






استخدام معادلة شيرر لحساب الحجم البلوري من بيانات حيود الأشعة السينية للسمنت

محمد حامد السبعوي^{1*} , محمد اسود جاسم الجبوري² , ميسر سمير السراج³ ^{3,1} قسم علوم الأرض، كلية العلوم، جامعة الموصل، الموصل، العراق.
² قسم هندسة النفط والتكرير، كلية هندسة النفط والتعدين، جامعة الموصل، الموصل، العراق.

ملخص	معلومات الارشفة
تُعد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) أحد الركائز الأساسية والحيوية في دراسة خواص المواد البلورية. تمتد تطبيقات (XRD) على نطاق واسع في الدراسات الجيولوجية وأبحاث السمنت، بالأخص التحري عن نسبة تواجد المعادن في الصخور والترسبات. يعد الحجم البلوري من العوامل التي تؤثر على الخواص الفيزيائية. تم استخدام جهاز (XRD) لتحليل عينات من السمنت العادي والسمنت المقاوم للكبريتات، تم تحديد الأطوار المعدنية وتحليل الحجم البلوري باستخدام معادلة شيرر $\beta \cdot \cos \theta / L = (K \cdot \lambda)$ ، نتيج هذه المعادلة حساب حجم البلورات بدقة عالية باستخدام بيانات (XRD) مما يسمح بفهم أعمق للتركيب الداخلي للمواد، توضح الدراسة أن حجم بلورات السمنت المقاوم أكبر بشكل ملحوظ من حجم بلورات السمنت العادي، ويُعزى ذلك إلى التبريد البطيء الذي يؤدي إلى تكوين بلورات خشنة بسبب تحول سليكات ثلاثي الكالسيوم (C3S) إلى سليكات ثنائي الكالسيوم (C2S) أو سوء التخزين أو تكوين الكلس الحر مما يؤثر على المعالجات الحرارية المختلفة، يمكن معالجة الحجم البلوري من خلال التحكم في معامل الاشباع الكلسي (LSF) وجودة المواد الخام والتحكم في درجة حرارة الفرن. تعد هذه الدراسة خطوة حاسمة نحو تحسين جودة السمنت من خلال التحكم في الظروف التصنيع ومراقبة الحجم البلوري بدقة الذي يحقق التوازن بين القوة والاستقرار الحراري. تؤكد النتائج أهمية استخدام معادلة شيرر كأداة لا غنى عنها في تحليل الحجم البلوري للمواد الصلبة، وخاصة في صناعة السمنت.	تاريخ الاستلام: 19- مارس -2024 تاريخ المراجعة: 26- ابريل -2024 تاريخ القبول: 13- يونيو -2024 تاريخ النشر الالكتروني: 01- يوليو -2025
	الكلمات المفتاحية: معادلة شيرر الحجم البلوري الأشعة السينية السمنت المقاوم
	المراسلة: الاسم: محمد حامد السبعوي Email: Mohammed.hamed91@uomosul.edu.iq

DOI: [10.33899/earth.2024.146530.1226](https://doi.org/10.33899/earth.2024.146530.1226), ©Authors, 2025, College of Science, University of Mosul.This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) .

Using Scherrer's Equation to Calculate Crystalline Size from X-Ray Diffraction Data of Cement

Mohammed Hamid Al-Sabaawy^{1*} , Mohammed Aswad Jassim Al-Jubouri² , Myasar S. Al-Saraj³ 

^{1,3}Department of Geology, College of Science, University of Mosul, Mosul, Iraq.

²Department of Petroleum and Refining Engineering, College of Petroleum and Mining Engineering University of Mosul, Mosul, Iraq.

Article information

Received: 19- Mar -2024

Revised: 26- Apr -2024

Accepted: 13- June -2024

Available online: 01- Jul – 2025

Keywords:

Scherer equation
Crystalline Size
X-Ray
Resistive Cement

Correspondence:

Name: Mohammed Hamid Al-Sabaawy

Email:

Mohammed.hamed91@uomosul.edu.iq

ABSTRACT

X-ray diffraction technology (XRD) is one of the fundamental and vital pillars in the study of the properties of crystalline materials. The applications of XRD are widely extended in geological studies and cement research, especially the investigation of the presence of minerals in rocks and sediments. Crystal size is one of the factors affecting physical properties. The (XRD) device was used to analyze samples of ordinary cement and sulfate-resistant cement, the mineral phases were determined and the Crystal volume was analyzed using the scherrer $L = (K \cdot \lambda) / \beta \cdot \cos \theta$, equation, this equation allows calculating the Crystal volume with high accuracy using (XRD) data, which allows a deeper understanding of the internal composition of materials, the study shows that the size of the crystals of resistant cement is significantly larger than the size of the crystals of ordinary cement, this is due to slow cooling that leads to the formation of coarse crystals due to the transformation of Tri-calcium silicate (C3S) into bicalcium silicate (C2S), poor storage or the formation of free lime, which affects various heat treatments, the volume can be processed Crystallization by controlling the lime saturation coefficient (LSF), raw material quality and furnace temperature control. This study is a crucial step towards improving the quality of cement by controlling the manufacturing conditions and strictly controlling the crystal size, which achieves a balance between strength and thermal stability. The results confirm the importance of using the Scherrer equation as an indispensable tool in the analysis of the Crystal volume of solids, especially in the cement industry.

DOI: [10.3389/earth.2024.146530.1226](https://doi.org/10.3389/earth.2024.146530.1226), ©Authors, 2025, College of Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

المقدمة

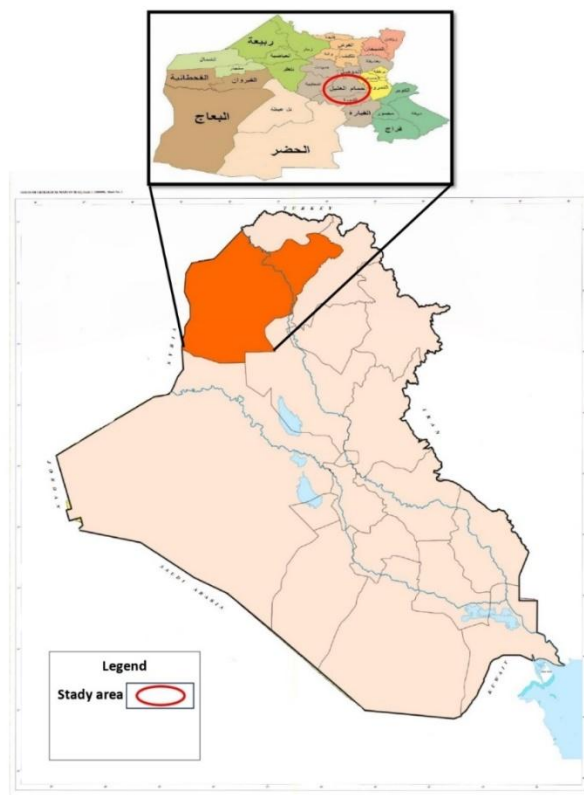
حيود الأشعة السينية (XRD) هو تقنية تستخدم لتحليل المواد. وهي تتيح لنا تحديد التركيب البلوري لمختلف المركبات في عينات السمنت. وتعد هذه المعلومات ضرورية لفهم خصائص وسلوك السمنت في التطبيقات المختلفة وتوفير رؤية قيمة حول تركيب السمنت وخصائصه. إن دقة وموثوقية هذه الطريقة التحليلية تجعلها جزءاً أساسياً من أبحاث السمنت. وعلاوة على ذلك، يوفر التحليل بالأشعة السينية كمية بيانات قيمة لمراقبة الجودة، حيث يسمح بتحديد كمية كل مرحلة في عينة السمنت، ويضمن أن السمنت يفي بالمواصفات المطلوبة مثل القوة والمتانة. ويسمح التحديد الدقيق للتركيب المرحلي للسمنت باتخاذ قرارات مستنيرة بشأن استخدام السمنت في مشاريع البناء. وقد استخدم الجيولوجيون على مدى العقدين الماضيين تقنيات جديدة منها تقنية (XRD) لا تؤثر في الصخور بل تحافظ على تركيبها الكيميائي والبلوري، وإلى جانب معرفة التركيب الكيميائي يحاول الباحثون معرفة درجة تجانس، وقد استعملت الأشعة السينية في كثير من الأبحاث الجيولوجية لحل العديد من المشاكل التي تواجه الباحثين، مثل الترسيب والعوامل الجيولوجية ودراسة التركيب الصخري وكيفية الحصول على معلومات كيميائية كمياً ونوعاً (Nasr al-Din, 2008). نشر العالم بول شيرر ورقة بحثية في عام (1918) أصبحت تعرف باسم معادلة شيرر. ويرجع السبب أن الأشعة السينية حساسة لحجم البلورات، في حين أن حجم البلورة يختلف عموماً عن حجم الجسيمات بسبب تكوين المجاميع متعددة البلورات (Monshi, 2012).

