

جامعة منتوري قسنطينة

قسم الفيزياء

كلية العلوم الدقيقة

الدكتورة: زعدة لعروق

## مدخل في علم التعدين الفيزيائي

ملخص للمحاضرات

تمارين محلولة

تمارين إضافية

## المحتويات

الصفحة	الفصل
1	المحاليل الجامدة للسبائك الثنائية
26	ترموديناميكية المحاليل الجامدة
45	بيانات الأطوار
82	بيان الأطوار Fe-C
98	الانتشار في البلورات
117	التحولات الطورية
	المراجع

## مقدمة

بدأت في تحضير هذه المطبوعة منذ فترة زمنية معتبرة، لكنني أحسست بضرورة نشرها للنقص الفادح في كتب تحتوي على تمارين محلولة وغير محلولة في الميتالورجيا الفيزيائية وكذلك لإنعدامها باللغة العربية.

يرتكز محتوى هذا الكتاب أساساً على ملخص لبعض المحاضرات في علم التعدين الفيزيائي، خاصة الفصول المقررة للسنة الرابعة علوم المواد. يضم مجموعة لا بأس بها من التمارين تخص كل فصل، جزء من التمارين محلول بالتفصيل و الجزء الآخر إضافي و يُترك حله للطلبة . يجب أن أشير إلى أن جمع هذه التمارين لم يكن بالأمر الهين و بذلت في ذلك الكثير من الجهد، و هو نتاج العديد من سنين البحث.

قد يستفيد منها طلبة إختصاص علوم المواد وكذلك هندسة علوم المواد في النظام الجديد للتدريس و المعروف بـ LMD (ليسانس - ماستر - دكتوراه) الخاص بالتكوين الأكاديمي، كما أمل أن يستعين به زملائي الأساتذة في عملهم البيداغوجي و العلمي. يجب الإشارة هنا أن هذه الفصول هي من مقررات طلبة LMD بالنسبة لـ Master 1 فرع الطبقات الرفيعة (couches minces) وفرع الخزفيات (céramiques) و فرع أنصاف النواقل (semi- conducteurs) و كذلك فرع التعدين (métallurgie). قد يستفيد منها كذلك طلبة علم البلورات (cristallographie).

أتمنى أن أكون قد ساهمت، و لو بقسط ضئيل، أولاً في مساعدة الطلبة لتجاوز بعض الصعاب التي يواجهونها و ثانياً في إثراء مكتبة قسم الفيزياء . أود من الجميع، أساتذة و طلبة، توجيه لي كل الملاحظات و الأخطاء ليتم تصحيحها مستقبلاً و لهم جزيل الشكر مسبقاً.

إنه ليطيب لي بأن أتوجه بالشكر الجزيل إلى كل زميلات و زملائي بمخبر البنية المجهرية و عيوب المواد و أخص بالذكر الأستاذة الدكتورة ن. رواق على كل الإقتراحات و الإنتقادات البناءة التي ساهمت في إثراء هذا الكتاب. و يجب أن أشيد بكل التمارين المقترحة من طرفها. و أشكر كذلك الأستاذ الدكتور عمر خلف الله مدير مخبر البنية المجهرية و عيوب المواد على التسهيلات التي وُفرت لإنجاز هذا المرجع و ظهوره بهذا الشكل. لا يفتوني أن أتوجه بالشكر كذلك لإدارة قسم الفيزياء و من خلالها كلية العلوم الدقيقة.

د. ز. لعروق

## المحاليل الجامدة للسبائك الثنائية

ملخص:

### أنواع المحاليل الجامدة:

المحاليل الصلبة هي أطوار ومركبات مختلفة التركيب و التكوين حيث يتجمع عدد من العناصر ليكون سلسلة من المحاليل الجامدة.

1- إذا كان الفرق في حجم البلورات المكونة للمحلول الصلب كبيرا جدا فإنه يصبح من المؤكد أو الأكثر احتمالا أن يحتل أحد نوعي الذرات الفراغات البينية للشبكة، و هكذا يتكون المحلول الجامد البيني أو الإنغراسي. تظهر هذه الحالة عند ذوبانية العناصر اللامعدنية مثل N و C و O.. الخ في شبكة معدن ما.

2- إذ وُجد تقارب في البعد الذري لذرتي المعدنين فإنه يمكن للذرة المذابة أن تحتل إحدى مواضع الذرة المذبية في الشبكة البلورية. يُعبر عن هذا التعويض بالمحلول الجامد الإحلالي (أو الإبدالي). عندما تكون الإذابة كلية، كتعويض ذرات النحاس بذرات النيكل في شبكة النحاس النقية مثلا، يسمى المحلول الناتج بالمحلول الجامد الإحلالي الممتد. يمكن لكلا المعدنين أن يحل محل الآخر بنسب غير محدودة و دون تغيير في بنية الشبكة البلورية، فهما يشكلان سلسلة مستمرة للمحاليل الجامدة.

3- إذا كانت الذوبانية محدودة بنسب معينة تعرف الأطوار الناتجة باسم المحاليل الجامدة الأولية أو النهائية و لهذه المحاليل نفس بنية الشبكة أو العنصر الأساسي المكون لها.

4- إذا كانت الذوبانية محدودة في مجال ضيق جدا (في جوار التركيب الكيميائي الموافق للاتحاد العنصري) يتكون ما يعرف بالمحاليل الوسيطة وتكون بنيتها، عادة، مختلفة عن بنية العنصرين المكونين لها.

5- يمكن للمحاليل الجامدة سواء الإحلالية منها أو الإنغراسية أن تكون عشوائية. بمعنى أن توزيع الذرات الإحلالية أو الذرات المقحمة يكون بصورة فوضوية، كما يمكنها أن تتوزع بصورة مرتبة جزئيا أو كليا. يُعرف المحلول الصلب المرتب كليا بالبنية السامية.

يتضح الفرق بين المحلول الإحلالي و الإنغراسي عند حساب الكتلة الحجمية.

1- يُعبر عن الكتلة الحجمية لمحلول إنغراسي يتكون من ذرتين إحداها تشكّل الشبكة الأساسية و الثانية تنغرس في الفراغات البينية للشبكة بالعلاقة التالية:

$$\rho = n ( M_A + f_B M_B / f_A ) / \mathcal{N}V$$

حيث:  $M_A$  و  $M_B$  الكتلة الذرية ل A (ذرات الشبكة) و ل B ( الذرات المقحمة الإنغراسية) على التوالي.

$f_B$  و  $f_A$  النسبة الذرية ل A و B على التوالي.

$\mathcal{N}$  هو عدد أفوغادرو.

V هو حجم الخلية.

n هو عدد ذرات الشبكة الأساسية.

$n_B$  هو عدد الذرات الإنغراسية حيث:

$$n_B = (f_B / f_A) n$$

أما بالنسبة للمحلول الإحلالي الثنائي فإن الذرات الغريبة (الإحلالية B) تحل محل ذرات الشبكة (A) و يعبر عن الكتلة الحجمية بالعلاقة التالية:

$$\rho = n (f_A M_A + f_B M_B) / \mathcal{N}V$$

حيث:

$$n_B = f_B n \quad \text{و} \quad n_A = f_A n$$

### I- المحاليل الجامدة الإنغراسية

أمثلة لبنى إنغراسية

إن أهم البنى الإنغراسية هي البنى الناتجة عن ذوبانية C في Fe أي عن الجملة Fe-C و هي:

الطور  $\gamma$  ( الأستنيت )

الطور  $\alpha$  (الفيريت)

الطور M (المارتنيسيت)

### II-المحاليل الجامدة الإحلالية

1-المحاليل الأولية:

ترتبط الذوبانية المحدودة لهذه المحاليل بما يُعرف بقواعد **Hume-Rothery** و تتلخص هذه القواعد في:

## 1- قاعدة 15%

### 2- قاعدة الفرق في الإلكترون سلبية

### 3- قاعدة التكافؤ

### 4- قاعدة التركيز الإلكتروني

تغير الأبعاد البلورية للمحلول الأولي مع تركيز المكونات:

يعبر عن الحجم الذري لمحلول جامد بقانون Vegard حيث:

$$V_{Sol} = V_A X_A + V_B X_B$$

حيث:

$X_A$  و  $X_B$  التركيز الذري ل A و B و  $V_A$  و  $V_B$  حجمهما الذري على التوالي. يُعطى قانون Vegard كذلك بصورته المألوفة إما بدلالة نصف القطر الذري (R) أو كذلك بدلالة البعد البلوري (a). تجدر الإشارة إلى أن هذا القانون لم يتحقق بكل دقة في كل المعادن و لقد كان إكتشافه في الأملاح ذات الميزة الأيونية. لتحديد الذوبانية لابد من تراكب كل العوامل السابقة منها الحجمية (أبعاد الذرات) و الكيميائية (إلكترونات التكافؤ و الألفة الكيميائية) و الإلكترونية (التركيز الإلكتروني).

## 2- المحاليل الإحلالية المرتبة:

بعض أنواع المحاليل السامية ( المرتبة):

1- البنية المرتبة نوع AuCu (L10)

2- البنية المرتبة نوع AuCu<sub>3</sub> (L12)

3- البنية المرتبة نوع CuPt (L11)

4- البنية المرتبة نوع النحاس الأصفر (CuZn<sub>β</sub> أو نوع CsCl أو L20)

5- البنية المرتبة نوع Fe<sub>3</sub>Al (L21)

التوضيح التجريبي للبنية السامية بواسطة الأشعة X:

يمكن توضيح وجود البنية السامية مباشرة بإستعمال حيود الأشعة السينية. و يظهر ترتيب البنية عند وجود خطوط إضافية، بالنسبة للبنية غير المرتبة، و تعرف هذه الخطوط بخطوط البنية السامية.

تأثير درجة الحرارة على ترتيب البنى السامية :

يوجد مجال لدرجة الحرارة حيث تكوّن السبائك في حالة مرتبة جزئياً فقط. تُعرّف درجة ترتيب المحاليل بمعامل الترتيب ل Bragg & Williams و يُرمز له ب δ. يميز معامل

الترتيب الحالة البنيوية للمحلول الصلب عند الإنتقال من الترتيب الكلي إلى العشوائية التامة . يُحدد معامل الترتيب إحتلال مواقع الشبكة البلورية من طرف الذرات عند تغير درجة الحرارة.

نعتبر سبيكة ثنائية (A-B) تحتوي على نوعين من الذرات بنسب ذرية  $X_A$  و  $X_B$  حيث:

$$X_B + X_A = 1$$

بفرض أن  $\alpha$  هي عقد الشبكة البلورية الفرعية لذرات من النوع A و أن  $\beta$  هي عقد الشبكة البلورية الفرعية لذرات من النوع B في حالة الترتيب الكلي. يُعطى معامل الترتيب بالعلاقة التالية :

$$\delta = (P_{A\alpha} - X_A) / (1 - X_A)$$

حيث:  $P_{A\alpha}$  هو الإحتمال المتوسط لإحتلال الذرات A عقد الشبكة الفرعية  $\alpha$  أي عقدها الأصلية عند الترتيب التام، و بالمثل يمكن أن يعطى معامل الترتيب  $\delta$  بدلالة التركيز الذري للعنصر B.

$$\delta = (P_{B\beta} - X_B) / (1 - X_B)$$

يتغير معامل الترتيب  $\delta$  مع درجة الحرارة، و لكل محلول يتمتع بخاصية الترتيب درجة حرارة حرجة  $T_C$  يتحول عندها من الترتيب إلى العشوائية التامة.

- عند درجة حرارة منخفضة  $T \ll T_C$  تحتل الذرات A مواقعها الصحيحة الأصلية في الشبكة البلورية أي المواقع  $\alpha$ . ومنه فإن الإحتمال المتوسط لإحتلال الذرات A للمواقع  $\alpha$  يكون مساويا إلى  $P_{A\alpha} = 1$  أي أن نسبة الإحتلال هي 100% و بالمثل يكون  $P_{B\beta}$ .

- عند درجة حرارة مرتفعة جدا  $T \gg T_C$  تحتل الذرات A مواقعها الصحيحة الأصلية  $\alpha$  ومواقع خاطئة  $\beta$  في الشبكة البلورية بصورة عشوائية. ومنه فإن الإحتمال المتوسط لإحتلال الذرات A لهذه المواقع يكون مساويا إلى تركيز العنصر أي أن  $P_{A\alpha} = P_{A\beta} = X_A$  و يكون  $\delta = 0$  و هذا يوافق العشوائية التامة.

### III- الأطوار الوسيطة:

تتكوّن أطوار جديدة عند ذوبانية معدن ما في آخر، في الحالة الجامدة، بنسب محدودة تكافؤ أو تتزاح قليلا عن الإتحاد العنصري وتكون من النوع  $A_xB_y$ . يُخصص إسم الأطوار الوسيطة للأطوار التي لها بنية بلورية مختلفة عن بنية البلورية للعنصرين الأساسيين المكونين لها. يمكن تمييز نوعين من الأطوار الوسيطة، الأطوار الجامدة الوسيطة و المركبات المعدنية. المركب المعدني هو طور وسيطي مرتب و هو مستقر في مجال ضيق للتركيب الكيميائي. تتعلق شروط إستقرار مختلف المركبات ، مثلها مثل المحاليل الأولية ، بعدة عوامل سبق التعرف عليها مثل عامل الحجم و عامل التكافؤ و عامل التركيز الإلكتروني و الخاصية الكهروسلبية. و تُصنّف الأطوار الوسيطة حسب سيطرة أو أهمية أحد العوامل و من أهمها:

\* أطوار Rothery & Hume ( المركبات الإلكترونية )

\* أطوار Laves

\* المركبات نصف المعدنية

## التمارين المقترحة

### تمرين 1



تعتبر شبكة من النوع CC تحتل الفراغات البينية الكبيرة الحجم بكرات A و الصغيرة الحجم بكرات B. بفرض أن نصفي الكرتين A و B مساويان إلى أنصاف أقطار الفراغات البينية الموافقة، ما هي النسبة الحجمية للفراغات البينية الشاغرة.

## تمرين 2

يتبلور عنصر الكوبالت Co في بنية بلورية كثيفة التكديس نوع CFC.

- 1 - أحسب الكتلة الحجمية للكوبالت.
  - 2 - نريد أن نكون مركب CoB ( بورات الكوبالت). أي نوع من المحاليل الجامدة هذا المركب.
  - 3 - ماهي المسافة اللازمة لإزاحة ذرات Co في الشبكة البلورية لإقحام ذرات B. أي نوع من المواضع البينية تفضلها ذرات B.
- $$R_B = 0.082 \text{ nm} , R_{Co} = 0.126 \text{ nm} , M_{Co} = 58.9$$

## تمرين 3

يتبلور المعدن A في شبكة مكعبة ممركرة السطوح أي نوع CFC، تتغرس ذرة الهيدروجين (H) في هذه البلورة لتكون محاليل جامدة المطلوب تحديد:

- 1- نوعية الفراغات البينية التي تتغرس فيها ذرة (H).
  - 2- التركيب الكيميائي للمركب.
  - 3- عدد التناسق لذرات (H) مع العلم أن:
- \* هناك إحتلال كلي للمواضع الإنغراسية من طرف ذرات (H).
- \* لا ينجم عن هذا الإحتلال أي تشوه للشبكة البلورية.
- \* كثافة التعبئة التجريبية تقدر ب  $\tau_{exp} \cong 75.5\%$ .
- $$R_H = 0.030 \text{ nm} \text{ و } R_A = 0.133 \text{ nm}$$

## تمرين 4

يحتوي فولاذ أستينييتي ( $a_\gamma = 0.3624 \text{ nm}$ ) على التركيب الوزني التالي:

1.34 %C و 12.10 %Mn و 86.56 %Fe

1- ماهي الكتلة الحجمية لهذه السبيكة في الحالات التالية:

a- تحتل ذرات C و Mn مواضع الشبكة البلورية ل  $Fe_\gamma$ .

b- تحتل ذرات C المواضع البينية بينما تحتل ذرات Mn مواضع احلالية في الشبكة البلورية ل  $Fe_\gamma$ .

2- ماهي الفرضية الأكثر احتمالاً و ماهي، في هذه الحالة، الكتلة الحجمية للسبيكة مع العلم أن السبيكة تحتوي علي 2% من الفجوات.

$$M_{Fe} = 55.85, M_{Mn} = 54.93, M_C = 12.00$$

### تمرين 5

نحضر سبيكة من النحاس و الزنك (35% Zn وزناً) بنيتها في الحالة العشوائية من النوع CFC.

1- ما هو التركيب الكيميائي لهذه السبيكة. ما هي كتلة الخلية.

2- اذا كانت الكتلة الحجمية للسبيكة هي  $8.45 \text{ g/Cm}^3$  ما هو البعد البلوري للخلية. هل تحقق هذه النتيجة قانون Vegard .

$$M_{Zn} = 65.37, M_{Cu} = 63.5, R_{Zn} = 0.1332 \text{ nm}, R_{Cu} = 0.1278 \text{ nm}$$

### تمرين 6

نحضر سبيكة من 51g Zn و 49g Cu .

1 - ما هو التركيب الكيميائي للسبيكة إذا علمت أن بنيتها من النوع CC. أرسم خلية السبيكة في الحالة المرتبة و أوجد مرة أخرى النسبتين الذريتين  $X_{Zn}$  و  $X_{Cu}$  و ذلك بحساب عدد الذرات في الخلية.

2- ما هي شبكة Bravais للسبيكة في الحالة المرتبة.

3- تتحول هذه السبيكة تحت تأثير درجة الحرارة إلى الحالة العشوائية. تُعرف المواقع الأصلية للشبكة البلورية المحتملة من طرف Zn و Cu ب  $\beta$  و  $\alpha$  علي الترتيب. نعتبر هذه السبيكة عند درجة حرارة عالية (T) بحيث تكون السبيكة مرتبة جزئياً. تُميز هذه الحالة بمعامل ترتيب جزئي  $\delta$  . أعط عبارة  $P_{ij}$  بدلالة معامل الترتيب  $\delta$  ( حيث  $P_{ij}$  هو احتمال إحتلال ذرات  $i$  لمواقع الشبكة الفرعية  $j$ ).

4 - عبر عن  $n_{ij}$  بدلالة  $n$  و  $\delta$  حيث  $n_{ij}$  هو عدد ذرات  $i$  (أي Cu أو Zn) التي تحتل مواقع الشبكة الفرعية  $j$  (أي  $\alpha$  أو  $\beta$ ) و يوجد  $n$  ذرة من Cu و  $n$  ذرة من Zn للمول الواحد.

5 - أحسب أنثالي المحلول بدلالة  $\delta$  حيث:

$$H_{sol} = \sum_{ij} N_{ij} H_{ij}$$

$H_{ij}$ : طاقة الربط من النوع  $i$ - $j$ .

$N_{ij}$ : عدد الروابط المتوسط من النوع  $i$ - $j$  في الجوار الأول.

6 - أحسب أنثالي العشوائية للمحلول المرتب جزئياً.

- 7 - أحسب أنتروبي المحلول المرتب جزئياً.
- 8 - أدرس تغير  $\delta$  بدلالة درجة الحرارة للمحلول المرتب جزئياً.
- 9 - أعط عبارة معاملي الإنتشار الذري  $f_\alpha$  و  $f_\beta$  (الموافقين لمواقع الشبكتين الفرعيتين  $\alpha$  و  $\beta$ ) للمحلول المرتب جزئياً و أستنتج عبارة المعاملين للمحلول العشوائي و المحلول المرتب.
- 10 - أحسب معامل البنية بدلالة معامل الإنتشار ما هي الخطوط ( لحيود أشعة X ) التي تظهر و ما هو معامل البنية الموافق لكل خط من أجل  $h^2+k^2+l^2 < 6$
- 11- كيف تتغير النسبة  $I_{(001)} / I_{(110)}$  بدلالة  $\delta$ . هل يمكن تحديد معامل الترتيب تجريبياً بقياس هذه النسبة في حالة Cu و Zn حيث:  $Z_{Zn} = 29$  و  $f_{Zn} \cong Z_{Cu} = 30$  و  $f_{Cu} \cong Z_{Cu}$ .

### تمرين 7

- نعتبر البنيتين البلورتين المرتبتين ل  $AuCu_3$  و  $AuCu$
- (1) إرسم البنيتين البلورتين للسبكتين.
- (2) أعط مخططي حيود أشعة X ( RX ) ل Debye-Scherrer في الحالة المرتبة والحالة العشوائية للسبكتين من أجل  $h^2+k^2+l^2 < 6$ .
- (3) ماهي خطوط البنية السامية للسبكتين . قارن بين النتائج.

## حل التمارين المقترحة

### حل التمرين 1

تحتوي بنية بلورية ( بعدها البلوري a ) من نوع CC على نوعين من الفراغات البينية في الجوار الأول: نوع رباعي السطوح و يرمز له ب (T) و الثاني ثماني السطوح و يرمز له

ب (O). يوجد 12 فراغ من النوع T و 6 فراغات من النوع O و أنصاف أقطارهما على التوالي هي:

$$R_T = 0.126 a , R_O = 0.067 a$$

من الواضح أن:

$$R_A = 0.126 a , R_B = 0.067 a$$

تحتوي البنية البلورية من نوع CC على ذرتين فقط و بمأن:

$$R_C = a \sqrt{3}/4$$

باعتبار أن الذرات كرات مصمتة، يمكن حساب حجم البلورة V و الحجم المشغول  $V_{OC}$  كما يلي:

$$V = a^3$$

$$V_{OC} = (4 \Pi/3)[2 R_C^3 + 12 R_A^3 + 6 R_B^3] = 0.788 a^3$$

ومنه تكون النسبة الحجمية للفراغات البينية الشاغرة:

$$\Delta V/V = [V - V_{OC}] / V$$

$$\Delta V/V \cong 21\%$$

## حل التمرين 2

1- تحتوي بنية بلورية (بعدها البلوري a) من نوع CFC على 4 ذرات (n = 4) . تُحسب الكتلة الحجمية لل Co من العبارة التالية:

$$\rho_{Co} = m/V = n M_{Co} / N_A V$$

$$\rho_{Co} = n M_{Co} / N_A a^3$$

حيث:

$N_A$ : هو عدد أفوغادرو

$M_{Co}$ : هي الكتلة الذرية لل Co

$R_{Co}$ : هو نصف القطر الذري لل Co

لدينا:

$$a = 4R_{Co} / \sqrt{2}$$

ومنه نجد:

$$a = 0.356 \text{ nm} \quad 1$$

$$\rho_{Co} = 3.8 \text{ g/Cm}^3$$

2- المركب CoB هو من المحاليل أو المركبات الإنغراسية الوسيطة لل B في بلورة Co التي تركيبها الكيميائي من النوع  $A_xB_y$ . يمكن ملاحظة أن نصف القطر الأيوني لل B  $(R_{Co} \cong 0.126 \text{ nm})$  صغير بمقارنته بنصف القطر الأيوني لل Co  $(R_B \cong 0.082 \text{ nm})$ . تحتوي بلورة من نوع CFC على نوعين من الفراغات البينية في الجوار الأول: نوع رباعي السطوح و يرمز له ب (T) و الثاني ثماني السطوح و يرمز له ب (O). يوجد 8 فراغات من النوع T و 4 فراغات من النوع O و أنصاف أقطارهما  $R_T$  و  $R_O$  على التوالي.

3- لحساب المسافة اللازمة لإزاحة ذرات Co في الشبكة البلورية عند إقحام ذرات B.

- نفرض أن ذرات B قد إنغرست في فراغات بينية نوع O (تتوضع عند منتصف أضلاع البلورة و مركزها و عددها 4) و بالتالي يكون:

$$2 R_B + 2 R_{Co} = a$$

$$a = 0.416 \text{ nm}$$

عند مقارنة هذه النتيجة بالنتيجة 1 نجد أن الإزاحة:

$$X = 0.416 - 0.356 = 0.060 \text{ nm}$$

- نفرض أن ذرات B قد إنغرست في فراغات بينية نوع T (تتوضع في مركز المكعبات الصغيرة التي بعدها البلوري يساوي  $a/2$  و عددها 8) و بالتالي يكون:

$$2 R_B + 2 R_{Co} = a (\sqrt{3}) / 2$$

$$a = 0.480 \text{ nm}$$

عند مقارنة هذه النتيجة بالنتيجة 1 نجد أن الإزاحة:

$$X = 0.480 - 0.356 = 0.124 \text{ nm}$$

من الواضح أن الحالة الأولى أي الفراغات البينية من النوع O هي المفضلة لأن الإزاحة أقل. يمكن الوصول إلى نفس النتيجة الأخيرة لكن بتحليل آخر. باعتبار أن المركب هو CoB أي أن عدد ذرات B يجب أن يساوي عدد ذرات Co لتكوين هذا المركب. إذن يلزم 4 ذرات من B، و هذا يتحقق إذا إنغرس ال B في الفراغات البينية الثمانية أي من نوع O لأن عددها يساوي إلى 4 و هذا يوافق الحالة الأولى.

### حل التمرين 3

1- نوعية الفراغات البينية التي تنغرس فيها ذرة (H) مع العلم أن بلورة المعدن A هي CFC (تحتوي البلورة على 4 ذرات و بعدها البلوري a).

- نفرض أن ذرات H قد إنغرست في فراغات بينية نوع O (تتوضع عند منتصف أضلاع البلورة و مركزها و عددها الكلي هو 4) و بالتالي يمكن حساب كثافة التعبئة  $\tau_0$  :

$$\tau_0 = 4\pi/3 [ 4 R_A^3 + 4 R_H^3 ] / a^3$$

و بالتعويض بقيم:

$$R_H = 0.147 a$$

$$a = [4R_A / \sqrt{2}]$$

نجد:

$$\tau_0 \cong 79.5 \%$$

- نفرض أن ذرات H قد إنغرست في فراغات بينية نوع T (تتوضع في مركز المكعبات الصغيرة التي بعدها البلوري يساوي a/2 و عددها 8) و بالتالي يمكن حساب كثافة التعبئة  $\tau_T$  :

$$\tau_T = (4\pi/3) [ 4 R_A^3 + 8 R_H^3 ] / a^3$$

و بالتعويض بقيم:

$$R_H = 0.08 a$$

نجد:

$$\tau_T \cong 76 \%$$

نلاحظ أن:

$$\tau_T \cong \tau_{exp} \cong 75.5\%$$

إذا تحتل ذرات الهيدروجين المواقع البينية الرباعية و عددها 8.

2- يمكن أن نستنتج التركيب الكيميائي للمركب و هو  $AH_2$ .

2- عدد التناسق لذرات (H) ، نلاحظ أنه لكل ذرة H يوجد 4 ذرات A في الجوار الأول

على بعد  $a\sqrt{3}/4$ .

#### حل التمرين 4

1- حساب الكتلة الحجمية للسبيكة في حالة ما إذا أحتلت ذرات Fe, C, Mn مواقع في الشبكة

البلورية ل  $Fe_\gamma$  (CFC).

نحسب أولاً التركيز الذري للسبيكة فنجد:

$$X_i = n_i / n$$

$n_i$ : عدد ذرات العنصر  $i$

$n$ : عدد الذرات الكلي

$$X_{Fe} = (86.56 / 55.85) / [(86.56 / 55.85) + (12.10 / 54.93) + (1.34 / 13)]$$

$$X_{Fe} = 0.823 \cong 82\%$$

$$X_{Mn} = 0.117 \cong 12\%$$

$$X_C = 0.059 \cong 6\%$$

و حيث أن:

$$\rho_1 = n (X_{Fe} M_{Fe} + X_{Mn} M_{Mn} + X_C M_C) / N V$$

$$V = a_\gamma^3$$

نلاحظ هنا أن كل الذرات (100%) تساهم في تكوين حجم البلورة و منه:

$$\rho_1 = 7.418 \text{ g/Cm}^3$$

2- حساب الكتلة الحجمية في حالة ما إذا إحتلت ذرات C المواضع البينية بينما تحتل ذرات

Mn مواضع احلالية في الشبكة البلورية ل Fe<sub>2</sub>Mn.

نلاحظ هنا أن ذرات Fe و Mn فقط تساهم في تكوين حجم البلورة

(أي  $X_{Fe} \cong 82\%$  و  $X_{Mn} \cong 12\%$ ).

$$X_{Fe} + X_{Mn} \cong 82\% + 12\% = 94\%$$

يكون حجم البلورة الجديد:

$$V' = (94/100)V$$

$$\rho_2 = m_{tot} / V' = m_{tot} / (94/100)V$$

$$\rho_2 = \rho_1 / 0.94 = 7.886 \text{ g/ Cm}^3$$

من الواضح أن ذرات الكربون لا تساهم في تغيير الحجم بينما تساهم في تغيير الكتلة لأنها ذرات

إنغراسية، و بالتالي ترفع من قيمة الكتلة الحجمية أي أن  $\rho_2 > \rho_1$ .

إذن الفرضية الأكثر احتمالاً هي الحالة الأخيرة. تكون الكتلة الحجمية للسبيكة مساوية إلى  $\rho_2$

3- حساب الكتلة الحجمية للسبيكة إذا إحتوت علي 2% من الفجوات بمعنى آخر أن حجم

السبيكة قد إرتفع و من المتوقع أنه يؤدي إلى إنخفاض في الكتلة الحجمية.

يحدث تغير للحجم و يصبح مساوياً إلى:

$$V'' = V' + \Delta V' = V' + 0.02V' = 1.02 V$$

$$\rho_3 = m / V' = m / 1.02 V = \rho_2 / 1.02$$

$$\rho_3 = 7.73 \text{ g/ Cm}^3$$

### حل التمرين 5

تحتوي سبيكة من النحاس و الزنك على Zn 35% (وزنا) بنيتها في الحالة العشوائية من النوع CFC، إذا عدد ذرات الخلية هو 4.

1- يُحسب التركيب الكيميائي لهذه السبيكة بعد حساب عدد المولات أي أن:

$$X_i = \text{عدد الذرات الكلي} / \text{عدد ذرات العنصر } i$$

فنجد:

$$X_{Cu} = 0.656 \cong 66 \%$$

$$X_{Zn} = 0.344 \cong 34 \%$$

و هذا معناه أن في 100 ذرة للسبيكة يوجد 66 ذرة من النحاس و 34 ذرة من الزنك. حسب بيان الإتزان للسبائك الثنائية Cu-Zn لا يوجد مركب يوافق هذا التركيب الكيميائي. إذن هذه السبيكة توافق محلولاً إحلاليًا أولاً يحقق هذا التركيب الذري.

تُحسب كتلة الخلية من العبارة التالية:

$$m_{tot} = (n / N) \sum_i X_i M_i$$

و بعد التعويض نجد:

$$m_{tot} \cong 4.259 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

2- يُحسب البعد البلوري للخلية بعد حساب V

$$V_{sol} = m_{tot} / \rho$$

$$a_{sol} = (V_{sol})^{1/3}$$

$$a_{sol} = 0.3694 \text{ nm} \quad 1$$

ينص قانون Vegard على أن:

$$a_{sol} = \sum_i X_i a_i$$

أو كذلك:

$$R_{sol} = \sum_i X_i R_i$$

و بالتعويض في العبارة السابقة (حيث i هو Cu أو Zn) نجد:

$$R_{sol} = 0.1296 \text{ nm}$$

$$R_{sol} = a_{sol} \sqrt{2} / 4$$



ومنه:

$$a_{\text{sol}} = 0.366 \text{ nm}$$

و بمقارنة هذه النتيجة بالنتيجة 1 نستنتج أنه يوجد تقارب في النتائج و بالتالي تحقق السبيكة قانون Vegard.

### حل التمرين 6

نحضر سبيكة من 51g Zn و 49g Cu .

1 - حساب التركيب الكيميائي للسبيكة إذا علمت أن بنيتها من النوع CC.

يُحسب التركيب الكيميائي للسبيكة كما سبق و نجد:

$$X_{\text{Cu}} \cong 50 \%$$

$$X_{\text{Zn}} \cong 50 \%$$

إن المركب الوسيطي هو CuZn

رسم خلية السبيكة في الحالة المرتبة Zn

Cu

عدد الذرات في الخلية:

$$n_{\text{Cu}} = 8(1/8) = 1$$

$$n_{\text{Zn}} = 1$$

إذن:

$$X_{\text{Cu}} = 1/2 = 50 \%$$

$$X_{\text{Zn}} = 1/2 = 50 \%$$

2- شبكة Bravais للسبيكة في الحالة المرتبة هي:

مكعب بسيط Cs + طراز { Zn (0.5 0.5 0.5) و Cu (000) }

3- تُعطى عبارة  $P_{ij}$  بدلالة معامل الترتيب  $\delta$ :

$$\delta = (P_{\text{Cu}\alpha} - X_{\text{Cu}}) / (1 - X_{\text{Cu}})$$

$$P_{\text{Cu}\alpha} = 1 - P_{\text{Zn}\alpha} \text{ و } P_{\text{Cu}\beta} = 1 - P_{\text{Zn}\beta}$$

$$P_{\text{Cu}\alpha} = P_{\text{Zn}\beta} = (1 + \delta) / 2$$

$$P_{\text{Cu}\beta} = P_{\text{Zn}\alpha} = (1 - \delta) / 2$$

4 -  $n_{ij}$  بدلالة  $n$  و  $\delta$ :

$$n_{\text{Cu}\alpha} = n P_{\text{Cu}\alpha}$$

$$\begin{aligned}
n_{Zn\beta} &= n P_{Zn\beta} \\
n_{Cu\beta} &= n - n_{Cu\alpha} \\
n_{Zn\alpha} &= n - n_{Zn\beta} \\
n_{Cu\alpha} &= n_{Zn\beta} = n (1+\delta) / 2 \\
n_{Cu\beta} &= n_{Zn\alpha} = n (1-\delta) / 2
\end{aligned}$$

عدد ذرات النوع في الشبكة الفرعية	ترتيب جزئي $\delta$	عشوائية تامة $\delta = 0$	ترتيب كلي $\delta = 1$
$n_{Cu\alpha}$	$n (1+\delta) / 2$	$n / 2$	$n$
$n_{Cu\beta}$	$n (1-\delta) / 2$	$n / 2$	$0$
$n_{Zn\beta}$	$n (1+\delta) / 2$	$n / 2$	$n$
$n_{Zn\alpha}$	$n (1-\delta) / 2$	$n / 2$	$0$

5 - حساب أنثاليبي المحلول بدلالة  $\delta$  حيث:

$$H_{sol} = \sum_{ij} N_{ij} H_{ij}$$

يُعطى العدد المتوسط للروابط من نوع معين ( بعدد تناسق هو  $Z$  ) بعدد ذرات النوع جاء عدد الجارات أي أن:

$$N_{AA} = n_{A\alpha} * (Z) P_{A\beta} = [n (1+\delta) / 2][8 (1-\delta) / 2]$$

$$N_{CuCu} = 2 n (1 - \delta^2)$$

وبالمثل نجد:

$$N_{ZnZn} = 2 n (1 - \delta^2)$$

و يكون عدد الروابط المتوسط الكلي من النوع  $AB$  مساويا إلى :

$$N_{AB} = n_{A\alpha} * Z P_{B\beta} + n_{A\beta} * Z P_{B\alpha}$$

و بالتعويض نجد:

$$N_{CuZn} = 4 n (1 + \delta^2)$$

6 - حساب أنثاليبي العشوائية للمحلول.

و بالتعويض في عبارة أنثاليبي المحلول نجد عبارة أنثاليبي المحلول بدلالة معامل الترتيب  $\delta$ :

$$H_{sol}(\delta) = 2n (H_{CuCu} + H_{ZnZn} + 2 H_{CuZn}) + 4 n \Delta h \delta^2$$

$$\Delta h = H_{CuZn} - (H_{CuCu} + H_{ZnZn}) / 2$$

يُعرف أنثالي العشوائية ب:

$$\Delta H_d = H_{sol}(\delta) - H_0(\delta=1) = -4n(1-\delta^2)\Delta h$$

7- حساب أنتروبي المحلول. يُعطى أنتروبي المحلول بالعلاقة التالية:

$$S_{sol} = K_B \text{Log } W_{sol}$$

حيث:

$W_{sol}$ : هو عدد الصور المتكافئة للجملة و يُعبر عنه بالنسبة للشبكة الفرعية  $\alpha$  ب  $W_{A\alpha}$  أي أنه يمثل عدد الصور الممكنة بحيث توضع  $n_{A\alpha}$  ذرة نوع A على  $n_\alpha$  (يوجد n موقعا) موقع للشبكة البلورية الفرعية  $\alpha$  و منه:

$$W_{A\alpha} = (n_\alpha!) / (n_{A\alpha}!) (n_\alpha - n_{A\alpha})!$$

و كذلك

$$W_{A\beta} = (n_\beta!) / (n_{A\beta}!) (n_\beta - n_{A\beta})!$$

حيث  $W_{A\beta}$  هو عدد التوزيعات الممكنة بحيث توضع  $n_{A\beta}$  ذرة A على  $n_\beta$  (يوجد n موقعا) موقع للشبكة الفرعية  $\beta$  و منه يكون عدد التوزيعات الممكنة للمحلول تساوي إلى جداء عدد التوزيعات الفرعية أي أن :

$$W_{sol} = W_{Cu\alpha} * W_{Cu\beta}$$

نجد أن :

$$W_{Cu\alpha} = W_{Cu\beta}$$

و بتطبيق علاقة Stirling التقريبية:

$$\text{Log } n! \cong n \text{Log } n - n$$

نجد أن:

$$S_{sol} = -n K_B [(1+\delta) \text{Log}((1+\delta)/2) + (1-\delta) \text{Log}((1-\delta)/2)]$$

عند الترتيب الكلي :  $\delta = 1$  و  $S_{sol} = 0$

عند العشوائية التامة :  $\delta = 0$  و  $S_{sol} = 2n K_B \text{Log } 2$

8- دراسة تغير  $\delta$  بدلالة درجة الحرارة.

