

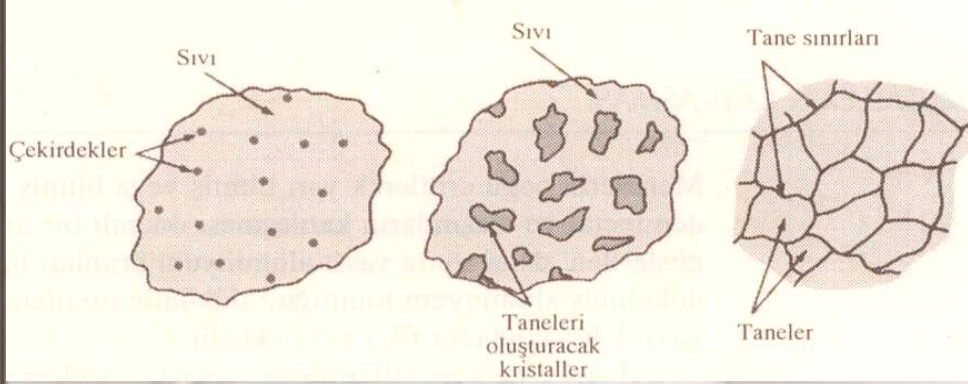
Malzeme Bilimi Dersi

Katılma, Kristal Kusurları ve Katılarda Yayınım

Kaynaklar

- 1) Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
Nihat G. Kınıklı
- 2) Malzeme Bilimi
Kaif Onaran
- 3) Malzeme Biliminin Temelleri
Hüseyin Uzun, Fehim Fındık, Serdar Salman
- 4) Fundamentals of Materials Science and Engineering
William D. Callister

Katılma



*Metallerde katılmanın olumsuz amaçları;
Eriyikte kararlı çekirdeklerin oluşması,
Çekirdeklerin kristaller halinde büyümesi,
Tane yapısının oluşması.*



Titanyum elementinin katılma masıyla meydana gelen tanelerin ekileri

Katılma

Sıvı metalde katı parçacıkların oluşması için iki ana mekanizma vardır.

Sıvı metalde katı parçacıkların oluşması için iki ana mekanizma vardır.

Benze ik Çekirdeklenme (Homojen Çekirdeklenme), çekirdeklenmenin en basit durumudur. Sıvı metal eriyiğinin kendi atomlarının çekirdek oluştuğu bir durumdur.

Saf sıvı metal denge sıcaklığının yeteri kadar altına soğutulduğunda, yavaşlayan atomların birbirine bağlanmasıyla oluşur.

Bir çekirdeğin kristal olarak büyüyecek kararlılıkta olabilmesi için kritik bir boyuta ulaşması gerekir.

Kritik boyuttan daha küçük bir atom kümesi **çekirdekçik**, daha büyük olan ise **çekirdek** olarak adlandırılır.

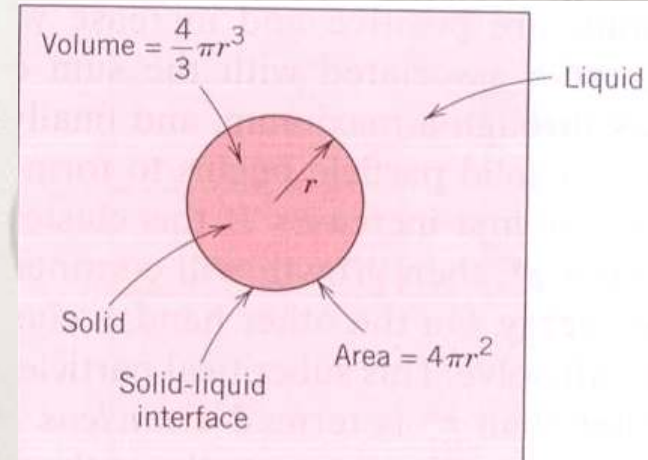
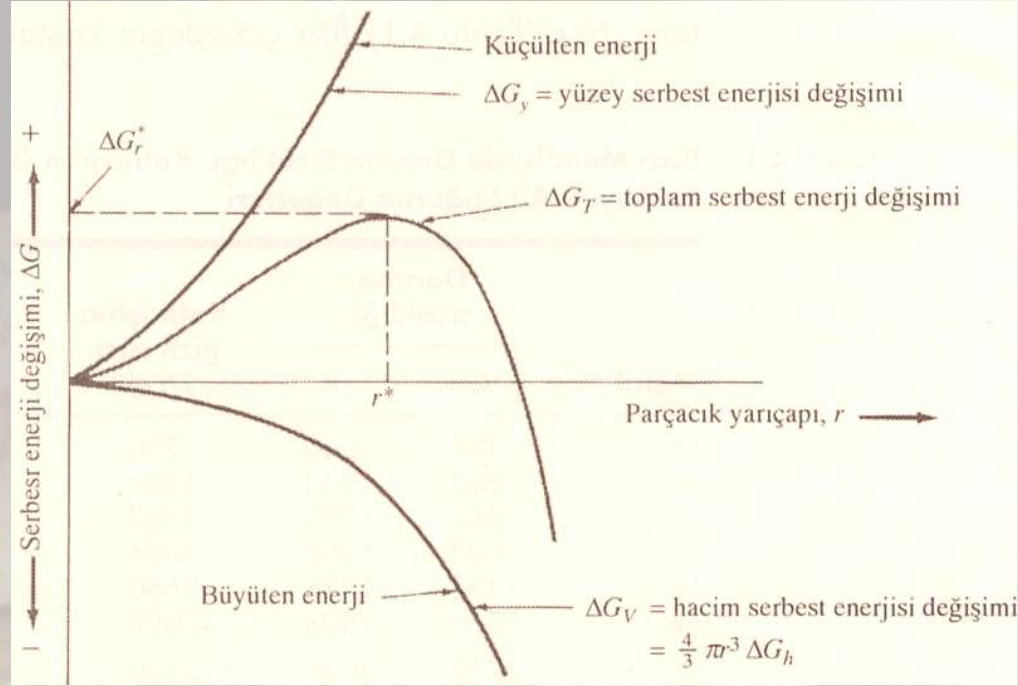
Kararsızlıkları nedeniyle atomların sıvı metal içinde hareketleri sırasında çekirdekçikler sürekli olarak oluşur ve erir.

Benze ik çekirdeklenmede olayında, katılma saf bir metalde iki tür enerji oluşur.

Sıvının katıya dönüşmesi sırasında açığa çıkan **hacim serbest enerjisi**,

Katılma parçacığının katı yüzeylerinin meydana gelebilmesi için gerekli **yüzey enerjisi**.

Katılma



Sıvıdan katıya dönüşümü sağlayan enerji, katı ve sıvının hacim serbest enerjileri arasındaki G_h farkıdır.

Fakat bir taraftanda çekirdekçik ve çekirdeğin oluşumuna karşı çıkan bir serbest yüzey enerjisi vardır, G_y . Küresel parçacığın özgül yüzey serbest enerjisi G_y dir. Bu değer kürenin yüzey alanı ile çarpılırsa, G_y de eri elde edilir.

Katılma

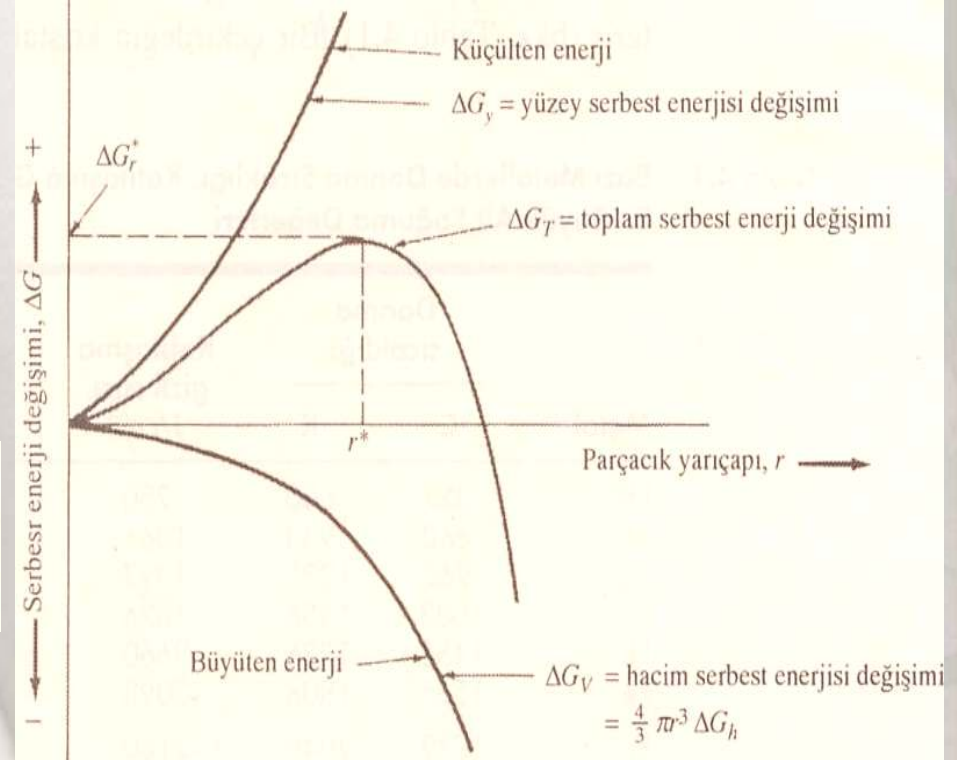
Saf bir metalin katılma ması sırasında r yarıçapında bir çekirdekçik veya çekirdek oluşumu için gerekli **toplam serbest enerji değişimi** ΔG_T r ile verilir;

$$\Delta G_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_h + 4\pi r^2 \gamma$$