تم تطوير معادلة شيرر لتستخدم في حساب حجم الحبيبات النانوية وتُعد المعادلة أداة مستخدمة على نطاق واسع لتحديد حجم البلورات في العينات متعددة البلورات. ومع ذلك، ليس من الواضح ما إذا كان يمكن تطبيقها على أحجام البلورات الكبيرة لأن اشتقاقها يعتمد على النظرية الحركية لانحراف الأشعة السينية. بالنسبة للبلورات الكبيرة والكاملة، من الأنسب استخدام النظرية الديناميكية لحيود الأشعة السينية. نظرًا لظهور مواد متعددة البلورات ذات درجة عالية من الكمال البلوري والأحجام الكبيرة، يعتقد المؤلفون أنه من المهم تحديد حد حجم البلورات التي يمكن تطبيق معادلة شيرر عليها (Muniz et al., 2016).

الجسيمات النانوية والأجهزة القائمة على الجسيمات النانوية ذات أهمية في العديد من التطبيقات الصناعية نظرًا لخصائصها الفريدة والمفيدة، تقدم الجسيمات النانوية العديد من الظواهر المعتمدة على الحجم الظاهر مثل الخواص الكيميائية والإلكترونية والمغناطيسية والميكانيكية، مثال على ذلك فإن درجة انصهار الجسيمات النانوية تنخفض بشكل واضح عندما يصل حجمها إلى مقياس النانومتر. يلعب حجم الجسيمات يلعب دورًا حاسمًا في خصائص الجسيمات النانوية وبالتالي فإن إحدى المهام الأساسية في خصائص توصيف الجسيمات النانوية هو تحديد حجم الجسيمات، مما يتطلب تحجيماً دقيقاً (Akbari et al., 2011).

منطقة الدراسة

تقع منطقة الدراسة في شمال العراق ضمن الحدود الإدارية لمحافظة نينوى جنوب مدينة الموصل على بعد (20) كم من ناحية حمام العليل، تتحصر بين خطي طول ($43^{\circ} 12' 37''$) ($43^{\circ} 12' 45''$) شرقاً ودائرتي عرض ($36^{\circ} 12' 06''$) ($36^{\circ} 11' 57''$) شمالاً، تشمل الدراسة الحالية محاولة إيجاد الحجم البلوري لمسحوق اسمنت حمام العليل الجديد (اسمنت عادي)، وكذلك معمل الحدباء (اسمنت مقاوم للكبريتات). شكل (1) يوضح منطقة الدراسة.



الشكل 1. يوضح منطقة الدراسة

تقع مقالع الصخور الجيرية في منطقة طوبية لمعمل اسمنت الحدباء وحمام العليل الجديد، بينما يقع مقالع الصخور الطينية من منطقة جهوني العائد لترسبات تكوين فتحة، تطحن مواد الخام بشكل متجانس ويتم ادخالها الى الفرن وتسخن مواد الخام الى درجة حرارة تصل (900) درجة سيليزية، حيث يبدأ تفكك الكربونات ومع زيادة درجة الحرارة يبدأ التفاعل بين السليكا والجير الى ان تصل (1450) درجة سيليزية لإنتاج الكلنكر. يبرد الكلنكر بالهواء بدرجة حرارة (100-200) درجة سيليزية ثم يطحن ويتم تعبئته.

أجرت دراسة تكوين الحجر الجيري الأفروماني بهدف تقييمه لصناعة الأسمنت البورتلاندي في منطقة حلبجة بإقليم كردستان، شمال شرق العراق. وخلصت الدراسة إلى أن الحجر الجيري لهذا التكوين، مع المواد الطينية الموجودة في منطقة الدراسة، يتمتع بجودة جيدة وقدرة على تلبية المعايير الدولية المطلوبة لإنتاج الأسمنت البورتلاندي (Mirza and Fatah, 2021).

اهداف البحث

- إيجاد حجم البلوري بواسطة معادلة شيرر من خلال نتائج (XRD).
- بيان التغيرات في الحجم البلوري.
- طريقة معالجة زيادة حجم البلوري.

المواد وطرق العمل المختبرية

تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) هي طريقة تستخدم لتحديد التركيب الذري والتركيب الجزيئي للبلورة عن طريق حيود حزمة من الأشعة السينية. تم تحليل مسحوق السمات العادي (حمام العليل الجديد) والسمات المقاوم (الحدباء) باستخدام جهاز (XRD)، واستخدام البيانات للتحليل النوعي والكمي. تطبيق جهاز حيود الأشعة السينية واسع جدًا. غالبًا ما يتم استخدام جهاز (XRD) لتحديد البلورات الغير معروفة (مثل المعادن والمركبات غير العضوية، تقنية (XRD) غير مدمرة قوية لتوصيف المواد البلورية. وهي توفر معلومات عن البنى والأطوار والتوجهات البلورية مثل النسيج ومتوسط حجم الحبيبات والتبلور والإجهاد والعيوب البلورية، تنتج قمم حيود الأشعة السينية عن طريق التداخل البناء لحزمة أحادية اللون من الأشعة السينية المبعثرة بزوايا محددة من كل مجموعة من المستويات الشبكية في العينة، وهي مفيدة جدًا للدراسات الجيولوجيا وعلوم البيئة وعلوم المواد والهندسة والأحياء (Bunaciu et al., 2005).

تهيئة النماذج (Preparation Samples): بعد أخذ النماذج من موقع معمل السمات تحفظ مباشرة في كيس نايلون بحيث تكون معزولة عن الهواء والتلوث والرطوبة والحرارة العالية، يؤخذ (100) غرام من نماذج السمات لكل معمل، تم التحليل هذه النماذج لغرض التعرف على المعادن الكليّة (Bulk Sample) باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية من نوع (ADX 2700)، الموضح في الشكل (2)، الموجود في هيئة البحث والتطوير الصناعي / وزارة الصناعة والمعادن، حسب ظروف التشغيل الموضحة في الجدول (1).

