

## تابعية عملية تشكل النويدات لخواص الوسط البلازمي

الدكتور علي محمد سعد\*

(تاريخ الإيداع 29 / 6 / 2010. قُبِلَ للنشر في 24 / 3 / 2011)

### □ ملخص □

تعتبر دراسة عملية تشكل النويدات في البلازما الدخانية الحرارية (المتشكلة في أثناء احتراق المسحوق المعدني في اللهب الطباقى ثنائى الطور) ذات أهمية كبيرة في مجالات تكنولوجيا متعددة، إذ يؤدي تفاعل الجسيمات المتكاثفة في البلازما الدخانية إلى تغيير مستوى الخلفية الحادية في البلازما، مما يؤثر في أبعاد نويدات الخرج. وقد تمت دراسة تأثير درجة حرارة البلازما في تشكل النويدات التي تفسر تغيير معامل الشد السطحي والطاقة الحرة المرتبطة بشحنة النويدات المتشكلة.

**الكلمات المفتاحية:** بلازما دخانية حرارية، طاقة حرة، لهب ثنائى الطور، بنيوي، تحريك حراري، نويدات.

\* أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Dependence of the Nucleation Process to the Smoky Plasma Properties

Dr. Ali Saad\*

(Received 29 / 6 / 2010. Accepted 24 / 3 / 2011)

### □ ABSTRACT □

The study of the nucleation process of thermal plasma smoke (formed in a laminar two-phase flame of a metal powder) plays a great role in multiple technology of areas. It is shown, that collective interaction of the condensed grains in smoky plasma leads to change of a neutral phon level in the plasma and influences the critical sizes of particles. The influence of plasma temperature on the nucleation change the coefficient of surface tension and free energy, which is related to the charge of the particle.

**Keywords:** Thermal Smoky Plasma, Free Energy, Laminar Two-Phase Flame, Nucleation, Thermodynamics, Nucleation.

---

\* Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Tishreen, Latakia, Syria.

**مقدمة:**

تثير ظاهرة تشكل الجسيمات المتكاثفة والنويدات اهتماماً ملحوظاً في معظم التطبيقات التكنولوجية، كالحصول على مواد جديدة مثل أكاسيد المساحيق النانوية للمواد المستعملة في إنتاج الخزف المرن و غيرها، يعتبر من المسائل الهامة والمطلوبة في التكنولوجيا المعاصرة [1,2]. تتحدد فعالية إنتاج المساحيق النانوية (أبعادها اقل من 100 nm) واستخداماتها بمعرفة آلية تشكل النويدات الجديدة التي ترتبط بدورها بخصائص الوسط الذي تجري فيه عملية التشكل. تعتبر طريقة تركيب الغاز التشتتية التي صُممت على أساس احتراق مسحوق المادة في الوسط: هواء - أكسجين، من الطرق الفعالة والهامة للحصول على أكاسيد المساحيق النانوية و نتريدات المواد (مركبات الأزوت مع الفلزات)، إذ يُخلط في هذه الحالة مزيج الغاز المعلق ومسحوق المعدن مع الهواء المشبع بالأوكسجين، ويدخل إلى منطقة الاحتراق التي صممت للحصول على لهب مستقر ثنائي الطور. يتميز هذا اللهب بوجود مركز احتراق متناهِ ينتشر في المزيج بسرعة معينة. وترتبط آلية انتشار اللهب بتولد الحرارة المتأنية من التفاعل الكيميائي و بالتالي بعملية نقلها إلى منطقة التسخين.

