دراسة تحليلية بطرائق حيود الأشعة السينية وفحص الصلادة لسبيكة رصاص - قصدير

علي حسين عبد الرزاق

قسم الفيزياء، كلية التربية ابن الهيثم، جامعة بغداد. بغداد – العراق.

الخلاصة

تم دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لسبيكة رصاص - قصدير باستخدام طرائق حيود الأشـعة السينية والصلادة على التعاقب. هيئت ثلاث عينات الأولى قياسية من سبيكة اللحام رصـاص – قصـدير، والثانية من مصبوبة معادة للسبيكة ، والثالثة محضرة من وضع مسحوق المصبوبة المعادة في كبسولة من الكوارتز ومعاملتها عند درجة حرارة $800^{o}C$ لمدة ثلاث ساعات. بينت أطياف حيـود الأشـعة السـينية للمصبوبة المعادة والسبيكة المحضرة ظهور طور مستقر لاوكسيد القصدير SnO في حين يظهـر طـور القصدير Sn بتوجيهات تفضيلية(Texture) مسوقة بتأثير المسلك التكنولوجي للتحضير. لوحظ أيضـا إن المقاس الحبيبي لطوري الرصاص والقصدير متقارب في حين يقل المقاس الحبيبي لطور اوكسيد القصدير إلى النصف عن الرصاص والقصدير بسبب يعود إلى خلل تركيبي في طـور SnO. أظهـرت فحـوص الصلادة للعينات الثلاثة زيادة في المقاومة الميكانيكية نتيجة لتواجد طور اوكسيد القصدير الذي يعمل بمثابة تقوية ميكانيكية بالتشتت (Dispersion strengthening).

ANALYTICAL STUDY USING X-RAY DIFFRACTION METHODS AND HARDNESS TEST FOR LEAD-TIN ALLOY

ؤ

Department of Physics, College of Education ibn Al haytham, University of Baghdad. Baghdad – Iraq.

Abstract

Structural and mechanical properties for lead-tin alloy have been studied by employing the X-Ray diffraction methods and Vickers microhardness test. Three samples were obtained, the first standard lead- tin sample, the second form recyleled ingot of the alloy and the third prepared from the powder of recyeled ingot that was vacuum capsuled and treated at 800 ^{o}C for 3 hours.The X-Ray diffraction spectra of both recycled ingot and prepared alloy showed the appearance of a new stable phase of tin oxide (SnO) with the tin (Sn) phase appear in preferred orientation dictated by the technical route of preparation. Furthermore the grain size of lead and tin phases were nearly identical though in the tin oxide phase, the grain size decreases to half of that to lead and tin due to the defective nature of the SnO phase. Microhardness test on the three samples reveal an increase in the mechanical strength as a result of the presence of tin oxide phase that acts as a mechanical strengthener via dispersion strengthening.

المقدمة

يعد موضوع إعادة تـدوير السـبائك المصـبوبة مـن المواضيع المعقدة بسبب وجود العديد من المتغيرات الضمنية

للعمليات وعلى الأخص طبيعة المواد الأولية ومـدى التـأثر بظروف الأكسدة بدرجات الحـرارة العاليـة فـي العمليـات المصاحبة للصب والصـهر. تعتبـر الـدوائر الإلكترونيـة البطاريات المستهلكة للسيارات من المصادر المهمة للقصدير والرصاص وقد توصلت إحدى الدراسات إلى إثبـات قابليـة أكسدة القصدير أثناء عملية الصهر والصب لمخلفات بطاريات السيارات المستهلكة [1]. من التطبيقات الصناعية للرصاص والقصدير إضافتهما إلى مسـاحيق المعـادن كمـواد مقللـة للاحتكاك عن طريق مسلك ميتالوروجيا المساحيق بواسـطة التلبيد (Sintering) عند درجة حـرارة ,900°C, 850°C 800°C وزمن محدد يبدأ من ٢٠ إلى ٥٠ دقيقة وبتغير نسب الرصاص والقصدير [2].