الجدول 1: ظروف تشغيل جهاز (XRD) (Alsabaawy, 2021)

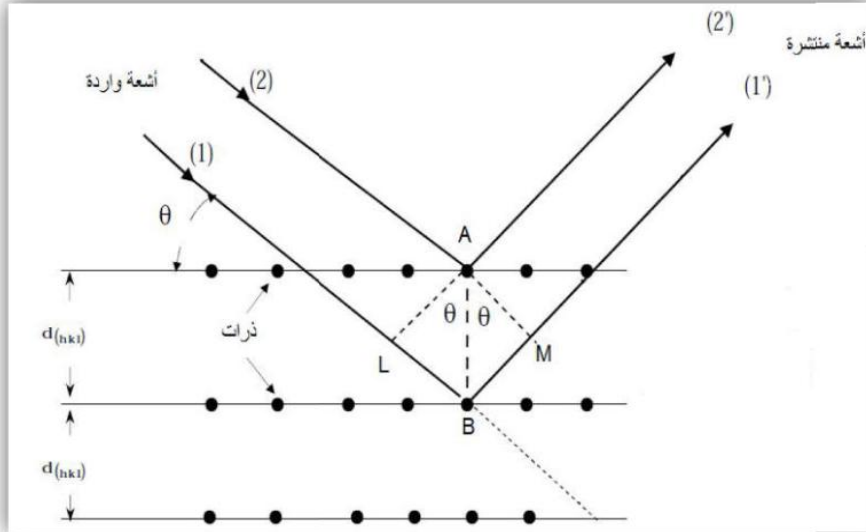
The diffractometer name	Angstrom advanced Inc.
Model	ADX 2700
Current	30 Ma
Voltage	40Kv
Divergence slit	1 Degree
Scatter slit	1 Degree
Source of X-ray	Cu K α
Filter element	Ni
Type of X-ray beam	Monochromatic
Wave length	$\lambda=1.541\text{\AA}$



الشكل 2. جهاز (XRD) (Alsabaawy, 2021)

مبدأ الأساسي لعمل جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)

يتمثل المبدأ الأساسي لجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) هو إطلاق الأشعة السينية على نموذج من المادة الصلبة، تكون الأشعة في جميع الاتجاهات حسب قانون براغ. يتحرك الكاشف بزوايا ثابتة السرعة والكشف عن شعاع الأشعة السينية المنحرف بواسطة النماذج، الذي تم الحصول عليه هو نمط حيود نموذجي للمادة. نماذج المسحوق تحتوي على مستويات بلورية مرتبة بشكل عشوائي مع اتجاهات مختلفة (Fatimah et al., 2022). بالإضافة إلى ذلك، ذكر (Uwe Holzwarth and Neil Gibson) أن معادلة شيرر ترتبط بذروة حادة في نمط (XRD). يعتمد تحليل (XRD) على التداخل البنوي للأشعة السينية أحادية اللون وعينة بلورية، وعلاوة على ذلك يتم توليد الأشعة السينية بواسطة أنبوب أشعة كاثود وبقصف العينة المستهدفة في آن واحد. ثم يتم ترشيح هذه الأشعة لإنتاج أشعة أحادية اللون وتوجيهها نحو العينة. تأسس قانون براغ ($n\lambda = 2d \sin\theta$) الذي يربط هذا القانون بين الطول الموجي للإشعاع الكهرومغناطيسي وزاوية الحيود والتباعد الشبكي في العينة البلورية. ثم يتم تحديد هذه الأشعة السينية المبعثرة ومعالجتها وحسابها. يتم الحصول على القيم بزوايا (2θ) ويمكن أن تساعد في تحديد العناصر الموجودة في التركيبة (Nasiri et al., 2023). في عام (1913) وضع (William Lawrence Bragg) شروطاً هندسية لانحراف الأشعة السينية عن الأشعة السينية. وينص قانون براغ على أنه (عندما تسقط موجات الأشعة السينية على سطح بلورة ما تنعكس من المستويات الذرية المنتظمة ويحدث الحيود من المستويات المتوازية فقط عندما تتداخل تداخل بناء للحزمات المنعكسة)، وأنه إذا كانت المسافة بين المستويات الشبكية (d)، فإن فرق مسار الأشعة المنعكسة من أي مستويين متقاربين يساوي ($2d \sin\theta$) (Dinnebier et al., 2008). وتعتمد معادلة حيود الأشعة السينية المستخدمة في تحليل المسنت على قانون براغ، الذي يربط زاوية سقوط الأشعة السينية بالمسافة بين مستويات الشبكة البلورية للمادة. يتم قياس نمط حيود الأشعة السينية المنتشرة عبر الشبكة البلورية لعينة المسنت. ان قانون براغ لا يمنح تفسيراً لحدوث الحيود بانعكاس الأشعة السينية من سطح البلورة ومن الواضح ان الحيود يحدث نتيجة التغير الطوري في الشبكة الفراغية، كما ان كمية الذرات هي المسؤولة عن تحديد شدة الحزمة المنعكسة من المستويات الشبكية (البلورية)، اذ انه كلما كانت المستويات غنية بالذرات فان الشدة المنعكسة تكون مرتفعة (Ben Sari & Assawi, 2017). المبدأ الأساسي لجهاز (XRD) للشعاع الساقط بزوايا (θ) وبمسافة (d) مما يجعل المسار أطوال بين مسارات الضوء المختلفة. وهذا يسبب تداخلاً موجياً بناءً، باستخدام قانون براغ ($n\lambda = 2d \sin\theta$) كما هو موضح في الشكل (3) (James, 2014).



الشكل 3. يوضح مبدأ الأساسي لـ (XRD) (Ben Sari & Assawi, 2017)

تتكون البلورات من طبقات ذرية، الطبقة الذرية أو مستوى الشبكية (plane Lattice) هو: مستوى افتراضي يمر بالذرات في خلية الوحدة عبر شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد، لذلك يوجد العديد من هذه المستويات للشبكية الواحدة تختلف في عدد الذرات والمسافة بين الذرات المتتالية التي تمر بها، وكذلك المسافة العمودية بين كل مستويين متوازيين، أو ما يسمى المسافة الفاصلة بين الطبقات الذرية (Oulad Salem, 2017).

مزايا جهاز حيود الأشعة السينية

1- تكمن ميزة استخدام (XRD) لتحليل السمنت في طبيعته غير المدمرة. على عكس التقنيات التحليلية الأخرى التي تتطلب تدمير العينة، ويسمح (XRD) بتحليل عينات السمنت دون تغيير بنيتها. وهذا يجعل من (XRD) أداة قيمة لدراسة تركيب وخصائص السمنت في حالته الطبيعية.

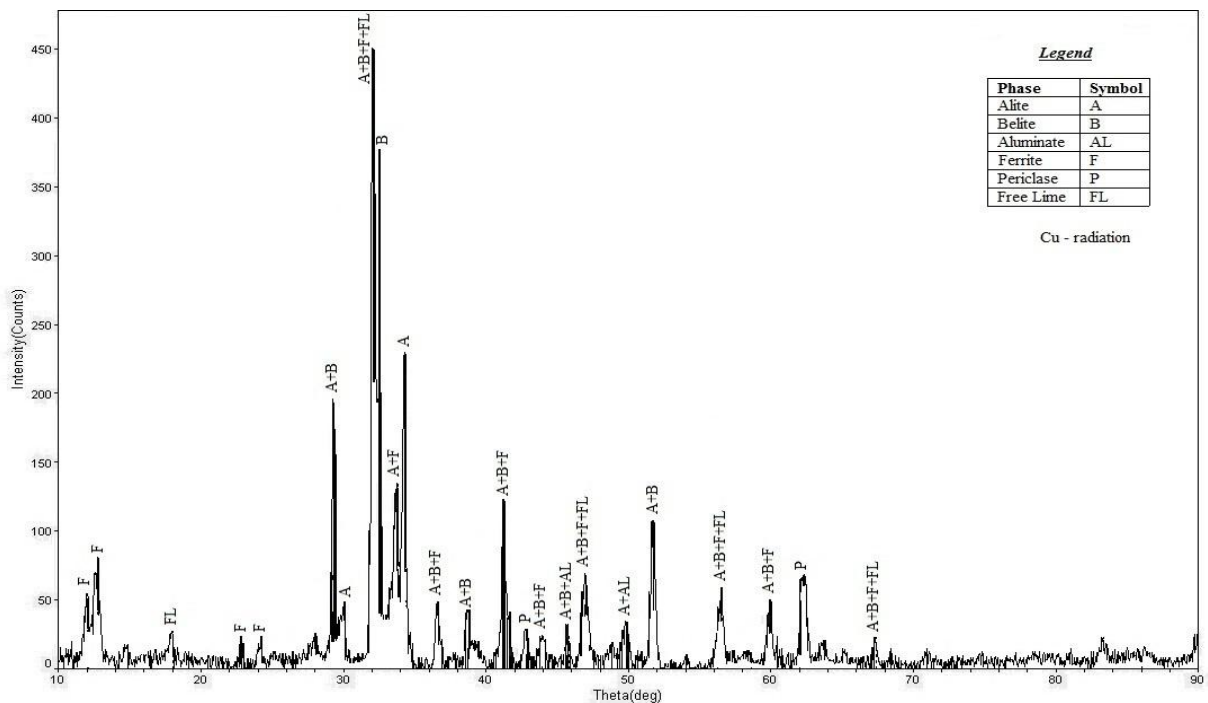
2- تتمثل إحدى مزايا استخدام (XRD) لتحليل السمنت في القدرة على تحديد المراحل المختلفة الموجودة في العينة، من خلال تحليل نمط الحيود الناتج عند تفاعل الأشعة السينية مع البنية البلورية للسمنت، يمكن للباحثين تحديد نوع وكمية المعادن الموجودة في السمنت. هذه المعلومات ضرورية لفهم أداء السمنت وتحسين تركيبته لتطبيقات محددة.