يتشكل في الشعلة الطباقية ثنائية الطور أكسيد المعدن بنتيجة التكاثر من الطور الغازي. إضافة لذلك يتم التكاثر ضمن الشروط الحرارية للبلازما الدخانية، التي تتكون في نواتج الاحتراق. وتؤثر هذه الشروط بشكل كبير في آلية تشكل النويدات ونمو الجزيئات المتكاثفة بنتيجة التفاعل بين الأطوار [3]، آخذين بالحسبان أن البلازما الدخانية تتكون من طور غازي في ضغط جوي نظامي وجزيئات صلبة أو سائلة من أكسيد المعدن، التي تصدر الألكترونات. بهذا الشكل يمكن اعتبار البلازما الدخانية غازاً ماصاً للصدمات (مخمّد) مكوّن من جزيئات حيادية، وألكترونات حرّة وجسيمات مشحونة متكاثفة. إن درجة حرارة هذه البلازما عادة ما تكون ضمن المجال 1500 – 3500K، وبالتالي تصنف هذه المنظومة بأنها جملة معزولة حرارياً.

**أهمية البحث وأهدافه:**

تعتبر دراسة عملية تشكل النويدات في البلازما الدخانية مع احتساب تأثير التفاعل الجماعي للجسيمات المتشنتة ذات أهمية كبيرة في مجالات تكنولوجية متعددة. من هنا يرمي البحث إلى دراسة آلية تأثير خصائص البلازما الدخانية في اللهب المستقر ثنائي الطور، في الحجم الحرج لنوى الجسيمات المتشكلة لأكسيد المعدن لمحاولة السيطرة على عملية تشكل النويدات عن طريق تغيير شروط الاحتراق، إذ ستختلف آلية شحن نوى الجسيمات في هذا البحث عن سابقتها في أبحاث أخرى كثيرة [2,3].

**طرائق البحث ومواده:**

تعتمد طريقة البحث على دراسة نظرية لنواتج احتراق مجموعة من المساحيق المعدنية التي تظهر في اللهب المستقر ثنائي الطور استناداً على نتائج تجريبية في هذا المجال للبلازما الدخانية وتأثير درجة حرارة الإصدار الحراري للبلازما في تشكل النويدات الجديدة [4,5].

**النتائج والمناقشة:**

نبدأ بدراسة البلازما الدخانية التي تتشكل في نواتج احتراق المزيج في اللهب المستقر ثنائي الطور حيث تتكون من: 1- الجسيمات المتكاثفة التي لم يكتمل احتراقها، 2- أكسيد المعدن بشكله المتشتت، 3- بخار أكسيد المعدن في الطور الغازي، 4- جزيئات الهواء الغازية 5- إلكترونات حرّة. يجري التفاعل بين الأطوار على سطح الجسيمات مما يؤدي إلى تشكل شحنة سطحية. وبما أن الآلية الأساسية لتشكل الإلكترونات في الطور الغازي هي الإصدار الإلكتروني الحراري عن سطح الجسيمات المتكاثفة، فيمكن الافتراض أن الجسيمات ستكون شحناتها إيجابية. ولكن حتى في هذه الحالة يمكن لبعض الجسيمات أن تملك شحنات سلبية، وفقاً لنظرية الضوضاء المتعادلة [1-3]. حيث تتفاعل الجسيمات المشحونة فيما بينها و مع الإلكترونات الحرّة في الطور الغازي.

تملك الجسيمات المتكاثفة للمعدن غير المكتملة الاحتراق، حجماً كبيراً بشكل كاف يصل إلى عدّة ميكرومترات ويكون على الأغلب مكوناً من تجمعات لأكاسيد الجسيمات بينما تملك المجموعة الأخرى للجسيمات شكلاً كروياً بقطر يقدر بعدة أجزاء عشريّة من الميكرن نتيجة للتكاثف الحجمي. تحصل عملية تشكل النويدات وظهور جسيمات أكسيد المعدن في هذه البلازما بنتيجة تكاثف جسيمات جديدة لأكسيد المعدن، أي على خلفيّة التفاعل الجماعي للجسيمات التي كانت متكاثفة سابقاً.

