

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

جامعة محمد بوضياف بالمسيلة



كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

الرقم التسلسلي:
رقم التسجيل: D.PHM/3C/05/16

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه الطور الثالث (LMD)

في: الفيزياء

تخصص: هندسة المواد

العنوان

دراسة الحركيات والتحولات الطورية للسبائك المعدنية

من إعداد:

جملي عمر

تاريخ المناقشة: 2021/02/10

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة:

<u>الاسم واللقب</u>	<u>الرتبة العلمية</u>	<u>المؤسسة</u>	<u>الصفة</u>
حرايز مناد	أستاذ التعليم العالي	جامعة المسيلة	رئيسا
فاطمي مسعود	أستاذ التعليم العالي	جامعة سطيف 1	مشرفاً و مقرراً
والي عامر	أستاذ التعليم العالي	جامعة المسيلة	مشرفاً مساعداً
عبد السلام ساعد	أستاذ التعليم العالي	جامعة سطيف 1	ممتحنا
بن عريوة يونس	أستاذ التعليم العالي	جامعة المسيلة	ممتحنا
علالي جمال	أستاذ محاضر أ	جامعة المسيلة	ممتحنا
شيجي الطيب	أستاذ التعليم العالي	جامعة سطيف 1	مدعوا

السنة الجامعية: 2020/2019

تشكرات

الحمد لله الذي قدرنا على اتمام هذا العمل وعليه

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في انجاز هذا البحث
واخص بالذكر الأستاذ الفاضل **فاطمي مسعود** على اقتراحه للموضوع وإشرافه لنا
طيلة انجاز هذا البحث وكذا اشكره على نصائحه وإرشاداته وتفهمه وإخلاصه وجده
واجتهاده في العمل.

كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ القدير **والي عامر** على مساعدته في هذا البحث
والذي لم يبخل علينا بنصائحه وإرشاداته القيمة.

وكذا أتقدم بشكري إلى الأستاذ المحترم **سحنون فوضيل** على مساعدته المطلقة
وإرشاداته القيمة وتوفيره كل الإمكانيات المادية والمعنوية والظروف الملائمة داخل
المخبر وخارجه.

لايفوتني أيضا أن أتقدم بجزيل الشكر للأستاذ القدير **حرايز مناد** على مساعدته
القيمة وكذا قبوله دعوة رئاسة لجنة المناقشة.

كما اشكر كل من الأساتذة **عبد السلام ساعد**, **بن عريوة يونس** و**علاي جمال**
على موافقتهم المشاركة بصفتهم أعضاء ممتحنين والأستاذ **شيحي الطيب** لقبوله
الدعوة لمناقشة هذا البحث.

كما أتقدم بشكر خاص الى الأستاذة **عزالدين هبة** والاستاذ **رحو عزالدين** على
توجيهاتهم ومساعدتهم القيمة.

أتقدم أيضا بخالص الشكر الى الزملاء في مخبر فيزياء وكيمياء المواد وجميع أساتذة
القسم.

الأهداء

بسم الله والحمد لله الذي قدرني على انجاز هذه الأطروحة

أهدي ثمرة هذا الجهد

إلى الغالية أمي

إلى العزيز أبي

إلى أختي

إلى كل أصدقائي وزملائي

فهرس المحتويات

1	المقدمة
5	قائمة المراجع
6	الفصل الأول
6	عموميات حول التحولات الطورية والترسيب
6	مدخل
7	1.I المحاليل الجامدة
8	1.I.1 المحاليل الجامدة الاحلالية
8	2.I.1 المحاليل الجامدة الانغراسية
8	3.I.1 المحاليل الصلبة المشتركة
9	2.I الحبيبية والحدود الحبيبية
9	1.2.I الحبيبية
9	2.2.I الحدود الحبيبية
10	3.I التحولات الطورية
10	1.3.I الطور
11	2.3.I تحولات طورية عن طريق الانتشار
11	3.3.I التحولات بدون انتشار
12	4.I مخططات بيان الاتزان
13	5.I عموميات حول الترسيب
13	1.5.I تعريف الترسيب
13	2.5.I مراحل الترسيب
15	3.5.I انواع الترسيب
17	4.5.I الجوانب البلورية للرواسب
18	5.5.I اليات الترسيب
22	6.I النماذج النظرية لدراسة التحولات الطورية الحرارية
23	1.6.I في حالة تغير درجة الحرارة
26	2.6.I حالة ثبوت درجة حرارة

29	قائمة المراجع
31	الفصل الثاني
31	دراسة مرجعية للمغنيسيوم
31	مدخل
32	II. دراسة مرجعية للمغنيسيوم
32	II.1. تاريخ المغنيسيوم
32	II.2. انتاج المغنيسيوم
35	II.2.2. تفاعلات الاكسدة والارجاع
36	II.3. خصائص المغنيسيوم
38	II.3. سبائك المغنيسيوم
42	II.3.1. سبيكة AZ91
51	قائمة المراجع
53	الفصل الثالث
53	الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة
53	مدخل
54	مقدمة
54	III.1. المواد المستعملة في الدراسة
55	III.2. المعالجات الحرارية
56	III.3. تحضير العينات للفحص المجهرى
56	III.3.1. الصقل
57	III.3.2. التتميش
58	III.4. قياس الصلادة المجهرية
58	III.5. الاجهزة المستعملة في التحليل
58	III.5.1. الفرن الكهربائي
58	III.5.2. المجهر الضوئي
59	III.5.3. المجهر الإلكتروني الماسح
59	III.5.4. جهاز حيود الأشعة السينية

60	5.5.III جهاز التمدد الطولي التفاضلي
60	6.5.III جهاز التحليل الحراري
64	الفصل الرابع
64	النتائج التجريبية و مناقشتها
64	مدخل
66	1.IV التحليل الكمي والكيفي للحالة الإبتدائية للعينه AZ91
66	2.1.IV الحالة المجهرية
67	3.1.IV التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية
68	2.IV التحليل الكمي والكيفي للحالة المُعالجة
68	1.2.IV المجانسة
68	1 1.2.IV الحالة المجهرية
68	2 1.2.IV التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية
70	2.2.IV التلدين الحراري
70	1. 2.2.IV الحالة المجهرية
72	2.2.2.IV التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية
75	3.2.2.IV التحليل الحراري
75	1.3.2.2.IV التحليل بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي
75	1.1.3.2.2.IV عدم ثبوت درجة الحرارة
76	2.1.3.2.2.IV ثبوت درجة الحرارة
77	1.3.2.2.IV التحليل بواسطة جهاز التمدد الطولي
78	4.2.2.IV الصلادة المجهرية
80	3.IV آلية و حركية حدوث تفاعل تشكل الطور $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$
80	1.3.IV حالة عدم ثبوت درجة الحرارة
86	2.3.IV حالة ثبوت درجة الحرارة
91	4.IV آلية و حركية حدوث تفاعل إنحلال الطور $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$
92	1.4.IV حالة عدم ثبوت درجة الحرارة
95	1.4.IV حالة ثبوت درجة الحرارة

المبحث الثاني تأثير محتوى المغنيسيوم على الخواص الميكانيكية واليات النمو على سبيكة Al-3.3WT.%Cu.....	99
مدخل.....	100
1. 5.IV الحالة المجهرية.....	100
2. 5.IV التحليل بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي.....	103
3. 5.IV طاقة التنشيط.....	105
4. 5.IV حساب معامل افرامي.....	107
5. 5.IV قياس الصلادة المجهرية.....	111
قائمة المراجع.....	112
الخاتمة.....	114

الملاحق

المقدمة

في العقود الأخيرة توجهت الصناعات البنيوية للمعادن الأقل كثافة وذلك لتخفيض وزن الاليات وبالتالي التقليل من استهلاك الوقود.

يعتبر المغنيسيوم اخف المعادن المستخدمة كسبائك بنيوية[1]، تتميز هذه السبائك بكثافة منخفضة[2]، مع قابلية إعادة الاستخدام [3]، الا ان خصائصها محدودة فيما يتعلق بالجانب الميكانيكي خاصة في درجة حرارة الغرفة، لهذا يتم اضافة معادن اخرى لتحسين هذه الخصائص، ويعد الالمنيوم ابرز العناصر المضافة لها وذلك بسبب تكلفته المنخفضة اضافة الى تأثيراته الجيدة على الخصائص الميكانيكية ومقاومة التآكل، من شأن هذه الخصائص ان تجعل سبائك المغنيسيوم تستخدم في صناعة السيارات والالكترونيات وتستخدم ايضا لصناعة الاسلحة المُسيرة [2، 4، 5].

تم تطوير عدة سبائك للمغنيسيوم قصد استعمالها في المجالات الصناعية المختلفة عن طريق اضافة عدة معادن لها ابرزها الالمنيوم ، الإيتريوم، الزركون، الزنك، المنغنيز وغيرها [5-7].

من بين أشهر سبائك المغنيسيوم السبيكة التي تسمى AZ91 والتي تحتوي على 9% وزنا من الالمنيوم و1% وزنا من الزنك مع إضافة 0.4% وزنا من المنغنيز وتعتبر هي السبائك الأكثر استخداما للمغنيسيوم حيث انه حوالي 90% من المغنيسيوم المصنوع يوجه لصناعة AZ91، كما تعتبر مزيجا جيدا من حيث سهولة التشكيل والصلابة في درجة حرارة الغرفة إضافة الى المقاومة الممتازة للتآكل [8-10].

يمكن ان يتواجد في سبيكة AZ91 طورين مختلفين، الطور الأول هو المحلول الجامد $\alpha(\text{Mg})$ اما الثاني فهو الطور المعدني $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ حيث يتألف هذا الاخير من المغنيسيوم والالمنيوم، اما إضافة الزنك الى النظام مغنيسيوم-المنيوم فيساهم في تقليل ذوبانية الالمنيوم في المغنيسيوم [10-13].

تعزى إضافة كمية كبيرة من الالمنيوم للمغنيسيوم الى ليونة هذا الاخير وذلك من اجل تقويته من خلال تشكيل طور بيني صلد هو $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ، عادة ما يأخذ الزنك مكان الالمنيوم لتشكيل طور ثلاثي المعادن هو

$Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ ، حيث يحتوي هذا الطور المترسب على حوالي 44% وزنا من الألمنيوم وذو بنية بلورية (bcc) ثابت شبكتها $a = 1.056 \text{ nm}$ [15، 14].

في السنوات الأخيرة تزايدت استخدامات السبائك ذات الأساس المنيوم وذلك لما تمتاز به من خصائص ميكانيكية ممتازة والتي ترجع للترسبات التي تحدث داخل السبيكة مثل سبيكة (Al-Cu(Mg)) حيث يستخدم هذا النوع من السبائك على نطاق واسع في مجال الطيران [16-20].

وتعتبر سبائك الألمنيوم التي تحتوي على نسب اقل من 4 بالمئة من النحاس بالإضافة الى إضافة كميات قليلة من المغنيسيوم من السبائك الواعدة.

انطلاقا من بيانات الاتزان تظهر المخططات تكوين محلول صلب α ، حيث تؤدي زيادة تركيز النحاس داخل الحبيبات الخاصة بالطور α الى ترسيب النحاس الى عدة اشكال منها مناطق جينير بريستون (GP1 و GP2) ثم المركب الأول Al_2Cu على شكله غير المستقر والمستقر ومن ثم الطور الذي يتركب من الألمنيوم والنحاس والمغنيسيوم [21، 22].

الهدف من هذا البحث هو محاولة شرح الملاحظات المختلفة من خلال دراسة التفاعل والتأثير المتبادل لهذه التحولات ومعرفة آليات التحول باستخدام تقنيات تجريبية مختلفة (المجهر الضوئي والمجهر الالكتروني الماسح، انعراج حيود الاشعة السينية، المسعر التفاضلي الماسح وقياس الصلادة إضافة الى عدة تقنيات أخرى).

فُسم هذا البحث الى أربعة فصول إضافة الى المقدمة التي هي عبارة عن تمهيد للبحث مع طرح الاشكال والطرق الممكنة لحلها والخاتمة التي هي ملخص لاهم النتائج المحصل عليها.

الفصل الأول عبارة عن عموميات حول التحولات الطورية والترسيب اين تطرقنا لدراسة مرجعية للمبادئ الأولية للتحولات الطورية ومختلف التعاريف والنظريات الخاصة به مثل المحاليل الجامدة والبنى المورفولوجية لها ومخططات بيانات الاتزان وعموميات حول الترسيب والجوانب البلورية لها وآليات حدوثها إضافة الى النماذج النظرية لدراسة التحولات الطورية الحرارية.

اما الفصل الثاني فهو عبارة عن دراسة مرجعية للمغنيسيوم وفيه تطرقنا الى تاريخ المغنيسيوم وطرق انتاجه وخصائصه، أيضا سبائكه عامة وسبيكة AZ91 خاصة إضافة الى الترسيب الخاص بهذه السبيكة.

خصص الفصل الثالث للمواد المستعملة للدراسة إضافة الى المعالجات الحرارية للتلدين وطرق تحضير العينات للفحوص المجهرية وكذا الطرق التجريبي المتبعة في التحليل والقياس.

وأخيرا قسم الفصل الرابع الى مبحثين، المبحث الأول ناقشنا فيه مختلف النتائج التجريبية المتحصل عليها حيث درسنا السبيكة AZ91 في حالتها الابتدائية وبمختلف المعالجات الحرارية والتي تتمثل في التجانس والتلدين الحراري كما ركزنا على تشكل وتحلل الطور المعدني المترسب $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ حيث تمت دراسة حركيات تشكله وتحلله بطريقتين بثبوت درجة الحرارة وتغيرها وهذا باستعمال جهاز المسعر التفاضلي الماسح.

اما المبحث الثاني فناقشنا فيه تأثير إضافة المغنيسيوم على سبيكة المنيوم نحاس حيث تم حساب المعاملات الحركية والبنية المجهرية والخواص الميكانيكية لسبائك الألومنيوم إضافة الى تأثيره على اليات النمو.

- .1 M.Fatmi, et al., *Heat treatment and kinetics of precipitation of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in AZ91 alloy*. Results in Physics, 2018. **10**: p. 693-698.
- .2 B.L. Mordike, and T. Ebert, *Magnesium: Properties — applications — potential*. Materials Science and Engineering: A, 2001. **302**(1): p. 37-45.
- .3 F.H. Froes,, D. Eliezer, and E. Aghion, *The science, technology, and applications of magnesium*. JOM, 1998. **50**(9): p. 30-34.
- .4 E. Cerri, and S. Barbagallo, *The influence of high temperature exposure on aging kinetics of a die cast magnesium alloy*. Materials Letters, 2002. **56**(5): p. 716-720.
- .5 K. Adamson, and D. Tawil, *Magnesium and magnesium alloys, in Corrosion*. 1994, Elsevier. p. 4: 98-4: 115.
- .6 H.E. Friedrich, and B.L. Mordike, *Magnesium technology*. Vol. 788. 2006 :Springer.
- .7 C.S. Roberts , *Magnesium and its Alloys*. 1960: Wiley.
- .8 A. Srinivasan, et al., *Observations of microstructural refinement in Mg–Al–Si alloys containing strontium*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(18): p. 6087-6089.
- .9 M. Bamberger, and G. Dehm, *Trends in the Development of New Mg Alloys*. Annual Review of Materials Research, 2008. **38**(1): p. 505-533.
- .10 S. Celotto, *TEM study of continuous precipitation in Mg–9 wt%Al–1 wt%Zn alloy*. Acta Materialia, 2000. **48**(8): p. 1775-1787.
- .11 P. Bassani , E. Gariboldi, and A. Tuissi, *Calorimetric analysis of AM60 magnesium alloy*. Journal of thermal analysis calorimetry :(3)80 .2005p. 739-747.
- .12 K. Braszczyńska-malik, *Precipitates of Gamma-Mg₁₇Al₁₂ Phase in Mg-Al Alloys, in Magnesium Alloys-Design, Processing and Properties*. 2011, IntechOpen.
- .13 M.-X. Zhang, and P. Kelly, *Crystallography of Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91D alloy*. Scripta Materialia, 2003. **48**(5): p. 647-652.
- .14 J.B. Clark , *Age hardening in a Mg-9 wt.% Al alloy*. Acta Metallurgica, :(2)16 .1968 p. 141-152.
- .15 A. Nayeb-Hashemi, and J. Clark, *The Mg– Mn (Magnesium-Manganese) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985. **6**(2): p. 160-164.
- .16 G. Brook, *Precipitation in Metals, Special Report No. 3*. Fulmer Research Institute, UK, 1.963
- .17 G. Brook, and B. Hatt, *The Mechanisms of Phase Transfer in Crystal Solids*. Manchester, Institute of Metals, London, 1969. **33**: p. 82.
- .18 S. Schumann, and H. Friedrich. *Magnesium Alloys 2003*. in *Materials Science Forum*. 2003.
- .19 L. Schlapbach, and A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications, in Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group*. 2011, World Scientific. p. 265-270.
- .20 S.P. Ringer, , G. Quan, and T. Sakurai, *Solute clustering, segregation and microstructure in high strength low alloy Al–Cu–Mg alloys*. Materials Science Engineering: A :(1)250 .1998p. 120-126.
- .21 A. Somoza, , et al., *Positron-annihilation study of the aging kinetics of AlCu-based alloys. I. Al-Cu-Mg*. Physical Review B, 2000. **61**(21): p. 14454.
- .22 S. Wang, and M. Starink, *Two types of S phase precipitates in Al–Cu–Mg alloys*. Acta Materialia, 2007. **55**(3): p. 933-941.

الفصل الأول

عموميات حول التحولات الطورية والترسيب

مدخل

تم التطرق في هذا الفصل الى عموميات حول التحولات الطورية والترسيب ودراسة مرجعية للمبادئ الأولية للتحولات الطورية ومختلف التعاريف والنظريات الخاصة به مثل المحاليل الجامدة والبنية المورفولوجية لها ومخططات بيانات الاتزان وعموميات حول الترسيب والجوانب البلورية لها واليات حدوثها إضافة الى النماذج النظرية لدراسة التحولات الطورية الحرارية.

1.I المحاليل الجامدة

يمكن للمعادن الذوبان في بعضها البعض في الحالات السائلة إذا كانت أقطار ذراتها متساوية أو متقاربة، أما في حالة اختلاف الأوزان النوعية قد تنفصل الذرات عن بعضها البعض، فنجد أن الذرات ذات الوزن النوعي الأقل تطفو بينما الذرات الأخرى تترسب في القاع.

تبقى هذه الحالة مستمرة في حالة التبريد بدون اختلاط أو ذوبان، أما في حالة حدوث ذوبان تام فيما بينها في الحالة الصلبة فالسبيكة ستصبح مكونة من طور واحد وتسمى هذه السبائك بالمحاليل الجامدة، حيث البنية البلورية للسبيكة تمثل البنية البلورية للمعدن المذيب في حين ذرات المعدن المذاب تكون موزعة على شكلين رئيسيين وذلك استناداً على قابلية ذوبان المعدنين التي وضعها العالم هيوم روذري والتي هي عبارة عن قواعد نصف تجريبية تتعلق بحدود ذوبانية المحاليل الأولية [1-3]

- قاعدة 15% (تأثير الحجم الذري)

تنص هذه القاعدة على أنه لا يجب أن يختلف الحجم الذري لذرات المذاب أكثر من 15% عن الحجم الذري لذرات المذيب.

- قاعدة الفرق في الكهروسلبية

تنص على أنه إذا كان الفرق في الكهروسلبية بين العنصرين كبيراً فإن احتمال تكوين روابط من النوع A-B كبير مما يقلل من الذوبان المتبادل، يطلق عليها المركبات الوسيطة المستقرة.

- قاعدة التكافؤ

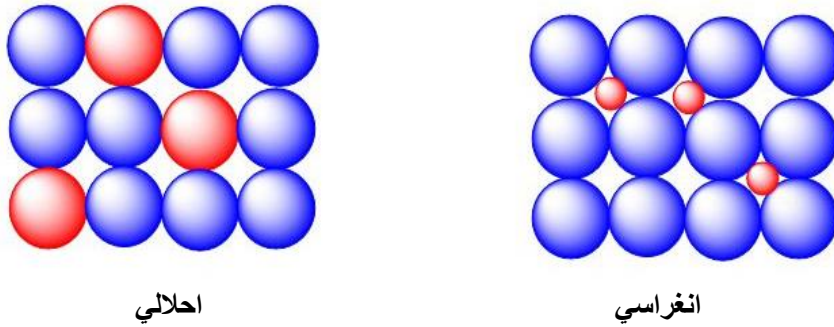
كلما كان تكافؤ المعدن A أكبر من تكافؤ المعدن B فإن احتمال ذوبان المعدن B في المعدن A كبير والعكس صحيح [3، 4]

1.I.1 المحاليل الجامدة الاحلالية

ينشئ هذا المحلول الجامد من معدنين متقاربين بالحجم او متشابهين في الشبكة البلورية حيث يصبح بالامكان احلال ذرات العنصر المذاب محل العنصر المذيب في الشبكة البلورية للمعدن، عادة ما يصاحب هذا التشوه زيادة في الصلادة والمقاومة كما هو موضح الشكل (1.I).

2.I.1 المحاليل الجامدة الانغراسية

في هذه الحالة تكون ذرات العنصر المذاب أصغر بكثير من ذرات العنصر المذيب كما هو موضح في الشكل (1.I)، حيث يصبح بإمكانها الانغراس والاستقرار في الفراغات بين ذرات العنصر المذيب ومن أبرز الذرات القابلة للانغراس هي الاكسجين والازوت والكربون والهيدروجين.....الخ.



الشكل (1.I): بنية المحاليل الصلبة الاحلالية والانغراسية

3.I.1 المحاليل الصلبة المشتركة

هي المحاليل التي تجمع بين النوعين السابقين نذكر منها السبيكة الحاوية على النيكل والنحاس والالمنيوم مع اضافة الكربون [1].

2.I الحبيبة والحدود الحبيبية

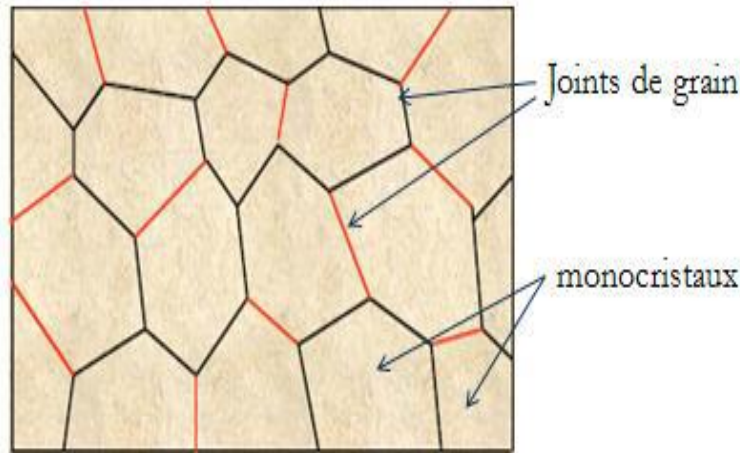
1.2.I الحبيبة

تملك معظم المواد الصناعية بنية متعدد البلورات بمعنى انها عبارة عن بلورات صغيرة نطلق عليها اسم الحبيبة كما يوضح الشكل (2.I)، يمكن ان يكون لابعاد الحبيبة تأثير كبير على خصائص المادة، بصفة عامة تكون حبيبات المادة متباينة الخواص يلعب التوجه البلوري دورا هاما في الخواص، كما يطلق على توزيع هذه التوجيهات اسم النسيج البلوري [5].

2.2.I الحدود الحبيبية

هي الحد الفاصل بين حبيبتين متجاورتين حيث تعتبر من العيوب ثنائية الابعاد اين تضم ذرات المعدن الاقل ارتباطا مقارنة مع تلك الموجودة داخل الحبيبة، عادة ما يكون سمكها من 5 إلى 10Å كما تحتوي الحدود الحبيبية على عدة خصائص أبرزها:

- تعتبر عامل مؤثر في التشوهات البلاستكية
- سهولة تموضع الشوائب والرواسب فيها
- ذاتية الانتشار



الشكل (2.I): الحدود الحبيبية والحبيبة

بشكل عام تعتبر الحدود الحبيبية مصدر للعيوب النقطية والانزلاقات لكنها أيضا تشكل حواجز امام انتقالها في

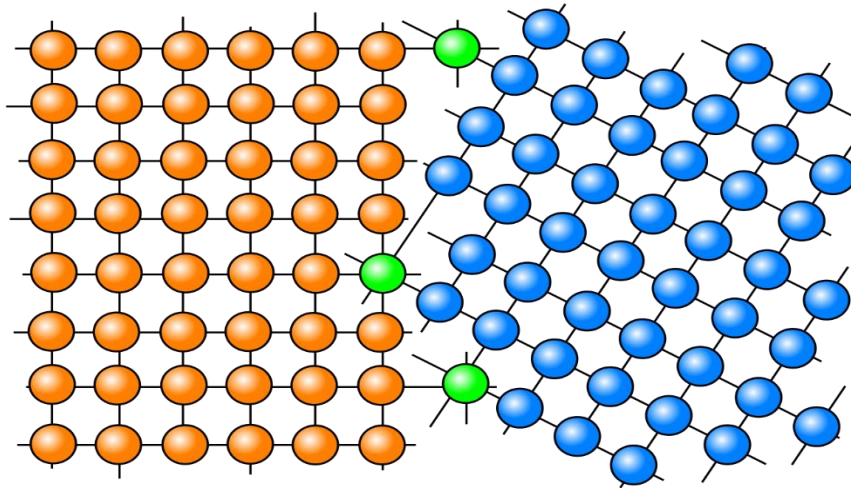
المادة، ويوجد نوعان رئيسيين منها يتعلقان أساسا بزوايا الانحراف بين الحدود الحبيبية الشكل (3.I):

- الحدود الخاصة حيث تمثل الحدود ذات زوايا الانحراف الصغيرة ($\theta < 15^\circ$) أي احتمال وجود انخلاعات

في الحد الفاصل بينها كبير، وأيضا ذات الزوايا الكبيرة القريبة من حالات التطابق وعادة ما تكون هذه

الحدود مستقرة نسبيا .

- الحدود العامة والتي لا توجد بها أي دورية (غير منتظمة) وتكون هذه الحدود غير مستقرة [5، 6].



الشكل (3.I): الحد الفاصل بين حبيبتين [6]

3.I التحولات الطورية

1.3.I الطور

هو منطقة من المادة له تركيب كيميائي واحد (متجانس) حيث يحمل نفس الصفات الكيميائية في جميع

النقاط، اضافة الى انه منفصل عن سائر الاطوار الاخرى المكونة للنظام ونقل عن طور انه مستقر او في حالة

توازن ديناميكي حراري مستقر عندما تكون طاقته الحرة ΔG في اقل قيمة ممكنة لها، حيث لا يكون له اي ميل

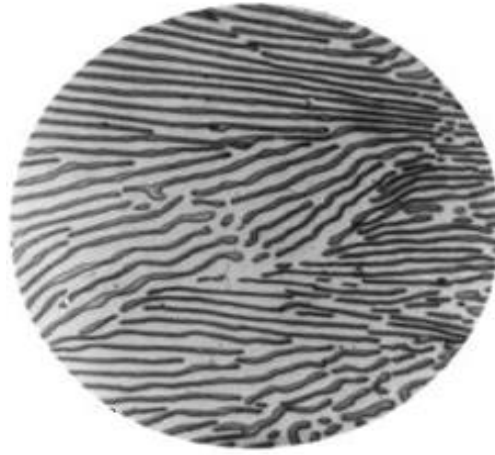
للتغير بأي جهة، كما نقول عن طور انه مستقر بالنسبة لطور اخر عندما تكون طاقته الحرة اقل، ويعيق هذا

التحول حاجز التنوي اما الطور غير المستقر فانه يحتاج الى طاقة أكبر ليصبح مستقر او شبه مستقر .

في الديناميكا الحرارية، يعرف التحول الطوري على انه تحول النظام الديناميكي الحراري من حالة إلى أخرى، وعند نقطة التحول الطوري قد تتغير الخواص الفيزيائية تغير تام، يمكن تقسيم تحول الطور في الحالة الصلبة إلى مجموعتين [7-9]:

2.3.I تحولات طورية عن طريق الانتشار

هو تحول بتشكيل مرحلة جديدة عن طريق كسر الروابط الذرية للمرحلة الام واعادة التوزيع الفوضوي للذرات داخل المادة الصلبة بعد ان تتحرك بشكل عشوائي على مسافات طويلة في هذا النوع من التحول، يلعب الانتشار دورًا مهمًا، وهو ما يفسر اعتماده على درجة الحرارة والزمن، مثل التحول البيرليني الموضح في الشكل (4.I) [9].

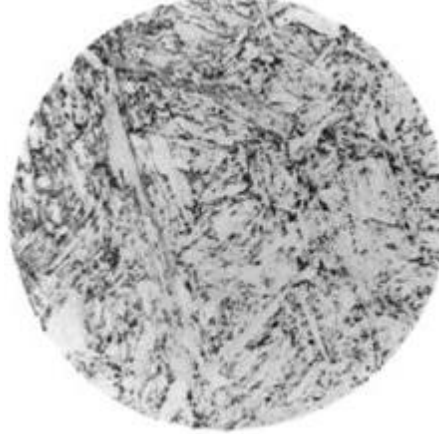


الشكل (4.I): البنية المجهرية لطور البيرليت المتكون عند 720 درجة مئوية [10].

3.3.I التحولات بدون انتشار

وتسمى أيضا التحولات اللاحرارية، لا تتطلب انتشار للذرات على مسافة طويلة، لديها سعة منخفضة (10^{-1} مسافة ذرية).

في هذه التحولات لا يوجد أي تغيير في التركيب الكيميائي وهي تنمو بشكل مستقل عن الزمن، وتعتمد كمية الطور المتشكل على مستوى درجة الحرارة فقط، مثل التحول المارتينيسي الذي يتم بدون انتشار (الشكل 5.I)



الشكل 5.I: البنية المجهرية للطور المارتينيسي [10]

4.I مخططات بيان الاتزان

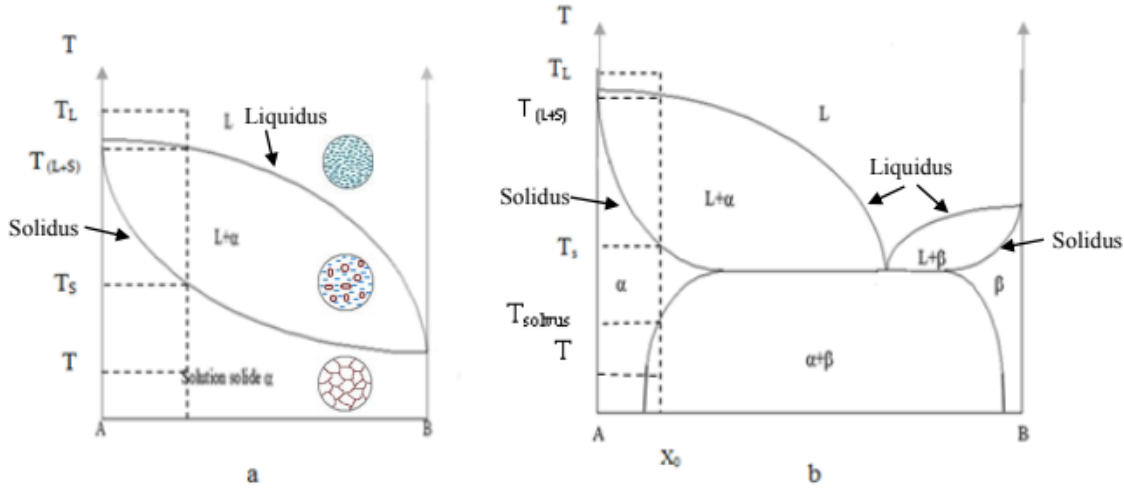
مخططات الاتزان هي عبارة عن رسومات تجريبية توضح مختلف الأطوار التي تنظم المواد عند اختلاف درجة الحرارة والضغط، تسمح هذه الرسومات بالحصول على عدة معلومات منها العلاقة بين درجة الحرارة وتركيب المادة مع الأطوار المختلفة ومعرفة التركيب الكيميائي للأطوار المكونة للسبيكة عند درجة حرارة معينة وكذا تحديد درجة حرارة تحولات المادة (حالة انصهارها)... الخ.

ولرسم مخطط الاتزان كما في الشكل (6.I) يجب معرفة طريقة رسم منحنيات التبريد التي من خلالها يتم رسم مخطط الاتزان الحراري لأي سبيكة ومنحى التبريد يوضح العلاقة بين درجة حرارة المادة والزمن.

توجد سبيكة، بتركيز محفوظ عند درجة حرارة T_L في الحالة السائلة، وأثناء التبريد البطيء من درجة الحرارة L_T ، تبدأ السبيكة في التجمد عند درجة حرارة السائل $T_{(L+S)}$ ، وفي درجة حرارة T_S ، يتم تماسك السبيكة بالكامل.

في الحالة الأولى وجود محلول صلب غير محدود، تتوافق حالة التوازن عند درجة الحرارة مع محلول صلب أحادي الطور α (الشكل a).

في الحالة الثانية وجود محلول صلب محدود عند درجة حرارة المذيب T_{solvus} ، يظهر ترسيب من مرحلة التوازن β اي في حالة التوازن اما في درجة الحرارة T يظهر محلول صلب ثنائي الطور $\alpha + \beta$ (الشكل b)



الشكل (6.I): بيان الاتزان الثنائي لسببكتين مختلفتين

5.I عموميات حول الترسيب

1.5.I تعريف الترسيب

يحدث الترسيب عادة في المحاليل الصلبة فوق المشبعة، تتميز تحولاتها الطورية في الحالة الصلبة بعملية النمو والتئوي لمرحلة واحدة او أكثر وتتكون بشكل عام من تحلل المحلول الصلب فوق التشبع (النسيج) الى مرحلة جديدة (الترسيب).

يمكن ان يحدث الترسيب في درجة حرارة الغرفة او عند درجة حرارة اعلى، هذه الاخيرة تأثر على بعض

الخواص الفيزيائية مثل التجمد [11].

2.5.I مراحل الترسيب

لدراسة مراحل عملية الترسيب يجب فهم مراحلها الثلاثة

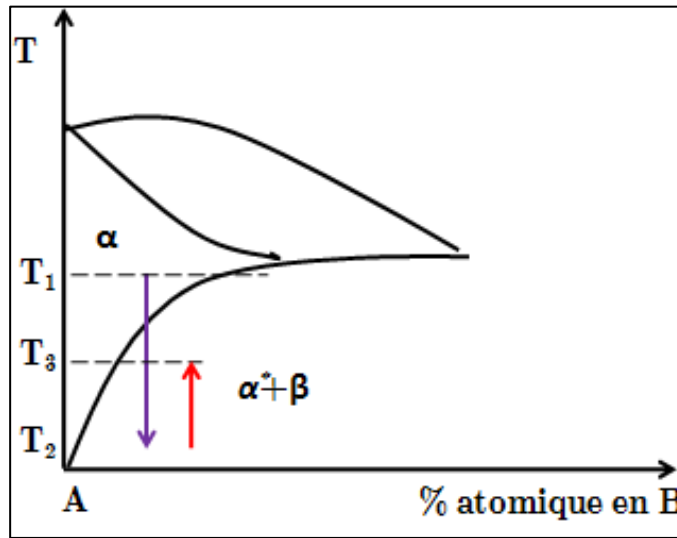
1. معالجة التجانس عند درجة حرارة T_1 والتي يتم فيها اذابة الرواسب والاطوار الوسيطة وتشكيل حدود

الحبيبية الفاصلة بين الطور الام والوصول الى نظام احادي الطور متجانس ويتم في هذه المرحلة اختيار

درجة حرارة التجانس حيث تكون أقل من درجة حرارة الذوبان في مجال احادي الطور وفقا لبيان الاتزان

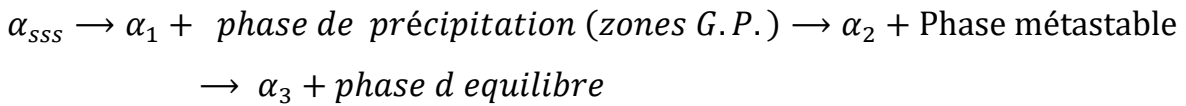
الشكل 7.I .

2. يهدف التبريد السريع للحفاظ على محلول صلب في حالة تشبع مفرط في درجة حرارة الغرفة.
3. تسمى هذه المرحلة بالتلدين الحراري والتي هي معالجة المحلول الصلب مفرط التشبع عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الدخول في المجال احادي الطور حيث يتم اختيار درجة حرارة T_3 في مجال ثنائي الطور والذي يؤدي الى ظهور مرحلة جديدة أو أكثر.



الشكل 7.I بيان الاتزان يمثل مخطط الترسيب لمرحلة جديدة للسبيكة الثنائية AB [12]

محاليل فوق التشبع اثناء تطورها نحو التوازن تمر بعدة مراحل مختلفة تليها مراحل الترسيب:



α_{SSS} هو المحلول الصلب الفائق التشبع (المرحلة المتجانسة التي تحتوي على مكونين على الأقل)

α هو محلول صلب بتركيبية مختلفة عن α_{SSS}

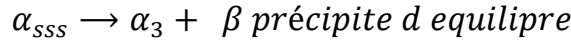
G.P تعني اختصارًا باسم مناطق غينييه بريستون

α_2 هو محلول صلب للتكوين يختلف عن α_1

α_3 هو محلول صلب بتركيبية مختلفة عن α_2 .

تختلف مراحل الترسيب وفقا للأنظمة الأولية (α_{SSS}). وبالتالي نميز بشكل عام ما يلي:

- أنظمة تتوافق مع مراحل الترسيب (مثل Al-Cu و Al-Ag و Mg-Y-Nd).
- أنظمة لا تحتوي على مراحل الترسيب مثل (Mg-Zn).
- الأنظمة التي لا تحتوي مراحل الترسيب ولا على طور غير مستقر (مثل Fe-C و Ni-Ti) ، بالتالي تفاعل الترسيب يحدث بتفكك محلول صلب مفرط التشبع إلى خليط من مرحلتين من تركيبات مختلفة الطور α_3 وترسيب طور الاتزان β ، وفقاً للتسلسل التالي [13]:



حيث يكون الراسب عبارة عن جسيم صلب صغير، مغلف بالكامل داخل الحبيبة التي تشكل النسيج

[12، 13].

3.5.I انواع الترسيب

تصنف عمليات الترسيب في محلول صلب مفرط التشبع (النسيج) من حيث ظواهر الانتشار الى فئتين

رئيسيتين:

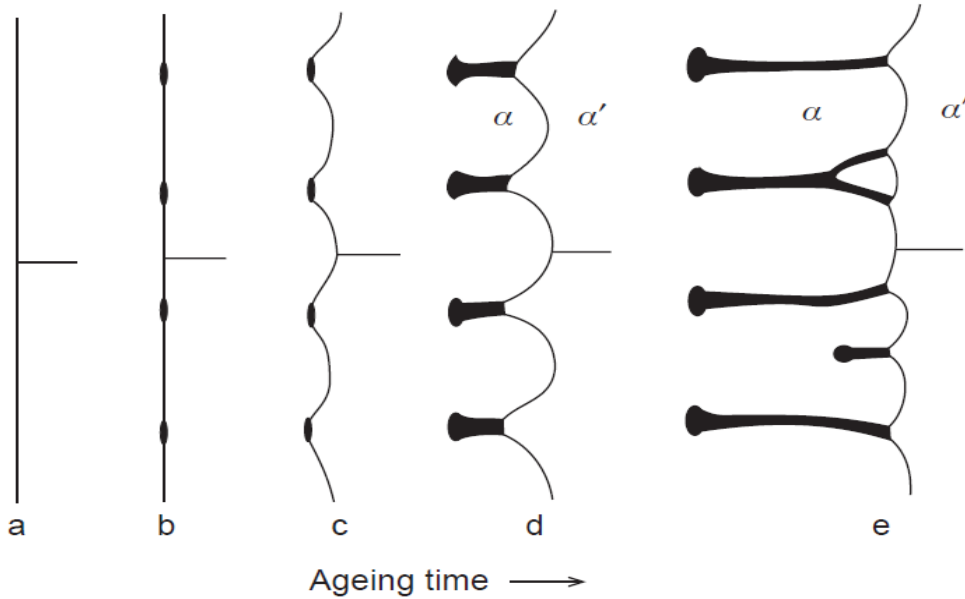
1.3.5.I الترسيب المستمر

الترسيب المستمر عموماً هو تفاعل يتميز بتوزيع موحد من الترسبات في جميع أنحاء حجم النسيج ، والتي من خلالها ينخفض تركيز المادة المذابة في المرحلة الأم باستمرار حتى تصل إلى حالة التوازن، ان استفاد المحلول الصلب المفرط التشبع يحدث بشكل عشوائي ومتجانس من الناحية النظرية في جميع أنحاء النسيج، موحدة الخصائص كما يتميز التفاعل المستمر بتغير مستمر لبنية الشبكة للمرحلة الام اثناء التلدين الحراري ونمو بطئ نسبياً لرواسب الفردية على شكل إبر أو إهليلجيات أو مكعبات أو قضبان أو كرات ذات أبعاد صغيرة (من

بضعة ميكرونات إلى بضعة مليمترات) و يمكن أن تظهر طور التوازن الثاني إما مباشرة عندما تكون درجة الحرارة قريبة من درجة حرارة المحلول و إما بشكل غير مباشر بمروره أولاً بمرحلة وسيطة شبه مستقرة عندما يحدث التفاعل في درجات الحرارة المنخفضة كما هو موضح في الشكل [14].

2.3.5.I الترسيب غير المستمر

الترسيب غير المستمر هو تفاعل في مواقع معينة ويدعي بالتفاعل الموضعي، اثناء هذا التحول يتم استبدال محلول صلب مفرط التشبع ببنية بلورية مكونة من مرحلتين، عادة ما يبدأ التحول عند حدود الحبيبات عن طريق نمو الترسبات، يتم تحقيق نمو المجال ثنائي الطور من خلال حركة الحبيبة المسمى "جبهة التفاعل" التي تشكل حدود الطور والذي يفصل المنطقة المترسبة عن تلك التي لم تتحول بعد كما هو موضح في لشكل 9.I [14].



الشكل 9.I التطور المورفولوجي للترسبات غير المستمرة [15]

4.5.I الجوانب البلورية للرواسب

العوامل الرئيسية التي تؤثر على اليات الترسيب هي نوع الترسيب، حركية الانتشار في النسيج والعلاقات البلورية بين الرواسب والنسيج، حيث ووفقًا لترتيب المادة المترسبة داخل النسيج يتم التمييز كما هو موضح في الشكل (10.I)، حيث نميز ترسبات مستمرة تسمى "المتماسكة"، "شبه المتماسكة" و "غير المتماسكة"

1.4.5.I الترسيب المتماسك

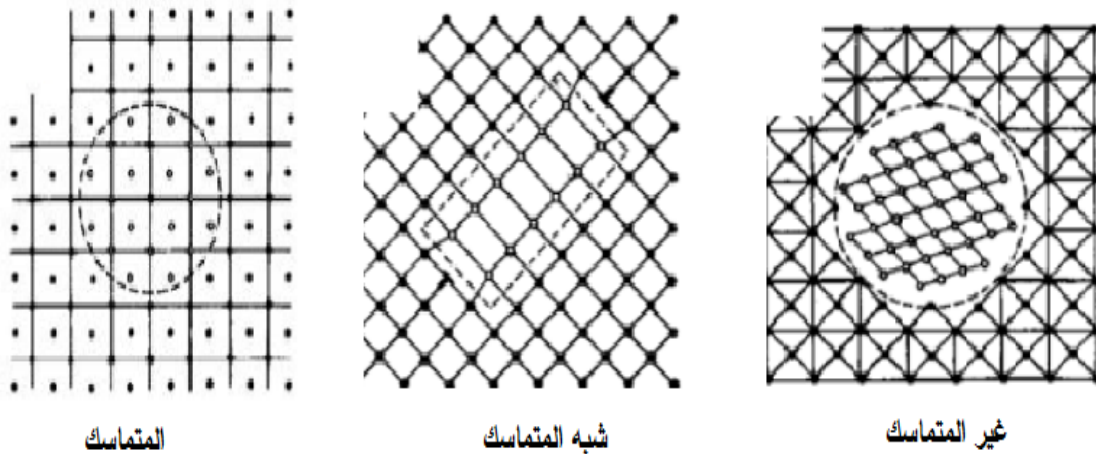
هذه الرواسب تشكل واجهة متماسكة مع المرحلة الأم، أي أن المستوى الذري الذي يشكل السطح البيني لا يتعلق بالطبيعة الكيميائية لهذه المواد المترسبة، الشرط الضروري لتحقيق الاتساق هو أن اثنين من البلورات لديها مستويات بلورية متطابقة تقريبًا الشكل (10.I).

2.4.5.I الترسيب شبه المتماسك

تحتوي فيها واجهة النسيج المترسبة على عدد معين من العيوب الخطية (الانخلاعات) في هذه الحالة يكون النسيج والرواسب متماسكة فقط على عدد قليل من مستويات البلورية او بعض الاتجاهات البلورية.

3.4.5.I الترسيب غير المتماسك

في هذه الحالة لا يوجد استمرارية للشبكة البلورية حيث تتغير البنية وتكوين طور جديد كما هو موضح في الشكل (10.I) [14].

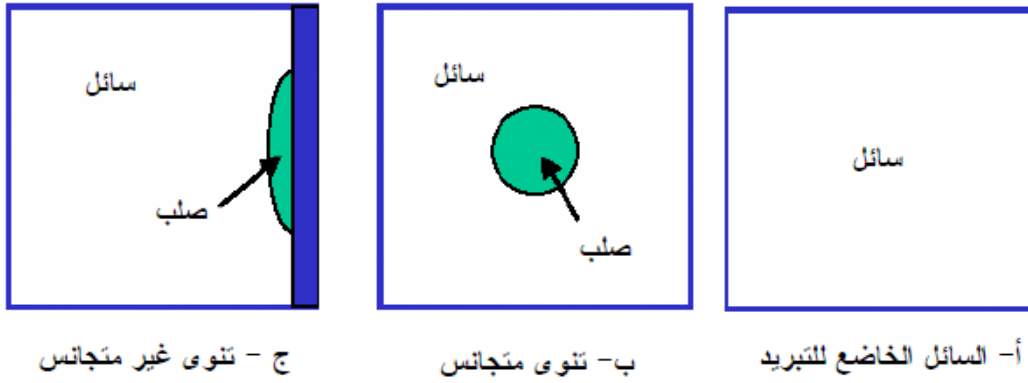


الشكل (10.I) تبين الصورة الجوانب البلورية للترسبات [16]

5.5.I اليات الترسيب

1.5.5.I التنوي

التنوي هو المرحلة الأولى في عمليات تشكل أي طور أو بنية جديدة عن طريق التجميع أو التنظيم الذاتي، وهو مرحلة حساسة جداً اتجاه وجود الشوائب ويمكن أن تكون عملية التنوي غير متجانسة (يظهر الطور الجديد على الجدار الداخلي للإناء الذي يحوى المصهور نتيجة وجود جسيمات شائبة)، كما يمكن أن تكون متجانسة (حيث تظهر النويات الصلبة تلقائياً خلال الطور الخاضع للتبريد)، كما هو موضح في الشكل (11.I)



الشكل (11.I) صورة توضيحية لعملية التنوي

1- التنوي المتجانس

إن الطاقة الحرة للنظام السائل الذي يحتوي على تجمعات كروية صغيرة يعطى بالعلاقة التالية:

$$G_2 = V_S G_v^S + V_l G_v^l + A^{sl} \gamma^{sl} \quad (1)$$

حيث:

V_S حجم الكرة الصلبة

V_l هو حجم السائل

A^{sl} هي مساحة السطح الجانبية بين الصلب والسائل.

