

Chapter Nine الفصل التاسع

9. الخصائص المغناطيسية للمواد Magnetic Properties of Materials

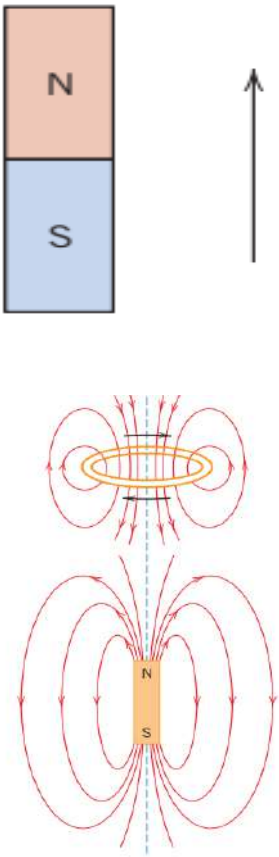
تعتمد العديد من أجهزتنا التكنولوجية الحديثة على المغناطيسية والمواد المغناطيسية؛ وتشمل مولدات ومحولات الطاقة الكهربائية، والمحركات الكهربائية، والراديو، والتلفزيون، والهواتف، وأجهزة الكمبيوتر، ومكونات أنظمة إعادة إنتاج الصوت والفيديو.

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.

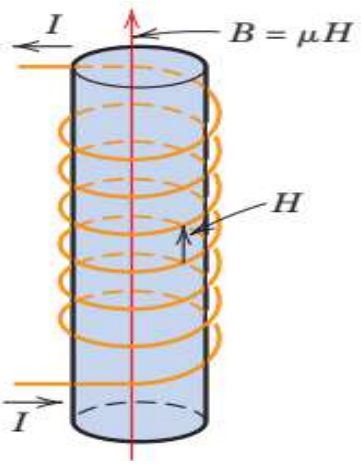


الشكل (9.1) الذي يظهر خطوط قوة المجال المغناطيسي حول حلقة التيار ومغناطيس القضيب.

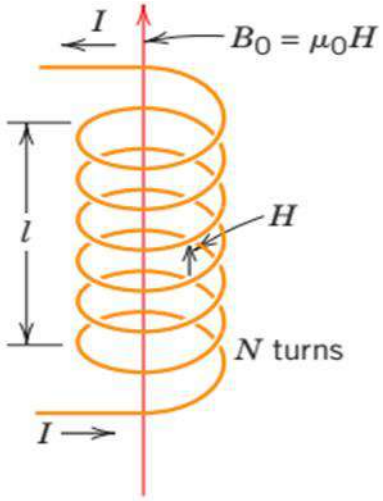
(ب) متجهات المجال المغناطيسي Magnetic Field Vectors

قبل مناقشة أصل العزوم المغناطيسية في المواد الصلبة، سنصف السلوك المغناطيسي من حيث متجهات المجال المتعددة. يُشار إلى المجال المغناطيسي المطبق خارجيًا، والذي يُسمى أحيانًا شدة المجال المغناطيسي، بالرمز $\boldsymbol{H}$. إذا كان المجال المغناطيسي مُولَّدًا بواسطة ملف أسطواني (أو ملف لولبي)، كما موضح في الشكل (9.2) أو (9.3) يتكون من $\boldsymbol{N}$ لفة متقاربة، بطول $\boldsymbol{l}$، ويحمل تيارًا مقداره $\boldsymbol{I}$، 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 القضيبي في الشكل أعلاه هو مجال H. ووحدات H هي أمبير لفة 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) tesla [webers per square meter]**.

كلٌّ من B وH 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 μ 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 μ_o هي نفاذية الفراغ، وهي ثابت عالمي، بقيمة $\pi \times 10^{-7}$ (1.257×10^{-6}) H/m^4. تمثل المعلمة B_o 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 μ_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 $\mu_o M$ في المعادلة أعلاه هو مقياس لهذه المساهمة.

إن مقدار M يتناسب مع المجال المطبق على النحو التالي:

$$M = \chi_m H$$

وχ_m تُسمى القابلية المغناطيسية، وهي لا وحدة لها. ترتبط القابلية المغناطيسية بالنفاذية النسبية كما يلي:

$$\chi_m = \mu_r - 1$$

يوجد نظير عازل لكلٍّ من معلمات المجال المغناطيسي السابقة. مجالا B وH، على التوالي، يُناظران الإزاحة العازلة D والمجال الكهربائي ξ، بينما تُوازي النفاذية μ السماحية ϵ. 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 (9.4 a)). ويمكن أيضًا تصور كل إلكترون وكأنه يدور حول محور؛ أما العزم المغناطيسي الآخر فينشأ من دورانه المغزلي، الموجه على طول الدوران المغزلي (الشكل (9.4 b)).

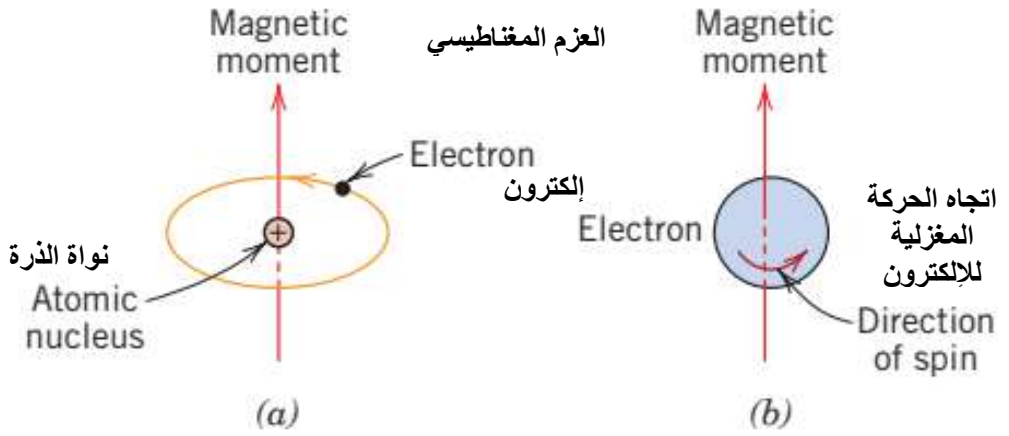
العزم المغناطيسي الأساسي هو **مغناطيسية بور** أو يطلق عليه **مغنطون بور Bohr magneton (μ_B)**، وقيمته 9.27 × 10^{-24} أمبير-متر مربع. لكل إلكترون في الذرة، يكون العزم المغناطيسي المغزلي $\pm\mu_B$ (زائد للدوران لأعلى، ناقص للدوران لأسفل). علاوة على ذلك، مساهمة العزم المغناطيسي المداري تساوي $m_l\mu_B$؛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

المغناطيسي للإلكترون.

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

Quantity	Symbol	SI Units		cgs–emu Unit	Conversion
		Derived	Primary		
Magnetic induction (flux density)	B	tesla (Wb/m^2)[a]	kg/s-C	gauss	1 $Wb/m^2 = 10^4$ gauss
Magnetic field strength	H	amp-turn/m	C/m-s	oersted	1 amp-turn/m = $4\pi \times 10^{-3}$ oersted
Magnetization	M (SI) I (cgs–emu)	amp-turn/m	C/m-s	$maxwell/cm^2$	1 amp-turn/m = 10^{-3} $maxwell/cm^2$
Permeability of a vaccum	μ_0	henry/m[b]	$kg\text{-}m/C^2$	Unitless (emu)	$4\pi \times 10^{-7}$ henry/m = 1 emu
Relative permeability	μ_r (SI) μ' (cgs–emu)	Unitless	Unitless	Unitless	$\mu_r = \mu'$
Susceptibility	χ_m (SI) χ'_m (cgs–emu)	Unitless	Unitless	Unitless	$\chi_m = 4\pi\chi'_m$

[a] Units of the weber (Wb) are volt-seconds.
[b] Units of the henry are webers per ampere.