عند درجة حرارة ثابتة لدينا:

$$\partial G / \partial \delta]_{T=Cst} = 0$$

ومنه

$$\begin{aligned} \partial H_{sol} / \partial \delta &= T \partial S_{sol} / \partial \delta \\ \partial H_{sol} / \partial \delta &= \partial (4n\delta^2 \Delta h) / \partial \delta = 8n\delta \Delta h \\ \partial S_{sol} / \partial \delta &= -n K_B \text{Log}[(1+\delta) / (1-\delta)] \end{aligned}$$

و منه نستنتج أن :

$$(1/\delta) \text{Log}[(1+\delta) / (1-\delta)] = -(8 \Delta h) / (T K_B)$$

تسمح هذه العلاقة بحساب معامل الترتيب  $\delta$  بدلالة درجة الحرارة  $T$  حيث تتخفف قيمة  $\delta$  عند إرتفاع درجة الحرارة لتتعدم عند  $T = T_c$  و هي توافق العشوائية التامة و لإزالة عدم التعيين للعلاقة السابقة لدينا :

$$\begin{aligned} \text{Log}_{\delta} \quad 0 \quad (1+\delta) / (1-\delta) &\cong \text{Log} (1+2\delta) \cong 2\delta \\ T_c K_B &= -4\Delta h \end{aligned}$$

و منه

$$(1/\delta) \text{Log}[(1+\delta) / (1-\delta)] = 2T_c / T$$

9- يُعبر عن معاملي الإنتشار الذري  $f_{\alpha}$  و  $f_{\beta}$  (الموافقين لمواقع الشبكتين الفرعيتين  $\alpha$  و  $\beta$ ) للمحلل المرتب جزئياً بالعلاقة التالية:

$$\begin{aligned} f_{\alpha} &= P_{Cu\alpha} f_{Cu} + P_{Zn\alpha} f_{Zn} \\ f_{\beta} &= P_{Cu\beta} f_{Cu} + P_{Zn\beta} f_{Zn} \end{aligned}$$

و منه نجد:

$$\begin{aligned} f_{\alpha} &= [(1+\delta)/2]f_{Cu} + [(1-\delta)/2]f_{Zn} \\ f_{\beta} &= [(1-\delta)/2]f_{Cu} + [(1+\delta)/2]f_{Zn} \\ f_{\alpha} &= [(f_{Cu} + f_{Zn})/2] + [\delta(f_{Cu} - f_{Zn})/2] \\ f_{\beta} &= [(f_{Cu} + f_{Zn})/2] - [\delta(f_{Cu} - f_{Zn})/2] \end{aligned}$$

و منه نستنتج أن :

$$\begin{aligned} \delta = 1, f_{\alpha} &= f_{Cu}, f_{\beta} = f_{Zn} \\ \delta = 0, f_{\alpha} &= f_{\beta} = (f_{Cu} + f_{Zn}) / 2 \end{aligned}$$

10 - حساب معامل البنية بدلالة معامل الإنتشار :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + z l_j)$$

يوضح الجدول التالي خطوط الأشعة X التي تظهر و معامل البنية الموافق لكل خط من أجل  
:  $h^2+k^2+l^2 < 6$

$h^2+k^2+l^2$	hkl	$F_{hkl}$
1	001	$\delta (f_{Cu} - f_{Zn})$
2	110	$f_{Cu} + f_{Zn}$
3	111	$\delta (f_{Cu} - f_{Zn})$
4	200	$f_{Cu} + f_{Zn}$
5	210 021 .....	$\delta (f_{Cu} - f_{Zn})$

11- تغير النسبة  $I_{(001)} / I_{(110)}$  بدلالة  $\delta$ :

باعتبار أن شدة الأشعة I تتناسب مع معامل التضاعف (m) و مع مربع معامل البنية ( $F_{hkl}$ ) أي أن:

$$I_{hkl} \propto m_{hkl} F_{hkl}^2$$

m (hkl)	m (0kl)	m (0kk)	m (hhh)	m (00l)
48	24	12	8	6

$$f_{Cu} \cong Z_{Cu} = 29 ; f_{Zn} \cong Z_{Zn} = 30$$

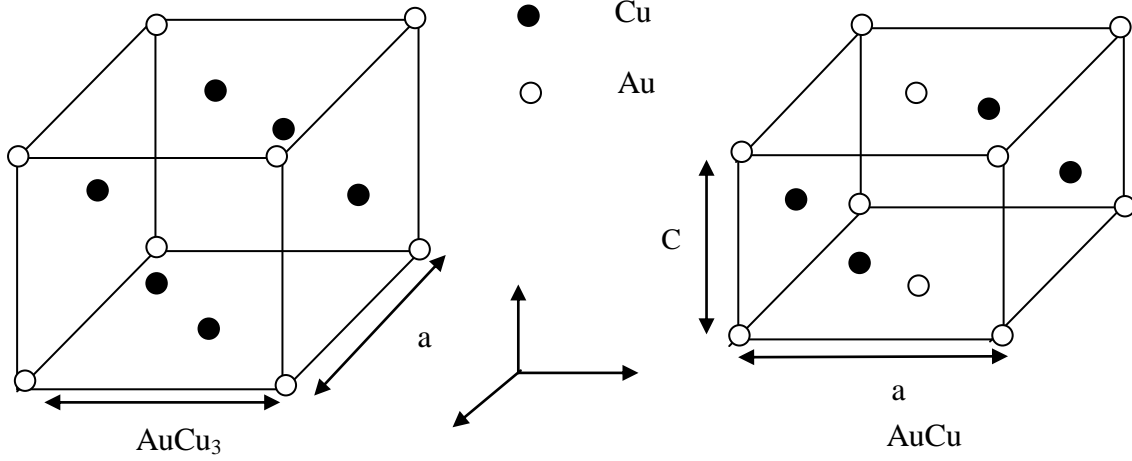
$$I_{(001)} / I_{(110)} = (1/2) [\delta^2 (f_{Cu} - f_{Zn})^2] / (f_{Cu} + f_{Zn})^2$$

$$\frac{I_{(001)}}{I_{(110)}} = \frac{1}{2} \delta^2 \frac{\left[1 - \frac{f_{Zn}}{f_{Cu}}\right]^2}{\left[1 + \frac{f_{Zn}}{f_{Cu}}\right]^2}$$

من الواضح أنه لا يمكن حساب معامل الترتيب بالنسبة لسبيكة من هذا النوع بالإعتماد على إنعكاس الأشعة X لأن الفرق في معامل الإنتشار الذري للمكونين مساويا إلى الواحد. لهذا السبب، في مثل هذه الحالة، يفضل إستعمال إنعكاس النترونات الحرارية لأن معامل الإنتشار الذري يتعلق بخواص النواة و بالتالي وُجد أن  $f_{Cu} = 0.30$  و  $f_{Zn} = -0.87$  و هكذا يمكن حساب معامل الترتيب و يكون مساويا إلى:

## حل التمرين 7

نعتبر البنيتين البلورتين المرتبتين ل  $AuCu_3$  و  $AuCu$  ل  
 1- رسم البنية البلورية لكل سبيكة.



الطرز:

$Au (0\ 0\ 0)$

$Cu (1/2\ 0\ 1/2), (0\ 1/2\ 1/2), (1/2\ 1/2\ 0)$

الطرز:

$Au (0\ 0\ 0), (1/2\ 1/2\ 0)$

$Cu (1/2\ 0\ 1/2), (0\ 1/2\ 1/2)$

2- يمكن تمثيل مخططات حيود أشعة X (RX) ل Debye-Scherrer في الحالة المرتبة  
 والحالة العشوائية للسبيكتين من أجل  $h^2+k^2+l^2 < 6$  بالشكل التالي:

العشوائي

المرتب

111                      200                      001                      101                      111                      200                      201  
 المحلول  $AuCu$

شبكة Bravais لهذا المحلول هي رباعي قائم الزايد الطراز في الحالة المرتبة، وهي مكعب نوع  
 CFC في الحالة العشوائية.

العشوائي

المرتب

111                      200                      22                      001                      011                      111                      200                      210

المحلول  $AuCu_3$ 

شبكة Bravais لهذا المحلول هي مكعب بسيط زائد الطراز في الحالة المرتبة، وهي مكعب نوع CFC في الحالة العشوائية.

خطوط البنية السامية ل  $AuCu$  هي (201)، (101)، (001)

ول  $AuCu_3$  هي (210)، (011)، (100) .

المقارنة بين النتائج: نفس خطوط البنية السامية مع ملاحظة أن العائلة {011} للمحلول  $AuCu$  يظهر البعض منها فقط و لا يظهر الخط (110) مثلا لأن البنية في الحالة المرتبة ليست بمكعب بسيط. بينما يمكن ملاحظة أنه بالنسبة للمحلول  $AuCu_3$  تظهر كل خطوط العائلة {011} نفس الملاحظة بالنسبة للعائلة {201}.

## التمارين الإضافية

**تمرين 1**

تتوضع ذرات Si في المركب الوسيطي  $Mg_2Si$  في بلورة من النوع CFC بعدها البلوري  $a = 0.639 \text{ nm}$ ، بينما تتوضع ذرات Mg داخل هذه البلورة لتشكل بلورة من نوع CS (مكعب بسيط).

1- أحسب الكتلة الحجمية للمركب.

- 2- أرسم الخلية البلورية ل  $Mg_2Si$  و أحسب كثافة التعبئة لهذا المركب.  
 3- أحسب المسافة بين ذرات الجوار الأول  $Mg-Mg, Mg-Si$ .  
 $R_{Si} = 0.065 \text{ nm}$  ,  $R_{Mg} = 0.159 \text{ nm}$  و  $M_{Mg} = 24.3$  ,  $M_{Si} = 28.1$

## تمرين 2

يتبلور عنصر  $Mn(\gamma)$  في بلورة مكعبة ممركرة السطوح و يمكنه أن يعطى عددا من السبائك مع Ni من بينها  $MnNi_3$  ,  $MnNi$ .

- 1- أي نوع من السبائك الجامدة هذين المركبين.  
 2- صف البنية البلورية للمركبين و أعط عدد التماسق لمختلف أنواع الأيونات المكونة لهما.  
 3- أستنتج نوعية الشبكة البلورية التي يتبلور فيها عنصر النيكل.

$$a_{Mn(\gamma)} = 0.386 \text{ nm} \text{ و } R_{Ni} = 0.125 \text{ nm}$$

## تمرين 3

نعتبر الشبكة البلورية لل  $Fe_\alpha$  بعدها البلوري  $a$ . ينغرس عنصر  $X$  في الفراغات البينية و

$$\text{يحتوي المحلول الجامد على } c\% \text{ وزنا من } X \text{ (} M_X = M, M_{Fe} = 56 \text{)}$$

- 1- أكتب عبارة الكتلة الحجمية للمحلول.  
 2- ما هو القانون الذي يجب أن يحققه البعد البلوري لكي تبقى الكتلة الحجمية ثابتة ( بفرض أن  $c$  صغير).  
 3- كيف تصبح عبارة الكتلة الحجمية عندما يكون العنصر  $X$  في موضع إحلالي.

## تمرين 4

نحضر سبيكة من  $51g \text{ Au}$  و  $49g \text{ Cu}$ .

1 - ما هو التركيب الكيميائي للسبيكة اذا علمت أن بنيتها من النوع CFC . أرسم خلية السبيكة في الحالة المرتبة و أوجد مرة أخرى النسبتين الذريتين  $X_{Cu}$  و  $X_{Au}$  و ذلك بحساب عدد الذرات في الخلية.

2 - تتحول هذه السبيكة تحت تأثير درجة الحرارة إلى الحالة العشوائية. ما هي شبكة Bravais للسبيكة في الحالة المرتبة و الحالة العشوائية.

3 - تُعرف المواقع الأصلية للشبكة البلورية المحتملة من طرف  $Au$  و  $Cu$  ب  $\alpha$  و  $\beta$  على الترتيب. نعتبر هذه السبيكة عند درجة حرارة عالية (T) بحيث تكون السبيكة مرتبة جزئيا. تميز



هذه الحالة بمعامل ترتيب جزئي  $\delta$  . أعط عبارة معامل الترتيب  $\delta$  بدلالة  $P_A^\alpha$  (حيث  $P_A^\alpha$  هو احتمال إحتلال ذرات Au لمواقع الشبكة الفرعية  $\alpha$ ).

4 - أحسب عدد الذرات  $n_A^i$  بدلالة معامل الترتيب  $\delta$  (حيث  $n_A^i$  هو عدد ذرات A في مواقع الشبكة الفرعية i).

5- أعط عبارة معاملي الانتشار الذري  $f_\alpha$  و  $f_\beta$  (الموافقين لمواقع الشبكتين الفرعيتين  $\alpha$  و  $\beta$ ) للمحلول المرتب جزئياً.

6 - نحقق مخطط Debye-Scherrer لسبيكة مبردة تبريداً مفاجئاً (سقاية) ابتداءً من درجة حرارة عالية (T)، نلاحظ أن النسبة بين شدة الخطين (420) و (421) مساوية الي 6.4 أحسب معامل الترتيب  $\delta$  الموافق ل T مع العلم أن:

$$M_{Au} = 196.98, M_{Cu} = 63.54, f_{Au}/f_{Cu} = 2.8$$

### تمرين 5

نعتبر جملة السبائك الثنائية U-Mo. يمكن للمحلول العشوائي  $\gamma'$  ( $U_2Mo$ ) ذي البنية البلورية نوع CC أن يكون مرتباً بعد معالجة حرارية عند درجة حرارة منخفضة. بيّنت نتائج الأشعة X أن البنية المرتبة ل  $\gamma$  هي رباعية قائمة بحيث  $a = 0.34 \text{ nm}$  و  $c = 0.98 \text{ nm}$ . توافق هذه البنية تكديس ثلاث خلايا مكعبة ممركرة الجسم للمحلول العشوائي بحيث

$$c/a = 0.94$$

- 1- أرسم الخلايا الثلاثة الممكنة للبنية المرتبة.
- 2- أحسب معاملات البنية لكل خلية ممكنة.
- 3- بينت نتائج الأشعة X أن الخطوط التي  $h+k+l$  فردي لا تظهر وأن الخط (101) يظهر. أستنتج شكل البنية المرتبة من بين الخلايا الثلاث الممكنة.
- 4- هل الخط (101) هو خط من خطوط البنية السامية.

### ترموديناميكية المحاليل الجامدة

#### ملخص:

2 ( العلاقة بين الكميات النوعية المولية الجزئية و الكلية:

تُعطى الكمية النوعية المولية الجزئية لمقدار تام أو شامل  $(Z_i)$  ، عند درجة حرارة ثابتة ، للمكون i في جملة مكونة من n مكون و يحتوي على  $n_1$  مول للمكون 1 و  $n_2$  مول للمكون 2،،،،، بالعلاقة التالية:

$$Z_i = \partial Z_{tot} / \partial n_i | T, n_j \quad 1$$

مثال :  $Z = G$

$$G_i = \partial G_{sot} / \partial n_i | T, n_j$$

حيث :

$G_i$  الطاقة الحرة المولية الجزئية للمكون  $i$  و تُعرف كذلك بالجهد الكيميائي للمكون  $i$  و هو يكافؤ الطاقة اللازم بذلها من طرف المكون  $i$  لدخوله الجملة الترموديناميكية و تعطى بالعلاقة التالية :

$$G_i = \mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i$$

$i$  هو أحد مكونات الجملة

$\mu_i^0$  هو الجهد الكيميائي للمكون  $i$  في الحالة النقية .

$\mu_i$  هو الجهد الكيميائي للمكون  $i$  في الحالة غير النقية أي في حالة مساهمته لتكوين جملة تحتوي على عدد من المكونات.

$a_i$  هو نشاط المكون  $i$  في المحلول ( أو الجملة ) .

يعطى معامل نشاط المكون  $i$  بالعلاقة

$$a_i = P_i / P_i^0$$

$P_i^0$  هو ضغط بخار العنصر  $i$  في الحالة النقية .

$P_i$  هو ضغط بخار العنصر  $i$  في الحالة غير النقية .

- هناك تعريف آخر للمقادير النوعية المولية الجزئية و يُعطي بالعلاقة التالية :

$$Z_{tot} = \sum_i X_i Z_i \quad 2$$

مثال :

إذا كان لدينا محلولاً ثنائياً A-B فإن .

$$G_{tot} = \sum_i X_i G_i$$

$$G_{sol} = X_A G_A + X_B G_B$$

و لدينا عبارات مماثلة بالنسبة لبقية المقادير التامة مثل :

$$S_{sol} = X_A S_A + X_B S_B$$

$$H_{sol} = X_A H_A + X_B H_B$$

ترتبط العلاقتان 1 و 2 المقادير الجزئية بالمقادير الكلية.

### 3 ( حساب الكميات النوعية الجزئية :

تساهم مكونات المحلول الثنائي بالمقادير النوعية المولية الجزئية  $Z_A$  و  $Z_B$

ما هي قيمة هذه المقادير ؟

لدينا

$$Z_{sol} = X_A Z_A + X_B Z_B \quad 3$$

بالإشتقاق نحصل على

$$dZ_{sol} = dX_A Z_A + dX_B Z_B + X_A dZ_A + X_B dZ_B$$

و حسب معادلة Gibbs-Duhem عند T و P ثابتين يكون لدينا :

$$X_A dZ_A + X_B dZ_B = 0$$

هذه العبارة تعبر في حالة  $G = Z$  عن عدم وجود تبادل للطاقة بين الجملة و الوسط الخارجي

أي جملة معزولة .

و منه

$$dZ_{sol} = dX_A Z_A + dX_B Z_B$$

$$dZ_{sol} / dX_B = Z_A (dX_A / dX_B) + Z_B$$

$$X_A dZ_{sol} / dX_B = X_A Z_A (dX_A / dX_B) + Z_B X_A$$

و حيث أن:

$$dX_B = - dX_A$$

$$X_A dZ_{sol} / dX_B = - X_A Z_A + X_A Z_B \quad 4$$

بجمع العلاقة 3 مع 4 نجد :

$$Z_B = Z_{sol} + X_A dZ_{sol} / dX_B$$

و بإعتبار أن الإشتقاق جزئي يمكن أن نكتب:

$$Z_B = Z_{sol} + X_A \partial Z_{sol} / \partial X_B$$

هذه العلاقة تسمح بحساب الكميات المولية الجزئية للمكون B من الكميات الشاملة أو الكلية ، و

بالمثل يمكن إستنتاج الكميات المولية الجزئية للمكون A .

إن منحنى تغير الكميات الكلية بدلالة التركيز يكون بسيطاً في شكله العام و تقاطع مماس

G

المنحنى ( في نقطة ذي تركيز معلوم ) مع المحورين الشاقوليين أي من أجل:

$$X_A = X_B = 1 \text{ يعطينا المقادير الجزئية } Z_A \text{ و } Z_B .$$

$G_{sol}$

$G_A^0$

- إستنتاج المقادير الجزئية المولية من المنحنيات :

يمثل الشكل المقابل تغير  $G$  لمحلول ثنائي ( A-B ) بدلالة التركيز  $X_B$  و للحصول على المقادير الجزئية التي يساهم المكونان A و B بها في محلول ( X ) الذي تركيزه  $X_B$  يكفي رسم المماس عند النقطة  $M(X,G)$  . تقاطع هذا المماس مع المحورين الشاقوليين ( $X_A=X_B=1$ ) يعطي المقدارين الجزئيين  $G_A$  و  $G_B$  . و يمكننا البرهنة على ذلك كما يلي :

$$G_A = G_{sol} ( M ) + MG \operatorname{tg} \alpha$$
$$G_A = G_{sol} - X_B ( \partial G_{sol} / \partial X_B )$$

**لكن**

$$\partial X_A = - \partial X_B$$

إذن:

$$G_A = G_{sol} + X_B ( \partial G_{sol} / \partial X_A )$$

و هي نفس العلاقة السابقة

يجب ملاحظة أن الكميات المولية الجزئية في المحلول تتغير مع تركيبه الكيميائي أي بتغير إحداثيات النقطة M على المنحني، و بإعتبار أن كل مماس يتقاطع مع المحورين الشاقوليين في نقاط مختلفة حسب التركيز .

**الطاقة الحرة للخلط أو المزج :**

نعتبر محلولاً ثنائياً A-B ذي تركيز  $X_A$  و  $X_B$  (  $X_A + X_B = 1$  ) ، نأخذ الحالة النقية للعنصرين A و B كحالة القياسية . يكون لدينا عند درجة حرارة T :

$$G_A = G_A^0 = H_A^0 - T S_A^0$$

$$G_B = G_B^0 = H_B^0 - T S_B^0$$

يمكن خلط العنصرين A و B بطريقتين :

- تحقيق " خلط ميكانيكي بسيط " بين العنصرين أي دون تفاعل كيميائي بمعنى آخترجاور أو تقارب ذرات العنصرين A و B فقط ، في هذه الحالة ، تكون الطاقة الحرة لهذا الخليط هي  $G_1^0$  و هي الحالة القياسية أو العيارية و يعبر عنها كما يلي:

$$G_1^0 = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

- تكون نتيجة الخلط بين العنصرين محلولاً حقيقياً بمعنى آخر يوجد تفاعل بين مكونات المحلول و يعبر عن الطاقة الحرة للخليط بالعلاقة التالية:

$$G_{sol} = X_A G_A + X_B G_B$$

$$G_{sol} = X_A (H_A - T S_A) + X_B (H_B - T S_B)$$

$$G_{sol} = X_A H_A + X_B H_B - T (X_A S_A + X_B S_B)$$

نسمى الطاقة الحرة للخلط أوالمزج المقدار :

$$\Delta G_m = G_{sol} - G_1$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$\Delta H_m$  هو أنثالبي الخلط.

$\Delta S_m$  هو أنتروبي الخلط.

وبعد التعويض بقيم الطاقة الحرة للمكونين A و B نجد:

$$\Delta G_m = R T [X_A \ln a_A + X_B \ln a_B]$$

**أنواع المحاليل:**

إن سبب الإختلاف في خواص العناصر في الحالة النقية عن حالة وجودها كأحد مكونات المحاليل هو الإختلاف في قوى التجاذب بين الذرات في الحالة النقية و حالة تكوين المحلول.

1 ) المحاليل المثالية :

تمثل هذه الحالة المثالية و هي التي تعطى محاليل مثالية ( الخلط الميكانيكي ) و يكون نشاط المكون مساوياً إلى تركيزه أي أن

$$a_i^0 = X_i$$

تمتاز المحاليل المثالية بأنثالبي خلط معدوم و هذا معناه أنه لا يوجد إمتصاص أو إنتشار للحرارة لتكوين هذه المحاليل، بينما يكون أنتروبي الخلط غير معدوم أي أن :

$$\Delta H_m^{id} = 0$$

$$\Delta S_m^{id} \neq 0$$

و يمكن حساب  $\Delta S_m^{id}$  لمحلول ثنائي ( A-B ) كما يلي :

$$G_{sol}^{id} = X_A G_A + X_B G_B$$

$$G_{sol}^{id} = X_A( \mu_A^0 + RT \ln a_A ) + X_B ( \mu_B^0 + RT \ln a_B )$$

للحصول على المحاليل المثالية لابد أن تحقق هذه المحاليل قانون Raoultس أي أن:

$$X_A = a_A^0$$

$$X_B = a_B^0$$

لدينا

$$G_1^0 = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

إن

$$\begin{aligned} G_{sol}^{id} &= G_1^0 + RT [ X_A \text{Log} X_A + X_B \text{Log} X_B ] \\ &= ( - \Delta G_m^{id} ) / T \Delta S_m^{id} \end{aligned}$$

ومنه

$$= - R [ X_A \text{Ln} X_A + X_B \text{Ln} X_B ] \Delta S_m^{id}$$

المحاليل المثالية تحقق قانون Vegard أي أن الحجم المولي للمحلول هو دالة خطية للتركيز الذري . عمليا يصعب الحصول على محاليل مثالية و يمكن الحصول على هذا النوع من المحاليل ( نوعا ما ) إذا كانت الذرات المكونة للخليط لها مميزات متقاربة جدا ( قوى الربط بين الذرات متقاربة ) مثل سبائك Ni - Cu و Au- Ag و كذلك Au - Cu .

## 2 ) المحاليل الحقيقية :

تمثل هذه الحالة الحالة العادية و ينتج عنها المحاليل الحقيقية العادية ( المنتظمة ) ، حيث يتم التفاعل بين الذرات و يصبح التركيز الفعال للمكونات في المحلول أقل من تركيزهم الحقيقي في الحالة النقية . في الحقيقة هذا النوع من الروابط يساعد على تكوين المحاليل الوسيطة بين المكونات . يُعوض نشاط المكونات ، في هذه الحالة ، بمعامل نشاطها ( $\gamma_i$ ) حيث :

$$\gamma_i = a_i / X_i$$

تتميز مقادير المحاليل الحقيقية عن مقادير المحاليل المثالية بكميات مضافة تسمى بالخواص المضافة المولية يُعبر عنها بالفرق بين خواص المحلول الحقيقي و المحلول المثالي أي أن :

$$\Delta G_m^{exc} = \Delta G_m - \Delta G_m^{id} = \Delta H_m^{exc} - T\Delta S_m^{exc}$$

حيث :

$$\Delta H_m^{exc} = \Delta H_m - \Delta H_m^{id}$$

ومنه

$$\Delta H_m^{exc} = \Delta H_m$$

$$\Delta S_m^{exc} = \Delta S_m - \Delta S_m^{id}$$

$$G_{sol}^{id} = X_A(\mu_A^0 + RT \ln a_A) + X_B(\mu_B^0 + RT \ln a_B)$$

$$\Delta S_m^{id} = -R [ X_A \ln X_A + X_B \ln X_B ]$$

يوجد نوعان من المحاليل الحقيقية :

- المحاليل الحقيقية المنتظمة ( العادية ) :

و تعرف هذه المحاليل بالشرطين التاليين :

$$\Delta S_m^{exc} = 0$$

$$\Delta H_m^{exc} = \Delta H_m \neq 0$$

$$\Delta G_m^{exc} = \Delta H_m = RT[ X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B ]$$

- المحاليل الحقيقية المنتظمة تماما :

و تعرف هذه المحاليل بالشرطين التاليين :

$$\Delta S_m^{exc} = 0$$

$$\Delta H_m = \Delta H_m^{exc} = \lambda X_A X_B$$

نلاحظ بأن المقدار المضاف للأنتالبي هو دالة من الدرجة الثانية بالنسبة للتركيز ( دالة قطع

مكافئ ) حيث  $\lambda$  تابع للضغط و درجة الحرارة و طاقات الربط بين الذرات.

ملاحظة:

3) الحالة الثالثة :

يحدث إنفصال بين المكونات في الحالة الجامدة و لا يمكن ، في هذه الحالة ، تكوين محلولاً

جامداً .

حساب الطاقة الحرة لمحلول إحلالي عشوائي:

لحساب الطاقة الحرة لمحلول إحلالي عشوائي يجب حساب أولاً أنتالبي و أنتروبي المحلول حيث

:

$$G_{sol} = H_{sol} - T S_{sol}$$

نختار ( للتبسيط ) محلولاً ثنائياً يتكون من عنصرين A و B بحيث يحتوي المول الواحد على  $N_A$  ذرة من النوع A و  $N_B$  ذرة من النوع B .

نفرض أن المحلول يكون متجانساً في الحالة العشوائية و أنه لا يحتوي على فجوات و له بنية بلورية ذات عدد تناسق Z

**( 1 ) حساب  $H_{sol}$ :**

يُعبّر عن أنثالي المحلول ب

$$H_{sol} = N_{AA} H_{AA} + N_{BB} H_{BB} + N_{AB} H_{AB}$$

حيث :

$N_{AA}$  و  $N_{BB}$  و  $N_{AB}$  هي العدد المتوسط للروابط من النوع A-A و B-B و A-B التوالي.

$H_{AA}$  و  $H_{BB}$  و  $H_{AB}$  هي طاقات الربط من النوع A-A و B-B و A-B على التوالي و تقيس قوة الرابطة بين الذرات .

سبق و حسبنا عدد هذا النوع من الروابط عند دراستنا للمحاليل الجامدة في الحالة العشوائية

ومنه

$$H_{sol} = NZ [ X_A^2 H_{AA} + X_B^2 H_{BB} + 2 X_B X_A H_{AB} ] / 2$$

يمكن أن نستنتج أن أنثالي المحلول هو دالة من الدرجة الثانية بالنسبة للتركيز .

**( 2 ) حساب  $S_{sol}$ :**

يعبر عن أنتروبي المحلول الثنائي المتجانس بالعلاقة التالية:

$$S_{sol} = K_B \ln W_A^\alpha W_A^\beta$$

حيث  $W_A^\alpha$  هو عدد الصور الممكنة بحيث تحتل  $n_A^\alpha$  ذرة نوع A مواقع الشبكة البلورية

الفرعية  $\alpha$  و بنفس الصورة يُعرف  $W_A^\beta$  و بعد التعويض و الحساب يكون أنتروبي المحلول

العشوائي (  $\delta = 0$  ) مساوياً إلى :

$$S_{sol} = - N K_B [ X_A \ln X_A + X_B \ln X_B ]$$



٤٤: هو عدد أفوغادرو

### حساب $G_{sol}$ :

إذن يمكن إستنتاج الطاقة الحرة لمحلول إحلالي عشوائي و هي تساوي

$$G_{sol} = H_{sol} - T S_{sol}$$

### حساب $\Delta G_m$ :

يمكن كذلك إستنتاج الطاقة الحرة للخلط من العبارة التالية :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

( 1 ) حساب  $\Delta H_m$  :

يُعرف  $\Delta H_m$  بالعبارة التالية:

$$\Delta H_m = H_{sol} - H_1^0$$

حيث  $H_1^0$  يوافق أنثالبي المزج الميكانيكي أي دون تفاعل كيميائي بين ذرات المحلول و هو يساوي إلى:

و لمول واحد من المحلول لدينا

$$\Delta H_m = \sum Z X_A X_B [ 2 H_{AB} - ( H_{AA} + H_{BB} ) ] / 2$$

$$\Delta H_m = \lambda X_A X_B$$

نلاحظ بأن تغير أنثالبي الخلط هو دالة من الدرجة الثانية بالنسبة للتركيز حيث

$$\lambda = \sum Z [ 2 H_{AB} - ( H_{AA} + H_{BB} ) ] / 2$$

( 2 ) حساب  $\Delta S_m$

$$\Delta S_m = S_{sol} - S_1^0 = S_{sol}$$

حيث:

$$S_1^0 = 0 \text{ لأنه توجد صورة واحدة فقط لتوزيع ذرات العنصر الواحد .}$$

ومنه

$$\Delta S_m = S_{sol} = - \sum K_B [ X_A \ln X_A + X_B \ln X_B ]$$

- حساب  $\Delta G_m$

إذن يمكن أن نستنتج مقدار الطاقة الحرة للخلط ، وهي تساوي :

$$\Delta G_m = \lambda X_A X_B + R T [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B ]$$

$$\approx K_B = R$$

نتائج :

- نلاحظ بأن المحاليل الثنائية الإحلالية العشوائية هي، من الناحية الترموديناميكية ، محاليل حقيقية تماما.

- إن دراسة إستقرار محلول حقيقي يؤول إلى دراسة إتزان أطوار هذا المحلول بدلالة التركيز و هذا يعني دراسة تغير الطاقة الحرة للخلط ( أو الطاقة الحرة ) للمحاليل بدلالة التركيز و تعتبر هذه الطريقة إحدى الطرق لرسم بيانات الإتزان.

## التمارين المقترحة

### تمرين 1

تُعتبر سبائك النحاس و الذهب Au-Cu سبائك حقيقية منتظمة. يُعطى أنثالي الخليط عند

500°C بدلالة التركيز ب:

$X_{Cu}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\Delta H_m$ (cal/mol)	-355	-655	-910	-1120	-1230	-1240	-1130	-860	-450

أحسب الأنتالبي الجزئي المولي للمكونين  $\Delta H_{Cu}$  و  $\Delta H_{Au}$  و الطاقة الحرة للخلط  $\Delta G_m$  و نشاط Cu و Au من أجل: 0.2 , 0.4 , 0.5 , 0.8

### تمرين 2

أحسب نشاط و معامل النشاط عنصر البيزموث ( Bi ) من أجل  $X_{Bi} = 0.25$  في سبائك Hg- Bi بالأعتماد على المعطيات التالية:

$X_{Hg}$	0.949	0.893	0.851	0.753	0.653	0.537	0.437	0.330	0.207	0.063
$\gamma_{Hg}$	1.012	1.040	1.066	1.116	1.170	1.210	1.240	1.310	1.342	1.460

$\gamma_{Hg}$  هو معامل نشاط الزئبق للسبائك Hg-Bi

### تمرين 3

يُعبّر عن معامل نشاط النحاس Cu في سائل لسبائك Fe-Cu بدلالة التركيز  $X_{Fe}$  عند  $1550^\circ C$  بالعلاقة التالية:

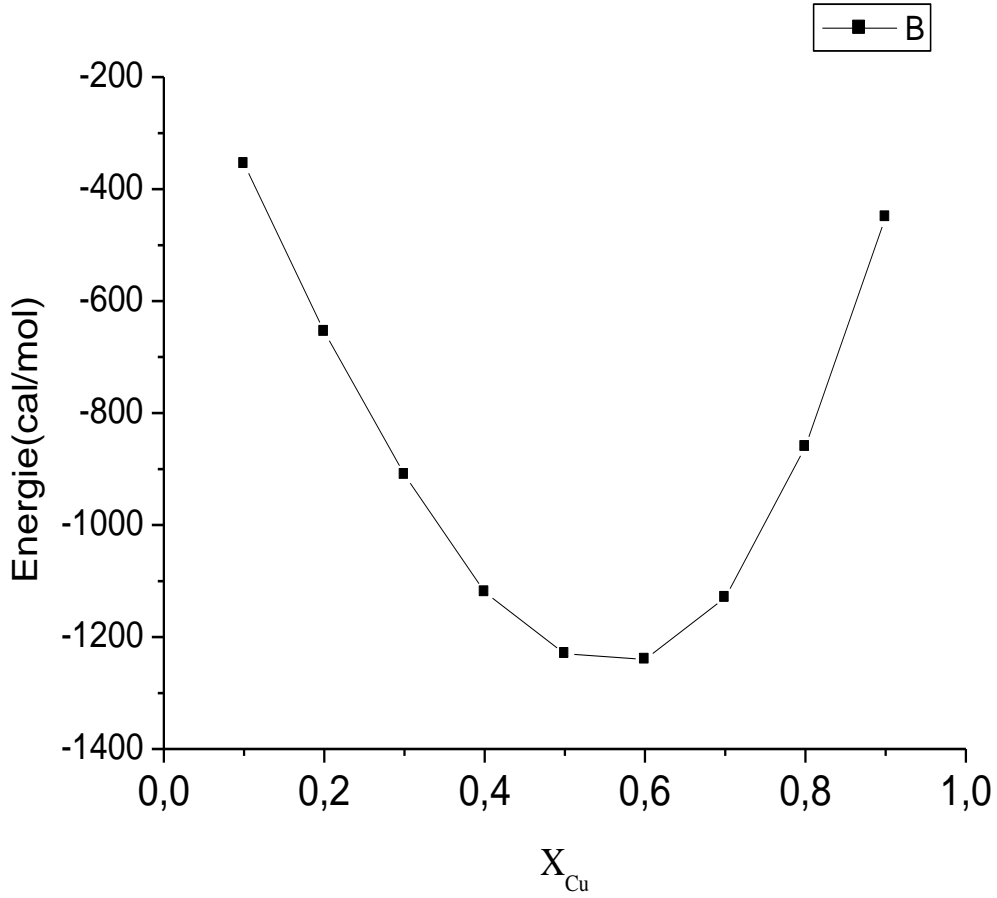
$$\text{Log } \gamma_{Cu} = 1.45 X_{Fe}^2 - 1.86 X_{Fe}^3 + 1.14 X_{Fe}^4$$

المطلوب حساب معامل نشاط الحديد  $\gamma_{Fe}$  بدلالة التركيز و رسم منحنيات تغير نشاط Fe و Cu بدلالة التركيز في هذا المحلول.  
Log هو لوغاريتم العشري.

## حل التمارين المقترحة

### حل التمرين 1

أولاً: يجب رسم المنحنى الذي يمثل تغير أنتالبي الخلط ( الترتيب ) بدلالة التركيز (الفاصلة).  
ثانياً: رسم المماس عند التراكيز المختارة و لتكن  $X_{Cu} = 0.4$   
ثالثاً: نستنتج قيمتا  $\Delta H_{Cu}$  و  $\Delta H_{Au}$  الموافقتين لهذا التركيز.



