الفصل 2

مخططات التوازن

II.1. تبلور المواد

II.1.1. مبدأ التبلور ومنحنيات التبريد

التبلور هو عملية تنتقل فيها المادة من الحالة السائلة أو الغازية إلى الحالة الصلبة المنظمة، مع بنية بلورية محددة.

منحنى التبريد هو رسم بياني يمثل تغير درجة حرارة مادة ما مع مرور الوقت أثناء تبريدها. وتُستخدم هذه المنحنيات لدراسة تصلب السوائل وتبلور المواد.

هناك عاملان فيزيائيان يؤثران على طبيعة وتكوين المراحل الموجودة:

(1) درجة الحرارة التي تلعب دورًا مهمًا بشكل خاص أثناء الصب وفي تغيير الخصائص الميكانيكية للسبائك؛

(2) الضغط الذي عادة ما يتم تجاهله لأنه لا يؤثر إلا عند مستويات عالية للغاية.

يمكن العثور على نوعين من التحولات في مخططات المراحل:

التحولات من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة التي تعطي مخططات التصلب.

التحولات الصلبة-الصلبة للتنبؤ بخصائص السبائك بعد المعالجة الحرارية.

II.1.2. المفاهيم الأساسية

II.1.2.1 المراحل والمكونات

المرحلة: المرحلة هي منطقة من مادة ما تكون متجانسة كيميائيًا وفيزيائيًا. ومن الأمثلة على ذلك المراحل الصلبة والسائلة والغازية.

المكون: المكون هو عنصر مستقل كيميائيًا في نظام ما. على سبيل المثال، في نظام سبيكة ثنائية، يكون العنصران هما المكونان.

II.1.2.2 قاعدة جيبس للمرحلة

تربط قاعدة جيبس للمراحل بين عدد المراحل (P) والمكونات (C) ودرجات الحرية (F) في نظام ما: $F = C - P + 2$

درجات الحرية: عدد المتغيرات المستقلة (مثل درجة الحرارة والضغط والتركيب) التي يمكن تغييرها دون تغيير عدد المراحل في حالة التوازن.

II.1.2. المفاهيم الأساسية

- **الطور:** هو جزء موحد من سبيكة، وهو تجمع متجانس من مادة ذات تركيبة كيميائية وبنية معينة، وخصائص فيزيائية وكيميائية وميكانيكية موحدة. وهو مفصول عن المكونات الأخرى للسبائك بواسطة حدود طور.

يلاحظ الجميع أن H2O يمكن أن يتواجد في شكل غاز وسائل وصلب. هذه هي المراحل الثلاث المختلفة للماء.

- **مكون:** هو مكون كيميائي مستقل في نظام ما. على سبيل المثال، في نظام سبيكة ثنائية، العنصران هما المكونان. ونميز بين:

1- المذيب: مكون محلول موجود بكمية أكبر في السبيكة.

2- المذاب: مكون أو عنصر من مكونات المحلول موجود بتركيز أقل في السبيكة.

إذا كان المكونان قابلين للامتزاج بغض النظر عن النسبة، فإنهما يُعتبران قابلين للامتزاج تمامًا مثل الماء والكحول. إذا كانا غير قابلين للامتزاج، مثل الماء والزيت، فإنهما يشكلان مرحلتين منفصلتين ويُعتبران غير قابلين للامتزاج.

- **حد الذوبان:** التركيز الأقصى للذرات التي يمكن إذابتها في المذيب لتشكيل محلول صلب. مثال: ذوبان السكر في الماء.

II.1.2.2 قاعدة مراحل جيبس

تحدد قاعدة مراحل جيبس (التباين) العلاقة بين عدد المراحل (P) والمكونات (C) ودرجات الحرية (F) في نظام ما:

V C n (أو $F = C - P + n$)

(n) تمثل المتغيرين المكثفين، درجة الحرارة والضغط.

يتم اختزال هذه العلاقة بالنسبة للسبائك الثنائية حيث تؤثر درجة الحرارة فقط على النظام إلى العلاقة: V

3

إذا كان $V = 0$، فإن النظام ثابت (لا يمكن تعديل أي متغير).

إذا كان $V = 1$، يكون النظام أحادي المتغير (يمكن تعديل متغير واحد).

إذا كان $V = 2$، فإن النظام يكون ثنائي المتغيرات (يمكن تعديل متغيرين)، وهكذا دواليك.