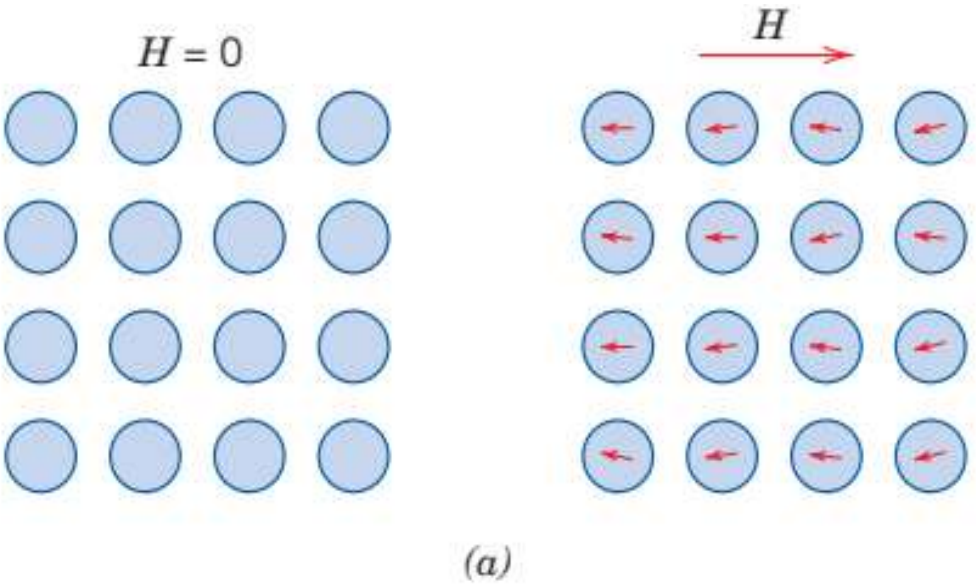


الشكل (9.1): إثبات العزم المغناطيسي المرتبط بـ (a) إلكترون المداري و (b) إلكترون المغزلي.

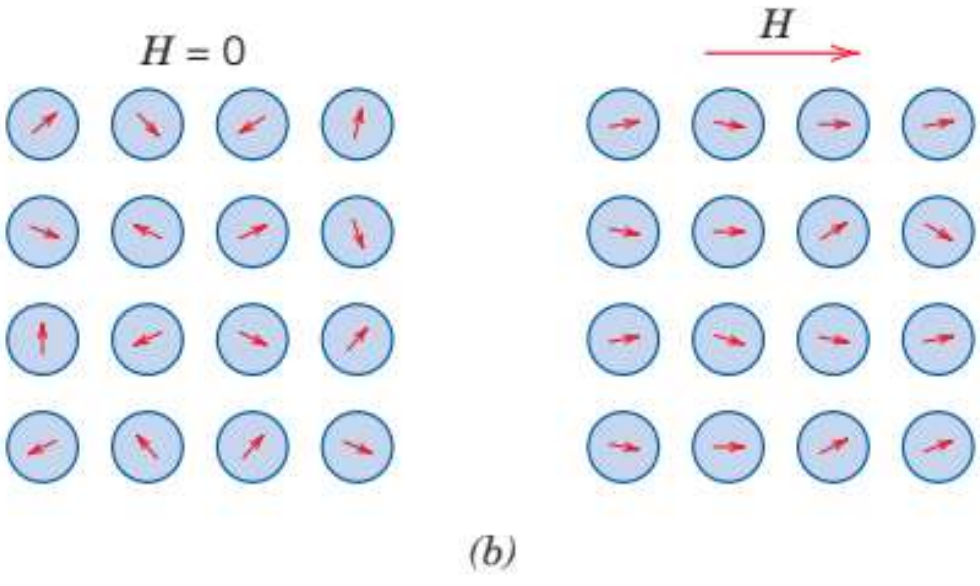
في كل ذرة على حدة، تلغي العزوم المدارية لبعض أزواج الإلكترونات بعضها البعض؛ وهذا ينطبق أيضًا على عزوم الدوران المغزلي. على سبيل المثال، ستلغي عزم الدوران المغزلي للإلكترون الذي يدور لأعلى عزم الدوران المغزلي للإلكترون الذي يدور لأسفل. إذن، فإن العزم المغناطيسي الصافي للذرة هو مجرد مجموع العزم المغناطيسي 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 & Parammagnetism

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 μr أقل من الوحدة (ومع ذلك، بشكل طفيف جدًا فقط)، والقابلية المغناطيسية χ_m سالية ؛ أي أن حجم المجال B داخل مادة صلبة مغناطيسية أقل من ذلك في الفراغ. تكون قابلية الحجم χ_m للمواد الصلبة ذات المغناطيسية الدايمغناطيسية في حدود -10^{-5} (الشكل 9.5a).



(a)



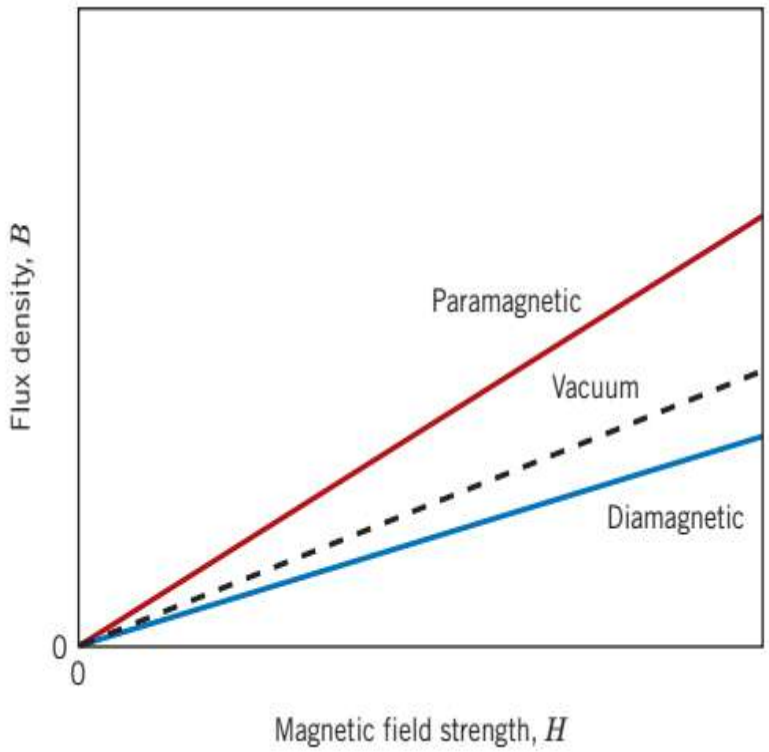
(b)

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 للإلكتروني 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 Parammagnetism** 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 نسبيًا ولكنها إيجابية. تتراوح القابلية المغناطيسية للمواد البارامغناطيسية من حوالي 10^{-5} إلى 10^{-2}.

