

محاكاة التفاعلات التبادلية التجاذبية للسبائك الثنائية

فاضل حسين علي
المعهد التقني/ كوفة

كاظم خيون كحلول
المعهد التقني/ كوفة

راهي عبد حسن العبيدي
المعهد التقني/ كوفة

E-mail: kahlol2011@yahoo.com

الخلاصة :

تم في هذا البحث محاكاة التفاعلات التجاذبية التي تحدث أثناء تجمد السبائك الثنائية . حيث تم استخدام معادلات المجال الحركي لغرض إجراء المحاكاة ، وتمت المحاكاة لشبكة حيزية لسبيكة من معدنين تامي الإذابة في الحالتين السائلة والجامدة بطريقة لا بعدية (Dimensionless) .

أظهرت نتائج البرنامج المستخدم في هذه الدراسة نقصان شدة الطاقة الحرة $f(p)$ وتصل إلى أدنى مستوى لها (-0.052) عند تراكيز وزنية (0.96) للعنصر A و (0.04) للعنصر B ، ثم تزداد لتصل أقصاها (-0.005) عند تركيز وزني (0.5) لكلا العنصرين .

كما بينت النتائج حصول تناظر في قيم شدة الطاقة الحرة $f(p)$ قبل وبعد تساوي التراكيز للعنصرين .

أظهرت النتائج أيضا حصول سبيكة يوتكتية كاذبة عند تركيز (0.5) لكلا العنصرين وعندها تكون الطاقة الحرارية في أقصاها ($KT=1$) وحصول تناظر لقيم التركيز للعنصرين قبل وبعد سبيكة اليوتكتيك .

المقدمة :

تكون معظم المعادن النقية لينة وضعيفة ولا تصلح للعديد من التطبيقات الهندسية أو الصناعية ، لذا تستعمل السبائك بشكل أوسع كمعادن هندسية ، فمثلا حديد الصلب (Steel) وهو سبيكة من الحديد – كربون تكون مقاومته (Strength) أعلى من مقاومة الحديد النقي فضلا على أنه يمتاز باكتساب خواص ميكانيكية مرغوب فيها وذلك عند إجراء المعاملات الحرارية اللاحقة [د.جعفر، 1989] .

يمكن دراسة النظام السبائكي (-Alloy System) والذي هو عبارة عن اتحاد عنصرين أو أكثر بكافة التراكيب الكيميائية الممكنة بالاستعانة بما يسمى بمخطط التوازن الحراري (Thermal Equilibrium Diagram) والذي يسمى أيضا المخطط التكويني (Constitution Diagram) . تصف هذه المخططات العلاقة البيانية بين النسب المئوية لمكونات السبيكة ودرجة الحرارة ، ومن خلال هذه المخططات يمكن التعرف على التغيرات في البنية المجهرية التي تحصل خلال تسخين وتبريد السبيكة .

تسمى السبائك التي تتكون من معدنين فقط السبائك الثنائية (Binary Alloys) ، أما السبائك التي تحتوي أكثر من معدنين فيمكن الاستفادة من مخطط

التوازن الحراري للمعدنين الأساسيين لمعرفة خواص السبيكة [د.قحطان، 1990] .

تتكون معظم السبائك الثنائية من معدنين تامي الإذابة في الحالة السائلة ، أما في الحالة الصلبة فتكون على ثلاثة أنواع تامة الإذابة وتسمى سبائك المحاليل الجامدة (Solid Solution Type) وهي على نوعين المحلول الجامد الأحلالي (Substitutional Solid Solution) والمحلول الجامد التغلطي (البييني) (Interstitial Solid Solution) وسبائك عديمة الإذابة وتسمى سبائك اليوتكتيك البسيط (Simple Eutectic Type) . وأخرى محدودة الإذابة وتسمى سبائك النوع المختلط (Combination Type) .

أن لكل نوع من مخططات التوازن الحراري شكل خاص يتميز به. وهناك حالات أخرى يحدث فيها تفاعل خلال عملية الأنجماد ويسمى التفاعل البريتكتيكي (Peritectic Reaction) وفي هذه الحالة يكون شكل مخطط التوازن الحراري مختلف . وقد تحصل في بعض الأحيان تحولات طورية في الحالة الجامدة وتشمل (التآصل ، الانتظام ، عدم الانتظام ، تفاعل اليوتكتويد ، تفاعل البريتكتويد) [د.شاكر، 1990] .

