

## الفصل الأول: مفاهيم عامة حول بيانات الاتزان

### 1. تمهيد:

معظم المعادن النقية و بسبب خصائصها الفيزيائية و الميكانيكية و الكيميائية يصعب إستعمالها في الصناعة إذ أن وجود نسبة ضئيلة جدا من الشوائب في المعدن النقي كافية لتغيير هاته الخصائص جذريا. ومنه يمكن القول أنه يكفي لتغيير بعض خواص المعادن النقية ادخال عناصر اخرى معدنية أو غير معدنية. و نقول في هذه الحالة انه لدينا سبيكة معدنية ويمكن التمييز بين المعادن و السبائك بالاعتماد على طرق تجريبية أبسطها التحليل الحراري. ويمكن لهذه السبائك ان تتشكل من عنصرين، 3 عناصر....، n عنصر.

و كل سبيكة يمكن أن تتواجد في حالات مختلفة : صلبة بلورية ( بنيات بلورية مختلفة، و أحيانا في حالة أمورفية)، سائلة أو غازية وهذه الحالات المختلفة توافق بدورها أطوار مختلفة و هاته الأخيرة تتغير بدلالة الشروط التي تتواجد فيها السبيكة. وتكون هذه الشروط عموما هي: مكونات السبيكة، درجة الحرارة، الضغط، ....

و ترموديناميكيا نستطيع أن نحدد كم طور يمكن أن تتواجد فيه السبيكة في شروط مثالية لحالة الاتزان. أي الحالة الأكثر إستقرارا . ونستطيع كذلك معرفة العلاقات بين هذه الأطوار والتحولات التي تطرأ عندما نغير في شروط الاتزان .

وتختار السبائك حسب خصائص المتعلقة بأربع عوامل:

- أ- التركيب الكيميائي: ويدرس بالتحليل الكيميائي.
- ب- المكونات الفيزيوكيميائية constitution physico-chimique: أي بمعنى عدد، طبيعة، مركب كيميائي، نسبة المكونات.
- ج- البنية المجهرية structure micrographique: نميز كذلك شكل، أبعاد، توجه، المكونات..،.

د- الحالة الميكانيكية état mécanique: والتي تميز بوجود الإجهادات الذاتية.

والدراسة الصناعية التامة لسبيكة ما تتطلب معرفة هذه العوامل الأربعة.

## 2. بيانات الإتزان:

تهتم أغلب فروع علوم المادة بدراسة إتزان الأطوار وتحولاتها عند درجات حرارة مختلفة، إن بيان الإتزان أو كذلك بيان الأطوار هو تمثيل بياني لمتغيرات ترموديناميكية عند حدوث إتزان أطوار جملة ضمن مجموعة من الشروط، ومن أهم بيانات الأطوار التي يتعامل معها علماء التعدين هي المخططات التي تربط درجة الحرارة بالتركيز.

تعتمد الدراسة الترموديناميكية على رسم أولاً، سلسلة من المنحنيات التي تمثل تغيرات الطاقة الحرة للخلط بدلالة التركيز لمختلف درجات الحرارة ثم مناقشة، عند كل درجة حرارة، التغيرات الطورية التي تحدث وتحديد تراكيز حدود الامتزاج الطوري ( المناطق ثنائية الطور). أخيراً نقل هذه التراكيز على بيان الاتزان الذي يربط تغير درجة الحرارة بتركيز الأطوار المتزنة .

### 1.2. قاعدة جيبس للأطوار :Relation de Gibbs

وتتكون كل جملة بصورة عامة، من عدد من الأجزاء مختلفة الخواص الكيميائية والفيزيائية ويكون كل جزء في حد ذاته متجانساً، أطلق Gibbs إسم -الأطوار- على هذه الأجزاء المتجانسة بمعنى آخر أن كل جملة تتكون من مجموعة أطوار مفصولة بحدود سطحية.

- كل سبيكة مكونة من  $C$  عنصر ، ومجموعة أطوار  $\varphi$  مفصولة بحدود سطحية ، بحيث كل من هذه الأطوار يعرف بالتركيز لـ  $C$  عنصر المختلفة. ولكن جمع هذه التراكيز لا يتعدى 100% (وزناً) أو 1 (مولياً) . إذن يمكن أن نختار لكل طور ( $C-1$ ) تركيز مستقل، والعنصر رقم  $C$  يوافق الحالة المكتملة لـ 100% أو 1.

- إذن عدد العوامل اللازمة لتحديد حالة السبيكة هو اذن :  $(C-1) \varphi$  ولكن بما أن التغير بين الأطوار يعطي علاقات بين التراكيز. من أجل تحقيق التوازن الترموديناميكي بين هذه الأطوار وكذلك من أجل كل سطح فاصل بين طورين مختلفين هناك أيضاً علاقة بين التراكيز لنفس المكون على جانبي السطح الفاصل أي  $C$  علاقة لكل حد سطحي.

اذن عدد المعاملات التي يمكن اختيارها لوصف السبيكة هي  $(\varphi-1)C$  في هذه الحالة وعموماً عدد المعاملات التي يمكن من خلالها إعطاء الوصف التام للجملة والمعرفة باسم عدد الدرجات الحرة (variance)  $v$  وهي:

$$V = \varphi(c - 1) + 1 + c(\varphi - 1)$$

$$= c + 1 - \varphi$$

وهذا كله باهمال دور الضغط واعتبار التجارب تتم عند الضغط العادي

إذن العلاقة العامة :

$$V_r = c + 1 - \varphi$$

ويدعى بـ : (la variante réduite)

وعند ادخال دور الضغط تصبح العلاقة :

$$V = c + 2 - \varphi$$

وهي قاعدة Gibbs للأطوار حيث :

C : عدد عناصر السبيكة .

2 : هو عدد عوامل الاتزان ، في هذه الحالة الضغط ودرجة الحرارة .

V : عدد درجات حرية الجملة عند الاتزان ، ويمكن تغييره دون أن ينتج عن تغيير في نوعية أطوار الجملة.

$\varphi$  : عدد الأطوار الموجودة في الجملة أي عدد الأجزاء المتجانسة للجملة.

**1.1.2. حالة معدن نقي:  $c=1$  ←  $v = 2 - \varphi \geq 0$  ←  $\varphi \leq 2$**  ، توجد حالتان:

(a) المعدن يوجد في حالة فيزيائية وحيدة صلبة أو سائلة  $\varphi=1$  ← و  $v = 1$  معنى هذا أنه

عند تغيير درجة الحرارة فقط لا يحدث تغيير في الحالة الفيزيائية للجسم النقي و يتحقق هذا إذا كانت درجة الحرارة أعلى أو أقل تماما من درجة إنصهار المعدن النقي.

(b) يوجد الجسم النقي على شكل مزيج طورى، بمعنى آخر جامد و سائل في حالة إتزان و

يتحقق هذا عند درجة حرارة الإنصهار تماما و هي ثابتة ومنه تصبح درجة الحرية  $v = 0$ .

معنى هذا لتحقيق الإتزان بين الطورين الصلب و السائل يجب أن تبقى درجة الحرارة ثابتة،

تتحقق هذه الظاهرة كذلك عند درجات حرارة التحولات التآصلية حيث يكون الطوران الجامدان

المختلفان في السبيكة البلورية في حالة الإتزان.

### 2.1.2. السبائك الثنائية:

عدد المكونات  $c = 0$  و تصبح قاعدة الأطوار  $v = 2 + 1 - \phi$  ←

$v = 3 - \phi$  و بإعتبار أن  $v \geq 0$  ←  $\phi \leq 3$ ، نميز ثلاث حالات:

$\phi = 3$  : يوجد ثلاث أطوار في حالة إتزان عند درجة حرارة ثابتة أي أنه لايمكن تغيير درجة الحرارة و هذا يمثل كل أنواع التفاعلات التي تتم عند المسطحات. يؤدي أي تغيير طفيف في درجة الحرارة إلى زوال أحد الأطوار.

### 3. تحديد نسبة الأطوار المتزنة:

تحدد نسبة الأطوار المتزنة بالإعتماد على قاعدتين أساسيتين: قاعدة الخط الأفقي و قاعدة الذراع.

1.3. قاعدة الذراع: في سبيكة ثنائي (c=2)، ثنائية الطور ( $\phi=2$ ) من الممكن حساب

النسب الكتلية الخاصة لكل طور:  $V_r = c + 1 - \phi = 2 + 1 - 2 = 1$

من أجل درجة حرارة معطاة، نفرض طورين  $\alpha$  و  $\beta$  بتركيز كتلية:  $c_A^\alpha$ ،  $c_A^\beta$  للعنصر A. حيث متوسط التركيز الكتلي للعنصر A في السبيكة هو  $c_A^0$ . إذا كانت كتل الطورين  $\alpha$  و  $\beta$  المكونة للسبيكة هي على الترتيب،  $m_\beta$ ،  $m_\alpha$ ، الكتلة الكلية M للسبيكة تساوي:  $M = m_\beta + m_\alpha$ ، كتلة العنصر A المتواجدة في الطور بكتلة  $m_\alpha c_A^\alpha$  و بتركيز  $c_A^\alpha$  هي:  $m_\alpha c_A^\alpha$  و نفس الشيء بالنسبة لكتلة العنصر A المتواجدة في  $\beta$  و بكتلة  $m_\beta$  هي:  $m_\beta c_A^\beta$

الكتلة M لكل السبيكة بتركيز كلي متوسط  $c_A^0$  تحتوي على كتلة للعنصر A تساوي:  $M c_A^0$ .