تعتبر كل من المواد الدايامغناطيسية والمواد البارامغناطيسية غير مغناطيسية لأنها تظهر مغنطيسية 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 الدايامغناطيسية والمغناطيسية البارامغناطيسية، مقارنة بالفراغ. حيث يقع منحنى المواد البارامغناطيسية أعلى منحنة الفراغ (أكبر قيمة ميل)، بينما منحنى المواد الدايامغناطيسية يقع أسفل منحنى الفراغ (أي يمتلك ميل منحنى أقل). قيم القابلية المغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة للمواد الدايامغناطيسية و البارامغناطيسية مدونة في الجدول (9.2).



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

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

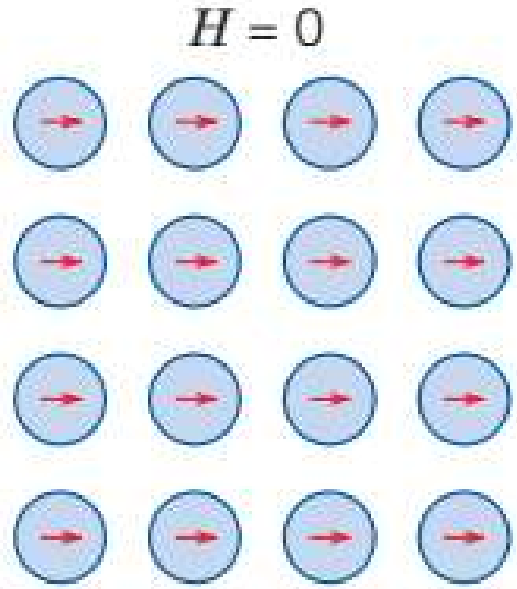
Diamagnetics		*Paramagnetics*	
Material	*Susceptibility χ_m (volume) (SI units)*	*Material*	*Susceptibility χ_m (volume) (SI units)*
Aluminum oxide	-1.81×10^{-5}	Aluminum	2.07×10^{-5}
Copper	-0.96×10^{-5}	Chromium	3.13×10^{-4}
Gold	-3.44×10^{-5}	Chromium chloride	1.51×10^{-3}
Mercury	-2.85×10^{-5}	Manganese sulfate	3.70×10^{-3}
Silicon	-0.41×10^{-5}	Molybdenum	1.19×10^{-4}
Silver	-2.38×10^{-5}	Sodium	8.48×10^{-6}
Sodium chloride	-1.41×10^{-5}	Titanium	1.81×10^{-4}
Zinc	-1.56×10^{-5}	Zirconium	1.09×10^{-4}

9.4. الفيرومغناطيسية Ferromanetism

تمتلك بعض المواد المعدنية عزم مغناطيسي دائم في غياب مجال خارجي، وتظهر مغنطيسية كبيرة جدًا ودائمة. هذه هي خصائص المغناطيسية الحديدية، ويتم عرضها بواسطة المعادن الانتقالية الحديد (مثل BCCα ferrite) والكوبالت والنيكل وبعض المعادن الأرضية النادرة مثل الجادولينيوم (Gd). يمكن أن تصل القابيلية 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 للثنائيات 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**.



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 و1.72 و0.60 مغنطون بور Bohr magneton ، على التوالي.

مسألة 9.1

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

(أ) مغنطة التشبع هي مجرد حاصل ضرب عدد مغنطيسات أو مغنطون بور لكل ذرة (0.60 كما هو موضح أعلاه)، وحجم مغنطيسية 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، ρ 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. الفيرومغناطيسية المضادة و الفيريمغناطيسية Antiferromagnetism & Ferrimagnetism

9.5.1. الفيرومغناطيسية المضادة Antiferromagnetism

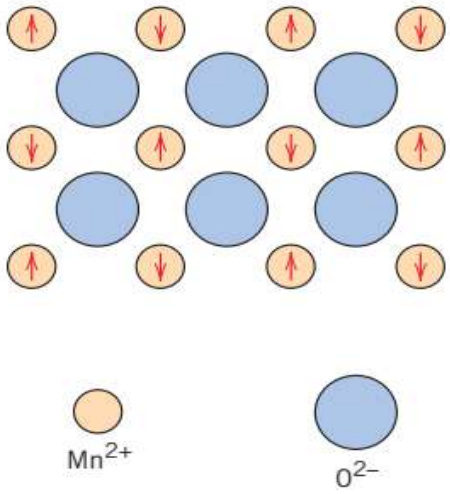
تحدث ظاهرة اقتران العزم المغناطيسي هذه بين الذرات أو الأيونات المتجاورة في مواد أخرى غير تلك الفيرومغناطيسية. في إحدى هذه المجموعات، ينتج عن هذا الاقتران محاذاة مضادة للتوازي؛ تسمى محاذاة لعزوم الدوران المغزلي للذرات أو الأيونات المجاورة في اتجاهات متعاكسة تمامًا بمضاد الفيرومغناطيسية. أكسيد المنغنيز (MnO) هو أحد المواد التي تعرض هذا السلوك. أكسيد المنغنيز هو مادة سيراميكية ذات طابع أيوني، ولها كل من أيونات المنغنيز Mn^{2+} و O^{2-}. لا يرتبط أي عزم مغناطيسي صافية بأيونات O^{2-}، حيث يوجد إلغاء كامل لكل من العزوم مغزلية والمدارية لأيون الأكسيد. ومع ذلك، تمتلك أيونات Mn^{2+} عزم مغناطيسي صافي تكون في الغالب من أصل مغزلي. يتم ترتيب أيونات 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

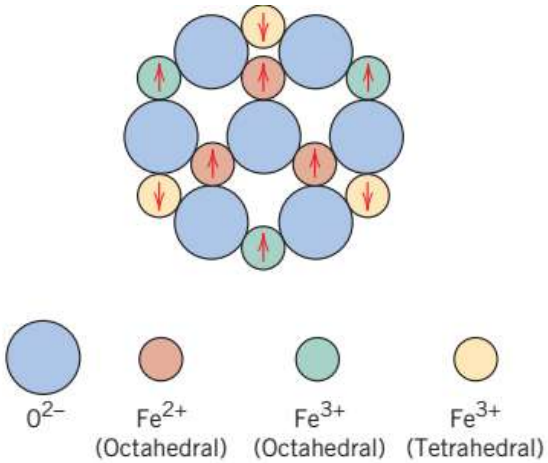
تظهر بعض السيراميك أيضًا مغنطة دائمة، تسمى المغناطيسية الحديدية. تتشابه الخصائص المغناطيسية العيانية للفيرومغناطيسات والفيريمغناطيسات ؛ يكمن التمييز في مصدر العزوم المغناطيسية الصافية. يتم توضيح مبادئ

الفيريمغناطيسية الفيريت المكعب، (cubic ferrites) Fe_3O_4.يمكن كتابة الصيغة الخاصة بـ Fe_3O_4 كـ $Fe^{2+}O^{2-}$ $(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$ حيث توجد أيونات الحديد في كل من حالات التكافؤ +2 و +3 بنسبة 1:2. يوجد عزم مغناطيسي للدوران الصافي لكل أيون Fe^{2+} و Fe^{3+}، والذي يتوافق مع 4 و 5 بور مغنتون، على التوالي، لنوعي الأيونات. علاوة على ذلك، فإن أيونات O^{2-} محايدة مغناطيسيًا.

الرسم تخطيطي (شكل (9.9)) يوضح تكوين العزم المغزلي المغناطيسي لأيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} في Fe_3O_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 Fe^{2+} و Fe^{3+} في Fe_3O_4. ينشأ العزم الفيريمغناطيسية الصافية.

