

بررسی آلیاژهای نقره- ژرمنیوم بوسیله دیفراکسیون اشعه X

نظام الدین رضوی زاده و مرتضی لاریجانی

آزمایشگاه فیزیک دانشکده فنی

خلاصه

با آنکه قوانین Hume Rothery حد اکثر انحلال ژرمنیوم در نقره را حدود ۳۲۰ درصد اتمی پیش‌بینی می‌کند، ولی نتایج تجربی که تابحال بدست آمده است، چنین چیزی را تأیید نماید. در این بررسی نتایج حاصله با آنچه در گذشته بدست آمده متفاوت است. زیرا حد اکثر انحلال ژرمنیوم در نقره در 600°C ، حدود ۱۲۰ درصد اتمی بدست آمد و این نتیجه اختلاف زیادی با نتایج قبلی دارد و نزدیک بعددی است که قوانین Hume Rothery پیش‌بینی می‌کند. ضمناً در این بررسی نتیجه دیگری که گرفته شده اینست که قابلیت انحلال نقره در ژرمنیوم ناچیز است و این نتیجه مؤید قوانین Hume Rothery و نتایج قبلی است. ضمن بررسی دیاگرامهای آلیاژ ۶۰ درصد (وزنی) ژرمنیوم که در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد پخته شده است، مشاهده شده که علاوه بر خطوط دیفراکسیون محلول جامد اولیه (حاصل ازانحلال ژرمنیوم در نقره) و خطوط دیفراکسیون ژرمنیوم، خطوط دیگری نیز وجود دارد که شدت آنها بتدریج با افزایاد دما بالا رفته است. این خطوط و علت تشکیل آنها تحت بررسی است.

I - بررسی فظری

۱- اثر عنصر ثانوی روی ساختمان یک فلز :

ضمن ترکیب عنصری با یک فلز، سه حالت اتفاق می‌افتد:

حالت اول - نوع اتمهای دو عنصر نسبت بیکدیگر بی تفاوت هستند. درنتیجه اتمهای دو عنصر بین یکدیگر بطور اتفاقی متفرق سی شوندو ساختمانی را بوجود می‌آورند که به آن محلول جامد اتفاقی (random solid) گویند. ساختمان اغلب آلیاژها این گونه است. چون در این حالت اتصال بین اتمها، از نوع اتصال فلزی است. از اینرو نسبت اتمها ثابت و معین نبوده و توزیع آنها اتفاقی و غیر منظم است. نقره و ژرمنیوم از این نوع هستند.

حالت دوم - نیروی جاذبه بین اتمهای غیر مشابه از نیروی جاذبه بین اتمهای مشابه بیشتر است و هر اتم تمایل دارد که اتمهای مجاورش از نوع دیگر باشد . در این حالت اگر دو عنصر ترکیب شده دوفاز واقعی باشند، ساختمان حاصل از ترکیب آن دو، محلول جامد منظم (Ordered solid solution) یا (superlattice) نامیده میشود . ولی اگر دو عنصر از نظر الکتروشیمیائی بایکدیگر تفاوت داشته باشند ، اتصالهای بین اتمها تا اندازه‌ای از نوع اتصال یونی است و ترکیب حاصل را انترمتالیک مرکب (intermetallic-compound) گویند .

حالت سوم - نیروی جاذبه بین اتمهای مشابه بیشتر از نیروی جاذبه بین اتمهای غیرمشابه است . در این صورت اتمهای دو عنصر، بلورهای متفاوت و مجزائی را بوجود می‌آورند . ترکیب حاصل را در این حالت مخلوط فاز نامند . باید توجه داشت که وجود مخلوط دوفاز در یک آلیاژ همیشه باین معنی نیست که نیروی جاذبه بین اتمهای غیرمشابه ، از نیروی جاذبه بین اتمهای مشابه کمتر است .

۲- محلولهای جامد و انواع آنها :

ضمن ترکیب عنصری با یک فلز ، ابتدا فازی بوجود می‌آید که ساختمان بلوری آن شبیه ساختمان بلوری عنصر اولی است و پارامترهای شبکه آن با پارامترهای شبکه عنصر اولیه تفاوت دارد . این فاز را محلول جامد اولیه (primary solid solution) گویند .

عنصر اولی را حلل و عنصر اضافه شده را عنصر محلول نامند . ترکیب درصد این فاز متغیر میباشد ولی دامنه تغییرات آن محدود است و پارامتر یا پارامترهای شبکه آن بطور پیوسته بر حسب ترکیب درصد تغییر می‌کند .

با افزایش عنصر ثانوی به عنصر اولی ، سرانجام قابلیت اتحال عنصر ثانوی در عنصر اولی به آخرین حد خود میرسد و افزایش بیشتر عنصر دوم سبب رسوب دومین فاز می‌شود . ممکن است این فاز یک محلول جامد باشد که از عنصر دوم غنی است و در این صورت آنرا محلول جامد اولیه یا نهایی می‌گویند . ساختمان بلوری این محلول جامد ، شبیه ساختمان بلوری عنصر دوم است . ممکن است ساختمان بلوری دومین فاز تشکیل شده متفاوت از ساختمان بلوری اجزاء تشکیل دهنده آن باشد که در این حالت آن را محلول جامد ثانوی یا فاز میانجی (secondary solid solution-intermediate phase) گویند .

محلولهای جامد به محلولهای جامد جانشینی (substitutional solid solution) و جایگزینی (interstitial-solid solution) تقسیم می‌شوند .