نبدأ بدراسة تشكل النويدات في غاز جزئي - إلكتروني ضمن إطار النظرية التقليدية لتشكل النوى [4]. عند ذلك و فيما عدا حساب تغيير الطاقة الحرّة في أثناء انتقال الجزيئات من الطور الغازي إلى السائل، نأخذ بالحسبان فقط متغيرين للبلازما. إذ يمكن أن يظهر تأثير إضافي في عملية تشكل النويدات في التكاثف، وفي درجة حرارة الإلكترونات الحرّة. إذا حددت درجة الحرارة بطريقة الاحتراق للشعلة فإن تركيز الإلكترونات يتعلق بخصائص تفاعل المكونات المشتتة للشعلة، والتي يجري حسابها في إطار نموذج الشحنات المتعادلة [5]. كما أن تركيز الإلكترونات و درجة حرارتها تؤثران في التفاعل بين الأطوار. وبالتالي في قيمة شحنة الجسيمات المتكاثفة. وتؤثر بدورها شحنة الجسيمات في قيمة معامل الشدّ السطحي، و تغيير الطاقة الحرّة للنويدات الجديدة، لذلك يمكن أن نستنتج أن تغيير كثافة الإلكترونات الحرّة ودرجة حرارتها يؤدي إلى تغيير الحجم الحرج للنويدات الجديدة. وأخيراً تظهر الأهمية الكبيرة لإمكانية السيطرة على عملية تشكل النويدات بطريقة تغيير شريط الاحتراق.

### 1- البلازما الدخانية:

ينتج من نظرية الشحنات المتعادلة [5,6] أن كثافة الإلكترونات الأساسية في البلازما الدخانية موزعة بشكل متجانس بتركيز جزئي  $n_0$ . حيث تمثل  $n_0$  القيمة المستقرة في طبقة رقيقة من الشحنة التي تتشكل بالقرب من سطح الجزيئة. تشحن الجسيمات الدخانية إيجابياً بنتيجة للإصدار الحراري الإلكتروني، وتحدد الكثافة السطحية للإلكترونات  $n_{es}$  بعلاقة ريتشاردسون:

$$n_{es} = \nu_e \exp\left(\frac{-W}{kT}\right) \quad (1)$$

حيث:  $\nu_e = 2(m_e kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$  - كثافة الحالة الفعالة للإلكترونات،  $m_e$  - كتلة الإلكترون و  $\hbar$  ثابت بلانك،  $k$  - ثابت بولتزمان،  $W$  - تابع عمل خروج الإلكترون من الجسيمات.

يُفترض أن جزءاً من شحنة الجسيمة  $Z_0 = n_0 / n_d$  (حيث  $n_d$  - التركيز الوسطي للجسيمات الدخانية) والغاز الإلكتروني بتركيز  $n_0$  يشكلان خلفية حيادية تتوزع بشكل متجانس في كامل حجم البلازما. العلاقة بين التركيز السطحي للإلكترونات و التركيز المستقر تتحدد في ارتفاع الحاجز الكموني  $V_b$  على حدود البلازما - الجسيمة الدخانية المعطى بالعلاقة:

$$V_b = kT \ln \frac{n_{es}}{n_0} = kT \ln \frac{V_e}{n_0} - W \quad (2)$$

والذي يؤمن التوازن بين تيار الإصدار الحراري الإلكتروني عند سطح الجسيمات و التيار العكسي من الطور الغازي على السطح، المشروط بالحركة الحرارية للإلكترونات.

تُعتبر البلازما الدخانية في الشعلة ثنائية الطور جملة - متعددة التشتت [6] . لذلك تعطى الحيادية الكهربائية بالعلاقة التالية:

$$\sum_j Z_j n_j = \bar{n}_e \cong 5n_0 \quad (3)$$

حيث:  $Z_j$  - العدد الذري لجسيمة النوع  $j$  بتركيز  $n_j$  و  $\bar{n}_e$  التركيز الوسطي للإلكترونات التي ترتبط مع التركيز المستقر بالعلاقة:  $\bar{n}_e = n_0 \exp(3/2) \cong 5n_0$  .