الجدول (9.3) يوضح توزيع العزوم المغناطيسية المغزلية لأيونات الحديد في الفيريت المكعبي Fe_3O_4. يلاحظ أن العزوم المغزلية الناتجة عن أيونات Fe^{3+} تلغي بالكامل لان أحدها سوف يلغي الأخر في الموقع رباعية الأوجه أو ثمانية الأوجه، بينما أيونات 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 Fe_3O_4[a].

Cation	*Octahedral Lattice Site*	*Tetrahedral Lattice Site*	*Net Magnetic Moment*
Fe^{3+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	**إلغاء كامل للعزم المغناطيسي الصافي** Complete cancellation
Fe^{2+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	—	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

[a] 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 بمغنطون بور) لبعض من العناصر الانتقالية التي تظهر خواص فيريميغناطيسية.

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

Cation	*Net Spin Magnetic Moment (Bohr magnetons)*
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

مسألة 9.2

احسب مغنطة التشبع لـ Fe_3O_4 مع العلم أن كل خلية وحدة مكعبة تحتوي على 8 أيونات من Fe^{2+} و 16 أيون من Fe^{3+} أيونات، وأن طول حافة خلية الوحدة 0.839 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 Fe_3O_4 والعزم المغناطيسي لكل مغنطون بور μ_B، Bohr magneton.

$$M_s = N'\mu_B$$

الآن، ***N'*** هو مجرد عدد مغنطون بور Bohr magnetons لكل خلية وحدة، n_B مقسومًا على وحدة حجم الخلية، V_c،

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

مرة أخرى، ينتج التمغنط الصافي من الأيونات فقط. نظرًا لوجود 8 أيونات من Fe^{2+} لكل خلية وحدة و 4 مغنطون بور لكل أيون 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 مكنسة كهربائية.
   ج(احسب كثافة الفيض داخل قضيب من الكروم الموجود داخل الملف. القابلية المغناطيسية للكروم هي 3.13×10^{-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 مغنطون بور، وكثافته هي $7.87\ g/cm^3$.

3. تأكد من وجود 1.72 مغنطون بور مرتبطة بكل ذرة كوبالت، بالنظر إلى أن مغنطة التشبع هي $1.45 \times 10^6\ A/m$ أن الكوبالت له بنية بلورية HCP بنصف قطر ذري 0.1253 نانومتر ونسبة c/a 1.623.

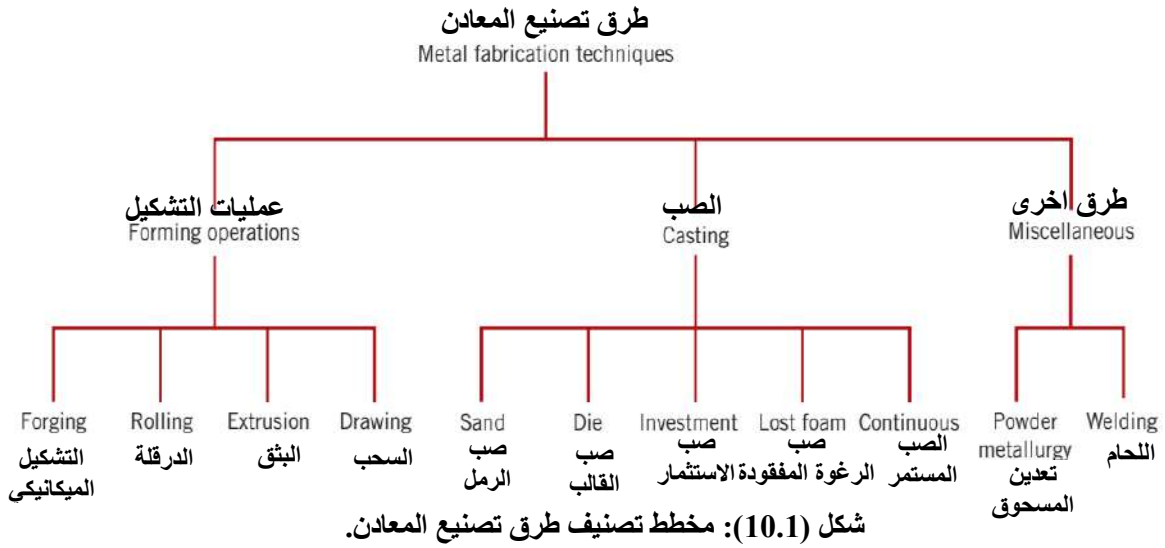
4. يمكن كتابة الصيغة الكيميائية للفريت النحاسي في صورة $(CuFe_2O_4)_8$ نظرًا لوجود ثماني وحدات صيغة لكل خلية وحدة. إذا كانت هذه المادة لها مغنطة تشبع تبلغ $1.35 \times 10^6\ A/m$ وكثافة $5.40\ g/cm^3$ ، فقم بتقدير عدد مغنطون بور المرتبطة بكل أيون Cu^{2+}.

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 والسبائك 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:



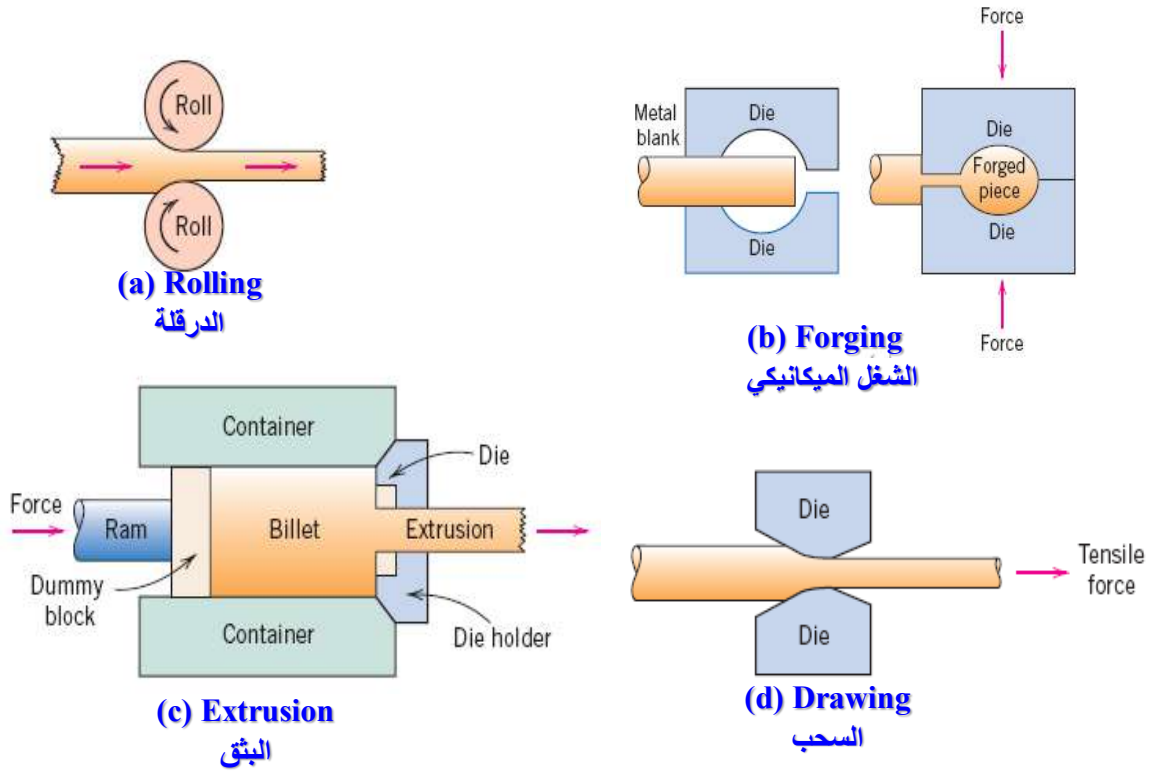
شكل (10.1): مخطط تصنيف طرق تصنيع المعادن.