Burada, ΔG_T = toplam serbest enerji değişimi
 r = çekirdekçik veya çekirdeğin yarıçapı
 ΔG_h = hacim serbest enerjisi
 γ = özgül yüzey serbest enerjisidir.

$$\frac{d(\Delta G_T)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_h + 4\pi r^2 \gamma \right)$$
$$= \frac{12}{3}\pi r^2 \Delta G_h + 8\pi r \gamma = 0$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_h}$$



Katılma

Metalin denge erime sıcaklığının altında, T alt soğuması büyüdükçe hacim serbest enerjisi G_h 'deki değişim de büyüyecektir. Ancak serbest yüzey enerjisi G_y ile meydana gelen değişim de sıcaklığa çok bağımlıdır.

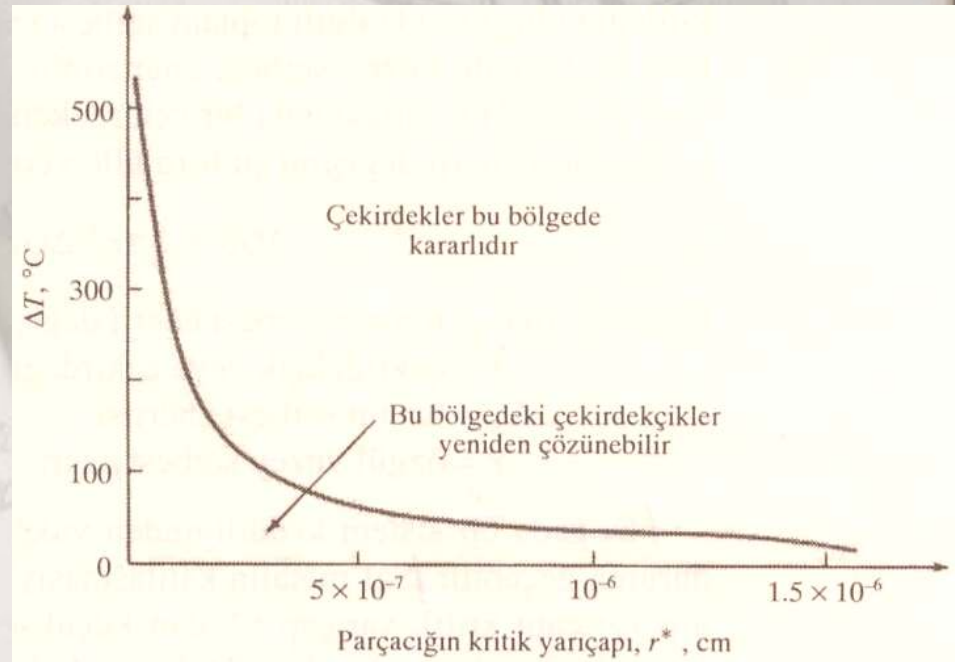
Bu nedenle, kritik çekirdek çapını esas olarak G_h belirler.

Donma sıcaklığı civarında T sıfıra yaklaştıkça, kritik çekirdeğin çapı sonsuz olacaktır. Buna karşılık alt soğumanın miktarı arttıkça kritik çekirdek çapı küçülecektir.

Kritik çaplı çekirdek ile alt soğumanın miktarı arasındaki ilişki şu bağıntı ile verilmektedir;

$$r^* = -\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_k \Delta T}$$

Burada r^* = çekirdeğin kritik yarıçapı
 γ = yüzey serbest enerjisi
 ΔH_k = katılma gizli ısısı
 ΔT = çekirdeğin oluştuğu alt soğuma miktarıdır.



Katılma

Ayrı ık Çekirdeklenme (Heterojen Çekirdeklenme), kararlı bir çekirde in olu ması için gerekli alt so umayı azaltan herhangi bir maddenin yüzeyinde meydana gelen çekirdeklenmedir. Sanayide genellikle alt so uma miktarı 0.1 ile 10 C arasındadır. Bu nedenle ayrı ık çekirdeklenme meydana gelir.

Ayrı ık çekirdeklemenin olu ması için çekirdekleyici maddenin (kap veya katkı) sıvı metalle ıslanması gerekmektedir. Aynı zamanda sıvı, çekirdekleyicinin üzerinde kolayca katılmalıdır. A a ıdaki ekilde, katılma sıvı atarfindan ıslatılan çekirdekleyici meddenin (altlık) katı metalle çekirdekleyici madde arasında dar bir açısı yaptı ı gösterilmektedir.



$$\gamma_{\text{çm-S}} = \gamma_{\text{çm-K}} + \gamma_{\text{KS}} \cos \theta$$

$\gamma_{\text{çm-S}}$: Sıvı yüzey

γ_{KS} : Katı-sıvı arası yüzey

$\gamma_{\text{çm-K}}$: Katı yüzey

Katılma

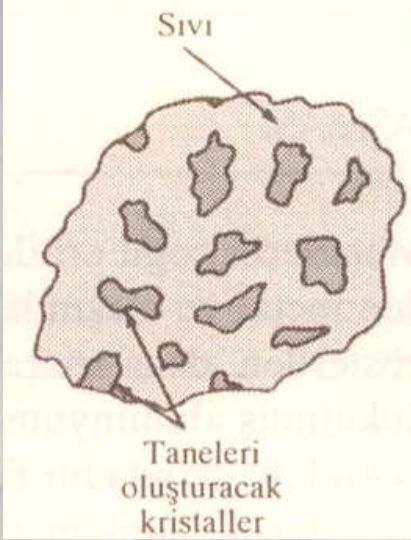
Ayrı ık çekirdeklemenin çekirdekleyici medde üzerinde meydana gelmesinin nedeni, bu durumda kararlı bir çekirdek olu turmak için gerekli yüzey enerjisinin, çekirde in saf sıvı içerisinde kendi kendine olu masından (benze ik çekirdeklenme) daha dü ük olmasıdır.

Ayrı ık çekirdeklenmede yüzey enerjisi daha dü ük oldu undan, kararlı bir çekirdek olu turmak için gerekli toplam serbest enerji de i imi ve çekirde in kritik yarıçapı daha küçük olacaktır.

Dolayısıyla, ayrı ık çekirdeklenmede kararlı bir çekirdek olu turmak için çok daha küçük alt so umalara ihtiyaç vardır.

Katılma

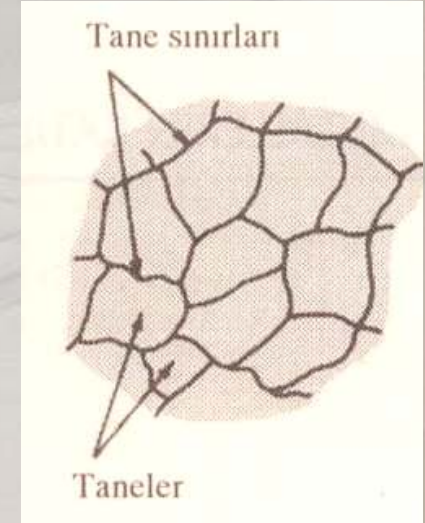
Kristallerin Sıvı Metal çerisinde Büyümeleri ve Tane Yapısının Oluşması, için kararlı çekirdeklerin meydana gelmesi gerekmektedir.



Kararlı çekirdekler oluştuğundan sonra, bu çekirdek büyüyerek ekilde gösterildiği gibi kristaller meydana gelecektir.

Katılma anında her kristalde atomlar esas olarak düzenli bir örüntü halinde dizilmekte, fakat her bir kristalin yönlemi ekilde gösterildiği gibi farklı olmaktadır.

Metalin katılma ması bittikten sonra, farklı yöndeki kristaller birbirlerine bitirerek yönelimin birkaç atom boyunca de i tane sınırları oluşmaktadır.



Çok sayıda kristal içeren metallere **çok kristalli metaller** denir.

Katılma metaldeki kristaller **taneler**, taneler arasındaki yüzeyler de **tane sınırlarıdır**.