قام الباحث (Ducastelle, 1991) بدراسة السبائك الثنائية من نوع (F.C.C) مثل سبيكة (Au-Cu) وتأثير أثار الذرات القريبة من بعضها البعض على الشبكة الذرية من نوع (F.C.C) وقد نجح في وضع مخطط أطوار متكامل لهذا النوع من السبائك .

كما برهن الباحث [Schweika, 1998] عن طريق استخدام المحاكاة بطريقة (Monte Carlo) لمخطط الأطوار للسبائك الثنائية من نوع (F.C.C) و (B.C.C) في حالة الاتزان بأن الصفات البينية متشابهة للصفات الموجودة على سطح السبائك أما في داخل المصبوبة فتكون غير متشابهة وذلك بسبب الاختلاف في حركيات التفاعلات في الداخل عنها في السطح .

إن أبسط أنواع المخططات الأساسية هو مخطط التوازن الحراري للمحاليل الجامدة، فقد درس الباحث [Bernard, 2001] وآخرون الانتشار المحدود داخل السبائك نظريا وتوصل إلى إيجاد معادلة تصف حركيات النمو لنموذج سمي بالنموذج اللابلاسي للنمو درس الباحثان [and Denier , 2001] .

الاستقرارية لجريان الطبقات وتأثير الانتشار على انتقال الكتلة ، وتم حل هذه المشكلة عن

بينهما في السطح البيئي وذلك عن طريق اخذ نموذج وتمت دراسة حركات التشكيل و الاجهادات خلال عملية الانتشار للسطح البيئي وتوصلوا إلى كيفية السيطرة على انتشار الليثيوم في السيلكون وتحديد التفاعلات الكيميائية عند السطح البيئي وتقليلها إلى أقل ما يمكن .

يهدف البحث الحالي إلى محاكاة التفاعلات التبادلية التجاذبية التي تحصل أثناء تجمد السبائك من خلال الاستعانة ببرنامج (Visual basic) ومطابقتها مع ما توصل إليه الباحثين .

الجانِب النظري :

تم في هذا البحث اختيار نموذج بسيط لمعدنين (A و B) يقبلان الذوبان كلياً في بعضهما البعض في الحالتين السائلة والجامدة. ونظراً لكون المعدنين يقبلان الذوبان كلياً في الحالة الجامدة ، فإن الطور الجامد الوحيد الذي يمكن أن يتكون تحت هذا الطرف هو المحلول الجامد الاستبدالي . هذان المعدنان يكونان نفس النوع من البنى البلورية (تناسق ثابت) وهما يختلفان عن بعضهما في نصف القطر الذري وذلك بنسبة أقل من 8% لكي تتم عملية الإحلال (الاستبدال) وليس التغلغل [د.قحطان، 1990] ، والشكل 1 يمثل مخطط التوازن الحراري لهذا النظام المعادلة التي تصف المجال (النمو) الحركي للنموذج أعلاه هي [Bernard,2001] :

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = -\sum J_{ij}(t) \quad \dots (1)$$

حيث أن:-

P_i : معدل التركيز للعنصر A و B .

J_{ij} : الانتشار ما بين موقع وموقع آخر قريب للشبكة الحيزية.

أما المعادلة التي تصف عمليات القفز للذرات والتبادل للأماكن الفارغة وهي عملية فيزيائية كما يلي [Schweika ,1998] :-

$$J_{i,i+z}(P) = -M_{i,i+z} D_a \mu_i \quad \dots (2)$$

حيث أن:-

$M_{i,i+a}$: قابلية التنقل الكهروكيميائي بين موقع وموقع آخر قريب .

D_a : عمل متغير يؤثر على موقع الإحداثيات .

μ_i : الجهد الكهروكيميائي المترجج .

لغرض حساب الجهد الكهروكيميائي μ_i

وتعويضه في المعادلة (2) وكذلك شدة الطاقة الحرة $f(p)$ يتم من خلال أخذ شبكة مربعة لـ (N) من المواقع وفي بعدين (العدد القطبي Z=4) لمخطط الأطوار للنموذج المستخدم والموضح في الشكل 1 .

المعادلة التي تمثل الجهد الكهروكيميائي μ_i

تصبح كما يلي [Ducastelle,1991] :

طريق المعادلات التفاضلية الجزئية (Partial Deferential Equation) من خلال توزيع التراكيز والسيطرة على عدد رينولد (Reynolds Number) .