II.1.3. هياكل المحاليل والمركبات

- قلة قليلة من المعادن تستخدم في حالتها النقية، على سبيل المثال؛ الذهب النقي (24 قيراط) يستخدم في صناعة المجوهرات، ولكنه يستخدم أيضًا في الإلكترونيات للاتصالات الكهربائية بسبب مقاومته للتآكل وموصلية جيدة. *المحلول الصلب هو خليط متجانس من عنصرين أو أكثر في الحالة الصلبة، حيث يتم دمج ذرات المذاب في البنية البلورية للمذيب. في مثل هذا الخليط:*

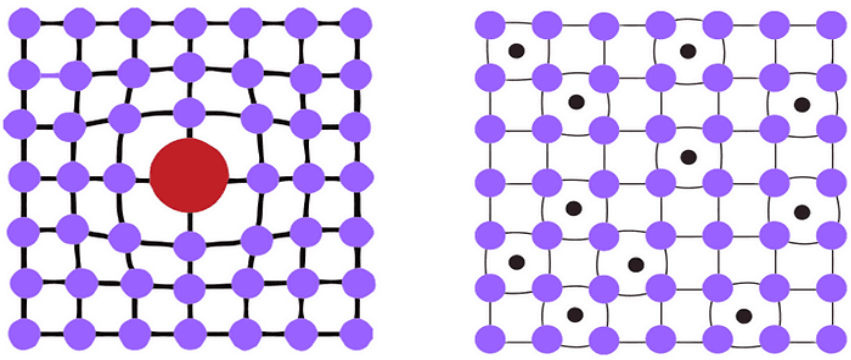
المذيب (العنصر أ) هو المكون الأساسي ويتم الحفاظ على بنيته البلورية.

المذاب (العنصر ب) هو المكون الثانوي، الذي يذوب في الشبكة البلورية للمذيب.

هناك نوعان من المحاليل الصلبة:

المحلول الصلب البديل (الاستبدال): تحل ذرات المذاب محل ذرات المذيب في الشبكة البلورية. يحدث هذا عندما تكون ذرات المذاب والمذيب متشابهة في الحجم والخصائص الكيميائية (على سبيل المثال، النحاس والنيكل في سبيكة Cu-Ni).

المحلول الصلب البيني (الإدراج): تشغل ذرات المذاب الفراغات البينية (الفجوات) بين ذرات المذيب في الشبكة البلورية. يحدث هذا عندما تكون ذرات المذاب أصغر بكثير من ذرات المذيب (على سبيل المثال، الكربون في الحديد لتكوين الفولاذ).

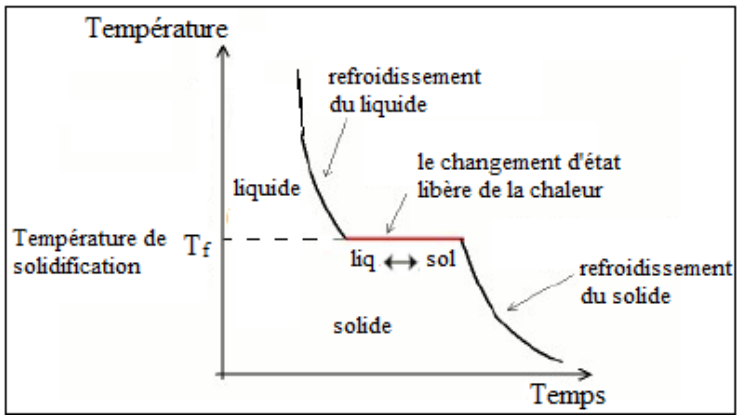


(أ)

الشكل II.1. محلول صلب بديل (أ) وإدراج (ب)

II.1.4. منحنى التبريد

منحنى التبريد هو رسم بياني يمثل تغير درجة حرارة مادة ما مع مرور الوقت أثناء تبريدها. وتستخدم هذه المنحنيات لدراسة تصلب السوائل وتبلور المواد.



الشكل II.2. منحنيات التبريد النموذجية

- يشير وجود مستوى أفقي في منحنى التبريد إلى تبلور المادة.
- يشير موضع المستوى الأفقي إلى درجة حرارة انصهار أو تبلور المادة.
- طول المستوى الأفقي يتناسب مع كمية المادة المتبلورة.