هذه الكتلة تتواجد في نفس الوقت في الطورين  $\alpha$  و  $\beta$ :

$$m_\alpha c_A^\alpha + m_\beta c_A^\beta = M c_A^0$$

من المعادلات السابقة نجد:

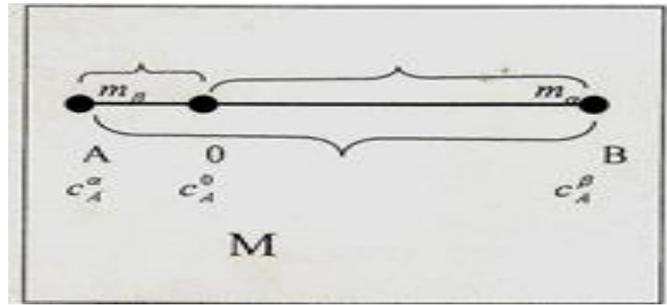
$$\frac{c_A^0 - c_A^\alpha}{c_A^\beta - c_A^\alpha} = \frac{m_\beta}{M} \quad \text{و} \quad \frac{c_A^\beta - c_A^0}{c_A^\beta - c_A^\alpha} = \frac{m_\alpha}{M}$$

هذه العلاقة تدل على أن الكتل الخاصة لكل طور  $\alpha$  و  $\beta$  تتناسب عكسيا مع وضعية النقطتين A, B الممثلتين للطورين بالنسبة لنقطة 0. كما هو موضح في الشكل (I-1)، حيث لدينا:

$$m_{\alpha} = \frac{OB}{AB} M, m_{\beta} = \frac{AO}{AB} M$$

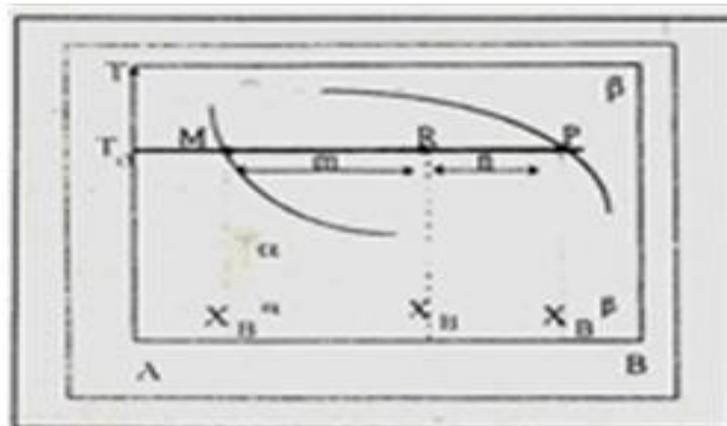
$$\text{أو: } \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} = \frac{OB}{OA}$$

و هي قاعدة الذراع أو تسمى كذلك كذلك قاعدة المستقيمين المعكوسين.



الشكل (1-1)

2.3. قاعدة الخط الأفقي: لنكن لدينا سبيكة ثنائية (A-B) تركيزها من B هو  $x_{\beta}$  و تتكون من خليط طوري  $\alpha$  و  $\beta$ . يتقاطع الخط الأفقي لدرجة حرارة  $T_0$  مع منحنى بيان الإتزان في النقطتين M و P. تحدد فاصلتا هاتين النقطتين تركيز العنصر B في الطور  $\alpha$  ( $x_{\beta}^{\alpha}$ ) و في الطور  $\beta$  ( $x_{\beta}^{\beta}$ )، على التوالي. بحيث تكون النقطة R المحدد لموضع السبيكة على بيان الإتزان محصورة بين M و P أي أن  $x_{\beta}^{\alpha} < x_{\beta} < x_{\beta}^{\beta}$ ، كما في الشكل (2-1):



الشكل (2-1)

#### 4. تحديد حالات الإتزان بإستعمال منحنيات الطاقة الحرة:

إن حالة إستقرار سبيكة تكافؤ طاقة حرة صغرى فمن أجل معرفة الحالات الترموديناميكية المستقر للسبائك الثنائي (معدنين A و B ) يجب معرفة تغير الطاقة الحرة لهذه السبائك بدلالة تركيزها و درجة الحرارة، و الحساب يكون مجدي من أجل محلول صلب إبدالي لعنصر B في معدن A ( و يبقى صالح كذلك لمحلول صلب إنغراسي)، حيث:

الأتاليبي:

$$H = \frac{1}{2} NZ \left[ XH_{AA} + (1-X)H_{BB} + 2X(1-x)(H_{AB} - \frac{H_{AA}+H_{BB}}{2}) \right] + \int_0^T C_p dT$$

الأتروبي:

$$S = NK \left[ XluX + (1-\alpha)lu(1-x) + \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \right]$$

حيث: N: عدد ذرات المحلول الصلب.

Z: عدد الجوار الأقرب.

X: عدد ذرات العنصر A بالنسبة للعدد الكلي ل (A+B) ( تركيز العنصر A المولي)

$H_{AA}$ : [J]: طاقة الربط بين ذرات العنصر A.

$H_{BB}$ : [J]: طاقة الربط بين ذرات العنصر B.

$H_{AB}$ : [J]: طاقة الربط بين ذرات العنصر A و العنصر B.

$C_p$ : [JK<sup>-1</sup>]: السعة الحرارية للمحلول الصلب (Capacité thermique)

T: [K]: درجة الحرارة.

K: ثابت Boltzman =  $1.38 * 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

حيث أن :  $G=H-TS$ : الطاقة الحرة.

-منحنيات تغير الطاقة الحرة G للمحلول الصلب (A-B) بدلالة التركيز X تتعلق بالحد:

$$V = H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2}$$

و نميز الحالات التالية:

أ-  $V \leq 0$ : منحني تغير الطاقة الحرة للمحلول الصلب بدلالة التركيز و في درجة حرارة معطاة يعطى بالشكل (3-1). حيث  $H_{AA} = H_{BB}$  (مهما تكون T).

ب-  $V \geq 0$ : هذا المنحني يكون له نفس الشكل السابق إذا كان  $\frac{KT}{ZV} < 0.5$ . في حالة .

$H_{AA} = H_{BB}$ . و لكن إذا كان  $\frac{KT}{ZV} > 0.5$ ، منحني الطاقة الحرة يأخذ الشكل (4-1).

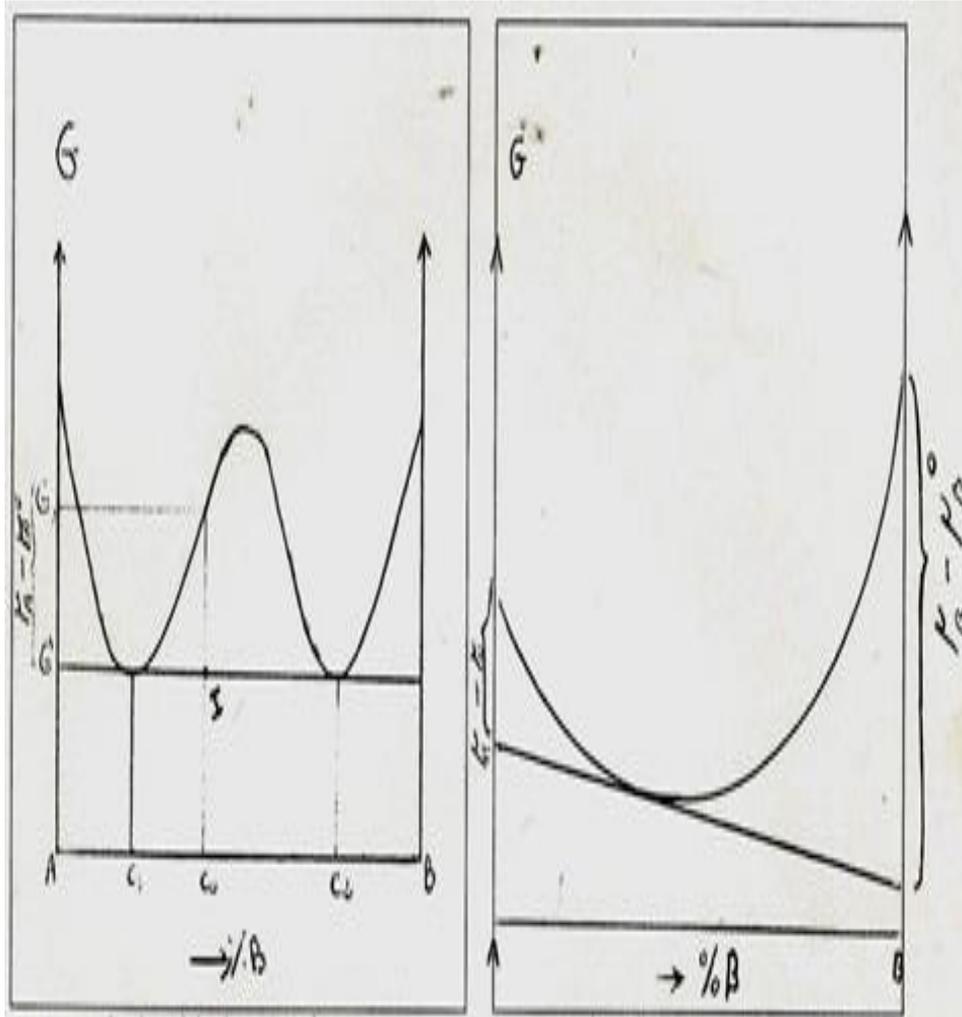
- في الحالة (أ)، كل سبيكة مهما تكن مكوناتها فهي تتواجد في الحالة المستقرة في شكل محلول جامد وحيد، المعني لا يمكن إيجاد طور أو مجموعة أطوار التي طاقتها الحرة أقل من الطاقة الحرة للمحلول الجامد.

- في حالة (ب) من الشكل: السبيكة متواجدة بين القمتين الحديتين  $c_0 < c_1 < c_2$  تتواجد في الحالة المستقرة في شكل مجموعة طورين مكونين من محاليل صلبة بتركيز  $c_1$  و  $c_2$ . هذه المجموعة تملك طاقة حرة 'G أصغر من  $G_0$  للطور الوحيد للمركب  $G_0$ . مجموعة الأطوار تعطي بالنقطة I التي تملك.

أقل قيمة ممكنة للطاقة الحرة. حيث أن تركيز كل طور يعرف بقاعدة الذراع السبائك ذات التركيز الأقل من  $c_1$  وأكبر من  $c_2$  تتواجد كما في الحالة الأولى في محلول صلب وحيد.

