

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

خليفة فاطمة الزهراء

خدران شافية

يوم: 26/09/2020

دراسة البنية المجهرية لبعض الكاولن المحلية KT2
بطريقة واران افرباخ (Warren Averbach)

لجنة المناقشة:

رئيس	أ. مح ب جامعة محمد خيضر بسكرة	بوخميس بوديرة
مقرر	أ. مح ب جامعة محمد خيضر بسكرة	العاقل عبد الغاني
مناقش	أ. مح ب جامعة محمد خيضر بسكرة	شوية فاتح

السنة الجامعية: 2019 - 2020

أهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على النبي المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد:
الحمد لله الذي وفقنا لتأمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد
والنجاح بفضلته تعالى مهداة:

إلى صاحب السيرة العطرة والفكر المستنير إلى من علمني أن الدنيا كفاح وملاحها العلم
والمعرفة، إلى الذي لم يخجل عليّ بأحد يعرفني أبي الغالي،

إلى من وضعني على صفي الحياة، وخصني رابح الخاش، إلى من شاركني أفراحى و
أحزاني إلى أحمل انتسامة في حياتى أمي الغالية،

إلى كل العائلة الكريمة.

إلى كل رفقات المشوار اللاتي فاستمنى رعايتهن الله ووفقهن.

إلى كل من كان لهم أثر على حياتى.

إلى كل من أحبه قلبى وسسهم قسرى

تشكرات

الحمد لله رب العالمين و الشكر كبير لله الذي أنعم علينا و يسر لنا إتمام هذا العمل. لا يسعني إلا أن أتقدم بالشكر الخالص إلى الذي تفضل بإشرافه على هذا العمل، الأستاذ الفاضل العاقل عبد الغاني كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة الأستاذ بوخميس بوديرة والأستاذ المناقش شوية فاتح.

ثناء وشكر معتبر إلى كل من ساعدنا على إتمام هذه المذكرة وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة من قريب أو من بعيد.

شكر خاص إلى جميع أفراد الأسرة والأصدقاء والزملاء.

إلى كل هؤلاء تحية شكر وتقدير و عرفان.

الفهرس

الفهرس

2	الفهرس
4	قائمة الأشكال
5	قائمة الجداول
8	مدخل عام

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات

10	1-1- المقدمة
11	2-1- تعريف الخزفيات
11	3-1- أنواع المواد الخزفية
12	1-3-1- الخزفيات التقليدية
12	2-3-1- الخزفيات التقنية عالية الجودة
13	4-1- الخصائص العامة للخزفيات
13	1-4-1- الرابطة الكيميائية
13	2-4-1- الخصائص الحرارية
13	1-2-4-1- درجة الانصهار
14	2-2-4-1- الناقلية الحرارية
14	3-2-4-1- التمدد الحراري
15	3-4-1- الخصائص الميكانيكية
15	4-4-1- الخصائص الإلكترونية
15	5-4-1- الخصائص الضوئية
16	5-1- لمحة عن المواد الصلصالية
16	1-5-1- أنواع الغضار
17	2-5-1- الغضار الكاولينيتي
17	6-1- الكاولينيت
18	1-6-1- التركيب الكيميائي
18	2-6-1- البنية البلورية
19	3-6-1- بعض خصائص الكاولينيت

الفصل الثاني

انعراج الأشعة السينية في البلورات

- 22.....1-II - مقدمة
- 22.....2-II - انعراج الأشعة السينية (ظاهرة الحيود)
- 22.....1-2-II - شرح ظاهرة انعراج الأشعة السينية
- 23.....2-2-II - قانون براغ
- 24.....1-2-2-II - شرط تحقيق قانون براغ
- 24.....3-II - بعض العوامل والمؤثرات على عرض خط الانعراج
- 25.....1-3-II - الأبعاد البلورية
- 25.....2-3-II - العيوب الشبكية
- 26.....3-3-II - بعض المؤثرات الأخرى على عرض خط الانعراج
- 27.....4-II - حساب بعد الحبيبات
- 27.....1-4-II - الصيغة الرياضية لعلاقة شرر
- 27.....1-1-4-II - الطول الموجي للأشعة السينية
- 28.....2-1-4-II - ثابت شيرر k
- 28.....3-1-4-II - عرض خط الطيف عند نصف الارتفاع
- 28.....2-4-II - حدود تصنيف علاقة شيرر Scherrer
- 28.....3-4-II - علاقات أخرى تستعمل في حساب بعد الحبيبات
- 28.....1-3-4-II - معادلة شيرر المعدلة
- 29.....2-3-4-II - معادلة وليامسون - هول Williamson-Hall
- 30.....5-II - طريقة واران لقياس العرض
- 31.....6-II - قيم الدالة الحقيقية $(\xi - \varepsilon)$ لأهداب الانعراج (Convolution)
- 32.....7-II - تحليل فورييه لشكل الخطوط
- 33.....8-II - طريقة واران - افرباخ

الفصل الثالث

دراسة المادة الأولية والطرق التجريبية المتبعة

- 37.....1-III - انعراج الأشعة
- 37.....1-1-III - تحضير عينة الكاولن

- 37.....III-1-2- حفظ معطيات الانعراج.
- 37.....III-2- المخطط المرجعي
- 38.....III-1-2- خصائص مخطط الانعراج المرجعي للكوارتز.
- 39.....III-2-2- تصحيح لورنتز لأهداب مخطط الانعراج.
- 39.....III-3- تحليل البنية المجهرية للكاولن KT2.
- 40.....III-1-3- مختلف مستويات الانعراج الموجودة في الكاولن KT2.
- 40.....III-2-3- مخطط الانعراج الكاولن KT2.
- 41.....III-1-2-3- حساب الدالة الحقيقية لأهداب مخطط الانعراج.
- 43.....III-2-2-3- تمثيل مخطط ويليامسون هول للكاولن KT2.
- 44.....III-3-3- حساب البعد البلوري و الإجهاد للكاولن KT2.
- 44.....III-1-3-3- حساب الإجهاد.
- 45.....III-3-1-3- بطريقة ورنان أفرباخ.
- 50.....III-3-1-3- باستخدام مخطط ويليامسون هول.
- 50.....III-3-3-2- حساب البعد البلوري للكاولن KT2.
- 50.....III-3-3-1-2- بطريقة ورنان أفرباخ.
- 52.....III-3-3-2- باستعمال مخطط ويليامسون هول.
- 53.....III-3-3-3- توزيع بعد الكاولنيت الموجودة الكاولن KT2.
- 54.....III-4-3- البعد الغالب.

قائمة الأشكال

- 18.....I-1- البنية البلورية الكاولينيت.
- 19.....I-2- يمثل البنية الرباعية (أ) والثمانية (ب).
- 22.....II-1- رسم تخطيطي لتداخل الأشعة السينية.
- 23.....II-2- رسم تخطيطي لانعراج الأشعة السينية.
- 25.....II-3- رسم تخطيطي للأبعاد البلورية.
- 26.....II-4- رسم تخطيطي لتأثير البلورية على المستويات الشبكية.
- 28.....II-5- العرض عند منتصف القمة الأعظمية (FWHM).
- 29.....II-6- معادلة شرر المعدلة، حيث رسم البيان $\ln(B)$ بدلالة $\ln(1/\cos\theta)$.
- 30.....II-7- رسم البيان $\beta\cos\theta$ بدلالة $\sin\theta$.

- 8-II 31.....I = I_{max}exp(-αφ²) منحني الخطأ
- 9-II 35رسم العلاقة بين A(L) مع h₀² (أ) و العلاقة بين A(L) مع L (ب).
- 1-III 37مخطط الانعراج الأشعة السينية للكوارتز.
- 2-III 39.....تصحيح لورنتز لأهداب الكاولن KT2
- 3-III 39.....مختلف أطوار الكاولن KT2
- 4-III 40.....مخطط الانعراج للكاولن KT2
- 5-III 42.....الهدب (001) الحقيقي للكاولن KT2
- 6-III 42.....الهدب (002) الحقيقي للكاولن KT2
- 7-III 43.....الهدب (011) الحقيقي للكاولن KT2
- 8-III 43.....الهدب (003) الحقيقي للكاولن KT2
- 9-III 44.....مخطط ويليامسون هول للكاولن KT2
- 10-III 52.....تغيرات العامل الحقيقي لفورييه A^S(I) كدالة ل L

قائمة الجداول

- 1-I 11.....بعض أنواع الخزفيات
- 2-I 13.....القيم النوعية لخصائص بعض المعادن و الخزفيات التقنية المستخدمة كأدوات قاطعة أو .
- 3-I 13.....طاقة الرابطة لبعض المركبات
- 4-I 14.....درجة حرارة انصهار وكثافة بعض المواد
- 5-I 14.....الخصائص الحرارية لبعض المواد الخزفية
- 6-I 15.....خصائص بعض الخزفيات
- 7-I 17.....أنواع الغضار
- 8-I 18.....التركيب الكيميائي للكاولنيت
- 9-I 20.....أهم خصائص الكاولينيت
- 1-III 38.....متغيرات مختلف الأهداب الانعراج للكوارتز
- 2-III 40.....مستويات الانعراج الموجودة في الكاولن KT2
- 3-III 41.....متغيرات حقيقية للكاولن KT2
- 4-III 45.....قيم معاملات فورييه الحقيقية A(I, s_n) والخيالية B(I, s_n) للكاولن KT2
- 5-III 47.....قيم معاملات فورييه الحقيقية A(I, s_n) والخيالية B(I, s_n) للكاولن KT2
- 6-III 49.....قيم الإجهادات الناجمة عن مستويات الانحراف (hkl)
- 7-III 50.....قيم المكون A^S(I)

ملاظمت عام

مدخل عام

يعتبر الخزف أولى محاولات الإنسان للصناعة. وعندما نفكر في صناعة الخزف يتبادر إلى الذهن أنها واحدة من الموضوعات المهمة جدًا في حياة الإنسان للاستخدامات اليومية والتي تتمثل في الأواني المنزلية والأدوات الصحية وأدوات البناء مثل الطوب الحراري. السقوف الفخارية (المارسيليا) والبلاط، وسيراميك الكهرباء ومواسير المياه.

ظل الخزف بدائيًا حتى أواخر القرن الثامن عشر عندما قامت البحوث في الكيمياء الغروية والمحاليل المعلقة واللازبية ودراسة عوامل الصهر، وما إلى ذلك من الموضوعات الأساسية التي تقوم عليها الصناعات الخزفية، فأظهرت خبايا الأسرار العلمية ليتداولها كل من يعنى بأمر الخزف وصناعته.

وقد توصلت تلك البحوث إلى مستويات تطبيقية مفيدة لصناعة الخزف، حتى أصبح من الصناعات العالمية. وعمت منتجاته نواحي الحياة الضرورية والكمالية في كل مكان فأخذت تزود الإنسان وتسد احتياجاته. وكذلك أصبح الخزف من الضروريات الأساسية في الصناعات من حراريات وعوازل إلى مكثفات وأوعية وأدوات للمعامل والمصانع.

ساهم الخزف في التطور العلمي في حل كثير من المشكلات في سبيل استقلال الطاقة النووية كما في صناعة النظائر المشعة والعناصر المختلفة وغيرها من طرق استقلال تلك الطاقة الجبارة في السلم والحرب على حد سواء.

إن الهدف من هذا البحث هو قياس قيمة البعد والإجهاد لمادة خزفية ألا وهي مادة الكاولان KT_2 ، وذلك باستعمال علاقتين وهما: طريقة واران أفرباخ وويليامسون هول. حيث ينقسم هذا البحث إلى ثلاثة فصول :

الفصل الأول: عبارة عن عموميات حول الخزفيات نتناول فيه أهم خصائص المواد الخزفية، وكذلك بنيتها وطبيعتها، ولمحة عن المواد الصلصالية.

الفصل الثاني: خصص الفصل الثاني للتعرف عن انعراج الأشعة السينية في البلورات وبعض العوامل والمؤثرات على عرض خط الانعراج، والتعرف على علاقات تستعمل في حساب البعد والإجهاد.

الفصل الثالث: سوف نتطرق إلى دراسة المادة الأولية وتحليلها بالأشعة X لتحديد بعض الخصائص ليتم حساب البعد والإجهاد.

الفصل الأول:

عموميات حول الخزفيات



يشتمل هذا الفصل على تعريف الخزفيات
وأهم خصائصها و بنيتها وطبيعتها.

I-1- المقدمة:

قال الله تعالى: (" فاستفتهم أهم أشد خلقا أم من خلقنا إنا خلقناهم من طين لازب") سورة الصافات الآية: (11).

وقال الله تعالى: (" ولقد خلقنا الإنسان من سلالة من طين") سورة المؤمنون: الآية (12).

وقال الله تعالى: (" الذي أحسن كل شيء خلقه وبدأ خلق الإنسان من طين") سورة السجدة: الآية (7).
فدلالة الآيات الكريمة تبين أن الخالق تبارك و تعالى اختار مادة الطين لخلق الإنسان، ما لهذا الطين من أهمية ومكانة و خصوصية في مكوناته الفيزيائية والكيميائية وتحمل كافة الظروف الطبيعية وتقلباتها ومزال العقل البشري حائر في التوصل إليها وسبر أغوارها، مما جعل الإنسان مندفعاً ومقبلاً على استخدام الطين في كافة احتياجاته في البناء والعمارة والرسم والنحت.

إن لفظ الخزف أو السيراميك مشتق من الكلمة اليونانية كيراميكوس (keramikos) والذي يعني المعالجة الحرارية للمواد الأولية الصلصالية [1]، وتعرف كذلك بالمواد الفلزية التي هي لا عضوية ولا معدنية، والمتوفرة في الطبيعة على نطاق واسع، ويعتبر الخزف والأواني الخزفية من أولى المواد التي صنعها الإنسان عن طريق تحويل المادة الأولية، أغلب الخزفيات عبارة عن أكاسيد ملتحمة بروابط أيونية أو تكافئية: لديها خصائص عامة متعلقة بهذين النوعين من الروابط والبنية الذرية للمادة [1] مثل: المواد المتعددة البلورات والمواد ذات البلورة الواحدة والمواد الغير بلورية والطبقات السميكة والدقيقة والألياف وغيرها، ومن ذلك يتضح أن مفهوم علم الخزف لم يعد يقتصر على تلك المفاهيم الشائعة التقليدية وإنما أصبح أكثر تطوراً وأهمية وأصبحت مجالات الاستفادة من الخزف عديدة و متسعة جدا بحيث يدخل فيها الخزف بشكل أساسي ومن هنا تم تقسيم منتجات الخزفيات تبعاً لخصائصها الفيزيائية و الكيميائية إلى:

1- منتجات كهربائية

2- منتجات مغناطيسية

3- منتجات نووية

4- منتجات بصرية

5- منتجات ميكانيكية

6- منتجات حرارية

7- منتجات كيميائية

8- منتجات بيولوجية

9- منتجات بيئية

I-2- تعريف الخزفيات:

تشمل الخزفيات مجالاً واسعاً من المواد، ولهذا فإنه من الصعب إعطاء تعريف دقيق و مختصر لها. رغم ذلك فإن التعريف المتداول هو أن الخزفيات عبارة عن مواد حرارية صلبة لا هي عضوية و لا معدنية. يتم الحصول عليها من المواد الأولية بعد المعالجة الحرارية [2]، وأهم ميزة تمتاز بها هي الخاصية البلاستيكية أي أنها قابلة للتشكيل [3]، أما بنية الخزفيات فهي جد متعددة، أبسطها احتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب بلوري أو زجاجي، و أعقدها على شكل مركب مكون من تجاوز عدة أطوار غير متلائمة، تتشكل الخزفيات عموماً عن طريق المعالجة الحرارية التي تؤدي إلى تحسين بعض خصائصها [3].