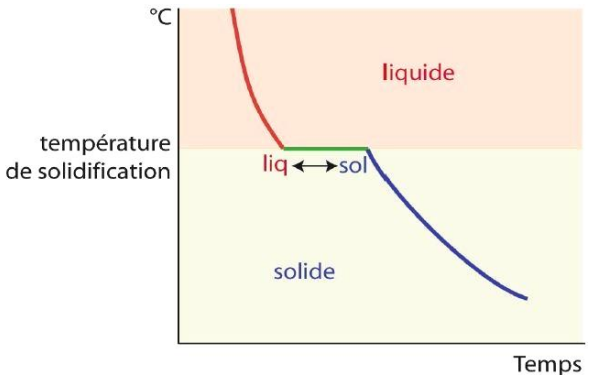
II.1.5. تبلور معدن نقي

تبلور معدن نقي هو عملية تصلب تحدث عندما يتم تبريد المعدن السائل إلى ما دون درجة انصهاره. تتضمن هذه العملية تكوين ونمو بلورات معدنية، وهي هياكل منتظمة ومتكررة من الذرات المعدنية.

عندما يتم تبريد معدن نقي منصهر، تحت ضغط ثابت، يحدث التغير في الطور دائمًا عند درجة حرارة ثابتة.

يظهر المنحنى انحدارًا ثابتًا أثناء تبريد السائل. عند درجة حرارة الانصهار، يظهر المنحنى مستوى أفقيًا بسبب إطلاق الحرارة الكامنة للانصهار. ثم يستمر المنحنى بانحدار ثابت أثناء تصلب المادة.

يظهر منحنى تبريد معدن نقي منحدرًا. يتوافق هذا المنحدر مع فترة التعايش بين المعدن السائل والبلورات الصلبة التي تشكلت بالفعل. يكون هذا المنحدر المتساوي الحرارة أكثر وضوحًا كلما كان التبريد بطيئًا وكلما زادت كتلة السبيكة.



الشكل II.3. منحنى تبريد معدن نقي

II.1.6. تبلور سبيكة

لإنتاج سبيكة، يتم صهر ومزج نسب محددة من مكونات مختلفة، ثم يتم تبريد المزيج. عند دراسة السبائك، تصبح منحنيات التصلب أكثر تعقيدًا. فهي تتضمن عدة أقسام من المنحنيات متصلة بنقاط انعطاف (الشكل II.4).

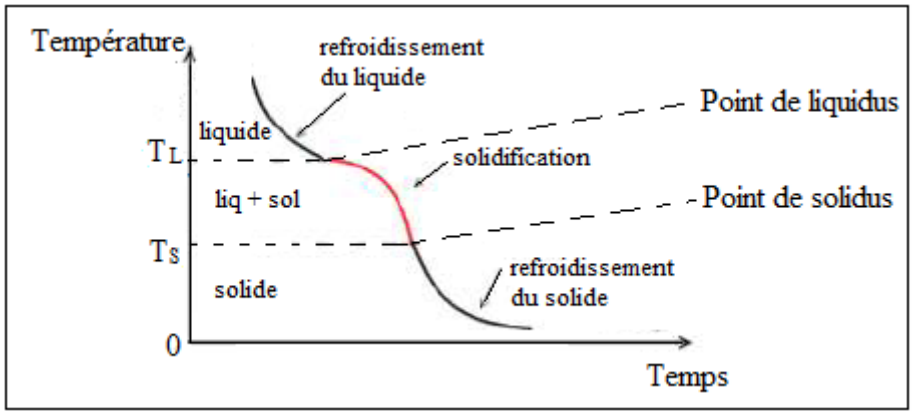
عند دراسة تصلب سبيكة ثنائية، تظهر المنحنى نقطتي انعطاف :

- النقطة الأولى تتوافق مع بداية التصلب (ظهور أول بلورة صلبة في السائل). وهي نقطة السائل.

- والثانية تتوافق مع نهاية التصلب (اختفاء آخر آثار السائل. وهي نقطة الصلابة.

- يحدث التصلب في فترة التصلب ($\Delta T = (T_L - T_S)$

- تعتمد قيمة ΔT على التركيب الاسمي C_0 للمزيج.



الشكل II.4. منحنى تبريد سبيكة مكونة من مكونين

II.2. مخططات التوازن الثنائية

مخطط توازن الطور هو علاقة بيانية بين درجة الحرارة ونسب وزن العناصر والسبائك التي تساهم في بناء المخطط.

توفر مخططات الطور معلومات عن العناصر التالية:

- *نقطة الانصهار.*
- *ظروف الصب.*
- *ظروف التبلور.*
- *تحولات (تغيرات) الطور.*

يمكن العثور على نوعين من التحولات في مخططات الطور:

- توفر دراسة التحولات من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة مخططات التصلب.