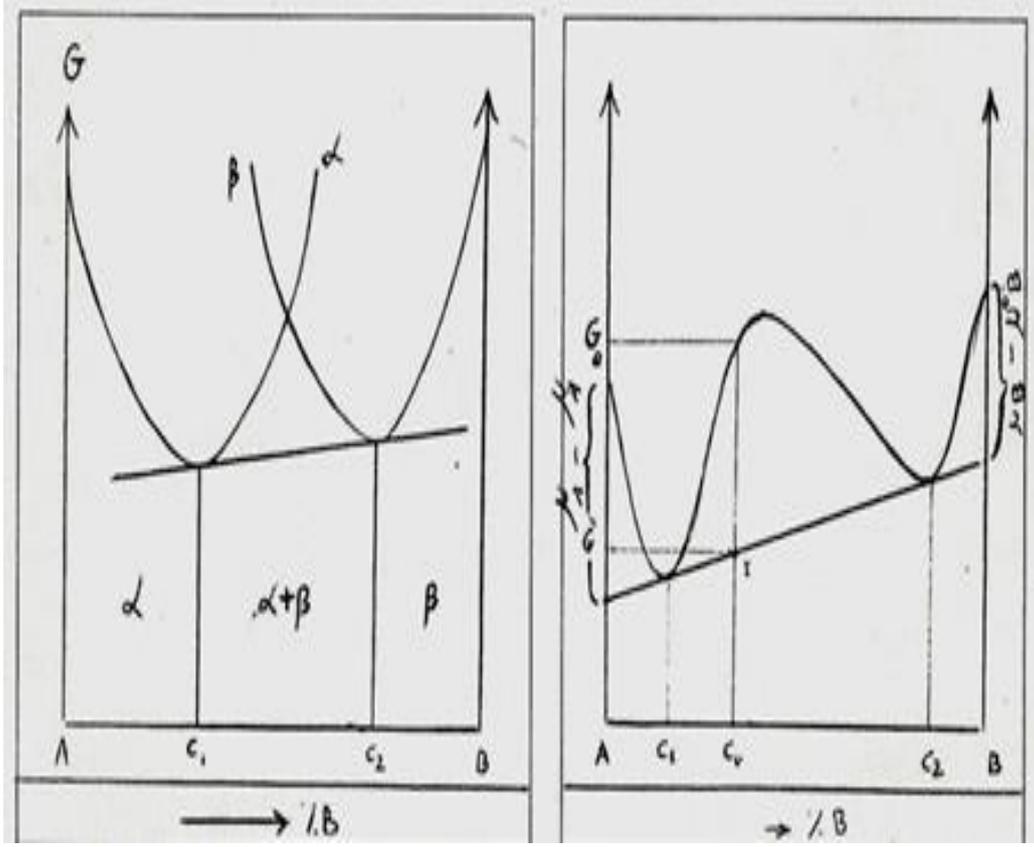
- إذن حالة التوازن للسبائك تتعلق بشكل منحني الطاقة الحرة.
- و هذا صالح في حالة معدنيين A و B يتبلوران في نظامين مختلفين  $\alpha$  و  $\beta$  كل طور يوافق منحني لطاقة حرة خاص شكل (5-1). و النقاط P و q تعرف بالمماس المشترك للمنحنين. وهما نعرفان مجالات تواجد حالات الإتران المختلفة.
- نفس الشيء في حالة سبيكة تمتلك ثلاث أطوار مختلفة، مثلا طورين صلبين  $\alpha$  و  $\beta$  و طور سائل كما في الشكل (6-1) و أيضا سبيكة تمتلك عدد كبير من الأطوار.

- ملاحظة: مماس منحنى الطاقة الحرة في الشكل (3-1) في نقطة معطاة يقطع محوري المعدنيين A و B (النقيين) في نقاط تعرف الكمون الكيميائي  $\mu_A$  و  $\mu_B$  للعنصرين A و B في المحلول الصلب الموافق لهاته النقطة.



الشكل (4-1)

الشكل (3-1)



الشكل (6-1)

الشكل (5-1)

## 5.. التحليل الترموديناميكي لرسم بيانات الأطوار

النتائج الترموديناميكية حول الإتزان بين الأطوار المبينة في الفقرة السابقة تسمح ببرهان أو إبراز الشكل و الهيئة الخاصة لحدود مجالات تواجد الأطوار المختلفة لسبيكة في حالة توازن و بالتالي تعريف رسم بيانات الأطوار. بحيث إن حالات التوازن تعرف من خلال منحنيات الكافة الحرة والمتعلقة عموما بدرجة الحرارة والمعامل  $V$ . أي قيم تتعلق بطاقات الربط بين مختلف الذرات  $H_{AB}$  أو بين ذرات نفس النوع  $H_{AA}$ ،  $H_{BB}$ .

- إذا كانت طاقة الربط  $H_{AB}$  بين ذرات  $A$  و ذرات  $B$  مختلفة و أكثر أهمية من طاقات الربط بين ذرات العنصر  $H_{AA}$  و  $H_{BB}$  (القيمة المطلقة لأن طاقات الربط سالبة)، المعامل  $V$  يكون سالب. في هذه الحالة : السبيكة تتواجد في حالة توازن مستقرة على شكل محلول صلب متجانس وحيد (أو سائل متجانس) ، بسبب التفاعل بين الذرات المختلفة  $A$  و  $B$ .

-إذا كان  $V \ll 0$ : تواجد محلول صلب، المعدنيين قابلين للذوبان في الحالة الصلبة بكل النسب و كذلك الحالة السائل. وهي حالة أين رات المعدنيين بقطرين متقاربين (الفرق أقل من 14%) و لهما خصائص إلكتروكيميائية متقاربة و نفس التكافؤ.

-  $V < 0$ : يشكل طور وسيطي أو مركب معروف  $A_nB_m$  حيث أن الذرات ذات الطبيعة المختلفة تتجاذب بقوة كبيرة.

-في الحالة العكسية: أين طاقات الربط بين الذرات المتشابهة تشترك مع بعضها في حالة التوازن ، عدم امتزاج في الحالة الصلبة. أي بمعنى تواجد طورين. الأول غني بالعنصر A و الثاني غني بالعنصر B و هي حالة أين العنصرين لهما خصائص إلكتروكيميائية و أقطار ذرية مختلفة كثيرا. في هذه الحالة يمكننا أيضا ملاحظة عدم إمتزاج في الحالة السائلة. مجال السائلة، مجال لإمتزاج (lacune de solubilité) في الحالة السائلة.

## 6. منحني السائل و منحني الجامد للسبائك الثنائية:

الحالات المختلفة التي يمكن أن يتواجد فيها هذا النظام تقسم إلى ثلاث أقسام:

1- المعدنيين قابلين للإمتزاج كليا في الحالة السائلة: و هي تقريبا الحالة العامة لكل السبائك الصناعية. نتقبل من أجل دراسة هذه الأقسام تصنيف يعتمد على عدد المحاليل الجامدة و المتواجدة بعد التبريد:

أ- محلول جامد

ب- محلولين جامدين مع نقطة أوتكتيكية (point eutectique)

ج- محلولين جامدين مع نقطة برتكتيكية (point peritectique)

د- أكثر من محلولين صليبين

2- المعدنيين قابلين للإمتزاج جزئيا في الحالة السائلة: في هذه الحالة وبعد وقت كافيء، المعادن تتراكم بانتظام وكأن كل معدن وحده، و نقوم الآن بالدراسة المفصلة لكل نوع.

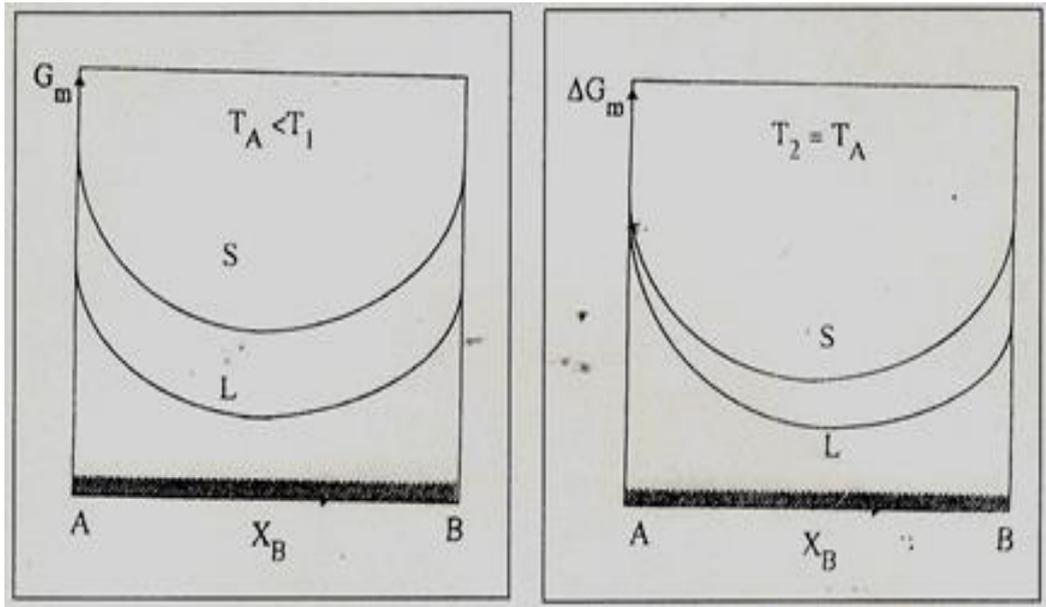
## 1.6. معدنيين قابلين للإمتزاج كلياً في الحالة السائلة:

أ- السبائك بمحلول صلب وحيد (بيان وحيد المغزل):

تمتاز السبائك التي تعطي هذا النوع من بيانات الإتزان بكونها سبائك وحيدة الطور في الحالة الجامدة بمعنى آخر هناك ذوبانية تامة للمكونين النقيين في الحالة الصلبة و كذلك في الحالة السائلة. و لرسم هذا المخطط سندرس تغيرات الطاقة الحرة للخلط عند درجات حرارة مختلفة بدلالة التراكيز و سنناقش نوع وعدد الأطوار المتزنة.