محلول جامدی که از اتحال ژرمنیوم در نقره حاصل میشود از نوع جانشینی است .

با استفاده از قوانین Hume Rothery می‌توان اندازه اتحال یک فلز را در فلز دیگر که سبب تشکیل محلول جامد جانشینی اولیه می‌شود بدست آورد . این قوانین عبارتند از :

۱- قانون فاکتور اندازه اتمی (atomic size factor) - اگر تفاوت قطر اتم^(۱) حلل واتم محلول ،

۱- قطر اتم یا اندازه اتمی عبارتست از نزدیکترین فاصله بین مرکز دو اتم از شبکه عنصر خالص .

از ۱ درصد قطر اتم حلال تجاوز نماید قابلیت انحلال کم است. درنتیجه می‌توان پی‌برد که قابلیت انحلال ژرمنیوم در نقره زیاد نیست، زیرا اندازه اتمی نقره و ژرمنیوم بترتیب ۲۸۸۸A° و ۲۴۵۰A° است و از آنجا تفاوت قطرهای اتمی آنها برابر است با :

$$\frac{۲۸۸۸}{۲۴۵۰} = \frac{۰۷۶۳۸}{۰۷۴۳۸} \Rightarrow ۱۵۲ = ۴۳۸$$

يعنى قطر اتم ژرمنیوم ۰۷۶ درصد از قطر اتم نقره کوچکتر است.

۲- قانون فاکتور الکتروشیمیائی (electrochemical factor) - هرچه یک جزء از اجزاء مشتمل آلیاژ الکتروپوزیتیوئر و جزء دیگر الکترونگاتیوئر باشد، تمایل برای تشکیل انترمتالیکهای مرکب بیشتر از محلولهای جامد میباشد و این امر منجر به قابلیت انحلال ناچیزی میگردد.

۳- قانون اثر ظرفیت نسبی (relative valence effect) - اگر خصوصیات دیگر دو جزء یکسان انتخاب شوند و فاکتورهای اندازه و الکتروشیمیائی مناسب باشند، احتمال انحلال یک فلز با ظرفیت بیشتر درفلزی با ظرفیت کمتر، بیشتر است تا بالعکس. این قانون برای آلیاژهای مس نقره و طلا با فلزاتی که دارای ظرفیت بالاتر هستند صادق است و حداکثر قابلیت انحلال وقتی است که غلظت الکترونی در حدود ۴R_1 باشد^(۱). بنابراین می‌توان دریافت که قابلیت انحلال نقره در ژرمنیوم ناچیز است، زیرا نقره عنصر یک ظرفیتی و ژرمنیوم عنصر چهار ظرفیتی است. ضمناً با استفاده از غلظت الکترونی ۴R_1 ، حداکثر قابلیت انحلال ژرمنیوم در نقره، حدود $۱۳\text{R}_۳$ درصد اتمی پیش‌بینی میشود.

بطور خلاصه با استفاده از مطالب بالا و قوانین Hume Rothery می‌توان پیش‌بینی کرد که عنصر ژرمنیوم تا حدود $۳\text{R}_۳$ درصد در فلز نقره حل شده محلول جامد اولیه را که ساختمان بلوری آن شبیه ساختمان بلوری نقره یعنی F.C.C (face centred cubic) است می‌سازد. ضمناً قابلیت انحلال نقره در ژرمنیوم بسیار ناچیز است.

۳- روش‌های موجود برای بررسی آلیاژها :

برای بررسی آلیاژهای مختلف، روش‌های مختلفی متقاضی است که عبارتند از : تجزیه حرارتی آزمایش توسط میکروسکوپ و دیفراکسیون اشعه X. هریک از روش‌های فوق در مورد خاصی بکار می‌روند. چون منتظر از بررسی آلیاژهای نقره - ژرمنیوم، بدست آوردن حد قابلیت انحلال ژرمنیوم در نقره و بالعکس است، از این‌دو دراین کار پژوهشی، از روش دیفراکسیون اشعه X استفاده شده است.

روشن دیفراکسیون اشعه X خود به سه روش زیر تقسیم میشود :

۱- روش لاوه (Laue).

۲- روش بلور چرخان.

۳- روش پودر.

۱- غلظت الکترونی عبارتست از نسبت الکترونهای آزاد به عده اتمهای موجود در آلیاژ.

چون در این کار پژوهشی از روش سوم استفاده شده است بحث مختصری درباره آن ضروری بنظر می‌رسد.

روش پودر - در روش پودر، نمونه از دانه‌های بسیار ریز تشکیل شده است. این دانه‌ها در مسیر یکدسته اشعه تکفام (monochromatic) قرار می‌گیرند. هریک از دانه‌ها بلور بسیار کوچکی است. بعلاوه وضع قرار گرفتن این بلورها نسبت بهم کاملاً اتفاقی است.

بنابراین میتوان نمونه را چون یک‌تک کریستال پنداشت که در همه جهات ممکنه بیچرخد درنتیجه با توجه به شبکه قطبی در یک‌تک کریستال میتوان راه ساده‌ای برای توجیه و تفسیر پدیده دیفراکسیون بوسیله پودر پیدا نمود و بدین ترتیب علت بوجود آمدن مخروطهای دیفراکسیون را بیان کرد.