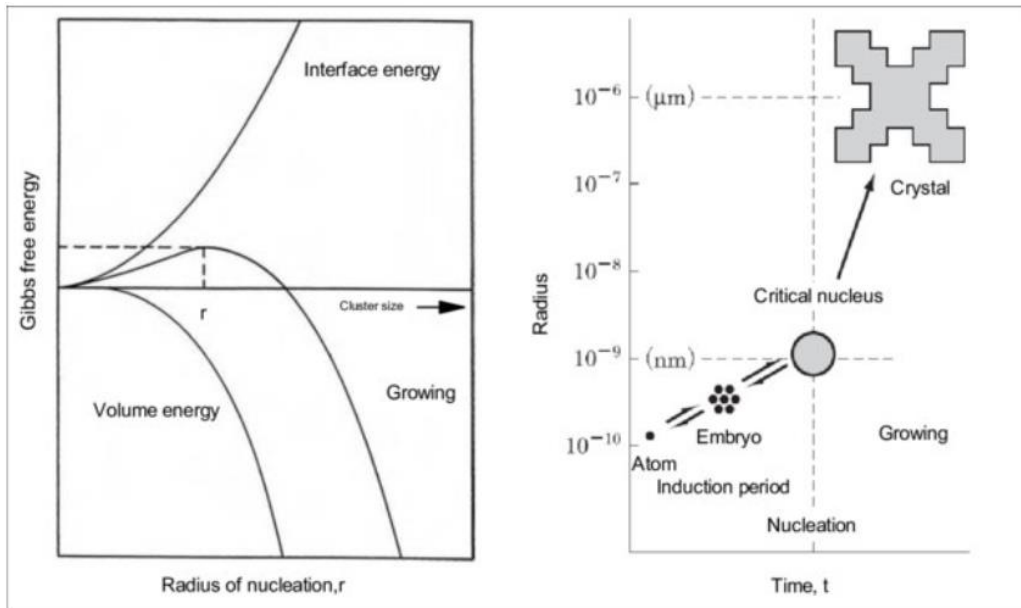
هما الطاقة الحرة لوحدة الحجم للصلب والسائل على الترتيب G_v^l و G_v^s

هي طاقة السطح البيني بين الصلب والسائل γ^{sl}

بما ان الفرضية تقول ان شكل النواة كروي ونصف قطرها r فالتغير في الطاقة الحرة يعبر عن مجموع تغيرات التناقص في الطاقة الحجمية الحرة والتزايد في الطاقة السطحية للنواة وتكتب من الشكل التالي:

$$\Delta G_r = -\Delta V_s \Delta G_V + A^{sl} \gamma^{sl} = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma^{sl} \quad (2)$$

يوضح الشكل (12.I) التغير في الطاقة الحرة للنظام بدلالة نصف قطر النواة. يتبين من المعادلة السابقة أنه بالنسبة للنواة ذات نصف قطر أكبر من نصف القطر الحرج ($r > r^*$) الطاقة الحرة الكلية للنظام تتناقص طردياً مع نمو النواة، كما يبين الشكل (12.I)، إن التوى المتجانس يحدث عندما تتجمع الذرات تلقائياً حيث تكون نواة ذات حجم مساوي أو أكبر من الحجم الحرج (r^*) والتغير الكلي في الطاقة الحرة يتناقص طردياً مع نمو البلورة، ويستمر الإنماء حتى نهاية التجمد.



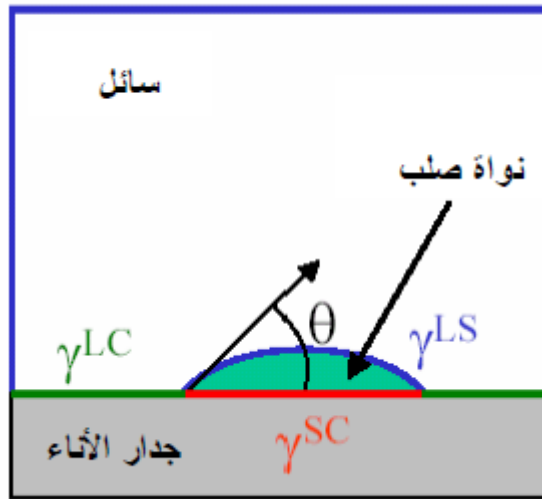
الشكل (12.I) التغير في الطاقة الحرة للنظام بدلالة نصف قطر النواة [17].

2- التنوي غير المتجانس

لفهم عملية التنوي غير المتجانس والعوامل التي تعتمد عليها، نعتبر مثالا بسيطا وهو تكون نواة على جدار الإناء الذي يحتوي السائل لها شكل طاقة كروية. توجد وتمثل طاقة السطح γ^{LS} و γ^{LC} و γ^{SC} في هذه الحالة ثلاثة أنواع من الطاقة السطحية هي بين السائل والإناء، طاقة السطح بين السائل والصلب و طاقة السطح بين الصلب والإناء على الترتيب، كما يوضح الشكل (12.I).

من ائزان قوى الشد (التوتر) السطحي في مستوى جدار الإناء نحصل على:

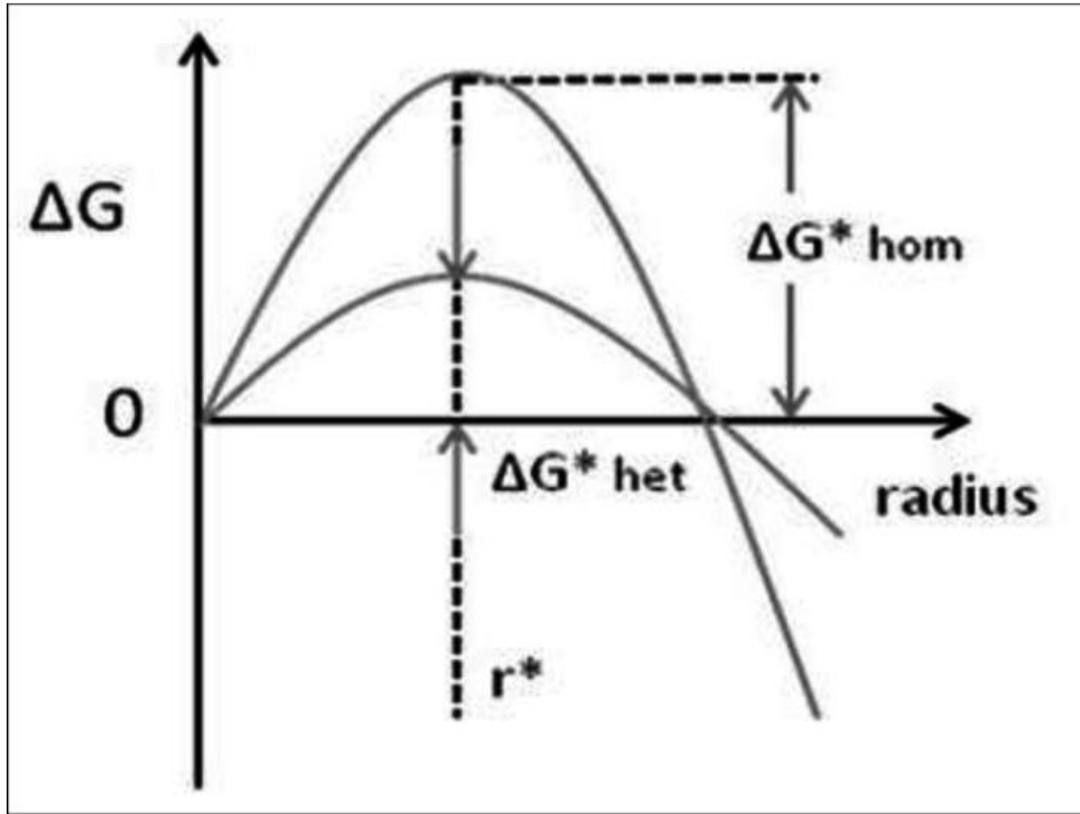
$$\gamma^{LC} = \gamma^{SC} + \gamma^{LS} \cos(\theta) \quad (3)$$



الشكل (12.I) رسم توضيحي للتنوي الغير متجانس [18].

حيث θ هي زاوية التلامس

يبين الشكل (13.I) التغير في الطاقة الحرة نتيجة عملية التنوي على نصف قطر النواة حيث التغير الحرج في للطاقة الحرة للتنوي المتجانس وأيضا حالة التنوي اللامتجانس (متعدد التجانس)



الشكل (14.I) التغير في الطاقة الحرة للنظام الغير متجانس بدلالة نصف قطر النواة [17].

2.5.5.I النمو

عادة ما تصاحب عملية التئوي حدوث عملية النمو، حيث يحدث نمو للطور الجديد والتي تكون عن طريق

الانتشار المتعلق أساسا بدرجة الحرارة، وفقا للمعادلة التالية:

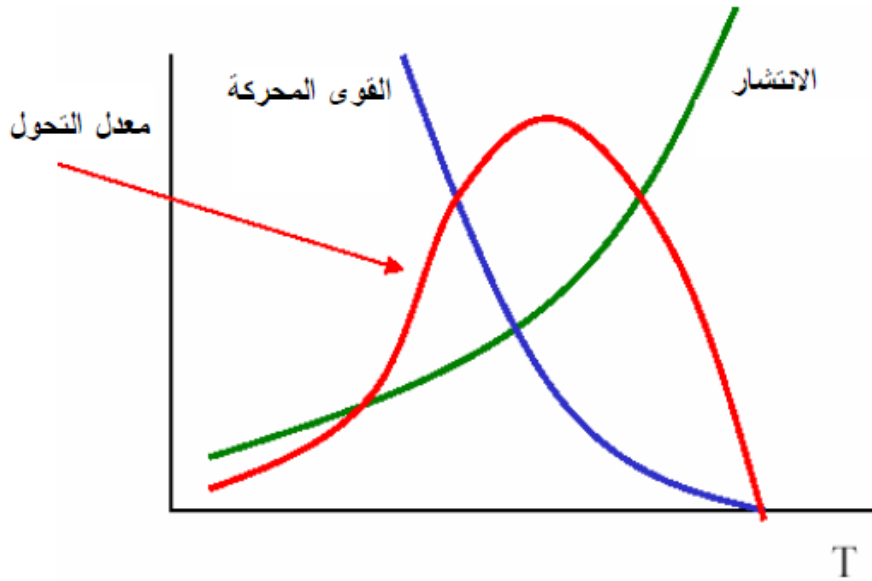
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (4)$$

D : السرعة الكلية للتحول بواسطة الانتشار يتعلق طرديا مع درجة الحرارة ويرجع نمو نويات مستقرة الى عاملين

أساسيين:

- اجتياز الذرات الحاجز الفاصل بين الطور الجديد والطور الام

- سرعة انتقال الذرات بين الطورين الجديد والام.



الشكل (15.I) معدل التحول، القوى المحركة ومعدل الانتشار بدلالة درجة الحرارة

6.I النماذج النظرية لدراسة التحولات الطورية الحرارية

توجد عدة طرق تحليلية لدراسة كيفية حساب طاقة التنشيط التي يرمز لها بالرمز E_a وكذلك حساب

معامل التتوي أو معامل النمو المورفولوجي ومن أهم طرق التحليل الحراري المستخدمة تقنية كل من التحليل

الحراري الكتلّي والتحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري المسعري والتمدد الطولي.

حيث يعطى القانون الحركي العام الذي يصف حركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة [19]. بالعلاقة التالية:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)f(\alpha) \quad (5)$$

α : كسر التفكك

$f(\alpha)$: دالة تصف الآلية أو الميكانيزم الذي يحدث به التحول.

$k(t)$: ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة و هو يعطى حسب علاقة Arrhenius [20].

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

k_0 معامل التذبذب الذري أو معامل التردد ويمثل عدد التصادمات خلال ثانية واحدة و E_a طاقة التنشيط.

1.6.I في حالة تغير درجة الحرارة

لمعرفة بعض المعاملات الحركية في حالة تغير درجة الحرارة (حيث تتغير درجة الحرارة خطيا مع

الزمن) نتضح لنا طريقتين للحساب الأولى باشتقاق المعادلة (5) والثانية بمكاملتها باستعمال المعادلة (6) ايضا.

طريقة المكاملة

تعتمد هذه الطريقة على مكاملة المعادلة (5) مع أخذ المعادلة (6) وفقا للمعادلة التالية:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{v} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

حيث v : هي سرعة المعالجة الحرارية وهي تعطى بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

بتبديل المتغير حيث نضع

$$y = \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

وبتعويض المعادلة (8) و(9) في المعادلة (7) نجد:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0 E_a}{vR} \int_0^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (10)$$

حيث $\int_0^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = p(y)$ ومن المعادلة (10) نحصل على عبارة $g(\alpha)$.

$$g(\alpha) = \frac{k_0 E_a}{vR} P(y) \quad (11)$$

حيث: $g(\alpha)$ هي دالة تبين الآلية و الميكانيزم الذي يحدث به التحول.

من المعادلة (7) و(11) نجد:

$$\frac{E_a}{R} P(y) = \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (12)$$

اختلفت الطرق لتحديد شكل موحد للتكامل في المعادلة (12) لذا برزت عدة طرق تقريبية لتحديد المعادلة (11) من ابرزها:

• طريقة Kissinger

بما انه عند درجة حرارة النبض T_p (سرعة التحول في اقصى قيمة لها) نأخذ:

$$P(y_p) = \frac{\exp(-y_p)}{y_p^2}$$

ولدينا في معظم التحولات للحالة الصلبة يكون لدينا عمليا.

$$0.15 < x_p < 0.6$$

حيث x_p هو كسر التفكك

وبتعويض قيمة $P(y_p)$ بعبارته في المعادلة (11) و إدخال اللوغريتم نحصل على معادلة Kissinger [21] الموضحة في المعادلة (15) وذلك باعادة صياغة وتبسيط كل من المعادلتين (13) و(14).

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{v E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (14)$$

$$\ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = C - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (15)$$

• طريقة Ozawa

$$\ln p(y) = -5.3305 - 1.052y$$

حيث أن $0.2 \leq x \leq 0.6$ ، وبتعويض قيمة $P(y)$ في المعادلة (15) وبإدخال اللوغاريتم نحصل على معادلة Ozawa [22] المبينة في المعادلة (17) وذلك باخذ $T = T_p$ في المعادلة (16).

$$\ln(v) = \ln\left(\frac{k_0 E_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (16)$$

$$\ln(v) = C - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (17)$$

• طريقة **Boswell**

وهي طريقة تعتمد على المقارنة بين طريقتي كل من **Kissinger** و **Ozawa**، حيث اقترح الباحث

Boswell [23] طريقته وفقا للعلاقة التالية:

$$\ln\left(\frac{v}{T_p^s}\right) = C - \frac{AE_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (18)$$

مع s و A ثوابت في طريقة **Kissinger** $s = 2$ و $A = 1$ ، أما في طريقة **Ozawa** فإن $s = 0$ وقيمة الثابت

$A = 1.052$ ، و على هذا الأساس وضع **Boswell** طريقته التي يكون فيها $s = 1$ و $A = 1$ و الموصوفة

بالمعادلة التالية:

$$\ln\left(\frac{v}{T_p}\right) = C - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (19)$$

كما توجد عدة طرق تعتمد على الطرق الرئيسية السابقة وأبرزها

• طريقة **Augis and Bennett** [24]

$$y = \ln\left(\frac{v}{T_p - T_c}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C \quad (20)$$

• طريقة **Mahadevan**

$$y = \ln(v) = -\frac{E_A}{RT_p} + C \quad (21)$$

من أجل معرفة طاقة التنشيط بطريقة **Kissinger** و **Ozawa** و **Boswell** و **Mahadevan**

و **Augis and Bennett** نرسم بيان تغيرات الدوال γ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ لسرع تسخين مختلفة.

تعطي هذه الدوال خطوطاً مستقيمة ميلها نستنتج قيمة طاقة التنشيط E_a ، [25-29]

بعد حساب طاقة التنشيط نستنتج معامل أفرامي n الذي يعطى بالعلاقة [30]:

$$n = \frac{2.5RT_p^2}{E_a \Delta T_p} \quad (22)$$

حيث: ΔT_p : تعبر عن عرض القمة عند منتصف الارتفاع

بعد تعيين قيمة n نستطيع تعيين عبارة الدالة $f(\alpha)$ أو $g(\alpha)$ التي تحدد و تصف الآلية و الميكانيزم الذي

يحدث به التحول الحراري.

2.6.I حالة ثبوت درجة حرارة

هذه الطريقة هي نتاج مجموعة من الطرق الرياضية المؤسسة على نتائج تجريبية لمعالجات متغيرة درجة

الحرارة، وتستند على العلاقة بين الكسر المتبلور والزمن وذلك عند درجات حرارة مختلفة للتفاعل المدروس حيث

$$\text{علاقة الكسر المتبلور تعطى بالعلاقة: } x = \frac{A_T}{A_0}$$

مع A_0 : هي المساحة الكلية للقمة، بين درجة حرارة بداية التبلور T_c ودرجة اكتمال نفس القمة T_f

A_T : هي المساحة الجزئية للقمة بين درجتى حرارة التبلور T_c والدرجة T .

ولدراسة كسر التبلور x نستعمل طريقة **Johnson-Mehl-Avrami (JMA)** حيث يكون هذا الأخير كدالة

للزمن فقط كما في المعادلة (29) [31]:

$$x = 1 - \exp[(-kt)^n] \quad (23)$$

ومن علاقة **Arrhenius** فإن

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

بعد أخذ لوغاريتم المعادلة (6) نجد:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

وباشتقاق المعادلة (23) نجد:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = nk^n t^{(n-1)}(1-x) \quad (25)$$

بعد إدخال اللوغاريتم على المعادلة (25) نجد:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (26)$$

عند رسم تغيرات $\ln[-\ln(1-x)]$ بدلالة $\ln(t)$ يمكننا حساب كل من معامل أفرامي n وقيم k وذلك انطلاقاً من المعادلة (26)، وعند تعيين قيم k يمكننا حساب كل من طاقة التنشيط ومعامل التذبذب k_0 من المعادلة (24) برسم بيان $\ln(k)$ بدلالة $\left(\frac{1}{T}\right)$. وانطلاقاً من القانون الحركي مع أخذ $\alpha = x$ يمكن إيجاد سرعة التبلور $\left(\frac{dx}{dt}\right)$. [32].

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = kf(x) \quad (27)$$

إن الدالة التي تصف آلية وحركية التحولات في طريقة **Johnson-Mehl-Avrami** هي [23].

$$f(x) = n[-\ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}}(1-x) \quad (28)$$

بعد تعويض المعادلة (28) والمعادلة (1) في المعادلة (26) وإدخال اللوغاريتم نجد [32]:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E_a}{RT} \quad (29)$$

اقترح **legero** وجماعته [33] طريقة رياضية استناداً لتجارب عدم ثبوت درجة الحرارة وذلك باختيار قيمة من x في كل تجربة وهذا باختلاف سرع المعالجة الحرارية حيث يمكننا استنتاج طاقة التنشيط من ميل منحنى $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة $1/T$ وذلك من المعادلة (29)،

عند معرفة قيم التنشيط الموافقة لكل قيمة من قيم نسبة التبلور، وبأخذ أزواج من نسبة التبلور والتي تحقق المعادلة

$$(30) \text{ ادناه يمكن حساب } \ln(k_0 f(x))$$

$$\ln(k_0 f(x_1)) = \ln(k_0 f(x_2)) \quad (30)$$

عند تعويض المعادلة (25) في المعادلة (29) نجد:

$$\ln(1 - x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - x_1)] = \ln(1 - x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1 - x_2)] \quad (31)$$

من المعادلة الأخيرة وبتبسيطها يمكننا حساب معامل افرامي n والذي من خلاله تبرز آلية التبلور وذلك انطلاقاً من المعادلة التالية [34]:

$$n = \frac{\ln[\ln(1 - x_2)/\ln(1 - x_1)]}{\ln[(1 - x_2) \ln(1 - x_2)/(1 - x_1) \ln(1 - x_1)]} \quad (32)$$

قام **Matusita** وجماعته [35] بإجراء تحويلات على معادلة **Kissinger** كما هو مبين في المعادلة

(33) وذلك لأجل حساب المعامل m والذي يحدد آلية ونمو الحبيبات في حالتها ثبوت أو تغير درجة حرارة المعالجة

بعد تمثيل بيان تغيرات $\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_p}$ لسرعات معالجة مختلفة فنحصل على خط مستقيم من ميله يمكننا

حساب المعامل m .

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = C - \frac{mE_a}{T_p} \quad (33)$$

قائمة المراجع

1. J. Philibert, et al., *Métallurgie*. 1998: Paris: Masson.
2. J.S. Galsin, *Chapter 23 - Defects in Crystalline Solids*, in *Solid State Physics*, J.S. Galsin, Editor. 2019, Academic Press. p. 513-537.
3. R.E. Smallman, and A.H.W. Ngan, *Chapter 2 - Phase Diagrams and Alloy Theory*, in *Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition)*, R.E. Smallman and A.H.W. Ngan, Editors. 2014, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 43-91.
4. W. Hume-Rothery and , B.R. Coles, Institute of, *Atomic theory for students of metallurgy*. 1988, London: The Institute of Metals.
5. V. Randle, *Grain Boundary Engineering*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, et al., Editors. 2005, Elsevier: Oxford. p. 1-8.
6. L. Priester, *Les joints de grains: de la théorie à l'ingénierie*. 2006: L'Editeur: EDP Sciences.
7. J. Burke, *La cinétique des changements de phase dans les métaux*. 1968.
8. J.W. Christian, and C. JW, *The theory of transformations in metals and alloys. I. Equilibrium and general kinetic theory*. 1975.
9. J.C. Tolédano, *Phase Transformations, Mathematical Aspects of*, in *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, F. Bassani, G.L. Liedl, and P. Wyder, Editors. 2005, Elsevier: Oxford. p. 258-263.
10. E. Bain, *Functions of the alloying elements in steel (American Society for Metals, Cleveland, OH)*. 1939.
11. W. Kurz, J. Mercier, and G. Zambelli, *Introduction à la Science Des Matériaux, 2eme édition, Presse Polytechnique et universitaires Romandes*. J Suisse. **191**.
12. R.E. Smallman, and R.J. Bishop, *Chapter 8 - Strengthening and toughening*, in *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (Sixth Edition)*, R.E. Smallman and R.J. Bishop, Editors. 1999, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 259-296.
13. M. Hillert, *On theories of growth during discontinuous precipitation*. Metallurgical Materials Transactions B, 1972. **3**(11): p. 2729-2741.
14. L. Bouirden, *Transformations continues et discontinues dans les alliages de plomb microalliés au calcium et au calcium étain pour batteries d'accumulateurs: influence de la vitesse de refroidissement: rôle des impuretés argent, aluminium et bismuth*. 1990.
15. F. Findik, , *Discontinuous (cellular) precipitation*. Journal of Materials Science Letters, 1998. **17**(1): p. 79-83.
16. غ.س. عواد، ، فيزياء الحالة الصلبة: Vol. 1. 2018: دار امجاد.
17. M. Gudala, *modelling of methane hydrate formation and dissociation in presence of surfactants by chemical affinity*. 2013.
18. A. Atiyah, *Lecture 2 homogeneous nucleation*. 2016.
19. ا. رداوي، دراسة آلية التحولات الطورية لمواد حرارية محضرة انطلاقاً من أكسيد المغنيزيوم والكاولينيت المحلية. Université de M'sila.,2018
20. S. Arrhenius, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1889. **4**(1): p. 226-248.
21. H.E. Kissinger, *Variation of Pedk Temperature With Hedting Rote in Differentidl Thermal Andlysis*. Journal of research of the National Bureau of Standards, 1956. **57**: p. 217.
22. T. Ozawa, *Estimation of activation energy by isoconversion methods*. Thermochemica Acta, 1992. **203**: p. 159-165.
23. P. Boswell, *On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 1980. **18**(2): p. 353-358.
24. J. Augis, and J. Bennett, *Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 1978. **13**(2): p. 283-292.
25. M. Fatmi, , et al., *Heat treatment and kinetics of precipitation of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in AZ91 alloy*. Results in Physics, 2018. **10**: p. 693-698.

26. M. Fatmi, et al., *The kinetics of precipitation in Al-2.4wt% Cu alloy by Kissinger, Ozawa, Bosswel and Matusita methods*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(11): p. 2277-2280.
27. D. Redaoui, et al., *Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017. **27**(8): p. 1849-1855.
28. D. redaoui, and F. Sahnoune, *Kinetics parameters of the thermal dehydroxylation of Gibbsite Al (OH) 3 by differential thermal analysis (DTA)*. Verres, Céramiques Compos., 2016. **5**: p. 7-12.
29. F. Sahnoune, D. Redaoui, and M. Fatmi, *Kinetic parameters of Al–Si spinel crystallization from Algerian tamazarte kaolin*. High Temperatures--High Pressures, 2017. **46**(6).
30. R.L. Blaine, and H.E. Kissinger, *Homer Kissinger and the Kissinger equation*. Thermochemica acta, 2012. **540**: p. 1-6.
31. J. William, and R. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. J Trans. Metall. Soc. AIME, 1939. **135**: p. 416-442.
32. M. Romero, , J. Martín-Márquez, and J.M. Rincón, *Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(9): p. 1647-1652.
33. R. Ligeró, , et al., *A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses*. Journal of materials science, 1991. **26**(1): p. 211-215.
34. R. Ligeró, et al., *A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses*. Journal of materials science, 1991. **26**(1): p. 211-215.
35. K. Matusita, and S. Sakka, *Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **38**: p. 741-746.

الفصل الثاني

دراسة مرجعية للمغنيسيوم

مدخل

هذا الفصل عبارة عن دراسة مرجعية للمغنيسيوم وفيه تطرقنا الى تاريخ المغنيسيوم وطرق انتاجه وخصائصه الفيزيائية والكيميائية، أيضا تعرفنا على سبائكه عامة وسبيكة AZ91 خاصة إضافة الى أنواع الترسيب الخاص بهذه السبيكة.

II. دراسة مرجعية للمغنيسيوم

1.II. تاريخ المغنيسيوم

بدأ تاريخ المغنيسيوم في عام 1755 م، عندما تم اكتشافه كعنصر جديد في أكسيد المغنيسيوم، تم عزله اول مرة على شكله المعدني من قبل السيد همفري ديفي عام 1808 عن طريق تحلل كبريتات المغنيسيوم الرطب بواسطة التحليل الكهربائي، رغم هذا كان المركب المحصل عنه مزيج بين المغنيسيوم والزنك، لكن في عام 1928 نجح العالم بيير أنطوان بوسي بتنقيته عن طريق تفاعل بين البوتاسيوم وكلوريد المغنيسيوم، كما قام أيضا العالم ميشيل فرادي عام 1833 بعزله عن طريق الاختزال الكهربائي لكلوريد المغنيسيوم المنصهر، في عام 1896 دخل في المجال الصناعي وذلك بانشاء اول وحدة للتحليل الكهربائي لكلوريد المغنيسيوم في مدينة بيتريفيل بألمانيا، رغم اقتصار استعماله في مجالات مثل الألعاب النارية والكيمياء المعدنية.

وخلال الحرب العالمية الأولى شهدت صناعة المغنيسيوم تطورا كبيرا خاصة في ألمانيا والتي كانت في ذلك الوقت محرومة من الامدادات الخارجية حيث استعمل كمواد بنوية لصناعة الطائرات، لكن بعد الحرب انخفضت صناعته بشكل كبير بسبب مقاومته المنخفضة للتآكل وقابليته للاشتعال وأيضا عجز المنتجين في إيجاد طريقة اقتصادية لجعل سعره منافسا للالمنيوم.

في العقود الأخيرة توجهت الصناعة نحو المغنيسيوم وذلك لتخفيض وزن الاليات وبالتالي التقليل من استهلاك الوقود إضافة الى التمكن من صناعة سبائك عالية النقاوة وظهور تقنيات تصنيع جديدة ومعالجات سطحية ناجعة، مما انعش صناعة المغنيسيوم. [1-7]

2.II. انتاج المغنيسيوم

ما يميز المغنيسيوم هي المجموعة الكبيرة من عمليات الإنتاج المختلفة حيث الى الان وبعد مرور اكثر من 100 عام على بدأ انتاجه لم يتم توحيد تكنولوجيا مهيمنة لانتاجه حيث يوجد على الأقل حوالي 10 طرق، ينبع العدد الكبير من الاختلافات في المعايير الأساسية لعمليات الإنتاج وفيما يلي ابرز المظاهر الأساسية التي تميز أساليب الانتاج المختلفة. [3، 7]

1.2.II. المواد الأولية

يوجد على الاقل حوالي ستة مصادر لمواد اولية يمكن ان نستخرج المغنيسيوم منها والجدول (1-II) يبرز تفاصيل الصيغ الكيميائية للمواد الخام في شكلها النقي.

الجدول (1-II): ابرز المواد الأولية المستخرج منها المغنيسيوم والصيغ الكيميائية الموافقة لها [7]

الصيغة الكيميائية	المادة
$MgCO_3$	مغنيسيت
$MgCO_3 * CaCO_3$	دولوميت
$MgCl_2 * 6H_2O$	البيشوفيت
$MgCl_2 * KCl * 6H_2O$	الكارناليت
$3MgO * 2SiO_2 * 2H_2O$	السبرنتين
$Mg^{+}(eq)$	مياه البحر

1.1.2.II المغنيسيت

تتكون هذه المادة في الطبيعة من كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) وتحتوي ايضا على بعض الشوائب مثل الكالسيوم والحديد والمنغنيز، عادة ما ينتج بعد تلامس الصخور الغنية بالمغنيسيوم مع المحاليل الغنية بالكربونات، المغنيسيت عادة بلورات ليس له شكل محدد حيث له بنية بلورية مشابهة للكالسيت ويمتاز بلون ابيض.

2.1.2.ii الدولوميت

يتكون من املاح مزدوجة من المغنيسيوم و كربونات الكالسيوم ويحوي بعض التركيزات المختلفة من الحديد والمنغنيز عادة ما يكون عديم اللون ويظهر وكأنه بلورات صغيرة على شكل الماس ، ويتكون نتيجة لتحويلات الكالسيت في وجود ايونات المغنيسيوم.

3.1.2.ii البيشوفيت

معدن عديم اللون على شكل رقائق، يتم الحصول عليه كمنتج ثانوي بعد عملية تصنيع البوتاس هذا الاخير يتم استخراجه من محاليل المياه المالحة.

ومن اجل استخراج البيشوفيت تتم إزالة الماء جزئيا عن طريق التبخر ثم تبلور الاملاح الأخرى تقدر نسبة المغنيسيوم في البيشوفيت بحوالي 11.96 بالمئة.

4.1.2.ii الكارناليت

يتم انتاجه كرواسب لاجواض التبخر، حيث يتم تركيز مياه البحر وتعرضها للتبخر المستمر تتطلب عملية تكوينه ظروفًا مناخية خاصة حيث تفرض تبخرا مستمرا ومكثفا بالاضافة الى ذلك يجب ان يكون لحوض التكوين شكل خاص تم الحصول على هذه الظروف النموذجية في البحر الميت.

يظهر الكارناليت كتكتل كبيرة وليس في شكل بلورات وهو خفيف جدا حيث تبلغ كثافته حوالي 1.6 g/cm^3 . تقدر نسبة المغنيسيوم فالكارناليت حوالي 8.75 بالمئة.

5.1.2.ii السبرنتين

ينتمي لمجموعة السيليكات لكن له بنية مختلفة، يتم انتاج هذه المعادن الغنية بالمغنيسيوم بشكل رئيسي من سيليكات هيدروكسيد المغنيسيوم الأخضر،

تسمى المعادن الاكثر شهرة في مجموع السبرنتين بالكريستول حيث صيغتها الكيميائية الرئيسية هي:

$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. يتم الحصول عليه كمنتج ثانوي بعد عملية انتاج الاسبتوس (الحرير الصخري)

تقدر نسبة المغنيسيوم في السبرنتين حوالي 26.33 بالمئة.

6.1.2. II مياه البحر

يعد ايون المغنيسيوم ثالث اكثر المكونات شيوعا لماء البحر، حيث يختلف تركيزه من بحر لآخر، هيدروكسيدات المغنيسيوم والكربونات التي تتشكل لها ذوبانية منخفضة في مياه البحر لذا تترسب في القاع وبالتالي فهي تشكل اللبنة الأساسية للشعاب المرجانية. [3، 7]

الجدول (II-2): ابرز المواد المكونة لمياه البحر والنسب المئوية الموافقة لها. [3]

المادة	نسبته في ماء البحر (%)
مغنسيوم	0.129
الكلورين	1.95
البوتاس	0.038
البروم	0.067
الصوديوم	1.077
الكالسيوم	0.0412

II 2.2. تفاعلات الاكسدة والارجاع

يظهر المغنيسيوم في الطبيعة عادة في شكله الايوني الموافق للترتيب الالكتروني التالي :



يتميز هذا الترتيب بطاقة تأين منخفضة مقارنة بالالكترونين الخارجيين في المدار 3s وهذا هو السبب لعدم وجود المغنيسيوم احادي التكافؤ او ثلاثي التكافؤ في الطبيعة حيث عادة ما نرى فقط المغنيسيوم ثنائي التكافؤ،

انخفاض كمون الارجاع القياسي للمغنيسيوم يحول دون رؤية هذا الاخير على شكله المعدني في الطبيعة

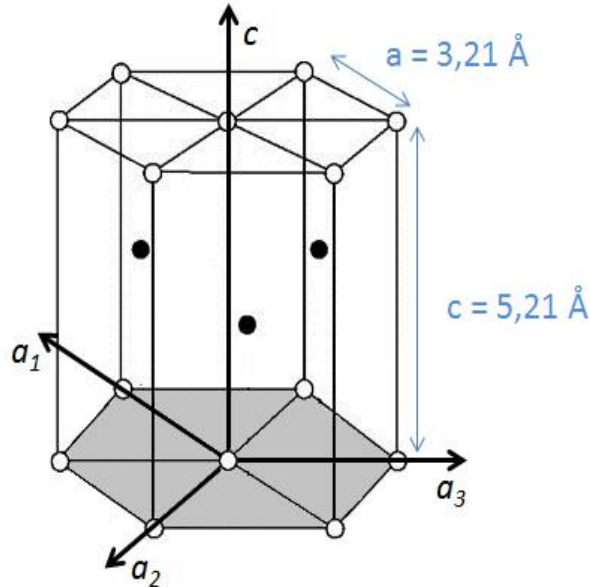


لهذا تتطلب جميع تقنيات الإنتاج إضافة عوامل يمكنها إضافة الكترونين الى شاردة المغنيسيوم.[8]

3.II خصائص المغنيسيوم

يعد المغنيسيوم معدنا ابيضاً فضياً وخفيفاً للغاية ومرناً وناعماً نسبياً، ويعتبر المكون الثامن الأكثر وفرة في القشرة الأرضية بنسبة 2 بالمئة، بالإضافة انه العنصر الثاني عشر في الجدول الدوري للعناصر، يحمل ترميز Mg، له ثلاث نظائر في الطبيعة هي 24، 25، و 26 مع نسب تتراوح بين 1:1:7 تالياً لذا فوزنه الذري يبلغ 24.32 يشغل 12 الكترونا مداريا المدارات التالية $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ، Mg^{12} ، فهو معدن ثنائي التكافؤ.

يتجمد المغنيسيوم السائل على شكل بلورات سداسية معبئة (hcp) عند درجة حرارة 650°C مع زيادة كثافة مقدارها 4 بالمئة، ثوابت شبكته في درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي هي $a=0.32092\text{nm}$ $c=0.52105\text{nm}$ ، النسبة c/a هي 1.624 وهي قريبة من القيمة المثالية 1.633 لذلك يعتبر المغنيسيوم معدن معبئاً تماماً والشكل (1.II) يمثل الشبكة السداسية للمغنيسيوم النقي.



الشكل 1.II الشبكة السداسية للمغنيسيوم النقي

ويعتبر من اخف المعادن حيث تعادل كثافته ربع كثافة الحديد و 2/3 كثافة الالمنيوم، اين يعادل المواد البلاستيكية بالإضافة الى هذا فالمغنيسيوم مرن للغاية ولين في درجات الحرارة العالية والجدول يمثل بعض الخصائص للمغنيسيوم النقي. [5، 9، 10]

الجدول (3-II): بعض خصائص المغنيسيوم الفيزيائية [8]

الخاصية	القيمة
الجانب البصري	ابيض فضي
حالة الاكسدة	2
الكتلة الذرية (g/ mole)	32،24
الكتلة الحجمية عند 20C° (g/cm ³)	738،1
البنية البلورية	سداسي معبئ
القطر الذري (nm)	32،0
نقطة الانصهار (C°)	5،649
نقطة الغليان (°C)	1107
الناقلية الحرارية (W/(m·K))	155
المقاومة الكهربائية (nΩ·cm)	6،44
قوة الشد (MPa)	240
الناقلية النوعية ((MPa/(Kg/m ³))	130
معامل يونغ (GPa)	45

3.II سبائك المغنيسيوم

المغنيسيوم النقي له خصائص ضعيفة في مقاومة الخدش والتآكل، نتيجة لهذا غالبا ما يتم اضافة بعض العناصر لتحسين خصائصه فاليوم تعتبر سبائك المغنيسيوم بدائل جيدة للمواد البنيوية في القطاعات الصناعية المختلفة مثل صناعة السيارات والطائرات، ومن شأن هذه الاضافات ان تمنح له خصائص بارزة مثل التوصيل الحراري العالي واستقرار الابعاد بالإضافة الى الحماية الكهرومغناطيسية. [11، 12]

يمكن تصنيف سبائك المغنيسيوم وفقاً للعناصر المضافة ونسبتها في صناعة السبيكة وتسميتها وفقاً للاتفاقيات التي حددتها الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM). طريقة التسمية هي عبارة عن نظام مكون من ثلاثة اجزاء احرف-ارقام-حرف الشكل (2.II) يمثل مثال عن تسمية هذه السبائك.

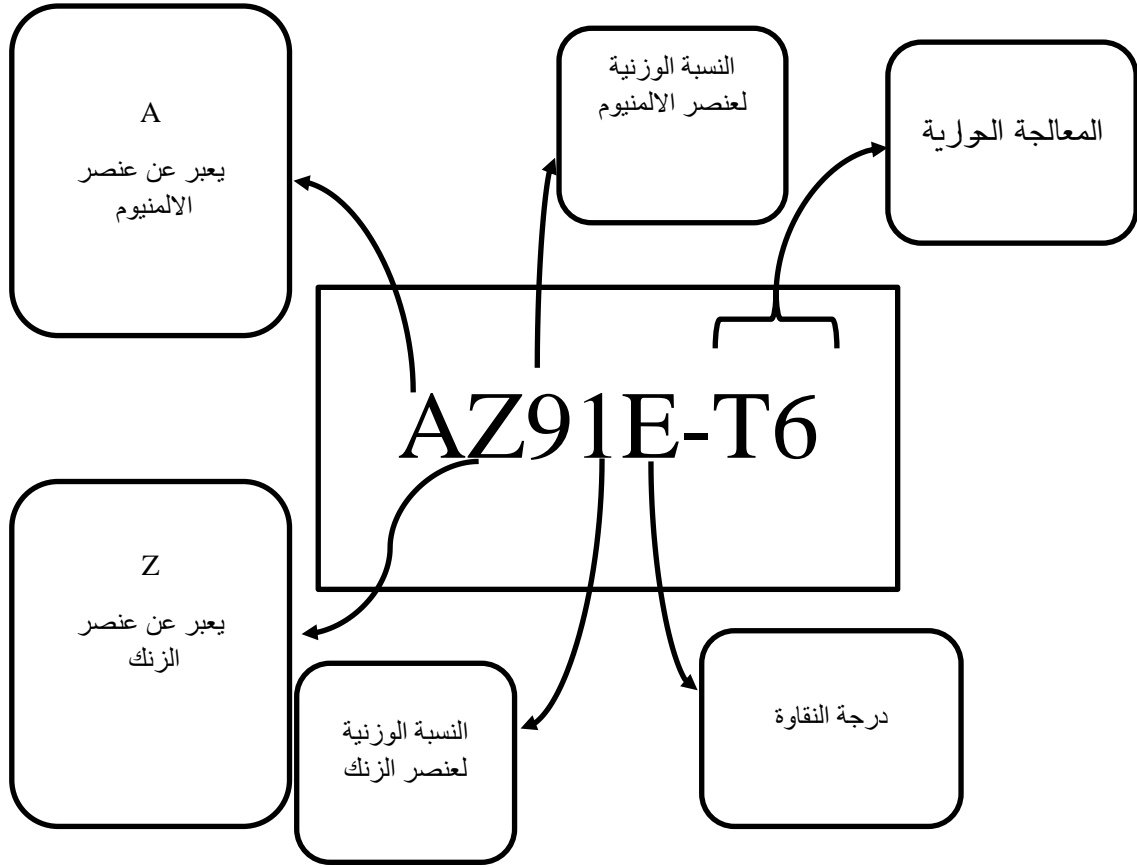
➤ الجزء الأول يتكون من حرفين يشير كل منهما إلى عنصري صناعة السبائك الرئيسيين المدرجين بالترتيب والجدول (4.II) يشير الى رموز مختلف المعادن المكونة لسبائك المغنيسيوم بحسب نفس الجمعية ،

➤ اما الجزء الثاني فيتكون من رقمين حيث يشير كل منهما على النسبة الوزنية للمعدن المضاف المشار اليه في الجزء الأول على الترتيب حيث تم تقريبهما الى اقرب عدد صحيح.

➤ اما الجزء الأخير فهو عبارة عن حرف يميز درجة نقاوة السبيكة بالحرف (A) في الشكل (2.II) يبين ان السبيكة تتكون فقط من عنصرين إضافة الى المغنيسيوم

يضاف في بعض الأحيان حرف (T) مع رقم للدلالة على المعالجة الحرارية التي حصلت للسبيكة.

والجدول (5.II) يبرز الخصائص التي تضيفها مختلف العناصر بعد اضافتها للمغنيسيوم. [13]



الشكل 2.II رسم تخطيطي يمثل تسمية سبائك المغنيسيوم حسب ASTM

الجدول (II-4): رموز مختلف العناصر المكونة لسبائك المغنيسيوم [8]

الرمز الموافق	العنصر
A	الالمنيوم
C	النحاس
E	المعادن الأرضية النادرة
K	زركونيوم
L	ليثيوم
M	منغنيز
Q	فضة
S	سيلكون
W	يتريوم
Z	زنك

الجدول (II-5): الخصائص التي تضيفها العناصر [8]

العنصر	رموز السبائك	الخصائص
يتريوم	WE4،WE54	يحسم مقاومة التآكل يزيد من المقاومة الميكانيكية
المعادن الأرضية النادرة	EZ33,ZE41 ، WE54,EQ21 ، WE43	مقاومة أفضل للتآكل الجلفاني زيادة حد المرونة تقليل المسامية
زركونيوم	EZ33,ZE41 ، EQ21,HZ32 ، WE43,WE54 ، ZH62 ، Elektron21	تصغير حجم الحبيبات مقاومة افضل للاهتزازات والضغط العالية يحسن مقاومة الشد يزيل الشوائب في المعدن المنصهر
الفضة	EQ21	تستخدم مع المعادن الأرضية النادرة او الثوريوم زيادة مقاومة الشد
ثوريوم	HZ32,ZH62	يقلل من الهشاشة والمسامية
زنك	EZ33,ZE41 ، ZH62,HZ32 ، Elektron21	زيادة مقاومة الشد وتقليل الاستطالة تصغير الحجم الحبيبي

من حيث المعالجة تصنف سبائك المغنيسيوم حسب طريقة انتاجها الى سبائك الصب والسبائك المطاوعة

تصنف سبائك المغنيسيوم التجارية الى سلاسل أشهرها سلسلة AZ (Mg-Al-Zn) وسلسلة

AM (Mg-Al-Mn) وسلسلة AE (Mg-Al-RE) وسلسلة EZ (Mg-RE-Zn) وسلسلة

ZK (Mg-Zn-Zr) وسلسلة [6].WE (Mg-RE-Zr)

1.3.II سبيكة AZ91

2.3.II المكونات الكيميائية

تعتبر السبيكة الأكثر انتاجا حيث حوالي 90 % من المغنيسيوم المستخرج تصنع ك AZ91.

هو عبارة عن سبيكة ثنائية Mg-9%Al مع إضافة الزنك بنسبة تتراوح بين 0.5-1% وزنا وحوالي

0.3% وزنا من المنغنيز [4، 14].