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 ناعمًا ومرنًا. 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 التدحرج، 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 المبثوقة 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) الدرقلة، (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 كبيرًا أو معقدًا لدرجة أن أي طريقة أخرى ستكون غير عملية، (2) سبيكة معينة منخفضة جدا في ليونة أن تشكيل إما عن طريق العمل على الساخن أو البارد سيكون من الصعب، و (3) بالمقارنة مع عمليات التصنيع الأخرى، والصب هو الأكثر اقتصادا.

(a) عادة ما يتطلب **صب الرمل Sand Casting** قالبًا 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 نسبيًا، ويسمح له بالتصلب مع الحفاظ على الضغط. يتم استخدام قالب أو قالب فولاذي دائم من قطعتين. هذه التقنية لا تصلح إلا لقطع صغيرة نسبيًا وسبائك من الزنك والألومنيوم والمغنيسيوم، والتي لها درجات حرارة انصهار منخفضة.

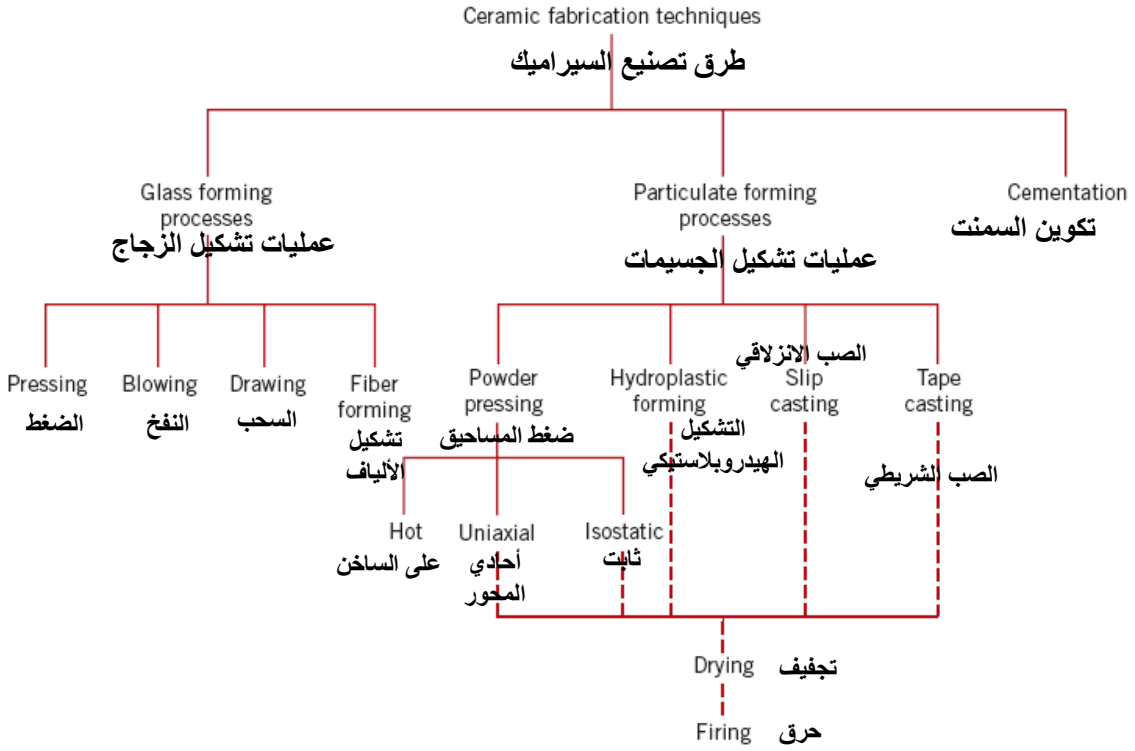
(c) **صب الاستثمار Investment Casting:** للاستثمار (يسمى أحيانًا صب الشمع المفقود)، يتكون النمط من الشمع أو البلاستيك الذي له درجة حرارة انصهار منخفضة. يتم سكب ملاط سائل حول النمط، والذي يتم إعداده لتشكيل قالب أو استثمار صلب؛ وعادة ما يستخدم الجص من PAR. ثم يتم تسخين القالب، بحيث يذوب النمط ويحترق، تاركًا وراءه تجويفًا 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 معًا 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 والبثق 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:

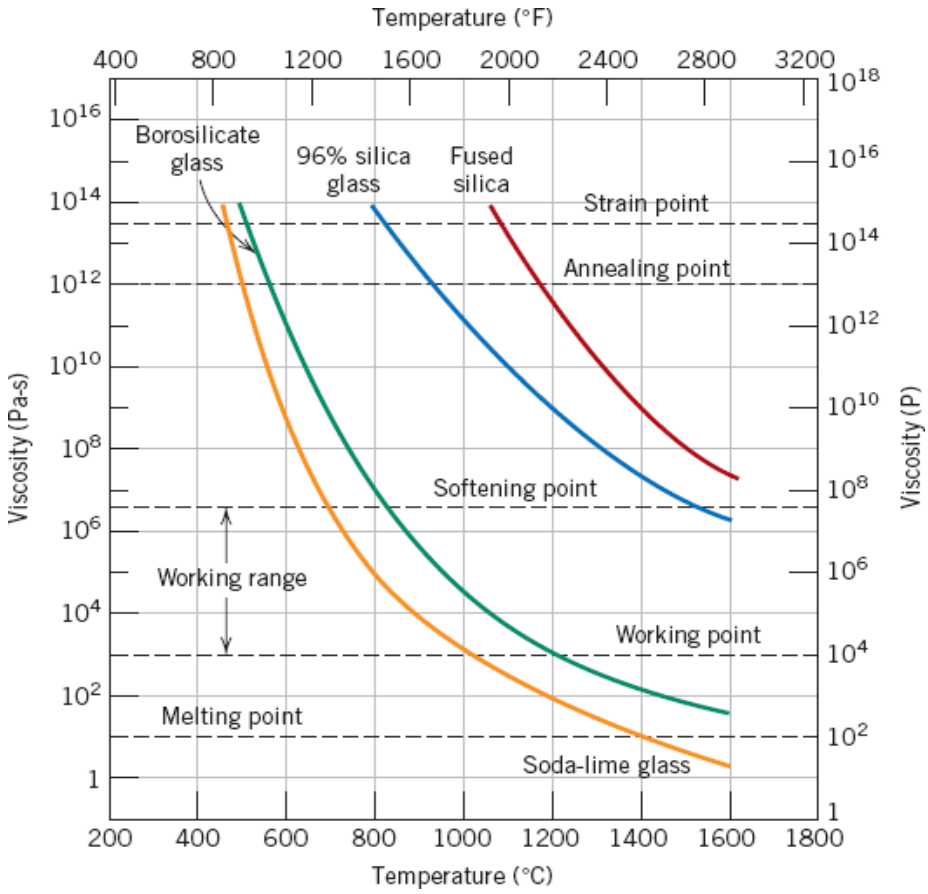
أ) تتوافق **نقطة الانصهار melting point** مع درجة الحرارة التي تكون عندها اللزوجة 10 باسكال- ثانية (100 P)؛ يكون الزجاج سائلًا بما يكفي لاعتباره سائلًا. (حيث P هي وحدة البواز Poise ؛ 1P=10 Pa.s)

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 4×10^7 (4×10^6 Pa - s P)، هي درجة الحرارة القصوى التي يمكن عندها التعامل مع قطعة زجاجية دون التسبب في تغييرات كبيرة في الأبعاد.