يوضح الشكل (7-1) تغيرات الطاقة الحرة للخلط بدلالة التراكيز عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة إنصهار المكون A. من الواضح بأن كل السبائك في حالة إستقرار في الطور السائل (L) و بالتالي فإن منحنى الطاقة الحرة للخلط للطور الجامد (S) يقع أعلى منحنى الطور السائل.

عندما تتخفض درجة الحرارة لتصل إلى درجة حرارة إنصهار المكون A (أي  $T_A$ ) فإن منحنى الطاقة الحرة للخلط للطورين الجامد و السائل يلتقيان في نقطة وهي ترتيب المكون النقي A بحيث يكون A على شكل خليط طورى جامد و سائل أما بقية السبائك: بجانبها المكون B، فإنها تكون في الحالة السائلة (شكل 8-1).



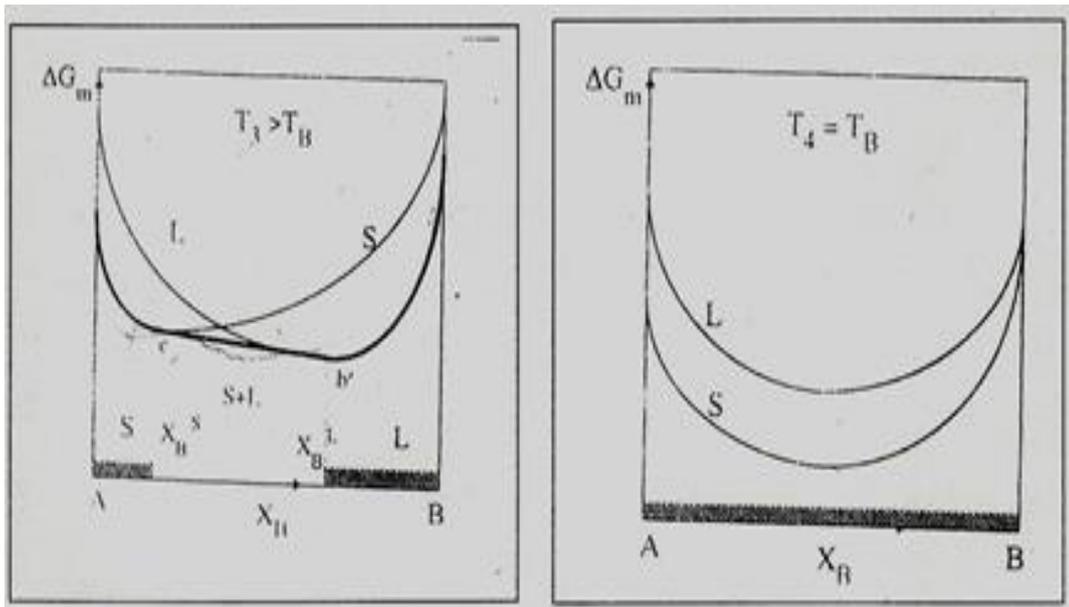
الشكل (7-1)

الشكل (8-1)

عند إنخفاض درجة الحرارة إلى درجة حرارة أعلى من درجة حرارة إنصهار المكون B ، فإن منحنى الجامد يتقاطع مع منحنى السائل، نلاحظ من الشكل (9-1) أن كل السبائك التي تراكيزها بين  $X_B^S$  تكون مستقرة في الحالة الجامدة أما السبائك التي تراكيزها بين  $X_B^L$  و  $X_B^S$  فإنها تكون مستقرة على شكل خليط طورى جامد و سائل. و لقد تم تحديد حدود هذا المجال (أي e و b ) برسم المماس المضاعف، إذا كان تركيز السبائك أكبر من  $X_B^L$  فإنها تستقر كمحاييل سائلة.

يحدد المنحنى المرسوم بخط داكن (شكل 9-1) منحنى تغير الطاقة الحرة للخلط للمحالييل المستقرة و يمكن ملاحظة أن المماس المشترك (المستقيم cb) هو جزء من هذا المنحنى.

كلما إقتربت درجة الحرارة من درجة حرارة إنصهار العنصر B ( $T_B$ ) كلما إنزاحت نقاط تقاطع منحنيات الطاقة الحرة للخلط (للسائل و الجامد) نحو ترتيب العنصر B. و عند  $T_B$  يتقاطع المنحنيان عند ترتيب المكون النقي B (شكل 10-1). يمكن ملاحظة أن عند  $T_B$  تستقر كل السبائك على شكل محلول جامد وحيد الطور ما عدا العنصر النقي B فإنه يكون في حالة خليط طورى جامد و سائل.



الشكل (9-1)

الشكل (10-1)

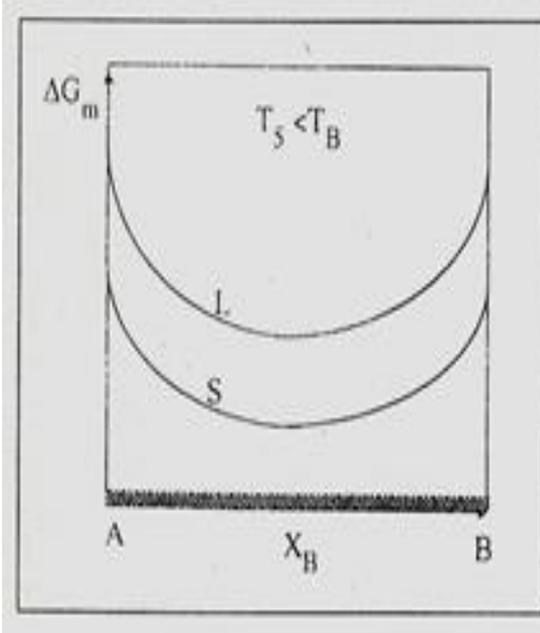
لدينا:

$$\Delta G_m^S(A) = \Delta G_m^L(A) : T_A \text{ عند } -$$

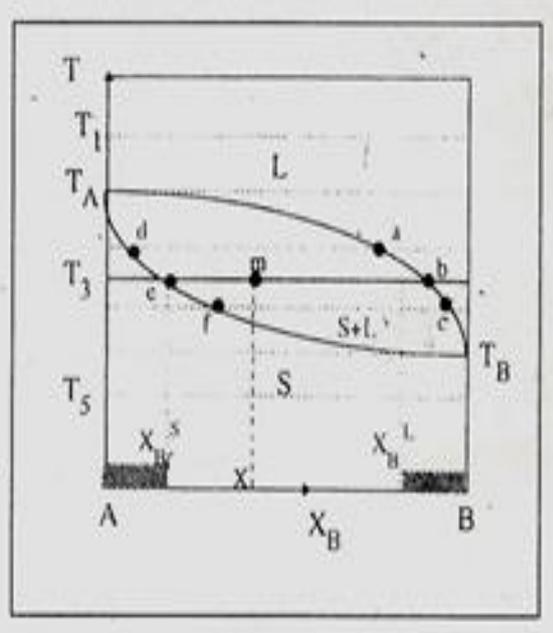
$$\Delta G_m^S(B) = \Delta G_m^L(B) : T_B \text{ عند } -$$

أدنى درجة حرارة إنصهار العنصر B تبين منحنيات الطاقة الحرة للخلط للطورين السائل و الجامد أن كل السبائك مستقرة في الطور الجامد لأن منحنيات الطور الجامد تقع أسفل منحنيات الطور السائل (شكل 11-1).

تسمح سلسلة من منحنيات الطاقة الحرة للخلط للطورين السائل و الجامد بين درجات الحرارة  $T_A$  و  $T_B$  من تحديد تراكيز السبائك الثنائية الطور ( أي النقاط c,f,d,e,a,d )، و بعد وضعها على بيان الإيزان ( درجة حرارة T مقابل تراكيز السبائك  $X_B$  ) نكون قد رسمنا بيان الإيزان وحيد المغزل (شكل 12-1).



الشكل (11-1)



الشكل (12-1)

**ملاحظة:** يعرف المنحنى العلوي الذي يربط  $T_A$  ب  $T_B$  ( أي  $T_B$  abc  $T_A$  ) بمنحنى السائل بينما المنحنى السفلي ( أي  $T_B$  def  $T_A$  ) بمنحنى الجامد.

- يمكن تحديد النسبة الطورية للسائل و الجامد لكل السبائك و عند مختلف درجات الحرارة ، و ذلك بتطبيق إحدى القاعدتين (قاعدة الخط الأفقي أو قاعدة الذراع).

$$\text{فمثلا عند } T_3 : L\% = \frac{em}{eb} , S\% = \frac{mb}{eb}$$

**ت-سبائك بمحلولين صلبين :**

**تفاعل أوتكتيكي** يعرف التفاعل الأوتكتيكي على أنه تفاعل بين طور سائل (L) و طورين صلبين  $(\beta, \alpha)$  ويتحقق هذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة هي درجة حرارة الأوتكتيك  $T_E$  و تكون أقل من درجة حرارة إنصهار المكونين حيث يكون عندها إتران الأطوار الثلاثة ذات التراكيز المميزة  $(E, i, k)$  و هو تفاعل عكوس يعطي بالمعادلة التالية:

$$L_E \xleftrightarrow{T_E} \alpha_i + \beta_k$$

توضح الأشكال 1-13، 1-14، 1-15، 1-16، 1-17، 1-18، 1-19، منحنيات تغير الطاقة الحرة للخلط بدلالة تركيز السبائك بالنسبة لمختلف درجات الحرارة. حيث تنقل النقاط التي تحدد مناطق الإمتزاج عند مختلف درجات الحرارة على بيان الإتران و الذي يتمثل في درجة الحرارة مقابل تركيز السبائك و بعد الوصل فيما بينهما نحصل على بيان الإتران (شكل 1-20). حيث:

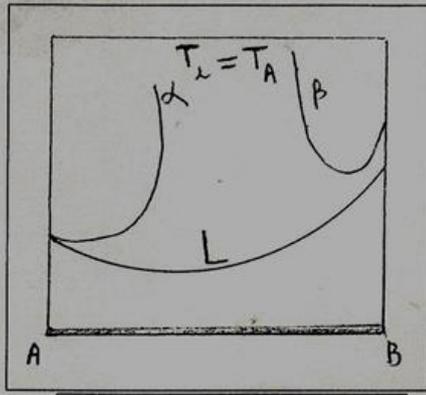
$$\alpha_{eut} \% = \frac{Ek}{ik}$$

$$\beta_{eut} \% = \frac{Ei}{ik}$$

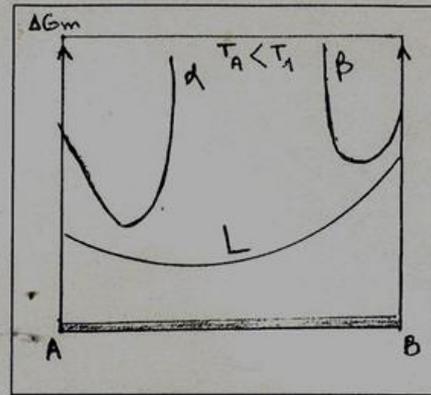
تسمى السبائك التي تركيزها:

$$x_i < x < x_E \text{ : سبائك هبط أوتكتيكي}$$

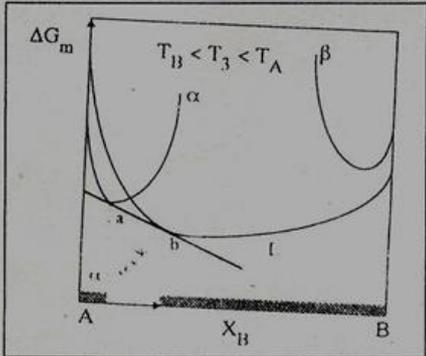
$$x_E < x < x_k \text{ : سبائك فرط أوتكتيكي}$$



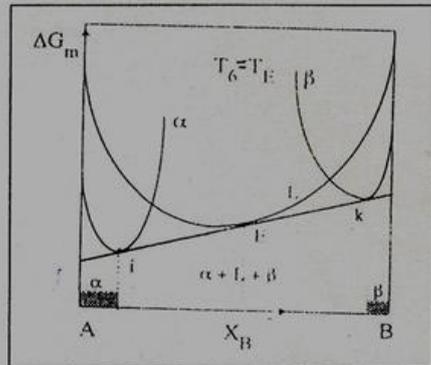
شکل -13-1-



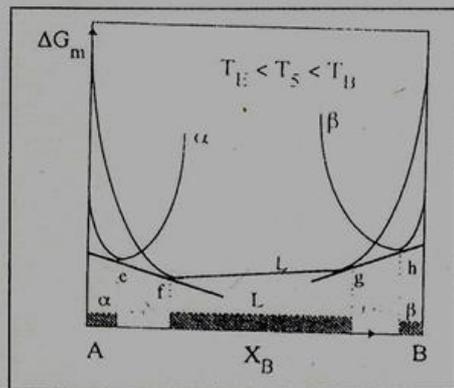
شکل -14-1-



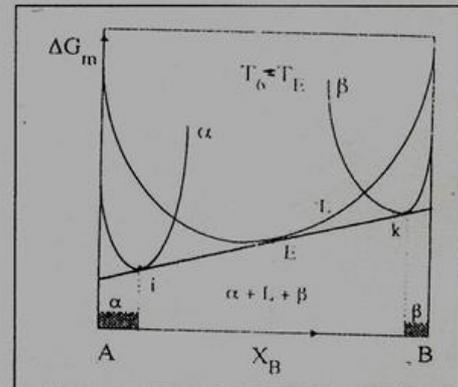
شکل -15-1-



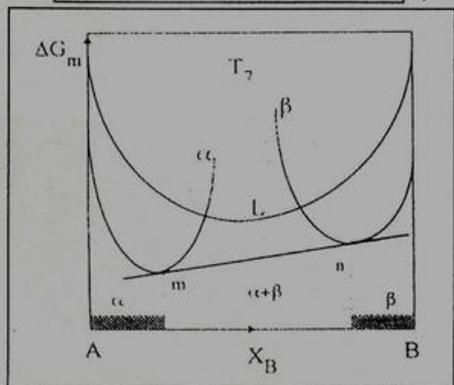
شکل -16-1-



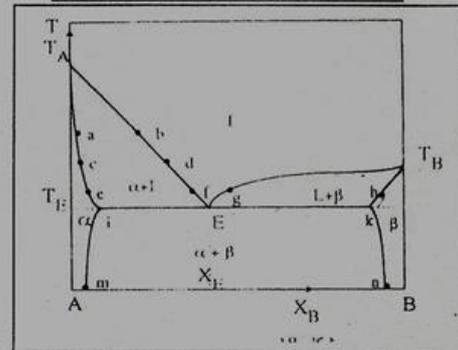
شکل -17-1-



شکل -18-1-



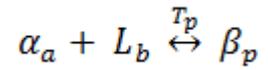
شکل -19-1-



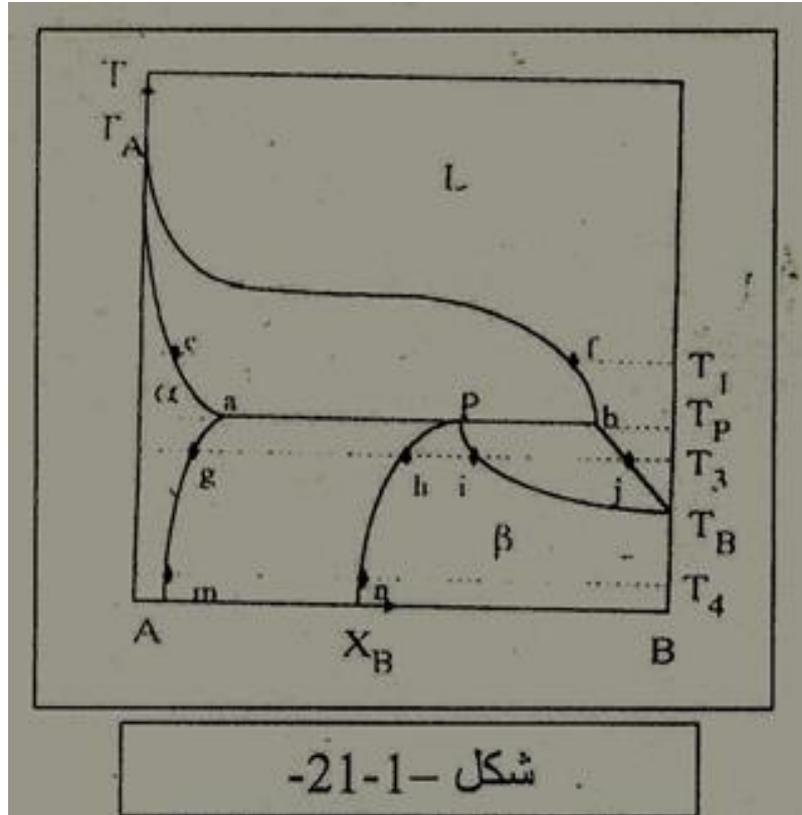
شکل -20-1-

-تفاعل بيريتكتيكي:

يظهر هذا النوع من التفاعل إذا كان الفرق بين درجتي حرارة إنصهار المكونين معتبرا. وهو التفاعل بين طور سائل L و طورين جامدين  $\alpha$  و  $\beta$  يتحقق عند درجة حرارة ثابتة، هي درجة البريتكتيك ( $T_p$ ) و عندما تتزن الأطوار الثلاثة . وهو تفاعل عكوس يتحقق عند التسخين و التبريد بالمعادلة :



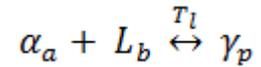
و يتم رسم بيان الأطوار لسبائك تعطى تفاعل بيريتكتيكي بالإعتماد كذلك على منحنيات الطاقة الحرة للخلط بدلالة التركيز عند مختلف درجات الحرارة لكل الأطوار (بنفس الطريقة السابقة). حيث يمثل الشكل 1-21 بيات الأطوار للسبائك التي تحتوي على تفاعل بيريتكتيكي.



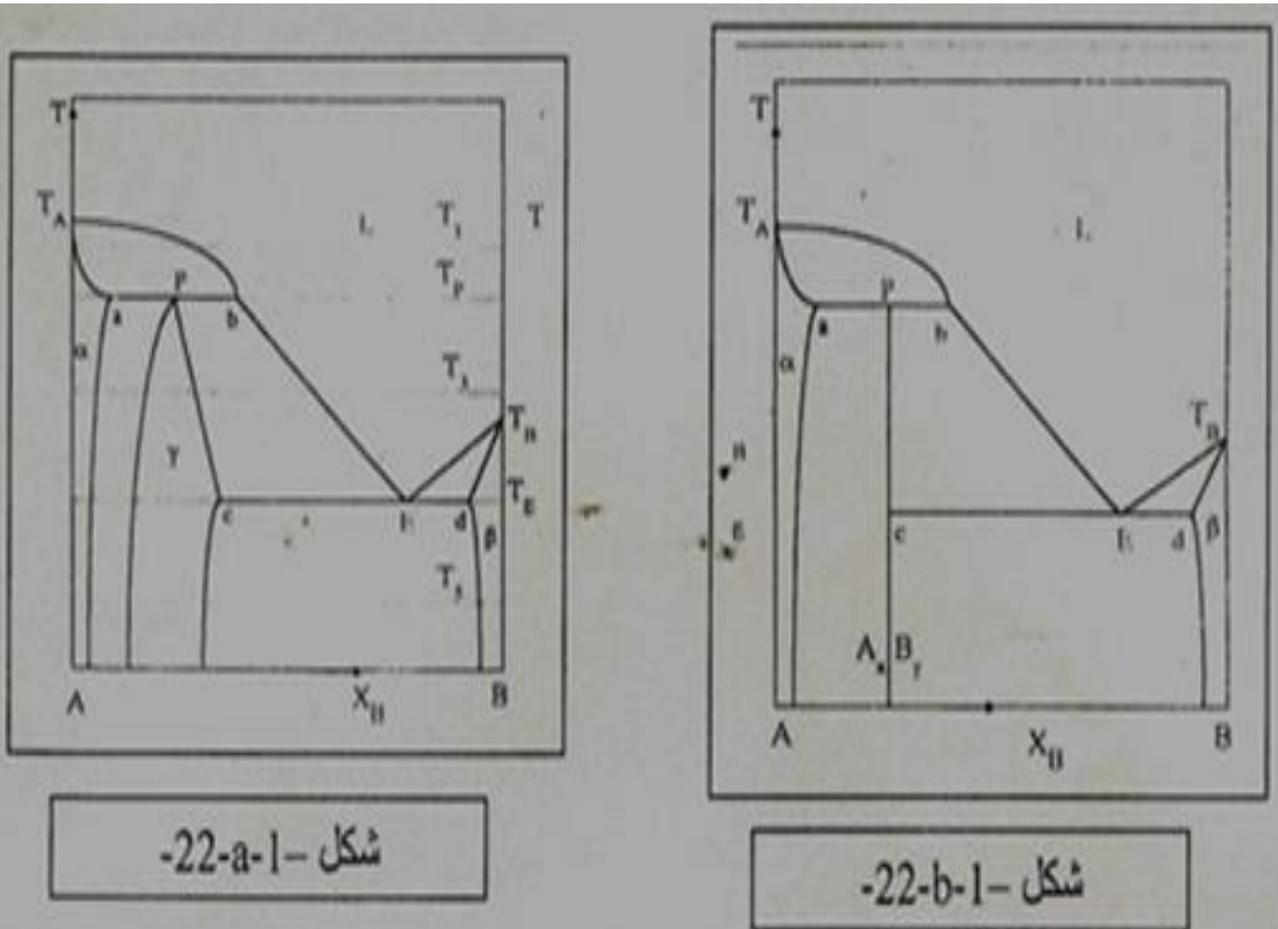
ج- سبائك بأكثر من محلولين صلبين (سبائك تحتوي على أطوار وسيطية):