ركز العمل على دراسة الخصائص التركيبية والميكانيكية لسبيكة رصاص – قصدير الناتجـة مـن صـب المخلفـات الصناعية لهذه السبيكة وكذلك مدى تأثير المعاملة الحراريـة في ظرف معين (درجة حرارة و زمن) على هذه الخصائص لغرض تحديد مواصفات هـذه المخلفـات للاسـتخدام فـي التطبيقات الصناعية الأخرى.

العملي

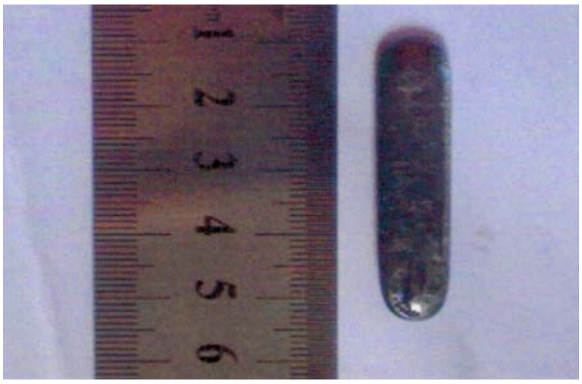
تحضير العينات

يوضح (الشكل ١) صورة عينة قياسية من سبيكة لحـام رصاص - قصدير بنقاوة ٩٩.٩% من شركة Cynil بولندا، ذات كثافة gm/cm^3 9.32 واجهاد شـد فـي حالـة البثـق (Extruded) مقداره MPa 47 في حين قيسـت صـلادتها ضمن هذا العمل. هيئت عينة ثانية من مصبوبة معادة لسبيكة اللحام رصاص – قصدير من السوق المحلي وكما موضح في (الشكل ٢)، طحنت المصبوبة المعـادة باسـتخدام طاحونـة مختبرية وغربل المسحوق إلى مقاس حبيبي اقل من 75μm باستخدام غربال ذي فتحات قطرها 75μm.

وضع المسحوق في كبسولة من الكوارتز وفرغـت ثـم أدخلت إلى فرن نوع Naber ورفعت درجة الحـرارة إلـى 800°C واستمر التسخين لمدة ثلاث ساعات ثم تركت العينـة لتبرد ببطء داخل الفرن. (الشكل 3) يوضح صورة السـبيكة (Ingot) بعد إخراجها من الكبسولة والذي يوضح بان شـكل السبيكة متجانس وصقيل السطح وهو مؤشر علـى الأختيـار المناسب للمتغيرات (المقاس الحبيبي للمسحوق، درجة حرارة الفرن، المعدل الزمني للتبريد). أخذت بـرادة مـن السـبيكة الناتجة وغربلت إلى مقاس حبيبي اقـل مـن 75μm بـنفس الطريقة السابقة للحصول على العينة الثالثة لغرض الفحـص والتقييم.

الشكل ١: صورة العينة القياسية من سبيكة ألحام رصاص - قصدير

الشكل ٢: صورة المصبوبة المعادة من سبيكة ألحام رصاص- قصدير



الشكل ٣: صورة السبيكة (Ingot) بعد المعاملة الحرارية

فحص XRD

فحصت العينات الثلاثة بجهاز حيـود الأشـعة السـينية للمسحوق من نـوع Shimadzu 6000 باسـتخدام حزمـة أحادية اللون من طيف النحاس ذات الطول الموجي 0.15406 nm عند التشغيل بفولتية 40KV وتيـار 30mA وسـرعة المسح 0.02 deg./s وضمن المدى الزاوي $2\theta=20^o-80^o$.