يُحل التمرين من أجل  $X_{Cu} = 0.4$  فقط و يمكن حله بنفس الطريقة من أجل بقية التراكيز.  
المماس يقطع المحوران الشاقوليان بالتقريب عند:

$$\Delta H_{Cu} = -1940 \text{ cal / mol} \text{ و } \Delta H_{Au} = -580 \text{ cal / mol}$$

و بإعتبار أن:

$$R = 1.987 \text{ cal/K mol.}$$

$$\Delta H_m = X_{Cu} \Delta H_{Cu} + X_{Au} \Delta H_{Au} \quad 1$$

$$\Delta H_m = - 1124 \text{ cal / mol}$$

$$\Delta S_m = - R (X_{Cu} \ln X_{Cu} + X_{Au} \ln X_{Au})$$

و بالتعويض في العلاقة السابقة نجد:

$$\Delta S_m = 1.3372 \text{ cal / K.mol.}$$

من جهة أخرى لدينا:

$$\Delta S_m = X_{Cu} \Delta S_{Cu} + X_{Au} \Delta S_{Au} \quad 2$$

عند مقارنة العلاقة 1 مع 2 نجد أن:

$$\Delta S_{Cu} = -R \ln X_{Cu}$$

$$\Delta S_{Au} = -R \ln X_{Au}$$

من جهة أخرى لدينا:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$\Delta G_i = RT \ln a_i$$

$$\Delta G_m = X_{Cu} \Delta G_{Cu} + X_{Au} \Delta G_{Au}$$

$$\Delta G_{Cu} = RT \ln a_{Cu} = \Delta H_{Cu} - T \Delta S_{Cu} \quad 3$$

و نفس العبارة بالنسبة لـ Au :

$$\Delta G_{Au} = RT \ln a_{Au}$$

بعد التعويض نجد:

$$\Delta S_{Cu} = 1.8206 \text{ cal / K.mol}$$

$$\Delta G_{Cu} = -3347.324 \text{ cal / mol}$$

$$\Delta S_{Au} = 1.0150 \text{ cal / K. mol}$$

$$\Delta G_{Au} = -1364.595 \text{ cal / mol}$$

$$\Delta G_m = -2157.7 \text{ cal / mol}$$

و منه نحسب نشاط العنصرينم أجل  $X_{Cu} = 0.4$  و  $X_{Au} = 0.6$  :

$$a_{Cu} = 0.113$$

$$a_{Au} = 0.411$$

## حل التمرين 2

المطلوب حساب  $a_{Bi}$  و  $\gamma_{Bi}$  من أجل  $X_{Bi} = 0.25$

حسب علاقة Gibbs-Duhem لجملة معزولة لدينا:

$$X_A dG_A + X_B dG_B = 0 \quad 1$$

لدينا:

$$G_A = G_A^0 + RT \ln a_A$$

$$G_B = G_B^0 + RT \ln a_B$$

A=Bi و B=Hg

$$a_i = \gamma_i X_i$$

حيث:

$G_i$ : الطاقة الحرة المولية الجزئية للعنصر i

$a_i$  : نشاط العنصر  $i$

$\gamma_i$  : معامل نشاط العنصر  $i$

بتطبيق العلاقة 1 نجد:

$$RT [ X_{Bi} d (\text{Ln } \gamma_{Bi} X_{Bi} ) + X_{Hg} d (\text{Ln } \gamma_{Hg} X_{Hg} ) ] = 0$$

و حيث أن:

$$dX_{Bi} = -dX_{Hg}$$

بعد التفاضل التام نحصل على:

$$X_{Bi} d \text{Ln } \gamma_{Bi} + X_{Hg} d \text{Ln } \gamma_{Hg} = 0$$

و حيث أن:

$$dX_{Bi} = - dX_{Hg}$$

$$d \text{Ln } \gamma_{Bi} = \frac{-X_{Hg} d \text{Ln } \gamma_{Hg}}{X_{Bi}}$$

لكي نكامل هذه المعادلة لابد من تعيين حدود التكامل الحدية:

من أجل  $X_{Bi} = 1$  يكون  $a_{Bi} = 1$  و  $b = \gamma_{Bi} = 1$

من أجل  $X_{Bi} = 0.25$  يكون  $a_{Bi} = ?$  و  $a = \gamma_{Bi} = ?$

نكامل الطرف الأول:

$$I = \int_a^b d \text{Ln } \gamma_{Bi} = (- \text{Ln } \gamma_{Bi})$$

نكامل الطرف الثاني:

$$I = \int_{0.25}^1 \frac{X_{Hg}}{X_{Bi}} d \text{Ln } \gamma_{Hg}$$

$$I = \int_{0.25}^1 \frac{X_{Hg}}{X_{Bi}} \frac{d\gamma_{Hg}}{\gamma_{Hg}}$$

توجد عدة طرق لتكامل العلاقة الأخيرة من بينها:

"طريقة أشباه المنحرف méthode des trapèzes".

$$I = \text{Ln } \gamma_{Bi}$$

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

$$f(x) = \frac{X_{Hg}}{X_{Bi}} \frac{1}{\gamma_{Hg}}$$

يُعبّر عن نتيجة التكامل عند تطبيق الطريقة السابقة بالعلاقة التالية:

$$I = \Delta x \left[ \sum_1^{s-1} y_k + \frac{y_0 + y_s}{2} \right]$$

حيث:

$$y = f(x)$$

$$dx = d\gamma_{Hg}$$

بتطبيق هذه الطريقة من أجل القيم السبع الأخيرة المعطاة بالجدول نجد أن:

$$x_0 = a = 0.25, x_s = b = 1$$

$$y_0 = f(x_0) = 2.731$$

$$y_{s=6} = f(x_6) = 0.046$$

$$\Delta x = \frac{1.460 - 1.116}{7}$$

$$I = \Delta x \left[ y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + \frac{y_0 + y_6}{2} \right] = 0.252$$

$$\gamma_{Bi} = 1.286$$

$$a_{Bi} = 0.321$$

### حل التمرين 3

يمكن حساب معامل نشاط النحاس  $\gamma_{Cu}$  بدلالة التركيز بتطبيق العلاقة التالية:

$$\text{Log } \gamma_{Cu} = 1.45 X_{Fe}^2 - 1.86 X_{Fe}^3 + 1.14 X_{Fe}^4$$

و باعتبار أن:

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu} \cdot X_{Cu}$$

نجد النتائج التالية:

$X_{Fe}$	$X_{Cu}$	$\text{Log } \gamma_{Cu}$	$\gamma_{Cu}$	$a_{Cu}$
1	0.0	0.83	6.76	0.0
0.9	0.1	0.744	5.55	0.555
0.8	0.2	0.544	3.58	0.716
0.7	0.3	0.412	2.58	0.774
0.6	0.4	0.303	2.01	0.803
0.5	0.5	0.218	1.65	0.826
0.4	0.6	0.149	1.41	0.845
0.3	0.7	0.092	1.36	0.865
0.2	0.8	0.045	1.11	0.888
0.1	0.9	0.013	1.03	0.927
0	1	0	1	1

بعد معرفة نشاط المكون الأول في محلول ثنائي بدلالة التركيز، يمكن حساب نشاط المكون

الثاني بالإعتماد على علاقة Gibbs-Duhem والتي تنص على:

$$X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2 = 0$$

$$d \ln \gamma_1 = \frac{-X_2}{X_1} d \ln \gamma_2$$

بالتكامل بالتجزئة نحصل على:

$$I = \int \frac{-X_2}{X_1} d \ln \gamma_2 = \int d \left( \frac{-X_2}{X_1} \ln \gamma_2 \right) + \int \ln \gamma_2 d \left( \frac{X_2}{X_1} \right)$$

$$dX_1 = -dX_2$$

$$I = \frac{-X_2}{X_1} \ln \gamma_2 + \int \frac{\ln \gamma_2}{X_1^2} dX_2 \quad 2$$

يجب تحديد حدود التكامل: يكون التكامل بين الحديد النقي أي  $X_{Fe} = 1$  و سبيكة تركيزها  $X_{Fe}$ . و حيث أن

$$I = \int_1^{X_{Fe}} d \ln \gamma_{Fe}$$

من المعطيات يمكن حساب:

$$d \log \gamma_{Cu} = (2.90X_{Fe} - 5.58X_{Fe}^2 + 5.64X_{Fe}^3) dX_{Fe}$$

$$X_{Fe} + X_{Cu} = 1$$

و بالتعويض في المعادلة 1 نجد:

$$\int_1^{X_{Fe}} d \ln \gamma_{Fe} = - \int_1^{X_{Fe}} \frac{X_{Cu}}{X_{Fe}} d \ln \gamma_{Cu}$$

و منه:

$$\int_1^{X_{Fe}} d \log \gamma_{Fe} = - \int_1^{X_{Fe}} \frac{1 - X_{Fe}}{X_{Fe}} (2.90X_{Fe} - 5.58X_{Fe}^2 + 5.64X_{Fe}^3) dX_{Fe}$$

نعوض في المعادلة 2 فنجد:

$$\log \gamma_{Fe} = \int \frac{\log \gamma_{Cu}}{X_{Fe}^2} dX_{Cu} - \frac{X_{Cu}}{X_{Fe}} \log \gamma_{Cu}$$

$$[\log \gamma_{Fe}] = [1 - 2.90X_{Fe} + 4.24X_{Fe}^2 - 3.74X_{Fe}^3 + 1.41X_{Fe}^4]$$

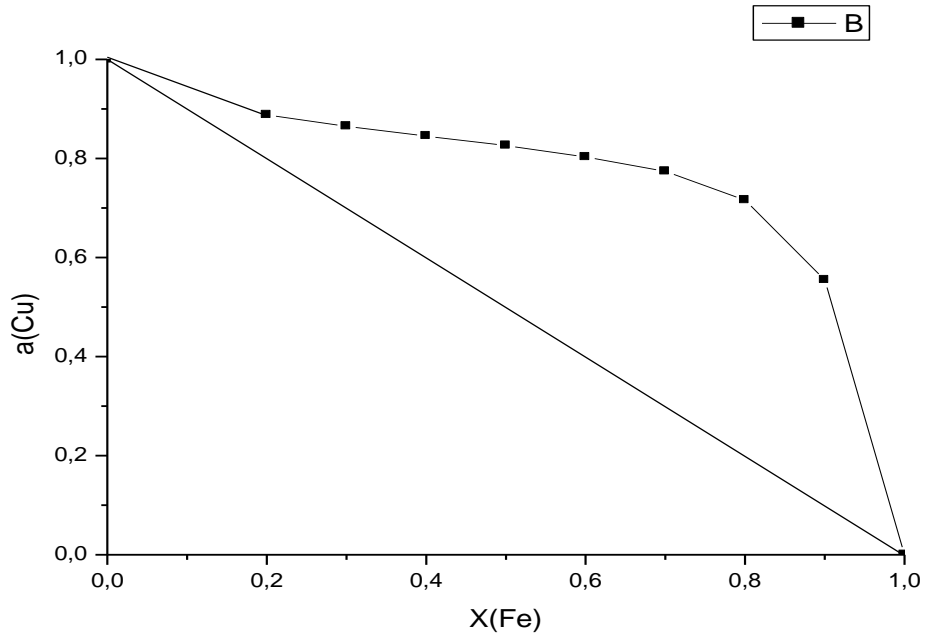
بالاعتماد على هذه المعادلة يمكننا حساب معامل نشاط الحديد  $\gamma_{Fe}$  بدلالة التركيز في هذا المحلول.

$X_{Fe}$	$\text{Log } \gamma_{Fe}$	$\gamma_{Fe}$	$a_{Fe}$
1	<b>0</b>	1	1
0.9	<b>0.020</b>	1.05	0.945

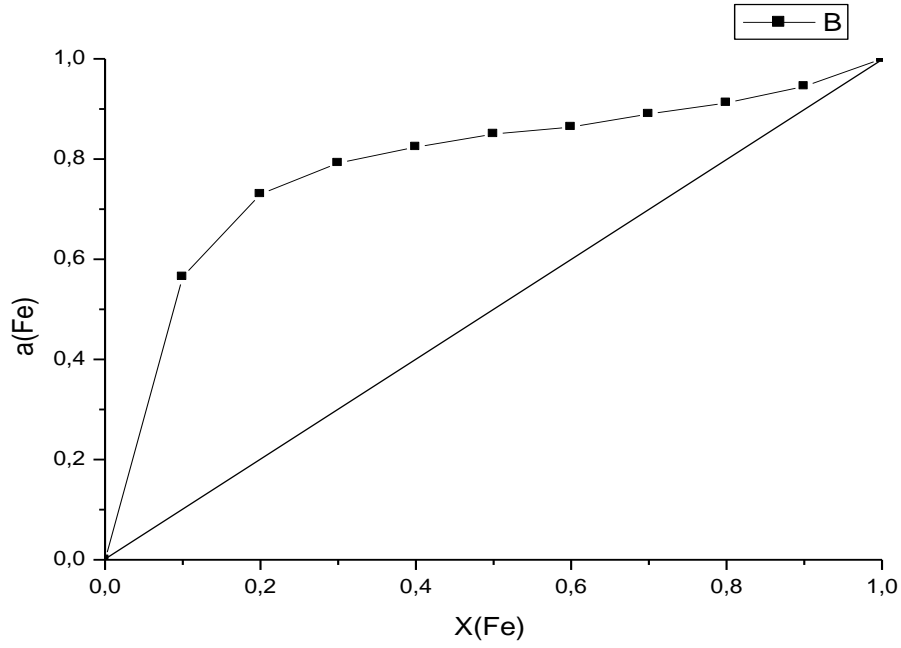


0.8	0.057	1.14	0.912
0.7	0.104	1.27	0.890
0.6	0.158	1.44	0.864
0.5	0.230	1.70	0.850
0.4	0.314	2.06	0.824
0.3	0.422	2.64	0.792
0.2	0.562	3.65	0.730
0.1	0.752	5.65	0.565
0.0	1	10	0

رسم منحنيات تغير نشاط Cu بدلالة التركيز في هذا المحلول.



رسم منحنيات تغير نشاط Fe بدلالة التركيز في هذا المحلول.



## التمارين الإضافية

### تمرين 1

نعتبر مولاً واحداً من سبيكة ثنائية A-B نتوقع تكوين محلولاً جامداً لكل التراكيز من A نقي إلى B نقي.

(1) أحسب العدد المتوسط للروابط A-A, B-B, A-B مع أخذ بعين الاعتبار ذرات الجوار الأول فقط.

(2) بين بأن  $\Delta G_m$  ، الطاقة الحرة للخلط (بتقريب أولي) تساوي :  

$$\Delta G_m = \lambda X(1-X) + RT [X \ln(X) + (1-X) \ln(1-X)]$$

حيث : X تركيز B و  $\lambda$  هو عدد أفوغادرو  
 عبر عن  $\lambda$  بدلالة طاقات الربط.

(3) مثل بيانياً  $\Delta G_m(X)$  من أجل :

- إذا كانت السبائك وحييدة الطور

- إذا أعطت السبائك الفجوة اللامتزاجية

علل إجابتك.

(4) ماذا تمثل العلاقة التالية  $T=f_1(x)$  التي توافق  $d \Delta G_m / dx = 0$

(5) ماذا تمثل العلاقة  $T=f_2(x)$  من أجل  $d^2 \Delta G_m / dx^2 = 0$ .

## تمرين 2

تُعطى الطاقة الحرة المولية الجزئية للذهب Au في سبائك Au-Cu عند 1300K بالمقادير التالية. المطلوب حساب نشاط الذهب  $a_{Au}$  و رسم منحنى تغير نشاط الذهب  $a_{Au}$  بدلالة التركيب الكيميائي لهذه السبائك.

$X_{Au}$	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$\overline{\Delta G}$ (J)	0	-1130	-2640	-4770	-7870	-12260	-18200	-25730	-36440	-51250

## تمرين 3

تُعتبر سبائك A-B سبائك حقيقية منتظمة. يُعطى أنثالي الخلط لهذه السبائك عند 1800 K بدلالة التركيز ب:

$X_B$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\Delta H(\text{cal/mol})$	-340	-590	-800	-940	-1010	-1000	-910	-740	-468

1- أحسب الأنثالي الجزئي المولي للمكونين  $\Delta H_A$  و  $\Delta H_B$  من أجل  $X_B = 0.7$ .

2- أحسب الطاقة الحرة للخلط  $\Delta G_m$  و نشاط A و B من أجل  $X_B = 0.7$

## بيانات الأطوار

ملخص:

### تحديد نسبة الأطوار المتزنة:

تحدد نسبة الأطوار المتزنة بالإعتماد على قاعدتين أساسيتين:

\* قاعدة الخط الأفقي:

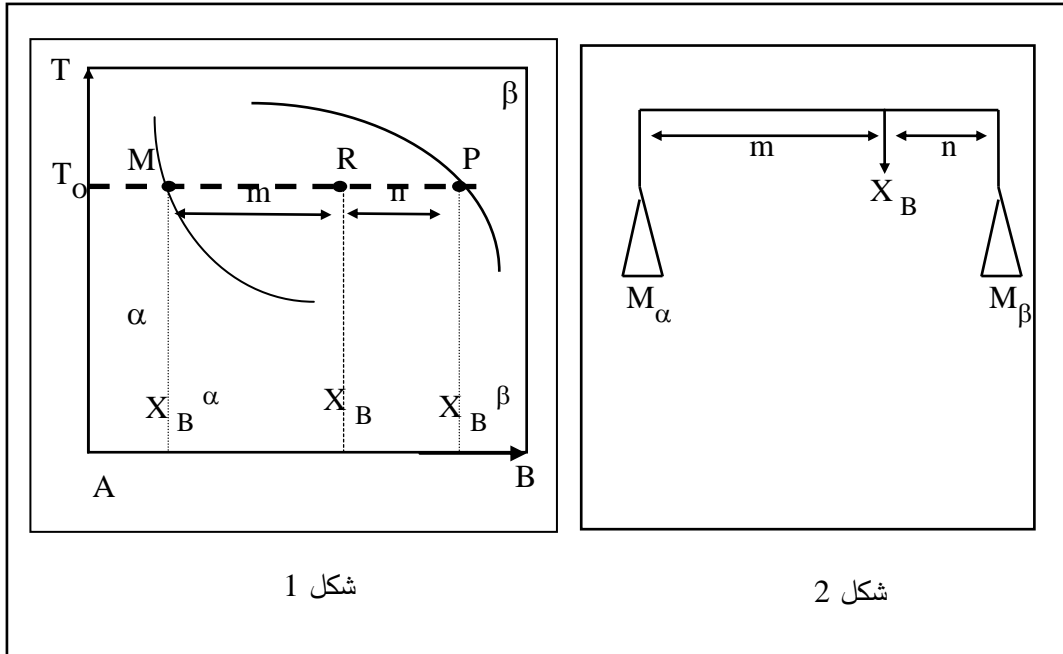
لتكن لدينا سبيكة ثنائية (A-B) تركيزها من B هو  $X_B$  وتتكون من خليط طوري  $\alpha$  و  $\beta$ . يتقاطع الخط الأفقي لدرجة الحرارة  $T_0$  مع منحنى بيان الإتزان في النقطتين M و P. تُحدد فاصلتا هاتين النقطتين تركيز العنصر B في الطور  $\alpha$  ( $X_B^\alpha$ ) و في الطور  $\beta$  ( $X_B^\beta$ ) على التوالي، بحيث تكون النقطة R المحددة لموضع السبيكة على بيان الإتزان محصورة بين M و P أي أن  $X_B^\alpha < X_B < X_B^\beta$  (الشكل 1).

\* قاعدة الذراع (قاعدة المستقيمين المعكوسين):

نفرض أن السبيكة X تحتوي على N ذرة و أن x هو نسبة الطور  $\alpha$  و بالتالي 1-x هو نسبة الطور  $\beta$  في السبيكة ومنه:

$$\alpha\% = x = (X_B - X_B^\beta) / (X_B^\beta - X_B^\alpha) = PR / PM$$

$$\beta\% = 1 - x = (X_B - X_B^\alpha) / (X_B^\beta - X_B^\alpha) = RM / PM$$



شكل 1

شكل 2

ملاحظة:

- تحدد نسبة الطور  $\alpha$  بالمستقيم PR (بجوار الطور  $\beta$ ) بينما تحدد نسبة الطور  $\beta$  بالمستقيم الآخر (المعاكس) RM (بجوار الطور  $\alpha$ ) حيث:

$$PR / RM = (\% \alpha) / (\% \beta)$$

ولهذا سميت هذه القاعدة بقاعدة المستقيمين المعكوسين.

يمكن تعويض التركيز الذري للطورين  $\alpha$  و  $\beta$  بالتركيز الوزني  $M_\alpha$  و  $M_\beta$  على الترتيب و منه يمكننا أن نستنتج أن:

$$M_\alpha \cdot m = M_\beta \cdot n$$

تحقق هذه المعادلة شروط إتران الميزان لذا سُميت بقاعدة الذراع حيث يكون تركيز السبيكة هو نقطة الإرتكاز (الشكل 2).

بيانات إتران تحتوي على تفاعلات بين الأطوار السائلة و الصلبة:

TA

1- التفاعل الأوتكتيكي:

L

TB

يُعرف هذا التفاعل على أنه تفاعل بين

طور سائل (L) و طورين جامدين ( $\alpha$  و  $\beta$ )

$\alpha$

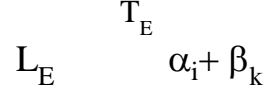
i

E

k

$\beta$

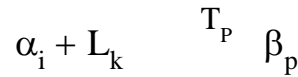
و يتحقق هذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة هي درجة حرارة الأوتكتيك (  $T_E$  ) و تكون أقل من درجتي حرارة إنصهار المكونين حيث يكون عندها إتران الأطوار الثلاثة ذات التراكيز المميزة (  $E, i, k$  ) و هو تفاعل عكوس و يُعطى بالمعادلة التالية:



- تعتبر السبائك Pb-Sn و سبائك Ag-Cu من السبائك التي تحتوي على تفاعل أوتكتيكي.

## 2- التفاعل البيريتكتيكي:

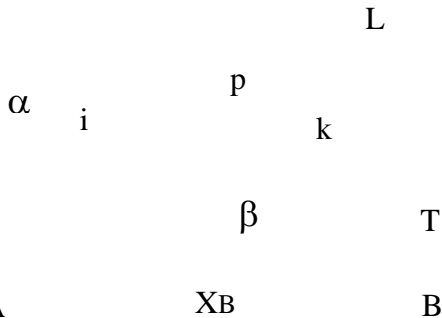
يظهر هذا النوع من التفاعل إذا كان الفرق بين درجتي حرارة إنصهار المكونين معتبرا و  $\Delta H_m$  موجبا، و هو كذلك تفاعل بين طور سائل (  $L$  ) و طورين صلبين (  $\alpha$  و  $\beta$  ). يتحقق عند درجة حرارة ثابتة هي درجة حرارة البيريتكتيك (  $T_p$  )، و تكون محصورة بين درجتي حرارة إنصهار المكونين حيث يحدث عندها إتران الأطوار الثلاثة ذات التراكيز المميزة،  $k, P, i$  و هو تفاعل عكوس و يتحقق عند التسخين و التبريد و يعطى بالمعادلة التالية:



TA

- تعتبر السبائك Pt-Ag و سبائك Zn-Cu

من السبائك التي تحتوي على تفاعلات بيريتكتيكية.

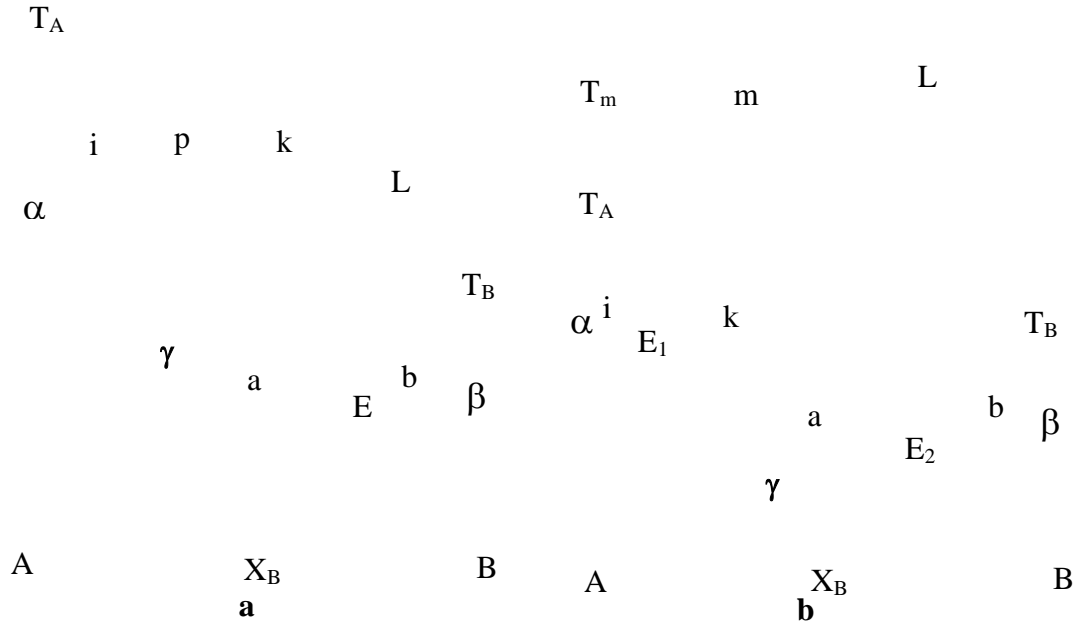
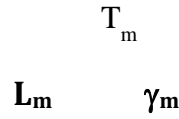


تفاعل بيريتكتيكي

### 3- سبائك تحتوي على أطوار وسيطية:

تظهر في بعض بيانات الإلتزان أطوار وسيطية، أو كذلك مركبات وسيطية إذا حقق تركيبها الكيميائي الإلتحاد العنصري، وعادة ما تكون موجودة في سبائك لها  $\Delta H_m > 0$ . يظهر نوعان من الأطوار الوسيطية:

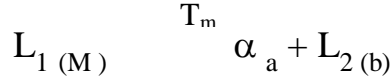
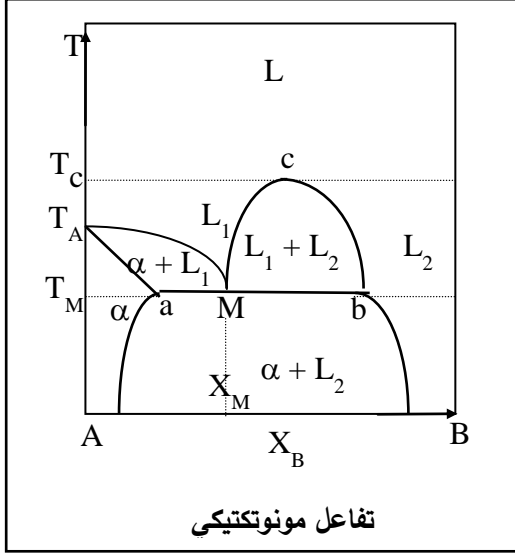
- طور وسيطي  $\gamma$  (أو مركب وسيطي) ناتج عن تفاعل بيريتكتيكي (الشكل (a)).
- طور وسيطي  $\gamma$  (أو مركب وسيطي) ناتج عن تجميد مباشر للسائل (الشكل (b)).



يوجد هذا النوع من الأطوار الوسيطية ( أو المركبات الوسيطية) في السبائك Mg-Si و Mn-S و Fe-C . و تنتسب أطوار Laves كذلك إلى هذا النوع من الأطوار الوسيطية.

#### 4 - التفاعل المونوتكتيكي:

يظهر هذا النوع من التفاعل عندما ينفصل الطور السائل (L) إلى طورين سائليين ( $L_1$ ) و ( $L_2$ ) غير قابلين للإمتزاج و هو تفاعل عكوس و يتم عند درجة حرارة ثابتة  $T_M$  ، حيث يكون عندها إتران الأطوار الثلاثة ذات التراكيز المميزة ( $M, a, b$ ) وفق المعادلة التالية:

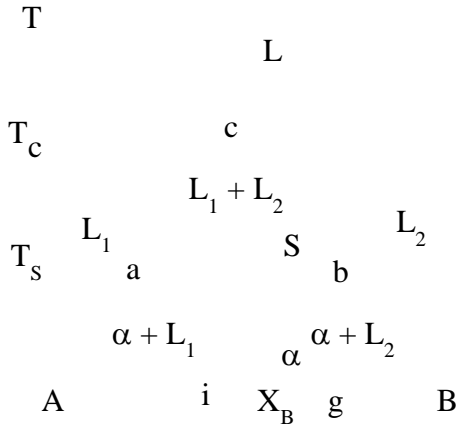


يتفكك السائل  $L_1$  عند التبريد إلى طور جامد  $\alpha$  و طور سائل ثان  $L_2$ .

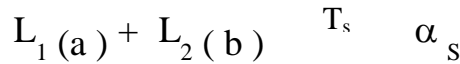
- يظهر هذا النوع من التفاعل في السبائك Pb-Ga و Fe-Pb.

#### 5- التفاعل السنكتيكي:

هذا النوع من التفاعل نادرا ما يظهر حيث ينفصل الطور السائل إلى طورين سائليين غير قابلين للإمتزاج و يتحقق بين طورين سائليين  $L_1$  و  $L_2$  و طور جامد  $\alpha$ . و هو تفاعل عكوس و يتم عند درجة حرارة ثابتة  $T_s$  حيث يكون عندها إتران الأطوار الثلاثة ذات التراكيز المميزة ( $S, a, b$ ) وفق المعادلة التالية:



تفاعل سنكتيكي

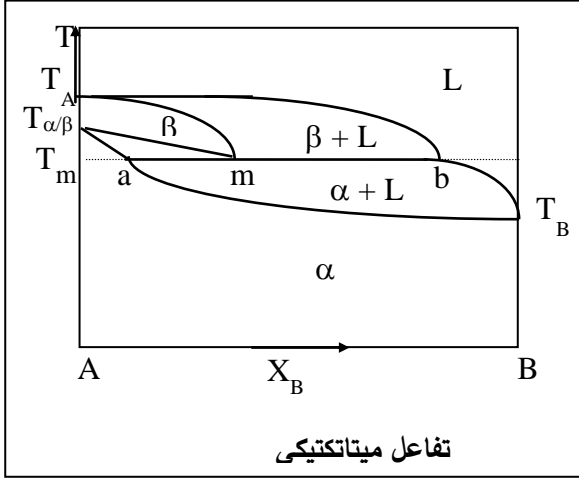


- يظهر هذا النوع من التفاعل في السبائك K-Zn و U-Pb و Ca-Cd.

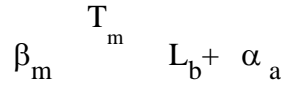
#### 6- التفاعل الميتاتكتيكي:



يُعرف التفاعل الميتاتكتيكي بأنه تفاعل يحقق التوازن بين ثلاثة أطوار، طور سائل L



و طورين جامدين  $\alpha$  و  $\beta$ .  
و هو تفاعل عكوس و يتم عند درجة  
حرارة ثابتة  $T_m$  حيث يكون عندها  
إتزان الأطوار الثلاثة ذات التراكيز  
المميزة ( $m, b, a$ ) وفق المعادلة التالية:



يجب ملاحظة أن هذا التفاعل غريب نوعا ما حيث تنصهر ، مرة ثانية، عند التبريد مجموعة من السبائك نتيجة هذا التفاعل.

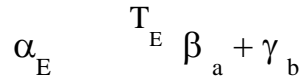
- يظهر هذا النوع من التفاعل في الجمل Fe-S و Fe-Zr.

### بيانات إتزان تحتوي على تفاعلات بين الأطوار الصلبة:

يوجد ثلاثة تفاعلات للحالة الجامدة في السبائك الثنائية و هي تفاعلات بين ثلاثة أطوار صلبة حيث يُعوض الطور السائل بالطور الجامد

#### 1- التفاعل الأوتكتويدي (شبه الأوتكتيك):

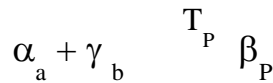
يُعرف هذا التفاعل بالمعادلة التالية:



- يوجد هذا النوع من التفاعل في السبائك Fe-C و Al-Cu.

#### 2- التفاعل البيريتكتويدي (شبه البيريتكتيك):

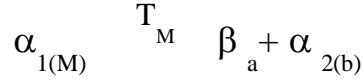
يُعرف هذا التفاعل بالمعادلة التالية:



- يظهر هذا النوع من التفاعل كذلك في السبائك Ag-Al و Al-Cu.

3- التفاعل المونوتكتويدي (شبه المونوتكتيك):

يُعرف هذا التفاعل بالمعادلة التالية:



- يظهر هذا النوع من التفاعل في السبائك Zn-Al و Zr-Ta.

### التحديد التجريبي لبيانات الأطوار

إن التحديد التجريبي لبيان إتران شامل يتطلب إستعمال أكبر عدد من الطرق التجريبية.

التحليل الحراري:

تعتبر هذه الطريقة من أبسط الطرق العملية بإعتبارها لا تتطلب أجهزة خاصة و معقدة التركيب. تعتمد طريقة التحليل الحراري على دراسة تغير درجة حرارة سبيكة ما، في أغلب الأحيان عند تبريدها، مع تغير الزمن و هو ما يُعرف بمنحني التبريد. يوافق كل تغير للحالة الطورية في السبيكة، عند التبريد، إنبعاث للحرارة (أو إمتصاص للحرارة في حالة التسخين) يظهر على منحني التبريد كجزء شاذ حيث يمكن تحديد درجتي حرارة بداية و نهاية هذا التغير الطارئ. يُعطى منحني تغير درجة الحرارة (T) بدلالة الزمن (t) لمادة لا يحدث لها أي تحول طوري بالعلاقة التالية:

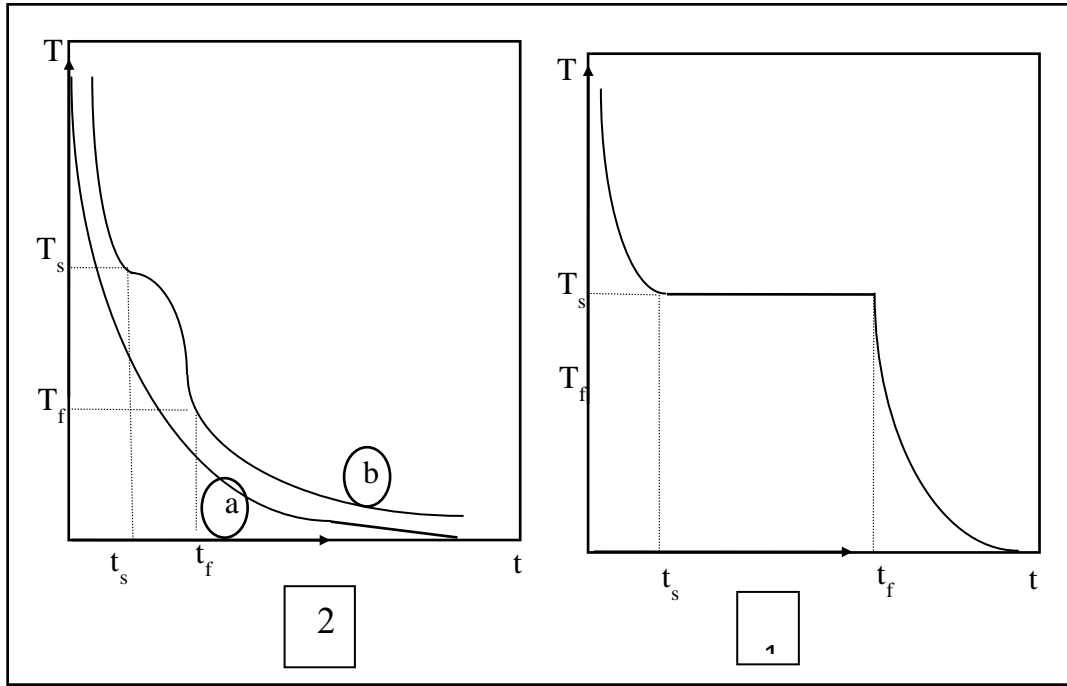
$$T = T_0 \exp (-k t / c)$$

حيث:

k: ثابت.

c: السعة الحرارية للمادة.

T<sub>0</sub>: درجة الحرارة الابتدائية.



نستنتج مما سبق أن منحنى تغير درجة الحرارة لمادة لا يعطي أي تحول طوري هو دالة أسية بالنسبة للزمن وهو المنحني (2-a).

تعتمد تجربة التحليل الحراري على وضع سبيكة، موصولة بمزدوج حراري، في بوتقة داخل فرن و يُسجل منحنى تغير درجة حرارة السبيكة مع الزمن. و حتى تتساوى درجات حرارة التحولات الطورية خلال عملية التبريد مع درجات حرارة التحولات الترموديناميكية فلا بد أن تكون سرعة التبريد بطيئة جدا جدا بحيث لا تتعدى  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

يُترجم التحول الطوري، بالنسبة لسبيكة تتمتع بتحول طوري، على منحنى التبريد بإنزياح نحو الأزمنة المتصاعدة ( نحو اليمين) بين درجتى حرارة بداية التحول  $T_s$  ونهايته  $T_f$ . سبب هذا التباطؤ في التبريد هو الإنبعاث الحراري الداخلي الناتج عن التحول. يظهر هذا التحول على منحنى التبريد بشكلين مختلفين:

\* بشكل هندسي غير معين في حالة تحول مختلف درجة الحرارة (الشكل 2-b).

\* بشكل مسطح في حالة تحول ثابت درجة حرارة التحول (الشكل 1). و هذا ما يحدث عند تجميد الأجسام النقية و التفاعلات الثابتة درجة الحرارة مثل التفاعلات الأوتكتيكية و البيريتكتيكية، إلخ.

### مثث Tammann:

لُوحظ أن النسبة الكتلية للسبيكة المتجمدة

$$\frac{\alpha + L}{i} = \frac{\beta + L}{k} = \frac{E}{X_B}$$

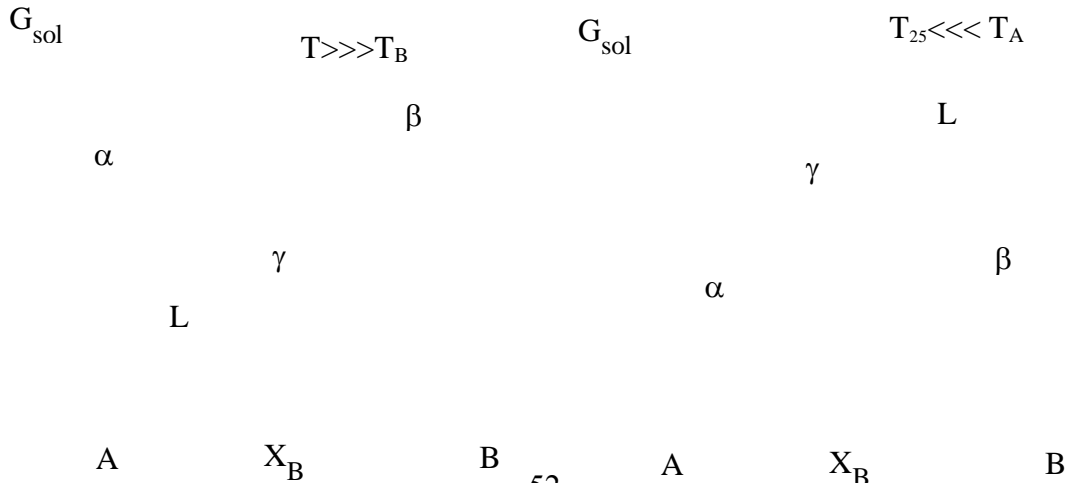
عند المسطح الأوتكتيكي تتناسب مع  
 الفترة الزمنية اللازمة لتجميدها  
 (بتقريب أولي). أدت هذه الملاحظة إلى  
 تكوين مثلث Tammann، الهدف من  
 رسمه هو تحديد حدي المسطح أي النقطتين  
 $i$  و  $k$ . تتكون قاعدة المثلث من تركيز  
 السبائك و ضلعيه هما نهايات مستقيمات  
 شاقولية توافق أزمنة المسطحات  $\Delta t_i$

لسبائك القاعدة، من الواضح أن السبيكة الأوتكتيكية توافق  $\Delta t_{max}$ . يتقاطع ضلعا المثلث، بعد  
 تمديدهما، مع القاعدة في النقطتين  $i$  و  $k$  الموافقتين ل  $\Delta t = 0$ .