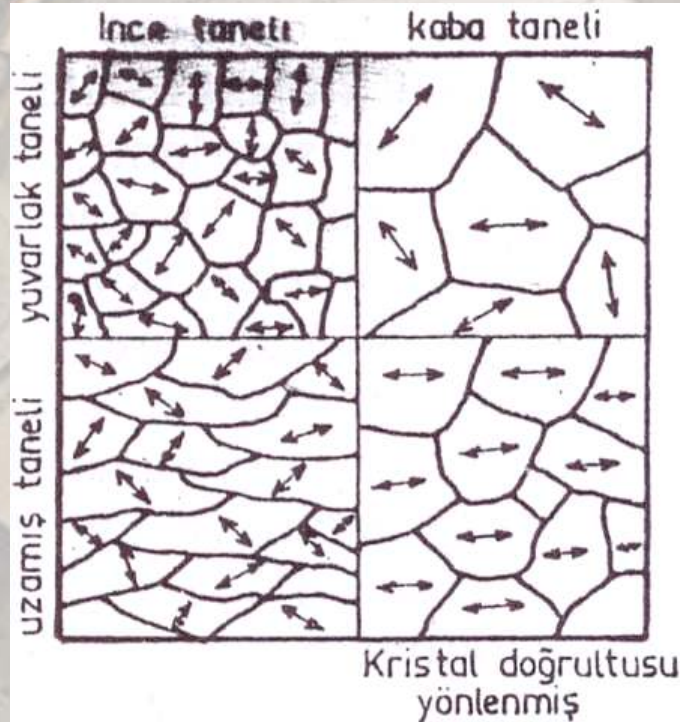
Katılma

Donan metalde mevcut çekirdeklenme yerleri sayısı, üretilen katı metalin tane yapısını etkiler.

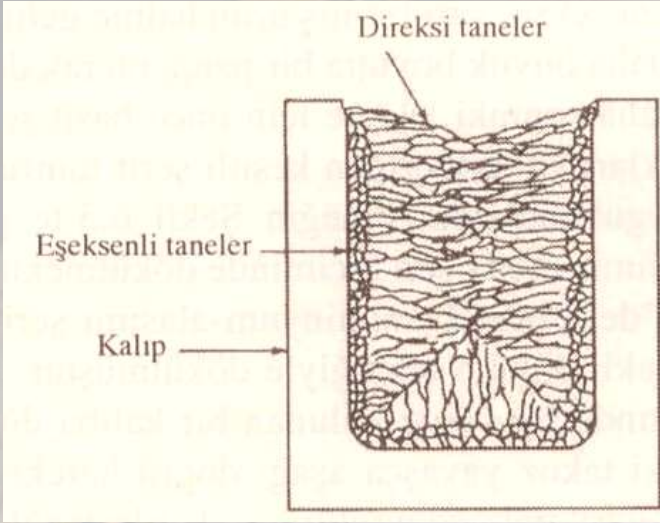
Katılma sırasında az sayıda çekirdeklenme bölgesi bulunuyorsa, iri taneli yapı oluşur.

Çok sayıda çekirdeklenme yerinin bulunması durumunda ise, küçük taneli bir yapı oluşacaktır.

İnce tane yapısı malzemenin dayanımını artırır, bu nedenle bütün mühendislik metalleri ve alaşımları ince tane yapısı ile üretilir.



Katılma

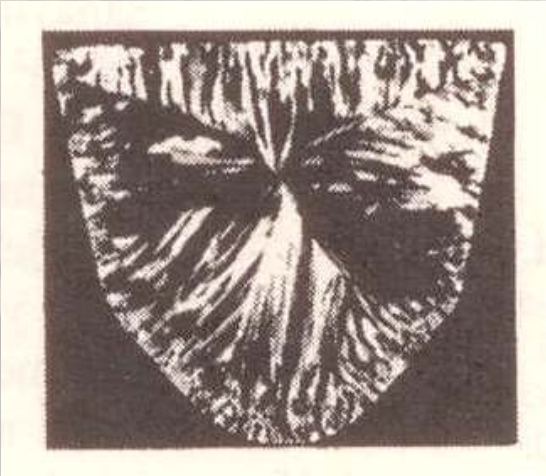


Saf bir metal, hareket etmeyen bir kalıba tane incelticiler kullanılmadan dökülecek olursa genellikle iki tür tane yapısı elde edilir;

Eksenli Taneler çekirdeklenme ve büyüme koşullarının kristalin her yönünde aynı hızda büyüyebileceği bir durumda olur ve genellikle kalıp duvarına yakın yerde bulunurlar.

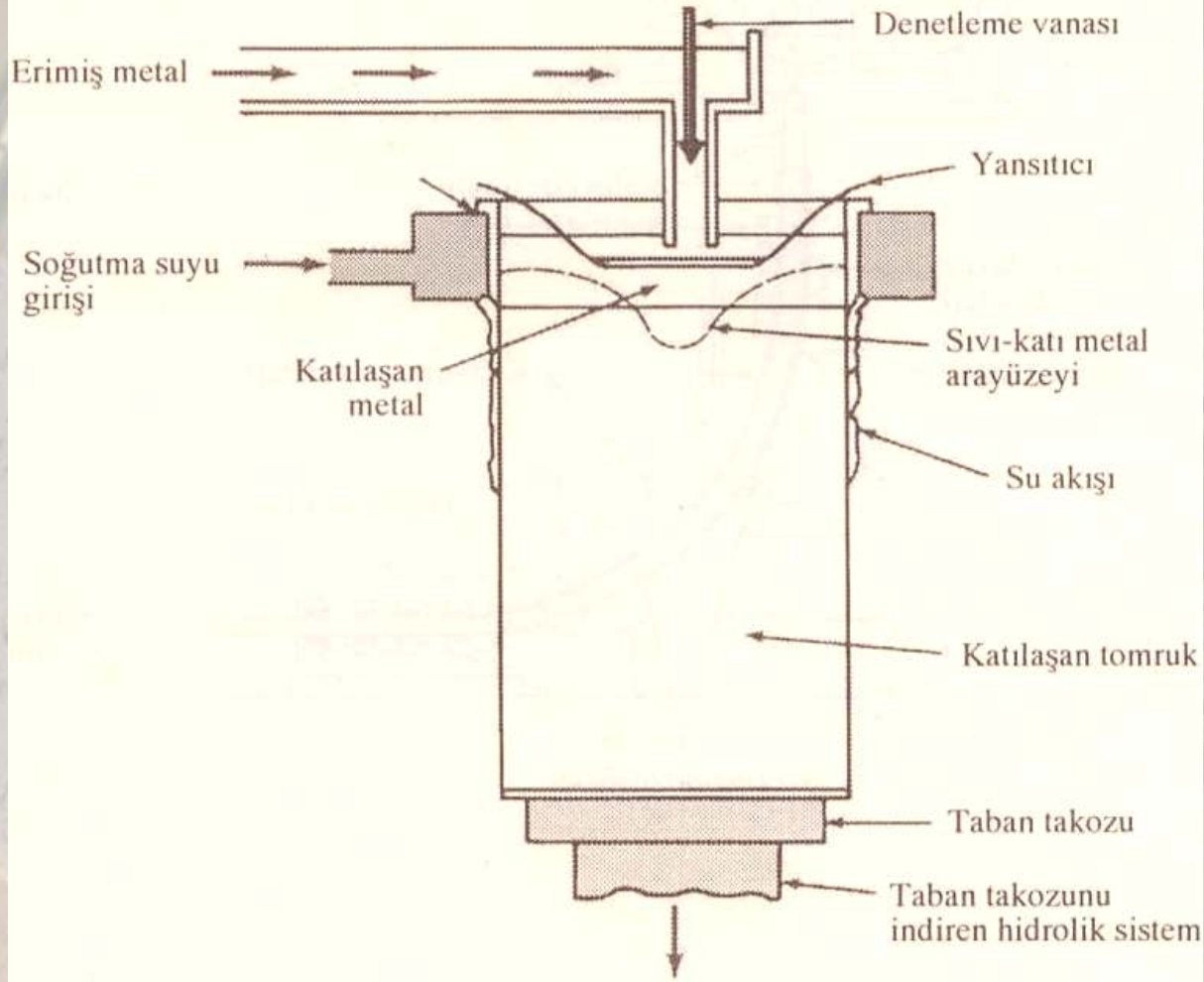
Çünkü duvar kısmında büyük alt soğumalar olduğundan, çok miktarda çekirdekçik olur.

Direksi Taneler metalin bir dik sıcaklık emicesi altında nispeten yavaş katılma durumuyla meydana gelen uzun-ince tanelerdir. Etilde görüleceği gibi, direksi taneler kalıp yüzeyine diktir, çünkü bu yönlerde büyük sıcaklık emiceleri bulunmaktadır.



Alüminyum alaımının kesiti.