قام الباحث [Marc 2003] وآخرون ببناء معادلات متوسطة المجال الحركي الكهروكيميائي و نمذجتها (محاكاة) والتنبؤ بالتراكيب الشجرية خلال عملية الطلاء الكهروكيميائي للسبائك الثنائية حيث توصلوا إلى تكون تراكيب تنمو خلال عملية الترسيب على شكل بلورية شجرية متشعبة الشكل .

أما الباحث [Gouyet,2003] وآخرون استعرضوا فيها بعض الطرق للحصول على معادلات متوسطة المجال الحركي وناقشوا حركات الانتقال المنتظم والغير منتظم وانفصال الأطوار لنموذج ثابت درجة الحرارة . واستنتجوا معادلات خاصة بالانتشار وبيّنوا أن حركة السطح البيئي تلعب دور رئيسي في انفصال الأطوار التلقائية والنمو الشجري لان معادلات متوسطة المجال الحركي تتضمن الطاقة الحرة وعملية حركة الذرات تفقد الإلكترونات وتحدث عملية إحلال مما يسبب فقدان الحرارة .

أن مخططات التوازن الحراري التي تصف مجموعة السبائك الهندسية المهمة مثل مجموعة سبائك الحديد - كربون وغيرها هي مخططات ذات شكل معقد ولكن يمكن دراستها بالاعتماد على المخططات الأساسية (اليونكتيك ، المحلول الجامد ، البرينكتيك) ، لذا من الضروري فهم هذه الأنواع البسيطة من المخططات قبل دراسة مخططات التوازن الحراري للسبائك التجارية الشائعة [George,2009] ، [Jon,2006] .

درس الباحثان [Abart .R, Petnischcheva. 2011] ، قابلية الانتشار والتفاعلات التي تحدث بين الأطوار لنموذج ثرموداينميكي وتوصلوا إلى أن ترتيب الحدود البلورية والنمو الحاصل في البلورات الناتج من التفاعل والانتشار عبر الحدود البلورية ومن خلال البلورات نفسها يكون بدرجة حرارة (1000°C) وتحت ضغط مقداره (1 GPa)

كما درس الباحث [Abart.R, 2012] وآخرون الانتشار في الحالة الجامدة الناتجة من التفاعلات الكيميائية من خلال تطبيقه على المساحيق كمادة أساسية وذلك عن طريق النمو الاختزالي والترابط الانتشاري لنظام الأكسدة والاختزال الأيوني وتوصلوا إلى حصول طور ثالث عند السطح البيئي ابري الشكل ينمو تدريجياً مكون طور جديد ينمو بين الطورين الأساسيين وتكون حركة التفاعلات سريعة جداً وذلك بسبب حصول انتشار بولك (Bulk Diffusion) .

كما قام الباحث [Zhiweicut , 2013] وآخرون بدراسة الانتشار في الحالة الجامدة لنظام سبائك ثنائي مثل انتشار الليثيوم في السيلكون لسبيكة (ليثيوم -سيلكون) وما يحدث من تفاعلات كيميائية

ما توصل إليه الباحث [Gouy,et,al,2003]. ومن نفس الشكل نلاحظ تناظر عند منتصف التراكيز للعنصرين (A و B) وبالتالي ما يحدث في الجزء الثاني هو تكرار لما حصل في الجزء الأول ولكن باختلاف تغيير قيمة التراكيز للعنصرين [Abart.R, 2012].

أن التفسير الفيزيائي لما يحصل في الشكل 5 قد تم ذكره في أعلاه ، أما التفسير الرياضي فأن معادلة لابلاس (Lap lace) والتي تعتبر من أشهر المعادلات التفاضلية الجزئية من نوع (Elliptic) التي حلت بها المعادلتين الجزئيتين (1) و (5) فهي تعطي نتائج كما في الشكل 5 .

أن شدة الطاقة الحرة المحسوبة من المعادلة (5) بواسطة البرنامج المستخدم في البحث تعتمد على التراكيز الحجمية والطاقة الحرارية والجهد الكهربائي ، لذا يكون الجهد الكهربائي (أندخلي) هو الأساس في زيادة ونقصان شدة الطاقة الحرة لما يحصل داخل السبيكة . حيث أن الجهد الكهربائي يعتمد على قوة التجاذب الكهربائية والشحنة بين الذرات [Ducastelle,1991] و [Abart.R, 2012] .