تظهر في بعض بيانات الإلتزان أطوار وسيطية أو كذلك مركبات وسيطية إذا حقق تركيبها الكيميائي الإلتحاد العنصري، و عادة ما تكون موجودة في سبائك لها  $\Delta H_m < 0$ .

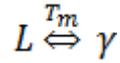
- طور وسيطي ناتج عن تفاعل بيريتكتيكي: كما في الشكل 22-a-1 ، حيث:



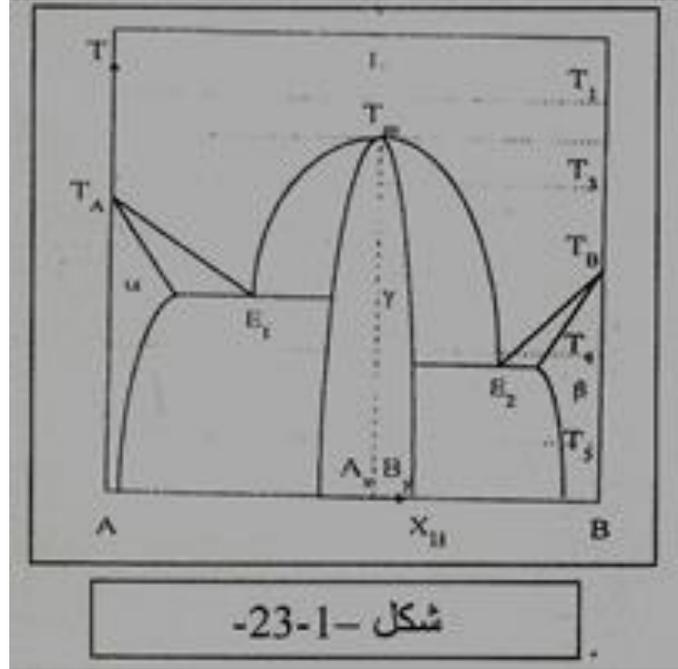
يمكن ملاحظة أن الطور الوسيطي ( $\gamma$ ) يمتد على مجال واسع نوعا ما من التراكيز و يتقلص هذا المجال ليصبح عبارة عن سبيكة واحدة تركيبها الكيميائي  $A_xB_y$  و تظهر على البيان بشكل شاقولي كما في الشكل 22-b-1.



- طور وسطي ناتج عن تجميد مباشر للسبيكة: حيث يتحقق التفاعل:



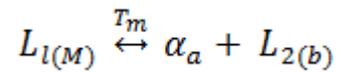
و يوضح الشكل (1-23) بيان الأطوار لسبائك ثنائية (A-B) تحتوي على الطور الوسيطي ( $\gamma$ ) الناتج عن التجميد المباشر للسائل عند ( $T_m$ ) .



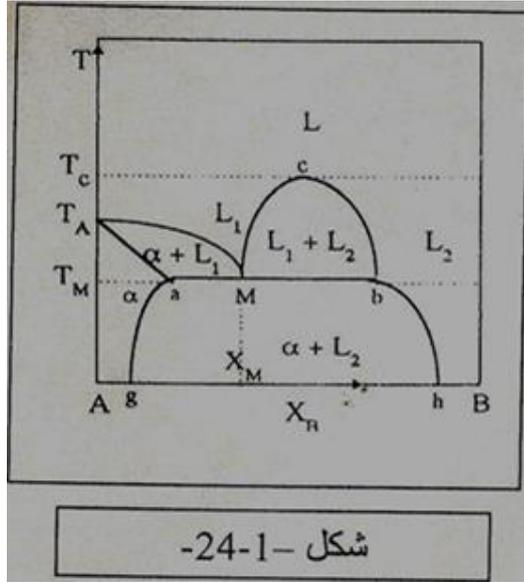
## 2.6. معدنيين قابلين للإمتزاج جزئيا في الحالة السائلة:

ويوجد نوعين من التفاعلات:

أ- تفاعل مونوتكتيكي: يظهر هذا النوع من التفاعل عندما ينفصل الطور السائل إلى سائلين غير قابلين للإمتزاج و هو تفاعل عكوس و يتم عند درجة حرارة ثابتة  $T_m$ . حيث يكون عندا إتران الأطوار الثلاثة ذات التراكيز المميزة ( $M,a,b$ ) وفق المعادلة:



كما هو موضح في الشكل 1-24:



- يعرف منحنى السائل لبيان الإتزان المبين في الشكل بالمنحنى  $T_A Mbh$  و هو يضم جزءا من السطح المونوتكتيكي (Mb) أما منحنى الجامد فلا يمكن تحديده لهذا البيان لأن الطور السائل موجود أدنى مسطح التفاعل. و يمكن تحديده لبيانات أطوار أخرى أكثر تعقيدا.

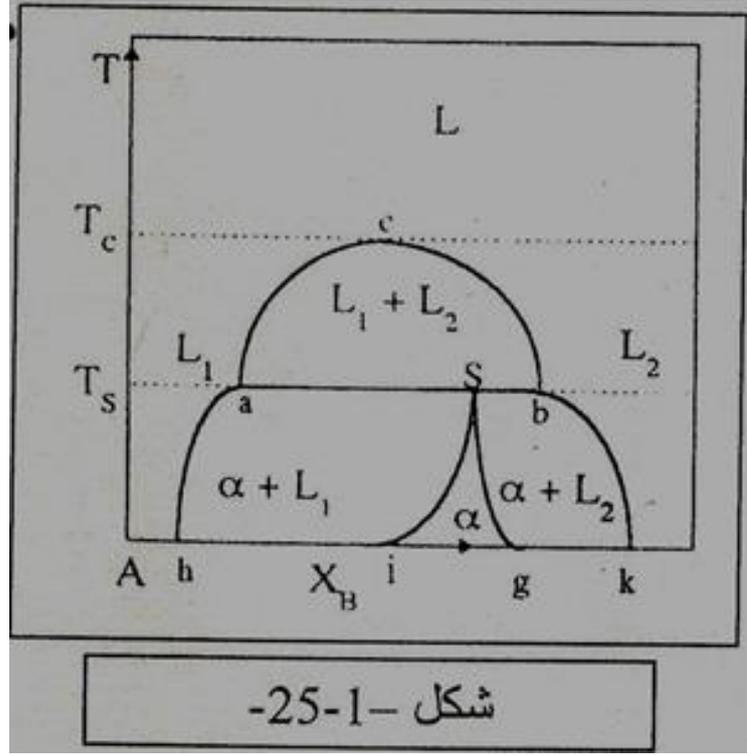
- تمثل  $T_c$ : درجة الحرارة التي يتم عندها إمتزاج الطورين السائلين للحصول على طور سائل وحيد، بمعنى آخر زوال منطقة اللإمتزاج للطور السائل.

- يمثل المسطح المونوتكتيكي المنطقة الوحيدة من البيان التي تضم إتزان ثلاث أطوار حيث تكون درجة الحرية معدومة.