• الألمنيوم

يستخدم لتعزيز مقاومة التآكل وتحسين الخصائص الميكانيكية فوفقا لبيان الاتزان الثنائي Mg-Al الموضح

في الشكل (3.II) تكون حدود ذوبانية الألمنيوم في المغنيسيوم حوالي 12% وزنا، عند درجة حرارة 430 C° لكنها

فقط 3.2 % وزنا عند 200 C° هذا الاختلاف من شأنه ان يعزز من ترسيب الطور β $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ والذي يمكن

ان يكون حاجزا لانتقال التشوهات، يحوي الطور β على نسبة 44.26 وزنا من الألمنيوم، ذرات الألمنيوم تعتبر

حلا لتحسين الخصائص الميكانيكية لنسيج المغنيسيوم. [12، 14-16]

• الزنك

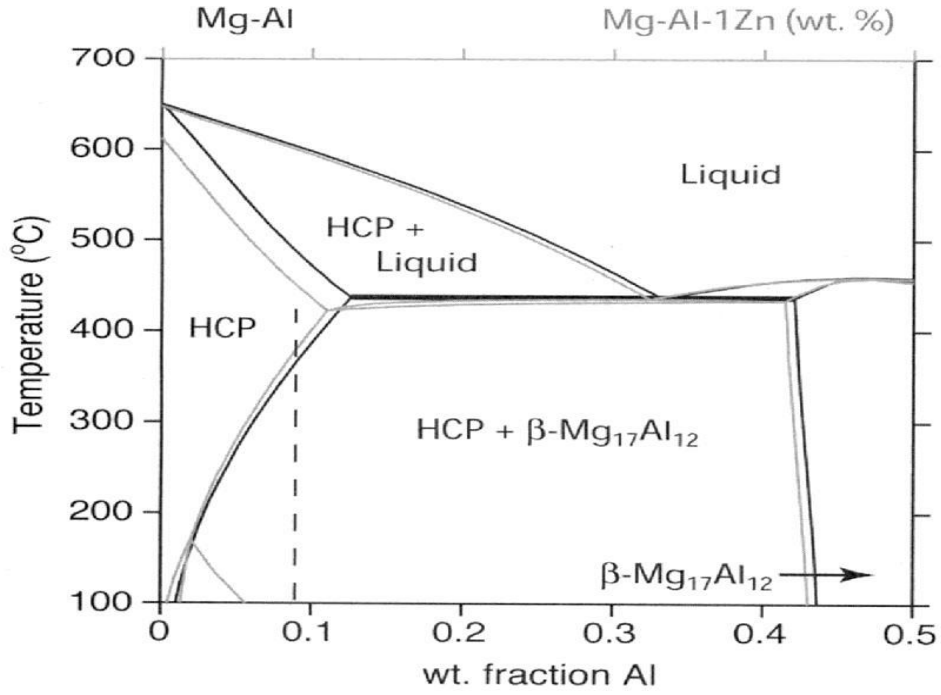
عادة ما يأخذ مكان الألمنيوم في الطور β $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ وتشكيل المركب الثلاثي $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ ، كما

هو موضح في الشكل (4.II) الذي يمثل بيان الاتزان الثلاثي Mg-Al-Zn. [14، 17، 18]

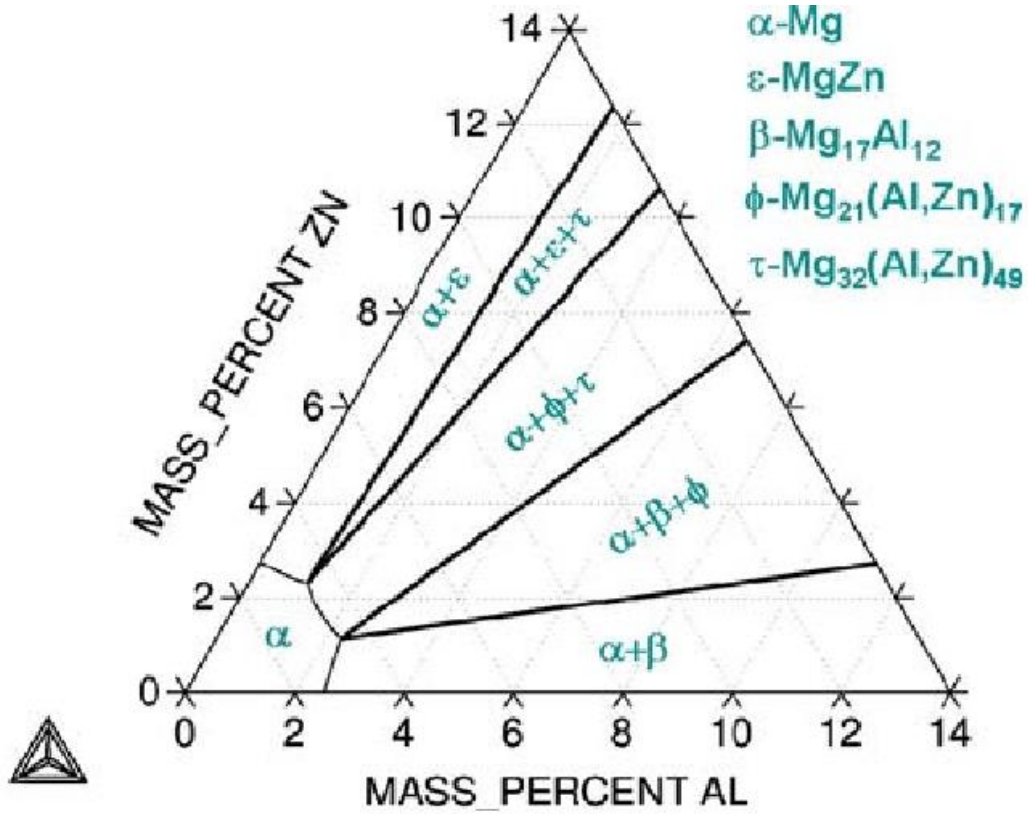
• المنغنيز

إضافة كمية صغيرة منه تساعد في زيادة مقاومة التآكل وذلك بإزالة الحديد، إلا أن ذرات

المغنيز غالباً ما تتحد مع ذرات الألمنيوم بسهولة لتشكل الطور المعدني Al-Mn [7، 19]



الشكل 3.ii بيان الاتزان الثنائي Mg-Al [20]



الشكل 4.II بيان الاتزان الثلاثي Mg-Al-Zn [18]

3.3.II الحالة المجهرية اثناء المعالجة الحرارية

- عند درجة حرارة 600 تبدأ عملية تنوي ذرات المغنيسيوم وتتمو بشكل عصبي شجري لتشكل

α (Mg)

- وعند درجة حرارة اقل من الاوتكتيك يحدث تفاعل الاتكتيكي حيث يتشكل الطور

β (Mg₁₇Al₁₂) الاوتكتيكي بسبب التجمد الغير متوازن ،

- بعد التجمد النهائي تكون سرعة التبريد بطيئة لذا تحدث ترسبات غير مستمرة على شكل صفائح

ويظهر الشكل (5.II) صور بالمجهر الضوئي للبنية المجهرية لـ AZ91

إضافة الى ظهور مركبات معدنية بعد تفاعل المنغنيز مع الالمنيوم [19، 21]

من اجل اعادة توزيع الطور المترسب بيتا يحتاج AZ91 لمعالجات حرارية [22]:

1. التجانس

معالجة العينة في درجة حرارة 420°C لمدة لا تقل عن 24 ساعة وذلك لان ذوبانية الالمنيوم بطيئة جدا في المغنيسيوم، وهذه المعالجة من شأنها ان تصهر الطور β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) تماما وفقا لشكل (3.II) حيث يبقى فقط الطور α (Mg) (محلول صلب مفرط التشبع) في حين ذرات الالمنيوم والزنك والشوائب تترسب في الأماكن الأقل طاقة (الحدود الحبيبية) والشكل (5.II) يبين صورة بالمجهر الضوئي لعينة من AZ91 متجانسة.

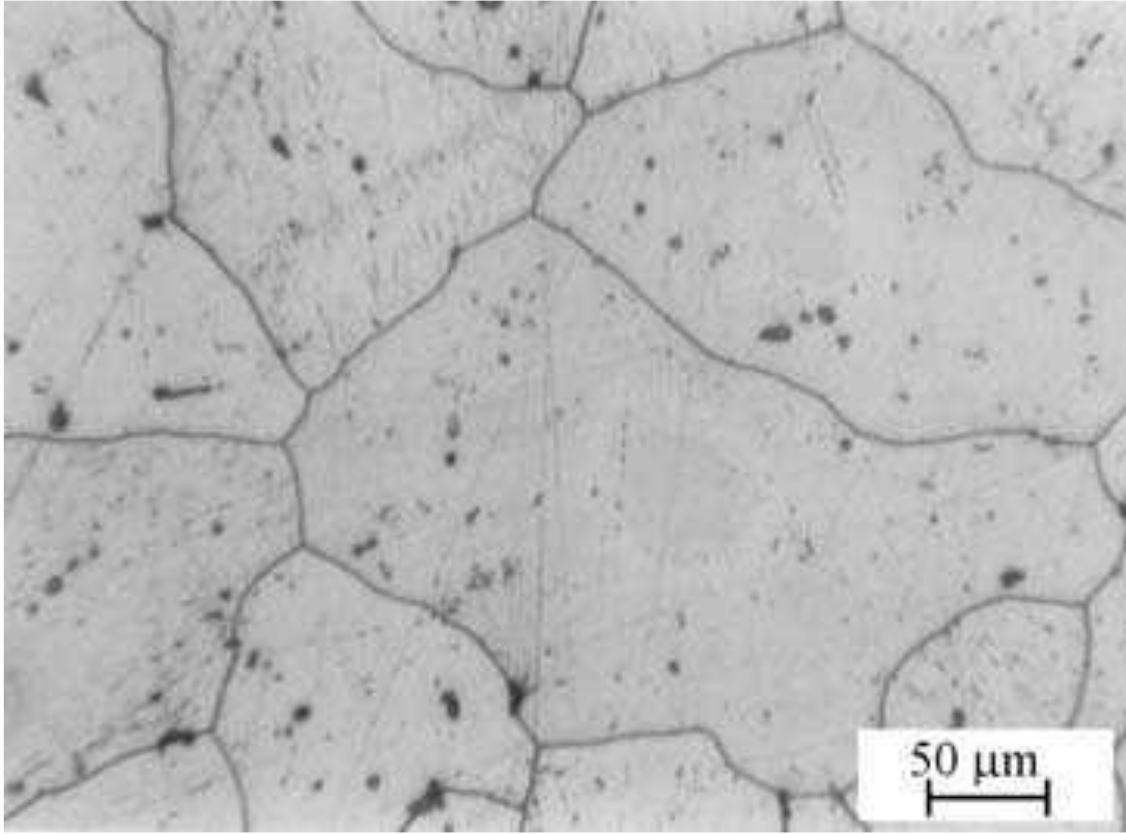
2. التبريد السريع

والذي يهدف الى الحفاظ على الحالة التشبع المفرطة في درجة حرارة الغرفة

3. التلدين الحراري

يتم اختيار درجة حرارة من 100 الى 350°C اين يتم فيها الانتقال من محلول صلب مفرط

التشبع الى طور مستقر بالإضافة الى الطور المترسب β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$)



الشكل 5.II صورة بالمجهر الضوئي لعينة AZ91 عولجت عند درجة حرارة 420°C لمدة 24 ساعة [23]

4.3.II الترسيب في سبائك AZ91

يحتوي الطور $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ على حوالي 44 بالمئة وزنا من الالمنيوم ، وهو طور ذو بنية bcc معقدة

ثابت شبكتها $a=1.056\text{ nm}$ تحتوي على 58 ذرة 34 ذرة مغنيسيوم و 24 ذرة المنيوم والشكل (6.II) يوضح

التركيب الذري الموافق له حيث الذرات ذات اللون الأزرق تعود الى المغنيسيوم والذرات ذات اللون الرمادي تعود

للالمنيوم ، ينتج هذا الطور داخل العينة المُجانسة مفرطة التشبع والمعالجة الحرارية حسب الميكانيزمات الموضحة

في الشكل (7.II) ، وبشكل عام يتم تحديد نوع الترسيب بواسطة عاملين اساسين [24]:

- درجة حرارة التلدين الحراري
- تركيز العيوب (الفراغات)

ونميز نوعين من هذا الترسيب

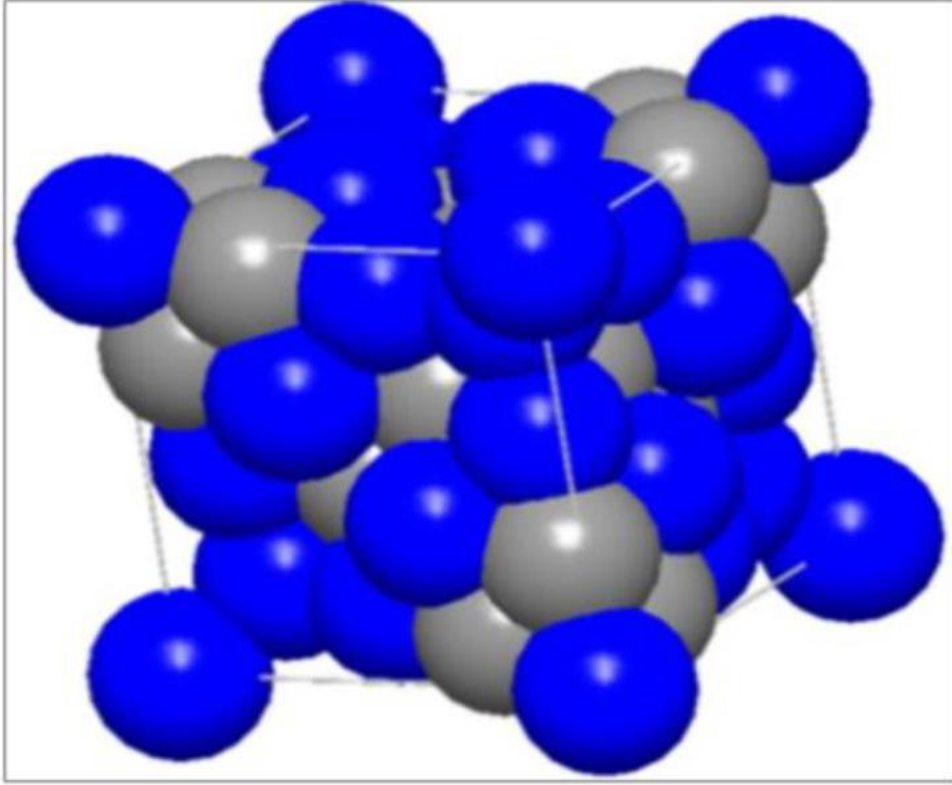
1. الترسيب المستمر

يحدث هذا النوع داخل الحبيبة حيث يفضل عند الفراغات والعيوب وايضا التشوهات التي حدثت في المجانسة من شأنها ان تسارع عملية ظهور الترسيب، في حين اظهرت عدة دراسات ان في درجات الحرارة العالية أكبر من 350 ينتج عنها الكثير من الترسبات المستمرة وذلك لان سرعة الانتشار كبيرة، يوضح الشكل (9.II) على اليمين الترسبات المستمرة لصورة بالمجهر الالكتروني الماسح لعينة AZ91 عولجت بدرجة حرارة 250 لمدة 16 ساعة [25-29].

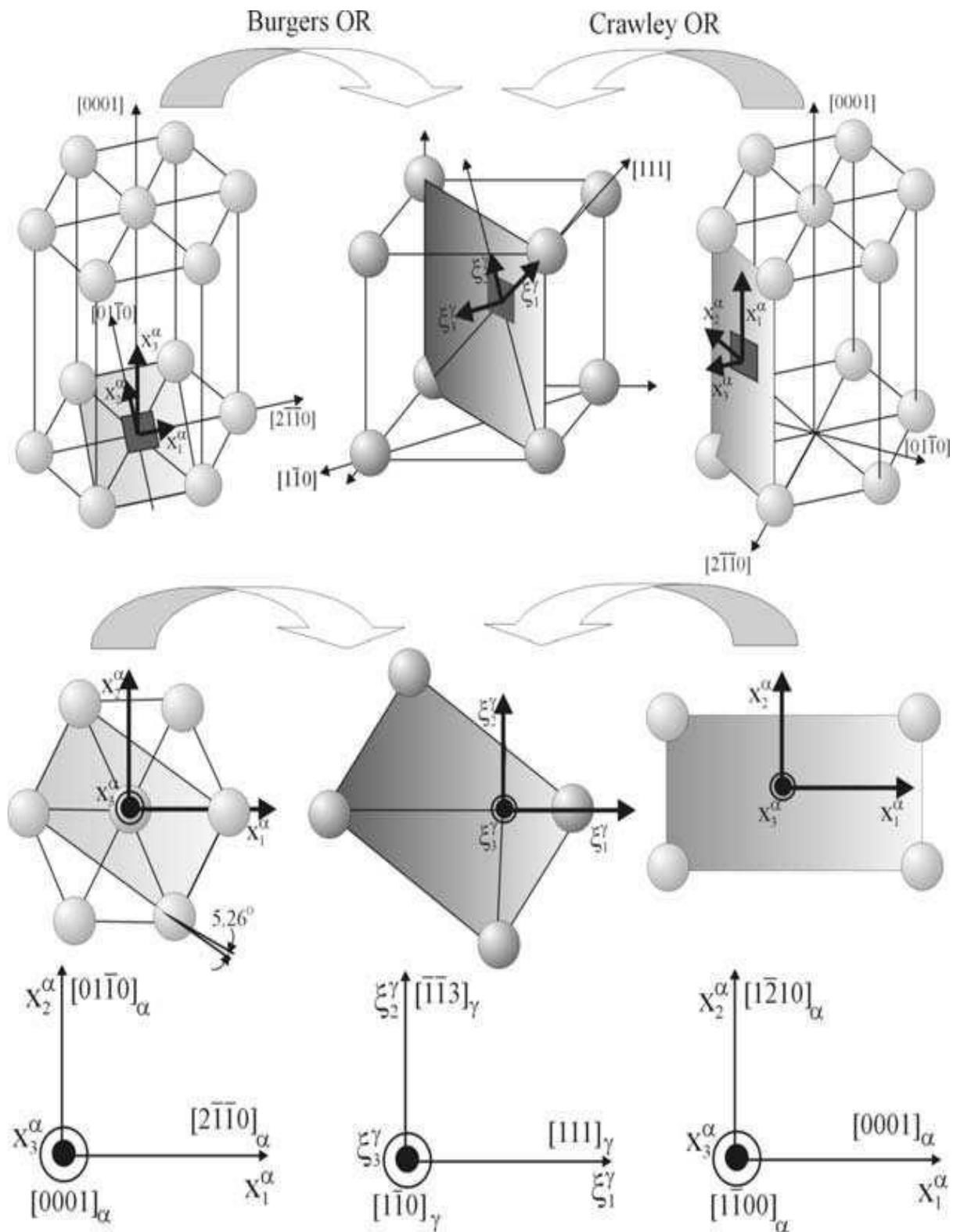
2. الترسيب غير المستمر

يحدث على مستوى الحدود الحبيبية وذلك بعد انتشار ذرات الالمنيوم ويطلق عليه انه غير مستمر لانه تفاعل موضعي واظهرت الدراسات انه تحدث الكثير من الترسبات غير المستمرة في درجات حرارة متدنية اقل من 150 والشكل (8.II) يظهر صورة بالمجهر الالكتروني الماسح لعينة AZ91 عولجت بدرجة حرارة 150 C° لمدة 16 ساعة [22، 25، 29]

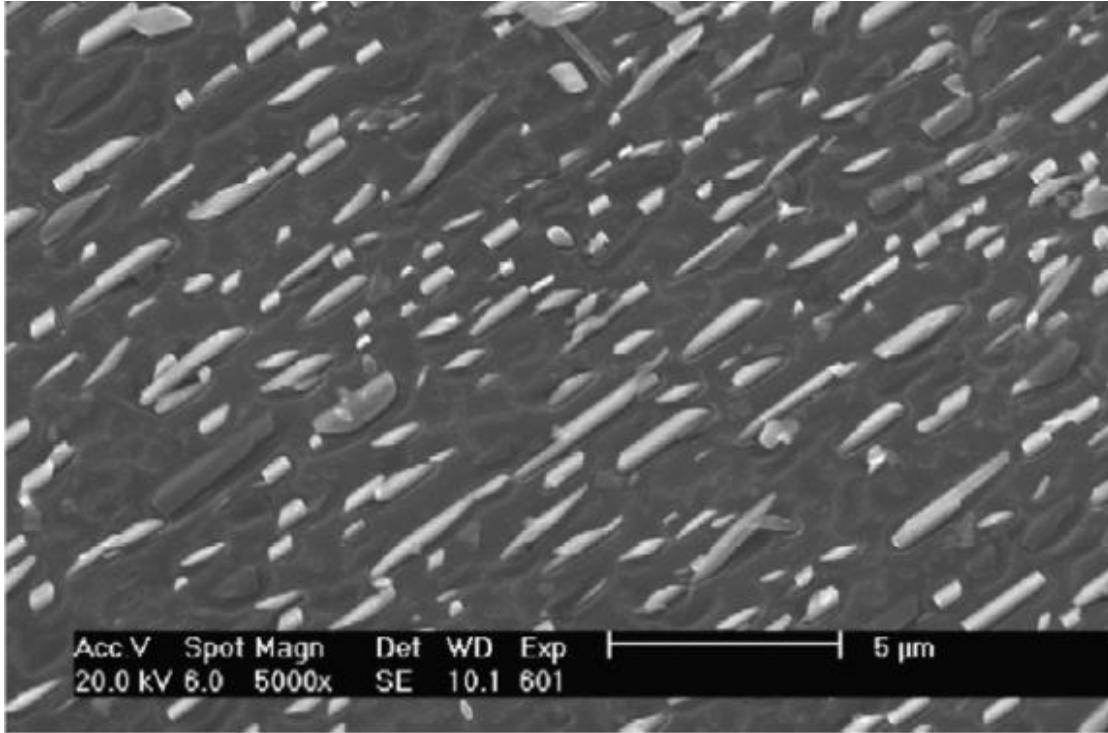
يمكن ان تحدث الترسبات المستمرة وغير المستمرة في وقت واحد بعد معالجة المحلول الصلب مفرط التشبع عند درجات حرارة بين 150 و 350 C° حيث يبين الشكل (9.II) وجود الترسيب بنوعيه في عينة AZ91. [22، 30، 31]



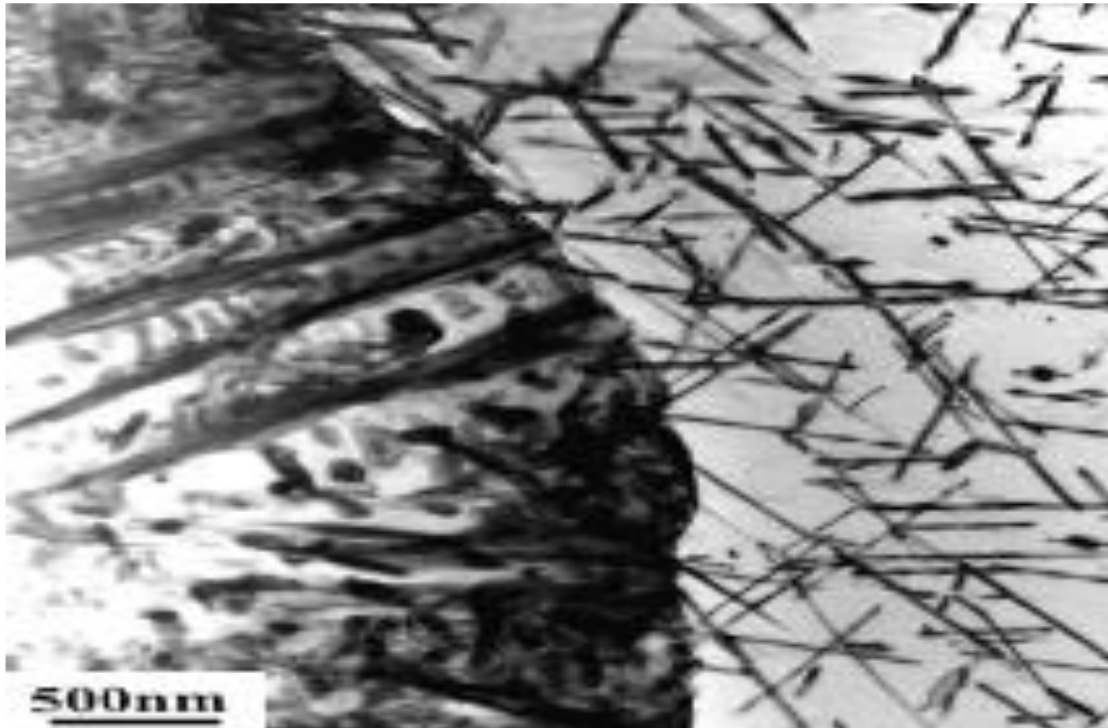
الشكل 6.11 التركيب الفري لخلية أساسية من طور ($Mg_{17}Al_{12}$)



الشكل 7.ii اليات توي الطور ($Mg_{17}Al_{12}$)



الشكل 8.II صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للترسبات المستمرة لطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) (22)



الشكل 9.II تبين الصورة بالمجهر الالكتروني الترسبات غير المستمرة على اليمين والمستمرة على اليسار لعينة من AZ91 عولجت حراريا عند 200 C° لمدة 16 ساعة (24)

قائمة المراجع

1. M. Colombié, and D. Albert, *Matériaux métalliques*. 2017: Dunod.
2. E.F. Emley, *Principles of magnesium technology*. 1966, Oxford; New York: Pergamon Press.
3. H.E. Friedrich, and B.L. Mordike, *Magnesium technology*. Vol. 788. 2006: Springer.
4. A. Luo, and M.O. Pekguleryuz, *Cast magnesium alloys for elevated temperature applications*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(20): p. 5259-5271.
5. B.L. Mordike, and T. Ebert, *Magnesium: Properties — applications — potential*. Materials Science and Engineering: A, 2001. **302**(1): p. 37-45.
6. Z. Yang,, et al., *Review on Research and Development of Magnesium Alloys*. Acta Metallurgica Sinica, 2008. **21**(5): p. 313-328.
7. M. Gupta, and S.N.M. Ling, *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. 2011: John Wiley & Sons.
8. R.W. Revie, *Uhlig's corrosion handbook*. Vol. 51. 2011: John Wiley & Sons.
9. C.S. Roberts, *Magnesium and its Alloys*. 1960: Wiley.
10. H.E. Friedrich, and B.L. Mordike, *Technology of magnesium and magnesium alloys*. Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications, 2006: p. 219-430.
11. A. Srinivasan, et al., *Observations of microstructural refinement in Mg–Al–Si alloys containing strontium*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(18): p. 6087-6089.
12. E. Cerri, and S. Barbagallo, *The influence of high temperature exposure on aging kinetics of a die cast magnesium alloy*. Materials Letters, 2002. **56**(5): p. 716-720.
13. M.M. Avedesian, and H. Baker, *ASM speciality handbook: magnesium and magnesium alloys*. ASM international, 1999. **274**.
14. M. Bamberger, and G. Dehm, *Trends in the Development of New Mg Alloys*. Annual Review of Materials Research, 2008. **38**(1): p. 505-533.
15. J.B. Clark, *Age hardening in a Mg-9 wt.% Al alloy*. Acta Metallurgica, 1968. **16**(2): p. 141-152.
16. C.Hutchinson, , J.F. Nie, and S. Gorsse, *Modeling the precipitation processes and strengthening mechanisms in a Mg-Al-(Zn) AZ91 alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. **36**: p. 2093-2105.
17. J. Shen ,and N. Xu, *Effect of preheat on TIG welding of AZ61 magnesium alloy*. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012. **19**.
18. D. Xuguang, , et al., *Microstructure and tensile properties of as-cast and as-aged Mg–6Al–4Zn alloys with Sn addition*. Materials & Design, 2013. **51**: p. 567-574.
19. Y. Wang, et al., *The effect of Al8Mn5 intermetallic particles on grain size of as-cast Mg–Al–Zn AZ91D alloy*. 2010. **18**(8): p. 1683-1689.
20. F. Czerwinski, *Magnesium Alloys: Design, Processing and Properties*. 2011: BoD–Books on Demand.
21. T. Zhu, Z.W. Chen, and W. Gao, *Microstructure formation in partially melted zone during gas tungsten arc welding of AZ91 Mg cast alloy*. Materials Characterization, 2008. **59**(11): p. 1550-1558.
22. K.N. Braszczynska-Malik, *Discontinuous and continuous precipitation in magnesium–aluminium type alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **477**(1): p. 870-876.
23. K. Braszczynska-Malik, , *Discontinuous and continuous precipitation in magnesium–aluminium type alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **477**(1): p. 870-876.
24. Zeng, R., *Precipitation hardening in AZ91 magnesium alloy*. 2013, University of Birmingham.
25. Duly, D., J.P. Simon, and Y. Brechet, *On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg-Al alloys*. Acta Metallurgica et Materialia, 1995. **43**(1): p. 101-106.
26. S. Celotto, , *TEM study of continuous precipitation in Mg–9 wt%Al–1 wt%Zn alloy*. Acta Materialia, 2000. **48**(8): p. 1775-1787.
27. Y. Uematsu, et al., *Effect of aging treatment on fatigue behaviour in extruded AZ61 and AZ80 magnesium alloys*. 2009. **517**(1-2): p. 138-145.

28. M.-X. Zhang, and P. Kelly, *Crystallography of Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91D alloy*. Scripta Materialia, 2003. **48**(5): p. 647-652.
29. J.F. Nie, , et al., *Characterisation of precipitate phases in magnesium alloys using electron microdiffraction*. Micron, 2001. **32**(8): p. 857-863.
30. D. Orlov, et al., *Magnesium Technology*. 2018, Springer International Publishing.
31. Z.-z. Li, Y.-q. Yang, and Z.-m. Zhang, *Transformation mechanism of lamellar microstructure of AZ80 wrought Mg alloy during warm deformation*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008. **18**: p. s156-s159.

الفصل الثالث

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

مدخل

تناولنا في هذا الفصل الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة في المعالجات الحرارية، وتحضير العينات لفحوص المجهرية وكذا الطرق التجريبية المتبعة في التحليل والقياس والأجهزة المستعملة لذلك.

مقدمة

تستخدم كل من سبائك المغنسيوم والالمنيوم في عدة مجالات صناعية، نظرا لقابليتها العالية للتشكل، اذ لا بد من معرفة بنيتها قبل وبعد التشكل، استعملنا في هذه الدراسة عدة تقنيات ابرزها التجارب الميكانيكية والمعالجات الحرارية والفحص بالمجهر الضوئي والمجهر الالكتروني.

1.III المواد المستعملة في الدراسة

من أجل التحقق من التركيب الكيميائي للسبائك المدروسة قمنا بتحليلها كيميا بواسطة فلورة الأشعة السينية و الجدول(1.III) يبين نتائج التحليل الكمي بواسطة فلورة الأشعة السينية للسبائك 1، 2 و 3 .

الجدول(1.III):التركيب الكيميائي للسبائك المستعملة.

العنصر	السبيكة 3	السبيكة 2	السبيكة 1
	Al-3.3Cu-2Mg (wt.%)	Al-3.3Cu-1Mg (wt.%)	AZ91 (wt.%)
المغنيسيوم	2.03	0.98	89.02
الالمنيوم	94.6	95.63	9.45
الزنك	-	-	1.03
النحاس	3.3	3.3	-
السيلاسيوم	0.01	0.01	-
الحديد	0.06	0.08	-
المنغنيز	-	-	0.4

2.III المعالجات الحرارية

من أجل دراسة تأثير المعالجة الحرارية على البنية البلورية للأطوار المتشكلة في السبائك المدروسة فقد تمت له معالجة السبائك حراريا على مرحلتين كما هو مبين في الشكل (1.III).

السبيكة 1

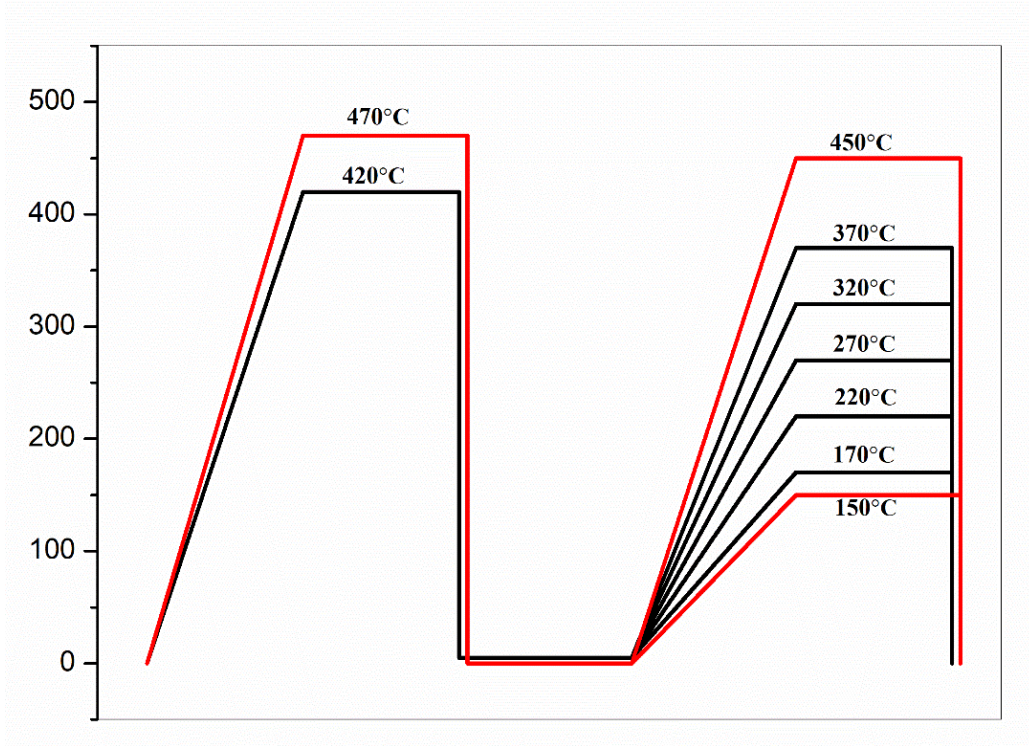
✓ **المرحلة الأولى:** تم تسخين السبيكة 1 الى درجة الحرارة 420°C من 4 ساعات الى 24 ساعة ومن ثم تبريدها تبريدا سريعا (السقاية)، وذلك لتثبيت البنية البلورية في تلك الشروط، حيث الهدف من هذه المعالجة اذابة عناصر الطور الثاني (تمت تغطية جميع العينات المستخدمة في التجارب بواسطة مسحوق الجرافيت للحد من أكسدة المغنيسيوم، والتي تحدث بسرعة فوق 370 درجة مئوية) [1].

✓ **المرحلة الثانية:** مرحلة التلدين الحراري، والتي تتم فيها المعالجة الحرارية عند مختلف درجات الحرارة من 170°C الى 370°C لأزمنة مختلفة وتبريدها تبريدا سريعا للحفاظ على البنية البلورية، وذلك لدراسة تشكيل البنية البلورية للطور الثاني

السبيكة 2 و 3

✓ **المرحلة الأولى:** تسخن كل من السبيكة 2 و 3 الى درجة الحرارة 470°C لمدة أسبوع ومن ثم تبريدها تبريدا سريعا، وذلك لتثبيت البنية البلورية في تلك الشروط، الهدف من هذه المعالجة اذابة عناصر الطور الثاني.

✓ **المرحلة الثانية:** التلدين الحراري، تتم فيها المعالجة الحرارية عند مختلف درجات الحرارة من درجة حرارة الغرفة الى 450°C .



الشكل (1.III): رسم تخطيطي لعملية المعالجة الحرارية لكل من السبيكتين 2 و3 المشار لهما بلون الأحمر والسبيكة 1 المشار لها بلون الأسود

3.III تحضير العينات للفحص المجهرى

1.3.III الصقل

اعتمدنا على الصقل الميكانيكي في تحضير سطح العينات وذلك باستخدام الاوراق الكاشطة، يتكون هذا الورق اساسا من حبيبات كربيدات السليوم (SiC) يستعمل الورق الكاشط تدريجيا من الخشن الى الناعم (p400 الى p4000)، ثم الصقل باستعمال عجينة الماس 0.5 ميكرومتر.

أعطت هاته الطريقة نتائج جيدة في عينات كل من السبيكتين 2 و3، الا اننا لا نحصل على صقل

مثالي في عينات السبيكة 1، لذلك لجأنا الى الصقل الالكتروليتي وفق البروتوكول المبين في الشكل (2.III).



الشكل (2.III) بروتوكول الصقل الإلكتروني للسبيكة .

2.3.III التتميش

إنّ الفحص المجهرى لسطح عينات السبائك المصقولة لا يوضّح حدود حبيبات المكونات الطورية، لذا قمنا باستخدام محاليل تنميش خاصة بكل سبيكة، وذلك لرؤية البنى المورفولوجية للعينات في المجهر الإلكتروني الماسح وكذا المجهر الضوئي.

• السبيكة AZ91

محلول التتميش الخاص بهذه السبيكة يتكون أساسا من:

محلول مكون من 60% من كحول الايثانول، 20% من الماء المقطر، 15% من حمض الخل (الاسيتيك) إضافة الى 5% من حمض الازوت(النيتريك).

• السبيكة Al3.3Cu

المحلول الخاص بهذه السبيكة يتكون أساسا:

محلول النيئال (2% من حمض النترريك و 98% من كحول الإيثانول)

وتجدر الإشارة هنا إلى أن الفترة الزمنية اللازمة لغمس سطح العينات في محلول التلميش غير ثابتة و تتغير مع نوع العينات.

4.III قياس الصلادة المجهرية

تم اجراء اختبار الصلادة بواسطة جهاز من نوع (Zwick micro hardness tester) مزود بعدسة ضوئية تكبيرها X10 و X40 تسمح هذه العدسة بقياس قطر الاثر الماسي (d) بدقة عالية يتم قياس الاثر (d) عندما يتوغل هذا الاخير داخل العينة تحت تاثير حمولة قدرها 100 g مناسبة لقياس الصلادة، يعبر عن قيمة صلادة فيكارس (Hv) Vickers بالعلاقة التالية:

$$H_v = 1.8544 \cdot \frac{P}{d^2} \dots\dots\dots(1)$$

P: هي الحمولة المطبقة وتقاس بالغرام ثقلي، d: قطر أثر فيكارس ويقاس بالميكرومتر

5.III الاجهزة المستعملة في التحليل

1.5.III الفرن الكهربائي

من أجل المعالجة الحرارية للسبائك المدروسة وفق مخطط المعالجة الحرارية المبين سابقا إستعملنا فرن كهربائي من النوع ST-1200MX-III والتي تصل درجة حرارته القصوى إلى 1200°C و الشكل (3.III) يبين الفرن الكهربائي المستعمل.

2.5.III المجهر الضوئي

استعملنا المجهر الضوئي المزود بألة تصوير رقمية لمشاهدة البنية المجهرية للعينات، حيث يتم نقل الصورة على شاشة الجهاز، الذي يحتوي على اربعة عدسات ذات تكبيرات مختلفة و الشكل (4.III) يبين المجهر الضوئي المستعمل.

3.5.III المجهر الإلكتروني الماسح

لدراسة البنية المورفولوجية للعينات تم استعمال جهاز المسح الإلكتروني من النوع Zeiss Gemini 500 المزود ب EDX، يسمح لنا بالتحليل النوعي والكمي لمختلف الأطوار والترسبات إضافة الى انه يسمح بتحديد شكل وتوزيع الترسبات والبنية المجهرية للأطوار وذلك بتفاعل الحزم الإلكترونية المحررة من الجهاز وسطح العينة المراد دراستها، تصطدم الإلكترونات بسطح العينة منتجة اشعاعات منها الإلكترونات الثانوية المسؤولة عن إنتاج خيال الصورة.

4.5.III جهاز حيود الأشعة السينية

لمعرفة ماهية الأطوار البلورية المتشكلة اثناء المعالجة الحرارية للسبائك المدروسة قمنا بتحليلها تحليلًا كيميائيًا باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية ذو النوع PANAnalytical X' Pert PRO المبين في الشكل (5.III) والـك باستعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس $Cu(K\alpha)$ ويرتكز مبدؤه على قذف العينات بجزمة من الأشعة السينية أحادية اللون تحت فرق جهد 40KV، وشدة تيار قدرها 30mA، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات وفق علاقة براغ:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots(2)$$

n: رتبة الانعراج، θ : زاوية الانعراج

λ : طول موجة الأشعة السينية.

d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية

كما اعتمدنا على برنامج Highscore plus الذي يحتوي قاعدة البيانات الخاصة بمختلف الأطوار وفق

ASTM لمعرفة نوع الأطوار المتشكلة.

5.5.III جهاز التمدد الطولي التفاضلي

استخدمنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع (NETZSCH) DIL402C (المبين في الشكل (6.III)) تصل درجة حرارته القصوى حوالي 1600°C وذلك لاجل تحديد معامل التمدد الطولي والحجمي، وكذلك التأكد من التحولات الطورية ودراسة حركية التحولات للمادة المعالجة، حيث وضعنا عينة ذات ابعاد متوافقة مع الحامل الذي يحتوي على مزدوج حراري يعمل على قياس درجة حرارة العينة داخل الفرن، تتغير ابعاد العينة بعد تمددها بفعل درجة الحرارة ويتم الكشف عن هاته التغيرات بواسطة نابض حساس جدا موضوع على العينة متصل بلاقط يحول التغيرات في الابعاد الى إشارات يتم تسجيلها في الحاسوب حيث يعطي منحنيات تغير الطول بدلالة درجة الحرارة.

6.5.III جهاز التحليل الحراري

استخدمنا جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي والمسعري من نوع Setaram LABSYS EVO DSC، المبين في الشكل (7.III) تصل درجة حرارته القصوى إلى 1600°C ، وذلك لأجل معرفة التحولات الطورية ودراسة حركية و آليات التحولات للمادة المعالجة، حيث تعتمد تقنية التحليل الحراري الكتلي على قياس كتلة النموذج باستمرار كلما ارتفعت درجة الحرارة، أين يتم تسجيل التغير في الكتلة من طرف الحاسوب الموصول بالجهاز ليتم إخراجها بعد ذلك على شكل منحنى يمثل التغير في الكتلة كدالة لدرجة الحرارة، اما التحليل الحراري التفاضلي (DTA) فتقنيته تعمل على قياس الفرق في درجة الحرارة بين النموذج (العينة) ومادة المرجع، أين يسجل هذا الفرق كدالة لدرجة الحرارة اما DSC فسجل الفرق كدالة للتدفق الحراري.



الشكل (3.III): فرن كهربائي من نوع ST-1200MX-III.



الشكل (4.III): المجهر الضوئي المستعمل



الشكل (5.III): جهاز حيود الاشعة السينية من نوع Panalytical



الشكل (6.III): جهاز التمدد الطولي التفاضلي.



الشكل (7.III): جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي من نوع (labsyveo).

الفصل الرابع

النتائج التجريبية و مناقشتها

مدخل

في هذا الفصل ناقشنا مختلف النتائج التجريبية المتحصل عليها حيث درسنا السبيكة في حالتها الابتدائية و بمختلف المعالجات الحرارية و التي تتمثل في التجانس والتلدين الحراري، كما ركزنا على تشكل وتحلل الطور المعدني المترسب $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ ، حيث تم حساب المعاملات الحركية و دراسة آلية كل من تفاعل التشكل و التحلل و ذلك في الحالتين ثبوت درجة الحرارة المعالجة و غيرها و هذا باستعمال جهاز المسح المسعري التفاضلي، كما تمت دراسة تأثير محتوى المغنيسيوم على البنية المجهرية والخواص الميكانيكية لسبائك الألومنيوم إضافة الى تأثيره على اليات النمو.

المبحث الأول: دراسة آلية وحركية تشكل وإنحلال طور β ($Mg_{17}Al_{12}$)

1.IV التحليل الكمي والكيفي للحالة الابتدائية للعينه AZ91

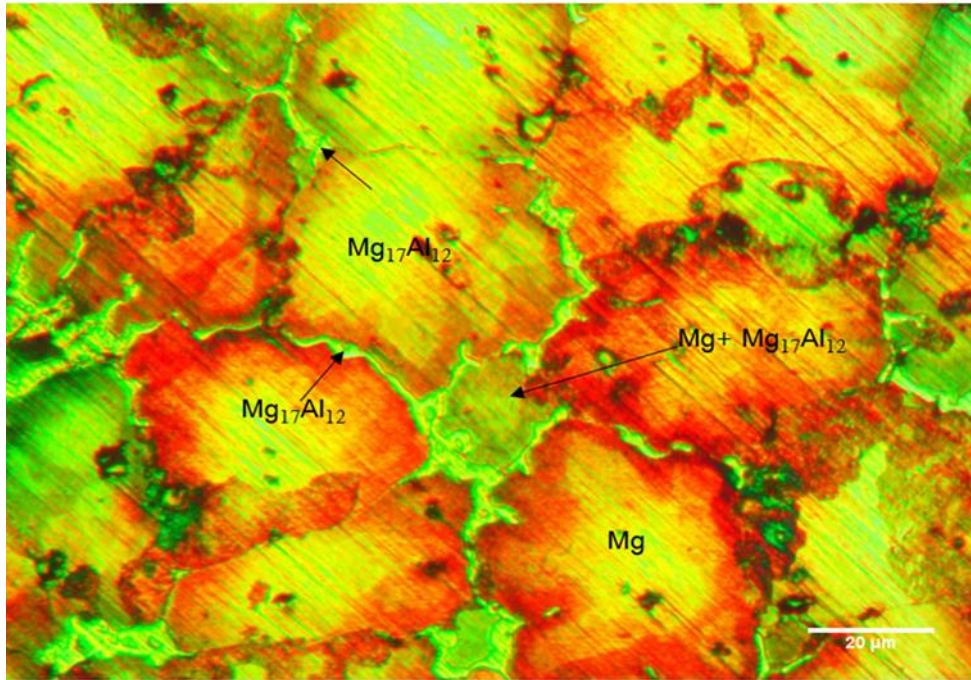
إستعملنا في هذه الدراسة عينات من سبيكة المغنيسيوم التجاري مضافة إليها نسب مختلفة من كل من الألمنيوم والزنك (AZ91) مع إضافة نسبة ضئيلة من المنغنيز.

2.1.IV الحالة المجهرية

تظهر الحالة المجهرية للعينه الابتدائية قبل المعالجات الحرارية و ذلك بعد عمليات المعالجة السطحية كما هو موضح في الشكل (1.IV) الذي يمثل صورة بالمجهر الضوئي للحالة الابتدائية من سبيكة AZ91، حيث تظهر البنية العامة للسبيكة أنها بنية غير منتظمة و ذلك بسبب توزع الذرات بشكل غير منتظم عند صب المعدن المنصهر في القالب و يُظهر الشكل بنية تشعبية والذي يرجع أساسا للتصلب غير المتوازن أثناء عملية التصنيع [1] و تتكون هذه السبيكة من طورين أساسيين هما:

❖ $\alpha(Mg)$ الأولي.

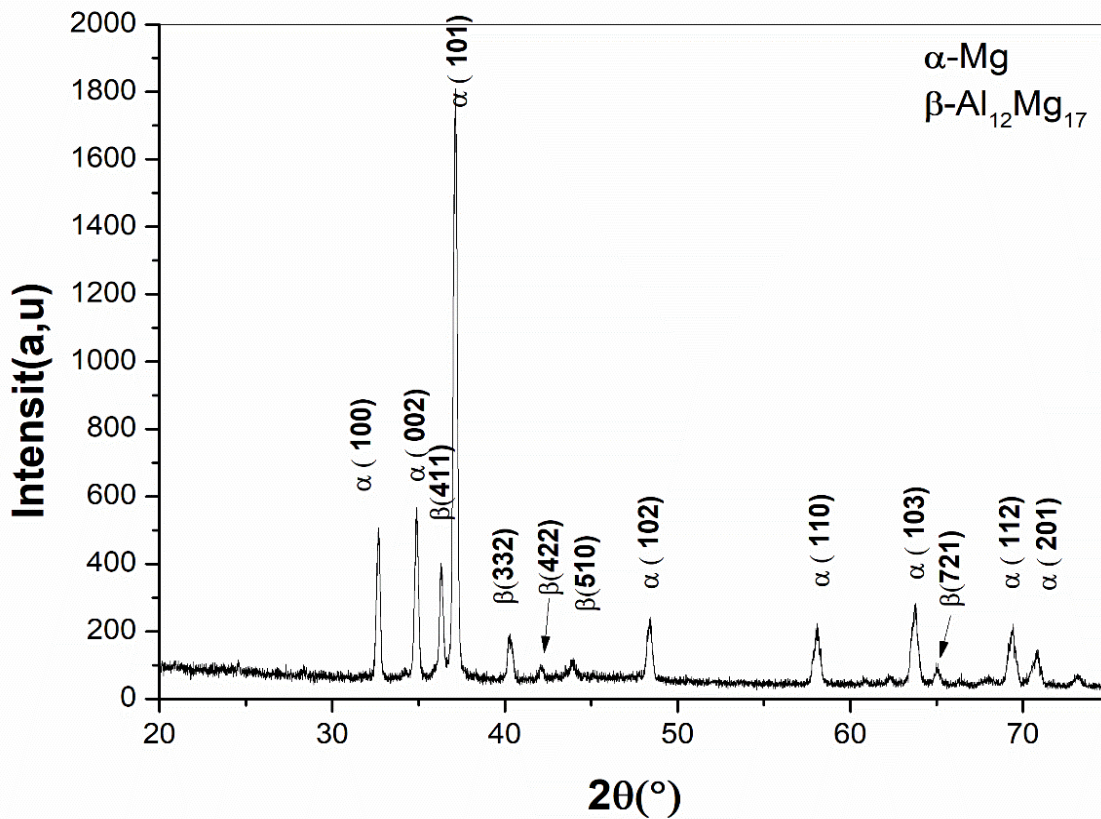
❖ بنية التشعبات يتكون من $\alpha(Mg)$ و $Mg_{17}Al_{12}$ الأوتكتيكين.