بوسیله روش فیلم (Debye-Scherrer method) یا دیفراکتمتر، میتوان مخروطهای حاصل از اشعه دیفراکته (مخروطهای دیفراکسیون) را ثبت کرد. روش فیلم و روش دیفراکتمتری کاربردهای فراوانی در متالورژی دارند و تنها روش‌هایی هستند که در اندازه‌گیریهای دقیق پارامترهای شبکه و تعیین ساختمان بلوری فازها بکار می‌روند. در بررسی مورد بحث از دیفراکتمتر استفاده شده است.

II - بررسی عملی :

مطالعه و بررسی آلیاژهای نقره - ژرمنیوم :

منظور از این بررسیها، بدست آوردن قابلیت اتحلال ژرمنیوم در نقره و بالعکس و تعیین حدود نواحی تکفاز و دوفاز در این آلیاژها است. میتوان مراحل مختلف عمل را بترتیب زیر خلاصه کرد:

۱- تهیه آلیاژ.

۲- همگن کردن آلیاژ.

۳- تهیه نمونه جهت دیفراکتمتر

۴- تهیه دیاگرام از نمونه بوسیله دیفراکتمتر

۵- بررسی دیاگرامهای بدست آمده و نتیجه گیری از آنها

۱- تهیه آلیاژ - درصد وزنی ژرمنیوم در این سری آلیاژ عبارتست از:

۹۰، ۸۰، ۷۰، ۶۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۱۳، ۱۴، ۱۱، ۱۲، ۱۱، ۱۰، ۹، ۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳، ۲، ۱

بعلت اشکالات فراوان در تهیه آلیاژ، وزن هریک از نمونه‌ها ۲ ر. گرم در نظر گرفته شده است.

نقره و ژرمنیوم در استوانه کوچکی از جنس آلومین ذوب شده است. علت بکار بردن آلومین بالا

بودن نقطه ذوب آن (200°C) و عدم ترکیبیش با نقره و ژرمنیوم میباشد. این استوانه در استوانه دیگری از جنس کوارتز قرارداده شده است. انتخاب کوارتز بالا بعلت بودن نقطه ذوب و ناچیز بودن ضریب انبساط آنست.

۲- همگن کردن آلیاژ - چون منظور بدست آوردن حد قابلیت اتحلال ژرمنیوم در نقره و بالعکس

در 600°C و همچنین بررسی فازهای موجود در آلیاژهای نقره - ژرمنیوم در این دما بوده بنابراین هریک از

آلیاژهای تهییه شده در 60°C بتعادل رسیده‌اند. برای این عمل ابتدا هریک از نمونه‌ها به پودر ریزی تبدیل شده‌اند. پودر کردن آلیاژ بد و منظور بوده یکی آنکه ضمن دوباره پختن هرآلیاژ، هریک از ذرات کاملاً همگن گردند (بعثت دیفوزیون در حالت جامد) دیگر آنکه چون برای بررسی آلیاژ توسط دیفراکتومتر به پودر آن احتیاج است و ضمن پودر کردن آلیاژ نیروهای ناشی از فشار و کشش اشکالاتی در هنگام بررسی ایجاد می‌کنند، این اشکالات باید به هنگام پختن آلیاژ بر طرف می‌شوند. پودر در داخل لوله مویین که یکسر آن بسته بوده ریخته شده و هوای آن تخلیه گردیده است. پودر آلیاژ بمدت سه روز در کوره‌ای که دمای آن در 60°C تنظیم شده بوده، قرارداده شده است پس از این مدت آنرا از کوره بیرون آورده بلا فاصله سرد نموده‌ایم تا فازهایی که در این دما در آلیاژ بوجود آمده است در آن باقی بمانند.

تمام آلیاژهای تهییه شده در 600°C بتعادل رسیده‌اند، آلیاژ ۶ درصد ژرمنیوم علاوه بر این که در این دما بتعادل رسیده است در دماهای ۱۰۰ و ۲۰۰ و ۳۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد پخته شده است.

۳- تهیه نمونه جهت دیفراکتومتر - برای تهیه نمونه معمولاً مستطیلی از شیشه یا پلاکسی گلاس میبرند و شکاف مستطیل شکلی در آن ایجاد میکنند، یکطرف این شکاف را بوسیله نوارچسب میپوشانند و پودر را روی آن میریزند تا این شیار پر شود. سپس بوسیله شیشه مسطوح روی پودر فشار وارد میآورند تا ذرات نمونه بهم بجسبد و سطح نمونه کاملاً مسطح و هم‌سطح پلاک گردد.

چون پودرآلیاژهای سورد بررسی خیلی کم بوده تهیه چنین نمونه‌هایی امکان نداشته است. پس از آزمایش‌های بسیار این نتیجه بدست آمده که اگر پودر را بطریقی روی سطح پلاک بچسبانیم نمونه تهیه شده جهت آزمایش مناسب ونتایج حاصله ازان صحیح خواهد بود. برای این منظور از نوارچسب دوطرفه استفاده شده که یکطرف آنرا روی سطح پلاک چسبانده‌ایم و روی سطح دیگر پودرآلیاژ را ریخته‌ایم بطوریکه سطح آن از پودر بسطه نگیرد و نکنیاخت بوشیده شده است.

این چسب طوری انتخاب شد که زمینه روی دیاگرام زیاد نباشد و سبب محوشدن بعضی از خطوط دیفراکسیون نشود.

پودر هریک از آلیاژها با پودر خالص فلز روی (ماده استاندارد) مخلوط شده است تا محاسبات بادقت بیشتری انجام شود.