يظهر الشكل 6 تناظرا أيضا، المنطقية المحصورة بين خط بداية التجمد وخط نهاية التجمد هي منطقة غير مستقرة وتحتوي على طور سائل (L) وطور محلول جامد (α) . النقطة (X) تمثل سبيكة البوتكتيك الكاذبة (Pseudo Eutectic Alloy) والتي تقع عند تركيز (0.5) لكلا العنصرين وعندها تكون شدة الطاقة الحرة في أقصى قيمة لها .

هذا النوع من السبائك (التامة الإذابة في الحالتين السائلة والجامدة) له درجات حرارة انصهار تقع بين درجة حرارة انصهار المعدنين النقيين ، حيث يظهر في نقطة (X) إن خطي بداية ونهاية التجمد عند حدودهما العليا ولا يكون هنالك اختلاف بين التركيب الكيميائي لكل من الطور السائل والطور الجامد تسمى هذه السبائك بالسبائك المتطابقة الانصهار (Congruent Melting Alloys) ، حيث تبدأ عملية الانجماد وتنتهي بدرجة حرارة ثابتة (درجة حرارة البوتكتيك) . هذا النوع من السبائك غير معروف ونادر جدا ولا تتوفر أمثلة عنه ، أما عندما تكون نقطة (X) في حدودها الدنيا فمن الأمثلة على هذا النوع من المخططات سبيكة (Ni-Pd) وسبيكة (Au-Cu) [د.قحطان،1990] و [Abart .R, Petnischeva. E, 2011].

الإستنتاجات :-

من البحث الحالي نستنتج ما يلي :-
1- يحصل نقصان في شدة الطاقة الحرة في البداية عند زيادة تركيز العنصر (B) ونقصان تركيز العنصر (A) وذلك بسبب زيادة الانتشار والحركات للذرات

$$\mu_i = V \sum_a D_a P_i + zV(P_i - \frac{1}{2}) \quad \dots (3)$$

حيث أن :-

V : الجهد الكهربائي التفاعلي (أندخلي) .
ويحسب الجهد الكهربائي من المعادلة التالية :-

$$V_a = F_a / q \quad \dots (4)$$

F_a : القوة الكهربائية عند أي موقع من الشبكة .
q : الشحنة الكهربائية للذرة .

بينما المعادلة التي تمثل شدة الطاقة الحرة f(p) كما يلي [Marc,2003] :-

أن جميع القيم التي أخذت في الحل هي قيم لا بعدية (Dimensionless) . كما إن تكرار الحساب في البرنامج يتوقف عند حساب نسبة خطأ مقبولة لا تتعدى (0.001) والشكل 4 يوضح المخطط الانسيابي لسير العمليات (Flow Chart) لحساب شدة الطاقة الحرة f(p) المستخدم في البحث الحالي .

لقد تم رسم العلاقة البيانية بين شدة الطاقة الحرة والتركيز والعلاقة بين الطاقة الحرارية والتركيز وكما موضح في الشكلين 5 و 6 على التوالي .

المناقشة :

من الشكل 5 نلاحظ نقصان شدة الطاقة الحرة وتكون قليلة في البداية لأن الحالة الديناميكية للطور الجامد أقل من الطور السائل لمحدودية الانتشار والحر كيات والفراغات الموجودة ، ثم يزداد التناقص لشدة الطاقة الحرة بزيادة تركيز العنصر (B) ونقصان تركيز العنصر (A) وتصل إلى أدنى مستوى لها (-0.052) عند تركيز حجمي (0.04) لعنصر (B) و (0.96) لعنصر (A) . ويعزى ذلك إلى زيادة الجهد الكهربائي والذي يؤدي إلى زيادة التجاذب وكذلك عملية الانتقال والإحلال للفراغات بين الذرات القريبة جدا بسبب انخفاض الطاقة الداخلية للذرات [د.شاكر،1990] و [Zhiweicut , 2013].

بعد ذلك تحصل زيادة في شدة الطاقة الحرة بزيادة تركيز العنصر (B) وتصل إلى أعلى مستوى لها (-0.005) عند تركيز (0.5) لكلا العنصرين وذلك بسبب زيادة الانتشار والحركات للذرات بشكل كبير والذي يؤدي إلى تزاخم الذرات على المواقع القريبة وانخفاض عملية القفز للذرات مما يسبب نقصان الجهد الكهربائي ونقصان التجاذب المؤدي إلى عملية الانتقال وإحلال الذرات بين المواقع القريبة وزيادة الطاقة الداخلية ، وهذا شيء منطقي ويتفق مع

of Electrochemical Cells ",Phys .Rev. ,
2003,E68,011604 .