الشكل (1.IV): صورة بالمجهر الضوئي للحالة الابتدائية من سبيكة AZ91

3.1.IV التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

بهدف معرفة الأطوار البلورية الداخلة في تركيب العينة الأولية قمنا بتحليل عينة من هذه السبيكة ذات أبعاد $0.1 \times 1 \times 1.5 \text{ cm}^3$ بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية و قد أظهرت نتائج التحليل الميمنة في الشكل (2.IV) و جود قمم إنعراج بعد معالجتها ببرنامج (HighScore Plus) تبين بأنها تابعة للطورين α (Mg) و β ($Mg_{17}Al_{12}$) المعرفان برمز التعريف (5003-089-01) [2] و (1148-073-01) [3] على الترتيب. إن النتائج المتحصل عليها بواسطة الأشعة السينية تؤكد نتائج الفحص المجهرى لنفس العينة بواسطة المجهر الضوئي الذي بين وجود طورين α (Mg) و β ($Mg_{17}Al_{12}$) و هي تتوافق مع تلك النتائج التي تحصل عليها عدة باحثين [4-6].



الشكل (2.IV): طيف إنعراج الأشعة السينية للسبيكة AZ91 مأخوذة في حالتها الابتدائية

2.IV التحليل الكمي والكيفي للحالة المُعالجة

من أجل التحكم في دراسة التحولات الطورية في سبيكة المغنيسيوم AZ91 قمنا بالمعالجة الحرارية لعينات منها باتباع خطوتين أساسيتين:

1.2.IV المجانسة

قمنا بمعالجة عينة من السبيكة AZ91 عند درجة حرارة $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 24 ساعة ثم تبريدها بسرعة في الماء البارد و حسب بيان الأطوار الموضح في الشكل (3.II) تبين أن هذه المنطقة عبارة عن منطقة أحادية الطور و الطور المتبلور الوحيد هو $\alpha(\text{Mg})$ أما ذرات الألمنيوم و الزنك و المنغنيز فتترسب في الحدود الحبيبية [7].

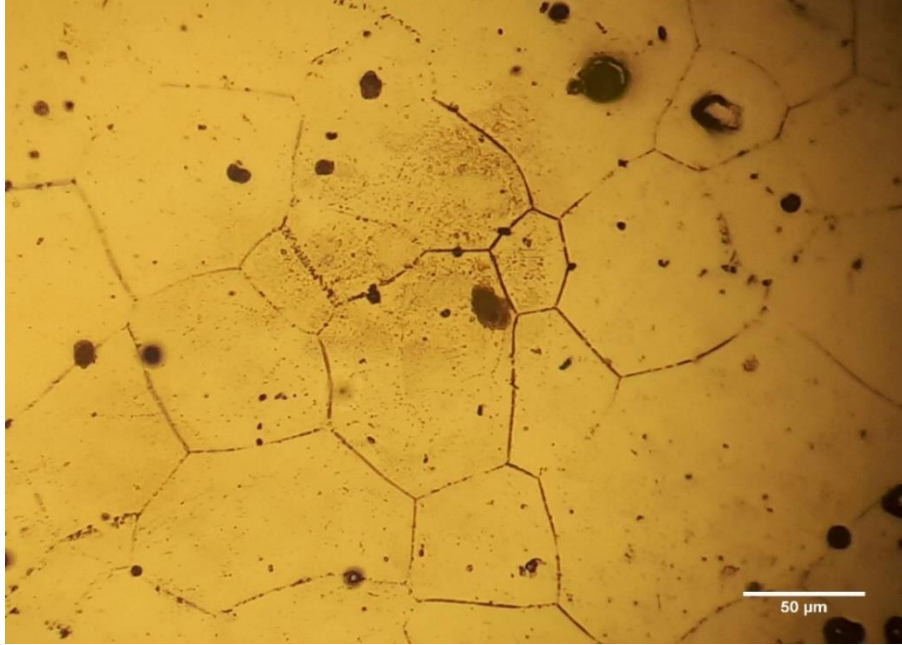
1 1.2.IV الحالة المجهرية

الشكل (3.IV) يبرز الحالة المجهرية للعينة المجانسة و هذا بعد المعالجة السطحية الجيدة لها، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو أن العينة تحتوي على مجموعة من الحبيبات تعود إلى الطور $\alpha(\text{Mg})$ بعدما كانت ذات شكل شجري في حالتها الابتدائية في الشكل (1.IV) و هذا بسبب تحلل الطورين $\alpha(\text{Mg})$ و β ($Mg_{17}Al_{12}$) الأوتكتيكيين تماما، كما نلاحظ كذلك ظهور بعض البقع السوداء التي حدثت أثناء عملية التتميش.

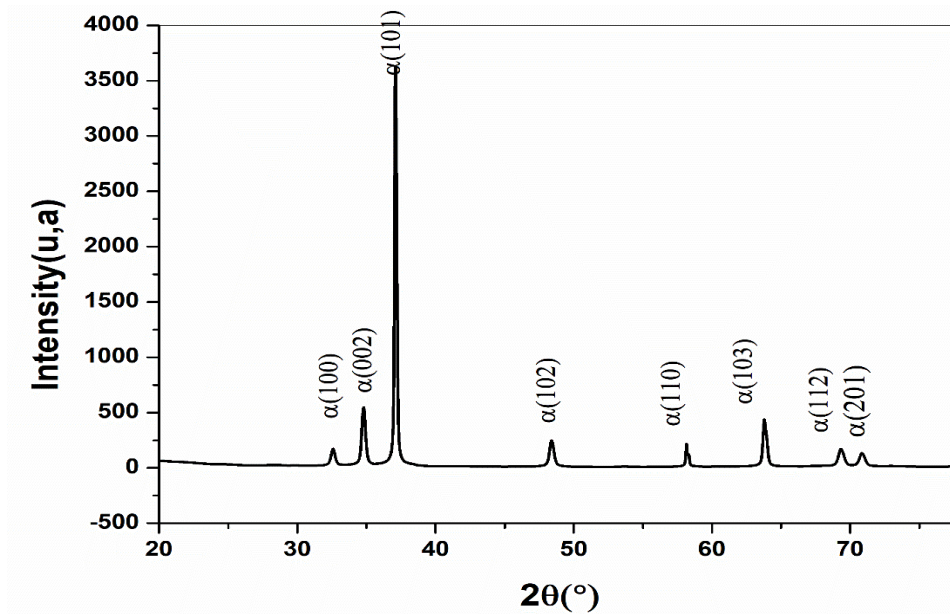
2 1.2.IV التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

من أجل معرفة الأطوار البلورية المتواجدة والتأكد من تحلل كل الأطوار الوسيطة المتواجدة في العينة من سبيكة AZ91 و التي تمت مجانستها عند $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 24 ساعة قمنا بتحليلها بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية وبيّن الشكل (4.IV) طيف إنعراج الأشعة السينية للعينة المدروسة، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو وجود قمم إنعراج عند تحليلها تبينت بأنها تابعة للطور الوحيد المتبلور و هو المغنيسيوم $\alpha(\text{Mg})$ ، و بالتالي

فإن العينة متجانسة و البقع السوداء المبينة في الشكل (3.IV) لا تعود لأي طور بلوري بل هي مناطق ترسبت فيها الأحماض المستعملة أثناء عملية التتميش فقط.



الشكل (3.IV): صورة بالمجهر الضوئي لعينة من سبيكة AZ91 التي تمت مجانستها عند $420^{\circ}C$ لمدة 24h



الشكل (4.IV): طيف إنعراج الأشعة السينية لعينة من سبيكة AZ91 التي تمت مجانستها عند $420^{\circ}C$ لمدة

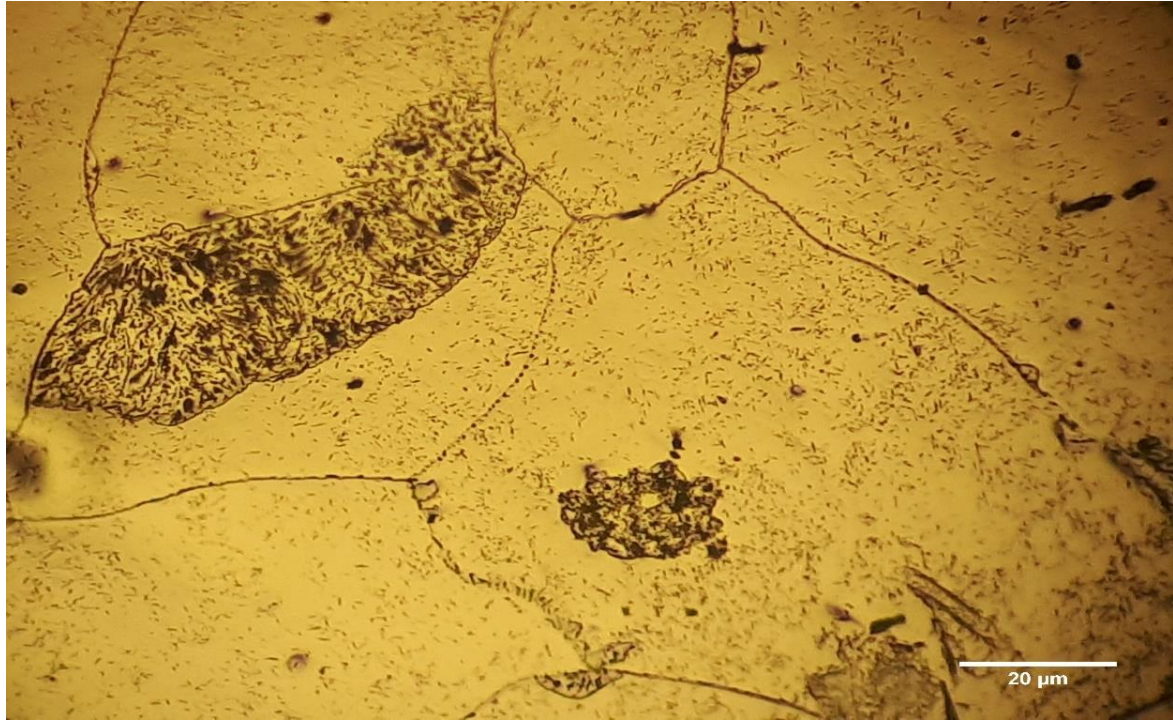
24h

2.2.IV التلدين الحراري

تأتي هذه العملية بعد عملية المجانسة حيث تكون العينة عبارة عن محلول صلب مفرط التشبع و حسب بيان الإتزان المبين في الشكل (7.II) فإن العينة متواجدة في المجال ثنائي الطور وبالتالي أي معالجة تجعله يستقر أي يصبح ثنائي الطور، الطور α (Mg) و β ($Mg_{17}Al_{12}$) حيث يتم إختيار درجة حرارة في المجال بين 100 و 350 °C و ذلك لتفادي الدخول في المجال أحادي الطور.

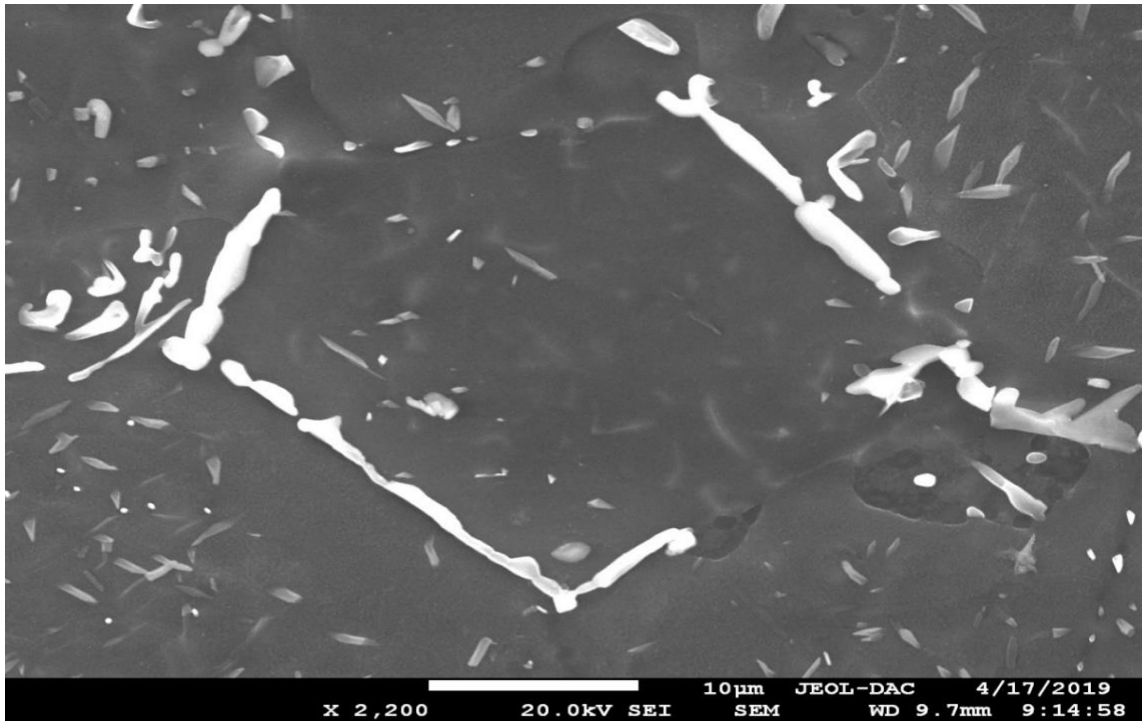
1. 2.2.IV الحالة المجهرية

أجمعت الدراسات أن لسبيكة المغنيسيوم AZ91 نوعين من الترسبات، ترسبات مستمرة و أخرى غير مستمرة لهم نفس البنية (bcc) مع ثابت شبكة $a=1.056$ nm، إلا أن الإختلاف الجوهري الواضح و هو أن الترسبات غير المستمرة تنمو على شكل رقائق و في درجات حرارة صغيرة أقل من أو تساوي 150°C و تكون بسبب إنتشار الذرات المترسبة في الحدود الحبيبية و تختلف كثافة هذا النوع بإختلاف توجهات الحبيبة، إذ نجد أن هناك توجهات مختارة للنمو فيها بشكل أكبر [6، 8]، أما الترسبات المستمرة تفضل درجات الحرارة العالية الأكبر من أو تساوي 350°C كما أن إنتشارها يكون حتميا وداخل الحبيبة [9-11] و يمكن أيضا أن يظهر كلا النوعين من الترسبات معا و ذلك في درجات الحرارة بين 150 و 350°C [12، 13] كما هو مبين في الشكلين (5.IV) الذي يبين صورة بالمجهر الضوئي لعينة معالجة عند درجة حرارة 250°C لمدة 1000 دقيقة و الشكل (6.IV) الذي يبين صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح التي توضح إنتشار الترسبات على طول الحدود الحبيبية.



الشكل (5.IV): صورة بالمجهر الضوئي لعينة من سبيكة AZ91 المجانسة و معالجة عند درجة حرارة $250^{\circ}C$

لمدة 1000 دقيقة



الشكل (6.IV): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينة من سبيكة AZ91 المجانسة و معالجة عند

درجة حرارة $250^{\circ}C$ لمدة ساعتين

2.2.2.IV التحليل بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

يظهر الشكل (7.IV) طيف إنعراج الأشعة السينية لعينات من سبيكة AZ91 المجانسة عند درجة حرارة $420^{\circ}C$ لمدة أربع ساعات و التي تم تبريدها سريعاً بالماء البارد، ثم إعادة تسخينها لمدة ساعتان عند درجات حرارة مختلفة 170، 220، 270، 320 و $370^{\circ}C$ على التوالي، إن ما يمكن إستنتاجه من هذا المنحني هو أنه في الحالة المجانسة يظهر الطيف فقط قمم الإنعراج التابعة للمحلول الجامد فوق المتشبع $\alpha(Mg)$ (مجال أحادي الطور) المتبلور في البنية السداسية (P63/mmc) HC ذات ثوابت الشبكة البلورية $a=b(Mg)=3.118 \text{ \AA}$ و $c(Mg)=5.118 \text{ \AA}$ و هي قيم قريبة جداً من قيم ثوابت الشبكة البلورية المذكورة في الدراسات السابقة $a=b=3.2088 \text{ \AA}$ و $c=5.2099 \text{ \AA}$ [2].

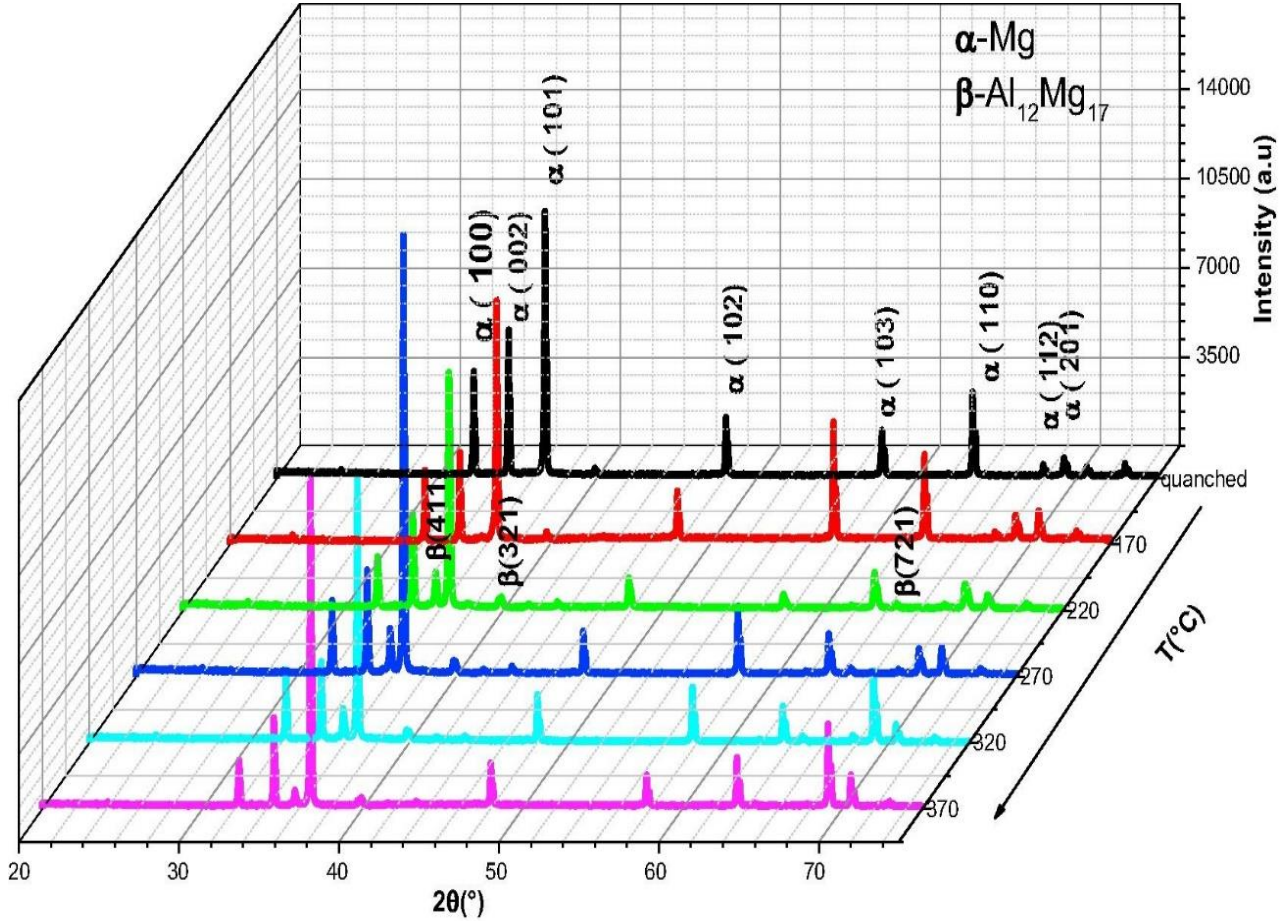
أما بعد ساعتين من التلدين الحراري عند $170^{\circ}C$ يظهر تحولاً صغيراً من قمم الانعراج وأيضاً يتبعه أثر صغير لتشكل طور جديد $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ المترسب كما هو موضح في الشكل (8b.IV).

و عند درجات حرارة 220، 270 و $320^{\circ}C$ درجة مئوية للشيخوخة الحرارية لمدة ساعتين فإننا نلاحظ في أطياف الأشعة السينية و جود قمم إنعراج جديدة تعود للطور المترسب $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ الذي تزداد شدة انعراجه بزيادة درجات حرارة التلدين الحراري، حيث تبرز بوضوح هذه الزيادة عند مستوي الإنعراج $\beta(411)$ كما هو مبين في الاشكال (8c .IV) و(8d .IV) و(8e .IV) في هذه الحالة و كما هو مبين في الشكل (9.IV) تصبح قيم النسبة $a/c=1.62687 \text{ \AA}$ و هي قيمة متوقعة لأن إخراج ذرات الألمنيوم يقلل من قيمة ثوابت الشبكة للنسيج الأم.

و في درجة الحرارة $370^{\circ}C$ كما هو مبين في الشكل (8f .IV) فإننا نلاحظ نقصان في شدة الإنعراج مقارنة بما هي عليه في درجات 220، 270 و $320^{\circ}C$ و ذلك لإقترابنا من المجال أحادي الطور .

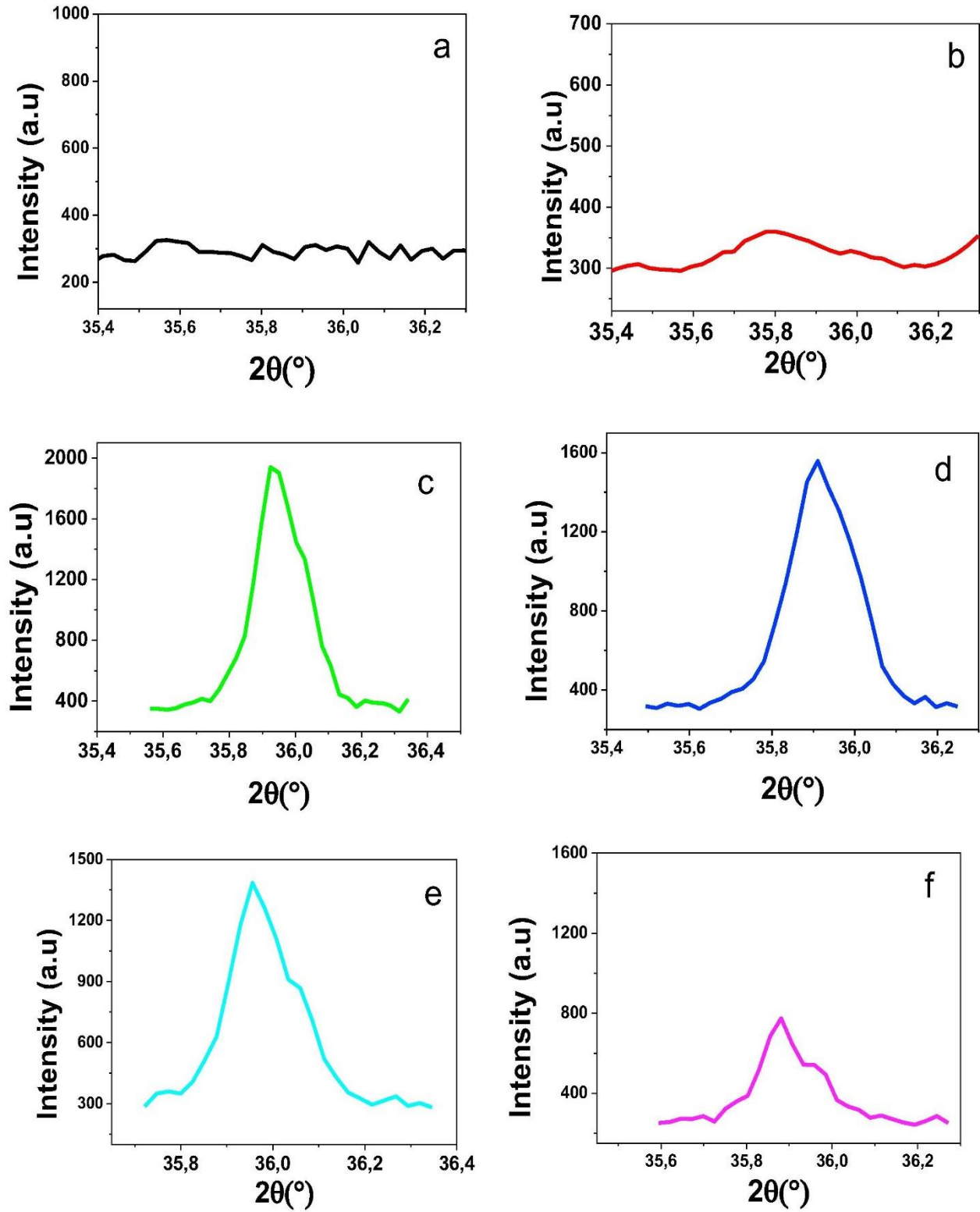
إن ما يمكن استنتاجه هو أن حركية تفاعل الترسيب تكون أسرع في مجال درجة الحرارة ($320^{\circ}C-220^{\circ}C$) و ذلك لتشكل الترسيب بنوعيه المستمر و غير المستمر معاً عكس المجال الحراري الذي درجة حرارته أقل من $220^{\circ}C$ و الذي تتشكل فيه الترسيبات غير المستمرة فقط بينما في المجال الحراري الذي درجة حرارته أكبر

من أو تساوي $320^{\circ}C$ فيتشكل فيه الترسيب المستمر و أيضا اقترابنا من المجال أحادي الطور والذي من شأنه أن يعود بنا إلى عملية المجانسة [14].



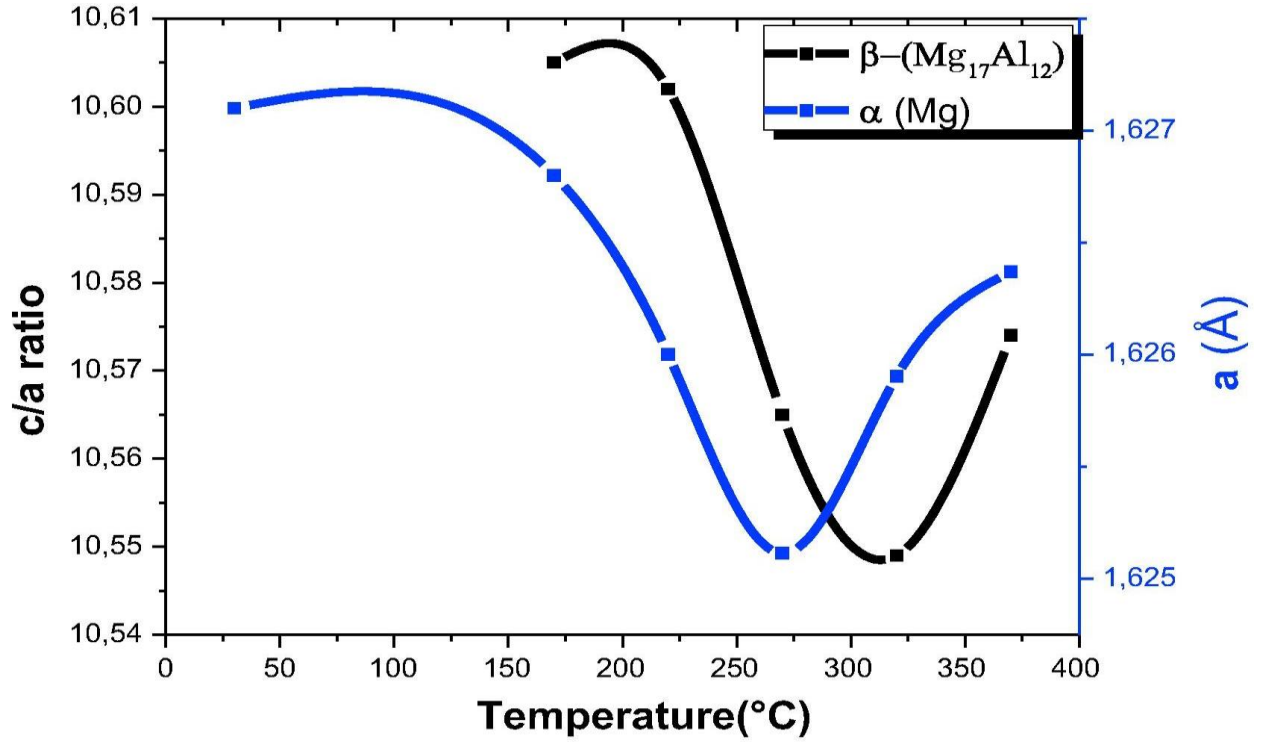
الشكل (7.IV): أطياف إنعراج الأشعة السينية لعينة من سبيكة AZ91 المجانسة و معالجة حراريا لمدة ساعتين

عند درجات الحرارة $370^{\circ}C$ و 320 ، 270 ، 220 ، 170



الشكل (8.IV): جزء من أطيف إنعراج الأشعة السينية لعينة من سبيكة AZ91 المجانسة (a) و المعالجة حرارياً

لمدة ساعتين عند 170°C ، (b) 220°C ، (c) 270°C ، (d) 320°C و (e) 370°C و (f)



الشكل (9.IV): تأثير درجة الحرارة على النسبة c/a للطور α وثابت شبكة الطور β .

3.2.2.IV التحليل الحراري

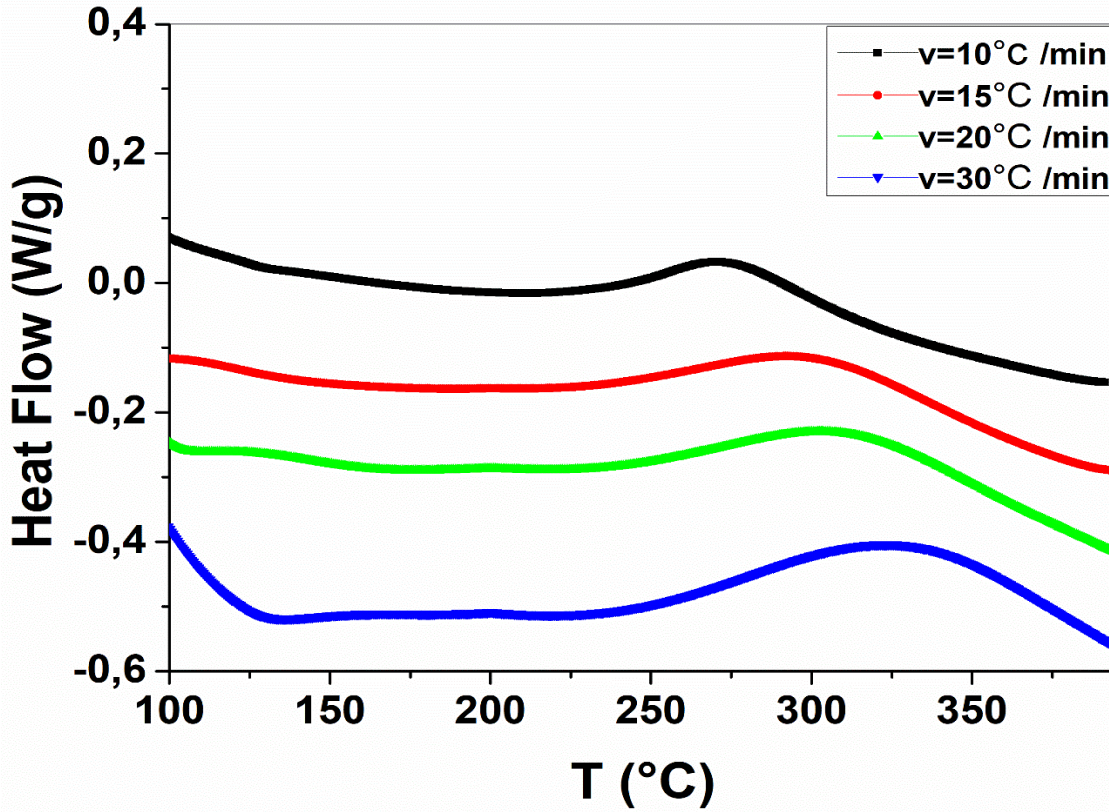
1.3.2.2.IV التحليل بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي

1.1.3.2.2.IV عدم ثبوت درجة الحرارة

يمثل الشكل (10.IV) منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي لعينة من سبيكة AZ91 المجانسة و هذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية $400^{\circ}C$ بسرعه تسخين مختلفة 10،15،20 و $30^{\circ}C/min$ ، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو وجود نبض ناشر للحرارة يوافق تشكل الطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ المترسب [15، 16] و بزيادة سرعة التسخين نلاحظ أن قمم هذا النبض تتحرك نحو درجات الحرارة الأكبر أي أن درجة حرارة تشكل طور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ تزداد بزيادة سرعة التسخين ويعود هذا لفرضيتين:

1- طبيعة إنتشار ذرات الألمنيوم في المغنيسيوم [17].

2- إنخفاض كمية ذرات الألمنيوم القابلة لترسب بسبب عدم إعطائها الزمن الكافي للتفاعل نتيجة ارتفاع سرعة التسخين و بالتالي تحتاج إلى درجات حرارة أكبر لبداية التفاعل (تحتاج إلى طاقة أكبر)



الشكل (10.IV) منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي لعينة من سبيكة AZ91

المجانسة و هذا في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية $400^{\circ}C$ بسرعات تسخين مختلفة

2.1.3.2.2.IV ثبوت درجة الحرارة

الشكل (11.IV) يظهر منحنى المسح المسعري التفاضلي تحت درجة حرارة ثابتة لعينتين من سبيكة

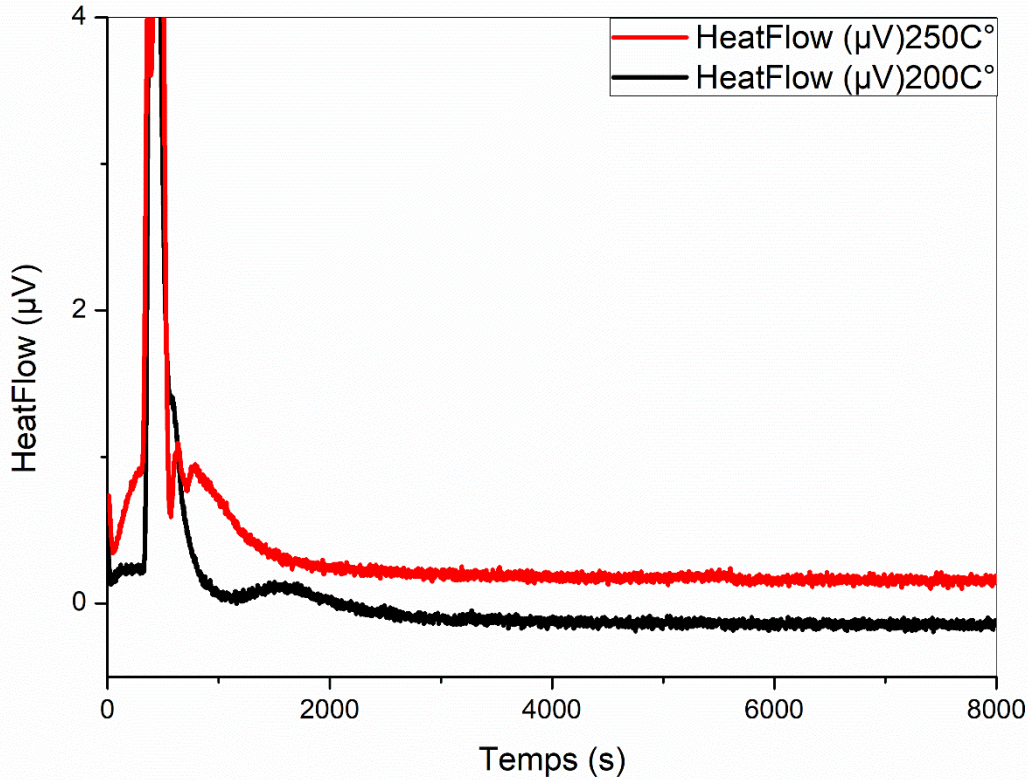
AZ91 المجانسة حرارياً حيث تم تسخين العينة الأولى بسرعة كبيرة ثم قمنا بتثبيت درجة حرارتها عند $200^{\circ}C$ ،

أما العينة الثانية فقد تم تسخينها بسرعة كبيرة كذلك ثم ثبتت درجة حرارتها عند درجة الحرارة $250^{\circ}C$ ، إن ما

يمكن ملاحظته من المنحنى هو أنه بالنسبة للعينة الأولى فإننا نلاحظ ظهور نبض ابتداءً من الثانية 1000

ويعود هذا النبض إستناداً لنتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية المبينة في الشكل (7.IV) لتشكل الطور

$\beta(Mg_{17}Al_{12})$ أما بالنسبة للعينة الثانية فالنبض لا يظهر بشكل واضح و ذلك لأن الطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ تشكل أثناء عملية التسخين (أي قبل تثبيت درجة الحرارة) .



الشكل (11.IV): منحنى المسح المسعري التفاضلي تحت درجة حرارة ثابتة $200^{\circ}C$ و $250^{\circ}C$ بدلالة الزمن

1.3.2.2.IV التحليل بواسطة جهاز التمدد الطولي

من أجل التأكد من نتائج التحليل الحراري بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي و تأكيد التحولات الطورية التي حدثت أثناء المعالجة الحرارية قمنا بقص عينات أسطوانية طولها حوالي 25 ملليمتر و بعدها قمنا بمجانستها عند درجة الحرارة $420^{\circ}C$ لمدة 18 ساعة و هذا بهدف تحليلها حرارياً بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي و الشكل (12.IV) يُظهر منحنى التمدد الطولي و تفاضله بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة بسرعة تسخين $5^{\circ}C/min$ و $7^{\circ}C/min$ ، من خلال الشكل نلاحظ في وجود تحويلين طوريين يصحبان بتمدد طولي و تكون سرعة تغيرهما واضحة بنبضين في منحنى تفاضل التمدد الطولي:

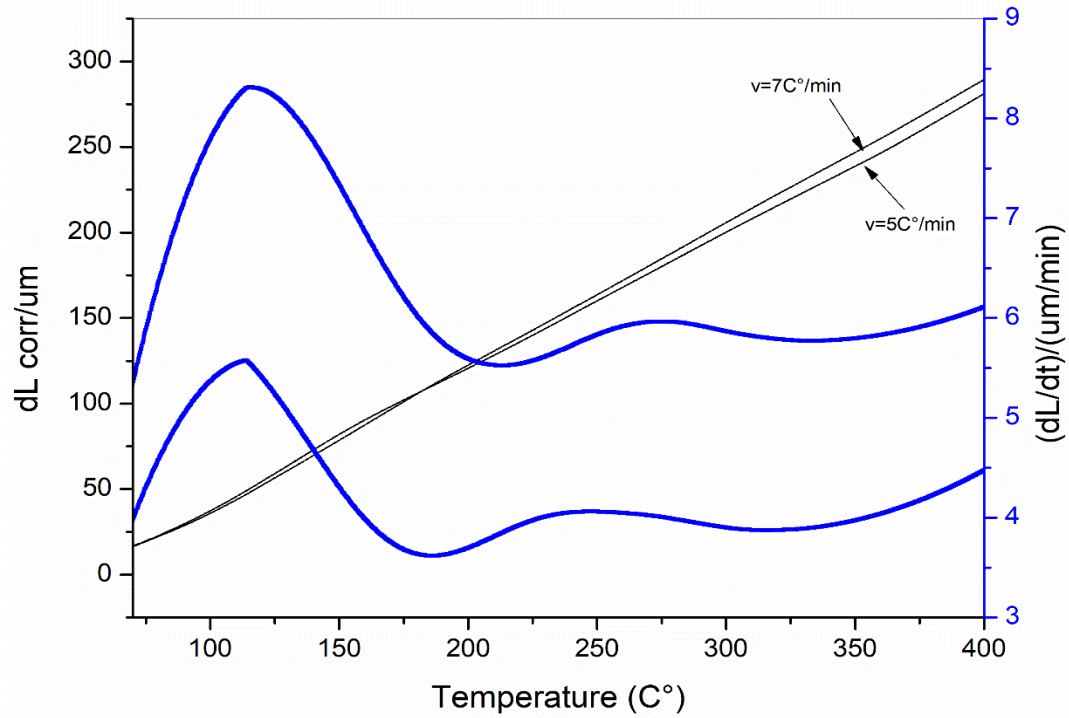
• النبض الأول في المجال الحراري بين درجتي الحرارة 70 و $180^{\circ}C$ بالنسبة للعينة ذات السرعة $5^{\circ}C/min$ ، أما بالنسبة للعينة التي عولجت بسرعة $7^{\circ}C/min$ فهو يقع في المجال الحراري بين درجتي الحرارة 70 و $200^{\circ}C$ و يعود هذا النبض إلى ظهور الترسبات غير المستمرة لتشكل الطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ و هذا بسبب إستعمالنا لسرعات تسخين ضعيفة [6، 8] و بالتالي إعطاء زمن كافي للتفاعل أن يحدث خاصة و أن ترسبات طور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ تحتاج طاقة ضعيفة، كما أن الأبحاث تبرز عدم وجود منطقة GP [18].

• النبض الثاني في المجال الحراري بين درجتي الحرارة 185 و $320^{\circ}C$ بالنسبة للعينة التي تمت معالجتها بسرعة التسخين $5^{\circ}C/min$ ، أما بالنسبة للعينة التي عولجت بسرعة $7^{\circ}C/min$ فهو يقع في المجال الحراري بين درجتي الحرارة 210 و $330^{\circ}C$ و يعود هذا النبض إلى التشكل الطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ على شكل ترسبات مستمرة لأن زيادة درجة الحرارة تسهل إنتشار ذرات الألمنيوم داخل المغنيسيوم [9-11].

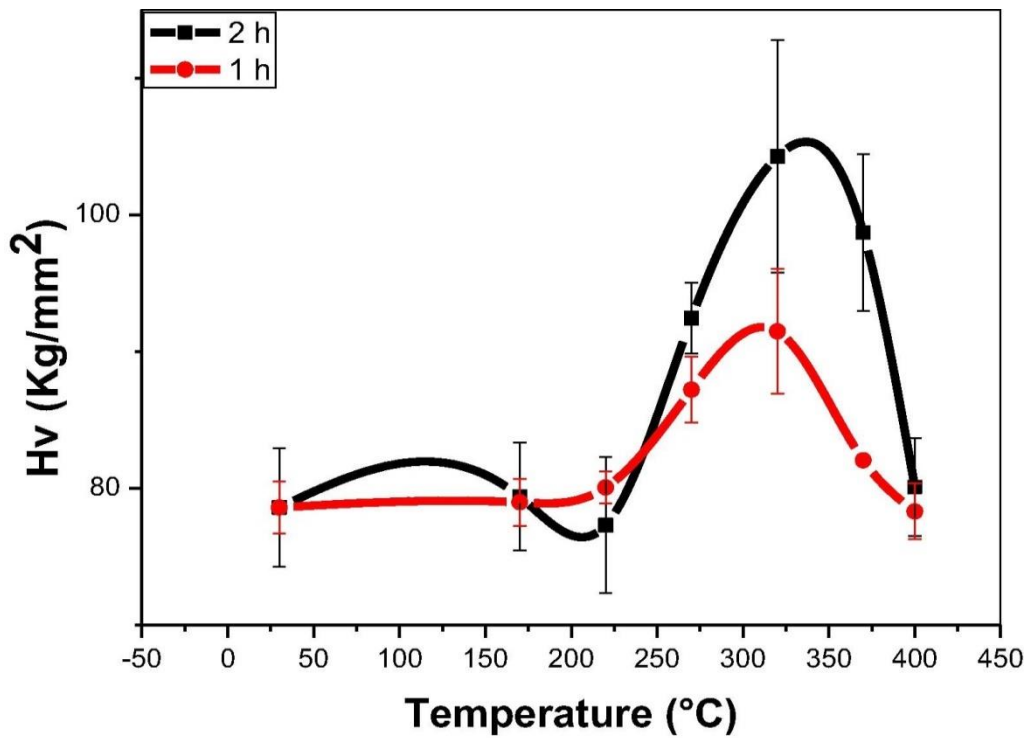
إن النتائج المتحصل عليها من التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي تتوافق وتؤكد نتائج التحليل المسعري التفاضلي وانعراج الأشعة السينية.

4.2.2.IV الصلادة المجهرية

تم اختبار الصلادة المجهرية (صلادة فيكارس) لعينة AZ91 متجانسة ثم عولجت بدرجات حرارة مختلفة 170، 220، 270، 320، 370 و $400^{\circ}C$ لمدة ساعة وساعتين كما هو مبين في الشكل (13.IV) أكبر قيمة للصلادة عند درجة حرارة $320^{\circ}C$ ، تزداد قيمة الصلادة بزيادة درجة الحرارة بين درجتي الحرارة 220 و $270^{\circ}C$ وينخفض من 270 إلى $400^{\circ}C$ على شكل قمة ونلاحظ ان شكل الذروة نفس الملاحظة مع تجربة المسح التفاضلي المسعري الشكل (10.IV) وهذا بسبب تشكيل مرحلة $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ المترسب.



الشكل (12.IV): منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي



الشكل (13.IV): قيم صلادة فيكارس لعينة من سبيكة AZ91 تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة وساعتين

3.IV آلية و حركية حدوث تفاعل تشكل الطور β (Mg₁₇Al₁₂)

تم حساب طاقة التنشيط ومعامل التذبذب الذري و كذا معاملات النمو والتتوي لتفاعل تشكل الطور β (Mg₁₇Al₁₂) في حالتي ثبوت و تغيير درجة حرارة المعالجة و هذا بالإعتماد على نتائج التحليل الحراري بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي.

1.3.IV حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

في تجارب التحليل الحراري تحت درجة حرارة ثابتة يتم معالجة العينة بمعدل تسخين ثابت و يتم معها تسجيل كمية الحرارة المستهلكة كتابع للزمن أو لدرجة الحرارة، يمكن دراسة حركية التبلور الخاصة بالأطوار المعدنية بشكل مكثف و التي يمكن وصفها تجريبيا بمعادلة (JMA) Johnson-Mehl-Avrami [19].

$$x = 1 - \exp[(-kt)^n] \quad (1)$$

حيث:

x : هو الكسر الحجمي للتبلور.

n : معامل أفرامي.

k : ثابت سرعة التفاعل يتعمق بدرجة الحرارة و يعطى حسب علاقة Arrhenius.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

حيث:

k_0 : معامل التذبذب الذري أو معامل التردد.

E_A : طاقة التنشيط.

R : ثابت الغازات المثالية.

T: درجة الحرارة بالكلفن.