## التمارين المقترحة

### تمرين 1

يُوجد أربعة أطوار، في سبائك ثنائية A - B هي  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  و السائل L مع العلم أن  $\gamma$   
 طور وسيطي. يوضح الشكل الآتي منحنيات تغير الطاقة الحرة  $G_{sol}$  بدلالة التركيز ( $X_B$ )، عند  
 درجة حرارة عالية  $T \gg T_B$  و عند درجات حرارة منخفضة جدا  $T_{25}$  للأطوار الأربعة. المطلوب  
 رسم بيان الإلتزان (أو بيانات الإلتزان) الموافق (أو الموافقة) عندما تنخفض الطاقة الحرة  
 $G_{sol}$  للأطوار الجامدة  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  بالنسبة للطاقة الحرة للطور السائل L مع إنخفاض  
 درجة الحرارة. أنجز ذلك برسم منحنيات  $G_{sol} (X_B)$  لمختلف درجات الحرارة. ناقش كافة  
 الاحتمالات الممكنة.



## تمرين 2

يُعطى بيان إتران فرضي لسبائك ثنائية A-B بالشكل التالي:

- 1- أرسم منحنى السائل و منحنى الصلب (الجامد).
- 2- عرف المناطق الأحادية الطور المكونة لبيان الإتران.
- 3- عرف مختلف التفاعلات الثابتة درجة الحرارة مع العلم أن تركيز السبائك هو تركيز ذري.
- 4- أعط منحنى تبريد السبيكة  $X_1$  ابتداءً من الطور السائل إلى درجة الحرارة العادية.
- 5- صف تجميد السبيكة  $X_1$  ابتداءً من الطور السائل إلى درجة الحرارة العادية.
- 6 - أرسم تغير منحنيات الطاقة الحرة بدلالة التركيز عند  $1200^\circ\text{C}$  درجة الحرارة العادية.

$1700^\circ\text{C}$

$1500^\circ\text{C}$

$1300^\circ\text{C}$

$1100^\circ\text{C}$

A

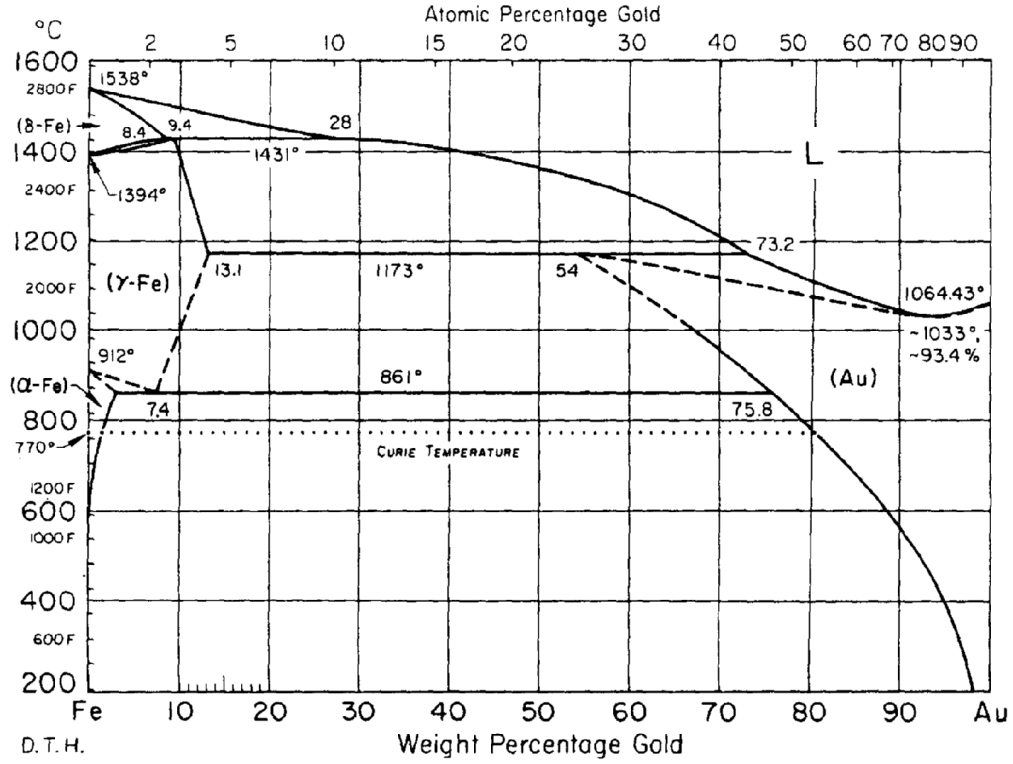
$X_B$

B

## تمرين 3

يُعطى بيان الإتران لسبائك Fe-Au و المطلوب:

## Au-Fe Gold-Iron



- 1- ما هي التفاعلات الثابتة درجة الحرارة.
- 2- إرسم منحنيات تغير الطاقة الحرة بدلالة التركيز عند  $T=1000^{\circ}\text{C}$ .
- 3- أعطى منحنى تبريد السبيكة 20% Au (وزناً). ما هو التركيب الطوري لهذه السبيكة عند  $600^{\circ}\text{C}$ .

### تمرين 4

- يُعطى بيان أطوار فرضي للعنصرين A و B المميزات التالية:
- \* للعنصر A ثلاث أنواع للتحويلات التآصلية عند  $800^{\circ}\text{C}$  و  $1150^{\circ}\text{C}$  و ينصهر عند  $1980^{\circ}\text{C}$ . تكون الأنواع الثلاث مع العنصر B المحاليل الجامدة  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$ ، بحيث يستقر الطور  $\alpha$  عند درجة الحرارة المنخفضة.
  - \* ينصهر المركب الوسيطي  $A_2B_3$  عند  $1230^{\circ}\text{C}$  و يعطي مع العنصر A محلولاً جامداً  $\epsilon$  محدود الذوبانية في الحالة الجامدة. بينما لا توجد ذوبانية للمركب الوسيطي في الحالة الجامدة مع B.
  - \* ينصهر العنصر B عند  $800^{\circ}\text{C}$  و له ذوبانية مهمة في الحالة الجامدة.
  - \* يحتوي على التفاعلات التالية:

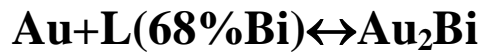
يتم التفاعل البيريتكتيكي عند  $1300^{\circ}\text{C}$  :  $\beta (15\% \text{B}) \leftrightarrow \gamma (8\% \text{B}) + \text{L} (35\% \text{B})$   
يتم التفاعل الأوتكتيكي عند  $1000^{\circ}\text{C}$  :  $\beta (25\% \text{B}) + \varepsilon (60\% \text{B}) \leftrightarrow \text{L} (55\% \text{B})$   
يتم التفاعل الأوتكتيكي عند  $650^{\circ}\text{C}$  :  $\text{A}_2\text{B}_3 + \text{B} \leftrightarrow \text{L} (90\% \text{B})$   
يتم التفاعل الأوتكتويدي عند  $600^{\circ}\text{C}$  :  $\beta (12\% \text{B}) \leftrightarrow \alpha (5\% \text{B}) + \varepsilon (65\% \text{B})$   
يتم التفاعل البيريتكتويدي عند  $300^{\circ}\text{C}$  :  $\alpha (3\% \text{B}) + \varepsilon (66\% \text{B}) \leftrightarrow \delta (40\% \text{B})$   
\* عند  $0^{\circ}\text{C}$  تُهمل ذوبانية B في A و A في  $\text{A}_2\text{B}_3$ . يمتد الطور  $\delta$  من  $35\% \text{B}$  إلى  $45\% \text{B}$ .

إذا علمت أن التراكيز هي تراكيز وزنية و أن الكتلة الذرية ل B هي ضعف الكتلة الذرية ل A  
1- أرسم بيان الأطوار للسبائك A-B بفرض أن حدود الأطوار هي حدود خطية.  
2- صف التحولات الطورية التي تحدث لسبيكة تحتوي على  $30\% \text{B}$  عند التبريد من  $1600^{\circ}\text{C}$  إلى  $0^{\circ}\text{C}$ .  
3- ما هي النسبة الطورية التي تترسب مباشرة أعلى و أدنى كل درجة حرارة يحدث عندها تفاعل لسبيكة تحتوي على  $30\% \text{B}$  عند التبريد من  $1600^{\circ}\text{C}$  إلى  $0^{\circ}\text{C}$ .

## تمرين 5

يكون الذهب (Au) مع البزموت (Bi) مركب وسيطي  $\text{Au}_2\text{Bi}$  عند  $34\% \text{Bi}$  (وزنا) إذا علمت أن هذا المركب يظهر:

**- عن تفاعل بيريتكتيكي عند  $375^{\circ}\text{C}$ :**



- عن تفاعل أوتكتيكي عند  $240^{\circ}\text{C}$ ، يحتوي السائل الأوتكتيكي على  $82\% \text{Bi}$  وزنا.

- Au و Bi غير قابلين للذوبان في الحالة الجامدة.

1- أرسم بيان الأطوار ل Au-Bi الموافق للمعطيات السابقة.

2- أعط منحنيات تغير الطاقة الحرة بدلالة التركيز من أجل:

$T = 250^{\circ}\text{C}$  و  $T = 375^{\circ}\text{C}$ . مع العلم أن:  $T_{\text{Bi}} = 272^{\circ}\text{C}$  و  $T_{\text{Au}} = 1065^{\circ}\text{C}$

## تمرين 6

يكون النحاس (Cu) مع المغنيزيوم (Mg) مركبين وسيطيين هما:  $Mg_2Cu$  ( $\beta$ ) و  $MgCu_2$  ( $\gamma$ ).  
 ينصهر المركب  $\beta$  عند  $568^\circ C$  و المركب  $\gamma$  عند  $830^\circ C$  تتجمد السبائك التالية عند درجات حرارة ثابتة:

- السبيكة ذات التركيز 90.3% Cu (وزنا) لتعطي النسبة الوزنية  $m_\alpha / m_\gamma = 0.98$  عند  $722^\circ C$

- السبيكة  $X_1$  لتعطي النسبة الوزنية  $m_\beta / m_\gamma = 2.1$  عند  $552^\circ C$ .

- السبيكة  $X_2$  لتعطي النسبة الوزنية  $m_\beta / m_{Mg} = 1.13$  عند  $485^\circ C$ .

$T_{Mg} = 650^\circ C$  و  $T_{Cu} = 1083^\circ C$  و  $M_{Mg} = 24.312$  و  $M_{Cu} = 63.54$

المطلوب:

- رسم بيان الإتزان Mg-Cu.

## تمرين 7

تُعطي نتائج تبريد سبائك Ag-Sb (ضمن نفس الشروط التجريبية من تسخين و سرعة تبريد) ذات تركيز مختلف ل Sb ، حيث تزن كل سبيكة 30g ، بالجدول التالي:

Sb(%)	$T_1$ ( $^\circ C$ )	$T_2$ ( $^\circ C$ )	L(Sec)
0	961	961	110
5	923	-	-
15	759	-	-
20	674	557	85
25	614	562	135
27	559	559	220
30	543	478	40
35	521	483	130
45	483	483	365
70	545	483	150
90	588	479	50
100	631	631	250

إذا علمت أن:

$T_1$  و  $T_2$  درجة حرارة بداية و نهاية التحول الطوري على التوالي.

$L$ ( sec): هو طول المسطح الثابت درجة الحرارة ( بالثانية).

$M_{Ag} = 107.8$  و  $M_{Sb} = 120.2$

المطلوب:

1- إعطاء منحنيات تبريد السبائك الآتية : 25% , 45% , Sb= 100%

2- رسم و مناقشة بيان الإتزان ل Ag-Sb بالاعتماد على المعطيات السابقة.



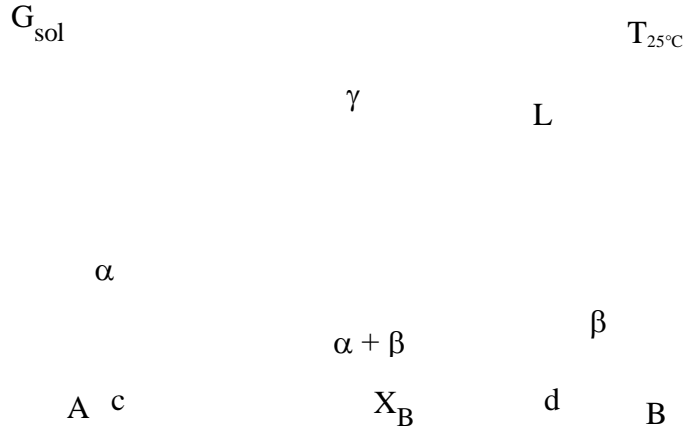
## حل التمارين المقترحة

### حل التمرين 1

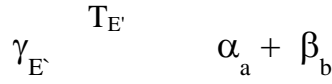
يُوجد أربعة أطوار، في سبائك ثنائية A - B هي  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  و السائل L مع العلم أن  $\gamma$  طور وسيطي.

\* نلاحظ أن عند إنخفاض درجة الحرارة، يترسب الطور الوسيطي  $\gamma$  أولاً (قبل  $\alpha$  و  $\beta$ ). و السبب في ذلك يرجع إلى أن منحنى الطاقة الحرة للطور  $\gamma$  يلتقي بمنحنى الطور السائل أولاً (الذي يرتفع مع إنخفاض درجة الحرارة)، يليه بعد ذلك تقاطع منحنى الطور السائل مع منحنى الطور الجامد  $\beta$  و أخيراً الطور  $\alpha$ .

\* يترسب الطور  $\gamma$  مباشرة عن تجميد للطور السائل. يمكن للطورين  $\alpha$  و  $\beta$  أن يترسبان نتيجة تفاعل بيريتكتيكي أو تفاعل أوتكتيكي.



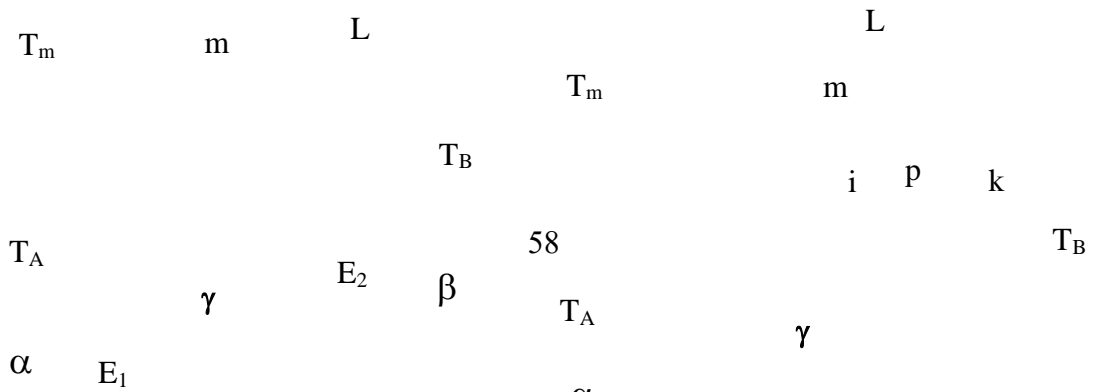
\* نلاحظ أن عند درجة الحرارة العادية يرتفع منحى الطاقة الحرة للطور الوسيطى  $\gamma$  و يبقى الطوران  $\alpha$  و  $\beta$  مستقران، و يتحدد مجال إستقرارهما برسم المماس المضاعف لمنحني الطورين كما يوضحه الشكل السابق. تحدد السبيكتان  $c$  و  $d$  حدود إنفصال الطورين  $\alpha$  و  $\beta$ .  
 \* يختفي الطور الوسيطى  $\gamma$  نتيجة تفاعل بين الأطوار الجامدة  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  و ذلك بتحقيق تفاعل أوتكتويدي حيث:



### إذن يمكن أن نتوقع:

\* وجود تفاعل مباشر بين الطور السائل الطور  $\gamma$  يكون نتيجته ترسب الطور الوسيطى  $\gamma$ .  
 \* وجود تفاعل أوتكتويدي عند درجة حرارة منخفضة يكون نتيجته تحول الطور  $\gamma$  إلى  $\alpha$  و  $\beta$ .  
 \* وجود تفاعل أوتكتيكي أو تفاعل بريكتيكي أو الإثنين يكون نتيجته إستقرار الطور  $\alpha$  و الطور  $\beta$ .

يوضح الشكل التالي إحتمالين ممكنين (a و b) لبيانات الإلتزان الثنائية يحققان الشروط السابقة الذكر. يمكن التأكد من صلاحيتهما برسم منحنيات تغير الطاقة الحرة بدلالة التركيز عند مختلف درجات الحرارة. و تجدر الإشارة هنا إلى وجود إحتتمالات أخرى.



## حل التمرين 2

- يمثل الشكل التالي بيان الإتزان الفرضي للسبائك الثنائية A-B .
- 1- يمثل المنحني المستمر منحني السائل و المنحني المتقطع منحني الصلب (الجامد).
  - 2- تُعرف المناطق الأحادية الطور المكونة لبيان الإتزان كما في الشكل.
- تتمثل المجالات الأحادية الطور في الطور السائل (L)، الذي ينفصل إلى  $L_1$  و  $L_2$  عند  $1510^\circ\text{C}$ ، و الطور الجامد  $\alpha$  و المركبات الوسيطة  $A_3B$  و  $AB$  و  $AB_2$  و  $AB_3$ .
- 3- تعريف مختلف التفاعلات الثابتة درجة الحرارة.

- إنصهار المكون النقي A عند  $1700^\circ\text{C}$  :  $A(L) \leftrightarrow A(S)$

- إنصهار المكون النقي B عند  $1550^\circ\text{C}$  :  $B(L) \leftrightarrow B(S)$

- تجميد مباشر للمركب الوسيطي  $AB_2$  عند  $1500^\circ\text{C}$  :  $L_2$



- التفاعل المونوتكتيكي عند  $1460^\circ\text{C}$  :  $L_1(M) \leftrightarrow \alpha(a) + L_2(b)$

- تجميد مباشر للمركب الوسيطي AB عند  $1380^\circ\text{C}$  :  $L_2 \leftrightarrow AB$

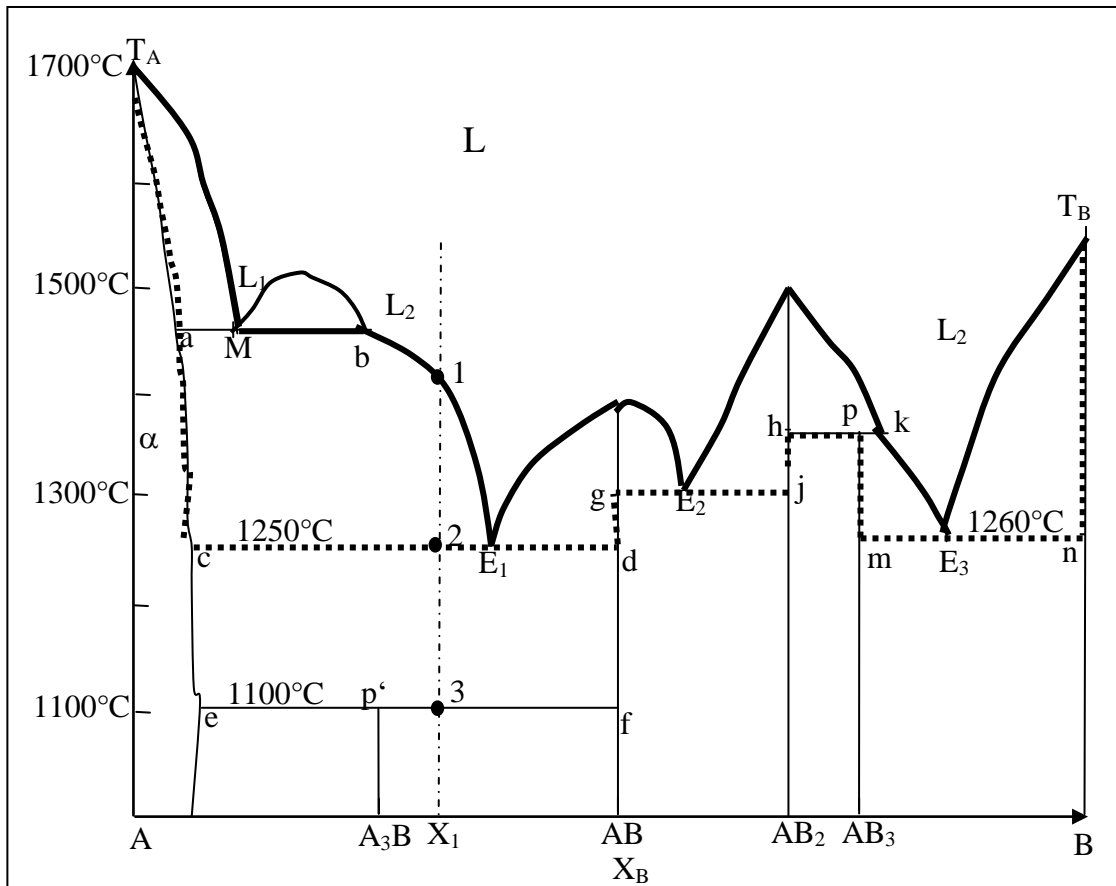
- مركب وسيطي  $AB_3$  ناتج عن تفاعل بريتكتيكي عند  $1350^\circ\text{C}$  :  $L_2(k) + AB_2 \leftrightarrow AB_3$

- تفاعل أوتكتيكي عند  $1300^{\circ}\text{C}$ :  $L_2(E_2) \leftrightarrow AB + AB_2$

- تفاعل أوتكتيكي عند  $1260^{\circ}\text{C}$ :  $L_2(E_3) \leftrightarrow B + AB_3$

- تفاعل أوتكتيكي عند  $1250^{\circ}\text{C}$ :  $L_2(E_1) \leftrightarrow AB + \alpha$

- تفاعل برينكتويدي عند  $1100^{\circ}\text{C}$ :  $AB + \alpha(e) \leftrightarrow A_3B$



4- يمثل الشكل التالي منحنى تبريد السبكة  $X_1$  ابتداءً من الطور السائل إلى درجة الحرارة العادية.

T L السبكة  $X_1$

1  $L_2$

2  $L_2 + \alpha^{pro}$

3  $L_2 \leftrightarrow AB + \alpha^{eut}$  60

$\alpha + AB$

$AB + \alpha \leftrightarrow A_3B$

5- وصف تجميد السبيكة  $X_1$  ابتداءً من الطور السائل إلى درجة الحرارة العادية.

- عند درجة حرارة أعلى من النقطة 1 تكون السبيكة مستقرة في الطور السائل، يبدأ ترسيب الطور الجامد  $\alpha$  على حساب الطور السائل  $L_2$  عند درجة حرارة أدنى من النقطة 1. ترتفع نسبة الطور  $\alpha$  (ما قبل التفاعل الأوتكتيكي و يرمز له ب  $\alpha^{pro}$ ) على حساب السائل  $L_2$  كلما إنخفضت درجة الحرارة.
- مباشرة أعلى المسطح الأوتكتيكي يكون تركيز السائل  $L_2$  قد وصل إلى  $E_1$  عندها فقط يتحقق التفاعل الأوتكتيكي. يظهر نتيجة هذا التفاعل طوران جامدان الأول هو الطور  $\alpha$  ( ويرمز له ب  $\alpha^{eut}$  ) و الثاني هو المركب الوسيطي  $AB$  . إذن عند درجة حرارة أدنى مباشرة من درجة حرارة المسطح الأوتكتيكي يكون لدينا الطور  $\alpha$  ( بنوعيه  $\alpha^{pro}$  و  $\alpha^{eut}$  ) و المركب الوسيطي  $AB$ . يجب الإشارة إلى أن الطور الجامد  $\alpha^{pro}$  لا يساهم في التفاعل الأوتكتيكي.

- بين النقطتين 2 و 3 يحدث تغير للنسبة الطورية ل  $\alpha$  و  $AB$ .
- عند المسطح البيريتكتويدي ( النقطة 3) يتحقق التفاعل البيريتكتويدي و يترسب نتيجة ذلك المركب الوسيطي  $A_3B$  . تجدر الإشارة هنا كذلك إلى أن جزء من المركب الوسيطي  $AB$  لم يدخل التفاعل و لهذا يستقر المركبان الوسيطيان (  $AB$  الذي لم يساهم في التفاعل و  $A_3B$  الناتج عن التفاعل) حتى درجة الحرارة العادية.

6 - تغير منحنيات الطاقة الحرة بدلالة التركيز عند  $1200^\circ\text{C}$  .

$G_{sol}$

$T=1200^\circ\text{C}$

$L_1$

$L_2$

### حل التمرين 3

لنعتبر أن:

Fe( $\delta$ ) الطور  $\delta$

Fe( $\gamma$ ) الطور  $\gamma$  أو الأوستنيت (A)

Fe( $\alpha$ ) الطور  $\alpha$  أو الفريت (F)

Fe $\delta$  الحديد  $\delta$  و Fe $\gamma$  الحديد  $\gamma$  و Fe $\alpha$  الحديد  $\alpha$ .

(Au) =  $\beta$  هو طور غني بعنصر Au و يمكن ملاحظة أن ذوبانية Au في الحديد  $\alpha$  معدومة عند  $T \leq 600^\circ\text{C}$ .

1- التفاعلات الثابتة درجة الحرارة هي:

\* تجميد المكون النقي Fe عند  $1538^\circ\text{C}$  Fe(L)  $\leftrightarrow$  Fe(S)

\* تفاعل بيريتكتيكي عند  $1431^\circ\text{C}$  Fe( $\delta$ ) + L  $\leftrightarrow$  Fe( $\gamma$ )

\* تحول تأصلي ل Fe عند  $1394^\circ\text{C}$  Fe $\delta$   $\leftrightarrow$  Fe $\gamma$

\* تفاعل بيريتكتيكي عند  $1173^\circ\text{C}$  Fe( $\gamma$ ) + L  $\leftrightarrow$   $\beta$

\* تجميد المكون النقي Au عند  $1064.4^\circ\text{C}$  Au(L)  $\leftrightarrow$  Au(S)

\* تجميد مباشر للسبيكة X  $\cong$  93.4% Au (وزنا) عند  $1033^\circ\text{C}$  X(L)  $\leftrightarrow$  X(S)

\* تحول تأصلي ل Fe عند  $912^\circ\text{C}$  Fe $\gamma$   $\leftrightarrow$  Fe $\alpha$

\* تفاعل أوتكتويدي عند  $861^\circ\text{C}$  Fe( $\gamma$ )  $\leftrightarrow$  Fe( $\alpha$ ) +  $\beta$

2- رسم منحنيات تغير الطاقة الحرة بدلالة التركيز عند  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

$G_{\text{sol}}$   $\delta$   $T = 1000^\circ\text{C}$

$\alpha$

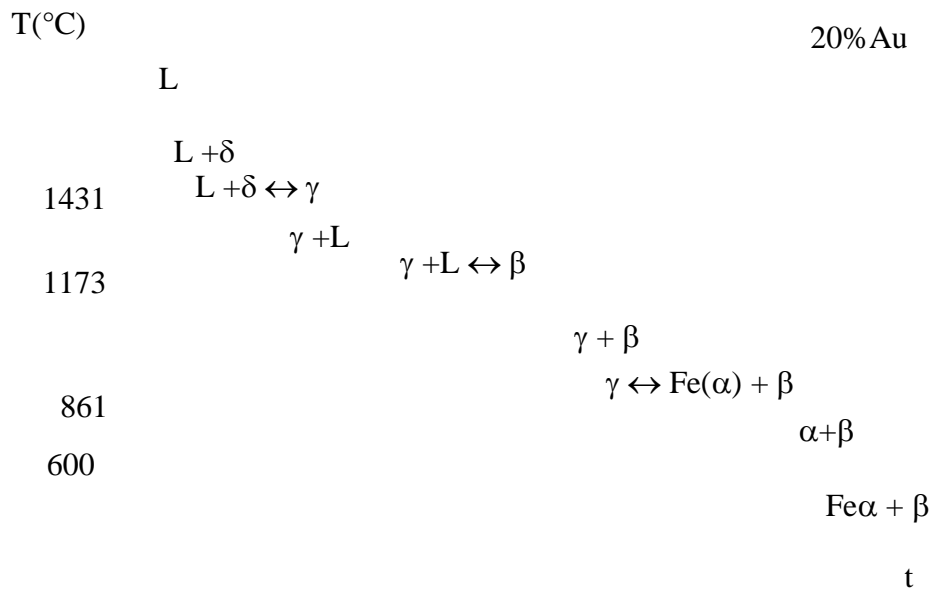
62

L

$\gamma$

$\beta$  (Au)

3- منحنى تبريد السبيكة 20% Au (وزنا).



التركيب الطوري لهذه السبيكة عند  $600^{\circ}\text{C}$ .

بتطبيق قاعدة الذراع نجد أن السبيكة عند  $600^{\circ}\text{C}$  تتكون من خليط طوري هو :

$$\text{Fe} \cong 77\% \text{ و } \beta \cong 23\%$$

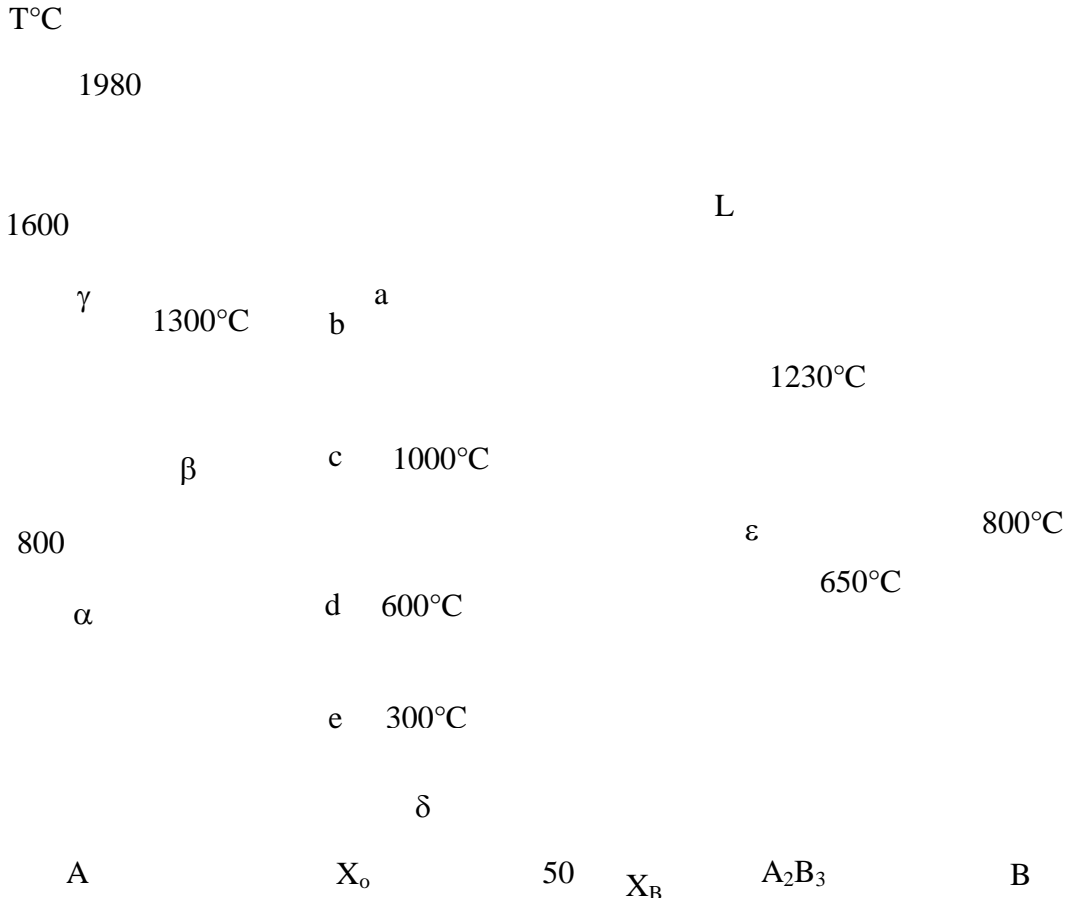
تجدد الإشارة هنا إلى أن الطور  $\beta$  هو نوعان :  
النوع الأول: و يظهر كحبيبات مستقلة حيث يترسب عند المسطح البيرينكتيكي و تقدر نسبة وجوده ب 16.8% و كذلك بين  $1173^{\circ}\text{C}$  و  $861^{\circ}\text{C}$  و تقدر نسبة وجوده ب 1.7% وهذا النوع لا يساهم في التفاعل الأوتكتويدي.  
النوع الثاني: يظهر عند المسطح الأوتكتويدي و هو على شكل رقائق متناوبة مع الطور  $\alpha$  و تقدر نسبة وجوده ب 4.9%.

#### حل التمرين 4

1- رسم بيان الإتزان:

\* أولاً: نحسب التركيب الوزني للمركب الوسيطي  $A_2B_3$  بإعتبار أن الكتلة الذرية ل B هي ضعف الكتلة الذرية ل A نجد أن نسبة B في  $A_2B_3$  هي:  
 $B = 75\%$  وزنا

- ينصهر المركب الوسيطي  $A_2B_3$  عند  $1230^{\circ}\text{C}$ ، و هذا معناه أنه ينتج عن تجميد مباشر للسائل.



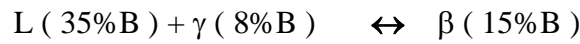


\* ثانياً: تحدد على محور درجة الحرارة التحويلين التآصليين عند  $800^{\circ}\text{C}$  و  $1150^{\circ}\text{C}$  للعنصر النقي A و الذي ينصهر عند  $1980^{\circ}\text{C}$  .

- ينصهر العنصر B عند  $800^{\circ}\text{C}$  و له ذوبانية مهملة في الحالة الجامدة، و هذا معناه أن المسطح الأوتكتيكي عند  $650^{\circ}\text{C}$  يمتد من B 75% ( المركب الوسيطى) إلى B 100% (المكون النقي).

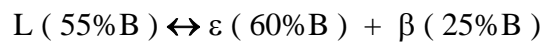
\* ثالثاً: يحتوي هذا البيان على خمس مسطحات توافق خمس تفاعلات ثابتة درجة الحرارة حسب نص التمرين، و بعد تمثيل كل ماسبق نحصل على بيان الإتزان التقريبي السابق.  
2- وصف التحولات الطورية التي تحدث لسبيكة ( $X_0$ ) تحتوي على B % 30 وزنا عند التبريد من  $1600^{\circ}\text{C}$  إلى  $0^{\circ}\text{C}$ .

\* تكون السبيكة  $X_0$  مستقرة في الطور السائل عند  $1600^{\circ}\text{C}$  ، يبدأ تجميد الطور الجامد  $\gamma$  عند النقطة a ترتفع نسبة هذا الطور مع إنخفاض درجة الحرارة على حساب الطور السائل. عند النقطة b (أي  $1300^{\circ}\text{C}$ ) يتحقق التفاعل البيريتكتيكي ليرسب نتيجته الطور الجامد  $\beta$  وفق المعادلة التالية:



أما أدنى المسطح البيريتكتيكي فتحتوي السبيكة على الطور  $\beta$  والطور السائل الزائد الذي لم يدخل التفاعل.

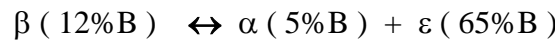
\* يمكن ملاحظة أن بين النقطتين b و c ترتفع نسبة الطور  $\beta$  على حساب الطور السائل عند إنخفاض درجة الحرارة، وعند المسطح الأوتكتيكي (أي عند  $1000^{\circ}\text{C}$ ) يتحقق التفاعل الأوتكتيكي ( حيث يدخل الطور السائل كله التفاعل) ويرسب نتيجته الطور  $\beta$  و الطور  $\varepsilon$  وفق المعادلة التالية:



يوجد، في حقيقة الأمر، نوعان من الطور  $\beta$  أحدهما ناتج عن التفاعل الأوتكتيكي ( $\beta^{\text{eut}}$ ) و الآخر لم يدخل التفاعل أي الذي ترسب عند المسطح البيريتكتيكي ويمكن تمييز الأختلاف بينهما عند فحص البنية المجهرية بإستعمال المجهر الضوئي.

أما أدنى المسطح الأوتكتيكي فتحتوي السبيكة على الطور  $\beta$  (بنوعيه) والطور  $\varepsilon$  الذي نتج عن التفاعل الأوتكتيكي ( $\varepsilon^{\text{eut}}$ ).