فحص الصلادة

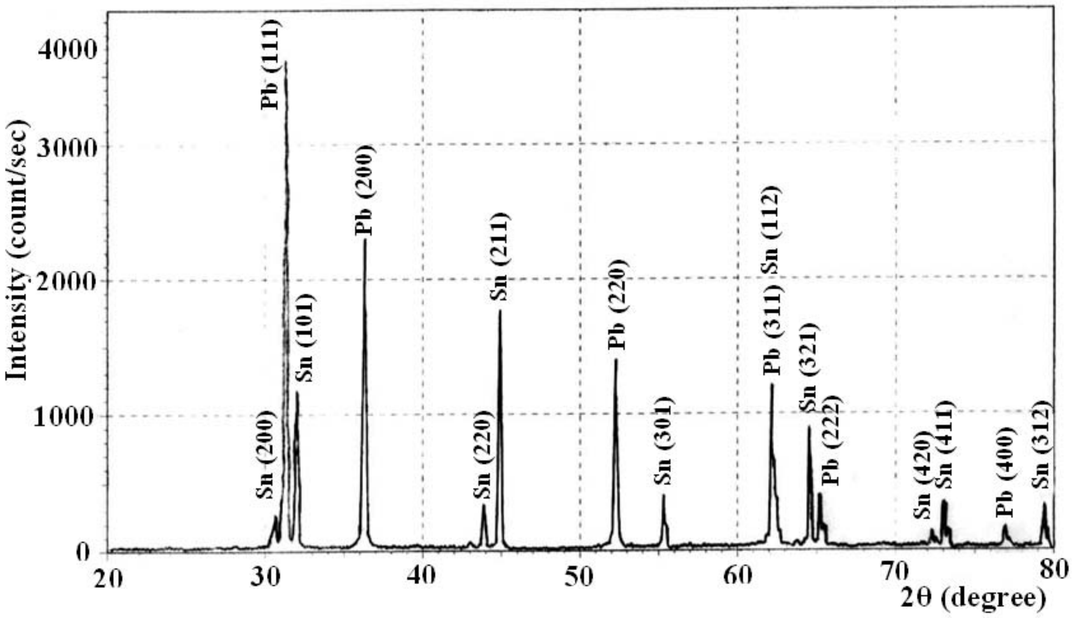
فحصت صلادة العينات الثلاثة بدلالة الصلادة الدقيقـة لفيكرز HV (Vickers hardness) بتسليط حمـل 4 mN

لمدة 20 ثانية ومغرز هرمي ماسي مربـع القاعـدة. قيسـت أقطار (Diagonals) الأثر بواسطة المجهر البصري العاكس (Reflection optical microscope) مـــــن شركة Nikon, Japan.

النتائج والمناقشة

١- تحليل أطياف حيود الأشعة السينية

يبين الشكل ٤ طيف حيود المسـحوق للعينـة القياسـية (رصاص – قصدير) في الطور اليوتكتيكي لدى تقيـيم قمـم الطيف بالاستعانة بالبيانات المدرجة في الجـدول ١ وملفـات الحيود 4-0686 للرصاص و 4-0673 للقصدير. وتدل حـدة قمم الحيود على تركيب متجانس ومنتظم لكل من الرصـاص والقصدير.