وتمر عملية تحضيرها بثلاثة مراحل أساسية هي [2]:

أ: سحق المواد الأولية و مجانستها.

ب: التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلاً معيناً).

ج: التكتيف عن طريق المعالجة الحرارية.

إذن تكنولوجيا الصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حرارياً، وهي أهم ميزة تميزها على باقي الصناعات الأخرى.

توجد الخزفيات على أشكال مختلفة مركبة أو بسيطة، أكاسيد و نتريدات و كربيدات و بوريدات أنظر الجدول (I-1) [2].

الجدول (I-1): بعض أنواع الخزفيات [2].

SiC·B ₄ C	كربيدات
Si ₃ N ₄ ·AiN·TiN·BN	نتريدات
ZrO ₃ ·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·MgO·TiO ₂	أكاسيد بسيطة
2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	كورديريت
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	ميليت
CaOAl ₂ O ₃ ·2SiO ₂	الأنورثيت

I-3- أنواع المواد الخزفية:

يغطي مفهوم المواد الخزفية طيفاً واسعاً من المواد. حديثاً تم الاصطلاح على تقسيمها إلى قسمين أساسيين: الخزفيات التقليدية والخزفيات التقنية العالية الجودة.

I-3-1- الخزفيات التقليدية:

تتمثل عادة في مركبات سليكاتية أو ألوموسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية [4]. مثل الكاولان والفلدسبات و الكوارتز (الرمل)...الخ. تعتبر الخزفيات التقليدية هشة بسبب احتوائها على مسامات (Pores) وشقوق (Cracks) زيادة على هذا عامل مرونتها ضعيف بسبب نسبة الأطوار الزجاجية. تتضمن هذه الخزفيات الصناعات الصلصالية، والسلسات الزجاجية، و الإسمنت. ويتمثل عادة في المنتجات الخزفية التي تحتوي على الطين (clays) بنسبة تقرب 20% إلى 100% و يصطلح عليه أحيانا بالمصطلحات التالية:

❖ **الفخار:** مصطلح عام لكل الخزفيات التي لا تستخدم للأغراض المنزلية التركيبية والتقنية والحرارية.

❖ **الأواني الخزفية:** تشمل القطع الخزفية المزججة أوالمسامية (الغير مزججة) المصنعة أساسا من الطين، وتتضمن القطع الفنية، أدوات المطبخ، أدوات الأفران، أدوات المائدة والبلاط.

❖ **الخزف الحجري:** يشمل القطع الخزفية المزججة (vitreouse) أو القريبة من حالة التزجج (simivitreouse) وتُصنع من الطين الناري الغير حراري .

❖ **الخزف الصيني:** يتمثل في القطع الخزفية ذات اللون الأبيض أو الرمادي الفاتح ما بعد الحرق. تشمل المواد الخزفية المزججة والتي تكون فيها امتصاصية السوائل بعد الحرق صفرا أو قليلة جدا، و تستخدم في القطع الفنية، الأفران، السلع الصحية وأدوات المائدة.

❖ **البورسيلين:** هي الخزفيات المزججة، والغير المزججة المتكونة من الطين الصيني، ورمل الكوارتز، والفلدسبار، يستخدم البورسيلين في أغراض تقنية عديدة مثل صناعة حاوية المطحنة، العوازل الكهربائية وصناعة القطع المقاومة للمحاليل الكيميائية [5].

I-3-2- الخزفيات التقنية عالية الجودة:

أساسا هي مركبات لا سليكاتية، عالية النقاوة، حضرت انطلاقا من مواد أولية مرت على عدة معالجات كيميائية وحرارية أغلب هذه المركبات عبارة عن مركبات ثنائية (Si_3N_4 ، SiC ، Al_2O_3 ، TiO_2 ... إلخ). أو تركيب لعدة مركبات ثنائية مثل الميليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) والكوردريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) والآنورثيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$)... إلخ.

في بعض الأحيان يُطلق مصطلح الخزف (الخزف المتطور) على المنتجات الخزفية المستخدمة في التطبيقات المهمة مثل الكهربائية، المغناطيسية الضوئية، الكيميائية، الحرارية، الميكانيكية، البيولوجية والنووية [5]، مثل الماس (C) و كربور التيتان (TiC) و كربور السيلسيوم (SiC) و الألومين (Al_2O_3) و الكوارتز (SiO_2) و السيليس في طور زجاجي.

ويخلص الجدول (2-I) أنواع الخزفيات التقنية وبعض خصائصها على التوالي:
الجدول (2-I): القيم النوعية لخصائص بعض المعادن و الخزفيات التقنية المستخدمة كأدوات قاطعة أو كاشطة [1].

المادة و التركيب	صلادة كنوب	معامل المرونة (GPa)	مقاومة الضغط (MPa)	درجة الانصهار أو التفكك (°C)
الماس (C)	8000	930	7000	>3000
كربور التيتان (TiC)	3100	350	2800	3100
كربور السيلسيوم (SiC)	3000	400	1000	2400
الألومين (Al ₂ O ₃)	2100	350	3000	2050
الكوارتز (SiO ₂)	1000	54	1200	1710
السيليس في طور زجاجي	550	72	700	1600

I-4- الخواص العامة للخزفيات:

I-4-1- الرابطة الكيميائية:

هي المسؤولة عن تماسك المواد، وتملك الخزفيات رابطة كيميائية قوية ذات طبيعة تكافئية أو أيونية حيث تلعب الروابط دورا كبيرا في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الخزفية [6]، مثل الصلابة العالية والخمول الكيميائي واللدونة، هذا الترابط القوي يؤثر أيضا على الخواص الكهربائية والحرارية.

الجدول (3-I): طاقة الرابطة لبعض المركبات [7].

الرابطة	Si-C	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (eV)	3.38	2.30	4.60	4.55	3.60

I-4-2- الخواص الحرارية:

I-4-2-1- درجة الانصهار:

في ميدان الخزفيات نجد مواد درجة انصهارها تفوق 2000 °C، وهي نتيجة لقوة الرابطة الكيميائية والجدول (4-I) يبين درجة حرارة انصهار وكثافة بعض المواد.

الجدول (4-I): درجة حرارة انصهار وكثافة بعض المواد [7].

اسم المركب	الصيغة الكيميائية	درجة الانصهار (°C)	الكثافة (g/cm ³)
أكسيد الألومين	Al ₂ O ₃	2070	3.97
السيليس	SiO ₂	1710	-
أكسيد الكالسيوم	CaO	2600	3.32
أكسيد التيتان	TiO ₂	1840	4.24
كروميت الكالسيوم	Ca O - Cr O ₃	2160	3.22
ألومين الباريوم	Ba O – Al ₂ O ₃	2000	3.99

I-4-2-2- الناقلية الحرارية:

الناقلية الحرارية λ (تقاس في الوحدات الدولية ب: W/m. k) تمثل التدفق الحراري على وحدة السطح، وهي متعلقة بالسعة الحرارية (c)، كمية وسرعة الحاملات الحرارية (إلكترون أو فوتون) (v)، المسار الحر الوسطي (l).

بالإضافة إلى درجة الانصهار العالية وبسبب الغياب شبه التام للإلكترونات الحرة، فإن الخزفيات عازلة حرارياً بصفة عامة.

I-4-2-3- التمدد الحراري:

التمدد الحراري في الخزفيات متعلق في الغالب بالبنية الداخلية للمادة، فالأكاسيد مثل: (MgO، Al₂O₃) تملك بنية مترابطة، هذه البنية تنتج تمعداً حرارياً كبيراً، فهي حساسة جداً للإجهاد الحراري، وعلى العكس فالتمدد الحراري ضعيف جداً عند الخزفيات التكافئية (غير مؤكسدة)، حيث تمتص الاهتزازات على مستوي الفراغات البينية، وتمتاز المواد من نوع الميليت بتمدد حراري ضعيف [1]، ويلخص الجدول (5-I) قيم التمدد و الناقلية الحرارية لبعض المواد الخزفية.

الجدول (5-I): الخصائص الحرارية لبعض المواد الخزفية [8].

المركب	الناقلية الحرارية λ (W/m.K)	التمدد الحراري α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	مقاومة الصدم الحراري T _c (C°)
Al ₂ O ₃	25	7.6	220
SiC	110	4.4	340
AlN	180	3.9	225

I-4-3- الخصائص الميكانيكية:

إن قوة الرابطة الكيميائية لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن وبالتالي تكون بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة، أقل من القوة اللازمة لكسرها [9]). لذا تمتلك الخزفيات قيما عالية من معاملات المرونة مقارنة مع المعادن الأخرى [10].

الجدول (I-6): خصائص بعض الخزفيات [11].

الخصائص الميكانيكية	معامل المرونة (GPa)	مقاومة الضغط (MPa)	اجهاد الشد σ_r (MPa)	معامل الصلابة (MPa.m ^{1/2})	الخزف
الماس	1050	5000	-	-	
الألومين	380	3000	400-300	3.5	
كربور السيليسيوم	410	2000	500-200	-	
نيترو السيليسيوم	310	1200	850-300	4	
الزيركون	200	2000	500-200	12-4	

I-4-4- الخصائص الإلكترونية:

نجد في ميدان الخزفيات ثلاثة أصناف من المواد، مواد عازلة و مواد نصف ناقلة وأخرى ناقلة ضمن شروط معينة، لكن بصفة عامة معظم الخزفيات نواقل كهربائية رديئة مقارنة بالمعادن نتيجة للطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية – تساهمية).

I-4-5- الخصائص الضوئية:

أيونات المعادن الانتقالية لها دورا كبير في إعطاء الألوان للخزفيات. فمثلا الألومين أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالوردي بوجود نسبة ضئيلة جدا من (Cr₂O) [1]. كما أن بعض الخزفيات تمتلك خصائص كهروضوئية تسمح بتحويل إشارة ضوئية إلى إشارة كهربائية والعكس صحيح.

I-5- لمحة عن المواد الصلصالية:

تطلق كلمة صلصال عادة على المادة الأولية للخزف، فالغضار الغنى بالسيلييس (SiO_2) و الألومين (Al_2O_3) أصبح القاعدة الأساسية في ميدان البناء والخزف الصحي، و صناعة المواد الصيدلانية، ذلك أن أغلب الخزفيات نحصل عليها من سيليكات الألومين، و يتكون الغضار غالبا من خليط كبير لمجموعة من المواد ذات أبعاد حبيبية مختلفة و كذلك خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة، فاختيار مادة يتوقف على خصائصها وسلوكها أثناء عملية التصنيع .

إن حجم الحبيبات المشكلة للغضار صغير جدا، حيث يقل قطرها عن $1/200$ من المليمتر [12]، و هذا ما يجعلها سهلة التشكيل عند تبليلها بقدر يسير من الماء. فالمواد الصلصالية بصفة عامة هي عبارة عن سيليكات للألومين المميهة [12]، ومن بين المواد الصلصالية الكاولينيت.

I-5-1- أنواع الغضار:

للغضار خلية أولية رباعية أو ثمانية، هذا النوع من البنى يمثل أكبر الأنواع لجمعه خصائص فيزيائية وكيميائية أكثر خصوصية. إن البنى ذات قاعدة السيليكات الورقية مثلها مثل جميع السيليكات التي لها الايون SiO_4^{-4} ، أين السيليسيوم يكون رباعي بالنسبة للأكسجين (أي تحيط به أربع ذرات من الأكسجين مشكلة رباعي وجوه)، و من المحتمل أن يكون أيون الألمنيوم Al^{+3} رباعي، ويلعب أيضا نفس دور أيون Si^{+4} ، لكن في اغلب الأحيان يكون في مركز الثماني وبالتالي فيمثل ثماني أي تحيط به ست ذرات من الأكسجين مشكلة ثماني وجوه. وهذه ممكنة جداً بسبب أن النسبة القطرية الأيونية للألمنيوم بالنسبة للأكسجين ($r_{\text{Al}^{+3}}/r_{\text{O}^{-2}}$) تساوي إلى 0.430، و هذه القيمة قريبة من القيمة 0.414 والتي هي النسبة الحدودية بين مجال التناسق الرباعي والتناسق الثماني.

إذا من الممكن، تبعاً للترتيب الرباعي ل SiO_4^{-4} (واحتمالياً AlO_4^{-5}) أن نمثل جذر السيليكا بواسطة هذا الرمز $(\text{Si}_{m-x}\text{Al}_x\text{O}_n)^{-(2n+x-4m)}$.

تكون المعادن الصلصالية في غالب الأحيان ضعيفة التبلور و مميهة، وذات أشكال شرائحية أو ليفية، وهي تمثل خلائط معقدة، و تتكون بتعبئة الشرائح فوق بعضها البعض مكونة الطبقات، والبعد الأساسي (d) يختلف من نوع إلى آخر حسب الجدول التالي [13]:

الجدول (7-I): أنواع الغضار [13].

النوع	الصيغة الكيميائية	d (A°)
الكاولينيت	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	7.1
الهالوزايت	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$	10.1
البيروفيليت	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	من 9.2 إلى 9.3
الكلوريت	$(Mg,Fe \dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	14.2

I-5-2- الغضار الكاوليني:

يتكون هذا النوع من الغضار أساسا من الكاولينيت التي يتواجد معها غالبا مركبات أخرى أهمها السيليس الذي يكون على شكل كوارتز، وهو يؤثر كثيرا في الخواص الريولوجية للكاولينيت. يتم تصنيف الغضار الكاوليني غالبا حسب نسبة الألومين التي يحتويها، فالغضار الذي تتجاوز نسبة الألومين به (40%) يستخدم لصناعة المواد الحرارية، وإذا كانت نسبة الألومين اقل من (30%) فهو يستخدم في باقي الصناعات الأخرى (الأواني الفخارية والخزف الصحي).

I-6- الكاولينيت:

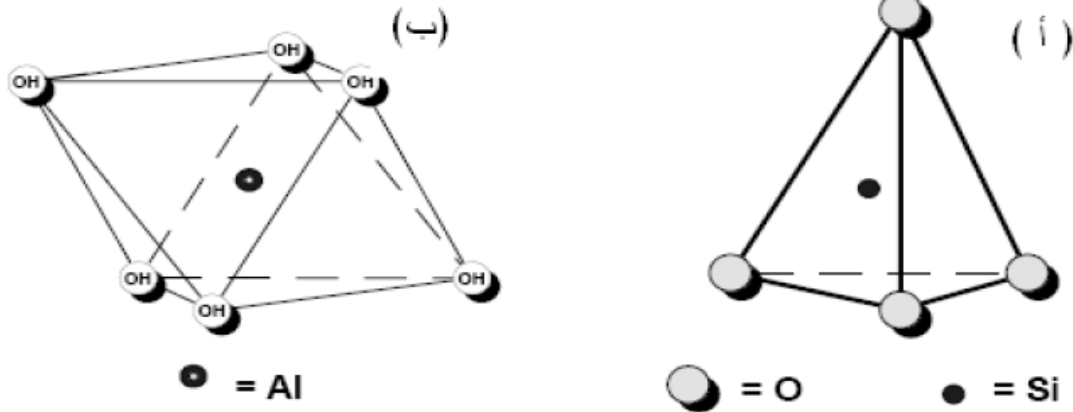
الكاولينيت مادة حرارية درجة انصهارها تقارب $1800^{\circ}C$ في حالتها النقية. لكن وجود بعض المواد معها مثل الميكا (micas) والفلدسبات (feldspaths) يساعد على ظهور الطور السائل أثناء المعالجة الحرارية عند درجات حرارة منخفضة و بالتالي تنخفض درجة انصهارها. وجود بعض المواد العضوية مع الكاولان محتمل وهذا يؤثر على خصائصها الريولوجية وكذلك سلوكها خلال عملية تشكيلها. و الكاولينيت مادة واسعة الانتشار والاستعمال، وتتميز بشكلها الطيني، وهي تتلون كثيرا تبعا لنوع الشوائب المتواجدة بها.