من التغير الخطي لدرجة الحرارة بدلالة الزمن و الذي يوصف بسرعة التفاعل $V=dT/dt$ يمكننا كتابة درجة الحرارة كدالة للزمن من شكل و بهذا تصبح معادلة (JMA) Johnson-Mehl-Avrami و علاقة Arrhenius كالتالي:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\frac{k(T-T_0)}{v} \right)^n \right] \quad (3)$$

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E_A}{R(T_0+vt)} \right) \quad (4)$$

بانصال (bansal) وجماعته [20] قاموا بتطوير المعادلة (1) و ذلك لأنه عند قمة النبض تكون $T=T_p$ و عندها يكون المشتق الثاني لكسر التبلور بالنسبة للزمن معدوم :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (5)$$

و بتعويض المعادلتين (4) و(5) في المعادلة (3) بعد إشتقاقها مرتين نجد:

$$\ln \left(\frac{v}{T_p-T_0} \right) = - \frac{E_A}{RT_p} + \ln (R_0) \quad (6)$$

وبما أن $T_p \gg T_0$ فإن المعادلة (6) تصبح كالتالي:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{v} \right) = \ln \left(\frac{E_A}{R} \right) - \ln k + \frac{E_A}{RT_p} \quad (7)$$

من المعادلتين (6) و (7) قمنا بحساب طاقة التنشيط لتشكل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) المترسب لعينة من السبيكة AZ91 المجانسة حراريا و ذلك باستعمال تقريبات كل من Boswell، Kissinger، Augis and Bennett، Mahadevan، Ozawa المبينة في المعادلات (8) [21]، (9) [22، 23]، (10) [24]، (11) [25]، (12) [26] على الترتيب.

$$y = \ln \left(\frac{v}{T_p-T_c} \right) = - \frac{E_A}{RT_p} + C_4 \quad (8)$$

$$y = \ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_5 \quad (9)$$

$$y = \ln\left(\frac{v}{T_p}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_2 \quad (10)$$

$$y = \ln(v) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_3 \quad (11)$$

$$y = \ln(v) = -1,0518 \frac{E_A}{RT_p} + C_1 \quad (12)$$

حيث:

C_1, C_2, C_3, C_4 و C_5 عبارة عن ثوابت.

v : سرعة التسخين.

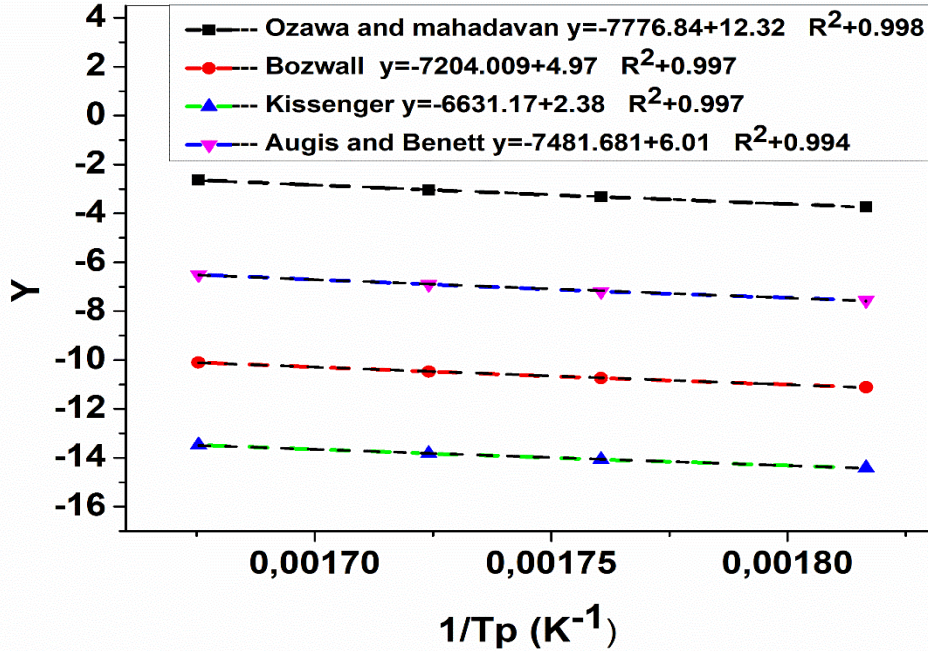
E_A : طاقة التنشيط.

T_p : درجة حرارة قمة النبض.

T_c : درجة حرارة بداية النبض.

انطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي المبينة في الشكل (10.IV) قمنا بتحديد درجات الحرارة العظمى T_p للنبض الناشئ للحرارة الموافق لتشكيل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) المترسب و هذا لمختلف سرع التسخين 10، 15، 20 و $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ، ثم رسمنا تغيرات الدالة y بدلالة $1/T_p$ بحيث الدالة y توافق دوال كل من من $Boswell, Kissinger, Augis \text{ and Benntt}$ ، $Mahadevan$ و $Ozawa$ المبينة في المعادلات (8)، (9)، (10)، (11) و (12) على الترتيب و الشكل (14.IV) يمثل تغيرات هذه الدوال بدلالة مقلوب درجة حرارة قمة النبض الموافق لتشكيل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) المترسب، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو أن تغير هذه دوال هو تغير خطي فبعد حساب ميل هذه الدوال ومطابقته مع المعادلات (8)، (9)، (10)، (11) و (12) نجد قيم طاقة التنشيط ومعامل التصحيح (معامل الخطأ) المدونة في الجدول (1.IV)، إن متوسط قيمة طاقة التنشيط الخاصة بتشكيل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) مساوية للقيمة 62.02 kJ/mol و هي قيم مقارنة جداً لما تحصل عليه خمال [27]

في دراسة لطاقة تشكل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) في سبيكة مغنيزيوم التي تحتوي على 7% من الألمنيوم حيث و جد أن طاقة تشكل هذا الطور هي 62.3 kJ/mol.



الشكل (14.IV): تغيرات الدوال y بدلالة $1/T_p$ لتشكيل طور β ($Mg_{17}Al_{12}$) في عينة من سبيكة AZ91 [7].

الجدول (1.IV): قيم طاقة التنشيط و معامل التصحيح R^2 لتشكيل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) [7].

الطريقة	E_A /(kJ/mol)	R^2
ozawa	67.851	0.998
Bozwal	59.89	0.997
mahadavan	64.62	0.998
Augis and Bennett	62.62	0.994
Kissenger	55.131	0.997

بعد حساب طاقة التنشيط للطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ يمكن تحديد قيمة معامل أفرامي أو معامل النمو المورفولوجي n عند سرع التسخين المختلفة من المعادلة (13) [28] و قد دونت قيم هذا المعامل في الجدول (2.IV) الذي من خلاله يتضح بأن متوسط قيمة معامل أفرامي n هي 2.80.

$$n = \frac{2.5T_p^2 R}{\Delta T_p E_A} \quad (13)$$

حيث:

ΔT_p : تعبر عن عرض النبض عند منتصف الإرتفاع.

R : ثابت الغازات الميثالية.

E_A : طاقة التنشيط.

الجدول (2.IV): قيم معامل أفرامي n لتشكل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) لمختلف معدلات التسخين [7].

n	$T_p/^\circ C$	ΔT_p	$v/(^\circ C \cdot \text{min}^{-1})$
2.89868224	277.47	39.42989	10
2.85467791	295	42.62834	15
2.79145302	307	45.4553	20
2.65054018	323.87	50.6972	30

من أجل حساب المعامل العددي m الذي يحدد آلية نمو الحبيبات فإن ماتيسستا $matusta$ و جماعته

[29] إقترحوا طريقة رياضية بحيث قامو بإجراء تعديلات في معادلة كسنجر على النحو التالي :

$$\ln\left(\frac{v^n}{T_p^2}\right) = C_3 - \frac{mE_A}{RT_p} \quad (14)$$

حيث:

n : معامل أفرامي.

m : معامل عددي يعبر عن أبعاد نمو البلورة.

C_3 : عبارة عن ثابت.

v : سرعة التسخين.

E_A : طاقة التنشيط.

T_p : درجة حرارة قمة النبض.

R : ثابت الغازات الميثالية.

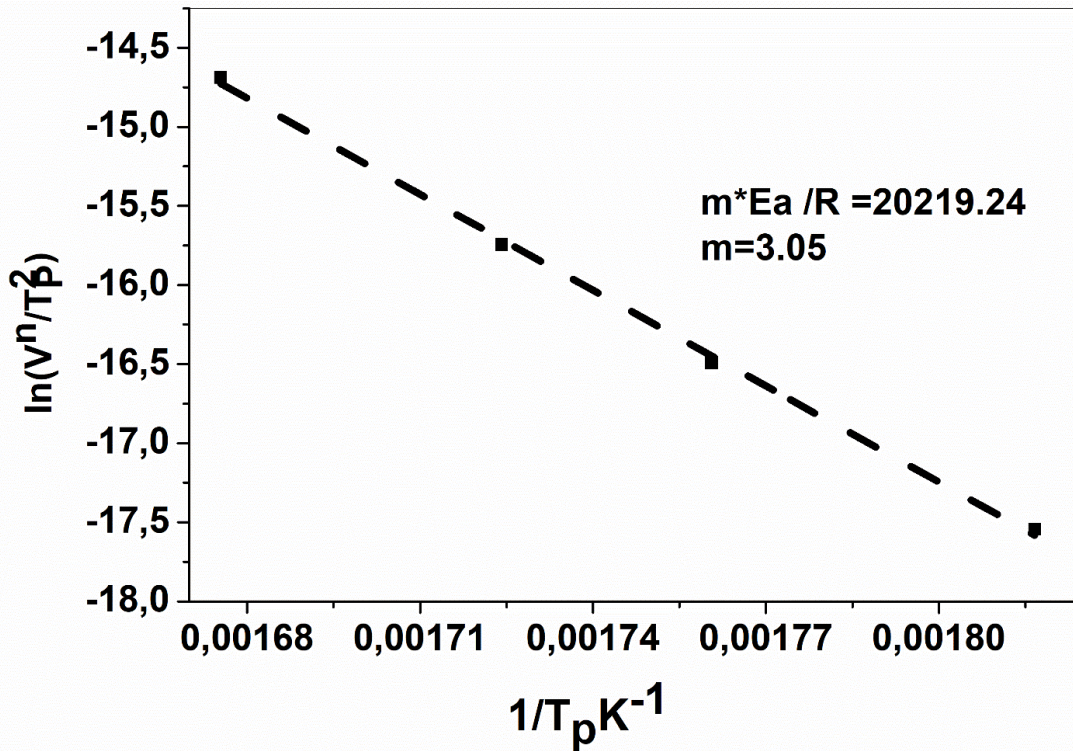
وفقا لتغيرات الدالة $\ln(v^n/T_p)$ بدلالة $1/T_p$ المبينة في الشكل (15.IV) و الذي هو عبارة عن خط

مستقيم من ميله تم حساب المعامل m للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) وكانت قيمة هذا المعامل مساوية للقيمة 3.02.

إن قيمة كل من المعاملات n و m للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) بعد مقارنتها بقيم الجدول [30] نجدها تؤول إلى

القيمة 3 و هي نتيجة تبين لنا بأن آلية النمو الحبيبي عند تشكل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) هي تفاعل ما بين

السطوح في ثلاثة أبعاد مع بقاء عدد نويات التفاعل ثابتة.



الشكل (15.IV): تغيرات الدالة $\ln(v^n/T_p)$ بدلالة $1/T_p$ لتشكل طور β ($Mg_{17}Al_{12}$) [7].

2.3.IV حالة ثبوت درجة الحرارة

تعتمد حركية التحولات الطورية على دراسة علاقة كسر التبلور x (نسبة التبلور) بالزمن t وفقا لنظرية جونسون-ميهل-أفرامي (Johnson-Mehl-Avrami (JMA)) المبينة في المعادلة (1)، حيث كسر التبلور x أو نسبة التبلور يحسب من نتائج التحليل الحراري بقسمة مساحة المنحني المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة A_T على المساحة الكلية للمنحني A_0 (المساحة المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة نهايته) كما هو مبين في العلاقة:

$$x = \frac{A_T}{A_0} \quad (15)$$

تصف معادلة أفرامي أليات تحول المواد الصلبة من طور إلي طور جديد و ذلك بثبوت درجة الحرارة، و يمكنها أيضا و صف حركيات التبلور في تفاعلات الترسيب، غالبًا ما ينظر إلى التحولات على أنها تتبع صورة مميزة على شكل حرف S، حيث تكون معدلات التحويل منخفضة في بداية ونهاية التحول ولكنها سريعة فيما بينها [31].

بعد مفاضلة المعادلة (1) الخاصة ب Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [32] و بأخذ لوغاريتم بين الطرفين نجد :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = nk^n t^n (1-x) \quad (16)$$

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (17)$$

إقترح legero وفريقه [33] إستنادا إلى نتائج التجارب اللاكظومة طريقة رياضية تعتمد على اختيار مجموعة من قيم كسر التبلور في كل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين ولقيم محدد من كسر التبلور نقوم برسم الدالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ وبالاعتماد على العلاقة السابقة فإن طاقة التنشيط تحسب من ميل الدالة المبينة في المعادلة (18).

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_A}{R.T} \quad (18)$$

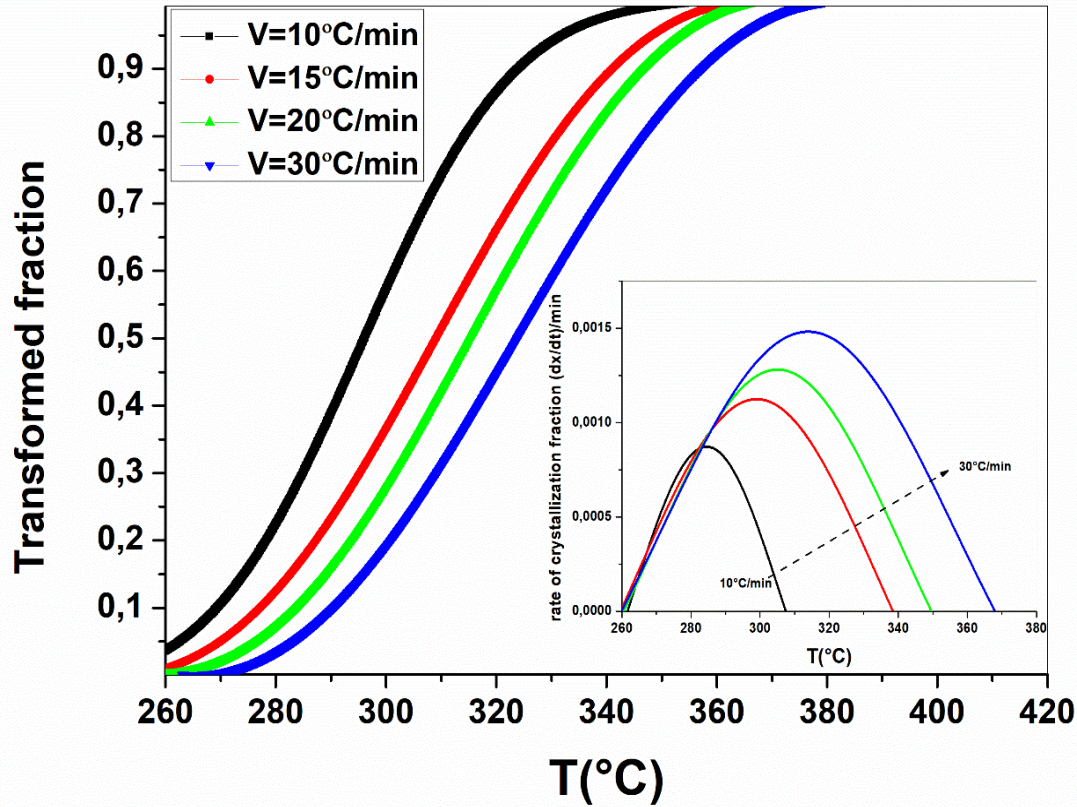
المعامل n أو الثابت الأسّي لأفرامي يمكننا حسابه بعد أخذ أزواج من قيم كسر التبلور x_1 و x_2 التي تحقق الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ وباستعمال المعادلة (18) يمكننا إستنتاج قيمة n وفقا للعلاقة [30]:

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2)\ln(1-x_2)/(1-x_1)\ln(1-x_1)]} \quad (19)$$

بعد تحديد طاقة التنشيط و المعامل n يمكننا حساب معامل التذبذب الذي k_0 من المعادلة التالية [30]:

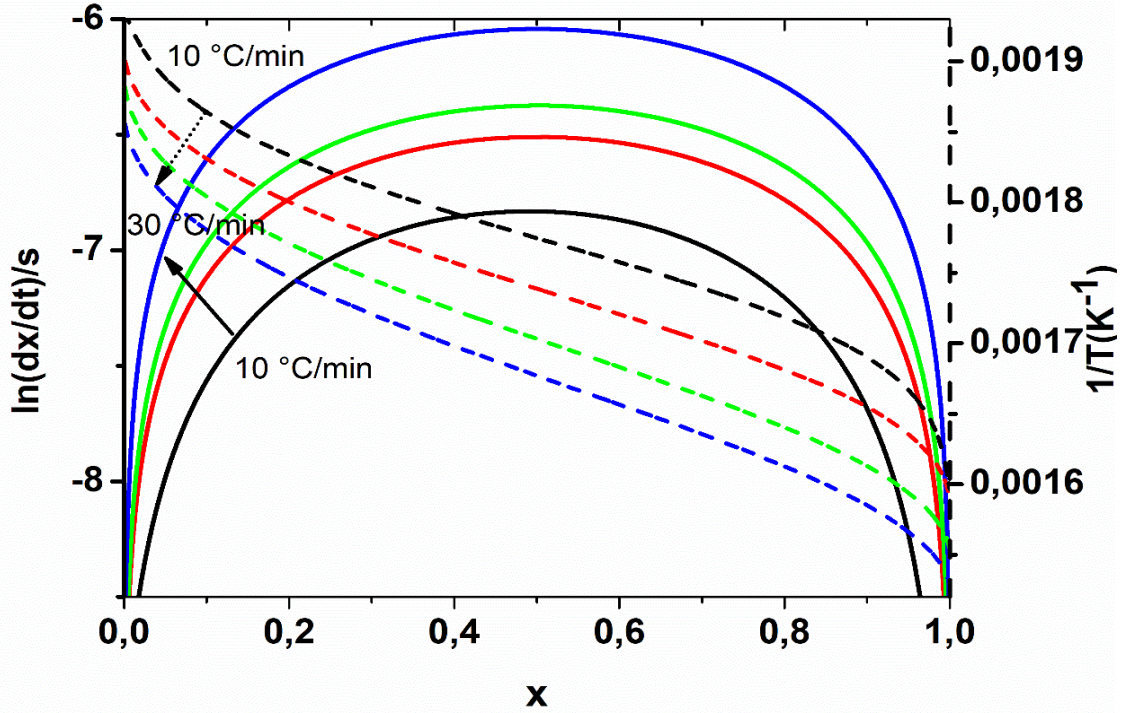
$$\ln[k_0 f(x)] = \ln(k_0) + \ln(n) + \frac{n-1}{n} [\ln(-\ln(1-x))] + \ln(1-x) \quad (20)$$

تم حساب كسر التبلور x لترسب الطور $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ إنطلاقا من منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي المبينة في الشكل (10.IV) بقسمة مساحة المنحني المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة على المساحة الكلية للمنحني (المساحة المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة نهايته) كما هو مبين في المعادلة (15) و الشكل (16.IV) يبين تغيرات نسبة $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ المتبلور x و سرعة تبلوره بدلالة درجة الحرارة T و لمختلف سرع المعالجة، إن ما يمكن إستنتاجه هو أن درجة حرارة تبلور طور $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ و سرعة تبلوره تزداد بزيادة سرعة التسخين و في المقابل فإن زمن تشكله يتناقص بزيادة سرعة المعالجة.

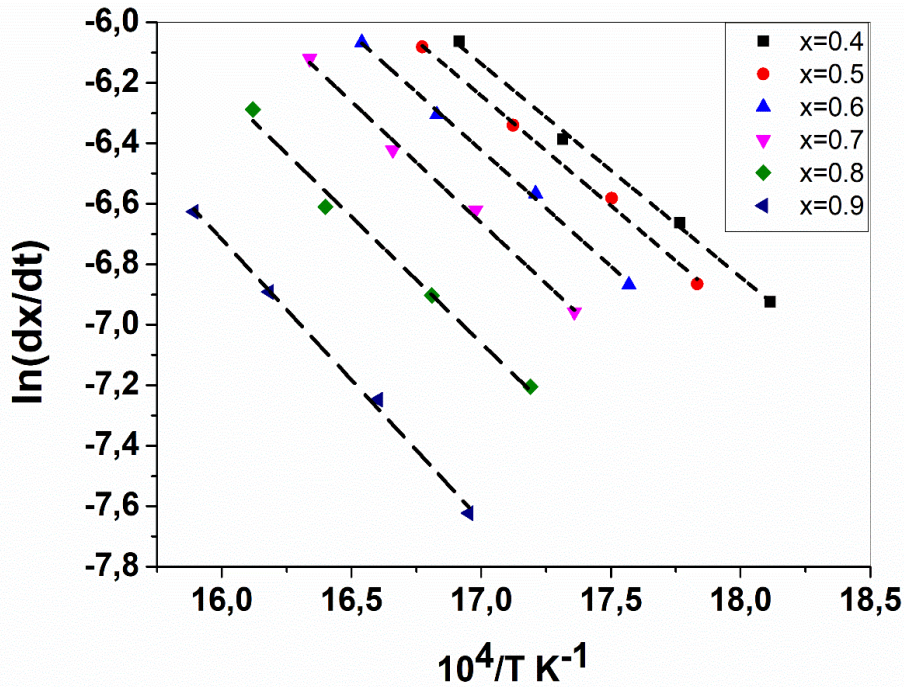


الشكل (16.IV): تغير نسبة التبلور للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) و سرعة تبلوره بدلالة درجة الحرارة T [7].

إستنادا للطرق الرياضية المعتمدة على نتائج التجارب اللاكظومة (عدم ثبوت درجة الحرارة) و المقترحة من طرف legero و فريقه [33]، قمنا برسم تغيرات الدالة $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ و تغيرات مقلوب درجة حرارة $1/T$ بدلالة نسبة تبلور الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) كما هو مبين في الشكل (17.IV) و بإختيار مجموعة من قيم نسبة الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) المتبلور في كل تجربة و لسرع معالجة مختلفة و من أجل قيم محددة لنسبة التبلور في كل تجربة مثلنا الدالة $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة $1/T$ و هذا لمختلف سرع المعالجة الحرارية كما هو موضح في الشكل (18.IV) الذي هو عبارة عن منحنيات خطية بعد حساب ميلها ومطابقته مع المعادلة (18) تم إستنتاج طاقة التنشيط للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) و قد دونت قيمها في الجدول (3.IV) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) المتشكل هي 67.18 KJ/mol و هي نتيجة متوافقة مع ما وجدناه في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة أين قدرت فيها طاقة التنشيط بحوالي 62.02 KJ/mol .



الشكل (17.IV): تغيرات $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ و مقلوب درجة الحرارة $1/T$ بدلالة نسبة التبلور للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) عند قيم مختلفة لسرع التسخين [7].



الشكل (18.IV): تغير $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة $1/T$ لعدة قيم لكسر التبلور للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) عند قيم مختلفة لسرع التسخين [7].

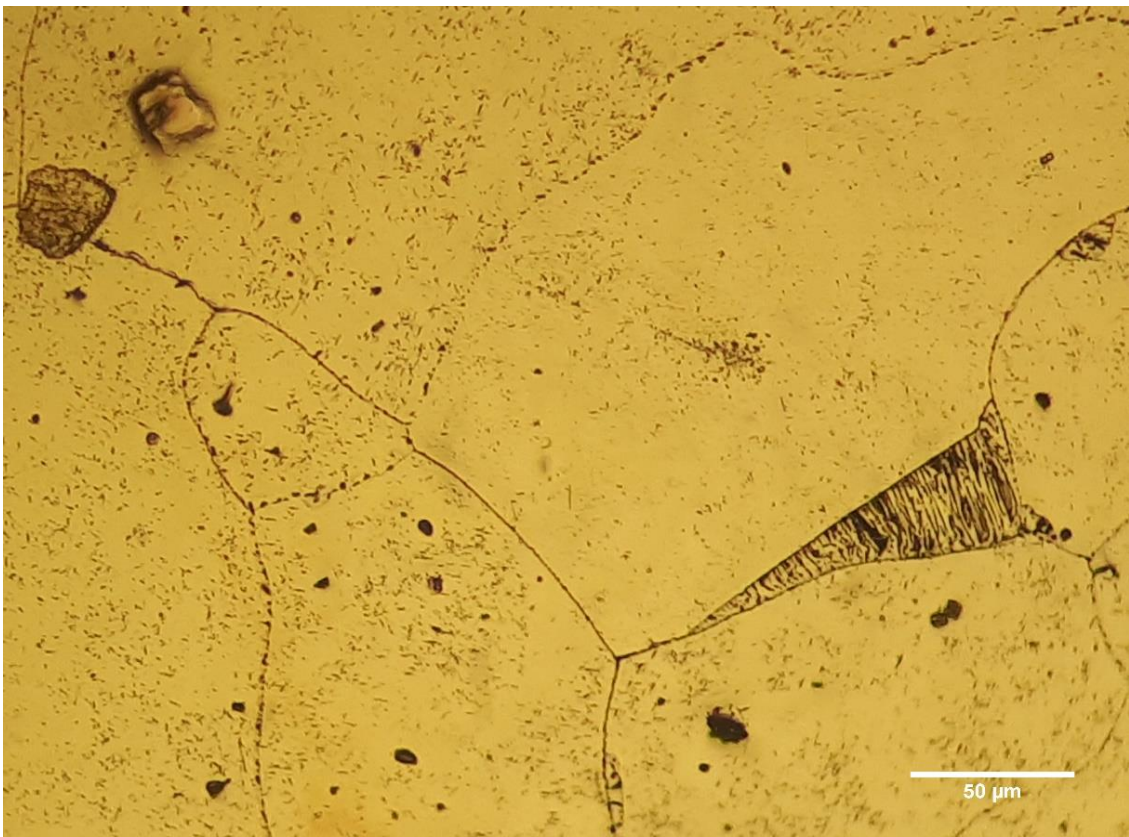
الجدول (3.IV): قيم طاقة التنشيط لتشكل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) عند مختلف قيم كسر التبلور [7].

R^2	$E_A/(KJ \cdot mol^{-1})$	X
0.99	71.99	0.1
0.998	71.391	0.2
0.997	66.834	0.3
0.995	56.837	0.4
0.995	60.446	0.5
0.997	63.826	0.6
0.997	66.746	0.7
0.994	69.363	0.8
0.998	77.264	0.9

بعد حساب قيم طاقة التنشيط فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لسرع المعالجة المختلفة و هذا عند قيم مختلفة لنسبة التبلور x و بمعرفة قيم $\ln[k_0 f(x)]$ نستطيع حساب قيم معامل أفرامي n إنطلاقاً من المعادلة (19) و هذا بعد أخذ أزواج من نسب التبلور x_1 و x_2 والتي تحقق الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ و كانت متوسط قيم معامل أفرامي n المحسوبة هي 3.193 [7]. و هي قيمة تؤول إلى 3 و هي نفس النتيجة المتحصل عليها في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة و التي يتبين من خلالها أن آلية النمو الحبيبي عند تشكل الطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ هي تفاعل ما بين السطوح في ثلاثة أبعاد مع بقاء عدد نويات التفاعل ثابتة، أما معامل التذبذب الذري k_0 فقد تم حسابه إنطلاقاً من المعادلة (20) و كانت القيمة المتوسطة لمعامل التذبذب الذري هي $k_0 = 1.24 \cdot 10^9 s^{-1}$ [7].

4.IV آلية و حركية حدوث تفاعل إنحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$)

لدراسة إنحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) في سبيكة AZ91 و جب التأكد من تشكل الطور أولاً حيث قمنا بجملة من المعالجات الحرارية و ذلك للتأكد من الترسيب في السبيكة لذا قمنا بمجانستها ثم معالجتها حرارياً عند درجة حرارة $150^{\circ}C$ لمدة 16 حيث أن هذه المدة كانت كافية لتشكيل الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) كما هو مبين في الشكل (19.IV) الذي يبين صورة بالمجهر الضوئي للعينة المعالجة و التي لوحظ فيها وجود ترسبات غير مستمرة للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$).



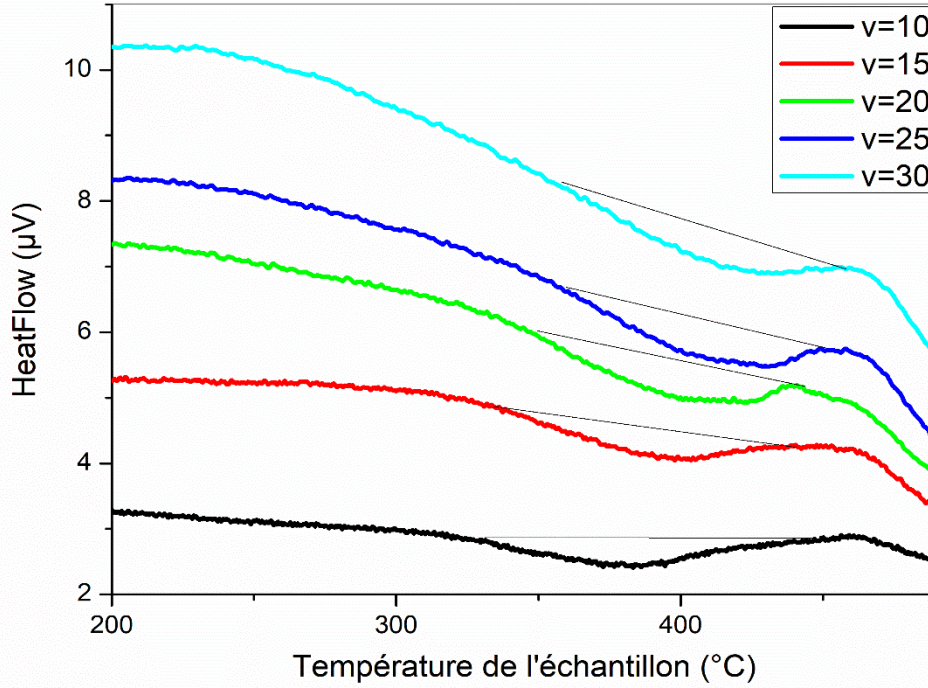
الشكل (19.IV): صورة بالمجهر الضوئي لعينة من سبيكة AZ91 المجانسة و المعالجة عند درجة حرارة

$150^{\circ}C$ لمدة 1000 دقيقة [7].

1.4.IV حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

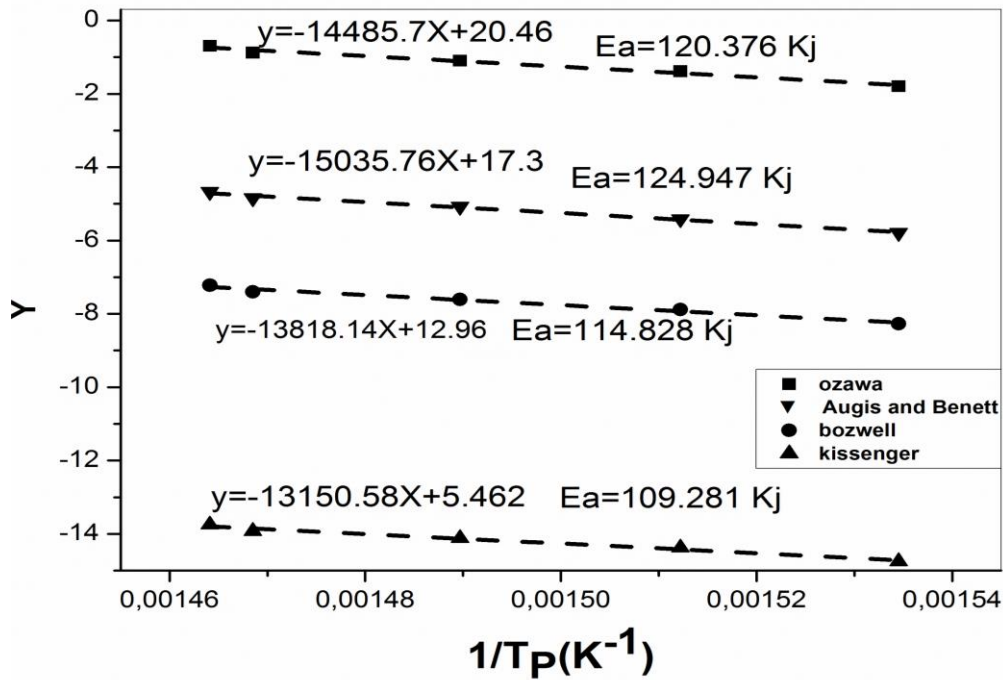
يمثل الشكل (20.IV) منحنى المسح المسعري التفاضلي بسرعه تسخين مختلفة 10 و 15 و 20 و 25 و $30^\circ C/min$ في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى غاية درجة الحرارة $470^\circ C$ و هذا لعينات من سبيكة AZ91 التي تمت مجانستها ثم معالجتها حراريا عند درجة الحرارة $150^\circ C$ لمدة 1000 دقيقة أي مايعادل 16 ساعة، إن مايمكن ملاحظته من هذا الشكل هو وجود نبض ماص للحرارة في المجال الحراري من درجة الحرارة 300 إلى غاية درجة الحرارة $450^\circ C$ ، و يعود هذا النبض إلى إنحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) المترسب في العينات أثناء معالجتها حراري لمدة 16 ساعة عند درجة الحرارة $150^\circ C$ ، و بزيادة سرعة التسخين فإن قمم هذا النبض تتزاح نحو درجات الحرارة الأكبر أي أن درجة حرارة إنحلال هذا الطور تزداد بزيادة سرعة التسخين و يعود هذا من جهة إلى عدم إعطاء الزمن الكافي للتفاعل نتيجة إرتفاع سرعة التسخين و بالتالي يحتاج إلى درجات حرارة أكبر لبداية التفاعل (يحتاج إلى طاقة أكبر) ومن جهة أخرى إلى العملية العكسية لنتشار ذرات الألمنيوم في المغنيسيوم [17].

و لحساب طاقة التنشيط لإنحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) مثلنا البيان الموضح في الشكل (21.IV) و الذي يمثل تغيرات الدوال γ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T_P}\right)$ ، بعد حساب ميل هذه الدوال و مطابقته مع المعادلات (8)، (9)، (10)، (11) و (12) المشار لها سابقا في حساب تشكل هذا طور في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة، نستنتج قيم طاقة التنشيط E_a لانحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) و التي وجدنا أن متوسط قيمتها هو $116.781 KJ/mol$ ، هذه القيم قابلة للمقارنة مع تلك القيم المتحصل عليها من طرف بارينا Barrena [33] حيث وجد أن قيم طاقة تنشيط انحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) في سبيكة مغنيزيوم AM60 مساوية للقيمة $E_a = 177 KJ/mol$.



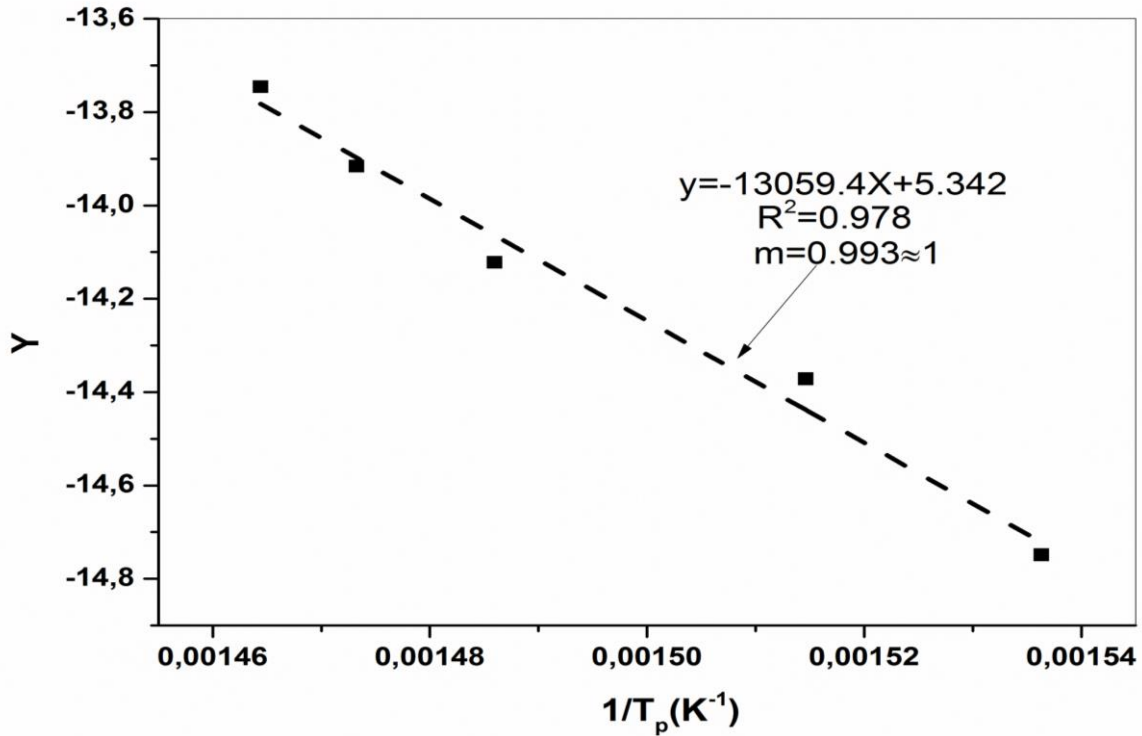
الشكل (20.IV) منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي بسرعات تسخين مختلفة

لعينة من سبيكة AZ91 المجانسة و المعالجة عند درجة الحرارة $150^{\circ}C$ لمدة 1000 دقيقة [7].



الشكل (21.IV): تغيرات الدوال y بدلالة $1/T_p$ لإنحلال طور β ($Mg_{17}Al_{12}$) في سبيكة AZ91 [7].

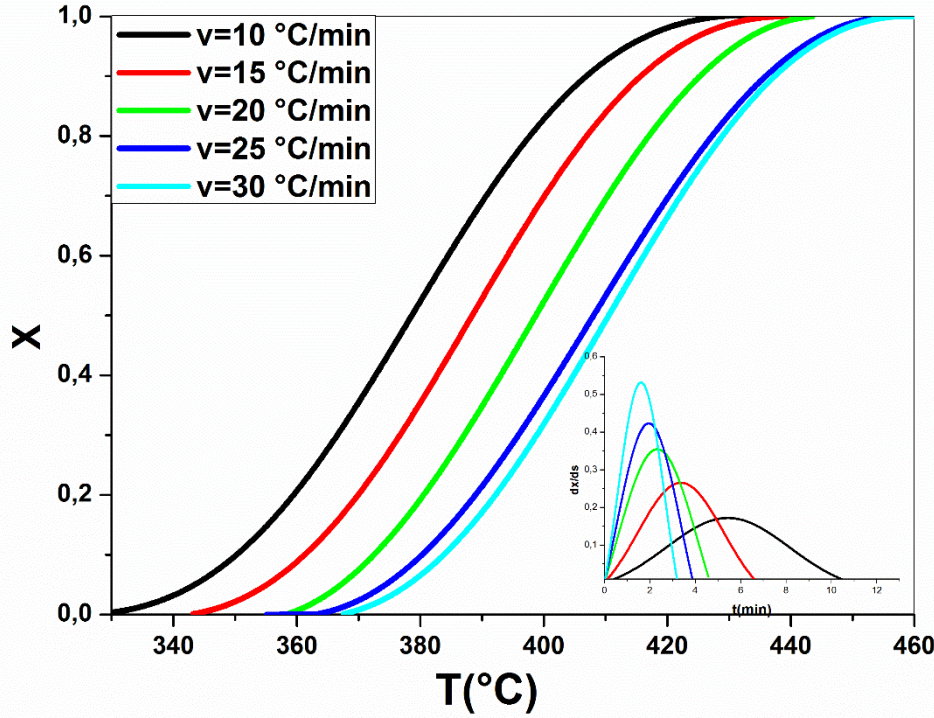
بعد حساب متوسط طاقة التنشيط لإنحلال طور $(Mg_{17}Al_{12})$ β و الذي وجدنا قيمتها مساوية إلى 116.781KJ/mol قمنا بحساب قيم معامل أفرامي أي معامل النمو المورفولوجي n إنطلاقاً من المعادلة (13) المشار لها سابقاً في دراسة آلية تشكل هذا طور في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة ، و بعد تحديد قيمة المعامل n قمنا برسم الشكل (22.IV) الذي يمثل بيان تغيرات $\ln\left(\frac{v^n}{T_p^n}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T_p}$ من أجل سرع تسخين مختلفة و قد وجد بأنه عبارة عن خط مستقيم بعد حساب ميله و مطابقته مع علاقة Matusita الميينة في المعادلة (14) و التي تم الإشارة إليها كذلك في دراسة آلية تشكل هذا طور في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة ، تم إستنتاج المعامل m الذي يحدد آلية نمو الحبيبات، و قد وجدنا أن متوسط قيم n و m مساوي للقيمتين 1.152 و 0.993 على الترتيب و بعد مقارنة كلا القيمتين بقيم الجدول [30] نجدها تؤول إلى 1 مما يدل على أن آلية إنحلال طور $(Mg_{17}Al_{12})$ β هي عن طريق الإنتشار مع تفاعل ما بين السطوح.



الشكل (22.IV): تغيرات الدالة $\ln(v^n/T_p^n)$ بدلالة $1/T_p$ لإنحلال طور $(Mg_{17}Al_{12})$ β [7].

1.4.IV حالة ثبوت درجة الحرارة

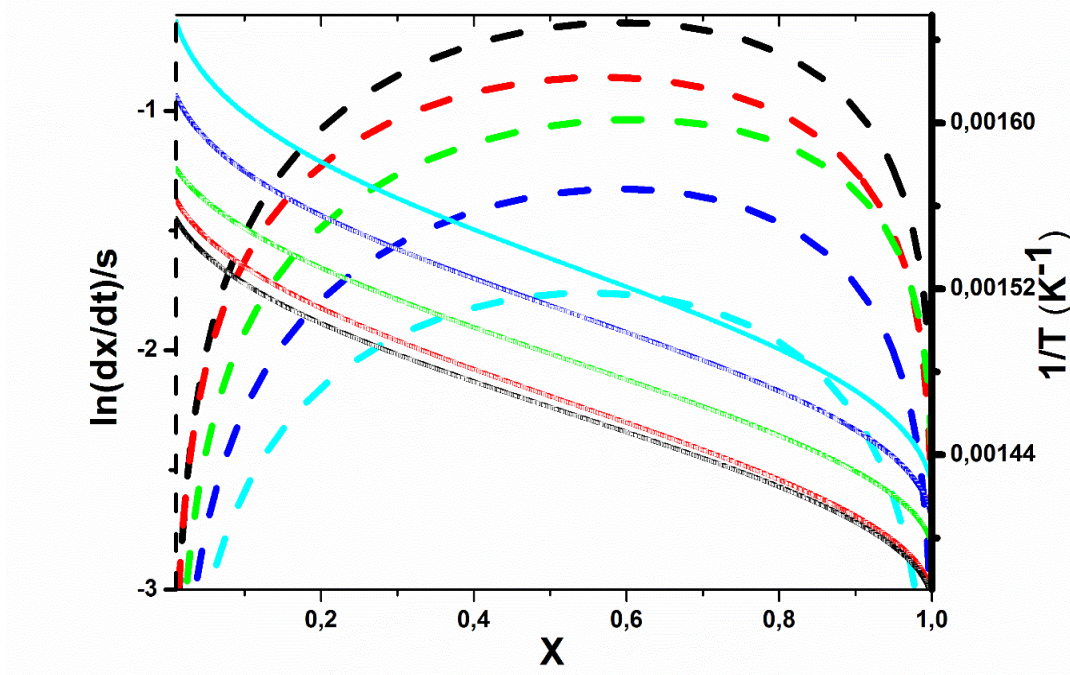
يبين الشكل (IV. 23) تغير نسبة كسر انحلال طور β ($Mg_{17}Al_{12}$) x بدلالة درجة الحرارة و سرعة انحلاله dx/dt بدلالة الزمن لسرع التسخين 10، 15، 20، 25 و 30°C/min، إن ما يمكن ملاحظته من المنحنى هو أن سرعة و زمن انحلال طور β ($Mg_{17}Al_{12}$) يتناقص بزيادة سرعة التسخين.



الشكل (IV. 23): نسبة كسر انحلال طور β ($Mg_{17}Al_{12}$) بدلالة درجة الحرارة و سرعة انحلاله بدلالة الزمن

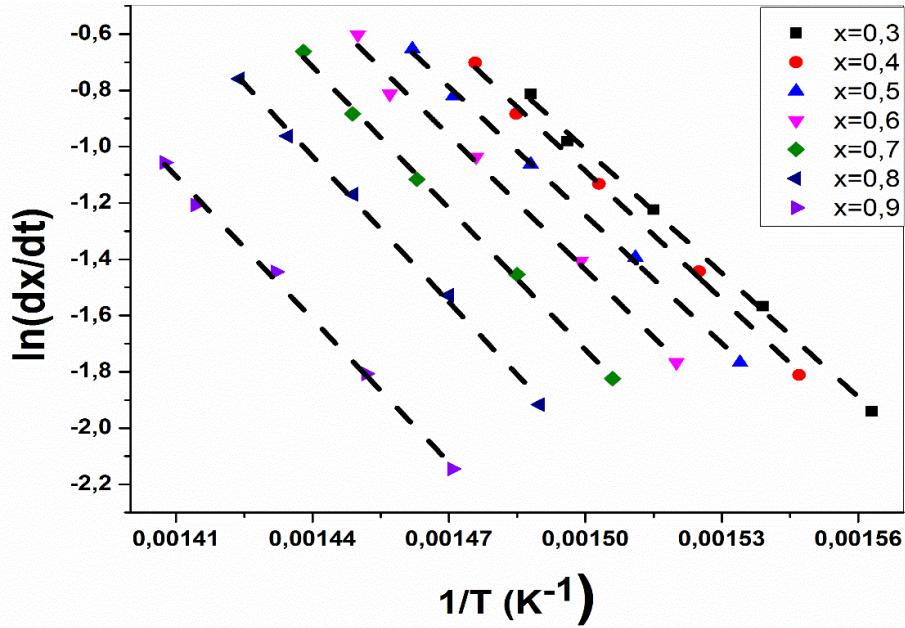
انطلاقاً من منحنيات المسح المسعري التفاضلي و استناداً لطريقة legero و فريقه [33]، قمنا برسم تغيرات الدالة $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ و تغيرات مقلوب درجة حرارة $1/T$ بدلالة نسبة انحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) كما هو مبين في الشكل (IV. 24) و باختيار مجموعة من قيم نسبة انحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) في كل تجربة و لسرع معالجة مختلفة و من أجل قيم محددة لنسبة انحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) في كل تجربة مثلنا الدالة $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة $1/T$ و هذا لمختلف سرع المعالجة الحرارية كما هو موضح في الشكل (IV. 25) الذي هو عبارة عن منحنيات خطية بعد حساب ميلها ومطابقتها مع المعادلة (18) المشار لها سابقاً في دراسة آلية تشكل هذا طور في حالة ثبوت درجة الحرارة تم استنتاج طاقة التنشيط لانحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) وقد دونت قيمها

في الجدول (4.IV) الذي من خلاله يتبين لنا أن متوسط قيمة طاقة التنشيط للطور لانحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) هي 694 KJ/mol، 129 و هي نتيجة متوافقة مع ما وجدناه في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة أين قدرت فيها طاقة التنشيط بحوالي 116.781 KJ/mol.