۴- تهیه دیاگرام توسط دیفراکتومتر - در بررسی آلیاژهای نقره - ژرمنیوم آنتی کاتد ازمسن و صافی

از فلز نیکل انتخاب شده است تا خط $\lambda_{\text{Cu}_{\text{K}_\beta}} = 1.3922 \text{ \AA}$) را حذف نموده خطوط :

$$(\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1.540 \text{ \AA}^\circ \text{ and } \lambda_{\text{CuK}_\gamma} = 1.544 \text{ \AA}^\circ) K_\alpha$$

را از خود عبور دهد. علت حذف نکردن K_{α_1} یا K_{α_2} بعلت نزدیک بودن طول موجه‌ی آندو بهم میباشد که درنتیجه هیچ شکلی را بوجود نمی‌آورد، زیرا خطوط دیفراکسیون مربوط بااندو که برای زوایای حدود ۷ درجه از یکدیگر جدا میشوند، کاملاً نزدیک یکدیگر هستند.

چون جنس آنتی کاتد از مسن انتخاب گردیده است ، لازم بوده که ماده استاندارد طوری اختیار شود که ایجاد فلورسانس اشعه ایکس ننماید . بهمین جهت در مطالعه این آلیاژها از فلز روی استفاده شده است .

۵- بررسی دیا گرامهای بدست آمده و نتیجه گیری از آنها - اگر دیا گرامهای آلیاژهای را که درصد وزنی ژرمنیوم در آنها از یک تا و درصد تغییر مینماید (مانند دیا گرام ۲) ، با دیا گرام نقره خالص مقایسه نمائیم نتیجه میگیریم که همان خطوط دیفراکسیون در این دیا گرامها بچشم میخورد با این تفاوت که شدت و محل خطوط اندکی تغییر نموده است . از این مقایسه نتیجه میگیریم که از انحلال ژرمنیوم در نقره محلول جامدی بدست می آید که از فلز نقره غنی است .

در دیا گرام آلیاژ شامل . ۱ درصد ژرمنیوم (دیا گرام ۴) علاوه بر خطوط دیفراکسیون محلول جامد تشکیل شده اولین خط از ژرمنیوم هم مشاهده میشود و این مطلب نشان میدهد که محلول جامد اولیه از ژرمنیوم اشباع شده واژدیاد ژرمنیوم سبب تشکیل دومین فاز شده است . درساير دیا گرامها (دیا گرامهای ۵ و ۶) بتدریج شدت خطوط دیفراکسیون ژرمنیوم بالا میرود و بالعکس شدت خطوط اولین فاز تشکیل شده ، که از فلز نقره غنی است ، نقصان می یابد . علت این تقلیل شدت ، کم شدن تدریجی محلول جامد اولیه در آلیاژ میباشد . پس بطور کلی از مقایسه دیا گرامها نتیجه میگیریم که چون آلیاژها در 600°C بتعادل رسیده اند ، حدا کثر قابلیت انحلال ژرمنیوم در نقره در این دما حدود ۹ درصد وزنی معادل ۱۲۶ درصد اتمی است .
میتوان نتیجه را مطابق جدول زیر با نتایجی که قبل از بدست آمده است مقایسه نمود .

جدول ۱- مقایسه نتایج بدست آمده برای حدا کثر قابلیت انحلال ژرمنیوم در نقره

	درصد وزنی ژرمنیوم	درصد اتمی ژرمنیوم
دماهای اتکتیک	۴/۰	۶/۰
دماهای اتکتیک	۵/۰	۷/۹
دماهای اتکتیک	۵/۶	۸/۱
۶۵ درجه سانتیگراد	۶/۷	۹/۶
۶۰ درجه سانتیگراد	۹	۱۲/۶

بطوریکه در جدول بالا مشهود است ، حدا کثر قابلیت انحلال ژرمنیوم در نقره در 600°C (نتیجه ای که از این بررسی بدست آمده است) ، نزدیکتر به نتیجه ای است (۳۳۱) که قانون سوم Hume Rothery پیش بینی مینماید . درحالیکه نتایج قبلی با آنکه برای دماهای بالاتر از 600°C بدست آمده اند ، با ۳۳۱ تطبیق نمی نماید . علاوه چون محلول جامد حاصل از انحلال ژرمنیوم در نقره ، در دماهای اتکتیک ، از ژرمنیوم اشباع میگردد ، یعنی قابلیت انحلال ژرمنیوم در نقره در این دما بحدا کثر خود میرسد ، لذا میتوان پیش بینی کرد که اگر سری آلیاژ تهیه شده در دماهای اتکتیک پخته می شد (بتعادل میرسید) ، حدا کثر قابلیت انحلال از مقدار فوق (۱۲۶) بیشتر و بعد ۳۳۱ نزدیکتر می شد .