تتواجد الكاولينيت في الطبيعة في هيئة قشور أو ألياف رقيقة وصغيرة جدا معينة أو سداسية الشكل، كما تتواجد عادة في هيئة كتل طينية الشكل إما أن تكون متماسكة أو هشة [12]. وتعتبر الكاولينيت من أهم مكونات الغضار، وهي دائما ثانوية النشأة حيث تنتج من تحلل سيليكات الألومنيوم، كما تتواجد الكاولينيت في التربة مختلطة مع الكوارتز وهي تستعمل في صناعة الخزف والطوب، أما اسمها فهو مشتق من كلمة صينية وهو أسم تل بالصين [14].

فالرباعية تحصر في غالبية السيليكات وهي مكونة من رباعي سيلكون أكسجين وفي مركز الرباعي توجد ذرة سيلكون (Si^{+4}) الشكل (I-2-أ) وفي كل رأس توجد ذرة أكسجين (O^{-2}) ونتيجة لوجود أربع ذرات أكسجين فتوجد هناك زيادة في التكافؤ السليبي الذي يشترك في الرابطة، أما في الخزفيات فتكون الرباعيات (SiO_4) مرتبة طبقات رباعية، مشكلة بذلك رباعيات مرتبة على مستوى أين تكون المراكز موزعة على رؤوس السداسي.

إن التركيبية المتوسطة للرقاقة والتي تتشكل بتجاوز السداسيات هي $[(Si_2O_5)^{-2}]$ ، وإذا افترضنا أن هذين التكافؤين السالبين يكونان مشبعين ب (H^+) فإن الطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محدودة يكون بالشكل التالي: $6O, 4Si, 4OH$.

أما الثمانية فتتجم عن الألومين $Al_2(OH)_4$ المميه فكل أيون Al^{+3} يوجد متوضعا في مركز الثماني الشكل (I-2-ب) إن الطبقات الثمانية تكون مشكلة ثمانية مرتبة على الوجه، مراكزها مقسمة إلى رؤوس الشبكة المستوية، ورقاقة الأليمين المميه تتكون من طبقة مركزية ثمانية لأيون Al^{+3} وطبقتين لأيون (OH^-) متوضعة تناظريا، وبالتالي فالطراز البلوري الذي يتكرر بصورة غير محدودة فيكون على الشكل التالي: $6OH, 4Al, 6OH$.



الشكل (I-2): يمثل البنية الرباعية (أ) والثمانية (ب).

I-6-3- بعض خصائص الكاولينيت:

يمكن تلخيص أهم خصائص الكاولينيت في الجدول التالي:

الجدول (9-I): أهم خصائص الكاولينيت [14].

الخاصية	الوحدة	القيمة
الكتلة الحجمية	(g / cm ³)	2.63 - 2.6
الصلادة	(Mohs)	2.5 - 2
معامل التمدد الخطي (20-)	(K ⁻¹)	10 ⁻⁶ . (7-5)
الناقلية الحرارية	(cal / cm.s. C°)	10 ⁻³ . (5-4)
درجة حرارة الاستعمال	(C°)	1700
مقاومة الشد	(kg / cm ²)	210 _ 50

الفصل الثاني:

انعراج الأشعة السينية في

البلورات

يشمل هذا الفصل على:

● انعراج الأشعة السينية وبعض العوامل

والمؤثرات على عرض خط الانعراج.

● علاقات تستعمل في حساب بعد

الحيبيات.

II-1-1- مقدمة:

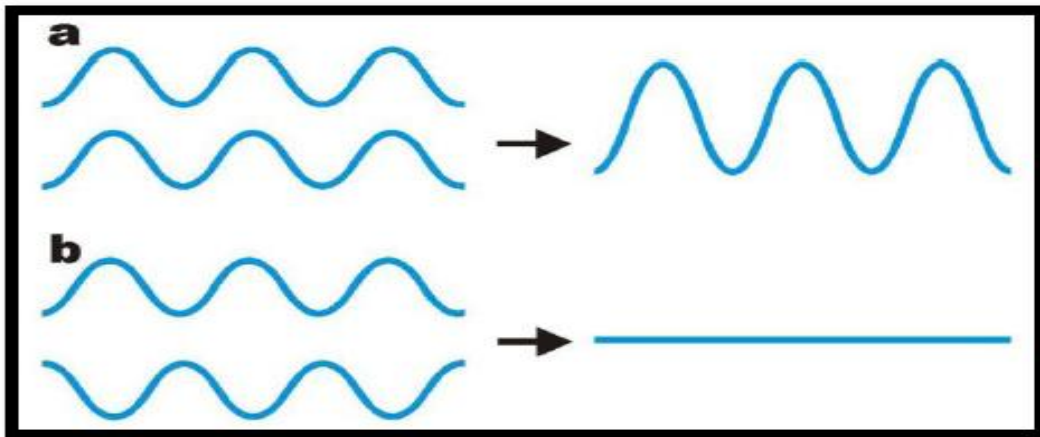
من المعلوم أنه لرؤية الأشياء المحيطة بنا بالعين المجردة نحتاج إلى الضوء المرئي، وإذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب الذرات في المادة، أو الأيونات و الجزيئات في بلوراتها، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية، عموما المادة في معظم حالاتها عبارة عن جسم متعدد البلورات مكونة من عدد كبير من البلورات الأحادية، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات بينية تدعى بالمسافات المستويات الشبكية d_{hkl} حيث hkl قرائن ميلر، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ.

II-2- انعراج الأشعة السينية (ظاهرة الحيود):

يعتبر حيود الأشعة السينية طريقة عالمية لتحديد طبيعة وبنية الأجسام المتبلورة بحيث لا تطلق هذه الطريقة إلا على الأوساط المتبلورة.

II-2-1- شرح ظاهرة انعراج الأشعة السينية:

عند سقوط حزمة من الأشعة السينية أحادي طول الموجة λ بزواوية θ على سطوح بلورية تحتوي ذرات عاكسة تنفصل عن بعضها البعض بمسافة d فتعترض هذه الأخيرة لحزمة الأشعة السينية فيحدث لها انعكاس نتيجة تفاعلها مع إلكترونات الذرة، إذا كانت للأمواج المنعكسة أطوار مختلفة ينتج عن جمع هذه الأمواج المنعكسة تداخل هدام، أما إذا كانت للأمواج المنعكسة نفس الطور فينتج عند جمعها تداخل بناء، الشكل (II-1).



الشكل (II-1): رسم تخطيطي لتداخل الأشعة السينية.

يحدث عادة التداخل البناء عندما يكون الفرق بين أطوار الحزم المنعكسة عن المستويات المختلفة من مضاعفات صحيحة لطول الموجة، وعند زوايا سقوط محددة حسب ما أدلى بها براغ [18].

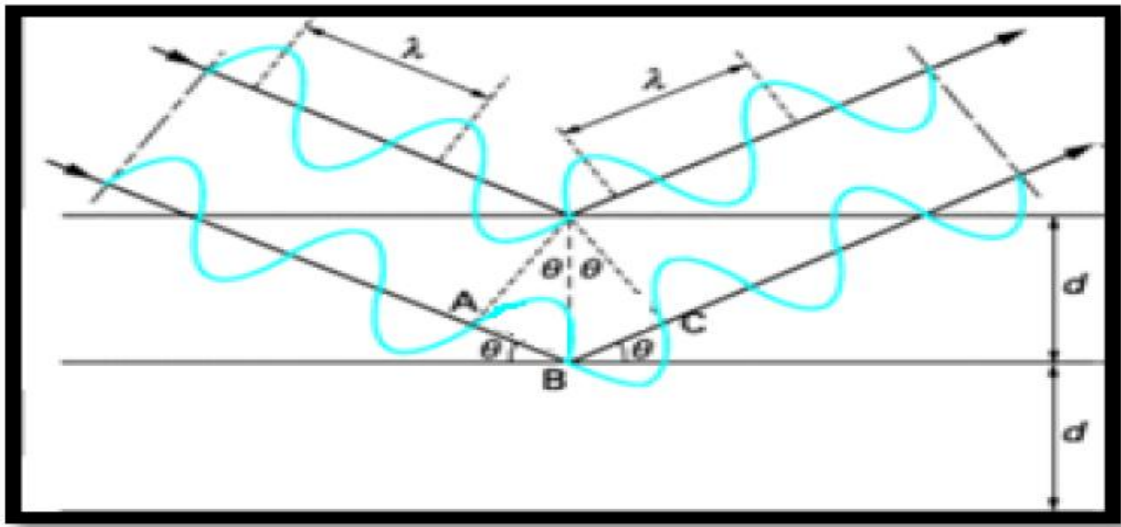
II-2-2- قانون براغ:

في عام 1913 م تمكن وليام لورانس براغ من وضع الشروط الهندسية لحيود حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية، وقد افترض أن أشعة الحزمة الساقطة على البلورة تنعكس مثلما تنعكس الأشعة العادية عن المرآة المستوية (زوايا السقوط تساوي زاوية الانعكاس) بالنسبة لمختلف المستويات الذرية في البلورة، وأن الربط بين زاوية السقوط وطول موجة الإشعاع الوارد المستعمل والمسافة بين مستويات الانعكاس شرط أساسي للانعكاس.

تسقط الأشعة السينية بشكل حزمة متوازنة على المستويات الذرية، حيث من المفترض أنها ستعبر الطبقات المختلفة للبلورة وتتبادل التأثير مع كافة المستويات الذرية حتى العميقة منها، ويفترض أيضا أن المستويات الذرية تعكس قسما صغيرا من الأشعة والباقي ينفذ إلى المستويات الأخرى، مما يؤدي إلى حيودات من رتب مختلفة، وإلى ظهور كم هائل من الأشعة المنعكسة، ولكن القسم الأكبر تضعف شدته نتيجة لعملية التداخل، والقسم الآخر تزداد شدته، وهذا الشرط يتحقق عندما يكون فرق المسير بين الأشعة الساقطة والمنعكسة يساوي عددا صحيحا من طول الموجة المستخدمة: $\Delta = n\lambda$ الشكل (2-II).

عندما يسقط شعاع على بلورة، نجد فرق المسير بين الشعاع المنعكس على المستوي الأول وبين الجزء الباقي من الشعاع الأصلي المنعكس على المستوي السفلي يساوي:

$$AB+BC = 2AB \quad (1-II)$$



الشكل (2-II): رسم تخطيطي لانعراج الأشعة السينية [19].

$$\sin\theta = AB/d$$

حيث

$$AB = d \sin\theta$$

$$\Delta = 2AB = 2d \sin\theta = n\lambda$$

إذا

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

(2-II)

❖ θ : زاوية سقوط الأشعة.

❖ λ : الطول الموجي للأشعة.

❖ n : رتبة الانعكاس ويكون عددا صحيحا [19].

II-2-2-1- شرط تحقيق قانون براغ:

حيث أن $\sin\theta$ لا يمكن أن تزيد قيمتها عن الواحد، لأن قانون براغ يوضح أن الطول الموجي

$n\lambda$ يجب تكون قيمته أقل من $2d$ وأن أقل قيمة للعدد n هي الواحد على هذا يكون الشرط الواجب

توفره لحدوث حيود عند الزاوية 2θ هو:

$$2d \geq \lambda$$

2θ : الزاوية بين شعاع الحيود وامتداد الشعاع الساقط إلى الأسفل.

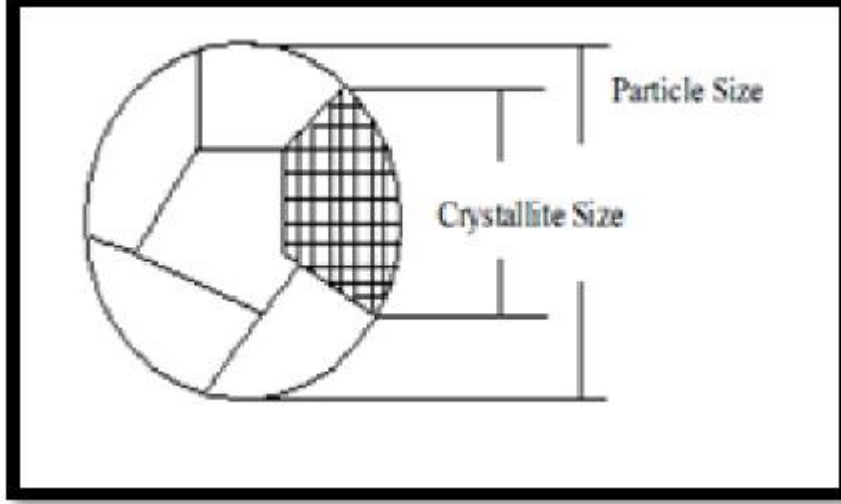
II-3- بعض العوامل والمؤثرات على عرض خط الانعراج:

أستخدمت سابقا العديد من الطرق لتحديد أبعاد البلورات وذلك عن طريق مجموعة تقريبات، من بين هذه الطرق استعمال المجهر الإلكتروني الماسح، وذلك عن طريق تقريبي بين مقدار التشوه للبلورة والضغط المقابل له، إلى أن تم الحصول على طريقة تقريبية ومفيدة، سميت هذه الطريقة بتقنية حيود الأشعة السينية DRX، وهي تقنية غير مدمرة يتم عن طريقها الحصول على التركيب والتوجهات البلورية والعيوب الشبكية والتركيز، كما استخدمت في نطاق أوسع من ذلك كالحصول على الطبقات الرقيقة.

واحدة من أهم خصائص تقنية الحيود الأشعة السينية هي توقيع خط الانعراج، حيث بينت الأبحاث أن تحليل خط الانعراج يؤدي إلى تقدير عدة عوامل، من بينها مقدار أبعاد البلورة ومقدار الإنفعال المجهرى للخلية ومعرفة بعض المؤثرات الأخرى على عرض خط الانعراج، واستخدم العديد من الباحثين عرض خط الانعراج في تقدير الأبعاد البلورية للأغشية الرقيقة [20]، ومن أهم العوامل المؤثرة على عرض خط الأبعاد البلورية والعيوب الشبكية وتأثير جهاز الانعراج في ما يلي تفصيل ذلك.

II-3-1- الأبعاد البلورية:

نقصد بالأبعاد البلورية تقدير البعد بين حواف الحبيبات، وما يعرف بحيود الحبيبات المكونة للمسحوق، أي قياس وتقييم ذلك التكتل من الحبيبات المتناهية الصغر كما في الشكل (II-3) باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية عن طريق تحليل عرض خط الانعراج [21].