يحسب العدد الشحني للجسيم من مجموعة معادلات من الشكل [5]:

$$Z_j = Z_0 + \frac{\sqrt{2kT}(\lambda_D + a_j)a_j}{\text{sgn}(V_{bj})e^2\lambda_D} \sqrt{\exp \frac{V_{bj}}{kT} - \frac{V_{bj}}{kT} - 1}$$

حيث:  $a_j$  - نصف قطر الجسيمة  $j$  و  $\lambda_D = \sqrt{kT/4\pi e^2 n_0}$  - مدى الحجب.  $\text{sgn}$  - تعني أن الشحنة تابعة لإشارة الجهد.

تُحسب كثافة البلازما الدخانية الحرارية من المعادلتين (2) و(4). كما نستنتج من المعادلة (4) التأثير المتبادل بين الجسيمات الدخانية. يتحدد في هذه الحالة بالقيمة المطلقة للشحنة  $Z$ ، والشحنة النسبية  $(\tilde{Z} = Z - Z_0)$ . إذا ساوت شحنة بعض الجسيمات  $Z_0$  الشحنة النسبية، فإن الحاجز الكموني ينعدم على حدود هذا الطور.

يجب الانتباه إلى أن قيمة شحنات الجسيمات ترتبط بقيمة التركيز المستقر للإلكترونات، لذلك فإن تأثير الجسيمات المتكاثفة على تشكل النويدات الجديدة يؤدي إلى تغير الضوضاء أو الخلفية التي تجري فيها عملية تشكل النويدات. أي يؤدي إلى تغيير التركيز المستقر للإلكترونات  $n_0$  التي تحدد ارتفاع الحاجز الكموني عند سطح النويدات حيث يتعلق التركيز المستقر بدرجة حرارة البلازما و متحولات الجسيمات الدخانية.

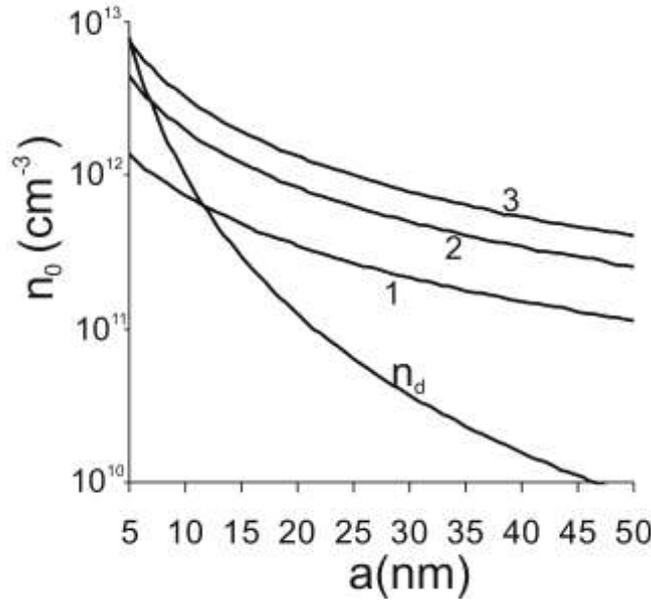
لندرس الآن جملة متعددة التشتت للجسيمات الدخانية ذات القطر الصغير  $a \ll \lambda_D$  في البلازما الدخانية الحرارية. نحصل في هذه الحالة من المعادلتين (2) و(4) على المعادلة:

$$n_0 = n_d \frac{\sqrt{2kTa}}{4e^2} \sqrt{\exp \frac{V_{bj}}{kT} - \frac{V_{bj}}{kT} - 1} \quad (5)$$