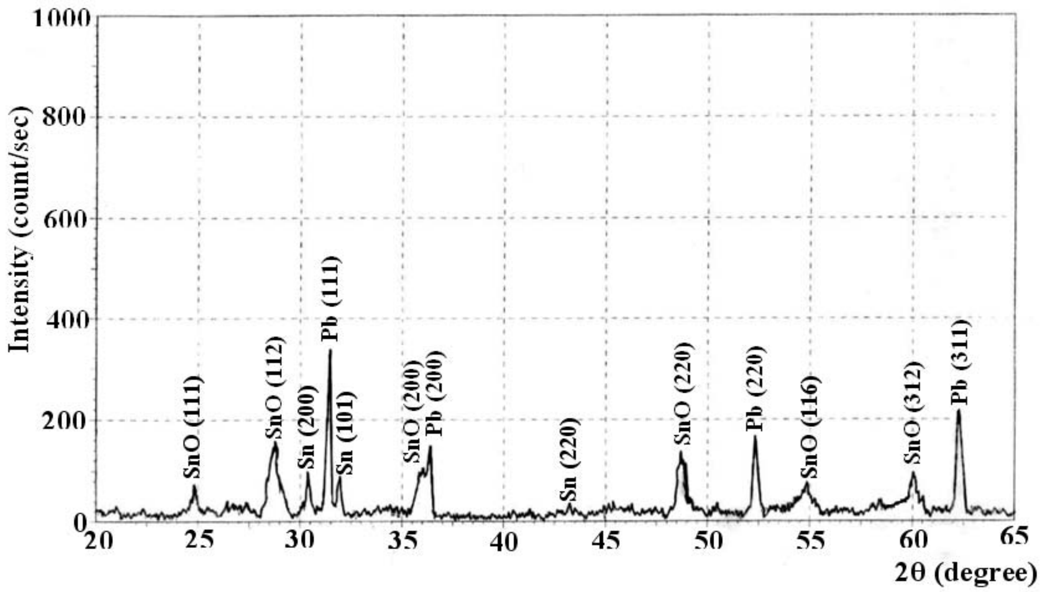
الشكل ٤: طيف حيود المسحوق للمركب اليوتكتيكي (Pb-Sn) (العينة القياسية)

الجدول ١: قيم زوايا براك، فسحة المستويات، الشدة النسبية، المتكاملة وعرض النصف عند منتصف الشدة للعينة القياسية Pb-Sn

الشدة المتكاملة (Counts)	الشدة (Counts)	FWHM (deg.)	I / I_O الشدة النسبية	معاملات ميلر(hkl)	الطور	d (nm)	2θ (deg.)	ت
589	98	0.1892	7	(200)	Sn	0.291	30.7	١
8106	1482	0.196	100	(111)	Pb	0.285	31.3	٢
2256	466	0.1749	31	(101)	Sn	0.279	32.1	٣
5610	914	0.2126	62	(200)	Pb	0.247	36.3	٤
646	141	0.1674	10	(220)	Sn	0.206	43.9	٥
3335	769	0.1607	52	(211)	Sn	0.202	45.0	٦
3237	631	0.1785	43	(220)	Pb	0.175	52.3	٧
800	175	0.1659	12	(301)	Sn	0.166	55.4	٨
2886	589	0.1784	40	(311)	Pb	0.149	62.2	٩
616	159	0.1523	11	(112)	Sn	0.148	62.6	١٠
1651	401	0.1542	27	(321)	Sn	0.144	64.6	١١
893	187	0.1658	13	(222)	Pb	0.143	65.4	١٢
202	47	0.152	3	(420)	Sn	0.130	72.5	١٣
654	160	0.1562	11	(411)	Sn	0.129	73.2	١٤
466	81	0.1772	5	(400)	Pb	0.124	77.1	١٥
644	149	0.1603	10	(312)	Sn	0.120	79.6	١٦

يبين الشكل ٥ طيف حيود المسحوق للمصـبوبة المعادة مقرونا بالبيانات المدرجة في جدول ٢ إمكانية تشخيص طور جديد مستقر هو اوكسيد القصدير SnO بالاستعانة بملف الحيود 111-13 لـ SnO بالإضـافة

إلى طوري الرصاص والقصدير المشخصان في الشكل ٢. يفسر ظهور طور اوكسيد القصدير علـى قابليـة عنصر القصدير على الأكسدة بفعل درجات الحـرارة المسلطة خلال عملية إعادة الصهر والصب للمخلفات.