- تسمح دراسة التحولات الصلبة-الصلبة بالتنبؤ بخصائص السبائك بعد المعالجة الحرارية.

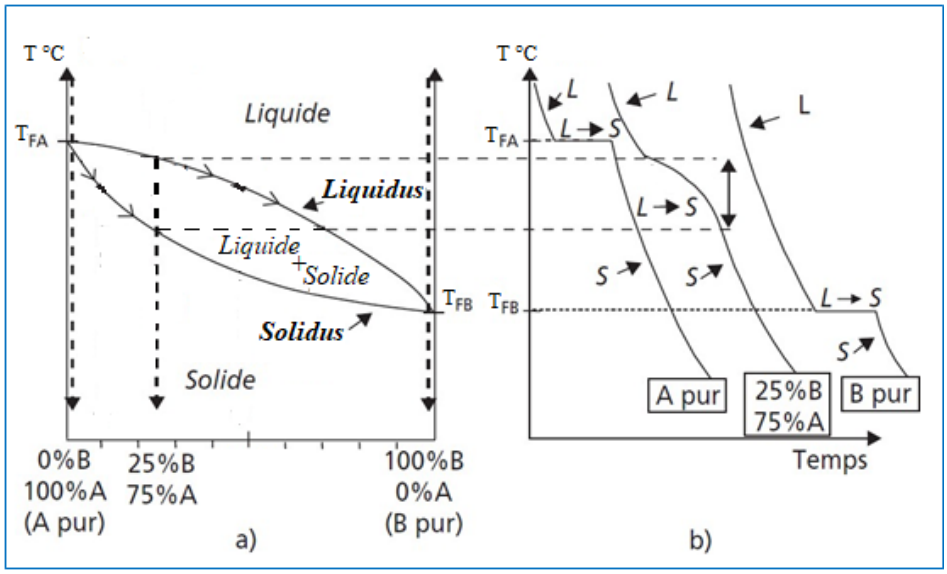
II.2.1. مبدأ بناء المخططات

لنفترض أن لدينا مجموعة من السبائك المكونة من معدنين A و B ويتغير تكوينها بشكل مستمر من 0٪ من B و 100٪ من A إلى 100٪ من B و 0٪ من A (الشكل 4 (أ)).

على محاور درجة الحرارة المقابلة لكل من المواد النقية توجد نقاط تغير حالة هذه المكونات. ينقسم المخطط إلى مجالات ، والتي تتوافق مع وجود مرحلة واحدة (مجال أحادي الطور) أو مرحلتين متعايشتين (مجال ثنائي الطور)، وفقًا لإحداثيات

النقطة المكونة للخليط.

في مخطط منحنيات التحليل الحراري (الشكل 4 (ب))، يتوافق المنحنى 1 مع A النقي، وبالتالي يظهر مستوى أفقي لتغير الحالة. وينطبق الأمر نفسه على المنحنى 2 الذي يتوافق مع B النقي. تتوافق المنحنيات الأخرى مع تبريد خليط السائلين A-B وتظهر تغيرات في انقطاع المنحدر عند بدء التبلور واختفاء آخر قطرة من السائل.



الشكل II.5. بناء مخطط طوري أ) مخطط توازن طوري
ثنائي A-B. ب) منحنيات التحليل الحراري لمختلف الخلائط.

يتكون مخطط التصلب هذا من:

محور الإحداثيات: **درجة الحرارة**

محور الإحداثيات: **التركيب بالكتلة المئوية**

- المراحل: * مرحلة سائلة: **L** * مرحلة صلبة: **α**
- هناك ثلاثة مجالات:
  - سائل (**L**)
  - سائل (**L**) + صلب (**α**)
  - صلب (**α**)

Liquidus: الخط الفاصل بين مجالي الطور L و α+L يسمى liquidus. فوق هذا الخط، يكون الطور سائلاً لأي درجة حرارة وأي تركيبة.

الصلابة: الخط الذي يفصل بين المجالين α و α +L هو خط الصلابة. تحت هذا الخط، تكون المرحلة (المراحل) صلبة لأي درجة حرارة وأي تركيبة.