\* بين النقطتين c و d تتغير نسبة الطورين  $\beta$  و  $\varepsilon$  مع إنخفاض درجة الحرارة. يتحقق التفاعل الأوتكتويدي بين الأطوارالجامدة  $\beta$  و  $\varepsilon$  و  $\alpha$  عند  $600^{\circ}\text{C}$  وفق التفاعل التالي:



\* تتغير نسبة الطورين  $\alpha$  و  $\varepsilon$  مع إنخفاض درجة الحرارة بين النقطتين d و e . يتحقق التفاعل البيريتكتويدي بين الأطوارالجامدة  $\delta$  و  $\varepsilon$  و  $\alpha$  عند  $300^{\circ}\text{C}$  وفق التفاعل التالي:

$$\alpha (3\%B) + \varepsilon (66\%B) \leftrightarrow \delta (40\%B)$$

\* تتكون السبيكة ، عند درجة حرارة أدنى  $300^{\circ}\text{C}$  ( و حتى  $0^{\circ}\text{C}$ ) من الطور  $\alpha$  ، الذي لم يدخل التفاعل، و الطور  $\delta$  الناتج من التفاعل البريتكتويدي بينما يختفي الطور  $\varepsilon$  لأنه ساهم كله في التفاعل.

3- النسبة الطورية التي تترسب مباشرة أعلى و أدنى كل درجة حرارة يحدث عندها تفاعل. تُحسب النسبة الطورية بتطبيق قاعدة الذراع.

تتكون السبيكة أعلى المسطح البيريتكتيكي مباشرة من:

$$L = (30-8) / (35-8) \cong 81.5\%$$

$$\gamma \cong 18.5\%$$

تتكون السبيكة أدنى المسطح البيريتكتيكي مباشرة من:

$$L = (30-15) / (35-15) \cong 75\%$$

$$\beta \cong 25\%$$

إذن يمكن أن نستنتج مقدار السائل ( $L_p$ ) الذي ساهم، مع الطور  $\gamma$ ، لتحقيق التفاعل البيريتكتيكي:

$$L_p = (81.5 - 75)\% = 6.5\%$$

كما يمكن أن نتأكد من نسبة ناتج التفاعل البيريتكتيكي و هو الطور  $\beta$ :

$$\beta = \gamma + L_p = (18.5 + 6.5)\% = 25\%$$

بنفس الطريقة يمكن أن نتأكد من نسبة ناتج بقية التفاعلات.

\* تتكون السبيكة أعلى المسطح الأوتكتيكي مباشرة من:

$$\beta = (55-30) / (55-25) \cong 83.3\%$$

$$L \cong 16.7\%$$

هذه هي نسبة السائل الأوتكتيكي (الذي يحتوي على  $55\%B$ ).

تتكون السبيكة أدنى المسطح الأوتكتيكي مباشرة من:

$$\beta = (60-30) / (60-25) \cong 85.7\%$$

$$\varepsilon \cong 14.3\%$$

\* تتكون السبيكة أعلى المسطح الأوتكتويدي مباشرة من:

$$\beta = (65-30) / (65-12) \cong 66\%$$

$$\varepsilon \cong 34\%$$

تتكون السبيكة أدنى المسطح الأوتكتويدي مباشرة من:

$$\alpha = (65-30) / (65-5) \cong 58.3\%$$

$$\varepsilon \cong 41.7\%$$

\* تتكون السبيكة أعلى المسطح البيريتكتويدي مباشرة من:

$$\alpha = (66-30) / (66-3) \cong 57\%$$

$$\varepsilon \cong 43\%$$

تتكون السبيكة أدنى المسطح البيريتكتويدي مباشرة من:

$$\alpha = (40-30) / (40-3) \cong 27\%$$

$$\delta \cong 73\%$$

\* تتكون السبيكة عند 0°C من:

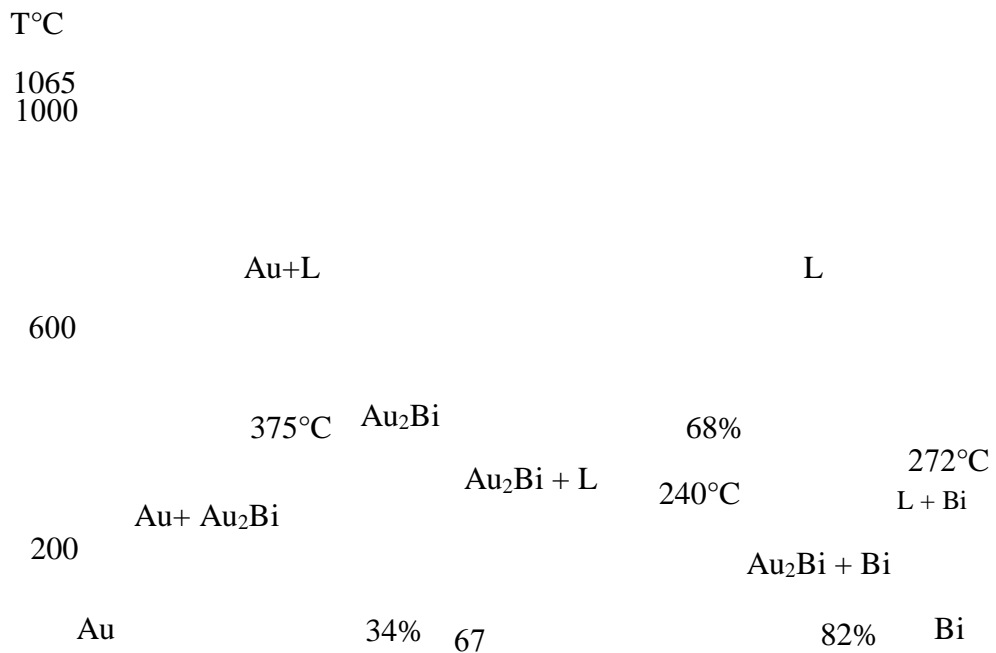
$$\alpha = (35-30) / 35 \cong 14.3\%$$

$$\delta \cong 85.7\%$$

عند مقارنة نسبة الأطوار بين المسطح البيريتكتويدي و درجة الحرارة 0°C، نلاحظ أن نسبة الطور  $\alpha$  قد إنخفضت بينما نسبة الطور  $\delta$  قد إرتفعت عند درجة الحرارة 0°C و هذا يؤكد بيان الأطوار.

### حل التمرين 5

1- يُعتبر محور الفواصل هو محور التركيز الوزني ومحور الترتيب هو محور درجة الحرارة. تُحدد درجات الحرارة لإنصهار المكونين النقيين الذهب (Au) و البزموت (Bi) على البيان.



يكون Au مع Bi مركب وسيطي  $Au_2Bi$  عند 34% Bi (وزنا) . يظهر هذا المركب عن طريق تفاعل بيريتكتيكي عند  $375^\circ C$  و عن تفاعل أوتكتيكي عند  $240^\circ C$  من أجل التركيز الوزني 82% Bi .

و باعتبار أن Au و Bi غير قابلين للذوبان في الحالة الجامدة فإن المسطح البيريتكتيكي يمتد حتى المكون النقي Au ، و المسطح الأوتكتيكي يصل إلى المكون النقي Bi . يُرسم بيان الأطوار ل Au-Bi الموافق للمعطيات السابقة كما في الشكل السابق .  
2- إعطاء منحنيات تغير الطاقة الحرة بدلالة التركيز من أجل:

$$T = 375^\circ C \text{ و } T = 250^\circ C$$

باعتبار أن درجة الحرارة  $T = 375^\circ C$  هي درجة حرارة المسطح فإن المماس المشترك يمثل إتران ثلاثة أطوار L و  $Au_2B$  و Au .

نلاحظ إستقرار الطور السائل لبعض السبائك عند  $T = 250^\circ C$  هي درجة حرارة أعلى من درجة حرارة المسطح الأوتكتيكي و بالتالي يمكن أن نستعمل المماس المشترك لتحديد مجموعة السبائك التي تنفصل عندها الأطوار .

إذن يمكن تمثيل منحنيات تغير الطاقة الحرة بدلالة التركيز بالشكلين التاليين:

$G_{sol}$

$T = 375^\circ C$

$G_{sol}$   
68

$T = 250^\circ C$

$Au_2Bi$

$Au_2Bi$

## حل التمرين 6

يكون النحاس (Cu) مع المغنيزيوم (Mg) مركبين وسيطيين هما:  $Mg_2Cu$  ( $\beta$ ) و  $MgCu_2$  ( $\gamma$ ).  
ينصهر المركب  $\beta$  عند  $568^\circ C$  و المركب  $\gamma$  عند  $830^\circ C$ .  
يُرسَم بيان الإتران Mg-Cu.

أولاً: يتمثل بيان الإتران في تغيير درجة الحرارة بدلالة التركيز (تركيز وزني)  $X_{Mg}$ . نحدد عليه درجة حرارة إنصهار المكونين النقيين Mg و Cu و هما على التوالي  $650^\circ C$  و  $1083^\circ C$ .  
ثانياً: نحسب التركيب الوزني للمركبين الوسيطين  $\beta$  و  $\gamma$  و هما على التوالي:

$$X_{Mg}(\beta) = 2(24.312) / [2(24.312) + 63.54] = 43.35\%$$

$$X_{Cu}(\beta) = 100 - 43.35 = 56.65\%$$

و بنفس الطريقة نجد:

$$X_{Cu}(\gamma) = 2(63.54) / 151.612 = 83.39\%$$

ثالثاً: تتجمد السبائك التالية (أي 90.3% Cu و  $X_1$  و  $X_2$ ) عند درجات حرارة ثابتة و هذا معناه أن هذه السبائك من جهة تنصهر عند درجة حرارة ثابتة و من جهة أخرى هي سبائك أوتكتيكية. السبيكة الأوتكتيكية التي تركيزها 90.3% Cu وزناً تتجمد عند  $722^\circ C$  لتعطي أدنى المسطح الأوتكتيكي خليطاً طورياً جامداً هو  $\alpha$  و  $\gamma$  بنسبة طورية وزنية  $m_\alpha/m_\gamma = 0.98$  أي أنه يمكن

تحديد تركيز السبيكة  $X_0$  (أي تركيز الطور  $\alpha$  من Cu) بتطبيق قاعدة الذراع كما يلي:

$$\frac{X_0 - 83.4}{90.3 - 83.4} = \frac{m_\alpha}{0.98}$$

%Cu

و منه

$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\gamma}} \approx \frac{90.3 - 83.4}{X_0 - 90.3} = 0.98$$

$$X_0 = 97.34\%$$

و بنفس الطريقة يمكننا أن نحسب نسبة Cu في السبائك  $X_1$  و  $X_2$  .

$$\begin{array}{ccc} \gamma & & \beta \\ 83.4 & \% \text{Cu} & X_1 \\ & & 56.65 \end{array}$$

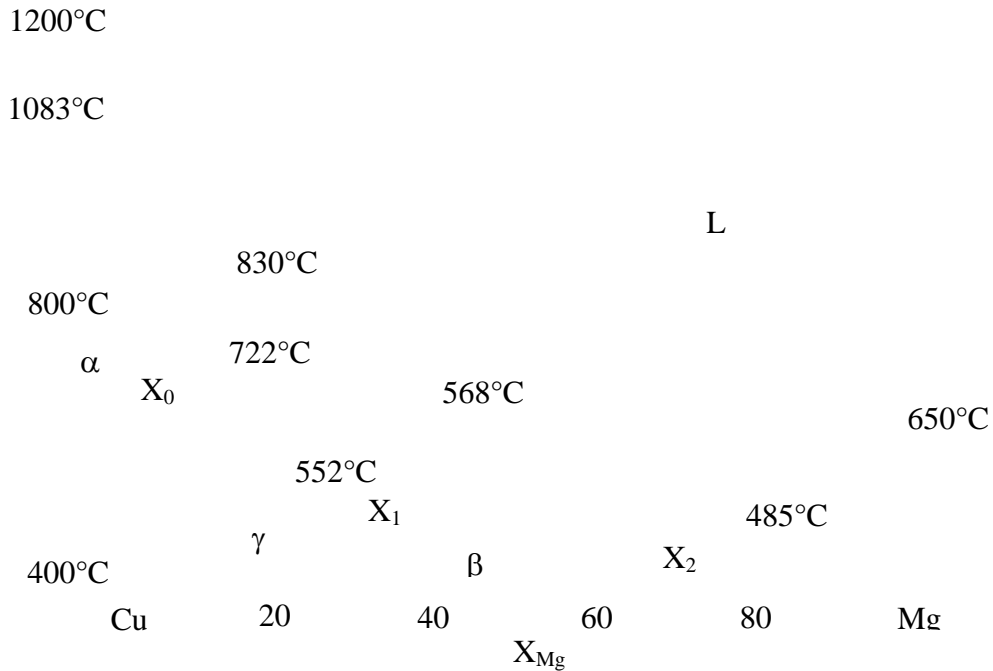
$$\frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} \cong \frac{83.4 - X_1}{X_1 - 56.65} = 2.1$$

$$X_1 = 65.28 \%$$

$$\begin{array}{ccc} \beta & & \text{Mg} \\ 56.65 & \% \text{Cu} & X_2 \end{array}$$

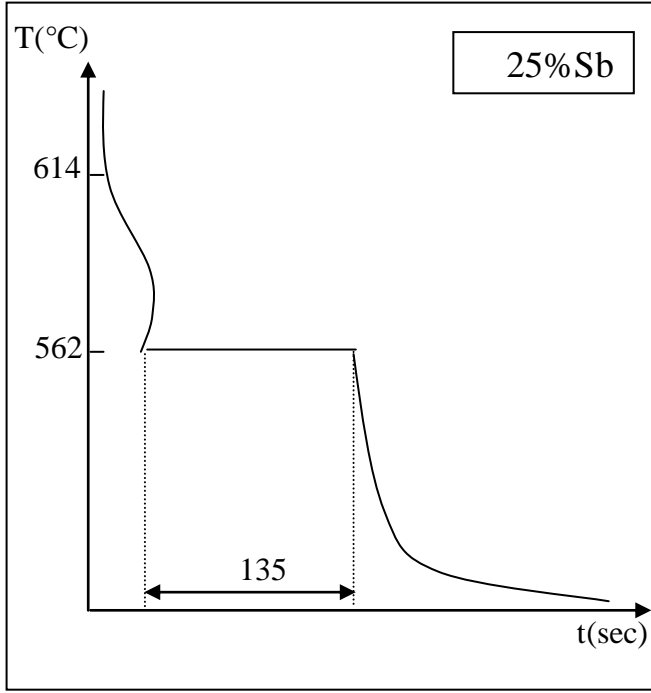
$$\frac{m_{\beta}}{m_{\text{Mg}}} \cong \frac{0 - X_2}{X_2 - 56.65} = 1.13$$

$$X_2 = 30.03 \%$$



و بتحديد تركيز هذه السبائك من النحاس يمكن رسم بيان الإتزان التقريبي للسبائك الثنائية Cu-Mg.

Mg



### حل التمرين 7

يجب ملاحظة أن التراكيز هي تراكيز وزنية و من الواضح أن درجة حرارة إنصهار الفضة النقية هي  $961^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Sb}=0\%$ ).

(1) - منحنيات التبريد:

\* السبيكة  $\text{X}_1 = 25\% \text{Sb}$

يبدأ ترسيب الطور الجامد (التحول الطوري) لهذه السبيكة عند  $614^{\circ}\text{C}$

ويتوقف عند  $562^{\circ}\text{C}$  ليبدأ مباشرة ظهور المسطح و الذي يدل على وجود تفاعل. يمتد هذا المسطح على فترة زمنية تقدر ب 135 sec. لم يسجل أي تحول طوري آخر أدنى المسطح. و بالتالي يمكن تمثيل منحنيات التبريد لهذه السبيكة بالشكل المقابل.

\* السبيكة  $\text{X}_2 = 45\% \text{Sb}$

تمتاز هذه السبيكة بعدم وجود أي تحول طوري ( ترسيب أي طور جامد) قبل مسطح التفاعل الذي يظهر عند  $483^{\circ}\text{C}$ . من الواضح أن هذه السبيكة هي سبيكة أوتكتيكية، وأدنى المسطح مباشرة يترسب طوران جامدان

T( $^{\circ}\text{C}$ )

45% Sb

نتيجة التفاعل الأوتكتيكي. يمتد

هذا المسطح على فترة زمنية

تقدر ب 365 sec لم يسجل أي

تحول طوري آخر أدنى المسطح.

تجدر الإشارة هنا إلى أن منحنى

تبريد هذه السبيكة يشبه في شكله

العام منحنى تبريد الأجسام النقية

و أن المسطح الأوتكتيكي يستمر

في الظهور عند نفس درجة الحرارة

لكل السبائك التي تركيزها أعلى من

45% Sb و هي سبائك فرط أوتكتيكية.

483

365

t(sec)

و بالتالي يمكن تمثيل منحنى التبريد لهذه السبيكة بالشكل الأعلى.

$$X_3 = 100\%Sb \text{ * المكون}$$

حسب التركيب الوزني من الواضح أنه لدينا المكون النقي **Sb** و ليس سبيكة.

يترجم منحنى تبريد هذه المكون بظهور مسطح عند درجة حرارة ثابتة يحدث عندها إتران الطور السائل مع الطور الجامد لأن درجة حرارة المسطح  $631^{\circ}C$  و هي درجة حرارة إنصهار المكون النقي **Sb**. و بالتالي يمكن تمثيل منحنى التبريد لهذا المكون بالشكل التالي.

T(°C)

100%Sb

631

250

t(sec)

(2)- رسم و مناقشة بيان الإتران ل Ag-Sb بالإعتماد على المعطيات السابقة.  
لو نفرض أن:

- السبيكة 27%Sb هي سبيكة أوتكتيكية (و المسطح يكون عند  $560^{\circ}C$  حسب منحنى التبريد) و بالتالي السبائك الأقل تركيزا هي هبط أوتكتيكية فمن المفروض أن تكون السبائك الأعلى تركيزا ( أكبر من 27%Sb) سبائك فرط أوتكتيكية . لكن من السهولة ملاحظة أن منحنى تبريد هذه السبائك الأخيرة، قد وضح ظهور مسطح آخر عند  $480^{\circ}C$  يختلف عن



المسطح الأول و هذا معناه وجود تفاعل ثان. إذن هذه السبيكة ليست أوتكتيكية و بالتالي المسطح ليس بمسطح لتفاعل أوتكتيكي.

- السبيكة 27%Sb هي طور أو مركب وسيطي ( منحنى التبريد يؤكد ذلك ) ، إذن يوجد احتمالان لظهوره: إما يتجمد مباشرة من السائل ( منحنى التبريد يؤكد مرة أخرى ذلك ) أو أنه ينتج عن تفاعل بيريتكتيكي و منحنيات تبريد السبائك الأقل تركيزا من 27%Sb توضح ذلك. إذن يمكن أن نستنتج أن هذه السبيكة هي مركب وسيطي ناتج عن تجميد مباشر للسائل و في نفس الوقت ناتج عن تفاعل بيريتكتيكي ، مع ملاحظة أن المسطح يحتوي على نقطتين فقط لإنطباق نقطة المركب الوسيطي على نقطة تركيز السائل (أي أنه مسطح بنقطتين فقط).

- يمكن تحديد التركيب الكيميائي التقريبي لهذا المركب الوسيطي  $Ag_mSb_n$  بعد حساب التركيز الذري ل Ag و Sb كمايلي:

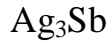
$$x = \frac{\frac{73}{107.8}}{\frac{73}{107.8} + \frac{27}{120.2}} = 0.75$$

$$y = 1 - 0.75 = 0.25$$

و منه نجد:

$$n = 1 \text{ و } m = 3$$

إذن المركب الوسيطي هو:



و يمكن التأكد من وجود و إستقرار هذا المركب.

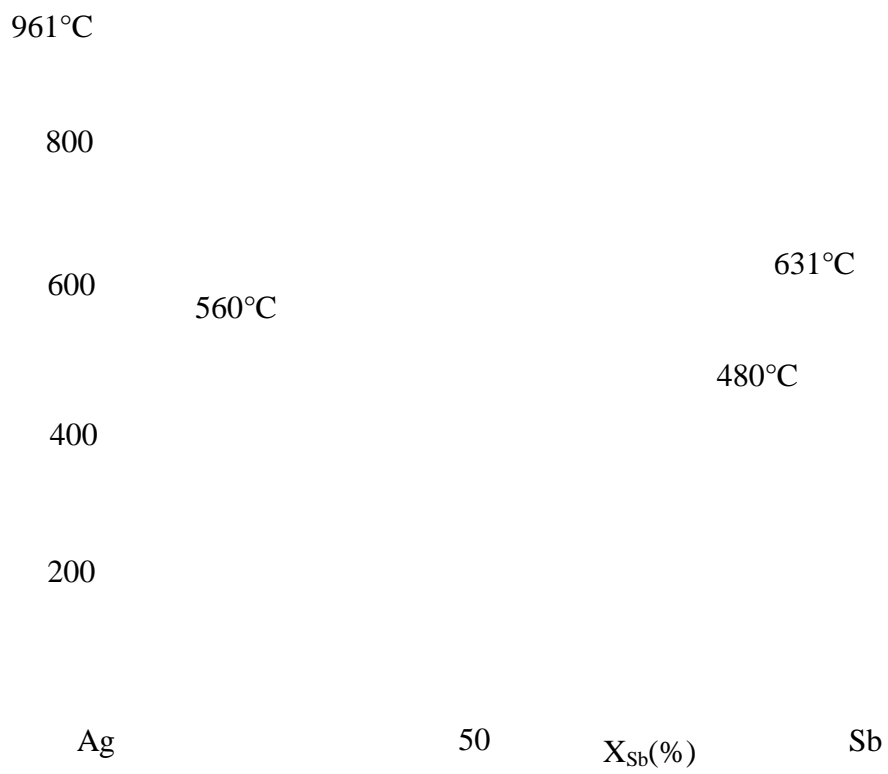
- لتحديد حدود المسطحين نرسم مثلث Tammann:

و يمكن تحديد حدود المسطحين بتمديد أضلاع المثلثين حيث يتقاطع ضلع المثلث الأول مع المحور الأفقي عند التركيز الموافق بالتقريب ل 15%Sb بينما يتقاطع ضلعا المثلث الثاني عند المركب الوسيطي  $Ag_3Sb$  والمكون النقي Sb. يمكن أن نمثل بيان الإتزان الموافق للسبائك الثنائية Ag-Sb و فق المعطيات السابقة بالشكل التالي:

L(sec)

400

300



بيان الإتزان

## ملاحظة:

عند مقارنة هذا البيان مع بيان الإلتزان الحقيقي ( الذي تم رسمه بإستعمال عدة طرق تجريبية و المتوفر في المراجع) نجد أن الفرق الأساسي يكمن فى وجود مسطح بيريتكتيكي عند  $720^{\circ}\text{C}$  محصور بين 8%Sb و 18.6%Sb، هذا المسطح لم يظهر عند إستعمال منحنيات التبريد السابقة (أي طريقة التحليل الحراري).

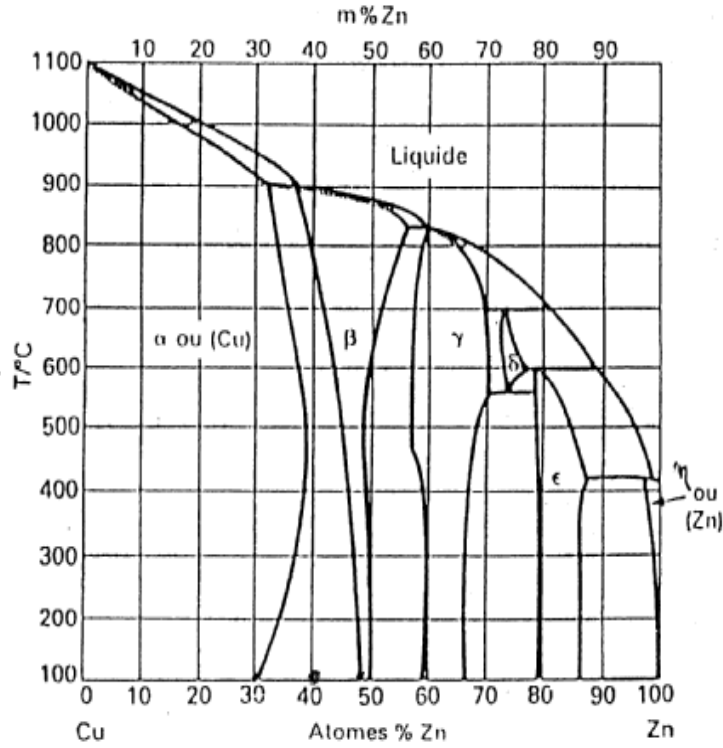
## التمارين الإضافية

### تمرين 1

ورثت عن جدتك إناء ذهبيا و وضعت، فى أحد الأيام، بداخله محلولاً منظفاً. و كم كانت دهشتك كبيرة عندما لاحظت أن الوعاء الذهبى قد أخذ لونا " أخضرا ". و بعد إستعمالك للعدسة المكبرة لاحظت أن المحلول المنظف قد تفاعل مع الوعاء الذهبى و ظهر بوضوح وجود طورين مختلفين. و نتيجة لهذه الملاحظات تولد لديك شك فظيع على أن الوعاء لا يتكون من الذهب النقي. و كم كان الأمر محزنا عندما قام أحد أصدقائك بتحليل سريع للوعاء فى المجس الألكترونى الذى أعطى النتائج التالية:

$\text{Cu} = 60\% \text{ at}$  و  $\text{Zn} = 40\% \text{ at}$  و  $\text{Au} < 0.001\% \text{ at}$

بفرض أن الوعاء فى حالة الإلتزان الترمودينامىكى ( و لم يكن هو حالة الجدة ) المطلوب:



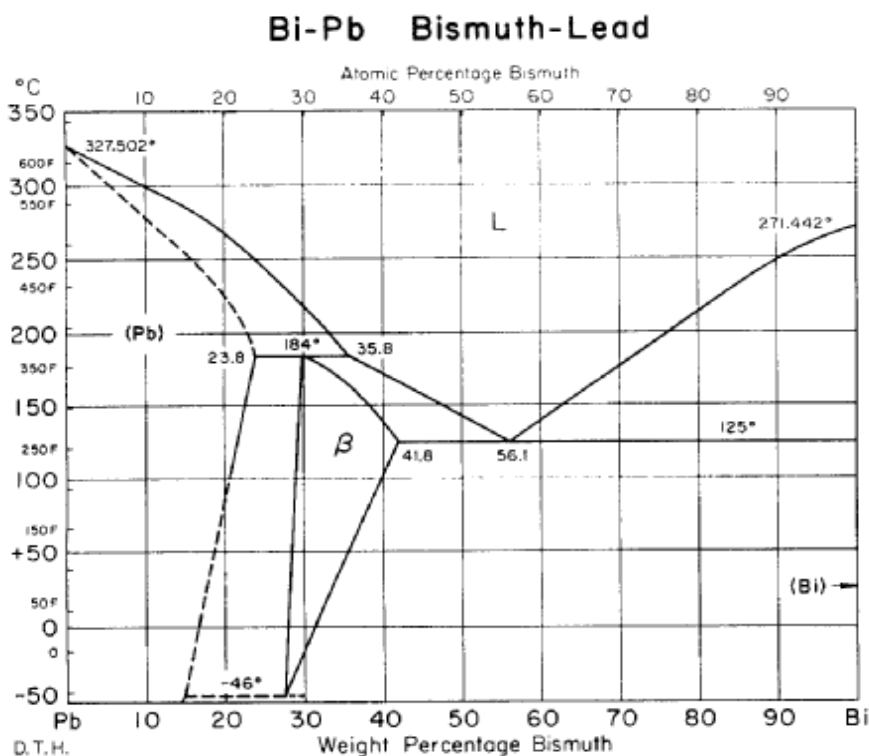
- 1- نقل على بيان الأطوار Cu-Zn التركيب الكيميائي للوعاء .
- 2- ما هي المكونات الطورية للوعاء .
- 3- أعط التركيب الكيميائي التقريبي للأطوار ( أو الطور ) المكونة للوعاء .
- 4- أحسب النسبة الطورية للمكونات .

## تمرين 2

يُعطى بيان الإلتزان لسبائك ثنائية Bi-Pb بالشكل التالي:

- 1- أرسم منحنى السائل و منحنى الصلب ( الجامد ) .
- 2- حدد نوعية الأطوار المكونة لكل مجال لبيان الإلتزان .
- 3- عرف مختلف التفاعلات الثابتة درجة الحرارة .
- 4- أعط منحنى تبريد السبيكة التي تحتوي على 32% Bi وزنا ، و صف التغيرات البنيوية التي تطرأ عليها إبتداءً من الطور السائل إلي درجة الحرارة  $50^{\circ}\text{C}$  .
- 5- أرسم تغير منحنيات الطاقة الحرة بدلالة التركيز عند  $250^{\circ}\text{C}$  و  $125^{\circ}\text{C}$  و درجة الحرارة العادية .

6- أحسب النسبة الطورية (السيكة السؤال 4) عند  $-50^{\circ}\text{C}$ .



### تمرين 3

يعطي بيان الإلتزان لسبائك (المغنيزيوم - يتريوم) Mg-Y المميزات التالية:

\* مركبات وسيطية هي  $\text{Mg}_5\text{Y}$  و  $\text{Mg}_5\text{Y}_2$  و  $\text{MgY}$  لا يمكن لهذه المركبات إذابة Mg و Y.

\* يذوب Y في Mg في الحالة الجامدة ليكون محلولاً جامداً  $\alpha$ . تُقدر ذوبانية Y في  $\alpha$

عند  $200^{\circ}\text{C}$  ب 3%.

\* يذوب Mg في Y الجامد ليكون محلولاً جامداً  $\beta$ . تكون ذوبانية Mg في  $\beta$  عند  $200^{\circ}\text{C}$  مهملة.

\* يكون Mg و Y أعلى  $775^{\circ}\text{C}$  المحلول الجامد  $\gamma$ .

\* يحقق بيان الأطوار التفاعلات التالية:

التفاعل الأوتكتيكي عند  $565^{\circ}\text{C}$  :  $L (26\% \text{Y}) \leftrightarrow \alpha (13\% \text{Y}) + \text{Mg}_5\text{Y}$

التفاعل البيريتكتيكي عند  $605^{\circ}\text{C}$  :  $L (36\% \text{Y}) + \text{Mg}_5\text{Y}_2 \leftrightarrow \text{Mg}_5\text{Y}$

التفاعل الأوتكتويدي عند  $775^{\circ}\text{C}$  :  $\gamma (89\% \text{Y}) \leftrightarrow \text{MgY} + \beta (97\% \text{Y})$

التفاعل البيريتكتيكي عند  $780^{\circ}\text{C}$  :  $\text{L} (56\% \text{Y}) + \text{MgY} \leftrightarrow \text{Mg}_5\text{Y}_2$

التفاعل البيريتكتيكي عند  $935^{\circ}\text{C}$  :  $\text{L} (75\% \text{Y}) + \gamma (85\%) \leftrightarrow \text{MgY}$

لقد تم إستغلال هذا البيان حتى  $1000^{\circ}\text{C}$  فقط و عند درجة الحرارة هذه تكون الأطوار المتمتزة هي :  $(\text{L}, 76\% \text{Y})$  و  $(\gamma, 86\% \text{Y}, 92\% \text{Y})$  و  $(\beta, 99\% \text{Y})$  .  
المطلوب:

- 1- رسم بيان الأطوار لهذه السبائك ( تراكيز وزنية ) وفق المعطيات التالية:  
- درجة الحرارة عند الترتيب و تتغير من  $200^{\circ}\text{C}$  إلى  $1000^{\circ}\text{C}$  بسلم  $2\text{Cm} = 100^{\circ}\text{C}$   
- التركيز الوزني عند الفاصلة  $0\% \text{Y}$  عند المبدأ و  $100\% \text{Y}$  النهاية الحديدية و بسلم  $2\text{Cm} = 10\%$   
 $M_{\text{Y}} = 88.91$      $M_{\text{Mg}} = 24.3$      $T_{\text{Mg}} = 650^{\circ}\text{C}$
- 2- عرف كل مجالات البيان.
- 3- ما هي النسب الوزنية للأطوار المكونة للسبيكة  $15\% \text{Y}$  عند  $575^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$ .

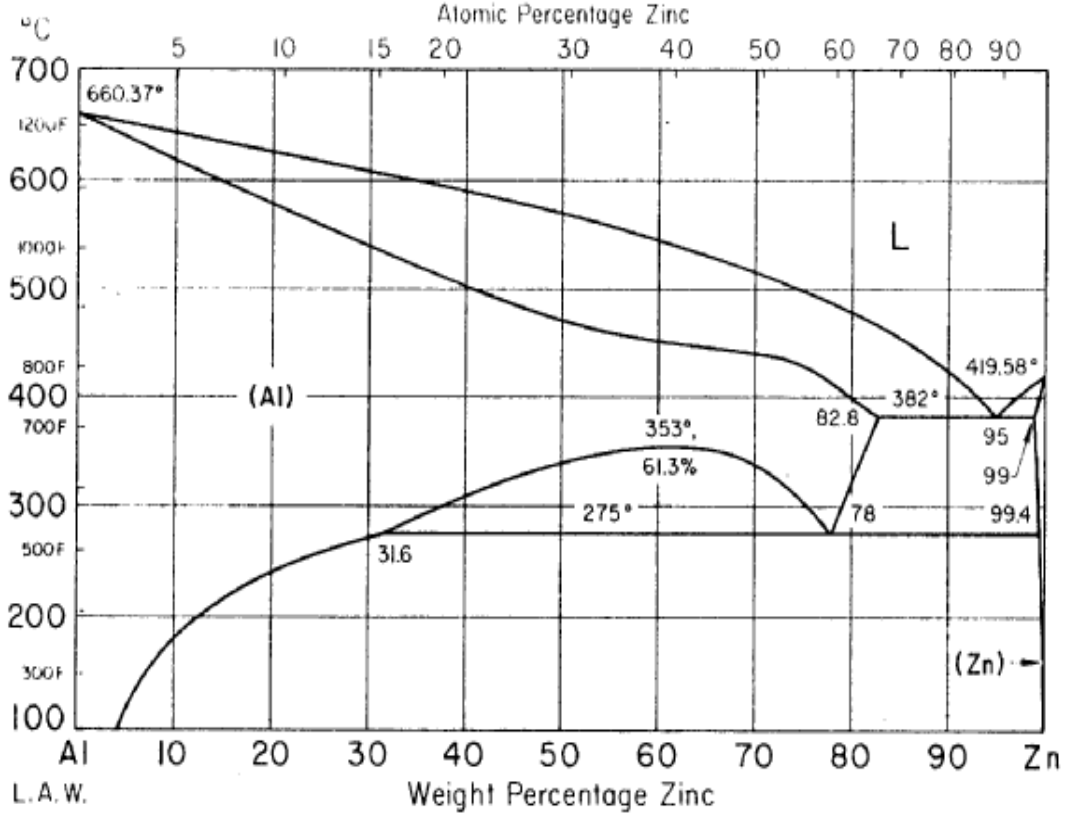
#### تمرين 4

يكون الرصاص (Pb) مع الذهب (Au) مركبين وسيطيين هما:  $\text{Au}_2\text{Pb} (\gamma)$  و  $\text{AuPb}_2 (\beta)$  و يترسبان عند  $418^{\circ}$  و  $254^{\circ}\text{C}$  على التوالي. تتجمد السبيكة ذات التركيز  $15\% \text{Au}$  (وزنا) عند  $250^{\circ}\text{C}$  لتعطي خليطا طوريا يتكون من Pb و  $\beta$ . تُعطي السبيكة ذات التركيز  $60\% \text{Au}$  (وزنا) نسبتي وزنيتين هما  $m_{\text{Au}} / m_{\text{L}} = 0.13$  عند  $418^{\circ}\text{C}$  و  $m_{\gamma} / m_{\text{L}} = 6$  عند  $254^{\circ}\text{C}$  .  
 $M_{\text{Pb}} = 207$  و  $M_{\text{Au}} = 197$  . و  $T_{\text{Pb}} = 327^{\circ}\text{C}$  و  $T_{\text{Au}} = 1064^{\circ}\text{C}$   
المطلوب رسم بيان الإتزان Pb-Au.

#### تمرين 5

- نعتبر بيان الإتزان Al-Zn .
- I - عين مختلف مجالات البيان.
    - 1- أرسم منحنى السائل و منحنى الجامد.
    - 2- ماهي التفاعلات الثابتة درجة الحرارة.
  - II - صف تجميد سبيكة تحتوي على  $5\text{g}$  من Al إبتداءا من  $700^{\circ}\text{C}$  . يجب تحديد نوعية الأطوار و تركيبها الكيميائي و نسبتها عند إجتياز كل حد من حدود مختلف المجالات.
    - 1- أعط البنية المجهرية الممكنة لهذه السبيكة عند درجة الحرارة العادية.
    - 2- أعط منحنى تبريد هذه السبيكة.

## Al-Zn Aluminum-Zinc



- III- أدرس ( نفس أسئلة الجزء II ) سبيكة تحتوي على 40g من Al.
- IV- تُبرد السبيكة الأخيرة ( الجزء III ) تبريدا مفاجئا إبتداءا من 400°C إلى درجة الحرارة العادية. تُحقق، بعد ذلك، مخطط أشعة X لهذه السبيكة بإستعمال خط  $K_{\alpha}$  للنحاس.
- عين الخطوط التي تظهر (الخطوط الستة الأولى فقط).
- V- أرسم منحنيات تغير الطاقة الحرة  $G_{sol}$  بدلالة التركيز ل Zn عند:  $T_1 = 500^{\circ}\text{C}$  و  $T_2 = 400^{\circ}\text{C}$  و  $T_3 = 300^{\circ}\text{C}$  و  $T_4 = 200^{\circ}\text{C}$  مع العلم أن: Al (CFC)

### تمرين 6

تم الحصول على منحنيات التبريد لسبائك Ca-Mg ضمن نفس الشروط ( وزن كل سبيكة 100g ) أعطت هذه المنحنيات النتائج التالية:

Ca(%)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	L(mm)
2	645	520	-
11.4	577	525	12
20	557	520	16
30	650	525	10
40	710	526	5
50	725	-	-
55.2	723	-	-
60	709	457	5
65	664	464	9
73	600	460	14
83.6	495	457	16
92	650	453	8

مع العلم أن : T<sub>1</sub> و T<sub>2</sub> هما على التوالي درجتا حرارة بداية و نهاية التحول الطوري و L هو طول مسطح منحنى التبريد و T<sub>Ca</sub> = 851°C و T<sub>Mg</sub> = 650°C و M<sub>Ca</sub> = 40 و M<sub>Mg</sub> = 24.3

1- أرسم بيان الإتزان Mg-Ca.