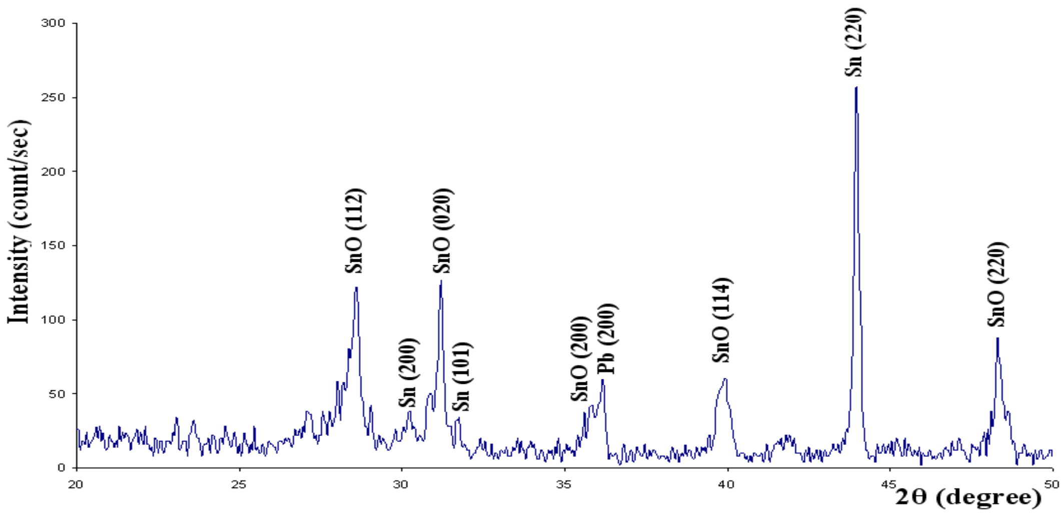


الشكل ٥: طيف حيود المسحوق للمركب الثلاثي (Pb, Sn, SnO) للمصبوبة المعادة

الجدول ٢: قيم زوايا براك، فسحة المستويات، الشدة النسبية، المتكاملة وعرض النصف عند منتصف الشدة للمصبوبة المعادة.

ت	2θ (deg.)	d (nm)	الطور	معاملات ميلر(hkl)	I / I_O الشدة النسبية	FWHM (deg.)	الشدة (Counts)	الشدة المتكاملة (Counts)
١	24.8	0.358	SnO	(111)	16	0.225	20	98
٢	28.7	0.311	SnO	(112)	44	0.3969	54	353
٣	30.4	0.294	Sn	(200)	٥٠	0.2	٥5	٢77
٤	31.4	0.285	Pb	(111)	100	0.2067	124	539
٥	32.0	0.280	Sn	(101)	27	0.1975	33	160
٦	36.0	0.249	SnO	(200)	30	0.1749	37	202
٧	36.3	0.247	Pb	(200)	46	0.25	57	365
٨	43.٦	0.207	Sn	(220)	07	0.1154	35	٩5
٩	48.7	0.187	SnO	(220)	36	0.3736	45	356
١٠	52.3	0.175	Pb	(220)	61	0.2094	76	277
١١	55.0	0.167	SnO	(116)	10	0.18	13	42
١٢	60.1	0.154	SnO	(312)	24	0.2688	30	191
١٣	62.3	0.149	Pb	(311)	81	0.1997	101	448

يبين (الشكل ٦) طيف حيود المسحوق للسبيكة المحضرة في هذا العمل مقرونا بالبيانات المدرجة في جدول ٣، حيـث يظهر بوضوح إعادة لتنظيم حبيبات القصدير في توجيهـات تفضيلية (Preferred orientation) بالمقارنة مع المصبوبة المعادة (شكل ٣) بسبب المعاملة الحرارية . وتعـزى الشـدة العالية للقمة عند الموقع $2\theta=44.0^o$ إلـى تجمـع حبيبـات القصدير في مستوى تفضيلي بالاتجاه [110].



الشكل ٦: طيف حيود المسحوق للمركب الثلاثي (Pb, Sn, SnO) (للسبيكة المحضرة)

الجدول ٣: قيم زوايا براك، فسحة المستويات، الشدة النسبية، المتكاملة وعرض النصف عند منتصف الشدة للعينة المعادة و المعاملة حراريا.