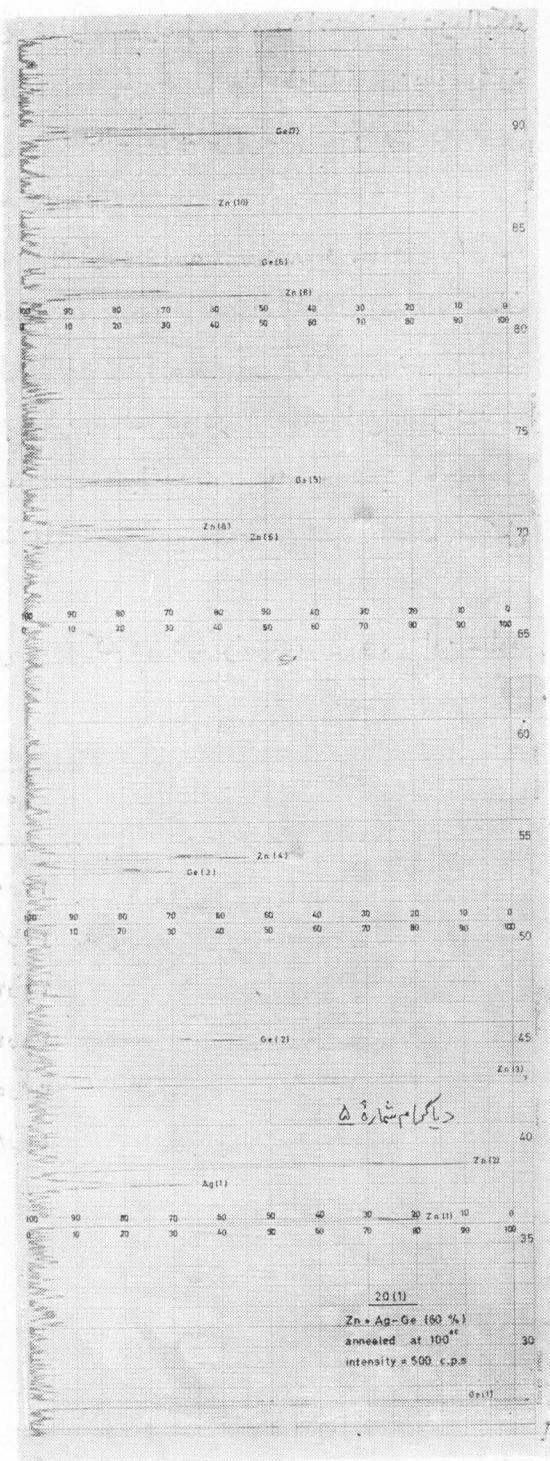
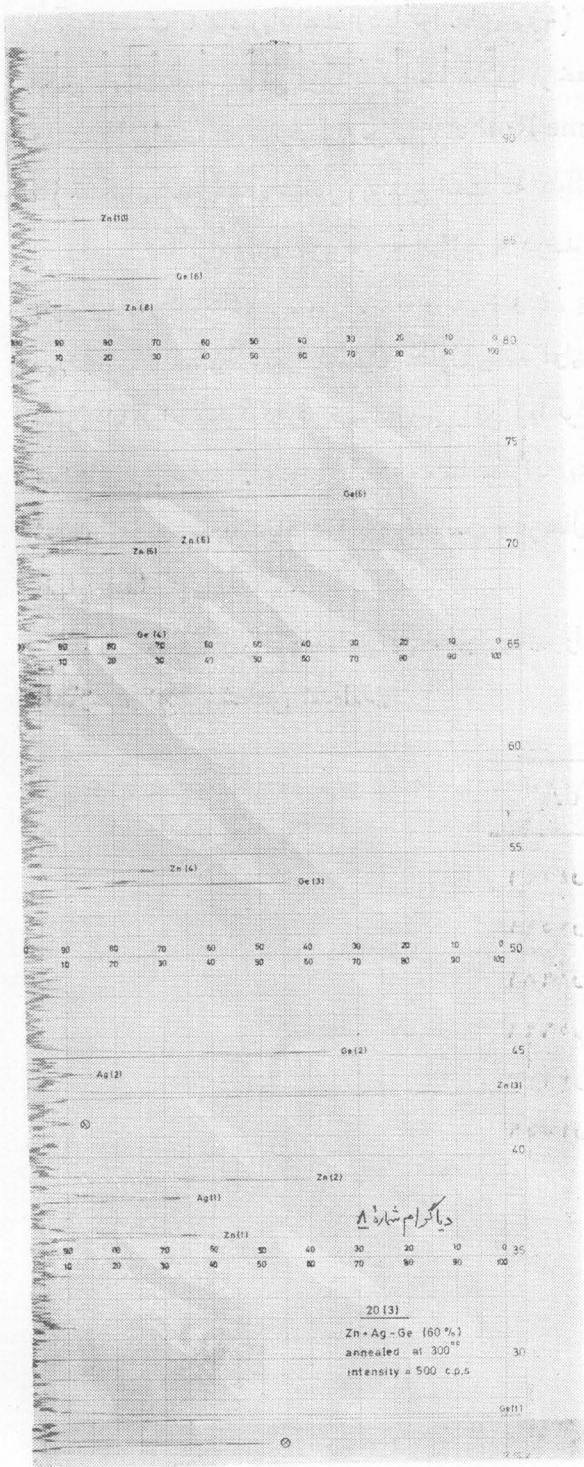
ضمانتاً از بررسی دیاگرامها نتیجه گرفته میشود که قابلیت انحلال نقره در ژرمنیوم ناچیز است و قابل تشخیص نیست. زیرا در صورت وجود چنین قابلیت انحلالی باید در دیاگرامهای آلیاژهایی که مقدار ژرمنیوم در آنها نسبت به نقره زیاد است (دیاگرامهای ۵ و ۶) تنها خطوط دیفراکسیون ژرمنیوم مشاهده شود در حالیکه چنین چیزی نیست و در این دیاگرامها علاوه بر خطوط ژرمنیوم، خطوط محلول جامد اولیه هم دیده میشود و این مطلبی است که قبلابوسیله قوانین Hume Rothery پیش بینی شده است. بنابراین میتوان دریافت که دو میان فاز تشکیل شده همان عنصر ژرمنیوم است که در آلیاژ رسوب می نماید.