Katılma

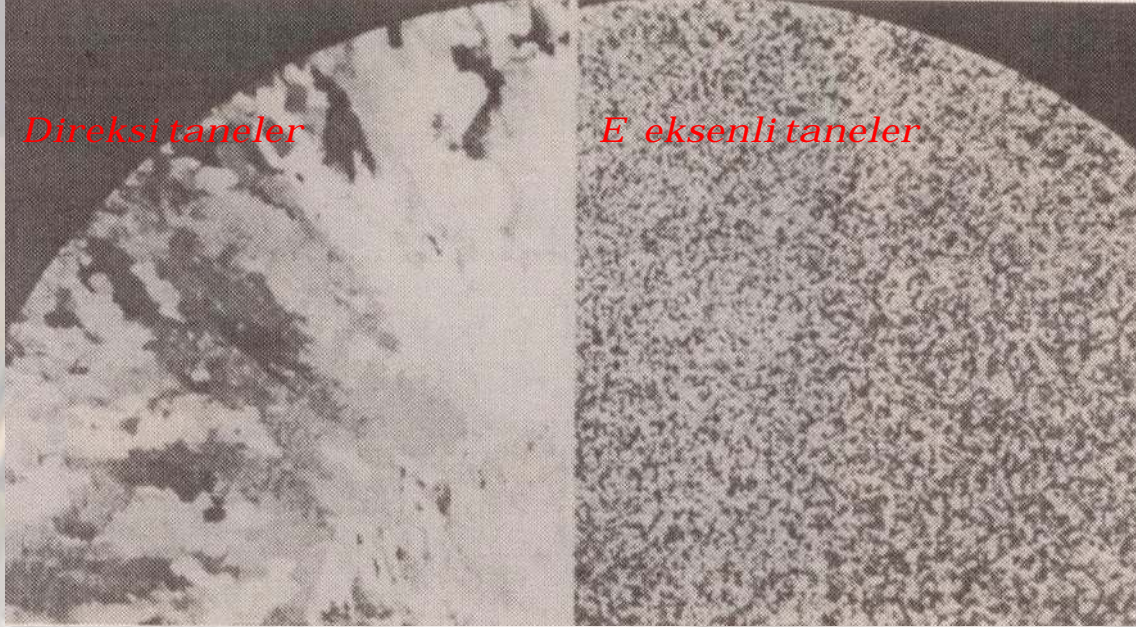


Alüminyum alaımının üretilmesi

Katılma

Tane inceltici kullanılmamı

Tane inceltici kullanılmı



Do rudan so utmalı yarı süreklı dökümle dökülmü 15 cm çapında 6063 ala ımı kütü ünün (Al-% 0.7 Mg-% 0.4Si) kesitlerinden görünü .

Dökümden önce sıvı metale tane incelticiler katılır. Alüminyum ala ımları için az miktarda titanyum, bor veya zirkon gibi tane küçültücüler dökümden hemen önce sıvı metale katılarak , ayrı ık çekirdekçiklerin olu ması ve sıvı metale da ılması sa lanır.

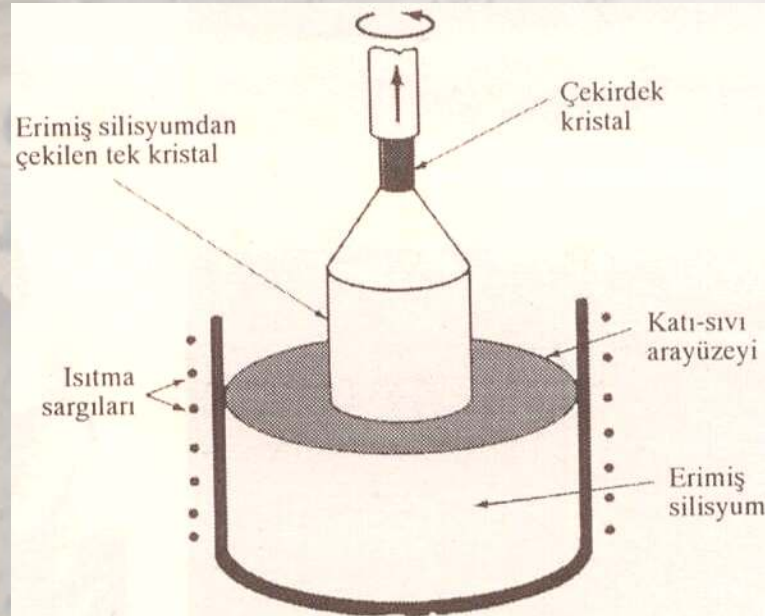
Katılma

Tek Kristallerin Katılma, tek bir çekirdek etrafında meydana gelmektedir. Böylece başka kristaller çekirdeklenip büyüyemez.

Tek bir kristalin meydana gelmesi için katı ile sıvı arasındaki arayüzeyin sıcaklığının, katının erime noktasından biraz düşük olması gerekmektedir. Arayüzeyin ötesinde ise sıvının sıcaklığı yükselmelidir. Bu nedenle, katılma gizli ısısının katılma makta olan kristalden çekilmesi gerekmektedir.

Sıvı-katı arayüzeyindeki sıcaklığın katının erime noktasından hafifçe düşük olması için, kristalin hızı yavaş olmalıdır.

Sanayide yarı iletken eleman üretmek için 15-20 cm çapında silisyum tek kristalleri büyütülmüştür. Bu yöntem ekilde gösterilmektedir.



Elde edilen tek kristalli malzeme 1 mm kalınlığında pul ekilde kesilir ve yüzeyleri tala nır. Böylece yarı iletken devre elemanı elde edilir.

Kristal Kusurları

Kristal Yapı Kusurları, metallerin plastik ekil de i tirmesi, dayanımı ve iletkenliklerini önemli derecede etkilemektedir.

Kusursuz kristal yoktur.

Kristal kusurları;

Noktasal,

Çizgisel,

Yüzeysel

olmak üzere üç çe ittir.

Kristal Kusurları

Noktasal Kusurlar, in en basit durumu kristalin bir kö esinde bulunması gereken atomun yerinde olmamasıdır. Bu tür kusurlar;

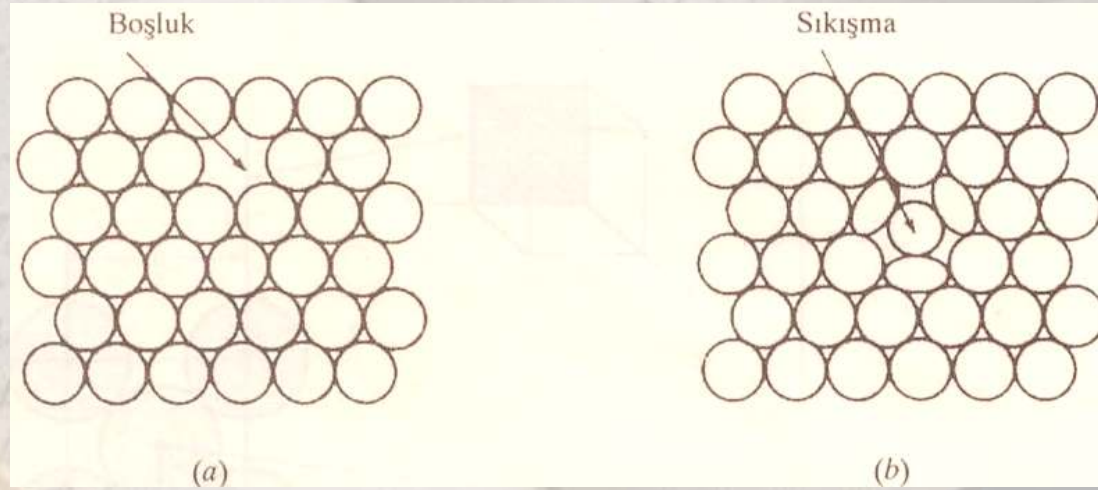
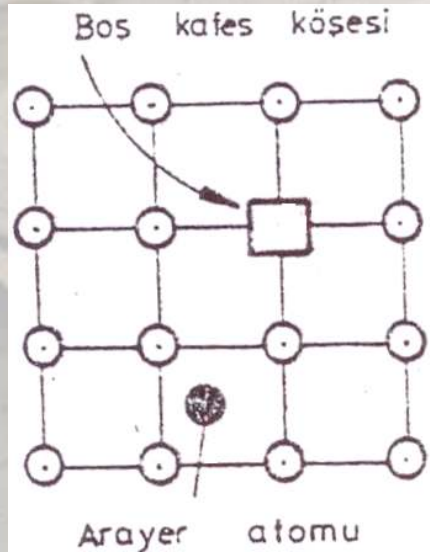
Sıvı katıla ırken,

Metalin plastik ekil de i tirmesi esnasında,

Yüksek sıcaklıkta ısıl titre im etkisinde atomun yerde i tirmesi nedeniyle olu abilir.

Atomlararası yeterli bo luk varsa, araya giren atom yine noktasal kusur olu turur.