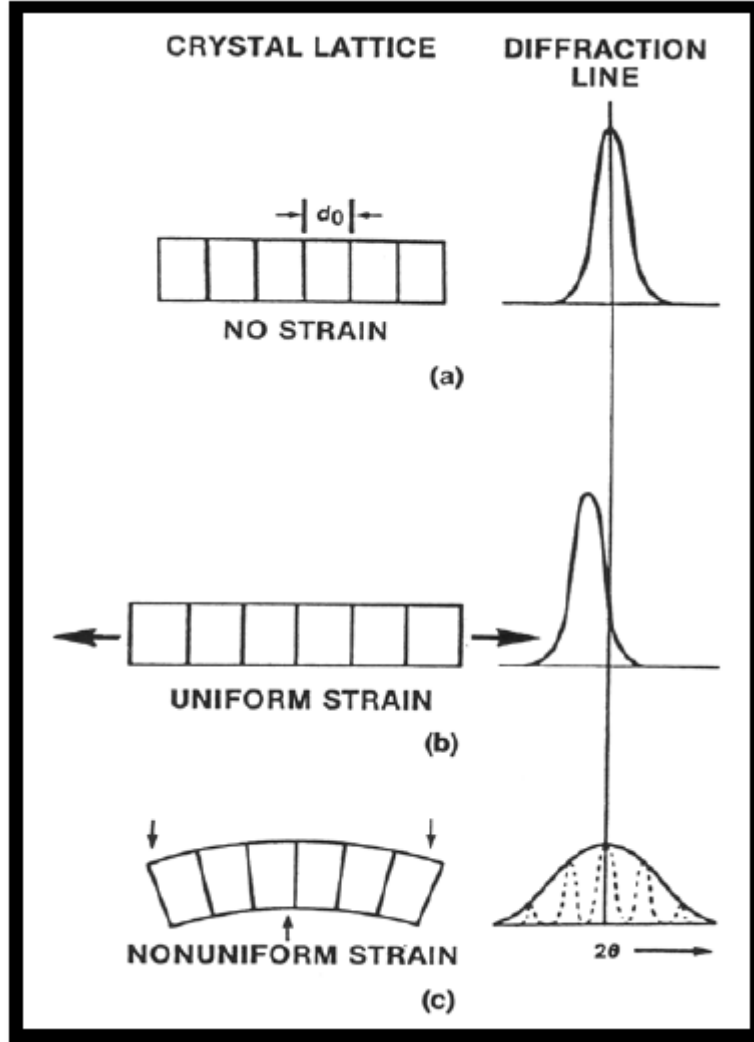
الشكل (II-3): رسم تخطيطي للأبعاد البلورية [21].

هناك طرق عديدة لقياس أبعاد الحبيبات باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية من بينها طريقة ويليامسون هول (Williamson-Hall) وطريقة شيرر (scherrer).

II-3-2- العيوب الشبكية:

في الحقيقة المواد ليست بلورة متكاملة، وهذا الأمر بالغ الأهمية بالنسبة لهندسة المواد، حيث أنه إذا كانت المواد متكاملة سوف نتحصل على بنية واحدة للبلورة، أي متماثلة في حدودها وشكلها وتنوعها. إن إمكانية جعل المواد ناقصة تسمح لعلماء المواد التميز في خصائصها وتصنيفها في مجموعات متنوعة. معظم هذه النقائص يطلق عليها بالعيوب الشبكية البلورية، سواء كانت طبيعية أو مفتعلة، كما يمكن التحكم بها للسيطرة على سلوكها، وتصنف العيوب الشبكية حسب أبعادها، فتسمى بالإضطرابات، ويمكن أن تحدث هذه العيوب على السطح الخارجي للبلورة، أو قد تؤثر العيوب البلورية على مواقع معزولة (فراغات) في التركيب البلوري عن طريق إدماج شوائب مثلاً. تؤثر العيوب الشبكية البلورية على المسافات الشبكية التي ترتبط مع قرائن ميلر فتصبح الشبكة إما أكبر أو أصغر، مما يؤدي إلى اتساع نطاق قمم الحيود أو انزياحها عن موضعها [22]، الشكل (II-4).

لقد بينت الأبحاث أن عرض خط الانعراج قد يكون نتيجة للعيوب البلورية، حيث قياس هذا العرض يمكن أن يعطي لنا معلومات عن نوع هذه العيوب وتعدد حدوثها، ويعبر عن العيوب البلورية بالمقدار: $\epsilon = \Delta d/d$ ، حيث d هي المسافة الشبكية [23].



الشكل (II-4): رسم تخطيطي لتأثير البلورية على المستويات الشبكية [22].

II-3-3- بعض المؤثرات الأخرى على عرض خط الانعراج:

من بين التأثيرات الأخرى على عرض خط الانعراج تأثير الجهاز، مما قد يسبب تحولا في موقع أو عرض خط الانعراج المدروس، لذا وجب النظر في الجهاز أثناء القياس، ومن بينها: ✓ أبعاد الحبيبات: تؤدي الأبعاد الكبيرة للحبيبات إلى خلق مشاكل، إذ أن بعض الحبيبات فقط تساهم في خط الانعراج (توافق مع قانون براغ).

✓ تجانس الحبيبات: المسافات الشبكية هي الأخرى بإمكانها أن تسبب ضغطا على المواد، لأن تأثير الأشعة السينية يختلف من مادة إلى أخرى، لذا يجب أن يؤخذ ذلك بعين الاعتبار عند التعامل مع التغيرات التركيبية.

✓ الأشعة السينية:

• مسار الأشعة السينية: يجب أن يكون مسار الأشعة السينية واضحا، إنطلاقا من أنبوب توليدها وصولا إلى الكاشف.

• حجم الأشعة السينية: يجب أن تكون حزمة الأشعة السينية ضيقة بالنسبة لأنحاء العينة، أي أن الشعاع يرى منطقة السطح.

✓ درجة الحرارة: يجب أن تبقى درجة الحرارة ثابتة أثناء القيام بالتجربة خلال القياس لتجنب تغيرات إضافية على المستويات البلورية (التمدد الحراري- الأكسدة).

✓ تقنية إزالة المواد: هي تقنية تستعمل لإزالة الطبقات السطحية التي من شأنها أن تحفز بعض الضغوطات، مما يؤدي إلى صعوبات في تحليل النتائج، وأحسن طريقة لإزالتها هي طريقة التلميع الكهربائي (غمر العينة في خزان يحتوي على خليط من الأحماض، ثم نطبق جهد كهربائي، بعد فترة زمنية تغسل العينة).

✓ حركة الزوايا: يجب وضع سطح العينة المراد قياسها في الاتجاه الصحيح مع محور دائرة براغ، حيث أن أي إمالة للاتجاه ستحدث تحولا في مواقع الذروة.

هذا وتوجد عدة عوامل أخرى تساهم في عدم اليقين في القياس، بما في ذلك الجهاز والعينة وطريقة وضعها، ولكن رغم وضعها بشكل صحيح قد يدخل بعض الشكوك في النتائج، لذا يجب تحويل هذه النتائج المتحصل عليها في برامج قياس تعكس الأخطاء الإحصائية المقدرة [24].

II-4- حساب بعد الحبيبات:

II-4-1- الصيغة الرياضية لعلاقة شرر:

قام العالم بول شيرر سنة 1918 بوضع معادلة لحساب أبعاد الحبيبات النانوية عند معرفة زاوية براغ وعرض أشد خط انعراج له، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الخط، فكلما زاد عرض الخط كلما قل سمك البلورة والعكس، ويعطى بالعلاقة التالية [25].

$$L = k \lambda / B \cos \theta B \quad (3-II)$$

II-4-1-1- الطول الموجي للأشعة السينية:

λ هو الطول الموجي للأشعة السينية المميزة، وتأخذ عادة قيمة محدودة و ثابتة حسب مادة صنع

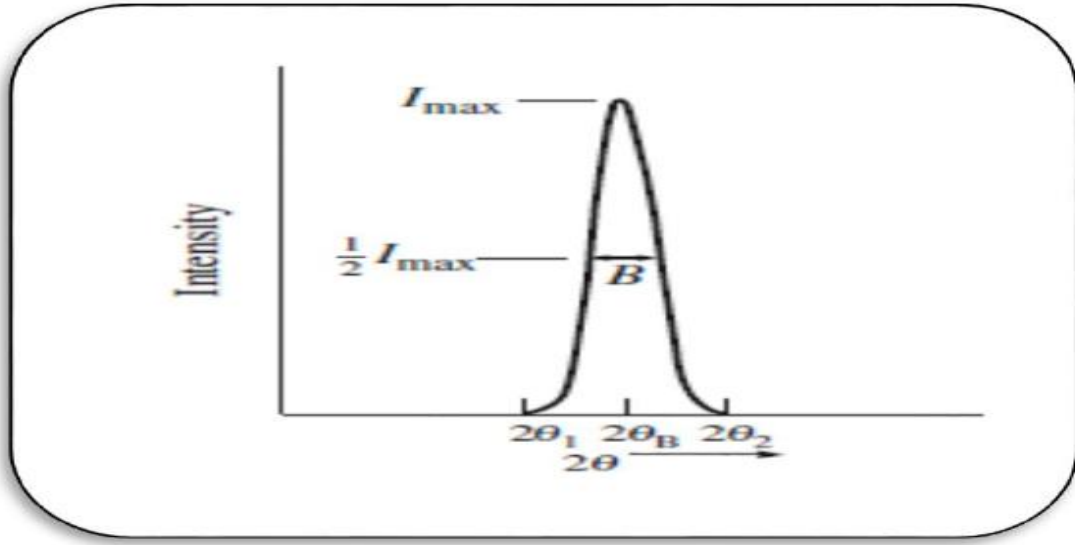
الهدف [18].

II-4-1-2- ثابت شيرر k:

يعرف بعامل الشكل، و يؤخذ عادة حسب شكل الخط، ويتغير مقداره ما بين 1.62 إلى 2.18، بالنسبة للنظام التكعيبي 1.94، و النظام غير التكعيبي 1.89، وغالبا ما يؤخذ بالقيمة 1، [26].

II-4-1-3- عرض خط الطيف عند نصف الارتفاع:

هو العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى من ذروته أو ما يعرف ب full-width at half-maximum و يرمز له بالرمز FWHM، وهو الفرق $\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$ ، حيث θ_1 و θ_2 هي الزوايا التي تكون فيها الشدة العظمى نصف قيمتها، فهو العرض المشاهد لخط الانعراج [27].



الشكل (II-5): العرض عند منتصف القمة الأعظمية (FWHM).

II-4-2- حدود تصنيف علاقة شيرر Scherrer:

يمكن من خلال لمحات عن عرض خط الانعراج توفير عدة معلومات عن الأبعاد كشكل البلورة، في مجال من (5-100) nm أي الأبعاد النانوية البلورية، من خلال هذه الدراسة العكسية يمكن استخراج المعلومات المجهرية، وعندما يكون أبعاد البلورة في حدود 100 nm عرض خط الانعراج يمكن قياسه ويكون صغيرا وفقا لعلاقة شيرر، وهذا بغض النظر عن مقدار التشوه في البلورة [28].

II-4-3- علاقات أخرى تستعمل في حساب بعد الحبيبات:

II-4-3-1- معادلة شيرر المعدلة:

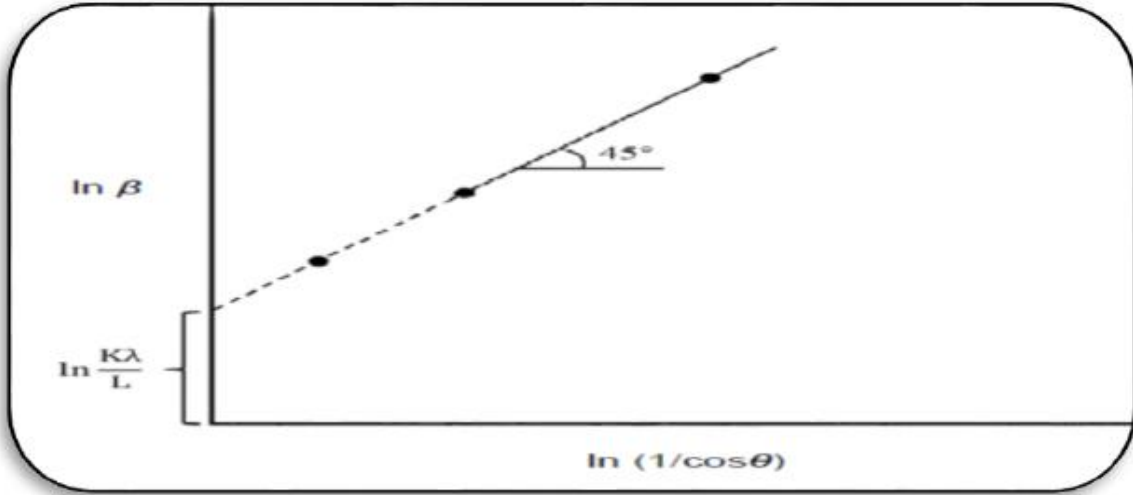
يتم حساب الأبعاد المتوسطة للحبيبات وذلك بإدخال الدالة اللوغاريتمية على معادلة شيرر فنحصل

على: [29].

$$\ln(B) = \ln(1/\cos\theta) + \ln(k/\lambda L) \quad (4-II)$$

تمت رسم الدالة $\ln(B)$ بدلالة $\ln(1/\cos\theta)$ من الناحية النظرية يجب أن يكون البيان عبارة عن خط مستقيم منحدر بزواوية ميل 45° ، الشكل (6-II) عندما تأخذ القيمة $\ln(1/\cos\theta)$ الصفر تكون $\ln(B)$ مساوية $\ln(k\lambda/L)$ بحيث يكون:

$$B = e^{\ln(k\lambda/L)} = k\lambda/L \quad (5-II)$$



الشكل (6-II): معادلة شرر المعدلة، حيث رسم البيان $\ln(B)$ بدلالة $\ln(1/\cos\theta)$.

2-3-4-II- معادلة وليامسون – هول Williamson-Hall:

يمكننا كذلك حساب البعد الحبيبي باستعمال معادلة وليامسون – هول (Williamson-Hall)

L_{W-H} التي تأخذ بالحسبان الانفعال المجهرى (Micro strain) للشبكة البلورية [30]:

$$\beta \cos\theta = k\lambda/L_{W-H} + [4\varepsilon \sin\theta] \quad (6-II)$$

إذ أن ε : الانفعال المجهرى (microstrain) للحبيبات.

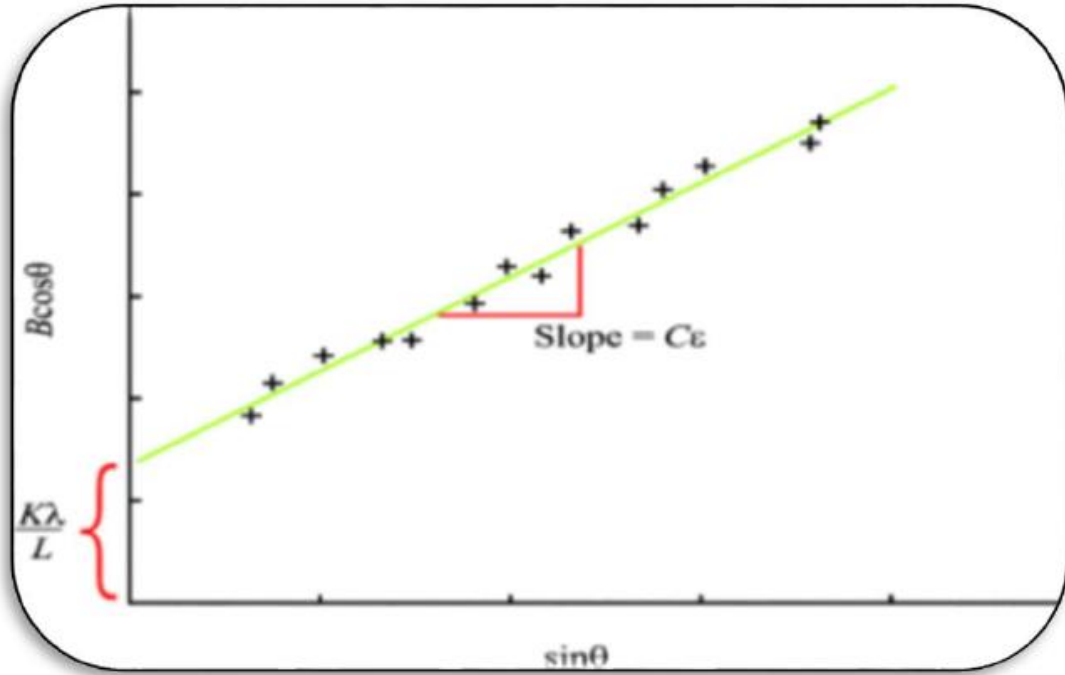
L_{W-H} : البعد الحبيبي (nm).