ب- **تفاعل سنيتيكي**: هذا النوع من التفاعل نادرا ما يظهر. حيث ينفصل الطور السائل إلى طورين سائلين غير قابلين للإمتزاج. و يتم عند درجة حرارة  $T_s$  عنده إتزان الأطوار الثلاثة  $\alpha$  و  $L_1$  و  $L_2$  بتراكيز (S,a,b) وفق المعادلة:

$$L_{1(a)} + L_{2(b)} \xleftrightarrow{T_s} \alpha_s$$

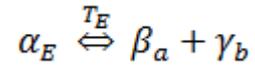
كما هو موضح في الشكل 1-25:



## 7. بيانات إتران تحتوي على تفاعلات بين الأطوار الصلبة:

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

1- التفاعل الأوتكتويدي (شبه الأوتكتيك): يعرف بالمعادلة:



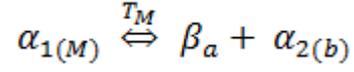
و يوجد هذا النوع من التفاعل في الجملة Fe-C و Al-Cu

2- التفاعل البيريتكتويدي (شبه البيريتكتيكي): يعرف بالمعادلة:  $\alpha_a + \gamma_b \xrightleftharpoons{T_p} \beta_p$

و يوجد هذا النوع من التفاعل في الجملة Al-Cu و Ag-Al

الطور السائل بالطور الجامد

3- التفاعل المونوتكتويدي (شبه المونوتكتيك): يعرف بالمعادلة:

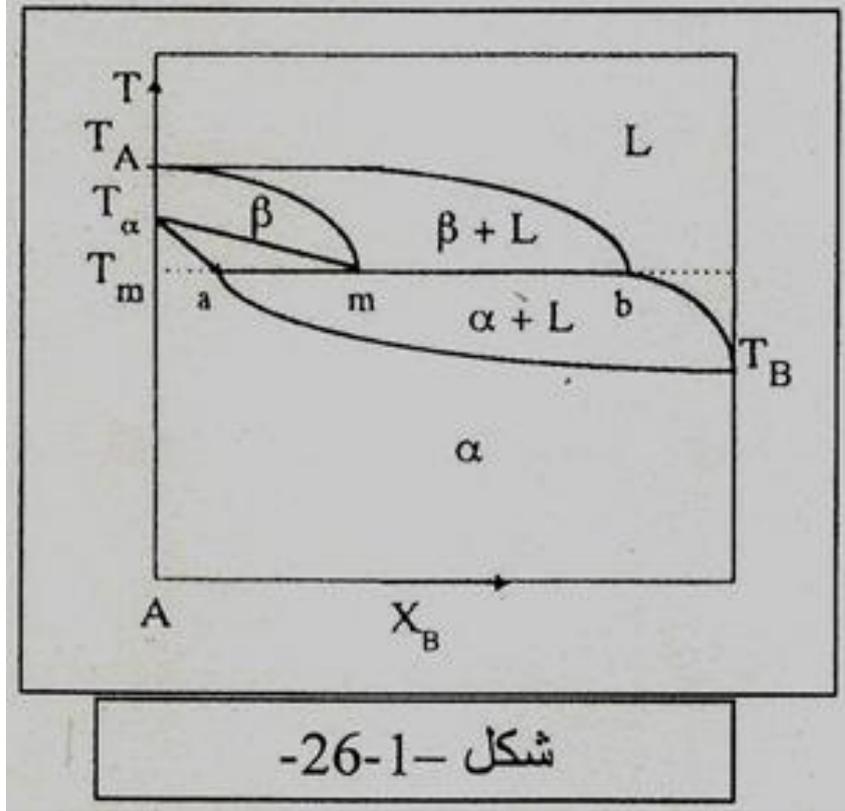


و يوجد هذا النوع من التفاعل في الجملة Zn-Al و Zn-Ta

4- التفاعل ميتاتكتيكي: يعرف بالمعادلة:  $\beta_m \xrightleftharpoons{T_M} L_b + \alpha_a$

كما هو موضح في الشكل 1-26:

-تجدر الإشارة هنا إلى غرابة هذا التفاعل بالنسبة للسبائك التي يكون تركيزها محصورا بين  $a$  و  $m$  بما فيها السبيكة الميتاتكتيكية. تكون هذه السبائك في حالة سائلة أعلى منحنى السائل ثم جامدة أعلى تماما من  $T_m$  و أدنى المنحنى الجامد  $amTA$ . ثم يعاد إنصهار هذه السبائك مرة ثانية. عندما تنخفض درجة الحرارة أدنى مسطح التفاعل لتتجمد في النهاية عند درجة حرارة أدنى منحنى الجامد. يظهر هذا النوع من التفاعل في الجمل Fe-S، Fe-Zn.



## 8. الطرق التجريبية لتحديد بيانات الأطوار:

باعتبار أن الدراسة الترموديناميكية لا يمكنها أن تعطينا معلومات شاملة عن نوعية التغيرات الفيزيائية و الكيميائية للجملة، لذلك يجب إستعمال طرق أخرى عملية للحصول على بيانات إتزان شاملة لعدد كاف من المعلومات الخاصة بخصوص الأطوار الناتجة. ومن بين هذه الطرق:

**1- المعالجة الحرارية (أو طريقة السقاية):** تعتمد هذه الطريقة على تسخين مجموعة من السبائك مختلفة التراكيز عند درجة حرارة معينة لمدة من الزمن حتى يحدث تجانس لدرجة الحرارة لكل العينة ثم تبرد تبريدا سريعا. و تفحص العينات بعد ذلك بالمجهر

$$T = T_0 e^{-kt/c}$$

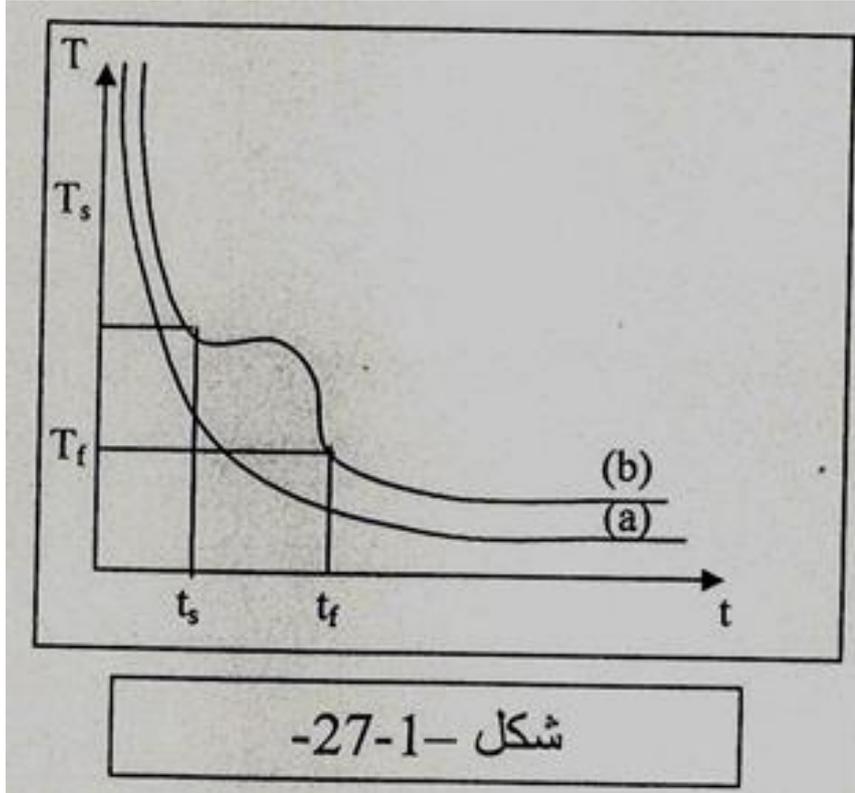
الضوئي. نظريا هذا التغيير يعبر عنه ب :

حيث: T: درجة الحرارة،  $T_0$ : درجة الحرارة الابتدائية، t: الزمن، k: ثابت Boltzman، c:

السعة الحرارية Capacité Calorifique

تعتمد تجربة التحليل الحراري على وضع الشبكة، موصولة بمزدوج حراري، في بوتقة داخل فرن و يسجل منحنى تغير درجة الحرارة 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 بحيث لا تتعدى  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . يترجم التحول الطوري بالنسبة لسبيكة تتمتع بتحول طوري، على منحنى التبريد بإنزياح نحو الأزمنة المتصاعدة (نحو اليمين) بين درجتي حرارة بداية التحول  $T_s$  و نهاية  $T_f$ . 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 **شكل 1-27**.
- بشكل مسطح في حالة تحول ثابت درجة حرارة التحول **شكل 1-28** وهذا ما يحدث عند تجميد الأجسام النقية و التفاعلات الثابتة درجة الحرارة مثل التفاعلات الأوتكتيكية و البيريتكتيكية... الخ.



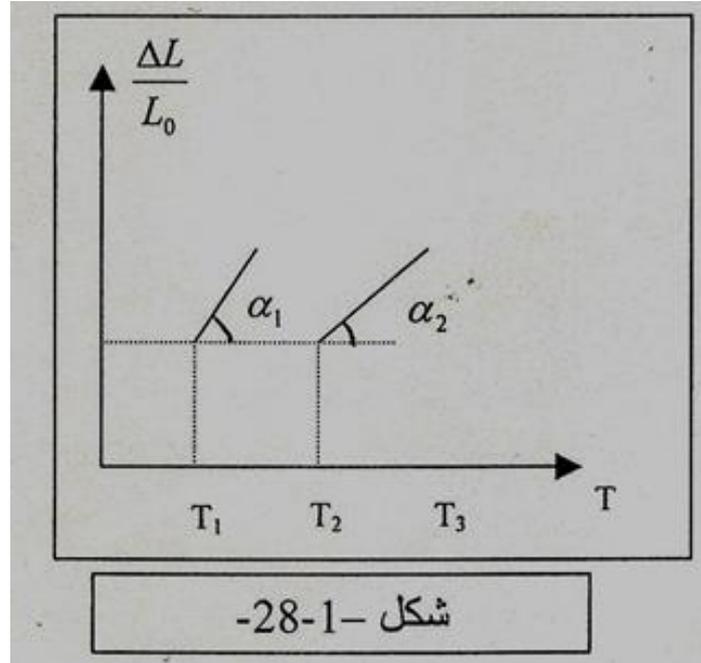
- 2- التمدد الحراري: تختلف الخواص التمددية باختلاف نوعية الأطوار و عددها و تتغير درجة الحرارة. تعتمد هذه الطريقة على دراسة التغير في طول عينة معدنية حيث:
- إذا لم يكن هناك تحول في المعادن بسبب إرتفاع درجة الحرارة T فإن الزيادة في الطول تكون منتظمة أي:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = f(T)$$

حيث: T: درجة الحرارة،  $\Delta L$ : التغير في طول العينة،  $L_0$ : الطول الابتدائي للعينة،  $f(T)$ : دالة خطية ل T.

- إذا كان هناك تحول ( ظهور طور آخر ) فينتج عن ذلك بصفة عامة تغير في أبعاد العينة و كذلك معامل التمدد  $\alpha$ .