- [7] Jon L. Dossett and Howard E. Boyer," Practical Heat Treating", ASMInternational, 2006, PP 1-14.
- [8] George Rapp,"Archaeominerology ", Springer ISBN3540785930,2009, PP.180.
- [9] Bejan, A., "Convection Heat Transfer", Wiley, Inter Science Publication, JohnWiley and Sons, Inc., 1984.
- [10] Abart, R., Petrishcheva, E., "Thermodynamic model for reaction rim growth: Interface reaction and diffusion control." Am. J. Sci. 311 (6), 2011, 517–527.
- [11] Abart, R., Petrishcheva, E., Joachim, B., 2012. Thermodynamic model for growth of reaction rims with lamellar microstructure. Am. Mineral. 97 (1),231–240.
- [12] Zhiwei Cui a, Feng Gao a, Jianmin Qu,"Interface-reaction controlled diffusion in binary solids withapplications to lithiation of silicon in lithium- ion batteries", Journal of the Mechanics and Physics of Solids 61 (2013) 293–310.
- [13] د.جعفر طاهر الحيدري و السيد عدنان نعمة ، " المعادن بنيتها وخواصها ومعاملاتها الحرارية " ،الجامعة التكنولوجية ،1989 .
- [14] د.شاكر السامرائي و د.قحطان الخزرجي ، "أسس هندسة المعادن" ، جامعة بغداد ، 1990 .
- [15] د.قحطان الخزرجي ، "مخططات التوازن الحراري – مخططات الأطوار " ، دار دجلة ، 1990 .

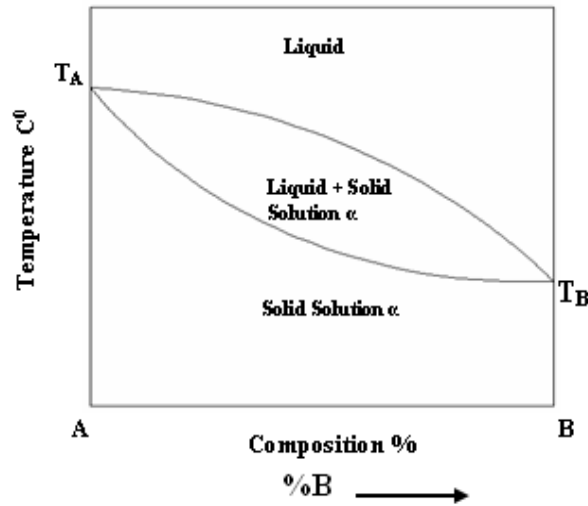
والفراغات مما يؤدي إلى التجاذب ونقصان الطاقة الداخلية .

2- تعتمد شدة الطاقة على التراكيز والطاقة الحرارية والجهود الكهربائي والذي يعتمد بدوره على القوة الكهربائية والشحنة بين الذرات .

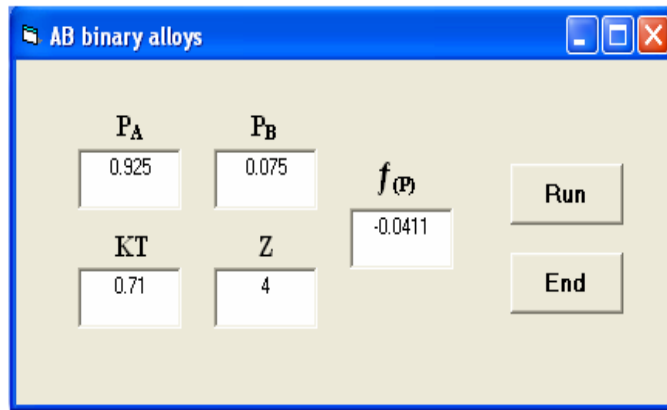
3- الحصول على أعلى مستوى لشدة الطاقة الحرة عند تركيز وزني (0.5) لكلا العنصرين والذي تتكون عنده سبيكة يونكتية كاذبة .