التحليل النوعي والكمي باستخدام (XRD)

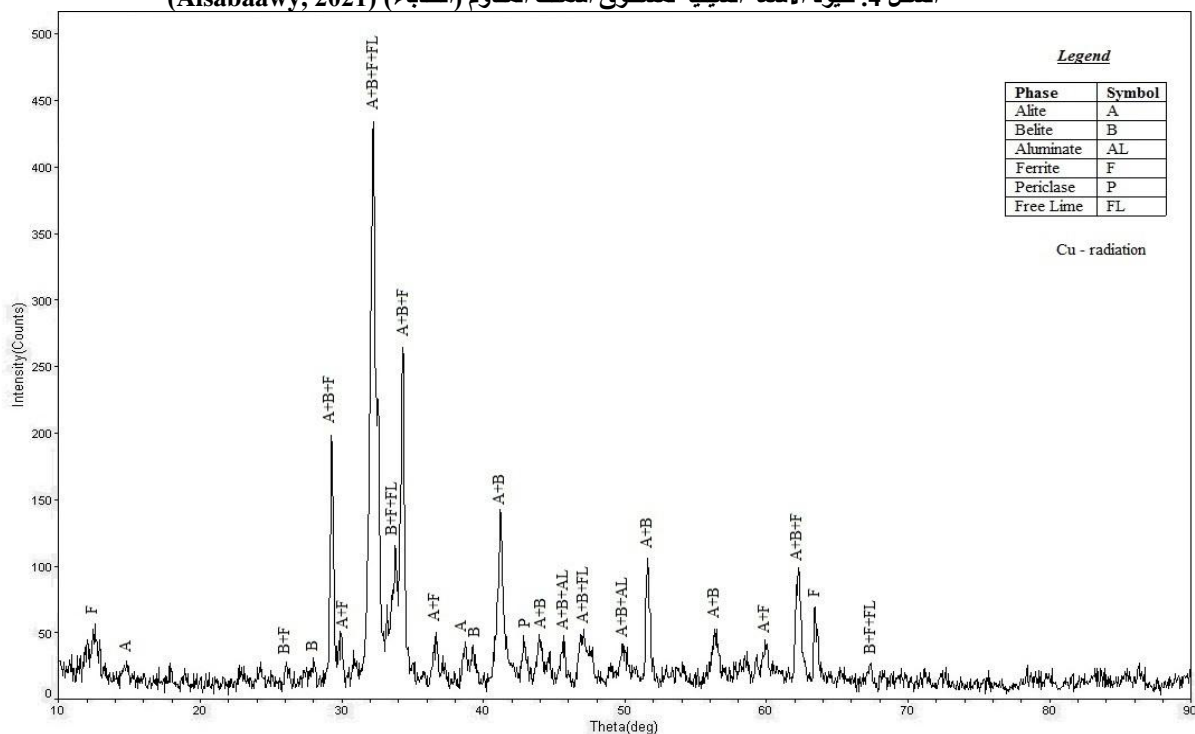
حيود مسحوق الأشعة السينية هو الطريقة المفضلة لتوصيف طبيعة المواد الصلبة البلورية ويمكن تطبيقه أيضاً على المواد الصلبة غير البلورية. هذه الطريقة مثالية لتحليل الأطوار البلورية مثل المعادن، لأن الأشعة السينية المنكسرة هي مجسات مباشرة للوحدات الذرية المتكررة في المواد الصلبة. ويعتمد التحليل النوعي على حقيقة أن كل بنية بلورية لها توزيع معين من مسافات التكرار مما ينتج عنه نمط حيود يشبه إلى حد كبير بصمة الأصابع. ويعد التوزيع الخاص وشدة قمم الحيود خاصية فريدة لكل مادة. يمكن إجراء التحليل الكمي، أي تحديد كميات أكثر من طور واحد في خليط ما، لأن شدة الحيود ترتبط مباشرة بالبنية البلورية ونسبة كل طور. والتحليل الكمي للطور هو قياس النسبة النسبية للمكونات أو الأطوار العنصرية باستخدام نمط حيود الأشعة السينية (XRD) وتعتمد كثافة خطوط الحيود لمرحلة معينة من مادة ما على الكمية النسبية، تتراوح طرق التحليل الكمي من تلك التي تستخدم انعكاساً واحداً أو بعض الانعكاسات إلى تلك التي تستخدم نمط الحيود بأكمله (Bish&Plötz,2010)، تكون مخططات حيود الأشعة السينية على شكل خطوط أو قمم ذات شدة ومواضع مختلفة خاصة بالمادة التي يتم تحليلها، مع وجود نمط حيود لكل طور بلوري كما هو موضح بالشكل. (4,5).

i. خطوات التحليل النوعي باستخدام (XRD) هي كما يلي:

1. المرحلة الأولى: تحديد نمط الحيود يكون النمط على شكل صورة (XRD) تحتوي على المحور (X) والمحور (Y). المحور (Y) عبارة عن صف من قمم الحيود ذات نسب متفاوتة الكثافة، المحور (X) يمثل قيمة (2θ).
2. المرحلة الثانية: تحديد مدى ملائمة بنية الطور البلوري من خلال تحديد ذروة الحيود ومقارنة التركيب البلوري ومطابقة البيانات مع كل ذروة التي تظهر على مخطط الحيود عند قيم زاوية (2θ) (Fatimah et al., 2022).



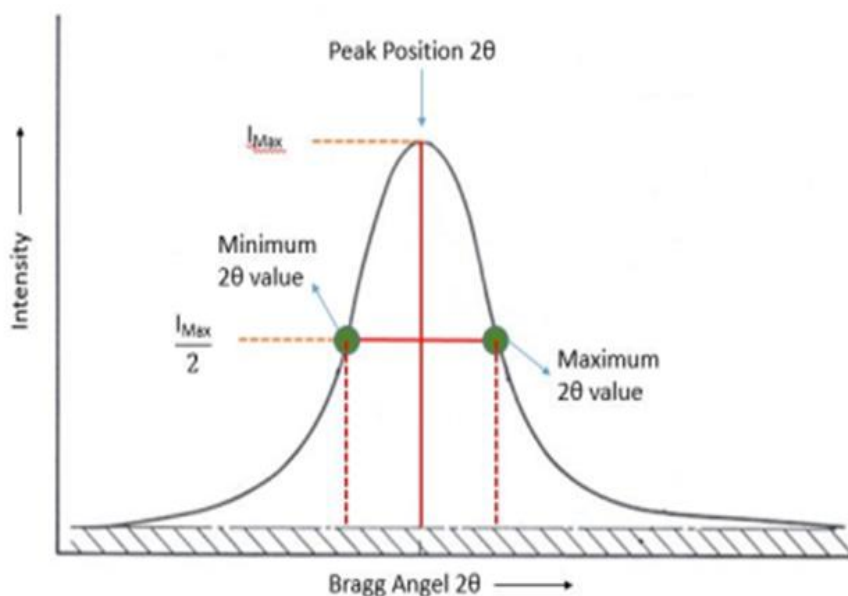
الشكل 4. حيود الاشعة السينية لمسحوق أسمنت المقاوم (الحدباء) (Alsabaawy, 2021)