تبين العلاقة (5) أن التركيز المستقر  $n_0$  يرتبط خطياً بتركيز الجسيمات المتكاثفة  $n_d$  و حجمها  $a^3$ . يرتبط تكوين الشعلة ثنائية الطور الطباقية بتركيز مسحوق المعدن في مزيج الاحتراق الغازي. يلاحظ عند ذلك وجود مجال صغير جداً للتركيز يسمح بتحقيق نظام الاحتراق الذاتي المستقر للمزيج الغازي، الذي لا يتطلب منابع إضافية للاشتعال. لذلك تبقى الكتلة العامة للمادة ثابتة تقريباً لكافة أنواع الجسيمات المتكاثفة في نواتج الاحتراق، وتوزع الجسيمات الدخانية في أثناء التشتت المتعدد في جزء من الحجم العام الذي تشغله ويكون:  $a^3 n_d \sim Const$ .

تختلف هذه القيمة باختلاف المعادن، لكنها تقع عادة ضمن المجال  $10^{-5} - 10^{-6}$  وهكذا يرتبط  $n_0$  بنصف قطر الجسيمات الدخانية بالشكل  $n_0 \sim 1/a^2$ . أما ارتباطه بالتركيز فيكون من خلال العلاقة  $n_0 \sim n_d^{2/3}$ . أما التابعية النموذجية للتركيز المستقر  $n_0$  لنصف قطر الجسيمات في الإصدار الحراري للبلازما الجارية وفق المعادلة (5) من أجل القيم المختلفة لدرجات الحرارة عند  $a^3 n_d = 10^{-6}$  بينها الشكل-1.

نجد من الشكل أن إنقاص نصف قطر الجسيمات يؤدي إلى تزايد قيمة التركيز المستقر، و قيمة تركيز الجسيمات المتكاثفة  $n_d$ .



الشكل - 1: التابعية النموذجية للتركيز المستقر  $n_0$  لنصف قطر الجسيمات في الإصدار الحراري للبلازما السارية من أجل القيم المختلفة لدرجات الحرارة: 1) 2700 K; 2) 3000 K; 3) 3200 K

## 2- تأثير درجة حرارة الإصدار الحراري للبلازما في تشكل النوى الجديدة:

تمت دراسة تأثير شحنة النويدات الجديدة في حجمها الحرج في الأعمال [7,6] كما بحثت عملية الشحن في البلازما المتعددة العناصر التي تحتوي على شوارد. سندرس الآن تفاعل الجسيمات الدخانية الجماعية على تشكل

نويدات جديدة عند عدم وجود شوارد. يؤدي التحكم في عملية التكاثف في أثناء احتراق المزيج الغازي للمعدن، إلى تغير تركيز العناصر الدخانية (ذات الأبعاد النانوية)، وتغير درجة حرارة البلازما التي تتحدد وفقاً لاحتوائها الأكسجين في المزيج المدخل. لذلك نحدد تأثير درجة حرارة البلازما في نواتج الاحتراق في نصف القطر الحرج للنويدات المتشكلة.

لندرس البلازما الحرارية ذات التشتت المتعدد للجسيمات الدخانية الصغيرة الحجم ( $a \ll \lambda_D$ )، التي ينبعث منها إلكترونات و غاز عازل يحتوي أبخرة المواد المتكاثفة. لذلك نفترض أن تركيز هذه الأبخرة كبير بشكل كاف لاحتساب تغير معامل الشد السطحي نتيجة شحن النويدات بالشكل:  $\gamma = \gamma_0 - \delta\gamma$  حيث  $\gamma_0$  معامل الشد السطحي لنوى الجسيمات المتعادلة، بينما معامل التصحيح في الشد السطحي نتيجة وجود الشحنة يساوي:

$$\delta\gamma = \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{V_{bn}} Z_n(x) dx \quad (6)$$

تتشكل الجسيمات وفقاً للمعادلة التالية:

$$\Delta G = \Delta G_0 - 4\pi r^2 \delta\gamma - Z_n \left( W_n + \frac{3}{2} kT \right) \quad (7)$$