References:

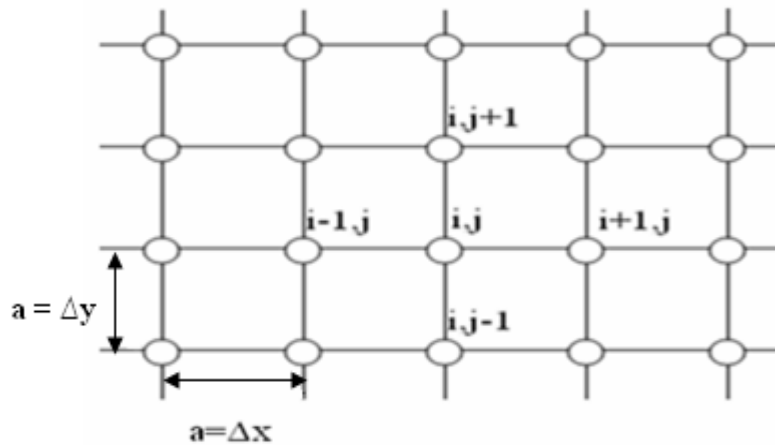
- [1] Ducastelle F., " Order and Phase Stability in Alloys in Cohesion and Structures ", Editors (Amsterdam : North- Holland) 1991,Vol.3.
- [2] Schweika W. ,"diffuse Scattering and Monte Carlo Simuliat Springer TracModern.Phsics, (Berlin: Springer-Verlag) 1998,Vol.141.
- [3] Bernard M. O., Garnier J. and Gouyet J. F., " Laplucian Growth of Parallel Needles: A Fokker - Planck Equation Approach ", American Physical Society, 2001, Published 19September.
- [4] Halatchev I.A. and Denier J.P., "The Effect of Diffusive Mass Transfer on Boundary-Layer Stability ", Australasian Fluid Mechanics Conference, 2001, December.
- [5] Gouyet J.F , Plapp M., Dieterich W. and Maass A. ," Description of Far-From-Equilibrium by Mean Field Lattice Gas Models ", Adv . phys., 2003, Vol.52, No.6, PP 523-638.
- [6] Marc O.B., Mathis P. and Jean F.G.," Mean Field Kinetic Lattice GasModel



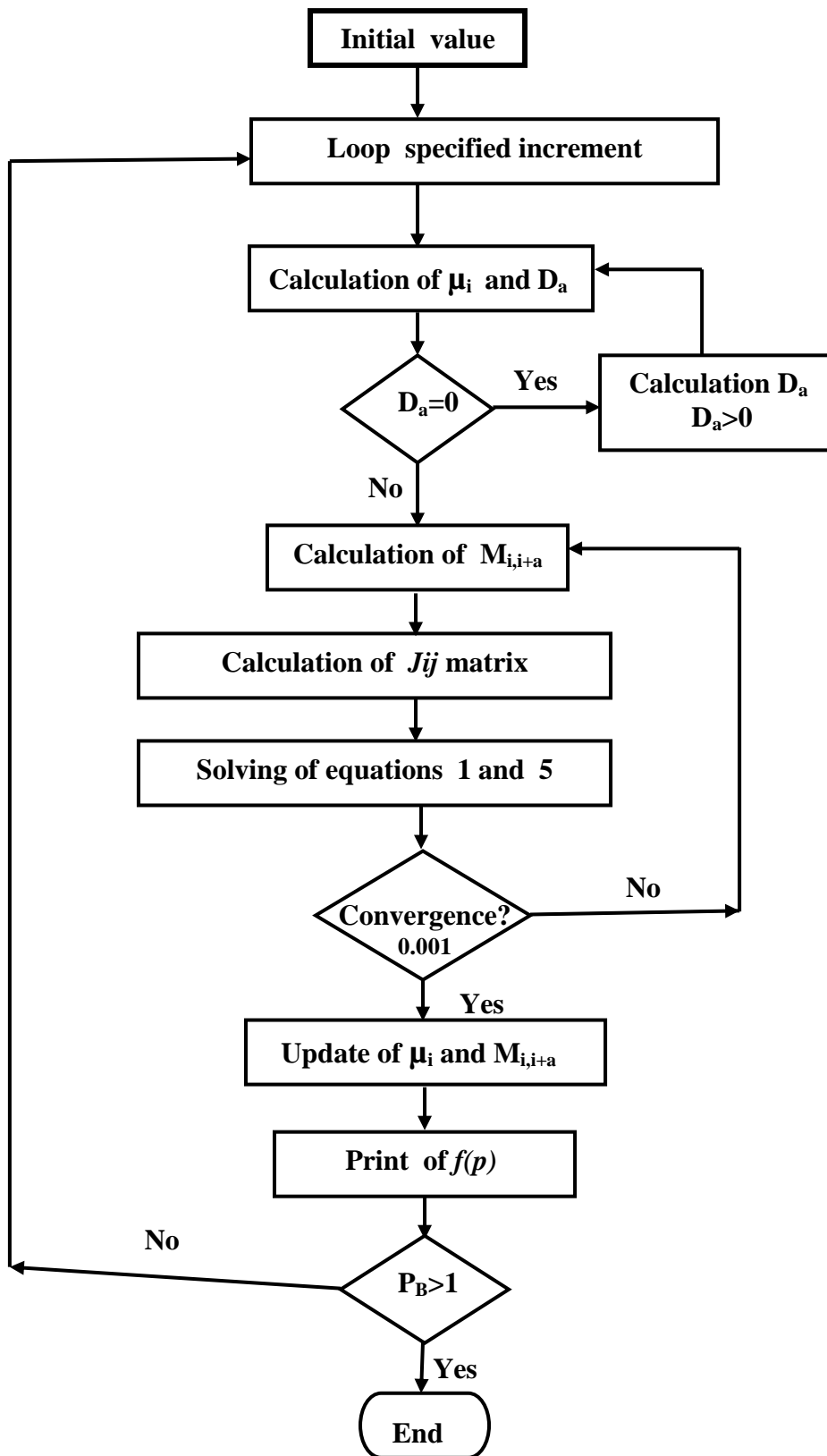
شكل 1 : مخطط التوازن الحراري لنموذج معدنين تامي الإذابة في الحالتين السائلة والصلبة [د. قحطان الخزرجي، 1990].