الشكل 5. حيود الاشعة لمسحوق السينية اسمنت العادي (حمام العليل الجديد) (Alsabaawy, 2021)

يمكن تحديد قيمة β (FWHM) باستخدام الطرق التالية:

1. تحديد القمة الأكثر حدة أو المنطقة البلورية في نمط الحيود الناتجة عن (XRD).
2. تحديد قيمة 2θ عند القمة ذات الشدة القصوى في نمط الحيود (XRD).
3. تحديد قيمة نصف الشدة القصوى للذروة القصوى. يوضح الشكل (6) نصف الحد الأقصى لشدة الذروة القصوى
4. تحديد الحد الأدنى لقيمة 2θ والحد الأقصى لقيمة 2θ عند نصف الحد الأقصى لشدة الذروة. ويوضح الشكل (6) الحد الأدنى لقيمة 2θ والحد الأقصى لقيمة 2θ عند نصف الشدة القصوى (Fatimah et al., 2022).

الشكل 6. قيمة الحد الأدنى 2θ والحد الأقصى لقيمة 2θ و نصف الحد الأقصى للقمم (FWHM) (Fatimah et al., 2022).

ii. التحليل الكمي في تحديد الحجم البلوري باستخدام (XRD)

يمكن استخدام حيود الأشعة السينية والتي تُمثل القمم الرئيسية لنمط الحيود لتحديد حجم البلورات وكذلك الأطوار المحددة.

لإيجاد حجم البلوري نستخدم معادلة شيرر $L = (K \cdot \lambda) / \beta \cdot \cos \theta$

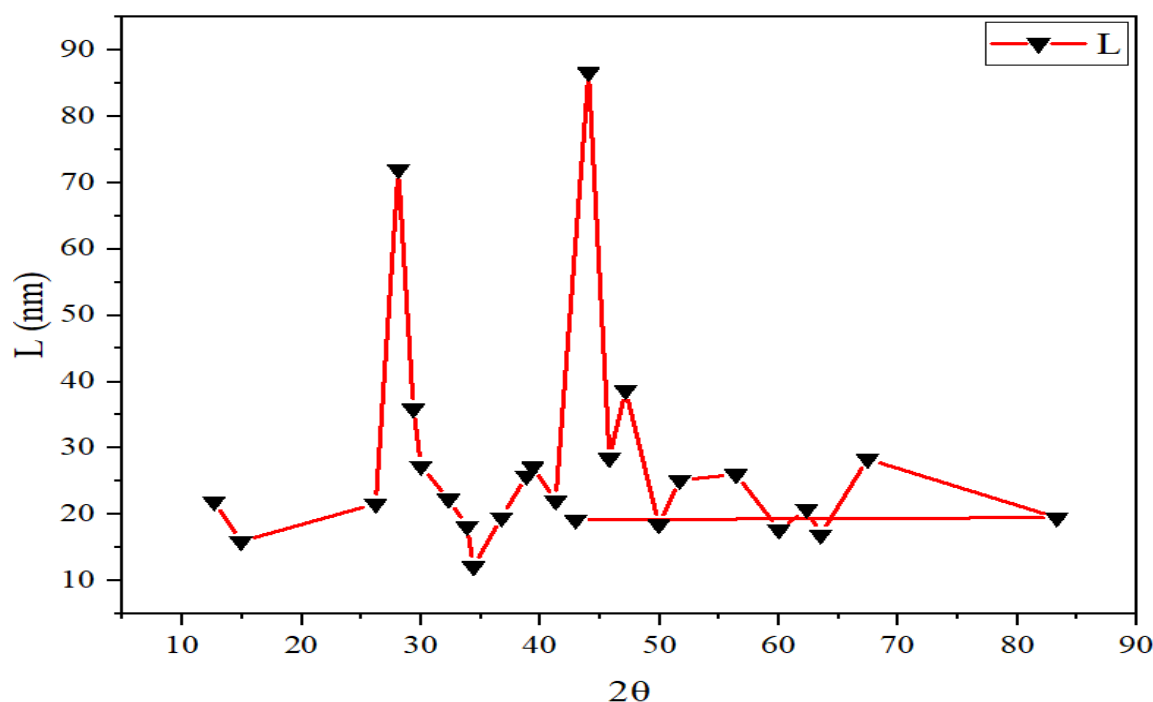
يتم التعبير في معادلة شيرر (Fatimah et al., 2022).

1. (L) هو حجم البلوري ويقاس بوحدة (nm).
2. (β) هي عرض المستويات المختلفة التي يتم قياسها عند سعة المنتصف من أقصى شدة القمم (نروة) وجدت للطور ويطلق عليها (زاوية نصف قطرية).
3. (λ) هو الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التحليل، ويقدر بـ (0.15406 Å).
4. (θ) هي زاوية سقوط الأشعة السينية (زاوية براغ).
5. (k) هو ثابت الشكل، وهي كمية ثابتة تعتمد على شكل البلورة وتساوي (0.9 = 0.89)

تم حساب بيانات حيود الأشعة السينية لتحديد حجم البلورة باستخدام معادلة شيرر كما هو موضح في جول (1، 2). أظهر إسقاط حجم البلورات أن حجم بلورات السمنت المقاوم كان أكبر من العادي، كما هو موضح في الشكل (7، 8).

جدول 2: نتائج مسحوق سمنت المقاوم

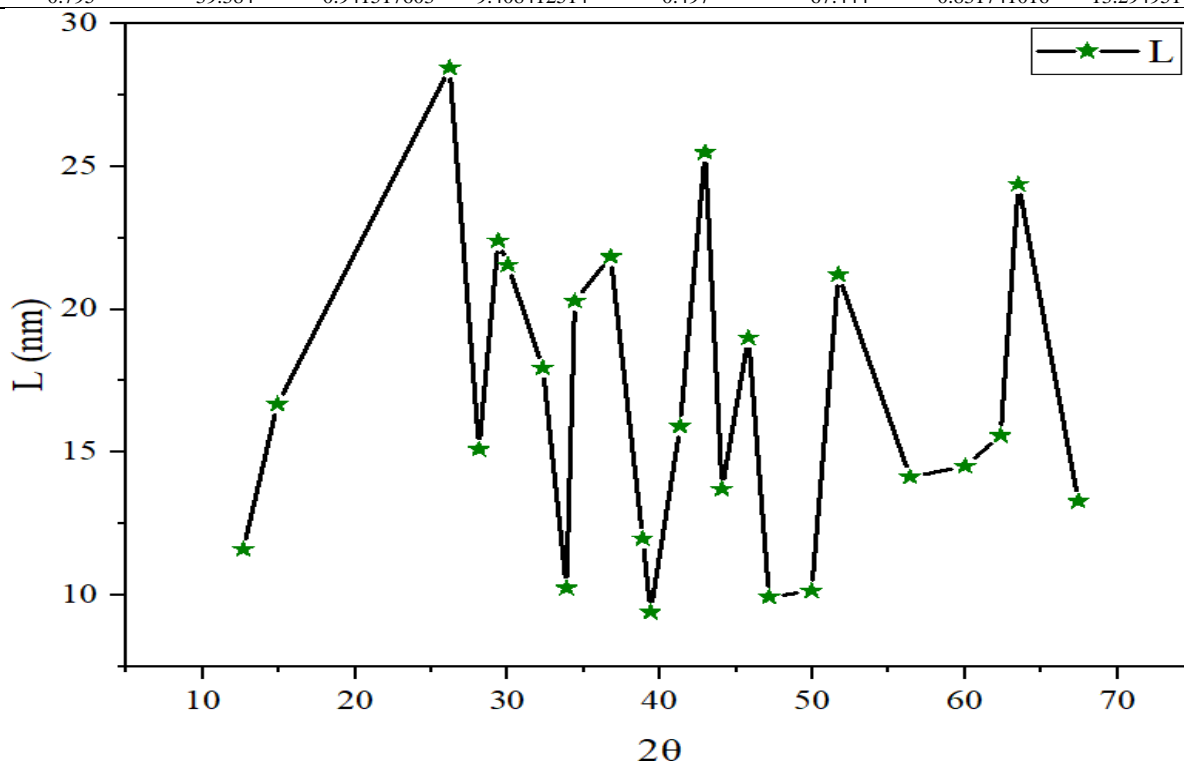
FWHM	2θ	COSθ	L	FWHM	2θ	COSθ	L
0.36	12.646	0.993916825	21.93322921	0.085	44.046	0.927033403	86.64260328
0.495	14.897	0.991561784	15.9136432	0.257	45.79	0.92121936	28.47639236
0.358	26.192	0.973991788	21.61360967	0.188	47.149	0.916540818	38.73013377
0.107	28.103	0.970077884	72.02410352	0.39	49.949	0.906495787	18.46529365
0.214	29.365	0.967345214	35.91060725	0.284	51.695	0.899957642	25.17437889
0.281	30.006	0.965912273	27.30778028	0.269	56.407	0.881274584	26.02639403
0.342	32.302	0.960531931	22.31211481	0.389	60.01	0.865981767	17.68537131
0.417	33.858	0.956666324	18.22550064	0.326	62.351	0.855585693	20.84975467
0.624	34.405	0.955265459	12.16170655	0.399	63.512	0.850297115	16.92983968
0.386	36.761	0.948983384	19.53108361	0.233	67.444	0.831741016	28.35875971
0.29	38.843	0.943097949	25.83531958	0.304	83.318	0.74711402	19.52397928
0.275	39.384	0.941517603	27.19886527	0.385	42.958	0.930551835	19.20148758
0.337	41.301	0.935749062	22.05893469				