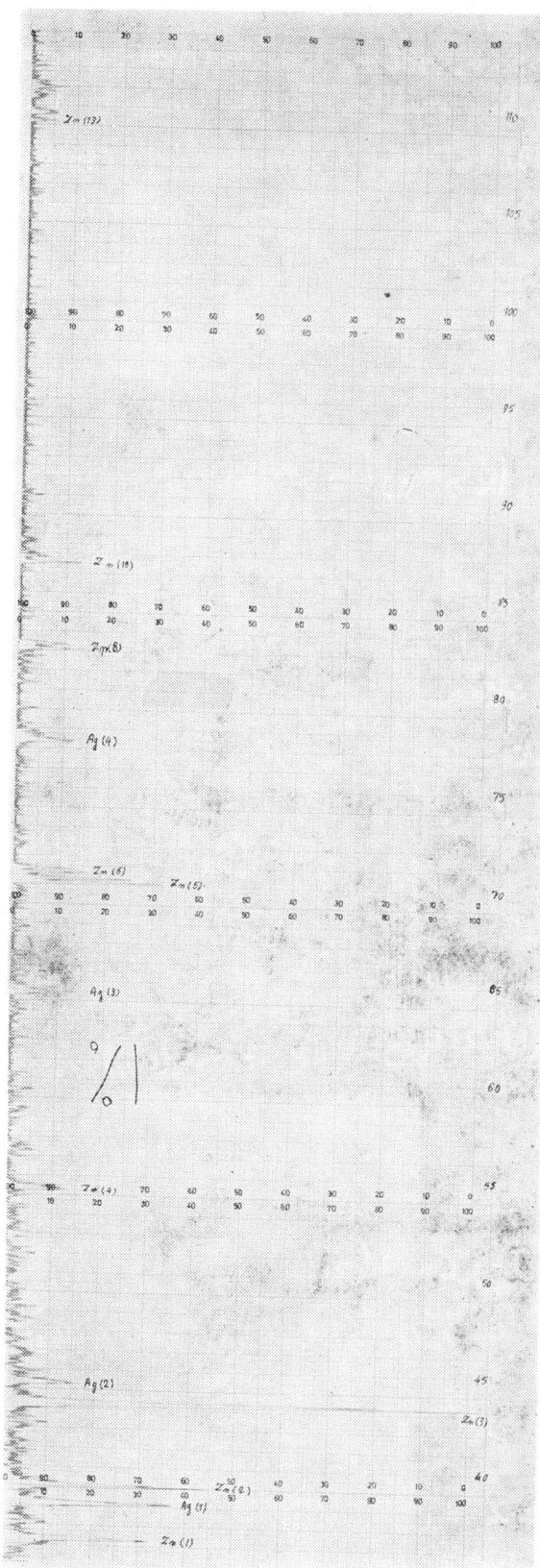
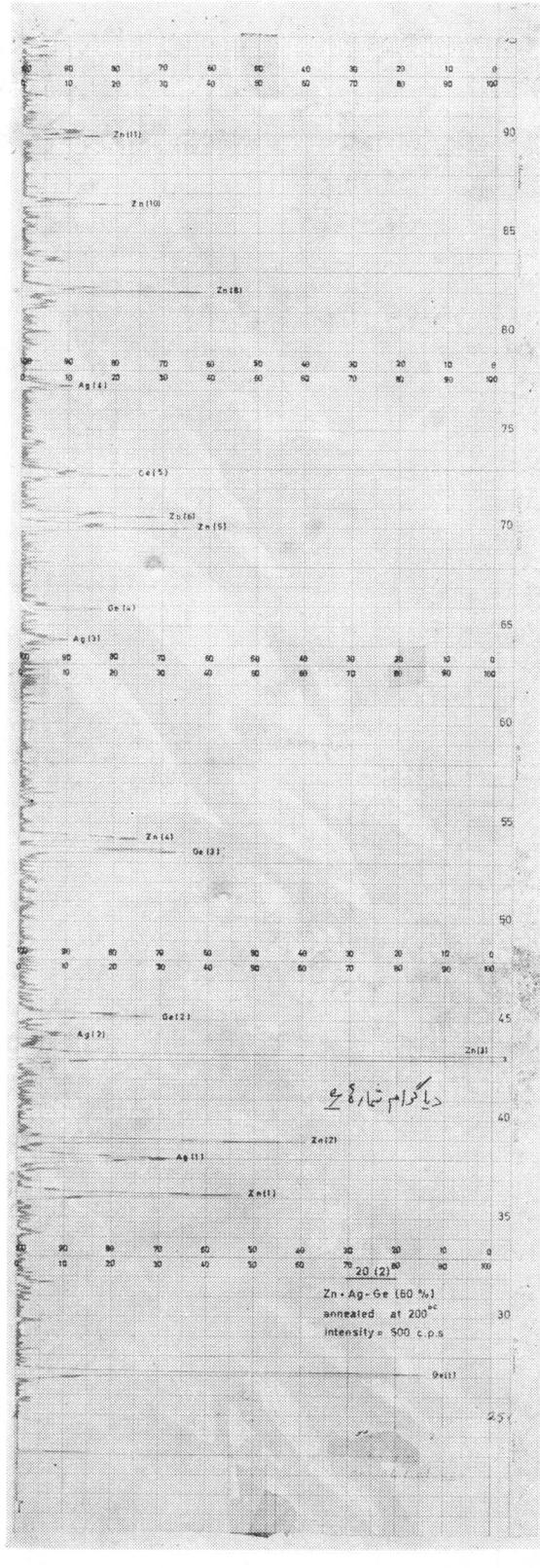
دیاگرامهای مربوط به آلیاژ ۶ در صد ژرمنیوم (دیاگرامهای ۵ و ۷ و ۸ و ۹ و ۱۰ و ۱۱) که بترتیب در دماهای ۱۰۰ و ۲۰۰ و ۳۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد بتعادل رسیده‌اند نشان می‌دهند که خطوط دیفراکسیون محلول جامد اولیه (حاصل از انحلال ژرمنیوم در نقره) و ژرمنیوم در این شش دیاگرام وجود دارد ضمن بررسی این دیاگرامها مشاهده گردید که در دیاگرامهای این آلیاژ که در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد بتعادل رسیده‌اند خطوط جدیدی دیده می‌شود که بترتیب شدت آنها همراه با افزایش دما بالا رفته است و در حال حاضر مشغول بررسی این خطوط من باشیم تا عملت تشکیل آنها را پیدا کنیم.