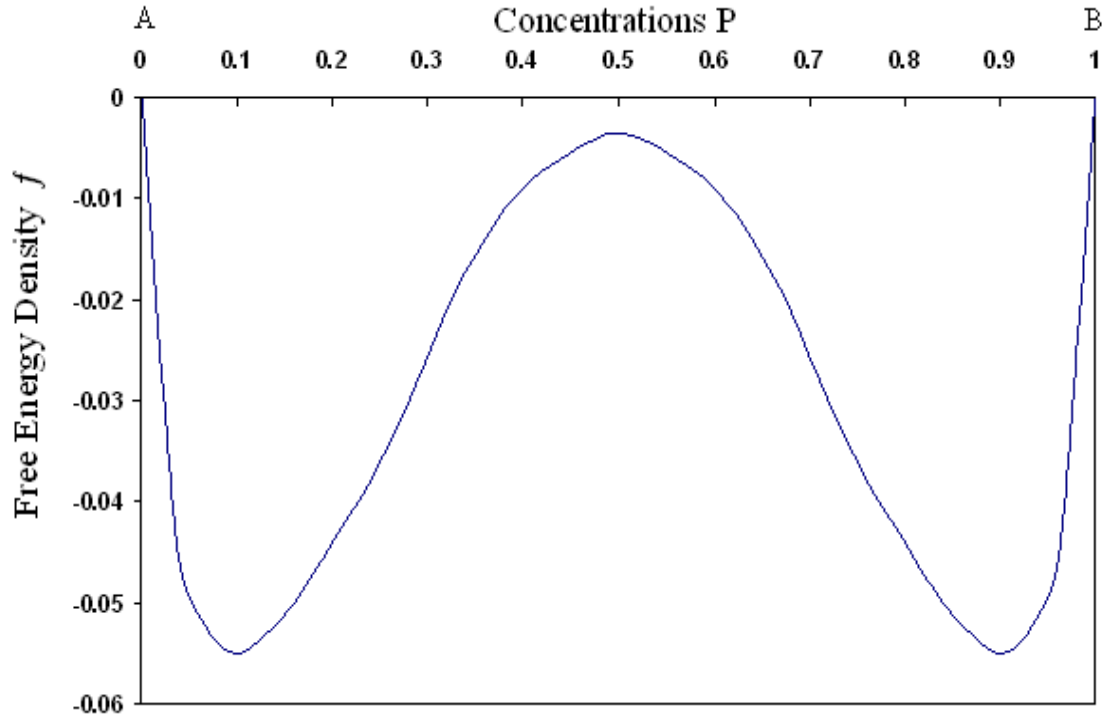
شكل 2 : يمثل واجهة برنامج بلغة (Visual basic) المستخدم في المحاكاة .