حيث:  $\Delta G$  - الطاقة الحرة للنويدات و  $\Delta G_0$  - الطاقة الحرة لنوى الجسيمات المتعادلة. تأخذ المعادلة (7) بالحسبان تغير الطاقة الحرة لنوى الجسيمات نتيجة لتبادل الإلكترونات نتيجة تغير الشد السطحي. وبحلها مع المعادلة التي تحدد الكثافة المستقرة (5) نحصل على:

$$n_0 = n_d \frac{\sqrt{2kTa}}{4e^2} \sqrt{\frac{v_e}{n_0} \exp\left(-\frac{W_d}{kT} - \ln \frac{v_e}{n_0} + \frac{W_d}{kT}\right) - 1} \quad (8)$$

و المعادلة التي تحدد شحنة النويدات هي:

$$Z_n = Z_0 + \frac{\sqrt{2kTr}}{\text{sgn}(V_{bn})e^2} \sqrt{\exp\left(\frac{V_{bn}}{kT} - \frac{V_{bn}}{kT} - 1\right)} \quad (9)$$

حيث يشير الدليل "d" للجسيمات الدخانية و يشير "n" - كثافة النويدات ، وأن  $Z_0 = n_0 / n_d$  ، كما يشير  $r$  إلى نصف القطر الجديد للنويذة المتشكلة. لقد سبق وتم شحن الجسيمات الدخانية المتكاثفة إيجابياً بالنسبة إلى  $Z_0$  بالدرجة نفسها التي تحددت بها الضوضاء المتعادلة. بما أن قيمة شحنة النويدات غير معلومة لدينا فقد وضعنا في المعادلة (9) صيغة رمزية .

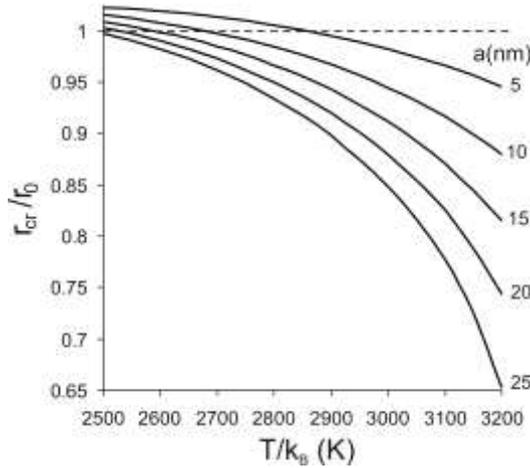
يتحدد نصف القطر الحرج للنويدات المشحونة من المعادلة  $\partial\Delta G / \partial r = 0$  التي نحصل منها على نسبة

نصف القطر الحرج لنوى الجسيمات المشحونة  $R_{cr}$  إلى نصف القطر الحرج لنوى الجسيمات الحيادية فيكون:

$$\frac{r_{cr}}{r_0} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\sqrt{2kT}}{2\pi\gamma_0 r_0 e^2} \left[ kT \int_0^{V_{bn}/kT} \sqrt{\exp(x) - x - 1} dx + \text{sgn}(V_{bn}) \left( W_n + \frac{3}{2} kT \right) \sqrt{\exp\left(\frac{V_{bn}}{kT} - \frac{V_{bn}}{kT} - 1\right)} \right] \right\}^{1/2} \quad (10)$$

نشير إلى أن تغير نصف القطر الحرج نتيجة شحن النويدات يتعلق بقيمة ارتفاع الحاجز الكموني، أي بالشحنة الظاهرية  $Z_n = Z_n - Z_0$ ، وليس بالشحنة المطلقة للنويدات. إذا كانت شحنة النويدات مساوية  $Z_0$ ، فلا يوجد

حاجز كمون، و نصف القطر الحرج للنويدات يساوي  $r_0$ . وحتى إذا كانت شحنة النويدات إيجابية و لكن أقل من  $Z_0$  فإن نصف القطر الحرج يتزايد. وإذا كان  $Z_n > Z_0$  فإنه يتناقص. نبيّن الآن تأبعية نسبة نصف القطر الحرج للنويدات المشحونة  $r_{cr}$  إلى نصف القطر الحرج للنويدات المشحونة والحيادية لدرجة حرارة البلازما من أجل أنصاف أقطار مختلفة لجسيمات أكسيد الزركونيوم من خلال الشكل-2 المبيّن أدناه.