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha T + 1\right)$$



### 3- حيود الأشعة السينية (Rx):

تساعد هذه الطريقة على تحديد نوع البنية البلورية و البعد البلوري للطور الواحد و تغييرهما عند تغيير تركيز السبائك أو درجة الحرارة. بعد رسم منحني تغير البعد البلوري  $a_\alpha$  بدلالة التركيز للطور  $\alpha$  عند درجة حرارة معينة  $T_1$  مثلاً. فإنه يمكن ملاحظة أن البعد البلوري يتغير باستمرار مع التراكيز في المنطقة الوحيدة الطور بينما يبقى ثابتاً و مهما تغير التركيز في منطقة السبائك الثنائية الطور أي عند ظهور الطور الثاني  $\beta$ .

4- دراسة تغير المقاومة: تسمح هذه الطريقة بقياس تغيير المقاومة الكهربائية بدلالة التراكيز لطور متجانس عند درجة حرارة معينة. يحدث تغير مفاجئ عند الحد الطوري و بالتالي يمكن تحديد السبيكة الموافقة لهذا الحد الذي ترسب عنده الطور الثاني، تمتاز هذه الطريقة عن بقية الطرق التجريبية بكونها طريقة سريعة كما يمكن تطبيقها عند درجات حرارة عالية.

5- دراسة تغير المغناطيسية: تتغير الخواص المغناطيسية لبعض السبائك مع تركيز الأطوار و نوعيتها و درجة حرارة إترانها. و يترجم هذا التغير عند درجة حرارة كيوري و التي تمثل التحول مغناطيسية لا مغناطيسية.

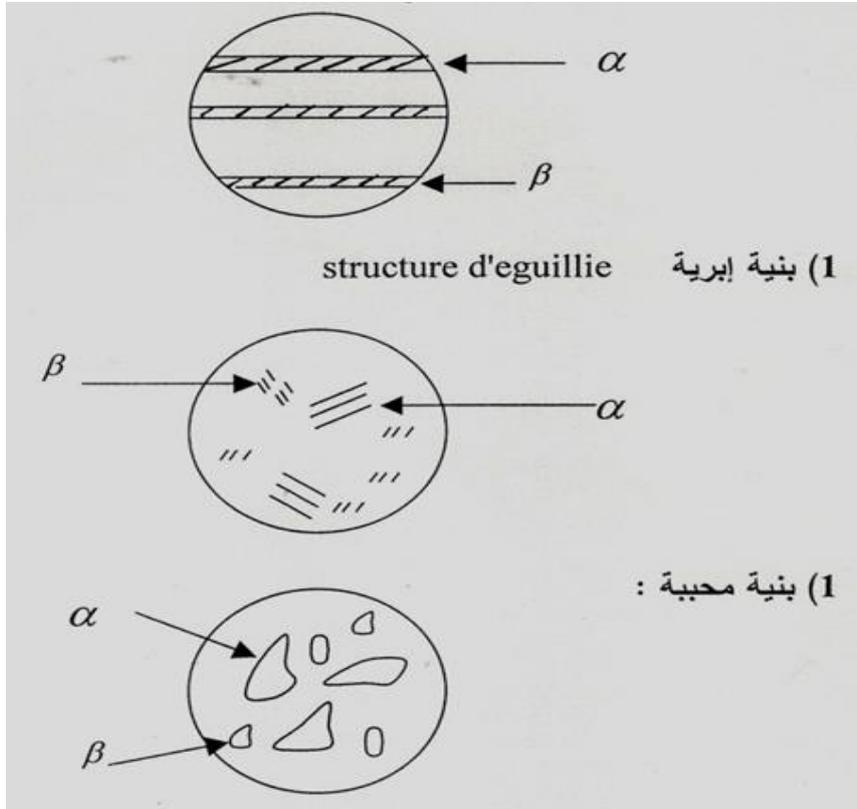
6- الفحص المجهرى: يعتبر الفحص المجهرى سواء كان بالمجهر الإلكتروني أو بالضوئي من بين الطرق الأساسية و الضرورية التي تؤكد أو تلغي وجود أي طور سبق التعرف إليه بطرق أخرى ترموديناميكية كانت أو تجريبية. يتم الفحص المجهرى بعد عمليتي الصقل و التتميش بمحاليل كيميائية مناسبة لكل سبيكة حيث تتفاعل الأطوار بصور مختلفة مع المحاليل الكيميائية، و بالتالي يمكن مشاهدة هذه الأطوار بسبب إختلاف خواصها الضوئية.

مثال: إذا كان هناك تحول أوتكتيكي: حبيبات تامادة تتخذ الأشكال التالية:

(1) بنية صفحية ( على شكل صفائح) structure lamellaire

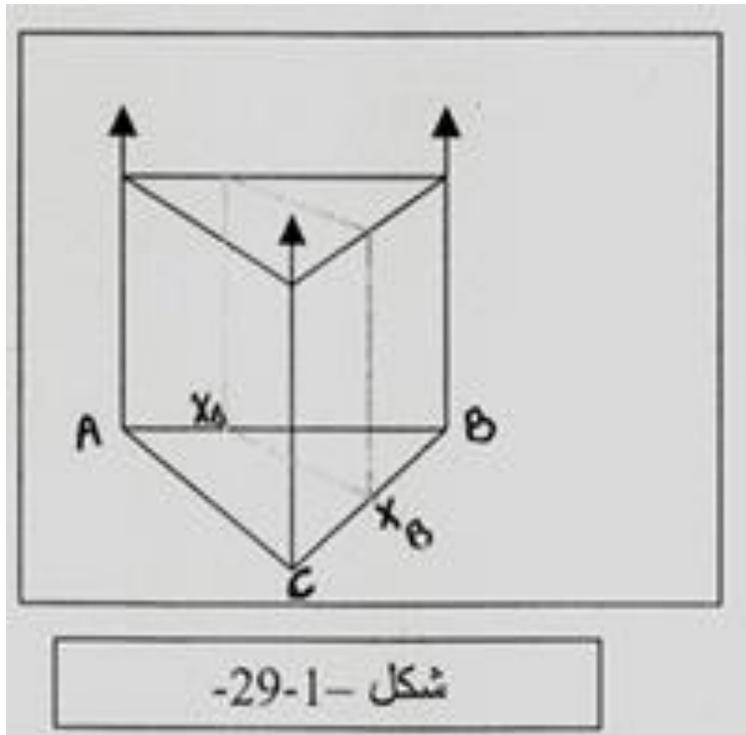
(2) بنية إبرية structure d'eguillie

(3) بنية محبية

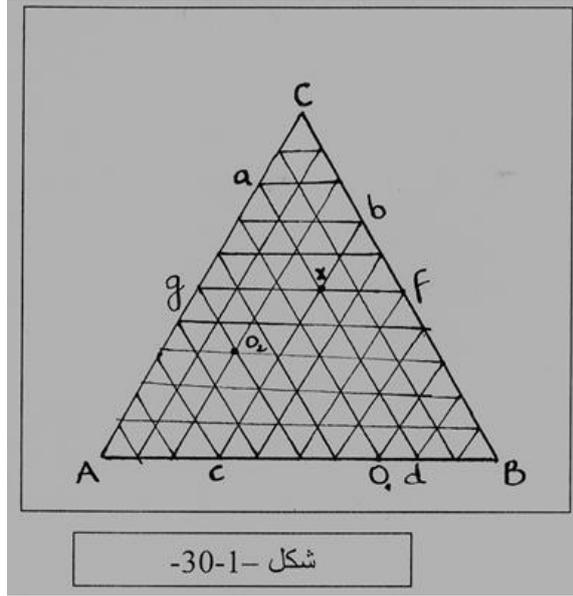


## 9. معلومات مختصرة عن السبائك الثلاثية:

تتكون السبائك الصناعية في أغلبها من عدد من العناصر و يكون عدد مكوناتها  $c > 2$ . من المعلوم أن تمثيل السبائك الثنائية بسيط بحيث يشكل محور الفواصل التركيب الكيميائي للسبائك الثلاثية بثلاث مستقيمات في المستوي و التي تشكل بدورها في أبسط الحالات مثلث متساوي الأضلاع رؤوسه هي المكونات النقية (C,B,A) و يقع المحور الشاقولي لدرجة الحرارة عند كل رأس من رؤوس المثلث كما في الشكل 1-29 حيث:  $x_A + x_B + x_C = 1$ .



من قراءة تركيز سبيكة موضحة بنقطة M داخل المثلث لعنصر معطى ( و ليكن A ) بحيث رسم الخط الموازي للحرف المقابل للرأس الموضح لهذا العنصر. و قراءة هذا التركيز على التدرجات الموافقة لهذا العنصر. (كما في الشكل 1-30).



أمثلة:

$$O_1 (A = 30\%, B = 70\%)$$

$$O_2 (A = 50\%, B = 20\%, C = 30\%)$$

على العموم تركيز السبيكة X كالاتي:

$$X_A = Bd = Ca$$

$$X_B = cb = Ac$$

$$X_C = Bf = Ag = cd$$

$$\text{من الواضح أن: } X_A + X_B + X_C = Ac + cd + dB = 1$$

و يوضح الشكل (31-1): بعض أنواع المجالات الطورية التي يمكن أن تظهر في مقطع ثابت درجة الحرارة .

- 1- مجالات أحادية الطور: يبدأ وجودها عند رؤوس المثلث، و يتمدد داخل المثلث و تحدد بمنحنيات مجاورة للمجالات الثنائية الطور، و تشكل كذلك نهايات المجال الثلاثي الطور، غير أنه يمكن أن تظهر داخل المقطع المثلثي.
- 2- مجالات ثنائية الطور: يكون هذا النوع من المجالات محدودا بمنحنيات مجاورة لمجالات ثنائية الطور، و يحدد هذا المجال بمثلث ما رؤوسه هي سبائك لمجالات أحادية الطور. يمكن تحديد النسب الطورية لهذا المجال بإستعمال مثلث الربط.
- مستقيم الربط هو الخط الذي يربط بين السبيكة X و أحد رؤوس المثلث بحيث يتقاطع مع حدي المنطقة الثنائية الطور  $\alpha$  و  $\beta$ .