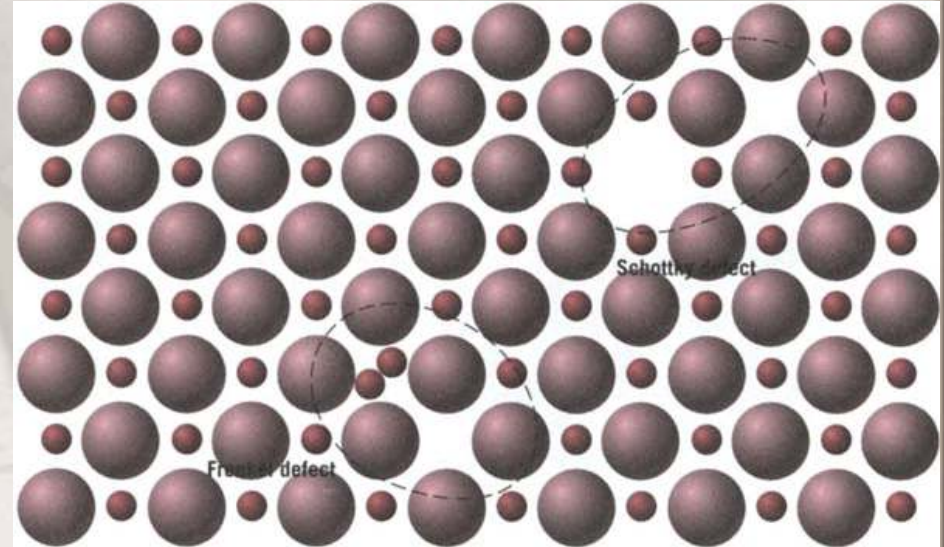
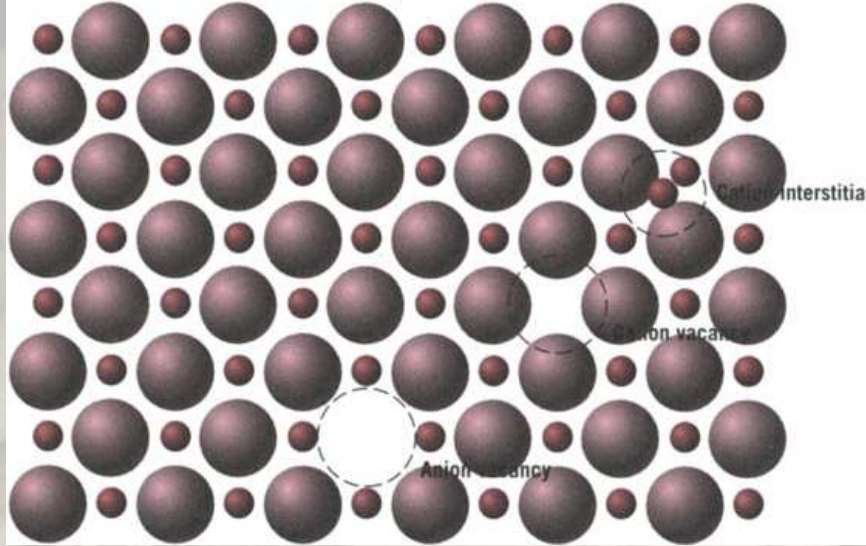
Noktasal kusurların mekaniksel özelliklere etkisi önemsizdir, fakat elektriksel özellikleri önemli ölçüde etkiler. Aynı zamanda atomsal yayınımlı kolayla tırirlar.



Kristal Kusurları

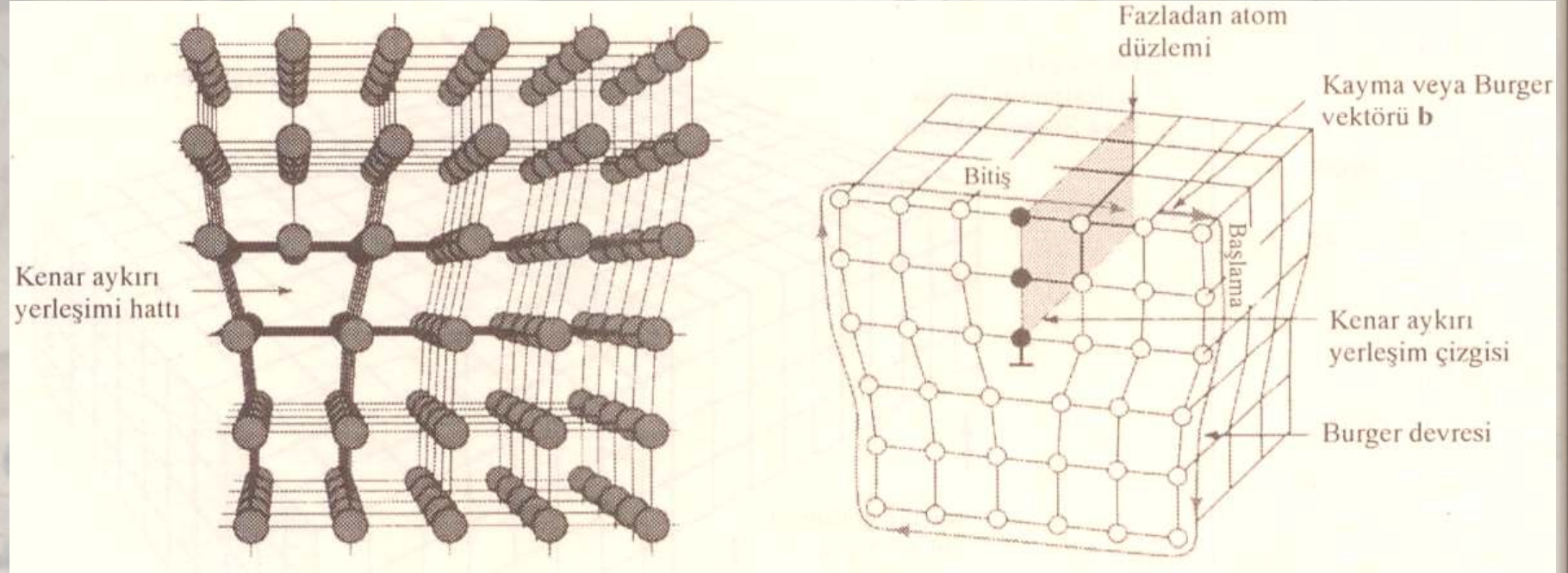
Yonsal cisimlerde net elektriksel yükün sıfır olması gereklidir. Bunlarda zıt i aretli iyon çifti eksik olursa, **Schottky kusuru**, yer de i tirmi iyonda da **Frenkel kusuru** olur.

Yonik kristallerde bu kusurların bulunması elektrik iletkenli ini artırmaktadır.



Kristal Kusurları

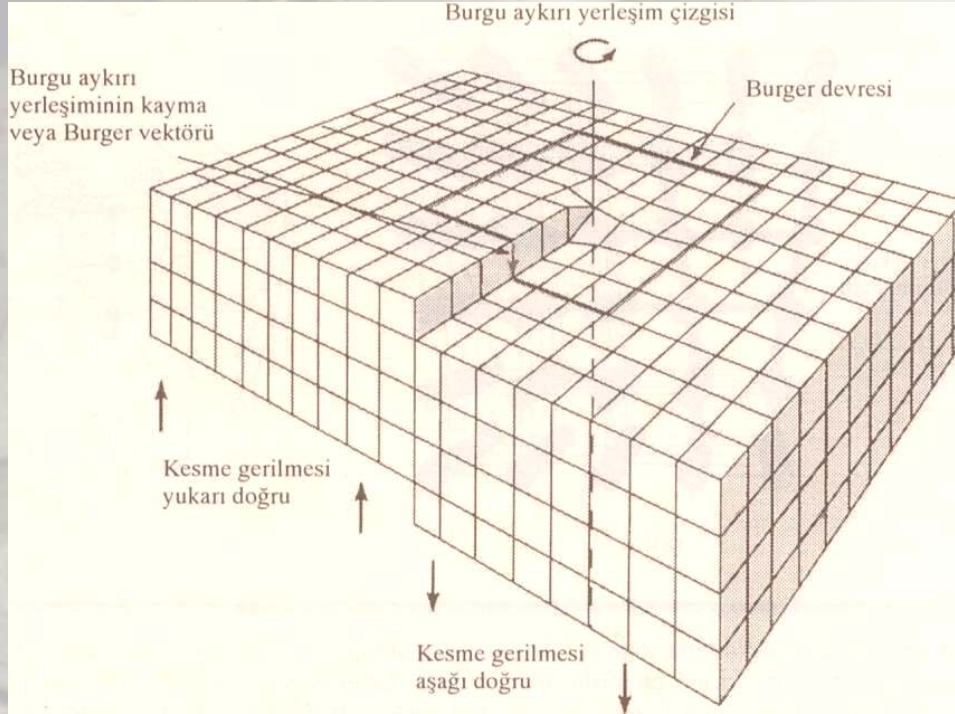
Kenar Dislokasyonu, bir çizgi boyunca kafesin çarpılmasına neden olan kafes kusurudur. Aykırı yerle imler ço unlukla kristalin katıla ması sırasında olu ur. Bunlar kristal katının kalıcı veya akma ekil de i tirmesi, bo luk yo unla ması ve katı çözeltilde atomsal uyumsuzluklar nedeniyle meydana gelir.



Kenar dislokasyonunda fazla yarım düzlemin oldu u bölgede basınç gerilmesi, fazla yarım düzlemin altında ise çekme gerilmesi meydana gelir.

Kristal Kusurları

Vida Dislokasyonu, kristalde bir düzlem boyunca kısmen kayma ekinde ötelenme ile meydana gelir.