ت	2θ (deg.)	d (nm)	الطور	معاملات ميلر(hkl)	I/I_O الشدة النسبية	FWHM (deg.)	الشدة (Counts)	الشدة المتكاملة (Counts)
١	28.6	0.312	SnO	(112)	34	0.3285	67	364
٢	30.9	0.289	Sn	(200)	12	0.2269	23	124
٣	31.2	0.286	SnO	(020)	36	0.1869	71	268
٤	٣٢	٠.٢٧٨	Sn	(101)	١٠	٠.١٥٤	٢٥	٦٢
٥	35.8	0.250	SnO	(200)	14	0.169	27	91
٦	36.1	0.248	Pb	(200)	18	0.2654	35	181
٧	39.9	0.226	SnO	(114)	18	0.25	36	171
٨	44.0	0.206	Sn	(220)	100	0.1603	200	690
٩	48.3	0.188	SnO	(220)	30	0.169	59	259

٢- التحليل الكمي للأطوار

تم حساب النسب الوزنية للأطوار[3] بالاستعانة بقيم الشدة والشدة المتكاملة من الجداول ١ و ٢ وحسب المعادلة الآتية :-

$$C_X = \frac{I_X}{(I_X + I_Y + I_Z)} \quad ....(1)$$

حيث C_X النسبة المئوية الوزنية للطور X.

I_X شدة الأشعة السينية المحادة من الطور X (طور الرصاص Pb مثلا).

I_Y شدة ألأشعة السينية المحادة من الطور Y(طور القصدير Sn مثلا).

I_Z شدة ألأشعة السينية المحادة من الطور Z(طور اوكسيد القصدير SnO مثلا).

النتائج مبينة بموجب (الجدول ٤).

الجدول ٤: النسب المئوية الوزنية للأطوار مع الانحراف المعياري

العينة	الطور	النسبة الوزنية للطور (باستخدام الشدة) (wt%)	النسبة الوزنية للطور (باستخدام مخطط الطور)(wt%)	ألانحراف المعياري (σ)
القياسية	Pb	65.8	63.6	3.543
	Sn	34.2	36.4	3.543
المصبوبة المعادة	Pb	61.5		5.515
	Sn	18.3		0.092
	SnO	20.2		5.424

يتضح من الجدول ٤ إن النسب المئوية الوزنية المحسوبة للعينة القياسية تقع ضمن منطقـة اليوتكتيـك لنظـام Pb-Sn وضمن الأنحرف المعياري. في حين عينة المصبوبة المعـادة تزداد فيها نسبة اوكسيد القصدير SnO على حسـاب نسـبة القصدير مع نقصان طفيف في نسبة الرصاص وربما يكـون بسبب أكسدة جزء صغير من الرصاص إلى اوكسيد الرصاص PbO والذي لايمكن كشفه بطيف الحيود لضألة كميته.

٣- التوجيه التفضيلي

يلاحظ من أطياف الحيود للعينات الثلاثة في الأشكال ٦، ٥، ٤ تباين في الشدة لانعكاسات طور القصـدير Sn وكمـا موضح في (الجدول ٥).

الجدول ٥: الشدات النسبية و المطبّعة (Normalized intensity) لطور القصدير في العينات القياسية، المصبوبة المعادة والسبيكة المحضرة.

معاملات ملير (hkl)	2θ(deg.)	d (nm)	الشدة النسبية من ملف الحيود 4-0673	الشدة المطبّعة (Normalized intensity) للعينة القياسية	الشدة المطبّعة (Normalized intensity) للمصبوبة المُعادة	الشدة المطبّعة (Normalized intensity) للسبيكة المُحضرة
(200)	30.7	0.291	1	0.3	1.5	0.36
(101)	32	0.280	0.9	1.4	0.8	0.36
(220)	44	0.206	0.34	0.42	0.1	1.6