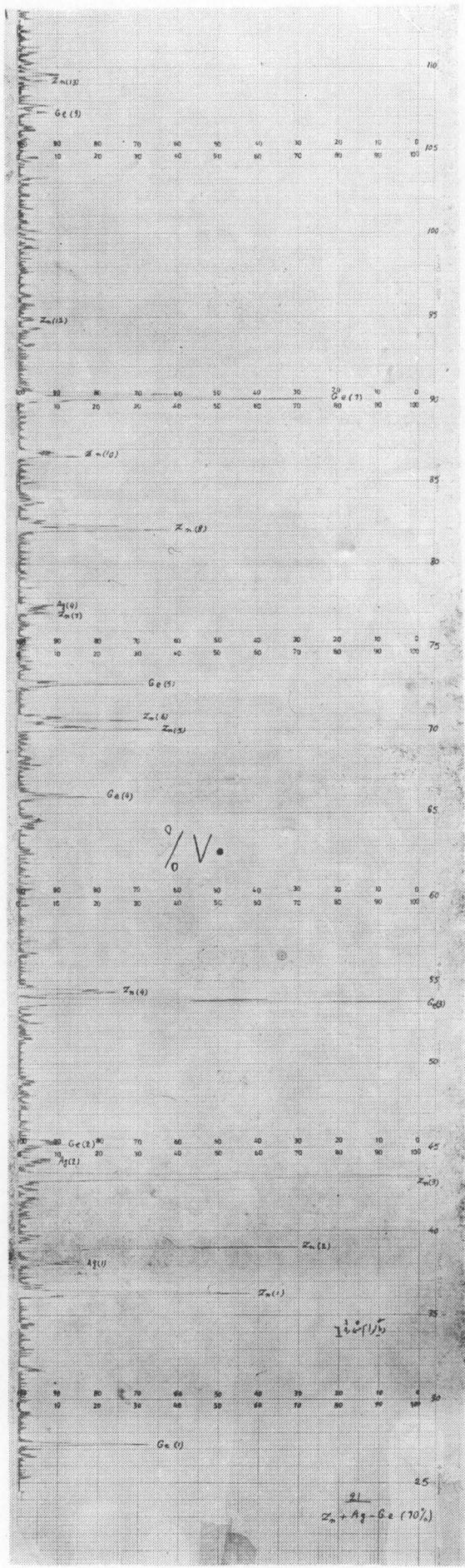
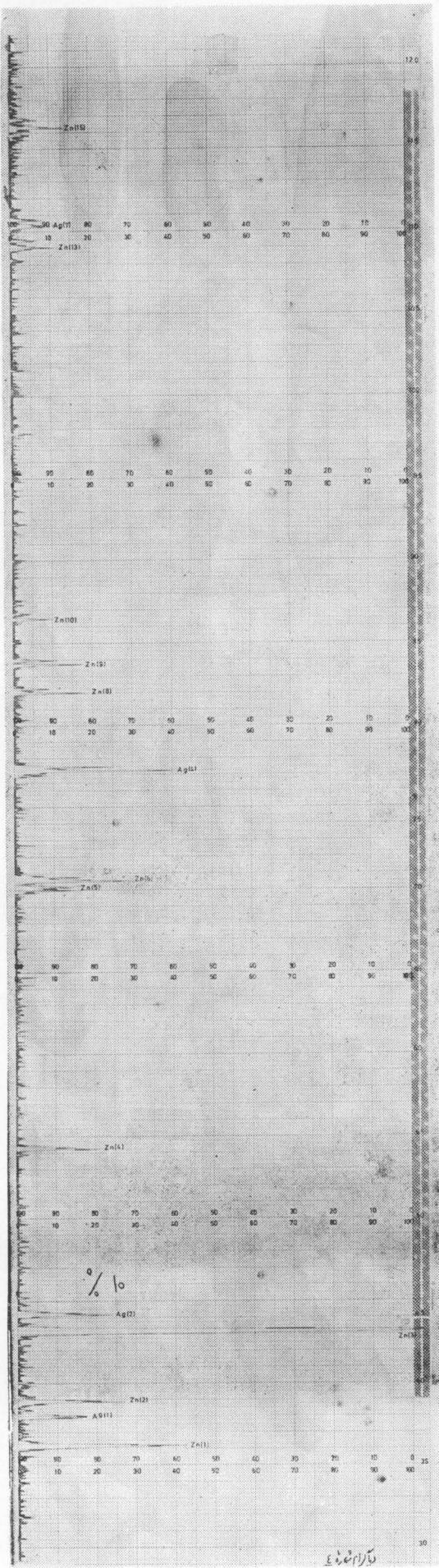
جدول زیر مشخصات این خطوط جدید را نشان می‌دهد که در دیاگرامهای ۱۱ و ۱۰ این خطوط