الشكل (IV. 23) تغيرات $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ و مقلوب درجة الحرارة $1/T$ بدلالة نسبة انحلال الطور β

.[7]($Mg_{17}Al_{12}$)



الشكل (IV.24): تغير $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ بدلالة $1/T$ لعدة قيم لكسر الانحلال للطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) [7].

الجدول (IV.4): قيم طاقة التنشيط لانحلال الطور β ($Mg_{17}Al_{12}$) عند مختلف قيم كسر الانحلال [7].

X	$E_A/(kJ \cdot mol^{-1})$	R_2
0.1	118,67	0.99
0.2	118,231	0.998
0.3	121,987	0.997
0.4	126,095	0.995
0.5	126,336	0.995
0.6	132,458	0.997
0.7	139,262	0.997
0.8	143,356	0.994
0.9	140,856	0.998

و بمعرفة قيم طاقة التنشيط فإنه يمكننا حساب قيمة $\ln[k_0 f(x)]$ لسرع المعالجة المختلفة و هذا عند قيم مختلفة لكسر الانحلال للطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ ، والتي من خلالها يمكننا حساب قيم معامل أفرمي n لانحلال طور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ بالاعتماد على المعادلة (18) المشار لها سابقا في دراسة آلية تشكل هذا الطور في حالة ثبوت درجة الحرارة وهذا بأخذ أزواج x_1 و x_2 من كسر الانحلال للطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ و التي تحقق الشرط $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ ، و كانت متوسط قيمة هذا المعامل يقدر بحوالي 1.211 و هي قيمة تؤول إلى 1 وهي نفس النتيجة المتحصل عليها في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة، و التي تبين على أن آلية إنحلال طور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ هي إما بالانتشار أو تفاعل ما بين السطوح.

أما معامل التذبذب الذري لانحلال للطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ فقد تم حسابه من المعادلة

أما معامل التذبذب الذري k_0 لانحلال الطور $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ فقد تم حسابه انطلاقا من المعادلة (20)

المشار لها سابقا في دراسة آلية تشكل هذا الطور في حالة ثبوت درجة الحرارة و كانت القيمة المتوسطة لمعامل

$$k_0 = 2.4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ هي التذبذب الذري}$$

المبحث الثاني

تأثير محتوى المغنيسيوم على الخواص الميكانيكية
والیات النمو على سبيكة $Al-3.3WT.\%Cu$

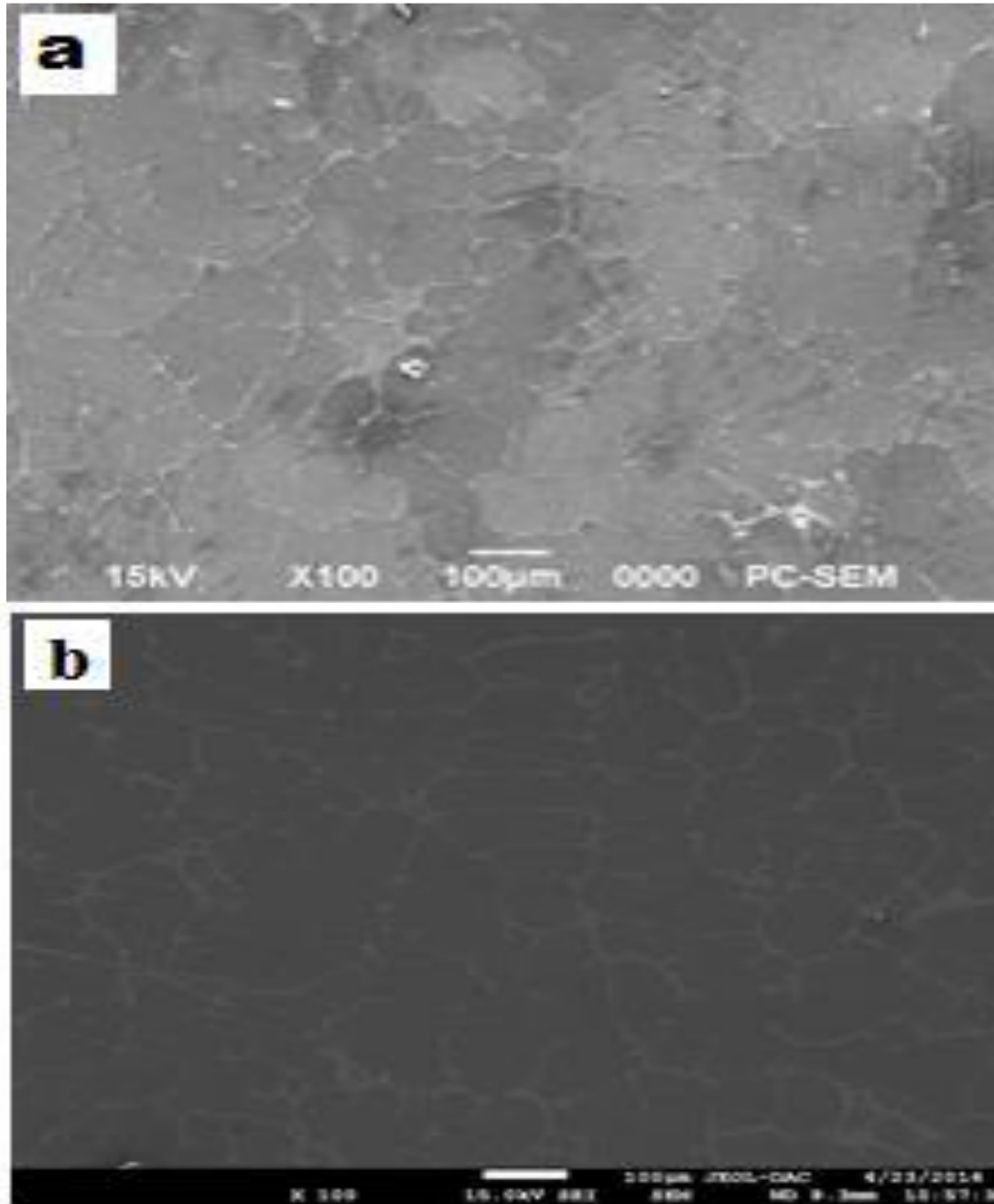
مدخل

تم في هذا الباب دراسة صنفين تجاريين من سبائك الألمنيوم والنحاس والمغنيسيوم، حيث كان الهدف هو دراسة تأثير محتوى المغنيسيوم على البنية المجهرية والخواص الميكانيكية لسبائك الألومنيوم إضافة الى تأثيره على اليات النمو.

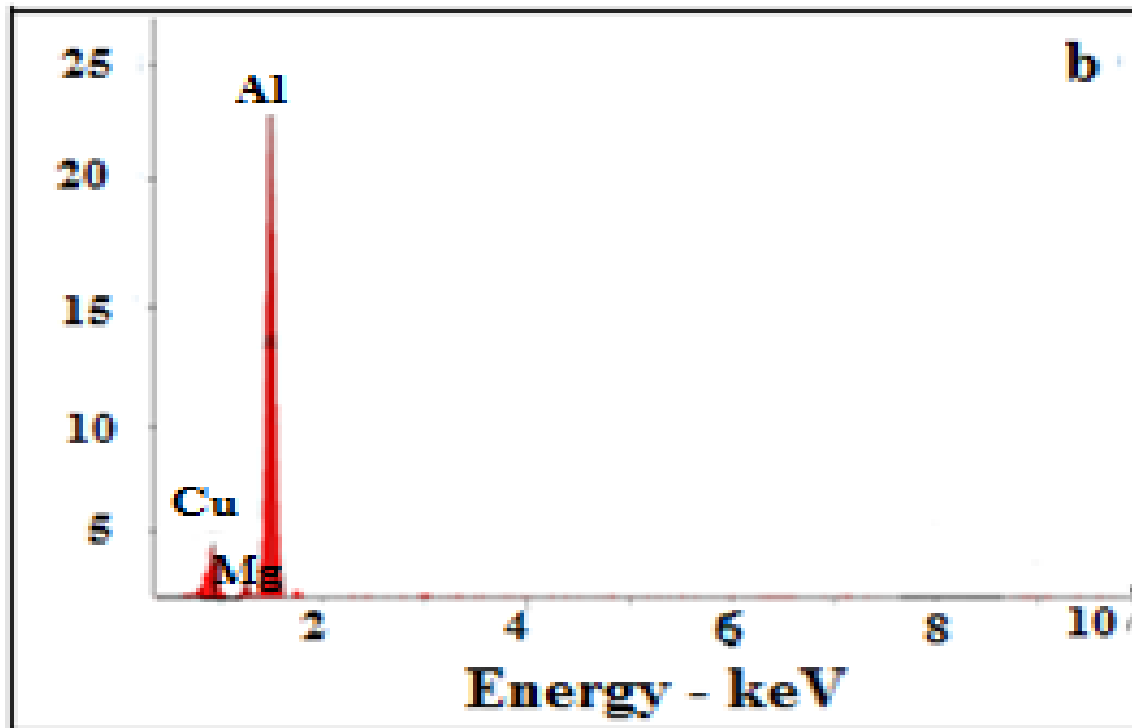
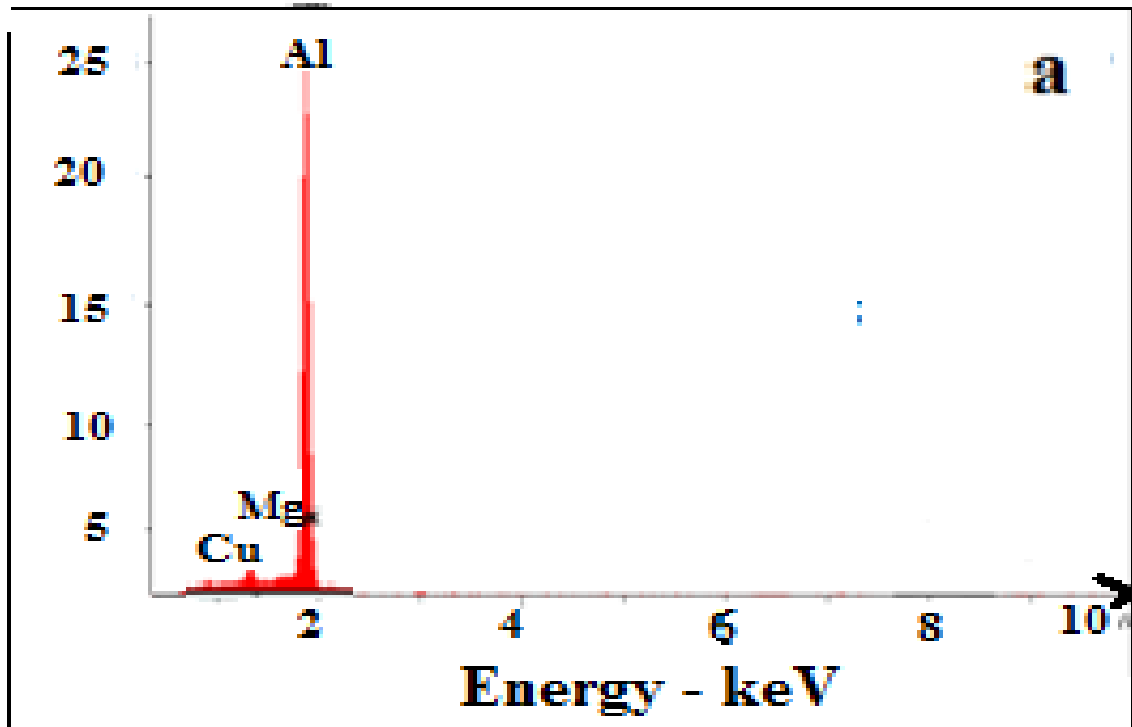
1.5.IV الحالة المجهرية

يبين الشكل (25.IV) البنى المورفولوجية للسبكتين S1 وS2 ويشتركان في نفس البنية وهي عبارة عن ترسبات دقيقة ذات حدود حبيبية بارزة.

كما يمثل الشكل (26.IV) طيف منحنى EDS في حالتها الابتدائية، حيث أشار التحليل الكمي لستة مناطق مختلفة من السبكتين ان متوسط التركيب الكيميائي هو $Al-3.3\pm 0.3 \text{ wt.}\% - Cu-0.96\pm 0.2 \text{ wt.}\% Mg$ و $Al-3.28\pm 0.1 \text{ wt.}\% Cu-1.98\pm 0.4 \text{ wt.}\% Mg$ على التوالي.



الشكل (25.IV) صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح تمثل التراكيب المجهرية لكل من السبيكتين Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg و Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg في الحالة الابتدائية.



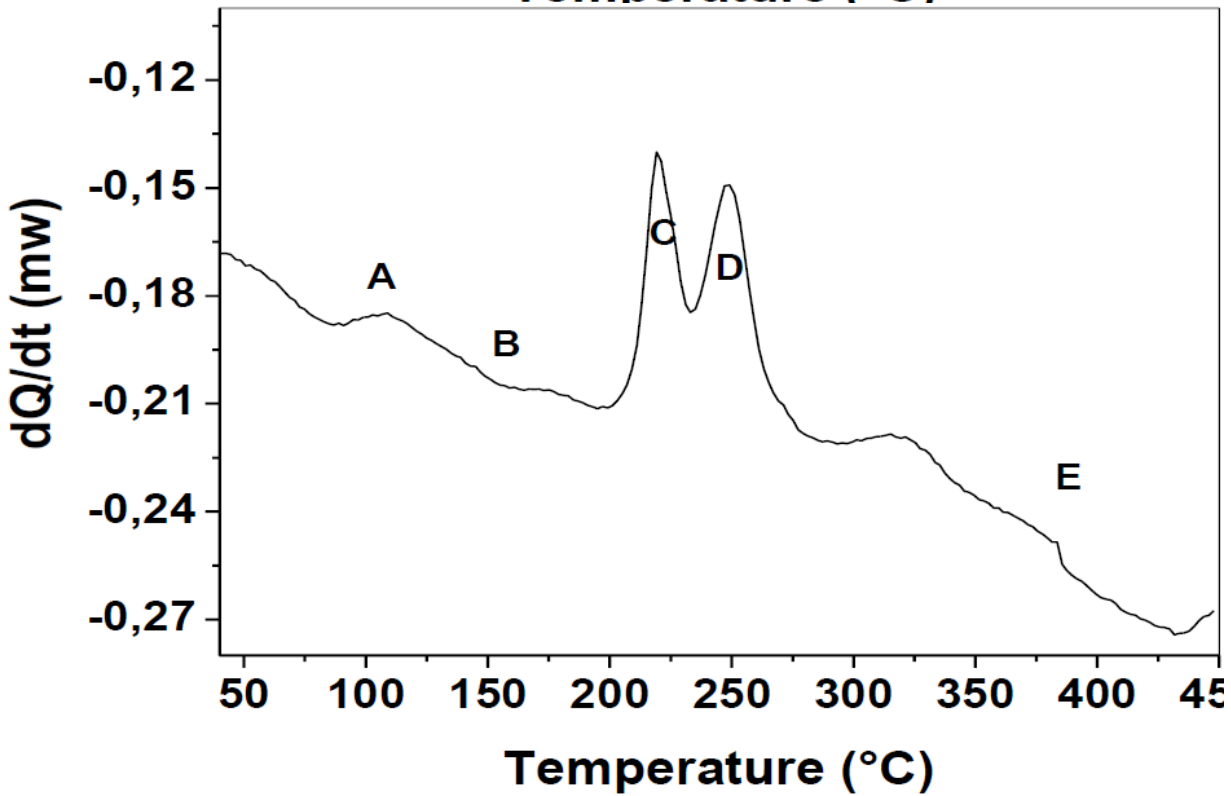
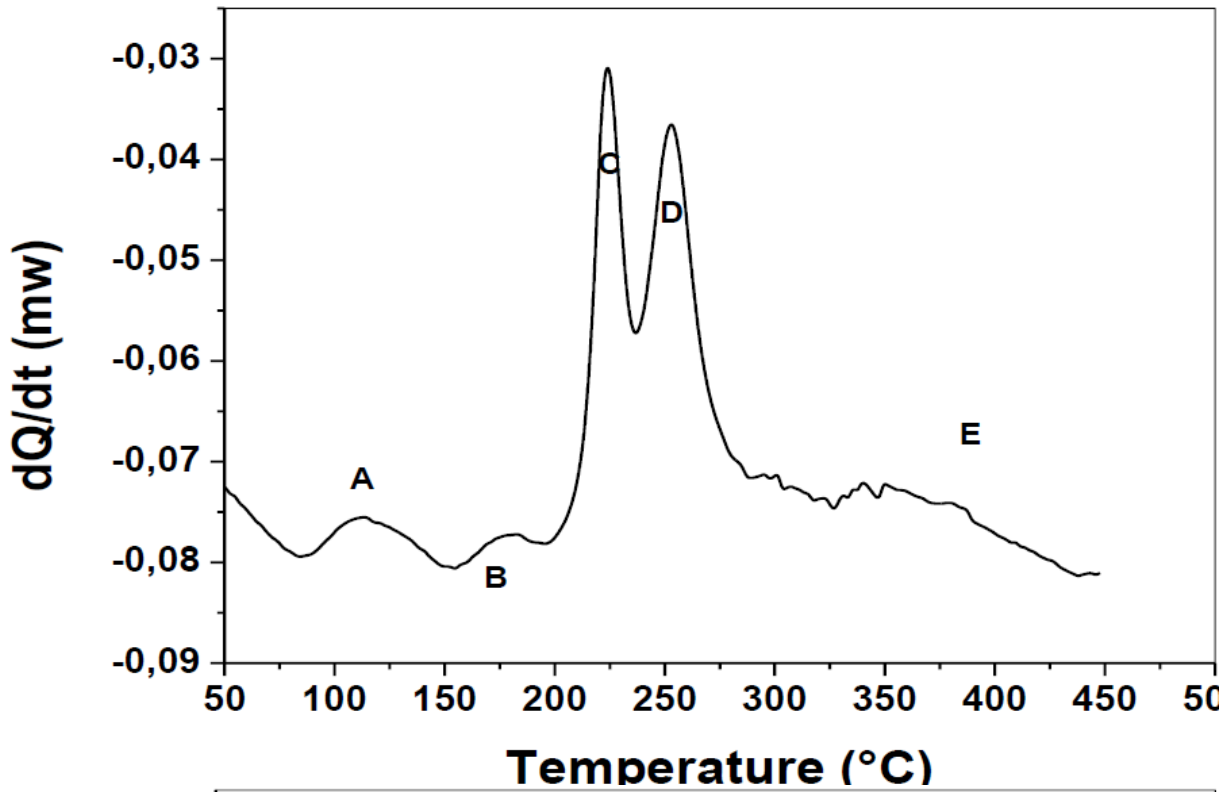
الشكل (26.IV): منحنيات EDS لكل من السبكتين (a) Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg و

(b) Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg في الحالة الابتدائية.

5.IV. 2 التحليل بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي

لدراسة تأثير المعالجات الحرارية على الترسبات غير المستمرة في السبكتين Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg و Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg تم مجانسة العينات عند 470 C° مدة اسبوع ثم تبريدها تبريدا سريعا ثم قمنا بتحليل العينات في جهاز المسعر الحراري التفاضلي لنفس العينات التي قمنا بمجانستها تبريدها تبريدا سريعا حيث تم تسخينها بسرعات مختلفة 2، 5 و 10 C°/min.

يظهر الشكل (27.IV) خمسة تحولات رئيسية استنادا الى قيم النبض [34-36]، تحول ناشر للحرارة A بين درجتي حرارة 60 و-130C وهذا راجع لتشكل نويات لعناقيد Cu-Mg [37، 38]، تحول ماص للحرارة B بين درجتي 130 و-170C يعزى بانحلال النويات مع احتمال انه تحول خاص بانحلال المنطقة GP، تحولين بارزين ناشرين للحرارة C وD بين درجة حرارة 200 و-300C يعود الى ترسب الطورين S' وS على الترتيب، اما التحول E والذي هو تحول ماص للحرارة بين درجتي 300 و-450C راجع أساسا للانحلال التدريجي للترسبات الراجعة للتحولين السابقين S' وS والذان يشتركان في نفس الصيغة الكيميائية Al₂CuMg [39-41].



الشكل (IV. 27): منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي من درجة حرارة الغرفة

الى درجة $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسرعة تسخين $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للسبيكتين (a) Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg والسبيكة (b)

Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg متجانستين لمدة أسبوع عند $470\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.5.IV طاقة التنشيط

تم حساب طاقة التنشيط لتشكيل طوري S و S' (Al₂CuMg) في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة وذلك انطلاقاً من المعادلتين (6) و (7) حيث قمنا بحساب طاقة تنشيط وذلك باستعمال تقريب كسنجر برسم ميل $\ln\left(\frac{v}{T_p}\right)$ بدلالة $1/T_m$ وفق المعادلة (9) [22، 23]، النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول (5.IV) والنتائج متقاربة مع ما تم دراسته سابقاً [42].

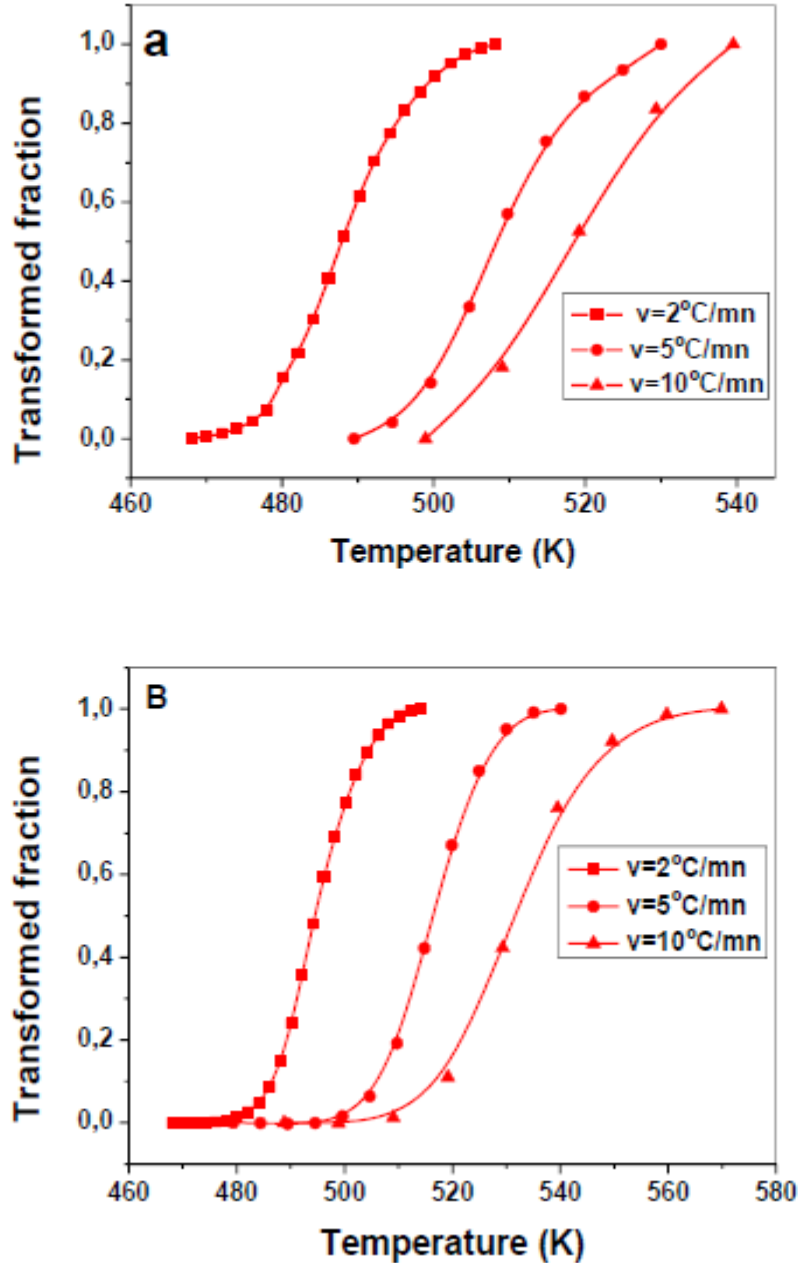
الجدول (5.IV): قيم طاقات التنشيط للتشكل طوري S و S' لسبائك Al-3.3wt.%Cu1wt.%Mg و

Al-3.3wt.%Cu2wt.%Mg

طاقة التنشيط (KJ/mol) E_a	الطور	
150.71±2.44	S'	Al-3.3wt.%Cu-
158.44±1.62	S	1wt.%Mg
151.82±1.99	S'	Al-3.3wt.%Cu-
157.82±2.05	S	2wt.%Mg

من خلال منحنيات جهاز المسح المسعري التفاضلي المبينة في الشكل (27.IV) الخاص بالطور S' في كلا السبيكتين، مساحة المنحني المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور حتى درجة حرارة نهايته على المساحة الكلية للنمط كما هو مبين في المعادلة (15) والشكل (28.IV) يبين تغيرات نسبة الطور المتبلور x بدلالة درجة الحرارة T باختلاف سرعة التسخين، حيث يظهر المنحني على شكل دالة سينية (على شكل حرف S)

الملاحظ ان درجة حرارة تبلور الطور تزداد بزيادة سرعة التسخين، في المقابل زمن تشكله يتناقص بزيادة سرعة المعالجة كما انا زيادة تركيز المغنيسيوم من شأنه تخفيض معدلات التفاعل [43].



الشكل (28.IV): تغير نسبة التبلور للطور S' بدلالة درجة الحرارة T للسبيكتين Al-3.3wt.%Cu-

1wt.%Mg والسبيكة (b) Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg

عند حساب طاقة التنشيط للطور يمكن تحديد قيمة معامل أفرامي أو معامل النمو المورفولوجي n عند سرع التسخين المختلفة من المعادلة (13) [28] .

5.IV. 4 حساب معامل أفرامي

في هذه الدراسة ، قيم هذا المعامل في الجدول (6.IV) الذي من خلاله يتضح بأن متوسط قيمة معامل أفرامي n لمرحلتي S و S هي 1.41 و 1.42 على التوالي ؛ والتي قد تبرز ان آلية تحول الطور مدفوعة بالانتشار [44].

الجدول (6.IV): قيم معامل أفرامي n لتشكيل الطورين S و S' لكل من السببكتين

Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg و Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg

Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg		Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg		السبيكة
S	S'	S	S'	الطور
1.37	1.46	1.31	1.50	N

تم فحص تأثير المعالجة في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة على تحول الترسيب في كل من السببكتين

Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg و Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg قبل وبعد المعالجات الحرارية بواسطة

تحليل DSC.

يتم مجانسة العينات الابتدائية عند 470 درجة مئوية لمدة أسبوع واحد ويتم تبريدها، يظهر في الشكل (a.29.IV) طيف حيود الأشعة السينية لهذه السبيكة الذي يتوافق مع محلول صلب مفرط التشبع α_0 ، يتم إجراء المعالجة الثانية غير ثابتة درجة الحرارة المطبقة على السبيكة المبردة عن طريق جهاز DSC، من درجة حرارة الغرفة إلى 470

درجة مئوية بمعدل تسخين 2 درجة مئوية / دقيقة. تُظهر منحنيات DSC ذروة طاردة للحرارة تتوافق مع تبديد الطاقة أثناء حدوث الترسيب غير المستمر.

يتم الكشف عن تشكيل الترسيب الراجع للمرحلة S الجديدة بعد المعالجة الأخيرة بواسطة جهاز حيود الأشعة

السينية، حيث توجد قمم المرحلة S (Al_2CuMg) في الطيف، الشكل 30 (b و c).

يبرر قياس (DSC) وتحليل XRD ترسيب المراحل الجديدة المقابلة للمراحل المعدنية S و S'.

لم يتغير حجم الحبيبات بعد عملية المعالجة بواسطة جهاز DSC عن ما كانت عليه في مرحلة السقاية،

في حين كشف التحليل بواسطة كل من المجهر الإلكتروني الماسح ومنحنيات EDS وجود عدة مناطق مختلفة

مؤشرة ب B و C ظاهرة في الشكل (30.IV) يتم تقديم التركيبات الكيميائية للمراحل في منحنيات EDS وجد أن

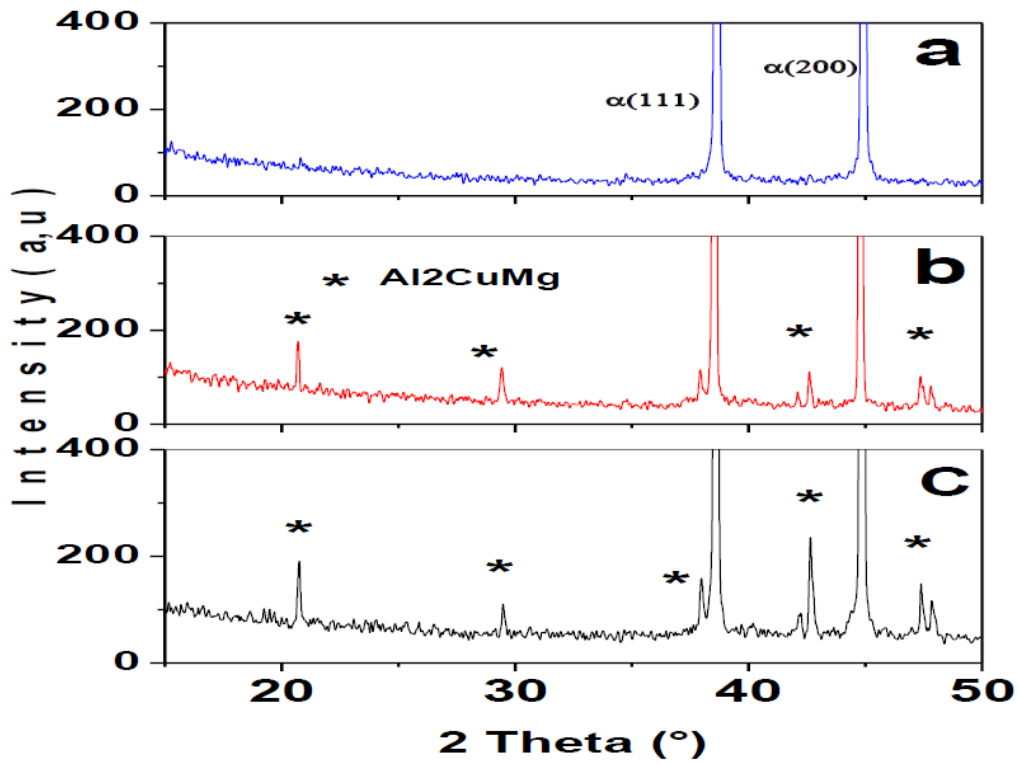
المرحلتين التي تم تمييزها بواسطة B و C تحتوي على التركيبة التالية:

14% Mg، Cu و 40% Cu، 3% Mg على التوالي وهي تابعة أساسا للسبيكتين

Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg و Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg على التوالي ويرجع للطور المترسب S.

استنادا لبيان الاتزان Al-Cu-Mg [45] تكون قابلية ذوبان المغنيسيوم منخفضة نسبيا في درجة حرارة الغرفة في

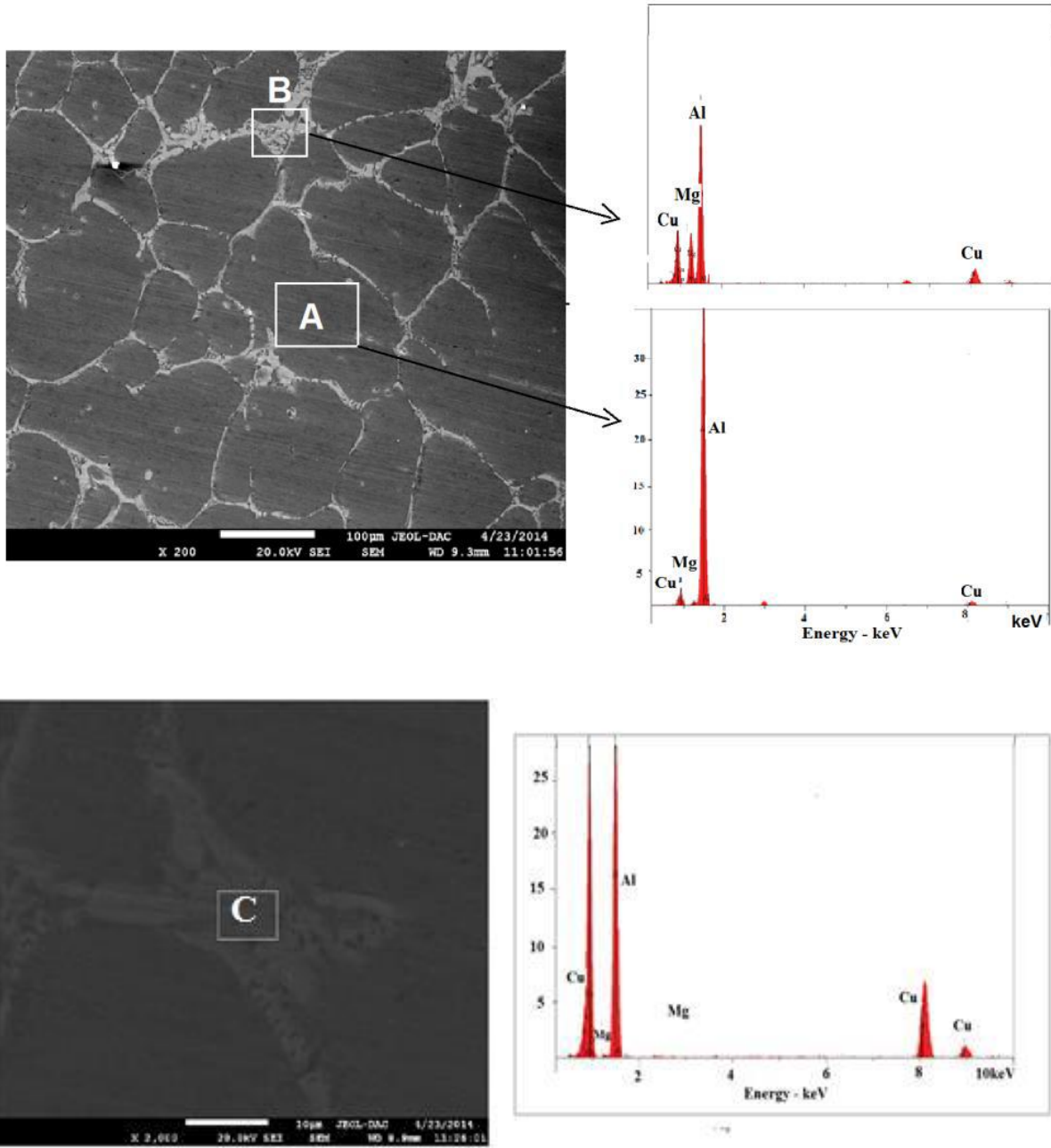
سبائك الألمنيوم لذلك زادت نسبته أثناء عملية التجمد.



الشكل (29.IV): أطياف إنعراج الأشعة السينية لعينة مجانسة لمدة أسبوع عند 470°C ،

Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg (b) Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg (a)

والسبيكة (c) Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg بعد تمريرها على جهاز المسح المسعري التفاضلي



الشكل (30.IV): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينة من سبيكة Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg (a)

والسبيكة Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg (b) بعد تمريرها على جهاز المسح المسعري التفاضلي مرفقة

بمنحنيات EDS لمناطق مختلفة من كلا السبيكتين

5. 5.IV قياس الصلادة المجهرية

تم حساب قيم صلادة فيكارس لكل من السببكتين Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg و Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg في الجدول (7.IV) جميع العينات عولجت بأوقات مختلفة عند درجة حرارة ثابتة 150 درجة مئوية، تم اجراء صلادة فيكارس من اجل التحقق من تأثير الخواص الميكانيكية لإضافة كميات قليلة من المغنيسيوم قيمة الصلابة لعينة سبيكة ذات التركيز 2 بالمئة من المغنيسيوم أقل بقليل من سبيكة ذات 1 بالمئة تُعزى قيم الصلادة بدلالة مع زيادة زمن المعالجة الحرارية عند 150 درجة مئوية بشكل مباشر إلى الانخفاض في كمية المراحل المترسبة وعلى وجه الخصوص المرحلة الشبه مستقرة S' وترسبات الطور S [46].

الجدول (7.IV): قيم صلادة فيكارس للسببكتين Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg و

Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg ومجانسة ومعالجة حراريا عند درجة حرارة 150 °C وذلك لأزمنة مختلفة

Hv (Kg/mm ²)		
Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg	Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg	زمن المعالجة
109.62±2.33	109.72±2.35	0
113.5±2.14	115.00±2.22	300
114.30±2.15	115.20±2.12	600
114.70±2.35	116.05±3.01	1200
115.20±1.98	118.31±3.11	1800
114.95±1.99	123.11±2.63	2400
117.32±2.09	125.21±2.41	3000

قائمة المراجع

1. D. Xuguang, et al., *Microstructure and tensile properties of as-cast and as-aged Mg-6Al-4Zn alloys with Sn addition*. Materials & Design, 2013. **51**: p. 567-574.
2. R. Busk, , *Effect of temperature on the lattice parameters of magnesium alloys*. Journal of Metals, 1952. **4**: p. 207-209.
3. P.Schobinger-Papamantellos ,and P.Fischer, *Neutronenbeugungsuntersuchung der Atomverteilung von Mg₁₇Al₁₂*. J Naturwissenschaften, 1970. **57**(3): p. 128-129.
4. H.E. Friedrich , and B.L. Mordike, *Magnesium technology*. Vol. 788. 2006: Springer.
5. H.E. Friedrich, and B.L. Mordike, *Technology of magnesium and magnesium alloys*. Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications, 2006: p. 219-430.
6. S. Celotto, *TEM study of continuous precipitation in Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn alloy*. Acta Materialia, 2000. **48**(8): p. 1775-1787.
7. M. Fatmi, et al., *Heat treatment and kinetics of precipitation of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in AZ91 alloy*. Results in Physics, 2018. **10**: p. 693-698.
8. D. Duly, J.P. Simon, and Y. Brechet, *On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg · Al alloys*. Acta Metallurgica et Materialia, 1995. **43**(1): p. 101-106.
9. J. Nie, et al., *Characterisation of precipitate phases in magnesium alloys using electron microdiffraction*. J Micron, 2001. **32**(8): p. 857-863.
10. K. Braszczyńska-malik, *Precipitates of Gamma-Mg₁₇Al₁₂ Phase in Mg-Al Alloys*, in *Magnesium Alloys-Design, Processing and Properties*. 2011, IntechOpen.
11. M.-X. Zhang, and P. Kelly, *Crystallography of Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91D alloy*. Scripta Materialia, 2003. **48**(5): p. 647-652.
12. K.N. Braszczyńska-Malik, *Discontinuous and continuous precipitation in magnesium-aluminium type alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **477**(1): p. 870-876.
13. Z.-z. Li, , Y.-q. Yang, and Z.-m. Zhang, *Transformation mechanism of lamellar microstructure of AZ80 wrought Mg alloy during warm deformation*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008. **18**: p. s156-s159.
14. P. Schobinger-Papamantellos, and P. Fischer, *Neutronenbeugungsuntersuchung der Atomverteilung von Mg₁₇Al₁₂*. Naturwissenschaften, 1970. **57**(3): p. 128-129.
15. T.J. Bastow, and M.E. Smith, *Observation of precipitation in Mg-Al alloys by ²⁵Mg and ²⁷Al NMR*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1995. **7**(25): p. 4929.
16. D.J. Sakkinen, , *Physical metallurgy of magnesium die cast alloys*. 1994, SAE Technical Paper.
17. E. Donoso, and A. Varschavsky, *Microcalorimetric evaluation of precipitation in Cu-2Be-0.2 Mg*. Journal of thermal analysis calorimetry, 2001. **63**(1): p. 249-266.
18. A. Guinier, *Structure of age-hardened aluminium-copper alloys*. Nature, 1938. **142**(3595): p. 569-570.
19. J. William ,and R. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. J Trans. Metall. Soc. AIME, 1939. **135**: p. 416-442.
20. N.P.Bansal, et al., *Kinetics of Crystallization of ZrF₄-Ba₂-LaF₃ Glass by Differential Scanning Calorimetry*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. **66**(4): p. 233-238.
21. J. Augis, and J. Bennett, *Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 1978. **13**(2): p. 283-292.
22. H.E. Kissinger, , *Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis*. Journal of research of the National Bureau of Standards, 1956. **57**: p. 217.
23. R.L. Blaine, and H.E. Kissinger, *Homer Kissinger and the Kissinger equation*. Thermochimica acta, 2012. **540**: p. 1-6.

24. P. Boswell, *On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1980. **18**(2): p. 353-358.
25. S. Mahadevan, A. Giridhar, and A. Singh, *Calorimetric measurements on as-sb-se glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **88**(1): p. 11-34.
26. T.Ozawa, *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bulletin of the chemical society of Japan, 1965. **38**(11): p. 1881-1886.
27. B. Khamel, *Etude mécanisme et cinétique de précipitations dans l'alliage (Mgx-Al_y)*. 2018.
28. R.L. Blaine, and H.E. Kissinger, *Homer Kissinger and the Kissinger equation*. Thermochemica acta, 2012. **540**: p. 1-6.
29. K. Matusita, and S. Sakka, *Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **38-39**: p. 741-746.
30. M. Romero, J. Martín-Márquez, and J.M. Rincón, *Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(9): p. 1647-1652.
31. M. Fatmi, et al., *The kinetics of precipitation in Al-2.4wt% Cu alloy by Kissinger, Ozawa, Bosswel and Matusita methods*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(11): p. 2277-2280.
32. W.A. Johnson, *Reaction kinetics in process of nucleation and growth*. Transaction of AIME, 1939. **135**: p. 416-458.
33. M. Barrena, et al., *Determination of the kinetic parameters in magnesium alloy using TEM and DSC techniques*. 2013. **113**(2): p. 713-720.
34. F. Lefebvre, et al. *Microstructural features of fusion welded 2024-T351*. in *Materials Science Forum*. 2002. Trans Tech Publ.
35. S. Wang, et al., *VPPA welds of Al-2024 alloys: Analysis and modelling of local microstructure and strength*. Materials Science Engineering: A, 2006. **431**(1-2): p. 123-136.
36. T. Parel, S. Wang, and M. Starink, *Hardening of an Al-Cu-Mg alloy containing Types I and II S phase precipitates*. Materials Design, 2010. **31**: p. S2-S5.
37. H. Lu, et al., *Precipitation behavior of AA2618*. Metallurgical Materials Transactions A 2007. **38**(10): p. 2379-2388.
38. S. Wang, , M. Starink, and N. Gao, *Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited*. Scripta Materialia, 2006. **54**(2): p. 287-291.
39. N. Chobaut, , D. Carron, and J.-M. Drezet, *Characterisation of precipitation upon cooling of an AA2618 Al-Cu-Mg alloy*. Journal of Alloys Compounds, 2016. **654**: p. 56-62.
40. I. Khan, and M.J. Starink. *A multi-mechanistic model for precipitation strengthening in Al-Cu-Mg alloys during non-isothermal heat treatments*. in *Materials science forum*. 2006. Trans Tech Publ.
41. J. Yan, L. Chunzhi, and Y. Minggao, *On the crystal structure of S' phase in Al-Cu-Mg alloy*. Journal of materials science letters, 1990. **9**(4): p. 421-424.
42. J. Yan,, *Strength modelling of Al-Cu-Mg type alloys*. 2006, University of Southampton.
43. M. Fatmi, et al., *Effect of Mg contents on the mechanical proprieties and precipitation kinetics in Al-3.3 wt.% Cu alloy*. 2017. **23**(4): p. 335-345.
44. I. Manna, S. Pabi, and W. Gust, *Discontinuous reactions in solids*. International Materials Reviews, 2001. **46**(2): p. 53-91.
45. S. Wang, and M. Starink, *Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys*. International Materials Reviews, 2005. **50**(4): p. 193-215.
46. D.G. Eskin, *Hardening and precipitation in the Al-Cu-Mg-Si alloying system*. in *Materials Science Forum*. 2002. Trans Tech Publ.

الخاتمة

إن العمل الذي قمنا به في إطار هذه الأطروحة كانت دراسة تأثير درجة حرارة التلدين والزمن على حركية الترسيب لمرحلة β ($Mg_{17}Al_{12}$) في سبيكة AZ91 حيث تمت دراسة هذا الطور ومعرفة آليات تحوله، وكذا دراسة تأثير محتوى المغنيسيوم على البنية المجهرية والخواص الميكانيكية لسبائك الألومنيوم إضافة إلى تأثيره على آليات النمو.

لتحقيق أهدافنا، استخدمنا العديد من التقنيات التجريبية المسعر التفاضلي الماسح، حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح والمجهر الضوئي وجهاز التمدد الطولي، قياسات الصلادة وغيرها، أسفرت هذه الدراسة التجريبية على مجموعة مهمة من النتائج يمكن تلخيصها فيما يلي:

- تم دراسة البنية المجهرية للمواد الأولية بالمجهر الضوئي والمجهر الإلكتروني الماسح.
- دراسة كل التحولات الطورية باستعمال جهاز المسعر التفاضلي الماسح.
- دراسة تحليلية كيفية لسبيكة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية وهذا عند مختلف درجات الحرارة.
- تحديد التحولات الطورية بواسطة جهاز التمدد الطولي التفاضلي عند مختلف درجات الحرارة.

فيما يخص آليات حدوث تفاعل تشكل الطور

ففي حالتنا كل من ثبوت درجة الحرارة وعدم ثبوتها وباستعمال نتائج التحليل الحراري DSC بسرع تسخين مختلفة تم حساب متوسط قيم طاقة التنشيط باستخدام نماذج كل من Kissinger، Ozawa، Boswell، Augis، Mahadevan و Bennett اين وجدناها تقدر بحوالي 62.02 kJ/mol وهي متقاربة مع نتيجة طاقة التنشيط في حالة ثبوت درجة الحرارة والتي قدرت ب 67.18 kJ/mol .

كما قمنا بحساب معاملات أفرامي في كل من الحالتين ثبوت وعدم ثبوت درجة الحرارة من أجل تحديد آلية تشكل β ($Mg_{17}Al_{12}$) و وجدنا القيمتين 3.193 و 2.79 على التوالي، هذه القيمة قريبة جدا من القيمة 3 ، كما ان قيمة المعامل m قدرت ب 3.05 وهو ما يبين أن عملية النمو تتم بالإنعراج الحجمي في ثلاثة أبعاد مع بقاء ثابت لعدد النويات.

اما آليات حدوث تفاعل تحلل الطور

فقد تمت دراسة تحلل الترسيبات غير المستمرة الخاصة بالطور $(Mg_{17}Al_{12})$ β في حالتي ثبوت درجة الحرارة وعدم ثبوتها وباستخدام النماذج السابق ذكرها وجدنا ان متوسط طاقة تنشيط تحلل الطور قدرت بـ، 129.694 kJ/mol و 116.781 kJ/mol على التوالي.