II.2.2. تحديد كميات الطور (قاعدة الأجزاء العكسية)

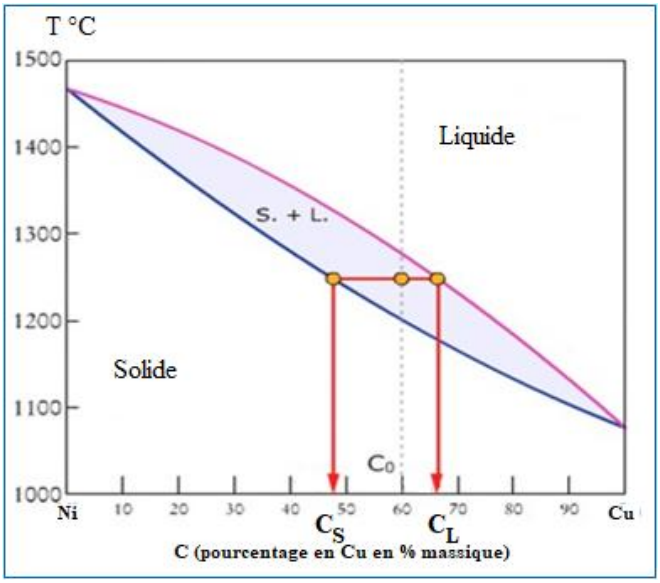
لنفترض أن هناك سبيكة ذات تركيبة اسمية C_0 تم تسخينها إلى درجة حرارة T. إذا أخذنا نقطة تمثيلية (C_0 ، T) في المجال أحادي الطور، فإن السبيكة تحتوي على طور سائل واحد بنسبة 100٪. إذا أخذنا نقطة تمثيلية (C_0 ، T) في

المجال ثنائي الطور، الشكل 5، فإن السبيكة تحتوي على طورين سائل وصلب بتركيبة C_L و C_S اللذين تحدد نسبتهما على التوالي f_S و f_L بواسطة قاعدة أذرع الرافعة. في الواقع، يسمح حفظ الكتلة بكتابة العلاقتين التاليتين:

$$f_S + f_L = 1 \qquad f_S C_S + f_L C_L = C_0$$

تسمح هذه العلاقات بتحديد النسب الموجودة إما بالنسبة المئوية:

$$f_s = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_s} x100 \qquad f_L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_s} x100$$

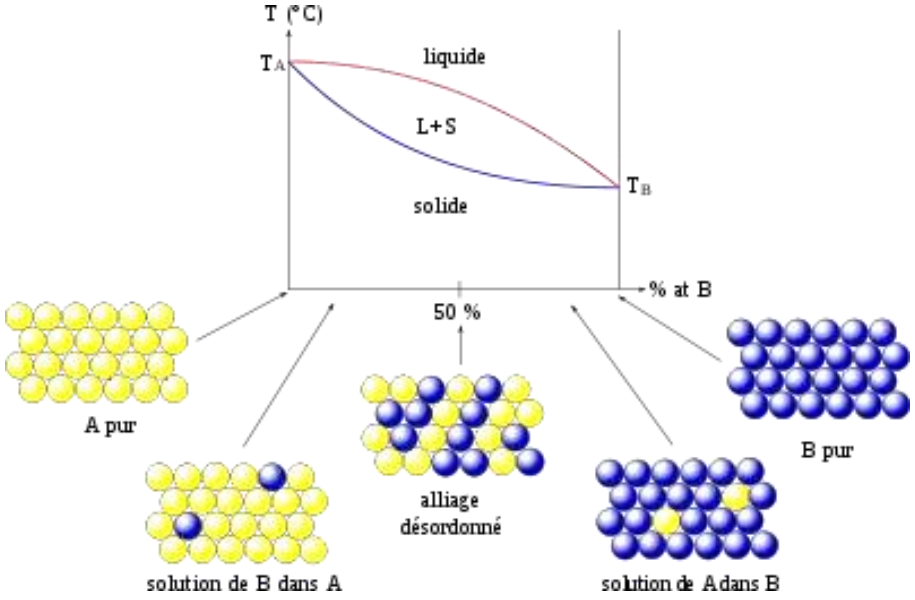


الشكل II.6. مخطط Ni-Cu ذو قابلية الاختلاط الكامل

II.3. أنواع مخططات التوازن

II.3.1. مخطط ثنائي مع قابلية خلط كاملة

يُقال إن لدينا محلولًا صلبًا مستمرًا يتوافق مع مخطط ثنائي ذي قابلية كاملة للذوبان المتبادل لجميع نطاقات التركيزات. يتميز هذا النوع من المخططات بالتصلب المحدد بواسطة منحنيات الصلابة والسيولة. بين السيولة والصلابة، يكون السبائك في حالة ثنائية الطور (سائل + صلب) (الشكل II.7). هناك نوعان من المخططات ذات القابلية الكاملة للامتزاج:



الشكل II.7. رسم تخطيطي لمخطط ثنائي مع قابلية خلط كاملة

أ- مخطط أحادي المحور (مخطط طور من النوع العدسي)

هذه هي إحدى خصائص أنظمة السبائك الثنائية التي تتميز بذوبان صلب كامل (أي قابلية خلط كاملة في الحالة السائلة والصلبة). يحدث هذا عندما يكون للمكونين:

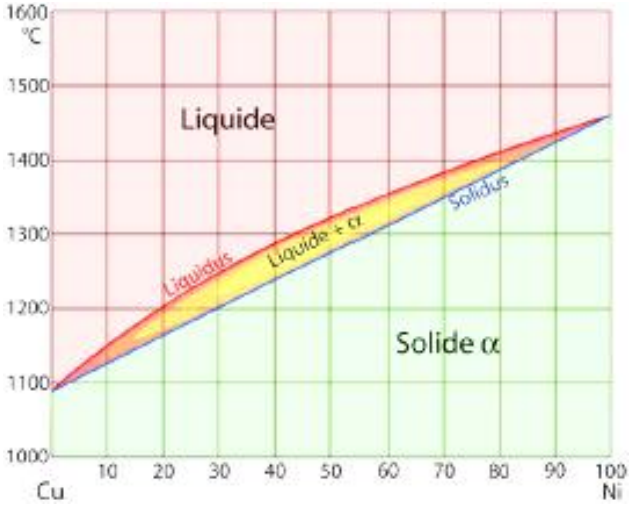
1. هياكل بلورية متشابهة (على سبيل المثال، FCC و BCC)؛
2. أحجام ذرية متشابهة (فرق نصف قطر الذرة أقل من 15٪ عادةً)؛
3. كهرسلبية وخصائص ارتباط متشابهة.

أمثلة على مثل هذه الأنظمة: Cu-Ni (مثال كلاسيكي). (الشكل II.8.).

Ag-Au (كلاهما FCC، أشعة متشابهة). Cu-Pd (FCC، قابلية ذوبان صلبة كاملة).

Ir-Pt (كلاهما FCC، معادن ذات درجة انصهار عالية).

Ag-Pd (FCC، يستخدم على نطاق واسع في صناعة المجوهرات والتحفيز الكيميائي).



الشكل II.8. مخطط طور النحاس والنيكل مع محور واحد

ب- مخطط ثنائي المحور (مخطط طور مع حد أدنى أو حد أقصى)

- مخطط طور مع حد أدنى (الأكثر شيوعًا)

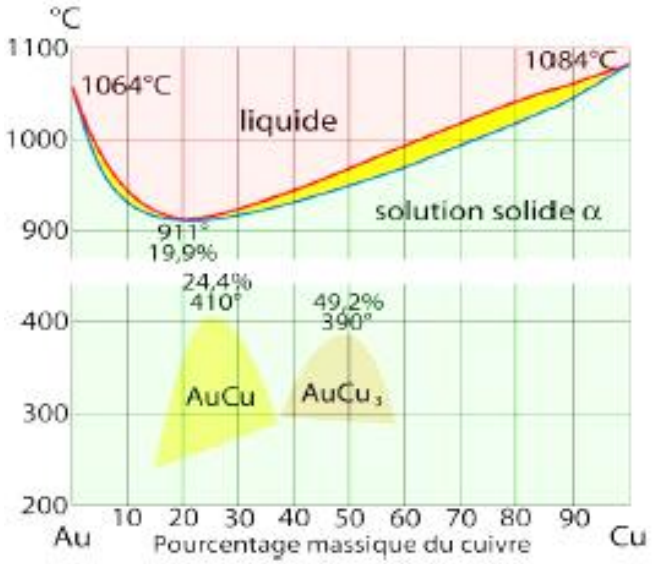
تلتقي منحنيات السائل والصلب عند تركيبة متوسطة، مكونة نقطة انصهار دنيا.

أمثلة: Au-Cu، Fe-Cr، Cu-Mg، Ni-Pd.

- مخطط طوري مع حد أقصى (نادر)

تلتقي منحنيات السائل والصلب عند تركيبة متوسطة، مكونة نقطة انصهار قصوى.

أمثلة: Nb-Ti، V-W.