د) **نقطة التلدين annealing point:** هي درجة الحرارة التي تكون فيها اللزوجة 10^{12} Pa - s (10^{13} P)؛ عند درجة الحرارة هذه، يكون الانتشار الذري سريعًا بما يكفي لإزالة أي ضغوط متبقية في غضون حوالي 15 دقيقة.

ه) تتوافق **نقطة الانفعال strain point** مع درجة الحرارة التي تصبح عندها اللزوجة 3×10^{13} Pa - s (3×10^{14} P)؛ 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.

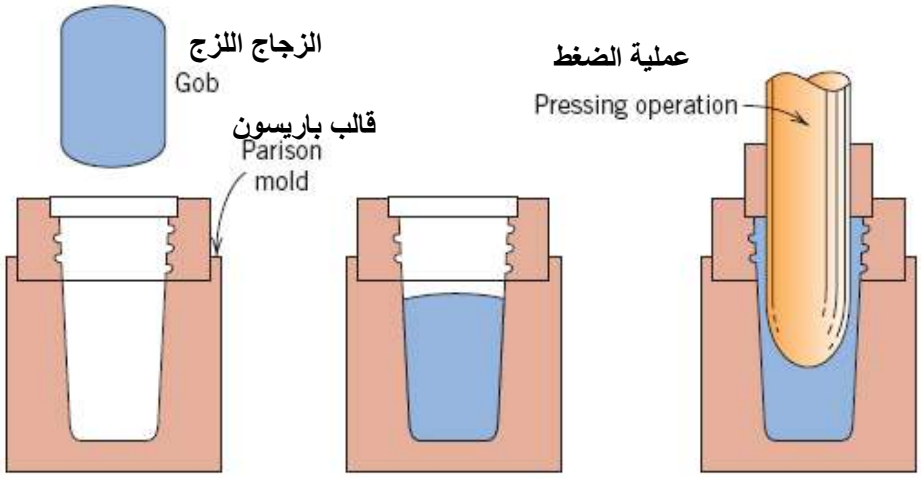
وبطبيعة الحال، فإن درجة الحرارة التي تحدث فيها كل من هذه النقاط تعتمد على تكوين الزجاج. على سبيل المثال، تبلغ نقاط التليين لزجاجات الصودا ليم و 96 ٪ من السيليكا من الشكل حوالي 700 و 1550 درجة مئوية ، على التوالي. أي أنه يمكن إجراء عمليات التشكيل عند درجات حرارة أقل بكثير لزجاج الصودا والجير. تم تصميم 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 Na_2O و CaO كرماد الصودا (Na_2CO_3) والحجر الجيري ($CaCO_3$). بالنسبة لمعظم التطبيقات، خاصة عندما تكون الشفافية البصرية مهمة، من الضروري أن يكون منتج الزجاج متجانسًا وخاليًا من المسام. يتحقق التجانس من خلال

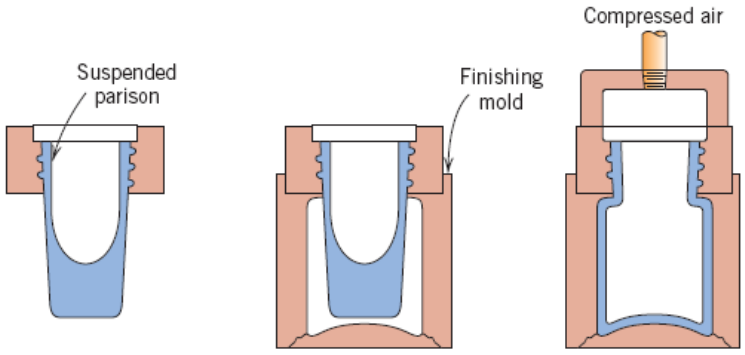
الذوبان الكامل وخلط المكونات الخام. تنتج المسامية عن فقاعات الغاز الصغيرة التي يتم إنتاجها؛ يجب امتصاصها في الذوبان أو التخلص منها بطريقة أخرى، مما يتطلب ضبطًا مناسبًا للزوجة المادة المنصهرة. يتم استخدام أربع طرق تشكيل مختلفة لتصنيع منتجات الزجاج: الضغط، والنفخ، والسحب، وتشكيل الألياف.

يستخدم طريقة **الضغط Pressing** في تصنيع القطع ذات الجدران السميكة نسبيًا 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 انتاج قنينة زجاجية.



الشكل (10.5): استخدام طريقة الضغط في انتاج قنينة زجاجية.

على الرغم من أن بعض **نفخ blowing** الزجاج يتم يدويًا، 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.

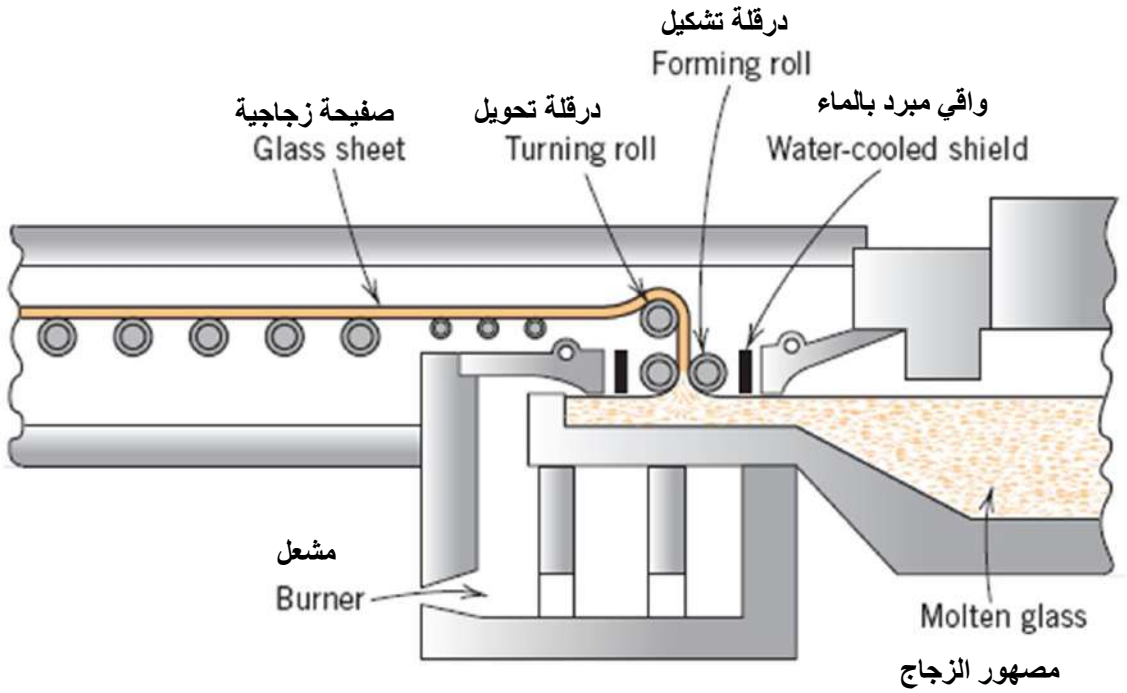


الشكل (10.6):استخدام طريقة النفخ في انتاج قنينة زجاجية.