يستخلص من الجدول ٥ بأنه على الرغم من تباين الشدة للحالات الأربعة وكذلك للانعكاسـات (200), (101), (220) إلا إن مجموع الشدات للانعكاسات الثلاثـة لهـذه الحـالات متقارب والذي يعني بان مجموع الحبيبات المسببة لانعكاسات طور القصدير هي تقريبا متساوية في الحالات المشار إليهـا في الجدول ٥ وهو مؤشر على ثبات نسبة طور القصدير في العينات الثلاثة، إلا إنها تكون بتوجيهات تفضيلية مختلفة تبعا لمسار تحضير العينة. إضافة إلى ذلك فـان القصـدير فـي السبيكة المحضرة يبين توجيه تفضيلي بالاتجاه [110] والذي قد يكون ناتج بسبب التشوه اللدن في البرادة المستحصلة مـن السبيكة، في حين يكون بالاتجاه [100] للمصـبوبة المعـادة (عدم وجود مؤثرات ميكانيكيـة) وبالاتجـاه [101] للعينـة القياسية حيث إن هذه العينة قد خضعت إلى إجهاد ميكـانيكي (تشوه لدن) خلال عملية التشكيل بالبثق (Extruded) كـون العينة القياسية صنعت على شكل سلك وكما هو موضح فـي (الشكل ١).

٤- المقاس الحبيبي

حسب المقاس الحبيبي للعينات من خـلال تحديـد قـيم عرض النصف عند منتصـف الشـدة FWHM للأشـكال الجانبية في اطياف الحيود وتصحيح العرض بسبب تراكـب overlapping العـرض جـراء الجهـاز Instrumental broadening مع العرض جراء المقاس على اعتبار الشكل الجانبي مزيج لدالتي كاوس Gauss ولورنتز Lorentz [٤] وحسب المعادلةالآتية:-

$$\beta_s = \left[\left(\beta_p^2 - \beta_i^2\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\beta_p - \beta_i\right) \right]^{\frac{1}{2}} ....(2)$$

حيث β_s العرض الصافي بسبب المقاس (Size)

β_p العرض الكلي للشكل الجانبي (Profile)

β_i العرض بسبب الجهاز (Instrument)

$\left(\beta_p^2 - \beta_i^2\right)^{\frac{1}{2}}$ تصحيح كاوس

$\left(\beta_p - \beta_i\right)$ تصحيح لورنتز

عينت قيمة β_i من خلال تسجيل طيـف الحيـود لعينـة مصدرية قياسية لمسحوق السليكون (SRM 64 DC) وتحديد عرض النصف عند منتصف الشدة للقمة عند زاويـة بـراك $2\theta=28.44^o$ وقد تم اختيار هذه الزاوية لقرب موقعهـا مـن مواقع الشدات قيد البحث لكل مـن القصـدير والارصـاص واوكسيد القصدير وكانت قيمتها (β_i=0.11 deg.).

استخدمت معادلة شيرر [4] لحساب المقاس الحبيبي للعينـات (وكما مدون في الجدول ٦) باستخدام المعادلة الآتية:-

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_S \cos\theta} ....(3)$$

$$K = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} = 0.94$$

حيث D المقاس الحبيبي

λ الطول الموجي للأشعة السينية

θ زاوية براك للقمة

الجدول ٦: المقاس الحبيبي للأطوار المشخصة في عينات البحث

العينة	الطور	D(nm)
القياسية	Pb	42.1
	Sn	53.5
المصبوبة المعادة	Pb	39.9
	Sn	41.1
	SnO	20.7
السبيكة المحضرة	Pb	44.1
	Sn	46.5
	SnO	24.9

يلاحظ من المقاس الحبيبي لطور الرصـاص Pb فـي العينات القياسية، المصبوبة والمحضرة بأنه متقـارب فـي الحالات الثلاثة وهو مؤشر على استقرارية جيدة لطـور Pb في الحقول والحدود الحبيبـة وعـدم تأثرهـا بالمعـاملات الميكانيكية (طحن) والحرارية (تلدين). في حين يتأثر بنقصان قليل المقاس الحبيبي لطور القصدير Sn في حالتي المصبوبة والمحضرة عن ما هو للعينة القياسية وضمن الخطأ التجريبي. ولكن يلاحظ جليا امتلاك اوكسيد القصدير SnO الناتج مـن جراء العمليات الحرارية مقاس حبيبي واطئ (يقدر بالنصف) بالمقارنة مع القصدير نفسه، والسـبب يعـود إلـى اتسـاع العشوائية في المناطق الحدودية على حساب الحقول البلوريـة لطور SnO مما يؤدي إلى هذا النقصان الواضح في المقـاس الحبيبي لحالتي المصبوبة المعادة والسبيكة المحضـرة وقـد يكون مؤشر على خلـل تركيبـي (Defective structure) لطور SnO.