β : أقصى عرض عند منتصف القمة (rad).

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية (deg).

K : ثابت يساوي تقريبا 0.9.

وقد يتم إيجاد معدل بعد الحبيبات بالرسم البياني $(\sin\theta)$ على محور الفواصل (X) و $\beta \cos\theta$ على محور الترتيب (Y) بحيث يمكن استخراج قيمة L بعد الحبيبات من خلال التقاطع مع محور الفواصل والذي يمثل $k\lambda/L$.



الشكل (7-II): رسم البيان $\beta \cos \theta$ بدلالة $\sin \theta$.

من خلال المقارنة المعادلتين نلاحظ أن معدل بعد الحبيبات باستخدام معادلة W-H هو أكبر من معدل بعد الحبيبات باستخدام معادلة ديبياي شيرر، حيث أخذت معادلة W-H بعين الاعتبار تأثير الإنفعال المجهرى للحبيبات، حيث يعزى السبب في عرض القمم إلى بعد الحبيبات والانفعال الداخلي في آن واحد. الذي يكون صغيرا عند استخدام المساحيق [31].

II-5- طريقة واران لقياس العرض:

يجب الأخذ في الاعتبار انه حتى في حالة البلورات الكبيرة المثالية (perfect) تكون الانعكاسات ذات عرض محدد وهذا يرجع لعدة اسباب هي:

1- تفرق أو تباعد الأشعة الساقطة (divergence) .

2- أبعاد العينة .

3- العرض الطبيعي لأشعة x (اكس) نفسها .

وتوجد صعوبات نظرية لأخذ في الاعتبار هذه العوامل.

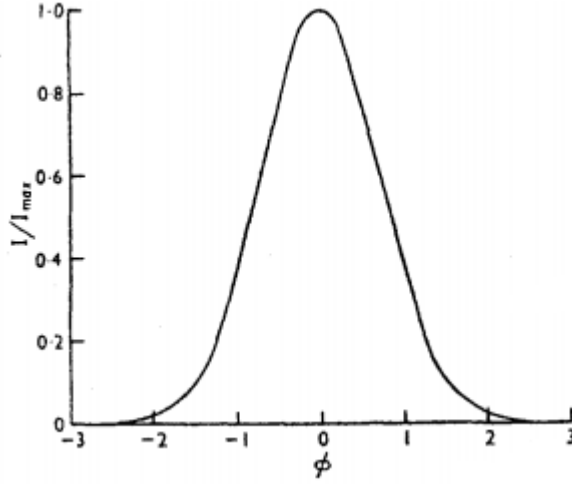
وفي سنة 1941 م اقترح واران Warren أن مربع الأجزاء من عرض الخطوط يمكن جمعها على بعضها، فإذا كان B هو العرض الكلي لخط الحيود، b هو عرض نتيجة الظروف العملية المذكورة سابقة فيكون β هو العرض نتيجة صغر حجم البلورات حيث يعطى بالمعادلة :

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (7-II)$$

وإثبات هذه العلاقة يعتمد على فرضية أن توزيع الشدة على خط الانعكاس له الشكل:

$$I = I_{\max} \exp(-\alpha\phi^2) \quad (8-II)$$

ويسمى منحنى الخطأ (error curve) حيث I هي شدة الأشعة المقاسة عند زاوية انحراف ϕ من القيمة الحقيقية للكميات θ ، α هي كمية ثابتة وهذه الدالة الموضحة بشكل (8-II) اختيرت لان لها القيمة العظمى عند $\phi = \text{zero}$ وتقل إلى الصفر كلما ازدادت قيمة ϕ ، كما انه في طريقة إثبات العلاقة السابقة يفترض أن عناصر الانعكاسات (element of broadening) لها أيضا هذا الشكل.



الشكل (8-II): منحنى الخطأ $I = I_{\max} \exp(-\alpha\phi^2)$

ومن الواضح أن العرض الطبيعي للخط المنبعث لا يتوافق مع هذه الفرضية ذلك لأنه يحتوي على قيمتي α_1 ، α_2 ويجب مراعاة أن يأخذ في الاعتبار أن يكون B_T هو العرض المشاهد عمليا بعد تصحيحه نتيجة وجود الثنائي $\alpha_1 \alpha_2$. وعمليا لا يمكن اعتبار طريقة واران يمكن تطبيقها في جميع الأحوال لأن عناصر عرض الانعكاسات (elements of broadening) لا يكون لها شكل منحنى الخطأ.

6-II- قيم الدالة الحقيقية $f(\xi - \epsilon)$ لأهداب الانعراج (Convolution):

لإيجاد تأثير جهاز انعراج الأشعة السينية على الأهداب فإن القمة يمكن تحليلها باعتبار أن الشكل الجانبي للقمة $h(\epsilon)$ هو عبارة عن (convolution) بين شكل الحيود النقي $f(\epsilon)$ (pure) و دالة الأجهزة المستخدمة $g(\epsilon)$.

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\xi) f(\epsilon - \xi) d\xi \quad (9-II)$$

والكمية $h(\epsilon)$ تعرف عند علماء الرياضيات والفيزياء الصلبة النظرية بأنها (convolution) بين $g(\epsilon)$ و $f(\epsilon)$ والدالة g تعبر عن تأثير الأجهزة على الدالة النقية $f(\epsilon)$ والمتغير ϵ هو مقياس الانحراف الزاوي لأي نقطة عن القيمة النظرية لزاوية التشتت $2\theta_0$ وهي المتغير ξ الإضافي لهما نفس الوحدات.

II-7- تحليل فورييه لشكل الخطوط:

أفضل طريقة لإجراء تصحيح لعرض الخطوط (الدالة الحقيقية) نتيجة الظروف العملية هي طريقة التحليل convolution analysis وتبعاً لهذه النظرية فإن لأي جهاز الحيود دالة $g(\varepsilon)$ حيث يمكن تحويل الشكل النقي لخطوط الحيود $f(\varepsilon)$ إلى الشكل $h(\varepsilon)$ المشاهد عملياً حسب المعادلة:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\xi) f(\varepsilon - \xi) d\xi \quad (10-II)$$

وهذه المعادلة يمكن كتابتها بالشكل:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) g(\varepsilon - \xi) d\xi \quad (11-II)$$

في البدايات تمكن جونز jones من إثبات أن مثل هذه المعادلة تعطي العلاقة بين شكل الخط النقي pure diffraction maximum وشكل الخط الذي نحصل عليه عملياً، ثم أوضح كل من paterson, stokes shull كيف أن الدالة $f(\varepsilon)$ يمكن الحصول عليها من الدوال المقاسة عملياً $g(\varepsilon)$ ، $h(\varepsilon)$ باستخدام نظرية تحويلات فوريير fourier transform كالتالي:

نفرض أن الدوال $h(\varepsilon)$ ، $g(\varepsilon)$ ، $f(\varepsilon)$ يمكن تمثيلها بمتسلسلة فوريير:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\xi) e^{-2\pi i \varepsilon \xi} d\xi \quad (12-II)$$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\xi) e^{-2\pi i \varepsilon \xi} d\xi \quad (13-II)$$

$$h(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} H(\xi) e^{-2\pi i \varepsilon \xi} d\xi \quad (14-II)$$

في هذه المعادلات تكون المعاملات F ، G ، H هي تحويلات فوريير Fourier transforms للمتغيرات f ، g ، h ويمكن أن تعطى بمعادلات كالمعادلة الآتية:

$$F(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) e^{2\pi i \varepsilon \xi} d\varepsilon \quad (15-II)$$

وغيرها.

وبالتعويض عن f ، g ، h من المعادلات (12 - II)، (13 - II)، (14 - II) في (10 - II) نحصل على .

$$F(\xi) = \frac{H(\xi)}{G(\xi)} \quad (16-II)$$

التي تعطينا للمعادلة (12-8) القيمة:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\xi)}{G(\xi)} e^{-2\pi i \varepsilon \xi} d\xi \quad (17-II)$$

وهذا التكامل يجعل من الممكن حساب الدالة الحقيقية f من معرفة تحويل فوريير لكل من الدوال المقاسة g ، h ويمكن استبدال شكل التكامل من المعادلة بالشكل الأسي حيث يكون أكثر عمومية للسماح بإجراء التكامل على الدوال المتماثلة وغير المتماثلة. وتبعاً لطريقة ستوكس stokes method يتم استبدال التكامل بالتجميع كما تغير حدود ε من $+\infty$ إلى $-\varepsilon_m$ وهي النهاية الصغرى للمتغير. حيث يحدث للقيم الأبعد فيها أن تقل شدة الأشعة إلى قيمة شدة الخلفية back ground وعلى هذا يمكن كتابة (17-8) كالآتي:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_i \frac{H(\xi)}{\varepsilon_m G(\xi)} e^{-2\pi i \varepsilon \xi / \varepsilon_m \Delta \xi} \quad (18-II)$$

8-II- طريقة وارن – افرباخ Warren –Averbach Method:

أوضح وارن سنة 1958 أن توزيع الطاقة لوحدة أطوال شعاع الحيود الذي نحصل عليه عملياً بعد تصحيحه لتأثير التجهيزات العملية يعطى بالمعادلة:

$$P'(2\theta) = k(\theta) \sum_{-\infty}^{\infty} n[(A_L \cos 2\pi L(s-s_0) + B_L \sin 2\pi L(s-s_0))] \quad (19-II)$$

حيث $s = 2\sin\theta/\lambda$ ، $s_0 = 2\sin\theta_0/\lambda$ ، L هي المسافة العمودية على مستوى الانعكاس (hkl) وهي تساوي a_3 حيث:

$$a_3 \propto \frac{1}{d}$$

n: عدد صحيح.

والدالة A_L : هي معامل فورييه الحقيقي وتمثل حاصل ضرب معامل حجم الحبيبات ومعامل الانفعال أي

$$A_L = A^s A^D(l, s) \quad (20-II)$$

الشكل اللوغاريتمي للمعادلة (20-II) هو:

$$\ln A(L) = \ln A^s + \ln A^D$$

وفي حالة البلورات المكعبة تكون:

$$\ln A_L = \ln A^s(L) - h_0^2 [2\pi^2 L^2 ((\varepsilon_L^2) - (\varepsilon_L^2) / a^2)] \quad (21-II)$$

حيث:

$$h_0^2 = h^2 + k^2 + l^2 \quad (22-II)$$

ولأجل أن نعين معاملات فوريير A_L وتصحيحها لأخطاء عرض الخطوط نتيجة التجهيزات المعملية نتبع طريقة ستوكس ونقسم القمة $k\alpha_1$ إلى عدد من الأقسام المتساوية. ويراعي أن يكون المدى $(2\theta_2 - 2\theta_1)$ ثابتا للانعكاس الواحد لكل من الخط العريض والخط العياري، والانعكاسات يجب أن تصحح لعوامل الاستقطاب والعوامل الأخرى التي تعتمد على θ الموجودة في المعادلة (19-II) وذلك بالقسمة على :

$$f \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

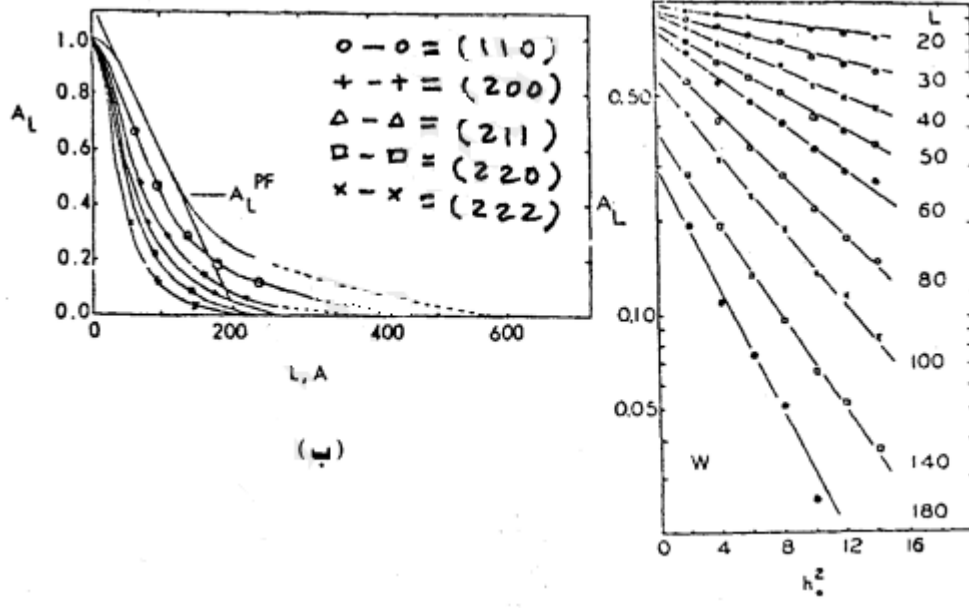
حيث:

f : هو معامل الاستطارة الذرى.

θ : هي موقع مركز ثقل القمة $K\alpha_1$.

ولفصل معاملات حجم الحبيبات والانفعال للمعادلة (20-II) ترسم العلاقة بين $\ln A_L$ مع h_0^2 أو العلاقة بين $A(L)$ ، h_0^2 على ورق شبه لوغاريتمي (semi-log) شكل (9-II-أ). فإذا كانت المادة متساوية الخواص في جميع الاتجاهات isotropic نحصل على خط مستقيم. وإذا كانت المادة غير ذلك anisotropic فيجب استخدام الانعكاسات من نفس النطاق (zone) وفي هذه الحالة يكون تقاطع الخط البياني مع المحور $A(L)$ مساويا لمعامل حجم الحبيبات A_s وإذا رسمت هذه القيم كدالة للقيم L فان ميل المماس للخط A^s مع L يكون مقياسا لحجم الحبيبات D_f شكل (9-II-ب).

$$1/D_f = -[dA^s(L)/dL]_{L=0}$$



(أ)

الشكل (9-II): رسم العلاقة بين $A(L)$ مع h_0^2 (أ) و العلاقة بين $A(L)$ مع L (ب).

الفصل الثالث:

دراسة المادة الأولية والطرق

التجريبية المتبعة.

تطرقنا في هذا الفصل إلى:

- تحضير عينة الكاولن KT2 وتحليل بالأشعة X لتحديد بعض الخصائص.
- حساب البعد والإجهاد بطريقة ورن أفريباخ وويليامسون هول.

III-1-1- انعراج الأشعة:

III-1-1- تحضير عينة الكاولن:

قمنا باستعمال جهاز انعراج للحصول على مخطط الانعراج للكاولان KT2، وقبل تمرير العينة على جهاز الانعراج قمنا بمجموعة من الخطوات:

• قمنا بسحق العينة (الحصول على حبيبات متجانسة).

• وضع المسحوق على صفيحة زجاج ذات سطح مستوي.