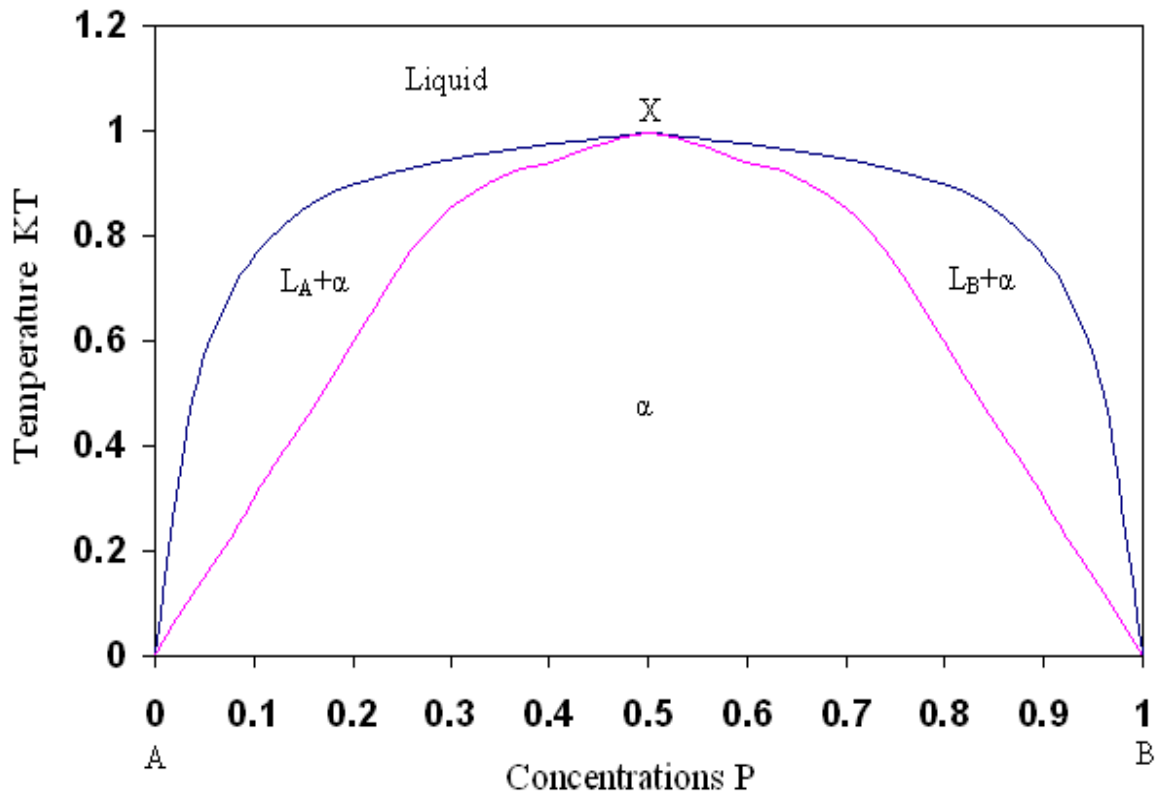
شكل 3 : يمثل تقسيم الشبكة إلى a من الأقسام المتساوية .



شكل 4 : يمثل المخطط الانسيابي (Flow Chart) لبرنامج حساب شدة الطاقة الحرة $f(p)$.



شكل 5 : العلاقة بين شدة الطاقة الحرة والتركيز .



شكل 6 : العلاقة بين الطاقة الحرارية والتركيز .

Simulation of Attractive Interaction Reaction for Binary Alloys

Rahi Abid Hassan Al-Obaidy
Kufa Technical Institute

Kadum K. Kahlol
Kufa Technical Institute
E-mail: kahlol2011@yahoo.com

Fadul Husan Ali
Kufa Technical Institute

Abstract:

In this research the attractive interaction reactions of binary alloy solidification have been simulated. A mean - field kinetic equations have been used in this investigation in order to simulate the crystal lattice of two metals of complete solid and liquid solubility (complete miscibility) with solid solution types. The simulation was conducted in a dimensionless method. The results showed that the maximum free energy $f(p)$ decreased to the minimum level that is (-0.052) at (0.96) and (0.04) weight percentage concentration for the A and B metals respectively. On the other hand, the free energy increased until it reached its maximum level (-0.005) at a (0.5) concentration for both metals. Results also showed that the maximum free energy values gave a symmetrical trend before and after the concentration balance of the two metals used. A pseudo eutectic alloy has been formed at (0.5) concentration for the two metals at thermal energy level (KT) equal to (1). Also a symmetrical trend has been formed for concentration values of both metals before and after the eutectic alloy formation.