2- ناقش الموضوع الأعظمي للبيان، و ما هو التركيب الكيميائي الموافق لهذا الموضوع. ما هي أجزاء البيان التي تتطلب المناقشة.

### تمرين 7

نعتبر بيان الإتزان للسبائك Fe-S .

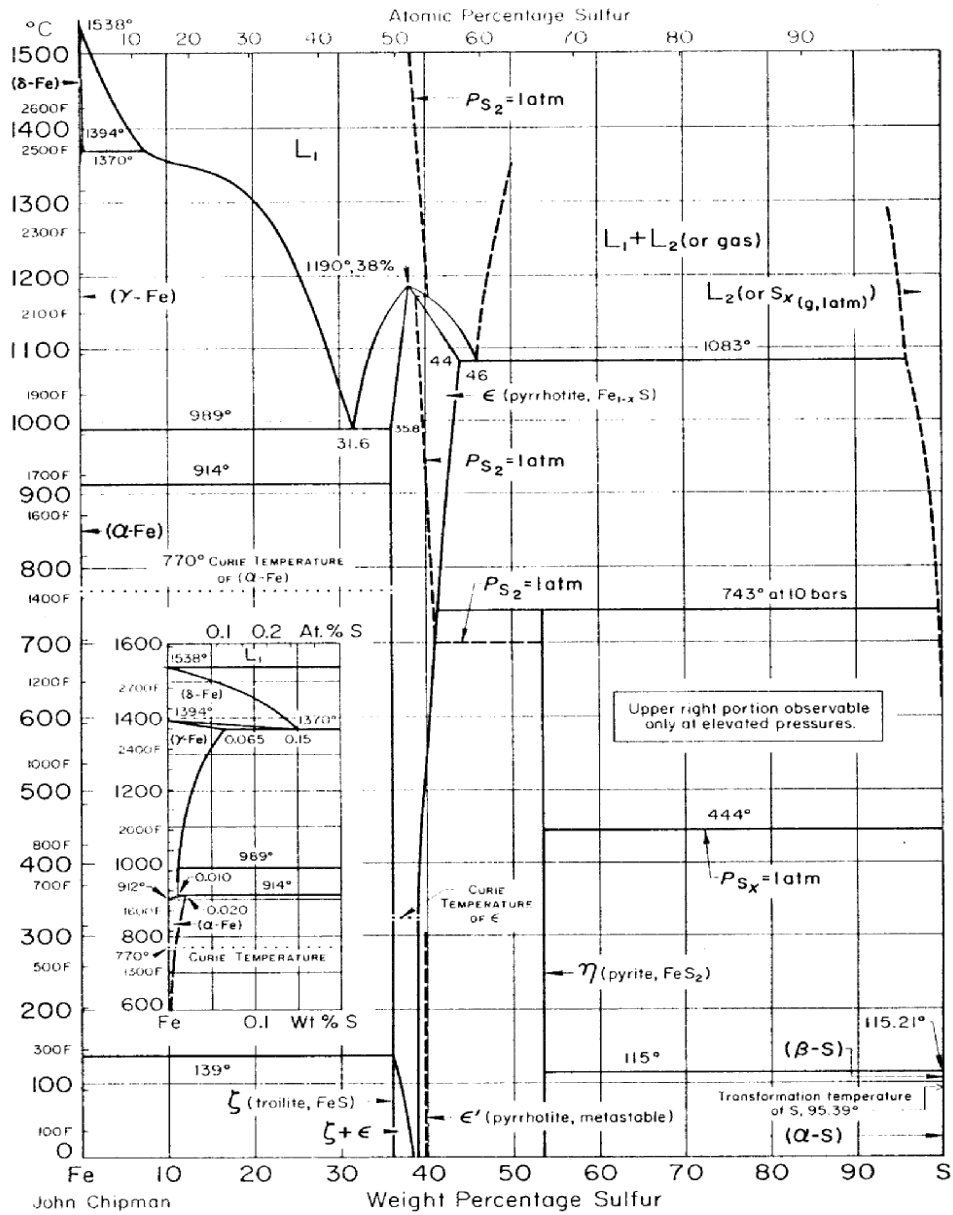
1- ما هي التفاعلات التي تتم عند درجة حرارة ثابتة.

2- نعتبر سبيكة تحتوي على 0.13% S وزنا. أعط منحنى تبريد السبيكة من 1600°C إلي درجة الحرارة العادية. ما هي التغيرات البنيوية التي تطرأ على السبيكة خلال عملية التبريد.

3- أرسم منحنيات تغير الطاقة الحرة بدلالة التركيز من أجل T<sub>1</sub> و T<sub>2</sub> ( من إختيارك ) و 989°C.



# Fe-S Iron-Sulfur



## بيان الأطوار Fe-C

### ملخص:

يتكون هذا البيان من عنصرين متباينين في الخواص الفيزيائية و الكيميائية هما الحديد ( Fe ) و الغرافيت ( أو الكربون C ).

\* **يتمتع الحديد النقي بتحولين تأصيليين:**

- يتبلور الحديد عند درجة حرارة أقل من  $912^{\circ}\text{C}$  في بلورة من نوع C.C و يُعرف بالحديد  $\alpha$  ( $\text{Fe}_{\alpha}$ ) ، و أعلى  $912^{\circ}\text{C}$  فإنه يتبلور في بلورة من نوع C.F.C هو الحديد  $\gamma$  ( $\text{Fe}_{\gamma}$ ).  
- يتبلور الحديد  $\gamma$  ( $\text{Fe}_{\gamma}$ ) مرة أخرى عند درجة حرارة أعلى من  $1394^{\circ}\text{C}$  في بلورة من نوع C.C و يُعرف بالحديد  $\delta$  ( $\text{Fe}_{\delta}$ ).

يمتاز الحديد بكونه مغناطيسي عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة Curie و تساوي  $770^{\circ}\text{C}$  و يفقد مغناطيسيته أعلاها و ينصهر عند  $1535^{\circ}\text{C}$ .

\* **يتبلور الغرافيت في بلورة سداسية، و ينصهر في جوار  $2940^{\circ}\text{C}$ .**

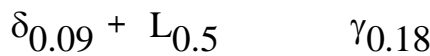
يكون الكربون مع الحديد مركب وسيطي كربوني هو السيمنتيت ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )، الذي يتبلور على شكل معيني مستقيم و ينصهر عند  $1227^{\circ}\text{C}$  و يحتوي على  $6.69\%$  C ووزنا. إذن من أجل  $100\% \text{Fe}_3\text{C}$  يوجد  $6.69\%$  C (وزنا). وهو مغناطيسي أدنى  $210^{\circ}\text{C}$  (درجة حرارة Curie للسيمنتيت).

\* **يوجد نوعان من بيان الإتران Fe-C و Fe-Fe<sub>3</sub>C، و من الواضح أن بيان الإتران الأول هو أكثر إستقرارا من الثاني لأن السيمنتيت يمكنه أن يتفكك إلى حديد و غرافيت عند التسخين. لكن يجب الإشارة إلى أن السيمنتيت يبقى مستقرا عند درجة الحرارة العادية.**

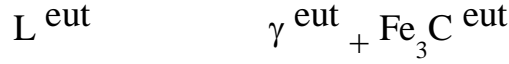
\* **يكون الحديد  $\delta$  و  $\gamma$  و  $\alpha$  مع الكربون في الحالة الجامدة محاليل إنغراسية بينية هي على التوالي الطور  $\delta$  (الفريت  $\delta$ ) و الطور  $\gamma$  (الأوستنيت أو كذلك A) و الطور  $\alpha$  (الفريت  $\alpha$  أو كذلك F). تتغير نسبة ذوبانية الكربون في كل طور مع درجة الحرارة كما يوضحه الشكل العام لبيان الإتران (الشكل 1).**

\* **يوجد ثلاثة مسطحات ثابتة درجة الحرارة:**

-المسطح البريتكتيكي عند  $1495^{\circ}\text{C}$  حيث يتحقق التفاعل العكوس التالي:



-المسطح الأوتكتيكي عند  $1148^{\circ}\text{C}$  حيث يتحقق التفاعل العكوس التالي:

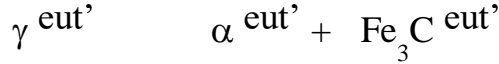


يُقدر مقدار الأستتيت الأوتكتيكي ( $\gamma^{eut}$ ) و السيمنتيت الأوتكتيكي ( $Cm^{eut}$ ) ب:

$$Cm^{eut} = 48 \%$$

$$\gamma^{eut} = 52 \%$$

- المسطح الأوتكتويدي عند  $727^\circ C$  حيث يتحقق التفاعل العكوس التالي:



يُسمى هذا الخليط الطوري ( الناتج عن التفاعل الأوتكتويدي ) بالبرليت ( او كذلك P).

يُقدر مقدار الفريت الأوتكتويدي ( $\alpha^{eut'}$ ) و السيمنتيت الأوتكتويدي ( $Cm^{eut'}$ ) ب:

$$\alpha^{eut'} = 88.7 \%$$

$$Cm^{eut'} = 11.3\%$$

\* يسمى المنحنى DE منحنى ترسب السيمنتيت الأولي ( $Cm^I$ ).

\* يسمى المنحنى SE' أو كذلك  $A_{cm}$  منحنى ترسب السيمنتيت الثانوي ( $Cm^{II}$ ).

\* يسمى المنحنى VFe منحنى ترسب السيمنتيت الثلاثي ( $Cm^{III}$ ).

تطلق، بعض الكتب، إسم السيمنتيت الحر على هذه الأنواع للسيمنتيت

\* يسمى المنحنى 'Ez بالخط  $A_3$  و يمثل الحد الفاصل بين المنطقتين  $\gamma$  و  $\alpha + \gamma$  أو درجة

حرارة نهاية ( أو بداية ) التحول الطوري  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  و تتغير مع تركيز الكربون.

\* يسمى الخط  $A_1$  المسطح الأوتكتويدي ( $727^\circ C$ ) و يمثل درجة حرارة بداية ( أو نهاية )

التحول الطوري  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  و هي ثابتة و لا تتغير مع تركيز الكربون غير أنها تتغير عند إضافة

عناصر معدنية أخرى.

**ملاحظة:**

- ليس للتفاعل البيريتكتيكي أهمية صناعية بسبب إستقرار الحديد  $\alpha$  عند درجات حرارة منخفضة

و الذى له نفس خصائص الحديد  $\delta$  المستقر عند درجات حرارة عالية، و فى بعض الأحيان

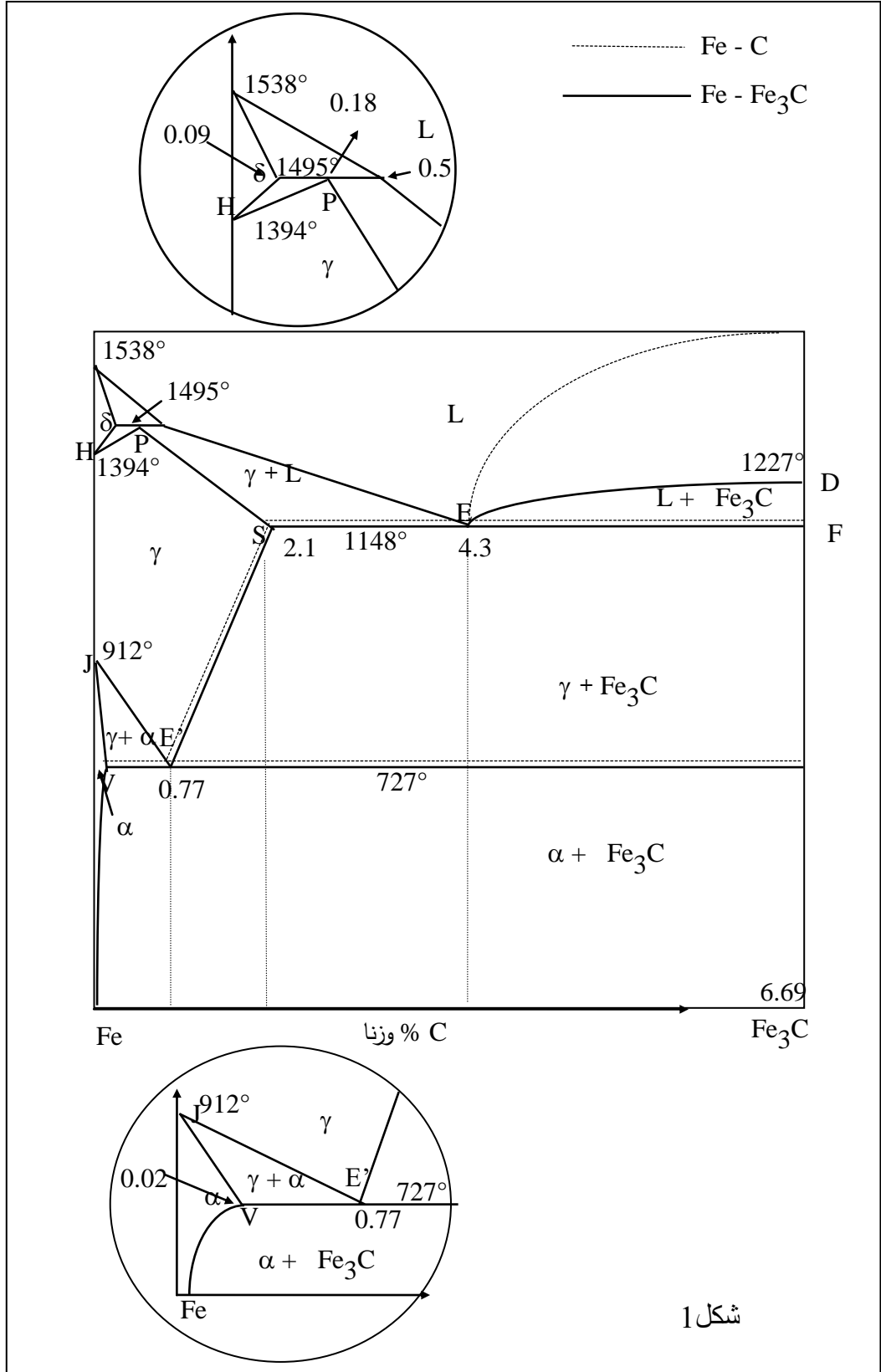
يُستعمل بيان الإتزان المختصر حيث يُلغى فيه التفاعل البيريتكتيكي.

- يُقسم بيان الإتزان إلى:

الحديد الزهر و هي السبائك التى تركيزها من الكربون أكبر من 2.11% وزنا

( أي  $2.11\% < C < 6.69\%$  ) و يُصنف إلى حديد زهر فرط أوتكتيكي و هبط أوتكتيكي.

الفولاذ هي السبائك التي تركيزها من الكربون محدودا بـ  $X\%$  وزنا حيث:  
 $0.02\% C < X < 2.11\% C$  و يُصنف بدوره إلى فولاذ فرط أوتكتويدي و هبط أوتكتويدي.



شكل 1

## التمارين المقترحة

### تمرين 1

لنعتبر العينات التالية:

- حديد نقي.
  - فولاذ يحتوي على 0.3% C وزنا.
  - فولاذ يحتوي على 0.77% C وزنا.
  - فولاذ يحتوي على 1.2% C وزنا.
- أرسم البنية المجهرية عند درجة الحرارة العادية التي تم التعرف إليها بواسطة المجهر الضوئي بعد صقل و تنميش سطوحها بواسطة محلول النيتال. يجب وصف آلية ترسيب كل طور و تحديد المميزات البنيوية لكل عينة بفرض أن كل عينة تم تبريدها تبريدا بطيئا ابتداء من 1100°C إلى درجة الحرارة العادية.

### تمرين 2

- تتجمد سبيكة وفق بيان الإيزان Fe-Fe<sub>3</sub>C و تحتوي علي 80% من Fe<sub>3</sub>C.
- 1- أحسب نسبة الكربون في هذه السبيكة أي نوع من السبائك هي.
  - 2- أحسب مقدار السيمنتيت الأوتكتيكي (Cm<sup>eut</sup>) و الأوتكتويدي (Cm<sup>eut'</sup>).
  - 3 - ما هو مقدار السيمنتيت عند درجة الحرارة العادية.
  - 4- نلاحظ الاختلاف بين مقدار السيمنتيت السؤال 3 و مجموع السيمنتيت في السؤال 2. وضح مصدر هذا الاختلاف.

### تمرين 3

- نعتبر سبائك Fe-C التي تم تجميدها وفق بيان الإيزان Fe-Fe<sub>3</sub>C.
- 1- نعتبر سبكتين مختلفتين تحتوي الأولى على x% C و الثانية على y% C و على نفس النسبة من المركب الأوتكتيكي. أوجد العلاقة بين x و y.
  - 2- ماهي السبيكة التي تحتوي على 40% من السيمنتيت الحر (Cm<sup>lib</sup>).
  - 3- ما هي نسبة الفريت في هذه السبيكة (السؤال 2) عند درجة الحرارة العادية.

#### تمرين 4

نعتبر سبيكة حديد زهر هبط أوتكتيكي ، في بيان الإتزان Fe-Fe<sub>3</sub>C ، و تحتوي علي 50% من الأوتكتيك.

- 1- أحسب نسبة الكربون في هذه السبيكة.
- 2- أعط منحى تبريد السبيكة إبتداءا من الطور السائل إلى درجة الحرارة العادية .
- 3 - أعط البنية المجهرية للسبيكة عند  $727^{\circ}\text{C} + \varepsilon$ .
- 4 - ما هو نوع السيمنتيت الحر و ما مقداره في هذه السبيكة عند درجة الحرارة العادية.
- 5- ماهي نسبة الفريت و السيمنتيت عند درجة الحرارة العادية. كيف يتوزع الكربون في مختلف أنواع السيمنتيت. بين أن مجموع هذا التوزيع يعادل نسبة الكربون في هذه السبيكة ( السؤال 1 ).

#### تمرين 5

تُعطى الكتلة الحجمية للحديد النقي و للمركب الكربوني للحديد ( السيمنتيت ) عند درجة الحرارة العادية على التوالي ب.:  $7.87 \text{ Mg/m}^3$  و  $8.15 \text{ Mg/m}^3$  . المطلوب حساب نسبة الفريت و المركب الكربوني في البرليت (P).

## حل التمارين المقترحة

### حل التمرين 1

تم تبريد العينات ابتداءً من  $1100^{\circ}\text{C}$  إلى درجة الحرارة العادية تبريداً بطيئاً.

#### العينة 1

حديد نقي و هذا معناه أن العينة تتكون من ذرات الحديد  $\alpha$  ( Fe ) فقط عند درجة الحرارة العادية وتكون بنيتها المجهرية من الشكل 2-a.

#### العينة 2

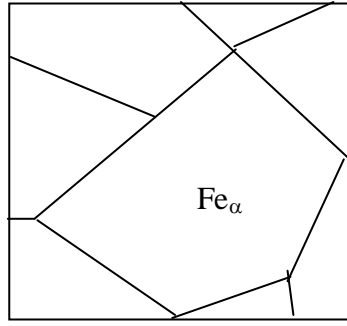
عبارة عن فولاذ أي سبيكة Fe-C تحتوي على 0.3% C وزناً فهي إذن فولاذ هبط أوتكتويدي. تتكون بنيتها المجهرية، وفق بيان الإتزان، من حبيبات الطور الفريتي  $\alpha$  الذي ترسب قبل التفاعل الأوتكتويدي ( المستقل ) و البرليت P ( الأوتكتويد ) الذي يتكون بدوره من الطور الفريتي  $\alpha$  و السيمنتيت  $\text{Fe}_3\text{C}$ . يكون تنوي و نمو الطورين الأوتكتيكيين بصورة متزامنة و يظهران على شكل رقائق متناوبة ل  $\alpha$  و  $\text{Fe}_3\text{C}$  عند  $727^{\circ}\text{C}$  ( الشكل 1-b ). تعتمد آلية تكوين هذه البنية أساساً على إنتشار ذرات الكربون، خلال عملية تبريد الأستنتيت، من حدود حبيبات الأستنتيت إلى قلب الحبيبات. يؤدي هذا الإنتشار إلى انخفاض تركيز الكربون عند حدود الحبيبات و يرتفعه في قلب الحبيبات فتظهر بذلك الفريت الفقيرة من الكربون عند حدود حبيبات الأوستينيت ( سابقاً ) و تتكون البرليت عند  $727^{\circ}\text{C}$  في قلب حبيبات الأوستينيت ( سابقاً ).

#### العينة 3

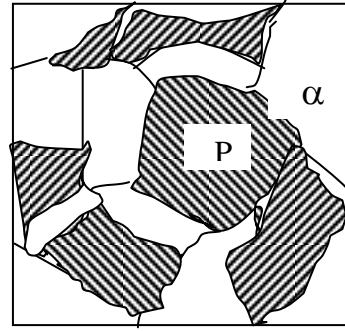
عبارة عن فولاذ أي سبيكة Fe-C تحتوي على 0.77% C وزناً ، فهي إذن فولاذ أوتكتويدي . تتكون بنيتها المجهرية وفق بيان الإتزان من 100% برليت P ( الأوتكتويد ) أي من الطور الفريتي  $\alpha$  الذي يحتوي على 0.02% C وزناً و السيمنتيت  $\text{Fe}_3\text{C}$ . يظهر الطورين على شكل رقائق متناوبة ( الشكل 2-c )

#### العينة 4

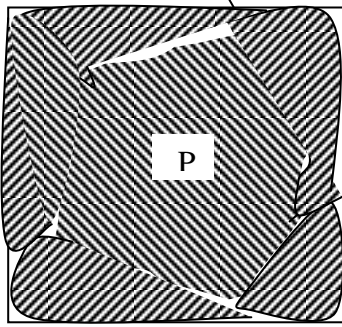
عبارة عن فولاذ أي سبيكة Fe-C تحتوي على 1.2% C وزناً ، فهي إذن فولاذ فرط أوتكتويدي. تتكون بنيتها المجهرية وفق بيان الإتزان من البرليت P ( الأوتكتويد ) و السيمنتيت الثانوي (  $\text{Cm}^{\text{II}}$  ) الذي ترسبت أعلى المسطح الأوتكتويدي عند حدود حبيبات الأوستنتيت  $\gamma$  . أما السيمنتيت الثلاثي فيترسب على رقائق السيمنتيت الأوتكتويدي ويتم بين  $727^{\circ}\text{C}$  و  $25^{\circ}\text{C}$  و نسبة وجوده ضئيلة جداً و لا يمكن مشاهدتها بالمجهر الضوئي ( الشكل d- ).



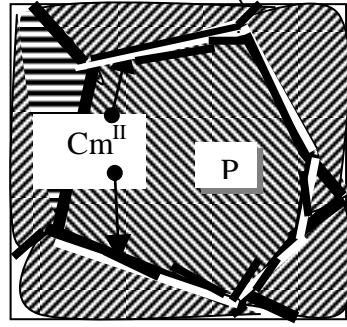
a



b



c



d

شكل 2

## حل التمرين 2

تحتوي سبيكة حديد زهر على  $80\% \text{Fe}_3\text{C}$ .

1- باعتبار أن السيمنتيت تحتوي على ما يعادل  $6.69\% \text{C}$  وزنا ، تكون نسبة الكربون (وزنا) في هذه السبيكة مساوية إلى :

$$C = \frac{80 \times 6.69}{100} = 5.36\%$$

إذن هي سبيكة حديد زهر فرط أوتكتيكية.

2- حساب نسبة السيمنتيت الأوتكتيكي ( $\text{Cm}^{\text{eut}}$ ):

يُحسب هذا النوع من السيمنتيت عند درجة حرارة ترسبه. لهذه السبيكة الذي تحتوي على  $5.36\% \text{C}$  يكون عند  $1148^\circ\text{C} - \varepsilon$  نوعان من السيمنتيت: السيمنتيت الأولي ( $\text{Cm}$ ) (و هو

السيمنتيت ما قبل الأوتكتيك) و السمنتيت الأوتكتيكي ( $\text{Cm}^{\text{eut}}$ ).

تُقدر قيمة  $\text{Cm}^{\text{I}}$  عند  $1148^\circ\text{C} + \varepsilon$  بإستعمال قاعدة الذراع (قاعدة المستقيمين المعكوسين):

L	X	Cm
4.3	5.36	6.69
%C		



$$Cm^I = \frac{5.36 - 4.3}{6.69 - 4.3} = 44.35\%$$

1

عند  $\epsilon - 1148^\circ C$  لدينا:

$\gamma$	X	Cm
2.11	5.36	6.69
	%C	

و منه:

$$Cm^I + Cm^{eut} = \frac{5.36 - 2.11}{6.69 - 2.11} = 70.69\%$$

إذن:

$$Cm^{eut} = 26.34\%$$

2

حساب نسبة السيمنتيت الأوتكتويدي ( $Cm^{eut}$ )

يُحسب هذا النوع من السيمنتيت عند درجة حرارة نهاية ترسبه اي عند  $\epsilon - 727^\circ C$ .  
 عند درجة الحرارة  $727^\circ C + \epsilon$  يوجد ثلاثة أنواع من السيمنتيت: السيمنتيت الأولي ( $Cm^I$ ) و  
 السمنتيت الأوتكتيكي ( $Cm^{eut}$ ) وكذلك السيمنتيت الثانوي ( $Cm^{II}$ ):

$\gamma$	X	Cm
0.77	5.36	6.69
	%C	

$$Cm^I + Cm^{eut} + Cm_{II} = \frac{5.36 - 0.77}{6.69 - 0.77} = 77.53\%$$

و بتعويض 1 و 2 في العلاقة السابقة يمكن إستنتاج نسبة السيمنتيت الثانوي ( $Cm^{II}$ ):

$$Cm^{II} = 77.53\% - (Cm^I + Cm^{eut}) = 6.84\%$$

إذن يُحسب السيمنتيت الأوتكتويدي عند  $727^{\circ}\text{C} - \varepsilon$  و تكون نسبة السيمنتيت المترسب عند درجة الحرارة هذه مساويا إلى:

$\alpha$	X	Cm
0.02	%C	5.36 6.69

$$Cm = \frac{5.36 - 0.02}{6.69 - 0.02} = 80.06\%$$

ويُستنتج السيمنتيت الأوتكتويدي من العلاقة التالية:

$$Cm^{eut'} = Cm - (Cm^I + Cm^{eut} + Cm^{II})$$

$$Cm^{eut'} = 2.53\%$$

3- تكون نسبة السيمنتيت الكلي ( $Cm^{tot}$ ) المترسب عند درجة الحرارة العادية مساويا إلى:

$\alpha$	X	Cm
0.0	%C	5.36 6.69

$$Cm^{tot} = \frac{5.36 - 0.0}{6.69 - 0.0} = 80.12\%$$

يمكن إستنتاج مقدار السيمنتيت الثلاثي الذي يترسب بين  $727^{\circ}\text{C}$  و  $25^{\circ}\text{C}$  من العلاقة التالية:

$$Cm^{tot} = Cm^I + Cm^{eut} + Cm^{II} + Cm^{eut'} + Cm^{III}$$

و بالتعويض نجد:

$$Cm^{III} = 0.06\%$$

4- الإختلاف بين مقدار السيمنتيت عند درجة الحرارة العادية (السؤال 3) أي 80.12% و مقدار مجموع السيمنتيت (في السؤال 2) أي 28.87%.

سبب الإختلاف هو ترسب السيمنتيت الأولي عند  $1148^{\circ}\text{C}$  والسيمنتيت الثانوي عند  $727^{\circ}\text{C}$  والسيمنتيت الثلاثي عند درجة الحرارة العادية و مجموعهم يمثل السيمنتيت الحر ( $Cm^{lib}$ ):

$$Cm^{lib} = Cm^I + Cm^{II} + Cm^{III} = 44.35\% + 6.84\% + 0.06\% = 51.25\%$$

حيث يترسب السيمنتيت الأولي بين درجة حرارة بداية تنويه و  $1148^\circ C + \varepsilon$  على شكل صفائح واسعة مستقلة. و السيمنتيت الثانوي يترسب بين درجة حرارة بداية تنويه و هي  $1148^\circ C - \varepsilon$  و  $727^\circ C + \varepsilon$  على شكل ترسبات تتوضع على رقائق السيمنتيت الأوتكتيكي. أما السيمنتيت الثلاثي فيترسب بين درجة حرارة بداية تنويه و هي  $727^\circ C - \varepsilon$  و درجة الحرارة العادية و يكون على شكل ترسبات متناهية الصغر تتوضع على الرقائق الرفيعة للسيمنتيت الأوتكتويدي و التي يمكن مشاهدتها بإستعمال المجهر الإلكتروني.

### حل التمرين 3

1- نفرض أنه لدينا سبيكتين مختلفتين تحتوي الأولى على  $x\%C$  و الثانية على  $y\%C$  و على نفس النسبة من المركب الأوتكتيكي، و هذا معناه أن إحدى السبيكتين هبط أوتكتيكية (مثلا  $x\%C$ ) و أخرى فرط أوتكتيكية (مثلا  $y\%C$ ). لنبحث عن العلاقة بين  $x$  و  $y$ .

	$\gamma$	$\delta$	$Cm$	
2.11	X	4.3	y	6.69

يُحسب الأوتكتيك للسبيكتين عند درجة الحرارة  $1148^\circ C + \varepsilon$  و يكون لدينا:

$$Eut(y) = \frac{6.69 - y}{6.69 - 4.3}$$

$$Eut(x) = \frac{x - 2.11}{4.3 - 2.11}$$

$$Eut(y) = Eut(x)$$

و من هذه العلاقة نستنتج العلاقة بين  $x$  و  $y$  و هي:

$$x = 8.01 - 0.88 y$$

2- لنبحث عن السبيكة التي تركيزها من الكربون هو  $y$  و التي تحتوي على 40% من السيمنتيت الحر ( $Cm^{lib}$ ).

يُعرف السيمنتيت الحر بالنسبة لسبيكة فرط أوتكتيكية ( الحالة العامة) بالمقدار التالي:

$$Cm^{lib} = Cm^I + Cm^{II} + Cm^{III} = 0.40$$

و يمكن إستنتاج قيمته من العبارة التالية:

$$0.4 = Cm^{tot} - Cm^{eut} - Cm^{eut} Cm^{lib} \quad 1$$

حيث يُحسب السيمنتيت الكلي ( $Cm^{tot}$ ) عند درجة الحرارة العادية بدلالة  $Y$  ( بفرض أنه لا توجد ذوبانية للكربون في الحديد  $\alpha$  عند درجة الحرارة العادية ). لنحدد مراحل الحساب:

أولاً: يُحسب  $Cm^I$  عند  $1148^\circ C + \epsilon$  و تُقدر قيمته بدلالة  $y$  ب:

$$Cm^I = \frac{y - 4.3}{6.69 - 4.3}$$

ثانياً: يُحسب  $Cm^{eut}$  بدلالة  $y$  عند  $1148^\circ C - \epsilon$  من العلاقة التالية:

$$Cm^{eut} = \frac{y - 2.11}{6.69 - 2.11} - \frac{y - 4.3}{6.69 - 4.3} \quad 2$$

ثالثاً: يُحسب  $Cm^{eut'}$  عند  $727^\circ C - \epsilon$  و تُقدر قيمته بدلالة  $y$  ب:

$$Cm^{eut'} = \frac{y - 0.02}{6.69 - 0.02} - \frac{y - 0.77}{6.69 - 0.77} \quad 3$$

أخيراً تُعوّض العلاقاتان 2 و 3 في العلاقة 1 نجد قيمة المجهول الوحيد  $y$  و هو من رتبة 5.08 إذن تركيز السبيكة من الكربون ( الفرط أوتكتيكية ) هو:

$$y = 5.08\% C$$

3- يمكن حساب نسبة الفريت (F) وكذلك نسبة  $Cm^{tot}$  في هذه السبيكة و عند درجة الحرارة العادية من العبارة التالية:

$$F = \frac{6.69 - 5.08}{6.69} = 24\%$$

$$Cm^{tot} = 76\%$$

#### حل التمرين 4

1- لحساب نسبة الكربون في السبيكة هبط أوتكتيكية  $x$  و التي تحتوي على 50% من الأوتكتيك، نعتمد على قاعدة الذراع فنجد أن:

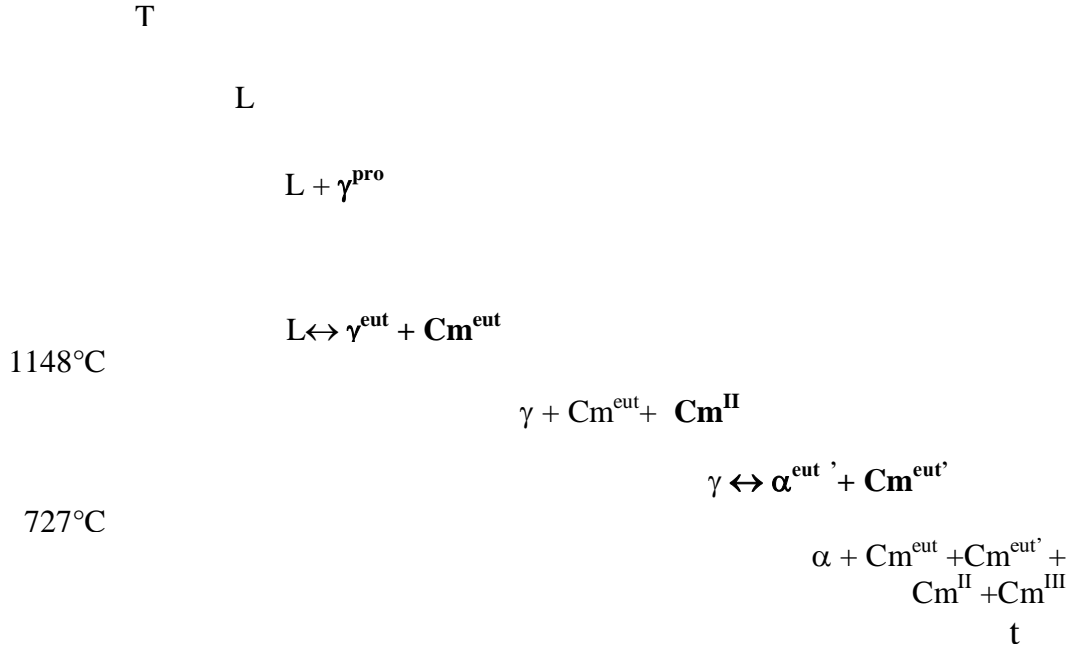
$$Eut = \frac{x - 2.11}{4.3 - 2.11} = 0.5$$

و منه:

$$x = 3.20\% C$$

2- يوضح الشكل 3 منحنى التبريد:

يُبين منحنى التحليل الحراري منحنى تبريد السبيكة و هو تغير درجة الحرارة بدلالة الزمن . يمكن ملاحظة ترسب طور جديد و هو الأوستنيت على حساب السائل أعلي  $1148^{\circ}\text{C}$  . تمثل درجة الحرارة هذه درجة حرارة التفاعل الأوتكتيكي (الذي يظهر على المنحنى على شكل مسطح). بعد فترة زمنية يتم إستهلاك كل السائل الأوتكتيكي و بعدها تنخفض درجة الحرارة ليبدأ ترسب السيمنتيت الثانوي، بيتوقف هذا الترسيب عند  $727^{\circ}\text{C}$  . درجة الحرارة هذه هي درجة حرارة التفاعل الأوتكتويدي حيث يتحول عندها الأوستنيت إلى فريت و سيمنتيت أوتكتويدين . و مع إنخفاض درجة الحرارة يمكن للسيمنتيت الثلاثي (إن وُجد) أن يترسب، لكن لا يمكن ملاحظة ترسيبه على منحنى التبريد.



شكل 3

Eut

$\gamma^{\text{pro}}$

3- يمثل الشكل 4 البنية المجهرية للسبيكة عند

$727^{\circ}\text{C} + \epsilon$ ، تتكون البنية المجهرية عند درجة

الحرارة هذه من:

$\text{Cm}^{\text{II}}$

- الأستنتيت بنوعيه الأستنتيت الذي ترسب قبل

الأوتكتيك ( $\gamma^{pro}$ ) و تظهر على شكل  
 تفرعات شجرية و الأوستنيت الأوتكتيكي ( $\gamma^{eut}$ )  
 متناوبة مع السيمنتيت الأوتكتيكي ( $Cm^{eut}$ ).  
 - السيمنتيت بنوعيه السيمنتيت الأوتكتيكي ( $Cm^{eut}$ ) الذي ترسب عند  $1148^\circ C$  و يبدو  
 كرقائق متناوبة مع الأستيت الأوتكتيكي و السيمنتيت الأثنوي ( $Cm^{II}$ ) الذي ترسب  
 بين المسطحين (أي بين  $1148^\circ C$  و  $727^\circ C$ ) على شكل ترسبات تتوضع على رقائق  
 السيمنتيت الرقائق.

4- أنواع السيمنتيت الحر و مقدارها في هذه السبكة عند درجة الحرارة العادية. يوجد نوعان  
 من السيمنتيت الحر، السيمنتيت الحر الثانوي و الثلاثي.