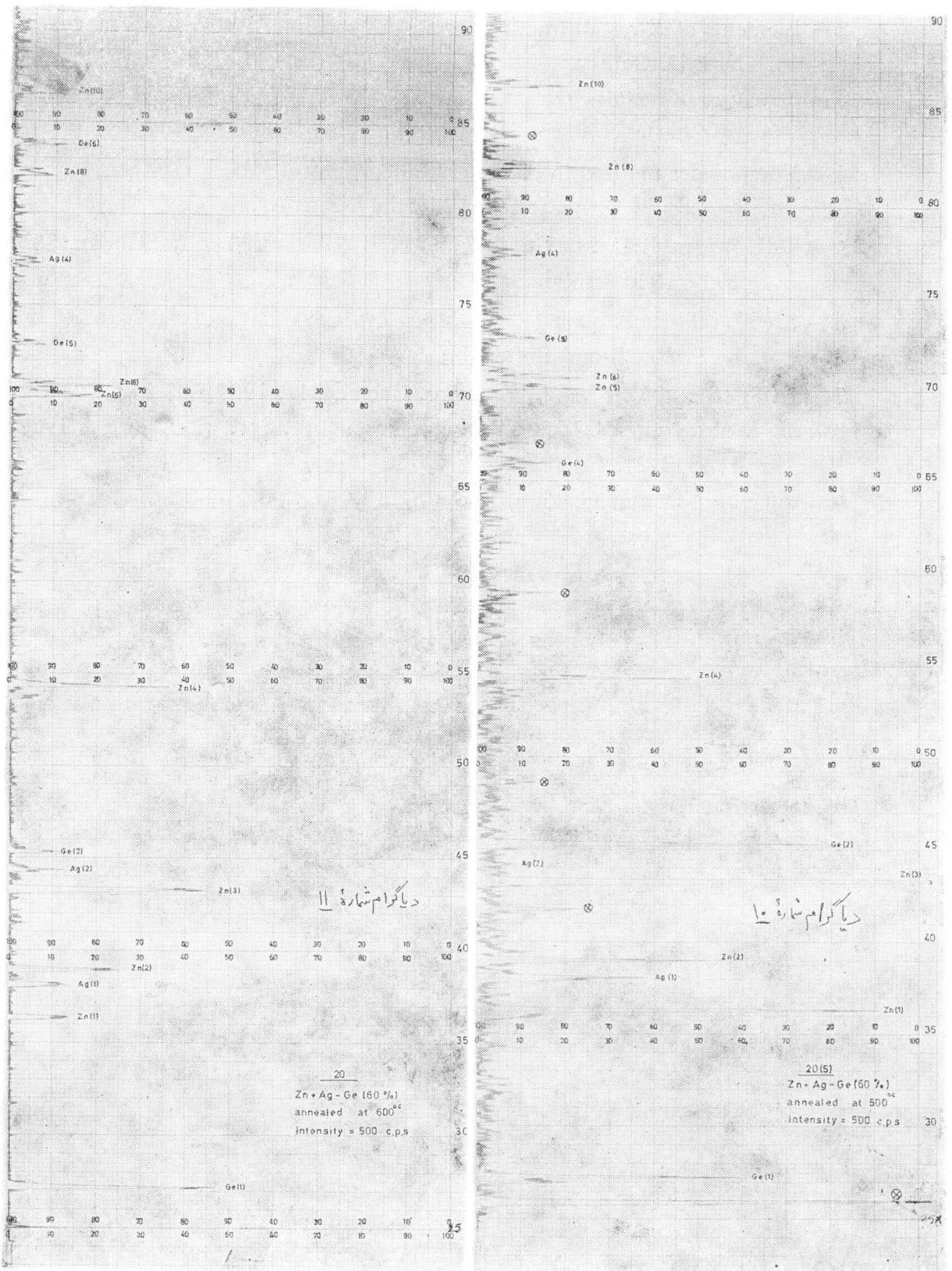
با علامت (X) مشخص شده‌اند.

θ°	dA°
۱۳۰۰	۳۵۴۲۴۱
۲۰۹۰	۲۱۵۹۱
۲۴۵۵	۱۵۸۶۸۱
۲۹۵۵	۱۵۶۶۶
۳۳۵۷	۱۵۳۹۳۳
۴۱۸۰	۱۵۱۰۵۶









مراجع

- 1— Theoretical structural metallurgy
by A. H. Cottrell.
- 2— Elements of X-ray diffraction
by B.D. Cullity.
- 3— Structure of metals
by Charles S. Barrett.
- 4— The powder method in X-ray crystallography
by Leonid V. Azàroff and Martin J. Buerger.
- 5— T.R. Briggs, R.C. Mc Duffine, and S.H. Willisford, J. Phys. Chem., 33,
1929, 1080—1096.
- 6— Metals references book
by Smithells and Butterworth.
- 7— H. Stöhr and V. Klemm, Z. anorg. Chem., 241, 1939, 305-313.
- 8— H. J. Axon and W. Hume-Rothery, Proc. Roy. Soc. (London), A 192,
1948, 1-24.
- 9— بررسی آلیاژهای نقره - ژرمنیوم بوسیله دیفراکسیون اشعه X (پایاننامه فوق لیسانس) رضویزاده