الشكل 7. يوضح الحجم البلوري مع (2θ) للسمنت المقاوم

جدول 3: نتائج مسحوق سمّنت العادي

FWHM	2θ	COSθ	L	FWHM	2θ	COSθ	L
0.68	12.646	0.993916825	11.61170958	0.467	41.301	0.935749062	15.91833189
0.472	14.897	0.991561784	16.68909615	0.29	42.958	0.930551835	25.49163007
0.272	26.192	0.973991788	28.44732449	0.537	44.046	0.927033403	13.71437855
0.51	28.103	0.970077884	15.11093937	0.385	45.79	0.92121936	19.00891646
0.343	29.365	0.967345214	22.40486866	0.732	47.149	0.916540818	9.947083535
0.356	30.006	0.965912273	21.55473668	0.709	49.949	0.906495787	10.15721371
0.425	32.302	0.960531931	17.95469003	0.337	51.695	0.899957642	21.21520358
0.741	33.858	0.956666324	10.25645582	0.495	56.407	0.881274584	14.14363635
0.374	34.405	0.955265459	20.29118954	0.474	60.01	0.865981767	14.51394396
0.345	36.761	0.948983384	21.85216891	0.436	62.351	0.855585693	15.58949546
0.625	38.843	0.943097949	11.98758828	0.277	63.512	0.850297115	24.38630336
0.795	39.384	0.941517603	9.408412514	0.497	67.444	0.831741016	13.29495174



الشكل 8. يوضح الحجم البلوري مع (2θ) للمسمنت العادي

مناقشة النتائج في الدراسة الحالية

على مر السنين، تم تطوير التكنولوجيا في صناعة السمّنت مع التركيز المتزايد على الإنتاج المستدام والموفر للطاقة والتكلفة. وقد تباطىء الاتجاه نحو زيادة قدرة أفران الأسمنت في السنوات الأخيرة. مع تقدم تكنولوجيا الحرق والتبريد، لقد كان طحن المواد الخام والأسمنت موضع تركيز للاستخدام الأفضل للطاقة، ولكن جودة المنتج لها أيضاً أهمية قصوى من حيث الإنتاج المستدام. ان خفض نسبة أكاسيد النيتروجين والحد من ثاني أكسيد الكربون وإعادة استخدامه موضع تركيز الأبحاث المكثفة (Schneider, 2015).

تقوم تقنية الأشعة السينية (XRD) بالكشف عن البنية البلورية وتحليلها، سواء في شكل مسحوق أو صلب، لعينات غير عضوية، سواء كانت متبلورة أم غير متبلورة. اكتشف (Max von Laue) وشركاه في عام (1912) أن المواد البلورية تتفاعل مع الأشعة السينية وتنتج أنماطاً تشبه الأطوال الموجية لهذه الأشعة تدل على الترتيب الدقيق للذرات ضمن الشبكة البلورية. يُستخدم (XRD) بشكل شائع في التحليل الكيميائي الكمي والنوعي. ومن خلال هذه التقنية يمكن الحصول على معلومات حول زوايا (θ) وشدة الذروة، وبالتالي حجم الشبكة البلورية. كما يمكن الحصول على حجم البلورات، وتوجيهاتها (Sequeira, 2022).

تتمثل الطريقة المستخدمة للوصول إلى الهدف في تحليل أطيف الأشعة السينية المنبعثة من العينة المراد تحليلها، ومن أجل فهم كيفية تفسير نتائج تحليل حيود الأشعة السينية، تؤثر الشوائب على البنية البلورية مما يزيد من عرض الذروة وشدها وإزاحة (2θ) القمم بسبب التغيرات في نصف القطر الأيوني والخصائص الميكانيكية (Zak et al., 2012). غالباً ما يُستخدم

نموذج شيرر لتحديد حجم البلورة استناداً إلى اتساع الانعكاس. ومع ذلك، فإن حجم البلورة المقدر بواسطة هذا النهج خاطئ بعض الشيء نظراً لأن اتساع الذروة يتطور مع إجهاد الشبكة والبعد البلوري، إن دقة معادلة حجم البلورة محدودة جزئياً بسبب عدم اليقين في (β) (Kawsar et al., 2024).

نعومة السمنت تؤثر على التفاعل بين السمنت والماء، مما يؤدي إلى تغير معدل الإماهة وبالتالي تأثيره على المقاومة. كلما زادت نعومة السمنت زادت نسبة مساحة السطح إلى الحجم، مما يزيد من المساحة المتعرضة للماء بالنسبة لكل وحدة حجم. السمنت الناعم يتفاعل بسرعة أكبر مع الماء، مما يزيد من معدل الإماهة والحرارة بالمقارنة مع السمنت غير الناعم.

تم اعتماد هذه الدراسة كوسيلة لتوضيح كيفية استخدام التحليل الكمي لتحديد حجم البلوري. حيث أظهرت النتائج أن حجم البلورات للسمنت المقاوم أكبر من حجم البلورات للسمنت العادي ويعود السبب:

- أن السمنت المقاوم تعرض إلى التبريد البطيء مقارنة بالعادي حيث كلما كان التبريد أبطأ أتاح الفرصة إلى تكوين بلورات أكبر (بينما التبريد السريع أو المفاجئ لا يسمح بتكوين بلورات خشنة)
- سوء التخزين (كلما زادت الرطوبة بالنسبة إلى السمنت زادت نسبة التفاعل للأطوار المعدنية) وبالتالي يؤدي إلى تكوين بلورات خشنة، يعود ذلك لتحول طور سليكات ثلاثي الكالسيوم (C_3S) إلى طور سليكات ثنائي الكالسيوم (C_2S) (Kosmatka, 2011)، تكون نسبة الطور (C_3S) كبيرة لكن حجم الحبيبات صغيرة متساوية الأبعاد عديمة اللون عند درجة حرارة (1250) درجة سيليزية فان طور (C_3S) يتحلل ببطء، بينما نسبة الطور (C_2S) تكون أقل من الطور (C_3S) لكن حجم الحبيبات أكبر و مستديرة و تظهر توأمة و يكون مستقر أكثر نسبياً (Sánchez-Herrero et al., 2016).
- قد يؤدي التبريد البطيء إلى تبلور حبيبات (Periclase) الخشنة، إذا كان الكلنكر يحتوي على نسبة عالية من المغنيسيا المحتوى الذي يضر بجودة السمنت فمن الواضح أن التأثير الكلي هو نتيجة التبريد داخل الفرن وخارجه (2019, Hewlett & Liska).
- تكوين الكلس الحر (Lime Free) مما يؤثر على المعالجات الحرارية المختلفة وبالتالي يؤثر على حجم البلورات المتشكلة.
- واجه حيود الأشعة السينية للسمنت البورتلاندي والكلنكر العديد من الصعوبات في التحليل الكمي غالباً ما تكون الصعوبة بالنسبة لها في التمييز بين المركبات الكيميائية وتحديد الكميات الدقيقة لكل الأطوار المعدنية المتواجدة.