- حساب السيمنتيت الحر و هو مجموع السيمنتيت الثانوي و الثلاثي فقط:  
 يُحسب السيمنتيت الثانوي بين المسطحين  $1148^\circ C$  و  $727^\circ C$  و يُقدر ب:

$$Cm^{II} = \frac{3.2 - 0.77}{6.69 - 0.77} - \frac{3.2 - 2.11}{6.69 - 2.11} = 17.2\%$$

و يمكن أن نستنتج نسبة السيمنتيت الأوتكتيكي من:

$$Cm^{eut} = \frac{3.2 - 2.11}{6.69 - 2.11} = 23.8\%$$

و يمكن أن نستنتج كذلك نسبة السيمنتيت الأوتكتويدي من:

$$Cm^{eut'} = \frac{3.2 - 0.02}{6.69 - 0.02} - \frac{3.2 - 0.77}{6.69 - 0.77} = 6.7\%$$

يُحسب السيمنتيت الثلاثي بين المسطح  $727^\circ C$  و  $25^\circ C$  و يُقدر ب:

$$Cm^{III} = \frac{3.2}{6.69} - \frac{3.2 - 0.02}{6.69 - 0.02} = 0.13\%$$

تُقدر نسبة السيمنتيت الحر بالمقدار:

$$Cm^{lib} = 0.172 + 0.0013 = 17.33\%$$

5- تُقدر نسبة الفريت و السيمنتيت عند درجة الحرارة العادية ( بفرض أن ذوبانية الكربون في  
 الحديد معدومة) ب:

$$Cm^{tot} = \frac{3.2}{6.69} = 47.8\%$$

$$F = 52.2\%$$

و حيث أن السيمنتيت يحتوي على C 6.69% وزنا فإن الكربون يتوزع في مختلف أنواع السيمنتيت كما يلي:

$$Cm^{eut} = 0.238 * 0.0669 = 1.59\%$$

$$Cm^{II} = 0.172 * 0.0669 = 1.15\%$$

$$= 0.067 * 0.0669 \cong 0.45\% Cm^{eut}$$

$$Cm^{III} = 0.0013 * 0.0669 = 0.01\%$$

من الواضح جدا أن مجموع الكربون في كل أنواع السيمنتيت يعطي نسبة الكربون في السبيكة و الذي تم حسابه في السؤال الأول وهو C 3.2% وزنا.

### التمرين 5

- المطلوب حساب نسبة الفريت ( $X_F$ ) و السيمنتيت ( $X_{Fe3C}$ ) في البرليت.

يُعبّر عن الكتلة الحجمية للبرليت  $\rho_p$  ب:

$$\rho_{Fe3C} = X_{Fe} \cdot \rho_{Fe} + X_C \cdot \rho_C$$

نعلم أن التركيز الوزني للكربون ( $X_C$ ) و للحديد النقي ( $X_{Fe}$ ) عند درجة الحرارة العادية هما بالتقريب على التوالي 0.067 و 0.933. المجهول في العبارة السابقة هو  $\rho_C$  بالتعويض نجد:

$$\rho_C = 12.05 \text{ Mg.m}^{-3}$$

**من جهة أخرى لدينا العبارة التالية:**

$$\rho_p = X_{Fe} \cdot \rho_{Fe} + X_C \cdot \rho_C$$

و بالتعويض نجد:

$$\rho_p = 7.90 \text{ Mg.m}^{-3}$$

من جهة أخرى لدينا:

$$\rho_p = X_\alpha \cdot \rho_\alpha + X_{Fe3C} \cdot \rho_{Fe3C}$$

حيث عند درجة الحرارة العادية نعتبر أن ذوبانية الكربون في الحديد ضئيلة جدا و منه:

$$\rho_\alpha = \rho_{Fe}$$

و حيث أن

$$X_{Fe3C} = 1 - X_\alpha$$

بالتعويض نجد:

$$X_\alpha = 88.9\% , X_{Fe3C} = 11.1\%$$

## تمارين إضافية

### تمرين 1

عرف المصطلحات التالية:

الفولاذ، الحديد الزهر، الفريت (F)، الأستيت (A)، البرليت (P)، السيمنتيت ( $Fe_3C$ ).

### تمرين 2

نعتبر السبائك Fe-C في بيان الاتزان Fe- $Fe_3C$ .

- 1- صنف السبائك التي تحتوي على 5% و 25% و 50% و 70% وزنا من  $Fe_3C$ .
- 2- يتم تبريد هذه السبائك ابتداءً من  $T=1300^\circ C$ . أعط منحنيات تبريد كل سبيكة وفق بيان الإتزان. حدد مختلف الأطوار الناتجة عن عملية التبريد في جميع مراحلها.
- 3- أحسب كمية مختلف المكونات البنيوية لكل سبيكة عند  $T=900^\circ C$ . أعط البنية المجهرية لكل سبيكة عند درجة الحرارة العادية. قارن بين مختلف البنى المجهرية. علل أسباب ظهور هذه الاختلافات و كيف تتم آلية ترسب مختلف الأطوار.

### تمرين 3

- 1- تحتوي سبيكة على 40% من البرليت و 60% من الفريت. ما هو تركيز الكربون و  $Fe_3C$ .
- 2- تحتوي سبيكة Fe-C على 90% من البرليت. ما هو تركيز الكربون في هذه السبيكة.
- 3- إذا علمت أن الكتلة الحجمية للفريت و البرليت هي  $7.86g/cm^3$  و  $7.83g/cm^3$  على الترتيب أستنتج الكتلة الحجمية للسمنتيت.

### تمرين 4

- تحتوي سبيكة Fe-C على 30% من السيمنتيت الأولي. تُبرد وفق بيان الإتزان Fe- $Fe_3C$ .
- 1- حدد موضع هذه السبيكة على بيان الإتزان. ماهي نسبة الأوتكتيك في هذه السبيكة.
  - 2- ما هو تركيز الكربون في سبيكة ثانية لها نفس نسبة الأوتكتيك للسبيكة الأولى.
  - 3- أعط البنية المجهرية للسبيكتين. وضح الاختلاف بينهما.



4- نفس الأسئلة السابقة لسبيكة تحتوي على C % 2.8 وزنا.

## تمرين 5

نعتبر الجملة Fe-C.

- 1- أعط الشكل العام لبيان الإتزان ( الشبه مستقر ) المختصر Fe-Fe<sub>3</sub>C مع العلم أن :  
المسطح الأوتكتيكي يقع عند 1148°C و المسطح الأوتكتويدي يقع عند 727°C .
  - 2- ماهو تركيز الكربون في سبيكة تحتوي على 60% من السيمنتيت عند 700°C . حدد موضعها على بيان الإتزان.
  - 3- أرسم منحنى تبريد هذه السبيكة مع تحديد مختلف التحولات.
  - 4- أدرس تغير البنية المجهرية من الطور السائل إلى 700°C . حدد بدقة توزيع 60% من السيمنتيت بين مختلف الأطوار . هل يوجد أنواع أخرى من السيمنتيت التي لا تظهر في هذه السبيكة . هل يوجد فولاذ يحتوي على نفس نسبة السيمنتيت الأوتكتيكي .
  - 5- أحسب كتلة الأطوار الموجودة عند المسطحات.
  - 6- أرسم منحنى تغير الطاقة الحرة للخلط عند 1200°C .
- تُعطى:  $T_{Fe} = 1534^\circ C$  ,  $M_C = 12$  ,  $M_{Fe} = 56$

## تمرين 6

- نعتبر سبيكتين تحتويان على 20% Fe<sub>3</sub>C و 5% Fe<sub>3</sub>C .
- 1- أعط بيان الإتزان Fe-Fe<sub>3</sub>C حدد موضع السبيكتين على بيان الإتزان.
  - 2- أ حسب السيمنتيت الأوتكتويدي للسبيكتين وأعط البنية المجهرية للسبيكتين عند درجة الحرارة العادية. وحدد مصدر الاختلاف بينهما.

## الإنتشار فى البلورات

### ملخص

#### 1- آليات الإنتشار المجهرية:

- يوجد عدد من آليات الإنتشار التي تشرح حركة الأيونات ( الذرات ) على المستوى البلوري. تتميز هذه الآليات بأنثالبي نشاط يرتبط أساسا بقوى التصادم بين الأيونات و من بينها:
- آلية التبادل المباشر

- آلية الإنتشار الإنغراسي ( البيني )

- آلية الإنتشار الفجوي

2- معامل الإنتشار :

يُعطى معامل الإنتشار بدلالة درجة الحرارة بالعلاقة التالية:

$$D = D_0 \exp ( - \Delta H_D / RT )$$

**3- قانونا Fick :**

تعتبر معادلتا Fick من القوانين الجهرية التي تتحكم فى الإنتشار و بالاعتماد على ظواهر مماثلة مثل الناقلية الحرارية و الناقلية الكهربائية، تمكن Fick من الحصول على معادلتيه الأولى والثانية.

**معادلة Fick الأولى:**

لنعتبر آلية إنتشار فجوي وحيد الإتجاه ( وفق الإتجاه X ) فى محلول جامد ثنائي. تنص المعادلة الأولى على أن التدفق أو الفيض الصافى للمادة  $J_D$  عبر سطح معين ( S ) يساوي إلى:

$$J_D = - D \partial C / \partial x$$

D: معامل الإنتشار للنوع الذري المختار و هو معامل التناسب بين التدفق و تدرج التركيز.  
C: التركيز الذري ( أو الوزني أو عدد الذرات ) فى وحدة الحجم و وحدته  $\text{mol. Cm}^{-3}$  أو g.  $\text{Cm}^{-3}$

$J_D$ : التدفق الصافى للمادة و وحدته  $\text{mol. Cm}^{-2} . \text{S}^{-1}$  أو  $\text{g. Cm}^{-2} . \text{S}^{-1}$

**ملاحظة:**

تُعبّر المعادلة السابقة على إنتشار وحيد الإتجاه و تُعمم المعادلة فى ثلاثة إتجاهات كما يلي:

$$J = - D \text{grad } C$$

هذه هي الصيغة العامة لمعادلة Fick الأولى.

من الواضح أنه ليس من السهل قياس معامل الإنتشار من العلاقة السابقة لأنه يجب قياس كثافة التدفق و فى نفس الوقت تدرج التركيز.

**معادلة Fick الثانية:**

تعتمد هذه المعادلة على حفظ المادة ونفرض، للتبسيط، إنتشار وحيد الإتجاه، و تنص معادلة Fick الثانية ( على حفظ المادة) على:

$$\partial C / \partial x = - \partial J(x) / \partial t$$

$$\partial C / \partial t = \partial (D \partial C / \partial x) / \partial x$$

يكون معامل الإنتشار D فى حالة الإنتشار الكميائي تابعا للموضع x، و يتعلق كذلك بقوى التصادم بين الذرات لأنها تتغير مع الموضع و الجوار الأول للذرات حيث يتغير هذا الجوار من لحظة إلى أخرى عند إنتقال الذرات و بصورة مستمرة. و فى حالة ما إذا كان D ثابتا تصبح المعادلة الثانية ل Fick من الشكل:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2$$

و يعبر عن هذه المعادلة فى ثلاثة أبعاد ب:

$$\partial C / \partial t = D \nabla^2 C$$

#### 4- الإنتشار الكميائي:

يُعرف الإنتشار فى السبائك غير المتجانسة بالإنتشار الكميائي، يُحضر مزدوج إنتشار من معدنين مختلفين A و B فيكون التركيب الكميائي للمزدوج A / B متغيرا دائما مع x و t. يعتبر هذا النوع من الإنتشار، من الناحية العملية، أهم أنواع الإنتشار لكن تفسيره صعب و ذلك بسبب تغير العوامل الترموديناميكية للجملة مع التركيب الكميائي.

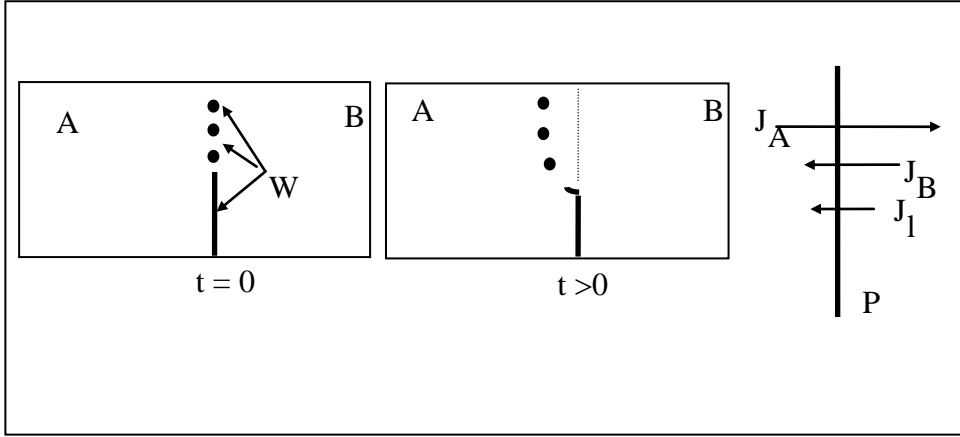
#### \* ظاهرة Kirkendall:

يُحضر مزدوج إنتشار A-B و يُوضع عند سطح التماس فى النصف السفلي بين A و B ورقة معدنية غالبا ما تكون من W أو معدن درجة حرارة إنصهاره عالية جدا، و يُوضع كذلك فى النصف العلوي من مستوي التماس أسلاك من W. يتمثل دور ورقة W فى :

- توقيف الإنتشار عبرها أى فى جزء من مزدوج الإنتشار.

- تكوين مبدأ ثابت بالنسبة لنهايتي العينة.

بعد تسخين المزوج عند درجة حرارة الإنتشار  $T_D$  ولمدة زمنية  $t$ ، لوحظ إنتقال أسلاك  $W$  باتجاه أحد أطراف مزوج الإنتشار. بينت التجارب أن مقدار إزاحة أسلاك  $W$  يتناسب مع  $\sqrt{t}$  وتُعرف هذه الظاهرة بظاهرة Kirkendall الشكل التالي .



#### تفسير الظاهرة :

لنفرض مثلاً أن  $D_A > D_B$  يكون لدينا وعبر كل المستويات الذرية  $|J_A| > |J_B|$  بمعنى آخر ينطلق من يسار المستوي  $P$  (مستوي Kirkendall) عدد من الأيونات نوع  $A$  أكبر من عدد الأيونات الواصلة إليه من اليمين من النوع  $B$  (الشكل 9)، مما يؤدي إلى زيادة عدد الذرات في جهة  $B$  (تراكم لإيونات  $A$  في جهة  $B$ ) وفي هذه الحالة لابد أن تتمدد منطقة  $B$  بالنسبة للمنطقة  $A$  (التي فقدت الكثير من الأيونات) و تتكمش هذه الاخيرة بمعنى تتقلص. يتم هذا بإزالة مستويات ذرية جديدة من جهة  $A$  و ظهور مستويات ذرية جديدة في جهة  $B$  أي أن هنالك إنتقال لمستويات ذرية من المعدن البطيء الإنتشار ( $B$ ) نحو المعدن السريع الإنتشار ( $A$ ) لذا تنزاح أسلاك  $W$  نحو  $A$ . يمكن التعبير عن هذه الظاهرة و بصورة مكافئة كما يلي:

يُوجد، وعند كل نقطة، تدفق صاف للأيونات نحو اليمين مقداره:

$$\Delta J = |J_A| - |J_B|$$

إذا كان عدد مواضع الشبكة البلورية محفوظاً فإنه لابد من وجود، وعند كل نقطة، تدفق للفجوات مساوياً إلى:

$$J_A + J_B + J_1 = 0 \quad \text{أو} \quad |J_1| = |J_A| - |J_B|$$

لهذه الظاهرة أهمية كبيرة لأنها توضح الدور الذي تلعبه الفجوات، حيث يظهر تأثيرها في تجمعها على شكل ثقب في جهة المعدن السريع الانتشار.

### \* تجربة DARKEN:

بينت الدراسات التجريبية بأن معادلتى Fick لا يمكن تطبيقهما بنجاح في كل الحالات و تصلحان فقط في المحاليل الصلبة الثنائية، بيد أنه يوجد العديد من المحاليل الصلبة والأطوار في حالة إتران و يكفى لتحقيق هذا الإتران أن يكون الجهد الكيميائي لكل عنصر في الأطوار متساويا.

قام DARKEN بلحم عينتين من الفولاذ لهما نفس التركيز من الكربون (C) و تختلفان في تركيز السيليسيوم (Si) (الشكل 10). وضع مزدوج الانتشار عند  $T = 1050^{\circ}\text{C}$  لمدة 13 يوما، فوجد بعد تحليل مقطع مزدوج الانتشار أن:

الكربون قد أنتشر من الجهة التي تحتوي على تركيز عال من Si إلى الجهة التي تحتوي على تركيز منخفض من Si. يلاحظ أن معادلتى Fick لا تتوقع إنتشار C و تتوقع إنتشار Si فقط. بمعنى آخر من المفروض أن لا يحدث إعادة توزيع C لأن تركيزه في جزئ مزدوج الانتشار نفسه.

يفسر DARKEN هذه النتيجة بأن القوة المحركة لإنتشار ال C هو التدرج في الجهد الكيميائي ل C في قطعتي المزدوج و السبب في ذلك يرجع إلى:

1	2	1	2
	%C		%C
	%Si		%Si
t = 0		t > 0	

يكون Si مع الأوستنيت ( $\gamma$ ) محلولاً صلباً إحلالياً بينما يعطى C محلولاً جامداً إنغراسياً، إذن ينتشر C بسرعة أعلى من سرعة إنتشار Si خلال التجربة بمعنى آخر وكأن Si يفتح الطريق أمام إنتشار الكربون.

يجب إذا إعادة تكوين قوانين الإنتشار دون إهمال الطاقة الحرة الجزئية المولية للمكونات و كذلك بأخذ بعين الإعتبار ظاهرة Kirkendall التي تهتم بإنتشار الفجوات، و بالتالى إستنتاج معامل

الإنتشار الكيميائي  $\tilde{D}$

## - حساب معامل الانتشار الكيميائي:

$$\tilde{D} = D_A X_B + D_B X_A$$

حيث:

$D_A$  و  $D_B$  معامل انتشار A و B على التوالي.  
 $X_A$  و  $X_B$  التركيز الذري ل A و B على التوالي.

### حساب سرعة إنتقال المعلم (السطح البيئي بين قطعتي المزدوج):

يُفرض أن الانتشار و حيد الإتجاه و الشبكة تبقى جامدة و لا تظهر ثقب فيها. يُعبر عن سرعة إنتقال المعلم V ب:

$$V = (D_A - D_B) \partial X_A / \partial x$$

### الانتشار وفق الدوائر القصيرة:

يعتمد الانتشار البلوري على العيوب النقطية مثل الفجوات و الفراغات البينية الإنغراسية، و يُعرف أو يُسمى بالانتشار الحجمي. بيد أنه وجد أن أجزاء أخرى من البلورة يمكنها أن تكون مسالك سهلة للانتشار و تعرف بالدوائر القصيرة للانتشار. إن وجود هذه المسالك ألقنوات يُسرّع من عملية الانتشار و يمتاز بطاقة إنتشار أقل من طاقة نشاط الانتشار الحجمي (الحبيبي). تتكون الدوائر القصيرة من كل مناطق الشبكة التي فقدت ترتيبها البلوري المثالي مثل حدود الحبيبات و الحدود السطحية و الإنخلاعات و السطوح الحرة.

## التمارين المقترحة

### تمرين 1

يُوجد عند سطح ساق حديدية ذرة كربون في 20 خلية أولية للحديد، و يُوجد علي بعد 1mm من السطح ذرة كربون في 30 خلية أولية. ما هو عدد ذرات الكربون المنتشرة عبر خلية أولية في

الدقيقة. إذا علمت أن معامل الانتشار هو  $D = 3 \cdot 10^{-7} \text{ Cm}^2 / \text{Sec}$  و أن  $a = 3.65 \text{ A}^\circ$  عند  $1000^\circ\text{C}$ .

## تمرين 2

تُعتبر طريقة إنتشار الشوائب في أنصاف النواقل مثل السيليسيوم (Si) من بين الطرق التي تعتمد عليها صناعة الترنزيستورات لتضخيم الإشارات الكهربائية. نعتبر قرصاً من Si سمكه 1mm و يحتوي على ذرة واحدة من الفوسفور (P) لكل  $10^7$  ذرة Si. يُعالج بحيث ينتشر به 400 ذرة من ال P في  $10^7$  ذرة Si عند السطح. المطلوب حساب تدرج التركيز ب:

- النسبة الذرية في m ( المتر ).
- عدد الذرات في وحدة الحجم في m.

مع العلم أن البعد البلوري ل Si ( DC) هو  $a = 5.4307 \text{ A}^\circ$ .

## تمرين 3

تُوضع عينة من الفولاذ في غاز مشبع بالسيمنتيت ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) عند درجة حرارة معين، إذا كانت  $C(x,t)$  هي دالة التركيز عند الموضع x من سطح التماس بين القطعة الفولاذية و الغاز خلال الزمن t و بفرض أن معامل إنتشار الكربون في الحديد (D) لا يتعلق بالتركيز و أن  $C(x,0) = C_0$  و  $C(0,t) = C_s$ . المطلوب: إيجاد ضمن هذه الشروط دالة التركيز  $C(x,t)$  بإستعمال متغير Gauchy وهو  $u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ .

## تمرين 4

سمحت كربنة قطعة فولاذ ( تحتوي على 0.1% C ) على تثبيت تركيز للكربون عند السطح يقدر ب 1% أحسب كمية الكربون المنتشرة بداخل الفولاذ خلال 10 ساعات في وحدة السطح  $\text{Cm}^2$  عند  $950^\circ\text{C}$ .

إذا علمت أن  $D = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Cm}^2/\text{s}$  ، و أن الكتلة الحجمية للكربون  $\rho = 7.8 \text{ g}/\text{Cm}^3$  بين بأنه من أجل  $(C-C_0) / (C_s-C_0) = 1/2$  تكون  $d = \sqrt{Dt}$  ، حيث d تمثل سمك السيمنتيت.

## تمرين 5

نعتبر أسطوانة من الفضة ( Ag ) طولها L و نصف قطرها r ( L >> r ). نضع على إحدى قاعدتيها طبقة رقيقة من نظير الفضة المشع  $Ag^{110}$ . نُسَخِّن هذه العينة عند درجة حرارة ثابتة لمدة زمنية t .

1 - أثبت أن معادلة التركيز في نقطة من العينة فاصلتها x هي من الشكل:

$$C(x,t) = ( M / \sqrt{\pi Dt} ) \exp ( - x^2 / 4Dt )$$

مع العلم أن M هي الكتلة المشعة المنتشرة عبر القاعدة، و بفرض أن الإنتشار يتم وفق الإتجاه X الموازي لمحور الأسطوانة و أن قياس المسافة x يتم بالنسبة للقاعدة التي تلقت العنصر النظير .

2 - بعد مدة زمنية تقدر ب 16 يوما من الإنتشار، تُقَطَّع العينة إلى شرائح رقيقة موازية للقاعدة التي تلقت العنصر النظير، ثم يقاس تركيز العنصر النظير في كل شريحة. أعطت القياسات النتائج التالية:

x ( $\mu\text{m}$ )	0	58	105	155	210	265.5	300	351	379	415
C(x)	370	340	310	240	180	115	84	49	35	22.5

المطلوب حساب معامل الإنتشار D (  $\text{cm}^2/\text{sec}$  ) لنظير الفضة.

## تمرين 6

نعتبر إنتشار وحيد الإتجاه ( OX ) لنظير الفضة (  $Ag^*$  ) في الفضة ( Ag ) نفرض أن الإنتشار يتم ، بصورة عامة، في منطقة من حدود الحبيبات

عرضها  $e = 5A^\circ$  و مركزها هو الحد الحبيبي

d

( يُفرض أن الحبيبات مكعبة الشكل (أنظر الشكل) .

e

1- ما هي مساحة سطح الحد الحبيبي

$S_{j,g}$  و مساحة سطح الحبيبة  $S_v$  التي

تعبرها الذرات عند الإنتشار .

2- أعط فيض المادة  $J_v$  و  $J_{j,g}$  الموافقة للإنتشار عبر حجم الحبيبة و الحد الحبيبي علي التوالي .

3- إذا فرضنا أن تدرج التركيز الحجمي يساوي تدرج التركيز عند حدود الحبيبات بين أن:

$$R = m_{j,g} / m_v = 2e D_{j,g} / D_v d$$

حيث أن:



- $m_v$  و  $m_{jg}$  هما كتلة المادة المنتشرة عبر حدود الحبيبات و عبر الحبيبات علي التوالي.
- $D_v$  و  $D_{jg}$  هما معامل الإنتشار لحدود الحبيبات و معامل الإنتشار الحجمي على التوالي.
- 4- أعط تقديرا عدديا ل  $D_{jg} / D_v$  عند  $927^\circ\text{C}$  و  $727^\circ\text{C}$  مع العلم أن:
- من أجل الحبيبة:  $Do = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ Cm}^2/\text{s}$  و  $\Delta H_D = 190 \text{ KJ/ mol}$
- من أجل حد الحبيبة:  $Do = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ Cm}^2/\text{s}$  و  $\Delta H_D = 90 \text{ KJ/ mol}$
- 5- إذا كان بُعد حدود الحبيبات من رتبة  $100\mu\text{m}$  هل يمكن ظهور الإنتشار عند حدود الحبيبات عند  $727^\circ\text{C}$  و  $927^\circ\text{C}$  ( نأخذ الخطأ التجريبي لقياس التركيز 5% ).

حل التمارين المقترحة

### حل التمرين 1

نحسب تركيز الكربون في وحدة الحجم عند السطح:

$$C_s = \frac{1}{20 \times (3.65 \times 10^{-8})^3} = 1.03 \times 10^{21} / \text{cm}^3$$

نحسب تركيز الكربون في وحدة الحجم على بعد 1mm:

$$C_1 = \frac{1}{30(3.65 \times 10^{-8})^3} = 0.68 \times 10^{21} / \text{cm}^3$$

يُعبّر عن الفيض الوحيد الاتجاه ب:

$$J_D = -D \frac{\Delta C}{\Delta X} = 1.05 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \text{ sec}$$

كل خلية أولية لها مساحة سطح تُقدّر ب:

$$S = (3.65 \times 10^{-8})^2$$

إذن يكون الفيض عبر خلية أولية و خلال دقيقة مساويا إلى:

$$J_{u.c} = 1.05 \times 10^{15} \times (3.65 \times 10^{-8})^2 \times 60$$

$$J_{u.c} \cong 84 \text{ ذرة / دقيقة}$$

## حل التمرين 2

يُعطى تدرج التركيز وحيد الإتجاه بالعلاقة التالية:

$$\overrightarrow{\text{grad}C} = \frac{\Delta C}{\Delta X} \rho$$

وتكون المسافة بين سطح القرص و وسطه:

$$\Delta X = 0.5 \text{ mm}$$

$$\Delta C = C_2 - C_1$$

$$\Delta C = 399 \times 10^{-7}$$

و بإعتبار أن بلورة Si هي بلورة ماسية و تحتوي على 8 ذرات في الحجم  $a^3$  ، يكون لدينا حجم الذرة:

$$V = \frac{a^3}{8} = 20.026 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

يكون الفرق في التركيز في وحدة الحجم مساويا إلى:

$$\Delta C = 1947.95 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$$

و منه نستنتج تدرج التركيز ب النسبة الذرية في m ( المتر )

$$\frac{\Delta C}{\Delta X} = \frac{399 \times 10^{-7}}{0.5 \times 10^{-3}} \cong 0.0399 m^{-1}$$

وكذلك نستنتج تدرج التركيز ب عدد الذرات في وحدة الحجم في m

$$\frac{\Delta C}{\Delta X} = \frac{1947.95 \times 10^{20}}{0.5 \times 10^{-3}} = 973.975 \times 10^{23} m^{-4}$$

### حل التمرين 3

إيجاد دالة التركيز  $C(x,t)$  بإستعمال متغير Gauchy وهو  $u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

يُعبّر عن معادلة Fick الثانية بالمعادلة التالية:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial C}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial u} \left( \frac{-u}{2t} \right)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 = \frac{1}{4Dt} \frac{\partial^2 C}{\partial u^2}$$

كما يلي: Fick و تصبح معادلة

$$\frac{-u}{2t} \times \frac{\partial C}{\partial u} = \frac{D}{4Dt} \frac{\partial^2 C}{\partial u^2}$$

$$\frac{\partial \left( \frac{\partial C}{\partial u} \right)}{\frac{\partial C}{\partial u}} = -2u \frac{\partial u}{\partial u}$$

نكامل:

$$\ln \frac{\partial C}{\partial u} = -(u)^2 + cst$$

$$\frac{\partial C}{\partial u} = A \exp(-u^2)$$

ومنه:

$$C(x,t) = A \int_0^u \exp(-u^2) du + B$$

نحقق الشروط الحدية:

$$\forall t; \quad x=0; \quad u=0; \quad C(0,t) = C_s = B$$

$$\forall x; t = 0; C(x,0) = C_0; u \rightarrow \infty$$

و نعلم أن:

$$\int_0^{\infty} \exp(-u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

إذن:

$$A = -2 \frac{C_s - C_0}{\sqrt{\pi}}$$

$$C(x,t) = C_s - \frac{2(C_s - C_0)}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-u^2) du = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

#### حل التمرين 4

لدينا من التمرين السابق

$$\frac{C(x,t) - C_s}{C_s - C_0} = -\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

تكون كثافة تدفق الكربون عند السطح ( $x=0$ ) مساوية إلى:

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \frac{\partial C}{\partial u} \Big|_{u=0}$$

$$\frac{\partial C}{\partial u} \Big|_{u=0} = -(C_s - C_0) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) \Big|_{u=0} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} (C_s - C_0)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{(C_s - C_0)}{\sqrt{\pi Dt}}$$

$$J_{x=0} = (C_s - C_0) \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

لنحسب كمية الكربون المنتشرة داخل الفولاذ (في وحدة السطح)  $m$ :

$$m = \int_0^t J dt = (C_s - C_0) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t t^{-\frac{1}{2}} dt$$

$$m = 2(C_s - C_0) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

نلاحظ أن كمية الكربون المنتشرة تتناسب طردياً مع  $\sqrt{t}$  وأن كمية الكربون يجب أن تكون كتلة الكربون في وحدة الحجم أي أن:

حيث  $\rho$  هي الكتلة الحجمية للكربون:

نجد بعد زمن  $t = 10$  h

$$m = 2.12 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-2}$$

من أجل:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = \frac{1}{2}$$

لدينا:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

ومنه:

و بإستعمال الجدول نجد أن:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5$$

هنا

$$x = d$$

إذن:

$$d = \sqrt{Dt}$$

و بعد 10 ساعات نجد سمك السيمنتيت:

$$d \cong 0.8 \text{ mm}$$

Ag\*

### حل التمرين 5

Ag Ag

1- يجب إثبات أن دالة التركيز من الشكل التالي:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

نلاحظ بأن معامل الإنتشار  $D$  لا يتعلق بالزمن  $t$  إذن يمكن أن نعبر عن دالة التركيز كما يلي:

$$C(x,t) = f(t) \exp[-g(t)x^2]$$

يجب أن نحسب  $f(t)$  و  $g(t)$ :

نشق دالة التركيز بالنسبة للزمن  $t$  مرة واحدة و مرتين بالنسبة للموضع  $x$  ثم نعوض في معادلة

Fick الثانية:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

نحصل على المعادلات التالية:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -2 D f(t) \times g(t) \quad 1$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -4D [g(t)]^2 \quad 2$$

من الشروط الابتدائية لدينا:

$$\forall x, t=0, C(x,0)=0$$

$$C(x,0) = f(0) \exp[-g(0)x^2] \approx 0$$

و هذا معناه إما  $f(0)=0$  و لم يُحدد من الشروط الابتدائية أو  $g(0)=\infty$  و هذا معناه أن دالة التركيز محدودة. و بعد تكامل المعادلة 1 و بعد التعويض و تكامل المعادلة 2 نجد:

$$f(t) = \frac{B}{\sqrt{t}} \quad \text{و} \quad g(t) = \frac{1}{4Dt}$$

تصبح دالة التركيز من الشكل:

$$C(x,t) = \frac{B}{\sqrt{t}} \times \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

لنحسب B، و باعتبار أنه لا يوجد ضياع للمادة و حيث أن دالة التركيز  $C(x,t)$  تمثل كتلة المادة في وحدة الحجم، إذن يُعبر عن كتلة المادة في وحدة السطح ب:

$$\int_0^{\infty} C(x,t) dx = M$$

و حيث أن:

$$\int_0^{\infty} \exp(u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$B = \frac{M}{\sqrt{\pi D}}$$

نعوض في معادلة التركيز فنجد:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

2- حساب معامل الانتشار  $D$  (  $\text{cm}^2/\text{sec}$  ) لنظير الفضة بعد 16 يوما من الانتشار.

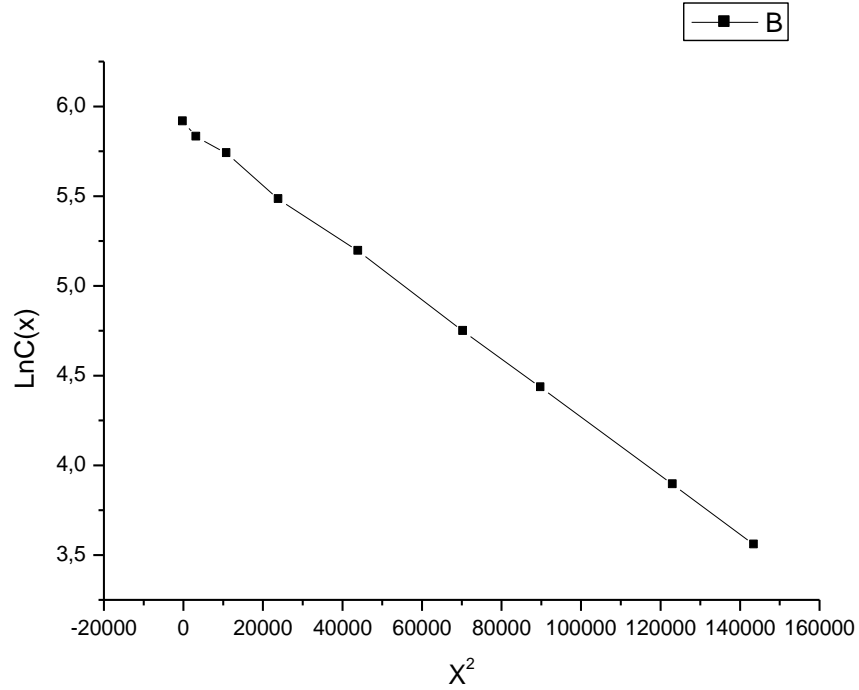
للحصول على معامل الانتشار نلاحظ أنه من الضروري إختيار السلم الذي يُعطي  $\ln[C(x,t)]$  بدلالة  $x^2$ ، إذن:

$$\ln C(x,t) = \ln \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} - \frac{x^2}{4Dt}$$

X ( $\mu\text{m}$ )	0	58	105	155	210	265.5	300
---------------------	---	----	-----	-----	-----	-------	-----

C(x)	370	340	310	240	180	115	84
X <sup>2</sup>	0	3364	11025	24025	44100	70490	90000
lnC(x)	5.913	5.828	5.736	5.480	5.192	4.745	4.431

X (μm)	351	379	415
C(x)	49	35	22.5
X <sup>2</sup>	123201	143641	172225
lnC(x)	3.891	3.555	3.113



ميل معادلة المستقيم هو  $\frac{-1}{4Dt}$  و يمكن الحصول عليه من البيان السابق. و بعد 16 يوما من الإنتشار نحسب معامل الإنتشار فنجد أن:

$$D \cong 1.1 \times 10^{-10} \text{ Cm}^2 / \text{s}$$

### حل التمرين 6

d -1 إذا أعتبرنا أنه لدينا N حبيبة مربعة و طول ضلعها d

e تكون مساحة سطح الحبيبة هو:

$$S_v = N \times \frac{d^2}{4}$$

إذا أعتبرنا أن عرض الحد الحبيبي e (ويشترك مع حبيبتين)

OX

تكون مساحة سطح الحد الحبيبي :

$$S_{j.g} = N \times \frac{e \cdot d}{2}$$

2- فيض المادة  $J_v$  و  $J_{j.g}$  الموافقة للإنتشار عبر حجم الحبيبة و الحد الحبيبي علي التوالي.

$$J_{j.g} = -D_{j.g} \frac{\partial C_{j.g}}{\partial x} \quad \text{و} \quad J_v = -D_v \frac{\partial C_v}{\partial x}$$

3- بفرض أن تدرج التركيز الحجمي يساوي تدرج التركيز عند حدود الحبيبات، تكون كتلة

المادة المنتشرة عبر حجم الحبيبة و عبر السطح الحبيبي مساوية إلى:

$$m_{j.g} = -D_{j.g} \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{j.g} \times S_{j.g} \times t \quad \text{و} \quad m_v = -D_v \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_v \times S_v \times t$$

$$R = \frac{m_{j.g}}{m_v} = \frac{D_{j.g}}{D_v} \cdot \frac{S_{j.g}}{S_v} = \frac{D_{j.g}}{D_v} \cdot \frac{2e}{d}$$

4- التقدير العددي ل  $\frac{D_{j.g}}{D_v}$  عند  $927^\circ\text{C}$  و  $727^\circ\text{C}$

$$\frac{D_{j.g}}{D_v} = \frac{D_{j.g}^0}{D_v^0} \times \exp\left(\frac{\Delta H_{j.g} - \Delta H_v}{RT}\right)$$

$$\left. \frac{D_{j.g}}{D_v} \right|_{1000K} = 33000 \quad \text{و} \quad \left. \frac{D_{j.g}}{D_v} \right|_{1200K} = 4500$$

5- إذا كان  $d = 100\mu\text{m}$  و  $e = 10A^\circ$  نجد أن:

$$R|_{1000K} \cong 33\% \quad \text{و} \quad R|_{1200K} \cong 4.5\%$$

من الواضح أنه يمكن للإنتشار الظهور عند حدود الحبيبات عند  $727^\circ\text{C}$  و لا يمكن ظهوره عند  $927^\circ\text{C}$  (باعتبار أن الخطأ التجريبي لقياس التركيز هو 5% أكبر من النتيجة).

## التمارين الإضافية

### تمرين 1

وُجد أن معامل إنتشار Al في Cu يساوي إلى  $2.5 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$  عند  $200^\circ\text{C}$  و  $3.1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$  عند  $500^\circ\text{C}$  المطلوب حساب طاقة الإنتشار ل Al في Cu.