معاملات افرامي في الحالتين فقد قدرت بـ 1.211 و 1.152 على التوالي حيث تقرب هذه القيمة الى العدد 1 ، وقيمة المعامل m قدرت بـ 0.993 أي حوالي 1 وبالتالي الطور يتحلل مع عدد غير ثابت من الانوية وفي بعد واحد (على شكل ابر)

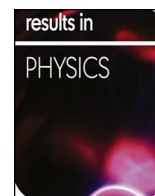
وفي الأخير وكننتيجة عامة إن أهم ما يمكن أن نخلص إليه من خلال هذا البحث هو تمكننا من دراسة ترسيبات الطور $(Mg_{17}Al_{12})$ β في السبيكة AZ91 كما تمكننا من تحديد كل عوامل التحولات الطورية ومعاملات النمو الحبيبي لتشكله وتحلله بطرق رياضية مختلفة وباستعمال بعض أجهزة التحليل الحراري المعروفة.

اما فيما يخص دراسة تأثير محتوى المغنيسيوم على البنية المجهرية والخواص الميكانيكية لسبائك الألومنيوم إضافة الى تأثيره على اليات النمو، تم حساب طاقة التنشيط في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة وباستعمال نتائج التحليل الحراري DSC بسرع تسخين مختلفة تم حساب متوسط قيم طاقة التنشيط باستخدام نموذج Kissinger للسبيكة $Al-3.3wt.\%Cu-1wt.\%Mg$ حيث قدر متوسط الطاقة لترسب الطور غير المستقر S والطور S بمتوسط 150.71 و 158.44 kJ/mol على التوالي، اما فيما يخص السبيكة $Al-3.3wt.\%Cu-2wt.\%Mg$ فقدر متوسط طاقة التنشيط بـ 151.82 و 157.82 kJ/mol للطورين S والطور S على التوالي.

كما لا يفوتني ان اعدد بعض من مشاريع البحث والتي من شأنها ان تثمن ما حُصل عليها في خضم هذا البحث والتي من بينها:

- ✓ دراسة الفرق بين اليات التحول في الترسبات المستمرة وغير المستمرة لطور $(Mg_{17}Al_{12})$ β في سبيكة AZ91 عن طريق جهاز التمدد الطولي مع الاخذ بعين الاعتبار عدم تجاوز سرعة التسخين لحاجز 7 C/ min وذلك لاعطاء الوقت الكافي لتشكل الترسبات غير المستمرة وعدم اندماج القمتين.
- ✓ دراسة الفرق بين تحلل الترسبات المستمرة وغير المستمرة الخاصة بالطور $(Mg_{17}Al_{12})$ β في سبيكة AZ91 وذلك باستعمال مختلف تقنيات التوصيف.

الملاحق



Heat treatment and kinetics of precipitation of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in AZ91 alloy

M. Fatmi^a, A. Djemli^{a,b}, A. Ouali^b, T. Chihi^{a,*}, M.A. Ghebouli^a, H. Belhouchet^c

^a Research Unit on Emerging Materials (RUEM), Ferhat Abbas of Setif 01, Setif 19000, Algeria

^b Department of Physics, Faculty of Science, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

^c Physics and Chemistry of Materials Lab, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

AZ91
DSC
Mg₁₇Al₁₂
Precipitation
Activation energy

ABSTRACT

This study investigated the effect of aging on the precipitation and kinetics of second phase Mg₁₇Al₁₂ in AZ91 magnesium alloy (Mg-9 wt% Al-1 wt% Zn), using X-ray diffraction, microhardness measurements and differential scanning calorimetric analysis (DSC). With the last instrument, the all samples were heated from room temperature to 400 °C, at heating rates of 10–30 °C/min. The results were supplemented by measuring the average of activation energies, using isothermal treatments by Johnson–Mehl–Avrami (JMA) methods and by non-isothermal treatments using Ozawa, Boswell, Kissinger, Mahadevan, Augis and Bennett methods, were around 67.18 and 62.02 kJ/mol. The frequency factor k_0 calculated by the isothermal treatment is equal to $1.24 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. In non-isothermal treatment, the numerical factor m and the Avrami parameter n is estimated to be approximately equal to 3 and 2.79 respectively. This value corresponding that the bulk nucleation with a constant number of nuclei was dominant in three-dimensional (polyhedron) controlled by interface reaction.

Introduction

The magnesium is the lightest element among metals used as a structural alloy. These alloys are characterized by a low density, a strong corrosion resistance; they improve the capacity of damping ability and show adequate mechanical properties. In this type of alloy, the aluminum is the main element because of its low cost and presents advantageous effects on the properties of strength and corrosion. The aforementioned properties are the main reasons which lead to the use of these alloys in the automobile, the aerospace industry, the industry of electronics and the industries of weapons as guides arm [1–3]. Various alloys with Mg are developed for applications by alloying with major elements such as Al, Mn, Zn, Zr, Y, etc... The alloy called AZ91, which contains about 9 wt% Al, 1 wt% Zn, with the addition of 0.4 wt% Mn is the most widely used magnesium alloy. It exhibits a good combination of high strength at room temperature, good cast ability and excellent corrosion resistance [4–6].

The alloy AZ91 can exist in two different phases, the first one is the α -phase which is a solid solution, whereas the second is β -(Mg₁₇Al₁₂). This latter phase consists of Mg and Al. The addition of Zn to the Mg-Al alloy system contributes to the reduction of the solid solubility of Al in Mg [7,8]. The addition large quantities of Al cause the ductility to decrease through the formation of a breakable intermetallic phase

(typically, Mg₁₇Al₁₂), zinc usually takes the place of Al in Mg₁₇Al₁₂ in AZ91, forming a ternary intermetallic compound Mg₁₇(Al,Zn)₁₂ [3,6]. Silicon tends to produce hard Mg₂Si precipitating at grain boundaries, enhancing creep strength at high temperatures [9]. According to the phase diagram of the Mg-Al binary alloy, the maximum solid solubility of aluminum in magnesium is practically high at 12.9 wt% Al (at the eutectic temperature of 437 °C). The equilibrium phase precipitates have a stoichiometric composition of Mg₁₇Al₁₂ (44.0 wt% Al) and an α -Mn-type cubic unit cell (space group 143m). The lattice parameter for the stoichiometric Mg₁₇Al₁₂ phase is 1.056 nm [10]. The β phase precipitation is different from the precipitation in Al alloys. The content of Al also influences the amount of Mg₁₇Al₁₂ intermetallic phase particles, which affects the corrosion processes. The influence of Mg₁₇Al₁₂ particles on the alloy corrosion properties depends on their amount, morphology, and distribution in the alloy structure [11].

Azzeddine et al. [12] in a study of the kinetics of precipitation in AZ91 alloy by in situ X-ray diffraction; they found that the macroscopic kinetics of the discontinuous precipitation at 200 °C was determined via the integral intensity and also by Vickers microhardness measurements. They found that the macroscopic kinetics can be well described by the Johnson–Mehl–Avrami law and that the n Avrami parameter indicates that the precipitation proceeds by a mechanism of nucleation after site saturation. In the AZ91 alloy, the phenomenon of structural hardening

* Corresponding author.

E-mail address: t.chihi@univ-setif.dz (T. Chihi).

<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.009>

Received 30 April 2018; Received in revised form 29 June 2018; Accepted 10 July 2018

Available online 20 July 2018

2211-3797/ © 2018 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license

(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

is due to the precipitation reaction but this hardening is not important compared to the Al-Zn alloys, because of the appearance of types of reactions continuous and discontinuous precipitations. The first hardens the material while the second is responsible for its softening. The discontinuous precipitation produces, locally from the grain boundary, a duplex cellular structure formed of alternating lamellae of the Mg₁₇Al₁₂ phase (Tu and Turnbull Model) [13], and solute-depleted solid solution while the continuous precipitation corresponds to germination and growth of particles of the solute. Same phase Mg₁₇Al₁₂ precipitated but in the form of rods or platelets in a massive into the grain interior [14,15]. In this alloy, continuous precipitation is favored at high and low temperatures, while discontinuous precipitation dominates at intermediate temperatures [15]. On the other hand, after heating a supersaturated solid solution from room temperature to 665 K both discontinuous and continuous precipitates were observed simultaneously [16,17]. Our present work contains various calculated kinetic parameters of precipitation of new β-(Mg₁₇Al₁₂) phase. The measured parameters have been used the five methods of Ozawa, Bozwal, mahadavan, Augis and Bennett and Kissenger under non-isothermal condition using the Differential Scanning Calorimetry analysis (DSC).

Experimental procedure

The composition of the AZ91 alloy prepared for this work is given in Table 1. All specimens used for the experiments were covered by graphite powder to limit oxidation, which happens quickly above 370 °C [5,18]. The solution-treated at 420 °C for 4 h and subsequently water quenched. The tested samples were machined from the homogenized alloy. They have been cut in a disc form of 7 mm of diameter and 4 mm of height, having an average weight of 300 mg. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis of the samples was performed in a purified argon atmosphere, using an SDT Q 600 DSC Analyzer instrument. High purity of Magnesium, aluminum and Zinc (99.999) are used as a reference material. Temperature scans were made from 20 to 420 °C with constant heating rates of 10–30 °C/min. The X-ray diffraction analysis was performed by a “PAN Analytical X’ Pert PRO” diffractometer using Cu-K_α radiation, scanned at a speed of 0.9 °C/min. For mechanical characterization using the PHILIPS PW 1710 powder instrument.

Results and discussion

Non-isothermal method

The kinetics of crystallization in the metallic phases has been intensively studied can be empirically described by the classical Johnson-Mehl-Avrami (JMA) equation [19]:

$$x = 1 - \exp[(-kt)^n] \tag{1}$$

where *x*: is the volume fraction crystallized after time *t*.
n: the dimensionless quantity named the Avrami exponent.

k: the rate constant which is given by Arrhenius equation:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{2}$$

where: *k*₀: frequency factor.
*E*_A: the activation energy.
R: gas constant.
T: Kelvin temperature.

The temperature is changed linearly with time at a known scan rate *v* = *dT/dt*, where *T* = *T*₀ + *vt*, (*T*₀ the starting temperature).

The Johnson-Mehl-Avrami (JMA) equation becomes:

$$x = 1 - \exp\left[-\left(\frac{k(T-T_0)}{v}\right)^n\right] \tag{3}$$

and Eq. (2) becomes:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R(T_0 + vt)}\right) \tag{4}$$

Bansal et al. [20] improved In the maximum of the peak of Eq. (1) *T* = *T*_p

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \tag{5}$$

Eqs. (4) and (5) into Eq. (3) gives:

$$\ln\left(\frac{v}{(T_p - T_0)}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + \ln(R_0) \tag{6}$$

Under the condition *T*_p > > *T*₀ gives:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{v}\right) = \ln\left(\frac{E_A}{R}\right) - \ln k + \frac{E_A}{RT_p} \tag{7}$$

In this work, the calculations of activation energy *E*_A of the formation of β (Mg₁₇Al₁₂) phase precipitate according to Eqs. (6) and (7), by Augis and Bennett Eq. (8) [18] and Kissinger methods Eq. (9) [21,22], Boswell Eq. (10) [23], Mahadevan Eq. (11) [24] and Ozawa Eq. (12) [25]; were listed respectively by the formulas:

$$y = \ln\left(\frac{v}{T_p - T_c}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_4 \tag{8}$$

$$y = \ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_5 \tag{9}$$

$$y = \ln\left(\frac{v}{T_p}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_2 \tag{10}$$

$$y = \ln(v) = -\frac{E_A}{RT_p} + C_3 \tag{11}$$

$$y = \ln(v) = -1,0518 \frac{E_A}{RT_p} + C_1 \tag{12}$$

where *C*₁, *C*₂, *C*₃, *C*₄ and *C*₅ are constants, *v* is the heating rate, *E*_A is the activation energy, *T*_p is the temperature at DSC-curve maximum and *T*_c the onset of temperature of crystallization.

Fig. 1, shows the typical isothermal DSC experiment curves heating from room temperature to 400 °C at a heating rate of 10–30 °C/min. The DSC scan shows an exothermic peak which corresponds to the formation of β - (g₁₇Al₁₂) phase [9,10]. The temperature is changed linearly with time at a known scan rate *v* = *dT/dt*.

In fact, we noticed that the peak moves towards higher temperatures as the heating rate increases. This can be attributed to two possible effects. The first comes from the decrease of the precipitated aluminum (Al) atoms amount due to the higher solid solubility at higher temperatures and higher heating rates, while the second is

Table 1
 Major alloying elements and their composition in the studied alloy.

Element	Composition (wt.%)
Mg	89.02
Al	9.45
Zn	1.03
Mn	0.4

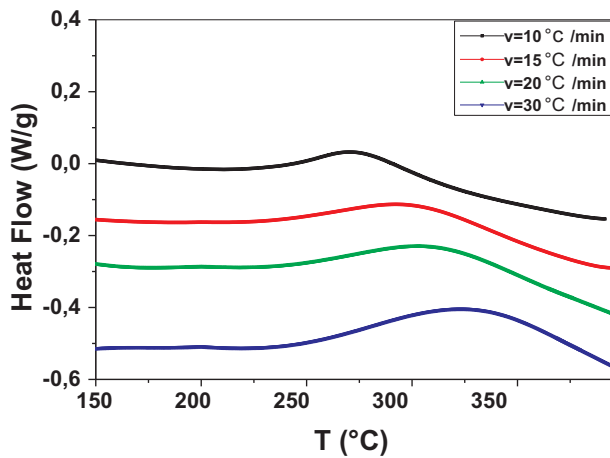


Fig. 1. DSC curves of AZ91 alloy quenched and aged at different heating rates 10, 15, 20 and 30 °C/min.

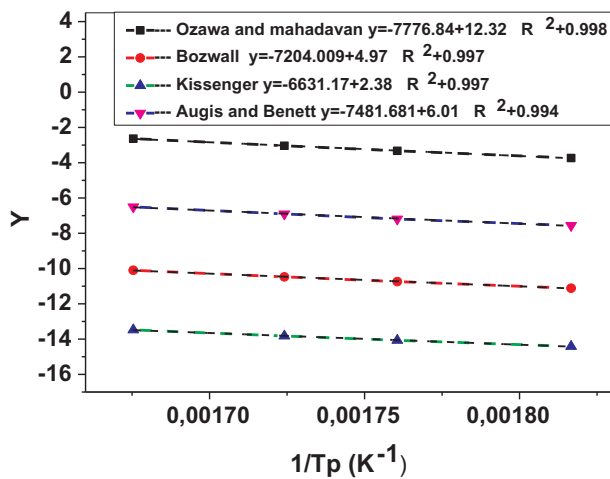


Fig. 2. $Y = f(1/T_p)$ curves of AZ91 alloy using four different methods for the β -(Mg₁₇Al₁₂) phase.

Table 2

The values of activation energies of β -(Mg₁₇Al₁₂) phase formation in AZ91 alloy.

Method	E_A /(kJ/mol)	R^2
Ozawa	67.851	0.998
Bozwal	59.89	0.997
Mahadavan	64.62	0.998
Augis and Bennett	62.62	0.994
Kissenger	55.131	0.997

Table 3

Values of Avrami parameter n for different heating rates.

ν (°C · min ⁻¹)	T_p (°C)	ΔT_p	n
10	277.47	39.42989	2.89868224
15	295	42.62834	2.85467791
20	307	45.4553	2.79145302
30	323.87	50.6972	2.65054018

associated with the diffusive nature of the precipitation reactions [25,26]. The values of activation energies E_A can be obtained from the slope of y versus $1/T_p$ plots (Fig. 2) resulting from the curves slopes lines and the coefficient of determination R^2 are listed in Table 2. The Avrami equation describes how solids transform from one phase (state of

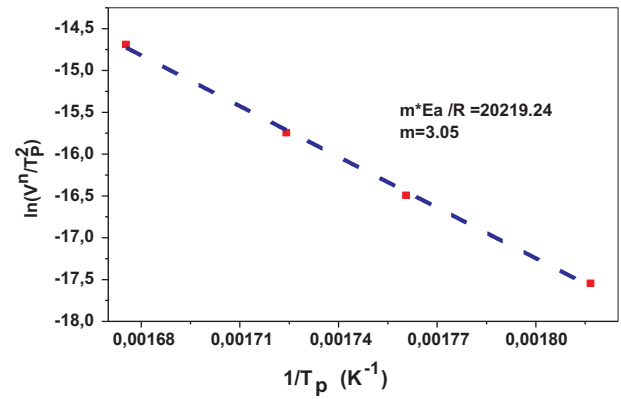


Fig. 3. Plot of $\ln(v^n/T_p)$ versus $1/T_p$ according to Matusita Method.

matter) to another at a constant temperature. It can specifically describe the kinetics of crystallization, can be applied generally to other changes of phase in materials, like chemical reaction rates, and can even be meaningful in analyses of ecological systems. By different methods reported previously can estimate the value of the Avrami exponent n for different heating rates (Table 3) by relation Eq. (13):

$$n = \frac{2, 5T_p^2 R}{\Delta T_p E_A} \quad (13)$$

where ΔT_p is the width at half height in peaks of the DSC curves of AZ91 alloy quenched and aged at different heating rates 10, 15, 20 and 30 °C/min.

The Eq. (14) proposed by Kissinger was modified by Matusita et al. [27]:

$$\ln\left(\frac{\nu^n}{T_p^2}\right) = C_3 - \frac{mE_A}{RT_p} \quad (14)$$

where n the Avrami parameter indicates the precipitate mode of crystallization and m is a numerical factor, depends on the growth and dimensions of the crystallized phases. Fig. 3 shows the slope of the curve $\ln(\nu^n/T_p)$ versus $1/T_p$ which is the numerical factor m . The value obtained by numerical factor m is found equal to 3.05. The growth morphology parameters n and m were both found to be equal to 3 demonstrating that bulk nucleation with a constant number of nuclei was dominant in three-dimensional (polyhedron) controlled by interface reaction. Fig. 4, show the volume fraction crystallized versus time (t) for different heating rates determined from the DSC curves by the formula below:

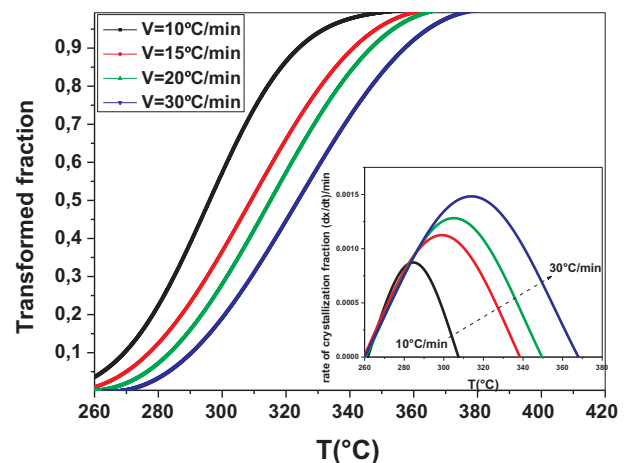


Fig. 4. Transformed fraction as a function of the temperature of AZ91 alloy quenched and aged at different heating rates 10, 15, 20 and 30 °C/min.

$$x = \frac{A_T}{A_0} \tag{15}$$

A_0 is the total area of the peak in the DSC curve between the temperature T_c (the initial of crystallization) and T_f (the completion of crystallization). A_T is the area under the peak between T_c and T . The transformations are often seen to follow a characteristic S-shaped, or sigmoidal, profile where the transformation rates are low at the beginning and the end of the transformation but rapid in between [28]. The initial slow rate can be attributed to the time required for a significant number of nuclei of the new phase to form and begin growing. During the intermediate period, the transformation is rapid as the nuclei grow into particles and consume the old phase while nuclei continue to form in the remaining parent phase.

Once the transformation approaches completion there remains little untransformed material for further nucleation and the production of new particles begins to slow. Additionally, the previously formed particles begin to touch one another, forming a boundary where growth stops.

Isothermal method

The isothermal aging is of obvious interest, which is the possibility of following the precipitation phenomenon that causes aging. From the Differentiation of Eq. (1) of Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [19] and taking double logarithm of Eq. (1) gives:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = nk^n t^n (1-x) \tag{16}$$

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(k) + n \ln(t) \tag{17}$$

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{dx}{dt}\right) &= \ln[K_0 n] + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \ln(1-x) - \frac{E_A}{RT} \\ &= \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_A}{R \cdot T} \end{aligned} \tag{18}$$

The plot of $\ln(dx/dt)$ and $1/T$ against x is shown in Fig. 5, by every different heating rates the slope of plot $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ at same value of crystallized fraction x we can obtain the activation energy of isothermal method by Ligeró et al. (Table 4), and select many pairs of x_1 and x_2 for found the value of avrami exponent n . From a mathematical method through non-isothermal technique, Ligeró et al. have found that the slope of the linear relation of Eq. (18) shown in (Fig. 6). If we selected the same value of x (transformed fraction) in every different heating rate, we can be deduced the activation energy E_A . all values is listed in Table 4.

For determine the Avrami exponent n by select two pair points of x_1 and x_2 by providing $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ into Eq. (18) gives:

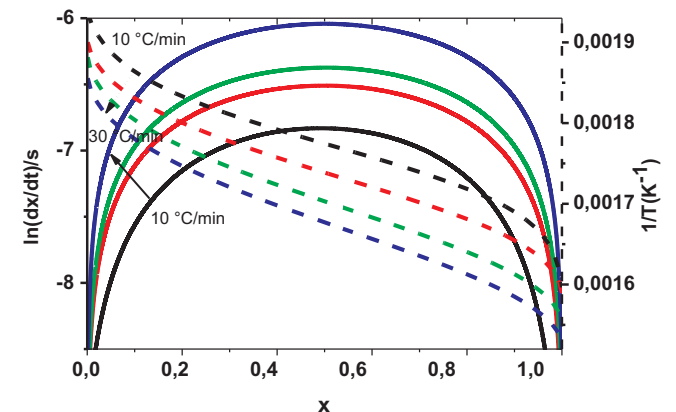


Fig. 5. $\ln(dx/dt)$ and $1/T$ versus of crystallized fraction x at different heating rates.

Table 4
Activation energy E_A and coefficient of determination R^2 for different crystallized fractions.

x	$E_A/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
0.1	71.99	0.99
0.2	71.391	0.998
0.3	66.834	0.997
0.4	56.837	0.995
0.5	60.446	0.995
0.6	63.826	0.997
0.7	66.746	0.997
0.8	69.363	0.994
0.9	77.264	0.998

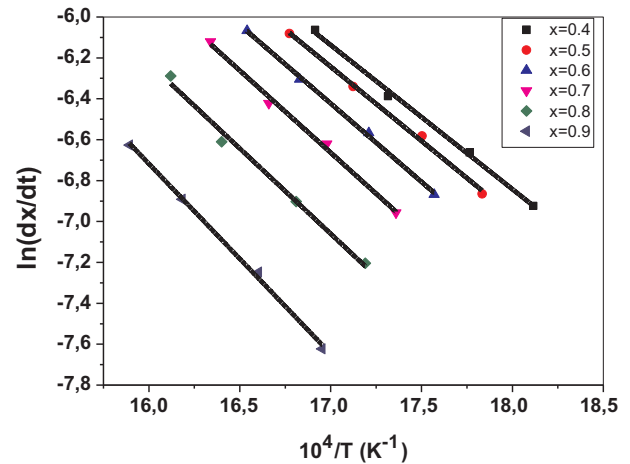


Fig. 6. $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ at same value of crystallized fraction x at different heating rates.

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2)\ln(1-x_2)/(1-x_1)\ln(1-x_1)]} \tag{19}$$

and the frequency factor k_0 can be calculated by the following equation:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln(k_0) + \ln(n) + \frac{n-1}{n} [\ln(-\ln(1-x))] + \ln(1-x) \tag{20}$$

The average of activation energy of formation of β ($Mg_{17}Al_{12}$) precipitate by isothermal techniques equal 67.18 kJ/mol agreement with that by non-isothermal techniques were around 62.02 kJ/mol. The values of Avrami parameters n are estimated by isothermal and non-isothermal approximately concurrence equal to 3.193 and 2.79, and the frequency factor k_0 is $1.24 \cdot 10^9 s^{-1}$. These values indicate that bulk nucleation with a constant number of nuclei was dominant in three-dimensional (polyhedron) controlled by interface reaction. These parameters are in a good concordance with works of Kabirian and Mahmudi [29,30].

The X-ray diffraction spectrum of the AZ91 alloy homogenized at 420 °C for 4 h, quenched rapidly with water and aged for 2 h at 170, 220, 270 and 320 °C, respectively, (Fig. 7). In the quenched state the X-ray diffraction spectrum shows only the peaks relative to the HC (P63/mmc) structure of the supersaturated solid solution α_0 (single-phase domain). The values of the crystalline parameters $a = b$ (Mg) = 3.118 Å and c (Mg) = 5.118 Å, are very close to those mentioned in previous studies ($a = b = 3.2088$ Å, $c = 5.2099$ Å) [31]. After 2 h of aging at 170 °C, we show a small shift of these diffraction peaks towards the large nails and also gives low trace for the new phase precipitates β - $Mg_{17}Al_{12}$ (Fig. 8b). At 220, 270 and 320 °C temperatures of aging for 2 h, the XRD spectra show the existence of peaks of the β - $Mg_{17}Al_{12}$ precipitated phase with a high intensity and which increase with increasing aging temperatures, as the case may be peak of the family of planes (4 1 1) β (Fig. 8). In this case, the ratio of the lattice

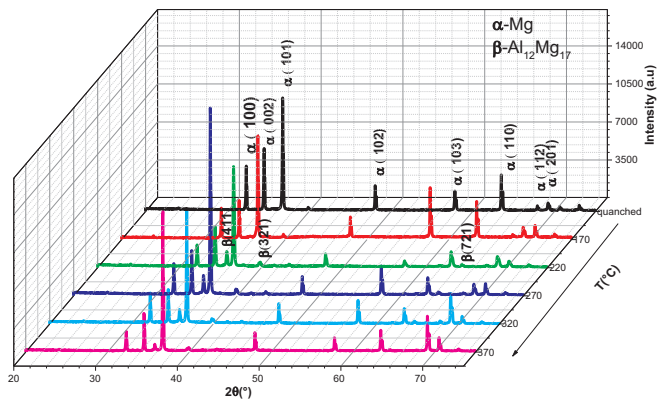


Fig. 7. X-ray spectra of the AZ91 alloy homogenized at 420 °C for 18 h quenched with water and aged for 2 h at 170, 220, 270, 320 and 370 °C.

parameter will be $a/c = 3.62687 \text{ \AA}$ (Fig. 9). This value is expected because the output of the aluminum must decrease the value of the crystal lattice parameter. This is still justified for the case of aging for 2 h at 370 °C, it is noted that the intensity of the precipitate phase less than that of 220, 270 and 320 °C because we are close to magnesium phase

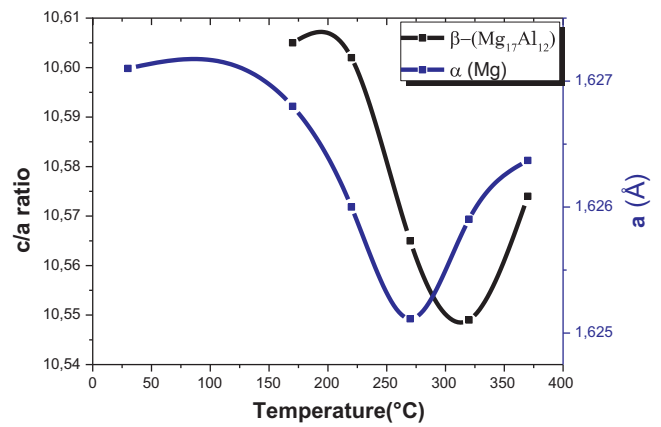


Fig. 9. Effect of temperature on the c/a ratio of α (Mg) and lattice parameter of β-Mg₁₇Al₁₂ phase of AZ91 alloy.

α₀(Mg) (the supersaturated phase) (Fig. 8f). It is noted that the kinetics of precipitation reaction is faster with the temperature range (220–370 °C) [32].

The Vickers hardness testing of AZ91 quenched and aged at

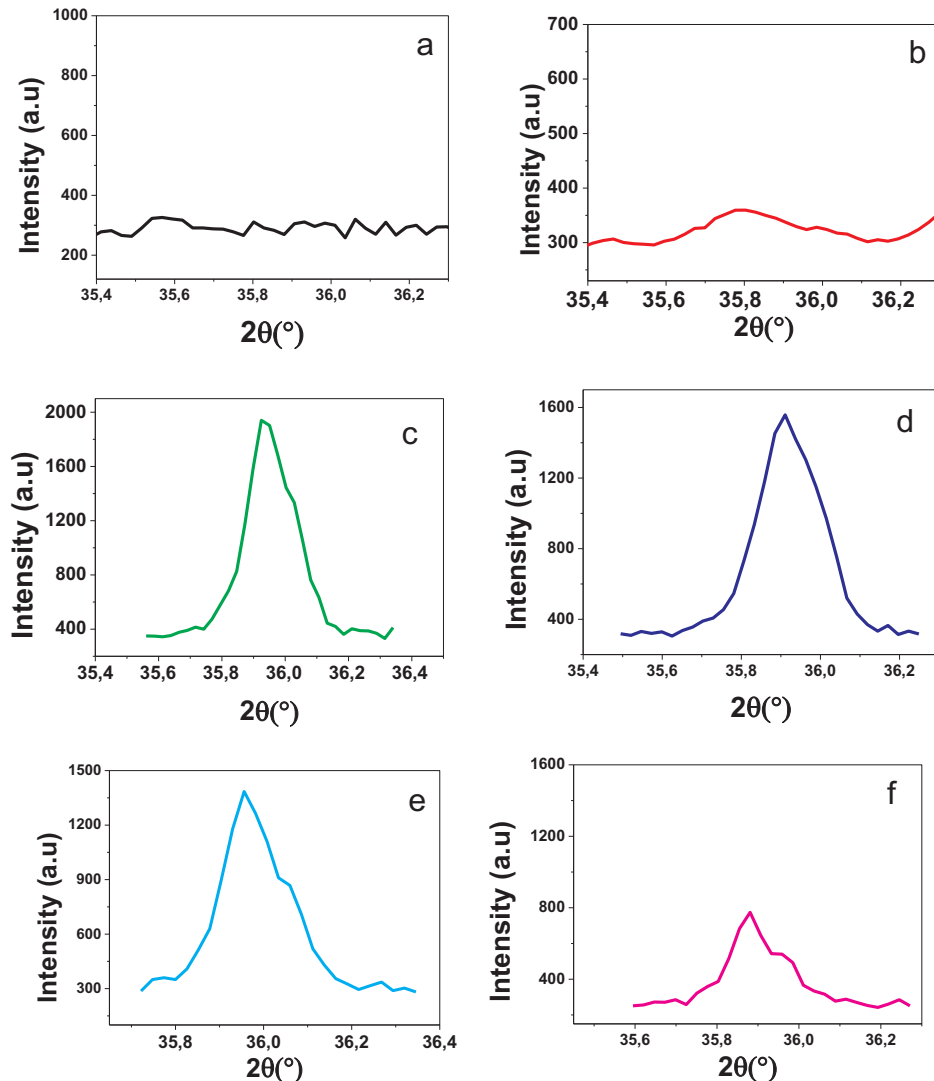


Fig. 8. A part of the XRD spectra of the AZ91 alloy homogenized at 420 °C for 18 h quenched with water (a) and aged for 2 h at 170 (b), 220 (c), 270 (d), 320 (e) and 370 °C (f). (Presentation only the peak (4 1 1) of β-Mg₁₇Al₁₂ phase).

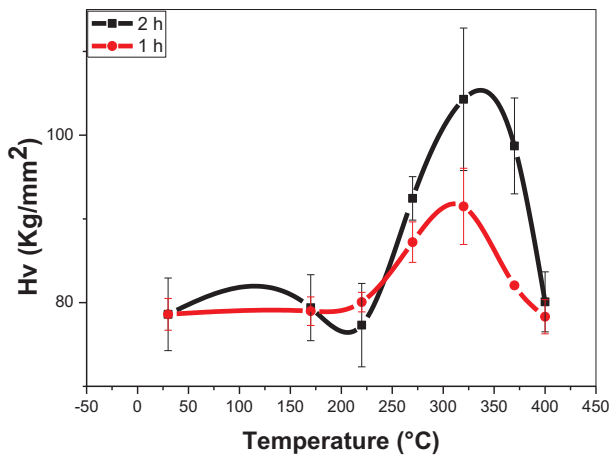


Fig. 10. Evolution of the micro-hardness H_v of AZ91 alloy, homogenized to 420 °C for 18 h, quenched in water and aged at the temperatures 170, 220, 270, 320 and 370 °C for 1 and 2 h.

different temperature, with non-isotherm (170–370 °C) for 1 and 2 h shown in (Fig. 10). The topical temperature to realize the maximum hardness approximately at 320 °C. The effect of temperature on the hardness are both increases from 220 to 270 °C, and decreases from 270 to 400 °C shown like peak, that is similar observation has been reported by the DSC experiment in current study (Fig. 1), this is caused by the formation of stable phase β -Mg₁₇Al₁₂ precipitate.

Conclusions

This study investigated the effect of aging temperature and time on the kinetics of precipitation of β -(Mg₁₇Al₁₂) phase in AZ91 Alloy. It is found that the kinetics of the decomposition reaction is lower in the temperature range between 220 and 370 °C. The activation energies, measured after isothermal and non-isothermal treatments by five methods were around 67.18 and 62.02 kJ/mol, respectively. The Avrami parameter n of growth morphology reaction, by using the non-isothermal and isothermal treatments was around 3.19 and 2.79 respectively. We notice that the exponent n is between 2 and 3 so it is kinetics that under mixed control: reaction at the interface and diffusion. We mentioned in Section 2; that there is an aging which presents two modes of precipitation; cellular and continuous hence this kinetics with two phenomena taking place at almost the same time. Finally, the frequency factor calculated using the isothermal treatment is $1.24 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.009>.

References

[1] Mordike B, Ebert T. Magnesium: properties—applications—potential. *Mater Sci*

- Eng, A 2001;302(1):37–45.
- [2] Adamson K, Tawil D. Magnesium and magnesium alloys, in *Corrosion*. 3rd ed. 1994, Elsevier: p. 4: 98–4: 115.
- [3] Cerri E, Barbagallo S. The influence of high temperature exposure on aging kinetics of a die cast magnesium alloy. *Mater Lett* 2002;56(5):716–20.
- [4] Srinivasan A. Observations of microstructural refinement in Mg–Al–Si alloys containing strontium. *J Mater Sci* 2006;41(18):6087–9.
- [5] Celotto S. TEM study of continuous precipitation in Mg–9 wt% Al–1 wt% Zn alloy. *Acta Mater* 2000;48(8):1775–87.
- [6] Bamberger M, Dehm G. Trends in the development of new Mg alloys. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2008;38:505–33.
- [7] Clark J. Age, hardening in a Mg–9 wt.% Al alloy. *Acta Metall* 1968;16(2):141–52.
- [8] Nayeb-Hashemi A, Clark J. The Mg – Mn (Magnesium–Manganese) system. *Bulletin Alloy Phase Diagr* 1985;6(2):160–4.
- [9] Sakkinen DJ. Physical metallurgy of magnesium die cast alloys. *SAE Trans*, 994; p. 558–69.
- [10] Bastow TJ, Smith ME. Observation of precipitation in Mg–Al alloys by 25Mg and 27Al NMR. *J Phys: Condens Matter* 1995;7(25):4929.
- [11] Tkacz J, Minda J, Fintová S, Wasserbauer J. Comparison of electrochemical methods for the evaluation of cast AZ91 magnesium alloy. *Materials* 2016;9:925.
- [12] Azzeddine H, Abdessameud S, Sari A, Alili B, Bradai D. Kinetics of the precipitation AZ91, Kinetics of the precipitation in AZ91 alloy through in situ X-ray diffraction. *Cinétique de la précipitation dans l'alliage AZ91 par la diffraction des rayons X in situ Phys. Chem. News* 2009;49:109–13.
- [13] Tu KN, Turnbull D. Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin biccystals. *Acta Mater* 1967;15:369–76.
- [14] Clark JB, Age, hardening in a Mg–9 wt.% Al alloy. *Acta Metall* 1968;16:141–52.
- [15] Braszczynska-Malik KN. Discontinuous and continuous precipitation in magnesium–aluminium type alloys. *J Alloy Compd* 2009;477:870–6.
- [16] Ke W, Han EH, Han YF, Kainer K, Luo AA. Magnesium – science, technology and applications. *Mat Sci Forum* 2004;488–9. p. 9–16.
- [17] Zeng R. Precipitation hardening in AZ91 magnesium alloy. University of Birmingham; 2013. PhD Thesis.
- [18] Augis J, Bennett J. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *J Therm Anal Calorim* 1978;13(2):283–92.
- [19] Johnson WA. Reaction kinetics in process of nucleation and growth. *Trans AIME* 1939;135:416–58.
- [20] Bansal NP. Kinetics of crystallization of ZrF₄-Ba₂-LaF₃ glass by differential scanning calorimetry. *J Am Ceram Soc* 1983;66(4):233–8.
- [21] Blaine RL, Kissinger HE. Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochim Acta* 2012;540:1–6.
- [22] Kissinger HE. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J Res National Bureau Stand* 1956;57(4):217–21.
- [23] Boswell P. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. *J Therm Anal Calorim* 1980;18(2):353–8.
- [24] Mahadevan S, Giridhar A, Singh A. Calorimetric measurements on as-sb-se glasses. *J Non-Cryst Solids* 1986;88(1):11–34.
- [25] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin Chem Soc Japan* 1965;38(11):1881–6.
- [26] Donoso E, Varschavsky A. Microcalorimetric Evaluation of Precipitation in Cu–2Be–0.2Mg. *J Therm Anal Calorim* 2001;63:249–66.
- [27] Matusita K, Sakka S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot. *J Non-Cryst Solids* 1980;38:741–6.
- [28] Fatmi M, Ghebouli B, Ghebouli MA, Chihi T, Hafiz A. The kinetics of precipitation in Al–2.4 wt% Cu alloy by Kissinger, Ozawa, Boswell and Matusita methods. *Physica B* 2011;406:2277–80.
- [29] Kabirian F, Mahmudi R. Effects of rare earth element additions on the impression creep behavior of Az91 magnesium alloy. *Metall Mater Trans A* 2009;40(9):2190–201.
- [30] Kabirian F, Mahmudi R. Effects of Zr additions on the microstructure and impression creep behavior of Az91 magnesium alloy. *Metall Mater Trans A* 2010;41(13):3488–98.
- [31] Busk RS. Effect of temperature on the lattice parameters of magnesium alloys. *JOM* 1952;4(2):207–9.
- [32] Papamantellis S, Penelope, Fischer P. Neutron diffraction investigation of atomic distribution on Mg₁₇Al₁₂. *Naturwissenschaften* 1970;57(3):128–9.

EFFECT OF Mg CONTENTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND PRECIPITATION KINETICS IN Al-3.3 WT.% Cu ALLOY

M. Fatmi^{1,*}, *A. Ouali*², *A. Djemli*², *T. Chihi*¹, *M.A. Ghebouli*³,
F. Sahnoune^{1,2}, *B. Ghebouli*⁴, *B. Barka*⁵

¹ *Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University Ferhat Abbas of Setif 1, 19000, Algeria*

² *Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, M'sila, 28000, Algeria.*

³ *Department of Chemistry, Faculty of Technology, University of Mohamed Boudiaf, M'sila, 28000, Algeria.*

⁴ *Laboratory of Studies of Surfaces and Interfaces of Solid Materials, University Ferhat Abbas of Setif 1, 19000, Algeria*

⁵ *Laboratory of growth and characterization of new semiconductors, Faculty of Technology, University of Ferhat Abbas, Setif 01, 19000, Algeria*

Received 25.05.2017

Accepted 04.10.2017

Abstract

The effect of additional Mg on the microstructure, mechanical properties, and transformation kinetics during aging in Al-3.3 wt.% Cu alloy was studied. The compositions and microstructure were examined by X-ray diffraction, Differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show that the Mg in the Al-Cu alloy mainly precipitated to the grain boundaries during the process of transformation and formed a ternary Al₂CuMg metallic compound and the rate of discontinuous precipitation reaction decreases with increasing concentration of Mg. The activation energy of crystallization was evaluated by applying the Kissinger equation.

Keywords: Al-Cu-Mg alloys; Discontinuous precipitation; Activation energy; DSC.

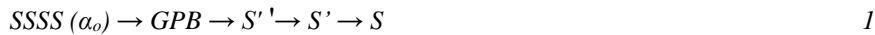
Introduction

The aluminum has excellent mechanical properties in the presence of alloying elements, mainly due to the precipitation hardening (e.g., Al-Cu(Mg) alloys). These

* Corresponding author: Messaoud Fatmi, fatmimessaoud@yahoo.fr

alloys and materials are widely used in the aeronautics field [1–5]. For a concentration of Cu less than 4%, the Al–Cu and Al–Cu–Mg phase diagrams show the formation of a solid solution α . Increasing the concentration leads to precipitation of copper in the form of Guinier Preston zones (GP1 and GP2) and the first compound Al_2Cu (θ' metastable, then θ stable), and phases (S' metastable, then S stable) in Al–Cu–Mg alloys [6–7].

The precipitation sequence in the Al–Cu–Mg system can be presented as



where SSSS (α_0) is the supersaturated solid solution obtained after solution treatment and quenching. *S. C. Wang and M. J. Starink*, investigated the effect of heat treatments and deformation on the formation of two variants of S phase precipitation in an Al–4.2Cu–1.5Mg–0.6 Mn–0.5 Si (AA2024) and Al–4.2 Cu–1.5 Mg–0.6 Mn–0.08 Si (AA2324) (wt.%) alloys using transmission electron microscopy (TEM) and a scanning electron microscopy (SEM) analysis [7]. The DSC analysis of the as–solution treated samples shows two distinct exothermic peaks in the range from 250 to 350 °C. An S phase with a composition of Al_2CuMg has been determined as an orthorhombic $Cmcm$ structure with lattice parameters: $a_S = 0.400$ nm, $b_S = 0.923$ nm, $c_S = 0.714$ nm [8–9]. A range of structures has been proposed for GPB, S'' , S' , and S as shown in Table 1 [10–14].

Table 1. Previous reported and proposed structures for GPB and S'' , S' and S phases.

Crystallographic structure	Composition	Experimental data supporting model	Structure name	Reference
Orthorhombic, $a = 0.405$ nm, $b = 0.906$ nm and $c = 0.725$ nm	Al_2CuMg	Proposed	GPB	[10, 11]
Tetragonal, $a = 0.405$ nm, $c = 0.81$ nm, $P4/nbm$	Al_2CuMg	FPTEC	GPB	[12]
Monoclinic, $a = 0.400$ nm, $b = 0.925$ nm, $c = 0.718$ nm, $\alpha = 88.6^\circ$	Al_2CuMg	XRD	S''	[13]
Orthorhombic, $a = 0.405$ nm, $b = 0.405$ nm and $c = 0.81$ nm, $Imm2$	Al_2CuMg	TEM	S''	[14]
Orthorhombic, $a = 0.400$ nm, $b = 0.461$ nm, $c = 0.718$ nm, $Pmm2$	Al_2CuMg	HREM	S'	[8]
Orthorhombic, $a = 0.400$ nm, $b = 0.923$ nm, $c = 0.714$ nm, $Cmcm$	Al_2CuMg	XRD	S	[15]

*XRD: X-ray diffraction, TEM: Transmission Electron Microscopy, FPTEC: First-Principles Total Energy Calculations

Nanodiffraction and HREM technology by *J.C.L. Yan et al.* have been used to determine the crystal structure of the S' phase (Al₂CuMg), and conclude it, at 200 °C for times ranging from 10–10.000 h, there appears to be no difference in crystal structure between S' and equilibrium S phase [15]. Recent work of *R.K.W. Marceau et al.* show diffusion couple after aging for 5 min at 200 °C in Al-1Cu-0.76Mg and Al-2.18Cu-1.66Mg (wt.%); above a critical Cu content the rapid hardening phenomena diminishes [16].

The aim of this research is to study the effect of Mg content on the microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloy. The possible effect mechanism will also be discussed.

Experimental methods

Two commercial purity Al-Cu-Mg alloys ingots have been studied; the compositions are shown in Table 2.

Table 2. Compositions of the alloys (wt.%).

	Element				
	Cu	Mg	Fe	Si	Al
S1	3.3	0.98	0.08	0.01	Bal.
S2	3.3	2.03	0.06	0.01	Bal.

Specimens with the size of 10mm×10mm×12mm were wired-cut from the center of the ingot. The specimens were homogenized at 470°C for one week and quenched in water. Microstructure, morphologies of fracture surface and compositions of tested alloys were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) (JEOL 2000FX) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). Phase identification of the alloys was further confirmed by analyzing X-ray diffraction patterns generated by PANalytical X'Pert PRO diffractometer. CuK α radiation and a speed of 1°/min were used. The DSC measurements were performed with a NETZSCH 200 PC DSC. Vickers hardness is one of the most testing techniques and scientists. It is a form of microhardness that uses a diamond indenter and is suitable for a wide range of materials. A Yukon 2500 device was used in the microhardness measurements.

Results and discussion

The as-quenched microstructure

The as-quenched microstructures are shown in Fig. 1. It is a typical structure that consists of the fine precipitates with a grain boundary. Fig. 2 represents a typical EDS spectrum of the presents alloys in the as-quenched condition. The quantitative analysis of six different EDS spectra indicated that the average chemical compositions were: Al-3.3±0.3 wt.%-Cu-0.96±0.2 wt.% Mg and Al-3.28±0.1 wt.% Cu-1.98±0.4 wt.% Mg respectively.

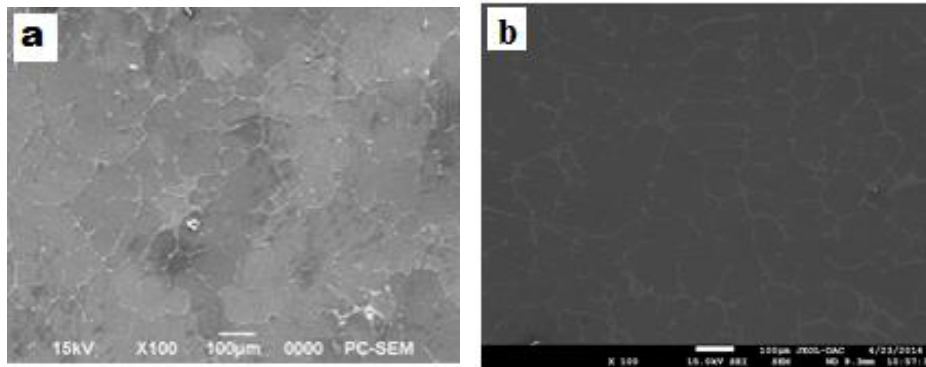


Fig. 1. Microstructures of as-quenched Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg (a) and Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg (b) alloys.