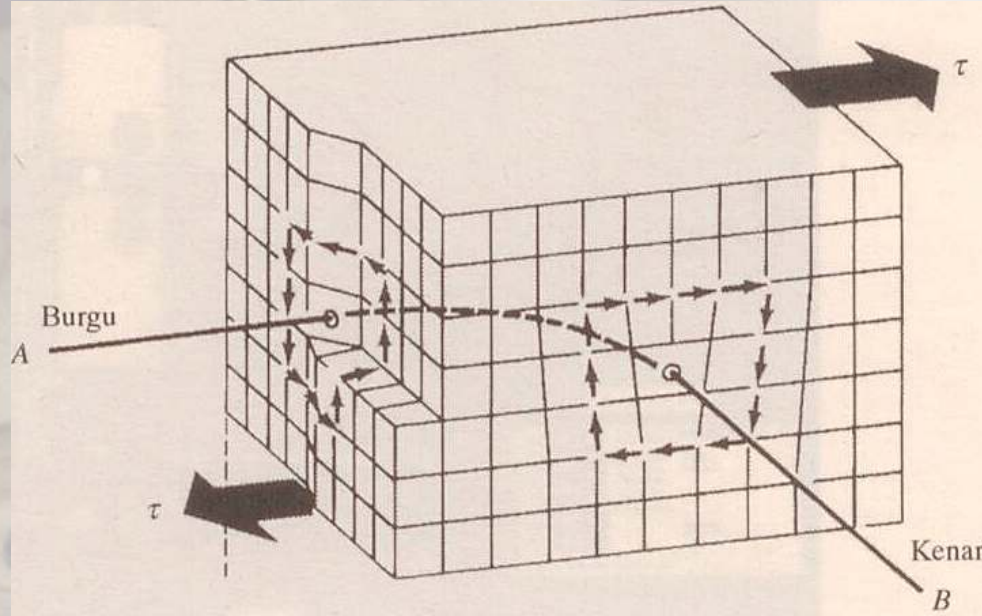


Buradaki çarpılmı kristal bölgesi tam olarak tanımlanamaz ve en fazla birkaç atom çapındadır.

Vida dislokasyonu etrafında meydana gelen kesme gerilmesi bölgesinde enerji yığılması meydana gelir.

Kristal Kusurları

Kristallerdeki çizgisel kusurlar (dislokasyonlar), genellikle karı ık türdendir; hem kenar hem de vida dislokasyonu aynı anda olu ur.

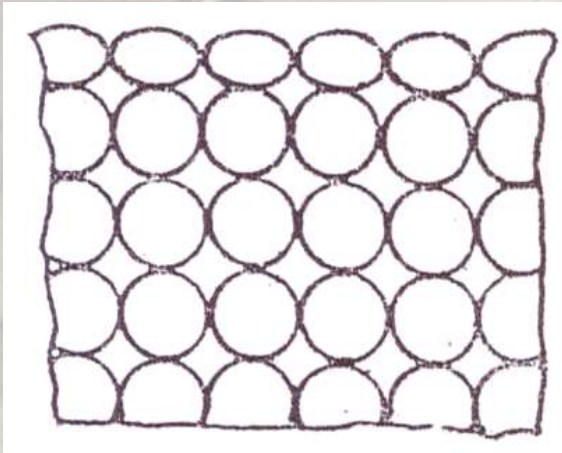


Dislokasyon kusurları elektron mikroskopların görüntü ekranlarından izlenebilir.

Kristal Kusurları

Tane Sınırları (Düzlemsel Kusurlar), çok kristalli metallerde farklı yönlerdeki taneleri birbirinden ayıran yüzey kusurlarıdır.

Metallerdeki tane sınırları, katılma sırasında farklı çekirdeklerden oluşan ve aynı zamanda büyüyen kristaller birbirine temas edince meydana gelir. Tane sınırlarının eğikliğini, büyüyen kristallerin büyümesini sınırlaması belirler.



Yüzeysel kusur

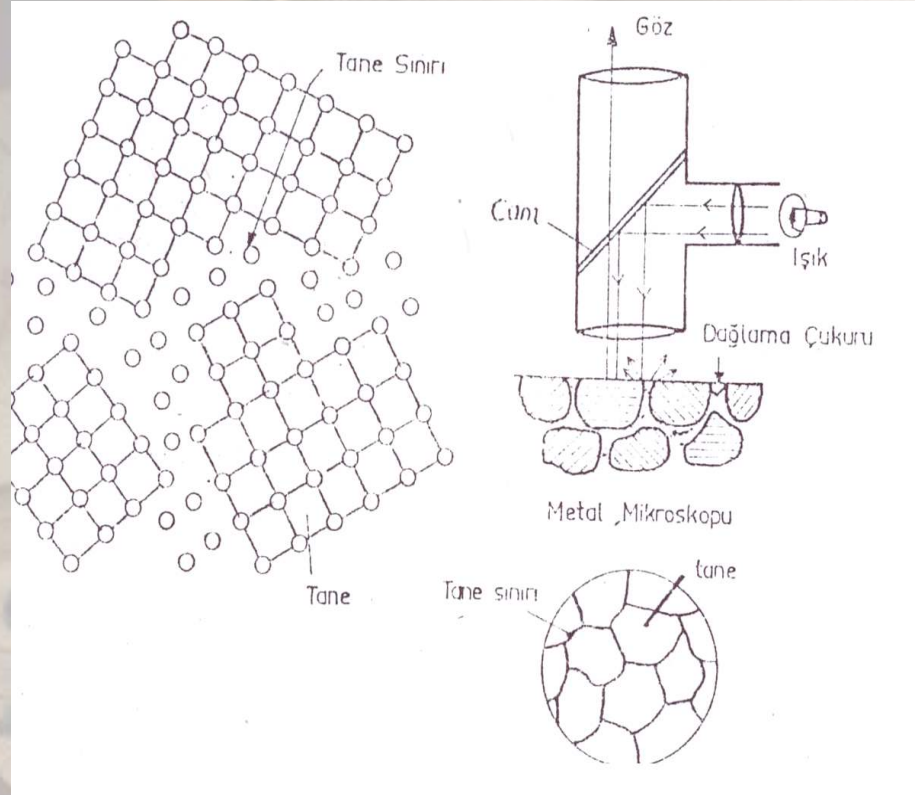
Yüzeysel atomlarının sadece bir tarafında komşuları vardır. Bu nedenle, yüzey atomlarının enerjileri yüksektir ve içinekilere kıyasla daha zayıf bağlanırlar. Bunların yüzeyine bir dizi atom eklenirse, bir miktar enerji açığa çıkar. Fazla olan enerjiye **yüzey enerjisi** denir.

Yüzey enerjilerinin en büyük kanıtı, damlaların küresel şekil almalarıdır.

Cisimler genellikle düşük enerjili dolayısıyla daha kararlı yapı olurlar. Küresel biçimdeki bir sıvı damlası oval biçimdekine göre daha küçük yüzey/hacim oranına dolayısıyla daha küçük yüzey enerjisine sahiptir.

Kristal Kusurları

Tane Sınırları, kristalli yapı malzemeleri sıvı halden katı hale geçerken birçok kristal çekirdeği oluştuğu için ve bunun neticesinde de çok sayıda kristal oluştuğundan meydana gelir.



Kristal bireyleri arasında kalan atomlar komşu tanelerle uyum sağlayamazlar ve düzensiz halde dağınık olarak kalırlar. Taneler arasındaki bu amorf bölgeye tane sınırı denir. Kalınlığı genellikle 2-5 atom çapı kadardır, seyrektiler.

Tane sınır bölgelerinin enerjileri tanelerden daha yüksektir.

Tane sınır bölgeleri kimyasal etkilere karşı dayanıksızdır. Atomal yayılım daha fazla olur.

Buralarda korozyon daha hızlı gelişir.

Komşu taneler birbirine uyum sağlayamadıklarından dislokasyonlar engellenir. Bu nedenle, dayanım artar, çekilme de sınırlanır.

Olağan sıcaklıklarda tane sınırları aykırı yerleşimlerin hareketini engelleyerek malzemenin sünek davranmasını önler.