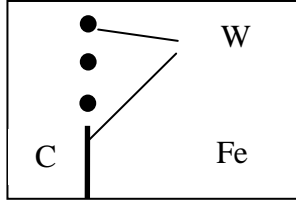


## تمرين 2

توافق النتائج التالية إنتشار العنصر A في بلورة العنصر B المطلوب حساب معامل الإنتشار عند  $800^{\circ}\text{C}$ .

T (K)	1380	1300	1250	1200
D (m <sup>2</sup> /s) 10 <sup>+15</sup>	31.1	7.1	4.1	1.74

## تمرين 3



- نُحَقِّق تجربة Kirkendall بإستعمال مزدوج .  
إنتشار مكون من الكربون النقي و الحديد النقي
- 1- هل يمكن لأسلاك W الإنتقال . علل إجابتك.
  - 2- هل تتكون ثقوب . علل إجابتك
  - 3- أعط الشكل العام لمنحنيات الإنتشار الممكنة.

## تمرين 4

- نُحَقِّق مزدوج إنتشار مكون من قطعة من الفضة النقية و أخرى من النحاس النقي . تُعْطَى قيمتا معاملي الإنتشار للعنصرين عند درجة حرارة  $750^{\circ}\text{C}$  ب:
- $$D_{\text{Ag}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ Cm}^2/\text{s} \quad D_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ Cm}^2/\text{s}$$
- 1- أعط عبارات تدفق ذرات Ag و ذرات Cu و كذلك الفجوات.
  - 2- أعط تفسيراً لإنتقال الحد الفاصل بين سطحي القطعتين . حدد إتجاه إنتقاله بفرض أن الفجوات لا تزول عند سطح المزدوج . ماذا يمكن ملاحظته بمنطقة الإنتشار .

## تمرين 5

نُعرض قطعة فولاذية تحتوي على 0.2% وزناً من الكربون للحصول على كربنة على بعد 0.3mm . تتم المعالجة عند  $1000^{\circ}\text{C}$  . يبين بيان الأطوار ل Fe-C بأن الحديد يمكنه أن يذوب في الحالة الصلبة 1.4% وزناً من الكربون كقيمة عظمى عند درجة الحرارة هذه . يسمح إنتشار الكربون في قطعة الفولاذ برفع نسبة الكربون عند السطح لتصل إلى 1.4% وزناً من الكربون .

يحقّق إنتشار الكربون فى الفولاذ القانون التالي:

$$C(x,t) = (C_s - C_o) \{ 1 - \text{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \} + C_o$$

$C(x,t)$ : تركيز الكربون على بعد  $x$  من السطح بعد زمن  $t$ .

$D$ : معامل إنتشار الكربون فى الفولاذ و هو يُقدر بـ  $m^2 s^{-1}$

$$D = 9.10^{-6} \exp(-125 \text{ KJ mol}^{-1} / RT)$$

$R$ : ثابت الغازات المثالية ويساوي  $8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T$ : درجة الحرارة.

المطلوب حساب المدة الزمنية اللازمة للكربنة ( $t$ ) على البعد  $0.3 \text{ mm}$  مع العلم أن تركيز الكربون هو  $0.5\%$  وزنا. تُعطى دالة الخطأ بالجدول التالي:

y	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
erf(y)	0	0.11	0.22	0.33	0.43	0.52	0.60	0.68	0.74	0.80	0.84	0.88	0.91

## تمرين 6

تؤدي عملية درفلة (سحب) الصفائح المعدنية و ظواهر الإنعزال الطفيف، في بعض الأحيان، إلى توزيع "جيبى" لعنصر ما عمودي على مستوى الصفيحة. يُعطى التباعد الكيميائي بالنسبة إلى التركيب الكيميائي المتوسط بالعلاقة التالية:

$$\Delta C(x,0) = \Delta C_M^0 \text{ Sin } \Pi x / \lambda$$

حيث  $\lambda$ : مقدار يمكن تحديده بإستعمال المجس الإلكتروني مثلاً.

نريد تخفيض التباعد الأعظمي لـ  $\Delta C_M$  بعملية تليدين عند درجة حرارة  $T$ . المطلوب حساب المدة الزمنية  $\tau$  للعملية بحيث يكون:

$$\Delta C_M^0 / \Delta C_M = f$$

## تمرين 7 (الإنتشار القطري في كرة):

بفرض أن معامل الإنتشار  $D$  ثابت المطلوب:

1- إعطاء معادلة Fick الثانية بحيث تمثل الدالة  $C(r,t)$  دالة التركيز على بعد  $r$  من مركز الكرة.

2- نعتبر الآن حالة ساكنة حيث لا تتعلق الدالة  $C$  بالزمن  $t$  أعط عبارة الدالة  $C(r)$ .

3- لنعبر كرة مجوفة. المطلوب حساب كمية المادة (m) المنتشرة عبر الكرة خلال الزمن t مع العلم أن:

$C_1$ : هو تركيز سطح الكرة الداخلي الذي نصف قطرها a.

$C_2$ : هو تركيز سطح الكرة الخارجي الذي نصف قطرها b.

### تمرين 8

نعتبر مزدوج إنتشار مكون من W النقي و سبيكة W و 1% ذريا من الثوريوم (Thorium). يُسخن المزدوج لعدة دقائق عند  $2000^\circ\text{C}$  فتكون نتيجة ذلك منطقة إنتشار سمكها 0.01cm. ما هو تدفق (فيض) ذرات Th إذا كان الإنتشار ناتج عن:

-إنتشار حجمي.

-إنتشار عند حدود الحبيبات.

-إنتشار سطحي.

مع العلم أن معامل إنتشار Th في W ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) هو:

-إنتشار حجمي.  $1.00 \cdot 10^{-4} \exp(-502.800 / RT)$

-إنتشار عند حدود الحبيبات.  $0.74 \cdot 10^{-4} \exp(-377.100 / RT)$

-إنتشار سطحي  $0.47 \cdot 10^{-4} \exp(-278.216 / RT)$

البعد البلوري ل W(CC)  $a = 3.165 \text{ \AA}$

### تمرين 9 ( تنقية المعادن بإستعمال المنطقة الذائبة):

يكون المعدن A مع المعدن B محلولاً جامداً (AB) ذي تركيز ضعيف جداً  $C_0$  ل B. تُصنع من هذه السبيكة أسطوانة طولها L.

تتمثل طريقة المنطقة الذائبة في إذابة منطقة واسعة، طولها l، ( أنظر الشكل ) و يتم تحريك هذه المنطقة الذائبة ببطئ شديد على إمتداد طول الاسطوانة. نقبل الفرضيات التالية:  
\* يبقى طول المنطقة الذائبة ثابتاً.

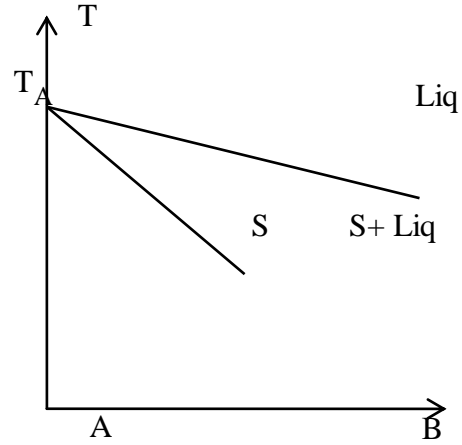
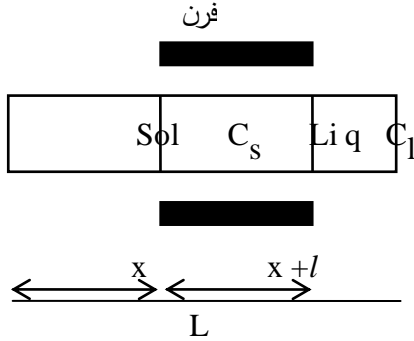
\* يكون الإنتشار في السائل مثالياً، بمعنى أن السائل متجانس و له تركيز  $C_L$ .

\* منحني السائل و الجامد عبارة عن مستقيمين بحيث تكون النسبة  $K = \frac{C_s}{C_L} < 1$  ثابتة.

1- بين بأن التركيز في المنطقة المتجمدة، و التي فاصلتها x، يُعطى بالعلاقة:

$$C_s = C_0 [1 + (K-1) e^{-\frac{Kx}{l}}]$$

من أجل  $0 < x < L-l$



- 2- مثل  $C_s / C_0$  بدلالة  $x / l$  عندما  $K=0.5$ . أشرح ماذا يحدث في الأجزاء الحدية للأسطوانة على طول  $2l$  حيث  $L = 20l$ . قارن هذه الحالة مع الحالتين  $K=0.2$  و  $K=0$ . ماذا يمكن قوله على فعالية هذه الطريقة الخاصة بالتقنية مع ربطها ببيان الإتزان.
- 3- تُحذف المنطقة ( التي يرتفع فيها تركيز الشائبة B ) عندما  $K=0.5$ . ماهو تركيز السبيكة بعد تجانس الأسطوانة. نحقق مرور ثان ماذا يحدث.

## التحولات الطورية

### ملخص

تعتمد أغلبية التحولات الطورية على ظاهرة الإنتشار من بينها التفاعلات الأوتكتويدية و تفاعلات الترسيب لتكوين أطوار جديدة. بيد أنه توجد تحولات طورية أخرى تعتمد على آلية القص مثل التحولات المارتنسيكية.

### التنوي:

يمكن تعريف التنوي خلال عملية التجميد بأنه تكوين بلورة صغيرة الحجم ( يُطلق عليه إسم نوي ) في الطورالسائل بحيث يمكنه النمو و لقد تم تقسيمه إلى نوعين التنوي المتجانس و غير المتجانس.

## 1- التئوي المتجانس:

نعتبر أن الطور  $\alpha$  طور متجانس، يُسخن إلى درجة حرارة  $T$  فيصبح غير مستقر ويبدأ في التحول إلى طور جديد  $\beta$ . بفرض أنه تكون نوي (جزئ) كروي نصف قطره  $r$ ، يحدث تغير في الطاقة الحرة للجلمة ( $\Delta G$ ) و كذلك في الطاقة الحرة الحجمية ( $\Delta G_V = G_\beta - G_\alpha$ ) و التي تعبر عن القوة المحركة للتفاعل  $\alpha \rightarrow \beta$  فعندما :

$r < r^*$ : يكون ظهور النوي  $\beta$  مرفوقا بإرتفاع في الطاقة الحرة و بالتالي فإن النوي يزول.  
 $r > r^*$ : يكون ظهور النوي  $\beta$  مرفوقا بإنخفاض في الطاقة الحرة و بالتالي فإن النوي يبقى مستقرا.

إن مصدر الطاقة اللازمة لتكوين أي للنوي هو مصدر حراري و يمكن تقدير نصف القطر الحرج  $r^*$  عندما:

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{r=r^*} = 0$$

ومنه

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}$$
$$r^* = -2\gamma / \Delta G_V$$

حيث  $\gamma$  هي الطاقة السطحية.

$\Delta G^*$  هي تغير الطاقة الحرة اللازمة لتكوين نوي له نصف قطر حرج و هي تعبر عن الحاجز الطاقوي لتكوين هذا النوي.

عند إتران الطورين أي عند  $T_{eq}$  يكون:

$$\Delta G_V = 0$$
$$r^* = -2\gamma \frac{T_{eq}}{\Delta H_V \Delta T}$$

يعبر عن  $\Delta T = T_{eq} - T$  بفرط التبريد (undercooling) عند التبريد أو ب  $\Delta T = T - T_{eq}$  عند التسخين. يُقدر التبريد المفرط خلال التئوي المتجانس ب:

$$\Delta T = 0.2T_m$$

حيث:

$T_m = T_{eq}$  هي درجة حرارة الإنصهار (أو التجميد).

T

يوضح الشكل المقابل منحنى تبريد  
عنصر نقي مع وجود التبريد المفرط  
لتحقيق التجميد التام للعنصر النقي.

## 2- التنوي غير المتجانس

يظهر التنوي المتجانس، عند تجميد المواد المنصهرة ( فقط في بعض التجارب المخبرية غير المتداولة ) حيث يُوفر الوعاء الذي يحتوي على سوائل المواد المنصهرة سطحاً حفازاً لتجميد المواد. تتكون المناطق المفضلة للتنوي غير المتجانس من كل المناطق التي فقدت إستمرارية ترتيبها البلوري حيث تكون طاقتها السطحية منخفضة ( و بالتالي فإن الحاجز الطاقوي يكون منخفضاً )، و تمتاز هذه العيوب بسرعة إنتشار الذرات إليها ومن أهمها:

- حدود الحبيبات و هي من بين أهم العيوب التي تلعب دوراً كبيراً في عملية التنوي.
- السطوح المتعددة الوجوه و السطوح بين الأطوار.
- الإنخلاءات المعزولة .
- عيوب التكديس و العيوب النقطية و تجموعاتها.

و مهما يكن موقع التنوي فلا بد، بصورة عامة، من إنخفاض درجة الحرارة لتحقيق التنوي غير المتجانس . تبقى كل العلاقات السابقة في شكلها العام سارية المفعول.

تُعطى الطاقة الحرة للحاجز الطاقوي بالعلاقة:

$$\Delta G^* = 16 \Pi \gamma^3 f(\theta) / 3 (\Delta G_V)^2$$

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 / 4$$

$\theta$ : زاوية الإلتحام بين مماس سطح النوي و مماس السطح الحفاز .  
عند مقارنة هذه العلاقة بالعلاقة المماثلة لها في حالة التنوي المتجانس، نلاحظ بأن طاقة الحاجز قد إنخفضت بمقدار يتعلق بزاوية الإلتحام  $\theta$  و هي تتغير من  $0^\circ$  إلى  $180^\circ$ . يكون التنوي غير المتجانس، من الناحية النظرية، جيداً إذا كانت  $\theta$  صغيرة جداً.

$$\Delta G^* = 0 \quad \theta = 0$$

بمعنى لا يوجد أي حاجز أمام التنوي و هي حالة كون السطح الحفاز هو بلورة الطور المتجمد نفسه و تظهر هذه الحالة نتيجة تجميد آن للسائل.

$$\Delta G^* \neq 0 \quad \theta = \Pi \quad \text{فإن}$$

هذه كذلك حالة التنوي المتجانس و هي حالة إنعدام مفعول السطح الحفاز .  
يجب الإشارة إلى أنه، من الناحية العملية، لا توجد أية نظرة واضحة، إلى حد الآن، لتحديد الزاوية  $\theta$  و كيف تتغير و ما هي العوامل التي تحدد قيمتها ( مثل النوعية الكيميائية للسطح الحفاز و نوعية الإرتباط بين السطح و النوي ).

### 3- سرعة التنوي:

يخضع عدد النويات التي لها نصف قطر أكبر من نصف القطر الحرج ( $n^*$ ) لقانون الصدفة و يُعبر عنه بدلالة درجة الحرارة بالعلاقة التالية:

$$n^* = S \exp ( - \Delta G^* / k T )$$

حيث:

S هو عدد مواقع التنوي.

تتعلق سرعة التنوي بعدد النويات التي لها طاقة كافية لكي تكون مستقرة و بسرعة إنتشارالذرات نحو النويات الأكثر إستقرارا أي ببسرعة إنتقال الذرات. إذن يُعبر عن سرعة التنوي بدلالة درجة الحرارة بالعلاقة التالية:

$$I=A \exp[ (- \Delta G_D - \Delta G^*)/ KT]$$

حيث:

A: ثابت يتعلق بعدد النويات و بتواتر الإهتزاز و بإحتمال قفز الذرات.

$\Delta G_D$ : تغير طاقة إنتشار الذرات.

تكون سرعة التنوي، بصورة عامة، عالية في التحول سائل - صلب و أقل منها في التحول صلب - صلب.

### 4- النمو:

يمثل النمو سرعة التحول بواسطة الإنتشار (أي يتم تحريضه حراريا ) و يتحدد نمو نوي مستقر أساسا بواسطة عاملين:

- سرعة إنتقال الذرات نحو السطح البيئي الفاصل بين الطور الأم و الطور الجديد.

- قدرة الذرات القادمة إجتياز السطح الفاصل بين الطور الجديد و الطور الأم.  
قد يكون أحدهما أسرع من الآخر و ذلك حسب مرحلة النمو.

### 5- التحولات الطورية بواسطة نظرية Avrami:

تخضع آلية التحولات الطورية ( سائل - جامد و جامد - جامد )، التي تعتمد على التتوي و النمو، بصورة عامة للقانون المقترح من طرف Avrami. يعبر هذا القانون على النسبة الحجمية للتحول الطوري ( f ) بدلالة الزمن ( t ) عند درجة حرارة ثابتة بالعلاقة التالية:

$$f = 1 - \exp[- (Kt)^n]$$

حيث:

n: يتغير مع نوع التحول .

K: يتغير مع درجة حرارة التحول.

## التمارين المقترحة

### تمرين 1

المطلوب حساب نصف القطر الحرج و كذلك عدد الذرات المكونة لنوي عند تجميد النطلس

النقي بفرض أن التتوي هو تتوي متجانس مع العلم أن :

$$\Delta H_V = -1628 \cdot 10^6 \text{ (Jm}^{-3}\text{)}$$

$$T_m = 1085^\circ\text{C}$$

$$\gamma = 177 \cdot 10^{-3} \text{ (Jm}^{-2}\text{)}$$

### تمرين 2



تم تجميد الفضة من الطور السائل و المطلوب حساب نصف القطر الحرج للنويات المترسبة و كذلك عددها عند 1000K حيث أن:

عدد مواقع التنوي في وحدة الحجم هو  $S = 10^{22} \text{ Cm}^{-3}$  . كيف يمكن أن نرفع من عدد النويات المترسبة لإتمام عملية التجميد مع العلم أن:

$$T_{eq} = 1234 \text{ K} \quad \text{و} \quad \rho = 10500 \text{ Kg /m}^3 \quad \text{و} \quad \gamma = 0.125 \text{ J/ m}^2 \quad \text{و} \quad \Delta H_v = -104500 \text{ J/Kg}$$

### تمرين 3

يُحقق، في بعض الأحيان، تطور تفاعل غير متجانس معادلة Johnson -Mehl

$$Y = 1 - \exp [ - ( Kt )^n ]$$

حيث Y: هي نسبة التحول الطوري.

K و n : ثابتان موجبان لتفاعل ثابت درجة الحرارة.

1- هل الثابت K هو ثابت سرعة.

2- نعتبر منحنيين من النوع  $Y = f(\text{Log}t)$  لقيمة واحدة ل K و لقيمتين مختلفتين ل n.

- هل لهذين المنحنيين نقطة مشتركة.

- هل للمنحنيين نقطة إنعطاف.

- نأخذ  $K = 0.1$  أرسم المنحني Y بدلالة  $\text{Log}t$  من أجل  $n = 1$  و  $n = 4$  مع إستعمال القيم

الموافقة ل  $t : 0.1, 1, 5, 10, 20$  ( يُعبر عن K و t بمقادير ما لكن بوحدات متناسقة ).

- عندما نغير قيمة K دون تغيير قيمة n كيف يمكن أن يكون موضع المنحنيات الجديدة

بالنسبة للمنحنيات السابقة.

3- يُمكن أن نتأكد من المعادلة السابقة و ذلك برسم مستقيم. ما هي الإحداثيات المختارة و ماذا

يمكن إستنتاجه.

## حل التمارين المقترحة

### حل التمرين 1

يُحسب التبريد المفرط لتنوي متجانس للنحاس النقي ، و يقدر ب:

$$\Delta T = 0.2T_m = 271.6 \text{ K}$$

يجب ملاحظة أن هذا التبريد المفرط لم يتم مشاهدته ضمن الشروط العادية لتجميد النحاس، و

يُقدر قياس التبريد المفرط الأعظمي للنحاس ب  $236^\circ\text{C}$

يُحسب نصف القطر الحرج من العلاقة التالية :

$$r^* = -2\gamma \frac{T_{eq}}{\Delta H_v \Delta T}$$

$$r^* = 10.85 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

حجم الخلية الأولية للنحاس يساوي:

$$V_{C.U} = a^3 = 47.24 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

و بفرض أن النوي كروي الشكل يكون حجمه مساويا إلى:

$$V_{r^*} = \frac{4\pi r^{*3}}{3} = 5347 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

و هكذا يمكن حساب عدد الخلايا الأولية المكونة للنوي الحرج:

$$N_{C.U} = \frac{5347 \cdot 10^{-30}}{47.24 \cdot 10^{-30}} = 113$$

و بإعتبار أن النحاس هو نوع CFC و أن كل خلية أولية تحتوي على 4 ذرات ، فإن عدد الذرات المكونة للنوي الحرج هو:

$$n = 4 \times 113 = 452$$

## حل التمرين 2

يُحسب نصف القطر الحرج لنوي الفضة المتجمدة بتطبيق العلاقة التالية :

$$r^* = -2\gamma \frac{T_{eq}}{\Delta H_v \Delta T} = \frac{2 \times 0.125 \times 1234}{104500 \times 10500 \times 234}$$

$$r^* = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

تُحسب الطاقة الحرة الحرجة اللازمة للتبوي المتجانس من العلاقة التالية:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \gamma^3 T_{eq}^2}{3 \Delta H_v^2 (T_{eq} - T)^2}$$

$$\Delta G^* = 7.5 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cong 4.7 \text{ eV}$$

يمكن أن نستنتج عدد النويات المترسبة من العلاقة التالية:

$$n^* = \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{K_B T}\right) \cong 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ germes/Cm}^3$$

لرفع عدد النويات لابد من خفض درجة حرارة التبريد.

## حل التمرين 3

يُحقق تطور تفاعل غير متجانس معادلة Johnson-Mehl

$$Y = 1 - \exp[-(Kt)^n]$$

1- نلاحظ من العلاقة السابقة أن الثابت K له أبعاد مقلوب الزمن  $[\text{sec}^{-1}]$  إذن فهو ليس بثابت سرعة.

2- نعتبر منحنيين من النوع  $Y = f(\text{Log} t)$  بقيمة واحدة ل K و لقيمتين مختلفتين ل n.

$$Y_1 = f(\ln t_1) , Y_2 = f(\ln t_2) , K = K_1 = K_2$$

- النقطة المشتركة للمنحنيين معناه:

$$Y_1 = Y_2 , t_1 = t_2 = t \Rightarrow \exp(-(K t_1)^{n_1}) = \exp(-(K t_2)^{n_2})$$

$$(K t)^{n_1} = (K t)^{n_2} \Rightarrow t^n = \frac{1}{K^n} , n = n_1 - n_2$$

و منه نستنتج أن النقطة المشتركة من أجل

$$t = \frac{1}{K}$$

نجد أن

$$Y = 1 - e^{-1} = 0.63$$

- للتأكد أن للمنحنيين نقطة إنعطاف نحسب المشتق الثاني:

$$Y - 1 = - \exp(-(Kt)^n)$$

$$\frac{dY}{dt} = n K^n t^{n-1} \exp(-(Kt)^n)$$

$$\frac{d^2Y}{dt^2} = 0 \Rightarrow n K^n t^{n-2} = \frac{n-1}{t^2}$$

$$(K t)^n = \frac{n-1}{n} \Rightarrow t = \frac{1}{K} \left(1 - \frac{1}{n}\right)^{1/n} \approx \frac{1}{K} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$$

من أجل  $Y_1$  و  $Y_2$  نجد أن نقطة الإنعطاف هي من أجل  $t_1$  و  $t_2$  على التوالي:

$$t_1 = \frac{1}{K} \left(1 - \frac{1}{n_1^2}\right) , t_2 = \frac{1}{K} \left(1 - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

نعلم أن زمن التحول قد يكون موجبا أو معدوما ولذا فإن:

$$n = 1 \Rightarrow t_1 = t_2 = 0 , Y = 0$$

و هذا يعني مباشرة قبل بداية التحول الطوري.

$$n > 1 , \frac{1}{n} < 1 , \frac{1}{n^2} \ll 1 , t_1 = t_2 \approx \frac{1}{K} = t , Y = 0.63$$

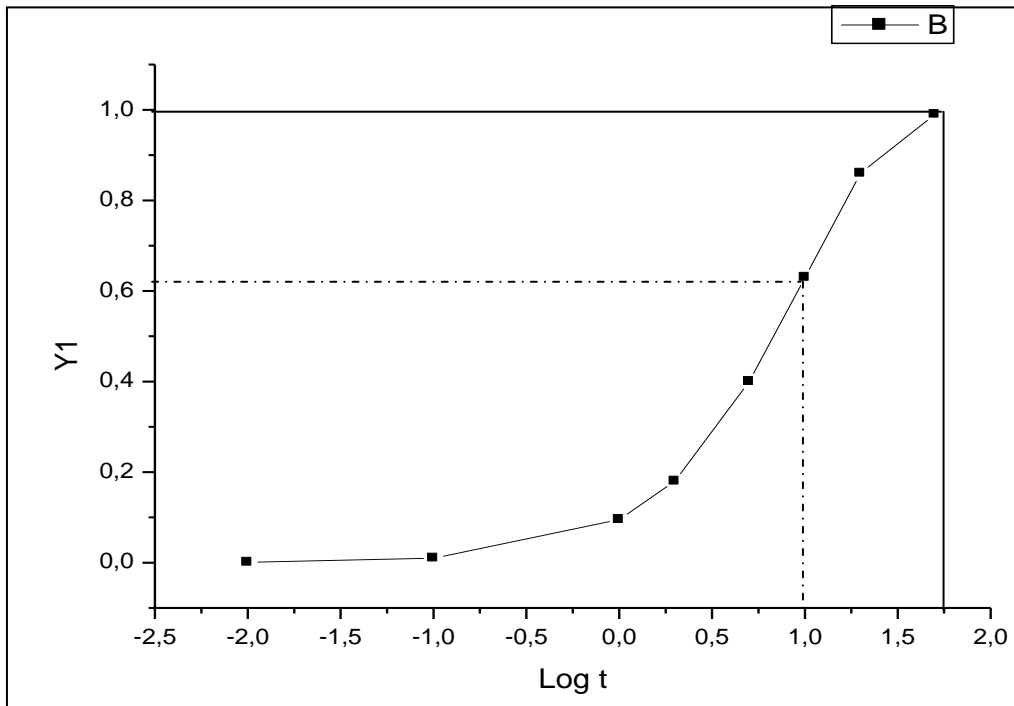
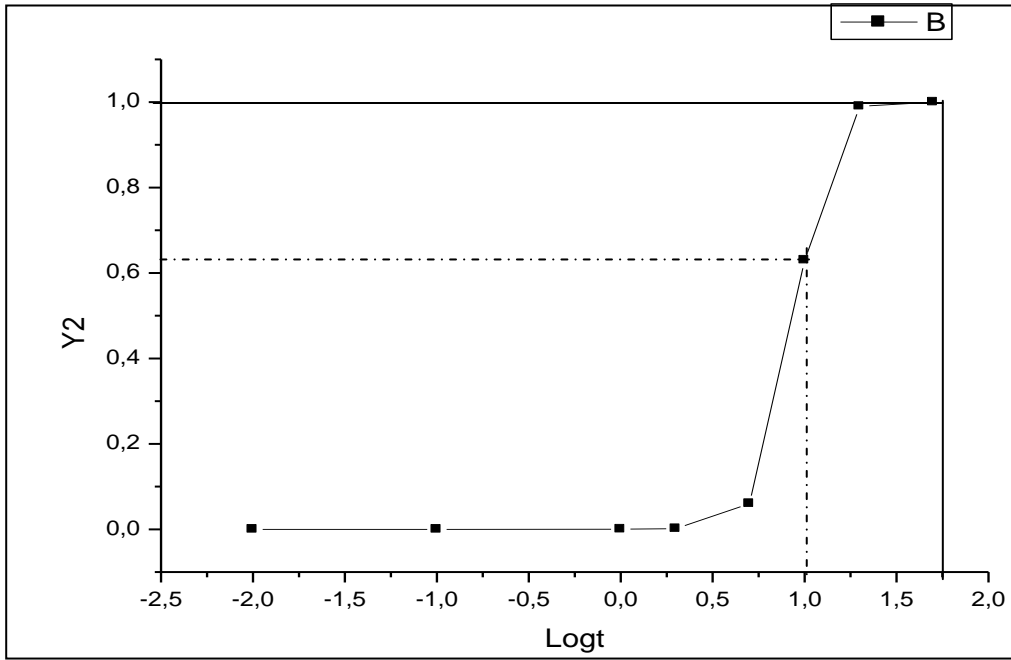
إذن في هذه الحالة نقطة الإنعطاف هي النقطة المشتركة بين المنحنيين حيث يقدر التحول الطوري ب 63%.

- نرسم المنحنيين Y بدلالة Log t من أجل  $K=0.1$  و كذلك  $n=1$  و  $n=4$

$$Y_1 = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{10}\right)^1\right) , \quad Y_2 = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{10}\right)^4\right)$$

t	Log t	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
0.01	-2	0.099 10 <sup>-2</sup>	0
0.1	-1	0.99 10 <sup>-2</sup>	0
1	0	9.5 10 <sup>-2</sup>	0.009 10 <sup>-2</sup>
2	0.3	18 10 <sup>-2</sup>	0.16 10 <sup>-2</sup>
5	0.7	40 10 <sup>-2</sup>	6 10 <sup>-2</sup>
10	1	63 10 <sup>-2</sup>	63 10 <sup>-2</sup>
20	1.30	86 10 <sup>-2</sup>	99 10 <sup>-2</sup>
50	1.70	99 10 <sup>-2</sup>	1

نلاحظ أن نقطة الإنعطاف للمنحنيين هي من أجل  $t = 10$  و  $Y = 63\%$   
- عندما نغير قيمة  $K$  دون تغيير قيمة  $n$  نلاحظ أن نقطة الإنعطاف ، و هي نقطة تقاطع المنحنيات، تتحدد دائما بقيمة  $K$  أي عندما  $t = 1/K$  و مهما تكن قيمة  $n$ . إذن تتغير المنحنيات بموازاة محور الزمن لقيمة واحدة ل  $n$ .



3- يُمكن أن نتأكد من المعادلة السابقة و ذلك برسم مستقيم  
 عندما نأخذ لوغارتيم طرفي المعادلة التالية:

$$Y = 1 - \exp[-(Kt)^n]$$

يكون لدينا:

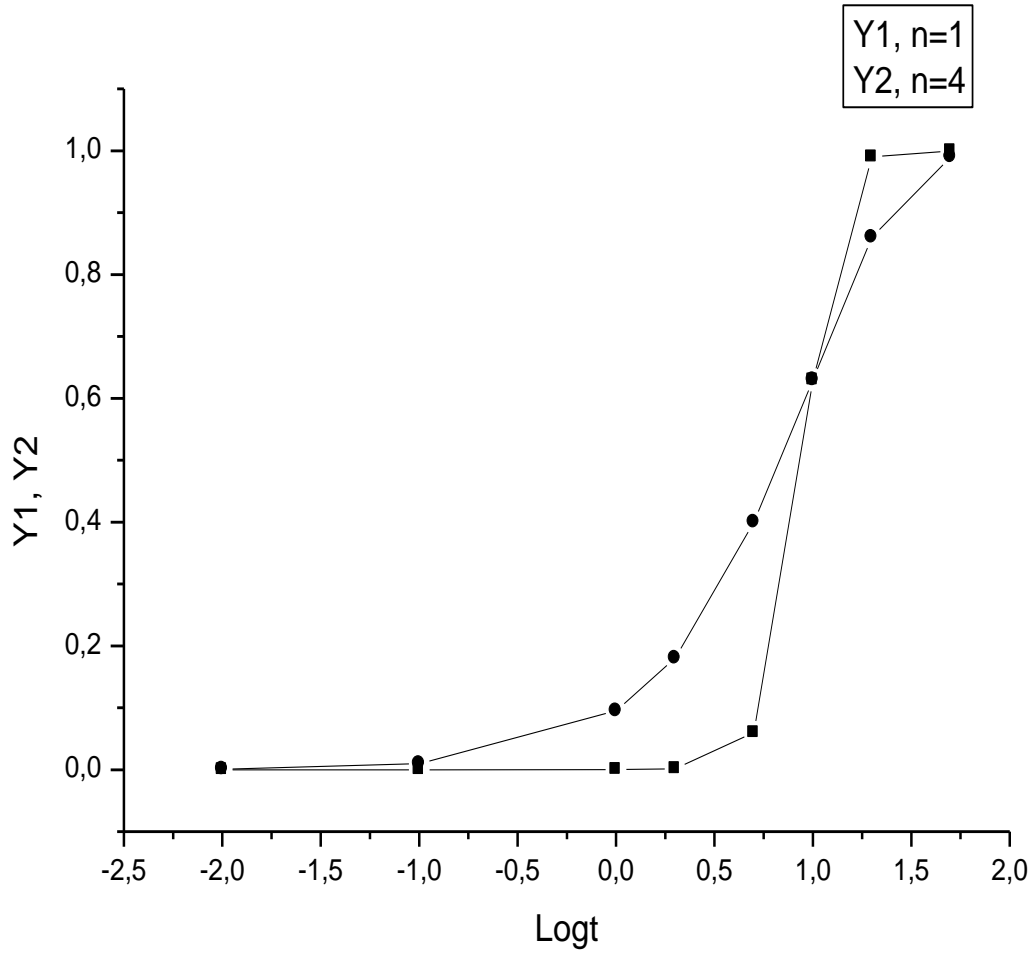
$$\ln(1-Y) = -(K t)^n = -K^n t^n$$

$$F = a t^n, \quad F = \ln(1-Y), \quad a = -K^n$$

$$\ln F = \ln a + n \ln t$$

$$Z = \beta + \alpha X, \quad Z = \ln F, \quad \beta = \ln a, \quad \alpha = n, \quad X = \ln t$$

- الإحداثيات المختارة هي Z بدلالة X و هي من الواضح أنها معادلة مستقيم و يمكن أن نستنتج أن n يحدد من ميل معادلة المستقيم كما يمكن أن نحسب مقدار K لكل تفاعل.



## التمارين الإضافية

### تمرين 1

لنعتبر تكوين طور ثاني (جديد)  $\beta$  نصف قطره  $r$  (بفرض أن النوي الجديد كروي الشكل) على حساب طور أول  $\alpha$  عند درجة حرارة  $T \leq T_{eq}$ . بفرض أن التئوي متجانس، يحدث تغير في الطاقة الحرة للجذلة مقدارها:

$$\Delta G = \Delta G_V \frac{4\pi r^3}{3} + 4\pi r^2 \gamma$$

حيث أن:

$\Delta G_V$  هي تغير الطاقة الحرة الحجمية للتحويل الطوري و هو دوما سالبا.

$\gamma$  هي الطاقة السطحية للسطح الفاصل بين الطورين.

المطلوب:

1- رسم منحنى تغير  $\Delta G$  بدلالة  $r$ .

2- بين بأنه يوجد حاجز طاقي  $\Delta G^*$  و نصف قطر حرج  $r^*$  للنوي المترسب مقدارهما:

$$\Delta G^* = 16\pi\gamma^3 / 3 (\Delta G_V)^2$$

$$r^* = -2\gamma / \Delta G_V$$

3- بين بأنه عند  $T_{eq}$  يكون:

$$r^* = -2\gamma \frac{T_{eq}}{\Delta H_V \Delta T}$$

### تمرين 2

يُعطى ، وبتقريب أولي، معامل التكافؤ  $P$  لتحول طوري محرض حراريا عند درجة حرارة  $T$  و لمدة زمنية  $t$  ب:

$$P = \left( \frac{1}{T} - \frac{2.3 R}{\Delta H^*} \log t \right)^{-1}$$

حيث  $\Delta H^*$  هو أنثابي الحاجز الطاقي.

تم تسخين فولاذ أوستنيتي عند درجة حرارة  $T = 825^\circ\text{C}$  لمدة زمنية تُقدر ب 01 ساعة فكان أنثابي الحاجز الطاقي  $\Delta H^* = 110 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  و مؤثرالتضخيم المتوسط لحجم

الحبيبات  $G = 9$ .

المطلوب حساب الزمن اللازم للتسخين عند  $T = 850^\circ\text{C}$  للحصول على نفس حجم الحبيبات السابق (أي  $G = 9$ ). مع العلم أن تضخيم حجم الحبيبات محرض حراريا و أن معامل التكافؤ هو نفسه لحجم حبيبي واحد.



**Références**

- 1- Traité de céramiques et Matériaux Minéraux**  
C.A Jouenne  
Editions Septima, Paris ,1990.
- 2- Métallurgie Physique**  
J. Barralis and G. Maeder  
Tome 1, **Métallurgie**, Collection ensam, Paris , 1982
- 3- Traité des Matériaux**  
W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli  
Tome1 « **Introduction à la Science des Matériaux** »  
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes,1995
- 4- Métallurgie**  
G.Chaussin, G. Hilly  
Tome1 « Alliages métalliques »  
2<sup>ième</sup> édition, DUNOD, 1976.
- 5- Metallurgy**  
**Examination papers**  
University of Manchester, Session 1987-88,.
- 6- Matériaux métalliques**  
**Travaux Dirigés**  
N.Bouaouadja  
OPU,Alger,1992.
- 7- Matériaux**  
M.F. Ashby , D.R.H. Jones  
Tome1 « Propriétés et applications »  
Tome2 « Microstructure et mise en forme »  
Dunod , Paris, 1991.
- 8- Précis de Métallographie**  
Léon Guillet  
Edition, Masson & Cie, Paris, 1958
- 9- Atlas of Microstructures of Industrial Alloys**  
Metals of Handbook A.S.M, volume 8  
8th Edition, 1973
- 10- Elément de métallurgie physique**  
Y.Adda -J.M. Dupouy- J. Philibert  
Tome 4 « **Diffusion Transformations** »  
INSTN, CEA ( Collection enseignement), 1990

**11- Mechanical Metallurgy**

George E. Dieter

4rd edition, Mc Graw-Hill, International Editions, 1986

**12- Métallurgie du minerai au matériau**

Jean Philibret A. Vignes, Y. Bréchet

P. Combrade.

MASSON, Paris, 1998.