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 التسطيح 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 بلاتينية. 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.

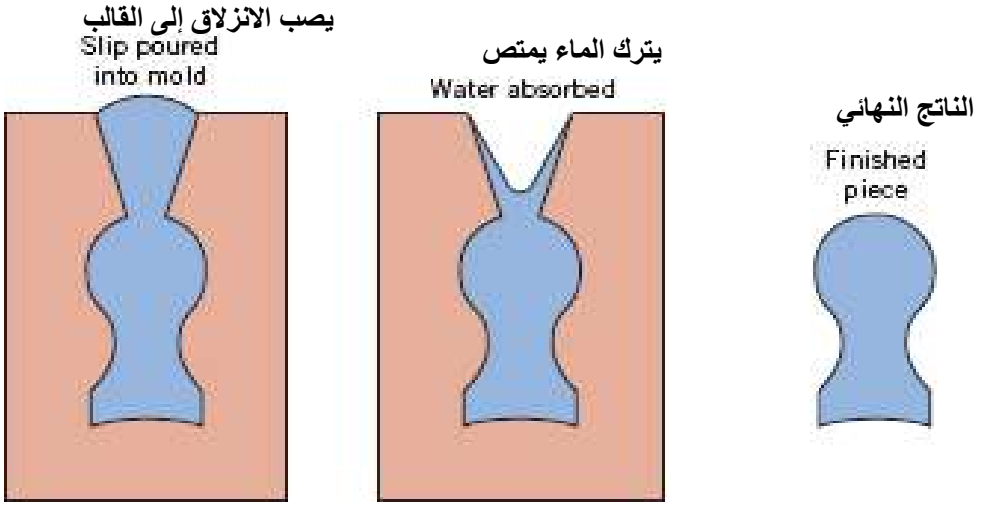
ب) **تقسية الزجاج Glass Tempering:** يمكن تعزيز قوة قطعة الزجاج عن طريق حث إجهادات السطح الضاغطة المتبقية عن قصد. يمكن تحقيق ذلك عن طريق إجراء معالجة حرارية يسمى التقسية الحرارية. باستخدام هذه التقنية، يتم تسخين الأواني الزجاجية إلى درجة حرارة أعلى من منطقة انتقال الزجاج ولكن أقل من نقطة التليين. ثم يتم تبريده إلى درجة حرارة الغرفة في نفاثة 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

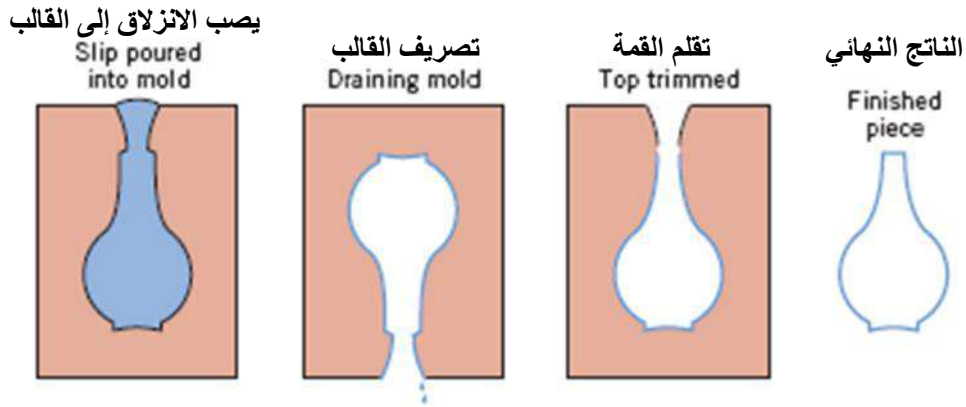
بالنسبة لمنتجات الطين، هناك تقنيتان للتصنيع تستخدمان بشكل متكرر هما **التشكيل المائي والصب الانزلاقي**. بعد التشكيل، يجب أولاً تجفيف الجسم ثم إطلاقه عند درجة حرارة مرتفعة لتقليل المسامية وتعزيز القوة. قد يؤدي الانكماش المفرط أو السريع جدًا إلى التشقق و/أو الالتواء، وقطعة لا قيمة لها. يتم تحقيق التكثيف 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 اللدائنية 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 اخرى 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 باريس)، 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 وتنكمش، ستنسحب (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

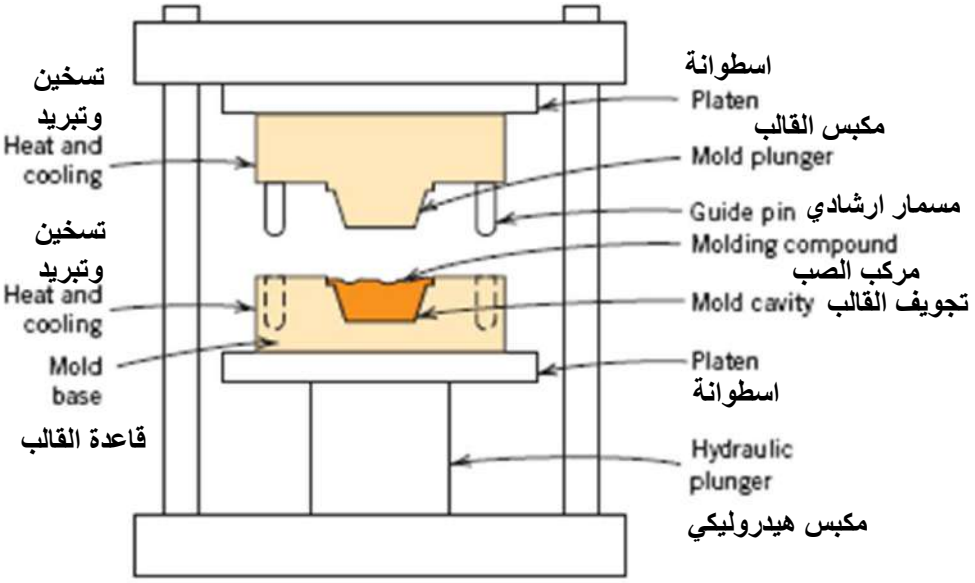
يتم استخدام مجموعة متنوعة من التقنيات المختلفة في تشكيل المواد البوليمرية. تعتمد الطريقة المستخدمة لبوليمر معين على عدة عوامل: (1) ما إذا كانت المادة ملدنة بالحرارة أو متصلدة بالحرارة ؛ (2) إذا كانت ملدنة بالحرارة، فإن درجة الحرارة التي تنعم بها ؛ (3) الاستقرار الجوي للمادة التي يتم تشكيلها ؛ و (4) هندسة 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 أحيانًا 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