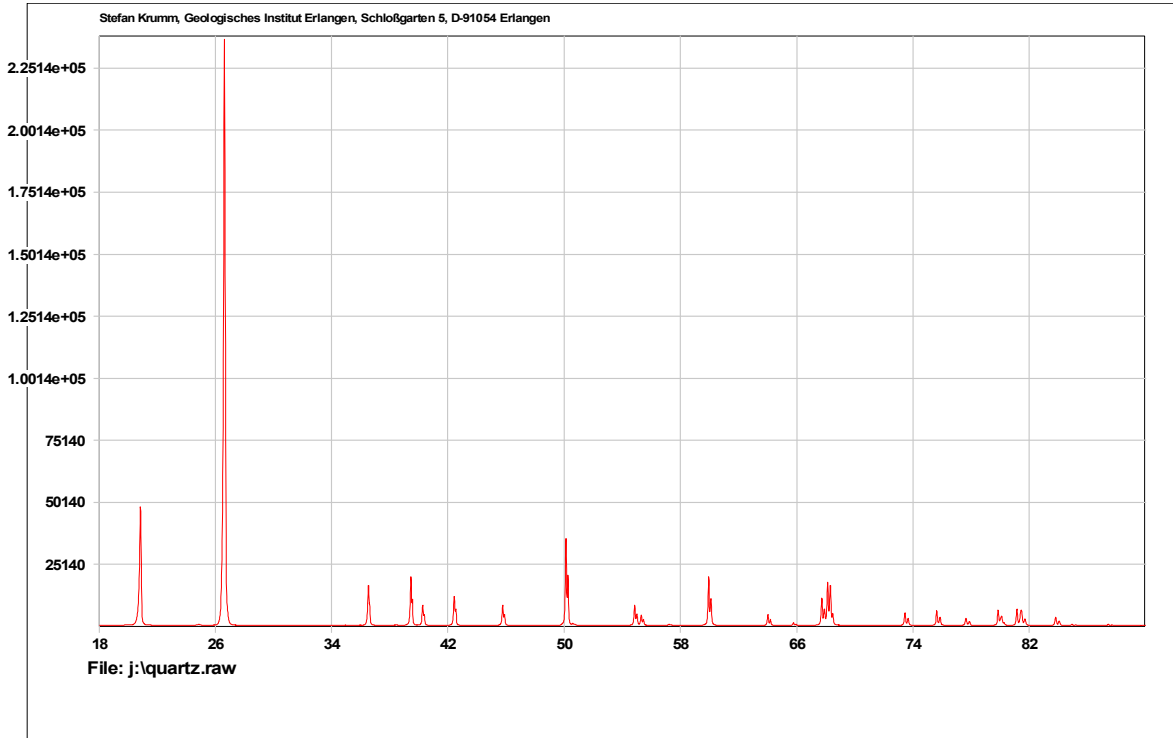
قمنا بتمرير العينة على جهاز انعراج الأشعة السينية للحصول على خصائص أهداف مخطط الانعراج (الشدة الأعظمية، زاوية الانعراج.....).

III-1-2- حفظ معطيات الانعراج:

قمنا بحفظ المعطيات في جهاز الانعراج وذلك باختيار الخطوة (2θ) 0.02° والزمن S3 لكل خطوة.

III-2- مخطط الكوارتز:

قمنا باستعمال مخطط الانعراج للكوارتز من جهاز انعراج الأشعة السينية التي قمنا بتمرير العينة عنه ولقد اخترنا الكوارتز كمخطط مرجعي الممثل في الشكل (III-1).



الشكل (III-1): مخطط الانعراج الأشعة السينية للكوارتز.

III-2-1- خصائص مخطط الانعراج للكوارتز:

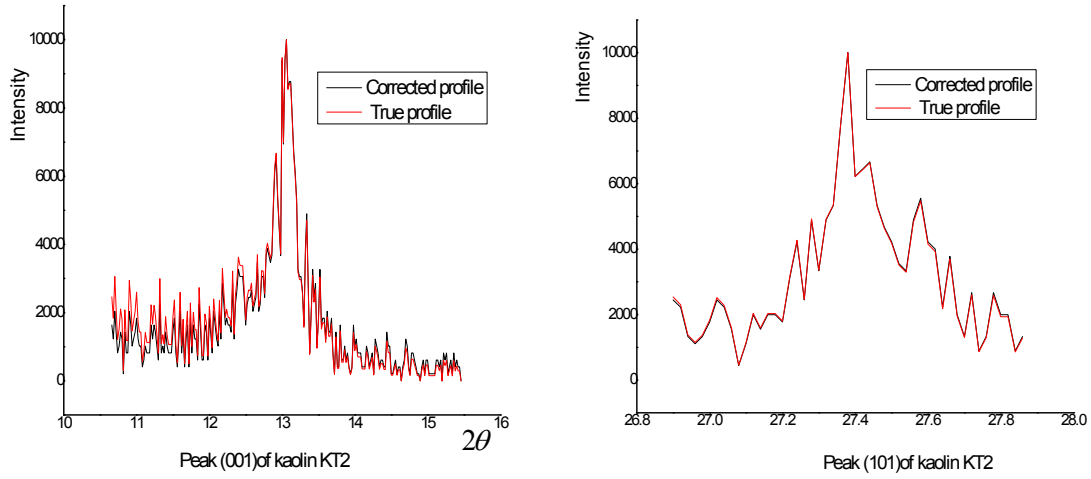
نتائج تحليل أهداب مخطط الانعراج لبلورة الكوارتز المدونة في الجدول التالي:

الجدول (III-1): متغيرات مختلف الأهداب الانعراج للكوارتز.

h	k	l	$2\theta_g Bragg$	$2w_g$	β_g	Φ_g
1	0	0	20.843	0.051	0.069	0.739
1	0	1	26.631	0.055	0.066	0.833
1	1	0	36.529	0.050	0.059	0.847
1	1	1	40.276	0.059	0.070	0.843
2	0	0	42.440	0.065	0.077	0.844
1	1	2	50.126	0.070	0.085	0.823
0	0	3	54.854	0.071	0.083	0.855
2	1	1	59.947	0.072	0.088	0.818
1	1	3	64.019	0.080	0.096	0.833
2	0	3	68.133	0.079	0.095	0.831
1	0	4	73.461	0.089	0.012	0.795
2	1	3	79.884	0.097	0.119	0.815
3	1	0	81.471	0.121	0.141	0.858
3	1	1	83.803	0.123	0.149	0.825
3	1	2	90.793	0.131	0.160	0.819
1	0	5	94.633	0.121	0.146	0.829

III-2-2- تصحيح لورنتز لأهداب مخطط الانعراج:

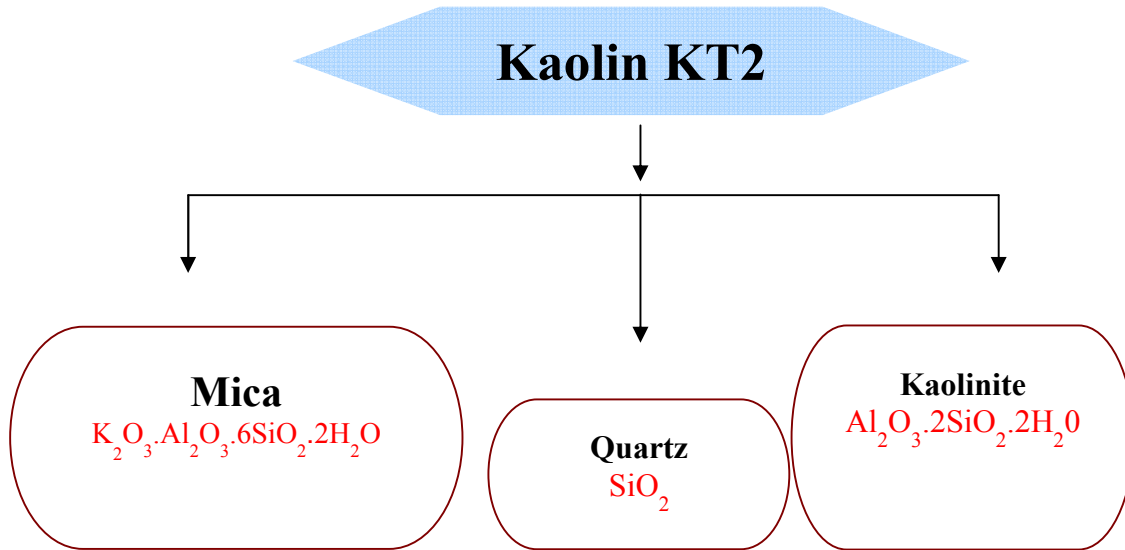
لتصحيح أهداب الكاولن KT2 قمنا باختيار برنامج لورنتز الذي يحتاج إلى ملف in الذي يحتوي على قيم $h(x)$ حيث قمنا بإجراء هذا التصحيح على مجموعة من الأهداب. نلاحظ أن تصحيح لورنتز ليس له تأثير إلا في بداية الهدب الأول من خلال الشكل نلاحظ أن الهدب (001) متأثر بتصحيح لورنتز وذلك في البداية بينما الهدب (101) غير متأثر إطلاقاً بتصحيح لورنتز.



الشكل (III-2): تصحيح لورنتز لأهداب الكاولن KT2.

III-3- تحليل البنية المجهرية للكاولن KT2:

الكاولن KT2 يتكون من عدة أطوار وهي الكاولنيت والكوارتز والميكا كما أنه يحتوي على مجموعة من الشوائب ولقد ارتكز عملنا هذا على دراسة طور الكاولنيت [32].



الشكل (III-3): مختلف أطوار الكاولن KT2.

III-3-1- مختلف مستويات الانعراج الموجودة في الكاولن KT2:

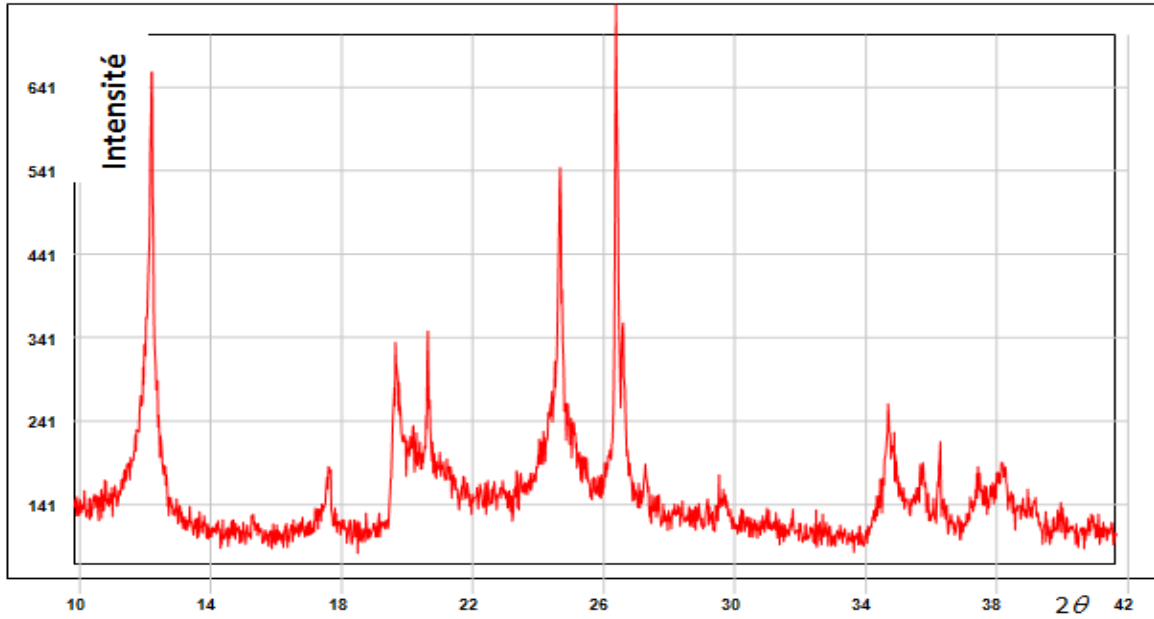
مستويات الانعراج التي تم التعرف عليها انطلاقا من الملف STM الممثلة في الجدول التالي:

الجدول (III-2): مستويات الانعراج الموجودة في الكاولن KT2.

Phase	(hkl)	2θ
Kaolinite	(001)	12.40
	(002)	24.94
	(003)	38.52
Quartz	(101)	26.66
Quartz+ kaolinite	(201)	20,88
Mica+kaolinite	(011)	35.00
Mica	(002)	19.88

III-3-2- مخطط الانعراج الكاولن KT2:

مخطط الانعراج للكاولن KT2 ممثل في الشكل (III-4).



الشكل (III-4): مخطط الانعراج للكاولن KT2.

III-3-2-1- حساب الدالة الحقيقية لأهداب مخطط الانعراج:

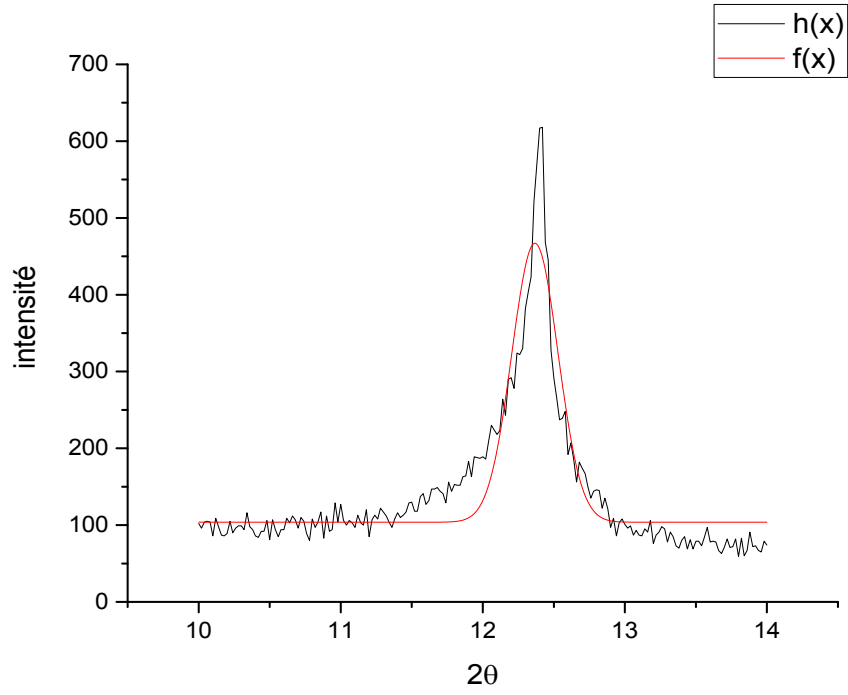
الشدة الأعظمية والعرض التكاملي للعين تم الحصول عليها انطلاقا من برنامج *WinFit* [33]، *WinPlotr* [34].

نتائج الحساب مدونة في الجدول التالي:

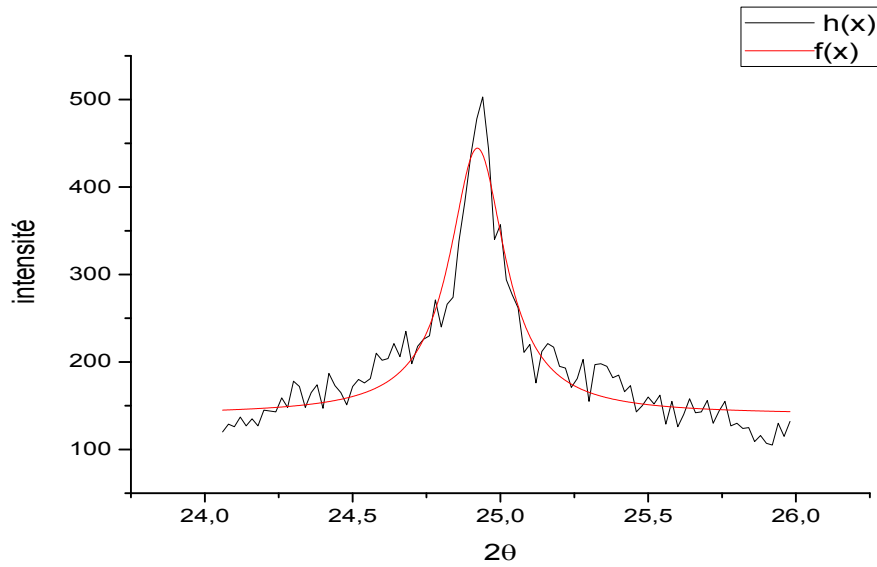
الجدول (3-III): متغيرات الدالة الحقيقية للكاولن KT2.