الشكل II.9. مخطط طور الذهب والنحاس مع محورين

II.3.2. مخطط توازن معدنين قابلين للامتزاج جزئيًا

هذا هو الحال الأكثر شيوعًا في السبائك الثنائية. يمكن أن تحدث نوعان من التحولات: المخططات ذات النقطة المتساوية والمخططات ذات النقطة المتقاربة.

II.3.2.1. المخططات ذات النقطة السائلة

في هذا النوع من المخططات، توجد نقطة ثابتة تكون درجة حرارتها أقل من درجة حرارة انصهار المكونين. ومن مزايا هذه السبائك المتساوية الذوبان أنها يمكن استخدامها في اللحام.

المثال المعروض هنا هو السبيكة الثنائية الفضة والنحاس (الشكل II.10).

عند النقطة E أو نقطة التوازن، يتحقق التوازن بين ثلاث مراحل: مرحلة سائلة من جهة، ومرحلتين صلبتين من جهة أخرى.

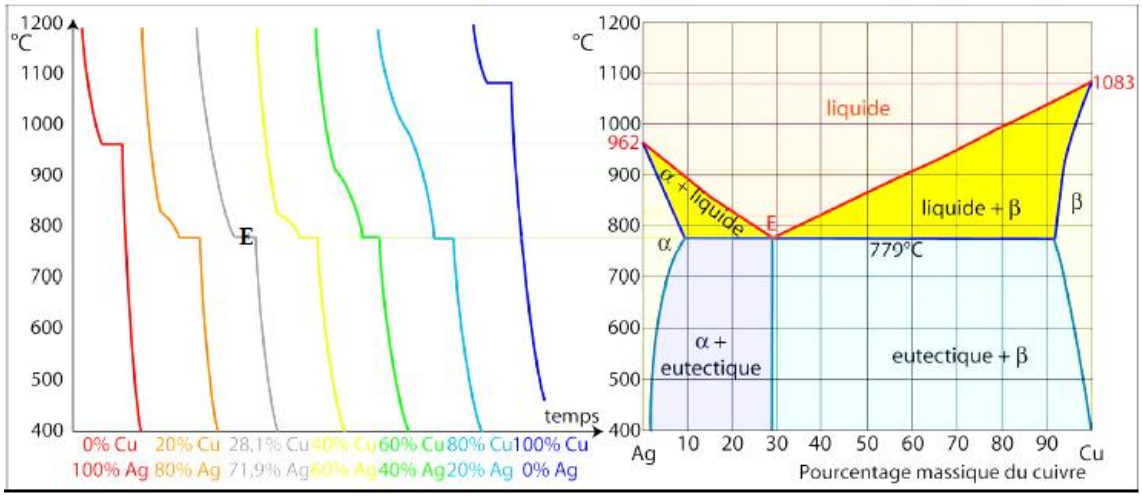
عند هذه النقطة، يتحول السائل في وقت واحد إلى مرحلتين صلبتين:

$$Li \Leftrightarrow \alpha + ß$$

الخصائص الرئيسية للطور المتساوي الانصهار:

* درجة الحرارة المتساوية هي أدنى درجة حرارة يمكن عندها ملاحظة مرحلة سائلة؛

* درجة الحرارة eutectique أقل من درجات حرارة انصهار كل من المواد النقية



الشكل II.10. إنشاء مخطط طوري مع نقطة صهر

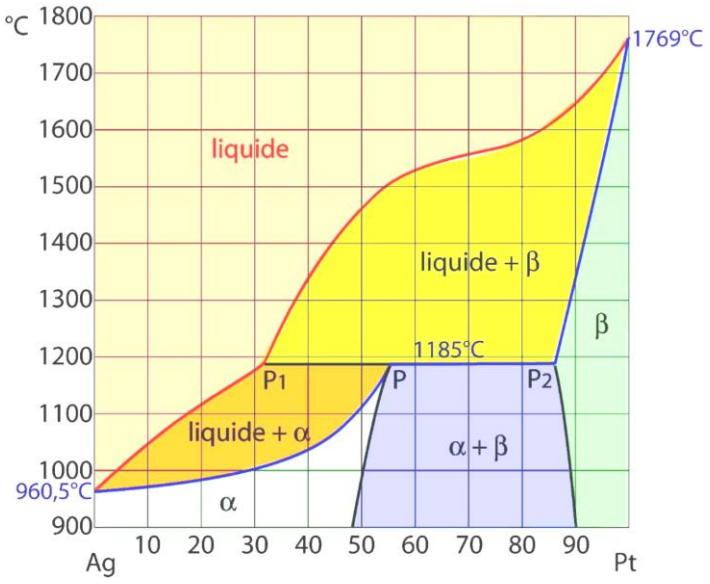
II.3.2.2. مخططات مع نقطة بيرتيك

في التحول البيرتيكي، تتحول مرحلة سائلة ومرحلة صلبة إلى مرحلة صلبة واحدة ذات تركيبة محددة. النقطة البيرتيكية ثابتة، عند درجة حرارة ثابتة مع توازن بين المراحل الثلاث. $ß + L \Leftrightarrow \alpha$

يوضح الجزء العلوي من مخطط مراحل سبيكة الفضة والبلاتين (**الشكل II.11**) المظهر النموذجي للتحول البيرتيكتي. تقع النقطة البيرتيكية عند 1185 درجة مئوية لتركيبة 55٪ من البلاتين و 45٪ من الفضة.

في هذه التركيبة، توجد مرحلتان متعايشتان فوق 1185 درجة مئوية، مرحلة صلبة β بتركيبة C_β = 86٪ Pt ومرحلة سائلة بتركيبة C_L = 32٪ Pt. عند 1185 درجة مئوية، تتحول هاتان المرحلتان فجأة إلى مرحلة صلبة واحدة α بتركيبة C_α =55٪ Pt.

.

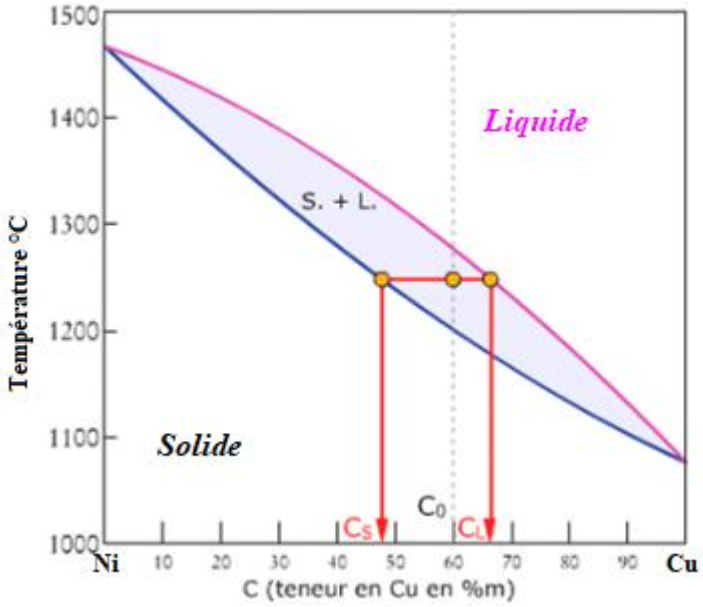


الشكل II.11. مخطط **طور سبيكة Ag-Pt** مع نقاط بيرتيكتية

تمرين

لنفترض أن السبيكة تحتوي على 60٪ من النحاس و 40٪ من النيكل. عند درجة حرارة 1250 درجة مئوية، تكون السبيكة في مجال ثنائي الطور. تبلغ تركيبة الطور السائل 67٪ من النحاس، وتبلغ تركيبة الطور الصلب 48٪ من النحاس.

احسب النسبة الصلبة f_S والنسبة السائلة f_L لهذه السبيكة.



مخطط Ni-Cu ذو قابلية خلط كاملة

الحل

يتيح حفظ الكتلة كتابة العلاقتين التاليتين:

$$f_S C_S + f_L C_L = C_0 \qquad f_S + f_L = 1$$

C_0 : *التركيب الاسمي،*

C_S : *التركيب في المرحلة الصلبة،*

C_L : *تكوين المرحلة السائلة.*

f_S: *نسب المادة الصلبة.*

f_L : *نسبة السائل.*

تسمح هذه العلاقات بتحديد النسب (قاعدة المقاطع العكسية) *الموجودة إما بالنسبة المئوية:*

$$f_L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} x100 \qquad f_s = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_s} x100$$

أو: $f_L = 100 - f_S$

$$f_S = \frac{67-60}{67-48} \times 100 = 36\%$$

تكون نسبة المادة الصلبة f_S عندئذ:

وبالتالي، يمكن استنتاج نسبة f_L للسائل: $f_L = 100 - 36 = 64$٪