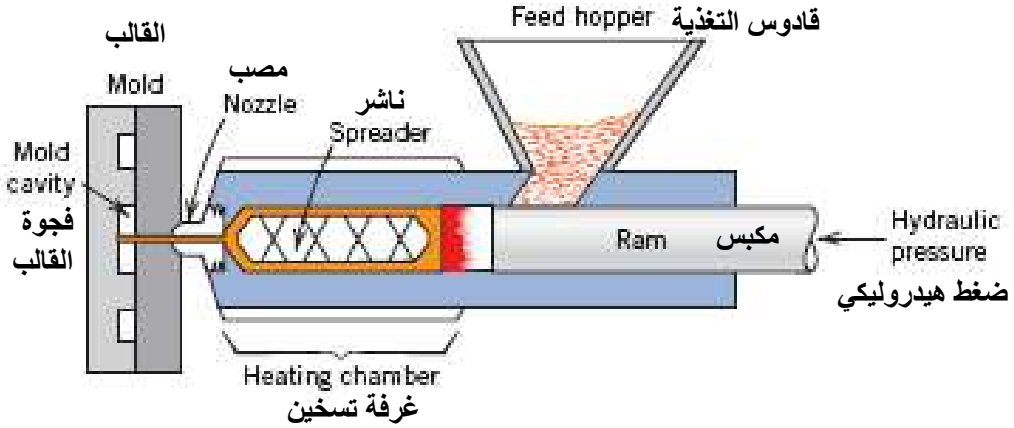
بالنسبة لقولبة الانضغاط، يتم وضع الكميات المناسبة من البوليمر المخلوط جيدًا والإضافات الضرورية بين أعضاء القالب من الذكور والإناث، كما هو موضح في الشكل (10.10). يتم تسخين كلتا قطعتي القالب؛ ومع ذلك، واحدة فقط قابلة للحركة. يتم إغلاق القالب، ويتم تطبيق الحرارة والضغط، مما يتسبب في أن يصبح البلاستيك لزجًا ويتدفق ليتوافق مع شكل القالب.



شكل (10.10): الجهاز المستخدم في القولبة الانضغاطية.

أ) قولبة الحقن Injection Molding

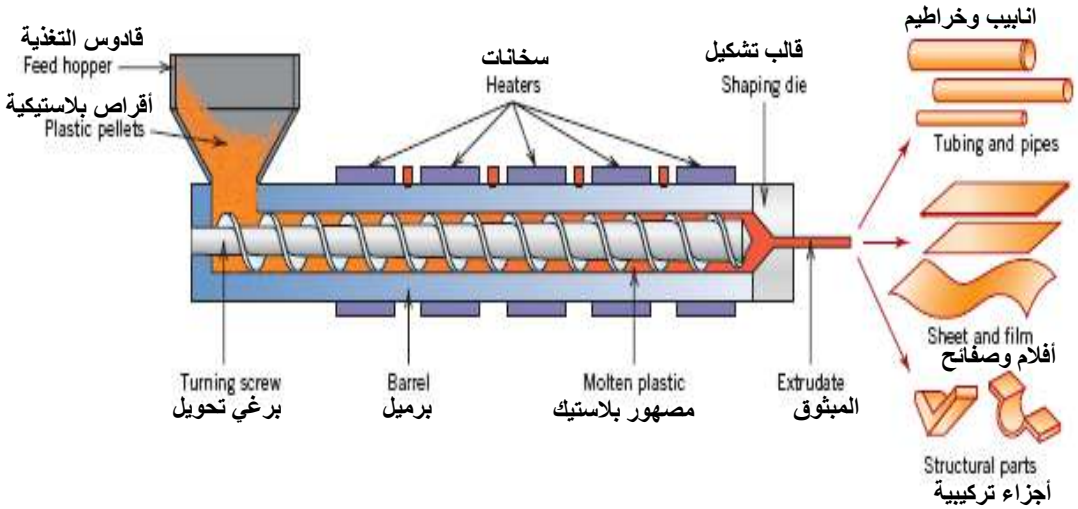
قولبة الحقن (الشكل (10.11)) هي التقنية الأكثر استخدامًا لتصنيع المواد البلاستيكية الحرارية. يتم تغذية الكمية الصحيحة من المواد الكروية من قادوس التغذية إلى الأسطوانة عن طريق حركة الكباس أو المكبس. يتم دفع هذه الشحنة إلى الأمام في غرفة التدفئة حيث يتم دفعها حول الموزعة وذلك لجعل الاتصال أفضل مع الجدار 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 المنافيخ أو رذاذ الماء أو الحمام.



شكل (10.12): رسم تخطيطي لجهاز البثق (الباثق).

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

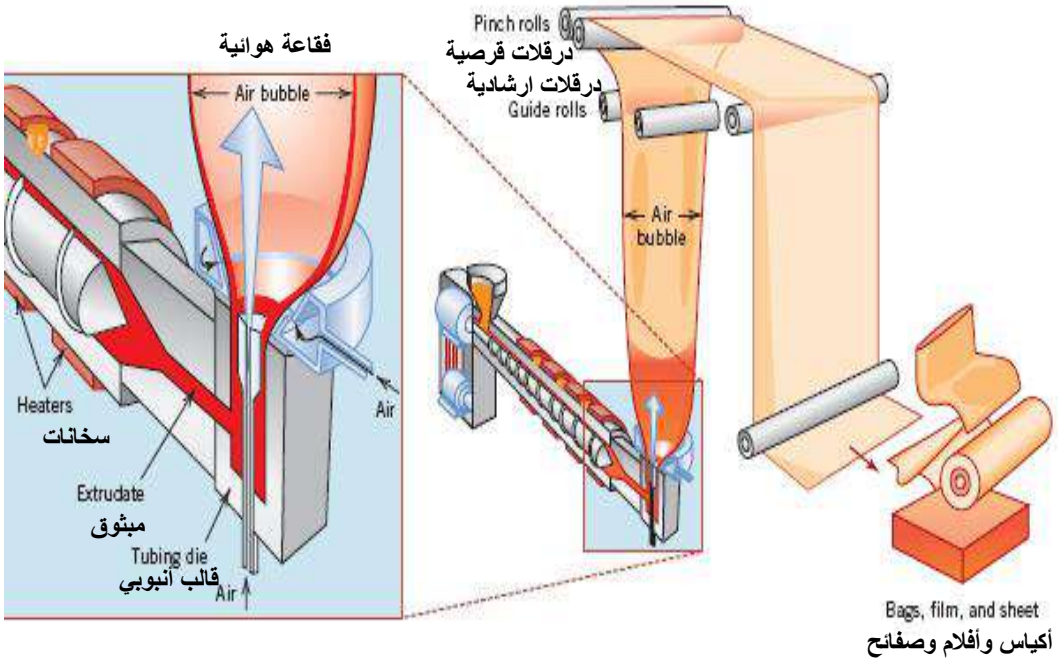
جدران الأنبوب على التوافق مع ملامح القالب. بالطبع يجب تنظيم درجة حرارة ولزوجة الباريسون بعناية.

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 للصلب 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.

[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. Tyliszczak, 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/smll.202101584

دار السعيد للطباعة والنشر
Al-Saeed Publishing & Printing House

نبذة عن الكتاب

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.

About the Book

The book is divided into ten chapters, each addressing a major category of materials and their associated phenomena. The introductory chapters—on the structures of metallic crystals, ceramic crystals, and polymers—establish the fundamental principles of atomic arrangement and bonding that determine material properties. Subsequent chapters, dedicated to crystal defects and polymer crystallinity, discuss the impact of defects and molecular organization on physical and mechanical .properties

حقوق الطبع محفوظة لدى دار السعيد للطباعة والنشر – جامعة السعيد، تعز – اليمن.
Copyrights Preserved at Al-Saeed Printing & Publishing House, Al-Saeed University, Taiz – Yemen

967-2026-1-2515-3

سلسلة الكتب والمناهج الأكاديمية