Metallerin iç yapısını inceleyen bilim dalına metalografi denir.

www.turgutpaki.com

Kristal Kusurları

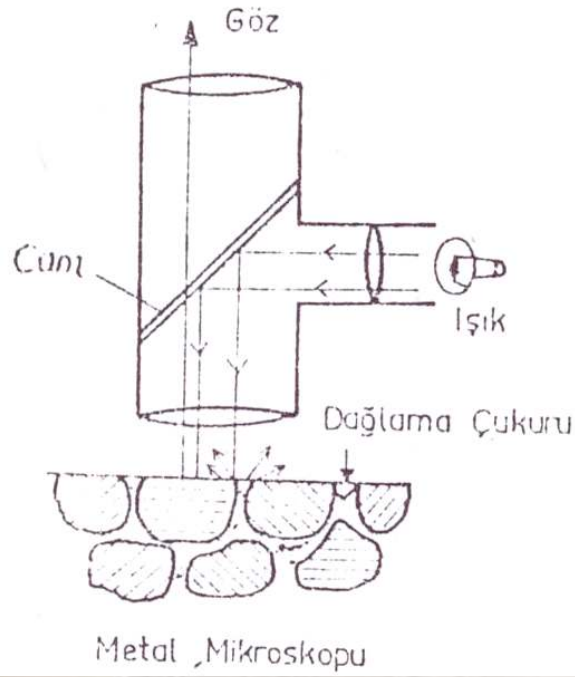
Tane sınırını bulmak için;

Metalin yüzeyi parlatılır,

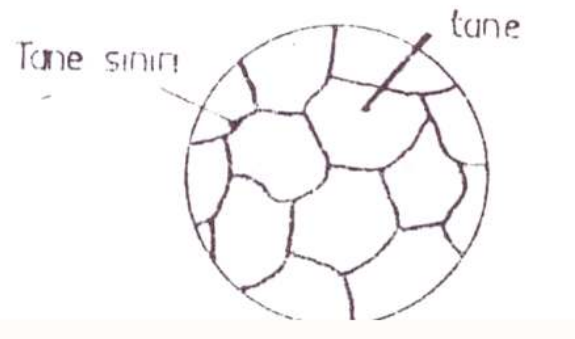
% 2 nitrik asit içeren etil alkol ile yüzeyi da lanır,

Tane sınırındaki atomlar kolaylıkla erir ve uzakla ır,

Böylece, çukurlar olu ur.



Tanelerin çapı 10-100 mikron arasındadır. Bu nedenle, 100-300 büyütmeli mikroskoba ihtiyaç vardır.



Kristal Kusurları

Tane Sınırı Yüzeyinin Büyüklü ü, metallerin birçok özelli i üzerinde, birinci derecede dayanımı üzerinde etkili oldu undan çok kristalli metallerde tane büyüklü ü önemlidir.

Dü ük sıcaklıklarda tane sınırları gerilme altında aykırı yerle imlerin hareketini önleyerek metallerin dayanımını artırır. Yüksek sıcaklıklarda tane sınırı kayması meydana geldi inden, tane sınırları çok kristalli metallerde zayıf bölgeleri olu turur.

Tane sınırı büyüklü ü ASTM yöntemi ile ölçülür. Bu yöntemde tane sınırı büyüklü ü sayısı ***n*** u ekilde bulunur;

Bir metalin ASTM tane büyüklüğü, metalin 100× büyütme bir mikro fotoğrafından belirlenmiştir. Bir santimetre kareye 9 tane düşüğüne göre bu metalin ASTM tane büyüklüğü sayısı nedir?

Çözüm:

$$N = 2^{n-1}$$

Burada, $N = 100\times$ büyütmede santimetre kareye düşen tane sayısı
 $n =$ ASTM tane büyüklüğü sayısıdır.

Buna göre, $9 \text{ tane}/1 \text{ cm}^2 = 2^{n-1}$

$$\log 9 = (n - 1)(\log 2)$$

$$0.954 = (n - 1)(0.301)$$

$$n = 4.17 \blacktriangleleft$$

Kristal Kusurları

Bir metalin 200× mikro fotoğrafının bir santimetre karesinde 12 adet tane bulunmaktadır. Bu metalin ASTM tane büyüklüğü sayısı nedir?

Çözüm:

200× büyütmede santimetre karede 12 tane varsa, 100× büyütmede şöyle olur:

$$N = \left(\frac{200}{100} \right)^2 (12 \text{ tane}/1 \text{ cm}^2) = 48 = 2^{n-1}$$

$$\log 48 = (n - 1)(\log 2)$$

$$1.681 = (n - 1)(0.301)$$

$$n = 6.58 \quad \blacktriangleleft$$

Büyütme değişikliği oranının karesinin alınmasının nedeni, santimetre karedeki tanelerin sorulmasıdır.

Katılarda Yayınım (Difüzyon)

Malzeme içerisindeki atomların, buldukları konumdan başka bir konuma enerji verilerek geçirilmesi olayına **atomsal yayınım veya difüzyon** adı verilir.

Difüzyon kısaca malzeme içerisindeki atomların hareket etmesidir.

Malzemelerin üretilmesinde, birleştirilmesinde ve özelliklerinin değiştirilmesinde önemli bir konudur.

Metallere uygulanan ısıl işlemler,

Seramikler ve farklı özellikteki malzemelerin birleştirilmesi,

Çelik yüzeyine karbon ve azot emdirilmesi gibi işlemler difüzyon sayesinde yapılır.

Malzemenin kimyasal bileşimi, mikro yapısı ve özellikleri difüzyon işlemi ile değişmektedir.



Katılarda Yayınım (Difüzyon)

Difüzyon farklı atomlar içeren malzemelerde arasında meydana geldiği gibi, saf katı malzemelerde de olur.

Farklı atomlar içeren alaşımlarda,

Boşluk difüzyonu,

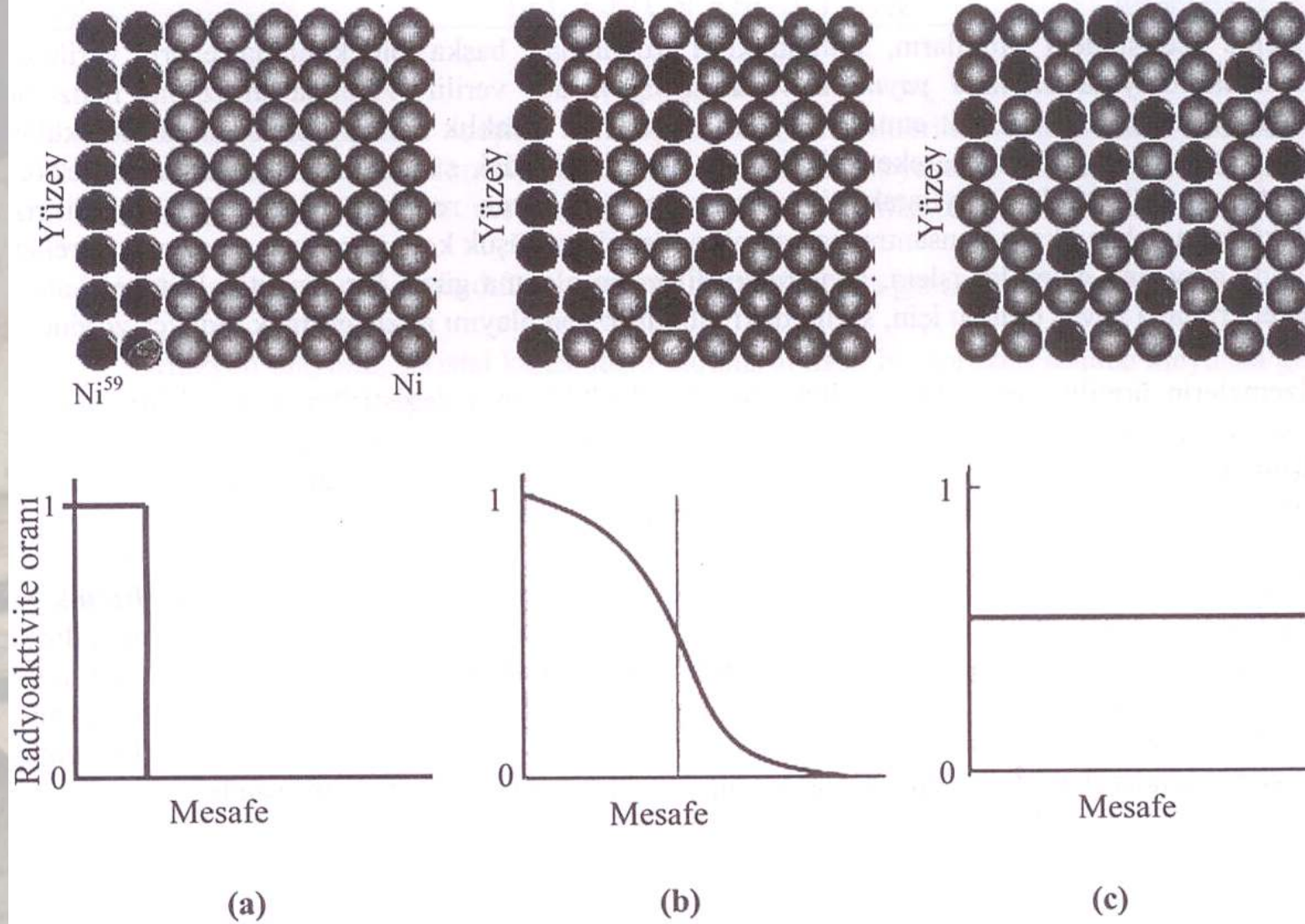
Ara yer difüzyonu,

Halka difüzyonu olabilir.

Saf katı bir malzemede, atomların kendi kafes pozisyonlarından başka bir kafes pozisyonuna hareket etmelerine **kendi kendine difüzyon** adı verilir. Örneğin; radyoaktif olmayan saf nikel üzerine, radyoaktif olan nikel izotopunu temas ettirdiğimizde, radyoaktif olan nikel atomları saf nikel içerisine hareket etmeye başlar. Bellir bir süre sonra, radyoaktif nikel atomları saf nikel içerisinde tamamen yayılır.