الشكل 2: تأبعية نسبة نصف القطر الحرج لنوى الجسيمات المشحونة و غير المشحونة لدرجة حرارة البلازما من أجل أنصاف الأقطار المختلفة لجسيمات أكسيد الزركونيوم.

استخدمنا لرسم تأبعية نصف القطر الحرج لدرجة حرارة البلازما المتحولات التالية التي يتصف بها احتراق مزيج الغاز و جسيمات الزركونيوم وهي: العمل الإلكتروني لخروج أكسيد الزركونيوم  $W_d = 4.5 \text{ eV}$ ، المتحول  $a^3 n_d = 10^{-6}$ ، الشد السطحي  $\gamma_0 = 100 \text{ erg/cm}^2$  [7]. إن العمل الإلكتروني لخروج النويدات يختلف قليلاً عن  $W_d$  وفق [9,8] حيث:

$$W_n \cong W_d + \frac{0.39e^2}{r}$$

يكون تصحيح عمل الخرج في هذه الحالة  $(0.2 - 0.3) \text{ eV}$ .

### الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- يؤدي تزايد درجة حرارة البلازما إلى تناقص نصف القطر الحرج لنوى الجسيمات.
- 2- في أثناء احتراق مزيج غاز الزركونيوم تكون درجة حرارة الشعلة في منطقة التكاثر مساوية عادة - 2700 - 3000 K.
- 3- يؤدي تخفيض درجة حرارة الشعلة إلى تزايد نصف القطر الحرج لنوى الجسيمات  $r_{cr} > r_0$ . هذا مرتبط بتغير إشارة الحاجز الكموني - عند درجات حرارة منخفضة  $V_{bn} < 0$ ، و بالتناسب  $Z_n < Z_0$ . يمكن باستخدام هذه الآلية تأمين مزيج غازي قابل للضبط، أي بمعنى آخر الحصول على جسيمات الأكاسيد المتكاثفة بالحجم المطلوب.

## المراجع:

1. ZETTIEMOYER, A.C. ed. 1969- *Nucleation* (Dekker, New York,)pp. 309 – 378.
2. GREER, A.L. 2010-*Triple lines in nucleation, Scripta Materialia, Volume 62, Issue 12, June, Pages 899-903.*
3. MAGDALENA KOWACZ, MANUEL PRIETO, ANDREW PUTNIS, *Kinetics of crystal nucleation in ionic solutions: Electrostatics and hydration forces Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 74, Issue 2, 15 January 2010, P.469-481.*
4. VEHKAMAKI, H. 2006 - *Classical Nucleation Theory in Multicomponent System* (Springer, Berlin,).
5. VISHNYAKOV, V.I. and DRAGAN, G.S. 2006 -*Theory of neutralizing charges, Phys. Rev. E 74, 036404.*
6. DOROSHENKO, J., FLORKO, A., POLETAEV, N. and VISHNYAKOV, V. 2007 *Plasma of iron powder combustion- Phys.Plasmas, 14, 094503.*
7. MITSUI, A.and MASUMO, K. 2003-*Thin Solid Films, 442, 140.*
8. SMIRNOV, B.M. 1997- *Processes in plasma and gases involving lusters, Phys. Usp. 40, 1117.*
9. SMIRNOV, B. M. 2009 - *Modeling gas discharge plasma, UFN, Volume 179, Number 6, Pages 591–604 (Mi ufn781).*