الاطوار المعدنية المساهمة في تطور قوة السمنت: (Kosmatka, 2011)

1. يمتاز طور السليكات ثلاثي الكالسيوم (C_3S) المعروف أيضاً بالألليت (Alite) أو (Tricalcium silicate)، بقدرته على الترطيب والتصلب بشكل سريع، ويعتبر مسؤولاً بشكل كبير عن القوة الأولية والقوة المبكرة بشكل عام في السمنت البورتلاندي. وترداد قوة المبكرة للسمنت البورتلاندي في الخرسانة كلما زادت نسبة (C_3S).
2. طور السليكات ثنائي الكالسيوم (C_2S) المعروف أيضاً بالبيليت (Belite) أو (Dicalcium silicate)، فيتميز بترطيبه وتصلبه ببطء، كما أنه يساهم بشكل كبير في زيادة القوة في الأعمار بعد مرور أسبوع واحد.
3. طور الومينات ثلاثي الكالسيوم (C_3A) المعروف أيضاً بسيليت (Celite) أو (Tricalcium Aluminate)، فيطلق كمية كبيرة من الحرارة أثناء مرحلة الترطيب والتصلب في الأيام القليلة الأولى. ويرغم تأثيره الطفيف على تطوير قوة المبكرة. ولاحظ أن السمنت الذي يحتوي على نسب منخفضة من (C_3A) يظهر مقاومة للتربة والمياه المحتوية على الكبريتات.
4. طور الومينات الحديد رباعي الكالسيوم (Tetracalcium Aluminoferrite) المعروف أيضاً بالفيريت (Ferrite) أو (C_4AF) فيعد المنتج الناتج عن استخدام مواد خام الحديد والألمنيوم لتقليل درجة حرارة الكلنكر خلال عملية التصنيع. وجود استقرار نسبي في التركيب المعدني والكيميائي للمواد الخام والسمنت المنتج (المقاوم للكبريتات) في معمل الحدياء، من خلال مقارنة محتوى الكلنكر وحساب عوامل السيطرة النوعية مثل عامل الإشباع الجيري ومعامل السليكا والألومينا (Al-Jubouri & Al-Maadhdeh, 2021).

مراحل تكون الأطوار المعدنية (Chatterjee, 2018)، وهي أربع مراحل:

1. يُعتبر المرحلة (C_3S) غير مستقرة تحت درجة حرارة (1250) سيليزية، ويمكنها الاحتفاظ بالصيغة المستقرة عند التبريد السريع، بينما تميل إلى التحول إلى المرحلة (C_2S) عند التبريد البطيء.
2. المرحلة (C_2S) على عكس المرحلة (C_3S) تتمتع بخصائص أكثر حساسية، ويعد استقرار المرحلة (C_2S) أمراً هاماً لتحقيق الخصائص الهيدروليكية المطلوبة.
3. المرحلة (C_3A) حساسة بشكل خاص للاستخدامات الكيميائية للمواد الإضافية، ولكن العناصر القلوية هي التي تسبب ظهور أشكال بلورية مختلفة للـ (C_3A) مما يؤدي إلى تغيرات في الخصائص الهيدروليكية.
4. على الرغم من أن المرحلة (C_4AF) لا تشكل بالضرورة جزءاً كبيراً من الكلنكر بسبب نسبتها المنخفضة، إلا أن هذه المرحلة تتمتع بخصائص هيدروليكية منخفضة.

أجرت دراسة لتقييم السمنت المقاوم للكبريتات وأسمنت آبار النفط المنتجة في معمل أسمنت الحدياء. وتوصلت الدراسة إلى أن نتائج التحليل الكيميائي، وحساب بعض المؤشرات الكيميائية، ونسب الأطوار المعدنية، بالإضافة إلى نتائج الفحوصات الفيزيائية لأنواع السمنت الثلاثة كانت متقاربة من حيث القيم ومتوافقة مع الحدود المطلوبة في المواصفة القياسية العراقية (رقم 5، لعام 1984). ومع ذلك، لوحظ أن محتوى طور الألومينيت C_3A تجاوز الحد المسموح به (Al-2021, Al-Jubouri & Maadhidee).

الاستنتاجات Conclusions

من خلال توفير معلومات مفصلة عن التركيب البلوري والأطوار المعدنية لعينات السمنت، يمكن أن يساعد تحليل (XRD) في تحسين جودة وأداء منتجات السمنت. إن تحليل جهاز (XRD) المعتمد في صناعة السمنت له أهمية كبيرة مع استمرار زيادة الطلب على السمنت عالي الجودة. تشرح هذه الورقة البحثية بإيجاز وتفصيل أن التحليل النوعي هو تحديد الأطوار البلورية (الأطوار المعدنية المختلفة)، بينما التحليل الكمي هو التحليل لتحديد حجم البلورات عن طريق الأطياف التي يتم الحصول عليها بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية. (XRD) حجم البلورات هو عامل مهم يؤثر بشكل مباشر على الخصائص الفيزيائية للسمنت. مثال على ذلك تعتبر قابلية التمدد (ثبات الحجم) خاصية مهمة للسمنت، والتي تتطلب الحفاظ على ثبات الحجم ضمن نطاق ضيق بعد التصلب لتجنب التشققات والشقوق في القوالب الخرسانية، وأحد الأسباب الرئيسية لعدم ثبات الحجم هو ارتفاع نسبة الجير الحر.

الحجم البلوري له تأثير مهم على الخواص الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية، لإنتاج سمنت ذات خصائص قياسية من الضروري مراقبة حجم البلورات بعناية بناء على نتائج وتجنب مشكلات التخزين والنقل والعمر الافتراضي، ويمكن معالجة الزيادة في حجم البلوري عن طريق:

- التحكم في معامل التشبع الجيري (Lime Saturation Factor) ان قيمة (LSF) أكثر من (90%) بالنسبة للسمنت وهو المسؤول بشكل كبير عن تشكيل الأطوار المعدنية.

$$2.8SiO_2\% + 1.2Al_2O_3\% + 0.65Fe_2O_3\% / *CaO\% = 100 \text{ Lime Saturation Factor}$$

- (LSF) وهو نسبة أكسيد الكالسيوم (CaO) إلى الأكاسيد (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) كلما زادت نسبة الجير تسبب تكون الكلنكر الذي يعمل على تقليل الحرارة أثناء الحرق مما يؤثر على عملية اتمام التفاعل، تبدأ عملية التحضير بتكسير المواد الخام متبوعاً بالخلط المسبق والطحن والتجانس، حيث تتضمن عملية التجانس ما بعد الطحن مزجاً كاملاً من المواد المسحوقة الناعمة بهدف خفض مستوى الانحراف (LSF) أو غيرها من العوامل الكيميائية.