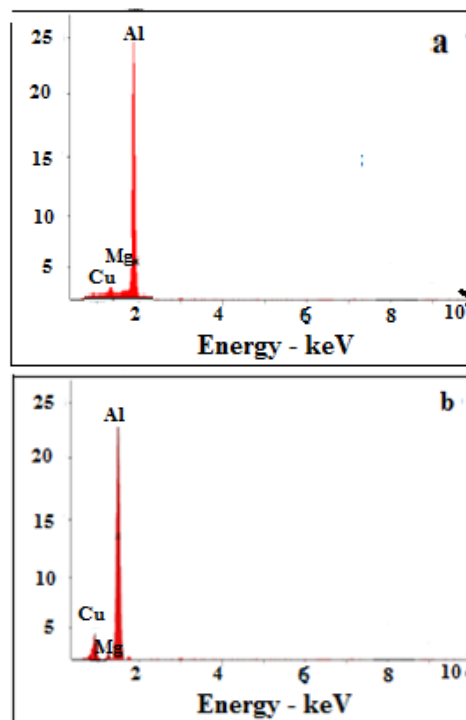


Fig. 2. A typical EDS profile of Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg (a) and Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg (b) alloys in the as-quenched conditions.

For studying the heat treatment effect on the discontinuous precipitation in Al-3.3wt.% Cu-1 wt.% Mg and Al-3.3 wt.% Cu-2 wt.% Mg alloys, the samples are homogenized at 470 °C for one week and quenched in water. In this part of the investigation, we present the results of differential scanning calorimetry (DSC) in

nonisothermal conditions, previously homogenized and quenched (Fig. 3 and Fig. 4); and age at different heating rates (2, 5, and 10 °C/min).

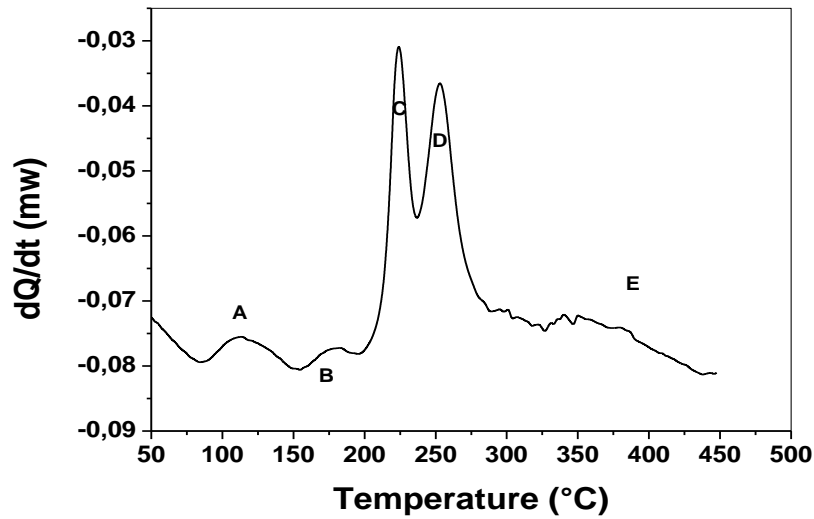


Fig. 3. DSC curve of Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg alloy, homogenized one week at 470 °C, quenched in water and heated in the range 25 – 450 °C (heating rate 2 °C·min⁻¹).

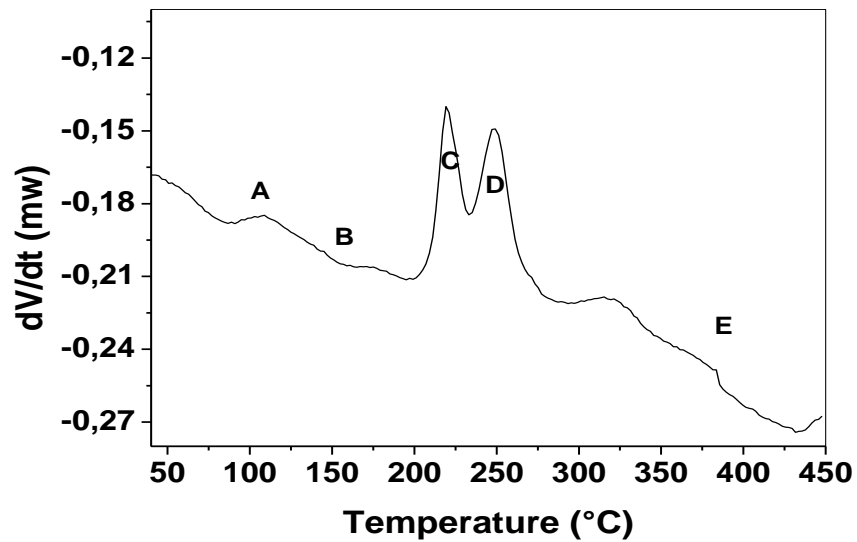


Fig. 4. DSC curve of Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg alloy, homogenized one week at 470 °C, quenched in water and heated in the range 25 – 450 °C (heating rate 2 °C·min⁻¹).

Five main effects may be identified in these thermograms [17–19] an exothermic peak; A, between 60 and 130 °C that occurred due to the formation of co-clusters [20, 21]; an endothermic effect, B, between 130 and 170 °C, may be attributed to Cu–Mg co-cluster dissolution (with possibly some GPB2 dissolution); two exothermic peaks effect, C, and D between about 200 and 300 °C, are attributed to the formation of S' and S phases precipitates respectively; a broad endothermic effect, E, at 300 to 450 °C is identified as progressive dissolution of the S' and S precipitates [22, 23].

To determine the activation energy E_a of S' and S phases of our alloys we use the Kissinger method, this method relies on the assumption that, during the temperature increase, the reaction passes through a maximum before decreasing, using the following relation [24]:

$$\ln\left(\frac{V}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{T_m \cdot R} + C \quad 2$$

where C is constant, at the maximum rate of transformation which corresponds to the maximum at the DSC peak $T = T_m$ ($d^2y/dt^2=0$) and R, the perfect gas constant (8.314 J/mol·K).

The maximum temperatures of reactions were determined from the slopes of the DSC curves. The activation energy for the formation of the S' and S phases (Al2CuMg) under nonisothermal conditions was calculated from the slope of $\ln\left(\frac{V}{T_m^2}\right)$ – function of $1/T_m$.

The value of E_a may be calculated from the slope of each curve it is shown in this following Table 3; these values are in good accordance with the literature [25].

Table 3. The activation energies of S' and S phases of Al–3.3wt.%Cu1wt.%Mg and Al–3.3wt.%Cu2wt.%Mg alloys.

	Phase	E_a (kJ/mol) study
Al–3.3%Cu1%Mg	S'	150.71±2.44
	S	158.44±1.62
Al–3.3%Cu2%Mg	S'	151.82±1.99
	S	157.82±2.05

The results of the heating rate and Mg concentration effect on precipitation are presented in the relative volume fraction versus temperatures (Fig. 5), this figure shows sigmoidal curves at different temperatures for the discontinuous precipitation (DP). It is clear that as the concentration of Mg increases, the rate of DP reaction decreases (shift curves on basis temperatures).

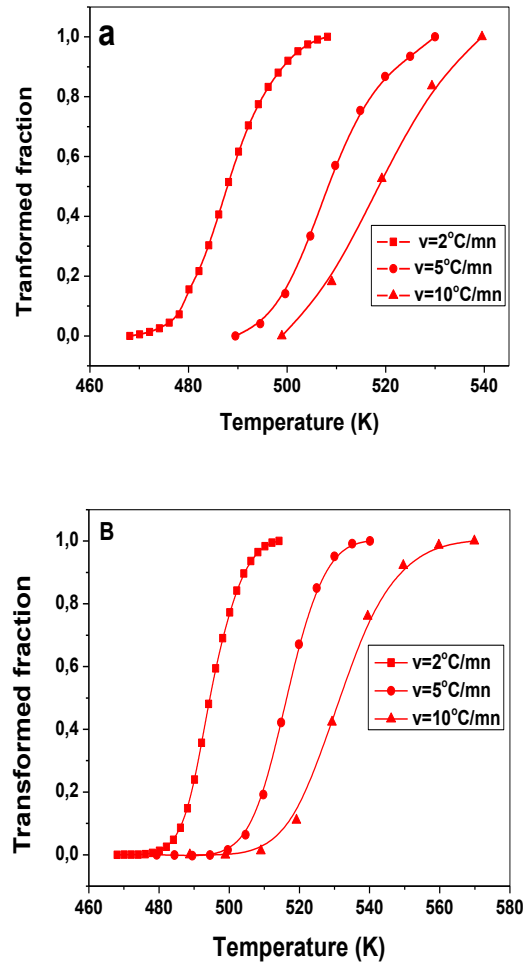


Fig. 5. Transformed fraction as a function of the temperature at various heating rate of Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg (a) and Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg (b) alloys of S' phase.

To determine the Avrami exponent we used the formula, $n = \frac{2.5R}{\Delta T E_a} T_m^2$ [26]:

where are: ΔT – The width at half maximum, E_a – activation energy and R – ideal gas constant.

The Table 4. shows the values of Avrami exponent (n). Avrami analysis was utilized to study the overall bulk crystallization kinetics after a specific thermal history. The Avrami exponent evaluated empirically, generally between 1 and 4. In the present study, the mean value of Avrami coefficient (n) for S' and S phases is 1.41 and 1.42 respectively; which may correspond to phase transformation mechanism driven by the diffusion. It has been found, that like any other diffusion controlled nucleation and growth

process, the reaction front velocity in DP usually records an ‘inverse-C’ variation with temperature [27].

Table 4. Avrami exponent of S' and S phases of Al-3.3wt.%Cu1wt%Mg and Al-3.3wt.%Cu2wt.%Mg alloys.

Alloy	Al-3.3% Cu-1% Mg	Al-3.3%Cu-2%Mg
Phase	S'	S
n	1.50	1.37

It is suggested that atomic mobility is essential for the time-dependent nucleation. It is noticed that the peak moves towards basis temperatures as much as the concentration of Mg increases.

After DSC treatment

The nonisothermal treatment effect on the transformation of precipitation in Al-3.3wt.%Cu1wt.%Mg and Al-3.3wt.%Cu2wt.%Mg was examined before and after DSC treatments. The initial samples are homogenized at 470°C for one week and quenched in water. The X-ray diffraction spectrum of this quenched alloy which corresponds to supersaturated solid solution α_0 is shown in Fig. 6 (a). The second nonisothermal treatment applied on quenched alloy is performed by DSC analysis, from room temperature to 470 °C with heating rate 2 °C/min. The DSC curves show an exothermal peak that corresponds to energy dissipation during the discontinuous precipitation. The formation of this new S phase after last treatment is detected by the X-ray diffraction, where the S phase (Al₂CuMg) peaks are present in the spectrum, Fig. 6 (b, c).

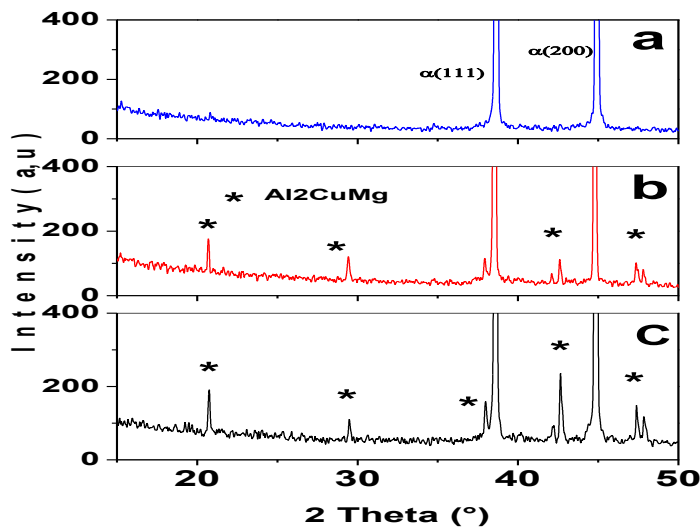


Fig. 6. X-ray diffraction spectrum of Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg alloy, homogenized at 470 °C for one week and quenched in water (a), after DSC treatment (25–450 °C, $v=2$ °C.min⁻¹) of Al-3.3wt.%Cu1wt.%Mg (b), and Al-3.3wt.%Cu2wt.%Mg (c) alloys.

However, differential scanning calorimetry (DSC) and XRD analysis, justifies the precipitation of new phases corresponding to the intermetallic phases S' and S (Al_2CuMg). The grain size has not changed in the same grains observed in the quenched state (bellow DSC treatment). The SEM and EDS analysis revealed these precipitates of different types marked with B and C in Fig. 7. The chemical compositions of the phases are presented in the correspondent EDS curves. The phase marked by B and C is found to have the following composition: 14% Cu, 10% Mg and balance Al and 40% Cu, 3% Mg and balance Al of Al-3.3wt.%Cu1wt.%Mg and Al-3.3wt.%Cu2wt.%Mg respectively, which is consistent with the S phase.

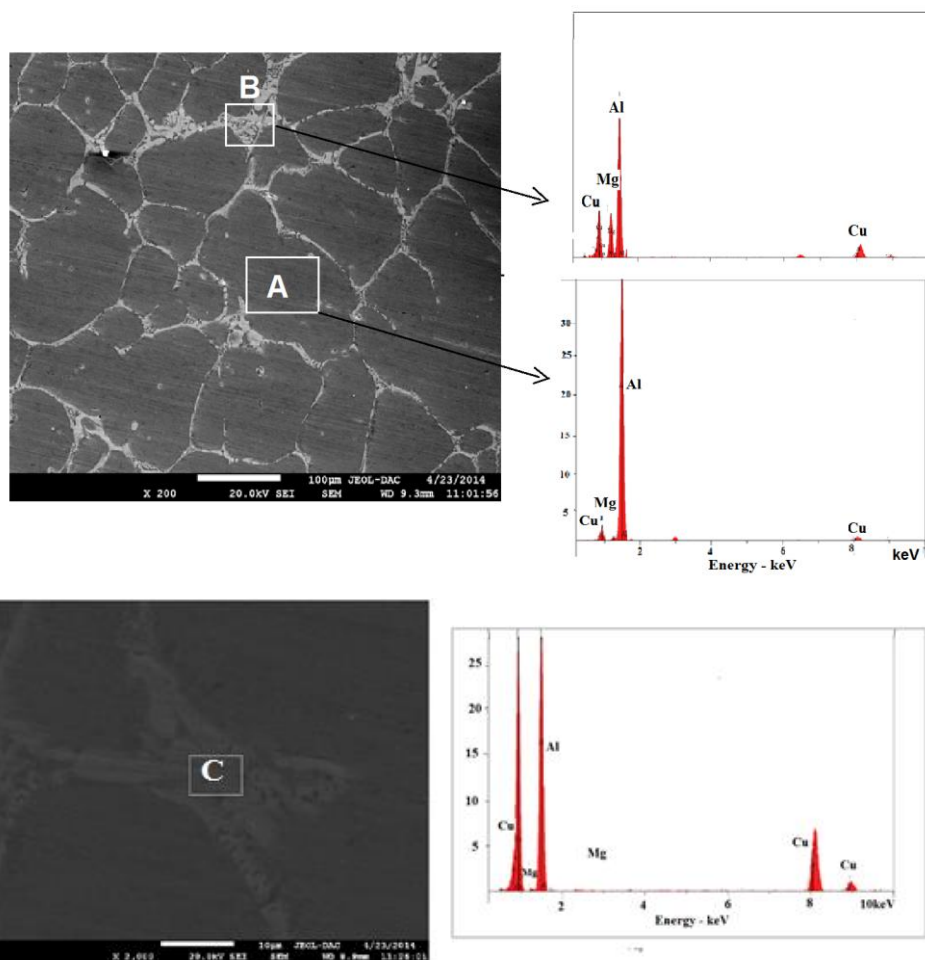


Fig. 7. Microstructures and typical EDS profiles of Al-3.3wt.%Cu-1wt.%Mg alloy marked by A and B and Al-3.3wt.%Cu-2wt.%Mg alloy marked by C (After DSC treatment).

Based on the Al–Cu–Mg phase diagram [28], the solid solubility of Mg is relatively low at room temperature in aluminum alloys. Therefore, the concentration of Mg at the interface of the solid/liquid phases was certain increased correspondingly during the solidification proceeds.

The Vickers hardness value of Al– 3.3wt.%Cu–1 wt.%Mg and Al–3.3wt.%Cu–2 wt.%Mg alloys are presented in Table 5. All samples are aging for various time at 150 °C . Vickers hardness measurements were carried out in order to investigate the effect of mechanical properties with the small addition of magnesium. The Vickers hardness value of sample of Al–3.3wt.% Cu–2wt.% Mg alloy is slightly lower than that of Al– 3.3wt.% Cu–1 wt.% Mg alloy. We concluded that the hardening observed is due to the formation of the phase S' which is converted into the hardening phase S in order to obtain the maximum hardening in these alloys. values of the microhardness with the prolongation of aging at 150 °C, is directly attributed to the decrease in the amount of precipitated phases and in particular, the metastable phase S 'and the precipitation of equilibrium phases S. The study of Eskin [29] explained the hardening and precipitation in the Al-Cu-Mg-Si alloying system. The composition and hardening phase in Al-Cu-Mg-Si alloys containing 2.5% - 4.5% Cu, are considered with respect to the chemical composition of the supersaturated solid solution.

Table 5. The value of Vickers hardness as a function of aging time at 150 °C of Al– 3.3wt.%Cu–1wt.%Mg and Al–3.3wt.%Cu–2wt%Mg alloys.

Aging time /min.	Hv (Kg/mm ²)	
	Al–3.3%Cu1%Mg	Al–3.3%Cu2%Mg
0	109.72±2.35	109.62±2.33
300	115.00±2.22	113.5±2.14
600	115.20±2.12	114.30±2.15
1200	116.05±3.01	114.70±2.35
1800	118.31±3.11	115.20±1.98
2400	123.11±2.63	114.95±1.99
3000	125.21±2.41	117.32±2.09

Conclusion

In this work, the small contents of magnesium and the heating rate of the nonisothermal transformation in the alloy Al–3.3wt.%Cu was studied. Several experimental methods suited to this kind of scientific research, to follow the various structural, and to try to understand the kinetics of various phenomena that occur was used Magnesium in the Al–Cu alloy mainly precipitated to the grain boundaries during the process of transformation and formed ternary Al₂CuMg phase. The DSC curves show the formation two phases S' and S, with a mean activation energy 154.57 and 154.82 kJ/mol for Al–3.3wt.%Cu–1wt.%Mg and Al–3.3wt.%Cu–2wt.%Mg, respectively. The value of Avrami coefficient (n) for S' and S phases is 1.4; which may correspond to a phase transformation mechanism driven by the diffusion. The rate of discontinuous precipitation reaction decreases with the concentration of Mg increases.

References

- [1] G. B. Brook: Precipitation in Metals, Special Report No. 3, Fulmer Research Institute, UK, 1963.
- [2] G. B. Brook, B. A. Hatt: The Mechanisms of Phase Transfer in Crystal Solids, Manchester, Institute of Metals, London, 33, 1969, 82.
- [3] S. Schumann, H. Friedrich, Magnesium Alloys 2003, Materials Science Forum, 2003, 51: 419–422.
- [4] L. Schlapbach, A. Züttel: Nature, 414, 6861 (2001) 353–358.
- [5] S. P. Ringer, G. R. Quan, T. Sakurai: J Mater Sci Eng A, 250 (1998) 120–126.
- [6] A. Somoza, A. Dupasquier, I. J. Polmear, P. Folegati, R. Ferragut: Phys Rev B, 61 (2000) 14454-14463.
- [7] S. C. Wang, M. J. Starink: Acta Materialia, 2007, 55:933–941
- [8] H. Perlitz, A. Westgren: Arkiv Kemi Mineral Geol B, 16 (1943) 1.
- [9] S. C. Wang, M. J. Starink: J Mater Sci Eng A, 386 (2004) 156–163.
- [10] F. Cuisiat, P. Duval, R. Graf: Scr Metall, 18 (1984) 1051–1056.
- [11] L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, 518 (1976).
- [12] C. Wolverson: Acta Mater, 49 (2001) 3129–3142.
- [13] T. V. Shchegoleva, N. N. Buinov: Soviet physics, crystallography, 12 (1967) 552–555.
- [14] H. Liang, T. Kraft, Y. A. Chang: J Mater Sci Eng A, 292 (2000) 96–103.
- [15] J. Yan, L. Chunzhi, Y. Minggao, J. C. L. Yan, Y. Minggao: J Mater Sci Lett, 9 (1990) 421–424.
- [16] R. K. W. Marceau, C. Qiu, S. P. Ringer, C. R. Hutchinson: J Mater Sci Eng A, 546 (2012) 153–161.
- [17] M. J. Starink: Int Mater Rev, 49 (2004) 191–226.
- [18] F. Lefebvre, S. C. Wang, M. J. Starink, I. Sinclair: Mater Sci Forum, 1555 (2002) 396–402.
- [19] S. C. Wang, F. Lefebvre, J. L. Yan, I. Sinclair, M. J. Starink: J Mater Sci Eng A, 431 (2006) 123–136.
- [20] H. Lu, P. Kadamkar, K. Nakazawa, T. Ando, C. A. Blue: Metall Mater Trans A, 38 (2007) 2379–2388.
- [21] S. C. Wang, M. J. Starink, N. Gao: Scr Mater, 54 (2006) 287–291.
- [22] N. Chobaut, D. Carron, J. M. Drezet: J Alloys Compd, 654 (2016) 56–62.
- [23] N. Khan, M. J. Starink: Mater Sci Forum, 277 (2006) 519–521.
- [24] H. E. Kissinger: Analytical Chemistry, 29 (1957) 1702–1706.
- [25] J. L. Yan: Strength Modelling of Al-Cu-Mg Type Alloys, PhD Thesis. University of Southampton; 2006. https://eprints.soton.ac.uk/68691/1/Jialin_Yan_PhD_thesis.pdf
- [26] J. A. Augis, J. E. Bennett: J Therm Anal Calorim, 13 (1978) 283–292.
- [27] I. Manna, S. K. Pabi, W. Gust: Int Mater Rev, 46 (2001) 53–91.
- [28] S. C. Wang, M. J. Starink: Int Mater Rev, 50 (2005) 193–215.
- [29] D. G. Eskin: Mater Sci Forum, 396, (2002) 917–922.



Creative Commons License

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.

Name and formula

Reference code: 01-089-5003
Compound name: Magnesium
ICSD name: Magnesium
Empirical formula: Mg
Chemical formula: Mg

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63/mmc
Space group number: 194

a (?): 3.2088
b (?): 3.2088
c (?): 5.2099
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 1.74
Volume of cell (10⁶ pm³): 46.46
Z: 2.00

RIR: 3.85

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 076259
Creation Date: 01-01-1970
Modification Date: 01-01-1970
ICSD Collection Code: 076259
Calculated Pattern Original Remarks: REM 5.2025
Calculated Pattern Original Remarks: REM 5.2001
Calculated Pattern Original Remarks: REM M Cell with .46% Ag: 3.2061, 5.2056, with 1.87% Al: 3.20. Test from ICSD: No R value given. Calculated Pattern Original Remarks: REM M Cell with .55% Sn: 3.2090, 5.2115 (alloys all at RT). Temperature of Data Collection: REM TEM 25 C. Test from ICSD: At least one TF missing. Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 35-821. Calculated Pattern Original Remarks: REM M Cell at 283 K: 3.2082, 5.2091, at 433 K: 3.2212, 5.230. Calculated Pattern Original Remarks: REM M Cell at 583.5 K: 3.2343, 5.2529, at 779.8 K: 3.2551, 5. Calculated Pattern Original Remarks: REM M Cell at 870 K: 3.2665, 5.3067; cell with .18% Ag: 3.20. Effect of temperature on the lattice parameters of magnesium alloys. c (P63/MMC). N.

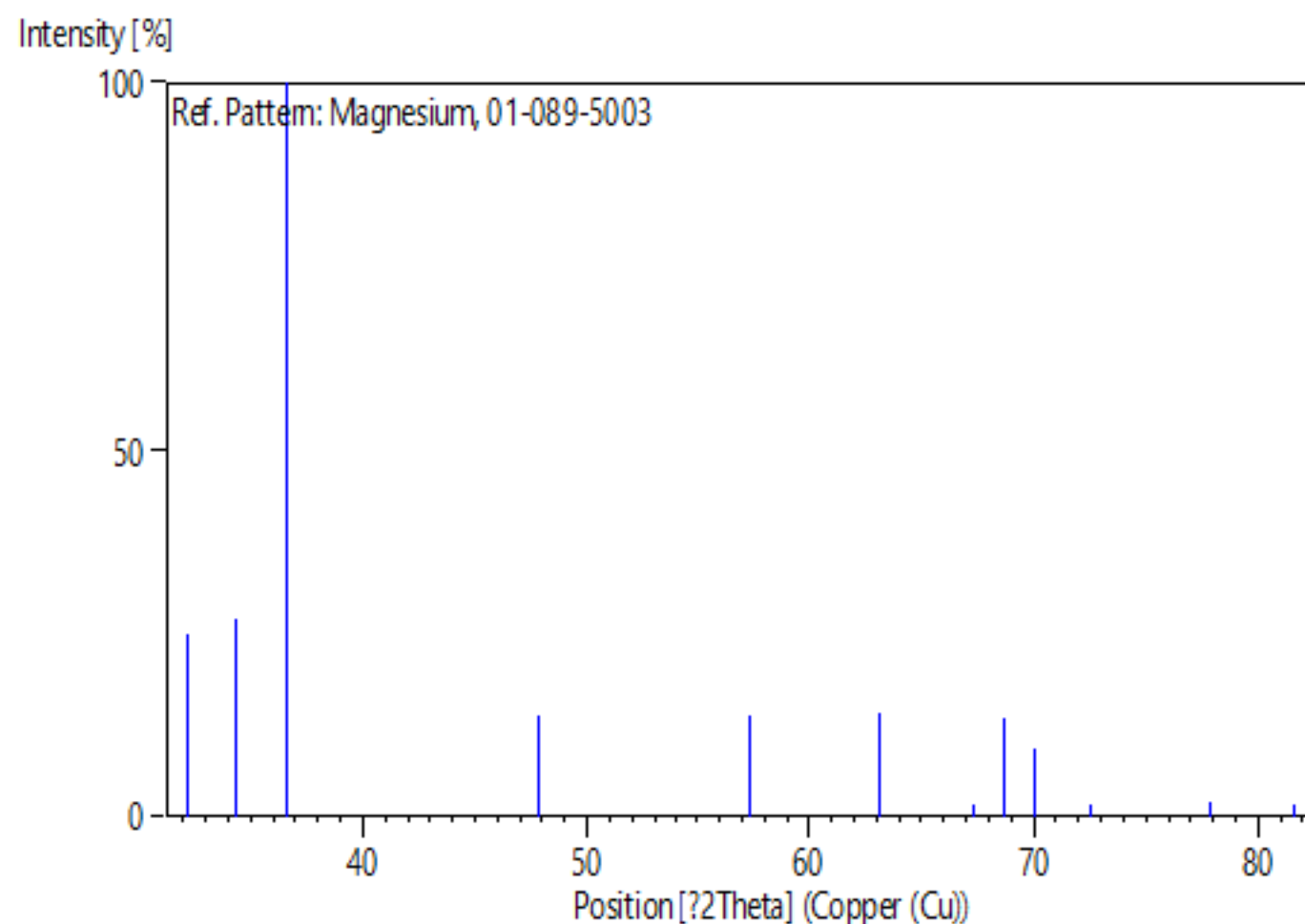
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Busk, R.S., *J. Met.*, **4**, 207,)1952(

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.77890	32.186	24.9
2	0	0	2	2.60495	34.400	27.0
3	1	0	1	2.45192	36.620	100.0
4	1	0	2	1.90050	47.822	13.6
5	1	1	0	1.60440	57.386	13.7
6	1	0	3	1.47271	63.074	14.1
7	2	0	0	1.38945	67.338	1.8
8	1	1	2	1.36608	68.649	13.4
9	2	0	1	1.34253	70.027	9.2
10	0	0	4	1.30247	72.515	1.8
11	2	0	2	1.22596	77.853	2.0
12	1	0	4	1.17936	81.559	1.7

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-085-1327

Mineral name: Aluminum
Compound name: Aluminum
ICSD name: Aluminum

Empirical formula: Al
Chemical formula: Al

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (?): 4,0494
b (?): 4,0494
c (?): 4,0494
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 2,70
Measured density (g/cm³): 2,69
Volume of cell (10⁶ pm³): 66,40
Z: 4,00

RIR: 4,10

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Mineral

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 064700
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 064700
Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 00-004-0787
Test from ICSD: No R value given
Test from ICSD: At least one TF missing
Additional Patterns: See PDF 00-004-0787, 01-089-2769, 01-089-2837, 01-089-3657, 03-065-2869 and 01-089-4037. Standard X-ray diffraction powder patterns
Cell from \ITResearch (London)\RG, \BF6\RG 23-24 (1953): 4.0493(5) at 298 K, *Z. Phys. Chem*
(B)\RG, \BF34\RG 402-403 (1936): 4.04961(2). a (FM3-M). N.

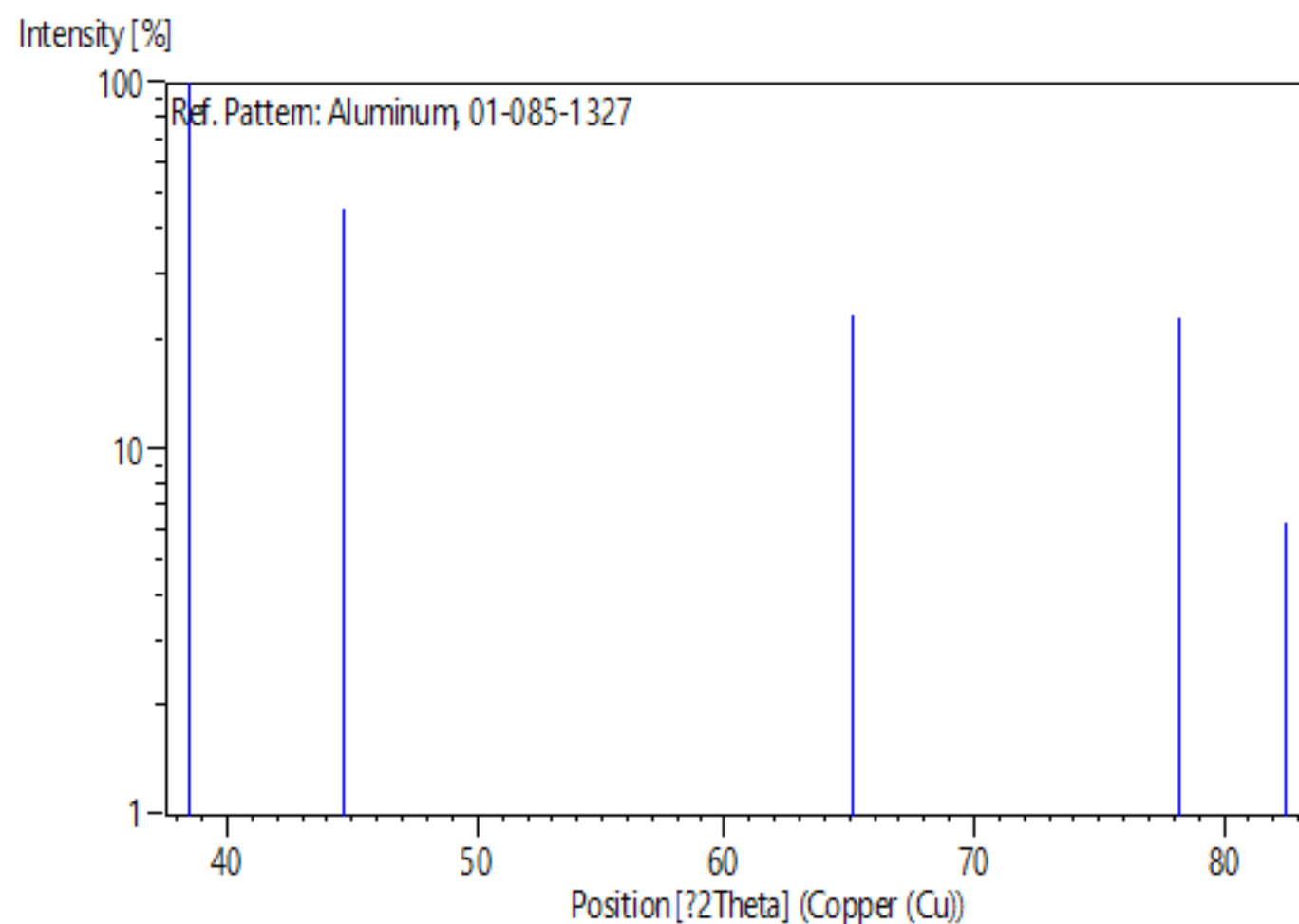
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: *Swanson, H.E., Tatge, E., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 359, 1, (1953)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2,33792	38,475	100,0
2	2	0	0	2,02470	44,723	45,5
3	2	2	0	1,43168	65,101	23,3
4	3	1	1	1,22094	78,234	22,8
5	2	2	2	1,16896	82,441	6,3

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-073-1148

Compound name: Aluminum Magnesium
Common name: Aluminium magnesium
ICSD name: Aluminum Magnesium

Empirical formula: $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$
Chemical formula: $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: I-43m
Space group number: 217

a (?): 10.5438
b (?): 10.5438
c (?): 10.5438
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 2.09
Volume of cell (10⁶ pm³): 1172.17
Z: 2.00

RIR: 2.41

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 023607
Creation Date: 01-01-1970
Modification Date: 01-01-1970
ICSD Collection Code: 023607
Temperature Factor: ITF. Neutronenbeugungsuntersuchung der Atomverteilung von Mg₁₇Al₁₂. g2 c a (I4-3M). N12017.

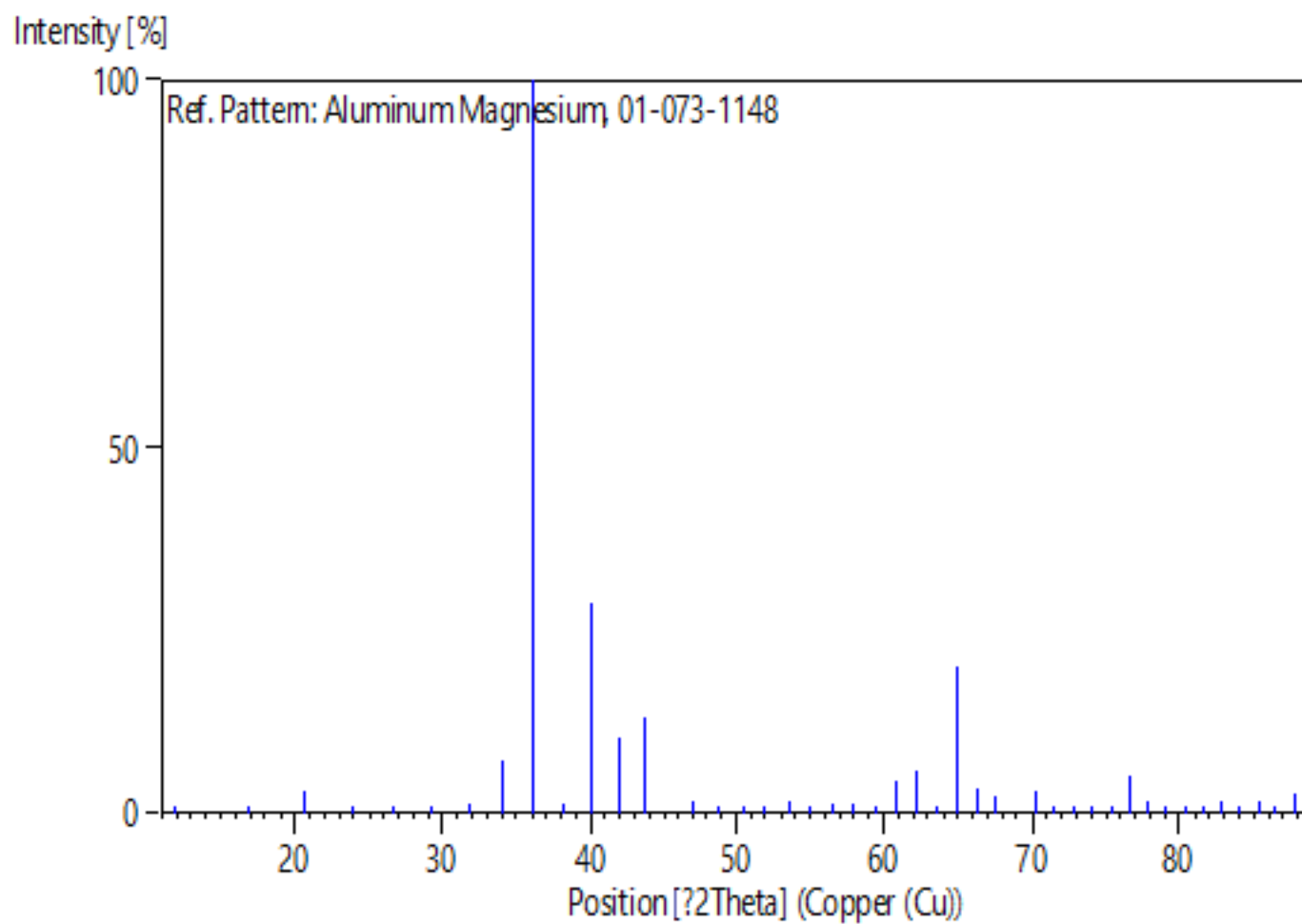
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++,)1997(*
Structure: Schobinger-Papamantellos, P., Fischer, P., *Naturwissenschaften*, **57**, 128,)1970(

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	7.45559	11.861	0.9
2	2	0	0	5.27190	16.804	0.3
3	2	1	1	4.30449	20.618	3.0
4	2	2	0	3.72780	23.851	1.1
5	3	1	0	3.33424	26.715	0.4
6	2	2	2	3.04373	29.319	0.3
7	3	2	1	2.81795	31.728	1.4
8	4	0	0	2.63595	33.983	7.3
9	4	1	1	2.48520	36.113	100.0
10	4	2	0	2.35767	38.140	1.2
11	3	3	2	2.24795	40.079	28.6
12	4	2	2	2.15224	41.943	10.2
13	5	1	0	2.06781	43.742	12.9
14	5	2	1	1.92503	47.175	1.8
15	4	4	0	1.86390	48.821	0.4
16	4	3	3	1.80825	50.427	0.9
17	4	4	2	1.75730	51.996	1.0
18	6	1	1	1.71043	53.533	1.8
19	6	2	0	1.66712	55.039	0.2
20	5	4	1	1.62694	56.519	1.2
21	6	2	2	1.58954	57.973	1.3
22	6	3	1	1.55460	59.405	0.2
23	4	4	4	1.52187	60.816	4.3
24	5	5	0	1.49112	62.208	5.8
25	6	4	0	1.46216	63.582	0.1
26	7	2	1	1.43483	64.940	19.9
27	6	4	2	1.40897	66.283	3.3
28	7	3	0	1.38447	67.612	2.2
29	6	5	1	1.33906	70.235	3.0
30	8	0	0	1.31798	71.529	0.1
31	8	1	1	1.29785	72.814	1.0
32	8	2	0	1.27862	74.091	1.0
33	6	5	3	1.26023	75.358	0.9
34	6	6	0	1.24260	76.619	5.0
35	7	4	3	1.22569	77.874	1.5
36	6	6	2	1.20946	79.121	0.2
37	7	5	2	1.19385	80.365	0.6
38	8	4	0	1.17883	81.604	0.1
39	8	3	3	1.16437	82.838	1.7
40	8	4	2	1.15042	84.070	0.5
41	7	6	1	1.13697	85.298	1.7
42	6	6	4	1.12397	86.524	0.8
43	7	5	4	1.11141	87.749	2.8

Stick Pattern



الملخص

الهدف من هذه الدراسة تأثير درجة الحرارة لتشكل وانحلال الطور المترسب $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ في سبيكة المغنيسيوم AZ91 باستخدام حيود الاشعة السينية، المجهر الضوئي والمجهر الالكتروني الماسح المزود ب EDS ، جهاز التمدد الحراري، جهاز قياس صلادة فيكارز والمسعر الحراري التفاضلي باستخدامه تم معالجة العينات من درجة حرارة الغرفة الى 400 درجة مئوية بمعدلات تسخين مختلفة وباستخدام عدة طرق ابرزها: Ozawa, Boswell, Kissinger, Mahadevan, Augis and Bennett وتم حساب متوسط طاقة التنشيط انطلاقا من معادلة Johnson–Mehl Avrami وذلك بثبوت وعدم ثبوت درجة الحرارة للحالتي تشكل وانحلال الطور المترسب، كما تم قياس عامل التردد K_0 قدرت قيمة معامل افرامي n والمعامل m و 3 و 2.79 على التوالي، وهو ما يبين ان آلية النمو الحبيبي عند تشكل الطور $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ هي تفاعل مابين السطوح في ثلاثة أبعاد مع بقاء عدد نويات التفاعل ثابتة. اما في حالة الانحلال فقدرت ب 1.152 و 0.993 على الترتيب.

كما تمت دراسة تأثير إضافة المغنيسيوم على البنية المجهرية، الخواص الميكانيكية وحركية الترسب أثناء المعالجة الحرارية للسبيكة Al–3.3 wt.% Cu حيث تم فحص التركيبات والبنية المجهرية بواسطة حيود الأشعة السينية، المسعر الحراري التفاضلي (DSC) والميكروسكوب الإلكتروني (SEM) المزود بمطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS). حيث أظهرت النتائج أن المغنيسيوم في سبيكة Al–Cu قد ترسب بشكل أساسي إلى حدود الحبيبات أثناء عملية التحول وشكل مركباً معدنياً ثلاثي Al_2CuMg وانخفض معدل تفاعل الترسيب المتقطع مع زيادة تركيز المغنيسيوم.

كلمات مفتاحية: سبائك المغنيسيوم، سبائك الألمنيوم، الترسبات، طاقة النشيط، معامل افرامي، جهاز حيود الاشعة السينية، المسعر الحراري التفاضلي.

abstract

This study investigated the effect of aging on the precipitation and kinetics of formation and dissolution of composition and dissolution second phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ in AZ91 magnesium alloy (Mg-9 wt% Al-1 wt% Zn), using X-ray diffraction, optical microscopy, dilatometry, microhardness measurements, scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and differential scanning calorimetric analysis (DSC). With the last instrument, the all samples were heated from room temperature to 400 °C, at heating rates of 10–30 °C/min. The results were supplemented by measuring the average of activation energies, using isothermal treatments by Johnson–Mehl Avrami methods and by non-isothermal treatments using Ozawa, Boswell, Kissinger, Mahadevan, Augis and Bennett methods, were around 67.18 and 62.02 kJ/mol in formation case, 116.78 and 129.69 kJ/mol in dissolution.

The frequency factor k_0 calculated by the isothermal treatment is equal to $1.24 \cdot 10^9$ and $2.4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

In non-isothermal treatment, the numerical factor m and the Avrami parameter n is estimated to be approximately equal to 3 and 2.79 respectively.

This value corresponding that the bulk nucleation with a constant number of nuclei was dominant in three-dimensional (polyhedron) controlled by interface reaction The effect of additional Mg on the microstructure, mechanical properties, and transformation kinetics during aging in Al–3.3 wt.% Cu alloy was studied. The compositions and microstructure were examined by X-ray diffraction, Differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show that the Mg in the Al–Cu alloy mainly precipitated to the grain boundaries during the process of transformation and formed a ternary Al_2CuMg metallic compound and the rate of discontinuous precipitation reaction decreases with increasing concentration of Mg. The activation energy of crystallization was evaluated by applying the Kissinger equation.

Keywords: magnesium alloy, aluminum alloy, precipitation, Activation Energy, Avrami parameter, X-ray Diffraction, differential scanning calorimetric analysis (DSC).

الملخص

الهدف من هذه الدراسة تأثير درجة الحرارة لتشكل وانحلال الطور المترسب $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ في سبيكة المغنيسيوم AZ91 باستخدام حيود الأشعة السينية، المجهر الضوئي والمجهر الإلكتروني الماسح المزود بـ EDS، جهاز التمدد الحراري، جهاز قياس صلادة فيكارز والمسر الحراري التفاضلي باستخدامه تم معالجة العينات من درجة حرارة الغرفة الى 400 درجة مئوية بمعدلات تسخين مختلفة وباستخدام عدة طرق ابرزها: Augis and Bennett و Ozawa, Boswell, Kissinger, Mahadevan تم حساب متوسط طاقة التنشيط انطلاقاً من معادلة Johnson–Mehl Avrami وذلك بثبوت وعدم ثبوت درجة الحرارة للحالتي تشكل وانحلال الطور المترسب، كما تم قياس عامل التردد K_0 قدرت قيمة معامل افرامي n والمعامل m و 3 و 2.79 على التوالي، وهو ما يبين ان آلية النمو الحبيبي عند تشكل الطور $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ هي تفاعل مابين السطوح في ثلاثة أبعاد مع بقاء عدد نويات التفاعل ثابتة. اما في حالة الانحلال فقدرت ب 1.152 و 0.993 على الترتيب.

كما تمت دراسة تأثير إضافة المغنيسيوم على البنية المجهرية، الخواص الميكانيكية وحركية الترسيب أثناء المعالجة الحرارية للسبيكة Al-3.3 wt.% Cu حيث تم فحص التركيبات والبنية المجهرية بواسطة حيود الأشعة السينية، المسعر الحراري التفاضلي (DSC) والميكروسكوب الإلكتروني (SEM) المزود بمطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS). حيث أظهرت النتائج أن المغنيسيوم في سبيكة Al-Cu قد ترسب بشكل أساسي إلى حدود الحبيبات أثناء عملية التحول وشكل مركباً معدنيًا ثلاثي Al_2CuMg وانخفض معدل تفاعل الترسيب المنقطع مع زيادة تركيز المغنيسيوم.

كلمات مفتاحية: سبائك المغنيسيوم، سبائك الألمنيوم، الترسيبات، طاقة التنشيط، معامل افرامي، جهاز حيود الأشعة السينية، المسعر الحراري التفاضلي.

abstract

This study investigated the effect of aging on the precipitation and kinetics of formation and dissolution of composition and dissolution second phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ in AZ91 magnesium alloy (Mg-9 wt% Al-1 wt% Zn), using X-ray diffraction, optical microscopy, dilatometry, microhardness measurements, scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and differential scanning calorimetric analysis (DSC). With the last instrument, the all samples were heated from room temperature to 400 °C, at heating rates of 10–30 °C/min. The results were supplemented by measuring the average of activation energies, using isothermal treatments by Johnson–Mehl Avrami methods and by non-isothermal treatments using Ozawa, Boswell, Kissinger, Mahadevan, Augis and Bennett methods, were around 67.18 and 62.02 kJ/mol in formation case, 116.78 and 129.69 kJ/mol in dissolution.

The frequency factor k_0 calculated by the isothermal treatment is equal to $1.24 \cdot 10^9$ and $2.4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

In non-isothermal treatment, the numerical factor m and the Avrami parameter n is estimated to be approximately equal to 3 and 2.79 respectively.

This value corresponding that the bulk nucleation with a constant number of nuclei was dominant in three-dimensional (polyhedron) controlled by interface reaction The effect of additional Mg on the microstructure, mechanical properties, and transformation kinetics during aging in Al–3.3 wt.% Cu alloy was studied. The compositions and microstructure were examined by X-ray diffraction, Differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show that the Mg in the Al–Cu alloy mainly precipitated to the grain boundaries during the process of transformation and formed a ternary Al_2CuMg metallic compound and the rate of discontinuous precipitation reaction decreases with increasing concentration of Mg. The activation energy of crystallization was evaluated by applying the Kissinger equation.

Keywords: magnesium alloy, aluminum alloy, precipitation, Activation Energy, Avrami parameter, X-ray Diffraction, differential scanning calorimetric analysis (DSC).