Bu olay hemen hemen bütün metallerde meydana gelir.

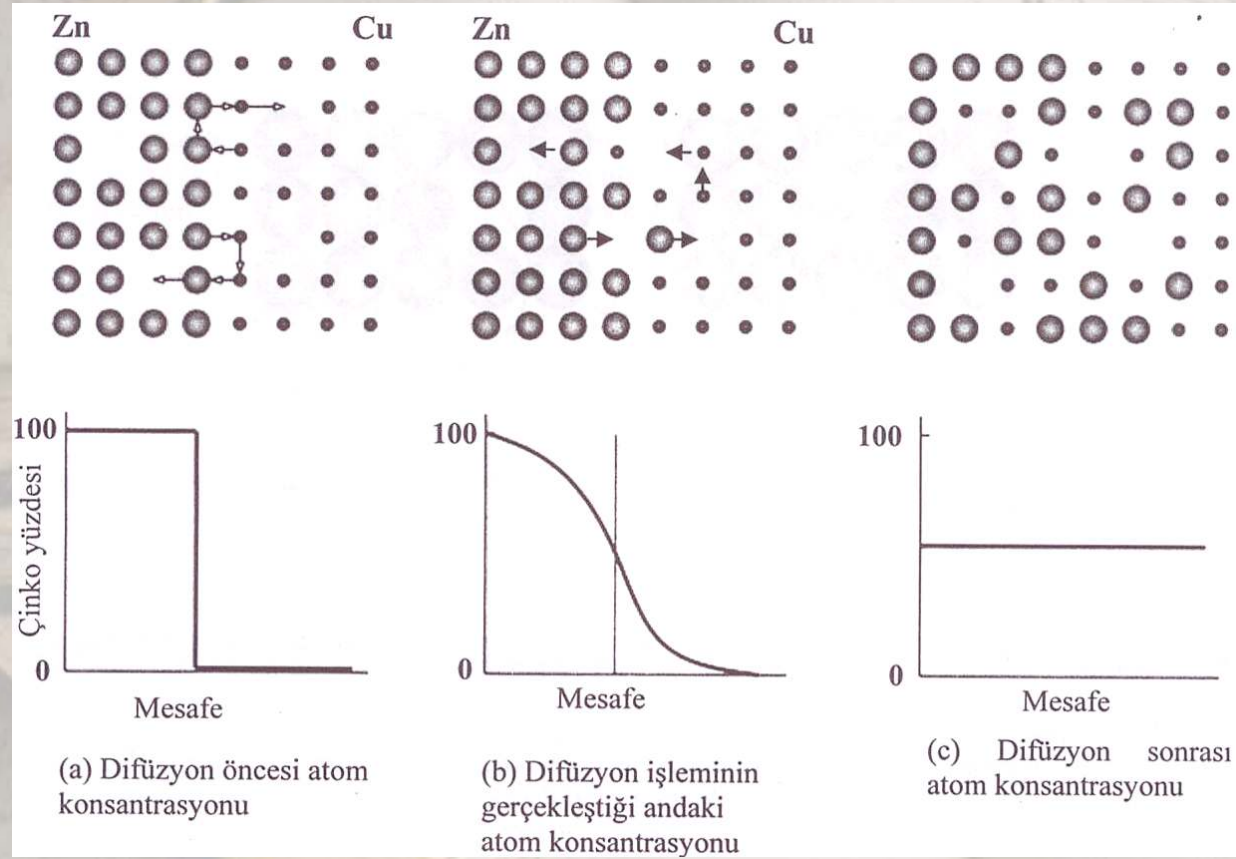
Katılarda Yayınım (Difüzyon)



Katılarda Yayınım (Difüzyon)

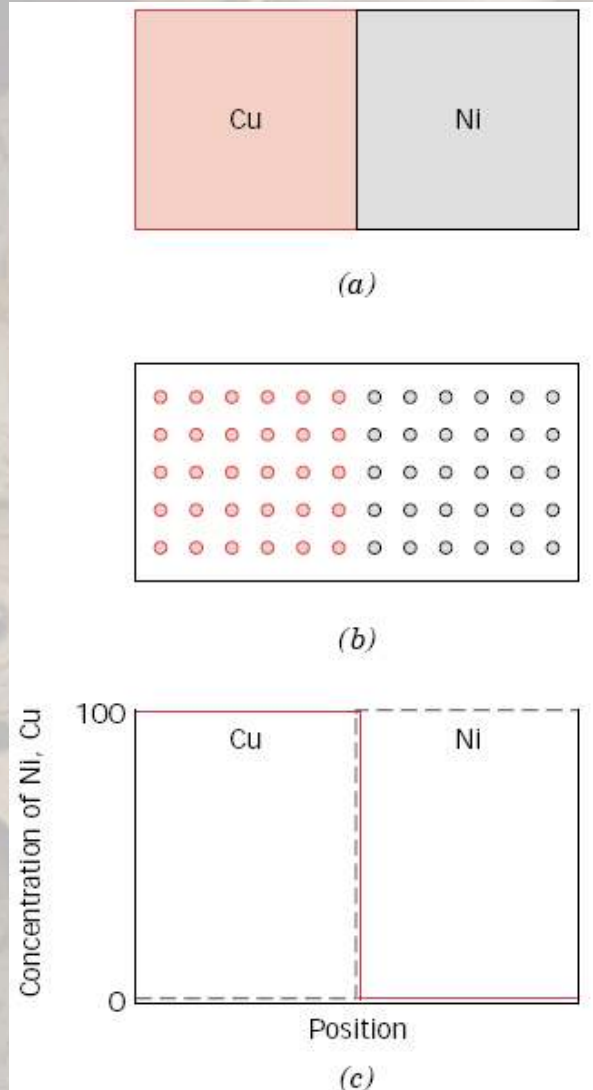
Farklı atomlar içeren malzemelerde difüzyon olayına örnek;

Bakır yüzeyi üzerine çinko yüksek sıcaklıkta temas ettirildi inde a a ıda gösterildi i gibi difüzyon olu ur.

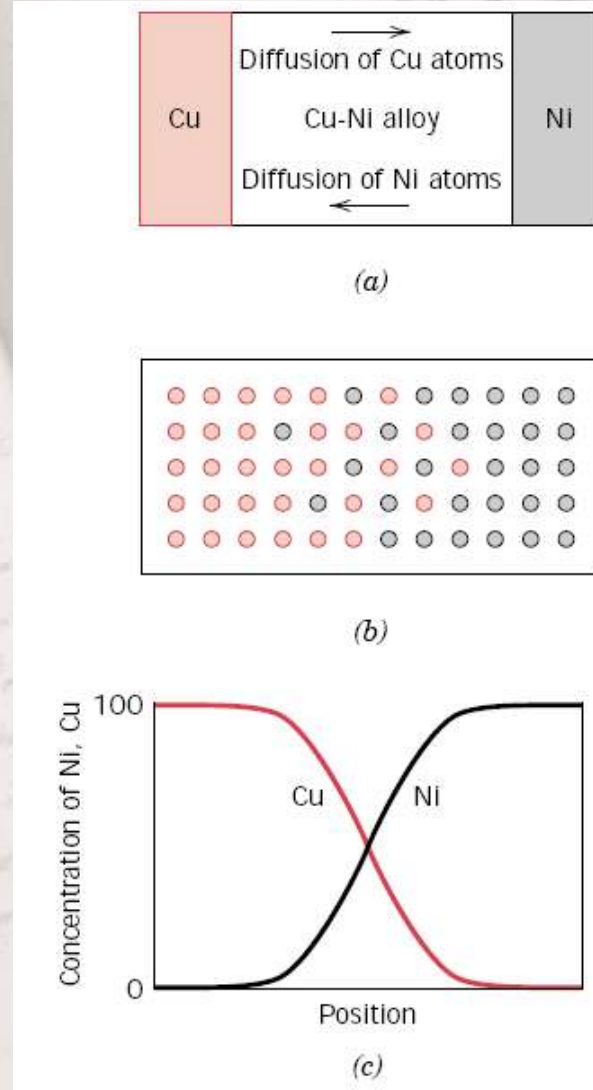


Katılarda Yayınım (Difüzyon)

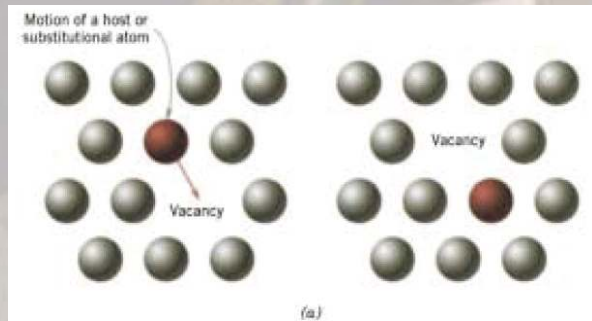
Yüksek sıcaklık verilmeden önce



Yüksek sıcaklık verildikten sonra



Katılarda Yayınım (Difüzyon)



Katılarda Yayınım (Difüzyon)



Katılarda Yayınım (Difüzyon)



Katılarda Yayınım (Difüzyon)