- بالإضافة إلى جودة المواد الخام المستخدمة (نسبة نقاوة مواد الخام)، هناك عدة فوائد من إضافة الشوائب للمواد الصلبة منها التحكم في درجة الانصهار والانجماد في البنية البلورية للمواد، التحكم في درجة حرارة الفرن (التكليس) لضمان الحصول على الخواص المطلوبة. إن تأثير المعادن والشوائب المصاحبة هو أساساً لتقليل التفكك، فكلما ارتفعت درجة الحرارة انخفض استهلاك الحرارة وزيادة استقرار نظام الفرن.

- إن المعالجة الحرارية واحدة من أهم العمليات المعدنية بعد التصنيع في التحكم في البنية المجهرية للسمنت لتحقيق الخصائص المرغوبة التي لا يمكن تحقيقها في حالة التصنيع. يشار إلى المعالجة الحرارية عادة باسم إجراء التسخين والتبريد المتحكم فيها المستخدم في تعديل البنية المجهرية للسمنت لتحسين الخواص الفيزيائية و/أو الميكانيكية. يعتمد

التغيير على الحساسية والبنية المجهرية الأولية للسمنت، وعادة ما تتم المعالجة عن طريق وضع المركب في محلول صلب في درجات حرارة عالية أو عن طريق تخفيف التوتر لتخفيف الضغط المتبقي في جزء من عملية التصنيع. من الضروري أيضا التحكم في خطوة التبريد لمنع حدوث تدرجات درجة الحرارة الضارة.

- باستخدام تقنية النانو، يمكن تحسين أداء السمنت عن طريق إضافة الجسيمات النانوية مثل السيليكا النانوية، وهي مادة شديدة التفاعل وناعمة يمكنها تحسين خصائص ملاط السمنت وزيادة قوة الانضغاط عند إضافتها إلى السمنت. قد تكون السيليكا النانوية إحدى الطرق لتسريع أوقات التصلب الأولية والنهائية والحصول على المقاومة المبكرة.

المصادر

- Akbari, B., Tavandashti, M.P. and Zandrahimi, M., 2011. Particle Size Characterization of Nanoparticles—A Practical Approach. Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 8(2), pp. 48-56.
http://ijmse.iust.ac.ir/browse.php?a_id=341&sid=1&slc_lang=en&ftxt=1
- Al-Jubouri, S.R., Al-Maadhidee, M. and Othman, S.M., 2021. Study of the Mineral and Chemical Variation of the Raw Material Mix Used for Production of the Clinker and the Sulfate Resistant Portland Cement of Al-Hadbaa Plant, Hammam Al-Alil, Iraq. Iraqi National Journal of Earth Science, 16 P. (In Arabic). DOI: [10.33899/earth.2021.170389](https://doi.org/10.33899/earth.2021.170389)
- Al-Jubouri, S.R., Al-Maadhidee, M. and Othman, S.M., 2021. Evaluation of Sulphate Resistant Cement and Oil-well Cement Produced in Al-Hadbaa Cement Plant. Iraqi National Journal of Earth Science, 17 P. (In Arabic). DOI: [10.33899/earth.2021.170391](https://doi.org/10.33899/earth.2021.170391)
- Alsabaawy, M.H.I., 2021. Assessment and Comparison of Grouting Cement and Iraqi Portland Cement. Unpublished MSc Thesis. University of Mosul, College of Earth Sciences, 61 P. (In Arabic)
- Ben Belkacem, Kh., Ben Sari, K., Azzawi, Z., 2017. The effect of experimental error in calculating particle size using X-rays (Doctoral dissertation, University of Kasdi-Merbah Ouargla). 39 P. <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/14832>
- Bish, D.L. and Plötze, M., 2010. X-Ray Powder Diffraction With Emphasis on Qualitative and Quantitative Analysis in Industrial Mineralogy. DOI: [10.1180/emu-notes.2010.emu9-3](https://doi.org/10.1180/emu-notes.2010.emu9-3)
- Bunaciu, A.A., Udriștioiu, E.G. and Aboul-Enein, H.Y., 2015. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45(4), pp. 289-299. DOI: [10.1080/10408347.2014.949616](https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616)
- Chatterjee, K., 2018. Cement Production Technology :Principles and Practice .CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203703335>
- Dinnebier, R.E. and Billinge, S.J. Eds., 2008. Powder Diffraction: Theory and Practice. Royal Society of Chemistry. DOI: [10.1039/9781847558237](https://doi.org/10.1039/9781847558237)
- Fatah, Chr. M., Mirza, Tola A., 2021. Assessment of Avroman Limestone Formation for Portland Cement Industry, Halabja Area, Kurdistan Region, NE-Iraq. Iraqi National Journal of Earth Science, 20 P. DOI: [10.33899/earth.2021.170384](https://doi.org/10.33899/earth.2021.170384)
- Fatimah, S., Ragadhita, R., Al Husaeni, D. F. and Nandiyanto, A. B. D., 2022. How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (XRD) using Scherrer method. ASEAN Journal of Science and Engineering, 2(1), pp. 65-76. DOI: [10.17509/ajse.v2i1.3764](https://doi.org/10.17509/ajse.v2i1.3764)
- Hewlett, P. Liska, M., (Eds.), 2019. Lea's chemistry of cement and concrete .Butterworth-Heinemann.
- James, R., 2014. X-Ray Diffraction. 5 P.
<https://spark.parkland.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1111&context=ah>

- Kawsar, M., Hossain, M. S., Bahadur, N. M. and Ahmed, S., 2024. Synthesis of nano-crystallite hydroxyapatites in different media and a comparative study for estimation of crystallite size using Scherrer method, Halder-Wagner method size-strain plot, and Williamson-Hall model. *Heliyon*, 10(3). 14 P. DOI: [10.1016/j.heliyon.2024.e25347](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25347)
- Kosmatka, S.H., Kerkhoff, B. and Panarese, W.C., 2011. Design and control of concrete mixtures .459 P.
- Monshi, A., Foroughi, M.R. and Monshi, M.R., 2012. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World journal of nano science and engineering*, 2(3), pp. 154-160. DOI: [10.4236/wjnse.2012.23020](https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020)
- Muniz, F.T.L., Miranda, M.R., Morilla dos Santos, C. and Sasaki, J.M., 2016. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 72(3), pp. 385-390. DOI: [10.1107/S205327331600365X](https://doi.org/10.1107/S205327331600365X)
- Nasiri, S., Rabiei, M., Palevicius, A., Janusas, G., Vilkauskas, A., Nutalapati, V. and Monshi, A., 2023. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe₂O₃, TiO₂ and V₂O₅. *Nano Trends*, 3, 100015. 12 P. DOI: [10.1016/j.nwnano.2023.100015](https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2023.100015)
- Nasr al-Din, Mahmoud, 2008. X-rays and some of their applications. Arab Atomic Energy Authority Tunisia. 190 P. (In Arabic)
- Oulad Salem, Maryam and Gharyani, Marwa., 2017. A contribution to the study of the physical and chemical properties of samples of sand from the Hassi Miloud Ouargla region (Doctoral dissertation, University of Kasdi-Merbah Ouargla).55 P. <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/14606/3/Ouled%20salem-Ghariani.pdf>
- Sánchez-Herrero, M.J., Fernández-Jiménez, A. and Palomo, Á., 2016. Alkaline hydration of C₂S and C₃S. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(2), pp. 604-611. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.13985>
- Schneider, M., 2015. Process technology for efficient and sustainable cement production. *Cement and concrete research*, 78, pp. 14-23. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001453>
- Sequeira, P.F., 2022 .X-ray Diffraction :Principle and Applications <http://iqac.unigoa.ac.in/criterion1/1.3.4-Sequeira-Fronia-Pearl.pdf>
- Zak, A.K., Majid, W.A., Abrishami, M.E., Yousefi, R. and Parvizi, R., 2012. Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of Zn_{0.97}X_{0.03}O nanoparticles (X= Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 14(4), pp. 488-494. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255812000337>
- Zhou, X., Liu, D., Bu, H., Deng, L., Liu, H., Yuan, P. and Song, H., 2018. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences*, 3(1), pp. 16-29, <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2017.12.002>