$2\theta_M$	12.40	19.88	20.88	24.94	26.66	35.00	38.52
I_{\max}	111	115	176	175	241	69	150
Surface (u. a)	99	30	90	102	71	32	267
FWHM (2ω)	0.600	0.198	0.304	0.390	0.256	0.409	0.249
Largeur intégrale β	0.897	0.258	0.498	0.582	0.294	0.467	0.778
Exposant – gauche	0.154	0.253	0.445	0.148	0.099	0.817	0.592
Exposant – droite	1.150	1.019	0.800	0.143	0.101	0.814	0.600
FWHM - gauche	0.290	0.097	0.150	0.192	0.127	0.213	0.123
FWHM- droite	0.310	0.101	0.154	0.198	0.129	0.196	0.126
β - gauche	0.458	0.128	0.254	0.290	0.146	0.237	0.386
β -droite	0.439	0.130	0,244	0.292	0.148	0.230	0.392

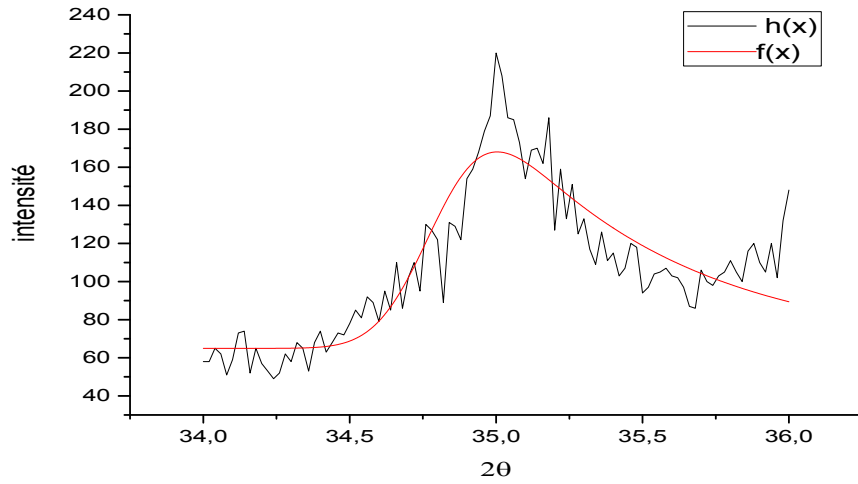
طريقة LWL تسمح لنا بالحصول على الهدب الحقيقي انطلاقا من مخطط الانعراج للكاولن ومخطط الانعراج للكوارتز [35]. الأشكال (5-III)، (6-III)، (7-III)، (8-III)، تمثل على الترتيب الهدب الحقيقي الموافق للزوايا $2\theta = 12.40^\circ$ ، $2\theta = 24.94^\circ$ ، $2\theta = 35^\circ$ ، $2\theta = 38.52^\circ$.



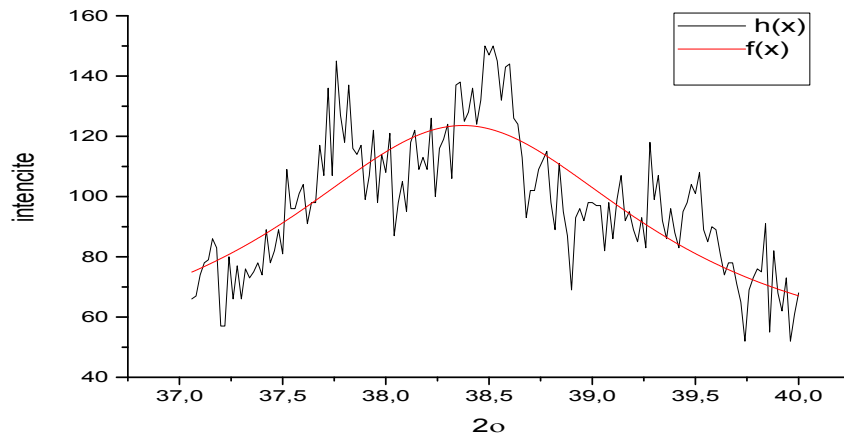
الشكل (5-III): الهدب (001) الحقيقي للكاولن KT2.



الشكل (6-III): الهدب (002) الحقيقي للكاولن KT2.



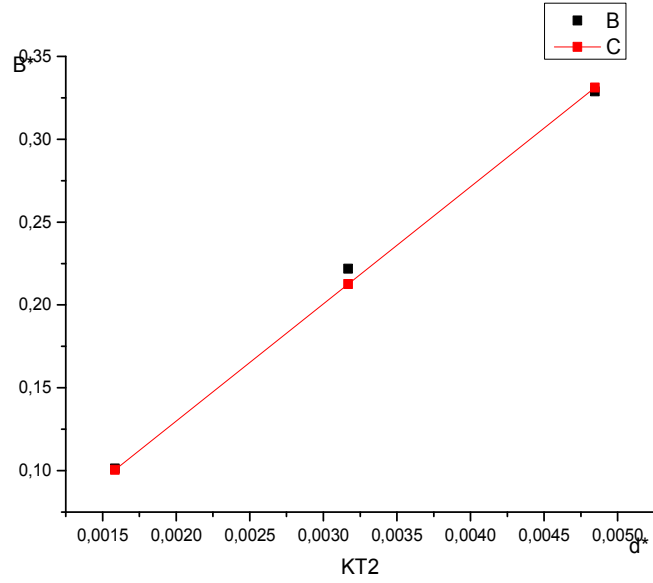
الشكل (III-7): الهدب (011) الحقيقي للكاولن KT2.



الشكل (III-8): الهدب (003) الحقيقي للكاولن KT2.

III-3-2-2 - تمثيل مخطط ويليامسون هول للكاولان KT2:

الشكل (III-9) يمثل مخطط ويليامسون هول للكاولان KT2 نلاحظ أن المنحني عبارة عن خط مستقيم مانل لا يمر بالمبدأ ومنه نستنتج أن العينة متأثرة بالبعد والإجهاد [36].



الشكل (III-9): مخطط ويليامسون هول للكاولن KT2.

Equation	$y = a + b \cdot x$
Plot	B
Weight	No Weighting
Intercept	$-0,00598 \pm 0,01224$
Slope	$69,77213 \pm 3,53116$
Residual Sum of Squares	$6,62824171490829E-5$
Pearson's r	$0,99872177121321$
R-Square(COD)	$0,997445176295253$
Adj. R-Square	$0,994890352590506$

III - 3-3 - حساب البعد البلوري و الإجهاد للكاولن KT2:

III - 3-3-1 - حساب الإجهاد: _

III - 3-1-1-3 - بطريقتة ورن أفرباخ:

قيم معامل فوريه (الحقيقية والخيالية) للدالة الحقيقية لأهداب الانعراج المتحصل عليها من طريقة LWL الممثلة في الجدول (4-III) ، (5-III).

الجدول (4-III): قيم معاملات فوريه الحقيقية $A(l, s_n)$ والخيالية $B(l, s_n)$ للكلولان KT2.

Pic (002)		Pic (001)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.934940E+00	.6898249E-01	.9904332E+00	.31712889E-01
.509408E+00	.3579661E+00	.9808664E+00	.54660372E-02
.67768EE+01	.3776592E+00	.6574289E+00	.26498136E-01
.1027679E+01	.3997014E+00	.6567455E+00	.27449124E-01
.3419558E+00	-.1705568E-01	.4402471E+00	.55695322E-01
.2777997E+00	-.1650563E+00	.4693688E+00	.22430343E-01
.2160488E+00	-.1812489E+00	.3066130E+00	.17661060E-01
.1037671E+00	-.2318554E+00	.4426255E+00	.98451538E-02
.5559306E+01	-.2227216E+00	.1854831E+00	.53595288E-02
.2229756E+00	-.7487697E-01	.1827625E+00	.76452257E-02
.2849322E+01	-.1069995E+00	.3436303E+01	.28121338E-01
.1514565E+00	-.2140197E+00	.3557154E+01	.52427686E-01
.5113665E-01	-.2044303E+00	.1953108E+01	.72212219E-01
.1285602E-01	-.2266345E+00	.8950465E+02	.81854732E-01
.3917903E-01	-.1411061E+00	.1992086E+01	.52976202E-01
.1566858E+00	-.1342006E+00	.3346728E+01	.28386589E-01

.1553401E+00	-.1016425E+00	.9057643E+01	.34954725E-02
.1661709E+00	-.1287702E-01	.1248662E+01	-.54061885E-02
.1333206E+00	.5085219E-02	.6725188E+01	.60204735E-02
.1438632E+00	.6261581E-01	.3392851E+01	.38077410E-01
.1234627E+00	.8271287E-01	-.3055040E+01	.7907312E-01
1029753E+00	.5938829E-01	.2461970E+01	.1763081E+00
.9609693E+01	.4233279E-01	.1188280E+01	.1737177E+00
.9072274E+01	-.3379958E-01	.5951970E+01	.1628636E+00
.7976873E+01	-.4443190E-01 -	.1188022E+01	.8405174E-01
.4649786E+01	.4681242E-02	.2461597E+01	.2834109E-01
.2525250E+01	-.4817184E-01	.3055331E+01	-.3531647E-01
.1695569E+01	-.4259422E-01	.3392490E+01	.5932082E-02
.2466099E+01	-.5249358E-03	.3819629E+01	-.7724136E-02
.3183764E+01	-.2987206E-02		
.3210577E+01	-.2211442E-02		
.1202059E+01	-.2160255E-01		
.1215521E+02	-.2107343E-01		
.1356611E+01	-.1319828E-01		
.2288560E+02	-.1650717E-02		
.9377314E+02	.2071404E-02		
.2718280E+01	.5041110E-02		
.8442455E+02	.3325824E-02		
.4975513E+02	.2186376E-02		

الجدول (5-III): قيم معاملات فورييه الحقيقية $A(l, s_n)$ والخيالية $B(l, s_n)$ للكاولان KT2.

Pic (003)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00
.7281020E+00	.32115680E-01
.4562040E+00	.48139229E-01
.2546356E+00	.34374167E-01
.2724083E+00	.88149765E-02
.2682565E+00	-.70748603E-02
.2190182E+00	-.13582560E-01
.2237329E+00	-.86598365E-02
.2448603E+00	.10343511E-02
.2796311E+00	.96552945E-02
.1632435E+00	.77684723E-02
.1353199E+00	.66703824E-03
.8505445E+01	-.63971601E-02
.8939602E+01	-.85181655E-02
.3248530E+01	-.45803609E-02
.5766156E+01	.28509819E-02
.5568615E+01	.73908758E-02
.1727259E+01	.73083734E-02
.1481120E+01	.18183410E-03
.6816864E+02	-.89380331E-02
.2137052E+01	-.12079684E-01

.1390205E+01	-.35132136E-02
.8325625E+02	.11138757E-01
.1159169E+02	.19656843E-01
.8615781E+02	.11703112E-01
.1219532E+01	-.72635164E-02
.7437492E+02	-.22469781E-01
.2471792E+02	-.14103968E-01
.2347595E+03	.19511342E-01
.1957723E+02	.46807666E-01
.3238026E+03	.36075908E-01
.3862388E+02	.2046234E-03
.2674479E+02	-.1163940E-03
.6806705E+02	-.6725985E-02

تنكير للعلاقات المستخدمة لطريقة واران أفرابخ:

$$\ln A^D(l, s) = -2\pi^2 s^2 l^2 \langle e_l^2 \rangle$$

$$\ln A(l, s) = \ln A^s(l) - 2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_l^2 \rangle$$

هذه العلاقات الرياضية تستعمل من أجل الأهداب التي تنتمي إلى نفس العائلة [37]. نستخدم هذه العلاقات الرياضية من أجل الهدبين (001) و (002) انطلاقاً من الدالة الحقيقية لهذين الهدبين:

من أجل الهدب ((001) $l = 1$):

$$\ln A(l, s_{(001)}) = \ln A^s(l) - 2\pi^2 s_{(001)}^2 \langle e_1^2 \rangle \quad (1-III)$$

من أجل الهدب ((002) $l = 1$):

$$\ln A(l, s_{(002)}) = \ln A^s(l) - 2\pi^2 s_{(002)}^2 \langle e_1^2 \rangle \quad (2-III)$$

من خلال العلاقتين السابقتين تكتب عبارة القيمة المتوسطة للإجهاد على الشكل:

$$\langle e_i^2 \rangle = \frac{\ln A(1, s_{(002)}) - \ln A(1, s_{(001)})}{2\pi^2 (s_{(001)}^2 - s_{(002)}^2)}$$

نتائج الحساب المتحصل عليها بطريقة وران أفرباخ للإجهاد مدونة في الجدول (6-III)

الجدول (6-III): قيم الإجهاد الناجمة عن مستويات الانحراف (hkl) .

L	e_i
1	0,236
2	0,384
3	0,504
4	0,0031
5	0,106
6	0,198
7	0,108
8	0,391
9	0,370
10	0,319
11	0,343
12	0,406
13	0,317
14	0,320
15	0,264

16	0,226
17	0,213
18	0,233
19	0,146
$\langle e_i \rangle =$	0,21

III -3 -3 -1 -2- باستخدام مخطط ويليامسون هول:

من خلال مخطط ويليامسون هول الممثل في الشكل (III-9) القيمة المقدرة للإجهاد :

$$\langle e_i \rangle = 69,77213.$$

III -3 -3 -2- حساب البعد البلوري للكاولن KT2:

III -3 -3 -1-2- بطريقة وران أفرباخ:

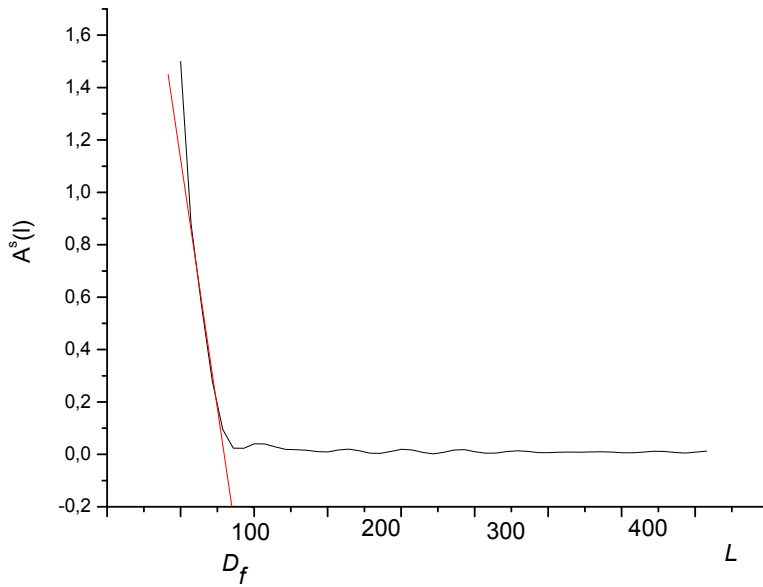
من العلاقة 1، يتم حساب قيم $A^S(l)$ من معامل فوري الحقيقي $A(l, S)$ وقد تم تدوينها في الجدول (III-7).