٥- الصلادة الدقيقة

فحصت العينات الثلاثة بجهاز فحص الصـلادة الـدقيق مـ-------ن نـ-------وع فيكـ-------رز (Vickers microhardness test) من خلال قياس قطـر مسقط اثر الهرم في العينة بواسـطة المجهـر وباسـتخدام المعادلة الآتية[5, 6] :-

$$HV = \frac{2P.Sin(\frac{\theta}{2})}{D^2}$$

$$........(4) \quad HV = 1.854\frac{P}{D^2}$$

حيث

P = الحمل بوحدات الـكغم (Kg).

D = قطر الأثر الذي احدثه الهرم الماسي في العينة بوحدات المليمتر (mm).

θ= الزاوية بين كل سطحين متقابلين من اسطح الهرم الماسي = 136^o.

تم حساب صلادة فيكرز لكل عينة والمبينـة تفاصـيلها فـي (الجدول ٧).

الجدول ٧: صلادة فيكرز المقاسة

العينة	الصلادة (HV)
القياسية	5.86
المصبوبة المعادة	7.75
السبيكة المحضرة	8.75

يلاحظ من قيم الصلادة فـي الجـدول ٧ إن المصـبوبة المعادة تملك صلادة اكبر من العينة القياسية بسبب تكون طور اوكسيد القصدير (SnO) في العينة المصبوبة جراء عمليـات الصهر والصب المجراة في الهواء والذي يضفي هذه الصلادة الظاهرة. علاوة على ذلك فان الزيادة الإضافية في الصـلادة للعينة المعاملة حراريا في الفراغ متأتية مـن إعـادة توزيـع جزيئات اوكسيد القصدير الموجودة أصلا في السبيكة خـلال عملية التلبيد والتبريد البطيء.

الاستنتاجات

- أهلية عنصر القصدير على الأكسدة بفعل عملية إعـادة صهر المخلفات في سبيكة اللحام . في حين يظهر الرصـاص استقرار نسبي جيد للأكسدة .
- يتصف أوكسيد القصدير بمقاس حبيبي صغير بالمقارنـة مع القصدير والرصاص.
- يصاحب تكون طور اوكسيد القصـدير بفعـل عمليـات الصهر والتشكيل زيادة في صلادة السبيكة.

شكر وتقدير

أتقدم بخالص شكري وتقديري وعرفاني بالجميل لأستاذي الفاضل **الدكتور نبيل نعيم رمو** لما قدمـه لـي مـن حسـن المشورة و المساعدة .

References

1. Bernd, F. and Alexander, A. **2004**. Influencing the selectivity of Sn, Sb, As-oxidation from crude lead by variation of the oxygen partial pressure. World of Metallurgy-ERZMETALL, 57(4):197-207.
2. Chandrasekaran, M. and Singh, P. **2000**. Sintered iron-copper-tin-lead antifriction materials – effect of temperature . Materials Science and Engineering A, 292(1). 26-33.
3. Whiston, C. **1987**. X-Ray methods. ACOL, John Wiley & sons.
4. Abass , S.A. **1997**. determination of crystallite size and strain in MgO prepared by thermal decomposition. Ph.D. thesis. Department of physics, college of science, university of Nahrain. Baghdad, Iraq.
5. William, D. and Callisster, Jr. **2001**. Fundamentals of materials science and engineering. John Wiley & sons, Inc.

٦. غانم، حسام محمد **١٩٨٥** مقاومة واختبار المواد المعدنية. كلية الهندسة /جامعة الإسكندرية.