الجدول (III-7): قيم معامل البعد $A^S(l)$.

L	$A^s(l)$
1	20062,27
2	213961,48
3	212566,87
4	35002,674
5	45809,624
6	521,14103
7	61602,043
8	77992,924

9	86551,21
10	980,58271
11	103,15978
12	1153,91856
13	12161,5665
14	1360,01514
15	141611,031
16	15181,5161
17	16302,7843
18	17747,7001
19	181,16485
20	19587,3618
21	20776,2231
22	21993,6631
23	225,81717
24	2391,41634
25	24681,9707
26	251246,054
27	26751,0913
28	27363,2889
29	28499,5897
30	29803,022
31	30133,6026
32	31302,5491

33	3259,80175
34	3322,37089
35	3486,73241
36	35361,4019
37	3683,51446
38	371,58646
39	3892,52242



الشكل (III-10): تغيرات العامل الحقيقي لفورييه $A^S(l)$ كدالة ل L .

من خلال الرسم البياني قيمة متوسط البعد البلوري في الكاولن KT2 هي:

$$\langle D_f \rangle = 72 \text{ \AA}.$$

III-3-3-2-2- باستعمال مخطط ويليامسون هول:

يقوم مخطط ويليامسون هول، الذي يمثله الشكل (III-9) القيمة المتوسطة للبعد الحبيبي لطور (الكاولنيت) من الكاولن

KT2. القيمة التي تم العثور عليها هي:

$$\langle D_f \rangle = 99 \text{ \AA}.$$

III-3-3- توزيع بعد للكاونيت الموجودة في الكاولن KT2:

تم حساب ودراسة توزيع البعد الغالب لطور المدروس من الكاولن KT2 بعلاقة المشتق الثاني للمعاملات فوري الحقيقية كدالة للرقم التوافقي L [38]. نتائج حساب البعد الغالب الكاولن KT2 مدونة في الجدول (8-III).

الجدول (8-III): توزيع بعد الكاولن KT2.

1	$P(l)$
1	11.90
2	16.62
3	20.20
4	22.91
5	25.50
6	28.20
7	41.82
8	36.49
9	40.17
10	43.70
11	47.45
12	51.02
13	50.75
14	58.30
15	57.04
16	52.60
17	49.25
18	47.98

19	46.60
20	40.22
21	43.90
22	33.51
23	30.20
24	25.79
25	19.50
26	14.09
27	11.76

III-4- البعد الغالب:

لتطبيق طريقة ورن أفرباخ على الكاولن KT2، كان لدينا هديين (001) و(002) تنتمي إلى نفس العائلة، تم استخدام المشتق الأول للحصول على معامل البعد والمشتق الثاني للحصول على قيمة البعد الغالب، أعطى هذا التوزيع البعد الغالب قيمة 43 \AA [39].

خاتمة

خاتمة

من خلال هذا العمل حاولنا معرفة الأسس النظرية لانعراج الأشعة السينية في البلورات، وبعض العوامل والمؤثرات على عرض مخطط الانعراج. شكل توزيع الشدة أو شكل هدب الانعراج هو يمثل عدة عوامل تميز البنية المجهرية وكذلك التحريف الناتج عن الجهاز. من ضمن العوامل الفيزيائية التي تؤثر على شكل هدب الانعراج نذكر البنية المجهرية (البعد، الشكل الإجهاد، العيوب الخطية، العيوب المستوية.....). هذه العوامل يمكن إيجادها انطلاقاً من حساب الدالة الحقيقية (profil vrai).

لحساب الأبعاد المتوسطة للحبيبات البلورية في حالة غياب الإجهاد استعملنا طريقة وراڤراخ و علاقة شيرر. مخطط ويليامسون هول. في حالة وجود الإجهاد نستعمل طريقة وراڤراخ و مخطط ويليامسون هول

قمنا باستعمال جهاز انعراج للحصول على مخطط الانعراج للكاولن KT2، للحصول على خصائص أهداب مخطط الانعراج (الشدة الأعظمية، زاوية الانعراج.....). تحليل البنية المجهرية للكاولن KT2 وجدنا أنه يتكون من عدة أطوار وهي الكاولنيت والكوارتز والميكا كما أنه يحتوي على مجموعة من الشوائب ولقد ارتكز عملنا هذا على دراسة طور الكاولنيت.

تم حساب الدالة الحقيقية لأهداب مخطط الانعراج وفق طريقة LWL وذلك لإعطاء معاملات فوري. بعد الدراسة وجدنا أن العينة متأثرة بالبعد والإجهاد وأكد ذلك بطريقة ويليامسون هول. من خلال أن المنحنى عبارة عن خط مستقيم لا يمر بالمبدأ.

تم حساب متوسط البعد البلوري للكاولن KT2 فوجدنا: بطريقة وراڤراخ $\langle D_r \rangle = 72 \text{ \AA}$
بطريقة ويليامسون هول $\langle D_r \rangle = 92 \text{ \AA}$.

أما بالنسبة للإجهاد: بطريقة وراڤراخ $\langle e_l \rangle = 0.21$ بطريقة ويليامسون هول $\langle e_l \rangle = 69,77213$
يعد توزيع البعد مهم للغاية، لتفسير الخصائص الفيزيائية ومجال استخدام هذا الكاولن. أظهرت الدراسة أن البعد الغالب للكاولنيت في الكاولن KT2 وهي قريبة من 43 \AA (بـ42%).

المراتب

المراجع

- [1] J. M DORLOT, J. P BAILON et J. MASOUNAVE," des matériaux ", Ed. E'col Poly, Montréal, p. 385-405 (1986).
- [2] J. L. Chermant, " Les Céramiques Thermomécaniques ", Presse de CRNS, p 20-40 (1989).
- [3] S. ZAOUE, Thèse de Magister, Université, de Constantine, Algérie (2005).
- [4] M. Chaupai, " Technique de l'Ingénieur " , A. 2010, p 10-17 (1996).
- [5] V. Rajendran Materiels science
- [6] M. Chaupai, " Technique de L'ingénieur ", A.2010, P.1-9(1996).
- [7] J. Philbert, " Recueil de communication ", Deuxième Séminaire Des Sciences Des Matériaux, Université de Constantine, pp. 2-16, (1985).
- [8] Jean Denape, Techniques de l'ingénieur: Traité Matériaux non métalliques, " Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques ", Paris A2010 et A 2011, (1996).
- [9] G. ALIPRANDI, " Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. Septima, Paris, P.238-260 (1979).
- [10].A. Vatain, "Manuel et sedimentologio, Edi. Technip", (1967).
- [11] M. F Ashby et D. R Jones, " Matériaux ", Dunod, Paris, P. 143-157 (1991).
- [12] C. Chaussin et G. Hilly, "Métallurgie", Ed. Dunod, universite du Wisconsin-Madison, pp. 100-300 (1973).
- [13] K .TRAORE, Thèse de Doctorat, " Frittage a' base température d'un argile kaolinitiques de Borkina Faso", Université de Limoges, France (2003).
- [14] A. JOURDAIN, et F. BENTO-CATIO, "La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires", Paris, p. 20-40 (1993).
- [15] S. CAILLERE, S HENIN et M. RAUTUREAU, "Minéralogie des argiles", Ed Masson, Vol 1, pp. 1-20 (1982).

- [16] R.ARTHAR et V. HIPPEL, "Les Diélectriques et Leurs Applications", Ed. Dunod, Paris, pp. 232-234 (1961)
- [17] K.TRAORE, Thèse de Doctorat, " Frittage a' base température d'un argile kaolinitiques de Borkina Faso", Université de Limoges, France (2003).
- [18] ن. عبد القادر أحمد. م. أ. سليمان، علم البلورات و الأشعة السينية، دار الفكر العربي، القاهرة، (2005).
- [19] A.Bensaddek, Synthèse, caractérisation et étude structurale des nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium, Magistère chimie, univ Constantine (2010).
- [20] A. R. Bushroa, R. G. Rahbari, H. H. Masjuki, M .R. Muhamad, Approximatn of crystallite size and microstrain via XRD line broadening analysis in TiSiN thin films, d Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, journal homepage, Vacuum 86 1107e1112 (2012).
- [21] B. akbaril, M. Pirhadi Tavandashti, and M. Zandrahimi, , Particle size characterization of nanoparticles –A.practicalapproach, Journal of Materials Science & Engineering Vol. 8, Number 2, (2010).
- [22] S.N. Anitha and I. Jayakumari, Synthesis and Analysis of Nanocrystalline Fe₂Mn₂Ni_{0.5}Zn_{1.5}O₉ at Different Treating Temperatures, Journal of Nanoscience and Technology 1(1) (2015) 26–31.
- [23] Y. Zhao and J. Zhang, Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of highpressure the rmomechanics, Journal of Applied Crystallography ISSN 0021-8898,(2008).
- [24] M.E. Fitzpatrick, A.T. Fry, P. Holdway, F.A. Kandil, J. Shackleton and L. Suominen, Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction – Issue 2, Scotland,(2005).
- [25] L. Alexander and H. p.klug, "Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer", Journal of Applied Physics 21, 137 (1950).

- [26] V. drits. J.Srodon and D. Eberl, "xrd measurement of mean Crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the scherrer equation", *Clays and Clay Minerals*. Vol.45.No 3.461-475,(1997).
- [27] M.Gaber, A. Abdel- Rahim, A. Y. Abdel-Latief, Mahmoud. N. Abdel-Salam," Influence of Calcination Temperature on the Structure and Porosity of Nanocrystalline SnO₂ Synthesized by a Conventional Precipitation method", *Univ Assiut*, (2014).
- [28] S.C. Tjong, Haydn Chen," Nanocrystalline materials and coatings", *A Review journal materials science and Engineering R* 45/1-88, (2004).
- [29] A. Monshi, Mohammad Reza Foroughi, Mohammad Reza Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano- Crystallite Size Using XRD", *Department of Materials Engineering, Najafabad branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran*, (2012).
- [30] Y. Taraka Prabhu," X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation" , *World Journal of Nano Science and Engineering*,(4),21-28, (2013).
- [31] T .Theivasanthi. and Alagar M." Nano sized copper particles by electrolytic synthesis and characterizations". *International Journal of the Physical Sciences*. 6(15). pp:3662-3671, (2011).
- [32] A. Bouyoucef, Thèse de doctorat d'état, Université de Mentouriconstantine (2003).
- [33] S. Krumm, *WinFit* version June (1997).
- [34] R. Carvajal,Roisnel, *WinPlotr* version Feb (2007).
- [35] A. Boultif, Thèse de doctorat d'université, Université de Rennes (1993).
- [36] A. Lakel, Thésede doctorat en Sciences, UniversitéConstantine1, Algérie (2008).
- [37] S. Vives, E. Gaffet, J-P. Itié, Cathy Meunier.*Matériaux* (2002).

[38] D. balzar.To appear in Microstructure Analysis from Diffraction, edited by R.L. Snyder, H. J. Bunge, and J. Fiala, Internationl Union of Crystallography (1999).

[39] A. Bouyoucef, S. Hamamda, Rev. Mét, Vol99, (2002)777.

المنظور

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الكاولن المحلية بواسطة الأشعة السينية. كاولان تامزيرت KT2 و الذي يتكون من عدة أطوار وهي: الكاولينيت والكوارتز والميكا. لقد ارتكز عملنا على طور الكاولينيت للمسحوق. وبعد تحصلنا على طيف المسحوق أدخلنا تصحيح لورنتز الذي أعطي لنا نتائج مطابقة لطيف المسحوق. ولإيجاد الدالة الحقيقية استعملنا برنامج وفق طريقة LWL و الذي كان ضروريا لدراسة البنية المجهرية (حجم الحبيبات. التشوه) وإعطاء معاملات فوري. ولإيجاد قيم الإجهاد والبعد قمنا باستعمال طريقة وران أفرباخ و ويليامسون هول.

ولدراسة الكاولينيت في الكاولن KT2 وجدنا أنها متأثرة بالبعد والإجهاد وذلك أكد بطريقة ويليامسون هول. إن قيمة متوسط البعد البلوري للكاولن KT2 بطريقة وران أفرباخ هي 72Å و 97Å بطريقة ويليامسون هول. إن الحجم المتوسط بليرات في الكاولنيت KT2 بطريقة وران أفرباخ وجدنا القيمة المتوسطة للإجهاد هي 0,21 أما بطريقة ويليامسون هول فالقيمة المتوسطة للإجهاد فهي 69,772 و لدراسة توزيع حجم الحبيبات بينت الحجم الغالب للكاولنيت في كاولان KT2 فهي قريبة من 43Å (ب-42%).

RESUME

L'étude de la microstructure du kaolin de Tamazert (kaolin KT2) dont les constituants principaux sont : la kaolinite, le quartz et le mica. Il n'est pas nécessaire de souligner l'importance de la microstructure dans les propriétés thermiques et mécaniques des kaolins d'autant plus que le kaolin étudié est situé à l'Est du pays et sont exploités à l'échelle nationale. Notre choix est fixé sur le composant qu'est la kaolinite. Une correction de Lorentz-Polarisation a été faite sur les pics des kaolins KT2. L'extraction du profil vrai a été réalisée par la méthode L.W.L. Les méthodes utilisées pour l'analyse microstructurale de la kaolinite sont celles de Warren Averbach et de Williamson Hall. L'étude a révélé que la kaolinite du kaolin KT2 intègre, quant à elle, des microcontraintes et taille Ceci a été confirmé par la méthode de Williamson Hall ainsi qu'avec l'analyse de Fourier. En outre, la taille moyenne des cristallites de la kaolinite de KT2 a été calculée par la méthode de Warren-Averbach 72Å et 97Å par la méthode de Williamson-Hall. Quant à l'évaluation des contraintes dans la kaolinite de KT2, elle s'est faite par la méthode de Warren-Averbach et par la méthode de Williamson-Hall. Comme on résulte, la valeur moyenne de ces contraintes trouvée par la première méthode de Warren&Averbach $\langle e \rangle = 0,21$ et par la deuxième méthode de Williamson-Hall $\langle e \rangle = 69,772$. Une étude de la distribution de taille a

également été réalisée. La distribution de taille est une donnée très importante dans l'interprétation des propriétés thermiques des kaolins. Cette étude a montré que la taille dominante de la kaolinite dans KT2, elle est d'environ 43Å (avec une dominance de 42%).

ABSTRACT

The study of the microstructure of Tamazert kaolin(kaolin 2KT) whose main constituents are: kaolinite, quartz and mica. It is not necessary to stress the importance of the especially since the microstructure in the thermal and mechanical properties of kaolins nationally kaolin studied is located in the east of the country and is mined. Our choice is fixed on the component that is kaolinite. A Lorentz-Polarization correction was made on the peaks of KT2 kaolins. The extraction of the true profile was carried out by the L.W.L. The methods used for the microstructural analysis of kaolinite are those of Warren Averbach and Williamson Hall.

The study revealed that the kaolinite of KT2 kaolin incorporates micro-stresses and micro-sizing. This was confirmed by the method of Williamson Hall's as well as with Fourier analysis. Further, the average crystallite size of KT2 kaolinite was calculated by the 72 Å Warren-Averbach method and 97Å by the Williamson-Hall method. As for the evaluation of these stresses in the kaolinite of KT2, it was carried out by the method of Warren-Averbach and by the Williamson-Hall. As one results, the average value of these stresses found by the first method of Warren & Averbach $\langle \epsilon \rangle = 0.21$ and by the second method of Williamson-Hall $\langle \epsilon \rangle = 69,772$. A size distribution study was also performed. The size distribution is very important in interpreting the thermal properties of kaolins. This study showed that the dominant size of kaolinite in KT2 is approximately 43Å (with a dominance of 42%).